

IP072

グラフェン-金ナノ微粒子系のキャリア緩和素過程の
フェムト秒近赤外過渡吸収分光による研究
関西学院大学理工学部 ○山田 淳史, 久津間 保徳,
片山 哲郎, 金子 忠昭, 玉井 尚登

Elementary carrier relaxation processes in graphene-gold nanoparticle systems by femtosecond near-IR transient absorption spectroscopy (Kwansei Gakuin Univ.) ○ Atsushi Yamada, Yasunori Kutsuma, Tetsuro Katayama, Tadaaki Kaneko, Naoto Tamai

[序] グラフェンはディラック点付近で一般的な半導体と異なる線形的なバンド構造をとり、その構造に基づく高いキャリア移動度を示す。この特徴を生かして太陽電池やトランジスタなどのエレクトロニクス材料への応用が期待されている。デバイス応用に際して、特に支持基板を含めたグラフェンのキャリア緩和過程を評価することが重要であり、その有効な評価法として過渡吸収分光が挙げられる。本研究では、種々の基板上グラフェンに対してフェムト秒近赤外過渡吸収分光測定を行い、グラフェンのキャリアダイナミクスに及ぼす基板効果を評価したので、これを報告する。また、代表的なプラズモンナノ材料として知られている金ナノ微粒子は、プラズモン励起に伴う光誘起電子移動過程が報告されている。例えば、金ナノ微粒子から酸化チタンに 50 fs 以内という非常に速い電子移動過程が観測されている[1]。今回、種々の基板上グラフェンに金ナノ微粒子を蒸着したグラフェン-金ナノ微粒子系のキャリアダイナミクスも過渡吸収分光測定により評価したので合わせて報告する。

[実験] サンプルとして SiC, 石英, SiO₂/Si, 銅基板上グラフェンを用いた。SiC 基板上グラフェンは 4H-SiC(0001)基板の熱分解法によって作製し、他は CVD 法によって銅箔に成膜したグラフェンを各基板に転写したものである (グラフェンプラットフォーム(株))。グラフェン層数の評価には共焦点顕微鏡を用いた空間分解ラマン分光($\lambda_{\text{EX}} = 488 \text{ nm}$)により評価した。キャリア緩和過程の評価は、増幅したフェムト秒 Ti:Sapphire レーザーを用い、励起光 800 nm のフェムト秒パルス、観測光 900~1350 nm のフェムト秒白色光で反射光学系を組み、近赤外過渡吸収分光測定により解析を行った。更に、SiO₂/Si 基板上グラフェンに真空蒸着で金の蒸着を行い、表面形状を AFM で測定した。これについても同様の光学系を用いて過渡吸収分光によりキャリアダイナミクスを評価した。

[結果と考察] Fig. 1 に SiO₂/Si 基板上グラフェンの空間分解ラマン分光結果を示す。グラフェン層数と $I(\text{G})/I(2\text{D})$ ピーク強度比の関係から、 $I(\text{G})/I(2\text{D})$ が 0.74 より小さい領域を 1 層グラフェンとした[2]。50×50 μm^2 の領域で約 90%以上の 1 層グラフェンが生成していると評価した。また、他の基板についても同様の方法で評価し、いずれについても概ね 1~2

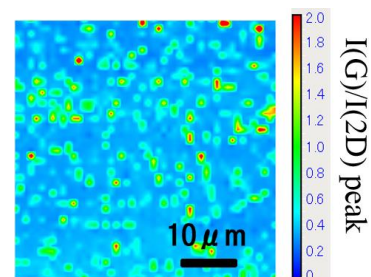


Fig. 1 Raman mapping image of graphene on a SiO₂/Si substrate.

層グラフェンの生成を確認した。SiO₂/Si 基板上グラフェンの過渡吸収スペクトルでは、近赤外領域において明確なピークは観測されず、非常にブロードなスペクトルを示した。1 ps 付近でシグナルの正負が逆転しており、これは下地 Si の自由キャリア由来のシグナルが観測されていると考えている。Fig. 2 に 1100 nm における SiO₂/Si 基板上グラフェンのキャリア緩和過程を示す。解析の結果、速い緩和成分の時定数 $\tau_1 = 0.18$ ps (72.2 %), 遅い緩和成分 $\tau_2 = 1.27$ ps (27.8 %)であった。SiC を用いて作製した C 面上グラフェンでは、 $\tau_1 = 0.23$ ps であるのに対してバッファ層を有する Si 面上グラフェンは $\tau_1 = 0.1$ ps で超高速減衰が支配的であった。そのことから、速い緩和成分がグラフェンと支持基板との結合に強く影響していることが示唆された。本実験では SiO₂/Si 基板上グラフェンの速い緩和過程が C 面上グラフェンの振る舞いに近く、グラフェン-基板間の相互作用が小さいことが示唆された。そこで、これをグラフェンのキャリアと下地基板のフォノンの散乱過程であるリモートフォノン散乱が原因であると考えた[3]。リモートフォノン散乱は下地基板の光学フォノンエネルギーに依存し、基板の表面光学フォノンエネルギーが小さいほど、リモートフォノン散乱の寄与が大きくなると言われている。実際にそれぞれの基板の光学フォノンエネルギーを調べると、SiC Si 面で 1~2 meV, SiO₂ で 55 meV, SiC C 面で 66 meV であり [4,5], 測定したグラフェンの緩和時間に対応した大きさとなっていた。

一方、SiO₂/Si 基板上グラフェンに金を蒸着したグラフェン-金ナノ微粒子系の過渡吸収分光測定を行ったところ、低励起光強度 (0.2 mW)において、吸収係数の違いから、主に金を励起しているにもかかわらず、グラフェンのみと同程度か少し遅い 0.1~0.2 ps 程度の緩和が見られた。金ナノ微粒子系の光励起では、励起光強度に応じて 1~数 ps の electron-phonon scattering が主に観測されることが分かっており、この速い緩和は金ナノ微粒子由来のものではなく、グラフェン由来のものと考えられる。従って、金ナノ微粒子のプラズモン励起によってグラフェンに電子移動している可能性がある。また、高励起光強度 (1 mW) の測定では、グラフェンとグラフェン-金ナノ微粒子系で同程度のダイナミクスが観測された。その他の基板についてもグラフェン-金ナノ微粒子系において、金がグラフェンのキャリア緩和過程へどのような影響を与えるか報告する予定である。

参考文献

- [1] L. Du, M. Machiya et al., *J. Phys. Chem. C*, **113** (2009) 6454
- [2] I. Calizo et, A. A. Balandin et al., *J. Appl. Phys.* **106**, (2009) 043509
- [3] L. Huang, H. Xing et al., *Surface Science* **605** (2011) 1657.
- [4] C. Yu, Z. H. Feng et al., *Appl. Phys. Lett.*, **102** (2013) 13107
- [5] H. Hirai, M. Ogawa et al., *J. Appl. Phys.*, **116**, (2014) 083703

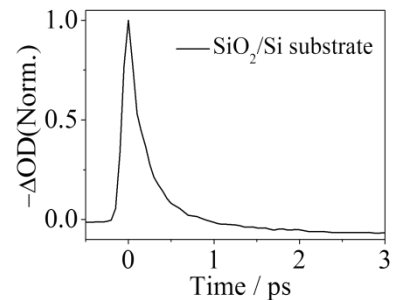


Fig. 2 Transient absorption dynamics of graphene on a SiO₂/Si substrate observed at 1100 nm.

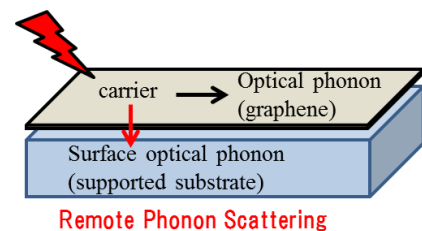


Fig. 3 The schematic illustration of Remote Phonon Scattering.