

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 26 日現在

機関番号：17201

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26286008

研究課題名(和文)放射光と超短パルスレーザーを駆使したグラフェン関連物質の電子状態解明

研究課題名(英文) Photoemission study of graphene related materials using synchrotron radiation and laser

研究代表者

高橋 和敏 (Takahashi, Kazutoshi)

佐賀大学・シンクロトロン光応用研究センター・准教授

研究者番号：30332183

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 10,400,000円

研究成果の概要(和文)：種々のグラフェン関連試料において、放射光とフェムト秒レーザーという2種の先端的光源を持つ優れた特性を駆使した光電子分光実験を行った。SiC上グラフェンでは、特有の偶奇2種の対称性を持つ鏡像準位の分散を明らかにするとともに、時間分解測定からその寿命を明らかにした。酸素をインターカレートしたp型エピタキシャルグラフェンでは、バッファ層がある系に比べて強く束縛された鏡像準位が存在すること、1層のp型グラフェンの場合には、 π^* 状態の電子寿命が増大していることを見出した。グラフェン上のBi(110)超薄膜は6つの面内ドメインを形成して成長することを見出し、高対称線上のバンド分散を決定した。

研究成果の概要(英文)：Photoemission measurements using the characteristic features of synchrotron radiation and laser have been performed to study the occupied and un-occupied electronic structure of graphene-related materials. Band dispersion with odd and even symmetry to the graphene layer have been determined for epitaxial graphene with the thickness of 1, 2 and 3 layers. Temporal electron population in π^* state of these graphene has been measured using time-resolved two-photon photoemission measurements. Oxygen intercalation causes p-type Dirac bands, strongly bounded image potential states and π^* state with longer lifetime. Bi(110) ultra-thin film with six in-plane domains have been grown on graphene and band dispersion along X_1 and X_2 have been determined.

研究分野：総合理工

キーワード：グラフェン 光電子分光 放射光 レーザー

1. 研究開始当初の背景

1 原子層の sp² 結合した炭素シートであるグラフェンは、特徴的な 2 次元バンド分散を持つことに起因し、特異な電子物性を示す。さらに、さまざまな原子種を吸着やインターカレートすることにより、超伝導発現やスピン分裂電子状態形成なども理論的に報告され、種々のグラフェン関連物質の電子状態を実験的に解明することが重要である。

物質の電子構造を直接決定するためには、シンクロトロン放射光による高エネルギー分解能での内殻光電子分光測定や価電子帯光電子分光測定が有力な実験手法の 1 つである。加えて、通常の光電子実験のみでは観測できない非占有状態および励起電子のダイナミクスまでを含めた励起状態に対しての知見は、超短パルスレーザーを用いた 2 光子励起による光電子分光が有効である。

2. 研究の目的

本研究では、SiC 上のエピタキシャルグラフェンを出発物質として、界面への原子修飾によりドーブ制御した準自立グラフェンや、平坦性が高く化学的・機械的に安定であるグラフェンを基板として用いてスピン分裂した電子状態が期待される重元素の原子層薄膜を作製し、シンクロトロン放射光とフェムト秒レーザーという 2 種の先端的光源が持つ優れた特性を駆使した光電子分光実験を行う。これにより、グラフェン関連物質について占有電子状態の知見を対応付けながら、非占有電子状態のバンド分散や、励起電子状態の緩和ダイナミクスを明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 光電子分析装置の高性能化について、広取り込み角度型の電子レンズ装置の整備と性能評価、放射光とレーザーの組み合わせ実験システムの調整、広帯域 2 光子光電子分光システムの整備を行う。

(2) 出発物質となる SiC 上に作製した n ドープグラフェンにおける鏡像準位のバンド分散と電子緩和の解明のため、層数を制御して SiC 上にエピタキシャルグラフェンを作製し、放射光およびレーザーでの光電子分光実験を行う。

(3) SiC 上グラフェンについて、水素および酸素により界面修飾を行い、ドーブ制御した準自立のグラフェンを作製し、これらでの占有バンド分散と、非占有領域での鏡像準位の分散や、 π^* 状態の緩和ダイナミクスを明らかにする。

(4) グラフェンを基板として、層数の減少や電荷移動とともにトポロジカル絶縁体へ転移することが理論的に報告されている Bi(110) 超薄膜を層数制御して作製し、占有のバンド分散を明らかにするとともに、非占有領域でのバンド分散と、緩和ダイナミクスを明らかにする。

4. 研究成果

(1) 既設の光電子分析システムに、広角度範囲取り込み型の電子レンズ装置を整備した。参照用試料を用意し $\pm 15^\circ$ から $\pm 3.5^\circ$ の範囲で取り込みモードを切り替えながら測定できることと、金フェルミ端の測定から十分なエネルギー分解能を達成できていること、および SiC 上グラフェンの Dirac 点付近のバンド構造がより高い波数分解能で測定できることを確認した。併せて、レーザー光による 2 光子光電子スペクトルの時間分解測定、角度分解測定、励起波長依存性測定を高効率で行えるようにソフトウェアを改良した。

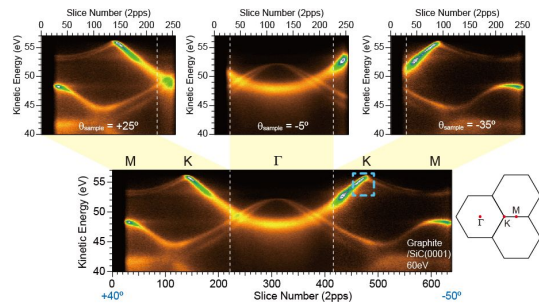


図 1. 広範囲取り込み角モードで計測したグラファイトのバンド分散.

(2) SiC 上に作製した 1, 2, 3 及び 9 層のグラフェンの角度分解 2 光子光電子分光実験から、グラフェンに特有の偶奇 2 種の対称性を持つ鏡像準位のバンド分散を明らかにするとともに、時間分解 2 光子光電子分光からその寿命を実験的に明らかにした。

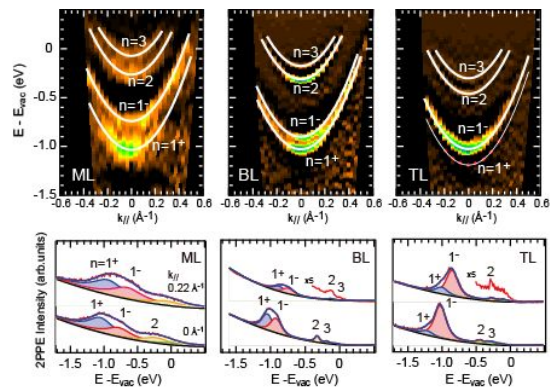


図 2. SiC 上に作製した 1, 2 および 3 層のグラフェンにおける鏡像準位のバンド分散.

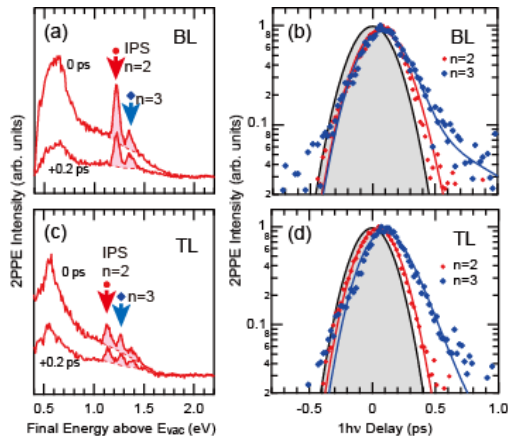


図3．SiC上に作製した2および3層のグラフェンにおける鏡像準位の緩和ダイナミクス．

(3) 酸素原子をインターカレートすることにより作製したp型エピタキシャルグラフェンの時間分解・角度分解2光子光電子分光により、バッファ層がある系に比べて大きな結合エネルギーを持つ鏡像準位が存在すること、1層のp型グラフェンの場合には π^* 状態の電子寿命が増大していることからDirac点におけるバンドギャップ形成が示唆されることを、ディラック点がフェルミ準位付近に位置する水素原子をインターカレートした準自立グラフェンでの結果と比較しながら明らかにした。

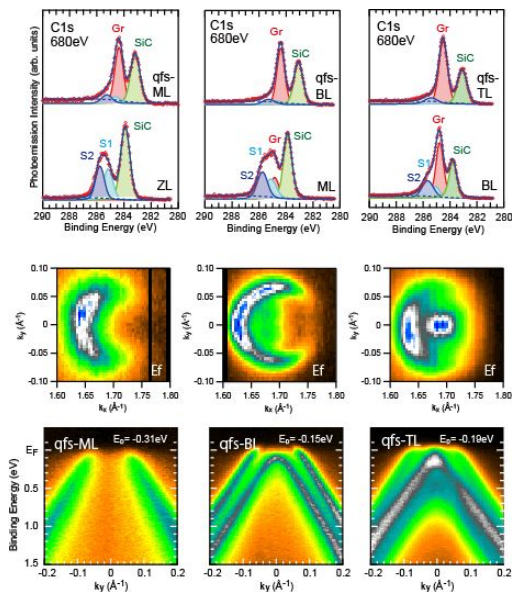


図4．界面を酸素原子により修飾した準自立グラフェンの内殻および価電子帯光電子スペクトル．

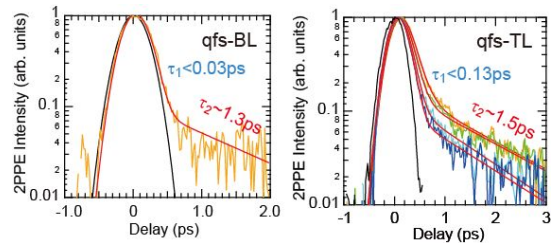


図5．界面を酸素原子により修飾した準自立グラフェンにおける非占有状態の緩和ダイナミクス．

(4) グラフェンを基板としたBi(110)の超薄膜に着目し、成長時の基板温度、成長後のアニール条件の最適化により、2,4,6原子層の超薄膜を作製した。ARPESマッピング、LEED測定および理論計算との比較から、Bi(110)超薄膜は6つの面内ドメインを形成していることを明らかにした。ARPES測定からは、1BLおよび2BLでは、それぞれ ΓX_1 線上にホールポケットが、3BLでは ΓX_1 線上の電子ポケットと Γ 点周りのホールポケットが形成されていることがわかった。AR2PPE測定からは、励起エネルギーに依存して強度分布が変化する構造がフェルミレベルの上3.0~4.3eVに観測され、終状態エネルギーがほぼ一致する放射光8.75eVによるARPESとの比較から価電子バンドと鏡像準位間の共鳴的な2光子励起に起因すると結論した。

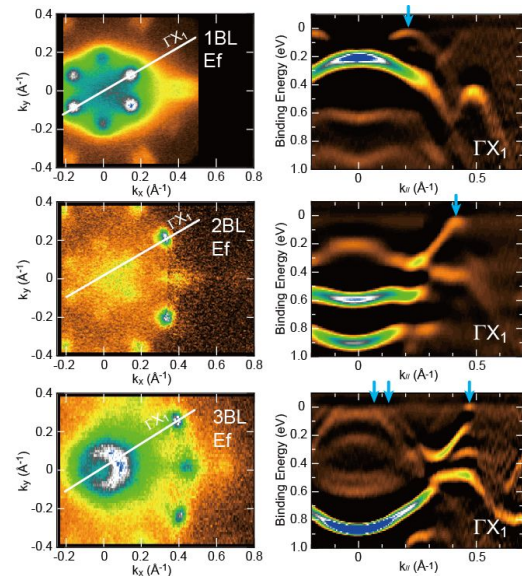


図6．2,4,6原子層のBi(110)超薄膜のフェルミ面マッピングとX1線上のバンド分散．

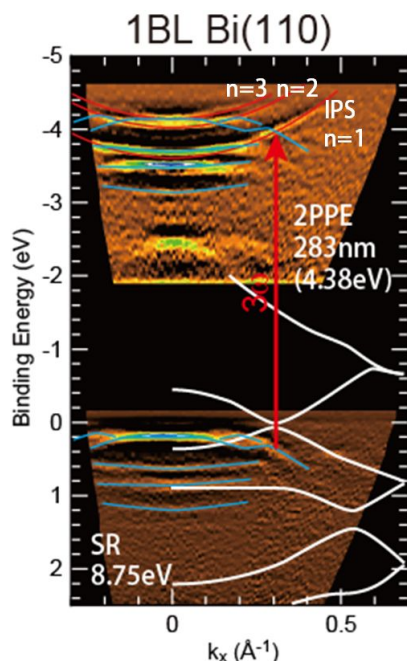


図7. 2原子層のBi(110)超薄膜の占有-非占有状態間の共鳴的2光子励起の模式図とARPESおよびAR2PPESマッピング.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計1件)

Image potential states on monolayer, bilayer and trilayer epitaxial graphene studied by time- and angle-resolved two-photon photoemission spectroscopy K. Takahashi, M. Imamura, I. Yamamoto, J. Azuma, and Masao Kamada, Phys. Rev. B 89, 155303 (2014).

[学会発表](計20件)

グラフェン上Bi(110)超薄膜の角度分解2光子光電子分光
高橋和敏, 今村真幸, 豊福一仁, 山下陽平, 山本勇, 東純平
日本物理学会 第72回年次大会(2017年)
豊中市、2017.3.17-20

Bi/Ge(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}R30^\circ$ のエネルギー可変2光子光電子分光
松石紘太郎, 今村真幸, 山本勇, 東純平, 高橋和敏
日本物理学会 第72回年次大会(2017年)
豊中市、2017.3.17-20

Electronic structure of ultrathin Bi(110) films on epitaxial graphene studied by SR and laser photoemission spectroscopy
K. Takahashi, M. Imamura, I. Yamamoto, and J. Azuma
The 13th Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN

2016), Rome, 2016.10.9-15

Unoccupied Electronic structure of BiAg surface alloy studied with two-photon photoemission spectroscopy

M. Imamura, Koutaro Matsuishi, K. Takahashi, I. Yamamoto, and J. Azuma

The 13th Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN 2016), Rome, 2016.10.9-15

Angle-resolved photoemission study of ultrathin Bi(110) films grown on epitaxial graphene

K. Takahashi, M. Imamura, I. Yamamoto, and J. Azuma

The 39th International Conference of Vacuum Ultraviolet and X-ray Physics (VUVX2016), Zurich, 2016.7.3-8

2光子光電子分光法によるBiAg合金の表面電子状態

松石 紘太郎, 今村真幸, 高橋和敏, 東純平, 山本勇

九州表面・真空研究会 2016 (第21回九州薄膜表面研究会)、春日市、2016.6.11

佐賀大学ビームライン光電子分析装置の高度化II

今村真幸, 高橋和敏, 山本勇, 東純平

第29回日本放射光学会年会・合同シンポジウム(JSR2016), 柏市, 2016.1.9-11; 10P022

Interface Oxidation and Carrier Lifetime of Graphene/SiC(0001) Studied by Synchrotron Radiation and Laser Photoemission Spectroscopy

K. Takahashi, M. Imamura, I. Yamamoto, J. Azuma, and Masao Kamada

The 15th International Conference on the Formation of Semiconductor Interfaces (ICFSI-15), Hiroshima, 2015.11.15-20

Unoccupied Electronic Structures of Bi₂Te₃(111) Studied by Angle-Resolved Multi-Photoemission Spectroscopy

I. Yamamoto, Y. Nogata, J. Azuma, M. Imamura, K. Takahashi, M. Kamada

The 15th International Conference on Electronic Structure and Spectroscopy (ICISS-15)

New York, 2015.9.28-10.2

2光子光電子分光によるSb(111)表面の非占有電子状態

今村真幸, 高橋和敏, 山本勇, 東純平, 鎌田雅夫

日本物理学会 2015年秋季大会, 吹田市, 2015.9.16-19

Two-dimensional ARPES mapping using a

new electron lens with dual deflectors (symposium)

K. Takahashi

日本物理学会 2015 年秋季大会, 吹田市, 2015.9.16-19

Excited electron dynamics in epitaxial graphene on SiC studied by time-resolved two-photon photoemission spectroscopy (invited)

K. Takahashi, M. Imamura, I. Yamamoto, J. Azuma, and Masao Kamada

2015 Collaborative Conference on 3D and Materials Research (CC3DMR) Busan, South Korea, 2015.6.15-19

Image Potential States of Bi₂Te₃(111) Studied by Time-Resolved 2-Photon Photoemission Spectroscopy

I. Yamamoto, Y. Nogata, J. Azuma, M. Imamura, K. Takahashi, M. Kamada

The 9th International Symposium on Ultrafast Surface Dynamics (USD9) MoriYama, Japan, 2015.5.25-29

Two-Photon Photoemission Study of Hydrogen and Oxygen Intercalated Graphene on SiC(0001)

K. Takahashi, M. Imamura, I. Yamamoto, J. Azuma and Masao Kamada

The 9th International Symposium on Ultrafast Surface Dynamics (USD9) MoriYama, Japan, 2015.5.25-29

佐賀大学ビームライン光電子分析装置の高度化

高橋和敏, 今村真幸, 山本勇, 東純平

第 28 回放射光学会年会・合同シンポジウム、草津市、2015.1.10-12

Time-resolved Two-photon Photoemission Spectroscopy of Epitaxial Graphene on SiC

K. Takahashi, M. Imamura, I. Yamamoto, J. Azuma, and Masao Kamada

The 7th International Symposium on Surface Science (ISSS-7), Matsue, Shimane, November 2 - 6, 2014

SiC 上準自立 2 層グラフェンの時間分解 2 光子光電子分光

高橋和敏, 今村真幸, 東純平, 山本勇, 鎌田雅夫

日本物理学会 2014 年秋期大会, 春日井市, 2014.9.7-10

Image-potential States on Epitaxial Graphene Grown on SiC(0001) Studied by Time- and Angle-resolved Two-photon Photoemission Spectroscopy

K. Takahashi, M. Imamura, I. Yamamoto, J. Azuma, and Masao Kamada

The 15th International Union of Materials Research Societies, International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2014), Fukuoka, 2014.8.24-28

Photo-excited Carrier Dynamics of Topological Insulator Bi₂Te₃ Studied by Time and Angle-Resolved Two-Photon Photoemission Spectroscopy

I. Yamamoto, J. Azuma, Koji Ogawa, M. Imamura, K. Takahashi, and Masao Kamada

The 15th International Union of Materials Research Societies, International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2014), Fukuoka, 2014.8.24-28

Synchrotron Radiation and Laser Photoemission Studies of Epitaxial Graphene on SiC (invited)

K. Takahashi, M. Imamura, I. Yamamoto, J. Azuma, and M. Kamada

The 1st Conference on Laser and Synchrotron Radiation Combination Experiment, Yokohama, 2014.4.23-24

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.slcr.saga-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高橋 和敏 (Takahashi Kazutoshi)

佐賀大学・シンクロトロン光応用研究センター・准教授

研究者番号：30332183

(2) 研究分担者

今村 真幸 (Imamura Masaki)

佐賀大学・シンクロトロン光応用研究センター・助教

研究者番号：40554358

東 純平 (Azuma Junpei)

佐賀大学・シンクロトロン光応用研究センター・准教授

研究者番号：40372768

山本 勇 (Yamamoto Isamu)

佐賀大学・シンクロトロン光応用研究センター・助教

研究者番号：80528993