

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 7 日現在

機関番号：82401

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2022～2023

課題番号：22K18696

研究課題名（和文）超低温走査型トンネル顕微鏡を用いたボトムアップ相関電子系の作製と物性探索

研究課題名（英文）Ultra-low temperature scanning-tunneling microscopy studies on bottom-up strongly correlated electron systems

研究代表者

花栗 哲郎（Hanaguri, Tetsuo）

国立研究開発法人理化学研究所・創発物性科学研究センター・チームリーダー

研究者番号：40251326

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）：多体効果とその物性発現に重要な物質を基板として使い、走査型トンネル顕微鏡の探針を用いた原子操作によって非自明な物性を示す人工物質を作り出すことを目的に研究を行った。基板物質として、典型的Mott絶縁体である1T-TaSe2単層膜と、超伝導単層膜1H-NbSe2を分子線エピタキシーでグラフェン上に作製した。1H-NbSe2は、グラフェンに対して捻じれて成長し、捻じれ角で超伝導ギャップを制御できることを示した。また、原子操作によって超伝導探針の磁性元素修飾に成功し、これまでになく高エネルギー分解能、高スピン分解能のスピン偏極トンネル分光に用いるスピンプローブとして利用可能なことを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

当初の目的であった、多数の原子を基板上に配置し、創発物性を探る研究までは期間内に到達できなかったが、基板材料の研究において、積層膜における捻じれ角による超伝導制御という興味深い成果を得た。様々な原子層物質にこの手法を適用することで、超伝導ツイストロニクスと呼ぶべき新しい展開が拓ける。また、原子操作の過程で実現した超伝導探針の磁性元素修飾は、100%のスピン偏極率と数10 $\mu$ eVのエネルギー分解能を持つスピン偏極走査型分光を可能にし、様々な応用が期待できる。

研究成果の概要（英文）：Our goal was to create artificial systems with emergent properties by manipulating atoms using a scanning tunneling microscope and utilizing strongly correlated materials as substrates. Using molecular beam epitaxy, we prepared monolayer 1T-TaSe<sub>2</sub>, a prototypical Mott insulator, and superconducting monolayer 1H-NbSe<sub>2</sub> on graphene. We discovered that the superconducting monolayer 1H-NbSe<sub>2</sub> stuck on graphene with a twist, and that the superconducting gap can be controlled through the twist angle. Additionally, we performed atom manipulation to modify a superconducting scanning tip by a magnetic atom and used it as a spin probe with unprecedented energy and spin resolutions.

研究分野：物性実験

キーワード：走査型トンネル顕微鏡 分子線エピタキシー 超伝導 スピン計測

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

走査型トンネル顕微鏡 (STM) は、電子分光の標準的な実験手法の一つとして、様々な物質に応用されている。また、超低温・強磁場中での実験が可能なので、電子状態解析の用途だけでなく、極限環境における未知の量子現象探索にも利用できる。しかし、STM による実験を行うためには、原子レベルで清浄で平坦な表面が必要であり、その研究対象は表面清浄化が可能な単体物質や劈開性を持つ物質に限定されていた。そのため、物質横断的な研究は困難で、量子現象探索ツールとしての STM のポテンシャルは、十分に生かされていなかった。

### 2. 研究の目的

本研究では、STM を単なる電子分光の手法としてだけでなく、原子操作ツールとして利用することで、量子現象探索の新展開を図る。超伝導体や Mott 絶縁体など、多体効果とその物性発現に重要な物質を基板として用い、STM 探針を用いた原子操作によって表面に多数の原子を規則的に配置することで、非自明な「新物質」をボトムアップ的に作り出す。このような人工物質は、超伝導ギャップ内に形成される束縛状態のバンド形成や、強相関系におけるエネルギーの競合により生まれる新奇電子相など、理論的予測が困難であるが未知で興味深い量子現象を創発する舞台となることが期待される。

### 3. 研究の方法

本研究では、STM 探針を用いて単一原子・分子を操作できることと、電子分光手法として数  $10 \mu\text{eV}$  にも及ぶ高いエネルギー分解能を有することを利用して、電子相関が顕著となる物質表面に非自明な電子状態を人工的に作り出すとともに、そこに創発する物性を探索することにした。基板として利用する候補物質の一つとして考えた  $1T\text{-TaS}_2$  は、バルク試料表面に形成されるドメイン構造や積層パターンの多様性に起因して電子状態が非常に複雑であることが明らかになってきたので、単純化するために、分子線エピタキシー法 (MBE) による  $1T\text{-TaS}_2$  の単層化を構想した。MBE で硫黄を取り扱うことは難しいため、当面  $1T\text{-TaS}_2$  と似た物性を示す  $1T\text{-TaSe}_2$  とその類縁物質で超伝導を示す  $1H\text{-NbSe}_2$  の単層膜を作製し、その物性を超低温 STM で調べた。また、原子操作研究の過程で、超伝導探針を磁性元素で修飾することで、これまでになく高分解能のスピンの偏極走査型トンネル分光が可能であることがわかり、その実現に向けた基礎研究を行った。

### 4. 研究成果

#### (1) $1T\text{-TaSe}_2$ 単層膜の作製と電子状態評価

典型的な Mott 絶縁体基板の候補物質である  $1T\text{-TaSe}_2$  単層膜を、MBE によってグラフェン上に作製した。成膜後の試料の STM 像には、差し渡し  $100 \text{ nm}$  程度の六角形のアイランドが観測され (図 1)、アイランド上では典型的な  $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$  の電荷密度波が形成されていることから  $1T\text{-TaSe}_2$  が作製されていることが確かめられた。この表面で分光イメージング STM 測定を行ったところ、原子格子とも電荷密度波とも不整合な変調周期構造が観測された。この構造は、先行研究で Mott 絶縁体におけるスピン液体状態で形成されるスピノン Fermi 面に由来することが議論されている [1]。この仮定が正しければ、 $1T\text{-TaSe}_2$  単層膜は、Mott 絶縁体基板として用いることができることになる。しかし、実空間における電子状態を詳しく見ると、13 個の Ta 原子から成る電荷密度波の基本単位である六芒星クラスターが場所毎に異なる振舞いを示しており、今後、より均一な単層膜の作製が必要である。

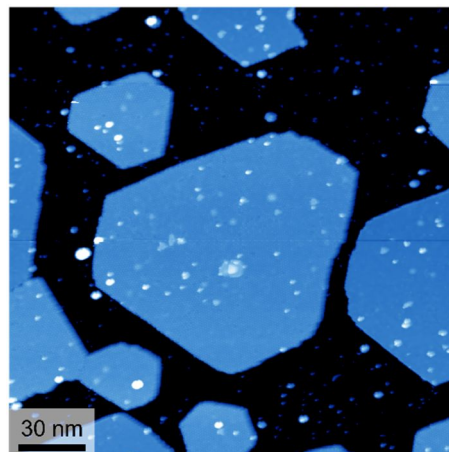


図 1: グラフェン上の  $1T\text{-TaSe}_2$  単層膜の STM 像。

#### (2) $1H\text{-NbSe}_2$ 単層膜における捻じれた超伝導状態

単層でも超伝導を示すことが知られている  $1H\text{-NbSe}_2$  をグラフェン上に MBE で作製し、その超伝導状態を超低温 STM で詳細に調べた。 $1H\text{-NbSe}_2$  単層膜は 3 回対称の、グラフェンは 6 回対称の構造を持つが、STM 像の解析から、両者の結晶軸が揃って積層するだけでなく、一般には捻じれて積層することがわかった。トンネルスペクトルには明瞭な超伝導ギャップが観測されたが、捻じれ積層膜では、Fermi エネルギーに残留状態密度が観測され、超伝導ギャップが異方的になっていることが示唆された。この残留状態密度の詳細な空間依存性を分光イメージング STM 測定で調べ、Fourier 解析を行ったところ、 $1H\text{-NbSe}_2$  の結晶軸から傾いたカイラルな準粒子干渉パターンが見出された (図 2)。この準粒子干渉を特徴づける波数は、グラフェンの Fermi 面が  $1H\text{-NbSe}_2$  の第一 Brillouin ゾーン内に折り畳まれ、 $1H\text{-NbSe}_2$  の  $\Gamma$  点周りの Fermi 面と重なる 6

個の領域同士を結ぶ散乱ベクトルに対応していることがわかった。この結果は、超伝導近接効果によってグラフェンに超伝導が誘起された結果、該当する波数における  $1H\text{-NbSe}_2$  の超伝導ギャップが抑制され、低エネルギーの Bogoliubov 準粒子が生成したものであることを意味しており、単層膜超伝導体の性質を、積層と捻り角によって制御できることを示している [2]。

### (3) Yu-Shiba-Rusinov 探針による超高スピン分解能トンネル分光

原子操作では、試料表面に微量蒸着した原子を探針で拾い上げる操作が必要になる。原子を拾い上げると、探針の電子状態が変化するが、このことを積極的に利用して STM の高機能化が図れることを着想した。具体的には、超伝導探針の先端に、磁性原子を吸着させて、超伝導ギャップ内に Yu-Shiba-Rusinov (YSR) 状態を形成することにした。YSR 状態は磁性原子による時間反転対称性の破れにより、正負のエネルギーで互いに逆向きに 100% スピン偏極した状態となるため、前例のないスピン分解プローブとして応用できる。本研究では、Nb 探針を用いて、Cu(111) 表面に微量蒸着した Fe 原子を一つだけ拾い上げることで YSR 探針を作成した。Fe 原子を拾い上げる度に YSR 状態は変化した。2 種類の YSR 探針の Cu(111) 表面におけるトンネルスペクトルを図 3(a),(b) に示す。どちらも超伝導ギャップ内に YSR 状態が形成されているが、その磁場依存性は定性的に異なり、Zeeman 分裂を示す場合 (図 3(c)) と、単に Zeeman シフトを示す場合 (図 3(d)) の異なる Zeeman 効果が明らかとなった。この 2 種類の Zeeman 効果は、Fe 原子のスピンの Nb の伝導電子に働く交換相互作用の強さによって YSR 状態が異なる基底状態をとることによるもので、前者はスピン-三重項状態、後者は二重項状態に対応することがわかった。またどちらの場合でも、各ピークが 100% スピン偏極していることが確認され (図 3(e-j))、超高スピン分解能走査トンネル分光へ応用できることがわかった [3]。

### (4) 超伝導探針によるスピン偏極トンネル分光

YSR 状態は、超伝導ギャップ内に孤立しているためにブロードニングの影響を受けず、かつ 100% スピン偏極しているため、スピン偏極のプローブとして優れているが、YSR 探針は、磁性原子の吸着状態が安定ではない事が多く、汎用的に用いるためにはさらなる研究が必要である。そのため、より簡便にスピン偏極を得るために、超伝導ギャップスペクトルそのものの Zeeman 分裂に着目した。図 4(a) は Cu(111) 上で測定した Nb 探針の 1.5 T におけるトンネルスペクトルで、磁場印加によるコヒーレンスピークが Zeeman 分裂していることがわかる。磁場中の超伝導

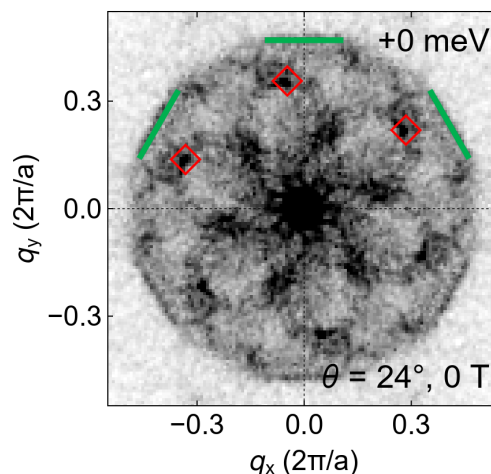


図 2: グラフェン上の  $1H\text{-NbSe}_2$  単層膜の残留状態密度の空間分布の Fourier 変換像。赤印は、捻じれによるモアレによる信号を、緑印は、 $1H\text{-NbSe}_2$  のバンド構造に由来する信号を表す。

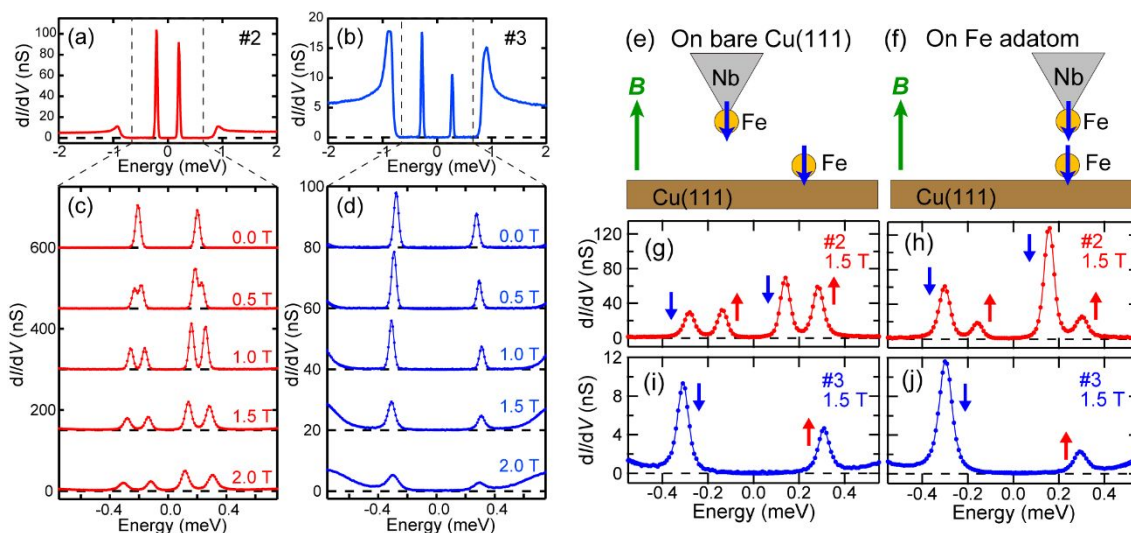


図 3: (a),(b) Cu(111) 表面で測定した異なる YSR 探針のトンネルスペクトル (磁場  $B = 0$  T, 温度  $T \sim 90$  mK), (c),(d) YSR 状態の磁場依存性。 (e), (f) スピン分解性能評価実験の模式図。 (g),(h) Zeeman 分裂を示す YSR 探針の Cu(111) 上 (g) 及び Fe 原子上 (h) のトンネルスペクトル。 (i),(j) Zeeman シフトを示す YSR 探針の Cu(111) 上 (i) 及び Fe 原子上 (j) のトンネルスペクトル。

状態密度を記述する Maki 関数を用いてフィッティングすることにより、スピナップとダウンの状態密度を評価したところ超伝導ギャップ端で大きなスピニ偏極状態が実現していることが確認された。さらに、Cu(111)上に微量蒸着した磁性体の Fe 原子上では、分裂したピークの強度に明瞭な差異が現れており、作成した Nb 探針の高いスピニ偏極性能が確認された(図 4(b))。

この Nb 探針のスピニ偏極分光の応用として、スピニ偏極度の空間変調が理論的に予想されているトポロジカル超伝導候補物質 Fe(Se,Te)の渦糸芯ゼロエネルギー束縛状態のスピニ偏極分光を試みた。図 5(a)は、Nb 探針を用いて、一つの渦糸芯を横切るように測定したトンネルスペクトルの空間変化である。ゼロエネルギー束縛状態に対応する四つのピークが、探針のコヒーレンスピークのエネルギーに現れている(図 5(a)の白破線)。この結果から渦糸芯束縛状態のスピニ偏極性を評価するために、渦糸芯束縛状態をスピニ偏極度も考慮したマルチローレンチアンとして仮定したスピニ偏極トンネルコンダクタンスのモデル関数を用いて、レプリカ交換モンテカルロ法 [4]によりフィッティングを行った。ここでは、超伝導ギャップエッジからの影響を取り除くために超伝導ギャップの十分内側のエネルギー範囲のみでフィッティングを行っている。図 5(b)に示すように、フィッティングを行ったエネルギー範囲で、実験結果を良く再現するフィッティングパラメータを得ることができた。得られたパラメータから、渦糸芯ゼロエネルギー束縛状態のスピニ偏極度の空間変化も評価したところ、理論で予想されているようなスピニ偏極度の空間振動は見られなかった(図 5(c))。これは、本試料特有の空間不均一性やマルチバンド性によるものであると考えられるが、超伝導探針を用いた高スピニ分解能走査トンネル分光技術のプロトコルは確立することができたので、今後様々な応用が期待される。

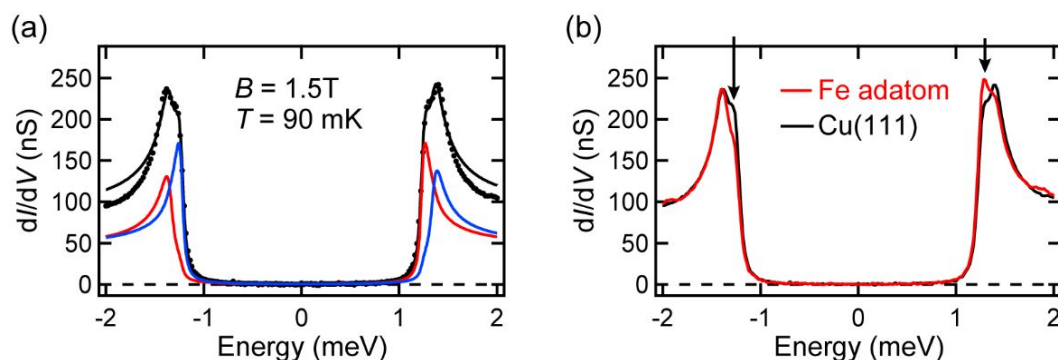


図 4: (a) Nb 探針で測定した Cu(111)表面におけるトンネルスペクトル ( $B = 1.5 \text{ T}$ ,  $T = 90 \text{ mK}$ )。黒点は測定データ。黒線は磁場中の Maki 関数によるフィッティング結果。赤及び青線はフィッティング結果から類推されるスピナップ・ダウン状態密度。(b) Cu(111)上(黒線)と Fe 原子上(赤線)で測定したトンネルスペクトル。

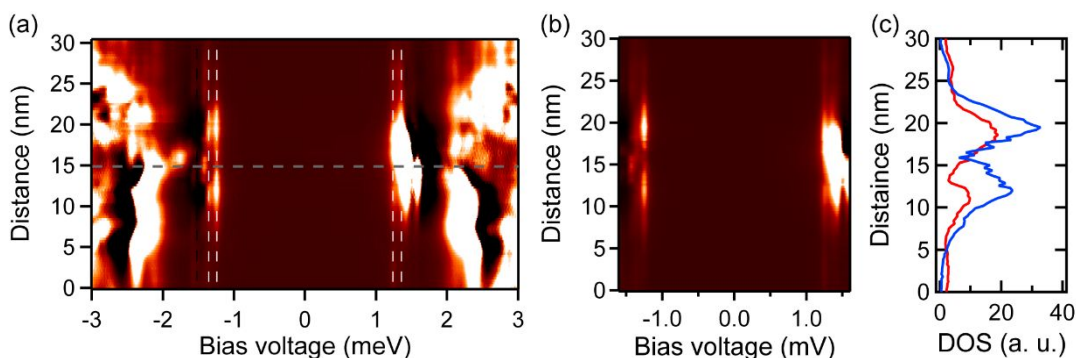


図 5: (a) 超伝導探針で測定した Fe(Se,Te)の渦糸芯近傍のトンネルスペクトルの空間変化 ( $B = 1.5 \text{ T}$ )。横黒破線は渦糸芯中心位置を示し、縦白破線は超伝導探針の Zeeman 分裂したコヒーレンスピークエネルギーを示す。(b) 渦糸芯束縛状態をマルチローレンチアン関数と仮定し、レプリカ交換モンテカルロ法によりフィッティングした結果。(c) フィッティング結果から得られたゼロエネルギー束縛状態のスピナップ(赤)及びダウン(青)成分の空間変化。

#### <引用文献>

- [1] W. Ruan *et al.*, Nat. Phys. **17**, 1154 (2021).
- [2] M. Naritsuka *et al.*, *submitted*.
- [3] T. Machida, Y. Nagai, and T. Hanaguri, Phys. Rev. Research **4**, 033182 (2022).
- [4] K. Nagata, S. Sugita and M. Okada, Neural Networks **28**, 82 (2012).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Tetsuo Hanaguri
2. 発表標題 Unusual superconducting states in bulk and monolayer NbSe2
3. 学会等名 CEMS Symposium on Emergent Quantum Materials 2024 (国際学会)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Tadashi Machida
2. 発表標題 Scanning tunneling spectroscopy of vortex core states in FeSeTe using superconducting tip
3. 学会等名 CEMS Symposium on Emergent Quantum Materials 2024 (国際学会)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Tadashi Machida, Tetsuo Hanaguri, Takao Sasagawa, Tsuyoshi Tamegai
2. 発表標題 Scanning tunneling spectroscopy of vortex core states in Fe(Se,Te) using superconducting STM tip
3. 学会等名 APS March Meeting 2024 (国際学会)
4. 発表年 2024年

〔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
研究分担者	町田 理  (Machida Tadashi)  (60570695)	国立研究開発法人理化学研究所・創発物性科学研究センター・上級研究員   (82401)	

6. 研究組織（つづき）

	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
研究協力者	成塚 政裕  (Naritsuka Masahiro)  (20960173)	国立研究開発法人理化学研究所・創発物性科学研究センター・基礎科学特別研究員     (82401)	

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