

ナノメートルの世界で電子が織りなす1兆分の1秒の世界を可視化

街では車やスマートフォンを手にする人々が行き交い、空には飛行機が、そして家に戻ると多くの電気製品に囲まれた生活があります。こうした当たり前となっている日常の光景、便利な暮らしの多くは、半導体工学やオプトエレクトロニクス(光電子工学)技術のおかげです。より小さく、より速く。世界を今日の姿に発展させ、その基盤となり支えてきた技術です。

しかし、例えば、電子機器などの機能を生み出す半導体素子の単位は10ナノメートル(1ナノメートルは10億分の1メートル)を切る領域に入り、更なる微細化の難しさなど、その進歩故に現れる壁を意識せざるを得ない状況にあるのも事実です。これまでも幾度となく、技術を高め、研ぎ澄ますことで困難を乗り越えてきましたが、そろそろ、新たな道を拓くが必要になっています。こうした要求に応じて現状を打開するには、機能を生み出す物質中の電子の極めて速い挙動を原子レベルで捉える技術の開発がとても重要になります。

本研究では、物質の表面の原子構造や電子の状態を原子1個のサイズで調べることができる高い空間分解能(2点を見分ける性能)を持つ走査型トンネル顕微鏡法(STM)と、1ピコ秒(1ピコ秒は1兆分の1秒)の時間分解能を持つレーザー技術を用いた分析法を組み合わせることで、C₆₀フラーレン(炭素原子のみで構成されたサッカーボール型の分子)を並べた薄い膜の中に注入された電子が、ナノメートルのスケールで織りなす超高速ダイナミクス(挙動)を可視化することに世界で初めて成功しました。

今回の成果を踏まえ、フェムト秒(1フェムト秒は1000兆分の1秒)の時間領域で現れる更に高速な現象を捉えることや、細胞や細胞を形作る分子を解析することなど生物分野への応用も念頭に置き、本手法の開発を進めています。

研究代表者

筑波大学数理物質系/イノベティブ計測技術開発研究センター

重川 秀実 教授

吉田 昭二 准教授

研究の背景

今日の便利な世界は、長い歴史の中で開発されてきた多種多様な技術の進歩によるものですが、その基盤となる半導体やオプトエレクトロニクス技術は、著しく進展したが故に、目の前に迫る壁を意識せざるを得ない状況にあります。電子機器などの機能を生み出す半導体素子の単位は 10 ナノメートル($1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$)を切る領域に入りましたが、更なる微細化の難しさに加え、原子一個のレベル構造の乱れや、半導体の特性を制御するために注入する不純物原子一個の場所や構造が、キャリア（電子、ホール）のダイナミクス（挙動）に大きな影響を直接及ぼすようになっていきます。

固体の表面や界面、分子間で起こる超高速電子ダイナミクスは、太陽電池、発光素子、光触媒などにおける光電変換プロセスの根本です。更なる開発を可能とするには、そのダイナミクスを直接計測し評価することが必要不可欠です。しかし、従来の時間分解顕微分光法では、こうした現象を原子スケールで直接観察することは不可能でした。光の回折限界など原理的な制約があったため、空間的に平均化された情報に基づいて解析がなされてきました。そこで、本研究では、材料表面や界面近傍、単一分子間における 1nm を切る極微小領域でのキャリアの超高速ダイナミクスを捉える、新たな時間分解計測技術と手法の開発を目指しました。

研究内容と成果

本研究チームは、テラヘルツ (THz) 電磁波パルス^{注1)}と走査トンネル顕微鏡法(Scanning Tunneling Microscopy: STM)^{注2)}を組み合わせた新しい時間分解顕微鏡法「時間分解 THz-STM」を開発し、ピコ秒 (10^{-12} 秒=1 兆分の 1 秒)の時間スケールで固体中を運動する自由電子のダイナミクスをナノメートル(10^{-9} メートル)の空間スケールで捉え、可視化することに世界で初めて成功しました。

時間分解 THz-STM では電場一周期、即ちモノサイクルの THz 電磁波パルスを STM 探針と試料の間に照射します (参考図 1 (a))。それにより、探針試料間に強い THz 電場がかかる 1 ピコ秒程の瞬間だけトンネル電流 (THz 誘起トンネル電流) を駆動することで、ピコ秒の時間スケールで起こる超高速現象を、STM が有する高い空間分解能で捉えることが可能になります。

本研究では、開発した手法を代表的な有機半導体である C_{60} 薄膜に対して適用しました。そして、 C_{60} 薄膜中に光パルス励起によって注入した自由電子がナノスケールで拡がり、薄膜を作製した金基板に戻ったり、注入前の元の安定した状態に緩和していく様子を動画として可視化することに成功しました (参考図 1 (b))。 C_{60} 薄膜は面心立方格子(fcc)構造を持ち、 C_{60} 分子が規則的に配列していますが、その表面を STM で観察すると多数の単分子レベルの欠陥やステップ構造が存在します。 C_{60} 薄膜は数層からなっており、分子層の段差をステップ構造、平らな部分をテラスと呼びます。我々は、光パルス照射による電子注入後、その電子の空間分布が時間とともにどのように変化するかをナノスケールでイメージングすることで、こうした表面構造や欠陥が電子ダイナミクスに及ぼす影響を調べました。

その結果、励起直後の 1 ピコ秒では、層の薄い部分を除いて試料全体に広がっていた電子の分布が、時間経過につれて変化する様子が観察されました。例えば、分子ステップの上端では平坦なテラス領域より電子密度が早く減衰し、10 ピコ秒より時間が経過すると電子はステップ下端に偏ります。また、分子の配向が他の場所の分子と異なることで生じる単一分子の欠陥構造 (図 2 の矢印の箇所) で電子がトラップされ、欠陥構造の中に電子が他の領域より長時間とどまり続ける様子を 1 分子レベルの高い分解能で可視化することにも成功しました (参考図 2)。別途、STM を用いてナノスケールで試料のポテンシャル構造を局所的に求め、電子のダイナミクスと比較することで、こうした現象を詳細に議論することも可能です。実際、ステップ上端での電子の運動と局所的に変調されたポテンシャルの構造から、ナノスケールでの移動度を評価することも実現しました。

これら各経過時間のイメージング画像を繋いでいくことで、電子ダイナミクスのピコ秒動画を作成することも可能になります。これまでも表面の局所構造や欠陥が新しいエネルギー準位などを形成することによって電子の捕獲サイトとなり電子ダイナミクスに強い影響を及ぼすことが議論されてきましたが、本手法を用いることで直接その過程を評価することが可能になりました。

今後の展開

本手法の実現により、表面や界面の局所構造や欠陥などナノスケールの構造の乱れが電子ダイナミクスに与える影響を、実空間で直接評価することが可能になりました。従来は巨視的スケールで評価されてきた、キャリア移動度などの電子輸送特性を左右する要因を、微視的視点から詳細に議論することもできます。また異種半導体の接合や分子接合の解析に応用することで、デバイス構造の特性を微視的に捉えることも可能です。更に、本手法が電子のみの測定に加え、フォノンや相転移、スピンなどの過程も計測可能であることを利用すれば、様々な物理現象が絡む過程を扱うことができ、これまでの平均化した情報では隠されてきた物性起源の解明にも役立つことが期待されます。こうした展開につなげるため、より高速な現象を扱えるシステムの開発も進めています。

参考図

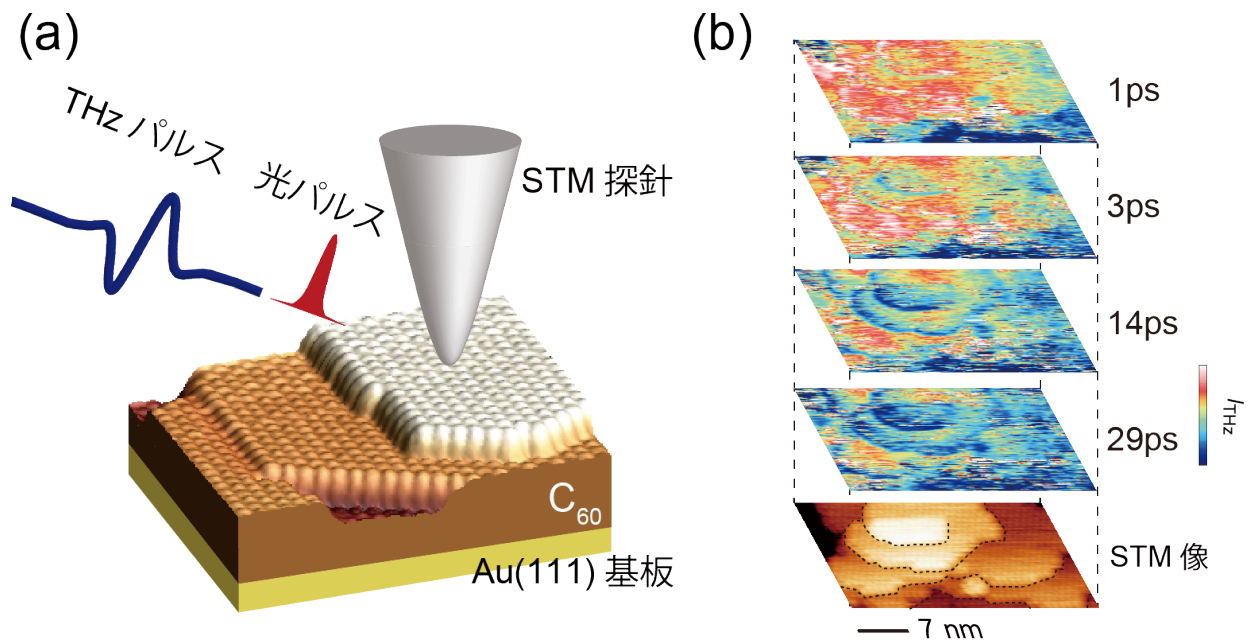


図1 (a) 本研究に用いた実験手法の模式図。C₆₀ 薄膜試料は数層からなる構造を持つ。図中のつぶつぶが、それぞれ直径約1ナノメートルのC₆₀分子である。(b) 測定結果。上段から光パルス励起後1ps、3ps、14ps、29ps 経過後の電子分布の様子を示している (ps はピコ秒)。最下段にあるのは測定領域のSTM像で、STM像中に点線で示した場所が分子ステップ (分子層の段差) である。また、赤色は電子密度が高い場所、青色は低い場所を示す。ステップの上側では赤色から青色に変化して電子密度が下がるが、その下側には赤みがかかった色のままで、29 ps でも電子が留まる様子が見て取れる。

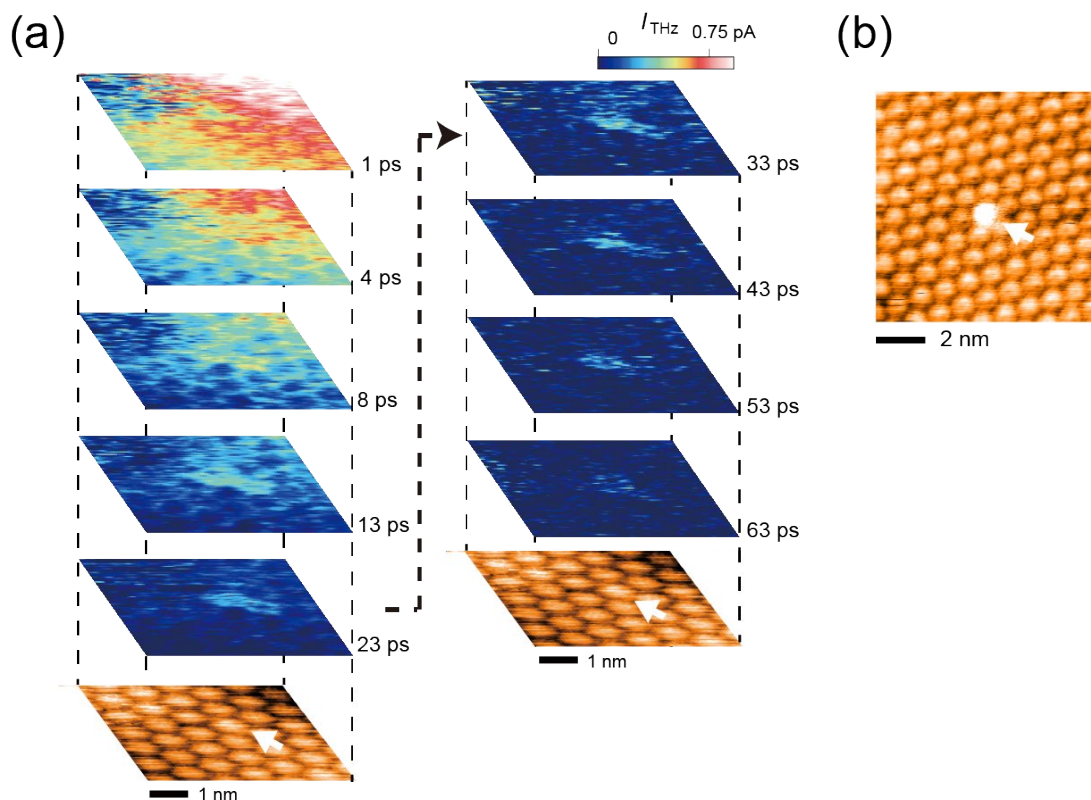


図2 配向の乱れによる分子欠陥周辺での電子ダイナミクス。(a)の最下段のSTM像の矢印の先に周囲とは向きが異なる分子、即ち欠陥となる分子が存在する。電子状態が異なるため、図(b)に見られるように、測定条件を変えると欠陥分子だけ明るさが異なってイメージされる。(a)のスナップショットで、43 ps から63 ps にかけてもなお周囲に比べて白っぽく見えるのは、周囲の分子に比べて電子密度が高い状態が続いている状況、即ち、単一分子レベルで電子が捕獲されている様子が示されている。

用語解説

注1) テラヘルツ電磁波

光波と電波の中間領域の周波数1 テラヘルツ（波長300マイクロメートル）前後の電磁波。近年、超短パルスレーザーにより高強度のテラヘルツ電磁波パルスの発生が可能となった。本研究で用いるテラヘルツ電磁波パルスは、パルス内の電場の振動回数がほぼ1回(1サイクル)の単一（モノ）サイクルの電磁波パルスである。

注2) 走査型トンネル顕微鏡法（STM）

量子力学で説明されるトンネル効果を利用した原子レベルの空間分解能を持つ顕微鏡。1986年にノーベル賞受賞。細い金属探針と試料の間に流れるトンネル電流が探針・試料間距離に指数関数的に依存することを利用して原子レベルの空間分解能を実現している。電子状態を調べることに加え、原子を操作（マニピュレーション）することも可能。

研究資金

本研究は、科学研究費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】 Terahertz scanning tunneling microscopy for visualizing ultrafast electron motion in nanoscale potential variations
(時間分解 THz-STM によるナノスケール領域での超高速電子ダイナミクスの可視化)
- 【著者名】 Shoji Yoshida, Yusuke Arashida, Hideki Hirori, Takehiro Tachizaki, Atsushi Taninaka, Hiroki Ueno, Osamu Takeuchi, and Hidemi Shigekawa
- 【掲載誌】 ACS photonics
- 【掲載日】 2021 年 1 月 7 日
- 【DOI】 <https://dx.doi.org/10.1021/acsp Photonics.0c01572>

問い合わせ先

【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／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】

筑波大学広報室

TEL: 029-853-2040

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