

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 15 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26610078

研究課題名(和文) テラヘルツSTM発光分光へのピコ秒時間分解能の付与

研究課題名(英文) THz STM light emission spectroscopy with ps temporal resolution

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

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)：THz域でのSTM発光分光法にピコ秒の時間分解能を与えるために本研究を実施した。以前の可視域での研究から、ピコ秒パルス光をSTMの試料-探針ギャップに照射することによりピコ秒の時間分解能がSTM発光分光に付与できることがわかっている。STM中の電子トンネルによりTHz発光も励起されるので、照射されたギャップからのTHz光が観測されるかどうかの確認がなすべきことである。STM発光自身と検出器の両方の感度が可視域に比べTHz域では低いので、この確認は容易ではない。THz STM発光の効率改善のための理論計算を行い、その知見に基づき実験を行い、求めているTHz STM発光の観測に成功した。

研究成果の概要(英文)：In order to provide ps temporal resolution for STM light emission spectroscopy in the THz spectral range (i.e., THz STM light emission spectroscopy), this research has been carried out. From previous investigations in the visible spectral range, it was known that ps temporal resolution can be provided for STM light emission spectroscopy by illuminating the tip-sample gap with ps laser pulses. Since THz light is also excited by electron tunneling in the STM, what should be performed is to confirm whether THz STM light emission from the illuminated gap is detected. However, this is not easy task, because efficiencies of both STM light emission itself and optical detectors are lower in the THz spectral range than in the visible spectral range. We performed theoretical investigations to improve STM light emission efficiency in the THz spectral range. On the basis of this knowledge, we performed experiments, and succeeded in detecting the targeting THz STM light emission.

研究分野：表面物性

キーワード：THz STM発光 ピコ秒時間分解能

## 1. 研究開始当初の背景

テラヘルツ (THz) 領域での分光は極めて有用な計測手法として良く認識され、活発に研究がされている。例えば、分子振動や固体振動 (フォノン) の振動エネルギーは物質依存性が強いことから材料の指紋ともよばれ、その計測技術 (振動分光) は材料基礎物性から生命科学の広範囲にわたる学問分野で必要不可欠なものとなっている。多くの材料の振動エネルギーは THz 領域にあるため、THz 分光もこの目的に活用されている。

時間分解能や位置分解能は計測手法の性能を決める重要な指標である。現在の THz 分光では、ピコ秒 (ps) やそれより高い高い時間分解能が達成されている。このレベルの時間分解能があれば、分子振動やフォノンのダイナミクスを実時間領域で研究することが可能になる。一方、位置分解能は、光の回折の影響を受けるため、通常の光学系では波長程度に制限される (回折限界)。この回折限界による位置分解能の制限は近接場光学系の利用によりある程度回避されるが、それでもマイクロメートル ( $\mu\text{m}$ ) よりも悪い領域に留まっているのが現状である。従って、ナノメートルサイズの個々の固体微細構造や分子の解析への適用は制限されている。

走査型トンネル顕微鏡 (STM) は高い位置分解能で個々のナノ構造や分子の有する様々な物性を計測する手法を提供してきた。例えば、1998年に米国の W. Ho らは STM の非弾性トンネル分光 (IETS) により原子位置分解能を有する振動分光が可能であることを示した。しかし、IETS ようにトンネル電流の計測に基づく計測では時間分解能に関して非常に限られた能力しか持ち得ない。STM で用いられるトンネル電流は nA 領域かそれ以下であるので、その計測には高い利得 (例えば、電圧電流比  $V/I = 10^8$ ) の増幅器が必要である。一般に増幅器の周波数帯域は利得により制限され、この場合に期待される時間分解能はマイクロ秒からミリ秒程度である。分子振動や固体フォノンの寿命時間はピコ秒の時間領域にあるため、それらのダイナミクスを研究するには不十分な時間分解能である。

以上のように、電気的な計測では「計測すべき電流の大きさ」が「得られる時間分解能」を制限する。一方、光計測においては、一般に、「計測すべき光の強度」が「達成され得る時間分解能」を制限することはない。例えばフォトンカウンティング・レベルの微弱光であっても (適切な方法において) ピコ秒やフェムト秒の時間分解能が得られる。従って、IETS のような電流計測に基づく手法ではなく、光計測に基づく手法であれば、原理的には高い時間分解能が期待される。

STM 発光は、STM の探針 - 試料間の電子トンネルにより励起される発光である (図 1 参照)。一種の光学計測法であるが、発光の励起が原子サイズにまで収束されたトンネル電子ビームによりなされるため、計測法としての位

置分解能は光の回折限界の影響を受けない特徴があり、STM 自身と同程度の高い位置分解能が得られている。さらに最近、STM 発光とポンプ - プロブレーザー分光を組み合わせた手法 (以下、ポンプ - プロブ STM 発光) により、可視域の STM 発光分光でピコ秒の時間分解能が得られている。従って、STM 発光分光により「STM 自身と同程度の位置分解能とピコ秒の時間分解能を併せ持つ THz 光学分光法の実現」が期待される。

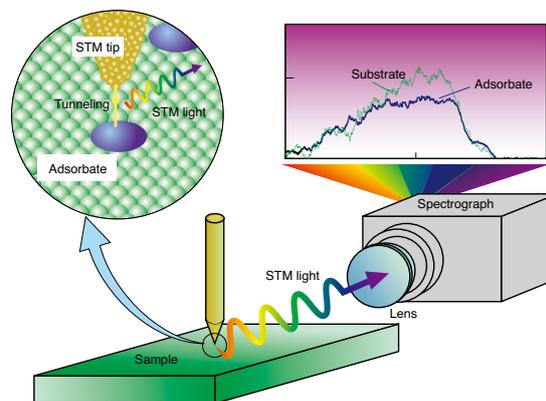


図 1 STM 発光分光の概略図。探針をナノ構造上に固定し、発光スペクトルを計測する。スペクトルの解析から、ナノ構造の物性を決定する。

## 2. 研究の目的

本研究計画の目的は「THz 領域の STM 発光 (THz STM 発光) にピコ秒の時間分解能を付与」することにある。THz STM 発光が観測可能であることは平成 23 ~ 24 年度に実施した挑戦的萌芽研究 (研究課題名: 原子位置分解能を有するテラヘルツ光分光、課題番号: 23654099、代表 上原洋一) で確認されている。

本研究計画では、この成果をさらに発展させ、THz STM 発光にピコ秒の時間分解能を付加することに挑戦した。言い換えれば、STM の位置分解能とピコ秒の時間分解能を有する THz 分光法の実現を試みた。すなわち、一つひとつの分子やナノ構造を識別した上で、それらの構造個々の高速なダイナミクスを実時間領域で研究することを可能にする THz 分光の開発を目指した。

## 3. 研究の方法

### 3-1 理論解析

#### 3-1-1 目的

STM 発光には複数の発光機構が知られているが、材料を選ばずに機能する非弾性トンネル機構による発光を含め、何れも「試料 - 探針ギャップで励起された電流源からの電磁放射」である。トンネル電子が励起する電流源のパワースペクトルを  $|I(\omega)|^2$  とすると (ここで、 $\omega$  は角周波数)、STM 発光スペクトル  $S(\omega)$  は次のように表される:

$$S(\omega) = A(\omega)|I(\omega)|^2 \quad (1)$$

ここで、 $A(\omega)$  はアンテナ因子と呼ばれ、電子トンネルにより励起された電流源からの双極子放射効率を表す。アンテナ因子は  $\omega$  の 2 乗に比例する因子をもつ。

STM 発光は nA 領域の微弱トンネル電流で励起されるため、可視域でも基本的に微弱（フォトンカウンティング・レベル）である。従って、可視域で観測される STM 発光強度をアンテナ因子中の  $\omega^2$  でスケールリングをすると、THz 域での STM 発光は観測出来ないという結論に至る。

実際には、 $Sb_2Te_3$  を試料として、THz STM 発光が観測されている。このことは、 $\omega^2$  因子による発光効率の低下が何らかの機構により補償されていることを意味する。この機構の解明を目的として、アンテナ因子の理論計算を行った。試料系には、可視域でのプラズモン共鳴により可視域で強い STM 発光を示す材料 (Au)、THz 域にプラズモン共鳴を有する材料 ( $TiO_2$ )、可視、THz の両方の周波数領域でプラズモン共鳴を持たない材料 (Si) を取り上げた。探針材質は W に固定した。

### 3-1-2 計算手法

$|I(\omega)|^2 = 1$  に対する STM 発光スペクトル  $S(\omega)$  を計算することにより、アンテナ因子  $A(\omega)$  が得られる。 $A(\omega)$  を探針曲率半径  $a$  の関数として求めた。STM 発光スペクトルの理論計算には (STM 発光の) 誘電関数理論がよく用いられるが、探針先端曲率半径に対する依存性を正確に計算するために、本研究では有限差分時間領域法 (FDTD 法) を用いた。

図 2 に計算に用いたモデルを示す。探針は曲率半径  $a$  の球で近似した。反射が起きない壁 (完全整合壁、Perfectly matched layer) で囲まれた局所領域での放射電磁場を計算し、近接場-遠方場変換により、遠方場 (Far-field すなわち STM 発光) を計算した。計算に必要な誘電関数は文献より得た。

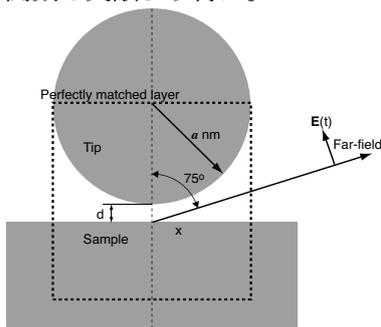


図 2 理論計算のためのモデル。

## 3-2 ピコ秒レーザーパルス照射下での THz STM 発光計測

### 3-2-1 概要

図 3 はピコ秒パルスで照射された STM の試料-探針ギャップから放出される (THz STM 発光ではなく) 「可視 STM 発光」をストリークカメラで計測した結果である (本研究計画実施以前の成果)。入射レーザーパルスと同期したパルス状の STM 発光が放射されていることがわかる。この発光は、ピコ秒パルスによりパ

ルス化された非弾性電子トンネルにより励起されている。非弾性トンネルは可視 STM 発光だけではなく、THz STM 発光も励起できる。従って、本研究の目的「THz STM 発光にピコ秒の時間分解能を付与すること」の達成の判断は「ピコ秒レーザーパルスを照射した試料-探針ギャップから放射される THz STM 発光の検出」でなされる。

### 3-2-2 実験システム

本研究計画に使用した実験システムの概略図を図 4 に示す。STM はロードロックが設備された超高真空仕様の真空槽内に置かれている。パルスレーザー光源にはモードロック・チタンサファイアレーザー (パルス幅 2ps 以下、繰り返し周波数 80MHz) を用いた。ポンプ-プローブ分光のためのパルス生成のために光遅延回路 (図 4 の破線で囲われた部分) を本研究計画で準備した。単一レーザーパルス列 (もしくは、ポンプパルスとプローブパルスからなるパルス列) を STM の試料-探針ギャップに照射する。ギャップから放出される光は集光レンズ、ミラーからなる光学系を経て光検出器 (4.2K で動作する Si ボロメーター) に到達する。ボ

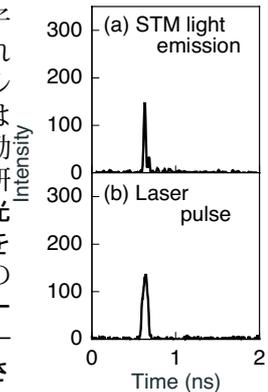


図 3 (a) STM 発光の時間依存性。(b) レーザーパルスの時間依存性。

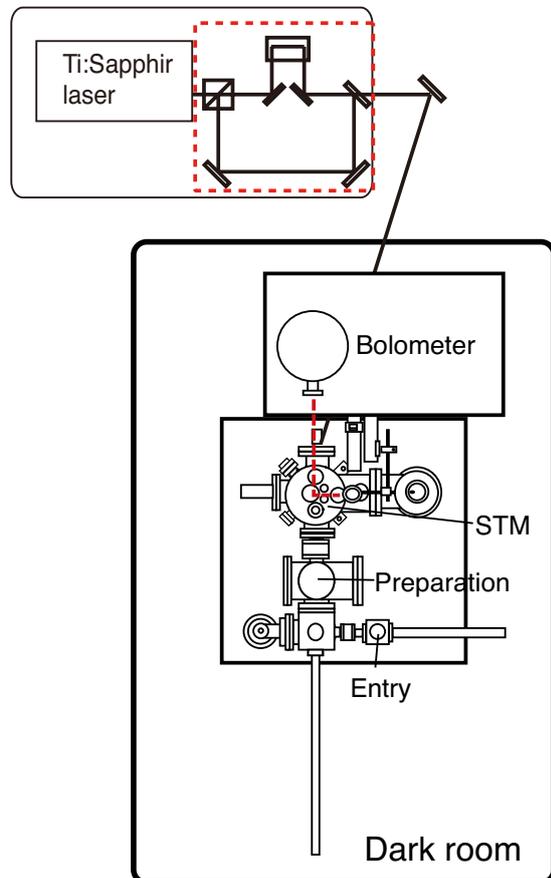


図 4 実験系

ロメーターの入射口には遮断数波数が 20THz の短波長カットフィルター（可視光をカットするフィルター）が装着されているので、THz 域以外の周波数域の光がボロメーターからの信号出力に寄与することはない。

ボロメーターの信号出力をロックインアンプで検出するために、（ロックインアンプから出力される）正弦波を STM のバイアス電圧に重畳し、トンネル電流に変調を加えた。この結果、トンネル電流励起発光（STM 発光）も変調され、それをボロメーターで検出した。

試料にはすでに THz STM 発光が観測されているカルコゲン合金 ( $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ) を用いた。試料の作製は研究分担者によりなされた。

## 4. 研究成果

### 4-1 理論解析の結果

可視域で最も効率的な（すなわち、単位トンネル電流当たりの STM 発光強度が強い）非弾性トンネル励起の発光を示す材料は Au である。図 5 (a) は  $a=50 \text{ nm}$  の時の (Au の) STM 発光スペクトル（誘電関数理論で計算）である。光子エネルギー 2 eV 近傍のピークは Au のプラズモン共鳴による。 $(a=50 \text{ nm})$  に対するこのピーク値で規格化した「規格化アンテナ因子 (Normalized antenna factor)」の  $a$  依存性を図 5 (b) に示す。曲率半径の増加に伴い、アンテナ因子が単調に減少していることがわかる。すなわち、Au 試料において可視域で最も強い STM 発光は  $50 \text{ nm}$  の先端曲率半径を有する探針で得られる。

図 6 (a) は (Au の) THz 域のアンテナ因子である。可視域（図 5 (a)）と異なり、スペクトル中には共鳴特性は見られず、低光子エネルギー側に向かって近似的に  $\omega^2$  に従い単調に低下する。また、 $a=50 \text{ nm}$  での規格化アンテナ因子は可視域に比べ非常に小さいこともわかる。しかし、可視域の場合と異なり、曲率半径の増大に伴いアンテナ因子は増大する。 $a=1500 \text{ nm}$  近傍では「可視域でのアンテナ因子（つまり  $a=50 \text{ nm}$  でのアンテナ因子）」とほぼ同程度のアンテナ因子を示すようになることがわかる。

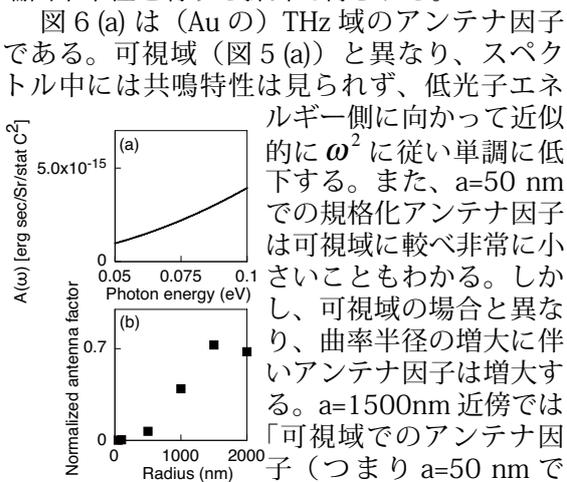


図 5 (a)  $a=50 \text{ nm}$  の時のアンテナ因子の周波数依存性。(b) アンテナ因子の  $a$  依存性。

図 6 (a)  $a=50 \text{ nm}$  の時のアンテナ因子の周波数依存性。(b) アンテナ因子の  $a$  依存性。

ある。Au の場合（図 6 (a)）と異なり、スペクトル中に共鳴特性が見られる。発光スペクトルのピーク位置でのアンテナ因子の  $a$  依存性を図 7 (b) に示す。Au の場合と同様に、 $a=1500 \text{ nm}$  近傍でアンテナ因子は「可視域での Au のアンテナ因子の最大値とほぼ同程度のアンテナ因子を示すようになることがわかる。

Si の場合は、定性的には、図 6 と同様の特性を示すが（計算結果は示されていない）、アンテナ因子は Au や  $\text{TiO}_2$  のそれよりも 2 桁程度小さくなった。THz 域の STM が得られている  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  の THz 域でのアンテナ因子（計算結果は示されていない）は Au および  $\text{TiO}_2$  と同程度であった。

以上から  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  は比較的強い THz STM 発光を示すことがわかったので、実験はこの試料系で行った。

### 4-2 実験結果

本研究で取り扱うような微弱な THz 光計測においては、壁等の環境物質からの黒体放射光は無視することが出来ない背景光になる。すなわち、ロックインアンプを用いての計測であっても、この背景光は計測すべき信号に比べ無視出来ない程度の信号をもたらす。STM 発光による信号と背景光による信号を識別するために、図 8 に示すようなトンネル電流モード下で

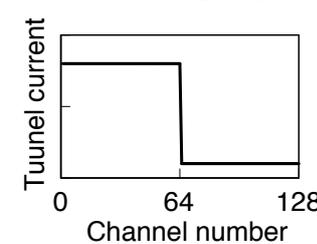


図 8 THz STM 発光計測時の STM のトンネル電流のチャンネル数依存。

のボロメーター出力を計測した：128 チャンネル（1 チャンネルは約 1 秒に相当）の計測時間の前半の 64 チャンネルでのトンネル電流値は STM 発光が計測出来る程度に高く（例えば 4 nA）とり、後半の 64 チャンネルでのトンネル電流は十分に小さく（例えば 0.2 nA）とる。STM 発光強度はトンネル電流に比例するので、ボロメーターからの信号出力が計測の前半と後半で異なっていれば、その差は STM 発光がもたらしたものである。

まず、レーザー光を照射しない場合のボロメーター出力の一例を図 9 に示す。信号 - ノイズ比は高くないが、明らかに低チャンネル側 (0~64) と高チャンネル側 (64~128) で信号のレベルが異なるため、THz STM 発光が計測

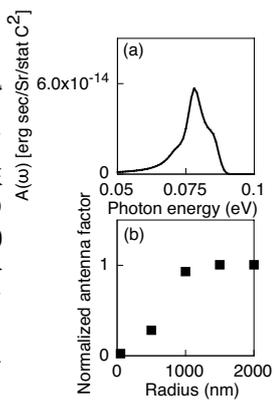


図 7  $\text{TiO}_2$  の (a)  $a=50 \text{ nm}$  の時のアンテナ因子の周波数依存性。(b) アンテナ因子の  $a$  依存性。

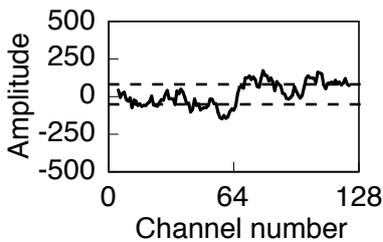


図9 レーザーパルス照射していないギャップのボロメーター出力。

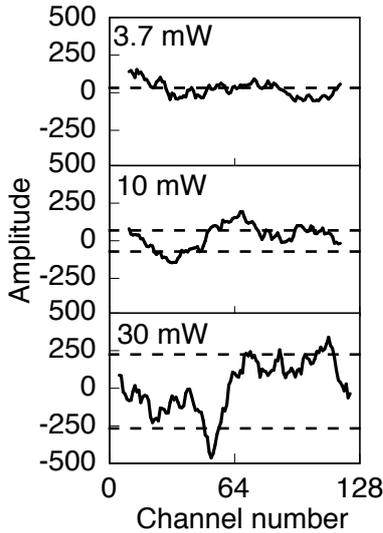


図10 レーザーパルス照射したギャップのボロメーター出力。

強度は探針の状態にも強く依存するので、3.7 mW で STM 発光が得られなかったことが、何らかの物理的意味を有するのか、探針状態に依るのかは確定できていない。

10 mW では、明確ではないが、計測の前半と後半で信号レベルに違いがあるように見える。

30mW では、計測の前半と後半で信号レベルに明確な違いがあり、その差は図9に示す「レーザー光照射を伴わない場合」よりも2~3倍大きい。すなわち、30mWでのTHz STM発光はレーザー照射を伴わないTHz STM発光強度の2~3倍強くなっている。言い換えれば、ピコ秒パルスレーザーが照射された試料-探針ギャップからのTHz STM発光の検出に成功した。

THz域で高い感度を有するストリークカメラは開発されていないため、図3のように直接入射ピコ秒レーザーパルスに同期したTHz STM発光を確認することはできないが、「レーザー光パルスと同期した可視STM発光(図3)はレーザーパルスにより誘起されたパルス化された電子トンネルにより励起されていること」がわかっていることと、「観測されたTHz発光は電子トンネルに励起されていること」がわかっていることから、THz STM発光も図3のようにパルス化されていると結論される。すなわち「THz STM発光にピコ秒の時間分解能を付

された」と結論される。

次にSTMの試料-探針ギャップにピコ秒レーザーパルス(単一のパルス列)を照射した場合に得られた結果を図10に示す。図中左上隅の数値は入射レーザーパルスの平均強度を示す。レーザーパルス照射しない場合には図9からわかるようにTHz STM発光が得られているが、3.7 mWでは計測の前半と後半の違いはほとんど無い。これはTHz STM発光が得られていないことを示す。STM発光

与する」という初期の目的は達成された」と結論される。

図10の結果は可視域のSTM発光で見られるレーザーパワー依存性とは逆である。可視域のSTM発光では入射レーザーパワーの増大に伴い、STM強度は低下する。この顕著な違いをもたらす物理的機構を議論する。

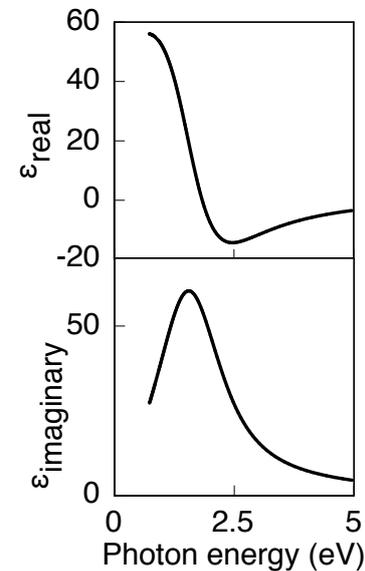


図11 Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>の可視域での誘電関数

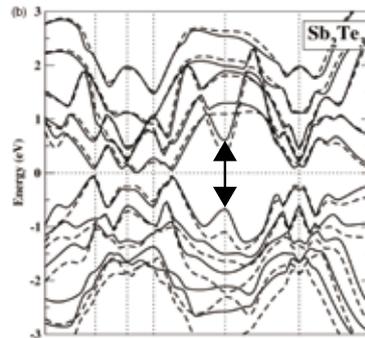


図12 Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>のバンド図

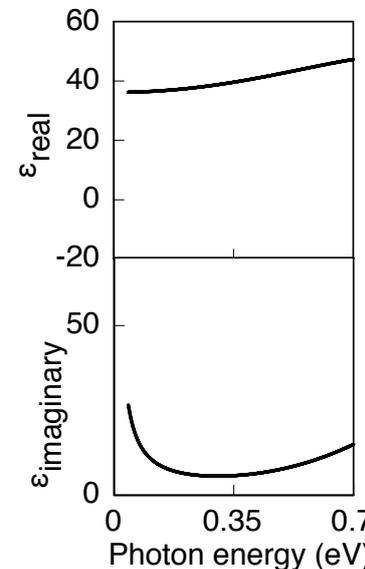


図13 Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>の赤外域での誘電関数

図11は試料のSb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>の誘電関数である(この誘電関数は研究分担者により計測された)。光子エネルギー1.6 eV近傍の電子遷移により特徴付けられるローレンツ形の形状を有していることがわかる。

この誘電関数の特徴をもたらしている電子遷移は図12に示すSb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>のバンド図より明らかになる。すなわち図中の矢印で示す電子準位間の遷移が可視域の誘電関数を決定している。

図13は赤外域でのSb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>の誘電関数である(この誘電関数も研究分担者により計測された)。「図11に示すローレンツ形の誘電関数の低光子エネルギー側のテール」と「自由電子の寄与によるドルーデ形の誘電関数」の和が形状をきめている。

Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>の可視域でのポンプ-プローブSTM発光分光によると、図12の1.6 eVの電子遷移はレーザーパルス(ポ

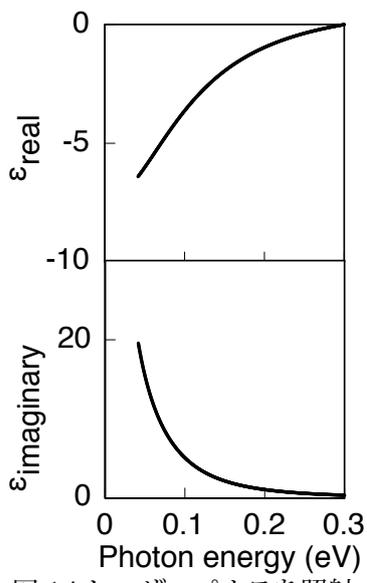


図 14 レーザーパルスを照射された  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  の赤外域での誘電関数 (予測)

レーザーパルスの照射と共に図 14 考えられる。

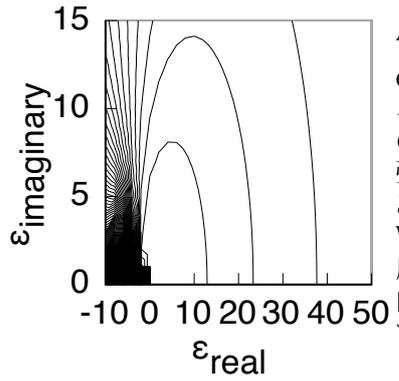


図 15 誘電関数と 0.1 eV の光子エネルギーでの STM 発光強度の関係

関数は (36.4, 11.4) である。一方、図 14 のそれは (-3.6, 5.1) である。図 15 から、この誘電関数の変化は STM 発光強度の増大をもたらすことがわかる。すなわち、実験結果と整合する結論が得られる。

既にふれたように、可視域のポンプ - プロブ STM 発光分光の結果によれば、図 12 に示す 1.6 eV 近傍の電子遷移の消滅はポンプ光照射から数 ps 後であった。従って、THz 域でポンプ - プロブ配置で THz STM 発光計測を行えば、30mW に対して観測されている THz STM 発光の増大が観測されていない、例えば 10 mW 程度のポンプ光でも、適切な遅延時間後に照射されるプロブ光に同期した THz STM 発光強度は増大するはずである。

平成 27 年度末の段階で図 4 中の光遅延回路の組み立ては終了している。実験の実施は本報告書の準備には間に合わなかったが、ポンプ

ンプパルス) の照射後、数 ps で一時的に消失する (数 10ps 経過すると元に戻る)。レーザーパワーの上昇により消失までの時間が短くなると仮定すると、30 mW のレーザーパルスの照射とほぼ同時にローレンツ型の誘電関数の寄与が消失し、赤外側ではドルーデ型の誘電関数が残ると予想される。すなわち、THz 域近傍での誘電関数はレー

図 15 は誘電関数と 0.1 eV の光子エネルギーでの STM 発光強度の関係である (探針は W)。発光強度は左下隅に向かって増大する。光子エネルギー 0.1 eV における図 11 から読み取られる誘電

- プロブ THz STM 発光計測は今後速やかに実施する予定である。

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) Y. Uehara, S. Katano, M. Kuwahara, and T. Suzuki, "Electromagnetic properties of scanning tunneling microscope tip-sample gap in the terahertz frequency range," Japanese Journal of Applied Physics, **54**, 08LB06 (2015) (査読有)。

[学会発表] (計 2 件)

(1) 上原 洋一, 片野 諭, 桑原 正史, 鈴木 哲, 「ピコ秒レーザーパルスを照射した STM 探針 - 試料ギャップからの THz 発光」 応用物理学会 (東京工業大学), 2016 年 3 月 22 日。

(2) Y. Uehara, S. Katano, M. Kuwahara, and T. Suzuki, "Electromagnetic properties of scanning tunneling microscope tip-sample gap in the terahertz frequency range (S4-42)," 22nd international colloquium on scanning probe microscopy, Dec. 11~13, 2014, Atagawa (Japan)。

[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]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

上原 洋一 (Yoichi Uehara)  
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 (Masashi Kuwahara)  
産業技術総合研究所・電子光技術研究部門・上級主任研究員  
研究者番号: 60356954

(3) 連携研究者

該当者なし