

走査トンネル顕微分光で観る近藤効果

高木紀明 京都大学大学院人間環境学研究科

§1.はじめに

固体物理が対象とする、多数の原子と電子からなる物質世界では、電子のスピンは電荷や軌道さらに結晶格子と絡み合っって豊かな多様性をもたらす。スピンと電荷の多体相関によってスピンの空間的に配列した強磁性や反強磁性などの磁気秩序、電子が結晶格子と結びついてボーズ粒子として振舞うことで生じる超伝導、さらにスピン軌道相互作用が仮想磁場として働くことで生じる量子スピンホール効果をはじめとする非自明なトポロジカル量子物性など、スピン自由度が本質的となる現象は枚挙にいとまがない。電子スピンの金属の電気伝導に直接影響を与える例として、近藤効果が知られている。近藤効果は、固体における局在スピンと伝導電子の間の量子多体効果が起こす普遍的な現象であり、初期の希薄磁性合金の研究から近藤格子や重い電子系物質の研究へと発展し、現代物性科学の一大トピックスとなっている¹⁻⁵⁾。本稿では、固体表面を舞台として走査トンネル顕微鏡(STM: Scanning Tunneling Microscopy)を用いて見えてきた近藤効果や近藤格子について紹介する。

§2.近藤効果とナノサイエンス

近藤効果は、磁性不純物を僅かに含む Au や Ag の電気抵抗が低温において異常な温度依存性を示す現象として約 80 年前に見出された⁶⁾。図 1 に示すように、金属の電気抵抗は、通常、温度 (T) が下がると T^5 に比例して減少する。格子振動による伝導電子の散乱が抑えられるためである。さらに温度が下がると電気抵抗は構造欠陥や不純物による散乱で決まる一定値になる(物質によっては、超伝導状態に相転移し、ある温度で抵抗ゼロになる)。一方、磁性不純物を僅かに含む希薄磁性合金の電気抵抗は、温度の低下に伴い普通の金属と同様に T^5 則に従って減少するが、ある温度以下では逆に増大する。電気抵抗だけでなく、エントロピーなどの熱力学関数、比熱、及び磁化率にも温度に依存する異常が観測される。

こうした振舞は、この問題の解決に大きな貢献をした近藤淳博士(東邦大学名誉教授)にちなんで近藤効果と呼ばれている。磁性不純物はスピン自由度をもち、伝導電子との交換相互作用により、伝導電子と磁性不純物のスピンがお互いに反転するスピン反転散乱を起こす(図 2)。この結果、電気抵抗が極小となる近藤温度 (T_K) 以下では、磁性不純物のスピンが反転を繰り返す、多数の伝導電子のスピンにより集団的に遮蔽された多体 1 重項状態が生じる。この 1 重項状態は近藤共鳴状態とも呼ばれ、図 2 に示すように、フェルミ準位近傍にエネルギー幅の狭い・鋭い状態密度ピークとして 1 粒子励起スペクトルに現れる^{4,5)}。結果、様々な物性量の温度依存性

に異常が観測される。

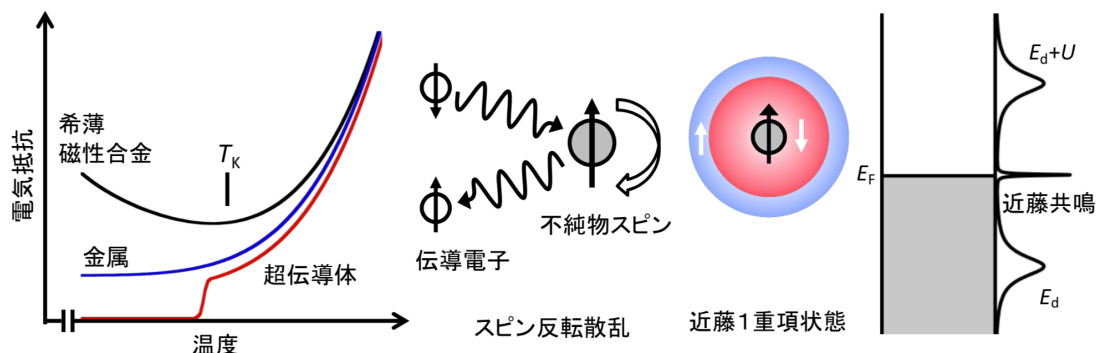


図1 金属試料における電気抵抗の温度変化 図2 スピン反転散乱過程と近藤共鳴状態

このような美しい描像が確立するには、多くの理論家の努力があった。近藤は不純物スピンの伝導電子の相互作用を s-d 模型の 2 次摂動理論で取扱い、 $T < T_K$ において電気抵抗が $-\log T$ に比例して増大することを示した¹⁾。1964 年に発表されたこの研究を皮切りに、近藤 1 重項状態の具体的な描像を与える芳田の多体 1 重項理論⁷⁾、アンダーソンによるスケーリング理論⁸⁾、ウィルソンの数値くりこみ群⁹⁾、ノジェールの局所フェルミ液体論¹⁰⁾、ペーテ仮説による s-d 模型の厳密解^{11,12)}などの理論展開があり、近藤効果の全貌は 1980 年半ばには確立されたといえる。

近藤共鳴状態を分光学的に捉える試みは、光電子分光を用いて γ -Ce や CeSi_2 などの希土類元素を含むバルク化合物を中心に行われた¹³⁻¹⁶⁾。これらの光電子分光測定では、フェルミ準位近傍に特徴的なスペクトル構造が出ること、スペクトルの温度依存性は T_K と相関することが見出された。ただし、これらの化合物は高濃度近藤物質または近藤格子系物質であり、単一不純物領域での近藤共鳴状態の検出としては不十分である。希薄磁性合金では、磁性不純物の濃度が低いため近藤共鳴準位のスペクトル強度が小さい、 T_K が低くピーク幅が狭いため極低温での試料冷却と高いエネルギー分解能とを要することから光電子分光によって近藤共鳴状態を捉えることは簡単なことではない。

こうした状況は、1990 年代のナノテクノロジーの進歩とナノサイエンスの勃興により一変した。1998 年に、ナノテクノロジーの申し子ともいえる半導体微細加工技術^{17,18)}や STM^{19,20)}を用いた実験によって、単一不純物領域における近藤共鳴状態の観測が報告された (1994 年に Cu のナノコンタクト実験²¹⁾があるが、コンタクトに局在スピンの存在するか否かが不明という問題がある)。前者では、量子ドットからなる単電子トランジスタにおいてドット内に閉じ込められた電子数の偶奇を制御して伝導特性が計測され^{17,18)}、電子数が奇数のときに閉じ込められた電子と伝導電子との間で近藤効果が生じバイアス電圧 0 に近藤共鳴状態によるピークが観測され

た。後者では、金属表面に吸着した単一磁性原子 (Co や Ce) の走査トンネル分光測定(STS: Scanning Tunneling Spectroscopy)が行われ、一つ一つの磁性原子について近藤共鳴状態が検出された^{19,20)}。このような近藤共鳴状態の検出は、理論結果を裏付けるとともに近藤効果の研究をさらに進展させる原動力となった。固体表面系では、Au, Ag, Cu などの自由電子的な伝導電子をもつ金属基板に吸着した 3d 遷移金属や希土類金属²²⁾、磁性金属イオンをもつ金属ポルフィリンや金属フタロシアニン類²³⁻³²⁾及びラジカル有機分子^{33,34)}などで、近藤効果が報告されている。

§3. STM 単一スピン分光

STM は、尖った金属の探針を導電性の試料表面にナノスケールで近づけるときに流れるトンネル電流(I_t)を用い、試料表面の原子構造を調べる顕微鏡である。 I_t は、探針—表面間の距離だけでなく試料表面の局所状態密度にも依存するため、トンネル電流を探針—試料間電圧(V_s)で微分した微分コンダクタンス(dI_t/dV_s)は局所状態密度に比例する³⁵⁾。従って、探針を試料表面の特定の位置に固定して V_s の関数として dI_t/dV_s を測定すると、局所状態密度スペクトルを得ることができる。この分光法を走査トンネル分光(STS)という。近年では、液体ヘリウム温度またはそれ以下の極低温での測定が可能な STM システムが開発され、個々の原子を指定したサブ Å の高い空間分解能とサブ meV の高いエネルギー分解能で状態密度スペクトルを調べることが可能となっている。従って、STM は単一磁性不純物による近藤共鳴状態を分光する優れたツールといえる。

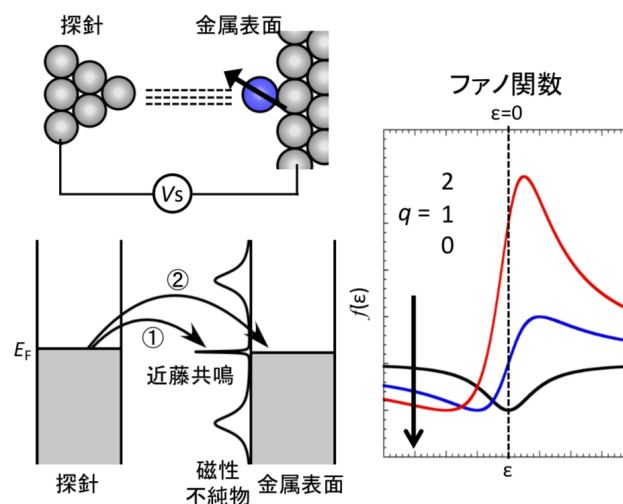


図 3 STS における近藤共鳴状態を介したトンネル過程とファノ関数

STM で近藤共鳴状態を観測すると必ずしもピーク構造が観測されるわけではなく、ディップ構造が観測されることがある。このスペクトル形状は、ファノ干渉で説明される³⁶⁾。このため、

STM で観測される近藤共鳴状態をファノ-近藤共鳴と呼ぶこともある。電子が探針-試料間をトンネルするとき、近藤共鳴状態を介してトンネルする経路①とそれ以外の電子準位を介する経路②が考えられる (図 3)。2 つのトンネル経路が干渉することで、スペクトル関数 (ファノ関数と呼ばれる) は

$$F(\varepsilon) = A \frac{(\varepsilon+q)^2}{1+\varepsilon^2} + B, \varepsilon = \frac{eV_s - \varepsilon_0}{\Gamma} \quad (1)$$

と表される。ここで、 A と B は定数、 e は素電荷、 q はファノパラメーターと呼ばれトンネル経路①と②の相対的な比を表す。また、 ε_0 と Γ はフェルミ準位を基準にした近藤共鳴状態のエネルギー位置とそのエネルギー幅である。経路①の寄与が大きい $|q| > 1$ では、スペクトル形状はピークになり、 $|q|$ が小さくなると微分型を経てディップになる (図 3)。また Γ と T_K の間には、

$$2\Gamma = 2[(\pi k_B T)^2 + 2(k_B T_K)^2]^{1/2} \quad (2)$$

の関係がある³⁷⁾。ここで、 k_B はボルツマン定数である。温度の関数として Γ を測定し $T = 0$ に外挿することで、実験的に T_K を決めることができる ($T \ll T_K$ ならば、 $T_K \sim \Gamma/k_B$ とすることもある)。バルク試料では電気抵抗が極小となる温度から T_K が決められるのに対し、電気抵抗の測定が困難な表面系ではスペクトルの温度変化から式(2)を用いて T_K を決定する。

STS では、電子がその運動エネルギーを保存してトンネルする弾性過程を利用している。一方、トンネル接合のスピンのフォノンをトンネル電子が励起して流れる非弾性トンネル過程もある。この過程を利用するのが非弾性トンネル分光 (IETS: Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy) である。図 4 に示すように、 V_s を 0 から増やしながらか I_t を測定することを考える。始め、 V_s の増加とともに I_t はほぼ線形に増加していく。 V_s がスピンやフォノンの励起エネルギー (Δ) に相当する電圧 ($V_s = \Delta/e$) に達すると、トンネル電子がそれらを励起して流れる非弾性過程が弾性過程と並んで起こる。この場合二つの過程がトンネル電流を運ぶため、 $V_s = \Delta/e$ を閾値としてトンネル電流が増加する。 dI_t/dV_s スペクトルを測定すると、この閾値で階段状の変化が観測され、その値からどのような励起が起きたかを知ることができる。STS と IETS を併用することで近藤効果を示す磁性不純物の詳細な電子構造を調べることが可能となる。

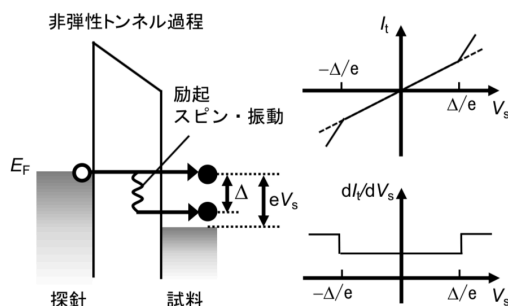


図 4 非弾性トンネル分光.

§4. 吸着分子が示す近藤効果

本稿では、特に、磁性分子による近藤効果を取りあげる。なぜ磁性分子に注目するのか？Fe や Co など遷移金属原子は、孤立した自由原子状態でスピン自由度と軌道自由度を持っている。これらの原子が金属基板に吸着するとき、基板との強い化学結合のため、スピン自由度は生き残るが、軌道自由度は凍結してしまう³⁸⁾。従って、生き残った局在スピンと基板伝導電子との相互作用によって生じる近藤効果は、多くの場合、 $s = 1/2$ スピンが反転を繰り返す最も基本的なものとなることが多い。一方、金属フタロシアニンやポルフィリンなど磁性元素を分子骨格に含む磁性分子では、分子骨格による結晶場分裂のため、特徴のある電子配置やスピン状態をとる。また、表面に吸着する場合、磁性金属と基板との相互作用はそれほど強くなく、こうした電子配置・スピン状態が生き残る可能性がある。例として、後述する鉄フタロシアニン（以下 FePc と略す）における鉄の電子配置とスピン状態を見てみよう。FePc は、 Fe^{2+} イオンを中心を持つ平面型の有機金属分子である。図 5 に、 O_h 対称性の八面体錯体、平面正方形錯体、および FePc の結晶場分裂をまとめている。FePc では、 d_{yz} と d_{zx} 軌道が N 原子の $2p_z$ 軌道と $d_{\pi-p_{\pi}}$ 相互作用をするため、単純な結晶場理論で予想される正方形錯体の分裂とは異なっている。この結果、エネルギー的に縮退した d_{yz} と d_{zx} 軌道を合計 3 つの電子が、 d_{z^2} 軌道を 1 つの電子が占め、電子配置は $(d_{xy})^2(d_{yz}/d_{zx})^3(d_{z^2})^1$ で表される。これら 2 つの不对電子はスピンを平行にして $S = 1$ の基底電子状態を取り、多軌道多電子配置となっている^{39,40)}。これらの電子が基板電子系とカップルするとき、 $S = 1/2$ スピンが示すオーソドックスな近藤効果とは異なる近藤効果が期待できる。また、分子系は、分子振動や構造の柔軟性という自由度があり、近藤効果と振動自由度とのカップリングが起こる可能性もある³⁰⁾。さらに、分子内金属に異種分子を配位結合させ結晶場やスピン状態を変調したり⁴¹⁾、トンネル電子により分子構造を変調したりする^{23,29)}などで近藤効果を操作することも考えられる。もともと不对電子スピンを持たない分子でも、分子軌道と基板との間の電荷移動により近藤効果が出現することもある⁴²⁾。以上の理由から、磁性分子を中心とする分子吸着系は、近藤共鳴状態をもたらす単なる局在スピンのソースとしてだけでなく、新奇的な近藤効果をもたらすユニークな研究対象である。また、分子をエレクトロニクスデバイスのパーツとして考えると、デバイス機能のシーズとして応用工学的な重要性もでてくる。

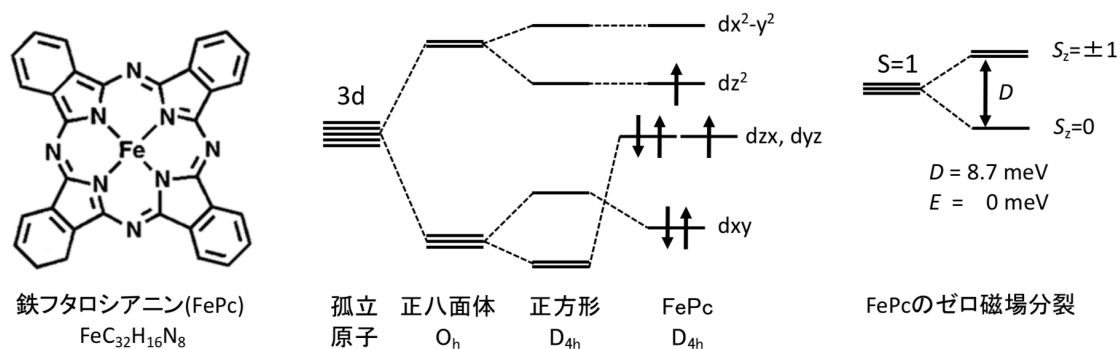


図5 鉄フタロシアニン分子の構造と結晶場分裂.

§5. Au(111)表面における FePc の近藤効果

FePc は、前述のようにスピン 3 重項の多軌道多電子系である。FePc が、Au(111)表面に吸着すると、異なる軌道を占めている不対電子が不純物スピンとして基板の伝導電子と相互作用し、近藤共鳴状態を形成する。単分子（単一不純物領域）において、吸着サイトの対称性と多軌道多電子系が絡んだ新奇な近藤効果が引き起こされる。また、単一不純物領域から 2 次元クラスターを経て 2 次元近藤格子が形成する過程で興味深いスペクトル発展を示す。以下、これらについて紹介する。

§5.1 単一不純物領域での近藤効果^{28,32)}

図 6(a)は、Au(111)表面に吸着した FePc の STM 像である。測定温度は、0.4 K である（以下、特に断らない限り、STM・STS の測定温度は 0.4 K である）。イソインドール基に由来する 4 枚の羽根と Fe に由来する輝点が観測される。分子構造をよく反映した STM 像から、FePc 分子は分子面を表面と平行にして吸着していることがわかる。吸着状態は、分子中心の Fe 原子が基板 Au 原子の直上にあるもの（以下 ontop 種と呼ぶ）と二つの Au 原子をまたぐ橋架けサイトにあるもの（以下 bridge 種と呼ぶ）の 2 種類がある。ここで、分子の吸着位置は次のように決定している。分子を含む STM 像、および同じ像内で分子がない場所の表面原子像をとり、2 つの像をソフトウェア上で重ね合わせて吸着位置を決めている。探針が分子に接触するため、同時に分子像と表面原子像をとることは困難であり、このような方法をとっている。また、ontop 種に比べ bridge 種は Fe 原子が明るく見え、区別することもできる。

図 6(b)は、ontop 種と bridge 種の鉄サイトで測定したフェルミ準位近傍の STS スペクトルである。ontop 種では、 $V_s = 0$ mV（STS スペクトルではフェルミ準位に対応する）付近に幅の広いピーク形状と、その内側に幅の狭いディップ形状が見られる。一方、bridge 種では、フェルミ準位近傍に幅の広いピークのみが見られる。これらのスペクトル形状は、式(1)を使って

説明できる. ontop 種のピークとディップは, 図 6(c)に示すように, それぞれ, $(q, \varepsilon_0, \Gamma) = (-1.14, -9.62 \text{ meV}, 20.0 \text{ meV})$, $(0.45, -0.19 \text{ meV}, 0.61 \text{ meV})$ で規定される 2 つのファノ関数の和で表すことができる. 同様に, bridge 種のピーク形状は $(q, \varepsilon_0, \Gamma) = (-3.13, -15.2 \text{ meV}, 24.9 \text{ meV})$ のファノ関数で説明される. 特に, 幅の狭いディップ形状は, 図 5(d)に示すように, 温度に依存して変化し 6 K でほぼ消失する. この温度変化と式(2)から, $T_K = 2.6 \pm 1.4 \text{ K}$ と決定した. また, これらのスペクトル強度の空間分布は, 分子中心の鉄サイトに局在している. 以上の結果から, 2 種類の吸着サイトに依存する特徴的なスペクトル形状は, 鉄サイトの局在スピンの表面伝導電子とによる近藤共鳴状態に由来すると結論づけた.

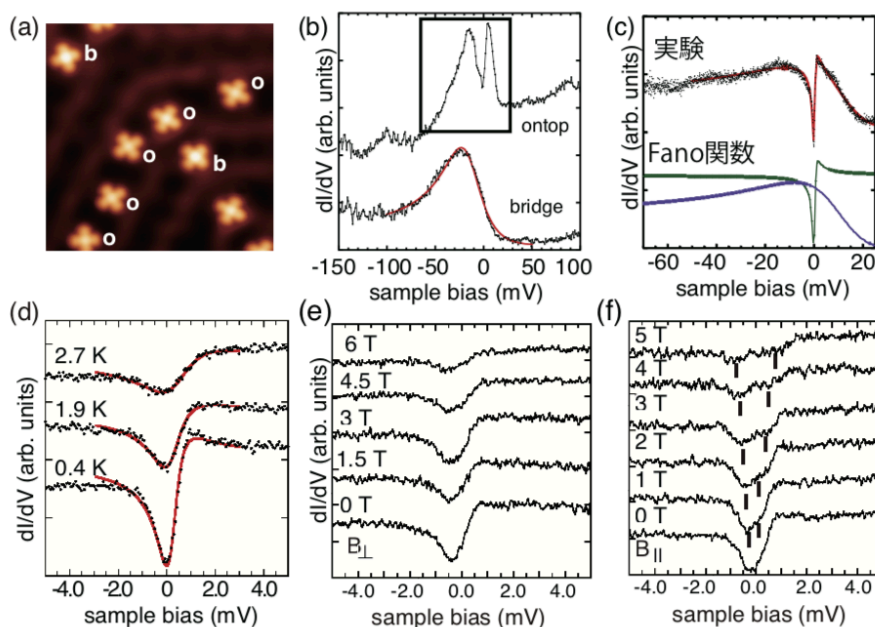


図 6 Au(111)表面に吸着した FePc の近藤効果(文献 28,32 より). (a)STM 像($I_t = 100 \text{ pA}$, $V_s = 0.1 \text{ V}$, 測定温度 0.4 K). “o”と“b”は, それぞれ, ontop 種と bridge 種を表す. (b)Fe 原子位置で測定した STS スペクトル. 赤線は, ファノ関数による理論曲線. (c)ontop 種の STS スペクトルの拡大図[(b)のスペクトルの四角で囲んだ領域]と 2 種類のファノ関数によるフィッティング結果をあわせて示している.(b)と(c)では, スペクトルの測定条件が異なっている. 微分スペクトルを取るため V_s に加えている交流電圧の二乗平均平方根振幅は(b)0.2, (c)2 mV である. (d)ontop 種の STS スペクトルで観測された狭いディップ構造の温度変化. 分子面に(e)垂直および平行(f)に磁場をかけたときのディップ構造のスペクトル変化.

これらの近藤効果の起源を明らかにするために密度汎関数理論(DFT: Density Functional Theory)により電子配置とスピン状態を計算した. ontop 種も bridge 種もバルクと同様に Fe^{2+}

状態を保ち二つの不対電子をもつことがわかった。ただし、吸着サイトの対称性の違いから電子配置に決定的な違いがある。ontop 種では、Fe²⁺を囲む結晶場は 4 回対称性が保持されており、 d_{yz} と d_{zx} 軌道の縮退は維持され、その電子配置は $(d_{xy})^2(d_{yz}/d_{zx})^3(d_{z^2})^1$ と表される。一方、bridge 種では、Fe²⁺周りの配位子場が 4 回対称から 2 回対称に低下するため、 d_{yz}/d_{zx} 軌道の縮退が解ける。その電子配置は、 $(d_{xy})^2(d_{yz})^2(d_{zx})^1(d_{z^2})^1$ または $(d_{xy})^2(d_{zx})^2(d_{yz})^1(d_{z^2})^1$ となる。以下では、 $(d_{xy})^2(d_{zx})^2(d_{yz})^1(d_{z^2})^1$ と便宜的に表すことにする。また、 d_{z^2} 軌道は表面垂直方向に張り出していることから、 d_{z^2} 軌道の方が d_{yz}/d_{zx} 軌道に比べて Au の伝導電子と強く混成相互作用することがわかった。 T_K は、

$$T_K \sim \exp\left(-\frac{1}{\rho_F J}\right) \quad (3)$$

と表される。ここで、 ρ_F はフェルミ準位での状態密度、 J は不純物スピンと伝導電子との交換相互作用である。 J は、不純物準位と伝導バンドとの間の混成相互作用 V と不純物準位でのクーロン相互作用 U を用いて、 $J \sim |V|^2/U$ となる。式(3)からわかるように d_{z^2} 軌道にあるスピンの T_K は高く、比較的幅の広い近藤共鳴状態を生じる。一方、 d_{yz}/d_{zx} 軌道を占める不対電子の T_K は低く、その近藤共鳴状態の幅は狭くなると考えられる。従って、ontop 種で見られた幅の広いピークは d_{z^2} 軌道のスピン、幅の狭いディップ構造は d_{yz}/d_{zx} 軌道のスピンによる近藤共鳴状態であると帰属できる。二つの不対電子が 2 段階で近藤効果を起こしている。bridge 種も二つの不対電子を持っているため同様の 2 段階近藤効果が期待される。しかし、 d_{z^2} 軌道のスピンによる近藤共鳴状態によるピークしか観測されていない。 d_{yz} 軌道を占める不対電子の T_K は、実験で到達できる最低温度（ここでは、0.4 K）に比べて低いため、ontop 種で観測されたディップに対応する構造は見られていない。すなわち、二つの不対電子のうち片方だけが近藤遮蔽されたアンダースクリーン状態にあると考えられる。

ontop 種と bridge 種において見られる近藤効果の違いは、 d_{yz}/d_{zx} 軌道が縮退しているか否かと深く関係している。一般に、近藤 1 重項を形成するときにスピン自由度だけでなく軌道自由度も利用でき、スピンだけのときに比べ T_K が高くなる^{5,43,44}。近藤共鳴状態を作るために、軌道縮退のある ontop 種ではスピンだけでなく軌道自由度も利用できる。一方、縮退が解けている bridge 種ではスピン自由度しか利用できない。このため、ontop 種の T_K は、実験で観察できる程度に高いが、対応する bridge 種の T_K は低く、2 段階目の近藤効果は観測にかからない。このことは、数値くりこみ群による理論解析からも支持される。ontop 種の T_K を 2.6 K としたとき、bridge 種の d_{yz} 軌道の T_K は 0.2 K となり、実験温度よりも低い。

ontop 種の近藤効果に軌道自由度が絡んでいることは、STS スペクトルの磁場依存性からもわかる。図 6(e)と(f)に示すように、近藤共鳴状態のスペクトル応答が磁場をかける方向（分子面に対して垂直か平行か）に依存する。一般に、不純物スピン $S = 1/2$ による近藤共鳴状態では、外部磁場と不純物スピンとのスピンゼーマン効果のため $S_z = \pm 1/2$ の縮退が解け、スピン反転散

乱には励起エネルギーが必要となる。この結果近藤 1 重項の形成が抑制され、外部磁場の方向によらずゼーマンエネルギー程度の大きさに近藤共鳴状態は分裂し、磁場が強くなるとスペクトル強度が大幅に減衰する⁴⁵⁾。ontop 種は、分子面内に向けた軌道磁気モーメントをもつため⁴⁶⁾、このような典型的な近藤共鳴状態とは大きく異なる磁場応答を示す。垂直磁場はスピンとカップルするが軌道磁気モーメントとはカップルしないため、ファノ-近藤ディップは明瞭な分裂構造を示さずにスペクトル強度が徐々に減衰していく[図 6(e)]。これに対して、平行磁場では、スピンと軌道磁気モーメントの双方が磁場とカップルしてゼーマン分裂を起こすため、図 6(f)に示すようにディップは分裂しながら減衰する。このような特徴は、スピンだけでなく軌道自由度も近藤効果に寄与していることを示している。

§5.2 近藤効果と磁気異方性の競合⁴⁷⁾

前述した FePc の近藤効果は、別の興味深い問題を内包している。近藤効果と磁気異方性の競合という問題である⁴⁸⁾。一般に、 $s \geq 1$ の多スピン系では、スピン軌道相互作用やスピン間の相互作用のため、基底状態はゼロ磁場分裂と呼ばれるスピン磁気量子数に依存した微細分裂を起こす。この微細分裂は磁気異方性を引き起こす。伝導電子と不純物スピンのスピン反転散乱が近藤効果の原動力である。ところが、分裂によってスピン状態の縮退が解けるとスピン反転散乱は励起エネルギーを必要とする非弾性散乱過程となり、近藤効果の発現を阻害することになる。従って、磁気異方性と近藤効果は競合する関係にある。

バルク FePc 分子では、 Fe^{2+} のスピン軌道相互作用によってゼロ磁場分裂が起こる。このゼロ磁場分裂は次のスピンハミルトニアン

$$H_{\text{spin}} = DS_z^2 + E(S_x^2 - S_y^2) \quad (4)$$

で表される⁴⁹⁾。ここで、 S_x などはスピン演算子、 D と E は分子面に垂直および面内方向の磁気異方性を規定する定数である。 $D > 0$ (< 0)は、面内(面直)方向に磁化容易軸が向くことを意味する。バルク FePc では、磁化率の温度変化から $D = 8.7$, $E = 0$ meV と決定され⁵⁰⁾、図 5 に示すように $s = 1$ の三重縮退が解けて部分的に分裂している。また、 $D = 8.7$ meV (> 0)は面内方向に磁化容易軸を持つことを示している。酸化膜で覆った Cu 表面に吸着した FePc 分子では、ゼロ磁場分裂が STM-IETS を用いて観測され、 $D = -3.8$, $E = 1.4$ meV と求められている⁵¹⁾。

Au(111)表面に吸着した FePc 分子の近藤効果は、分子スピンと基板電子の混成が十分に強く、近藤効果が磁気異方性に打ち勝った結果であると解釈できる。このことは、逆に、分子-表面間相互作用を人為的に調節することで、近藤 1 重項状態と磁気異方性によるゼロ磁場分裂状態間で量子クロスオーバー転移を実現できることを示唆している。Au 表面に吸着した FePc 分子は、STM 分子操作を用いて量子多体効果と量子状態を制御できる格好の舞台である。分子-表面間相互作用は、表面の Au 原子と分子の Fe 原子との間の結合長を変化させることで調節す

ることができる。結合長が伸びれば $|V|$ が減少し、それに応じて J が小さくなり T_K が下がる。これによって磁気異方性に対する近藤効果の強さを調節することができる。このアイデアを基に、STM 探針を Fe 原子に近づけて Fe 原子を探針側に引き寄せる分子操作実験を行った(図 7 参照)⁴⁷⁾。

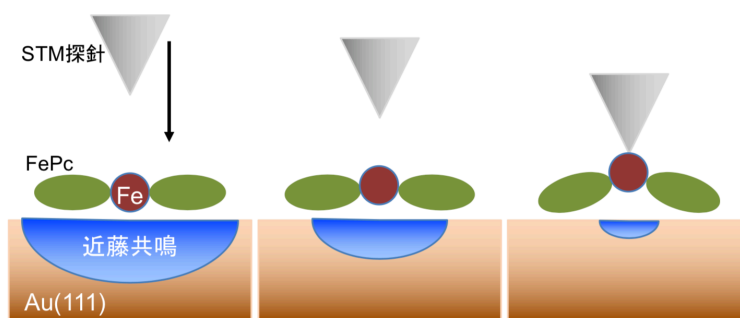


図 7 STM 分子操作の概念図 (文献 47 より)。STM 探針を FePc 分子の Fe 原子に近づけて Fe 原子を探針側に引き寄せることで表面の Au 原子と Fe 原子との結合を引き伸ばし、交換相互作用を調節する。

図 8(a)は、探針を Fe 原子に近づけていったときのコンダクタンス変化を示している⁴⁷⁾。探針が近づくにつれ、徐々にコンダクタンスが上昇し、最後に急激な増加が見られる。最後の急激な変化は探針が Fe 原子に接触したことを示している。図 8(b)は、探針を接近させていく過程で測定した STS スペクトルである。探針位置が遠いと、 d_{z^2} 軌道由来の幅の広い近藤ピークと d_{yz}/d_{zx} 軌道由来の幅の狭いファノ-近藤ディップが現れている。しかし、探針が Fe 原子に近づくにつれ、幅の広いピークの強度が弱まるとともにディップの幅が次第に広がってゆく。探針が Fe 原子にさらに接近すると、もともとのスペクトル形状とは全く異なる 0meV に関して対称な 1 段ステップに変化する。ステップ位置は、探針が近づくにつれてシフトし、探針が接触した状態では ± 5 meV になる。このステップは、外部磁場を印加すると $S_z = \pm 1$ のゼーマン効果で説明される分裂を起こすことから、その起源はトンネル電子による $S_z = 0$ から $S_z = \pm 1$ への非弾性スピン励起であることがわかる。即ち、探針が近づくにつれて $S = 1$ のゼロ磁場分裂状態が生じていることを示している。こうしたスペクトル変化は探針を近づける・遠ざける過程において可逆的である。

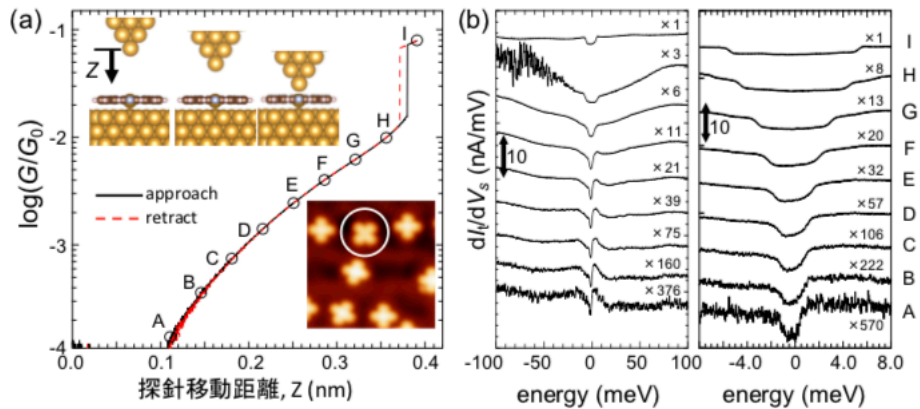


図8 STM分子操作による量子状態の制御 (文献 47 より) . (a)吸着した FePc に探針を近づける・遠ざける際のトンネルコンダクタンス(G)変化を探針の移動距離に対してプロットしている. ここで, G_0 は量子化コンダクタンスである. 実験は, 挿入図の STM 像 ($I_t = 100\text{pA}$, $V_s = 0.1\text{V}$) 中の丸で囲んだ分子の Fe 原子に対して行なっている. (b)STM 分子操作による STS スペクトルの変化.(a)の A~I の探針位置で測定した STS スペクトルを示している.

スペクトル変化を理解するために, DFT 計算で探針を近づける際の FePc 分子の幾何構造と電子状態変化を調べた⁴⁷⁾. 探針が近づくにつれて分子は平面構造から Fe 原子が探針側に移動したピラミッド構造に変化していくこと (Fe 原子は約 1\AA 探針側にシフトする), 構造変化に応じて Fe の 3d 軌道と表面との混成相互作用強度 $|V|$ が弱まること, この変化において Fe の電子配置とスピン状態は本質的に変化しないことがわかった.

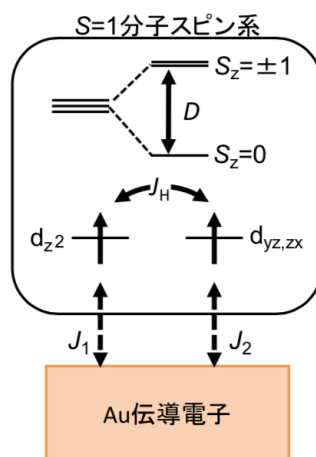


図9 数値くりこみ群解析に用いたスピンモデル (文献 47 より) .

さらに、図 9 に示すスピンモデルを用いて数値くりこみ群によるスペクトルの解析を行った⁴⁷⁾。このモデルでは、 d_{z^2} 軌道および d_{yz}/d_{zx} 軌道にある二つの分子スピンはフント結合（結合定数 J_H ）で結びついて $S = 1$ 状態をとる。この状態は、スピン軌道相互作用によりゼロ磁場分裂を起こす（分裂エネルギー D ）。また、二つのスピンは、基板 Au の伝導電子との交換相互作用（結合定数 J_1 と J_2 ）により近藤効果を起こす。数値くりこみ群による解析では、 $J_H = 0.8$ eV、 $D = 5$ meV とし、分子操作による Au-Fe 結合の伸長に応じて $J_1 = 0.75 \rightarrow 0.3$ eV、 $J_2 = 0.4 \rightarrow 0.16$ eV と変化させて STS スペクトルおよび IETS スペクトルを計算した。探針が離れているときは、近藤効果によりゼロ磁場分裂状態がくりこまれ近藤効果が優勢となること、探針が近づき J_1 と J_2 が小さくなるとくりこみ効果が弱められてゼロ磁場分裂状態が次第に優勢となりゼロ磁場分裂状態による非弾性励起構造が現れることがわかった。

以上の結果から、STM 分子操作により Au-Fe 結合長を変化させることで交換相互作用を調節し、近藤 1 重項状態とゼロ磁場分裂状態の間で可逆的なクロスオーバーを実現できたと結論される。

§5.3 単一不純物近藤効果から近藤格子の形成²⁸⁾

吸着量が増えると、FePc 分子は局所的に正方格子を組むようになり、やがて Au(111)表面は 2 次元超格子で覆われる[図 10(a)~(c)]。図 10(a)で示す 3×4 のクラスター内にある個々の分子について STS スペクトルを測定すると[図 10(d)]、最近接分子数 (N) に応じてスペクトル形状が変化する。 $N = 2$ では、孤立分子の場合とスペクトル形状はほとんどかわらないものの、 N が増えるに従いディップ幅は広がり、また、ディップの深さは浅くなる。2 次元分子クラスターの形成に伴う近藤共鳴状態のスペクトル変化は、Cu(111)表面に吸着した Co ポルフィリン系分子で調べられ、隣接分子数が増えると近藤共鳴のピーク幅が狭くなることが報告されている²⁴⁾。この研究では、Cu(111)の表面電子が隣接分子により散乱され、中心分子のスピンを遮蔽する電子濃度が低くなり、 T_K が下がったためであると説明されている。式(3)からわかるように、電子濃度の低下は ρ_F の減少につながり、 T_K が低下する。Au(111)表面ではファノ-近藤ディップの幅は、逆に広がってみかけの T_K が上昇していることを示している。Cu(111)表面の結果と正反対の振舞である。従って、このスペクトル変化は遮蔽に寄与する伝導電子の密度が下がる効果では説明ができない。そこで、分子スピン間の磁気的な相互作用を考える。

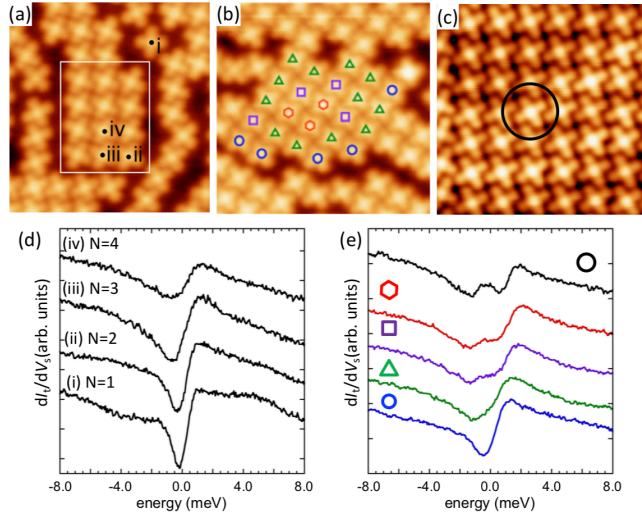


図 10 Au(111)表面に吸着した FePc 分子のクラスターと超格子での近藤効果(文献 28 より). (a)-(c)分子数密度の増加による STM 像の変化. (d)(a)の四角で囲んだ領域内の分子で測定した STS スペクトル (最近接分子数 N が 1 から 4 のスペクトルを比較している). (e)STM 像(b)(c)内の分子でとった STS スペクトル. 各マーカーは, STM 像の分子でとったスペクトルであることを示している. STM 像(c)の各分子でとった STS スペクトルは, 本質的に同じである.

スピン間の相互作用として, 磁気双極子相互作用, 軌道の重なりによる直接交換相互作用, 基板の伝導電子を介した Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida(RKKY)相互作用, が考えられる. 磁気双極子相互作用は, スピン間の距離 r に対して $\sim 1/r^3$ のように変化する. また, RKKY 相互作用 $J_{\text{RKKY}}(r)$ は表面電子により伝搬すると考えると, 2 次元の電子ガス中におかれたスピン対に対して

$$J_{\text{RKKY}}(r) = J_0(2k_{\text{F}}r)^{-2}\sin(2k_{\text{F}}r) \quad (4)$$

と表される⁵²⁾. ここで k_{F} はフェルミ波数である. クラスター内で隣り合う FePc 分子の鉄原子間距離は 1.47 nm であり, 磁気双極子相互作用の寄与は RKKY 相互作用より小さいと考えられる. また, この距離では, 3d 軌道の直接的重なりも非常に小さく, 直接交換相互作用も無視できる. 従って, 分子スピン間の相互作用として RKKY 相互作用が最も有力である.

2 つの局在スピンの, それぞれ, 伝導電子と近藤共鳴状態を作り, 同時に伝導電子を介した RKKY 相互作用で結ばれている系は, 2 体近藤問題として注目されている⁵³⁻⁵⁶⁾. 近藤効果は, スピンを遮蔽して磁性を消失させる効果であるのに対し, RKKY 相互作用は磁気秩序状態を安定化させる. 磁性の観点からは, 2 つの相互作用は競合関係にある. 2 体近藤問題の理論^{55,56)}によると, 近藤効果と RKKY 相互作用の競合の結果, RKKY 相互作用が強磁性的な場合は近藤ピークが細くなる, 反強磁性的な場合には近藤ピークの幅は広くなり強度が抑えられる, 反強磁性が近

藤効果より優勢の場合には近藤ピークが 2 つに分裂する、などの特徴が見られる。これらの理論と比較すると、スペクトル形状の N 依存性は、分子スピン間に反強磁性的な RKKY 相互作用が働き、 N が増えるにつれて実効的な反強磁性相互作用が強くなったと考えたと辻褃が合う。Au(111)表面バンドに対する $k_F = 1.62(1.85) \text{ nm}^{-1}$ を使い⁵⁸⁾、最近接分子間、第 2 近接間、第 3 近接間等について式(4)を計算すると、RKKY 相互作用は、反強磁性→強磁性→反強磁性と振動しながら減衰していく。最近接の反強磁性相互作用は、第 2 近接間の相互作用の 4.8 (1.5) 倍大きく、最近接間の反強磁性相互作用の寄与が最も大きいことがわかる。このことは、スペクトル形状の N 依存性が、近藤効果と反強磁性 RKKY 相互作用の競合によることと辻褃が合う。

クラスターのサイズが大きくなると、スペクトル形状はさらに変化し、クラスターの中心にある分子ではディップが 2 つに分裂する[図 10(e)]。クラスターの端に位置する分子では、一本のディップが観測されるが、中心部では、ディップは分裂している。クラスターの中心部にある分子に注目すると、クラスターサイズの大小に関わらず $N = 4$ である。このような違いが出るのはなぜか？クラスターの端の分子スピンでは、配位数が小さいので近藤効果が RKKY 相互作用より優勢で、伝導電子によるスピン反転が引き起こされ近藤効果により部分的に遮蔽される。このため、RKKY 相互作用に寄与する実効的なスピンの大きさは小さくなる。小さいクラスターの中心にある分子は端の分子と接しているため、この分子が感じる RKKY 相互作用は、端の分子の影響が少ない大きなクラスターの中心にいる分子に比べて小さい。この結果、大きなクラスターの中心付近では、反強磁性 RKKY 相互作用が優勢となり近藤ディップの分裂が引き起こされたと説明される。

FePc 分子が 2 次元の超格子を作ると、超格子内の各分子は 2 つに分裂した近藤ディップを示す[図 9(e)の○でマークしたスペクトル]。この超格子では、FePc のスピンの配列が周期的に配列し、各サイトで近藤効果が起こり、また、サイト間では RKKY 相互作用が働いている。近藤効果と反強磁性 RKKY 相互作用が競合する 2 次元近藤格子となっている。ディップの分裂は、反強磁性 RKKY 相互作用が近藤効果より優っているときの理論計算⁵⁹⁻⁶¹⁾と整合しており、競合の結果、分子スピンによる反強磁性秩序が形成していることを示している。筆者が知る限り、Au 表面における FePc の 2 次元超格子は、表面系で近藤格子を実現した初めての例である。固体表面において Fe や Co などの近藤効果を起こす磁性原子でも同様のクラスターや超格子を形成する。しかし、これらの構造内での磁性原子間の距離は、基板の単位格子の大きさの程度であり、原子スピン間の相互作用は直接交換相互作用が支配的である。一方、FePc の超格子では、分子骨格がスペーサーとして働きスピンの適度な距離で格子を組んでいる。このため、比較的弱い相互作用である近藤効果と RKKY 相互作用の競合を露に示す近藤格子が実現している。この点は、分子系の特徴であり優位性でもある。近藤格子は、磁性、量子臨界現象、非フェルミ液体の出現、重い電子状態や重い電子の超伝導などのエキゾチックな物理の舞台として注目されている^{62,63)}。

分子や基板の組み合わせを適切に選択することで、スピン状態, T_K , RKKY 相互作用の符号や大きさ, 超格子の対称性などを仕立て多様な量子相を探索できる可能性がある。

6. まとめ

表面吸着系における近藤効果について、ありふれた磁性分子の一つである FePc の吸着によって生じる近藤効果に焦点を当てて概説した。分子固有の結晶場分裂と電子配置がもたらす 2 段階近藤効果とスピン・軌道自由度が絡む近藤効果、構造の柔軟性を利用した近藤 1 重項状態とゼロ磁場分裂状態間の量子クロスオーバー制御、および 2 次元近藤格子における近藤効果と反強磁性 RKKY 相互作用との競合、1 種類の分子であるが実に豊かな現象が見られる。原子と比べて分子では構造の自由度や基板との相互作用における多様性があることがその要因である。本稿で議論した近藤格子系は、1 次元の分子系近藤鎖⁶⁴⁾や 2 次元分子系超格子の磁性研究^{65,66)}に波及してホットトピックとなっている。また、超伝導となる Pb の表面に吸着したマンガンフタロシアニンでは、近藤効果と超伝導との競合やス波状態の出現など実に興味深い現象も報告されている³¹⁾。分子と表面の組み合わせは無数にあり、分子に注目すると f 元素を有するダブルデッカー型有機分子錯体⁶⁷⁾など興味深い新分子が多数合成されている。逆に、表面側に注目すれば、グラフェンを始めとするディラック電子系基板やフェルミ面に特徴的なスピントクスチャをもつトポロジカル絶縁体表面などがあり、ユニークな組合せが多数考えられる。このような点で、磁性分子の吸着系は単純な近藤効果だけに収まらない更なる広がりが期待される。

実は、単一不純物領域の近藤効果について本質的な問題が未解決のまま残っている。「近藤 1 重項の遮蔽電子雲はどの程度空間的に広がっているか？」という問題である。その広がり、プランク定数 h とフェルミ速度 v_F を用いて $\sim hv_F/k_B T_K$ と考えられている⁶⁸⁾。しかし、そのサイズを実験的に視覚化した例はなく、近藤効果に残された問題の 1 つと言える。初期の STM 研究では、近藤共鳴ピークによる STS 信号の空間的広がりから議論されていたが、この議論では局在スピンの占有する原子軌道の空間分布を視覚化しているだけで近藤クラウドを見ているわけではないという問題点がある。厳密には、不純物スピンと伝導電子スピンのスピン反転散乱による相関を測定する必要があり、実験的には極めて挑戦的なテーマである。最近では、STM におけるトンネル電流ノイズを測定して近藤効果やスピン状態を調べる研究^{69,70)}も行われるようになっており、近藤クラウドのサイズが決定される日も近いかもしれない。

謝辞

本稿は、多くの方々との共同研究の成果をまとめたものである。特に、南谷英美、荒船竜一、太田奈緒香、平岡諒一、川合真紀（敬称略）に深く感謝する。

引用文献

- 1) J. Kondo, Prog. Theor. Phys. **32** (1964) 37.
- 2) 近藤淳, “金属電子論” (裳華房, 1983) .
- 3) 芳田奎, “磁性” (岩波書店, 1991) .
- 4) A. C. Hewson, *The Kondo Problem to Heavy Fermions* (Cambridge Univ. Press, Cambridge 1993).
- 5) 上田和夫, 大貫惇睦, “重い電子系の物理” (裳華房, 1998) .
- 6) W. J. de Haas, J. de Boer and J. van den Berg, Physica **1**, (1934) 609.
- 7) K. Yoshida, Phys. Rev. **147** (1966) 223.
- 8) P. W. Anderson, J. Phys. C**3** (1970) 2436.
- 9) K. G. Wilson, Rev. Mod. Phys. **47** (1975) 773.
- 10) P. Nozières and A. Blandin, J. Phys. France **41** (1980) 193.
- 11) N. Andrei, Phys. Rev. Lett. **45** (1980) 379.
- 12) P. B. Wiegmann, JETP Lett. **31** (1980) 364.
- 13) F. Patthey, B. Delley, W.-D. Schneider and Y. Baer, Phys. Rev. Lett. **55** (1985) 1518.
- 14) F. Patthey, W.-D. Schneider, Y. Baer and B. Delley, Phys. Rev. Lett. **58** (1987) 2810.
- 15) D. Malterre, M. Grioni, and Y. Baer, Adv. Phys. **45** (1996) 299.
- 16) J. W. Allen, J. Phys. Soc. Jap. **74** (2004) 34.
- 17) D. Goldhaber-Gordon, H. Shtrikman, D. A.-M. Mahalu, U. Meirav and M. A. Kastner, Nature **391** (1998) 156.
- 18) S. M. Cronenwett, T. H. Oosterkamp, L. P. Kouwenhoven, Science **281** (1998) 540.
- 19) J. Li, W. -D. Schneider, R. Berndt, B. Delley, Phys. Rev. Lett. **80** (1998) 2893.
- 20) V. Madhavan, W. Chen, T. Jamneala, M. F. Crommie, N. S. Wingreen, Science **280** (1998) 567.
- 21) D. C. Ralph and R. A. Buhrman, Phys. Rev. Lett. **72** (1994) 3401.
- 22) 原子吸着系の近藤効果の研究は、総説論文にまとめられている。 M. Ternes, A. J. Heinrich and W.-D. Schneider, J. Phys. Condens. Matter **21** (2009) 053001.
- 23) A. Zhao, Q. Li, L. Chen, H. Xiang, W. Wang, S. Pan, B. Wang, X. Xiao, J. Yang, J. G. Hou, Q. Zhu, Science **309** (2005) 1542.
- 24) V. Iancu, A. Deshpande, S. W. Hla, Phys. Rev. Lett. **97** (2006) 266603.
- 25) Y.-S. Fu,^{1,2} S.-H. Ji, X. Chen, X.-C. Ma, R. Wu, C.-C. Wang, W.-H. Duan, X.-H. Qiu, B. Sun, P. Zhang, J.-F. Jia, Q.-K. Xue, Phys. Rev. Lett. **99** (2007) 256601.
- 26) T. Choi, S. Bedwani, A. Rochefort, C.-Y. Chen, A. J. Epstein, and J. A. Gupta, Nano

Lett. **10** (2010) 4175.

27) U. G. E. Perera, H. J. Kulik, V. Iancu, L. G. G. V. Dias da Silva, S. E. Ulloa, N. Marzari, and S.-W. Hla, Phys. Rev. Lett. **105** (2010) 106601.

28) N. Tsukahara, S. Shiraki, S. Itou, N. Ohta, N. Takagi, and M. Kawai, Phys. Rev. Lett. **106** (2011) 187201.

29) T. Komeda, H. Isshiki, J. Liu, Y.-F. Zhang, N. Lorente, K. Katoh, B. K. Breedlove, and M. Yamashita, Nat. Commun. **2** (2011) 217.

30) A. Mugarza, C. Krull, R. Robles, S. Stepanow, G. Ceballos, and P. Gambardella, Nat. Commun. **2** (2011) 490.

31) K. J. Franke, G. Schulze and J. I. Pascual, Science **332**, 940 (2011).

32) E. Minamitani, N. Tsukahara, D. Matsunaka, Y. Kim, N. Takagi and M. Kawai, Phys. Rev. Lett. **109** (2012) 086602.

33) J. Liu et al., J. Am. Chem. Soc. **135** (2013) 651.

34) S. Karan et al., Phys. Rev. Lett. **116** (2016) 027201.

35) J. Tersoff and D. R. Hamann, Phys. Rev. B **31** (1985) 805.

36) U. Fano, Phys. Rev. **124** (1961) 1866.

37) K. Nagaoka, T. Jamneala, M. Grobis, M. F. Crommie, Phys. Rev. Lett. **88** (2002) 077205.

38) W. Fan and X. G. Gong, Surf. Rev. Lett. **5** (2008) 567.

39) G. Filoti, M. D. Kuz'min, and J. Bartolomé, Phys. Rev. B **74** (2006) 134420.

40) J. Bartolomé, F. Bartolomé, L. M. García, G. Filoti, T. Gredig, C. N. Colesniuc, I. K. Schuller, and J. C. Cezar, Phys. Rev. B **81** (2010) 195405.

41) N. Tsukahara, E. Minamitani, Y. Kim, M. Kawai and N. Takagi, J. Chem. Phys. **141** (2014) 054702.

42) I. F.-Torrente, K. J. Franke, and J. I. Pascual, Phys. Rev. Lett. **101** (2008) 217203.

43) P. Jarillo-Herrero, J. Kong, H. S.J. van der Zant, C. Dekker, L. P. Kouwenhoven and S. De Franceschi, Nature **434** (2005) 484.

44) M. S. Choi, R. Lopez, and R. Aguado, Phys. Rev. Lett. **95** (2005) 067204.

45) T. A. Costi, Phys. Rev. Lett. **85** (2000) 1504.

46) S. Stepanow, P. S. Miedema, A. Mugarza, G. Ceballos, P. Moras, J. C. Cezar, C. Carbone, F. M. F. de Groot, and P. Gambardella, Phys. Rev. B **83** (2011) 220401.

47) R. Hiraoka, E. Minamitani, R. Arafune, N. Tsukahara, S. Watanabe, M. Kawai and N. Takagi, Nat. Commun. **8** (2017) 16012.

- 48) A. F. Otte, M. Ternes, K. von Bergmann, S. Loth, H. Brune, C. P. Lutz, C. F. Hirjibehedin, A. J. Heinrich, *Nat. Phys.* **4** (2008) 847.
- 49) A. Abragam and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions* (Clarendon, Oxford, 1970).
- 50) B. W. Dale, R. J. P. Williams, C. E. Johnson, and T. L. Thorp, *J. Chem. Phys.* **49** (1968) 3441.
- 51) N. Tsukahara, K. Noto, M. Ohara, S. Shiraki, Y. Takata, J. Miyawakai, M. Taguchi, A. Chainani, S. Shin, N. Takagi, and M. Kawai, *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009) 167203.
- 52) B. Fischer and M.W. Klein, *Phys. Rev. B* **11** (1975) 2025.
- 53) P. Wahl, P. Simon, L. Diekhöner, V. S. Stepanyuk, P. Bruno, M. A. Schneider and K. Kern, *Phys. Rev. Lett.* **98** (2007) 056601.
- 54) A. F. Otte, M. Ternes, S. Loth, C. P. Lutz, C. F. Hirjibehedin, and A. J. Heinrich, *Phys. Rev. Lett.* **103** (2009) 107203.
- 55) H. Jeong, A. M. Chang and M. R. Melloch, *Science* **293** (2001) 2221.
- 56) P. Simon, R. Lopez, and Y. Oreg, *Phys. Rev. Lett.* **94** (2005) 086602.
- 57) E. Minamitani, H. Nakanishi, W. A. Diño, H. Kasai, *Solid State Commun.* **149** (2009) 1241.
- 58) F. Reinert and *J. Phys. Condens. Matter* **15** (2003) S693.
- 59) S. Capponi and F. F. Assaad, *Phys. Rev. B* **63** (2001) 155114.
- 60) S. Horiuchi, S. Kudo, T. Shirakawa and Y. Ohta, *Phys. Rev. B* **78** (2008) 155128.
- 61) J. Figgins and D. K. Morr, *Phys. Rev. Lett.* **104** (2010) 187202.
- 62) H. V. Löhneysen, A. Rosch, M. Vojta, and P. Wölfle, *Rev. Mod. Phys.* **79** (2007) 1015.
- 63) Y. Yang, Z. Fisk, H.-O. Lee, J. D. Thompson and D. Pines, *Nature* **454** (2008) 611.
- 64) A. DiLullo, S.-H. Chang, N. Baadji, K. Clark, J.-P. Klöckner, M.-H. Prosenc, S. Sanvito, R. Wiesendanger, G. Hoffmann, and S.-W. Hla, *Nano Lett.* **12** (2012) 3174.
- 65) M. Garnica, D. Stradi, S. Barja, F. Calleja, C. Díaz, M. Alcamí, N. Martín, A. L. V. De Parga, F. Martín, R. Miranda, *Nat. Phys.* **9** (2013) 368.
- 66) J. Girovsky, J. Nowakowski, Md. E. Ali, M. Baljovic, H. R. Rossmann, T. Nijs, E. A. Aeby, S. Nowakowska, D. Siewert, G. Srivastava, C. Wäckerlin, J. Dreiser, S. Decurtins, S.-X. Liu, P. M. Oppeneer, T. A. Jung and N. Ballav, *Nat Commun.* **8** (2017) 15388.
- 67) K. Katoh, T. Komeda and M. Yamashita, *Chem. Rec.* **16** (2016) 987.
- 68) I. Affleck, <https://arxiv.org/abs/0911.2209>
- 69) A. Burtslaff, A. Wiesmann, M. Brandbyge and R. Berndt, *Phys. Rev. Lett.* **114** (2015)

016602.

70) S. Pradhan and J. Fransson, Phys. Rev. B **97** (2018) 115409.