

## 金ナノ構造体-グラフェン系のフェムト秒近赤外過渡吸収分光 Femtosecond Near-IR transient absorption spectroscopy of gold nanostructure-graphene systems

関学大理工 ○飛川 慶治郎, 重政 英史, 久津間 保徳, 大谷 昇, 金子 忠昭, 玉井 尚登  
School of Science and Technology, Kwansei Gakuin University

○Keijiro Tobikawa, Hidefumi Shigemasa, Yasunori Kutsuma, Noboru Ohtani, Tadaaki Kaneko, Naoto Tamai  
E-mail: cvk70573@kwansei.ac.jp

【はじめに】グラフェンはその高い電気移動度から半導体に代わる新世代材料として注目されており、エレクトロニクスへの応用が期待されている。一方、プラズモンナノ材料として注目されている金ナノ微粒子の励起電子の緩和過程は数 100 fs 以内に electron-electron 散乱過程が起きた後、数 ps の electron-phonon 緩和を経て、数 100 ps の phonon-phonon 緩和が起こると考えられている。その特性の 1 つとして光誘起電子移動過程があり、金ナノ微粒子から酸化チタンへの 50 fs 以内という非常に速い電子移動も報告されている[1]。半導体の代わりにグラフェンを用いた場合、金ナノ微粒子のプラズモンダイナミクスはグラフェンによって影響を受けないとの報告もあるが[2]、溶液中で酸化グラフェンを還元したものをを用いた測定であり、接合および欠陥構造にあいまいさが残る。今回、欠陥構造が少ない 4H-SiC 上エピタキシャル成長グラフェン層と金ナノ構造体との相互作用を明らかにする目的で、4H-SiC 上グラフェン層に金を蒸着し、フェムト秒近赤外過渡吸収分光法によりキャリア緩和過程を評価したので報告する。

【実験】TaC 閉じ込め型るつぼを用いて on-axis 4H-SiC(000-1)Si 面を 2000 °C、10 分間加熱処理によりエピタキシャルグラフェン成長させた。作製したグラフェン層を、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。作製した SiC(0001)Si 面上グラフェン(以下 Graphene)および SiC 基板、高配向熱分解グラファイト(HOPG)基板上へ金を真空蒸着すると共に、200 °C で 80 分間加熱処理した。加熱後のサンプルの表面は原子間力顕微鏡(AFM)により評価した。キャリア緩和過程の評価には、励起光 800 nm のフェムト秒パルス、近赤外領域のフェムト秒白色光を用い、Graphene および HOPG、金蒸着した Graphene と HOPG、SiC(以下各々 Au-Graphene, Au-HOPG, Au-SiC)に対して過渡吸収分光測定を行った。

【結果】作製した Graphene は吸収分光から 1 層であると見積もられた。Fig.1 に空間分解ラマン分光結果を示す。ラマン 2D バンドの半値全幅マッピング像からも大部分が  $40 \text{ cm}^{-1}$  FWHM であることから 1 層であると見積もられた。AFM を用いてサンプル表面の評価を行い(Fig.2)、金の膜厚を 10 nm と見積もった。Au-Graphene の吸収分光の結果、可視から近赤外域に金のプラズモン吸収が見られ、吸光度の違いから Au-Graphene では主に金を励起しているものと考えられる。次に、過渡吸収分光測定を上記の 5 サンプルに対して行った。Au-Graphene の過渡吸収スペクトルは Graphene と同様なスペクトルが観測された。Fig. 3 に励起光強度  $480 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 、観測波長 1100 nm における Graphene と Au-Graphene の過渡吸収ダイナミクスを示した。この励起光強度では金の構造が壊れていないものと考えられる[4]。Graphene では 1 成分の指数関数で解析でき、時定数は 110 fs であった。Au-Graphene では 2 成分の指数関数でき、遅い緩和成分の時定数は 1 ps (75%) であった。Si 面 1 層グラフェンでは励起光強度依存性が見られないとされており[3]、今回の実験においてもそれが確認された。しかし、Au-Graphene の場合に励起光強度依存性が見られた。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に 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多数の hot electron が生成し electron-phonon 緩和が遅くなると共に電子移動も遅くなり、遅い緩和が観測されたものと考えられる。

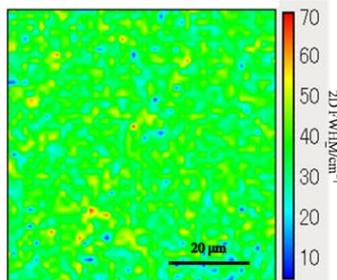


Fig.1 Raman 2D FWHM mapping image of monolayer graphene on 4H-SiC(0001) annealed at 2000 °C, 10min.

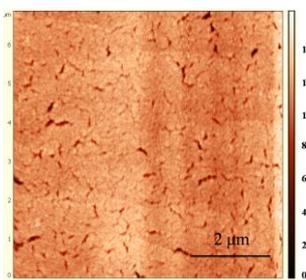


Fig.2 AFM image of Au-Graphene.

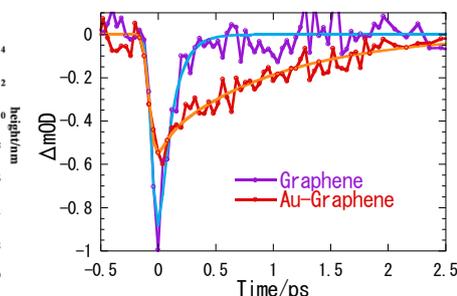


Fig.3 Transient Absorption dynamics excited at 800 nm ( $480 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ ) and probed at 1100 nm.

- [1] L. Du *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **113** (2009) 6454. [2] R. Muszynski *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 5263.  
[3] L. Huang *et al.*, *Surface Science* **605** (2011) 1657. [4] D. Werner *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **115** (2011) 8503.