

表面場を用いた新たな低次元分子磁性体の開発

千葉大学 大学院工学研究院 物質科学コース
千葉大学 分子キラリティー研究センター
山田 豊和
toyoyamada@faculty.chiba-u.jp

1. はじめに

遷移金属イオンの周囲に酸素原子や窒素原子、またはカルコゲン元素やハロゲン元素の原子を対称的に配位する事で、量子スピン液体^{1,2)}や原子層磁性体^{3,4)}など、新たな量子スピン材料や磁性物質を開発する事ができる。これらは主に二次元平面原子層が積層した三次元バルク結晶を合成することで開発が進められてきた。

一方、ボトムアップ手法でもこのような一次元や二次元ナノ構造体を開発する研究も近年活発化している。いわゆる表面合成である⁵⁻⁷⁾。不純物が極めて少ない超高真空環境において、原子レベルで平坦な基板表面上に前駆体分子を吸着し、自己組織化または加熱によるウルマン反応を用いて、covalent organic framework (COF)や金属原子を取り込んだ metal organic framework (MOF)が作製できる。このような単分子レベルのミクロな合成を、直接観察できないか？これを実現するのが、我々の研究室で、過去 20 年自作開発してきた走査トンネル顕微鏡 (scanning tunneling microscopy: STM)である。原子分子一個を直接観察できる。特に、STM 観察しながら、その場で分子試料の電子状態 (HOMO/LUMO)測定が可能な走査トンネル分光法 (scanning tunneling spectroscopy)を発展させてきた。さらに、スピン偏極 STM 探針を活用する事で、単一有機分子磁石の電子スピン状態の直接観察を行ってきた⁸⁻¹⁸⁾。この手法は、スピン偏極 STM/STS と呼ばれる。

さらに現在、STM 装置に光ファイバーを導入し、図 1 に示す光照射/検出機構を組合せ「分子⇄磁性スピン⇄光」のミクロな相互作用の解明に挑戦している。

2. 単一有機分子の STM 観察とその場での電子分光計測

原子分解能を有する STM は、1 個の有機分子の構造観察に適した手法である。図 1 に STM 測定の概要図を示す。STM 観察するためには、対象物を基板表面に固定し、その試料表面の約 0.5-1.0 nm 上を探針先端が走査する。探針と試料間にはトンネル電流を流し、トンネル電流を計測する事で、高さ情報や試料電子状態密度が計測できる。

基板作製にも注意を要する。原子分解能を得るためには、分子を吸着する基板表面が、原子レベルで平坦化かつ清浄でなくてはならない。STM では基板表面に吸着した不純物分子も観察できてしまうた

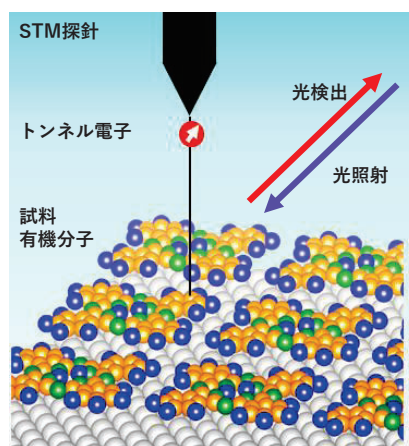


図 1 STM 概要図

め、空気中に存在する分子は全て不純物分子となる。そのため、超高真空環境が必要となる。超高真空環境下で清浄な基板表面を準備し、この表面に観察したい有機分子を吸着する。基板と分子をつなぎとめるのに広く用いられるのが、基板と分子間の van der Waals 引力である。この引力は分子が基板表面から脱離するのを防ぐだけの力はあるが、室温では基板表面上を分子が熱拡散することを止められない。そのため、多くの分子は、熱拡散し自己組織化膜を形成してしまい、単一分子として観察することができない。そのため、1 個の有機分子観察には、さらに低温環境も必要となる。超高真空環境 STM 全体をクライオスタット冷凍機で冷却する手法が広く使用される。

超高真空・極低温(4.6 K)環境での単一有機分子の STM/STS の例を図 2 に示す。MgO 絶縁膜上に吸着した銅フタロシアニン(CuPc)単一分子を観察した¹⁹⁾。左図の STM 像 (試料電圧 -2 V)は、分子 HOMO 軌道の空間分布を示す。STM 像中に明るく見えている部分に HOMO 軌道が局在している。中央図は CuPc 単分子上で計測した STS 曲線である。フェルミ準位近傍の微分伝導 dI/dV 値が 0 nA/V であることは、分子がギャップを持つ半導体であることを意味する。また MgO 絶縁膜が Fe(001)基板との電子的結合を切る(=decouple)役割を果たし、ガス状態に近い CuPc 単分子を基板表面上で観察できていることも意味する。HOMO と LUMO ピークが、それぞれフェルミ準位 (E_F)の下-1 eV と上+1 eV に観測された。右図は、第一原理計算による MgO 膜上の CuPc 分子の電子状態密度を示し、

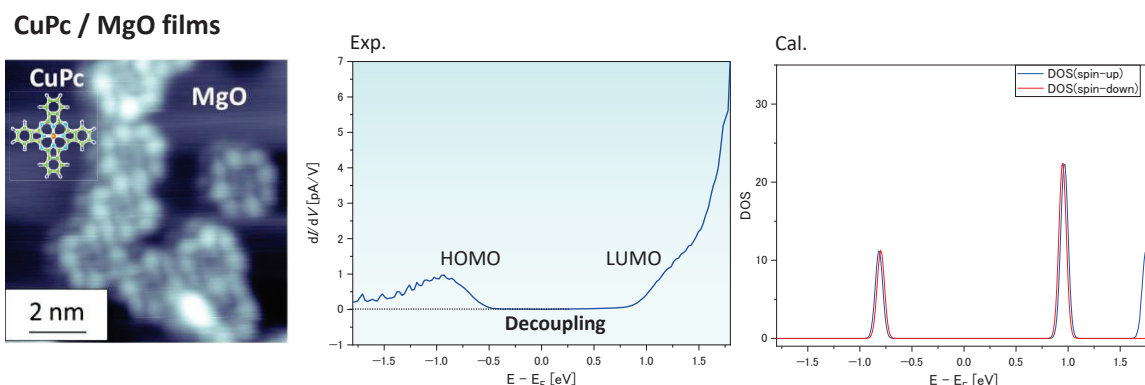


図 2 銅フタロシアニン(CuPc)単一分子の STM 観察と STS 電子分光によるその場での分子軌道計測。基板は、酸素コートした Fe(001)-p(1×1)O 表面に成長した MgO 絶縁膜を使用。左から形状像、フェルミ準位近傍の HOMO/LUMO 計測の実験と計算結果。

実験結果と一致する位置に HOMO/LUMO ピークを示した¹⁹⁾。

3. 表面合成による低次元分子格子の作製と新たな磁石開発へ

我々は、基板表面というトポロジカル的にユニークな系での二次元量子スピン格子の開発に挑戦している。これまで、量子スピン液体^{1,2)}や原子層磁性体^{3,4)}などの材料は主にバルク結晶合成法を用いて開発されてきた。

我々のアプローチは異なる。ボトムアップで、素材となる単一分子を基板表面上に吸着

し、これを表面上でウルマン反応等の化学反応により結合させ、新たな MOF 作製を行う。

図 3 に STM による表面合成研究の一例を示す。ここでは Au(001)基板を使用した。超高真空環境内で平坦化と清浄化した Au(001)表面を基板として用いた。基板温度 300 K にて、トリスベンゼン前駆体分子を吸着し、続けて加熱した。すると、図 3 上側のモデル図が示すように、トリスベンゼン末端の臭素原子が脱離した。臭素原子がなくなり、ベンゼン環から伸びる手があいた前駆体分子同士が基板表面上で熱拡散し別の前駆体分子と出会った際、運よく二つの前駆体分子の手が共に空いていれば新たな共有結合が生じ、二つの前駆体分子は結合した。このプロセスが繰り返され、図 3 のモデルに示す六角形の多孔質格子ができた。

図 3 下図に、実際に作製した COF 格子の STM 像を示す。数 nm から数十 nm サイズの COF 膜は作成できたが、均一な形状の格子の作製は困難であることも分かった。さらにこの格子に磁性金属コバルトを蒸着した。しかし、分子と磁性金属は水と油のように分離して成長した。単純に、共有結合した有機構造体に磁性金属を吸着しても融合しない事が分かった。

図 3 の経験を踏まえ、現在、磁性原子が組み込まれるように細工を施した前駆体分子を用いて、新たな低次元分子磁性構造体を開発している。詳細を報告する。

4. まとめ

原子分解能の高い空間分解能を有する走査トンネル顕微鏡 (STM) と、1 meV 以下の高いエネルギー分解能を持つ走査トンネル分光 (STS) を駆使する事で、新たな低次元分子磁石の開発に挑戦している。基板表面上で、素材となる前駆体分子と磁性原子を直接その場観察しながら組み上げていく。分子を介する磁性原子間の磁気結合の解明を通して、原子層磁石や量子スピン液体等の磁気フラストレーション系の構築を表面場で目指す。本研究は、(独)日本学術振興会科学研究費補助金挑戦的萌芽、公益財団法人カシオ科学振興財団、松籟科学技術振興財団、東電記念財団、小笠原敏晶記念財団からの助成の下、実施できた。御礼申し上げる。

参考文献

- 1) H. Takagi, et al., Nat. Rev. Phys. 1, (2019) 264–280.
- 2) Y. Kasahara, et al. Nature 559, (2018) 227–231.
- 3) H.-H. Yang, et al. 2D Mater. 9, (2022) 025022.

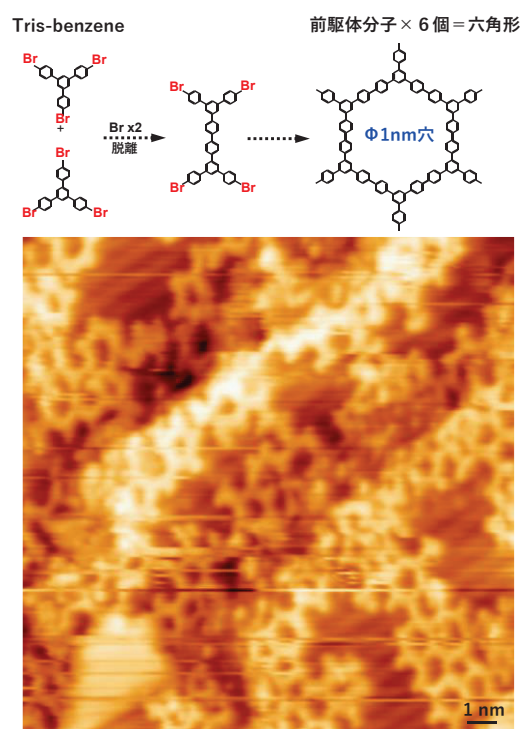


図 3 前駆体分子を用いた表面合成による二次元分子格子の作製。

- 4) S. Kezilebieke, et al. *Adv. Mater.* 33, (2021) 2006850.
- 5) Q. Fan, et al. *J. Am. Chem. Soc.* 142, (2020) 894–899.
- 6) J. F. Dienstmaier, et al. *ACS Nano* 6, (2012) 7234–7242.
- 7) J. Cai, et al. *Nature* 466, (2010) 470–473.
- 8) S. Schmaus, et al. *Nat. Nanotechnol.* 6, (2011) 185–189.
- 9) T. Miyamachi, et al. *Nat. Commun.* 3, (2012) 938.
- 10) T. K. Yamada, et al. *Surf. Sci.* 516, (2002) 179–190.
- 11) T. K. Yamada, et al. *Phys. Rev. Lett.* 90, (2003) 056803.
- 12) T. K. Yamada, et al. *Phys. Rev. B* 94, (2016) 195437.
- 13) Y. Yamagishi, et al. *Nanotechnology* 24, (2013) 395704.
- 14) H. Chen, et al. *Phys. Rev. B* 103, (2021) 085423.
- 15) E. Inami, et al. *Sci. Rep.* 8, (2018) 353.
- 16) E. Inami, et al. *J. Phys. Chem. C* 124, (2020) 3621–3631.
- 17) N. K. M. Nazriq, et al. *J. Phys. Chem. Lett.* 11, (2020) 1753–1761.
- 18) R. Nemoto et al. *J. Phys. Chem. C* 123, (2019) 18939–18950.
- 19) N. K. M. Nazriq, et al. *Appl. Surf. Sci.* 618, (2023) 156628.