

スピン偏極 STM による単一有機分子スピン偏極度導出法[†]

山田 豊和

千葉大学大学院融合科学研究科ナノサイエンス専攻 ☎ 263-8522 千葉県千葉市稲毛区弥生町 1 丁目 33

(2015 年 2 月 14 日受付; 2015 年 3 月 20 日掲載決定)

How to Get Molecular Spin-Polarization Using Spin-Polarized STM

Toyo Kazu YAMADA

Graduate School of Advanced Integration Science, Chiba University, 1-33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba 263-8522

(Received February 14, 2015 ; Accepted March 20, 2015)

1-nm-size single organic molecules have attracted as a key material to realize ultra-small spintronic devices such as single molecular giant magnetoresistance memory. The origin of such unique magnetic properties is spin-polarization vector in the single molecules induced by contacting magnetic electrodes. Atomically-resolved spin-polarized STM has been used to measure quantitatively the spin polarization; however, in this study we point out that the reported method includes crucial ambiguity. A use of normalized $(dI/dV)/T$ shows true spin polarization of the single molecules on magnetic domains.

KEYWORDS : spin-polarized STM, molecule, surface magnetism, spin polarization, normalization

1. はじめに

昨今、スマートフォンやタブレットなど、新たな情報端末の爆発的な普及により、世界全体でやりとりされる情報量は急速に増大している。さらに、これまで電子情報と縁のなかった人々への波及効果を考慮すれば、今後 10~20 年でやり取りされる情報量が桁違いに増大することは確実である。

あらゆる電子情報は 2 進数の「1」「0」で処理される。情報を記憶する材料として広く使用されているのが磁石の N-S 極である。一つの情報記憶には一つの磁石が必要である。情報量の爆発的な増大は、今後、益々の磁石需要を生む。磁石は、鉄、コバルト、ニッケルを始めとする金属材料にレアメタルなどを添加して作られている。益々の磁石需要に反して、地球に存在する資源量は限られている。そこで求められるのが磁石の微細化である。情報記憶端末として市販されているハードディスクドライブ (HDD) を例にあげる。中には直径 10 cm 程度の

ディスクがあり、この上に磁性薄膜がある。一つの磁石の大きさが $10 \times 100 \text{ nm}^2$ であれば、約 10^{12} 個 (1 テラ) の磁石を詰め込むことができる。仮に、この 1 個の磁石の大きさを $1 \times 1 \text{ nm}^2$ まで小さくできれば、同じ直径 10 cm ほどのディスクに 10^{15} 個 (1000 テラ) の情報が書き込める。このため磁石の微細化技術の研究は盛んに行われてきている。

一方で、磁石作成の低コスト化も重要である。現在使用されている磁石は、磁性金属やレアメタルなどの無機材料のみからなる。特に資源量が乏しく高価なレアメタルは低コスト化には適していない。既存の金属材料に替わる新たな磁性材料探索も急務である。

我々は、2009 年より新たな磁性情報素子の材料として軽元素のみから有機合成により作成できる単一有機分子に注目してきた¹⁻⁵⁾。軽元素は既存の金属に比べ非常に安価である。また化学的合成手法により自在に様々な機能を発現させることもできる。ただ、このような磁性原子を含まない有機分子は、これまで不純物と考えられてきた。鉄などの磁性材料表面に吸着すれば、スピン偏極度は消滅し、磁性が消える可能性があると考えられてきた。

[†] 第 34 回表面科学学術講演会 (2014 年 11 月 6 日~8 日) にて発表

E-mail : toyoyamada@faculty.chiba-u.jp

そのような有機分子であっても、原子レベルで正確に対称性を確認しながら操作することで、単一有機分子磁気伝導が磁気抵抗素子として機能することがわかってきた。このような1 nmサイズの分子を直接観察し、同時に分子を壊すことなく正確に磁気伝導測定を行うためスピン偏極走査トンネル顕微鏡 (STM) が活躍してきた^{1,3,6)}。測定環境は、超高真空中・極低温である。

単一有機分子を介する磁気伝導測定の手法を簡単に述べる。Cuなどの非磁性基板の上に磁性金属を0.2 ML程度蒸着しナノ島を作成する。この表面に超高真空中で分子を坩堝より昇華し、 $10 \times 10 \text{ nm}^2$ 範囲に1個程度吸着する。STM探針として超高真空中で加熱処理した非磁性W(110)探針が広く使用されるが、これに超高真空中で磁性薄膜を吸着させ磁性探針とする⁷⁻¹⁰⁾。難しいのはW(110)探針に磁性薄膜を無闇につけても磁性探針とならないことである。探針先端に原子テラス面がしっかりとていれば結晶異方性が効くが、探針先端が特異な形状の場合、形状異方性が強くなり、探針の磁気モーメントベクトルの向きは結晶異方性に依らなくなる。場合によって特異な対称性から探針先端のスピン偏極度が消えてしまう。

きちんと磁性探針となっていることを、基板上的ナノ磁石のSTM磁気イメージングから確認する。ナノ磁石一つ一つが磁区である(スピン偏極度ベクトルの向きが異なる)。磁性探針で dI/dV 分光像を、スピン偏極電子状態密度ピークが存在する近傍で測定すれば、磁気コントラストとして各磁石のスピン偏極分布を確認できる。またこの磁気コントラストの明暗から、各ナノ磁石のスピン偏極度ベクトルが、磁性探針のスピン偏極度ベクトルと平行・反平行であるかが判別できる。判別できれば、Fig. 1 (a)に示すように、磁性探針を慎重にナノ磁石上の単一有機分子に接近させる。接近させながら磁性探針と試料基板間の伝導測定を行う。接触する前はトンネル伝導で指数関数的に増え、接触時に通常伝導は1ケタ以上増大し安定となる。このSTM伝導測定を平行・反平行の磁気結合条件で数万回繰り返すことで、Fig. 1 (b)に示すように磁性探針と基板の間の単一分子を介する磁気伝導および磁気抵抗(MR)が得られる^{1,3,6)}。

$$\text{MR} = (R_1 - R_2) / R_2 \quad (1)$$

単一フタロシアン分子(H_2Pc)を用いた結果では、 $[\text{Co}(111)/\text{H}_2\text{Pc}/\text{Co}(111)]$ 接合は $\text{MR} = +60\%$ 、 $[\text{Fe}(110)/\text{H}_2\text{Pc}/\text{Mn}(001)]$ 接合は $\text{MR} = -50\%$ を示した^{1,3,6)}。これにより、これまで不純物とされていた磁性原子を含まない単一有機分子であっても、きちんと対称性を確認して制御できれば、新たな磁性材料として有効であることが示唆された。

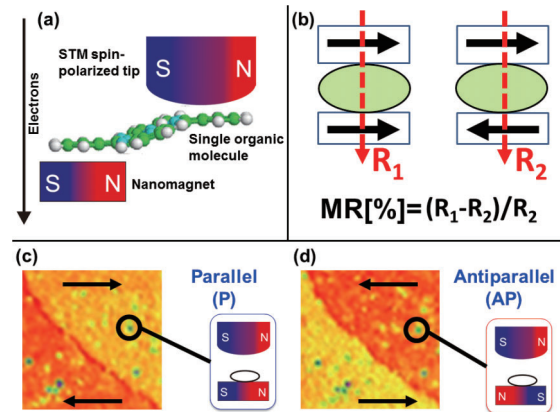


Fig. 1. (color online). (a) STM single molecular junction. (b) MR through a single molecule. (c, d) STM magnetic dI/dV imaging of single molecules on magnetic domains in parallel and antiparallel spin configurations.

新たな単一有機分子磁気伝導素子の発展のためには、この磁気伝導の原因を確認しなくてはならない。二つの磁性電極間の磁気伝導は、それぞれの磁性電極のスピン偏極度(P_1, P_2)から生じる。つまり、分子を介する伝導では、磁性金属に吸着した単一分子に誘起されるスピン偏極度が磁気伝導を支配している¹¹⁾。

$$(R_1 - R_2) / R_2 = \{2(1 - \Gamma)P_1P_2\} / \{1 + P_1P_2 + \Gamma(1 - P_1P_2)\} \quad (2)$$

なおスピンフリップ確率を Γ で示す。磁性基板に吸着した単一有機分子に誘起されたスピン偏極度ベクトルを直接測定することで、単一分子を介する磁気伝導のメカニズムが解明できる。

Fig. 1 (c)に磁性探針をもちいて得た dI/dV 像を示す。基板はbct-Mn(001)膜である。二つの磁区が明暗として確認できる。黒丸で囲った粒が単一 H_2Pc 分子である。磁場印加により試料の磁区を反転した(Fig. 1 (d))。では、この dI/dV 分光測定からいかにして分子のスピン偏極度が求まるだろうか? 一件、容易に思えるが、実際は非常に注意が必要である。これまでいくつか単一分子のスピン偏極度を求める論文が発表されてきているが、定量的で信頼できる値が得られているとは言い難い^{3,12,13)}。原因を以下に述べる。

2. スピン偏極 STM 分光の問題点

スピン偏極 STM を用いて、磁性試料のスピン偏極度を求める手法は2000年スピン偏極 STM が信頼に足る技術として認知された当初から議論されてきた^{14,15)}。その後、分光技術やロックインアンプを用いた手法の発展と普及により、広く分光測定が簡便に行えるようになっ

てきた。しかし、反動として、「得られた分光結果が定量的に何を意味するのか？」という大事な部分の理解は、ややおろそかになってしまった。結果として「異なる磁区上で磁性探針を用いて dI/dV を測定し、その差を和で割ればスピン偏極度が求まる。」という、誤った理解が普及してしまった。このようなことが成立するのは非常に限られた系のみであり、一般的に使ってはいけないのである。一般の人にもわかるようにレビュー論文などで dI/dV があたかも電子状態そのものであるという記述を、私を含め多くのスピン偏極 STM 研究者が行ってしまったのが一因である。

Fig. 2 は磁性探針を使用した際の磁性試料の STM 高さ測定を示す。矢印は試料 (P_s) と探針 (P_t) のスピン偏極度ベクトルを示す。高さは (式 3) で記述できる。ベクトルであるが、簡単のために平行・反平行の場合で考える。ベクトルからスカラーのスピン偏極度となる。平行な場合の探針試料間距離は (式 4) で、反平行な場合は (式 5) となる。つまり (式 6) のように距離は異なる。

$$z = z_o + \Delta z \vec{P}_s \vec{P}_t \quad (3)$$

$$z_P = z_o + \Delta z P_s P_t \quad (4)$$

$$z_{AP} = z_o - \Delta z P_s P_t \quad (5)$$

$$z_P \neq z_{AP} \quad (6)$$

この手法が 2000 年にスピンを原子レベルで検出できる実証結果となった¹⁵⁾。しかし、この手法では Δz の起因が複雑であり、この手法から定量的な試料スピン偏極度 (P_s) を求めることはほぼ不可能である。Fig. 2 の STM 高さ測定に代わる手法として現在幅広く使用されているのが dI/dV 分光法である。平行と反平行の場合の dI/dV はそれぞれ (式 7) と (式 8) のように記述できる。

$$dI/dV_P \propto (\rho_s^{maj} \rho_t^{maj} + \rho_s^{min} \rho_t^{min}) \exp(-\sqrt{-\emptyset \pm eV/2} z_P) \quad (7)$$

$$dI/dV_{AP} \propto (\rho_s^{maj} \rho_t^{min} + \rho_s^{min} \rho_t^{maj}) \exp(-\sqrt{\emptyset \pm eV/2} z_{AP}) \quad (8)$$

ρ_s , ρ_t は試料と探針の電子状態密度, min , maj はマイノリティとマジョリティスピン, \emptyset はトンネル障壁の高

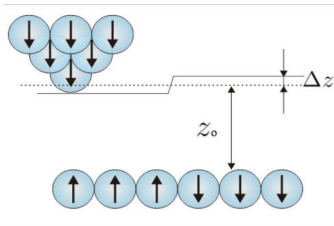


Fig. 2. (color online). Spin-dependent tip-sample separation in spin-polarized STM measurement.

さを示す。

では、どのように試料のスピン偏極度を得ることができるだろうか。一般にいわれているように、(式 7) と (式 8) の差を、(式 7) と (式 8) の和で割ればよいのだろうか (dI/dV の非対称性: $A_{dI/dV}$)。すぐに気付くように、このままでは試料スピン偏極度 (P_s) は導出できない。

しかし、もし (式 9) の条件が成立するならば、(式 10) のように、 dI/dV の非対称性 ($A_{dI/dV}$) をとることで試料スピン偏極度 (P_s) が導出できる。

$$\text{if } [z_P = z_{AP}] \quad (9)$$

$$\begin{aligned} A_{dI/dV} &= \frac{dI/dV_P - dI/dV_{AP}}{dI/dV_P + dI/dV_{AP}} \\ &= \frac{(\rho_s^{maj} \rho_t^{maj} + \rho_s^{min} \rho_t^{min}) - (\rho_s^{maj} \rho_t^{min} + \rho_s^{min} \rho_t^{maj})}{(\rho_s^{maj} \rho_t^{maj} + \rho_s^{min} \rho_t^{min}) + (\rho_s^{maj} \rho_t^{min} + \rho_s^{min} \rho_t^{maj})} \\ &= \frac{\rho_s^{maj} - \rho_s^{min}}{\rho_s^{maj} + \rho_s^{min}} \frac{\rho_t^{maj} - \rho_t^{min}}{\rho_t^{maj} + \rho_t^{min}} = P_s P_t \end{aligned} \quad (10)$$

しかし、これは「大きな矛盾」である。Fig. 2 で示したように、磁性探針をもちいて試料磁区をみれば、当然 (式 6) の関係が成立する。定量的に試料スピン偏極度 (P_s) を求める場合、(式 10) の dI/dV 非対称性 ($A_{dI/dV}$) を使ってはいけないのである¹⁶⁾。

Fig. 3 は、電子状態も探針試料間距離もスピン偏極している場合に実験で得た dI/dV 像を示す。Mn 膜の同じ場所の磁区分布を測定した像である。双方ともに +0.1 V で測定した dI/dV 像である。しかし、見て明らかにコントラストの明暗が異なる。原因は試料探針間距離が異なるからである。Fig. 3 (a) はセットポイント電圧 (V_s) が -0.5 V, Fig. 3 (b) は +0.5 V で測定した。(式 11) と (式 12) は再び平行・反平行な場合の dI/dV 表記であるが、電圧 (V および V_s) を記入した ($V > 0$ の場合)。

$$dI/dV_P(V) \propto (\rho_s^{maj}(V) \rho_t^{maj} + \rho_s^{min}(V) \rho_t^{min}) \exp(-\sqrt{\emptyset \pm eV/2} (z_o + \Delta z P_s(V) P_t)) \quad (11)$$

$$dI/dV_{AP}(V) \propto (\rho_s^{maj}(V) \rho_t^{min} + \rho_s^{min}(V) \rho_t^{maj}) \exp(-\sqrt{\emptyset \pm eV/2} (z_o + \Delta z P_s(V) P_t)) \quad (12)$$

見て分かるように、 dI/dV 内には二つの独立した電圧が

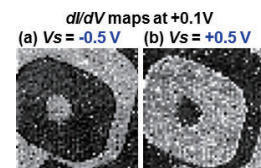


Fig. 3. (color online). Magnetic contrast reversal due to setpoint voltages (V_s) (70×70 nm, 500 pA).

存在する (V と V_s)。この効果は実験測定手法に由来する。 V と V_s の違いを dI/dV 測定の実験手法から示す。なお, feedback ON では探針試料間距離 (z) が分光測定

中に変化し, feedback OFF では探針試料間距離 (z) が固定される。

① 電圧 V_s で, まず探針試料間距離を決める (feedback ON)。ここで (式 11, 12) の指数関数の部分が決まる。

② feedback OFF (z 固定) で, 電圧 V の dI/dV 値を得る。(feedback ON 状態で, ロックインアンプを使用した dI/dV 像測定も広く利用されるが, この場合, 定量的解析は困難である。)

Fig. 4 に磁性試料のフェルミ準位近傍の majority と minority 電子状態ピークのモデルを示す。例として, 三つのセットポイント電圧 ($V_s = ①, ②, ③$) で dI/dV を測定した場合を考える。 $V_s = ①$ では $P_s > 0$, $V_s = ②$ では $P_s < 0$, $V_s = ③$ では $P_s = 0$ である。異なる V_s での $P_s(V_s)$ の違いが指数関数に影響する。Fig. 4 の表に示すように, 平行・反平行の探針試料間距離は V_s により P_s が変化し, $V_s = ①$ では $z_P > z_{AP}$, $V_s = ②$ では $z_P < z_{AP}$, $V_s = ③$ では $z_P = z_{AP}$ となる。

Fig. 5 に各場合において, この探針試料間距離が dI/dV に及ぼす影響を示す。一番左の図はスピン偏極局

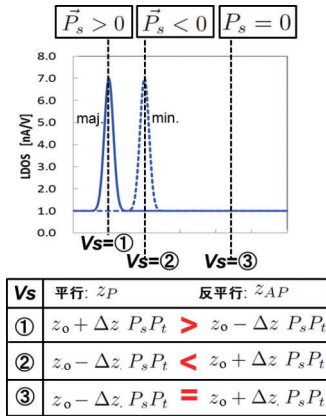


Fig. 4. (color online). Model of sample minority and majority spin local density of states (LDOS). The sample spin polarizations (P_s) are different between the setpoint voltages of 1, 2, and 3.

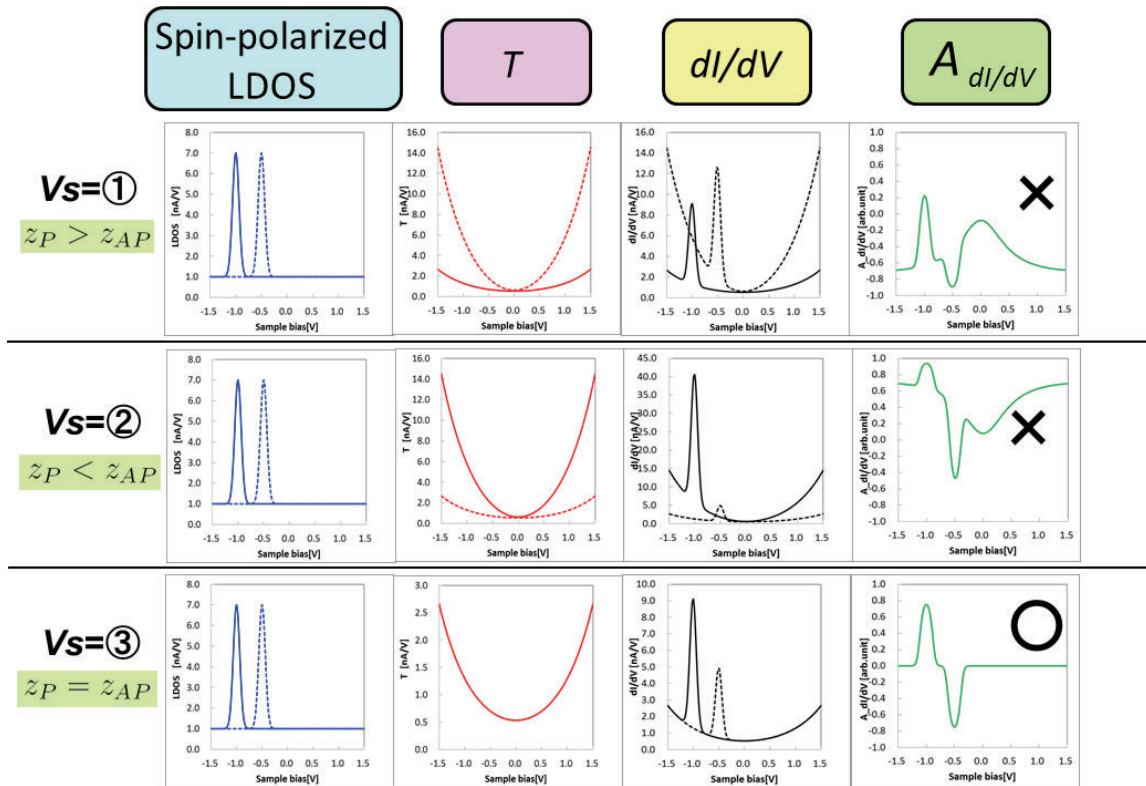


Fig. 5. (color online). Simulated dI/dV curves with a convolution of the sample spin-polarized LDOS and the tunneling probability functions (T), and also obtained dI/dV asymmetry ($A_{dI/dV}$), in the different setpoint-voltage (V_s) cases. In the LDOS, solid and dashed lines denote majority and minority states. In T and dI/dV , solid and dashed lines denote parallel and antiparallel configurations.

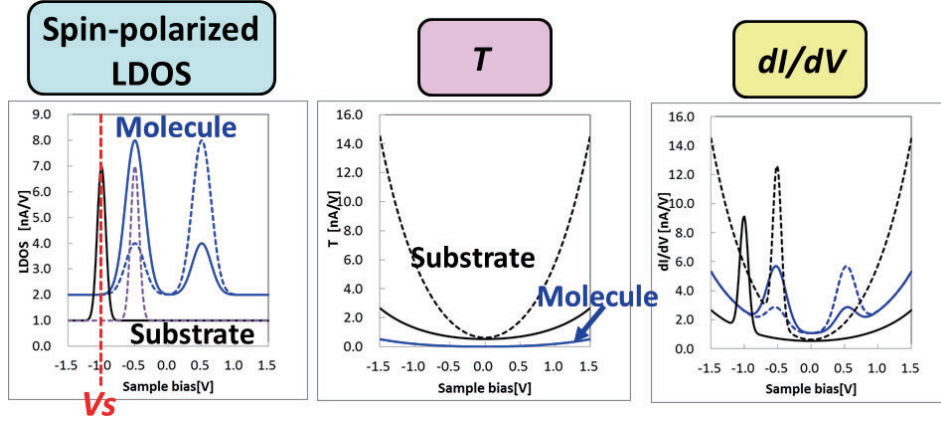


Fig. 6. (color online). Simulated dI/dV curves with a convolution of the sample spin-polarized LDOS and the tunneling probability functions (T) for single molecules on magnetic domains. In the LDOS, solid and dashed lines denote majority and minority states. In T and dI/dV , solid and dashed lines denote parallel and antiparallel configurations.

所電子状態密度 (LDOS) が示してあり, -1 V に majority, -0.5 V に minority ピークがある。左から二つ目の図は, (式 11, 12) の指数関数部分 (トンネル確率関数: T) を示す。 $V_s = \textcircled{1}$ では $z_P > z_{AP}$ であるため, 平行の T 値は小さくなり, $V_s = \textcircled{2}$ では逆に大きくなる。 $V_s = \textcircled{3}$ だけで $z_P = z_{AP}$, つまり平行・反平行で T は等しくなる。

このスピン偏極 LDOS と T の積が dI/dV である。Fig. 5 から明らかに dI/dV はセットポイント電圧 V_s により大きな影響を受けることがわかる。このセットポイント電圧による影響を考慮せずに, dI/dV の非対称性 ($A_{dI/dV}$) をとると Fig. 5 の一番右図のようになる。 $V_s = \textcircled{3}$ ($z_P = z_{AP}$) の場合のみ, (式 9, 10) が成立し, 正しい試料スピン偏極度 (P_s) が得られる。しかし, $V_s = \textcircled{1}, \textcircled{2}$ では, まったく異なる試料スピン偏極度が導かれる。残念ながら, 磁性試料では通常 $V_s = \textcircled{1}, \textcircled{2}$ である。つまり, dI/dV を用いて定量的に試料スピン偏極度を得ることは避けるべきである。

以上を踏まえて, Fig. 1 (c, d) の結果をもう一度見てみよう。この磁気像中で異なる基板磁区上の各分子の dI/dV 値は何を意味するのだろうか。この表面には (式 13-16) に示すように四つの dI/dV が存在する。

$$dI/dV_{P_{\text{基板}}}^{\text{基板}}(V) \propto (\rho_{\text{基板}}^{\text{maj}}(V) \rho_t^{\text{maj}} + \rho_{\text{基板}}^{\text{min}}(V) \rho_t^{\text{min}}) \exp(-\sqrt{\Gamma_{\text{基板}} \pm eV/2} (z_o + \Delta z P_{\text{基板}}(V_s) P_t)) \quad (13)$$

$$dI/dV_{AP_{\text{基板}}}^{\text{基板}}(V) \propto (\rho_{\text{基板}}^{\text{maj}}(V) \rho_t^{\text{min}} + \rho_{\text{基板}}^{\text{min}}(V) \rho_t^{\text{maj}}) \exp(-\sqrt{\Gamma_{\text{基板}} \pm eV/2} (z_o + \Delta z P_{\text{基板}}(V_s) P_t)) \quad (14)$$

$$dI/dV_{P_{\text{分子}}}^{\text{分子}}(V) \propto (\rho_{\text{分子}}^{\text{maj}}(V) \rho_t^{\text{maj}} + \rho_{\text{分子}}^{\text{min}}(V) \rho_t^{\text{min}}) \exp(-\sqrt{\Gamma_{\text{分子}} \pm eV/2} (z_o + \Delta z P_{\text{分子}}(V_s) P_t)) \quad (15)$$

$$dI/dV_{AP_{\text{分子}}}^{\text{分子}}(V) \propto (\rho_{\text{分子}}^{\text{maj}}(V) \rho_t^{\text{min}} + \rho_{\text{分子}}^{\text{min}}(V) \rho_t^{\text{maj}})$$

$$\exp(-\sqrt{\Gamma_{\text{分子}} \pm eV/2} (z_o + \Delta z P_{\text{分子}}(V_s) P_t)) \quad (16)$$

複雑なことに分子と基板は異種材料である。このため基板と分子の dI/dV では, 電子状態, 仕事関数, 試料探針間距離, スピン偏極度という四つのパラメータが異なる。

Fig. 6 に, 基板とは異なるスピン偏極電子状態ピークを分子が持っているとした場合の例を示す。基板と分子では仕事関数が異なるため分子と基板の T はまったく異なる。LDOS と T から四つの dI/dV 曲線を出してみた。 $V_s = -1\text{ V}$ とした。異なる基板磁区上での dI/dV 曲線, それぞれの磁区上の分子の dI/dV 曲線はすべて異なることがわかる (Fig. 6)。基板に異種材料 (今回は分子) を吸着した場合, dI/dV から基板上的異種材料のスピン偏極度を導出することは, ほぼ不可能である。では, どのようにすれば定量的なスピン情報が得られるのだろうか。

3. 定量的 STM スピン偏極度導出法

解決する手法を提言する。基板と分子では, 仕事関数, 試料探針間距離, 局所電子状態密度, スピン偏極度が異なると前述した。このうち, 仕事関数, 試料探針間距離は, 指数関数部分 (トンネル確率関数: T) に含まれる。もし, 実験より得られた dI/dV から指数関数部分 (T) を除去できれば, 電子状態密度だけを取り出すことができる。これを $(dI/dV)/T$ 規格化法とよぶ^{5, 16, 17)}。

今回, 特に磁性基板上的分子のスピン偏極度を得るためには非常に有効であると考えた。式 (17-20) に規格化 $(dI/dV)/T$ を記述する。式中には電圧 V しかなく V_s の効果を削除できる。

$$(dI/dV_P^{\text{基板}}(V))/T_P^{\text{基板}} \propto \rho_{\text{基板}}^{\text{maj}}(V)\rho_t^{\text{maj}} + \rho_{\text{基板}}^{\text{min}}(V)\rho_t^{\text{min}} \quad (17)$$

$$(dI/dV_{AP}^{\text{基板}}(V))/T_{AP}^{\text{基板}} \propto \rho_{\text{基板}}^{\text{maj}}(V)\rho_t^{\text{min}} + \rho_{\text{基板}}^{\text{min}}(V)\rho_t^{\text{maj}} \quad (18)$$

$$(dI/dV_P^{\text{分子}}(V))/T_P^{\text{分子}} \propto \rho_{\text{分子}}^{\text{maj}}(V)\rho_t^{\text{maj}} + \rho_{\text{分子}}^{\text{min}}(V)\rho_t^{\text{min}} \quad (19)$$

$$(dI/dV_{AP}^{\text{分子}}(V))/T_{AP}^{\text{分子}} \propto \rho_{\text{分子}}^{\text{maj}}(V)\rho_t^{\text{min}} + \rho_{\text{分子}}^{\text{min}}(V)\rho_t^{\text{maj}} \quad (20)$$

さらに、(式 19, 20) から平行・反平行の基板上的分子の $(dI/dV)/T$ の非対称性 ($A_{(dI/dV)/T}^{\text{分子}}$) を求めれば、(式 21) に示すように分子スピン偏極度が導出できる。

$$A_{(dI/dV)/T}^{\text{分子}} = \frac{(dI/dV_P^{\text{分子}}/T_P^{\text{分子}}) - (dI/dV_{AP}^{\text{分子}}/T_{AP}^{\text{分子}})}{(dI/dV_P^{\text{分子}}/T_P^{\text{分子}}) + (dI/dV_{AP}^{\text{分子}}/T_{AP}^{\text{分子}})} = P_{\text{分子}}Pt \quad (21)$$

しかし、なお、探針スピン偏極度 (Pt) がつきまとう。近年、スピン偏極 STM の研究は多く行われるようになってきたが、磁性探針の研究はあまり行われていない。Fe/W \sim 40%⁽⁸⁾, Mn/W \sim 9%⁽⁹⁾, Cr/W \sim 10%⁽¹⁰⁾ 程度しか情報はなく、また再現性に疑問が残る。つまり「その場」で探針スピン偏極度を知る必要がある。そこで、あらかじめスピン偏極度がわかっている基板を使う。式 (17, 18) より基板の $(dI/dV)/T$ の非対称性 ($A_{(dI/dV)/T}^{\text{基板}}$) を求め、これをさらに基板のスピン偏極度で割ることで探針スピン偏極度が求まる。そうしてついに、(式 23) から、知りたい磁性基板上的分子のスピン偏極度が求まる。

$$A_{(dI/dV)/T}^{\text{基板}} = \frac{(dI/dV_P^{\text{基板}}/T_P^{\text{基板}}) - (dI/dV_{AP}^{\text{基板}}/T_{AP}^{\text{基板}})}{(dI/dV_P^{\text{基板}}/T_P^{\text{基板}}) + (dI/dV_{AP}^{\text{基板}}/T_{AP}^{\text{基板}})} = P_{\text{基板}}Pt \quad (22)$$

$$P_{\text{分子}} = A_{(dI/dV)/T}^{\text{分子}}/Pt = A_{(dI/dV)/T}^{\text{分子}}/A_{(dI/dV)/T}^{\text{基板}}/P_{\text{基板}} \quad (23)$$

最後に、分子スピン偏極度ベクトルの求め方について議論する。(式 3) から (式 23) まで、平行・反平行という非常に大きな制約のもとで議論を行ってきた。この場合、スピン偏極度というスカラー量に落とし込めたが、現実には、スピン偏極度は「ベクトル」である。探針、基板、分子のスピン偏極度ベクトルの方向は、常に線形 (平行・反平行) であってほしいというのは研究者の勝手な思い込みであり、現実是非線形であることが普通である。いくら一軸異方性の理想的な磁性基板を持ってきても、これに吸着した分子のスピン偏極度ベクトルが基板と線形結合するとは限らない。(式 21) を記述し直せば(式 24)になる。

$$A_{(dI/dV)/T}^{\text{分子}} = \vec{P}_{\text{分子}} \cdot \vec{Pt} = (P_{\text{分子}_x}, P_{\text{分子}_y}, P_{\text{分子}_z}) \cdot (Pt_x, Pt_y, Pt_z) \quad (24)$$

3成分を一つずつ定量的に測定することで、初めて分子スピン偏極度ベクトルが求まる。Fig. 7 にスピン偏極度

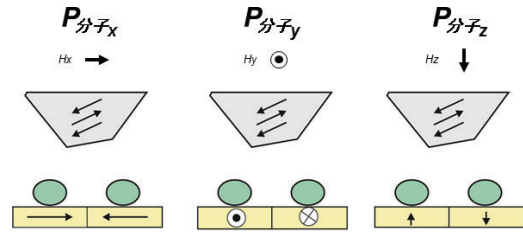


Fig. 7. (color online). Models of how to get x, y, and z components of sample spin-polarization vectors with antiferromagnetic tips and applying magnetic fields.

ベクトルの x, y, z 成分を実験的に測定する案を示す。反強磁性探針を使用する^{9,10)}。反強磁性体は外磁場印加に対して変化しないため、試料基板の磁化のみを制御できる。x, y, z 方向に磁場を印加し (H_x, H_y, H_z), それぞれで $(dI/dV)/T$ 測定することで分子のスピン偏極度ベクトルが定量的に求まる。

4. ま と め

磁性金属と接した単一有機分子に、どのようなスピン偏極度ベクトルが発現し磁気伝導に影響するメカニズムの理解は、今後の有機分子スピントロニクス発展においてきわめて重要である。本研究では、スピン偏極 STM 分光法による磁性金属基板上的単一有機分子のスピン偏極度導出法を示した。広く使用されてきたトンネル微分伝導 dI/dV では、スピン偏極度を定量的に得ることは、スピン依存探針試料間距離の影響により非常に困難であるとわかった。規格化 $(dI/dV)/T$ を使用することで初めて定量的な議論が可能となる。

謝 辞

本研究は、科学研究費補助金 (25110011, 25600012, 23681018), カシオ科学振興財団, 旭硝子財団, 畠山文化財団, 新化学発展協会の援助を受けて行われた成果である。

文 献

- 1) S. Schmaus, A. Bagrets, Y. Nahas, T.K. Yamada, A. Bork, F. Evers and W. Wulfhekel : Nat. Nanotechnol. **6**, 185 (2011).
- 2) T. Miyamachi, M. Gruber, V. Davesne, M. Bowen, S. Boukari, F. Scheurer, G. Rogez, T.K. Yamada, P. Phresser, E. Beaurepaire and W. Wulfhekel : Nat. Commun. **3**, 938 (2012).
- 3) A. Bagrets, S. Schmaus, A. Jaafar, D. Kramczynski, T.K. Yamada, M. Alouani, W. Wulfhekel and F. Evers : Nano Lett. **12**, 5131 (2012).
- 4) S. Nakashima, Y. Yamagishi, K. Oiso and T.K. Yamada :

- Jap. J. Appl. Phys. **52**, 110115 (2013).
- 5) Y. Yamagishi, S. Nakashima, K. Oiso and T.K. Yamada : Nanotechnology **24**, 395704 (2013).
 - 6) S.L. Kawahara, J. Lagoute, V. Repain, C. Chacon, Y. Girard, S. Rousset, A. Smogunov and C. Barreteau : Nano Lett. **12**, 4558 (2012).
 - 7) T. Matsuda, A. Tonomura, T.K. Yamada, D. Okuyama, N. Mizuno, A.L. Vazquez de Parga, H. van Kempen and T. Mizoguchi : IEEE Trans. on Magn. **41**, 3727 (2005).
 - 8) T. Irisawa, T.K. Yamada and T. Mizoguchi : New J. Phys. **11**, 113031 (2009).
 - 9) T.K. Yamada and A.L. Vazquez de Parga : Appl. Phys. Lett. **105**, 183109 (2014).
 - 10) S. Nagai, K. Hata, H. Oka, D. Sander and J. Kirschner : Appl. Phys. Express **7**, 025204 (2014).
 - 11) Y. Qi, D.Y. Xiag and J. Dong : Phys. Rev. B **58**, 2783 (1998).
 - 12) J. Brede, N. Atodiresei, S. Kuck, P. Lazic, V. Caciuc, Y. Morikawa, G. Hoffmann, S. Blugel and R. Wiesendanger : Phys. Rev. Lett. **105**, 047204 (2010).
 - 13) N. Atodiresei, J. Brede, P. Lazic, V. Caciuc, G. Hoffmann, R. Wiesendanger and S. Blugel : Phys. Rev. Lett. **105**, 066601 (2010).
 - 14) R. Wiesendanger : Rev. Mod. Phys. **81**, 1495 (2009).
 - 15) S. Heinze, M. Bode, A. Kubetzka, O. Pietzsch, X. Nie, S. Blügel and R. Wiesendanger : Science **288**, 1805 (2000).
 - 16) T.K. Yamada, M.M.J. Bischoff, G.M.M. Heijnen, T. Mizoguchi and H. van Kempen : Phys. Rev. Lett. **90**, 056803 (2003).
 - 17) T.K. Yamada, M.M.J. Bischoff, T. Mizoguchi and H. van Kempen : Surf. Sci. **516**, 179 (2002).