

戦略的創造研究推進事業 CREST  
研究領域「物質現象の解明と応用に資する新しい  
計測・分析基盤技術」  
研究課題「低次元ナノマテリアルと単一分子の  
振動分光・ESR 検出装置開発」

## 研究終了報告書

研究期間 平成16年10月～平成22年3月

研究代表者：米田 忠弘  
東北大学多元物質科学研究所、教授

## § 1 研究実施の概要

近年、スピントロニクスや量子コンピューターなどへの関心が急速に高まっており、これらの実現への要素技術として単一スピンの検出が果たす役割は大きい。本研究グループでは、トンネル電流を高感度・高精度解析が可能な STM(走査トンネル顕微鏡)を原理とした STM-ESR(電子スピン共鳴)分光計測装置および STM-分子振動分光装置を開発して、単一スピン研究手法を確立することを主目的とした。本研究グループは東北大学、東京大学、理研の 3 つのグループで構成され、まず、極低温・可変強磁場中において、トンネル電流分光によりスピン検出・振動モード検出可能な装置開発を共通の目標とした。そのために、(1) 目標の原子分子におけるトンネル分光が正確に行える原子トラッキングシステムの開発(東大主担当)、(2) トンネル電流の I-V を精密に測定する非弾性トンネル分光手法の開発(東北大、東大担当)、(3) 強磁場極低温装置の開発(理研主担当)等を行った。これらの基礎技術をベースにして、個別目標に関する技術開発を行った。すなわち、(4) 磁場中に置かれたスピンに生じる Larmor 歳差運動を検知するスピン検出装置(東北大主担当)、(5) 非弾性トンネル分光を用いて、磁場中に置かれたスピンに対するゼーマンエネルギーを測定するスピン検出装置(東大主担当)、さらに、(6) 高いエネルギー分解能を持つ極低温トンネル電流分光装置(理研主担当)を開発した。

以下に(4)－(6)の研究成果を纏める。

### (4) スピンの Larmor 歳差運動検知

STM-ESR 分光計測装置では、次のような要素技術を開発した。

(a) 高周波信号の検出感度の向上と外部雑音誤認の防止を目的とした、位相検出型スピン信号検知システムの構築。

(b) 広周波数帯域で稼働するインピーダンス整合回路の作製。

(c) データの長時間蓄積とその統計的処理方法の自動化。

開発した STM-ESR 分光計測装置の動作検証として、よく知られているシリコン(111)-7x7 清浄表面および極薄酸化膜におけるスピン検出実験を行った。この系では、すでに通常の ESR 実験が行われており、開発した ESR-STM との比較実験が可能である。結果として、位相検出 ESR-STM によりシリコン原子のダングリングボンド由来のスピンピークの検出に成功し、ピークの周波数が磁場に比例することを示した。これは Larmor 周波数が磁場に比例することと整合している。また、各表面スピンの環境が不均一であるために、ピークの出現周波数が通常の ESR で見られるピーク幅程度の分布を持っていることを見出した。さらに、原子レベルの空間分解能を持つ単一スピン分光により、シリコン(111)-7x7 極初期酸化膜において、酸素吸着状態に依存した Larmor 周波数の違い、すなわち化学状態による g 値の違いを検出した。

単一スピンを原子空間分解能で捉えた例としては、イスラエルのマナセングループがシリコン(Y. Manassen, E. Terovanesyan, D. Shachal, S. Richter, Phys. Rev. B **48**, 4887 (1993).)および鉄/シリコン表面(Y. Manassen, I. Mukhopadhyay, N. R. Rao, Phys. Rev. B **61**, 16223 (2000))を用いて Larmor 周波数を検知した例、およびイギリスのダーカンらがラジカル分子のスピン検出例(C. Durkan, M. E. Welland, Appl. Phys. Lett. **80**, 458 (2002))がある。しかしこれらで使用された装置では探針の位置を表面上で特定して測定することは出来なかった。従って、原子レベルの位置の違いによって周波数の違いを検出することは不可能であった。今回、我々が開発した装置では、原子分解能をもったスピン検知、更に進んだスピンによる化学分析が世界で初めて可能になった。

### (5) ゼーマンエネルギーの検出装置

ゼーマンエネルギー検出装置では、磁場中に置かれたスピンのゼーマン分裂に相当するエネルギー損失を検出することによりスピンを識別する。そのエネルギーは非常に小さく、熱によるピークの広がりを防ぐために、ヘリウム温度以下の環境が要求される。信号処理、真空・低温などの各性能を総合的に高めた装置を構築し、400mK、磁場 11 テスラ、超高真空という複合極限環境下でスピンフリップ現象を捉えることが出来る装置の開発に成功した。

### (6) 高分解能極低温トンネル電流分光

高エネルギー分解能極低温装置では、I-V を強磁場・希釈冷凍機温度で空間的に高精度で捕らえることに特化した STM 装置を開発した。測定の対象として強相関係物質を用い孤立不純物周辺や界面における誘起スピン状態と巨視的物性との関連を明らかにした。

これらの要素技術を集約した装置は、低温における ESR-STM および分子振動モードを検出可能な装置として完成した。分子振動モードの検出においては、非弾性トンネル分光により、分解能 2.5mV 程度のスペクトルを安定して取得することに成功し、分子振動モードをほぼすべて検知できることを世界に先駆けて示した。分子素子などで IETS (非弾性トンネル分光) への関心が高まる中、標準データベースが求められているが、STM-IETS は分子の状態が他のさまざまな手法で分析可能という点で最も優れた手法であり、今回の成功により STM-IETS による標準スペクトルデータベースの作製の可能性を示した。さらに分子磁石について、スピンと伝導電子の相互作用で得られる近藤効果を明瞭に観測した。これは I-V の高精度測定技術のおかげであるが、同じ系について ESR-STM の観察を行い、複数の手法でスピンの振る舞いを相補的に観察するという世界的にも新規な測定を行うことに成功した。

## § 2. 研究計画に対する成果

### (1) 当初の研究構想

全体計画では当初、次のように基本構想を立てていた。すなわち、近年、新しいデバイス創生を目指し、スピンを利用した素子や有機分子とシリコン微細加工技術の融合への関心が高まっているが、そこでは単一スピン、単一分子を単位とした動作が要求される。そのような状況のもと、我々は本プロジェクトにおいて単一スピンの検出と原子スケールでの振動分光による化学分析の実現をゴールとし計測技術の進展に貢献しようとする。

昨今、磁気記録スケールが縮小した結果、スピンの単位まで微細化が進む方向と、分子素子でスピンの自由度も取り入れた分子スピントロニクスへ進展する方向の、双方の展開からスピンの研究は大変盛んになっている。それに同期して、磁気検出の高精度化を単一スピンの方向まで高めようという需要が当初の予想よりも格段に上昇したと考えられる。スピンバルブ・スピンエレクトロニクスや量子コンピューターのデバイス作製やプロセスには、単一スピンのレベルでの計測が不可欠な計測技術として列挙されるようになった。

他方、非弾性トンネル分光による分子振動分光検出についても状況は変化している。最近 5 年ほどの間に、分子を橋掛けすることのできる微小電極が数多く開発され、単一分子素子の研究報告が急速に増加した。そこでは非弾性トンネル分光を用いた振動分光が、ギャップ間に配置された分子のキャラクタリゼーション法として大いに注目されている。しかし、この手法は、もともと標準となる振動エネルギーのデータベースや、選択則が確立されておらず、データは取得されたとしても、その解釈が非常に混乱しているのが実情である。それを補う計算手法は以前に比較して格段に進歩が見られ、多くの電極の評価には第一原理計算の結果を用いた解釈が行われている。しかしながら、実験において、分子本来の標準スペクトルデータベースを作製する必要性があることには変わりはない。STM を用いた非弾性トンネル分光 (IETS) 測定は、よく規定された分子についての測定が可能で、標準データとしての条件を備えている。そのような重要性にもかかわらず STM-IETS は装置的な問題から研究が順調に発展しているとは言い難い。本研究で、化学分析に十分耐える分解能と信号強度をもった STM-IETS 測定を発表できたことは、同分野の研究速度を加速させる効果があったと考える。

### (2) 新たに追加・修正など変更した研究構想

このような点から、当初の研究動向予想は近未来の研究をかなり正確に判断できていたと考える。研究を進める中で分子スピン検知のニーズが高いことが判明した。計測対象とする試料として、新たに磁性分子を含むフタロシアニン分子を追加したが、これは社会的な要請と一致していたと判断している。

### § 3 研究実施体制

(○：研究代表者または主たる共同研究者)

#### (1) 米田研究グループ(東北大学多元物質科学研究所)

##### ① 研究参加者

	氏名	所属	役職	参加時期
○	米田 忠弘	東北大学 多元物質科学研究所	教授	H16.10～
	高岡 毅	東北大学 多元物質科学研究所	講師	H16.10～
	道祖尾恭之	東北大学 多元物質科学研究所	助手	H16.10～
	K. Senthil	東北大学 多元物質科学研究所	機関研究員	H16.10～H18.3
	岡林 則夫	東北大学 多元物質科学研究所	機関研究員	H17.4～
	郭 新立	東北大学 多元物質科学研究所	機関研究員	H17.4～H18.3
	Y. F. Zhang	東北大学 多元物質科学研究所	機関研究員	H18.9～H19.8

##### ② 研究項目

磁場中で歳差運動を行う局在スピンの周期に同期したトンネル電流の変化を検知する単一スピン ESR-STM 装置の開発。低温化で期待される単一分子振動分光の高精度化とあわせて分子レベルでの化学分析の実現を目指す。

#### (2) 川合研究グループ(東京大学新領域創成科学研究科)

##### ① 研究参加者

	氏名	所属	役職	参加時期
○	川合 眞紀	東京大学 新領域創成科学研究科	教授	H16.10～
	高木 紀明	東京大学 新領域創成科学研究科	助教授	H16.10～
	白木 将	東京大学 新領域創成科学研究科	助手	H16.10～
	高山 英俊	東京大学 新領域創成科学研究科	修士1年	H16.10～
	布野美保	東京大学 新領域創成科学研究科	短時間勤務有期 雇用教職員	H17.10～H18.3

##### ② 研究項目

表面の特性を生かしたナノ構造の構築とそれによって出現する特異な物性を局所的な化学分析、とくに ESR-STM を用いたスピン情報および単一分子分光をもちいた振動情報の解析を用いて行おうとする。

#### (3) 山田研究グループ(理化学研究所)

##### ① 研究参加者

	氏名	所属	役職	参加時期
○	山田 太郎	独立行政法人理化学研究所	前任研究員	H16.10～
	山崎 展樹	独立行政法人理化学研究所	前任研究員	H16.10～
	岩谷 克也	独立行政法人理化学研究所	基礎科学特別研究員	H16.10～H18.3

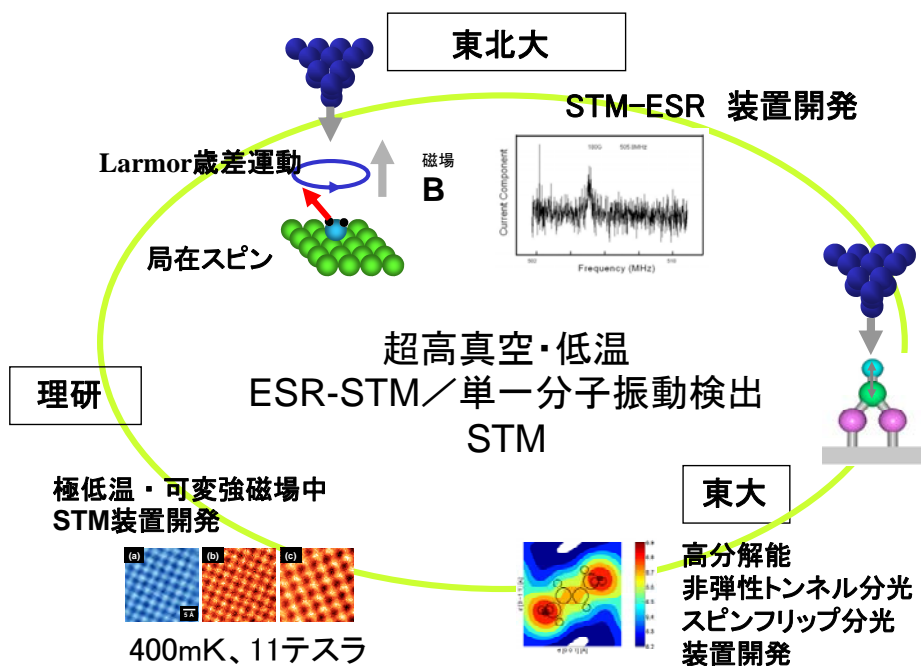
	花栗 哲郎	独立行政法人理化学研究所	前任研究員	H18.4～
	坪井 紀子	独立行政法人理化学研究所	基礎科学特別研究員	H18.4～
	佐藤 誠一	独立行政法人理化学研究所	ジュニアリサーチアソシエイト	H18.4～
	小野 雅紀	独立行政法人理化学研究所	基礎科学特別研究員	H18.4～

## ② 研究項目

高エネルギー分解能極低温装置開発と強相関スピン界面の物性探索。

## 参考資料

各チームの研究内容相関関係



## § 4 研究実施内容及び成果

### 4-1 ESR-STM 検出装置構築 (東北大)

#### 4-1-1

局在スピンの検出に必要な性能見積もり

ここでは図 1(a) のように孤立している単一スピンが磁場  $B$  の中に置かれてラーマー歳差運動しているモデルを考える。そこにトンネル電子が注入されると、電子は短時間、単一スピンと相互作用した後基板に散逸していく。その過程において局在スピン  $S$  と、ある方向に偏極したトンネル電子のスピン  $\sigma$  の相対的方向により交換相互作用に由来したトンネル障壁のエネルギー差が生じる (図 1(c))。そのエネルギーは  $J(S \cdot \sigma)$  で与えられる (図 1(b))。ここで  $J$  はハイゼンベルグの交換エネルギーである。局在スピン  $S$  と、トンネル電子のスピン  $\sigma$  が平行か反平行にある条件で、もっとも大きなトンネルの障壁の差が生じる。そのトンネル障壁の差によってトンネル電流にも増減が生じて、その変化はラーマー歳差運動の周期に一致すると考えられる (図 1(d))。そのようなトンネル電流の変化があれば、スペクトルアナライザを用いてフーリエ変換することでその変化の周波数が見積もられ、それより  $g$  値についての知見が得られることになる。

実際の実験条件で、トンネル電流全体に及ぼすこれらの効果を見積もることは重要である。1次元の矩形障壁をトンネルする電流を考える場合、トンネル電流は

$\exp(-\sqrt{\frac{\phi}{\phi_0}})$  に比例する。ここで  $\phi$  はトン

ネル障壁のエネルギーと考えてよく、また  $\phi_0 = \frac{\hbar^2}{8md^2}$  であり  $m$  は電子の質量、 $d$  はトンネルギャップの距離である。トンネル障壁のエネルギーは局在スピン  $S$  とトンネル電子のスピン  $\sigma$  の交換相互作用エネルギー分変化するから  $\phi \rightarrow \phi - JS\sigma$  と置き換えて考えればトンネル

電流は  $I \propto \exp(-\sqrt{\frac{\phi - JS\sigma}{\phi_0}})$  で与えられる。 $I$  をスピンに関係する成分としない成分に分け、

$I = I_0 + \Delta I$  とし  $\Delta I$  をスピン由来の成分とする。 $\Delta I$  は  $\exp(-\sqrt{\frac{\phi}{\phi_0}}) \sqrt{\frac{\phi}{\phi_0}} \frac{JS\sigma}{2\phi}$  に比例する成分として表すことができる。トータル電流  $I$  は  $I_0$  に  $\Delta I$  の大きさの正弦波が変調成分として重

畳していて、その周波数は  $\omega_L = \frac{g\mu_B B}{\hbar}$  で与えられる。両者の比を見積もることが可能で、

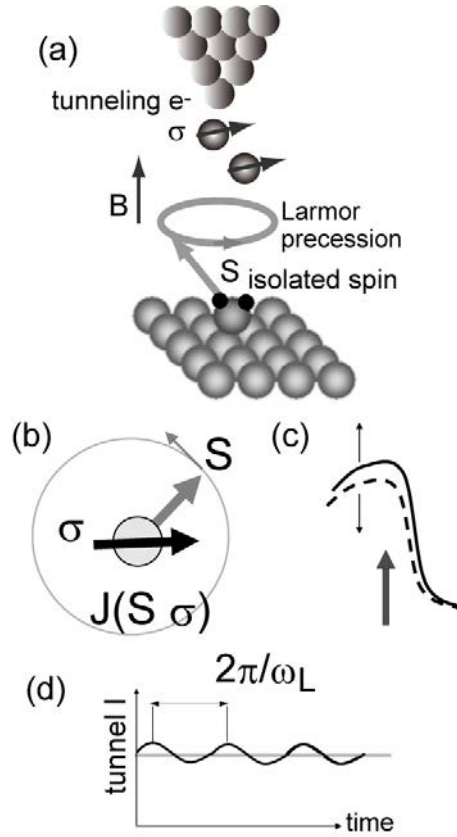


図 1  
STM を用いた ESR 信号検知の動作原理。磁場  $B$  の中に置かれた局在スピン  $S$  の歳差運動とトンネル電子のもつスピン  $\sigma$  の関係を示す。

$\frac{\langle \Delta I^2 \rangle^{\frac{1}{2}}}{I_0} = \frac{2}{\sqrt{N}} \sqrt{\frac{\phi}{\phi_0}} \frac{JS}{2\phi}$  と表される。ここで N は歳差運動の 1 周期にトンネルする電子の数である。 $\Delta I$  として  $I_0$  の～2-4%程度の大きさが期待され、十分に検知しうる量である。

表 1. 各定数および実験で用いられるパラメーター

探針-試料ギャップ 距離 d	0.4nm	0.5nm	0.6nm
$\phi_0 = \frac{\hbar^2}{8md^2}$	0.06eV	0.038eV	0.026eV
磁場 B	200G	200G	200G
トンネル電流 I	1nA	1nA	1nA
Lamor 歳差周期に 分子を通過する電 子数 N	～15	～15	～15
仕事関数 $\phi$	4eV	4eV	4eV
交換相互作用 J	0.1eV	0.1eV	0.1eV
$\Delta I / I_0$	0.026	0.032	0.038

#### 4-1-2

##### 局在スピンの検出装置の概要

実験装置の構成を図 2 に示す。ラーマー歳差運動と同期した高周波でのトンネル電流変動を検出する。



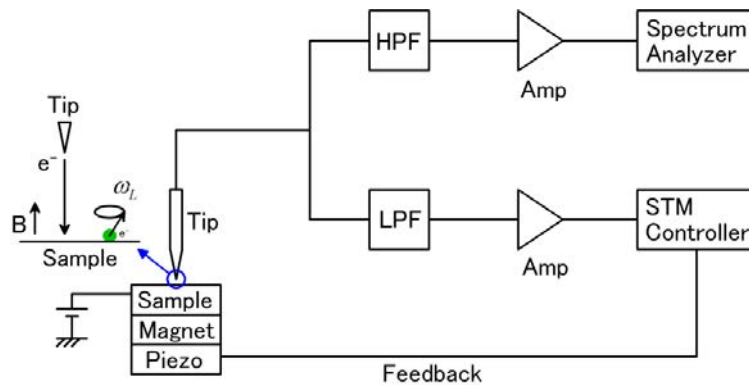


図2 トンネル電流の高周波成分検出手法の模式図。ハイパスフィルター (HPF) とローパスフィルター (LPF) による電流の分離とアンプによる増幅を行い、高周波成分はスペクトルアナライザに入力する。

#### 4-1-3 各コンポーネントの要求精度見積もりと要素技術開発

この計測手法では、単一スピンの検出を Larmor 歳差運動に同期するトンネル電流の交流成分を検知することで行うため、高精度な高周波電流の検出が非常に重要である。また、STMは通常トンネル電流の低周波成分を用いて探針位置を制御しているから、低周波と高周波のトンネル電流を互いに干渉することなく取り出さなければならない。

図2で示したネットワーク回路を作製し、トンネル電流の低周波成分と高周波成分を同時に検出する。低周波成分は探針の位置制御に、高周波成分はスピン由来の交流成分の検出に用いる。ハイパスフィルター (HPF) およびローパスフィルター (LPF) の組み合わせにより発振や信号の漏れなどの問題が生じたが、さまざまな組み合わせからハイパスフィルター (HPF) として SHP-150 (ミニサーキット社製) ローパスフィルター (LPF) として SLP-100 (ミニサーキット社製) を用いることで良好な結果を得ることが出来た。

孤立したスピンの Larmor 歳差運動の周波数は印加する磁場の関数として変化するが、スペクトルアナライザを用いて検出する限りその高周波帯域は数 GHz が実際的な上限である。スペクトラルアナライザとしてアドバンテスト社製 R3273 を選定し、その検出感度の限界を評価した。自己診断ノイズレベルテストの結果を図3に示す。これはアナライザ単体のノイズレベルを評価するものである。スペクトラルアナライザのノイズレベルはバンド幅の関数として変化し狭いバンド幅で測定するほど低いノイズレベルに抑えることが出来る。バンド幅 100Hz のとき検出電力の限界-140dBm を達成することが出来た。室温で測定する場合温度によるノイズの限界が存在するが、その値よりも約 20dB 大きい十分に低いノイズレベルと考えられる。

スピンに由来するトンネル電流の交流成分をスペクトラルアナライザで検知するには信号を増幅する必要がある。高周波用のアンプとして ZFL-1000LN (ミニサーキット社製) を用いて、25dB の利得を設計値とした。これらを実装したときの実測された利得、またそれらの組み合わせによるノイズを見積もるために、高周波信号発生器を用いた試験を行っている (図4)。400MHz の高周波信号発生器からの信号を実装回路 (ハイパスフィルターおよび利得 25 dB アンプ) を通してスペクトルアナライザに入力して得られた出力である。入力信号は-140, -130, および-120dBm の3種類を用いた。利得 25dB、ノイズレベル-125dB を確認した。

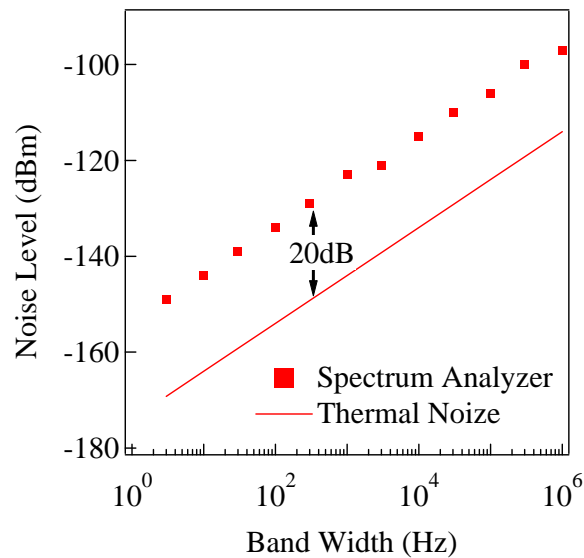


図3 スペクトルアナライザ・アドバンテスト R3273 の自己診断ノイズレベルテスト。サーマルノイズから約 20dB だけ高いところに検出限界電力。バンド幅 100Hz で約 -140dBm のノイズレベルを得た。

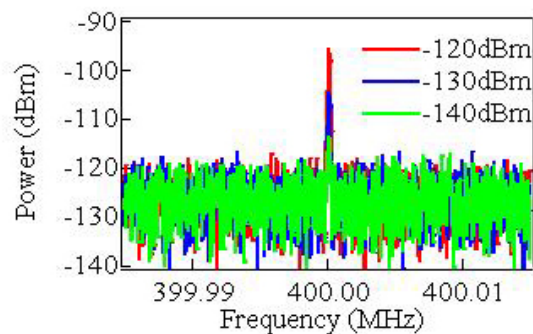


図4 信号発生器から発生した信号をハイパスフィルターおよび利得 25 dB アンプを通した後入力した場合のスペクトルアナライザ出力。信号発生器からは-140, -130 および -120dBm の 3 種の信号を 400MHz で発生させた。設計されたように 25dB の利得が得られていること、およびノイズレベルが-125dB 付近にあることがわかる。

これらの検出器の特性をもちいれば、スピン由来の高周波交流成分を十分に検出できることを次のように確認した。

一般に s/n 比が 10dB 以上であれば信号検出は安定すると考えられているが、図 5 に従ってその検出限界を考える。実装した回路のノイズレベルが-125dB であるから 10dB 高い信号は-115dB に相当する。これはスピン由来の高周波交流成分が  $(-115-25) \text{ dB} = -140 \text{ dB}$  であれば検出可能であることを意味する。バンド幅 100Hz としたときにスピン由来の交流成分

が 0.63nA 以上であれば検出可能であると見積もられる。これは直流のトンネル電流に換算すると、表 1 の見積もりから  $\Delta I/I_0=0.02$ 、すなわち、直流成分 30nA に相当し実現可能である。さらに現在-125dBm であるノイズ（ホワイトノイズ）を仮に 10dB 低減させることが出来れば、必要な高周波交流電流は低下し計測対象の分子への影響も軽減できる。以上から、トンネル電流の高周波成分検出手法に関する課題と現状は表 2 のようになる。

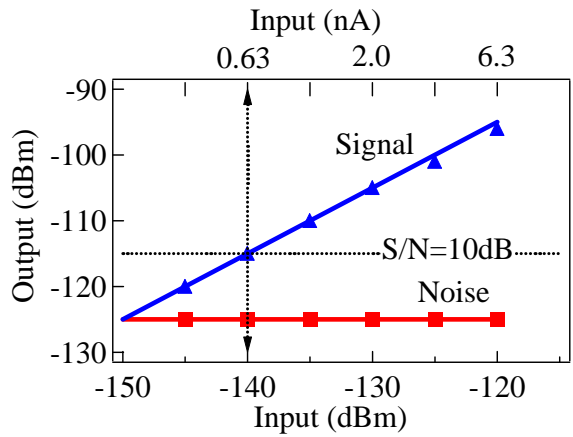


図 5 s/n が 10dB を検出限界としたときの入力信号の下限を求める関係図。バンド幅は 100Hz。図から信号成分が-140dB であれば検出が可能であることがわかる。これはスピン由来の高周波交流成分 0.63nA に相当する。

表 2. トンネル電流の高周波成分検出手法に要求される仕様

項目	小項目	達成目標仕様
高周波電力検出感度		-140dB (バンド幅 100Hz)
ノイズ	高周波ノイズ	-125dB 以下 (バンド幅 100Hz) (回路実装時)

#### 4-1-4 装置および検出回路設計と作製の実際

トンネル電流はフィルターをもちいて低周波成分と高周波成分に分配される。低周波成分は通常の STM 観測に用いられる制御回路に入力され、探針の位置制御に用いられる。高周波成分はスピン由来の交流成分の検出に用いる。(図 6(a))

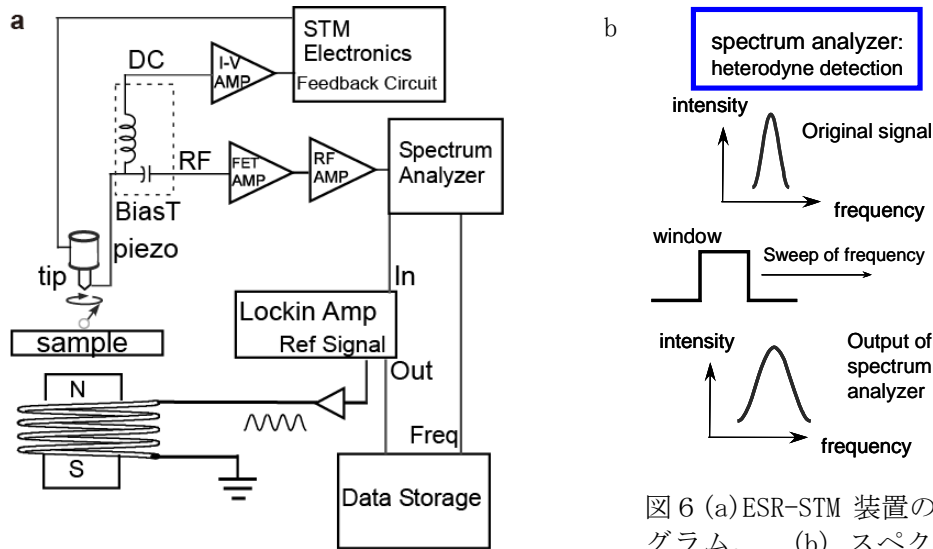


図 6 (a) ESR-STM 装置のダイアグラム。(b) スペクトルアナライザの動作原理。

高周波成分は高周波増幅器で増幅された後、スペクトルアナライザに入力され周波数分析を行うが、周波数の検出限界に上限があるため $\sim 1\text{GHz}$ 以下の周波数検出が適している。この周波数帯で、ロックインアンプを用いたノイズ低減の工夫を行った。固定磁場に加えて $1\text{kHz}$ 程度の周波数をもつ交流磁場を印加する。このときロックインアンプから発生される正弦波を参照信号および変調磁場作製のために用いる。コイルにより作製された変調磁場は試料近辺に設置された永久磁石がつくる静磁場に重畳される。印加した交流成分に一致する周波数の信号が磁場によって発生することから、変調周波数に同期する信号をロックインアンプで検知することで信号の  $s/n$  比が上昇する。スペクトラムアナライザの出力はビデオ信号としてとりだされ、ロックインアンプに入力される。

ここで変調磁場とロックインアンプを用いた場合、どのような信号が得られるかを考える。スペクトラムアナライザはヘテロダイン信号検出器と見ることができ、ある周波数の窓 (resolution window =  $RW$ ) に入力される信号の総量を検出する (図 6(b))。  $RW$  の中心周波数が走査されることで周波数分析を行う。コイルにより作製された正弦形の交流磁場のために、  $RW$  と真の信号は相対的に行き来することになる。その様子を図 7 (a), (b) に示す。  $RW$  の中心周波数が信号に接近する場合と遠ざかる場合について、  $RW$  に入る信号量と変調磁場の位相関係は逆になっている。そのためロックインの出力もその 2 つの場合で逆転し、結果として目的の信号の中心周波数付近でのロックインの出力は微分系の形となる (図 7 (c))。

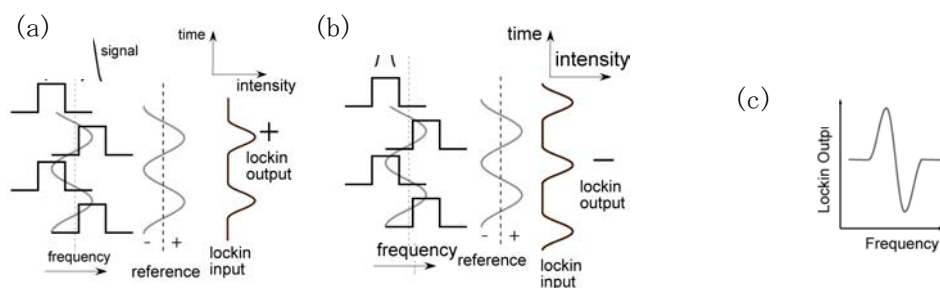


図7 ロックインアンプとスペクトラムアナライザによる位相検知計測

高周波の検出において重要な要素技術として、高周波信号を損失なく検出器に導入するためのインピーダンスマッチングがある。STM の場合、トンネルギャップでの探針の形状は探針に依存しかつ観察とともに変化するため、一般的な手法でこれを最適化することは容易ではない。ここでは MOSFET をもちいた回路を用いることでその損失を抑えようとした(図8)。

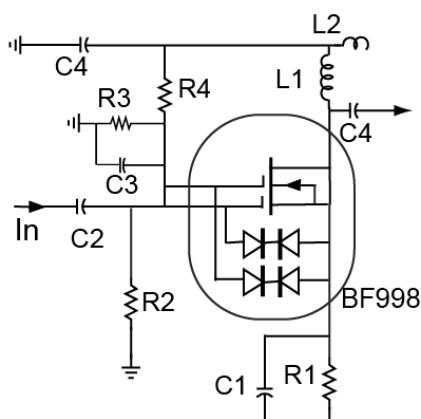


図8 MOSFET をもちいたインピーダンスマッチング回路。

通常、高周波信号を効率よく捕らえる目的にはパイ回路と呼ばれる回路が用いられるが、STM の試料と探針の間に形成されるインピーダンスを正確に決定することはほぼ不可能である。今回は MOSFET を用いたインピーダンスマッチング回路を用いてその損失を最小とする試みを行った。この回路は Wes Hayward, ‘Introduction to RF design ‘ などにも見られる良く知られた回路であり、また P. Krukowskil, W. Olejniczak, Z. Klusek, M. Puchalski, P. Kobierski and K. Gwozdziński, “Investigations of Electron Spin Resonance Scanning Tunnelling Microscope (ESR-STM) Signals from the TEMPOL/Au(111) Surface” Appl. Phys. A (submitted)などの研究例でも用いられている。この回路を用いることにより、広い条件で高周波成分の損失を小さくすることが可能となり、スピン由来の信号検出の効率が改善された。また STM に特有な熱ドリフトを補正する実験装置を完成させ、スピンの挙動の表面位置依存性についての実験が行えるようになった。

#### 4-1-5 シリコン酸化膜における ESR-STM 測定

##### (1) 試料調整と通常 ESR を用いた過去の報告例

試料として Si (111)-7x7 極初期の酸化表面を用いた実験について説明する。清浄化した Si (111) 表面は 7x7 再構成表面構造を示すが、この表面を数 L ( $1\text{L} = 10^{-6} \text{ torr sec}$ ) の酸素ガスに露出することで極初期過程の酸化膜が得られる。この酸化膜表面については、すでに通常の ESR を用いた実験が報告されている。基本的には表面上のダングリングボンドが ESR シグナルの起源となり  $P_{s0}$  と名づけられている。酸化過程によってダングリングボンドが消滅することから、同時に  $P_{s0}$  で表されるスピンセンターも減少する。従って、清浄表面 7x7 構造において ESR 信号は最強であると予想されるが、実際には極初期の酸化すなわち数 L ( $1\text{L} = 10^{-6} \text{ torr sec}$ ) の酸素露出時に最強の ESR 信号が報告されている。その理由として清浄面 Si (111)-7x7 表面での金属的な電子状態が挙げられ、それが原因でスピン緩和時間が非常に短くピーク幅が広がり、結果として、清浄表面では弱い ESR 信号しか得られない。清浄表面から極わずかな酸素露出で電子状態が局在化し、スピン緩和時間が増大することで、ESR 信号が増大する。このような知見に基づいて、我々の実験においても、 $P_{s0}$  信号を取得することを目標とし、清浄表面を $\sim 3\text{L}$ の酸素に露出することで得られた極薄い酸化膜を試料として用いた。

##### (2) ESR-STM 装置で得られた実験結果

まず探針の位置を固定せず $\sim 3\text{L}$ の酸素に露出した Si (111)-7x7 表面を平均化して測定した例を示す。ロックインアンプの出力を掃引周波数の関数として示したものを図 9 (a) に示す。周波数 413MHz 付近に見られるピークが ESR-STM 信号と考えられる。このピークを検証する。まず前述したようにロックインアンプの出力は、通常のガウシアンピークの微分系の形 (幅 $\sim 100\text{kHz}$ ) で出現している。次に、ノイズに比較して有意な信号と判断するためにトンネル電流のない状態でのノイズレベルの分布を調べた。実際の装置で測定したロックインアンプの出力を解析し、ノイズの標準偏差 (RMS)  $\sigma$  をまず決定し、スペクトルに出現する微分形のピークに対して peak-to-peak の強度の分布を計測した。その結果、トンネル電流が存在しないときには peak-to-peak の強度が  $7\sigma$  より大きいものは出現せず、その強度以上のものをここではトンネル電流由来の高周波成分とした。図 9 (a), (b) に示したピークはこのような特徴の条件を満足する。ピークイールドは 1% 程度の割合で出現する。

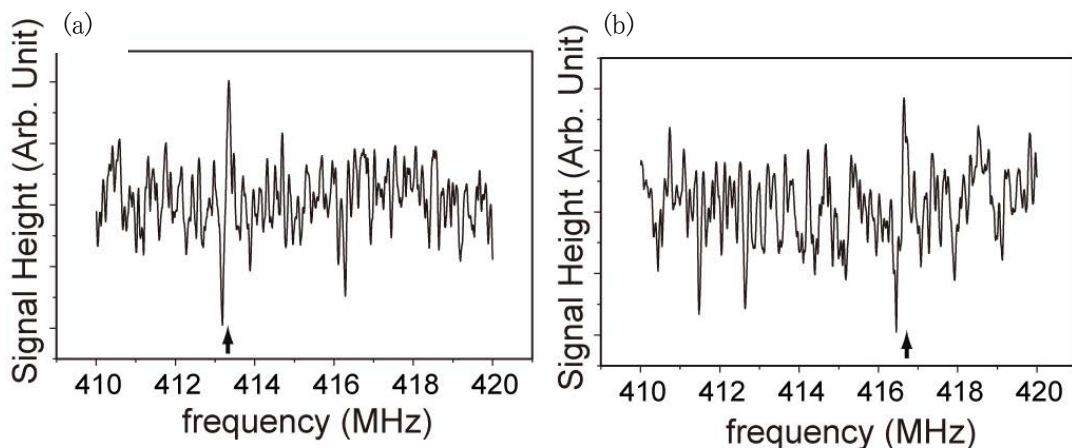


図 9 シリコン酸化膜表面で得られたスピン信号。413.3Hz と 416.7 MHz の位置に観察される。

図 9 の左右を比較してピーク位置が一定でないことが見られる。これを詳細に調べるた



め、表面の様々なサイトで検出されたピークに関して、周波数と出現頻度のヒストグラムを作製した。図 10(a), (b) は  $B=288\text{ G}$  と  $160\text{ G}$  に関して得られたデータである。(a) では  $\sim 800\text{MHz}$  付近にピークが観察されている(半値幅  $\sim 15\text{MHz}$ )。ラーマー歳差運動に由来するピークであることを示すために、 $B=160\text{G}$  磁場を用いて同じ周波数領域で測定した結果を図 10(a) に細線で示す。 $B=160\text{G}$  の場合の結果は図 10(b) に示した。

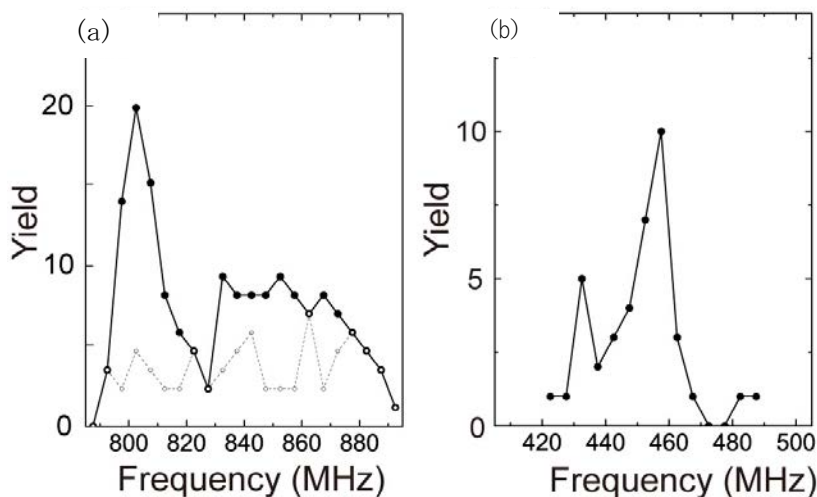


図 10 (a)  $B=288\text{G}$  を用いたときに出現するスピン周波数のヒストグラム。(b)  $B=160\text{G}$  の場合。

この分布のピーク幅は、通常の ESR の測定で  $P_{s_0}$  について求められたピーク幅と似た値を示している。ここに示したデータが場所を平均して多くのスピンを検出している理由から、各スピン周辺での化学的な環境の違いにより生じるピーク位置のばらつきを反映してこのような分布が生まれたと考えられる。

最後に磁場とピークの周波数変化を図 11 に示す。エラーバーの範囲内でこれらはほぼ正比例していることがわかる。これはラーマー周波数が  $\omega_L = \frac{g\mu_B B}{\hbar}$  で与えられ磁場の強さに比

例関係にあることおよび信号がラーマー周波数によって変調されたトンネル電流であることと結論される。

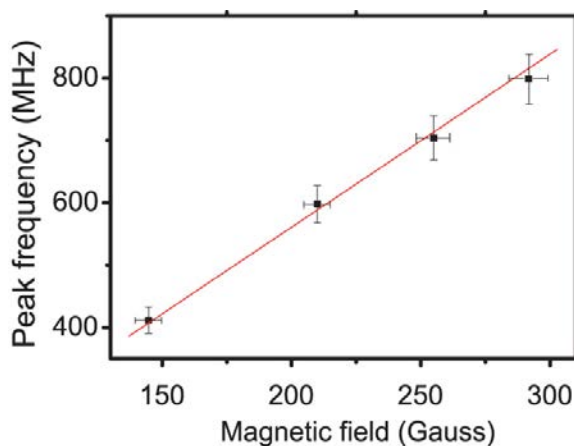


図 11 ヒストグラムの中心周波数と磁場の関係。

#### 4-1-6 原子分解能 ESR-STM スピン信号の検出

前章で述べた、表面位置に依存するラーマー周波数の揺らぎをさらに精密にしらべるために、探針位置とスピンスペクトルの相関を測定し、表面の原子分解能で持って決定された位置に依存するスピン信号検出について調べた。

試料としては同じく極初期過程のシリコン酸化膜を用いるが、先に述べたよりも詳細にその構造を考える。シリコン酸化膜は STM を用いた研究により局所的な構造が観察可能となり、多くの知見が得られている。Si (111)-7x7 表面に $\sim 0.5 \text{ L}$  程度の酸素露出 ( $1 \text{ L} = 1 \times 10^{-6} \text{ torr sec}$ ) を行ったとき、明るい点と暗い点の両方が STM 像に出現することが知られている。STM 像で得られる違いは、理論計算や他の光電子分光や振動分光と組み合わせて議論され、明るい点はアダトムとバックボンドの間に酸素原子が入り込んだ構造 (図 12(a))、暗い点はアダトム直上に酸素原子が存在する構造 (図 12(b)) と理解されている。前者の酸素原子が存在しても、対応するアダトムの直上に酸素原子が吸着するときはやはり暗い点として観察される。この電子状態の違いの原因として前者の場合にフェルミ準位付近に状態密度が増加することが考えられる。後者についてはアダトムのダングリングボンドが酸素との結合で消滅するためフェルミレベル付近の準位の状態密度が減少し暗く観察されると考えられる。

実際に観察された非占有準位についての STM 像を図 12(c) に示す。A、B がそれぞれ明るいアダトム、暗いアダトムに相当する。A と B の比はおよそ 1 : 1 であることが過去の報告と理論計算より知られており、非占有準位で少し暗くなっている点が B に相当すると判断される。C は酸化の影響を受けたアダトムであるが起源は明瞭でない。

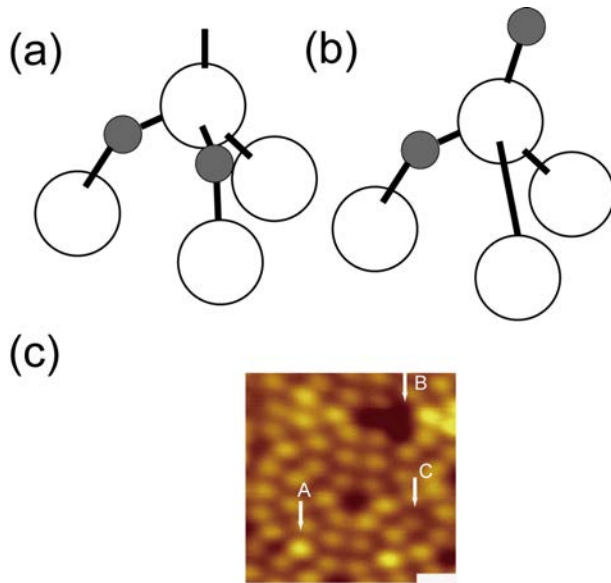


図 1 2 シリコン酸化初期過程のモデルと STM 像。

この表面においてスピン信号の検出を行った。スピン信号計測場所の表面状態と、信号の相関を取ることが重要であり、そのためには分光を行った場所を正確に特定する必要がある。測定に用いた手法を図 13 を用いて説明すると次のようになる。

まず図 13(a) の右上から像の走査を開始し、表面トポグラフィ像を記録する。あらかじめ指定した点まで走査が進んだとき、走査をいったん中止し、約 4 分間スピンスペクトロスコピーの計測と記録を行う。図では丸印に相当する。その測定の終了後、像走査が再開され記録される。丸印付近に横線のノイズが観測されるがこれは走査の中断と再開に由来するノイズでありこの線上で分光測定を行ったことになる。走査は左下まで進んで終了し像の



全体が記録される。その時点で熱ドリフトによる探針と試料の相対位置のずれを補正するドリフト修正プログラムを動作させる。これによって表面の同一箇所を追跡し同一の箇所を走査することが可能となる。このプログラムは像の特徴的な高さを探すことで目標物の移動を計算で求める。探針の変化で目標物を見失うこともあるが、次に高さが同じ構造が現れると再び同一箇所を長い時間観察する。像とスペクトルが同時に記録されているため、像のずれとスペクトルの比較が容易である。図 13(b) に丸印で得られた明るいアダトムに関するスペクトルを示す。403MHz 付近にピークが観察され、 $B \sim 143\text{G}$  に対して  $g \sim 2.0$  のラーマー周波数と一致する。図 13(c) はドリフト修正プログラムが働いた後に再び、像観察+スペクトル測定を行ったものである。図 13(a) と比較してドリフトによる像の移動が無視できることが分かる。加えて得られたスペクトル (図 13(d)) も、同じ周波数に再現性よく現れている。

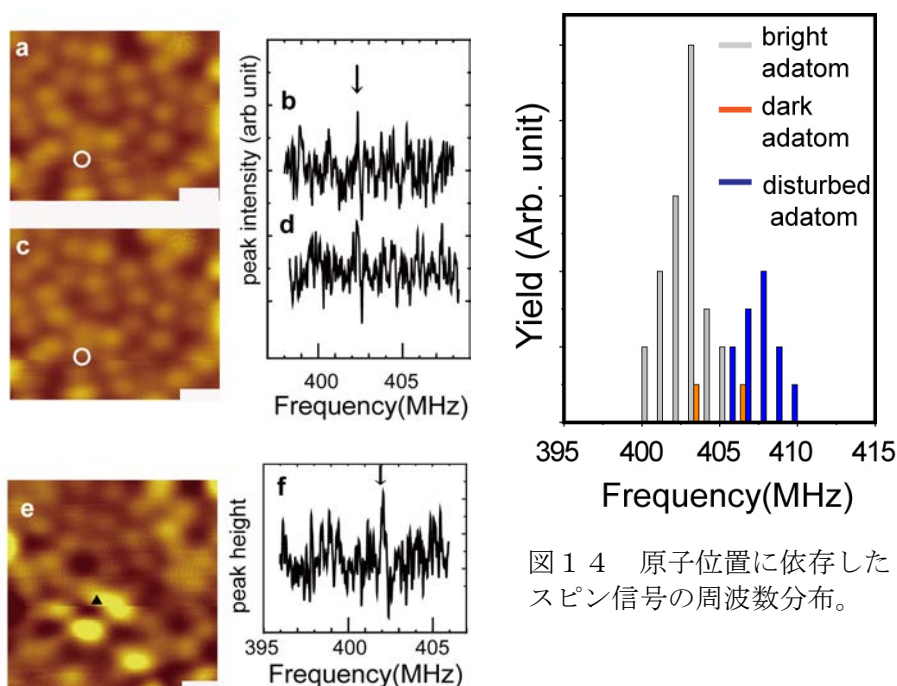


図 1 4 原子位置に依存した ESR-STM スピン信号の周波数分布。

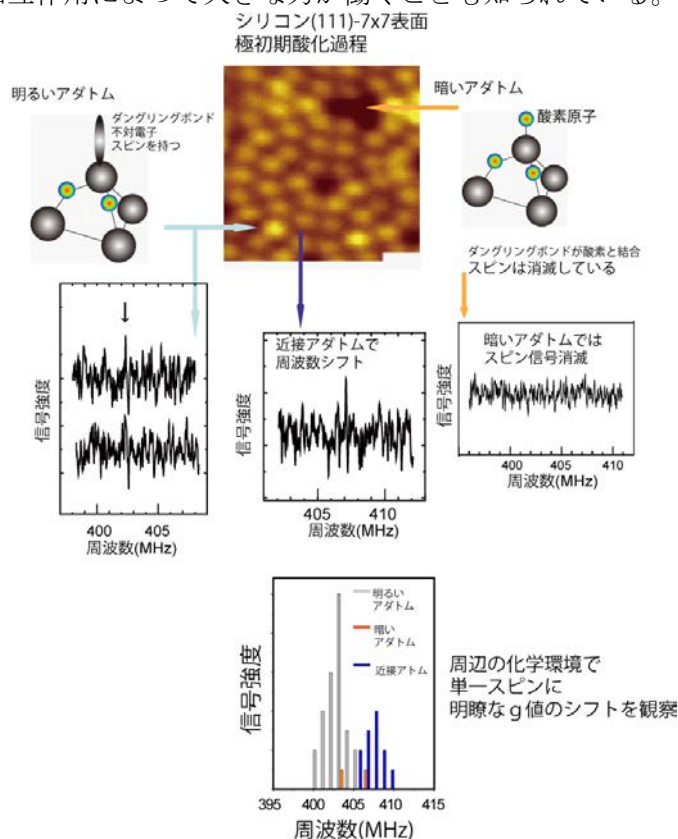
図 1 3 原子位置分解能を持った ESR-STM 測定。特定の部位にあるアトムからのスピン信号が捕らえられている。

明るいアダトムにおいてはこの周波数においてピークが再現される。同じ表面の別のサイトにおいて測定した例を図 13(e), (f) に示す。ピークは同様に 403MHz 付近に現れており、明るいアダトムでの周波数がこの周辺に存在することを示唆している。

他方、暗いアダトムにおいては、スピン由来のピークがほぼ出現しなかった。これを明瞭にするために図 1 4 にヒストグラムを示す。このヒストグラムは (1) 明るいアダトム、(2) 暗いアダトムおよび (3) 明るいアダトムの隣のアダトムの 3 つのサイトで  $\sim 150$  のサンプルについて調べたもので周波数と出現頻度を示している。 (1) においては 403MHz を中心として 2MHz の広がりを持った分布が見られるが、(2) においては実験誤差以下の頻度でしか出現しなかった。また (3) においてもスピン由来のピークが観察されるが、(1) の場合からシフトした周波数において検出されている。この周波数は  $g \sim 2.01$  程度に相当すると考えられる。

まず(1)において観察されるピークは上述の  $P_{s0}$  成分であると考えられる。このアダトムは酸素分子が表面で解離しバックボンドに両方が入った図 12(a)の状態にあると考えられる。Si(111)-7x7の金属性はダングリングボンド由来の電子状態が遍歴性をもち、バンド構造をつくることによると考えられる。しかしながらダングリングボンドの間の距離は0.7nmよりも大きく、ダングリングボンドのバンドは下層のSiアトムを介したものであると考えられ、バンドのエネルギー幅も小さい。このような構造において酸素原子がバックボンドに挿入された場合 7x7 表面の金属的な性質が弱められることは容易に想像される。アダトム自身のダングリングボンドは直接に影響を受けず、緩和時間が長くなったため  $P_{s0}$  シグナルが ESR 信号として容易に検知されたと考えられる。明るいアダトム周辺においてもスピン信号が検出される。これはアダトムのバックボンドには酸素が挿入されていないくとも、隣接するアダトムバックボンドに存在する酸素原子のために、ダングリングボンドバンドの周期性が乱されたため、金属的な振る舞いが抑えられ、信号が出現したものとする。対照的にアダトム直上に吸着した場合(図 1 2 (b))はダングリングボンドが消滅するのでシリコンのスピンそのものが観察されないこととなる。これは図 1 4 のヒストグラムで観察された暗いアダトムでスピンが検出されないことをうまく説明する。

観察された周波数は図 1 3に見られるように広がりを持っている。これは表面サイトを平均化した場合に比較して半値幅は減少しており、周波数分布が表面の異なった化学環境によるものであることを示唆しているが、観測された半値幅は探針と表面の相互作用によって生じる 7x7 構造のひずみに由来する構造変化が原因のものも含まれていると考える。ひずみによる g 値の変化は ESR によってよく調べられており、また STM 探針と 7x7 表面の相互作用によって大きな力が働くことも知られている。



## (2) 今後の展開、社会への貢献

本研究では、局在したスピンの磁場中で歳差運動を行うことを利用し、その周期に同期したトンネル電流の変化を周波数分解することでスピンを検知する ESR-STM 装置を構築した。また、ESR-STM を用いて Si (111)-7x7 初期酸化表面についてダングリングボンドをスピンセンタースとする ESR 測定に成功した。酸素吸着によって出現した(1)明るいアダトムと(2)暗いアダトムについて、位置に依存する高周波トンネル電流分光を行い、(1)において  $g \sim 2.0$  付近にピークを観察したが、(2)においてはそのピークは出現しなかった。(1)では、アダトムのバックボンドに入った酸素原子により、金属的であったダングリングボンドが孤立し、スピン緩和時間が増大したことでダングリングボンドのスピンの観測が観察されたと解釈された。他方(2)では酸素原子によってダングリングボンドが消滅したためスピン信号が出現しなかったと考えられる。

磁気デバイスの高集積化は急速に発展し、個々の素子はそれに比例して微小化が進んでいる。応用に用いられる素子も固体から薄膜デバイスとなり、また磁性体という集合体から個々のスピンを利用した応用に発展している。スピンは元来量子力学的なものであり、加工技術が微小化されるにつれ様々な量子効果が現れ基礎的にも大変興味深い研究対象である。これらの微細化の進行により、一方で、別の分野と考えられていたデバイスが互いに接近し融合することも興味深い。表面科学ではシリコン微細加工技術に有機分子を組み合わせた、単一分子を伝導する電流が盛んに研究されており、その電流の制御に分子に磁性原子を組み込む試みが多くなされている。他方、磁気デバイスでは GMR やスピントンネル、スピントロニクスなど磁場と電流の相互作用により情報を伝えるという技術はすでに広く用いられて発展を続けている。これらは最終的には良く似た動作の素子を目指しているように考えられる。そのことは、制御された構造を作るために必須である分析や計測においても融合が進みつつあることを意味しており、表面においても原子スケールでスピン物性を明らかにする必要性に迫られていることを示している。

スピンの検知は、今後、スピンの方向という情報を単一スピンについて取得する事多くの努力がなされることが考える。最近議論される量子コンピューターについても基本的なテーマであり、関連する理論研究も盛んになされている。

本研究で開発した分析手法、装置として STM を用いて素子における単一スピンの化学状態を解析することは、スピンバルブ、スピントロニクスあるいは量子コンピューターの材料、基本動作の検証、デバイス作製・プロセスのすべての過程において貢献すると考える。

さらに、この手法は STM という道具立てにこだわらず、トンネル素子においても同じメカニズムで用いることができることが予想される。その場合、本手法は弱い外部磁場を印加する以外には特別に外場を必要としない、またトンネル接合は素子の微細化と大変よくマッチすることから固体素子との相性も良好であり、トンネル接合を持った固体素子に組み込まれてスピン検知の手法としての利用も考えられる。その場合には、分析手法から発展してデバイス動作原理として活用される可能性もある。現在の測定を一層精密化するとともに、デバイスを用いたスピン検出を研究するグループと連携して、その動作を検証することで、ラーマー歳差運動検知によるスピン検知手法が大きく発展していく可能性がある。

## 4-2 単スピン ESR-STM および分子振動検出のための極低温 STM の開発 (東北大)

### 4-2-1 希釈冷凍機 STM 装置の概略

ヘリウム温度以下の低温での測定のために世界的にも新規性の有るコンパクトな希釈冷凍機を用いた低温 STM 装置を開発し測定に成功した。その主要構部分を次に示す。ヘリウムクライオスタット部分は (3) の 57 リットル ヘリウムバス、(4) の 26 リットル窒素素容器 (5) の場所に 5 T の超伝導マグネットが配置されている。これらはすべて防振台 (AWF-1510DTU, Meiritsu seiki Co.) に載せられている。希釈冷凍機は基本的な構成として (7) の 1K ポット、(8) He3 のコンデンサー、(9) 熱交換、(10) ミキシングチェンバー、(11) スティールなどとなっており、最も冷却される部分に STM ヘッドが取り付けられている。

希釈冷凍機としての能力は冷却パワーが 20W であり、単体での到達温度は 100mK 程度である。(図 15)

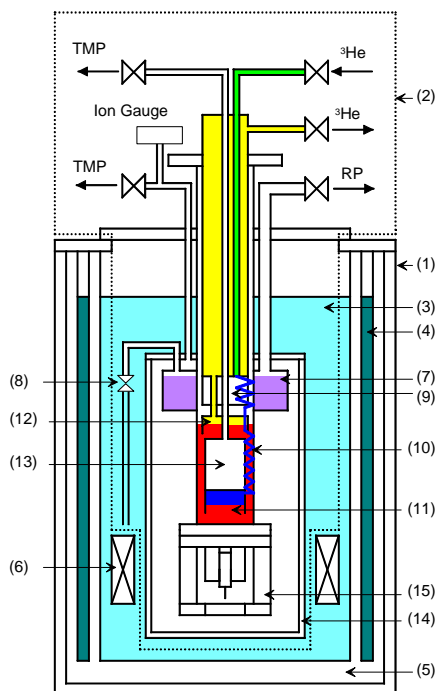


図 15

スピン・振動検出希釈冷凍機 STM の構成図。

- (1) Cryostat,
- (2) dilution refrigerator based STM,
- (3) liquid helium bath,
- (4) liquid nitrogen bath,
- (5) vacuum thermal shield,
- (6) 5 T magnet
- (7) 1 K pot
- (8) needle valve
- (9) 3He condenser
- (10) heat exchanger
- (11) mixing chamber
- (12) still
- (13) plunger
- (14) vacuum chamber
- (15) STM head.

図 16 に示すようにコンパクトで軽量に作ってあるために、試料の移動が空気に触れることなく行えるようなグローブボックスを作製し、その内部で試料の作製や交換等を行える装置を完成させた。これによってコンタミネーションを抑えた実験が可能となり、有機分子の測定等において最適な測定環境が実現した。

この装置を用いた像の測定によって、STM 能力を評価した。図 17 (a) は金上のアルカンチオール自己組織化膜表面を 4K で観察したものであり、同じ表面を希釈冷却動作観察した場合を図 17 (b) に示した。これらの断面図がそれぞれ (c) (d) に相当するが、いずれも明瞭な原子像を示している。希釈冷凍機の動作中に若干のノイズが認められるが、冷凍機作動中に発生するポンプの機械的な振動が残っているためである。機械振動の低減のためにベローズや重量を持ったアンカーを使用しているが、さらにチューニングが必要である。また 3 T までの磁場印加によっても像はほとんど変化なく磁場中での測定が可能となった。

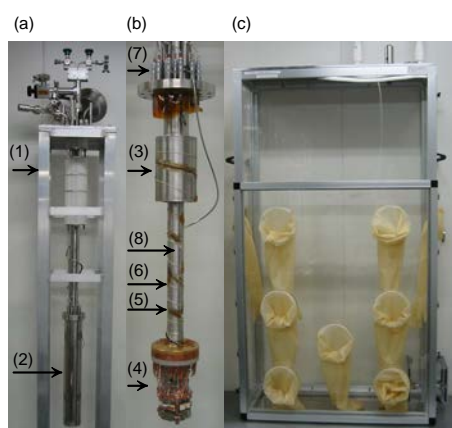


図 1 6  
不活性ガス中でサンプル装着を可能とした希釈冷凍機用グローブボックスと STM ヘッド周辺。

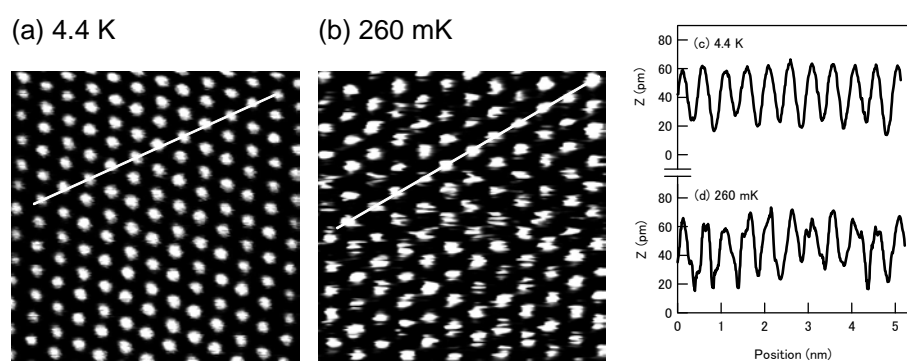


図 1 7 アルカンチオール自己組織化膜で測定した STM 像とその断面図。断面図は STM 像の白い線で示す箇所について測定。(b)で見られる像のぼやけは、希釈冷凍機の機械的な振動によるもの。

#### 4-2-2 希釈冷凍機 STM 装置による分子振動分光測定 of 要素技術

微小領域での化学分析手法の中で、実用可能であると考えられている数少ない候補として、非弾性トンネル分光 (IETS) がある。トンネル電流が電極にはさまれた分子の状態について情報を得ることが可能である。具体的には、分子の特定部位の伸縮、角度のはさみ振動などの分子振動についての知見が得られる。分子振動の情報は既に光学スペクトルを用いた優れたデータベースがあり、IETS を用いた測定に対しても、それと同様のデータベースが構築できれば、単一の分子についての IETS 情報から、電極と分子の接合作製過程で分子が破壊されていないかなどの情報について、適否判断・修正が可能であり、総合的な電極評価などに役立つ。

実際に単一分子素子電極の IETS による評価は始まっており、アルカンチオール分子を標準分子として電極間に橋架けし、IETS を用いて分子の様子を探ることで、電極そのものの評価を試みた報告がなされているが、用いられた単一分子素子電極の種類によって得られる IETS スペクトルが非常にばらつきやすいことから、単一分子素子電極の有効性に対して賛否が分かれている。状況が混乱している最大の理由は、IETS スペクトルそのものの標準スペクトルの欠如であり、電極をつけた後で、分子がどのような状態かを知る方法がなく、スペクトルの正当性の議論は不可能である。

一方、走査型トンネル顕微鏡 (STM) は原子分解能を持つ顕微鏡であるだけでなく、トンネル電子の原子分解能を持った電子源である。基板の金属と探針を 2 つの電極と見立てた STM-IETS は、電極としての基板金属と STM のティップを近づけるより以前に、分子がどのような状態で存在するかを十分に評価することが可能、という非常に優れた特徴を持つ。分子の状態を前もって評価できることから IETS 標準スペクトルの作製が可能となる。しかし、過去の報告では、分子振動の中で 10 個以上ある主だった振動スペクトル上のピークのうち STM-IETS では 1~2 個のピークしか検知することができず、そのため化学分析に使う方法として、まだ確立されていない。

開発された装置を用いた実際の側定例を示す。優れた温度安定性はトンネル電流も安定させ、電流を分光することで得られるスペクトロスコピーの質が格段に向上する。アルカンチオール膜で世界でもっとも高い分解能で非弾性トンネル分光の測定に成功した。図 18 にトンネル電流の  $I-V$  曲線との 2 次微分を示す。実験で得られたものが赤で示されているが、これは青の理論計算で予想される、アルカンチオール膜の非弾性トンネルスペクトルと非常に良い一致を見せている。

STM を用いた非弾性トンネル分光は米国のホウらのグループが単純分子についての報告を行っているが、いずれも多数の振動モードのうちで数個のモードしか検知していない (Stipe, B. C., Rezaei, M. A. & Ho, W. Science **280**, 1732-5 (1998). Qiu, X. H., Nazin, G. V. & Ho, W. V. Phys. Rev. Lett. **92** (2004)). 化学分析に必要な指紋領域 ( $1300\sim 650\text{ cm}^{-1}$ ) とよばれるエネルギー領域での観測が不可能なため、真に化学分析に資する計測手段と看做せない。他方、微細加工で得られた電極に分子を橋架けしたデバイスを用いた非弾性トンネル分光も、ここ 5 年間に多くの報告がなされるようになった。この場合には指紋領域にもピークが観察されている。しかしながら、同じ分子に対して、異なった電極を用いたときにスペクトルの形状がまったく異なるという例が多く見られ、その解釈は未だに混乱が続いている (Kushmerick, J. G. et al. Nano Lett. **4**, 639-642 (2004); Wang, W. Y., Lee, T., Kretzschmar, I. & Reed, M. A. Nano Lett. **4**, 643-646 (2004)). その原因は電極内の分子の分析がなされないため、デバイス作製過程で生じた分子の変化についての情報が無いためである。今回我々の開発した装置で得られたデータは、指紋領域での振動モードをすべて検知し、かつ分子状態も規定したものであるため標準スペクトルとしての価値を持つと考えられる。このようなデータを得ることが出来る装置を開発したのは我々が最初である。



その性能を確認するために、装置の分解能等を検討した。その様子を図5に示す。装置の分解能は主として微分を得るために用いている変調信号の大きさによって決定されており、図19(a)に示すように変調電圧を2.7mVまで減少させた場合、分解能もほぼ同様に向上しているのが見られる。分解能が10mV以下で分子の振動分光と化学識別が可能といわれているが、この装置はそれを大きく上回り1mVに近い分解能で動作可能である。

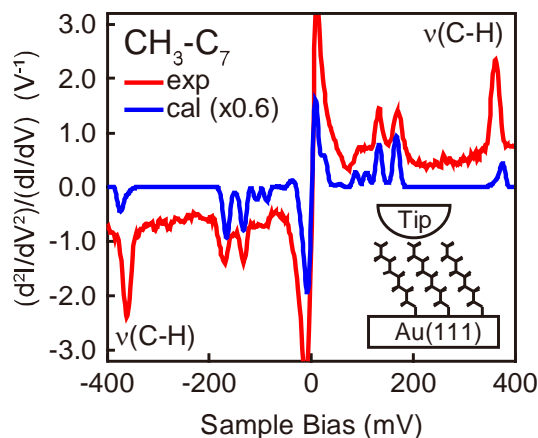


図18 アルカンチオール分子に対する非弾性トンネルスペクトル。(赤)本研究の成果(青)第一原理計算の結果。エネルギーと強度の両者が一致。

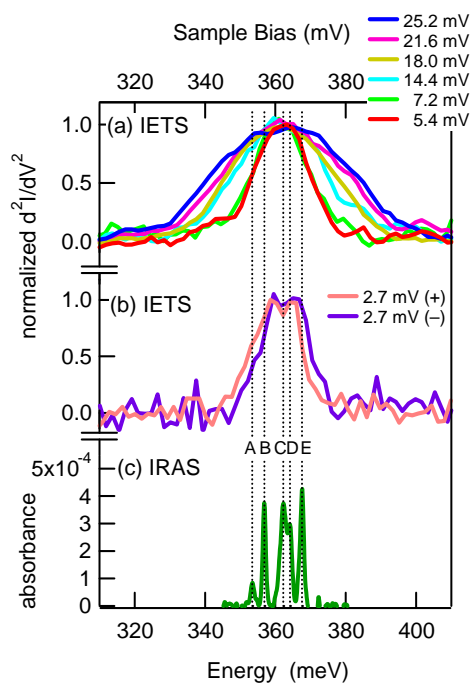


図19 非弾性トンネル分光の分解能見積もり。

#### 4-2-3 アルカンチオールを用いた分子振動モード検知

電極を橋架けする分子としてアルカンチオール分子を用い、その分解能とピーク検出感度において、世界最高水準の単一分子振動分光が得られたが、単一分子の測定で1億個以上の分子の集合体で得られたのと同様の分解能を達成した。また、10個以上の振動スペクトル・ピークを示した。スペクトルに示される多様な振動モードの高分解能なピークの振る舞いを分析することで、化学分析が可能であることを世界で初めて示した(図20、表3)。今回得られた測定結果は、疑問視されていたSTMによる非弾性トンネル分光による化学分析の可能性を強く示したと考える。

、してうらによって、たい限り、強度が不十分で有意義な信号は

この測定が可能となった実験的な背景は以下のようなものが考えられる。

- (1) ヘリウム温度以下、200mKで動作するように装置を改良することによって、安定した高分解能 IETS 信号測定が可能となったこと。
- (2) 分子と吸着基板の結合の強さを最適化したこと。

(2) については、従来の STM-IETS において振動モードの検出感度が低いのは、分子が金属に比較的強く吸着している状態で測定されていたためであり、下地との結合が弱いほど検出効率が高くなるとの仮説を考えた。今回の実験結果は、アルカンチオール分子が立って吸着している状態が高い検出感度につながったことによるものと考えられる。このことは、測定したい分子が金属などの下地に強く結びつかない状況を作れば単一分子でも十分な検出感度が得られることを示唆している。

これらの要素技術を集約した装置は、低温における ESR-STM および分子振動モードを検出可能な装置として完成した。分子振動モードの検出においては、非弾性トンネル分光により、分解能 2.5mV 程度のスペクトルを安定して取得することに成功し、分子振動モードをほぼすべて検知できることを世界に先駆けて示した。分子素子などで IETS (非弾性トンネル分光) への関心が高まる中、標準データベースが求められているが、STM-IETS は分子の状態が他のさまざまな手法で分析可能という点で最も優れた手法であり、今回の成功により STM-IETS による標準スペクトルデータベースの作製の可能性を示した。さらに分子磁石について、スピンと伝導電子の相互作用で得られる近藤効果を明瞭に観測した。これは I-V の高精度測定技術のおかげであるが、同じ系について ESR-STM の観察を行い、複数の手法でスピンの振る舞いを相補的に観察するという世界的にも新規な測定を行うことに成功した。



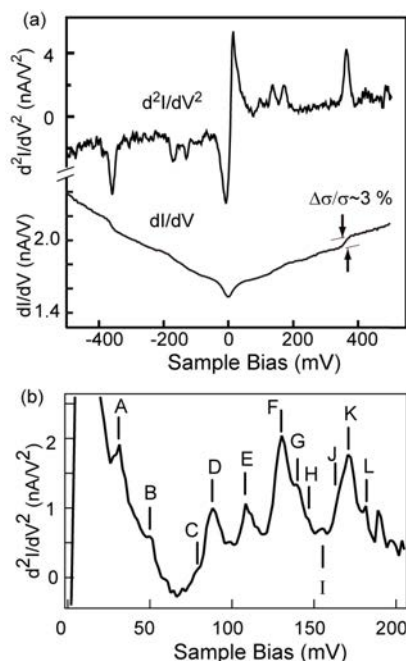


図 20 アルカンチオール分子の非弾性トンネル分光の指紋領域における高分解能振動スペクトル。A-M の番号は下の表 3 の番号と対応している。

表 3 (下)  
EELS で得られた振動分光結果との対比

Peak	Mode	STM-IETS (mV)	EELS (mV)
A	Au-S stretch	31	28, 32
B	CCC deform SCC deform	50	48
C	S-C stretch	(79)	81
D	CH <sub>2</sub> rock	*88	89
E	CH <sub>3</sub> rock	108	113
F	C-C stretch	*130	130
G	-	140	-
H	CH <sub>3</sub> rock	(147)	148
I	CH <sub>2</sub> twist	155	157
J	CH <sub>2</sub> wag	(163)	(162)
K	CH <sub>3</sub> s-deform	*171	172
L	CH <sub>2</sub> scissors CH <sub>3</sub> d-deform	182	180
M	C-H stretch	*361	355, 363

## (2) 今後の展開と社会貢献

ナノテクノロジー関連分野では、素子を原子単位で作製することと、有機分子や生体分子の電子材料への応用が重要な研究課題として位置づけられている。この両者の成果を組み合わせた特徴的な素子として単分子素子が注目されているが、これは、微細加工技術の進歩により小さい分子同士に橋架けすることができる 1 nm 程度の隙間を持った電極が開発され分子同士を直接に橋架けした素子が作製可能となったことが大きな要因となっている。単分子素子を用いたその特性測定では、従来の多数の分子で作られた分子素子とは全く異なる興味ある特性が報告され、その報告数も増大している。

しかし、電極の種類や実験者に依存して測定データのばらつきが大きいことが指摘されており、電極間の微小領域の分析なしには進展が限られてしまうと考えられる。また、電極間の微小領域の分析には従来の分析技術では対応できない困難さがあり、電極間に置か

れた分子の化学状態分析は必要不可欠であるが、従来の測定法は一般的に 1 億個の分子の集団でしか使えず、単一分子素子やごく少数の分子集団での化学分析は不可能である。また、原子を観察できる電子顕微鏡も有機分子に対してはダメージが大きく、必ずしも有効な手法とはなっていない。

非弾性トンネル分光は分子へのダメージも小さく、また分子のサイズとトンネルに必要なギャップの大きさが同等であるため、微小領域での分子の分析に不可欠であることから再び注目を集めている。非弾性トンネル分光は古い技術であり、江崎ダイオードの古くから分子の振動を検出できることが研究されてきた。しかしながら、素子を作る過程で分子にどのような変化がもたらされるかが不明であり、得られたスペクトルと分子の関係づけに大きな困難があることから、この分光手法は汎用の化学分析手法にまでは進展しなかった。現在、分子素子の化学分析に再び注目される非弾性トンネル分光であるが、他の手法で分子やその界面での状態を規定しない限り、昔の研究の困難さは解消されるとは考え難い。STM を用いた非弾性トンネル分光は、そのデータベースを作製するのに最適な手法である。その理由は、トンネル分光に先立って、他の数多くの化学分析・表面分析手法で分子を規定した上でスペクトルが取得できるからである。しかし、STM を用いて単一分子について、他の振動分光と同等の分解能と感度をもった測定ができるかどうか、大変疑問視されていた。約 10 年前に STM を用いた非弾性トンネル分光が最初に報告されたが、ごく一部の振動モードだけが捉えられただけで、化学分析には不十分という指摘もあった。しかし今回、本研究で世界最高の分解能と感度をもった振動スペクトルを得たことで、この手法が十分な精度をもった化学分析に用いることができ、非弾性トンネル分光のデータベースの構築に役立つことができることを証明したと考える。

今後、ナノテクノロジーの分析手法の大きな柱になると期待される IETS の標準スペクトルのデータベース構築に貢献するとともに、分子の振動状態は局所的であることから、大きな分子の一部分の分析など、内部構造を持った分子の化学分析などにも応用されることが期待される。

#### 4-3 スピントリップによるスピン検出 (東京大学)

##### 4-3-1 スピントリップによるスピン検出装置開発

スピンが磁場中に存在するとき、ゼーマン分裂が生じ、2つの状態 (スピン上下) の間にエネルギー差が生じる。トンネル電子はトンネル過程で (非弾性トンネル) スピントリップすることができる。その場合、ゼーマンエネルギーに相当するエネルギーを損失することから、非弾性トンネル分光によってその過程の有無、あるいはそのエネルギーを算出することが可能である。しかしながら、このエネルギーは大変小さいことから、ヘリウム温度よりもさらに低温、強磁場、さらにごく小さい電圧領域での高い精度での分光など、技術的に困難なことが多い。この研究ではスピントリップ検出用の STM 装置を開発し、結晶場による  $B=0$  のときのゼーマン分裂を検出した。装置の仕様としては試料温度 400mK を達成し、11 テスラ磁場、超高真空という複合極限環境下で動作する STM システムとなった。

(1) 600mK、11 テスラの極限環境下で、吸着分子の非弾性トンネルスペクトル (STM-IETS) 測定を行った。Cu(110) 表面に吸着した CO 分子について、 $\pm 5\text{meV}$ 、 $\pm 36\text{meV}$  に束縛並進、束縛回転振動モードの観測に成功した。数 mV の小さなエネルギー領域でも明瞭にピーク分離する装置を作製した。

(2) 単一スピン検出のために、Cu(110) 表面でのマンガノセン、 $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 、の吸着状態を STM-IETS により調べた。マンガノセンは、Mn 原子-5 員環の結合軸を表面垂直にしてショートブリッジサイトに吸着するもの (A 種)、結合軸を表面方向に傾けてショートブリッジサイトに吸着するもの (B 種)、2 種類の吸着状態があることがわかった。IETS 測定により、B 種では、Mn と 5 員環の間の逆対称伸縮振動モードが  $43\text{meV}$  に観測された。一方、A 種では、

振動モードは観測されなかった。同じ分子でも吸着状態によってIETSスペクトルが変化することを初めて見出した。IETSの選択則を考える上で非常に重要な結果であると考えている。吸着構造の安定化や電子格子相互作用を議論するために、第一原理計算による解析を進めている。また、トンネル電子注入により、A種からB種への転換も見出された。転換の閾値電圧は約1Vであるため、電子励起状態の緩和過程における構造変化であると思われる(図21)。

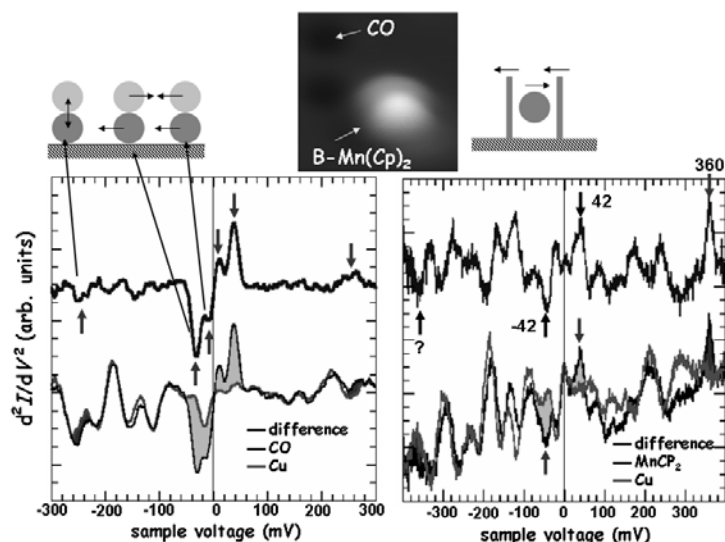


図21 スピントリップSTMを用いた低エネルギー振動モードの検知。

#### 4-3-2 スピントリップ検出の実際：Feの零磁場分裂

Cu(110) (2x1)-O表面にFePcを吸着するとFePc分子は分子面を基板と平行にし、Fe原子がCu原子鎖のCu原子上に位置するように吸着する。STM-IETSでは、印加磁場が無いときに、 $\pm 1.9$  mVと $\pm 4.7$  mVにトンネルコンダクタンスの急激な変化を示すステップ状の変化が見られた。また、磁場を0~1 Tに変化すると、ステップは徐々にシフトし1 Tでは $\pm 3.7$  mVと $\pm 5.7$  mVに観測された。このステップ構造は、零磁場分裂したFe3d準位の微細構造を反映しており、磁場によるシフトはZeeman効果によるものである。これらの結果から、FePc分子のFe3dのspin状態は3重項で、零磁場分裂を示すパラメーター $D = -3.8$  meV、 $E = 1.0$  meVと求められた。バルク試料では $D = 8.7$  meV、 $E = 0$  meVであることから、吸着により大きく変化していることがわかる。特に、バルク試料と比べてDの符号が正から負に変わったことは、磁気異方性が分子面内から面直に変化したことを表しており、吸着によりspinの向きを制御できる可能性を示している。また、有限のEの値が得られたことは、4回対称の分子の対称性が低下したことを示している。一方、Cu(110)表面上ではFe3dのspin状態は一重項になっており、基板との相互作用によりspin自由度が失われていることがSTM-IETSおよび内殻光電子スペクトルより明らかとなった。

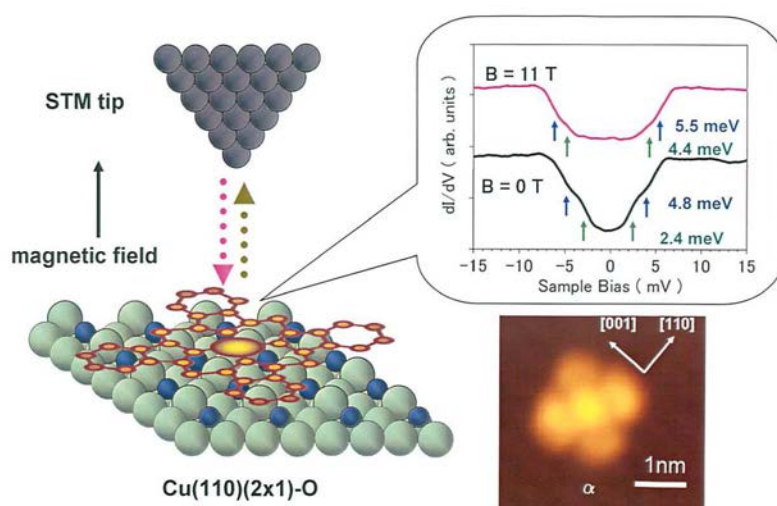


図 2-2 酸化銅表面に吸着したコバルト フタロシアニンの非弾性トンネルスペクトル。零磁場分裂とゼーマン分裂がともに観察される。

## (2) 今後の展開と社会貢献

トンネル電子と孤立電子との相互作用は Mn 原子が強く基板に結合している場合には迅速に電子が拡散していくことで、これらの励起は非常に小さなシグナルとなって観察にかからない。たとえば上と同じ系においても Cu の金属表面上に Fe を吸着させた場合にはこれらのゼーマン分裂が観察されていない。またこの分裂は 1 T の強磁場でも 0.5 meV 程度であるから、4 K よりさらに低温の測定が必要となる。しかしながらこれらの困難な点は前者の問題が、基板に絶縁物をもちいることで解消可能であることを示した。また低エネルギーの分光も、計測回路のノイズ対策および、長時間のスペクトルを安定して取得するなどの対策を講じることで問題なく取得できることを示した。これらは ESR-STM 相互の要素技術として各グループ間の共通技術として活用された。今後は探針に対するスピン偏極などと組み合わせることで、より広い系で用いられる様になり、ESR-STM との相補的な情報を与えると期待される。

## 4-4 電子状態マッピングを強相関電子系における電子不均一や強磁性超伝導界面スピン自由度が重要な役割を果たすヘテロ構造における新物性探索 (理研)

強相関電子系における電子不均一や強磁性超伝導界面など、スピン自由度が重要な役割を果たすヘテロ構造における新物性を探索するとともに、これらの構造の電子状態、スピン状態の解像ツールとして極低温強磁場 STM 開発を行うことが目的である。後者は強い磁場という外場が存在する中で、1 meV 以下の分解能での議論が必要となり、温度もヘリウム温度以下の条件が要求される。このような要求を満たす装置は、世界的にも例が少ないが、本研究でその装置開発に成功した。

最初の側定例として  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  で得られた結果を示す。各種の磁気転移や軌道秩序の極近傍に位置する  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  に対して磁場中トンネル分光を行い、トンネルスペクトルの磁場依存性の系統的測定を行った。特に、メタ磁性転移に伴うスペクトルの変化の検出に成功した。得られたトンネルスペクトルは数 meV の微細構造を含み、その磁場依存性は通常の一電子準位のゼーマンシフトでは説明できない。これらの結果は、観測された状態密度は強相関効果によって繰り込まれたものであることを意味する。原子スケールでの電子状態マッピングに成功し、数 10 meV 以下の低エネルギーでは、図 23 に示すように、電子状態に  $c(2 \times 2)$  の長周期構造が現れることを見出した。これは、表面という摂動によって、スピン/軌道の自由度に付随する縮退が解かれて誘起された新しい電子秩序であると考えられ、本物質が磁氣的、電氣的に極めて不安定であることを改めて示している。

不純物として、Ru サイトに価数やスピンの異なる他の遷移金属をドーピングした一連の単結晶作製に成功している。

また、非磁性金属の伝導電子を介した強磁性と超伝導の相互作用を調べる目的で、[超伝導体／非磁性常伝導体／強磁性体]の積層構造を持つ単結晶接合を作製し、その超伝導特性を調べた。この系においては、常伝導体におけるスピン偏極と強磁性体界面近傍における超伝導秩序パラメータの振動が調和した新しい量子干渉効果が発現していると考えられ、常伝導体を Au にした場合に Au 層厚に対して接合の超伝導転移温度が周期的に振動する現象が観測された。

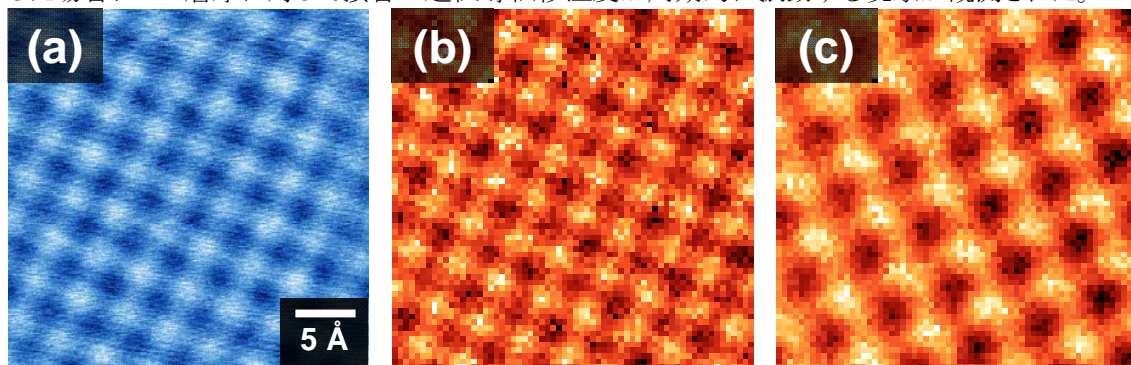


図23 (a): バイアス電圧+70mV、トンネル電流 50pA で測定した  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  の STM 像。(b)(c): (a) と同時に測定したコンダクタンス像。-68mV で測定した(b)は STM 像と同じ周期をもつが、-4mV で測定した(c)には  $c(2 \times 2)$  構造が観測されている。測定温度は全て 0.4 K。

次の観測例は、STM が空間的にヘテロな場での観察に適している特長を利用したものである。 $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  の基底状態は、Mn を 5%程度ドーピングすると常磁性金属から反強磁性絶縁体へ変化する。このような強相関係における電子相変化の起源を単一不純物にまで遡って理解するために、EXAFS と STM による研究を行った。孤立不純物の電子状態を確立するため、Mn を 0.5%ドーピングした試料に対して Mn に局在した電子状態の探索を行った。EXAFS の結果、Mn は Ru サイトを置換していることが判った。Mn ドーピング試料の STM 像には、図 24 に示すように、コントラストの異なる 3 種類の輝点が観測された。内、2 種類（図中 A、B）は輝点の中心が通常の格子点の丁度中心にある。残りの 1 種類の輝点（C）は、輝点の中心が格子点の中心からずれている。この種の輝点 C は、ドーピングしていない試料でも観測されることから、酸素欠損等に由来する構造であると考えられる。一方、輝点 A、B の密度は、Mn ドーピング量から期待される値と一致することから、最表面直下の  $\text{RuO}_6$  八面体二重層の内、表面に近い層だけでなく、遠い層の Ru を置換する Mn もイメージされているものと考えられる。また、STM 像のコントラストが異なることは、置換される層によって Mn の表面電子状態に与える影響が異なることを意味している。この結果は STS で得られた輝点上での状態密度スペクトルが、輝点 A、B でそれぞれ全く異なる特徴を有していることから支持される。包括的なスペクトルの磁場依存性、磁場中での電子状態マップを取得することに成功したが、空間分解能およびエネルギー分解能ともに世界的に見てトップクラスのデータを取得できる装置であることを示した。



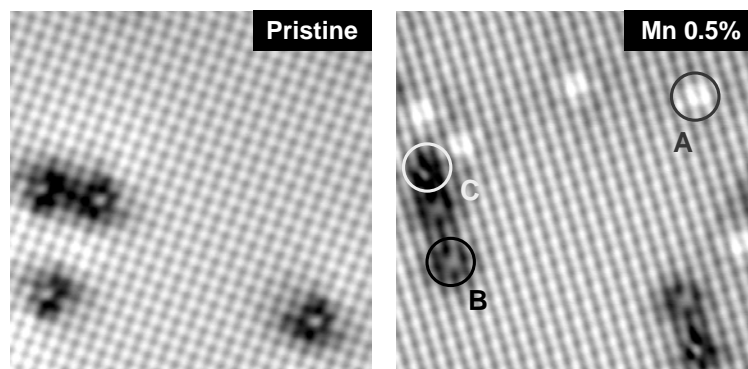


図24  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ 、及び Mn を Ru サイトに 0.5%ドープした試料の STM 像。輝点 C は両者に共通に観測されるが、輝点 A、B は Mn ドープされた試料に固有であり、個々の Mn 原子の影響を反映していると考えられる。走査範囲は  $10\text{nm} \times 10\text{nm}$ 。

## (2) 今後の展開と社会貢献

強相関電子系における電子不均一や強磁性超伝導界面はスピン自由度が重要な役割を果たすことが知られているが。それらは空間的に不均一であり、局所的な情報が特に要求される分野である。本サブテーマで開発されたのは、スピンを直接見るのではなく、電子状態の精密測定によって浮き彫りにされるスピンの働きを観察しようとするものである。スピンの検知がいまだ技術的に発展途上であること、非常に精密な分光が可能なことなどから、スピン情報について詳細なデータが得られると期待される。しかしながら技術的には電子状態測定の中で、スピンのエネルギー程度の分解能が必要となり、強力な磁場の制御や、極低温の使用などが要求され、技術的に達成せねばならない要素技術が多い。この研究では、そのような精密な磁場中でのトンネル電子分光が技術的に可能であり、かつ物理的に非常に画期的な情報を得られることを示すことに成功したと考える。空間的・エネルギー的な分解能も世界をリードできるものと考え。今後はより汎用性の高い技術・装置として材料研究一般に用いられるように完成を高めることが必要と考える。

### 4-5 低温 ESR-STM 装置による分子磁石の近藤状態評価(東北大学)

分子スピントロニクスは最近注目を集める分野で、分子素子の制御にスピン自由度を考えるデバイスである。分子中にスピンを持つ金属等を配し、その向きを制御することで分子を流れる電流等が制御できる仕組みである。このような目的には、磁場をオフにしたときにもスピンの向きが一定に保たれる素材が有利であり、種々のデバイス動作に対応しやすい。その意味で単一の分子でありながら磁石として動作する、単一分子磁石 (SMM) は大変期待される物質である。SMM の開発当初には Mn 錯体が主であったが、最近合成が成功したフタロシアニン分子がランタノイドを挟む、ランタノイド 2 層フタロシアニン分子が注目を集めている。その分子の磁石への転移温度が  $40\text{--}50\text{K}$  と Mn 系と比較して高く、実用への可能性が論じられている。実際に応用されるときには表面上に膜成長したものが想定されるが、その状態でのスピンの挙動は

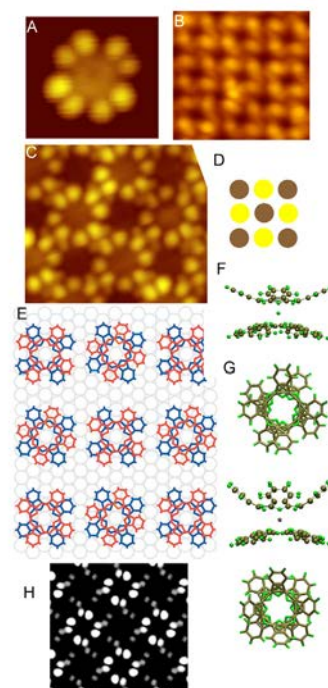


図25 ランタノイド 2 層フタロシアニン分子の金 (111) での吸着構造。

研究が緒に就いたばかりであり、特にスピンの検出を原子分解能で示した例はほとんどない。このようなスピンによって伝導率が制御される現象に近藤効果がある。近藤効果は、孤立したスピンの存在し、その周辺を自由電子が流れるとき、孤立スピンを伝導電子が遮蔽しようとする。この現象により、金属にもかかわらず低温で抵抗が上昇する。トンネル分光では、フェルミ準位の極付近に強い状態密度が現れることが知られている。要素技術を組み合わせて完成した、極低温 ESR-STM によって SMM の近藤効果について測定した。特に近藤効果で得られるスピン状態を、ESR-STM で得られる Larmor 歳差運動と組み合わせて測定した例は他に無いものである。

2 層タイプの TbPc2 (Pc はフタロシアニン、ランタノイドである Tb 原子を真ん中に挟んだ 2 層構造)は金表面に蒸着した場合、図 2 5 (A)に示したような、明るい 8 つの点が観測される。これは Pc にある 4 つのベンゼン環の両側に存在する HOMO/LUMO 準位の形状を反映している。3 層が重なった Y<sub>2</sub>Pc<sub>3</sub> と 2 層の YPc2 分子が薄膜を作ったときの像を図 2 5 (B) と (C) に示す。基本的に (A) と同じ 8 つの明るい点が各分子に観察される。(C) で観察される 3 x 3 の分子の並びには (D) であらわしたような明暗の規則的な配列が観察される。この発生メカニズムを第一計算でシミュレートした。ここでは 2 層の Pc が曲がった構造をとること、その曲がり具合は 2 層の Pc の相対回転角で変化したことである。通常は相対角度  $\theta=45^\circ$  と考えられるが、この角度を固定したまま配置すると、上層の Pc の間の間隔が狭い箇所ができ、エネルギーが高くなってしまう。そのため 1 つおきに  $\theta=30^\circ$  という相対角が回転した分子が現れる。この角度の違いは分子の曲がり角度に影響し、結果として市松模様のような明暗の規則的配置ができる。そのシミュレーション結果は (H) に示すが、実験結果をうまく再現している。

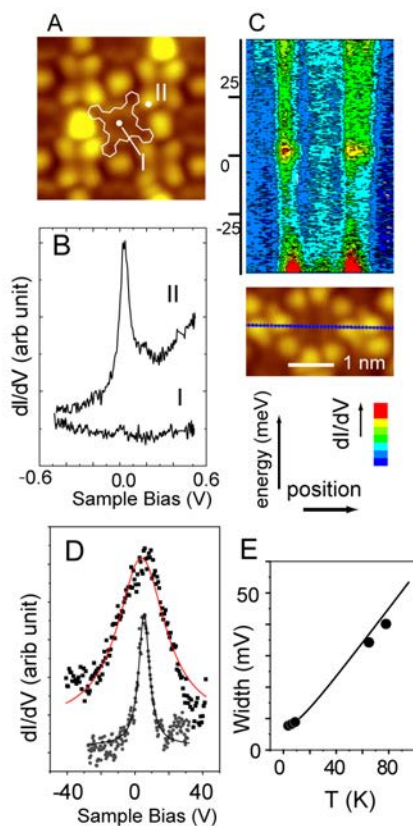


図 2 6 TbPc で観察される近藤状態。

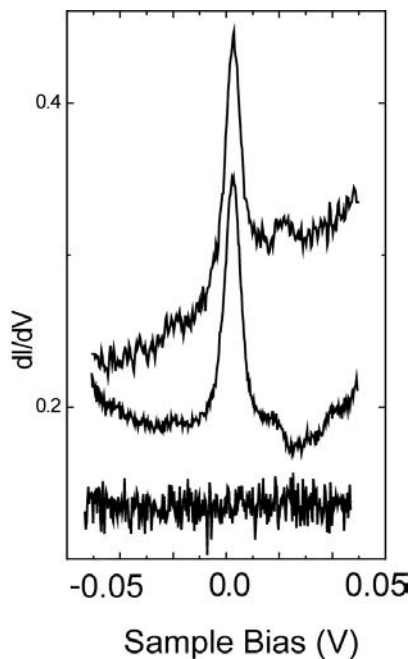


図 2 7 異なった分子での比較。  
上から YPc2, TbPc2, and Y<sub>2</sub>Pc<sub>3</sub>。

この分子にはフェルミ付近で非常にシャープな近藤状態が観測された。(A) (B) で示したように、分子中央ではほとんど観察されず、リガンド部分でのみ 近藤状態が観察される。その様子はコンダクタンスマッピングで示した (C) でさらに明瞭に見受けられる。このピークはまた、(D) で示すような温度依存性を持ち、その幅を温度の関数としてプロットした (E) で近藤温度は 30 K 付近と見積もられた。この近藤状態出現機構を知るため、各種分子でその出現を確認した。それを図 2 7 に示す。これらの錯体は中央の金属が 3+ になることが知られており、分子としてはニュートラルなため、 $\text{TbPc}_2$   $\text{YPc}_2$  の両方とも、パイ軌道に 3 つのエレクトロンが流れ込むことになる。2 つの Pc に 3 つの電子であるから、不対電子が生じて、スピンセンターとして動作する。他方、中央の金属原子については  $\text{Tb}^{3+}$  では  $S=3$  という大きなスピンを持つが、 $\text{Y}^{3+}$  の場合は  $S=0$  でありスピンは存在しない。図 2 7 ではしかしながら、両者の近藤ピークはほぼ等しく観察されている。したがって中央金属のスピンは近藤効果には関与していないと考えられる。その理解をさらに進めるために、 $\text{Y}_2\text{Pc}_3$  分子についても測定したが、一番下のスペクトルに見られるように、 $\text{Y}_2\text{Pc}_3$  では近藤ピークが出現しない。われわれはその理由として、 $\text{Y}^{3+}$  から計 6 つの電子がリガンドに移動し、その結果それぞれの Pc には等しく 2 つの電子が配分されることになる。したがってスピンは期待できず、実験的にも図 2 7 に示したとおり出現しない。このことからこの近藤ピークがリガンドのパイ準位から出現したものと理解した。パイ系での近藤ピークはカーボンナノチューブ・ $\text{C}_{60}$  と TCQN でわずかに観察されているだけである。

次に、ESR-STM により同じ系のスピン評価を行った。図 2 8 に示すようにリガンドの位置において  $g=2.0$  に相当するピークが検出された。先ほど述べた、近藤状態については unpaired パイ電子のスピンからの近藤状態か、あるいは軌道近藤状態であるかは、判別できなかった。その理由は、パイ状態は非局在化している可能性があり、非局在化したスピンと伝導電子との間で近藤状態が形成されるか疑問であるからである。しかしながら ESR 信号においてもリガンド部分において  $g=2.0$  のピークが観測されていることから  $s=1/2$  の明瞭なスピン状態が形成されていることを示しており、近藤状態が unpaired パイ電子のスピンに起因するものと考えられる。

## (2) 今後の展開と社会的貢献

本装置は、それぞれのサブテーマで得られた技術を結集して開発した。装置の性能は高く、かつ、多角的なアプローチを組み合わせることでスピンの挙動を理解できるため、今後、多くの測定が可能である。世界的に見てもユニークな装置であり、今後、単独スピン研究を進展させるとともに、本装置の周知に努力したい。

## § 5 成果発表等

(1) 原著論文発表 (国内 (和文) 誌 5 件、国際 (欧文) 誌 34 件)

1. 荒船竜一, 林慶, 高木紀明, 川合真紀, 上原洋一, 潮田資勝, “レーザー光電子スペクトル中に現れる振動励起非弾性構造”, 表面科学 28 (2007) 378-384.

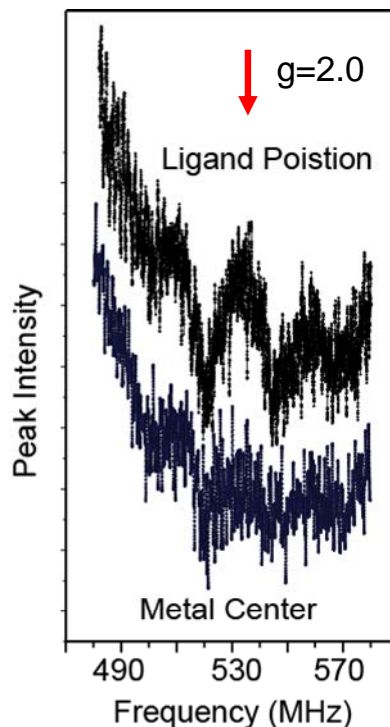


図 2 8 ESR-STM で得られた  $\text{TbPc}_2$  での ESR スペクトル。



2. 一色 弘成, 張 イエンフォン, 米田 忠弘, 吉田 祐輔, 加藤 恵一, 宮坂 等, 山下 正廣: MPC2 分子 ( $M = \text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  and  $\text{Y}^{3+}$ ;  $\text{Pc} = \text{フタロシアニン}$ ) の極低温 STM/STS 観察、表面科学 30, 507 (2009).
3. 掛札 洋平, 米田 忠弘: カーボンナノチューブの自己組織化によるストライプ構造形成、表面科学 30, 503 (2009).
4. 米田忠弘、走査型トンネル顕微鏡を用いた原子分解能を持つ局所 ESR 測定、表面科学 Vol. 30, No. 6 (2009) 325-331.
5. Syed Mohammad Fakruddin SHAHED, Takeshi MATSUHASHI, Yasuyuki SAINOO and Tadahiro KOMEDA: Surface Chemical Reaction Enhanced by Adsorbate-Electron Interaction 表面科学 30, 386 (2009).

#### 国際

1. Y. Sainoo, Y. Kim, T. Okawa, T. Komeda, H. Shigekawa, M. Kawai, Excitation of molecular vibrational modes with inelastic scanning tunneling microscopy processes: Examination through action spectra of cis-2-butene on Pd(110), Phys. Rev. Lett., 95 (2005) 246102-5.
2. T. Komeda, Chemical identification and manipulation of molecules by vibrational excitation via inelastic tunneling process with scanning tunneling microscopy, Prog. Surf. Sci. 78 (2005) 41.
3. T. Yamaguchi, T. Komeda, Observation of Ordered Arrays of Adsorbed Lysozyme by Scanning Tunneling Microscopy, Japanese Journal of Applied Physics 45 (2006) 2349.
4. M. Furuhashi, T. Komeda, Direct Observation of Molecular Orbital at Carbon Nanotube End Japanese Journal of Applied Physics 46 (2007) L161.
5. M. Inamura, T. Takaoka, T. Komeda, Penetration of ammonia molecule into ice film; activation energy analysis using Xe molecular beam irradiation Surf. Sci. 601 (2007) 1072-1078.
6. T. Takaoka, T. Komeda, Collision-induced migration of CO on Pt(9 9 7) surface, Surf. Sci. 601 (2007) 1090-1100.
7. Hideki Fujisawa, Susumu Shiraki, Masashi Furukawa, Masashi Nantoh and Maki Kawai, T. Nakamura and T. Muro, Electronic and magnetic structures of Fe on a vicinal Au(111) surfaces, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 144-147 (2005) 519-523.
8. Susumu Shiraki, Hideki Fujisawa, Masashi Nantoh and Maki Kawai, One-dimensional Fe nanostructures formed on vicinal Au(111) surfaces, J. Phys. Soc. Jpn. 74 (2005) 2033-2044.
9. Hiroki Yamazaki and Hidenori Takagi, "CaB3 - A new calcium boride stabilized by thin film epitaxy" Journal of Solid State Chemistry, 179 (2006) 1003-1008.
10. Hiroki Yamazaki, Nic Shannon and Hidenori Takagi, "Interplay between superconductivity and ferromagnetism in epitaxial Nb(110)/Au(111)/Fe(110) trilayers" Phys. Rev. B, 73 (2006) 094507.
11. T. Hanaguri, Development of high-field STM and its application to the study on magnetically-tuned criticality in  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ , Journal of Physics: Conference Series 51, (2006) 514-521.
12. H. Yamazaki, N. Shannon, H. Takagi, Proximity effects in superconductor/ normal-metal/ ferromagnet trilayers, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 310 (2007) 2217-2218.
13. H. Yamazaki, N. Shannon, H. Takagi, Interplay between superconductivity and ferromagnetism in epitaxial Nb(110)/Au(111)/Fe(110) trilayers, Phys. Rev. B 73, 094507 (2006).
14. Y.-F. Zhang, , N. Zhu, , and T. Komeda, Mn-Coordinated Stillbenedicarboxylic Ligand Supramolecule Regulated by the Herringbone Reconstruction of Au(111), J. Phys. Chem. C 111, 16946-50 (2007).
15. Y.-F. Zhang, N. Zhu, T. Komeda, Programming of a Mn-coordinated 4-4'-biphenyl dicarboxylic acid nanosystem on Au(1 1 1) and investigation of the non-covalent binding of C60 molecules, Surf. Sci. 602 (2008) 614-619.
16. T. Takaoka, T. Komeda, Estimation of Friction of a Single Chemisorbed Molecule on a Surface Using Incident Atoms, Phys. Rev. Lett. 100 (2008) 046104-046104.

17. T. Osada, N. Zhu, Y. Zhang, T. Komeda, Molecule-Precision Cavity Formation in Molecular Layer Using Scanning Tunneling Microscope Lithography, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 3835-3839.
18. Hideki Fujisawa, Susumu Shiraki, Masashi Furukawa, Shintaro Ito, Tetsuya Nakamura, Takayuki Muro, Masashi Nantoh and Maki Kawai, Electronic structure and magnetism of one-dimensional Fe monatomic wires on Au(788) investigated with ARPES and XMCD, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 245423-1-245423-8.
19. K. Iwaya, S. Satow, T. Hanaguri, N. Shannon, Y. Yoshida, S. I. Ikeda, J. P. He, Y. Kaneko, Y. Tokura, T. Yamada, and H. Takagi, Local Tunneling Spectroscopy across a Metamagnetic Critical Point in the Bilayer Ruthenate Sr<sub>3</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, *Phys. Rev. Lett.*, 99 (2007) 057208.
20. T. Komeda, Y. Manassen, Distribution of frequencies of a single precessing spin detected by scanning tunneling microscope, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 212506.
21. N. Okabayashi, Y. Konda, T. Komeda, Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy of an Alkanethiol Self-Assembled Monolayer Using Scanning Tunneling Microscopy, *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008) 217801.
22. M. Furuhashi, T. Komeda, Chiral Vector Determination of Carbon Nanotubes by Observation of Interference Patterns Near the End Cap, *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008) 185503.
23. Y. Kakefuda, K. Narita, T. Komeda, S. Yoshimoto, S. Hasegawa, Synthesis and conductance measurement of periodic arrays of gold nanoparticles, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 163103.
24. T. Takaoka, T. Komeda, Study of Friction of CO Molecule Adsorbed on Pt(997) Surface, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 19969-19978.
25. Susumu Shiraki, Hideki Fujisawa, Tetsuya Nakamura, Takayuki Muro, Masashi Nantoh, and Maki Kawai, Magnetic structure of periodically meandered one-dimensional Fe nanowires, *Phys. Rev. B* 78 (2008) 115428, 1-6.
26. S. Kono, T. Saitou, H. Kawata, T. Goto, Y. Kakefuda, T. Komeda, Characteristic energy band values and electron attenuation length of a chemical-vapor-deposition diamond (001)2 × 1 surface, *Surf. Sci.* 603 (2009) 860–866.
27. Keiichi Katoh, Yusuke Yoshida, Masahiro Yamashita, Hitoshi Miyasaka, Brian K. Breedlove, Takashi Kajiwara, Shinya Takaishi, Naoto Ishikawa, Hironari Isshiki, Yan Feng Zhang, Tadahiyo Komeda, Masakazu Yamagishi, and Jun Takeya: *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 9967.
28. Norio Okabayashi and Tadahiyo Komeda, Inelastic electron tunneling spectroscopy with a dilution refrigerator based scanning tunneling microscope, *Measurement Science and Technology* 20, (2009) 095602.
29. Yan Feng Zhang, Hironari Isshiki, Keiichi Katoh, Yusuke Yoshida, Masahiro Yamashita, Hitoshi Miyasaka, Brian K. Breedlove, Takashi Kajiwara, Shinya Takaishi, and Tadahiyo Komeda: *J. Phys. Chem. C* 113, 9826 (2009).
30. Y.-F. Zhang, H. Isshiki, K. Katoh, Y. Yoshida, M. Yamashita, H. Miyasaka, B. K. Breedlove, T. Kajiwara, S. Takaishi, T. Komeda, A Low-Temperature Scanning Tunneling Microscope Investigation of a Nonplanar Dysprosium-Phthalocyanine Adsorption on Au(111), *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 14407-14410.
31. Y. Sainoo, H. Isshiki, S. M. F. Shahed, T. Takaoka, T. Komeda, Atomically resolved Larmor frequency detection on Si(111)-7x7 oxide surface, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 082504.
32. Y. F. Zhang, Y. Yang, Y. Kawazoe, T. Komeda, Experimental and theoretical investigations on the epitaxial growth of 4,4[<sup>sup</sup> [prime]] stilbenedicarboxylic acid molecules on Au(111), *J. Phys. Chem.* 131 (2009) 174706.
33. N. Tsukahara, K. I. Noto, M. Ohara, S. Shiraki, N. Takagi, Y. Takata, J. Miyawaki, M. Taguchi, A. Chainani, S. Shin, M. Kawai, Adsorption-Induced Switching of Magnetic Anisotropy in a Single Iron(II) Phthalocyanine Molecule on an Oxidized Cu(110) Surface, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 167203.
34. Norio Okabayashi, Magnus Paulsson, Hiromi Ueda, Youhei Konda and Tadahiyo Komeda, Inelastic tunneling spectroscopy of alkanethiol molecules:high resolution spectroscopy and theoretical simulations, *Phys. Rev. Lett.* 104 (2010) 077801-4.

(2)その他の著作物（総説、書籍など）

1. 電子分光用走査型トンネル顕微鏡”, 花栗哲郎, 検査技術 Vol. 13 No. 9, 31-39 (2008).
2. 「解説 走査プローブを用いた表面磁性測定-ESR-STM による単一スピン計測の可能性」 米田忠弘まぐね Vol.3, No.1 (2008).

(3)国際学会発表及び主要な国内学会発表

① 招待講演 (国内会議 17 件、国際会議 22 件)

国内会議

1. 低次元ナノマテリアルと単一分子の振動分光・ESR 検出装置開発  
米田忠弘 (東北大学)  
日本学術振興会第 167 ナノプローブ委員会研究会、  
東京大学山上会館、2005 年 4 月 19 日.
2. 走査型トンネル顕微鏡による表面吸着分子の振動励起  
米田忠弘 (東北大学)  
日本物理学会・領域 1 シンポジウム  
同志社大学\_京田辺キャンパス、2005 年 9 月 24 日.
3. 原子分解能をもった化学分析と触媒反応  
米田忠弘 (東北大学)  
第 25 回表面科学講演大会、  
さいたまソニックシティ、2005 年 11 月 17 日.
4. 走査トンネル顕微鏡を用いた原子スケールでのスピン計測  
米田忠弘 (東北大学)  
東北大多元研講演会「分子性構造体の量子スピン伝導セミナー」  
東北大多元研、2006 年 11 月 30 日.
5. 「原子スケール化学分析に向けた単一スピン検出の可能性  
米田忠弘 (東北大学)  
分子科学コロキウム「分子の電子状態と反応の新しい量子化学計算と多次元分解分  
光」  
東北大学理学部、2007 年 2 月 28 日.
6. STM をもちいた単一スピン検出：ESR-STM  
米田忠弘 (東北大学)  
第 54 回表面科学研究会、  
東京大学山上会館、2007 年 3 月 9 日.
7. 強相関電子系酸化物の STM/STS による局所電子状態評価  
花栗哲郎 (理研)  
第 46 回真空に関する連合講演会  
学習院大学、2005 年 11 月 9 日 - 11 月 11 日.
8. 汎用電子状態解像ツールを目指した STM/STS 開発  
花栗哲郎 (理研)  
第 44 回茅コンファレンス、  
裏磐梯、2006 年 9 月 8 日 - 9 月 11 日.
9. 電子状態評価ツールとしての STM の高安定化広パラメータ化  
花栗哲郎 (理研)  
第 54 回表面科学研究会、  
東京大学、2007 年 3 月 9 日、招待講演.
10. 走査トンネル顕微鏡を用いた原子スケールでのスピン計測  
米田忠弘 (東北大学)  
分子研研究会「先端的 ESR 手法による分子性物質の新機能性探索」

- 岡崎コンファレンスセンター（愛知県岡崎市）， 2007 年 12 月 17 日-12 月 19 日.
11. Proximity effect in superconductor/normal-metal/ferromagnet trilayer  
山崎展樹（理研），日本物理学会第 63 回年次大会  
近畿大学， 2008 年 3 月 22 日 - 3 月 26 日.
  12. 走査型プローブ顕微鏡による単一スピン検知  
米田忠弘（東北大学）  
東北大学 G-COE「分子系高次構造体化学国際教育研究拠点」第 2 回研究会「先端的 ESR 手法による分子性物質の新機能性探索」  
東北大学理学部 COE 研究棟第 4 講義室， 2008 年 12 月 19-21 日.
  13. 走査トンネル顕微鏡をもちいた単一スピン検出  
米田忠弘（東北大学）  
日本物理学会 第 64 回年次大会  
立教大学・高校， 2009 年 3 月 27-30 日.
  14. 単一分子スピンの検出と磁気異方性  
高木紀明（東京大学）  
日本物理学会 第 64 回年次大会  
立教大学・高校， 2009 年 3 月 27-30 日.
  15. 単分子磁石 TbPc2 分子で観察される近藤効果と単一スピン測定  
米田忠弘（東北大学）  
ナノ学会第 7 回大会  
東京大学本郷キャンパス武田先端知ビル武田ホール， 2009 年 5 月 9-11 日.
  16. SPM の新技術動向とロードマップ点検  
米田忠弘（東北大学）  
学振 167 委員会 第 55 回研究会  
桐生地域地場産業振興センター， 平成 21 年 7 月 23-24 日.
  17. 単一分子磁石について原子空間分解能で見るスピン状態測定と操作  
米田忠弘（東北大学）  
東北大学 G-COE「金属錯体の固体物性科学最前線-錯体化学と固体物性物理と生物物性の連携新領域創成をめざして-」  
東北大学理学部 COE 研究棟第 4 講義室， 2009 年 12 月 18 日-12 月 21 日.

#### 国際会議

1. Dynamic process of molecules on the surface investigated by scanning tunneling microscopy  
Tadahiro Komeda (Tohoku University)  
International Symposium on Surface Science and Nanotechnology (ISSS-4),  
Sonic city\_Omiya, Saitama, 14-17 Nov. 2005.
2. Dynamic process of molecules on the surface investigated by scanning tunneling microscopy  
Tadahiro Komeda (Tohoku University)  
The 11th RIKEN International Nanoscience and Technology Conference, Iizuna-Kogen,  
Nagano, 21-24 Jun. 2005.
3. Dynamic Process of Molecules on the Surface Investigation  
Tadahiro Komeda (Tohoku University)  
The 10th East Asian Workshop on Chemical Reactions,  
Taipei, Taiwan, 23-25 March (2006).
4. Dynamics of adsorbed molecules through vibrational excitation using STM  
Tadahiro Komeda (Tohoku University)  
American Chemical Society, 232nd National Meeting & Exposition,  
San Francisco, CA USA, September 10 -14, 2006.

5. Molecular systems at surfaces  
Maki Kawai (Tokyo University)  
The 11th RIKEN International Nanoscience and Technology Conference,  
Nagano, Japan, June (2005).
6. Single molecule chemistry via vibration excitation studied by STM  
Maki Kawai (Tokyo University)  
The 1st International Workshop of NANO Systems Institute,  
Seoul, Korea, May (2005).
7. Nanostructures at metal surfaces  
Kawai M., Shiraki S., Fujisawa H., Nantoh M., Ohara M., and Kim Y. (Tokyo University)  
The 8th International Conference on the Surfaces,  
Munich, Germany, July (2005).
8. Electron phonon coupling; one great secret of NANO  
Kawai M., Shiraki S., Fujisawa H., Nantoh M., Ohara M., and Kim Y.  
Trends in Nanotechnology (TNT2005),  
Oviedo, Spain Aug.-Sept. (2005).
9. Electronic states of adsorbed molecules and vibrational excitation by inelastically tunneled electrons from STM tip  
Kawai M. (Tokyo University)  
AVS 52nd International Symposium & Exhibition,  
Boston, USA, Oct.-Nov. (2005).
10. STM/STS Studies on Strongly Correlated Electron Systems  
T. Hanaguri (Riken)  
6th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology,  
Maui, USA, Sept. 11 – 16, 2005.
11. STM/STS studies on strongly correlated electron systems  
T. Hanaguri (Riken)  
The 9th APCTP Winter Workshop on Strongly Correlated Electron Systems,  
Phoenix Park, Korea, Feb. 15-19, 2005.
12. Development of high-field STM and its application to the study on magnetically-tuned criticality in Sr<sub>3</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub>  
T. Hanaguri (Riken)  
The 8th International Conference on Research in High Magnetic Fields,  
Sendai, Japan, 16 - 19 Aug 2006.
13. Experimental study of the proximity effects in S/N/F trilayers  
H. Yamazaki (Riken)  
International Workshop on Interplay between Superconductivity and Magnetism (IWISM),  
Seoul National University, Korea, Nov. 8-10, 2006.
14. Quantum Interference at Carbon Nanotube End and Novel Self-assembled Structure of Supramolecules and Dewetting Patterns,  
Tadahiro Komeda (Tohoku University)  
ChinaNano2007  
Beijing Convention Center, Beijing China, 4-6 June 2007.
15. Spin detection with atomic resolution using scanning tunneling microscopy  
Tadahiro Komeda (Tohoku University)  
A Joint Conference of the International Symposium on Electron Spin Science and the 46th Annual Meeting of the Society of Electron Spin Science and Technology (ISESS-SEST2007)  
Shizuoka Convention Center, Japan, 6-9 Nov 2007.
16. Single molecule reaction induced using  
Maki Kawai (Tokyo University)  
STMWorkshop on atomic/molecular manipulation and spectroscopy using scanning probe techniques  
Suita, Japan, Aug, 2007.
17. Inelastic electron processes induced on single molecules studied by STM

- Kawai Maki (Tokyo University)  
The 4th Workshop on Advanced Spectroscopy of Organic Materials for Electronic Applications,  
Chiba, Japan, Oct, 2007.
18. Spin-resolved STM of organic molecules  
Tadahi Kameda (Tohoku University)  
JSPS-KOSEF Asian Core Program, 7th Japan-Korea Symposium on Surface Nanostructures  
Hotel Iwanuma, Sendai, Japan, July 14-16, 2009.
  19. Single spin detection by tunneling electron  
Tadahi Kameda (Tohoku University)  
1st Symposium on Carrier Interaction and Nuclear Spin Related Phenomena organized by ERATO Nuclear Spin Electronics Project (NSEP)  
Tohoku University, Sendai, 3rd March, 2009.
  20. Spin behavior of ordered film of single-molecule-magnet lanthanoid-phthalocyanine molecules studied with cryogenic scanning tunneling microscope  
Tadahi Kameda (Tohoku University)  
SELF-ORGANIZED NANOSTRUCTURES (SONS II)  
<http://www.imc.cas.cz/sympo/sons2009/programme.html>  
Prague, Czech Republic, 19-22 Oct, 2009.
  21. Single Spin Detection by Scanning Tunneling Microscopy  
SURFINT-SREN II,  
Tadahi Kameda (Tohoku University)  
Florence, Italy, 16-19, November 2009.
  22. Molecule scale spin control using Single molecule magnet,  
MANA International Symposium Jointly with ICYS,  
Tadahi Kameda, Tsukuba, Japan, 3-5 March 2010.

② 口頭発表 (国内会議 4 6 件、国際会議 3 件)

1. 発表者 (所属)、タイトル、学会名、場所、月日

国内

1. 古橋匡幸 (東北大多元研)、道祖尾恭之 (東北大多元研)、米田忠弘 (東北大多元研) 「サブミクロン長カーボンナノチューブにおけるトンネルコンダクタンスの観測」 表面エレクトロニクス研究会、東大物性研柏キャンパス、2005 年 7 月 25 日.
2. 岡林則夫 (東北大多元研)、米田忠弘 (東北大多元研) 「STM により磁場中ラジカル分子を流れるトンネル電流の周波数分析」 日本物理学会、同志社大学\_京田辺キャンパス、2005 年 9 月 24 日.
3. 朱那 (東北大多元研)、米田忠弘 (東北大多元研) 「10K-STM の試作と非弾性トンネル分光評価」 日本物理学会、同志社大学\_京田辺キャンパス、2005 年 9 月 24 日.
4. 山口貴弘 (東北大多元研)、米田忠弘 (東北大多元研) 「超高真空 STM による金(111)表面上に成長したリゾチウム (卵白) の観察」 日本物理学会、同志社大学\_京田辺キャンパス、2005 年 9 月 24 日.
5. 高柳篤史 (東北大多元研)、道祖尾恭之 (東北大多元研)、米田忠弘 (東北大多元研) 「2 種類の分子を混合させた自己組織化単分子膜の構造評価」 分子構造総合討論会、東京都江戸川区区民施設公社、2005 年 9 月 27 日.
6. 古橋匡幸 (東北大多元研)、道祖尾恭之 (東北大多元研)、米田忠弘 (東北大多元研) 「サブミクロン長カーボンナノチューブにおけるトンネルコンダクタンスの観察」 分子構造総合討論会、東京都江戸川区区民施設公社、2005 年 9 月 27 日.
7. 山口貴弘 (東北大多元研)、米田忠弘 (東北大多元研)  
「超高真空 STM による金(111)表面上に成長したリゾチウム (卵白) の観察」 第 25 回表面科学講演大会、さいたまソニックシティー、2005 年 11 月 17 日.

8. 岡林則夫（東北大多元研）、道祖尾恭之（東北大多元研）、米田忠弘（東北大多元研）「STMにおいて磁場中ラジカル分子を流れるトンネル電流の周波数分析」第25回表面科学講演大会、さいたまソニックシティー、2005年11月17日.
9. 朱那（東北大多元研）、道祖尾恭之（東北大多元研）、米田忠弘（東北大多元研）「低温STMをもちいた10Kでの炭化水素分子のAu(111)表面吸着」日本物理学会、愛媛大学、2006年3月28日.
10. 岡林則夫（東北大多元研）、道祖尾恭之（東北大多元研）、米田忠弘（東北大多元研）「STMにおいて磁場中ラジカル分子を流れるトンネル電流の周波数分析II」日本物理学会、愛媛大学、2006年3月28日.
11. 白木將、藤澤英樹、南任真史、川合真紀（東京大学）  
：「Au(111)微傾斜表面に吸着した遷移金属1次元ナノ構造とその磁性」、第6回表面エレクトロニクス研究会、柏、2005年7月.
12. 白木將、藤澤英樹、南任真史、川合真紀（東京大学）  
「Fe原子を微量蒸着したAu(111)ステップ基板の表面電子状態」、第25回表面科学講演大会、さいたま市、2005年11月.
13. 白木將、藤澤英樹、古川雅士、南任真史、川合真紀、中村哲也、室隆桂之（東京大学）  
Au(111)微傾斜表面上の遷移金属1次元ナノ構造とその磁性」、放射光表面科学部会シンポジウム、2005年11月.
14. 卞太寿、Usman Brianto、小原通昭、荒船竜一、白木將、高木紀明、川合真紀（東京大学）  
Cu(110)表面上におけるマンガノセンの吸着構造”、日本物理学会2007年春季大会、鹿児島、2007年3月.
15. 南任真史、白木將、藤澤英樹、広瀬正明、中村哲也、室隆桂之、川合真紀（東京大学）  
Fe単原子ワイヤーの電子状態と磁性  
日本物理学会2007年春季大会、鹿児島、2007年3月.
16. STM/STSで測定したSr<sub>3</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の電子状態  
佐藤誠一、岩谷克也、花栗哲郎、金子良夫、何金萍、十倉好紀、高木英典（理研）  
日本物理学会2005年秋季大会2005年9月19日-9月22日、同志社大学.
17. STM/STSによる高純度Sr<sub>3</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の電子状態観察  
佐藤誠一、岩谷克也、花栗哲郎、吉田良行、高木英典（理研）  
日本物理学会第61回年次大会2006年3月27日-3月30日、松山大学.
18. STM/STSによるSr<sub>3</sub>(Ru,Mn)<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の局所電子状態観察  
佐藤誠一、花栗哲郎、山田太郎、吉田良行、高木英典（理研）  
日本物理学会2006年秋季大会2006年9月23日-9月26日、千葉大学.
19. STM/STSによるSr<sub>3</sub>(Ru,Mn)<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の局所電子状態観察II  
佐藤誠一、花栗哲郎、松野丈夫、吉田良行、池田伸一、松村大樹、西畑保雄、水木純一郎、高木英典（理研）  
日本物理学会2007年春季大会2007年3月18日-3月21日、鹿児島大学.
20. S/N/FおよびS/N/N'三層膜における近接効果  
山崎展樹、N. Shannon、高木英典（理研）  
日本物理学会2007年春季大会2007年3月18日-3月21日、鹿児島大学.
21. 超伝導/貴金属/強磁性単結晶三層膜における近接効果II  
山崎展樹、N. Shannon、高木英典（理研）  
日本物理学会2006年秋季大会2006年9月23日-9月26日、千葉大学.
22. 超伝導/貴金属/強磁性単結晶三層膜における近接効果  
山崎展樹、N. Shannon、高木英典（理研）  
日本物理学会2005年秋季大会2005年9月19日-9月22日、同志社大学田辺キ

キャンパス.

23. 山崎展樹 (理研)、Nic Shannon (東大新領域)、高木英典 (東大新領域)  
「超伝導/貴金属/強磁性単結晶三層膜における近接効果」、日本物理学会 2005 年秋季大会、同志社大学京田辺キャンパス、9 月 19 日.
24. 山崎展樹 (理研)、高木英典 (東大新領域)  
「MBE 同時蒸着法による磁性絶縁体薄膜の作製」、日本物理学会第 61 回年次大会、愛媛大学・松山大学、2006 年 3 月 27 日.
25. 超伝導-常伝導/強磁性接合における近接効果の強磁性物質依存性  
山崎展樹、N. Shannon、高木英典 (理研)  
日本物理学会第 62 回年次大会 2007 年 9 月 21 日 - 9 月 24 日、北海道大学.
26. STM/STS による  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  に対する不純物効果の観察  
坪井紀子、佐藤誠一、吉田良行、池田伸一、花栗哲郎、高木英典 (理研)  
日本物理学会第 63 回年次大会 2008 年 3 月 22 日 - 3 月 26 日、近畿大学.
27.  $\text{Au}(111)$  微傾斜表面におけるアルカリ金属吸着構造の STM 観察 (東京大学)  
白木 将、片山 覚嗣、高木 紀明、川合 真紀  
第 68 回応用物理学会学術講演会、札幌、2007 年 9 月.
28.  $\text{Au}(788)$  表面上に構築した 3d 遷移金属ナノ構造の磁性  
白木将、藤澤英樹、広瀬正明、Usman Brianto、南任真史、川合真紀、中村哲也、大沢仁志、室隆桂之 (東京大学)  
日本物理学会第 62 回年次大会、札幌、2007 年 9 月.
29.  $\text{Au}(788)$  表面上に構築した Ni 低次元ナノ構造の磁気異方性  
広瀬正明、Usman Brianto、白木将、南任真史、川合真紀、中村哲也、大沢仁志、室隆桂之 (東京大学)  
第 48 回真空に関する連合講演会、東京、2007 年 11 月.
30. アルカンチオール自己組織化膜に対する STM-IETS : 膜厚依存性と同位体効果  
岡林則夫、今田洋平、米田忠弘  
日本物理学会 2008 年秋季大会  
2008 年 9 月 21 日  
場 所 岩手大学
31. *Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy for Alkanethiol Self Assembled Monolayer with Scanning Tunneling Microscope*  
Norio Okabayashi, Youhei Konda, and Tadahiro Komeda  
The 5th International Symposium on Surface Science and Nanotechnology  
2008 年 11 月 10 日  
場 所 大宮ソニックシティ (埼玉県大宮)
32. STM-IETS による  $\text{Cu}(110)(2 \times 1)\text{-O}$  表面上の鉄フタロシアニン分子のスピン励起  
塚原規志、能登健一、白木将、高木紀明、川合真紀、宮脇淳、田口宗孝、Ashish Chainani、高田恭高、辛埴  
日本表面科学会講演大会  
2008 年 11 月 13-15 日、早稲田大.
33.  $\text{Au}(111)$  表面上の希土類原子フタロシアニン錯体  $\text{TbPc}_2$  の極低温 STM と STS 観察  
一色 弘成、張 イエンフォン、米田 忠弘、吉田 祐輔、加藤 恵一、宮坂 等、山下 正廣、日本表面科学会講演大会  
2008 年 11 月 13-15 日  
場 所 早稲田大
34.  $\text{Au}(111)$  表面上の希土類系フタロシアニン錯体  $\text{LnPc}_2$  の極低温 STM 観察と STS 測定  
一色弘成、張イエンフォン、米田忠弘、吉田裕輔、加藤恵一、宮坂等、山下正廣  
表面・界面スペクトロスコピー 2008  
2008 年 12 月 5-6 日



- 場 所 ホテルコスモスクエア (大阪)
35. *A low temperature scanning tunneling microscopy/spectroscopy investigation about LnPc2 (Ln=Tb,Yb) and Pc molecules adsorption on Au(111)*  
Yan Feng Zhang, 一色弘成, 米田忠弘, 吉田裕輔, 加藤恵一, 宮坂等, 山下正廣  
表面・界面スペクトロスコピー 2008  
2008 年 12 月 5-6 日  
場 所 ホテルコスモスクエア (大阪)
36. *STM 非弾性トンネル分光による単一分子スピンの計測*  
能登健一, 塚原規志, 白木将, 高木紀明, 川合真紀  
日本物理学会 2008 秋季大会  
2008 年 9 月 20-23 日  
場 所 岩手大学
37. *Cu(110)表面における光電子の非弾性的散乱によるフォノン励起過程*  
山本真佑子, 荒船竜一, 高木紀明, 川合真紀  
日本物理学会 2008 秋季大会  
2008 年 9 月 20-23 日  
場 所 岩手大学
38. *STM-IETS による Cu(110)(2x1)-O 表面上の鉄フタロシアニン分子のスピンの励起*  
塚原規志, 能登健一, 白木将, 高木紀明, 川合真紀, 宮脇淳, 田口宗孝, Ashish Chainani, 高田恭高, 辛埴  
日本表面科学会講演大会  
2008 年 11 月 13-15 日  
場 所 早稲田大学
39. *Cu(110)表面吸着による鉄フタロシアニン分子の磁気異方性の変化*  
塚原規志, 能登健一, 白木将, 高木紀明, 川合真紀, 宮脇淳, 田口宗孝, Ashish Chainani, 高田恭高, 辛埴  
表面・界面スペクトロスコピー 2008  
2008 年 12 月 5-6 日  
場 所 ホテルコスモスクエア (大阪)
40. *Cu(110)表面の光電子の非弾性成分におけるフォノン励起機構*  
山本真佑子, 荒船竜一, 高木紀明, 川合真紀  
表面・界面スペクトロスコピー 2008  
2008 年 12 月 5-6 日  
場 所 ホテルコスモスクエア (大阪)
41. *Pt(997)表面における NO の衝突誘起拡散*  
高岡毅, 米田忠弘  
日本物理学会 第 64 回年次大会  
2009 年 3 月 27-30 日  
場 所 立教大学・高校 (東京)
42. *重水素置換アルカンチオール自己組織化膜に対する STM-IETS*  
岡林則夫, 今田洋平, 米田忠弘  
日本物理学会 第 64 回年次大会  
2009 年 3 月 27-30 日  
場 所 立教大学・高校 (東京)
43. *A low temperature scanning tunneling microscopy/spectroscopy investigation about the adsorption of TbPc2 and YPc molecules on Au(111)*  
Yan Feng Zhang, 一色弘成, 米田忠弘, 吉田裕輔, 加藤恵一, 宮坂等, 山下正廣  
日本物理学会 第 64 回年次大会  
2009 年 3 月 27-30 日

場所 立教大学・高校（東京）

44. *Au(111)*表面上に多層吸着した鉄フタロシアニン分子のスピン物性

伊藤彩夏, 能登健一, 塚原規志, 白木将, 高木紀明, 川合眞紀

日本物理学会 第64回年次大会

2009年3月27-30日

場所 立教大学・高校（東京）

45. 2層フタロシアニン・ランタノイド錯体で観察される単層膜規則構造と近藤効果

一色弘成, 張イエンフォン, 米田忠弘, 吉田祐輔, 加藤恵一, 宮坂等, 山下正廣

日本表面科学会講演大会

平成21年10月27日（火）～29日（木）タワーホール船堀

46. Detection and Manipulation of Spin state of Single Molecule Magnet: Kondo resonance and ESR-STM

T. Komeda, H. Isshiki, Y.F. Zhang, K. Katoh, Y. Yoshida, M. Yamashita, H. Miyasaka and B.K. Breedlove

17th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM17)

2009年12月10日-12月12日

場 所 熱川ハイツ（静岡県伊豆）

47. アルカンチオール自己組織化膜に対する非弾性トンネル分光：実験と理論の比較

岡林則夫, Magnus Paulsson, 上羽弘, 今田洋平, 米田忠弘

ナノリンクの最終発表会

2010年3月1日 - 3月2日

#### 国際

1. Takahiro Yamaguchi (IMRAM, Tohoku Univ.), Tadahiro Komeda (IMRAM, Tohoku Univ.) 'Observation of Ordered Arrays of Adsorbed Lysozyme by STM' 13th International Conference on Scanning Tunneling Microscopy and Related Techniques (STM'05) • the 13th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM13), Sapporo, July 3-8, 2005.
2. T. Komeda (IMRAM, Tohoku Univ.), Y. Sainoo (IMRAM, Tohoku Univ.), Y. Kim (RIKEN), Maki Kawai (RIKEN) 'Observation of Ordered Arrays of Adsorbed Lysozyme by STM' 13th International Conference on Scanning Tunneling Microscopy and Related Techniques (STM'05) • the 13th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM13), Sapporo, July 3-8, 2005.
3. Interplay between Superconductivity and Ferromagnetism in Epitaxial Nb(110)/Au(111)/Fe(110) Trilayers, H. Yamazaki, N. Shannon, H. Takagi, 6th Taiwan-Korea-Japan Symposium on Strongly Correlated Electron Systems, Taroko National Park, Taiwan, Dec. 1-3, 2005.
4. Dynamic Process of Molecules on the Surface Investigation, Tadahiro Komeda • The 10th East Asian Workshop on Chemical Reactions, Taipei, Taiwan 23-25 March 2006.
5. Dynamics of adsorbed molecules through vibrational excitation using STM, Tadahiro Komeda • American Chemical Society, 232nd National Meeting & Exposition, San Francisco, CA, USA, September 10-14, 2006.
6. Study of CO diffusion on Pt surface using FTIR, Tsuyoshi Takaoka, Tadahiro Komeda • 2nd Asian Workshop on Surface Nano-Science, 韓国, Jeonbuk, 2007.1.31-2.2.
7. Quantum Interference at Carbon Nanotube End and Novel Self-assembled Structure of Supramolecules and Dewetting Patterns, Tadahiro Komeda • ChinaNano2007, 中国北京 June 4 to 6, 2007.
8. Friction of a single chemisorbed molecule on a Pt surface, Tsuyoshi Takaoka, Tadahiro Komeda • The International Conference on Science of Friction, 伊良子, 2007.9.9-13.
9. Spin detection with atomic resolution using scanning tunneling microscopy, Tadahiro Komeda • A Joint Conference of the International Symposium on Electron Spin Science and the 46th Annual Meeting of the Society of Electron Spin Science and Technology

- (ISESS-SEST2007), 静岡県, 2007.11.6-11.9.
10. Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy for Alkanethiol Self Assembled Monolayer with Scanning Tunneling Microscope, Norio Okabayashi, Youhei Konda, and Tadahiro Komeda • The 5th International Symposium on Surface Science and Nanotechnology, 埼玉県, 2008.11.10-13.
  11. Friction of CO molecule adsorbed on Pt(997) surface, Tsuyoshi Takaoka, Tadahiro Komeda • The 5th International Symposium on Surface Science and Nanotechnology, 埼玉県, 2008.11.10-13.
  12. Single spin detection by tunneling electron, Tadahiro Komeda • 1st Symposium on Carrier Interaction and Nuclear Spin Related Phenomena organized by ERATO Nuclear Spin Electronics Project (NSEP), Sendai, 3rd March, 2009.
  13. Spin behavior of ordered film of single-molecule-magnet lanthanoid-phthalocyanine molecules studied with cryogenic scanning tunneling microscope, Tadahiro Komeda • SELF-ORGANIZED NANOSTRUCTURES (SONS 2) FINAL CONFERENCE Prague, Czech Republic, 2009.10.19-22.
  14. Single Spin Detection by Scanning Tunneling Microscopy, T. Komeda • Progress in Applied Surface, Interface and Thin Film Science 2009 SURFINT-SREN II, Florence, Italy, November 2009 16-19.
  15. Detection and Manipulation of Spin state of Single Molecule Magnet: Kondo resonance and ESR-STM, Tadahiro Komeda • 韓国真空学会 KVS, 韓国 斗元里, 2010.2.18-21.
  16. Molecule scale spin control using Single molecule magnet, Tadahiro Komeda • MANA International Symposium Jointly with ICYS, 茨城県 つくば市, 2010.3.3-5.

③ポスター発表 (国内 4 件、国際 1 件)

国内

1. 卡太寿、小原通昭、荒船竜一、白木将、高木紀明、川合真紀：“Cu(110)表面上に吸着したフェロセンの吸着構造と電子状態” 第 26 回表面科学講演大会、吹田市、11 月(2006).
2. Usman Brianto、白木 将、小原通昭、荒船竜一、高木紀明、川合真紀：“STM による微斜面 Au(788)の表面電子状態の観察”、第 2 回放射光表面科学部会シンポジウム「放射光表面科学の最前線」、東京、1 月(2007).
3. 白木将、藤澤英樹、古川雅士、広瀬正明、Usman Brianto、南任真史、川合真紀、中村哲也、大沢仁志、室隆桂之：“Au(788)表面上に構築した 3d 遷移金属ナノ構造の磁性”、日本物理学会 2007 年春季大会、鹿児島、3 月(2007).
4. Usman Brianto、白木将、小原通昭、荒船竜一、高木紀明、川合真紀：“STM による微斜面 Au(788)の表面電子状態の観察”、2007 年春季第 54 回応用物理学関係連合講演会、相模原、3 月(2007).

国際

Takayama H., Shiraki S., Fujisawa H., Nantoh M., Takagi N., and Kawai M.: “Alkali metal-induced reconstruction of vicinal Au(111) surfaces”, International Symposium on Surface Science and Nanotechnology (ISSS-4), Saitama, Japan, Nov. (2005).

(4)知財出願

- ①国内出願 (0 件)  
該当なし
- ②海外出願 (0 件)

該当なし

③その他の知的財産権

該当なし

(5)受賞・報道等

①受賞

該当なし

②マスコミ（新聞・TV等）報道

新しい分子振動検出技術を開発 単一分子での分析が可能に」

日刊工業新聞

2008年6月1日

スピン1個常温で観察

日経産業新聞

2009年8月21日

単一スピンを高精度で検出し化学分析

化学工業

2009年8月10日

③その他

「ナノテクノロジー分野で分子特性測定などの化学分析の実用化へ」

韓国 KIST(Korea Institute of Science & Technology Information)の Nano Weekly No.277

産学官連携ニュース／2008年5月27日

「分子振動を単一分子で検出する技術の開発に成功」／「イマコト！～「ナノテクノロジー」のキーワードを含む経済ニュース／2008年5月27日

東北大、室温でスピン1個を検出－化学分析に成功

日刊工業新聞 online

<http://www.nikkan.co.jp/news/nkx1420091201eaaj.html>

2009年12月01日

## § 6 結び

CREST は私にとって大きな研究費をいただく最初の機会であり、果たしてこの研究費に見合った成果を出せるか不安であった。しかしながら多くの優れた若手研究者の努力と活躍もあり、最終的には予定していた内容にかなり近づけたのではないかと考える。研究施設は整備されこのような環境で研究できたこと感謝する一方、同じCREST 研究者の方が、CREST 道場と称するほど厳しく指導していただいた田中総括をはじめとして橋詰先生、一宮先生、平山先生および茅先生のご助言はこれからの研究生活の宝として持ち続けて生きたいと思っています。本当は、サイトビジット等では冷や汗が吹き出る思いの連続でしたが、やっと真に感謝することができるようになりました。計画外の研究展開もありましたが、世界的な研究の動向としてスピン利用への興味がさらに高まっているようで、

これは当初の予想が外れなかったという意味では良かったものの、それだけにより厳しい競争に向かっていかなければならないことを意味します。本研究での成果が日本の競争力強化に少しでも役立てば、あるいは発展させていきたいと考えています。本当にありがとうございました。