

走査型トンネル電流分光で観察された単一分子磁石 TbPc₂ 分子の近藤ピーク

多元物質科学研究所 米田 忠弘 (kameda@tagen.tohoku.ac.jp)

1. はじめに

分子の電子材料への応用は軽量・安価といった一面から、スピンの自由度を用いた情報処理などの高度な応用へ移行しており、分子の持つシャープな電子状態やスピン状態、あるいは構造と電子状態・スピン状態が密接に連動する性質などが注目されている。

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 [1,2]、SMM における磁性の発現機構は、金属強磁性体である鉄やニッケルの場合とはかなり違っている。後者においては、スピンの協調して同じ方向を向くことでエネルギー的に安定な構造を作り、強磁性状態を作る。他方 SMM の場合、基本単位のスピンの、いったん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く、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 [3]。

分子のスピンの検出や制御はそのエネルギーレベルの小ささから、少数分子系では容易ではない。近藤効果を用いたスピンの検出、電気伝導の制御はそのひとつの候補である。近藤効果は孤立したスピンと伝導電子の相互作用によって引き起こされる現象である。古くから銅や金といった非磁性金属の中に希薄な磁性原子が存在するときに、ある温度以上に冷却すると金属の抵抗が逆に上昇する現象が知られていた。通常の金属では電気抵抗は主に格子振動による散乱に起因しており、温度 T が降下するにつれ、 T^5 に比例して減少する。し

かし、希薄磁性合金では温度がある値より低下した場合、再び抵抗が増大する。その機構は近藤によって孤立スピンと伝導電子のスピンの高次の摂動を考慮した理論で説明された [4]。

抵抗変化の反転が起こる温度は近藤温度と呼ばれ交換相互作用 J と電子密度 ρ_0 を用いて $T_K \propto \exp(-\frac{1}{\rho_0 J})$ で表され、相互作用が弱いと近藤温度が指数関数的に低くなり実験的に観測されない。

電流を担う伝導電子にこの効果を応用すれば、実際のコンダクタンス変化を生じさせることが可能なため、スピントロニクス要素技術として最近再び注目され多くの研究がなされている [5-10]。走査型トンネル顕微鏡 (STM) を用いたトンネル電流分光では、フェルミ準位付近に鋭い半値幅のピークとして観察することが可能であり、単一スピンの情報を間接的に得ることが出来る。過去には非磁性表面に磁性金属原子が吸着した系で調べられてきたが、分子のラジカルスピンに関する近藤効果の報告はほとんどない。本実験では SMM 分子の吸着系に対して近藤ピークの観察と、構造変化に伴うスピンの制御を行った。

2. 実験方法

今回の実験に用いた 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 [11,12]。113 個の原子を含む比較的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 [13-15]。トンネル電流分光を精密に行うため試料は液体ヘリウムを用いて冷却し、4.7 K の温度で

の測定を行っている。実際の計測においては、電流-電圧曲線 (I-V 曲線) を数値微分するよりも、 V_{sample} に変調電圧を印加しロックインアンプを用いた微分手法を用いることで、より精度良い計測が可能である。本実験では 1 mV の変調電圧をトンネル電圧に印加することで微分計測を行っている。

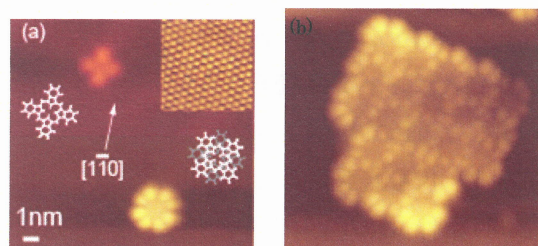


図1 金表面に単分子磁石分子を吸着した STM 像。孤立分子(a)および単分子薄膜(b)。

3. 結果と考察

まず2層のフタロシアニン分子を金(111)表面に蒸着した STM 像を図1に示す。図1(a)に金の上に孤立した分子を見ることが出来る。2つの分子のうちコントラストが低いものが上部に四葉の形状で見えており、他方コントラストが高い分子が8つの輝点で下部に観察される。後者の高さは ~ 0.4 nm であり2層が重なった本来の分子であると考えられる。前者の四葉形状のものは真空蒸着の過程でフタロシアニン配位子の1枚がはがれた分子が吸着したものと考えられるが、大部分の分子は、図1(b)に示すように0.4 nm の高さの正方格子を作って膜成長する。次に、探針の水平位置を分子のある部分に固定し、同時に垂直方向にも固定した状態で、試料電位 (V_{sample}) を走査しながら微分コンダクタンス (dI/dV) を計測する。 dI/dV の強度は V_{sample} おける状態密度に対応すると考えられる。エネルギーはフェルミ準位を参照し、 $V_{\text{sample}} < 0$ の領域が占有準位の状態密度に対応する。吸着分子に関する測定では、各分子軌道に対応するピークが観測されるが、表面吸着に伴う分子-基板の混成軌道形成のため通常 100meV 程度の半値幅をもった幅の広いピークとして観察される。これに比較して近藤ピークは、フェルミ準位付近において、

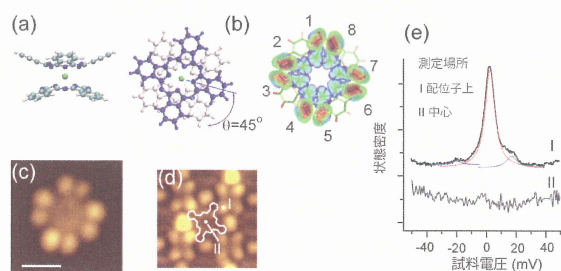


図2 (a) 2層フタロシアニン-テルビウム錯体 (TbPc_2) の構造モデル。(b)第一原理計算で予想される状態密度の分布。(c) 孤立 TbPc_2 分子の STM 像(白線は 1nm)。(d) TbPc_2 フィルム像と分子位置の模式図。I と II は STS の測定場所。(e)フェルミ準位付近での微分電流-電圧曲線の位置依存性。

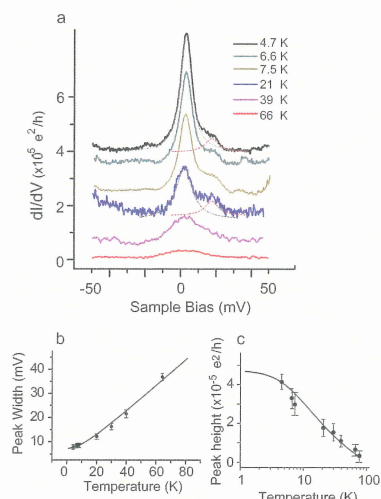


図3 試料温度に伴う近藤ピーク変化 ($T = 4.7\text{--}66$ K) バックグラウンドを差し引いてある。(b) ピーク幅 (c) ピーク強度と温度の関係のプロット。点線は本文中に述べたフィッティングの結果。

半値幅数 meV の幅の狭いピークとして現れる。図2(e)に位置に依存した dI/dV 曲線を示す。探針を配位子の8つの輝点の上に置いた場合、近藤ピークに特徴的な鋭いフェルミ準位付近のピーク (ZBP) が観察されるが、分子中心においた場合には観察されない。これは最初の予想に反し、中心金属ではなく、配位子である Pc の不對パイ電子のスピンの近藤ピークを形成していることを示している。

ZBP の温度依存性を調べることで、近藤ピーク

であることをさらに確認することができる[16]。試料温度の上昇とともに ZBP のピーク幅は広がり、強度は減少する。この様子は図 3(a)に示す。フェルミ液体論で、温度 T における近藤ピークのピーク幅($\Gamma(T)$)は次の様に表される[17]:

$$\Gamma(T) = 2\sqrt{(\pi k_B T)^2 + 2(k_B T_K)^2}。ここで k_B はボルツマン定数、T_K は近藤温度である。$$

観察されたデータ (図 3(b) 黒丸) は上の式を用いてフィットすることが可能である。T_K は~31 K と見積もられたが、これは金属 Pc で観察されている値よりも低い温度である。例としては、CoPc では T_K > 200 K [18]、FePc では T_K = 357 と 598 K の 2 つの値が吸着構造の違いで得られており [19]、また TBrPP-Co においても分子構造の違いで T_K = 105 K と 170 K の両方の値が得られている[20]。いずれも TbPc₂ 分子で観察された温度より高く、非局在化したパイ電子による近藤ピークの特徴を示唆している。

また、試料温度と ZBP 強度との関係から近藤温度を見積もることが可能で、ZBP が近藤ピークであることを証明する、さらなる材料となる。温度 T による近藤ピークの強度変化 $G(T)$ は経験式として次のように与えられている[21]。

$$G(T) = G_0 \left(\frac{T_K^2}{T^2 + T_K^2} \right)^s$$

ここで G_0 は $T=0$ K での G 値、また T'_K は

$$T'_K = T_K / \sqrt{2^{1/s} - 1} \text{ であり } G(T'_K) \text{ は } G_0/2 \text{ となる。}$$

図 3(c)に実験で得られた温度による近藤ピークの強度変化プロットとそのシミュレーションを示す。ここでも $T_K=31$ K で実験をうまく再現し、ピーク幅で得られたのと同様の近藤温度を得ることが出来た (s は一般的な 0.2 を用いている)。

次に、局所的な電流によりスピンを変化させる可能性について調べる。ここでは、2枚重ねた分子の上下層の相対的な回転角度を、分子に流れるトンネル電流で変化させる手法を用いる。STM で用いるトンネル電流の量は 1nA と微小であるが、

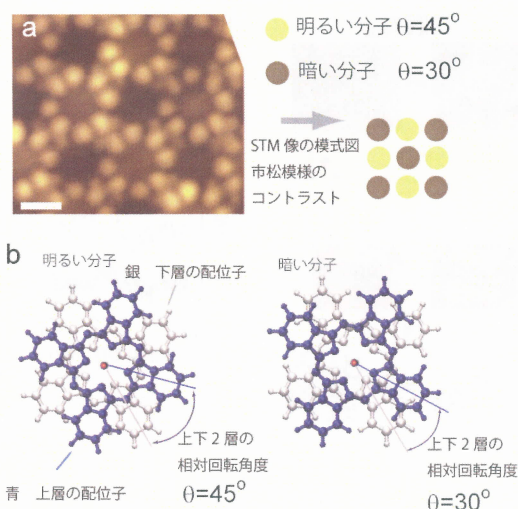


図 4(a)分子が金 (111)基板に吸着した時に形成する単層膜の STM 像。白線は 1nm に相当。明るい分子と暗い分子が交互に現れている。(b)分子モデルの俯瞰図。金表面上で分子は平たい吸着構造を取るが、基板側の Pc は銀色、真空側の Pc は青で示す。2層の Pc の相対回転角度(θ)が 45 度または 30 度の分子が 2 種類存在し、それぞれ明るい分子と暗い分子に相当する。

ほぼ全ての電流が分子を流れる。その結果、分子に十分なエネルギーを与え、分子の動きや化学反応を起こすことが可能である[22,23]。今回の場合、向かい合う配位子の回転角度を変化させることが可能である。今回、トンネル電流で配位子を回転させる前後で、磁石としての性質を測定した。

まず TbPc₂ 分子の特徴として上下のフタロシアニン配位子の相対的な回転角度(θ)は比較的自由に回転し、実際の分子の薄膜の中にも回転角度が異なる分子が存在し、市松模様のように規則的に並ぶことを示す。図 4(a)に示す領域には 9 個の完全な分子が含まれるが、そのコントラストはチェッカーボードのように交互に明暗を変化させている。この現象は上下のフタロシアニン配位子の角度が $\theta=45^\circ$ が明るい分子、 $\theta=30^\circ$ の場合に暗い分子と考えると最もうまく説明できる。互いに角度を変化させる理由は、上下のフタロシアニンが互いに立体反発を最小にするべく、分子の θ を変化させたことと考えられる。孤立した分子の場合は $\theta=45^\circ$ に近いと考えられる。

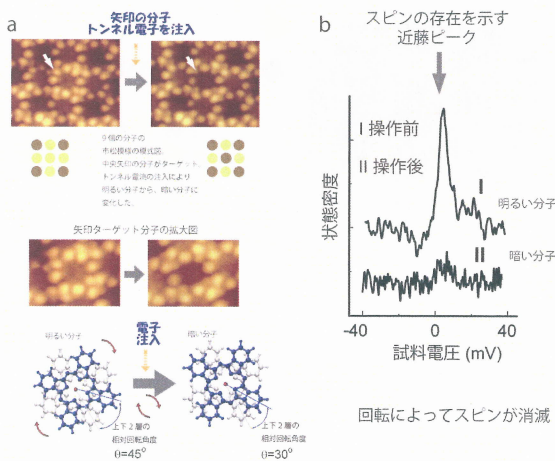


図5 (a)トンネル電流の注入による2層のフタロシアニン配位子の相対回転角度の変化。(b)分子の回転角度変化の前後で得られた近藤ピークの変化。

このような上下の配位子の相対角度の回転はトンネル電流の注入によっても制御可能である。図5(a)はトンネル電流注入前後のSTM像であり、矢印で示した分子がターゲット分子である。ターゲット分子にトンネル電流を集中して注入することで2枚の配位子の相対角度を回転させる。STM像でターゲット分子を比較した場合、注入前に明るく観測された分子は、トンネル電子の注入で暗い分子に変化している。 $\theta=45^\circ$ から $\theta=30^\circ$ に変化したことによって説明可能である。また、図5(b)に示したように、配位子を回転させる前($\theta=45^\circ$)では明瞭な近藤状態が観測されたが、配位子を回転させた後($\theta=30^\circ$)では近藤状態は出現しない。これは電流で分子の配位子の相対角度を回転させることで、磁石がオンの状態からオフの状態へ操作可能であることを示唆する[16]。

4. まとめ

単分子磁石である希土類金属2層フタロシアニン錯体を用いて、単一分子メモリーとしての動作の可能性について議論した。フタロシアニン配位子の対称 π 電子が作るスピンと金基板の伝導電子で形成される近藤状態が観察された。この分子に電流によりエネルギーを与えると可逆的に上下フタロシアニン配位子の相対回転角度が制御でき、

それに伴い近藤状態を変化させることが可能であることが示された。近藤状態のオン・オフは伝導率を直接に増減させる。従って、電流による分子の構造変化→スピン状態の変化→近藤状態のオン・オフ→分子電流のオン・オフという分子メモリーに必要な一連の制御が可能であることを示した。実際の極微電極・分子素子の作成と測定は今後の課題であるが、他方、高いブロッキング温度を持った単分子磁石の開発も急速に進んでおり、分子の電子材料応用はスピンを利用した高度情報処理に向けて展開していくと考える。

参考文献

- [1] A.L. Barra *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 121, 5302 (1999).
- [2] D. Gatteschi and R. Sessoli, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42, 268 (2003).
- [3] L. Bogani and W. Wernsdorfer, *Nat Mater* 7, 179 (2008).
- [4] J. Kondo, *Phys. Rev.* 169, 437 (1968).
- [5] N. Knorr *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 88, 096804 (2002).
- [6] N. Neel *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 98, 016801 (2007).
- [7] V. Iancu, A. Deshpande, and S.W. Hla, *Phys. Rev. Lett.* 97, 266603 (2006).
- [8] E. Rossi and D.K. Morr, *Phys. Rev. Lett.* 97, 236602 (2006).
- [9] B. Lazarovits *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 95, 077202 (2005).
- [10] P. Wahl *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 93, 176603 (2004).
- [11] K. Katoh, T. Komeda, and M. Yamashita, *Dalton Trans.* 39, 4708 (2010).
- [12] K. Katoh *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 131, 9967 (2009).
- [13] H. Isshiki *et al.*, *J. Phys. Chem. C* 114, 12202 (2010).
- [14] Y.F. Zhang *et al.*, *J. Chem. Phys.* 131, 174706 (2009).
- [15] Y.F. Zhang *et al.*, *J. Phys. Chem. C* 113, 14407 (2009).
- [16] T. Komeda *et al.*, *Nat Commun* 2, 217 (2011).
- [17] K. Nagaoka *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 88, 077205 (2002).
- [18] A.D. Zhao *et al.*, *Science* 309, 1542 (2005).
- [19] L. Gao *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 99, 106402 (2007).
- [20] V. Iancu, A. Deshpande, and S.W. Hla, *Nano Lett.* 6, 820 (2006).
- [21] D. Goldhaber-Gordon *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 81, 5225 (1998).
- [22] T. Komeda *et al.*, *Science* 295, 2055 (2002).
- [23] Y. Kim, T. Komeda, and M. Kawai, *Phys. Rev. Lett.* 89, 126104 (2002).