

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 7 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620006

研究課題名(和文)光熱変換過程を利用した高分解能時空間計測法の開拓

研究課題名(英文)Development of time-resolved spectroscopy with high-spatial resolution utilizing photo-thermal conversion

研究代表者

渡邊 一也(Watanabe, Kazuya)

京都大学・理学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：30300718

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文):光熱変換を利用し,高い時間分解能と空間分解能を併せ持つ計測法の開拓を目指した.研究期間内に以下の3つの成果を得た. 金属上のグラフェン単層膜にアルカリ原子を層間挿入した系において,可視領域に巨大吸収帯が出現することを見出し,その起源をモアレ構造に起因するプラズモン励起によるものと結論した. 光熱変換過程を利用した2次元電子分光測定システムの構築を行い,熱検出による超高速現象のプロープが可能であることを示した. テトラフェニルジベンゾペリフランテンを対象に,構造制御した有機薄膜における,集合構造と励起状態ダイナミクスの相関を明らかにした.

研究成果の概要(英文):In this project I aimed to develop a novel method with high spatial resolution and high time-resolution utilizing photo-thermal conversion phenomena. The major achievement of my project during the period is the following three topics: 1) We found a huge optical response from graphene monolayer on Ir(111) which is intercalated by alkali atoms. We revealed the origin of the peculiar feature as a graphene plasmon which is activated by moire superstructure inherent in the system; (2) We have developed two-dimensional electronic spectroscopic system with photo-thermal conversion; (3) We have investigated assembly structural dependence of the excited state relaxation dynamics of tetraphenylidibenzoperiflanthene thin films.

研究分野:表面科学

キーワード:超高速分光 顕微分光 励起状態ダイナミクス

1. 研究開始当初の背景

原子間力顕微鏡は、すでに非導電性固体のナノメートルオーダーの形状観測汎用機器として普及しており、その有用性は確立しているが、原理的に形状に関する情報のみを得られるために、測定対象の分子種について信号から判断することは難しいという問題点がある。したがって、何らかの分光情報を走査顕微像に付与することができれば、ナノメートルスケールでの分子種のマッピングを行うことができ、幅広い分野へのインパクトが期待できる。また、その測定原理から、画像取得の時間分解能は高々マイクロ秒のオーダーであったが、これを超高速領域にまで拡張し、分子の励起状態ダイナミクスを高い空間分解能で計測することができれば、物理・化学の広い分野での応用が期待される。本研究では、これらの展開を可能にする新規手法として、光熱変換過程を利用した時空間マッピング手法を提案し、高い時間分解能と空間分解能を併せ持つ計測手法の開拓を目指した。

2. 研究の目的

前述のシステム構築のための要素技術構築として、以下の点を目指した。

(1) 光熱変換材料としてのグラフェンプラズモン特性の研究

イリジウム単結晶表面に化学気相蒸着法を用いると大面積のグラフェンを形成できることが知られている。このグラフェン上にアルカリ原子を蒸着することで、アルカリの層間挿入が起き、その結果グラフェン電子状態の大きな変調が起きる。この電子状態変調に伴う可視領域の巨大光学応答を発見した。これは単原子層による巨大吸収であり、光熱変換による信号計測のモデル系として非常に有用と考えられ、またその巨大光学応答の起源は光物性として興味を持たれる。したがって、この巨大光学応答の起源を探ることを目的とした。

(2) 光熱変換 2 次元分光システム構築を目指した 2 次元電子分光システムの構築

光熱変換検出による超高速分光手法として、超短パルス光の波形変調によるフォトンエコー信号の検出スキームを考案した。超短パルス光による非線形光学過程を用いたフォトンエコー信号の検出による 2 次元電子分光は既に知られているが、その一つとして、位相制御した 3 つないしは 4 つのパルスを同軸で照射し、その複数パルスとの相互作用の結果生じた励起状態の占有数を、パルス間相対位相の関数として計測することで、系のフォトンエコー信号を得る 2 次元電子分光が知られている。本研究では、これを光熱変換に応用し、励起状態の占有数に比例した熱信号を音響信号として計測するスキームの原理検証を目的とした。これが可能になれば、AFM のカンチレバーによるフォトンエコー信号の計測が原理的に可能となる。

(3) 構造制御した有機薄膜の励起子ダイナミクス

光熱変換 AFM での局所構造とダイナミクスの相関を調べる対象として、テトラフェニルジベンゾペリフランテン (DBP) 薄膜を選び、まずその蒸着法制御による集合構造制御および、励起状態ダイナミクスの集合構造依存性を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 光熱変換材料としてのグラフェンプラズモン特性の研究

実験は、超高真空槽を用いて、イリジウム単結晶表面を対象とし、エチレンガスの曝露と熱処理によりグラフェン単層を作成した。100 K でセシウム原子を曝露することで層間挿入を自発的に起こし、それによる可視域の光学応答を観測した。

(2) 光熱変換 2 次元分光システム構築を目指した 2 次元電子分光システムの構築

チタンサファイアレーザー光を光源とする非同軸パラメトリック光増幅器を自作し、その出力に液晶空間光変調素子を用いて振幅・位相変調を加えることで波形整形し、位相・時間間隔を制御可能な 4 つの超短パルス列に変換した。

まず、分子種の発光強度を観測することで、励起状態のフォトンエコー信号を得る 2 次元電子スペクトル測定を試みた。次に、音響素子 (小型マイクロフォン) を用いて、分子性固体の光吸収により発生した熱を音響信号として取り出し、これをプローブすることで同様の 2 次元電子スペクトルが得られることを確かめた。

(3) 構造制御した有機薄膜の励起子ダイナミクス

高真空槽を用いて、グラフェン基板上に DBP 分子を蒸着し、その蒸着速度を制御することで、アモルファス構造と結晶性構造を制御できることを明らかにした。原子間力顕微鏡を用いてその集合構造を確認し、両者における定常蛍光スペクトルおよびピコ秒時間分解発光スペクトル測定を行い、励起状態ダイナミクスと分子集合構造の相関を調べた。

4. 研究成果

(1) 光熱変換材料としてのグラフェンプラズモン特性の研究

図 1 に p 偏光の定常光を用いた反射スペクトル変化を示す。測定は、イリジウム単結晶上のグラフェンにセシウム原子を曝露しながらその反射スペクトルを測定した。P 偏光反射率の変化を示している。セシウムの曝露と共に、2.0~2.3 eV の光エネルギーの範囲で非常に大きな (最大 20% 程度) の反射率の減少が観測され、そのピーク位置はセシウムの被覆率に応じて高エネルギーシフトした。このピークエネルギーは別の光電子分光測定で明らかにされたグラフェンのディラック点のエネルギーシフト量と良い相関を示

しており、セシウムの層間挿入に伴いセシウムからグラフェンへの電子移動が起こり、それによるグラフェン電子状態の変調を反映した光学応答であることが示唆された。

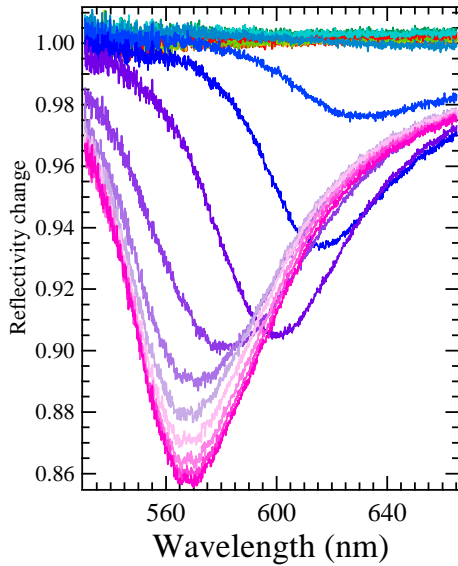


図1: Cs蒸着によるグラフェン層の反射率変化. 青 桃色にかけて被覆率が增大している.

さらに、この巨大光学応答の起源について考察を進めた。非常に大きな光学応答であることから、グラフェンプラズモン(TMモード)の可能性を検討した。その結果、イリジウム単結晶上に特有なグラフェンのモアレ構造が2次元回折格子の役割を果たし、グラフェン TMモードを光学活性にしたとの結論に至った。

さらに、この巨大光学応答の超高速時間発展を調べるため、フェムト秒レーザーを用いたポンプ-プローブ測定を行った。その結果を図2に示す。プラズモンの減衰による瞬時的な応答に加えて、励起後数ピコ秒にわたって、振動波形が観測された。理論計算との比較から、これらの振動は層間挿入されたセシウム原子とグラフェン層の振動が光励起により誘起されたものであると結論され、また、時間分解信号に現れた振動は、表面原子の核変位によりグラフェン層への電荷移動量がサブピコ秒の超高速時間スケールで変調を受けたことを反映したものであることが結論された。

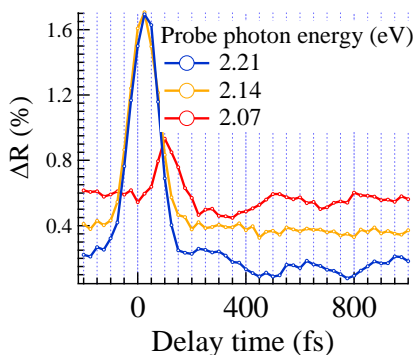


図2: ポンプ-プローブ測定結果

(2) 光熱変換2次元分光システム構築を目指した2次元電子分光システムの構築

原理検証のために、溶液中の色素分子(ローダミン6G)および、ルブレン単結晶を用いて、蛍光検出による2次元電子分光測定光学系を構築した。図3に構築した液晶変調素子による波形整形光学系の模式図を示す。図4にローダミン6G溶液の測定結果を示す。図4にはフォトンエコー信号のうち rephasing 項に対応する信号を示した。図の信号の対角線幅が不均一広がり、非対角幅が均一広がりを示しており、蛍光検出により2次元分光が可能であることが示された。

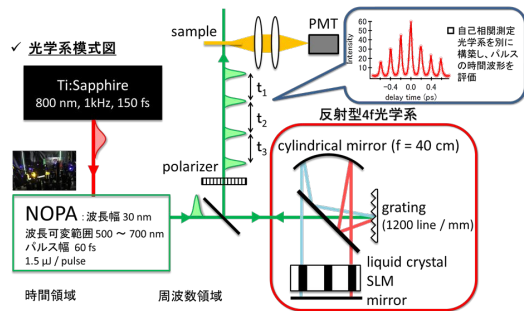


図3: 蛍光検出による2次元電子分光測定システムの概略図。

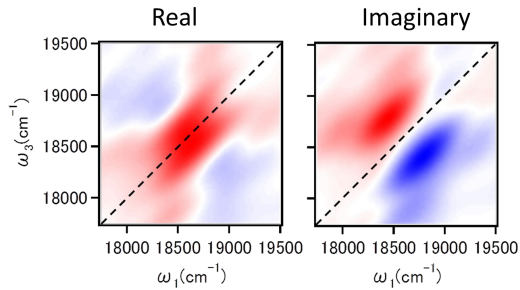


図4: ローダミン6G溶液の2次元蛍光電子スペクトル測定結果. Rephasing 信号の実部(左)と虚部(右)。

次に、同様のスキームが光熱変換過程に対しても有効であることを確かめるために、超小型マイクロフォン(Si製 Micro-Electrical-Mechanical Systems)を検出器に用いて、有機分子蒸着膜(DBP)を感受面に接着し、光吸収による発熱信号を音波としてとらえることで、前述と同様の2次元電子スペクトルの測定を試みた。結果を図5に示す。DBPの吸収スペクトルに対応する波長域にピークが観測され、最低励起状態の振電構造に対応する構造が観測され、光熱変換による信号の検出が可能であることを示すことができた。

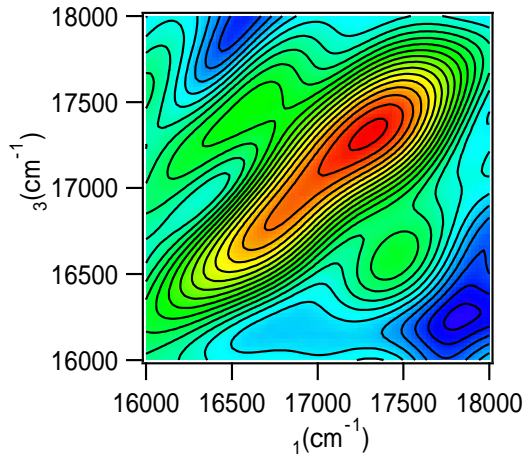


図5：DBP 薄膜の光熱変換を用いた2次元電子スペクトル. Rephasing 信号の実部を示している。

(3) 構造制御した有機薄膜の励起子ダイナミクス

図6に蒸着速度を制御した2種類のDBP薄膜のAFM像を示す。DBP薄膜はこれまで報告されているデバイス構造においてはすべてアモルファス構造をとると報告されている。本研究においても2 nm/分以上の蒸着速度では、アモルファスと考えられる薄膜が得られたが、蒸着速度を大きく低下させ、0.02 nm/分以下での成長を行うと、薄膜は島状成長し、また、その島形状も異方的な形状となり、微結晶の成長と考えられる領域が存在することを明らかにした。これら2種類の薄膜の定常光吸収・蛍光スペクトルを図7に示す。吸収スペクトルには明瞭な振電構造が確認され、その形状に蒸着膜の構造依存性は見られないが、蛍光スペクトルは両者で大きく異なる様相を呈した。すなわち、微結晶薄膜では、蛍光スペクトルは吸収スペクトルのほぼ鏡像関係を示すモノマーに似た形状であるのに対し、非晶質薄膜においては、低エネルギー側にブロードな発光種が観測された。

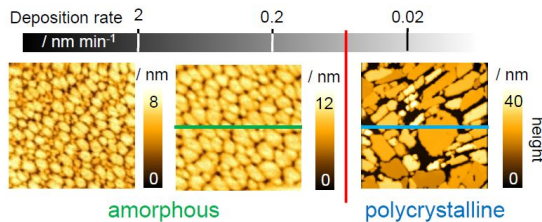


図6：グラフェン基板上的DBP薄膜のAFM像の蒸着速度依存性。蒸着速度が大きい場合、形状は丸状の島状成長となり、非晶質膜の形成を示唆する。一方蒸着速度を0.02 nm/min程度に抑え、異方性のある分子レベルで平坦な島が成長し、微結晶膜が成長すると考えられる。

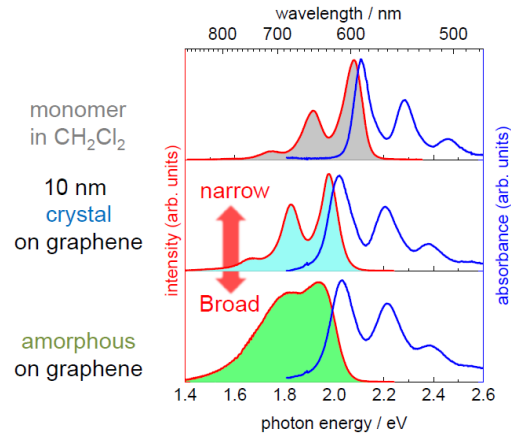


図7：DBP 薄膜の吸収（右）および蛍光（左）スペクトルの集合構造依存性。一番上段は比較のために溶液中孤立分子のスペクトルを載せている。

これらの、膜構造に依存する発光挙動の要因を明らかにするために、時間分解能2 psのカーゲート法を用いて時間分解発光スペクトル測定を行った。図8にその結果を示す。微結晶膜では約18 psの単一指数関数的な減衰挙動が観測されたのに対し、非晶質膜では、励起直後に3 ps程度で減衰する成分が現れ、この速い減衰成分は、結晶中のスペクトルと同様の振電構造を示すことがわかった。すなわち、非晶質膜では、励起直後に生成した結晶中と類似の励起子が高速で安定化サイトにトラップされる過程が起きていることが示唆された。重要な点は、このトラップサイトの励起状態が、デバイスで報告されている高効率な光電変換を担っていると考えられることであり、分子性固体で良く見られるエキシマーサイトなどの安定なトラップサイトとはその性質を異にする特有の状態が、DBP非晶質膜においては形成されていることが分かった。

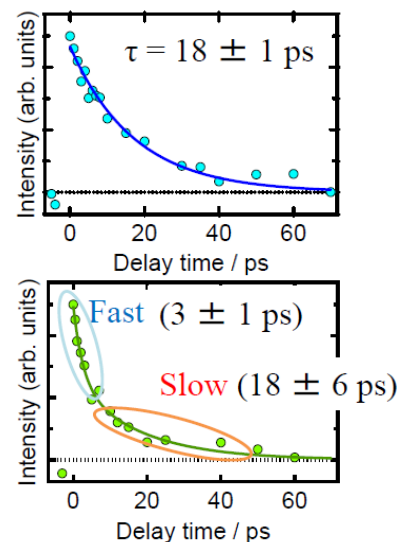


図8：DBP 薄膜の蛍光減衰曲線の集合構造依存性。(上)微結晶(下)非晶質膜。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表](計 6件)

Kazuya Watanabe, Ken-ichi Inoue, Tomokazu Yasuike, Toshiki Sugimoto and Yoshiyasu Matsumoto, "Disentangling the multi-dimensional non-adiabatic coupling: CO desorption from Cu(100)", 9th international symposium on ultrafast surface dynamics, 2015年5月25日~29日, Shiga, Japan.

Kazuya Watanabe, Toshiki Sugimoto, Yoshiyasu Matsumoto, Marin Petrovic, Predrag Lazic, and Marko Kralj, "Coherent phonons of Cs-intercalated graphene on Ir(111)", ECOS31, 2015年8月31日~9月4日, Barcelona, Spain.

高橋翔太, 田中俊介, 渡邊一也, 杉本敏樹, 松本吉泰「有機固体を対象とする蛍光検出 2次元電子分光システムの構築」分子科学討論会 2015, 2015年9月16日~19日, 東京工業大学

田中俊介, 渡邊一也, 杉本敏樹, 松本吉泰, Marin Petrovic, Predrag Lazic, Marko Kralj, 「Cs原子が層間挿入された Ir(111)表面上のグラフェンの電子励起状態ダイナミクス」, 分子科学討論会 2015, 2015年9月16日~19日, 東京工業大学

山田一斗, 渡邊一也, 杉本敏樹, 松本吉泰, 「テトラフェニルジベンゾペリフランテンの発光挙動の薄膜構造依存性」, 日本化学会第96春季年会, 2016年3月24日~27日, 同志社大学田辺キャンパス

田中俊介, 渡邊一也, 杉本敏樹, 松本吉泰, Marin Petrovic, Predrag Lazic, Marko Kralj, 「グラフェン/アルカリ原子/Ir(111)表面におけるプラズモン励起ダイナミクス」日本化学会第96春季年会, 2016年3月24日~27日, 同志社大学田辺キャンパス

6. 研究組織

(1) 研究代表者

渡邊 一也 (WATANABE, Kazuya)
京都大学・大学院理学研究科・准教授
研究者番号: 30300718