

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年5月17日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23654099

研究課題名（和文）原子位置分解能を有するテラヘルツ光分光

研究課題名（英文）Atomic spatial resolution spectroscopy in the THz spectral range

研究代表者

上原 洋一（UEHARA YOUICHI）

東北大学・電気通信研究所・教授

研究者番号：30184964

研究成果の概要（和文）：

THz 領域の STM 発光の検出の可能性を確認するため、実験的研究を行った。Sb₂Te₃ 試料-W 探針ギャップからの THz STM 発光の観測に成功した。発光励起源である STM 中の電子ビームが原子レベルまで収束されているので、この結果は原子レベルの位置分解能を有する THz 分光が可能になることを示す。

研究成果の概要（英文）：

In order to confirm whether STM light is detectable in the THz spectral range, experimental investigations have been carried out. Light emission from the Sb₂Te₃ sample -W tip gap of a STM was successfully detected in the THz spectral range. This result shows that spectroscopic investigations with atomic spatial resolution in the THz spectral range are indeed possible, because the tunneling electron beam in STM, which excites the STM light emission, is well focused up to the atomic level.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 I

キーワード：表面・界面、原子位置分解能、テラヘルツ分光

1. 研究開始当初の背景

(1) 可視域（周波数にして 10¹⁴Hz の領域）における走査トンネル顕微鏡の発光分光（以下、STM 発光分光）は、STM 探針から試料に向かって放出されるトンネル電子により励起される発光（STM 発光）を分析することにより、探針直下の物性情報を得る手法である。計測対象となる光の波長ではなく、トンネル電子の試料面内方向の広がりがこの手法の位置分解能を決定するため、原子位置分解能を有する光学的分光手法としてよく知られている。実際、可視域の STM 発光分光では、表面原子構造や個々の表面吸着原子・分子種の物性などが計測されていた。

(2) THz 領域（周波数にして 10¹²Hz の領域）の分光も近年非常に注目されている。たとえば、多くの物質の振動エネルギーがこの周波数領域にあるため、計測周波数を同調することにより、特定の物質のみに敏感な分光が可能になる。ただし、通常の光学的分光法では光の回折限界が位置分解能を波長程度に制限するため、一つひとつのナノ構造の THz 分光は不可能であった。しかし、THz 領域における STM 発光分光が可能になれば、個々の分子やナノ構造の THz 光による物性解析が可能になり、ナノテクノロジーやバイオテクノロジーの進展に大きなインパクトを与えるであろう。これが本研究計画を立案した動機である。

(3) しかし、簡単な評価により THz 領域の STM 発光の検出が極めて困難であることが容易にわかる。STM 発光は基本的にトンネル電子により励起された双極子からの放射であり、その放射効率は周波数 ω の 4 乗 (ω^4) に比例する。従って、可視域の STM 発光の強度が、経験的に、フォトン・カウンティング・レベルの強度であることと、可視域と THz 領域の周波数が 2 桁程度違っていることを考慮すると、THz 領域の STM 発光は決して計測されない程微弱であるという結論に至る。

2. 研究の目的

(1) THz 領域の STM 発光の計測が可能であることを実証することが目的である。

(2) 研究開始前の予備的な計算によれば、表面フォノン・ポラリトンのようなフォノンの集団運動からの放射は、THz 領域で高い放射効率を有することがわかっていた。

(3) 従って、フォノンを介した強い放射が期待される試料系を選択し、THz 領域の STM 発光の検出を目指すことが本研究計画の実施内容であった。

3. 研究の方法

(1) THz 領域での STM 発光を検出するためには、可視領域での計測を専門とする研究者から見た場合、3つの障害があると感じられる。すなわち、(a) ω^4 則に基づく低い放射効率、(b) 可視領域に比較して低い (光検出器の) 検出感度、(c) 光学アライメントの困難、の3つである。これらを解消することが研究の主要な中身であり、本研究での取り組みについて以下に述べる。

(2) (a)の低い放射効率の回避については、「2. 研究の目的の(2)」より、フォノンを介した発光が期待される試料系により可能であると判断した。物理的な理由は以下の通りである。図1(a)は電子トンネリングで励起される Au の表面プラズモン・ポラリトンの状態密度である。高い状態密度を持つ波数 ($k_{||}$) 領域は 10^6cm^{-1} 程度以下に位置していることがわかる。これは、より大きい波数を持つ表面プラズモン・ポラリトンは、フェルミ球内の電子を直接励起できるため減衰することによる。

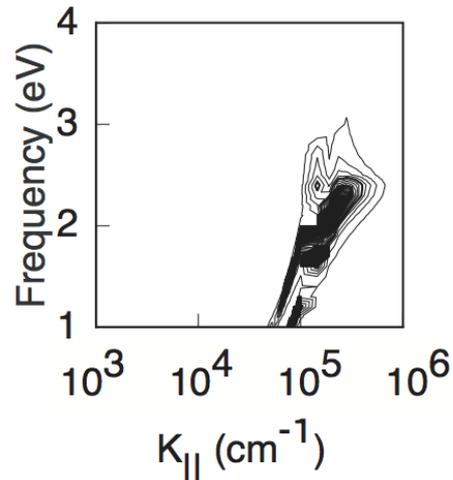


図1(a) Au の表面プラズモン・ポラリトンの状態密度

図1(b)は電子トンネリングにより励起される GaAs の表面フォノン・ポラリトンの状態密度である。図1(a)の場合と異なり、 10^6cm^{-1} 以上の波数領域でも高い状態密度を有することがわかる。従って、電子トンネリングにより励起される表面フォノン・ポラリトンの状態密度を波数空間で積分した数値 (総状態数) は表面プラズモン・ポラリトンの総状態数よりも著しく大きくなる。ただし、 10^7cm^{-1} の波数をもつ表面フォノン・ポラリトンから伝搬性の光が放出されることは通常ない。これは、該当表面フォノン・ポラリトンと (同じ周波数の) 伝搬光の間に極めて大きい波数不整合が存在するからである。しかし、この不整合を適切に解消できれば、可視域で観測される表面プラズモン・ポラリトンを介した発光の場合よりも放射効率が格段に改善されるはずである。STM 発光の場合、波数不整合の解消は先端が鋭利な探針の存在による波数空間での不確定性により「自動的に」なされる。

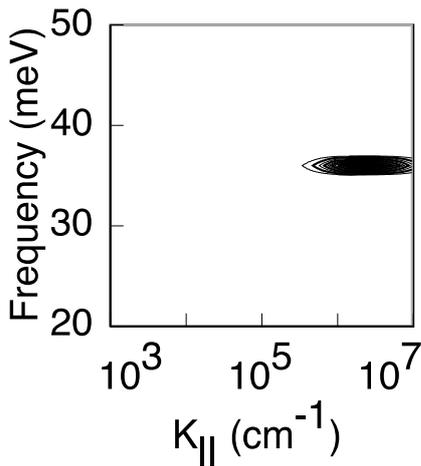


図 1 (b) GaAs の表面フォノン・ポラリトンの状態密度

(2) (b)の検出感度の問題は次のように考えられる。可視域での微弱光計測は光電子増倍管(か、同じ原理に基づく光マルチチャンネル・アナライザー)を用いた光子・カウンティング法や冷却 CCD カメラを用いて行われるのが通例である。光子・カウンティング法では、光電子増倍管の光電子面により一個の光子を一個の電子に変換し(このときの変換効率(量子効率)と呼ばれ、光電面の材質や光の波長に依存して数 10%から 1%かそれ以下に分布する)、それを電子増倍機構で 10^6 倍程度まで増倍することにより通常の電子回路で電流パルスとして認識できるようにしてから、パルス・カウント法で計数する。光子(フォトン)一つひとつの数を数え上げることが可能である。また、光電面の材質にもよるが、ダーク・カウントを数カウント毎秒以下にするのも難しくはない。このようなことにより、極めて微弱な光計測が可能になる。また、冷却された Si の CCD カメラは可視域で極めて高い量子効率(数 10%以上)をもつ。加えて、1ピクセル当たりのダーク信号(液体窒素冷却タイプの場合)1時間当たり 1 電子以下と極めて低い。さらに、各ピクセルから電荷を読み出すための A/D コンバーターは 1 電子の分解能と数電子以下の読み出しノイズの性能を有する。従って、冷却された CCD カメラを用いても微弱光計測が可能になる。何れの手法においても、可視域では光子数レベルの強度の光計測が可能になっている。一方、THz 領域では、光子・カウンティングに用いることのできる光電子増倍管や低ノイズ CCD 検出器は存在しない。THz 領域で高い感度を有する幾つかの革新的な試みがなされているが、本研究では、商業ベースで利用可能な範囲で最も高い感度と低雑音性を有する Si ボロメーター検出器を採用した。

(3) (c)の光学アライメントは可視域での計測を専門とする研究者には最も悩ましい問題であった。可視域でもそうであるが、STM 発光は基本的に微弱であるため、精度の高い光学系の軸調整を計測対象とする光信号を用いて行うことはできない。光学軸調整用の強い光を外部から導入して調整を行うことになる。THz 領域でも同様に考えた。すなわち、光学軸調整用の強い可視光を外部から導入して調整を行うことで、THz 領域でも軸調整が達成されるように考えた。可視光と THz 光の両方が透過する光学材を用いた集光レンズ等は何種類か市販されているが、問題は可視域と THz 域で屈折率が異なることである。この場合、可視光での光軸調整と THz 領域での光軸調整は異なってしまう。レンズではなく(このような問題の無い)ミラー光学系を用いる選択肢も検討したが、STM 発光のように基本的には無限に小さい領域からの発光計測には(光学軸の調整の難しさから)ミラー集光系は向いていないと判断した。本研究で採用したのは Tsurupica という商品名で販売されている光学材である。この材料の THz 領域での屈折率はヘリウム・ネオンレーザーの発振波長($\lambda = 632 \text{ nm}$)での屈折率と極めて類似している。従って、この材料を用いたレンズ集光系では、ヘリウム・ネオンレーザーでの光軸調整位置と THz 領域の光学調整位置は基本的に同じである。

(4) 研究計画調書の段階では大気中で動作する STM で実験を行う予定であった。しかし、THz 光発光実験を行う比較的大きいトンネル電流($\sim 10 \text{ nA}$)では STM を安定して動作させることが困難であったので(研究計画調書にも記載した「困難が発生した際の対処」に従い)真空中で動作する STM での実験に切り替えた。図 2 に本研究で構築した THz STM 発光計測系の写真を示す。

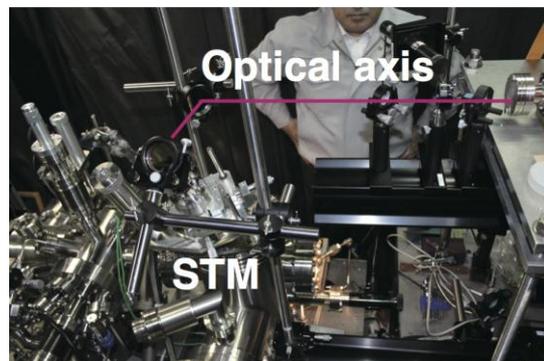


図 2 THz STM 発光計測系

真空中で動作する STM の採用に切り替えたため、THz 光の空気中の伝搬距離が当初の子

定よりかなり長くなった（10 cm 程度から約 1 m）。GaAs の表面フォノン・ポラリトンの周波数から期待される THz 光の光子エネルギーは約 38 meV (9.2 THz) であり、空気中の水の吸収効果が最も強くなる周波数領域に位置する。このため、別の実験から THz 領域で強いフォノン・ベースの発光が期待される Sb_2Te_3 を試料系とすることにした。試料の Sb_2Te_3 薄膜は研究分担者の桑原正史氏により作製・供給された。写真を図 3 に示す。

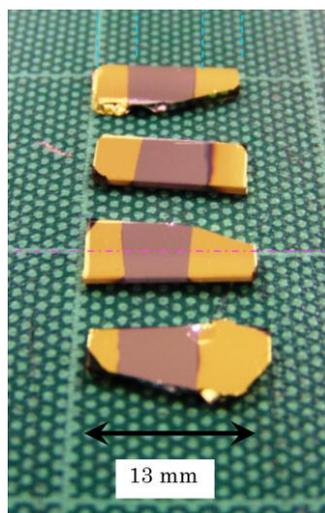


図 3 試料 黄色部分は電気コンタクトのための金蒸着膜

Sb_2Te_3 は石英基板上にスパッター法で堆積され、その後 200°C のアルゴン雰囲気中でアニールされた。この結果、結晶化した Sb_2Te_3 薄膜が試料となっている。

(5) (3) に述べたように、光学系の材料には Tsurupica 材が選択されたが、その耐熱温度は 100 °C 以下であり、超高真空への到達に必要なベーキングを行うことはできない。このため、図 2 の真空チェンバー自体は超高真空に到達する性能を有するが、高真空環境下 ($\sim 10^{-7}\text{mb}$) で実験を行った。

(6) 図 4 は本研究予算で購入したボロメーターの断面図である。クライオスタットは二重冷却構造となっており、外側のデュアー（図 4 中、Outer tank）の寒剤（液体窒素）を補充することにより、長時間にわたりボロメーター・センサー部を低温に保つことが可能な構造になっている。デュアーの光入射口（図 4 中、Light input）には可視カットフィルターが置かれている。本研究で選択したフィルターの透過特性を図 5 に示す。可視から赤外域の光はカットされる特性となっている。

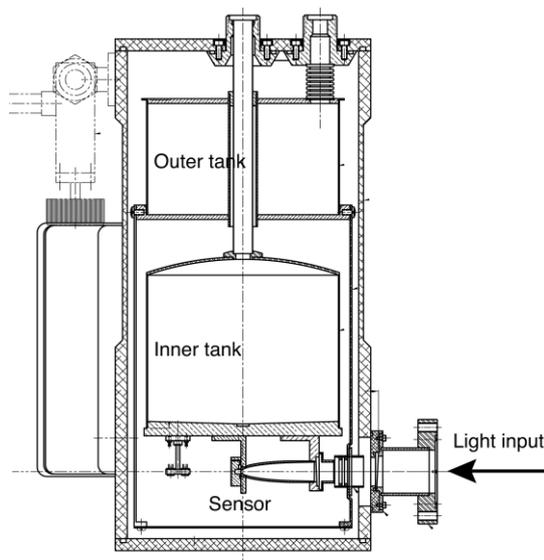


図 4 ボロメーターの断面図

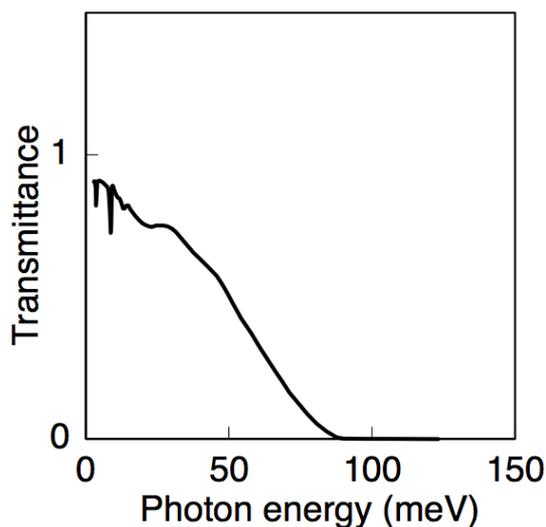


図 5 可視カットフィルター

(7) 図 6 は構築した光学系の概略を表す。STM 試料-探針ギャップから放出された発光は焦点距離 30mm の非球面レンズにより平行ビームに変換され、光学窓（直径 20 mm、厚さ 2 mm）を通して大気中に取り出される。2 枚の Au コートレンズにより平凸レンズ（焦点距離 200 mm）に誘導され、(6) に記したボロメーター・センサー上に集光される。図 6 から判るように、本検出系には、フィルターの透過特性を除いて、分光機能は備わっていない。THz 光の検出の有無は、ボロメーターの出力強度のトンネル電流依存性から判断した。すなわち、トンネル電流に追従してボロメーターからの信号強度が上昇すれば、THz 光が検出されたと判断する。可視光および赤外光からのボロメーター信号への寄与は図 5 に示す特性を有するフィルターにより取り除かれるはずであるが、完全

を期するため、発光計測システムは暗室の中に収めた。この結果、測定環境中の可視光強度は、光電子増倍管で計測した場合、数カウント毎秒程度以下であった。

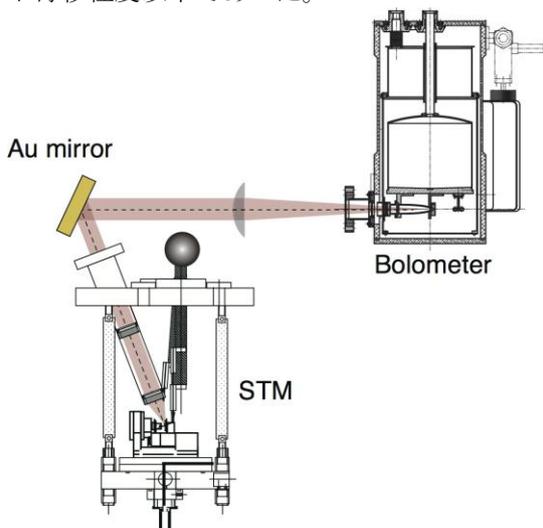


図6 集光光学系

(8) 図7は採用したボロメーターの周波数依存性である。500 Hz 程度までの周波数応答性を有することがわかる。この特性を利用して、THz STM 発光の計測はロックイン・アンプを用いて行うこととした。すなわち、ロックインアンプから参照用として出力される 500 Hz の電圧を、STM コントローラ中で直流電圧に重畳し、STM の探針-試料間バイアス電圧とした。ボロメーターからの出力信号の中で 500 Hz の信号のみをロックインアンプで計測した。

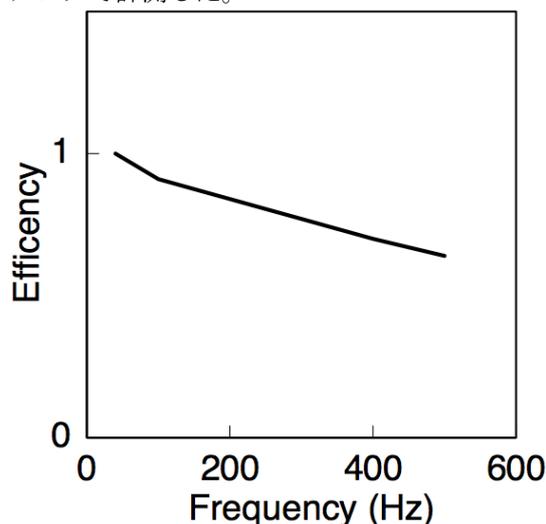


図7 ボロメーターの周波数特性

4. 研究成果

(1) 上述の実験方法に述べたような実験系を構築し、THz STM の検出実験を実施した。結果の1例を図8に示す。

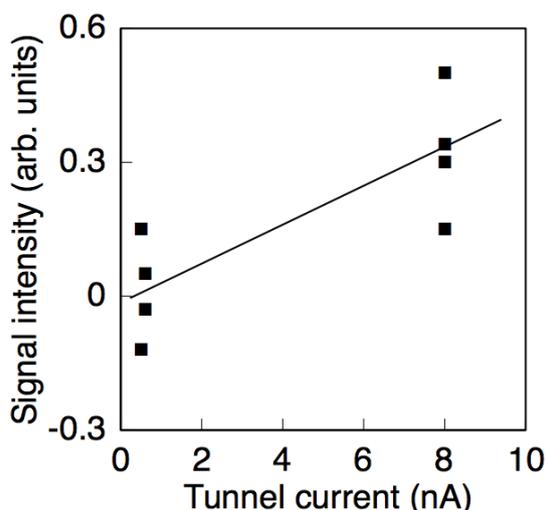


図8 ボロメーター出力のトンネル電流依存性

試料はすでに述べたように Sb_2Te_3 薄膜であり、探針は W である。試料-探針ギャップに印加する直流電圧を 2.0 V とし、そこに振幅 0.5 V の正弦波 (周波数 500 Hz) を参照電圧として重畳した。ロックインアンプの出力を STM 電流が 0.5 nA と 8.0 nA に設定したときの出力を読み取ったのが図8である。計測は、トンネル電流を 0.5 nA と 8.0 nA の間で交互に切り替えながら行った。信号のノイズは高いが、明らかに 8.0 nA の方が高い値を示している。この結果は、THz STM 発光の計測が可能であることを示し、計画調書に記載した所期の目的は達成されたと考える。

(2) Sb_2Te_3 の当該周波数 (すなわち、図5に示す本実験で用いたフィルターが有限の透過率を示す周波数領域) での誘電関数は全く知られていないが、共同研究者により計測された光子エネルギー 100 meV より高エネルギー側の特性 (未発表) から判断すると、表面フォノン・ポラリトンの存在条件 (誘電関数 $\epsilon(\omega) \sim -1$) を該当周波数で満たしていることは考えにくい。実際、 Sb_2Te_3 は p 型のナローギャップ半導体であるというのが定説であり、一定レベルの自由キャリア (ある文献によれば 10^{20} cm^{-3} 程度) が存在すると考えるのが妥当である。そうであれば、このキャリアに起因する誘電関数も重畳するというのが根拠である。むしろ、単純に試料に打ち込まれたトンネル電子が緩和していく過程で赤外活性のフォノンを励起し、そのフォノンから、探針の助けを得て、THz 光が放射されていると考えるのが自然である。文献によれば、 Sb_2Te_3 の赤外活性モードは幾つか知られているが、8.3 meV, 13.3 meV, 18.0 meV の3つが強い。中でも、8.3 meV のモードが強い。何れも窓の透過域内に含まれる。

(3) 上述の予測を確かめるためには分光を行う必要がある。しかし、本研究で用いることの出来たシステムには分光機能は（フィルターを除き）含まれておらず、発光周波数の確認は課題として残った。

(4) どの程度の発光効率（発光強度）が得られているかも大変興味があり、決定すべき重要な事項である。しかし、以下の理由により、この点も課題として残っている：すでに述べたように、ロックイン検出系の採用により、検出感度は格段に向上したと思われるが、検出信号と THz 光強度の関係付け（信号の較正）には課題を残すことになった。すなわち、STM 発光を励起するのはトンネル電子であり、発光強度はトンネル電流に比例すると考えられる。一方、電子トンネル特性の非線形性により、トンネル電流は、バイアス電圧に必ずしも比例しない。このため、探針-試料バイアス電圧に重畳した電圧は正弦波であるが、トンネル電流の波形は単純な正弦波ではなくなる。加えて、計測されたトンネル電流には試料-探針ギャップの電気的な不安定性に起因するノイズも重畳した。このような背景から信号の較正は課題として残ることになった。

(5) ①研究計画調書では、クレッチマン配置となるようプリズム上に薄膜試料を配置すると、プリズム側に放射される発光は、(図6の配置の場合のように) 探針側に放射される発光よりも格段に増強されるという理論予測に基づき、プリズム結合型の STM 発光についても記載した。しかし、図6の配置で THz STM 発光が計測されたことと、利用可能なプリズム結合型 STM 発光システムは大気中での動作に限られるという2つの理由により実施しなかった。しかし、電子トンネル励起の THz 光光源の開発の観点からは、極めて有用な配置である。

②可視域での（クレッチマン配置の）プリズムが果たす機能は、屈折率分だけプリズム中を伝搬する光の波数を大きくして、(例えば、図1(a)に示すような状態密度特性を有する) 表面プラズモン・ポラリトンとの結合を可能にするという点にあった。フォノンを利用した発光においては、発光に寄与するフォノンの波数領域が表面プラズモン・ポラリトンの波数領域よりも格段に大きいため、同様の効果は期待できない。波数不整合の解消をプリズム以外の機構により行い、そこからの放射をプリズムで増強することが適切である。

③不整合の解消にナノサイズの試料表面・界面粗さを用いることを考えた。このため、表面・界面粗さを考慮する電磁気学的理論の構築と数値解析を実験と並行して行い、論文と

投稿もしくは投稿中である。(Y. Uehara, Theory of attenuated total reflection including effects of roughness.)

(6) 幾つかの極めて重要な課題は残っているが、THz STM 発光が観測可能かどうかという点に関しては、所期の目論み通り「可能である」との結果が得られた。これは「1. 背景の(3)」で述べた困難さを考慮すれば画期的な成果であると考ええる。なお、震災による実験実施予定の遅延も若干影響し、成果発表がなされていない(特に THz STM 発光の成果)のは反省事項としてのこる。早急に結果を纏め、成果として発表を行う所存である。

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1件)

① W. Iida, J. Ahamed, S. Katano, and Y. Uehara, Mechanism of Prism-Coupled Scanning Tunneling Microscope Light Emission, Jpn. J. Applied Phys., 査読有り, 50, 2011, 095201.

[学会発表] (計0件)

[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]

該当無し

6. 研究組織

(1) 研究代表者

上原 洋一 (UEHARA YOICHI)

東北大学・電気通信研究所・教授

研究者番号：30184964

(2) 研究分担者

桑原 正史 (KUWAHARA MASASHI)

独立行政法人産業技術総合研究所光技術部

門・主任研究員

研究者番号：60356954

鈴木 哲 (SUZUKI TETSU)

仙台高等専門学校情報通信工学科・教授

研究者番号：90171230

(3) 連携研究者

該当者無し