

令和 6 年 6 月 15 日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K18898

研究課題名（和文）走査トンネル顕微鏡を使った分子操作によるフラットバンドエンジニアリング

研究課題名（英文）Flat-band engineering using molecular manipulation with a scanning tunneling microscope

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） 4,000,000円

研究成果の概要（和文）：走査型トンネル顕微鏡（STM）を使うと、物質表面の原子配列を観察するだけでなく、表面に吸着した原子や分子一つひとつを動かすことができる。これを使って原子層物質に吸着した原子や分子を操作し配列させることで、その物性を制御する技術を開発することを目指した。多数の原子・分子操作を効率よく行うための自動操作プログラムを作成したほか、密度汎関数理論計算によりシリコン基板上のインジウム原子層に吸着した一酸化炭素分子の吸着サイトを検討した。また、STM操作の自動化の一環として、実験中に発生した地震の影響を、緊急地震速報を利用して回避する仕組みを構築した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

この成果は、STMを用いた原子・分子操作の技術を向上させるものであり、当初計画の実現に向けた基盤となるものである。今後も継続して取り組んでいくことで、ナノテクノロジー分野における研究展開と応用が期待される。また、緊急地震速報を活用した地震回避システムは、STM実験の安定性を高め、より信頼性の高いデータ取得を可能にするものであり、本研究計画の枠を超えて利用価値があるものである。

研究成果の概要（英文）：A scanning tunneling microscope (STM) allows us to observe the atomic-scale structure of the sample surface, as well as to move individual atoms or molecules adsorbed on the surface. Using this technique, we aimed to develop a method to control the physical properties of atomic layer materials by manipulating and arranging the atoms or molecules adsorbed on the surface. We created a program to automatically manipulate a large number of atoms or molecules, and also used density functional theory calculations to study the adsorption sites of carbon monoxide molecules on an atomic-layer indium formed on a silicon substrate. Related to the automation of STM operation, we constructed a system to avoid the influence of earthquakes during STM experiments by receiving the earthquake early warning.

研究分野：表面科学

キーワード：走査型トンネル顕微鏡 原子層 表面・界面 原子・分子操作 緊急地震速報

1. 研究開始当初の背景

走査型トンネル顕微鏡 (STM) を使うと、物質表面の原子配列を観察するだけでなく、表面に吸着した原子や分子一つひとつを動かすことができる。STM を使って吸着原子・分子を規則正しく並べた、いわば「人工格子」を作ることで、原子・分子の配列に応じて表面電子状態を変化させる研究が行われている。しかし、そういった研究のほとんどは貴金属単結晶基板上で行われており、表面に特殊な電子状態を作ったとしても、物性は基板のバルク特性で決まってしまう。表面の電子状態だけが巨視的な物性を支配する原子層物質で表面吸着した原子・分子の操作ができれば、表面電子状態の変調を解して、物性自体を制御できる可能性がある。

2. 研究の目的

STM を使って原子層物質の上の吸着原子や分子を操作し、人工格子を作製することで二次元電子系にはたらきかけ、その物性を制御する技術を開発することを目指した。その実証としてバルクの電子状態を無視できる原子層超伝導体を基板として採用し、その超伝導特性の制御を狙った。原子・分子を人工的な格子状に並べて表面電子状態を変調し、フラットバンド的な電子状態を作り出すことで、フェルミエネルギーにおける状態密度の増大を介した超伝導転移温度の向上をめざすこととした。

3. 研究の方法

超伝導状態の相関長は典型的には数十ナノメートルであるので、超伝導状態を変調するにはこの規模の範囲を人工格子で埋める必要がある。これを手動で行うのは非現実的なので、原子・分子操作の自動化を行った。これと並行して、密度汎関数理論 (DFT) 計算を利用して、目的に適した原子層物質・吸着原子の組み合わせ探索を試みた。原子層物質の第 1 候補として転移温度約 3 K の超伝導体として知られる Si(111) 基板上的 In 二重層 (以下 In/Si) を用いる。その結晶構造モデルに原子・分子を配置して構造最適化を行い、吸着サイトを検討した。さらに、フェルミエネルギーにおける状態密度が大きくなるような原子・分子配置を探したのち、人工格子の作製と電子状態計測に進む計画とした。

また、十分に冷えていない試料表面に原子・分子が吸着すると、表面から脱離したり、表面拡散により凝集したりするなどして、原子・分子操作の実験に進めない。これを防ぐため、試料を冷却した状態で操作用の原子を蒸着し、昇温させることなく STM ヘッドまで搬送する必要がある。そこで、試料を液体ヘリウムフローで冷却した状態で真空蒸着を行うための低温マニピュレーターと専用の真空チャンバーの設計製作を進めた。

4. 研究成果

(1) 原子操作の自動化プログラム作成

原子操作に必要な一連の手続きは、①STM 像から吸着原子の位置を検出する処理、②初期配置から目標配置への対応付けを行う処理、③他の吸着子と干渉しない移動経路を決める処理、④決めた手順に従って STM を操作する処理、といった要素に分解できる。これらのうち、①、②、③は、それぞれプロブ検知 (blob detection)、割当問題 (assignment problem)、最短経路問題 (shortest path problem) とよばれる一般的な問題として取り扱えるので、Python で提供される汎用の科学技術計算ライブラリで処理することにした。④には、STM コントローラ (製品) のオプションとして提供される LabVIEW インターフェースを用い、①、②、③についても LabVIEW の Python ノードを利用して呼び出すことで、ユーザーの操作は基本的には LabVIEW 上で完結するようにした。図 1 に動作結果の例を示す。図 1(a) は、Ag(111) 基板上的 Fe 原子を星型に初期配置したものである。プロブ検知プログラムにより鉄原子の位置がマークされている。つづいて、初期配置と目標配置 (円形) への対応付けを行い、原子の移動

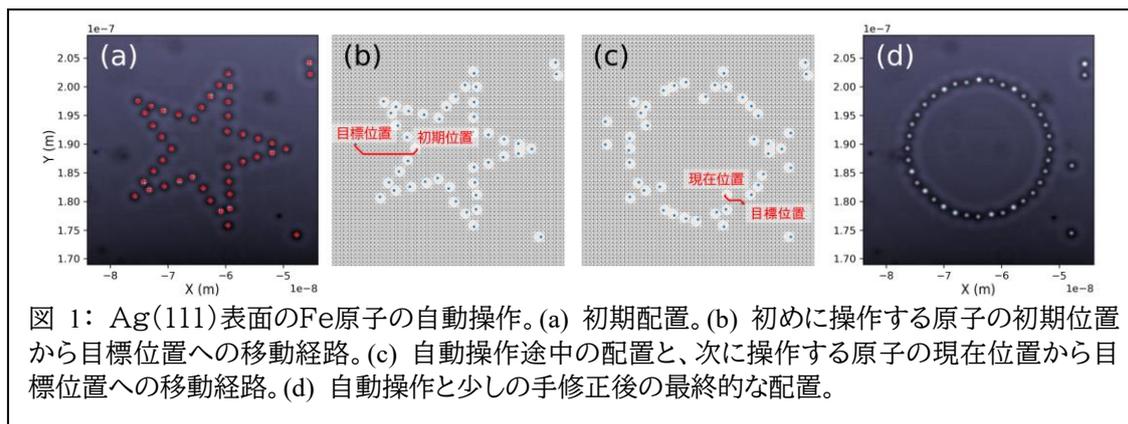


図 1: Ag(111) 表面の Fe 原子の自動操作。(a) 初期配置。(b) 初めに操作する原子の初期位置から目標位置への移動経路。(c) 自動操作途中の配置と、次に操作する原子の現在位置から目標位置への移動経路。(d) 自動操作と少しの手修正後の最終的な配置。

順序を適当に決め、他の原子と干渉しない移動経路を求めたのち、順次操作を実行する[図 1(b)(c)]。最終的に得られたトポグラフィー像が図 1(d)であり、目標としていた円形の配置が確認できる。

現時点では、自動操作の過程でミス(原子が探針の移動に付いてこない状況など)が発生すると、人力で修正する必要がある。そのような状況に自動で対応するためには操作のエラー検出と修正をプログラムする必要があるが、それは今後の課題である。また、STM コントローラの制御は TCP 通信により任意のプログラミング環境から行えることがわかったので、利用継続にサブスクリプションの必要な LabVIEW に依存していた部分を Python への置き換えることも進めている。

(2) In/Si における CO 吸着サイトの検討

原子層物質と吸着原子・分子の組合せを DFT 計算を利用して探索するにあたって、In/Si 原子層と一酸化炭素(CO)分子の組合せを取り上げ、どのような配置で吸着するかのシミュレーションを行った。In/Si の構造をスラブ模型で近似し、局在基底 DFT コード OpenMX を利用して構造最適化を行った。図 2(a)(b)に、適当な初期位置からの構造最適化により得られた原子配置を一例として示している。CO 分子は C 原子を基板に向けて吸着しており、これは貴金属基板上に吸着した CO 分子で知られる振る舞いと同様である。位置は In 原子の直上ではなく、その下の再上部 Si 原子の直上にあることがわかる。CO 分子の初期位置を変えながら同様の構造最適化を繰り返したところ、図 2(c)に示すように単位胞中の 5 個の再表面 Si 原子の直上がすべて吸着サイトとなっていることがわかった。CO 分子の配置は連続的に指定できず、Si(111)の周期に応じて離散的な位置に限定されることを示唆する。また、この結果はあたかも CO 分子が In 原子層を透かして Si 原子位置を見ているような意外さがあり、今後実験で確かめたい。

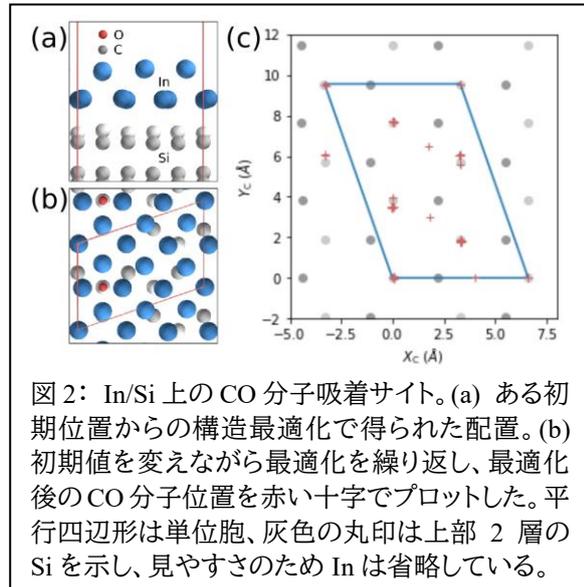


図 2: In/Si 上の CO 分子吸着サイト。(a) ある初期位置からの構造最適化で得られた配置。(b) 初期値を変えながら最適化を繰り返して、最適化後の CO 分子位置を赤い十字でプロットした。平行四辺形は単位胞、灰色の丸印は上部 2 層の Si を示し、見やすさのため In は省略している。

(3) その他の成果

当初計画の内容は現時点では論文発表には至っていないものの、以下のように予期しなかった副産物が論文成果につながった。

吸着サイトの検討(2)で原子の位置指定は原子層の格子を基準として行う必要性が明らかになった。そこで、原子分解能を有するトポグラフィー像から結晶格子の微小な変位を定量的に検出し補正する手法(Lawler-Fujita 法)の利用を検討し、試行的に遷移金属ダイカルコゲナイド $2H\text{-NbSe}_2$ の STM データに適用した。 $2H\text{-NbSe}_2$ は電荷密度波とよばれる電荷密度の超構造を示すが、電荷密度波の変位と結晶格子の変位の差分に着目した解析を行うことにより、電荷密度波のドメイン構造を明瞭に可視化することに成功した[1]。

また、STM 操作の自動化の一環として、STM 実験中に発生した地震を自動で「回避」する仕組みを構築した[2]。STM は振動に弱いので、装置全体を防振台上に設置するなどの防振策がなされるが、地震の揺れは十分に減衰できないことが多く、実験に深刻な影響を及ぼしうる。そこで、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実装した。これにより、地震により探針が試料に接触する事故(クラッシュ)を大方回避できるようになったほか、データに記録される地震由来のノイズも低減された。

また、本研究計画に必要な DFT 計算のために物質・材料研究機構の材料数値シミュレータ(スーパーコンピュータ)の利用枠を購入したので、計画遂行に支障のない範囲で各種物質の電子状態計算も行って STM 実験のデータ解析に活用した。トポロジカル絶縁体 $\text{Pb}(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_4$ や熱電材料 PbTe のバンド計算等を行っており、計算結果の一部は最終年度に発表した論文に含まれている。

[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] 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).

[3] 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).

[4] 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).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5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.108.1121408	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 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 -

〔学会発表〕 計20件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 6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 ₂ Se 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ピー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, 鷺坂恵介
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, 鷺坂恵介, 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, 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-NbSe2 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〕

<p>[プレスリリース]</p> <p>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</p> <p>Alternating Triangular Charge Density Wave Domains Observed within a Layered Superconducting Compound https://www.nims.go.jp/eng/news/press/2024/02/202402260.html</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
---------	---------