

可視波長域における遷移金属ダイカルコゲナイドナノシート可飽和吸収体の特性評価と 受動 Q スイッチレーザへの応用性

Characterization of transition metal dichalcogenides nanosheet saturable absorbers in visible wavelength region and applicability for passive Q-switch lasers

飯島 功大(M2)
Kodai Iijima

Abstract

The nanosheets of transition metal dichalcogenides (TMDs) have been attracting much attention as a saturable absorber in visible wavelength region. We examine relationship between deposited TMD nanosheet and deposition parameters of liquid phase deposition. By Z-scan measurement and mode fittings, we measure the saturation intensity and evaluate the applicability of TMD nanosheet as a saturable absorber.

1. はじめに

受動 Q スイッチレーザは高平均出力かつ高繰り返し周波数のレーザパルスを簡便で小型な単一モジュールで発生することができるため、その応用性は非常に高い。しかし、これまで可視波長域において可飽和吸収体として振る舞う物質は Cr⁴⁺:YAG や半導体可飽和吸収鏡などに限られていた。

しかし近年、遷移金属ダイカルコゲナイド (Transition Metal Dichalcogenide; TMD) のナノシートが可視域において可飽和吸収特性を有することが見出され、注目を集めている^[1-2]。これまでに TMD ナノシートを可飽和吸収体として用いた受動 Q スイッチレーザの報告があるが、飽和強度の高さからバルク固体レーザでの報告は限られているうえにそのレーザ特性は数百 ns レベルのパルス幅、数十

mW 程度の低平均出力となっており既存の可飽和吸収体に対する優位性および応用性については再考の余地がある^[3-6]。

TMD ナノシートの簡便な作製方法としては液相剥離法が広く用いられているが、これまでその作製工程パラメータと出来上がるナノシート試料特性の相関関係について明らかにされてこなかった。本研究では、液相剥離法の作製工程の中でも重要工程となる超音波処理とスピスコートの工程についての最適化に関する知見を得ることと、Z-scan 計測とモデルフィッティングによって可飽和吸収特性を調査し、既存の可飽和吸収体に対する優位性や応用性についての評価を行う。

2. TMD ナノシート作製

液相剥離法とはグラフェンのような層状構造が堆積したような分子構造を持つ TMD 分子を適切な溶液へと溶解し、そうしてできた溶液へ超音波処理等を施すことで分子層間の結合を破壊し少数層化を行い、ナノシートを作製する手法である。(Fig. 1)

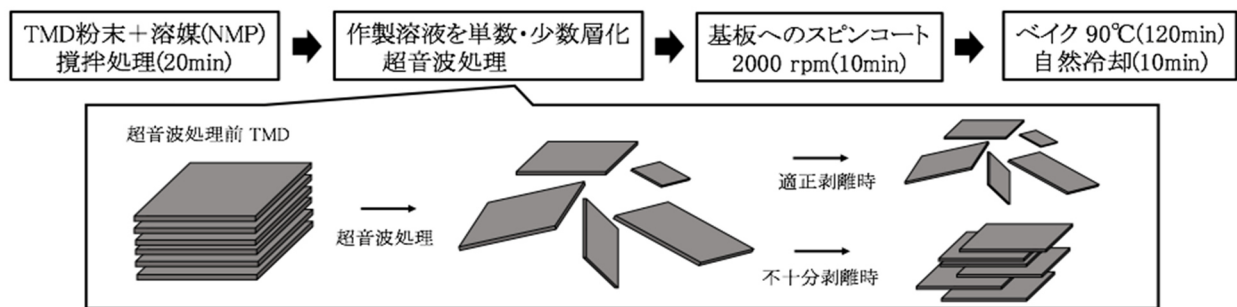


Fig. 1. The schematic diagram of TMD nanosheets fabrication.

Table 1 Parameters of Liquid Phase Deposition –Ultrasonic care time–

	Solute	Solution	Mixing	Ultrasonic-care	Spin coating	Baking
Sample 1	MoS ₂ powder	NMP	30 min	1 hour	2000rpm 10min	120°C 90min
Sample 2	MoS ₂ powder	NMP	30 min	3 hours	2000rpm 10min	120°C 90min
Sample 3	MoS ₂ powder	NMP	30 min	5 hours	2000rpm 10min	120°C 90min

2.1 超音波処理時間

液相剥離法における超音波処理工程は TMD 分子の少数層化に直結するが、この超音波処理(31kHz)が短い場合には TMD が可飽和吸収体として適切に機能しなくなる。また反対に長過ぎる場合には分子層の狭面積化が起こり層状構造を維持できなくなってしまうので適切な処理時間に関する知見は重要になる。本研究では、超音波処理時間と TMD ナノシートの少数層化の相関関係を調査するために 1, 3, 5 時間の超音波処理時間で Table 1 に示すパラメータにおいて 3 つの試料を作製した。Fig. 2 (a) ~ (c)に基板上に存在する分子を膜厚ごとに計上した結果を示す。先行研究結果を参考に層数が 5 層以下の分子は確実に可飽和吸収特性を示すものとし、5 層以下の膜厚を有する分子の存在割合で超音波処理の進行度を評価することとする。この割合を算出したところ Sample 1~3 でそれぞれ 41, 54, 62%となっており、超音波処理時間の増加に伴って少数層化がより進行する様子を確認ができた。なお、ここでの層数は一層膜厚 0.8nm を参考に算出した。

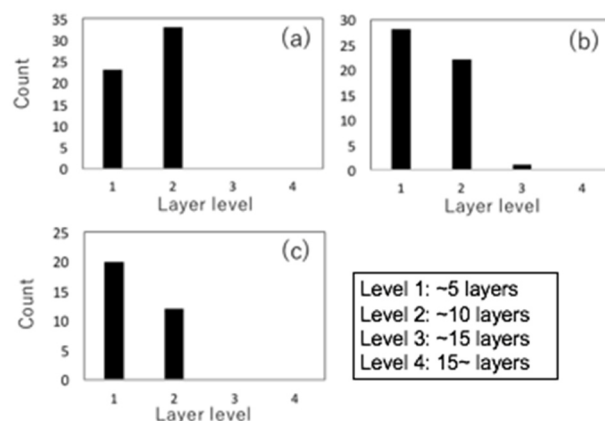


Fig. 2. DFM measurement results and histograms of thickness levels; (a)-(c) Sample 1-3.

TMD ナノシートが可飽和吸収体として動作するためにはその単数・少数化が重要であるが、今回の結果を見る限り、1 時間程度の超音波処理時間でも十分な割合の試料を少数層化できることが分かった。

2.2 スピンのコート

スピンのコート工程におけるスピンのコート回転数は基板表面上の TMD 分子の存在分布に直結するパラメータであると同時に共振器へ挿入する

Table 2 Parameters of Liquid Phase Deposition –Spin coating–

	Solute	Solution	Mixing	Ultrasonic-care	Spin coating	Baking
Sample 4	MoS ₂ powder	NMP	30 min	1 hour	1000rpm 10min	120°C 90min
Sample 5	MoS ₂ powder	NMP	30 min	1 hour	3000rpm 10min	120°C 90min
Sample 6	MoS ₂ powder	NMP	30 min	1 hour	5000rpm 10min	120°C 90min

ことを想定した際に重要になる線形透過率を決定づける。本研究では Table 2 に示されるパラメータにおいて 1000, 3000, 5000 rpm の回転数で試料を作製し、基板表面上 TMD 分布と線形透過率を調査した。基板表面の SEM 画像を Fig. 3 に示す。

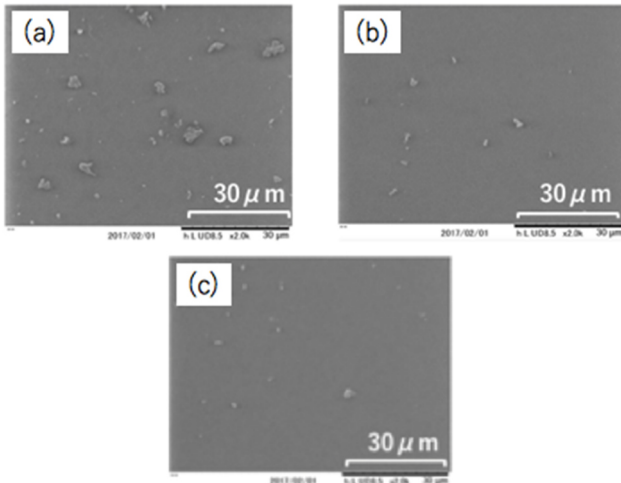


Fig. 3. SEM images ; (a)-(c) Sample 4 - 6.

Fig. 3 の SEM 画像からはスピコート回転数を 1000, 3000, 5000 rpm と上げていくに従って基板上で確認できる試料の密度が徐々に小さくなっていく様子を確認することができる。これは回転数が増加して基板上の試料に加わる遠心力が増加し、回転数が大きいほど基板上から試料が消えてゆくという結果となっている。また HeNe レーザを焦点距離 $f = 60$ mm の集光レンズで集光し、入射光と透過光のパワーから各試料の線形透過率を計測したところ Sample 4~6 でそれぞれ 86.1, 91.1, 92.0%となっていた。なお、集光する場所によって

透過率の変化がないことを確認するために集光点を走査し、その各点で取得した透過率をもとに標準偏差を算出したところ各試料で 0.1, 0.13, 0.12%となっており集光位置による透過率のばらつきは十分に小さいことを確認した。共振器挿入を想定した場合に現実的な線形透過率を 90%としたとき、適切なスピコート回転数は 3000 rpm 程度であることが明らかになった。

3. 可飽和吸収特性の調査

3.1 Z-scan 計測

Z-scan 計測は励起用光源から出射されたパルス光を集光し、強度勾配を付けた Fig. 4 に示されるような Z 区間において試料を一定間隔で走査的に動かし、各点における透過率を計測することによって試料の可飽和吸収特性を調査するという実験手法である。

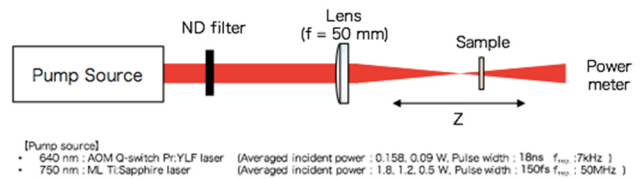


Fig. 4. Schematic view of Z-scan measurement.

波長 750, 640 nm において Sample 1~3 に対して Z-scan 計測を行った結果を Fig. 5, 6 にそれぞれ示す。この Fig. 5, 6 の Z-scan 計測結果を見るといずれの波長においても入射光強度が高くなるにつれて透過率が上昇する特性を確認することができ、

可飽和吸収特性が示唆された結果となった。

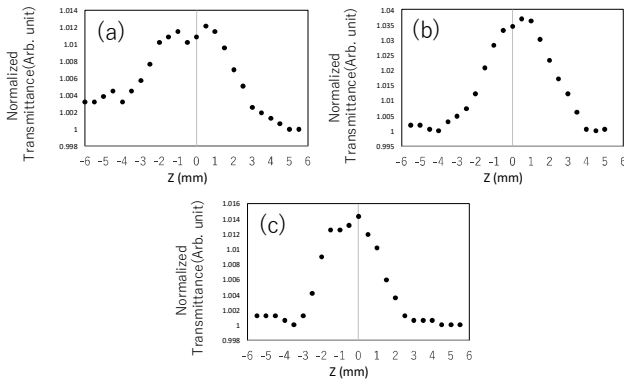


Fig. 5. Experimental results of Z-scan measurement at 750 nm. (a)-(c) Sample 1-3.

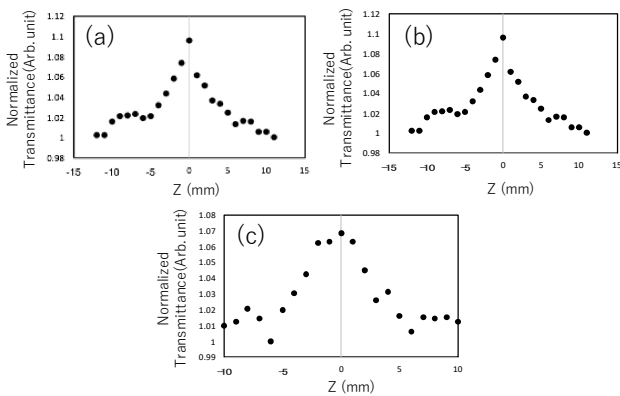


Fig. 6. Experimental results of Z-scan measurement at 640 nm. (a)-(c) Sample 1-3.

3.2 飽和強度の見積もり

入射光強度(もしくはフルエンス)に対する透過率の実験値グラフに対して、可飽和吸収体の入射光強度(フルエンス)への透過率変化の様子を表す式(1)、(2)をモデルにしてフィッティングを行った^[4]。このとき飽和強度をパラメータにして、最も実験値のグラフとフィッティングモデルとの差が小さくなるような値を求めることによって飽和強度を見積もる。

$$T = (E_S/E) \ln\{\exp\{(E/E_S) - 1\} * T_0 + 1\}$$

(1)

$$T = (I_S/I) \ln\{\exp\{(I/I_S) - 1\} * T_0 + 1\}$$

(2)

このモデルフィッティングの結果、波長 750 nm における飽和フルエンスは 110, 86, 69 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ と見積もられた。これらの値は同様の液相剥離法によって作製した 10 層の層数をもつ先行研究における MoS_2 の飽和フルエンス 165 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ と同程度の値となっていることから^[7]、本研究においても液相剥離法による MoS_2 ナノシートの作製が適切に機能していることが確かめられた。

また、波長 640 nm における各試料の飽和強度は 6.5, 8.5, 6.4 MW/cm^2 であると見積もられた。なお、TMD ナノシートの飽和強度の値はナノシート層数に依存するので、前述のような飽和強度の差異は超音波処理時間の違いによって生まれる少数層化の進行度に起因するものと考えられる。本実験で推定した飽和強度は既に可視域で可飽和吸収体として優れた受動 Q スイッチ特性が得られている Cr:YAG より高い値となっており、先行研究で報告されているレーザ特性が数百 ns レベルのパルス幅、数十 mW レベルの低平均出力であることを併せてもその優位性は低い。しかし、TMD ナノシートは基板の選定によって損傷閾値が高くなるのでこれまで以上に高い光強度が達成されるようになればその特性を活かし、可飽和吸収体の候補の一つになり得る。

4. TMD ナノシート受動 Q スイッチ

前節で Z-scan 計測に対して行ったモデルフィッティングによって見積もられた飽和強度を上回るような共振器を設計・構築し、 MoS_2 ナノシートを可飽和吸収体として用いた Pr:YLF レーザの受動 Q スイッチ動作実現を目指した。Fig. 7 に共振器の概要図を示す。

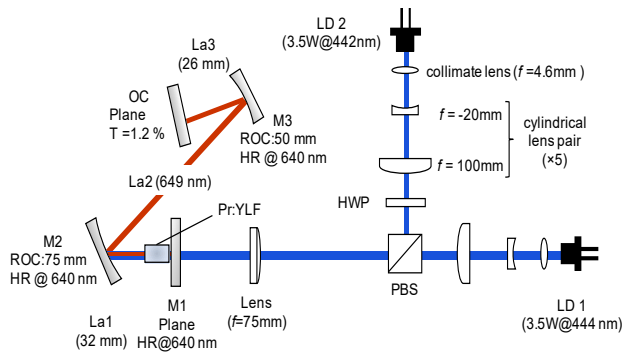


Fig. 7 Experimental setup with high intensity.

Fig. 7 に示す共振器を用いて最大励起吸収時 3.8 W 下において平均出力 380 mW が得られた状態においてエンドミラー上の集光点へ作製した TMD ナノシート試料を挿入した. この集光点でのスポットサイズは設計上 $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ であるので光強度はナノシート試料の飽和強度を上回る $40\ \text{MW}/\text{cm}^2$ であると見積られる. したがって, 受動 Q スイッチの実現可能性が十分ある光強度であったが, ナノシート試料を挿入しても受動 Q スイッチ動作を確認することはできなかった.

しかし, 高光強度で受動 Q スイッチ動作が得られなかった一方で先行研究のなかには本実験のように高い集光強度に達していなくても TMD ナノシートによる受動 Q スイッチ動作の実現に成功しているものがある. 本研究においては, 高光強度の共振器による受動 Q スイッチ動作の実現を目指したために TMD 分子層の損傷などが起き, 受動 Q スイッチ動作実現を阻害しているのではないかと考え, これらの先行研究の実験条件に沿って低励起・低光強度においても実験を行った(Fig. 8).

この実験セットアップでは励起光源 LD を 2 台から 1 台に減らすことに加え, ナノシートの挿入点も集光点外にすることで光強度を低減した. しかし, 低光強度における実験でもモード間ビートがより顕著に観測されるようになるだけで, 受動 Q スイッチは得られなかった.

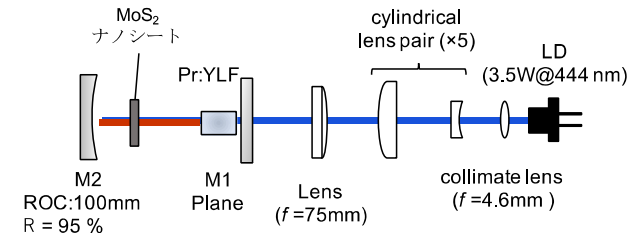


Fig. 8 Experimental setup with low intensity.

なお, Fig. 7 に示す実験条件をシミュレーションにて再現したところ受動 Q スイッチ動作が計算上達成することができ, 動作特性は最大吸収 4 W を仮定したときパルス幅 133 ns, 繰り返し周波数 83 kHz, ピークパワー 83 W となっていた(Fig. 9).

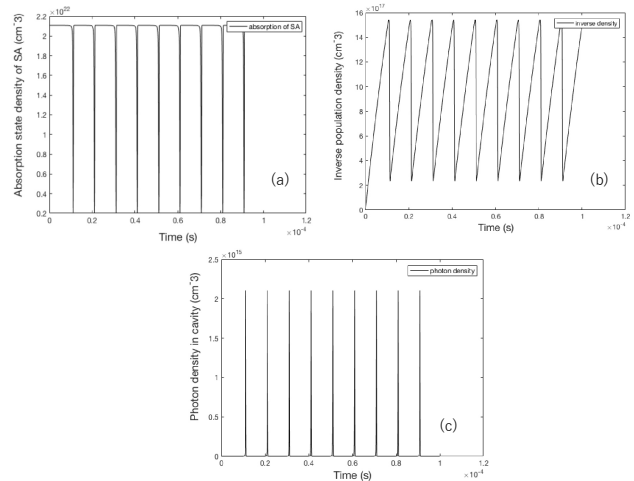


Fig. 9 Long time dynamics of (a) Absorption state density of saturable absorber, (b) Inverse population density, (c) Cavity photo density.

受動 Q スイッチが得られなかった要因の一つに設計よりも集光点における光強度が低くなってしまっている可能性が考えられたので, この点についての検証をシミュレーションにて行った. 本共振器ではエンドミラーでの集光点付近で急峻にモードが小さくなる設計であったので, 設計した点よりもナノシートの挿入点が 1mm ずれてしまうとモードが

38 倍大きくなってしまふことが明らかになった。そこで集光点でのモード系を 38 倍まで大きくし、改めてシミュレーションを行ったところ受動 Q スイッチは得られなかった。したがって本研究においてもエンドミラー上の集光点へナノシートを挿入するように十分注意したが、挿入点が集光点からずれてしまっていたために設計通りの光強度を得ることが出来ず、受動 Q スイッチが得られていなかった可能性が考えられ、やはり TMD ナノシートの吸収を飽和させることの難しさが示唆される結果となった。

5. まとめ

TMD ナノシートについて液相剥離法における重要工程である超音波処理時間とスピント回転数について最適な値を 1 時間および 3000 rpm であると求めた。また、Z-scan 計測とモデルフィッティングによって飽和強度を推定したところ 750 nm で $70 \sim 110 \mu\text{J} / \text{cm}^2$ 、640 nm で $\sim 8.5 \text{ MW} / \text{cm}^2$ であると見積もられた。この推定光強度を上回る光強度を実現する非点収差補償の Z 型共振器を構築することで受動 Q スイッチ動作実現を目指したが、達成には至らなかった。また、低光強度での実験も試みたが、モード間ビートを伴った発振が顕著に起こるのみでやはり実現には至らなかった。現状得られている TMD ナノシート受動 Q スイッチの発振特性が低平均出力・低ピークパワーであること、今回見積もられたように高飽和強度を持つことを併せても TMD ナノシートの受動 Q スイッチレーザへの応用性は既存の可飽和吸収体より高いとはいえないが、今後さらに高共振器光強度が励起光源のスケールアップなどで達成された際には、基板選定によって高損傷閾値になる TMD ナノシートが可飽和吸収体候補となる可能性がある。

References

- [1] Coleman, J. N., Lotya, M., O'Neill, A., Bergin, S. D., King, P. J., Khan, U. and Shvets, I. V., "Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials." *Science*, 331(6017), 568 (2011).
- [2] Wang, Q. H., Kalantar-Zadeh, K., Kis, A., Coleman, J. N. and Strano, M. S., "Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides." *Nature nanotechnology*, 7(11), 699 (2012).
- [3] Wensong Li, Jian Peng, Yile Zhong, Duanduan Wu, Huiyu Lin, Yongjie Cheng, Zhengqian Luo, Jian Weng, Huiying Xu, and Zhiping Cai, "Orange-light passively Q-switched Pr³⁺-doped all-fiber lasers with transition-metal dichalcogenide saturable absorbers," *Opt. Mater. Express* 6, 2031 (2016).
- [4] Y. Zhang, S. Wang, H. Yu, H. Zhang, Y. Chen, L. Mei, A. Di Lieto, M. Tonelli, and J. Wang, "Atomic-layer molybdenum sulfide optical modulator for visible coherent light," *Sci. Rep.* 5, 11342 (2015).
- [5] Cheng, J. Peng, B. Xu, H. Yang, Z. Luo, H. Xu, Z. Cai and J. Weng, "Passive Q-Switching of a Diode-Pumped Pr:LiYF₄ Visible Laser Using WS₂ as Saturable Absorber," *IEEE Photonics Journal* 8, 1 (2016).
- [6] Hui-yu Lin, Wen-song Li, Jing-long Lan, Xiao-feng Guan, Hui-ying Xu, and Zhi-ping Cai, "All-fiber passively Q-switched 604 nm praseodymium laser with a Bi₂Se₃ saturable absorber," *Appl. Opt.* 56, 802 (2017).
- [7] H. Zhang, et al. "Molybdenum disulfide (MoS₂) as a broadband saturable absorber for ultra-fast photonics" *Opt. express* 22, 7249 (2014).