

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 6 日現在

機関番号：82401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13367

研究課題名(和文)人工二次元電子系を用いた実験的シミュレーション手法の確立

研究課題名(英文) Experimental simulation methods using artificial two-dimensional electron systems

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・石橋極微デバイス工学研究室・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) 3,100,000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、Cu(111)表面に吸着させたFe原子やCO分子の二次元格子構造を人工的に形成した。CO分子の(8×8)超構造では、ハニカム格子の副格子AとBそれぞれに対応する位置でFermi準位近傍の電子状態が異なることが、トンネル電子分光やSTS測定から明らかになった。一方、同じCO分子の(6×6)超構造では、副格子の電子状態の等価性は失われないことがわかった。これらの結果は、吸着種による散乱過程により表面状態がバルクと強く結合して共鳴状態となり、表面第二層からの影響が大きくなったものと解釈され、第一原理計算を用いたシミュレーションにより再現されることがわかった。

研究成果の概要(英文)：Artificial superstructures of Fe atoms and CO molecules have been fabricated on a Cu(111) surface by atom manipulation with a low temperature scanning tunneling microscope. On the (8 × 8) structure of CO, the spectra measured at the positions corresponding to two equivalent triangular sublattices A and B of a honeycomb show different features near the Fermi level, while this sublattice site dependence is not observed on the (6 × 6) structure. First-principles calculations have reproduced the same tendency. These results can be understood if we consider that the coupling between the surface state and the bulk is strengthened through the scattering process by the adsorbates, and the periodic potential introduced by the CO lattice is perturbed by the second layer of the Cu(111) substrate.

研究分野：固体物理

キーワード：原子操作 表面状態 二次元電子系 周期ポテンシャル 局所状態密度 走査トンネル顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

「原子をプラスチック製の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になるように原料の物質を混ぜて加熱しても、目的の物質が創れるのは“神様”に選ばれたほんの僅かの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強い味方である。基板として物質を支える働きにより自然界には存在しない単原子層の作製を容易にしてくれるし、表面の吸着種に対するポテンシャルを周期的に変化させることで、ドットや単原子ワイヤー、ストライプなど、二次元未満の低次元構造の形成を可能にしてくれる。得られた構造の物性を調べる時は常に基板の影響を考慮しなければならないが、近年このような低次元構造を形成する試みが精力的に為され、そこから多くの知見が得られている。こうした自己組織化的な手法では、多くの部分はそれでも“神様の言うとおり”に決められてしまうが、我々“人の意志”をより反映させることが出来る手法が走査プローブによる原子操作である。

走査トンネル顕微鏡(STM)の probe tip と表面に吸着した原子や分子との間の結合を上手く制御することで、それらの原子・分子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この技術は、1980年代の終わりにIBMのグループによって開発された(文献)。これまで、波動関数やスピンを操るために人工的な構造を形成し、理論の中では式で表現されていた現象を実空間に可視化する方向で実験が進められ、大きな成果が得られている。この手法を用いれば、“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ならずである。近年、Stanford大のグループにより、表面状態を持つCu(111)面上にCO分子を三角格子状に並べることで、グラフェンと同じDirac Coneを有する電子状態が実現できることが示され、この手法による人工的な準安定物質創成の実効性が証明された(文献)。しかしながらこの報告の後、同様の研究成果は、特に二次元系についてはまったく報告されておらず、この分野の研究は殆ど手付かずと言っても過言ではない。

2. 研究の目的

本研究では、固体の清浄表面上に、原子操作の手法を用いて任意の二次元格子を形成し、電子やスピンの様々な振る舞いを人工的に引き起こす。実験的に実現可能な系を探索してバリエーションを増やし、実験条件や観察された電子状態に関するデータベースを

構築して、理論研究と物性実験の間の溝を埋める実験的シミュレーションの手法を確立する。こうしたことが実際に可能になれば、理論研究の結果を準安定的な人工構造で実験的に検証し、優れた物性を有する新物質の探索に方向性を与えることが出来ると考えられ、物質科学の分野で大きな役割を果たすことが期待される。「組み立てては壊し、また組み立てる。それを繰り返しながら目的の物質を探し出す。」最終的には、そんなレベルの手法へと発展させることを目指す。

3. 研究の方法

本研究では、固体の清浄表面に吸着させた原子や分子に対し、低温STMを用いた原子操作で準安定的な二次元格子を形成する。基板の材質や面方位、吸着種、格子の形状や格子定数、構造全体の形状やサイズなどを変えると電子やスピンの状態がどう変化するか、低温STMで直接観察する。その構造はSTM観察から、電子状態はトンネル電子分光やSTS観察で得られる局所状態密度から、スピンの振る舞いはスピン偏極したprobe tipを用いた測定結果からそれぞれ情報を得て、形成した二次元電子系の性質を総合的に理解する。様々な性質を持つ基板と吸着種の組み合わせを試み、形成する二次元格子のバリエーション

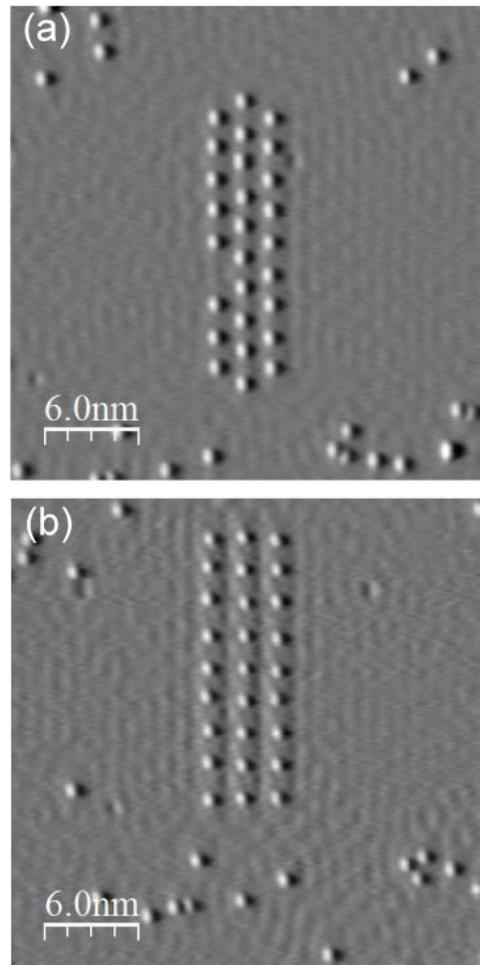


図1. Cu(111)面上に原子操作で形成した Fe 原子の二次元格子構造

ヨンを増やす。それらの系で様々なパラメータを変えながら測定を繰り返し、理論予測や計算結果との整合性を確認する。

実験は、原子操作を目的にデザインし、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てきた超高真空低温 STM 装置を使用して行う。基板の清浄化、原子・分子の微量蒸着、低温での原子操作と測定など、本研究の全ての過程が完全にこの装置内で遂行可能である。実際の観察は、これまでの研究から原子操作が可能であることが既に保証されている系から始めることとし、基板に Cu(111)面を、吸着種に Fe 原子と CO 分子を用い、 10^{-11} Torr 程度の超高真空中、5~8K の温度範囲で行う。

4. 研究成果

(1) Cu(111)面上に Fe 原子をごく微量蒸着し、低温 STM を用いた原子操作を試みた。初め、STM 探針の材料に Au を用いたところ、吸着原子と探針との結合が弱く、良好な結果が得られなかった。そこで、探針の先端を Cu でコートしたところ、原子操作の成功確率が高くなり、30 個程度の Fe 原子を規則的に 2 nm 間隔で配列し、三角格子や四角格子などの構造をナノスケールで形成することに成功した(図1)。格子の形状によって、その周りに生ずる電子の定在波の形状が異なることから、これらの格子周辺では明らかにそれぞれ異なる電子状態が形成されていると考えられるが、Fe 原子と Cu(111)面の結合が弱いことから、トンネル電子分光を行うと Fe 原子が動いてしまい、電子状態を直接観察することは出来なかった。

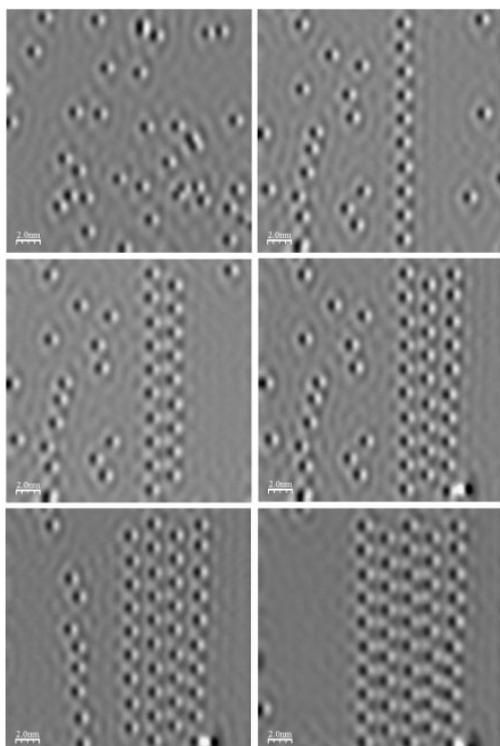


図2 . Cu(111)面上における CO 分子の原子操作と(8×8)超構造の形成

(2) 次に、同じ Cu(111)面上で、基板とより強く結合する CO 分子を用いて同様の実験を行ったが、探針と分子の結合が弱く、原子操作が行えなかった。そこで、探針の材料を W に換えて同様の実験を行ったところ、CO 分子の位置制御を原子スケールで行うことが可能となり、50 個程度の CO 分子を 5 列に 2 nm 間隔で並べた三角格子、基板の Cu(111)面に対する(8×8)超構造を形成することに成功した(図2)。

この構造の色々な位置でトンネル電子分光を行ったところ、二つの CO 分子の中点や、CO 分子の真上で測定したトンネルスペクトルは測定位置によって変化せず全て同じ特徴を示したが、三角格子の三つの CO 分子が作る三角形の重心の位置で測定したスペクトルは、Fermi 準位近傍の状態密度の特徴が測定位置によって変化することが判った。この結果は、局所状態密度が CO 分子を配列して形成した三角格子の位置に依存して変化していることを示しており、原子操作により人工的な電子状態を創り出すことに成功したことを意味している。

(3) Cu(111)面上に吸着 CO 分子を配列することで新たな電子状態が生み出されたのは、表面状態の二次元自由電子系に超構造を形成することで周期ポテンシャルが導入されたことによる。CO 分子の近傍では表面二次元電子に対するポテンシャルが高くなるため、CO 分子で三角格子を組むと、表面電子はその隙間に追いやられるため、結果的に八ニカム状の領域に閉じ込められる事になる。吸着 CO 分子で Cu(111)面上に(8×8)構造を形成すると、この八ニカムの副格子 A に対応する位置と副格子 B に対応する位置で、Fermi 準位近傍の電子状態が変化することが、トンネル電子分光や STS 測定で明らかになった(図3)。

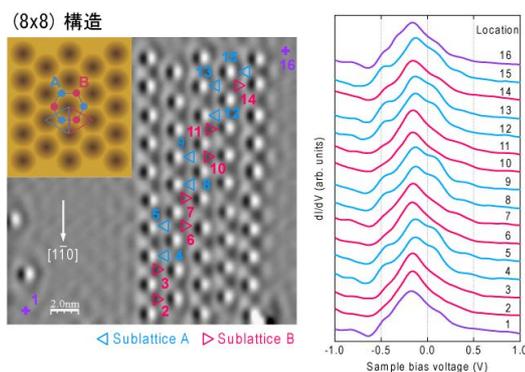


図3 . Cu(111)面上に原子操作で形成した CO 分子の(8×8)構造の上で測定したトンネルスペクトル

この二つの副格子の電子構造の等価性の喪失を示す結果は、表面の Cu 原子の三角格子と CO 分子の三角格子の対称性の組み合わせからは説明が付かない。そこで、更に対称性を高めた構造で調べるため、CO 分子を 8 倍周期で正六角形の形状に並べて、同様にトンネル電子分光や STS 測定を行って局所状態密度

を調べたところ、まったく同様に副格子の電子構造の等価性が失われていることが判った(図4)。

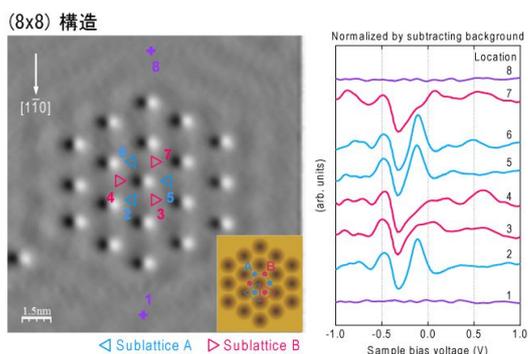


図4 . Cu(111)面上に原子操作で形成したCO分子の(8×8)構造の上で行ったトンネル電子分光測定

(4) その後、何度かの実験を通して再現性が確認されたこの結果を説明するためには、吸着種と表面第一層だけでなく、表面第二層の電子状態も考慮する必要があると考えられる。(8×8)構造の場合、八ニカムの副格子のA-site、B-siteの位置は、表面第一層ではどちらもCu(111)面の on-top site であるが、表面第二層では、片方が on-top site ならもう片方は hollow site に対応し、この二つの site は等価でない。このことが、観察されている副格子の電子構造の等価性の喪失を引き起こす原因であると考えられる。本来、表面状態はバルクから完全に切り離して二次元電子系を形成しているが、吸着種による表面電子の散乱過程により、表面状態がバルクと強く結合するようになり、一種の共鳴状態となっていると解釈出来る。

この結論に対して、理論サイドからのサポートを得るため、東京理科大学の山本研と第一原理計算を用いた共同研究を進めた結果、計算により本研究の結果が再現されることが判った。この考えが正しければ、(6×6)構造の場合、表面第二層を考慮しても A-site と B-site が等価になるため、このように副格子の電子構造の等価性が失われぬはずである。そこで、6×6 構造を形成して同様の手法で電子状態を調べたところ、予想通り対称性は保たれたままであることが判った(図5)。現在、(2)～(4)の結果について、論文

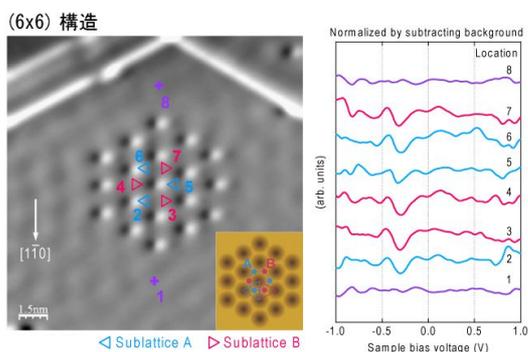


図5 . Cu(111)面上に原子操作で形成したCO分子の(6×6)構造の上で行ったトンネル電子分光測定

にまとめて投稿中である。

この二年間で得られた結果は、実現可能な物質系のほんの一部に過ぎない。今後、基板と吸着種の組み合わせを換えた様々な系で実験を試み、形成可能な“仮想物質”のバリエーションを増やして、本研究の手法を実験的シミュレーションの有力な手段として確立していきたいと考えている。

<引用文献>

D. M. Eigler and E. K. Schweizer, *Nature* **344** (1990) 524.
K. K. Gomes et. al., *Nature* **483** (2012) 306.

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表](計4件)

M. Nantoh, “Artificial Two-dimensional Lattice Structures Assembled by Atom Manipulation Technique”, Frontiers in Quantum Materials and Devices Workshop (FQMD 2016), 2016年6月13日、理化学研究所和光キャンパス(埼玉県和光市)。

M. Nantoh, “Artificial Two-dimensional Lattice Structures Assembled by Atom Manipulation Technique”, The 60th International Conference on Electron, Ion, and Photon Beam Technology and Nanofabrication (EIPBN 2016), 2016年5月31日、ピッツバーグ(アメリカ合衆国)。

M. Nantoh, “Formation of Artificial Two-dimensional Electron Systems Using Atom Manipulation Technique”, 28th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2015), 2015年11月13日、富山国際会議場(富山県富山市)。

南任真史、原子操作により形成した仮想グラフェンの電子状態、日本物理学会2015年秋季大会、2015年9月19日、関西大学千里山キャンパス(大阪府吹田市)。

6 . 研究組織

(1)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・
石橋極微デバイス工学研究室・
専任研究員
研究者番号：90300889