

分野: 自然科学系

キーワード: 物理化学、ナノ材料化学、ナノ構造物理、薄膜・表面界面物性、走査プローブ顕微鏡

時間分解静電気力顕微鏡により 電荷の動きをナノ秒動画で撮影

—材料科学とデバイスに貢献する先端計測技術—

【記者発表：1月30日（水）14時～@理学H棟7階セミナー室A（豊中キャンパス）】

【研究成果のポイント】

- ◆ 300 ナノ秒時間分解能^{*1}を持つ探針同期時間分解静電気力顕微鏡^{*2}を開発。
- ◆ これまで、表面電荷の動きをナノ秒かつナノスケールの時空間分解能で画像化することはできなかったが、本成果で初めて可能となった。
- ◆ 有機太陽電池、有機トランジスタ、コンデンサ、電池などのデバイス研究や触媒反応、光合成反応など光励起電荷^{*3}が関係する現象の基礎研究に有効。

❖ 概要

大阪大学大学院理学研究科の松本卓也教授と荒木健人大学院生（博士後期課程2年）らの研究グループは、ナノ秒かつナノスケールの時間空間分解能を有する探針同期時間分解静電気力顕微鏡を開発し、有機太陽電池表面の電荷の動きを動画で観察することに成功しました。

これまで、静電気力顕微鏡にパルス光やパルス電圧を組み合わせることにより、静電気力顕微鏡に時間分解能を与える研究が行われてきました。しかし、これらの研究では時間分解能を上げると十分な検出感度を得ることが難しくなることから、原理検証にとどまっていた。

今回、松本教授らの研究グループは、静電気力顕微鏡に用いる探針の振動運動と電荷生成の同期をとることにより、時間分解能と検出感度の両立を試みました（図1）。本手法を大阪大学産業科学研究所安蘇芳雄名誉教授、家裕隆准教授らのグループで形成された有機二層膜太陽電池^{*4}に適用して、表面電荷の動きを動画で撮影することに成功し（図2）、本手法の有為

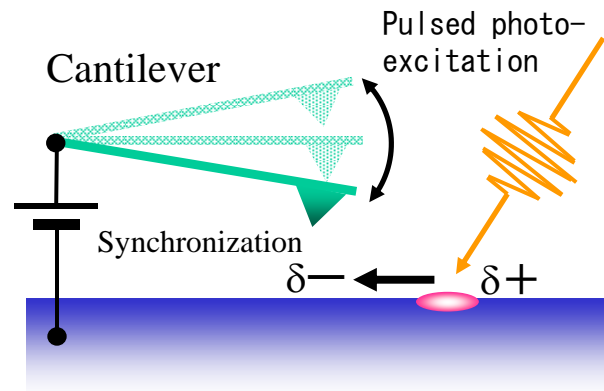


図1: 探針同期時間分解静電気力顕微鏡の原理。対象物（ピンク）に励起光を照射して生成された電荷（ $\delta+$ ）の動きと高い周波数で振動している深針のカンチレバーの機械的な運動を同期させることにより、時間分解能と検出感度の両立が実現。

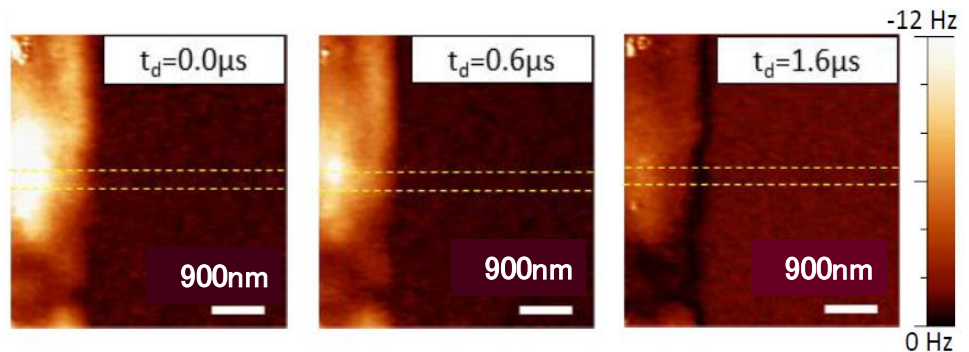


図2: 時間分解静電気力顕微鏡により観察した有機太陽電池二層膜表面の表面ポテンシャル像。 μ s（マイクロ秒）は100万分の1秒。時間の経過とともに、電荷量が多い明るい部分の横に暗い溝が出てくることがわかる。

Press Release

性を実証しました。太陽電池では、光によって励起されて正(+)と負(-)の電荷が生成されたあと、これらを素早く空間的に分離して再結合を妨げることにより、電荷の持つエネルギーを化学反応や電池出力として利用することができます。この実験のように電荷の動きや電気的な極性をナノスケールで観察することは、機能的な材料やデバイスを理解し、コントロールするためにも重要です。今回の成果は、有機デバイスや触媒反応など、ナノスケールの電荷のダイナミクスが重要な広範な分野への応用が期待されます。

本研究成果は、Nature Research (英国)の電子雑誌「Communications Physics」に、1月25日(金)(英国時間)に公開されました。

本研究成果について、1月30日(水)14時から大阪大学理学H棟7階セミナー室A(豊中キャンパス)にて記者発表を行います。是非ともご取材くださいますよう、よろしくお願いたします。

❖ 研究の背景

これまで、静電気力顕微鏡に時間分解能を付与して、電荷の動きなどの速い現象をとらえる研究は多く試みられてきました。本研究は、時間分解計測でよく用いられるポンププローブ法^{※5}に基づいています。ポンププローブ法では、測定対象に与える刺激と検出の時間窓のタイミングを様々に変化させて、時間変化を追跡します。これまで、光や電位パルスを与えて、その後の検出にパルス電圧を用いることで、数十マイクロ秒程度の時間分解能で画像を得た研究例が報告されてきました。さらに高い時間分解能を目指した研究も報告されていますが、時間分解能と検出感度は相反する関係にあるので、時間分解静電気力検出が可能であることを示す原理検証にとどまり、画像として実際に電荷の動きをとらえるには至りませんでした。

❖ 本研究の成果

松本教授らの研究グループでは、これまでカンチレバー^{※6}の機械的な運動と試料表面の電子の動きを関連付ける、新しい運動学的時間分解静電気力計測法^{※7}を独自に提案して、研究を進めてきました。この方法は、カンチレバーをブランコに置き換えて考えるとよくわかります。ブランコを一定の力とタイミングで押し続けたとしても、ブランコを引っ張る重力がごく短い時間だけ変わってしまったらどうでしょう？ 実際には起こり得ないことですが、仮想的な思考実験として、ブランコの下地面が素早く地球から月に替わって、また地球に戻るとします。ブランコが地面に近づくときに地球から月に替われば、重力が小さくなるので、ブランコの動きは遅くなります。逆にブランコが地面から遠ざかるときに、一瞬だけ月に替われば、重力の抑制が無くなるので、ブランコは勢いづきます。地球が月に替わるタイミングをどのように選ぶかで、ブランコの運動は敏感に変化することがわかります。(図3)今回の研究で開発した顕微鏡では、重力を静電気力に置き換えて考えれば良く、カンチレバーの運動と静電気力がかかるタイミングを制御すれば、非常に短い時間幅を持つ試料の状態変化を検出ことができ、高速で動くものをとらえられる、つまり高い時間分解能が得られるということが容易に理解できます。

このような方法を使って、今回の研究では高い周波数で振動している探針の動きとパルスレーザー光照射を同期し、さらにパルス列にも変調をかけることにより、300ナノ秒の時間分解能と高い検出感度を両立し、有機太陽電池表面のナノスケールの電荷の動きを動画で観察することに成功しました。

カンチレバー振動



引力の急な変化

図3: カンチレバーの運動をブランコに、静電気力を重力に置き換えた思考実験。ブランコの運動と地球と月が入れ替わるタイミングの取り方で、ブランコの運動は大きく変化する。

Press Release

本研究の成功には、高品質の試料作製が大きく貢献しています。荒木健人大学院生(大阪大学大学院理学研究科博士後期課程2年)は、大阪大学産業科学研究所の家 裕隆准教授と安蘇芳雄名誉教授のグループの協力のもとで、ドナー層とアクセプター層の境界が明確に分かれた有機太陽電池二層膜を作成することにより、電荷の再結合[※]₈ 過程の観察に成功しました。また、大山浩准教授(大阪大学大学院理学研究科)はカンチレバーの非定常力学応答を定式化することにより、実験データから電荷の寿命を求めることに成功しました。

❖ 本研究成果が社会に与える影響 (本研究成果の意義)

本研究成果は、[光や電磁的な刺激により生成した電荷](#)を利用する広範な技術分野、特に太陽電池、光触媒、人工光合成、[電子写真](#)、[有機トランジスタ](#)、[電池](#)、[コンデンサ](#)などの基礎研究のツールとしての貢献が期待されます。

❖ 特記事項

本研究成果は、2019年1月25日(金)(英国時間)に Nature Research(英国)の論文誌「Communications Physics」(オンライン)に掲載されました。

タイトル: “Time-resolved electrostatic force microscopy using tip-synchronized charge generation with pulsed laser excitation”

著者名: Kento Araki, Yutaka Ie, Yoshio Aso, Hiroshi Ohoyama, and Takuya Matsumoto

DOI: 10.1038/s42005-019-0108-x

なお、本研究は、科学研究費補助金 新学術領域研究「分子アーキテクトニクス」(25110014)、基盤研究 B (18H01872)、挑戦的萌芽研究(25600099)の一環として行われました。

❖ 用語説明

※1 分解能

分解能(ぶんかいのう)とは、計測装置を用いて、距離、時間、力、質量などの値を測定する際に、それらの値の相違を見分けることのできる最小値を分解能といいます。

※2 静電気力顕微鏡

先端を尖らせた探針を用いて物質の表面をなぞるように動かして表面状態を拡大観察する顕微鏡を走査プローブ顕微鏡と言います。静電気力顕微鏡は、走査プローブ顕微鏡の一種で、探針と試料表面の間に電位をかけることで、試料表面の静電気力を画像化するものです。表面の仕事関数、帯電状態、双極子などをナノスケールの空間分解能で画像化することができます。

※3 光励起電荷

分子物質が光を吸収すると高いエネルギーを持つ励起状態になる。励起状態では、電子が移動して、正の電荷を帯びたドナー分子と負の電荷を帯びたアクセプター分子に分かれます。このようにして生成した正負の電荷を光励起電荷といいます。

※4 有機二層膜太陽電池

電子を出すドナー分子と電子を受け取るアクセプター分子が二つの層に分かれた構造を持つ太陽電池を有機二層膜太陽電池といいます。

※5 ポンププローブ法

基礎科学領域の実験技術のひとつで、光や電位などの刺激を外部から与えて、試料に摂動をかけることをポンプといい、一定時間後に試料の状態を検出することをプローブといいます。おもに分光学の分野で用いられてきましたが(ポンププローブ分光法)、その概念は科学計測一般に適用可能です。本研究では、ポンプは光で、プローブは探針先端の位置とカンチレバー振動の位相になります。

Press Release

※6 カンチレバー

走査プローブ顕微鏡の力を感じる板バネのことを、バネの意味の英語 cantilever の発音をそのままカタカナで書いて、この分野では日本語でも「カンチレバー」といいます。

※7 運動学的時間分解静電気力計測法

探針が表面から受ける静電気力は、探針の振動位相や試料－探針間距離によって大きく変化します。この効果を利用して、静電気力計測において時間分解能を得る運動学的時間分解静電気力顕微鏡が提案されました。文献:松本卓也、川合知二、*顕微鏡* **43**, 149-151 (2008)。

※8 電荷の再結合

光合成や太陽電池では、光励起による正負の電荷生成のあと、これらを素早く空間的に分離して再結合を妨げることにより、電荷の持つエネルギーを化学反応や電池出力として利用することができます。したがって、電荷の再結合は、人工光合成や電池開発の研究において、主要な問題であるといえます。

❖ 本件に関する問い合わせ先

<研究に関すること>

大阪大学 大学院理学研究科

教授 松本 卓也(まつもと たくや)

TEL:06-6850-5400 FAX: 06-6850-5403

E-mail: matsumoto-t@chem.sci.osaka-u.ac.jp

<広報・報道に関すること>

大阪大学 理学研究科 庶務係

TEL:06-6850-5280 FAX: 06-6850-5288

E-mail: ri-syomu@office.osaka-u.ac.jp

【研究者のコメント】(松本教授)

ナノスケールで電荷の動きをとらえることは、様々な分野に共通する課題です。問題を解決するために電荷の動きを見たいという事例があれば、ぜひ、お知らせください。