

令和 6 年 6 月 20 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01817

研究課題名(和文)空間反転対称性の破れた原子層超伝導体におけるパリティ混成クーパー対の検出

研究課題名(英文) Detection of parity-mixed Cooper pairs in atomic layer superconductors without inversion symmetry

研究代表者

吉澤 俊介 (YOSHIZAWA, Shunsuke)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・マテリアル基盤研究センター・主任研究員

研究者番号：60583276

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,800,000円

研究成果の概要(和文)：基板表面に成長した原子層物質では表と裏が非対称である。このように空間反転対称性の破れた物質が超伝導状態になったときに生じるパリティ混成とよばれる現象を、極低温走査型トンネル顕微鏡(STM)を駆使して検証することを目指した。シリコン基板上に形成される原子層超伝導体の品質改善と、単層遷移金属ダイカルコゲナイド成膜用の真空装置の立ち上げを行ったほか、関連物質のSTM測定を行いながら測定・解析技術の向上を図った。その過程で、遷移金属ダイカルコゲナイドNbSe₂単結晶において電荷密度波(電荷密度の長周期構造)が特徴的なドメイン構造を形成していることを発見し、約40年前の理論研究と合うことを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

原子層物質をはじめとする高結晶性の2次元超伝導体が研究されるようになり、空間反転対称性の破れに起因する特異な性質に注目が集まっている。これまでの知見は輸送測定によるものが多かったが、本研究計画によりそれらの物性を微視的に明らかにしていく準備が整ったと言える。上述のNbSe₂に関する成果は、電荷密度波のような長周期構造を精密解析する有効な手段を提供したほか、NbSe₂や関連物質における超伝導と電荷密度波の関係を理解する手がかりとなるので、学術的な重要性が高いと考えている。

研究成果の概要(英文)：Atomic layer materials grown on substrates are characterized by the breaking of spatial inversion symmetry, and the superconductivity occurring in such materials exhibits a phenomenon called parity mixing. Our goal was to verify this phenomenon using a cryogenic scanning tunneling microscope (STM). During the research period, we improved the quality of atomic layer superconductors formed on silicon substrates, established a vacuum system for growing single layer transition metal dichalcogenides, and developed techniques for measurement and analysis by performing STM experiments on related materials. We discovered that the charge density wave (a superstructure in the charge density) of the transition metal dichalcogenide NbSe₂ forms a characteristic domain structure, which was found to be consistent with theoretical work reported some 40 years ago.

研究分野：低温物性

キーワード：走査型トンネル顕微鏡 超伝導 電荷密度波 遷移金属ダイカルコゲナイド 原子層物質

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

基板表面に成長した原子レベルに薄い二次元結晶物質(原子層)では、表(真空側)と裏(基板側)が非対称になっている。このように空間反転対称性の破れている物質が超伝導状態になると、超伝導を担うクーパー対の波動関数が、偶関数でも奇関数でもない、両者の混じった状態になるとされる。これはパリティ混成とよばれ、空間反転対称性の無い超伝導体の代表的な特徴として挙げられるが、直接的に検証することができていなかった。パリティ混成の生じている超伝導体の場合、偶パリティ成分に対して奇パリティ成分が大きければ、超伝導ギャップ関数の符号がフェルミ面上で変化する場合がある。この符号変化を検証できればパリティ混成の証拠の一つになると考えられる。

超伝導体の性質を微視的に研究するためには、極低温走査型トンネル顕微鏡(STM)が有効である。STMでは、すどく尖らせた金属探針を試料表面に接近させ、両者を流れるトンネル電流を検出しながら試料表面を走査することで、像を取得する。こうして原子レベルの空間分解能で表面構造を可視化できることに加え、トンネル電流が試料表面の局所状態密度の積分値であることを利用し、局所トンネル分光測定が可能である。測定対象が超伝導体であれば、トンネルスペクトルには超伝導の準粒子(ボゴリューボフ準粒子)の状態密度を反映したものとなり、超伝導ギャップ構造が観測される。これは超伝導ギャップ関数の絶対値に依存する量なので符号の変化を判別できない。しかし、分光イメージング(STM像の各点でトンネルスペクトルを取得する測定モード)を駆使して、準粒子の干渉効果に関わる現象を調べることで、超伝導ギャップ関数の符号の情報が得られる可能性がある。そのような観点からのSTM実験は、銅酸化物や鉄系超伝導体で先例があるが、原子層超伝導体の研究では未開拓であった。

2. 研究の目的

極低温STM実験により準粒子の干渉が寄与する現象を観察することで、原子層超伝導体におけるパリティ混成の実験的検証を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

原子層超伝導体として、Si(111)基板上In原子層(以降In/Si)と遷移金属ダイカルコゲナイドNbSe₂の単層膜をモデル物質として設定した。前者ではラシュバ型のスピン軌道相互作用によりフェルミ面のスピン縮退が解け、スピンが面内方向に固定されている。後者ではイジング型のスピン軌道相互作用によりスピンが面直に固定されているので、2つの物質を対比させて研究することを目指した。

In/Siに関しては作製条件の最適化が課題であった。この物質は、超高真空環境で清浄化したSi(111)基板にInを蒸着し、適当な温度と時間で熱処理することで得られる。単一の相として得ること自体は比較的容易だが、欠陥が多いと超伝導転移温度が低下するほか、準粒子の干渉効果が観測できなくなる。そこで、広い無欠陥領域を作るための作製条件の確立を目指すことから開始した。

単層NbSe₂は分子線エピタキシー(MBE)法により成膜できるが、Seは蒸気圧が低いため、既存の超高真空装置で使用すると容器自体を汚染する懸念がある。そこで、Seを扱うための独立した真空容器の立ち上げを行った。Se蒸着装置で成膜した試料は、真空を破らずに極低温STM装置に搬送する必要があるため、ポータブルの超高真空容器を整備した。また、単層物質の実験に先立って、バルク単結晶のSTM測定も行った。

超伝導転移温度より十分低温で実験する必要があるため、測定の安定性を高めるためSTM装置を含めた実験環境の改善を行った。具体的には、STM用のデジタルコントローラの更新と、STM冷却に使用する外部ポンプを屋外設置することによる振動ノイズ低減、また一部のSTM操作の自動化などを進めた。また、(常伝導電子による)準粒子干渉が観測される他の物質の測定も行い、測定技術と解析技術の改良を行った。

4. 研究成果

(1) 2H-NbSe₂の電荷密度波ドメインの解明[1]

本研究のターゲットの一つである単層NbSe₂に先立ち、装置性能の評価をかねてバルク単結晶(2H-NbSe₂)の劈開表面で測定を行った。温度0.4Kでの超伝導ギャップ観測および量子渦束縛状態の観測ができることを確認した。

引き続き電荷密度波の観測を行った。この物質は約7Kにおける超伝導転移に加えて、約30Kで電荷密度波転移を示す。極低温で超伝導と電荷密度波が共存するので、両者がどのように作用しているか注目されている。電荷密度波は中性子回折等では格子不整合周期として観測されるが、STMによると2種類の3×3周期の整合構造が入り交じって観測されていた。先行研究ではそれら2種類の構造が空間的にどのような規則で分布しているかよく理解されていなかった。

そこでわれわれは、高解像度の STM 像を取得し、電荷密度波と結晶格子の相対変位に着目した解析を考案して適用した。その結果、2 種類の整合構造が整合欠陥(ディスコメンシユレーション)によって区切られ、互い違いの三角形ドメインを形成している様子を可視化することに成功した(図 1)。さらに、そのドメイン構造が約 40 年前の理論研究の予想に合うことを見出した。この結果は、NbSe₂ や関連物質における超伝導と電荷密度波の関係を理解する手がかりとなるほか、今後単層 NbSe₂ の研究を進めていくうえでの基礎となる。

(2) トポロジカル絶縁体および関連物質の STM 測定[2,3]

準粒子干渉に関する測定技術とデータ解析技術の向上のため、研究期間中は(超伝導ではない)準粒子干渉が観測されるトポロジカル絶縁体および関連物質の STM 測定も行った。

Pb(Bi_{1-x}Sb_x)₂Te₄ は、ディラック電子的な表面状態をもつトポロジカル絶縁体であり、Bi と Sb の組成比を変えることでディラック点の位置を占有状態から非占有状態までシフトさせることができる特徴をもつ。われわれは x=0.8 の単結晶の劈開表面で STM 実験を行い、表面状態が作る準粒子干渉を分光イメージングにより観測した。準粒子干渉のフーリエ変換パターンを、密度汎関数理論を利用したシミュレーションと比較することで、表面状態がバルク電子状態と混成していくようすが準粒子干渉パターンに反映されることを明らかにした。

また、岩塩構造をもつ半導体 PbTe は、トポロジカル結晶絶縁体 SnTe の関連物質であるとともに、熱電材料として知られる。とくに Na と Sr を添加した結晶では大きな熱電性能を示すことが報告されており、その起源を明らかにすることは重要である。そこで PbTe 単結晶および、Na/Sr 添加 PbTe 単結晶の STM 実験を行い、トンネル分光測定および準粒子干渉の観測を行った。STM で得られたデータを磁気輸送測定の結果とあわせて議論し、Na/Sr 添加 PbTe において熱電効率向上の要因となるバンド収束とよばれる現象が起きていることを示した。

(3) 緊急地震速報を利用した探針退避[4]

STM 実験は振動に敏感なので、装置全体を防振台上に設置するなどの対策がなされる。しかし地震の揺れは十分に減衰できないことが多く、人的・物的被害を及ぼさない規模の地震であっても測定に深刻な影響を及ぼす。準粒子干渉を観測するためには長時間にわたる分光イメージング測定が必要であり、その測定時間の大半でフィードバック制御が無効になるため、探針が試料表面に接触する「クラッシュ」につながりやすい。このような事故を回避するため、緊急地震速報(予報)と連動して、地震動が実験室に到達する前に分光イメージング測定を中断し、探針を試料表面から安全な距離だけ離す自動探針退避の仕組みを構築した。これにより、地震によるクラッシュを大方回避できるようになったほか、装置が揺れているあいだは測定を中断し、揺れが収まってから測定再開できるため、データに記録される地震由来のノイズの低減にもつながった。

(4) その他の成果

In/Si 試料作製については、従来使用していた 3 源の電子ビーム蒸着源のかわりに、モリブデン箔を丸めて通電加熱する簡易のるつぼを使用したところ、欠陥の密度が劇的に減り、従来の試料と比較して超伝導ギャップも大きくなった。現時点では、準粒子干渉パターンや量子渦における電子状態にパリティ混成に由来する特徴は認められないが、今後超伝導探針を利用した高エネルギー分解能測定により検証を進めたい。

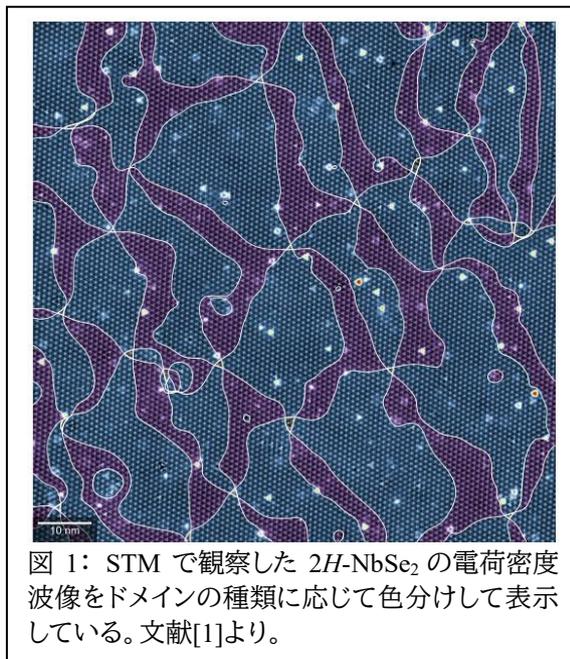


図 1: STM で観察した 2H-NbSe₂ の電荷密度波像をドメインの種類に応じて色分けして表示している。文献[1]より。

[1] S Yoshizawa, K Sagisaka, H Sakata, Visualization of Alternating Triangular Domains of Charge Density Waves in by Scanning Tunneling Microscopy, Phys. Rev. Lett. **132**, 056401 (2024).

[2] Y Hattori, K Sagisaka, S Yoshizawa, Y Tokumoto, K Edagawa, Topological surface states hybridized with bulk states of Bi-doped revealed in quasiparticle interference, Phys. Rev. B **108**, L121408 (2023).

[3] Y Hattori, S Yoshizawa, K Sagisaka, Y Tokumoto, K Edagawa, T Konoike, S. Uji, T. Terashima, Experimental verification of band convergence in Sr and Na codoped PbTe, Phys. Rev. B **108**, 125119 (2023).

[4] 吉澤俊介, 緊急地震速報を利用した走査型トンネル顕微鏡実験中の地震対策, 表面と真空 **66** (1), 46-51 (2023).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Shunsuke Yoshizawa, Keisuke Sagisaka, Hideaki Sakata	4. 巻 132
2. 論文標題 Visualization of Alternating Triangular Domains of Charge Density Waves in 2H-NbSe ₂ by Scanning Tunneling Microscopy	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Physical Review Letters	6. 最初と最後の頁 56401
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/physrevlett.132.056401	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Yuya Hattori, Keisuke Sagisaka, Shunsuke Yoshizawa, Yuki Tokumoto, Keiichi Edagawa	4. 巻 108
2. 論文標題 Topological surface states hybridized with bulk states of Bi-doped PbSb ₂ Te ₄ revealed in quasiparticle interference	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 L121408
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/physrevb.108.L121408	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Yuya Hattori, Shunsuke Yoshizawa, Keisuke Sagisaka, Yuki Tokumoto, Keiichi Edagawa, Takako Konoike, Shinya Uji, Taichi Terashima	4. 巻 108
2. 論文標題 Experimental verification of band convergence in Sr and Na codoped PbTe	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 125119
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/physrevb.108.125119	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Yoichi Higashi, Shunsuke Yoshizawa, Takashi Yanagisawa, Izumi Hase, Yasunori Mawatari, Takashi Uchihashi	4. 巻 108
2. 論文標題 Field-resilient superconductivity in atomic-layer crystalline materials	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 64504
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/physrevb.108.064504	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Yudai Sato, Masahiro Haze, Ryohei Nemoto, Wenxuan Qian, Shunsuke Yoshizawa, Takashi Uchihashi, and Yukio Hasegawa	4. 巻 130
2. 論文標題 Squeezed Abrikosov-Josephson Vortex in Atomic-Layer Pb Superconductors Formed on Vicinal Si(111) Substrates	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Review Letters	6. 最初と最後の頁 106002
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevLett.130.106002	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 吉澤 俊介	4. 巻 66
2. 論文標題 緊急地震速報を利用した走査型トンネル顕微鏡実験中の地震対策	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 表面と真空	6. 最初と最後の頁 46-51
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1380/vss.66.46	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 内橋隆, 吉澤俊介, 矢治光一郎, 小林宇宏, 坂本一之	4. 巻 56
2. 論文標題 表面原子層超伝導体におけるスピン分裂と動的なスピン運動量ロッキング効果	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 固体物理	6. 最初と最後の頁 723-733
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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21件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 7件)

1. 発表者名 吉澤 俊介, 鷺坂 恵介, 坂田 英明
2. 発表標題 2H-NbSe ₂ 電荷密度波状態の整合欠陥と位相欠陥
3. 学会等名 日本物理学会 2024年春季大会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 吉澤 俊介
2. 発表標題 極低温STMを使った電子状態イメージング
3. 学会等名 第1回表面真空若手オンラインスクール(招待講演)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 吉澤 俊介, 鷺坂 恵介
2. 発表標題 シリコン表面インジウム原子層における準粒子干渉の観測とシミュレーション
3. 学会等名 ISSP短期研究会「物質科学シミュレーションと先端実験のデータ連携」
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 吉澤 俊介, 服部 裕也, 枝川 圭一, 鷺坂 恵介
2. 発表標題 トポロジカル絶縁体 Bi_2Se_3 の実空間ランダウ準位分光
3. 学会等名 表面界面スペクトロスコープ-2023
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Shunsuke Yoshizawa
2. 発表標題 Imaging the domain structure of charge density wave state in 2H-NbSe_2 by scanning tunneling microscopy
3. 学会等名 2023 Taiwan-Japan Workshop on Crystals Growth, Analysis & Calculation (TJ-CGAC) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Shunsuke Yoshizawa, Keisuke Sagisaka, Hideaki Sakata
2. 発表標題 Imaging the domain structure and topological defects of charge density waves of 2H-NbSe ₂ by scanning tunneling microscopy
3. 学会等名 International Conference on Quantum Liquid Crystals 2023 (QLC2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 吉澤 俊介, 服部 裕也, 枝川圭一, 鷺坂 恵介
2. 発表標題 極低温高磁場走査型トンネル顕微鏡によるトポロジカル絶縁体表面ランダウ準位波動関数の可視化
3. 学会等名 日本物理学会 2023年春季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 吉澤 俊介, 服部 裕也, 枝川圭一, 鷺坂 恵介
2. 発表標題 トポロジカル絶縁体表面におけるランダウ軌道の実空間観測
3. 学会等名 第28回 渦糸物理ワークショップ
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Shunsuke Yoshizawa
2. 発表標題 Bloch state interference in atomic layer indium studied by scanning tunneling microscopy and density functional theory
3. 学会等名 Integrated Spectroscopy for Strong Electron Correlation (ISSEC-2022) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 吉澤 俊介, 鷺坂 恵介
2. 発表標題 緊急地震速報を利用した STM 探針退避
3. 学会等名 日本物理学会 2022年秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 吉澤 俊介, 鷺坂 恵介, 山浦 一成
2. 発表標題 (Ba,K)Fe ₂ As ₂ 渦糸状態の STM 観測
3. 学会等名 日本物理学会 2022年秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 吉澤 俊介, 鷺坂 恵介
2. 発表標題 走査型トンネル顕微鏡実験における長時間測定中の地震対策
3. 学会等名 日本表面真空学会 2022年度 関東支部講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 吉澤俊介
2. 発表標題 表面原子層における二次元超伝導と電子散乱
3. 学会等名 日本物理学会 2021年秋季大会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉澤俊介, 鷲坂恵介
2. 発表標題 STM による 2H-NbSe ₂ の電荷密度波ドメインの可視化
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 吉澤俊介, 鷲坂恵介, 坂田英明
2. 発表標題 NbSe ₂ の電荷密度波ドメイン構造の STM 観測
3. 学会等名 ワークショップ(5)「超伝導物質、トポロジカル物質」(SCTM2021)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shunsuke Yoshizawa, Keisuke Sagisaka
2. 発表標題 Electron Standing Waves of Si(111)-(7×3)-In Imaged by Scanning Tunneling Microscopy
3. 学会等名 The 9th International Symposium on Surface Science (ISSS-9) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shunsuke Yoshizawa, Takahiro Kobayashi, Yoshitaka Nakata, Koichiro Yaji, Kenta Yokota, Fumio Komori, Shik Shin, Kazuyuki Sakamoto, Takashi Uchihashi
2. 発表標題 Atomic-layer Rashba-type superconductor protected by dynamic spin-momentum locking
3. 学会等名 The 9th International Symposium on Surface Science (ISSS-9) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shunsuke Yoshizawa, Keisuke Sagisaka
2. 発表標題 Imaging sub-angstrom lattice distortion of incommensurate structures using scanning tunneling microscopy
3. 学会等名 Material Research Meeting 2021 (MRM2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉澤俊介
2. 発表標題 極低温走査型トンネル顕微鏡を用いた超伝導体観察
3. 学会等名 NIMS先端計測シンポジウム2022 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 吉澤俊介, 鷲坂恵介, 坂田英明
2. 発表標題 走査トンネル顕微鏡による 2H-NbSe ₂ の電荷密度波ドメイン構造の実空間観測
3. 学会等名 日本物理学会 第77回年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Shunsuke Yoshizawa, Keisuke Sagisaka, Hideaki Sakata
2. 発表標題 Domain structure of charge density wave in 2H-NbSe ₂ revealed by scanning tunneling microscopy
3. 学会等名 ISSP workshop "Frontier of scanning probe microscopy and related nano science" (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

[プレスリリース]
層状化合物超伝導体に電子が織りなす「鱗文様」
<https://www.nims.go.jp/news/press/2024/02/202402260.html>
Alternating Triangular Charge Density Wave Domains Observed within a Layered Superconducting Compound
<https://www.nims.go.jp/eng/news/press/2024/02/202402260.html>

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
研究協力者	鷺坂 恵介 (SAGISAKA Keisuke) (70421401)	国立研究開発法人物質・材料研究機構・マテリアル基盤研究センター・主幹研究員 (82108)	

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