

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 21 日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25610078

研究課題名(和文) グラフェンの格子 - 磁気相互作用解明のための極低温高効率ラマン散乱分光測定

研究課題名(英文) High-Efficiency Raman Scattering Measurement of Lattice-Magneto Interaction of Monolayer Graphene within a High-Power Magnet Field and Low Temperature

研究代表者

三井 正 (Mitsui, Tadashi)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・表界面構造・物性ユニット・主任研究員

研究者番号：90343863

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：強磁場マグネット内部に設置する極低温クライオスタットの試料室に収まる高効率集光装置を開発した。高効率測定のために、焦点調節機構及び光軸傾斜機構を有し、さらにピエゾ試料走査ステージを組み込んだ非常にコンパクト共焦点光学系を設計・製作した。さらに大型強磁場マグネットが発生する振動や漏れ磁場の影響を避けるため、10メートルの長尺光ファイバ光学系を採用し、光ファイバの自発蛍光を最小化する機構を開発した。この装置を用いて、石英ガラス上の単層グラフェンのラマン散乱測定を行った。光ファイバを用いた強磁場マグネット挿入プローブの光学系では、単層グラフェンからのラマン散乱スペクトルの測定は世界初である。

研究成果の概要(英文)：We developed a high-efficiency optical measurement device for operation within the small bore of a high-power magnet at low temperature. For the high-efficiency measurement of light emitted from this small region, we designed and fabricated a compact confocal optics with lens focusing and tilting systems, and used a piezodriven translation stage that allows micron-scale focus control of the sample position. We designed a measurement device that uses 10 m-long optical fibers in order to avoid the influence of mechanical vibration and magnetic field leakage of high-power magnets, and we also developed a technique for minimizing the fluorescence signal of optical fibers. By using this device, we observed Raman scattering spectra of monolayer graphene on quartz glass with a high signal-to-noise ratio.

研究分野：近接場光学

キーワード：グラフェン ラマン散乱 強磁場 極低温

1. 研究開始当初の背景

近年、その高い電子移動度からグラフェン材料が注目を集めている。そして、その結晶格子中の歪や欠陥が、電子の運動やポテンシャルに与える影響について、詳細に解明することが求められている。グラフェンを含めた新炭素系材料やシリコン材料の結晶格子中の歪や欠陥の観察には、ラマン散乱測定法が非常に有用なツールである。しかし、光ファイバを直接、接近させる光学系では NA 値 (Numerical Aperture) が小さく、半導体量子ドットから放射される蛍光などの比較的強い光は測定できても、ラマン散乱光のような非常に弱い光の測定は非常に困難であった。

そのような状況にありながらも、Faugeras 等は先駆的な実験を行い (Phys. Rev. Lett., Vol.103, art.186803 (2009))、「約 70 層の多層グラフェン」のラマン散乱光のピーク波長が磁場の増加によりシフトし、ある範囲を行ったり来たりする「振動現象」が起こることを見出した。これは磁場が電子の運動に影響を与え、格子振動との相互作用のエネルギーが変化することが原因であると考えられている (格子 - 電子相互作用)。しかしながら、上述の論文では、長時間露光で撮影したにもかかわらず、そのスペクトルは十分な S/N 比があるとはいえず、また『単層グラフェン』としての物性を考える上では十分なデータとは言えなかった。

また、Faugeras 等は上述の論文中で 33 T (テスラ) まで測定を行っているが、振幅の周期は磁場の増大とともに大きくなってゆくと、必ずしも強い磁場が必要なわけではない。研究開始当時、新興国を中心に国威発揚もあってか、より強い磁場を発生する施設を作る動きがあった。しかしながら、学術的には「検出器の高感度化・高速化」の方が、より重要であることは Faugeras 等の論文の内容を考えれば明らかである。「測定装置の高度化」という先端技術を強化することで、日本の研究は活路を見出すことができると研究代表者は思い至った。

これまで研究代表者は、半導体量子ドットからの蛍光とその内部の励起子の光学特性を調べるため、光ファイバを用いたレンズ光学系と piezo 素子を用いた試料走査ステージを組み合わせた、極低温環境下で動作する強磁場マグネット用顕微分光測定装置を開発し、実験を行ってきた。また、当機構は大型強磁場マグネットを所有しており、30 T、4.2 K (ケルビン) での測定ができる環境が整っていた。

2. 研究の目的

本研究では、グラフェンやカーボンナノチューブ等の新炭素系材料、シリコンに代表される半導体エピタキシャル膜等の 2 次元電子系材料の電子状態や光学特性を、強磁場・極低温の多重極限状態において精密に測定することを目的とした。

この目的を達成するために、強磁場マグネット内部の極低温環境下で動作する、NA=0.65 以上の高効率集光装置を開発し、ラマン散乱測定を行うことを目標とした。

ラマン散乱測定法は、新炭素系材料やシリコンの評価に非常に有用であるが、散乱光の強度が弱いため、高 NA 集光系が不可欠である。本研究で開発する装置により、新しい集積回路への応用が期待されるグラフェン材料の格子 - 電子相互作用や欠陥が与える影響などを、系統的に研究することができるようになることを目標とした。

3. 研究の方法

本研究の特徴は、単に NA=0.65 以上の高 NA レンズを試料近傍に配置するだけでなく、光ファイバを用いた光学系を採用したことに特徴がある。第 1 の理由は、大型強磁場マグネットが発生する漏れ磁場が測定装置に与える影響を避けるため、測定装置を約 10 m 離す必要があるためである (図 1)。大型強磁場マグネットの電源装置はかなり大きい振動を発生しており、例えば、望遠レンズ等を用いて空間中に光を飛ばす望遠光学系では測定に影響を与えてしまう。第 2 の理由は、ヘリウム温度での実験に影響を与えないようにするために、マグネット挿入用プローブの内部にはラジエーションシールドが設けられているためである。光ファイバ光学系であれば、直線ではなく、ラジエーションシールドを回避して光を伝搬させることができる。第 3 の理由としては、マグネット挿入用プローブが非常に小さいものであり、光学系を直径 30 mm の非常に小さい空間に納めなくてはならないことがある。光ファイバ光学系であれば高い設計自由度があるため、より高効率な光学系が設計できると期待される。

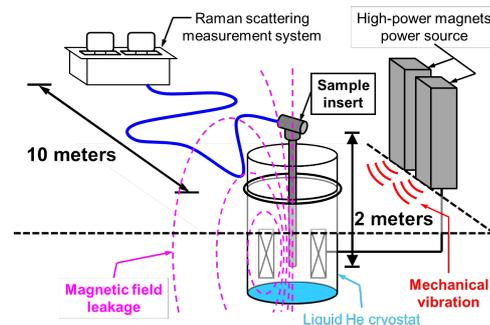


図 1 大型強磁場マグネット用の光ファイバ光学系による測定の概念図

光ファイバ光学系では、「光ファイバ自身が発生するラマン散乱光」の影響が問題になるが、それを排除するために照射用と集光用の光ファイバを分離し、試料近傍においてダイクロイックミラー等を用いて同軸化する光学系を採用した。これにより集光効率のみならず、高い空間分解能も持った精密測定が可能となった。集光装置本体の設計概念図を図 2 に示す。

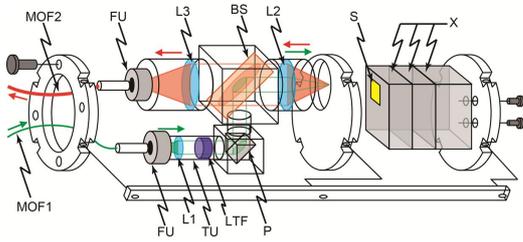


図2 集光装置の設計概念図

図2中の各部の名称は以下の通りである。
 MOF1: 照射用マルチモード光ファイバ。コア径 200 ミクロン；MOF2: 集光用光ファイバ。コア径 400 ミクロン；FU: 焦点調節機構；TU: 光軸傾斜機構；LTF: レーザラインフィルタ P: プリズム；BS: ダイクロイックミラー；L1: コリメータレンズ；L2: 対物レンズ；L3: 集光レンズ；X: 慣性駆動方式 piezo 試料走査ステージ；S: 試料。

本研究では装置の開発を行っている段階で、光ファイバ自身が発生するラマン散乱光が相対的にかなり大きくなることが判明した。そこで、試料にレーザー光を照射する直前にもう一度レーザー光を単色化するために超小型のレーザーラインフィルタ(LTF)を設置した。本研究ではこのレーザーラインフィルタが重要な役目を果たしている。

また、本装置は極低温環境下で実験を行うことから、光学系のガラス部分と支持体の金属部分の間の熱膨張係数の違いから発生する歪を吸収し、応力によるガラス部分の破壊を避ける機構を備えている。具体的には、板バネ機構やテフロン材等を用いた応力緩和設計を行っている。また、金属体の重要部分には、非磁性体のチタニウムや真鍮材料を用いている。さらに試料走査ステージには、磁場の影響を受けない piezo 素子を用いており、試料を垂直方向に動かして焦点合わせを、そして面内方向に走査することで走査像が得られるようになっている。これらは、強磁場マグネットに挿入した後も外部から操作することが可能である。実際に作製した装置の外観写真(図3)と、焦点調節機構及び光軸傾斜機構の模式図(図4)を示す。光ファイバを直接、試料に接近させて計測する光学系と異なり、高い NA 値を持つ対物レンズで光を照射・集光する同軸光学系では、この焦点調節機構及び光軸傾斜機構は必要不可欠である。

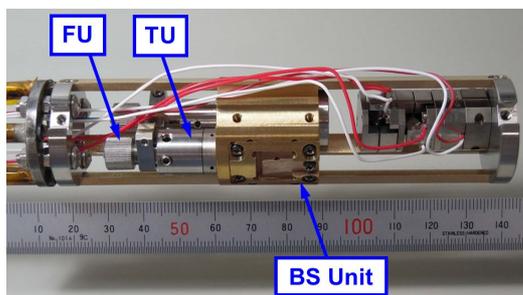


図3 集光装置外観写真

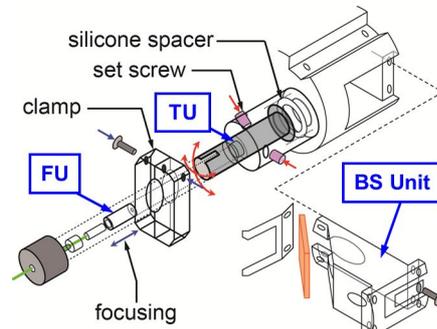


図4 焦点調節機構及び光軸傾斜機構の模式図

一方、試料から集光した光の光軸に、照射用のレーザー光の光軸を同軸化する部分は、振動等の影響を受けないようにしっかり固定されていなければならない。また、温度が変化することで光学素子が動き、光軸が変化することを最小限に抑える必要がある。そこで、この部分については、ダイクロイックミラーユニット(BS Unit)として、一体化した堅固なユニットとして独立させた(図5、図6)。極低温下では金属蒸着ミラーでは金属膜が剥離する可能性があるため、直角三角プリズムを用いた全反射機構を用いた。プリズムはエアギャップを有するシリコン製のプリズムケースで挟み込み、すり合わせ機構で温度変化による歪を逃がし、光軸が変化することを最小限に抑えている(図7)。

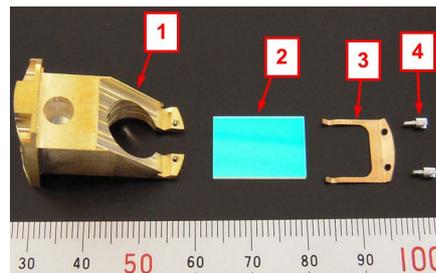


図5 ダイクロイックミラーユニット (ダイクロイックミラー側)

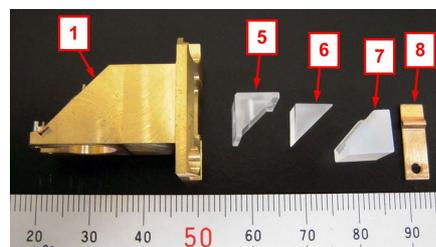


図6 ダイクロイックミラーユニット (プリズムケース側)

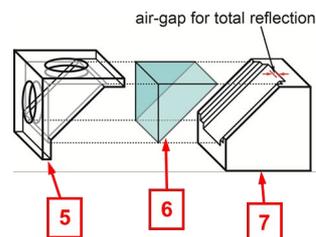


図7 プリズムケース模式図

図5から図7中の各部の名称は以下の通りである。

1. ダイクロイックミラーハウジング
2. ダイクロイックミラー
3. ダイクロイックミラー用板バネ
4. ねじ
5. プリズムケース
6. 直角三角プリズム
7. プリズムステージ
8. プリズム固定用板バネ

本装置の設計・製作は、株式会社オプトライン及び株式会社デルタ光器に依頼した。

さらに装置の設計時は想定していなかったが、ダイクロイックミラーの反射率や直角三角プリズムの透過率は100%ではないため、わずかではあるが($< 1\%$)多重反射を起こし、ダイクロイックミラー側から、試料で反射した二次光が放射されることがわかった。この光は無限光学系になるため、5mほど離れたスクリーンに投影することで、試料の表面像を観察することができる性能も有していることがわかった。そこでこの機能を使うことで、グラフェン試料の結晶粒界や欠陥、汚染物等を避けて、ラマン散乱測定を行った。

実際の測定は以下の条件で行った。光源は、昭和オプトロニクス社製の半導体励起Nd:YAGレーザーの第二高調波(Nd:YAG-SHG)を用いた。波長は532nm、出力は100mWである(JUNO100S)。光学フィルタ類は、米国Semrock社製のレーザーラインフィルタ、ノッチフィルタ、ダイクロイックビームスプリッタを用いた。ラマン散乱を測定するための分光器は、堀場製作所製のTRIA320で回折格子は1200本/mmのものを用い、CCD検出器は、Andor Technology社製のDU420-OEを用いた。装置全体としては、532nmのレーザー光に対して、 2100 cm^{-1} の位置で 1.64 cm^{-1} の波長分解能を有している。ピエゾ試料ステージは、Attocube Systems社製のANPxyz50/LTを用いた。

試料は化学気相成長法(CVD法)で作製した。具体的には、銅箔を石英管の中に封入し、電気炉中で1000に加熱した状態で、水素、メタン、アルゴンの混合ガスを流して、銅箔上にグラフェンを堆積させる。銅の基板の上ではグラフェンは1層のみで成長が抑制されることが分かっており、「薄いグラファイト」ともいえる「約70層の多層グラフェン」ではなく、確実に『単層』のグラフェンを成長させることができる。次に、このグラフェン上にスピンコート法を用いてポリメチルメタクリレート(PMMA)の薄膜を形成する。この状態で、過硫酸アンモニウム($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$)水溶液を用いて銅箔を溶解して除去する。塩酸と純水で十分、洗浄した後、このPMMA薄膜の石英ガラス基板に対して単層グラフェンが形成されている側をガラス側に配置して密着させる。180で30分間加熱するこ

とで単層グラフェンを石英ガラス基板に転写した後、アセトン溶液を用いてPMMA薄膜を除去する。単層グラフェンの転写を繰り返すことで、2~5層までの多層グラフェン試料を作製する。試料の作製はグラフェンプラットフォーム社に依頼した。

4. 研究成果

まず初めに、3章に示した作製方法で作製したグラフェン試料が『単層グラフェン』試料であることを、ラマン散乱測定法を用いて確認した。汎用の顕微ラマン散乱測定装置で測定した、1層、3層、5層のグラフェン試料のラマン散乱スペクトルを図8の上図に示す。

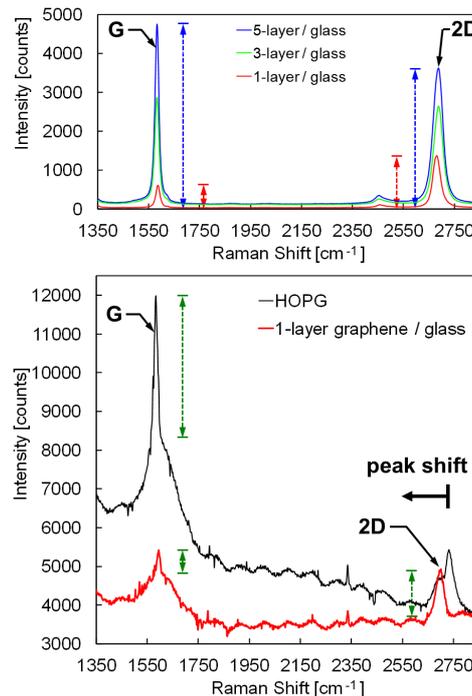


図8 ラマン散乱スペクトル

(上図) 1, 3, 5層のグラフェン試料。

顕微ラマン散乱測定装置で測定。

(下図) 1層グラフェンとHOPG試料。

本研究で開発した強磁場マグネット用高効率集光装置で測定。

図中には、 1585 cm^{-1} と 2700 cm^{-1} に中心を持つ二つのピークが見られ、それぞれGピークと2Dピークと呼ばれている。ここで二つのピークの相対強度に注目すると、5層のグラフェン試料では、Gピークの方が2Dピークより強度が大きいものに対して、3層の試料ではほぼ同じになっており、1層の試料ではGピークの方が2Dピークよりも小さくなっている。これは、汎用の顕微ラマン散乱測定装置を用いたFerrari等の実験によっても報告されており(Phys. Rev. Lett., Vol.97, art.187401 (2006))、このことから、本研究で作製した1層のグラフェン試料は、まちがいに単層グラフェンであることがわかる。

この1層グラフェン試料を、本研究で開発した強磁場マグネット用高効率集光装置を用いて測定したラマン散乱スペクトルを図8

の下図に示す。この図には比較のため、高配向グラファイト(HOPG)のラマン散乱スペクトルも示している。測定は室温で行い、露光時間は 600 秒である。

図 8 の下図では、バックグラウンドがやや大きいものの、1 層グラフェン試料のラマン散乱スペクトルの G ピークと 2D ピークの強度比は、図 8 上図の 1 層グラフェン試料の強度比とほぼ同じであり、『単層グラフェン』のラマン散乱スペクトルが測定できていることがわかる。

また、1 層グラフェン試料からの 2D ピークは、HOPG 試料からの 2D ピークと比べて、 35 cm^{-1} ほど低エネルギー側にシフトしている。この現象も Ferrari 等によって報告されており、本研究で開発した強磁場マグネット用高効率集光装置は、確実に『単層グラフェン』のラマン散乱スペクトルを測定することができていることがわかる。

本装置では、光ファイバ光学系をもちいた非常にコンパクトな設計であることから、汎用の顕微ラマン散乱測定装置には及ばないが、単層グラフェン試料からのラマン散乱スペクトルを HOPG 試料からのラマン散乱スペクトル同程度に、十分、比較可能なレベルで測定するに成功した。通常、その厚さの小ささから単層グラフェンのラマン散乱の断面積は HOPG と比べて非常に小さくなるが、本装置では高い NA 値を持つレンズにより焦点が絞れることから、高い集光効率達成できたものと考えられる。その検出効率を計算したところ、本装置の検出効率は、汎用の顕微ラマン散乱測定装置の約 240 分の 1 であった。

このような光ファイバ光学系を用いた強磁場マグネット用プローブにおいて、単層グラフェンからのラマン散乱スペクトルの測定に成功したのは本研究が世界初である。その主な理由は、コンパクトな設計にもかかわらず、焦点調節機構及び光軸傾斜機構を有していたことである。この機構を備えていなかった、米国(フロリダ)とドイツ(マックス=プランク)の研究チームでは十分な集光効率が得られなかったため、『単層グラフェン』からのラマン散乱スペクトルを測定できなかったと考えられる。

本研究の成果を、2015 年 11 月 29 日から 12 月 4 日に米国のボストンで行われた Material Research Society (MRS) 2015 Fall Meetings のポスターセッションにて発表したところ、その内容を認められ、Poster Award の NOMINEE (次点候補)を取ることができた。

極低温・強磁場という極限環境下で、しかもコンパクトな光学系を設計することは、熱膨張率係数の問題などから、非常に難しいとされてきた。しかしながら、そのような条件下でも高集光効率、かつ、単層グラフェン試料のラマン散乱測定ができるほどのバックグラウンドが小さい光学系が実現できるこ

とが証明されたことで、極低温・強磁場の研究分野において、他の多くの物理学の研究へ応用が期待される。例えば、GaAs 系の量子井戸構造や ZnO、有機 EL 材料のキャリア移動度測定などへの応用が期待できる。

研究開始時に目標とした、いわゆる物量作戦ではなく「測定装置の高度化」という新しい研究開発のアプローチは、今後も、他国にはない日本の強みとして、物理学における存在感を発揮できると期待したい。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 2 件)

Tadashi Mitsui、 “High-Efficiency Device for Raman Scattering Measurement of Monolayer Graphene Using Optical Fibers within the Small Bore of a High-Power Magnet”, MRS Advances、査読有、Vol.1、2016、p.1-6、<http://dx.doi.org/10.1557/adv.2016.197>

Tadashi Mitsui、 “Compact and high-efficiency device for Raman scattering measurement using optical fibers”、Review of Scientific Instruments、査読有、Vol.85、No.11、2014、art.113111、DOI: 10.1063/1.4902342

[学会発表](計 2 件)

Tadashi Mitsui、 “High-Efficiency Device for Raman Scattering Measurement of Monolayer Graphene Using Optical Fibers within the Small Bore of a High-Power Magnet”、2015 MRS Fall Meeting & Exhibit、2015 年 11 月 29 日 - 12 月 04 日、「Hynes Convention Center、ボストン(米国)」
三井 正、強磁場マグネットプローブ用小型高効率ラマン散乱分光測定装置の試作、第 74 回応用物理学会秋季学術講演会、2013 年 9 月 16 日 - 9 月 20 日、「同志社大学 京田辺キャンパス(京都府・京田辺市)」

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

[その他]

ホームページ等

株式会社デルタ光器ホームページ

(導入事例 2)

<http://www.deltaoptics.co.jp/products/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

三井 正 (MITSUI, Tadashi)
国立研究開発法人 物質・材料研究機構・
表界面構造・物性ユニット・ 主任研究員
研究者番号：90343863

(2)研究分担者

高増 正 (TAKAMASU, Tadashi)
国立研究開発法人 物質・材料研究機構・
表界面構造・物性ユニット・ グループリ
ーダー
研究者番号：60212015
(平成25年11月3日 死去)

(3)連携研究者

なし。

(4)研究協力者

なし。