

東京大学 大学院新領域創成科学研究科
基盤科学研究系物質系専攻

平成 27 年度
修士論文

グラフェンとトポロジカル絶縁体におけるキャリア
ダイナミクスの超高速赤外発光分光による研究

2016 年 1 月 21 日提出
指導教員: 末元 徹 教授

前澤 俊哉

目次

第 1 章	序論	1
第 2 章	グラフェンの物理	3
2.1	グラフェンにおける電子状態	3
2.2	グラフェンのデバイス応用	4
2.3	グラフェンにおけるキャリアダイナミクス	4
2.4	グラフェンにおけるフェルミエネルギーの変調	6
第 3 章	トポロジカル絶縁体の物理	9
3.1	トポロジカル絶縁体における電子状態	9
3.2	トポロジカル絶縁体のデバイス応用	10
3.3	トポロジカル絶縁体におけるキャリアダイナミクス	11
第 4 章	アップコンバージョン法による時間分解発光分光	13
4.1	アップコンバージョン法の原理	13
4.2	アップコンバージョン法による測定装置	14
4.3	アップコンバージョン法による測定装置の評価	16
4.3.1	時間分解能の評価	16
4.3.2	スポット径の評価	16
4.3.3	分光感度特性の評価	17
第 5 章	グラフェンの超高速発光	21
5.1	試料の情報	21
5.2	試料の配置	22
5.3	時間分解発光測定の結果と考察	23
5.3.1	発光強度の増強	23
5.3.2	発光波形	25
5.3.3	発光スペクトルの時間変化	25
5.3.4	フェルミエネルギーの効果	25

5.4	レート方程式モデル	30
5.4.1	バンド構造のモデル	30
5.4.2	キャリアダイナミクスのモデル	31
5.5	レート方程式モデルに基づく計算と考察	33
5.5.1	発光波形	34
5.5.2	発光スペクトルの時間変化	34
5.5.3	フェルミエネルギーの効果	34
5.5.4	電子温度の時間変化	36
第 6 章	グラフェン電界効果トランジスタの超高速発光	39
6.1	試料の情報	39
6.2	試料の配置	39
6.3	時間分解発光測定の結果と考察	40
6.3.1	フェルミエネルギーの変調	41
6.3.2	発光波形	43
6.3.3	フェルミエネルギーの効果	43
6.4	レート方程式モデルに基づく計算と考察	46
6.4.1	発光波形	46
6.4.2	フェルミエネルギーの効果	46
6.4.3	電子温度の時間変化	48
第 7 章	トポロジカル絶縁体の超高速発光	51
7.1	試料の情報	51
7.2	時間分解発光測定の結果と考察	51
7.2.1	発光波形	52
7.2.2	発光スペクトルの時間変化	54
7.2.3	発光の由来	55
7.3	レート方程式モデル	56
7.3.1	バンド構造のモデル	56
7.3.2	キャリアダイナミクスのモデル	57
7.4	レート方程式モデルに基づく計算と考察	60
7.4.1	発光波形	60
7.4.2	発光スペクトルの時間変化	61
7.4.3	電子温度の時間変化	63
7.4.4	バルク-表面電子移動の効果	64
第 8 章	結論	67

目次	iii
参考文献	71
謝辞	74

第1章

序論

近年、ディラックコーンと呼ばれるバンド構造を持つ物質の研究が盛んに行われている。ディラックコーンは、線形な分散関係を持つ円錐状の二つのバンドが互いの頂点で接したギャップレスなバンドである。ディラックコーンでは、キャリアが高い移動度を持つ上、赤外領域からテラヘルツ領域にわたる低フォトンエネルギー領域での光学遷移が生じる。これらの特性を活かし、ディラックコーンを持つ物質のエレクトロニクスデバイスやオプトエレクトロニクスデバイスへの応用が期待される。

デバイスへの応用に向けて物質における励起状態を理解するためには、物質におけるキャリアダイナミクスの研究が重要である。物質におけるキャリアダイナミクスは一般にフェムト秒あるいはピコ秒の時間オーダーを持つ非常に高速な現象であるため、過渡反射分光や過渡吸収分光、時間分解角度分解光電子分光、時間分解発光分光といったフェムト秒パルスレーザーを用いた時間分解分光により研究が行われている。時間分解発光分光では、原理上バンド端から励起パルス光のフォトンエネルギーにわたる幅広いエネルギー領域でキャリアの過渡的な分布を観測できる上、大気雰囲気下でも測定を行える。特にアップコンバージョン法では、時間分解発光分光による測定手法のうち最も高い時間分解能を達成できる上、赤外領域での発光に対して高い分光感度を持つ。したがって、アップコンバージョン法による時間分解発光分光は、ディラックコーンを持つ物質におけるキャリアダイナミクスの研究手法として有用であると考えられる。

本研究では、ディラックコーンを持つ物質の代表である、グラフェンと三次元トポロジカル絶縁体を研究対象とした。グラフェンは、炭素原子が六角格子状に並んだ膜状の物質である。グラフェンにおけるフェルミ準位付近のバンドは、ディラックコーンとして近似される。また、三次元トポロジカル絶縁体は、バルクが絶縁体状態をとる一方で、表面はバルク電子波動関数の非自明なトポロジーに基づく金属状態をとる物質である。三次元トポロジカル絶縁体の表面状態は、バルク伝導バンドとバルク価電子バンド間に位置する、スピン偏極したディラックコーンとして近似される。アップコンバージョン法による時間分解発光分光を研究手法とし、グラフェンと三次元トポロジカル絶縁体におけるキャリアの過渡的な分布を観測した。

本論文の構成を以下に述べる。第二章と第三章では、それぞれグラフェンと三次元トポロジカル絶縁体における研究背景を概観する。第四章では、アップコンバージョン法による時間分解発光分光について説明する。第五章では、グラフェンにおける実験結果と考察について述べる。第六章では、第五章を発展させ、グラフェン電界効果トランジスタにおける実験結果と考察について述べる。第七章では、三次元トポロジカル絶縁体における実験結果と考察について述べる。第八章では、結論と今後の展望について総括する。なお、本論文は、以下の論文の内容を含む。

S. Maezawa, H. Watanabe, M. Takeda, K. Kuroda, T. Someya, I. Matsuda and T. Suemoto, “Optically detecting the edge-state of a three-dimensional topological insulator under ambient conditions by ultrafast infrared photoluminescence spectroscopy”, *Sci. Rep.* **5**, 16443 (2015).

第 2 章

グラフェンの物理

2.1 グラフェンにおける電子状態

近年、グラフェンの研究が盛んに行われている [1, 2]。グラフェンは、C 原子が六角格子状に並んだ膜状の物質である。グラフェンの結晶構造を図 2.1(a) に示す [1]。C 原子は $2s$ 軌道と面内方向の $2p_x$ 軌道および $2p_y$ 軌道からなる sp^2 混成軌道により隣接する C 原子と強く結合する。一方、C 原子は面外方向の $2p_z$ 軌道により隣接する C 原子と弱く結合する。 $2p_z$ 軌道に属する電子は隣接する C 原子間を自由に移動できる。 $2p_z$ 軌道による C 原子同士の弱い結合に基づく結合性バンドを π バンドと呼び、反結合性バンドを π^* バンドと呼ぶ。なお、多層グラフェンは、単層グラフェン同士が $2p_z$ 軌道に基づくファンデルワールス力により弱く結合することで形成される。

グラフェンにおけるブリルアンゾーンを図 2.1(b) に示す [1]。また、グラフェンにおける K 点周辺のバンド構造を図 2.1(c) に示す [3]。グラフェンにおける K 点周辺のバンドは π バンドと π^* バンドからなり、フェルミ準位付近のエネルギー領域において、線形な分散関係を持つ円錐状の二つのバンドが互いの頂点で接したギャップレスなバンドとして近似される。このようなバンドをディラックコーンと呼び、接点をディラック点と呼ぶ。グラフェンにおける K 点周辺のバンドは、チタンサファイアレーザーから出力されたパルス光のフォトンエネルギーのエネルギー領域において、ディラックコーンとして十分近似できる。なお、 K' 点周辺のバンドについて K 点周辺のバンドと同様の議論が成り立つ。グラフェンにおけるディラックコーンでは、スピン状態が縮退している。ディラックコーンにおける分散関係は以下のように表される。

$$E(k) = \pm \hbar v_F k \quad (2.1)$$

なお、 E はエネルギー、 \hbar はディラック定数、 v_F はフェルミ速度、 k は波数を表す。ディラックコーンにおける分散関係は、相対論的量子力学に従う自由粒子におけるエネルギーと運動量の関係式において自由粒子の質量を 0 とした場合に対応する。したがって、ディラックコーンにおけるキャリアは有効質量 0 の相対論的粒子として振る舞う。

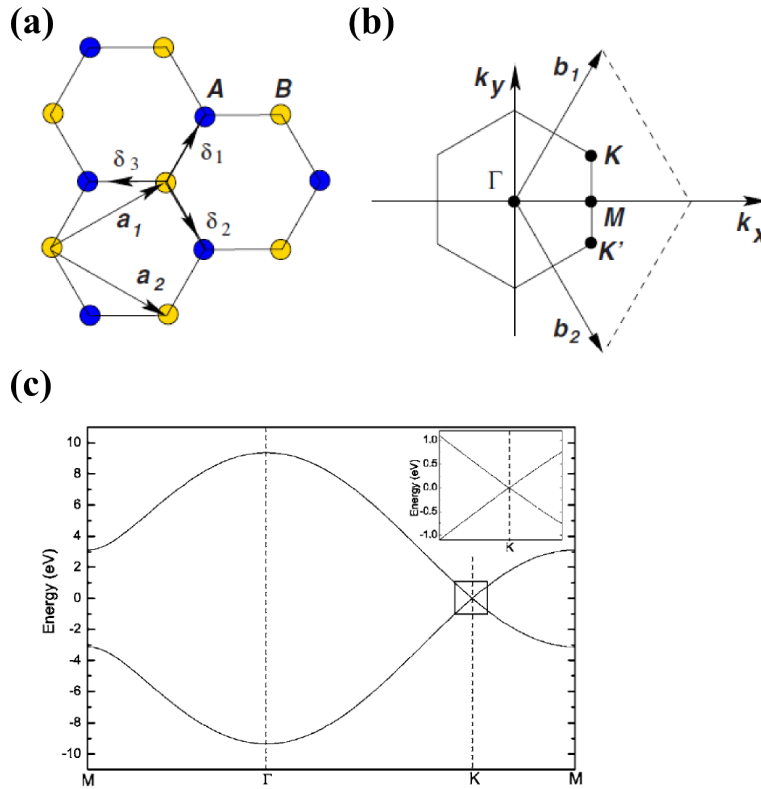


図 2.1 (a) グラフェンの結晶構造 [1]。 (b) グラフェンにおけるブリルアンゾーン [1]。
 (c) グラフェンにおける K 点周辺のバンド構造 [3]。挿入図は K 点周辺の拡大図を表す。

2.2 グラフェンのデバイス応用

グラフェンにおけるディラックコーンでは、キャリアの有効質量が 0 である上、不純物によるキャリアの後方散乱がキャリア波動関数の幾何学的位相に基づく干渉効果により抑制されるため [4]、キャリアが高い移動度を持つ。この特性を活かし、グラフェンのエレクトロニクスデバイスへの応用が期待される [5]。また、グラフェンにおけるディラックコーンでは、ディラックコーンがギャップレスであるため、赤外領域からテラヘルツ領域にわたる低フォトンエネルギー領域での光学遷移が生じる。この特性を活かし、グラフェンのオプトエレクトロニクスデバイスへの応用が期待される [6]。

2.3 グラフェンにおけるキャリアダイナミクス

デバイスへの応用に向けて、グラフェンにおけるキャリアダイナミクスの研究がフェムト秒パルスレーザーを用いた時間分解分光により盛んに行われている。グラフェンにおける典型的なキャリアダイナミクスを図 2.2(a)–(f) に示す [7]。なお、励起パルス光の光源がチタンサファイアレーザーであると仮定する。まず、図 2.2(a) に示すように電子が光励起され、

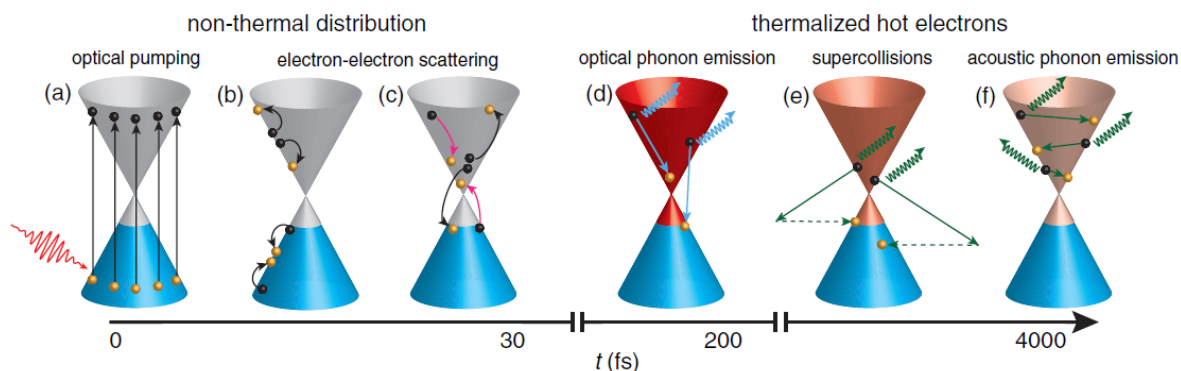


図 2.2 グラフェンにおける典型的なキャリアダイナミクス [7]。黒色の丸印と黄色の丸印はそれぞれ電子と正孔を表す。(a) 電子の光励起。(b) ディラックコーンの上側あるいは下側のバンド内での電子-電子散乱。(c) ディラックコーンの上側と下側のバンド間での電子-電子散乱。黒色の矢印と紫色の矢印はそれぞれオージェ再結合と衝突励起を表す。(d) 光学フォノンの放出による電子の緩和。(e) スーパーコリジョンによる電子の緩和。実線の矢印と点線の矢印はそれぞれ音響フォノンによる電子の散乱と欠陥による電子の散乱を表す。(f) 音響フォノンの放出による電子の緩和。

ディラックコーンにおいて局在した分布を形成する。この分布を非熱化分布と呼ぶ。光励起直後の電子はフェルミ・ディラック分布に従わないため、電子温度を定義することができない。非熱化分布を形成した電子は、ディラックコーン内あるいは K 点と K' 点のディラックコーン間での電子-電子散乱により、10 fs あるいは 100 fs の時間オーダーでディラックコーンにおける単一のフェルミ・ディラック分布に従う [8–13]。この過程を熱化と呼ぶ。電子の熱化中、電子-電子散乱の時間オーダーは電子-格子相互作用の時間オーダーに比べて非常に短いため、電子-格子相互作用により電子系から格子系に散逸するエネルギーは非常に少ない。したがって、電子系は単独の熱平衡状態になり、格子系を含む熱平衡状態にない。熱化直後の電子温度は格子温度に比べて非常に高い。ディラックコーン内での電子-電子散乱は、図 2.2(b), (c) に示すように、ディラックコーンの上側あるいは下側のバンド内での電子-電子散乱と、ディラックコーンの上側と下側のバンド間での電子-電子散乱に大別される。ディラックコーンの上側と下側のバンド間での電子-電子散乱において、上側のバンドにおける電子が下側のバンドに散乱され、上側のバンドにおける別の電子が上側のバンド内で散乱される過程をオージェ再結合と呼び、上側のバンドにおける電子が上側のバンド内で散乱され、下側のバンドにおける別の電子が上側のバンドに散乱される過程を衝突励起と呼ぶ [14, 15]。電子が光励起される際、一般に一つのフォトンに対して一つの電子がディラックコーンの上側のバンドに励起される一方で、衝突励起の確率がオージェ再結合の確率に比べて大きい場合、一つのフォトンに対して複数の電子がディラックコーンの上側のバンドに励起される。この現象をキャリア増殖と呼ぶ。

次に、図 2.2(d) に示すように、熱化した電子は光学フォノンの放出により 100 fs あるいは 1 ps の時間オーダーで緩和する [16–19]。すなわち、電子系のエネルギーは光学フォノン

の放出により散逸し、電子温度が低下する。電子は光学フォノンによりディラックコーンの上側あるいは下側のバンド内、ディラックコーンの上側と下側のバンド間、 K 点と K' 点のディラックコーン間で散乱される。光学フォノンの放出による電子の緩和は、電子の平均的なエネルギーがグラフェンにおける光学フォノンの典型的なエネルギー（200 meV）以下になると抑制される。なお、グラフェンにおける Γ 点での光学フォノンのエネルギーは 200 meV であり、 K 点での光学フォノンのエネルギーは 160 meV である [20]。また、励起密度が高い場合、大量に放出された光学フォノンが電子系に再度エネルギーを供給するため、電子の緩和が抑制される。この現象をホットフォノン効果と呼ぶ。

電子は光学フォノンの放出により緩和された後、図 2.2(e), (f) に示すように、音響フォノンの放出により緩和する [7, 21–23]。すなわち、電子系のエネルギーは音響フォノンの放出により散逸し、電子温度が低下する。グラフェンにおける典型的な音速 (2×10^4 m/s) は典型的なフェルミ速度 (1×10^6 m/s) に比べて非常に遅いため、ディラックコーン内での電子–音響フォノン散乱において、電子が波数保存則を満たしながら放出できる音響フォノンの典型的なエネルギー（4 meV）は光学フォノンの典型的なエネルギーに比べて非常に低い。したがって、ディラックコーン内での電子–音響フォノン散乱による電子の緩和は非常に遅く、100 ps の時間オーダーである。一方、欠陥による反跳を伴う電子–音響フォノン散乱において、電子が放出できるエネルギーは電子温度に相当するエネルギー程度であり、音響フォノンの典型的なエネルギーに比べて非常に大きい。この過程をスーパーコリジョンと呼ぶ。電子はスーパーコリジョンにより 1 ps の時間オーダーで緩和する。なお、発光を伴う電子–正孔輻射再結合は、一般に時間オーダーが 1 ns であるため、キャリアの緩和過程としての寄与は小さい。

2.4 グラフェンにおけるフェルミエネルギーの変調

近年、フェムト秒パルスレーザーを用いた時間分解分光により、グラフェンにおけるキャリア増殖効率 [24, 25] やキャリア散乱確率 [26–30] がフェルミエネルギーに依存することが明らかになり始めている。デバイスへの応用に向けて、グラフェンにおけるキャリアダイナミクスをフェルミエネルギーにより統一的に説明、制御できると期待される。しかし、グラフェンにおけるキャリアダイナミクスのフェルミエネルギー依存性の研究は数少ない。また、時間分解発光分光によるグラフェンにおけるキャリアダイナミクスの研究はあるものの [17, 19, 29, 31]、グラフェンにおけるキャリアダイナミクスのフェルミエネルギー依存性を時間分解発光分光により直接観測した研究は無い。

グラフェンにおけるキャリアダイナミクスのフェルミエネルギー依存性を研究するためには、異なるフェルミエネルギーを持つグラフェンが必要である。グラフェンが基板から電荷をドーピングされることを利用し [32]、異なる基板、すなわち異なるフェルミエネルギーを持つグラフェンにおけるキャリアダイナミクスを比較する研究が時間分解角度分解光電子分光により行われている [25]。この場合、グラフェンにおける電子系あるいはフォノン系から基

板におけるフォノン系にエネルギーが散逸する過程が基板により異なりうるため [33, 34]、フェルミエネルギーの効果と基板間相互作用の効果を完全に区別することが困難である。また、グラフェンの層数が増えることで基板からドーパされる電荷が遮蔽され、実効的なフェルミエネルギーが0に近づくことを利用し [35, 36]、異なる層数、すなわち異なるフェルミエネルギーを持つグラフェンにおけるキャリアダイナミクスを比較する研究が時間分解発光分光により行われている [29]。この場合、層間相互作用の効果や基板間相互作用の効果がグラフェンの層数により異なりうるため、フェルミエネルギーの効果、層間相互作用の効果、基板間相互作用の効果を完全に区別することが困難ではあるものの、この研究により、グラフェンにおけるキャリアはフェルミ準位がディラック点から遠ざかるほど激しく冷却されることが示唆されている。

単一のグラフェンにおけるフェルミエネルギーを連続的に変調する手段として、グラフェン電界効果トランジスタがある [37]。特に、電解質をゲートとしたグラフェン電界効果トランジスタが有用である [38–44]。誘電体をゲート絶縁体とした電界効果トランジスタの構造と、電解質をゲートとした電界効果トランジスタの構造をそれぞれ図 2.3(a), (b) に示す [45]。図 2.3(a) に示すように、誘電体をゲート絶縁体とした場合、ゲート電極と試料間にゲート電極側が高電圧となるように電圧を印加すると、試料に負の電荷が誘起される。誘電体はキャパシタとみなせる。一方、図 2.3(b) に示すように、電解質をゲートとした場合、ゲート電極と試料間にゲート電極側が高電圧となるように電圧を印加すると、ゲート電極と試料間の電場により、電解質における負の電荷がゲート電極側の界面に配向し、電解質における正の電荷が試料側の界面に配向するため、ゲート電極に正の電荷が誘起され、試料に負の電荷が誘起される。したがって、ゲート電極側あるいは試料側の界面において、正負の電荷が相対した電荷層が形成される。この電荷層を電気二重層と呼ぶ。電気二重層はキャパシタとみなせる。電解質における正負の電荷はゲート電極側あるいは試料側の界面に強く配向するため、電解質は電気二重層による二つのキャパシタの直列接続からなるキャパシタとみなせる。電気二重層の典型的な厚さ (~ 1 nm) は誘電体の典型的な厚さ (~ 100 nm) に比べて非常に薄いため、電解質によるキャパシタは誘電体によるキャパシタに比べて非常に大きい電気容量を持ち、試料におけるドーパ濃度を幅広い範囲で変調できる。誘電体をゲート絶縁体としたグラフェン電界効果トランジスタ、あるいは電解質をゲートとしたグラフェン

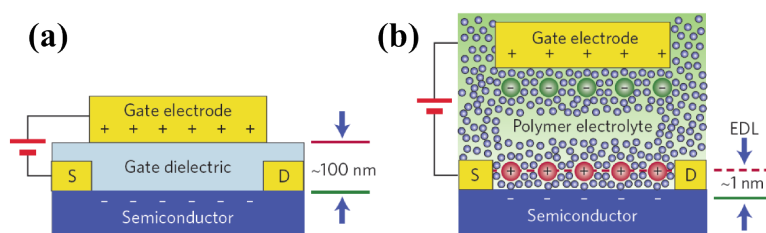


図 2.3 (a) 誘電体をゲート絶縁体とした電界効果トランジスタの構造。(b) 電解質をゲートとした電界効果トランジスタの構造 [45]。

電界効果トランジスタを利用し、異なるフェルミエネルギーを持つグラフェンにおけるキャリアダイナミクスを比較する研究が光ポンプ・テラヘルツプローブ分光により行われている [26–28, 30]。

本研究では、異なるフェルミエネルギーを持つグラフェンにおけるキャリアダイナミクスを時間分解発光分光により観測することで、グラフェンにおけるキャリアダイナミクスがフェルミエネルギーに強く依存することを示す。

第 3 章

トポロジカル絶縁体の物理

3.1 トポロジカル絶縁体における電子状態

近年、トポロジカル絶縁体の研究が盛んに行われている [46–48]。位相幾何学では、図形の連続変形に対して不変な量をトポロジカル不変量と呼ぶ。特に、二つの値で区別されるトポロジカル不変量を Z_2 指数と呼ぶ。物理学では、時間反転対称性を持つ絶縁体において、占有電子状態のパリティに基づく Z_2 指数を定義できる。真空を含む一般の絶縁体の場合、 Z_2 指数の値が偶となる。一方、強いスピン–軌道相互作用を持つ絶縁体の場合、スピン–軌道相互作用に基づくバンド反転により占有電子状態が変化し、 Z_2 指数の値が奇になりうる。このような絶縁体をトポロジカル絶縁体と呼ぶ。

絶縁体における占有電子状態はバンドギャップにより保護されるため、バンドギャップが存在する限り Z_2 指数の値は変化しない。したがって、図 3.1(a) に示すように [46]、異なる Z_2 指数の値を持つ真空とトポロジカル絶縁体を接続するために、境界にバンドギャップを閉じた状態が現れる。なお、境界は、二次元トポロジカル絶縁体の場合ではその端に対応し、三次元トポロジカル絶縁体の場合ではその表面に対応する。境界状態は、時間反転対称性により $k = 0$ のエネルギー軸に関して対称な分散関係と反対称なスピン状態を持ち、 $k = 0$ において常に縮退する。強いスピン–軌道相互作用によりスピン状態の縮退は $k = 0$ 以外において解けるため、境界状態のバンドギャップは $k = 0$ において閉じることになる。したがって、トポロジカル絶縁体の境界状態は、図 3.1(b) に示すように [46]、バルク伝導バンドとバルク価電子バンド間に位置する、 $k = 0$ にディラック点を持つスピン偏極したディラックコーンとして近似される。境界状態を囲むバルク伝導バンドとバルク価電子バンド間のバンドギャップエネルギーをバルクバンドギャップエネルギーと呼ぶ。なお、時間反転に対して対称な波数について $k = 0$ と同様の議論が成り立つ。

二次元絶縁体の場合、トポロジカル不変量は一つの Z_2 指数 ν で定義される。 $\nu = 0$ の場合が一般の二次元絶縁体に対応し、 $\nu = 1$ の場合が二次元トポロジカル絶縁体に対応する。一方、三次元絶縁体の場合、トポロジカル不変量は四つの Z_2 指数の組 $\nu_0; (\nu_1\nu_2\nu_3)$ で定義される。 $\nu_0 = 0$ となる上、 ν_1, ν_2, ν_3 のうち全てが 0 となる場合が一般の三次元絶縁体に

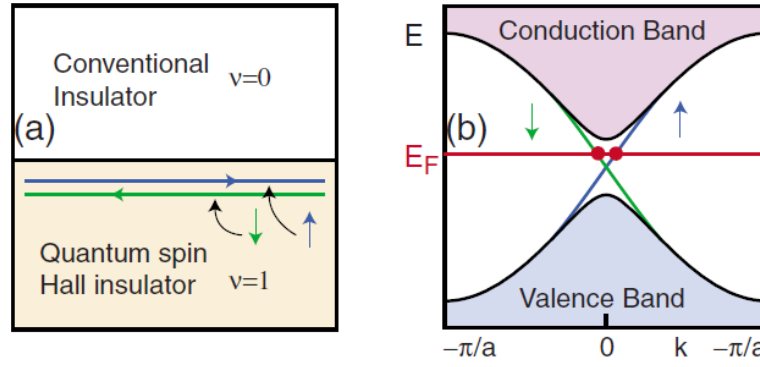


図 3.1 (a) 二次元トポロジカル絶縁体における実空間での電子状態 [46]。青色の実線と緑色の実線はそれぞれスピンの上向きあるいは下向きの電子の運動を表す。(b) 二次元トポロジカル絶縁体における $k = 0$ 周辺のバンド構造 [46]。青色の斜線と緑色の斜線はそれぞれスピンの上向きあるいは下向きの表面バンドを表す。

対応する。 $\nu_0 = 0$ となる上、 ν_1 、 ν_2 、 ν_3 のうち少なくとも一つが 1 となる場合、三次元絶縁体のある表面がトポロジカルに保護された状態になりうる。この三次元絶縁体を弱いトポロジカル絶縁体と呼ぶ。また、 $\nu_0 = 1$ となる場合、三次元絶縁体の全ての表面がトポロジカルに保護された状態になる。この三次元絶縁体を強いトポロジカル絶縁体と呼ぶ。典型的な強いトポロジカル絶縁体として、 Bi_2Se_3 、 Bi_2Te_3 、 Sb_2Te_3 がある [49, 50]。以降、本論文で述べるトポロジカル絶縁体は、全て強いトポロジカル絶縁体を意味する。

3.2 トポロジカル絶縁体のデバイス応用

トポロジカル絶縁体における表面状態は、バルク電子波動関数の非自明なトポロジーに基づくため、一般に不純物による摂動に対して頑強であり、超高真空下のみならず大気雰囲気下でも存在しうる [51–53]。したがって、トポロジカル絶縁体における表面ディラックコーンの特性を活かし、大気雰囲気下で動作する実用的なデバイスへの応用が期待される。

トポロジカル絶縁体における表面ディラックコーンでは、キャリアの有効質量が 0 である上、非磁性不純物によるキャリアの後方散乱がスピン偏極により抑制されるため、キャリアが高い移動度を持つ。この特性を活かし、トポロジカル絶縁体のエレクトロニクスデバイスへの応用が期待される [54, 55]。また、表面ディラックコーンがギャップレスであることを活かしたトポロジカル絶縁体のオプトエレクトロニクスデバイスへの応用や [56]、表面ディラックコーンがスピン偏極していることを活かしたトポロジカル絶縁体のスピントロニクスデバイスへの応用が期待される [57]。

3.3 トポロジカル絶縁体におけるキャリアダイナミクス

デバイスへの応用に向けて、トポロジカル絶縁体におけるキャリアダイナミクスの研究がフェムト秒パルスレーザーを用いた時間分解分光により盛んに行われている。トポロジカル絶縁体における典型的なキャリアダイナミクスを図 3.2(a)–(d) に示す [58]。なお、励起パルス光の光源がチタンサファイアレーザーであると仮定する。まず、図 3.2(a) に示すように、電子はバルク伝導バンドと表面バンドに直接光励起されず、ある高エネルギー準位に光励起される。図 3.2(b) に示すように、光励起された電子は 100 fs の時間オーダーでバルク伝導バンドと表面バンドに散乱され、バルク伝導バンドと表面バンドにおいて熱化する。

次に、図 3.2(c) に示すように、熱化したバルク電子は電子–フォノン散乱により 1 ps の時間オーダーで緩和する。トポロジカル絶縁体の典型的なバルクバンドギャップエネルギー (~ 0.1 eV) は一般にフォノンの典型的なエネルギー (~ 10 meV) に比べて非常に大きい。そのため、バルク伝導バンドとバルク価電子バンド間でのフォノンの放出を伴う電子–正孔再結合が抑制される。すなわち、バルク電子はバルクバンドギャップによりバルクバンド端に蓄積される。したがって、バルク伝導バンド端付近のバルク電子は緩やかに緩和する。また、熱化した表面電子は電子–フォノン散乱により緩和する。ギャップレスな表面バンドはフォ

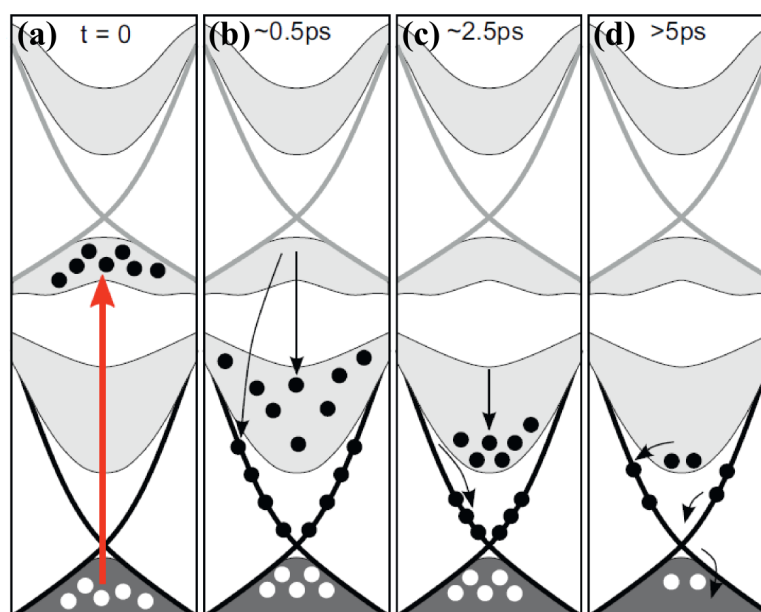


図 3.2 トポロジカル絶縁体における典型的なキャリアダイナミクス [58]。薄い灰色の領域と濃い灰色の領域はそれぞれバルク伝導バンドとバルク価電子バンドを表し、黒色の太い実線は表面バンドを表す。黒色の丸印と白色の丸印はそれぞれ電子と正孔を表す。(a) 電子の光励起。(b) バルク伝導バンドと表面バンドへの電子の散乱。(c) バルク伝導バンド内と表面バンド内での電子の散乱。(d) バルク伝導バンドから表面バンドへの電子の散乱と表面バンド内での電子の散乱。

ノンの放出を伴う電子-正孔再結合を妨げない。しかし、 p 型の Bi_2Se_3 といったある種のトポロジカル絶縁体では、図 3.2(d) に示すように、バルク伝導バンド端付近に蓄積されたバルク電子がバルク伝導バンドから表面バンドに散乱されるため、表面電子は 1 ps あるいは 10 ps の時間オーダーで緩やかに緩和する。本論文では、この現象をバルク-表面電子移動と呼ぶ。なお、発光を伴う電子-正孔輻射再結合は、一般に時間オーダーが 1 ns であるため、キャリアの緩和過程としての寄与は小さい。

トポロジカル絶縁体におけるキャリアダイナミクスの研究手法として、バルクキャリアと表面キャリアの応答を区別できる、時間分解角度分解光電子分光 [58–68]、光ポンプ・中赤外プローブ分光 [69]、中赤外ポンプ・中赤外プローブ分光 [70]、光ポンプ・テラヘルツプローブ分光 [71, 72] が有用である。時間分解角度分解光電子分光では、トポロジカル絶縁体におけるバルク電子と表面電子の過渡的な分布を高時間分解能、高運動量分解能、高エネルギー分解能で直接観測できる。しかし、時間分解角度分解光電子分光は試料表面の状態に対して敏感であるため、超高真空下で清浄な試料表面において測定を行う必要がある。大気雰囲気下では、大気中の分子の吸着によりトポロジカル絶縁体における表面キャリアダイナミクスが超高真空下の場合に比べて変化しうするため、大気雰囲気下で動作する実用的なデバイスへの応用に向けて、超高真空下のみならず大気雰囲気下でのトポロジカル絶縁体におけるキャリアダイナミクスの研究が重要である。また、光ポンプ・中赤外プローブ分光、中赤外ポンプ・中赤外プローブ分光、光ポンプ・テラヘルツプローブ分光では、トポロジカル絶縁体における表面電子の過渡的な分布を観測できる上、大気雰囲気下でも測定を行える一方で、表面バンドからバルクバンドにわたる幅広いエネルギー領域でキャリアの過渡的な分布を観測することは困難である。

一方、時間分解発光分光では、原理上バンド端から励起パルス光の光子エネルギーにわたる幅広いエネルギー領域でキャリアの過渡的な分布を観測できる上、大気雰囲気下でも測定を行えるため、時間分解角度分解光電子分光、光ポンプ・中赤外プローブ分光、中赤外ポンプ・中赤外プローブ分光、光ポンプ・テラヘルツプローブ分光の欠点を補うことができると期待される。トポロジカル絶縁体における表面キャリアダイナミクスの研究に対する時間分解発光分光の有用性を指摘する論文や [73]、定常発光分光によるトポロジカル絶縁体の研究はあるものの [74]、時間分解発光分光によるトポロジカル絶縁体におけるキャリアダイナミクスの研究は無い [75]。

本研究では、三次元トポロジカル絶縁体におけるキャリアダイナミクスを時間分解発光分光により観測することで、時間分解発光分光が三次元トポロジカル絶縁体におけるキャリアダイナミクスの研究手法として有用であることを示す。

第4章

アップコンバージョン法による時間分解発光分光

4.1 アップコンバージョン法の原理

グラフェンとトポロジカル絶縁体における光励起されたキャリアの緩和過程では、電子-フォノン散乱に代表される発光を伴わない過程が支配的であり、発光を伴う電子-正孔輻射再結合は、キャリアの緩和過程としての寄与が小さい。キャリアの冷却が完了する前に電子-正孔輻射再結合により生じる発光をホットルミネッセンスと呼ぶ。以降、本論文中で述べる発光は、全てホットルミネッセンスを意味する。グラフェンとトポロジカル絶縁体における各フォトンエネルギーでの発光波形を測定することで、原理上バンド端から励起光のフォトンエネルギーにわたる幅広いエネルギー領域でキャリアの過渡的な分布を観測できる。グラフェンとトポロジカル絶縁体における発光波形を測定するためには、フェムト秒オーダーの高い時間分解能を達成できる測定手法が必要である。特に、グラフェンにおけるフェルミ準位付近のキャリアとトポロジカル絶縁体における表面キャリアに由来する発光波形を測定するためには、赤外領域での発光に対して高い分光感度を持つ測定手法が必要である。

時間分解発光分光による測定手法のうち、グラフェンとトポロジカル絶縁体におけるキャリアダイナミクスの研究手法として、アップコンバージョン法が有用であると考えられる [19, 29, 31, 76–81]。アップコンバージョン法の原理を図 4.1 に示す。アップコンバージョン法では、フェムト秒パルスレーザー光を二つに分け、一方を励起パルス光として用い、もう一方をゲートパルス光として用いる。励起パルス光により試料が光励起され、発光が生じる。ゲートパルス光は、ディレイステージを経由することで発光に対する時間遅延を得る。発光とゲートパルス光を非線形結晶上の同一箇所集光し、非線形光学効果により生じた和周波光を測定する。発光とゲートパルス光が非線形結晶を同時に通過する時にのみ和周波光が生じる。また、位相整合条件により、各フォトンエネルギーでの発光が和周波光に変換される効率は非線形結晶の角度に依存するため、幅広いフォトンエネルギーでの発光のうち、

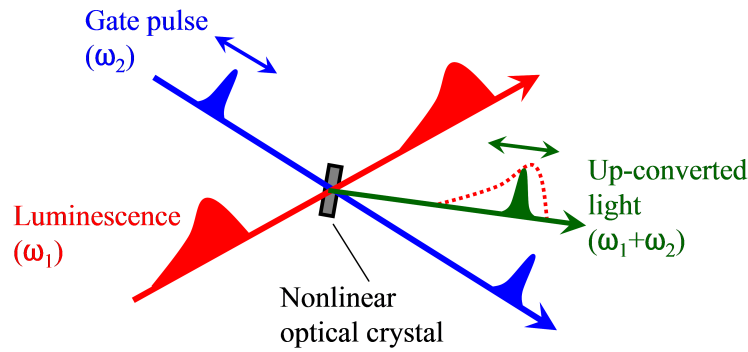


図 4.1 アップコンバージョン法の原理。

非線形結晶の角度に対応した光子エネルギーでの発光のみが和周波光に変換される。したがって、ディレイステージを掃引しながら和周波光を測定することで、非線形結晶の角度に対応した光子エネルギーでの発光波形を測定できる。アップコンバージョン法では、時間分解能がゲートパルス光の時間幅程度になるため、時間分解分光分光による測定手法のうち最も高い時間分解能を達成できる。また、アップコンバージョン法では、赤外領域での発光を可視領域での和周波光に変換して測定できるため、赤外領域での発光に対して高い分光感度を持つ。

4.2 アップコンバージョン法による測定装置

アップコンバージョン法による測定装置を図 4.2 に示す。光源としてフェムト秒チタンサファイアレーザーシステムを用いた。オシレーター（Coherent 製 Mira Seed）により繰り返し周波数 76 MHz、時間幅 20 fs、中心波長 800 nm のシードパルス光が再生増幅器（Coherent 製 RegA 9000）に供給され、再生増幅器から繰り返し周波数 200 kHz、時間幅 70 fs、中心波長 800 nm のパルス光が出力される。なお、再生増幅器から出力されるパルス光は、地面に対して垂直な直線偏光を持つ。オシレーターの励起光源として波長 532 nm の連続波光を出力する半導体レーザー（Spectra Physics 社製 Millennia Pro 5sJ）を用い、再生増幅器の励起光源として波長 532 nm の連続波光を出力する半導体レーザー（Coherent 製 Verdi V10）を用いた。フェムト秒チタンサファイアレーザーシステムから出力されたパルス光はビームスプリッタにより二つに分けられ、一方は励起パルス光として用いられ、もう一方はゲートパルス光として用いられる。放物面鏡の中央に開けられた穴を通過した励起パルス光により試料が光励起され、発光が生じる。発光は一方の放物面鏡によりコリメートされ、もう一方の放物面鏡により非線形結晶上に集光される。非線形結晶として LiIO_3 結晶（Type I）を用いた。 LiIO_3 結晶は大きい非線形光学係数を持つ上、幅広い透過波長領域（300–5500 nm）を持つ。ゲートパルス光はディレイステージを経由することで発光に対する時間遅延を得た後、非線形結晶上における発光の集光箇所と同一の箇所に集光される。非

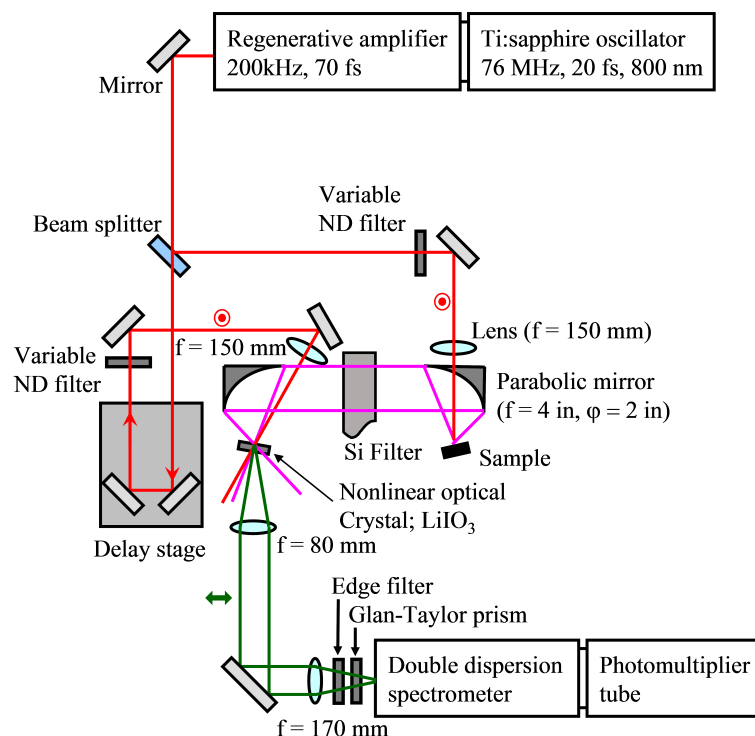


図 4.2 アップコンバージョン法による測定装置。赤色の実線、桃色の実線、緑色の実線はそれぞれフェムト秒チタンサファイアレーザースystemから出力された励起パルス光とゲートパルス光、励起パルス光により試料から生じた発光、発光とゲートパルス光から生じた和周波光を表す。赤色の二重丸印と緑色の両矢印は地面に対して垂直あるいは平行な直線偏光を表す。

線形光学効果により生じた和周波光は、刻線数 600 gr/mm のグレーティングを持つ二重分散分光器（堀場製作所製 Gemini 180）と GaAs 光電面を持つ冷却された光電子増倍管（浜松ホトニクス製 R943-02）を含むフォトンカウンティングシステムにより測定される。なお、非線形光学効果により生じた和周波光は、地面に対して平行な直線偏光を持つ。

測定装置において、試料前あるいは非線形結晶前の集光レンズはマイクロステージ上に設置されており、試料あるいは非線形結晶に対する集光レンズの焦点位置を自由に移動させることができる [81]。試料前の集光レンズの焦点位置を調節し、試料上での励起パルス光のスポット径を拡大することで、励起密度を試料の損傷閾値以下に保ちながら測定可能な発光量を増大させ、発光波形の S/N 比を向上させることができる [31, 79, 81]。なお、試料上での励起パルス光のスポット径の拡大により、非線形結晶上での発光のスポット径が拡大される。非線形結晶前の集光レンズの焦点位置を調節し、非線形結晶上でのゲート光のスポット径を拡大することで、発光全体の和周波光への変換効率を向上させ、発光波形の S/N 比を向上させることができる [31, 79, 81]。非線形結晶上でのゲート光のスポット径は、標準試料（パナソニック製高配向性熱分解グラファイト＝HOPG）における発光波形の S/N 比が最も高くなるように調整した。なお、試料上での励起パルス光のスポット径の拡大と、非線形結晶上でのゲート光のスポット径の拡大により、発光に対するゲートパルス光の時間遅延

が非線形結晶上の位置に依存するため、測定装置の時間分解能が低下する。試料の設置角度を励起パルス光の進行方向に対して垂直な方向から少し傾けることで、時間遅延の差を補正し、測定装置の時間分解能の低下を抑制することができる [81]。試料の設置角度は、標準試料における測定装置の時間分解能が最も高くなるように調整した。また、放物面鏡間にバンドギャップエネルギー 1.11 eV の高抵抗 Si ウェハをブリースター角で設置することで、試料上での励起パルス光の散乱光や高エネルギーのキャリアに由来する可視領域での発光を遮断し、発光波形の S/N 比を向上させることができる [31, 81]。なお、高抵抗 Si ウェハにおける発光の光路長は光子エネルギーに依存するため、発光に対するゲートパルス光の時間遅延は光子エネルギーに依存する。時間遅延の差は、放物面鏡間に高抵抗 Si ウェハを設置した場合と、設置しない場合での標準試料における発光波形のピーク位置時間の差に基づき補正した。また、二重分散分光器の前にグランテラープリズムとカットオフ波長 750 nm のエッジフィルターを設置することで、ゲートパルス光の迷光を遮断し、発光波形の S/N 比を向上させることができる [31, 79, 81]。

4.3 アップコンバージョン法による測定装置の評価

4.3.1 時間分解能の評価

試料上での励起パルス光の散乱光とゲートパルス光から生じた和周波光をディレイステージを掃引しながら測定することで、クロスコリレーション波形が得られる [31, 79, 81]。クロスコリレーション波形の中心時間と半値全幅を測定装置の時間原点と時間分解能とする。一例として、グラファイトにおけるクロスコリレーション波形を図 4.3 に示す。ガウス関数を用いたフィッティングにより得られた半値全幅は 230 fs である。フェムト秒チタンサファイアレーザーシステムから出力されるパルス光の時間幅は 70 fs であるため、原理上達成できる測定装置の時間分解能は 100 fs 程度である。試料上での励起パルス光のスポット径の拡大と、非線形結晶上でのゲート光のスポット径の拡大により測定装置の時間分解能が低下するものの、本研究の目的上十分な高時間分解能を達成できる。

4.3.2 スポット径の評価

標準試料（黒く印字された感熱紙）上での励起パルス光のスポット像を、自作の鏡筒を接続したレーザービームプロファイラ（Ophir Optonics Solutions 製 SP620U）に転写することで、標準試料上での励起パルス光の強度分布が得られる [31]。その半値全幅を試料上での励起パルス光のスポット径とする。標準試料上での励起パルス光のスポット像はレーザービームプロファイラの CCD 上に倍率 1 倍で転写されるため、空間分解能は CCD のピクセルサイズに依存し、 $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ となる。標準試料上での励起パルス光の強度分布を図 4.4 に示す。ガウス関数を用いたフィッティングにより得られた半値全幅は $330\ \mu\text{m} \times 280\ \mu\text{m}$ である。以降、本論文で述べる励起密度の値は、全てこのスポット径に基づき計算さ

れた値である。

4.3.3 分光感度特性の評価

測定装置の分光感度は、非線形結晶の和周波変換効率やミラーの反射率、二重分散分光器におけるグレーティングの回折効率、光電子増倍管の量子効率に影響されるため、フォトンエネルギーに依存する。分光放射照度が既知の標準光源を利用することで、測定装置の分光感度特性が得られる [79, 81]。分光放射照度が既知の標準光源として、ウシオ電機製分光放射照度標準電球を用いた。以降、本論文では、この標準光源を標準光源 A と呼ぶ。標準光源 A における分光放射照度のカタログ値を図 4.5(a) に示す [81]。標準光源 A は石英ガラス

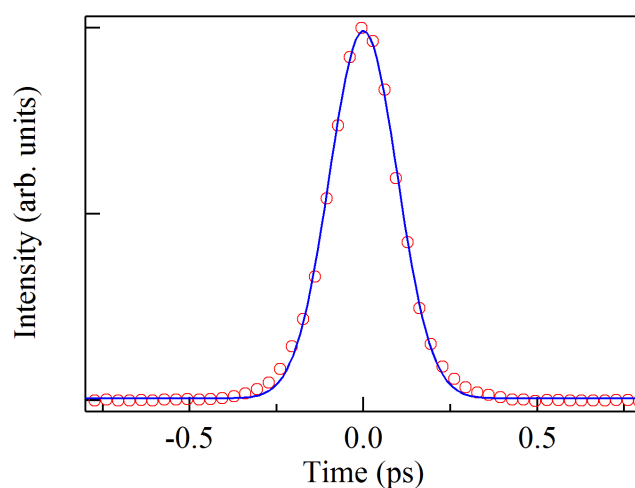


図 4.3 グラファイトにおけるクロスコリレーション波形（赤色の丸印）とガウス関数を用いたフィッティング曲線（青色の実線）。

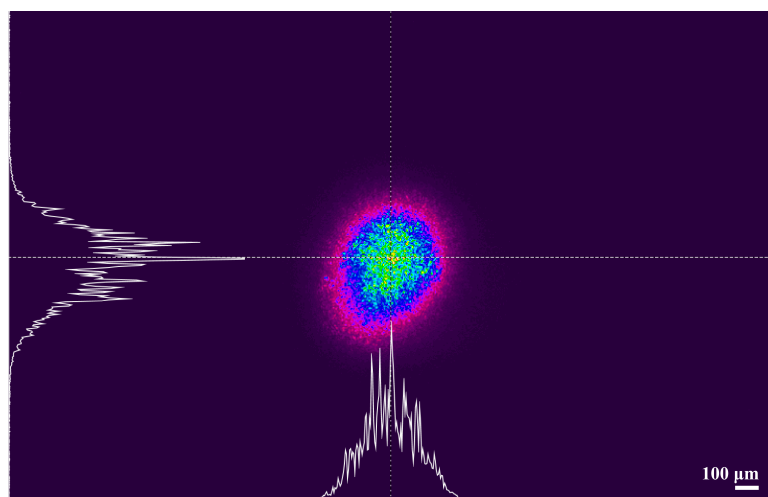


図 4.4 標準試料（黒く印字された感熱紙）上での励起パルス光の強度分布。

に封入されているため、石英ガラスの透過波長領域 (200–2500 nm) 外における標準光源としては用いることができない。そこで、二次標準光源として、サファイアガラスに封入された Helioworks 製フィラメント式赤外光源を用いた。サファイアガラスは石英ガラスに比べて幅広い透過波長領域 (200–5000 nm) を持つ。以降、本論文では、この標準光源を標準光源 B と呼ぶ。

測定装置の分光感度特性を測定する手順を以下に述べる。まず、標準光源 A, B におけるスペクトルを分光器 (ニコン製 G250) と InSb 光導電素子 (浜松ホトニクス製 P6606-320) により測定する。なお、熱によるノイズを低減するため、電子冷却型素子用放熱器 (浜松ホトニクス製 A3179-04) と温度コントローラ (浜松ホトニクス製 C1103-05) を用いて InSb 光導電素子を -60 度に冷却した。標準光源 A, B におけるスペクトルをそれぞれ図 4.5(b), (c) に示す [81]。次に、標準光源 A における分光放射照度のカタログ値に標準光源 B におけるスペクトルの値を掛け、標準光源 A におけるスペクトルの値で割ることで標準光源 B における校正されたスペクトルを求める。標準光源 B における校正されたスペクトルを図 4.5(d) に示す [81]。プランクの黒体輻射式を用いたフィッティングにより、標準光源 B における色温度を求める。標準光源 B における校正されたスペクトルがプランクの黒体輻射式に比べて二割程度の誤差を持つ波長領域があるものの、標準光源 B における色温度は 2188.2 K と求められた。最後に、標準光源 B を測定装置における試料の位置に設置し、標準光源 B から出力された光子エネルギー 0.3 – 1.0 eV の光とゲートパルス光から生じた和周波光を測定する。和周波光の強度を図 4.5(e) に示す [81]。和周波光の強度に光子エネルギーの値を掛け、色温度 2188.2 K におけるプランクの黒体輻射式の値で割ることで、光子エネルギー 0.3 – 1.0 eV の光に対する測定装置の分光感度を求める。なお、低光子エネルギー側の光に対する測定装置の分光感度が低下し、光子エネルギー 0.3 eV 未満の光が変換された和周波光を測定することが困難であったため、光子エネルギー 0.25 eV の光に対する測定装置の分光感度は外挿により求められた。光子エネルギー 0.25 – 1.0 eV の光に対する測定装置の分光感度を図 4.5(f) に示す [81]。測定装置の低光子エネルギーの光に対する分光感度は高光子エネルギーの光に対する分光感度に比べて非常に弱い。

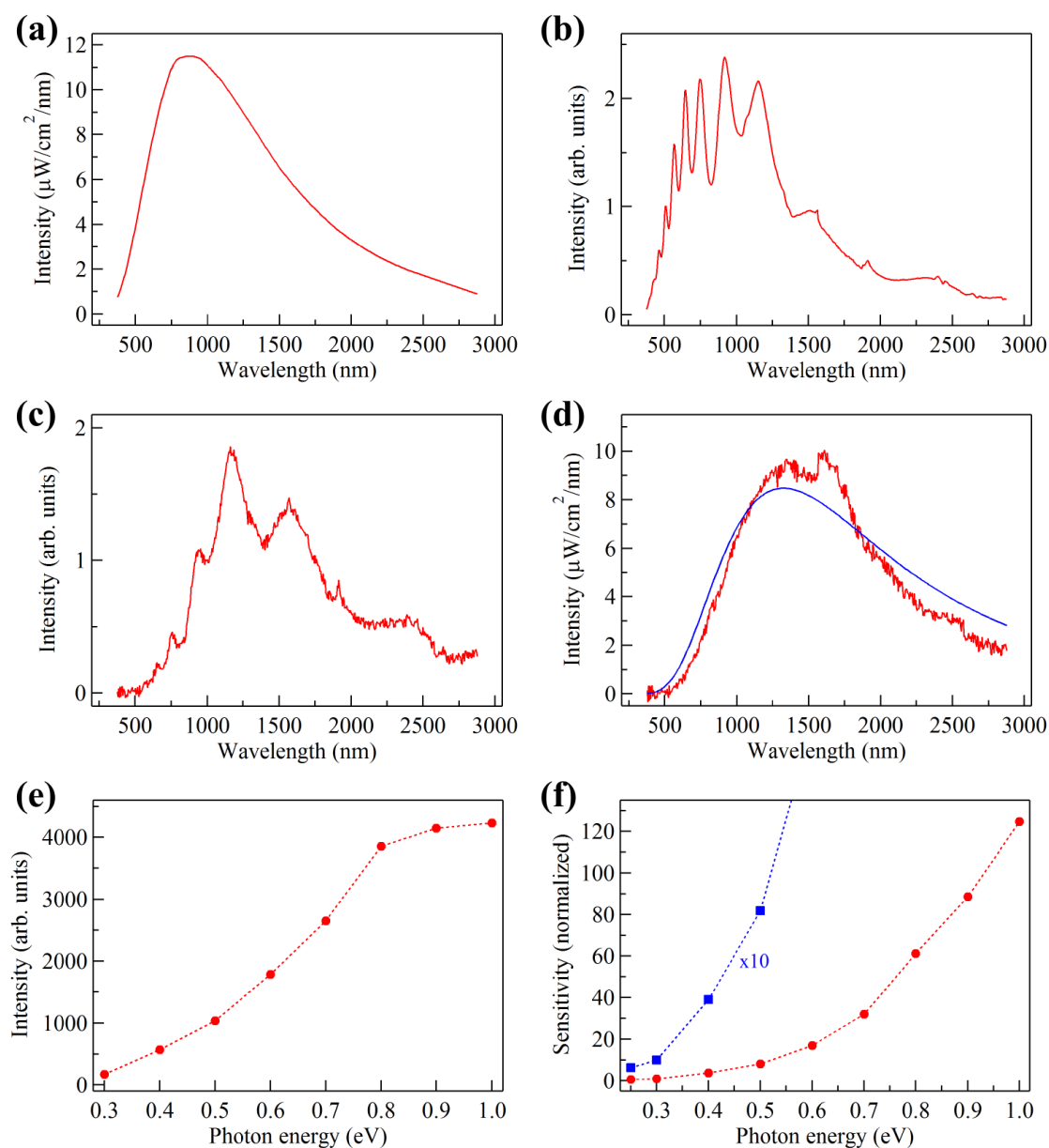


図 4.5 (a) 標準光源 A (石英ガラスに封入されたウシオ電機製分光放射照度標準電球) における分光放射照のカatalog値 [81]。(b) 標準光源 A におけるスペクトル [81]。(c) 標準光源 B (サファイアガラスに封入された Helioworks 製フィラメント式赤外光源) におけるスペクトル [81]。(d) 標準光源 B における較正されたスペクトル (赤色の実線) とプランクの黒体輻射式を用いたフィッティング曲線 (青色の実線) [81]。(e) 標準光源 B から出力された光子エネルギー 0.3–1.0 eV の光とゲートパルス光から生じた和周波光の強度 [81]。(f) フォトンエネルギー 0.25–1.0 eV の光に対する測定装置の分光感度 (赤色の点線) と拡大像 (青色の点線) [81]。

第 5 章

グラフェンの超高速発光

5.1 試料の情報

試料として半絶縁性の 6H-SiC(0001) 基板における Si 原子層上に作製された単層グラフェン (MLG) と擬孤立単層グラフェン (QFMLG) を用いた [82,83]。MLG と QFMLG の結晶構造をそれぞれ図 5.1(a), (b) に示す [83]。MLG の場合、Si 原子層とグラフェン間に C 原子からなる $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ 超構造を持つ中間層が存在する。Si 原子の一部は中間層における C 原子と結合し、残りはダングリングボンドを持つ。Si 原子層と中間層の結合により、中間層の電気特性はグラフェン特有の伝導性を示さず、絶縁性を示す。一方、QFMLG の場合、Si 原子層とグラフェン間に H 原子からなる中間層が存在する。

MLG と QFMLG は Institut für Physik, Technische Universität Chemnitz の Thomas Seyller 教授から提供された。MLG と QFMLG は熱分解法により作製された [83, 84]。MLG の場合、半絶縁性の 6H-SiC(0001) 基板を圧力 1000 mbar、温度 1450 度、流量 0.1 sml の高純度 Ar ガス中で 15 分間加熱することで C 原子からなる中間層が形成される。一方、QFMLG の場合、半絶縁性の 6H-SiC(0001) 基板を圧力 930 mbar、温度 550 度、流量 0.9 sml の高純度 H₂ ガス中で 75 分間加熱することで H 原子からなる中間層が形成される。

MLG と QFMLG は 6H-SiC(0001) 基板から電荷をドーブされ、それぞれ *n* 型グラフェンと *p* 型グラフェンになる。本研究下での MLG と QFMLG におけるドーブ濃度は、それ

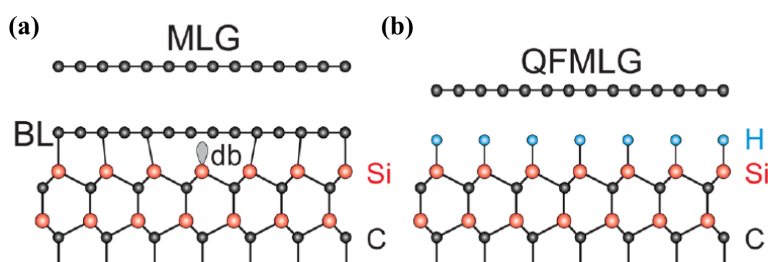


図 5.1 (a) MLG と (b) QFMLG の結晶構造 [83]。

ぞれ $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 、 $6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ である。グラフェンにおけるフェルミエネルギー E_F とドーピング濃度 n の関係式は、ディラック点をエネルギー原点として以下のように表される。以降、本論文中で述べるグラフェンにおけるフェルミエネルギーの値は、全てディラック点をエネルギー原点とした値である。

$$E_F = \pm \hbar v_F \sqrt{\pi n} \quad (5.1)$$

なお、 \hbar はディラック定数を表し、 v_F はフェルミ速度を表す。+ 記号と - 記号はそれぞれ n 型グラフェンと p 型グラフェンを表す。ドーピング濃度が $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ の MLG におけるフェルミエネルギーは 0.38 eV である [25]。したがって、MLG におけるフェルミ速度は $1.030 \cdots \times 10^6 \text{ m/s}$ と求められる。また、ドーピング濃度が $4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ の QFMLG におけるフェルミエネルギーは -0.24 eV である [25]。したがって、QFMLG におけるフェルミ速度は $1.028 \cdots \times 10^6 \text{ m/s}$ と求められる。ゆえに、本研究下での MLG と QFMLG におけるフェルミエネルギーは、フェルミ速度 $1.0 \times 10^6 \text{ m/s}$ を用いて、それぞれ 0.38 eV、-0.27 eV と求められる。

MLG と QFMLG に加え、試料としてパナソニック製高配向性熱分解グラファイト (HOPG) を用いた。グラファイトは、C 原子が六角格子状に並んだ層からなる積層構造を持つ物質である。グラファイトの結晶構造を図 5.2(a) に示す [85]。C 原子は $2s$ 軌道と面内方向の $2p_x$ 軌道および $2p_y$ 軌道からなる sp^2 混成軌道により隣接する C 原子と強く結合する。一方、C 原子は面外方向の $2p_z$ 軌道により隣接する C 原子と弱く結合する。 $2p_z$ 軌道に属する電子は隣接する C 原子間を自由に移動できる。グラファイトは、単層グラフェン同士が $2p_z$ 軌道に基づくファンデルワールス力により弱く結合することで形成される。

グラファイトにおけるブリルアンゾーンを図 5.2(b) に示す [85]。また、グラファイトにおける K 点周辺のバンド構造を図 5.2(c) に示す [86]。グラファイトにおける K 点周辺のバンドは π バンドと π^* バンドからなる。 π バンドと π^* バンドは層間相互作用により 0.03 eV 程度の重なりを持ち、フェルミ準位は π バンドと π^* バンドの重なりの中に位置する [86]。したがって、グラファイトにおける K 点周辺のバンドはフェルミエネルギー 0 eV のディラックコーンとして近似される。なお、 K' 点周辺のバンドについて K 点周辺のバンドと同様の議論が成り立つ。

5.2 試料の配置

MLG と QFMLG における時間分解発光測定では、励起パルス光に対する試料の配置として図 5.3(a) に示すような二種類の場合がある。本論文中では、励起パルス光を直接 MLG あるいは QFMLG に照射し、発光を測定する配置を表面配置と呼び、励起パルス光を 6H-SiC(0001) 基板の裏側から MLG あるいは QFMLG に照射し、6H-SiC(0001) 基板を透過する発光を測定する配置を裏面配置と呼ぶ。

二種類の物質の界面における電気双極子放射では、一般に屈折率の高い物質側により多く

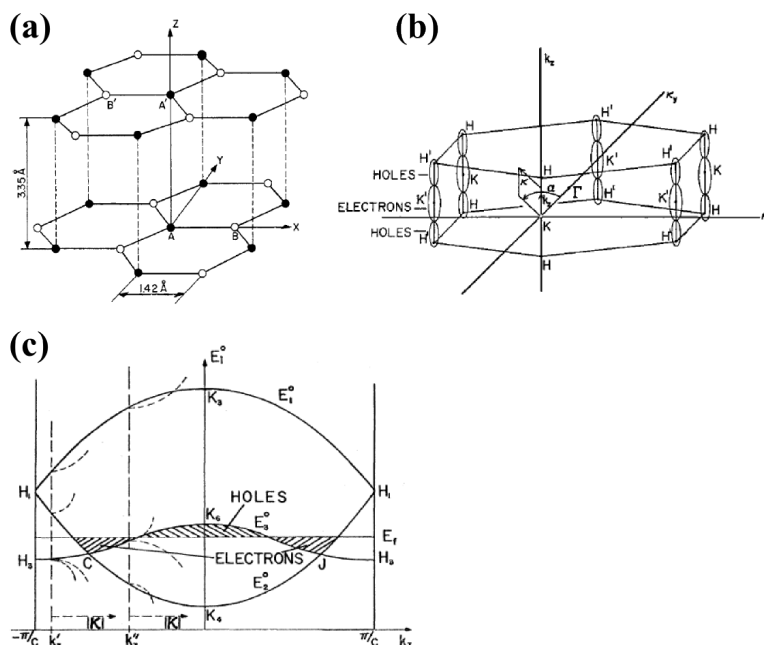


図 5.2 (a) グラファイトの結晶構造 [85]。 (b) グラファイトにおけるブリルアンゾーン [85]。 (c) グラファイトにおける K 点周辺のバンド構造 [86]。

の光が放射される [87]。この原理は、蛍光 [88] やラマン散乱光 [89] の増強に用いられている。大気と SiC の界面における電気双極子放射では、SiC の屈折率 (2.6) は大気の屈折率 (1.0) に比べて非常に大きいため、図 5.3(b) に示すように [89]、SiC 側により多くの光が放射される。したがって、MLG と QFMLG における時間分解発光測定を裏面配置で行うことで、MLG と QFMLG から生じる測定可能な発光量を増大させることができると期待される。以降、本論文中で述べる MLG と QFMLG における時間分解発光測定は、特別な言及が無い限り、全て裏面配置での測定を意味する。

5.3 時間分解発光測定の結果と考察

MLG、QFMLG、グラファイトにおいて、アップコンバージョン法による時間分解発光測定を行った。測定は室温かつ大気雰囲気下で行われた。励起パルス光の光子エネルギーは 1.55 eV、平均強度は 100 mW、励起密度は 0.68 mJ/cm^{-2} であり、ゲート光の平均強度は 180 mW である。MLG と QFMLG における測定装置の時間分解能は 190 fs であり、グラファイトにおける測定装置の時間分解能は 230 fs である。

5.3.1 発光強度の増強

表面配置あるいは裏面配置での MLG と QFMLG における光子エネルギー 1.0 eV での発光波形をそれぞれ図 5.4(a), (b) に示す。なお、先行研究でのグラフェンやグラファイ

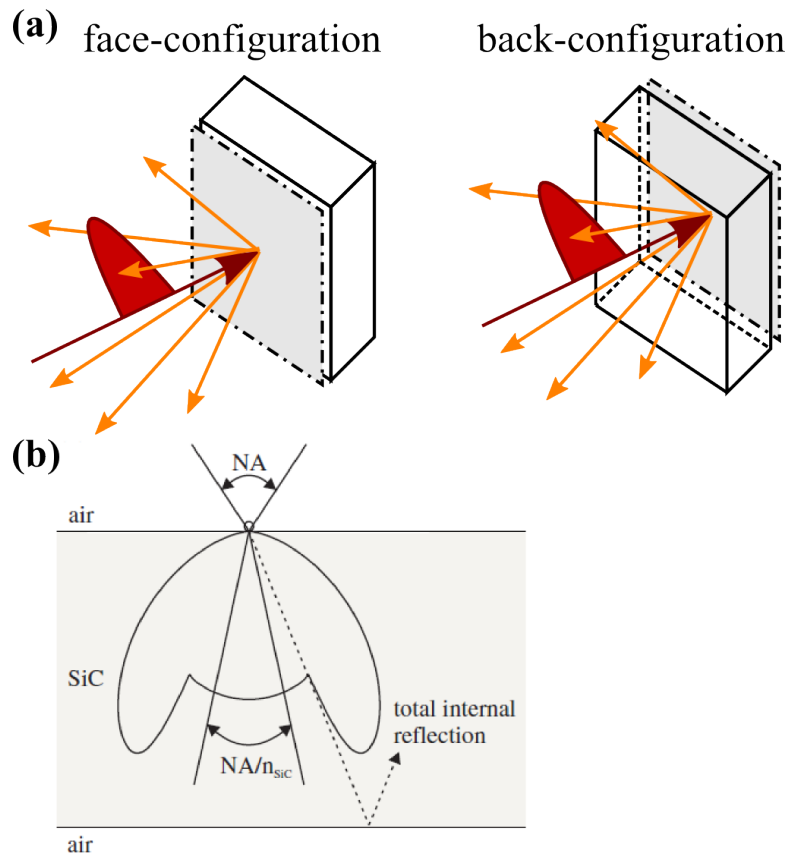


図 5.3 (a) 励起パルス光に対する試料の配置。灰色の四角形と白色の直方体はそれぞれグラフェンと 6H-SiC(0001) 基板を表し、赤色の矢印と橙色の矢印はそれぞれ励起パルス光と発光を表す。(b) 大気と SiC の界面における、界面に対して平行な電気双極子の放射パターン [89]。

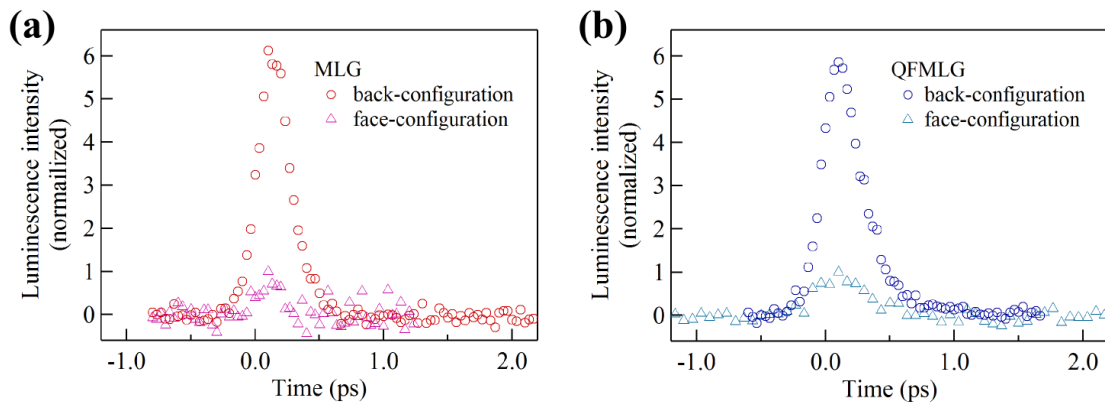


図 5.4 表面配置あるいは裏面配置での (a) MLG と (b) QFMLG における光子エネルギー 1.0 eV での発光波形。

トにおける発光波形のピーク位置時間を参考に [19, 79, 80]、各発光波形のピーク位置時間を 0.1 ps とした。裏面配置での MLG と QFMLG における発光波形のピーク強度は、表面配置での場合に比べてそれぞれ 6.1 倍、5.9 倍に増強されている。これらの増強度は、MLG におけるラマン散乱光の増強度 3.8–4.7 倍と同程度である [89]。

5.3.2 発光波形

MLG、QFMLG、グラファイトにおけるフォトンエネルギー 0.3–1.0 eV での発光波形をそれぞれ図 5.5(a)–(c) に示す。なお、先行研究でのグラフェンやグラファイトにおける発光波形のピーク位置時間を参考に [19, 79, 80]、各発光波形のピーク位置時間を 0.1 ps とした。また、各発光波形における、指数関数とガウス関数がコンボリューションされた関数を用いたフィッティングにより得られた減衰時間を図 5.6 に示す。MLG、QFMLG、グラファイトにおける発光波形は、全フォトンエネルギーにおいて測定装置の時間分解能程度の早い立ち上がりを示す。この振る舞いは、光励起直後のキャリアがディラックコーンの低エネルギー側まで高速に散乱されることを示唆している。また、MLG、QFMLG、グラファイトにおける発光波形の減衰時間は、フォトンエネルギーが低下するほど増大する。この振る舞いは、キャリアの冷却ダイナミクスを反映している。これらの振る舞いは、グラフェンやグラファイトにおける発光波形で一般に見られる振る舞いである [19, 29, 31, 79, 80]。

5.3.3 発光スペクトルの時間変化

図 5.5(a)–(c) における各発光波形において、測定装置の分光感度を較正することで得られた、MLG、QFMLG、グラファイトにおける時刻 0.3–1.5 ps での発光スペクトルをそれぞれ図 5.7(a)–(c) に示す。各発光スペクトルは、測定装置の時間分解能に相当する各時刻の ± 0.1 ps の時間領域で平均値を求めることで得られた。MLG、QFMLG、グラファイトにおける発光スペクトルの重心は、時間の経過に伴い低フォトンエネルギー側に移動する。この振る舞いは、キャリアの冷却によるキャリア分布の移動を反映している。

5.3.4 フェルミエネルギーの効果

MLG、QFMLG、グラファイトにおける発光波形をフェルミエネルギーの観点から比較するために、MLG、QFMLG、グラファイトにおけるフォトンエネルギー 0.3 eV、0.5 eV、0.8 eV での発光波形をそれぞれ図 5.8(a)–(c) に示す。なお、先行研究でのグラフェンやグラファイトにおける発光波形のピーク位置時間を参考に [19, 79, 80]、各発光波形のピーク位置時間を 0.1 ps とした。また、各発光波形における、指数関数とガウス関数がコンボリューションされた関数を用いたフィッティングにより得られた減衰時間を図 5.9 に示す。MLG、QFMLG、グラファイトのうち、MLG におけるフェルミエネルギーの絶対値が最も大きく、グラファイトにおけるフェルミエネルギーの絶対値が最も小さい。一方、MLG、QFMLG、

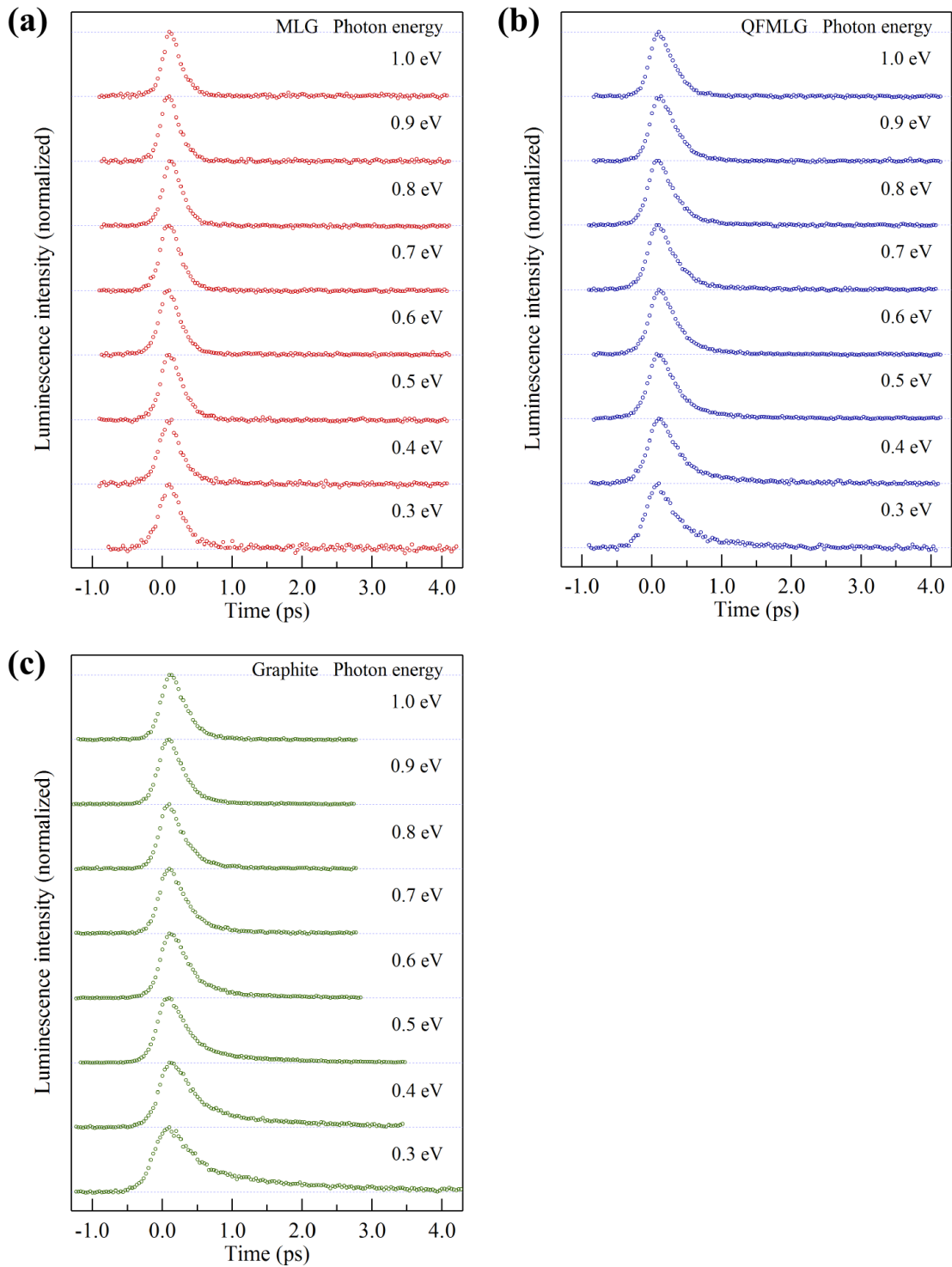


図 5.5 (a) MLG、(b) QFMLG、(c) グラファイトにおける光子エネルギー 0.3–1.0 eV での発光波形。

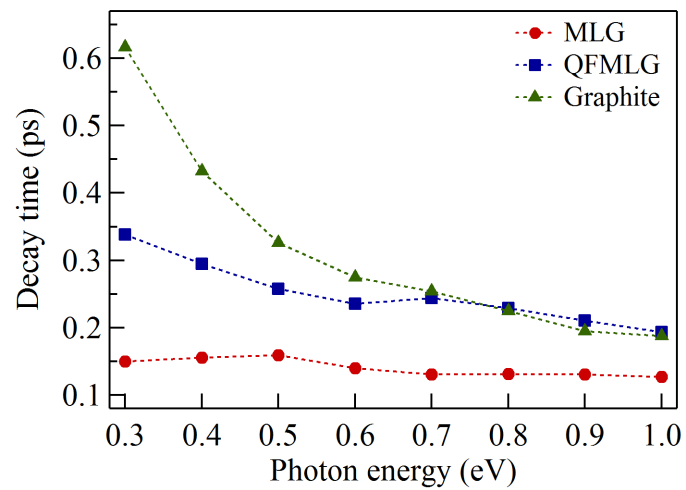


図 5.6 MLG、QFMLG、グラファイトにおける各発光波形の減衰時間。

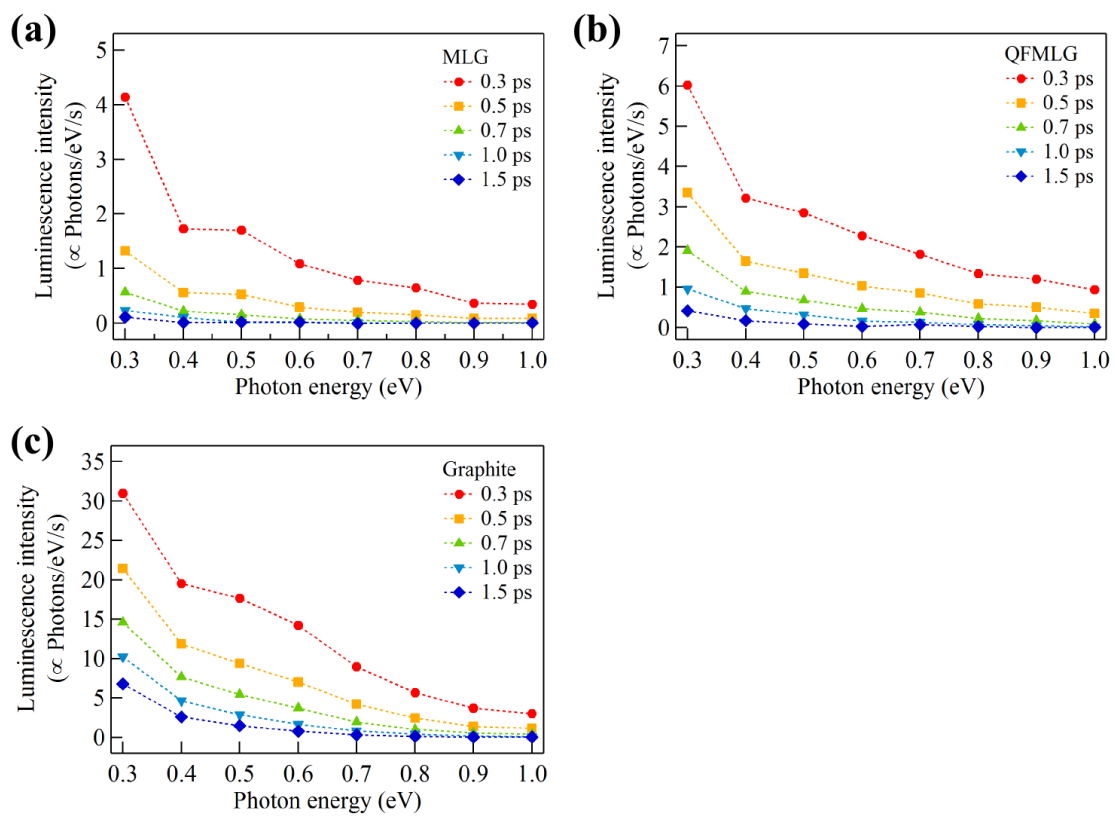


図 5.7 (a) MLG、(b) QFMLG、(c) グラファイトにおける時刻 0.3–1.5 ps での発光スペクトル。

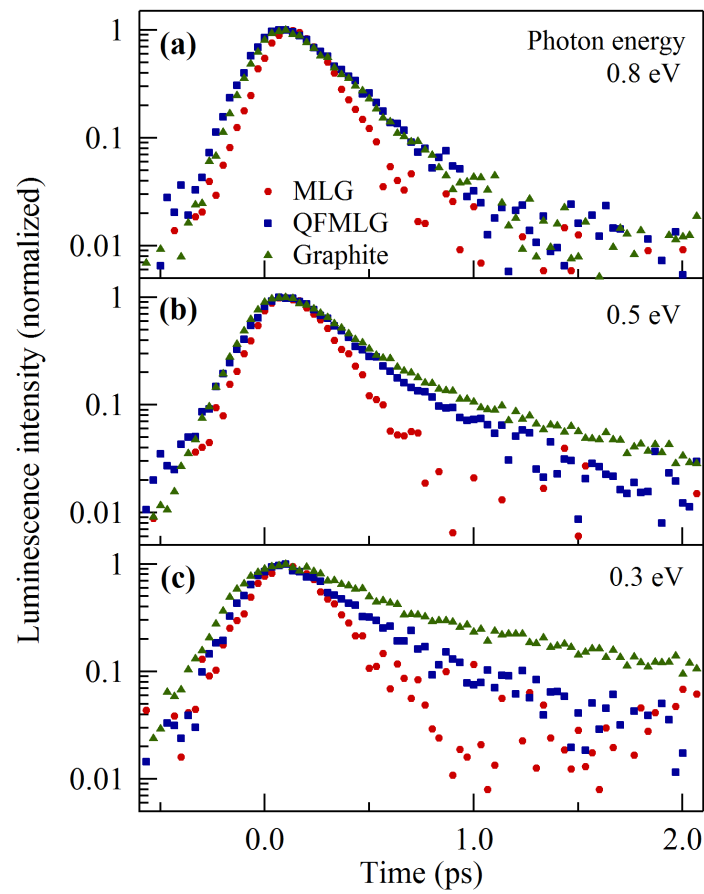


図 5.8 MLG、QFMLG、グラファイトにおける光子エネルギー (a) 0.8 eV、(b) 0.5 eV、(c) 0.3 eV での発光波形。

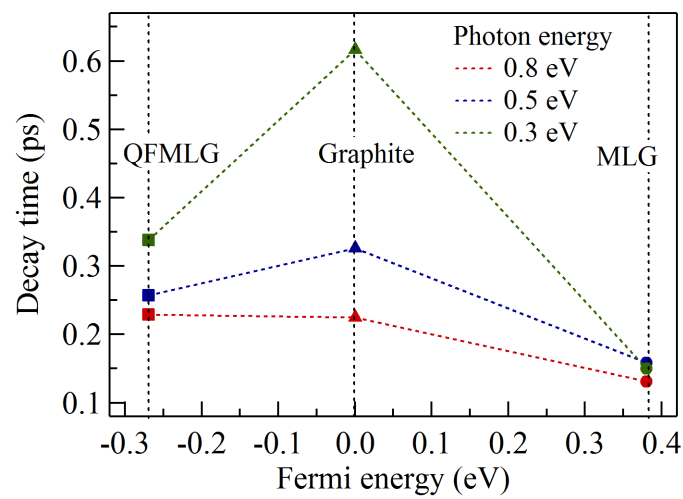


図 5.9 MLG (丸印)、QFMLG (四角印)、グラファイト (三角印) における各発光波形の減衰時間。

グラファイトのうち、MLGにおける発光波形の減衰時間が最も短く、グラファイトにおける発光波形の減衰時間が最も長い。したがって、グラフェンにおいて、フェルミ準位がディラック点から遠ざかるほど発光波形の減衰時間が減少するという仮説が成り立つ。

この振る舞いは、フェルミエネルギーの変化による電子-フォノン散乱効率の変化とフェルミ・ディラック分布の変化により説明できる。 p 型グラフェンにおけるキャリアダイナミクスを図に示す [29]。なお、グラフェンにおけるディラックコーンはディラック点を通る等エネルギー面に関して対称であるため、 n 型グラフェンについて p 型グラフェンと同様の議論が成り立つ。熱化した電子が従うフェルミ・ディラック分布は、第一近似としてフェルミ準位を中心とした崩れ幅を持つ。フェルミ・ディラック分布の崩れ幅は電子温度におおよそ比例する。各光子エネルギーでの発光は、ディラックコーンの上側のバンドの各エネルギー準位における電子と、電子と同一の波数を持つ正孔による電子-正孔輻射再結合によって生じる。光子エネルギー E_l での発光強度 I は以下のように表される。

$$I(E_l) \propto D_e^j(E_l) f_e \left(\frac{E_l}{2}, E_F, T_e \right) f_h \left(\frac{E_l}{2}, E_F, T_e \right) \quad (5.2)$$

なお、 D_e^j はディラックコーンにおける電子の結合状態密度、 f_e は電子が従うフェルミ・ディラック分布、 f_h は正孔が従うフェルミ・ディラック分布を表す。 E_F はフェルミエネルギーを表し、 T_e は電子温度を表す。 D_e^j 、 f_e 、 f_h はそれぞれ以下のように表される。

$$D_e^j(E_l) = \frac{2}{\pi(\hbar v_F)^2} \left| \frac{E_l}{2} \right| \quad (5.3)$$

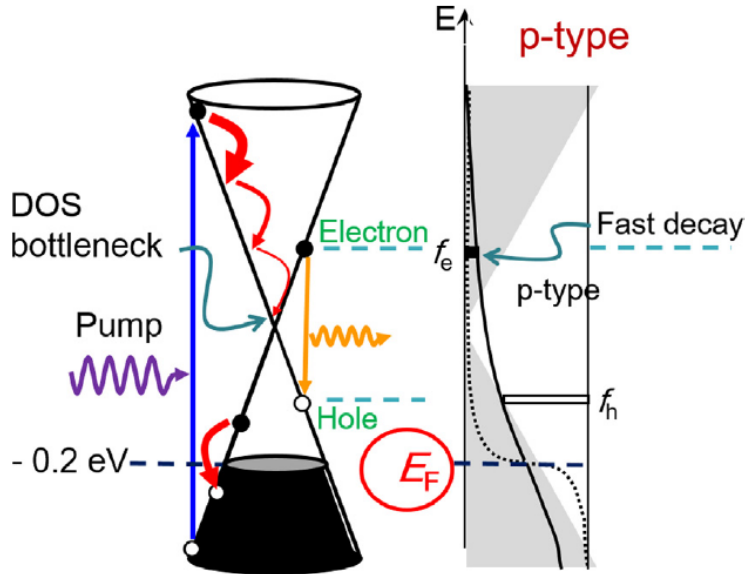


図 5.10 p 型グラフェンにおける電子ダイナミクス [29]。左側のパネルにおける赤色の矢印と橙色の矢印はそれぞれフォノンによる電子の緩和と発光を伴う電子-正孔輻射再結合を表す。右側のパネルにおける黒色の実線と黒色の点線はそれぞれ高い電子温度を持つフェルミ・ディラック分布と低い電子温度を持つフェルミ・ディラック分布を表す。

$$f_e \left(\frac{E_l}{2}, E_F, T_e \right) = \frac{1}{\exp \left(\frac{\frac{E_l}{2} - E_F}{k_B T_e} \right) + 1} \quad (5.4)$$

$$f_h \left(\frac{E_l}{2}, E_F, T_e \right) = \frac{1}{\exp \left(\frac{\frac{E_l}{2} + E_F}{k_B T_e} \right) + 1} \quad (5.5)$$

フェルミ準位がディラック点から遠ざかるほどフェルミ準位における電子の状態密度は増大する。また、フォノンの放出により電子が緩和する確率は終状態における電子の状態密度に比例する。したがって、フェルミ準位がディラック点から遠ざかるほどフォノンの放出によるフェルミ準位付近の電子の緩和が容易になる。ゆえに、フェルミ準位がディラック点から遠ざかるほど電子が激しく冷却され、各フォトンエネルギーでの発光波形の減衰時間は減少する。

また、光励起された電子が持つエネルギーはフェルミ準位付近の電子によって共有されるため、フェルミ準位がディラック点から遠ざかるほど電子比熱が増大する。その結果、電子温度は減少する。すなわち、フェルミ準位がディラック点から遠ざかるほどフェルミ・ディラック分布の平均的な崩れ幅が減少する。さらに、フェルミ準位がディラック点から遠ざかるほどフェルミ・ディラック分布全体が低エネルギー側に移動する。したがって、ディラックコーンの上側のバンドの各エネルギー準位におけるフェルミ・ディラック分布の値は、フェルミ準位がディラック点から遠ざかるほどフェルミ・ディラック分布の裾側となり、フェルミ・ディラック分布の崩れ幅の変化、すなわち電子温度の変化に強く影響される。ゆえに、フェルミ準位がディラック点から遠ざかるほどディラックコーンの上側のバンドの各エネルギー準位におけるフェルミ・ディラック分布の値は激しく減衰し、各フォトンエネルギーでの発光波形の減衰時間は減少する。

5.4 レート方程式モデル

MLG、QFMLG、グラファイトにおける発光波形と発光スペクトルの時間変化の振る舞いは、ディラックコーンに由来する発光を計算することで再現できると考えられる。そこで、電子とフォノンに関するレート方程式モデルを構築した。

5.4.1 バンド構造のモデル

バンド構造のモデルを図 5.11(a) に示す。ディラック点をエネルギー原点とする。ディラックコーンは波数 0 のエネルギー軸に関して対称である上、エネルギー 0 の波数軸に関して対称である。ディラックコーンはフェルミ速度 $v_F = 1.0 \times 10^6$ m/s で特徴付けられる線形な分散関係を持つ。これらの仮定の下、ディラックコーンにおける単位面積あたりの電子

の状態密度 D_e は以下のように表される。

$$D_e(E) = \frac{2}{\pi(\hbar v_F)^2} |E| \quad (5.6)$$

なお、 E はエネルギーを表し、 \hbar はディラック定数を表す。

5.4.2 キャリアダイナミクスのモデル

電子とフォノンの振る舞いについて、以下の仮定を導入する。

1. 電子の熱化は十分早い。すなわち、電子は常にフェルミ・ディラック分布に従う。
2. 電子の化学ポテンシャルは電子の温度とフェルミエネルギーに依存する。
3. フォノンはアインシュタインモデルにより記述される。

電子に関する仮定の下、電子が従うフェルミ・ディラック分布 f_e は以下のように表される。

$$f_e(E, \mu_e, T_e) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - \mu_e}{k_B T_e}\right) + 1} \quad (5.7)$$

なお、 μ_e 、 T_e はそれぞれ電子の化学ポテンシャルと温度を表す。 k_B はボルツマン定数を表す。また、単位面積あたりの電子の総エネルギー U_e は以下のように表される。

$$U_e(\mu_e, T_e) = \int_{-\infty}^{\infty} dE D_e(E) f_e(E, \mu_e, T_e) E \quad (5.8)$$

なお、 U_e は、電子の化学ポテンシャル μ_e を 0 に固定するという仮定の下、以下のように表される。

$$U_e(0, T_e) = \frac{6\zeta(3)}{\pi(\hbar v_F)^2} (k_B T_e)^3 \quad (5.9)$$

なお、 ζ はリーマン・ゼータ関数を表す。また、電子の化学ポテンシャル μ_e とフェルミエネルギー E_F の関係式は以下のように表される。

$$\int_{-\infty}^{\infty} dE D_e(E) f_e(E, \mu_e, T_e) = \int_{-\infty}^{E_F} dE D_e(E) \quad (5.10)$$

フォノンに関する仮定の下、フォノンが従うボーズ・アインシュタイン分布 n_p は以下のように表される。

$$n_p(T_p) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon_p}{k_B T_p}\right) - 1} \quad (5.11)$$

なお、 T_p はフォノンの温度を表し、 ϵ_p はフォノンのエネルギーを表す。 ϵ_p の値として、グラフェンにおける光学フォノンの典型的なエネルギー 200 meV を用いる。また、単位面積

あたりのフォノンの総エネルギー U_p と比熱 C_p は以下のように表される。

$$U_p(T_p) = \frac{N_p \epsilon_p}{\exp\left(\frac{\epsilon_p}{k_B T_p}\right) - 1} \quad (5.12)$$

$$C_p(T_p) = N_p k_B \left(\frac{\epsilon_p}{k_B T_p}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\epsilon_p}{k_B T_p}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\epsilon_p}{k_B T_p}\right) - 1\right)^2} \quad (5.13)$$

なお、 N_p は単位面積あたりのフォノンの数密度を表す。

キャリアダイナミクスのモデルを図 5.11(b) に示す。キャリアは光励起された後、フォノンの放出により緩和する。励起パルス光の光子エネルギー E_i の値として、測定における励起パルス光の光子エネルギー 1.55 eV を用いる。フォノン系のエネルギーは時定数 τ_p で熱浴に散逸する。熱浴の温度 T_h の値として、室温 300 K を用いる。

電子とフォノンに関するレート方程式は以下のように表される。

$$\frac{dU_e}{dt} = E_i G - k_{ep} W_{ep} \quad (5.14)$$

$$\frac{dU_p}{dt} = k_{ep} W_{ep} - C_p \frac{T_p - T_h}{\tau_p} \quad (5.15)$$

ここで、 G はガウス関数状の励起パルス光を表す。 G は以下のように表される。

$$G(t) = G_0 \exp\left(-\frac{(t - t_0)^2}{\tau_0^2}\right) \quad (5.16)$$

なお、 G_0 は単位面積あたりの励起パルス光のピーク強度を表し、 t_0 、 τ_0 はそれぞれ励起パルス光の中心時間と時間幅を表す。また、 W_{ep} は電子-フォノン相互作用を表し、 k_{ep} は電

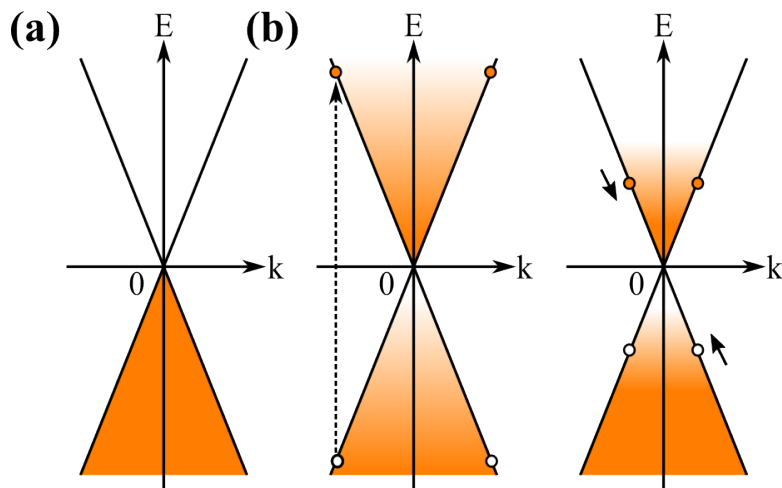


図 5.11 (a) バンド構造のモデル。(b) キャリアダイナミクスのモデル。橙色の丸印と白色の丸印はそれぞれ電子と正孔を表す。左側のパネルはキャリアの光励起を表し、右側のパネルはフォノンの放出によるキャリアの緩和を表す。

子-フォノン相互作用の係数を表す。フォノンの放出による電子の緩和とフォノンの吸収による電子の励起を考慮し、 W_{ep} は以下のように表される。

$$\begin{aligned} W_{ep}(\mu_e, T_e, T_p) &= \int_{-\infty}^{\infty} dE D_e(E) D_e(E + \epsilon_p) f_e(E + \epsilon_p, \mu_e, T_e) (1 - f_e(E, \mu_e, T_e)) (n_p(T_p) + 1) \\ &\quad - \int_{-\infty}^{\infty} dE D_e(E) D_e(E + \epsilon_p) f_e(E, \mu_e, T_e) (1 - f_e(E + \epsilon_p, \mu_e, T_e)) n_p(T_p) \end{aligned} \quad (5.17)$$

フォトンエネルギー E_l での単位面積あたりの発光強度 I は、フォトンエネルギー E_l での自然放出の確率が E_l^3 に比例することを考慮し、以下のように表される。

$$I(E_l) \propto E_l^3 D_e^j(E_l) f_e\left(\frac{E_l}{2}, \mu_e, T_e\right) f_h\left(\frac{E_l}{2}, \mu_e, T_e\right) \quad (5.18)$$

ここで、 D_e^j はディラックコーンにおける単位面積あたりの電子の結合状態密度を表す。 D_e^j は以下のように表される。

$$D_e^j(E_l) = \frac{2}{\pi(\hbar v_F)^2} \left| \frac{E_l}{2} \right| \quad (5.19)$$

また、 f_h は正孔が従うフェルミ・ディラック分布を表す。 f_h は以下のように表される。

$$f_h\left(\frac{E_l}{2}, \mu_e, T_e\right) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\frac{E_l}{2} + \mu_e}{k_B T_e}\right) + 1} \quad (5.20)$$

発光波形と発光スペクトルの時間変化は、単位面積あたりの電子の総エネルギー U_e の計算式 (5.8), (5.9)、電子の化学ポテンシャル μ_e とフェルミエネルギー E_F の関係式 (5.10)、単位面積あたりのフォノンの総エネルギー U_p と比熱 C_p の計算式 (5.12), (5.13)、電子とフォノンに関するレート方程式 (5.14), (5.15) を連立することで電子の化学ポテンシャル μ_e と温度 T_e を求め、単位面積あたりの発光強度 I の計算式 (5.18) に代入することで求められる。

5.5 レート方程式モデルに基づく計算と考察

電子とフォノンに関するレート方程式モデルに基づき、MLG ($E_F = 0.38$ eV) \(\lambda\) QFMLG ($E_F = -0.27$ eV) \(\lambda\) グラファイト ($E_F = 0$ eV) における発光波形と発光スペクトルの時間変化を計算した。なお、グラファイトにおける電子の化学ポテンシャルを 0 に固定した。電子温度 T_e の初期値は、室温 300 K とした。パラメータの値は、 $G_0 = 1.0 \times 10^{24}$ cm⁻²s⁻¹、 $t_0 = -0.05$ ps、 $\tau_0 = 60$ fs、 $k_{ep} = 2.6 \times 10^{-2}$ eV²cm²s⁻¹、 $N_p = 4.0 \times 10^{13}$ cm⁻²、 $\tau_p = 0.1$ ps とした。発光波形に対して、装置関数に相当する半値全幅 0.3 ps のガウス関数を用いたコンボリューションを行った。

5.5.1 発光波形

モデル計算により得られた MLG、QFMLG、グラファイトにおけるフォトンエネルギー 0.3–1.0 eV での発光波形をそれぞれ図 5.12(a)–(c) に示す。MLG、QFMLG、グラファイトにおける発光波形が全フォトンエネルギーにおいて早い立ち上がりを示す振る舞いが再現されている。また、MLG、QFMLG、グラファイトにおける発光波形の減衰時間がフォトンエネルギーが低下するほど増大する振る舞いが再現されている。

5.5.2 発光スペクトルの時間変化

モデル計算により得られた MLG、QFMLG、グラファイトにおける時刻 0.5–3.5 ps での発光スペクトルをそれぞれ図 5.13(a)–(c) に示す。MLG、QFMLG、グラファイトにおける発光スペクトルの重心が時間の経過に伴い低フォトンエネルギー側に移動する振る舞いが再現されている。

5.5.3 フェルミエネルギーの効果

モデル計算により得られた MLG、QFMLG、グラファイトにおける発光波形をフェルミエネルギーの観点から比較するために、モデル計算により得られた MLG、QFMLG、グラファイトにおけるフォトンエネルギー 0.3 eV、0.5 eV、0.8 eV での発光波形を図 5.14 に示す。MLG、QFMLG、グラファイトにおいて、フェルミ準位がディラック点から遠ざかるほど発光波形の減衰時間が減少する振る舞いが再現されている。すなわち、グラフェンにおいて、フェルミ準位がディラック点から遠ざかるほど発光波形の減衰時間は減少するという仮説を支持する結果が得られた。

なお、モデル計算により得られたグラファイトにおける発光波形の減衰時間は、MLG と QFMLG の場合に比べて測定結果との乖離が大きい。その原因として、スーパーコリジョン [7, 21–23] といったキャリアの緩和過程をモデル計算において考慮しなかったことが挙げられる。グラファイトの場合、フェルミ準位はディラック点に一致し、フェルミ準位付近における電子の状態密度は小さい。モデル計算では、フォノンのエネルギーの値として光学フォノンの典型的なエネルギーに相当する単一の値 (200 meV) を用いたため、フェルミ準位付近における電子はディラック点がボトルネックとなり効率よく緩和することができない。一方、スーパーコリジョンにより電子が放出できるエネルギーは電子温度に相当するエネルギー程度 (~ 10 meV) であり、光学フォノンの典型的なエネルギーの値に比べて非常に小さい。すなわち、フェルミ準位がディラック点に一致している場合でも、フェルミ準位付近における電子はスーパーコリジョンにより細かにエネルギーを放出しながら緩和できる。したがって、モデル計算において、光学フォノンに加えてスーパーコリジョンをキャリアの緩和過程として考慮することで、モデル計算により得られるグラファイトにおける発光

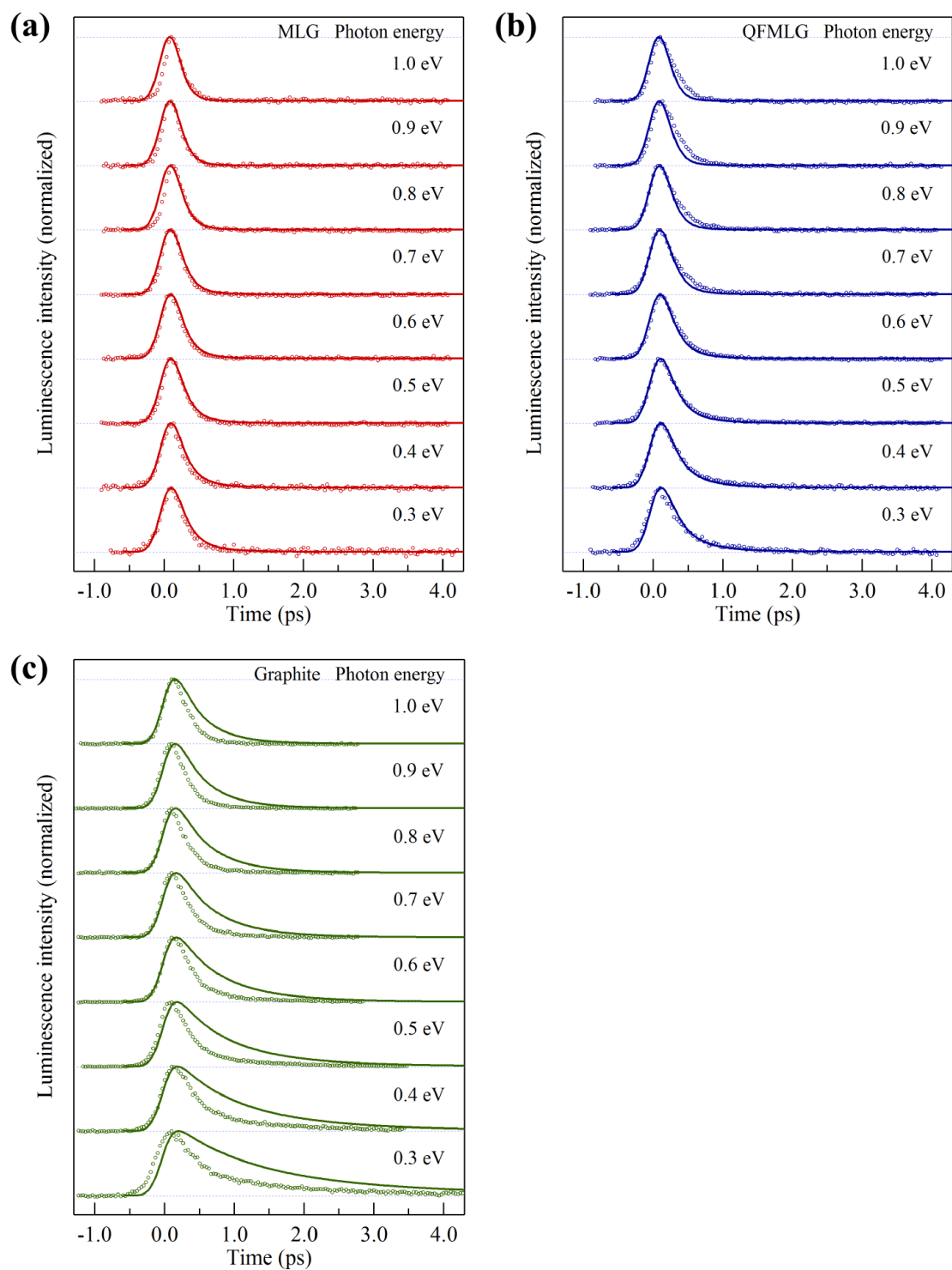


図 5.12 モデル計算により得られた (a) MLG、(b) QFMLG、(c) グラファイトにおける光子エネルギー 0.3–1.0 eV での発光波形 (実線)。図 5.5 に示された測定結果に対応する (シンボル)。

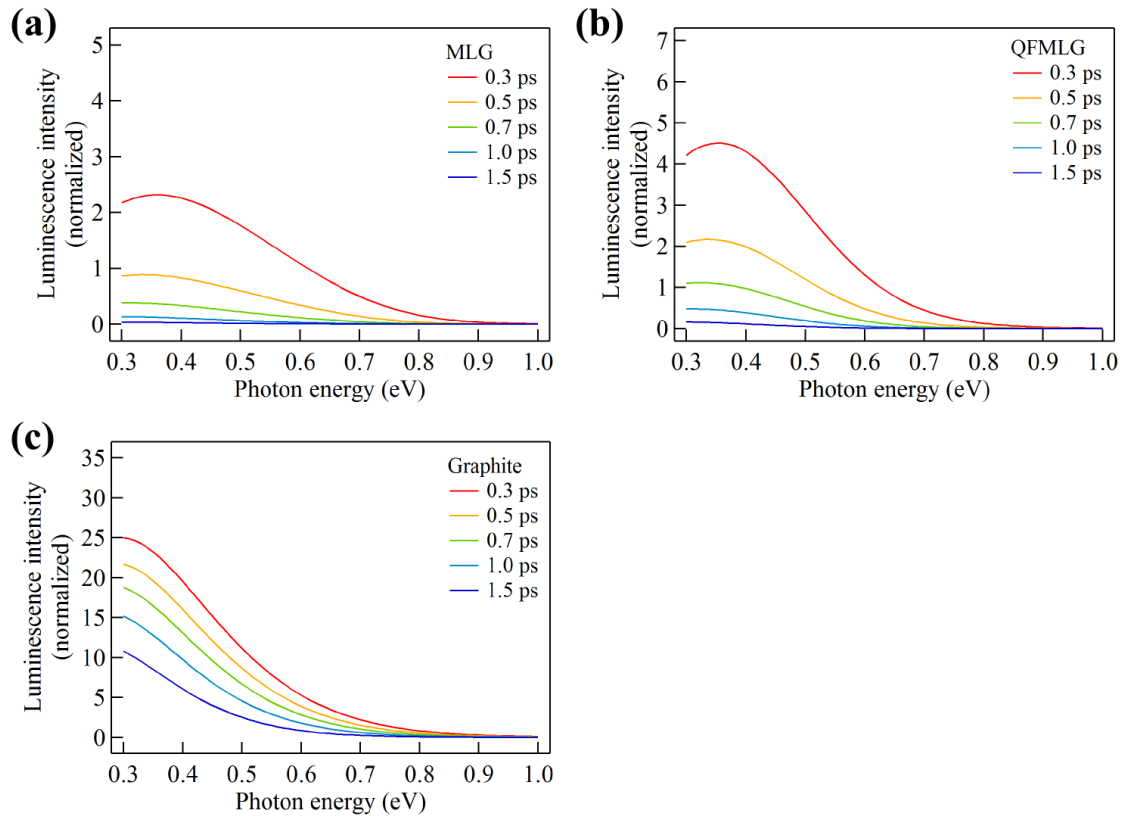


図 5.13 モデル計算により得られた (a) MLG、(b) QFMLG、(c) グラファイトにおける時刻 0.3–1.5 ps での発光スペクトル。図 5.7 に示された測定結果に対応する。

波形の減衰時間は現在のモデル計算の場合に比べて減少し、測定結果との乖離が減少すると考えられる。

5.5.4 電子温度の時間変化

モデル計算により得られた MLG、QFMLG、グラファイトにおける電子温度 T_e とフォノン温度 T_p の時間変化をそれぞれ図 5.15(a)–(c) に示す。MLG、QFMLG、グラファイトにおける電子温度は時間原点付近で最大値に達した後、電子–フォノン相互作用により室温 300 K に向かって低下する。また、MLG、QFMLG、グラファイトにおけるフォノン温度は時間原点付近で最大値に達した後、フォノン系から熱浴へのエネルギーの散逸により室温 300 K に向かって低下する。MLG、QFMLG、グラファイトにおいて、フェルミ準位がディラック点から遠ざかるほど電子温度の最大値は減少する。この振る舞いは、光励起された電子が持つエネルギーはフェルミ準位付近の電子によって共有されるため、フェルミエネルギーの絶対値が増大するほど電子比熱が増大することを反映している。また、MLG、QFMLG、グラファイトにおいて、フェルミ準位がディラック点から遠ざかるほど電子温度は激しく減衰する。この振る舞いは、フェルミ準位がディラック点から遠ざかるほどキャリアが激しく冷却されることを反映している。

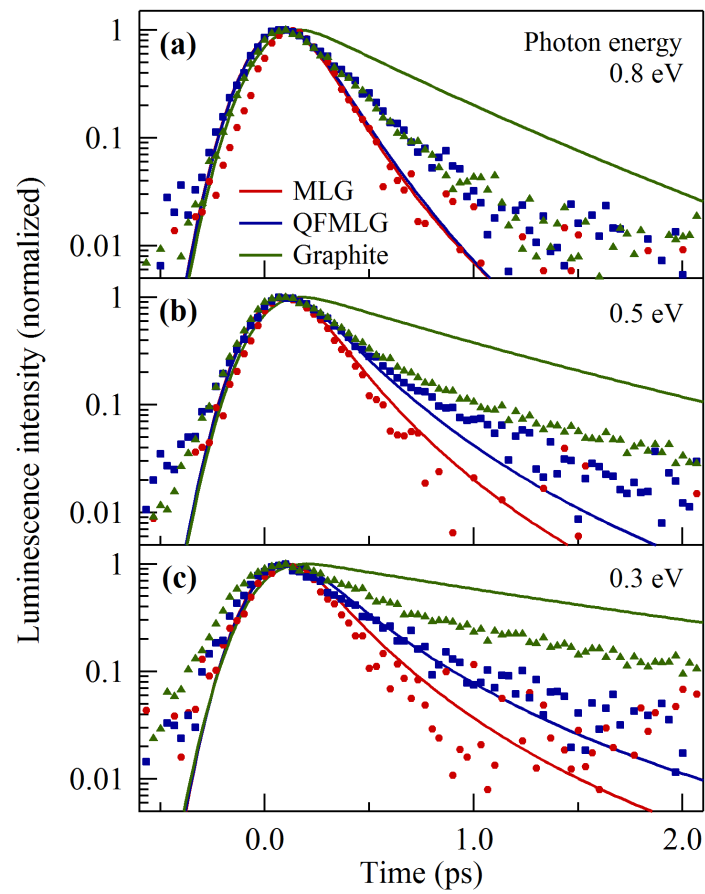


図 5.14 モデル計算により得られた MLG、QFMLG、グラファイトにおけるフォトンエネルギー (a) 0.8 eV、(b) 0.5 eV、(c) 0.3 eV での発光波形 (実線)。図 5.8 に示された測定結果に対応する (シンボル)。

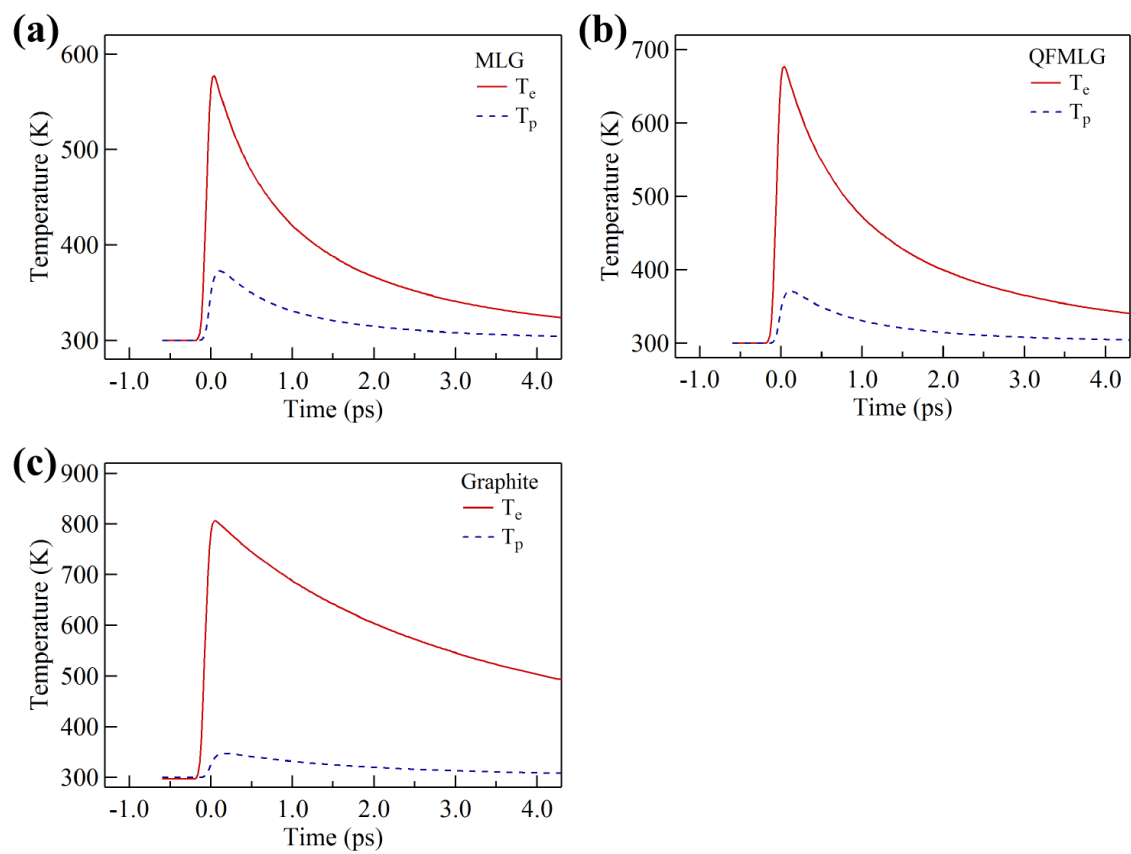


図 5.15 モデル計算により得られた (a) MLG、(b) QFMLG、(c) グラファイトにおける電子温度 T_e とフォノン温度 T_p の時間変化。

第 6 章

グラフェン電界効果トランジスタの 超高速発光

6.1 試料の情報

試料として電解質溶液をゲートとしたグラフェン電界効果トランジスタ (G-SGFET) を用いた。なお、グラフェンとして化学気相成長法により作製された二層グラフェン (ACS Material 製 Trivial Transfer Graphene 2 layers) を用いた [31]。また、二層グラフェンにおける基板として大興製作所製無水石英基板を用いた。転写手順を以下に述べる。購入時の二層グラフェンはポリマーに弱く付着しており、その表面はポリメタクリル酸メチルポリマー (PMMA) により保護されている。二層グラフェンが付着したポリマーをイオン交換水に浸し、二層グラフェンをイオン交換水に浮かべる。次に、二層グラフェンを無水石英基板に付着させ、十分乾燥させる。最後に、アセトンを滴下し、PMMA を溶解させる。

また、電解質溶液としてモル濃度 10 mM のリン酸緩衝液とモル濃度 10 mM の KCl 溶液からなる pH 値 7 の溶液を用いた [41, 42, 90]。作製手順を以下に示す。まず、質量 0.24 g の KH_2PO_4 粉末と質量 0.15 g の KCl 粉末を体積 180 mL のイオン交換水に溶解させた。次に、溶液に質量濃度 10% の KOH 溶液を加え、溶液の pH 値が 7 となるように調整した。なお、溶液の pH 値は pH テスター (Hanna Instruments 製 HI99104) により測定された。最後に、溶液に体積 20 mL のイオン交換水を加え、溶液の pH 値が 7 であることを確認した。

6.2 試料の配置

G-SGFET の全体像と詳細な構造をそれぞれ図 6.1(a), (b) に示す。石英ガラスセルの側面に励起パルス光が通過する穴が開けられており、無水石英基板の裏面は、その穴を塞ぐようにして石英ガラスセルの内側の側面に液状シリコーンゴム (Momentive Performance Materials 製 TSE399C) により接着されている。二層グラフェンには、銀ペーストによる金

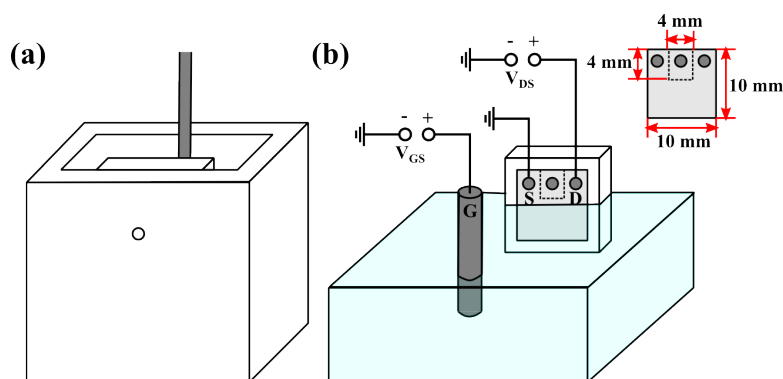


図 6.1 (a) G-SGFET の全体像。(b) G-SGFET の詳細な構造。白色の直方体と灰色の正方形はそれぞれ無水石英基板と二層グラフェンを表し、灰色の丸印と黒色の点線はそれぞれ二層グラフェンにおけるコンタクトと U 字型の傷を表す。また、水色の立体と灰色の円筒はそれぞれ電解質溶液と Ag/AgCl 比較電極を表す。

線とのコンタクトが三箇所存在し、中央のコンタクトを囲むようにしてカッターナイフによる U 字型の傷がつけられている。中央のコンタクトと右端あるいは左端のコンタクト間のグラフェンによる電流チャネルは、電圧 1 V を印加した際の電流値が 1 nA 未満となるように絶縁されており、右端のコンタクトと左端のコンタクト間のグラフェンによる電流チャネルは U 字型となる。右端のコンタクトと左端のコンタクトはそれぞれドレイン電極とソース電極として用いられる。石英ガラスセルは二層グラフェンにおける U 字型の傷付近まで電解質溶液により満たされている。二層グラフェンから 1 cm 程度離れた位置に、モル濃度 3.4 M の KCl 溶液を内部溶液として持つ Ag/AgCl 比較電極（バイオリサーチセンター製 LF-2）が設置されており、その先端は電解質溶液に浸けられている。Ag/AgCl 比較電極はゲート電極として用いられる。ソース電極をグランドとする。電源装置（エヌエフ回路設計ブロック製 DF1906）によりゲート–ソース間電圧を印加し、デジタルマルチメーター（アドバンテス製 R6441C）によりゲート–ソース間電流を測定する。電源装置（GW Instek 製 GPS-3030DD）によりドレイン–ソース間電圧を印加し、デジタルマルチメーター（アドバンテス製 R6441C）によりドレイン–ソース間電流を測定する。

6.3 時間分解発光測定の結果と考察

G-SGFET において、アップコンバージョン法による時間分解発光測定を行った。測定は室温下かつ大気雰囲気下で行われた。励起パルス光の光子エネルギーは 1.55 eV、平均強度は 100 mW、励起密度は 0.68 mJ/cm^{-2} であり、ゲート光の平均強度は 180 mW である。測定装置の時間分解能は 170 fs である。ドレイン–ソース間電圧は 50 mV である。

6.3.1 フェルミエネルギーの変調

ドレイン–ソース間電流 I_{DS} とゲート–ソース間電圧 V_{GS} の関係を図 6.2 に示す。ドレイン–ソース間電流とゲート–ソース間電圧の関係はヒステリシス特性を示す。ゲート–ソース間電圧が -0.1 V である時、ドレイン–ソース間電流は最小となる。なお、ドレイン–ソース間電流が最小となる時のゲート–ソース間電圧は、ゲート電極と二層グラフェンにおける仕事関数の差や電解質溶液に浸す前の二層グラフェンにおけるフェルミエネルギー、二層グラフェンにおける電解質溶液からの電荷ドープ [44, 91]、電解質溶液の pH 値 [39, 41, 42] に影響される。ゲート–ソース間電圧が -0.1 V から増大するにつれてドレイン–ソース間電流は増大し、ゲート–ソース間電圧が -0.1 V から減少するにつれてドレイン–ソース間電流は増大する。すなわち、ドレイン–ソース間電流とゲート–ソース間電圧の関係は両極性特性を示す。この振る舞いは、グラフェン電界効果トランジスタで一般に見られる振る舞いである [37–44]。ゲート–ソース間電圧が -0.1 V である時、二層グラフェンはノンドープとなる。ゲート–ソース間電圧が -0.1 V から増大するにつれて二層グラフェンは n 型となり、ゲート–ソース間電圧が -0.1 V から減少するにつれて二層グラフェンは p 型となる。ドレイン–ソース間電流の大きさは 1.3 – 1.7 μA であり、先行研究における本研究と似たチャネルサイズのグラフェンからなる G-SGFET の場合 (0.3 – 0.9 μA) とおおよそ一致するものの、その変化の幅は先行研究での G-SGFET の場合に比べて小さい [41, 42]。その原因として、二層グラフェンにおける U 字型の傷と電解質溶液の水面の間に、電解質溶液に浸けられていないグラフェンによる電流チャネルが存在することが挙げられる。

ゲート–ソース間電流 I_{GS} とゲート–ソース間電圧 V_{GS} の関係を図 6.3 に示す。ゲート–ソース間電流とゲート–ソース間電圧の関係はヒステリシス特性を示す。ゲート–ソース間電圧が -0.1 V から増大するにつれて、ゲート–ソース間電流は急激に増大する。すなわち、ゲート–ソース間電流とゲート–ソース間電圧の関係は、 pn 接合ダイオードにおける電流–電圧特性に似た特性を示す [44]。ゲート–ソース間電圧が -0.1 V から増大するにつれて、ゲート電極と二層グラフェン間の絶縁性が悪化する上、電解質溶液と二層グラフェンの界面における化学反応 [44] や二層グラフェンにおける欠陥 [41, 42] が生じる。したがって、時間分解発光測定を行う際のゲート–ソース間電圧は、図 6.2, 6.3 に示すように、 -0.1 V、 -0.3 V、 -0.6 V、 -0.8 V とした。

G-SGFET におけるゲート–ソース間電圧 V_{GS} とフェルミエネルギー E_F の関係式は以下のように表される。

$$|V_{GS} - V_{GS}^{\min}| = \frac{|E_F|}{e} + \frac{ne}{C} \quad (6.1)$$

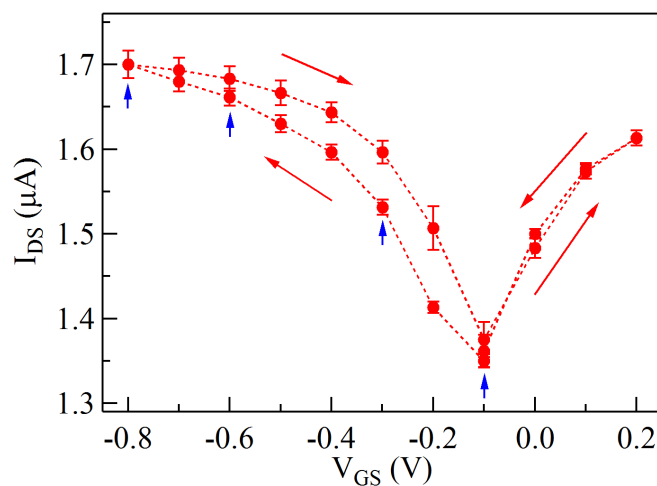


図 6.2 ドレイン-ソース間電流 I_{DS} とゲート-ソース間電圧 V_{GS} の関係。赤色の矢印はゲート-ソース間電圧を変化させる方向を表す。青色の矢印は時間分解発光測定を行う際のゲート-ソース間電圧を表す。

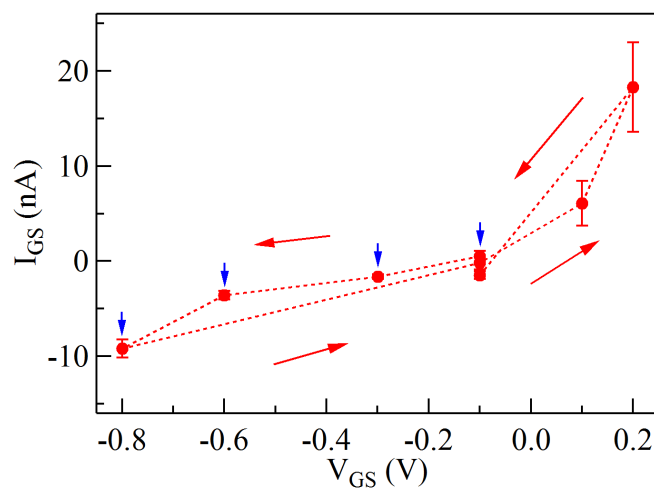


図 6.3 ゲート-ソース間電流 I_{GS} とゲート-ソース間電圧 V_{GS} の関係。赤色の矢印はゲート-ソース間電圧を変化させる方向を表す。青色の矢印は時間分解発光測定を行う際のゲート-ソース間電圧を表す。

ここで、 V_{GS}^{\min} はドレイン–ソース間電流が最小となる時のゲート–ソース間電圧、 e は素電荷、 n はドーパ濃度、 C は電解質溶液によるキャパシタの電気容量を表す。G-SGFET におけるドーパ濃度 n とフェルミエネルギー E_F の関係式は以下のように表される。

$$n = \frac{|E_F|^2}{\pi(\hbar v_F)^2} \quad (6.2)$$

なお、 \hbar はディラック定数を表し、 v_F はフェルミ速度を表す。ゲート–ソース間電圧 -0.1 V、 -0.3 V、 -0.6 V、 -0.8 V に対応するフェルミエネルギーは、ドレイン–ソース電流が最小となる時のゲート–ソース電圧 -0.1 V、本研究下の電解質溶液と同種類の電解質溶液によるキャパシタの電気容量 $2.0 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ [90]、フェルミ速度 1.0×10^6 m/s を用いて、それぞれ 0 eV、 -0.12 eV、 -0.22 eV、 -0.28 eV と求められる。

6.3.2 発光波形

フェルミエネルギー 0 eV、 -0.12 eV、 -0.22 eV、 -0.28 eV の G-SGFET におけるフォトンエネルギー 0.4 eV、 0.6 eV、 0.9 eV での発光波形をそれぞれ図 6.4(a)–(d) に示す。なお、先行研究でのグラフェンやグラファイトにおける発光波形のピーク位置時間を参考に [19, 79, 80]、各発光波形のピーク位置時間を 0.1 ps とした。また、各発光波形における、指数関数とガウス関数がコンボリューションされた関数を用いたフィッティングにより得られた減衰時間を図 6.5 に示す。各フェルミエネルギーの G-SGFET における測定結果は、MLG、QFMLG、グラファイトにおける測定結果と同様の振る舞いを示す。すなわち、各フェルミエネルギーの G-SGFET における各発光波形は、測定装置の時間分解能程度の早い立ち上がりを示す。この振る舞いは、光励起直後のキャリアがディラックコーンの低エネルギー側まで高速に散乱されることを示唆している。また、各フェルミエネルギーの G-SGFET における発光波形の減衰時間は、フォトンエネルギーが低下するほど増大する。この振る舞いは、キャリアの冷却ダイナミクスを反映している。これらの振る舞いは、MLG、QFMLG、グラファイトにおける測定結果でも見られたように、グラフェンやグラファイトにおける発光波形で一般に見られる振る舞いである [19, 29, 31, 79, 80]。

6.3.3 フェルミエネルギーの効果

フェルミエネルギー 0 eV、 -0.12 eV、 -0.22 eV、 -0.28 eV の G-SGFET における発光波形をフェルミエネルギーの観点から比較するために、各フェルミエネルギーの G-SGFET におけるフォトンエネルギー 0.4 eV、 0.6 eV、 0.9 eV での発光波形をそれぞれ図 6.6(a)–(c) に示す。なお、先行研究でのグラフェンやグラファイトにおける発光波形のピーク位置時間を参考に [19, 79, 80]、各発光波形のピーク位置時間を 0.1 ps とした。また、各発光波形における、指数関数とガウス関数がコンボリューションされた関数を用いたフィッティングにより得られた減衰時間を図 6.7 に示す。さらに、フェルミエネルギー 0.38 eV の MLG

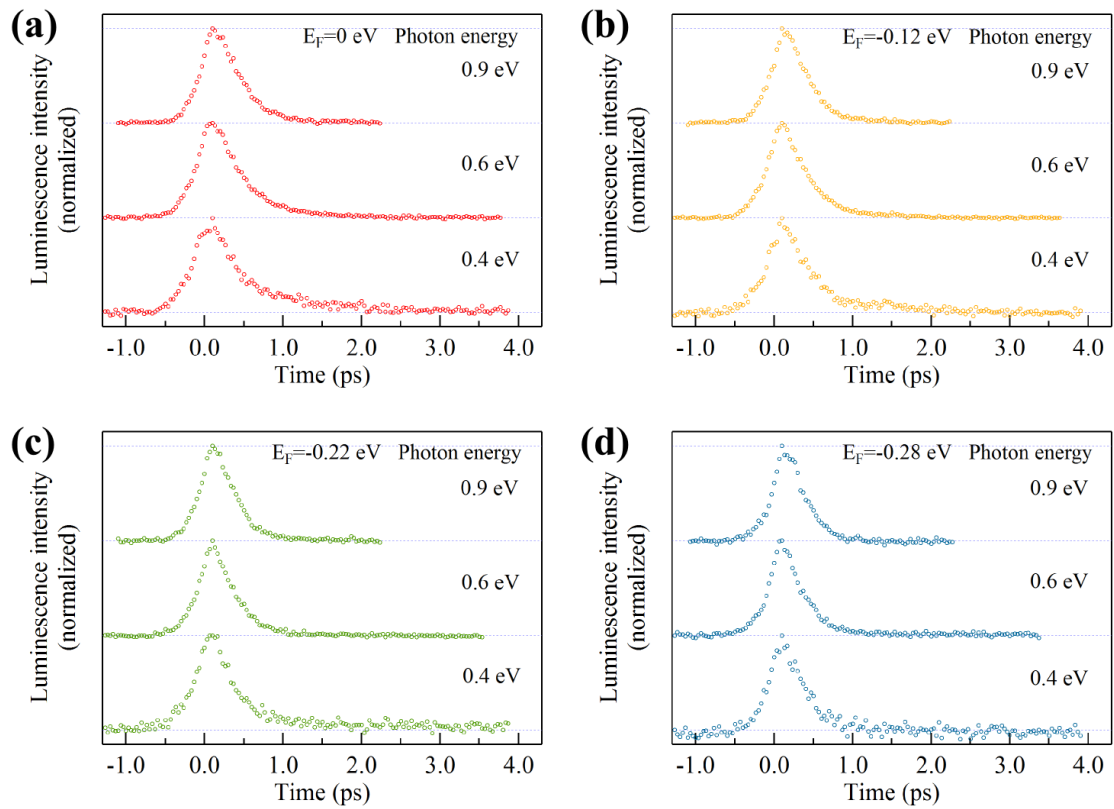


図 6.4 フェルミエネルギー (a) 0 eV、(b) -0.12 eV、(c) -0.22 eV、(d) -0.28 eV の G-SGFET における光子エネルギー 0.4 eV、0.6 eV、0.9 eV での発光波形。

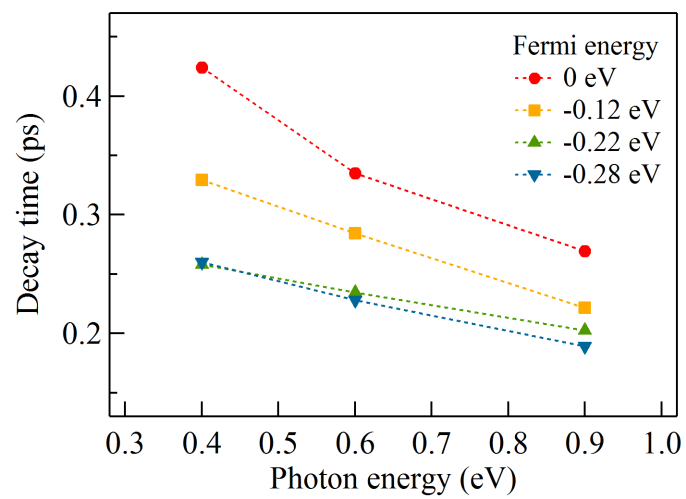


図 6.5 各フェルミエネルギーの G-SGFET における各発光波形の減衰時間。

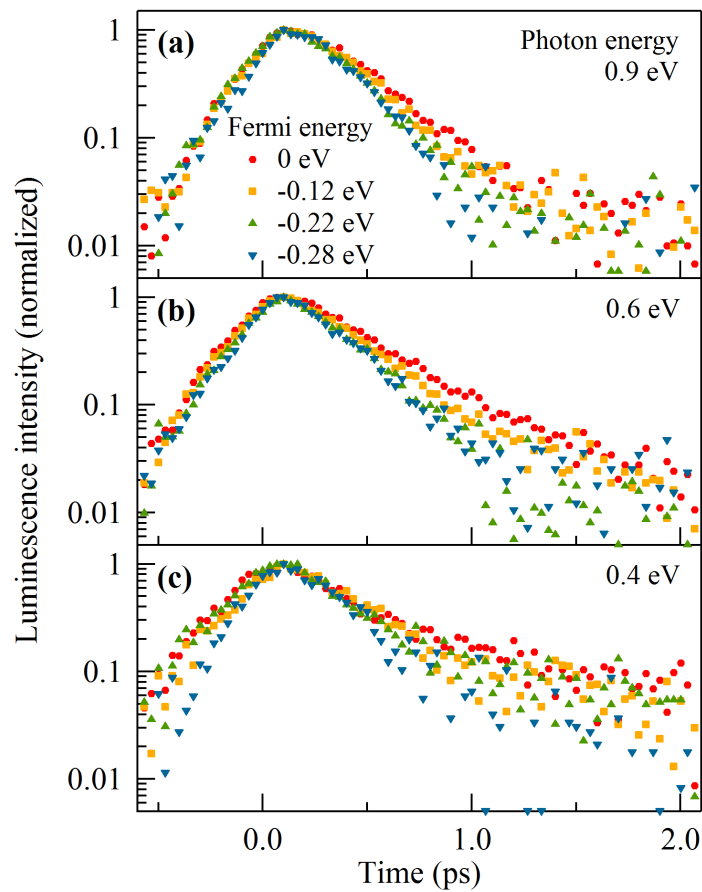


図 6.6 フェルミエネルギー 0 eV、-0.12 eV、-0.22 eV、-0.28 eV の G-SGFET における光子エネルギー (a) 0.9 eV、(b) 0.6 eV、(c) 0.4 eV での発光波形。

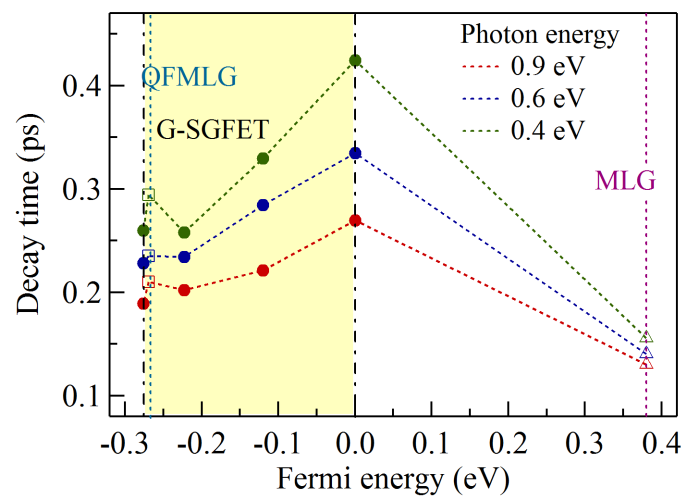


図 6.7 各フェルミエネルギーの G-SGFET (丸印)、MLG (三角印)、QFMLG (四角印) における各発光波形の減衰時間。

とフェルミエネルギー -0.27 eV の QFMLG における各発光波形の減衰時間を合わせて図 6.7 に示す。フェルミエネルギーが 0 eV 以下の領域において、各フェルミエネルギーの G-SGFET における発光波形の減衰時間はフェルミ準位がディラック点から遠ざかるほど減少する。一方、フェルミエネルギーが 0 eV 以上の領域では、MLG における発光波形の減衰時間はフェルミエネルギー 0 eV の G-SGFET の場合に比べて短い。これらの振る舞いは、ディラックコーンがディラック点を通る等エネルギー面に関して対称であることを反映している。以上のように、グラフェンにおいて、フェルミ準位がディラック点から遠ざかるほど発光波形の減衰時間は減少するという仮説を支持する結果が得られた。

QFMLG における発光波形の減衰時間は、フェルミエネルギー -0.28 eV の G-SGFET の場合に比べて多少異なる。その原因として、スーパーコリジョンの効果 [7, 21–23] や基板間相互作用の効果 [33, 34] が挙げられる。しかし、QFMLG における発光波形の減衰時間は G-SGFET の場合とおおよそ一致している。すなわち、フェルミエネルギーの効果はスーパーコリジョンの効果や基板間相互作用の効果に比べて支配的である。

6.4 レート方程式モデルに基づく計算と考察

第 5.4 節で述べた電子とフォノンに関するレート方程式モデルに基づき、フェルミエネルギー 0 eV、 -0.12 eV、 -0.22 eV、 -0.28 eV の G-SGFET における発光波形を計算した。なお、フェルミエネルギー 0 eV の G-SGFET における電子の化学ポテンシャルを 0 に固定した。電子温度 T_e の初期値は、室温 300 K とした。パラメータの値は、 $G_0 = 1.0 \times 10^{24}$ cm $^{-2}$ s $^{-1}$ 、 $t_0 = -0.05$ ps、 $\tau_0 = 60$ fs、 $k_{ep} = 2.6 \times 10^{-2}$ eV 2 cm 2 s $^{-1}$ 、 $N_p = 4.0 \times 10^{13}$ cm $^{-2}$ 、 $\tau_p = 0.1$ ps とした。発光波形に対して、装置関数に相当する半値全幅 0.3 ps のガウス関数を用いたコンボリューションを行った。

6.4.1 発光波形

モデル計算により得られたフェルミエネルギー 0 eV、 -0.12 eV、 -0.22 eV、 -0.28 eV の G-SGFET におけるフォトンエネルギー 0.4 eV、 0.6 eV、 0.9 eV での発光波形をそれぞれ図 6.8(a)–(d) に示す。各フェルミエネルギーの G-SGFET における各発光波形が早い立ち上がりを示す振る舞いが再現されている。また、各フェルミエネルギーの G-SGFET における発光波形の減衰時間がフォトンエネルギーが低下するほど増大する振る舞いが再現されている。

6.4.2 フェルミエネルギーの効果

モデル計算により得られたフェルミエネルギー 0 eV、 -0.12 eV、 -0.22 eV、 -0.28 eV の G-SGFET における発光波形をフェルミエネルギーの観点から比較するために、モデル計算により得られた各フェルミエネルギーの G-SGFET におけるフォトンエネルギー 0.4

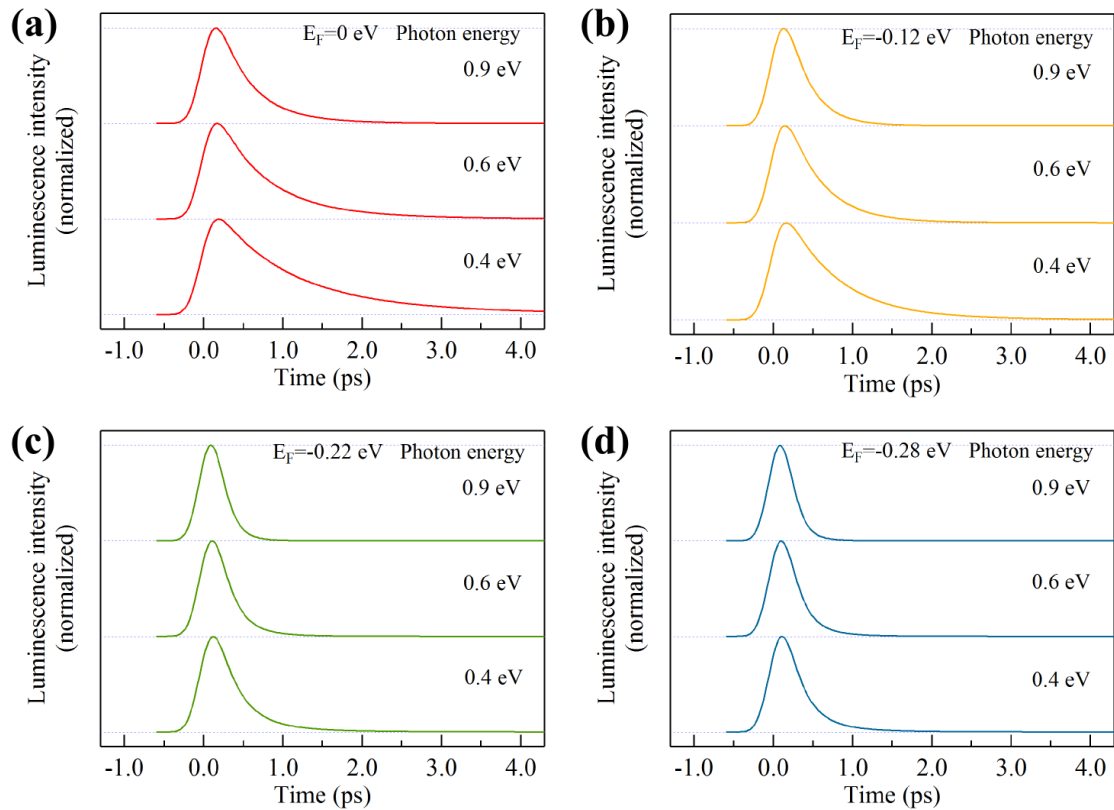


図 6.8 モデル計算により得られたフェルミエネルギー (a) 0 eV、(b) -0.12 eV、(c) -0.22 eV、(d) -0.28 eV の G-SGFET における光子エネルギー 0.4 eV、0.6 eV、0.9 eV での発光波形。図 6.4 に示された測定結果に対応する。

eV、0.6 eV、0.9 eV での発光波形を図 6.9 に示す。各フェルミエネルギーの G-SGFET において、フェルミ準位がディラック点から遠ざかるほど発光波形の減衰時間が減少する振る舞いが再現されている。すなわち、グラフェンにおいて、フェルミ準位がディラック点から遠ざかるほど発光波形の減衰時間は減少するという仮説を支持する結果が得られた。

なお、モデル計算により得られた各フェルミエネルギーの G-SGFET における発光波形では、測定結果に比べてフェルミエネルギーに対する減衰時間の変化の幅が小さい。その原因として、第 5.5.3 節で述べたように、スーパーコリジョン [7, 21–23] といったキャリアの緩和過程をモデル計算において考慮しなかったことが挙げられる。すなわち、モデル計算ではフォノンのエネルギーの値として単一の値 (200 meV) を用いたため、フェルミエネルギーの絶対値が小さい G-SGFET の場合、フェルミ準位付近における電子はディラック点がボトルネックとなり効率よく緩和することができない。一方、スーパーコリジョンにより電子が放出できるエネルギーはモデル計算におけるフォノンのエネルギーに比べて非常に小さいため、フェルミ準位がディラック点付近に位置する場合でも、フェルミ準位付近における電子はスーパーコリジョンにより細かにエネルギーを放出しながら緩和できる。したがって、モデル計算においてスーパーコリジョンをキャリアの緩和過程として考慮することで、

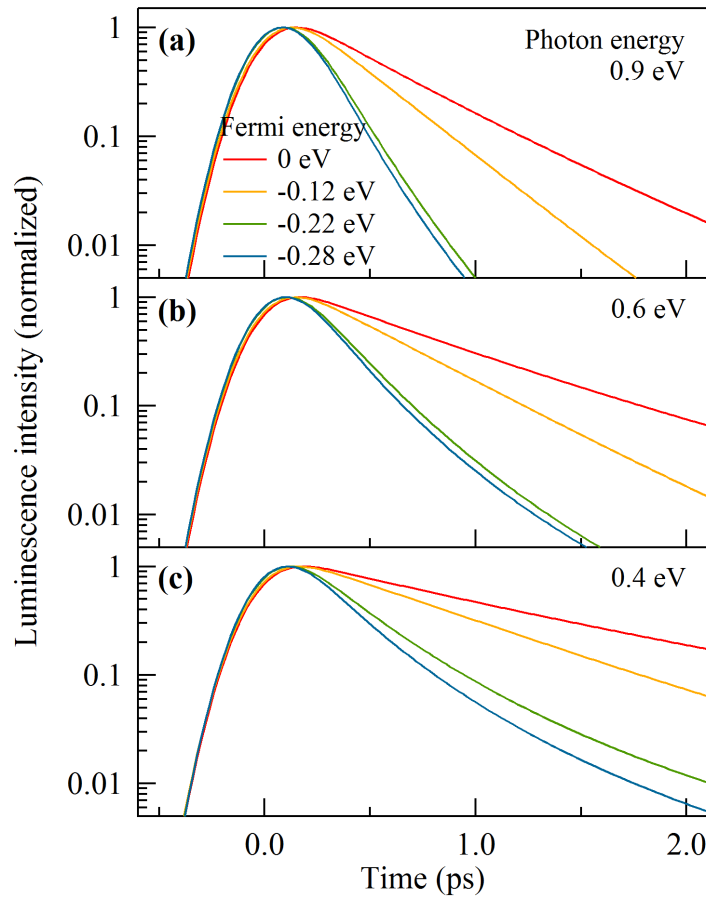


図 6.9 モデル計算により得られたフェルミエネルギー 0 eV、-0.12 eV、-0.22 eV、-0.28 eV の G-SGFET における光子エネルギー (a) 0.9 eV、(b) 0.6 eV、(c) 0.4 eV での発光波形。図 6.6 に示された測定結果に対応する。

モデル計算により得られるフェルミエネルギーの絶対値が小さい G-SGFET における発光波形の減衰時間は現在のモデル計算の場合に比べて減少し、フェルミエネルギーに対する減衰時間の変化の幅における測定結果との乖離は減少すると考えられる。

6.4.3 電子温度の時間変化

モデル計算により得られたフェルミエネルギー 0 eV、-0.12 eV、-0.22 eV、-0.28 eV の G-SGFET における電子温度 T_e とフォノン温度 T_p の時間変化をそれぞれ図 6.10(a)–(d) に示す。モデル計算により得られた各フェルミエネルギーの G-SGFET における電子温度とフォノン温度は、モデル計算により得られた MLG、QFMLG、グラファイトにおける電子温度とフォノン温度と同様の振る舞いを示す。すなわち、各フェルミエネルギーの G-SGFET における電子温度は時間原点付近で最大値に達した後、電子–フォノン相互作用により室温 300 K に向かって低下する。また、各フェルミエネルギーの G-SGFET におけるフォノン

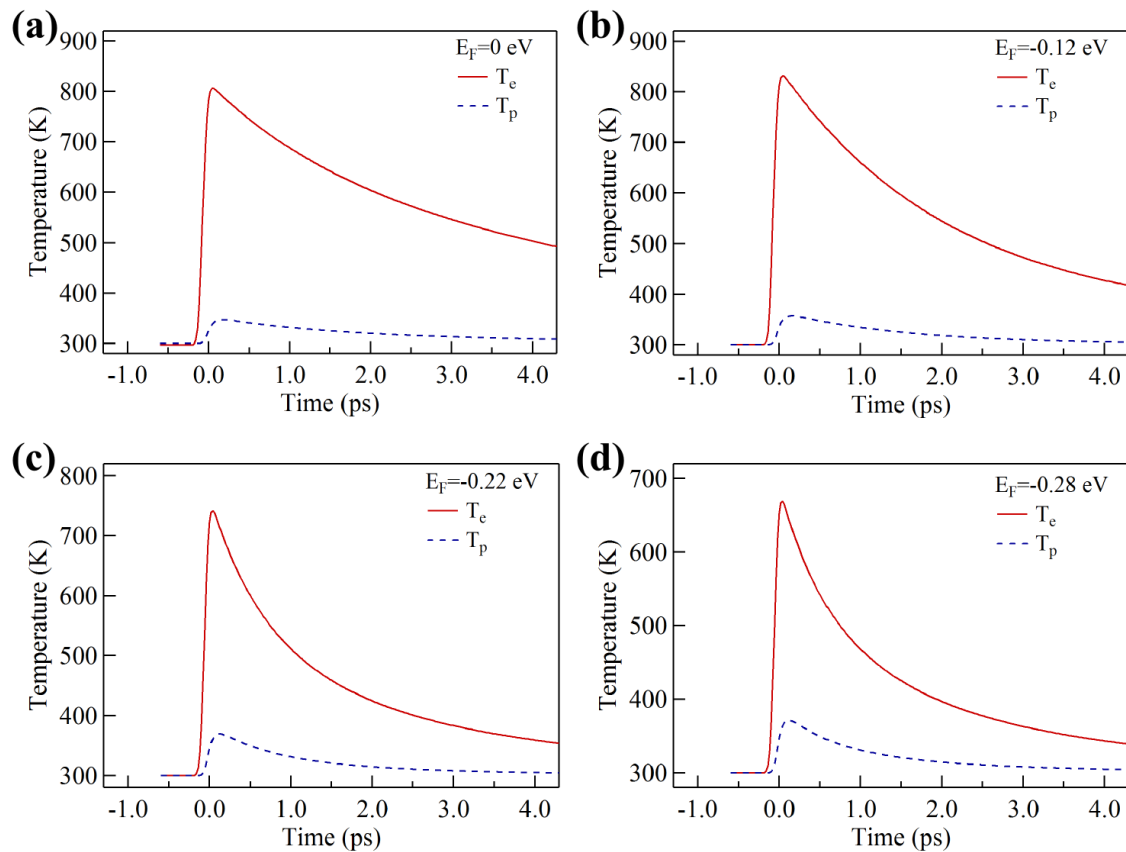


図 6.10 モデル計算により得られたフェルミエネルギー (a) 0 eV、(b) -0.12 eV、(c) -0.22 eV、(d) -0.28 eV の G-SGFET における電子温度 T_e とフォノン温度 T_p の時間変化。

温度は時間原点付近で最大値に達した後、フォノン系から熱浴へのエネルギーの散逸により室温 300 K に向かって低下する。各フェルミエネルギーの G-SGFET において、フェルミ準位がディラック点から遠ざかるほど電子温度の最大値は減少する。この振る舞いは、光励起された電子が持つエネルギーはフェルミ準位付近における電子によって共有されるため、フェルミ準位がディラック点から遠ざかるほど電子比熱が増大することを反映している。また、各フェルミエネルギーの G-SGFET において、フェルミ準位がディラック点から遠ざかるほど電子温度は激しく減衰する。この振る舞いは、フェルミ準位がディラック点から遠ざかるほどキャリアが激しく冷却されることを反映している。

第 7 章

トポロジカル絶縁体の超高速発光

7.1 試料の情報

試料としてトポロジカル絶縁体 TlBiSe_2 を用いた [92–94]。 TlBiSe_2 の結晶構造を図 7.1(a) に示す [92]。 TlBiSe_2 の結晶構造は六方晶系に分類され、 Bi 原子層あるいは Tl 原子層が Se 原子層に挟まれた積層構造を持つ。 原子層同士は強く結合している。

TlBiSe_2 におけるブリルアンゾーンを図 7.1(b) に示す [92]。 また、 TlBiSe_2 における $\bar{\Gamma}$ 点周辺のバンド構造を図 7.1(c) に示す [95]。 TlBiSe_2 におけるバルクバンドはトポロジカル絶縁体のうち最も大きいバルクバンドギャップエネルギー (0.35 eV) を持ち、 表面バンドにおけるディラック点はバルクバンドギャップの中間に位置する。 また、 TlBiSe_2 の化学組成比を調整することで、 フェルミエネルギーを変調できる。 本研究では、 フェルミ準位が表面バンドにおけるディラック点付近に位置し、 バルクバンドに存在するキャリアが非常に少ない $\text{Tl}_{1-x}\text{Bi}_{1+x}\text{Se}_2$ ($x = 0.025$) を用いた [95, 96]。

TlBiSe_2 の単結晶は東京大学物性研究所極限コヒーレント光科学研究センターの黒田健太助教から提供された。 TlBiSe_2 の単結晶はブリッジマン法により作製された [92, 95]。 作製手順を以下に述べる。 まず、 真空排気された石英管中に高純度の金属原料を配置し、 温度を 800 度以上に上げ、 2 日間その温度を保つ。 次に、 20 日間かけて温度を 100 度まで下げることによって単結晶が得られる。 本研究では、 TlBiSe_2 の単結晶を大気雰囲気下で劈開し、 試料として用いた。

7.2 時間分解発光測定の結果と考察

TlBiSe_2 において、 アップコンバージョン法による時間分解発光測定を行った。 測定は室温下かつ大気雰囲気下で行われた。 励起パルス光の光子エネルギーは 1.55 eV、 平均強度は 50 mW、 励起密度は 0.34 mJ/cm^2 であり、 ゲートパルス光の平均強度は 190 mW である。 測定装置の時間分解能は 170 fs である。

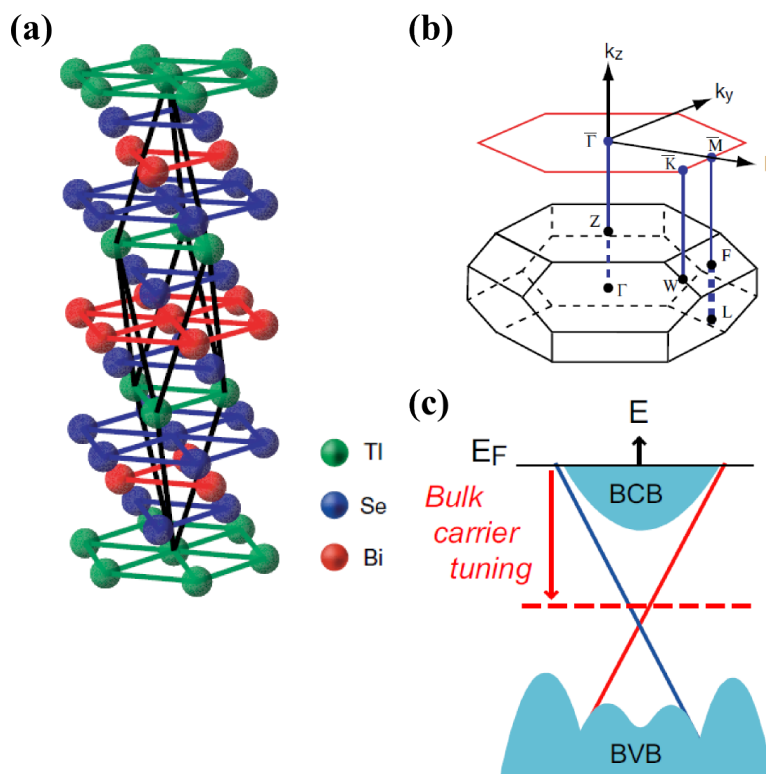


図 7.1 (a) TlBiSe₂ の結晶構造 [92]。 (b) TlBiSe₂ におけるブリルアンゾーン [92]。黒色の多面体と赤色の六角形はそれぞれバルクのブリルアンゾーンと (111) 表面のブリルアンゾーンを表す。 (c) TlBiSe₂ における $\bar{\Gamma}$ 点周辺のバンド構造 [95]。青色の上側あるいは下側の領域はそれぞれバルク伝導バンドとバルク価電子バンドを表し、赤色の斜線と青色の斜線はスピン偏極した表面バンドを表す。

7.2.1 発光波形

TlBiSe₂ における光子エネルギー 0.25–1.0 eV での発光波形を図 7.2 に示す。また、各発光波形における、立ち上がり時間の指標となるピーク位置時間と、指数関数を用いたフィッティングにより得られた減衰時間を図 7.3 に示す。バルクバンドギャップエネルギー 0.35 eV 以上のエネルギー領域では、光子エネルギーが 1.0 eV から 0.5 eV に低下するにつれて、発光波形の立ち上がり時間は増大する。この振る舞いは、ナローギャップ半導体における発光波形で見られる一方で [79, 81]、グラファイトやグラフェンにおける発光波形では見られない振る舞いであり、トポロジカル絶縁体におけるバルクバンドの絶縁体バンド構造により説明できる。バルクキャリアがフォノンの放出によりバルクバンド端に向かって緩和する際、バルクバンドギャップエネルギーは一般にフォノンの典型的なエネルギーに比べて非常に大きいため、バルク伝導バンドとバルク価電子バンド間でのフォノンの放出を伴う電子–正孔再結合が抑制される。すなわち、バルクキャリアはバルクバンドギャップによりバルクバンド端に蓄積される。したがって、バルクバンド端に向かうにつれてバルクキャ

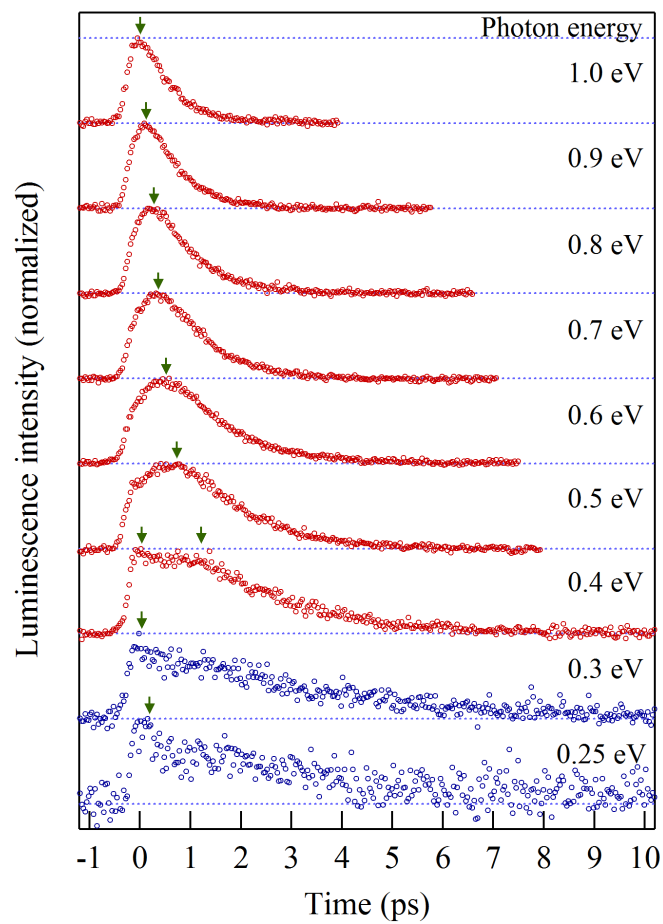


図 7.2 TlBiSe₂ における光子エネルギー 0.25–1.0 eV での発光波形。青色の丸印はバルクバンドギャップエネルギー 0.35 eV 以下の光子エネルギーでの発光波形を表す。緑色の矢印は各発光波形のピーク位置を表す。

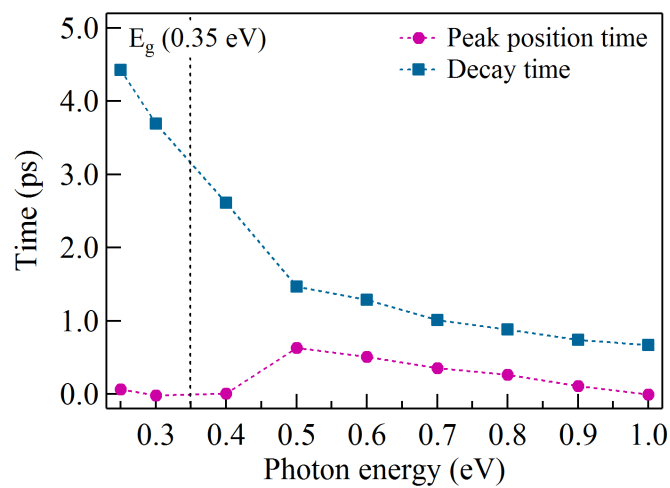


図 7.3 TlBiSe₂ における各発光波形のピーク位置時間と減衰時間。

リアの緩和は緩やかになり、低フォトンエネルギー側での発光波形の立ち上がり時間が増大する。また、フォトンエネルギーが 1.0 eV から 0.5 eV に低下するにつれて、発光波形の減衰時間は増大する。この振る舞いは、ナローギャップ半導体やグラファイト、グラフェンにおける発光波形で共通に見られる振る舞いであり [19, 29, 31, 79–81]、バルクキャリアの冷却ダイナミクスを反映している。

一方、バルクバンドギャップエネルギー 0.35 eV 以下のフォトンエネルギー 0.25 eV、0.3 eV での発光波形は、フォトンエネルギー 0.5 eV 以上での発光波形に比べて明確に異なる形状を示し、測定装置の時間分解能程度の早い立ち上がり時間と 4 ps 程度の長い減衰時間を示す。また、バルクバンドギャップエネルギー 0.35 eV に対応するフォトンエネルギー 0.4 eV での発光波形は、フォトンエネルギー 0.3 eV での発光波形とフォトンエネルギー 0.5 eV での発光波形を重ね合わせたような形状を示す。

7.2.2 発光スペクトルの時間変化

図 7.2 における各発光波形において、測定装置の分光感度を較正することで得られた、 TlBiSe_2 における時刻 0.5–3.5 ps での発光スペクトルを図 7.4 に示す。各発光スペクトルは、測定装置の時間分解能に相当する各時刻の ± 0.1 ps の時間領域で平均値を求めることで得られた。時刻 0.5 ps、0.7 ps での発光スペクトルは、バルクバンドギャップエネルギー 0.35 eV に対応するフォトンエネルギー 0.4 eV においてディップを示す。また、発光スペクトルの重心は、時間の経過に伴い低フォトンエネルギー側に移動する。この振る舞いは、キャリアの冷却によるキャリア分布の移動を反映している。

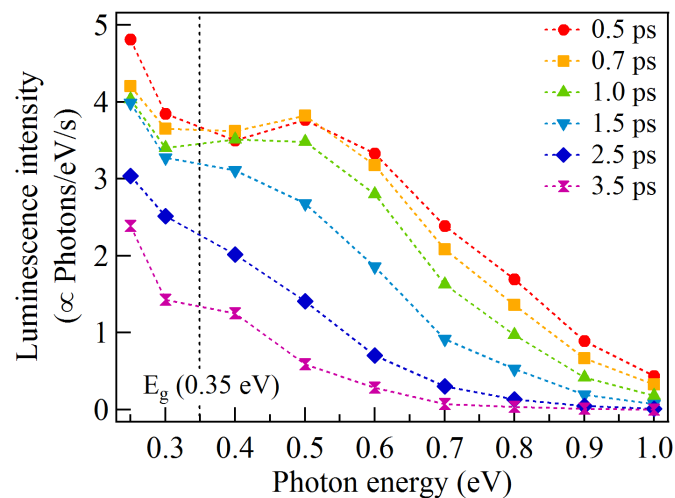


図 7.4 TlBiSe_2 における時刻 0.5–3.5 ps での発光スペクトル。

7.2.3 発光の由来

フォトンエネルギー 0.4 eV における発光波形の特徴的な形状と発光スペクトルのディップは、発光が二種類のバンドに由来することを示唆している。TlBiSe₂ におけるバルクバンドの構造を図 7.5 に示す [97]。第一原理計算によると、TlBiSe₂ におけるバンドギャップエネルギーが 0.6 eV 以下のバルクバンドは、 Γ 点周辺のバルクバンドギャップエネルギーが 0.35 eV のバルクバンドと、 F 点周辺のバンドギャップエネルギーが 0.3 eV のバルクバンドのみである [92, 97–99]。 F 点周辺のバルクバンドに由来する発光は、バルクバンドギャップエネルギー 0.35 eV 以下のフォトンエネルギーでの発光に寄与する可能性がある。しかし、 F 点のバンドギャップエネルギーに対応するフォトンエネルギー 0.3 eV での発光波形は、バルクバンドの絶縁体バンド構造による緩やかな立ち上がりを示さず、早い立ち上がりを示す。この振る舞いは、フォトンエネルギー 0.25 eV、0.3 eV での発光が、フォノンの放出を伴う電子–正孔再結合を妨げないギャップレスなバンドに由来することを示唆している。すなわち、フォトンエネルギー 0.25 eV、0.3 eV での発光は、表面バンドに由来すると考えられる。フォトンエネルギー 0.25 eV、0.3 eV での発光波形の減衰時間は、トポロジカル絶縁体における表面キャリアの典型的な緩和時間と一致する。

フォトンエネルギー 0.25 eV、0.3 eV での発光は、一般にバルクバンドギャップ内のトラップ準位に由来する可能性がある。一方、1% 程度の非常に高い欠陥濃度を持つ低温成長 GaAs において、欠陥によるキャリアトラップの時定数は 1 ps 程度であることが時間分解発光分光により明らかになっている [100]。フォトンエネルギー 0.25 eV、0.3 eV での発光波形の立ち上がり時間は測定装置の時間分解能程度であり、非常に高い欠陥濃度を持つ物質におけるキャリアトラップの時定数に比べても非常に速い。また、仮にフォトンエネルギー 0.25 eV、0.3 eV での発光がバルクバンドギャップ内のトラップ準位に由来するならば、フォトンエネルギー 0.25 eV、0.3 eV での発光波形の形状はバルクバンドギャップエネルギー 0.35 eV 以上のフォトンエネルギーでの発光波形には現れないはずである。しかし、バルクバンドギャップエネルギー 0.35 eV 以上のフォトンエネルギー 0.4 eV での発光波形

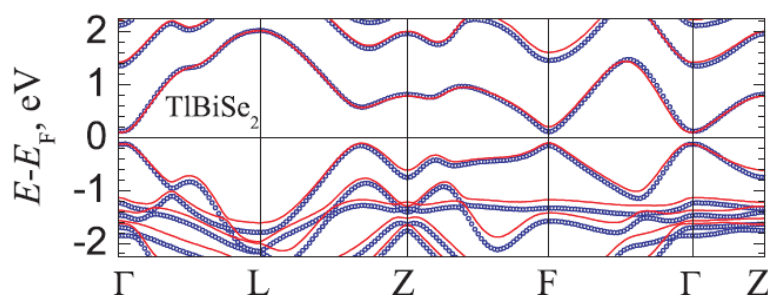


図 7.5 TlBiSe₂ におけるバルクバンドの構造 [97]。赤色の実線と青色の丸印は、それぞれ第一原理計算プログラムである VASP と FLEUR による計算を表す。

は、バルクバンドの絶縁体的バンド構造による緩やかな立ち上がりの成分に重なるようにして、フォトンエネルギー 0.25 eV、0.3 eV での発光波形の形状と同一の早い立ち上がりの成分を持つ。これらの振る舞いは、バルクバンドギャップより高いエネルギーまで広がる発光のメカニズムがバルクバンドとは独立して存在することを示唆し、フォトンエネルギー 0.25 eV、0.3 eV での発光がバルクバンドギャップ内のトラップ準位ではなく表面バンドに由来することを示唆している。

7.3 レート方程式モデル

TlBiSe₂ における発光波形と発光スペクトルの時間波形の振る舞いは、バルクバンドと表面バンドに由来する発光を計算することで再現できると考えられる。そこで、バルク電子と表面電子に関するレート方程式モデルを構築した。

7.3.1 バンド構造のモデル

試料が光励起される部分に相当するスラブ状のバルクとその表面を系とする。バルクの厚さ d は、バルクにおける単位体積あたりの物理量と表面における単位面積あたりの物理量の換算係数として用いられる。 d の値は、第一原理計算により得られた TlBiSe₂ におけるトポロジカルに保護された表面の厚さ 3 nm と [101]、Bi₂Se₃ におけるフォトンエネルギー 1.5 eV のパルス光の侵入長 50 nm を参考に [60]、10 nm のオーダーとする。

バンド構造のモデルを図 7.6(a) に示す。表面バンドにおけるディラック点をエネルギー原点とする。バルクバンドと表面バンドは波数 0 のエネルギー軸に関して対称である上、エネルギー 0 の波数軸に関して対称であるとする。バルクバンドは有効質量 m^* で特徴付けられる放物線状の分散関係を持つ。 m^* の値として、TlBiSe₂ における電子有効質量 $0.1m_0$ と正孔有効質量 $0.4m_0$ の調和平均値 $0.16m_0$ を用いる [102]。なお、 m_0 は電子の質量を表す。バルクバンドギャップエネルギーは $E_g = 0.35$ eV である。また、表面バンドはフェルミ速度 $v_F = 3.9 \times 10^5$ m/s で特徴付けられる線形な分散関係を持つ [92]。これらの仮定の下、バルクバンドにおける単位体積あたりの電子の状態密度と表面バンドにおける単位面積あたりの電子の状態密度 $D_{b,s}$ はそれぞれ以下のように表される。

$$D_b(E) = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \left(E - \frac{E_g}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (7.1)$$

$$D_s(E) = \frac{1}{2\pi(\hbar v_F)^2} |E| \quad (7.2)$$

なお、 E はエネルギーを表し、 \hbar はディラック定数を表す。

7.3.2 キャリアダイナミクスモデル

第5.4節で述べたグラフェンにおけるレート方程式モデルでは、ディラックコーンにおける電子系とフォノン系を扱った。電子系は励起パルス光によりエネルギーを供給される。電子系のエネルギーは電子-フォノン相互作用によりフォノン系に移動し、フォノン系のエネルギーは熱浴に散逸する。電子の化学ポテンシャルは電子の温度とフェルミエネルギーに依存し変化する。一方、トポロジカル絶縁体におけるレート方程式モデルでは、絶縁体バンドにおけるバルク電子系とディラックコーンにおける表面電子系を扱う。バルク電子系と表面電子系は励起パルス光によりエネルギーを供給され、バルク電子系と表面電子系のエネルギーはそれぞれ電子-フォノン相互作用により散逸する。フォノン系の温度は室温に固定される。バルク電子の化学ポテンシャルはバルク電子の温度と数密度に依存し変化する一方で、表面電子の化学ポテンシャルは表面バンドにおけるディラック点に固定される。

バルク電子と表面電子の振る舞いについて、以下の仮定を導入する。

1. バルク電子と表面電子の熱化は十分早い。すなわち、バルク電子と表面電子は常にフェルミ・ディラック分布に従う。
2. バルク電子の化学ポテンシャルはバルク電子の温度と数密度に依存する。
3. バルク正孔はエネルギー原点に関してバルク電子と対称に振る舞う。すなわち、バルク正孔はバルク電子の温度と等しい温度を持ち、バルク電子の化学ポテンシャルと絶対値が等しく符号が異なる化学ポテンシャルを持つ。
4. 表面電子の化学ポテンシャルは表面バンドにおけるディラック点に固定される。すなわち、表面電子の化学ポテンシャルは常に0である。

これらの仮定の下、バルク電子と表面電子が従うフェルミ・ディラック分布 $f_{b,s}^e$ はそれぞれ以下のように表される。

$$f_b^e(E, \mu_b, T_b) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - \mu_b}{k_B T_b}\right) + 1} \quad (7.3)$$

$$f_s^e(E, T_s) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E}{k_B T_s}\right) + 1} \quad (7.4)$$

なお、 μ_b 、 T_b はそれぞれバルク電子の化学ポテンシャルと温度を表し、 T_s は表面電子の温度を表す。 k_B はボルツマン定数を表す。また、単位体積あたりのバルク電子の総エネルギー U_b と数密度 N_b はそれぞれ以下のように表される。

$$U_b(\mu_b, T_b) = \int_{\frac{E_g}{2}}^{\infty} dE D_b(E) f_b^e(E, \mu_b, T_b) E \quad (7.5)$$

$$N_b(\mu_b, T_b) = \int_{\frac{E_g}{2}}^{\infty} dE D_b(E) f_b^e(E, \mu_b, T_b) \quad (7.6)$$

一方、単位面積あたりの表面電子の総エネルギー U_s は、表面電子の化学ポテンシャルを 0 に固定するという仮定の下、以下のように表される。

$$U_s(T_s) = \frac{3\zeta(3)}{2\pi(\hbar v_F)^2} (k_B T_s)^3 \quad (7.7)$$

なお、 ζ はリーマン・ゼータ関数を表す。

キャリアダイナミクスモデルを図 7.6(b) に示す。キャリアはある高エネルギー準位に光励起された後、光励起により得られたエネルギーの一部を即座に失う。すなわち、励起パルス光の実効的な光子エネルギー E_i は、測定における励起パルス光の光子エネルギー 1.55 eV に比べて低い。光励起されたキャリアはバルクバンドと表面バンドに $a : 1 - a$ の割合で遷移する。その後、バルクキャリアと表面キャリアはフォノンの放出により緩和する。バルクキャリアは時定数 τ_b でバルクバンドから消失する。

バルク電子と表面電子に関するレート方程式は以下のように表される。

$$\frac{dU_b}{dt} = E_i a \frac{G}{d} - \frac{U_b}{\tau_b} - k_{bp} W_{bp} \quad (7.8)$$

$$\frac{dU_s}{dt} = 2E_i(1-a)G - k_{sp} W_{sp} \quad (7.9)$$

$$\frac{dN_b}{dt} = a \frac{G}{d} - \frac{N_b}{\tau_b} \quad (7.10)$$

ここで、 G はガウス関数状の励起パルス光を表す。 G は以下のように表される。

$$G(t) = G_0 \exp\left(-\frac{(t-t_0)^2}{\tau_0^2}\right) \quad (7.11)$$

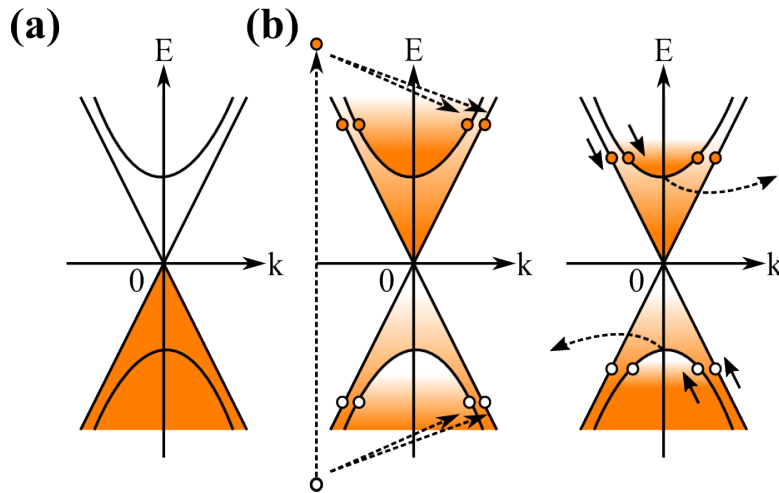


図 7.6 (a) バンド構造のモデル。放物線と斜線はそれぞれバルクバンドと表面バンドを表す。(b) キャリアダイナミクスモデル。橙色の丸印と白色の丸印はそれぞれ電子と正孔を表す。左側のパネルはキャリアの光励起とバルクバンドおよび表面バンドへの遷移を表し、右側のパネルはフォノンの放出によるバルクキャリアおよび表面キャリアの緩和とバルクキャリアの消失を表す。

なお、 G_0 は単位面積あたりの励起パルス光のピーク強度を表し、 t_0 、 τ_0 はそれぞれ励起パルス光の中心時間と時間幅を表す。また、 W_{bp} 、 W_{sp} はそれぞれバルク電子と表面電子における電子-フォノン相互作用を表し、 k_{bp} 、 k_{sp} はそれぞれバルク電子と表面電子における電子-フォノン相互作用の係数を表す。フォノンがアインシュタインモデルにより記述されるという仮定の下、フォノンの放出によるバルク電子および表面電子の緩和とフォノンの吸収によるバルク電子および表面電子の励起を考慮し、 W_{bp} 、 W_{sp} はそれぞれ以下のように表される。

$$W_{bp}(\mu_b, T_b) = \int_{\frac{E_g}{2}}^{\infty} dE D_b(E) D_b(E + \epsilon_p) f_b^e(E + \epsilon_p, \mu_b, T_b) (1 - f_b^e(E, \mu_b, T_b)) (n_p + 1) \\ - \int_{\frac{E_g}{2}}^{\infty} dE D_b(E) D_b(E + \epsilon_p) f_b^e(E, \mu_b, T_b) (1 - f_b^e(E + \epsilon_p, \mu_b, T_b)) n_p \quad (7.12)$$

$$W_{sp}(T_s) = \int_{-\infty}^{\infty} dE D_s(E) D_s(E + \epsilon_p) f_s^e(E + \epsilon_p, T_s) (1 - f_s^e(E, T_s)) (n_p + 1) \\ - \int_{-\infty}^{\infty} dE D_s(E) D_s(E + \epsilon_p) f_s^e(E, T_s) (1 - f_s^e(E + \epsilon_p, T_s)) n_p \quad (7.13)$$

ここで、 n_p はフォノンが従うボーズ・アインシュタイン分布を表し、 ϵ_p はフォノンのエネルギーを表す。 ϵ_p の値として、 Bi_2Se_3 におけるフォノンのエネルギーの最大値 23 meV を用いる [103]。フォノンの温度 T_p は、室温 300 K に固定される。これらの仮定の下、 n は以下のように表される。

$$n_p = \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon_p}{k_B T_p}\right) - 1} \bigg|_{\epsilon_p=23 \text{ meV}, T_p=300 \text{ K}} \quad (7.14) \\ \simeq 0.7$$

フォトンエネルギー E_l での単位面積あたりの発光強度 I は、フォトンエネルギー E_l での自然放出の確率が E_l^3 に比例することを考慮し、重み付けの係数 r を用いてバルクバンド由来の発光と表面バンド由来の発光の寄与の和を求めることで、以下のように表される。

$$I(E_l) \propto E_l^3 dD_b^j(E_l) f_b^e\left(\frac{E_l}{2}, \mu_b, T_b\right) f_b^h\left(\frac{E_l}{2}, \mu_b, T_b\right) \\ + r E_l^3 D_s^j(E_l) f_s^e\left(\frac{E_l}{2}, T_s\right) f_s^h\left(\frac{E_l}{2}, T_s\right) \quad (7.15)$$

ここで、 $D_{b,s}^j$ はそれぞれバルクバンドにおける単位体積あたりの電子の結合状態密度と表面バンドにおける単位面積あたりの電子の結合状態密度を表す。 $D_{b,s}^j$ はそれぞれ以下のように表される。

$$D_b^j(E_l) = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{E_l}{2} - \frac{E_g}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (7.16)$$

$$D_s^j(E_l) = \frac{1}{2\pi(\hbar v_F)^2} \left| \frac{E_l}{2} \right| \quad (7.17)$$

また、 $f_{b,s}^h$ はそれぞれバルク正孔と表面正孔が従うフェルミ・ディラック分布を表す。 $f_{b,s}^h$ はそれぞれ以下のように表される。

$$f_b^h \left(\frac{E_l}{2}, \mu_b, T_b \right) = \frac{1}{\exp \left(\frac{\frac{E_l}{2} - \mu_b}{k_B T_b} \right) + 1} \quad (7.18)$$

$$f_s^h \left(\frac{E_l}{2}, T_s \right) = \frac{1}{\exp \left(\frac{\frac{E_l}{2}}{k_B T_s} \right) + 1} \quad (7.19)$$

発光波形と発光スペクトルの時間変化は、単位体積あたりのバルク電子の総エネルギー U_b と数密度 N_b の計算式 (7.5), (7.6)、単位面積あたりの表面電子の総エネルギー U_s の計算式 (7.7)、バルク電子と表面電子に関するレート方程式 (7.8)–(7.10) を連立することでバルク電子の化学ポテンシャル μ_b と温度 T_b の時間変化と表面電子の温度 T_s の時間変化を求め、単位面積あたりの発光強度 I の計算式 (7.15) に代入することで求められる。

7.4 レート方程式モデルに基づく計算と考察

バルク電子と表面電子に関するレート方程式モデルに基づき、TlBiSe₂ における発光波形と発光スペクトルの時間変化を計算した。バルク電子温度 T_b と表面電子温度 T_s の初期値は、室温 300 K とした。また、バルク電子数密度 N_b の初期値は、バルク電子が室温下で熱励起されることを考慮し、 $1.9 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ とした。パラメータの値は、 $E_0 = 0.45 \text{ eV}$ 、 $a = 0.91$ 、 $G_0 = 1.3 \times 10^{25} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ 、 $t_0 = -0.1 \text{ ps}$ 、 $\tau_0 = 60 \text{ fs}$ 、 $d = 10 \text{ nm}$ 、 $k_{bp} = 6.7 \times 10^{-10} \text{ eV}^2\text{cm}^3\text{s}^{-1}$ 、 $k_{sp} = 1.9 \times 10^{-3} \text{ eV}^2\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ 、 $\tau_b = 1.8 \text{ ps}$ 、 $r = 4.8$ とした。発光波形に対して、装置関数に相当する半値全幅 0.3 ps のガウス関数を用いたコンボリューションを行った。

7.4.1 発光波形

モデル計算により得られた TlBiSe₂ におけるフォトンエネルギー 0.25–1.0 eV での発光波形を図 7.7 に示す。また、フォトンエネルギー 0.4–0.6 eV での発光波形における、バルクバンド由来の発光と表面バンド由来の発光の寄与をそれぞれ破線と鎖線で示す。なお、フォトンエネルギー 0.6 eV 以上での発光波形において、表面バンド由来の発光の寄与はバルクバンド由来の発光の寄与に比べて無視できるほど小さい。フォトンエネルギーが低下するほど発光波形の減衰時間が増大する振る舞いが再現されている。また、バルクバンド由来の発光と表面バンド由来の発光の寄与により、フォトンエネルギー 0.4 eV での発光波形がフォトンエネルギー 0.3 eV での発光波形とフォトンエネルギー 0.5 eV での発光波形を重ね合

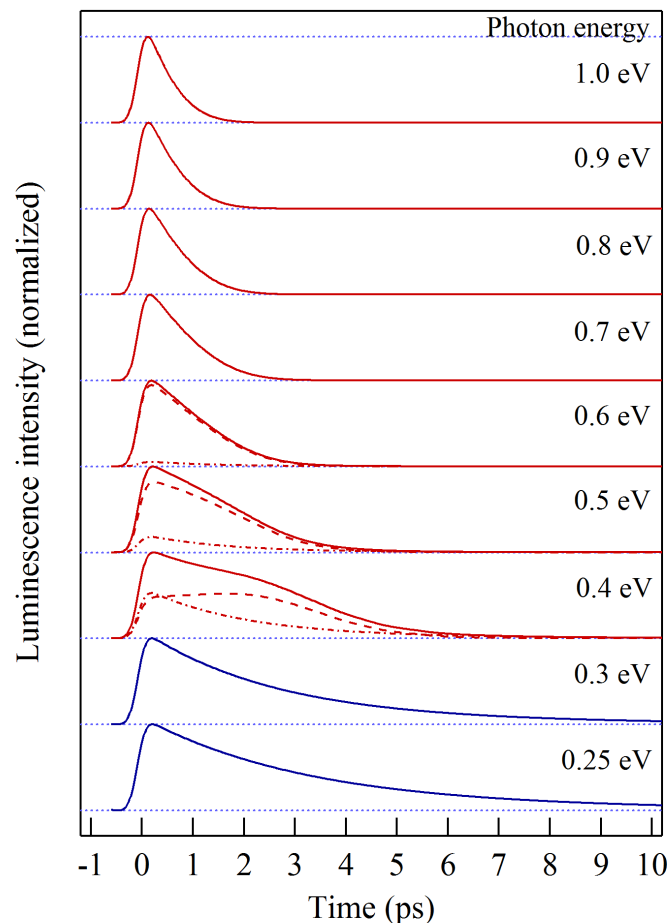


図 7.7 モデル計算により得られた TlBiSe_2 におけるフォトンエネルギー 0.25–1.0 eV での発光波形。青色の実線はバルクバンドギャップエネルギー 0.35 eV 以下のフォトンエネルギーでの発光波形を表す。破線と鎖線はそれぞれフォトンエネルギー 0.4–0.6 eV での発光波形におけるバルクバンド由来の発光と表面バンド由来の発光の寄与を表す。図 7.2 に示された測定結果に対応する。

わせたような形状を示す振る舞いが再現されている。フォトンエネルギー 0.4 eV での発光波形において、表面バンド由来の発光の寄与はバルクバンド由来の発光の寄与と同程度である。時間原点付近では表面バンド由来の発光の寄与が早い立ち上がりのために支配的となる一方で、時刻 2–3 ps 付近ではバルクバンド由来の発光の寄与が緩やかな立ち上がりのために支配的となる。

7.4.2 発光スペクトルの時間変化

モデル計算により得られた TlBiSe_2 における時刻 0.5–3.5 ps での発光スペクトルを図 7.8(a) に示す。また、各発光スペクトルにおけるバルクバンド由来の発光と表面バンド由来の発光の寄与をそれぞれ破線と鎖線で図 7.8(b) に示す。バルクバンド由来の発光と表面バ

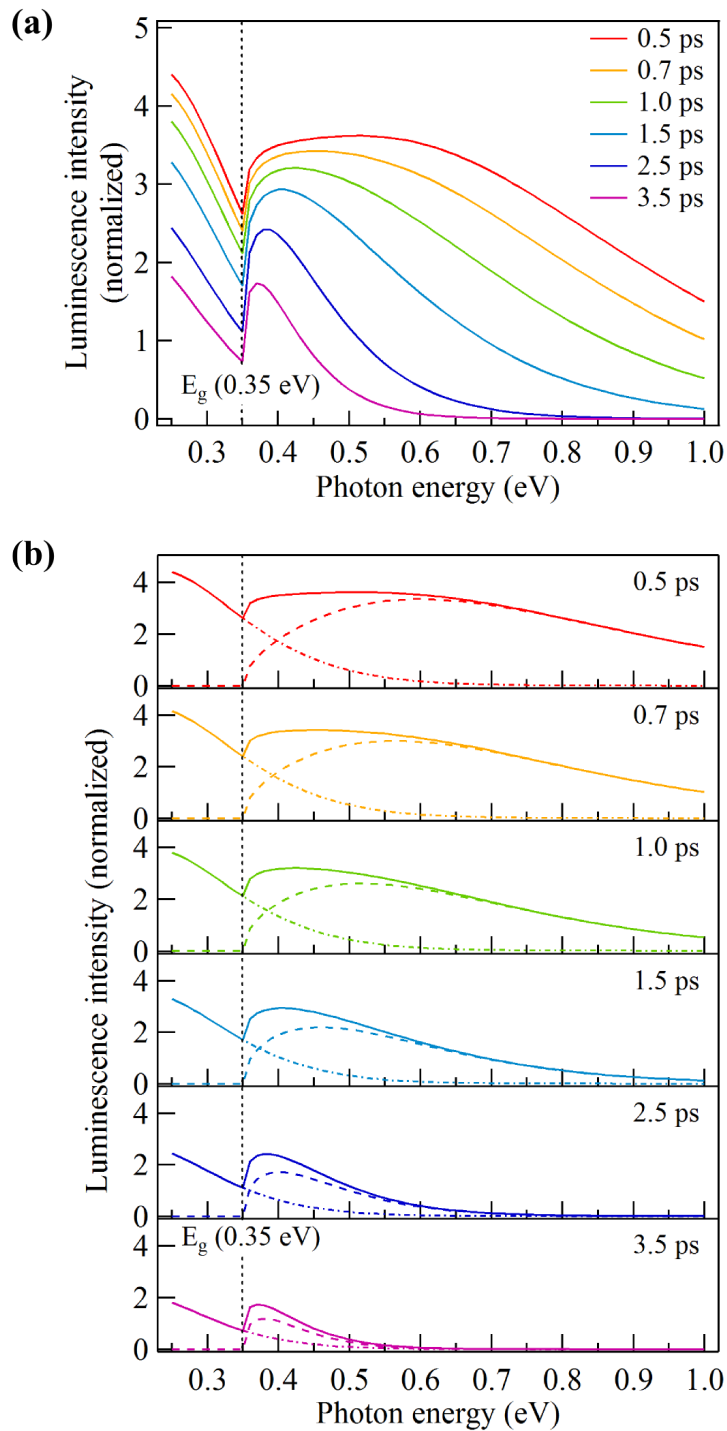


図 7.8 (a) モデル計算により得られた TlBiSe₂ における時刻 0.5–3.5 ps での発光スペクトル。図 7.4 に示された測定結果に対応する。(b) モデル計算により得られた TlBiSe₂ における時刻 0.5–3.5 ps での発光スペクトル。破線と鎖線はそれぞれバルクバンド由来の発光と表面バンド由来の発光の寄与を表す。

ンド由来の発光の寄与により、時刻 0.5 ps、0.7 ps での発光スペクトルが光子エネルギー 0.4 eV においてディップを示す振る舞いが再現されている。また、主にバルクバンド由来の発光の寄与により、発光スペクトルの重心が時間の経過に伴い低光子エネルギー側に移動する振る舞いが再現されている。

7.4.3 電子温度の時間変化

モデル計算により得られた TlBiSe_2 におけるバルク電子温度 T_b と表面電子温度 T_s の時間変化を図 7.9 に示す。また、モデル計算により得られた TlBiSe_2 における単位体積あたりのバルク電子数密度 N_b の時間変化を図 7.10 に示す。バルク電子温度と表面電子温度は時間原点付近で最大値に達した後、電子-フォノン相互作用により室温 300 K に向かって低下する。バルク電子温度の最大値は表面電子温度の最大値に比べて非常に高い。この振る舞いは、バルクバンドと表面バンドのバンド構造における差異により説明できる。バルク伝導バンドはバルクバンドギャップによりバルク価電子バンドと隔てられている上、バルク伝導バンドにおける光励起前の電子数は非常に少ないため、バルク伝導バンドでは光励起された高エネルギーの電子によってフェルミ・ディラック分布が形成される。したがって、バルク電子温度の最大値は励起パルス光の実効的な光子エネルギーを反映する。一方、ギャップレスな表面バンドでは、光励起された電子が持つエネルギーはフェルミ準位付近の電子によって共有され、フェルミ・ディラック分布が形成される。したがって、表面電子温度の最大値は励起パルス光の実効的な光子エネルギーを直接反映しない。ゆえに、バルク電子温度の最大値は表面電子温度の最大値に比べて非常に高くなりうる。また、表面電子温度の減衰時間はバルク電子温度の減衰時間に比べて非常に長い。

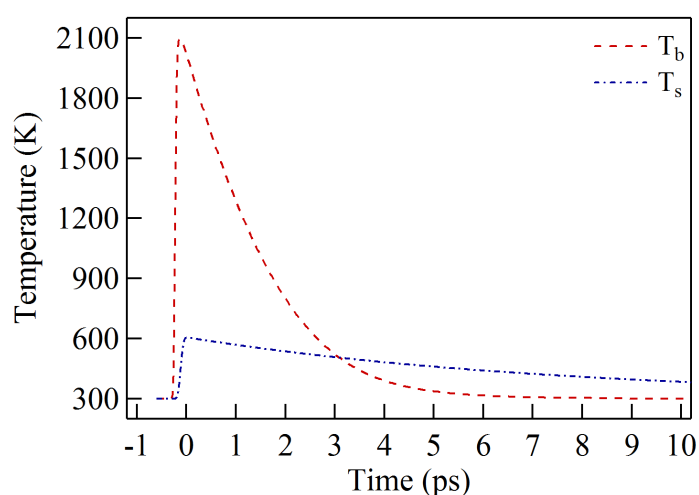


図 7.9 モデル計算により得られた TlBiSe_2 におけるバルク電子温度 T_b と表面電子温度 T_s の時間変化。

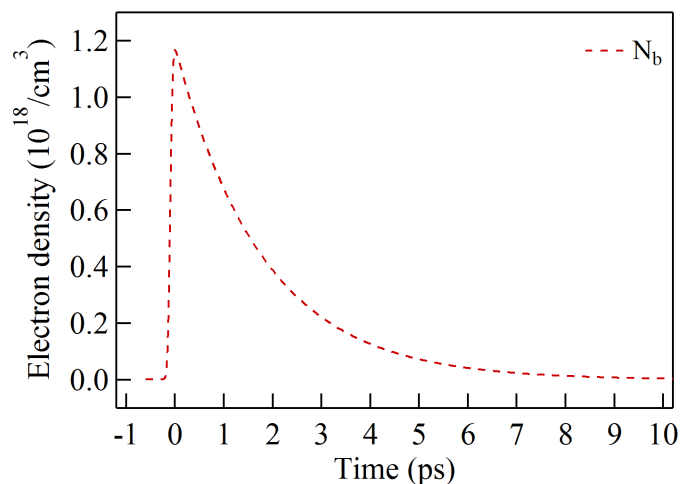


図 7.10 モデル計算により得られた TlBiSe_2 における単位体積あたりのバルク電子数密度 N_b の時間変化。

7.4.4 バルク–表面電子移動の効果

バルク–表面電子移動が強い場合、トポロジカル絶縁体における表面電子ダイナミクスはバルク電子ダイナミクスの影響により緩やかな立ち上がり [65] や緩やかな緩和 [58, 60] を示すことが p 型の Bi_2Se_3 といったある種のトポロジカル絶縁体において明らかになっている。一方、 TlBiSe_2 における表面バンドに由来する発光波形はバルクバンド端付近に由来する発光波形に比べて非常に早い立ち上がりを示す。また、バルク–表面電子移動が非常に弱い場合、トポロジカル絶縁体における表面電子温度の最大値はバルク電子温度の最大値に比べて非常に低くなりうるということが n 型の Bi_2Se_3 において明らかになっている [67]。この振る舞いは、モデル計算により得られた TlBiSe_2 におけるバルク電子温度と表面電子温度の振る舞いと一致する。したがって、本研究下での TlBiSe_2 におけるバルク–表面電子移動は非常に弱いと考えられる。すなわち、 TlBiSe_2 における表面バンドに由来する発光波形が示す緩やかな減衰は、バルク–表面電子移動ではなく表面電子温度の緩やかな減衰に基づくと考えられる。モデル計算により得られた TlBiSe_2 における表面電子温度の減衰時間は、バルク–表面電子移動が非常に弱い n 型の Bi_2Se_3 における表面電子温度の減衰時間とおおよそ一致する。

トポロジカル絶縁体は半導体に金属を接合した物質と見なせる。半導体に金属を接合すると、半導体から金属に向かう深さ方向のバンドにおいて、バンドベンディングが生じる。すなわち、トポロジカル絶縁体ではバルクから表面に向かう深さ方向のバルクバンドにおいてバンドベンディングが生じる。トポロジカル絶縁体におけるバルク–表面電子移動はバンドベンディングにより説明できる。すなわち、図 7.11 に示すように [66]、フェルミエネ

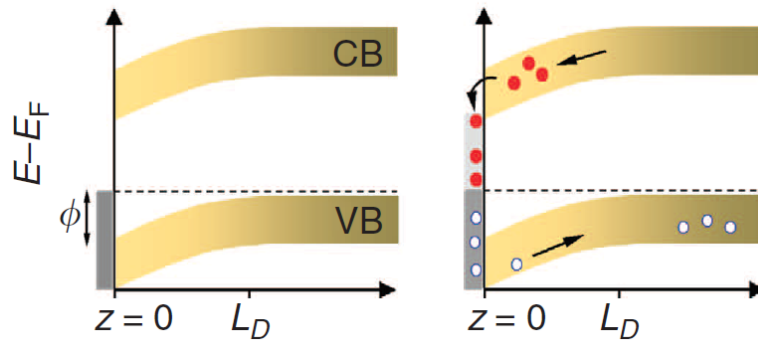


図 7.11 p 型のトポロジカル絶縁体におけるバンドベンディング（左側のパネル）によるバルク-表面電子移動（右側のパネル）[66]。金色の上側あるいは下側の領域はそれぞれバルク伝導バンドとバルク価電子バンドを表し、灰色の領域はスピン偏極した表面バンドを表す。赤色の丸印と白色の丸印はそれぞれ電子と正孔を表す。

ルギーが低下するほど表面付近のバルクバンドは表面遠方のバルクバンドに比べてエネルギーが低い方向に曲がり、バルク-表面電子移動が増大する。本研究下での TlBiSe_2 はフェルミ準位が表面バンドにおけるディラック点付近に位置するため、バンドベンディングは小さいと考えられる。したがって、本研究下での TlBiSe_2 におけるバルク-表面電子移動は非常に弱いと考えられる。なお、 TlBiSe_2 におけるキャリアダイナミクスの研究は本研究を除いて無いため、一般に TlBiSe_2 においてバルク-表面電子移動の効果が観測されうるかは明らかではない。

第 8 章

結論

本研究では、MLG ($E_F = 0.38$ eV)、QFMLG ($E_F = -0.27$ eV)、グラファイト ($E_F = 0$ eV) においてアップコンバージョン法による時間分解発光測定を行うことで、ディラックコーンにおける幅広いエネルギー領域でキャリアの過渡的な分布を観測した。MLG、QFMLG、グラファイトのうち、MLG における発光波形の減衰時間が最も短く、グラファイトにおける発光波形の減衰時間が最も長いことから、グラフェンにおいて、フェルミ準位がディラック点から遠ざかるほど発光波形の減衰時間が減少するという仮説が成り立つ。また、各フェルミエネルギーの G-SGFET ($E_F = 0$ eV、 -0.12 eV、 -0.22 eV、 -0.28 eV) において、アップコンバージョン法による時間分解発光測定を行うことで、ディラックコーンにおける幅広いエネルギー領域でキャリアの過渡的な分布を観測した。各フェルミエネルギーの G-SGFET、MLG、QFMLG において、フェルミ準位がディラック点から遠ざかるほど発光波形の減衰時間が減少した。さらに、異なるフェルミエネルギーを持つグラフェンにおける発光波形の振る舞いは、電子とフォノンに関するレート方程式モデルに基づくモデル計算により再現された。以上のように、グラフェンにおいて、フェルミ準位がディラック点から遠ざかるほど発光波形の減衰時間が減少する、すなわちキャリアが激しく冷却されるという仮説を支持する結果が得られた。本研究では、グラフェンのエレクトロニクスデバイスやオプトエレクトロニクスデバイスへの応用に向けて、グラフェンにおけるキャリアダイナミクスがフェルミエネルギーに強く依存することを示した。

今後の展望として、本研究下での電解質溶液とは異なる電解質をゲートとしたグラフェン電界効果トランジスタにおいて、アップコンバージョン法による時間分解発光測定を行うことが挙げられる。本研究下の G-SGFET では、フェルミエネルギーの領域が 0 eV 以下に限られていた。測定を行う際、本研究下での電解質溶液とは異なる電解質を用いることで、フェルミエネルギーの領域が 0 eV 以下のみならず 0 eV 以上のグラフェンにおける発光を観測できると期待される [26, 28, 30]。

また、今後の展望として、本研究下での基板とは異なる基板を持つグラフェン電界効果トランジスタにおいて、アップコンバージョン法による時間分解発光測定を行うことが挙げられる。同一のフェルミエネルギーを持ち異なる基板を持つグラフェンにおける発光を観測す

ることで、フェルミエネルギーの効果と基板間相互作用の効果を完全に区別できると期待される。

また、本研究では、トポロジカル絶縁体 TlBiSe_2 においてアップコンバージョン法による時間分解発光測定を大気雰囲気下で行うことで、トポロジカル絶縁体の超高速発光を世界で初めて観測することに成功し、表面バンドからバルクバンドにわたる幅広いエネルギー領域でキャリアの過渡的な分布を観測した。バルクバンドギャップエネルギーに対応するフォトンエネルギーを境界とした発光波形の振る舞いは、絶縁体バンド構造を持つバルクバンドに由来する発光とギャップレスなバンド構造を持つ表面バンドに由来する発光により説明された。また、発光波形の振る舞いは、バルク電子と表面電子に関するレート方程式モデルに基づくモデル計算により再現された。さらに、発光波形の形状と、モデル計算により得られたバルク電子温度と表面電子温度の振る舞いにより、本研究下での TlBiSe_2 におけるバルク-表面電子移動は非常に弱いと解釈された。本研究では、時間分解発光分光により大気雰囲気下でのトポロジカル絶縁体におけるバルクキャリアと表面キャリアの応答を区別して議論し、トポロジカル絶縁体のエレクトロニクスデバイスやオプトエレクトロニクスデバイス、スピントロニクスデバイスへの応用に向けて、時間分解発光分光がトポロジカル絶縁体におけるキャリアダイナミクスの研究手法として有用であることを示した。

今後の展望として、トポロジカル絶縁体において、アップコンバージョン法による時間分解発光測定をより幅広いフォトンエネルギー領域で行うことが挙げられる。測定を行う際、本研究下での LiIO_3 結晶に比べてより赤外に透過波長領域を持つ非線形結晶を用いることで、 TlBiSe_2 に比べて低いバルクバンドギャップエネルギーを持つトポロジカル絶縁体における表面バンド由来の発光を観測できると期待される。特に、 Bi_2Se_3 では、一番目の表面バンドに比べて高エネルギー領域に二番目の表面バンドが存在し、一番目の表面バンドと二番目のバンド間で発光を伴う電子-正孔輻射再結合が生じると予想されており [73]、低フォトンエネルギーでの発光のみならず高フォトンエネルギーでの発光を観測することは興味深い。

また、今後の展望として、トポロジカル絶縁体において、アップコンバージョン法による時間分解発光測定を超高真空下で行うことが挙げられる。時間分解角度分解光電子分光では、超高真空下で清浄な試料表面において測定を行う必要があるものの、トポロジカル絶縁体におけるバルク電子と表面電子の過渡的な分布を高時間分解能、高運動量分解能、高エネルギー分解能で直接観測でき、トポロジカル絶縁体におけるキャリアダイナミクスの研究手法として有用である。大気雰囲気下で動作する実用的なデバイスへの応用に向けて、時間分解角度分解光電子分光により得られた知見を活用するためには、超高真空下と大気雰囲気下でのトポロジカル絶縁体におけるキャリアダイナミクスを比較することが必要である。しかし、トポロジカル絶縁体におけるキャリアダイナミクスの雰囲気依存性の研究は数少ない [104]。

また、今後の展望として、トポロジカル絶縁体において、アップコンバージョン法による

時間分解発光測定を幅広い温度下で行うことが挙げられる。本研究下での TlBiSe_2 では、バルク-表面電子移動の効果は観測されなかった。しかし、トポロジカル絶縁体におけるバルク-表面電子移動はバンドベンディングにより生じると解釈されているため [66]、 p 型のトポロジカル絶縁体において室温下で測定を行うことで、バルク-表面電子移動が強い場合の発光が観測されると期待される。また、トポロジカル絶縁体におけるバルク-表面電子移動は非弾性電子-電子散乱ではなく電子-フォノン散乱により生じると解釈されているため [62]、 p 型のトポロジカル絶縁体において低温下で測定を行うことで、バルク-表面電子移動が非常に弱い場合の発光が観測されると期待される。

また、今後の展望として、トポロジカル絶縁体において、アップコンバージョン法による時間分解発光測定を円偏光で行うことが挙げられる。トポロジカル絶縁体における表面バンドはスピン偏極しており、非磁性不純物による後方散乱が抑制される。したがって、測定を行う際、バルクバンドギャップエネルギーに比べて低いフォトンエネルギーを持ち、円偏光を持つ励起パルス光を用いることで、トポロジカル絶縁体のスピン偏極した表面バンドに由来する、円偏光を持つ発光が観測されると期待される。

参考文献

- [1] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2009).
- [2] K. S. Novoselov *et al.*, *Nature* **490**, 192 (2012).
- [3] B. Partoens and F. M. Peeters, *Phys. Rev. B* **74**, 075404 (2006).
- [4] T. Ando, T. Nakanishi, and R. Saito, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 2857 (1998).
- [5] F. Schwierz, *Nat. Nanotechnol.* **5**, 487 (2010).
- [6] F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan, and A. C. Ferrari, *Nat. Photonics* **4**, 611 (2010).
- [7] S. Ulstrup *et al.*, *J. Phys. Condens. Matter* **27**, 164206 (2015).
- [8] M. Breusing *et al.*, *Phys. Rev. B* **83**, 153410 (2011).
- [9] T. Li *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 167401 (2012).
- [10] D. Brida *et al.*, *Nat. Commun.* **4**, 1987 (2013).
- [11] I. Gierz *et al.*, *Nat. Mater.* **12**, 1119 (2013).
- [12] K. J. Tielrooij *et al.*, *Nat. Phys.* **9**, 248 (2013).
- [13] T. Someya *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 161103 (2014).
- [14] T. Winzer, A. Knorr, and E. Malic, *Nano Lett.* **10**, 4839 (2010).
- [15] T. Winzer and E. Malić, *Phys. Rev. B* **85**, 241404 (2012).
- [16] S. Butscher, F. Milde, M. Hirtschulz, E. Malić, and A. Knorr, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 203103 (2007).
- [17] C. H. Lui, K. F. Mak, J. Shan, and T. F. Heinz, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 127404 (2010).
- [18] H. Wang *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 081917 (2010).
- [19] T. Koyama *et al.*, *ACS Nano* **7**, 2335 (2013).
- [20] F. Rana *et al.*, *Phys. Rev. B* **79**, 115447 (2009).
- [21] J. C. W. Song, M. Y. Reizer, and L. S. Levitov, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 106602 (2012).
- [22] J. C. Johannsen *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 027403 (2013).
- [23] M. W. Graham, S.-F. Shi, D. C. Ralph, J. Park, and P. L. McEuen, *Nat. Phys.* **9**, 103 (2013).

- [24] J. C. W. Song, K. J. Tielrooij, F. H. L. Koppens, and L. S. Levitov, *Phys. Rev. B* **87**, 155429 (2013).
- [25] J. C. Johannsen *et al.*, *Nano Lett.* **15**, 326 (2015).
- [26] A. J. Frenzel, C. H. Lui, Y. C. Shin, J. Kong, and N. Gedik, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 056602 (2014).
- [27] S. A. Jensen *et al.*, *Nano Lett.* **14**, 5839 (2014).
- [28] S.-F. Shi *et al.*, *Nano Lett.* **14**, 1578 (2014).
- [29] H. Watanabe, T. Kawasaki, T. Iimori, F. Komori, and T. Suemoto, *Chem. Phys. Lett.* **637**, 58 (2015).
- [30] K.-C. Lin, M.-Y. Li, D. C. Ling, C. C. Chi, and J.-C. Chen, *Phys. Rev. B* **91**, 125440 (2015).
- [31] 川崎智裕, 修士論文, 東京大学大学院理学系研究科物理学専攻 (2014).
- [32] G. Giovannetti *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 026803 (2008).
- [33] B. Gao *et al.*, *Nano Lett.* **11**, 3184 (2011).
- [34] S. Wu *et al.*, *Nano Lett.* **12**, 5495 (2012).
- [35] D. Sun *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 136802 (2010).
- [36] D. Sun *et al.*, *Phys. Status Solidi C* **8**, 1194 (2011).
- [37] K. S. Novoselov *et al.*, *Science* **306**, 666 (2004).
- [38] A. Das *et al.*, *Nat. Nanotechnol.* **3**, 210 (2008).
- [39] P. K. Ang, W. Chen, A. T. S. Wee, and K. P. Loh, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 14392 (2008).
- [40] J. Xia, F. Chen, J. Li, and N. Tao, *Nat. Nanotechnol.* **4**, 505 (2009).
- [41] J. Ristein *et al.*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43**, 345303 (2010).
- [42] W. Zhang, Ph. D. thesis, Universität Erlangen-Nürnberg (2010).
- [43] L. H. Hess *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 033503 (2011).
- [44] J. Binder, J. M. Urban, R. Stepniewski, W. Strupinski, and A. Wysmolek, arXiv:1411.4837.
- [45] K. Prassides, *Nat. Matter.* **9**, 96 (2010).
- [46] M. Z. Hasan and C. L. Kane, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 3045 (2010).
- [47] X.-L. Qi and S.-C. Zhang, *Rev. Mod. Phys.* **83**, 1057 (2011).
- [48] Y. Ando, *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 102001 (2013).
- [49] H. Zhang *et al.*, *Nat. Phys.* **5**, 438 (2009).
- [50] Y. Xia *et al.*, *Nat. Phys.* **5**, 398 (2009).
- [51] M. Brahlek, Y. S. Kim, N. Bansal, E. Edrey, and S. Oh, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 012109 (2011).
- [52] C. Chen *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **109**, 3694 (2012).

- [53] R. Valdés Aguilar *et al.*, Phys. Rev. Lett. **108**, 087403 (2012).
- [54] H. Peng *et al.*, Nat. Chem. **4**, 281 (2012).
- [55] Y. Wang *et al.*, Nano Lett. **12**, 1170 (2012).
- [56] X. Zhang, J. Wang, and S.-C. Zhang, Phys. Rev. B **82**, 245107 (2010).
- [57] D. Pesin and A. H. MacDonald, Nat. Mater. **11**, 409 (2012).
- [58] J. A. Sobota *et al.*, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. **195**, 249 (2014).
- [59] A. Crepaldi *et al.*, Phys. Rev. B **86**, 205133 (2012).
- [60] J. A. Sobota *et al.*, Phys. Rev. Lett. **108**, 117403 (2012).
- [61] M. Hajlaoui *et al.*, Nano Lett. **12**, 3532 (2012).
- [62] Y. H. Wang *et al.*, Phys. Rev. Lett. **109**, 127401 (2012).
- [63] A. Crepaldi *et al.*, Phys. Rev. B **88**, 121404(R) (2013).
- [64] D. Niesner *et al.*, Phys. Rev. B **89**, 081404(R) (2014).
- [65] J. Reimann, J. Gddde, K. Kuroda, E. V. Chulkov, and U. Hfer, Phys. Rev. B **90**, 081106(R) (2014).
- [66] M. Hajlaoui *et al.*, Nat. Commun. **5**, 3003 (2014).
- [67] C. Cacho *et al.*, Phys. Rev. Lett. **114**, 097401 (2015).
- [68] S. Zhu *et al.*, Sci. Rep. **5**, 13213 (2015).
- [69] C. W. Luo *et al.*, Nano Lett. **13**, 5797 (2013).
- [70] Y. Onishi *et al.*, Phys. Rev. B **91**, 085306 (2015).
- [71] S. Sim *et al.*, Phys. Rev. B **89**, 165137 (2014).
- [72] R. Valdés Aguilar *et al.*, Appl. Phys. Lett. **106**, 011901 (2015).
- [73] Y. D. Glinka, S. Babakiray, T. A. Johnson, M. B. Holcomb, and D. Lederman, Appl. Phys. Lett. **105**, 17190 (2014).
- [74] A. Vargas, F. Liu, and S. Kar, Appl. Phys. Lett. **106**, 243107 (2015).
- [75] S. Maezawa *et al.*, Sci. Rep. **5**, 16443 (2015).
- [76] J. Shah, IEEE J. Quantum Electron. **24**, 276 (1988).
- [77] Y. Takahashi, H. Kitagawa, and T. Suemoto, Phys. Rev. B **79**, 153103 (2009).
- [78] T. Koyama and T. Suemoto, Rep. Prog. Phys. **74**, 076502 (2011).
- [79] 榊茂之, 修士論文, 東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻 (2012).
- [80] T. Suemoto, S. Sakaki, M. Nakajima, Y. Ishida, and S. Shin, Phys. Rev. B **87**, 224302 (2013).
- [81] 竹田昌弘, 修士論文, 東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻 (2015).
- [82] C. Riedl, C. Coletti, T. Iwasaki, A. A. Zakharov, and U. Starke, Phys. Rev. Lett. **103**, 246804 (2009).
- [83] F. Speck *et al.*, Appl. Phys. Lett. **99**, 122106 (2011).
- [84] M. Ostler, F. Speck, M. Gick, and T. Seyller, Phys. Status Solidi B **247**, 2924

- (2010).
- [85] D. D. L. Chung, J. Mater. Sci. **37**, 1475 (2002).
- [86] J. C. Slonczewski and P. R. Weiss, Phys. Rev. **109**, 272 (1958).
- [87] W. Lukosz, J. Opt. Soc. Am. **69**, 1495 (1979).
- [88] K. Koyama, M. Yoshita, M. Baba, T. Suemoto, and H. Akiyama, Appl. Phys. Lett. **75**, 1667 (1999).
- [89] F. Fromm, P. Wehrfritz, M. Hundhausen, and T. Seyller, New J. Phys. **15**, 113006 (2013).
- [90] J. Ristein, W. Zhang, and L. Ley, Phys. Rev. E **78**, 041602 (2008).
- [91] H. Komurasaki, T. Tsukamoto, K. Yamazaki, and T. Ogino, J. Phys. Chem. C **116**, 10084 (2012).
- [92] K. Kuroda *et al.*, Phys. Rev. Lett. **105**, 146801 (2010).
- [93] T. Sato *et al.*, Phys. Rev. Lett. **105**, 136802 (2010).
- [94] Y. L. Chen *et al.*, Phys. Rev. Lett. **105**, 266401 (2010).
- [95] K. Kuroda *et al.*, Phys. Rev. B **91**, 205306 (2015).
- [96] G. Eguchi, K. Kuroda, K. Shirai, A. Kimura, and M. Shiraishi, Phys. Rev. B **90**, 201307(R) (2014).
- [97] S. V. Eremeev *et al.*, Phys. Rev. B **83**, 205129 (2011).
- [98] K. Hoang and S. D. Mahanti, Phys. Rev. B **77**, 205107 (2008).
- [99] B. Singh *et al.*, Phys. Rev. B **86**, 115208 (2012).
- [100] X. Q. Zhou, H. M. van Driel, W. W. Rühle, Z. Gogolak, and K. Ploog, Appl. Phys. Lett. **61**, 3020 (1992).
- [101] J. Chang, L. F. Register, S. K. Banerjee, and B. Sahu, Phys. Rev. B **83**, 235108 (2011).
- [102] A. Anagnostopoulos *et al.*, Phys. Status Solidi B **231**, 451 (2002).
- [103] W. Richter, H. Köhler, and C. R. Becker, Phys. Status Solidi B **84**, 619 (1977).
- [104] J. Qi *et al.*, Appl. Phys. Lett. **97**, 182102 (2010).

謝辞

本研究は末元徹教授の指導の下、東京大学物性研究所極限コヒーレント光科学研究センター末元研究室において行われました。本研究を進めるにあたり、多くの方々にご指導、ご協力頂きました。厚くお礼申し上げます。

末元徹教授には、研究テーマの考案や実験方法の考案、実験結果の考察、学会発表の準備、投稿論文の執筆についてご指導頂きました。時には実験室にお越し頂き、実験装置の調整についてご指導頂くこともありました。厚くお礼申し上げます。修士課程の二年間のうちに国際会議での発表や投稿論文の出版といった貴重な経験をさせて頂き、深く感謝しております。

末元研究室特任助教の渡邊浩博士（現・大阪大学大学院生命機能研究科生命機能専攻助教）には、レート方程式モデルの構築と実装についてご指導、ご協力頂きました。博士にご提供頂いたプログラムは本研究において重大な役割を果たしました。厚くお礼申し上げます。

東京大学物性研究所極限コヒーレント光科学研究センターの松田巖教授には、投稿論文の執筆方法を惜しみなくご教示頂くとともに、投稿論文の執筆内容についてご指導頂きました。東京大学物性研究所極限コヒーレント光科学研究センターの黒田健太助教には、トポロジカル絶縁体の試料（ TlBiSe_2 の単結晶）をご提供頂くとともに、投稿論文の執筆内容についてご助言を頂きました。東京大学物性研究所極限コヒーレント光科学研究センターの染谷隆史氏には、投稿論文の執筆内容についてご助言を頂きました。東京大学物性研究所ナノスケール物性研究部門の小森文夫教授には、投稿論文の執筆内容についてご助言を頂きました。皆様に厚くお礼申し上げます。

Lehrstuhl für Laserphysik, Universität Erlangen-Nürnberg の Martin Hundhausen 教授には、実験方法の考案や実験結果の考察についてご助言を頂きました。Institut für Physik, Technische Universität Chemnitz の Thomas Seyller 教授には、グラフェンの試料（MLG と QFMLG）をご提供頂きました。お二人に厚くお礼申し上げます。

東京大学物性研究所ガラス工作室の今井忠雄氏には、石英ガラスセルを加工して頂きました。厚くお礼申し上げます。

末元研究室秘書の五十嵐朋子氏には、事務処理を通じて本研究をご支援頂きました。末元研究室特任研究員の西谷純一博士（現・京都大学大学院理学研究科化学専攻特定助教）には、研究室セミナーにおいて議論にお付き合い頂きました。また、モントリオールで開催さ

れた国際会議において行動を共にさせて頂きました。末元研究室の先輩である浅原彰文博士（現・電気通信大学情報理工学研究科先進理工学専攻特任研究員）には、研究室セミナーにおいて議論にお付き合い頂きました。時には卓球場で一緒に汗を流して頂くこともありました。同じく先輩の栗原貴之氏には、実験装置の調整についてご指導、ご協力頂きました。また、末元研究室最後の学生同士、日々雑談にお付き合い頂きました。同じく先輩の竹田昌弘氏には、実験装置の調整と改良についてご指導、ご協力を頂きました。氏にご提供頂いた実験データは本研究において重大な役割を果たしました。同じく先輩の中村圭太氏には、研究室セミナーにおいて議論にお付き合い頂きました。時には就職活動についてご助言を頂くこともありました。皆様に厚くお礼申し上げます。

最後に、学生生活を支えてくれた家族と友人に厚くお礼申し上げます。