

## 研究課題別評価書

### 1. 研究課題名

強磁場走査トンネル分光法による単一分子のスピンの計測

### 2. 氏名

高田 正基

### 3. 研究のねらい

走査トンネル顕微鏡(STM)を用いた有機分子の研究は現在まで盛んに行われてきた。特に近年、極低温環境下にあるSTMを用いたトンネル分光法(dI/dV分光法)によって、有機分子の電子状態を調べる研究が精力的に行われ始め、表面上分子の電子状態が単一分子レベルで詳細に明らかにされてきている。一方、分子のもつスピン状態については、近藤効果の測定が行われているものの、まだまだ端緒についたばかりである。本研究は、極低温環境下にあるSTMおよびdI/dV分光法を用いて、分子/金属界面のスピン状態を単一分子レベルで観察することを目標としている。具体的なスピン検出手法としては、磁性材料間に流れるスピン偏極トンネル電子を利用したスピン偏極走査トンネル顕微鏡を開発し、単一分子のスピンを計測することを目指した。

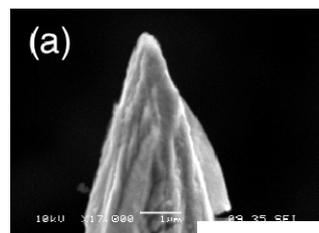
### 4. 研究成果

#### (1) 遊星歯車機構からなる粗動アプローチ機構の開発

STMでは、トンネル電流を検出するため探針と試料表面の距離を1nm程度の距離まで近づける粗動アプローチ機構が必要である。極低温環境下のSTMでは piezo素子を用いた粗動アプローチ機構が有名であるが、本研究では遊星歯車機構の1種である不思議歯車を用いた粗動アプローチ機構を設計開発した。不思議歯車機構は1/100~1/1000の大きな減速比を得ることができるが、ここでは減速比1/194とした。室温で動作確認したところ、10nm以下の分解能で駆動することができた。極低温環境下ではSTMの piezosキャナの駆動範囲が非常に小さくなり、粗動アプローチが大変困難になる。しかし、本研究で開発した粗動アプローチ機構は、大気側の回転導入機を手で回転することでもアプローチ可能であった。また、駆動時のSTMユニットの温度は0.4K以下の温度上昇であり、像観察中も駆動の温度上昇による顕著な熱ドリフトや像のゆがみは確認できなかった。piezo素子の場合のような複雑な電子制御がなくても極低温で駆動できる粗動アプローチ機構の開発に成功し、あとに述べるような単一分子の電子状態の測定が可能となった。

#### (2) 磁性探針の作製

スピン偏極走査トンネル顕微鏡では、磁性薄膜を非磁性探針先端に成長させた磁性探針が不可欠である。磁性薄膜を成長させるためには、探針先端を融点付近まで加熱し、清浄化すると同時に曲率を大きくする必要がある。一般的に非磁性STM探針としては、タングステンが用いられているが、本研究ではモリブデン探針を用いた。モリブデンは融点が2900ケルビンであり、タングステンの3700ケルビンに比べて800ケルビンも低いため、より低温で用意に磁性探針を作製できる。また、モリブデンはタングステンと同じ体心立方構造をとり、格子定数も0.315nmとタングステンの0.316nmとほとんど同じであるため、モリブデン上の磁性薄膜はタングステンの場合と同様の成長様式および物性を期待できる。図1はモリブデン探針の走査電子顕微鏡像である。図1(a)の加熱前の探針が2300ケルビン程度に加熱することにより、図1(b)のように先端の不純物が除かれ、また曲率半



flashed at  
T > 2000K

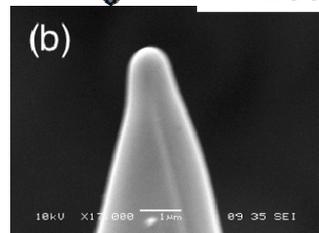


図1 モリブデン探針の走査電子顕微鏡像 (a)加熱前. (b)加熱後.

径 500nm と磁性材料の成長に適切な曲率にすることができた。このモリブデン探針上に磁性材料として反強磁性金属クロムを 20 原子層程度蒸着しクロム被覆モリブデン(Cr/Mo)探針を作製した。この磁性探針の磁気特性を確認するため、銅(111)表面上に成長したコバルト金属 2 原子層膜を観察した。銅(111)表面上のコバルト薄膜はアイランド成長し、2 原子層程度の膜厚では垂直磁化を示すことが知られている。また、STM 像と同時に  $dI/dV$  像を測定することで、スピン状態密度の違いといったような局所状態密度に関する情報を得ることができる。図 2(a)は Cr/Mo 探針で観察した銅表面上のコバルトアイランドの STM 像である。図 2(a)では矢印で示すアイランド間にコントラスト差は確認できない。しかし、この STM 像と同時に測定した  $dI/dV$  像(図 2(b))ではコバルトのアイランド間にコントラスト差が顕著に現れている。クロムで被覆していない非磁性モリブデン探針ではこのようなコントラスト差が現れなかったことから、磁性材料クロムによりコバルトのアイランドの磁化の情報が観察されたと考えられる。本研究からクロム被覆モリブデン探針は垂直磁化を示し、スピン偏極走査トンネル顕微鏡観察に用いることが可能であることが明らかとなった。

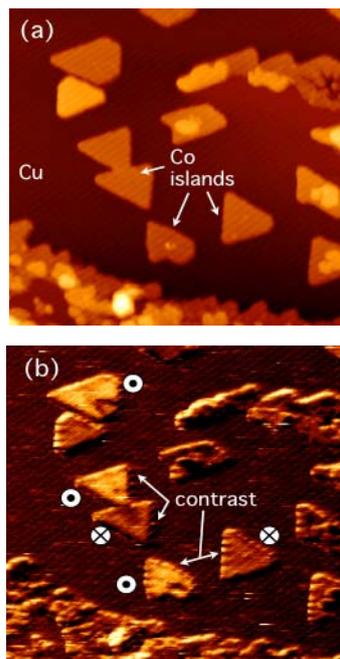


図 2(a)Cu(111)表面上 Co 薄膜の STM 像. (b)(a)と同時に測定した  $dI/dV$  像.

### (3) 金表面上のマンガン合金のトンネル分光測定

低温プロセスで作製可能な磁性探針の作製を目的とし、金(111)表面上へのマンガンの蒸着を行い、78Kの低温でSTM観察およびトンネル分光測定を行った。その結果が図 3 である。図 3(a)のような金表面の  $22 \times \sqrt{3}$  再構成構造に起因した周期 6.4nm の長周期構造が現れた。また図 3(b)のように原子分解能で観察することに成功し、 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  構造が確認できた。この構造からマンガン合金  $MnAu_2$  と考えられる。 $MnAu_2$  表面のトンネル分光測定を行ったところ、図 3(c)および 3(d)のような  $dI/dV$  スペクトルが得られ、-2.2V(図 3 では示していない)、-0.4V、+0.05V および +2.1V の 4 つのピークが得られた。-0.4V のピークは清浄な金表面でも得られることから金(111)の表面準位と考えられる。 $dI/dV$  スペクトルのピークの起因を調べるため、STM 観察結果に基づいた  $MnAu_2$  表面構造の電子状態を密度汎関数法で計算した。その結果、占有準位側 2.0V 付近にマンガン 3d 電子の多数スピンバンド、非占有準位側 +1.8V 付近にマンガン 3d 電子の少数スピンバンドが現れた。また、0V にマンガン  $d_{x^2-y^2}$  および  $d_{xy}$  に起因する少数スピンのピークが現れた。これより  $dI/dV$  スペクトルでの占有準位側 -2.2V のピークはマンガン 3d 電子多数スピン、非占有準位側 +2.1V のピークはマンガン 3d 電子少数スピンバンドと考えられる。さらに +0.05V のピークはマンガン  $d_{x^2-y^2}$  および  $d_{xy}$  電子の少数スピンであることがわかった。フェルミ準位付近に少数スピンの準位が存在することから金表面上マンガン合金はスピン偏極探針として使用できると考えられる。

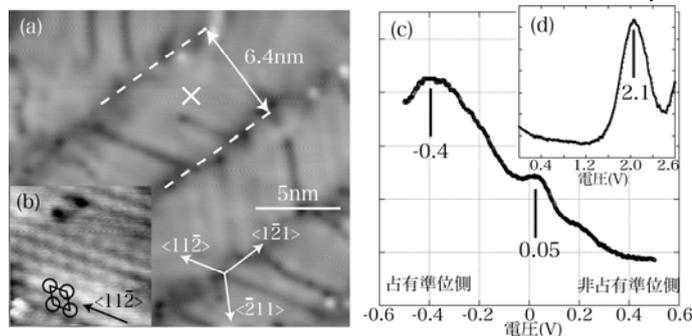


図 3(a)Au(111)表面上 Mn 合金の STM 像. (b)は高分解能 STM 像. (c), (d)-0.5V から 2.6V までの  $dI/dV$  スペクトル.

### (4) 磁性表面上の有機分子の観察とトンネル分光

貴金属表面上に磁性金属薄膜を成長させ、フタロシアン分子(Pc)を蒸着し、6ケルビンの極低温でSTM観察とトンネル分光( $dI/dV$  分光)を行った。図 4(a)は Pc 分子が吸着した磁性金属表面の STM 像である。磁性金属薄膜上に吸着した Pc 分子は非磁性のタングステン探針やモリブデン探針で観察すると、中心が明るい十文字型の像として観察された。また、今回用いた磁性探針でも同様の STM 像を得ることができ、磁性探針でも分子分解能で観察できることがわかった。

ほとんどの Pc 分子が十文字型で観察されたが、十文字の一部が欠けた T 字型の Pc 分子や一文字型の Pc 分子も観察された。質量分析の結果や脱水素化 Pc 分子の結果との比較により、これらの分子は蒸着中に一部の原子が脱離したことが原因と考えられる。

十文字型の Pc 分子上で  $dI/dV$  スペクトルを測定した結果が図 4(c) である。図 4(b)に  $dI/dV$  スペクトルを測定した箇所を示している。 $-0.15V$  と  $+0.05V$  にピークが現れている。磁性表面のみの場合はこれらのピークは現れなかった。分子軌道計算や光電子分光測定の結果との比較により、 $-0.15V$  のピークは Pc 分子の中心金属に由来する準位と考えられる。また、 $+0.05V$  のピークは分子の共役系に起因する準位と考えられる。磁性表面上の有機分子をトンネル分光測定し、分子由来の電子状態を測定することに成功した。

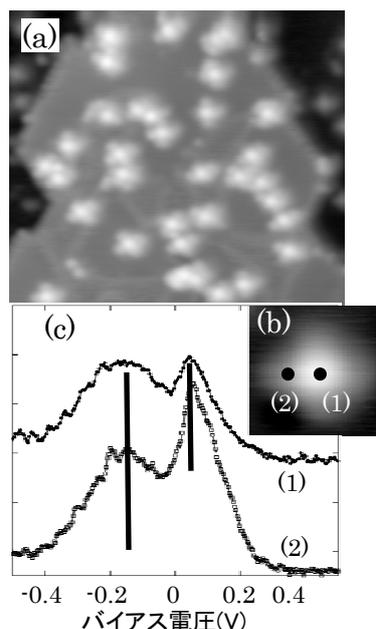


図 4(a)磁性表面上 Pc 分子の STM 像。(b)は単一 Pc 分子の STM 像。(c)は(b)上で測定した  $dI/dV$  スペクトル。

## 5. 自己評価

本研究では、(i)極低温環境下で確実に動作する粗動アプローチ像、(ii)磁性探針の作製、(iii)磁性金属上での有機分子の吸着とそのトンネル分光測定、の3つの要素技術がキーとなる。いずれの要素技術の開発に成功し、磁性表面上の分子の電子状態まで明らかにすることができた。ピエゾ素子による粗動アプローチ機構を用いた極低温 STM を所有する研究グループは多いが、その多くはトンネル分光測定はおろか STM 像を十分に観察することすら至っていない。そんな中、新規な粗動アプローチ機構を開発し、これを用いた極低温 STM で単一分子のトンネル分光測定に成功したことは、大いに評価できる。しかし、最終的な目標の、磁場中での単一分子の磁性探針観察およびスピン偏極トンネル分光測定にまでは至っていないことから、今一步の結果と考えられる。

また、論文については現在執筆中であるため、「なし」とした。

## 6. 研究総括の見解

装置の性能は悪く無いようである。現在6Kレベルでの測定が可能のようであるが、単一分子のスピン計測にはさらに低温が必要となろう。測定領域より少し高温に磁気相転移温度がある試料を対象とするなど、観察対象を工夫すれば、現状の装置でも十分に対応できる物質系があるように思える。さきがけの期間内には外部発表できるところまでにはいたらなかったが、今後の健闘に期待したい。

## 7. 主な論文等

### A. さきがけ個人研究者主導で得られた成果で主なもの

#### ①論文

投稿準備中

#### ②学会発表

“走査トンネル顕微鏡によるフッ素化フタロシアニンの観察”

山本 栄太郎、高田 正基、多田 博一

第 56 回応用物理学関係連合講演会 筑波 3月 2009 年

“Au(111)表面上における Mn 合金の低温走査トンネル分光測定”

三島 良太、高田 正基、Wilson Agerico Dino、多田 博一、赤井久純

日本物理学会 第 64 回年次大会 東京 3月 2009 年

“Scanning tunneling microscopy of fluorinated phthalocyanine molecules with a magnetic metal tip”

E. Yamamoto, M. Takada, R. Mishima and H. Tada

Korea-Japan Joint Forum 2008, Chitose, Japan, October 2008

“Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of Mn alloys on Au(111) surfaces”

R. Mishima, M. Takada and H. Tada

NSS-SPSTM2, Ohio, USA, July 2008

“Au(111)表面上 Mn 薄膜の低温走査トンネル分光測定”

高田 正基、三島 良太、多田 博一

第 68 回応用物理学会学術講演会 札幌 9 月 2007 年