



Title	探針同期時間分解静電気力顕微鏡を用いた有機ナノ構造体における光励起電荷の画像化
Author(s)	荒木, 健人
Citation	大阪大学, 2020, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/76377
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論 文 内 容 の 要 旨

氏 名 (荒木健人)	
論文題名	探針同期時間分解静電気力顕微鏡を用いた有機ナノ構造体における光励起電荷の画像化
論文内容の要旨 有機ナノ構造体中の電荷移動ダイナミクスは、物質の構造と強く関連するが、この関係性を実空間・実時間観測する手法はこれまで開発されていなかった。ナノスケールの空間分解能で静電気力検出を行う静電気力顕微鏡（E F M）を用いれば電荷の空間分布を可視化することができるが、従来のE F Mの時間分解能は力検出系の応答速度の問題からおよそ1ミリ秒に制限されており、電荷の動きを追跡するには至っていなかった。本論文では、この時間分解能の制限を克服するために探針同期時間分解E F Mを開発し、有機薄膜太陽電池に適用することで試料の表面形状と時間分解光励起電荷分布画像を同時に取得することに成功した。その結果、時間分解能300ns、空間分解能100nmの両立が可能であることを実証した。 E F Mはカンチレバーと呼ばれる微小探針を力センサーとして用いるナノスケールの静電気力測定法である。カンチレバーは常に高速で振動しており（振動周期約3μs）、振動状態（振幅や周波数）の変化から静電気力を検出する。この振動に由来する探針-試料間距離が周期的な変化にともなって力感度が周期的に変動する。そこで、この周期的な力感度の変化を利用し、電荷からの静電気力が探針の運動に最も大きく影響する時間と光パルス照射タイミングの同期をとれば、一般的なE F Mの時間分解能を超えた光励起電荷検出が可能であると考えた。 この原理に基づいて、探針同期時間分解E F Mの光照射系、光照射タイミング制御系、探針試料間距離制御系のセットアップを構築した。また、摂動法に基づく数値シミュレーションを行い、過渡的に生成した電荷からの静電気力が探針振動の周波数に及ぼす影響をモデル化した。さらに、数値シミュレーションによって探針同期時間分解E F Mの時間分解能を検討した結果、0.1～10μsの時間分解能で電荷の検出が可能であることが明らかとなった。 本手法を、有機薄膜太陽電池に適用した。太陽電池としては、バルクヘテロジャンクション型と呼ばれるドナー/アクセプターブレンド薄膜が広く用いられるが、定常状態のE F M測定の結果から薄膜内部のドメイン構造が複雑であることが明らかになったため、構造を単純化した積層構造型の薄膜を形成して測定に用い、試料構造と電荷ダイナミクスの関係を検討した。その結果、探針同期時間分解EFMを用いて光励起電荷の画像化を行い、100nmの空間分解能と0.3μsの時間分解能を両立して光励起電荷追跡が可能であることを示した。その結果、積層型薄膜のステップ端が再結合サイトとなることが明らかになった。また実験結果とシミュレーションの比較から、ドナー/アクセプター界面で検出された光励起電荷の寿命が定量的に求めることに成功した。 以上の研究によって、課題となっていたE F Mの時間分解能を向上させた探針同期時間分解E F Mの開発を行い、試料構造と電荷ダイナミクスの関係を明らかにする手法の構築に成功した。	

論 文 内 容 の 要 旨

氏 名 (荒木健人)	
論文題名	探針同期時間分解静電気力顕微鏡を用いた有機ナノ構造体における光励起電荷の画像化
論文内容の要旨 The charge transfer dynamics in organic nanostructures strongly correlate with the structure of materials, but a method for observing this relationship in real space and in real time has not been developed so far. Electrostatic force microscope (EFM), which performs electrostatic force detection with a nanoscale spatial resolution, can visualize the spatial distribution of electric charges in organic materials. However, the time resolution of the conventional EFM is low due to the response speed of the force detection system. It was limited to milliseconds and could not track the motion of the charges. In this paper, we developed a tip-synchronized time-resolved EFM to overcome this limitation of time resolution, and applied it to organic photovoltaic thin film to acquire the sample surface structure and time-resolved photo-excited charge distribution images, simultaneously. As a result, it was proved that both 300ns temporal resolution and 100nm spatial resolution were realized. EFM is a nano-scale electrostatic force measurement technique using a small probe called a cantilever as a force sensor. The cantilever vibrates at a high speed (1 vibration cycle of about 3 μs), and detects the electrostatic force from changes in the vibration parameter (amplitude and frequency). The force sensitivity periodically fluctuates due to the periodic change of the probe-sample distance resulting from this vibration. Therefore, by synchronizing the light pulse irradiation timing with the time at which the electrostatic force from the electric charge has the greatest effect on the movement of the probe, it is possible to realize photo-excited charge detection with the time resolution exceeds the general EFM time resolution. Based on this principle, a light irradiation system, a light irradiation timing control system, and a tip-sample distance control system of the tip-synchronized time-resolved EFM was constructed. In addition, a numerical simulation based on the perturbation method was performed to model the effect of the electrostatic force from the transiently generated charges on the frequency of the probe vibration. Furthermore, from the simulation of the time resolution of the probe-synchronous time-resolved EFM, it was found that the electric charge can be detected with a time resolution of 0.1 to 10 μs. This method was applied to an organic photovoltaic thin film. Donor / acceptor blend thin films called bulk heterojunction type are widely used as solar cells. However, the steady-state EFM measurement revealed that the domain structure inside the thin film was complicated. Therefore the sample structure was simplified to the donor/ acceptor bilayer structured film. As a result of tip-synchronized time-resolved EFM measurement, imaging of photo-excited charges was performed, and it was shown that photo-excited charge tracking was possible while achieving both a spatial resolution of 100 nm and a time resolution of 0.3 μs. It become clear that the step edge of the bilayer thin film is a recombination site. Furthermore, from the comparison between the experimental results and the simulation, the lifetime of the photoexcited charge detected on the donor / acceptor interface was determined quantitatively. Through the above research, the development of a tip-synchronized time-resolved EFM that improved the time resolution of the conventional EFM is achieved, which is the success in constructing a method to clarify the relationship between sample structure and charge dynamics.	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (荒 木 健 人)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教授	松本 卓也
	副 査	教授	塚原 聡
	副 査	教授	谷口 正輝

論文審査の結果の要旨

荒木健人氏は走査プローブ顕微鏡の新手法である探針同期時間分解静電気力顕微鏡を開発し、これを用いて有機ナノ構造体における光励起電荷を 100 ナノメートルの空間分解能と 300 ナノ秒の時間分解能を両立して観測した。

有機ナノ構造体中の電荷移動ダイナミクスは、物質のナノスケール構造に強い影響を受ける。ナノスケールの空間分解能を有する静電気力顕微鏡を用いれば、電荷の空間分布を可視化することが可能であるが、従来の静電気力顕微鏡は検出系の制限から、その応答速度は 1 ミリ秒程度であり、電荷の動きを追跡するには極めて不十分な状況にあった。

荒木氏は、この時間分解能の制限を打破するために、静電気力顕微鏡におけるカンチレバーの高速振動に着目した。静電気力検出には高い感度を得られる周波数シフト法を採用した。周波数シフト法では、カンチレバーの発振周波数は常に変動するが、カンチレバー振動の一回ごとの動きを検出して同期パルスを生成し、一定の遅延時間でレーザー光を照射する計測系を構築した。さらにこれらの計測シーケンス全体にゲート変調をかけ、ロックイン検出を行うことで、0.1Hz オーダーの極めて微弱な静電引力を安定して検出した。本研究は、微小な力学的振動子と短寿命電荷の相互作用から時間分解画像を得るこれまでにない方法を提案したものである。

荒木氏は、本手法を有機薄膜太陽電池材料である MDMO-PPV (ドナー) と C₆₀ (アクセプター) 分子の積層構造薄膜に適用した。MDMO-PPV 層と C₆₀ 層の界面で、時間に依存する特徴的なコントラストが得られ、電荷の再結合サイトであると結論した。さらに、アクセプター領域における電荷密度の時間変化について、得られた実験結果とシミュレーション結果のフィッティングを行うことにより、光励起電荷の寿命はおよそ 2.3 μ 秒であると結論した。

本研究は、物理化学計測における新しい手法を提案するとともに、有機太陽電池デバイスへの適用例を示し、光化学・触媒化学など広範な分野へ新しい方法論と視点を提供するものと評価できる。よって、本論文は博士 (理学) の学位論文として十分価値あるものと認める。