

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月20日現在

機関番号：17201

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011~2012

課題番号：23740243

研究課題名(和文) ドープ制御したグラフェンにおける非占有電子状態と超高速電子緩和ダイナミクスの解明

研究課題名(英文) Unoccupied electronic state and ultra-fast electron dynamics on dope-controlled graphene

研究代表者

高橋 和敏 (TAKAHASHI KAZUTOSHI)

佐賀大学・シンクロトン光応用研究センター・准教授

研究者番号：30332183

研究成果の概要(和文)：

ドープ特性を制御して作製したエピタキシャルグラフェンと参照物質であるグラファイトについて、非占有電子状態のバンド構造と励起電子状態の超高速緩和ダイナミクスを、シンクロトン放射光による内殻・価電子帯光電子分光と、フェムト秒レーザーによる2光子光電子分光法により調べた。グラファイト上鏡像準位の電子寿命を波数分解で明らかにするとともに、1から3層のエピタキシャルグラフェンの π^* 状態の電子寿命を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：

Unoccupied electronic band structure and ultra-fast electron dynamics on graphite and epitaxial graphene grown on SiC have been studied by time- and angle-resolved photoemission and synchrotron radiation photoemission measurements. The momentum-resolved lifetime of IPS electrons on graphite and electron dynamics in π^* state of epitaxial graphene with the thickness between 1 and 3 MLs have been elucidated.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性I

キーワード：表面・界面、グラフェン、光電子分光、2光子光電子分光、放射光、レーザー

1. 研究開始当初の背景

1 原子層の sp^2 結合した炭素原子のシートであるグラフェンは、伝導帯と価電子帯のバンドがブリルアンゾーンのK点にて交差する円錐状の2次元バンド分散を持つことに起因して発現する特異な電子特性に対する物理学的興味に加え、高いキャリア移動度と機械的強度などを併せ持つことによる次世代電子デバイスへの応用に向けた期待などから、現在までに国内外において極めて活発な研究が行われている。グラフェンに対する従来の電子状態研究は、基板との化学結合状態や価電子帯のバンド分散およびドープ状態などの、いわゆる占有電子状態の静的特性のみであった。短パルスレーザーを励起光源

として用いる2光子光電子分光法は、レーザー励起で電子励起状態を作り、2番目のレーザー光による光電子放出を観測するポンブプローブ測定法である。これにより電子励起状態をフェムト秒の時間分解能で直接観測することが可能であり、シンクロトン放射光による内殻・価電子帯光電子分光と組み合わせることにより、ドープ制御したグラフェンにおける非占有電子状態と超高速電子緩和ダイナミクスの解明のために有効的な実験手法である。

2. 研究の目的

本課題は、ドープ特性を制御して作製したSiC上のエピタキシャルグラフェンと参照物

質であるグラファイトについて、これまでに直接的な知見が得られていない非占有電子状態のバンド構造と超高速緩和ダイナミクスについて、シンクロトン放射光による高エネルギー分解能の内殻・価電子帯光電子分光と組み合わせて得られる占有電子状態の知見と対応付けながら、フェムト秒レーザーを光源とする超高速時間分解2光子光電子分光法により直接的に知見を得ることを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 本課題の参照物質となるグラファイト(HOPG)について、角度分解・時間分解2光子光電子分光法により、非占有状態のバンド分散と励起電子状態の超高速緩和ダイナミクスを明らかにする。

(2) Ar 雰囲気下での熱分解(Si 原子の脱離速度制御)、原子状水素への曝露によるグラフェン-SiC 基板間の結合の切断(界面のSi 原子の水素終端)、およびアルカリ金属吸着による電子ドーピングの3点に着目して試料作製条件を系統的に変化させることにより多数の試料を作製する。これら試料に対する価電子帯バンド構造の測定およびAFMやSEM観測の結果をフィードバックさせながら、n型ドーピングを制御した1原子層から数原子層までの試料の作製方法を確立する。

(3) p型ドーピングを制御した1原子層から数原子層までのグラフェン試料について、放射光による高エネルギー分解能の内殻・価電子帯光電子分光から得られる占有電子状態の知見と対応付けながら、非占有状態のバンド分散と励起電子状態の超高速緩和ダイナミクスを明らかにする。

(4) n型ドーピングを制御した1原子層から数原子層までのグラフェン試料について、放射光による高エネルギー分解能の内殻・価電子帯光電子分光から得られる占有電子状態の知見と対応付けながら、非占有状態のバンド分散と励起電子状態の超高速緩和ダイナミクスを明らかにする。

4. 研究成果

(1) 本研究対象の参照試料であるグラファイト(HOPG)の角度分解多光子光電子分光実験から、鏡像準位のバンド分散と電子寿命の波数依存性を明らかにした。量子数 $n=1, 2$, および 3 に属する鏡像準位が有効質量がほぼ 1 の自由電子的なバンド分散を持つことを実験的に示すと同時に、励起光強度依存性から鏡像準位を介した多光子光電子放出過程の知見を得た。鏡像準位中の励起電子寿命を波数分解で明らかにし、 10fs 程度の寿命を持

ち、波数の2乗に比例する寿命幅の依存性があることを見いだした。

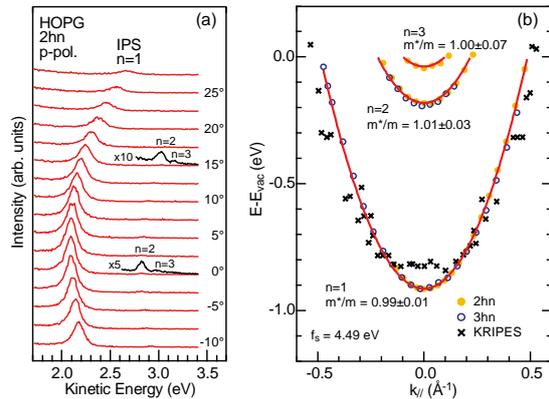


図1. グラファイト上鏡像準位のバンド分散。

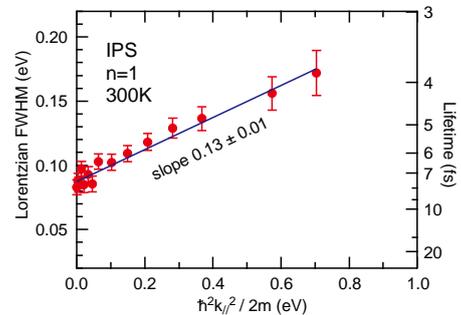


図2. 鏡像準位の電子寿命の波数依存性。

(2) SiC 上に作製した $1, 2, 3$, および 4 層以上のエピタキシャルグラフェンの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エネルギー固有値を決定し、面内バンド分散の有効質量はほぼ 1 であることを明らかにした。また、時間分解2光子光電子分光実験から π^* 状態に過渡的に励起された電子は $0.3\text{--}0.5\text{ps}$ 程度と数 ps 程度の2つの緩和成分で指数関数的に減少しており、遅い成分の寿命は、層数の減少やフェルミ準位への接近とともに長くなることを見いだした。

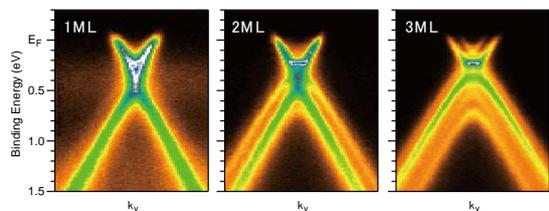


図3. エピタキシャルグラフェン(1~3ML)の占有バンド分散。

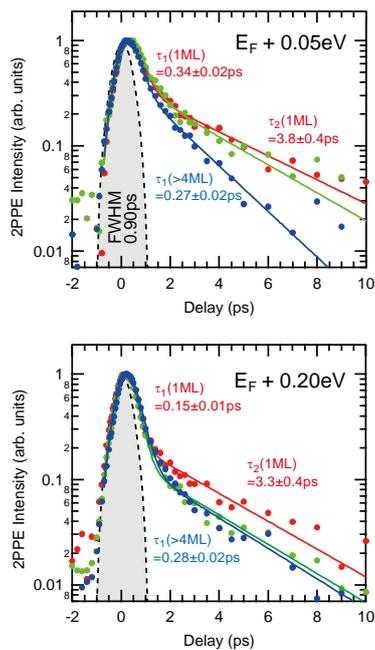


図4. SiC 上グラフェンの π^* 状態の電子寿命.

(3)n型ドーピングについては、試料の長時間安定性の問題などのために得られたデータから系統的知見を得るには至っていない。しかしながら、より多くの実験データの蓄積により包括的理解が得られると期待されるため、本課題の研究期間終了後も継続して実験を実施する必要がある。

(4)本研究の将来発展として、グラフェン上への2層Biの成長などによる磁気特性導入を念頭におき、Biナノ薄膜やAgナノ薄膜中の非占有量子化電子状態、BiAg表面合金の非占有ラッシュバ状態、金属吸着半導体表面について角度分解2光子光電子実験により知見を得た。

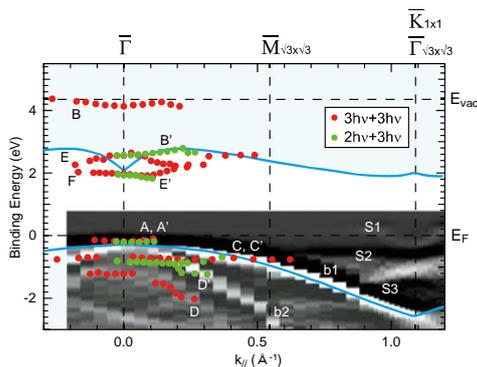


図5. Ag 吸着 Si(111)表面の占有・非占有バンド分散.

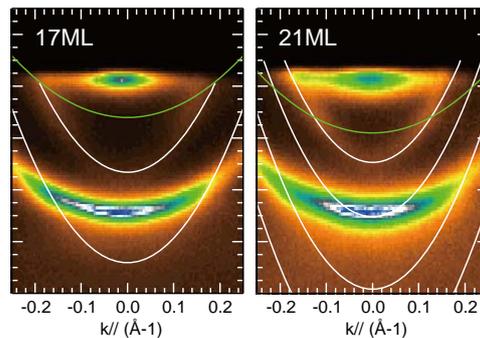


図6. Ag ナノ薄膜中の占有・非占有量子化電子状態のバンド分散.

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4件)

(1) K. Takahashi, K. Ishibashi, Y. Kurahashi, M. Imamura, J. Azuma, M. Kamada, Time-resolved two-photon photoemission study of silicon surface at initial stage of oxidation, *Appl. Surf. Sci.* **267**, 154 (2013). 査読有.
doi:10.1016/j.apsusc.2012.08.117

(2) M. Imamura, S. Fujimasa, K. Takahashi, I. Yamamoto, J. Azuma, M. Kamada, Electronic structures in unoccupied states of thin Bi film studied with two-photon photoemission spectroscopy, *Appl. Surf. Sci.* **267**, 66 (2013). 査読有.
doi:10.1016/j.apsusc.2012.07.002

(3) K. Takahashi, J. Azuma, and M. Kamada, Unoccupied band dispersion of Si(111): $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag surface studied by time- and angle-resolved two-photon photoemission spectroscopy, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **185**, 547 (2012). 査読有.
doi:10.1016/j.elspec.2012.11.012

(4) Kazutoshi Takahashi, Junpei Azuma, and Masao Kamada, Two-dimensional band dispersion and momentum-resolved lifetime of image-potential state on graphite studied by angle-resolved multi-photon photoemission spectroscopy, *Phys. Rev. B* **85**, 075325 (2012). 査読有.
doi:10.1103/PhysRevB.85.075325

[学会発表] (計7件)

(1) BiAg/Ag(111)表面の非占有電子状態, 今村真幸, 遠藤修平, 高橋和敏, 山本勇, 東純平, 鎌田雅夫, 日本物理学会 第68回年次大

会、東広島市、2013. 3. 26-29

(2) Si(111)上Agナノ薄膜の非占有量子化電子状態, 石橋一典, 高橋和敏, 今村真幸, 東純平, 山本勇, 鎌田雅夫, 日本物理学会 第68回年次大会、東広島市、2013. 3. 26-29

(3) SiC上エピタキシャルグラフェンの1光子及び2光子光電子分光法による研究, 穴見峻平、於保遂大、高橋和敏、今村真幸、山本勇、東純平、鎌田雅夫, 第26回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、名古屋市、2013. 1. 12-14

(4) Study of Quantum Well States in Bi Thin Film by Two-photon Photoemission Spectroscopy, M. Imamura, S. Fujimasa, K. Takahashi, I. Yamamoto, J. Azuma, M. Kamada, and H. Yasuda, The 12th International Conference on Electron Spectroscopy and Structure (ICES-12), September 16-21, 2012, Saint-Malo, France.

(5) Excited Electronic States on Epitaxial Graphene Studied by Two-photon Photoemission Spectroscopy, K. Takahashi, S. Anami, M. Imamura, I. Yamamoto, J. Azuma, and M. Kamada, The 12th International Conference on Electron Spectroscopy and Structure (ICES-12), September 16-21, 2012, Saint-Malo, France.

(6) SiC上エピタキシャルグラフェンの2光子光電子分光, 高橋和敏, 穴見峻平, 今村真幸, 東純平, 山本勇, 鎌田雅夫, 日本物理学会 第67回年次大会、西宮市、2012. 3. 24-27

(7) グラファイト上の鏡像準位の時間分解角度分解2光子光電子分光, 高橋和敏, 今村真幸, 東純平, 鎌田雅夫, 日本物理学会 2011年秋季大会、富山市、2011. 9. 21-24

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
出願年月日 :
国内外の別 :

○取得状況 (計0件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
取得年月日 :
国内外の別 :

[その他]
ホームページ等
<http://www.sl.c.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 ()

研究者番号 :

(3) 連携研究者 ()

研究者番号 :