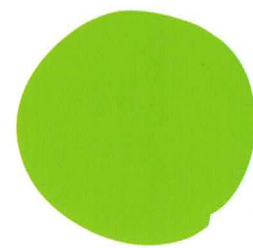


野口 研究所 時報

ISSN 0369-5131

2023



66

Annual Report of The Noguchi Institute

巻頭言 所感	白井 博史
水和を介して酵素の活性化、安定化を引き起こす低分子双性イオン性分子の開発	甲元 一也
マイクロ波の特性を生かした省電力物質製造法	有澤 光弘
スピン偏極STMによる表面磁区観察から量子磁石計測へ	山田 豊和
分子キラリティによる新奇スピントロニクス材料の開発とスピン依存電気化学の開拓	須田 理行
InAs単結晶薄膜と量子井戸ホール素子開発の経緯	柴崎 一郎
PEG化糖オキサゾリンの合成及びPEG化糖オキサゾリンの転移生成物の安定性の検証	水野 真盛
糖鎖科学データ処理基盤ツールの活用	山田 一作
低分化型胃癌細胞の腹膜播種転移に糖鎖結合分子ガレクチン-4が関与する	井手尾 浩子
2022年度活動概要	杉 智和
研究所の概要	三瓶 昭彦
野口遵研究助成金／野口遵賞	
2022年度誌上発表論文抄録集	

スピン偏極STMによる表面磁区観察から量子磁石計測へ

Spin-polarized STM study from surface magnetic imaging to quantum magnet measuring

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イ研究センター 山田 豊和
Toyo Kazu YAMADA

1. はじめに

世界で日々やり取りされる情報量は、4G (LTE) 社会では1 Gbps (10^9 bit/s)、7.2 EB/month (10^{18} bites/month) であったものが、5G社会では20 Gbps、50 EB/month にまで増大する。5G社会の発展に伴い毎年世界を飛び交う情報量は星の数ほどの 10^{21} (ゼタ) 個まで増える (NTT docomo)。

パソコンやスマホ等の情報端末で交わされる全ての情報は二進法の「1」と「0」に変換され、磁石NS極の向きで記憶されている。データセンターのハードディスクドライブ (HDD) 内には直径約3 nm (3×10^{-9} m) の強磁性微粒子が敷き詰められている。この微粒子に磁場を印加すると大きさ約20-50 nm の磁区ができる [1,2]。一軸異方性の磁石を用いることで磁区は二方向のみを向く。NSで「1」、SNで「0」の磁石の方向で情報が保存できる (図1)。

情報量が今後増加するという事は、資源量と情報保存に要する電力が増大し、地球環境は悪化する。情報と環境の両者を両立させ、持続可能社会を実現する一つの有効な手法が、磁石をさらに微細化する新たな技術や磁性材料の開発である。

現在、磁石は主に薄膜内の磁区として応用上利用されている。どこまで磁石は小さくできるのか？しばしば、 $K_u V > 70 k_B T$ が聞かれる [3]。磁気異方性 (K_u) と体積 (V)

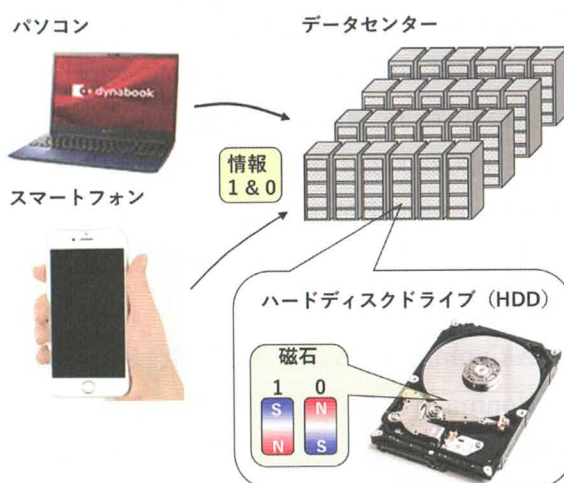


図1. 超情報社会と持続可能社会の両立に不可欠な磁石微細化

の積によるエネルギー量が、熱揺らぎエネルギー (k_B ボルツマン定数と T 温度の積) の70倍以上ほしいのが磁気素子を作製する際の考えである。すると、原子数百個は必要と計算できる。

そこで、原子数は数百個以上であるが、厚さは原子レベルまで薄い二次元磁石が開発された。スキルミオンから始まり原子層磁石の開発も活発化している [4-6]。原子層磁石は現在FeGeTe磁石でキュリー温度200 Kを超えてきた [7]。室温を超える磁石開発が期待される。

一方で、磁性体を1個の原子まで小さくすると、図2が示すように電子バンドではなく、軌道の中に入る1個1個の電子スピンのアク

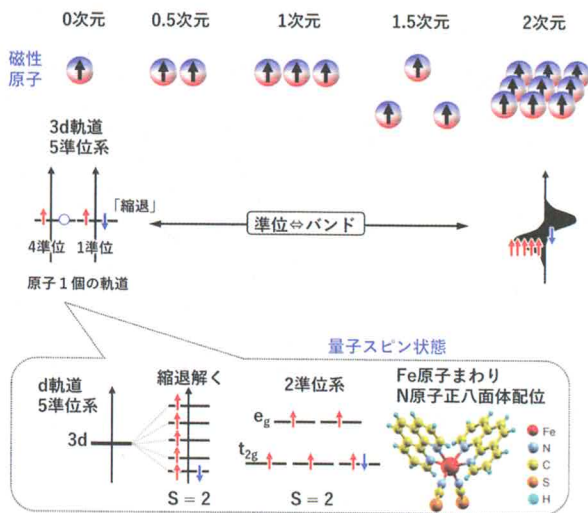


図2. 磁性原子の量子スピン状態

セスできるようになる。図2は、自由な3d遷移金属原子の五重縮退が、原子回りの異種原子配位による結晶場や配位子場により解ける様子を示す。例として、中心Fe原子周りに六個のN原子を正八面体配位させたスピנקロスオーバー分子内のFe原子の軌道は t_{2g} と e_g の二準位に分裂する。磁気相転移物質として広く研究されてきた [8-10]。有機分子を量子磁石として扱う研究は「分子磁性」 [11] や「強相関電子系の磁性」 [12] の分野で活発に研究されてきた (図2)。縮退が解けた各軌道の電子スピン状態は量子力学の波動関数で記述できるため、量子スピン材料として取り扱える。ハニカム格子二次元磁性体 α - RuCl_3 は、キタエフ相互作用を持ち磁場中で量子スピン液体の基底状態を持つと期待される物質である [13-15]。4d遷移金属原子周りに三回対称配位したCl原子が軌道を制御している。

2. 概要

本総説では、原子分解能でその場観察と計測が行える「スピン偏極走査トンネル顕微鏡 (SP-STM)」による、微小磁性体の磁気構造および量子磁石研究の経緯を以下の順で紹介する：SP-STM計測の紹介、SP-STMによる表面磁区観察から量子磁石の計測例、有機分

子磁石による量子スピン計測の例、基板と量子磁石の電子的結合を切る工夫、表面場を活用した新たな二次元格子磁石。

3. スピン偏極走査トンネル顕微鏡

最初に、スピン偏極走査トンネル顕微鏡 (SP-STM [16,17]) に関して簡単に説明する。図3にSP-STM測定モデルを示す。

STMは、探針を試料表面に約0.5-1.0 nmま

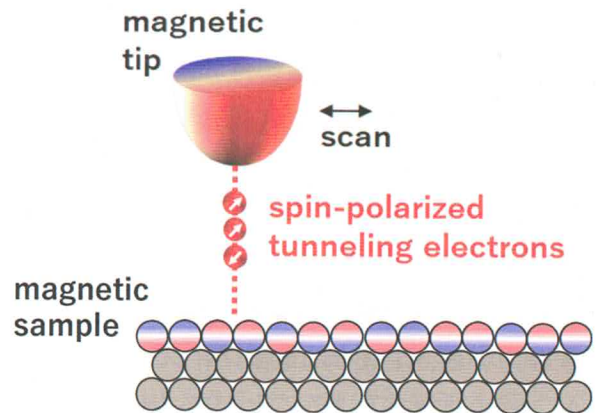


図3. スピン偏極走査トンネル顕微鏡(SP-STM)の概要

で接近させ、電圧を探針と試料の間に印加する。通常1 mV - 3000 mVを印加する。すると、量子力学のトンネル効果により、探針と試料間は離れているにも関わらず、電子がトンネル障壁をすり抜ける。これが「トンネル電流」である。試料に正電圧を印加すると、探針フェルミ準位から試料非占有準位にトンネル電子が流れる。負電圧を印加すると、逆に試料フェルミ準位から探針非占有状態にトンネル電子が流れる。

この微量なトンネル電流 (通常、1 pA から数nA) を計測し電圧信号に変換し増幅する。STM形状像は、トンネル電流が設定値になるようにフィードバックを探針のXYZ方向に取り付けてある圧電ピエゾ素子に印加し、探針先端位置を制御する。STM形状を取得する際は、各画素位置で以下が実施され画像ができる。パソコンのソフトウェアから

制御機器を介してXY圧電素子に電圧を印加して探針先端を1 pm (= 10^{-12} m) 精度で画素位置に移動する。移動した場所で、トンネル電流が設定値となるようにZ方向のピエゾ素子が伸縮する。Z方向の圧電素子への印加電圧値を各画素でプロットしたものが、STM形状像である。

STMが原子分解能（原子の大きさ約100 pmの1/100の空間分解能）を有する理由は、量子力学の井戸型ポテンシャル問題に由来する。井戸の中（=探針と試料の間）に存在する波動関数の存在確率密度が $\exp(-2\kappa z)$ に比例するためである。減衰係数 κ は $\sqrt{(2m\phi)/\hbar} \approx 100 \text{ pm}^{-1}$ である（ m : 電子質量、 ϕ : 仕事関数、 \hbar : プランク定数 $\div 2\pi$ ）。僅か1 pmの位置変化が電流では指数関数的に変化するため、高感度で試料の起伏変化を検出できる。なお、STMでは電流ノイズはfA (= 10^{-12} A) レベルまで下げることが望ましい。

SP-STMで、通常のSTMと異なる点は探針として磁性探針、正確には探針フェルミ準位近傍の電子状態がスピン偏極している探針を用いる点である。これまでに開発されたSP-STM探針の一覧を図4に示す [18]。

強磁性磁石を化学エッチングして尖らせると磁性探針にはなるがSP-STM探針としては不向きである（磁気力顕微鏡MFMとしては有効）。漏れ磁場が試料に印加し試料スピンの変化する事や、外磁場印加時に探針に磁歪が生じ安定なSTM測定妨げとなる。

一方、反強磁性バルクCr探針は、漏れ磁場がなく外部磁場印加も可能なため比較的普及している [19,20]。ただし、Cr線は市販されていないためCr薄板を削り出して化学エッチングするか、Cr塊を粉碎し尖った粒を探針ホルダーに固定し探針とするしかない。

最も信頼性が高く普及しているのが、スタンダードなSTM探針の一つであるタングステン (W) 探針を用いる手法である [21-23]。ただし、真空での探針先端のみの加熱機構が

必要となる。探針先端約2-3 mmまで接近させたフィラメントからの熱電子を探針先端のみに衝突させ2000 Kまで加熱し（フラッシング）W探針表面の酸化膜を昇華し除去する [21]。さらに約40 Watts以上加熱すると、W探針先端だけが溶け曲率半径を100 nm以上にできる。平坦で清浄なW探針先端に超高真空中で磁性膜を製膜する。Fe膜 [24]、Mn膜 [25]、Cr膜 [16] が広く使用されてきた（図4中部）。

他にもSTM測定中に探針試料間に5-10 Vの電界パルスを印加し、試料の磁性膜を探針先端に製膜する手法も開発された [26]。非線形な磁気結合しているスキルミオンのような試料であれば、異方性磁気抵抗効果のため非磁性W探針でも磁気コントラストが観察できる [4,6]。図4一番右部に示す、極低温において磁性原子1個を探針先端に吸着し、探針先端で磁性原子の磁気異方性が十分強ければSP-STM探針となる。

4. SP-STM研究の発展と推移

図4に示すSP-STM探針を用いて、多くの微小磁性体の研究が2000年以降実施されてきた。2000年代のSP-STM研究の中心は、磁性薄膜の磁区構造観察であった。図5の左側に示すCu(111)上の三角形Co bilayer島の面直磁区（低温）や [27]、強磁性Fe(001)上の層間反強磁性Mn薄膜の面内磁区構造（室温）が観察された [28-32]。SP-STMでは形状像と同時に磁気像を計測できる。図5では磁気像中の明暗コントラストが試料磁化ベクトル方向を反映する。明るい場所のスピン偏極度ベクトルは、探針スピン偏極度ベクトルと平行、暗い場所は反平行である。

SP-STMが検出するには、印加した電圧位置での探針と試料間の電子スピン遷移確率である。図3モデルのように、磁性探針であれば、探針フェルミ準位の電子状態密度はスピン偏極する。スピン偏極度は、majority spin 状

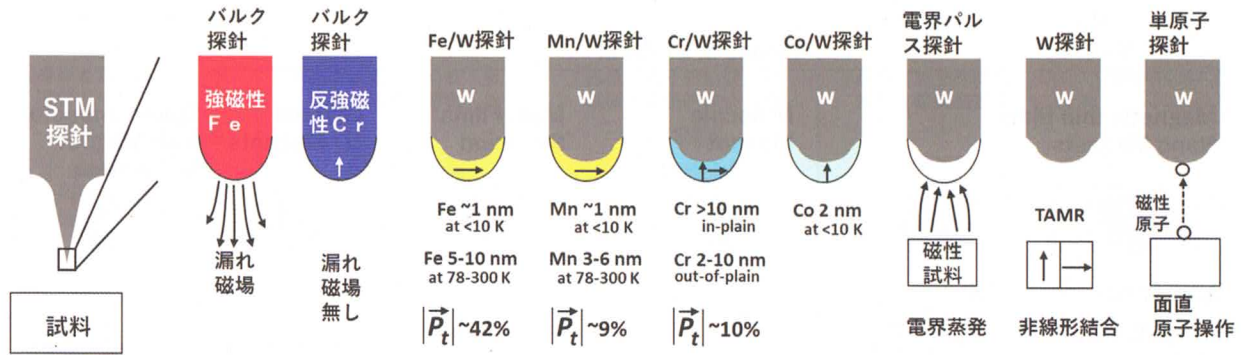


図4. SP-STM探針の開発の歴史

態と minority spin 状態の差を、両者の和で割った次元を持たない物理量である。電子軌道は XYZ 方向の三次元に空間分布しているため、スピン偏極度は「ベクトル」である。

図3モデルで示す、磁性探針と磁性試料間に流れるスピン偏極トンネル電流量は、探針スピン偏極度ベクトル (P_t) と試料スピン偏極度ベクトル (P_s) の内積に比例する。磁気像中の明暗コントラストは、試料表面各位置のスピン角度 θ に対して $\cos \theta$ で変化するため、SP-STM 磁気像から試料スピンベクトルが分かる。

2008年以降、STM研究は「量子磁石」の研究に推移していった [8,27,33-40] (図5)。当初、1個の磁性原子の量子スピン状態を観る研究はSTM非弾性トンネル分光法を用いて実施された [41]。測定は全て極低温で実施された。理由は、1個の原子は、基板表面を容易に熱拡散するためである。その結果、常に基板の結晶場が原子に作用し、複雑な電子軌道を持つことが分かった。一方で、磁性原子はバルクに比べ遥かに強い結晶異方性を持つことが分かった [42]。

1個の原子よりも強固で、熱拡散しても量子磁石としての機能を保持できる材料として期待されたのが有機分子磁石である。

有機分子は、当初、磁性探針と磁性試料間のスピン偏極電流を介するスペーサー層として注目された。例えば、フタロシアニン単分子を図5左部の三角形Co島に吸着した。こ

れに磁性探針を接触させ伝導計測したところ、磁気抵抗比約60%を得た [27]。同様にMn膜上の単一分子でも50%程度の磁気抵抗比を得た [33]。

その後、1個の磁性原子が分子の中に入った分子磁石が注目され始めた (図5中部)。図2で示したスピントロニクス分子もその一例である。磁性原子周りに対称的に軽元素を配位させることで3d軌道の縮退を解く。

この量子磁石のSTM分光実験でしばしば観測されるのが、フェルミ準位近傍に現れる鋭いピークである (図5中部)。近藤共鳴である [34,43]。近藤共鳴の発現は、分子内の磁性原子が $S=1/2$ の不対電子を持つことを意味する。不対電子を持つ有機分子を貴金属表面上に吸着すると、不対電子スピンと伝導電子が反強磁性的に結合し、磁性原子を遮蔽 (screening) する。つまり、近藤共鳴の観測は、磁性原子・分子が量子磁石であることを示唆するが、磁性原子自体は伝導電子で遮蔽されてしまい外部からアクセスできない。このことは、量子磁石そのものの量子スピン特性を発現するには、伝導電子は除外しなくてはならないことを示唆する。

2010年以降、有機分子磁石と並行して発展してきたのが、スキルミオン [4-6] や原子層磁石 [7,44,45] などの二次元磁石である。

いくら高い磁気異方性を持つ1個の磁性原子であっても、熱拡散で容易に動くため実用化には程遠い。そこで考えだされたのがスキ

Trends in SP-STM

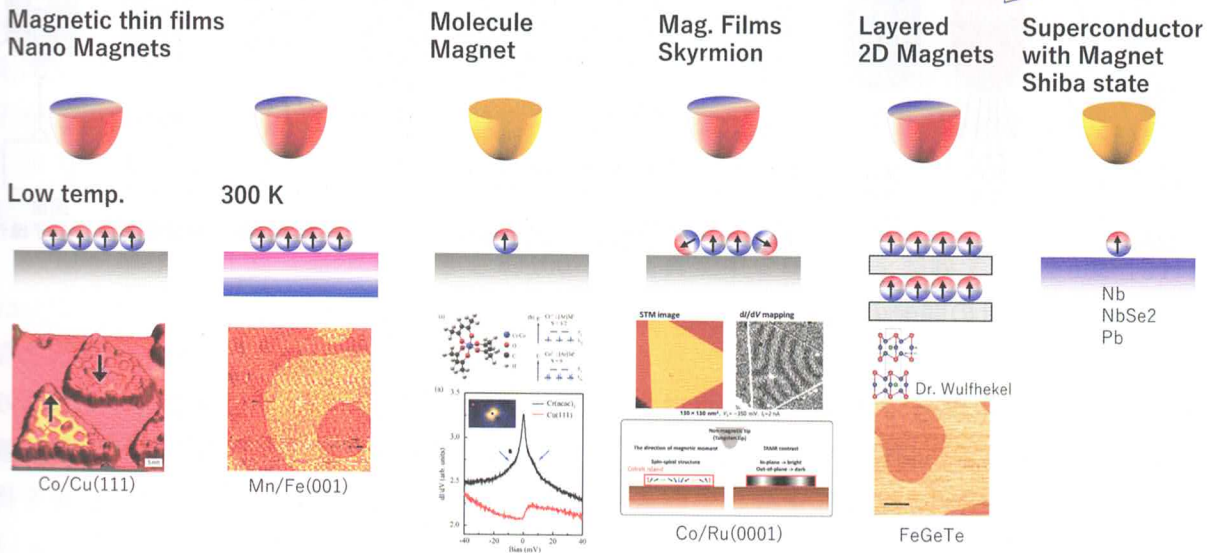


図5. SP-STM研究の経緯

ルミオンである。原子レベルに薄いながら1個の磁区を数百個からなる非線形磁気結合した磁性原子で構成し、さらにトポロジカル効果でスキルミオンの磁性は保護される。不純物等による磁気構造の乱れが無い場合応用展開も期待できる。

● スキルミオンは、Ru(0001)のような重金属上のCo薄膜内で生じる（図5中部）。Coは強磁性磁石である。最隣接原子間の磁気結合は本来平行である。しかし、基板から強いスピン軌道相互作用がかかると、この原子間で非線形磁気結合した方が安定になる場合がある。これがスキルミオンである。

● 原子層磁石 [7,44,45] も二次元磁石である。化学気相成長法によって合成できる。数十 μm から数mmサイズのバルク結晶である。グラフェンのように剥離できるため、セロテープで大気剥離を繰り返せば単原子厚さの二次元磁石ができる。

● 図5右部にFeGeTe原子層磁石で計測したSP-STM磁気像を示す。大きさ数百nmの強磁性磁区が明暗コントラストで確認できる。同じ層内でFe原子は強磁性的に面内結合しているが、面直方向には、GeとTeの原子層

で分断されている。Te層とTe層の間は弱いvan der Waals結合であるため、ここで剥離が生じる。つまり、原子層磁石の表面は常にハロゲン元素またはカルコゲン元素であり、磁性原子層は表面下にある。

2015年以降、磁性原子や有機分子磁石の量子磁石を超伝導基板に吸着しSP-STM測定を行う研究が急速に発展した [46,47]（図5右部）。量子コンピューターの基盤と期待されるマヨラナ準粒子が、超伝導基板上の量子磁石で発現すると予見されたためである [48]（なお現在では欧米でのマヨラナブームは沈静化している）。

超伝導では、電子は対を形成する（クーパ対）。この電子対もアップスピンとダウンスピンの組み合わせである。ペアとなる電子同士は数十nmも離れているが引力が働き対を形成している（BCS理論）。電子と電子が結合して対をなすため、結合軌道と反結合軌道がフェルミ準位の上下にでき、その間の超伝導ギャップ幅は約1 meVである。

量子磁石の電子スピン($S=1/2$)がこの電子対のスピンと相互作用する。そうすると、超伝導ギャップ内に新たな状態ができる。電子

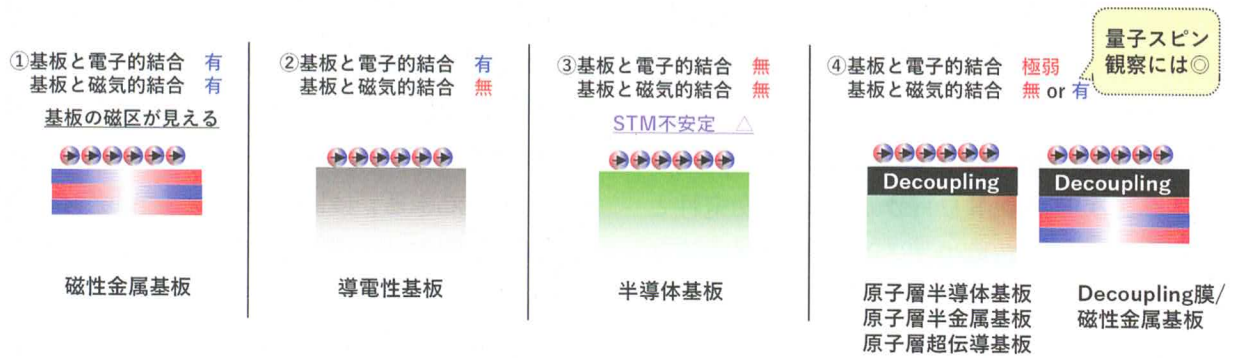


図6. 基板からの電子的結合の切断による磁性体本来の磁気特性を測定できる基板の開発

対から1個の電子を取ったものと、正孔対に1個の電子を与えたものは等価であるため、この新たな状態は電子ともホールとも判別できない。準粒子である。Yu-Shiba-Rusinov状態と呼ばれ、現在も活発な研究が続いている[49-52]。

5. 基板からの電子的結合の切断

SP-STMが2000年に誕生後、磁性薄膜の磁区観察から始まり、磁性原子や有機分子磁石の量子磁石へと研究対象が移ってきた。これらの研究から浮かび上がってきた課題の一つが、磁性膜や量子磁石を基板に置いた際、基板の影響を大きく受けてしまう点である。

図6に、SP-STMによる磁性物質研究で使われてきた基板の変遷を示す。当初は、①の磁性金属基板上に成膜した磁性膜や、貴金属基板上の磁性膜の磁区観察（例、図5中のFe基板上のMn薄膜や、Cu基板上のCo薄膜）が行われた。磁性膜は、基板の結晶構造との歪や合金等の欠陥による影響を受け、新たな表面界面磁気構造を生み出すユニークさはあった。しかし、金属同士の強い電子的結合は新たな電子状態を形成するため、基板上に製膜した磁性膜本来の特性評価は不可能であった。

伝導性のある磁性金属基板に、有機分子磁石等の量子磁石を吸着しても、同様に、電子的結合が量子磁石の特性に大きな影響を与えた。Fe基板上のフタロシアニン分子の π 軌道は、鉄3d軌道と強く混成した[36,40]。ま

た非磁性の貴金属上の量子磁石は伝導電子と近藤共鳴し、量子磁石のスピンは遮蔽されてしまった[43,53]。では、基板と電子結合の無い基板を使ったらどうであろうか？③の半導体基板を使えば、吸着した量子磁石との電子的結合は切れる。非磁性半導体であれば磁氣的結合も切れる。しかし、この場合、量子磁石は弱く基板上に物理吸着しているだけで、ガス状態に近く不安定極まりない。

そこで、開発されたのが④に示す、極めて弱い電子的結合で量子磁石を基板表面に固定できる基板である。具体的には導電性基板の表面を、電子的結合を持たない数原子層厚さの半導体（または絶縁）膜でコーティングする。Ag基板上のNaCl膜[54]やMgO膜[38,55]、さらにFe基板上のMgO膜[56]が、開発されてきている。他にも、グラフェンに代表される半金属（semimetal）もdecoupling膜として機能する[57,58]。原子層物質の多くも、表面層（剥離層）はハロゲン元素かカルコゲン元素であるためdecoupling機能を有する[52,59,60]。

つまり、基板上に量子磁石を吸着した際、intrinsicな量子磁石のスピン状態を保持するには、decoupling膜が必要と分かってきた。

6. 新たな二次元量子磁石の開発へ

図1と図2で紹介した量子磁石として、2000年代から現在まで、磁性原子や有機分子磁石が主に研究されてきた。グラフェン等の原子

層物質や原子層磁石も新たな基板として開発されてきているが、これらは基板である。

新たな量子磁石の開発には、ゼロ次元である原子磁石や分子磁石ではなく、これらが連結した二次元ネットワーク磁石が熱安定性と高耐久性のため必要である。量子スピン液体材料としてバルク結晶中のハニカム格子二次元磁性体 α -RuCl₃があるが、製膜手法で二次元量子磁石が開発できれば量産化につながる。

では、どうすれば人工的に磁性原子格子を作製できるのか？我々が実施してきたのが「表面場」を用いる手法である。基板表面上で有機分子と磁性原子を混ぜることで、図7に示すような磁気格子が実現できると推測される。

当初、耐久性・平坦性の高いフタロシアニン分子やポルフィリン分子による自己組織化単分子膜 (SAMs: self-assembled monolayers) に [39]、磁性金属を蒸着する方法が提案された。Metalation (メタレーション) 法として1個の分子に1個の磁性原子をトラップできることが前提であったが、磁性原子が有機分子の下に潜り込むインターカレーション効果、有機分子内の異なる位置への磁性原子吸着による多様な分子複合体の生成、SAMsの規則配列化の破壊、など多くの問題が生じることが分かってきた [61,62]。原因は、一般的なSAMs膜の場合、分子間相互作用は弱いvan der Waals力で支配されるためである。

そこで、より強固な分子間結合を育むため

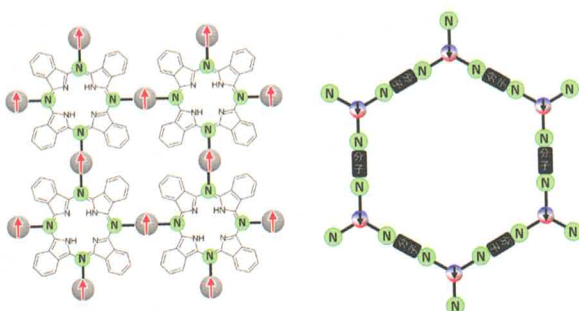


図7. 表面合成による二次元磁気格子開発

「表面合成 [63-65]」を用いた図7の磁気格子の作製が提案された。前駆体分子を基板上に吸着し加熱する事で化学反応を起こし、前駆体分子同士を連結し、巨大な二次元ネットワークができる。グラフェンナノリボンの作成等で一躍脚光を浴びた手法である [63,66-72]。二次元構造体として、主に、共有結合性有機構造体 (COF: covalent organic framework)、金属有機構造体 (MOF: metal organic frameworks)、metal-organic coordination network (MOCN)がある。

現在、COFと磁性金属、MOFの量子スピン状態など、SP-STMによる研究が実施されている。現在はまだ主に貴金属表面上での研究段階であるが、最終的にはdecoupling膜上での作製が求められる。

7. まとめ

2000年以降から現在まで、約20年にわたるSP-STMを用いた微小磁性体の研究動向に関して報告した。産業的にも科学的にも、2000年代は磁気抵抗素子の発展 (2007年ノーベル物理学賞) であったが、2010年代以降は量子情報へ大きくパラダイムシフトした (2012年 & 2022年ノーベル物理学賞)。微小磁性体に求められるニーズも、磁氣的効果から量子的効果に変化した。SP-STMは原子分解能という高い空間分解能と磁気分解能を有したため、この時代の変化にうまく適応し、優れた成果を発揮し続けている。

参考文献

1. Albrecht, T. R.; Patel, K.; Ruiz, R.; Schabes, M. E.; Wan, L.; Weller, D.; Wu, T.-W.; Bedau, D.; Dobisz, E.; Gao, H.; Grobis, M.; Hellwig, O.; Kercher, D.; Lille, J.; Marinero, E. Bit Patterned Media at 1 Tdot/in² and Beyond. *IEEE Trans. Magn.* **2013**, *49* (2), 773-778. <https://doi.org/10.1109/>

- TMAG.2012.2227303.
2. Richter, H. J.; Dobin, A. Y.; Heinonen, O.; Gao, K. Z.; V.D. Veerdonk, R. J. M.; Lynch, R. T.; Xue, J.; Weller, D.; Asselin, P.; Erden, M. F.; Brockie, R. M. Recording on Bit-Patterned Media at Densities of 1 Tb/in² and Beyond. *IEEE Trans. Magn.* **2006**, *42* (10), 2255–2260. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2006.878392>.
 3. Baltz, V.; Manchon, A.; Tsoi, M.; Moriyama, T.; Ono, T.; Tserkovnyak, Y. Antiferromagnetic Spintronics. *Rev. Mod. Phys.* **2018**, *90* (1), 015005. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.90.015005>.
 4. Hervé, M.; Dupé, B.; Lopes, R.; Böttcher, M.; Martins, M. D.; Balashov, T.; Gerhard, L.; Sinova, J.; Wulfhekel, W. Stabilizing Spin Spirals and Isolated Skyrmions at Low Magnetic Field Exploiting Vanishing Magnetic Anisotropy. *Nat. Commun.* **2018**, *9* (1), 1015. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-03240-w>.
 5. Hsu, P.-J.; Rózsa, L.; Finco, A.; Schmidt, L.; Palotás, K.; Vedmedenko, E.; Udvardi, L.; Szunyogh, L.; Kubetzka, A.; von Bergmann, K.; Wiesendanger, R. Inducing Skyrmions in Ultrathin Fe Films by Hydrogen Exposure. *Nat. Commun.* **2018**, *9* (1), 1571. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04015-z>.
 6. Mougél, L.; Buhl, P. M.; Nemoto, R.; Balashov, T.; Hervé, M.; Skolaut, J.; Yamada, T. K.; Dupé, B.; Wulfhekel, W. Instability of Skyrmions in Magnetic Fields. *Appl. Phys. Lett.* **2020**, *116* (26), 262406. <https://doi.org/10.1063/5.0013488>.
 7. Yang, H.-H.; Bansal, N.; Rüßmann, P.; Hoffmann, M.; Zhang, L.; Go, D.; Li, Q.; Haghighirad, A.-A.; Sen, K.; Blügel, S.; Le Tacon, M.; Mokrousov, Y.; Wulfhekel, W. Magnetic Domain Walls of the van Der Waals Material Fe₃GeTe₂. *2D Mater.* **2022**, *9* (2), 025022. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/ac5d0e>.
 8. Miyamachi, T.; Gruber, M.; Davesne, V.; Bowen, M.; Boukari, S.; Joly, L.; Scheurer, F.; Rogez, G.; Yamada, T. K.; Ohresser, P.; Beaurepaire, E.; Wulfhekel, W. Robust Spin Crossover and Memristance across a Single Molecule. *Nat. Commun.* **2012**, *3* (1), 938. <https://doi.org/10.1038/ncomms1940>.
 9. Johannsen, S.; Ossinger, S.; Grunwald, J.; Herman, A.; Wende, H.; Tucek, F.; Gruber, M.; Berndt, R. Spin Crossover in a Cobalt Complex on Ag(111). *Angew. Chem.* **2022**, *134* (12). <https://doi.org/10.1002/ange.202115892>.
 10. Tong, Y.; Kelaï, M.; Bairagi, K.; Repain, V.; Lagoute, J.; Girard, Y.; Rousset, S.; Boillot, M.-L.; Mallah, T.; Enachescu, C.; Bellec, A. Voltage-Induced Bistability of Single Spin-Crossover Molecules in a Two-Dimensional Monolayer. *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12* (45), 11029–11034. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.1c03271>.
 11. 小島憲道著.; 小島憲道. 分子磁性: 有機分子および金属錯体の磁性; 内田老鶴圃: Tōkyō, 2020.
 12. 上田和夫著.; 上田和夫, 磁性物理の基礎概念: 強相関電子系の磁性; 内田老鶴圃: Tōkyō, 2020.
 13. Kasahara, Y.; Ohnishi, T.; Mizukami, Y.; Tanaka, O.; Ma, S.; Sugii, K.; Kurita, N.; Tanaka, H.; Nasu, J.; Motome, Y.; Shibauchi, T.; Matsuda, Y. Majorana

- Quantization and Half-Integer Thermal Quantum Hall Effect in a Kitaev Spin Liquid. *Nature* **2018**, *559* (7713), 227–231. <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0274-0>.
14. Bauer, T.; Freitas, L. R. D.; Pereira, R. G.; Egger, R. Scanning Tunneling Spectroscopy of Majorana Zero Modes in a Kitaev Spin Liquid. *Phys. Rev. B* **2023**, *107* (5), 054432. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.107.054432>.
15. Takagi, H.; Takayama, T.; Jackeli, G.; Khaliullin, G.; Nagler, S. E. Concept and Realization of Kitaev Quantum Spin Liquids. *Nat. Rev. Phys.* **2019**, *1* (4), 264–280. <https://doi.org/10.1038/s42254-019-0038-2>.
16. Wiesendanger, R. Spin Mapping at the Nanoscale and Atomic Scale. *Rev. Mod. Phys.* **2009**, *81* (4), 1495–1550. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.81.1495>.
17. Wiesendanger, R. Introduction: Fifteen Years of Spin-Polarized Scanning Tunneling Microscopy. *Microsc. Res. Tech.* **2005**, *66* (2–3), 59–60. <https://doi.org/10.1002/jemt.20145>.
18. Yamada T. K. Spin-Polarized STM Overview and Issues for Next Developments. *J. Vac. Soc. Jpn.* **2017**, *60* (5), 159–164. <https://doi.org/10.3131/jvsj2.60.159>.
19. Corbetta, M.; Ouazi, S.; Borme, J.; Nahas, Y.; Donati, F.; Oka, H.; Wedekind, S.; Sander, D.; Kirschner, J. Magnetic Response and Spin Polarization of Bulk Cr Tips for In-Field Spin-Polarized Scanning Tunneling Microscopy. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2012**, *51*, 030208. <https://doi.org/10.1143/JJAP.51.030208>.
20. Nagai, S.; Hata, K.; Oka, H.; Sander, D.; Kirschner, J. Atomic Structure and Spin Polarization at the Apex of Tips Used in Spin-Polarized Scanning Tunneling Microscopy. *Appl. Phys. Express* **2014**, *7* (2), 025204. <https://doi.org/10.7567/APEX.7.025204>.
21. Yamada, T. K.; Abe, T.; Nazriq, N. M. K.; Irisawa, T. Electron-Bombarded <110>-Oriented Tungsten Tips for Stable Tunneling Electron Emission. *Rev. Sci. Instrum.* **2016**, *87* (3), 033703. <https://doi.org/10.1063/1.4943074>.
22. Yamaguchi, T.; Inami, E.; Goto, Y.; Sakai, Y.; Sasaki, S.; Ohno, T.; Yamada, T. K. Fabrication of Tungsten Tip Probes within 3 s by Using Flame Etching. *Rev. Sci. Instrum.* **2019**, *90* (6), 063701. <https://doi.org/10.1063/1.5085251>.
23. Goto, Y.; Suizu, R.; Noguchi, Y.; Yamada, T. K. Oxidative Vaporization Etching for Molybdenum Tip Formation in Air. *Appl. Surf. Sci.* **2021**, *542*, 148642. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148642>.
24. Irisawa, T.; Yamada, T. K.; Mizoguchi, T. Spin Polarization Vectors of Field Emitted Electrons from Fe/W Tips. *New J. Phys.* **2009**, *11* (11), 113031. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/11/11/113031>.
25. Yamada, T. K.; Vazquez de Parga, A. L. Room Temperature Spin-Polarizations of Mn-Based Antiferromagnetic Nanoelectrodes. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *105* (18), 183109. <https://doi.org/10.1063/1.4901047>.
26. Yamada, T. K.; Bischoff, M. M. J.; Mizoguchi, T.; van Kempen, H. Use of Voltage Pulses to Detect Spin-Polarized Tunneling. *Appl. Phys. Lett.*

- 2003, 82 (9), 1437–1439. <https://doi.org/10.1063/1.1556958>.
27. Schmaus, S.; Bagrets, A.; Nahas, Y.; Yamada, T. K.; Bork, A.; Bowen, M.; Beaurepaire, E.; Evers, F.; Wulfhekel, W. Giant Magnetoresistance through a Single Molecule. *Nat. Nanotechnol.* **2011**, 6 (3), 185–189. <https://doi.org/10.1038/nnano.2011.11>.
28. Yamada, T. K.; Bischoff, M. M. J.; Heijnen, G. M. M.; Mizoguchi, T.; Van Kempen, H. Origin of Magnetic Contrast in Spin-Polarized Scanning Tunneling Spectroscopy: Experiments on Ultra-Thin Mn Films. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2003**, 42 (Part 1, No. 7B), 4688–4691. <https://doi.org/10.1143/JJAP.42.4688>.
29. Yamada, T. K.; Bischoff, M. M. J.; Heijnen, G. M. M.; Mizoguchi, T.; van Kempen, H. Observation of Spin-Polarized Surface States on Ultrathin Bct Mn(001) Films by Spin-Polarized Scanning Tunneling Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 90 (5), 056803. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.90.056803>.
30. Yamada, T. K.; Robles, R.; Martinez, E.; Bischoff, M. M. J.; Vega, A.; de Parga, A. L. V.; Mizoguchi, T.; van Kempen, H. Spin-Polarized Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy Study of MnAu(001) Thin Films. *Phys. Rev. B* **2005**, 72 (1), 014410. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.014410>.
31. Yamada, T. K.; Vázquez de Parga, A. L.; Bischoff, M. M. J.; Mizoguchi, T.; van Kempen, H. Study of $c(2 \times 2)$ -MnAu(001) Layers on Mn(001) by Means of Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy. *Surf. Sci.* **2006**, 600 (5), 1048–1053. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2005.12.027>.
32. Kosuge Y.; Yamada T. K. Spin-Polarized Scanning Tunneling Microscopy Study of Non-Collinear Magnetic Coupling in Layerwise Antiferromagnetic Mn(001) Ultra-Thin Films on Fe(001) due to Interface Roughening. *Vac. Surf. Sci.* **2020**, 63 (9), 459–464. <https://doi.org/10.1380/vss.63.459>.
33. Bagrets, A.; Schmaus, S.; Jaafar, A.; Kramczynski, D.; Yamada, T. K.; Alouani, M.; Wulfhekel, W.; Evers, F. Single Molecule Magnetoresistance with Combined Antiferromagnetic and Ferromagnetic Electrodes. *Nano Lett.* **2012**, 12 (10), 5131–5136. <https://doi.org/10.1021/nl301967t>.
34. Chen, H.; Frauhammer, T.; Sasaki, S.; Yamada, T. K.; Wulfhekel, W. Interplay between Point Symmetry, Oxidation State, and the Kondo Effect in 3 d Transition Metal Acetylacetonate Molecules on Cu(111). *Phys. Rev. B* **2021**, 103 (8), 085423. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.103.085423>.
35. Wulfhekel, W.; Miyamachi, T.; Schmaus, S.; Yamada, T. K.; Takacs, A. F.; Bagrets, A.; Evers, F.; Balashov, T.; Gruber, M.; Davesne, V.; Bowen, M.; Beaurepaire, E. Spintronics with Single Molecules. In *2012 12th IEEE International Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO)*; IEEE: Birmingham, United Kingdom, 2012; pp 1–5. <https://doi.org/10.1109/NANO.2012.6322103>.
36. Yamada, T. K.; Yamagishi, Y.; Nakashima, S.; Kitaoka, Y.; Nakamura, K. Role of π - d Hybridization in a 300-K Organic-Magnetic Interface: Metal-Free

- Phthalocyanine Single Molecules on a Bcc Fe(001) Whisker. *Phys. Rev. B* **2016**, *94* (19), 195437. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.195437>.
37. Yamagishi, Y.; Nakashima, S.; Oiso, K.; Yamada, T. K. Recovery of Nanomolecular Electronic States from Tunneling Spectroscopy: LDOS of Low-Dimensional Phthalocyanine Molecular Structures on Cu(111). *Nanotechnology* **2013**, *24* (39), 395704. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/39/395704>.
38. Nakashima, S.; Yamagishi, Y.; Oiso, K.; Yamada, T. K. How Contacting Electrodes Affect Single π -Conjugated Molecular Electronic States: Local Density of States of Phthalocyanine Nanomolecules on MgO(001), Cu(111), Ag(001), Fe(001), and Mn(001). *Jpn. J. Appl. Phys.* **2013**, *52* (11R), 110115. <https://doi.org/10.7567/JJAP.52.110115>.
39. Inami, E.; Yamaguchi, M.; Yamaguchi, T.; Shimasaki, M.; Yamada, T. K. Controlled Deposition Number of Organic Molecules Using Quartz Crystal Microbalance Evaluated by Scanning Tunneling Microscopy Single-Molecule-Counting. *Anal. Chem.* **2018**, *90* (15), 8954–8959. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b01118>.
40. Inami, E.; Shimasaki, M.; Yorimitsu, H.; Yamada, T. K. Room Temperature Stable Film Formation of π -Conjugated Organic Molecules on 3d Magnetic Substrate. *Sci. Rep.* **2018**, *8* (1), 353. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-18605-2>.
41. de la Torre, B.; Švec, M.; Foti, G.; Krejčí, O.; Hapala, P.; Garcia-Lekue, A.; Frederiksen, T.; Zbořil, R.; Arnau, A.; Vázquez, H.; Jelínek, P. Submolecular Resolution by Variation of the Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy Amplitude and Its Relation to the AFM/STM Signal. *Phys. Rev. Lett.* **2017**, *119* (16), 166001. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.119.166001>.
42. Miyamachi, T.; Schuh, T.; Märkl, T.; Bresch, C.; Balashov, T.; Stöhr, A.; Karlewski, C.; André, S.; Marthaler, M.; Hoffmann, M.; Geilhufe, M.; Ostanin, S.; Hergert, W.; Mertig, I.; Schön, G.; Ernst, A.; Wulfhekel, W. Stabilizing the Magnetic Moment of Single Holmium Atoms by Symmetry. *Nature* **2013**, *503* (7475), 242–246. <https://doi.org/10.1038/nature12759>.
43. Otte, A. F.; Ternes, M.; von Bergmann, K.; Loth, S.; Brune, H.; Lutz, C. P.; Hirjibehedin, C. F.; Heinrich, A. J. The Role of Magnetic Anisotropy in the Kondo Effect. *Nat. Phys.* **2008**, *4* (11), 847–850. <https://doi.org/10.1038/nphys1072>.
44. Chen, R.; Luo, F.; Liu, Y.; Song, Y.; Dong, Y.; Wu, S.; Cao, J.; Yang, F.; N' Diaye, A.; Shafer, P.; Liu, Y.; Lou, S.; Huang, J.; Chen, X.; Fang, Z.; Wang, Q.; Jin, D.; Cheng, R.; Yuan, H.; Birgeneau, R. J.; Yao, J. Tunable Room-Temperature Ferromagnetism in Co-Doped Two-Dimensional van Der Waals ZnO. *Nat. Commun.* **2021**, *12* (1), 3952. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-24247-w>.
45. Kezilebieke, S.; Silveira, O. J.; Huda, M. N.; Vaňo, V.; Aapro, M.; Ganguli, S. C.; Lahtinen, J.; Mansell, R.; Dijken, S.; Foster, A. S.; Liljeroth, P. Electronic and Magnetic Characterization of Epitaxial CrBr₃ Monolayers on a

- Superconducting Substrate. *Adv. Mater.* **2021**, *33* (23), 2006850. <https://doi.org/10.1002/adma.202006850>.
46. Choi, S.; Choi, H. J.; Ok, J. M.; Lee, Y.; Jang, W.-J.; Lee, A. T.; Kuk, Y.; Lee, S.; Heinrich, A. J.; Cheong, S.-W.; Bang, Y.; Johnston, S.; Kim, J. S.; Lee, J. Switching Magnetism and Superconductivity with Spin-Polarized Current in Iron-Based Superconductor. *Phys. Rev. Lett.* **2017**, *119* (22), 227001. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.119.227001>.
47. Gozlini, T.; Li, Q.; Heid, R.; Nemoto, R.; Willa, R.; Yamada, T. K.; Schmalian, J.; Wulfhchel, W. Identification of Multiple-Flux-Quanta Vortices by Core States in the Two-Band Superconductor Pb. **2022**. <https://doi.org/10.48550/ARXIV.2211.08271>.
48. Nadj-Perge, S.; Drozdov, I. K.; Li, J.; Chen, H.; Jeon, S.; Seo, J.; MacDonald, A. H.; Bernevig, B. A.; Yazdani, A. Observation of Majorana Fermions in Ferromagnetic Atomic Chains on a Superconductor.
49. Cornils, L.; Kamlapure, A.; Zhou, L.; Pradhan, S.; Khajetoorians, A. A.; Fransson, J.; Wiebe, J.; Wiesendanger, R. Spin-Resolved Spectroscopy of the Yu-Shiba-Rusinov States of Individual Atoms. *Phys. Rev. Lett.* **2017**, *119* (19), 197002. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.119.197002>.
50. Ruby, M.; Peng, Y.; Von Oppen, F.; Heinrich, B. W.; Franke, K. J. Orbital Picture of Yu-Shiba-Rusinov Multiplets. *Phys. Rev. Lett.* **2016**, *117* (18), 186801. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.117.186801>.
51. Ruby, M.; Heinrich, B. W.; Peng, Y.; Von Oppen, F.; Franke, K. J. Wave-Function Hybridization in Yu-Shiba-Rusinov Dimers. *Phys. Rev. Lett.* **2018**, *120* (15), 156803. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.120.156803>.
52. Ayani, C. G.; Calleja, F.; Ibarburu, I. M.; Casado Aguilar, P.; Nazriq, N. K. M.; Yamada, T. K.; Garnica, M.; Vázquez De Parga, A. L.; Miranda, R. Switchable Molecular Functionalization of an STM Tip: From a Yu-Shiba-Rusinov Tip to a Kondo Tip. *Nanoscale* **2022**, *14* (40), 15111–15118. <https://doi.org/10.1039/D1NR08227B>.
53. Zhao, A.; Li, Q.; Chen, L.; Xiang, H.; Wang, W.; Pan, S.; Wang, B.; Xiao, X.; Yang, J.; Hou, J. G.; Zhu, Q. Controlling the Kondo Effect of an Adsorbed Magnetic Ion Through Its Chemical Bonding. *Science* **2005**, *309* (5740), 1542–1544. <https://doi.org/10.1126/science.1113449>.
54. Olsson, F. E.; Paavilainen, S.; Persson, M.; Repp, J.; Meyer, G. Multiple Charge States of Ag Atoms on Ultrathin NaCl Films. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98* (17), 176803. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.176803>.
55. Schintke, S.; Messerli, S.; Pivetta, M.; Patthey, F.; Libioulle, L.; Stengel, M.; De Vita, A.; Schneider, W.-D. Insulator at the Ultrathin Limit: MgO on Ag(001). *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87* (27), 276801. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.87.276801>.
56. K. M. Nazriq, N.; Krüger, P.; Kazu Yamada, T. Improving MgO/Fe Insulator-Metal Interface Structure through Oxygen-Precoating of Fe(0 0 1). *Appl. Surf. Sci.* **2023**, *618*,

156628. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.156628>.
57. Gao, L.; Guest, J. R.; Guisinger, N. P. Epitaxial Graphene on Cu(111). *Nano Lett.* **2010**, *10* (9), 3512–3516. <https://doi.org/10.1021/nl1016706>.
58. Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **2004**, *306* (5696), 666–669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>.
59. Chatterjee, U.; Zhao, J.; Iavarone, M.; Di Capua, R.; Castellán, J. P.; Karapetrov, G.; Malliakas, C. D.; Kanatzidis, M. G.; Claus, H.; Ruff, J. P. C.; Weber, F.; van Wezel, J.; Campuzano, J. C.; Osborn, R.; Randeria, M.; Trivedi, N.; Norman, M. R.; Rosenkranz, S. Emergence of Coherence in the Charge-Density Wave State of 2H-NbSe₂. *Nat. Commun.* **2015**, *6* (1), 6313. <https://doi.org/10.1038/ncomms7313>.
60. Yan, L.; Silveira, O. J.; Alldritt, B.; Kezilebieke, S.; Foster, A. S.; Liljeroth, P. Two-Dimensional Metal–Organic Framework on Superconducting NbSe₂. *ACS Nano* **2021**, *15* (11), 17813–17819. <https://doi.org/10.1021/acsnano.1c05986>.
61. Inami, E.; Yamaguchi, M.; Nemoto, R.; Yorimitsu, H.; Krüger, P.; Yamada, T. K. Direct Imaging of Precursor Adcomplex States during Cryogenic-Temperature On-Surface Metalation: Scanning Tunneling Microscopy Study on Porphyrin Array with Fe Adsorption at 78.5 K. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124* (6), 3621–3631. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b09795>.
62. Nemoto R.; Krüger P.; Hosokai T.; Horie M.; Kera S.; Yamada T. K. Room-Temperature Deposition of Cobalt Monolayer on (7 × 4) Crown-Ether Ring Molecular Array : Ultra-High Vacuum STM and UPS Study. *Vac. Surf. Sci.* **2020**, *63* (9), 465–469. <https://doi.org/10.1380/vss.63.465>.
63. Sun, K.; Silveira, O. J.; Ma, Y.; Hasegawa, Y.; Matsumoto, M.; Kera, S.; Krejčí, O.; Foster, A. S.; Kawai, S. On-Surface Synthesis of Disilabenzene-Bridged Covalent Organic Frameworks. *Nat. Chem.* **2022**. <https://doi.org/10.1038/s41557-022-01071-3>.
64. Chen, Z.; Berger, R.; Müllen, K.; Narita, A. On-Surface Synthesis of Graphene Nanoribbons through Solution-Processing of Monomers. *Chem. Lett.* **2017**, *46* (10), 1476–1478. <https://doi.org/10.1246/cl.170606>.
65. Gutzler, R.; Walch, H.; Eder, G.; Kloft, S.; Heckl, W. M.; Lackinger, M. Surface Mediated Synthesis of 2D Covalent Organic Frameworks: 1,3,5-Tris(4-Bromophenyl)Benzene on Graphite(001), Cu(111), and Ag(110). *Chem. Commun.* **2009**, No. 29, 4456. <https://doi.org/10.1039/b906836h>.
66. Cui, D.; Perepichka, D. F.; MacLeod, J. M.; Rosei, F. Surface-Confined Single-Layer Covalent Organic Frameworks: Design, Synthesis and Application. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49* (7), 2020–2038. <https://doi.org/10.1039/C9CS00456D>.
67. Dasgupta, A.; Rajukumar, L. P.; Rotella, C.; Lei, Y.; Terrones, M. Covalent Three-Dimensional Networks of Graphene and Carbon Nanotubes: Synthesis and Environmental Applications. *Nano*

- Today* **2017**, *12*, 116–135. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2016.12.011>.
68. de la Torre, B.; Švec, M.; Hapala, P.; Redondo, J.; Krejčí, O.; Lo, R.; Manna, D.; Sarmah, A.; Nachtigallová, D.; Tuček, J.; Błoński, P.; Otyepka, M.; Zbořil, R.; Hobza, P.; Jelínek, P. Non-Covalent Control of Spin-State in Metal-Organic Complex by Positioning on N-Doped Graphene. *Nat. Commun.* **2018**, *9* (1), 2831. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-05163-y>.
69. Dienstmaier, J. F.; Medina, D. D.; Dogru, M.; Knochel, P.; Bein, T.; Heckl, W. M.; Lackinger, M. Isorecticular Two-Dimensional Covalent Organic Frameworks Synthesized by On-Surface Condensation of Diboronic Acids. *ACS Nano* **2012**, *6* (8), 7234–7242. <https://doi.org/10.1021/nn302363d>.
70. Eichhorn, J.; Nieckarz, D.; Ochs, O.; Samanta, D.; Schmittel, M.; Szabelski, P. J.; Lackinger, M. On-Surface Ullmann Coupling: The Influence of Kinetic Reaction Parameters on the Morphology and Quality of Covalent Networks. *ACS Nano* **2014**, *8* (8), 7880–7889. <https://doi.org/10.1021/nn501567p>.
71. Grill, L.; Hecht, S. Covalent On-Surface Polymerization. *Nat. Chem.* **2020**, *12* (2), 115–130. <https://doi.org/10.1038/s41557-019-0392-9>.
72. Zhang, W.; Chen, L.; Dai, S.; Zhao, C.; Ma, C.; Wei, L.; Zhu, M.; Chong, S. Y.; Yang, H.; Liu, L.; Bai, Y.; Yu, M.; Xu, Y.; Zhu, X.-W.; Zhu, Q.; An, S.; Sprick, R. S.; Little, M. A.; Wu, X.; Jiang, S.; Wu, Y.; Zhang, Y.-B.; Tian, H.; Zhu, W.-H.; Cooper, A. I. Reconstructed Covalent Organic Frameworks. *Nature* **2022**, *604* (7904), 72–79. <https://doi.org/10.1038/s41586-022-04443-4>.