

ナノスケールの超高速光誘起現象を捉える 新型の時間分解原子間力顕微鏡（AFM）法を開発

原子間力顕微鏡法(AFM)と独自のレーザー技術を組み合わせた新しいタイプの時間分解 AFM 装置を開発しました。導体、絶縁体を問わず試料にレーザー光を極短時間照射した際に生じる現象（超高速光励起現象）を原子間に働く力の変化で計測できます。新原理や新分野の創出への貢献が期待されます。

科学技術の進展には目覚ましいものがありますが、その進歩ゆえ、多くの領域で開発の限界も現れ始めています。例えば、超高速通信や AI（人工知能）を支える半導体素子では現在、2nm（nm＝ナノメートルは 10 億分の 1メートル）の基本構造を持つ高性能素子の開発が目指されています。こうした世界では、原子 1 個レベルの欠陥構造や、電子の挙動（ダイナミクス）のわずかな乱れがマクロな現象に大きな影響を与え、素子の機能を支配する要因となります。従って、高性能素子の開発には、ナノメートルの世界で起こる物理や化学の高速現象を深く理解し、制御するための技術開発が不可欠です。

本研究チームは、走査トンネル顕微鏡（STM）とレーザー技術を組み合わせ、ナノレベルの空間分解能とフェムト秒（1000 兆分の 1 秒）レベルの時間分解能を両立する時間分解 STM 法を開発し、さまざまな光励起ダイナミクスの解明に貢献してきました。しかし、STM は探針と試料の間に流れる電流を利用するため、電気が流れる半導体や金属に対象が限られるという課題がありました。

本研究では、原子間力顕微鏡法(AFM)と独自の超短パルスレーザー技術を組み合わせ、操作性の高い新型の時間分解 AFM 装置を開発しました。これにより、絶縁体を含めたより幅広い材料の高速なダイナミクスをナノメートルの分解能で計測可能となりました。照射するレーザー光による探針や試料の熱膨張問題を解決する独自手法を適用し、従来にない高い SN（信号/雑音）比で時間分解信号を得られました。また、レーザー発振を電氣的に制御する方法を取り入れ、高い操作性も実現しました。

AFM の計測可能な対象は広範で、本研究で開発した技術により、学術研究だけでなく工業や医療など幅広い分野への波及効果が考えられます。さらに、探索可能な領域が大きく広がることで、新しい原理の発見や新しい分野の創出に貢献することが期待されます。

研究代表者

筑波大学 数理物質系物理工学域／イノベティブ計測技術開発研究センター

重川 秀実 教授

茂木 裕幸 助教

研究の背景

半導体素子の応答や生体内での信号伝達、化学反応など多くの興味深い、また重要な現象は数十 nm (ナノメートル=10 億分の 1 メートル) から分子レベル(1nm 程度)のスケールと数ピコ秒からフェムト秒(ps =ピコ秒は 1 兆分の 1 秒、fs=フェムト秒は 1000 兆分の 1 秒) の時間領域で展開されています。

最近、こうした半導体・量子構造や生体材料・単一分子の物性(機能)を融合することで、次世代の新機能材料、新機能デバイスを創製・開発する試みが進められています。これらでは、単一原子レベルの欠陥や微小領域での構造の乱れによるダイナミックスのわずかな揺らぎがマクロな現象に大きな影響を与え、その物性(得られる機能)を選択、支配する要因になります。半導体素子の場合、基本構造のサイズが数 nm 程度に制限される領域に達し、その特性を制御するために導入された不純物の空間分布や界面の揺らぎが、物性に直接影響を及ぼす段階に至っています。電子のスピンを利用した新機能材料や素子の開発も盛んですが、局所的な秩序や構造の揺らぎはスピンの生成・消滅、相互作用などにも大きな影響を与え、機能を制御する上で重要な役割を担います。その一方で、開発のための議論は、主にマクロスケール(広い領域における平均)の解析情報を基になされてきました。

さらなる技術の進歩には、ナノスケールで構造を制御・構築する技術を確認することと、作製された構造・機能をナノスケールの揺らぎのレベルで正しく評価する技術・手法を確認することが欠かせません。そして、これらを両輪として研究・開発を推し進めることが重要になります。しかし、そのために解決すべき技術的課題は多く、ナノスケールの量子ダイナミックスを定量的に解析した結果を基盤とした議論、科学としての展開はまだ端緒にすぎたばかりです。

これまで、ナノスケールで高速な現象を可視化する技術の一つとして、本研究チームは、走査トンネル顕微鏡法(STM)^{注1)}と超高速レーザー技術を組み合わせた時間分解 STM^{注2)}装置を開発し、光で励起したキャリア(電子・正孔)や、スピンと言った量子状態の局所ダイナミックスを明らかにしてきました。しかし、STM は探針と試料の間に流れる電流を利用するため、その対象は電気が流れる半導体や金属に限られるという課題がありました。例えば、素子の内部は電気を流さない絶縁体材料も組み合わせられた複雑な構造になっており、各場所の機能がナノスケールの領域で相互に作用しています。従って、素子が動作する様子を正確に解析するためには、半導体や絶縁体を含めた、さまざまな要素でのキャリアダイナミックスを理解することが必要です。そのため、より幅広い材料の高速な局所ダイナミックスをナノメートルのレベルの分解能で計測できる手法が強く求められてきました。

研究内容と成果

本研究では、原子間力顕微鏡法(AFM)^{注3)}と独自の超短パルスレーザー技術を組み合わせることで、高い操作性を持ち、安定して高精度に計測できる新しいタイプの時間分解 AFM 装置を開発しました。AFM は、探針先端と試料の間にかかる力を測定することで、絶縁体も含めた材料を原子スケールで観察できます。実験では多層セレン化タングステン(WSe₂)を試料に用いました。同装置の針先に光パルスが照射されている瞬間だけ誘起される双極子^{注4)}同士の相互作用による力(図 1a)の時間変化を測定し、光照射で生成した電荷の再結合や拡散といったダイナミックスを高い SN (信号/雑音比) で評価することに成功しました。

AFM や STM に代表されるプローブ顕微鏡と光技術を組み合わせる場合、微弱な時間分解信号を検出するには、励起光を変調し、それに対応して変化する信号を計測します(ロックイン検出法)^{注5)}。その際、通常は光の強度を変調する仕組みが用いられてきました。しかし、光を照射すると、そのエネルギーが吸収されることで針や試料が熱膨張します。プローブ顕微鏡で正しい信号を得るには、探針と試料間の距離を一定に保つ必要がありますが、光量を変化させると試料や探針の熱膨張の影響が大きくなり、正確

な計測が困難になります。これまでも AFM と光パルスを組み合わせて試料のダイナミクスを検出する試みはいくつか行われてきましたが、こうした問題を取り除くことが課題でした。

本研究で用いた測定の大略図を図 1b に示します。真空中で AFM 探針先端に時間差(遅延時間)をつけた二つのパルス光(パルス時間幅 45ps、波長 532nm)を照射します。本研究チームは、遅延時間を周期的に変化させる独自手法『遅延時間変調法』を AFM に適用し、光強度を一定にした状態でロックイン計測することで熱膨張の問題を解決し、ダイナミクスに由来する微弱な信号を測定しました。

その結果の例を図 1c に示します。指数関数的に時間変化するダイナミクス応答を高い精度で捉えることに成功しています。併せて、光学系の調整が複雑なレーザー発振を、外部から電氣的なパルス発信器を用いて簡単に制御する方法を取り入れることで、高い操作性も実現しています。

得られた時間分解信号を解析するためには、光を当てた時に生じる表面の電荷分布についても調べる必要があります。これには原子間力分光法という技術を用いました。試料表面に電荷があると、探針との間に電氣的な力(静電気力)が働きます。従って、探針-試料間に電圧を印加し、静電気力が最も小さくなる電圧(電位)を測定することで、試料表面に誘起されている電荷量に対応する値を求められます。図 2a に示すように、照射される光が強くなると試料の電位が高くなり、より多くの電子が表面に集まる様子が確認できました。同時に計測されたトンネル電流の変化や、時間分解 STM で得られた結果と組み合わせることで、今回得られた時間分解信号の起源が、光照射で生成した電荷の再結合や拡散であることを明らかにしました(図 2b)。さらに、時間分解 AFM では STM の様に電流を流す必要がないため、表面に集まる電荷を変化させることがなく、測定中の試料に与える影響が小さいという特徴も確認されました。

今後の展開

これまで開発されてきた時間分解 STM では、主にシリコン (Si) や ガリウムヒ素 (GaAs) などの半導体デバイス材料が評価されてきました。今回、操作性が高い時間分解 AFM 技術が開発されたことで、時間分解プローブ顕微鏡の適用範囲が大きく広がり、さまざまな試料でナノスケールの光誘起ダイナミクスを計測することが可能となりました。

例えば、絶縁体中にある欠陥や不純物などによる局所的な構造や、原子レベルの厚さしかない二次元物質、ナノ粒子や分子など微小な材料に対して、原子構造と共にその光誘起ダイナミクスを可視化できるようになります。また、AFM は多様な環境下における測定の技術開発も進んでいます。本研究では真空中で測定が行われましたが、大気中や液体中での観察も可能です。

このことは、実用的な環境での材料評価や、生体材料の評価もできることを示しており、学術研究だけでなく工業や医療など幅広い分野への波及効果が期待できます。本研究で開発した技術により、探索可能な領域が大きく広がることで、これまでにない新しい原理の発見や、光学分野にとどまらず広く新しい科学の創出に貢献することが期待されます。

参考図

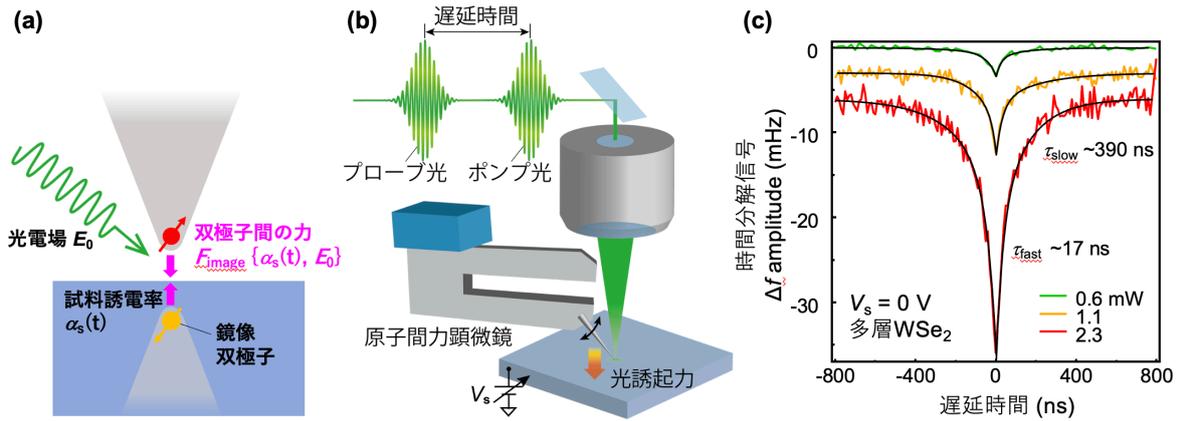


図 1 (a) AFM 探針先端に光を照射したときに働く双極子-双極子相互作用力の模式図。光の電場により探針に双極子、試料にその鏡像がそれぞれ作られ、探針-試料間に引力が生じる。この力はパルス光が照射されている間のみ働くことを利用し、時間分解信号を検出した。(b)実験手法の模式図。チューニングフォーク(音叉型水晶振動子)の先端に探針を取り付けることで、安定して高精度に力を検出できる。試料を励起するためのポンプ光と励起状態を検出するためのプローブ光を、二つのパルスの時間差である遅延時間を制御しながら照射する。遅延時間変調法を用いることで熱膨張の影響を削減し、レーザー発振を電氣的に制御することで高い操作性を実現した。(c)三つの異なる光強度で励起された場合の、力計測による時間分解信号。光強度が強くなるほど双極子相互作用が強くなり、信号が大きくなっている。指数関数でフィッティングすると、速い寿命(τ_{fast})と遅い寿命(τ_{slow})の二つの成分からなることが明らかになった。

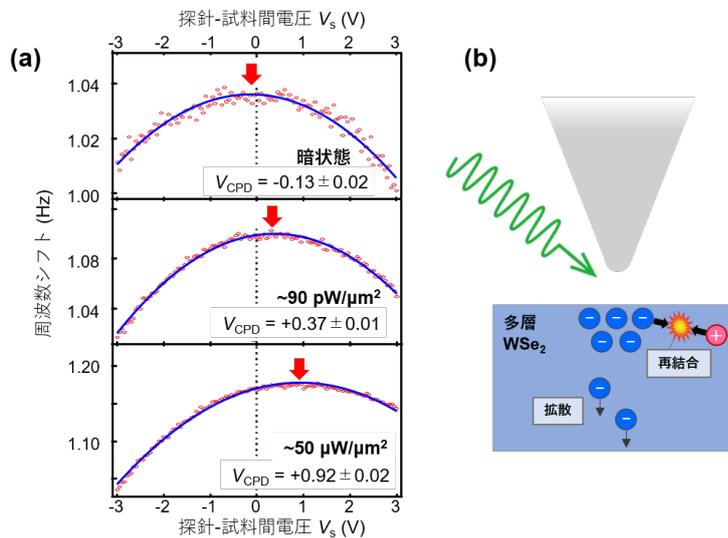


図 2 (a)原子間力分光法によって得られたカスペクトル。共振周波数の変化(周波数シフト)が正に大きいほど静電気が弱い状態を表わしており、ピークを示す電圧が探針に対する試料の電位を示す(赤い矢印で示した、この値を接触電位差 V_{CPD} と呼ぶ)。ここでは光照射により正の V_{CPD} シフトを示したことから、光励起によって試料表面に電子が集中することを示している。(b)本研究で時間分解信号により解析されたダイナミクスを模式的に示す。光照射により表面に電子が集中した後、図 1(c)で示したように、二つの異なる寿命で緩和していく様子が観察された。時間分解 STM の結果などとの比較から、周囲の正の電荷(正孔)との再結合による緩和が速い成分、試料内部へ電子が拡散する過程が遅い成分として計測されたと結論付けられた。

用語解説

- 注1) 走査トンネル顕微鏡(STM) 先端が鋭い(理想的には原子一個)探針を試料表面から1 nmほどの距離まで近づけて、試料と探針の間に1 V程度の電圧を印加すると、量子力学的な効果でトンネル電流と呼ばれる電流が流れる。トンネル電流は試料と探針の間の距離に指数関数的に依存する。そこで、トンネル電流が一定になるように探針の位置を制御しながら、試料表面に沿って探針を走査すると、探針先端の軌跡が試料表面の凹凸を反映する。探針先端が鋭ければ、トンネル電流が流れる領域は探針直下に限定されるため、原子レベルの空間分解能で表面の構造を可視化できることになる。測定されるのはトンネル電流であることから、試料表面の電子状態の局所情報を得ることができる。
- 注2) 時間分解 STM STMは原子レベルの空間分解能を持つため、さまざまな研究に用いられ多くの成果が得られてきた。しかし、時間分解能はプリアンプ(信号を増幅する仕組み)の特性によってサブミリ秒(1万分の1秒オーダー)に限られ、発明当初から高い時間分解能を付加することが強く求められてきた。一方、超短パルス光の先端技術を利用した光学的な手法では、フェムト秒やアト秒(フェムト秒は1000兆分の1秒、アト秒はその1000分の1)のパルス幅の時間分解能を実現したが、空間的には、励起光パルスの波長で決まる照射領域(マイクロメートル=100万分の1m程度)での値を平均した情報しか得られない。そこで、多くの第一線の研究者により、両先端技術を組み合わせる試みがなされてきたが、光照射による熱膨張の問題など課題が山積し実現することはかなわなかった。本研究チームは、独自の遅延時間変調法(注5参照)を開発することで課題を克服し、STMが持つ原子レベルの空間分解能と超短パルス光のパルス幅の時間分解能を併せ持つ時間分解STMの開発に世界で初めて成功した。
- 注3) 原子間力顕微鏡(AFM) カンチレバーと呼ばれる、ばね定数が定まっている板バネに鋭い探針を取り付けて、STMの原理を用いて試料表面をなぞっていく。その際に板バネの曲がりを見計測すると、試料と探針の間に働く力(相互作用)の分布を知ることができる。探針を振動させながら走査し、相互作用により生じる振動の振幅の変化や共振周波数の変化(周波数シフト)を見計測するなど、測定方法に工夫を凝らすことで、原子レベルの分解能が実現されている。本研究ではチューニングフォーク(音叉型水晶振動子)を用い、遅延時間変調法と組み合わせて周波数シフトを測定することで、熱の影響を避けた安定した測定を実現している。
- 注4) 双極子 正負の同じ大きさの一对の電荷を、わずかに離れた位置に置いた構造を双極子(ダイポール)と呼ぶ。電荷と負電荷から正電荷に向かうベクトルの大きさの積で特徴付けられる。
- 注5) ロックイン検出法 光励起などにより生じる微弱な信号を検出する方法。例えば励起強度をある周波数で変調し、対応して変化する信号を取り出すことで、雑音に埋もれた中から特定の信号を感度良く測定することができる。本研究では、時間分解STMで開発してきた遅延時間を異なる値の間で変調する仕組み(遅延時間変調法)をAFMに用いることで、励起光の強度を一定にしてロックイン検出を行い、励起光の強度変化による熱膨張の影響を取り除いている。

研究資金

本研究は、日本学術振興会 科学研究費(20H00341, 22H00289, 22K14597, 23H00264)、科学技術振興機構 CREST(JPMJCR1875)、さきがけ(JPMJPR22AA)を中心とした研究プロジェクトの一環として実施されました。

掲載論文

【題 名】 Time-resolved force microscopy using delay-time modulation method.

(遅延時間変調法を用いた時間分解原子間力顕微鏡法)

【著者名】 Hiroyuki Mogi¹, Rin Wakabayashi¹, Shoji Yoshida¹, Yusuke Arashida¹, Atsushi Taninaka^{1,2},
Katsuya Iwaya³, Takeshi Miura³, Osamu Takeuchi¹, Hidemi Shigekawa¹

【所属】 1) Institute of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba

2) TAKANO Co. Ltd.

3) UNISOKU Co. Ltd.

【掲載誌】 Applied physics express

【掲載日】 2024 年 1 月 9 日

【DOI】 <https://doi.org/10.35848/1882-0786/ad0c04>

問合わせ先

【研究に関すること】

重川 秀実 (しげかわ ひでみ)

筑波大学 数理物質系物理工学域／イノベティブ計測技術開発研究センター 教授

URL: <https://dora.bk.tsukuba.ac.jp>

【取材・報道に関すること】

筑波大学広報局

TEL: 029-853-2040

E-mail: kohositu@un.tsukuba.ac.jp