

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 16 日現在

機関番号：12701

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02653

研究課題名(和文) アト秒ナノスケール電子トンネリングの実証と応用

研究課題名(英文) Attosecond manipulation of electron tunneling at nanoscales

研究代表者

片山 郁文 (Katayama, Ikufumi)

横浜国立大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：80432532

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではアト秒、ナノスケールのトンネル顕微鏡を実現するために、走査トンネル顕微鏡と連続波レーザーの重ね合わせを利用した高繰り返し超短パルスレーザー光源を組み合わせることによって、光電場誘起のトンネル電流を計測することを目指した。その結果、光励起に起因するトンネル電流の計測に成功したが、光位相に依存した電流応答は計測できなかった。このことは電場誘起のトンネル電流が極めて小さい可能性が高いことを示している。一方で、光STMや、超高速分光法を通して、ナノスケール超高速分光計測に向けた新たな知見を得ることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の成果は、ナノスケールの超高速分光法の新たな可能性を明らかにしたことにある。残念ながら、アト秒パルスとSTMの組み合わせによる、光電場を通したトンネル電流の誘起を観測することはできなかったが、派生して光励起とSTMとの組み合わせが、熱のダイナミクスや、原子層物質など興味深い物質のフォノンダイナミクスの研究においても有用となる可能性が明らかになった。今後、これらのダイナミクスを解明することで、物質の光励起に関する知見を得ることができるものと考えられる。

研究成果の概要(英文)：In this project, we aim at demonstrating the light-field induced tunneling current by combining the scanning tunneling microscope with the ultra-high repetition rate attosecond pulse train generated from the combination of equally spaced continuous wave lasers and the wavelength conversion. We observed light induced modulation of the tunneling current, but it was independent of the mutual phases of the continuous lasers. The results suggests that the origin of the modulation is due to the intensity of the excitation laser and is not driven by the electric field of light. On the other hand, we also investigated photoexcited STM and ultrafast pump-probe spectroscopy that could give us important information for realizing the nanoscale ultrafast spectroscopy.

研究分野：光物性物理学

キーワード：走査トンネル顕微鏡 アト秒 光電場 光励起状態 フォノン 原子層物質

1. 研究開始当初の背景

超高速かつナノスケールで物質を可視化し制御することは、自在な化学反応制御や、物性発現機構を解明するうえで非常に重要である。近年、超短パルスレーザーを用いて発生させたテラヘルツパルスと走査型トンネル顕微鏡 (**STM**) とを組み合わせることによって、超高速かつナノスケールの分光測定が可能であることが研究代表者をはじめとし、いくつかのグループから報告され始めている。例えば、半導体を光励起した際のキャリアダイナミクスがナノスケールで可視化できることや、表面吸着分子の吸着ポテンシャル内での振動の時間領域での計測できること、さらに光電場によって電子のトンネリングを駆動し制御できることなどが、明らかとなってきている。これらの計測手法は極限的な時空間分解能を持つ新しい分光手法として注目され、近年研究が活発化している。

一方で、テラヘルツパルスを用いた **STM** では、テラヘルツパルスの電場がピコ秒オーダーであることから、トンネル電流の時間幅は、ピコ秒からサブピコ秒のオーダーである。このため、テラヘルツ **STM** では、時間分解能が数百フェムト秒にとどまることが多い。化学反応や相変化など電子状態の変化を伴う超高速現象は、数フェムト秒で起こることが想定されるため、これらの現象のダイナミクスをナノスケールで計測するためには、さらに高い時間分解能を持つ光源を **STM** と組み合わせることで、ナノスケールかつ超高速の分光手法を確立する必要がある。

2. 研究の目的

このような中で我々は、この時間分解能を向上させることによって、物質の電子状態が光励起によって変化する初期過程のダイナミクスを、ナノスケールで可視化することができるのではないかと考えた。光励起による電子状態の変化は、可視光・赤外領域の周波数の電磁波との相互作用によっておこることから、その時間スケールはフェムト秒・サブフェムト秒オーダーとなる。したがって、光領域の位相固定されたパルスの光源を準備することができれば、それを照射することによって、光電場によって駆動されるトンネル電流を生成することができると期待できる。そこで本研究では、このトンネル電流を計測し、パルス間隔に対する依存性を評価することによって、超高時間分解能のナノスケール分光手法を確立することを目的とした。

3. 研究の方法

上記の目的のために我々は、離散的な連続波レーザーの重ね合わせによる、超高繰り返しパルス列を **STM** と組み合わせることを試みた。具体的には、精密に周波数固定された複数台の連続波レーザーを用意し、波長変換過程を利用した相対位相固定技術と組み合わせることで、基本周波数 **125 THz** と、その **2~7 倍** の周波数の成分も持つ連続波レーザーを準備した。このレーザーは、モードの本数が極めて少ないため、自在にこれらのモード間の位相差を制御することができる。したがって、光パルスの電場波形をパルスごとに固定することが可能である。**THz-STM** の研究では、光電場波形が **cos** 型であるときに最もトンネル電流を効率よく計測できることが多いことから、位相の高い制御性は **STM** と組み合わせる際に最適である。また、極めて高い繰り返し周波数をもつことから、誘起されるトンネル電流が微小であったとしても、多くのパルスからの寄与を同時に計測することが可能になり、全体のトンネル電流量は大きくなることを期待できる。

図 1 は今回の実験に使用した実験系の概略図である。実験は、多波長連続波光源を有する電気通信大学にて行い、走査型トンネル顕微鏡は、大気中のものを利用した。電流出力を分岐しロックインアンプに出力した上で、光の **ON/OFF** や、位相の変調によって変化する成分を検出することを試

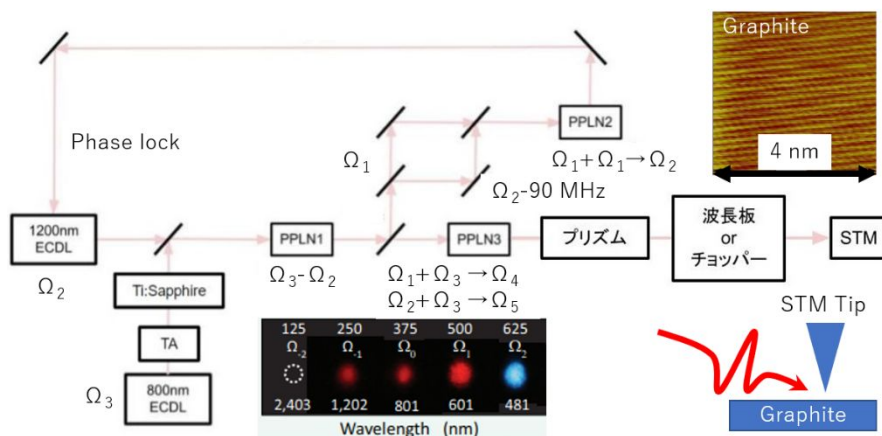


図 1: 実験に用いた光学系。5 波長の光源を **STM** に照射し、プリズムと波長板・偏光子で、光強度と位相を調整し、チョッパーで光の **ON/OFF** を行った。挿入図は、**STM** で測定したグラファイトの原子像。

みた。多波長光源を同一のスポットに集光するために、放物面鏡を用いて **STM** に集光し、集光点は長焦点のカメラを用いて **STM** の探針とレーザー照射の位置を合わせた。

4. 研究成果

図 2 は光をチョッパーで変調した際に現れたトンネル電流の変化量を示す。チョッパーの周波数は、電流アンプの帯域よりも低くする必要があることから、数 **kHz** に設定した。横軸は時間であり、縦軸は電流である。これらの結果より、チョッパーの周波数と同じ周波数で変化するトンネル電流が観測できていることがわかる。**3~4 kHz** で振幅が減少することから、**STM** の帯域がこの程度であることがわかる。一方で、複数波長を照射し、光の位相関係を変化させても、電流ノイズを超える量の変化を観測することはできなかった。このことは、観測されたトンネル電流の変化が、光電場の変化ではなく、光照射そのものによって起こっていることを示している。考えられる原因としては、光照射による熱の影響や、光励起状態の生成によってトンネル電流が変化している可能性がある。

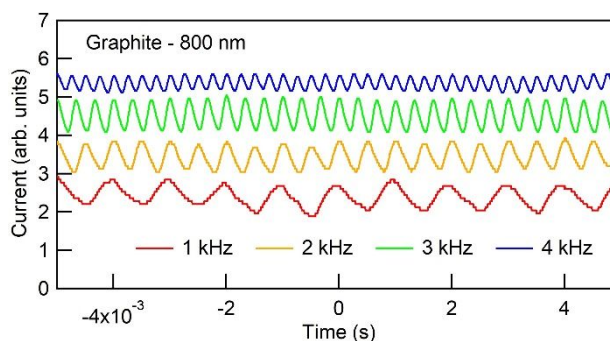


図 2: 光照射下でトンネル電流の時間変化を測定した結果。チョッパー周波数を **1 kHz** から **4 kHz** まで変化させた。

光電場による寄与を明らかにするためには、計測電流のノイズを減らし、位相のみに依存する成分を計測する必要がある。そのために、除振台の設置や防音カバーの設置なども試みたが、ノイズの振幅よりも大きい、有意な信号を観測することはできなかった。そこで、多波長ではなく、基本波とその二倍波との **2** 波長で位相を制御することも試みたが、その場合も、位相差に依存するトンネル電流の変調は観測できなかった。これらのことは、光位相によって駆動される電流が小さく、ノイズをさらに低減するとともに、**STM** を安定化させ、より大きなトンネル電流量が観測できる条件で計測することが必要であることを意味している。

これらの実験から、光パルスの熱がトンネル電流に与える影響が極めて大きいことが分かった。そこで、本プロジェクトの後半では、このような熱の影響によって、物質やデバイスのナノスケールの応答を計測することができるかを検討した。熱の影響と光励起の影響を完全に切り分けるために、励起用のレーザー光を探針から数百 μm 離れた位置に集光し、それによる **STM** におけるトンネル電流の変化を観測した。試料としては、マイカ上に成長させた金薄膜及び、宙づりグラフェンをデバイス化したものを用いた。グラフェンデバイスは、熱流を制御するデバイスや、熱検出などに用いることができるものとして期待されており、熱の影響をナノスケールで可視化できれば、その性能に関する重要な知見をもたらすものと期待できる。

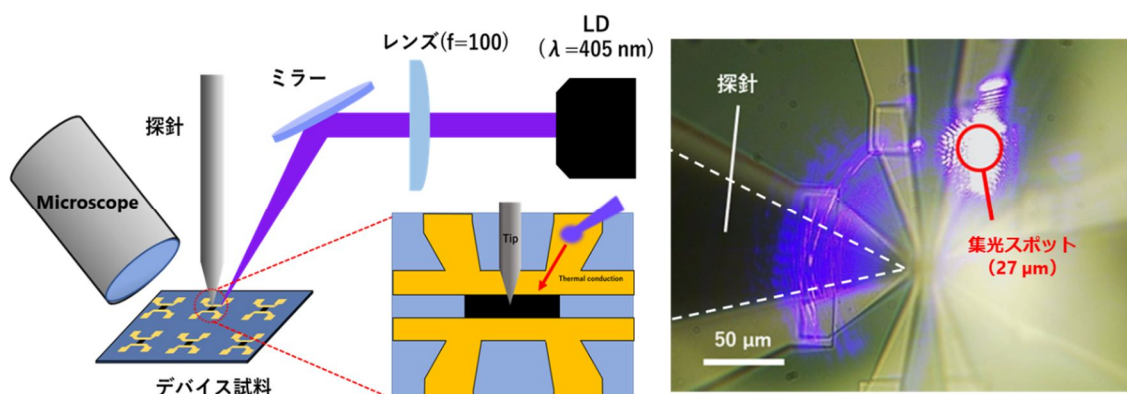


図 3: グラフェンデバイスの光 **STM** 計測装置。デバイスの電極に **400 nm** のレーザー光を照射し、電流電圧特性がどのように変化するかを調べた。右図は、顕微鏡を通して見た実験の様子。

図 3 に用いた実験装置を示す。励起には、金が最もよく吸収する波長である **400nm** の光を利用し、レンズを用いて、電極もしくは試料に集光した。まず、金薄膜で光照射により、トンネル電流にどのような影響があるかを調べ、その後、グラフェンデバイスの計測を行った。電圧を変えながらトンネル電流を測定することで、電流電圧特性を計測した。これらの実験によって、光励起における熱の影響を明らかにすることを目指した。実験では正バイアス側でフィードバックをかけた上で、光照射を行った。

図 4 は、観測された電流電圧測定を示している。図を見るとわかるようにフィードバックを掛けた正バイアス側では、トンネル電流はそれほど大きく変化しないが、負バイアス側では、光強度によって大きくトンネル電流が変化していることがわかる。これはレーザー照射によって、熱電子が生成され、それがトンネル電流の増加に寄与している可能性があることを示している。

これらの現象を確認するために、ナノギャップにおけるトンネル電流のシミュレーションを行い、試料の温度上昇がどのようにトンネル電流の変化に影響を与えるかをシミュレーションした。その結果、試料側の温度が上がった場合、負バイアス側で電流量が増えることが分かった。ただし、その変化量は理論的にはそれほど大きくなく、表面状態や仕事関数等、何らかの光照射による変化も、トンネル電流の増加に寄与していることを示唆している。以上のことから、光照射によるトンネル電流の変化によって、熱電子の計測を行うことが可能であることが分かった。今後は、トンネル電流増加のメカニズムを解明し、そこから得られる物理的な情報を明らかにしていくことが望まれる。

さらに、本研究ではパルスレーザーによる光励起が物質に与える超高速のダイナミクスを明らかにするために、通常のポンププローブ分光法を行うことで、ナノスケールでの計測に資する試料を探索することも行った。特に近年様々な物性発現の舞台となっている、原子層物質に焦点を当て、サブ **10 fs** という極めて高い時間分解能で物質に起こる超高速の変化を可視化することを試みた。

図 5 は、原子層物質の一つである単層 **MoSe₂** において光励起後の透過率変化を計測した結果である。時間原点での大きな透過率変化に加えて、周期的な透過率変化が観測されていることがわかる。この振動成分をフーリエ変換すると、図 5(b) に示したように、**LA** モードの周波数とその整数倍の周波数に信号が存在することが分かった。このような高調波の重ね合わせ信号は、多波長の結合レーザーと同様に、パルスの変調の存在を示唆しており非常に興味深い。今後は、これらの信号を示す原子層物質系において、**STM** と組み合わせることによって高い時間分解能と空間分解能を併せ持った計測を実現し、そのメカニズムを解明したいと考えている。

以上で述べたように、本研究で目指した光電場による電子のトンネリングとその制御については、実現することができなかった。一方で、派生して現れた光励起 **STM** の実験や、フェムト秒のパルス幅を持つ光を用いたポンププローブ実験などを通して、ナノスケールの熱効果や、超高速のフォノンダイナミクスに関する知見を得られることが分かった。今後は、**STM** の信号雑音比をさらに向上させ、防音などの処置を適切に行うことによって、光電場によるトンネリングの寄与を明らかにできるかを追究するとともに、熱効果やコヒーレントフォノンなど、時間領域のナノスケール分光法を実現し、ダイナミクスを明らかにしていきたいと考えている。

< 研究成果 >

[1] M. Kobayashi, Y. Arashida, K. Asakawa, K. Kaneshima, M. Kuwahara, K. Konishi, J. Yumoto, M. Kuwata-Gonokami, J. Takeda and I. Katayama, "Pulse-to-pulse ultrafast dynamics of highly photoexcited Ge₂Sb₂Te₅ thin films", *Jpn. J. Appl. Phys.* **62**, 022001. (doi.org/10.35848/1347-4065/acb476)

[2] I. Katayama, K. Kimura, H. Imada, Y. Kim, and J. Takeda, "Investigation of ultrafast excited-state dynamics at the nanoscale with terahertz field-induced electron tunneling and photon emission", *J. Appl. Phys.* **133**, 110903 (2023). (doi.org/10.1063/5.0144218)

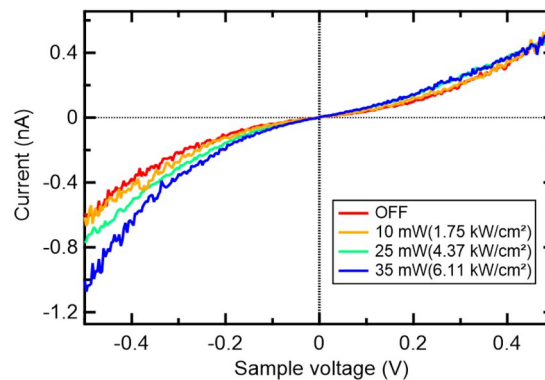


図 4: グラフェンデバイスの光 **STM** 計測結果。光照射によって負バイアス領域で変化が見られる。

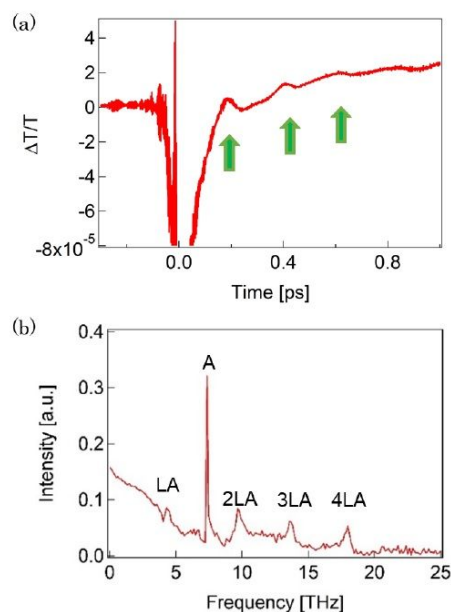


図 5: 単層 **MoSe₂** における (a) 過渡透過率変化と、(b) コヒーレントフォノン信号。**LA** モードの周波数とその整数倍の周波数の信号を観測できる。

- [3] **S. Bae, K. Matsumoto, H. Raebiger, K. Shudo, Y.-H. Kim, Ø. S. Handegård, T. Nagao, M. Kitajima, Y. Sakai, X. Zhang, R. Vajtai, P. Ajayan, J. Kono, J. Takeda, and I. Katayama, “K-Point Longitudinal Acoustic Phonons Are Responsible for Ultrafast Intervalley Scattering in Monolayer MoSe₂”, Nat. Commun. 13, 4279: pp. 1-8 (2022). (doi.org/10.1038/s41467-022-32008-6)**
- [4] **M. Kitajima, I. Katayama, O. Handegaard, T. Nagao, S. Chiashi, S. Maruyama, and J. Takeda, “Fano Resonance of Optical Phonons in a Multilayer Graphene Stack”, Jpn. J. Appl. Phys. 60, 122006: pp. 1-6 (2021). (doi.org/10.35848/1347-4065/ac2c29)**
- [5] **K. Kimura, Y. Morinaga, H. Imada, I. Katayama, K. Asakawa, K. Yoshioka, Y. Kim, and J. Takeda, “Terahertz-field-driven Scanning Tunneling Luminescence Spectroscopy”, ASC Photon. 8, pp. 982-987 (2021). (doi.org/10.1021/acsp Photonics.0c01755)**
- [6] **K. Asakawa, D. Kim, S. Yaguchi, M. Tsujii, K. Yoshioka, Y. Arashida, S. Yoshida, H. Shigekawa, M. Kuwahara, I. Katayama, and J. Takeda, “Nanoscale Phase Change on Ge₂Sb₂Te₅ Thin Films Induced by Optical Near Fields with Photoassisted Scanning Tunneling Microscope”, Appl. Phys. Lett. 117, 211102: pp. 1-5 (2020). (doi: 10.1063/5.0032573)**
- [7] **I. Katayama, K. Inoue, Y. Arashida, Y. Wu, H. Yang, T. Inoue, S. Chiashi, S. Maruyama, T. Nagao, M. Kitajima, and J. Takeda, “Ultrafast Optical Modulation of Dirac Electrons in Gated Single Layer Graphene”, Phys. Rev. B. 101, 245408: pp. 1-6 (2020). (doi: 10.1103/PhysRevB.101.245408)**

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 1件/うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 M. Kobayashi, Y. Arashida, K. Asakawa, K. Kaneshima, M. Kuwahara, K. Konishi, J. Yumoto, M. Kuwata-Gonokami, J. Takeda and I. Katayama	4. 巻 62
2. 論文標題 Pulse-to-pulse ultrafast dynamics of highly photoexcited Ge ₂ Sb ₂ Te ₅ thin films	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Jpn. J. Appl. Phys.	6. 最初と最後の頁 22001
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1347-4065/acb476	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 I. Katayama, K. Kimura, H. Imada, Y. Kim, and J. Takeda	4. 巻 133
2. 論文標題 Investigation of ultrafast excited-state dynamics at the nanoscale with terahertz field-induced electron tunneling and photon emission	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 110903
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0144218	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 Bae Soungmin, Matsumoto Kana, Raebiger Hannes, Shudo Ken-ichi, Kim Yong-Hoon, Handegard Orjan Sele, Nagao Tadaaki, Kitajima Masahiro, Sakai Yuji, Zhang Xiang, Vajtai Robert, Ajayan Pulickel, Kono Junichiro, Takeda Jun, Katayama Ikufumi	4. 巻 13
2. 論文標題 K-point longitudinal acoustic phonons are responsible for ultrafast intervalley scattering in monolayer MoSe ₂	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 4279
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41467-022-32008-6	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 M. Kitajima, I. Katayama, O. Handegard, T. Nagao, S. Chiashi, S. Maruyama, and J. Takeda	4. 巻 60
2. 論文標題 Fano Resonance of Optical Phonons in a Multilayer Graphene Stack	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Jpn. J. Appl. Phys.	6. 最初と最後の頁 122006
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1347-4065/ac2c29	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 Katayama Ikufumi, Inoue Kei-ichi, Arashida Yusuke, Wu Yang, Yang Hyunsoo, Inoue Taiki, Chiashi Shohei, Maruyama Shigeo, Nagao Tadaaki, Kitajima Masahiro, Takeda Jun	4. 巻 101
2. 論文標題 Ultrafast optical modulation of Dirac electrons in gated single-layer graphene	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 245408
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.101.245408	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 Kimura Kensuke, Morinaga Yuta, Imada Hiroshi, Katayama Ikufumi, Asakawa Kanta, Yoshioka Katsumasa, Kim Yousoo, Takeda Jun	4. 巻 8
2. 論文標題 Terahertz-Field-Driven Scanning Tunneling Luminescence Spectroscopy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Photonics	6. 最初と最後の頁 982 ~ 987
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsp Photonics.0c01755	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 Asakawa Kanta, Kim Dang-il, Yaguchi Shotaro, Tsujii Mikito, Yoshioka Katsumasa, Kaneshima Keisuke, Arashida Yusuke, Yoshida Shoji, Shigekawa Hidemi, Kuwahara Masashi, Katayama Ikufumi, Takeda Jun	4. 巻 117
2. 論文標題 Nanoscale phase change on Ge ₂ Sb ₂ Te ₅ thin films induced by optical near fields with photoassisted scanning tunneling microscope	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 211102 ~ 211102
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0032573	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8件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 I. Katayama, S. Bae, K. Matsumoto, M. Kitajima, K. Shudo, H. Raebiger, and J. Takeda,
2. 発表標題 Coherent Zone-Corner Acoustic Phonons in Transition Metal Dichalcogenide MoSe ₂
3. 学会等名 International Symposium on Novel maTerials and quantum Technologies (ISNTT 2021), (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 木村謙介、森永悠太、今田 裕、片山郁文、浅川寛太、吉岡克将、金 有洙、武田 淳
2. 発表標題 テラヘルツ電場駆動トンネル電子により誘起されるSTM発光の観測
3. 学会等名 日本物理学会2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 木村謙介、森永悠太、今田 裕、片山郁文、浅川寛太、吉岡克将、金 有洙、武田 淳
2. 発表標題 テラヘルツ電場駆動トンネル電子により誘起されるSTM発光の観測
3. 学会等名 日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉岡亮、篠原 康、岡本拓也、国橋要司、加藤景子、増子拓紀、関根佳明、日比野浩樹、片山郁文、武田 淳、小栗克弥
2. 発表標題 時間分解ARPESによるWS ₂ 光ドレスト状態の超高速バンドイメージング
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 片山郁文
2. 発表標題 テラヘルツ走査トンネル顕微鏡によるナノスケール・超高速電子制御
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 K. Kimura, Y. Morinaga, H. Imada, I. Katayama, K. Asakawa, K. Yoshioka, Y. Kim, J. Takeda
2. 発表標題 Investigation of Luminescence from a Localized Plasmon induced by THz-Field-Driven Tunneling Electrons
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 D. Kim, K. Asakawa, S. Yaguchi, M. Tsujii, K. Kaneshima, K. Yoshioka, Y. Arashida, S. Yoshida, H. Shigekawa, M. Kuwahara, I. Katayama, and J. Takeda
2. 発表標題 Nanoscale phase transition of Ge ₂ Sb ₂ Te ₅ induced by locally enhanced laser fields at a tunnel junction
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 A. Tomura, C. Ohae, K. Nakagawa, K. Minoshima, and M. Katsuragawa
2. 発表標題 Continuous synthesis of arbitrary optical waveforms on a sub-femtosecond timescale
3. 学会等名 CLEO-PR, Hybrid, Sapporo, Hokkaido, Japan (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

武田・片山・玉置・草場研究室 http://www.ultrafast.ynu.ac.jp/index.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 分 担 者	桂川 眞幸 (Katsuragawa Masayuki) (10251711)	電気通信大学・大学院情報理工学研究科・教授 (12612)	

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			
米国	Rice大学			