

フェムト秒域時間分解光電子分光法と三温度モデル解析によるグラフェンの超高速キャリアダイナミクスの研究

染谷隆史^A、吹留博一^B、渡邊浩^A、山本貴士^A、岡田大^A、鈴木博人^C、飯盛拓嗣^A、石井順久^A、金井輝人^A、田島圭佑^B、Baojie Feng^A、山本達^A、板谷治郎^A、小森文夫^A、岡崎浩三^A、辛埴^A、松田巖^A

東京大学 物性研究所^A
東北大学 電気通信研究所^B
東京大学 理学系研究科 物理学専攻^C

Study of Ultrafast Carrier Dynamics in Graphene with Femtosecond Time-resolved Photoemission Spectroscopy and Three-temperature Model Analysis

T. Someya^A, H. Fukidome^B, H. Watanabe^A, T. Yamamoto^A, M. Okada^A, H. Suzuki^C, T. Iimori^A, N. Ishii^A, T. Kanai^A, K. Tashima^B, B. Feng^A, S. Yamamoto^A, J. Itatani^A, F. Komori^A, K. Okazaki^A, S. Shin^A and I. Matsuda^A

Institutet for Solid State Physics, The University of Tokyo^A
Research Institute of Electrical Communication, Tohoku University^B
Department of Physics, School of Science, The University of Tokyo^C

We performed femtosecond time- and angle-resolved photoemission spectroscopy on graphene grown on a SiC(000 $\bar{1}$) C-terminated surface for which intrinsic carrier mobility exceeded 100,000 cm² V⁻¹ s⁻¹. By direct observation of the photo-excited carriers in energy, momentum and temporal spaces, we successfully extracted the transient variation of the electron temperature. The observed transient and phenomenological model analysis based on three-temperature model revealed that in such a high mobility graphene, carrier dynamics is dominantly governed by electron-optical phonon scatterings and the contributions from disorder-mediated electron-acoustic phonon scatterings, so-called supercollisions, are negligibly small. Knowing that supercollisions restrict the capabilities of graphene-based optoelectronic devices, our results provide a clear guideline for improving their performances.

1. はじめに

グラフェンは二次元蜂の巣構造からなる単層物質であり、広域光吸収特性、高キャリア移動度、超高速光応答性などの優れた電子・光物性を有することから、物性物理学における基礎研究にとどまらず、光電子工学デバイス等への有望な材料として世界中で盛んに研究が進められている。それらの特異な物性は、ディラックコーンと呼ばれる線型バンド分散を組む質量ゼロのディラック電子に起因し、そのディラック電子系のキャリアダイナミクスを理解することが、グラフェンをベースとしたデバイス応用において重要となってくる¹⁾。

しかしながら、光照射により生成される光励起キャリアのダイナミクスは、通常フェムト秒という非常に速い時間領域で進行し、尚且つ静的な量子力学や統計力学が破綻する“非平衡な現象”であるため、グラフェンのキャリアダイナミクスに関しては、未だにわかつ

ていないことが数多くある。そこで我々は、エネルギー・運動量・時間領域においてキャリアダイナミクスの直接観測が可能な、時間角度分解光電子分光法 (time- and angle- resolved photoemission spectroscopy, trARPES)を用いることにより、グラフェンの超高速キャリアダイナミクスの解明を試みた。さらに、得られた実験結果を現象論的な三温度モデルで解析することにより、光励起キャリアとフォノンの相互作用に関する詳細な知見、およびデバイスパフォーマンス低下の原因である supercollision の影響の評価を行ったので、本論文ではそれらの詳細について説明する。

2. 試料と実験方法

試料には東北大学電気通信研究所末光・吹留研究室により作成された SiC(000 $\bar{1}$)基板上のエピタキシャルグラフェンを用いた。時間分解測定の前に He 放電管を用いた角度分解光電子測定を行い、ディラックバン

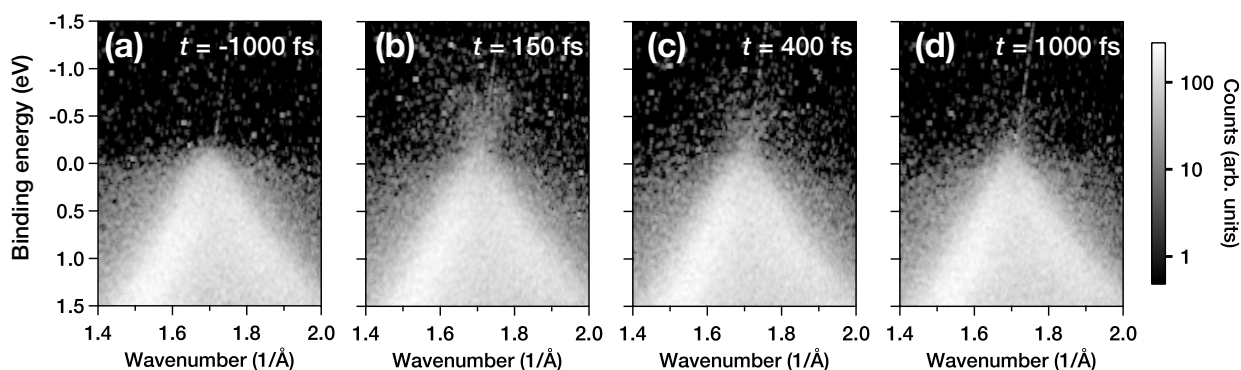


Figure 1: 各遅延時間 t におけるグラフェンの trARPES スペクトル。(a) $t = -1000$ fs、(b) 150 fs、(c) 400 fs、(d) 1000 fs での \bar{K} 点 ($\bar{\Gamma}$ - \bar{K} - \bar{M} 方向) におけるバンド分散。

ドの本数とフェルミ準位の位置から、本測定で用いたグラフェン試料は Bernal 積層した三層グラフェンであり、基板からのキャリアドープはないことを確認した。また、本試料と同じ条件で作成されたグラフェンを用いた top-gated FET の輸送測定結果から、キャリア移動度は $\sim 100,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と見積もられた。

trARPES 測定は東京大学物性研究所附属極限コヒーレント光科学センターが所有する高次高調波ビームライン^{2,3)}にて行われた。光源の Ti:Sapphire レーザーシステムからは、基本波 1.55 eV またはその二倍波の 3.1 eV の光が、パルス幅 90 fs、繰り返し周波数 1 kHz で発信される。光源から導かれたレーザー光は中穴空きミラーによりポンプ光とプローブ光に分岐する。プローブ光はガスセル内の希ガス原子との非線形相互作用により高次高調波変換された後、単色化され測定槽にてポンプ光と合流する。ポンプ光ラインにはプローブ光との時間差を生成するためのディレイステージが設置されており、ステージを掃引しながら光電子分光測定を行うことで、時間分解測定を行うことができる。本測定では、ポンプ光として 3.1 eV、プローブ光として 27.9 eV の高調波を使用した。また、ポンプ光強度は $\sim 800 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ に設定し、測定は室温で行った。

3. 実験結果と三温度モデルによる解析

trARPES 実験によって測定された、ブリルアンゾーン \bar{K} 点近傍におけるグラフェンのバンド分散の時間変化を Fig.1 に示す。遅延時間 $t < 0$ fs の平衡状態領域ではディラックコーンと呼ばれる円錐状のバンド分散をちょうどその頂点 (ディラック点) まで電子が占有している様子が見られる (Fig.1(a))。その後、ポンプ照射

射 ($t > 0$ fs) による光励起過程を経て、電子はフェルミ準位より上の非占有領域に励起されるが、そのキャリア分布は時間の経過とともに平衡状態のキャリア分布へ緩和していく (Fig.1(b-d))。さて、このようなキャリア分布の緩和ダイナミクスを議論する際は、キャリア分布の変化を直接議論するよりも、キャリア分布を Fermi-Dirac 分布での電子温度に置き換えて定量化し、その時間発展を考えるほうが便利である。Figure 2(a) に Fermi-Dirac 分布でのフィッティングにより見積もられた電子温度の時間変化を示す。

電子温度はポンプ照射後約 100 fs で 1600 K に達

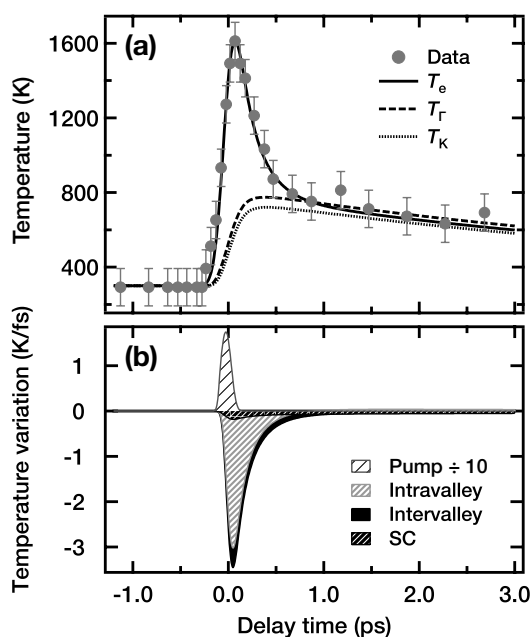


Figure 2: (a) 電子温度の時間変化とレート方程式によるフィッティング結果。(b) 式(4)の各項比較。

し、その後急速に緩和していく。しかし、500 fs を境に電子温度の緩和が停滞していく様子が観測された。これらの速い緩和と遅い緩和の起源を調べるため、我々は三温度モデルに基づいたレート方程式を組み立て、電子温度緩和の定量的解析を試みた。これまでに報告されている先行研究によると、数百フェムト秒の時間領域で進行するキャリアの緩和は光学フォノンとの散乱によるものである⁴⁾。特にディラック点近傍の電子は、バレー内散乱に対応する Γ 点の LO/TO モード (E_{2g} モード、 $\hbar\omega_{\Gamma} = 196$ meV) と、バレー間散乱に対応する \bar{K} (\bar{K}') 点の TO モード (A_1' モード、 $\hbar\omega_K = 160$ meV) の光学フォノンと強く相互作用することが知られており、単位時間・単位面積あたりの光学フォノン放出・吸収レート (R_q, G_q) は以下の式で与えられる⁵⁾。

$$R_q = \frac{9}{2} \left(\frac{\partial t}{\partial b} \right)^2 \frac{1}{\pi \rho \omega_q \hbar^4 v_F^4} \int_{-\infty}^{\infty} dE |E| |E - \hbar\omega_q| \times f(E, T_e) (1 - f(E - \hbar\omega_q, T_e)) (1 + n_q), \quad (1)$$

$$G_q = \frac{9}{2} \left(\frac{\partial t}{\partial b} \right)^2 \frac{1}{\pi \rho \omega_q \hbar^4 v_F^4} \int_{-\infty}^{\infty} dE |E| |E + \hbar\omega_q| \times f(E, T_e) (1 - f(E + \hbar\omega_q, T_e)) n_q, \quad (2)$$

モードラベル q ($=\Gamma$ or K) は Γ 点もしくは \bar{K} (\bar{K}') 点フォノンの振動モードを表す。ここで、 $f(E, T_e)$ は Fermi-Dirac 分布関数、 $v_F = 1 \times 10^6$ m/s はフェルミ速度、 $\rho = 7.6 \times 10^{-7}$ kg/m² は密度、 ω_q, n_q は各フォノンモードでの角振動数およびフォノン温度 T_q での占有数 (Bose-Einstein 分布関数) をそれぞれ示す。また、先行研究の結果から $(\partial t / \partial b)$ の値として 45 eV/nm を用いた⁵⁾。

一方で、近年、J. C. Song らはグラフェン内の光励起キャリアの緩和ダイナミクスに関する理論的考察を行い、格子欠陥を介したキャリア-音響フォノン散乱により、大きなエネルギー損失が起こることを示した⁶⁾。所謂 supercollision(SC) と呼ばれるこの三体衝突によるエネルギー損失率 Δ_{SC} は、特にキャリアドープのないグラフェンにおいては次式で表される^{6,7)}。

$$\Delta_{SC} = 1.4 \times 10^{15} \times \frac{D^2}{\mu} (T_e^3 - T_0^3) \quad (3)$$

ここで、 $D = 10 \sim 30$ eV は変形ポテンシャル⁸⁾、 $\mu = 100,000$ cm² V⁻¹ s⁻¹ は試料の真性キャリア移動度を表す。

以上を踏まえ、我々は電子格子相互作用と SC の両者によるエネルギー緩和を考慮した、包括的な三温度モデルに従うレート方程式を以下のように組み立てた。

$$\frac{dT_e}{dt} = \frac{G}{C_e} - \frac{R_{\Gamma}^{\text{Net}} \hbar\omega_{\Gamma}}{C_e} - \frac{R_{\bar{K}}^{\text{Net}} \hbar\omega_{\bar{K}}}{C_e} - \frac{\Delta_{SC}}{C_e}, \quad (4)$$

$$\frac{dn_{\Gamma}}{dt} = \frac{R_{\Gamma}^{\text{Net}}}{M} - \frac{n_{\Gamma} - n_{\Gamma}^0}{\tau}, \quad (5)$$

$$\frac{dn_{\bar{K}}}{dt} = \frac{R_{\bar{K}}^{\text{Net}}}{M} - \frac{n_{\bar{K}} - n_{\bar{K}}^0}{\tau}. \quad (6)$$

ここで、 R_q^{Net} は正味のフォノン放出レート ($R_q^{\text{Net}} = R_q - G_q$)、 G はポンプ光からのエネルギー流入、 $C_e = \alpha T_e^2$ は α を比例定数とした電子比熱、 M は電子格子散乱に寄与する単位面積あたりのフォノンモード数、 τ は平衡状態のフォノン占有数 n_q^0 に緩和するまでの時定数を表す⁹⁾。本論文のレート方程式では G, α, M, τ をフィッティングパラメータとして用いた。

式(4~6)によるフィッティング結果を Figure 2(a) に実線と点線で示す。式(5,6)の $n_{\Gamma}, n_{\bar{K}}$ は Bose-Einstein 分布関数の関係式より格子温度 ($T_{\Gamma}, T_{\bar{K}}$) に変換して示した。緩和初期 ($0 \text{ fs} < t < 500 \text{ fs}$) においては、ポンプ光照射による電子温度の上昇と、それに引きずられるような格子温度の上昇が見られる。また、 $t > 500 \text{ fs}$ では電子温度と格子温度が一致し、緩和が遅くなることがわかる。これは電子系と格子系の熱平衡により、正味のフォノン放出レート R_q^{Net} がゼロになったことに対応する (すなわち式(4~6)の内、 R_q^{Net} を含む緩和チャンネルがストップする)。その後は時定数 τ で光励起される前の平衡状態へ緩和していく。したがって、実験で観測された速い緩和と遅い緩和は、このように電子系と格子系の超高速熱平衡化過程として説明できる。

さらに緩和の詳細を定量的に評価するために、式(4)のそれぞれの項によるエネルギー利得/損失率の時間発展を調べた。Figure 2(b) に式(4)の各項による温度上昇/下降率の時間発展を示す。式(4)中の符号からわかるように、第一項 (ポンプ光) のみが電子温度の上昇に寄与し、第二項 (バレー内散乱)、第三項 (バレー間散乱)、第四項 (SC) は電子温度の冷却に寄与する。また、Fig.2(b)の項別比較から、電子温度の冷却には第二・三項の光学フォノン散乱が大きく寄与していることがわかる。一方、第四項の SC は報告されている変形ポテンシャルの範囲内 ($D = 10 - 30$ eV) において、電子温度冷却には約 1~9 % と無視できる程の寄与しか示さないことがわかった。これは、デバイスパフォーマンス低下に関わるとされてきた SC の影響を、グラフェンの高品質化 ($\mu \sim 100,000$ cm² V⁻¹ s⁻¹) によって排除できたことを意味する。

以上のように、本研究のグラフェン試料におけるキャリアダイナミクスは、電子と光学フォノンの散乱過程で説明できることがわかった。電子-光学フォノ

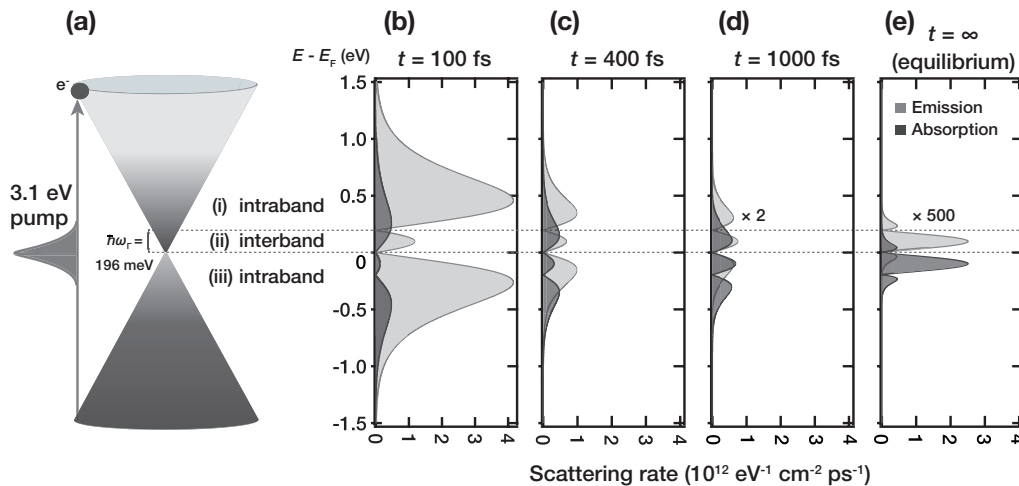


Figure 3: (a) デイラックバンド内における光励起キャリア分布（濃：電子、淡：ホール）と Γ 点フォノンによる散乱過程の模式図。散乱電子の初期エネルギー位置によって(i, iii) バンド内散乱と(ii) バンド間散乱に分類できる。(b) $t = 100$ fs、(c) 400 fs、(d) 1000 fs、(e) 平衡状態における光学フォノンの放出・吸収レートのエネルギー依存性。それぞれ式(1)、(2)の被積分関数に各遅延時間での T_e 、 n_T を代入して計算した。

ン散乱をより詳細に理解するため、光学フォノンの放出、および吸収率をエネルギーの関数として計算した結果を Figure 3 に示す。Fig.3(b-e)の縦軸はフェルミ準位からのエネルギー、横軸は単位時間・単位面積あたりの光学フォノンの放出（吸収）レートを示す。つまり、どのエネルギー帯で散乱が起こっているかを表している。Fig.3(b)のように、 $t = 100$ fsでは光学フォノンの放出レートが吸収レートを上回っているが、時間の経過とともにそれぞれのレートは近づき(Fig.3(c))、ついには放出と吸収のレートが等しくなる(Fig.3(d))。したがって、上述したように、正味の光学フォノン放出レート R^{net}_T はゼロ、すなわち電子系から格子系へのエネルギー流入はなくなる。これが、電子温度緩和の停滞（ボトルネック）の起源である。一方で、同じデイラック電子系を有するトポロジカル絶縁体では、デイラック点近傍の状態密度がほぼゼロになることで緩和が停滞する、デイラック点のボトルネックが観測されている¹⁰⁾。しかし、本研究においては、このようなボトルネック効果の影響は極めて小さいと推測される。何故なら、デイラック点のボトルネック効果は、Fig.3(e)に示した平衡状態の場合のように、キャリアがデイラック点を跨ぐような散乱（バンド間散乱）が支配的となったときに起きると考えられるためである。すなわち、デイラック点近傍での小さな状態密度のために、キャリアが Fig.3(a)の模式図で示されるような円錐バンドの頂点に溜まっている場合に相当する。これに対し、本研究の場合には Fig.3(d)に示されるように、 $t > 500$ fsの遅い緩和領域においても、バンド間・バンド内散乱の両者が起こっていることがわかる。したがって本研究に

おいては、電子系と格子系の熱平衡化による緩和の停滞が先に起こると考えられる。ただし、これは本研究のような強励起下($\sim 800 \mu\text{J}/\text{cm}^2$)の場合であり、これより弱励起下においてはデイラック点のボトルネック効果と電子格子熱平衡のボトルネック効果の両者が競合した緩和が進行すると予想される。

4. まとめ

時間分解光電子分光法によりグラフェンの光励起キャリア緩和過程を、エネルギー・運動量・時間領域において直接観測することに成功した。また、得られた光励起キャリアの緩和ダイナミクスの詳細を調べるため、光学フォノン散乱だけでなく、欠陥散乱まで取り入れた包括的な緩和モデル（三温度モデル）を構築した。この三温度モデルに基づくレート方程式を解くことにより、電子格子散乱の詳細や、欠陥散乱の影響を定量的に説明することに成功した。

文 献

- 1) T. Someya *et al.*, Appl. Phys. Lett. **104**, 161103 (2014).
- 2) K. Ishizaka *et al.*, Phys. Rev. B **83**, 081104 (2011).
- 3) 染谷隆史 他, 表面科学 **36**, 418 (2015).
- 4) H. Wang *et al.*, Appl. Phys. Lett. **96**, 081917 (2010).
- 5) F. Rana *et al.*, Phys. Rev B **79**, 115447 (2009).
- 6) J. C. Song *et al.*, Phys. Rev. Lett. **109**, 106602 (2012).
- 7) A. Betz *et al.*, Nature Phys. **9**, 109 (2013).
- 8) M. Graham *et al.*, Nature Phys. **9**, 103 (2013).
- 9) K. -C. Lin *et al.*, Phys. Rev. B **91**, 125440 (2015).
- 10) S. Zhu *et al.*, Sci. Rep. **5**, 13213 (2015).