電場駆動 STM による極限時空間自在ナノ加工技術の開拓

横浜国立大学　工学研究院
教授　武田　淳
（2022 年度 一般研究開発助成 AF-2022206-B2）

キーワード：走査トンネル顕微鏡（STM），テラヘルツパルス，ナノ加工

１．研究の目的と背景

ナノスケールで固体表面の機能や構造を自在に制御し操作する学理を構築することは、次世代の微細加工技術やナノエレクトロニクスの開発にとって不可避の命題である。フェムト秒レーザーを用いた微細加工技術は、(1)熱伝導の影響を抑制でき加工部位周辺の熱変性領域が小さい、(2)多光子プロセスにより回折限界を超えた加工ができるといった優れた特徴を有する。しかしながら、多光子過程を用いたとしてもその空間分解能は <150 nm 程度であり、1～2 nm の精度を有する真のナノ加工技術は達成されていない。

本研究では、申請者独自の高強度テラヘルツ(THz)波と走査トンネル顕微鏡(STM)を組み合わせた位相制御 THz-STM を活用する[1,2]。トンネル接合部に形成される位相安定な THz 近接場に着目し、振動の 1 周期内のサブサイクルで表面結合状態を精密制御する微細加工技術の開拓を行う。構築する技術は近接場の位相を積極的に利用する新規の発想に基づくものであり、金属の自在ナノ加工の他、半導体相変化材料のナノスケール相変化を実行し、この手法の有用性を実証する。一方、THz-STM は、サブピコ秒かつサブナノメートルの極限的時空間分解能を持ち[3,4]、単分子の励起状態の制御、単分子レベルでのエネルギー移動や分解・開裂の操作など、最先端ナノ科学への応用が期待できる。そこで、フタロシアニン単分子を例に取り、単分子の励起状態を自在操作することにも挑戦した。以下、各々の実験手法及び結果について記す。

２．実験手法及び結果

2・1　機能性固体表面のアブレーション・表面構造制御

図 1 に THz-STM を用いた電場駆動アブレーション・構造変化の概略を示す。フェムト秒レーザーと強誘電体結晶により発生させたシングルサイクルの THz パルスを超高真空 STM の探針・試料間に照射し、相変化材料（$Ge_2Sb_2Te_5$；以降、GST および $Cr_2Ge_2Te_6$；以降、CrGT）において、増強された THz 近接場によるナノスケール相変化を実行した。

THz 近接場によるナノスケール相変化の前段階として、まずは、新規の相変化材料である CrGT のアモルファス相から結晶相への熱的な相変化を STM で観測し、局所空間での表面状態や電子状態変化を明らかにした。CrGT は、320℃付近で熱的にアモルファス相から結晶相へ相変化することが知られている[5]。そこで、マグネトスパッタリング法により、高配向性熱分解グラファイト(HOPG)上に 100～300 nm の膜厚のアモルファス CrGT 薄膜を作製し、アニール処理により CrGT 薄膜の STM 像がどう変化するのかを観測した。

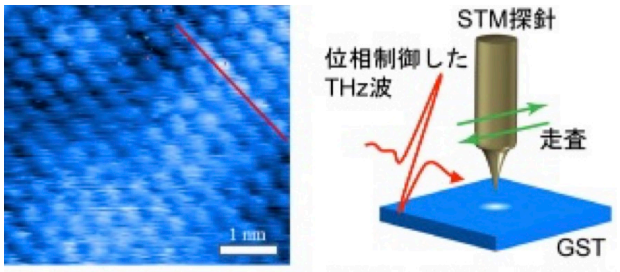

図 1　相変化材料 GST の STM トポ像と THz 電場誘起相変化の概念図。THz パルスを STM 探針・試料間のトンネル接合部に照射し、探針増強 THz 近接場により相変化を誘起する。STM 探針を走査することにより、ナノスケールで結晶（アモルファス）相上にアモルファス（結晶）相を造り込む。

図 2(a)に 200℃から結晶化温度以上の 320℃までアニール温度を上げた際の CrGT 薄膜の STM トポ像を、図 2(b)に黒線部分で切り出したラインプロファイルを示す[6]。アニール温度の上昇に伴い表面の凹凸及び粒径が増大することから、表面に対して垂直方向に結晶が成長することがわかった。

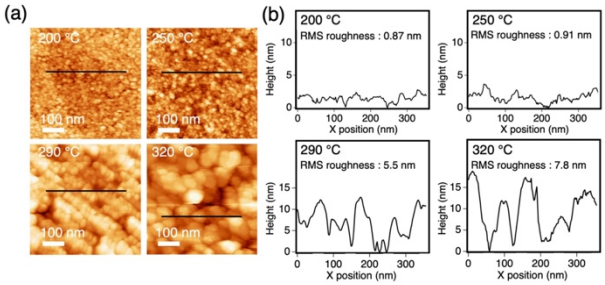

図 2　(a) CrGT 薄膜の STM トポ像のアニール温度依存性。(b) (a)の黒線部分で切り出したラインプロファイル。アニール温度の上昇に伴い粒径が面直方向に増大する事が分かる。

図 3 に CrGT 薄膜のアモルファス相（200℃アニール）

と結晶相（320℃アニール）における(a)電流・電圧（*I*-*V*）特性と(b)微分コンダクタンス（d*I*/d*V*）測定の結果を示す。アニール温度の増加に伴い、負バイアス側でのトンネル電流と d*I*/d*V* 値が減少することが分かる。d*I*/d*V* が電子状態密度に比例することから、アモルファス相から結晶相への相変化の進行に伴い、負バイアス側（すなわち価電子帯側）での状態密度が減少したことが分かる。先行研究[5]から、結晶化に伴い抵抗値が増加することが知られており、この原因が価電子帯の状態密度の減少と関係することが分かった。また、結晶化に伴いバンドギャップが増加することも示され（図 3b）、これも先行研究の結果と一致する。

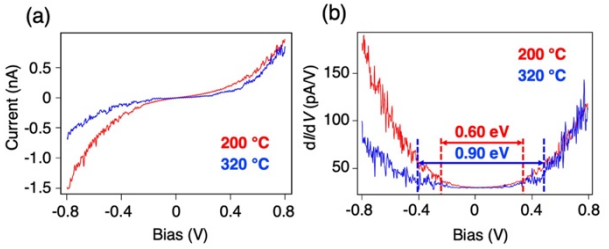

図 3　CrGT 薄膜の(a)*I*-*V* 特性と(b)微分コンダクタンス

次にアモルファス相の CrGT 薄膜上に STM 探針を置き、0.9 kV/cm のピーク電場強度をもつ THz パルスを 1 MHz の繰り返しで 1 秒間、探針・試料間に照射した。照射位置を走査し、ナノスケールの Y 字型マーカーの形成を行った。

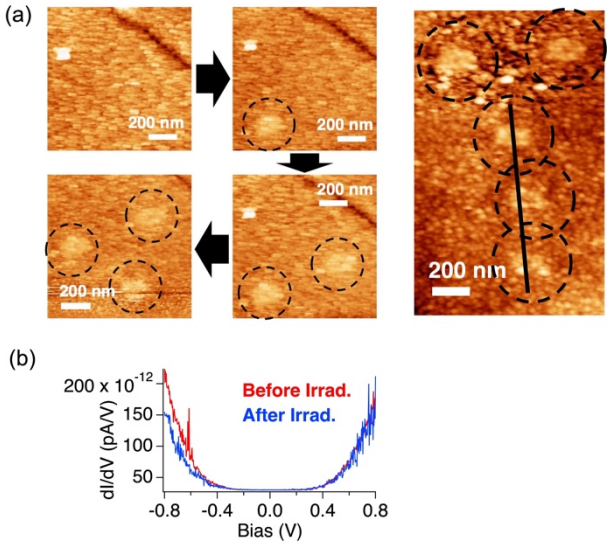

図 4　(a)THz 電場駆動による CrGT アモルファス薄膜上への結晶相の描画。黒丸で示すように、場所を順次走査しながら THz パルスを照射すると、THz 照射したところを中心としたナノスケールの隆起が生じる。(b)THz 照射前後の隆起場所での微分コンダクタンス。

図 4 に(a)THz 電場駆動による描画過程および(b)THz 照射場所における照射前後での微分コンダクタンスを示す。黒矢印のように CrGT 薄膜の場所を走査し、THz パルスを探針・試料間に照射することにより、Y 字型のナノスケール構造変化を誘起した。最終的に、図 4(a)の右側に示すように、高さ～1 nm、幅～150 nm 程度の Y 字型マークを形成することができた。THz 照射前後の微分コンダクタンスを見ると、アモルファス相から結晶相への熱的相変化に伴う微分コンダクタンス変化（図 3b）と等しいことから、THz 照射により、CrGT 薄膜のアモルファス相上にナノスケールの結晶相の描画ができたことがわかる。一方、描画した結晶相の幅は～150 nm 程度であり、探針・試料間に形成される THz 近接場の広がりよりもかなり大きい。このことから、アモルファス相から結晶相への THz 誘起構造変化は非熱的なものでは無く、THz パルスによりジュール熱が与えられ、近接場の広がりよりも広い領域まで構造変化が生じたと考えられる。

2・2　THz-STM による単分子の励起状態制御

図 5 に THz-STM を用いた単分子励起状態制御の概略を示す。THz パルスを STM に照射すると、超高速な電荷の移動が誘起され、分子の状態を変化させることができる（図 5a）。試料には、中心にパラジウム(Pd)原子が内包された Pd フタロシアニン単分子を用いた（図 5b）。この Pd フタロシアニン分子を、絶縁体膜が成長した銀表面基板に吸着させて実験を行った。

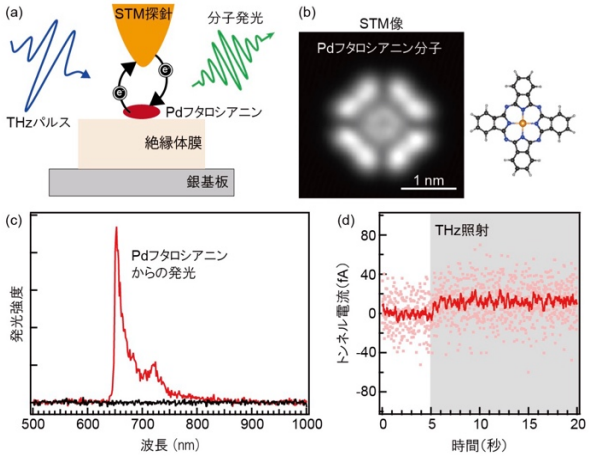

図 5　(a)THz-STM 発光分光の概略図。THz パルスを STM に照射することで、STM 探針と分子間に超高速電荷移動を誘起して励起子状態を形成し、励起子が消滅の際に生じる発光を検出する。(b)Pd フタロシアニン分子の STM 像および分子モデル。(c)Pd フタロシアニン分子の THz 電場駆動励起子発光。THz 照射がないとき（黒）には Pd フタロシアニン分子の発光は見られないが、THz 照射をすると（赤）、Pd フタロシアニン分子の発光が観測される。(d)THz-STM 測定時におけるトンネル電流の経時変化（灰枠は THz 照射時）。

THz パルスを STM に照射すると、660 nm 付近の波長帯に Pd フタロシアニン分子由来の発光を検出することが

できた（図 5c）。この結果は、Pd フタロシアニン分子のフロンティア軌道（HOMO：最高非占分子軌道と LUMO：最低空分子軌道）に電荷が注入されて励起子が形成され、発光が生じたことを意味する[7]。興味深いことに、発光測定と同時にトンネル電流を測定するとほとんど電流が流れないことがわかった（図 5d）。この結果は電荷が STM 探針と分子の間だけでやりとりされ、正味の電流がほとんど流れていないことを意味する（図 5a；矢印）。

次に、THz パルス波形の位相(carrier envelope phase；CEP)を独自の THz 位相シフタを用いて制御し、Pd フタロシアニン単分子からの発光がどのように変化するかを調べた（図 6a）。CEP を変えながら、分子からの発光強度を測定した結果（図 6b）、THz パルスの CEP を制御することで発光強度が変化することが観測でき、位相が 210° 付近で最大の発光強度となることを見出した。このときの THz パルスの波形（図 6c）から、2.5 ps 付近に現れるサブピーク（赤色部分）で分子の LUMO に電子が注入されて分子が一時的にマイナスの帯電状態となり、3.5 ps 付近のメインピーク（青色部分）で分子の HOMO から電子が引き抜かれて正孔ができたことで励起子が形成されたと結論した。

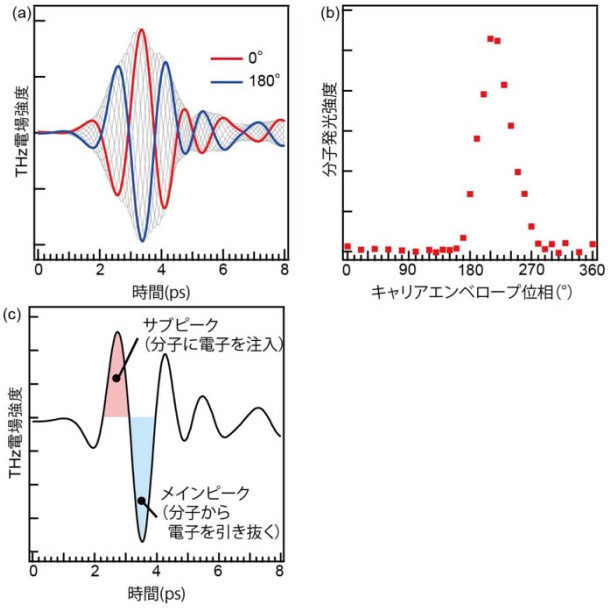

図 6　THz パルスの波形制御と励起子形成機構。(a)THz 位相シフタによる THz パルスの波形制御。CEP を 0° から 360° まで連続的に変化させることができる。(b)Pd フタロシアニン分子発光強度の CEP 依存性。CEP の制御により、発光強度を自在に操作できる。(c)励起子形成メカニズム。2.5 ps 付近のサブピークにより分子の LUMO に電子が注入され、3.5 ps 付近のメインピークにより分子の HOMO から電子が引き抜かれた結果、分子内に励起子が形成される、発光が生じる。

以上の結果から、正負の電場成分を持つシングルサイクルの THz パルスを用いた超高速かつ連続的な電荷注入によって、分子の励起状態を制御し、励起子を形成できることがわかった。また、THz パルスの CEP を制御することにより、単分子の励起状態を任意に操作可能であることを初めて示すことができた。

次に、2 つの THz パルスを準備して、1 つ目の THz パルスと 2 つ目の THz パルスの間（THz ダブルパルス間）の時間間隔を制御しながら発光測定を行ったところ（図 7a）、発光強度が約 1 ps の周期で変動していることが観測された。この変動は分子振動によるものであると考えられる。1 つ目の THz パルスによって分子振動が引き起こされた結果（図 7b）、STM 探針と分子の間の距離が変わることで電荷移動の確率が変調される。その結果、励起子形成確率が変化したものと思われる。これは、THz パルスを超高速な時間領域で重ね合わせることで励起子形成を制御できることを示しているとともに、THz-STM を用いることで単一分子レベルの超高速なダイナミクスに迫れることを意味する。

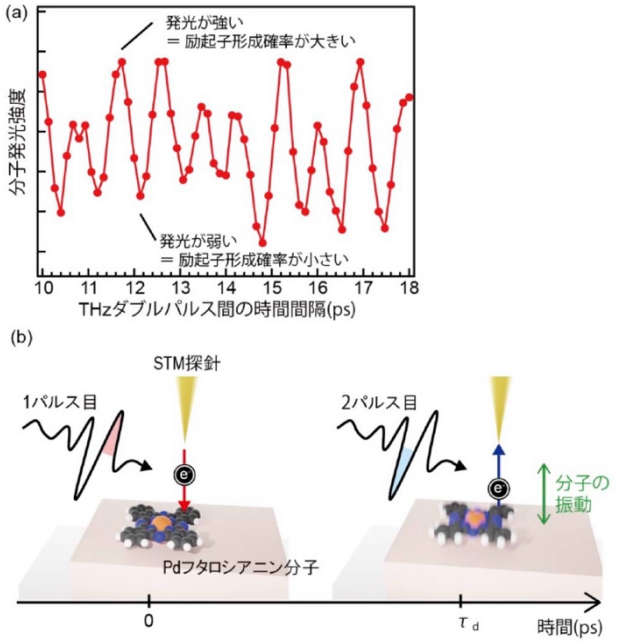

図 7　THz ダブルパルスによる励起子形成の制御。(a)THz ダブルパルス間の時間間隔を調整することにより、単分子発光強度を変調できる。(b)THz ダブルパルスによる発光強度変調の模式図。1 パルス目の電荷注入が分子振動を誘起する。この分子振動によって Pd フタロシアニン分子と探針の距離が変動し、分子と探針の距離が近接したタイミングで 2 パルス目が STM に照射されると電荷移動確率が上昇して励起子形成確率が上がり、発光強度が大きくなる。

３．まとめと今後の展望

本研究課題では、申請者独自の位相制御 THz-STM を用いて、半導体相変化材料の THz 誘起ナノスケール相変化および単分子の励起状態の制御を行った。前者においては、新規相変化材料である CrGT 薄膜を用い、アモルファス相上への結晶相の描画を行った。CrGT 薄膜を走査し、THz

パルスを探針･試料間に照射することにより､高さ～1 nm､幅～150 nm 程度の Y 字型の結晶相マークをアモルファス表面上に誘起することができた。また、そのサイズが THz 近接場の広がりよりもはるかに大きいことから､THz パルスによりジュール熱が与えられた結果､結晶化が生じたと結論した。今後、THz パルスのピーク強度や繰り返し周波数, 照射時間などの実験条件を精査し、金属表面のナノ加工への適用を行いたい。後者においては、THz 近接場の位相を精密制御し、Pd フタロシアニン分子への電荷の出し入れを自在操作することにより､極限的な時空間での単分子の励起状態制御を実現した。今後、単分子レベルでの励起状態操作に立脚した化学反応や触媒反応の時空間制御への発展が期待される。

本研究の 2 つの研究課題の成果は、参考文献に記した 6 および 7 の学術論文として公表した。とくに 7 は、最もハイインパクトな学術誌の 1 つである Science 誌に受理された。

謝　辞

本研究で用いた CrGT 薄膜は、東北大学須藤研究室にて作製した。また、THz-STM による単分子制御の研究は、理化学研究所の Kim 表面界面科学研究室との共同研究である。この場を借りて感謝する。

参考文献

1) K. Yoshioka, I. Katayama, Y. Minami, M. Kitajima, S. Yoshida, H. Shigekawa, and J. Takeda, Nature Photon. **10**, 762 (2016).
2) K. Yoshioka, I. Katayama, Y. Arashida, A. Ban, Y. Kawada, K. Konishi, H. Takahashi, and J. Takeda, Nano Lett. **18**, 5198 (2018).
3) T. L. Cocker, V. Jelic, R. Hillenbrand, and F. A. Hegmann, Nature Photon. **15**, 558 (2021).
4) D. Peller, L. Z. Kastner, T. Buchner, C. Roelcke, F. Albrecht, N. Moll, R. Huber, and J. Repp, Nature **585**, 58 (2020).
5) S. Hatayama, Y. Shuang, P. Fons, Y. Saito, A. V. Kolobov, K. Kobayashi, S. Shindo, D. Ando, and Y. Suto, ACS Appl. Mater. Interfaces **11**, 43320 (2019).
6) D. Kim, M. Kawaji, H. Sato, R. Kawamura, R. Tamaki, S. Kusaba, Y. Wang, Y. Shuang, Y. Sutou, I. Katayama, and J. Takeda, Jpn. J. Appl. Phys. **63**, 015504 (2024).
7) K. Kimura, R. Tamaki, M. Lee, X. Ouyang, S. Kusaba, R. B. Jaculbia, Y. Kawada, J. Jung, A. Muranaka, H. Imada, I. Katayama, J. Takeda, and Y. Kim, Science **387**, 1077 (2025).