

## 研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名：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
2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名(研究機関名・職名は研究参加期間終了時点):

研究代表者

米田 忠弘 (東北大学多元物質科学研究所 教授)

主たる共同研究者

川合 眞紀 (東京大学新領域創成科学研究科 教授)

山田 太郎 ((独)理化学研究所 専任研究員)

### 3. 研究実施概要

#### 3-1. 研究実施および成果の概要

近年、スピンエレク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、これらの実現化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。本研究においては、STM(走査トンネル顕微鏡)を基に、トンネル電流の高感度・高精度解析を原理とした STM・電子スピン共鳴(ESR)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。研究グループは東北大学、東京大学、理研のサブ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・振動モード検出を行える最高の装置を開発するという共通の基礎技術を連携して開発した。そのために、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)、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)、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い、以下の成果を得た。

(1) 走査トンネル顕微鏡の専用ヘッドおよび計測電子回路、高周波検出回路などの要素技術開発を行い、スピンが磁場中で行うラーマー(Larmor)歳差運動の周波数に同期したトンネル電流成分を観測してスピン検出を行う装置を開発した。それにより、原子空間分解能で単一スピン分光を行い、シリコン(111)表面の極初期酸化膜において、酸素吸着状態に依存したラーマー周波数の違いを検出した。単一スピンを検出した例はイスラエルの Manassen グループやケンブリッジ大の Welland グループなどがあるが、真に原子空間分解能で捉えたとは認められておらず、本結果は、化学分析として最小単位でのスピン計測結果である。

(2) 非弾性トンネル分光により、トンネル電子が磁場中でスピン反転するときに損失するゼーマンエネルギー検出装置の開発を行った。信号処理、真空・低温など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を開発して、測定したエネルギー差がゼーマン分裂に等しいことを示した。

(3) 強相関電子系におけるスピン状態の解析手法としての高エネルギー分解能極低温装置の開発を行い、トンネル電流-電圧特性を強磁場・希釈冷凍機温度で空間的に高精度で測定することに特化した STM 装置を開発して、 $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  などの強相関係物質における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。

(4) 要素技術を集約した装置として、低温における ESR-STM および分子振動モード検出装置を開発した。

(5) 低温における非弾性トンネル分光により、単一分子からの分子振動スペクトルを観測して、分解能 2.5mV 程度のスペクトルを安定に取得することにより、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。

(6) 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。さらに、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ことに成功した。

### 3-2. グループの実施項目と成果

#### 3-2-1. STM-ESR 分光計測装置の開発(東北大学グループ)

スピンのラーマー歳差運動周波数に同期したトンネル電流成分によりスピンの検出を行う STM-ESR 分光計測装置の開発を行った。この装置では、検出感度を向上させるための位相検出型スピン信号検知システムとインピーダンスの整合を広い周波数で実現する回路を開発し、また、データを長時間蓄積しそれを統計的に処理する方法を自動化して、非常に高い精度のデータ検出が可能となった。STM-ESR 分光計測装置を用いて、シリコン(111)面の清浄表面および極薄酸化膜において ESR-STM 実験を行い、従来の ESR 実験との比較を行った。その結果、位相検出 ESR-STM をいてスピン由来の共鳴信号を検出でき、そのピークの周波数が磁場に比例することを確認出来た。また、原子レベルでの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 で観察される周波数幅で広がることを見出し、化学状態によるg値の違いを世界で初めて実証した。

#### 3-2-2. ゼーマンエネルギー検出装置の開発(東京大学グループ)

非弾性トンネル分光に主眼を置き、トンネル電子が磁場中でスピン反転するときに損失するゼーマンエネルギーの検出装置の開発を行った。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トンネル電流-電圧特性で検出しようとするが、そのエネルギーの絶対値は小さくかつ熱によるエネルギー幅の増大を防ぐために、ヘリウム温度以下の環境が要求される。そのため、信号処理、真空・低温など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反転現象を捉えることが出来る装置を開発した。その結果、ゼーマンエネルギー検出装置で観察されるエネルギーがゼーマン分裂エネルギーに等しいことを実際に示した。

#### 3-2-3. 高エネルギー分解能極低温装置の開発(理化学研究所グループ)

強相関電子系におけるスピン状態の解析手法としての高エネルギー分解能極低温装置の開発を行った。高エネルギー分解能極低温装置では、トンネル電流-電圧特性を強磁場・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。

## 4. 事後評価結果

### 4-1. 研究の達成状況及び得られた研究成果(論文・口頭発表等の外部発表、特許の取得状況等を含む)

- ① 原著論文発表(国内誌 5 件、国際誌 33 件)、その他の著作物・総説、書籍 2 件
- ② 学会招待講演(国内会議 17 件、国際会議 21 件)
- ③ 学会口頭発表(国内会議 46 件、国際会議 3 件)ポスター発表(国内会議 4 件、国際会議 1 件)
- ④ 国内特許出願 (0 件)、海外特許出願 (0 件)
- ⑤ 受賞 0 件、新聞報道等 7 件

以上のように、学会発表、国際原著論文執筆、マスコミ発表等、情報の発信は極めて活発で、質的にも十分に満足できるものである。また、インパクトファクターが高く(6.8)、当該分野で最重要論文誌の一つである Physical Review Letters 誌7報を含む、Applied Physics Letters, J. Chemical Physics, Physical Review などの一流国際誌に十分な発表があり、得られた成果が高い注目を浴びていることもわかる。国際会議での招待講演が比較的多いことから、本研究の成果が世界的に注目され高い評価を受けつつあることが分かる。あえて難を言うならば、世界的に最先端の検出方法やデータ解析手法などの特許出願があるとさらに良かったと考える。

### 4-2. 研究成果の科学技術や社会へのインパクト、戦略目標への貢献

単一スピンを確実に観測する技術は世界的にも確立した技術はなく、ともかくも STM 探針で単一分子の ESR の信号が取れることを示した功績は高く評価でき、単一分子の振動測定とも合わせて、得られた研究成果の科学的・技術的インパクトは、極めて高いと考える。Si(111)表面でダングリングボンドから単一スピンの検出に

成功し、化学状態の違いによる周波数シフトの観測にも成功したことは学術的にも高い価値がある。また、一分子のみならず、ナノ領域における周囲の振動環境の変化も把握できるユニークな特性が明らかになった。今後は、単一スピンの観測、表面上の有機分子の振動スペクトル測定等により、より広い分野でより複雑な課題解決に独自の役割を演じると期待でき、今後の発展が大いに期待できる。

現在、スピントロニクス分野での分子デバイス開発が期待されているが、そのような開発研究には無くてはならない計測・分析技術に成長する可能性が高く、戦略目標に向けての貢献、成果の社会的なインパクトは、大いに期待できるものと考えている。また、STMの装置メーカーからこの技術を商品化したいとの要望もあり、民間企業からこの技術を使用したいとの声が上がったことは測定装置として有望であると判断できる。今後は、実用化に向けた研究資金獲得に向けた展開が望まれる。

#### 4-3. 総合的評価

本研究では、走査トンネル顕微鏡-電子スピン共鳴分光計測法(STM-ESR)および走査トンネル顕微鏡-分子振動分光法を開発して、単一スピンを検出する手法を確立した。単一スピンを確実に観測する技術は世界的にも米田グループだけの高い独自性を持つもので非常に高く評価される。本領域は全体で、世界に誇るユニークな最先端装置を開発するという戦略目標達成に向けて努力する領域であるが、本チームはその戦略目標達成に関して非常に貢献した。近年、スピントロニクスや量子コンピューターなどの研究が急速に進展しているが、それらの実現に向けて単一スピン検出の研究が果たす役割は大きく、本研究成果は、さらに広範で複雑な課題解決に本質的に寄与すると期待できる。さらに、本手法の市販装置への適用による研究領域の拡大も望まれる。