

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 22 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21510110

研究課題名（和文） 金属量子構造における近藤効果の電子的/磁氣的制御と干渉効果

研究課題名（英文） Electronic and magnetic control of the Kondo effect and interference effects in metal quantum structures

研究代表者

内橋 隆 (UCHIHASHI TAKASHI)

独立行政法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・MANA 研究者

研究者番号：90354331

研究成果の概要（和文）：

金属多層膜や金属細線構造などの量子構造を用いて、近藤効果を電子的および磁氣的に制御することを目指した研究を行った。金属多層膜においては、量子井戸準位が量子井戸の幅の関数として明瞭に変化し、それに伴って近藤温度やファノ効果におけるスペクトルの非対称性が変化する様子が観測された。また、金属細線構造としては、1次元構造を有するシリコン基板表面に貴金属を成長させたストライプ状薄膜を詳細に調べた。積層欠陥列の存在により、表面状態の電子は強い閉じこめを受け、1次元電子状態を形成することがわかった。

研究成果の概要（英文）：

We have studied quantum well structures such as metal multi-layers and wire-like metal structures, by which the Kondo effect can be modulated and controlled. For metal multi-layers, we have found that the energy levels of quantum well states change systematically as a function of the width of the quantum well, and that the Kondo temperature and Fano's asymmetric parameter changes in accordance with it. We have also studied in detailed striped noble-metal film as a candidate for a wire-like metal structure. They were fabricated using a one-dimensional silicon surface reconstruction as a template. It was revealed that, due to the stacking fault arrays present in the striped film, the electrons in surface states are strongly confined and forms one-dimensional electronic states.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ構造科学

キーワード：ナノ構造物性

1. 研究開始当初の背景

近藤効果は金属中の磁性不純物に起因する、代表的な量子多体効果であり、近年のナノテクノロジーの発展に伴って再び強い興味を集めるようになった。特に走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いて、ナノスケールでの個々の磁性不純物における観測が実現されるようになり、精力的な研究が行われてきた。例えば、STM の探針を原子に接触させたり、パルス電圧を用いて磁性有機分子を段階的に解離させたりすることで近藤効果の制御を行う研究が盛んになっていた。一方、本研究代表者はこれらとは異なったアプローチで、金属多層薄膜による量子井戸構造を用いて、近藤効果の変調の観測に成功していた。

2. 研究の目的

本研究の目的は、量子井戸構造による近藤効果を変調させる手法を進展させて、近藤効果の電子的・磁氣的制御を行うことである。このために用いる量子井戸構造としては、金属多層膜と1次元金属細線構造を取り上げる。これらの量子構造内では、電子波干渉効果によって電荷・スピン密度が空間的およびエネルギー的に変調する。試料表面上の磁性不純物における近藤効果は、金属基板内の自由電子との交換相互作用によって発現されるため、量子構造によって近藤効果を制御できると期待できる。また、近藤効果にともない、量子干渉効果の一種であるファノ効果も現れるが、このファノ効果の変調についても同時に調べる。本研究では、これらの他に、近藤効果・ファノ効果の制御の基礎となる、量子構造の電子状態についても詳細に調べ、将来的に近藤効果の磁氣的変調を直接に観測するために必要となる、スピン偏極 STM の開発も行う。

3. 研究の方法

量子井戸構造による近藤・ファノ効果の変調測定は以下のようにして行う。

①金属多層膜の材料として適切なものを選び、薄膜を低温成長させることにより、原子スケールで急峻な金属層界面を作製する。さらに超高真空シャドーマスク技術を適応してウエッジ構造を有する薄膜を成長させ、STM により直接に最上金属層の厚さを決定する。

②金属細線構造による実験には、シリコン基板上の In 原子細線列や、積層欠陥列を有するストライプ構造の Ag 薄膜等、自己組織的に成長した1次元構造を用いる。

これらの量子構造の上に磁性原子・分子を吸着させ、超高真空低温 STM を用いて液体ヘリウム温度でトンネルスペクトル測定

(STS)を行うことで、近藤・ファノ効果の変調を検証する。

4. 研究成果

(1) 金属薄膜における量子井戸準位の形成とその局所変調

量子井戸構造として用いる金属多層膜には、Fe(100)単結晶基板上に Ag 薄膜をエピタキシャル成長させた Ag/Fe(100)を用いた。これは、Ag/Fe 界面が急峻であることが知られており、良く規定された量子井戸状態が形成されるためである。トンネル分光測定によって求められた量子井戸準位エネルギーは、Ag 膜厚の関数として変化し、特に、界面で欠陥のない領域では、理論的予想と非常に良い一致を示した(図1参照)。

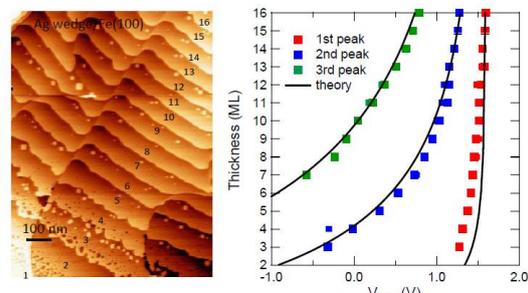


図1 (左) Fe(100)単結晶基板上に作製した Ag 薄膜の STM 像。(右) Ag 薄膜表面上で STM のトンネル分光測定により得られた量子井戸準位を、局所的膜厚の関数として表示したもの。実線は理論的予想を示す。

一方、Ag 薄膜と Fe(100) 基板との界面に欠陥が存在すると、量子井戸状態が大きく変調されることがわかった。また、Ag 薄膜表面上に吸着した Co 原子の上では Ag 表面上に比べて量子井戸状態が変化することも見いだした。これらの変調の空間的スケールは、ナノメートルのオーダーであり、非常に局所的であることがわかった。第一原理計算では、量子井戸状態が表面の吸着原子や欠陥によって大きく空間変化を受けることを見出しており、実験で得られた結果と良く一致している。

(2) 金属薄膜による近藤効果・ファノ効果の変調

Ag/Fe(100)金属多層膜表面上に Co 原子を吸着させたと、ゼロバイアス付近で近藤効果による顕著なディップ構造が観測された。Ag 薄膜の局所的膜厚を 4 ML から 13 ML まで変化させたと、膜厚の関数として近藤温度とファノの q 因子が変化する様子が見られた(図2参照)。近藤温度の変調は、Ag 薄膜内に形成された量子井戸準位によるフェルミ準位付近の状態密度の変調に起因する

と考えられる。一方でファノの q 因子の変化は、Ag 薄膜内での電子干渉効果に起因し、これも量子井戸準位の形成と密接な関係がある。

一方で、Fe(100) 基板と表面に吸着した Co 原子との間には、量子井戸準位の形成に伴って

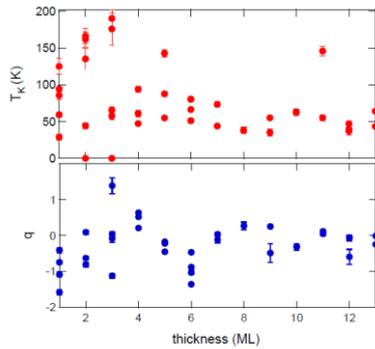


図 2 (上) Ag/Fe(100) 金属多層膜表面に吸着した Co 原子上で測定したトンネル分光測定から得られた近藤温度を膜厚の関数でプロットしたもの。(下) 同様の測定から得られたファノの q 因子のプロット。

RKKY 的なスピン間相互作用が働き、近藤効果に変調されることが期待される。この効果は Ag 薄膜が非常に薄い 1-4ML 程度の領域で支配的になると考えられるが、この領域ではトンネル分光測定の結果に再現性が見られなかった。これはスペクトル形状が界面での欠陥の存在に大きく影響を受けるためであると考えられる。この欠陥は Fe 基板内に存在する不純物が表面偏析することによってできると考えられる。今後、基板上に Fe(100) 薄膜をホモエピタキシャル成長させることなどにより不純物の効果を減らし、良質の試料を作製することによって、近藤効果の磁氣的相互作用による効果を検証したい。

(3) 金属細線構造における 1 次元的電子状態の解明

近藤効果の変調をもたらす電子的・磁氣的相互作用を媒介する 1 次元構造の候補として、積層欠陥列を有する貴金属ストライプ薄膜の電子状態について詳細な研究を行った。

まずシリコン表面上の一次元的表面周期構造をテンプレートとして銀薄膜を成長させ、ストライプ周期構造をもつ試料を作製し、その電子状態を低温 STM を用いて観測した。平行な積層欠陥列によって挟まれた幅約 1.3nm のストライプ領域には、明瞭な 1 次元的電子定在波が観測された。これは、銀(111) ショックレー表面状態が積層欠陥ステップによって量子化され、1 次元的表面状態になったことを意味する。この解釈が正しいこと

は、試料表面上で STM を用いてトンネル分光測定を行い、スペクトル形状を解析することで確かめることができた。

さらに詳細な解析の結果、積層欠陥ステップにおける有効ポテンシャル障壁の値や電

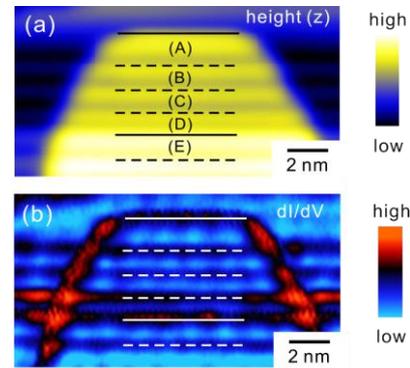


図 3 (上) 銀ストライプ薄膜の STM 像。点線は積層欠陥ステップの位置を示す。(下) 同じ領域において測定した dI/dV 像。ストライプに平行な電子定在波は、1 次元的表面状態の存在を示す。

子反射振幅の値を求めることに成功し、銀薄膜のストライプ構造列に存在する 1 次元的電子状態は互いに独立した状態であることを見出した。これらの性質は、表面上に吸着した磁性有機分子の間に RKKY 的なスピン相互作用をもたらすためには望ましい。しかし、量子閉じこめ効果と歪み効果によってエネルギーが上昇した結果、表面状態は非占有状態になっているため、このままではスピン相互作用を伝達することはできないことがわかった。

この欠点を克服するため、銀薄膜を金薄膜で置き換える実験をおこなった。シリコン基板上にストライプ構造を有する銀薄膜を成長させた後、5~10 原子層程度の金をエピタキシャル成長させた。このようにして作製した金ストライプ薄膜表面にもやはり 1 次元的表面状態が存在し、しかもこの状態は部分的に電子に占有されていることがわかった。よって、RKKY 的なスピン相互作用を媒介し、有機分子が発現する近藤効果の変調をもたらすことができると期待できる。この結果は、バルク試料では Au(111) のショックレー表面状態は Ag(111) のそれよりエネルギーが 0.5eV 程度低いことに起因する。

(4) 金属細線構造上の磁性有機分子の自己組織化配列構造と、1 次元電子状態の量子閉じこめ

上記の金属薄膜ストライプ構造をテンプレートとして、磁性有機分子の自己組織化配列を行った。銀ストライプ薄膜上に、1 分子

層以下のコバルト含有フタロシアニン分子を室温で真空蒸着をしたところ、積層欠陥ステップ上に1次元的に配列することがわかった。興味深いことに、積層欠陥ステップに対するフタロシアニン分子の回転角度は連続した分子鎖内では完全に一致することがわかった。

さらにストライプ銀薄膜上に存在する1次元電子状態が、フタロシアニン分子間に閉じこめられて量子井戸状態を形成することを見いだした。現時点でこの電子状態は非占有状態であるが、上記のように銀の代わりに金のストライプ構造を用いれば、磁性分子に局在するスピンの量子井戸状態を介して強い相互作用を及ぼし合うことが原理的に可能である。よって、本研究目的である近藤効果の制御に用いることが可能であることがわかった。

(5) 量子井戸構造による磁性薄膜のスピン偏極の制御と観測

磁性不純物において近藤効果が発現する場合は、局在スピンは金属の伝導電子とスピニングレットを形成しており、スピンは偏極していないが、RKKY相互作用などによって磁気的に変調されると、スピン偏極を生じる。この効果を直接的に検証するために、スピン偏極STMの開発を行った。探針としてタングステン探針にFe薄膜を蒸着したものを、また試料としてFe(100)基板上に成長させたMn磁性薄膜を用い、明瞭なスピンコントラストを得ることに成功した(図4参照)。通常の測定ではスピンコントラストは小さいが、試料表面の磁性クラスターを探針でピックアップすることで、探針のスピン偏極度を上げ、スピン偏極イメージングのコントラストを大幅に向上させることに成功した。

(6) シリコン基板上に成長したインジウム単

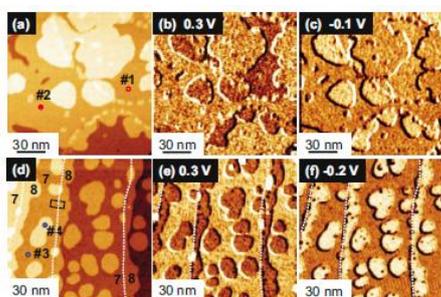


図4 Mn/Fe(100)試料上で測定したSTMの形状像((a)(d))と、スピンコントラスト像((b)(c),(e)(f))。

原子層における超伝導

上記の金属薄膜ストライプ構造を作製する際に、シリコン基板上にインジウム原子細線の1次元構造をテンプレートとして用いるが、作製条件を少し変えると2次元的なインジウム単原子層の表面構造が形成される。本研究において、このインジウム単原子層の試料を約3Kの低温まで冷却してその電気伝導特性を測定したところ、明瞭な超伝導転移が観測された(図5)。このような単原子金属層における超伝導を直接的に観測したのは、世界的で初めてのことである。このような超伝導状態となった表面量子状態に磁性原子・有機分子が不純物として吸着したときに、近藤効果がどのように発現し、また超伝導状態がどのように影響を受けるかは非常に興味深く、今後の重要な研究テーマの一つになると期待される。

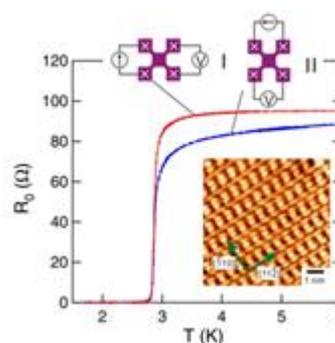


図5 シリコン基板上インジウム単原子層電気抵抗値の温度依存性。2.8Kで超伝導転移が起こり、抵抗値がゼロになる。挿入図は試料表面の走査トンネル顕微鏡写真

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 10 件)

①内橋 隆「金属薄膜と積層欠陥でつくる低次元電子系」日本物理学会誌 67 巻 4 号 247-251 頁 (2012). (査読有り)

② Puneet Mishra, Takashi Uchihashi, and Tomonobu Nakayama, "Modification of the surface-state occupancy on noble metal films with stacking fault arrays", Appl. Phys. Lett. vol.100, pp.141609(1-4) (2012). (査読有り)

③Takashi Uchihashi, Puneet Mishra, Katsuyoshi Kobayashi, and Tomonobu Nakayama, "One-dimensional surface states on a striped Ag thin film with stacking fault arrays", Phys. Rev. B vol. 84, 195466(1-9) (2011). (査読有り)

④Takashi Uchihashi, Puneet Mishra, Masakazu Aono, and Tomonobu Nakayama, "Macroscopic Superconducting Current through a Silicon Surface Reconstruction with Indium Adatoms: Si(111)-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$)-In", Phys. Rev. Lett. vol.107, 207001(1-4) (2011). (査読有り)

⑤ Puneet Mishra, Takashi Uchihashi, and Tomonobu Nakayama, "Enhanced spin contrast of epitaxial Mn films on Fe(100) by spin-polarized scanning tunneling microscopy", Appl. Phys. Lett. vol. 98, 123106(1-3) (2011). (査読有り)

⑥Takashi Uchihashi, Katsuyoshi Kobayashi, and Tomonobu Nakayama, "Strong Electron Confinement By Stacking-fault Induced Fractional Steps on Ag(111) Surfaces", Phys. Rev. B vol. 82, pp.113413(1-4) (2010). (査読有り)

⑦ Udo Schwingenschlögl, Takashi Uchihashi, Cono Di Paola, and Richard Berndt, "Adatom-induced Lateral Inhomogeneity of Quantum Well States in Metal Multilayer", Phys. Rev. B vol. 82, 033406(1-4) (2010). (査読有り)

⑧Katsuyoshi Kobayashi and Takashi Uchihashi, "Electronic states of Ag thin films with laterally periodical insertion of stacking faults", Phys. Rev. B, vol. 81, pp.155418(1-12) (2010). (査読有り)

⑨ Puneet Mishra, Takashi Uchihashi, and Tomonobu Nakayama, "Anisotropic structural modulation of the epitaxial Au(111) thin films on striped Ag substrates", Phys. Rev. B vol.81, pp.115430 (1-7) (2010). (査読有り)

⑩内橋 隆「磁性金属多層膜を用いた量子井戸状態による近藤効果の制御」表面科学 30 巻 6号 319-324 頁(2009). (査読有り)

[学会発表] (計 21 件)

① Puneet Mishra, Takashi Uchihashi, and Tomonobu Nakayama, "Scanning tunneling microscopy investigation of surface-states on Au(111) with stacking-fault arrays", 日本物理学会第67回年次大会、2012年3月24日、関西学院大学 (兵庫県) .

② Takashi Uchihashi, " Macroscopic Supercurrent through a Metal-Induced Silicon Surface Reconstruction: Si(111)-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$)-In (invited)", Symposium on Surface and Nano Science 2012, 2012年1月10日、雫石プリンスホテル (岩手県) .

③Takashi Uchihashi, Puneet Mishra, Masakazu Aono, and Tomonobu Nakayama, " Supercurrent flowing through a discontinuous In-induced layer on Si(111) ", The 19th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, 2011年12月20日、洞爺湖万世閣 (北海道) .

④Takashi Uchihashi, " Macroscopic Supercurrent through a Silicon Surface Reconstruction with Indium Adatoms Observed by Transport Measurements (invited)", 2011年12月12日、タワーホール船堀 (東京都).

⑤内橋 隆、「シリコン表面単原子金属層における超伝導電流」、第19回渦糸物理国内会議、2011年12月8日、物質・材料研究機構 (茨城県) .

⑥内橋 隆、「シリコン表面超構造Si(111)-(R7xR3)-Inにおける超伝導電流の観測」、表面・界面スペクトロスコープ2011、2011年12月2日、マホロバ・マインズ三浦 (神奈川県) .

⑦Puneet Mishra, Takashi Uchihashi, Tomonobu Nakayama, "Enhanced spin contrast detection by spin-polarized scanning tunneling microscopy of antiferromagnetic Mn/Fe (100) films ", Trends in Nanotechnology 2011, 2011年11月25日、IBEROSTARANTHELIA HOTEL (Spain).

⑧内橋 隆、「シリコン表面超構造における超伝導電流 (シンポジウム講演)」、日本物理学会2011年秋季大会、2011年9月22日、富山大学 (富山県).

⑨内橋 隆、Puneet Mishra、青野正和、中山知信、「Si(111)-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$)-In 表面における超伝導電流の観測」、日本物理学会2011年秋季大会、2011年9月22日、富山大学 (富山県).

⑩田中祐介、Puneet Mishra、立石龍誠、折田秀夫、大谷実、中山知信、内橋隆、坂本一之、「一次元コバルトフタロシアニン分子鎖の形成とその物性」、日本物理学会2011年秋季大会、2011年9月21日、富山大学 (富山県).

⑪Takashi Uchihashi, Puneet Mishra, and Tomonobu Nakayama, "Observation of Macroscopic Supercurrents through Single-Atomic-Layer Indium on a Silicon Surface", 28th European Conference on Surface Science, 2011年9月2日、University of Wrocław (Poland).

⑫Y. Tanaka, T. Uchihashi, N. Ueno, T. Nakayama, and K. Sakamoto, "Quantum well states induced by cobalt-phthalocyanine adsorption on a quasi-one dimensional Ag Surface", 28th European Conference on Surface Science, 2011年8月30日, University of Wroclaw (Poland).

⑬Takashi Uchihashi, "Determination of Reflection Amplitude of Stacking-fault-induced Fractional Steps on Ag(111) Surfaces", Symposium on Surface and Nano Science 2011, 2011年1月21日, 雫石プリンスホテル (岩手県) .

⑭Puneet Mishra, Takashi Uchihashi, and Tomonobu Nakayama "Fabrication of STM tips for spin-polarized imaging of magnetic multilayer films", 日本物理学会 2010 年秋季大会, 2010 年 9 月 24 日、大阪府立大学 (大阪府) .

⑮Takashi Uchihashi, "Stacking-fault Superlattices and One-dimensional Surface States of Epitaxial Ag Films on Silicon (invited)", 18th International Vacuum Congress, 2010 年 8 月 24 日, Beijing International Convention Center (中国).

⑯Mishra Puneet, Takashi Uchihashi, Tomonobu Nakayama, "Anisotropic structural modulation of the epitaxial Au(111) thin films on striped Ag substrates", 日本物理学会第 65 回年次大会, 2010 年 3 月 20 日、岡山大学 (岡山県) .

⑰内橋 隆、小林功佳、中山知信、「銀ストライプ表面における一次元的定在波の STM 観察 II」、日本物理学会第 65 回年次大会、2010 年 3 月 20 日、岡山大学 (岡山県) .

⑱Canhua Liu, Takashi Uchihashi, Tomonobu Nakayama, "Self-Aligned Cobalt Atoms on Indium Atomic Wires Through Substrate-Mediated Interaction (invited)", NMS-V & FCFP-XIX & PS-III: International, 2009 年 10 月 21 日、復旦大学 (中国) .

⑲Takashi Uchihashi, "One-Dimensional Silver Thin Films (invited)", NMS-V & FCFP-XIX & PS-III: International, 2009 年 10 月 21 日、復旦大学 (中国) .

⑳内橋 隆、小林功佳、中山知信、「銀ストライプ表面における一次元的定在波の STM 観察」日本物理学会 2009 年秋季大会、2009 年 9 月 27 日、熊本大学 (熊本県) .

㉑小林功佳、内橋 隆、「積層欠陥を含む

Ag(111)ストライプ薄膜の電子状態」、日本物理学会 2009 年秋季大会、2009 年 9 月 27 日、熊本大学 (熊本県) .

6. 研究組織

(1) 研究代表者

内橋 隆 (UCHIHASHI TAKASHI)
独立行政法人物質・材料研究機構
国際ナノアーキテクトゥクス研究拠点
MANA 研究者
研究者番号 : 90354331

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし