

研究課題名
異種原子の分光学的観察

研究代表者名
東北大学・多元物質科学研究所・米田忠弘

1. はじめに

当研究室においては、従来無機・有機物質の単原子分光を行い、原子周辺の状況と発光メカニズムの関連性に関する研究を行ってきたが、これまで無機材料を供給していた組織が被災したため、緊急に無機結晶分野において多くの実績を有する吉川研からの共同での研究を行うこととした。

2. 研究経過

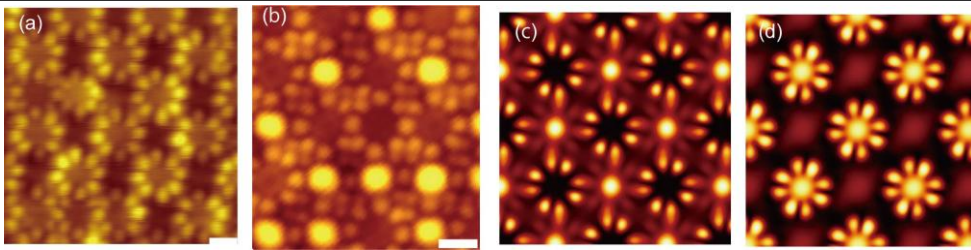
吉川研において合成した各種発光材料を分光器付き STM により観察し、発光元素と母結晶を構成する元素の区別（単原子の観察）を分光学的手法により行うことを目標とした。観測対象の材料は、吉川研究室の単結晶育成炉を用いて合成し、STM 観察は当方の研究室の所持する STM 装置を用いて行う。そのモデルケースとして、STM と分光学的手法を融合させ、フタロシアニン分子の系で単原子の分光観察を多元では成功させている背景を利用し、アルカリ金属を分光によって識別する手法開発に着手した。

3. 研究成果

単分子磁石 (SMM) は一つで磁石の性質を示す分子である。近年、多くの研究がなされているが、その磁石としての性質は、スピンの一旦ある方向を向いた場合に、逆の方向にスピンの向くまでの時間（緩和時間）が他の分子に比べて長いことから発現し、緩和時間内ではその磁石としての特性を保持できる。分子を電子材料として利用すること、またスピンの自由度を用いた情報処理に関心が寄せられるなどの背景から、単分子磁石は大きな可能性を持った材料である。前年までにそのスピンを STM で原子レベルで検知することに成功している。本年度は SMM のスピンを、アルカリ金属をドーピングすることで制御できないかを検証した。

実験に用いた SMM 試料分子は 2 層のフタロシアニン (Pc) を配位子とするテルビウム錯体 (bis(phthalocyaninato)terbium(III) complex (TbPc₂)) である。113 の原子からなる大きな分子であるが、応用上有利となる真空昇華蒸着によって基板の上に薄膜を形成することが可能である。そのようにして得られた極薄膜の STM 像を図 1(a)に示す。0.4 nm の高さの正方格子を作って膜成長する。この分子膜の上に Cs 原子を蒸着した。その結果を図 1(b)に示す。格子の上に明るい点として観察されるのが Cs 原子である。Pc 配位子の中央に位置している。この像が Cs 原子を反映していることを確認するために、DFT による STM シミュレーション像を計算した。その結果を図 1(c)(d)に示す。それぞれ膜に交互に現れる上下の Pc が 45 度回転した、30 度回転した TbPc₂ のそれぞれに Cs を吸着させたモデルをエネルギー最適化計算した後に、STM をシミュレートしたものである。結果は Cs 原子が輝点として観察されており、また STM 像は 30 度回転した TbPc₂ に吸着したものに類似している。

【研究部】



(a) ダブルデッカー型単一分子磁石 TbPc_2 分子が $\text{Au}(111)$ 表面上で作る正方格子。(b) TbPc_2 膜上に Cs 原子を蒸着した STM 像 (c),(d) DFT 計算で得られた STM シミュレーション像。

Cs 原子の吸着エネルギーは弱く、そのため STM 探針でそれを操作することは容易に行うことができる。図 2(a)は Cs の被覆率の高い表面での STM 像であるが、 TbPc_2 の正方格子の多くの部分が Cs で占有されている。この Cs 原子に 2V 程度のパルス電圧を印加することで、電界が原因と考えられる、Cs 原子の移動が生じる。このことを利用して、TohokuUniversity の T と U を Cs 原子で表現したものが図 2(b)(c)である。

このように Cs 原子位置を任意に制御できることを確認した。その後に Cs 原子の有無によって、スピンの状態が制御できることを計測した。それを図 3 に示す。矢印で表す Cs 原子を原子操作手法で取り去る作業をしたが、図 3 の上下のパネルはその前後に相当する。また図 3 の右パネルに示したのは、Cs が吸着した分子で計測したフェルミ付近のトンネル分光スペクトルである。分子のスピンの存在する場合、フェルミ付近に近藤共鳴に由来するシャープなピークが出現することはすでに確認されている。Cs の有(無)によって、近藤ピークがそれぞれ消失(出現)することが分かる。このことは Cs から分子への電荷移動が局所的であり、その移動のために TbPc_2 の不対電子由来のスピンの消失したとして理解できた。

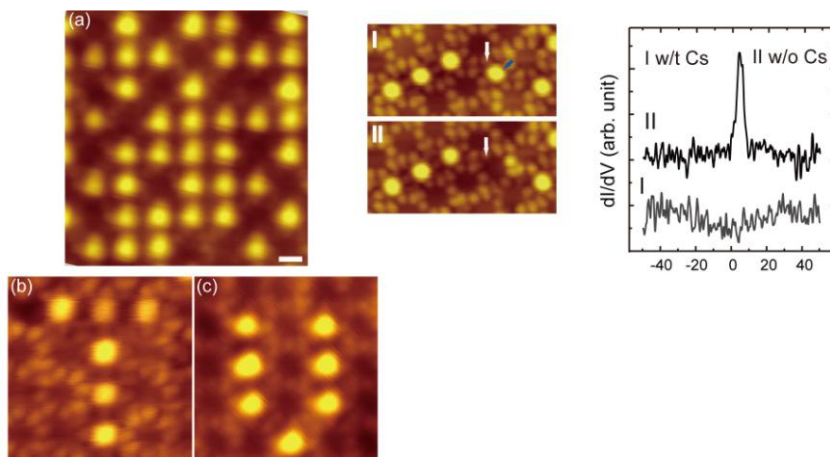


図 2 (a)Cs/ TbPc_2 の STM 像。Cs の被覆率が図 1 の場合より高い。(b)(c)原子操作技術によって得られた'T' 'U'の文字。

図 3 Cs の有無とスピンの消失、出現

4. まとめ

今回の研究はアルカリ金属という可視化しにくい物質を分光的に見分ける手法に繋がると考えられ、原子周辺の状況と発光メカニズムの関連性の研究の基礎的なデータであると考えられる。