

## 走査プローブ顕微鏡を用いた時間分解 静電気力検出法の開発

### Time-resolved Electrostatic Force Detection Using Scanning Probe Microscope

松本卓也, 川合知二  
Takuya Matsumoto and Tomoji Kawai

<sup>a</sup>大阪大学産業科学研究所

**要旨** カンチレバーの振動を利用した新しい時間分解静電気力検出の試みについて述べた。シリコン表面にパルス光を照射したときに生じる過渡的な電荷生成とカンチレバー振動のタイミングを変化させることにより、振動振幅が変化することを見出した。振動振幅は光照射とカンチレバー振動の位相関係に敏感に反応し、1  $\mu$  秒の時間分解能で静電気力の検出が可能であることがわかった。

**キーワード**：時間分解、静電気力、走査プローブ顕微鏡、周波数シフト法、表面光起電力

#### 1. はじめに

走査プローブ顕微鏡 (Scanning Probe Microscopy, SPM) は、電流、静電気力、磁気力、原子間力、化学結合力など、様々な物理量をナノスケール、条件によっては原子・分子分解能で画像化できる優れた表面観察 (計測) 法である。SPM は大気、真空、溶液中の各環境だけでなく、極低温や強磁場など極限条件下でも動作可能な汎用性の高い手法である。ところが、時間分解能に関しては SPM の能力は極めて限られている。なぜなら、SPM ではピコアンペアあるいはピコニュートンといった微小な物理量を検出するため、一般に検出系のインピーダンスは高く、その応答時間は遅くならざるを得ない。S/N 比の良いデータを得るための実用的な時定数は 1 ms 前後であることが多い。

この時間分解能よりも速い現象をとらえる試みは、走査トンネル顕微鏡では古くから行われてきた。電流-電圧特性の非線形性を利用した例<sup>1)</sup>、探針先端に光スイッチを組み込み、ゲートの開閉と、フェムト秒レベルの高速現象とのコインシデンスを取った観測例<sup>2)</sup>がある。また、2つのレーザー光パルスのタイミングを調整することにより、レーザー強度とト

ンネル電流の間の非線形性を利用した時間分解計測が試みられている<sup>3)</sup>。最近では、2台のフェムト秒レーザーを用いて、ピコ秒レベルの時間分解能を得た報告がある<sup>4)</sup>。しかし、これらの試みは、全て走査トンネル顕微鏡を用いて行われてきたので、対象は導体試料に限られている。導体中では、キャリアの拡散と緩和が速いので、高い時間分解能で測定しても観測される現象はステップ端における緩和など、比較的広い領域に関するものである。従って、これらの研究例は、走査プローブ顕微鏡が持つ原子・分子レベルの空間分解能を十分に生かしたものとはいえない。

一方、絶縁体上で過渡的に生成した局所電荷のダイナミクスは、光合成、光触媒、電子写真、ナノ電子デバイスなど、基礎から応用までの広範な分野で重要である。これらの系における局所電荷を追跡するには、ナノスケールの空間分解能とナノからマイクロ秒程度の時間分解能を両立する必要があるが、このような条件を満たす観察手段は未だ開発されていない。走査トンネル顕微鏡を用いた方法は、探針の制御に必要な定常的なトンネル電流を確保できないので適していない。絶縁体基板上における観測が可能な新しい方法を開発する必要がある。

本稿では、過渡的電荷のダイナミクス観察に向けた要素技術として、原子間力顕微鏡をベースとした時間分解静電気力検出法について述べる。カンチレバー振動と電荷生成の時間的対応関係を利用すれば、マイクロ秒レベルの時間分解能が実現することを紹介する。

#### 2. カンチレバー振動を利用する新しい時間分解静電気力検出法

カンチレバーの振動運動を利用した新しい時間分解静電気力計測手法の開発を試みた。図1に概念図を示した。原子間力顕微鏡による高分解能測定では、多くの場合、カンチレバーを共振周波数で振動させるダイナミックモードを用いられている。カンチレバーの共振周波数は数 10 kHz から数

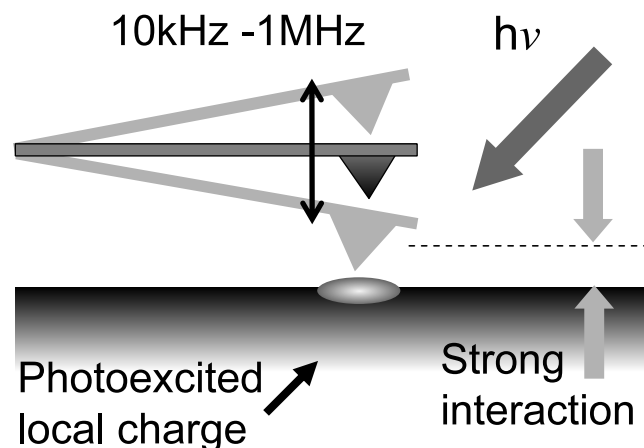


図1 カンチレバー振動を利用した新しい時間分解静電気力検出法の概念図。カンチレバーが表面と相互作用する時間は、極めて短いので、時間窓として利用すれば時間分解能が得られる。

<sup>a</sup> 〒567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘 8-1  
TEL: 06-6879-4288; FAX: 06-6875-2440  
E-mail: matsumoto@sanken.osaka-u.ac.jp  
2008年4月8日受付

100 kHz のレンジにあり、振動周期は数マイクロから数十マイクロ秒である。さらに、一般的な装置では、カンチレバーの振動振幅は10–20 nm 程度であるので、探針先端が表面に nm 程度の距離まで接近して、強い相互作用を及ぼし合う時間は、サブマイクロ秒程度である。従って、カンチレバーの振動と、静電気が生じる現象のタイミングを調整すれば、現象が生じてから一定時間後の電荷状態を検出すること、即ち時間分解計測を実現できる。さらに、光や電気パルスによる電荷移動のように、同じ現象を何度も繰り返すことができる観測対象であれば、遅延時間を一定にして表面をスキャンすることにより、励起後の一定時間における電荷分布を画像として観察できる可能性がある。このような方法を用いれば、時間を追いかけてそのときどきの電荷分布をストロボスコープのように観察できる可能性がある。

### 3. 試料および装置

カンチレバー振動を用いた静電気力の時間分解検出の原理を検証するために、シリコン表面の光起電力を用いた。半導体にバンドギャップを超えるエネルギーの光を照射すると、表面のバンドベンディングは、光励起キャリアの生成によりフラットバンドの方向に変化する。p 型 Si(111)7×7 表面では、フェルミ準位と表面準位の位置関係から、外部電場（試料–探針間電位差）が表面光起電力に及ぼす影響は非常に小さい。試料–探針間バイアスの正負や大小に関わらず、常に約 -50 mV の表面光起電力が発生することが報告されている<sup>5)</sup>。抵抗率が 10 Ωcm 程度以下であるドーパ量の多いシリコンを用いれば、この表面光起電力の立ち上がりと緩和はともにマイクロ秒以下であるので、試料–探針間に働く静電引力も光照射に伴ってマイクロ秒以下の時間で消長する。カンチレバーの振動運動と光照射によって生じる静電気力のタイミングを変えることにより、時間分解静電気力検出の基本的な特性について検討できる。

非接触領域で静電気力を鋭敏に検出するために、周波数シフト方式を用いた。図2は装置のブロックダイアグラムである。カンチレバーの振動と光照射を同期するシステムは、これまでも報告がある。しかし、これまでの例では、基準発信器の決まった周波数をもとに、カンチレバーを振動させて、これと同期して光照射を行うシステムであった。ところが、本研究では周波数シフト法を採用しているため、光テコの出力をカンチレバーの根元にあるピエゾ素子に戻すことにより、自励発振が起こっている。基準となる信号源は無く、周波数は試料–探針間の相互作用の大きさにより常に変動する。従って、カンチレバーの動きと同期した光照射を行うためには、カンチレバー振動のストローク一回ごとの運動を検出して、これをトリガ信号としてレーザー光照射を行う必要がある。一般にレーザー発振の制御回路は、低い繰り返し周期のときには単発のトリガ信号に応じた光出力が可能であるが、繰り返し周期が高くなると、固定周波数による光出力のみが可能であるものが多い。本実験では半導体励起の

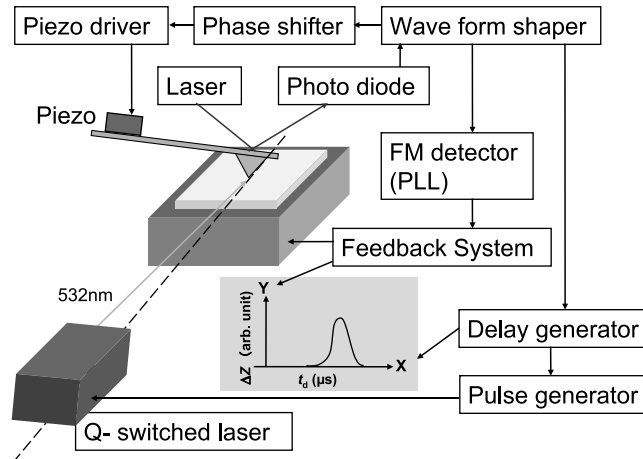


図2 時間分解静電気力検出装置のブロックダイアグラム。カンチレバーは自励発振し、周波数変調モード非接触原子間力顕微鏡の構成となっている。カンチレバーの振動周期は一定ではないので、カンチレバーの運動を一周期ごとに検出して、一定の遅延時間の後にレーザー光を照射する。

YAG2 倍波 (532 nm) を用いたが、高い周波数で単発トリガーに反応するように、レーザー電源の改造を行った。10 マイクロ秒程度の照射間隔まで、単発トリガーに対する応答が可能である。カンチレバーの振動が 100 kHz を超える場合には、カンチレバーの振動を間引いて、カンチレバーの往復運動の2回に一回、あるいは3回に一回のレーザー照射を行うように制御した。照射光パルスの長さは約 25 ns である。

### 4. 結果

図3は、カンチレバーの振動とレーザー光照射の遅延時間とカンチレバーの振動振幅の関係をプロットしたものである。試料は Si(111)7×7 表面で Pt コートカンチレバーを用いた。引力領域で周波数シフト一定 ( $\Delta f = 30$  Hz) でフィードバックをかけた条件で測定を行った。右側部分はレーザー光照射を行わないで、試料–探針間バイアスのみを変化させたときの振動振幅をプロットしたものである。バイアス電圧を -3 V から +3 V まで変化させても、振動振幅は全く変化しない。カンチレバーが非接触状態にあるときには、バイアス電圧による静電引力は保存力であるので、カンチレバーの振幅には影響を及ぼさない。逆に、このデータから、実験が正しく、非接触領域で行われていることがわかる。

このような条件で光照射を行うと、図3の左側のように、探針の振動と光照射のタイミングにより、振動振幅は大きく変化する。遅延時間が 1 μs 異なれば、振動振幅は大きく異なるので、1 μs よりも高い時間分解能が実現していると考えてよい。また、バイアスの影響は極めて大きく、バイアスの正負により、振幅変化の様子は反転することがわかる。また、この図から、バイアス電圧の影響を全く受けず、振動振幅の変化も起きない遅延時間（位相）が2点ある。光照射により、振幅にこのような大きな変化が現れるのは、過渡的に生じた静電気力は保存力ではないためである。

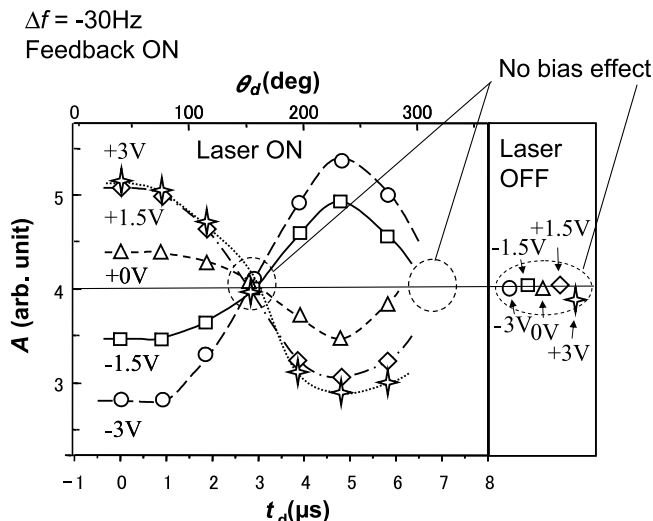


図3 周波数シフト一定の引力領域におけるフィードバック条件下における振動振幅の変化。図の右側は、光照射なしでバイアス電圧のみをかけたとき。振動振幅は全く変化しない。図の左側はカンチレバーの振幅と光照射のタイミングを変化させたときの振動振幅の変化。バイアスの極性により、振幅変化の様子は反転する。また、バイアスの極性、大きさを変えても全く変化の見られない遅延時間が存在する。

## 5. 考察

観測された振動振幅変化に対する遅延時間およびバイアス電圧の効果は、図4のようなメカニズムで説明できる。Si(111)7×7表面の光起電力は外部電界の向きや大きさによらず、常に約 $-50\text{mV}$ であることが知られている。試料バイアスが正のときには、試料のポテンシャルは探針よりも低いので、光照射により試料-探針間の電位差は小さくなる。ところが、試料バイアスが負のときには、反対に試料のポテンシャルは探針よりも高いので、光照射により試料-探針間の電位差は増加することになる。試料-探針間の静電引力は電位差の二乗に比例するので、光照射により試料ポテンシャルが負のときは静電引力が減少し、正のときには増加する。このような力が、探針の振動運動の接近時に働けば、試料バイアスが負のときには減速、正のときには加速となる。反対に探針の離反時に働けば、試料バイアスが負のときには加速、正のときには減速として働く。加速のときには振幅は増大し、減速時に減少すると考えると、図3のグラフは容易に理解することができる。バイアス電圧に関わらず、振幅の変化が無い位相は、ちょうど、探針振動の上部および下部での折り返し時に対応すると考えれば理解できる。

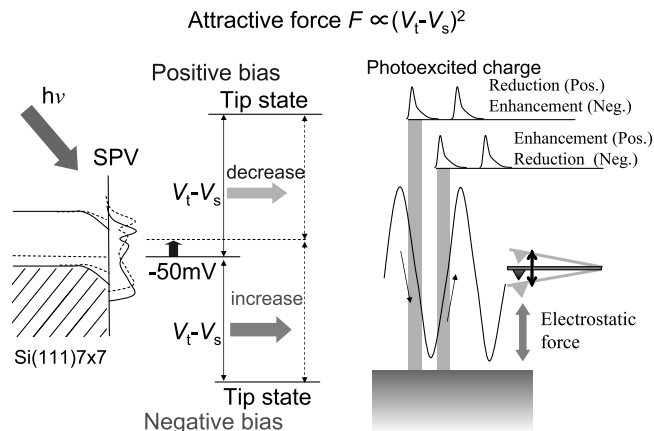


図4 振幅変化のメカニズム。Si(111)7×7の表面光起電力は $-50\text{mV}$ であるので、試料バイアスが正のときは、光照射により静電引力が増大、負のときは減少する。静電引力の増大は、カンチレバー接近時には振動を抑制し、振幅は減少するが、表面から遠ざかるときは振動を増大させる。静電引力の減少は逆に働く。

## 6. まとめ

カンチレバーの振動を利用した新しい時間分解静電引力検出の試みについて述べた。本研究では、半導体表面への光照射による表面光起電力を利用して、 $1\mu\text{s}$ の時間分解能で過渡的な静電引力の検出が可能であることを示した。現状では静電引力の時間分解検出にとどまっているが、今後、画像化に向けて、装置の安定性など技術的かつ具体的な問題を解決していく必要がある。過渡的電荷の計測は、光化学、触媒化学、動作中の電子デバイス、バイオチップなど、広い範囲における、基礎的な課題である。電荷ダイナミクスの画像化が実現すれば、ナノサイエンス・テクノロジーの新たな展開に寄与できるものと確信している。

## 文献

- 1) Nunes Jr., G. and Freeman, M.R.: *Science*, **262**, 1029–1032 (1993)
- 2) Takeuchi, K. and Kasahara, Y.: *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 3548–3549 (1993)
- 3) Hamers, R.J. and Cahill, D.G.: *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 2031–2033 (1990)
- 4) Terada, Y., Aoyama, M., Kondo, H., Taninaka, A., Takeuchi, O. and Shigekawa, H.: *Nanotechnology*, **18**, 044028 (5pp) (2007)
- 5) McEllistrem, M., Haase, G., Chen, D. and Hamers, R.J.: *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 2471–2474 (1993)