## 多層グラフェンの広帯域吸収スペクトルにおける乱層積層効果

Turbostratic stacking effect in wide energy-range absorption spectra from multilayer graphene 阪大院工<sup>1</sup>, 阪大レーザー研<sup>2</sup> <sup>0</sup>菊堂裕己<sup>1</sup>, V. C. Agulto<sup>2</sup>, 中嶋誠<sup>2</sup>, 井ノ上泰輝<sup>1</sup>, 小林慶裕<sup>1</sup> Osaka Univ.<sup>1</sup>, Osaka Univ. ILE<sup>2</sup>, °Y. Kikudo<sup>1</sup>, V.C. Agulto<sup>2</sup>, M. Nakajima<sup>2</sup>, T. Inoue<sup>1</sup>, Y. Kobayashi<sup>1</sup>

## E-mail: kikudo@ap.eng.osaka-u.ac.jp

【はじめに】単層グラフェンは、線形分散の電子状態とそれに起因した非線形光学特性により、光デバイスへの応用が期待される[1]。しかし、単原子層厚のため信号強度が弱いことが課題である。信号強度増加のために多層化が有効であるが、通常のAB積層グラフェンにおいては電子状態が特異な線形分散から通常の放物線状の分散関係へと変化し、単層グラフェンの特長が失われる。そこで、本研究では、グラフェン層間の相互作用が弱く、単層グラフェンと同様の線形分散が維持される乱層構造グラフェンに着目した。その光学応用に向けた取り組みの端緒として、紫外域からTHz領域の広いエネルギー範囲で多層グラフェンの吸収スペクトルを測定し、吸収強度に対する乱層積層の効果を解析した結果を報告する。

【実験】乱層グラフェン薄膜は、酸化グラフェン(GO)を超高温で処理して作製した[2]。溶融石英基板上に GO分散液をスピンコート法で塗布し、塗布回数によりGO積層膜の膜厚を制御した。その後、超高温電気炉 で1300℃、1時間の還元・修復処理を行い試料とした。高温での加熱処理はエタノール雰囲気中で行った。 処理後の還元型酸化グラフェン(rGO)の構造・層数はラマン分光法(励起波長532nm)を用いて解析した。各 波長域における吸収スペクトルは、紫外可視分光法(測定範囲:250-1300nm)、FT-IR法(80-400cm<sup>-1</sup>, 400-4000cm<sup>-1</sup>)、THz-TDS法(0.05-2.5THz)を用いて測定した。

【結果】rGO積層膜の層数評価は、基板とGバンドの強度、及びグラフェンが1層あたり2.3%の光を吸収するという特性を利用した[1]。積層構造は2Dバンドの形状解析から、乱層積層であることを確認し[2]、様々な膜

厚の試料で紫外域からTHz領域までの 波長領域における吸収スペクトルを測(a) 定した。紫外~近赤外及びTHz領域の 結果をFig.1に示す。図中のrGO3, r GO5などの数字はGO塗布回数を示 し、膜厚に対応する。可視域~中赤外 域の範囲では周波数に依存せず均一 な吸収が観測された。これは、K点近傍 でバンド間遷移が起こり、線形分散によ



でバンド間遷移が起こり、線形分散によ Fig. 1 Absorption spectra observed from multilayer turbostratic graphene り励起エネルギーに対応した一定の吸収が in the range of (a)UV-NIR, (b)THz

起こることを示す。一方、紫外域である270nm 付近では、特徴的な吸収ピークが観測された。エネルギーの高い 紫外域ではK点から離れ、線形分散から外れるM点付近でπ-π\* 吸収が起こる結果である。THz域の透過スペクトルでは、Fig.1(b) のように顕著なフリンジパターンが観測された。これは、試料内で 多重反射が起こり、試料の透過光と試料内の反射光が干渉した 結果である。観測した各波長領域での吸光度のグラフェン膜厚依 存性をまとめてFig.2に示す(赤・青色の帯状のマークは傾向を示 すためのアイガイド)。吸光度は、可視域からTHz領域までの幅 広いエネルギー範囲で試料のグラフェン層数に比例している (Fig.2の赤帯)。紫外域でも吸光度は層数に比例するが、電子 遷移が線形分散から外れるM点付近での吸収のため可視~



Fig.2 Relationship between the number of graphene layers and absorbance evaluated at energies [eV] of UV:4.51, Vis:2.23, NIR:1.03, MIR:3.72×10<sup>-1</sup>, FIR:1.00×10<sup>-2</sup>, THz:6.62×10<sup>-4</sup>)

THz領域とは違った傾きとなる(Fig.2の青帯)。以上の結果は、乱層グラフェンでは、多層化しても1層あたりの吸光度は一定値で維持されていることを示し、広帯域光学材料としての優位性が明らかとなった。

謝辞:本研究の一部は科研費、阪大フォトニクスセンター、岡山大学仁科勇太研究教授の助成により実施した。 [1] K. Fai et al., Phys. Rev. Lett. **101**(2008) 196405. [2] R.Negishi et al., Sci. Rep. **6**(2016) 28936.