

研究ノート

極低温走査型トンネル顕微鏡と RF 信号を利用した単一分子 ESR 装置の開発

多元物質科学研究所 米田忠弘 (tadahiro.komeda.a1@tohoku.ac.jp)

1. はじめに

量子コンピューターの物理的単位を担うキュービット(qubit)の開発競争が高まっている。分子スピンをキュービットとして用いた量子情報処理のデモンストレーション (ショアのアルゴリズム) はすでに 2000 年に行われており、他の qubit 候補に対する優位性は示されている。分子の優れた特性と電子スピン共鳴(ESR)・核磁気共鳴(NMR)電子機器の精度の高さが成功の理由として挙げられる。しかし、感度の低さから 10 億個の分子の集団が要求され、大型な ESR/NMR 装置が必要なことと合わせて、次世代の量子コンピューター利用には課題となっている。その解決のため、トンネル電流を用い、単一原子・分子を対象とした ESR 技法が注目されている[1-7]。本稿では電流検知で従来の ESR/NMR に匹敵するエネルギー分解能を得ようとする STM-ESR を紹介する

2. 実験装置の開発

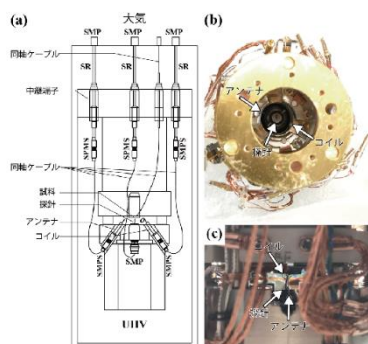


図1 (a) 新規に設計した RF 導入のコイルとアンテナを対称位置に配した STM ヘッド。(b)(c) その装置の実際

開発した装置は RF 信号を導入可能な、極低温で動作する STM 装置である。STM は電氣的に閉回路で動作するため、分解能は温度で決定される。スピン励起エネルギーは小さいため 1 K 以下の極

低温で動作させる必要がある。さらに、磁場と RF を効率的に導入する要素技術の開発が必要となる。そのために 2 つの RF 導入手法を設計し、装置を構築した。(1) RF を DC トンネル電圧にバイアス T を用いて重畳する方法、(2) RF のアンテナをトンネルジャンクションの近傍に設置する手法である。後者はバイアス T による RF 信号の減衰が少なく、ポンププローブ実験にも適している (図1 参照)。RF 信号を減衰なしに伝達するためには、よりシールドが堅牢な RF 導線が必要であるが、STM と組み合わせた場合、外部の振動から STM ヘッドを切り離そうとする設計と相容れない。また極低温 STM のヘッドは外部チェンバーの信号導入端子から 1 m 以上に離れている場合が多く、高周波導入の導線が長くなることから定在波が発生しやすく、周波数によって伝達係数が大きく変化する問題が発生する。RF 信号発生器をコンピューター制御で調整し対処するが、対策が必要である。

3. トンネルジャンクションでの RF 強度

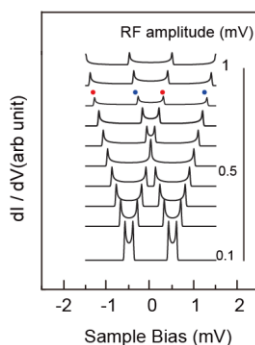


図2 RF を照射したときその強度によって、超伝導ギャップ両端の準粒子が分裂するシミュレーション

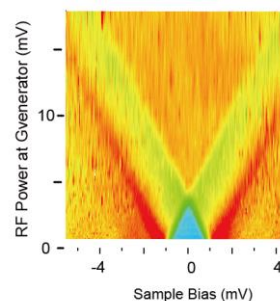


図3 NbSe₂ を試料に用いた RF 照射による PAT 実験の実際。試料温度 300 mK.

この装置を用い最初に超伝導体のサンプル・探針トンネルギャップに RF を照射したときの挙動を調べた。微弱な磁気情報を読み出す手法に超伝

導物質を用いる手法は多く用いられており、分子の磁化率測定などで SQUID は化学の分野でも欠かせない装置となっている。超伝導トンネルギャップに RF を照射する実験そのものは、superconductor photo assisted tunneling (SC-PAT)として知られており[8]、RF のフォトンを出し入れする非弾性トンネル過程として理解される。RF の作る電界強度が強くなった場合、多光子吸収・放出が支配的になり半古典的なトンネル過程として扱われ、RF が作る電界強度を V_{μ} とした場合、 eV_{μ} のエネルギーでもっとも強いピークが観測される。ここで超伝導ギャップ両端の準粒子が、SC-PAT の影響で変化する様子のシミュレーションが図2である。 V_{μ} に比例して準粒子のそれぞれがフォトンの吸収・放出に相当する2つのピークに分裂する。実際に NbSe₂ の板を用いて、本装置を利用した実験をカラーマップとして図3で表す。マッピングの色の濃淡はコンダクタンス(dI/dV)に相当し濃いほうが大きい値に相当する。横軸がサンプル電位で、縦軸が V_{μ} に相当する。シミュレーションで得られた分裂が正確に再現され、トンネルジャンクションでの RF 強度を見つめられる。

4. STM-ESR の動作原理

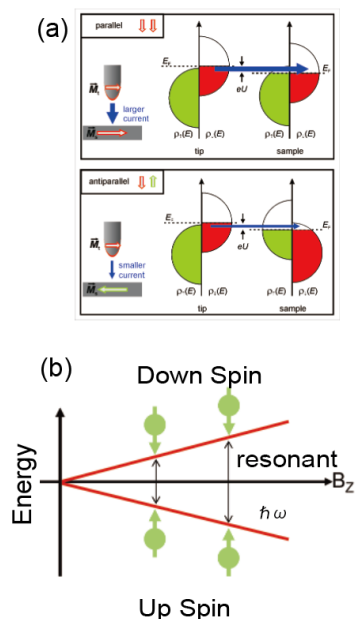


図4 (a)トンネル磁気抵抗の模式図。
探針と試料のスピンの平行・反平行と
両者のバンド構造で決定される
(b)ゼーマン分裂の模式図

ここで STM のセットアップで ESR 信号をいかに検知するか検討してみる。基本的にはトンネル磁気抵抗効果(TMR)により、表面に存在するスピンと、スピン分極した STM 探針のスピンの方向が平行・反平行かによってトンネルコンダクタンスに差が生じる、スピン分極トンネル分光を利用している。図4(a)に示すように、探針と試料の両者がスピン分極している場合、スピンの $\uparrow\downarrow$ によりバンド構造が異なる。トンネル確率はフェルミ準位における状態密度の積に比例するため、探針と試料のスピンの平行・反平行によってトンネル確率あるいはコンダクタンスに差が生じる。ただしその大小はバンド構造に依存する。

このスピン分極トンネル確率を利用して、外部磁場と RF の印加を組み合わせることで ESR-STM を構築する。図4(b)で示すように外部磁場を印加することで Zeeman 分裂したスピン状態が生じるが、RF のエネルギーが磁場によるエネルギー分裂と一致した場合に ESR 共鳴が発生する。共鳴状態でスピンの励起され、それによって $\uparrow\downarrow$ に分極したスピンの存在比率は共鳴状態・非共鳴状態で異なる。スピン分極した探針を用いると、その両方でコンダクタンスに差が生じ、共鳴状態を検知することができる。これが ESR-STM の基本原理である。実際には STM は電流の閉回路で構成されるためエネルギー分解能は温度で決定されるため 1 K 以下の低温が必要である。また強磁場・高い周波数で Zeeman エネルギーが増加すれば、検知が容易となる。

5. TbPc₂ 分子を用いて測定した ESR-STM

図5(a)に示すのはターゲットとなる Bis(phthalocyaninato)terbium(III) (TbPc₂) 分子をトンネルジャンクションに配置し探針から RF を印加した模式図である。TbPc₂ 分子には Tb 原子に 4f 由来の $J=6$ 、および配位子 Pc にイ電子由来の非局在スピンの2種類が存在する。一般的に、4f 電子は局在性が高く STM での検知は困難とされている。

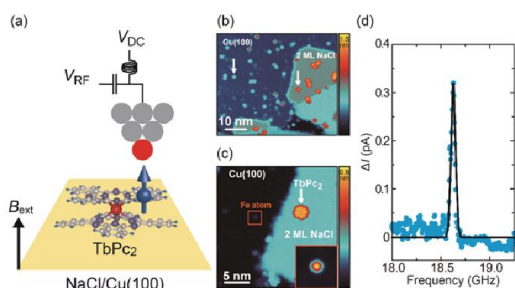


図 5 (a) 銅 (111) 表面に形成した NaCl 絶縁層上の TbPc₂ 分子と RF 信号の照射と STM 探針 (b) STM で観察される、(a) に対応する topographic イメージ。孤立した分子が NaCl の上に観察される。 (c) TbPc₂ 分子で観察された ESR 共鳴。

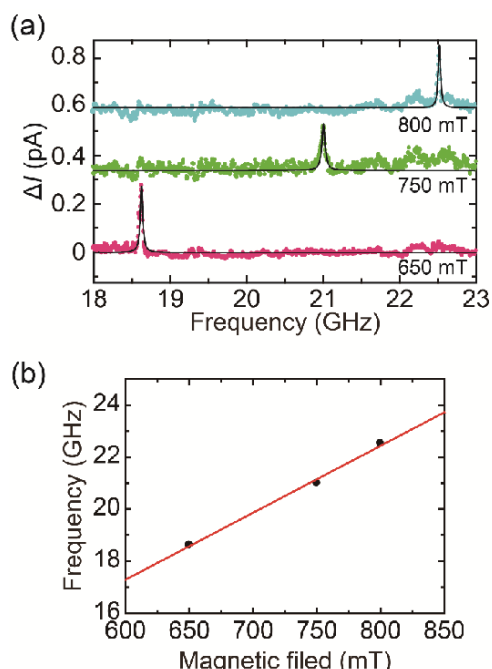


図 6 (a) STM-ESR の共鳴ピークの外部磁場依存性。650 mT, 750 mT, 850 mT に対応して共鳴周波数が増加する。 (b) 共鳴条件を外部磁場 vs RF 周波数でプロットした図。直線近似から得られる傾きにより g 値として 1.82 を得た。

基板として金属表面上に数層の NaCl が挿入されている。これはスピンの励起された後の緩和時間を長くし、スピン検知を容易にしようとするものである。従来スピン検知には絶縁層として MgO が適切とされているが作成が困難であり異なった絶縁層の開発が望まれている。

図 5(b) に示すのは Cu 表面に吸着させた NaCl の表面に、さらに TbPc₂ 分子を蒸着させた表面である。孤立した TbPc₂ 分子が明瞭に観察される。図 5(c) にはその ESR-STM スペクトルを示す。測定には RF を 400 Hz 程度でチョッピングし、ロックイ

ン・アンプで RF 照射に同期したトンネル電流の変化をプロットしたものである。RF 周波数が 18.6 GHz 付近に鋭いピークが観察される ($B=650$ mT)。これが ESR 共鳴の周波数に一致すると判断した。

このことをさらに検証するために共鳴ピークの外部磁場依存性を調べたのが図 6(a) である。外部磁場を 650 mT, 750 mT, 850 mT と変化させると、対応して共鳴周波数が増加する。これは共鳴条件を、外部磁場の関数として RF 周波数でプロットした図 6(b) で Zeeman 分裂であることが理解できる。直線近似から得られる傾きにより g 値として 1.82 を得た[7]。

6. まとめ

単一分子に電流を用いて ESR/NMR と同様の量子操作が行えれば、分子スピンは一挙に qubit の最有力候補となる可能性を持っている。本実験では単分子で磁石のようにスピンの方向を保持できる単分子磁石 TbPc₂ 分子を用いて、磁場中に置かれたトンネル接合に RF 信号を入射し、その共鳴を得ることで、単分子について従来の ESR と同等の信号を得ることに成功し、分子の結晶で得られる ESR 情報とは異なる単分子の化学状態を観察した。本手法は量子コンピューターに応用するのに十分なエネルギー精度をもっており電流を用いた分子スピンのキュービット応用への道をひらくと期待される。

謝辞

本実験で使用した分子は山下正廣（東北大学・化学）加藤恵一（城西大学）から提供を受けた。高周波導入に関して橋本克之（東北大学・物理）から助言・議論をいただいた。深く感謝する。

参考文献

- [1] X. Zhang, C. Wolf, Y. Wang, H. Aubin, T. Bilgeri, P. Willke, A.J. Heinrich, and T. Choi, Nat. Chem. **14**, 59 (2022).
- [2] P. Willke, A. Singha, X. Zhang, T. Esat, C.P.

- Lutz, A.J. Heinrich, and T. Choi, Nano Lett. **19**, 8201 (2019).
- [3] P. Willke, W. Paul, F.D. Natterer, K. Yang, Y. Bae, T. Choi, J.F. Rossier, A.J. Heinrich, and C.P. Lutz, Science Advances **4**, eaaq1543 (2018).
- [4] P. Willke, T. Bilgeri, X. Zhang, Y. Wang, C. Wolf, H. Aubin, A. Heinrich, and T. Choi, ACS Nano **15**, 17959 (2021).
- [5] K. Yang *et al.*, Phys. Rev. Lett. **119**, 227206 (2017).
- [6] Y. Bae, K. Yang, P. Willke, T. Choi, A.J. Heinrich, and C.P. Lutz, Science Advances **4**, eaau4159 (2018).
- [7] R. Kawaguchi, K. Hashimoto, T. Kakudate, K. Katoh, M. Yamashita, and T. Komeda, Nano Lett. **23**, 213 (2023).
- [8] P.K. Tien and J.P. Gordon, Phys. Rev. **129**, 647 (1963).