平成 20 年度
実績報告

「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

個々のスピンを利用したデバイス応用が盛んに議論される中で、原子スケールでのスピン計測が注目を集めている。我々のグループにおいてはトンネル電流の高感度・高精度解析を原理としたSTM-ESR分光計測装置とSTM-分子振動分光(IETS)を開発してきたが、H20 年度には装置開発に加えて、それら開発された装置を用いた実際の物理測定においても成果が見られた。STM-ESR は、スピンのもつラーマー歳差検出をトンネル電子を用いて行うが、その固体素子との整合性の良さ、および原子分解能まで得られる空間精度から大きな可能性を持っている。STM-ESR 装置の開発では、前年度までに、そのピークの揺らぎについて飛躍的に精密な測定を可能とする装置を開発し、その原因について詳しく調べた。その結果、単一スピンに由来するピークと多数のスピンの平均の周波数分布の関係を世界に先駆けて示すことができた。単一原子・分子からの蛍光分光測定では単一分子と分子集団のスペクトルの違いの研究が最近 20 年間で進歩し、現在では生体分子の測定には欠かせない手法となっているが、単一スピンについてはこれが最初の報告である。今年度、平成 20 年度には、表面構造とスピン周波数の関係を精密に測定する装置が稼動し、原子レベルでの表面構造とスピンの Larmor 周波数についての関係を明らかにするデータを得た。極少量の酸素露出による Si(111)-7×7 表面に出現する酸素由来の構造として、Lyo らが最初に報告した分類に従うと(1)明るいアダトム、(2)暗いアダトム、(3)少し変化したアダトムの３つが観察される。本研究の結果、(2)ではダングリングボンドの消滅によりスピンが検出されないことが示された。(1)において最も高い確率でスピンが検出された、周波数分布は表面の各所で平均した場合にくらべ狭くなったがティップ由来と考えられる～2MHz 程度の分布幅が見られること、(3)では(1)と比較して化学シフトと思われる周波数変化が観察された。これらは原子スケールでのスピン情報からの化学分析の端緒となると考えられる。一方、STM 非弾性トンネル分光（STM-IETS）により、基板上に展開した鉄フタロシニン（FePc）分子の鉄 3d 準位に由来するスピン物性を調べ、基板と分子の相互作用がスピン物性に大きな影響を及ぼすことが明らかになった。同時に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ために、極低温強磁場 STM を用いて強

相関電子系を始めとする物質群の評価を行う他、この STM の技術を生かして高精度な ESR-STM を開発する。

2. 研究実施内容

①米田研究グループ（東北大学多元物質科学研究所）

H20 年度においては、超高真空環境下におけるスピン検出 STM を用いた単一スピントンネル電流の高感度・高精度解析を原理とした STM-ESR 分光計測装置と STM-分子振動分光（IETS）を開発してきたが、STM-ESR をもちいた単一スピンに関する論文発表[1)]、および開発した STM-IETS 装置を用いた最高水準の分解能を持った単一分子振動分光[2)]、およびカーボンナノチューブに関する電子干渉を用いた構造決定に関する論文発表[3)]を行った。

本研究では磁場中におかれたスピンが Larmor 歳差運動をすることで生じる、トンネル電流の高周波での変調を計測することに主眼を置くが、その高周波検知システムとして、検出感度を向上させ、かつ外部雑音誤認防止に有効な位相検知型スピン信号検知を備えたシステムが前年までに完成している。その模式図を図 1 (a)に示す。さらに本年度には表面の構造と ESR-STM スペクトルを精度よく同時測定できるシステムを利用し原子レベルでの表面構造とスピンの Larmor 周波数についての関係を明らかにするデータを得た。まず極少量の酸素露出による Si(111)-7×7 表面での表面状態を説明する。そこに出現する酸素由来の構造として、Lyo らが最初に報告した分類に従うと(1)明るいアダトム、(2)暗いアダトム、(3)少し変化したアダトムの 3 つが観察される。0.1L(1 L=1x10^{-6}torr s)の酸素に Si(111)-7×7 表面を露出した場合の STM 像を図 1 (b)に示すが、図 1(b)中の A、B、C はそれぞれ(1)、(2)、(3)に相当する。

表面上のこれらの箇所に探針を置いて得られたスペクトルの測定例を、図 2 に例を示す。(a)、(c)の STM 像は約 20 分の間隔を置いて得られたイメージであり、両方の像において白い丸の点でスペクトルを測定し、その結果を(b)、(d)に示す。像およびスペクトルは両者ともよい再現性を示しており、402.8MHz 付近にピークをもつ。

明るいアダトムでの 403MH z 付近でのピークは表面の別のサイトでも再現性良く観察されている。その様子を図 3 に示す。(a)、(c)の像の黒い三角で現された場所で得られたスペクトルを (b)、(d)に示す。それぞれ 402.6MHz、402.0MHz にピークが観察されている。

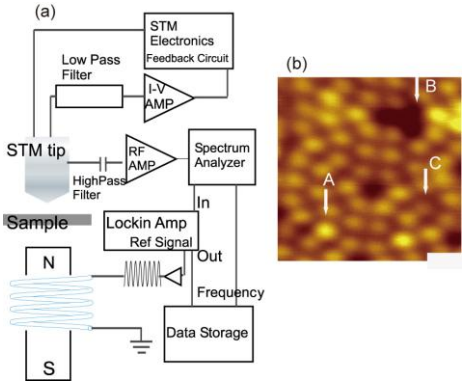

図 1

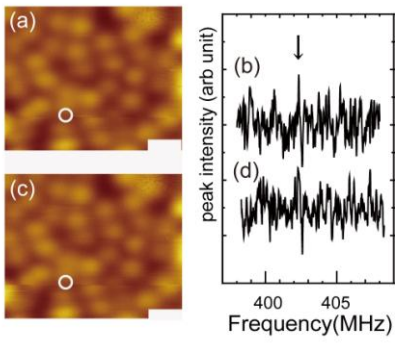

図 2

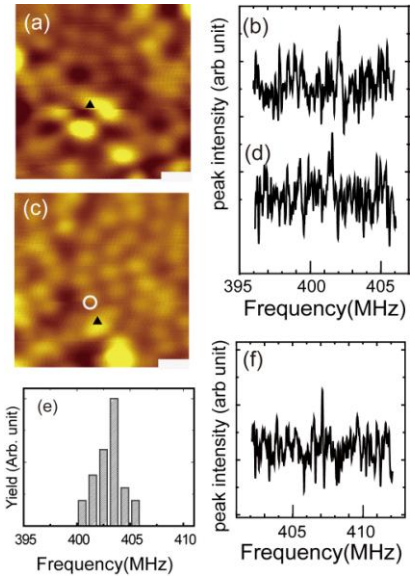

図３

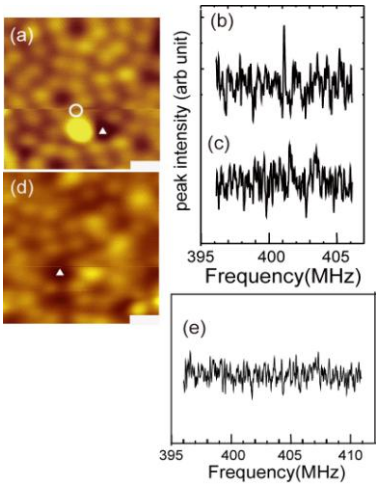

図４

ピークの周波数は位置によって敏感に変化し、(c)の像の明るい点の近傍での観察では、406.8MHz にシフトして観察されている（(f) を参照)。

(1)の明るいアダトムに関して特に重要な解析対象であると考え、(1)の周辺の測定点でのデータについてヒストグラムを作成した。ティップの位置が同一の明るいアダトム上にある条件で測定された連続する 140 のスペクトルのうち、25 個についてピークが認められた。これは前年度報告した、同じ条件で作成したシリコン酸化表面を平均的に観測した場合の、ピーク検出割合~1%に比べて 20 倍近く増加しており、明るいアダトムがこの表面の主要なスピンセンターとして働いていることを示している。図 3(e)

その周波数分布は半値幅が 2MHz 程度の狭い範囲に収まっている。半値幅は狭くなったとはいえ有限の値を持っているが、その理由としては探針とアダトムの表面横方向の位置関係が少しずつずれており、またスピン周波数は表面のストレスに強く依存することが ESR の研究でよく知られていることから、探針が作る表面ストレスの違いによって生じていると考えられる。

(2)の暗いアダトムに関して、スピン由来のピークが観察されない。暗いアダトムは図４の(a)、(c)にける白い三角の部分であり、観察したスペクトル(c)、(e)にピークが現れないことに対応している。その機構としては、暗いアダトムがアダトム直上に酸素原子が位置し、ダングリングボンドと直接結合することから、その結合がスピンセンターを消滅させスピン信号が検出されないと考えられる。

これら(1)(2)以外にも(3)で分類される酸素の影響を受けたアダトム（それらは(1)や(2)の近傍に存在することが多いが）において周波数が異なるスピン信号が検出され、(1)よりも 5-6MHz 高い周波数に中心を持った分布を示していることが明らかになった。この出現理由は、ダングリングボンドに影響を受けていないアダトムにおいても、金属的な性質は表面準位のバンド的振る舞いから生じていると考えられ、周辺に酸化した表面種が存在することでバンドの周期性が乱され金属的な性質が弱まったためスピン信号が明らかになった

と考えられる。
　これらは原子スケールでのスピン情報からの化学分析の端緒となると考えられる。

②川合研究グループ（東京大学新領域創成科学研究科）
　FePc 分子の鉄 3d 準位に由来するスピン物性を調べ、基板に吸着することによる分子の対称性の低下がスピン状態や磁気異方性に及ぼす影響を明らかにすることを目的に STM-IETS や軟 X 線光電子分光により研究を行った。
　Cu(110)および Cu(110)(2 x 1)-O 再構成表面に FePc 分子を蒸着し、試料温度 400mK および可変印加磁場 0～11 テスラの条件で STM-IETS 計測を行った。STM-IETS の結果を補足するために SPring8 において Fe2 p の内殻光電子分光スペクトルを測定した。
　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 CuO 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、±1.9mＶと±4.7mＶ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 0～11 テスラに変化すると、ステップは徐々にシフトし１１テスラでは±3.7mＶと±5.7mＶ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 のスピン状態は 3 重項で、零磁場分裂を示すパラメーターD＝－3.8meV、E=1.0meV と求められた。バルク試料では D＝8.7meV、E=0meV 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、吸着によりスピン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 のスピン状態は一重項になっており、基板との相互作用によりスピン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。

③山田研究グループ（理化学研究所）
　スピンの関与する強相関電子系の典型例として遍歴メタ磁性体 $Sr_3Ru_2O_7$ に着目した研究を継続した。昨年度まで、Ru サイトにドープされた Mn、Ti 不純物近傍の電子状態をトンネル分光イメージングによって調べ、両者は全く異なる d 電子数やスピンを持っているにも関わらず、極めて似通った不純物電子状態を持っていることを見出した。本年度は、不純物サイトと、そこから離れたサイトでのトンネルスペクトルを詳細に比較することで、Mn と Ti の差異を抽出することに成功した。また、磁化や電気抵抗といったバルクの物性が Mn ドープと Ti ドープでどのように変化するかを調べ、いずれの場合もドープ量に比例してメタ磁性に伴う磁化のトビが減少することを見出した。比例定数から、不純物近傍の数 nm 程度の範囲でメタ磁性が抑制されていることが示唆されたが、この大きさはトンネル分光イメージングで観察した、電子状態が変化している範囲とほぼ一致している。
　また、昨年度に引き続き、低温 ESR-STM の開発を継続している。STM としての基本性能は確認し、ラジカル分子を試料として ESR 信号の検出を試みているが、未だ成功していない。今後、

他の試料を用いることを検討している。また、測定時間を延ばすために、新しいデュワーの取り付けやシステムの調整を行っている。
これらの STM による研究に加え、 超伝導体／非磁性常伝導体／強磁性体界面のマクロな物性探索を行っている。今後 STM と組み合わせて評価することも検討したい。

3. 研究実施体制

（１）米田研究グループ（東北大学多元物質科学研究所）
①研究分担グループ長：米田 忠弘（東北大学、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。

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

（３）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（独立行政法人理化学研究所、専任研究員）
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. 研究成果の発表等

（1）論文発表（原著論文）

1. Distribution of frequencies of a single precessing spin detected by scanning tunneling microscope, T. Komeda, Y. Manassen, Appl. Phys. Lett. 92 (2008) 212506.
2. Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy of an Alkanethiol Self-Assembled Monolayer Using Scanning Tunneling Microscopy, N. Okabayashi, Y. Konda, T. Komeda, Phys. Rev. Lett. 100 (2008) 217801
3. Chiral Vector Determination of Carbon Nanotubes by Observation of Interference Patterns Near the End Cap, M. Furuhashi, T. Komeda, Phys. Rev. Lett. 101 (2008) 185503
4. Synthesis and conductance measurement of periodic arrays of gold

nanoparticles, Y. Kakefuda, K. Narita, T. Komeda, S. Yoshimoto, S. Hasegawa,Appl. Phys. Lett. 93 (2008) 163103.

5. Study of Friction of CO Molecule Adsorbed on Pt(997) Surface,T. Takaoka, T. Komeda, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 19969-19978.
6. Magnetic structure of periodically meandered one-dimensional Fe nanowires、Susumu Shiraki, Hideki Fujisawa, Tetsuya Nakamura, Takayuki Muro, Masashi Nantoh, and Maki Kawai, Phys. Rev. B 78 (2008) 115428, 1-6.
7. Characteristic energy band values and electron attenuation length of a chemical-vapor-deposition diamond (001)2 × 1 surface, S. Kono, T. Saitou, H. Kawata, T. Goto, Y. Kakefuda, T. Komeda, Surf. Sci. 603 (2009) 860–866.

（2）特許出願

平成 20 年度 国内特許出願件数： 0 件（CREST 研究期間累積件数： 0 件）