

平成 22 年 5 月 31 日現在

研究種目：基盤研究(B)  
 研究期間：2006～2009  
 課題番号：18350078  
 研究課題名（和文）  
 人工一次元構造の形成とその物性の制御  
 研究課題名（英文）  
 Fabrication of artificial one-dimensional structures and control of their physical properties  
 研究代表者  
 南任 真史 (Nantoh Masashi)  
 独立行政法人理化学研究所・表面化学研究室・専任研究員  
 研究者番号：90300889

研究成果の概要（和文）：直線的なステップが等間隔且つ平行に並ぶ金属単結晶の微傾斜面を基板に用いて、金属原子や炭化水素分子などを微量吸着させてから自己組織化させることで、一次元構造を制御性良く形成することに成功した。形成された一次元構造について、その構造・電子状態・磁性などについて調べた結果、それらが三次元バルクの状態とはまったく異なる物性を示すことがわかった。更に興味深い物性を示す物質系を求めて、探索を進めている。

研究成果の概要（英文）：We have succeeded in well-controlled fabrication of one-dimensional structures by self-organization of dosed metal atoms and hydrocarbon molecules on vicinal surfaces of metal single crystals where parallel straight steps are arranged periodically. The crystallographic features, electronic structures, and magnetism of the one-dimensional structures have been investigated, which are completely different from physical properties of three-dimensional bulks of the same materials. We are searching for a new substance, which shows interesting nature in one-dimensional shape.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2005年度	0	0	0
2006年度	5,200,000	1,560,000	6,760,000
2007年度	4,100,000	1,230,000	5,330,000
2008年度	4,100,000	1,230,000	5,330,000
2009年度	1,900,000	570,000	2,470,000
総計	15,300,000	4,590,000	19,890,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学 ・機能物質化学

キーワード：自己組織化、磁性、表面・界面物性、ナノ材料、物性実験、  
 $\pi$ 共役電子系、キャリアドープ

## 1. 研究開始当初の背景

「固体をどんどん引き延ばして細くしていくと、究極的には原子が一行に連なった単原

子ワイヤーになる。仮にそのようなものを造ることが出来たとしたら、それは、もとの固体と同じ物であろうか？」このような問は、物性研究者な

らずとも、誰もが抱く素朴な疑問ではないだろうか。一次元系の物理は、古くて新しい問題である。系のシンプルさ故に厳密解が得られ易い一次元系については、古くは50年代から理論的な研究が盛んに行われ、スピン・電荷分離、Anderson 局在、コンダクタンスの量子化、電荷密度波、スピン密度波、平坦バンド強磁性など、様々な物理現象の発現が予測されてきた。一方、単原子ワイヤーの作製は技術的に難しく、長い間実現しなかったが、90年代も後半になり、ようやく可能になってきた。人工的に作り出した単原子ワイヤーに、実際に起こっている物理現象を観測しようとする試みは、まだ始まったばかりである。

もともと実現不可能で仮想的な問題だった一次元系の物理は、ナノテクノロジーの進歩と共に急激に微細化の進む電子デバイスにおいて、現実の問題になりつつある。配線部分のパターンをどんどん細くしていった時、その幅がある値より小さくなると性質ガラッと変わり、もはやデバイスとして正常に機能しなくなる可能性がある。常磁性と線形な電気特性を示すはずの配線部分が、磁気モーメントを持ったり、絶縁体になったり、あるいは非線形な電気特性を示すようになる、そんなことが実際に起こり得るのである。このことは逆に平凡な物質が、低次元化によりまったく新しい機能材料へと変貌を遂げる可能性があることも示唆しており、有用な特性が得られるなら、現代の錬金術の到来をも予感させる。こうした意味において、今、一次元系の形成とその物性に関する知見を得て蓄積していくことは、科学技術の発展にとって非常に重要である。

## 2. 研究の目的

本研究では、固体の清浄表面に原子を並べて人工的に一次元電子系を形成し、その構造・電子状態・磁性を詳細かつ精密に調べ、そこで起きている物理現象を正確に捉える。多くの系について観察を重ねてデータベースを構築し、その中から法則性を導き出し、一次元電子系に起こり得る低次元系固有の物理現象と、その発現のメカニズムを明らかにする。また、そのようにして得られた知見を基に、形成する一次元構造の諸条件をコントロールすることで、逆にその物性を制御し、新しい機能材料を創り出すことを目指す。

## 3. 研究の方法

これまでの研究で、我々は既に、一次元系を形成して観察し、その物理情報を得る単純且つ明快な方法を確立している。固体表面において、吸着ポテンシャルのミニマムを与えるステップが、等間隔かつ平行に走る貴金属

単結晶の(111)微傾斜面を基板に用い、その上に原子や分子を微量蒸着して拡散させ、ステップでトラップさせることで一次元構造を自己組織化させる。実際に一次元構造が形成されているかは、走査型トンネル顕微鏡 (STM) を用いて原子スケールで評価し、その電子状態は紫外光電子分光 (UPS) で観察する。また、長距離秩序を保って等間隔に配列した一次元構造は、角度分解型光電子分光

(ARPES) による測定を可能にするため、電子バンドの分散関係を直接求めることが出来る。更に、X線磁気円二色性測定 (XMCD) や磁気光学的 Kerr 効果 (MOKE) などから、スピンの振る舞いに関する情報を得ることも可能である。構造の制御や置換、元素の組み合わせなどにより、電子状態や磁性などの物性がどのように変化するか、様々な系について観察してデータベースを構築し、最終的には諸条件をコントロールすることで新しい機能材料を創成することを目指す。

この方法の特徴は、一次元構造と垂直な方向には原子スケールで構造制御しながら、一次元構造と平行な方向にはマクロなスケールで均質な構造を展開出来ることである。これにより、局所的な観察手段とマクロな手法の両方を適用することで、構造・電子状態・磁性の全ての情報が得られることになり、一次元系で起こっている物理現象を正確に捉えることが出来る。このマクロな均質性は、機能材料としての将来的な応用を考えた場合にも、大きなアドバンテージとなり得る。

## 4. 研究成果

本研究ではまず、構造だけでなく電子状態にも一次元性を持たせるために、絶縁体であるペロブスカイト型酸化物  $\text{SrTiO}_3$  のステップ面を基板に用いることを試みた。サブミクロンオーダーでの一次元構造の形成は確認されたが、複酸化物特有の不均一性や、金属より低い表面エネルギーなどにより、原子スケールで構造制御を行うことは困難であった。

そこで、表面エネルギーが高く、特に真っ直ぐなステップが長距離且つ等間隔に得られる Au(111)の微傾斜面を基板として用いた。Au(455)面や Au(788)面に Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Gdなどを微量蒸着した結果、Mn と Cu では滑らかな一次元構造、Fe と Ni では Au 表面の再配列構造と同周期でうねる一次元構造のステップフロー成長が観察され、Co ではステップに沿ったドットの規則配列、Gd ではランダムな島状の成長が確認された。これら多くの系で再現性の良い構造制御が実現され、蒸着量を調節することで、単原子ワイヤーの形成にも成功した。

一次元構造のステップフロー成長が起こる系で蒸着量を増加させていくと、一次元系から擬一次元系、二次元系へと構造の有する次元性が変化する。この時、基板の上に形成された低次元構造の電子状態がどのように変化するかは興味の持たれるところである。遷移金属で低次元構造を形成した場合には、局在性の強い d 電子がどのような状

態にあるかは磁性とも絡み重要である。

Fe を微量蒸着した Au(788) 面で ARPES 測定を行った場合、d 電子の光励起断面積は s 電子より遙かに大きいため、スペクトルは Fe の 3d 電子の性質を強く反映したものとなる。Fe の蒸着量を変化させて測定を行った結果、ステップに Fe が二列並ぶ 0.08 ML より大きい被覆率では、Fe3d からのシグナルが支配的になり、Au6s 電子のバンドは殆どスペクトルに現れないことがわかった。これにより、一連の実験から Fe の低次元構造の電子構造とその次元性の変化を直接観察することに成功した。

Fe を Au(788) 面に蒸着して一次元構造を成長させた場合、蒸着量を増やしていくとその幅は均一にはならない。これは、下地の再配列構造の影響で、成長速度の速い部分と遅い部分が再配列構造と同じ周期で交互に現れるため、ステップが強いポテンシャルとして、再配列構造が弱い周期的なポテンシャルとして働いていると考えられる。Fe の場合、蒸着量が 0.6 ML 程度で、成長速度の速い部分で隣の構造と繋がるため、一次元性が失われる。

測定される ARPES の結果も、蒸着量が 0.6 ML より大きい小さいかで、その特徴が大きく異なることがわかった。系が一次元性を有する 0.6 ML より小さい蒸着量では、-0.3 eV 付近にピークが一つ現れ、ステップと平行方向・垂直方向どちらに測定した角度分解スペクトルも殆ど分散を示さない。このことは、Au のステップに配列している Fe の 3d 電子が、強い局在性を有していることを反映している。Au6s 電子の海の中にある Fe3d 電子は、仮想束縛状態にあり、それぞれの Fe 原子は局在スピンを持っていると考えられる。一方、次元性が変化した 0.6 ML より大きい蒸着量では、観察されるピークの位置が、バルクの bcc Fe で観察されるスペクトルとほぼ一致することから、一次元構造同士が繋がると、ほぼバルク Fe と同じ電子状態にあると考えられる。

「原子を鎖状に一行に並べて磁石を造ることが出来るか？」という問題は、理論的には古典的なテーマであり、60 年代以前に精力的に研究され、局在スピンの一次元配列では、強磁性状態は基底状態にならないという結論が厳密に示されている。我々が創り出した Fe の単原子ワイヤーは、まさにそのような系の典型的な例であり、その磁性は興味深い問題である。

そこで、Fe の一次元構造を形成した Au(788) 面において高輝度放射光からの円偏光を利用した XMCD 測定を行ったところ、明確な XMCD シグナルが観測され、Fe の 3d 電子が磁気モーメントを有する事が示された。更に、磁気光学総和則を用いて、磁気モーメントの大きさを調べた結果、蒸着量の減少（一

次元構造の幅が減少）と共に、磁気モーメントが増大する事を見出した。また、角度依存測定からは、Fe の磁気モーメントが磁気異方性を有し、基板に垂直方向の磁化容易化軸を持つことがわかった。

更に、ステップ端に単原子細線が形成される 0.07 ML において、磁場依存性を測定した結果、18 K では磁化曲線はヒステリシスを有する強磁性的な振る舞いを示すものの、温度の上昇に伴い低磁場での磁気飽和はそのままにヒステリシスのみが小さくなり、30 K において残留磁化がゼロになりヒステリシスが消失、S 字型の曲線となり、XMCD 強度が Langevin 関数的に変化した。これら一連の振る舞いは、強磁性体材料のクラスターなどにみられる超常磁性の典型的な特徴を全て満たしている。温度 30 K は長距離強磁性秩序が崩れるブロッキング温度に対応しており、この温度は蒸着量の増加にともない上昇することがわかった。

これらの結果は、Fe の一次元構造が全体として強磁性になることは出来ず、ある長さの強磁性的秩序を持つ磁区に分かれており、それぞれの磁区の中の強磁性的な結合は弱く、全体として超常磁性的に振る舞っていると解釈出来る。外部磁場により揃えられた磁気モーメントの方向は、ブロッキング温度より低い温度では異方性エネルギーが障壁となって外部磁場がゼロになっても保たれ、遅くなったスピン緩和の非平衡状態がヒステリシスとなって観測されているものと考えられる。

熱統計力学に基づく簡単なモデルを考えると、スピンプロックの大きさが温度の減少に対して指数関数的に増大することが予想されるが、観測された磁化曲線に Langevin 関数をフィッティングして求めたスピンプロックのサイズは、実際にそのような温度依存性を示すことが確かめられた。スピンプロックあたりの異方性エネルギーはプロックのサイズに比例することから、温度の減少と共に異方性エネルギーが指数関数的に増大することが解る。それに伴いスピンの緩和時間が急激に増大することとなり、観察された磁化曲線の急激な温度依存性がよく説明出来る。Neel-Brown 模型を用いた計算により、18 K では緩和時間は数百年に相当し、殆ど強磁性と変わらない性質を有していることがわかった。

更に、Ni や Mn についても Au(788) 基板上に一次元構造を形成して、XMCD を用いた同様の観察を行い、これまでの実験から、Ni は Fe と比較して磁気モーメントが小さくなり磁化容易化軸はワイヤーと平行な方向であること、Mn は磁気モーメントは大きくなるが異方性が弱いことなどがわかってきている。こうした磁性の違いは蒸着する金属の 3d 軌道の電子配置が異なることで、基板の s 電子と相互作用する 3d 軌道が替わることによると考えられ、他の遷移金属を用いて一次元構造を形成すれば、また新たな磁气的性質を示す可能性がある。また、基板に用いる金属の電子状態が異なれば、磁性にも影響があると考えられ、興味深い磁气的性質を示す、新たな遷移金属の低次元構造と基板の組み合わせを探索しながら研究を進めてい

る。

更に、物質系のバリエーションを増やすことを目的に、炭素原子からなる一次元構造を形成し、一次元  $\pi$  電子系の物性を調べようと試みた。まず、Pt(997)の清浄表面上に  $C_6H_6$  や  $C_3H_6$  などの炭化水素分子を微量吸着させたところ、ステップの上端でトラップされ一次的に配列した。基板を加熱したところ脱水素化が起こり、STM 観察により、炭素原子からなる一次元構造の形成が確認された。同じプロセスを何度繰り返しても、再現性よく同様な結果が得られた。

形成された一次元構造の電子状態を調べるため、超高真空チャンバー内で試料を移動してそのまま UPS 測定を行ったが、Pt の光励起断面積が炭素に比べて大き過ぎたため、炭素の一次元構造の電子状態を捉えることが出来なかった。そこで、光励起断面積の比較的小さな Ni の基板を用いて、更なる実験を行った。Ni(755)表面上に  $C_6H_6$  を微量吸着させ、基板を加熱して脱水素化したところ、同様の炭素の一次元構造が形成された。STM 観察からは、より規則的な構造が観測された。これは、炭素の結合距離と基板の格子定数の整合性が良いためと考えられる。UPS 測定を行ったところ、フェルミ準位から -0.5 eV 程度のエネルギーに、炭素の一次元構造の電子状態を反映すると考えられる状態密度の増大ピークが観測された。

炭素原子を窒素やホウ素で置換することで電子やホールをドーブすれば、このピークのエネルギーを自由にシフトさせることが可能であり、現在研究を進めている。これらの方法を用いれば、構造を低次元化することでバルクとは異なる電子構造を創り出し、更にキャリアドーブにより電子のフィリングを制御することが出来るため、この物質系の電子状態を完全にコントロールすることが可能である。そのような試みはこれまでなされておらず、新しい物性の発現に成功すれば意義深いと考えている。

#### 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 3 件)

1. "Nano-scale Structural Variation Observed on the Vicinal  $SrTiO_3(001)$  Surface", S. Shiraki, M. Nantoh, S. Katano, and M. Kawai, to be published in Appl. Phys. Lett. 96, (2010)、査読有り
2. "Magnetic Structure of Periodically Meandered One-dimensional Fe Nanowires", S. Shiraki, H. Fujisawa, T. Nakamura, T. Muro, M. Nantoh, and M. Kawai, Phys. Rev. B 78, 115428/1-6

(2008)、査読有り

3. "Electronic Structure and Magnetism of One-dimensional Fe monatomic wires on Au(788) investigated with ARPES and XMCD", H. Fujisawa, S. Shiraki, M. Furukawa, S. Itoh, T. Nakamura, T. Muro, M. Nantoh, and M. Kawai, Phys. Rev. B 75, 245423/1-8 (2007)、査読有り

[学会発表] (計 8 件)

1. 白木将、南任真史、白木将、藤澤英樹、広瀬正明、中村哲也、室隆桂之、川合真紀：“Au表面に形成したMnナノワイヤーの磁性”、日本物理学会第64回年次大会、東京、3月(2009)。
2. 南任真史、白木将、藤澤英樹、広瀬正明、中村哲也、室隆桂之、川合真紀：“Fe単原子ワイヤーの電子状態と磁性”、日本物理学会2007年春季大会、鹿児島、3月(2007)。
3. 白木将、藤澤英樹、古川雅士、広瀬正明、Usman Brianto、南任真史、川合真紀、中村哲也、大沢仁志、室隆桂之：“Au(788)表面上に構築した3d遷移金属ナノ構造の磁性”、日本物理学会2007年春季大会、鹿児島、3月(2007)。
4. 広瀬正明、Usman Brianto、白木将、南任真史、川合真紀、中村哲也、大沢仁志、室隆桂之：“Au(111)微傾斜面上に形成したNiナノ構造の磁気的特性”、第68回応用物理学会学術講演会、札幌、9月(2007)。
5. 白木将、藤澤英樹、広瀬正明、Usman Brianto、南任真史、川合真紀、中村哲也、大沢仁志、室隆桂之：“Au(788)表面上に構築した3d遷移金属ナノ構造の磁性”、日本物理学会第62回年次大会、札幌、9月(2007)。
6. 広瀬正明、Usman Brianto、白木将、南任真史、川合真紀、中村哲也、大沢仁志、室隆桂之：“Au(788)表面上に構築したNi低次元ナノ構造の磁気異方性”、第48回真空に関する連合講演会、東京、11月(2007)。
7. S. Shiraki, H. Fujisawa, M. Hirose, B. Usman, M. Furukawa, T. Nakamura, T. Muro, M. Nantoh, M. Kawai: “Magnetism of One-Dimensional Monatomic Fe wires on Au(788)”, 6<sup>th</sup> International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '07(ALC'07), Kanazawa, Japan, Oct.-Nov. (2007).
8. S. Shiraki, H. Fujisawa, M. Furukawa, M. Nantoh, M. Kawai, T. Nakamura, H. Osawa and T. Muro: “Magnetism of low-dimensional Ni nanostructures formed on vicinal Au(111) surfaces”, Asia-Pacific Conference on Surface Science and Engineering, Hong Kong SAR, China, Dec. (2006).

[その他]

- (取材) 日経ナノビジネス No. 44、26-27ページ、2006. 08. 28、Research Flash、「理研など鉄のナノワイヤ、極低温で超常磁性示す 強磁性・

常磁性と異なる磁性研究の対象に」

・Phys. Rev. B 75, 245423/1-8 (2007)に掲載された論文が米国物理学会が主催する電子ジャーナル”Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology”のVolume 16, Issue 1 (2007)に、ナノサイエンス・テクノロジー関係の重要な論文として取り上げられ紹介された。

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

南任 真史 (Nantoh Masashi)

独立行政法人理化学研究所・表面化学研究室・専任研究員

研究者番号：90300889

### (2) 研究分担者

### (3) 連携研究者