

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 27 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23540425

研究課題名(和文) 走査トンネル顕微鏡を用いた電子スピン共鳴による単一スピンの検出

研究課題名(英文) Electron spin detection by electron spin resonance with scanning tunneling microscope

研究代表者

坂田 英明 (SAKATA, HIDEAKI)

東京理科大学・理学部・教授

研究者番号：30215636

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は走査トンネル顕微鏡(STM)を用いて単一スピンの検出を行うことを目的とした。磁場中で歳差運動をしているスピン上ではトンネル電流が歳差運動の振動数で変調される現象を用いてスピンを観察可能である。本研究ではフィルター、インピーダンス変換、プリアンプからなる低ノイズの回路を作成し、探針、試料、測定回路間の距離を短くしたSTMを作成した。この装置を用いて不対電子をもつ分子(BDPA)についてスピンによると考えられる信号を観察した。グラファイトのエッジに局在するスピンによる信号は検出には至らなかった。また孤立スピン間の距離の制御がしやすい酸化物にドーピングした不純物を準備し、これらの評価を行った。

研究成果の概要(英文)：The object of this study was to observe a single spin by scanning tunneling microscope (STM) in some materials. The precession motion of a spin under a weak magnetic field modulates the tunneling current with the precession frequency. This phenomenon was used to detect spin by STM. We made STM with the low noise filter, impedance converter and preamp. The distance among the STM tip, the sample and the measuring circuit was minimized to reduce the attenuation of the high frequency signal. We observed high frequency signal due to an unpaired electron in BDPA. High frequency signal due to the localized state in graphite edge was not detected.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性II

キーワード：走査トンネル顕微鏡 スピン

1. 研究開始当初の背景

(1)近年のナノスケールの物理の発展には、走査プローブ顕微鏡の発展が重要な役割を果たしてきた。走査トンネル顕微鏡 (STM) をはじめ、原子間力顕微鏡、近接場顕微鏡等が実空間におけるナノスケールの原子や電子状態のイメージングを可能にしてきた。

磁氣的構造の観察には、磁気力顕微鏡やスピン偏極顕微鏡が開発されてきており、磁区の構造等が観察されている。しかしながらこれらの装置ではひとつのスピンを検出はまだ難しい段階である。一方ではスピントロニクス発展によって、少数のスピンを検出が必要となってきている。また、我々はこれまで極低温走査トンネル顕微鏡を用いて、高温超伝導体等の強相関物質のトンネル分光を行ってきたが、このような物質における観察では、電子状態のほかに局所的なスピンの様子の観察が重要な情報を与えてくれる。

(2)1 つの局在スピンの観察に関しては、1989 年に Manassen らによって STM を用いた電子スピン共鳴 (ESR) 実験が行われている (Phys. Rev. Lett. **62** 2531 (1989))。これは、磁場中で歳差運動をしているスピン上で STM を用いてトンネル電流を流すと、トンネル電流が歳差運動の周波数で変調するという実験に基づいている。例えば数 100G の磁場のもとでは数 100MHz でトンネル電流が変調される。この変調は、スピン上でしか観測されないため、STM と同時にこのトンネル電流の高周波成分を観察すれば、存在するスピンの位置を特定できる。実際 Manassen らは、シリコン上のスピン中心や鉄粒子上でそのような信号を観察している。さらに 2002 年には Durkan らが、有機分子上の不対電子のスピンを観察に成功しており (Appl. Phys. Lett. **80** 458 (2002))、さらに g 因子の決定も行っている。

(3)このようにスピンを実空間で直接観察する「STM を用いた電子スピン共鳴」は非常に有効な手法であると考えられる。さらにスピンの歳差運動の周波数でトンネル電流が変調されるという現象自身も物理的に興味深い。しかしながら STM を用いた電子スピン共鳴に関する報告はすくない。これは、1 スピンによる信号であるため、実験的に信号小さく検出が難しいためと考えられる。また、スピンの歳差運動によって局所状態密度が変調されているというような現象の理論的な解釈も提案されているが、実験が少ないために検証されるまでにいたっていない。

2. 研究の目的

背景で述べたように、STM を用いた電子スピン共鳴は報告が少ない。このため、まず電子スピン共鳴による高周波信号を検出できる STM (ESR-STM) を開発することである。このため本研究では

- (1)ノイズを抑えた ESR-STM の製作
- (2)製作した ESR-STM を用いたいくつかの物質 (BDPA (, -bisdiphenylene-phenylallyl)の不対電子, グラファイトのエッジ状態、磁性不純物等)の準備及び電子スピン共鳴による高周波信号の確認を目指す。

3. 研究の方法

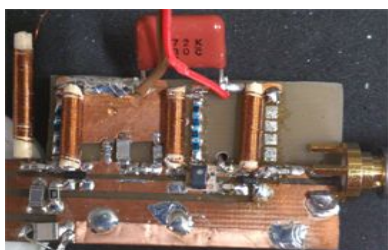
単一スピンによる高周波の小さな信号の検出のために、特化した STM の制作を行う。具体的には、フィルター、インピーダンス変換、プリアンプからなる低ノイズの回路を作成し、また高周波信号の減衰を抑えるために探針、試料、測定回路間の距離を短くとした STM を制作する。この STM を用いていくつかの不対電子を持つ物質で観察を行う。対象としては不対電子を有する有機分子 BDPA を HOPG 基板に分散させたもの、劈開したグラファイトに現れるステップエッジに存在する局在状態、また酸化物にドーブした

不純物を考え、これらの試料の評価も行った。

4. 研究成果

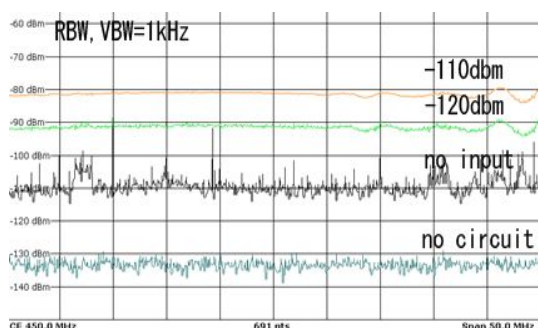
(1)STM の製作

本研究においては従来の STM に、トンネル電流の直流部分と交流部分を分離するフィルター回路、探針と試料間の高いインピーダンスをプリアンプの低いインピーダンスに変換するインピーダンス変換回路、低ノイズのプリアンプ回路を付加し、また高周波信号の減衰を抑えるために探針、試料、測定回路間の距離を短くできるようにした STM を作製した。図に作成した回路の写真を示す。



フィルター用のコイルは抵抗を小さくするために自

作のものを用いた。当初は、バイアス電圧を急に変化させたときのトンネル電流の過渡現象から、探針と試料の間のインピーダンスを見積もってインピーダンス変換を行ったが、最終的には FET 入力の汎用のインピーダンス変換回路を用いた。インピーダンス変換回路は P.Krukowski et al. Measurement 43 (2010) 1495 を参考にした。またプリアンプは 30dB の利得のあるものを用いた。制作した回路の 450MHz 付近の特性を下図に示す。入力にはトラッ

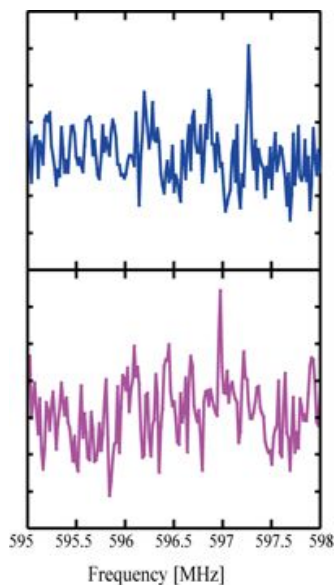


キングジェネレーターを用い -110dBm, -120dBm の信号を加え、出力を

スペクトラムアナライザーを用いてバンド幅 1kHz で測定した。トラッキングジェネレーターの信号線の導入のために本来のノイズ以上のノイズが混入しているが、ノイズレベルは -110dBm 程度であることがわかり、-140dBm 程度の信号までこのバンド幅で測定できることが分かった。またこの回路を STM の探針や試料の近くに配置することにより、途中での高周波信号の減衰を極力減らした。

(2)ESR 信号の測定

測定は室温と 4.2K の低温で試みた。4.2K においても、測定に用いた数百ガウスの磁場では熱エネルギーがゼーマンエネルギーより大きいので高周波信号の測定は可能なはずである。また 4.2K の低温は STM



の熱ドリフト等が減少し安定する利点がある。しかし探針とインピーダンス変換回路間の距離を長くとらなければならないので、その間の高周波信号の減衰が大きく、低温での検出は難しかった。

室温において HOPG 基板上に分散させた BDPA 分子上で観察したスペクトルを図に示す。(B=210G)

図では 597MHz 付近にピークが見られる。ピーク周波数は場所によって分布し、印加した磁場とピーク周波数から g 因子の値を求めると 2.0 ± 0.6 と 2 を中心にばらついていることが分かった。これらは BDPA の不対電子による信号と考えられる。

また STM 像でみると BDPA 分子は単独では

なくクラスター状になって存在していることが分かった。このために、不対電子間の相互作用等により場所によってピーク周波数が変化している可能性がある。しかしながら、熱ドリフト等の影響により、ピーク周波数と場所との相関の測定はできなかった。今後の課題である。

同様の測定を HOPG 基盤を劈開して準備したグラファイトエッジについても行った。しかし、グラファイトエッジにおいては、局在スピンによると思われる高周波信号を検出するには至らなかった。観測できなかった理由としては、グラファイトエッジにおいて近接するスピン間の相互作用による g 因子の大きな変化やブロードニングが考えられるが、明確な理由は今のところ不明である。

有機分子の表面への分散や、グラファイトエッジにおいては局在スピン間の距離を制御するのは難しい。そこで、濃度によりその間隔をコントロールしやすい固体中の不純物について測定を試みるべく、試料の準備および評価を行った。対象としては銅酸化物高温超伝導体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+x}$ および $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCuO}_{6+x}$ を用いた。この物質に磁性不純物および非磁性不純物をドーピングし、実際に試料に取り込まれる不純物の量の分析を行った。また STM により、これら不純物による共鳴状態を観察し、不純物の位置、分布等を観察することができた。今後、これらの試料を用いての測定を行う予定である。

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 5 件)

T. Machida, T. Kato, H. Nakamura, M. Fujimoto, T. Mochiku, S. Ooi, A. Thakur, H. Sakata and K. Hirata; Quantum interference of impurity bound states in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{O}_{8+\delta}$ probed by scanning tunneling spectroscopy, Phys. Rev. B, 査読有, 84, 2011, 64501

H. Nakamura, H. Funahashi, M. Fujimori,

M. Iguchi, Y. Yamasaki, H. Sakata; Effect of Zn, Ni, and Fe Impurities on $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.6}\text{La}_{0.4}\text{CuO}_{6+\delta}$, J. Superconductivity and Novel Magnetism, 査読有, 24, 2011, 271

T. Machida, T. Kato, H. Nakamura, M. Fujimoto, T. Mochiku, S. Ooi, H. Sakata and K. Hirata; Impurity-Related Local Density-of-States Modulation in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{O}_{8+\delta}$ Probed by Scanning Tunneling Spectroscopy, J. Superconductivity and Novel Magnetism, 査読有, 24, 2011, 481

H. Nakamura, T. Machida, T. Kato, M. Fujimoto, M. Iguchi, T. Yamasaki, A. Kaneko, S. Ooi, T. Mochiku, K. Hirata, T. Hasegawa, H. Sakata; Scanning Tunneling Spectroscopy Study of Impurity Resonance Energy in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$, 査読有, J. Phys. Soc. Jpn., 83, 2014, 24702

H. Nakamura, T. Machida, T. Kato, M. Fujimoto, M. Iguchi, T. Yamasaki, A. Kaneko, S. Ooi, T. Mochiku, K. Hirata, T. Hasegawa, H. Sakata; Distribution of the Impurity Energy in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ Observed by Scanning Tunneling Spectroscopy, 査読有, J. Superconductivity and Novel Magnetism, 査読有, 26, 2013, 2633

[学会発表](計 1 件)

中村浩志、井口正晴、山崎隆博、金子晃太、町田理、茂筑高士、平田和人、長谷川哲也、坂田英明; 走査トンネル顕微鏡/分光法による $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ の不純物状態の観察、日本物理学会、2013 年 9 月 26 日、徳島大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

坂田英明 (SAKATA, Hideaki)

東京理科大学・理学部・教授

研究者番号: 30215636