

超高速プラズモンパルスナノ集光を用いたナノグラフェン細線作製

Fabrication of Nano Graphene Wire Employing Nanofocused Ultrafast Surface Plasmon Pulses

富田 恵多 (M2), 松田 拓己 (B4)

Keita Tomita, and Takumi Matsuda

Abstract

Graphene has attracted much attention due to its various applicabilities in electronics and optical devices. Photoreduction of graphene oxide (GO) by femtosecond laser pulse direct writing (FsLDW) exhibits less thermal influence on the substrate compared with GO reduced by chemical substance, and thus, higher resolution patterning with arbitrary shapes can be attained. However, in the conventional GO reduction with FsLDW, the minimum patterning width of reduced graphene oxide (rGO) is determined by the diffraction limit of the laser pulses. We applied ultrafast SPP pulses which are focused into several tens nm at the apex of a tapered metal tip to form rGO stripes and successfully demonstrated fabrication of nano graphene wires. We also conducted evaluation of GO reduction with selective in situ CARS (Coherent anti-Stokes Raman Scattering) measurements using SPP pulses. Nano graphene wires of which minimum width of ~200 nm was fabricated by about 10^{10} shots irradiation.

1. はじめに

炭素原子のハニカム(正六角形)構造であるグラフェンは、その魅力的な電氣的、機械的、および光学的性質のために様々な応用分野が存在しているため、近年注目を集めている[1-6]. 特に、グラフェンは、室温でのキャリア移動度はSiの100倍以上と優れた伝導特性を持つため、エレクトロニクス分野への応用が期待されている. 2004年に、Novoselovらは、グラファイトから個々のグラフェンシートを合成するための機械的剥離方法を報告した[7]. 現在では、グラフェンはいくつかの方法を用いて合成することができ、酸化グラフェンからの化学還元、高温加熱還元、光還元が主流となっている. 化学還元では、ウォルフ・キッシュナー還元によって、カルボニル基をヒトラジン(N_2H_4)処理することによって還元している. 高温加熱還元では、真空中で数百~千°C程度加熱することで還元する[8]. しかし、化学還元は有毒試薬(ヒトラジン)を用いる必要があり、加熱還元はフレキシブルポリマーを基板材料にしたときには適さない. さらに、これらの方法ではグラフェン導電パターンを任意に直接調製することができない. 一方で、フェムト秒レーザ直接描画(FsLDW)による酸化グラフェンを光還元する手法は、化学及び加熱的酸化グラフェン還元と比べて、基板への熱影響が少ないため、注目されている. さらに、レーザ光を走査することによって、自由自在な形状の高分解能パターンニングを可能にする[9]. 参考文献[9]では、波長780 nmで、パルス幅100 fs, 繰り返し周波数83 MHz, フルエンス~2 mJ/cm², 強度~20 GW/cm²のフェムト秒レーザを使用しており、非線形光学効果の多光子吸収(3光子吸収)の過程により、酸素官能基の低減(=還元)を行なっている. 還元型酸化グラフェン細線(rGO)幅は集光スポットサイズと同等の~600 nmであった.

本研究では、パターンニング幅が回折限界以下のrGOを実現する手法として、回折格子を刻んだ金テーパ

チップに励起された表面プラズモンポラリトン(SPP)パルスを先端部でナノメートルサイズに集光できるSPPナノ集光に注目した。Auテーパチップを用いたSPPナノ集光パルスによる酸化グラフェン(GO)の3光子励起によるナノグラフェン細線の加工(改質)の実現し、その場でのCARS (Coherent anti-Stokes Raman Scattering)計測により還元化の評価を行った。

2. 酸化グラフェンサンプルの作製

グラフェンは、全て二重結合(sp²結合)によって構成された炭素の6員環配列構造である。グラフェンはsp²炭素のみで構成されているので、完全な平面構造である。一方で、Fig. 1に示すように、酸化グラフェン(GO)はグラフェンを酸化した構造を持ち、ヒドロキシ基(OH)、カルボキシ基(COOH)、カルボニル基(CO)、エポキシ基(COC)の酸素官能基(sp³結合)を有している。そのため、GOはH₂Oや極性溶媒に対する分散性を示す。グラフェンが平面的なsp²炭素のみによって構成されているのに対し、GOはsp³炭素ならびに構造欠陥・歪みを含む。そのため、GOは絶縁体の性質を示すことが知られている。sp²結合部は、伝導性が高く疎水性であり、sp³結合部は親水性で絶縁体である。還元処理を行うと、還元型酸化グラフェン(rGO)となり、酸素官能基が取り除かれ、sp²領域が増える。結果としてrGOは、疎水性を有し、伝導性を持つ。しかし、完全には還元することはできず、わずかな酸素官能基と欠陥を持つ。参考文献[9]より、GO薄膜はC=C結合の $\pi-\pi^*$ 遷移に起因する223 nmに強い吸収ピークを示し、C=O結合の $n-\pi^*$ 遷移に起因する298 nmにピークを示す。レーザ照射すると、 $\pi-\pi^*$ 吸収ピークは259 nmにレッドシフトし、 $n-\pi^*$ 遷移ピークは消失する。これは、GOの脱酸素化と共役構造の部分的な回復を示唆している。GOのラマンスペクトルの2つの主ピークは、1337 cm⁻¹のD-bandと1585 cm⁻¹のG-bandである。GO薄膜のレーザ照射後、DおよびG-bandは、それぞれ1321および1568 cm⁻¹への周波数のダウンシフトを示す。rGOでは、2700 cm⁻¹付近に2D-bandが発現しており、このピークの有無は還元化の指標となる。GOでは、構造に歪みがあり平面構造ではないため、グラフェン層数に起因する2D-bandが測定されない。また、D-bandとG-bandのピーク強度比(I_D/I_G)は、還元化に伴い2.08から1.03に低下している。しかし、I_D/I_G比は、酸化グラフェンの製造方法や還元方法によって強く依存するため、還元化に伴い0.91から1.03に増加するという報告もある[10]。よって、I_D/I_G比を還元化の評価に使用するのには、適していない。

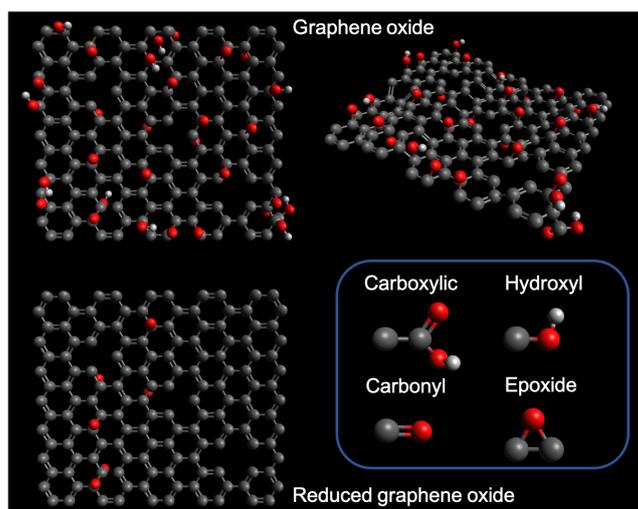


Fig. 1 Structure of graphene oxide and reduced graphene oxide.

本研究における酸化グラフェンサンプルの作製方法を説明する。まず、高濃度単層酸化グラフェン分散水溶液を、Au コーティング(厚さ 100 nm)処理されている SiO₂ 基盤上(厚さ 2 mm)に数 ml 滴下し、3000 rpm で 5 分間スピコートした。立ち上げ時間と立ち下げ時間は各 30 秒であった。その後、同一の基盤に対してこの処理を 5 回繰り返した。最後に 80°C のホットプレートに基盤を置き、10 分間ベイク処理を行なった。使用した酸化グラフェン分散溶液は、濃度が 6.2 mg/ml、フレークサイズ 0.5~5 μm、厚さ 1 原子層(80%以上)であった。Fig. 2 にサンプルの模式図を示す。スピコート処理によって多層構造の酸化グラフェンサンプルが作製された。

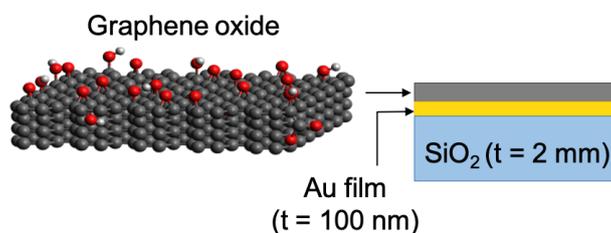


Fig. 2 Schematic view of graphene oxide used as the sample.

ラマン分光装置装置(RENISHAW plc)によって測定された、酸化グラフェンサンプルのラマンスペクトルを Fig. 3 に示す。測定条件は、励起レーザー波長 633 nm、集光スポットサイズ 10 μm、平均パワー 5 mW であった。酸化グラフェンのラマンシフトは、1349 cm⁻¹ に構造の乱れと欠陥に起因する D-band、1598 cm⁻¹ に sp² 混成軌道に共通に観察される G-band が測定された。バンド間の重なり合いが生じているのは、酸化グラフェンの構造の乱れと結晶性の悪さのためである。ラマン計測における、ラマンピーク線幅は、サンプルの結晶性について示している。単層グラフェンのような結晶性の良いサンプルでは、ピーク幅は 10 cm⁻¹ 程度である。しかし、酸化グラフェンでは、ラマン線幅が大きく、D-band では 89 cm⁻¹、G-band では 70 cm⁻¹ であった。よって、先行研究と同様に、本研究では 2D-band の CARS 信号の有無によって還元化を評価する。

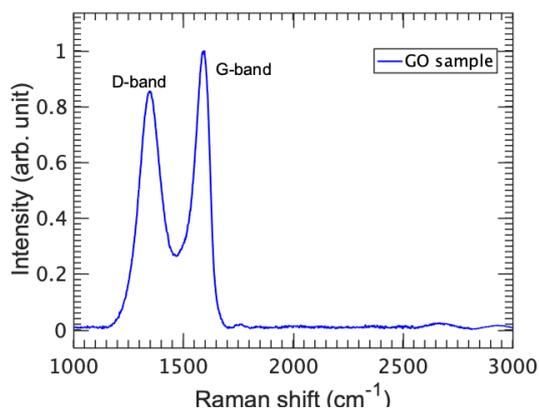


Fig. 3 Raman shift of graphene oxide (GO) films at different points.

3. チップ直接励起(800 nm 3 光子励起)によるナノグラフェン細線作製

3.1 実験セットアップ

Fig. 4 に実験セットアップを示す. Shutter1 はナノ集光励起光路を塞ぐ光路であり, Shutter2 はチップ直接励起光路を塞ぐ光路である. Shutter としては回転ソレノイド($0^\circ \leftrightarrow 90^\circ$)を使用致した. 使用した回転ソレノイド(スイッチング速度 200 ms)は DC 5V 制御によって ON/OFF できるため, 印加電圧は PC 接続 LabVIEW 制御のできる DAQ からのアウトプット電圧を使用した. チップ直接励起の時は, SLM によって先端で FTL となるよう位相変調が加えられ, 波長 800 nm のレーザ光によって, 3 光子吸収により酸化グラフェンを還元した. その際, Shutter1 によってナノ集光励起光路が塞がれている. 励起時間分待機した後, ナノ集光励起では, Spectral focusing を満たすように SLM に位相変調が加えられ, CARS 計測が行われた. その際, Shutter1 が OFF になり, Shutter2 が塞がれる. その後, 設定した波長間隔でモノクロメータが駆動し, PMT の信号は逐次 DAQ へ送られる. 本研究では, 2D-band の CARS 信号の有無によって還元化を評価した. 光源にはフェムト秒モード同期 Ti: Sapphire laser を用いた. チップ直接励起する際, 入射平均パワーは 10mW, パルスエネルギーは 0.067 nJ, ピークパワーは 0.008 MW であり, 対物レンズ ($\times 10$, NA=0.2) を使用してビームを集光し, spot サイズは 10 μm , フルエンスは 0.067 mJ/cm^2 , 強度は 8.333 GW/cm^2 であった. 入射角度は, チップの軸に対して 45° であった. また, 空間光変調器(SLM)を使用した波形整形器によってスペクトル位相変調を行なうことで, Spectral focusing 法によって, 酸化グラフェンの 2D-band ($\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$) のみを選択的に励起して CARS 計測を行なった. 励起 SPP パルスの分岐角周波数は $\omega_b = 2.59 \times 10^{15} \text{ rad/s}$ (波長 725 nm) であり, 中心周波数は $\omega_0 = 2.41 \times 10^{15} \text{ rad/s}$ (波長 780 nm), 最大周波数は $\omega_{max} = 2.73 \times 10^{15} \text{ rad/s}$ (波長 690 nm), 最小周波数は $\omega_{min} = 2.07 \times 10^{15} \text{ rad/s}$ (波長 910 nm), 加えた 2 次分散は $\varphi'' = 750 \text{ fs}^2$, 固有振動数は $\Omega_R = 2700 \text{ cm}^{-1}$ とした. また, pump 光と Stokes 光の差周波励起時間は 166 fs であった. Au テーパチップ上の回折格子で結合したフェムト秒レーザパルスにより SPP が励起・伝播する.

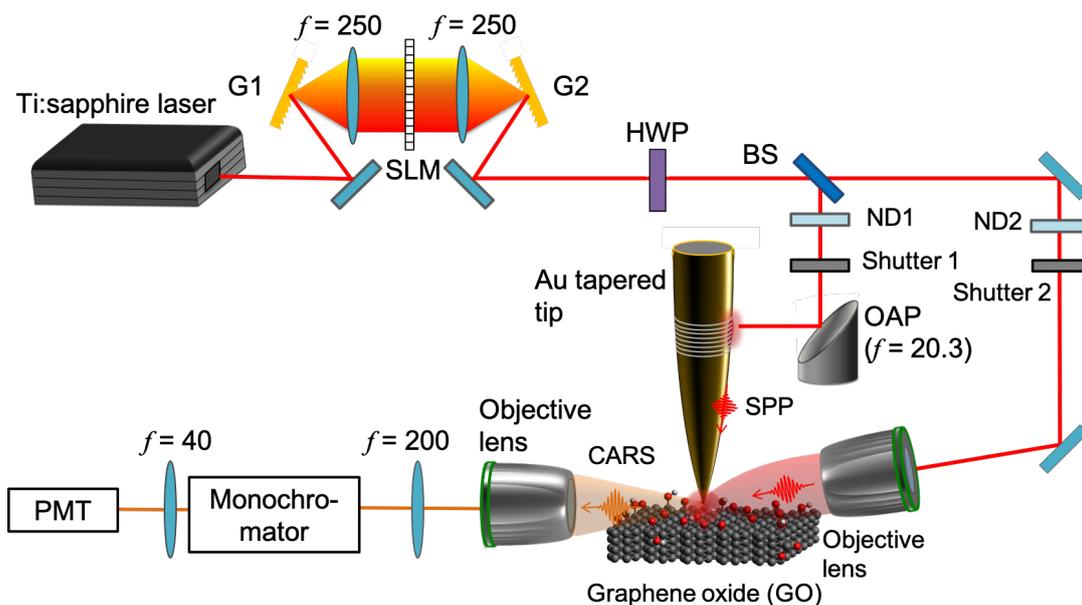


Fig. 4 Experimental setup of photoreduction of a graphene oxide thin layer employing tip direct illumination and selective *in situ* CARS measurements. G, gratings; SLM, spatial light modulator; HWP, half wave plate; OAP, off-axis parabolic mirror; BS, beam splitter; PMT, photomultiplier tube.

Fig. 5 に還元型酸化グラフェン幅を測定するための手順を示す. まず, 1次元方向(X方向)に酸化グラフェンを還元するために励起しながら, チップを走査する. 1プロット毎に還元を行い, そのスキャン間隔は100 nmであり, 合計20プロット(=2 μm)走査した. その後, 2次元CARS計測を行なった. スキャン間隔はX方向で100 nm, Y方向で10 nmであった.

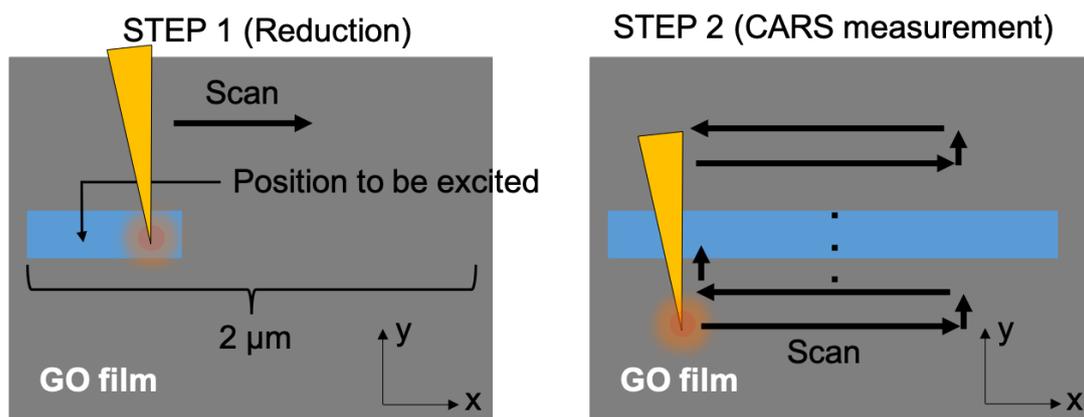


Fig. 5 Reduction method and CARS procedure for measuring the width of nano graphene.

3.2 実験結果

Fig. 5 の実験セットアップに基づいて, 酸化グラフェン還元化計測を行った. 酸化グラフェンが還元化された際, 2D-band ピークが 2700 cm^{-1} 付近に現れる. その信号を CARS 計測によって, 還元化の評価を

する。CARS 計測では、モノクロメータ動作範囲 520-620 nm ($\Delta \lambda = 4.2$ nm)とした。Fig. 6 に CARS 計測結果を示す。今回、チップ直接励起時間は、0 秒と 60 秒($= 9 \times 10^9$ パルス)の 2 パターンで計測した。Fig. 6 より、黒線プロットは、チップとサンプル間距離 d を 5 μm 以上離れた時の計測結果である。また、チップとサンプルを近接させ($d = \sim 10$ nm), チップ直接励起によって 60 秒($= 9 \times 10^9$ パルス)照射されたサンプルでは、波長 590 nm 付近(2725 cm^{-1})に 2D-band ピークが現れている。一方で、チップ直接励起 0 秒のサンプルでは、 2725 cm^{-1} に 2D-band ピークは現れていない。これは、波長 800 nm の 3 光子吸収によって、GO が還元化され、グラフェン特有の 2D-band が発現したためであると考えられる。

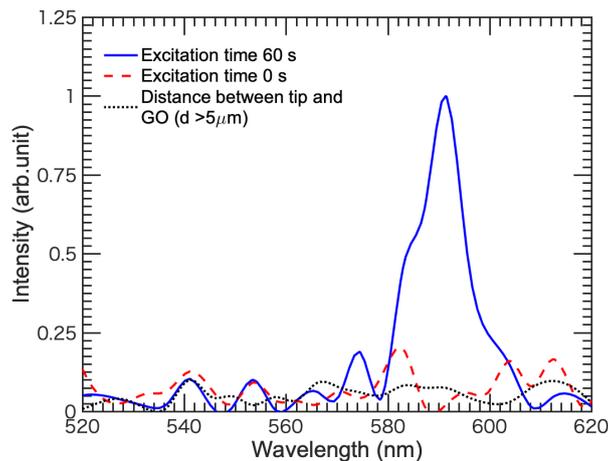


Fig. 6 CARS spectrum of graphene oxide after tip direct illumination with selective excitation at 2700 cm^{-1} at $d > 5$ μm (black) and at $d < 10$ nm (red and blue).

また、還元型グラフェン幅を測定するための CARS 計測の実験結果を Fig. 7 に示す。還元照射時間は 60 秒($= 9 \times 10^9$ パルス)であった。Fig. 7 より、CARS 信号幅 ~ 300 nm (FWHM), Topography 幅 ~ 280 nm (FWHM), Topography 最大深さは 33 nm であった。Fig. 7 (a)の Non-band とは酸化グラフェン及びグラフェンにおいて振動モードの存在しない 3500 cm^{-1} の CARS 計測結果である。以上より、Au テーパチップ直接励起により、酸化グラフェンの光還元が実証された。しかし、本実験で使用した Au チップの先端曲率半径は ~ 30 nm であり、還元化された領域が、チップの曲率半径に対してかなり広範囲である。この考察は、5.5.2 節で後述されている。

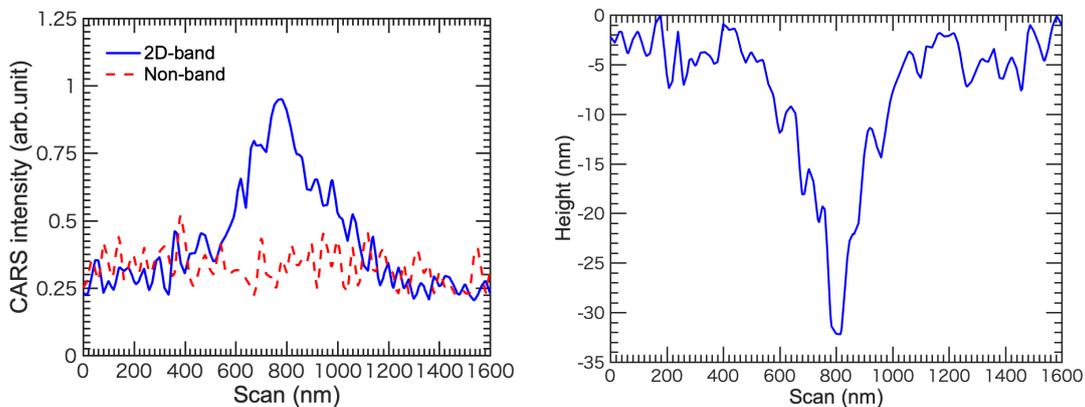


Fig. 7 (a) CARS measurement for measuring nano graphene wire width. (b) Topography measurement.

4. ナノ集光パルス励起(800 nm 3 光子励起)によるナノグラフェン細線作製

4.1 実験セットアップ

Fig. 4 の実験セットアップにおけるチップ直接励起を, ナノ集光励起に変更した. ナノ集光励起での酸化グラフェン還元の実験セットアップを Fig. 8 に示す. Shutter1 はナノ集光励起による CARS 計測用の光路を塞ぐ光路であり, Shutter2 はナノ集光励起による酸化グラフェン還元用の光路を塞ぐ光路である. 酸化グラフェン還元の際は, SLM によって先端で FTL となるよう位相変調が加えられ, 波長 800 nm のレーザ光によって, 3 光子吸収により酸化グラフェンを還元した.

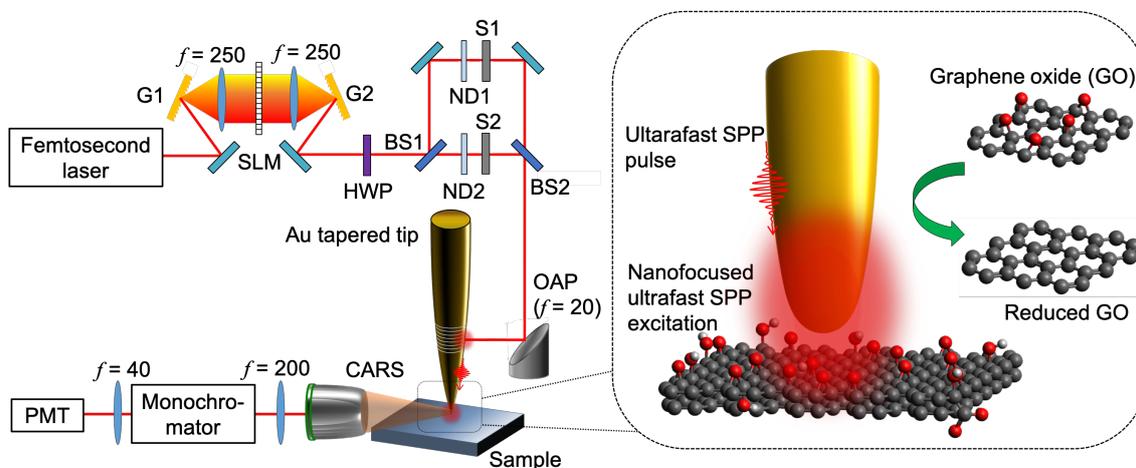


Fig. 8 Experimental setup of photoreduction of a graphene oxide thin layer employing SPP nanofocused pulses and selective *in situ* CARS measurements. G, gratings; SLM, spatial light modulator; S, Shutter; HWP, half wave plate; OAP, off-axis parabolic mirror; BS, beam splitter; PMT, photomultiplier tube.

4.2 実験結果

Fig. 8 の実験セットアップに基づいて, 酸化グラフェン還元化計測を行った. CARS 計測では, モノクロメータ動作範囲 520-620 nm ($\Delta\lambda=4.2$ nm)とした. Fig. 9 に CARS 計測結果を示す. Fig.9 (a)ではチップ直接励起時間を 30 秒($=4.5\times 10^9$ パルス)と 60 秒($=9\times 10^9$ パルス)の 2 パターンで計測した. さらに, 還元照射時間毎の CARS 信号強度を Fig. 9 (b)に示す. 波長 800 nm の 3 光子吸収によって, GO が還元化され, グラフェン特有の 2D-band が発現したため, 2725 cm^{-1} に 2D-band ピークが現れている. また, 照射時間 50 秒($=7.5\times 10^9$ パルス)までは, CARS 信号強度が増加し, それ以降は飽和していることがわかる.

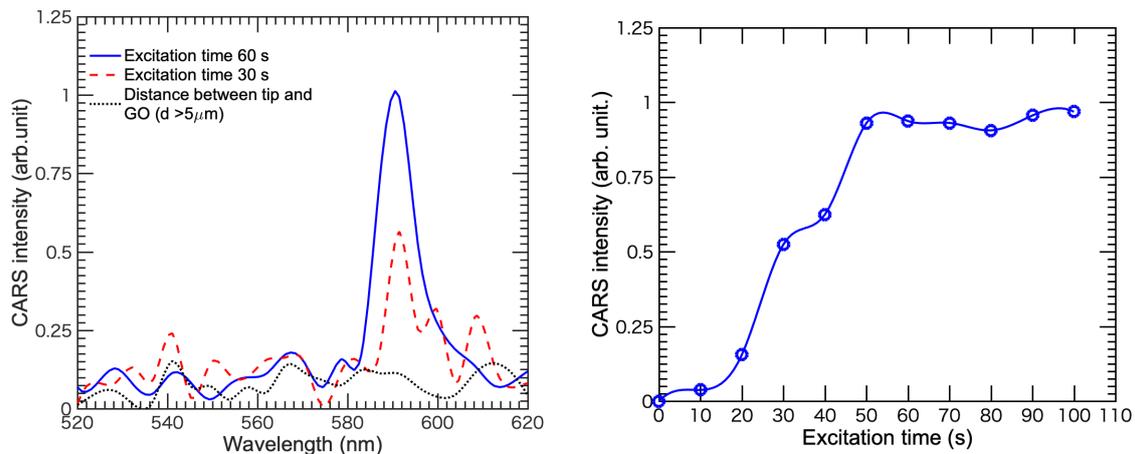


Fig. 9 (a) CARS spectrum of graphene oxide after reduction. (b) CARS signal intensity for reduction excitation time.

また、還元照射 50 秒(= 7.5×10^9 パルス)の際の、実験結果を Fig. 10 に示す。この時のスケールバーは 200 nm であった。Fig. 10 (a)は、CARS 計測結果であり、Fig. 10 (b)は、Topography 計測結果である。さらに、還元照射時間を 30 秒(= 4.5×10^9 パルス)と 50 秒(= 7.5×10^9 パルス)2次元 CARS 計測を比較した実験結果を Fig. 11 に示す。還元照射時間 50 秒では、CARS 信号幅 \sim 210 nm (FWHM), Topography 幅 \sim 190 nm (FWHM), Topography 最大深さは 28 nm であった。また、還元照射時間 30 秒では、CARS 信号幅 \sim 200 nm (FWHM), Topography 幅 \sim 180 nm (FWHM), Topography 最大深さは 15 nm であった。しかし、本実験で使用した Au チップの先端曲率半径は \sim 30 nm であり、還元化された領域が、チップの曲率半径に対してかなり広範囲である。

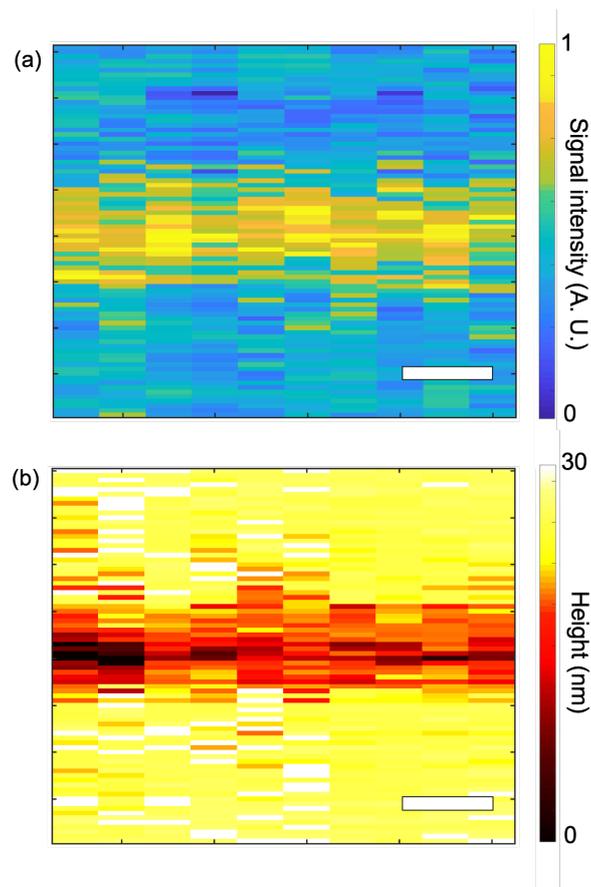


Fig. 10 (a) CARS measurement at 2D-band (2700 cm^{-1}) for measuring nano graphen wire width. (b) Topography measurement. Scale bar was 200 nm.

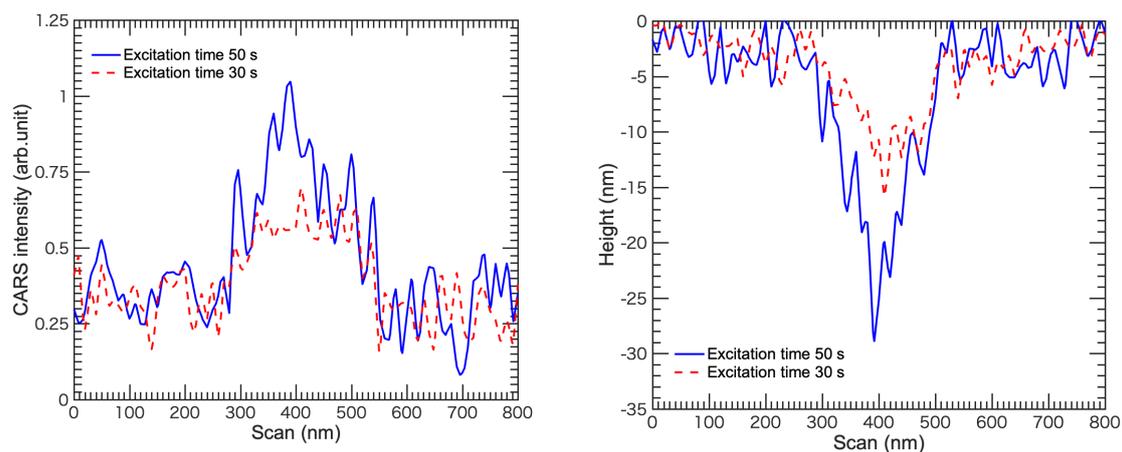


Fig. 11 (a) CARS measurement for measuring nano graphen wire width. (b) Topography measurement.

ここで、グラフェンの熱分布について考察する。グラフェンは、高い熱伝導度($\sim 5000\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)を有しており、銀の熱伝導度($\sim 420\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)を凌駕する高い値である。また、ダイヤモンドも高い熱伝導性が確認され

ているが、 $\sim 2000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ である。また、文献[11]では、COMSOL Multiphysics software を使用して、グラフェンの熱伝播の数値計算を行なっている。COMSOL は有限要素解析であり、モデル化された構造要素を分割(メッシュ化)し、要素ごとに熱伝導方程式を解析している。熱源は Gaussian 形状の CW 光(488 nm)、平均パワー2 mW であり、スポットサイズ $\sim 50 \text{ nm}$ で単層グラフェンに集光することを仮定している。グラフェンの厚さは $\sim 0.35 \text{ nm}$ であり、熱伝導度は $5000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ と設定した。室温は 300 K であった。この時の結果を Fig. 12 に示す。集光点では、最高温度 $\sim 524 \text{ K}$ であり、400 K に温度が低下するまで $\sim 300 \text{ nm}$ 程度伝播している。また、STM(走査型トンネル顕微鏡)のプロブを数百 $^{\circ}\text{C}$ 程度まで、加熱することによって、加熱還元する方法が報告されている[12]。酸化グラフェンの還元は $\sim 130^{\circ}$ 以上で始まることが示されている。よって、グラフェンをレーザ励起した際の熱伝播シミュレーションより、熱による加熱還元の影響によって、チップの曲率半径に対してかなり広範囲に還元されると考えられる。

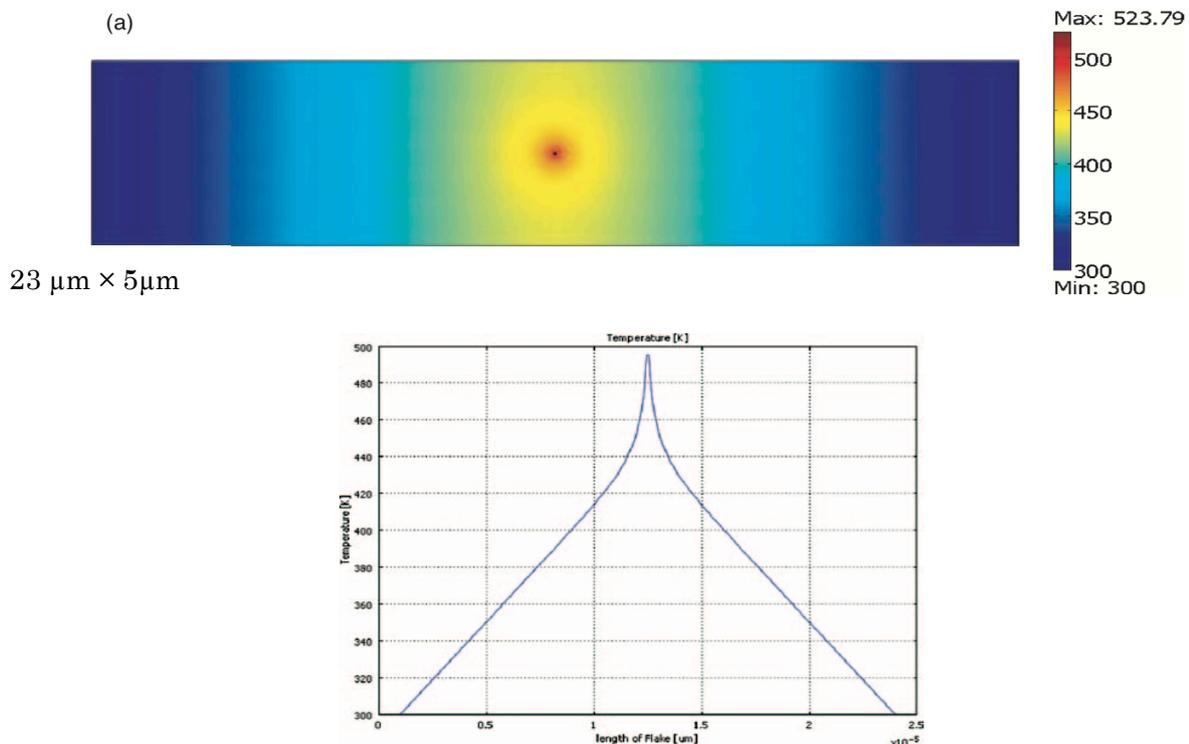


Fig. 12 (a) Graphene temperature profile of the flake heated with the disk source. (b) Local temperature as a function of the coordinate along the large symmetry axis. Disk heat source with a diameter of $0.05 \mu\text{m}$ [11].

5. 結論

我々は Au テーパチップを使用した SPP ナノ集光パルスによって、酸化グラフェンの 3 光子励起によるナノグラフェン細線の加工を実現し、その場での CARS 計測により、2D-band のピークの有無によって、還元化の評価を行った。実際に作製したナノグラフェン細線幅は、CARS 信号幅及び Topography 信号幅 $\sim 200 \text{ nm}$ (FWHM)であった。グラフェンの加熱還元により、チップの曲率半径に対してかなり広範囲が還元されてしまったからだと考えられる。

最後に、展望として、Al テーパチップを使用した $2\omega+2\omega$ もしくは、 $\omega+2\omega$ SPP ナノ集光パルスによって

も、酸化グラフェンの2光子励起によるナノグラフェン細線の加工が可能であると考えられる。2光子吸収により、還元照射時間が短くなり、加熱還元の影響が少なくなるため、ナノグラフェン細線幅が小さくなると考えられる。

Reference

- [1] S. V. Morozov, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, F. Schedin, D. C. Elias, J. A. Jaszczak, and A. K. Geim, "Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer," *Phys. Rev. Lett.* **100**, 11 (2008).
- [2] E. H. Hwang, S. Adam, and S. Das Sarma, "Carrier transport in two-dimensional graphene layers," *Phys. Rev. Lett.* **98**, 2 (2007).
- [3] Z. Wu, W. Ren, L. Gao, J. Zhao, Z. Chen, B. Liu, D. Tang, B. Yu, C. Jiang, and H. Cheng, "Synthesis of Graphene Sheets with High Electrical Conductivity and Good Discharge Exfoliation," *ACS Nano* **3**, 411 (2009).
- [4] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, "Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene," *Science* **321**, 385 (2008).
- [5] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J. H. Ahn, P. Kim, J. Y. Choi, and B. H. Hong, "Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes," *Nature* **457**, 706 (2009).
- [6] X. Li, Y. Zhu, W. Cai, M. Borysiak, B. Han, D. Chen, R. D. Piner, L. Colombo, and R. S. Ruoff, "Transfer of Large-Area Graphene Films for High-Performance Transparent Conductive Electrodes," *Nano Lett.* **9**, 4359 (2009).
- [7] Novoselov, Kostya S., et al., "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films," *Science* **306**, 666 (2004).
- [8] D. Yang, A. Velamakanni, G. Bozoklu, S. Park, M. Stoller, R. D. Piner, S. Stankovich, I. Jung, D. A. Field, C. A. Ventrice, and R. S. Ruoff, "Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy," *Carbon N. Y.* **47**, 145 (2009).
- [9] Y.-Q. Liu, Y.-L. Zhang, Y. Liu, H.-B. Jiang, D.-D. Han, B. Han, J. Feng, and H.-B. Sun, "Surface and Interface Engineering of Graphene Oxide Films by Controllable Photoreduction," *Chem. Rec.* **16**, 1244 (2016).
- [10] R. Z. Li, R. Peng, K. D. Kihm, S. Bai, D. Bridges, U. Tumuluri, Z. Wu, T. Zhang, G. Compagnini, Z. Feng, and A. Hu, "High-rate in-plane micro-supercapacitors scribed onto photo paper using in situ femtolaser-reduced graphene oxide/Au nanoparticle microelectrodes," *Energy Environ. Sci.* **9**, 1458 (2016).
- [11] S. Subrina and D. Kotchetkov, "Simulation of Heat Conduction in Suspended Graphene Flakes of Variable Shapes," *J. Nanoelectron. Optoelectron.* **3**, 249 (2009).
- [12] Z. Wei, D. Wang, S. Kim, S.-Y. Kim, Y. Hu, M. K. Yakes, A. R. Laracuate, Z. Dai, S. R. Marder, C. Berger, W. P. King, W. A. de Heer, P. E. Sheehan, and E. Riedo, "Nanoscale Tunable Reduction of Graphene Oxide for Graphene Electronics," *Science* **328**, 1373 (2010).
- [13] K. Isobe, A. Suda, M. Tanaka, H. Hashimoto, F. Kannari, H. Kawano, H. Mizuno, A. Miyawaki, and K. Midorikawa, "Single-pulse coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy employing an octave spanning pulse," *Opt. Express* **17**, 11259 (2009).
- [14] L. Brückner, T. Buckup, and M. Motzkus, "Exploring the potential of tailored spectral focusing," *J. Opt. Soc. Am.*

B **33**, 1482 (2016).

[15] K. Toma, Y. Masaki, M. Kusaba, K. Hirosawa, and F. Kannari, "Control of grating-coupled ultrafast surface plasmon pulse and its nonlinear emission by shaping femtosecond laser pulse," J. Appl. Phys. **118**, 103102 (2015).