

令和元年6月14日現在

機関番号：12102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K13679

研究課題名（和文）超高感度ヘテロダイン走査トンネル分光の実現

研究課題名（英文）Realization of ultra-sensitive heterodyne scanning tunneling spectroscopy

研究代表者

近藤 剛弘（Kondo, Takahiro）

筑波大学・数理物質系・准教授

研究者番号：70373305

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,800,000円

研究成果の概要（和文）：走査トンネル顕微鏡システムの周りに電磁干渉シールドを設置し、電磁波の遮断を実現させ、熱処理を施したミュンメタルによる浮遊磁場遮断を実現し、室温におけるトンネル電流のスペクトルアナライザ上でのノイズレベルの信号強度がこれまでよりも2ケタ程度低い条件を確立することに成功しました。光周波数コム信号を用いた新しい超精密分光手法、周波数コムヘテロダイン走査型トンネル分光法の原理を確立することにも成功しました。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では時間分解能と空間分解能とエネルギー分解能の極限の技術である周波数コムと走査トンネル顕微鏡を融合させた計測（周波数コムヘテロダイン走査型トンネル分光法（FC-HSTS））の原理を確立しました。これは物理、化学、生物などの様々な分野における超精密分光法として今後の新しい計測のパラダイムを築いた結果ともいえる大きな成果です。今後、本研究で構築したFC-HSTSを基にした新しい科学技術の発展が期待されます。

研究成果の概要（英文）：An electromagnetic interference shield was installed around the scanning tunneling microscope system to realize the blocking of electromagnetic waves. The stray magnetic field was blocked by the heat treated permalloy. The signal strength of the noise level of the tunneling current at room temperature on the spectrum analyzer was achieved to be two order of magnitudes lower compared to the system prior to these improvements. We also succeeded in acquiring STM image and heterodyne detection in this environment. Furthermore, we succeeded in establishing new ultra-precision spectroscopy using frequency comb (comb) signal, frequency comb heterodyne scanning tunneling spectroscopy (FC-HSTS).

研究分野：超精密分光

キーワード：走査トンネル顕微鏡 超精密分光 ヘテロダイン検出 光周波数コム

### 1. 研究開始当初の背景

テラヘルツ(THz)波や熱ノイズレベルの極微弱信号を原子レベルの空間分解能で検出し、さらに精密に調べる技術の開発は難しく、未だに成し遂げられていない課題でした。我々は 2014 年に、筑波大学の技術専門職員の松山英治氏(研究協力者)のアイデアと研究蓄積を基軸に、このような極微弱信号を高感度に検出して精密に分光解析する原理として走査型トンネル顕微鏡 (STM) にヘテロダイン検出という方法を導入した新しい計測手法 (ヘテロダイン走査トンネル分光, HSTS) を開発しました (Sci. Rep. 4 (2014) 6711.)。HSTS では 2 つの入力交流信号  $f_1$  と  $f_2$  のヘテロダインミキシングを STM の探針と試料の間の接合部分で生じさせ  $f_1$  と  $f_2$  の周波数の差を持つ信号  $f_3$  を生起します。 $f_3$  は幅広いエネルギー・周波数領域 (1 ~ 1 neV, 1 M ~ 1 PHz) において任意の強度と周波数で発生させることができます。この  $f_3$  信号を測定対象と共鳴吸収やヘテロダインミキシングさせ、高感度に信号検出することで精密分光を行います。例えば、従来は低感度のために困難であった固体表面上のスピンのラーモア歳差運動や分子の回転や振動モードを、非破壊かつ無擾乱で高感度に計測し、その生成消滅過程のダイナミクスを含めた詳細な解析が実現できます。しかし HSTS 法を実際に用いる場合には、いくつかの課題がありました。そこで本研究では、この課題を克服し peV のエネルギー分解能と原子レベルの空間分解能で錯体分子の電子スピン共鳴(ESR)の詳細な分光解析に挑む、HSTS の実現を目的とした研究を立案する着想に至りました。

### 2. 研究の目的

本研究では、HSTS 法で実際に計測を行う際に信号検出限界を定める要因として避けられなかった次の 3 つの課題を解決します：(1) 装置環境ノイズの徹底除去、(2) 極低温高感度観測環境の構築、(3) ショットノイズの削減。それぞれの要因には深い原理的起源がいくつもあることをすでに我々は掴んでいます。そこで本研究ではこれらを 1 つ 1 つ基礎科学的に明らかにして原理原則に沿って解決します。そして固体表面上に吸着させた錯体分子の単一スピンの ESR による精密な分光解析を peV のエネルギー分解能と原子レベルの空間分解能で実現することに挑戦します。

### 3. 研究の方法

次の 3 つの課題に対して、それぞれ以下のように各要因の原理的起源を基礎科学的に明らかにして 1 つ 1 つ解決し HSTS 法を実現します：(1) 極めて静かな観測環境の構築：ミュンメタルによる徹底的な装置環境ノイズの除去などで克服します、(2) 極低温高感度観測環境の構築：前置増幅器などのエレクトロニクスを含み極低温に保持し克服します、(3) ショットノイズの削減：極めて微弱なトンネル電流での操作条件の確立で克服します。個々の研究項目をまとめた概念図を HSTS の概念図と共に図 1 に示します。

### 4. 研究成果

#### 実施項目(1)：極めて静かな観測環境の構築

HSTS 法では 1 つの計測手法として、STM の探針

と試料との間の接合部において極めて微弱で検出困難な THz 領域の分子振動シグナルなどの信号( $f_1$ )を、微弱な外部参照シグナル(局部発振信号,  $f_2$ )を使って低い周波数領域にヘテロダイン変換したシグナル( $f_3$ )としてトンネル電流を介して検出します(図 2)。不必要な熱ノイズを発生させないために微弱でヘテロダインビートダウンに適切な入力信号を使用するわけですが、この際に外部からの侵入ノイズが極めて大きな影響を与えてしまいます。特にラーモア周波数帯である GHz 帯域はインフラ電波等の侵入が無視できない難しい領域です。そこで、これらの電磁波の遮蔽を EMI (電磁干渉) シールド材料によって行いました。また、浮遊磁場については熱処理を施したミュンメタル等の高透磁率素材によって探針と試料との間の接合部を覆い

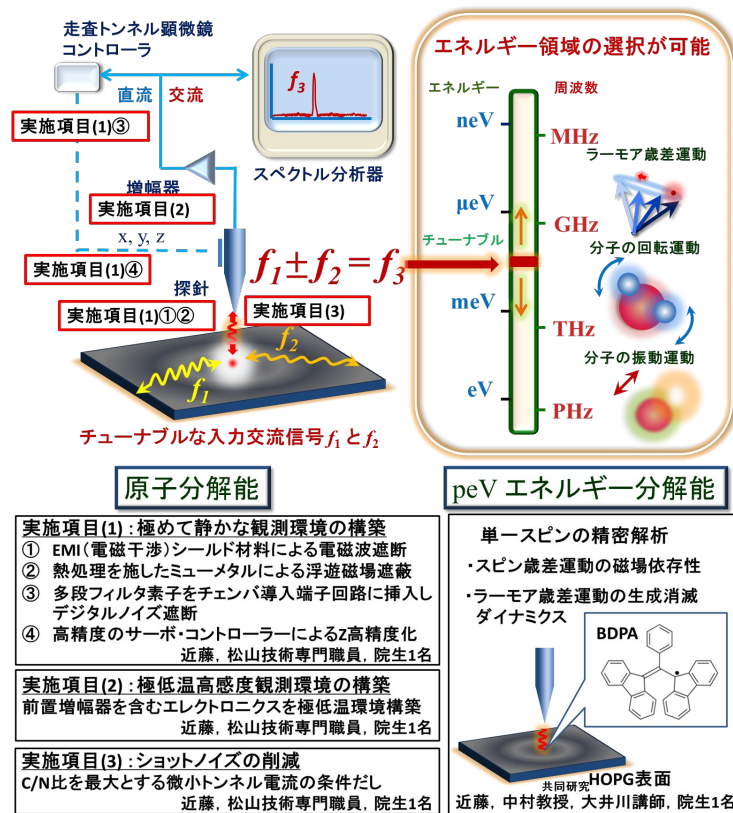


図 1 研究の方法の概略図

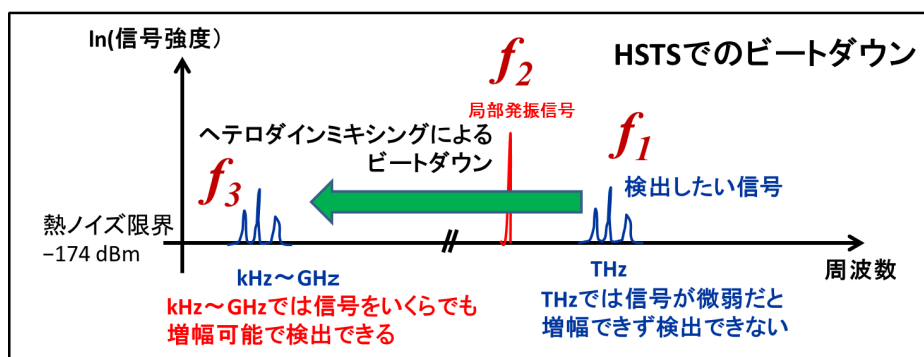


図2 HSTSでのビートダウンによる THz 検出の概念図

(試料ホルダ部全てを覆う構成で)、嚴重に遮断しました。STM コントローラから入る PC 等のデジタルノイズは多段フィルタ素子をチェンバ導入端子回路に挿入して削減しました。さらに STM 探針の Z 方向の安定度も重要であるため、高精度のサーボ・コントローラを新たに導入しました(この処置により、探針の Z 方向の振動までも信号として拾ってしまう恐れが無くなりました)。

### 実施項目(2)：極低温高感度観測環境の構築

通常の STM では前置増幅器を脱着可能な外部に設置しますが、本研究ではこれを冷却部に設置しました。我々の STM 装置(ユニソク社製 USM1400)では、既存の液体ヘリウム(4.2 K)シュラウドからのジュールトムソン効果による冷却により 3.0 K 程度まで STM 探針と試料との間の接合部の冷却が可能となっていますが、本研究では熱ノイズを限りなく抑えるために、この接合部の直下(すぐ後段)に同じ温度で機能する前置増幅器を設置しました。

### 実施項目(3)：ショットノイズの削減

HSTS 計測の実用感度を、熱限界を超えるレベルまで引き上げて実用レベルの単一スピン ESR 測定を実現するためには、運転時のノイズ温度を少なくとも 5 K 以下にする必要があると我々は考えています。このためには外部からの侵入ノイズの削減(実施項目(1))や、低温化による熱ノイズの低減(実施項目(2))以外にも、バックラウンドノイズの引き金となるショットノイズ低減を実現する必要がありました。STM では通常トンネル電流を数 pA ~ 数 nA の範囲で駆動させますが我々はこれを 1/10 ~ 1/1000 程度までの範囲で限りなく減らせるトンネル電流の最適条件を探り、検出するスピン信号の C/N 比(キャリア信号対ノイズ比)を最大化させました。

### 新しい精密分光手法(FC-HSTS)の開発とその原理実証

本研究では STM システムの周りに電磁干渉シールドを設置し、電磁波の遮断を実現させるとともに熱処理を施したミュンメタルによる浮遊磁場遮断を実現し、室温におけるトンネル電流のスペクトルアナライザ上でのノイズレベルの信号強度がこれまでよりも 2 ケタ程度低い条件を確立することに成功しました。またこの環境下で STM による画像取得、ヘテロダイン検出の取得にも成功し、新たに多信号のヘテロダインを実現させ、その特性を精密に調べて明らかにする実験を行うことができました。

このように当初目標としていた極めて静かな観測環境が比較的順調に実現できたため、この環境下で新たに光周波数コム(Comb)信号と呼ばれる信号のヘテロダインビートダウン検出を STM を用いた計測で行いました。これにより本研究で狙っている単一スピン検出が実質的に実現可能となりました。この内容について概略を以下で述べます。

光周波数コム信号とは、強度、中心周波数、間隔(密度)、およびスパン(全体の幅)を正確に制御することができる等間隔の周波数軸での信号配列のことです。気相中のガスの精密分光では用いられる特異な光信号になります。本研究では、STM の心臓部として使用されている非線形の探針 - 真空 - 試料接合に光周波数コムを導入し原子スケールの超微細コムレーダとして使用する「周波数コムヘテロダイン走査型トンネル分光法(FC-HSTS)」の原理を確立させました。これは原子空間分解能で固体表面上の電子スピン、核スピン、および分子の振動および回転分子モードの微細構造を解析することができる画期的な分光手法です。

具体的には STM 装置の探針 - 真空 - 試料接合部にマイクロ波コム信号とコム信号よりも高い周波数の基準信号を導入し、ダウンコンバートされたコム信号をトンネル電流として高感度検出しました。この際、微細構造に対応する周波数スパンを持つコム信号、高速フーリエ変換(FFT)、および FFT を備えたマイクロ波アナライザを用いることにより、トンネル条件および外部磁場によって引き起こされる通常は避けられない変動の影響を完全に排除することに成功しました。さらに、コム信号の中心周波数、強度、密度(スパン)をそれぞれ独立して正確に制御する方法が確立され、実際に kHz、f-pA/√Hz、およびサブ kHz の間隔範囲で制御することができました。これらの全ての実験結果はトンネル電流を介したコムと試料の微細構造と

の間の相互作用に基づく分光イメージングが実現可能であることを示しており、新しい超精密分光の原理が確立したことを意味しています。これらの基礎データを裏付けデータや解析データと共にまとめあげ、論文を投稿しました。現在査読中です。

近年のナノテクノロジーの進歩により、高機能性の半導体量子ドットや金属超格子、有機分子などが様々な形で創製され、その構造や物性などが調べられてきています。しかし、極限計測という意味で、原子スケールの単一構造体の物性は未開拓の領域でした。また、STMで単一スピンのESR信号を検出する試みは既に複数の研究者によってなされていますが、検出感度が低いことが大きな問題となっており、検出感度向上の必要性が指摘されてきました。本研究では、FC-HSTS法を確立させ、単一構造体の微細構造を高感度に精密分光することを可能にしました。FC-HSTS法の確立は、マイクロ波帯の対電子のスピン情報やTHz帯の分子振動スペクトルを原子レベルの空間分解能で手中に収めたことを意味し、自然科学的にも環境生命科学的にも極めて重要な内容となります。すなわち、電子スピンの関与する全ての現象を有意義に把握することが可能となることを意味しており、高度情報化社会に不可欠な高密度磁性記録素子の開発のみならず、バイオ分野における生物ラジカルの構造や反応の特異性観察にも応用が広がることが予想されます。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

- 1) Mitsunori Kurahashi, and Takahiro Kondo, Alignment-resolved O<sub>2</sub> scattering from HOPG and LiF(001) surfaces, *Phys. Rev. B*, 99 (2019) 045439 (6 pages). (査読有)  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.045439>

〔学会発表〕(計 2 件)

- 1) 近藤剛弘, 分子線で観る化学プロセス, 化学科セミナー ~ 物理化学研究の新潮流, 東京工業大学 大岡山キャンパス 本館 3 階第 2 会議室, 2018.9.21. (招待講演)
- 2) Takahiro Kondo: Fundamental Properties and Applications of Two-Dimensional Materials, 29th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, ANA Crowne Plaza Kyoto, Kyoto (Japan), 2016.11.10 (招待講演).

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

## 6. 研究組織

研究協力者

研究協力者氏名: 中村 潤児

ローマ字氏名: Junji Nakamura

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、研究者個人に帰属されます。