

非弾性トンネル分光 Inelastic electron tunneling spectroscopy

高木紀明 京都大学 大学院人間・環境学研究科

電子線は、原子・分子から固体まで物質の個性を調べるプローブとして広く使われている。物質に入射し散乱した電子のエネルギーを測ることで、組成や電子状態、基準振動モード、スピン状態を調べることができる。走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いた非弾性トンネル分光 (IETS) では、STM の探針と試料を流れるトンネル電子がプローブとなる。トンネル電子は、試料表面に吸着した原子・分子の基準振動やスピンを励起することで運動エネルギーを失いトンネルする。この非弾性トンネル過程を利用した分光法が STM-IETS である。通常の物理化学分析では 10^{23} 個の原子・分子が相手であるが、STM-IETS は原子・分子一つ一つを分析することができる究極の顕微分光法である。

1. はじめに

物質の個性は、価電子状態、振動状態、スピン状態とその組合せによって決まる。これらのエネルギースケールは、それぞれ数 eV、数百から数十 meV、サブ meV オーダーである。従って、これらの情報を得るには、それぞれに適した計測法が使われる。価電子状態を知るには光電子分光や可視光吸収分光、振動状態には赤外分光やラマン分光、スピン状態の計測には電子スピン共鳴が使われる。実は、試料は固体表面に限られるのだが、走査トンネル顕微鏡 (STM) は、これらの物性情報を一手に引き受けて測定できる強力なツールである。

STM は、固体の表面の原子構造を観察する顕微鏡として開発された。金属の探針を導電性試料の表面に数ナノメートル以下の距離に近づけたときに流れるトンネル電流が探針-試料間距離に指数関数的に変化することを利用して、このトンネル電流は、探針-試料間の距離だけでなく様々な物性情報を運んでいる。表面に吸着した分子にフォーカスすると、分子の最高占有分子軌道 (HOMO) や最低非占有分子軌道 (LUMO) のエネルギーおよびその軌道の対称性や空間分布などの局所状態密度に関する情報を含んでいる。また、トンネル電子が分子の振動やスピンを励起して流れる非弾性トンネル過程を調べることで、分子の指紋である基準振動、磁気特性を物語るスピン状態を知ることできる。STM は、物理化学分析でお馴染みの種々の分光を単一分子の高い空間分解能で実現する極めてユニークな分析ツールである。本章では、STM を用いた非弾性トンネル分光 (STM-IETS) について紹介する。

2. 非弾性トンネル分光

図 1 を見ながら、STM 探針から吸着分子を介して基板に流れるトンネル電流 I を探針-試料間に印加した電圧 V の関数として測定することを考えよう。 V が 0 から増えると、トンネルギャップの抵抗に応じて I は線形に増加する。 V がさらに増え $\Delta/e \leq |V|$ の条件を満たすとき、弾性的なトンネル経路に加え非弾性的なトンネル経路が開く。ここで、 Δ は吸着分子の基準振動やスピン励起のエネルギー、 e は素電荷である。トンネル電流は、弾性的・非弾性的な二つの経路を流れるので、弾性的な経路のみに比べて I の増加率が増し $I-V$ 曲線の傾きが大きくなる。トンネル電流の 1 次微分 dI/dV や 2 次微分 d^2I/dV^2 を V の関数として測定すると、この傾きの変化に

対応して dI/dV スペクトルには $V = \pm\Delta/e$ にステップ構造が、 d^2I/dV^2 スペクトルには一組みのピークと逆ピーク構造が、それぞれ観測される。一般に、振動励起による I の変化分は小さく、 dI/dV スペクトルにその痕跡を捉えることが困難なため d^2I/dV^2 スペクトルが測定される。一方、スピン励起による I の変化分は大きく dI/dV スペクトルを測定すれば十分な信号・ノイズ比を得られることが多い。

STM-IETS の測定では、試料温度 T は重要なファクターである。 T が上昇すると d^2I/dV^2 スペクトルのピーク幅は、 $k_B T$ (k_B はボルツマン定数) 程度に広がり信号・ノイズ比が著しく悪くなる。また、 T の上昇は分子の表面拡散や STM 顕微鏡自体の熱ドリフトを引き起こし、特定の単分子を指定したスペクトルの測定が困難になる。そのため、顕微鏡と試料全体を液体ヘリウムで $T = 4\sim 5\text{ K}$ まで冷却し測定が行われる。スピン励起の測定はさらなる低温が必要である。励起エネルギーは温度に換算して数ケルビンのオーダーであるため 1 K 以下に T を下げる必要がある。

3. 1 分子の振動を観る

1980 年代初め STM が開発された頃に、一個の分子の振動スペクトルを STM によって測定できることが理論的に示されている^[1]。その約 10 年後、W. Ho らが Cu 表面に吸着したエチレン分子の振動スペクトル測定に初めて成功した^[2]。現在では STM-IETS は表面振動分光の一つとして認知されている^[3,4]。図 2 は、Au(111) 表面に成長したチオール単分子膜の IETS スペクトルである^[5]。図中の矢印で示すように、 0 mV に対して対称な電圧値にピークと逆ピークのペアが明瞭に観察される。正電圧側に注目すると、 30 mV のピークは Au-S 結合の伸縮振動、 $100\sim 200\text{ mV}$ にある 3 本のピークは末端 CH_3 基の変角振動、C-C 結合の伸縮振動及び CH_2 はさみ振動、 360 mV のピークは C-H 伸縮振動である。チオール分子の振動スペクトルと非常によく一致している。

トンネル電子による振動励起は、図 3 に示すようなメカニズムで起こる^[1]。トンネル過程の始状態において、分子は電子状態および振動状態共に基底状態にある。トンネル電子が流れると、トンネル電子は分子軌道に一時的に捕捉され、分子は負イオン状態になる。この状態がトンネル過程の中間状態になる。負イオン状態における分子の平衡構造は基底状態とは異なるため、分子はそ安定構造をとろうと基底状態に比べてわずかに変形する。電子が基板に移り分子が中性に戻った終状態では、この変形した分子の状態が振動励起状態として残る。このようにして分子を介して電子がトンネルする際に分子振動が励起される。電子が捕捉される分子軌道と強く振電相互作用する振動モードが励起される^[6]。

4. 表面界面のフォノンを観る

STM-IETS は吸着分子の振動スペクトルを計測する分光法として認知されているが、吸着分子の振動が観えるのであれば基板のフォノンも観えるはずである。Au や Cu の表面フォノン^[7,8]や炭化ケイ素基板に成長させたグラフェンのフォノン^[9]について報告されている。ここでは文献 8 について簡単に紹介する。

フォノンは、そのエネルギーは波数に依存して変化する、いわゆる分散関係をもつ。このため STM-IETS においてどのようなフォノンモードが測定されるかは定かではない。単純には、フォノンの状態密度スペクトルにおいて状態密度が高いところが見えるのではないかと予想されていた。図 4 は、Cu(110) 表面で行なった、STM-IETS 実験と理論解析の結果をまとめたものである。清浄表面で測定した $\pm 6\text{ mV}$ のピークと逆ピークは、トンネル電子が Cu のフォノンを励起した信

号である。このスペクトルを、フォノンの状態密度スペクトル[図 4 (d)の青]と比較すると異なることがわかる。詳しい理論解析によると、IETS スペクトルは運動量に依存した Eliashberg 関数に比例することが導かれる。これをもとに計算した結果が図 4 (d)の赤のスペクトルである。実験結果を再現している。IETS スペクトルは、単純に“運動量で積分した状態密度スペクトル”を羽根井しているわけではなく、Eliashberg 関数を反映している。これまで、STM-IETS による表面フォノンの検出は未解明テーマであったが、この結果により、さらなる理解が進むのではないかと期待している。

5. 1 分子のスピンを観る

STM-IETS を用いたスピン検出は 2004 年に A. J. Heinrich らによって初めて行われた^[10]。彼らは、酸化した NiAl 合金表面に吸着した Mn 単原子のゼーマン分裂を外部磁場下において観測した。分子系への適用は、X. Chen ら^[11]及び塚原ら^[12,13]によって相次いで報告され、STM-IETS をベースとした顕微分子磁性研究という新たな展開に発展している^[14]。以下塚原らによる FePc 分子のスピン分光について紹介する。

FePc は、Fe²⁺を中心に持つ平面型の有機金属分子である [図 5]。Fe²⁺の d 軌道は、図 5 のように結晶場分裂し S=1 三重項状態をとる。この状態は、スピン軌道相互作用 (SOI) によりさらに分裂する。この分裂は、零磁場分裂 (ZFS) と呼ばれる^[15]。FePc の ZFS は、有効スピンハミルトニアン

$$H = DS_z^2 + E(S_x^2 - S_y^2) \quad (1)$$

によって記述される。ここで、 S_x , S_y , S_z はスピン演算子であり、分子面を xy 平面にとり分子面に垂直な方向を z 軸としている。 D は面内/面直の磁気異方性を示す定数であり、 E は面内での異方性を表す。 $D < 0$ では、 S_z^2 が大きい方がエネルギー的に安定であり、分子面直方向が磁化容易軸となる。逆に、 $D > 0$ では、磁化容易軸は面内を向く。バルク FePc では、 $D = 8.7$ meV, $E = 0$ meV が得られており^[16]、面内に磁化容易軸があり面内には等方的な磁気異方性を示す。FePc は、このような興味深い磁気特性に加え化学的に安定で取扱いが容易であるため、表面と磁性分子との相互作用を調べる上で最適なモデル分子である。

図 6 に Cu(110) (2x1)-0 表面に吸着した FePc の STM 像とその構造モデルを示す。分子の STM 像は、中心の明るい輝点を囲む 4 枚ローブからなる。輝点は Fe²⁺ を、ローブはイソインドール基に対応している。分子構造と 1 対 1 対応する STM 像は、分子がその分子面を表面平行にして吸着していることを示している。

dI/dV スペクトルには、 $V = 0$ mV に関して対称な位置に 2 段のステップ構造 ($\Delta 1$ と $\Delta 2$) がある。これらのステップは、零磁場分裂した S=1 のスピン状態間のスピン励起によるものである。分子面垂直方向に磁場を印加すると、 $\Delta 1$ と $\Delta 2$ は高電圧側にシフトする。一方、平行に磁場を加えると、 $\Delta 1$ は低電圧側に $\Delta 2$ は高電圧側にわずかにシフトする。シフト量は、磁場の方向に大きく依存し磁気異方性がバルクと異なることを示している。外部磁場によるゼーマン相互作用を考慮したハミルトニアン

$$H = DS_z^2 + E(S_x^2 - S_y^2) + \mu_B g \cdot \vec{B} \quad (2)$$

(g , μ_B , \vec{B} は、それぞれ Lande の g テンソル, Bohr 磁子, 外部磁場である) を用いてスペクトルの磁場変化を解析すると、 $D = -4.0$ meV, $E = 1.1$ meV, (g_{xx} , g_{yy} , g_{zz}) = (1.82, 2.02, 2.34), Fe²⁺ の SOI 定数 -19.1 meV と決定される。興味深いのは、表面に吸着すると D が負になることで

ある, すなわち, 吸着前は面内磁気異方性を示すのに対し, 吸着により磁化容易軸が面直方向にスイッチングしたことを意味する。FePc の磁気異方性は, S0I による。電子の古典的な軌道運動を考えると, その軌道面は, 分子面とそれに垂直な面に大別される。吸着により面内の軌道運動が主となり, その結果, 面直方向の軌道磁気モーメントに引きずられスピンの向きが面直方向にスイッチングしたと理解される。 E が 0 でないのは, 面内にも磁気異方性をもつようになったことを意味している。これは, 吸着により分子の対称性が 4 回対称から 2 回対称に低下したことを意味している。確かに, STM 像を見ると対向するローブの組は異なる明るさで見えており、対称性が低下したことを示している。

トンネル電子によるスピン励起は, トンネル電子と試料の局在スピンの交換相互作用による。理論の詳細は総説論文^[17]にまとめられているので参照されたい。

6. まとめ

以上見てきたように STM-IETS は, 振動やスピンを観る強力なツールである。分子アーキテクトニクスが目指す単分子をベースとする分子デバイスの創成には単分子の電子・磁気物性を良く規定する必要がある。そのためには, STM-IETS は必須のツールである。分子振動や基板のフォノン, ナノスケールでの熱の発生や散逸と深く関わるため今後ますます重要な研究対象になると考えられる。また, スピンは情報のストレージだけでなくスピントロニクスデバイスでの低エネルギー消費型の演算や量子情報処理の鍵である。さらに, これらの自由度を検出できることは, 逆に制御・操作できることも意味している。STM-IETS で培った基盤技術を元に, デバイスシーズとなる新奇物性の制御・操作技術の展開に大きな可能性を感じている。

文献

- [1] B. N. J. Persson, A. Baratoff, *Phys. Rev. Lett.* 59, 339 (1987).
- [2] B. C. Stipe, M. A. Rezaei, W. Ho, *Science*, 280, 1732 (1998).
- [3] W. Ho, *J. Chem. Phys.* 117, 11033 (2002).
- [4] T. Komeda, *Prog. Surf. Sci.* 78, 41 (2005).
- [5] N. Okabayashi, M. Paulsson, H. Ueba, Y. Konda, T. Komeda, *Phys. Rev. Lett.* 104, 077801 (2010).
- [6] M. Paulsson, T. Frederiksen, H. Ueba, N. Lorente, M. Brandbyge, *Phys. Rev. Lett.* 100, 226604 (2008).
- [7] H. Gawronski, M. Mehlhorn, K. Morgenstern, *Science* 319, 930 (2008).
- [8] E. Minamitani, R. Arafune, N. Tsukahara, Y. Ohda, S. Watanabe, M. Kawai, H. Ueba, N. Takagi, *Phys. Rev. B* 93, 085411 (2016).
- [9] E. Minamitani, R. Arafune, T. Frederiksen, T. Suzuki, S. M. F. Shahed, T. Kobayashi, N. Endo, H. Fukidome, S. Watanabe, T. Komeda, *Phys. Rev. B* 96, 155431 (2017).
- [10] A. J. Heinrich, J. A. Gupta, C. P. Lutz, D. M. Eigler, *Science* 306, 466 (2004).
- [11] X. Chen, Y. S. Fu, S. H. Ji, T. Zhang, P. Cheng, X. C. Ma, X. L. Zou, W. H. Duan, J. F. Jia, Q. K. Xue, *Phys. Rev. Lett.* 101, 197208 (2008).
- [12] N. Tsukahara, K. Noto, M. Ohara, S. Shiraki, Y. Takata, J. Miyawakai, M. Taguchi, A. Chainani, S. Shin, N. Takagi, M. Kawai, *Phys. Rev. Lett.* 102, 167203 (2009).

- [13] N. Tsukahara, M. Kawai, N. Takagi, *J. Chem. Phys.* 144, 044701 (2016).
- [14] R. Hiraoka, E. Minamitani, R. Arafune, N. Tsukahara, S. Watanabe, M. Kawai, N. Takagi, *Nat. Commun.* 8, 16012 (2017).
- [15] A. Abragam, B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions* (Clarendon, Oxford, 1970).
- [16] B. W. Dale, R. J. P. Williams, C. E. Johnson, J. Thorp, *J. Chem. Phys.* 49, 3441 (1968).
- [17] J.-P. Gauyacq, N. Lorente, F. D. Novaes, *Prog. Surf. Sci.* 87, 63–107 (2012).

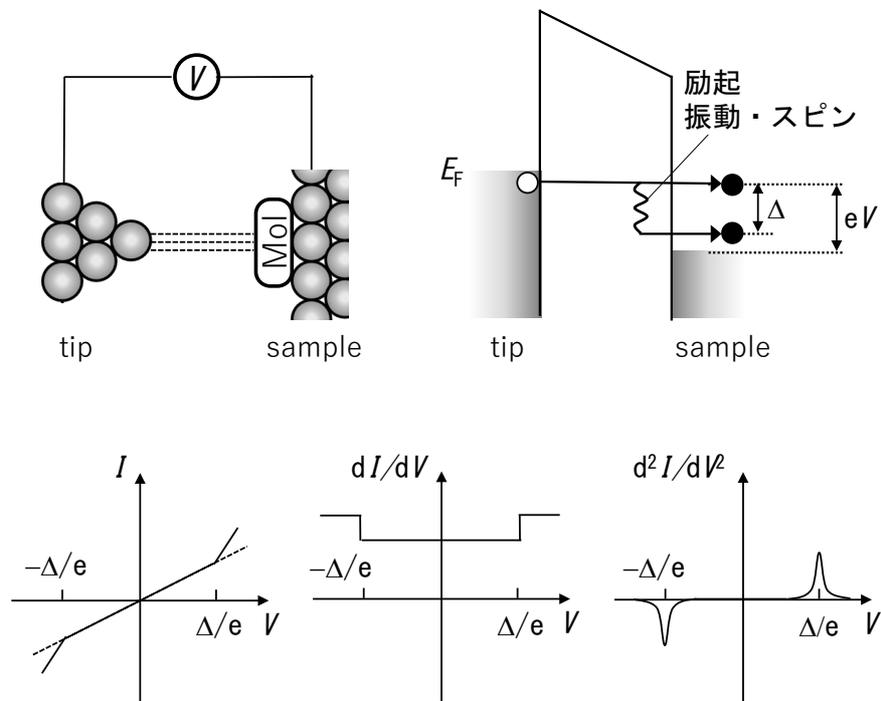
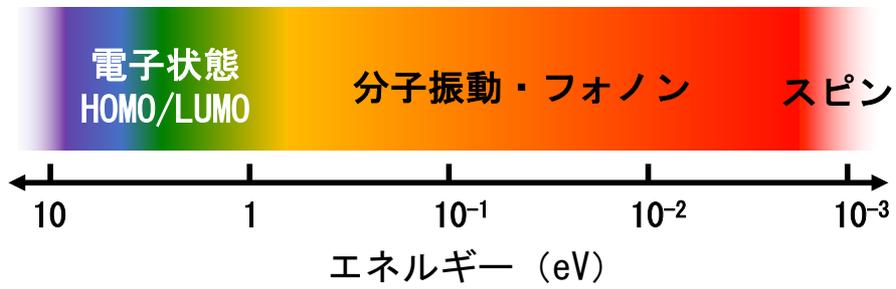
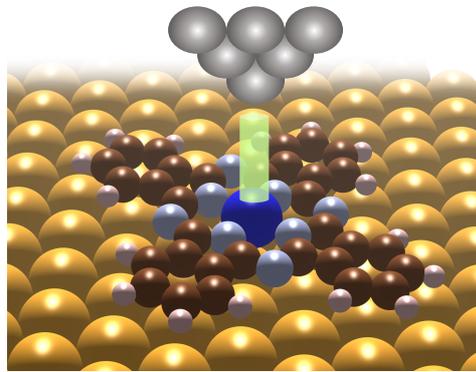


図 1. 非弾性トンネル過程と STM-IETS スペクトル

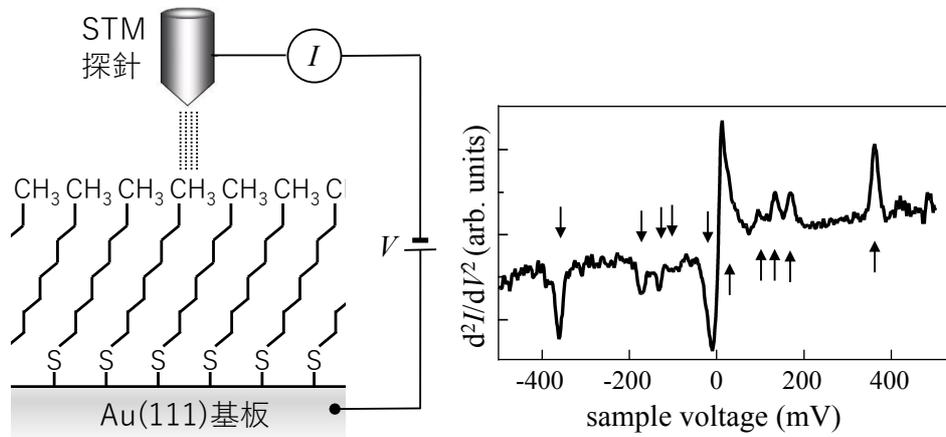


図2. Au 基板上のアルカンチオール SAM 膜の STM-IETS 測定. 測定の概略図と SAM 膜中の一つのチオール分子で測定された IETS スペクトル. 測定は, 超高真空および液体ヘリウム温度で行われている.

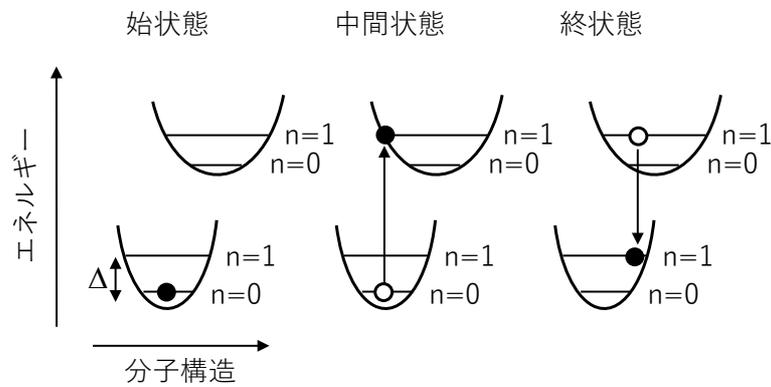


図3. 非弾性トンネル過程における分子の量子状態と振動励起. 各曲線は, 負イオン状態(上段)と基底状態(下段)のエネルギーと分子構造の関係及び振動準位を示している.

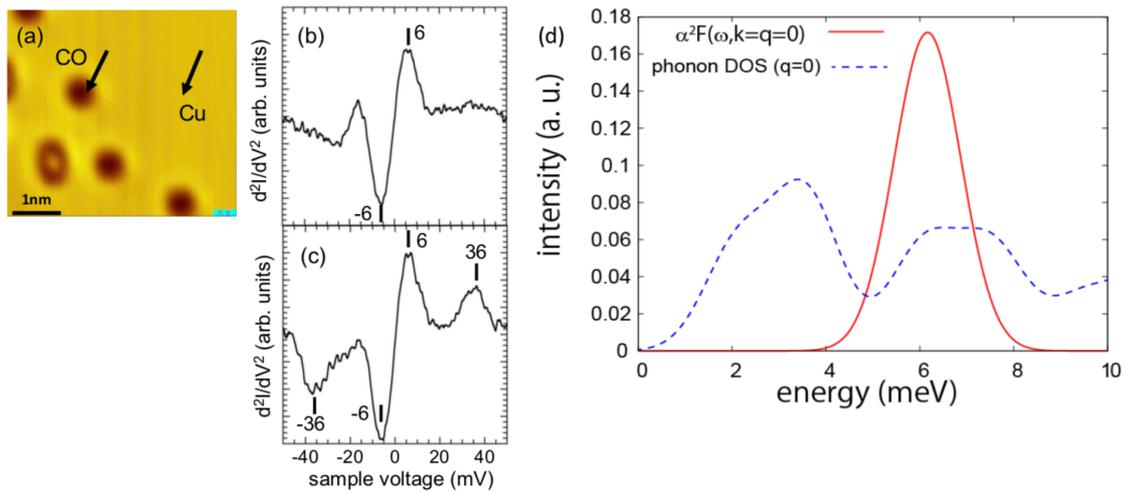


図4. Cu(110)表面フォノンの測定. (a) Cu(110)表面のSTM像. (b) Cu(110)清浄表面及び(c)吸着したCOで測定したIETSスペクトル. (d) Eliashberg関数(赤)とフォノンの状態密度スペクトル(青). (b)のスペクトルは(d)のEliashberg関数とよく一致している.

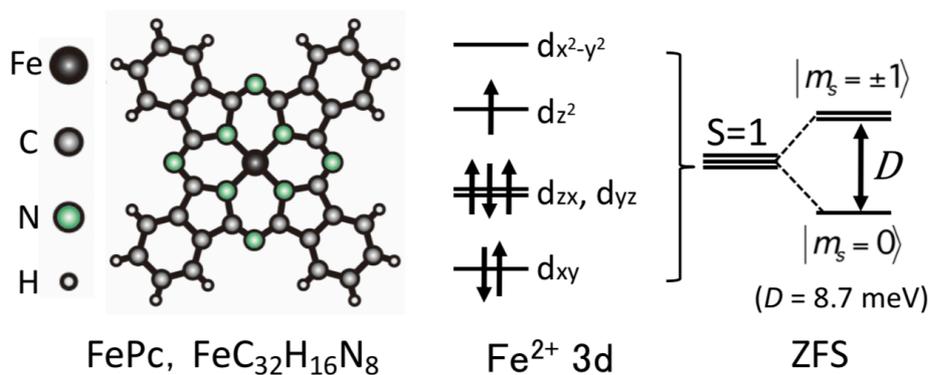


図5. 鉄フタロシアニン (FePc) の分子構造と電子配置及びゼロ磁場分裂 (ZFS)

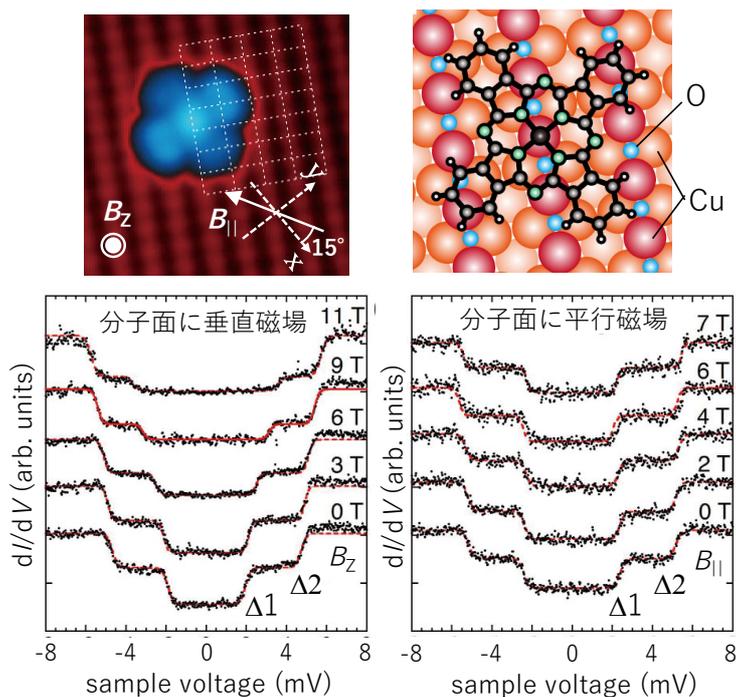


図6. Cu(110) (2x1)-0 表面に吸着した鉄フタロシアニン分子の STM 像と構造モデル及び STM-IETS スペクトルとその外部磁場変化. STM 像の上下に走るライン構造は, Cu と O 原子が交互に配列した 1 次元表面酸化物である. 各スペクトルは, STM 探針を分子の中心に位置する Fe^{2+} 上に固定して, 分子面に垂直磁場 ($B_z = 0 \sim 11 \text{ T}$) および平行磁場 ($B_{||} = 0 \sim 7 \text{ T}$) 下において測定されている.