

令和 4 年 7 月 10 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01867

研究課題名(和文)4探針STM/AFM/STP開発と電子状態/原子構造/電気伝導の原子スケール直視

研究課題名(英文)Development of Four-probe STM/AFM/STP and Atomic-scale Direct Observation of Electronic States, Atomic Structures and Electrical Transport

研究代表者

山崎 詩郎 (Yamazaki, Shiro)

東京工業大学・理学院・助教

研究者番号：70456200

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：走査プローブ顕微鏡はとても鋭い探針を使って一つ一つの原子を見ることができ顕微鏡である。ただ見るだけではなく、その探針で触ることで原子を一つ一つ動かすことができる。今回、走査プローブ顕微鏡を2台立ち上げ、STOと呼ばれる絶縁体表面で原子のスイッチを実現した。また、TiO₂と呼ばれる絶縁体表面上の薄膜でミクロの原子構造がマクロな電気伝導に与える影響を確かめた。本研究計画の最終目標である原子スケールの電気伝導を可視化する4探針走査トンネル電位計の開発が大きく進展した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、半導体素子の微細化が急速に進み、より高速でより大容量になるなど性能の向上が劇的に進んでいる。しかしながら、このようなトップダウン式のやり方は微細化が原子スケールに近づくにつれて限界を迎える。そのため、原子一つ一つから素子を組み立てるボトムアップ式のナノテクノロジーが注目されている。そこで重要となるのが、原子スケールでのエレクトロニクスの基礎の科学である。研究成果のSTO基板の原子スイッチは、原子数個のメモリーであり、その基礎となる。さらに、TiO₂基盤上の電気伝導や開発進行中の4探針STPは、原子スケールの構造がマクロな電気伝導にどのような影響を与えるかを明らかにする。

研究成果の概要(英文)：Scanning probe microscope is capable of observing an atom by using very sharp probe. Not only observing an atom, the microscope can move an atom one by one by using the probe. Here, we assembled two scanning probe microscopes, realized an atomic-size switch on STO insulating substrate. In addition, on TiO₂ insulating substrate, we found that microscopic atomic structure affect to the macroscopic electrical transport. The final goal of this research proposal, development of 4-probe scanning tunneling potentiometer which is capable of visualizing atomic scale electrical transport, has made great progress,

研究分野：表面科学

キーワード：走査トンネル顕微鏡 原子間力顕微鏡 走査トンネル電位計 原子スイッチ 電気伝導 表面 薄膜

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

ノーベル物理学賞に輝いた走査トンネル顕微鏡 (STM) は、鋭い探針を 1nm 以下まで対象に近づけてトンネル電流を検出し、原子スケールで電子状態を画像化する顕微鏡である。また、原子間力顕微鏡 (AFM) は、探針を数 nm まで対象に近づけて数 nN の原子間の力を検出し、STM 以上の分解能で原子構造や分子骨格を画像化する顕微鏡である。

これらの顕微鏡は探針を用いるため、探針で対象を“触る”ことで原子を一つ一つ動かす原子操作が可能なのが他の顕微鏡にはない特徴である。特に、原子操作によって 2 つの基底状態の間で変形するものは原子スイッチと呼ばれる。1991 年に世界初の原子スイッチ (D. Eigler, et al., Nature 352, 600 (1991)) が報告されてから、新たな動作原理や応用可能性を備えた 100 種類を超える原子/分子スイッチが報告されてきた (Science 306, 242 (2004), Science 317, 1203 (2007), Nat. Nanotechnol. 8, 46 (2012))。このような原子スイッチは限界を迎えつつあるトップダウン型の半導体微細加工技術を根本的に解決する、ボトムアップ型の次世代エレクトロニクスの要素技術として、応用面からも期待がもたれている。

しかしながら、これまで発見された原子スイッチのほとんどは、理想的に準備された金属表面上で極低温 (4K) で限のみ実現され、現代の半導体産業と親和性の無いものであった。また、動作原理は STM のトンネル電流のみによってランダムに駆動するものがほとんどであった。さらに、論理演算に必要な原子スイッチ間の相互作用の研究はごくわずかしかなかった。

研究代表者は、半導体である Si(111)-7×7 表面上に原子操作によって 4 つの Si 原子が傾いて結合した Si₄ 原子スイッチを作成することに成功した。さらに、STM のトンネル電流だけではなく、AFM の探針相互作用力によって指向向にスイッチ駆動させ、さらに STM と AFM を組み合わせることで任意の方向に自由自在に原子スイッチさせることに成功した [日本物理学会若手奨励賞、論文 Nano Letters]。

一方で、走査トンネル電位計 (STP) は 2 本の端子で試料面内方向にマクロな電流を流しながら第 3 の探針で電気伝導を画像化する手法である。電位降下の傾きの大小から電気抵抗の高低が局所的にわかる。近年、4 つの探針で接触抵抗なしに電気伝導を測定する 4 探針 STM に STP を組み込んだ 4 探針 STP により原子スケールの電気伝導が画像化された [Nat. Mat. 11, 114 (2012)]。研究代表者は同様の装置を立ち上げ、構造を持った単原子層グラフェン [日本物理学会若手奨励賞、論文 Nano Letters]、単原子層 [日本物理学会若手奨励賞、論文 Physical Review Letters] の電気伝導測定に取り組んできた。

電気伝導は試料全体で起こるマクロな現象であるが、かといって試料のマクロな電子状態さえわかれば電気伝導のすべてが説明できるわけではない。なぜなら、試料には原子スケールの接合、単原子ステップ、曲げ、モアレ、表面構造、エッジ状態、位相欠陥などのミクロ構造が多数あり、これらがマクロな電気伝導に影響を与えるからである。しかしながら、両者はスケールの異なる現象であり、これらの関係はほとんど明らかになっていない。

2. 研究の目的

走査トンネル顕微鏡 (STM) は原子スケールで電子状態を可視化する顕微鏡である。一方、原子間力顕微鏡 (AFM) は原子位置や分子骨格を可視化する顕微鏡である。さらに、走査トンネル電位計 (STP) は試料にマクロな電流を流しながらナノスケールで電気伝導をマッピングする手法である。本研究計画ではこれらを組みあわせ、原子や分子や単原子層を対象に、それらの電子状態を STM で結合状態を AFM で、さらに電気伝導状態を STP で、原子スケールで可視化する。これにより、ミクロな構造がマクロな電気伝導にどのような影響を与えるのかを明らかにすることを最終目標に掲げた。

その準備として、まずは STM と AFM と STP の要素技術を別々に立ち上げること、それぞれの技術で一定の成果を得ること、またナノスケールの構造を有する試料を作製することを中間目標とした。

3. 研究の方法

室温における走査トンネル顕微鏡の立ち上げの完了

(【装置改造1】STMを、原子構造を見るAFM、電気伝導測定用の固定電極STPへ改造)

東北大学との共同研究により、Unisoku社製の走査トンネル顕微鏡の骨格となる装置を整備し、修繕が必要であった数十の点を一つ一つ解決した。特に、天井に穴をあけて装置全体の60cmかさ上げする大規模な工事は次のステップとなる低温実験の準備として重要な進展であった。ターボポンプやイオンポンプなどの真空備品約30点を装置に組み込み、さらにベーキング機構を整えることで、装置全体を超高真空状態にする重要なステップをクリアした。

並行して、STMの本体の内部の配線と電極的な接続を慎重に確認し、高電圧アンプなどのNanonis社製のSTMのコントローラーを接続し、専用のコンピューターと接続することで、STMとして動作させるステップをクリアした。また、ロックインアンプを接続し、電流のキャパシタンス成分を検出する方法を確立した。以上の整備により、まずは室温において超高真空中でナノスケールのSTM像を得ることに成功した。

その後、試料の加熱機構を整備し、Si(111)基板を清浄化し、7x7表面の形成を確認するための反射高速電子線回折(RHEED)の設置を完了させた。以上より、室温におけるSTMの立ち上げが完了し、引き続き80Kでの低温測定の準備が進んでいる。

パルスレーザー蒸着を備えた、低温原子間力顕微鏡の立ち上げの完了

(【装置改造1】STMを、原子構造を見るAFM、電気伝導測定用の固定電極STPへ改造)

大阪大学との共同研究により、qPlusセンサーを用いたOmicron社製の低温型原子間力顕微鏡の整備を行った。この装置は研究代表者が過去に管理していたものであるが、震災の影響でほぼすべてが一掃され新規の立ち上げが必要となった。トランスファーロードによる試料の輸送機構の改善、赤外線から通電過熱への試料加熱機構の変更などの多数の改善を行った。特に、共同研究者によりパルスレーザー蒸着のためのレーザーが組み込まれたのは最大の進展であった。

並行して、AFMのコントローラーを旧型のものから新型のものに交換し、さらにNanonis社製のものを追加し、そのたびに入念に実験手順を確立させた。探針が動きにくくなる問題が発生したが、装置全体を開ける大規模な修理を4回行い、最深部の問題を特定し解決した。

標準試料となるSi(111)-7x7表面を用いて、80Kの低温においてSTMとAFMによる原子分解能増を取得し、装置の立ち上げを完了させた。さらに、絶縁体基板であるSTOのr13超構造の試料作製、パルスレーザー蒸着によるTiO₂表面の作製手順を確立させた。

原子間力顕微鏡の手法と技術開発

東京大学との共同研究により、世界最高性能の光干渉型室温AFMを用い、半導体表面上の原子操作やフォースカーブ測定の研究を行った。また、NIMSとの共同研究により、Kolibriセンサーを用いた極低温AFMの測定手法を学んだ。さらに、工学院大学との共同研究により、低真空AFMとNanosurf社製のAFMコントローラーを接合する技術開発を進めた。これらの多岐にわたるAFMを用いた共同研究は、本研究計画に必要なAFMの技術開発に予想を超える大きな知見を与えた。

4 探針走査トンネル顕微鏡の立ち上げの順調な進展

(【装置改造2】4探針STM(4P-STM)立ち上げと、4探針STP、4P-AFMへの改造)

奈良先端大学との共同研究により、Omicron社製低温4探針STMの立ち上げを進めた。受け入れ実験室の整備と清浄化を徹底的に行い、装置の搬入を済ませた。ドライポンプの新規導入や破損したイオンポンプの交換を含む超高真空を得るのに必要な真空備品の整備を行った。新設したイオンポンプとそのコントローラーを接続するアダプターの設計と製造を行った。

並行して、4探針STMとSEMに関係するかなり複雑な100本以上の配線の接続を確認し、3つのラックを整備した。電気伝導測定に必要な微小電流計と微小電圧計をデルタモードで測定するセットアップを完了し、約10m程度程度の微小な抵抗を精度よく測定する手順を確立した。また、STPに必要な電気回路である積分器に関して、トランジスタなどの電子素子の選定を進めた。

今後は、SEMのフィラメント冷却に必要なチラーの導入、ベーキング機構の導入による超高真空の立ち上げを行う。最終目標に必要な要素技術が一つ一つ確立しつつある。

関連して、東大との共同研究により、UNISOKU社製低温4端子の主要な物品の整理を行い、電気測定に必要な真空備品の選定を進めている。

4. 研究成果

Si₄原子スイッチ研究のレビュー出版と、双子 Si₄-Si₄原子スイッチ論文の執筆

本研究計画の基礎ともなっている STM と AFM 研究を応用した Si₄単体の原子スイッチの研究成果をまとめ、日本物理学会誌に掲載された[日本物理学会誌]。その過程で、双子 Si₄-Si₄原子スイッチの研究に関する解析と考察を最終段階まで進め、論文の執筆が進んでいる。

表面超構造や超薄膜の試料作製と物性評価
(【計画 1-2】 Ag 超薄膜のステップ構造を STP 観察し、電気抵抗の主原因であることを確認)

本研究計画にプラスの影響を与える表面物理に関する共同研究も広がった。STP の試験でも用いる Ag(111)超薄膜上での量子井戸状態の研究[論文 Surface Science]、ビスマス超薄膜の成長評価[物理学会発表 3 件、ALC 発表]、銅表面上の単原子層の作製[物理学会発表、ALC 発表]、インジウム表面超構造の金属絶縁体転移のドーパント操作[論文 Journal of Physics]などがあつた。

STM の電流による SrTiO₃(100)- 13 × 13 表面超構造上の原子スイッチ

次世代デバイスとして注目されている、ペロブスカイト型の遷移金属酸化物である絶縁体の SrTiO₃(100)を基盤として選択した。SrTiO₃基盤を酸素雰囲気中でアニールすることで 13 表面超構造が形成されることを反射高速電子線回折により確認した。立ち上げに成功した qPlus 式の Omicron 社製低温 STM および AFM を用いて、13 周期の特徴的な格子状構造を原子スケールで確認した。

格子線上や格子点上などに数種類の欠陥が輝点として観測されたが、一部の輝点は STM スキャン中に構造が不連続に変化し、原子スイッチと考えられることがわかった。原子スイッチの頻度の電流依存性を調べたところ、電流に大まかに比例して上昇する傾向があり、このことは原子スイッチの機構が電流による一電子過程であることを示唆している。また、原子スイッチの頻度の電圧依存性を調べたところ、およそ 1.8 V から指数関数的に上昇した。これは、およそ 2 V に存在する SrTiO₃の DOS に近く、原子スイッチの機構が電子励起であることを示唆している。

この原子スイッチは絶縁体である遷移金属酸化物基板上としては非常にまれなものであり、国際学会 2 件[ALC, ICSPM]、国内学会[日本表面真空学会]にて発表され、特に国際学会においてポスター発表賞を受賞した。

今後は、Si₄原子スイッチの研究にならない、電流の時間変化を詳細に測定し、電流/電圧/場所依存性を定量的に評価し、理論計算による原子構造、電子状態と比較することで、電流による原子スイッチの機構を確定する。また、TiO₂基板においても原子スイッチの発見に挑戦する。

TiO₂(110)ステップ基板上 VO₂薄膜の金属-絶縁体相転移における結晶方位依存性

二酸化バナジウム (VO₂) は室温近傍で金属絶縁体転移を示すことで注目されている。ステップ構造をもつ TiO₂(110)基板上にパルスレーザー蒸着法を用いて VO₂薄膜を作製し、金属絶縁体転移がステップの方向にどのように依存するかを調べた。

VO₂薄膜は X 線回折および大気中 AFM で評価し、特に AFM の解析によりステップ構造がどの程度保たれているか定量的に評価した。VO₂薄膜に対して細線加工を行いフォトリソグラフィーによる電気伝導測定を行った。

その結果、VO₂薄膜は TiO₂(110)基板上で正方晶[110]軸方向に成長しており、VO₂薄膜表面には TiO₂のステップ構造が保たれていることを確かめた。また、VO₂薄膜の金属絶縁体転移が確認され、その相転移温度が電流の向きがステップ方向に垂直か水平かによって 20K も変化することを発見した。

この成果は、国際学会 3 件を含む学会 5 件で発表され[IVC-22, 応用物理学会, IWXXXIII, SANKEN, 日本金属学会 2022 年秋期講演大会]、応用物理学の速報誌[論文 Applied Physics Express]に速やかに受理された。この研究ではマクロな電気伝導に対するマイクロなステップの影響が明らかになったが、本研究計画の最終目標はその電気伝導をマイクロにマッピングすることであり、その下地が整ったといえる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kyungmin Kim, Shingo Genchi, Shiro Yamazaki, Hidekazu Tanaka and Masayuki Abe	4. 巻 15
2. 論文標題 Crystal orientation dependence of metal-insulator transition for VO ₂ microwires fabricated on TiO ₂ (110) substrates with step and terrace structures	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 045503-1-4
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7567/APEX.15.045503	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kishu Sugawara, Insung Seo, Shiro Yamazaki, Kan Nakatsuji, Yoshihiro Gohda, Hiroyuki Hirayama	4. 巻 704
2. 論文標題 Effective quantum-well width of confined electrons in ultra thin Ag(111) films on Si(111) 7×7 substrates	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Surface Science	6. 最初と最後の頁 121745-1-6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.susc.2020.121745	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 山崎詩郎、杉本宜昭、森田清三	4. 巻 75
2. 論文標題 原子1個の綱引き 「電流」vs「力」 ～シリコン原子スイッチにおけるトンネル電流と原子間力の競合～	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 日本物理学会誌	6. 最初と最後の頁 677-682
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.11316/butsuri.75.11_677	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Takahiro Ogino, Valentin Motoi Kuzumo, Shiro Yamazaki, Kan Nakatsuji and Hiroyuki Hirayama	4. 巻 32
2. 論文標題 Variation of the 4 × 1 to 8 × 2 structural transition temperature of quasi-one-dimensional indium chains upon carrier doping from Si(111) substrates	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Physics: Condensed Matter	6. 最初と最後の頁 415001-1-8
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/1361-648X/ab97e1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計15件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 8件）

1. 発表者名 金庚民、玄地真悟、山崎詩郎、田中秀和、阿部真之
2. 発表標題 ステップテラス構造を有する TiO ₂ (110)基板上V ₀₂ 薄膜の金属絶縁体相転移における結晶方位依存性
3. 学会等名 日本金属学会2022年秋期講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kyungmin Kim, Shingo Genchi, Shiro Yamazaki, Hidekazu Tanaka, and Masayuki Abe
2. 発表標題 Crystal orientation dependence of metal-insulator transition for V ₀₂ microwires fabricated on TiO ₂ (110) substrates with step and terrace structures
3. 学会等名 THE 22ND INTERNATIONAL VACUUM CONGRESS (IVC-22) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 金庚民、玄地真悟、山崎詩郎、田中秀和、阿部真之
2. 発表標題 TiO ₂ (110)ステップ基板上 V ₀₂ 薄膜の相転移特性の素子方向依存性
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kyungmin Kim, Shingo Genchi, Shiro Yamazaki, Hidekazu Tanaka, and Masayuki Abe
2. 発表標題 Manipulation of metal-insulator transition in V ₀₂ thin films by using step-terrace orientations of TiO ₂ (110) substrates
3. 学会等名 13th International Workshop on Oxide Surfaces (IWOX-XIII) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kyungmin Kim, Shingo Genchi, Shiro Yamazaki, Hidekazu Tanaka, and Masayuki Abe
2. 発表標題 Manipulation of metal-insulator transition in VO ₂ thin films by using step-terrace orientations of TiO ₂ (110) substrates
3. 学会等名 The 25th SANKEN International Symposium (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kyungmin Kim, Shiro Yamazaki, Daiki Katsube, Hayato Yamashita, and Masayuki Abe
2. 発表標題 Atom switch by STM current on SrTiO ₃ (100)- 13 × 13 surfaces
3. 学会等名 29th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM29) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 金庚民、山崎詩郎、勝部大樹、山下隼人、阿部真之
2. 発表標題 STM の電流による SrTiO ₃ (100)- 13 × 13 表面上の原子スイッチ
3. 学会等名 2021年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kyungmin Kim, Shiro Yamazaki, Daiki Katsube, Hayato Yamashita, and Masayuki Abe
2. 発表標題 Atom switch by STM current on SrTiO ₃ (100)-(13 × 13) surfaces
3. 学会等名 International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '21 (ALC'21) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 金野達、勝俣錬、木村彰博、中村玲雄、諸貫亮太、山崎詩郎、小澤健一、間瀬一彦、飯盛拓嗣、小森文夫、平山博之、中辻寛
2. 発表標題 Si(110)3x2-Bi表面の電子状態
3. 学会等名 日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 金野達、勝俣錬、木村彰博、中村玲雄、山崎詩郎、小澤健一、間瀬一彦、飯盛拓嗣、小森文夫、平山博之、中辻寛
2. 発表標題 Si(110)3x2-Bi表面の電子状態
3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kentaro Nagase
2. 発表標題 Structure and Growth of Bi(110) ultra thin film
3. 学会等名 Tokyo Tech and IIT Guwahati joint workshop (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Nagase, S. Yamazaki, K. Nakatsuji, H. Hirayama
2. 発表標題 Structural change of Bi ultrathin films in the two-step growth on Si(111) 3 x 3-B substrate
3. 学会等名 12th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Yamagami, S. Yotsutani, S. Yamazaki, K. Nakatsuji, H. Hirayama
2. 発表標題 Characterization of Mono- and multilayer hexagonal Boron Nitride on Cu (111) substrate
3. 学会等名 12th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 長瀬謙太郎、山崎詩郎、中辻寛、平山博之
2. 発表標題 Si(111) 3×3-B基板上に低温蒸着したピスマス超薄膜の室温アニールによる構造変化
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山上剛史、四ツ谷壮一郎、山崎詩郎、中辻寛、平山博之
2. 発表標題 Cu(111)上に成長させたh-BN膜における成長様式・電子状態の層数依存性
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>【受賞】</p> <p>賞名 Like It! Award (Poster Award)</p> <p>発表表題 "Atom switch by STM current on SrTiO₃(100)-r13xr13 surfaces"</p> <p>発表者名 Kyungmin Kim, Shiro Yamazaki, Daiki Katsube, Hayato Yamashita, Masayuki Abe</p> <p>学会等名 13th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices'21 (ALC'21) (国際学会)</p> <p>受賞年 2021年</p>
--

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
---------	---------