

令和 5 年 6 月 23 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05326

研究課題名(和文) 表面低次元ハイブリッドスピネットワークの量子物性と制御

研究課題名(英文) Quantum properties of low-dimensional hybrid spin networks at surfaces

研究代表者

高木 紀明 (Takagi, Noriaki)

京都大学・人間・環境学研究所・教授

研究者番号：50252416

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：スピンを有する原子や分子の低次元系を固体表面に作成し、構造や物性を調べた。鉄フタロシアニン分子バイレイヤーは、Ag表面でナノネットワークを作り、(110)基板では、1次元ネットワークする。一方、(100)基板では、正方形2次元クラスターがチェッカーボード様にネットワーク構造を作る。このクラスター内の分子は、トンネルスペクトルにサイト依存性を示すことが分かったSi基板にInのバイレイヤー超伝導体を作成し、マンガンフタロシアニンを吸着すると、孤立単分子系でYu-Shiba-Rusinov状態が吸着量が増えると反強磁性近藤格子となることがわかった

研究成果の学術的意義や社会的意義

表面に吸着した分子系では、自己組織的に超構造が見られる。2層目で基板の面方位によって異なる超構造が観測されたことは、学術的に興味深い。磁性分子による反強磁性近藤格子の形成は珍しく、その機構解明は、広く強相関電子系の学術的発展につながるものと期待される。

研究成果の概要(英文)：The structures and the electronic structures of magnetic species and their network formed at surfaces were investigated mainly by scanning tunneling microscopy (STM). Important findings are as follows: For the adsorption of iron phthalocyanine molecules on Ag(111), (110) and (100) surfaces, interesting superstructures were observed for the bilayer. On the (110) surface, one-dimensional clusters were formed, which were arranged into two-dimensional array. On the (100) surface, square clusters were formed and the clusters made a network like checkerboard. Inside the clusters, each molecule showed site-specific tunneling spectrum. For the adsorption of manganese phthalocyanine on superconducting In bilayer on Si(111), spectral evolution was observed. At low coverages, Yu-Shiba-Rusinov state appeared, which evolved to anti ferromagnetic Kondo lattice state in the high coverage where the molecule formed a superstructure.

研究分野：表面科学

キーワード：表面 ナノサイエンス 走査トンネル顕微鏡 走査トンネル分光

### 1. 研究開始当初の背景

電子が持つ量子力学的自由度であるスピンは、凝縮系における多彩な量子物性の源である。応用工学的にも磁気デバイスにおいて重要となる、スピン間多体相関による磁気秩序やスピン軌道相互作用に由来する磁気異方性、局在スピンと伝導電子の反強磁性的交換相互作用による近藤効果と重い電子状態、系の端に現れる非自明なトポロジカル電子状態などが例として挙げられる。このような量子物性の開拓は、3次元バルク物質を中心にこれまで進められてきた。量子揺らぎが大きい1次元・2次元スピンネットワーク系では、より多彩な量子相や相転移及び外場に対する巨大応答が期待できる。しかし、数理モデルに基づく理論研究の進展に比べると、リアルな物質での実験研究は異方的な構造を有するバルク物質などがターゲットであり未開拓テーマである。

一方で、表面科学やナノサイエンスの進展により、人工的な低次元ナノ構造体の創成が可能になってきている。固体基板上に構築された磁性原子・有機分子からなる低次元ネットワークでは、低次元系特有の量子揺らぎに加えて、図1に示すように、スピン間の直接的・間接的(基板電子を介した)相互作用、さらにはスピンと基板との相互作用が絡み合い多様な量子スピン物性が発現することが期待される。また、走査トンネル顕微鏡・顕微分光(STM・STS)を用いると、個々のスピン中心の物性情報を取得することが可能である。以上な点から、表面に創生したナノ構造体は低次元系の量子物性を開拓する上で有望な系であると考えられる。

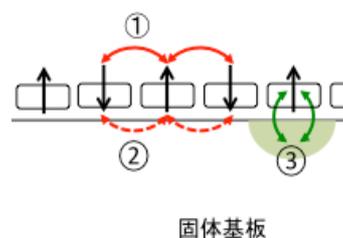


図1 固体表面におけるスピンネットワーク系の相互作用

①直接的②間接的スピン間相互作用、③はスピンと基板電子系の相互作用を表す。

### 2. 研究の目的

上で述べた研究背景に基づき、本研究の目的・核心的な問いとして以下の2点を設定した。固体基板上に創出した有機・無機ハイブリッド低次元スピンネットワークにおいて、

- ・量子スピン物性研究の舞台として、どのような新奇物性や量子相が現れるか？
- ・その特徴を規定する物理量を分光学的にいかに同定し基礎学理に繋げるか？

### 3. 研究の方法

固体基板上にスピンを有するフタロシアニン系分子を展開することで、基板表面と分子との相互作用により生ずる低次元ナノ構造体を創生し、その構造と局所電子状態をSTM・STSにより調べた。観察はヘリウム温度以下の極低温で行った。また、分子に由来するスピンや振動の情報を検出するために非弾性電子トンネル分光(IETS, Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy)をSTMにより行った。

### 4. 研究成果

#### (1) Ag単結晶表面における鉄フタロシアニン分子によるナノ構造体

Ag(111), (110), (100)表面に鉄フタロシアニン(FePc)を吸着させると表面構造によらず分子の4回対称性を反映した準正方格子が組み上がる。このとき、基板との相互作用によって分子のスピンは消失し、磁氣的性質を失っていると考えられる(IETS実験でスピン由来のシグナルが見られないことから判断した)。

基板表面が1層目分子で覆われたのち、さらに分子吸着を行うと、2層目が成長する。このとき、2層目構造に面方位依存性が見られた。(111)では、2層目は1層目と同様な準正方格子を作り、二次元的に成長する。一方、(110)面では、2層目分子は1次元的なナノ構造体を作り、そのナノ構造体が周期的に配列した超構造を作ることがわかった。(100)面では、(111)面、(110)面とも異なる2層目が形成された。四角形のナノクラスターがチェッカーボード的に配列した構造が観察された。この構造では、四角形は正方形や長方形が混在することもあり、また、常にチェッカーボード構造を組むとは限らないこともわかった。室温で分子吸着後にSTM観察温度の極低温まで冷却する過程での分子の表面拡散やクラスター形成及びクラスターのライプニングなど速度論的過程が効いていると考えられる。その意味では、成長条件を変えることで、構造形成を制御できる可能性がある。面方位依存性を説明するモデリングを検討したが、この報告書の時点までには有効なモデルができていない。表面構造の影響を受け難いと思われる2層目分子について表面構造の面方位依存性が見られることは非常に興味深い。継続してそのメカニズムを探っていきたい。

2層目分子について、STM-IETSを実施した。FePc分子の鉄イオンに由来するゼロ磁場分裂のスピン励起スペクトルが観察される。(110)面における1次元的なナノ構造体について、端から順にスペクトル観察を行ったが、スペクトルの位置依存性は見られなかった。分子間の距離は1.4

~1.5 nm ほどであるため、鉄 3d 軌道由来の分子軌道について隣接分子間で直接的な重なりが十分でないこと、1 層目分子により基板電子系から遮蔽され、基板電子を介した間接的な相互作用がないことから、1 次元的な電子系がナノ構造体内で形成されていないためであると考えられる。(100)面の2層目分子についても STM-IETS スペクトルを測定した。(110)面と同様にスピン励起スペクトルには、分子間の相互作用によるスペクトル構造は見られなかった。2次元クラスター内の位置に応じて IETS スペクトルが異なる、フォノンスペクトルの位置依存性が観察された。2次元クラスター内で、トンネル電子の弾性・非弾性チャンネルが異なっていることを意味しており、大変興味深い。また、分子が2次元クラスターを形成するメカニズムとも関係していると推測している(例えば、1層目分子と2層目分子との表面垂直方向のスタックや相対的な位置がクラスター内で微妙に異なる)。

## (2) 液体窒素温度における STM-IETS 測定

Au(111)面上の単層 FePc 及びバイレイヤー FePc について、液体窒素温度での STM-IETS 測定にも取り組んだ。STM-IETS では、液体ヘリウム温度以下の極低温での測定が一般的である。その理由は、ターゲット分子が測定中に表面拡散したり吸着配置を変えたりすることを極力軽減するとともに、スペクトルの熱ボケを防ぐためである。しかしながら、近年ヘリウム供給が逼迫しており、また液体ヘリウムの回収施設がないなどの理由で利用しにくい研究環境でも、STM-IETS 測定の可能性を検討することが目的である。77K の温度によるスペクトル構造の熱ブロードニングが見られるが、分子由来の振動構造が観測された。この結果は、系を選べば液体窒素温度においても STM-IETS の測定が可能であることを示しており、測定法の汎用性を高めるものと評価される。

## (3) Si(111)-In 超伝導原子層構造におけるマンガンフタロシアニンのナノ構造体

マンガンフタロシアニン(MnPc)を極低温で超伝導を示す Si(111)-In 原子層表面に吸着させ、孤立単分子から MnPc による 2 次元超構造体まで、吸着構造と Mn 由来のスピン情報を STM・STS によって調べた。

図 2 は MnPc の吸着量に依存した STM 像(図 2 a)及び In 層の STS スペクトル変化(図 2 b)をまとめている。

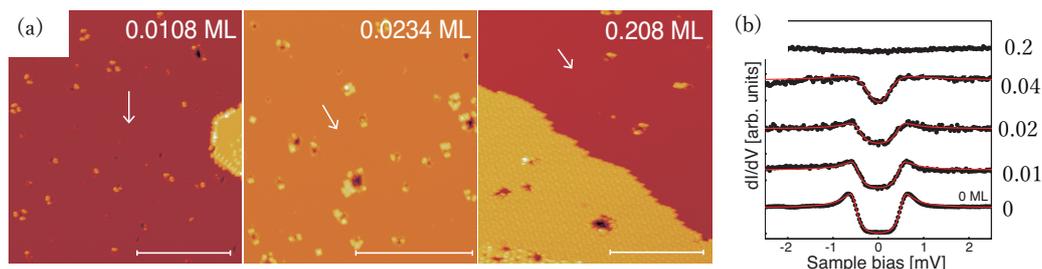


図 2 MnPc の吸着量を変化させて計測した STM 像及び STS スペクトルの変化

0.02ML(1ML は、表面が 1 層目分子で覆われた場合に対応する)吸着すると、超伝導ギャップスペクトルに明らかな変化が見られる(図 2b)。MnPc のスピンの In 原子層のクーパ対形成を阻害していることがわかる。0.2ML の吸着では、図 2a にあるように、表面が分子によって広く覆われているわけではないが、超伝導ギャップは完全に消滅している。超伝導ギャップの吸着量依存性を Abrikosov-Gorkov 理論により解析すると(図 3)、ギャップが閉じる臨界吸着量は 0.07ML

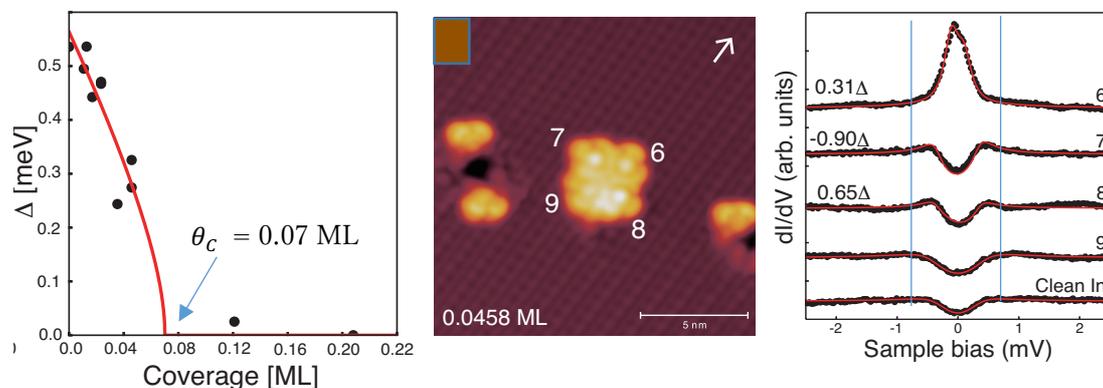


図 3 左から AG 理論による解析結果、吸着 MnPc の STM 像と YSR 状態の STS スペクトル

と求められた。磁性不純物が表面の広い範囲にわたって影響を及ぼしていることがわかる。また、スペクトルを詳細に解析すると、超伝導ギャップ内に YSR(Yu-Shiba-Rusinov)状態が見られる。

図3はYSR状態の一例を示している。YSR状態の出現は、クーパー対形成と近藤効果（In電子系によるMnPc分子スピンの集団遮蔽）の競合が起こっていることを示している。

さらに蒸着量が増えると分子の2次元超構造が形成される。この超構造は、下地のIn層に対して、 $5\sqrt{7} \times 2\sqrt{3}$ と表される構造である。この構造には、3種類の異なるMnPc分子A, B, Cが存在している。図4にSTM像とSTM像をもとに構築したMnPc分子による超構造のモデルを示している。

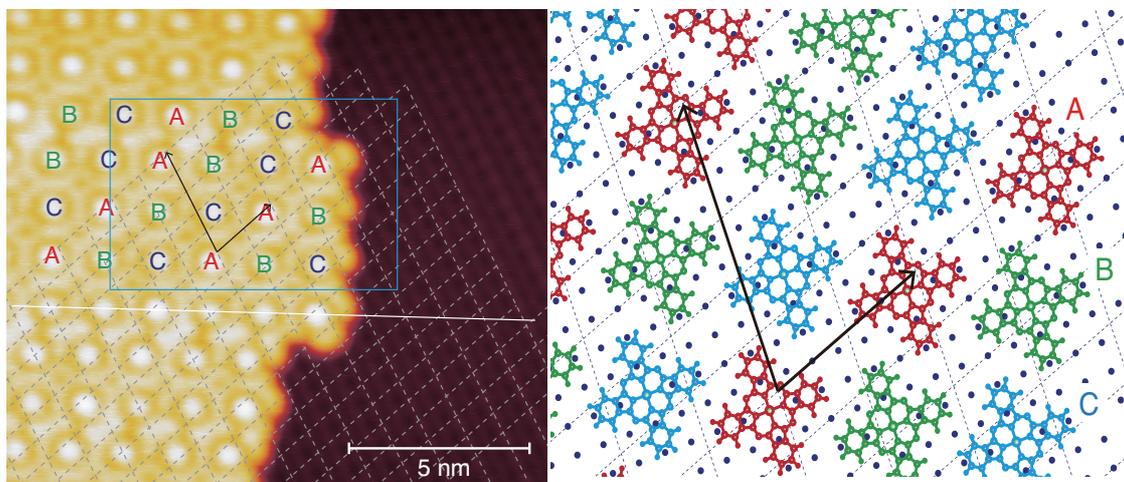


図4 MnPcによる超構造のSTM像と構造モデル

この超構造において個々の分子のMn原子の位置に探針を固定してSTSスペクトルを測定すると、3種類の分子は異なるスペクトルを示す（図5）。分子Aのスペクトルは、フェルミ準位近傍に構造が見られるが、現時点では解釈ができていない。近藤効果によるスペクトル構造ではないかと考えている。一方、分子Bでは幅広い裾野を持つピーク構造がフェルミ準位近傍に観察される。裾野は、高い近藤温度に対応する近藤共鳴状態1と低い近藤温度で特徴づけられる近藤共鳴状態2と同定される。Mnの3dスピンの2段階で遮蔽される2段階近藤効果が生じていることを示している。一方、分子Cでは近藤共鳴状態2に対応するピーク構造が二つに分裂している。分子間に反強磁性的な間接的相互作用が生じていることが示唆される。すなわち、各分子が基板電子系と近藤共鳴状態を形成するとともに分子スピン間には反強磁性的な間接相互作用が働いて、互いに競合している近藤格子状態が形成していることがわかる。ただし、この状態は、超構造内にある3種類の分子種全てで起きているわけではなく、分子Bと分子Cの2種類で観察される。このことは、分子・基板間相互作用に違いがあることを示している。STMによる超構造モデルでは、吸着サイトに大きな違いがあるように見えないため、相互作用の違いは現時点では説明できていない。代表者は、以前にAu(111)基板上でFePc分子が反強磁性近藤格子状態を形成することを明らかにした。これと合わせると、3d電子系では反強磁性的な近藤格子を作る傾向があることが示唆された。近藤効果が反強磁性磁気秩序よりも優っている、所謂“重い電子系”と呼ばれる近藤格子を作成するには3d遷移金属は適さない可能性が示唆される。

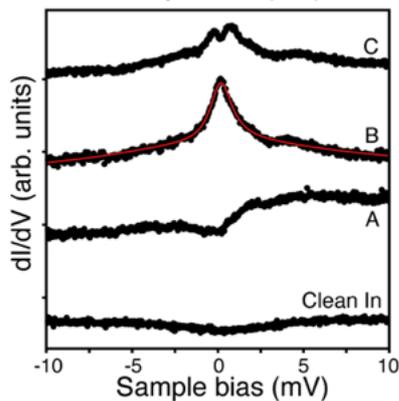


図5 分子A, B, CのSTSスペクトル

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 H Ishida, R Arafune, N Takagi	4. 巻 102
2. 論文標題 First-principles calculation of the graphene Dirac band on semi-infinite Ir(111)	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Phys. Rev. B	6. 最初と最後の頁 195425
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.102.195425	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 C.-L. Lin, N. Kawakami, R. Arafune, E. Minamitani, N. Takagi	4. 巻 32
2. 論文標題 Scanning tunneling spectroscopy studies of topological materials	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Physics: Condensed Matter	6. 最初と最後の頁 243001
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/1361-648X/ab777d	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 P. Amrit, N. Kawakami, Y.-Y. Lai, R. Arafune, N. Takagi, C.-L. Lin	4. 巻 126
2. 論文標題 Scanning Tunneling Microscopy-Based Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy Study of the FePc 2D Lattice on Au(111) at 77 K	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 13327 13331
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.2c04032	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Noriaki Takagi
2. 発表標題 Appilications of STM point spectroscopy to two-dimensional materials
3. 学会等名 Pacifichem2021 (The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 W.-H. Chen, N. Kawakami, J.-J. Lin, H.-I. Huang, R. Arafune, N. Takagi, C.-L. Lin
2. 発表標題 Observation of Noncentrosymmetric Characteristics of Defects on Tungsten Ditelluride
3. 学会等名 表面界面スペクトロスコープ
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 P. Anrit, N. Kawakami, Y.-Y. Lai, R. Arafune, N. Takagi, C.-L. Lin
2. 発表標題 Vibrational Studies of FePc molecule grown on Au(111) using STM-IETS at 77K
3. 学会等名 表面界面スペクトロスコープ
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 川上直也, 荒船竜一, 南谷英美, 川原一晃, 高木紀明, 林俊良
2. 発表標題 Ag(111)におけるSi結晶の特異な成長様式
3. 学会等名 表面界面スペクトロスコープ
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
その他の国・地域	台湾国立陽明交通大学			