

整理番号	H28-J-036	報告者氏名	寺本 高啓
------	-----------	-------	-------

研究課題名

コヒーレント多次元分光法によるグラフェンの超高速応答解明

<代表研究者> 機関名： 大阪大学 職名： 特任講師 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。

一方、フェムト秒パルスレーザーを用いた超高速分光学の分野において、近年欧米諸国において多次元分光法が盛んに研究開発されている。多次元分光法とは位相制御されたポンプ光対とプローブ光を試料に照射し、縮退四波混合光を検出するコヒーレント分光法である。これはフェムト秒の時間分解能を持ちながら数  $\text{cm}^{-1}$  程度の高周波数分解能を併せ持つという特徴を持っているため、光照射により励起された準位が他の準位とどのように結合するのか、またエネルギーがどのように流れていくのかをフェムト秒のオーダーで観測できる。複雑な化学反応、例えば光合成タンパク複合体における光合成初期過程が明らかにされつつある。

本研究では超短パルスレーザーを用いた多次元分光法を開発し、グラフェンにおける光励起後のエネルギーの流れを直接観察することを目指す。

本研究を遂行するにあたり、以下の5点の装置開発を行った。

- (1).超短パルス光源の高強度化 (2).制御プログラムの再構築による超高速分光システムの高速度化
- (3).4波混合光学系の構築 (4).超短パルスレーザーによるグラフェンの超高速分光 (5).多次元分光システムの構築

これらのシステム構成により、グラフェンの超高速分光の高速度・S/N比の向上を達成することに成功した。しかしながら、多次元分光計測に関しては、分光器の分解能が低いため位相制御が満足に行えなかった。今後、より高精度な分光器を用いて計測を行っていく予定である。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

<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
2. インパルスラマン散乱振動蛍光分光法の開発、寺本高啓、大山浩、末田敬一、宮永憲明  
光・量子ビーム科学合同シンポジウム 2018 量子科学技術研究開発機構 2018 年 5 月
3. 銅酸化物薄膜の生成と物性解明、寺本高啓、岡田美智雄、末田敬一、宮永憲明  
光・量子ビーム科学合同シンポジウム 2018 量子科学技術研究開発機構 2018 年 5 月

<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、フェムト秒パルスレーザーを用いた超高速分光学の分野において、近年欧米諸国において多次元分光法が盛んに研究開発されている。多次元分光法とは位相制御されたポンプ光対とプローブ光を試料に照射し、縮退四波混合光を検出するコヒーレント分光法である。これはフェムト秒の時間分解能を持ちながら数  $\text{cm}^{-1}$  程度の高周波数分解能を併せ持つという特徴を持っているため、光照射により励起された準位が他の準位とどのように結合するのか、またエネルギーがどのように流れていくのかをフェムト秒のオーダーで観測できる。複雑な化学反応、例えば光合成タンパク複合体における光合成初期過程が明らかにされつつある。

本申請では超短パルスレーザーを用いた多次元分光法を開発し、グラフェンにおける光励起後のエネルギーの流れを直接観察することを目指す。

### 【経過、結果、考察】

本研究を遂行するにあたり、以下に記載するように5点の開発を行った。順に説明する。

#### ① 超短パルス光源の高強度化

申請者は、可視領域（520-760nm）の超短パルスレーザー（パルス幅 <10fs）を有している。従来超高速分光を行うため、この超短パルス光を pump 光および probe 光に分岐して使用してきた。その際、それぞれのレーザー強度は pump 光 10-20nJ 程度および probe 光 2,3nJ 程度である。集光ビームサイズが試料位置において  $\Phi 30\mu\text{m}$  以下であるため、pump 光のレーザー電場強度は  $1.4\text{TW}/\text{cm}^2$  に到達する。非線形分光に由来する信号はレーザー強度に依存するため、レーザー強度が高いほうが望ましい。本研究で構築予定の2次元分光では、4波混合信号を得る必要があるため用いるレーザー強度はより高強度であるほうが望ましい。そのためレーザーの高強度化について検討した。

本研究で用いる超短パルスレーザーは、白色シード光を波長 400nm のポンプ光と非共軸に非線形光学結晶中において光パラメトリック増幅することにより発生している。このレーザー光を多段増幅することにより、高強度化が実現可能であるが、実験配置の制約により多段化が難しいと判断した。そのため高強度化のもう1つの候補として、pump 光の波面傾斜による光パラメトリック過程における位相整合条件の改善を考えた。従来から波面傾斜法は、パルス幅 5 フェムト秒以下の可視超短パルス発生法で広帯域増幅を行うために取り入れられている。一方で近年テラヘルツ波発生法に波面傾斜法を導入することによりテラヘルツ波の高強度化が実現されている。

本研究では、正三角プリズムを光パラメトリック過程における pump 光（波長 400nm）の光路中に導入し、pump 光の波面を傾斜することを行った。その結果、プリズムに対する入射角を調整することにより、位相整合を満たす波長が変わることがわかった。特に 500-540nm の短波長領域の増幅率がプリズムに対する pump 光の入射角に敏感であった。例えば入射角が 40 度の場合、520nm 付

近がピークとなるスペクトルを得ることができ、そのときの試料付近における pump 光強度は 120nJ を超えた。すなわち従来の 10 倍程度のレーザー強度を得ることに成功した。ただこのとき、レーザーのパルス幅が 12fs 程度と若干パルス幅が伸びてしまった。おそらく光パラメトリック増幅時における非線形光学結晶に起因する高次の分散の影響であると考えられるが、これはパルス圧縮部分におけるプリズム対の距離および入射角を調整することにより、パルス幅を 10fs 程度に圧縮することができた。

このように、波面傾斜法を導入することにより高強度化が実現された。実験で必要となるスペクトルに依存して、プリズムへの pump 光の入射角の調整およびパルス圧縮システムの調整を行うことにより、波長可変かつ高強度、超短パルスレーザーによる超高速分光システムの構築に成功した。

## ② 制御プログラムの再構築による超高速分光システムの高速度化

4 波混合法により得られる信号は検出システムを経由して PC に取り込む必要がある。このとき、実験時間が長期化すると、レーザーの不安定性（強度、スペクトル、位置安定性など）により、欲しい信号と同等あるいはそれ以上のノイズ成分が含まれ問題となる。超高速分光ではレーザーの繰り返し周波数 1kHz で試料を透過した probe 光を光検出器で検出する。その際、pump 光にはレーザーと同期した繰り返し 500Hz の光チョッパーを用いて、probe 光に pump 光の有無の差による 500Hz の変調を与える。通常、溶液試料ではこの変調成分は 1/1000 程度である。この微弱信号を検出するため、ロックインアンプが多用されている。PC 制御された光学遅延ステージを用いて、pump 光と probe 光の相対遅延時間を変えながら、微弱信号の時間発展を PC に取り込むというを行う。典型的な例として、1fs 秒ステップで -100fs から 1ps まで計測を行う場合、従来は 1 時間ほど要していた。このため繰り返し計測を行いデータの平均化を行う場合、数時間要することになる。

そこで本研究では、この制御システムの見直しを行った。ハードウェアに関しては、従来と全く同じであるが、制御プログラムである LabVIEW の様々な新しい機能等や関数を積極的に導入し、またステージの位置制御に新たなコマンドや設定を導入することにより高速化を図った。その結果、先述と同じ実験条件に要する計測時間を 1/10 の 6 分に短縮することに成功した。

## ③ 4 波混合光学系の構築

従来の超高速分光では pump 光と probe 光の 2 つのレーザー光を試料付近で集光し、空間的に重ねることにより信号光を検出できる。一方で多次元分光法では、pump 光対を用意し、それと probe 光を試料付近で重ねる必要がある。そのため、図 1 に示すような光学系の構築を行った。なお実験システムの原型を構築するため、本実験ではフェムト秒再生増幅器より出力される波長 800nm、パルス幅 100fs のレーザー光を用いた。図 2 は、試料位置に非線形光学結晶である BBO 結晶を置き、pump 光対と probe 光が時空間的に重なったときの様子を表している。それぞれ入射した pump 光対および probe 光が BBO 結晶と相互作用して 2 倍波を発生する。それに加えて、他の複数の光が発生しているのがわかる。これらはそれぞれ pump 光対による和周波、1 つの pump 光と probe 光による和周波、もう 1 つの pump 光と probe 光による和周波である。これにより、ボックスカー配置による位相整合条件を満たす信号光が得られることが期待できる。

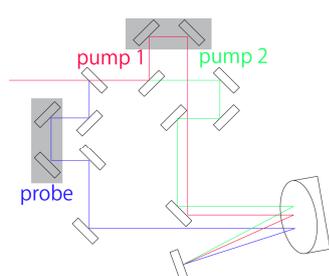


図 1. 光学配置図

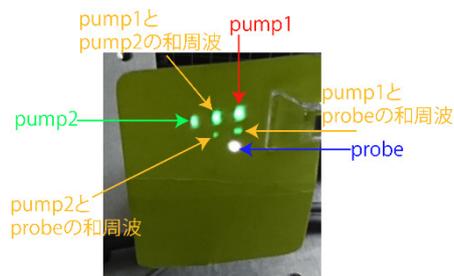


図 2. 非線形光学過程により発生する和周波

#### ④ 超短パルスレーザーによるグラフェンの超高速分光

上記に挙げた改良点を実装した超高速分光システムを用いて、グラフェンの超高速分光を行った。図 3B に反射率変化の実時間追跡の結果を示す。光照射から 50fs あたりまで信号が立ち上がり、140fs 程度の寿命をもって減衰することがわかった。この信号をフーリエ変換することにより、関与する格子振動モードを特定することができる (図 3C)。1600 $\text{cm}^{-1}$  付近に見られる格子振動が G モードに由来する信号である。他の信号はノイズ成分である。短時間フーリエ変換解析を行うことにより、格子振動の時間発展を調べると図 3D のように時間とともに格子振動モードが緩和し、振動数が低波数にシフトすることが確認できた。

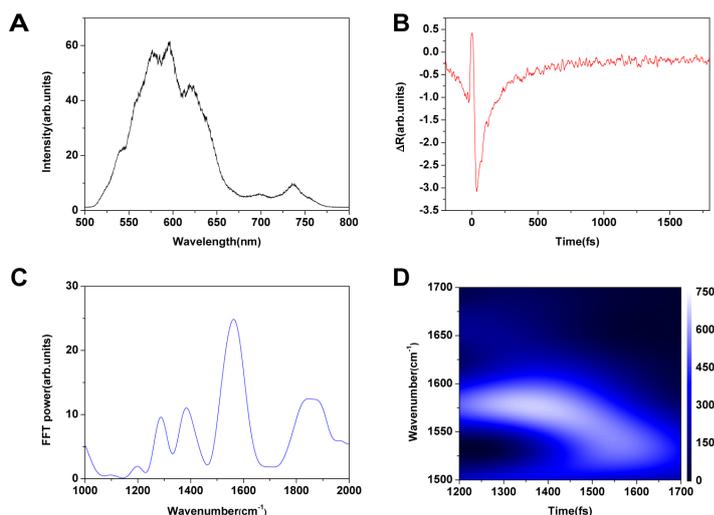


図 3. グラフェンのコヒーレントフォノン分光

(A) 可視超短パルスレーザーのスペクトル (B) 反射率変化の実時間追跡 (C) (B) のフーリエスペクトル (D) (B) の短時間フーリエ変換

#### ⑤ 多次元分光システムの構築

透過型回折格子(300grooves/mm,600nm)を用いて、可視超短パルス光を 0 次光および 1 次、-1 次の 3 つに分岐した。1 次、-1 次の出力は 0 次のおよそ 30%程度であった。極端な空間チャープは見られないものの、出力にバラつきが見られたため、ND フィルタを用いて強度が等しくなるように調整を行った。また光軸中にウェッジプレート対を置いて、パルス対の位相関係の制御を試みた。干渉計測を試みたが、手持ちの分光器の分解能が低分解能のため、十分な位相制御はできなかったため今後改良を試みる。

これらのパルス対の信号をグラフェンに照射し、プローブ光を導入し、ヘテロダイン検出用の光と干渉させて、位相分解を試みたが、こちらも分光器の分解能が低く、位相敏感な信号を得るには至らなかった。今後、より高精度な分光器を用いて計測を行っていく予定である。

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。