

令和 6 年 5 月 31 日現在

機関番号：63903

研究種目：若手研究

研究期間：2022～2023

課題番号：22K14653

研究課題名（和文）時空間極限分光測定による有機鉛ペロブスカイトの電子-格子相互作用の実時空間観測

研究課題名（英文）Real space-time observation of electron-phonon coupling in lead halide perovskites by ultrafast nanoscopy

研究代表者

西田 純 (Nishida, Jun)

分子科学研究所・メゾスコピック計測研究センター・助教

研究者番号：10907687

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：有機鉛ペロブスカイトにおける光電応答の空間的不均一性の起源となるダイナミクスを理解することを目指し、本研究ではキャリアや励起子の局所密度に敏感な赤外散乱走査型近接場光顕微鏡に基づいて、高感度な超高速赤外ナノイメージングを開発した。これを多様な低次元物質に応用し、可視光励起による近接場散乱場の変調を0.01%程度の感度で検出できることを示した。さらにこの手法を剥離された単結晶の二次元ペロブスカイトへと応用し、赤外過渡信号を $\sim 50\text{nm}$ の空間分解能と $\sim 150\text{fs}$ の時間分解能で観測した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

開発した超高速赤外ナノイメージング法は多様な光半導体におけるキャリアダイナミクスの不均一性を明らかにするのに十分な分解能と感度を示していることが分かった。これによって、特に低次元物質などの大きな表面体積比を有する物質群で、基板や周囲との相互作用、また端状態によって誘起されるキャリアや励起子の空間的不均一性を明らかにするための一般的な手法を確立したと考えている。さらに真空剥離後に保護膜を蒸着した二次元ペロブスカイト結晶中で励起子ダイナミクスの不均一性が観測されており、結晶端などでの挙動を今後詳しく理解することで、励起子と格子の相互作用が時空間ダイナミクスに与える影響が明らかになると考えている。

研究成果の概要（英文）：To understand spatio-temporal dynamics of carriers and excitons underlying the heterogeneous optoelectronic response in lead halide perovskites, we developed highly sensitive ultrafast infrared nanoimaging based on infrared scattering scanning near-field optical microscopy, which is sensitive to local densities of carriers and excitons. We applied this method to various low-dimensional materials, demonstrating the high sensitivity where the pump-induced change in the near-field scattering as small as 0.01% was detected. We employed this technique to study exfoliated crystals of two-dimensional perovskites and observed localized infrared pump-probe signals with the spatial resolution of $\sim 50\text{nm}$ and the temporal resolution of $\sim 150\text{fs}$.

研究分野：基礎物理化学

キーワード：近接場分光 超高速分光 赤外分光 有機鉛ペロブスカイト 時空間ダイナミクス 励起子

1. 研究開始当初の背景

近年見出されている新奇機能性材料の共通点として、動的な格子とキャリア・イオン・分子との相互作用をうまく活用している点が挙げられる。例えば、分子吸着のための多孔性物質として注目されている有機金属錯体においては、分子が吸着されるとその格子構造(孔形)が大きく変形し、この格子の応答性が選択性のある優れた分子吸着において中心的な役割を果たすと考えられている。

このような動的格子の役割が特に重要であると考えられている系の筆頭が有機鉛ペロブスカイトである。太陽電池の材料として世界的に研究が進んでいる三次元有機鉛ペロブスカイトでは、光誘起されたキャリアに対して周囲の有機分子が電荷-双極子相互作用を介して再配向し、またペロブスカイト格子自体が歪んでキャリアを安定化することで、欠陥耐性があり、長寿命かつ長距離のキャリア輸送を可能にしていると考えられている【K. Miyata et al., *Sci. Adv.* 3, e1701469 (2017)】。一方で、調和的な格子振動とキャリアの相互作用に基づくポーラロン形成によって全て説明がつくのか、格子中の動的欠陥に基づく時空間的に変調されたポテンシャルが輸送に寄与する可能性はあるのか【M. J. Schilcher et al., *ACS Energy Lett.*, 6, 2162 (2021)】など、その相互作用の在り方は活発に議論されている。

一方で、層状のペロブスカイト構造が積み重なった二次元有機鉛ペロブスカイトでは、強い量子束縛効果によってその光応答は励起子によって記述されると考えられている。遷移金属ダイカルコゲナイドなどの低次元光半導体と同様に次世代ナノオプトエレクトロニクスに向けた応用が模索されている。三次元ペロブスカイトに比べるとその動的格子に関する知見は限られているが、研究代表者自身も二次元ペロブスカイト格子構造が数ピコ秒程度で揺らいでいることを二次元赤外振動分光法を用いて観測しており【J. Nishida et al., *J. Am. Chem. Soc.* 140, 9882 (2018)】。また光誘起励起子がペロブスカイト格子と強く相互作用した励起子ポーラロンして存在する可能性も示唆されている【F. Thouin et al., *Nat. Mater.* 18, 349 (2019)】。

二次元有機鉛ペロブスカイト中での格子の役割に起因しうる側面として、励起子ダイナミクスの空間的不均一性が挙げられる。特に一部の二次元有機鉛ペロブスカイトにおいては、その結晶端での発光スペクトルがバルク中とは異なることが見出されており、端状態によって励起子のキャリアへの解離が促進される可能性が示唆されている【J.-C. Blancon et al., *Science*, 355, 1288 (2017)】。結晶端や結晶の周辺では励起子と格子の相互作用が大きく異なり、これが発光スペクトルで観測されているような不均一性に繋がっている可能性がある。

このような光電応答の不均一性の基礎となる、励起子やキャリアのペロブスカイト結晶中での格子との相互作用に基づくダイナミクス不均一性を観測するためには、高い空間分解能(少なくとも数 10 nm 程度)と高い時間分解能(100 fs 程度)を兼ね合わせた観測手法が必要となる。しかしながら、従来の回折限界に基づく超高速顕微鏡では特に空間分解能に制限がある。そこで、本研究では高い時空間分解能で励起子やキャリアのダイナミクスを観測するための手法自体を確立し、単結晶の二次元有機鉛ペロブスカイトへと応用することで、結晶中の端状態や欠陥に由来する不均一ダイナミクスを観測することを目指した。

2. 研究の目的

中赤外領域には光誘起キャリアの Drude 応答や励起子の励起子内遷移といった、キャリアや励起子の密度をよく反映した応答が観測される。これらの応答を赤外光の回折限界を大きく超える空間分解能で観測することができれば、物質中のキャリアや励起子の密度、及びその時間発展を局所的に追跡することができる。

代表者は米国における博士研究員として、赤外散乱走査型近接場光顕微鏡(IR *s*-SNOM)を可視パルス励起・赤外パルスプローブ法を組み合わせた超高速赤外ナノイメージング法を以前報告した【J. Nishida et al., *Nat. Commun.*, 13, 1083 (2022)】。超高速 IR *s*-SNOM 自体は 2014 年から報告例があったが【M. Eisele et al., *Nat. Photon.*, 8, 841 (2014); M. Wagner et al., *Nano Lett.*, 14, 894 (2014)】。この感度を大幅に向上し、かつ遠隔場由来の寄与を完全に除いたという点で汎用性の高い実装である。しかしながら、以前に開発した装置では近接場散乱の光誘起変化を 1% 程度の感度で検出できるに留まっており、ペロブスカイト系のオプトエレクトロニクス応用で重要な弱励起下の応答を局所的に観測できる感度は有していなかった。そこで、超高速 IR *s*-SNOM を新たに実装し、その感度をさらに一桁から二桁程度向上させることを第一の目的とした。

その上で、これを二次元ペロブスカイトの単結晶へと応用することを目指した。以前、代表者は超高速 IR *s*-SNOM を比較的安定な三次元ペロブスカイトのスピンコートされた薄膜へと応用し、ペロブスカイト薄膜中の多体キャリアダイナミクスの不均一性を示した【J. Nishida et al., *Nat. Commun.*, 13, 6582 (2022)】。しかし、試料が 100-200 nm 程度の粒径の微結晶からなる多結晶性の薄膜であったことから、端状態におけるダイナミクスといった励起子・キャリアと格子の相互作用

用の本質に関わるような不均一性の観測は難しかった。そこで、本研究では単結晶の二次元ペロブスカイトを合成し、これを剥離することでナノ単結晶を調製することを第二の目標とした。

そして、新たに開発した超高速 IR *s*-SNOM をペロブスカイト単結晶に应用することで、励起子・格子相互作用を本質的に反映した励起子・キャリアダイナミクスの空間的不均一性の観測を第三の目標とした。

3. 研究の方法

(1) 超高感度・超高速 IR *s*-SNOM の開発

76 MHz の高繰り返しフェムト秒赤外光源に基づいて超高速 IR *s*-SNOM を実装した(図 1 a)。以前開発した超高速 IR *s*-SNOM【J. Nishida et al., *Nat. Commun.*,13, 1083 (2022)】は 1 MHz の繰り返し光源に基づいていたので、それに比べると二桁程度早くデータを取得できることになり、実際にそれを実証した。以前と同様、原子間力顕微鏡(AFM)をタッピングモードで実装し、AFM のタッピング周波数(ω_t)とは異なる周波数(Ω_M)で励起光も変調した。これらの周波数に対して $n\omega_t \pm \Omega_M$ で検出器上の散乱をロックイン復調することで、近接場ポンプ・プローブ信号を選択的に検出した。加えて、得られた散乱信号は外部の参照光と干渉させて検出し、少なくとも 2 つの異なる光学位相($0, \pi$)で測定を行った。これにより、近接場由来の散乱信号とサンプルからの制御できない散乱光が干渉する寄与を除き、純粋な近接場に由来する赤外過渡信号を抽出することができた。

加えて、実験系は原子間力顕微鏡系を含めて、全て統一された自作のプログラムで制御した。これによって殆ど任意の測定が可能となり、位相・時間・空間といった様々なパラメータを完全に制御した超高速 IR *s*-SNOM 測定がルーティンかつ長時間で安定して行うことができるようになった。

実際に開発した超高速 IR *s*-SNOM を比較的安定な低次元物質群に应用し、100 nm 以下の空間分解能と~150 fs の時間分解能を有する超高速赤外ナノイメージングが可能であることを示した。

(2) 剥離単結晶二次元ペロブスカイトの合成と安定化

共同研究者の梅山大樹氏(物質・材料研究機構)によって合成された単結晶の二次元ペロブスカイト($(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ (PEA = phenylethylamine))をスコッチテープによって剥離し、ガラス基板上に転写した。元となる二次元ペロブスカイト単結晶は粉末状にして粉末 X 線回折を取得しており、高純度のペロブスカイトであることが示されている。にもかかわらず、剥離された試料の AFM 像を取得するとかなりの表面の凹凸が観測され(10 nm 程度)、少なくとも表面で結晶性が失われていることが分かった。

これはペロブスカイトを大気に晒すことで表面が劣化することによるものと考え、試料調製の方法に改善を施した。特に、結晶の剥離をグローブボックス中で何度か行ったのち、大気に晒すことなく真空チャンバー中に移し、真空中で最後の剥離を行った。そのまま SiO_2 層を 10 nm 程度スパッタ蒸着し、ペロブスカイト結晶表面を保護した。

この方法で調製された剥離単結晶の原子間力顕微鏡像を測ると、表面の平坦性が大幅に向上していることが分かった(図 1 b)。さらに試料の安定性も向上し、数週間オーダーでは試料の劣化は殆ど起こらないことが分かった。尚、数か月のスパンでは保護膜を付与した試料においても結晶の端からゆっくりと劣化が進行し、有機分子が抜けた PbI_2 と水作される結晶に変化していく様子が観察された。これは試料を調製後一週間以内に測定することで十分に対処できると考

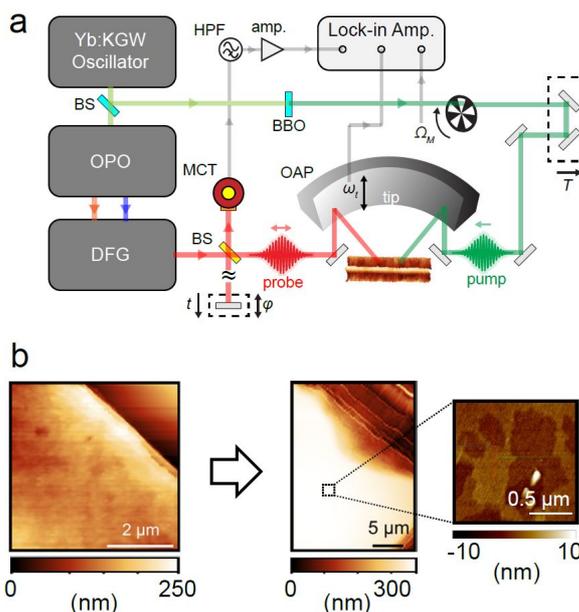


図 1 (a) 開発した超高速 IR *s*-SNOM の概念図。

(b)左:剥離した $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ を大気中に晒したもの。5-10 nm の凹凸が表面に観測される。右:真空中で剥離したものを SiO_2 膜で保護したもの。マイクロスケールではほぼ均一であり、拡大してみても数百 nm にわたり 1 nm 以下で均一なドメインが観測される。

えているが、SiO₂層をもう少し厚くする、また試料を有機分子の飽和蒸気圧の存在下で保存するなどして今後改良していく予定である。

4. 研究成果

(1) 超高速 IR s-SNOM による二次元物質中でのキャリア・励起子ダイナミクスの観測

新たに開発した超高速 IR s-SNOM の感度や時空間分解能といったパフォーマンスを理解するために、まず対象試料として有機鉛ペロブスカイトよりは安定で扱いやすい単層遷移金属ダイカルコゲナイド、及びカーボンナノチューブに対して測定を行った(図2)。

二次元物質の代表である単層遷移金属ダイカルコゲナイドでは量子束縛・誘電束縛効果による強い結合エネルギーの励起子が生成され、これが光学特性に中心的な役割を担うと考えられていた。一方で大きなスケールで再現良く合成をするためには従来の単結晶の剥離による方法よりも化学気相蒸着(CVD)による方法が好ましいものの、CVD 合成の試料は単結晶の剥離によるものよりも欠陥密度が大きいことが知られており、欠陥によって励起子が自発的に自由キャリアに分離する可能性が示されている【T. Handa et al., *Sci. Adv.*, eadj4060 (2024)】。CVD 成長した二次元結晶中では欠陥・化学組成の分布が不均一であることが示唆されており【Z. Hu et al., *Nano Lett.*, 19, 4641 (2019)】。これに応じて光誘起キャリアの分布も不均一であることが期待される。そこで、開発した超高速 IR s-SNOM が Drude 応答を通じて局所キャリア密度に敏感であることを利用し、光誘起キャリアの時空間ダイナミクスのマッピングを行った(図2a)。この実験では光誘起キャリアによる近接場散乱の 0.1% 程度の変調を感度よく検出している。結晶端で光誘起キャリアの密度が大きいことが分かり、これは端における高密度の欠陥が励起子のキャリアへの解離を促進していると考えられる。このように、単層二次元物質の局所的な応答を捉えるに足る感度と時空間分解能を達成することができた。

さらに、これを一次元物質である単層カーボンナノチューブへと応用した。半導体カーボンナノチューブのような一次元系ではさらに量子束縛効果が強まり、数百 meV 以上の強い結合エネルギーを有する励起子が生成すると考えられている。一方で、カーボンナノチューブはその形状から表面体積比が非常に大きく、基板や周囲の物質の影響を非常に受けやすい。このような周囲環境との相互作用に由来する励起子ダイナミクスの空間的不均一性はよく理解されていなかった。中赤外領域ではカーボンナノチューブの励起子内遷移が観測されると示唆されており【J. Wang et al., *Phys. Rev. Lett.* 104, 177401 (2010)】。この応答を局所的に観測することでカーボンナノチューブ中の局所励起子ダイナミクスを解明できると考えた。実際に超高速赤外ナノイメージングをカーボンナノチューブに応用し、基板との相互作用による格子歪みに由来する励起子の不均一生成・緩和ダイナミクスが観測された(図2b)。この実験では 10 分以上の積算が必要となるものの近接場散乱の 0.01% 程度の変化を観測しており、従来の赤外ナノイメージングの感度を 2 桁向上するという目標を達成した。

これらの二つの成果については既に国内学会・国際学会で発表済みであり、現在論文を執筆中である。

(2) 超高速赤外ナノイメージングの二次元ペロブスカイトへの応用

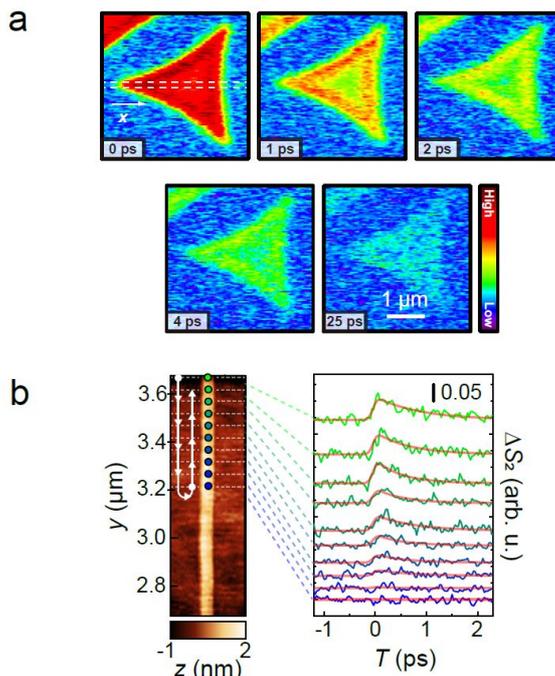


図2 (a) 化学気相蒸着された単層 WS₂ 中の光誘起キャリア密度の時空間発展を反映した赤外過渡信号の空間的不均一性。(b) 単一 CNT 内の超高速赤外パンプ・プローブ信号の不均一性。半導体 CNT 内の励起子生成の不均一性を観測していると考えている。

上記で確立した超高速赤外ナノイメージングを、剥離後に SiO₂ 膜によって保護した二次元ペロブスカイトへと応用した。本研究の初年度に測定を試みた際には、装置の性能自体も低かったことに加えてペロブスカイト試料を保護する方法を確立していなかったため、信頼できる近接場パンプ・プローブ信号を得ることができなかった。二年度目に手法面・試料面の双方で大幅な改善を行い、この結果として中赤外領域で局所的な信号を得ることができた(図3)。結晶端で位置によって緩和ダイナミクスが異なる様子も観測されているが、このような不均一性が微視的な格子構造に由来するものなのか、それとも化学的な不均一性によるものなのか(例えば試料の端からの劣化によるものか)を慎重に決める必要があると考えており、発光スペクトルやラマン散乱スペクトルの顕微分光と関連した測定を現在進めている。

二次元ペロブスカイトに対して可視励起・赤外プローブの超高速分光を行った例として、Zhai らの二次元ペロブスカイト薄膜に対するアンサンブル平均の測定が挙げられる【Y. Zhai et al., *Sci. Adv.*, 3:e1700704 (2017)】。本研究において 1700 cm⁻¹ 付近をプローブ周波数として近接場パンプ・プローブで観測された緩和定数は、Zhai らの 3000 cm⁻¹ 以上の幅広いプローブ周波数領域における測定とおおよそ一致している。Zhai らは 2000 cm⁻¹ 以下の中赤外領域における超高速応答を報告しておらず、定常的に連続光を当て続けた際に励起子が解離してできるとするキャリアに由来する応答のみを報告しているが、今回の我々の測定では中赤外領域でも 100 ps 以内で緩和する遷移信号が観測されることが分かった。Zhai らは 3000 cm⁻¹ 付近に励起子内遷移に対応する共鳴構造が観測されるとしており、我々の実験でもこの周波数付近で信号を得ることができた。今後、プローブ周波数依存性・励起光強度依存性・試料の厚み依存性などパラメータを変えながら測定を行うことで、得られる信号の起源をより正確に明らかにしていく予定である。

この知見については今年度内に発表できる形にすることを目指している。

(3) 今後の展開

今後は本研究で開発した超高速 IR *s*-SNOM を、低次元物質やペロブスカイト試料に金属・半導体ナノ構造を内包させたナノデバイスへと応用することで、キャリアや励起子の輸送を実時空間で観測するとともに、その輸送形態を緻密に制御した輸送制御デバイスの開発へと展開させていきたい。この課題は本研究の後続となる基盤研究(B)「キャリア・励起子輸送の実時空間観測とナノスケール制御」の一環として取り組んでいる。

また、現状の超高速 *s*-SNOM の空間分解能をさらに高めるべく、超高真空低温下の高分解能原子間力顕微鏡と組み合わせる試みも帰国発展研究「時間分解探針増強ラマン分光による時空間極限における原子層物質のフォノン計測」(代表:熊谷崇)の分担者として装置開発を続けている。本研究で開発された超高速 *s*-SNOM の基本原理に nm 程度の空間分解能を付与することで、原子欠陥周囲の励起子・キャリアダイナミクスなどの解明につながる可能性があると考えている。

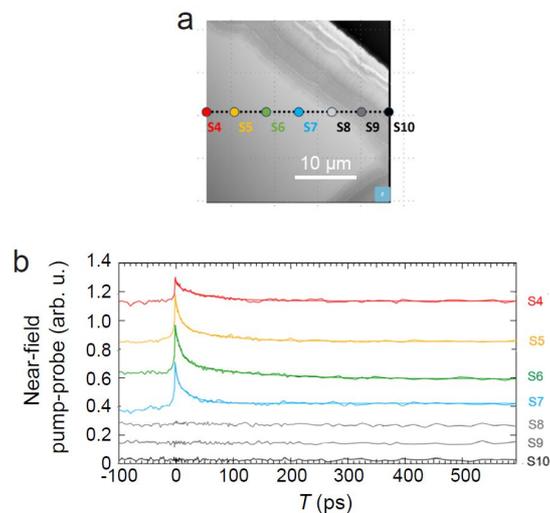


図3 剥離・保護された二次元ペロブスカイト内における超高速赤外パンプ・プローブ信号の空間的不均一性。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 4件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Jun Nishida
2. 発表標題 Probing local carrier and exciton dynamics in spatially confined nanomaterials with infrared nano-spectroscopy
3. 学会等名 Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2023 (JVSS 2023) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 西田 純
2. 発表標題 赤外近接場分光によるキャリア・励起子の局所ダイナミクスの解明
3. 学会等名 自然科学研究機構先端光科学研究分野プロジェクト研究会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 西田 純
2. 発表標題 赤外ナノ分光で挑むバルク物性とナノ物性の境界線
3. 学会等名 日本物理学会 春季大会 (招待講演)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Jun Nishida
2. 発表標題 Local Carrier and Exciton Dynamics in Low-Dimensional Semiconductors Probed by Ultrafast Mid-Infrared Nanoscopy
3. 学会等名 The 21st International Symposium on the Physics of Semiconductors and Applications (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Jun Nishida
2. 発表標題 Visualizing local exciton formation and many-body dynamics in single-walled carbon nanotubes
3. 学会等名 The 23rd International Conference on Ultrafast Phenomena (国際学会)
4. 発表年 2024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
研究協力者	熊谷 崇 (Kumagai Takashi)		
研究協力者	梅山 大樹 (Umeyama Daiki)		

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
---------	---------