

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 22 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K21112

研究課題名(和文) 表面電気伝導における磁性原子・分子の吸着効果とRashba分裂

研究課題名(英文) Effect of magnetic atom/molecule and Rashba splitting on surface electrical conduction

研究代表者

八田 振一郎 (Hatta, Shinichiro)

京都大学・理学研究科・助教

研究者番号：70420396

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：超高真空中で9-350 Kの広い温度範囲で電気伝導度の測定が可能な4端子プローブを用いて、金属超薄膜の電気伝導に対する吸着子の効果を調べた。2原子層厚のIn超薄膜に鉄フタロシアニン分子を吸着させると、抵抗率が増加するだけでなく、温度変化の係数が小さくなることが分かった。In超薄膜の電子状態に変化は見られなかったことから、この結果はIn超薄膜における電子格子結合の変化を示唆している。また、大きなラシュバ型スピン分裂を示すPb単原子層について遷移金属原子(NiおよびCo)の吸着の効果を調べた。残留抵抗は増加したが、今回測定した9-80 Kの範囲では近藤効果は確認されなかった。

研究成果の概要(英文)：We have investigated the effect of atom/molecule adsorption on electrical conduction of metallic ultrathin films by a four-point probe applicable to in-situ measurement under ultrahigh vacuum condition and temperature-dependent measurement in a wide range of 9-350 K. The adsorption of iron-phthalocyanine (FePc) on a double-atomic-layer indium film led to not only the increase of sheet resistivity but also the decrease of temperature coefficient. Because we observed little change in Fermi surface mapping by angle-resolved photoelectron spectroscopy, our results indicate FePc-induced modulation of electron-phonon coupling in the indium ultrathin film. We also studied the effect of adsorption of transition metal atoms (Ni and Co) on a lead monolayer with large Rashba spin splitting in metallic states. While residual resistivity was increased by the adsorption, the Kondo effect was not observed in the measured temperature range of 9-80 K.

研究分野：表面科学

キーワード：超薄膜 表面電子状態 電気伝導 角度分解光電子分光

1. 研究開始当初の背景

結晶表面を基板として数原子層程度までの厚さをもち、構造が原子レベルで制御された金属超薄膜の一部は低次元に由来する興味深い物性を示すことが知られている。その代表例が電荷密度波の形成を伴う金属-絶縁体転移や反転対称性の破れに起因するスピン軌道相互作用(ラシュバ効果)である。ところで、このような超薄膜のほとんどは雰囲気ガスの影響を受けて容易に本来の物性が失われる。このため物性測定は超薄膜が作製された超高真空中でのその場測定に限られ、さらに光電子分光法に代表されるような非破壊、非接触型のものが標準的である。一方、バルク金属の研究で最も基本的な物性測定の一つである(直流)電気伝導度測定は、超薄膜と電極の間に電気的な接点を構成する必要があり、超高真空中でこれを実施するのは容易ではない。このため超薄膜の電気伝導特性の理解はあまり進んでいない。

本研究代表者が所属するグループでは、半導体表面上に重元素(BiやPb)を吸着させた表面超構造(超薄膜)における巨大ラシュバ効果の研究を、主に光電子分光法と第一原理計算を用いて進め、Ge(111)基板上のPb単原子層(-Pb/Ge(111))が金属伝導性を期待できるスピン分裂した電子状態をもつことを見出した。これを実験的に検証するため超高真空対応の4端子プローブを開発した。このプローブの重要な特徴として、接点となる金属部分の酸化膜および汚れを除去する機構を備え、その結果、電気伝導度の温度変化測定において高い安定性をもつことが挙げられる。これを用いた測定から-Pb/Ge(111)の電子格子カップリング定数を評価し、これがPb多層膜とは大きく異なることや原子ステップにおける異常に低い抵抗を明らかにした。

2. 研究の目的

金属超薄膜の物性が異種原子や気体分子の吸着に対して敏感であることはよく知られているが、このことは吸着子による物性制御の可能性を示唆している。本研究においては、吸着子による金属超薄膜の電気伝導度およびその温度依存性の変化を測定し、電子バンド構造の測定結果などと合わせて、その変化の微視的な理解を目指した。具体的には、フォノンによる電子散乱の変化や局在磁気モーメントによる近藤効果の観測、また超薄膜の金属-絶縁体転移に対する吸着子の効果を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

電気伝導度の測定には1項で述べた超高真空対応温度可変型4端子プローブを用いる。プローブと試料は同じ銅製ステージに構成されており、マニピュレーターを用いて超高真空槽内を移動できる構成となっている。このため、4端子プローブを設置した状態で、

雰囲気ガスだけでなく、分子線エピタキシー(MBE)法と同じ方法で、金属原子や有機分子を金属超薄膜上に吸着させることができる。また、プローブ領域の低速電子回折パターンを直接観察することもできる。温度変化の測定は液体ヘリウムとニクロム線ヒーターを組み合わせたことにより9-350 Kの範囲で実施できる。一般に金属のデバイ温度は100 K程度であるので、この温度範囲で残留抵抗と温度係数を見積もることができる。また、昇温および冷却の速度は3 K/minまでの範囲で制御できる。

原子または分子の吸着によって金属超薄膜の電子状態に変化が生じる。これが局所的であるのかドナーまたはアクセプターのようにフェルミレベルを変化させる効果をもつかは、伝導度変化の解釈において重要である。これを検証するため、価電子帯バンド構造を決定できる角度分解光電子分光法(ARPES)を用いる。また、励起光を変えることにより同じ分析器で内殻光電分光を行い、吸着層の膜厚評価も行える。

磁気モーメントをもつ分子として鉄フタロシアニン分子(FePc)を吸着子として選択した。有機分子の蒸発速度は温度変化に対して非常に敏感であるため、蒸着源の温度を精密に制御する必要がある。そこで温度の応答性の高い蒸着するつばを作製し、PID制御により ± 1 Kの精度で温度を安定させる。蒸着レートの見積もりは水晶振動子膜厚計により行う。このほか、遷移金属は電子衝撃加熱法を用いて蒸着し、酸素は約 10^{-6} Torrまでの雰囲気ガスとして吸着させる。

4. 研究成果

(1) 遷移金属原子(Ni, Co)の吸着効果

金属の電気抵抗率は電子-フォノン散乱によってデバイ温度の3分の1程度の低温以上では温度に比例し、これより低い温度では主に欠陥による散乱による温度に寄らない残留抵抗を示す。しかし、磁性不純物が存在すると、その局在磁気モーメントと伝導電子のスピン相互作用は低温になるほど抵抗率を増加させる効果を示し、その結果、抵抗率の温度依存性に極小が現れる。これが磁性不純物を含むバルク金属においてよく知られた近藤効果である。

-Pb/Ge(111)表面の電気伝導度の温度依存性(9-80 K)を、清浄試料およびNi(またはCo)を高々0.01ML蒸着した試料で計測し、比較した。残留抵抗率がNi吸着試料では増加したが、抵抗の極小は観測されず、マチーセン則に従った変化のみ観察された。この原因として、より低温側に極小が位置していた可能性と、吸着原子の磁気モーメントが吸着に伴う電子状態の変化によって大幅に失われた可能性が考えられる。同様の結果が、金属伝導性をもつことが確認されているSi(111)基板上のInの2原子層薄膜(Rect-In/Si(111)構造)にCoを吸着させた

系でも得られた。

(2) 鉄フタロシアニン吸着の効果

上記の遷移金属原子を直接超薄膜表面に蒸着する方法では、吸着子のスピンの状態が大きく変化する可能性があり、実験結果の理解は困難である。これを回避するため、金属内包フタロシアニン(分子)を用いた。フタロシアニンと金属表面の結合は主に共役電子を介したものと考えられ、中心金属に由来する物性に対する吸着の影響は小さいと期待できる。そこで、Rect-In/Si(111)表面に鉄フタロシアニン(FePc)を吸着させた系について調べた。吸着量は膜厚計および内殻光電子分光法を用いておよそ一分子層と見積もられた。

まず FePc の吸着構造について知見を得るため低速電子回折パターンを測定を行った。低温 80 K で吸着させたとき、分子由来の回折パターンは観測されなかったため、FePc はランダムに吸着していると考えられる。一方室温で吸着させると 13×13 の超格子パターンが現れた。この超格子の一辺の長さはおよそ 1.4 nm であり、FePc 一分子のサイズとよく一致する。したがって、FePc は分子面を表面と平行にした配置で吸着していると考えられる。なお、この FePc の吸着構造は貴金属表面で報告されているものとよく似ている。

FePc がランダムに吸着している試料の電気抵抗率の温度依存性は、吸着前と同じ温度係数を示し、残留抵抗の増加だけが観測された。一方、FePc が超格子を形成した試料では、ランダム吸着の場合よりずっと大きく抵抗率が上昇した。このことは超格子の形成に伴って分子と In 超薄膜の相互作用が強まったことを示唆している。さらに、抵抗率の温度係数が約 $1/3$ に変化することが観測された。

一方、角度分解光電子分光法により金属超薄膜のフェルミ面を FePc 吸着前後で比較したが、有意な差は見つからなかった。また FePc に由来する電子状態はフェルミ準位から離れており、電気伝導に寄与しないことが分かった。したがって、伝導電子の密度に FePc の吸着は影響しないことが分かった。

金属の抵抗率の温度に比例する増加はフォノンの数に比例した電子散乱の増加を示しており、その温度係数の変化は電子格子結合の変化を示唆している。この In 超薄膜は 3 K 以下で超伝導転移し、超伝導転移温度と電子格子結合は直接的関係がある。したがって今回の結果は分子吸着によって超伝導の性質が変化した可能性を示唆している。

(3) In 一次元鎖の金属-絶縁体転移における酸素吸着の効果

Si(111)基板上的 In 単原子層は一次元原子鎖構造をもち、120 K 以上で金属的、それ以下では半導体的なバンド構造を示す。この相転移は温度について可逆的な構造転移を伴

い、一次元金属の電荷密度波転移との類似が長く議論されてきた。最近この相転移がヒステリシスを伴うことが低速電子回折法による研究によって明らかになり、相転移が一次転移型であることが示されている。

本研究においては吸着子の相転移に対する効果を明確にするため、始めに清浄な In 一次元鎖構造の抵抗率の温度依存性を冷却・加熱サイクル中で精密に観測することを行った(図1)。抵抗率の温度依存性が 120 K 付近で急激に変化し、これに伴う構造転移も低速電子回折により確認した。加熱曲線と冷却曲線の間には転移温度付近で約 8.4 K のずれがあり、ヒステリシスが現れている。ヒステリシス形状を解析した結果、半導体相から金属相への転移において過熱状態がほとんどない、非対称なヒステリシスであることが分かった。この原因は、転移温度より低温における原子ステップ周辺での金属相ドメインの発生であることが、微傾斜基板を用いた同様の測定から示された。

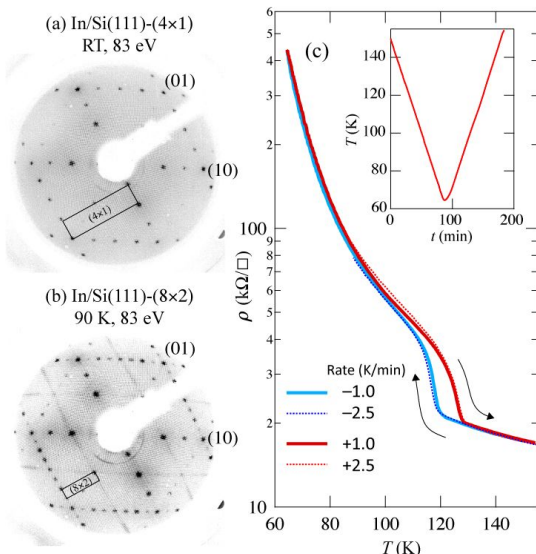


図1. (a)金属相の In 一次元鎖構造 (4×1 超構造) と (b)低温・半導体相 (8×2 超構造) からの LEED パターン。(c) In 一次元鎖構造の電気伝導度の温度変化。挿入図は電気伝導度測定時の試料温度の時間変化。冷却および加熱が一定速度に制御されていることを示している。(Reprinted with permission from S. Hatta, T. Noma, H. Okuyama, and T. Aruga, Phys. Rev. B 95, 195409 (2017). Copyright (2017) by the American Physical Society.)

この相転移に対する酸素吸着の効果調べた。約 3.5 L (ラングミュア) のドーズに対して、金属相の抵抗率は約 10% ($4 \text{ k} / \text{}$) 増加した。酸素吸着前後のヒステリシス形状を比較すると、抵抗率の立ち上がりは 2-4 K 高温側へシフトしていた。同時に、金属相から半導体相への変化に対応する抵抗率の立ち上がりはブロードになることも観測された。これは酸素が吸着した周辺で局所的に転

移温度の高いドメインが生成される一方、酸素吸着は表面全体のすみやかな転移を阻害することを示していると考えられる。

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] S. Hatta, T. Noma, H. Okuyama, and T. Aruga, “Electrical conduction and metal-insulator transition of indium nanowires on Si(111)”, Phys. Rev. B 95, 195409 (6 pp.) (2017). 査読有
DOI: 10.1103/PhysRevB.95.195409

[学会発表](計 17 件)

[1] 八田振一郎、「温度可変型 4 端子プローブでみる表面低次元金属の電気伝導」、平成 27 年度前期物性研究所短期研究会、東京大学物性研究所、2015.6.24-26.

[2] 八田振一郎、坂田直人、奥山弘、有賀哲也、「In/Si(111)-(7×3)表面の電気伝導に対する吸着フタロシアニンの効果」、日本物理学会 2015 年秋季大会、関西大学、2015.9.25-29.

[3] 八田振一郎、大林嵩、奥山弘、有賀哲也、「Si(111)基板上に成長させた Bi₂Te₃ 薄膜の電子状態と電気伝導」、日本物理学会 2015 年秋季大会、関西大学、2015.9.25-29.

[4] 八田振一郎、「特異な電子状態をもつ金属単原子層の電気伝導特性」、応用物理学会関西支部平成 27 年度第 2 回講演会、大阪大学中之島センター、2015.9.30.

[5] 坂田直人、八田振一郎、奥山弘、有賀哲也、「In/Si(111)-(7×3)表面の電気伝導に対する吸着鉄()フタロシアニンの効果」、2015 年関西薄膜表面物理セミナー、グリーンプレッジ交野、2015.11.20-21

[6] 大林嵩、八田振一郎、奥山弘、有賀哲也、「Si(111)基板上に成長させた Bi₂Te₃ 薄膜の電子状態と電気伝導」、表面界面スペクトロスコープ 2015、国立女性教育会館、2015.11.27-29.

[7] 八田振一郎、奥山弘、有賀哲也、「In/Si(111)-(4×1)表面の相転移と電気伝導」、第 35 回表面科学学術講演会、つくば国際会議場、2015.12.1-3.

[8] 大林嵩、八田振一郎、奥山弘、有賀哲也、「Si(111)基板上における Bi₂Te₃ 超薄膜の成長と電子状態」、第 35 回表面科学学術講演会、つくば国際会議場、2015.12.1-3.

[9] 八田振一郎、大林嵩、奥山弘、有賀哲也、「Si(111)基板上における Bi₂Te₃ 超薄膜の成長と電子状態」、日本物理学会第 71 回年次大会、東北学院大学、2016.3.19-22.

[10] 八田振一郎、坂田直人、奥山弘、有賀哲也、「FePc 吸着 In/Si(111)表面の電子状態と電気伝導」、日本物理学会 2016 年秋季大会、金沢大学、2016.9.13-16.

[11] 八田振一郎、奥山弘、有賀哲也、「In/Si(111)4×1 表面の相転移とヒステリシス」、2016 年関西薄膜表面物理セミナー、神戸セミナーハウス、2016.11.18-19

[12] 八田振一郎、大林嵩、奥山弘、有賀哲也、「Bi₂Te₃ 超薄膜の電子状態と電気伝導」、2016 真空・表面科学合同講演会、名古屋国際会議場、2016.11.29-12.1.

[13] S. Hatta, K. Obayashi, H. Okuyama, T. Aruga, “Electronic structure and Electrical Conduction of Ultrathin Bi₂Te₃ Films”, Symposium on Surface Science & Nanotechnology -25th Anniversary of SSSJ Kansai, 京都国際会議場, 2017.1.24-25.

[14] S.Terakawa, S. Hatta, H.Okuyama, T. Aruga, “Electronic Structure of In/Si(111) 7 × 3-hex Surface”, Symposium on Surface Science & Nanotechnology -25th Anniversary of SSSJ Kansai, 京都国際会議場, 2017.1.24-25.

[15] 八田振一郎、奥山弘、有賀哲也、「4 端子伝導度測定を用いた鉄フタロシアニン超薄膜の成長の観察」、第 64 回応用物理学会春季学術講演会、パシフィコ横浜、2017.3.14-17.

[16] 八田振一郎、奥山弘、有賀哲也、「In/Si(111)4×1 表面の相転移:ヒステリシスの非対称とステップの効果」、日本物理学会 2017 年年次大会、2017.3.17-20.

[17] 寺川成海、八田振一郎、奥山弘、有賀哲也、「In/Si(111) 7×3-hex 表面の電子構造」、日本物理学会 2017 年年次大会、2017.3.17-20.

[図書](計 0 件)

[産業財産権]
出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

[その他]
ホームページ等

6 . 研究組織

(1)研究代表者

八田振一郎 (SHINICHIRO, Hatta)

京都大学・理学研究科・助教

研究者番号：7 0 4 2 0 3 9 6