

平成 30 年 6 月 12 日現在

機関番号：12501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K17521

研究課題名(和文)AFM/STMを用いた局所キャリアダイナミクスの時間分解測定

研究課題名(英文)Measurement of local carrier relaxation by combined AFM/STM

研究代表者

稲見 栄一(Inami, Eiichi)

千葉大学・大学院工学研究院・特任講師

研究者番号：40420418

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：走査トンネル顕微鏡と原子間力顕微鏡の複合装置を基盤として、探針から試料表面に注入した局所電荷(電子・正孔)の緩和ダイナミクスを計測する手法(時間分解走査プローブ顕微鏡)を開発した。本装置の原理を半導体表面上で検証した結果、過渡的な局所電荷の発生に伴う静電気力の変調を周波数シフト量として検出することに成功した。一方、金属表面上での検証結果から、検出された静電気力の変調は、試料表面から探針へ注入された過渡的電荷に由来する(つまり、本装置は、探針に注入された局所電荷の緩和を計測している)ことが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Based on combined scanning tunneling microscopy and atomic force microscopy, we have developed time-resolved-scanning probe microscopy to measure the dynamics of local electron/hole-relaxation. The principle of our method has been verified, using semiconductor surface as the test sample. It was revealed that our system can detect the tip-sample electrostatic force modulated by the local transient electron/hole. On the other hand, the experiment on the metal surface revealed that the modulation is due to the electron/hole within the probe tip. That is, at present, our system detects the relaxation of electron/hole within the probe tip, not the sample surface.

研究分野：総合理工

キーワード：走査トンネル顕微鏡 原子間力顕微鏡 薄膜・表面界面物性

1. 研究開始当初の背景

近年、ナノテクノロジーの飛躍的な進歩に伴い、構造の特異性・新規性に基づいた高機能な電子デバイスの開発が進んでいる。このような進展には、構造をナノスケールで同定したうえで、デバイスを設計・構築できるようになった点が大きく寄与している。一方、デバイス動作を担う電荷(電子や正孔など)の挙動は、それがデバイスの微視的な構造に左右されるにも関わらず、未だマクロに平均化された量としての検出が主流である。デバイス開発の更なる進展には、ナノスケールでの構造評価・制御技術と併せて、作成したデバイスの電子的応答を高い空間・時間分解能を以て評価し、動作特性を微視的構造と対応させて精密に分析する技術が不可欠である。

STM や AFM に代表される走査プローブ顕微鏡(SPM)は、物質の微視的な構造・物性をナノスケールで分析することができる。その利用は、物理学や化学等の基礎分野から材料工学や生体科学等の応用分野まで多岐にわたる。過去に申請者は、AFM を基盤とした新しい顕微鏡法を開発し、これにより、物体同士に働く静電気力を精密に測定することに成功した。本装置の特徴は、鋭い針(探針)が取り付けられたカンチレバーを表面近傍で振動させながら、それに同期したパルス電圧を試料へ印可する点にある。申請者は、本システムに導電性カンチレバーを用いることで、デバイス内の高速な局所電荷の応答を追跡可能な時間分解 SPM(TR-SPM)を実現できると考え、本研究の着想に至った。

2. 研究の目的

本研究では、AFM/STM を基盤として、ナノメートル領域に生じた電子・正孔の高速な密度変化を、静電気力を介して時間分解測定する手法(TR-SPM)を確立する。具体的な研究の柱は以下の二点にある。

- ① AFM と STM システムを基盤に TR-SPM システムの構築を行い、動作検証を行う。
- ② 構築した TR-SPM システムを活用して、局所電荷の緩和過程を計測可能か検証する。

3. 研究の方法

図 1 に本 TR-SPM の原理を示す。導電性カンチレバーを試料表面近傍で振動させる。これにより、探針が表面に近接した極僅かな時間だけトンネル電流(ポンプ電流)を流す。

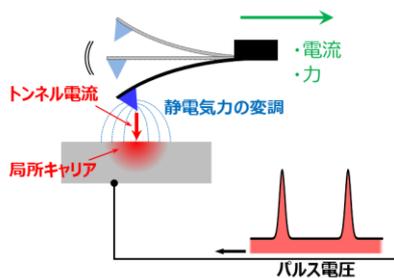


図 1 TR-SPM の測定原理

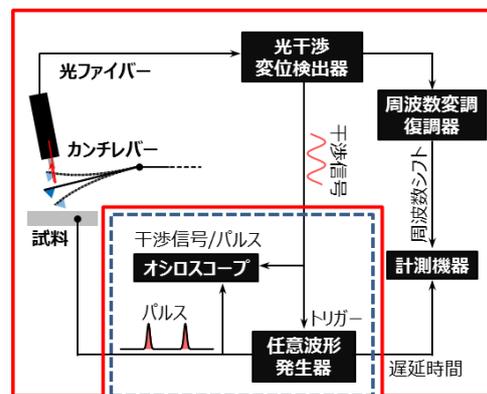


図 2 TR-SPM のブロックダイアグラム

一方、カンチレバー振動を基準に特定の遅延を掛けたパルス電圧(プローブ電圧)を試料に印加し、探針-表面間に生じる静電気力を測定する。静電気力は過渡的な電荷の密度に応じて変調される。従って、プローブ電圧の遅延時間を調整すれば、ポンプ電流から一定時間後の電荷密度の情報が得られる。

4. 研究成果

(1) STM と AFM を基盤とした TR-SPM の構築を行った。図 2 に、本研究で構築した TR-SPM の概要を示す。本装置は、①AFM/STM (図 2 実線枠)、②プローブ電圧出力系 (図 2 破線枠) から構成される。①には、光干渉方式の超高真空 AFM/STM を用いた。導電性カンチレバーには、Si レバーを Pt-Ir で被覆したものを用いた。AFM 測定では周波数変調モードを採用した。一方②は、パルス電圧を出力させる任意波形発生器(アジレントテクノロジー製, 81180A)およびカンチレバー振動に同期させたパルス電圧をモニターするオシロスコープ(アジレントテクノロジー製, DSOX3032A)から成る。パルス電圧の振幅・遅延時間は、自作のプログラムにより制御した。

(2) 本装置を用いて、ポンプ電流の時間幅を計測した。実験では、試料に Si(111)-(7x7) 表面を用いた。カンチレバーを 300kHz で振動させながら、任意波形発生器から出力させたパルス電圧(振幅 0V→1V, 時間幅 25 ナノ秒)の遅延時間(t_d)を、カンチレバー振動周期(3.3 マイクロ秒)に渡って掃引させた。これにより、電圧印可のタイミングと探針が表面

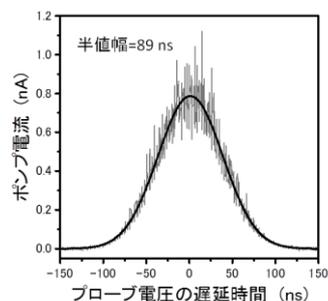


図 3 ポンプ電流の時間幅

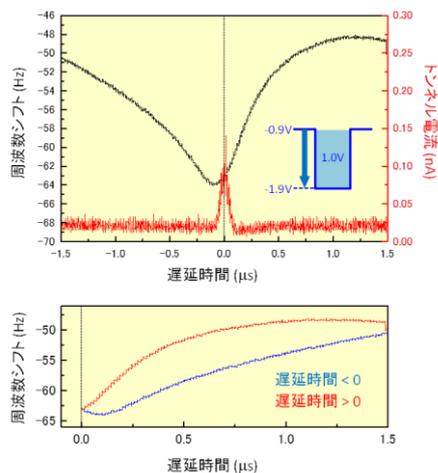


図4 Si(111)-(7x7)表面上で測定した周波数シフトとトンネル電流の遅延時間依存

に最近接するタイミングが一致した場合 ($t_d=0$) のみ、トンネル電流が流れる。図3に、本測定で得られたポンプ電流の遅延時間依存性を示す。ポンプ電流は遅延時間に対してガウス型形状となる。半値幅から、本装置では、時間幅が89ナノ秒のポンプ電流を探針-試料間に流せることが明らかとなった。ポンプ電流の時間幅は、カンチレバーの振動周波数、およびパルス電圧の時間幅を短くすれば、さらに短くなると期待できる。

(3) 本装置で、局所電荷の緩和を測定可能か検証した。テスト試料には引き続きSi(111)-(7x7)表面を使用した。(2)と同様に、カンチレバーを表面近傍で振動させながら、 t_d をカンチレバー振動周期に渡り掃引した。その際、トンネル電流と同時に、カンチレバー共振周波数シフト(Δf)も測定した。 Δf は探針-表面間の静電気力に依存して変調される。したがって、過渡的な局所電荷を検出できれば、それが原点($t_d=0$)に対して非対称な曲線として反映されると期待できる。図4に、実験で得られた $\Delta f(t_d)$ 曲線を示す。探針は $t_d < 0$ の領域で試料表面へ近づき、 $t_d=0$ 近傍では表面に最近接する(その際、ポンプ電流が流れる)。さらに $t_d > 0$ 以降では、探針は試料から遠ざかる。図では、 $\Delta f(t_d)$ 曲線が原点に対して非対称な形状であることが確認できる。この結果は、本装置がポンプ電流に伴う静電気力の変調を検出していることを示す。

(4) (3)で得られた非対称な $\Delta f(t_d)$ 曲線は、電荷を注入後、数マイクロ秒に及んでいる。本結果は、静電気力変調の持続時間(つまり電荷の緩和寿命)が数マイクロ秒であることを意味する。しかしながら、この寿命は、Si(111)の電子構造を考慮すると長すぎる。この要因には、過渡的な電荷が、試料ではなく、探針に注入されたものである可能性がある。原理上、本装置は、試料および探針の双方に注入された電荷を静電気力の変調として検出する。つまり、探針もしくは試料表面のいずれかの電荷の内、緩和寿命の長い方が

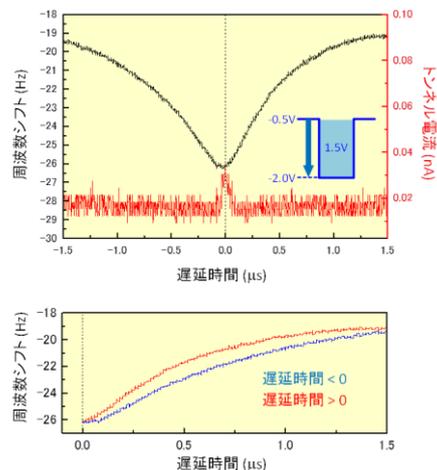


図5 Cu(111)表面上で測定した周波数シフトとトンネル電流の遅延時間依存性。

非対称な $\Delta f(t_d)$ 曲線として反映される。

以上の考察を検証するため、より導電性の高い金属表面[Cu(111)]を対象に(3)と同様の測定を行った。Cu(111)表面は、予め超高真空中でのイオンスパッタリング・アニーリング処理を施し、原子レベルで平坦且つ清浄な表面を確認した。その結果、Cu(111)表面においても、非対称な $\Delta f(t_d)$ 曲線が得られた(図5参照)。この結果は、試料から探針へ注入された電荷が探針上で捕獲され、それが静電気力の変調として検出されたことを示す。

探針上で電荷が捕獲される原因として、探針表面の不純物が考えられる。したがって、試料での電荷の緩和を検出するには、探針の清浄化処理を改善する必要がある。本実験では、探針清浄化(イオンスパッタリング)の条件を系統的に変化させて、不純物の除去を試みたが、現段階で、最適条件は見つかっていない。今後は、上記結果を論文としてまとめると共に、電子衝撃法も含めた探針の清浄化を予定している。

(5)まとめと展望:本研究では、STM/AFMを基盤としたTR-SPMの構築およびその動作原理の検証を行った。過渡的な局所電荷に由来する静電気力の変調を Δf として検出することに成功した。一方、Cu(111)を用いた実験から、静電気力の変調は、試料から探針に注入された電荷に由来することが明らかとなった。今後、試料表面に注入された局所電荷の緩和過程の測定に向けて、①サブナノ秒の時間幅を有するパルス電圧の利用、②高共振周波数カンチレバーの利用、③探針清浄化法の検討(イオンスパッタリング法と電子衝撃法の併用)、を予定している。

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4件) 全て査読有

(1) E. Inami, M. Shimasaki, H. Yorimitsu, and T.

K. Yamada, Room temperature stable film formation of π -conjugated organic molecules on 3d magnetic substrate, *Scientific Reports*, vol.8 (2018) pp.353:1-12, Open Access.

(2) E. Inami, Y. Sugimoto, T. Shinozaki, O. Gurlu, and A. Yurtsever, Investigation of atomic species in Pt-induced nanowires on Ge(001) surface by combined atomic force and scanning tunneling microscopy, *Physical Review B*, vol.96 (2017) pp.155415:1-7.

(3) K. Panda, E. Inami, Y. Sugimoto, K. J. Sankaran, and I-N. Lin, Straight Imaging and Mechanism behind Grain Boundary Electron Emission in Pt-doped Ultrananocrystalline Diamond Films, *Carbon*, vol.111 (2017) pp.8-17.

(4) E. Inami and Y. Sugimoto, Combined atomic force microscopy and voltage pulse technique to accurately measure the electrostatic force, *Japanese Journal of Applied Physics*, vol.55 (2016) pp.08NB05:1-8.

[学会発表] (計 28 件)

(うち招待講演 1 件/うち国際学会 10 件)

(1) 根本諒平, Ayu N.P.H, 上羽貴大, 稲見栄一, 解良聡, P. Kruger, 山田豊和, STM/UPS による有機分子 2 次元構造・電子状態解析, 第 16 回 SPring-8 ユーザー協同体顕微ナノ材料科学研究会, 第 13 回日本表面科学会放射光表面科学研究部会, 第 2 回日本表面科学会プローブ顕微鏡研究部会 合同シンポジウム, 東京大学, 2018 年 3 月 26-27 日.

(2) 安藤紗絵子, 稲見栄一, 山田豊和, STM/AFM 単一分子観察: dry から wet プロセスへ, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 早稲田大学, 2018 年 3 月 17-20 日.

(3) 山口昌孝, 稲見栄一, 山田豊和, 水晶振動子による単一有機分子レベル蒸着制御と磁性原子吸着, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 早稲田大学, 2018 年 3 月 17-20 日.

(4) 根本諒平, 稲見栄一, 解良聡, P. Kruger, 山田豊和, STM 電子分光/UPS による有機分子 2 次元ナノ構造の電子構造解析, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 早稲田大学, 2018 年 3 月 17-20 日.

(5) 山田豊和, 山口貴之, 稲見栄一, 大野輝昭, 炎エッチングによるタンゲステン探針作製法, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, ベルサーール高田馬場, 2018 年 3 月 17-20 日.

(6) S. Ando, E. Inami, and T. K. Yamada, STM/AFM study of single organic/life molecules: dry to wet, The Second Symposium of Chiral Molecular Science and Technology in Chiba University, Chiba, Japan, January 11-12th, 2018.

(7) E. Inami, Fabrication and control of atom switch by atom manipulation, 2017 Global Research Efforts on Energy and Nanomaterials, Taipei, Taiwan, December 21-24th, 2017 [Invited].

(8) E. Inami, M. Shimasaki, H. Yorimitsu, and T.

K. Yamada, Stable film formation of π -conjugated organic molecules on 3d-magnetic substrate at room temperature 25th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, Shizuoka, Japan, December 7-9th, 2017.

(9) E. Inami, M. Shimasaki, H. Yorimitsu, and T. K. Yamada, Room temperature stable film formation of π -conjugated organic molecules on 3d-magnetic substrate, The 5th Ito International Research Conference, RIKEN Centennial Anniversary, ISSP International workshop & Surface and Interface Spectroscopy 2017, Tokyo, Japan, November 20-23th, 2017.

(10) T. Yamaguchi, N. K. M. Nazriq, E. Inami, and T. K. Yamada, STM study of confinement patterns in Mn nanoclusters on bcc-Fe(110), The 8th International Symposium on Surface Science, Tsukuba, Japan, October 22-26th, 2017.

(11) E. Inami, M. Shimasaki, H. Yorimitsu, and T. K. Yamada, Stable film formation of π -conjugated molecular film on 3d-magnetic substrate at room temperature, The 8th International Symposium on Surface Science, Tsukuba, Japan, October 22-26th, 2017.

(12) 安藤紗絵子, 稲見栄一, 田中啓文, 山田豊和, 真空分子スプレーによる基板へのグラフエナノリボン吸着, 2017 年真空・表面科学合同講演会, 横浜市立大学, 2017 年 8 月 17-19 日.

(13) 山口昌孝, 稲見栄一, 山田豊和, 水晶振動子・STM による有機分子昇華制御, 2017 年真空・表面科学合同講演会, 横浜市立大学, 2017 年 8 月 17-19 日.

(14) 稲見栄一, 島崎幹朗, 依光英樹, 山田和, 室温で安定な分子膜作成: 3d 磁性 Fe(001) 上の π 共役分子膜成長, 2017 年真空・表面科学合同講演会, 横浜市立大学, 2017 年 8 月 17-19 日.

(15) 竹内大将, 木内宏弥, 稲見栄一, 緒方啓典, ペロブスカイト太陽電池における金属酸化物層の作製法がキャリア輸送特性に及ぼす効果 II, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, パシフィコ横浜, 2017 年 3 月 14-17 日.

(16) 木内宏弥, 竹内大将, 横倉瑛太, 稲見栄一, 緒方啓典, ZnO ナノ構造体を電子輸送層に用いたペロブスカイト太陽電池の作製および特性評価(IV), 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, パシフィコ横浜, 2017 年 3 月 14-17 日.

(17) 稲見栄一, 國京大貴, 中村一希, 小林範久, 山田豊和, 走査型プローブ顕微鏡による DNA 単分子鎖の電気的特性の解明, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, パシフィコ横浜, 2017 年 3 月 14-17 日.

(18) 稲見栄一, 山田豊和, Fe(001) 上のフタロシアニン分子膜成長過程, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, パシフィコ横浜, 2017 年 3 月 14-17 日.

(19) 稲見栄一, 濱田幾太郎, 上田啓市, 阿部真之, 森田清三, 杉本宜昭, ナノクラスターを利用した室温スイッチ素子の創成, 分子研研

研究会 表面科学の最先端技術と分子科学 -第7回真空・表面科学若手研究会-, 自然科学研究機構 分子科学研究所, 2016年12月2日.

(20) 稲見栄一, 濱田幾太郎, 上田啓市, 阿部真之, 森田清三, 杉本宜昭, ナノクラスターを利用した室温スイッチ素子の創成, 2016年真空・表面科学合同講演会, 名古屋国際会議場, 2016年11月29日-12月1日.

(21) 緒方啓典, 木内宏弥, 竹内大将, 高野菜丘, 横倉瑛太, 稲見栄一, ペロブスカイト太陽電池を構成するヘテロ接合薄膜の構造と電子物性, 2016年第77回応用物理学会秋季学術講演会, 朱鷺メッセ, 2016年9月13-16日.

(22) 竹内大将, 木内宏弥, 高野菜丘, 横倉瑛太, 稲見栄一, 緒方啓典, ペロブスカイト太陽電池における金属酸化物層の作製法がキャリア輸送特性に及ぼす効果, 2016年第77回応用物理学会秋季学術講演会, 朱鷺メッセ, 2016年9月13-16日.

(23) 木内宏弥, 竹内大将, 高野菜丘, 横倉瑛太, 稲見栄一, 緒方啓典, ZnO ナノ構造体を電子輸送層に用いたペロブスカイト太陽電池の作製および特性評価(III), 2016年第77回応用物理学会秋季学術講演会, 朱鷺メッセ, 2016年9月13-16日.

(24) 稲見栄一, 濱田幾太郎, 上田啓市, 阿部真之, 森田清三, 杉本宜昭, 走査プローブ顕微鏡を用いた原子スイッチの組立と制御, 日本物理学会 2016年秋季大会, 金沢大学, 2016年9月13-16日.

(25) H. Ogata and E. Inami, Crystallinity and defect structures of methyl ammonium lead halide perovskite films constituting perovskite solar cells, The 8th Asian Conference on Organic Electronics, Kyoto, Japan, December 5-7th, 2016.

(26) H. Ogata, E. Yokokura, and E. Inami, Effects of Scaffold Layer on the Crystallinity of Methyl Ammonium Lead Halide Perovskite Films and Carrier Transport Properties in Perovskite Solar Cells, The 2016 MRS Fall Meeting & Exhibit, Boston, USA, November 27th-December 2nd, 2016.

(27) H. Ogata and E. Inami, Study on the Molecular Motions and Defect Structures in Methyl Ammonium Lead Halide Films Constituting Perovskite Solar Cells Studied by Solid-State NMR Spectroscopy, 2016 MRS Fall Meeting & Exhibit, Boston, USA, November 27th- December 2nd, 2016.

(28) E. Inami, I. Hamada, K. Ueda, M. Abe, S. Morita, and Y. Sugimoto, 6th Spin-Polarized Scanning Tunneling Microscopy International Conference, Chiba, Japan, August 28-31th, 2016.

[その他]

受賞 (計2件)

(1) 第36回表面科学学術講演会講演奨励賞若手研究者部門 (日本表面科学会), 2017年05月20日.

(2) APSMR Contribution Award (Asia Pacific Society for Materials Research), 2017年12月24日.

解説・総説 (計1件)

(1) 稲見栄一, 山田豊和, 薄さは分子1個分! 室温でも「超安定」な極薄有機分子膜 -磁気メモリの高密度化・省エネ化を促進, *academist Journal*, 2018年3月9日.

プレスリリース・メディア報道 (計9件)

(1) 室温でも超安定! 「世界最薄」有機分子膜を実現 ~磁石のパワーで分子膜を強力固定~, 千葉大学プレスリリース, 2018年1月10日.

(2) ディスプレー用の分子膜 厚さ1/1000に加工 千葉大などのグループ, 日本経済新聞, 2018年1月11日, 33面.

(3) 有機分子膜の厚さ1000分の1に, 日経産業新聞, 2018年1月12日, 6面.

(4) 鉄基板表面に強固な有機分子膜 千葉大が新手法, 日刊工業新聞, 2018年1月15日, 17面.

(5) 従来の1000分の1の薄さの有機分子膜を磁石のパワーで実現, マイナビニュース, 2018年1月15日.

(6) 千葉大ら, 世界最薄の有機分子膜作成を実現, *OPTRONICS ONLINE*, 2018年1月16日.

(7) 0.0000003ミリ! 省エネになる世界最薄の有機分子膜を実現, 毎日新聞, 2018年2月08日.

(8) 「世界最薄」の分子膜開発 300万分の1ミリ 記録媒体や画面省エネ化 千葉大、実用性を確保, 千葉日報, 2018年2月12日, 1面.

(9) 千葉大 世界最薄の有機分子膜 鉄磁石使い安定化, 日刊産業新聞, 2018年2月23日, 11面.

ホームページ

http://www.sceng.kochi-tech.ac.jp/e_inami/index.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

稲見 栄一 (INAMI EIICHI)

千葉大学・大学院工学研究院・特任講師

研究者番号: 40420418