

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 20 日現在

機関番号：12501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25600012

研究課題名(和文) スピン偏極STMによる単一ナノ分子グラフェンの磁気構造解明

研究課題名(英文) Electronic spin structures of single molecular graphene by means of spin-polarized STM

研究代表者

山田 豊和 (Yamada, Toyokazu)

千葉大学・融合科学研究科(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) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：持続可能社会実現にむけて素子の微細化は必要不可欠である。本研究で我々は究極に小さい単一原子や単一分子を、原子レベルで平坦な基板上で、超高真空・極低温走査トンネル顕微鏡(STM)を用いて直接観察した。原子・分子操作を行い、鉄原子を含む単分子グラフェン作成を目指した。STM探針による様々なCO単一分子操作技術ノウハウを習得することができた。CO分子をカゴメ状に配列できたがこれだけでは顕著なグラフェン特性は発現しなかった。鉄単原子をCO分子へ接近させると非常に強くFe原子とCO分子が化学結合しCO分子配列が壊れることが分かった。

研究成果の概要(英文)：Device minimization is required for realization of future sustainable society. In this study, we directly observed ultra-small single Fe atoms and single CO molecules adsorbed on an atomically flat Cu(111) substrate in ultra-high vacuum at a low temperature of 5 K by means of scanning tunneling microscopy (STM). We have tried to fabricate single molecular graphene including an Fe single atom by using STM atom manipulation. Many technical knowledge of CO single molecule manipulation (not only lateral but also vertical) were learned. We succeeded to manipulate the CO single molecules to form a kagome lattice with six molecules, but no clear graphene-like electronic property was measured. An Fe single atom was manipulated toward the CO single molecular arrays, but the Fe atom deform the CO molecular array due to strong bonding between the Fe atom and the CO single molecule, likely chemical bonding.

研究分野：表面科学

キーワード：表面・界面物性 走査プローブ顕微鏡

### 1. 研究開始当初の背景

世界各国の磁気デバイス(パソコン等)開発大企業は、積極的に情報記録素子の省電力実現へむけた研究開発を行ってきている。なぜなら、近未来に我々のやり取りする情報量は現在に比べて爆発的に増加し、これにともなう情報端末機器を稼働させるための電力も爆発的に増加し、さらに情報記録デバイスの大量生産に伴う資源枯渇の問題に直面するからである。これを解決するには、無機材料に代わる新たな磁気材料が必要である。我々は1~10nmサイズのナノ分子グラフェンの磁気特性を解明し、新たな磁気材料となるか明らかにする。もし、ナノ分子グラフェンが磁気材料として有効ならば、単一ナノ分子グラフェンを用いた超高密度(1nmサイズ)・省資源(軽元素)・省エネ(スピン利用)を実現する次世代磁気デバイス材料となり、情報記録産業・環境産業への波及効果は絶大である。

### 2. 研究の目的

本研究「スピン偏極STMによる単一ナノ分子グラフェンの磁気構造解明」は、1~10nmサイズのナノ分子グラフェンを、スピン偏極STM(走査トンネル顕微鏡)の技術を駆使して作成し、その電子構造を解明する。銅(111)基板上に吸着したCO単一分子を、STM探針を用いて自在に動かし、カゴメ格子状に配列することで分子グラフェンを作成する。スピン偏極STMを用いて原子レベルで単一ナノ分子グラフェンのスピン偏極電子状態を測定し磁性の発現を解明する。ナノ分子グラフェンが次世代磁気デバイスに対応した新たな磁気材料として有効か明らかにする。

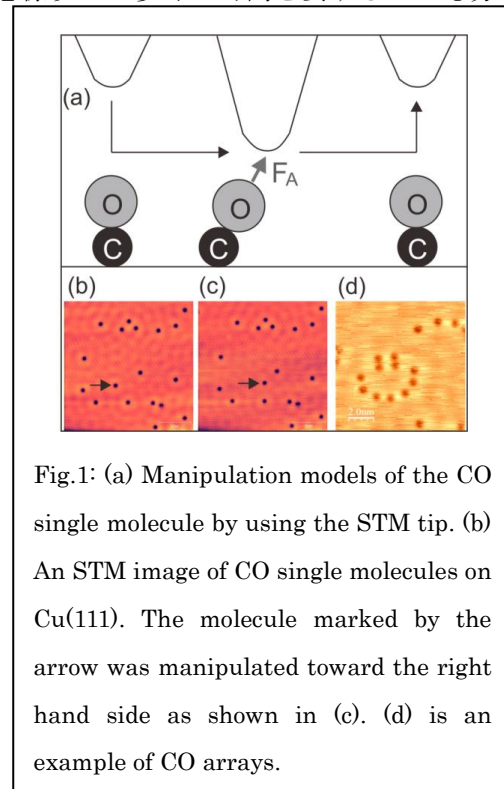
### 3. 研究の方法

本研究は、千葉大学で自作した極低温・超高真空・スピン偏極STM装置を使用して実施する。すべての測定、試料・探針作成は超高真空中・極低温(5K)で行う。なお、STMは鋭い探針を試料表面の約1nm上を走査し、試料と探針の間に流れるトンネル電流を検出することで、原子レベルで正確にナノ材料の電気特性を測定できる顕微鏡である。スピン偏極STMは、通常のSTMと違い磁性探針を使用する。磁性探針を用いることで、探針と磁性試料間の電子遷移はスピン偏極する。このスピン偏極成分を検出することで、原子スケールで磁気イメージング(試料の磁化ベクトル分布観察)および試料の電子・量子スピン状態の測定が行える。

### 4. 研究成果

極低温・超高真空中で、原子レベルで平坦に

したCu(111)基板上に、CO単一分子を吸着した。STMを用いて観察し、探針を用いて操作した。図1に結果を示す。(a)のモデルが示すように、探針を分子へ接近させた状態で横方向に動かすことで目的の位置に分子を動かすことができる。(b)にSTM像を示す。暗く見えている点が1個のCO分子である。矢印の分子に針を接近させ右方向へ動かす。同じ領域のSTM像をとると(c)のようになる。周りのCO分子との相対位置から目的の分子だけを選択的に動かすことができたことが分かる。これを繰り返すことで、自在にCO分子配列が作成できる。(d)はその一例である。この単一分子操作を通じて得た知見が多々ある。一つは、針を分子へどの程度接近させるかで、場合によってはCO分子を探針へ吸着し、任意の位置でCO分子を下すこともできた。また、図1(d)に示すようなCO分子配列を行うためには、想像以上に多くの時間を要することも分か

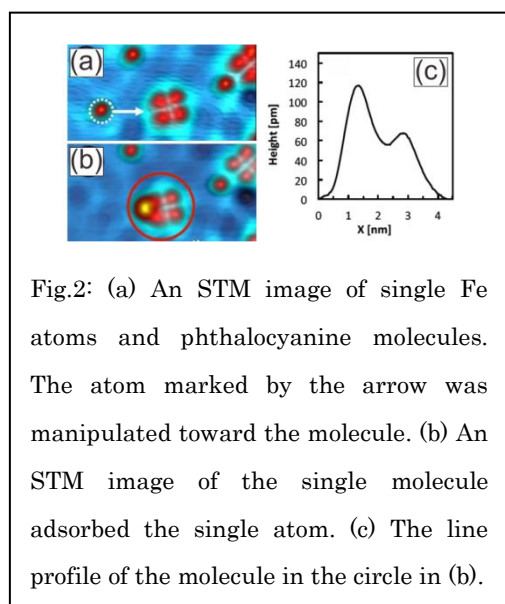


った。1個の分子を慎重に順番に動かしてはSTM像をとって確認する作業を繰り返す。5時間以上を要した。2013-2014年度に使用していた我々の自作STM装置では、一回の液体He注入で約10時間しか5Kを保持できなかった。CO分子のカゴメ状に配置するだけで測定時間は終了してしまった。また、6個のCO分子をカゴメ状に並べただけではグラフェンのような電子特性は示さなかった。もう少し大きなサイズの集合体を作らなないと、2次元的な特性は発現しないことが分かった。Heシールド、窒素シールドの改良を大幅に行い、2015年5月、液体ヘリウム1Lで10時間以上5Kを保持できるようになった。我々のHeタンクには4L入るので40

時間以上連続測定が可能となった。

鉄単一原子を Cu(111) に吸着することにも成功した。しかし、鉄単一原子は CO 分子と強く結合したがる傾向があることが判明した。鉄原子と CO 分子が独立に存在せず、一つの分子となってしまう、当初想定していたような鉄原子を含むグラフェン作成は困難であると分かった。

しかし、本研究で身に着けたノウハウを用いて、 $\pi$ 電子系のフタロシアニン分子に1個の鉄原子を吸着することに成功した。図2に結果を示す。図2(a)ではフタロシアニン分子が四葉のクローバのように4つの輝点の集まりとして確認できる。鉄単一原子を吸着した。1個の輝点として確認できる。この鉄原子を分子の方向に動かす。すると0.5nm程度で図2(b)に示すように鉄原子の見え方が明るくなった。(c)のラインプロファイルのように見せかけの高さが60pm高くなった。分子と原子が電子的にやり取りを始めたことが確認できた。ただし、1個の原子が吸着しても分子そのものの原子構造が変化することはなかった。1個の原子が及ぼす影響は限定的である。さらに現在、この分子の上に鉄原子をのせ、局所位置により原子・分子、それぞれの電子状態の様子を探っている。1個の原子が1個の分子の電子状態にどのような影響を及ぼすのか直接探ることができるようになった。



STM探針によるマニピュレーションによりCO分子操作のノウハウは得たが、デメリットも判明した。もっと効率よくCO分子集合体を作成できないだろうか。CO分子をCu(111)に吸着する際、吸着量をあえて増やしてみた。図3に結果を示す。吸着時の基板温度は約20Kである(COガス導入時、STM周りの冷却シールドをあけるため温度が上昇する)。(a)は0.1L吸着した場合の結果である。黒点が1個のCO分子である。規則的な構造はとっていない。次に0.5L吸

着した。すると(b)に示すように、数nmの大きさと局所的にCO分子が規則的配列した。下地のCu(111)原子配列と比較し、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造を有することが分かった。1Lまで分子を吸着した場合、図3(d-f)に示すような新たな構造を有することが判明した。図3(c)と(d)は同じ大きさのSTM像である。(c)は下地のCu(111)原子像である。これより結晶方位が明らかとなる。この上に吸着した1L-CO分子は(d)のように配列した。配列は $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ではない。約1.4-1.5 $\times$ 1.4-1.5構造である。つまり下地のCu原子3列分と分子2列分で整合する。

これにより $\langle 110 \rangle$ 方向に沿ってCO分子は1分子列ごとに僅かに高さが変化する。図3(d-f)で $\langle 110 \rangle$ 方向に、一次元ラインのように分子が並んでいるように見えるのはそのためである。このようなユニークなテンプレートの上でCO単分子は興味深い振る舞いをする。CO分子は5Kでは熱拡散しない。しかし、CO単分子膜上のCO単一分子と思われる輝点がSTM観察と共に移動する様が見

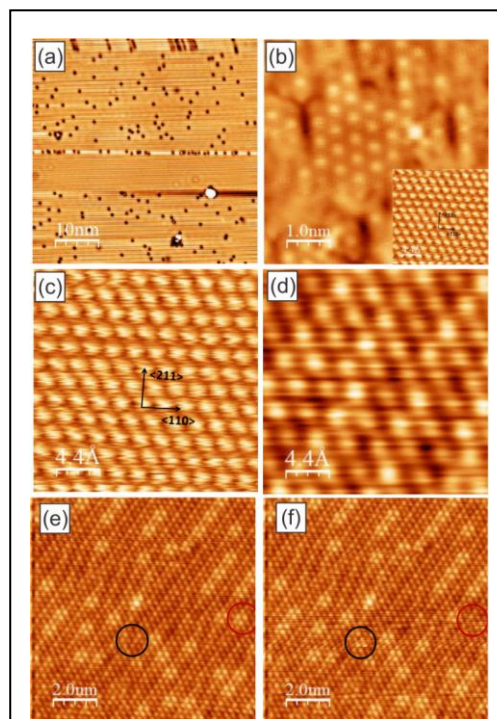


Fig.3: STM images of (a) 0.1 L, (b) 0.5 L, CO / Cu(111). (c,d) Atomically resolved STM images of (c) Cu(111) and (d) 1 L CO / Cu(111). (e) and (f) show hopping of CO ad-molecule on 1 ML CO/Cu(111).

えられた。図3(e)と(f)に結果の一部を示す。同じ場所を連続観察した。図中には、黒丸と赤丸がある。STM探針は図中の横方向に動きながらゆっくり上から下まで下がってくる。つまり針は図(500 $\times$ 500 pixels)の中で、500回横方向(左右)に移動している。図3(e)では赤丸に輝点、黒丸にはなにもない。しか

し。次に得た(f)では赤丸に何もなく、黒丸に輝点が表示された。熱拡散ではなく、STM探針によりわずかに分子が押され、確率的に吸着の弱い位置にある分子が移動すると考えられる。下地との結合はどの分子も同じである。違いは横方向で隣り合う分子がいるか、いないかである。図 3(e)と(f)では、隣接する分子はいない。我々は100枚近くSTM画像を測定し、隣接分子数の異なる分子それぞれに対して、移動するまでの時間を測定した。横軸を時間、縦軸に個数をプロットすることで、指数関数フィットの肩より分子のlifetimeを求めた。吸着サイトによるlifetime依存を探っている。

このように分子の吸着条件により、異なるCO分子の2次元超構造を作成できることが判明した。これを制御することで、より簡便にCO分子による2次元ネットワークが作成できるかもしれない。今後、分光測定を行いながら、2次元CO分子膜の電子構造、あるいは超電導が生じるかなどトライしていきたい。また、このような2次元CO分子膜上であれば、Fe単一原子を吸着しても分子構造を維持できるかもしれない。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計0件)

現在、執筆中である。2015年中に順次論文を投稿していく。

〔学会発表〕(計5件)

①【招待講演】山田豊和、STM原子マニピュレーションによる単一磁分子合成、分子スピンスイッチング、2015年3月17日、大阪大学

②【招待講演】山田豊和、Spin-polarized STM study on nano magnets and molecules、Kick-off Workshop: Computing novel functions in low-dimensional systems、2015年2月16日、千葉大学

③【招待講演】山田豊和、STMが切り拓く新たな世界~ナノ磁石・単一原子・単一分子を観る・触る・使う!~、新世代研究所第1回スピントロニクス研究会、2014年12月12日、東京

④Nana K. M. Nazriq, 山田豊和、単一分子・原子による量子干渉波の減衰、第62回応用物理学会春季学術講演会、2015年3月13日、東海大学

⑤S. Nakashima, T. K. Yamada, Control of single molecular electronic states using STM manipulation of single magnetic atoms, The 22<sup>nd</sup> International Colloquium on

Scanning Probe Microscopy (ICSPM22), 2014年12月12日、熱川

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕無し。

〔その他〕

ホームページ等

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

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

山田 豊和 (YAMADA, Toyokazu)

千葉大学・大学院融合科学研究科・准教授

研究者番号：10383548