

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 28 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25790057

研究課題名(和文) 表面電荷密度波の電荷と格子の原子スケール直接測定

研究課題名(英文) Atomic-scale Observation of Charge and Lattice in a Surface Charge Density Wave

研究代表者

山崎 詩郎 (Yamazaki, Shiro)

大阪大学・産業科学研究所・講師

研究者番号：70456200

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：社会に役立つ材料を作る際に重要なことは、物質の基本的な性質を知ることである。物質は原子でできているため、物質の性質を知るには原子スケールで研究することが重要である。その中でも特に重要な要素は物質の骨組みとなる格子と外界と接する電子である。この両者の協調によって超伝導や電荷密度波などの興味深い現象が起こる。

我々は原子間力顕微鏡と操作トンネル顕微鏡を同時に用いて、その両者を同時に観測する研究を行った。その結果、電荷密度波の力学的特性を明らかにし、ひとつの分子の骨格と電子分布を室温で同時に観測することに成功した。さらに原子数個で一ビットをあらわし、それを電流と力の両方で駆動する新しい原理を提唱した。

研究成果の概要(英文)：To invent a future device which is useful for human society, it is very important to study fundamental property of a matter. Matter is made of an atom, therefore atomic-scale study of a matter is required. The most important two contents of a matter are lattice, which construct a bone structure of a matter, and electron, which interact to lattice and the other electrons. Many of exciting phenomena such as superconducting and charge density wave occur due to cooperative interaction between electron and lattice.

We have used both an atomic force microscopy and a scanning tunneling microscopy simultaneously to study both lattice and electron at a same time. As a result, mechanical property of charge density wave is clarified. We have succeeded in observing electron distribution and chemical structure of a single molecule at room temperature for the first time. Finally, we introduced new principle controlling few-atom switching state using current and force simultaneously.

研究分野：表面物性物理

キーワード：半導体 表面 低次元系 物性 電荷密度波 走査トンネル顕微鏡 原子間力顕微鏡 原子スイッチ

1. 研究開始当初の背景

物性物理の2大役者は電子と格子であるといえ、両者の協調によって超伝導や電荷密度波をはじめとする様々な魅力的な現象が引き起こされる。しかしながらこれまで、原子スケールの実空間で電子と格子を同時に直接観測する手法はなかった。もし、同時に測定することができれば、例えば図1のような表面電荷密度波の電荷分布の変調を確かめながら同時に格子の变形や力学的ゆらぎを調べたり、また分子の分子軌道の広がりや分子化学構造の骨格を比べながらそのヤング率などの变形に対する力学的な特性を調べたり、さらには、またトンネル電流(電子)と原子間力(格子)に対する原子スイッチの応答や相互作用などを調べるなど、電子と格子の両方が関わる現象を研究に道を開くことになる。

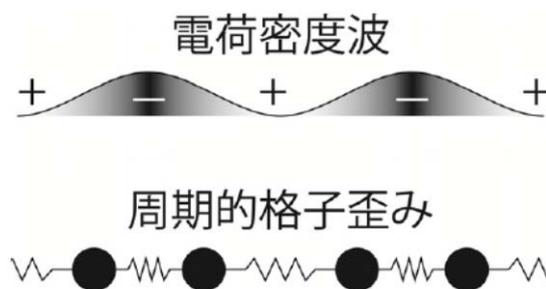


図1 電荷密度波の電子分布と周期的格子歪み

2. 研究の目的

上記のような背景を踏まえて、本研究ではまず表面電荷密度波である In/Si(111)-4x1 表面超構造を対象に、非接触型原子間力顕微鏡(AFM)と走査トンネル顕微鏡(STM)の同時測定法を活用しこの問題に切り込んだ。具体的には以下の4つの課題を掲げた。

- (1) 【課題1】『電荷密度波(STM)とその格子歪み(AFM)の原子スケール直接検出』
- (2) 【課題2】『電荷分布測定(KPFM 測定)による電荷密度波の直接観測』
- (3) 【課題3】『原子欠陥による影響』
- (4) 【課題4】『AFM 探針先端原子の摂動の影響』

また、対象を1次元の電荷密度波から0次元の分子や量子ドットに拡張した。さらに、単に対象を観測するだけでなく、電流や力を併用したナノ構造の操作へ挑んだ。

これらより、原子スケールにおいて電子と格子、電流と力の相互作用を明らかにする目的で研究を行った。

3. 研究の方法

導電性のある探針を採用することで、原子間力顕微鏡と走査トンネル顕微鏡を同時に動作させる装置を用い、電子と格子を同時に観測した。実験は室温と低温の両方で行い、室温においては光干渉計方のAFMを、スペースの限られる低温においては水晶振動子型のAFMを用いた。探針作成では要素技術として、収束イオンビームによる探針の先鋭化の方法を確立し、AFM感度を向上させた。また、理論計算として海外の共同研究者の協力により第一原理計算を行い、実験と理論を比較した。

4. 研究成果

本課題から主に3つの研究成果が得られた。

- (1) 電荷密度波の電荷と格子の同時測定(雑誌論文②)

当該年度では4x1表面自体と欠陥周辺に現れるCDW的変調の室温測定に集中した。

①【課題1】『STMとAFMによる同時観測』では、まず室温で4x1表面を室温において上でAFM/STM同時測定を行った。その結果、AFMによる画像化とSTMとの位置対応付けに成功し、AFMにおいてIn原子鎖が暗く画像化されることが分かった。

②【課題2】『KPFMによる電荷分布の観測』では、まず室温でKPFM測定を行った。その結果、InがSiより100mV程度高い電位を示し元素間での電荷移動があることが確認された。

③【課題3】『原子欠陥の影響』では室温での欠陥周辺で誘起されるCDW的2倍変調周辺上でSTM/AFM同時測定を行ったところ、STMでは2倍変調が現れるがAFMでは1倍周期が保たれるという電荷密度波の解釈と矛盾しない結果が得られた。

④【課題4】『探針の影響』では、室温において欠陥周辺のCDW的2倍変調が探針先端の原子の接近に対してどのように応答するかを調べた。その結果、探針が0.47nmの距離では2倍変調が100%残るが、0.27nmの距離ではほぼ消失し、代わりに1倍周期が現れた。

このように、AFMとSTMを組み合わせることで4x1表面に関する格子、電荷分布などの新しい知見と、CDW的2倍変調が探針の効果で消失することが確かめられた。

さらに、【課題1、4】を発展させ【力学的特性】を調べた。図2に示すようにAFM像と同

時にエネルギー散逸像を取得し、そこから、原子スケールで格子の動きやすさといった力学的特性や動きといった動的なダイナミクスを直接観測することに成功した。具体的には【課題1】の結果と組み合わせることで、内側の In 原子鎖だけが一次元的に非常に強い散逸を示し、原子分解能で動きやすい、もしくは動いている原子が見出された。これらの原子は電荷密度波の相転移のきっかけになっている可能性がある。また欠陥周辺では散逸が0になり欠陥により格子の動きが阻害されていることが分かった。同じ In 蒸着 Si 表面である r3xr3 や r31xr31 表面超構造は散逸が現れない硬い表面であり、一方 r7xr3 表面超構造は表面全体で約 1eV/cycle の非常に大きな散逸の値を示し、やわらかい表面であることが分かった。これはこの表面が下地から切り離されているという解釈を支持し、これはこの表面上で近年発見された超伝導の実現に有利に働いていると考えられる。

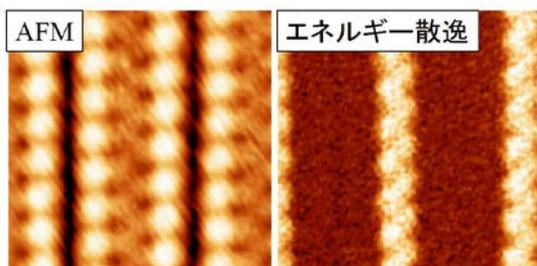


図2 4x1-Si(111)表面上の AFM 像とエネルギー散逸増

以上の成果はその新しい視点が認められ速報誌 Applied Physics Express にて即座に受理/公開された。また、成果は国内外の学会で3回報告され、原子分解能で電荷密度波相転移の格子のダイナミクスに切り込んだ新しい視点であることから聴衆から高い注目を集めた。

(2) 単一分子の電子と格子の同時測定 -1次元から0次元へ- (投稿中)

(1) では原子間力顕微鏡と走査トンネル顕微鏡の同時測定により電荷と格子を同時に計測する手法により、1次元系である電荷密度波の力学的な特性を得るなどの成果を得たことを説明した。続いて、この手法を0次元系である単一分子に拡張し、その電荷(分子軌道)と格子(化学構造)の同時測定、さらに力学的特性の評価を行った。

近年、原子間力顕微鏡を用いた単一分子の化学構造の画像化が相次いでなされたが、それらは極低温での環境に限定されていた。我々は Si(111)-7x7 表面基板に強く束縛されて室温でも安定な PTCDA 分子を選択し、室温で動作する原子間力顕微鏡を用いて、世界で初め

て室温における単一分子の化学構造の画像化に成功した(図3)。また【課題1】に関連して、原子間力顕微鏡と走査トンネル顕微鏡を同時に用いることで、分子の格子である化学構造(AFM像)と分子の電荷分布である HOMO や LUMO などの電子状態(STM像)を同時に得ることに成功した。さらに第一原理計算と組み合わせることで、探針の活性度に関係なく、化学構造が画像化されることを確かめた。また、【課題4】に関連する【力学的特性】として、Si基板にブリッジ上に結合している PTCDA 分子の構造を利用し、AFMの探針をプローブとして分子スケールのユーイングの実験を行うことで、平面的な単一分子のヤング率を評価することに成功した。

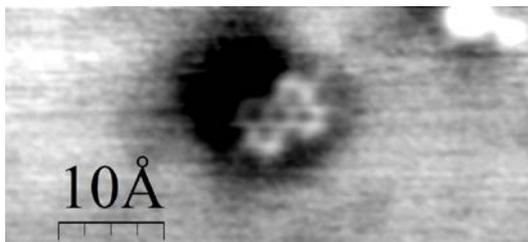


図3 化学構造を示す PTCDA 分子の AFM 像

この成果はその重要性が高く評価され、ATI poster award (NC-AFM2014), “AFM Measurement of Single PTCDA Molecule at Room Temperature”, Kota Iwata (2014/8/7)、ポスター賞(新学術領域分子アーキテクトニクス)、“PTCDA 分子の AFM/STM 測定”, 岩田孝太 (2014/6/14)、および第 34 回表面科学学術講演会 講演奨励賞「原子間力顕微鏡を用いた単一有機分子の室温測定」岩田孝太の3つの賞を連続で受賞した。Nature Communication 誌に投稿され、受理される見通しの極めて高いコメントが得られている。

(3) 電荷と格子による同時原子スイッチ -観測から操作へ- (雑誌論文①)

ここまでは、原子間力顕微鏡と走査トンネル顕微鏡を同時に用いた電荷や格子の観測を中心として進めてきたが、さらにトンネル電流(電荷)や原子間力(格子)を積極的に用いた原子スイッチなどの対象を操作する研究へ発展させ、特にその相互作用を調べた。

原子スイッチは電子工学の微細化の終着点の1つといえ、これまでは主に STM 単独でトンネル電流による原子スイッチの研究がなされてきた。我々はここに原子間力顕微鏡と走査トンネル顕微鏡の同時測定技術を導入し、まず世界で数例しかない原子間力顕微鏡の原子間力を用いた原子スイッチの確立を目指し、さらに電流と力による同時スイッチを調べることで、探針の近接効果がスイッチ

に与える影響を定量的に調べた。まず、AFM による原子組立操作を用いて Si 原子 4 つからなる原子スイッチ”Si4”を Si(111)-7x7 上に作成した。LT-STM/AFM および第一原理計算を用いて評価を行った。その結果、Si4 の鏡像対称な二つの最安定構造を明らかにした (図 4 a, b, c, d)。そこに STM により LUMO のエネルギー以上のトンネル電流を注入することにより高効率で下向きにスイッチさせた (図 4 e)。さらに、AFM 探針先端原子を引力的な化学結合力の働く領域まで近づけることで確実な上向きスイッチを実現した (図 4 f)。

【課題 1】に関連して室温において AFM と STM による Si4 原子スイッチ状態の同時画像化に成功した。これにより Si4 の STM と AFM での見え方の違いの原因が原子スイッチであることが明らかになった。また、【課題 3】に関連して Si4 の周辺に Si の欠陥があるときは、Si4 のスイッチ動作が阻害されて、2つの安定状態の一方のみが安定になることがわかった。さらに、二つの Si4 が隣り合う双子 Si4 の場合にはお互いのスイッチに相互作用があることがわかった。さらに、【課題 4】に関連して、電流と力という上下に競合する駆動力を任意の割合で印加することで、上から下までスイッチの向きを連続的に変化させることに成功した。

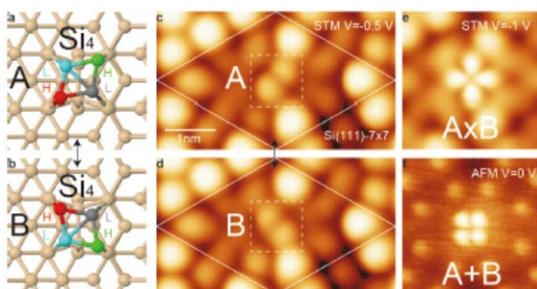


図 4 Si4 原子スイッチの安定な二状態 A および B。その STM 像と AFM 像。

この成果はその重要性が評価され、ISSS-7 The Travel Award, “Competing Force- and Current-Induced Atom Switching at Bi-stable All-Si Tetramer”, Shiro Yamazaki (2014/11/5)、および ICSPM Poster Award, “Simultaneous Current and Force-Induced Atom Switching”, Shiro Yamazaki (2013/12/18) の 2 つを受賞、Nano Lett.誌に review プロセスを短絡して即座に accept された ([雑誌論文] ①)。

以上をまとめると、原子間力顕微鏡と走査トンネル顕微鏡を同時に用いて、電子と格子の相互作用、電流と力による原子スイッチとその相互作用などの先駆的な結果を得た。

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)

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① Shiro Yamazaki, Keisuke Maeda, Yoshiaki Sugimoto, Masayuki Abe, Vladimir Zobac, Pablo Pou, Lucia Rodrigo, Pingo Mutombo, Ruben Perez, Pavel Jelinek, and Seizo Morita, Interplay between switching driven by the tunneling current and atomic force of a bistable four-atom Si quantum dot, Nano Letters, 査読有, accepted
- ② Kota Iwata, Shiro Yamazaki, Yuta Tani, and Yoshiaki Sugimoto, Mechanical Properties of Various Phases on In/Si(111) Surfaces Revealed by Atomic Force Microscopy, Applied Physics Express, 査読有, 6, 2013, 055201, 10.7567/APEX.6.055201
- ③ Jong-Kwon Lee, Shiro Yamazaki, Hoyeol Yun, Jinwoo Park, Gary P. Kennedy, Gyu-Tae Kim, Oswald Pietzsch, Roland Wiesendanger, SangWook Lee, Suklyun Hong, Urszula Dettlaff-Weglikowska, and Siegmur Roth, Modification of Electrical Properties of Graphene by Substrate-Induced Nanomodulation, Nano Letters, 査読有, 13, 2013, 3494, 10.1021/nl400827p

[学会発表] (計 24 件)

- ① 山崎詩郎、前田圭亮、高谷玲平、澤田大輔、杉本宜昭、阿部真之、P. Pou、L. Rodrigo、P. Motobbo、R. Perez、P. Jelinek、森田清三、双子 Si 原子スイッチ間の相互作用と環境効果、日本物理学会 第 70 回年次大会、2015 年 03 月 21 日～2015 年 03 月 24 日、早稲田大学 早稲田キャンパス
- ② Y. Sugimoto, S. Yamazaki, E. Inami, A. Yurtsever, M. Abe, and S. Morita, Switching Behaviors of Atom Clusters created by Inter-NanoSpace Atom Manipulation, Symposium on Surface and Nano Science 2015 (SSNS' 15), 2015 年 01 月 14 日～2015 年 01 月 18 日, Furano
- ③ S. Yamazaki, K. Maeda, Y. Sugimoto, M. Abe, P. Pou, L. Rodrigo, R. Perez, P. Mutombo, P. Jelinek, and S. Morita, Interplay between Current and Force on Si4 Atom Switch, 22th International

Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM22), 2014年12月11日~2014年12月13日, Atagawa

- ④ 山崎詩郎, 前田圭亮, 高谷玲平, 澤田大輔, 杉本宜昭, 阿部真之, Pablo Pou, Lucia Rodrigo, Pingo Mutobbo, Ruben Perez, Pavel Jelinek, 森田清三、電流と力で駆動する分子的 Si スイッチ、第5回分子アーキテクトニクス研究会、2014年11月25日~2014年11月26日、大阪大学
- ⑤ 岩田孝太、山崎詩郎、杉本宜昭、原子間力顕微鏡による分子薄膜の室温高分解能観察、第5回分子アーキテクトニクス研究会、2014年11月25日~2014年11月26日、大阪大学
- ⑥ 山崎詩郎、前田圭亮、高谷玲平、澤田大輔、杉本宜昭、阿部真之、P. Pou、R. Lucia、M. Pingo、R. Perez、P. Jelinek、森田清三、トンネル電流と原子間力で競合的に駆動する Si 原子スイッチ、第34回表面科学学術講演会、2014年11月06日~2014年11月08日、松江
- ⑦ 岩田孝太、山崎詩郎、杉本宜昭、原子間力顕微鏡を用いた単一有機分子の室温測定、第34回表面科学学術講演会、2014年11月06日~2014年11月08日、松江
- ⑧ K. Iwata, S. Yamazaki, and Y. Sugimoto, Single Organic Molecule Measured by Atomic Force Microscopy at Room Temperature, The 7th International Symposium on Surface Science and Nanotechnology (ISSS7), 2014年11月03日~2014年11月06日, Matsue
- ⑨ S. Yamazaki, K. Maeda, Y. Sugimoto, M. Abe, P. Pou, L. Rodrigo, R. Perez, P. Mutombo, P. Jelinek, and S. Morita, Competing Force- and Current-Induced Atom Switching at Bi-stable All-Si Tetramer, The 7th International Symposium on Surface Science and Nanotechnology (ISSS7), 2014年11月03日~2014年11月06日, Matsue
- ⑩ 岩田孝太、山崎詩郎、杉本宜昭、単一 PTCDA 分子の高分解能室温 AFM 測定、第75回応用物理学会秋季学術講演会、2014年09月17日~2014年09月20日、北海道大学
- ⑪ 山崎詩郎、前田圭亮、高谷玲平、澤田大輔、杉本宜昭、阿部真之、P. Pou、L. Rodrigo、P. Mutombo、R. Perez、P. Jelinek、森田清三、Si 原子スイッチに

おける電流と力の競合、日本物理学会 2014年秋季大会、2014年09月07日~2014年09月10日、中部大学

- ⑫ S. Yamazaki, K. Maeda, Y. Sugimoto, M. Abe, P. Pou, L. Rodrigo, R. Perez, P. Mutombo, P. Jelinek, and S. Morita, Mechanical Atom Switching of Bistable Si₄ Cluster, 17th International Conference on Non-Contact Atomic Force Microscopy (nc-AFM 2014), 2014年04月04日~2014年04月08日, Tsukuba
- ⑬ K. Maeda, S. Yamazaki, Y. Sugimoto, M. Abe, P. Pou, L. Rodrigo, R. Perez, P. Mutombo, P. Jelinek, and S. Morita, Selectable force and current-induced atom switching of Si tetramer, 17th International Conference on Non-Contact Atomic Force Microscopy (nc-AFM 2014), 2014年08月04日~2014年08月08日, Tsukuba
- ⑭ K. Iwata, S. Yamazaki, and Y. Sugimoto, AFM Measurement of Single PTCDA Molecule at Room Temperature, 17th International Conference on Non-Contact Atomic Force Microscopy (nc-AFM 2014), 2014年08月04日~2014年08月08日, Tsukuba
- ⑮ 岩田孝太、山崎詩郎、杉本宜昭、PTCDA 分子の AFM/STM 測定、新学術領域「分子アーキテクトニクス」第3回領域会議、2014年06月12日~2014年06月14日、山形県天童市
- ⑯ Kota Iwata, Shiro Yamazaki, Yuta Tani, and Yoshiaki Sugimoto, Mechanical Properties of In/Si(111) Surface Revealed by AFM, 16th. International Conference on Non-Contact Atomic Force Microscopy, 2013年08月05日~2013年08月09日, Maryland, USA
- ⑰ Kota Iwata, Shiro Yamazaki, Yuta Tani, and Yoshiaki Sugimoto, AFM Measurement of Mechanical Properties on In/Si(111) Surface, 12th. International Conference on Atomically controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures, 2013年11月04日~2013年11月08日, Tsukuba
- ⑱ Kota Iwata, Shiro Yamazaki, Yuta Tani, and Yoshiaki Sugimoto, Flexibility of In/Si(111) Surface Measured by Atomic Force Microscopy, 1st Kansai

Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, 2014 年 02 月 03 日～2014 年 02 月 04 日, Osaka

- ⑲ Takuya Shinozaki, Kohei Niki, Eiichi Inami, Shiro Yamazaki, Jo Onoda, Ayhan Yurtsever, and Yoshiaki Sugimoto, Pt-induced Nanowires on Ge(001) investigated by AFM/STM, 1st Kansai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, 2014 年 02 月 03 日～2014 年 02 月 04 日, Osaka
- ⑳ K. Maeda, S. Yamazaki, R. Takatani, D. Sawada, Y. Sugimoto, M. Abe, P. Pou, R. Perez, P. Mutombo, P. Jelinek, S. Morita, Force- and Current-Induced All-Silicon Atom Switching, 1st Kansai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, 2014 年 02 月 03 日～2014 年 02 月 04 日, Osaka
- 21 山崎詩郎、高谷玲平、前田圭吾、澤田大輔、杉本宜昭、阿部真之、P. Pou, R. Perez, P. Mutombo, P. Jelinek、森田清三、STM および AFM を用いた電流と力による Si 原子スイッチング、2013 年度 関西薄膜表面物理セミナー、2013 年 11 月 29 日～2013 年 11 月 30 日、グリーンビレッジ交野
- 22 S. Yamazaki, R. Takatani, K. Maeda, D. Sawada, Y. Sugimoto, M. Abe, P. Pou, R. Perez, P. Mutombo, P. Jelinek, and S. Morita, Current- and Force-Induced Si4 Atom Switching using STM and AFM, 12th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures, 2013 年 11 月 04 日～2013 年 11 月 08 日, Tsukuba
- 23 S. Yamazaki, R. Takatani, K. Maeda, D. Sawada, Y. Sugimoto, M. Abe, P. Pou, R. Perez, P. Mutombo, P. Jelinek, and S. Morita, Force- and Current-Induced Atom Switching, 16th International Conference on non-contact Atomic Force Microscopy, 2013 年 08 月 05 日～2013 年 08 月 09 日, Maryland, USA
- 24 山崎詩郎, Jong-Kwon Lee, Hoyeol Yun, Jinwoo Park, Gary P. Kennedy, Gyu-Tae Kim, SangWook Lee, Suklyun Hong, Urszula Dettlaff-Weglikowska, Siegmund Roth, Oswald Pietzsch, Roland Wiesendanger, 4 探針走査トンネル顕微鏡による周期的曲げグラフェンの異方的電気伝導測定、日本物理学会第 69 回 年次大会、2014 年 03 月 27 日～2014 年

03 月 30 日、東海大学

[その他]

大阪大学大学院工学研究科電気電子情報工学専攻原子分子操作組立領域
<http://www.afm.eei.eng.osaka-u.ac.jp/>

投稿中の論文

Kota Iwata, Shiro Yamazaki, Pingo Mutombo, Prokop Hapala, Martin Ondracek, Pavel Jelinek, Yoshiaki Sugimoto, Chemical structure imaging of a single molecule by atomic force microscopy at room temperature, submitted to Nature Communications

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山崎 詩郎 (Yamazaki, Shiro)

大阪大学産業科学研究所・特任講師(常勤)

研究者番号: 70456200