

令和 2 年 6 月 2 日現在

機関番号：73903

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05505

研究課題名（和文）超高効率超高速赤外発光計測システムの開発と応用展開

研究課題名（英文）Development of ultrahigh efficiency ultrafast luminescence measurement system and its applications

研究代表者

末元 徹（Suemoto, Tohru）

公益財団法人豊田理化学研究所・フェロー事業部門・フェロー

研究者番号：50134052

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、これまで実験技術的に困難であった超高速赤外発光の測定を高感度で迅速に行える装置を開発し、1桁以上の感度向上を達成するとともに、非専門家でも使いこなせる超小型可搬型の装置として完成させた。この装置を用いて、バルク金属における発光現象の解明を進め、ピコからフェムト秒領域での非平衡電子系の振舞いを、発光を通して研究する実験的手法と解析方法の基礎を築いた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

約50年前に発見されて以来、進展が遅かった金属における発光現象の理解を、大きく前進させた。生命科学の分野などで応用の進む金属ナノ粒子の発光の理解にも貢献が期待される。開発した装置は金属以外の物質（発光材料、生体物質など）にも応用可能であり、超高速赤外分光という新分野の開拓につながると期待される。また超高速赤外発光の計測技術は、レーザー加工など非可逆、非平衡過程の観察にも応用できる可能性がある。

研究成果の概要（英文）：Measurement of ultrafast infrared luminescence requires specialized technique and has been hard to use for many researchers. In this study, we improved the sensitivity for more than a factor 10 and developed a user-friendly transportable compact equipment for ultrafast infrared luminescence spectroscopy. Using this system, we investigated the luminescence phenomena in metals and established the experimental technique and analysis method to obtain the information of the ultrafast relaxation dynamics of non-equilibrium electron systems in bulk metals in pico- and femto-second regime.

研究分野：物質光科学

キーワード：フェムト秒発光 赤外発光 アップコンバージョン 金属 非平衡電子系

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

#### (1) 分光法について

発光分光は、励起電子状態の研究手段として最も標準的なもののひとつであり、原子、分子、半導体、絶縁体などにおける電子状態の研究に広く利用されてきた。特に時間分解発光測定は、励起電子状態のダイナミクスの研究に有効である。ところが赤外領域（波長  $1\mu\text{m}$  以上）における超高速（ピコ秒～フェムト秒）の測定には光電子増倍管やストリークカメラなどの一般的な機器は使用できず、時間分解の方法としては、「Up-conversion 法」（以下アプコンと記す）が利用される。しかし、光学系の組み立て調整に熟練を要すること、信号強度が弱く、測定に手間と時間がかかることなどの理由で、あまり広く普及していないのが現状である。

#### (2) 金属の発光について

金と銅における発光は、約半世紀前に発見され、バンド間遷移に起因すると同定された。さらに、2003年に金のバンド内遷移による赤外発光が報告され、時間分解測定も試みられたが、時間分解能の不足のため不成功に終わった。金ナノ粒子に関しては、時間分解測定、白金ナノ粒子に関しては可視発光スペクトルの報告があるが、バルク金属における時間分解発光の報告はなく、発光のダイナミクスはほとんど知られていない。また、貴金属以外のバルク金属からの発光は、定常測定を含めて報告がない。そのため、金属の発光分光は未開拓の領域となっている。

### 2. 研究の目的

本研究の第一の目的は、アプコンという強力な手法を多くの研究者が利用できるように、高性能、堅牢かつコンパクトな測定装置を開発して普及させることである。第二の目的は、この手法の特徴を生かした独自の研究として、金属における発光現象の解明を進めることである。使いやすい装置の開発と、それを用いた興味ある研究の例示によって、「超高速赤外発光分光」という分野を切り開くことを最終目標とする。以下、それぞれのテーマについて、具体的な目標を記す。

#### (1) 装置開発における目標

図1にアプコン法の原理を示す。(a)に示すようにパルス光で励起された発光  $\omega_1$  ( $\omega$  は角周波数) を非線形光学結晶 (NLOC) 上に集光する。その同じ場所にゲート用のパルス  $\omega_2$  を照射し、和周波  $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$  を発生させ、 $\omega_3$  を分光器に導いてフォトンカウント計測する。 $\omega_1$  と  $\omega_2$  が同時に NLOC 上に到達する時のみ  $\omega_3$  が発生するので、(b)に示すようにゲート光のタイミングを調整することにより発光をある時間で切り出し、時間分解測定することができる。

本計画では、赤外領域（波長  $0.2\sim 5\mu\text{m}$ ）での時間分解発光測定を念頭に置き、集光光学系、分光器、検知器などを工夫することにより、1桁以上の高感度化を目指す。S/N 比の更なる向上は安定なファイバーレーザーによる長時間露光で実現する。また測定の自動化によって、測定の効率化、利便性の向上を図り、汎用型の装置として完成度を高める。

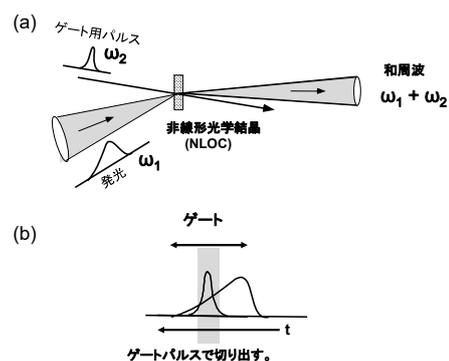


図1 アプコン法による時間分解の原理

#### (2) 物性研究としての目標

図2(a)に示す半導体（絶縁体）では、エネルギーギャップが存在するので、価電子帯から伝導帯に光励起された電子は伝導帯の底に、ホールは価電子帯の頂上に溜まり、これらの再結合によって効率よく、比較的寿命の長い発光が生じる。一方、金属などギャップのない物質(b)では、励起された電子（ホール）は非常に短時間でフェルミ面近くまで緩和してしまうので、発光は非常に短寿命になり、量子効率是非常に低い。

本研究では、貴金属をはじめとする典型的な金属について、上記で開発する高感度アプコン測定装置を用いた系統的な測定を行い、金属における発光現象と、その超高速の時間的な振舞いを解明するとともに、非平衡電子系の超高速緩和に関して発光からどんな情報が得られるのかを調べる。さらに、多くの金属（貴金属、単純金属、遷移金属、合金など）における発光の振舞いを比較することにより、金属における発光機構の一般論を展開する。

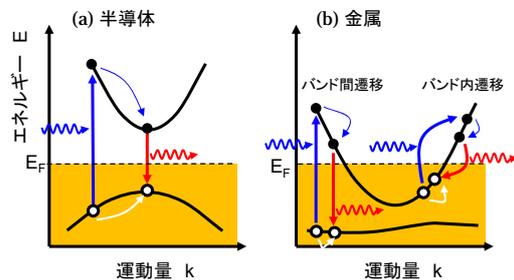


図2 金属と半導体における発光過程

### 3. 研究の方法

図3にアプコン手法を用いた超高速赤外発光測定装置の基本的な構成を示す(本研究の開始前)。装置は、①フェムト秒パルス光源、②アプコン光学系(アプコンバータ)、③分光測定系の3部分から構成される。光源には発振波長1036 nm、パルス幅130 fs、繰り返し100 MHz、平均出力660 mWの手造り Yb ファイバーレーザー(1段アンプ付き)を採用している。②のアプコンバータは、光学系の調整と長期安定性の確保が難しい部分であるが、光源側の変化に影響されないように設計され、暗箱に収められているので、外乱の影響を受けにくい。③の部分は、汎用的な2重分散分光器と光電子増倍管で構成されている。本研究における装置開発は、この基本形を保ちつつ、各要素の性能向上を中心に進めた。

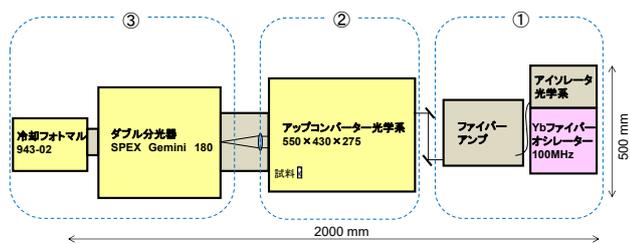


図3 超高速赤外発光測定装置の基本的な構成。

#### 4. 研究成果

##### (1) 装置開発における成果

###### ① 光源部分の性能向上

モードロック Yb ファイバーレーザーは、最適条件に調整しておけば、非常に安定で、数週間全く手を触れずに運転を続けることができる。しかし、ファイバーアンプは環境温度に敏感で、通常の室温制御(±1度)では、10%以上の出力揺らぎがあり、アプコン過程の非線形性のために、信号強度が20~30%変動するという問題があったが、フィードバック回路を付加することにより、揺らぎを±0.5%程度まで抑え込むことに成功し、測定精度が格段に上がった。

###### ② アプコンバータ部分の改造

当初の計画では、発光を取り込むために「点对称配置楕円面鏡集光光学系」を導入する予定であったが、結像精度と表面反射率の保証が製造業者から得られないことが分かった。このため途中で方針を変更し、②部分については当初の光学系のまま1号機の一部として用いて物性測定を進めることとし、別システム(2号機)を平行して開発することにした。

###### ③ 分光測定部分の改良

当初の計画通り、2重分散分光器をバンドパスフィルター式にすることで、感度を4~10倍(波長に依存)向上させることができた。全測定領域(545~890 nm)をカバーするために4枚のフィルターが必要であるが、1号機では2枚を、2号機では4枚を自動で交換できる機構を開発し、測定効率を大きく向上させた。当初の計画では検知器には光電子増倍管を引き続き使用する予定であったが、APD(アバランシェフォトダイオード)を使うことで、量子効率を大幅に向上させることが可能であることに気づき、2号機ではこの検知器を導入した。これによりさらに2~3倍の感度向上に成功した。また、光電子増倍管の冷却装置が不要になったために、冷却水が不要になり、大幅な小型化も達成された。

###### ④ 制御プログラムの開発

アプコンの測定では、測定波長を変更するたびに、NLOCの位相整合角も変更し、さらに、可視光カットのために用いているSiフィルターの群速度分散による時間原点の移動を補正する必要がある。これらの設定を自動化することにより、任意の時刻における時間分解スペクトルを自動的に測定することが可能になった。これにより、データ収集の時間が格段に短縮された。

###### ⑤ 可搬型アプコンバータ(2号機)

1号機による物性測定と並行して進めていた2号機の全体像を図4に示す[1]。アプコンバータ本体は30cm×30cm、分光器を含めても54cmに収まっている(設置面積は1号機の1/5)。光学系は筐体に収められているので、そのまま持ち運びが可能であり、入口ピンホールにレーザー光を入射させればすぐに使用可能である。原則的には内部の光学系を再調整する必要はない。分光器は4フィルター自動切換えなので、全波長領域での時間分解スペクトルが一度の掃引で取得可能である。APD採用により量子効率が上がっているので、本研究開始前に比較すれば、20~30倍の感度が実現できていると推定される。したがって方針の変更はあったものの、結果的には当初の目標は達成されている。

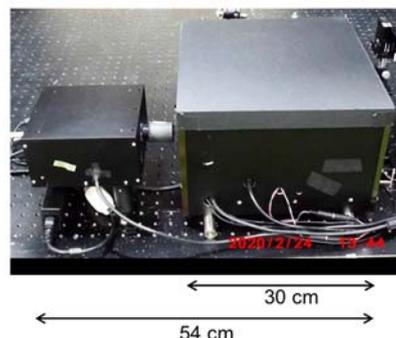


図4 可搬型アプコンバータ。右はアプコンバータ本体、左は4フィルター式分光器。

##### (2) 金属発光に関する成果

###### ① 貴金属におけるフェムト秒赤外発光の観測

Au や Ag の表面を紙やすりなどで荒らすと、鏡面に比較して 1000 倍近い強度の赤外発光が観測されることを見出した。その瞬時強度は、直接ギャップ半導体 InAs と同程度である。発光強度と再現性を改善するために、いろいろな表面処理を試みたところ、アルミナ粉を用いたサンドブラストが非常によい結果をもたらすことが分かった。また、測定中に照射するレーザー光により表面が劣化することが判明したので、試料を小型モーターで回転させることで、これを回避した。これにより、精度の高いデータが再現性良く取得できるようになった。

図 5 に代表的な例として Ag における時間分解発光スペクトルを示す。スペクトルには余り構造はなく、観測の全範囲 (0.3~1.1 eV) に広がっている。ピークは時間の経過とともに低エネルギー方向へ移動していく。Au、Ag、Cu、Pt、Pd、Ni、Al、Sn、Zn、Ti、SUS304、真鍮など 10 種類以上の金属で発光を観測し、金属に普遍的な特性であることを示した。

## ② モデルの提案と解析

このような発光の基本的な振舞いを理解するために、簡単なモデルを提案した。金属に光子エネルギー  $E_{exc}$  を持つ超短パルスを照射すると、電子がフェルミ面の下から上の非占有部分に励起され、その直後には図 6 のハッチングで示すような、非熱的な電子分布  $f_{NT}(x)$  ができると考えられる。時間が経過するにつれて、電子-電子衝突によってエネルギー交換が行われ、次第に Fermi-Dirac 分布で表される熱的な分布  $f_{FD}(x)$  (図 6 の赤線) が形成され、さらに、フォノンの放出や試料深部へのエネルギー拡散によって冷却され、元の冷えた電子の分布に戻る。その過程で生じる  $E_L$  での再結合発光の強度  $I$  を、

$$I(E_L) = A(E_{exc}) \varepsilon(E_L) W E_L \int_{-\infty}^{\infty} f(x) [1 - f(x - E_L)] D(x) D(x - E_L) dx \quad (1)$$

と仮定する。ここで  $f(x) = f_{NT}(x) + f_{FD}(x)$ 、 $\varepsilon(E_L)$  は  $E_L$  における放射率、 $A(E_{exc})$  は励起光子エネルギー  $E_{exc}$  における吸収率 (=放射率)、 $W$  は遷移確率である。状態密度  $D(x)$  は一定と仮定する。初期には  $\varepsilon(E_L)$  を一定と仮定して解析を行った [2] が、この係数によるスペクトルの変形が無視できないことが分かったので、これを吸収率から実験的に評価することにした。電子のダイナミクスについては現象論的に 2 つの時定数  $\tau_1$ 、 $\tau_2$  を導入し、非熱化分布  $n_{NT}$  の減衰 (熱化) は、

$$n_{NT}(t) = n_0 e^{-t/\tau_1} \quad (2)$$

熱的分布に至った電子の温度の時間発展は、

$$T(t) = \left[ (T_p^2 + (T_0^2 - T_p^2)(1 - e^{-t/\tau_1})) e^{-t/\tau_2} + T_{RT}^2 \right]^{1/2} \quad (3)$$

と仮定した。ここに  $n_0$  は非熱化電子の初期分布数、 $T_{RT}$ 、 $T_0$ 、 $T_p$  はそれぞれ環境温度、名目最高温度、予熱温度である。

図 5 のスペクトルに放射率補正を施して求めた内部スペクトルに対して、このモデルによる

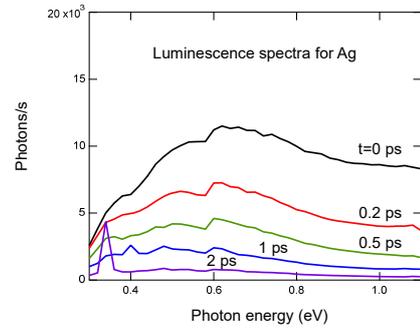


図 5 Ag における時間分解発光スペクトル。細かい構造は分光装置の特性によるものである。

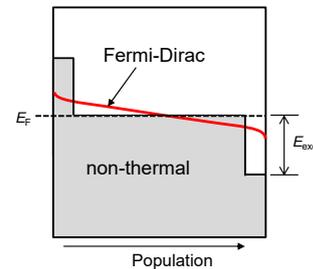


図 6 ハッチングは励起直後の、赤線は熱化後の電子分布。

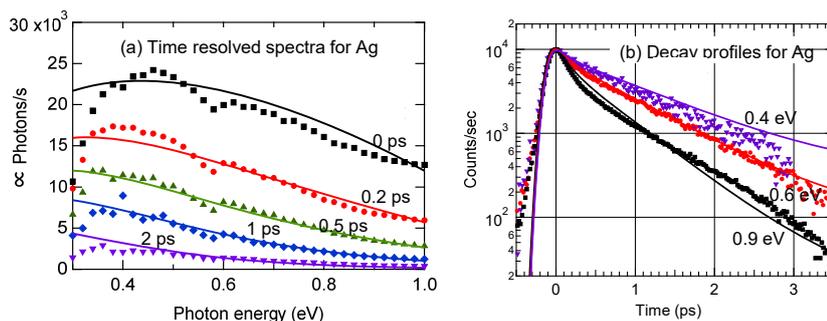


図 7 Ag におけるモデル解析の結果。(a)は時間分解発光スペクトルへのフィッティング、(b)は時間波形へのフィッティング結果 (ピークで規格化) である。

フィッティングを行った結果が図7(a)である。スペクトルの特徴をよく再現している。ピーク位置は電子温度に、ピークの低エネルギーへの移動は電子系の冷却に対応していること、0 psにおける高エネルギー側裾は主に非熱化電子に対応することがモデル解析からわかる。発光の時間波形(図7(b))とその励起強度依存性も同じパラメータを用いてよく再現された。以上のとおり非熱化電子と熱的電子を仮定したモデルで、金属発光の基本的な振舞いを理解できた。

### ③ 表面粗さと発光強度、スペクトルの関係

金属表面の微細な凹凸構造が発光強度を増強させることは、Au、Agなどで報告があったが、定量的な議論はなかった。いろいろな表面粗さを持つAgについて0.9 eV、0 psにおける発光強度を0.9 eVにおける吸収強度に対してプロットしたのが、図8である。非常に広い範囲で2乗(直線)の依存性を持つことから、増強効果は、(1)式が示すとおり、ほぼ放射率と吸収率の積で説明できることがわかった。さらに、吸収率スペクトルと発光スペクトルの形状の比較から、粗さの異なる試料における発光スペクトルの違いも、吸収(放射率)スペクトルによる変形として説明できることが分かった。言い換えれば、放射率補正を施すことで理論と比較しうる内部スペクトルが得られる。

### ④ 貴金属と他の金属の比較

同様の測定を11族(Au、Ag)と周期律表で隣接する10族(Pt、Pd)の金属に対しても行った。図9にはそのスペクトルの比較を示す。Pd(a)とPt(c)では対応する11族金属と比べて減衰が速く、0 psにおけるスペクトルのピークは低エネルギー方向へシフトしている。さらに0 psと0.2 psのスペクトルの差を見ると、PdとPtでは0 psにおける高エネルギー裾がそれぞれAg、Auより小さくなっており、非熱化電子の寄与が少ないことが読み取れる。特に興味深いのは、図10に示す11族(Au、Ag)と10族(Pt、Pd)の時間波形の比較である。11族では短寿命、長寿命の2成分があるのに対して、10族では長寿命成分がなくなっている。これは電子の冷却が速くなったことに対応しており、その原因は、電子格子相互作用の大きさ、フェルミ面付近の状態密度の違いにあると思われる。金属の個性を反映するものとして興味深いのが、正確な理解には理論の構築を待たねばならない。

以上の通り、金属における発光現象の理解が大きく前進し、予想以上の成果があった。

謝辞：金属物性に関しては豊田中央研究所の山中健一氏と杉本憲昭氏、レーザー光源の開発に関しては東京大学物性研究所の小林洋平教授との共同研究であることを記し、ここに謝意を表します。

### 参考文献

- [1] 末元徹 分光研究 第68巻 第4号 156 (2019).
- [2] T. Suemoto, K. Yamanaka and N. Sugimoto, Phys. Rev. B **100**, 125405 (2019).

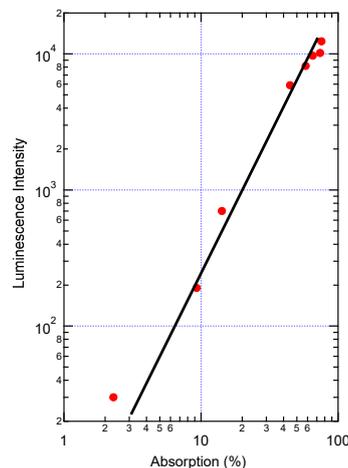


図8 Agにおける吸収率と発光強度の関係。

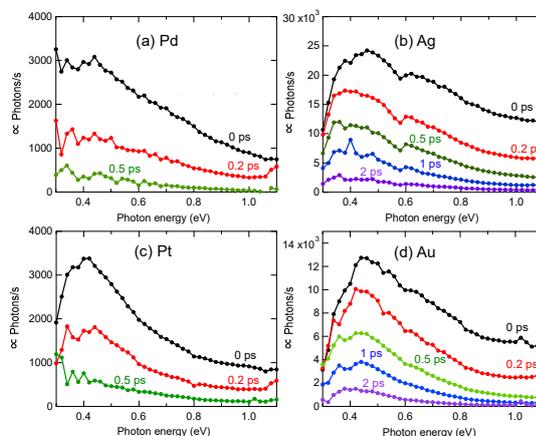


図9 4元素Pd, Ag, Pt, Auにおける時間分解スペクトルの比較。

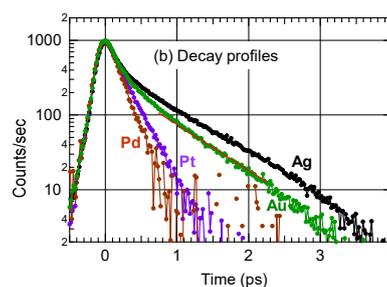


図10 4元素Pd, Ag, Pt, Auにおける0.9 eVでの時間波形(ピークで規格化)の比較。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 2件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Tohru Suemoto, Ken-ichi Yamanaka, and Noriaki Sugimoto	4. 巻 100
2. 論文標題 Observation of femtosecond infrared luminescence in gold	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 PHYSICAL REVIEW B	6. 最初と最後の頁 125405-1,7
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.100.125405	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 -

1. 著者名 末元徹	4. 巻 68
2. 論文標題 高効率バンドパスフィルターを用いたフェムト秒発光スペクトロメータ	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 分光研究	6. 最初と最後の頁 156, 159
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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 -

1. 著者名 Tohru Suemoto, Noriaki Sugimoto, Kazutaka Nishikawa, Ken-ichi Yamanaka and Shinji Inagaki	4. 巻 205
2. 論文標題 Observation of electron decay dynamics in Pt nano-structures by femtosecond infrared luminescence	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 EPJ Web of Conferences (Proceedings for Conference on Ultrafast Phenomena 2018)	6. 最初と最後の頁 04018-1,3
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） doi.org/10.1051/epjconf/201920504018	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 0件／うち国際学会 3件）

1. 発表者名 末元徹、山中健一、杉本憲昭
2. 発表標題 金属における超高速赤外発光
3. 学会等名 日本分光学会年次講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tohru Suemoto, Ken-ichi Yamanaka and Noriaki Sugimoto
2. 発表標題 Observation of intense femtosecond luminescence from bulk gold with microscopic surface roughness
3. 学会等名 20th International Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids (Christchurch, NZ) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 末元徹、杉本憲昭、山中健一
2. 発表標題 AgとCuにおけるフェムト秒赤外発光ダイナミクスの観測
3. 学会等名 日本物理学会秋季大会(岐阜)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 末元徹、杉本憲昭、山中健一
2. 発表標題 アルミニウムにおけるフェムト秒赤外発光
3. 学会等名 応用物理学会第80回秋季学術講演会(札幌)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 末元徹、杉本憲昭、山中健一
2. 発表標題 11族貴金属(Au, Ag, Cu)と10族金属(Pt, Pd, Ni)における発光ダイナミクスの比較
3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会(名古屋)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 T. Suemoto, N. Sugimoto, K. Nishikawa, K. Yamanaka, S. Inagaki
2. 発表標題 Observation of electron decay dynamics in Pt nano-structures by femtosecond infrared luminescence (Poster)
3. 学会等名 The 21th International Conference on Ultrafast Phenomena (Hamburg) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Suemoto, N. Sugimoto, K. Nishikawa, K. Yamanaka, S. Inagaki
2. 発表標題 Ultrafast luminescence from platinum nano-dot, wire and bulk (Oral)
3. 学会等名 The 12th International Conference on Excitonic and Photonic Processes in Condensed Matter and Nano Materials (Nara) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 末元徹、杉本憲昭、西川和孝、山中健一、稲垣伸二
2. 発表標題 白金ナノドット、ワイヤーおよびバルクにおける赤外超高速発光
3. 学会等名 日本物理学会2018年秋季大会 (京都)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 末元徹
2. 発表標題 貴金属のフェムト秒赤外発光に対する表面形状の効果
3. 学会等名 第 66回応用物理学会春季学術講演会 (東京)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 末元徹、杉本憲昭、西川和孝、山中健一、稲垣伸二
2. 発表標題 金における時間分解赤外発光で見た超高速電子ダイナミクス
3. 学会等名 日本物理学会 第74回年次大会 (福岡)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 末元徹、杉本憲昭、西川和孝、山中健一、稲垣伸二
2. 発表標題 白金ナノ構造体における赤外超高速発光の観測
3. 学会等名 日本物理学会2017年秋季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 末元 徹、杉本憲昭、西川和孝、山中健一、稲垣伸二
2. 発表標題 白金ナノ構造における電子冷却過程のフェムト秒発光による観測
3. 学会等名 第65回応用物学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 末元 徹、谷峻太郎、小林洋平
2. 発表標題 フェムト秒発光スペクトロメータの高感度化と自動化
3. 学会等名 第 65回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018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
--	---------------------------	-----------------------	----