

科学研究費助成事業（基盤研究（S））公表用資料 〔令和4（2022）年度 中間評価用〕

令和4年3月31日現在

研究期間：2020年度～2024年度
課題番号：20H05662
研究課題名：位相制御近接場によるハイブリッド極限時空間分光の開拓

研究代表者氏名（ローマ字）：武田 淳（TAKEDA Jun）
所属研究機関・部局・職：横浜国立大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：60202165

研究の概要：

本研究では、フェムト秒かつナノスケールで単分子や半導体表面のダイナミクスを追跡できる極限時空間分光を開拓する。これまでに、位相制御テラヘルツ走査トンネル顕微鏡（THz-STM）とSTM発光分光を組み合わせたTHz-STM発光分光手法を開発し、ナノスケールで局在プラズモン発光を高感度検出した。また、単一サイクル中赤外STMを開発し、近接場評価方法を確立しその動作実証を行った。

研究分野：ナノ材料科学、光物性、表面物理、テラヘルツ科学

キーワード：位相制御、テラヘルツ、近接場分光、単分子分光

1. 研究開始当初の背景

極限的な時空間で電子状態や帯電状態を精密制御し、物質の構造や機能を実空間・実時間で自在に操作することは、ナノ科学、材料科学分野にとって最重要課題の1つである。しかしながら、時間分解能を追求する超高速レーザー分光技術は光の回折限界のため空間分解能が低く、原子スケールの空間分解能を有する走査プローブ顕微鏡技術は時間分解能が低いという難点を持つ。ナノデバイスの動作や光化学反応・生体反応のエネルギー変換に関して本質的に重要である1 nmスケール領域で起こる励起ダイナミクスを調べる技術 - 極限時空間分光 - の開拓は、したがって、レーザー分光技術と顕微鏡技術の狭間にある自然科学に残された未開拓の研究領域である。

2. 研究の目的

本研究では、原子スケールの空間分解能とフェムト秒の時間分解能でトンネル電流及び発光を検出できる位相制御THz-STM発光分光技術及び中赤外（MIR）近接場によるMIR-STMを開発し、両者を複合した位相制御近接場によるハイブリッド極限時空間分光技術を開拓する。そして、THz～MIRの周波数帯域において、単分子（フタロシアニン（Pc）、ペリレンテトラカルボン酸二無水物（PTCDA）など）や半導体表面（フラーレン薄膜、遷移金属カルコゲナイド、トポロジカル絶縁体、相変化物質など）を対象に、極限の時空間で多様な物性を操作・制御し、表面・界面や単一分子で生じる局所的な反応ダイナミクスを直接分光学的に追跡する方法論を開拓する。

3. 研究の方法

代表者グループが持つTHz位相シフタを用いた位相制御THz-STM・近接場生成技術と理研グループが持つトンネル電流が誘起する微弱な発光を検出するSTM発光分光技術を組み合わせ、位相制御THz-STM発光分光技術を開発する。更に、代表者及び筑波大グループが持つ超高速レーザー分光技術を結集し、高強度フェムト秒レーザーを用いた差周波発生により位相安定なMIRパルスを生成し、MIR近接場を用いたMIR-STMを開発する。前者においては、探針・金属試料間に生じる局在プラズモン発光をナノスケールで検出し、この分光手法の動作実証を行う。次に、PcやPTCDAをモデル分子として、THz近接場誘起のトンネル分光を行い通常のSTMを用いたトンネル分光と比較する。そして、フェムト秒かつナノスケールの極限時空間において単分子発光ダイナミクスの検出を行う。後者においては、半導体やトポロジカル絶縁体表面を対象に、予め近赤外光パルスによって試料内に励起された電子をトンネル電流とし、MIRパルスでプローブすることでこの分光手法の動作実証を行う。また、2波長（近赤外及びMIRパルス）をトンネル接合部に照射することで、光電子放出によるMIR近接場波形計測技術を確立する。最終的には、半導体表面や電極界面において、電荷注入や振動状態の直接励振による表面・界面光反応ダイナミクスをナノスケールで追跡する。

4. これまでの成果

①位相制御THz-STM発光分光技術の開発

高強度高繰り返しフェムト秒レーザー、THz位相シフタ、強誘電体プリズムを組み合わせた位相制御THz発生系を理研内に構築した。発生したTHz波を真空チャンバー内のSTMトンネル接合部に照射し、探針・試料（Ag(111)表面）間に形成される局在プラズモンからのTHz誘起プラズモン発光をチャンバー外部に設置した分光器で高感度検出した。

②MIR-STMの開発

OPCPA (Optical Parametric Chirped-Pulse Amplification) レーザーを GaSe 非線形結晶に集光し、差周波過程により単一サイクルの MIR パルスを発生させた。MIR パルスと近赤外パルスをチャンバー内の Pt/Ir 探針・HOPG 試料トンネル接合部に照射し、光電子放出による MIR 近接場波形計測を行った。近赤外光により励起された光子に由来する電流の MIR 電場による変調の様子から MIR 近接場波形を再構築した。

③位相制御 THz-STMによる局在プラズモン・単分子発光計測

①で構築した位相制御 THz-STM を活用し、THz 近接場による電子の非弾性トンネリングにより生じた局在プラズモン発光をナノスケールの空間分解能で検出した。

④光アシスト STMによるナノスケール相変化の計測

横浜国大・筑波大内に構築した位相制御 THz-STM のトンネル接合部に近赤外光パルスを導入し、その光電場増強により、相変化物質 ($\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$) においてこれまで最小の $5 \times 5 \text{ nm}^2$ の相変化誘起に成功した。

⑤位相制御 THz(MIR)-STMによる固体表面・界面キャリアダイナミクスの計測

位相制御した THz パルスを STM に導入し、有機薄膜 (フラーレン多重膜) に光注入した電子の超高速運動をプローブした。

⑥位相制御 THz 波を用いた新規分光技術開発と磁気材料・熱電材料への応用

ライス大との共同研究により、本課題で開発した THz 波の位相制御技術を強磁場パルス発生技術と組み合わせることにより、強磁場下で動作するシングルショット THz 分光装置を構築した。構築した装置により、磁気材料のマグノン間の結合強度の制御及び熱電材料のソフトフォノンモードの磁場制御を行った。

5. 今後の計画

これまでの研究成果により、参画する 3 研究機関に位相制御 THz-STM が設置された。また、筑波大学内に MIR-STM が設置され、MIR 近接場評価手法が確立した。今後は、開拓した極限的時空間分光手法を活用し、多様な物質において、固体表面・界面や単一分子で生じる局所的反応ダイナミクスを計測する。理研においては、主に単一分子発光ダイナミクスの検出を目指す。筑波大においては、有機薄膜や単層遷移金属カルコゲナイド等の表面・界面で生じるキャリアダイナミクスを追跡する。横浜国大においては、相変化物質を中心に位相制御した電場増強近接場によるナノスケール相変化計測を行う。

6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

- (1) Baydin, F. G. G. Hernandez, M. Rodriguez-Vega, A. K. Okazaki, F. Tay, G. T. Noe II, I. Katayama, J. Takeda, H. Nojiri, P. H. O. Rappl, E. Abramof, G. A. Fiete, and J. Kono, "Magnetic Control of Soft Chiral Phonons in PbTe", *Phys. Rev. Lett.* 128, 075901: pp. 1-6 (2022). (査読有) (doi: 0.1103/PhysRevLett.128.075901)
- (2) T. Makihara, K. Hayashida, G. T. Noe II, X. Li, N. M. Peraca, X. Ma, Z. Jin, W. Ren, G. Ma, I. Katayama, J. Takeda, H. Nojiri, D. Turchinovich, S. Cao, M. Bamba, and J. Kono, "Ultrastrong Magnon-Magnon Coupling Dominated by Antiresonant Interactions", *Nature Commun.* 12, 3115: pp. 1-9 (2021). (査読有) (doi: 10.1038/s41467-021-23159-z)
- (3) 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). (査読有) (doi: 10.35848/1347-4065/ac2c29)
- (4) Y. Arashida, T. Suzuki, S. Nara, I. Katayama, Y. Minami, S. Shindo, Y. Sutou, T. Saiki, and J. Takeda, "Observation of Ultrafast Amorphization Dynamics in GeCu_2Te_3 Thin Films Using Echelon-Based Single-Shot Transient Absorbance Spectroscopy", *Appl. Phys. Lett.* 119, 061102: pp. 1-4 (2021). (査読有) (doi: 10.1063/5.0052872)
- (5) J. Takeda and I. Katayama, "Waveform Sampling on an Atomic Scale", *Nature Photon.* 15, pp. 70-71 (2021). (査読有) (独グループの研究に対する News & Views) (doi: 0.1038/s41566-020-00753-z)
- (6) S. Yoshida, Y. Arashida, H. Hirori, T. Tachizaki, A. Taninaka, H. Ueno, O. Takeuchi, and H. Shigekawa, "Terahertz Scanning Tunneling Microscopy for Visualizing Ultrafast Electron Motion in Nanoscale Potential Variations", *ASC Photon.* 8, pp. 315-323 (2021). (査読有) (doi: 10.1021/acsp Photonics.0c01572)
- (7) 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). (査読有) (doi: 10.1021/acsp Photonics.0c01755) (**Cover に採択**)
- (8) 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 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ Thin Films Induced by Optical Near Fields with Photoassisted Scanning Tunneling Microscope", *Appl. Phys. Lett.* 117, 211102: pp. 1-5 (2020). (査読有) (doi: 10.1063/5.0032573)

7. ホームページ等

<http://www.ultrafast.ynu.ac.jp/> ; https://www.riken.jp/research/labs/chief/surf_interf/ ; <https://dora.bk.tsukuba.ac.jp/>