

単一分子レベルでのスピン・電気伝導制御

宮町 俊生 〈東京大学物性研究所 toshio.miyamachi@issp.u-tokyo.ac.jp〉

Manuel Gruber 〈Christian-Albrechts-Universität zu Kiel gruber@physik.uni-kiel.de〉

Eric Beaufort 〈Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg Eric.Beaufort@ipcms.unistra.fr〉

Wulf Wulfhekel 〈Karlsruher Institut für Technologie wulf.wulfhekel@kit.edu〉

単一分子で構成される分子デバイスは従来のシリコンデバイスと比較してさらなる高集積化や低消費電力化が可能であり、単一分子デバイス開発に向けて基礎、応用の両面から勢力的に研究が行われている。単一分子を利用したスイッチやメモリーはこれまで分子の形状変化に伴う電気伝導度の変化を利用してきた。電気伝導度に加えて単一分子のスピンを制御することは近年、関心が高まっている分子スピントロニクスデバイス実現のために必要不可欠である。この条件を満たす分子として我々は外場刺激（温度、圧力、磁場、電場、光等）が誘因となって分子形状が変化し、さらに分子中に含まれる遷移金属イオンのスピン状態が高スピン状態と低スピン状態の間で変化するスピנקロスオーバー（SCO）錯体に着目した。

本研究ではSCO現象を示す $\text{Fe}(1,10\text{-phenanthroline})_2(\text{NCS})_2$ [以下、Fephen] 単一分子のスピン状態、電気伝導度を極低温走査トンネル顕微鏡（STM）を用いて制御することを試みた。金属銅基板にFephen単一分子を吸着させた場合、STM構造観察からFephen単一分子は2つの分子構造をとることがわかった [分子 (I)、分子 (II)]。極低温走査トンネル分光（STS）測定による電子状態観測の結果、分子 (I) のみフェルミ準位近傍に鋭いピーク構造が現れた。観測されたピーク構造はファノ関数でよく再現されることから近藤共鳴に由来すると考えられる。近藤共鳴状態は不対スピンの存在を示唆しているため、分子 (I) は高スピン状態、近藤共鳴を示さない分子 (II) は低スピン状態と結論づけた。

STM/STS測定で得られた結果を裏付け

るため、元素選択的にFephen単一分子のスピン状態を明らかにすることが可能な放射光X線吸収分光/X線磁気円二色性（XAS/XMCD）測定を行った。金属銅基板上のFephen単一分子のFe 2p XASスペクトルは高スピン状態と低スピン状態のバルクXASスペクトルの線形結合で再現可能であった。また、高スピン状態を示すピーク構造にのみXMCDシグナルが観測された。XAS/XMCD測定により得られた結果はSTM/STS測定によって示されたFephen単一分子の高スピン状態と低スピン状態の共存を強く示唆する。

次にSTMによるスピン状態のスイッチングを試みたが、Fephen単一分子のスイッチング機能は金属銅基板との強い相互作用のため失われていることがわかった。この問題の解決策として金属銅基板に絶縁体窒化銅単原子膜を挿入し、基板と単一分子間の相互作用を弱めた。結果、STM/STS測定で金属銅基板の場合と同様に、近藤共鳴を示す分子 (α : 高スピン状態) と近藤共鳴を示さない分子 (β : 低スピン状態) が存在することがわかった。金属銅基板上とは対照的に窒化銅上ではSTMによって近藤共鳴ピーク構造の形成、消失を制御することができ、Fephen単一分子間のスピン状態のスイッチング機能は保持されていることがわかった。さらに、スピン状態スイッチングは電気伝導度スイッチングと結びついており、Fephen単一分子のスピン状態と電気伝導度の両方を制御することに成功した。観測されたスイッチング動作は可逆的かつ一意的であり、単一分子メモリーとしての条件を満たしている。

—Keywords—

近藤共鳴:

近藤効果は、多数の電子の中に局在スピンがあるときに生じる多体効果であり、低温で金属抵抗が極小を示す現象が有名である。近藤共鳴は近藤効果の表れの一つで、極低温でフェルミ面上に形成される共鳴準位を指す。微分伝導度の測定では、近藤共鳴準位と伝導体への伝導が干渉する結果、ファノ関数でよくフィットできるピークが観測される。

放射光X線吸収分光/X線磁気円二色性:

X線吸収分光はX線照射による内殻電子の励起に伴うエネルギー吸収を検出し、試料中の特定の元素周辺の原子間距離や配位構造および価数等、局所的な構造や電子状態を反映した情報を与える。さらに、磁化試料に対するX線吸収分光スペクトルの左右円偏光の差分スペクトルから（X線磁気円二色性）、元素選択的に試料のスピン・軌道磁気モーメント等、定量的な磁気情報の抽出も可能である。