研 究 報 告 書

「変調光誘起位相差顕微鏡による光生成キャリヤ寿命・移動物性評価法」

研究タイプ：通常型
研究期間： 2016 年 10 月～2020 年 3 月
研 究 者： 片山 建二

1． 研究のねらい

本研究では、太陽電池や人工光合成の基板材料として用いられるナノ・マイクロ多孔質膜における光励起キャリヤ（電子・ホール）の寿命だけでなくその移動特性を、その基板材料の構造と相関づける顕微分光法及び画像解析法を開発することを目的とする。そのために、計測面では「見えない」キャリヤを屈折率変化の画像として見える化するパターン光照射時間分解イメージング手法を開発し、解析面では、この微小屈折率変化の見える化をサポートする様々な画像再構成法を取り入れるとともに、キャリヤの緩和や移動特性を取り出すデータ同化手法を取り入れる。本手法による解析は、今後巨大産業となっていく発電・エネルギー物質変換における材料開発において、電子・ホールの効率的分離、界面反応への利用に必要な構造情報に関する重要な指針を示すことができる。

クリーンエネルギーの観点から、太陽電池や人工光合成に関する研究が急速に進められている。これらの研究では主に材料として、半導体粒子が用いられており、それらを基板に固定化して用いる。界面での反応を利用するため、表面積の大きいナノ・マイクロサイズの多孔質基板であることがほとんどである。この多孔質材料において、光照射によって生成されるキャリヤ（電子・ホール）を有効に取り出し、界面で反応させることが本質的に重要であるため、光生成キャリヤの挙動を理解する必要がある。しかし、この材料におけるキャリヤは、ほとんどが表面・界面による影響を受けるために、結晶状態に比べて、桁違いに長い寿命と幅広い寿命分布をもつ。このキャリヤは欠陥や吸着種によってトラップされ、反応を促進する場合も、妨げる場合もある。このようなキャリヤの特性を踏まえて、どのキャリヤが実際に役立つのか否かを明らかにすることは将来の究極的な 100%光利用効率の基板作成につながる。一方、材料の構造の複雑さのために、これまでキャリヤ寿命とその構造の相関が得られていなかった。また、多くの研究で、反応効率の高いキャリヤを増やすことに注目しすぎて、効率の低いキャリヤを減らすということにも着目した構造の最適化ができていない。そこで、半導体粒子薄膜の構造とキャリヤ寿命・移動の特性を明らかにできる顕微分光法の開発を行う。

2.　研究成果

(1)概要

光電極に共通して用いられる半導体微粒子基板において、デバイス性能を決定づける光生成キャリヤ(電子・ホール)の寿命イメージング及びそれらの空間的伝搬特性を評価できる新しい顕微分光法とそのデータ解析法を開発した。半導体微粒子基板は太陽電池・光触媒・人工光合成など今後の巨大産業につながる共通の基盤技術である。この基板は、微粒子の集合体のため、ほとんどのキャリヤが欠陥にトラップされ、寿命が多様化・長寿命化するので、従来の結晶物性のような簡単な予測はできない。そこで、新しい顕微分光測定法を開発するとともに、わずかな画像変化をとらえるために情報科学的計算手法を組み合わせて、光生成キャリヤを直接観察できる顕微計測解析手法を開発した。計測面では、試料を任意の光パターンにより光励起キャリヤを生成して、その励起キャリヤによる屈折率変化をナノ秒(10^{-9}秒)の時間分解能で画像化することに成功し、キャリヤ挙動を広い時間範囲において観測可能にした。(ナノ秒からミリ秒)この測定をサポートするために、情報面では、励起キャリヤによる微小な屈折率変化画像変化を、画像の先験知識(光パターンや画像の空間周期性)を利用して画像回復した。この計測と情報の組み合わせによって、光励起キャリヤの時空間の変化を画像化できる方法の開発に成功した。さらにこの画像の時空間変化をデータ同化手法により、キャリヤ寿命と移動度を推定することを可能にし、キャリヤ物性の空間マッピングの実例を示した。

(2)詳細

研究テーマ A「パターン光照射時間分解位相差顕微鏡の開発と光応答性液晶を用いた原理検証」

当初、計画では、光励起キャリヤを材料中に生成するために、時間的に変調をかけた光を試料に照射して、その変化を周期的に変動する信号応答としてとらえることを考えていたが、信号強度が非常に小さく現実的ではなかったため、図1に示すような空間的なパターンを照射する光学系に変更した。そのことにより励起キャリヤの存在する場所を限定することで、画像変化のコントラストをつけるようにした。このことにより、空間的なキャリヤ移動などの変化を屈折率変化の画像としてとらえることが可能になると考えた。

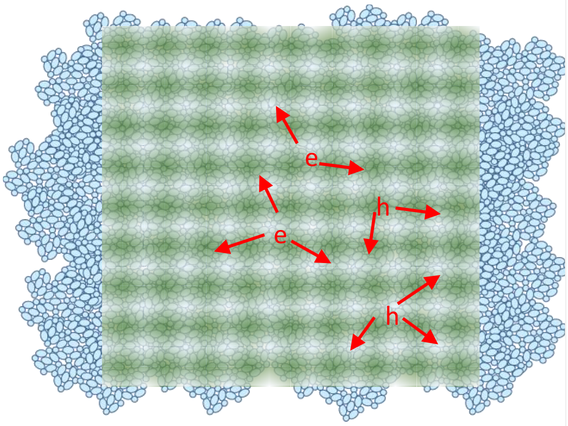

図１新しい空間パターン光照射による光励起キャリヤの観測方法

光学系としては、図2に示すような光学配置を開発して、実証例として、光応答性の液晶材料に適用した。測定された屈折率変化画像の時間変化を図3に示す。液晶材料は、光強度に非線形に屈折率が変化する非線形光学材料として知られており、本測定によって、非線形光学応答の起因は、等方相領域に形成される新たな相によるものであることが明らかとなった。本研究成果は、光デバイスの成果ではないが、多くの国際会議にて報告された。（論文 3）

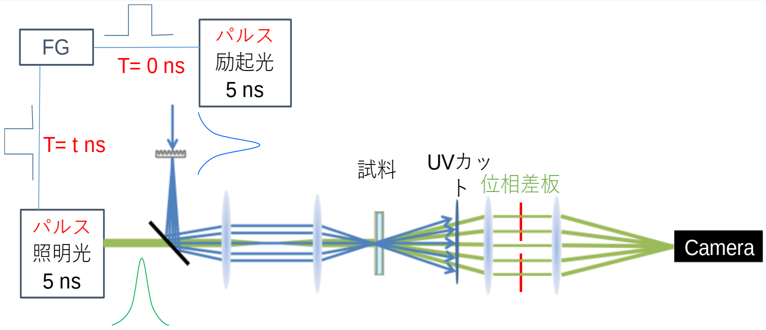

図２　　高時間分解能の時間分解画像計測装置の模式図

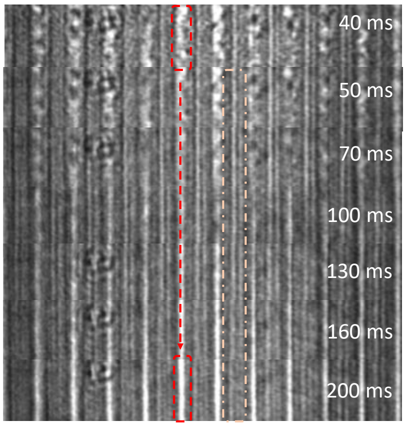

図３液晶材料中の光照射による屈折率変化パターンの時間変化。

研究テーマ B「パターン光照射時間分解位相差顕微鏡の時間・空間分解能の向上と光デバイスの計測」

通常の高時間分解能のカメラでの高速測定では、光デバイス中のキャリヤの応答をとらえられるほどの時間分解能はない。そこで、図2に示すように、パルス励起光とパルス検出光を時間的に制御して、パルス幅程度の時間分解能で光励起キャリヤの応答を観測できるようにした。さらに、キャリヤの空間的な移動を観測できるようにするために、任意の光パターンでの照射を可能にする空間パターンミラーを導入し、任意パターンの光励起キャリヤダイナミクスの応答を可能にした。図4にドット状に励起した光励起キャリヤの緩和過程の画像を示す。最終的には、時間分解能 5 ns、空間パターン分解能 2 μm を達成した。

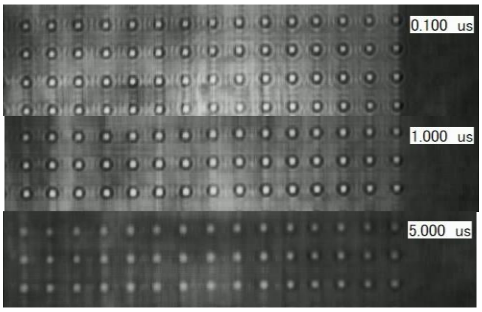

図４酸化チタン薄膜にドット状にキャリヤを光励起したパターンの時間変化。

研究テーマ C「先験知識を用いた正則化による画像再構成・デノイズ」

本顕微測定においては、パルスレーザー光を用いたイメージングであるために、画像測定におけるいくつかの問題点があった。それらの問題は、1. 個々の照明のふらつきによる照明むら、2. コヒーレント照明による散乱ノイズ、3. 微小屈折率変化

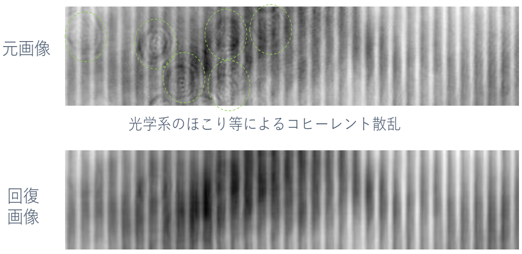

図５主成分画像再構成を用いたコヒーレント散乱除去。

の回復である。これらの問題を解決するために、画像の再構成を行い、信号を再構成して取り出すことで、図4のような画像を得た。1．については Flat field correction 法を適用し、2．については画像の主成分分析を用いた正則化法を適用し、3．については、励起光パターンの周期性を事前知識として用いた正則化法を用いて画像再構成を行った。図5に2における再構成の例を示す。コヒーレント光による光学系の散乱をとりのぞくことができている。

研究テーマ D「データ同化による物性値マッピング」

　このようにして得られた光励起キャリヤによる画像から、画像内のそれぞれのローカルな場所におけるキャリヤの寿命及び拡散係数を求めた。実際に得られるデータについては、図6上に示すように、縞状のパターン光を照射した場合には、縞パターンのそれぞれのピクセルにおいて屈折率変化に比例する信号応答が得られる。この信号変化の応答を拡散緩和方程式を用いて、データ同化の手法を用いて、パラメータの推定を行った。そのことにより、図6下に示すようなキャリヤの拡散係数（左方向、右方向）及び寿命のマッピングを行うことができた。（論文1）

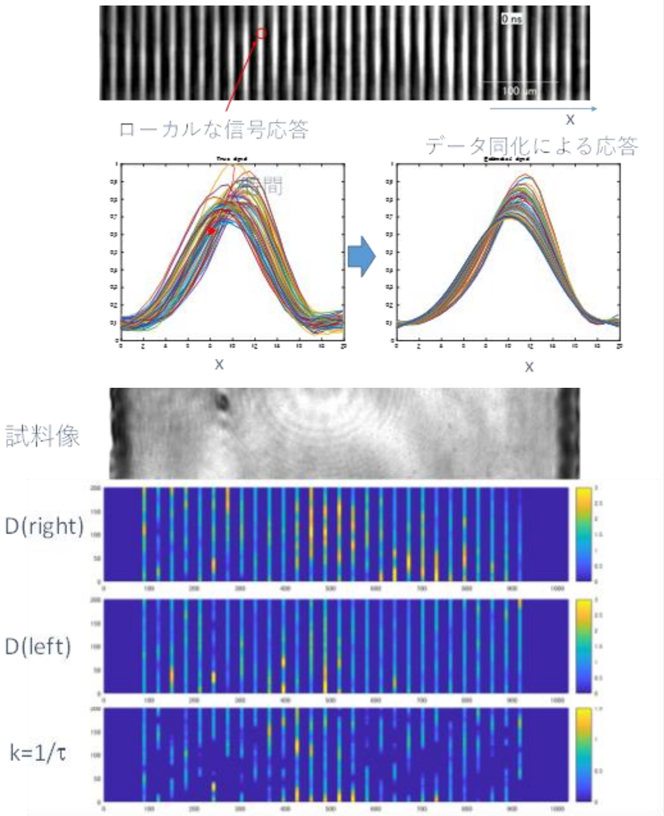

図６測定イメージングデータとそのローカル応答及びそのデータをデータ同化した結果（上図）、イメージングデータから得られた測定物性値のイメージング結果（下図）。

研究テーマ E「マイクロサイズの規則的構造を持つ光デバイスの作成」

　本手法を用いて、様々な構造体の光デバイス中キャリヤの振る舞いを調査するために、逆オパール型の光デバイス材料を作成する方法を開発した。微粒子の対流を制御して積層することで、オパール構造を作成したのち、デバイス材料の前駆体溶液を用いて構造体を作成した。作成した様々な

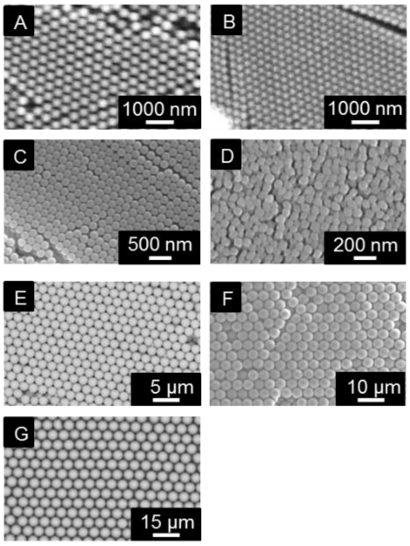

図７様々なサイズの微粒子で作成したコロイド結晶。

さきがけ
PRESTO

サイズのコロイド結晶構造を図7に示す。

以上のように研究テーマそれぞれについては、いくつかの予定変更はあったものの、当初の目的は達成した。今後は、様々な試料系に適用して本手法の有用性を周知する必要がある。本年度、4 件の共同研究を進めており、今後、実デバイスに使われる材料でのキャリヤの応答を明らかにしていく予定である。

3. 今後の展開

光デバイス材料中のキャリヤダイナミクスを計測でき、それらを解析できるプラットホームが完成したので、今後は共同研究を通じて、実際に研究現場で用いられている太陽光水分解、太陽電池等の光デバイス材料の計測を行い、界面光化学反応に関わるキャリヤの振る舞いを明らかにしていく。

装置面での展開として、超解像顕微鏡技術と組み合わせて 100nm 程度の空間分解能まで分解能を向上できれば、キャリヤの移動距離や移動経路などのさらに重要な情報が得られることが期待される。また、膜内方向の z 方向へのキャリヤの移動過程を観測できるような三次元顕微鏡への展開が期待される。

4. 自己評価

太陽電池・太陽光水分解・光触媒材料などの材料において光照射されたキャリヤの空間マッピング及びその物性評価を行える顕微鏡及び解析法を確立した。装置開発及び解析方法の開発について、研究者個人で行い、成果は、当初の研究目的をほぼ達成したといえる。今後、本研究が発展していくためには、実際に研究現場や開発されたデバイスに適用して、本法の有用性が認知される必要がある。共同研究を通して、様々なデバイスを提供してもらい、実デバイスや材料の物性評価を行うことで、本手法の有用性が認知されていくもの期待される。

5. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1. M. Ebihara, W. Y. Sohn and K. Katayama, Lifetime mapping of photo-excited charge carriers by the transient grating imaging technique for nano-particulate semiconductor films, Review of Scientific Instruments 2019, 90, 072905
2. Y. Nagai, W. Y. Sohn and K. Katayama, Initial estimation method by cosine similarity for multivariate curve resolution: Application to NMR spectra of chemical mixture, Analyst 2019, 144, 5986 – 5995
3. K. Katayama, D. Kato, K-I. Nagasaka, M. Minagawa, W. Y. Sohn, K-W. Lee, Origin of optical nonlinearity of photo-responsive liquid crystals revealed by transient grating imaging, Scientific Reports, 9, 5754 (2019)

（2）特許出願

研究期間累積件数：1 件（公開前の出願件名については件数のみ記載）

（3）その他の成果（主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等）