

平成 30 年 6 月 21 日現在

機関番号：84502

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05142

研究課題名(和文) 赤外放射光利用に最適化したMCT検出器と有機薄膜解析

研究課題名(英文) Development of the optimized MCT detector for infrared synchrotron radiation and analysis of organic thin film

研究代表者

池本 夕佳 (Ikemoto, Yuka)

公益財団法人高輝度光科学研究センター・利用研究促進部門・主幹研究員

研究者番号：70344398

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：赤外放射光は高輝度性に利点があり、回折限界に近い微小領域の赤外分光測定に威力を発揮する。しかし、スペクトルのノイズレベルは実験室光源(熱輻射光源)に比べると高くなることがあり、例えば吸収が小さい有機薄膜試料の測定は困難なことがあった。本研究では、放射光でノイズを悪化させる要因の詳細な検証を行った。その結果、赤外分光に利用しているMCT検出器(半導体型のHgCdTe検出器)の飽和が関係しており、光学フィルターにより抑えられることがわかった。その他微弱な信号検出のための対策を施して、溶液セル中に置いた有機試料について、紫外線照射および電圧印加状態でのスペクトル変化の測定を行うことが可能となった。

研究成果の概要(英文)：Infrared synchrotron radiation is a high brilliance light source and the feature plays an effective role in micro-optical spectroscopy. The noise level of an infrared synchrotron spectrum, however, sometimes is higher than that of thermal radiation spectrum. The higher noise level make it difficult to detect small signal from, for example, organic thin film. In this study, we investigate the source of the noise case of the synchrotron radiation source, and a saturation of an infrared detector is shown to be one of the most important noise sources. The detector is a typical infrared HgCdTe (MCT) detector. In order to improve the noise level, optical filters that confine wavenumber range are found to be effective. Using these method, we try to detect the absorption change of an organic samples in a liquid cell.

研究分野：光物性

キーワード：赤外放射光 顕微分光

1. 研究開始当初の背景

赤外放射光は高輝度特性に利点があり、回折限界に近い微小領域の赤外分光測定で威力を発揮する。大型放射光施設 SPring-8 の赤外物性ビームライン (BL43IR) では、顕微分光を主として行っており、物理・化学・生物・産業など幅広い分野の研究に利用されており、成果を挙げている。一方、スペクトルのノイズレベルに着目すると、実験室光源 (熱輻射光源) と比較すると放射光光源では高くなることもある。このため、例えば、吸収が小さい有機薄膜試料の測定は困難なことがあった。そこで我々は、放射光においてノイズが大きく観測される要因の詳細な検証を行い、その対策を検討・実施するために研究を開始した。

2. 研究の目的

本研究では、放射光光源を利用した際に赤外スペクトルに観測されるノイズの要因を明らかにし、これを抑制する手法を開発することを目的とする。また、微弱な信号検出を検証するため、溶液中に配置した試料について、通電・紫外線照射下でのスペクトル変化を測定するセルおよび手法を検討する。

3. 研究の方法

実験は、SPring-8、BL43IR の高空間分解顕微鏡ステーションで行う。蓄積リングの偏向電磁石から放射された赤外放射光は複数のミラーを経由したのち、フーリエ変換分光光度計 (FTIR、BRUKER 社製 VERTEX70) を通して、赤外顕微鏡 (BRUKER 社製 HYPERION2000) に導かれる。検出器は、HYPERION に搭載されている MCT (HgCdTe、テルル化カドミウム水銀) 半導体検出器 (以後、MCT と記載) である。MCT は中赤外領域の分光測定に一般的に用いられる検出器で、高い D* 値を持ち、応答速度が速いことが特徴であるが、線形応答性が悪く飽和しやすいこと、素子内で感度場所ムラがあることなどの欠点がある。本研究では、周波数範囲を限定する光学フィルターを利用し、スペクトルのノイズレベルの比較を行った。波数分解能は 4cm^{-1} 、積算回数は 160 回であった。顕微鏡は透過配置にし、試料ステージには試料を設置せず大気を通過する状態で測定した。ビームライン上流の真空窓として BaF₂ 窓を使用しており、スペクトルの低波数側はこの窓の透過領域で制限されている。ビームライン性能としては、波数側は 100cm^{-1} まで利用可能で、 700cm^{-1} 以下を使用する場合はダイヤモンドなど適切な窓材を使用するビームライン設計となっている。

4. 研究成果

図 1 は、種々の条件で測定した赤外スペクトルである。黒はフィルター等を使用しない状態のスペクトル、青は 10000cm^{-1} 以下の波

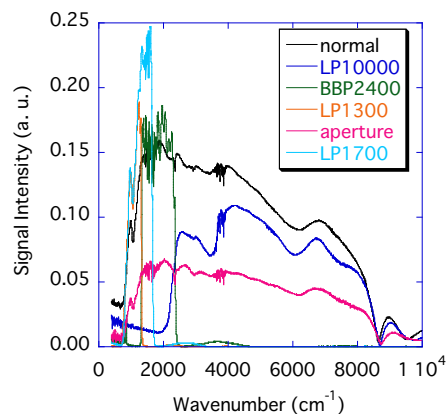


図 1 種々の条件で測定した赤外スペクトル。黒はフィルター等は使用しない状態のスペクトル、青は 10000cm^{-1} よりも波数が透過、緑は $1300\sim 2400\text{cm}^{-1}$ が透過、オレンジは 1300cm^{-1} 以下が透過、ピンクは視野絞り、水色は 1700cm^{-1} 以下を透過するフィルターを使って測定した。

数が透過するフィルター (LP10000 と記載)、緑は $1300\sim 2400\text{cm}^{-1}$ が透過するフィルター (BBP2400 と記載)、オレンジは 1300cm^{-1} 以下が透過するフィルター (LP1300 と記載)、ピンクは視野絞り (aperture と記載) により強度を下げたもの、水色は 1700cm^{-1} 以下を透過するフィルター (LP1700 と記載) を使って測定したスペクトルである。まず、LP1300、LP1700、BBP2400 のスペクトルでは、透過波数領域において、フィルター無しの黒いスペクトルよりも強度が増大していることがわかる。フィルターを使用しない状態では、検出器が飽和しており、従来の強度を出せていないことを意味している。LP1300 と LP1700 では、波数領域が重なる $700\sim 1300\text{cm}^{-1}$ において強度が一致しており、これらのフィルターでは十分飽和が抑えられていると考えられる。一方、BBP2400 では、LP1700 と波数領域が重なる $1300\sim 1700\text{cm}^{-1}$ の領域において、BBP2400 の方が強度がまだ低い。したがって、BBP2400 では飽和の抑制は十分ではないものと考えられる。MCT 検出器が飽和した場合、スペクトル強度が本来ない低波数領域で強度がゼロにならない現象がしばしば観測される。フィルターを使用しない黒いスペクトルや、LP10000 において、それぞれ 700cm^{-1} 以下、 2000cm^{-1} 以下の帯域でこの現象が観測され、検出器の飽和が示唆される。しかし、BBP2400 では 1300cm^{-1} 以下はほぼゼロに見えるが、上に記した通り、飽和の抑制は完全ではない。波数側の強度だけでは検出器の飽和は判定できないことを示唆している。また、aperture と記載したスペクトルは、視野絞りを利用して 700cm^{-1} 以下の強度が下がるよう調整したスペクトルである。視野絞りで強度をさげるとスペクトル全体が下がっていくだけで、LP1300 などを入れた時に見られる強度の増大は見られなかった。

図 2、3、4 は、それぞれスペクトルを条

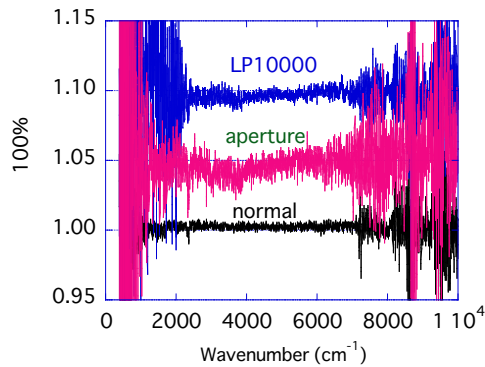


図2 光学配置を変えずに2回測定したスペクトルを割り算して算出した100% baseline。黒はフィルターを使用しないもの、ピンクは視野絞りで強度を下げたもの、青はLP10000のフィルターを使用したスペクトルの100% baselineである。

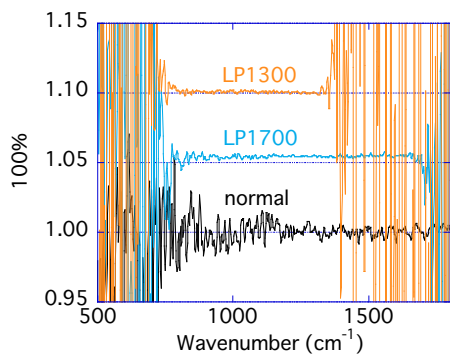


図3 黒はフィルターを使用しないもの、水色はLP1700、オレンジはLP1300のフィルターを使用したスペクトルの100% baseline。

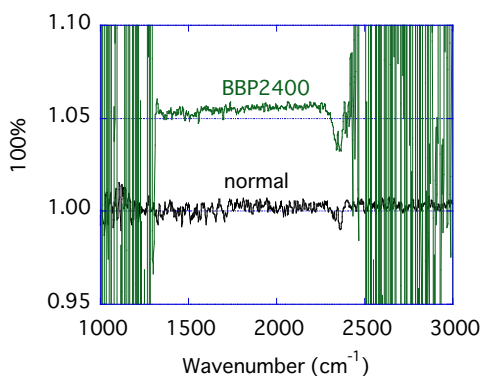


図4 黒はフィルターを使用しないもの、緑はBBP2400のフィルターを使用したスペクトルの100% baseline。

件を変えずに2回連続で測定し、それらを割り算して得られる100% baselineである。縦軸は見やすいようにシフトさせて表示した。図2は、図1において、フィルターを利用しないもの、視野絞りで強度を下げたもの、

LP10000のフィルターを使用したスペクトルの100% baselineに対応する。図3は、図1において、フィルターを使用しないもの、LP1700、LP1300のフィルターを使用したスペクトルに対応する。また、図4は、図1において、フィルターを使用しないものと、BBP2400のフィルターを使用したスペクトルに対応する。図2において、3500~6000 cm⁻¹の波数領域のSignal to Noise比(以後SN比と記載)をmean square rootで計算すると、normalが654.47、apertureが152.84、LP10000が328.60となる。視野絞りにより強度を下げたスペクトルは、全体の強度が下がっただけで、SN比の改善には繋がっていないことがわかる。一方、LP10000は、図1を見ると2300~10000cm⁻¹の領域でapertureのスペクトルよりも強度が高いものの、図2から得られるSN比は、apertureの結果よりも良い。この結果は、SN比の改善には、全体の強度を下げる効果はほとんどなく、波数帯域を制限することの方が効果があることを示している。しかし、この帯域では、フィルターを使用しない通常の状態がもっともSN比が良い結果となった。波数領域を限定する場合にも、帯域が広すぎると、強度の低下の影響の方が大きくなるためと考えられる。図3の800~1250cm⁻¹の帯域でSN比を計算した結果は次のとおりである。Normalでは112、LP1700では555.87、LP1300では1354.65となった。Normalと記したフィルターを使用しない状態では、この帯域においてSN比が高波数側よりも悪化しているが、フィルターの使用により、顕著に改善してする結果となった。帯域を狭く限定した方がより、SN比が改善している。最後に図4について、1400~2200cm⁻¹の帯域でSN比を計算すると、normalが349.36、BBP2400が517.85となった。フィルターによりSN比は改善しているが、大きな改善ではない結果となった。以上の結果から、帯域を限定する場合、低波数ほど、また、帯域が狭いほど、スペクトルのSN比の改善に寄与することがあきらかとなった。我々が試したフィルターの中では、LP1300のフィルターを使用し、800~1250cm⁻¹の帯域で、およそ12倍のSN比改善が達成された。さらに、MCT検出器の液体窒素層をポンピングにより減圧すると、検出器の温度が下がるため、感度が上昇する。我々の検証では、スペクトル強度がおおよそ2.5倍になる結果が得られた。た

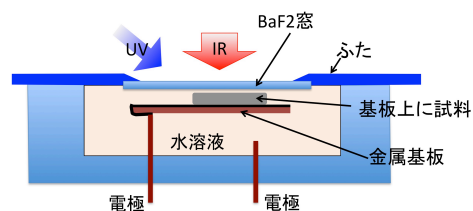


図5 セルの模式図。

だし、窒素層のポンピングを行うため、保持時間が著しく短くなる。

SN 比向上の対策を施した放射光光源を利用して、次の実験を行った。この実験では、2010 年に中野らによって発見された光応答電流が観測されるシリコンナノシート¹⁾を測定対象とした。水溶液中に試料を保持し、試料と溶媒の間に電圧をかけた状態で紫外線を照射し、光応答電流が流れる状態を赤外顕微鏡下で再現した。使用したセルの模式図を図 5 に示す。水溶液は厚すぎると赤外吸収が強くなり試料のスペクトル測定ができなくなる。窓と試料もしくは金属板の間に入る溶液層は 5~10 μm 程度の厚みになるように金属板の高さを調整し、水の吸収がない波数領域で試料のスペクトル測定ができるようにした。セルの上方から入射した赤外光は試料を透過して金属基板上で反射し、再び試料を透過して検出器に導かれる。従って、反射配置で試料の吸収スペクトルを測定する方式となっている。水溶液層の厚み、試料の厚みを最適化すれば、セル外で測定した ATR スペクトルの形状を再現することができることがわかった。本研究の場合には、紫外線照射の有無により光応答電流が流れるため、紫外線照射によるスペクトル変化に着目した。変化がわずかであるため、本研究で良好な結果を得た光学フィルターを使用し、スペクトルの SN 比を向上させて測定を行った。しかし、紫外線照射時および非照射時の吸収スペクトルを各々 5 分程度積算して差分を算出した場合、ベースラインの揺らぎがおおよそ 2×10^{-2} と非常に大きくなり、微弱な信号変化を検出できないことがわかった。そこで、スペクトルの積算時間を 10 秒程度に短縮し、照射および非照射を 50 回程度くらい返したところ、ベースラインのゆらぎを 2×10^{-4} 程度まで下げることができ、微弱な変化を観測できるようになった。今後、紫外線照射で十分にスペクトルが変化する試料を選択し、光応答電流が流れる機構の解明を進める予定である。

<引用文献>

1) Y. Sugiyama, H. Okamoto, T. Mitsuoka, T. Morikawa, K. Nakanishi, T. Ohta, H. Nakano, J. Am. Chem. Soc., 132, 5946-5947, (2010).

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)

[雑誌論文] (計 1 件)

① H. Sakai, Y. Ikemoto, T. Kinoshita, T. Moriwaki and K. T. Yoshida, “Fourier-transform Spectra of Metal Salts of Phytic acid in the Mid-to Far-infrared Spectral Range”, *Vib. Spectrosc.* **92**, 215-219, (2017).
<https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2017.07.003>
(査読有)

[学会発表] (計 3 件)

- ① 池本夕佳、中野秀之、岡村英一、森脇太郎、木下豊彦、“放射光赤外研究会の活動”、SPRING-8 シンポジウム 2017、2017 年
- ② Yuka Ikemoto, “Upgrad of SPRING-8 and the Direction of Infrared Beamline”, Wrokshop on Infrared Microscopy and Spectroscopy Using Accelerator-based Sources 2017, 2017 年
- ③ 池本夕佳、“振動励起円二色性測定 (VCD) の現状、第 30 回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム、2017 年

6. 研究組織

(1) 研究代表者

池本 夕佳 (IKEMOTO, Yuka)
公益財団法人高輝度光科学研究センター・利用研究促進部門・主幹研究員
研究者番号：73044398

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

田島 裕之 (TAJIMA Hiroyuki)
兵庫県立大学物質理学研究科・教授
研究者番号：60207032