

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 17 日現在

機関番号：92704

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23310086

研究課題名(和文) 高次高調波表面光電子分光法によるグラフェン電子系の超高速ダイナミクスの解明

研究課題名(英文) Study of ultrafast dynamics in graphene by using high-order harmonic photoelectron spectroscopy

研究代表者

小栗 克弥 (Oguri, Katsuya)

日本電信電話株式会社 NTT 物性科学基礎研究所・量子光物性研究部・主任研究員

研究者番号：10374068

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,000,000 円、(間接経費) 4,200,000 円

研究成果の概要(和文)：我々は、次世代の超高速デバイス材料として有望な大面積エピタキシャルグラフェンの超高速緩和ダイナミクスを明らかにすることを目的として、原子層一層レベルの表面の光励起キャリア緩和ダイナミクス計測が可能な高次高調波光源を用いたフェムト秒時間分解表面光電子分光法を実現した。また、30倍程度の信号強度増強効果を有する表面増強ラマン散乱分光法を確立し、基板のからのラマンピークと重畳することなく、エピタキシャルグラフェンのラマンピークの詳細な分析に成功した。更に、超高速過渡回折法を用いることにより、グラフェンの電子位相緩和計測に成功し、緩和時間をおよそ50 fsと見積もることができた。

研究成果の概要(英文)：To clarify ultrafast relaxation dynamics in high quality and large-area graphene which is grown on a silicon carbide substrate by sublimating silicon, we have developed femtosecond time-resolved surface photoelectron spectroscopy based on a high-order harmonics source. By using this system, we clarified the surface transport of photoexcited electron and hole on a semiconductor surface, thus showing the potential of this system for measuring ultrafast relaxation dynamics in graphene. We have also studied the surface-enhanced Raman scattering (SERS) of graphene grown on SiC by depositing Ag. The enhancement of the Raman spectrum in graphene reached more than 60. Moreover, we have successfully estimated an electron dephasing time of monolayer graphene to be approximately 50 fs by using a time-resolved transient diffraction technique.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：グラフェン 超高速ダイナミクス 時間分解光電子分光 表面増強ラマン散乱 電子位相緩和 高次高調波

1. 研究開始当初の背景

高度情報化社会の急速な進展による情報量の爆発的増加は留まることを知らず、シリコンをベースとする従来の半導体技術では早晚処理能力の限界に達することが懸念されている。半導体デバイスの高速化・集積化は微細化により実現されてきたが、現在、リーク電流や短チャネル効果といった超微細化に伴うデバイス性能の劣化が顕在化してきており、新材料開発を含めた革新的超高速・超微細デバイスの実現が一刻を争う課題となっている。

その新材料として最も注目されている物質が、2010年ノーベル物理学賞の対象となったグラフェンである。グラフェンがこれほどまでに注目される最大の理由は、原子単層から成るという究極の薄膜構造、室温で非常に高い電子移動度、テラヘルツ帯から可視光領域をカバーする広帯域吸収特性、放熱性を大きく改善する高い熱伝導度など従来の半導体を大きく凌駕する微細性・電気特性・光学特性・熱特性にある。この優れた特性によって期待される超高速電子・光デバイスとしての可能性が、最近特に注目されている。例えば、電界効果トランジスタ(~300 GHz)や光検出器(~40 GHz)など高速演算処理や高速光通信に必須なデバイスの実証実験が報告され始めている。

このように、グラフェンは次世代超高速デバイス材料としての可能性を秘めているものの、移動度から期待されるような1 THzを越える動作帯域のデバイスの実現には至っていない。それは、グラフェンのデバイス高速動作特性を律している電子系の超高速ダイナミクスが未解明であることに起因する。これまで、そのダイナミクスを調べる試みとして、フェムト秒レーザを用いた時間分解計測が数例報告されている。しかしながら、レーザ光の波長が原子層レベルのグラフェンの厚さに対して桁違いに長いことから、光学的手法を適用し、一層、二層といったグラフェン固有の情報のみを検出することは極めて難しい。上に挙げたような電界効果トランジスタや光検出器には、グラファイトから剥離して得られたグラフェン(剥離グラフェン)が用いられているが、そのサイズは高々数10 μm であり、産業用途には適していない。将来のデバイス化を念頭に置いた場合、大面積・高品質の成長が可能なシリコンカーバイド(SiC)の熱分解成長技術により作製されたグラフェン(エピタキシャルグラフェン)が、デバイス材料として最有力である。従って、エピタキシャルグラフェンにおける電子系超高速ダイナミクスの解明が、超高速グラフェンデバイス超高速グラフェンデバイスの実現する喫緊の課題である。

2. 研究の目的

本研究では、大面積作製が可能で将来のデバイス化に最も有望な材料であるエピタキ

シャルグラフェンにおける電子系の超高速緩和ダイナミクスを解明し、超高速電子・光デバイスにおける動作速度限界や制限メカニズムを明らかにすることを最終目標とする。本研究により、究極の超高速グラフェンデバイスの実現に向けた材料作製・デバイス設計の指針を提供することを目指す。

3. 研究の方法

本研究は、上記の最終目標に向けて3年の期間内に、主として、以下の3つの課題に取り組んだ。

(1) 高次高調波表面光電子分光システムの確立とその高機能化

フェムト秒レーザパルスの基本波として発生させた高次高調波パルスを光源として、フェムト秒時間分解能の時間分解光電子分光技術の確立に取り組んだ。高次高調波は、光電子分光において原子層1~2層レベルの表面敏感性が期待できると共に、計測システム内で用いる反射鏡において最も高い反射特性が得られる期待できるエネルギー領域である92.5 eV(第51次高調波)を用いた。また、光電子の検出手段には、飛行時間(TOF)分析を用いた。実現したシステムの評価として、GaAsならび高配向熱分解黒鉛(HOPG)の表面を計測した。また、本計測システムのS/N比を大幅に改善するため、TOF検出器における電子レンズの再設計並びに1 kHzの高繰返しシステムへとした。

(2) ラマン分光法によるエピタキシャルグラフェン分析法の確立

グラフェンにおける電子系超高速緩和ダイナミクスにおいて重要な過程の一つである電子-格子相互作用を解明するために、フォノンの情報を得る必要がある。そのための最も一般的な手法がラマン散乱法であるが、グラフェンのような原子層一層レベルの表面敏感性を有しない。ここでは、金属微粒子の表面プラズモン励起による電界増強効果を利用した表面増強ラマン分光法の確立に取り組み、原子層一層のエピタキシャルグラフェンのフォノン特性を分析した。

(3) 過渡回折法によるグラフェンの電子系位相緩和計測

超短パルス光励起直後の電子系は、光電界の位相が転写され振動位相が揃った双極子を形成するが、このような電子系のコヒーレンスは、電子-電子相互作用のため通常、室温では数 fs 程度で消失する(位相緩和)。この電子-電子相互作用によるコヒーレンス消失過程は、電子系緩和の初期における支配的メカニズムであるため、超高速過渡回折法と呼ばれる超高速レーザ分光法を用いることによって評価した。この手法は、表面敏感性を有しないため、エピタキシャルグラフェンには直接用いることができない可能性があるため、ここではサンプルとして、石英に転写されたCVD(化学気相成長)法により成長した一層グラフェンを用いた。

4. 研究成果

(1) 高次高調波表面光電子分光システムの確立とその高機能化

図 1 に、我々の構築した超高速表面光電子分光システムの実験配置図を示す。本システムでは、中心波長 790 nm、パルス幅 100 fs、繰返し 10 Hz のテラワットチタンサファイアレーザシステムを用いている。高次高調波発生用パルスは、レーザ光と同期して高速電磁バルブから噴出する Ne ガス(背圧: 0.2 MPa)中に集光される。2 枚の Mo/Si 多層膜ミラーによって 59 次高調波(92.5 eV)のみ切り出し、表面光電子分光用のプローブ光とした。光電子分光は、静電レンズを組み込んだ飛行距離 500 mm の飛行時間型電子エネルギー分析器を用いて行い、電子は、有効径 42 mm、時間分解能約 1.2 ns の時間分解型マイクロチャンネルプレートによって検出した。サンプルは、アルカリ系表面処理剤により自然酸化膜を除去した GaAs(001)基板を用いた。

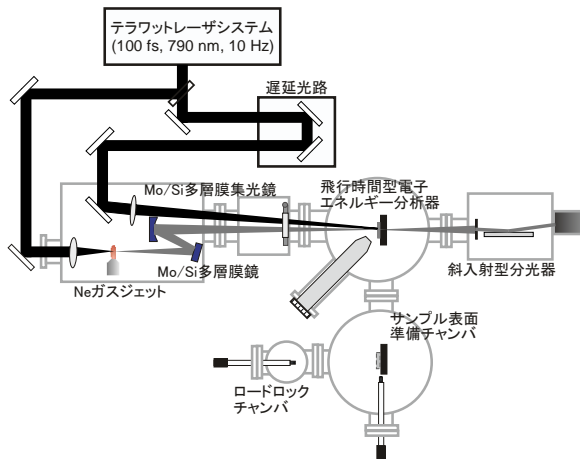


Fig. 1. 超高速表面光電子分光システム。

図 2 に、Ga3d 内殻ピークにおける典型的な光電子スペクトルの遅延時間依存性を示す。図 2 における赤線と青線は、それぞれポンプ光を照射した場合と照射しない場合のスペクトルである。59 次高調波がポンプ光より先にサンプルに到達した場合は、両者はほぼ一致している(-1.0 ps)。両者が時間的に一致した場合、Ga3d ピークはわずかに高エネルギー側にシフトした(0 ps)。その後 1 ps 程度の時間内に急速にシフト量が増加したが、それ以後はシフトはとまり、少なくとも遅延時間 16 ps 以内ではほぼ一定の値となった。高次高調波のパルス幅は約 100 fs 程度であることから、フェムト秒時間分解能の超高速表面光電子分光を実現することができた。

表面光電子分光における半導体の内殻光電子スペクトルは、半導体の表面に存

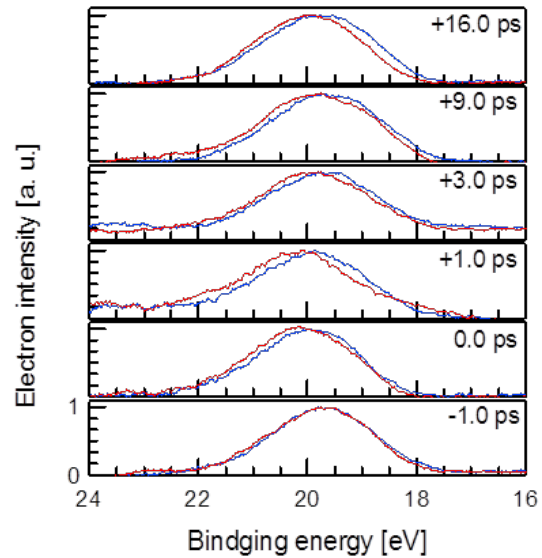


Fig. 2. Ga3d ピークの遅延時間依存性。ポンプ光の強度は、約 0.1 mJ/cm² と見積もられる。

在するバンドの曲がり(バンドベンディング)に敏感でことが知られている。本実験で観察された Ga3d 内殻ピークのシフトは、レーザ光照射によって表面に生成した電子-正孔対がバンドベンディングに応じた表面ポテンシャルに従って電子及び正孔に空間分離した結果、内部電場が生じ、バンドベンディングを変化させることに起因すると考えられる。シフトがポンプ光照射後約 1 ps で立ち上がっていることを考慮すると、電子-正孔対の空間分離に要する時間が約 1 ps 程度であると見積もることができた。

本計測法をグラフェンの電子系ダイナミクスに適用するためには、GaAs のように内殻ピークに着目することはできず、価電子帯の光電子スペクトルに着目する必要がある。ポンプ光を照射した場合に価電子帯の光電子スペクトルがどのように変化するかを調べるため、まず予備実験として HOPG を計測した。図 3 に、ポンプ光照射した場合(赤線)としない場合(青線)の HOPG の価電子帯光電子スペクトルを示す。スペクトル全体(a)を比較した場合は両者の違いはほぼ判別つかないが、価電子帯頂上付近を拡大した場合(b)、ポンプ光照射時に光電子スペクトルがわずかに変化していることがわかる。これは、価電子帯直上の電子分布がポンプ光照射により変調を受けたことを意味する。

しかしながら、価電子帯の光電子スペクトルの変調を非常にわずかである。そのため、パルスの繰返し 10 Hz から 1 kHz に 100 倍することによって、S/N 比の高い時間分解光電子分光計測システムを構築することを試みた。パルス幅を 100 fs から 25 fs に変更することにより、時間分解能を向上させると同時に高次高調波変換効率も向上させる予備的結果を

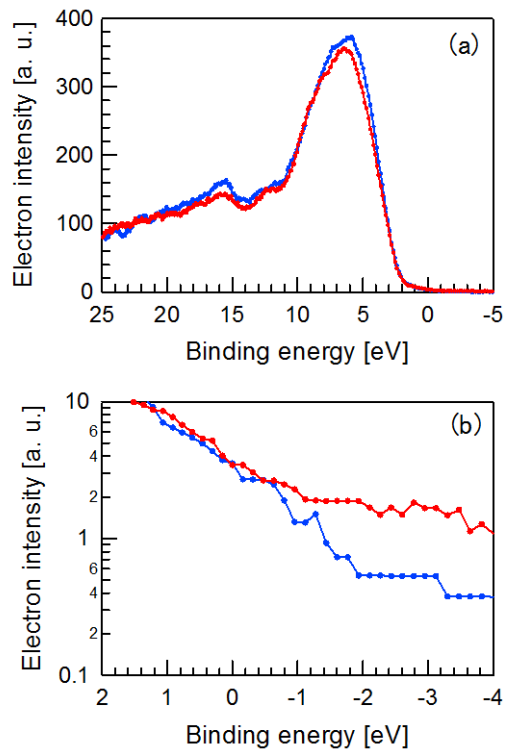


Fig. 3. HOPG のポンプ照射/無照射時における価電子帯光電子スペクトル。

得ることに成功した。

(2) ラマン分光法によるエピタキシャルグラフェン分析法の確立

ラマン散乱分光法は、グラフェン評価に有効であることが広く知られているが、SiC 上エピタキシャルグラフェンでは主要なラマンピークである G と D ピークが SiC のピークと重なる。このため SiC 基板の影響によるキャリア濃度や応力に影響を受けるエピタキシャルグラフェンのラマンスペクトルを定量的に分析することが困難であった。本課題では、それを解決する手段として、表面に敏感なラマン散乱分光法として知られている表面増強ラマン散乱分光法(SERS)によるエピタキシャルグラフェンの G モードフォノン計測に適用した。SERS は、SiC 上グラフェン上に銀微粒子を 2 nm と 7 nm を直接蒸着することで誘起した。

図 4(a)は、波長 532 nm で励起し、表面増強ラマン散乱によりピーク値が著しく上昇した G (~1600 cm^{-1}) と D (~1360 cm^{-1}) ピークである。Ag を蒸着した場合と蒸着しなかった場合の 2D (~2710 cm^{-1}) ピーク強度 (図 1(d)) を比較し、増強の程度を評価すると Ag 2 nm、7 nm でそれぞれ 7 倍、30 倍と見積もられた。波長 785 nm で励起した場合は、最大 60 倍以上の増強効果が得られた。(a)-(d)に見られる増強の違いはグラフェン表面を覆っている粒子の割合や形状に依存するが、SERS が原子層一層レベルの物質にも十分適用可能な表面敏感性を有していることが明らかとなった。

また、エピタキシャルグラフェンのもう一つの特徴にバッファ層の存在がある。バッ

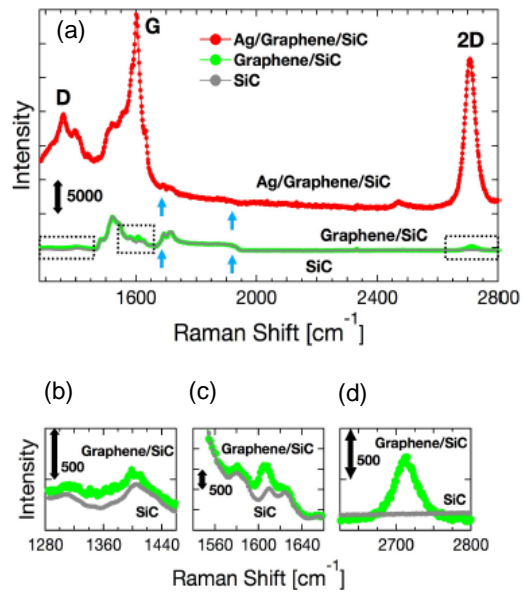


Fig. 4. Ag 微粒子をサンプル上に蒸着した場合のラマンスペクトル(a)と、各モードの拡大図((b)-(d))。

ファ層は、電気伝導度にも影響をあたえるとも考えられており、その分析が急務である。ここでは、SERS の手法を使い、バッファ層のラマン信号を分析した。ラマン信号を増強した結果、バッファ層に由来するピークが明瞭に分離して観測できた。

(3) 過渡回折法によるグラフェンの電子系位相緩和計測

構築した超高速過渡回折法の実験配置図を図 5 に示す。光源は、パルス幅 25 fs のチタンサファイアレーザ増幅器をベースとした Ne 充填キャピラリ及び分散補償鏡から構成された数サイクルパルス発生システムより出力した中心波長 750 nm、パルス幅 7 fs、繰り返し 1 kHz のものを用いた。試料は、厚さ 0.5 mm の SiO₂ 上に CVD 生成したグラフェンが転写されたものを使用し、計測は室温にて行った。

試料に入射する 2 パルスの相対遅延時間を 0 に固定し、試料中心部付近で発生する回折光強度の入射光強度に対する依存性を測定した結果、回折光強度が入射光強度の 3 乗に比例していることを示された。これから、観測している信号が三次非線形光学効果によるものであることが確認された。次に、入射レーザ光強度を $8 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$ に固定し、2 パルスの相対遅延時間 τ を変化させ、発生する回折光強度の変化を調べた(図 6)。比較のために、試料中央部のグラフェンが存在する場所と、試料端部で SiO₂ のみと思われる場所の 2 箇所、上記の測定を行った。試料中央部と端部では、発生する回折光の強度に大きな違いがあった。試料中央部からの信号光強度は、周辺からの信号光強度よりも 1 桁近く高かった。

図 6 に示す測定結果は、パルス幅よりも大きな時間遅延の領域で、遅延時間に対する信号強度の依存性が明瞭な非対称

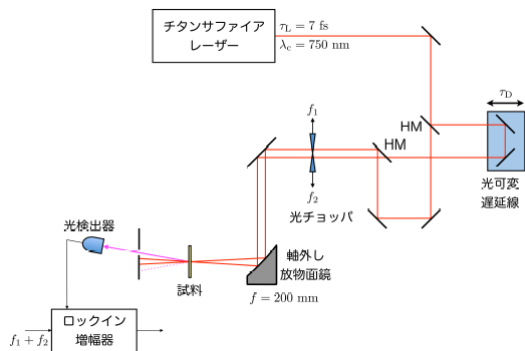


Fig. 5. 超高速過渡回折法の実験配置図。

特性を示している。すなわち、図 6 の正の遅延時間領域において、位相緩和に基づく指数関数的な減衰を見ることができる。遅延時間 10 fs 以上の測定結果を指数関数にフィッティングした結果 (図 5 の青破線)、減衰時定数として 13 fs が得られた。この結果から、不均一広がりを仮定すれば、位相緩和時間は約 50 fs と推定される。

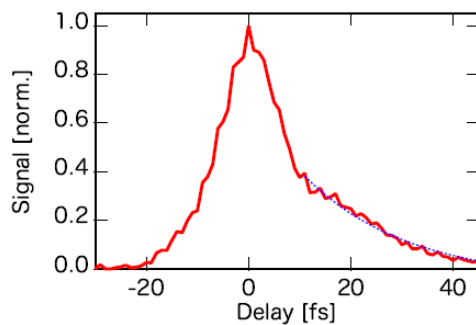


Fig. 6. 試料中央部における回折光強度の遅延時間依存性

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件)

① K. Oguri, K. Kato, T. Nishikawa, H. Gotoh, K. Tateno, T. Sogawa and H. Nakano, Time-Resolved Surface Photoelectron Spectroscopy of Photoexcited Electron and Hole Dynamics on GaAs Using 92 eV Laser Harmonic Source, Japanese Journal Applied Physics、査読有 Vol. 51, 072401 (2012).

doi: 10.1143/JJAP.r51.072401.

② K. Oguri, H. Nakano, K. Kato, T. Nishikawa, A. Ishizawa, H. Gotoh, K. Tateno, and T. Sogawa, High-Order Harmonic Photoelectron Spectroscopy System Towards Measuring Attosecond Electron Dynamics on Solid Surfaces, Multiphoton Processes and Attosecond Physics, Springer Proceedings in Physics, 査読無、Vol. 125, 373-378 (2013).

doi: 10.1007/978-3-642-28948-4_62.

[学会発表] (計 22 件)

① K. Oguri, T. Tsunoi, K. Kato, H. Nakano, T. Nishikawa, H. Gotoh, K. Tateno, and T. Sogawa, Surface Carrier dynamics on Semiconductor Studied with Femtosecond Core-Level Photoelectron Spectroscopy Using Extreme Ultraviolet High-Order Harmonic Source, XVIIIth International Conference on Ultrafast Phenomena (UP2012), 2012年7月10日, Lausanne Switzerland.

② K. Oguri, H. Nakano, Y. Okano, T. Nishikawa, K. Kato, A. Ishizawa, T. Tsunoi, H. Gotoh, K. Tateno, and T. Sogawa, Ultrafast diagnostics of photo-excited processes in solid using femtosecond laser-based soft x-ray, 8th International Conference on Photo-Excited Processes and Applications (ICPEPA-8), 招待講演, 2012年8月17日, Rochester, USA.

pulse sources

③ K. Oguri, H. Mashiko, K. Kato, T. Sogawa, and H. Gotoh, Ultrafast Spectroscopy Based on High-Order Harmonic Sources for Sub-Cycle Dynamics in Solids, The 5th Shanghai-Tokyo Advanced Research Symposium on Ultrafast Intense Laser Science (STAR5), 招待講演, 2014年5月23日, Miyazaki, Japan.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小栗 克弥 (OGURI Katsuya)

日本電信電話株式会社 NTT 物性科学基礎研究所・量子光物性研究部・主任研究員

研究者番号: 10374068

(2) 研究分担者

中野 秀俊 (NAKANO Hidetoshi)

東洋大学・理工学部・教授

研究者番号: 90393793

日比野 浩樹 (HIBINO Hiroki)

日本電信電話株式会社 NTT 物性科学基礎研究所・機能物質科学研究部・部長

研究者番号: 60393740

加藤 景子 (KATO Keiko)

日本電信電話株式会社 NTT 物性科学基礎研究所・量子光物性研究部・研究主任

研究者番号: 40455267

関根 佳明 (SEKINE Yoshiaki)

日本電信電話株式会社 NTT 物性科学基礎研究所・機能物質科学研究部・研究主任

研究者番号: 70393783