

グラフェン - 金ナノ構造体の構築とキャリアダイナミクスの研究

関西学院大学大学院理工学研究科

化学専攻 玉井研究室 山田淳史

【序論】 グラフェンは sp^2 炭素が蜂の巣格子状に並んでできた二次元材料であり、通常の半導体とは異なるディラックポイント付近でエネルギー分散曲線が線形関係になるゼロギャップ半導体として知られている。またこの構造に基づく特異なグラフェンの電気・電子的、機械的または化学的な特徴が注目を集め、様々な分野で急速に研究が広がっている。特に室温における電子移動度は、従来デバイスに用いられている Si より 100 倍も高い $200,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を示しており¹⁾、このことから、これまでの半導体の限界を超える超高速トランジスタへの応用が期待されている。また、光学的な観点においては、グラフェンは可視-赤外領域にかけて透過率 98%を示す非常に透明度の高い物質であることが知られている。一方、多くの貴金属ナノ構造体は特定波長の光と局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) を起こし、その光を吸収する。その波長は金属の種類や形状に依存し、金ナノ構造体は可視から近赤外領域の光に対して大きな吸収特性を示すことが知られている。また、LSPR の光吸収により励起された電子をグラフェンデバイスで利用するという研究²⁾はいくつか行われているが、その際の電子の詳細な挙動は明らかにされていない。本研究では、LSPR の光学的性質を示す金ナノ構造体を電子線リソグラフィ (EBL) によりグラフェン上に構築し、過渡吸収分光測定によりグラフェンと金ナノ構造体間の電子移動メカニズムについて考察した。

【実験】 金ナノ構造体は真空蒸着法と EBL 法の二種の方法で準備した。真空蒸着法では真空蒸着器により SiO_2/Si 及びガラス基板上 CVD グラフェンに金を微量蒸着することで金ナノ構造体 (Graphene-Au) を構築した。ガラス基板のサンプルに対しては消失スペクトルを測定することで LSPR バンドの存在を確認した。

EBL 法では、前述の方法では困難であった構造体の形状、サイズの制御が可能となった。これらの表面構造を AFM または SEM 測定により観察した。サンプルのキャリアダイナミクスは励起光 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を用い、反射光学系を組み、近赤外過渡吸収分光測定により解析した。

【結果】 図 1 に真空蒸着法により作製したガラス基板上 Graphene-Au の消失スペクトルを示す。ブロードな LSPR バンドが ~700 nm 付近に観測され、グラフェン上の金ナノ構造体の存在が示唆された。一方、EBL 法により作製した Graphene-Au では SEM 像 (図 2) の解析からディスク径 60

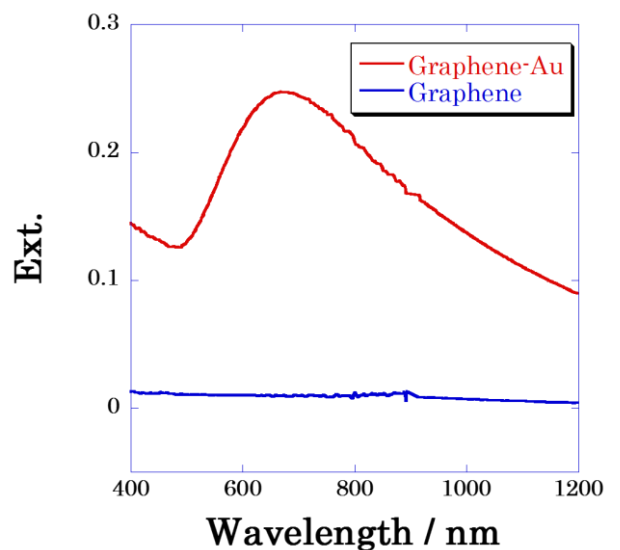


図 1 Graphene-Au (真空蒸着法) 及び Graphene の消失スペクトル

～200 nm, 構造体間距離 200 nm の構造体の存在が確認された。また, 構造体にはディスク径が小さくなる程, 金属のバリが残留することが分かった。過渡吸収分光測定の結果, 励起波長 800 nm では, 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 Graphene-Au において Graphene と同様のサブピコ秒程度で緩和するブロードなスペクトル ($300 \mu\text{J}/\text{cm}^2$) が観測された。また, 観測波長 1100 nm でのダイナミクス (図 3) を見ると, Graphene-Au において低励起光強度では Graphene と同等の速い緩和が観測され, 励起光強度が上がるにつれて遅い緩和成分が大きく観測された。金励起によって Graphene に電子移動し, 励起光強度が弱い時は電子移動が速いため Graphene と同様な速い緩和が観測されるが, 励起光強度が強い時には金ナノ構造体に多数の hot electron が生成し electron-phonon 緩和が遅くなることで長寿命成分が観測されたものと考えられる。解析の結果, Graphene-Au において金からグラフェンへの 1～3 ps 程度の電子移動が起こっていることが示唆された (励起光強度 $300 \sim 400 \mu\text{J}/\text{cm}^2$)。

EBL 法で作製した Graphene-Au についても過渡吸収測定を行ったところ, 低励起光強度では Graphene と同様のダイナミクスを示したが, 高励起光強度になると金由来の遅い緩和成分が確認できた。電子移動速度は $0.5 \sim 2.5 \text{ ps}$ (励起光強度 $500 \sim 600 \mu\text{J}/\text{cm}^2$) 程度であった。先行研究のグラフェン-金ナノ構造体系での光電流測定²⁾の結果と併せて考えて, 金からグラフェンへの電子移動が証明できた。

1) K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klim, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H. L. Stormer, *Solid State Commun.*, **146**, 2008, 351

2) Z. Fang, Y. Wang, Z. Riu, A. Schlather, P. M. Ajayan, F. H. M. Koppens, P. Nordlander, and N. J. Halas, *ACS Nano*, **611**, 2012, 10222-10228

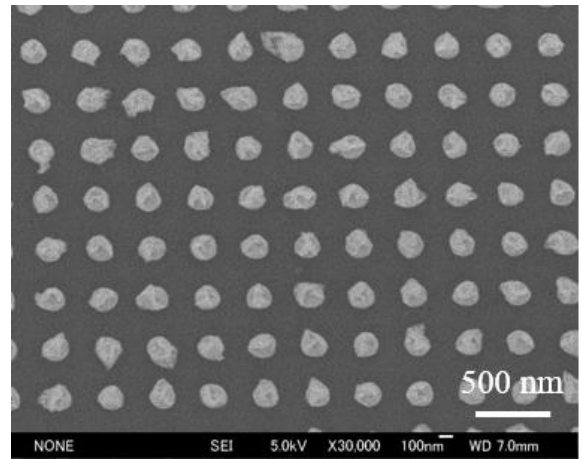


図 2 グラフェン上に作製した金ナノ構造体 (ディスク径 200 nm 程度)

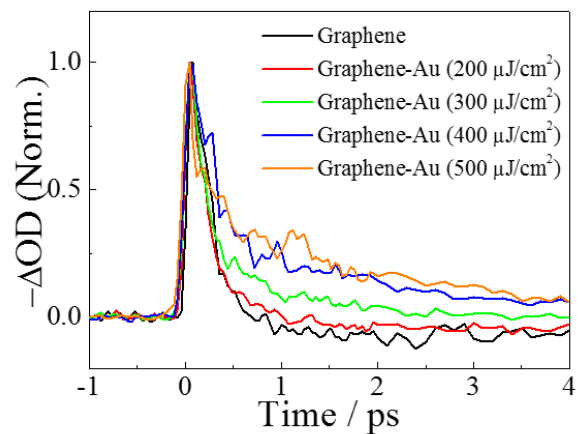


図 3 Graphene 及び Graphene-Au (真空蒸着法) の過渡吸収ダイナミクス