

「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單一分子の振動分光・ESR 検出装置開発」

1. 研究実施の概要

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、H18 年度には次のような研究を実施し成果を収めた。

STM-ESR 装置の開発では超高真空環境下におけるスピニ検出 STM の設計・試作を行い、スピニが磁場中で行う Larmor 歳差運動と同期した周波数にトンネル電流成分が存在することを検知した。これは今年度に実施した（1）位相検知型スピニ信号検知システムの構築と（2）データの長時間蓄積と統計処理を自動化したことが有効であったと考えられる。前者は、高周波信号の検知において検出感度の向上と外部雑音を低下させることに効果があり、また後者は検出効率が低い中で真の信号を見つけ出すことに貢献したと考える。ESR-STM 測定において過去に例を見ない高い精度で信号が検出された。

この装置を用いて、通常の ESR を用いてすでに実験が行われているシリコン(111)-7x7 清浄表面および極薄酸化膜におけるスピニ測定実験を行った。結果、位相検出 ESR-STM はスピニ由来のピークを検出し、そのピークの周波数は磁場に比例する変化を示すことを観測した。それに加えて、各スピニの環境が不均一であるためピークの出現周波数が、通常の ESR と同じく広がること、またピークの分裂が生じることなどが測定された。これらは原子スケールでのスピニ計測に特有な振る舞いと考えられる。

STM-分子振動分光においては 400mK、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 システムを使って、Cu(110)表面でのマンガノセン、Mn(C₅H₅)₂ の吸着状態を調べた。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 と五員環の間の逆対称伸縮振動モードが 43meV 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。

極低温 STM を用いた、電子状態マッピングにおいては、劈開性が強く STM 観察に理想的な表面を容易に構築できる強相関系である $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ や $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ を研究対象とした実験を行った。強磁場極低温超高真空 STM を利用し、電子状態およびスピニン状態マッピングを行い、孤立不純物周辺や界面における誘起スピニン状態と巨視的物性との関連を明らかにした。

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）

1. はじめに

H18 年度においては、超高真空環境下におけるスピニン検出 STM を設計・試作を行った。その結果、実際の ESR-STM 信号の測定実験が可能となり、シリコン酸化膜やラジカル分子蒸着膜を用いた実験を行った。高周波検知システムとしては検出感度を向上させ、かつ外部雑音誤認を防ぐために有効な位相検知型スピニン信号検知システムを新規に構築し、信頼性の高いデータの取得に成功した。またこのシステムの真空組み込みが成功したため、超高真空中でシリコン酸化膜を用いた実験を行うことが可能となった。すでに報告されているシリコン(111)-7x7 清浄表面および極薄酸化膜における通常の ESR 実験をベースとして、ESR-STM 実験を行った。清浄表面を数 L ($1\text{L} \sim 1 \times 10^{-6}$ torr sec) の酸素に暴露した表面について、位相検出 ESR-STM はスピニン由来のピークを明瞭に検出することに成功した。そのピーク周波数は磁場に比例する変化を示し、Larmor 周波数が磁場と正比例の関係を持つことから、スピニンによって引き起こされた Larmor 歳差運動に同期したトンネル電流の変化を捉えられたと考える。ピーク位置を統計処理したヒストグラムでは通常の ESR で得られた共鳴周波数分布と似た分布を示しており、通常の ESR と空間的に平均した ESR-STM が同様のスペクトルを与えることを示した。すなわち、今回の ESR-STM で得られたデータにおいては、個別のスピニンで得られたスペクトルはシャープな周波数分布（半値幅 $\sim 0.2\text{MHz}$ ）を与えるが、長時間の測定で探針が移動することにより表面横方向で平均化されたスピニン情報においては $\sim 10\text{MHz}$ の幅をもったブロードな周波数分布を与えるということを示している。このピークの広がりは各スピニンを取り巻く環境に差があることをしていることが理由のひとつとして考えられる。本実験は単一スピニンの計測と通常 ESR の間を橋渡しする情報を与え、今後 ESR-STM をもちいてどのような計測が可能か、明瞭な指針となると考える。

これらのスピニン検出の要素技術を組み込んだ、低温で超伝導マグネット中で動作するスピニン検出 STM を開発することは、单一分子のスピニン検出の意味でも、また分子フリップの相補的な情報と組み合わせる意味においても重要である。したがって、4 K よりさらに低温で磁場中で動作する STM の開発も同時に進めており、すでに得られている単一分子を追跡するトラッキング技術との組み合わせによって、単一スピニン検出 STM 装置の完成を最終目標装置とする。

2. 装置・検出回路の構築

2. 1. ロックインアンプに用いた位相検知 STM-ESR 信号検出手法

ESR-STMにおいては Larmor 歳差運動と同期したトンネル電流の高周波な電流の増減を検出しようとするが(図1)、検知しようとする周波数である数百 MHz ~ 1 GHz の周波数帯は様々な用途で利用されている周波数帯であり、携帯電話やテレビ信号なども含まれる。従ってこれらの信号が突発的に検知されることは十分ありえる。そのような可能性を除去する方法として有力なのがロックインアンプをもちいた検出方法である。磁場として固定磁場に 1~10KHz 程度の周波数をもつ交流磁場を印加したもの要用いる。そのことによって交流成分に一致する周波数の信号が磁場に由来する信号であるという原理から信号の確度が上昇する。

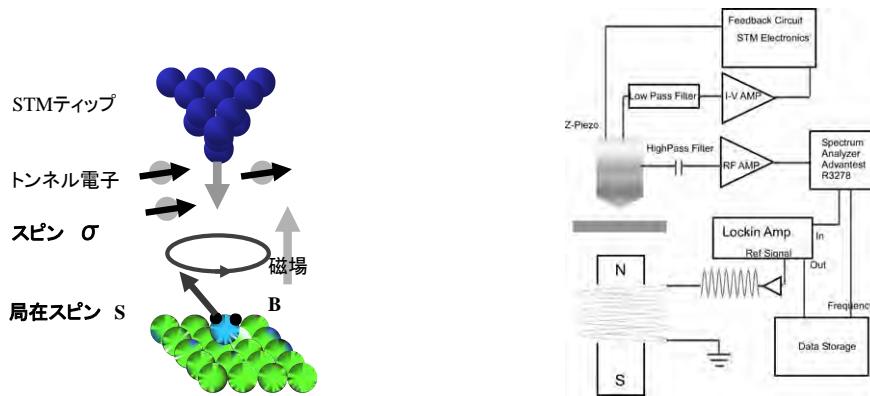


図1(左図) STM を用いた ESR 信号検知の動作原理。磁場 B の中に置かれた局在スピン S の歳差運動とトンネル電子のもつスピン σ から形成される交換相互作用エネルギー J ($S \cdot \sigma$) に比例したトンネルバリアの増減がトンネル電流に影響し、Larmor 歳差運動に同期した周波数を与える。

図2(右図) ロックインアンプを用いた位相検知 STM-ESR 信号検出回路構成。永久磁石による静磁場に加えてコイルによる変調磁場が重畠した状態で測定し、信号検出確度が増大する。

2. 2. 位相検知 STM-ESR 信号検知計測回路構成

位相検知 STM-ESR 信号検知システムを完成させた。このシステムは超高真空・液体窒素温度で動作するシステムとしては世界に先駆けたものである。システム構成図を図2に示す。ここでは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成のために用いる。コイルにより作成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畠される。信号検出においてはトンネル電流における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來の交流成

分の検出に用いる。変調磁場を印加したときロックインアンプからの出力は微分形の形となる。

2. 3. データ解析システム

位相検知 STM-ESR 検出方法は発生させる変調磁場の周波数に同期した信号を検知することから外部ノイズ信号の誤認識を減少させることができ、相対的な検知感度も向上させることが出来る。しかしながら単一スピニによって変調されるトンネル電流は S/N も小さくまた出現の確率も小さい。このようなノイズに埋もれた信号を検知するのにはデータを統計的に処理することが最も適当である。そのためにはある周波数帯域を繰り返しスキャンしそのデータを統計的処理によって解析する方法を用いた。データはデータロガーに蓄積され。ESR-STM シグナルとノイズを識別する方法として（1）微分系のピーク形状を持つこと（2）ピーク幅、および（3）peak-to-peak の強度などを用いて識別した。

3. 実験と結果

3. 1. Si 酸化膜表面で期待される ESR 信号

通常の ESR のセットアップをもちいた表面 ESR 手法によって極初期の酸化シリコン表面でのスピニ検出はすでに報告されている（図 3）。極薄酸化膜では基本的に表面上のダングリングボンドが ESR シグナルの起源であり、これは P_{s0} スピニセンターと呼ばれる。酸化はこれらダングリングボンドが酸素原子によって消滅していく過程であるから清浄表面 7x7 構造において P_{s0} の強度が最も強くなると予想されるが、実際に得られた ESR 信号は図 3 で示すように、極初期の酸化すなわち数 L ($1L = 10^{-6}$ torr sec) の酸素露出によって、最も強いピークが検出されている。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考えられる。金属的な電子状態のため緩和時間が非常に短く、ピーク幅は大変広いものとなり、清浄表面で ESR 信号が非常に弱い原因となっていると考えられる。清浄表面から、わずかな酸素露出で ESR 信号が増加しているように見えるのは、この電子状態が局在化し緩和時間が長くなつたことによるものと思われる。我々の実験においても、 P_{s0} を表せる信号を取るために清浄表面を～3 L の酸素を露出することにより極薄い酸化膜を得たものに対して実験を行つた

3. 2. ESR-STM 信号測定の結果

Si 酸化膜表面で測定した位相検知 STM-ESR の結果について報告する。試料として清浄面に～3 L の酸素を露出した Si(111)-7x7 表面を用いたが、この表面は通常の ESR をもちいた表面 ESR 手法で最も強い ESR 信号が検出されている。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見ると（図 4），この周波数 414～416 MHz 付近に見られるピークが ESR-STM 信号と考えられるが、そのピークについて説明する。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で現れる

と考えられる。また、変調磁場は信号の半値幅程度になるようにコイル電流を調整してあるため、幅~100KH z 程度の微分形になることが予想される。ま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、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。ノイズの標準偏差 (RMS) σ をまず決定し、その後先ほど述べた微分形のピークに對してその peak-to-peak の強度の分布を計測した。その結果、ESR-STM 信号として判断するには 7σ を基準にして、それより大きい強度をもつもののみを選ぶこととした。これらをトンネル電流が無い場合と比較する。図4 に示したピークはこのような特徴の条件を満足する。このようなピークは現在の検知回路ではイールド 1%程度の割合で出現する。このピークは単一スピニからの信号と考えている。

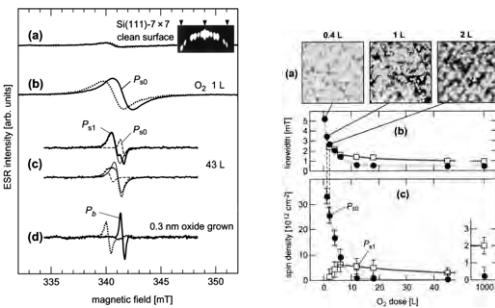


図3 通常のESRで得られたシリコン極薄酸化膜のスペクトルESR信号。 P_{S0} はシリコンのダングリングボンド由来の信号と考えられる。(T. Umeda, et al.Phys. Rev. Lett. **86** (2001) 1054.)

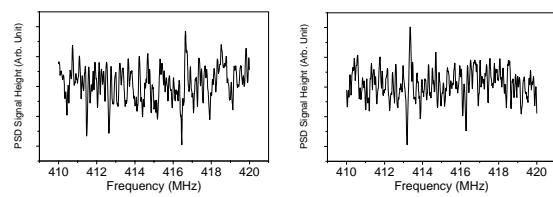


図4 3Lの酸素を露出したSi(111)-7x7表面を用いた得られた極位相検知STM-ESR信号。中心周波数414MHz(147Gaussに相当),にピークが観測される。測定条件は次のとおり。SPAN = 420-432 MHz, BW = VBW =30 KHz, SWT = 30 sec. STM-ESRのピーク分布

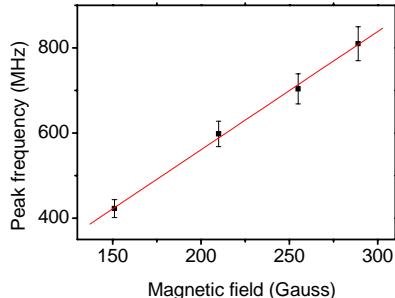


図5 ピーク位置の磁場強度依存性。図4で示した信号の磁場依存性。赤でしめした直線はその直線近似であり傾きは $1\text{mT}=28\text{MHz}$ に近い値を示す

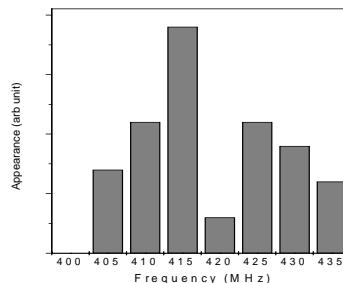


図6 図4で示したピーク位置のヒストグラム

磁場の変化によるピーク周波数変化を図5に示した。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 Larmor 周波数が $\omega_L = g\mu_B B / \hbar$ 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 Larmor 周波数によって変調されたトンネル電流であることに矛盾しない。これらよりスピニにより変調されたトンネル電流の変化を検知する事に成功したと考える。

また図4の2つのグラフに見られるように、ピークそのものは鋭いが、その中心周波数は互いにずれている。ピークの中心周波数を統計的に表したものと図6に示す。周波数は~10MHz程度の半値幅で分布しているが、これは図3の通常のESRで得られたピーク幅に近い値を示している。これは単一スピンからのピークは鋭いピークを与えるが、各スピンの周辺環境に違いがあり、広い半値幅を持つピークになっていると考えられる。また中央420MHz付近にディップをもっており、この構造は再現よく出現する。また静磁場を約2倍にしたとき、これらの分裂幅がそれにつれて増加することから、2つ以上の成分が近接した周波数に存在することが考えられる。

②川合研究グループ（東京大学新領域創成科学研究科）

H18年度においては、400mK、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システムを使って、以下の研究を行った。

(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、±5meV、±36meVに束縛並進、束縛回転振動モードの観測に成功し、建設したSTMシステムのハイパフォーマンスを示した(図7)。

(2) 単一スピン検出のために、Cu(110)表面でのマンガノセン、Mn(C₅H₅)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と五員環の間の逆対称伸縮振動モードが43meV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7)。

マンガノセンは、高スピン状態(6重項状態)をとることが知られており、11テスラ、600mKにてゼーマン分裂の観測を試みている。並行して試料バイアス電圧ノイズの低減やトンネル電流計測系の高度化を進めている。

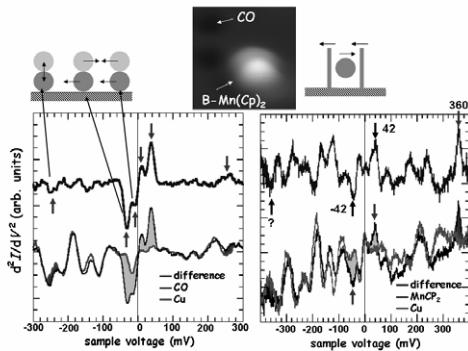


図7 Cu(110)表面に吸着したCO分子、マンガノセン分子で測定した非弾性トンネルスペクトル（IETS）の例。CO分子について、 $\pm 5\text{meV}$, $\pm 36\text{meV}$ に束縛並進、束縛回転振動モード、マンガノセン分子でMnと五員環の間の逆対称伸縮振動モードが 43meV に明瞭に観察されている。

③山田研究グループ（理化学研究所）

平成18年度には極低温強磁場で動作するSTMを用いて、表面電子状態の不純物効果の検出に成功した。 $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ の基底状態は、Mnを5%程度ドープすると常磁性金属から反強磁性絶縁体へ変化する。このような強相関系における電子相変化の起源を单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。本年度は、孤立不純物の電子状態を確立するため、Mnを0.5%ドープした試料に対して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ドープ試料のSTM像には、図8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はずれている。この種の輝点Cは、ドープ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ドープ量から期待される値と一致することから、最表面直下の 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も支持される。既に包括的なスペクトルの磁場依存性、磁場中の電子状態マップを取得しており。現在、解析を進めている。

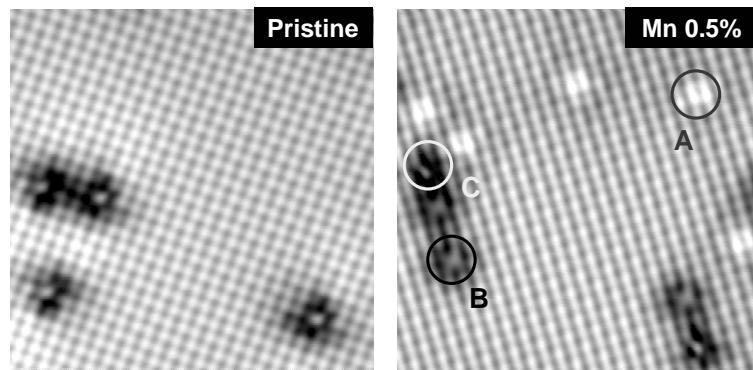


図8 $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ 、及び Mn を Ru サイトに 0.5% ドープした試料の STM 像。輝点 C は両者に共通に観測されるが、輝点 A、B は Mn ドープされた試料に固有であり、個々の Mn 原子の影響を反映していると考えられる。走査範囲は 10nm×10nm。

同時に、電子状態マッピングとの同時計測、系統的磁場変化の測定による g 値の精密測定を念頭に、低温超高真空磁場可変 ESR-STM の開発を行っているが、本グループでは、心臓部の超高安定ユニットを検討し、ESR-STM で扱う微小高周波信号の減衰、反射を防ぐために室温部から STM までの長さを 600 mm 以下に抑えた装置を開発した。さらに 0.1 T の小型超伝導磁石によって、系統的かつ安定した磁場下での実験が可能な設計となっている。本年度通常の STM としての動作確認を終え、超高真空系の組み付けを行っている。

④各グループの連携

ここではそれぞれのグループで開発されている技術がいかに融合して、単一スピンの解析装置として発展させようとしているか述べる。川合研究グループにおいては單一分子振動分光の測定において、長時間にわたって單一分子の直上でスペクトルを得るために探針-試料間の相対位置を一定にする開発がなされたが、ハード的には4K より更なる低温化によってもたらされる安定性の開発、ソフト的には分子を追尾する電源の開発であった。これらはマクロとミクロでのスピンの振る舞いの違いが見えてきた ESR-STM においても必須な技術であり、これらの技術をコンバインし局所的なスピンの解析、特に空間分布の測定をすでに開始している。また山田グループにおいて開発されている安定性の高い磁場中の STM・STS 観察は、よく制御された磁界の発生・測定について ESR-STM における Larmor 級差運動周波数の精密化において必要な技術である。これら理研において実現された磁場発生装置を ESR-STM に組み込むことも開始している。このようにすべての開発は単一スピン計測装置作成にむけて協力している。

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（東北大学多元物質科学研究所 教授）

②研究項目

- ・局在したスピニ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ニン ESR-STM 装置開発。低温化で期待される單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所）

①研究分担グループ長：川合 真紀（東京大学新領域創成科学研究所 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 を用いたスピニン情報および單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 先任研究員）

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、強相關電子系における電子不均一や強磁性超伝導界面など、スピニ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）

国内

- 強相關酸化物表面の電子状態，花栗哲郎，表面科学 27, 226-231 (2006).

国際

- M. Furuhashi, T. Komeda, Direct Observation of Molecular Orbital at Carbon Nanotube End Japanese Journal of Applied Physics 46 (2007) L161.

- 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.

- T. Takaoka, T. Komeda, Collision-induced migration of CO on Pt(9 9 7) surface, Surf. Sci. 601 (2007) 1090-1100.

- 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).
- Development of high-field STM and its application to the study on magnetically-tuned criticality in Sr₃Ru₂O₇, T. HanaguriJournal of Physics: Conference Series 51, (2006) 514–521.
- Proximity effects in superconductor/normal-metal/ferromagnet trilayers, H. Yamazaki, N. Shannon, H. Takagi, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 310, 2217-2218 (2007).
- Interplay between superconductivity and ferromagnetism in epitaxial Nb(110)/Au(111)/Fe(110) trilayers
H. Yamazaki, N. Shannon, H. Takagi, Physical Review B 73, 094507 (2006).