

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 13 日現在

機関番号：82401

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K22135

研究課題名(和文)原子操作によるトポロジカル相の創成と電子状態シミュレーション

研究課題名(英文)Creation of topological phases and simulation of electronic states using atom manipulation technique

研究代表者

南任 真史(Nantoh, Masashi)

国立研究開発法人理化学研究所・開拓研究本部・専任研究員

研究者番号：90300889

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：低温超高真空STM装置を用いた原子操作により、人工的なトポロジカル相形成を目指した。Cu(111)面上にCO分子で分子グラフェンを形成し、armchair端・zigzag端それぞれの位置でトンネル電子分光を行なったが、エッジ状態に対応する有意な差は観察されなかった。次にマヨラナ束縛状態の創出を狙って、Pb(110)面上にFe原子の一次元構造の形成を試みた。原子分解能が得られトンネルスペクトルに超伝導ギャップが観測される表面上で、Feの孤立原子の操作に成功したが、この系ではFeとPbの結合が強すぎて容易にdimerが形成されることが判った。より理想的な系を探索すべく引き続き実験を行なっている。

研究成果の学術的意義や社会的意義

走査型トンネル顕微鏡を用いて極低温・超高真空という環境下で、固体の表面において原子や分子を一つ一つ動かして、一次元や二次元の構造を人工的に作り出す原子操作の実験は、30年の歴史がありながらその難易度の高さから未だ十分には行なわれていない。特にこの手法を物質探索に用い、ターゲットに近年発見されたばかりのトポロジカル物質を含める試みは殆ど手付かずであることから、成功すれば物質科学に新たな分野を切り開く可能性があり、社会に与えるインパクトも大きいと考えられる。

研究成果の概要(英文)：We performed atom manipulation experiments using a low-temperature scanning tunneling microscope to fabricate artificial topological phases. The molecular graphene was formed on the CO/Cu(111) system, and tunneling spectra were measured at the positions corresponding to the armchair edge and the zigzag edge, which however did not show the rational difference reflecting the edge states. Then, we tried to fabricate the one-dimensional structure of Fe atoms on Pb(110) surface to create Majorana bound states. On the surface atomically resolved by the LT-STM where the measured tunneling spectra exhibited the superconducting energy gap, we succeeded in manipulation of isolated Fe atoms. However, it was found that the Fe-Pb coupling is very strong and dimers are easily formed by the manipulation, which makes the experiment difficult. We continue the experiments to search for ideal systems for the purpose.

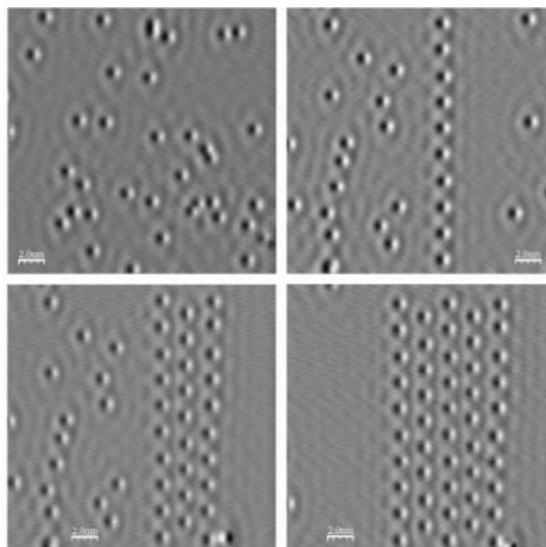
研究分野：固体物理

キーワード：原子操作 低温STM 分子グラフェン トンネル電子分光 エッジ状態 超伝導ギャップ マヨラナフェルミオン Yu-Shiba-Rusinov状態

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

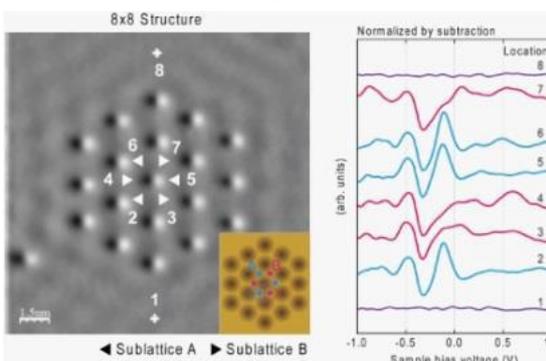
1. 研究開始当初の背景

「原子を組み立て模型キットのように自由に組み合わせて物質を創り、その性質を調べることが出来たらどんなに面白いだろう。」材料科学の研究者であれば、不可能と解ってはいても、一度はそんな“妄想”を抱いたことがあるのではないだろうか。現実には、創りたい物質の組成比で原料を混ぜて加熱しても、目的の物質になるのは“神様”に選ばれたほんの僅かな組み合わせでしかない。原子スケールで平坦な固体の清浄表面は、我々にほんの少し“神の意志”に背いて物質を創る機会を与えてくれる。走査トンネル顕微鏡(STM)のprobe tipと表面の吸着原子・分子との間の結合を上手く制御することで、それらを原子スケールの精度で表面上の任意の位置へ自由に運ぶことが出来る(文献①)。この原子操作の手法を用いれば、“人の意志”により準安定的な構造を有する“仮想物質”を創り出すことが可能である。近年、Stanford大のグループにより、Cu(111)面上にCO分子の三角格子を作ることで、グラフェンと類似の電子状態を実現できることが示された(文献②)。

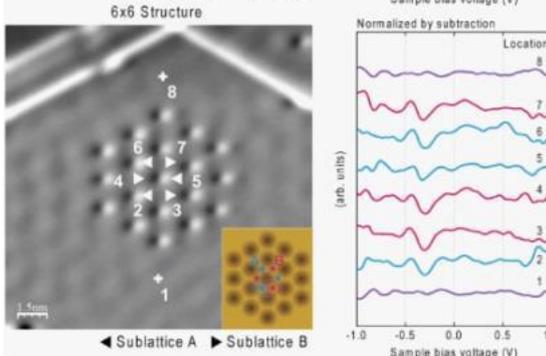


2. 研究の目的

グラフェンやトポロジカル絶縁体の登場により、二次元電子系に興味が集まっている。単原子層や表面における二次元電子の振る舞いが、電子材料としての優れた特性を引き起こしていることが判っている。現在、新たな二次元物質の探索が始まっており、既存の層状物質の単層化や、半導体表面のパターニング、固体表面に吸着させた分子の重合によるネットワーク構造の形成など、新しい二次元電子状態を生み出す様々な試みが報告されている。表面に二次元電子系を形成する方法は多種多様であり、有望な特性を持つ二次元物質の探索には、理論やシミュレーションによって、正しい方向性を先に見つけることが重要である。



本研究では、低温STMを用いた原子操作により、Cu(111)面及びその表面にPbの単原子層や超薄膜層を形成した基板上で、吸着CO分子の準安定的な三角格子を形成する。Cu(111)面をPbで修飾することで、二次元自由電子系にスピン軌道相互作用や超伝導クーパ対を導入し、グラフェン、二次元トポロジカル絶縁体(量子スピンホール相)、一次元トポロジカル超伝導体など様々な相を創り出し、構造はSTM観察から、電子状態についてはトンネル電子分光やSTS観察で得られる局所状態密度(LDOS)から情報を得て、それぞれの相の特性を明らかにする。



3. 研究の方法

まず、Cu(111)面上にCO分子の三角格子を形成する実験を行う。COが吸着しているサイト近傍では、Cu(111)表面状態の二次元自由電子に対するポテンシャルが高くなり、電子はポ

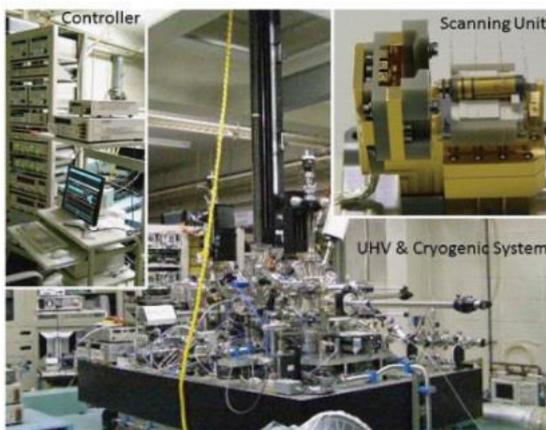


図1. 低温STM装置を用いた原子操作実験

テンシャルの低いハニカム状の分子の隙間に集まるため、グラフェンと類似の電子状態を有する“分子グラフェン”になる。Stanford大のグループにより、実際にグラフェンの電子状態の特徴であるDirac coneの出現が確認されている(文献②)。申請者も、同じ系で同様の構造を形成しLDOSの測定を行った結果(図1)、CO分子の間隔がCu(111)格子の何倍になるかで、ハニカムの二つの副格子自由度の対称性が破れたり保たれたりすることを発見した(文献③)。本研究ではまず、100個程度のCO分子を用いて分子グラフェンを作成し、その境界に現れるエッジ状態を観察する[図2(a)]。理論通りであれば、トンネル電子分光でzigzag端では金属的、armchair端では絶縁体的なエッジ状態が直接観測出来るはずである。

次に、Cu(111)面上にPbの単原子層を形成してから同様の実験を行うことで、分子グラフェンにスピン軌道相互作用を導入する[図2(b)]。グラフェンに強いスピン軌道相互作用を導入するとトポロジカル絶縁体(量子スピンホール相)が生じるが、Pt(111)面とグラフェンの間にスピン軌道相互作用の強いPbのc(4×2)構造を形成することで、実際にDirac pointにギャップを導入した例が報告されている。Cu(111)面上でPbは擬(4×4)構造を形成し、自由電子的な分散を持つPb 6pzバンドがΓ点付近に現れる。従って、このバンドにCO三角格子で周期ポテンシャルを導入すれば分子グラフェンと同様な電子構造になると考えられ、スピン軌道相互作用の強いPbではトポロジカル絶縁体出現する可能性がある。トポロジカル絶縁体が得られたら通常の絶縁体との境界を作り、エッジ状態の実空間分布をSTSで直接観測する。

更に、低温でPbを超伝導状態にしてから同様の実験を行い、マヨラナフェルミオンの検出を試みる。PbはSi(111)面上で(1×1)構造を形成し単原子層でも超伝導を示すことから、基板との結合が弱いCu(111)面上のPbの擬(4×4)構造も同様に超伝導を示すと予想される。トポロジカル絶縁体と、Pbの超伝導領域との境界に現れるDirac電子はクーパー対を形成するため、その電子・正孔対称性により一次元のヘリカルマヨラナフェルミオンとなる[図2(c)]。この一次元トポロジカル超伝導体上の二か所に磁性原子を置き、その近傍でトンネル電子分光を行えば、ゼロバイアスピークとしてマヨラナゼロモードが観測されるはずである。

これら一連の実験が成功すれば、表面を僅かに修飾した基板に、まったく同じユニバーサルな操作を加えることでトポロジカルに異なる相を自由に創り出すことが可能になることを意味しており、この手法の確立は材料科学の分野にとって大きな意義があると考えられる。申請者はこれまで、固体の表面ポテンシャルを利用して人工的に低次元構造を形成し、その物性を調べる研究を行ってきた(文献④)。また、より正確な構造制御を行う為に、原子操作の技術を確立してきた。本研究に用いる低温超高真空STM装置は、申請者が原子操作を目的に設計し、ハードウェア、エレクトロニクス、ソフトウェア全てを自作して開発を進め(図1)、現在、吸着種を並べて任意の格子を形成することが可能になっている(文献③)。基板の清浄化、原子・分子の微量蒸着、低温(~2.5K)での原子操作と観察など、本研究の全ての過程がこの装置内で遂行可能であり、実験は申請者が単独で行う。

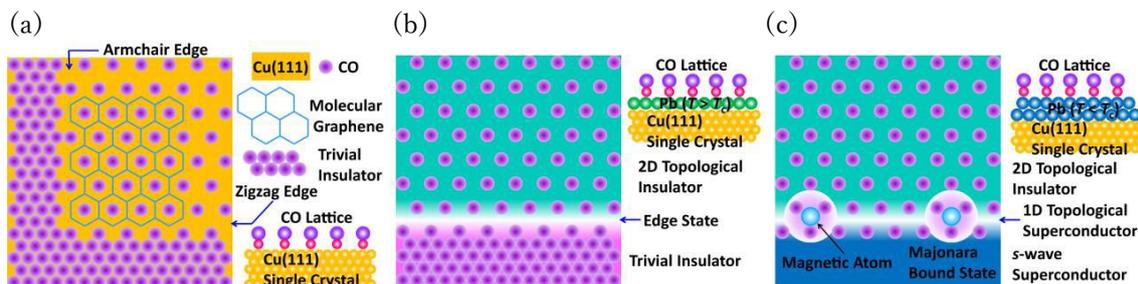


図2. 原子操作を用いてトポロジカルに異なる仮想二次元物質を創り出す実験

4. 研究成果

(1) Cu(111)面上にCO分子の三角格子を形成し、表面状態の二次元自由電子に周期ポテンシャルを導入して、グラフェンと類似の電子状態を有する“分子グラフェン”を形成する実験を行った。これまで既にこの構造を形成し、局所状態密度が分子グラフェンの副格子に依存して変化することが解っている(文献④)。本研究では、分子グラフェンのエッジ状態を観察し、zigzag端とarmchair端での電子状態の違いを直接観測することを目指した。しかし、分子グラフェンを形成してそのまま二種類のエッジの位置でトンネル電

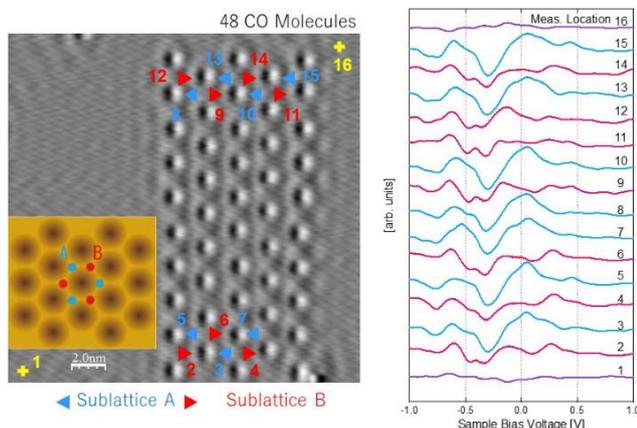


図3. 分子グラフェンのarmchair端の電子状態

子分光を行っても、有意な差は観察されなかった(図3)。これは、エッジの外側のCu(111)面が金属であるため、グラフェンのエッジと類似の状態が再現されていないためであると考えられる。エッジ状態が形成されるためには、分子グラフェンのエッジが絶縁体と接している必要があり、これを実現するため、エッジの横にCO分子を密に並べることを試みたが、これには飛躍的に多くの回数の原子操作を行う必要があり困難であった。そこで、CO分子を多量に吸着させ、アニールすることで島状にし、その境界に原子操作で三角格子を作ることを狙っているが、今のところ直線的な境界を作り出すことに成功しておらず、エッジ状態の観察には至っていない。

(2) 本研究ではCu(111)面上にPbの単原子層を形成して同様の実験を行うことで、分子グラフェンにスピン軌道相互作用を導入しトポロジカル絶縁体を創り出すことを考えている。そこで、Pbの蒸着源と膜厚モニターを装置に導入し、蒸着制御のためのキャリブレーションと条件出しを行うなど蒸着の準備を進めると同時に、超伝導状態にあるPbの知見を得るために金属単結晶のPb(110)面の観察を行なった。Pb単結晶は表面に非常に厚い酸化被膜があるので、まず、酢酸と過酸化水素水2:1混合溶液による化学エッチングを行った。適度にエッチング処理を行った後に超高真空装置内でスパッタとアニールを長時間行うことにより、原子スケールで平坦な領域が実験に十分な広さ存在するPb(110)表面を得ることに成功した。

このPb(110)表面をPt製の探針を用いてSTM観察を行ったところ、(110)格子が鮮明な原子像が得られた[図4(a)]。Pbの場合、Fermi準位をpバンドしか横切っていないため、Pt探針のd軌道とのd-pトンネルが起こり、原子分解能が得られていると思われる。実際、Pt探針をPb試料表面に衝突させてPt探針の先端がPbで覆われると、原子分解能は失われた。従って、原子分解能はPt探針の先端の清浄さを示すフラグとして実験に利用出来ることが解った。バイアス電圧の極性や大きさを変えて観察を行うと、正方格子が強調されたり、c軸方向の一次元鎖が強調されたり、あるいは原子分解能が無くなってフラットな像になったりと、バイアス電圧依存性が見られ、しかもこの変化は再現性があることが判った。この依存性はPbの電子構造と関係すると考えられ、バンド構造や表面状態のエネルギー位置などを考慮しながら、その理由について理解を試みている。

更に、このようなサンプル表面と探針の双方が清浄な状態でトンネル電子分光を行うと、Pbの超伝導ギャップが観測された。冷凍機を用いた2.5~3 Kでの測定で、3meV程度の超伝導ギャップとその両側に現れるコヒーレントピークが観測され、装置の持つ十分なエネルギー分解能が確認された[図4(b)]。

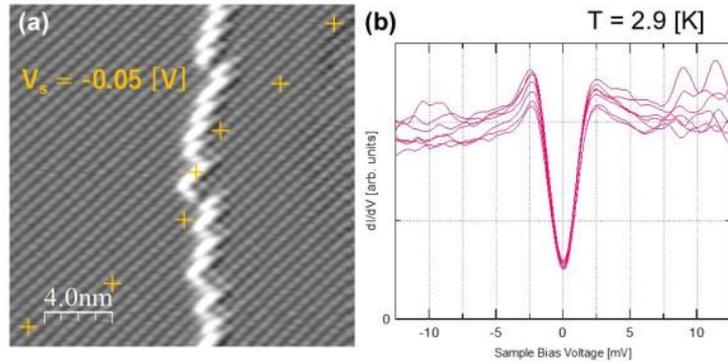


図4. Pb(110)面で測定された原子像とトンネルスペクトル

(3) 本研究では更に、マヨラナフェルミオン検出を一つのターゲットにしている。そこで既に報告例のある超伝導体表面上の磁性原子の一次元構造の両端の位置でトンネル電子分光を行い、超伝導ギャップ内のゼロバイアスに表れるピークとしてマヨラナフェルミオンが観測されるかどうか確認実験を行なうことにした。これまでに行なわれた実験では、室温でPb(110)面上にFeを微量蒸着し、自己組織化的に形成された一次元構造を観察しているが(文献⑤)、その原子スケールでの構造が明らかでないため、計算から求められた電子構造やそこから導き出されるトポロジカル数などが正しいという確証はなく、実験の結論に議論の余地がある。原子操作の手法を用いて原子一つ一つから一次元構造を組み立てていけば、その構造が厳密に明らかになり、こうした実験の不確実性を排除出来るはずである。

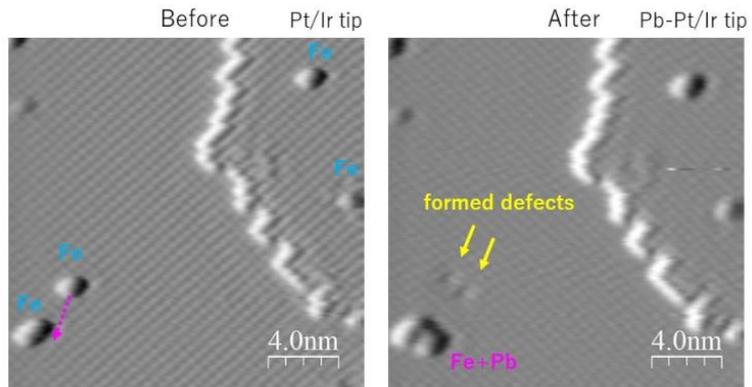


図5. Pb(110)面上で行なった孤立Fe原子の原子操作

そこで、原子スケールで平坦なPb(110)表面で、微量蒸着した孤立Fe原子を動かして人工的に一次元構造を作るべく原子操作を試み、実際にFe原子を動かすことに成功した(図5)。しかし、動かした後のFe原子はサイズが大きくなり、また元の位置近くの表面にPb原子の欠損と思われる欠陥が生じ、この結果は何度試みても再現した。これはFe原子とその直下のPb原子の結合が強く、Fe原子をSTMの探針で操作して動かした場合、Fe原子と直下のPb原子がdimerを形成してそのまま移動したものと考えられる。この結果は、仮に原子操作により一次元構造を作ったとしても、それは純粋にFe原子の一次元鎖ではなくPb原子も含んでおり、その構造は厳密には分からないことを意味している。また、これまでに観察されている自己組織化的に形成された一次元構造も同様にPb原子を含んでいることが示唆される。

(4) マヨラナフェルミオンがトンネルスペクトルに現れる超伝導ギャップ内のゼロバイアスピークとして観測される場合、同時にフェルミ準位に対して対称な位置の二つのピークとしていわゆる Yu-Shiba-Rusinov (YSR) 状態も観測されることが報告されている。これは、スピン散乱により生じた準粒子状態を反映するもので、超伝導体中の磁性不純物付近で観測されることが知られている。そこで、Pb(110)面上の孤立Fe原子近傍でトンネル電子分光を行ない、YSR 状態の観察を試みた。しかし、トンネルスペクトルに予想される超伝導ギャップ内の二つのピーク構造は観察されなかった[図6(a)]。超伝導転移温度(T_c)がより高いNb(110)表面でも同様の実験を行なったが、結果は同じであった[図6(b)]。これらの実験で試料温度は自作の冷凍機を用いて2.5~3.5 K程度であったが、試料の T_c と比べ十分に低くなかった可能性がある。そこで、冷凍機の到達温度をより低くするための改良を行ない、1.7 Kの試料温度が得られた。現在、より低い温度で実験を継続している。

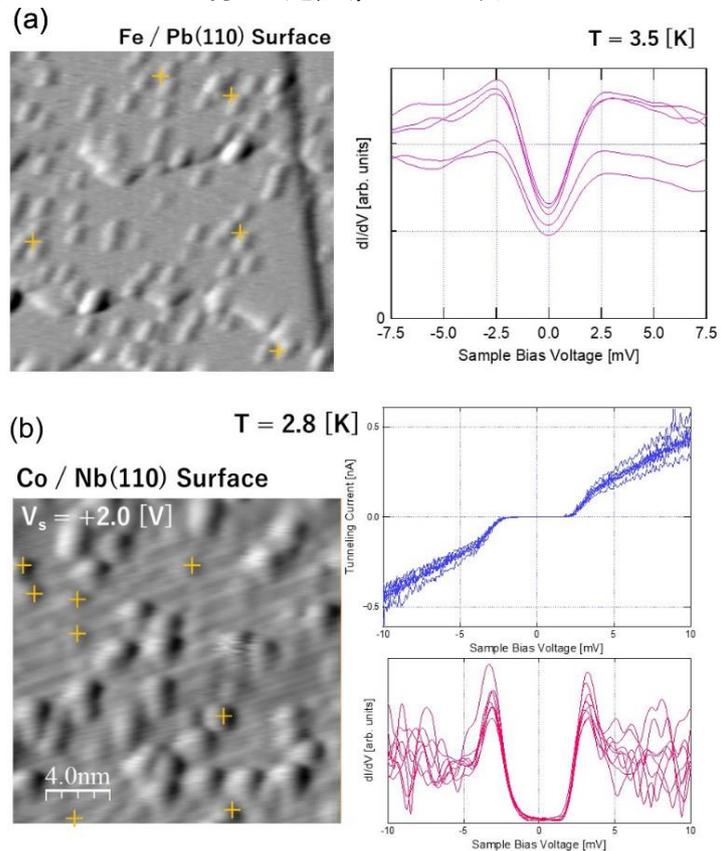


図6. 磁性原子を吸着させた超伝導体表面上で行なったトンネル電子分光測定

<引用文献>

- ① D. M. Eigler and E. K. Schweizer, *Nature* **344** (1990) 524.
- ② K. K. Gomes et. al., *Nature* **483** (2012) 306.
- ③ M. Nantoh et. al., *Phys. Rev. B* **96**, 035424/1-10 (2017).
- ④ *Phys. Rev. B* **78**, 115428/1-6 (2008); *Phys. Rev. B* **75**, 245423/1-8 (2007); *Phys. Rev. Lett.* **92**, 096102/1-4 (2004).
- ⑤ Nadj-Perge et. al., *Science* **346** (2014) 602.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------