

論文の内容の要旨

Thesis Summary

論文題目 基板上における低次元スピン系の構築と微視的評価

氏名 山本 駿玄

スピン系は、低次元化に伴い周辺スピンからの束縛を受けにくくなるため、量子効果を示すようになる。特に、反強磁性スピン系では、Spin-Peierls 系や Haldane 系等に代表されるスピンシングレット状態に類似した量子スピン状態が理論的に予言されており、こうした状態を実験的に観測する事が低次元スピン系における重要な課題となっている。これまでも、有機系物質を中心とする化合物スピン系において、上述の量子状態の発現が多数報告されており、現在も精力的に研究が行われている。しかし、理論的に期待されるスピン配置となるよう物質を合成する事は非常に難しく、抜本的なスピン系構築方法の実現が期待される。

こうした潮流の中、酸素分子(O₂)を用いた新しいスピン系合成法が注目され始めている。O₂は、スピン $S=1$ を持つ分子気体のため、有機系物質で作製した“枠”に O₂ を曝露/吸着させる事で、低次元スピン系を作製できる。実際、カーボンナノチューブ内に形成された一次元 O₂ 鎖は、Haldane 系となる事が実験的に示されており、量子スピン状態を生み出す材料として有力である事が知られている。そこで本研究の目的は、走査トンネル顕微鏡 (STM: scanning tunneling microscopy) の微視的操作/観測技術を用いて、原子レベルで平らな基板に吸着させた O₂ の再配置と磁氣的観測を行う事で、狙った低次元スピン系に関する量子シミュレーションを実現する事と設定した。目的達成のためのステップとして、以下の 3 項目を行ったので、その詳細を項目別に解説する。

- ① スピン偏極 STM の確立とナノサイズ Co アイランド構造の局所磁化曲線測定
- ② 擬 free-standing O₂ 格子の構築とスピン状態の微視的評価
- ③ O₂ 分子による量子シミュレーションのための装置開発

① スピン偏極 STM の確立とナノサイズ Co アイランド構造の局所磁化曲線測定

スピン偏極 STM は、トンネル磁気抵抗効果を利用して試料物質に対する局所的な磁気情報を得る技術である。これにより、原子数個で構築されたスピン系の磁気秩序/磁化曲線が測定可能となるため、量子スピン状態の直接観測手段として不可欠な手法と言える。そこでまず、スピン偏極 STM の標準試料を得る目的で、強磁性特性を示すナノサイズのコバルト (Co) アイランド構造の磁気ヒステリシス観測を行った。

Ag(111)基板に Co を蒸着し STM 観測を行うと、モアレパターンと呼ばれる超周期構造 (~1.74 nm) を持つ三回対称なアイランドが観測された。ここから、Co アイランド

の結晶構造が最密構造をとり、バルクと同じ hcp 構造ならば c 軸方向、fcc 構造ならば [111] 方向を面直方向として、Ag(111) 基板上に成長すると推定できた。ここで、面直方向に磁場印加してスピン偏極 STM による磁化曲線測定を行ったところ、各々のアイランドで磁気ヒステリシスが観測され、アイランド間で保磁力が異なる事が明らかとなった。

Co アイランドのサイズは $\Delta x \Delta y \sim 15 \times 15 \text{ nm}^2$, $\Delta z \sim 1.5 \text{ nm}$ と極めて小さく、単磁区状態となる事を考慮すると、磁気異方性が磁気ヒステリシス発現の要因と考えられる。そこで、第一原理計算により、各々のアイランドに関する磁気異方性を定量的に評価した。計算結果によると、最大の面直磁気異方性を示す hcp 構造に対して、fcc 積層が混ざり込む事(積層欠陥)で大きく磁気異方性が変化することで、アイランド間における保磁力のばらつきが説明される事が明らかとなった。また、こうした積層欠陥の有無とモアレパターンの強弱に相関がある事も導かれたため、実験的に観測されたモアレパターンの強弱が積層欠陥の存在を明示しており、上述の説明の正当性を強く示唆している。

以上のように、Ag(111) 基板上における強磁性 Co の磁化曲線測定/評価を行う事で、スピン偏極 STM の標準試料を得ると共に、Co アイランドにおける磁気ヒステリシスの起源を明らかにした。

② 擬 free-standing O₂ 格子の構築とスピン状態の微視的評価

基板表面に吸着した O₂ を用いてスピン系を作製する場合、O₂-基板間で電子のやり取りを行わない事が必要条件となる。そうした電子的な絶縁性を持ち、ほぼ free-standing な二次元 O₂ 状態を実現するのが、van der Waals 相互作用による物理吸着である。実際、冷却されたグラファイトや貴金属基板に吸着した O₂ は、本来のスピン $S=1$ を保持する事が確認されており、物理吸着が実現されていると判断できる。そこで、強磁性 Co の結晶成長と O₂ の物理吸着が両立される Ag(111) 基板を選択し、低温吸着させた O₂ における物理吸着性とスピン状態の評価を行った。

Ag(111) 基板に O₂ を低温吸着し STM 観測を行うと、分子一層からなるアイランドが観測され、“ほぼ”二等辺三角形の格子を組む事が分かった。この格子定数から、アイランドが O₂ によるものと判明し、O₂ の分子軸が基板面内を向き最密充填された状態と“ほぼ”対応する事が分かった。また、この O₂ アイランドに関して昇温脱離実験を行ったところ、先行研究で報告されているように、非常に低い脱離温度($\sim 35 \text{ K}$)を示すことから、物理吸着 O₂ が実現されている事も明らかとなった。

物理吸着 O₂ の格子定数をより詳細に評価すると、“ほぼ”二等辺三角形格子の長辺の長さが異なっており(0.421 nm, 0.435 nm)、二等辺三角形格子の鏡面对称性が破れている事が分かった。この歪んだ O₂ 格子は、グラファイトや窒化ホウ素など他の基板上でもほぼ同様に観測されるため、基板の影響である可能性は除外される。そこで、この格子歪みの原因を明らかにするため、固体 O₂ の構造を再現する相互作用パラメータを用いたモンテカルロ計算により、free-standing な二次元 O₂ 格子の最安定構造を定量的に評価した。

計算によると、van der Waals 相互作用や四極子間相互作用では鏡面对称性を破ることができないと判明し、格子歪みの誘起にスピン間相互作用が不可欠な事が明らかとなった。そこで、O₂ の格子歪みを説明できる有力なスピン状態として、反強磁性秩序状態を仮定して格子歪みを計算したところ、実験値と非常に近い格子が再現された。

ここから、物理吸着 O_2 格子にはスピン誘起格子変形が生じており、反強磁性秩序を有する可能性が高い事が明らかとなった。

以上のように、Ag(111)基板上における物理吸着 O_2 の STM 観測/評価を行う事で、 O_2 単分子層がほぼ free-standing な状態となり、分子間に有意なスピン相関を有する事が明らかとなった。

③ O_2 分子による量子シミュレーションのための装置開発

Ag(111)基板上の物理吸着 O_2 を用いる事で、擬 free-standing な低次元スピン系が構築された。そこで、この低次元スピン系に対して、強磁性 Co と同様にスピン偏極 STM による磁化曲線測定を行う事で、量子スピン状態の観測や量子シミュレーションが実現可能となるはずである。しかし、スピン偏極 STM のための強磁場環境と物理吸着のための低温吸着環境の共存には、多くの技術的な困難性を含んでおり、それを回避する装置開発が不可避となる。そこで、こうした複合環境実現のため、様々な手法の開発と評価を行った。

以上、本研究では、基板上に低次元スピン系を構築し、STM を利用した微視的な観測と評価を行う事で、構築した系のスピン状態が明らかにすると共に、スピン偏極 STM 技術と物理吸着技術の評価を行った。これらの研究により、低次元スピン系の量子シミュレーションに向けて、その実現可能性を多角的に評価した。