博士論文

基板上における低次元スピン系の構築と微視的評価

山本　駿玄

謝辞

本博士論文は、多くの方から多大なご厚意を受けて実現したものである。そのため、本文を始める前に感謝の意を綴りたい。

本論文のコバルトの研究に関しては、実に多くの方にお世話になった。所属研究室の長谷川幸雄准教授、吉田靖雄助教には、研究テーマを与えて頂いただけでなく、綿密で巧妙な実験計画を立てて頂き、論文執筆にも多くの時間を費やして頂いた。著者の先輩にあたる土居啓司氏 (現 SoftBank) には、大部分の実験の遂行と解析をして頂き、著者へ忍耐強くご指導頂いた。この研究が、出版論文の第一著者である土居啓司氏の、多大な努力により開拓されたものにも関わらず、著者の博士論文として掲載する事に快く同意して頂いた事にも、深く感謝申し上げたい。東京大学の渡邉聡教授、南谷英美講師、物質・材料研究機構の荒船竜一博士には、第一原理計算を用いた理論的考察を行って頂き、門外漢である我々の無配慮な要求にも、柔軟に忍耐強く対応して頂いた。また、論文執筆の際も多くの事をご教授頂いた。他にも、九州大学の河江達也准教授、Peter Grünberg Institute の Stefan Blügel 教授、東北大学の白木将准教授、京都工芸繊維大学の三浦良雄准教授、Hamburg 大学の Christian Hanneken 博士、Kirsten von Bergmann 博士、所属研究室の Howon Kim 博士 (現 Hamburg 大学) には、実験遂行や論文執筆にあたり多くの貴重なご助言とご配慮を頂いた。名前を上げられなかった同僚の方々も含め、深く感謝申し上げる。

本論文の酸素分子の研究に関しても、実に多くの方にお世話になった。所属研究室の長谷川幸雄准教授、吉田靖雄助教には、挑戦的な研究テーマを与えて頂いただけでなく、実験計画と実験の遂行にあたり忍耐強くご指摘頂き、論文執筆にあたっては、原稿の不備な点の指摘や改善案をご教授頂いた。理化学研究所の金有洙主任研究員、今田裕博士・みやび夫妻には、同じサンプルの実験を行っていた我々に対して、他では得られない奇抜的かつ実践的なご助言を頂いただけでなく、多忙のなか実験にもご協力頂き、論文執筆の際も多くの事をご教授頂いた。東京大学の福谷克之教授には、同じサンプルの実験を行った我々に対して、多くの貴重なご助言やご指摘を頂いただけでなく、酸素導入のための装置開発にあたり著者へ快く忍耐強くご指導頂き、論文執筆の際も貴重なご指摘を頂いた。他にも、九州大学の河江

達也准教授、東京大学の吉信淳教授、東京大学の南谷英美講師、北海道大学の國貞雄治助教、理化学研究所の數間恵弥子博士、所属研究室の Howon Kim 博士 (現 Hamburg 大学)、物性研究所の野村肇宏博士には、実験遂行や論文執筆にあたり多くの貴重なご助言とご配慮を頂いた。名前を上げられなかった同僚の方々も含め、深く感謝申し上げる。

本文の査読にあたり、東京大学の加藤岳生准教授、嶽山正二郎教授、長谷川修司教授、福谷克之教授、そして、所属研究室の長谷川幸雄准教授、吉田靖雄助教には、多くの貴重なご助言を頂いた。また、本文の全文公開に関して、各論文の共著者様から暖かいご配慮を頂いた。深く感謝申し上げる。

最後に所属研究室に関して、著者に実験物理学者への道標を与えて下さった、長谷川幸雄准教授、吉田靖雄助教、技術的なサポートをして頂いた、Howon Kim 博士、浜田雅之技術専門職員、日々切磋琢磨した OB の土居啓司氏、土師将裕博士、宮田佳典氏、後輩の蛯沢貴氏、新しい研究メンバーの Hung-Hsiang Yang 博士、大原健悟氏、秘書の石橋夏水氏、駒木美千子氏には、大変お世話になった。科学者として人として至らぬ部分の多い著者に、返しきれない程のご配慮を頂いたことに、深く感謝申し上げる。

本論文が現在の姿になったのは、これらの方々のご厚意とご支援によるものである。ここに厚く御礼申し上げる。

2017 年 2 月

山本駿玄

目 次

謝辞 **iii**

第 1 章　序論 **2**

第 2 章　実験手法 **7**

2.1　低温走査トンネル顕微鏡 (LT-STM) の概要 7

2.2　低温走査トンネル顕微鏡 (LT-STM) の基礎理論 9

2.2.1　基本概念としてのトンネル効果 9

2.2.2　トンネル効果の摂動論 11

2.2.3　トンネル電流の摂動論 16

2.2.4　トンネル電流の Landauer 理論 19

2.3　低温走査トンネル顕微鏡 (LT-STM) の応用理論 21

2.3.1　スピン偏極走査トンネル顕微鏡 (SP-STM) 21

2.3.2　非弾性トンネル分光法 (IETS) 25

2.4　低温走査トンネル顕微鏡 (LT-STM) の実験例 27

2.4.1　高空間分解能，トンネル分光，準粒子散乱 (QPI)，探針装飾 27

2.4.2　原子マニピュレーション，スピン偏極操作トンネル顕微鏡 (SP-STM)，非弾性トンネル分光法 (IETS) 30

2.5　実験環境 33

2.5.1　制御方法 33

2.5.2　シグナルとノイズ 36

第 3 章　研究 1：ナノサイズ Co アイランドの局所磁化曲線測定 **40**

3.1　ナノサイズ Co アイランドの基本的特徴と LT-STM 測定 41

3.1.1　バルク Co の基本的特徴 41

3.1.2　Co-Ag が合金化する可能性 41

3.1.3 Co アイランドの LT-STM 測定 41
3.2 ナノサイズ Co アイランドの SP-STM 測定と局所磁化曲線 44
3.2.1 Co アイランドの SP-STM 測定 44
3.2.2 Co アイランドの局所磁化曲線 46
3.3 局所磁化曲線の解析 48
3.3.1 強磁性体における磁気ヒステリシス 48
3.3.2 単磁区モデルの妥当性 50
3.3.3 単磁区モデルによる定性的評価 52
3.3.4 第一原理計算による磁気異方性の定量的評価 54
3.3.5 積層欠陥がモアレパターン強度に与える影響 57

第 4 章 研究 2：物理吸着 O_2 格子におけるスピン状態の微視的評価 60
4.1 量子スピン系と低次元 O_2 格子 61
4.1.1 スピン系の示す量子性 61
4.1.2 スピン系が量子性を示す条件 62
4.1.3 O_2 の基本的性質と低次元 O_2 格子の実験例 64
4.2 物理吸着の性質 66
4.2.1 電子的な絶縁性 67
4.2.2 高い二次元性 68
4.3 物理吸着を実現する条件 69
4.3.1 LT-STM における低温吸着と低温測定 69
4.3.2 低温吸着に特化した LT-STM 71
4.4 低温吸着 O_2 の LT-STM 測定と昇温脱離 71
4.4.1 O_2 の LT-STM 測定と物理吸着性の評価 71
4.4.2 物理吸着 O_2 の脆さ 74
4.4.3 物理吸着 O_2 の格子歪み 74
4.4.4 物理吸着 O_2 格子と基板格子の不整合 75
4.5 格子歪みの解析 76
4.5.1 鏡面対称性を破り得る相互作用 76
4.5.2 free-standing 二次元 O_2 格子のモデル計算 78
4.5.3 鏡面対称な O_2 格子の実現とスピン間相互作用 79

4.5.4 スピン間相互作用の異方性 80
4.5.5 物理吸着 O_2 の高密度相 82
4.6 物理吸着 O_2 近傍の電子状態 85
4.6.1 トンネル分光と準粒子散乱 85
4.6.2 RKKY 相互作用によるスピン間相互作用 85

第 5 章 研究 3：強磁場 LT-STM における物理吸着の実現に向けた装置開発 88
5.1 ローエンド設計と評価 88
5.1.1 冷却ステージ 88
5.1.2 物理吸着専用ホルダー 90
5.2 ミッドレンジ設計と展望 91

第 6 章 総括 95

参考文献 98

付 録 A 105
A.1 時間を含む摂動論 105
A.2 WKB 近似 106
A.3 磁場応答の小さい Co アイランドの微分コンダクタンス 107
A.4 磁気異方性関数に依存する容易軸決定 108

第1章　序論

Nature isn't classical, dammit, and if you want to make a simulation of nature you'd better make it quantum mechanical, and by golly it's a wonderful problem, because it doesn't look so easy.

R.P.Feynman

現代物性物理学の重要な課題は、物質が発現する量子性[1]を捉える事と言える。これは、理論的にも実験的にも複雑で繊細な問題を含んでおり、理論では現実的な計算コストでこうした効果を精度よく再現するモデルの開発、実験ではこうした効果を発現する物質合成や観測手法の開発が勢力的に行われている。こうした潮流の中、1980 年代に Feynman によって提案された“量子シミュレーション”という概念が、この状況に抜本的な変化を与え得るとして注目されている [Feynman (1982)]。Feynman は、量子性を示すような物質を理論計算でシミュレーションする場合、微分方程式を数値的に解く方法で正確な再現をするのは、現実的でない計算コストを伴う事を指摘した上で、予め量子力学に従う系を用意しその系でシミュレーションを行う事で、正確かつ高速にシミュレーションできる事を提案した。それ以来、こうした量子シミュレーションに相応しい制御性の高い系が探索されている [Bloch et al. (2007), Hirjibehedin et al. (2006)]。こうした中で**本研究は、量子性を示すものの捉えることが難しい低次元スピン系を、量子シミュレーションにより解明する**事を目指した一連の成果である。

そこでまず、低次元スピン系が示す量子性を理解するため、磁性研究の歴史を少し振り返る。磁性研究は古く、磁石の示す神秘的な性質の発見に端を発する。近代になると、古典電磁気学における電磁場の記述により磁石の性質は良く説明されたが、なぜ磁石になるかは未解決問題として残されていた。現在では、量子力学がこの起源の大部分を説明する事がわかり、電子が持つスピンとそれらの間の交換相互作用 $\mathcal{H} = \sum_{\langle i,j \rangle} J\boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j$ が織り成すスピン系として、良く記述される事が明らかとなっている[2]。スピンを単純なベクトルで考えれば、相互作用定数 $J < 0$ でスピンを揃える状態、$J > 0$ でスピンを互い違いに向ける状態が安定と

[1] 量子多体効果という方が現代的かもしれない。

[2] 磁気双極子間に働く静磁的相互作用は、スピン $S = \frac{1}{2}$ で一般的な原子間距離 3Å 程度の場合 ~ 0.03 K と非常に小さく、室温の熱揺らぎに耐えられない。それに対し量子力学が導く交換相互作用は、電子が接近した際に生じる電子間相互作用として記述されるため、数 K～ 数千 K の大きさとなり室温で存在する磁石を記述し得る。

なると結論され、磁石を説明できる秩序相が安定化されると期待できる。実際、J よりも温度による熱揺らぎ k_BT の方が大きい場合は、相互作用を振り切ってスピンが無秩序となる常磁性を示すが、J と同程度の k_BT となる温度で相互作用によるスピンの秩序化を示し始める事が知られており、Landau の二次相転移理論の枠内で秩序相を記述できる。よって、強磁性体や反強磁性体などは、磁化という秩序 (パラメータ) を持ったスピン系の秩序相として結論された。こうして、秩序パラメータによる特徴付けにより多くの磁性が分類されたわけだが、それと同時に、**熱揺らぎ k_BT が相互作用 J よりも十分小さいのにも関わらずなぜか秩序化しない状態**の存在が明らかとなってきた。この原因が、**スピン系の示す量子性**であり、こうしたスピン系を量子スピン系と呼ぶ。

こうしたスピン系では、なぜ秩序化しないのだろうか。これが実は、スピンを量子的に扱っていなかった事に起因している。すなわち、スピン $\boldsymbol{S}_i$ は本来演算子のため交換関係が零とならず、単純に交換できるベクトルスピンに対して補正項が発生し、この項の分だけ秩序状態よりも安定化される場合がある。これがスピン系の示す量子性の起源であり、秩序化を妨げる熱揺らぎに因んで量子揺らぎと呼ぶこともある。量子性の具体的な記述は本文第 4 章に譲るが、量子性を発現する傾向として理論的に示唆されるのは、**反強磁性相互作用を有するスピン系が低次元化される事**であり [3]、様々な量子スピン相が予言されている。そのため、この量子スピン相を実験的に観測する事がこの分野の重要な課題となっている。これまでの実験では、有機錯体を中心とした化合物スピン系において量子相発現が多数報告されており、スピンを持つ遷移金属を化合物合成でうまく配置してスピン系を作製する、巧みな手法による成果と言える [Balents (2010), Yamashita et al. (2000)]。しかし、理論的に期待されるスピン配置となるよう正確に物質を合成する事は容易ではなく、微妙な配置の違いが影響し得る量子スピン系では致命的な違いを生じ得る。そのため、**制御性良く系を変調できるような量子シミュレーションによる実験が望まれている。**

こうした潮流の中、酸素分子 (O_2) を用いた新しいスピン系合成法が注目され始めている。O_2 はスピン $S = 1$ を持つ分子気体であり、互いに反強磁性相互作用を有する Mott 系となるため、様々な物質で作製した“枠”に O_2 を封入/吸着させる事で低次元の反強磁性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 O_2 鎖は、Haldane 相と呼ばれる量子スピン状態を示す事が実験的に確認されており [Hagiwara et al. (2014)]、**O_2 は量子スピン状態を生み出す材料として有力**な事が知られている。そのため、これを平坦な基板

[3] 相互作用が低次元的にしか働かない系という意味であり、三次元物質でも一次元方向や二次元平面方向にしか相互作用が有意でなければ、低次元スピン系と考えられる。

図 1: 多孔性有機錯体で作製された“枠”に O_2 を導入し、低次元量子スピン系を作製した実験の模式図 [Kitaura et al. (2002)]。

上で行えば O_2 の二次元量子スピン系も作製可能と考えられ、この目的で実際に行われた実験が、グラファイト上に O_2 を低温吸着させ二次元スピン系を作製した研究である [Murakami (1998)]。これまでの報告では、表面に対して O_2 が“立った”状態で吸着する高密度相では、格子の歪みを伴う反強磁性秩序転移を示すのに対し、表面に対して O_2 が“寝た”状態で吸着する低密度相では、O_2 スピンが存在するにも関わらず反強磁性秩序状態も観測されない事が明らかとなっており、微妙な配置の違いがスピン状態に大きく影響する事が確認されている。よって、**O_2 配置を微調整できれば、この二次元スピン系に関して量子性の発現をコントロール可能**となるはずである。しかし、これまで用いられてきた低速電子散乱 [Heiney et al. (1983)] や磁化測定/中性子散乱 [Murakami et al. (1995)] では、試料の低密度性によりシグナル強度が非常に小さい事や、微視的測定に加えて配置の微調整を行う事が容易でない事から、低次元 O_2 スピン系が示す量子性を詳細に調べることは困難であった。

本研究で用いる走査トンネル顕微鏡 (STM: scanning tunneling microscopy) は、こうした O_2 配置の微調整と微視的測定を実現した上でその可能性を更に広げる事が可能である。すなわち、STM の原子マニピュレーション技術が O_2 の再配置を実現し、スピン偏極 STM 技術が単分子レベルでのスピン状態観測を実現するため、**STM を用いることで狙ったスピン系の構築とそのスピン状態観測を実現する量子シミュレーションが可能となる**[4]。しかし、O_2 の低温吸着技術とスピン偏極 STM 技術の両立が単純でない事から (第 4 章参照)、量子スピン系に対するこうしたシミュレーションは未だ実現されていない。そこで本研究では、STM の微視的操作/観測技術を用いた低次元スピン系に関する量子シミュレーションの実現を目的とし、O_2 の低温吸着とスピン偏極 STM 測定の実現とそれらを両立する技術開発を行った。

[4]二次元スピン系に限らず、幅広い低次元スピン系に対して量子性の発現をシミュレーションできる。

第 2 章では、STM の基本原理と具体的な測定例を示した後、本研究で用いた STM とその周辺の実験環境について説明した。ここで定式化した内容を前提として次章以降を記述する。

第 3 章では、量子シミュレーションのために作製されたスピン系に関して、原子レベルで秩序観測や局所磁化曲線測定を可能にする、スピン偏極 STM の確立過程とその成果について述べる。その中で、強磁性特性を示す Co アイランドの測定を行い、局所磁化曲線測定の結果と第一原理計算を用いた定量的評価から、ナノ磁性体の示す特徴的な磁気特性について議論している。

第 4 章では、スピン系が示す量子性とその条件を示した上で、O_2 が量子スピン系の材料として適している事を説明する。その後、基板上に成長した O_2 格子の STM 観測を示し、構造解析と Monte Carlo 法によるモデル計算から O_2 のスピン状態やスピン相関を評価している。この実験では、O_2 に特殊な吸着状態 (物理吸着) を実現させため、第 3 章で用いた装置とは異なる、物理吸着に特化した装置を用いた。

第 5 章では、スピン偏極 STM を実現した第 3 章の装置において、第 4 章の物理吸着が実現できるように改良した装置開発状況について述べる。この技術により、物理吸着とスピン偏極 STM 測定が共に実現できる装置が完成すれば、低次元スピン系の量子シミュレーションが実現されると考えられる。

第2章　実験手法

本研究における主たる実験手法は、走査トンネル顕微鏡 (STM: scanning tunneling microscopy) となる。そこでこの章では、STM の理論を具体的な測定例と共に解説した後、本研究で用いた STM とその周辺の実験環境について説明する。

2.1　低温走査トンネル顕微鏡 (LT-STM) の概要

STM は、1982 年に Binnig と Rohrer らによって発明され [Binnig et al. (1982)]、原子スケールの構造を実空間観測できる画期的な顕微鏡として、1986 年にノーベル物理学賞を受賞している。現在でも、測定できるパラメータを拡げつつ様々な進化を遂げており、ナノスケールサイエンスにおける重要な測定手段として、広く認識されている。こうした測定技術を支える根本的な物理現象は、**トンネル効果**である。

STM は、図 2 の様に先端の鋭利な金属探針と試料の間にバイアス電圧を印加しながら、探針を試料表面から数 nm 程度まで接近させた時に両者の間に流れる微小なトンネル電流を利用している。このトンネル電流は非常に強い距離依存性を持つため、トンネル電流を一定に保ちながら探針を試料表面上で二次元的に走査し、探針の表面垂直方向の変位を読み取る事で、表面の凹凸や原子構造等の実空間像を**高い空間分解能**で得る事ができる (図 2)。現在では、縦 z 方向に 1 pm、横 xy 方向に 100 pm 程度の分解能を実現している [Morgenstern et al. (2013)]。

また、トンネル電流は探針と試料の状態密度に比例するため、状態密度に特徴のない物質を探針に用いる事で、**試料の状態密度を評価**する事も可能となる [Giaever (1960), Stroscio et al. (1986)]。この技術はトンネル分光法と呼ばれ、STM を低温化することでエネルギー分解能を向上させる事が可能であり、^{4}He を用いる低温走査トンネル顕微鏡 (LT-STM: low-temperature scanning tunneling microscopy) では、1.27 meV 程度となる [1]。電子状態を観測できる光電子分光法 (PES： Photoemission spectroscopy) と比較すると、各原子位置で測定可能な空間分解能、非占有準位の測定が可能な点、そして磁場中でも測定可能な点に優位性を持つ。

以上のように、LT-STM の標準的機能として、原子スケールの空間分解能や局所的な電子状態密度の評価が実現されているが、現在では、更に幅広いパラメータの測定が標準化され

[1] 希釈冷凍機温度 ($\sim$ 38 mK) で測定できる STM では、11.4 μeV 程度となる [Assig et al. (2013)]。

図 2: STM の模式図。探針と試料表面の間に流れるトンネル電流を一定にしつつ走査する事で、原子構造の実空間像を高分解能で得られる。

つつある。例えば、欠陥周辺に形成される電子の波数 k に応じた定在波を、各エネルギーで評価して分散関係を得る**準粒子散乱法** [Hasegawa and Avouris (1993)] や、非弾性トンネル電流を測定する事で、フォノンやマグノン等の低エネルギー励起分光を行う**非弾性トンネル分光法** [Stipe et al. (1998)]、また、探針と試料との間のトンネル磁気抵抗効果を用いる事で、試料の磁気秩序を観測する**スピン偏極走査トンネル顕微鏡** [Wiesendanger et al. (1990)] や、接触領域まで探針を試料に近づける事で、試料上の原子を目的位置まで引きずって動かす**原子マニピュレーション** [Eigler et al. (1991), Manoharan et al. (2000)] 等が実現されており、今後の発展が非常に期待される。

2.2 低温走査トンネル顕微鏡 (LT-STM) の基礎理論

2.2.1 基本概念としてのトンネル効果

STM の基本概念を理解するため、真空を挟んだ金属間トンネル効果を、図 3 のような一次元 (z 方向) 箱型ポテンシャルで単純化して考える。電子の Schrödinger 方程式は、

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m_e}\frac{d^2}{dz^2}+\mathcal{V}(z)\right\}\psi(z)=E\psi(z)\,,\quad \mathcal{V}(z)=\begin{cases}0 & \text{金属}\\ \phi & \text{真空}\end{cases} \tag{1}$$

となる。ただし、$m_e, \mathcal{V}(z), E, \psi(z), \phi$ はそれぞれ、電子の質量、電子の受けるポテンシャルエネルギー、電子のエネルギー、電子の波動関数、仕事関数であり、トンネル効果の条件として、$E \ll \phi$ を仮定する。式 (1) の解は、金属中で進行波 $\psi_0 e^{-ikz}$ ($k=\frac{\sqrt{2m_eE}}{\hbar}$) となり、真空中では減衰波 $\psi_0 e^{-\chi z}$ ($\chi=\frac{\sqrt{2m_e(\phi-E)}}{\hbar}$) となる。一般解は、

$$\psi(z)=\begin{cases}e^{-ikz}+Ae^{ikz} & \text{探針}\\ Be^{-\chi z}+Ce^{\chi z} & \text{真空}\\ De^{-ikz} & \text{試料}\end{cases} \tag{2}$$

となり、波動関数の境界条件 (ψ, $\nabla\psi$ の連続性) を満たすように振幅 A, B, C, D が決定される (図 3)。トンネル電流の透過確率 $\mathcal{T}$ は、振幅 A, B, C, D が決定された式 (2) の定常状態において、入射電子に対する透過電子のフラックス割合を計算すればよいので、進行波 $\psi_0 e^{-ikz}$ のフラックスが $|\psi_0|^2\frac{\hbar k}{m_e}$ と記述される事を考慮すると、

$$\mathcal{T}=\frac{|D|^2\frac{\hbar k}{m_e}}{|1|^2\frac{\hbar k}{m_e}}=|D|^2=\left\{1+\frac{(k^2+\chi^2)^2}{4k^2\chi^2}\sinh^2\chi d\right\}^{-1}\sim\left(\frac{4k\chi}{k^2+\chi^2}\right)^2 e^{-2\chi d} \tag{3}$$

となる [2]。

非常に単純化されたモデルだが、式 (3) から多くの事が分かる。まず、**電子のトンネル確率が距離に対して指数関数的な減少**を示す事が分かる。一般的な金属の仕事関数から考えられる減衰距離 χ を計算すると、表 1 に示すように ~ 1 Å^{-1} となり、式 (3) に従う場合、1 Å の z 距離変化に対してトンネル電流が一桁程度変化する事となる。こうした、トンネル電流の強い距離依存性が、STM の高い空間分解能を実現している。

[2] トンネル領域を考慮すると、$d \sim 20$ Å, $\chi \sim 1$ Å^{-1} であり、大凡の近似として、探針と試料が十分に離れているという $\chi d \gg 1$ を仮定できる。これにより、$\left\{1+G\sinh^2\chi d\right\}^{-1}\sim\left\{\frac{G(e^{2\chi d}+e^{-2\chi d}+2)}{4}\right\}^{-1}\sim\left\{\frac{Ge^{2\chi d}}{4}\right\}^{-1}=\frac{4}{G}e^{-2\chi d}$ となる。

図 3: 真空を挟んだ探針-試料間のトンネル現象を一次元 (z 方向) 箱型ポテンシャルにおけるトンネル効果に単純化した図 (左) と、探針先端が半径 R の球形状をしていた場合の x 方向変位と z 方向変位の関係 (右)。

表 1: 単体金属の仕事関数 ϕ と ϕ から計算された減衰距離 χ

		Au[a1]	Ag[a1]	Cu[a1]	Ir[a1]	Al[a1]	W[a2]	Mo[a1]	Fe[a1]	Ni[a1]
ϕ (eV)	(111) 面	5.26	4.74	4.94	5.76	4.24	4.47	4.55	4.81	5.35
	(110) 面	5.20	4.52	4.48	5.42	4.28	5.25	4.95	5.05	5.04
	(100) 面	5.22	4.64	4.59	5.67	4.20	4.63	4.53	4.67	5.22
	平均値	5.23	4.63	4.67	5.62	4.24	5.62	4.24	4.84	5.20
χ' (Å^{-1})[a3]		1.18	1.11	1.11	1.22	1.06	1.22	1.06	1.13	1.17

[a1] [岩澤他 (2010)]

[a2] [Chen (1993)]

[a3] $\chi = \frac{\sqrt{2m_e(\phi - E)}}{\hbar} \sim \frac{\sqrt{2m_e\phi}}{\hbar} \equiv \chi'$。金属表面の有効質量を考慮すれば、もう少し小さい値になる。

また、探針の形状を図 3 のように半径 R の球形に仮定し、式 (3) を用いて探針先端近傍におけるトンネル電流の流れ方を考察する事で、xy 方向の分解能も評価する事が出来る [Quate (1986)]。探針先端から $\triangle x$ だけずれた場合の z 方向の変位を $\triangle z$ とすると、$\triangle z \simeq \frac{R\theta^2}{2} \simeq \frac{\triangle x^2}{2R}$ $(\triangle x \ll R)$ となるので、

$$\mathcal{T}(\triangle x) \simeq \left(\frac{4k\chi}{k^2+\chi^2}\right)^2 e^{-\chi\frac{\triangle x^2}{R}} \tag{4}$$

となる。これより、先端径 R が小さいほど分解能が高い事が分かり [3]、$R \simeq 10$ Å 程度の探針において、4.5 Å の x 距離変化に対してトンネル電流が一桁程度の変化が生じる。

また、トンネル確率にはエネルギー依存性も存在する。式 (3) をエネルギーに関して明示的に示すと、

$$\mathcal{T}(E') \sim 16E'(1-E')e^{-\frac{2d\sqrt{2m_e\phi}}{\hbar}\sqrt{1-E'}} \sim 16e^{-2d\,\chi' E'}e^{d\,\chi' E'} \tag{5}$$

となる。ただし、$E' \equiv \frac{E}{\phi}(\ll 1)$, $\chi' \equiv \frac{\sqrt{2m_e\phi}}{\hbar}$ である。ここから、電子のエネルギーに対して指数関数的に変化し、エネルギーの高い電子ほど透過確率が高くなる事が分かる。そのため、トンネル分光で試料状態密度を評価する場合は、**仕事関数 ϕ に対して十分に小さいエネルギー領域 $(\triangle E \ll \phi)$ でなければならない**事が分かる。実際の測定では、フィードバック制御で探針-試料間距離 d が一定となるように保ちつつ、上記の狭いエネルギー領域内 $\triangle E$ で測定を行う事が想定されるため、**トンネル確率を定数とする第 0 近似**がよく用いられる。

2.2.2 トンネル効果の摂動論

電子のトンネル効果に関しては、上述の単純化された自由粒子モデルにより透過確率 $\mathcal{T}$ を導く事で、高い距離依存性やエネルギー依存性を示す事を明らかにした。このトンネル電子からマクロな電流を導くためには、探針と試料の全状態を含めて議論しなければならない。しかし、上述の自由粒子モデルでは、探針も試料も理想的な金属の場合に限定した議論となっており、超伝導や異方的な金属試料の測定など、一般の系に対する適応性は不明瞭である。そこで、**より一般化された議論として、Bardeen により考案された Transfer Hamiltonian method** を用いて議論する [Bardeen (1961)]。この理論では、一般ポテンシャル $\mathcal{V}(z)$ を感じる電子の波動関数として WKB 関数を用いる。この一般状態に対してトンネル確率を定式化するため、探針側のポテンシャルにより探針から試料に弾性散乱 (遷移) されるモデルを設定し [4]、一次摂動の範囲での近似解を導出する。

[3] 実験的にも、探針先端を CO 等の分子で装飾すると、分解能が向上する事が知られている [Hahn and Ho (2001)]。

[4] 非弾性散乱される場合は後述する。

図 4: 探針と試料が接近した場合のポテンシャル $\mathcal{V}(\boldsymbol{r})$ の様子。探針と試料が独立状態となっている場合のポテンシャル $\mathcal{V}_T(\boldsymbol{r}), \mathcal{V}_S(\boldsymbol{r})$ を重ね合わせた状態となる。また、z 軸に対して探針領域 (T) と試料領域 (S) の色分けを行っている。

探針 (T) と試料 (S) が十分に離れており、独立状態となっている状況を想定し、各状態における電子の Schrödinger 方程式を記述すると、

$$\begin{cases} \mathcal{H}_T|\psi_\nu\rangle = E_\nu|\psi_\nu\rangle, \quad \mathcal{H}_T = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + \mathcal{V}_T(\boldsymbol{r}) \\ \mathcal{H}_S|\psi_\mu\rangle = E_\mu|\psi_\mu\rangle, \quad \mathcal{H}_S = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + \mathcal{V}_S(\boldsymbol{r}) \end{cases} \tag{6}$$

となり、探針が試料にトンネル領域まで接近した状態におけるハミルトニアンは、図 4 のように $\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + \mathcal{V}(\boldsymbol{r})$ と設定する。すると、エネルギーが保存する弾性トンネルの遷移確率は、Fermi の黄金律から、

$$\mathcal{T}_{\mu\nu} = \frac{2\pi}{\hbar}|M_{\mu\nu}|^2\delta(E_\mu - E_\nu) \tag{7}$$

と記述できる [5]。ただし、$M_{\mu\nu} = \langle\psi_\mu|\mathcal{V}_T|\psi_\nu\rangle = \langle\psi_\mu|\mathcal{H}-\mathcal{H}_S|\psi_\nu\rangle$ は、探針ポテンシャル $\mathcal{H}-\mathcal{H}_S$ により探針のある状態 $|\psi_\nu\rangle$ から試料のある状態 $|\psi_\mu\rangle$ へ遷移する際の確率の行列要素を表す。この遷移行列要素 $M_{\mu\nu}$ を計算する。

[5] ここでは、散乱の一次摂動の形式として Fermi の黄金律をいきなり導入した。これを、時間を含む摂動論から真面目に導く事もできる (付録 A.1)。第 2.2.1 節のトンネル確率とは単位が違う事に注意。

$$
\begin{aligned}
M_{\mu\nu} &\simeq \int_T \psi_\nu^*(\mathcal{H}-\mathcal{H}_S)\psi_\mu d^3\boldsymbol{r} \\
&= -\int_T \psi_\nu^* \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2\psi_\mu d^3\boldsymbol{r} + \int_T \mathcal{V}(\boldsymbol{r})\psi_\nu^*\psi_\mu d^3\boldsymbol{r} - E_\mu \int_T \psi_\nu^*\psi_\mu d^3\boldsymbol{r}
\end{aligned}
$$

ただし、積分領域 T は探針側の三次元空間を表している (図 4)[6]。ここで、試料側ポテンシャル $\mathcal{H}-\mathcal{H}_T$ は探針領域において $\simeq 0$ となるため、

$$
\begin{aligned}
0 &\simeq \int_T \psi_\mu(\mathcal{H}-\mathcal{H}_T)\psi_\nu^* d^3\boldsymbol{r} \\
&= -\int_T \psi_\mu \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2\psi_\nu^* d^3\boldsymbol{r} + \left(\int_T \mathcal{V}(\boldsymbol{r})\psi_\nu^*\psi_\mu d^3\boldsymbol{r} - E_\nu \int_T \psi_\nu^*\psi_\mu d^3\boldsymbol{r}\right) \\
&= -\int_T \psi_\mu \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2\psi_\nu^* d^3\boldsymbol{r} + \left(M_{\mu\nu}^* + \int_T \psi_\nu^* \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2\psi_\mu d^3\boldsymbol{r}\right)
\end{aligned}
$$

となる。よって、遷移行列要素 $M_{\mu\nu}$ は、以下のようになる。

$$
M_{\mu\nu} \simeq -\frac{\hbar^2}{2m_e}\int_{\partial T}\left(\psi_\mu^*\nabla\psi_\nu - \psi_\nu\nabla\psi_\mu^*\right) d^2\boldsymbol{S} \tag{8}
$$

ただし、∂T は探針領域の境界面を表す [7]。これが、**Bardeen 理論による遷移行列要素 $M_{\mu\nu}$ の定式化**であり、式 (7) に代入する事でトンネル確率を求められる。

次に、上式 (8) に WKB 関数を代入し、トンネルの遷移確率を求める [8]。第 2.2.1 節の自由粒子モデルと同様に一次元 z 方向のみを考慮し、波動関数の xy 方向成分を定数と仮定すると、∂T 近傍における探針 (T) と試料 (S) の波動関数は、

$$
\psi^i(\boldsymbol{r}) = \frac{C^i}{\sqrt{\hbar\chi_i(z)}} e^{-\int_{z_0^i}^{z}\chi_i(s)ds}, \quad \chi_i(z) = \frac{\sqrt{2m_e\{\mathcal{V}_i(a)-E^i\}}}{\hbar} \tag{9}
$$

ただし、$i=$T, S であり、境界面 ∂T における波動関数なので $[\mathcal{V}_i(z) > E^i]$、$\chi_i(z)$ は実数、C^i のみ複素定数である [9]。これを用いた式 (8) の計算準備として

$$
\psi^j\nabla_z\psi^i = \frac{C^jC^i}{\hbar}\frac{1}{\sqrt{\chi_i(z)\chi_j(z)}} e^{-\int_{z_0}^{z}\{\chi_j(s)+\chi_i(s)\}ds}\left\{-\frac{1}{2}\frac{\nabla_z\chi_i(z)}{\chi_i(z)} - \chi_i(z)\right\}
$$

[6]最初の式変形において、探針側ポテンシャル $\mathcal{H}-\mathcal{H}_S$ が試料側で $\simeq 0$ となる事から、全積分が探針領域のみでの積分に近似されている。

[7]探針先端が、xy 方向に一様な面積 Σ の正方形で、z 方向に図 4 の様なポテンシャルを有する場合、∂T は $z=d/2$ 位置における正方形 Σ に対応する。探針先端近傍 $z=d$ を ∂T とするとり方でもできるが、真空中のみで波動関数が重なると考えると、真空中を境界にとるのが妥当と考えられる。

[8]WKB 関数の形式に関しては、付録 A.2 を参照。

[9]$\psi^T=\psi_\nu$, $\psi^S=\psi_\mu$, $E^T=E_\nu$, $E^S=E_\mu$ である。

$$\chi_T(\frac{d}{2}) \simeq \frac{\sqrt{2m_e\mathcal{V}_T(\frac{d}{2})}}{\hbar} \simeq \frac{\sqrt{2m_e\phi}}{\hbar} = \chi',\ \ \chi_S(\frac{d}{2}) \simeq \chi_T(\frac{d}{2}) \qquad (\phi \gg E^i)$$

$$e^{-\int_{z_0}^{\frac{d}{2}}\{\chi_T(s)+\chi_S(s)\}ds} \simeq e^{-(\chi'+\chi')\frac{d}{2}} \simeq e^{-\chi' d} \qquad \text{(箱型ポテンシャル)}$$

となる事を用いると、最終的にトンネル確率は、

$$\mathcal{T}_{\mu\nu} \simeq \frac{C_0\Sigma_{xy}}{\chi'^6}e^{-2\chi' d}\ \ \delta(E_\mu - E_\nu) \tag{10}$$

ただし、ほぼ定数の $C_0 = \frac{\pi|C^T||C^S|\left\{\nabla_z\mathcal{V}_T(\frac{d}{2})-\nabla_z\mathcal{V}_S(\frac{d}{2})\right\}^2}{8\hbar^3}$、$\Sigma_{xy}$ は探針先端の面積である (脚注 7 参照)。このモデルにおけるトンネル確率も、指数関数的な距離依存性による高い空間分解能と、仕事関数 ϕ に対して十分に小さいエネルギー領域において、エネルギーに依存せず定数となる事が導かれる。重要な事は、このモデルでは探針内と試料内のポテンシャルは限定されていないため、一般的に成立する関係となっている事である。そのため、**トンネル確率を定数とする第 0 近似が一般的に良い近似**となる事が示され、STM 測定におけるトンネル分光法の一般性を保証している。

実は、第 2.2.1 節と同様、先程まで無視していた xy 方向の探針形状を考慮し、**三次元軌道を導入した Bardeen 理論**のトンネル確率 $\mathcal{T}_{\mu\nu}$ を計算する事で、より STM に特化した有益な情報を引き出せる事が知られている。これは、1983 年に Tersoff と Hamann によって提案されており、STM 評価における標準モデルとなっている [Tersoff and Hamann (1983)]。

探針先端がたった一つの原子しか存在しない場合、探針位置 $\boldsymbol{R}_T$ 近傍のみが金属的であり、+ z 方向 (探針根元方向) 以外の三次元方向に真空状態が広がる状態となる。そこでこの状態を、探針位置 $\boldsymbol{R}_T$ に安定状態を持つ三次元井戸型ポテンシャルで近似する (図 5)。この解は、水素原子ポテンシャルの解と同様、動径方向と球面方向に分離でき、球面方向の解が球面調和関数 $Y_{l,m}(\theta,\phi)$、動径方向は、井戸型ポテンシャルの外部において第一種球 Hankel 関数 $R^l(r)$ となる [10]。まず、一般的な s 波金属を考慮し、探針の波動関数を $l = 0$ の

$$\psi_\nu(\boldsymbol{r}) \simeq A_0\frac{e^{-\chi'|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_T|}}{\chi'|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_T|} \tag{11}$$

とおく。ただし、$\chi' = \frac{\sqrt{2m_e\phi}}{\hbar}$、$A_0$ は複素定数である。この探針の波動関数 $\psi_\nu(\boldsymbol{r})$ と、一般的

[10] 井戸型ポテンシャルの内部では、球 Bessel 関数となる。球 Hankel 関数も含めて、この一般的な波動関数の形式は、Tersoff-Hamann 理論を拡張させて軌道依存性を導入した、Chen によって導入された [Chen (1990b, 1990a)]。Tersoff-Hamann の元論文では、s 波の場合のみ議論されている。

図 5: 探針先端が単一原子の場合の波動関数の様子。$\boldsymbol{R}_T$ に安定点を持つ三次元井戸型ポテンシャルと近似すると、探針外の波動関数は Hankel 関数で記述される。注目する軌道にあわせて、(l, m) を代入すれば関数を求められる。

な試料の状態 $\psi_\mu(\boldsymbol{r})$ を用いると、遷移行列要素 $M_{\mu\nu}$ は、

$$M_{\mu\nu} \simeq -\frac{\hbar^2}{2m_e}\int_T \psi_\mu^*(\boldsymbol{r})\left\{\triangle\psi_\nu(\boldsymbol{r}) - \chi'^2\psi_\nu(\boldsymbol{r})\right\} d^3\boldsymbol{r} \tag{12}$$

となる [11]。ここで、積分内括弧中の形式は Helmholtz 型方程式の Green 関数 $(\triangle - \chi'^2)\mathcal{G}(\boldsymbol{r}) = -\delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_T)$, $\mathcal{G}(\boldsymbol{r}) = \frac{e^{-\chi'|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_T|}}{4\pi|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_T|} = \frac{\chi'\psi_\nu(\boldsymbol{r})}{4\pi A_0}$ としてまとめる事ができるので、遷移行列要素、及びトンネル確率は、

$$M_{\mu\nu} \simeq \frac{2\pi A_0\hbar^2}{\chi' m_e}\psi_\mu^*(\boldsymbol{R}_T) \tag{13}$$

$$\therefore \quad \mathcal{T}_{\mu\nu} \simeq \frac{8\pi^3|A_0|^2\hbar^3}{\chi'^2 m_e^2}|\psi_\mu(\boldsymbol{R}_T)|^2\delta(E_\mu - E_\nu) = A_1 A_2 e^{-2\chi' d}\delta(E_\mu - E_\nu) \tag{14}$$

となる。ただし、最終変形には $\boldsymbol{R}_T$ における試料の WKB 状態 $\psi_\mu(\boldsymbol{R}_T) \simeq \frac{C^S}{\sqrt{\hbar\chi'}}e^{-\chi' d}$ を導入しており、$A_1 = \frac{8\pi^3|A_0|^2\hbar^3}{\chi'^2 m_e^2}$, $A_2 = \frac{|C^S|^2}{\hbar\chi'}$ は定数である。これにより、探針の三次元構造を考慮したトンネル確率が得られ、やはり距離に対して指数関数的な減衰が見られるのと同時に、STM 像が試料の状態 $\psi_\mu(R_T)$ だけに対応している事が明らかとなった [12]。つまり、**STM 像が単なる探針-試料の畳み込み情報ではなく、探針位置 $\boldsymbol{R}_T$ における試料だけの情報に対応させられる事が示された。**これを Tersoff-Hamann 理論と呼ぶ。

より局在的な軌道 (p 軌道や d 軌道) が関与したトンネル確率に関しては、より高次の関数 $\psi^{l,m}(\boldsymbol{r}) = A_{l,m}R^l(r)Y_{l,m}(\theta,\phi)$ を用いれば良い。同様の計算のため詳細は省くが、各軌道での

[11] ガウスの定理 $M_{\mu\nu} \simeq \int_{\partial T}\left(\psi_\mu^*\nabla\psi_\nu - \psi_\nu\nabla\psi_\nu^*\right)d^2\boldsymbol{S} = \int_T \psi_\mu^*\triangle\psi_\nu - \psi_\nu\triangle\psi_\nu^* d^3\boldsymbol{r}$ と $\triangle\psi_\mu = \chi'^2\psi_\mu$ を用いた。

[12] A_0 が含まれているため、探針の波動関数も厳密には含まれているが、特徴が無いため有意な情報は含まれないという意味。

表 2: 探針先端の各軌道と遷移行列要素 $M_{\mu\nu}$ の関係

探針軌道	$M_{\mu\nu}$	探針軌道	$M_{\mu\nu}$
s	$B_0\psi^*_\mu(\boldsymbol{R}_T)$	d_{xy}	$B_0\frac{\partial^2}{\partial x\partial y}\psi^*_\mu(\boldsymbol{R}_T)$
p_x	$B_0\frac{\partial}{\partial x}\psi^*_\mu(\boldsymbol{R}_T)$	d_{yz}	$B_0\frac{\partial^2}{\partial y\partial z}\psi^*_\mu(\boldsymbol{R}_T)$
p_y	$B_0\frac{\partial}{\partial y}\psi^*_\mu(\boldsymbol{R}_T)$	d_{zx}	$B_0\frac{\partial^2}{\partial z\partial x}\psi^*_\mu(\boldsymbol{R}_T)$
p_z	$B_0\frac{\partial}{\partial z}\psi^*_\mu(\boldsymbol{R}_T)$	$d_{z^2-\frac{r^2}{3}}$	$B_0\left(\frac{\partial^2}{\partial z^2}-\frac{\chi'^2}{3}\right)\psi^*_\mu(\boldsymbol{R}_T)$
		$d_{x^2-y^2}$	$B_0\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}-\frac{\partial^2}{\partial x^2}\right)\psi^*_\mu(\boldsymbol{R}_T)$

[a1] [Chen (1993)]
[a2] $B_0 \equiv \frac{2\pi A_0\hbar^2}{\chi' m_e}$ とした

遷移行列要素 $M_{\mu\nu}$ をまとめると、表 2 の様になる。例えば、p_z 軌道が関与する場合は、試料の波動関数の z 方向勾配に依存しており、より強い空間依存性を示す場合がある。これは、一部の金属試料で、探針を非常に接近させた際に原子分解能像が見える実験事実を説明しており、探針の接近とともに局在的な軌道のトンネル確率が支配的になる事を再現する (図 5)。また、探針先端を分子で装飾した場合も同様な解釈が有力と考えられる [Hahn and Ho (2001)]。

以上、トンネル確率 $\mathcal{T}_{\mu\nu}$ から STM 測定の性質を外観してきたが、トンネル効果の重要なコンセプトは、$\mathcal{T}_{\mu\nu}$ が強い空間依存性を示す事と、仕事関数 ϕ に対して十分に小さいエネルギー領域 ($\triangle E \ll \phi$) で測定する範囲において、 $\mathcal{T}_{\mu\nu}$ がエネルギーに依存しない事である。これらは、単純な自由粒子モデルから導出されるが、 超伝導体等を含めた一般の金属に対しても拡張される事が摂動論から明らかとなり、STM 測定の解釈を一般の試料にも拡張可能な事を保証した。また、STM に特化したモデルを考慮する事で、 探針-試料間距離が遠い状態で観測される STM 像が、試料の情報のみを反映している事や、 探針-試料間距離が近くなると、局在軌道でのトンネル効果で原子分解能像が得られる事などが明らかとなった。

2.2.3　トンネル電流の摂動論

STM 測定において、実際に制御するのはトンネル確率 $\mathcal{T}_{\mu\nu}$ ではなくトンネル電流 $I(V_s)$ となる。トンネル電流は、探針と試料の状態間トンネル $\mathcal{T}_{\mu\nu}$ に関して可能なパスを全て積算 $\sum_{\mu,\nu}$ するため、探針と試料の状態密度に比例する。よって、状態密度に特徴のない探針を用いる事で、トンネル電流から試料の状態密度を評価するトンネル分光が可能となる。そこで、上述のトンネル確率を用いて、一次摂動の範囲でトンネル電流を記述することから始める。

図 6: バイアス電圧の印加により、eV_s だけ探針-試料間のエネルギー準位がシフトした状態における、トンネル現象の模式図。占有状態から非占有状態へトンネル効果が生じており、右図は状態密度間でトンネル効果を表現している。

図 6 のように、電子が Fermi 分布に従って探針と試料のポテンシャル内を占有した状態を想定し、そこから試料にバイアス電圧 V_s を印加して、試料に対する探針のエネルギー準位が eV_s だけ高エネルギー側へシフトした場合を考察する。この時、正味のトンネル電流 $I(V_s)$ は、Fermi の黄金律で決定される各状態間トンネル $\mathcal{T}_{\mu\nu}$ を、占有準位から非占有準位に遷移するよう全状態間で積算することで計算される (図 6)。トンネル電子が、探針の占有準位から試料の非占有準位へ流れる際のトンネル電流 $I_{T\to S}$ は、

$$I_{T\to S} = -\frac{2\pi e}{\hbar}\sum_{\mu\nu} f(E_\nu^T - eV_s)\left\{1 - f(E_\mu^S)\right\}|M_{\mu\nu}|^2\delta(E_\mu^S - E_\nu^T) \tag{15}$$

となる。ただし、探針と試料のエネルギー基準点を同じ位置にとり、探針-試料間がトンネル領域まで接近させた際の Fermi 面 [13] を E_F、Fermi 分布を $f(E) = \frac{1}{1+e^{(E-E_F)/k_BT}}$ とする。よって、正味のトンネル電流は、逆向きのトンネル電流 $I_{S\to T}$ を含めて $I(V_s) = I_{T\to S} - I_{S\to T}$

[13] 有限温度では化学ポテンシャルと言うべきだが、低温物理を扱う限りにおいて、Fermi 面とほぼ同義で扱う慣例がある。

を計算することで導出でき

$$I(V_s) \simeq -eA_1 \sum_{\mu\nu} \left\{ f(E_\nu^T - eV_s) - f(E_\mu^S) \right\} |\psi_\mu(\boldsymbol{R}_T)|^2 \delta(E_\mu^S - E_\nu^T) \tag{16}$$

となる。ただし、途中 Tersoff-Hamann 理論を用いて $M_{\mu\nu}$ を展開し、仕事関数 ϕ に対して十分小さいエネルギー領域 ($\triangle E \ll \phi$) で測定する事を想定して、A_1 を定数とした。ここで、上式 (16) の状態和 $\sum_{\mu\nu}$ を書き下す上で、試料波動関数の確率密度 $|\psi_\mu(\boldsymbol{R}_T)|^2$ の空間依存性を考慮する。図 7 のように、試料に広がる状態のうち、探針直下近傍の状態以外は探針位置 $\boldsymbol{R}_T$ に到達できず存在確率がほぼ零となる [$|\psi_\mu(\boldsymbol{R}_T)|^2 \simeq 0$ ($\mu \neq$ 探針近傍)]。すなわち、探針直下近傍以外の状態では図 7 のように $\simeq 0$ の重みとなるため、状態和 $\sum_\mu$ をする上で探針近傍以外の項は落とされる。よって、エネルギー E における探針と試料の全状態密度を $\mathcal{D}_T(E)$, $\mathcal{D}_S(E)$ とし、$\mathcal{D}_S(E)$ のうち探針直下近傍の試料状態密度を $\mathcal{D}_S^{LDOS}(E)$ と記述すると、

$$I(V_s) \simeq -eA_1 \int \left\{ f(E - eV_s) - f(E) \right\} \mathcal{D}_T(E - eV_s) \mathcal{D}_S^{LDOS}(E) dE \tag{17}$$

となる。更に、Fermi 分布による温度効果は、Fermi 面を $3.5k_BT$ 程度の範囲で電子を撹乱するが、$T = 4.2$ K の LT-STM では $\triangle E \simeq 1.27$ meV 程度となるため、第 0 近似として無視して $T \sim 0$ とする。これにより、Fermi 分布がステップ関数となるため、

$$I(V_s) \simeq -eA_1 \int_{E_F}^{E_F + eV_s} \mathcal{D}_T(E - eV_s) \mathcal{D}_S^{LDOS}(E) dE \tag{18}$$

となる。以上より、あるバイアス電圧を印加した際の**トンネル電流が、 1. 探針の状態密度 ($\mathcal{D}_T$)、 2. トンネル確率 (係数 A_1 と $|\psi_\mu(\boldsymbol{R}_T)|^2$ による局所性)、 3. 試料の局所状態密度 $\mathcal{D}_S$ の 3 点で構成される**事が分かる。

探針の状態密度に特徴が無く定数に近い、“ 貴金属 s 波的 ” な探針を利用する事を想定すると [$\mathcal{D}_T(E) \sim \mathcal{D}_T$][14]、トンネル電流 $I(V_s)$ を微分したコンダクタンスが

$$\frac{dI(V_s)}{dV_s} \simeq -e^2 A_1 \mathcal{D}_T \mathcal{D}_S^{LDOS}(E_F + eV_s) \tag{19}$$

となる。これにより、LT-STM において状態密度に特徴のない探針を用いる事で、**微分コンダクタンスが試料の局所状態密度に対応する**事が明らかとなり、トンネル分光法の正当性が保証される [15]。

[14]実験では、タングステン W や貴金属 Ag 等が利用される。
[15]STM におけるトンネル電流の傾きが、試料の状態密度を反映することになる。

図 7: 試料波動関数 $\psi_\mu(\boldsymbol{r})$ に関する、探針位置 $\boldsymbol{r} = \boldsymbol{R}_T$ での確率密度。$\boldsymbol{R}_T$ から離れた位置 A の波動関数ではほぼ零となり ($|\psi_A(\boldsymbol{R}_T)|^2 \simeq 0$)、$\boldsymbol{R}_T$ 近傍である位置 B の波動関数で有意な値となる ($|\psi_B(\boldsymbol{R}_T)|^2 \neq 0$)。これをグラフ化すると、探針直下位置 R_{target} を中心に指数関数的な重み (桃色の曲線) がかかるため、状態和 $\sum_\mu$ の際に探針近傍状態以外の項を落とす事ができる。

2.2.4　トンネル電流の Landauer 理論

STM のようなポイントコンタクトの量子伝導に関して、摂動論とは別の角度からのアプローチとして Landauer 理論がある [Landauer (1957)]。この理論は現象論的な観点から微視的な伝導現象を説明しており、トンネル電流について理解し易いイメージを与えるため、摂動論と比較しながら紹介する。

Landauer 理論は、図 8 のように熱浴 [16] となる左右の電子溜めが理想的な一次元導体 (自由電子系) で接続され、その間に透過確率 $\mathcal{T}$ を持つ散乱体が存在するモデルとして設定する [17]。また、摂動論と同様に低温状態 $T \sim 0$ を仮定し、左右で一致した Fermi 面を E_F とする。この系の右電子溜めにバイアス電圧 V_s を印加すると、図のようにエネルギー eV_s の差ができ電子が流れ始める。

低温状態 $T \sim 0$ を仮定したので、正味の電流を考える際に計算を簡略化できる。すなわち、電子溜めの Fermi 面 E_F 以下の電子は、左右ともに同じ量の電子を透過/反射するため、正味の電流は零となる。そこで、E_F 以上の電子のみ考慮すると、左電子溜めから流れ出る電子のみ考慮し散乱により確率 $\mathcal{T}$ で透過してきた電子を計算すればよく、

[16] 内部では速やかに非弾性散乱が行われ、常に熱平衡状態が成立しているという意味である。
[17] 反射確率 $\mathcal{R}$ と合わせて、$\mathcal{T} + \mathcal{R} = 1$ となる。第 2.2.1 節のトンネル確率と同じ単位で、黄金律の $\mathcal{T}_{\mu\nu}$ とは単位が違う事に注意。

図 8: Landauer 理論におけるモデル設定。トンネル現象を伝導チャンネル単位の積算で考え直すという現象論的な概念を与える。

$$I(V_s) \simeq I_{T\to S} \simeq -e\int_{E_F}^{E_F+eV_s} \frac{\hbar k}{m_e}\mathcal{D}_{1D}\ dE\ \times \mathcal{T} = -e^2 V_s \frac{2}{\pi\hbar}\mathcal{T} = -\frac{2e^2}{h}\mathcal{T}V_s$$

となり [18]、微分コンダクタンスは以下のようになる。

$$\frac{dI(V_s)}{dV_s} \simeq -\frac{2e^2}{h}\mathcal{T} \tag{20}$$

これは、Landauer の公式と呼ばれている。ここでは、散乱体 $\mathcal{T}$ を介した一つの経路 (チャンネル) だけ考えたが、可能なチャンネルを全て積算することで摂動論の微分コンダクタンスを導出する事ができる。すなわち、探針状態 $\mathcal{D}_T$ と試料状態 $\mathcal{D}_S$ を繋ぐチャンネルの内、図 7 で見たように探針から離れたチャンネルを繋げず ($\mathcal{T} \sim 0$) 探針近傍のチャンネルは全て等価 ($\mathcal{T} \sim Const.$) に扱い全て積算することで、$\frac{dI(V_s)}{dV_s} \simeq -\frac{2e^2}{h}\mathcal{T}\mathcal{D}_T\mathcal{D}_S^{LDOS}$ となる。つまり、**トンネル電流の微分コンダクタンスとは、散乱体 $\mathcal{T}$ となる真空の間を、探針と試料の各状態間で繋げるチャンネルの和**と考え直す事ができる。もし、透過確率が違うものも含めて、この積算の考え方を一般化するならば、以下のようになる。

$$\frac{dI(V_s)}{dV_s} \simeq -\frac{2e^2}{h}\sum_{\mu\nu}\mathcal{T}_{\mu\nu} \tag{21}$$

[18] 自由電子の一次元状態密度は、スピンの自由度も含めて $\mathcal{D}_{1D}\ dE = \frac{\sqrt{2m_e}}{\pi\hbar}\frac{1}{\sqrt{E}}\ dE = \frac{2m_e}{\pi\hbar^2}\frac{1}{k}\ dE$ となる。

2.3 低温走査トンネル顕微鏡 (LT-STM) の応用理論

2.3.1 スピン偏極走査トンネル顕微鏡 (SP-STM)

金属間トンネル効果に関して、磁性金属を用いた場合は磁化の相対角に依存したトンネル抵抗が発生する。このトンネル磁気抵抗効果は、1975 年に Julliere により発見され [Julliere (1975)]、巨大磁気抵抗効果に匹敵する強度比に到達して以来 [Moodera et al. (1995)]、スピンバルブをはじめとする様々な応用研究に利用されている。こうした潮流の中で、**STM 探針に磁性体金属を用いる**事で、トンネル磁気抵抗効果による試料の磁化観測を実現する技術が、1990 年に Wiesendanger らによって確立され [Wiesendanger et al. (1990)]、スピン偏極走査トンネル顕微鏡 (SP-STM: spin-polarized scanning tunneling microscopy) と呼ばれている。この技術により、**原子レベルでのスピン秩序観測が可能**である事が示され [Heinze et al. (2000)]、現代 STM 測定における最先端技術として力を発揮している。そこで、SP-STM の基礎理論を、STM における摂動論を用いて議論する。

まず、トンネル効果の摂動論をスピン偏極状態 (スピノル) を用いて拡張する。すなわち、スピン自由度を考慮しない場合にはスカラーで記述していた波動関数 $\psi_\nu^T,\ \psi_\mu^S$ を、スピン自由度を記述するためアップスピン状態 $|\uparrow_\nu\rangle = (1,0)$ とダウンスピン状態 $|\downarrow_\nu\rangle = (0,1)$ を用いて二成分 (スピノル) 化すると、

$$|\psi_\nu^T\rangle = \begin{pmatrix} \psi_{\nu\uparrow}^T \\ 0 \end{pmatrix} \text{or} \begin{pmatrix} 0 \\ \psi_{\nu\downarrow}^T \end{pmatrix}, \quad |\psi_\mu^S\rangle = \begin{pmatrix} \psi_{\mu\uparrow}^S \\ \psi_{\mu\downarrow}^S \end{pmatrix} \tag{22}$$

とおける。ただし、探針状態を基準とするため、探針のスピン偏極状態に量子化軸を設定した。ここで、試料のスピン秩序状態の空間分布を記述する事を想定し [19]、ある位置での “ 局所的な ” 試料状態 $|\psi_\mu^{LS}\rangle$ を導入する。その理由は、試料全体に広がった状態で記述をする波動関数 $|\psi_\mu^S\rangle$ では、各位置の様々な方向に向いたスピン状態が混ざった固有状態となるため、collinear なスピン状態など特殊な場合でしか量子化軸を設定できず、探針直下だけの試料スピン方向を議論し難いからである。そこで、局所的な状態を導入することで、その位置のスピン方向に量子化軸をとる事ができ、対角化可能となる (図 9)。この局所状態 $|\psi_\mu^{LS}\rangle$ を用いると、探針スピン状態と局所試料スピン状態の方向が θ だけ異なる場合、対角化された局所試料状態 $|\psi_\mu^{LS}\rangle = (\psi_{\mu\uparrow}^{LS}, 0)$ or $(0, \psi_{\mu\downarrow}^{LS})$ の量子化軸を探針状態の量子化軸に一致するよう θ 回転させればよいので、

[19] シングレット等、量子効果は含むスピン状態は含まれない事となる。

図 9: 相対角度が θ となる探針スピンと試料スピンの関係。各スピンの方向に量子化軸をとる場合、探針状態も試料状態も共にアップスピン状態となる。もちろん、探針スピン方向を試料スピンの量子化軸にすれば、試料はアップスピン状態ではない。

図 10: 交換分裂した探針と試料の状態密度とその間で生じるトンネル過程。トンネル過程でスピンフリップしないため、探針のアップスピン状態は試料のアップスピン状態に遷移する。

$$|\psi_\mu^S\rangle = \mathcal{U}(-\theta)|\psi_\mu^{LS}\rangle, \quad \mathcal{U}(-\theta) = \begin{pmatrix} \cos\frac{\theta}{2} & \sin\frac{\theta}{2} \\ -\sin\frac{\theta}{2} & \cos\frac{\theta}{2} \end{pmatrix} \tag{23}$$

と記述できる [20]。これにより、探針と試料は同じ基底 ($|\uparrow_\nu\rangle$, $|\downarrow_\nu\rangle$) で記述され、スピノル成分を直接比較可能となる。波動関数が 2 成分 (スピノル) となったため、式 (6) で記述される探針と試料の Schrödinger 方程式についても、行列で表現し直す必要がある。式 (6) の運動項はスピンの方向に依存しないため、ポテンシャルの各項に関して以下のように変更する。

$$\mathcal{V}_T = \begin{pmatrix} \mathcal{V}_{T\uparrow\uparrow} & \mathcal{V}_{T\uparrow\downarrow} \\ \mathcal{V}_{T\downarrow\uparrow} & \mathcal{V}_{T\downarrow\downarrow} \end{pmatrix}, \ \mathcal{V}_S = \begin{pmatrix} \mathcal{V}_{S\uparrow\uparrow} & \mathcal{V}_{S\uparrow\downarrow} \\ \mathcal{V}_{S\downarrow\uparrow} & \mathcal{V}_{S\downarrow\downarrow} \end{pmatrix} \tag{24}$$

ただし、対角項は、各スピン状態に対するポテンシャルエネルギー、非対角項は、各スピン状態間をホッピングさせるポテンシャルである。Bardeen 理論では、探針ポテンシャル $\mathcal{V}_T(=\mathcal{H}-\mathcal{H}_S)$ の一次摂動により状態間遷移が生じるが、トンネル前後でスピンが保存すると仮定すると [21]、状態間遷移中のスピンフリップに対応する、探針ポテンシャルの非対角項 $\mathcal{V}_{T\uparrow\downarrow}, \mathcal{V}_{T\downarrow\uparrow}$ を零とできる。よって、遷移行列要素 $M_{\mu\nu}$ は

$$M_{\mu\nu}^{\uparrow\uparrow} = (\psi_{\mu\uparrow}^{LS}, 0) \begin{pmatrix} \cos\frac{\theta}{2} & -\sin\frac{\theta}{2} \\ \sin\frac{\theta}{2} & \cos\frac{\theta}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathcal{V}_{T\uparrow\uparrow} & 0 \\ 0 & \mathcal{V}_{T\downarrow\downarrow} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_{\nu\uparrow}^T \\ 0 \end{pmatrix} = \psi_{\mu\uparrow}^{LS}\mathcal{V}_{T\uparrow\uparrow}\psi_{\nu\uparrow}^T \cos\frac{\theta}{2}$$

$$M_{\mu\nu}^{\uparrow\downarrow} = (\psi_{\mu\uparrow}^{LS}, 0) \begin{pmatrix} \cos\frac{\theta}{2} & -\sin\frac{\theta}{2} \\ \sin\frac{\theta}{2} & \cos\frac{\theta}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathcal{V}_{T\uparrow\uparrow} & 0 \\ 0 & \mathcal{V}_{T\downarrow\downarrow} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ \psi_{\nu\downarrow}^T \end{pmatrix} = -\psi_{\mu\uparrow}^{LS}\mathcal{V}_{T\downarrow\downarrow}\psi_{\nu\downarrow}^T \sin\frac{\theta}{2}$$

$$M_{\mu\nu}^{\downarrow\uparrow} = (0, \psi_{\mu\downarrow}^{LS}) \begin{pmatrix} \cos\frac{\theta}{2} & -\sin\frac{\theta}{2} \\ \sin\frac{\theta}{2} & \cos\frac{\theta}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathcal{V}_{T\uparrow\uparrow} & 0 \\ 0 & \mathcal{V}_{T\downarrow\downarrow} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_{\nu\uparrow}^T \\ 0 \end{pmatrix} = \psi_{\mu\downarrow}^{LS}\mathcal{V}_{T\uparrow\uparrow}\psi_{\nu\uparrow}^T \sin\frac{\theta}{2}$$

$$M_{\mu\nu}^{\downarrow\downarrow} = (0, \psi_{\mu\downarrow}^{LS}) \begin{pmatrix} \cos\frac{\theta}{2} & -\sin\frac{\theta}{2} \\ \sin\frac{\theta}{2} & \cos\frac{\theta}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathcal{V}_{T\uparrow\uparrow} & 0 \\ 0 & \mathcal{V}_{T\downarrow\downarrow} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ \psi_{\nu\downarrow}^T \end{pmatrix} = \psi_{\mu\downarrow}^{LS}\mathcal{V}_{T\downarrow\downarrow}\psi_{\nu\downarrow}^T \cos\frac{\theta}{2}$$

[20] $\mathcal{SU}(2)$ 群の回転行列は、スピン演算子で定義される : $\mathcal{U}(\boldsymbol{\theta}) = e^{-i\boldsymbol{\theta}\cdot\boldsymbol{s}}$。ここで、y 軸周りの回転を考慮すると、

$$\mathcal{U}(\theta_y) = e^{-\frac{i}{2}\theta_y\sigma_y} = \begin{pmatrix} \cos\frac{\theta}{2} & -\sin\frac{\theta}{2} \\ \sin\frac{\theta}{2} & \cos\frac{\theta}{2} \end{pmatrix}$$

となる。つまり、空間での θ 回転がスピン空間では $\frac{\theta}{2}$ 回転となる。

[21] 強いスピン軌道相互作用や欠陥等が存在すれば、角運動量が保存しない過程が含まれる場合がある [Wortmann et al. (2001)]。

となり、$M_{\mu\nu}^{\sigma'\sigma} = \langle\psi_{\mu\sigma'}|\mathcal{V}_{T\sigma\sigma}|\psi_{\nu\sigma}\rangle f^{\sigma'\sigma}(\frac{\theta}{2})$ のようにスピンが無い場合と同形式で記述できるため、非磁性体の Tersoff-Hamman 理論がそのまま適応され、以下のように定式化される。

$$\begin{pmatrix} M_{\mu\nu}^{\uparrow\uparrow} & M_{\mu\nu}^{\uparrow\downarrow} \\ M_{\mu\nu}^{\downarrow\uparrow} & M_{\mu\nu}^{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix} \simeq \frac{2\pi A_0\hbar^2}{\chi' m_e} \begin{pmatrix} \psi_{\mu\uparrow}^{LS*}(\boldsymbol{R}_T)\cos(\frac{\theta}{2}) & -\psi_{\mu\uparrow}^{LS*}(\boldsymbol{R}_T)\sin(\frac{\theta}{2}) \\ \psi_{\mu\downarrow}^{LS*}(\boldsymbol{R}_T)\sin(\frac{\theta}{2}) & \psi_{\mu\downarrow}^{LS*}(\boldsymbol{R}_T)\cos(\frac{\theta}{2}) \end{pmatrix} \tag{25}$$

ただし、探針波動関数の重みに関して、$A^{\uparrow} \sim A^{\downarrow} \sim A_0$ と仮定した [22]。

トンネル確率 (遷移行列要素) が求められたので、トンネル電流に関しても非磁性の場合と同様に計算する。SP-STM では磁性体の探針と試料を用いるため、交換相互作用により $|\uparrow\rangle$ と $|\downarrow\rangle$ の状態間に交換分裂が生じている場合を考える必要がある (図 10)。そのため、状態密度をスピン方向に対して分けて考察する必要があり、便宜上、各スピン状態の状態密度和と状態密度差を定義して議論する。

$$\mathcal{D}_T(E) = (\mathcal{D}_{T\uparrow} + \mathcal{D}_{T\downarrow}), \qquad \boldsymbol{\mathcal{P}}_T(E) = (\mathcal{D}_{T\uparrow} - \mathcal{D}_{T\downarrow})\boldsymbol{e}_T \tag{26}$$

$$\mathcal{D}_S^{LDOS}(E) = (\mathcal{D}_{S\uparrow}^{LDOS} + \mathcal{D}_{S\downarrow}^{LDOS}), \qquad \boldsymbol{\mathcal{P}}_S^{LDOS}(E) = (\mathcal{D}_{S\uparrow}^{LDOS} - \mathcal{D}_{S\downarrow}^{LDOS})\boldsymbol{e}_S \tag{27}$$

ただし、$\boldsymbol{\mathcal{P}}_i(E)$ はあるエネルギー位置における状態密度のスピン偏極に対応しており、$\boldsymbol{e}_i$ はスピンの向きを表す ($\boldsymbol{e}_T \cdot \boldsymbol{e}_S = \cos\theta$)。これを用いて式 (16) と同様にトンネル電流を定式化すると、

$$\begin{aligned}
I(V_s) \simeq & -eA_1 \sum_{\mu\nu} \{f(E-eV_s) - f(E)\} [\\
& \{|\psi_{\mu\uparrow}^L(\boldsymbol{R}_T)|^2\delta(E_{\mu\uparrow} - E_{\nu\uparrow}) + |\psi_{\mu\downarrow}^L(\boldsymbol{R}_T)|^2\delta(E_{\mu\downarrow} - E_{\nu\downarrow})\}\cos^2(\frac{\theta}{2}) \\
& +\{|\psi_{\mu\uparrow}^L(\boldsymbol{R}_T)|^2\delta(E_{\mu\uparrow} - E_{\nu\downarrow}) + |\psi_{\mu\downarrow}^L(\boldsymbol{R}_T)|^2\delta(E_{\mu\downarrow} - E_{\nu\uparrow})\}\sin^2(\frac{\theta}{2}) \quad] \\
\simeq & -eA_1 \int_{E_F}^{E_F+eV_s} [\\
& \left\{\mathcal{D}_{T\uparrow}(E-eV_s)\mathcal{D}_{S\uparrow}^{LDOS}(E) + \mathcal{D}_{T\downarrow}(E-eV_s)\mathcal{D}_{S\downarrow}^{LDOS}(E)\right\}\frac{1+\cos\theta}{2} \\
& \left\{\mathcal{D}_{T\uparrow}(E-eV_s)\mathcal{D}_{S\downarrow}^{LDOS}(E) + \mathcal{D}_{T\downarrow}(E-eV_s)\mathcal{D}_{S\uparrow}^{LDOS}(E)\right\}\frac{1-\cos\theta}{2} \quad] dE \\
= & -\frac{eA_1}{2}\int_{E_F}^{E_F+eV_s} \mathcal{D}_T(E-eV_s)\mathcal{D}_S^{LDOS}(E) + \boldsymbol{\mathcal{P}}_T(E-eV_s)\cdot\boldsymbol{\mathcal{P}}_S^{LDOS}(E)\ dE
\end{aligned}$$

ただし、第二の変形において、LT-STM 測定を想定して $T \sim 0$ とし、第三の変形で式 (26)(27) を用いた。以上より、あるバイアス電圧を印加した際の**トンネル電流には、探針と試料の状**

[22] スピンフリップを生じるトンネルを禁制としているのにも関わらず、遷移行列要素 $M^{\uparrow\downarrow}$ が有限なのは、探針状態の↑状態から局所試料状態の↓状態へのトンネルではなく、探針状態の↑状態から“量子化軸を合わせる前の”局所試料状態の↓状態へのトンネルを意味するからである。量子化軸を合わせる前の局所試料状態の↓状態は、量子化軸を合わせた後に↑状態成分が発生するため、$M^{\uparrow\downarrow}$ が零とならない。

態密度の積に比例する非磁性項以外に、探針スピンと試料スピンの相対角に依存する磁性項が出現する事が明らかとなった [23]。

状態密度に特徴のない探針を用いる場合を想定すると $[\mathcal{D}_T(E) \sim \mathcal{D}_T, \boldsymbol{\mathcal{P}}_T(E) \sim \boldsymbol{\mathcal{P}}_T]$[24]、微分コンダクタンスが単純化され、

$$\frac{dI(V_s)}{dV_s} \simeq -\frac{e^2 A_1}{2}\left\{\mathcal{D}_T \mathcal{D}_S^{LDOS}(E_F + eV_s) + \boldsymbol{\mathcal{P}}_T \cdot \boldsymbol{\mathcal{P}}_S^{LDOS}(E_F + eV_s)\right\} \tag{28}$$

となる [25]。これは、探針をうまく選択して探針スピン状態を明確にする事で、**微分コンダクタンスが試料の局所状態密度のスピン偏極度に対応する**事を示しており、SP-STM 測定が試料の局所的な磁気情報を捉え得る事を表している。また、$\frac{dI(V_s)}{dV_s} \simeq B_1(V_s) + B_2(V_s)\cos\theta$ とまとめてスピンの向きを明示的にすると、探針スピンの向きを固定して測定を行うことで、**試料スピンの空間分布 $[\theta = \theta(\boldsymbol{r})$：磁気秩序$]$ を観測できる**事や、外部磁場 $\boldsymbol{B}$ で試料スピンの向きを操作することで、**試料スピンの局所磁化曲線 $[\theta = \theta(\boldsymbol{B}, \boldsymbol{r}_0)]$ を測定できる**事が分かる。ただし、係数はスピン偏極度に依存する何らかの値であって磁化ではないため、シグナルの絶対強度はあまり意味をなさない。測定では、最も強度が強くなるバイアス電圧 V_s に設定する事が多い。

2.3.2 非弾性トンネル分光法 (IETS)

ここまでの議論は、弾性的なトンネル過程のみを想定していたが、試料に分子振動等の低エネルギー励起構造が存在する場合、低エネルギー励起を伴ってトンネルする非弾性過程が生じ、励起を伴わない弾性トンネルに対して追加的に伝導度を増大させる (チャンネルが追加される)。この非弾性トンネル過程は、1966 年の Jaklevic と Lambe により初めて観測されたが [Jaklevic and Lambe (1966)]、1998 年には STM による単分子 C_2H_2 の振動励起観測が成功し [Stipe et al. (1998)]、非弾性トンネル分光法 (IETS: inelastic tunneling spectroscopy) として確立された。この技術は、低エネルギー励起構造の観測を実現するため、振動だけでなくフォノン [Gawronski et al. (2008)] やマグノン [Spinelli et al. (2014)] の観測も可能となり、分野を越えた役割を担っている。そこでまず、IETS の基礎理論を摂動論により議論する。

非弾性トンネル過程を生じさせる励起構造として、振動モードを想定する。この場合、振動ポテンシャル $\mathcal{V}_0 \cos\omega t$ を摂動ポテンシャルとして追加的に導入すればよいので、付録 A.1

[23] トンネル電流が探針スピンと試料スピンの相対角に依存する $\cos\theta$ 依存性は、式 (25) のトンネル確率から来る。そのため、**状態密度の形状如何によらず、相対角の $\cos\theta$ 依存性は成立する。**

[24] もし、探針状態のエネルギー依存性が全くない場合 $[D_T(E) = Const.]$、交換分裂ではスピン偏極度に違いが発生せず、$P_T = 0$ となる。そのため、エネルギー依存性に特徴がない “ 定数に近い ” 状態としている。

[25] 局在的な d 軌道を含む金属を探針に用いるため、探針状態の定数近似はそれほど良い近似ではない。そのため、トンネル分光が試料の局所状態密度を単純に反映するわけではないことに注意を払う必要がある。

図 11: 低エネルギー励起構造が存在する場合のトンネル電流、微分コンダクタンス、チャンネルの様子。トンネル電子から $\hbar\omega$ のエネルギーを受け取れる条件が整った時、不連続にチャンネルが発生する。

に載せた時間を含む摂動論を用いると、

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\delta c_{\mu\nu}(t) = \langle\psi_\mu|\mathcal{V}_0|\psi_\nu\rangle\cos\omega t\ \ e^{-i\frac{E_\nu - E_\mu + i\delta}{\hbar}t} \tag{29}$$

となる。ここで、$\langle\psi_\mu|\mathcal{V}_0|\psi_\nu\rangle = \delta M_{\mu\nu}$ とおいて積分すると、

$$\delta c_{\mu\nu}(t) = \frac{\delta M_{\mu\nu}}{2}\left(\frac{e^{-i\frac{E_\nu - E_\mu + i\delta - \hbar\omega}{\hbar}t}}{E_\nu - E_\mu + i\delta - \hbar\omega} + \frac{e^{-i\frac{E_\nu - E_\mu + i\delta + \hbar\omega}{\hbar}t}}{E_\nu - E_\mu + i\delta + \hbar\omega}\right) \tag{30}$$

となる。よって、非弾性成分のトンネル確率は、以下の様に定式化される。

$$\delta\mathcal{T}_{\mu\nu} = \mathcal{R}e\left[\frac{\partial}{\partial t}|\delta c_{\mu\nu}(t)|^2\right] = \frac{\pi}{2\hbar}|\delta M_{\mu\nu}|^2\delta(E_\nu - E_\mu \pm \hbar\omega) \tag{31}$$

ただし、$\delta(x) = \frac{1}{\pi}\lim_{\delta\to 0}\frac{\delta}{x^2+\delta^2}$ を用いて変形すると共に、断熱接続に伴う虚数成分を落とした [26]。ここから、振動数 ω の低エネルギー励起構造が存在する場合、エネルギーの授受を伴った非弾性的なトンネル効果 $\delta\mathcal{T}_{\mu\nu}$ が通常の弾性トンネル効果に付加される事が分かる。

トンネル確率 (遷移行列要素) が求められたので、トンネル電流に関しても同様に計算すればよい。計算方法は全く同様のため省略するが、重要な違いは、探針と試料のエネルギー差 eV_s が低エネルギー励起 $\pm\hbar\omega$ に到達するまで非弾性過程チャンネルは発生せず、**低エネルギー励起を越えた時にチャンネルが発生し、不連続にコンダクタンスが増加**する事がわかる (図 11)。これは、電流の向きに依存しないため、微分コンダクタンスには正負で対称的なシグナルとして現れる。

[26] エネルギーが保存する弾性過程ではないため、Fermi の黄金律と若干異なる形式となる。

図 12: 左図は、HOPG の STM 像と Fourier 変換と模式図 ($V_s = 70$ mV, $I = 40$ pA)、右図は、Ag(100) 基板上に成長した一層の NaCl の三次元化した STM 像と NaCl 原子の STM 像 ($V_s = 15$ mV, $I = 3$ pA)。

2.4　低温走査トンネル顕微鏡 (LT-STM) の実験例

2.4.1　高空間分解能，トンネル分光，準粒子散乱 (QPI)，探針装飾

ここまで記述してきた LT-STM の基礎理論から応用理論に関して、実際の測定ではどのように観測されるか、具体例を出して説明する。

標準的な試料としてグラファイト (HOPG: highly oriented pyrolytic graphite) の STM 像を示す (図 12)。試料の格子構造に対応する三回対称な凹凸が確認できており、STM 像を二次元 Fourier 変換して周期性を調べると、$\simeq 2.4$ Å 周期の三角格子となっていることが明らかとなった。グラファイトの格子構造は、模式図に示すようなハニカム構造となり、この格子周期は 2.46 Å と実験結果に大凡一致している [27]。よって、観測された凸の一つ一つが炭素 (C) 原子に対応すると考えられる。他にも、Ag(100) 基板上に蒸着された一層の NaCl に関して、バルクから予想される周期と一致する原子構造が観測されており、NaCl 一層の高さに関しては、$\simeq 3$ Å となる事が明らかとなった。ここから、**STM の xyz 方向に関する空間分解能の高さ**が窺える。

[27]HOPG は、片方の副格子だけが見え易くなる傾向があり、その周期を観察している。探針状態を変化させたり、探針-試料間距離を変化させると、ハニカム構造を観測できる [Wong and Durkan (2012)]。

図 13: 左から、fcc 構造の逆格子と (111) 面への射影、Cu と Ag の Fermi 面の形状 [Choy et al. (2007)]、Cu(111) の射影バンド [Euceda et al. (1983)] を示す。貴金属が L 点にネックを持つ事や、射影ギャップ内に放物線的な分散を持つ表面状態が存在する事が確認できる。

次に、トンネル電流の微分コンダクタンスが試料の局所状態密度 $\mathcal{D}_S^{LDOS}$ に対応するトンネル分光を示すため、Ag(111) 基板の表面状態に注目する。貴金属類は一価金属のため、自由電子モデルに非常に近い性質を示し、Fermi 面がほぼ球形となる。しかし、Fermi エネルギーより少し低い位置に存在する $4d$ 軌道が $5s$ 軌道と混成するため、面心立方格子 (fcc: face-centered cubic) の逆格子空間における L 点近傍にネックと呼ばれる歪みが生じる (図 13)。そのため、ネックの方向となる [111] 方向にバンド分散を射影した場合、状態が存在しない “射影ギャップ” と呼ばれる領域ができ (図 13)、そのギャップと真空ギャップで空間的に挟まれた表面に二次元電子状態ができる。これが、貴金属 (111) 基板で観測される Schockley 表面状態である。二次元自由電子のスピン自由度を含めた状態密度は、$\mathcal{D}_{2D}\,dE = \frac{m_e}{\pi\hbar^2}\,dE$ のように定数となり特徴的であるため、トンネル分光の標準試料としてよく用いられる。

この Schockley 表面状態を持つ Ag(111) 基板の STM 像が図 14 である。表面には、不純物として予め酸素分子を曝露しており、その周辺で散乱された電子の波が波紋のように観測されている。この基板上でトンネル分光を行うと、-68 mV で立ち上がるステップ関数のようなスペクトルが得られた (図 14)。これは、二次元自由電子の特徴である定数の状態密度が観測されており [28]、**微分コンダクタンスが試料の状態密度に対応する**事が分かる。また、先ほどの不純物散乱による電子の波紋 (定在波) を解析する事で、電子のエネルギー分散関係を調べる事ができる [Hasegawa and Avouris (1993)]。表面に不純物があると、不純物ポテンシャ

[28] 正確には、トンネル確率 $\mathcal{T}_{\mu\nu}$ がエネルギーだけでなく波数にも若干依存するため、完全な定数にはならない。

図 14: Ag(111) 面の STM 観測の様子。予め吸着させた酸素分子の周辺で電子定在波が観測されており (40×40 nm^2, $V_s = 20$ mV, $I = 100$ pA)、その Fourier 変換には等方的な波数状態が現れる ($2k \simeq 2.0$ /nm)。これを各バイアス電圧で行い、エネルギー eV_s に対する波数 k の分散関係を評価したものが右図である (正確には、微分コンダクタンス像の Fourier 変換)。また、トンネル電流の微分コンダクタンスには、電子状態の二次元性を反映したステップ関数的なスペクトルが観測されている (変調電圧 $V_{mod} = 7$ mV)。

ルにより電子が散乱され、入射波と散乱波が干渉して電子定在波が形成される。すなわち [29]、

$$\Psi(\boldsymbol{r}) = A_i e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} + A_i e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} = 2A_i \cos \boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r} \quad \rightarrow \quad |\Psi(\boldsymbol{r})|^2 = 2|A_i|^2(1 + \cos 2\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}) \tag{32}$$

となり、電子の波数の 2 倍である $2k$ の定在波が観測される。実際、図 14 の STM 像を Fourier 変換して波数を調べると、$2k \simeq 2.0$ /nm の円が観測されており、STM 測定のバイアス電圧が $V_s = 20$ mV である事を考慮すると、エネルギー $eV_s = 20$ meV の電子が二次元方向について等方的に波数 $k = 1.0$ /nm を持つ事が明らかとなる。これを、各バイアス電圧で行い各エネルギーの電子波数を調べることで、図のような電子のエネルギー分散関係を測定する事が可能となる。**この解析手法は準粒子散乱 (QPI) と呼ばれ、電子の分散関係を調べる手法として重要な位置づけ**となっている。

[29] 散乱されていない自由電子は定数 $|\Psi(\boldsymbol{r})|^2 = |A_i|^2$ となるため、電子定在波を形成しない。

図 15: Ag(111) 表面の分解能に関する、探針位置依存性と探針装飾依存性。右 2 つの STM 像は、Ag(111) 基板に吸着した不純物を観察している (左図：$V_s = 20$ mV, $I \sim 300$ pA、中央図：$V_s = 50$ mV, $I = 500$ pA、右図：$V_s = 30$ mV, $I = 500$ pA)。

Ag(111) 基板の STM 像には、原子が観測されていない事は注目すべき事である。実は、この状態から探針を近づけたり探針先端を装飾したりすることで、p 波や d 波など探針のより局在的な軌道が支配的となるトンネル状態に入れる事ができれば、原子像が観測される。実際、図 15 のように探針位置を変える事で Ag の原子像が観測され、探針位置を制御する事でその見え方がコントロールされている事が分かる。また、探針を酸素で装飾することで、見えていなかった Ag 原子が観測されるようになる事も明らかとなっている。ただし、探針を分子で装飾すると、“状態密度に特徴が無い金属” という探針の条件が崩れるため、STM 像を単純に試料状態と対応させる事はできない [30]。

2.4.2　原子マニピュレーション，スピン偏極操作トンネル顕微鏡 (SP-STM)，非弾性トンネル分光法 (IETS)

予め吸着させていた前述の酸素など、基板上に比較的弱く吸着している原子は、STM 探針をうまく操作することで位置移動が可能である。動作原理は系や操作方法によって異なるため、ここでは Ag(111) 基板上の Ag 原子に関してオーソドックスな方法を説明する。図 16 のよ

[30] 例えば、ペンタセンで探針を装飾してペンタセン試料を観測した場合、STM 像として分子軌道が観測される事が確認されている [Repp et al. (2005)]。

図 16: 原子マニピュレーションの模式図 (上) とそれによる人工格子の STM 像 (右下)。Ag(111) 基板上の Ag 原子に関しては、1→4 のプロセスを用いて原子の再配置を実現する。

うに STM 探針を Ag 原子に近づけていくと、探針先端と Ag 原子の間に van der Waals(vdW) 相互作用などの引力相互作用が強く働くようになる。この z 位置で探針を少し前方に動かすと ($0 \to \triangle x$)、先ほどの探針ポテンシャルにより $\triangle x$ 位置の吸着ポテンシャルが元の 0 位置よりも安定化する。この状態で原子が熱エネルギーやトンネル電子からエネルギーを受け取ると、吸着サイト間の活性化エネルギーを越えて $0 \to \triangle x$ へホッピングする [Stroscio and Celotta (2004)]。そのため、こうした過程が確実に起こるよう**接近位置のまま慎重に探針を平行移動する事で吸着原子を追随させて動かす事ができ、吸着原子位置の再配置が実現**する。この原子マニピュレーション技術により再配置された Ag 原子の STM 像が図 16 右下に示されている。他にも、電圧パルスを印加する方法や探針で押す方法などがあり、試料によって方法を確立する必要がある技術といえる。

最後に、原子マニピュレーションを用いた人工格子の先駆的研究を紹介する。図 17 は Cu(111) 基板上に吸着させた鉄 (Fe) 原子を、原子マニピュレーションにより一次元的に並べた際の SP-STM 像 (微分コンダクタンスマッピング) である [Khajetoorians et al. (2012)]。Fe 原子上には、スピンが互い違いの方向に秩序化していることを反映したコントラストが観測されており、**原子レベルで磁気秩序の直接観測が実現**していることが分かる。この磁気秩序の由来は、

図 17: Cu(111) 基板上で一次元鎖状に並べた Fe 原子の SP-STM 像と模式図 [(Khajetoorians et al., 2012)]。クロム (Cr) で被覆した W 探針を用い、探針スピンの向きに対する Fe 原子スピンの向きの違いが微分コンダクタンスマッピングに表れている。

Fe 原子スピンどうしが直接相互作用するのではなく、Cu(111) の表面電子を介して間接的に相互作用した結果であることが分かっている。実際、RKKY 相互作用

$$J_{RKKY} = J_{0,RKKY}\frac{\sin(2k_F r + \alpha)}{(2k_F r)^2} \tag{33}$$

の距離依存性に従うよう、秩序状態が強磁性秩序と反強磁性秩序の間を振動することが確認されている [31]。

また、Cu(100) 基板に窒化絶縁膜 CuN を作製し、その上にスピン原子を吸着させることで、Cu 基板電子との相互作用を小さくする事も出来る [Hirjibehedin et al. (2006)]。例えばマンガン (Mn) の場合、単一原子の理想状態では軌道角運動量が $L = 0$、スピン角運動量が $S = \frac{5}{2}$ となるが、窒化絶縁膜上の Mn 原子でもほとんど同様の値を示すため、基板の影響が小さく理論モデルに近いスピン系を構築できると期待される。ただしこの場合、Mn 原子の軌道角運動量はほぼ零であるため、(原子数個のスピン系では) 秩序化の最大要因となるスピン軌道相互作用も非常に小さくなり、秩序状態は実現されない [32]。これをハミルトニアンで記述すれば、$\mathcal{H} = J\sum_{\langle i,j\rangle} \boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j$ の Heisenberg ハミルトニアンとなるため、反強磁性相互作用 $J > 0$ となる Mn ダイマーの基底状態はスピンシングレット $\mathcal{S}_{dimer} = 0$ となり、第一励起状態がスピントリプレット $\mathcal{S}_{dimer} = 1$ となることが解析的にわかる (第 4.1.1 節参照)。実際、窒化絶

[31] RKKY 相互作用は、伝導電子によるスピンの遮蔽効果 (Friedel 振動) に由来するため、$2k_F$ の周期で相互作用強度が振動している。

[32] 周辺環境により、Mn 原子の d 軌道が影響を受けて電子配置が変化すれば、$S \neq \frac{5}{2}$, $L \neq 0$ となる可能性がある。そして、軌道角運動量が有限に発生すれば、スピン軌道相互作用による磁気異方性により、秩序状態が安定化し易くなる。

図 18: Cu(100) 基板上に窒化絶縁膜を成長させ、更にその上に作製した Mn ダイマーにおいて微分コンダクタンス測定を行った様子。シングレット-トリプレット励起に対応する 6.2 meV の位置で、非弾性トンネルのチャンネルが発生していることが分かる [Hirjibehedin et al. (2006)]。

縁膜上に作製した Mn ダイマーのトンネル分光には、±6.2 mV の対称的な位置に不連続なコンダクタンス増加が見られ、シングレット-トリプレット励起を伴う非弾性トンネル過程が生じていることが分かる (図 18)。すなわち、非弾性トンネル分光からシングレット-トリプレット励起ギャップが $\triangle = 6.2$ meV と評価できる。確認のために磁場を印加すると、励起状態がトリプレット $\mathcal{S}_{dimer} = 1$ であることを示す三重縮退状態の Zeeman 分裂が確認できる。

2.5　実験環境

2.5.1　制御方法

STM で実際に測定を行う際、トンネル電流が流れるように探針を試料表面から数 nm 程度まで接近させたり、その状態を保持したまま xy 方向に走査させたりする。こうした力学的にも電気的にも微細な制御を行うためには、それ相応の制御システムが必要となる。そこで、実際に実験を行うために必要な STM 制御の原理や構造の解説を行う。

STM の測定部を図 19 に示す。探針と試料を向い合せに設置し、探針を $-z$ 方向に動かして行き、設定した値以上のトンネル電流が流れ始めた所で探針の動きを止める。この微細な動きを担っているのがピエゾ素子である。ピエゾ素子は、電圧を印加すると変形する性質を持っており、STM では主に二種類の使い方をしている。一つ目は、図 20 のような形の電圧パルスを用いる方法である。滑らかに電圧が増加する間は、物質とピエゾの間に静止摩擦 μ が働き、ピエゾの変位に追随して物質が変位 ($\triangle'$) するが、急激に電圧を減少させると、ピエゾの

図 19: STM 測定部の模式図。各ホルダーに固定された探針と試料が向い合せに設置されている。探針ホルダーが設置されている水色の部品は、探針を動かすピエゾ素子を示す (後述)。

急速な運動に物質が追随できず、ピエゾ表面を滑る事で動摩擦 $\mu'(<\mu)$ しか働かなくなる (図 20)。これにより物質は、元いた位置から $\triangle'$ だけ進んだ位置に移動できるため、探針を試料に近づける際の粗動として用いられている。二つ目では逆に、急な電圧変化で滑りが生じないように定常電圧を用いる方法である。通常、チューブ型のピエゾを用いる場合が多く、片側だけ電圧を印加すると $\pm\triangle x$ や $\pm\triangle y$ の変位が生じ、両側に均等に電圧を印加すると $\pm\triangle z$ の変位を生じさせる (図 20)。この方法では、電圧強度に対して比較的正確に変位を生じるため、STM 測定における走査などの微動として利用する。こうした**二種類の目的を持ったピエゾを図 21 のように配置し、探針の粗動 (接近) と微動 (走査) を実現**する。

粗動ピエゾを用いて探針の接近を行った後、トンネル電流を一定にして微動ピエゾによる表面の走査を行う。その際、試料の凹凸で探針-試料間距離が近くなればトンネル電流が増加するため、微動ピエゾで探針を引いて ($\triangle z$) トンネル電流を元に戻す**フィードバック制御**を行う[33]。これにより、**試料の凹凸が微動ピエゾの電圧制御 ($\triangle z$) に反映され、STM 像を得る**ことができる。得られた STM 像を実際の長さスケールと対応させるためには、ピエゾに印加する電圧と距離スケールの関係を求める必要があり、HOPG や Si(111)-7x7 など良く知られた標準試料の STM 像から係数を得る。

[33] この方法を constant current mode という。トンネル電流に対する PID(proportion-integral-differential) コントロールを基本としたフィードバック制御で一定値に保っている。探針の z 位置を一定にして、xy 方向の走査を行いトンネル電流の変化をマッピングする方法もある。これは、constant height mode と呼ばれる。

図 20: ピエゾの二種類の動きの様子。桃色の曲線のような電圧パルス V_p を印加すると、それに応じたピエゾの変位が生じ、摩擦 μ を介して物質が変位 $\triangle'$ したり滑ったりする。チューブ型のピエゾに定常電圧を印加すると、片側印加では $\pm\triangle x$ や $\pm\triangle y$ の変位を生じ、両側印加では $\pm\triangle z$ の変位を生じる。

図 21: STM 測定部に関するピエゾ素子の配置。探針下部の水色の部品内部には、チューブピエゾが内蔵されており、探針の微動 (走査) を実現する。また、水色の部品はピエゾ素子を介して外側の白い部品に挟まっており、摩擦で支えられている状態になっている。そのため、摩擦係数の違いで変位と滑りを制御できる。

ただし、トンネル電流やその微分コンダクタンスの電圧依存性 [$I - V_s$ 曲線や $\frac{dI(V_s)}{dV_s} - V_s$ 曲線など] を測定する場合は、フォードバック制御を ON のままにしておくと、電圧によるトンネル電流の変化で探針位置も変化してしまう。そのため、トンネル分光を行う際には、フィードバック制御を OFF にする事で探針位置を固定した状態のシグナルを得る。

こうしたトンネル電流とピエゾ素子の制御は、現代の STM コントローラには既にプログラムされているため、全て自動で行えるようになっている。

2.5.2　シグナルとノイズ

上述の微細な制御により、原理的には STM 測定が実現できる。しかし、シグナルであるトンネル電流は数 pA～数 nA 程度のため、外部環境からのノイズの方が大きい場合が少なくない。そこで、こうした**ノイズをできる限り除去しシグナルを増幅させる方法**を紹介する。

STM の全体像を図 22 に示す [34]。STM は、探針-試料間距離が数 nm スケールのため、外部からの音や振動といった**力学的なノイズ**により探針と試料が簡単に衝突してしまう。これを防ぐため、装置周辺には防音室が設置され、装置自体は除振台の上で動作するようにしている。また、外部からの**電磁場ノイズ**が配線から侵入するため、シグナルに関係する配線は同軸ケーブルを用いて金属遮蔽を行い、強い電場を発生させるピエゾ素子と探針の間にも遮蔽用の金属線を導入する。更に、STM 測定部での強い温度勾配や熱的な非定常状態は、熱膨張や熱電効果を介した**熱的ノイズ**となる。こうした状態にならないよう寒剤からの冷却能力を十分に稼ぐため、できる限り熱伝導性の良い材料を STM 測定部周辺に用いたり、室温部からの熱流入を遮断するため、できる限り熱伝導性の悪い材料を配線に用いたりする (図 23)[35]。4.2 K 近傍の低温では、室温部からの熱輻射の影響も無視できないため、STM 測定部は寒剤に接触した低温部品でシールドされる構造にする。ここに挙げた方法以外にも、様々な手法を用いてノイズを少なくする工夫がなされているが、注目するノイズは大凡共通している。

LT-STM では、試料と探針の間を真空にする必要があるため、図 22 に示す全てのチェンバーはポンプによって真空引きされている。とりわけ、外部からのガス吸着による試料の汚れを極限にまで抑えるため、全チェンバーの高温ガス出し (Baking) や特殊なポンプ類による真空引きを通して、**超高真空環境 ($P \lesssim 10^{-8}$Pa) を実現**している。実際、分子運動論から導かれる単位表面積への衝突頻度 $f = \frac{P}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$ /m^{2}s を用い、超高真空環境での典型的な不純物である一酸化炭素 (CO) が、金属試料表面 ($\rho \sim 10^{19}$ /m^2) に衝突して一層覆うまでに要す

[34] ここでは UNISOKU 社の LT-STM に絞って説明するが、他の会社が製造する装置も後で比較して記述する。

[35] 材質選択は、力学特性、電気伝導性、磁場依存性、熱収縮性など他の特性との兼ね合いで決定するため、あくまで目安である。実際、トンネル電流の配線は、抵抗でのシグナルロスを少なくする事を優先するため、熱伝導性は良いが抵抗が極めて小さい銅線を用いている。

図 22: STM の全体図。装置全体が除振台の上で動作しており、周囲を防音室が囲っている。各チェンバーは超高真空に保たれており、STM 測定中は振動を生じない特殊なポンプ類のみ除振台上で稼働する。

図 23: STM 測定部の模式図と写真。シグナルに関する配線は同軸ケーブルが用いられており、低温部で十分に冷却されてから (銅柱に固定)STM 測定部に接続されている。

る時間 $t = \frac{\rho}{f}$ を評価すると、$(T, m, P) = (300\ \mathrm{K}, \frac{28}{6\times10^{26}}\ \mathrm{kg}, 1\times10^{-8}\ \mathrm{Pa})$ でも $t \sim 9.7$ hour となり、走査時間 $t_{scan} \lesssim 0.5$ hour と比較すればあまり影響しない事が分かる [36]。ただし注意として、振動を発生する力学的なポンプ (ロータリーポンプやターボ分子ポンプ) は、測定時に用いることはできない。

得られるシグナルを増幅させる際には、**プリアンプを用いて電圧情報に変換**する。これにより、数 pA の微小なトンネル電流を $\sim 10^9$ 倍して数 mV の電圧信号にできるため、計測器で捉えやすくノイズに埋もれない強度のシグナルに増幅できる。ただし、あくまで増幅回路であるため、プリアンプに入るノイズをできる限り除外するため、探針からプリアンプまでの距離をできる限り短くするよう設置する。しかし、こうして得られたシグナルすら微小なものはノイズに埋もれてしまうため、精密測定には耐えられない場合が少なくない。その場合、**ロックインアンプ**を用いた方法をとる。この手法では、直流のバイアス電圧 V_s の他に交流の変調電圧 $V_{mod}\sin\omega t$ を印加し、それに対応した周波数 ω で返ってきた同形の交流電流だけ取り出す。すなわち、印加する電圧を $V(t) = V_s + V_{mod}\sin\omega t$ とすると、

$$
\begin{aligned}
I(V) &= I\left(V_s + V_{mod}\sin\omega t\right) \\
&\simeq I(V_s) + \left.\frac{dI}{dV}\right|_{V_s} V_{mod}\sin\omega t + \left.\frac{d^2I}{dV^2}\right|_{V_s} V_{mod}^2\sin^2\omega t + ... \\
&\simeq I(V_s) + \left.\frac{dI}{dV}\right|_{V_s} V_{mod}\sin\omega t + \left.\frac{d^2I}{dV^2}\right|_{V_s} \frac{V_{mod}^2}{4}\left(1-\cos 2\omega t\right) + ...
\end{aligned}
$$

となり、印加した電圧と同じ周波数 ω の成分だけ取り出すことで、微分コンダクタンスだけをシグナルとして取り出す事が可能となる。これにより、**周波数の違う多くのノイズは切り落とされ、微細な信号を含む微分コンダクタンスを得る**事ができる [37]。本研究では、$\frac{\omega}{2\pi} \sim 700$ Hz、$V_{mod} \lesssim 10$ mV で測定を行っている (図 14 等)。

[36] 低温部に衝突する場合では、気体衝突の際にエネルギーを激しく奪われるため、気体分子の跳ね返り係数が ~ 0 となる。そのため、分子運動論で仮定する完全弾性衝突が成立せず、分子運動論による議論は良い近似でなくなる。ただしこの効果により、低温部では不純物ガスが出にくくなるため、真空度が更に上がる事が知られている (クライオポンプ)。

[37] スペクトルを繰り返し積算する事で、ランダムなノイズを均す手法もある。

第3章　研究1：ナノサイズCoアイランドの局所磁化曲線測定

本研究の目的は、STM を用いて原子レベルで平らな基板に吸着させた O_2 の再配置と磁気的観測を行い、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である。それに対してこの研究 1 は、ナノサイズで作製されたスピン系に対して磁気秩序/磁化曲線観測を実現する SP-STM 技術を確立することにある (図 24)。そこで、SP-STM 測定における標準試料として、強磁性特性を示す Co を選択し磁化曲線観測を行った。この章では、その実験結果と解析について述べる。

図 24: Co の SP-STM 測定を基準に O_2 による量子スピン系の測定を行う模式図。

3.1 ナノサイズ Co アイランドの基本的特徴と LT-STM 測定

3.1.1 バルク Co の基本的特徴

Co 原子の $3d$ 軌道には不対電子 (スピン) が存在し、バルクの Co は強磁性を示す。その発現機構は、未だに解明されていない部分が多いが、局在する $3d$ スピンと遍歴する $4s$ 電子との間に交換相互作用が働き、この交換相互作用の有効磁場による Zeeman 分裂で強磁性を示す (図 25)[1]。結果として、(飽和) 磁化 M_s は $\sim 1.34 \times 10^6$ A/m となることが実験的に知られており [Sabiryanov et al. (2003)]、一原子あたりの磁気モーメントに換算すると、$\sim 1.6\mu_B$ となる (図 26)。また、バルク Co の結晶構造は、ab 面が一辺 0.251 nm の三角格子、c 軸方向の面間隔が 0.203 nm となる hcp 構造を有するため、**c 軸方向が容易軸となる磁気異方性**を持つ [近角 (1984)]。そのため、c 軸方向に磁場を印加した磁化曲線をとることで、磁気ヒステリシスを観測できると考えられる。

3.1.2 Co-Ag が合金化する可能性

本研究では、基板上での標準試料を得るため、Co アイランドに基板原子が多少混入する可能性も考慮する必要がある。Ag(111) 基板に Co を蒸着する事を想定して、Co と Ag の固溶性を示す二元相図を確認すると、Ag が固溶した Co 相 [図 27 の (Co)] はほぼ存在せず固溶性がないと判断できる。また、固溶する Ag の割合を増加させたとしても、Co と Ag が相分離した状態となり各元素の融点がほぼ反映されるほど分離している。比較のため、同じ貴金属の Cu の場合と比較しても、Co の固溶性は明らかに低いことが窺えるため、**Ag(111) 基板上に成長させる Co は非常に純度が高く、Ag 原子の混入はほぼ無視できる**と考えられる [2]。

3.1.3 Co アイランドの LT-STM 測定

清浄化した Ag(111) 基板に純度 99.99%の Co を蒸着し、STM による構造観察を行った。図 28(a) は、Ag(111) 基板上に成長した Co の STM 像である。電子定在波が観測される Ag(111) 表面に対し、三回対称な構造を持つ Co アイランドが 7 層前後で成長しており、その最上部に ~ 1.740 nm の周期的パターンが観測されている。この周期的パターンは先行研究で既に明らかにされており [Gopakumar et al. (2009)]、異なる格子周期を持つ Ag(111) 格子と Co 格子の

[1] 電子間相互作用 U を含めなければ磁性が発現しない事を考慮すると、Hubbard モデル等の U を導入した物理モデルから、強磁性が導出されると考えるのは自然である。ただし、単純な近似として U を平均場近似でとり込んだ Storner モデルは、強磁性相の性質をよく説明するが転移温度など相境界の評価をうまく再現できない [青木 (1998)]。

[2] 他元素の混入は、飽和磁化や交換相互作用等の磁気状態の他、結晶構造にも影響を与える可能性がある。実際、同族の Cu では Co に対する 1%程度の固溶が fcc 積層のエネルギー安定性を大幅に高めると報告されている [渡邊・清水 (1990)]。

図 25: $s-d$ 交換相互作用によるバンド分裂の様子。左図はバンド分裂により磁化を発生させる模式図であり、右図は第一原理計算を用いた Co のバンド分裂の評価 [O'Shea et al. (2010)]。

図 26: 様々な $3d$ 金属合金の、一原子あたりの磁気モーメントをプロットした Slater-Pauling 曲線 [井上 (2010)]。Co の単体は、$\sim 1.6\ \mu_B$/atom の磁気モーメントを持ち、容易軸である c 軸方向に安定化する事で強磁性を示す。

図 27: Co と貴金属との二元相図 [アブドル・ベルント (2007)]。Ag も Cu も共に、Co との固溶性が低い共晶型の相図をとり、とりわけ Co-Ag では完全に融点が分離するほど混ざりにくい事が分かる。

図 28: (a)Ag(111) 清浄表面に成長した Co アイランドの STM 像 ($V_s = -49.4$ mV, $I = 1.27$ nA) と (b) その模式図。バルク Co から予想される c 軸方向の面間隔から、各アイランドの積層数を見積もっている (黄色：10 層、桃色：6 層、青色：5 層)。Co アイランド表面にはモアレパターンが観測でき、その周期は格子定数から予想される値とほぼ一致する。

界面で生じる “電子状態波のうなり” に相当するものである (モアレパターン)。このモアレパターンの周期は、Ag(111) 三角格子の 6 原子分 (1.734 nm) と Co 三角格子の 7 原子分 (1.753 nm) に近い値となり、10 pm 前後の歪みを伴って各格子が整合している事を意味する。ここから、**Co アイランドの結晶構造は hcp 構造か fcc 構造**であり、hcp 構造なら ab 面の三角格子、fcc 構造なら (111) 面の三角格子が Ag(111) との界面となる事が分かる [図 28(b)]。この時点ではどちらの構造をとるか区別できないが、後の議論から、界面で生じるモアレパターンの表面における見え方の差は、hcp と fcc の積層の違いから生じる事が明らかとなる [3]。

3.2　ナノサイズ Co アイランドの SP-STM 測定と局所磁化曲線

3.2.1　Co アイランドの SP-STM 測定

Co アイランドが hcp 構造であれば、磁気モーメントの向き [4] は容易軸のある c 軸方向、すなわち、Ag(111) 基板の面直方向と予想できる。そこで、面直方向に磁場をかけながら SP-STM 観察を行い、各アイランドについて局所磁化曲線の測定を行った。第 2.3.1 節でも述べたように、SP-STM の微分コンダクタンスは

$$\frac{dI(V_s)}{dV_s} \simeq B_1(V_s) + B_2(V_s)\cos\theta \tag{34}$$

となり、バイアス電圧 V_s を固定することで探針磁気モーメントに対する試料磁気モーメントの相対角度 $\theta = \theta(\boldsymbol{B}, \boldsymbol{r}_0)$ を得られる。よって、$V_s = -400$ mV に固定し磁場を掃引しつつ微分コンダクタンスマッピングを行った。図 29 に示すように、磁場を $- \to +$ 方向に変化させて測定を行うと、$-0.5 \to 0.2$ T にかけて Co アイランド上におけるシグナルの強度が徐々に減少し、$0.2 \to 0.25$ T の間でほぼ元の強度に戻る事が確認できる。その後 0.5 T まで磁場を印加しても、大きな変化は観測されなかった。また、磁場を $+ \to -$ 方向に変化させた場合も同様に、$0.5 \to -0.26$ T にかけて徐々にシグナルの強度が減少し、$0.26 \to 0.28$ T の間でほぼ元の強度に戻る事が確認できた。この磁場による強度変化が、Ag(111) 基板上では観測されず Co アイランドでのみ観測された事から、確かに**微分コンダクタンスが磁気状態を反映しており、SP-STM 測定が実現された**と判断できる。

[3] モアレパターンは界面状態を反映して生じるため、高さ (表面までの距離) の異なるアイランドを比較すれば高い方がモアレパターン強度は低くなる。しかし、**同じ高さのアイランドでもモアレパターン強度が異なる場合が存在するため、内部構造の違いを考慮する必要**が出てくる。

[4] 磁気モーメントは $\boldsymbol{\mu} = g\frac{-e\hbar}{2m_e}\boldsymbol{S}$ であるので、電子スピンとは逆向きとなる。ここからは、磁場に対する応答を分かり易くするため、スピンではなく磁気モーメントの向きに注目する。

図 29: 磁場を各方向に掃引させた際の SP-STM 測定 ($V_s = -400$ mV, $I = 1$ nA, $V_{mod} = 50$ mV)。探針と試料の磁気モーメントが模式図のような関係になっていることは後述する。

3.2.2　Co アイランドの局所磁化曲線

もう少し詳しく解析するため、別のアイランドに関しても同様に SP-STM 観測行い、磁気シグナルをプロットした (図 30)。弱磁場側のシグナル変化はアイランド毎で異なっているが、強磁場側のシグナル変化はアイランドに依らず同じ磁場強度で生じている。そのため、強磁場側の変化が探針の磁化反転、**弱磁場側の変化が各 Co アイランドの磁化反転に対応**すると判断できる。よって、探針と Co アイランドの各磁場強度での磁化方向の様子は、図 29 の模式図に示すような関係となることが明らかとなった。

ここで、得られた各曲線から各 Co アイランドにおける局所磁化曲線を抽出するため、以下の操作を行った。まず、探針の磁化フリップに対応する強磁場側の変化を切り落とす。次に、磁場の + 方向に Co 磁化が向いた状態でシグナル強度が強く、反対に磁場の − 方向に Co 磁化が向いた状態でシグナル強度が弱くなるように、磁場を $- \rightarrow +$ 方向に変化させた場合の曲線 (赤) の上下を反転させる。これは、磁場を $- \rightarrow +$ 方向に変化させた場合 (赤) と磁場を $+ \rightarrow -$ 方向に変化させた場合 (青) で探針磁化の向きが逆転している事を補正する操作であり、探針磁化が変化しない反強磁性体を用いる事で避けることもできる [5]。こうした補正により、図 30 右図のような、**各 Co アイランドに対する局所磁化曲線を抽出**することができた。

得られた局所磁化曲線をまとめたものが、図 31 である。アイランド間の比較をする前に注意すべき事として、式 (34) で示したように、この局所磁化曲線の絶対強度は磁化でなく電子状態に依存する何らかの量 $B_2(V_s)$ であるため、アイランド間での強度比較は単純ではない。そこで、磁化の方向に対応する微分コンダクタンスの相対変化を見ると、**急激に変化する赤色のアイランドに対して、青、緑、水色のアイランドはなめらかに変化する**違いがある。また、磁化の向きが反転する磁場強度 (保磁力) に注目すると、各アイランドで大きく異なっており、0.13 T,0.07 T,∼ 0 T の三種類に分けられる。このように、同じ条件で作製したにもかかわらず、**様々な保磁力を持った Co アイランドが混在する**ことが明らかとなった。

[5] 本研究では、反強磁性体の Cr 探針を用いているが、本測定では探針磁化反転が観測されたため、探針先端に Co が付着した状態で測定されたと考えている。

図 30: 様々な Co アイランドに対する SP-STM 測定と試料の局所磁化曲線 ($V_s = -400$ mV, $I = 1$ nA, $V_{mod} = 50$ mV)。磁場応答が小さい Co アイランド (桃色) だけ 4 倍スケールで表示している (付録 A.3 参照)。図 31 の色矢印と局所磁化曲線の色が対応する。

図 31: 各アイランドの微分コンダクタンスマッピングと局所磁化曲線のまとめ ($V_s = -400$ mV, $I = 1$ nA, $V_{mod} = 50$ mV)。

3.3　局所磁化曲線の解析

ナノサイズ Co アイランドの SP-STM 測定から、局所磁化曲線にヒステリシスを生じる事が明らかとなった。そこでここからは、磁気ヒステリシスのメカニズムを明らかにする。

3.3.1　強磁性体における磁気ヒステリシス

磁化曲線がヒステリシスを示す事は、強磁性を特徴付ける一つのフィンガープリントである。強磁性相関する原子スピンは、全てのスピンを同じ方向に揃える事で安定化し、容易軸の向きに大きな磁化を生じる。しかし、このようにスピンが完全に揃った状態は、磁化 $\boldsymbol{\mathcal{M}}$ の磁極が発する自己磁場 $\boldsymbol{H}_d$ により、磁化自身に大きな (静磁) エネルギー損 $\frac{1}{2}\mu_0\boldsymbol{\mathcal{M}}\cdot\boldsymbol{H}_d$ を生じさせる。よって、現実の系はこの自己磁場の影響を減らすため、図 32 のようにスピンが同じ方向を向く領域 (磁区) を互い違いに向ける事が知られており、磁化の全体平均が零となるような磁区配置をとる。この磁区構造が磁化過程に大きく影響している。すなわち、磁場を印加すると、磁区の境界 (磁壁) が動く事で全体磁化を増加させていくため、この**磁壁の動きにくさがマクロサイズ強磁性体のヒステリシスの起源**となる。

系のサイズが小さくなると、磁化過程のメカニズムが大きく変わる。上述の磁区構造は、自己磁場の効果を抑えて静磁エネルギーを減らせる一方、磁壁でスピンがねじれた状態となるため、磁壁ができない場合に比べてエネルギー損も生じている。よって、この磁壁の生成エネルギーと静磁エネルギーの競合により、マクロサイズ強磁性体ではあるサイズの磁区構造が最安定状態となる。しかし、系がとり得る磁区サイズよりも小さくなる場合は、磁壁の入

図 32: 磁壁を導入して自己磁場による静磁エネルギーを減らす様子。各磁区の磁化が周回するような配置をとっており、全体平均すると零となる。

るエネルギー損が非常に大きくなるため、単磁区状態が実現される。そのため、**ナノサイズ強磁性体のヒステリシスは、磁壁移動で説明する事ができない**。実際、単磁区状態が実現される閾値は、$3d$ 遷移金属の単純な計算で ~ 100 nm となり [Blundell (2001)]、~ 15 nm である本研究の Co アイランドは単磁区状態と予想できる。

表 3: ナノサイズ Co アイランドの物理量に関する特徴的な値

交換相互作用 [a1]	磁気モーメント [a2]	サイズ [a3]	磁気異方性 [a4]
J : 175 meV	$\mathcal{M}_S$: 1.34×10^6 A/m	ρ : 90.285 atom/nm^3	$\mu_0 H_d$: 1.36 T
	$\lvert\boldsymbol{\mu}\rvert$: 1.6 μ_B/atom	N : 1.26×10^4 atom	C_d : 63 μeV/atom
	$S = 0.44$	$\mathcal{V}$: 140 nm^3	D'_{SOC}
		dA_W : 296 atom	

各物理量の説明は、第 3.3.2 節以降に記載するため、随時確認する。

[a1] バルクの値を用いた [Sabiryanov et al. (2003)]。

[a2] $|\boldsymbol{\mu}| = \frac{\mathcal{M}_S}{\rho} = g\mu_B\sqrt{S(S+1)}$、$g \simeq 2$、$\mu_B = 9.274 \times 10^{-24}$ Am^2。

[a3] アイランドの原子数は、$N = \rho\mathcal{V}$。磁壁面の原子数 dA_W の詳細は、脚注 8 を参照。

[a4] 自己磁場 $\mu_0 H_d$ の詳細は、脚注 6 参照。$C_d \equiv \frac{1}{2\rho}\mu_0 N_{eff}\mathcal{M}_s^2$

3.3.2　単磁区モデルの妥当性

磁壁が入らない事を明確に示すため、実際のアイランドサイズを用いて磁壁の生成エネルギーと静磁エネルギーを計算し、その競合関係を評価する。平均的な Co アイランドとして、表 3 にまとめたパラメータをもつ三角形 Co アイランドを考慮し、系のハミルトニアンとして、

$$\mathcal{H} = -J\sum_{\langle i,j\rangle} \boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j + \frac{\mathcal{V}}{2}\mu_0 \boldsymbol{\mathcal{M}} \cdot \boldsymbol{H}_d - \sum_i^N D_{SOC} S_{i,z}^2 \tag{35}$$

と設定する。ただし、第一項が原子スピン間の交換相互作用、第二項が静磁エネルギー、第三項がスピン軌道相互作用による容易軸 (c 軸) を持った結晶磁気異方性であり、J が交換相互作用定数、$\boldsymbol{S}, S_z$ が Co の原子スピンとその z 成分、$\mathcal{V}, \boldsymbol{\mathcal{M}}$ がそれぞれ Co アイランドの体積と磁化、$\boldsymbol{H}_d$ が Co アイランドの磁化が生み出す反磁場、N が Co アイランドの原子数、$D_{SOC}(>0)$ がスピン軌道相互作用による磁気異方性定数となっている。古典ベクトルスピン状態を導入し、スピンの向きを ϕ (c 軸が $0, \pi$) として系のエネルギーを求めると、

$$E = -J|\boldsymbol{S}|^2 \sum_{\langle i,j\rangle} \cos(\phi_i - \phi_j) + \frac{\mathcal{V}}{2}\mu_0 N_{eff} \mathcal{M}_S^2 \cos^2\phi + \sum_i^N D'_{SOC} \sin^2\phi_i \tag{36}$$

となる [6]。ただし、静磁エネルギーの変形は脚注 6 を参照し、結晶磁気異方性に関しては、$-D_{SOC}|\boldsymbol{S}|^2\cos^2\phi_i = D_{SOC}|\boldsymbol{S}|^2\sin^2\phi_i - D_{SOC}|\boldsymbol{S}|^2 \equiv D'_{SOC}\sin^2\phi_i + Const.$ として定数項を落とした。初期状態として、静磁エネルギーが零の場合を考えると、交換相互作用により各スピンが全て同じ方向を向き、スピン軌道相互作用によりそのスピンが c 軸方向を向く。この状態に静磁エネルギーを導入すると、~ 790 meV の静磁エネルギー損が生じる事となる。これを解消するため、図 33 のような **Bloch 磁壁を一つ導入し** [7]、アイランド内で互いに反対

[6] 磁化 $\boldsymbol{\mathcal{M}}$ に対する自己磁場 (反磁場) は、磁化 (磁極) の大きさに比例すると考えられるため、$\boldsymbol{H}_d = -\mathcal{N}\boldsymbol{\mathcal{M}}$ と記述できる。この係数テンソル $\mathcal{N}$ を反磁場係数と呼ぶ。磁場の幾何学的な形状から、**解析的に求められる反磁場の厳密解は回転楕円体の場合に限られる**ため、回転楕円体で Co アイランドの反磁場を評価する。長軸半径/短軸半径の割合が $m(>1)$ の回転楕円体に関して、z 方向を短軸方向として、

$$\mathcal{N} = \begin{pmatrix} N_\parallel & 0 & 0 \\ 0 & N_\parallel & 0 \\ 0 & 0 & N_\perp \end{pmatrix},\ N_\parallel = \frac{1}{2(m^2-1)}\left\{\frac{m^2}{\sqrt{m^2-1}}\arcsin(\frac{\sqrt{m^2-1}}{m}) - 1\right\},\ N_\perp = 1 - 2N_\parallel$$

と記述できる事が知られており [近角 (1984)]、平均的な Co アイランドの形状にフィットさせると $(N_\parallel, N_\perp) \simeq (0.065, 0.870)$ となる。ここから、磁化を面直成分と面内成分に分けて静磁エネルギーを計算すると、

$$\frac{\mathcal{V}}{2}\mu_0 N_\parallel (\mathcal{M}_S \sin\phi)^2 + \frac{\mathcal{V}}{2}\mu_0 N_\perp (\mathcal{M}_S\cos\phi)^2 = \frac{\mathcal{V}}{2}\mu_0 N_{eff}\mathcal{M}_S^2\cos^2\phi + Const. \quad (N_{eff} \equiv N_\perp - N_\parallel)$$

となるので、結果として反磁場の効果は、面直方向に $|\mu_0 H_d| = \mu_0 N_{eff}\mathcal{M}_S \simeq 1.36$ T 分のエネルギー損を生み出す効果といえる。これは、Co アイランドが薄膜である事を考慮すれば、面内を向いた方が磁極が減って安定化するので、面直方向への困難軸となる定性的な見解と合致する。

[7] 磁壁面内に磁気モーメントが回転する Bloch 磁壁以外にも、磁壁面直に回転する Néel 磁壁が考えられるが、xy 平面に等方的な一軸異方性しか含まないため [式 (36)]、本系の場合 Néel 磁壁でも全く同じエネルギーとなる。

図 33: 磁区境界である磁壁における磁気モーメントの様子。磁壁面内方向に磁気モーメントが回転する Bloch 磁壁を描いている。

向きの 2 つの磁区状態となる場合を考える。本研究の Co アイランド形状の場合、磁壁面が ac 平面となる場合が最も磁壁面積が小さくなり、最安定な磁壁構造と考えられる [8]。磁壁外では、エネルギーに関する式 (36) の第一項も第三項も、磁壁なし状態と全く同じエネルギーとなるので、磁壁状態と磁壁なし状態とのエネルギー的な違いは、1. 磁壁内のスピンねじれによる第一項と第三項のエネルギー損 (磁壁の生成エネルギー) と、2. 反磁場が磁化に影響しにくくなる事による第二項の得である。

まず、この磁壁の生成エネルギーを計算する。磁壁内においてスピンの上下が反転 ($\phi : 0 \to \pi$) するよう、磁壁内の N_W 個の原子スピンでできた一本のスピン鎖に関して、一原子進む度にスピンが $\Phi = \frac{\pi}{N_W}$ だけ回転する状況を考慮する。磁壁なし状態における、全てのスピンが同じ方向を向いたスピン鎖一本に比べて、磁壁状態のねじれたスピン鎖一本は以下の様なエネルギー変化を与える。

$$
\begin{aligned}
\triangle E &= -J|\boldsymbol{S}|^2(\cos\Phi - 1)N_W + \sum_{n=0}^{N_W} D'_{SOC}\sin^2 n\Phi \\
&\simeq \frac{1}{2}J|\boldsymbol{S}|^2\Phi^2 N_W + \frac{N_W}{\pi}\int_0^{\pi} D'_{SOC}\sin^2\Phi\, d\Phi \qquad (\Phi \ll 1) \\
&= \frac{1}{2}JS(S+1)\frac{\pi^2}{N_W} + \frac{N_W D'_{SOC}}{2}
\end{aligned}
$$

[8] 本研究の Co アイランドは、一辺 $\simeq 15$ nm の正三角形を ab 面に持ち、面間隔 0.203 nm の Co が 7 層前後積層している事を考慮すると、磁壁面 (ac 平面) の面積 A_W は $\simeq 15.07$ nm^2 程度となる。磁壁面の Co 原子密度 d が $\simeq 19.6$ atom/nm^2 となる事を考慮すると、磁壁一面の原子数は $dA_W \sim 296$ atom となる。

このスピン鎖一本分のエネルギー変化 $\triangle E$ を、磁壁内に存在するスピン鎖の本数分 dA_W 足し合わせれば、磁壁の生成エネルギーとなる。上式を見ると、磁壁の生成エネルギーをなるべく小さくするよう、磁壁の幅 (N_W 個の原子) を最適化できる事がわかる [9]。つまり、$\frac{\partial \triangle E}{\partial N_W} = 0$ の条件を満たす個数 N_{W0} で最低エネルギーとなるので、

$$N_{W0} = \pi \sqrt{\frac{JS(S+1)}{D'_{SOC}}} \tag{37}$$

が最適条件の磁壁幅となる。以上より、$\triangle E$ に式 (37) を代入してスピン鎖の本数 dA_W を掛けることで、磁壁のエネルギー E_{BW} が以下のように求められる。

$$E_{BW} = \pi \sqrt{JS(S+1)D'_{SOC}}\, dA_W = \frac{\pi^2 JS(S+1) dA_W \frac{\sqrt{3}a}{2}}{N_{W0} \frac{\sqrt{3}a}{2}} \tag{38}$$

ただし、$a = 0.251$ nm は Co アイランドの a 軸方向の格子定数であり、$N_W \frac{\sqrt{3}a}{2} (\equiv \lambda)$ が磁壁の幅となる。表 3 の値を用いて概算すると、$E_{BW}\lambda \simeq 7.041 \times 10^4$ meV nm となる。ここから、$\lambda = 1$ nm 幅の磁壁が入ると $E_{BW} \sim 70$ eV のエネルギー損となり、Co アイランドの最大幅である $\lambda = 15$ nm の磁壁でも $E_{BW} \sim 4700$ meV のエネルギー損となる [10]。よって、磁壁の導入により、仮に上述の静磁エネルギー損 790 meV を完全に消せたとしても、更に大きな磁壁の生成エネルギー損 4700 meV を負う事となるため、**本研究における Co アイランドに磁壁が導入される事は、エネルギー的にあり得ない**と結論できる。実際、SP-STM 測定における磁気コントラストにも、磁区構造に相当する境界構造は観測されておらず、単磁区モデルの正当性を示唆する結果となっている。

3.3.3　単磁区モデルによる定性的評価

上述の議論で明らかとなった単磁区状態のナノサイズ Co アイランドが、どのようなメカニズムで磁気ヒステリシスを示すのか、単純なモデルを使って定性的に解析する。単磁区状態では、全てのスピンが同じ方向を向くため、巨大なスピン量子数 (磁化) を持った一つのスピンと見なす事ができる。よって、式 (36) のエネルギーにおける第一項は定数となるので無視でき、第二項の静磁エネルギーと第三項の結晶磁気異方性により“巨大スピン”の磁気異方性 (容易軸) が決定する事となる。この単磁区状態での磁化過程を記述するため、ここでは第二項と第三項による磁気異方性をまとめて簡略化し、容易軸が θ 方向となる関数 $\mathcal{D}\sin^2(\theta - \phi)$

[9] 交換相互作用による第一項は、磁壁の幅 N_W に反比例するため磁壁の幅を広げるほど安定となるのに対し、スピン軌道相互作用による第二項は、N_W に比例するため磁壁の幅を狭めるほど安定となる。これは、スピンのねじれをなるべく緩やかにしてエネルギー損を減らす交換相互作用と、ねじれたスピン状態をなるべく少なくして異方性エネルギーを抑えるスピン軌道相互作用の競合として、定性的に捉えることができる。

[10] スピン鎖間の相互作用を無視しているため、磁壁の生成エネルギーは過小評価されている。

を導入する[11]。この時、基板面直 (c 軸) 方向に印加した磁場による Zeeman エネルギーも含めて、

$$\frac{E}{\mathcal{V}} = -\mu_0 \mathcal{M}_s H \cos\phi + \mathcal{D}\sin^2(\theta - \phi) \tag{39}$$

と記述できる。この単磁区モデルでの磁化曲線は、$\theta = 0$ の時に一番大きな保磁力 $\frac{\mathcal{D}}{\mu_0 \mathcal{M}_s}$ を持つ磁気ヒステリシスを示し、その他では図 34 のようなヒステリシスを示す事が分かる。このように、**ナノサイズ強磁性体では磁気異方性がヒステリシスの直接的原因**となる。

この単純な単磁区モデルから、本研究の磁気ヒステリシスを理解するための、以下の特徴を知る事ができる。

$\boldsymbol{\theta = \frac{\pi}{2}}$ 容易軸が基板面内 (ab 面内) となり、磁気ヒステリシスを示さない。

$\boldsymbol{\theta = 0}$ 容易軸が基板面直 (c 軸) となり、最も大きな磁気ヒステリシスを示す。磁化は常に面直方向を向くため、磁化曲線の “なまり” を生じない。

$\boldsymbol{0 < \theta < \frac{\pi}{2}}$ 容易軸が斜め方向となり、$\theta = 0$ の場合よりも小さな保磁力の磁気ヒステリシスを示す。磁化曲線になまりを生じさせる。

すなわち、ヒステリシスを示さない図 31 の桃色の Co アイランドは、基板面内 (ab 面内) を向いており、ヒステリシスを示すが磁化曲線のなまり方 (磁化方向の変化の仕方) がそれぞれ異なる赤/青/緑/水色の Co アイランドは、基板に対して斜め方向を向き、赤色とそれ以外ではその**容易軸角度**が大きく異なると推測できる[12]。

温度の効果で磁化曲線がなまる可能性もあるが、測定温度 (4.2 K) における熱揺らぎが $k_B T \simeq 0.36$ meV となるのに対し、保磁力 ~ 0.05 T 程度の磁場が掛かった際の Zeeman エネルギーは $\mu_0 \mathcal{M}_S H \mathcal{V} \simeq 58.63$ meV となり、Zeeman エネルギーの 1 %にも満たない。よって、本研究で議論する Co アイランドでは、**熱揺らぎの効果を無視できる**と考えられ、磁化曲線のなまりは容易軸が傾いた事に由来すると結論できる。

[11]例えば式 (36) の第三項は、全スピンが同じ方向を向く単磁区では、$\frac{1}{\mathcal{V}}\sum_i^N D'_{SOC}\sin^2\phi_i = \frac{ND'_{SOC}}{\mathcal{V}}\sin^2\phi = \mathcal{D}''\sin^2\phi$ と変形でき、導入した異方性関数と同形式になる。$\mathcal{D}''$ の単位は [μeV/nm^3] となる。容易軸ができる理由は、脚注 14 も参照。

[12]ただし、後で見るように、容易軸の方向 θ だけでなく磁気異方性の大きさ $\mathcal{D}$ も Co アイランド間で変化し得るため、この単純モデルで定量的に評価する場合は、$\theta, \mathcal{D}$ の 2 変数でフィッティングする事となる。

図 34: 単純化した単磁区モデル [式 (39)] を用いた磁化曲線の数値シミュレーション。飽和磁化は表 3 の典型的な値 $\mathcal{M}_S = 1.34 \times 10^6$ A/m を用い、静磁エネルギーと同じオーダーの磁気異方性定数 $\mathcal{D} = 10$ μeV を用いて計算している。

3.3.4　第一原理計算による磁気異方性の定量的評価

単磁区モデルで記述される Co アイランドは、各々のアイランドで異なる容易軸を持つ可能性が高い事が明らかとなった。そしてその容易軸を生み出す関数 $\mathcal{D}\sin^2(\theta - \phi)$ は、静磁エネルギーと結晶磁気異方性の二項を単純化したものであるので、これらの相互作用がバランスした結果として容易軸 θ が決定されるはずである。そこで、これらのエネルギーを一原子あたりで改めて表記すると、

$$\frac{1}{2\rho}\mu_0 N_{eff}\mathcal{M}_s^2 \cos^2\phi \equiv C_d \cos^2\phi \qquad (C_d > 0) \tag{40}$$

$$D'_{SOC}\sin^2\phi = -D'_{SOC}\cos^2\phi + Cosnt. \qquad (D'_{SOC} > 0) \tag{41}$$

となる。静磁エネルギーが面直方向への困難軸異方性、結晶磁気異方性が面直方向への容易軸異方性となる事を考慮すると [13]、これらの異方性係数を比較することで容易軸 θ を評価できると考えられる [14]。そこで、静磁エネルギーとスピン軌道相互作用を第一原理計算を用いて定量的に計算する事で、本研究の磁気ヒステリシスの評価を行った。

[13] 後の計算で分かる事だが、Co 薄膜におけるスピン軌道相互作用による異方性は、hcp 構造だけでなく fcc 構造でも、面直方向に容易軸を持つ事となる。

[14] 実は、全く同じ関数の両者を足し合わせると $(C_d - D'_{SOC})\cos^2\phi$ となる。これは、基板面直 (c 軸) 方向に対する異方性となってしまっており、両者が競合して容易軸が傾くのではなく、面直方向への容易軸か困難軸か、両者の強い方の効果のみ現れる事になる。しかしこれは、磁気異方性の導入関数の問題であり、**両者が違う関数となれば、両者の強弱のバランスで容易軸が傾く状態となり得る。**実際、三角形 Co アイランドの静磁エネルギーは回転楕円体近似からずれている事を考慮すれば、磁気異方性の関数形が変化する事は十分に考えられ、逆にぴったり同じ関数になっている方が不自然である。参考のため、二つの磁気異方性を異なった関数形で導入した場合に、容易軸が競合する事を確認したシミュレーションを付録 A.4 に示した。

表 4: 第一原理計算による Co アイランドの積層構造と磁気異方性の評価

積層構造 [a1]	積層欠陥数	構造安定性 [a2] (meV/atom)	飽和磁化比 [a3]	c 軸異方性 [a4] (μeV/atom)
ABABA (hcp)	0	0	1	−84
ABA|CA	1	0.0131	1.0073	−64
AB|CBC	1	4.95	1.0073	−71
AB|CB|A	2	7.76	1.0218	−34
AB|C|A|B (fcc)	3	12.6	1.0218	−20

[a1] A,B,C はそれぞれ、5 層 Co に関する c 軸方向への積層パターンの種類。
ABABA は hcp 積層、ABCAB は fcc 積層、| は積層欠陥。
[a2] hcp 積層 Co を基準とした各構造のエネルギー。
[a3] hcp 積層 Co を基準とした各構造の飽和磁化比。
[a4] (c 軸磁化での全エネルギー) − (a 軸磁化での全エネルギー)。$-D'_{SOC}$ と見なせる。

まず、スピン軌道相互作用の計算を行う上で、Co アイランドの結晶構造が決定される必要がある。そのため、すべての Co アイランドに関してバルクと同じ完全な hcp 構造をとると仮定する。この場合、スピン軌道相互作用による一原子あたりの結晶磁気異方性 D'_{SOC} は全て同じ値となるため、各々の Co アイランドにおける容易軸の違いを説明するためには、アイランド形状 N_{eff} の違いで生じる静磁エネルギー C_d の差によって説明される事となる。しかし、図 31 の緑/桃色の Co アイランドを比較すると、高さや幅を含めた形状がほぼ等価であるにも関わらず、磁気ヒステリシスが大きく異なっている事や、図 31 の緑/水色の Co アイランドを比較すると、形状が大きく異なるにも関わらず、ほぼ等価な磁気ヒステリシスを示している事が確認でき、静磁エネルギーの違いで説明する事は難しい。そのため、D'_{SOC} がアイランド間で異なる必要があり、**全てのアイランドが hcp 構造という仮定に問題がある**事が分かる。

第 3.1.3 節におけるモアレパターンの議論でも触れたように、hcp 積層の他に fcc 積層が存在する可能性を考慮する必要がある。実際、薄膜の Co に対する面内 X 線散乱により、hcp 構造に fcc 積層が混ざり込む “ 積層欠陥 ” が実験的に確認されており、磁気異方性への影響も示唆されている [Saito et al. (2009)]。そこで、hcp 構造から fcc 構造になるまで様々なパターンで積層欠陥を導入し、その構造安定性とともにスピン軌道相互作用による結晶磁気異方性を、第一原理計算を用いて定量的に評価した [15]。まずは Ag(111) 基板との接合による効果は

[15]VASP パッケージ (Vienna *ab initio* Simulation Package) を用いた DFT 計算を行っており、交換相関エネルギーの計算には、GGA-PBE を用いた。Co の原子構造に関しては、400 eV のエネルギーカットオフ、$15 \times 15 \times 1$ の k 点メッシュを設定し、各 Co 原子に掛かる力が ≤ 10 meV/atom になるまで制約を掛けずに構造最適化を行っている。また、Co の磁気異方性に関しては、600 eV のエネルギーカットオフ、$31 \times 31 \times 1$ の Monkhorst-Pack

無視した free-standing 5 層 Co 薄膜を用意して、表 4 に示したパターンの積層欠陥を導入した。構造安定性に関しては、最安定の hcp 積層に対して fcc 積層欠陥が入った場合のエネルギーが、≤ 12.6 meV/atom となっている。これは、室温 300 K($k_BT \simeq 25.9$ meV) での蒸着条件を考慮すれば、Co 蒸着時に準安定状態として fcc 積層サイトに入り、こうした積層構造を実現する可能性は十分に考えられると判断できる。また、積層欠陥を導入して fcc 構造に近づくと、飽和磁化 $\mathcal{M}_S$ の大きさが若干増加する。これは、式 (40) からも分かるように、静磁エネルギーに影響する可能性がある。今回の第一原理計算には形状の効果 N_{eff} は含まれないため [16]、各積層構造での静磁エネルギーには飽和磁化の違いのみ影響し得るが、この違いを磁気異方性係数に換算しても高々$\triangle C_d \simeq \pm 1$ μeV/atom の変化である。これは、これから計算する c 軸異方性エネルギー (表 4 の右端) に対してほとんど無視できるため、これから計算する c 軸異方性には静磁エネルギー差 $\triangle C_d$ はほぼ含まれないと判断できる。よって、Co 薄膜に対して c 軸方向と a 軸方向のそれぞれに磁化させた際のエネルギー差を計算し、各積層構造に対して c 軸異方性エネルギーを評価する場合、この**計算された c 軸異方性はスピン軌道相互作用による異方性 $-D'_{SOC}$ と見なす事ができる** [17]。

そこで、この c 軸異方性の違いを見てみると、hcp 構造で -84 μeV のとなるのに対して、積層欠陥が入る度に $\rightarrow \sim -68$ μeV $\rightarrow -34$ μeV と強度が弱まり、fcc 構造では -20 μeV となることが明らかとなった [18]。これは、各アイランドの静磁エネルギーが $C_d = 63 \pm 4$ μeV となる事を考慮すると、以下の表のように結論できる。

Co アイランド	保磁力 (T)	積層欠陥数	$-D'_{SOC}$ (μeV/atom)	C_d [a1] (μeV/atom)
桃色	~ 0	≥ 2	-20 or -34	62
緑色	0.07	1	~ -68	62
水色	0.07	1	~ -68	67
青色	0.07	1	~ -68	64
赤色	0.13	0 (hcp)	-84	59

[a1] 図 31 の Co アイランド形状から算出。

すなわち、容易軸がそれぞれの C_d と $-D'_{SOC}$ のバランスに対応した向きとなるため、桃色では $C_d \gg D'_{SOC}$ で面内に、赤色では $C_d \ll D'_{SOC}$ で面直に強く異方性が出るよう、積層欠陥

の k 点メッシュを設定した。

[16] 計算では、積層構造に依らず全て同じ 5 層 Co 薄膜形状を設定するので、N_{eff} も全て等しい。

[17] Co アイランドの本来の形状 (三角柱) を考慮すると、a 軸方向に磁化した場合が最も磁極を減らせるため、ab 面では a 軸方向がより安定となり得る。

[18] hcp に対する fcc の結晶対称性を考慮しても、一軸異方性が弱くなるのは理にかなっている。

が混入したと結論できる。アイランド間における保磁力の“とびとび”で連続的でない変化も、積層欠陥混入の段階的な変化と対応させられる点は興味深い[19]。以上より、保磁力も磁化曲線のなまりも説明する事ができるため、ナノサイズ Co アイランドでは、**fcc 積層欠陥が混入する事で磁気ヒステリシスに大きなばらつきが生じている**と結論できる[20]。

3.3.5 積層欠陥がモアレパターン強度に与える影響

先ほどの計算では、free-standing な Co 薄膜を設定したが、実際には Ag(111) 基板上に成長しており、その界面効果としてモアレパターンがアイランド表面に観測されていた。そこで次は、5 層 Co 薄膜を Ag(111) 基板 5 層の上に乗せ、真空領域を ~ 18 Å とったスラブモデルで第一原理計算を行った[21]。

図 35 は、hcp 積層と fcc 積層欠陥が 2 個導入された Co 薄膜に関する電荷分布の様子である。測定条件として $V_s = -200$ mV を想定し -200 meV$< E < E_F$ の電子状態を考慮すると、共にモアレパターンが表面で確認できるが、fcc 積層欠陥を含む Co 薄膜ではモアレパターン強度が弱くなっている。z 方向の断面図を確認しても、原子位置の違いは両者でほとんど見受けられないのにも関わらず、fcc 積層欠陥がある場合では界面で生じた電荷の偏りがすぐに緩和される様子が確認できる。よって、hcp 積層と fcc 積層欠陥を含む Co 薄膜は、界面で生じたモアレパターンの表面への反映度の違いから、モアレパターン強度に差が生じると結論できる。実際、-200 mV で同じ高さのアイランドを測定すると、図 36 のように強度差が生じる事が明らかとなり、内部構造の違いとして **fcc 積層欠陥が存在する**と考えられる。

以上、本研究のナノサイズ Co アイランドは、単磁区状態となっており、アイランド間における磁化曲線のなまりや保磁力の違いは、単磁区における巨大スピンの容易軸がアイランド間で異なる事を想定する事で説明できた。これは、静磁エネルギーによる面直方向の困難軸異方性 C_d と、スピン軌道相互作用による面直方向の容易軸異方性 D'_{SOC} が競合した結果と考えられ、第一原理計算によりこれらの磁気異方性の定量的な評価を行ったところ、fcc 積層欠陥が混入する事で D'_{SOC} が大きく変化し、本研究の磁気ヒステリシスを十分に説明する事が明らかとなった。また、この研究により SP-STM 測定が確立されたといえる。

[19] もう少し多くのサンプリングをして統計が取れれば、この結論を更に強く示唆する事ができる。

[20] 同じ高さの Co アイランドに対してモアレパターン強度の違いを説明する場合にも、内部構造の違いを考慮する必要があった (脚注 3)。これも、fcc 積層欠陥が混入している一つの証拠と考えられる。この効果の詳細に関しては、次節で第一原理計算から評価している。

[21] 周期的境界条件により z 方向には系/真空/系/真空 $\cdots$ となるため、この真空を挟んだ系間で相互作用しないように、真空層を十分な距離でとる必要がある (スラブモデル)。構造に関しては、超周期構造のため k 点として Γ 点のみを参照し、400 eV のエネルギーカットオフを設定した上で、各原子に掛かる力が ≤ 20 meV/atom になるまで制約を掛けずに構造最適化を行っている。

図 35: hcp 構造と fcc 積層欠陥を含む構造に関して、第一原理計算を用いて評価した電荷分布の様子。xy 平面は、表面を基準として ~ 0.27 nm 上部での電子状態を示し、xy 平面で点線を描いた部分の断面図が下図である (-200 meV$< E < E_F$)。

図 36: 同じ高さ (6 層) の Co アイランドにおけるモアレパターン強度の違い ($V_s = -200$ mV, $I = 0.83$ nA)。

第4章　研究2：物理吸着O_2格子におけるスピン状態の微視的評価

第3章で述べたように、Ag(111) 基板上に作製された磁性体に対して SP-STM 測定を行い、局所磁化曲線の観測に成功し今後の測定における標準試料を得た。これにより、Ag(111) 基板にスピン系の材料となる O_2 を吸着させ、原子マニピュレーションによる再配置と SP-STM による磁気的観測を行う事で、スピン系の量子シミュレーションが完成する。そこで、Ag(111) 基板に吸着させた O_2 に関して LT-STM 測定を行い、スピン状態の微視的評価を行った (図 37)。この章では、その実験結果と解析について述べる。

図 37: Ag(111) 基板に吸着した O_2 による低次元スピン系の模式図。

4.1 量子スピン系と低次元 O_2 格子

4.1.1 スピン系の示す量子性

スピン系とは、局在するスピン間に有意な相互作用

$$\mathcal{H} = \sum_{\langle i,j \rangle} J \boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j \tag{42}$$

が働く系を意味しており、その相互作用定数 J の正負により強磁性スピン系 $J < 0$ と反強磁性スピン系 $J > 0$ に大別できる。典型例として、この相互作用が三次元的に一様に働くバルク磁性体では、強磁性スピン系においてスピンを揃える状態、反強磁性スピン系においてスピンを互い違いに向ける状態が安定となり、図 38 のような秩序状態が実現される [1]。しかし、こうした系を低次元化すると、反強磁性スピン系において基底状態の様子が大きく変化する。この効果を端的に示すため、極限的に低次元化させた状態として二個のスピンからなるダイマー系を考える。左右のスピンをそれぞれ $\boldsymbol{S}_1$, $\boldsymbol{S}_2$ とし、ダイマー全体のスピンを $\boldsymbol{\mathcal{S}}_{dimer}$ とすると、ハミルトニアン式 (42) は $\mathcal{H} = J\boldsymbol{S}_1 \cdot \boldsymbol{S}_2 = \frac{J}{2}(\boldsymbol{\mathcal{S}}_{dimer}^2 - \boldsymbol{S}_1^2 - \boldsymbol{S}_2^2)$ (ただし、$S_1 - S_2 \leq \mathcal{S}_{dimer} \leq S_1 + S_2$) と記述できる [2]。強磁性スピン系 $J < 0$ の場合は、最も大きい $\mathcal{S}_{dimer} = S_1 + S_2$ で最低エネルギーとなるため、基底エネルギーは

$$E_{g,F} = \frac{J}{2}[(S_1 + S_2)(S_1 + S_2 + 1) - S_1(S_1 + 1) - S_2(S_2 + 1)] = JS_1S_2 \tag{43}$$

となる。これは、古典ベクトルから予想されるものと同じく、強磁性秩序状態 $|\uparrow_1\rangle|\uparrow_2\rangle$ が示すエネルギーである。一方、反強磁性スピン系 $J > 0$ では反対に、最も小さい $\mathcal{S}_{dimer} = S_1 - S_2$ で最低エネルギーとなるため、

$$E_{g,AF} = \frac{J}{2}[(S_1 - S_2)(S_1 - S_2 + 1) - S_1(S_1 + 1) - S_2(S_2 + 1)] = -J(S_1S_2 + S_2) \tag{44}$$

となる。これは、古典ベクトルから予想される反強磁性秩序状態 $|\uparrow_1\rangle|\downarrow_2\rangle$ が示すエネルギー $E = -JS_1S_2$ と異なり、より安定な状態となっている。この状態を理解するため、$S_1 = S_2 = \frac{1}{2}$ の場合の固有状態を求めると、

$$|\psi_{g,AF}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\uparrow_1\rangle|\downarrow_2\rangle - |\downarrow_1\rangle|\uparrow_2\rangle\right) \tag{45}$$

となり、古典状態 $|\uparrow_1\rangle|\downarrow_2\rangle$ と $|\downarrow_1\rangle|\uparrow_2\rangle$ が混ざり合った、古典ベクトルで記述できない量子状態となっている (図 38)。このように、**低次元化された反強磁性スピン系は量子性を示す**傾向があるため、こうした基底状態を持つ系が盛んに研究されている (量子スピン系)。

[1] 現実のスピン系には、スピン間相互作用以外に磁気異方性等も働き、最終的な秩序状態が決定される。実際、前章の単磁区スピンに関しては、スピン間相互作用だけでは単磁区スピンの向きは決定されない (縮退している) が、磁気異方性を導入することで容易軸方向に安定化する (縮退が解ける)。

[2] 片方のスピンが大きい $S_1 \geq S_2$ を仮定しても一般性は失われない。

図 38: 三次元的に一様な相互作用が働く系の秩序状態と、低次元化によりスピン系が示し始める量子性の様子。反強磁性スピン系では、古典ベクトルで記述できない基底状態が発現する。

4.1.2　スピン系が量子性を示す条件

スピン系が量子性を示すための重要な要素をみるため、先ほどの反強磁性ダイマー系を電子スピン対 $S_1 = S_2 = \frac{1}{2}$ に置き換える。この場合、

$$\mathcal{S}_{dimer} = 0,\ E_{g,AF} = -\frac{3}{4}J \tag{46}$$

となり、系全体としてスピンを失うスピンシングレット状態となる。近年では、この状態を新しい秩序単位として、量子スピン状態をうまく記述できる事が明らかとなってきている [3]。そこで、このスピンシングレット状態 $E_{g,AF} = -\frac{3}{4}J$ と反強磁性秩序状態 $E_{g,AF} = -\frac{1}{4}J$ を用いて、最近接スピン間に等方的で一様な相互作用を持つ系に関してダイマーから三次元系まで単純格子を高次元化しつつ、**量子相が安定化される傾向を評価**する [4]。

一次元鎖を考えると、図 39 の赤い四角で囲われたユニット内には、4 つのサイトと 4 つの結合が含まれる。各サイトに 1 電子ずつ存在すると仮定すると、スピンシングレット状態では 2 個分の対で $E_{g,AF} = -\frac{3}{2}J$ となるが、反強磁性秩序状態では 4 個分の結合で $E_{g,AF} = -J$ となる。そのため、一次元鎖ではスピンシングレット状態の方が安定となり量子性を発現す

[3] 量子スピン相への移行は対称性の破れを伴わないため、Landau 理論のような秩序パラメータによる記述を用いることができない。しかし、近年ではトポロジーによる記述が進んでおり、**スピンシングレットをトポロジカル秩序変数とした秩序状態**として、量子スピン相をうまく記述できる事が知られ始めている [Hatsugai (2006)]。

[4] 基底状態の詳細を調べるのではなく、古典ベクトル状態よりも安定状態が存在し得るかを見る。

図 39: スピン相関する格子を低次元化した場合における、反強磁性秩序状態 (古典状態) とスピンシングレット的状態 (量子状態) のエネルギー安定性。一次元鎖では量子状態が有利だが、高次元化すると古典状態が有利化されていく。

る[5]。ここで注目すべきは、ダイマー系から一次元鎖に**高次元化すると 1 サイトに対する結合数が増加する**点である。エネルギー単価としては、反強磁性秩序よりスピンシングレットの方が安定化できるが、結合数としては、対を組みスピンを失うスピンシングレット状態に対してスピンを失わない反強磁性秩序の方が数を稼げる有利性がある。そのため、周囲に多くのサイトが存在し三次元相関する物質へ高次元化すると、1 サイトあたりの結合数が増加し反強磁性秩序が徐々に有利化される。しかし、一次元鎖ではまだスピンシングレット状態の方が安定である。

[5]スピンシングレットで埋め尽くされた状態が、そのまま系の固有状態として記述できるわけではないが、少なくとも古典状態より安定な量子相の存在が示される。こうしたスピンシングレット状態に“近い”状態は Valence-bond 状態と呼ばれる [Balents (2010)]。

更に、梯子格子を考えると、図 39 のユニット内には 4 つのサイトと 6 つの結合が含まれる。この場合、スピンシングレット状態では 2 個の対で $E_{g,AF} = -\frac{3}{2}J$ となるのに対し、反強磁性秩序状態では 6 個分の結合で $E_{g,AF} = -\frac{3}{2}J$ となるため、均衡状態となっている。更に高次元化し、四角格子を考えると、図 39 のユニット内には 4 つのサイトと 8 つの結合が含まれるようになる。そのため、スピンシングレット状態では 2 個の対で $E_{g,AF} = -\frac{3}{2}J$ となるのに対し、反強磁性秩序状態では 8 個分の結合で $E_{g,AF} = -2J$ となるため、秩序状態がより安定化されることとなる。三次元相関するバルク状態にすれば差は更に顕著となり、反強磁性秩序状態が実現される。よって、**スピン系が量子性を示す条件は、反強磁性スピン系であり、低次元化により系の結合数を減らす事が重要**となる事が分かる。

上述した低次元化の他に、磁気異方性が小さい事もスピン系が量子性を示す重要な要素である。単純な異方性として容易軸をもつ $-DS_{i,z}^2$ を考慮すると、ある方向 z に向くスピンが有限に存在する事で安定化できるため、反強磁性秩序状態としてスピンを容易軸に向ける方が、スピンシングレット状態よりも有利化されることが分かる。つまり、スピンシングレットより反強磁性秩序を有利化する**磁気異方性もできる限り小さくする事が必要**である [6]。

4.1.3　O_2 の基本的性質と低次元 O_2 格子の実験例

スピン系が量子性を示すために重要な事は、異方性の小さい反強磁性スピン系を低次元で作製する事である。そのため、本研究で基板上に吸着させる磁性体は、異方性が小さく反強磁性相互作用を有する物質を選択する必要がある。こうした条件を満たし、興味深い性質を持つ磁性体が O_2 である。

O_2 は、O 原子の各軌道が混成して結合軌道 (σ, π) と反結合軌道 (σ^*, π^*) に分裂する事で分子軌道が構成されており、原子の場合と同じく軌道角運動量の量子数で分類できる (図 40)。すなわち、σ 軌道が $l = 0$、π 軌道が $l = 1$ となるため、O 原子からくる 16 個の電子を占有させると 1π 軌道まで完全に占有され、余った 2 個が $1\pi^*$ 軌道の $l_z = \pm 1$ に一つずつ占有される。結果、これらの不対電子が O_2 の角運動量を決定し、軌道角運動量が $L = -1 + 1 = 0$、スピン角運動量が $S = \frac{1}{2} \times 2 = 1$ となる。小さい単分子の場合、スピン軌道相互作用 $\lambda \boldsymbol{L} \cdot \boldsymbol{S}$ が磁気異方性を決定する主体となるが、**$L = 0$ となる O_2 では大きく働かないため、磁気異方性は非常に小さくなる** [7]。

[6] 他にも、スピンの大きさ S_i が小さい事も条件として挙げられる場合がある。しかし、上述のダイマー系で見たように、スピンが如何に大きくても量子性を示すスピンシングレット基底解や、第 2.4.2 節で見たように、$S = \frac{5}{2}$ の Mn ダイマー系がスピンシングレットを示す実験結果があるため、本論文としてはコメントしなかった。

[7] Mn 原子の場合も同様であり、全ての d 軌道を半分だけ占有した帰結として、$L = (-2)+(-1)+(0)+(1)+(2) = 0$ となっている。分子の全軌道角運動量が $L = 0$ となる場合は、分子内の個々の電子に対する $l \cdot s$ 結合を考慮して計算する [芳田 (2008)]。実際、微弱に残ったスピン軌道相互作用により磁気異方性が生じ、O_2 では分子軸に

図 40: 酸素原子 O と酸素分子 O_2 の軌道と占有電子の様子。最外殻の $1\pi^*$ 軌道 ($l_z = \pm 1$) に関して、電子が Hund 則に従って一つずつ占有するため、酸素分子は $S = 1, L = 0$ となる。

また、O_2 の最外殻軌道がちょうど半分しか占有されていない (half-filling) にも関わらず、固体 O_2 は絶縁体となる性質から、反強磁性スピン系となり得る事が導かれる (Mott 絶縁体)。これは、系のハミルトニアンを強結合モデルで単純化すると理解し易い。

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{運動}} + \mathcal{H}_{\text{Coulomb 斥力}} \tag{47}$$

$$= \sum_{\langle i,j\rangle,\sigma} t\left(c^\dagger_{i,\sigma}c_{j,\sigma} + h.c.\right) + U\sum_i n_{i,\uparrow}n_{i,\downarrow} \tag{48}$$

ここで、第一項は電子の運動項、第二項は電子間相互作用を表しており、原子核の周期的ポテンシャルの効果は、電子の有効質量として繰り込むため飛び移り積分 t に組み込まれている。第二量子化表示によるこの後の変形は、煩雑な計算となるため教科書に譲るが [斯波 (2010)]、固体 O_2 の絶縁性 $|t| \ll U$ を考慮して $\mathcal{H}_{\text{運動}}$ を摂動的に扱うと、half-filling 状態で最も有意に働く二次摂動項 $\mathcal{H}_{\text{運動}}\frac{1}{E_0-\mathcal{H}_{\text{Coulomb 斥力}}}\mathcal{H}_{\text{運動}}$ から [8]

$$\mathcal{H}_{eff} \simeq J\boldsymbol{S}_i\cdot\boldsymbol{S}_j \qquad (J = \frac{4t^2}{U} > 0) \tag{49}$$

対して垂直方向にスピンが安定化する [Freiman and Jodl (2004)]。

[8] 一次摂動項や二次摂動の定数項など、エネルギーシフトを与えるだけの項は省略した。

の反強磁性相互作用が導出される。このように、**O_2 格子は Mott 絶縁体として反強磁性スピン系となり得る**ため、低次元化することで量子性を示す磁性体となり得る。

実際、細く作製したカーボンナノチューブに O_2 を導入することで、一次元 O_2 鎖を作製する実験が報告されており、スピンシングレット $\mathcal{S} = 0$ に由来した $\mathcal{M} = 0$ 状態が、磁化曲線の 10 T 程度の領域まで生じる事が確認されている (図 41)[Hagiwara et al. (2014)]。これは、O_2 を用いて低次元スピン系を作製すると、量子性を示す状態が実現される事の顕著な例であり、本研究の実現性を強く示唆する結果である。

図 41: O_2 をカーボンナノチューブ (CNT) に曝露した系の磁化曲線と、式 (42) で記述される $S = 1$ 反強磁性 Heisenberg スピン系の示す磁化曲線の計算 [Hagiwara et al. (2014)]。

4.2　物理吸着の性質

O_2 で低次元系を作製することにより、量子スピン系を構築できる事が明らかとなった。**本研究では、この O_2 によるスピン系作製を基板表面上で行う**。そのため、原子マニピュレーションで実現される O_2 の再配置により、非常に幅広い層の量子相が観測できる他、原子レベルで平坦な基板を用いることでより高い二次元性を持った領域で系を作製できると期待される。しかし、基板表面に O_2 吸着させるため、基板と強く結合する事でスピンを含めた本来の性質を失ってしまう可能性が生じる。こうした効果をうまく排除できる吸着方法として、物理吸着を紹介する。

4.2.1 電子的な絶縁性

常温常圧で O_2 が金属に吸着する場合、基板表面と電子のやり取りを行い強く結合する (化学吸着)。例えば、遷移金属基板に化学吸着した O_2 において、ガス状態の O-O 間振動のエネルギー 194 meV が吸着により $\simeq$ 80 meV へ減少する事が確認されており [Hahn et al. (2000), Xu and Mavrikakis (2001)]、基板との結合により O_2 の結合軌道と反結合軌道の電子数が変化した結果と判断できる。すなわち、電子のやり取りを行う吸着が生じる事で O_2 の電子スピンが変化しており、O_2 単体の性質がどこまで保持されるか不明瞭となっている。

一方、物理吸着領域はこうした化学吸着領域の外側に存在する。これは、電子の瞬間的な偏りから生じる静電気的な遠距離相互作用 (vdW 相互作用) に由来するためであり [9]、基板から z 方向に大きく離れて存在する (図 42)。特に Ag や Cu の (111) 表面は、化学吸着と物理吸着の間に $\sim$ 100 meV の高い活性化障壁が発生するため [Campbell (1985)]、化学吸着領域に入りにくく物理吸着領域に安定化し易い。そのため、物理吸着した O_2 は基板と電子をやり取りせず本来の性質が保たれると期待される。実際、X 線光電子分光 [Karis et al. (1996)] や Ortho-Para 変換 [Niki et al. (2009)] の実験から、様々な金属表面に**物理吸着させた O_2 はスピン $S = 1$ を失わずに吸着される**事が明らかとなっている。

図 42: 基板上における O_2 の物理吸着領域と化学吸着領域の様子と吸着ポテンシャルの模式図。

[9] 電子の零点振動により、分子 A 内に電荷分布の揺らぎが生じた場合を考える。この電荷の揺らぎは瞬間的な双極子モーメント p_A と捉える事ができ、その双極子モーメントの電場 $\boldsymbol{E}_A \propto \frac{p_A}{r^3}$ により、近接する分子 B に電荷分極 (双極子モーメント $p_B \propto \alpha \frac{p_A}{r^3}$) が生じる。よって、分子 B に生じた誘起双極子モーメント p_B と分子 A の生み出す電場 $\boldsymbol{E}_A$ が相互作用する事で、分子 B に静電気的な引力相互作用 $V_{vdW} \propto \alpha \frac{p_A^2}{r^6}$ が働く。分子 A に関しても同様であり、これを London の分散力と呼ぶ。ただし、金属表面の場合は金属電子による鏡像ポテンシャルも考慮する必要がある。

4.2.2　高い二次元性

また、物理吸着の z 方向安定位置 z_0 を各 xy 位置で調べた“吸着平面”

$$z_0 = z_0(x, y) \tag{50}$$

を考える。物理吸着が基板から遠いため、表面の凹凸を反映しにくい状況となる事を考慮すると、吸着平面の空間的凹凸 $\triangle z_0$ も小さく高い二次元性を持つ事が期待される。これを単純化して記述するため、基板の原子一個が生み出す等方的な物理吸着ポテンシャル $U = U(r)$ を用意し、そのポテンシャルにおける安定点を r_0 とする。このとき、吸着平面は $U = U(r)$ の安定点 r_0 を図 43 のように繋ぎ合せたもので大凡近似できる [10]。そのため、吸着平面の空間的凹凸は、原子間距離を a として $\triangle z_0 \sim r_0 - r_0 \cos\theta = r_0 - \sqrt{r_0^2 - \frac{a^2}{4}}$ と記述でき、r_0 の増加に対して $\frac{\partial \triangle z_0}{\partial r_0} = 1 - \frac{r_0}{\sqrt{r_0^2 - \frac{a^2}{4}}} < 0$ と負の変化率を示すため、安定点 r_0 が基板から遠くなるほど吸着面の凹凸 $\triangle z_0$ が小さくなると分かる。よって、物理吸着させる基板をうまく選ぶことで、空間的凹凸が非常に小さい二次元空間に O_2 を導入でき、**より低次元性のよいスピン系が構築可能**となる。

図 43: 単純化された吸着平面。基板 z 方向に離れて吸着するほど、吸着平面は高い二次元性を示すと期待できる。

[10] この荒い近似では、原子間の安定点 (hollow site) は隣接原子の効果を考慮しているが、原子上の安定点 (top site) などそれ以外の位置では、隣接原子の効果を全く考慮せず一つの原子の安定点のみを採用している。実際の吸着平面は、隣接原子の引力効果を考慮すれば、top site が基板原子に近づくよう補正されるため、本文で記述した吸着平面の凹凸は、実際に比べて過大評価されていると考えられる。

4.3 物理吸着を実現する条件

本来の性質を残したまま O_2 を吸着させるためには、物理吸着の実現が重要となる事が明らかとなった。ここでは、その物理吸着を実現させるための条件と実験環境を述べる。

4.3.1 LT-STM における低温吸着と低温測定

基板の物理吸着領域に O_2 を安定化させるためには、vdW 相互作用の弱さに起因した浅い安定点に収束するよう、十分に低温な環境で吸着させる必要がある (図 42 右)。また、吸着後の脱離も避ける必要があるため、測定中も吸着エネルギーに相当する熱を与えないよう十分低温に保つ必要がある。本研究で用いる Ag(111) 基板上の物理吸着 O_2 の場合、$\gtrsim 35$ K でほぼ脱離する事が昇温脱離実験 (TDS: thermal desorption spectroscopy) から分かっているため [Kazama et al. (2011)]、**吸着から測定までの全過程を $T \lesssim 35$ K に抑える事が条件**となる。

これを第 2.5 節で述べた UNISOKU 社の LT-STM で実現させる事は、それほど単純ではない。図 44 上のように、4.2 K に冷却された STM 測定部に Ag(111) 基板を設置し、室温のチェンバーから O_2 を導入する場合を考えると、Ag(111) 基板は 4.2 K まで冷却されているので、O_2 が基板表面まで到達しさえすれば物理吸着が実現される。しかし、この装置においては O_2 を到達させる事が非常に困難となっており、その主たる原因は「長い極低温部」と「超高真空」環境にある。極低温となるチェンバーの壁は、ガス分子が衝突する際にエネルギーを著しく奪うため、ガスが跳ね返る確率が ~ 0 となって壁に捕獲される。そのため、この極低温部が ~ 1.6 m と非常に長い UNISOKU 社の LT-STM は、外部から不純物ガスが侵入する可能性も非常に低くなる一方、上部から O_2 を導入する事も同様に困難となる。そこで、O_2 を多量に導入して O_2 同士の衝突を発生させ、壁との衝突を避けた対流を STM 測定部まで到達させる方法も考えられる。しかし、LT-STM では 1×10^{-8} Pa に達する超高真空環境が実現されているため、導入ガスを増加させてもこうした O_2 同士の衝突は期待できない。実際、分子直径 $D \sim 4$ Å の O_2 を室温 $T = 300$ K で $P_{O_2} \sim 1 \times 10^{-5}$ Pa まで導入する事を考慮すると [11]、分子運動論から導かれる平均自由行程は $\lambda = \frac{k_B}{\sqrt{2}\pi}\frac{T}{P_{O_2}D^2} \sim 582$ m となり、装置内では分子衝突が生じない事になる。よって、室温部から O_2 を導入して物理吸着を実現させるためには、室温部から Ag(111) 基板表面まで壁に衝突しないダイレクトパスを稼ぐ必要があり、パスの距離が非常に長い **UNISOKU 社製 LT-STM は O_2 導入が非常に困難**な事が分かる [12]。

[11] 第 2.5.2 節で議論した、分子運動論によるガス衝突頻度の公式 $f = \frac{P}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$ を用いると、室温の O_2 ガスが基板表面全原子に 1 回だけ衝突するためには、$P_{O_2} \sim 1 \times 10^{-4}$ Pa で 3.7 s 曝露する必要がある。実験では、一層覆わない程度に O_2 が吸着した状態を期待したため、これより一桁小さい $P_{O_2} \sim 1 \times 10^{-5}$ Pa で実験を行った。

[12] 図 44 右上のように、試料表面の周囲は低温機構に囲まれた複雑な構造をしており、O_2 が衝突せずに侵入する事が難しい構造となっている。こうした環境を改善する工夫は、次章に記述した。

図 44: UNISOKU 社 (上) と Omicron 社 (下) の LT-STM に O_2 を導入する際の経路の様子。Omicron 社の LT-STM における測定部の模式図は、ホームページから抜粋。

4.3.2 低温吸着に特化した LT-STM

UNISOKU 社の LT-STM で物理吸着 O_2 を実現する事が簡単ではないと判明したため、外部からのガス吸着に特化した別の LT-STM で物理吸着実験を試みることにした。図 44 下の Omicron 社製 LT-STM は、^{4}He が導入された冷凍機が真空チェンバー内に設置されており、冷凍機の最下層と STM 測定部が金属接触することで極低温環境を実現する。特徴的な所は、STM 測定部の周囲に室温のチェンバーが存在する状態となるため、室温からの熱輻射を除外する低温シールドが必要となる。このシールドには、STM 測定部に設置された試料に向けて外部からガス導入できるよう、経路となる直線上に孔が開けられているため、比較的容易に低温吸着を実現できる。ただし、冷凍機と STM 測定部の配置問題で、超伝導磁石をうまく導入できないデメリットも存在するため、強磁場印加を要する SP-STM 測定は困難となる。よって、この Omicron 社の LT-STM で本研究を行う場合でも、強磁場印加を実現する装置開発が必要となる [13]。そこで、SP-STM 測定と物理吸着の両立の前に、物理吸着 O_2 の STM 測定がどの程度可能なのか検証する目的で、**Omicron 社製 LT-STM を用いた実験**を行った。

4.4 低温吸着 O_2 の LT-STM 測定と昇温脱離

4.4.1 O_2 の LT-STM 測定と物理吸着性の評価

清浄化した Ag(111) 基板を STM 測定部で冷却し、そこに純度 99.5 %の O_2 ガスを曝露した後、STM で構造観測を行った結果を図 45 に示す。一原子ステップと電子定在波が観測されている Ag(111) 基板の清浄表面に対し、O_2 の曝露前には存在しなかった $\sim$ 50 pm の陥没構造が出現している。そこで、この陥没構造に関して詳細構造を測定したところ、長辺 $\simeq$ 0.42 nm、短辺 $\simeq$ 0.32 nm となる二等辺三角形の周期的な格子が観測された (図 45 右上)。これは、長軸 $\simeq$ 0.418 nm、短軸 $\simeq$ 0.318 nm の回転楕円体で近似される O_2[Freiman and Jodl (2004)] を基板表面に対して “ 寝かせた ” 状態で敷き詰めた場合に実現される O_2 の最密構造と大凡一致している事から、O_2 格子を観測していると考えられる。すなわち、この**陥没構造は O_2 によるアイランド構造**と判断できる。O_2 が寝た状態で吸着する理由は、吸着面を増やす事で vdW 相互作用が生じる面を増加できるためであり、また、O_2 が吸着した部分が Ag(111) 基板よりも陥没して観測される理由は、STM 測定におけるトンネル電流が局所状態密度に比例するため、表面電子状態が存在する Ag(111) 基板よりも O_2 が吸着した領域の方が、状態密度が小さくなったためと考えられる [14]。

[13] 本研究では、Omicron 社の LT-STM に関する装置開発は行っていない。
[14] 第 4.6 節で、O_2 吸着に伴う表面電子状態の変調メカニズムを、トンネル分光法から議論する。

図 45: (a)Ag(111) 清浄表面に低温吸着させた O_2 アイランドの STM 像 ($V_s = -50$ mV, $I = 3$ pA) と (b) その模式図。O_2 を曝露する事で生じた陥没領域 (∼ 50 pm) には、O_2 構造に対応するほぼ二等辺三角形の格子が観測された。その他、測定の詳細は付録 A.3 参照。

今回重要となるのは、この O_2 アイランドが物理吸着しているかどうかである。その検証として有力な方法は、吸着エネルギー (脱離温度) を調べる手法である。物理吸着は vdW 相互作用による弱い吸着様式のため、その吸着エネルギーが O_2 や N_2 で ∼ 100 meV となり、化学吸着の場合に示す ∼ 1 eV オーダーの吸着エネルギーと比べて一桁程小さい [Campbell (1985), Leatherman and Diehl (1997)]。結果として、これらの物理吸着単分子は非常に低い温度で脱離するため、この**脱離温度の低さから物理吸着性を検証**できる。実際、Ag(111) 基板上の物理吸着 O_2 を昇温脱離させる先行研究では、∼ 35 K で大きな脱離ピークが確認されているため (図 46 右)[Kazama et al. (2011)]、本研究でも同様の脱離温度を示すことを確認し物理吸着性を検証した。図 46 左は、試料を各温度 15.2 K、20.0 K、25.1 K、30.1 K、40.3 K まで昇温した後、4.7 K に戻して測定しなおした 5 つの STM 像である。30 K の昇温までは、熱を受けた O_2 が拡散しアイランドが変形する程度だが [15]、30 K から 40 K の間には明確な変化があり、脱離による O_2 アイランドの消失が確認できる。この脱離温度は先行研究と一致するため、本研究で観測された O_2 アイランドは物理吸着 O_2 格子であると結論される。

[15] 昇温するにつれて点欠陥が誘起されており、欠陥が秩序化するアイランドも存在する。

図 46: 各温度で昇温させた後の STM 像 ($V_s = 30$ mV, $I = 2$ pA) と先行研究の昇温脱離スペクトル [Kazama et al. (2011)]。30 K から 40 K の間で大凡脱離する事が確認できる。

図 47: O_2 アイランドを繰り返し測定した様子 (左図:$V_s = -50$ mV, $I = 3$ pA、右図:$V_s = 200$ mV, $I = 3$ pA)。繰り返し測定したアイランドには、多量の点欠陥が生成されている事が確認できる。

4.4.2　物理吸着 O_2 の脆さ

物理吸着特有の弱い相互作用に起因して、O_2 アイランドには STM 測定を困難にする脆さが存在する。実は、O_2 アイランドを何度も繰り返し測定すると、徐々に点欠陥が生成される事が判明した (図 47)。これは、バイアス電圧に対応したエネルギー eV_s を持つ電子が測定の度に探針直下に注入されるため、吸着エネルギーと O_2 分子間相互作用の和に相当するエネルギーを受けた O_2 が、脱離した結果と考えられる。実際、点欠陥が生成される位置は O_2 分子列上であるため、O_2 が脱離した後の孔が点欠陥であると判断できる [16]。よって、こうした測定による破壊を可能な限り避けるため、注入電子のエネルギーを小さくするよう $V_s \lesssim 200$ mV とし、注入電子数を少なくするため $I \leq 10$ pA に絞り、STM 探針が O_2 アイランド上を通過する回数が数回以内となるようにした。

4.4.3　物理吸着 O_2 の格子歪み

物理吸着 O_2 アイランドの格子周期をより詳細に調べるため、Fourier 変換を行った (図 48)。実格子を含む STM 像の Fourier 変換スポット (逆格子) には、STM 像に含まれる格子全体の周期情報が含まれるため、スポット位置から O_2 の平均格子定数を評価する事ができる。この解析によると、AB= 0.421 nm、AC= 0.435 nm、∠BAC= 42.8° のように二等辺三角形の長辺が互いに 14 pm 前後異なる格子歪みが確認され、辺 BC に垂直な面に対する鏡面対称性が破れる事が明らかとなった (図 48)。Fourier 変換スポットで確認する場合は、実格子と逆格子の関係で鏡面が $\frac{\pi}{2}$ ずれる事を考慮すると、図 48 の赤点線で示した鏡面に対してスポット P,Q が時計回りにずれる事を見ればよい。ここから、Ag(111) 格子の鏡面対称性に対して O_2 格子は鏡面対称性が破れていると判断できる。ただし、上述した O_2 格子の脆さのため、STM 測定の問題で歪んでいる可能性を排除する必要がある。そこで、別のアイランドに関しても同様の操作を行って格子を調べたところ、反対向きに歪んだ (反時計回りにずれた) 格子を確認する事ができた。これは、Ag(111) 基板表面の鏡面対称性のためエネルギー的に等価に存在する相と考えられ、同じ系を低速電子線回折 (LEED: low energy electron diffraction) で観測した時の逆格子パターンとも整合している (図 48)[Kazama et al. (2011)][17]。よって、この鏡面対称性の破れは**測定の問題ではなく O_2 の有意な格子歪み**に由来する事が明らかとなっ

[16] STM 探針が頻繁に通ったアイランドとそうでないアイランドで明確な差が生じるため、熱等による平均的な撹乱ではなく、STM 測定が影響を及ぼしている (図 47 右と図 46 左の違い)。

[17] LEED で観測されるスポットには、Ag(111) 基板表面の鏡面対称性から来る等価な 2 種類の相の他に、三回対称性からくる等価な 3 種類の相も含まれ、合計 6 種類のスポットが全て重なった状態として観測される。鏡面対称関係となる 2 種類の相に関しては、歪みが非常に小さいため LEED ではほとんど重なってしまい確認が難しく、これらを分離できる実空間分解能に STM の強みがある。

図 48: O_2 格子の STM 像の Fourier 変換 ($V_s = 30$ mV, $I = 2$ pA) と LEED による同じ系の観測 [Kazama et al. (2011)]。

た [18]。これは、最密構造が安定化され易い vdW 分子結晶において、回転楕円体形状の O_2 から予想される二等辺三角形の最安定格子から、何らかの相互作用により歪んでいる事を意味している。

4.4.4　物理吸着 O_2 格子と基板格子の不整合

O_2 格子が二等辺三角形の格子から歪む原因は、下に示す 2 種類の効果に大別できる。

1. Ag(111) 基板による効果：吸着ポテンシャル凹凸や電子状態
2. O_2 本来の性質：分子間相互作用

ただし、O_2 は物理吸着状態のため、vdW 相互作用による弱い吸着のおかげで Ag(111) 基板が与える効果を無視できる可能性がある。それを顕著に表すのが、O_2 格子と Ag(111) 基板格子の不整合である。O_2 格子と Ag(111) 基板格子は、格子構造も周期も互いに異なるため、

[18] 一つの格子ユニットが特異点的に歪むのではなく、全ての格子が平均的に歪む事に注意したい。一つの格子ユニットの効果は、Fourier 変換スポットのブロードニングとなるため、スポット中心位置を採用する事でこうした効果は落とされている。

Co アイランドのように整合して格子周期を合わせることがない。そのため、Ag(111) 基板の吸着ポテンシャル凹凸が与える影響は、形も周期も異なる O_2 格子にとってはランダムな効果となり [19]、Fourier 変換スポットから導出した平均格子定数には影響しないと考えられる。更に、電子状態も格子構造も大きく異なる HOPG[Toney and Fain (1987)] や窒化ホウ素 (h-BN: hexagonal boron nitride)[Shibata et al. (1998)] 基板上の物理吸着 O_2 に関しても、歪みも含めた同様の格子が観測されるため、この O_2 アイランドにおける格子歪みは、Ag(111) 基板の影響ではないと判断できる。すなわち、この**格子歪みは O_2 本来の性質によるものであり、分子間相互作用が誘起したもの**と結論できる [20]。この解釈は、物理吸着 O_2 の格子歪みが表面効果と結論した先行研究と大きく異なる部分であり、本研究の重要な成果である。

4.5　格子歪みの解析

ここまでの実験から、Ag(111) 基板上に低温吸着された O_2 は物理吸着状態と確認でき、スピンを含めた本来の性質を保持していると期待される。そして、O_2 格子は最密構造から予想される二等辺三角形の格子から 14 pm 前後歪んでおり、O_2 自らの相互作用で歪みを生じる事が明らかとなった。そこでここからは、格子歪みのメカニズムを明らかにする。

4.5.1　鏡面対称性を破り得る相互作用

バルクの固体 O_2 から予想される有意な O_2 間相互作用は、1. vdW 相互作用、2. 四極子間相互作用、3. スピン間相互作用の三種類である [Freiman and Jodl (2004)]。このうち、vdW 相互作用と四極子間相互作用は分子軸に対して対称に働く相互作用であり、最密構造となる二等辺三角形の格子を歪ませる方向には力が働かないため [21]、スピン間相互作用が格子歪みの原因となるはずである。その場合、Mott 絶縁体に起因した反強磁性スピン系である事と格子歪みの方向を考慮すると、図 49 のような**反強磁性秩序を仮定すると定性的に説明可能**である。すなわち、AB 間はスピンが互い違いの向きとなるため引力相互作用が働き、AC 間はスピンが揃うため斥力相互作用が働くため、A の位置にある O_2 が B 側に歪むと考えられる [22]。

[19] O_2 格子ユニットに対する Ag(111) 基板原子の位置が一定でないため。

[20] O_2 格子の形状は、1. O_2 間相互作用と、2. O_2−Ag(111) 基板間相互作用で決まるが、2 の相互作用が 1 の相互作用に対して無視できるため、格子形状に基板の効果が反映されないと判断できる。これに対し、O_2 格子全体の基板に対する z 軸回転自由度は、1 の相互作用が影響せず 2 の相互作用のみで決定されるため、如何に微弱な 2 の相互作用でも回転対称性 (縮退) が失われ、Ag(111) 基板の方向に揃う事となる。

[21] 後の計算シミュレーションで分かるように、これら 2 つの相互作用は確かに格子歪みを誘起しない。

[22] この秩序状態は、古典ベクトル状態を仮定する限り最安定状態となる事が、計算シミュレーションにより確認されている [Etters and Hardouin Duparc (1985)]。ただし、量子スピン状態の可能性は含まれないため、この格子歪みを生み出すような量子スピン相が存在すれば興味深い。ただ、後の計算から分かるように、AB、AC、BC のスピン間相互作用の大きさが互いに近い値を示すため (図 51)、歪んだ方向に一次元量子状態が生じる可能性は低く、Spin-Peierls 系のような二倍周期構造も生じていない。

図 49: 二次元 O_2 格子において古典ベクトルスピン的に安定な反強磁性秩序構造。ユニットセルは、A と反対側の分子まで含めた平行四辺形となる事に注意。

そこで、この反強磁性秩序を仮定した場合のスピン間相互作用が、O_2 格子に有意な歪みを誘起し得るか、計算シミュレーションを行い定量的に評価した。

4.5.2 free-standing 二次元 O_2 格子のモデル計算

基板の効果を考慮する必要がないため、計算モデルとして free-standing な二次元 O_2 格子の構造安定性を評価し、格子歪みが誘起されるかどうか検証すればよい。そこで、Co の研究と同じく第一原理計算を行う事を検討したが、vdW 分子結晶の第一原理計算は実験を再現しない場合も多く、計算結果の物理的な判断が難しい [Wu and Gygi (2012)][23]。そこで本研究では、三次元固体 O_2 の格子構造を再現するハミルトニアンとそのパラメータを用い、本研究の O_2 と同等な系として次元を落とした二次元固体 O_2 に関して、**Monte Carlo 法を用いたモデル計算により最安定状態の検証を行った。**

モデル計算に関して、設定したハミルトニアンは以下の通りである。

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{vdW} + \mathcal{H}_{EQQ} + \mathcal{H}_{Ex} \tag{51}$$

$$\mathcal{H}_{vdW} = \sum_{i<j}\sum_{s}^{4} 4\varepsilon[(\frac{\sigma}{r_{s(ij)}})^{12} - (\frac{\sigma}{r_{s(ij)}})^{6}] \tag{52}$$

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{EQQ} = \sum_{i<j}\frac{3}{4}\frac{\mathcal{Q}^2}{R_{ij}^5}[1 - 5(\boldsymbol{p}_i\cdot\boldsymbol{n}_{ij})^2 - 5(\boldsymbol{p}_j\cdot\boldsymbol{n}_{ij})^2 + 35(\boldsymbol{p}_i\cdot\boldsymbol{n}_{ij})^2(\boldsymbol{p}_j\cdot\boldsymbol{n}_{ij})^2 \\ -20(\boldsymbol{p}_i\cdot\boldsymbol{n}_{ij})(\boldsymbol{p}_j\cdot\boldsymbol{n}_{ij})(\boldsymbol{p}_i\cdot\boldsymbol{p}_j) + 2(\boldsymbol{p}_i\cdot\boldsymbol{p}_j)^2]\end{aligned} \tag{53}$$

$$\mathcal{H}_{Ex} = \sum_{i<j} J\,\boldsymbol{S}_i\cdot\boldsymbol{S}_j + U_{ani} \tag{54}$$

$\mathcal{H}_{vdW}$ は Lennard-Jones ポテンシャルで表現した vdW 相互作用、$\mathcal{H}_{EQQ}$ は四極子間相互作用、$\mathcal{H}_{EX}$ は Mott 絶縁体から予想されるスピン間相互作用である [Freiman and Jodl (2004)]。ただし、i, j は注目する 2 つの O_2 を表し、$r_{s(ij)}$ $(s = 1, 2, 3, 4)$ は O_2 間に存在する 4 つの O 原子間距離、$\boldsymbol{R}_{ij}, \boldsymbol{n}_{ij}$ は O_2 の分子中心を結んだベクトルとその単位ベクトル、$\boldsymbol{p}_i$ は O_2 の分子軸方向を向いた単位ベクトル、$\boldsymbol{S}_i$ は O_2 のスピン演算子、$U_{ani} = A_S\sum_i(\boldsymbol{S}_i\cdot\boldsymbol{p}_i)^2$ はスピン軌道相互作用に起因した磁気異方性を表す [Etters and Hardouin Duparc (1985)]。上述の反強磁性秩序を仮定すると、$S = 1$ のスピン間相互作用は J か $-J$ しか働かず、磁気異方性に関しては、分子が寝た状態の二次元 O_2 格子を考える限り、スピンを面直方向にとって必ず最小の零となる定数項である。また、用いた三次元固体 O_2 のパラメータは、表 5 にまとめた。

[23] vdW 相互作用は “ 誘起 ” 双極子間の相互作用のため、第一原理的に扱う事が難しい。他にも、強相関系の Mott 絶縁体である事も計算を困難にしている。こうした困難性を解消する方法は現在も開発され続けており [常田 (2012)]、本研究もいずれ第一原理的に再現される事が望まれる。

モデル計算する上で、行った処理方法は以下の通りである[24]。図 50 のように、9 つの O_2 をユニットとして用意し、格子定数 $(R_{AB}, R_{BC}, \angle\mathrm{BAC})$ と分子配向 $\boldsymbol{p}_i$ の初期状態を設定する。ここに、上述のハミルトニアンで記述される分子間相互作用を導入するが、境界の効果を消すため周期的にユニットを配置して外側のユニットとの相互作用も考慮する[25]。この条件で、ハミルトニアン式 (51) を用いて分子間相互作用の計算を行い、初期状態の全エネルギー E_1 を求める。次に、初期状態の格子定数と分子配向を乱数を用いたランダム摂動で変調し、その状態における全エネルギー E_2 も同様に計算した上で、この E_1 と E_2 のうちより低エネルギーの格子を採用する。これをエネルギーが変化しなくなるまで繰り返すことで、最安定エネルギーとなる格子を評価する事ができる。注意として、特異的な極小点にトラップされていない事を確認するため、様々な初期状態から始めて同じ安定状態に落ち着く事を確認した。

4.5.3 鏡面対称な O_2 格子の実現とスピン間相互作用

スピン間相互作用の効果を明確に見るため、まず $J = 0$ としてスピン間相互作用の効果が含まれない状態を評価した。$\mathcal{H}_{vdW}$ だけを導入した状態は、実験から求められた格子定数を大凡再現するため、この計算が的外れでない事を確認できると共に、最安定構造として最密構造の二等辺三角形格子が実現された。これは、$\mathcal{H}_{EQQ}$ を導入しても大きく変化する事はなく、相互作用の対称性から予想される通りの結果となるため、**vdW 相互作用や四極子間相互作用では O_2 格子の鏡面対称性が破られない**事を確認できた (表 6)。

次に、この 2 つの相互作用に加えて、次のような距離依存性を示すスピン間相互作用を導入する。

$$J = J(R_{ij}) = 2J_0 e^{-\gamma(R_{ij}-R_0)} \tag{55}$$

ここで、$2J_0$ は O_2 の分子中心間距離が $R_{ij} = R_0$ となる時の交換相互作用定数、γ は減衰係数である。これらの係数に関しては、三次元固体 O_2 における反強磁性秩序から評価されており [Uyeda et al. (1985), Etters and Hardouin Duparc (1985)]、同じく表 5 にまとめた。このパラメータを用いてスピン間相互作用を導入した結果、実験で予想される方向に格子歪みが生じ、**O_2 格子の鏡面対称性は確かに破られた**。しかし、その大きさが実験値 14 pm に比べて一桁小さい 1 pm となり、**定量的に再現されたとは言い難い**。この不一致は、J_0 の大きさを変化させても解消されなかった[26]。ここまでの計算は、HOPG 基板上の O_2 に関しても先行

[24] WaveMetrics 社の Igor Pro 6.3 を用いてプログラミングを行った。

[25] ユニットの大きさは、考慮する相互作用の最大距離に対応している。

[26] J_0 を大きくすると、距離がより近い BC 間相互作用が指数関数的に増大し、歪む前に格子が潰れてしまう事が分かった。そのため、BC 間相互作用をそのままの大きさに保ち、AB 間や AC 間に更に強い相互作用が掛かる要因が必要となる。

図 50: Monte Carlo 法によるモデル計算の様子。

表 5: モデル計算に用いた固体 O_2 の各種パラメータ

vdW 相互作用	四極子間相互作用	スピン間相互作用	
ϵ : 57.5 K	Q : -1.3×10^{-22} C nm^2	$S_i = 1$	J_0 : 20 K^{a1}
σ : 0.3136 nm		A_S : 5.759 K	γ : 43 nm^{-1}
r_0 : 0.1028 nm			R_0 : 0.32 nm

[Freiman and Jodl (2004), Etters and Hardouin Duparc (1985)]
^{a1} 式 (54) の相互作用定数ではない (後述)。

研究で行われていたが [Etters and Hardouin Duparc (1985)]、歪みが基板由来と考えられていたため歪みの定量的不一致が問題視されなかった。

4.5.4　スピン間相互作用の異方性

実験結果と計算結果の食い違いは、O_2 のスピン間相互作用における異方性の重要さを示唆している。すなわち、これまでの研究で用いられてきたスピン間相互作用は、O_2 の分子中心間距離 R_{ij} しか含まれておらず、異なる分子配向 $\boldsymbol{p}_i$ による相互作用強度の変化を完全に無視している (図 51 左)。そこで、**相互作用強度の分子配向依存性** [すなわち異方性 : $J = J(\boldsymbol{p}_i, \boldsymbol{p}_j, R_{ij})$] をうまく取り入れるため、Mott 絶縁体における相互作用の起源を再考する。

Mott 絶縁体では、スピン間に反強磁性相互作用 $\mathcal{H} \simeq \sum_{i<j} J\boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j$ ($J = \frac{4t^2}{U} > 0$) が掛かる。この相互作用定数 J は、サイト間の飛び移り積分 t 内に距離依存性を持ち、軌道の重なり積分に大凡対応する。そのため、一般論として三次元井戸型ポテンシャルを一原子軌道として採用すれば[27]、原子サイト間に対して指数関数的に変化すると期待される。この指数関数依存性自体は、等方的なスピン間相互作用にも採用されているが、二原子分子の場合は各 “原子” 中心からの距離に応じて指数関数的に減衰すると大凡近似されるため、分子間で最も近い原子間距離 $\min_s[r_{s(ij)}]$ をサイト間距離とする方が、良い近似となる (図 51 右)。よって、Mott 絶縁体の $J = \frac{4t^2}{U}$ にサイト間距離の効果を考慮した $t^2 \propto e^{-\gamma(\min_s[r_{s(ij)}]-R_0)}$ を代入して

$$J(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, R_{ij}) \simeq J(\min_s[r_{s(ij)}]) = 2J_0 e^{-\gamma(\min_s[r_{s(ij)}]-R_0)}, \tag{56}$$

と記述すれば、分子配向の効果をうまく取り込める。これは、等方的なスピン間相互作用に対して $R_{ij} \to \min_s[r_{s(ij)}]$ とする操作と同義であり、異方的スピン間相互作用の傾向を単純化して取り込む事ができる[28]。こうして導かれた異方的スピン間相互作用をモデル計算に導入し、再度、二次元 O_2 格子の計算を行った結果、O_2 格子に 20 pm の歪みが誘起された (表 6)。これは、実験結果と同じオーダーであり定量的にも十分な歪みが再現できたため、**実験で観測された鏡面対称性の破れはスピン誘起格子変形に由来する**事が明らかとなった。これは、O_2 間に有意なスピン間相互作用が働く事を意味しており、格子変形を誘起する有力なスピン状態の候補として反強磁性秩序の存在を強く示唆している。

以上、Ag(111) 基板上に低温吸着した O_2 は、昇温脱離温度から物理吸着状態と判断でき、分子が寝た状態の最密構造 (二等辺三角形) から少し歪んだ格子構造をとる事が明らかとなった。この格子は、Fourier 変換パターンの解析や他基板上の物理吸着 O_2 との類推から、基板効果ではなく O_2 が本来の持つ相互作用で歪む事が明らかとなったため、Monte Carlo 法により二次元 O_2 格子をモデル計算で再現した。ここから、格子歪みを生みだすメカニズムは、O_2 のスピン間相互作用が誘起するスピン誘起格子変形に由来する事が明らかとなり、反強磁性秩序の存在が有力候補となる事が明らかとなった。これは、O_2 間に有意なスピン間相互作用が働く事を明確に示しており、O_2 を用いたスピン系の量子シミュレーションを行う上で、

[27] 第 2.2.2 節では、STM 探針先端原子における原子軌道として採用した。

[28] さらに正確にいえば、分子軸 $\boldsymbol{p}_i$ と分子中心間ベクトル $\boldsymbol{R}_{ij}$ が垂直の場合に (図 51 の H 配置)、原子軌道 2 個分の相互作用が掛かっているのに対し、$\boldsymbol{p}_i$ と $\boldsymbol{R}_{ij}$ が平行の場合には (図 51 の I 配置)、原子軌道 1 個分の相互作用しか掛かっていない点を無視している。そのため、こうした効果を補正し近似式の精度を上げれば、H 配置で相互作用定数が少し大きくなり I 配置で相互作用定数が少し小さくなる補正が掛かると考えられる。この効果により、I 配置に近い AB,AC 間距離は少し遠くなり、H 配置に近い BC 間距離は少し近づくため、実験値に更に近づく方向に補正される事となる。

図 51: スピン間相互作用における各配置でのサイト間距離の取り方と、スピン間相互作用のサイト間距離依存性 ($J_0 = 20$ K, $J_{0,RKKY} = -10$ K, $\alpha = 25°$)。

重要な実験事実が得られたと考えられる。

表 6: Monte Carlo 計算による二次元 O_2 格子の最安定構造

系	R_{AB} (nm)	R_{AC} (nm)	∠BAC (°)	$R_{AB} - R_{AC}$ (nm)
実験 [O_2/Ag(111)]	0.421	0.435	42.8	0.014
実験 [O_2/HOPG: 先行研究 [a1]]	0.431	0.444	44.6	0.013
計算 [$O_2 : \mathcal{H}_{vdW}$]	0.425	0.425	47.8	0
計算 [$O_2 : \mathcal{H}_{vdW} + \mathcal{H}_{EQQ}$]	0.425	0.425	47.9	0
計算 [$O_2 : \mathcal{H}_{vdW} + \mathcal{H}_{EQQ} + \mathcal{H}^i_{Ex}$][a2]	0.425	0.426	47.2	0.001
計算 [$O_2 : \mathcal{H}_{vdW} + \mathcal{H}_{EQQ} + \mathcal{H}^a_{Ex}$][a2]	0.414	0.434	47.3	0.020

[a1] [Heiney et al. (1983)]

[a2] $\mathcal{H}^i_{Ex}, \mathcal{H}^a_{Ex}$ は、等方的、異方的距離依存性を導入したスピン間相互作用。

4.5.5　物理吸着 O_2 の高密度相

O_2 の物理吸着量を更に増加させると、吸着エネルギーの高い一層目に多くの分子が入るよう、O_2 が“立ち上がった”状態で高密度化し反強磁性秩序を示す事が、中性子散乱実験から確認さ

反強磁性秩序とスピン間相互作用　　中性子散乱による反強磁性秩序の観測

図 52: 高密度相における O_2 分子と中性子散乱ピーク [Murakami et al. (1995)]。

れている (図 52)[Murakami et al. (1995)]。これは HOPG 基板上の実験だが、Ag(111)[Kazama et al. (2011)] や h-BN[Shibata et al. (1998)] 基板上でもこの高密度層の存在が確認されており、同様の秩序状態が期待できる [29]。そこで、**高密度相の物理吸着 O_2 格子に関してもモデル計算による再現を行い、本研究における計算の正当性を評価した。**

高密度相は、O_2 の分子配向が二次元平面に対して面直方向となり、正三角形が “ 潰れた ” 形の二等辺三角形 (DE=DF= 0.322 nm, ∠EDF= 63.5°) となる。また、脱離しない程度の高温側で反強磁性秩序が崩れ、常磁性相として正三角形格子 (DE=DF= 0.343 nm, ∠EDF= 60°) となる特徴がある。そこで、スピン間相互作用を導入しない場合で常磁性相を、スピン間相互作用を導入した場合で反強磁性相を再現すればよい。O_2 の分子配向が二次元平面に対して面直となるよう固定し、スピン間相互作用の導入前後の計算でそれぞれの相が再現されるか検証した所、表 7 のように、実験結果と定量的にも問題ない程度に格子が再現された [30]。よって、本研究によるモデル計算は十分な信頼性を持つと結論できる。

[29] 相を越えた一致は、基板の効果がほぼ無視できる事を意味している。また、高密度相での反強磁性秩序の観測は、本研究 (低密度相) における反強磁性秩序仮定の正当性を示唆する。低密度相で中性子散乱ピークが確認できないのは、分子一層にも満たない低密度状態が原因と考えられ、SP-STM 測定による観測が期待される。

[30] 高密度相では H 配置しか存在しないため、脚注 28 と同様の考察から、全ての格子が少し短くなる方向に補正が掛かり、実験値に更に近づくと考えられる。

図 53: Ag(111) 基板上と O_2 アイランド上におけるトンネル分光 ($V_{mod} = 7$ mV) と QPI ($V_{mod} = 10$ mV)。QPI は放物線 $eV_s = \frac{(\hbar k_{\parallel})^2}{2m^*} + E_0$ でフィッティングしており、Ag(111) 基板上では $(m^*, E_0) \simeq (0.422m_e, -67.6\ \mathrm{meV})$ となる。O_2 アイランド上でも同じ有効質量を仮定してフィッティングを行うと、$E_{0O_2} \simeq 33.7$ meV となりトンネル分光の結果と整合する。

表 7: Monte Carlo 計算による二次元 O_2 格子 (高密度相) の最安定構造

系	R_{DE} (nm)	R_{DF} (nm)	∠EDF (°)	$R_{DE} - R_{EF}$ (nm)
実験 [O_2/Ag(111)(高温): 先行研究 [a1]]	0.330	0.330	60	0
実験 [O_2/HOPG(高温): 先行研究 [a2]]	0.328	0.328	60	0
実験 [O_2/HOPG(低温): 先行研究 [a2]]	0.322	0.322	63.5	0.017
計算 [$O_2 : \mathcal{H}_{vdW}$]	0.343	0.343	60	0
計算 [$O_2 : \mathcal{H}_{vdW} + \mathcal{H}_{EQQ}$]	0.343	0.343	60	0
計算 [$O_2 : \mathcal{H}_{vdW} + \mathcal{H}_{EQQ} + \mathcal{H}^i_{Ex}$]	0.339	0.339	61.7	0.009
計算 [$O_2 : \mathcal{H}_{vdW} + \mathcal{H}_{EQQ} + \mathcal{H}^a_{Ex}$]	0.339	0.339	61.7	0.009

[a1] [Kazama et al. (2011)]

[a2] [Murakami et al. (1995)]

4.6 物理吸着 O_2 近傍の電子状態

4.6.1 トンネル分光と準粒子散乱

第 4.2.1 節で記述した電子的な絶縁性から、物理吸着した O_2 は Ag(111) 基板と電子のやりとりを行わないが、その場合に電子状態はどのように観測されるだろうか。こうした効果を調べるため、Ag(111) 基板上と O_2 アイランド上でトンネル分光と QPI を行い、電子状態密度の観測を行った。

Ag(111) 基板上と O_2 アイランド上でトンネル分光を行うと、Ag(111) 基板上では第 2.4.1 節におけるトンネル分光法の解説でも紹介したように、ほぼ定数の状態密度となる二次元電子状態の特徴的なスペクトルが観測され、O_2 アイランド上では、その状態が $\simeq 100$ mV だけ高エネルギー側へシフトしたようなスペクトルが観測された (図 53)。そこで、この O_2 アイランド上の状態密度の由来を調べるため、各バイアス電圧における微分コンダクタンスマッピングを行うと、Ag(111) 基板上では第 2.4.1 節に記述した分散関係を持つ電子定在波が観測され、O_2 アイランド上でも波数の違いはあるが電子定在波が観測された [31]。そのため、O_2 アイランド上のシフトした状態密度も、何らかの表面電子状態を反映している事が分かる。この現象は、(111) 表面に様々な希ガスを物理吸着させる実験から解明されており [Forster et al. (2004)]、Ag(111) 基板の射影ギャップと真空が形成する z 方向井戸型ポテンシャルが、O_2 吸着により井戸が狭まる方向に変調され、そこに束縛される二次元電子状態が高エネルギー側へシフトした結果と考えられる [32]。これより、**Ag(111) 基板の表面電子状態は Fermi 面以上に押し上げられ、O_2 アイランド近傍には表面電子が存在しない状態**が実現されている。

4.6.2 RKKY 相互作用によるスピン間相互作用

表面電子状態の変調により、O_2 アイランド近傍には表面電子は存在しない上に、この O_2 アイランドは物理吸着状態のため、Ag のバルク電子状態との相互作用も考えにくい。しかし、この極微小なバルク電子と O_2 電子の相互作用の帰結として、第 2.4.2 節で紹介した RKKY 相互作用が生じる可能性は存在する。そこで、スピン間相互作用として RKKY 相互作用を導入した格子歪みのモデル計算を行い、RKKY 相互作用の寄与を検証した。

RKKY 相互作用は、Fermi 波数の周期で強度が減衰振動する相互作用であり、$J_{RKKY} = J_{0,RKKY}\frac{\sin(2k_F r+\alpha)}{(2k_F r)^2}$ と記述される。今回、RKKY 相互作用に関係するのは Ag(111) 基板のバル

[31] 波数依存性を多数サンプリングできていない理由は、物理吸着 O_2 の脆さから何度も同じアイランド上で測定できなかったためである。

[32] 質量の異なる希ガス原子が物理吸着した場合、重さで決まる吸着位置に対応して Ag(111) 基板の表面電子状態がシフトしている事が確認されている。STM 像の陥没構造は、この電子状態密度の違いを反映している。

ク電子だが、その Fermi 波数 $k_F \simeq 12$ /nm[Fuster et al. (1990)] が表面電子状態と比べて非常に大きく、非常に短い緩和距離を示す (図 51)。そこで、O_2 間距離の位置で反強磁性強度が最大となるよう RKKY 相互作用の位相を合わせ ($\alpha = 25°$)、十分な O_2 格子歪みを生じさせる相互作用定数の強度を評価した (表 8)。すると、実験値と同じオーダーの歪みを誘起するためには $J_{0,RKKY} \geq -1000$ K が必要となることが明らかとなり、物理吸着より強い基板との相互作用を有する化学吸着子が示す相互作用定数 $J_{0,RKKY} \sim -10$ K[Khajetoorians et al. (2012), Meier et al. (2008), Fu et al. (2012)] より二桁大きく、物理吸着子としてはあり得ない値となる事が明らかとなった。そのため、**格子歪みは RKKY 相互作用に由来するものではなく、基板電子を介さない O_2 分子間の交換相互作用に由来する**と判断できる。これは、電子波数の異なる HOPG 基板上でも同様の格子歪みが生じる事からも明らかな帰結である。このように、電子状態が格子に影響する可能性もかなり低い事が窺えるため、本研究の free-standing 二次元 O_2 モデルが良い近似となる事を強く示唆している。

表 8: Monte Carlo 計算による RKKY 相互作用の評価

系	R_{AB} (nm)	R_{AC} (nm)	∠BAC (°)	$R_{AB} - R_{AC}$ (nm)
計算 [$O_2 : J_{0,RKKY} = 0$ K]^a	0.425	0.426	47.2	0.001
計算 [$O_2 : J_{0,RKKY} = -100$ K]^a	0.425	0.427	47.2	0.002
計算 [$O_2 : J_{0,RKKY} = -500$ K]^a	0.423	0.428	47.3	0.005
計算 [$O_2 : J_{0,RKKY} = -1000$ K]^a	0.421	0.430	47.6	0.009
計算 [$O_2 : J_{0,RKKY} = -2000$ K]^a	0.417	0.431	48.0	0.014

^{a} $\mathcal{H}_{vdW} + \mathcal{H}_{EQQ} + \mathcal{H}^i_{Ex} + \mathcal{H}^{RKKY}_{Ex}$

第5章　研究3：強磁場LT-STMにおける物理吸着の実現に向けた装置開発

Ag(111) 基板上の物理吸着 O_2 は、二次元性の高い平面にスピン $S = 1$ を保持したまま吸着し、スピン相関を有する事が明らかとなった。そこで次は、この物理吸着 O_2 を用いて様々な低次元スピン系を作製し、そのスピン状態を SP-STM 測定により観測することで、量子シミュレーションの実現を目指す。ただし、この実現には LT-STM において「強磁場環境」と「物理吸着」を共存させる技術開発が不可欠となる。この最終章では、こうした複合環境実現のための、様々な工夫と評価について述べ、その展望についても言及する。

5.1　ローエンド設計と評価

UNISOKU 社の LT-STM は、強磁場印加のための超伝導磁石が設置され SP-STM 測定が可能なため、この装置において物理吸着を実現できれば良い。しかし、第 4.3 節でも述べた通り、現状の装置のまま O_2 を STM 測定部に導入する事は、長い極低温部と超高真空環境により困難となっている。そこで、以下のような対策を行った。

5.1.1　冷却ステージ

まず、O_2 を曝露できる室温部に、液体 ^{4}He で冷却されるステージを設置する方法を試みた (図 54)。この冷却ステージは、熱伝導性のよい Cu を用いて作製しておりステージ最低温度が 5 K となる。そのため、このステージで冷却した試料に O_2 を曝露する事で、物理吸着が実現できると考えられる。しかし、**吸着後に STM 測定部へ搬送する必要があるため、搬送用ロッドとの接触による熱流入を避けられない**[1]。そこで、搬送用ロッドを予め冷却すると共に STM 測定部までの搬送をなるべく短時間 ($\sim$ 30 s) で行ったが、測定ではほとんど吸着物を確認する事はできなかった。そこで、ロッドの冷却テストを行うと、先端は $\simeq$ 100 K 程度にしか冷却されておらず、距離 $L \simeq 0.1$ m 間で温度差 $\triangle T \simeq 100$ K となる事が判明した (図 54)。そのため上記の結果は、搬送用ロッドからの熱流入により試料が $\sim$ 35 K を越え、ほぼ全ての物理吸着 O_2 が脱離してしまった状態と判断できる。この効果を定量的に評価するた

[1] 正確には、室温の熱輻射も考慮する必要がある。

図 54: UNISOKU 社の LT-STM に導入する冷却ステージの位置とその構造。O_2 源がある室温部に導入されている。

め、熱伝導による仕事率

$$\frac{\partial E}{\partial t} = \mathcal{K}\triangle T\frac{S}{L} \tag{57}$$

を用いた搬送用ロッドからの熱流入計算とそれによる試料の温度上昇を評価した。ただし、$\mathcal{K}$ は熱伝導係数であり、断面積 S の搬送用ロッドにおいて長さ L の部分にできた温度差を $\triangle T$ とし、本研究で用いるロッドと試料ホルダーのパラメータを表 9 にまとめた。上式に各パラメータを導入して計算すると、搬送用ロッドから $\frac{\partial E}{\partial t} \sim 10 \times 100\frac{10^{-4}}{0.1} = 1$ W の熱流入が試料に生じる事となる。これは、表 9 にまとめた試料ホルダーの小さな質量 m と低温状態での小さな比熱 C を考慮すると、1 秒で 20 K 上昇する計算となるため、$\sim$ 30 s 搬送に掛かる冷却ステージによる方法では、物理吸着の脱離温度を簡単に越える事が分かる [2]。そのため、**吸着後に搬送用ロッドで試料を移動する方法では、O_2 の物理吸着を実現できないと判断した** [3]。

[2]搬送用ロッドと試料ホルダーとの接触抵抗が大きく熱を妨げるため、本文で記述した昇温速度は多少過大評価となる。

[3]搬送用ロッドを STM 測定部で冷却する方法も、冷却ステージで冷やす場合とほぼ同様の結果となり、ロッド材料を CuBe に変更して同様の実験を行った場合も、目立った改善はなかった。

表 9: 搬送用ロッドと試料ホルダーに関するパラメータ

搬送用ロッド (ステンレス)	試料ホルダー (ステンレス)
$S : 10^{-4}$ m^2	$m : 10$ g
$\mathcal{K} : 10$ J/Kms (100 K∼ 200 K)[a1]	$C : 5 \times 10^{-3}$ J/gK (4 K∼ 35 K)[a1]
$L \times \triangle T : 0.1$ m×100 K	

[a1] [西村 (1989)]

5.1.2　物理吸着専用ホルダー

搬送用ロッドで試料に接触せず物理吸着を実現するためには、試料を STM 測定部で冷却した状態で、そこに O_2 を曝露する方法しかない。しかし、第 4.3 節でも述べた通り、長い極低温部の影響により O_2 がチェンバー壁面に捕獲されてしまうため、室温部から O_2 が壁面衝突せず試料表面まで到達するダイレクトパスを稼ぐ必要がある。しかし、今までの試料ホルダーでは、室温部に対して試料が下向きとなっていたため (図 23 や図 44)、試料表面に到達するまでに少なくとも一回は壁に衝突しなければならない構造となっていた。そこで、通常の試料と探針の配置を反転させるよう設計し直し、試料表面が室温部から “ 見える ” 状態にすることでダイレクトパスを稼ぐ対策を行った。

図 55 は、通常は探針ホルダーに用いる構造を試料ホルダーとして設計したものである。これにより、試料表面が O_2 源のある室温部の方向に向く事になるため、室温部での O_2 曝露でも STM 測定部の試料表面まで到達可能と期待できる。ただし、ダイレクトパス確保のため探針ホルダーを外した状態で O_2 導入を行うため、曝露後には室温部から STM 測定部へ探針ホルダーを導入することになり、これによる測定部全体の昇温は避けられない。そこで、探針ホルダーを冷却ステージで予め冷却してから導入したが、測定では明確な分子吸着は確認されなかった。そのためこれは、**搬送されてきた探針ホルダーからの熱流入により ∼ 35 K まで昇温した結果**と推測された [4]。他にも、探針ホルダーに多孔性のチャコール (脱離温度が比較的高い) を設置しておき、冷却ステージで予め O_2 を低温吸着させて STM 測定部に搬送し、STM 測定部でチャコールを昇温して試料に曝露する方法も試してみたが、チャコールでも昇温脱離を防げないせいか、明確な分子吸着は観測できなかった。

[4]探針ホルダーと試料ホルダーは直接金属接触しているわけではないので、どの程度昇温するかは測定部全体の質量や比熱や冷却能力で決まる。質量の小さい試料ホルダーが、高温ロッドに直接接触する先ほどの方法よりは、測定部が間に入る分だけ昇温し難くなると考えられる。

図 55: 探針と試料の配置を入れ替えた新しいホルダー (右)。通常試料にバイアス電圧を印加するが、このホルダーでは探針に印加される点に注意する必要がある。

5.2　ミッドレンジ設計と展望

ここまでの設計と評価により、試料も探針も STM 測定部で冷却された状態で O_2 が導入され、その後、如何なる高温部品との接触もなく測定まで行える環境が不可欠となると推察された。しかし、単純に室温部から O_2 を曝露するだけでは分子が全く到達しない事は前述の通りである。そこで、**O_2 源から STM 測定部までに細い管を通し、STM 測定部に設置された試料に直接 O_2 が放射される構造**を設計した。

図 56 は、導入した管の全体像である。室温部に設置された O_2 源から O_2 ガスが導入され、チェンバー内に設置した管を通して極低温部を通過し、STM 測定部まで到達する (図 56 黄緑線)。注意すべき点は、極低温部に管が接触して冷却されることにより O_2 が管内に物理吸着し、出口まで到達しない事である。これを防ぐため、可能な限り管が極低温部に接触しないよう注意し、接触を避けられない部分にはグラスウールやカプトン等の絶縁体で外側を覆うようにした。また、冷却されてしまった管を昇温するため、ヒーター用のマンガニン線を巻

図 56: UNISOKU 社の LT-STM へ酸素導入管を設置する様子。O_2 源 (青色) から、真空チェンバー内に設置された導入管 (黄緑色) を通過して、STM 測定部まで O_2 が到達する。

きつけている ($\frac{\partial E}{\partial t} \leq 0.1$ W)。これにより、試料や探針は $\simeq 35$ K 以下に保ち、管だけを $\simeq 35$ K 以上に保つ状態が実現できれば、物理吸着が可能となる。他に注意すべき点は、超高真空による導入ガスの直進性から、管の“狙い”のずれが物理吸着の実現に決定的な影響をもたらす事である。そのため、STM 測定部にある管の出口は、その延長線上に試料表面が来るよう位置決めされなければならない。また、この位置決めは熱収縮の影響も受けるため、管の出口を強く固定しておく必要がある [5]。

こうして設計された装置を用いることで、O_2 の物理吸着が実現できれば、同時に SP-STM 測定と合わせることで量子シミュレーションが完成すると期待される。そのため、この設計されたシステムの評価と今後の実験に期待したい。

[5]固定する理由は、測定時の力学的な共振ノイズを消す目的もある。これにより、管のヒーターが STM 測定部を大きく昇温してしまう可能性も出てくるため、管固定部における管外の絶縁体は分厚くする必要がある。

図 57: 各設計の模式図と実際の写真。

第6章　総括

本研究は、STM 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 O_2 の再配置と磁気的観測を行う事で、デザインされ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を目的とした研究である。この目的達成のため、**SP-STM 測定の確立 (第 3 章)**、**量子スピン系の材料となる物理吸着 O_2 の実現 (第 4 章)**、そして**これらの技術を組み合わせた量子シミュレーションを実現するため装置開発 (第 5 章)** を行い、STM による量子シミュレーションの可能性と将来性を多角的に評価した。

第 3 章では、量子スピン状態の直接観測手段として SP-STM の確立を目指し、標準試料として採用した Ag(111) 基板上における Co アイランドの局所磁化曲線測定を行った。

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三回対称の超周期構造 ($\sim$ 1.74 nm) を持つ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 SP-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 $\triangle x \triangle y \sim 15 \times 15$ nm^2, $\triangle z \sim 1.5$ 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から、アイランド間における保磁力のばらつきが積層欠陥の有無に依るものとして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、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、SP-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。

第 4 章では、基板表面に吸着した O_2 を用いて量子スピン系を作製するため、O_2- 基板間で電子のやり取りを行わない物理吸着状態の実現と、それにより形成された二次元 O_2 格子のスピン状態の微視的な評価を行った。

Ag(111) 基板に O_2 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構造が観測され、“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 O_2 によるものと判明し、O_2 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 O_2 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 (~ 35 K) を示すことから、物理吸着 O_2 が実現されている事も明らかとなった。

物理吸着 O_2 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 と 0.435 nm)、二等辺三角形格子の鏡面対称性が破れている事が分かった。この歪んだ O_2 格子は、グラファイトや窒化ホウ素など他の基板上でも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 O_2 の構造を再現する相互作用パラメータを用いた Monte Carlo 計算により、free-standing な二次元 O_2 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対称性を破れないことが判明し、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、O_2 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、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。

第 5 章では、市販の LT-STM では実現できない、強磁場環境 (SP-STM 測定) と低温吸着機構 (物理吸着) の両立を実現する目的で、種々の装置開発と評価を行った。

冷却ステージによる低温吸着の後に試料搬送する方法では、搬送用ロッドをうまく冷却できない事から搬送時の試料へ熱流入が生じ、物理吸着を保持する事ができなかった。そのため、O_2 のように低温でしか保持できない物理吸着系に関しては、低温吸着後の試料搬送が利用できないと判明した。また、探針と試料の配置を入れ替えたホルダーによる方法では、低温吸着後に探針ホルダーを STM 測定部に導入しなければならず、それに伴う昇温を物理吸着の脱離温度以下に抑える事ができなかった。そのため、物理吸着を実現させるためには、低

温吸着後に如何なる高温部品も導入してはならない事が明らかとなった。そこで、O_2 を直接 STM 測定部に導入するための管を導入し、その評価を行った。

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を明らかにすると共に、SP-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、その実現可能性が多角的に評価された。

参考文献

Assig, M., Etzkorn, M., Enders, A., Stiepany, W., Ast, C. R., Kern, K., Assig, M., Etzkorn, M., Enders, A., Stiepany, W., Ast, C. R., & Kern, K. (2013). A 10 mK scanning tunneling microscope operating in ultra high vacuum and high magnetic fields. *Rev. Sci. Instrum.*, **84** (2013), 033903.

Balents, L. (2010). Spin liquids in frustrated magnets.. *Nature*, **464** (7286), 199–208.

Bardeen, J. (1961). Tunnelling from a Many-Particle Point of View. *Phys. Rev. Lett.*, **6** (2), 57–59.

Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, C., & Weibel, E. (1982). Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, **49** (1), 57–61.

Bloch, I., Dalibard, J., & Zwerger, W. (2007). Many-Body Physics with Ultracold Gases. *Rev. Mod. Phys.*, **80** (3), 885–964.

Blundell, S. (2001). *Magnetism in Condensed Matter.* Oxford University Press Inc.

Campbell, C. T. (1985). Atomic and molecular oxygen adsorption on Ag(111). *Surf. Sci.*, **157** (1), 43–60.

Chen, C. J. (1990a). Origin of atomic resolution on metal surfaces in scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, **65** (4), 448–451.

Chen, C. J. (1990b). Tunneling matrix elements in three-dimensional space: The derivative rule and the sum rule. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, **42** (14), 8841–8857.

Chen, C. (1993). *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy.* Oxford. Oxford University Press.

Choy, T., Naset, J., Chen, J., Hershfield, S., & Stanton, C. (2007). The Fermi Surface Database..

Eigler, D. M., Lutz, C. P., & Rudge, W. E. (1991). An atomic switch realized with the scanning tunnelling microscope. *Nature*, **352** (6336), 600–603.

Etters, R. D. & Hardouin Duparc, O. B. M. (1985). Character of the magnetic order in ϵ- and δ-phase O_{2} monolayers on graphite. *Phys. Rev. B*, **32** (11), 7600–7603.

Euceda, A., Bylander, D. M., & Kleinman, L. (1983). Self-consistent electronic structure of 6- and 18-layer Cu(111) films. *Phys. Rev. B*, **28** (2), 528.

Feynman, R. P. (1982). Simulating Physics with Computers. *Int. J. Theor. Phys.*, **21**, 467–488.

Forster, F., Hüfner, S., & Reinert, F. (2004). Rare Gases on Noble-Metal Surfaces : An Angle-Resolved Photoemission Study with High energy resolution. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 14692–14698.

Freiman, Y. & Jodl, H. (2004). Solid oxygen. *Phys. Rep.*, **401** (1-4), 1–228.

Fu, Y. S., Xue, Q. K., & Wiesendanger, R. (2012). Spin-resolved splitting of kondo resonances in the presence of RKKY-type coupling. *Phys. Rev. Lett.*, **108** (8), 087203.

Fuster, G., Tyler, J. M., Brener, N. E., Callaway, J., & Bagayoko, D. (1990). Electronic structure and related properties of silver. *Phys. Rev. B*, **42** (12), 7322–7329.

Gawronski, H., Mehlhorn, M., & Morgenstern, K. (2008). Imaging Phonon Excitation with Atomic Resolution. *Science*, **319** (5865), 930–933.

Giaever, I. (1960). Electron Tunneling Between Two Superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, **5** (10), 464–466.

Gopakumar, T. G., Néel, N., Kröger, J., & Berndt, R. (2009). Spatial modulation of d states in a nanoscale Co island. *Chem. Phys. Lett.*, **484** (1-3), 59–63.

Hagiwara, M., Ikeda, M., Kida, T., Matsuda, K., Tadera, S., Kyakuno, H., Yanagi, K., Maniwa, Y., & Okunishi, K. (2014). Haldane State Formed by Oxygen Molecules

Encapsulated in Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Phys. Soc. Japan*, **83** (11), 113706.

Hahn, J. R. & Ho, W. (2001). Single molecule imaging and vibrational spectroscopy with a chemically modified tip of a scanning tunneling microscope.. *Phys. Rev. Lett.*, **87** (19), 196102.

Hahn, J., Lee, H., & Ho, W. (2000). Electronic resonance and symmetry in single-molecule inelastic electron tunneling. *Phys. Rev. Lett.*, **85** (9), 1914–7.

Hasegawa, Y. & Avouris, P. (1993). Direct observation of standing wave formation at surface steps using scanning tunneling spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, **71** (7), 1071–1074.

Hatsugai, Y. (2006). Quantized Berry Phases as a Local Order Parameter of a Quantum Liquid. *J. Phys. Soc. Japan*, **75** (12), 123601.

Heiney, P., Stephens, P., Mochrie, S., Akimitsu, J., Birgeneau, R., & Horn, P. (1983). X-ray study of molecular oxygen adsorbed on graphite. *Surf. Sci.*, **125** (2), 539–564.

Heinze, S., Bode, M., Kubetzka, A., Pietzsch, O., Nie, X., Blugel, S., & Wiesendanger, R. (2000). Real-Space Imaging of Antiferromagnetism on the Atomic Scale. *Science (80-.).*, **288** (5472), 1805.

Hirjibehedin, C. F., Lutz, C. P., & Heinrich, A. J. (2006). Spin coupling in engineered atomic structures.. *Science*, **312** (5776), 1021–4.

Jaklevic, R. C. & Lambe, J. (1966). Molecular Vibration Spectra by Electron Tunneling. *Phys. Rev. Lett.*, **17** (22), 1139–1140.

Julliere, M. (1975). Tunneling between ferromagnetic films. *Phys. Lett. A*, **54** (3), 225–226.

Karis, O., Hernnäs, B., Puglia, C., Nilsson, A., Mårtensson, N., Edvardsson, D., & Lunell, S. (1996). Manifestation of the paramagnetic splitting of physisorbed O2 in core and valence spectroscopies. *Surf. Sci.*, **352-254**, 511–517.

Kazama, Y., Matsumoto, M., Sugimoto, T., Okano, T., & Fukutani, K. (2011). Low-temperature surface phase and phase transition of physisorbed oxygen on the Ag(111) surface. *Phys. Rev. B*, **84** (6), 064128.

Khajetoorians, A. A., Wiebe, J., Chilian, B., Lounis, S., Blügel, S., & Wiesendanger, R. (2012). Atom-by-atom engineering and magnetometry of tailored nanomagnets. *Nat. Phys.*, **8** (6), 497–503.

Kitaura, R., Kitagawa, S., Kubota, Y., Kobayashi, T. C., Kindo, K., Mita, Y., Matsuo, A., Kobayashi, M., Chang, H.-C., Ozawa, T. C., Suzuki, M., Sakata, M., & Takata, M. (2002). Formation of a one-dimensional array of oxygen in a microporous metal-organic solid.. *Science*, **298** (5602), 2358–61.

Landauer, R. (1957). Spatial Variation of Currents and Fields Due to Localized Scatterers in Metallic Conduction. *IBM J. Res. Dev.*, **1** (3), 223–231.

Leatherman, G. S. & Diehl, R. D. (1997). Thermal and Structural Properties of N 2 or CO on Ag(111). *Langmuir*, **13** (26), 7063–7067.

Manoharan, H., Lutz, C., & Eigler, D. (2000). Quantum mirages formed by coherent projection of electronic structure. *Nature*, **403** (6769), 512–5.

Meier, F., Zhou, L., Wiebe, J., & Wiesendanger, R. (2008). Revealing magnetic interactions from single-atom magnetization curves.. *Science*, **320** (5872), 82–6.

Moodera, J. S., Kinder, L. R., Wong, T. M., & Meservey, R. (1995). Large Magnetoresistance at Room Temperature in Ferromagnetic Thin Film Tunnel Junctions. *Phys. Rev. Lett.*, **74** (16), 3273–3276.

Morgenstern, K., Lorente, N., & Rieder, K.-H. (2013). Controlled manipulation of single atoms and small molecules using the scanning tunnelling microscope. *Phys. status solidi*, **250** (9), 1671–1751.

Murakami, Y., Makundi, I., Shibata, T., Suematsu, H., Arai, M., Yoshizawa, H., Ikeda, H., & Watanabe, N. (1995). Neutron diffraction study of oxygen monolayers. *Phys. B Condens. Matter*, **213-214**, 233–235.

Murakami, Y. (1998). Magnetic and structural phase transitions of physisorbed oxygen layers. *J. Phys. Chem. Solids*, **59** (4), 467–485.

Niki, K., Ogura, S., Matsumoto, M., Okano, T., & Fukutani, K. (2009). Effects of coadsorbed O2 on hydrogen ortho-para conversion on Ag surfaces. *Phys. Rev. B*, **79** (8), 085408.

O'Shea, V. A. D. L. P., Moreira, I. D. P. R., Roldán, A., & Illas, F. (2010). Electronic and magnetic structure of bulk cobalt : The α , β , and ϵ -phases from density functional theory calculations. *J. Chem. Phys.*, **133**, 024701.

Quate, C. F. (1986). Vacuum Tunneling: A New Technique for Microscopy. *Phys. Today*, **39** (8), 26.

Repp, J., Meyer, G., Stojković, S. M., Gourdon, A., & Joachim, C. (2005). Molecules on insulating films: Scanning-tunneling microscopy imaging of individual molecular orbitals. *Phys. Rev. Lett.*, **94** (2), 1–4.

Sabiryanov, R. F., Cho, K., Larsson, M. I., Nix, W. D., & Clemens, B. M. (2003). Growth and properties of small Co islands on a strained Pt surface. *J. Magn. Magn. Mater.*, **258/259**, 365–368.

Saito, S., Hashimoto, A., Hasegawa, D., & Takahashi, M. (2009). Semi-quantitative evaluation of stacking faults in pseudo-hcp thin films by laboratory-scale in-plane x-ray diffraction. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, **42**, 145007.

Shibata, T., Murakami, Y., Watanuki, T., & Suematsu, H. (1998). Crystal structures and magnetism of oxygen monolayers on hexagonal boron nitride. *Surf. Sci.*, **405** (2-3), 153–171.

Spinelli, a., Bryant, B., Delgado, F., Fernández-Rossier, J., & Otte, a. F. (2014). Imaging of spin waves in atomically designed nanomagnets.. *Nat. Mater.*, **13** (8), 782–785.

Stipe, B., Rezaei, M., & Ho, W. (1998). Single-molecule vibrational spectroscopy and microscopy. *Science (80-.).*, **85** (14), 1732–1735.

Stroscio, J. A. & Celotta, R. J. (2004). Controlling the Dynamics of a Single Atom in Lateral Atom Manipulation. *Science (80-.).*, **306** (5694), 242–247.

Stroscio, J. A., Feenstra, R. M., & Fein, A. P. (1986). Electronic Structure of the Si(111)2 x 1 Surface by Scanning-Tunneling Microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, **57** (20), 2579–2582.

Tersoff, J. & Hamann, D. R. (1983). Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope. *Phys. Rev. Lett.*, **50** (25), 1998–2001.

Toney, M. F. & Fain, S. C. (1987). Low-energy electron diffraction study of molecular oxygen physisorbed on graphite. *Phys. Rev. B*, **36** (2), 1248–1258.

Uyeda, C., Sugiyama, K., & Date, M. (1985). High Field Magnetization of Solid Oxygen. *J. Phys. Soc. Japan*, **54** (3), 1107–1115.

Wiesendanger, R., Güntherodt, H.-J., Güntherodt, G., Gambino, R. J., & Ruf, R. (1990). Observation of vacuum tunneling of spin-polarized electrons with the scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. Lett.*, **65** (2), 247–251.

Wong, H. & Durkan, C. (2012). Shifting atomic patterns : on the origin of the different atomic-scale patterns of graphite as observed using scanning tunnelling microscopy. *Nanotechnology*, **23**, 185703.

Wortmann, D., Heinze, S., Kurz, P., Bihlmayer, G., & Blügel, S. (2001). Resolving Complex Atomic-Scale Spin Structures by Spin-Polarized Scanning Tunneling Microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, **86** (18), 4132–4135.

Wu, J. & Gygi, F. (2012). A simplified implementation of van der Waals density functionals for first-principles molecular dynamics applications. *J. Chem. Phys.*, **136** (22), 224107.

Xu, Y. & Mavrikakis, M. (2001). Adsorption and dissociation of O 2 on Cu (1 1 1): thermochemistry, reaction barrier and the the effect of strain. *Surf. Sci.*, **494**, 131–144.

Yamashita, M., Ishii, T., & Matsuzaka, H. (2000). Haldane gap systems. *Coord. Chem. Rev.*, **198** (1), 347–366.

アブドルワハッブジアーニ・ベルントキュンケル (2007). 「スパッタターゲット製造方法」..

常田貴夫 (2012). 『密度汎関数法の基礎』. 株式会社　講談社.

岩澤康裕, 中村潤児, 福井賢一,· 吉信淳 (2010). 『ベーシック表面科学』. 株式会社　化学同人.

斯波弘行 (2010). 『固体の電子論』. 株式会社　和光システム研究所.

青木浩一 (1998). 『多体電子論 I 強磁性』. 東京大学出版会.

井上順一郎 (2010). 「Slater-Pauling 曲線」..

西村新 (1989). 「いくつかの金属材料の極低温物性値」..

渡邊徹・清水保雄 (1990). 「合金めっき膜の結晶学的構造と熱平衡状態図との関連性」. 『鉄と鋼』, **10**, 1597.

芳田奎 (2008). 『磁性』. 株式会社　岩波書店.

近角聰信 (1984). 『強磁性体の物理』. 株式会社　裳華房.

付 録 A

A.1 時間を含む摂動論

摂動相互作用 $\mathcal{V}_T(t)$ が印加された系のハミルトニアンを、

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{V}_T(t) \tag{58}$$

とする。ただし、演算子に時間変数 t が付いているのは、相互作用表示で記述されている事を意味する。この時、系の時間発展演算子 $\mathcal{U}(t,t_0)$ は、Dyson 級数展開をして $\mathcal{V}_T(t)$ の一次項までを取り出すと $\mathcal{U}(t,t_0) \simeq 1 - \frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t}\mathcal{V}_T(t')dt'$ となるので、(探針) 状態 ν が時間発展して (試料) 状態 μ に遷移する確率の要素 $c_{\mu\nu}(t)$ は、

$$c_{\mu\nu}(t) = \langle\psi_\mu|\mathcal{U}(t,t_0)|\psi_\nu\rangle \simeq \langle\psi_\mu|\psi_\nu\rangle - \frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t}\langle\psi_\mu|\mathcal{V}_T(t')|\psi_\nu\rangle dt' \tag{59}$$

となる。時間微分すると、$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}c_{\mu\nu}(t) \simeq \langle\psi_\mu|\mathcal{V}_T(t)|\psi_\nu\rangle = \langle\psi_\mu|\mathcal{V}_T|\psi_\nu\rangle e^{-i\frac{E_\nu - E_\mu + i\delta}{\hbar}t} \quad (\delta \to 0)$ となるので、積分して絶対値の二乗をとると、

$$|c_{\mu\nu}(t)|^2 \simeq \frac{|M_{\mu\nu}|^2}{(E_\nu - E_\mu)^2 + \delta^2}e^{\frac{2\delta}{\hbar}t} \quad (\delta \to 0) \tag{60}$$

となる。ただし、$M_{\mu\nu} = \langle\psi_\mu|\mathcal{V}_T|\psi_\nu\rangle$ である。これより、探針状態 ν が試料状態 μ に弾性散乱する確率は、

$$\mathcal{T}_{\mu\nu} = \frac{\partial}{\partial t}|c_{\mu\nu}(t)|^2 = \frac{2}{\hbar}\frac{|M_{\mu\nu}|^2\delta}{(E_\nu - E_\mu)^2 + \delta^2}e^{\frac{2\delta}{\hbar}t} \tag{61}$$

$$\to \frac{2\pi}{\hbar}|M_{\mu\nu}|^2\delta(E_\nu - E_\mu) \tag{62}$$

となり、Fermi の黄金律が導出された。ただし、$\delta(x) = \frac{1}{\pi}\lim_{\delta\to 0}\frac{\delta}{x^2+\delta^2}$ を用いて変形した。

A.2 WKB 近似

一次元 Schrödinger 方程式の近似として、Wentzel と Kramers と Brillouin によって考案された WKB 法がある。これは、量子論におけるプランク定数 $\hbar \to 0$ の極限が古典論に一致する事を考慮し、$\hbar$ の二次以上の項を微少量として落とす準古典的近似法となっている。

一次元 Schrödinger 方程式 $\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\frac{d^2}{dz^2}+\mathcal{V}(z)\right)\psi(z)=E\psi(z)$ の解を、

$$\psi(z)=C_0 e^{i\frac{S(z)}{\hbar}}, \quad S(z)=S_0(z)+\hbar S_1(z)+\hbar^2 S_2(z)+\cdots \tag{63}$$

とおく。これを Schrödinger 方程式に代入して $\hbar$ の二次以上の微少量を無視すると、

$$\left(\frac{dS_0}{dz}\right)^2+2m_e\{\mathcal{V}(z)-E\}+\hbar\left(2\frac{dS_0}{dz}\cdot\frac{dS_1}{dz}-i\frac{d^2S_0}{dz^2}\right)\simeq 0 \tag{64}$$

となる。これが、量子性 $\hbar$ によらず成立するためには、

$$\frac{dS_0}{dz}=\pm\sqrt{2m_e\{E-\mathcal{V}(z)\}}, \quad \frac{dS_1}{dz}=\frac{i}{2}\left(\frac{\frac{d^2S_0}{dz^2}}{\frac{dS_0}{dz}}\right)=\frac{i}{2}\frac{d}{dz}\left(\log\frac{dS_0}{dz}\right) \tag{65}$$

でなければならない。これより、

$$S_0=\pm\int_{z_0}^{z}\sqrt{2m_e\{E-\mathcal{V}(s)\}}\,ds, \quad e^{iS_1}=[2m_e\{E-\mathcal{V}(z)\}]^{-\frac{1}{4}} \tag{66}$$

が得られる。以上より、一次元 Schrödinger 方程式の WKB 近似解は、

$$\psi(z)=C_0 e^{iS_1}e^{i\frac{S_0}{\hbar}}=\begin{cases}\frac{C_0}{\sqrt{\hbar k(z)}}e^{\pm\int_{z_0}^{z}k(s)\,ds} & \{E>\mathcal{V}(z)\}\\ \frac{C_1}{\sqrt{\hbar\chi(z)}}e^{\pm\int_{z_0}^{z}\chi(s)\,ds} & \{E<\mathcal{V}(z)\}\end{cases} \tag{67}$$

となり、進行波と減衰波が導出される。ただし、$k(z)=\frac{\sqrt{2m_e\{E-\mathcal{V}(z)\}}}{\hbar}$, $\chi(z)=\frac{\sqrt{2m_e\{\mathcal{V}(z)-E\}}}{\hbar}$, $C_1\equiv\frac{C_0}{\sqrt{i}}=\frac{\sqrt{2}C_0}{1+i}$ である。

A.3　磁場応答の小さい Co アイランドの微分コンダクタンス

図 58 は、磁場応答の小さい Co アイランド (本文図 31 の色矢印では桃色) に関する微分コンダクタンスマッピングである。シグナル強度は小さいが、探針磁化が反転する磁場位置で確かにコントラストが変化している様子が窺える。

図 58: 磁場応答の小さい Co アイランド (桃色) の微分コンダクタンスマッピング ($V_s = -400$ mV, $I = 1$ nA, $V_{mod} = 50$ mV)。

A.4 磁気異方性関数に依存する容易軸決定

結晶磁気異方性に関しては、スピン軌道相互作用の二次摂動項から導出されているため、$\cos^2\phi$ 関数でほぼ記述されると考えられる。しかし、静磁エネルギーに関しては、回転楕円体を三角柱の Co アイランドに適応して導出するため、異方性のエネルギーオーダーを評価する場合は問題ないが、異方性エネルギーの関数としては良い近似でない可能性がある。そこでここでは、静磁エネルギーと結晶磁気異方性を

$$-D'_{SOC}\cos^2\phi - C_d|\sin\phi| \tag{68}$$

という異なる関数で導入した場合に、競合して容易軸が斜めを向き得るか計算シミュレーションを行った。

図 59: 異なる異方性関数を導入した場合の計算シミュレーション。

静磁エネルギーには、Co アイランド間で大きな変化がないため典型的な $C_d = 63\ \mu\mathrm{eV/atom}$ を代入し、結晶磁気異方性に関しては、第一原理計算から導かれる積層欠陥を考慮した $D_{SOC} \leq 84\ \mu\mathrm{eV/atom}$ を代入した。すると、D_{SOC} の変化に対してエネルギー安定点 (容易軸) が徐々に変化し、**異方性関数の違いで両者が競合し得る**事が明らかとなった (図 59)。この異方性を用いて磁化曲線のシミュレーションを行うと、単純な関数 $\mathcal{D}\sin^2(\theta - \phi)$ で近似した場合と同様に、容易軸の傾きが $\frac{\pi}{2}$ に近づく程保磁力が減少し、磁化曲線のなまりも生じている事が分かる。