

# 材料科学のための効率的なラマン分光法

セバスチャン・レミ

マルチステージの分光法により、研究者は物質の内部特性に関する重要な情報を取得して、量子や2次元物質をより深く調査することができるようになる。

物質のラマンスペクトルには、元素組成など、その物質の内部特性に関する豊富な情報が含まれており、その情報は、物質の識別だけでなく、分子、電子、バンド、エネルギー構造の解析にも利用できる。また、そこには、電荷担体、原子、その環境の間の重要な相互作用も示される。

ラマン光は外的パラメータに敏感で、ラマンスペクトルの応答を検出することによって、温度、圧力、化学的環境や分子環境の変化に応じた、波長や強度シフトの他、スペクトル線の拡大を観測することができる。

ラマン分光法は、材料科学研究において、新しい応用分野の特性評価や開

発のための重要な手段となっている。太陽電池の研究、オプトエレクトロニクス素子、量子物質、生物化学、合成触媒など、さまざまな分野の進歩に不可欠な情報が、ラマン信号から取得されている。

## 分光システムに対する要件

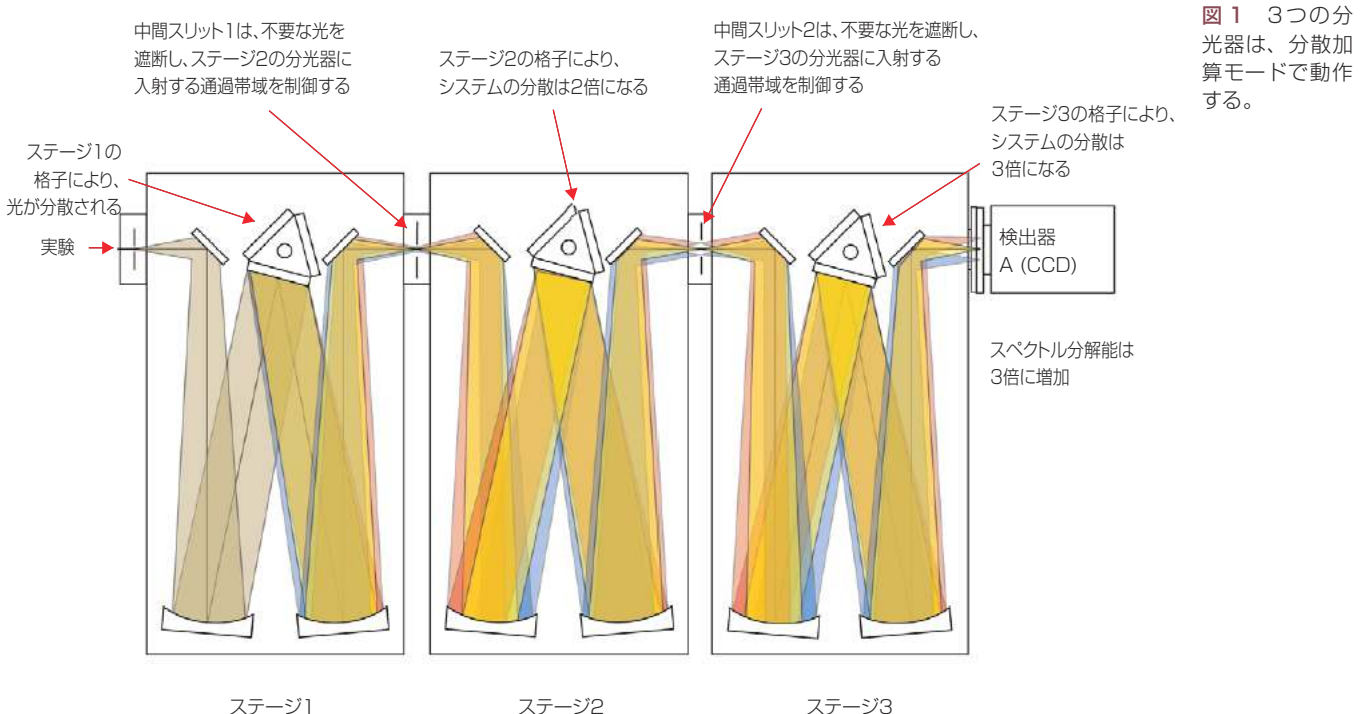
ラマン分光法の応用分野は非常に多岐にわたるため、さまざまな用途に対するラマン分光システムの要件が、広範囲に及ぶのは当然のことである。しかし、先進的な材料科学研究で一般的に求められるのは、以下に挙げるいくつかの性質である。

高い分解能。分解能とは、異なる波

長のスペクトル線を分離及び検出する分光システムの能力である。高い分解能を備えるシステムは、スペクトル内のより多くの情報と微細構造を示し、スペクトル線の位置の小さなずれを測定することができる。

多様な物質へのシステムの適応。研究施設では、さまざまな物質や、さまざまな励起波長や検出波長で動作する実験装置を使って、実験を行う場合が多い。また、時間分解測定か定常状態測定かなど、特定の実験に対して最適化された、さまざまな検出器が使用される。

高い迷光除去性能。迷光除去とは、ラマン信号とは関係のない背景光や環境光を抑制するシステムの能力である。迷光除去性能が高いシステムは実質的に、レーザー線の非常に近くでスペ



クトル特性を測定することができる。

励起レーザーの弾性的なレイリー散乱は、弱いラマン信号よりも一般的に106倍以上強く、ほとんどのラマン分光システムに、これを抑制するための強力な光学フィルタが採用されている。マルチステージの分光器は、光学フィルタなしでレーザー光を抑制し、多くのファイバベースのシステムよりも高い分解能と迷光抑制機能を提供することができる。

### マルチステージシステム

図1は、3つの分光器からなるシステムの概略図である。入射スリットを通過した光は、回折格子によって、異なる波長成分に分離(分散)され、分光器の出射面に集光される。

マルチステージシステムでは、1つの分光器の出射スリットが次の分光器の入射スリットとなって、この工程が複数回繰り返される。信号は、最終ステージの出口でカメラによって検出される。図1に示した3ステージシステムは加算モードで動作し、各ステージの分散の分解能は加算されていく(分解能は、最大で各ステージの分光器と格子の3倍になる)。レイリー散乱は、格子の調整によって除去されるため、レーザー波長の光は中間スリットを通過できない。

### 高性能で波長可変

マルチステージ分光器のフィルタ機能は、光学フィルタと比べてどうだろうか。図2は、最先端のラマンロングパスフィルタとマルチステージ分光器の通過特性を比較して示したものである。どちらもレーザー位置から約 $100\text{cm}^{-1}$ にカットオフがある。しかし、マルチステージシステムの遷移幅ははるかに狭く、 $100\text{cm}^{-1}$ にかなり近い信号の測定

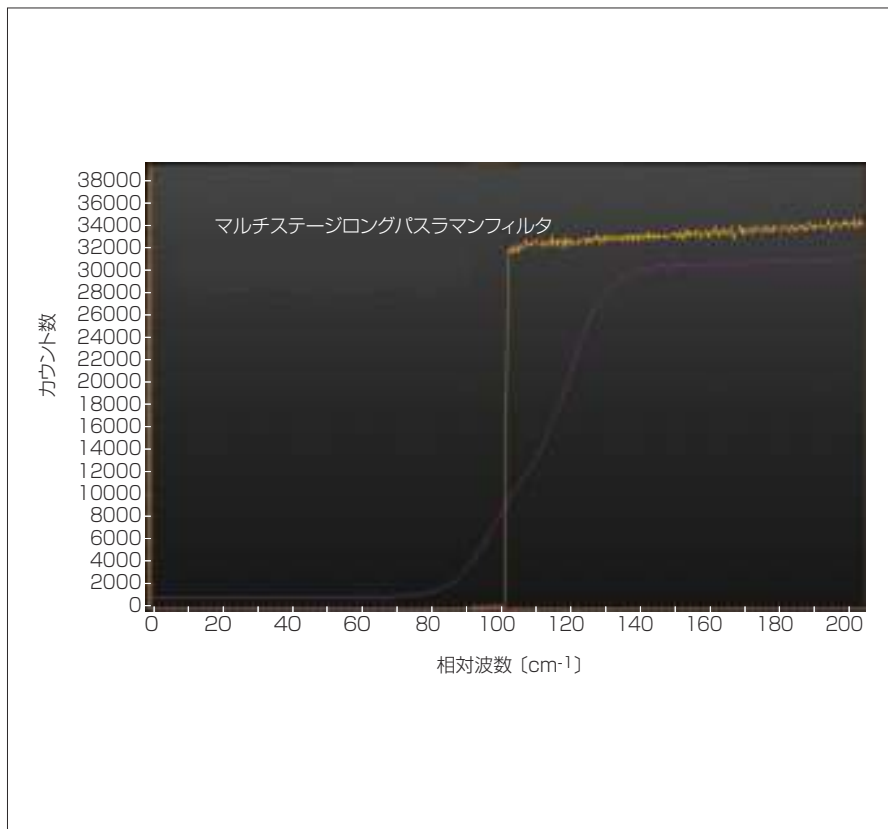


図2 最先端のラマンフィルタとマルチステージ 光器の通過特性の 較。

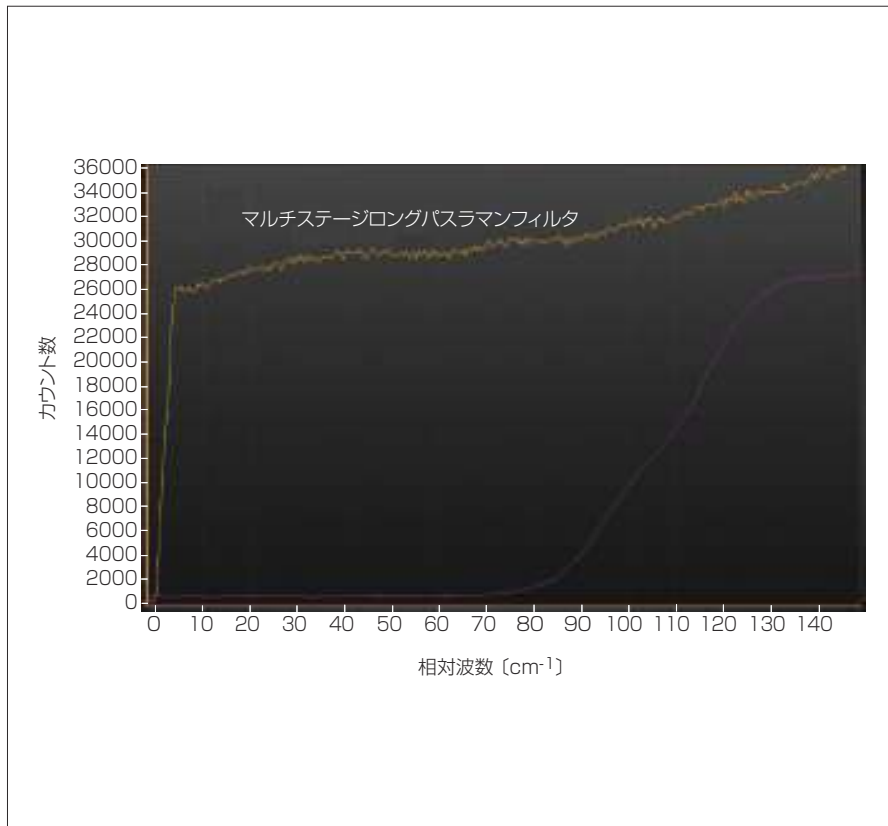


図3 減算モードのマルチステージ 光器と 準的なラマンフィルタの通過特性の 較。

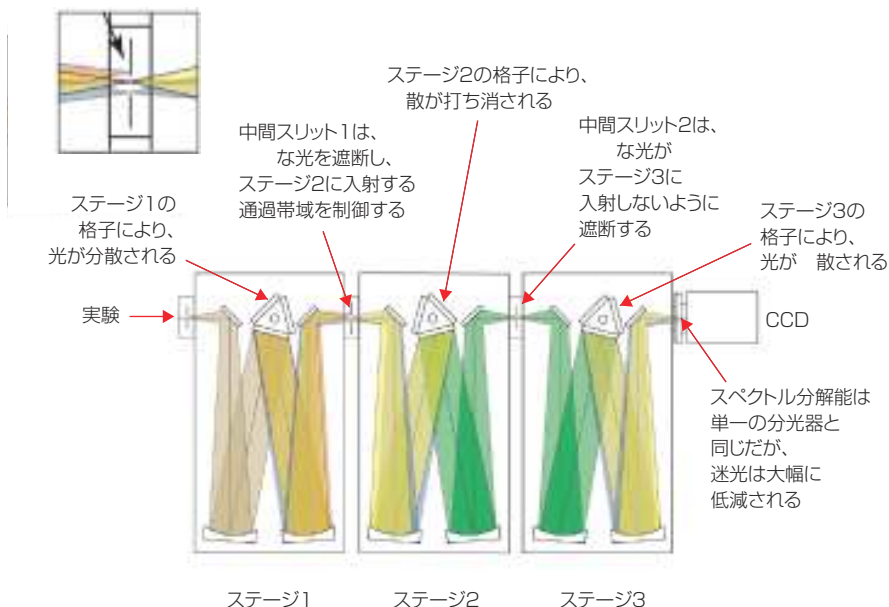


図4 レーザ起線近くの測定を行うために、減算モードで動作するように構成されたマルチステージシステム。

が可能である。

またラマンフィルタは、意図したレーザ波長で動作するように設計されている。マルチステージシステムの通過帯域端は、任意の波長に連続的にチューニング可能で、各ステージの格子を回転させることにより、(光学フィルタの性能と可用性が低い)紫外域(UV)から近赤外域(near-IR: NIR)までの範囲で高い性能を達成することができる。最新のマルチステージシステムは安定性が極めて高く、高精度な格子駆動システムを搭載するため、特定の波長位置をプログラムして繰り返し再現することが可能である。

さまざまな励起波長に適應することから、マルチステージシステムは、シンクロトロン設備にあるものを含む、波長可変レーザやその他の広帯域光源に理想的である。

## 2次元物質に対する共鳴ラマン分光法

波長可変のマルチステージシステムは、共鳴ラマン分光法の実験に適している。試料物質内の電子遷移と共鳴するように励起波長をチューニングすることにより、ラマン散乱強度を著しく増大させることができる。

共鳴ラマン分光法のメリットの1つは、かなり低濃度の試料が測定できることである。通常ラマン散乱では検出可能な信号を生成しない低濃度試料でも、共鳴ラマン分光法ならば、物質や分子の内部構造を明らかにすることができる。例えば、電子遷移を大きな分子の特定領域(発色団)に閉じ込めて、その領域内の分子結合振動に関連するラマンバンドのみに影響を与えるようにすることができる。共鳴ラマン測定は、2次元物質、遷移金属ダイカ

ルコゲナイド(Transition Metal Dichalcogenide: TMD)、ファンデルワールス(van der Waals)ヘテロ構造の特性評価に有効な手段であることが、最近明らかになっている。

2次元物質やTMD2次元物質に対する共鳴ラマン分光法は、単原子層の厚さまでの極薄の原子層を対象とする。最初に広く研究された2次元物質はグラフェンだが、今では幅広い種類の2次元物質の解析が行われている。ファンデルワールス相互作用によって制約される、類似のグラフェン/TMDの多層構造が構築されている。グラフェンは半金属であるのに対し、TMDは半導体で、2次元物質に基づくさらなるデバイス設計方法を可能にすると期待されている。

本質的な性質の解析以外に、2次元物質はファンデルワールスヘテロ構造と組み合わせることが可能で、新しい電子デバイスや光電子デバイスへの応用の可能性が、現在広く研究されている。

ラマン分光法は、物質の層数の非破壊的で迅速な測定と、欠陥、電荷ドーピング、応力やひずみ状態の特性評価が可能であるため、2次元物質の研究において常に重要な役割を担ってきた。ラマン分光法は、ファンデルワールスヘテロ構造の層間の相互作用の解明にも有効である。ねじれ角(各層の格子方向の相対回転角)は、物理特性と光学特性に敏感に影響を与える可能性がある。

2次元物質のラマンスペクトルは、レーザ波長の変化に非常に敏感であることが判明しており、今では共鳴ラマン分光法が、その特性評価のための重要な測定手法となっている。TMDは半導体物質であるため、励起レーザが励起子遷移と共鳴する時に、共鳴ラマン強度の増大が観測される。しかし、マルチフォノン散乱によって格子振動

は、TMDのバンド構造の異なる位置の励起子状態を結合する場合がある。これには、標準的なフォトルミネセンス実験では測定できない、TMDのいわゆるダーク励起子状態も含まれる。従って、共鳴ラマン分光法をTMDに適用することにより、そのバンド構造に関する有益な情報を得ることができるようになる。

ヘテロ構造において、励起子状態は、電子と正孔の閉じ込め状態に応じて、層間と層内の励起子によっても区別される。共鳴ラマン分光法は、その相互作用や、それらの状態の間の多様な重ね合わせの測定にも、うまく適用されている。

共鳴ラマンスペクトルの測定には、レーザー光に対する高い除去性能を維持しつつ、異なる励起波長にすばやくチューニング可能なシステムが必要である。従って、マルチステージ分光器システムは、この測定手法として最適である。これらのシステムは、UV、可視光、NIRの各波長で動作できるため、異なる励起子エネルギーを持つ、ファンデルワールスヘテロ構造のさまざまな組み合わせの測定に対し、何の制約も持たない。

## 迷光抑制と減算モード

低周波領域またはテラヘルツラマン領域と呼ばれる、 $200\text{cm}^{-1}$ 以下のエネルギー範囲には、物質の特徴的な性質を明らかにすることができる、低エネルギーの振動モードからのラマン線が含まれている。例えば、低周波数のラマン光は、2次元物質の層間のせん断振動と相互作用を示す。

標準的なフィルタのカットオフは約 $100\text{cm}^{-1}$ で、低周波数のラマン動作には適していない。体積ホログラフィックブラッグ (Volume Holographic Bra-

gg : VHB) フィルタは、レーザー励起線から数波数以内の測定が可能である。しかし、VHBは特定のレーザー波長向けに設計されており、カットオフがレーザー線に近いために慎重に選択する必要があるだけでなく、レーザー線を十分に除去するために複数のフィルタが必要となってくる。

マルチステージシステムは、レーザー波長の制約なく、低周波領域において減算モードで動作可能である (図3は、最小で $2\text{cm}^{-1}$ までの動作に適したマルチステージシステムの通過特性を示している)。減算モードにおいて、光は分光器のステージ1で分散される。しかし、加算モードとは異なり、ステージ2の格子はステージ1とは逆向きに回転されており、実質的に分散を打ち消して、光を単一スポットに再度集約する (図4)。動作の波長帯域は、ステージ1とステージ2の中間スリットの開閉によって選択されるが、2つめの中間スリットの幅が、今度は非常に狭く設定できるようになっており、帯域外の迷光抑制が強化されている。ステージ3では再び光を分散することにより、CCDカメラにおいて、レーザー線から数波数という近さのスペクトルの検出が行われる。

## 半導体量子スピンに対する スピンフリップラマン散乱

量子物質とは、量子情報処理や量子センシングの用途に向けて開発された、半導体、2次元物質、低次元ナノ構造である。量子コンピューティングの1つの実装は、光学操作のスピンベースの量子ビットと、短いレーザーパルスによ

って初期化、制御、読み出しが可能な、スピンアップとスピンドアウンの状態のコヒーレントな重ね合わせをベースとしている。半導体量子ドットは、より良い方法でこの応用を実現するために研究されている物質の一種である。

磁場中のスピン状態の微細構造が研究されている。コヒーレンス寿命が長いために、磁場中ではゼーマン効果によってエネルギーが分裂する。これは、実際の応用において重要なことである。光学分光法は、エネルギーの微細構造や、コヒーレンス時間を制限する摂動相互作用に関する重要な情報を提供する。スピンフリップラマン散乱は、半導体量子ドットのスピン状態のそうした性質を調査するための興味深い手法である。この手法は、ラマン散乱に似ているが、物質の初期状態と最終状態で異なるのは、振動状態ではなくスピン状態である。

スピンフリップラマン散乱には、レーザー線から $2\text{cm}^{-1}$  (または $0.25\text{meV}$ ) という近さの信号によって、スピンの微細構造分裂を観測できる、高分解能の分光システムが必要である。個々の量子ドットは、エネルギーによってエネルギー準位が異なるため、システムは高い迷光抑制性能を維持しつつ、波長可変の励起レーザーシステムとともに動作できる必要がある。

マルチステージの分光器は、高性能な分光装置である。レーザー励起に近いスペクトル線を高い分解能で検出し、光学フィルタを使うことなくUVからNIRの任意の波長で動作するため、量子物質や2次元物質などの材料研究に有益なツールである。

### 著者紹介

セバスチャン・レミ (Sebastian Remi) は、米テレダイン・プリンストン・インスツルメンツ社 (Teledyne Princeton Instruments) のアプリケーションサイエンティスト。  
e-mail: sremi@princetoninstruments.com URL: princetoninstruments.com

LFWJ