

緑波長域における可飽和吸収体としてのトポロジカル絶縁体ナノシートの作製

Fabrication of Topological Insulator Nanosheets as a candidate for saturable absorber of green lasers

飯島 功大(M1)

Kodai Iijima

Abstract

Recently, so-called topological insulator nanosheet materials such as transition metal dichalcogenides (TMDs) have been attracting much attention. We consider those TMD nanosheets as promising materials which can act as a saturable absorber even for green laser light, and attempt to fabricate WS₂ nanosheets by a liquid-phase exfoliation method.

1. はじめに

可視域に発光遷移を有する希少なレーザー媒質の一つとしてプラセオジムイオン(Pr³⁺)がある。Pr³⁺は可視域に青～深赤色にわたる広帯域において発光遷移を持ち、波長変換技術を介さなくては一般的には得られない可視光レーザー発振を高効率に得られるレーザー媒質として注目されている。これまでPr³⁺をYLFへとドーピングしたPr³⁺:YLFをレーザー媒質として用いた可視固体レーザーの研究が高出力化や各種パルス動作などの研究が行われてきた。とくに、パルス動作については、Cr⁴⁺:YAGを可飽和吸収体(Saturable Absorber ;SA)として用いた受動Qスイッチ動作を赤、オレンジ波長域において世界に先駆けて実現している[1]。しかし、一方で緑波長域での受動Qスイッチ動作はこれまで未達成である。これは、緑波長におけるPr³⁺:YLFの利得が小さい為にSAの吸収を飽和させるだけの光強度を得る事が難しいことと、緑波長域でのSAの飽和強度が非常に高いためである。

そこで我々は近年、広い波長域においてすでにSA

として動作する事が報告され[2]、注目を集めている遷移金属ダイカルコゲナイド(TMD)系ナノシートを緑波長域における有望な可飽和吸収体候補であると考え、これを用いた緑波長域でのPr³⁺:YLFレーザーの受動Qスイッチ動作実現を目指す研究に着手した。ここでは、液相剥離法によるTMD系ナノシート作製に関する報告をする。

2. ナノシート作製について

ここでは、液相剥離法によるTMD系ナノシートの作製原理と具体的な手順について述べる。そもそもTMDはグラフェンのような層状の分子構造が積層したような構造を有しており、これを少数もしくは単層化することで電子数を光励起で枯渇できる程度にまで制限し、可飽和吸収現象が実現できる。今回、緑波長域での可飽和吸収体として作製を目指したのは、これまでに赤波長域での可飽和吸収体としての動作がすでに報告されている[3]二硫化タングステン(WS₂)のナノシート及び深赤、赤、オレンジ波長域で受動Qスイッチ動作の実現がすでに報告されている[4]二硫化モリブテン(MoS₂)である。手順概要をFig. 1に示す。当該ナノシート作製は適正溶媒中で試料である遷移金属層状分子を単数～少数層化し、均一に拡散した溶液を作製することに始まる。WS₂の場合は、まずWS₂粉末(Alfa Aesar社製)をNMP溶液に加え、スターラーで数十分間にかけて攪拌して溶解させる事で<1 at.%程度の溶液とする。その後、少数層化を図るため、超音波

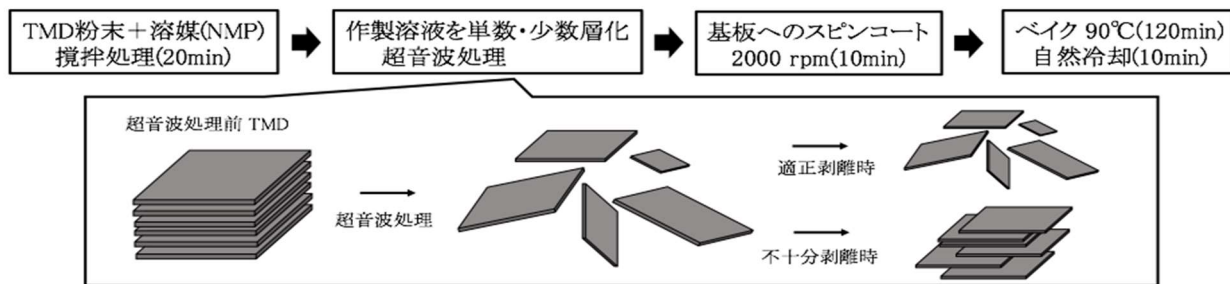


Fig. 1. The schematic diagram of TMD nanosheets fabrication.

Table 1. Parameters of WS₂ nanosheets fabrication.

	溶媒(NMP)	溶質(WS ₂)	攪拌時間	超音波処理時間	スピンドット	バイク
試料 A	30ml	0.918g	20 min	30 min (24kHz)	2000rpm 10min	90°C 120min
試料 B	30ml	0.918g	20 min	60 min (24kHz)	2000rpm 10min	90°C 90min

洗浄機により超音波処理を施す。こうして作製されたナノシート溶液を BK7 ガラス基板(シグマ光機製 Φ1cm)上に 2000 rpm で 10 分間かけてスピンドットする。スピンドット工程後には 80~90 °C の定温乾燥機内でバイクし、最後に常温で静止することで室温にまで自然冷却する。ここでは比較の為に作製パラメータの異なる 2 種類の試料作製について言及する。また、MoS₂ に関しても同様の手順によって作製が可能である。

3. 作製の評価計測について

作製したナノシート試料 A について、ラマン分光による各目標分子の存在確認、SEM 画像による表面状態の確認、DFM による膜厚計測などの計測を行った。Fig. 2 にラマン分光計測結果を示す。この結果は WS₂ の持つラマンシフト 350.5 cm⁻¹ および 420.7 cm⁻¹ と完全に一致する結果となっており、基板上の目的金属の存在を確認する事ができた。Fig. 3 に取得した試料表面の SEM 画像を示す。この Fig. 3(a) から点在する WS₂ が確認され、(b) からは各 WS₂ 分子が積層してしまっている様な状態を確認

することができる。この状態は Fig. 1 の超音波処理による少数層化の概要図における分子層間の剥離が不十分な時の状態に酷似しており、現状の超音波処理時間ではまだ全ての WS₂ 分子を均一に単数・少数層化するには不十分であるということが分かる。この SEM 画像データを踏まえ、DFM による膜厚計測 (Fig. 4) を行った。WS₂ の単層分子の膜厚が 0.8 nm [5] である事を考慮すると、膜厚状態のデータからは、未だに数十層におよぶ分子層構造を保持している分子の存在が示唆される結果になっており、SEM 画像データから示唆された超音波処理時間不足による少数層化の不完全さを再認識させられる結果となった。

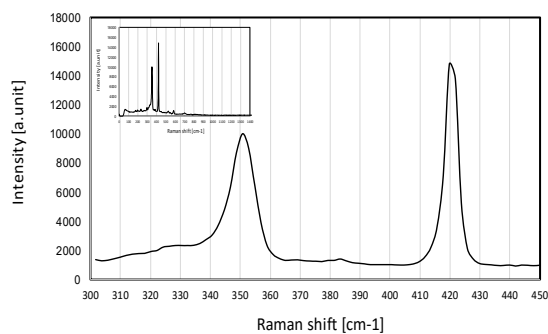


Fig. 2. Raman shift of WS₂ nanosheet.

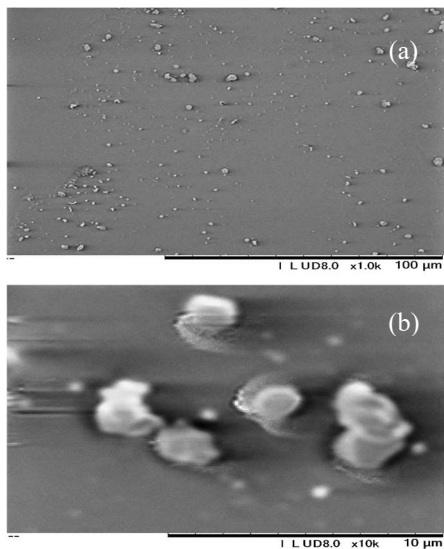


Fig. 3. SEM images of WS₂ nanosheet.
(a)×1000 100μm square (b)×10000 10μm square

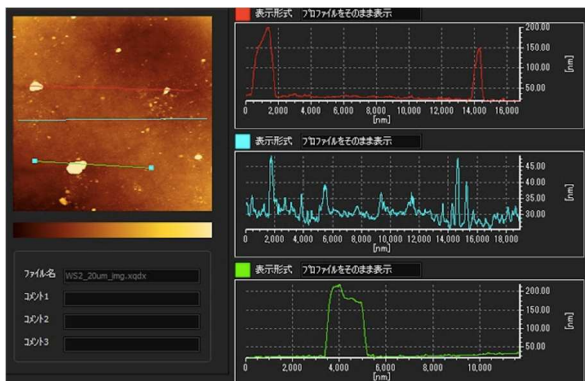


Fig. 4. DFM measuring result of WS₂ nanosheet (sample A).

4. ナノシート作製パラメータに関して

ここでは、TMD系ナノシート作製に関する作製パラメータに関して最も重要になる単数・少数層化(作製膜厚)と超音波処理時間の関係について考察する。Table 1の試料Aの比較対象として超音波処理を長く施した試料BについてのDFM計測結果をFig. 5に示す。Fig. 5から分かる各分子厚であるが、Fig. 4の結果に対して全体的に小さい値になっているという兆候がみられる。このことから、超音波処理時間に反比例する関係で膜厚は小さくなっ

ていくのだという結論が得られ、更に長時間の超音波処理を施せば可飽和吸収体として機能する試料を作製出来る可能性が高い。しかし、一方であまり長時間の超音波処理を施してしまうと分子層の狭面積化を助長してしまうという研究報告もあるので、試料は面積と層数(膜厚)の関係からその超音波処理時間を最適化する事が求められる。

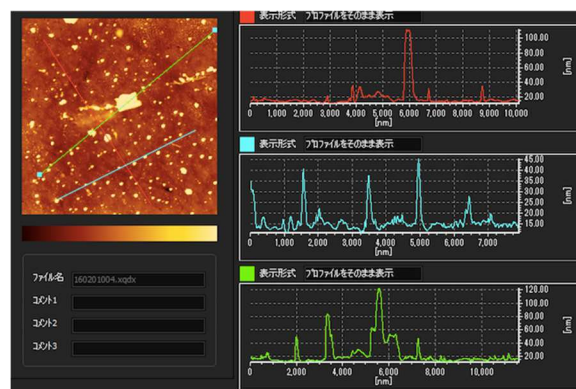


Fig. 5. DFM measuring result of WS₂ nanosheet (sample B).

5. まとめ

近年、広帯域にかけて可飽和吸収体として動作することが明らかになり、注目を集めている遷移金属大ガルゴゲナイドナノシート作製を行った。層状分子の積層した構造をどれだけ適切に剥離することができるかという点が重要になるが、処理時間に反比例して層数が減少する兆候を確認する事ができた。しかし、まだ実験で試みた程度の処理時間では少数層化が不十分であると考えられる為、処理時間の増大に起因する分子層の狭面積化を考慮しつつ、その最適化をする事が今後必要となる。

References

- [1] Abe, R., Kojou, J., Masuda, K., & Kannari, F., "Cr⁴⁺-doped Y₃Al₅O₁₂ as a saturable absorber for a Q-switched and mode-locked 639-nm Pr³⁺-doped LiYF₄ laser." *Applied Physics Express*, 6(3), 032703 (2013).
- [2] Sh. Wang, H. Yu, H. Zhang, A. Wang, M. Zhao, Y. Chen, L. Mei, and J. Wang, "Broadband Few-Layer MoS₂ Saturable Absorbers", *Adv. Mater.* 26, 3538 (2014).
- [3] Cheng, Y., Yang, H., Xu, B., Xu, H., Cai, Z., & Moncorge, R., "Passive Q-switching of A Diode-pumped Pr: liyf 4 Visible Laser Using WS 2 As Saturable Absorber." In *Advanced Solid State Lasers* (pp. ATh2A-10). Optical Society of America (2015).
- [4] Zhang, Y., Wang, S., Yu, H., Zhang, H., Chen, Y., Mei, L., & Wang, J. "Atomic-layer molybdenum sulfide optical modulator for visible coherent light." *Scientific reports*, 5 (2015).
- [5] Yun, W. S., Han, S. W., Hong, S. C., Kim, I. G., & Lee, J. D., "Thickness and strain effects on electronic structures of transition metal dichalcogenides: 2H-M X 2 semiconductors (M= Mo, W; X= S, Se, Te)." *Physical Review B*, 85(3), 033305 (2012).