

整理番号	H26-J-075	報告者氏名	寺本高啓
------	-----------	-------	------

研究課題名

超短パルスレーザーによるグラフェンの超高速ダイナミクスの解明

<代表研究者> 機関名： 立命館大学 職名： 助教 氏名：寺本高啓

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

グラフェンは従来物質にない特異的なバンド構造やそれに伴う高速のキャリア輸送特性から物性科学研究の対象として盛んに研究されている。それに加えてキャリア輸送特性や光透過特性から次世代の高速トランジスタやディスプレイ材料として産業的にも応用が期待されている。

近年フェムト秒パルスレーザーを用いた光源開発技術が大きく向上している。超短パルス光源の開発では1つのパルス幅の中に光の波が数周期分程度(例えば赤色を呈する波長600nmの場合は1周期2fsである。)しか含まれないようなパルス幅を持つ光源(サブ5fsなど)が開発されている。また非線形光学過程による波長変換技術からは、電波と赤外の間位置するテラヘルツ波と呼ばれる極長波長を持つパルスレーザーの開発、特に高強度化が進んでいる。

本研究ではこのような超短パルスレーザー光源技術を駆使し、グラフェンに対する超高速光学応答の解明・制御を行うことを目的として、(1)テラヘルツ時間領域分光、(2)ダブルロックインアンプシステムを用いたテラヘルツ時間領域過渡分光法の開発、(3)2次元電子振動分光法の開発(4)可視超短パルスレーザーによる超高速分光システムの構築を行った。

単層、2層、3層のCVDグラフェンに対するテラヘルツ時間領域分光の結果からは、層数に応じて吸収係数が増大することがわかった。また可視超短パルスレーザーを用いた超高速分光から超高速の電子緩和プロセス並びにそれに関与するフォノンの観測に成功した。

ダブルロックインアンプ法を用いた極微弱信号検出法を確立することに成功した。今後この手法を用いて、グラフェンの過渡分光における極微弱な信号まで観測することを目指す。

UCBerkeleyにおいて2次元電子振動分光法の開発に携った。本手法は、電子励起に関する電子と分子(格子)振動の直接的な相関を得る手法である。現在はソルバトクロミック分子であるBetaine30の研究成果を解析中である。本研究成果を元にグラフェンにおける電子励起と分子振動に関する新たな知見を得る方法論の構築を行っていく予定である。

<口頭発表>

1. 2次元電子-振動分光法による Betaine30 の超高速ダイナミクスの観測
寺本 高啓, Thomas Oliver, Nicholas Lewis, Hui Dong, 石崎 章仁, Graham Fleming
2015年光化学討論会 大阪市立大学・杉本キャンパス 2015年9月9日
2. 2次元電子-振動分光法による Betaine30 の超高速ダイナミクスの観測
寺本 高啓, Thomas Oliver, Nicholas Lewis, Hui Dong, 石崎 章仁, Graham Fleming
日本物理学会 2015年秋季大会 関西大学 千里山キャンパス 2015年9月16日
3. 2次元電子-振動分光法による Betaine30 の超高速ダイナミクスの観測
寺本 高啓, Thomas Oliver, Nicholas Lewis, Hui Dong, 石崎 章仁, Graham Fleming
第9回分子科学討論会 東京工業大学大岡山キャンパス 2015年9月17日
4. 【招待講演】超短パルスレーザーで明らかになる分子ダイナミクス ~X線から赤外まで~
寺本 高啓 第15回光科学若手研究会 甲南大学 2015年11月21日
5. 2次元電子-振動分光法による Betaine30 の超高速ダイナミクスの観測
寺本 高啓, Thomas Oliver, Nicholas Lewis, Hui Dong, 石崎 章仁, Graham Fleming
レーザー学会学術講演会第36回年次大会 名城大学 天白キャンパス 2016年1月11日

<ポスター発表>

1. Revealing the ultrafast dynamics in CVD graphene with a few cycle pulse laser
TERAMOTO, Takahiro ; OKADA, Michio
第33回化学反応討論会 名古屋大学 2017年6月 予定

<論文発表>

なし

<研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度）>

<研究の目的>

2010 年度ノーベル物理学賞を受賞した Andre Geim 博士らにより発見されたグラフェンは、炭素原子のみから構成され、六員環構造が平面状に並んだ 1 原子レベルの厚さのシートである。このように 2 次元平面構造を示すグラフェンは従来物質にない特異的なバンド構造やそれに伴う高速のキャリア輸送特性から物性科学研究の対象として盛んに研究されている。また産業的にもそのキャリア輸送特性や光透過特性、高い熱伝導特性、ダイヤモンド以上の機械的強度、しなやかさなど他に類を見ない特性から、次世代の高速トランジスタやディスプレイ材料など電子、光、エネルギーデバイスへの応用が期待されている。

一方で近年、光と電波領域の中間領域にあたるテラヘルツ領域（波長 100~1000 マイクロメートル）のコヒーレントな光源発生方法および検出方法の高効率化に伴い、その応用が注目を集めている。半導体に関する研究としては、テラヘルツ帯の半導体の複素屈折率から Drude モデルの妥当性の検証や高強度のテラヘルツ光により、AlGaAs/GaAs 多重量子井戸半導体における動的 Franz-Keldysh 効果の観測などが挙げられる。このようにテラヘルツ光は新規の物性評価手段のみならず物性制御にまで応用が期待されている。

本研究は時間領域テラヘルツ分光とインパルスラマン散乱振動分光法を組み合わせた新規手法によりグラフェンの電子状態、格子振動モードに関するフェムト秒スケールの動的挙動の解明を試みることを目的としている。グラフェンは層数や積層構造により、電子状態ならびに格子振動周波数が敏感に変わることが周波数領域の分光学的手法により報告されている。これらの振る舞いを本申請の手法によりフェムト秒スケールで系統的に精査する。超高速トランジスタや光スイッチとしての応用の可能性を探る。

<経過、結果、考察>

本研究では超短パルスレーザーにより誘起されるグラフェンの超高速光学応答の解明・制御を行うために、(1)テラヘルツ時間領域分光、(2)ダブルロックインアンプシステムを用いたテラヘルツ時間領域過渡分光法の開発、(3)2次元電子振動分光法の開発 (4)可視超短パルスレーザーを用いたグラフェンの超高速分光を行った。

①「光伝導アンテナを用いた CVD グラフェンのテラヘルツ時間領域分光」

CVD グラフェンは比較的大量生産に適したグラフェンの生成方法であり、電子部材などの市販用途に適している。近年グラフェンはテラヘルツ用素子としても着目されている。そのため本研究では単層、2層、3層構造の CVD グラフェンのテラヘルツ領域における特性評価を行った。

フェムト秒発振器 (800nm, 11fs, 400mW, 80MHz) の出力光を光伝導アンテナ (G10620、浜松ホトニクス) に照射し、テラヘルツの発生および検出を行うテラヘルツ時間領域分光システムを構築した。本システムを用いて計測した結果を図 1 に示す。テラヘルツ帯における CVD グラフェンの吸収スペクトルは、単層、2層、3層と層数が増える毎に吸光度が増え、その相関係数が 0.7 であることがわかった。

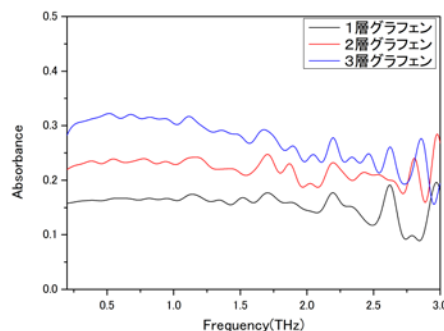


図1. CVDグラフェンのテラヘルツ吸収スペクトル

② 「ダブルロックインアンプシステムを用いたテラヘルツ時間領域過渡分光法の開発」

①のテラヘルツ時間領域分光法では、繰り返し周波数数 1kHz 程度のテラヘルツ光を用いた。発生したテラヘルツ波は検出素子（光伝導アンテナ）を用いて検出され、それをロックイン検波する。一方で過渡分光実験ではポンプ光照射の有無によるプローブ光の強度変化を測定する。通常その強度変化は 10^{-6} ~ 10^{-3} 程度と微弱であるため、ロックイン検波する。

テラヘルツ時間領域過渡分光を行うためには、パルスのテラヘルツ発生およびポンプ光の有無を同時に実現する必要がある。本研究ではタンデムダブルロックイン検波法を用いて 2 つの変調成分のみを抽出することを試みた。タンデムダブルロックイン検波法はロックイン検波を 2 度行う手法で、まず 1 つ目の参照周波数でロックイン検波を行う。そしてその出力を 2 つ目の参照周波数でさらにロックイン検波する。本システムの原理検証のため、テラヘルツ波の発生および検出の両方を変調し、その 2 つの変調成分に由来する信号のみを抽出するシステムを構築した。具体的にはテラヘルツ波発生用の光伝導アンテナに 1kHz の交流電圧 (10Vp-p) を印加し、テラヘルツ検出用のフェムト秒パルスに光チョッパーで 20Hz の光強度変調を行った。本計測システムで観測した結果は①で観測したテラヘルツスペクトルを再現した。これはダブルロックイン検波が成功したということを示す。本システムを用いてテラヘルツ時間領域過渡分光システムを構築する。

③ 「2次元電子振動分光法の開発」

近年、超高速非線形分光法の一つである 2次元分光法が盛んに行われている。この分光法を用いることにより、ある特定の時間におけるポンプ光とプローブ光の両方の周波数領域における相関スペクトルを得ることができる。

これまで行われてきた 2次元分光法は主に 2 つに大別される。1 つは複数の電子励起状態間の相関や電荷移動プロセスなどを解明する 2次元電子分光法であり、もう 1 つは振動モード間の相関および振動ダイナミクスを調べる 2次元振動分光法である。

本研究で提案する 2次元電子-振動分光法は、これら 2 つの 2次元分光法の間位置する分光法であり、電子遷移に伴う電子状態と振動モードの相関を直接調べることができる。

本研究では、2次元電子-振動分光法により電子励起状態にある分子と溶媒環境との動的相関を解明するため、ソルバトクロミック分子である Betaine30 の超高速ダイナミクスを調べた。

本研究は米国カリフォルニア州立大学バークレー校 Graham Fleming 教授の研究室において行った。可視ポンプパルス対（中心波長 550nm、パルス幅 20fs）および赤外プローブ光（中心波長 7 μ m、パルス幅 80fs）を用いて、ソルバトクロミック分子 (Betaine30) の 2次元電子振動分光を行った。2次元電子振動スペクトルを図 2 に示す。光励起により電子励起状態の振動モードに対応する赤外プローブ光の誘導吸収ピークが 1350,1370 cm^{-1} に現れ、光励起から 5ps 以内に消失することが明らかとなった。

またそれぞれの振動モードの 2次元振動-電子スペクトルの等高線の吸収ピークに対応する赤外検出波数、可視励起波数の時間依存性を調べると、赤外検出波数はレッドシフトし、可視励起波数はブルーシフトすることが明らかとなった。これらは Betaine30 分子における電子励起状態での逆電荷移動反応に伴う分子構造変化であると考えられる。グラフェンにおいても光励起に伴う電子・格子の相関を直接観測する可能性を示唆している。

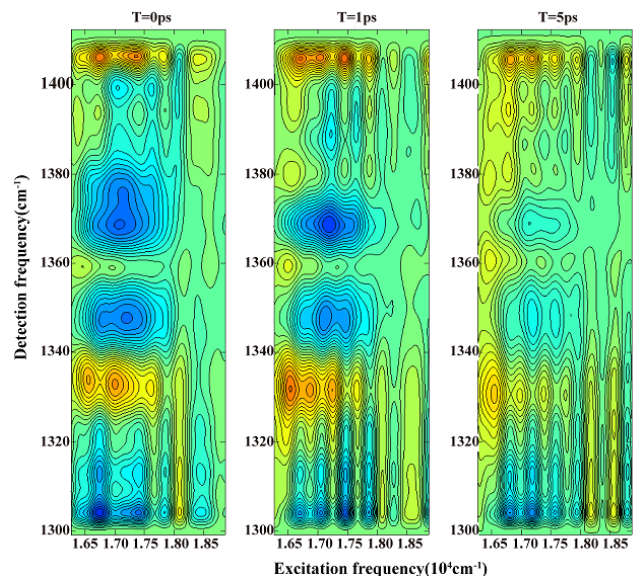


図2. Betaine30分子の2次元電子振動スペクトル

④「可視超短パルスレーザーを用いたグラフェンの超高速分光」

グラフェンの電子状態は π バンドと π^* バンドが6角形のブリルアン領域の角のK点で接し、ディラックコーンと呼ばれる2つの円錐形が上下に接する形をしている。この特異な構造のため、電子は 10^6m/s ほどの速度を持ち移動する。またバンドギャップを持たないという特徴を持つ。光励起に伴う緩和過程を調べるためには、数フェムト秒のパルスレーザーを用いた超高速分光が必須となる。

本研究では可視超短パルスレーザーの開発ならびにそれを用いた反射型超高速分光システムの構築を行い、グラフェンの超高速ダイナミクスの解明を目指した。

実験システムの概略を図3に示す。フェムト秒再生増幅器(800nm, 1mJ, 90fs, 1kHz)の出力の一部をYAG板に集光することにより、白色シード光を発生させた。また出力の残りをBBO結晶に導入し、400nm光を発生させた。これら2つのパルスをBBO結晶に導入することにより、非共軸光パラメトリック増幅(Non-Collinear Optical Parametric Amplifier)を行った。NOPA光はチャープミラー対およびプリズム対によりサブ7fsまでパルス圧縮された。超短パルス光源のスペクトルとパルス幅計測の結果を図4に示す。この超短パルス光源を用いて、反射型ポンププローブ実験システムの構築を行った。反射光は $\lambda/4$ 波長板および偏光素子を用いてS偏光とP偏光成分の差分検出を行うことにより、コヒーレントフォノン分光システムの構築を行った。

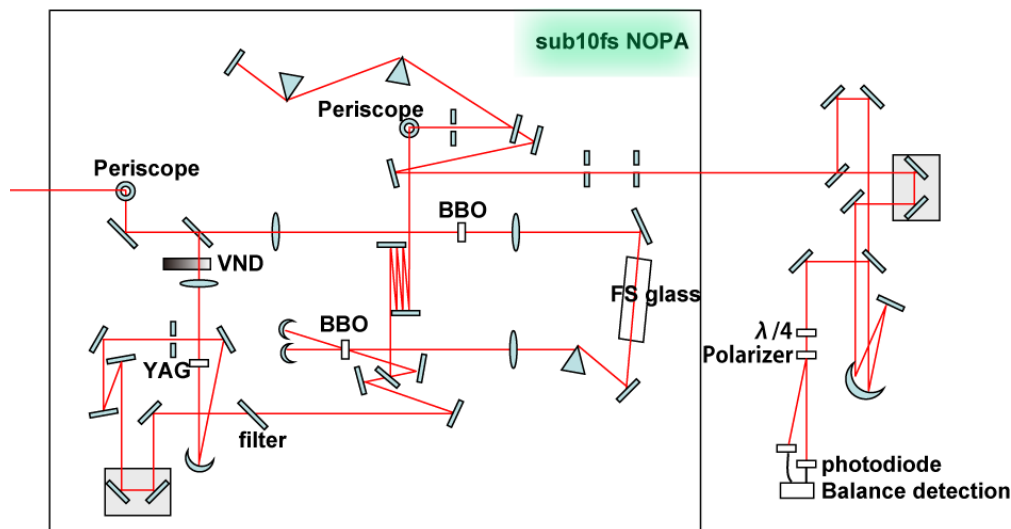


図3. 可視超短パルスレーザーを用いた反射型超高速分光システムの概略図

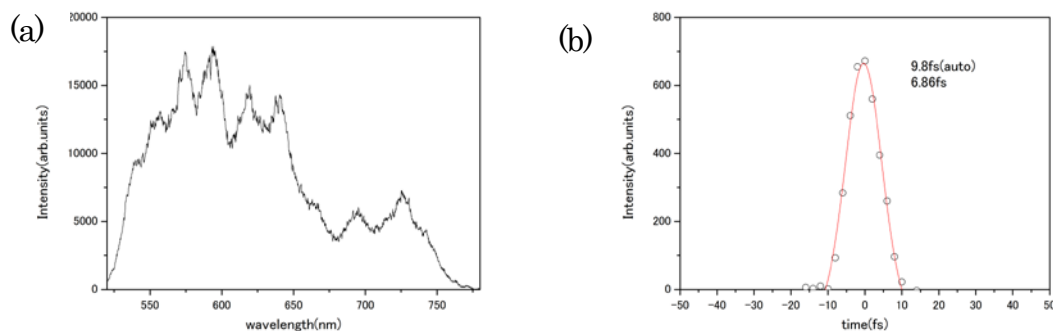


図4. 可視超短パルスレーザーの(a) スペクトルと(b) パルス幅計測の結果

CVD グラフェン (単層、2層、3層) / 石英基板およびグラファイト (HOPG) について、その超高速応答を調べた。例として3層グラフェンおよびグラファイトの結果を示す。これらの実験データに対して指数関数でフィットすることにより、初期の緩和過程がそれぞれ20fs および160fs程度で起こっていることが明らかとなった。また実験データに対してフーリエ変換を行うことにより信号に変調を与える格子振動モードを調べたところ、それぞれのグラフェンに対して 1580cm^{-1} 付近にピークが見られることが明らかとなった。このピークをラマンスペクトルと比較することにより、Gバンドであると帰属できた。またこの振動モードのピーク周波数は層数の増加とともに減少する傾向がみられ、これはラマンデータで得られる傾向と同様であることがわかった。

今後、このシステムの改良を行い、テラヘルツ時間領域分光と超高速分光を組み合わせ、グラフェンの光励起に伴うより詳細なダイナミクスの解明を試みる予定である。

まとめ

本研究では、新しい炭素材料であるグラフェン、特に大量生産に適したCVDグラフェンに着目し、その光応答特性を調べるシステムの開発を行った。

光伝導アンテナを用いたテラヘルツ時間領域分光システムから相関関数を得ることができ、グラフェンの層数推定の手法として用いることを提案する。またダブルロックイン検波法を用いたテラヘルツ過渡時間領域分光法の開発に成功し、過渡応答に対するグラフェンの物性変化の観測ができるようになった。さらに可視超短パルスレーザーを用いた反射型超高速分光システムの構築を行うことにより、グラフェンの初期緩和過程が20fs程度であるといった超高速応答特性を観測することに成功した。また多次元分光法の一つである2次元電子-振動分光法の開発に携わり、Betaine30分子という溶媒-溶質相互作用の強い分子において、光励起に関する電子-分子内振動モードおよび溶媒-溶質相互作用についての動的振る舞いについての知見を得ることに成功した。本手法をグラフェンに適用することにより、グラフェン中における光励起ダイナミクスの詳細な知見を得ることができるようになると期待できる。

最後に本研究に対し研究資金を助成いただいた泉科学技術振興財団に深く感謝いたします。

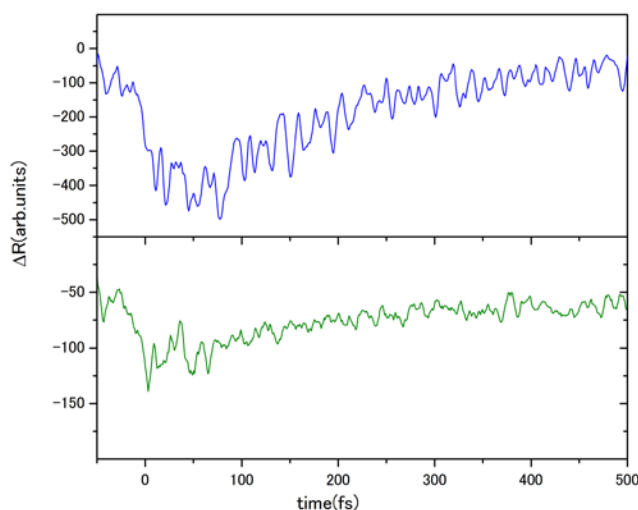


図5. 3層CVDグラフェン(上)とグラファイト(下)の超高速光応答