

走査型トンネル顕微鏡のトンネル電流に及ぼす探針の

ハロゲン処理の効果

(東北大院理) 吉留雅仁, Pierre Brodard, 福村裕史

【序】走査型トンネル顕微鏡 (STM) は固液界面における分子の観測に広く用いられている。近年 STM 像中において官能基の位置を特定するために、探針表面をカーボンナノチューブ等で処理することにより、特定の官能基のコントラストを変化させる研究も行われている¹。しかしながら、STM 像のコントラストの変化量を定量的に表すことは困難であり、手法も限られている。本研究では、STM 探針をハロゲンで処理することにより、STM 像のコントラストが変化することを見いだした。また、異なる条件で取得した STM 像のコントラストの変化を、定量的に表すための新たな解析法を試みた。

【実験】ジオクタデシルスルフィドの 1-フェニルオクタン溶液 (飽和濃度) を高配向熱分解グラファイト上に滴下し、溶液中に STM 探針を浸入させて固液界面にて STM 測定を行った。STM 探針には、劈開した白金イリジウム合金線 (Pt:Ir=8:2) を用いた。また、ヨウ素のフェニルオクタン溶液、もしくは臭素水に浸すことで探針のハロゲン処理を行った。測定は定電流モードで行った。

【結果と考察】Fig.1(a)にハロゲン溶液に浸していない探針を用いて取得したジオクタデシルスルフィドの自己凝集単分子膜の STM 像 (印加電圧 1.2 V, 試料側負) を示す。STM 像において、矢印で示した明るい線が硫黄に相当する。STM 像においては、電流が流れやすい部位ほど相対的に明るく観測されることから、アルキル鎖と比較して、硫黄はトンネル電流が流れやすいことが分かる。アルキル鎖は、Fig. 1(b)のように、そのジグザグ面をグラファイト表面に対して平行なように吸着している²。

次にハロゲン溶液に浸した探針を用いて取得した STM 像を Fig. 2(a), (b)に示す。Fig. 2(a)が臭素溶液に、(b)がヨウ素溶液にそれぞれ浸した探針を用いて取得した STM 像である。印加電圧はいずれも 0.1 V であり、通常の探針ではグラファイトが観測される印加電圧²においても、自己凝集単分子膜の STM 像が観測された。

各探針における STM 像のコントラストを定量的に比較するため、以下のような解析を行った。まず、STM 像の各ピクセルにおけるコントラストの分布を取得した。結果を Fig. 2(c)に示す。横軸が STM 像の z 軸方向の相対的な高さ (画像の明るさに相当)、縦軸が各高さを示す頻度 (ピクセルの数) である。観測されている 2 つのピークのうち、高い頻度を示しているのがアルキル鎖由来のピークであり、アルキル鎖のピークの裾に観測される低い頻度のピークが硫黄由来である。探針の違いや、測定条件の違いによる影響を除くため、アルキル鎖の分布は変化しないという仮定のもと、アルキル鎖のピークで規

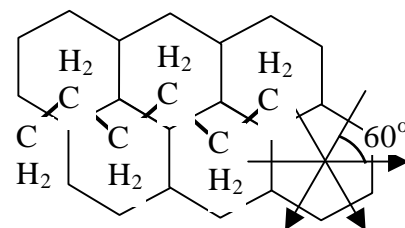
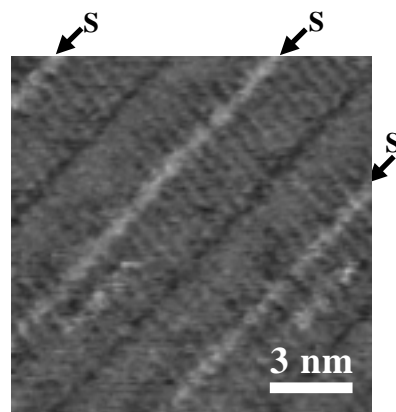


Fig. 1 (a)ハロゲン未処理の探針による STM 像。(印加電圧, 1.2 V, 試料側負)(b)グラファイトに対するアルキル鎖の吸着の方向。

格化し，アルキル鎖に対する硫黄の相対的な高さを比較した．結果を Fig. 2(d)に示す．アルキル鎖のピークの位置を 1.0 とした場合の硫黄のピークの位置は，ハロゲン処理をしていない探針で 1.9 ± 0.1 ，臭素およびヨウ素溶液に浸した探針ではそれぞれ 2.1 ± 0.1 と 2.2 ± 0.2 の値を示した．このことは，ハロゲンで処理した探針を用いて測定を行うと，メチレン基と比較して硫黄原子においてトンネル電流が流れやすくなっていることを示している．これは，探針先端の原子の種類が置き換わることで，硫黄との相互作用の大きさが変化したためであると推測される．

単分子膜の STM 像を測定中，Fig. 3(a)の領域 A のようにラメラが 90 度回転した構造が観測されることがあった．前述したように，通常アルキル鎖は Fig. 1(b)に示したグラファイトの軸に沿って吸着するため，異なるドメインのアルキル鎖同士が成す角は 60 度になる．90 度に吸着すると，基板であるグラファイトとの相互作用が弱くなり，膜が不安定になると考えられる．今回観測された構造欠陥は，時間が経過すると全て周辺と同じ角度のラメラに置き換わった．Fig.3 (a)中の領域 A と B でコントラストの分布を比較した結果が Fig. 3(b)である．グラフから，欠陥の部分ではアルキル鎖が相対的に 20-30 pm 程度高く観測されていることが分かる．ファン・デル・ワールス半径を考慮すると，アルキル鎖のジグザグ面がグラファイトの面に対して垂直になるように吸着した場合，平行に吸着した場合と比べ単分子膜の表面は約 30 pm 高くなる．このことから，欠陥部位ではアルキル鎖が垂直に吸着している可能性がある．より高い分解能で測定することで確認を試みる．

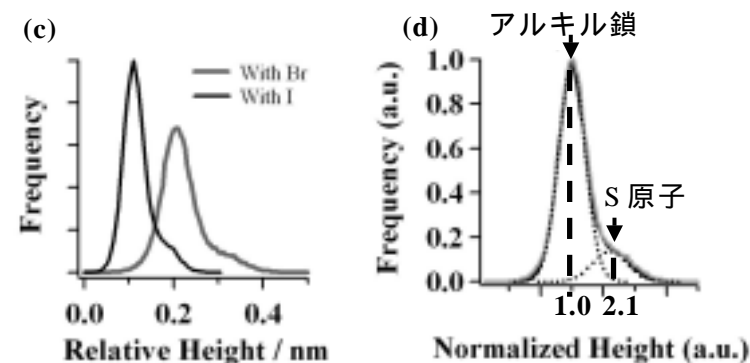
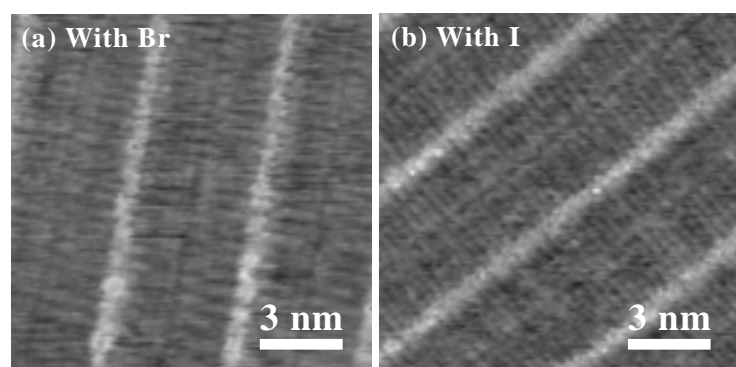


Fig. 2 (a)臭素，(b)ヨウ素で処理した探針による STM 像（印加電圧 0.1 V）．(c) (a)，(b)のコントラストの分布．(d) (c)を規格化したコントラストの分布．

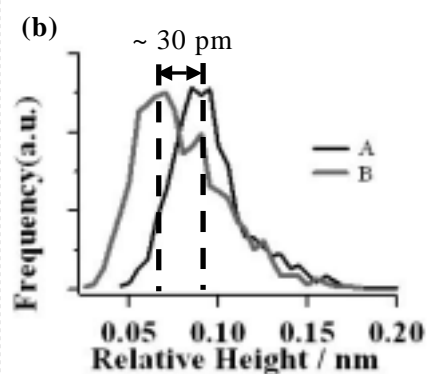
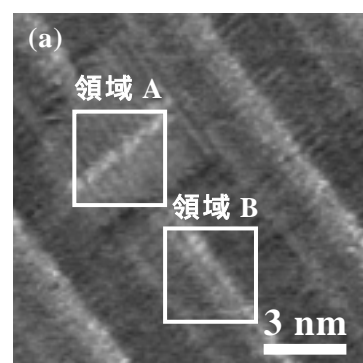


Fig. 3 (a)単分子膜中の構造欠陥．(b)図中 A と B におけるコントラストの分布．

Ref. 1. T. Nishino, T. Ito and Y. Umezawa, *Anal. Chem.*, **74**, 4275 (2002).

2. H. Uji-i, M. Yoshidome, J. Hobley, K. Hatanaka, H. Fukumura, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 4231 (2003).