

## 2P089

フェムト秒近赤外ポンププローブ分光による  
グラフェン-金ナノ構造体系のキャリア緩和過程の解明  
(関学大院・理工<sup>1</sup>, NICT<sup>2</sup>) ○山田 淳史<sup>1</sup>, 久津間 保徳<sup>1</sup>,  
梶 貴博<sup>2</sup>, 金子 忠昭<sup>1</sup>, 玉井 尚登<sup>1</sup>

Carrier dynamics in graphene-gold nanostructure systems  
by femtosecond near-IR pump-probe spectroscopy  
(Kwansei Gakuin Univ.<sup>1</sup>, NICT<sup>2</sup>) ○ Atsushi Yamada<sup>1</sup>,  
Yasunori Kutsuma<sup>2</sup>, Takahiro Kaji<sup>2</sup>, Tadaaki Kaneko<sup>1</sup>, Naoto Tamai<sup>1</sup>

**【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ポンププローブ分光が挙げられる。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ポンププローブ分光測定を行い、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。一方、ナノ構造体などの閉じた表面を持つ金属は、ある特定の波長の光と金属内部での電子の集団振動の共鳴（局在表面プラズモン共鳴，LSPR）に伴う光吸収を起こし、中でも金ナノ構造体は、可視から近赤外域に大きな LSPR バンドを持つことで知られている。そこでグラフェンの上に光吸収のアンテナとなる金ナノ構造体を作製し、近赤外フェムト秒ポンププローブ分光によりそのキャリアダイナミクス評価することで金からグラフェンへの電子移動を分光学的観点から証明することを目的とした。

**【実験】** サンプルとして SiC, SiO<sub>2</sub>/Si, ガラス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( $\lambda_{EX} = 488 \text{ nm}$ )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、近赤外ポンププローブ分光測定により解析を行った。更に SiO<sub>2</sub>/Si, ガラス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ポンププローブ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 SiO<sub>2</sub>/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(G)/I(2D)ピーク強度比の関係から、I(G)/I(2D)が 0.74 より小さい領域を 1 層グラフェンとした[1]。50×50  $\mu\text{m}^2$  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 層グラフェンの生成を確認した。ポンププローブ分光測定の結果、SiO<sub>2</sub>/Si 基板上グラフェンのスペクトルでは近赤外領

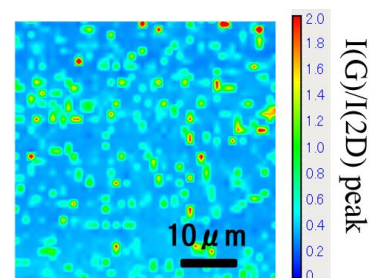


Fig. 1 Raman mapping image of graphene on a SiO<sub>2</sub>/Si substrate.

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 SiO<sub>2</sub>/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 SiO<sub>2</sub>/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。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[2]が原因であると考えた。

プラズモンとグラフェンの相互作用を調べるため、真空蒸着により SiO<sub>2</sub>/Si, ガラス基板上グラフェンに金ナノ構造体を作製した。AFM でこの表面状態を観察したところ、薄膜状になっていることが分かった(Fig. 3)。また、ガラス基板上グラフェンに作製した金ナノ構造体の吸収スペクトルから 700 nm 付近にピークを持つ LSPR バンドの存在を確認した(Fig. 4)。SiO<sub>2</sub>/Si 基板上グラフェンでは同様にポンププローブ分光測定を行った。スペクトルにおいては、グラフェン-金ナノ構造体系でグラフェンに類似したシグナルを観測された。また、SiO<sub>2</sub>/Si-金ナノ構造体系において長波長側に金の吸収はほとんど観測されなかった。ダイナミクスにおいては、金を励起しているのにグラフェン由来の速い緩和成分を観測され、励起光強度を上げるとグラフェン-金ナノ構造体系において金由来と思われる遅い緩和成分が現れた。以上より金からグラフェンへの電子移動が示唆された。更にダイナミクスの解析から平均電子移動の時定数及び電子移動効率を求めた。しかし、蒸着法では金ナノ構造体の精密さに欠けるため、更に電子線リソグラフィによりナノメートルスケールの構造体の作製を行う予定である。

## 参考文献

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

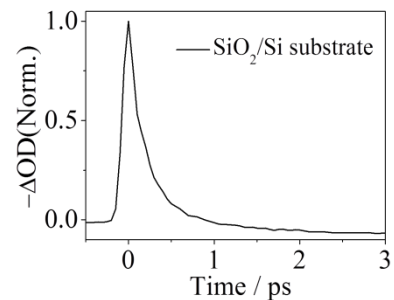


Fig. 2 Transient absorption dynamics of graphene on a SiO<sub>2</sub>/Si substrate observed at 1100 nm.

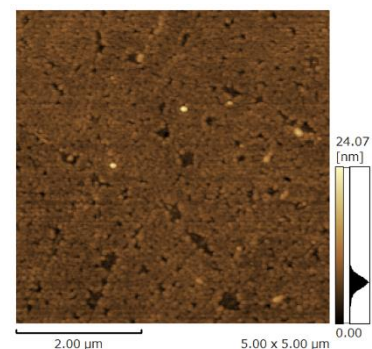


Fig. 3 AFM image of graphene-gold nanostructure systems (graphene on glass substrate).

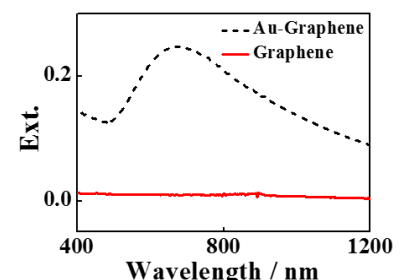


Fig. 4 LSPR band of gold nanostructure on the graphene/glass substrate.