

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5月29日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22760026

研究課題名（和文） 表面近藤格子系における磁性分子の磁気相およびスピン状態制御

研究課題名（英文） Magnetic properties of surface molecular Kondo lattice and control of the spin states.

研究代表者

塚原 規志 (TSUKAHARA NORIYUKI)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・助教

研究者番号：80535378

研究成果の概要（和文）：

Au(111)表面に周期的に配列した鉄フタロシアニン(FePc)分子が、二次元の近藤格子となることを極低温強磁場 STM によって示した。FePc 分子は、Au(111)表面上で近藤効果を示すことに加え、分子層が周期的な正方格子を形成する。本研究課題では、まず FePc 単一分子が示す近藤効果について、近藤温度 T_K の見積もること (2.6 K) などを通してしらべた。その後、この分子の吸着量を制御し、近藤格子を形成すると、基板と分子間の近藤カップリングよりも吸着分子間の RKKY 相互作用が勝っている反強磁性磁気秩序相を形成することを近藤クラウドの空間分布などから明らかにした。また、このような吸着原子・分子系での近藤格子の形成はこれまでにない発見であり、走査トンネル顕微鏡(STM)による分子操作や、吸着 FePc 分子の配位子の制御が可能であることが期待されることを考え、分子操作についても研究を行った。STM の探針により FePc 分子を移動させたり、CO や NO 分子を中心の鉄に配位させて近藤状態を変調させることにも成功し、これを格子系にも適用した。

研究成果の概要（英文）：

I found that FePc monolayer on Au(111) has a Kondo lattice feature by low temperature STM with strong magnetic field. An FePc molecule on Au(111) shows Kondo resonance in the dI/dV spectrum, that is, DOS. In addition, FePc molecules form square lattice structure on the surface. In this study, I investigated the Kondo property of FePc on Au(111) (Kondo temperature $T_K = 2.6$ K), and the formation of the lattice structure by controlling the coverage. FePc Kondo lattice shows not the heavy Fermion phase but the antiferromagnetic order phase from the spatial distribution of the Kondo cloud. This is caused by the stronger intermolecular RKKY interaction than the Kondo coupling between an FePc and the Au substrate. Next, I investigate the FePc manipulation. By using STM tip, the position of an FePc molecule can be changed. And by additional coordination of a CO and an NO molecules, the Kondo feature of the FePc is drastically changed. These methods were also applied to the lattice system (FePc monolayer).

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2011年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、薄膜・表面界面物性

キーワード：走査トンネル顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

電気抵抗極小現象に始まる近藤効果は、解明されて数十年が経過する。しかし、近藤効果の主演である磁性不純物の濃度が増加した系では新たな電氣的・磁氣的性質が発現し、現在でも盛んに研究されている。磁性不純物間に RKKY 相互作用が働くと、近藤効果が弱まって磁性不純物スピンの秩序化が生じる。一方で、磁性不純物が周期的に配列し、さらに二つの近藤一重項領域が重なると、伝導電子と不純物電子との周期性に伴う多体効果による重い電子系へ移行する。磁氣的秩序と重い電子系は相反する相であり、磁性不純物間の RKKY 相互作用 J_{RKKY} と磁性不純物-ホスト金属電子間の近藤カップリングの強さ J_{K} のバランスによって相が決定される。さらにこれらの相の間は量子臨界点によって結ばれており、圧力や磁場による量子相転移の観測例もあって、非常に興味深い系である。

非磁性金属表面に吸着した磁性原子・分子でも近藤効果を示す。バルクでの近藤効果やそれに関わる現象は、電気抵抗や帯磁率、比熱を通してや、中性子散乱などで観測されるが、表面吸着系では走査トンネル顕微鏡・分光 (STM/STS) により近藤共鳴状態を通して観測される。

近藤共鳴は Fermi 準位に現れるピークであるが、半値幅が近藤温度に対応し、数 meV ~ 数十 meV が一般的であり、光電子分光などでも高エネルギー分解能で観測するのは決して容易ではない。その上、RKKY 相互作用や周期性を徐々に系に加えて、近藤共鳴の変化がどのように発現するのかを明確に検出することは困難である。一方 STM では、

- ・エネルギー分解能の向上が容易
- ・単一原子分子~低次元超格子の形成は、吸着量や STM 探針による分子操作で制御可能

ということが可能であり、ナノスケールで近藤格子のサイズや形を操作し、微小な近藤共鳴の変化をとらえることが可能である。

しかし、このような STM の長所を生かした研究例は非常に少ない。高濃度近藤物質に対する近藤共鳴の変化は実験的にはほとんど行われていないのである。

特に、周期的に磁性不純物が配列した系では近藤絶縁体を形成し特徴的なエネルギーギャップが生じる例がバルクで存在する。表面吸着分子系は、周期構造を形成して吸着する系がいくつもあり、基板と分子を適切に選

べばこのような低次元周期近藤系を容易に形成でき、2次元の重い電子系など新奇の表面物性の検出が期待される。

2. 研究の目的

本研究では、近藤共鳴を示す磁性分子が“表面に単一で吸着している状態”、“同一の分子に囲まれ、クラスターを形成している状態”、そして“周期的に配列している状態”に対し、極低温強磁場 STM を用いて近藤共鳴状態を測定する。単一分子の状態では近藤一重項を形成する分子を周期的に配列し、大きな分子クラスターを形成する。そして最終的に超周期構造をもつ分子層を形成する。このとき、RKKY 相互作用や磁性原子分子の周期性によるエネルギーギャップが近藤共鳴を通して観測されるはずである。また、原子分子操作によってクラスターのサイズや形状を変えて、近藤共鳴の更なる変調を引き起こす。STS ならば近藤共鳴状態の微細な変調を検出することが可能なはずである。このような実験を通して、

- ①どの程度の分子が並べば周期性の影響が現れるのかを解明する。
 - ②分子のクラスター形成を制御し、近藤一重項~近藤格子系に至るまでのスピンに関する状態を制御する。
- ということを目指とする。

3. 研究の方法

低次元近藤格子系の例として、Au(111)表面上の鉄フタロシアニン (FePc) 分子の吸着系で実験を行い、背景で示した研究例を完成させる。その手順を示す。

- ①Au(111)表面上の鉄フタロシアニン分子の近藤状態の解明と、分子操作方法の確立
単一分子状態に加え、FePc 分子層が形成する正方格子での近藤共鳴のスペクトルの2つが、本研究における基準となるスペクトルであるので、精密に測定を行う (温度依存性や印加磁場依存性など)。
- ②単一 FePc 分子の STM 探針による分子操作方法の確立
任意の形状の分子クラスターを得るには、分子の並進に加え、回転もまた必要となる。系によって様々な分子操作の手法があるが、単一の FePc 分子を動かすための条件を確立させ、最適な方法を探索する。
- ③分子超格子クラスターの作成・測定
②で分子操作が確立できたら、様々な形状の超構造の形成を試みる。1次元ワイヤー、2次元の正方格子クラスターが典型であり、

モデルとして分かりやすい。そして STS 測定を行い、分子の周期性の影響を検出する。

④ 周期構造に対する欠陥の影響

近藤共鳴の変化が周期構造に伴い変化するのなら、欠陥を生じさせ周期性を崩すことでギャップ幅が小さくなるなどの変化が生じるはずである。そして吸着超構造によるスペクトル変化の原因が周期性であると断定できる。つまり FePc 分子のワイヤー・分子層が低次元の近藤格子を形成することが断言できる。ここでの欠陥とはスピンの消失したサイトを指し、

- i. STM 探針によって分子一つを取り除く
- ii. CO や O₂ などのガス曝露 → 磁性原子に吸着。その後、電子刺激脱離 (Electron Stimulated Desorption, ESD) により、追加分子を脱離。
- iii. 近藤共鳴を示さない分子 (銅フタロシアン等) との共吸着。

以上が現在考えている、欠陥を作成する方法である。全て試みてみて、よりうまくいくものを優先的に行っていく。

2 年目では、図 3 に挙げた手順で計画を遂行する。新たな近藤格子系の候補となる吸着系を選定し、同様の研究例を積み重ねる。フタロシアンやポルフィリン、金属内包フラーレンなど様々な分子に加え、非磁性金属表面の選定も超格子の形成には重要である。

4. 研究成果

① Au(111) 表面上の単一 FePc 分子の近藤共鳴

図 1 に FePc 分子を吸着させた Au(111) 表面の STM 像と、分子中心で測定した dI/dV スペクトルである。スペクトルで、 $V_s = 0$ [V] に非対称なディップが観測された。これは FePc 分子のスピンの示す近藤共鳴に由来するディップであり、温度依存性から、近藤温度 $T_K = 2.6$ K と見積もることができた。

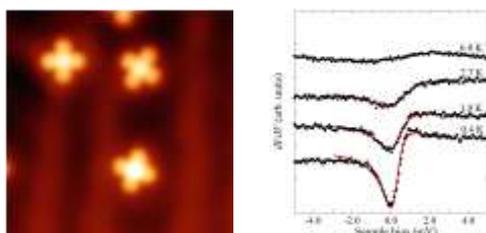


図 1 Au(111) 表面上に吸着させた FePc 分子の STM 像と、分子中心で取得した dI/dV スペクトル (温度依存性)。

② 自己組織化による FePc 分子層の格子形成

Au(111) 表面上に吸着した FePc 分子の吸着量を増やしていくと、図 2 に示すような振る舞いをする。低被覆率領域では単一の吸着分子と扱えるが、吸着量が増えていくと、分子数個程度のクラスターを形成する。さらに吸

着量を増やせば、クラスターサイズが大きくなっていき、最終的には均一で周期的に分子が配列したな 2 次元分子層が形成される。クラスターあるいは分子層において、分子中心の鉄と最近接分子の鉄との間の距離は約 1.47 nm であり、ほぼ正方格子に近い格子である。(角度は約 88° で、わずかに正方格子から歪んでいる。)

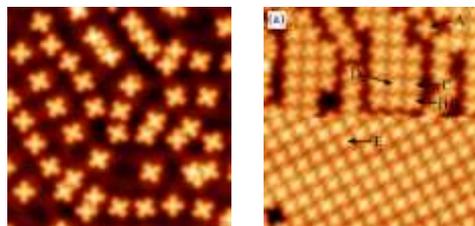


図 2 Au(111) 表面上の FePc 分子の吸着量依存性。

③ FePc 分子層が形成する二次元近藤格子

上の図 2 にある、FePc 分子十数個程度で形成されたクラスター内の分子中心で近藤共鳴状態を測定すると、クラスター内の位置によってスペクトルの形が変化する。図 3 はそれに対応したスペクトルである。図 2 中の A としている分子の近藤共鳴は、単一分子で見られるそれに非常に近い。それに対し、クラスターの端 (B)、辺 (C)、中心 (D) で測定すると、共鳴の半値幅が増大していく。均一な分子層 (E) では、完全に 2 つのディップとなっている。これは、FePc 分子間の反強磁性的 RKKY 結合に由来するもので、近藤共鳴を形成するスピンアップとダウンの縮退が解けて、二つに分裂していくことに由来する。クラスターの中心になるに従って分裂幅が増大していくことは、隣接する分子数が増加することに由来する。また、近藤共鳴と RKKY 相互作用はお互い拮抗する効果であり、中心になるにしたがって強くなる RKKY 結合によって近藤効果が薄れ、スピンの遮蔽が弱くなり、RKKY 結合がさらに強くなるという影響も含まれる。このような実験より、どのくらいの規模のクラスターになれば RKKY 結合による磁氣的秩序が現れてくるのか、ということを実験的に観測した例は本研究が初めてである。

今回のケースでは、反強磁性秩序相と帰属したが、重い電子系であった場合でも、スペクトルの変化は起こったと予想される。これらの相の違いは、空間的な広がりがある。重い電子系では、磁性不純物を中心とする近藤クラウドの広がりが周囲と重なり、不純物 d 電子が遍歴性を持つことが特徴である。それに対し、磁氣的秩序では磁性不純物に d 電子が局在したままであるという特徴がある。今回の系を磁氣的秩序とした根拠を簡潔に示す。STM では、近藤共鳴の空間マッピングによってそれを明らかにすることができる。図

3にある2つのSTM像は、FePc分子層のトポグラフィ像と、同位置でのdI/dV信号のマッピングである。暗くなっている部分が近藤共鳴の現れる領域、つまり近藤クラウドの分布である。これを見ると、分子中心に局在していることがわかる。よって、FePc分子層は磁気的秩序をとることとなる。

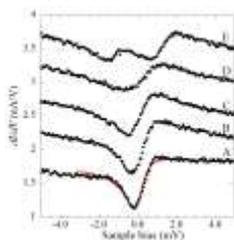


図3 図2中のFePc分子(A~E)の中心で測定したdI/dVスペクトルと、 $V_s = -0.15$ mVで測定したFePc分子層のSTM像+dI/dVマッピング像。

④Au(111)表面に吸着したFePc分子の、STM探針による分子操作

元来、STMは表面の実空間イメージング、Fermi準位付近の局所状態密度に加え、吸着分子の振動やスピンの励起など、その適用範囲は多岐にわたる。その中で、STM探針による吸着分子の操作もまた注目すべき点である。しかし、STM探針で分子を動かすメカニズムは吸着系によって様々である。単一のFePc分子に対し、分子の移動が引き起こせるか、できたとしたらどのようなメカニズムなのかを調査した。

結果のみを述べると、分子操作を行うことは可能であった。トンネル電流や印加電圧依存性を調べたが、これらの依存性は確認されなかった。唯一明確な依存性が現れたのが、分子と探針の間の距離である。探針を分子にある一定以上近づけてから横にスライドさせることで探針を追うように分子が移動する。分子と探針間に引力が働いていると考えられる。その起源は今のところわかっていないが、Van Der Waals力のような物理的なものか、FePc分子に広がった π 軌道と探針の波動関数の共有結合のような化学的なものと推察される。

図4は分子数個のクラスターが形成される吸着量での分子操作の結果である。像中央の分子8個からなるクラスターに注目する。まず、このクラスターを孤立状態にするため、周囲の分子を除去する。これは、クラスター調査に理想的な状況を作ると同時に、ここから分子を一つずつ取り除くのに、取り除いた分子の行先を確保させる目的があり、実験の成功率が上昇することが経験的に分かった。

さらに、図のようにそこから一つずつ分子を剥がし、クラスターサイズを小さくすることに成功した。ちなみに、単一FePc分子を集めてクラスターを意図的に作り上げることも試みたが、成功率は極端に低く、ほぼ不可能であると結論した。

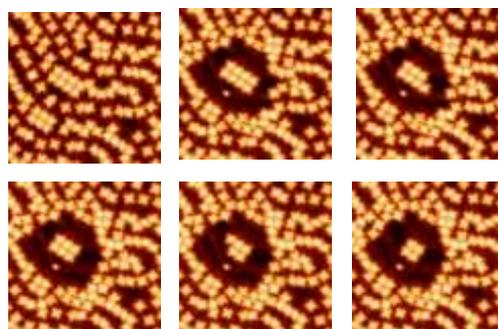


図4 Au(111)表面上のFePc分子クラスターに対する分子操作。

⑤クラスターサイズの操作による、近藤共鳴、RKKY相互作用の変調誘起

④で行ったような、クラスターサイズの制御に加え、dI/dVスペクトルの変化を追跡することで、近藤効果とRKKY相互作用の強さの関係性や、RKKY相互作用の到達距離などを定性的に見積もることができた。クラスターから端の分子を引き抜いて、スペクトル変化が起こる分子が端からどのくらい先まであるかを調べた。図4に示したような、分子数個規模のクラスターでは、近藤共鳴のスペクトルがわずかに変化するのみで、近藤効果が支配的である。また、RKKY相互作用はほぼ最近接の分子にしか到達していない。しかし、図2にあるような分子十数個程度のサイズに成長すると、近藤共鳴の分裂は近藤温度のオーダーとなり、磁気的秩序が発展し始める。この時、RKKY相互作用は最近接のみならず、第3近接まで伝わっていることが確認された。

⑥CO、NO分子をFePc分子に追加配位することによる近藤効果の制御

FePc分子に限らず、中心に金属原子を有するフタロシアニンやポルフィリンでは、COやNO、 O_2 分子などを配位させることで、その電子状態を制御することができる。本研究のAu(111)表面上のFePc分子でも、それが可能であり、追加配位による近藤効果の制御に关する調査を単一分子レベルで行った。

図5は、CO分子を曝露した後取得したSTM像である。一部、分子中心の形状が変化している。これはCO分子が配位したこと由来する。dI/dVスペクトルでは、CO配位によって近藤共鳴が消失した。FePc分子の近藤共鳴は、分子軌道に電子が一つだけ占有していることが起源である。FePcの分子軌道と

CO の分子軌道との混成によって、そのような軌道がなくなったことに由来すると考えられる。さらに、STM の探針から約 1 V 程度の電圧パルスを印加することで、CO 分子の脱離を引き起こし、FePc 分子の近藤共鳴状態を回復させることにも成功した。

FePc 分子層を形成する全ての FePc 分子に CO を配位させ、特定の位置のみ CO 脱離を行えば、任意の形の近藤格子が形成できるはずである。しかしながら、CO 分子の配位確率が非常に低く、現在 CO 分子を追加配位させた分子層の作成には至っていない。

一方、NO 分子配位の場合、近藤共鳴準位が観測されたが、ディップではなくピークとなった。ちなみに、近藤温度は約 2.1 K と、通常の FePc 分子のそれとほぼ同じとなった。また、NO 配位系での近藤共鳴は分子中心ではなく、少し中心からずれた位置で観測されることも分かった。近藤共鳴がディップで現れていたものが、ピークになる起源は Fano 効果で説明される。スピンの存在する軌道が FePc では d_{xz} , d_{yz} で中心が節であり、トンネル電子が通りにくいのにに対し、NO-FePc では dz^2 と、中心が腹になって、トンネル電子が通りやすいことに由来する。また、NO-FePc で分子の中心からずれた位置に近藤共鳴が現れるのは、NO 分子が表面垂直方向からやや傾いて配位しているためである。これは一種の静的ヤン・テラー効果に由来し、この傾いた NO 分子をトンネル電子が通って近藤効果を起こすため、中心でない位置で観測されると解釈できる。

このような NO 分子が配位した FePc 近藤格子の作成は成功したが、反強磁性的な RKKY 相互作用の振る舞いは示さなかった。現在この分子層の帰属を調査しているところであるが、今のところ決定的な根拠は得られておらず、さらなる検証が必要である。

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 1 件)

① Evolution of Kondo resonance from a single impurity molecule to the two-dimensional lattice.

Noriyuki Tsukahara, Susumu Shiraki, Saika Ito, Naoka Ohta, Noriaki Takagi and Maki Kawai.

Physical Review Letters, Vol 106, 187201-187204 (2011). 査読有

[学会発表] (計 4 件)

① Noriyuki Tsukahara, Switching of Kondo resonance by molecular adsorption; iron phthalocyanine on Au(111), International

Conference on Surface Science (ISSS) 6, 2011.12.13, Tokyo, Japan.

② 塚原規志, 配位子場制御による近藤共鳴状態のスイッチング ; Au(111)表面上の鉄フタロシアニン分子、表面界面スペクトロスコープ-2011、2011.12.2、三浦、神奈川県

③ 塚原規志, 表面吸着分子の超構造形成に伴う二次元近藤格子の形成とその磁氣的性質、表面界面スペクトロスコープ 2010、2010.12.3、筑波、茨城

④ Noriyuki Tsukahara, Building-up of magnetic order from a single-impurity Kondo regime to two-dimensional Kondo lattice, European Conference on Surface Science (ECOSS) 27, 2010.9.2, Groningen, Netherlands.

[その他]

ホームページ等

<http://www.surfchem.k.u-tokyo.ac.jp/men u2.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

塚原 規志 (TSUKAHARA NORIYUKI)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・助教

研究者番号 : 80535378