

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 7 日現在

機関番号：12501

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：25110011

研究課題名(和文) スピン偏極STMによる単一分子の磁気伝導特性の解明

研究課題名(英文) Magnetic conductance through a single molecule by means of spin-polarized STM

研究代表者

山田 豊和 (YAMADA, TOYOKAZU)

千葉大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：10383548

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 65,600,000円

研究成果の概要(和文)：有機分子の電子軌道と磁性金属3d電子軌道の強い結合を、走査トンネル顕微鏡(STM)およびSTM電子分光法を用いて探ってきた。3d電子状態をフェルミ準位近傍に有する基板に、共役系有機分子を吸着すると強い電子混成による新たな結合が生じ、吸着エネルギーが熱拡散エネルギーを上回り、室温でも熱拡散しない単一有機分子および単分子膜を実現した。また、逆に、単一有機分子を下地として、これに磁性原子を吸着すると、1個の有機分子内の局所的な配位子場により、磁性原子の3d電子状態が変化できることが判明した。グラフェンナノリボンのような大きな分子の基板への吸着方法の開発とSTM電子分光計測に成功した。

研究成果の概要(英文)：Hybridization between electron orbitals of organic molecules and 3d electronic orbitals of magnetic metals has been investigated by means of scanning tunneling microscopy (STM) and STM spectroscopy. When π -conjugated organic molecules are adsorbed on magnetic substrates with 3d density of states peaks near the Fermi energy, strong π -d hybridization is occurred, which enhances the adsorption energy of the molecule more than the thermal diffusion energy. Thus, even at 300 K we succeeded to observe single π -conjugated organic molecules, such as phthalocyanine. We demonstrated to control electron spin configurations of single 3d magnetic atoms by using local ligand fields inside the single organic molecule combined with STM atom manipulation. We also succeeded to observe drop-casted single-layer graphene nanoribbons (GNR). In spite of the fact that the GNRs were buckled, electron density of states was very uniform, and the crossing area of two GNRs showed p-type semiconductor.

研究分野：表面科学

キーワード：スピン偏極走査トンネル顕微鏡 単一有機分子 原子操作 グラフェンナノリボン 表面科学

1. 研究開始当初の背景

有機分子は、炭素、窒素、水素等の軽元素を化学合成することで作成できる。つまり、レアメタル等の高価で希少資源の金属と異なり、安価で資源問題に困らない。しかるに、情報記憶素子の世界では、既存の無機材料やレアメタルを用いたデバイス開発が主流であり、有機分子は注目されていなかった。我々は、あえてこの有機分子が磁気記憶素子の材料となるかを精密に検証した。安価や省資源以外の大きなメリットがあったからである。世界的なスマホの普及等により、取り扱う情報量が爆発的に増加していた。このニーズに、限られた資源と電力で対応するためには、素子の大きさを極限まで小さくするしかない。ところが、既存の無機材料の加工では 10 nm 程度の微細化が限界である。しかし、有機分子は 1 個の大きさが 1 nm であるため、新たな磁気材料としての有効性を示せば、磁気デバイス開発への大きなブレークスルーになると考えた。

2. 研究の目的

今日の情報社会をささえているのは、磁気情報デバイスである。磁石の NS 極を 2 進数の「1」「0」信号に置き換えて保存されている。ハードディスクドライブなどの磁気記録端末には、無数の小さな磁石が並んでいるが、これらの磁石の NS 極の向きを読み取るのが磁気抵抗センサーである。磁石の小型化の開発も進められる一方で、センサーの小型化も必要不可欠である。我々は、1 nm の大きさの 1 個の有機分子を用いることで、世界最小の磁気抵抗センサーになりうることを発見した。原子分解能を有する走査トンネル顕微鏡 (STM) の探針に磁性探針を用いて、これを磁性基板の単一有機分子に慎重に接触させ、同時に伝導を計測することに成功した。その結果、巨大な磁気抵抗が発現していることが判明した。研究開始当初、なぜ、有機分子で、高い磁気抵抗が発現したのか、そのメカニズムを探ることとした。

3. 研究の方法

(1) 自作超高真空 STM 装置

本研究で、我々は 1 nm サイズの有機分子を精密に観察するため、超高真空・低温走査トンネル顕微鏡装置を使用した。2012 - 2017 年度にかけて、千葉大学・山田豊和研究室において、計 4 台の超高真空 STM 装置を開発した (2018 年度現在も新たに 1 台を開発中)。超高真空極低温 STM 装置でさらに高磁場をかけることのできる装置は、市販価格で 5000 万円を超えてしまう。装置の各パーツを自分たちで設計・自作することで新学術の予算内で STM 装置を複数開発できたことは何よりの成果である。STM 計測制御電子機器は市販のものを購入した。

(2) 有機分子

我々は STM 装置を用いた計測担当である。本研究で用いた有機分子は連携研究者や新学術領域で新たに知り合った研究者の皆様からご提供いただいた。

研究を通して、有機分子を 1 個の分子レベルで正確に基板に吸着するためには 2 種類の手法があることが分かってきた。

フタロシアニンやポルフィリンのような比較的丈夫で大きさ 1 nm 程度の分子は、加熱しても分解しないため、真空中で坩堝にいれ加熱し昇華させる手法がよい。

一方で、環状分子やグラフェンナノリボン分子などの、数 nm を超える大きな分子は、加熱すると分解してしまう。そのため、当初、大気中で基板上に分子溶液を滴下し、真空中に導入し STM 観察した。しかし、高分解能で観察するほど、ターゲット分子に吸着している不純物やターゲット分子の局所的な損傷を確認することとなった。我々としては、この「大気中」での分子滴下法は、高分解能を有する超高真空 STM 計測には不適切であると判断した。

そこで、溶液中で作成した分子を、溶液ごと、直接真空中にスプレーすること機構を、1 台の STM 装置の導入槽を改造して作成した。市販でも類似のものがあったが、高額であったため購入を断念した。

大気から 50 μ m の穴を通して分子の入った液を真空中に入れる。大気から基板までを何室で区切るか、部屋間の仕切りの穴の大きさを何 mm とするか、様々な問題があったが、2017 年度にようやくノウハウがつかめてきた。

(3) 金属基板

上記で記した手法で様々な有機分子を金属基板上に吸着してきた。超高真空中で Ar + スパッタや加熱を制御することで、原子レベルで平坦な基板表面を得た。本研究では全て原子レベルで平坦で、不純物の少ない表面を使用した。そのため、基板の清浄化・平坦化処理に長い時間を要した (場合によっては数か月)。特に、STM 測定では、原子テラスの幅が 50 nm 以上なくては研究にならない。電子線回折などではきれいな回折スポットが見えても、STM ではテラス幅が 10 nm 程度ではステップ効果が強すぎて正しい計測が困難となる。

4. 研究成果

全ての研究は、千葉大学・山田豊和研究室で自作開発した超高真空 STM 装置を用いて行った。計測温度は、5 K (液体ヘリウム冷却)、78 K (液体窒素冷却)、300 K で行った。

(1) 室温でも熱拡散しない分子

単一有機分子のもつユニークな特徴の多くは極低温環境で確認されてきている。要因は、室温では熱拡散し、1 個の分子として維持できないからである。貴金属基板上のフタロシ

アニンやポルフィリンの 共役分子膜は、78K 以下では熱拡散しない。しかし、室温では熱拡散し単分子膜が時間とともに変形していることが我々の STM 研究から明らかになった。しかし、これではいくらユニークな電子特性が発現しても、デバイスには使えない。当初、我々は、単一有機分子を介する磁気伝導の要因を探っていた。メタルフリーのフタロシアニン分子を用いても磁気伝導は発現した。つまり、分子そのものが磁性を持たなくても磁気伝導が発現した。実験による電子状態密度曲線計測と理論計算の結果から、磁性基板の d 電子状態と有機分子 軌道が強く混成し、新たな結合軌道を生じることが判明した。さらに、この d 電子軌道はフェルミ準位近傍でスピン偏極していた。

Physical Review B 94, 195437 (2016).

我々は、この強い d 結合を用いれば、室温でも熱拡散しない単一分子および単分子膜の作成が可能であると考えた。Fig.1 に実際に作成に成功した STM 実験の結果を示す。原子レベルで平坦な Fe(001)表面を基板に使用した。1 個の有機分子が室温でも熱拡散しなかった。また、3 層目まで厚くしても、熱拡散は生じなかった。d 状態を有する基板を用いた 共益系有機分子の固定方法を発見できた (特許申請準備中)。

Scientific Reports 8, 353 (2018)

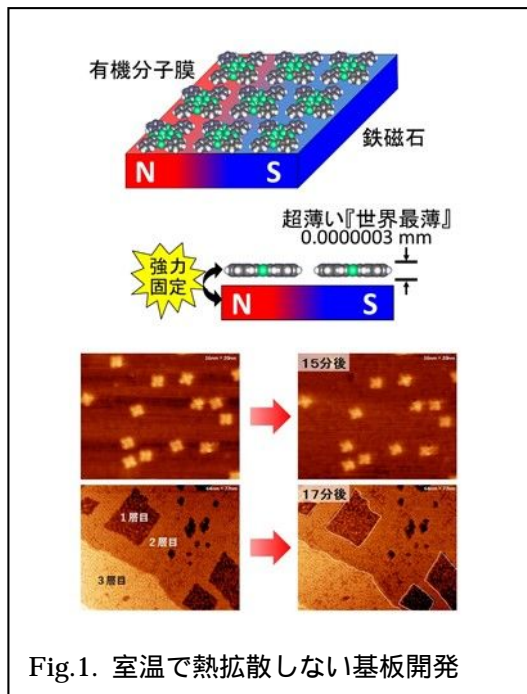


Fig.1. 室温で熱拡散しない基板開発

(2) 単一有機分子配位子場による磁性原子スピン制御に関する研究。

低温 STM 装置を用いると、基板上に吸着した 1 個の磁性原子を STM 探針で押すようにして動かすことができる。我々は、Cu(111)基板上で、磁性原子をフタロシアニン分子内に人工的に吸着させた(Fig. 2)。吸着位置の局所的な配位子場により、磁性原子のスピン角運

動量が変化することを実験と理論から明らかにした。現在、論文にまとめ投稿しレフリーと議論になっているのは、吸着した原子の位置の問題である。STM 形状像から原子の x y 表面位置の特定は可能である。しかし、z 方向の正確な位置の特性は困難である。STM 形状像はトンネル電流が一定となるように探針位置を変化させ、その変化量を各画素位置でプロットした像である。このため、磁性原子位置の伝導が分子位置より高ければ、見せかけ上、磁性原子が高くなることもある。FePc と Fe+H₂Pc の比較実験も行ったが、明瞭なことは言えない。原子が分子内に挿入されていると考えている研究者も多く現在対応を模索している。

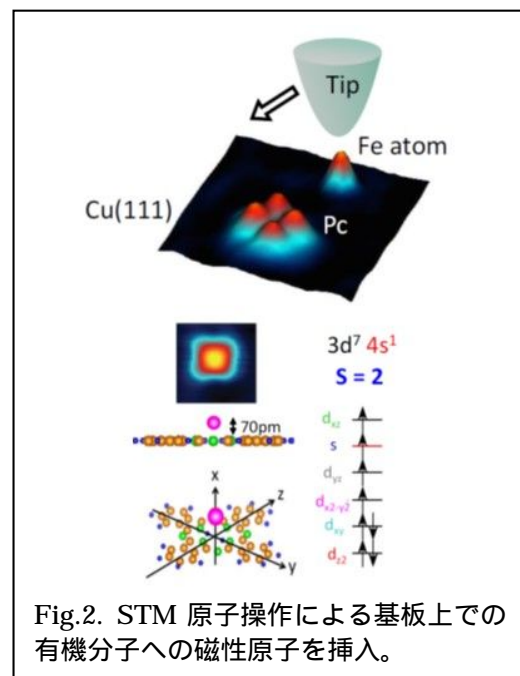


Fig.2. STM 原子操作による基板上での有機分子への磁性原子を挿入。

(3) グラフェンナノリボン立体構造のギャップ発現に関する研究。

上記の研究では、坩堝に入れた有機分子を真空中で加熱し昇華し基板に吸着した。しかし、1nm サイズよりも大きな有機分子を昇華にて壊すことなく基板に吸着するのは困難であった。

そこで、単層グラフェンナノリボン (GNR) を大気中で金膜基板上にドロップキャストした。STM や AFM による多くの GNR 研究は、基板上に CH ガス分子を吸着させ基板を真空中で加熱することで化学反応させ、GNR を作成した。この場合、GNR は基板上に平坦に成長する。しかし、今回、我々のドロップキャスト手法で滴下した表面を観察すると、GNR は平坦に吸着せず起伏を有し、多くは基板から浮いたような立体構造を有することが判明した (Fig.3)。GNR のユニークな点は、形状がグネグネ変形していても、GNR 上の電子状態は極めて安定であった。また 2 つの GNR が交差した位置では約 250meV のギャップが

生じ p 型半導体となることが分かった。本研究は、新学術領域の A01 田中啓文先生、A04 葛西先生との共同研究であり、新学術という新たな分野の先生との交流がなければ実現しなかった研究成果である。
Nanotechnology, (2018) in press.

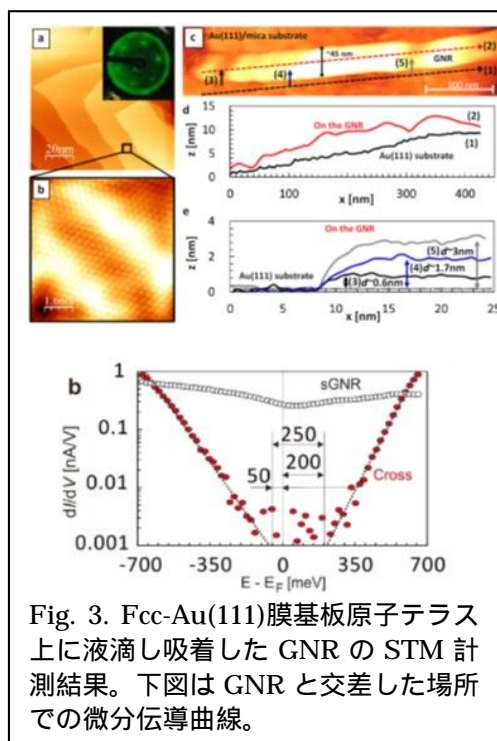


Fig. 3. Fcc-Au(111)膜基板原子テラス上に液滴し吸着した GNR の STM 計測結果。下図は GNR と交差した場所での微分伝導曲線。

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 16 件)

Toyo Kazu Yamada, Hideto Fukuda, Taizo Fujiwara, Polin Liu, Kohji Nakamura, Seiya Kasai, Amadeo L. Vazquez de Parga and Hirofumi Tanaka, Energy Gap Opening by Crossing Drop Cast Single-Layer Graphene Nanoribbons, Nanotechnology, 査読有, in press (2018).

<https://doi.org/10.1088/1361-6528/aac36b>.

E. Inami and T. K. Yamada, 薄さは分子 1 個分! 室温でも「超安定」な極薄有機分子膜 磁気メモリの高密度化・省エネ化を促進, academist Journal, 査読無, 2018 年 3 月 9 日.

<https://academist-cf.com/journal/?p=7091>

E. Inami, M. Shimasaki, H. Yorimitsu, and T. K. Yamada, Room temperature stable film formation of π -conjugated organic molecules on 3d magnetic substrate, Scientific Reports, 査読有, 8, 353 (2018). DOI:10.1038/s41598-017-18605-2

山田豊和, スピン偏極走査トンネル顕微

鏡による原子・分子・ナノ磁性体の磁気構造解明, 科研費 NEWS 「最近の研究成果トピックス」, 査読無, Vol.4, pp.10, 2018 年.

山田豊和, スピン偏極 STM の発展の歴史と今後の課題, 日本真空学会誌, 査読有, 60 巻, No.5, pp. 159-164, 2017 年.

T. K. Yamada, Y. Yamagishi, S. Nakashima, Y. Kitaoka, and K. Nakamura, Role of π -d hybridization in 300-K organic-magnetic interface: metal-free phthalocyanine single molecules on bcc Fe(001)-whisker, Phys. Rev. B, 査読有, 94, 195437 (2016). DOI:<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.195437>

Toyo Kazu Yamada, Yuki Sakaguchi, Lukas Gerhard, and Wulf Wulfhekel, Temperature control of the growth of iron oxide nanoislands on Fe(001), Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 55, 08NB14 (2016).

<http://doi.org/10.7567/JJAP.55.08NB14>

T. K. Yamada, T. Abe, N. M. K. Nazriq, and T. Irisawa, Electron-bombarded $\langle 110 \rangle$ -oriented tungsten tips for stable tunneling electron emission, Review of Scientific Instruments, 査読有, 87, 033703 (2016). Doi.org/10.1063/1.4943074

山田豊和, 表面上の原子スピン, パリテイ, 査読無, 31 (2016) 24-31.

Hirofumi Tanaka, Ryo Arima, Minoru Fukumori, Daisuke Tanaka, Ryota Negishi, Yoshihiro Kobayashi, Seiya Kasai, Toyo Kazu Yamada and Takuji Ogawa, Method for Controlling Electrical Properties of Single-Layer Graphene Nanoribbons via Adsorbed Planar Molecular Nanoparticles, Scientific Reports, 査読有, 5 (2015), 12341. Doi: 10.1038/srep12341

T. K. Yamada, How to get molecular spin-polarization using spin-polarized STM, Journal of The Surface Science Society of Japan, 査読有, 36 (2015) 375-381.

T. K. Yamada and A. L. Vazquez de Parga, Room temperature spin-polarizations of Mn-based antiferromagnetic nanoelectrodes, Appl. Phys. Lett. 査読有, 105 (2014) pp.183109: 1-5. <https://doi.org/10.1063/1.4901047>

Y. Yamagishi, S. Nakashima, K. Oiso and T. K. Yamada, Recovery of nanomolecular electronic states from tunneling spectroscopy: LDOS of low-dimensional phthalocyanine molecular structures on Cu(111), Nanotechnology, 査読有, 24 (2013) 395704 (11pp). <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/0957-4484/24/39/395704/meta>

Shuhei Nakashima, Yuhei Yamagishi, Kenji Oiso, Toyo Kazu Yamada, How contacting

electrodes affect single π -conjugated molecular electronic states: LDOS of phthalocyanine nano molecules on MgO(001), Cu(111), Ag(001), Fe(001) and Mn(001), Jpn. J. Appl. Phys. 査読有, 52 (2013) 110115.
<http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.52.110115>
山田豊和, スピン偏極走査トンネル顕微鏡: ナノ材料の原子スケール磁気イメージング, 日本顕微鏡学会誌, 査読有, 48 (2013) 20-25.
山田豊和, 単一ナノ分子・磁気抵抗素子 ~ スピン偏極 STM による単一分子電子スピン伝導測定 ~ , 表面科学, 査読有, 34 (2013) 443-448.
<https://doi.org/10.1380/jssj.34.443>

〔学会発表〕(招待講演 計 2 4 件、口頭講演 計 8 4 件、ポスター講演 計 7 3 件)

招待講演一部抜粋

T. K. Yamada, Keynote lecture: STM Single Molecule Architecting, the 2017 Global Research Efforts on Energy and Nanomaterials (GREEN 2017), Taipei, Taiwan, 2017 年 12 月 23 日.

Toyo Kazu Yamada, STM Study for Single Molecule Devices, the Asia Pacific Society for Materials Research 2017 Annual Meeting (APSMR 2017 Annual Meeting), Sapporo Convention Center, Japan, 2017 年 7 月 27-28 日.

T. K. Yamada, STM molecular architecting using single atoms, single molecules, and graphene nanoribbons, 12th International Conference on Nano-Molecular Electronics (ICNME 2016), Kobe, 2016 年 12 月 14-16 日.

山田豊和, スピン偏極 STM による原子レベルでの磁性探索, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会 STM ノーベル賞&AFM 発明 30 周年記念シンポジウム ~ プローブ顕微鏡のこれまでとこれから ~ , 朱鷺メッセ, 新潟, 2016 年 9 月 13 日.

T. K. Yamada, Single molecular spintronics: spin transport through a single molecule by means of spin-polarized STM, 12th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures & 21st International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ACSIN12&ICSPM21), Tsukuba, 6.11.2013.

〔図書〕(計 5 件)

Toyo Kazu Yamada, Springer, Singapore, Compendium of Surface and Interface Analysis, Chapter 103: Spin-polarized scanning tunneling microscopy (SP-STM), DOI: 10.1007/978-981-10-6156-1 (日本表面科学会"表面分析図鑑"英語版), pp. 637-642, (2018).

T. K. Yamada, Springer, Molecular Architectonics (The Third Stage of Single Molecule Electronics), Spin polarization of single organic molecules: towards single molecular spintronics, pp. 381-397, (2017). ISBN 978-3-319-57096-9, (eBook) DOI 10.1007/978-3-319-57096-9

T. K. Yamada, Springer, Tokyo, Electronic processes in organic electronics: Bridging electronic states and device properties. Chapter 18: Single molecular spintronics, Springer Series in Materials Science 209, (2015) pp.403-416.

山田豊和, オーム社、東京、マイクロビームアナリシス・ハンドブック, 第 2.3.2 章スピン偏極走査トンネル顕微鏡, pp.203-206, 2014 年.

山田豊和, 日本学術振興会産学協力研究委員会特別事業、日本学術振興会マイクロビームアナリシス第 141 委員会編纂、東京、強力永久磁石の開発と磁区観察先端技術, 第 1 章スピン偏極 STM 開発技術, pp.1-32, 2014 年

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称: 磁性基板による有機分子の極限薄膜化技術

発明者: 山田豊和、稲見栄一

権利者: 千葉大学

種類:

番号: P18-007

出願年月日: 2018 年 6 月 5 日

国内外の別: 国内

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等:

<http://adv.chiba-u.jp/nano/yamada-upload/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山田 豊和 (YAMADA, Toyokazu)

千葉大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号: 10383548

(2) 連携研究者

中村 浩次 (NAKAMURA, Kohji)

三重大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 70281847

(3) 連携研究者

稲見 栄一 (INAMI, Eiichi)

千葉大学・大学院工学研究院・特任講師

研究者番号: 40420418