

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：12701

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2014

課題番号：26610083

研究課題名(和文) ナノ空間電場増強を利用した自己組織化単層膜の電子・格子結合ダイナミクスの光制御

研究課題名(英文) Electron-Phonon Coupling Dynamics in Monolayers via Surface-Enhanced Raman Scattering

研究代表者

武田 淳 (Takeda, Jun)

横浜国立大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：60202165

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、金ナノ構造体・銀ナノ微粒子などによる表面電場増強効果を利用したサブ10フェムト秒コヒーレントラマン分光法を駆使することにより、ベンゼンチオール単層膜などの高周波コヒーレント振動を高感度に検出し、特定振動モード間の非調和カップリングダイナミクスを明らかにすることをめざした。金ナノ構造上のベンゼンチオール単層膜及び銀ナノ粒子上のアルカンチオール鎖の高周波コヒーレントフォノン分光を実行し、電場増強効果による高周波フォノンの高感度検出に成功した。また、非調和カップリングのコヒーレント制御を可能にする～12フェムト秒パルスシェーピング技術を確立した。

研究成果の概要(英文)：In this research, our objective is to reveal the electron-phonon coupling dynamics and coherently control the high-frequency vibrations in monolayers via surface-enhanced Raman scattering processes. To achieve this objective, we have constructed a pulse-shaping technique with a sub 10-fs laser system, a programmable spatial light modulator, negative chirp mirrors and a pair of wedges. Using this technique, we could successfully demonstrate the coherent control of the high-frequency phonons over 10 THz in standard reference materials: GaAs and ferroelectric LiNbO₃. Using the sub 10-fs coherent phonon spectroscopy coupled with the electric-field enhancement due to gold (Au) or silver (Ag) nanostructures, we sensitively measured high-frequency coherent vibrations in benzenethiol self-assembled monolayer adsorbed on Au film and cyclopentadithiophene adsorbed on Ag nano-particles.

研究分野：光物性

キーワード：フェムト秒分光 コヒーレント制御 単層膜 電子・格子結合ダイナミクス

1. 研究開始当初の背景

金属ナノ構造を利用した表面増強ラマン散乱 (SERS: surface-enhanced Raman scattering) は、表面や単一分子の構造を分析する強力なツールとして確立しつつある (例えば、*Science* **275**, 1102, 1997; *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1667, 1997)。また、ごく最近、金ナノダイマーの局在プラズモンの電場勾配が SERS の効率に大きく影響することが示された (*Nature Photon.* **7**, 550, 2013)。しかしながら、これまで SERS は定常的な測定しか行われておらず、フェムト秒領域の振動ダイナミクスの実時間計測にこの手法を応用した例はない。我々はごく最近、グラファイト (HOPG) 表面に金ナノ微粒子をプラズマスパッタすると、金ナノ微粒子間の電場増強効果のため、欠陥散乱を伴う 2 重共鳴ラマン過程により生じる D モードコヒーレントフォノンの振幅が飛躍的に増強することを見出した (*Nano Lett.* **11**, 2648, 2011)。これは、SERS を利用した時間分解計測の世界初の例である。更に、金の蒸着膜上に自己組織化させたベンゼンチオール単層膜や銀ナノ粒子に吸着したアルカンチオール鎖においても ~30 THz の高周波振動モードを高感度に検出できることを見出した。これは、金属ナノ構造体の形状・サイズに依存したプラズモン共鳴から生じたものと推測されるが、ナノ構造体の評価ができないため、定量的解析までは行っていない。

2. 研究の目的

本研究課題では、(1) 半導体・ガラス基板・マイカ上に配列制御した金属ナノ構造体を作製し、その上にベンゼンチオール単層膜やアルカンチオール鎖を成長させる。金属ナノ構造体の大きさを変えながらサブ 10 フェムト秒コヒーレントラマン分光を行い、振動状態間の非調和カップリングの有無、位相・強度変調の大きさなどを詳細に調べる。また、(2) 空間位相変調器により ~10 フェムト秒の波形整形パルス列を発生させ、高周波振動の非調和カップリングのコヒーレント制御を試みる。これらを通して、SERS を層状物質やダイヤモンド超格子などの表面・界面散乱ダイナミクスの解明に利用することを模索するとともに、単層膜・単分子の振動ダイナミクスの高感度検出及び振動モード間の結合ダイナミクスの光制御技術を提案する。

3. 研究の方法

(1) 試料作成

半導体・ガラス基板・マイカ上に金ナノ構造体を作製する。サイズの異なる金ナノ構造体を持つ基板を用意し、その上にベンゼンチオール自己組織化単層膜を形成させる。作成した自己組織化膜は AFM など表面状態を確認する。一方、銀ナノ粒子にチオール基を結合させたシクロペンタダイチオフェン (CPDT) 分子を作製する。

(2) 波形整形コヒーレントフォノン分光

サブ 10 フェムト秒励起パルスを波形整形するためのプログラマブル位相変調器 (SLM) を組み込み、コヒーレント制御可能なポンプ・プローブコヒーレントラマン分光手法を新たに構築する。図 1 のように、サブ 10 フェムト秒レーザーからの出力を 2 つに分ける。一方はプログラマブル位相変調器 (SLM) に通すことにより、様々に波形整形したポンプ光としてサンプル (Sample) に照射する。その際、シリンドリカルミラー (CLM) を使用することにより、できるかぎり光学系に正チャープがつかないようにする。また光学的に補償しきれない分散は、パルス波形をモニタしながら SLM 自身の位相・強度変調により行う。もう一方をプローブ光として用い、ウェッジ (Wedge) ペアを通した後にサンプルに照射する。その反射 (あるいは透過) プローブ光を 2 台のフォトダイオード (PD) で EO 検出する。ウェッジペアの挿入量と SLM の調整により、サブ 10 フェムト秒の時間分解能を持つパルス波形整形付き超短パルスコヒーレントフォノン分光法を構築する。

構築した分光技術の評価として、強誘電体 (LiNbO₃) 及び半導体 (GaAs) の高周波コヒーレントフォノンの振幅制御を行う。

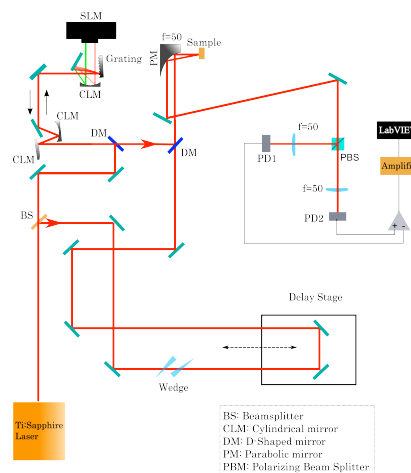


図 1 波形整形コヒーレントフォノン分光法の光学系

(3) 自己組織膜及び関連物質のコヒーレントフォノン分光

(1) で作製した自己組織化ベンゼンチオール単層膜などのサンプルにおいて、10~30 THz 付近のコヒーレント振動を測定する。次に、波形整形パルス列をポンプ光として用い、高周波分子振動のコヒーレント制御を試みる。

(4) ダイヤモンド超格子・2 硫化モリブデンの基礎物性

構築した波形整形超短パルス分光技術により、新規の半導体デバイス・パワーデバイスとして期待されるダイヤモンド超格子及

び2 硫化モリブデンの表面・界面電子状態を解明することを念頭に、両物質の基礎物性を明らかにする。

4. 研究成果

波形整形コヒーレントフォノン分光においては、プログラム上で2次関数と3次関数の位相変調をSLMに付加することにより、自己相関波形の時間幅を17 fs (~12 fs のパルス幅に対応) までに縮めることに成功した。この分光手法により、まずはテスト物質である *n* ドープ GaAs 及び強誘電体 LiNbO₃ の高周波フォノンのコヒーレント制御を行った。SLMで位相変調を行い時間間隔が等しい3つのパルス列を生成し、パルス列の時間間隔を変化させながら *n* ドープ GaAs のコヒーレントフォノン測定した結果を図2に示す。図のように、時間間隔が各フォノンの振動周期と一致した場合、その Fourier スペクトルの強度が増強する。時間間隔を256 fs とした場合はプラズモン結合 (LOPC) モードのピーク (7.8, 11 THz) と LO フォノンのピーク (8.7 THz) が明瞭に分離する。これは LOPC モードのみを選択的に増幅しているためだと考えられる。また時間間隔が171 fs の時に LO フォノンのピークの消滅、226 fs の時に LO フォノンの増強に成功した。このように位相制御した超短3パルスによって、*n*-GaAs の高周波フォノン選択に成功し、~10 THz を越える高周波振動のコヒーレント制御を行える分光手法の有用性を示すことができた。

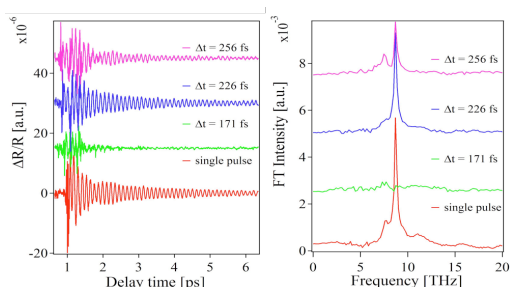


図2 3パルスによる *n*-GaAs の過渡反射率変化の時間発展及びその Fourier スペクトル

次に(1)で作製した金ナノ構造体上の自己組織化ベンゼンチオール単層膜におけるコヒーレント振動の測定結果を図3に示す。時間窓をつけた Fourier スペクトルより明らかのように、例えば~30 THz 付近 (30.33, 30.99 THz) の2つの伸縮モードには、単純では無い位相変調が現れる。この変調はベンゼンチオールの溶液や固体では観測されない。このことから、ナノスケールの粗さを持つ金蒸着基板を通した非線形カップリングに起因するものであることを見出した。

一方、銀ナノ粒子に吸着したアルカンチオール鎖においては、銀ナノ粒子による電場増強効果により、炭素-水素 (C-H) 間の振動が強く現れた。時間窓をつけた Fourier 変換に

より、はじめに銀に近い C-H 振動が現れ、最終的にはアルカンチオール鎖全体に伝播することを見出した。これらの結果は、金及び銀ナノ構造体の表面電場増強を通して高感度にコヒーレント振動を検出できること、金属ナノ構造体の電子状態を通した非線形電子・格子結合が形成されることを示している。

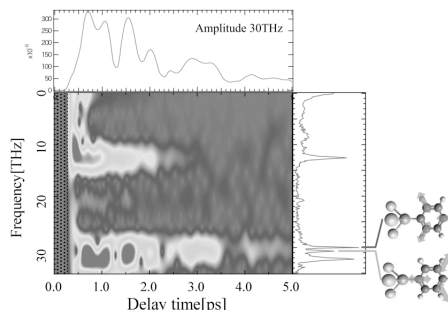


図3 自己組織化ベンゼンチオール単層膜のコヒーレント振動の時間・周波数2次元マップ。~30 THz 付近の2つのモード間に金ナノ構造を通したカップリングに起因する複雑な位相変調が現れている。

¹²C と ¹³C が交互に積層したダイヤモンド超格子においては、層厚の異なる試料において、発光スペクトル及び発光寿命の温度変化の測定を行った。その結果、層厚が薄くなると閉じ込め効果により ¹²C から発光が生じることを見出した。2 硫化モリブデンでは、イオン打ち込みによる定常ラマン・コヒーレントフォノン計測から、表面電子状態に起因したラマン散乱信号強度の変調を見出した。これらにより、両物質の電子・格子相互作用に関する基礎物性を評価できた。

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 3 件)

- 1) K. Yoshioka, Y. Minami, K. Shudo, T. D. Dao, T. Nagao, M. Kitajima, J. Takeda, and I. Katayama, "Terahertz-field-induced Nonlinear Electron Delocalization in Au Nanostructures", *Nano Letters* **15**, pp. 1036-1040 (2015). (IF=12.94)
- 2) J. Takeda, I. Katayama, K. Shudo and M. Kitajima, (**Invited Paper**) "Coherent Phonon and Surface-Enhanced Raman Scattering Dynamics in Solids", *J. Lumin.* **152**, pp. 23-27 (2014). (IF=2.367)
- 3) 片山郁文、南 康夫、武田 淳 (招待論文) 『テラヘルツ時間領域分光法による薄膜・表面の物性評価』、表面科学 **35**, pp. 680-685 (2014).

[学会発表] (計 9 件)

- 1) 武田 淳、(招待講演) 『反射型エシエロン

- を用いたシングルショット時間・周波数2次元分光』、第26回先端光量子科学アライアンスセミナー「先端光科学におけるフリエ光学応用シンポジウム」(慶應大学、2015年3月19日)。
- 2) 首藤健一、杉山夏輝、片山郁文、北島正弘、武田 淳、『アルカンチオール鎖の銀ナノ粒子吸着状態のコヒーレント超高速振動分光』、13p-A15-7、日本応用物理学会春季学術講演会2015(東海大学、2015年3月13日)。
 - 3) 守山茉里、杉山夏輝、首藤健一、片山郁文、北島正弘、武田 淳、『波長分解ポンプ・プローブ測定による二硫化モリブデンの超高速分光』、表面・界面スペクトロスコーピー2014(関西セミナーハウス、京都、2014年12月5日-6日)。
 - 4) 首藤健一、杉山夏輝、片山郁文、北島正弘、武田 淳、『銀ナノ粒子に吸着したアルカンチオール鎖のコヒーレント振動モードの超高速時間変化』、表面・界面スペクトロスコーピー2014(関西セミナーハウス、京都、2014年12月5日-6日)。
 - 5) 片山郁文、南 康夫、武田 淳(招待講演)、『反射型エシエロンを用いた超高速シングルショット時間・周波数イメージング』、6pDS3、日本光学会年次学術講演会2014(筑波大学東京キャンパス文京校舎、2014年11月6日)。
 - 6) 菊池雄人、片山郁文、南 康夫、武田 淳、『超広帯域パルス整形技術によるコヒーレントフォノン制御』、19p-C2-3、2014年第75回応用物理学会秋季学術講演会(北海道大学、2014年9月19日)。
 - 7) 井上正裕、南 康夫、片山郁文、関谷隆夫、渡邊幸志、武田 淳、『ダイヤモンド超格子における励起子発光』、18a-PA3-37、2014年第75回応用物理学会秋季学術講演会(北海道大学、2014年9月18日)。
 - 8) K. Yoshioka, Y. Minami, T. D. Dao, T. Nagao, K. Shudo, J. Takeda, M. Kitajima and I. Katayama, "Nonlinear Response of Au Nanostructures Observed with Intense THz Pulses", *39th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz 2014)*, T5-P16.4 (14-19 September 2014, Tucson, USA). [**Best Student Paper/Presentation Award, 2nd place**]
 - 9) K. Maekawa, K. Sato, Y. Minami, I. Katayama, J. Takeda, K. Yanagi, and M. Kitajima, "Electrochemical Control of Coherent Phonon Generations in Single-walled Metallic Carbon Nanotubes", *19th International Conference on Ultrafast Phenomena*, P1.42 (7-11 July 2014, Okinawa, Japan).

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]
○出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]
ホームページ等

- 1) <http://www.ultrafast.ynu.ac.jp/>
- 2) <http://www.laser-nanoscience.ynu.ac.jp/ja/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

武田 淳 (TAKEDA JUN)
横浜国立大学・工学研究院・教授
研究者番号：60202165

(2) 研究分担者

渡邊幸志 (WATANABE HIDEYUKI)
産業技術総合研究所・電子光技術研究部
門・研究員
研究者番号：50392684