

多層グラフェンの光学特性

鎌田 雅博 Masahiro Kamada, 松井 朋裕 Tomohiro Matsui

〔要 旨〕

多層グラフェンは優れた光学特性を層数によって制御できるため、光学素子への応用が期待されている。本研究では、単層から 107 nm までの厚さの多層グラフェンに対して光学コントラスト・反射率・ラマン散乱を測定し、これらの特性の相関も含めて光学特性を包括的に明らかにした。光学コントラスト測定により、定性的な理解にとどまっていたグラフェンの層数と色の関連を初めて定量化し、厚さ 40 nm 程度までコントラストから±1 nm の精度で厚さを決定できることを示した。反射率は、多層グラフェンの層状構造を無視した一様媒質とみなすことでフレネルの公式により説明できることを示した。一方、ラマン分光測定からは、ラマン散乱光の多重反射に加えて干渉効果も重要であることを示した。これらの測定を同一試料に対して行うことで、各特性の関係性を明らかにした。

1 はじめに

グラフェンは炭素原子ひとつ分の厚さのシート状物質であり、さまざまな面で優れた物性を有し、広い分野への応用が期待されている。原子レベルの薄さでありながら優れた電気・熱伝導性をもち、外界に露出して得られるという特徴から、単層グラフェンは電子デバイスや分子センサー等への応用が期待されている。一方、グラフェンを多層化することで、層間相互作用によって元来の特性を強化したり、新たな性質が得られたりすることから、多層グラフェンの応用研究も進められている。中でも注目されているのが光学素子への応用である。グラフェンは単層で波長によらず 2.3% という大きな吸光率を示すが¹⁾、その層数や積層構造を変えることで吸光率を制御することができる^{2) 3)}。これにより、例えば電磁場や光のアンテナへの応用研究が進められている。

多層グラフェンを利用するためには、その層数(厚さ)を正確に知ることが重要である。グラフェン 1 層分の厚さは約 0.334 nm であり、これを正確に測定するには原子間力顕微鏡(AFM)や走査トンネル顕微鏡(STM)といった装置が用いられるが、これらの装置は高い分解能が得られる反面、測定に時間がかかる。そこで、より簡便な厚さ決定法として、グラフェンの“色”を利用した方法がある。グラフェンは単体では透明であるが、適切な厚さの酸化膜(SiO₂)を形成した Si 基板上に置くことにより、光学顕微鏡で“見る”ことができる⁴⁾。光学顕微鏡画像から抽出した RGB やグレースケールの基板とのコント

ラストを用いることで、6 層程度までであれば 1 原子層分の厚さの違いを判別できる⁵⁾。このように、AFM のような高価な装置を用いずとも簡便に層数を判別できることは、グラフェン研究とその利用が爆発的に広まった要因のひとつと言える。

一方で、10 層を超えるような厚さでのグラフェンの色の変化については、定性的な理解にとどまっている。すなわち、広く用いられている厚さ 300 nm の SiO₂ を表面にもつ Si 基板上では、厚さが増すにつれてグラフェンは赤系から青系、最終的にはグラファイト(黒鉛)の色であるメタリックグレーへと変化する。このように、厚さがわずかに 0.334 nm である単層グラフェンが光学顕微鏡で観察でき、さらに厚さに応じてさまざまな色を示すことは、層数決定という実用的観点に加えて、純粋に興味深い事実である。

RGB よりも直接的な物理量である反射率スペクトル測定の結果によると、9 層まではフレネルの公式で説明でき、波長約 550 nm における反射率から層数が決定できるとの報告がある⁶⁾。また、グラフェンの光学特性を利用した層数決定法として、ラマン分光による手法も知られている。1~3 層程度のごく薄い領域では、ラマン散乱スペクトルに現れる、2 次の格子振動過程に由来する 2D バンドと炭素原子ハニカム格子の面内振動に由来する G バンドの強度比から精度よく層数を決定できるが、より厚い領域ではこの強度比による層数決定法は不向きである。G バンド強度の層数依存性は、厚さ 30 nm (約 90 層)程度まで調べられており^{7)~9)}、厚さとともに増加した後減少へ転じ、最終的には一定値に収束することが知ら

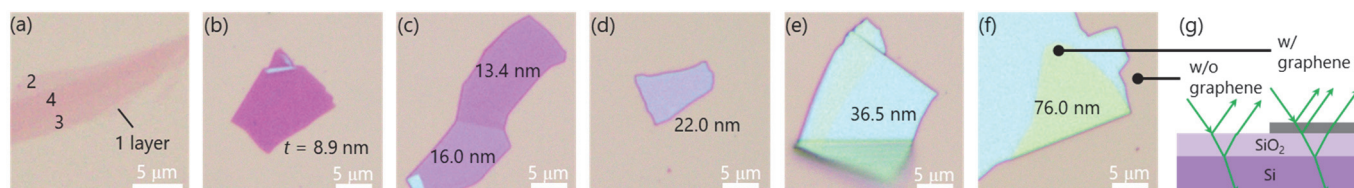


図 1 (a)~(f) さまざまな厚さの多層グラフェンの光学像¹⁰⁾。図中の数字は、(a) グラフェンの層数。(b)~(f) AFM で測定した厚さ。
(g) 基板に入射した光の経路の、グラフェンの有無による違いの模式図。

れている。しかし、強度が増加から減少に転じる厚さは研究グループによって異なっており、定量的理解には至っていない。

このように、グラフェンの RGB コントラスト、反射率、ラマン散乱といった光学特性については層数依存性が研究されているものの、定性的な理解にとどまるものが多く、さらに各研究が別々のグループによって独立に行われてきた。そのため、各特性間の相関も含めた統一的理解には至っていない。そこで我々は、単層から 107 nm (約 319 層)までの厚さの多層グラフェンに対して、厚さと色の関係性に始まり、RGB、反射率、ラマン散乱スペクトルを同一試料に対して測定した。これにより、各特性の厚さ依存性を直接比較できるようになり、特性間の関係性も含めた包括的研究が可能となった¹⁰⁾。その成果を本稿にて紹介する。

本研究では、厚さ 268 nm の SiO₂ を表面にもつ Si 基板上にグラファイトを劈開して作製したグラフェンを用いた。SiO₂ の厚さは、後述するように反射率スペクトルから求めた。一方、グラフェンの厚さ(t)は AFM(Dimension XR, Bruker)測定から決定した。光学顕微鏡(BX53M, オリンパス株式会社)による画像取得では、露光時間や絞りといった撮影条件は、特記する場合を除き、すべての測定で統一した。反射率測定には分光反射率計(TohoSpec3100, 東朋テクノロジー株式会社)を用いた。また、ラマン分光測定にはレーザーラマン顕微鏡(inVia Raman microscope, Renishaw plc)を用い、励起光の波長は 532 nm を使用した。

以下に本稿の構成を述べる。第 1 章では、原子レベルの薄さの物質であるグラフェンが光学顕微鏡で観察できるという興味深い事実と、グラフェン光学特性の層数依存性に関する現状での理解について概説した。第 2 章では、我々が行った多層グラフェンの光学特性研究として、2.1 節では RGB コントラスト、2.2 節で反射率、2.3 節でラマン散乱の測定結果を示し、2.4 節でそれらの関係性について議論する。

2 多層グラフェンの光学特性

2.1 RGB コントラスト

図 1(a)~(f)に光学像を例示するように、グラフェンは厚さによって多彩な色を示す。これは、後述するように図 1(g)に示す各界面での光の反射とその干渉効果によって説明される¹⁰⁾。図中の数値は、図 1(a)ではグラフェンの層数、図 1(b)~(f)では AFM により測定した厚さを表す。

図 2(a)に、図 1(a)中の 1~4 層のグラフェンの光学像から抽出した 256 段階の RGB 値($X_{R,G,B}$)をグラフェン層数に対してプロット

した結果を示す。挿入図には X_G のヒストグラムを示している。挿入図から、 X_G はグラフェン層数に応じて離散的な値をとり、1 原子層の分解能があることが分かる。実際、図 2(a)に示すように、 $X_{R,G,B}$ は層数に対して線形に変化しており、 $X_{R,G,B}$ からグラフェンの層数を決定できることが分かる。

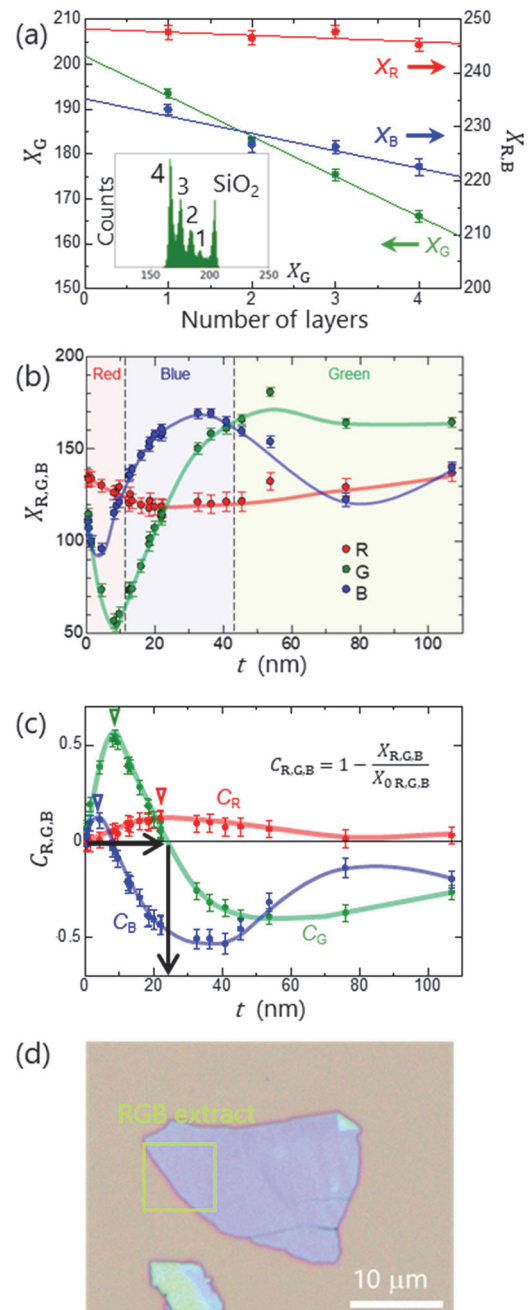


図 2 (a) 図 1(a)に示す 1~4 層グラフェンの RGB 強度 $X_{R,G,B}$ ¹⁰⁾。挿入図は X_G のヒストグラム。(b) 光学像から抽出した多層グラフェンの $X_{R,G,B}$ ¹⁰⁾。(c) 光学コントラスト $C_{R,G,B}$ ¹⁰⁾。(d) 多層グラフェンの光学像。緑枠で囲った領域から $C_{R,G,B}$ を求め、(c)から厚さを推定した。なお、図 2(a)はごく薄い領域での分解能を良くするため、後述する測定よりも長めの露光時間で取得した光学像から求めた $X_{R,G,B}$ である。そのため、図 2(b)とは数値が対応していない点に注意されたい。

測定した厚さ t の全領域にわたってプロットした $X_{R,G,B}$ を図 2(b) に示す。 t を増加させるにつれて、最も強くなる成分は $t \sim 10$ (nm) で赤(X_R)から青(X_B)に、 $t \sim 40$ (nm) で緑(X_G)に切り替わることが分かる。このように、これまで定性的な理解にとどまっていたグラフェンの色の変化を定量的に評価したのは、本研究が初めてである。

原子スケールの物質であるグラフェンが光学顕微鏡で観察でき、さらに厚さによってさまざまな色を示すことは、光の干渉効果によって説明できる。図 1(g) に模式的に示すように、入射光は大気、グラフェン、 SiO_2 、 Si の各界面で反射され、それらの反射光が外部に放出される。実際には、多重反射により図に示した経路よりも複雑なものを含め、さまざまな経路が無限に存在し、それらの光が干渉する。干渉により光が強め合うか打ち消し合うかは、光路差と波長の比によって決まる。そのため、干渉光の強度は t に対して周期的に変化し、その周期は波長の長い光ほど長くなる。このように、光の波長によって t 依存性が異なることから、グラフェンの厚さに伴って色が変化する。

しかし、 SiO_2 厚さは同じ公称値の製品であっても個体ごとに ± 20 nm 程度のばらつきが存在するため、この違いにより SiO_2 と Si の界面で反射する光の光路長が変化し、同じ厚さのグラフェンであっても基板によって $X_{R,G,B}$ の値は異なってしまう。図 2(b) 中のデータはすべて同じ基板上で測定されたものであるが、異なる基板上のグラフェンを統一的に評価する指標としては、 $X_{R,G,B}$ の絶対値よりも、基板に対する強度比、すなわちコントラスト($C_{R,G,B}$)の方が SiO_2 厚さの差異に影響されにくく、実用的である。

本研究ではグラフェンと基板の RGB コントラスト $C_{R,G,B}$ を次式で定義した。

$$C_{R,G,B} = 1 - \frac{X_{R,G,B}}{X_{0,R,G,B}}, \quad (1)$$

ここで、 $X_{R,G,B}$ はグラフェンの RGB 値、 $X_{0,R,G,B}$ は基板の RGB 値である。図 2(c) に、図 2(b) の $X_{R,G,B}$ を基に得られた $C_{R,G,B}$ の t 依存性を示す。 $C_{R,G,B}$ は t の増加とともに増大するが、ある t を超えると減少に転じ、 $t > 40$ (nm) では変化が小さくなることから、 $C_{R,G,B}$ が増加から減少に転じる厚さを、図 2(c) 中に白抜き三角で示しているが、各色でそれぞれ異なる値をとる。この違いは、前述した光の干渉と波長の関係から理解できる。すなわち RGB 各色の波長は短い方から $B < G < R$ であるため、 t が小さい側から $C_B < C_G < C_R$ の順に最大値を示す。

図 2(c) を用いて、 $C_{R,G,B}$ による層数決定法が、先行研究⁵⁾で示された 6 層よりも厚い領域に適用可能であるかを検討した。光学像から抽出した C_R 、 C_G 、 C_B の値を組み合わせることで、 t を一意に決定

できる。決定精度は $C_{R,G,B}$ の t に対する変化の傾きに依存するため、実質的には傾きが最も大きい C_G によって決まる。その結果、 $t = 40$ (nm) 程度までは、この傾きと C_G の誤差から ± 1 nm (およそ 3 原子層) 程度の精度が得られる。例えば、図 2(d) の枠内に示した多層グラフェンは $C_G = -0.01$ であり、このとき t は 24 ± 1 (nm) と推定される。この値は、AFM による測定値 $t = 23.6$ (nm) とよく一致している。

2.2 反射率

ここまで見てきたように、 $C_{R,G,B}$ は光学顕微鏡から簡便に取得できるにもかかわらず、高い精度で層数を推定できる実用性の高い指標である。しかし、 $C_{R,G,B}$ は物理的には反射光強度にレンズやフィルターの分光透過率、カラーセンサーの分光感度特性を掛け合わせた量であるため、直接的な物理量とは言えない。また、撮影条件にも大きく依存する。そこで、より詳細に物性を評価するため、可視光領域における反射率(R)の t 依存性を測定した。

図 3(a) に、単層から $t = 107$ (nm) までの多層グラフェンの反射率 R スペクトルを示す。黒の太線は SiO_2/Si 基板の反射率である。この図から、特に薄いグラフェンでは R が波長に対して大きく変化するが、厚くなるにつれてその変化が小さくなり、最終的にはほぼ波長に依存しない一定値になることが分かる。

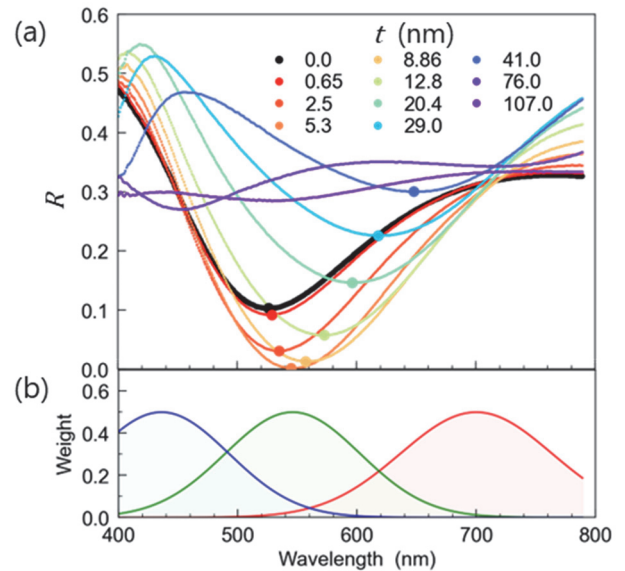


図 3 (a) さまざまな厚さの多層グラフェンの可視光領域における反射率 R ¹⁰⁾。丸印は各 t における R の極小値。(b) R から仮想的な $X'_{R,G,B}$ を計算する際に用いた R, G, B の重み関数¹⁰⁾。

図 3(a) 中に丸印で示した各 t における R の極小値に注目すると、 $t \sim 5$ (nm)、波長 $\lambda \sim 550$ (nm) において $R = 0$ になることが分かる。これは、ある厚さ($t \sim 5$ (nm))のグラフェンに特定の波長($\lambda \sim 550$ (nm))の単色光を入射した場合、グラフェンは真っ黒であり、“見え

ない”ことを示している。ただし、このとき基板とのコントラストは最大となるため、グラフェンは基板とのコントラストによって視認可能である。一般に、反射光には物質表面での反射光のほかに、ラマン散乱光のようなグラフェン各層からの放光などの成分も含まれる¹¹⁾。しかし、このゼロ反射率は、そのような放光成分の影響が R の大きさに対して無視できるほど小さいことを示している。

次に、実験で得られた R から仮想的な RGB 値 $X'_{R,G,B}$ を計算し、光学像から抽出した $X_{R,G,B}$ との比較を行った。具体的には、各色に対応する波長域において、図 3(b) に示すようなガウス分布の重みを考慮して R を積分し、 $X'_{R,G,B}$ を算出した。ガウス分布の中心波長および半値全幅は、R が 700 nm と 90 nm、G が 546.1 nm と 80 nm、B が 435.8 nm と 80 nm とした。ただし、 R の測定波長域が 400~800 nm であるため、それより外側の波長成分は切り捨てている。図 4 に、 $X_{R,G,B}$ と R から計算した $X'_{R,G,B}$ を示す。実際の各色センサーの分光感度は単純なガウス分布よりも複雑であるため、実測値と計算値は完全には一致しないものの、 $X_{R,G,B}$ は $X'_{R,G,B}$ により定性的に再現できていることが分かる。

次に、実験で得られた R と、フレネルの公式による理論計算との比較を行った。ここでは簡単のため、図 5(a) に示すように、多層グラフェンの層状構造を無視し、一様媒質であると仮定したモデルを用いて、以下の式から R を計算した。

$$R = \frac{[r_1 e^{i(\varphi_1 + \varphi_2)} + r_2 e^{-i(\varphi_1 - \varphi_2)} + r_3 e^{-i(\varphi_1 + \varphi_2)} + r_1 r_2 r_3 e^{i(\varphi_1 - \varphi_2)}]^2}{e^{i(\varphi_1 + \varphi_2)} + r_1 r_2 e^{-i(\varphi_1 - \varphi_2)} + r_2 r_3 e^{-i(\varphi_1 + \varphi_2)} + r_1 r_3 e^{i(\varphi_1 - \varphi_2)}} \quad (2)$$

$$r_1 = \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1}, \quad r_2 = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}, \quad r_3 = \frac{n_2 - n_3}{n_2 + n_3} \quad (3)$$

$$\varphi_1 = \frac{2\pi n_1 t}{\lambda}, \quad \varphi_2 = \frac{2\pi n_2 d_{\text{SiO}_2}}{\lambda}, \quad (4)$$

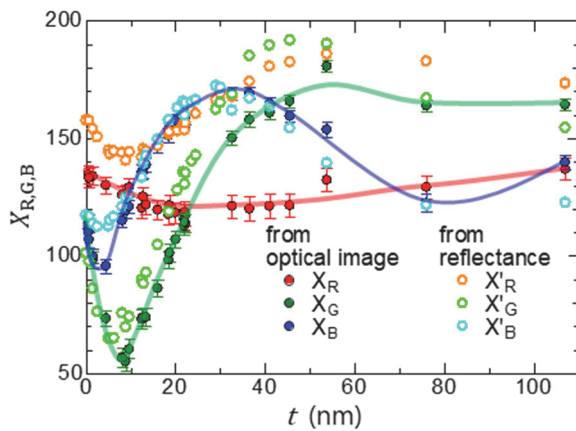


図 4 光学像から抽出した $X_{R,G,B}$ と、反射率 R から計算した $X'_{R,G,B}$ との比較¹⁰⁾。実線は $X_{R,G,B}$ のガイド線。

ここで、 n_i ($i = 0,1,2,3$) はそれぞれ大気、グラフェン、 SiO_2 、Si の複素屈折率、 λ は光の波長、 d_{SiO_2} は SiO_2 の厚さである。この計算において、大気の屈折率は $n_0 = 1$ 、多層グラフェンの屈折率 n_1 は単層グラフェンの文献値¹²⁾を、 SiO_2 、Si の屈折率 n_2, n_3 は文献値^{13), 14)}を用いた。 n_1, n_2, n_3 は波長に依存し、単純な数式では表現できないが、例えば $\lambda = 550 \text{ nm}$ では $n_1 = 2.64 - 1.38i$, $n_2 = 1.46$, $n_3 = 4.07 - 0.03i$ である。 d_{SiO_2} は図 5(b) に示した SiO_2/Si 基板の反射率 R の実測値のフィッティングから、 $d_{\text{SiO}_2} = 268 \pm 1 \text{ (nm)}$ とした。

代表的な厚さの多層グラフェンにおける、反射率 R の実測値とフレネルの公式による計算結果との比較を図 5(c)~(f) に示す。測定した厚さおよび波長の全域において、実測値と計算結果が非常によく一致していることが分かる。このことから、可視光領域における反射率 R については、多層グラフェンであっても層構造を無視した一様媒質として考えてよく、また 107 nm に至る厚さまで、単層グラフェンの屈折率を用いた多層グラフェンの評価が有効であることが分かった。これは、 R に対するラマン散乱などの放光の影響が無視できるとする結果とも一致する。

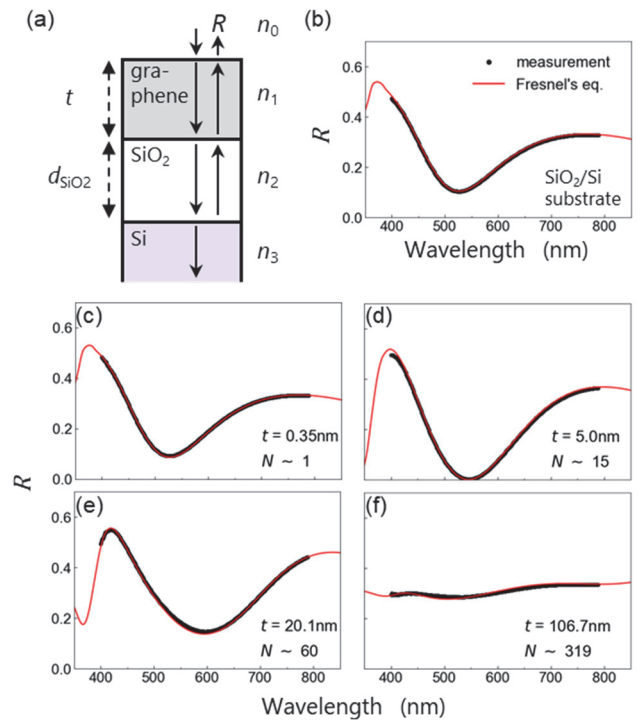


図 5 (a) 反射率 R の理論計算に用いたモデルの模式図。(b) SiO_2/Si 基板、および(c)~(f) さまざまな厚さの多層グラフェンにおける R の実測値と、フレネルの公式による計算結果との比較¹⁰⁾。黒丸は波長分解能 1 nm で測定した実測値、赤線は計算値。

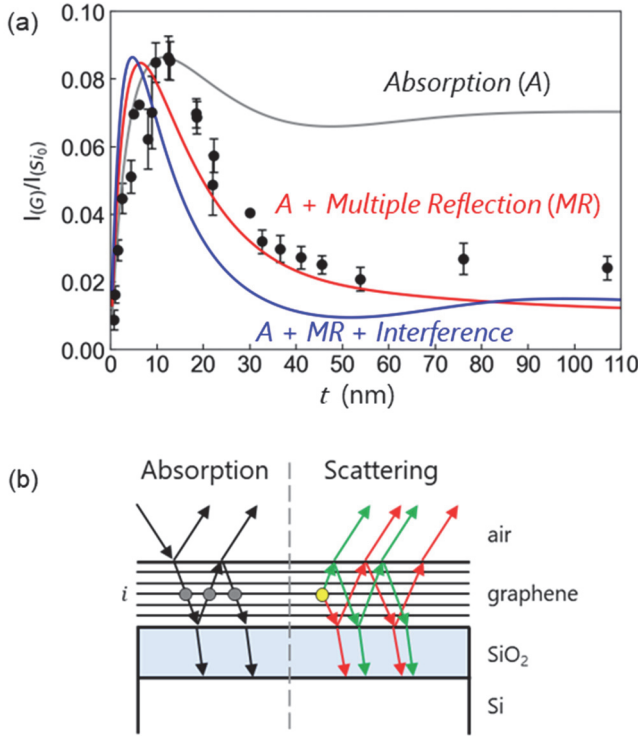


図 6 (a) G バンド強度 I_G/I_{Si0} のグラフェン厚さ依存性¹⁰⁾。黒丸は実測値、実線は高さ方向に規格化した各理論計算結果を示す。灰色線はグラフェンの吸収(Absorption, A)のみを考慮した結果、赤線はそれにラマン散乱光の多重反射(Multiple Reflection, MR)を加えた結果、青線はさらにラマン散乱光の干渉(Interference)を加えた結果である。(b) グラフェンに吸収(破線左)および散乱(破線右)される光の経路の模式図。

2.3 ラマン散乱強度

ここまでは、グラフェンへの入射光のうち反射光について見てきたが、そのほかにも透過光やグラフェン各層に吸収される成分が存在する。このうち、吸収された光の一部はラマン散乱光として放出される。そこで、ラマン分光測定から多層グラフェンによる光吸収を評価した。グラフェンのラマン散乱スペクトルには、波数の小さい順に D, G, 2D バンドと呼ばれる三つのピークが知られているが、ここでは層数によってピーク構造が変化しない G バンド強度(I_G)の層数依存性に注目する。ラマン分光測定では、測定ごとのレーザー出力の揺らぎなどによりシグナル強度のばらつきが生じる。そのため、各測定はグラフェンフレークと SiO₂ 表面の両方を含む領域をマッピングして行い、SiO₂ 表面で測定される SiO₂ 下の Si に起因する散乱ピーク強度(I_{Si0})で規格化した強度(I_G/I_{Si0})を用いて評価した。

図 6(a)に I_G/I_{Si0} の t 依存性を示す。 t の増加に伴い、 I_G/I_{Si0} は $t \sim 12$ nm までは厚さとともに増加するが、それを超えると減少に転じ、最終的にはおおそ一定の値となる。このような振る舞いは先行研究⁷⁻⁹⁾でも報告されているが、本研究ではさらに厚い領域まで測定を行うことで、 $t \sim 30$ (nm)では単調に一定値へ収束するので

はなく、強度がわずかに変動することが分かった。

この振る舞いを理解するため、実験結果といくつかのモデルに基づく理論計算との比較を行った。まず、フレネルの公式から求められる吸収量(A)の t 依存性を計算した。図 6(b)の破線左側には、グラフェンへの入射光の経路を黒矢印で図示している。入射光の一部は界面で反射されながら何度もグラフェン内を通過し、そのたびに光の一部が各グラフェン層に吸収される。図では、上から数えて i 番目の層における吸収を灰色の丸印で示している。グラフェンが吸収する光の総量を、 i 番目の層での吸収量の総和として計算すると、

$$A = \sum_{i=1}^N |a_i|^2 \quad (5)$$

$$a_i = \frac{t_1 (e^{-2\pi k_1 z_i / \lambda_0} e^{-i2\pi n_1 z_i / \lambda_0} + r' e^{-2\pi k_1 z'_i / \lambda_0} e^{-i2\pi n_1 z'_i / \lambda_0})}{1 + r_1 r' e^{-i4\pi n_1 t / \lambda_0} e^{-4\pi k_1 t / \lambda_0}} \quad (6)$$

$$t_1 = \frac{2n_0}{n_0 + n_1} \quad (7)$$

$$r' = \frac{r_2 + r_3 e^{-i2\varphi_2}}{1 + r_2 r_3 e^{-i2\varphi_2}} \quad (8)$$

と表される。ここで、 N はグラフェンの層数、 k_1 はグラフェンの消光係数(複素屈折率の虚部)、 $\lambda_0 = 532$ nm は入射光の波長、 $z_i = 0.334 i$ (nm)は i 番目の層の表面からの深さ、 $z'_i = 2t - z_i$ である。式(5)の計算結果を図 6(a)の灰色線(A)で示す。薄い領域において I_G/I_{Si0} が t とともに増加する振る舞いは再現できているものの、 $t > 12$ (nm)では I_G/I_{Si0} は減少するのに対し、 A はほぼ一定となり、吸収のみでは十分に説明できないことが分かる。

そこで次に、ラマン散乱光の経路も含めた計算を行った。図 6(b)破線右側には、あるグラフェン層から放出されたラマン散乱光の経路を示している。図中の黄色の丸印からラマン散乱光が放出された場合、緑矢印で示すように外側(図中上方向)に向かう成分だけでなく、赤矢印で示すように基板側(図中下方向)に向かう成分も存在する。これらの光は各界面で多重反射を繰り返すため、複雑な経路が無数に存在するが、最終的にグラフェン表面から外部へ放出された成分のみがラマン分光測定により検出される。このように散乱された光がすべて測定される訳ではないため、実験値は A より小さい値に収束する¹⁵⁾。ラマン散乱光の多重反射を考慮した場合、G バンド強度は、上から数えて i 番目の層からのラマン散乱光のうち外部へ放出される成分の割合を b_i とすると、

$$I_G \propto \sum_{i=1}^N |a_i b_i|^2 \quad (9)$$

$$b_i = \frac{t'_1(e^{-2\pi k_1 z_i/\lambda'} + r'e^{-2\pi k_1 z'_i/\lambda'})}{1 + r_1 r' e^{-2\pi k_1 t/\lambda'}} \quad (10)$$

$$t'_0 = \frac{2n_1}{n_0 - n_1} \quad (11)$$

と表される¹⁵⁾。ここで λ' は、励起光波長 532 nm に対する G バンドのラマン散乱光の波長であり、約 580.8 nm である。この計算では、ラマン散乱光が独立した位相で放出され、干渉が生じないと仮定し、式(10)では複素屈折率 n_1 ではなく、位相項を除いた k_1 を用いている。式(9)の計算結果を図 6(a)の赤線($A+MR$)で示す。ラマン散乱光の多重反射を考慮することで、 I_G/I_{SiO} が増加から減少へ転じる振る舞いが再現できている。しかし、 $t > 30$ (nm)において観測された I_G/I_{SiO} の変動は再現できていない。これは、式(10)において n_1 ではなく k_1 を用いることにより、異なる経路を通ったラマン散乱光間の干渉を無視したためであると考えられる。

そこで、ラマン散乱光の干渉を含めた計算を行った。具体的には、式(10)の k_1 を複素屈折率 n_1 に置き換え、

$$I_G \propto \sum_{i=1}^N |a_i b'_i|^2 \quad (12)$$

$$b'_i = \frac{t'_1(e^{-2\pi n_1 z_i/\lambda'} + r'e^{-2\pi n_1 z'_i/\lambda'})}{1 + r_1 r' e^{-2\pi n_1 t/\lambda'}} \quad (13)$$

から G バンド強度を計算した。これは、同じグラフェン層から散乱され、異なる別経路を通して外部へ放出された光同士の干渉のみを考慮することに相当する。その計算結果を図 6(a)に青線($A+MR+Interference$)で示す。 I_G/I_{SiO} が減少へ転じる振る舞いに加え厚い領域における強度変動も再現できていることが分かる。この結果は、多層グラフェンのラマン散乱を理解するには、ラマン散乱光の多重反射だけでなく、干渉効果も重要であることを示している。

なお、図 6(a)に示した各計算結果は、厚さ依存性の議論に注目するため、最大値が一致するように規格化している。散乱強度の絶対値については、さらなる考察が必要である。

最後に、実験結果では $t = 10$ nm 付近で I_G/I_{SiO} のばらつきが大きくなっている。同様の特徴は、いくつかの先行研究^{8), 9)}でも報告されているが、その原因については明らかになっておらず、今後の課題である。

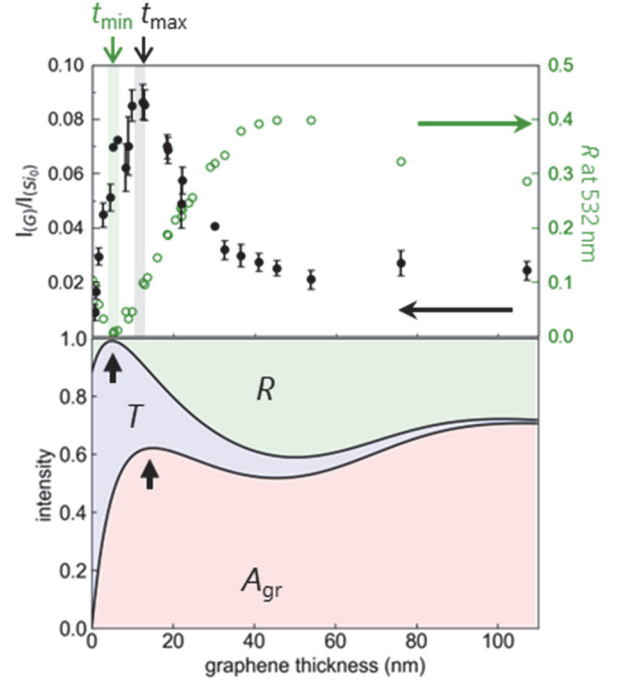


図 7 上段は I_G/I_{SiO} と、ラマン励起光波長 532 nm における反射率 R の比較¹⁰⁾。下段は、フレネルの公式により計算した入射光に対する反射 R 、透過 T 、およびグラフェンでの吸収 A_{gr} の割合¹⁰⁾。

2.4 反射率とラマン散乱強度の比較

最後に、吸収光に疑似的に対応する I_G/I_{SiO} と、ラマン分光に用いた波長と同じ 532 nm の反射光に対する反射率 R を比較した。両者の t 依存性を図 7 上段に示す。 t が増えるとともに、 I_G/I_{SiO} は上昇したのち $t_{\max} \sim 12$ nm から減少に転じる一方、 R は減少したのち $t_{\min} \sim 5$ nm から増加に転じるのが分かる。直感的には、 R が小さいときには吸収量が増加しており I_G/I_{SiO} が増加すると考えられ、実験値は定性的にはそれに従っているものの、観測された $t_{\min}$ と $t_{\max}$ は同じ値ではない。これは、反射されなかった光がすべてグラフェンに吸収されるのではなく、グラフェンを透過して SiO_2/Si 基板に侵入する成分 T が存在するためであると考えられる。図 7 下段に、フレネルの公式から計算した多層グラフェンの反射率 R 、透過率 T 、および $A_{gr} = 1 - R - T$ から求まるグラフェンへの吸収 A_{gr} の t 依存性を示す。 T は以下の式で計算した。

$$T = \left[\frac{t_1 t_2 t_3}{e^{i(\varphi_1 + \varphi_2)} + r_1 r_2 e^{-i(\varphi_1 - \varphi_2)} + r_2 r_3 e^{-i(\varphi_1 + \varphi_2)} + r_1 r_3 e^{i(\varphi_1 - \varphi_2)}} \right]^2 \quad (14)$$

$$t_2 = \frac{2n_1}{n_1 + n_2}, \quad t_3 = \frac{2n_2}{n_2 + n_3} \quad (15)$$

ここで、式(7)、(15)より式(14)の分母は定数であり、式(4)より φ_1 は t に比例することから、 T は t に対しておおそ指数関数的に減少する。この成分が存在することで、 R の最小値と A_{gr} の極大値を示す t

がずれていることが分かる。このずれが、 $t_{\min}$ と $t_{\max}$ の違いとして観測されたと理解できる。

3 まとめ

我々は、多層グラフェンの色が厚さによって大きく変化すること注目し、単層から 107 nm までの厚さの多層グラフェンについて、光学コントラスト、反射率、ラマン散乱といった光学特性を測定した。さらに、これらの測定を同一試料に対して行うことで、各特性間の関係も含めた包括的な研究を行った。

まず、これまで定性的に知られるのみであった多層グラフェンの色の厚さに対する変化を、光学像の RGB コントラストを用いて初めて定量的に評価した。また、RGB コントラストによる簡便なグラフェン層数決定法が、 $t \sim 40$ (nm) に至る厚いグラフェンに対しても ± 1 nm (3 原子層) 程度の精度で有効であることを示した。

次に、RGB よりも直接的な物理量として反射率を測定し、単層から 107 nm (約 319 層) までの厚さにおいて、フレネルの公式によりほぼ完全に再現できることを示した。これは、多層グラフェンは反射率の観点では層構造を無視して一様媒質として取り扱えることを意味している。さらに、単層グラフェンの屈折率が、厚さ 107 nm に至るまで適用可能であることを示した。また、特定の厚さのグラフェンの反射率が、特定波長の入射光に対してゼロになることも明らかにした。これらの結果から、ラマン散乱光のようなグラフェン各層からの放出光は、反射光強度に対しては無視できる程度であると結論づけられる。

グラフェンによる光吸収の観点からラマン分光測定を行ったところ、グラフェンの厚さとともにラマン散乱強度が増加した後に減少へ転じることに加え、厚さ 30 nm 以上で強度が変動することを初めて観測した。この結果は、ラマン散乱光においては、多重反射のみならず干渉効果も重要であることを示している。

最後に、これらの光学特性の厚さ依存性を直接比較し、それらの関係性を明らかにした。反射率が最小になる厚さと、ラマン散乱強度が最大となる厚さは一致しないが、これは反射、透過、吸収の各成分を考慮することで理解できることを示した。

本研究により、多層グラフェンの実用的な層数決定法を示すとともに、光学的な基礎物性を明らかにした。これらの成果は、多層グラフェン光学素子の実現に向けた今後の応用研究に貢献するものと期待される。

謝辞

本研究は、NTT 物性科学基礎研究所の佐々木健一博士との共同研究として行ったものです。この場を借りて感謝申し上げます。また、本研究で行った多層グラフェンの反射率測定は、文部科学省「ナノテクノロジープラットフォーム」事業（課題番号：JPMXP09F22UT1064）の支援を受けて、東京大学 武田先端知ビルクリーンルーム微細加工拠点で実施されました。

参考文献

- 1) R. R. Nair *et al.*, Science **320**, 1308 (2008).
- 2) M. Shimatani *et al.*, Appl. Phys. Express. **12**, 122010 (2019).
- 3) K. Sasaki and K. Hitachi, Commun. Phys. **3**, 90 (2020).
- 4) P. Blake *et al.*, Appl. Phys. Lett. **91**, 063124 (2009).
- 5) B. Ma *et al.*, Carbon **109**, 384 (2016).
- 6) Z. H. Ni *et al.*, Nano Lett. **7**, 2758 (2007).
- 7) D. Yoon *et al.*, J. Korean Phys. Soc. **55**, 1299 (2009).
- 8) X.-L. Li *et al.*, Nanoscale **7**, 8135 (2015).
- 9) Y.-S. No *et al.*, Scientific Report **8**, 571 (2018).
- 10) M. Kamada *et al.*, Carbon Trends **16**, 100389 (2024).
- 11) K. Sasaki *et al.*, C **10**, 18 (2024).
- 12) M. A. El-Sayed *et al.*, Nanomaterials **11**, 1230 (2021).
- 13) I. H. Malitson, J. Opt. Soc. Am. **55**, 1205 (1965).
- 14) D. E. Aspnes and A. A. Studna, Phys. Rev. B **27**, 985 (1983).
- 15) Y. Y. Wang *et al.*, Appl. Phys. Lett. **92**, 043121 (2008).

執筆者



鎌田 雅博
先端技術研究所
松井研究室



松井 朋裕
先端技術研究所
松井研究室

公知