

奨励金No.1578

顕微界面振動分光法による、二次元ナノ電子材料上の水素結合分子環境の解明

関 貴一

弘前大学 大学院理工学研究科 助教

Unveiling interfacial water's structure in the vicinity of two-dimensional electronic nanomaterials by interface-specific vibrational microscopy

Takakazu Seki

Graduate School of Science and Technology, Hirosaki University, Assistant Professor



本研究の目標は、和周波発生振動（SFG）分光法を用いた、水素発生反応触媒として注目されている二硫化モリブデンなどの二次元電極材料表面における水和構造やイオンの局在構造の解明である。しかし対象となる二次元電極材料はマイクロメートルスケールであることが多く、通常の SFG 分光法では数百マイクロメートル領域の平均情報しか取得できない。本研究期間では具体的な課題として、局所界面構造を解像するための顕微 SFG システムの土台構築と、透明基板上に二次元材料を転写する装置の構築に取り組んだ。

The aim of this research is to unveil the interfacial water's and ion's structure in the vicinity of the 2D optoelectronic materials with the interface specific vibrational spectroscopy, i.e., sum-frequency generation spectroscopy, SFG. Typically, the size of such 2D materials is in the order of μm , which is beyond the spatial resolution of the traditional far-field SFG. To endow the great spatial resolution, we have developed the foundation of the SFG microscopy and the instrument for transferring 2D materials to optically transparent substrates for the spectroscopic studies *in situ*.

1. 研究内容

2022 年 10 月に弘前大学に助教として着任してから、独立した研究室の立ち上げを段階的に行っている。2024 年 4 月時点では、SFG 分光法を行うための光学除振台と二次元材料品質を評価するためのラマン分光装置や転写装置を導入するための光学除振台が導入されている状態であった。

まず 2024 年 4-5 月にかけて、二次元ナノ材料を合成するための化学気相合成炉の構築と顕微ラマン分光測定システムの構築に取り組んだ。図 1a-c に自作顕微ラマン分光システムの外観と、化学気相合成（CVD）炉を用いて合成した二硫化モリブデン（ MoS_2 ）ナノシートの光学反射像とラマン

スペクトルを示す。反射像から、一辺 $50\ \mu\text{m}$ 以上の単結晶 MoS_2 ナノシートの合成を確認した。そしてラマンスペクトルにおける MoS_2 の S-Mo-S の面外振動モードである A_{1g} ($\sim 405\ \text{cm}^{-1}$) モードと面内振動モードである E_{2g} ($\sim 385\ \text{cm}^{-1}$) モードのピーク位置の差が $\sim 20\ \text{cm}^{-1}$ 程度であることから、単層の二硫化モリブデンナノシートが生成していることを確認した。

さらに 2024 年 8 月には、顕微ラマンシステムにホットプレートと位置マニピュレータを拡張することで、様々な基板に合成した二次元ナノ材料を転写するシステムを構築した（図 1a, d）。転写条件については、文献¹ですでに報告をしているポ

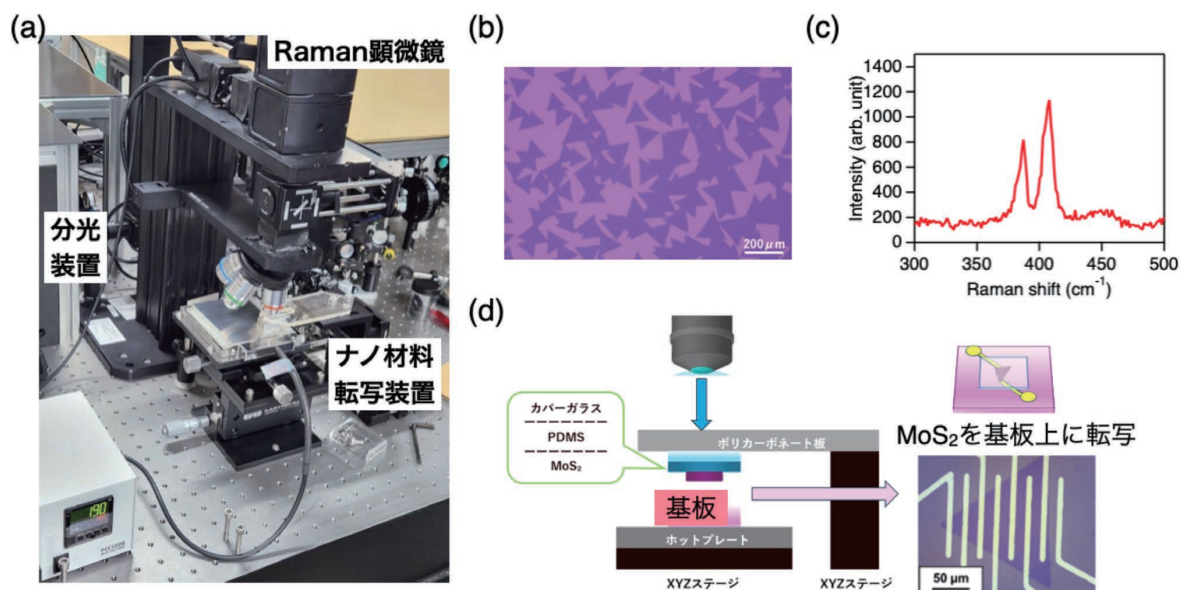


図 1. (a) 顕微ラマン分光装置（顕微システムとナノ材料転写設備）の概要と (b) 化学気相合成で得られた二次元ナノ材料の光学反射像と (c) そのラマンスペクトル（励起波長 532 nm）。(d) 転写装置の概念図。

リマー転写法を用いることができる。この方法を用いて、光学的に透明な基板へ、二次元ナノ材料を転写することで、目的とする SFG 分光測定に用いることができるようになる。このように二次元電子材料の品質を評価、そして SFG 分光測定を行うためのサンプル作製に関する研究環境の整備は完了したと考えている。

また本研究の主要装置となる SFG 分光装置に関しては、当初の予定では 2024 年 4 月頃までにフェムト秒レーザーを導入予定であったが、レーザーシステム選定や政府調達の手続きなどの滞りのため、最終的に 2024 年 7 月末に導入となった。本研究で構築する SFG 分光システムは、従来のチタンサファイアフェムト秒レーザーと異なる高繰り返し（up to 500 kHz）の高輝度光源を用いる。システムの最適化のため、従来の SFG 分光システムで利用してきた光学素子類の再選定を行った。SFG 分光法では、界面の振動子を振動励起するための中赤外光パルスと、その振動子を仮想励起状態へアップコンバージョンするための近赤外光パルスをサンプル位置まで誘導し、時間的空間的にオーバーラップさせる必要があり、それぞれの光路を、

ビーム径などを調整しつつ構築した。SFG 分光測定の波長分解能を決めるアップコンバージョン光を狭帯域化する必要があり、自作の 4f パルスシェーパを構築した。このパルスシェーパを構築する際に、初期の検討で反射型回折格子を検討したが、ビームポインティングが安定せず断念した。そこで熱膨張や素子のダメージを軽減させるため、透過型回折格子（Light Smith, Coherent）を用いてパルスシェーパを構築し、狭帯域化を達成した。アップコンバージョンのビーム幅は $\sim 14 \text{ cm}^{-1}$ 程度であり、サンプル位置で $2 \mu\text{J}$ 程度の強度となった。中赤外光に関しても $2 \mu\text{J}$ 程度となった。それらのビームを用いて、 $10 \mu\text{m}$ 厚 y-cut 水晶から参照 SFG 信号を発生させ、金表面よりヘテロダイン SFG 信号を検出することができた。高出力高繰り返し光源を用いているため、極薄の y-cut 水晶の破損を懸念していたが、現在のところ 500 kHz 程度であってもクラックなどは見られていない。このように SFG 分光システムに関しても、光学素子の選定を大方終了した（図 2a-c）。

上記のように、2024 年度には本研究テーマを遂行するため、二次元ナノ材料の合成方法の確立、

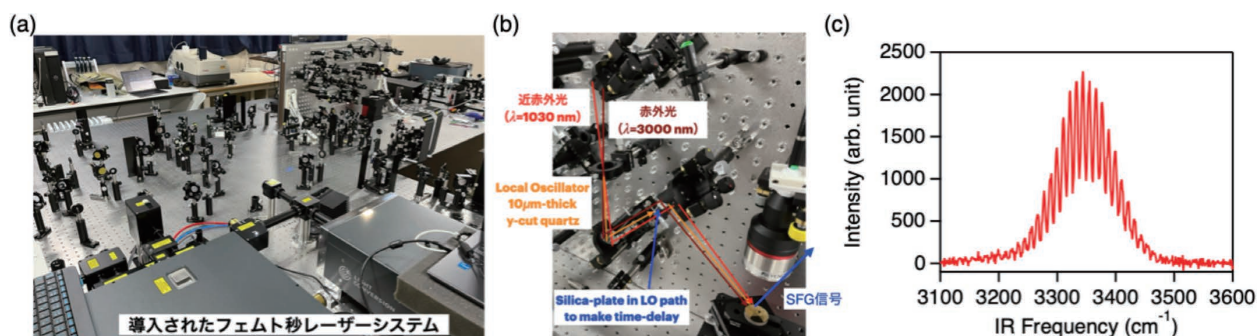


図2. (a、b) SFG分光システムの様子と (c) 金表面より取得したヘテロダイン検出SFG信号。

顕微ラマン分光装置の構築、新規高繰り返し光源に対応したSFG分光装置の構築など研究基盤構築に取り組んだ。MoS₂のCVD合成方法についてはほぼ条件を確立しているが、ラマン分光法に基づく層数評価を行うと単層のもの（19-20 cm⁻¹）よりも二層以上の多層（21 cm⁻¹以上）に成長してしまっているものが多数見られた（図3）。ガス流量の時間制御に取り組み、歩留まりを向上させていきたいと考えている。

またSFG分光装置については、上述のようにヘテロダインSFG信号の検出が可能となったが、テストサンプルとして2-propanol/waterの空気水界面からのSFG信号の位相情報は、予想したものを60度ほどずれていた。これは参照サンプル（金表面の非共鳴信号）のSFG信号の位相取得時と、テストサンプル表面からのSFG信号の位相取得時において相対的な集光位置がずれていることに由来する。測定時、SFG分光装置については、光学素子が外部環境に対してオープンな状態となっており、光学パスのゆらぎや、液面が空調の風などで数ミクロン以上揺らいでいることが問題であると考えられた。光路の安定性やサンプル表面の平面性を担保するために、SFG分光装置全体を外部環境から遮断するためのエンクロージャーを2025年4、5月にかけて導入し、現在は既報の気水界面のSFGスペクトルを良好再現できるようになった。今後は、顕微SFG分光装置の構築に取り掛かり、2025年10月頃には、当初予定してい

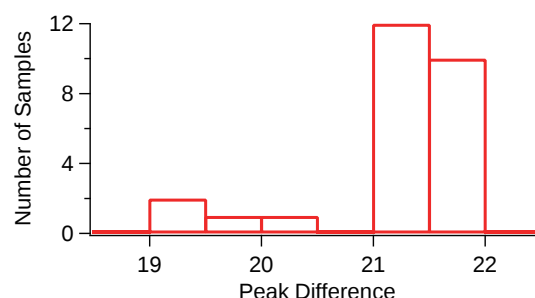


図3. A_{1g}とE_{2g}ピーク位置の差分のヒストグラム

た二次元ナノ材料界面の水素結合様式の電圧応答性や、二硫化モリブデンの光励起状態（電子・正孔対形成時）の水素結合様式の解明に取り掛かる所存である。

参考文献

(1) Seki, T., Ihara, T., Kanemitsu, Y. & Hayamizu, Y. 2D Materials 7, 034001 (2020).

2. 発表（研究成果の発表）

なし