

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 3 日現在

機関番号：32612

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25810010

研究課題名(和文) High-repetitive真空紫外プローブ時間分解光電子分光装置の開発

研究課題名(英文) Development of time-resolved photoelectron spectroscopy using high-repetitive vacuum ultraviolet probe photon

研究代表者

渋田 昌弘 (Shibuta, Masahiro)

慶應義塾大学・理工学研究科・講師

研究者番号：70596684

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)：有機半導体薄膜の機能性の理解に重要な、電子励起、緩和のダイナミクスを高精度で計測するため、時間分解光電子分光を、高繰り返しフェムト秒真空紫外パルスを用いたプローブ光として計測するシステムを開発した。

高効率波長変換のために、真空紫外光発生の前段階である紫外パルスの時間幅を、分散補償光学系により、70フェムト秒に圧縮した。このパルスによりフラーレン単分子膜の時間分解光電子分光を行った。その結果、光励起直後に生成した励起子が60フェムト秒後に電荷分離し、フリーキャリアとなった電子が近傍のフラーレンの最低非占有軌道を介して拡散する超高速現象を捕らえることに成功した。

研究成果の概要(英文)：In order to investigate electron excitation and relaxation dynamics on organic thin film, a system of time-resolved photoelectron spectroscopy using high-repetitive vacuum ultraviolet laser pulse have been developed.

For the efficient wavelength conversion, ultraviolet seed pulse were compressed with dispersion compensation optics, whose pulse duration was achieved to be 70 fs. Time-resolved photoelectron spectroscopy with this pulse has been measured for a fullerene monolayer film. It has been successfully observed in real time that an exciton created with a first pump photon dissociates into free carrier within a period of 60 fs, and the free electron diffuses in the film from the original site. These ultrafast phenomena are very important role in the functionality of organic thin film devices.

研究分野：物理化学

キーワード：時間分解光電子分光 電子ダイナミクス フェムト秒レーザー 高次高調波 有機デバイス

1. 研究開始当初の背景

金属や半導体基板表面に秩序化して集積した有機薄膜を用いた電子、光学、磁気ナノデバイス応用への取り組みが盛んに行われている。有機薄膜表面で発現する機能性の起源を理解するためには、基板 - 分子間及び分子 - 分子間の電荷移動特性を支配する、フェルミ準位近傍の電子状態に関する情報を得ることが極めて重要である。とりわけ、有機薄膜表面の電子状態計測には、角度分解光電子分光法(以下、光電子分光)が有効である(N. Ueno, S. Kera, *Prog. Surf. Sci.* **83**, 490 (2008).)。通常の紫外線光源を用いた光電子分光は、電子基底状態の情報として、フェルミ準位以下の占有バンドの電子を光電子として検出するが、フェムト秒 ($fs = 10^{-15} s$) 超短パルスレーザー光により、電子を非占有バンドに励起し、これをもう一つのパルスで検出すれば、非占有バンドの情報を得ることもできる。さらに、ポンプ光とプローブ光との間に遅延時間を設けることで、非占有バンドに励起された電子の緩和ダイナミクスも実時間で追跡することができる。この実験手法を以下では時間分解光電子分光と呼ぶ。私はこの手法により、研究開始当初までにアルカンチオール自己組織化単分子膜(M. Shibuta *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **3**, 981 (2012).)や、フタロシアニン単分子膜(M. Shibuta *et al.*, *Phys. Rev. B* **81**, 115426 (2010).)などの有機薄膜についてそれぞれに特徴的な電子ダイナミクスを明らかにしてきた。

時間分解光電子分光は一般的に、光源として近赤外～紫外領域のフェムト秒パルスレーザーを用いるため、検出する光電子の運動エネルギーが最大 5 エレクトロンボルト (eV) 程度に限られ、観測できる非占有バンドの波数が制限されることが共通の問題点である。波数の大きい領域での非占有バンドの測定には、試料を検出器に対して大きく回転させ、複数回測定を行う必要がある。しかしこの操作により、検出する試料の位置がずれてしまったり、光電子放出の異方性により感度が減少したりするなどの問題点が残る。表面における有機薄膜成長は均一でなく、電子状態もやはり均一でないことが光電子顕微鏡などにより明らかにされている(F.-J. Meyer zu Heringdorf, *et al.*, *Nature* **412**, 517 (2001).)ことを考えると、光源の照射位置を変化させることなく、広い波数空間にわたる非占有バンドを一度の測定で行える手法の開発が不可欠である。

原理的には、高いエネルギーをもつ光をプローブ光として用いることにより、この問題点を解決することができる。Haightらは1990年代にすでにこの問題に着手し、 ~ 1 ps のレーザーパルスを 10 eV 程度の真空紫外光 (Vacuum Ultraviolet; VUV) に変換し、プローブ光源とすることで、半導体表面の電子ダイナミクスを観測することに成功している

(R. Haight, *Surf. Sci. Rep.* **21**, 275 (1995).)。その後、フェムト秒チタンサファイアレーザーとその増幅技術が急速に発展し、近年ではサブ 100 fs, 20~100 eV 程の高次高調波変換装置が市販されるようになり、これを用いた時間分解光電子分光により、モット絶縁体やトポロジカル絶縁体などの近年注目されている機能性材料の電子ダイナミクス評価に極めて重要な成果を残している(T. Rohwer *et al.*, *Nature* **471**, 490 (2011).)。

一方で、清浄な固体表面の場合とは異なり、上記の手法を有機薄膜表面に用いる場合の深刻な問題点は、高い尖塔出力の光により試料がダメージを受けることである。試料のダメージを避け、実効的な光電子収率を得るためには、尖塔出力を抑えながら、高繰り返し (~ 100 kHz 以上) のフェムト秒パルスレーザーを高効率で VUV に変換し、時間分解光電子分光に応用する手法の構築が求められる。

上記のような背景から、高効率かつ高繰り返し VUV 波長変換装置を開発し、時間分解光電子分光法のプローブ光として用いることにより、有機薄膜表面における広い波数空間領域での非占有電子バンドを捉え、さらにそのバンドに励起された電子ダイナミクスの計測も非破壊かつ高精度で行えると考え、本研究を開始した。

2. 研究の目的

有機薄膜表面・界面における電子ダイナミクスを解明することを目的として、ポンプ・プローブ法を応用した時間分解光電子分光を非破壊かつ高精度で行える実験装置を開発する。開発に先立ち、フェムト秒レーザーの最適化とともに、高繰り返し VUV 波長変換システムを新たに構築する。この VUV をプローブ光として用いることで、ポンプ光により非占有バンドに励起された電子を十分な運動エネルギーの光電子として検出し、広い波数空間領域の電子ダイナミクスに関する情報を得る。

3. 研究の方法

250 kHz のフェムト秒チタンサファイアレーザー光を非線形光学結晶による第 3 高調波と Ar ガスの非線形応答による第 3 高調波の組み合わせにより、第 9 高調波 (87 nm, 14.3 eV) の VUV へと高効率で変換し、時間分解光電子分光のプローブ光として用いるシステムを新たに開発する。高調波発生時における測定槽の真空度を 10^{-7} Pa 台に維持するために、段階的な差動排気を行うための真空機器を導入・整備する。

上記と平行し、構築した VUV プローブ時間分解光電子分光システムの性能を評価するため、標準試料を探索する。周期吸着構造をとり、分子間相互作用による大きなバンド分散が生じると考えられる、フラーレン (C_{60}) やフタロシアニン、アルカンチオール自己組織

化単分子膜などを時間分解光電子分光の光源として一般的な紫外パルスにより評価した後、分子薄膜表面の非占有準位のバンド分散、励起電子のダイナミクス観測に展開・発展させる。

4. 研究成果

(1)はじめに、VUV 発生装置の構築に取りかかった。希ガスセル封入のための真空チャンバーを設計製作し、ターボ分子ポンプなどの排気系を整備した。さらに、発生した VUV を基本波から効率よく分離するための SiC 凹面ミラーおよびインジウム薄膜フィルターなどの特殊光学部品を同分野で実績のある NTT アドバンステクノロジー社と協議を重ね制作を依頼した。当初は SiC ミラーを 2 枚 1 対で用いることを想定していたが、これを 1 枚にすることにより、発生した VUV の約 16% を基本波と完全に分離した上で試料に導入することができるかと推算された。

3 で述べたように、本研究の特徴は、光源による試料の損傷を避けるため、本来高調波発生には不利な高繰り返しパルスレーザーを採用し、時間分解光電子分光に用いることである。十分な変換効率を達成するために fs レーザーをチャープパルス増幅機構により増幅する光学系を構築した。増幅したパルスをサファイア結晶への集光することで得られる、白色光の発生を高次高調波発生に必要なパルス尖塔出力の目安とし、これを確認した。しかし、通常の紫外パルスを用いた時間分解光電子分光では増幅機構は必要とせず、研究の推進にあたって両者を切り替える際に、レーザーシステムの再調整に大きな手間がかかることが課題である。

時間分解光電子分光では、有機薄膜の電子励起緩和のダイナミクスを捉えるために必要な時間分解能を維持する必要がある。そこで、上記の増幅機構の最適化に加え、VUV 発生前段でのレーザーパルスの圧縮を行った。フェムト秒パルス光は、レンズや窓材などの媒質を伝搬する間にパルスが伸張するため、これを適切な素子で補償する必要がある。本研究においては、プリユースタープリズム対により補償を試みた。これにより、第 3 高調波のパルス幅 75 fs を達成し、圧縮を行わない場合と比較すると、パルス幅を半以下とすることができた。このようなパルスの再圧縮は、結果として尖塔出力を高めることに繋がり、高効率 VUV 変換を達成する直接的な要因となる。

(2)上記装置開発を進めながら、開発した装置の性能評価を行うための有機薄膜試料の探索を平行して行った。機能性有機分子として、周期的な安定吸着構造をとることで知られている、 C_{60} 、フタロシアニン類、アルカンチオール自己組織化単分子膜などを対象とした。その過程において特に、 C_{60} を金(111)やグラファイト表面に蒸着した系において、

個々の C_{60} がもつ超原子分子軌道が薄膜において非常に大きな分散をもつバンドを形成することを見いだした。この電子状態について、開発した装置で光電子計測を行うと、試料の回転無しで、バンド分散の全容を捉えることができると考えられ、本研究計画における装置開発の意義を示す標準試料として最適であることがわかった。

さらに、4.(1)において圧縮したパルスを用いてグラファイト上に蒸着した C_{60} の最低非占有軌道(LUMO)に励起された電子の緩和過程をポンプ - プローブ時間分解測定で調べた。その結果、当初の予測に反し、LUMO への電子注入はポンプ照射後 60 fs 遅れて起こっていることがわかった(図 1)。これは 4.(1)で述べたパルス圧縮を行った光を用いたことで得られた結果であり、圧縮前のパルスでは得られなかった新しい知見である。解析の結果、この“見かけの立ち上がり時間”は光吸収によるエキシトンの形成からフリーキャリアへの電荷分離に所用する時間であると結論した。

このように、有機分子薄膜における光励起状態ならびに電荷伝達の超高速素過程を実時間検出することは、太陽電池、有機 EL デバイスなどの光電変換材料の高効率化に極めて重要であり、今後は複合界面や実デバイスなどの様々な系への発展が期待される。

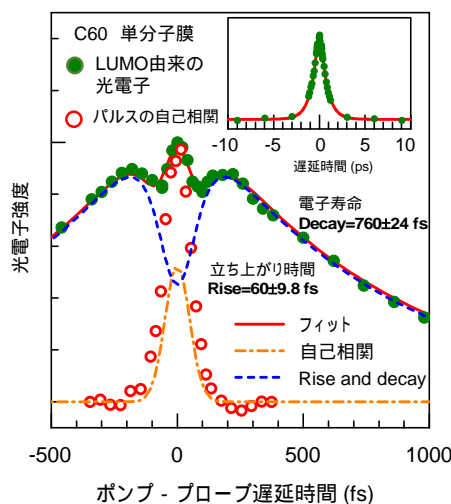


図 1. C_{60} 単分子膜上の LUMO 強度の時間分解トレース

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 4 件)

(1) Munehisa Ogura, Masahiro Shibuta, Toyooki Eguchi, Atsushi Nakajima, "Electronic states of titanyl phthalocyanine films on alkanethiolate self-assembled monolayers probed by two-photon photoemission", Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **195**, pp. 272-277 (2014). (査読有) DOI: 10.1016/j.elspec.2014.06.011

(2) 江口豊明, 中谷真人, 渋田昌弘, 平田直之, 中嶋敦, “アルカンチオール自己組織化単分子膜の電子状態と電子励起ダイナミクス”, 表面科学 **35**, pp.432-437 (2014). (査読有) DOI: 10.1380/jssj.35.432

(3) Masahiro Shibuta, Naoyuki Hirata, Toyooki Eguchi, Atsushi Nakajima, "Probing of an Adsorbate-Specific Excited State on an Organic Insulating Surface by Two-Photon Photoemission Spectroscopy", Journal of the American Chemical Society **136**, pp. 1825-1831 (2014). (査読有) DOI: 10.1021/ja4088456

(4) Masahiro Shibuta, Toyooki Eguchi, Atsushi Nakajima "Imaging and Characterizing Long-range Surface Plasmon Polaritons Propagating in a Submillimeter Scale by Two-color Two-photon Photoelectron Microscopy" Plasmonics **8**, pp. 1411-1415 (2013). (査読あり) DOI: 10.1007/s11468-013-9554-6

〔学会発表〕(計 16 件)

(1) Masahiro Shibuta, Kazuo Yamamoto, Toyooki Eguchi, Atsushi Nakajima "Charge separation and self-hopping in a C60 fullerene thin film observed by 2PPE" The 9th Conference on Ultrafast Surface Dynamics, 2015 年 5 月 25-29 日 ラフォーレ琵琶湖 (滋賀県・守山市). (口頭発表)

(2) 渋田昌弘 "機能性有機分子薄膜の 2 光子光電子分光" 日本物理学会 第 70 回年次大会, 2015 年 3 月 21-24 日, 早稲田大学(東京都・新宿区). (口頭発表・招待講演)

(3) Masahiro Shibuta, Naoyuki Hirata, Toyooki Eguchi, Atsushi Nakajima "Probing of an Adsorbate-Specific Excited State on an Organic Insulating Surface by Two-Photon Photoemission Spectroscopy" 17th International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters, 2014 年 9 月 7-12 日 九州大学 (福岡県・福岡市). (ポスター発表)

(3) Masahiro Shibuta, Naoyuki Hirata, Toyooki Eguchi, Atsushi Nakajima "Adsorption-induced excited state of organometallic clusters on SAM studied by two-photon photoemission spectroscopy" International Workshop on Nanoclusters; from Fundamentals to Functionality, 2014 年 9 月 6 日 慶應義塾大学 (神奈川県・横浜市). (口頭発表)

(5) 渋田昌弘、江口豊明、中嶋敦
“Two-color 2 光子光電子顕微鏡による

sub-mm 領域での伝搬型表面プラズモンポラリトンの実空間イメージング” 表面界面スペクトロスコピー2013, 2013 年 12 月 6-7 日, 東レ三島センター (静岡県・三島市). (口頭発表)

(4) 渋田昌弘、平田直之、江口豊明、中嶋敦
“絶縁性単分子膜に吸着したフェロセンに生成する光励起状態の観測” 第 33 回表面科学学術講演会, 2013 年 11 月 26-28 日, 筑波国際会議場 (茨城県・筑波市). (口頭発表)

(5) 渋田昌弘、平田直之、江口豊明、中嶋敦
“フェロセンを吸着した絶縁性有機分子薄膜表面上に生成する表面励起状態の観測” 第 7 回分子科学討論会, 2013 年 9 月 24-27 日, 京都テルサ (京都府・京都市). (口頭発表)

(5) 渋田昌弘、平田直之、江口豊明、中嶋敦
“2 光子光電子分光によるフェロセンを担持した絶縁体単分子膜の電子励起状態” ナノ学会第 11 回大会, 2013 年 6 月 6-8 日, 東京工業大学 (東京都・目黒区). (口頭発表)

(5) Masahiro Shibuta, Naoyuki Hirata, Ryo Matsui, Toyooki Eguchi, Atsushi Nakajima "Long-Lived Image Potential Electron on an Alkanethiolate Self-Assembled Monolayer" The 8th Conference on Ultrafast Surface Dynamics, 2013 年 5 月 27-31 日, コロラド (アメリカ合衆国). (口頭発表)

(5) Masahiro Shibuta, Naoyuki Hirata, Toyooki Eguchi, Atsushi Nakajima "Probing of an Excited-state at Ferrocene Adsorbed on an Organic Insulating Film Studied by Two-Photon Photoemission Spectroscopy" The 8th Conference on Ultrafast Surface Dynamics, 2013 年 5 月 27-31 日, コロラド (アメリカ合衆国). (ポスター発表 (Poster award))

〔その他〕

ホームページ等

慶應義塾大学理工学部ナノ物理化学研究室
<http://sepia.chem.keio.ac.jp/Nakalab/>

研究内容紹介ビデオ

慶應義塾基礎科学基盤工学インスティテュート研究紹介(youtube)

<https://www.youtube.com/watch?v=Jf30oY6KsMY>

6. 研究組織

(1)研究代表者

渋田 昌弘 (Shibuta Masahiro)

慶應義塾大学・理工学研究科・講師

研究者番号: 70596684