

令和 3 年 5 月 25 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2020

課題番号：19K22128

研究課題名（和文）ナノワイヤ中のホットエレクトロンを用いた横波ピコ秒超音波法の開発

研究課題名（英文）Development of shear-wave picosecond ultrasonics using hotelectrons in a nanowire

研究代表者

長久保 白（Nagakubo, Akira）

大阪大学・工学研究科・助教

研究者番号：70751113

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：フェムト秒パルスレーザを用いたピコ秒超音波計測は目覚ましい発展を遂げてきたが、未だに一般材料に対する横波の励起・検出は達成されていない。そこで本研究では一部の圧電体や特殊な結晶軸の材料以外にも広く適用することができる横波ピコ秒超音波法の開発を目的とした。電子線リソグラフィの描画条件を調整することによって最小幅100 nmの寸法を持つ独自デザインのナノワイヤを作製し、幅500 nmのナノワイヤ上においても高周波縦波超音波の励起検出に成功した。更に垂直磁場中でポンプ光の照射箇所をずらしつつプローブ光を斜めから入射させることにより横波によるBrillouin振動の可能性を示す信号の取得に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

横波はせん断変形、つまり原子の結合角の変化に起因する変形であり、伝播方向と垂直方向の振動成分のみを有するため、材料物性の解明およびセンサへの応用に向けて学術的・工学的に横波ピコ秒超音波法の確立は重要である。本手法により今後様々なナノ～マイクロ材料中の横波音速及びせん断弾性率の計測が達成されれば薄膜のヤング率やポアソン比なども決定でき、ナノマテリアルの強度により密接に関連した力学特性を評価することが可能になる。その結果、現在の無線通信で使用されている音響バンドパスフィルタの材料設計や薄膜中の欠陥が強度に与える影響を解明するなど、ナノ材料の音響・力学特性の解明が飛躍的に発展すると考えられる。

研究成果の概要（英文）：Picosecond ultrasonics has been developed and applied to a wide range of acoustic physics. However, shear wave can be excited only in some piezoelectric materials and unique-angle crystals. Therefore, we develop a new shear-wave picosecond ultrasonic method for usual materials. By changing the irradiation conditions of electron beam lithography, we fabricated original designed nanowires, which have the minimum width of 100 nm. We succeeded in exciting and observing high frequency longitudinal waves on 500-nm nanowires. Under a perpendicular magnetic field, we changed the irradiation position of pump light on the nanowire and changed the incident angle of probe light to excite and detect shear wave. We obtained a 68-GHz peak, which corresponds to the Brillouin-oscillation frequency of shear wave in strontium titanate.

研究分野：音響物理学

キーワード：超音波 ピコ秒超音波法 ポンププローブ法 フェムト秒パルスレーザ 横波 弾性定数

1. 研究開始当初の背景

金属ナノ薄膜にフェムト秒パルスレーザを照射すると瞬間的な熱膨張によりサブ THz 帯の縦波超音波を励起できることが 1984 年に報告された^[1]。これはピコ秒超音波法と呼ばれナノメカニクスの解明に多大なる貢献をしてきた。^[2-4]

しかし 30 年以上にわたり世界中で精力的に研究されてきたにもかかわらず、未だに解決されていない課題の一つが横波超音波(せん断弾性波)の励起検出であった。縦波音速しか計測できないため、ヤング率やポアソン比といった重要なパラメータを決定できないという重大な問題を抱えていた。縦波は原子間距離の伸縮に起因する変形である。一方、横波は結合角の変化(せん断変形)に起因する全く異なる変形なので、材料物性の解明およびセンサへの応用という学術的・工学的理由において横波ピコ秒超音波法の確立は非常に重要である。具体的には以下のような理由が挙げられる。

- ・ 横波音速が計測できるようになれば薄膜のヤング率やポアソン比も決定できるため、より詳細な物性の議論や表面波音速などの計算も可能となる
- ・ 横波は縦波よりも音速が遅くて面外方向の変位がないため、より高周波で高感度なセンサとして応用できる
- ・ 物質の破壊はせん断変形によって引き起こされるため、ナノマテリアルの強度により密接に関連した議論を行うことができる

それまでの研究でもピコ秒超音波法を用いた横波の励起検出が取り組まれてきたが、一部の圧電体や半導体などの結晶軸を傾けた特殊な例に限られている。そのほかにも縦波と横波のモード変換や、THz 波を圧電体に印可して横波を励起する手法が提案されているが、いずれの場合も横波を励起できる材料自体に制約があるため横波音速を計測したい任意の試料に対して適応することができないという致命的な欠点を従来の手法は抱えている。

2. 研究の目的

そこで本研究では上記のような理由から一般的な材料に広く適応することができる横波ピコ秒超音波法の開発を目的とした。具体的には基板上に独自デザインのナノワイヤを作製し、フェムト秒パルスレーザによって面内に拡散するホットエレクトロンを励起する。試料にあらかじめ垂直方向の磁場を印可しておくことによりローレンツ力を誘起し、これによって横波を励起する。このような新しい手法を用いて様々な材料に適応することが可能な横波ピコ秒超音波法の開発を行った。

3. 研究の方法

まずナノワイヤの設計は大阪大学内のナノテクノロジー設備供用拠点微細加工プラットフォームにて行った。熱酸化膜付きの Si および SrTiO₃ 基板上に ZEP520A 溶液をスピニングした。このときスピニングは 500 rpm で 5 s 回転させ、そこから 5 s かけて 5000 rpm まで加速し 30 s スピニングし、95 °C で 2 min 加熱することで、約 300 nm 厚のレジスト膜を作製した。この試料に対して日本電子株式会社製の JSM6500F で図 1 のようなナノワイヤ群を作製した。中央の細線部の太さは 500 nm または 100 nm で、長さは 1500 nm から 100 nm 刻みで 2200 nm まで作製した。電子線の加速電圧は 30 keV、ビーム電流は 30 pA の条件に設定し、適したドーズ時間を決定するためにドーズ時間は 2.5-3.0 μs まで 0.1 μs 刻みで 6 通りを試した。描画後、現像液である酢酸 n-アミル(ZED-N50)に 1 分間浸したのち、DC スパッタリング装置で Cr と Au を成膜した。初期真空度は 2 × 10⁻⁵ Pa で、Cr を 3 nm 成膜するために 30 s、Au を 27 nm 成膜するために 105 s 成膜した。成膜後、ジメチルホルムアミド(DMF 極性溶液)に試料を一日浸しレジストを基板からリフトオフした。

このように作成した試料に対してフェムト秒パルスレーザを照射し、ホットエレクトロン及び高周波フォノンを励起した。光源にはパルス発生

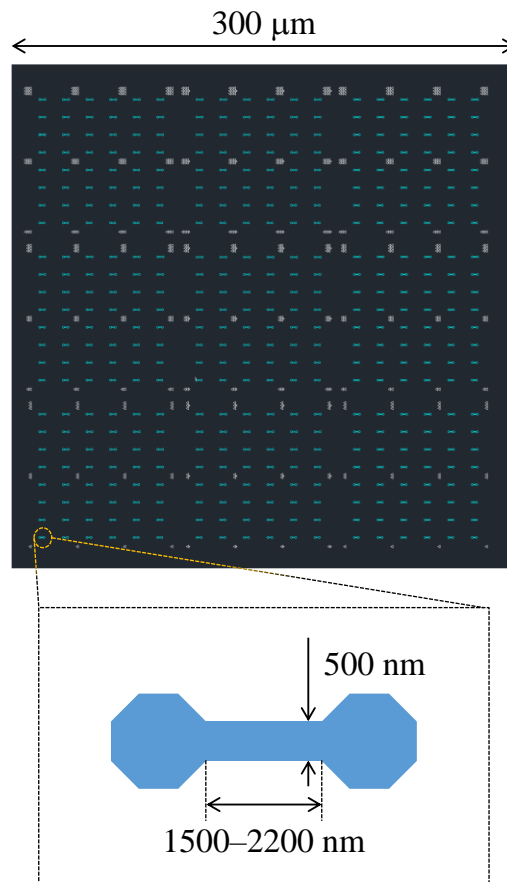


図 1 作成に使用した CAD 図面とナノワイヤの拡大図

周波数 80 MHz、パルス幅約 140 fs、中心波長 800 nm のレーザーを用いた。光源から発振したレーザーは偏光ビームスプリッタによってポンプ光とプローブ光に分離する。ポンプ光は光路長を短縮するコーナーリフレクタを配置し、プローブ光がポンプ光に対して相対的に遅れる光路を組み込む。試料内に発生した超音波による反射率変化をロックイン計測で抽出するために、音響光学変調機を用いてポンプ光に 100 kHz の強度変調を施す。その後、波長 800 nm 近傍の光のみを反射するダイクロイックミラーにより反射させ、2 枚の平凸レンズを組み合わせたリレーレンズを通して対物レンズに入射する。対物レンズには色収差付きの倍率 150 倍、作動距離 1.5mm、開口数 0.9 の対物レンズを用いる。このダイクロイックミラーとリレーレンズにより、ポンプ光の対物レンズ入射位置を一定に保ったまま入射角度のみを変えることによって、試料表面上の集光位置をプローブ光と独立させながら超音波およびホットエレクトロンを励起することができる。一方のプローブ光は第二次高調波発生源を用いて中心波長を 400 nm に変換する。バランスディテクタで強度の差分を取り超音波による反射率および位相変化を抽出するためにビームスプリッタによって参照光と検出光に分け、参照光はそのままバランスディテクタの CH1 に入射、検出光は試料へ入射する。表面で反射したプローブ光をバランスディテクタの CH2 へ入射する。

4. 研究成果

(1) ナノワイヤの作製と評価

まず所望の寸法のナノワイヤ群を作製するために作製した試料の光学顕微鏡観察及び走査型電子顕微鏡観察を行った。その画像を図 2 に示す。図 2(a-d) にドーズ時間 2.5-2.8 μs の条件では一部のナノワイヤが欠損してしまった。これはドーズ時間が短いためレジストを掘りきれていなかったことが原因である。一方、図 2(e, f) に示す通りドーズ時間を 2.9-3.0 μs の条件で描画するとナノワイヤを欠損することなく作製することに成功した。これらの試料の寸法を SEM 観察により評価した。その結果を図 2(g, h) に示す。寸法に関しては評価位置によって設計寸法と 10% 程度の差も現れたが、所望の形状のナノワイヤを作製することに成功した。

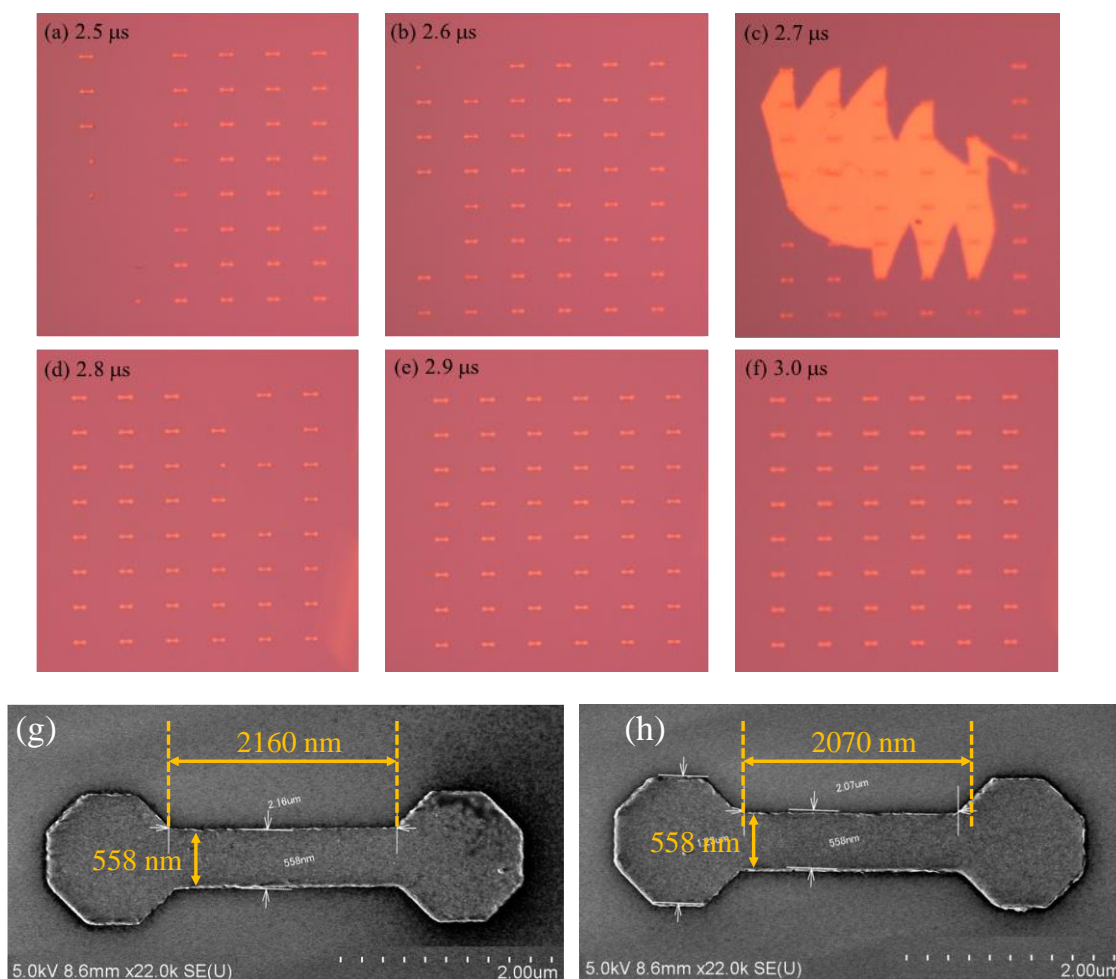


図 2 (a-f)それぞれドーズ時間 2.5–3.0 μs で作製したナノワイヤの顕微鏡画像および(g, h)ドーズ時間 2.9, 3.0 μs で作製したナノワイヤの SEM 画像

(2) 端部における縦波超音波の励起・検出

このようなデバイスの端部にレーザー光を集光して励起検出実験を行うために、まず片端部にポンプ光・プローブ光を集光し、基板方向に伝播する縦波超音波を励起検出した。Si および SrTiO₃ 基板上に作製したナノワイヤに対する反射率変化を図 3(a) に示す。0 ps でポンプ光の吸収に伴うパルス応答が現れたのち、基板方向に伝播する縦波超音波による Brillouin 振動が発現した。バックグラウンド変化を取り除き高速フーリエ変換を施したスペクトルを図 3(b) および (c) に示す。熱酸化膜付き Si 基板では SiO₂ 中を伝播する縦波超音波によって約 40 GHz の振動が現れた。Brillouin 振動の周波数 f はプローブ光を垂直に入射した場合試料の屈折率 n はおよび音速 v を用いて $f = 2nv/\lambda$ によって与えられる。一方の SrTiO₃ 基板では約 104 GHz であった。材料の音速及び屈折率の違いにより異なる周波数となり、図 3(d-f) に示すように確かに片端上にポンプ光・プローブ光を照射することによってナノワイヤ上で励起・検出することに成功した。

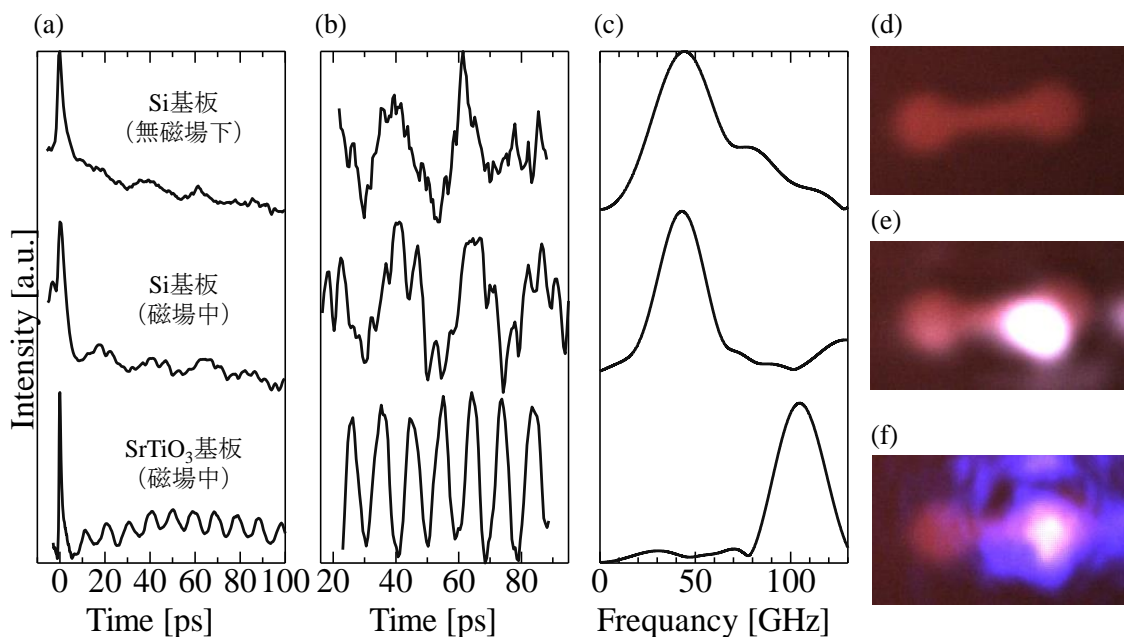


図 3 (a) 自作ナノワイヤ片端部にポンプ光・プローブ光を照射した際の反射率変化。(b) ホットエレクトロン及び熱の拡散によるバックグラウンド変化を多項式近似によって除去した縦波超音波の波形および (c) 対応する高速フーリエ変換スペクトル。(d) 光学系に設置したマイクロスコップによって観察したナノワイヤおよび (e) ポンプ光、(f) プローブ光を照射した様子。

(3) ナノワイヤ上での横波超音波の励起・検出

続いて SrTiO₃ 基板上に作製した試料を磁場中に設置してレーザー光をナノワイヤ上に集光し、ポンプ光の照射位置をずらしつつプローブ光を斜め方向から入射させながら横波超音波の励起検出を試みた。その際の試料およびポンプ光を照射した様子を光学系のマイクロスコップによって観察した画像を図 4(a, b) に示す。まずナノワイヤ上で重ねて照射した際も 104 GHz の Brillouin 振動が発現し、幅 500 nm のナノワイヤ上でもホットエレクトロン及び高周波フォノンの励起および検出に成功していることを示している。その状態からダイクロイックミラーを操作することでポンプ光の照射位置をずらし、また対物レンズの位置をずらすことでプローブ光を斜め方向から入射させた。横波の励起のためにはホットエレクトロンをナノワイヤ長さ方向に拡散させる必要がある。また横波の検出のためには光弾性効果のテンソル成分の対称性からプローブ光を斜め方向から入射させる必要がある。以上の条件で計測した結果に対する高速フーリエ変換スペクトルを図 4(c) の下に示す。破線はそれぞれ SrTiO₃ 中の横波 (~67.8 GHz) および縦波 (~104 GHz) によって引き起こされる Brillouin 振動の周波数を示す。振動波形は微弱であったが、実験においても約 68

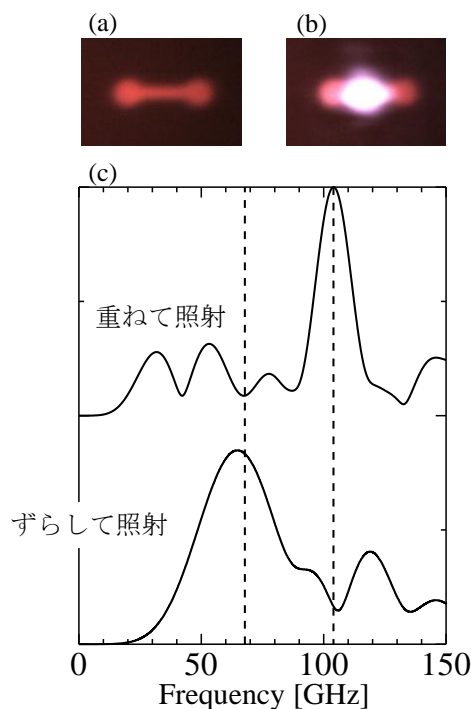


図 4 (a, b) ナノワイヤ上にレーザーを集光した際のマイクロスコップ画像と (c) ナノワイヤ上での計測結果に対する FFT スペクトル。

GHz の振動スペクトルが発現したことから、本研究で提案・開発した手法によって横波の励起検出に成功した可能性を示す。今後はナノワイヤのデザイン、磁場、光強度、入射角度、集光状態を更に精査することによって更なる信号増強およびその他さまざまな材料への応用が期待される。

<参考文献>

- [1] C. Thomsen, H. T. Grahn, H. J. Maris, and J. Tauc, *Phys. Rev. B* 34, 4129 (1986).
- [2] A. Nagakubo, H. Ogi, H. Sumiya, K. Kusakabe, and M. Hirao, *Appl. Phys. Lett.* 102, 241909 (2013).
- [3] A. Nagakubo, M. Arita, H. Ogi, H. Sumiya, N. Nakamura, and M. Hirao, *Appl. Phys. Lett.* 108, 221902 (2016).
- [4] A. Nagakubo, H. T. Lee, H. Ogi, T. Moriyama, and T. Ono, *Appl. Phys. Lett.* 116, 021901 (2020).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Nagakubo Akira, Adachi Kanta, Nishihara Tokihiro, Ogi Hirotsugu	4. 巻 13
2. 論文標題 GHz-range resonant ultrasound spectroscopy for a free-standing nano film studied by picosecond ultrasonics	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 016504 ~ 016504
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7567/1882-0786/ab600d	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 A. Nagakubo, H. Ogi, T. Tsuboi, A. Koreeda, Y. Fujii
2. 発表標題 Relationship between Temperature Coefficient of Sound Velocity and Bond Angle in Vitreous SiO ₂ -Type Films
3. 学会等名 The 2019 IEEE International Ultrasonics Symposium (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 A. Nagakubo, H. Tamura, and H. Ogi
2. 発表標題 Time-range controllable asynchronous picosecond ultrasonics with titanium-sapphire pulse lasers
3. 学会等名 The 2019 International Congress on Ultrasonics (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------