

ナノ集光表面プラズモンポラリトンパルスを用いたラマン分極緩和時間計測

Raman polarization relaxation time measurement using nano focusing surface plasmon polariton pulse

松田拓己(M1), 富田恵多(M2)

Matsuda Takumi and Keita Tomita

Abstract

A new spectral phase modulation scheme was implemented using a pulse shaper to achieve pump-probe CARS measurements and to evaluate the reduction of graphene oxide by nanofocused ultrafast plasmon pulses. We measured the Raman polarization relaxation time by the pump-probe method without mechanical moving parts, and compared the relaxation time before and after the reduction.

1. はじめに

フェムト秒レーザパルスで直接描画(FsLDW)による酸化グラフェン(GO)を光還元する手法は、化学反応を使用したGO還元と比べて任意形状の高分解能パターンニングを可能にするため近年注目を集めている。また、酸化グラフェンの還元化の評価方法には、特定のRaman振動モード(2D-band)のピークの有無や、微小な振動モードシフトなどが用いられている。一方、FsLDW法の欠点の1つは、レンズによってレーザを集光していることで、グラフェンの還元幅が回折限界によって制限されることである。そこで、我々は、金属のテーパチップを用いた表面プラズモン・ポラリトン(SPP)パルスのナノ集光を用いればこの限界を打破することができることに注目した。実際、回折限界を超えた微小グラフェン還元が実現され、還元過程をグラフェンの2D振動バンドの強度とトポグラフィーの変化から評価する方法が確立されている。

本研究では、選択的CARSを用いたラマン分極

応答計測を行い、その分極の応答性から還元グラフェンを評価する新しい手法の確立を目指すことである。我々は今回、機械可動部のない、SLM(空間光変調器)を使用した励起用フェムト秒レーザーの波形整形を利用したスペクトラル集光法でのpump-probe計測法に注目し、振動モードの位相緩和時間計測を行った。

グラフェンはディラックコーンと呼ばれる、特異なバンド構造を持ち、伝導帯と価電子帯は1点でつながっている。その結合点をディラックポイントと呼ぶ。これからわかるように、グラフェンには半導体のようなバンドギャップが存在しない。グラフェンにおけるCARS発生時のエネルギー遷移の様子をFig. 1に示す[1]。Fig. 1における $\omega_1(\text{pump})$ と $\omega_2(\text{stokes})$ によってその差周波 Ω に対応する光学フォノンを生成する。そして、再び $\omega_3(\text{pump})$ 光により、伝導帯へと励起が行われる。この時のエネルギー遷移過程において、発生している分極はラマン分極(フォノン)だけではなく、通常の2光子吸収などの過程で起きる電子分極も伴うことになる。したがって、通常の分子とは異なり、電子分極励起を伴ったラマン共鳴4波混合過程となるため、フェムト秒レーザパルスを用いたpump-probe法においては相互相関波形に対応する早いCARS信号が得られる[1](Fig. 2)。電子分極は緩和時間が短く、 ~ 100 fsで減衰し[1]、CARS信号には電子分極の早い緩和とゆっくりと緩和するラマン分極成分が現れる。フォノンはエネルギー緩和において主たるものであり、他の励起状態と相互作用する。励起電子はこれによる散乱を受ける。よって、励起電子は早

く減衰し、フォノンに結合する。

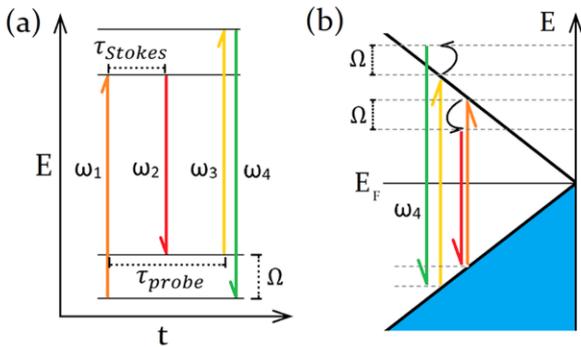


Fig. 1 CARS energy diagram[1]

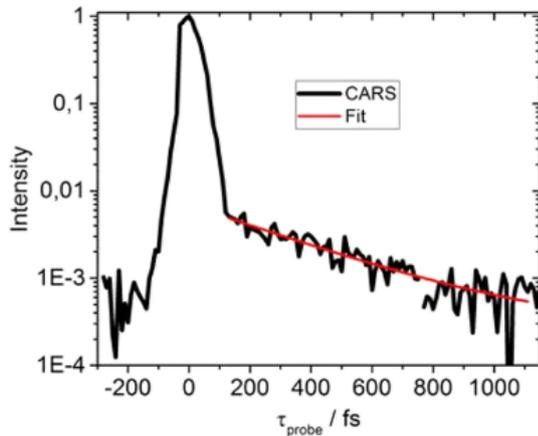


Fig. 2 CARS signal[1]

2. スペクトラル位相変調方式

今回の実験では、グラフェンの持つ3つの振動モードに対応する固有振動数 Ω_R に対してスペクトラル集光法を適用し、選択的CARS計測によるラマン分極緩和計測を行った。その際の位相変調は以下の式のように与えた。

$\varphi(\omega)$

$$\varphi(\omega) = \begin{cases} \frac{\varphi''}{2}(\omega - \omega_0)^2 - \varphi''\Omega_R(\omega - \omega_{b_1}) & (\omega > \omega_{b_1}) \\ \tau(\omega - \omega_{b_1}) & (\omega_{b_1} > \omega > \omega_{b_2}) \\ \frac{\varphi''}{2}(\omega - \omega_0)^2 & (\omega < \omega_{b_2}) \end{cases}$$

位相変調方式の図を Fig. 3 に示す。

ここで、 φ'' 、 τ 、 Ω_R 、 ω_0 はそれぞれ2次分散、1次分散、固有振動数、中心周波数をあらわす。

分岐周波数より低い周波数を持つ帯域の1部分をprobe光として用い (ω_{probe})、遅延時間 τ を走査させて発生する ω_{CARS} (水色)を繰り返し計測することで、発生したラマン分極の位相緩和時間計測を行えるようになっている。 ω_{CARS} (水色)の帯域が ω_{pump} および ω_{CARS} (紫)の帯域と重ならないよう、SLMで強度変調をかけることにより、 ω_{probe} の裾の帯域をカットしている。また、 ω_{probe} はフーリエ限界パルスになるよう位相変調してある。 ω_{b_1} を固定し、 ω_{b_2} を変化させることで、励起する固有振動モードを切り替えている。

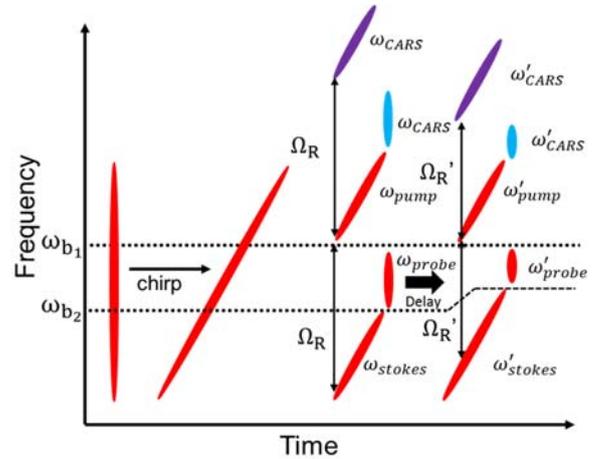


Fig. 3 Spectral focusing for measuring dephasing time

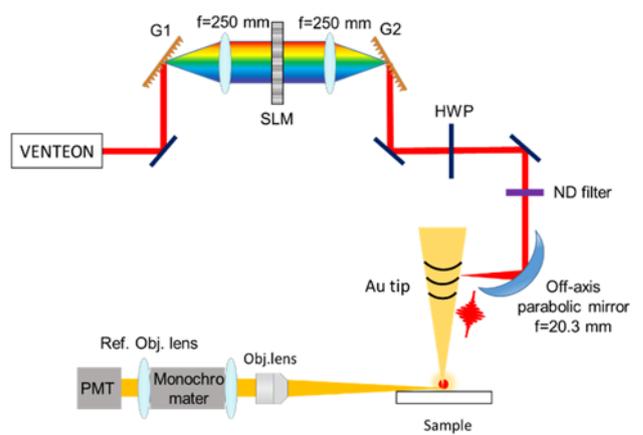


Fig. 4 Experimental setup.

3. セットアップ

近接場 CARS 計測のセットアップを Fig. 4 に示す. VENTTEON から出射した広帯域のフェムト秒レーザパルス (帯域 650~950 nm, パルス幅 8 fs, 平均パワー 20 mW) は 4f 系の SLM を通り, 光学系中の分散を取り除くと同時に, Spectral focusing 用の分散値を与えた. その後, 光は半波長板を通り, TM モードの SPP 励起に適した偏光で入射する. そして, CARS 計測用のナノ集光を行うテーパチップに刻まれた回折格子に, 開口数の大きい軸外し放物面鏡 ($f=20.3$ mm) で集光を行う. ナノ集光では高い電場増強効果が得られるので, 試料の損傷を防ぐため ND フィルターによってパワーを調整している. 試料から発生した CARS は対物レンズによってコリメートされ, モノクロメータで計測波長を選択し光電子増倍管で検出することで CARS 信号を取得した.

4. 単層グラフェンのラマン分極緩和時間計測

得られた単層グラフェンの CARS スペクトルを Fig. 5 に示す. チップを試料に対して可能な限り近づけ波数広がり大きくすることで, 位相整合条件は関係なく CARS を発生させることができた. また, スペクトラル集光法を用いているため, 広帯域なフェムト秒シングルパルスから選択的な CARS を取得することができている. すべての場合に共通して, $\omega_{max} = 2.77 \times 10^{-15}$ rad/s, $\omega_0 = 2.37 \times 10^{-15}$ rad/s, $\varphi'' = 750$ fs², $\omega_{b_1} = 2.60 \times 10^{-15}$ rad/s で設定されており, ω_{b_1} と ω_{probe} の帯域 $\Delta\lambda$ を操作した. Fig. 5(a)には D バンドを選択励起した時に得られたラマンスペクトルを示す. このとき, $\omega_{b_2} = 2.53 \times 10^{-15}$ rad/s, $\Delta\lambda = 4.6$ nm とした. この時の ω_{probe} のパルス幅 (FWHM) は 172.7 fs であった. 単層グラフェンは

欠陥を表す D バンドのピークの強度は低く, はっきりとしたラマンピークを確認することはできなかった. Fig. 5(b)には G バンドを選択励起した時に得られたラマンスペクトルを示す. このとき, $\omega_{b_2} = 2.47 \times 10^{-15}$ rad/s, $\Delta\lambda = 7.5$ nm とした. この時の ω_{probe} のパルス幅 (FWHM) は 108.5 fs と見積もられる. 660 nm 付近に ω_{CARS} (水色) 発生を確認した. 630 nm 付近のピークは ω_{pump} から生じる CARS である.

Fig. 5(c)(d)には 2D バンドを選択励起した時に得られたラマンスペクトルを示す. 2D バンドの励起の際, 初めは $\omega_{b_2} = 2.26 \times 10^{-15}$ rad/s, $\Delta\lambda = 13$ nm とした. この時の ω_{probe} のパルス幅 (FWHM) は 68.0 fs と見積もられる. しかし, その結果 Fig. 5(c) のようなラマンスペクトルが得られ, はっきりとした 2D バンドのピークは見られなかった. 原因としては, 2D バンドの固有振動数が大きいので, ω_{b_2} を小さく設定するため, ω_{probe} の帯域を広くとってしまい, 異なる固有振動モードも励起してしまい背景光が大きくなってしまったからだと思われる. そこで, ω_{b_1} の値は変えず, SLM の強度変調によって $\Delta\lambda = 7.5$ nm に変更した. この時の ω_{probe} のパルス幅 (FWHM) は 110 fs と長くなる. その結果, Fig. 5(d) の 640 nm 付近に 2D バンドのピークを確認した. 600 nm 付近のピークは ω_{pump} から生じる CARS である. 以上の結果から, Fig. 4 のセットアップから, G バンドと 2D バンドにて ω_{probe} から CARS を発生させられることを確認した.

Fig. 6 に G バンド励起を行ったときのラマン分極緩和時間計測結果を示した. ω_{probe} の走査時間分解能は, SLM の与えられる位相変調分解能で決まっており, 印可可能電圧は以下の式で与えられる.

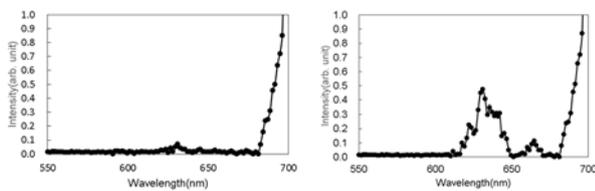
$$V_i = \frac{10D_i}{4095} \quad (D_i = 0 \sim 4095)$$

このように, 印可電圧, すなわち位相変調量は離散

的で、 ω_{probe} の走査時間分解能はこれに依存する。

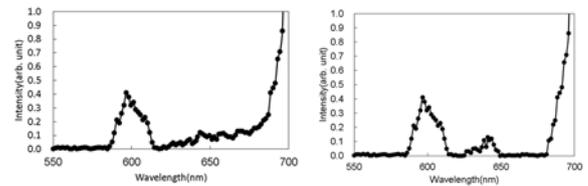
文献値では、Gバンドのラマン分極緩和時間は 400 ± 100 fs程度であり、Fig.6に得られた結果を示す。この時点では、 -100 fs \sim 100 fs付近に現れたピークをラマン分極緩和時間と考えていたが、1章にて述べた通り、このピークはグラフェンにて発生した電子分極とラマン分極それぞれから発生する光の重ね合わせである。 ω_{probe} を正方向にさらに遅延させれば、ピコ秒スケールで緩和するラマン分極の様子を観察できたはずであるが、実験結果はSNに問題があり、 $t < 0$ の時間域とプローブ強度に大差がない。

次に、サンプルとして酸化グラフェンと還元型酸化グラフェンを使用した。還元照射時間50秒(= 7.5×10^9 パルス)した還元型酸化グラフェンを使用した。Fig. 7 (a)に酸化グラフェン、Fig. 7 (b)に還元型酸化グラフェンのG-band励起を行ったときのラマン分極緩和時間計測結果を示した。しかし、指数関数的なFittingを行うことができず、位相緩和時間を見積もることができなかった。また、Fig. 8に還元型酸化グラフェンの2D-band励起を行ったときのラマン分極緩和時間計測結果を示したが、同様に位相緩和時間を見積もることはできなかった。これらの結果において、我々はより長い ω_{probe} の遅延を高いSNで計測する必要があり、それを比較しなくてはならない。



(a)

(b)



(c)

(d)

Fig. 5 CARS generation from (a) D band (b)G band (c) 2D band (first) (d) 2D band (second).

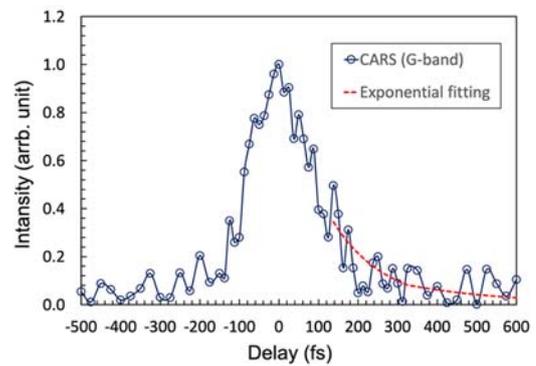
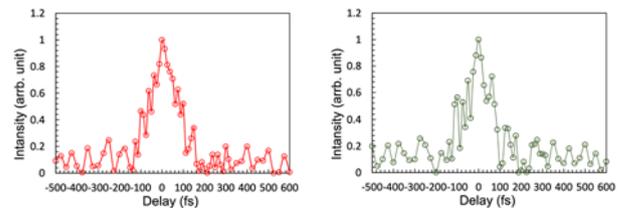


Fig. 6 Measurement of G-band Raman dephasing time in monolayer Graphene.



(a)

(b)

Fig. 7 Measurement of G-band Raman dephasing time in graphene oxide (a) and reduced graphene oxide (b).

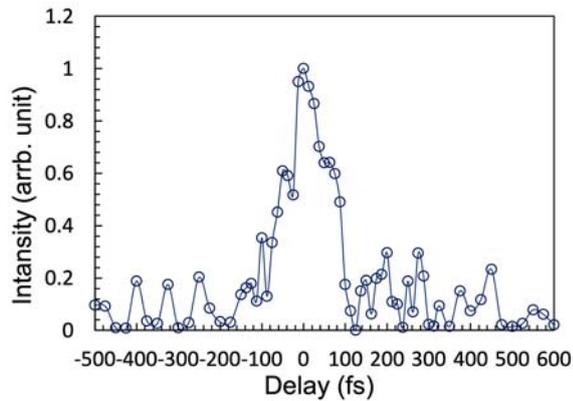


Fig. 8 Measurement of 2D-band Raman dephasing time in reduced graphene oxide.

5. まとめ

広帯域フェムト秒パルスのスペクトル集光法を改良し、スペクトル分散走査のみで pump-probe 計測ができることを実証した。グラフェンは、Dirac コーンバンド構造により、フォノン分極と電子分極励起を伴ったラマン共鳴 4 波混合過程により CARS 発生が行われるが、応答の早い電子分極成分の寄与が大きく、ラマン分極のみの緩和過程を計測するには高い SNR を実現する必要がある。結果として、GO 還元グラフェンのラマン分極を単層グラフェンと比較することまでには至らなかった。

参考文献

- [1] J. Koivistoinen, P. Myllyperkiö, and M. Pettersson, *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 4108–4112 (2017).