

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 5 月 24 日現在

機関番号：11301

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2013～2017

課題番号：25110005

研究課題名(和文)単一分子磁石・基板の接合界面におけるスピンドYNAMICS

研究課題名(英文)Study of spin dynamics of single molecule magnet at interface

研究代表者

米田 忠弘(Komeda, Tadai ro)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：30312234

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 72,500,000円

研究成果の概要(和文)：分子の組織化とそれによる機能創製の土台となる表面の設計と計測・物性制御が目標とし、特に分子スピンと分子電流の相互作用の学理探求と、その応用展開を目指し研究を行った。成果として、磁性分子における単一スピン物性評価手法として、近藤共鳴を用いた検出手法を開発、脱水素化による2層ポルフィリン・テルビウム錯体を用いた単一分子磁石特性のON/OFFに成功し、また銅コロール分子のスピンの空間分布を可視化した。原子レベルで磁気特性を測定可能なスピン偏極走査トンネル顕微鏡(SP-STM)の手法を開発、ナノ磁性材料に関する最も重要な特性である磁気異方性エネルギー(MAE)をナノ構造と同時に可視化・測定に成功した。

研究成果の概要(英文)：This group has set the research target on the designing, characterization and control of surfaces, which should provide infrastructure of the 'molecular architect'. Special attentions have been paid for the phenomena formed by the interaction between the molecular spins and the conduction electron. We have demonstrated that the Kondo resonance, which is a spin-screening effect of the conduction electrons for an isolated spin, can be used as a useful technique for characterizing the spin of magnetic molecules. This has been shown for the cases of the Cu corrole molecule and the porphyrin double-decker complex of Tb atom. For the latter, we showed that a dehydrogenation can switch ON/Off of the single molecule magnet (SMM) properties. In addition, we have developed spin-polarized STM (SP-STM) to characterize the direction of the spin in nano materials. This has been applied for the determination of the magnetic anisotropic energy (MAE) of Co bilayer film on Au(111) surface.

研究分野：表面物理・表面科学 磁性分子

キーワード：近藤共鳴 単一分子磁石 分子マニピュレーション スピン計測 スピン偏極走査型プローブ顕微鏡
スピントロニクス

1. 研究開始当初の背景

有機 EL ディスプレイが実用化に至り、有機トランジスターや有機太陽電池に関する開発競争が国内外で活発に行われるなど、有機薄膜の光・電子機能に関する研究はめざましい進展をみせている。また、スピン軌道相互作用の小さな軽元素から構成される有機材料をスピントロニクスに利用する研究も広がりを見せている。一連の研究において、さらなる高機能化、微小化のためには、薄膜を構成する個々の分子の電気伝導度特性や劣化機構、電極との接合様式が特性に与える影響を原子レベルで解明することの重要性が指摘されている。単一分子の電気伝導度計測に関してもここ数年急速な進展を見せている。1974年に Aviram と Ratner によって提案された「分子整流器」は、多くの研究者の興味をひき、分子設計技術と電極-分子-電極システムの作製および電気特性計測技術の発展をもたらした。2000年までは技術的な難しさから、有機単分子膜を用いた擬似的な単分子計測が中心であったが(第1ステージ)40年を経てようやく実験的に整流性が確認されるに至り(Tao 2009)精密な分子設計による高機能のスイッチング素子の作製が期待されている。分子合成においては、日本のグループが高い技術を有し、整流特性を示す分子をはじめ、長さ100nmを超える分子ワイヤーなども合成され、電気伝導度の長さ依存性や温度依存性も計測可能となっている(多田 A03-4・浅井美 A03-1 2012)。さらには、強磁性電極間に分子を挿入し、スピン注入および輸送特性の計測も可能となっている。

すなわち、電極-分子-電極システムにおける単一分子の電気伝導度計測手法はほぼ確立し(第2ステージ)分子の持つ短所である熱的不安定性やゆらぎを克服し、個々の分子の損傷や誤動作を集団としてカバーする分子の組織化と協働現象による機能の発現に挑戦すべき第3ステージに入ったといえる。一方、走査トンネル顕微鏡(STM)を中心とする表面計測技術も10Tの強磁場中、1K以下の極低温下での計測が可能となり、清浄表面に固定した分子の電子構造、振動構造、スピン状態を原子分解能で解析するに至っている。特に、分子のスピン自由度の利用は、スピントロニクス分野および量子情報分野における新しい演算処理につながる重要な課題として注目が集まっている。分子の持つ電子の配置ひとつでスピン状態が変化することも確認されており(米田 A02-1 2011)より高度な構造設計によりスピン制御による演算も可能になると期待できる。

工学的に有用な信号処理機能へ導き利用できるようにすることが分子アーキテクニクスの目指すところである。しかしながら、その実現にはさまざまなゆらぎやノイズが障害となる。一方、生物はゆらぐ環境の中でノイズを巧みに利用しながら極めて高いエ

ネルギー効率で機能している。個々の素子が損傷または誤動作しても、集団として機能を維持している。無機半導体分野では、生物の手法に学び素子の非線形性とダイナミクスを利用しノイズやゆらぎとの共存協調を目指す研究に期待が寄せられている。こうした手法は有機分子材料との親和性が高く、単一分子エレクトロニクス研究の第3ステージを展開する際の有力なアプローチとなる。

2. 研究の目的

本グループは、有機分子スピンと分子電流の相互作用の学理追求と、その制御による応用展開を目指す。特に単一分子で磁石の性質を示す、単一分子磁石(SMM)に注目する。磁性金属原子だけでは得られない、分子特有の配位子を利用したスピンを保護・制御する手法を駆使することで、発現が期待される新奇な量子効果の物理化学的な学理探求と、スピンを利用した電気伝導の新しい制御手法の開発を目指す。

また一方で、本研究領域では「分子アーキテクト」による分子の組織化とそれによる機能創製が目標になるが、その「土台」となる表面の設計と計測・物性制御がA02班の役割である。そのなかで我々研究グループは超高真空極低温で動作する走査型トンネル顕微鏡(STM)を主たる手法とした、単一スピンレベルの空間分解能を持ったスピン測定装置を駆使、トンネル電流の精密分光による非弾性トンネル分光、フェルミ準位付近の近藤状態の検出、などの手法を高度化して単一分子伝導研究に資する制度を持った計測手法を開発すると同時に、単一分子伝導に最適な基板の探索を行う。

3. 研究の方法

本研究領域では、単一分子の組織体が協働し、発現する機能の創成、およびそれを電流・スピンの輸送として取り出すことを目標とする。これは、精密に設計された分子を、幾何学的・電子的構造の規定された物質表面上に、接続方法を制御して配置する「分子アーキテクト」を創ることから始まる。そのために必須の要素技術である「土台」となる表面の設計と計測・物性制御がA02班の役割である。そのなかで我々研究グループは(1)スピン注入(2)単一分子磁石をキーワードに進める。その特性計測においては、従来のマクロな分析手法では明らかにされないことが多く、局所的で、構造と物性の同時測定が可能な分析手法が必須である。

研究手法として、超高真空極低温で動作する走査型トンネル顕微鏡(STM)を用いて、高い合成技術をもつA01班メンバー、小川(阪大)から単一分子磁石分子、宇野(愛媛大)家(阪大)から外部刺激反応型分子、およびフォトクロミック・エレクトロクロミック分子の提供を受け、スピン状態を明らかにし、それが伝導電子と相互作用して生じる磁性

抵抗に注目し、その発生機構の学理追求と応用を目指す。世界的に見ても高分解能測定が可能な装置を駆使して、トンネル電流の分光によってスピンの生成されるフェルミ準位付近の近藤ピークの検出および、我々が開発している孤立スピンの磁場中でラーマー歳差運動することをトンネル電流の高周波成分の検出で捉えようとする ESR-STM とを相補的に用いて、研究を遂行する

4. 研究成果

(1) 水素付加・脱離による単一分子磁石特性制御に関する研究

トンネル電流による分子操作は、トンネル電流が原子レベルの極微空間に集中することから単分子単位の操作が可能である。さらに分子操作とスピン制御を組み合わせることで、単一スピンの制御を可能とする技術を検証するのに最適なツールである。具体的には、「いかなる分子コンフォーメーション変化で分子のスピンの変化・制御可能か」という実験と、「空間的に制御可能なトンネル電流で実際の分子の操作が可能か」という2つの大きな問題を実空間で解決することができる。

ここでは水素化されたテルビウム・2層ポルフィリン錯体(2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-octaethylporphyrin (OEP)-TbIII double-decker complex, (TbIII(OEPH)(OEP))を用いてそれを実証する。先行研究で TbIII(OEP)2 は単一分子磁石であるが、その窒素原子に水素原子を付加した TbIII(OEPH)(OEP)分子は単一分子磁石の性質を失うことが示されており、また同時にリガンドの対電子も消滅する。実験では TbIII(OEPH)(OEP)分子の単分子膜を作成し、STMで観察後、ターゲット分子にトンネル電流を注入する。ここでは1.5Vのエネルギーを持つトンネル電子を注入した。その結果、ターゲット分子のみが明るい分子に変化した。第一原理計算と組み合わせることで、この明るい分子がトンネル電流によって誘起された脱水素によって作成された TbIII(OEP)2分子であることが示された。そのスピンの挙動は、トンネル電流の分光によって原子分解能を持って検知することが可能である。そのためには、分子のスピンのによって形成される近藤共鳴を検知することで調べる手法を用いた。図1のトンネル分光スペクトルに示すように水素化された Tb(OEPH)(OEP)分子ではフェルミエネルギー付近には構造が現れない。しかしながら、脱水素化後の分子においては明瞭な凹型のディップが観察できる。これは分子スピンによって形成される近藤共鳴を観察したものであり、脱水素化で単一分子磁石の挙動が復活したことを示している。

この実験はトンネル電流注入で分子の脱水素化を単一分子単位で実現することが可能で、その化学変化で、単一分子磁石の挙動

を誘起できることを示した。分子操作は原子分解能を持って正確に制御することができ、図の右に示したように、単一分子の脱水素化から、パターン化された単一分子磁石の構造作成が可能であることを示している。この方法を用いれば、任意の構造を持つスピン分布における、スピンの挙動を検知することが可能である。

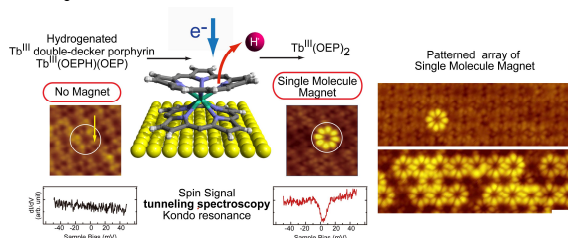


図1 トンネル電流の注入による単一分子磁石のパターニング。水素化されたテルビウム・2層ポルフィリン錯体(2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-octaethylporphyrin (OEP)-TbIII double-decker complex, (TbIII(OEPH)(OEP))にトンネル電流を注入することで脱水素化。

(2) 分子軌道に依存した近藤共鳴の空間分布に関する研究

ポルフィリン・フタロシアニン分子ファミリーの中で、コロールはその価数 2-, 3-に対するエネルギー差が小さく揺動し、その時中心の金属の磁性が変化することから、スピン磁性を制御する分子材料として注目されている。その様子を図2に示す。



図2 bicyclo[2.2.2]-octadiene (BCOD) fused copper corrole (Cu-BCOD)の真空蒸着により Cu-Benzo Corrole への変化。金表面での STM 像と、スピンの存在を示す Kondo 共鳴ピーク

bicyclo[2.2.2]-octadiene (BCOD) fused copper corrole (Cu-BCOD) 分子は真空蒸着で金(111)表面に吸着させることで Diels-Alder 反応により、tetrabenzocorrole (Cu-Benzo)に変化して吸着する。興味深いことに、4つのエタンが脱離する、この反応の前後で、分子の磁性が diamagnetic から paramagnetic に変化する。これは corrole の価数が 3-から 2-に変化したと由来する。その結果、金に吸着した分子にはスピンが存在し、それに対応する Kondo ピークがトンネル分光に明瞭に観察される。

非局在の分子軌道に由来する Kondo ピークの空間分布を示した例は殆ど無い。その様子を図3に示す。図3(a)では Kondo 共鳴の強度の強い部分を青色で示している。この分布は、スピンを担う不對パイ軌道、すなわち図2の SOMO 軌道に一致することが期待されるが、実際には次のような点で異なっている。(1) 3つのアリルでは SOMO が存在しないと予想されるが、図3(a)においては強い強度で Kondo 共鳴が観察されている。(2) 分子中央の2つのアリルより下部に Kondo 共鳴が強い強度で観察されている。これらは分子がトライマーを形成した場合にも同様の傾向を示す(図3(b))。これらの STM 像はそれぞれ図3(c)(d)に示す。

SOMO 軌道の分布と Kondo 共鳴の強度分布の不一致は分子の吸着構造に由来すると考えられる。3つのアリルが分子面に対し垂直に位置しているが、van der Waals エネルギーを得るためには(d)(e)に示すように中央の2つのアリルが回転し(a)(c)における分子下部が表面に接近することがシミュレーションで明らかにされた。この結果、(d)に示すようにアリルにも SOMO 軌道が分布する。また(e)に見られるように分子面が表面に対して傾くために、kondo 温度に差が生じ、その結果 Kondo 共鳴の強度分布に差が生じたと考えられる。吸着構造は(f)に示す。

非局在不對パイ軌道が形成する Kondo 共鳴の強度分布を、世界に先駆けて観察に成功し、金属表面の伝導電子と分子スピンの形成する Kondo 共鳴の複雑な空間分布の計測に成功したと考える。

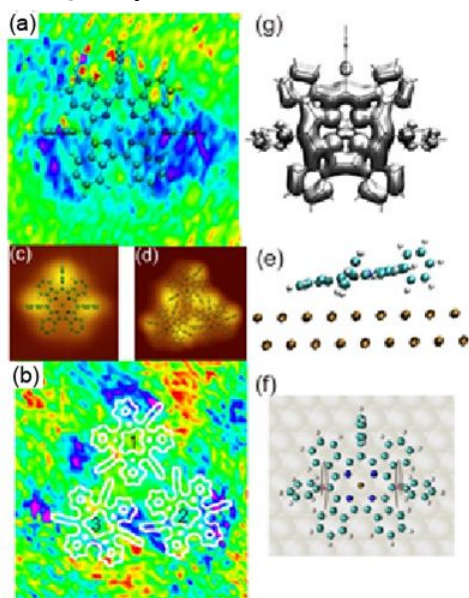


図3 (a)(b) Cu-BenzoCorrole 分子の近藤共鳴の空間分布。(a)(b)はそれぞれモノマーとトライマーに相当。(c)(d) モノマーとトライマーの STM 像。(e)(f) Cu-BenzoCorrole 分子吸着構造。(e)(f)はそれぞれ side-view, top-view。(g)中央アリルが回転した場合の SOMO の空間分布。アリル周辺に軌道が分布することが見れる。

(3) 磁化方向の空間分布の実空間可視化に関する研究

ナノ磁性材料に関する最も重要な特性である磁気異方性エネルギー(MAE)をナノ構造と同時に可視化・測定した。磁石が記録媒体として用いられる理由のひとつは、磁石の N・S 極を反転させるのに必要なエネルギーが高く、安定性が高いことが挙げられるが、磁気記録の高密度化が進むと、単一ビットあたりの磁性体原子の数が減少し、その反転エネルギーが低下、安定な記録が出来なくなることが大きな問題となっている。MAE はこの反転エネルギーと関連しており、MAE を増大させることができればナノ磁性体の記録の安定性向上につながる。そのためには MAE の現象を原子レベルで理解することが必要である。

今回の測定には原子レベルで磁気特性を測定可能なスピン偏極走査トンネル顕微鏡(SP-STM)の手法を利用し、観察対象として金属基板に成長させた強磁性薄膜であるコバルト2層膜のナノサイズの島を用いた。この薄膜の島は、オセロの駒が白と黒のどちらかが上向く様に、N 極・S 極のどちらかが表面から飛び出す方向を向いている。外部から磁場を印加した場合、最初磁場と反対を向いていた島も、ある強さの外部磁場の印加で、それと同じ方向に反転する。この外部磁場の強度から、MAE を測定することが可能である。共に非磁性金属である銅と金を基板とした場合、銅と比較して金の基板に成長させたコバルト島には約2倍の MAE が観察された。理論計算との比較により、金の大きなスピン軌道相互作用の影響によってコバルトに大きな MAE が観察されたことが理解された。さらに同様の測定によって、基板に影響された薄膜磁性体の結晶性や、基板からの電子・スピン状態への影響が MAE の決定に大きく関係していることを世界に先駆けて解明した。高密度磁気記録の実現や、ナノ材料を用いたスピントロニクスデバイスの構築に貢献すると考えられる。

ここでは MAE の原子レベルでの理解のため、金属基板に成長させた、強磁性薄膜であるコバルト2層膜で形成されるナノサイズの島についての例を見る。この薄膜の島は、オセロの駒が白と黒のどちらかが上向く様に、N 極・S 極のいずれかが表面から飛び出す方向を向く。その様子は図4(b)で示したように、島ごとに白黒、すなわち N・S 極が決定される。しかし、外部から磁場を掛ける、すなわち外部の磁石を近づけると図4(c)に示すような変化を示す。エネルギー的には図4(d)に示したように、外部磁場があると N・S 極の駒のエネルギーに差が生じ、結果として減少し反転が可能となる。この反転を生じる外部磁場の大きさから、および MAE エネルギーを求めることが可能である。この実際の実験での結果を図4(e)に示す。

STM 像には金表面上に成長した 2 層のコバルト薄膜の島が存在し、4 つの類似の大きさの島と小さい島から構成されている。図 4 (e) の右 3 枚のパネルが SP マッピング像であり、黄色と青色のコントラストから島が N 極か S 極か区別が可能である。S 極の外部磁場を印加したため、最初 N・S 極の島が 2:2 であったのが、3.0T の磁場を掛けると 3:1 に、3.5T の磁場で 4:0 となって N 極の島のみが観察される。反転に必要な外部磁場の強さを多くの島で計測し、MAE を正確に測定することが可能である。共に非磁性金属である銅と金の 2 種類の基板での結果を比較すると、銅と比較して金の基板に成長させたコバルト島には約 2 倍の MAE が観察された。理論計算との比較により、金の大きなスピン軌道相互作用の影響によって、コバルトに大きな MAE が観察されたことが理解された。

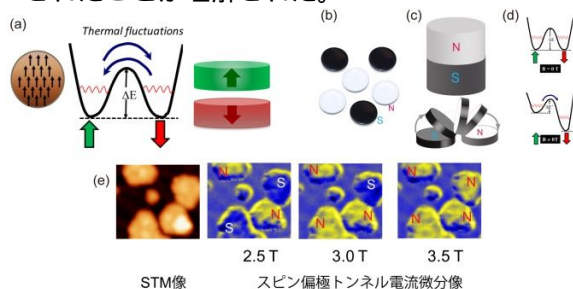


図4 強磁性である2層コバルト島の SP-STM 観察。(a)磁石のエネルギーモード図。(b)-(d) 強磁性体コバルト膜の磁性と磁場反転およびそのエネルギーモード図。(e)STM 像。(左、 20×20 nm)と SP-STM 像(右3枚)。青と黄色のコントラストが磁石の N/S 極に相当する。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 12 件)

"Inter-molecule interaction for magnetic property of vanadyl tetrakis(thiadiazole) porphyrazine film on Au(111)", J. Hou, Y. Wang, K. Eguchi, C. Nanjo, T. Takaoka, Y. Sainoo, K. Awaga, T. Komeda: 査読有り Appl. Surf. Sci. 440, (2018) 16-19. (10.1016/j.apsusc.2018.01.001)

"Spatially Resolved Magnetic Anisotropy of Cobalt Nanostructures on the Au(111) Surface", P. Mishra, Z. K. Qi, H. Oka, K. Nakamura, T. Komeda: 査読有り Nano Lett. 17, (2017) 5843-5847. (10.1021/acs.nanolett.7b03114)

"Atomic-scale characterization of the interfacial phonon in graphene/SiC", E. Minamitani, R. Arafune, T. Frederiksen, T. Suzuki, S. M. F. Shahed, T. Kobayashi, N. Endo, H. Fukidome, S. Watanabe, T. Komeda: 査読有り Phys. Rev. B 96, (2017) 155431. (10.1103/PhysRevB.96.155431)

"A scanning tunneling microscopy study of the electronic and spin states of bis(phthalocyaninato)terbium(III) (TbPc2) molecules on Ag(111)", F. Ara, Z. K. Qi, J. Hou, T. Komeda, K. Katoh, M. Yamashita: 査読有り Dalton Trans. 45, (2016) 16644-16652. (10.1039/c6dt01967f)

"Surface confinement of TbPc2-SMMs: structural, electronic and magnetic properties", E. Moreno Pineda, T. Komeda, K. Katoh, M. Yamashita, M. Ruben: 査読有り Dalton Trans. 45, (2016) 18417-18433. (10.1039/c6dt03298b)

"The Frontier of Molecular Spintronics Based on Multiple-Decker Phthalocyaninato TbIII Single-Molecule Magnets", K. Katoh, T. Komeda, M. Yamashita: 査読有り The Chemical Record 16, (2016) 987-1016. (10.1002/tcr.201500290)

"Modulation of the Molecular Spintronic Properties of Adsorbed Copper Corroles", F. Wu, J. Liu, P. Mishra, T. Komeda, J. Mack, Y. Chang, N. Kobayashi, Z. Shen: 査読有り Nat. Comm. 6, (2015) 7547. (10.1038/ncomms8547)

"Visualizing Optoelectronic Processes at the Nanoscale", P. Mishra, T. Komeda: 査読有り ACS Nano 9, (2015) 10540-10544. (10.1021/acs.nano.5b06282)

"Variation of Kondo temperature induced by molecule-substrate decoupling in film formation of bis(phthalocyaninato)terbium(III) molecules on Au(111)", T. Komeda, H. Isshiki, J. Liu, K. Katoh, M. Yamashita: 査読有り ACS Nano 8, (2014) 4866-4875. (10.1021/nn500809v)

"Variation of Kondo Peak Observed in the Assembly of Heteroleptic ,3-Naphthalocyaninato Phthalocyaninato Tb(III) Double-Decker Complex on Au(111)", T. Komeda, H. Isshiki, J. Liu, K. Katoh, M. Shirakata, B. K. Breedlove, M. Yamashita: 査読有り ACS Nano 7, (2013) 1092-1099. (10.1021/nn304035h)

[学会発表](計 16 件)

Tadahiro Komeda, Puneet Mishra, Jie Liu, Keizo Katoh, Masahiro Yamashita, Tomoko Inose, Daisuke Tanaka, Takuji Ogawa, Fan Wu, Zhen Shen, "Spin Control of Magnetic Molecules with Scanning Tunneling Microscopy", The First International Symposium on Frontiers in Coordination Chemistry (2017)

米田忠弘, "情報処理材料に向けた単一分子レベルのスピン測定・制御" 日本化学会 第 96 春季年会 (2016)

T. Komeda, P. Mishra, J. Liu, K. Katoh, M. Yamashita, T. Inose, D. Tanaka, T. Ogawa, "Spin Control of Magnetic Molecules with Scanning Tunneling Microscopy", ICM2016 (The 15th International Conference on Molecule-Based Magnets) (2016)

T. Komeda, P. Mishra, J. Liu, K. Katoh, M. Yamashita, T. Inose, D. Tanaka, T. Ogawa, F. Wu, Z. Shen, "Spin Observation and Control of Magnetic Molecules with Scanning Tunneling Microscopy", BREST-ICCC2016 (International Conference of Coordination Chemistry) (2016)

T. Komeda, " Growth of epitaxial CeO₂(111) film on Ru(0001) and its reduction by hydrogen", ACS 250th National Meeting (2015)

T. Komeda, "Spin properties of adsorbed magnetic molecule detected by Kondo feature" , PACIFICHEM (2015)

〔図書〕(計 3 件)

T. Komeda, in T. Ogawa (Ed.), Molecular Architectonics: The Third Stage of Single Molecule Electronics. Springer International Publishing, 2017, p. 219-252.

6 . 研究組織

(1)研究代表者

米田 忠弘 (Komeda, Tadahiro)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：30312234

(2)研究分担者

高岡 毅 (Takaoka, Tsuyoshi)

東北大学・多元物質科学研究所・講師

研究者番号：90261479

道祖尾 恭之 (Sainoo, Yasuyuki)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：10375165