

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 7 日現在

機関番号：82401

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2019～2020

課題番号：19K22119

研究課題名(和文)超高速テラヘルツ磁場誘起走査トンネル分光法の開拓

研究課題名(英文)Development of scanning tunneling spectroscopy induced by terahertz magnetic field

研究代表者

早澤 紀彦 (HAYAZAWA, NORIHIKO)

国立研究開発法人理化学研究所・開拓研究本部・専任研究員

研究者番号：90392076

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,600,000円

研究成果の概要(和文)：走査プローブ顕微鏡(SPM)技術とテラヘルツ(THz)技術を融合し、高空間分解能かつ高時間分解能を有する3つの新規ナノ分光法開発を行った。即ち、1) SPMレーザーTHz発光分光(SPM-LTEM)、2) SPM THz時間領域分光(SPM-THz-TDS)、及び融合した3) SPM光励起THzプローブ分光(SPM-OPTP)である。1)～3)の装置を同一環境制御チャンバースystem内に設計・開発を行った。また、装置開発だけでなく、THz発光・検出素子に用いる低温成長GaAs基板をSPM分光により物性評価し、材料開発面へフィードバックを行い、福井大学及びフィリピン大学との共同研究へと展開した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ナノメートルオーダーの超高速現象を見る新たな目を提供する。特に、微小領域の物理的・化学的・量子的な現象の直接高速観測を実現し、新たなデバイスや材料開発における基盤計測技術を提供する。例えば、太陽電池やバッテリーおよび有機ELデバイス等、あらゆるデバイスのエネルギー変換過程は物質界面で発生する。本手法では、不均一な界面での超高速局所ダイナミクス観測を可能とする。これにより、エネルギー変換場である界面におけるナノレベルでのエネルギー変換ダイナミクスの追従分析が可能となる。ダイナミクスの理解が得られれば、ナノレベルで材料開発の最適化を図ることが可能となり、持続可能社会の実現に貢献できる。

研究成果の概要(英文)：We have developed the three kinds of nanospectroscopic techniques based on scanning probe microscopy (SPM) and terahertz (THz) spectroscopy in order to achieve both high spatial resolution and high temporal resolution. The developed nanospectroscopy consists of 1) SPM laser THz emission microscopy (SPM-LTEM), 2) SPM THz time-domain spectroscopy (SPM-THz-TDS) and their combination, 3) SPM optical pump THz probe spectroscopy (SPM-OPTP). In order for higher stability, these three systems are designed to be accommodated in the environmental controlled mini-chamber that can be either in vacuum or in a controlled ambient such as nitrogen purge. In addition to the instrumental developments, we have also characterized low-temperature grown gallium arsenide used for photo-conductive antenna as a THz emitter/detector. The feedbacks made by SPM characterization improved the THz properties based on the collaborations with University of Fukui and University of the Philippines-Diliman.

研究分野：近接場光学

キーワード：走査プローブ顕微鏡 テラヘルツ ナノテクノロジー スピントロニクス

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

STM, AFM に代表される走査プローブ顕微鏡(SPM)は、原子・分子レベルの空間分解能を達成可能であるが、化学感度が劣るといった難点があった。このような状況下、早澤は平成 21~23 年度若手研究 A (課題番号 21686007) の補助のもと、プラズモン励起にもとづく先端増強近接場光学と融合させ、TERS の開発を行い、続く平成 24~26 年度若手研究 A (課題番号 24686009) の補助のもと、近接場光学と非線形光学および STM の融合を進め、TERS の高度化を行った。さらに平成 27~29 年度基盤研究 B (課題番号 15H03569) では、単一光子計数法など高感度測定手法を TERS に適応し、さらに UHV-LT-STM との融合を進め、単一分子からのラマン信号が得られつつあった。その他、化学感度を向上した先端増強分光技術が国内外で開発されつつあったが、一方で時間分解計測はほとんど報告がなかった。しかし、近年下記 2 報の THz パルス電場を STM に照射する新規な時間分解 STM 計測手法が提案された。

- 1) *Cocker et al., Nature 539, 263 (2016)*: THz パルス電場により瞬間的に印加されるバイアス電圧( $V_{THz}$ )によって、分子の動きを高速でキャプチャーし、STM 画像に時間分解能を持たせるもの。つまり、目的は「高速シャッター」である。
- 2) *Yoshioka et al., Nat. Photon. 10, 762 (2016)*: THz パルス電場により瞬間的に印加されるバイアス電圧( $V_{THz}$ )によって、トンネル電流の流れを整流し、かつ THz パルス電場の位相を変化させることで、STM 探針→基板、基板→STM 探針の電流の流れを高速で変化させるもの。つまり、目的は「高速スイッチング」である。

これらに対し、本研究では、THz パルス電場ではなく、新たに THz 磁場に注目し、スピントロニクス材料・デバイスをターゲットとした、超高速 THz 磁場誘起 STM 分光を開拓できると考えたのが、本研究の着想に到る背景である。つまり、本研究の目的は「分光」である。

### 2. 研究の目的

スピントロニクスデバイスでは、単一スピンやスピン流、スピン波の超高速制御が重要であり、ピコ秒~マイクロ秒といわれるスピン緩和時間の原子分子スケール評価が必要とされている。走査トンネル顕微鏡 (STM) は、その原子空間分解能により、物性研究に革命的な成果を示してきており、そこから派生したスピン偏極 STM によって原子スケールでのスピン物性を可視化することが可能となってきた。しかしながら、トンネル電流を増幅制御するエレクトロニクスの帯域による限界により、せいぜいナノ秒レベルの不十分な時間分解能しか達成できない (*Loth, et al., Science 329, 1628 (2010)*)。本研究では、この時間分解能の限界を超える全く新規な超高速テラヘルツ (THz) 磁場誘起走査トンネル分光法により新たな超高速スピントロニクス分野を開拓する。本装置の開発により、新たにサブピコ秒オーダーの時間分解能が STM を用いたスピン分光手法に加えられる。即ち、従来開発が進められているマルチモーダル原子分解能計測手法群に、時間分解能と THz 超高速磁場を与えることで、物質科学分野で要求される、電場・磁場・フォトン・フォノン・スピン・電子状態・振動状態及びそれらの空間的・時間的ゆらぎを共通システムで計測可能とする要素技術を開拓することを目的とした。

### 3. 研究の方法

本目的の達成には、原子空間分解能を達成できる高安定性 STM 技術とサブピコ秒時間分解能を達成できる高強度高安定 THz パルス光源技術の両者が必要である。前者は、早澤が長年にわたって AFM/STM を用いた分光技術の開発を科学研究費補助金のサポートのもと推進してきており、単一分

子のサブナノメートルの空間分解能ラマンイメージングを達成している。THz パルス技術に関しては、フィリピン大学ディリマン校半導体研究室(Elmer Estacio 教授)と共同研究を推進しており、ポスドク1名(Dr. Rafael Jaculbia)、博士課程学生1名(Ms. Maria Herminia Balgos)を預かり THz 時間領域分光法(THz-TDS)の開発を進めた(両名は研究協力者として参画)。最近、THz 共同研究による共著の成果があがったところである(*Pieto, et al., Opt. Mat. Exp. 8, 1463 (2018)*)。本共同研究で開発を進めている光伝導型アンテナ(PCA)THz 発生器を、改良・高出力化することで、サブピコ秒かつサブサイクル THz パルス列を STM トンネル領域に入射した。1kV/cm のピーク電場を有する THz パルスが発生できた場合、STM 探針先端での避雷針効果によって  $10^5$  倍程度の電場増強が期待される(*Cocker et al., Nature 539, 263 (2016)*)。即ち、 $1\text{kV/cm} \times 10^5 = 10\text{V/nm}$  となり、1nm が STM における探針-試料間距離に対応していることから、 $\pm 10\text{eV}$  のエネルギーを 1 ピコ秒以下の瞬間にトンネル電子に与えることができる(分光できる)ことを意味している。ここでは、原理の説明上電場に注目したが、サブピコ秒の増幅サブサイクル電場が STM トンネル領域に発生できることが意味するのは、その直交方向に増幅されたサブピコ秒サブサイクル THz 磁場が誘起されるということである。従来に無い計測手法としてのリスクはあるが、上述のように STM, THz 技術ともにそれぞれの要素技術開発は整っており、それらを融合することで開発を行った。

#### 4. 研究成果

本研究課題では、走査プローブ顕微鏡(SPM)技術とテラヘルツ(THz)技術を融合し、高空間分解能かつ高時間分解能を有する新規ナノ分光法の開発を進めた。令和元年度は、包括的に3つのシステムを総合的に開発することとした。即ち、1) SPM レーザーTHz 発光分光(SPM-LTEM)、2) SPM THz 時間領域分光(SPM-THz-TDS)、及びこれらを融合した3) SPM 光励起 THz プローブ分光(SPM-OPTP)である。1) ~ 3) の装置を同一チャンバーシステムにより構築するよう設計を行った。本システムは、福井大学遠赤外領域開発研究センター(令和元年度より本課題に関する共同研究契約を締結)で開発した光伝導アンテナ(PCA)を THz 発光及び検出素子として用いた THz-TDS と、qPlus センサー方式(金探針を接着)の非接触 AFM により構成した。

令和2年度は qPlus センサーへの金探針接着の顕微鏡下でのプロトコルを構築し、qPlus センサーを繰り返しリサイクルし使用可能とした。また、通常の THz-TDS では、光チョッパーを用いた照射光の変調によりロックイン検出を行うが、本システムでは、qPlus 方式金探針の試料垂直方向への励振により近接場 THz 信号に変調を与え、これをロックイン検出することとし、近接場での LTEM 信号および THz-TDS 信号検出に成功した。近接場でのナノスケール空間分解能を評価するため、ヒ化インジウム(InAs)およびヒ化ガリウム(GaAs)基板に金属ナノ周期構造をリソグラフィによりパターンニングし、近接場 THz 分光イメージングを試みた。また、PCA に用いる低温成長 GaAs 基板のヘテロ界面を超高真空極低温環境下 STM 分光により行い、遠赤センターとの共同研究として、論文発表を複数件行い、発光および検出に用いる PCA の高度化を進めた。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計12件（うち査読付論文 12件／うち国際共著 9件／うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Cadatal-Raduban Marilou, Yoshino Masao, Yokota Yuui, Yoshikawa Akira, Hayazawa Norihiko, Asano Daizo, Shinohara Keito, Shimizu Toshihiko, Sarukura Nobuhiko, Yamanoi Kohei	4. 巻 46
2. 論文標題 Mid-infrared imaging through up-conversion luminescence in trivalent lanthanide ion-doped self-organizing optical fiber array crystal	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Optics Letters	6. 最初と最後の頁 941 ~ 941
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1364/OL.416717	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 該当する
1. 著者名 Olaya Cherrie May, Hayazawa Norihiko, Hermosa Nathaniel, Tanaka Takuo	4. 巻 125
2. 論文標題 Angular Goos Hanchen Shift Sensor Using a Gold Film Enhanced by Surface Plasmon Resonance	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 451 ~ 458
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.0c09373	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 該当する
1. 著者名 Yokota Yasuyuki, Hong Misun, Hayazawa Norihiko, Yang Bo, Kazuma Emiko, Kim Yousoo	4. 巻 124
2. 論文標題 Self-Consistent Tip Conditioning for Tip-Enhanced Raman Spectroscopy in an Ambient Environment	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 23243 ~ 23252
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c07579	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 該当する
1. 著者名 Jaculbia Rafael, Hayazawa Norihiko, Imada Hiroshi, Kim Yousoo	4. 巻 74
2. 論文標題 EXPRESS: Controlling the Resonance Raman Effect in Tip-Enhanced Raman Spectroscopy Using a Thin Insulating Film	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Spectroscopy	6. 最初と最後の頁 1391 ~ 1397
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1177/0003702820938366	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 該当する

1. 著者名 Hong Misun, Yokota Yasuyuki, Hayazawa Norihiko, Kazuma Emiko, Kim Yousoo	4. 巻 124
2. 論文標題 Homogeneous Dispersion of Aromatic Thiolates in the Binary Self-Assembled Monolayer on Au(111) via Displacement Revealed by Tip-Enhanced Raman Spectroscopy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 13141 ~ 13149
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c01507	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 該当する

1. 著者名 Escano Mary Clare, Balgos Maria Herminia, Nguyen Tien Quang, Prieto Elizabeth Ann, Estacio Elmer, Salvador Arnel, Somintac Armando, Jaculbia Rafael, Hayazawa Norihiko, Kim Yousoo, Tani Masahiko	4. 巻 511
2. 論文標題 True bulk As-antisite defect in GaAs(110) identified by DFT calculations and probed by STM/STS measurements	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Surface Science	6. 最初と最後の頁 145590 ~ 145590
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.apsusc.2020.145590	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 該当する

1. 著者名 Jaculbia Rafael B., Imada Hiroshi, Miwa Kuniyuki, Iwasa Takeshi, Takenaka Masato, Yang Bo, Kazuma Emiko, Hayazawa Norihiko, Taketsugu Tetsuya, Kim Yousoo	4. 巻 15
2. 論文標題 Single-molecule resonance Raman effect in a plasmonic nanocavity	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nature Nanotechnology	6. 最初と最後の頁 105 ~ 110
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41565-019-0614-8	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 該当する

1. 著者名 Balgos M. H., Jaculbia R., Prieto E. A., Tani M., Estacio E., Salvador A., Somintac A., Hayazawa N., Kim Y.	4. 巻 126
2. 論文標題 Atomically-resolved interface imaging and terahertz emission measurements of gallium arsenide epilayers	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 235706 ~ 235706
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5118815	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 該当する

1. 著者名 Balois Maria Vanessa, Hayazawa Norihiko, Yasuda Satoshi, Ikeda Katsuyoshi, Yang Bo, Kazuma Emiko, Yokota Yasuyuki, Kim Yousoo, Tanaka Takuo	4. 巻 3
2. 論文標題 Visualization of subnanometric phonon modes in a plasmonic nano-cavity via ambient tip-enhanced Raman spectroscopy	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 npj 2D Materials and Applications	6. 最初と最後の頁 38
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41699-019-0121-7	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 Balois Maria Vanessa, Hayazawa Norihiko, Chen Chi, Kazuma Emiko, Yokota Yasuyuki, Kim Yousoo, Tanaka Takuo	4. 巻 58
2. 論文標題 Development of tip-enhanced Raman spectroscopy based on a scanning tunneling microscope in a controlled ambient environment	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 S10801 ~ S10801
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1347-4065/ab0c7d	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 該当する

1. 著者名 Yokota Yasuyuki, Hayazawa Norihiko, Yang Bo, Kazuma Emiko, Catalan Francesca Celine I., Kim Yousoo	4. 巻 123
2. 論文標題 Systematic Assessment of Benzenethiol Self-Assembled Monolayers on Au(111) as a Standard Sample for Electrochemical Tip-Enhanced Raman Spectroscopy	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 2953 ~ 2963
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.8b10829	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 早澤紀彦	4. 巻 68
2. 論文標題 ナノメートル空間における振動分光	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 高分子	6. 最初と最後の頁 654-655
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13件（うち招待講演 13件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 早澤紀彦
2. 発表標題 テラヘルツ電場を利用した顕微分光イメージング手法の開発
3. 学会等名 福井大学遠赤外領域開発研究センター共同研究成果報告会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 早澤紀彦
2. 発表標題 チップ増強ラマン分光を用いた超高感度分子イメージングと多様な環境への展開
3. 学会等名 多次元細胞計測ワークショップ（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Norihiko Hayazawa
2. 発表標題 Tip-enhanced Raman and THz nanospectroscopy
3. 学会等名 38th Samahang Pisika ng Pilipinas (SPP) Physics Conference（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Norihiko Hayazawa
2. 発表標題 Development of nano-Raman and the challenge towards nano-THz
3. 学会等名 Philippines-Japan Conference on Photonics and Optical Materials（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Norihiko Hayazawa
2. 発表標題 Single molecule Raman spectroscopy and imaging via tip-enhancement
3. 学会等名 OptoX Nano (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Norihiko Hayazawa
2. 発表標題 Raman going into sub-nanometer beyond ambient
3. 学会等名 IBS-RIKEN Joint Conference (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Norihiko Hayazawa
2. 発表標題 Subnanometer resolution STM-TERS beyond ambient
3. 学会等名 10th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (ICAVS10) (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Norihiko Hayazawa
2. 発表標題 Sub-nanometric tip-enhanced Raman spectroscopy in multiple environments
3. 学会等名 Nano Korea (招待講演)
4. 発表年 2019年



1. 発表者名 Norihiro Hayazawa
2. 発表標題 Raman going into sub-nanometer and multiple environments
3. 学会等名 The 7th Taiwan International Symposium on Raman Spectroscopy (TISRS) (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 早澤紀彦
2. 発表標題 テラヘルツ電場を利用した顕微分光イメージング手法の開発
3. 学会等名 福井大学遠赤外領域開発研究センター共同研究成果報告会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 早澤紀彦
2. 発表標題 多様な環境下での先端増強ラマン分光法の開発
3. 学会等名 JAISTセミナー (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 早澤紀彦
2. 発表標題 多様な環境下におけるサブナノメートル空間分解ラマン分光法
3. 学会等名 理研セミナー (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 早澤紀彦
2. 発表標題 テラヘルツ電場を利用した顕微分光イメージング手法の開発
3. 学会等名 第1回高出力遠赤外・分子物質科学研究会(KBK研究会) (招待講演)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 日本表面真空学会	4. 発行年 2021年
2. 出版社 朝倉書店	5. 総ページ数 576
3. 書名 図説 表面分析ハンドブック	

〔産業財産権〕

〔その他〕

個人のホームページ <a href="https://sites.google.com/site/hayazawa/">https://sites.google.com/site/hayazawa/</a> 所属先ホームページ <a href="http://www2.riken.jp/Kimlab/">http://www2.riken.jp/Kimlab/</a>
--

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1件

国際研究集会 Philippines-Japan Conference on Photonics and Optical Materials	開催年 2019年～2019年
---	--------------------

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			
フィリピン	フィリピン大学ディリマン校国立物理学研究所			