

「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」
平成 16 年度採択研究代表者

米田 忠弘

(東北大学多元物質科学研究所 教授)

「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」

1. 研究実施の概要

本研究のゴールは超高真空・低温で動作する ESR-STM/単一分子振動検出を行う走査型トンネル顕微鏡 (STM) 装置を開発することであり、その目標に向かって東北大学・東京大学・理化学研究所が研究の連携をすすめている。装置としては大変安定した STM 顕微鏡としての性能がまず求められる。そのような基本性能の向上として次のような成果を得ている。東北大学でサンプル位置安定性を向上させ温度によるドリフト量 5nm/day の性能を得た。この小さなドリフト量に対しても真の分子分解能を持った測定は容易ではなく、そのため東京大学でドリフト追跡システムを構築し サンプル位置安定性技術だけでは達成できないドリフトを信号処理で追尾する技術を開発した。またトンネル電流・ノイズ低減は東京大学での開発が進められトンネル電流の~1%信号変化を検知・その S/N 比を向上させることに成功した。次にスピンの検出には安定した精度の高い磁場の印加が不可欠であるが、Larmor 周波数 280-840MHz に相当する磁場の強さ 100-300 Gauss を磁場精度 \sim 0.3 Gauss で超高真空中で安定して印加することが可能となった。さらに高精度の検出のために磁場可変性・安定性が求められることから超伝導マグネットを用いた連続的で安定な可変磁場の発生とその環境下での STM 測定が安定して行える技術を理化学研究所で開発した。

これらの基本性能の向上にともない実験による新たな成果が得られている。代表的成果として (a) ESR-STM をもちいた単一スピンの測定に必要な高周波計測技術と超高真空・低温 STM の構築を行い ESR-STM 測定実験を開始した (b) 単一分子振動分光において分子トラッキング技術を開発、自動化した振動分光測定を可能とした。(c) 超伝導マグネットを用いた磁場中での安定した低温 STM 測定に成功しスピンと相関を持つ電子状態の空間的マッピングを示した

2. 研究実施内容

1) ESR-STM の構築と実験結果

この研究では、局在したスピンの磁場中で歳差運動を行う時、STM 測定において、その周期に同期したトンネル電流の変化が生じ、それを周波数分解することで単一スピンの検知

$\omega_L = e \hbar^{-1} B / \hbar$
 $B = 130 - 290G$
 $\omega_L = 390 - 800MHz$

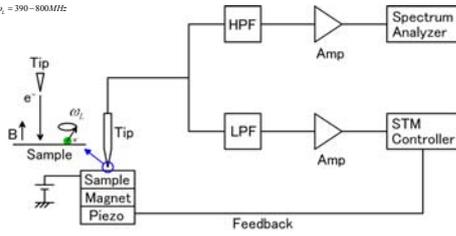


図1 ESR-STM 検出実験装置模式図 トンネル電流は位置制御用の低周波成分とスピン依存の高周波成分に分配される

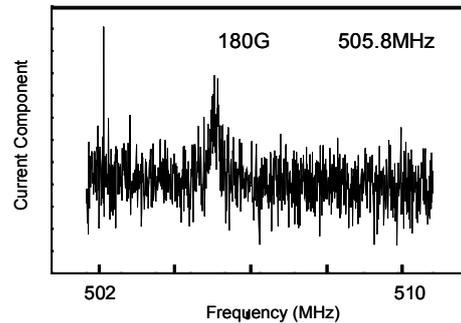


図2 シリコン酸化膜の ESR-STM 信号

する手法を考え装置を構築してきた(図1)。初期の段階としては大気中でのトンネル電流中の rf 信号検出システムの構築と、低温で動作する超高真空 STM の構築を同時に進めてきたが、それらを組み合わせたシステム構築が進んでいる。本年度には超高真空中でのシリコン酸化膜で図2に示すようなスペクトルを得ている。超高真空中で Si (111) 表面の清浄化と酸化を行い、極薄酸化膜上に STM 探針を置き得られたトンネル電流を周波数分解したものである。505MHz 付近に存在するピークは由来する孤立スピンの歳差運動に相当するものと考えられる。

ESR-STM は先駆的な Manassen らの実験と、最近示された Durkan らの実験が知られているが、いずれも室温での観測である。低温観察におけるメリットはドリフトと呼ばれる熱に由来する機械的不安定さを減少させ探針を試料である単一分子の真上に長時間固定できるという大きな特徴がある。また通常室温では単一孤立分子は表面上では静止して安定に存在することは少なく表面を動き回るため観測に困難が生じるが低温観察においてはこれら分子の動きは凍結することが出来る。しかしながら現在まで完成させ真空装置と組み合わせた rf 検出技法は、むしろ非常に簡便なものになっており、今後 rf 検出部分でさらなる性能の向上を図り、世界に先駆けて高い精度を持った ESR-STM 計測を実現する。

2) 分子トラッキング技術による STM による分子振動測定の自動化・高精度化

分子振動分光の測定精度を向上するためには、S/N比を向上させることが必須となるが、そのためには長時間空間的に同一の場所を測定することが必要となる。高い空間分解能を持った振動分光から得られる情報量の向上は計り知れない。そのためには装置の低温化とその温度安定性の向上を進めることが必要であるが、それだけでは温度ドリフトといわれる探針と試料の相対位置変化を完全に抑えることは出来ない。自動的に連続で長時間の測定を可能とするため、分子の位置変化を信号処理で検知し自動補正する技術の開発を行った。この技術はESR-STMにおいても必須の開発項目である。

図3に示すように、非弾性トンネル分光 (IETS) においてサーマルドリフトの影響を最小限に抑えることができS/Nの大幅な向上を見た。またこの自動化により従来では時間がか

かりすぎるため行えなかった、分子の動きを計測するアクションスペクトロスコピーを自動的に行い、分子のダイナミクスに関するデータベースの蓄積を得ることが出来た。

3) STM をもちいたスピン・電子状態の原子スケールマッピング

ESR-STM 開発において可変で安定した磁場の発生とその磁場中での STM 観察が重要であるが、本研究分野では超伝導マグネットをもちいた可変磁場中での STM 観察を可能とする高安定 ESR-STM の製作を進めている。前年度試作を終えた STM ユニットに引き続き、低温プローブの設計製作を行った。

その性能を示すため、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。さらに原子スケールでの電子状態マッピングに成功し、数 10meV 以下の低エネルギーでは、図 4 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。来年度は超高真空チャンバーを導入し、超高真空低温可変磁場下で、2GHz までの高周波対応の STM をシステムとして完成させる予定である。

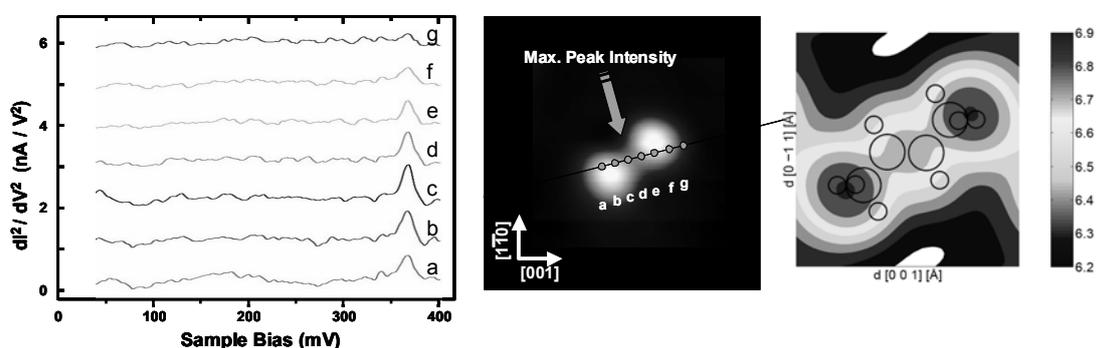


図 3 分子トラッキング技術を用いて自動測定されたブテン分子の STM 振動分光 (左)STM 振動スペクトル (中)ブテン分子の像と測定場所 (右) 計算により求めたブテン分子近傍での状態密度の分布

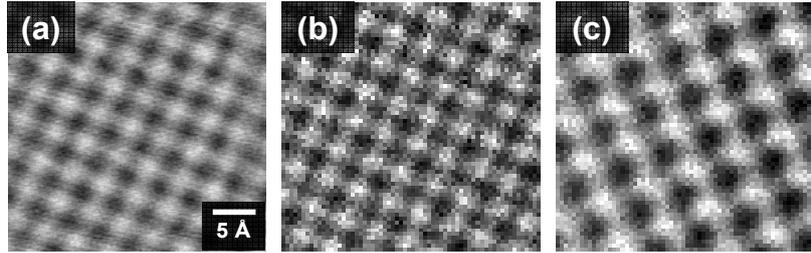


図 4 (a) : バイアス電圧+70mV、トンネル電流 50pA で測定した $\text{Sr}_3\text{Ru}_{207}$ の STM 像。 (b) (c) : (a) と同時に測定したコンダクタンス像。-68mV で測定した (b) は STM 像と同じ周期をもつが、-4mV で測定した (c) には $c(2 \times 2)$ 構造が観測されている。測定温度は全て 0.4 K。

3. 研究実施体制

米田研究グループ（東北大学多元物質科学研究所）

- ① 研究分担グループ長：米田 忠弘（東北大学多元物質科学研究所、教授）
- ② 研究項目：局在したスピンは磁場中で歳差運動を行うが、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検知する単一スピン ESR-STM 装置開発。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。

川合研究グループ（東京大学新領域創成科学研究科）

- ① 研究分担グループ長：川合 眞紀（東京大学新領域創成科学研究科、教授）
- 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。

山田研究グループ（理化学研究所）

- ① 研究分担グループ長：山田 太郎（理化学研究所、前任研究員）
- ② 研究項目：極低温 STM を用いた電子状態マッピングと新たに構築する ESR-STM を相補的に利用し、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。

4. 主な研究成果の発表

(1) 論文（原著論文）発表

- 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. 246102-5, 95 (2005).

- 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.
- T. Yamaguchi, T. Komeda, Observation of Ordered Arrays of Adsorbed Lysozyme by Scanning Tunneling Microscopy, Japanese Journal of Applied Physics 45 (2006) 2349.
- 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.
- 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.
- Hiroki Yamazaki and Hidenori Takagi, “CaB₃ - A new calcium boride stabilized by thin film epitaxy” Journal of Solid State Chemistry, Vol. 179, Issue 4, p.1003-1008 (2006).
- Hiroki Yamazaki, Nic Shannon and Hidenori Takagi, “Interplay between superconductivity and ferromagnetism in epitaxial Nb(110)/Au(111)/Fe(110) trilayers” Phys. Rev. B, Vol. 73, 094507 (2006).