

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 5 月 30 日現在

機関番号：12601

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：25110010

研究課題名(和文)機能性4探針STMによる分子の電子・スピン輸送特性の研究

研究課題名(英文)Study of Electron/Spin Transport at Molecules by Functionalized Four-Tip STM

研究代表者

長谷川 修司(Hasegawa, Shuji)

東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・教授

研究者番号：00228446

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 68,500,000円

研究成果の概要(和文): 様々な分子組織体や電極表面構造など、「分子アーキテクニクス」に必要な2次元コンポーネント・3次元コンポーネントの電子輸送特性とスピン輸送特性を、機能性4探針走査トンネル顕微鏡(STM)装置を用いて計測し、それらの機能特性を明らかにした。具体的には、(1) ニッケルジチオレン・ナノシートの電気伝導を測定し、酸化還元状態に応じて伝導変化を検出した。(2) 2層グラフェンにカルシウムをインターカレートして約2Kで超伝導に転移することを発見した。(3) 2層グラフェンにLiをインターカレートして熱脱離させると、ベリー位相が0から π に変化することを発見した。(4) 純スピン注入プローブの開発に成功した。

研究成果の概要(英文): By using our four-tip scanning tunneling microscope probe with functionalized tips, we have measured charge and spin transport properties of various molecular objects and surfaces of electrodes which are components necessary for "molecular architectonics". (1) The conductivity of Nickel dithiolene nanosheets is very high and changes with redox control. (2) Bilayer graphene becomes superconducting around 2 K by Calcium intercalation. (3) The Berry phase of bilayer graphene changes from 0 to π by Li-intercalation and thermal desorption treatment. (4) A probe for pure spin injection has been developed.

研究分野：表面物理学

キーワード：表面電気伝導 グラフェン 分子シート 多探針STM 純スピンプローブ 原子層超伝導 ベリー位相

1. 研究開始当初の背景

我々は、10年以上の歳月をかけて4本の探針を独立に駆動する4探針走査トンネル顕微鏡(STM)を開発し、それを結晶最表面の電気伝導(表面状態伝導)やナノワイヤの直接計測に用いてきた。結晶表面上に形成される「表面超構造」に固有の電子状態バンドによる電気伝導を世界で初めて検出し、太さ数十ナノメートルの個々のワイヤの電気伝導度を測定し、個々の欠陥の影響を明らかにしてきた。また、この装置に用いる探針として、金属薄膜で被覆したカーボンナノチューブ(CNT)探針も開発し、探針間隔を30 nm程度まで縮小できた。また、強磁性被膜でコーティングすることにより、スピン偏極した電流を試料に注入することができた。本研究領域での研究対象となる分子組織体の計測でもこの装置を活用し、他に例の無いユニークな計測が可能となる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、様々な分子組織体や電極表面構造など、「分子アーキテククス」に必要な2次元コンポーネント・3次元コンポーネントの電子輸送特性とスピン輸送特性を、我々が独自に開発してきた機能性多探針走査トンネル顕微鏡(STM)装置を用いて計測し、それらの機能特性を明らかにして分子アーキテクト設計に反映させることにある。そこで得られる情報は、分子組織体によって実現を目指す調和のとれた電子・光・情報処理機能の設計指針の基礎とする。

3. 研究の方法

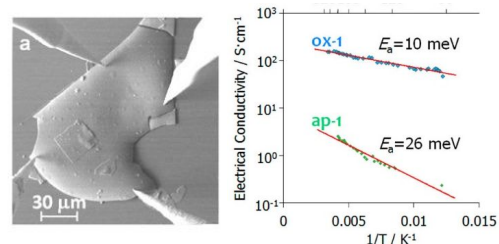
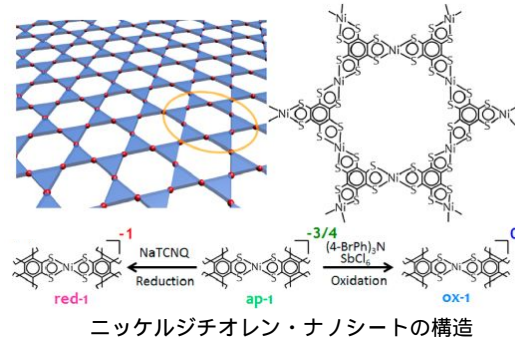
本研究で用いる実験装置、「超高真空4探針STM-FIB-MBE装置」はすでに当研究室に設置されて稼働状態にある。しかし、本研究の目的を達成するために、SEM固有のコントローラを導入してSEM高分解能化を図る。また、金属被膜CNT探針作製プロセスを簡略して品質の安定したCNT探針を作製する技術を確認する。磁性探針作製法に関しては、スピン偏極STMの研究でその方策が知られているので、まずはそれを自前の装置で実現する。(a)磁性探針による「スピン偏極電流注入現象」、および(b)磁性探針による「スピン圧現象」の検出を行う。(a)はスピンホール効果などを利用し、(b)は磁性探針の磁化の向きが伝導電子のスピン向きと平行か反平行かに依存して検出される電圧が異なることを利用して伝導電子のスピン偏極度を測定することが可能である。このような測定を探針距離や温度(室温から5 Kまで冷却可能)を変えて測定する計画である。

4. 研究成果

(1) ジチオレン・ナノシートに関する研究

A01班 西原 G のオリジナルな方法で合成されたニッケル・ジチオレン・ナノシートの電気伝導度が 102 S/cm と、有機分子膜として

は極めて高いこと、また、酸化還元状態によって、伝導度が変わることを発見した。この単層膜は2次元トポロジカル絶縁体であると理論的に予言されており、本成果はその可能性を示唆する。T. Kambe, *et al.*, *JACS* **136**, 14357 (2014) に発表。



4探針STM装置でのvan der Pauw法測定、および伝導度の温度依存性

(2) グラフェンの超伝導化に関する研究

グラフェンはそのまま(pristine)では超伝導にならないが、カルシウム原子を層間にインターカレーションすることによって2K付近で超伝導に転移することを発見した。一方、リチウム原子のインターカレーションでは超伝導化しないことから、電子ドーピングの量が超伝導化に重要な因子となっていると考えられる。S. Ichinokura, *et al.*, *ACS Nano* **10**, 2761 (2016) に発表。

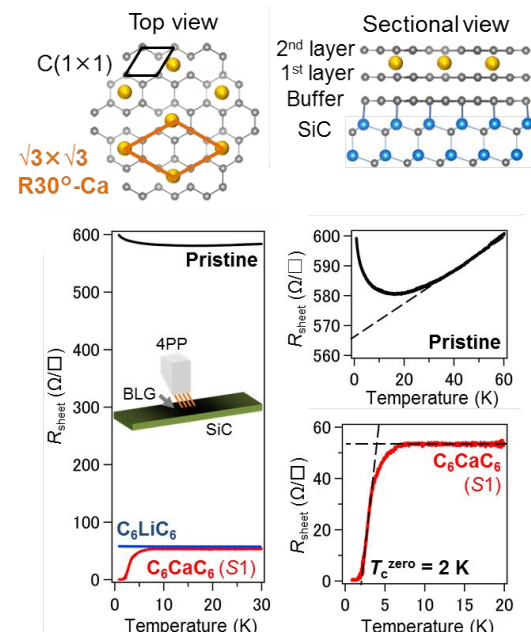
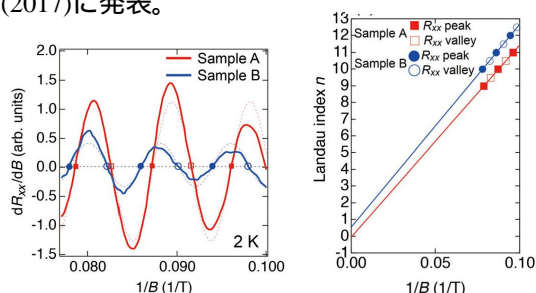


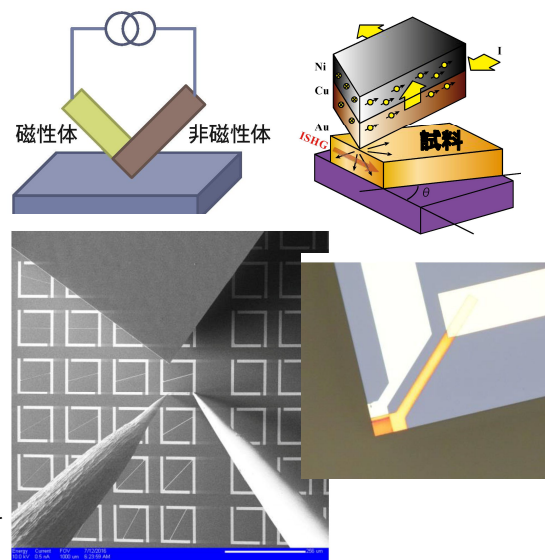
図4-1-2 層グラフェンの構造と電気伝導特性

(3) グラフェンのベリー位相に関する研究
 2層グラフェン (Pristine Gr) と、それに一旦リチウムをインターカレーとしてさらに Li を熱脱離させた 2 層グラフェン (Li-Gr) の磁気抵抗測定を行うと、シュブニコフ・ドハース振動の位相がずれる。これをランダウ量子化準位の指数としてプロット (Fan ダイアグラム) すると、ベリー位相が、前者で 0, 後方で π となっていることを発見した。これは、2 層の積層構造が AB 積層から AA 積層に変化しているためである。2 層グラフェンが単層グラフェンのようなディラック電子系になることを示した。R. Akiyama, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **110**, 233106 (2017) に発表。



Pristine (Sample A) および Li-処理 2 層グラフェン (Sample B) のシュブニコフ・ドハース振動およびファンダイアグラム

(4) 純スピン注入プローブの開発
 試料に電流を注入せずに、純スピン流を注入できるプローブを開発した。それは、下図のように、磁性体と非磁性体を接合し、そこで電流を流すことによって接合部付近にスピンを蓄積し、それを試料に接触させると、スピンの試料に拡散する。このプローブを 4 探針 STM 装置に装着し、金ワイヤに純スピン流を注入し、逆スピンホール効果によってワイヤの両端に発生した電圧を確認することで、スピン注入を実証した。特許を申請中：特願 2016-167903。論文投稿準備中。



(左) 4 探針 STM 装置での測定中での SEM 像。
 (右) プローブの光学顕微鏡像。

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 26 件)

Y. Endo, S. Ichinokura, R. Akiyama, A. Takayama, K. Sugawara, T. Takahashi, K. Nomura, and S. Hasegawa: *Weak localization in bilayer graphene with Li-intercalation/desorption*, J. Phys.: Cond. Matt. (2018), 印刷中、査読有。 <http://www-surface.phys.s.u-tokyo.ac.jp/public.htm>

R. Akiyama, Y. Takano, Y. Endo, S. Ichinokura, R. Nakanishi, K. Nomura, and S. Hasegawa: *Berry phase shift from 2π to π in Bilayer graphene by Li-intercalation and sequential desorption*, Appl. Phys. Lett. **110**, 233106-1 ~ 4 (2017)、査読有。 <http://dx.doi.org/10.1063/1.4984958>

高橋隆、菅原克明、一ノ倉聖、高山あかり、長谷川修司: *2 層グラフェン層間化合物の 2 次元超伝導*, 表面科学. **38**, 460 ~ 465 (2017)、査読有。 <https://doi.org/10.1380/jsssj.38.460>

S. Ichinokura, K. Sugawara, A. Takayama, T. Takahashi, and S. Hasegawa: *Superconducting Calcium-Intercalated Bilayer Graphene*, ACS Nano **10**, 2761 ~ 2765 (2016)、査読有。 <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b07848>

T. Kambe, R. Sakamoto, T. Kusamoto, T. Pal, N. Fukui, K. Hoshiki, T. Shimojima, Z. Wang, T. Hirahara, K. Ishizaka, S. Hasegawa, F. Liu, and H. Nishihara: *Redox control and high conductivity of nickel bis(dithiolene) complex π -nanosheet, a candidate of the first organic topological insulator*, Journal of The American Chemical Society **136**, 14357 ~ 14360 (2014)、査読有。 <https://doi.org/10.1021/ja507619d>

T. Shirai, T. Shirasawa, T. Hirahara, N. Fukui, T. Takahashi, and S. Hasegawa: *Structure Determination of Multilayer Silicene Grown on Ag(III) films by Electron Diffraction: Evidence for Ag Segregation at the Surface*, Phys. Rev. B **89**, 241403(R)-1 ~ 5 (2014)、査読有。 <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.241403>

P. De Padova, P. Vogt, A. Resta, J. Avila, I. Razado-Colambo, C. Quaresima, C. Ottaviani, B. Olivieri, T. Bruhn, T. Hirahara, T. Shirai, S. Hasegawa, M. C. Asensio, and G. Le Lay: *Evidence of Dirac Fermions in Multilayer Silicene*, Appl. Phys. Lett. **102**, 163106-1 ~ 4 (2013)、査読有。 <http://dx.doi.org/10.1063/1.4802782>

〔学会発表〕(計 65 件)

遠藤由大, 深谷有喜, 望月出海, 高山あかり, 兵頭俊夫, 長谷川修司: 全反射高速陽電子回折法による 2 層グラフェン層間化合物の構造解析, 日本物理学会第 73 回年次大会、東京理科大学, 2018 年 3 月 22 日.

保原麗, 長谷川修司: 純スピン流注入プローブの開発, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 早稲田大学, 2018 年 3 月 15 日.

Y. Endo, S. Ichinokura, R. Akiyama, A. Takayama, S. Hasegawa, K. Suzuki, K. Sugawara, T. Takahashi, K. Nomura, and W.-X. Tang: Graphene Intercalation, Symposium on Surface and Nano Sciences 2018, 富良野 (北海道), 2018 年 1 月 12 日.

Y. Endo, S. Ichinokura, R. Akiyama, A. Takayama, K. Sugawara, T. Takahashi, K. Nomura and S. Hasegawa: Weak localization in bilayer graphene with Li-intercalation/desorption The 8th International Symposium on Surface Science (ISSS-8), つくば, 2017 年 10 月 24 日.

S. Hasegawa: Monatomic-Layer Superconductors, The 13th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids - DSL2017, Wien, Austria, 2017 年 6 月 27 日.

高山あかり, 遠藤由大, 金観洙, 朴君昊, 遠藤則史, 保原麗, 吹留博一, 末光真希, 長谷川修司: グラフェン/SiC の輸送特性: 基板との相互作用の効果, 日本物理学会 2017 秋季大会, 岩手大学, 2017 年 9 月 21 日,

Y. Endo, S. Ichinokura, K. Suzuki, K. Sugawara, R. Akiyama, A. Takayama, T. Takahashi, S. Hasegawa: Transport properties of bilayer graphene studied by in situ four-point probe resistance measurements, The 20th International Vacuum Congress (IVC-20), Busan, Korea, 2016 年 8 月 24 日.

S. Ichinokura, K. Sugawara, A. Takayama, T. Takahashi, S. Hasegawa: Superconductivity in Ca-intercalated Bilayer Graphene, The 20th International Vacuum Congress (IVC-20), Busan, Korea, 2016 年 8 月 22 日.

一ノ倉聖, 菅原克明, 高山あかり, 高橋隆, 長谷川修司: Ca-インターカレートした二層グラフェンにおける超伝導, 日本物理学会第 71 回年次大会, 東北学院大学, 2016 年 3 月 22 日.

保原麗, 福居直哉, 中村友謙, 丹波俊輔, 家裕隆, 安蘇芳雄, 長谷川修司: 多探針 STM を用いた金ナノ粒子/チオフェン複合粒子の

電気伝導測定, 日本物理学会 2015 秋季大会, 関西大学, 2015 年 9 月 18 日.

白井皓寅, 白澤徹郎, 平原徹, 高橋敏男, 長谷川修司: 多層シリセンの構造解析, 日本物理学会第 69 回年次大会, 東海大学, 2014 年 3 月 28 日.

〔図書〕(計 1 件)

東京大学教養教育高度化機構初年次教育部門、増田建、坂口菊恵編, 長谷川修司他著, 『科学の技法』、東京大学出版会、2017, pp.240.

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称: プローブおよびその製造法

発明者: 保原麗

権利者: 東京大学

種類: 特許

番号: 特願 2016-167903・PCT/JP2017/29750

出願年月日: 特願 2016-167903

国内外の別: 国内・国外

〔その他〕

ホームページ等

<http://www-surface.phys.s.u-tokyo.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

長谷川 修司 (HASEGAWA, Shuji)

東京大学・大学院理学系研究科・教授

研究者番号: 00228446

(2) 研究分担者

秋山 了太 (AKIYAMA, Ryota)

東京大学・大学院理学系研究科・助教

研究者番号: 40633962

高山 あかり (TAKAYAMA, Akari)

東京大学・大学院理学系研究科・助教

研究者番号: 70722338

平原 徹 (HIRAHARA, Toru)

東京工業大学・理工学研究科・准教授

研究者番号: 30451818

(4) 研究協力者

保原 麗 (HOBARA, Rei)

東京大学・大学院理学系研究科・特任研究員

研究者番号: 30568176