

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年5月31日現在

機関番号：82401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2012

課題番号：23710160

研究課題名（和文） 二層グラフェンを用いたハイブリッドメタ材料の創製

研究課題名（英文） Hybrid Metamaterials Made of Bilayer Graphene

研究代表者

石川 篤 (ISHIKAWA ATSUSHI)

独立行政法人理化学研究所・田中メタ材料研究室・基礎科学特別研究員

研究者番号：90585994

研究成果の概要（和文）：

二層グラフェンを用いたハイブリッドメタ材料の実現を目的に、熱酸化膜付シリコン基板上へのグラフェン成膜と顕微ラマン分光法を用いた層数・欠陥評価手法を確立した。グラフェンでできたメタ材料作製を行い、その赤外特性の評価を行った結果、周波数6 THz（波長50 μm）付近の特徴的な赤外吸収の観測に成功した。有限要素法を用いた電磁気応答解析の結果、この赤外吸収が、グラフェン構造に特異的に励起される局在プラズモンに起因することを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

For the realization of graphene metamaterials, graphene deposition technique on a silicon substrate and their layer/defect characterization method using micro-Raman spectroscopy have been established. We have fabricated and characterized graphene metamaterials, and distinctive infrared absorptions were observed at 6 THz (50 μm in wavelength). The corresponding numerical simulation based on finite-element-method revealed that the infrared absorptions resulted from localized plasmon resonances in the structured graphene.

交付決定額

（金額単位：円）

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|-------|-----------|-----------|-----------|
| 交付決定額 | 3,500,000 | 1,050,000 | 4,550,000 |

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・マイクロ・ナノデバイス

キーワード：プラズモン、メタ材料、グラフェン、量子エレクトロニクス、マイクロ・ナノデバイス

1. 研究開始当初の背景

炭素原子の2次元ハニカム格子構造であるグラフェンは、その平面内の伝導性を担う π 電子が、円錐形をした価電子帯と伝導帯がディラック点と呼ばれる1点で接した特徴的なバンド構造、いわゆるゼロ質量ディラック電子系を有する。このバンド構造の電子は、あたかも質量がゼロの電子（ディラックフェルミオン）として振る舞うことから、これまで数多くの高速・低電力電子デバイスへの応用研究が行われてきた。また、グラフェンの

光学特性は、その線形分散のバンド構造を反映し、近赤外からテラヘルツ領域におよぶ広帯域かつ電圧制御可能な赤外応答といった他の材料にはない特徴を有する。このようなグラフェンが非対称(A-B)積層した二層グラフェンでは、その層間相互作用に伴うバンド分裂のため、ゲート電圧で制御可能なバンドギャップ(0～300 meV)が発現し、電子は有効質量をもつフェルミ粒子として振る舞う。この結果、二層グラフェンは半導体としても動作するため、電子デバイスへの応用だ

けでなく、光吸収を介したバンド間遷移に基づく能動的な光デバイスへの展開も期待できる。

一方、エネルギー・環境問題、太陽光資源戦略への対策には、太陽電池に代表される太陽光の直接利用のみならず、電気エネルギー使用後に発生する廃熱や生活環境熱のリサイクルに加え、熱輸送を担う赤外線吸収・放射制御が重要である。例えば、生活環境温度300K程度の熱放射の高効率制御を考えた場合、プランクの法則によれば、波長10 μm をピークとする中・遠赤外光を選択的に制御する必要がある。これまで、中赤外光源の開発を主な目的に、金属や半導体、セラミックスのナノ構造体を用いた研究が盛んに行われてきた。これに対しグラフェンは、熱に強い、放射率が高い、可視光に対しては透明、チューナブルで広帯域な赤外応答といった、中・遠赤外光の選択的制御には最適の特徴を有するが、単層または数層の炭素原子構造であるため、長波長赤外線との相互作用が本質的に弱く、そのままでは熱放射制御へ応用することができないという課題があった。

2. 研究の目的

そこで本研究では、グラフェンに対してマイクロ・ナノ構造を作り込むことで、グラフェンでできたメタ材料を創製し、これを用いた中・遠赤外領域で動作する熱放射制御への応用することを考えた。

ナノサイズの金属構造に光を照射すると、自由電子の集団的振動と光が結合したプラズモンが励起され、その構造に依存した特異な光応答を示す。さらに、光の波長よりも小さな間隔で金属ナノ構造を並べた人工構造体、“メタ材料”を用いると、自然界には存在しない“負の屈折率”や“透明マント”といった新奇な光機能を有する新物質を創製できる。これまで、メタ材料を構成する金属ナノ構造には、金や銀といった貴金属が用いられてきたが、上述の低損失や赤外特性が電圧可変といった特徴を有するグラフェンを用いることで、所望の赤外光の吸収・放射を選択的に抑制・増大したグラフェンメタ材料が実現できる可能性がある。また、二層グラフェンの中・遠赤外領域のバンド間遷移を組み合わせることで、能動的なメタ材料の新奇光機能を探索したいと考える。

3. 研究の方法

グラフェンにマイクロ・ナノ構造を作り込むことで、中・遠赤外領域で動作するメタ材料の作製を行い、その赤外特性の評価に取り組む。まず、グラフェンの成膜方法として、高配向熱分解黒鉛からの機械的剥離法あるいは、 CH_4 ガスの熱分解CVD蒸着により銅薄

膜上に得たグラフェンを基板へ転写する方法を検討する。また、これらいずれかの方法で成膜したグラフェンの層数および欠陥を評価する方法として、光学顕微鏡の反射像観察と顕微ラマン分光法を用いた評価技術の確立に取り組む。

上述の光学的評価を経て所望の層数を有するグラフェンに対して、フォトリソグラフィあるいは、電子ビームリソグラフィを用いた微細加工プロセスを用いて、電圧制御用のゲート電極の作製を行うとともに、酸素プラズマによる反応性イオンエッチングを用いたグラフェンのマイクロ・ナノパターンニングを行うことで、グラフェンメタ材料の作製を行う。グラフェンに作り込む構造としては、中・遠赤外領域の局在プラズモンを励起できる、数100nm～1 μm 程度の構造を検討している。最後に、PEO (Polyethylene Oxide)と過塩素酸リチウム (LiClO_4) からなる電解質ポリマーをグラフェンメタ材料上に成膜することで、ゲート電圧制御用の透明電極を作製する。作製したグラフェンメタ材料に対して、フーリエ変換型赤外分光器 (FT-IR) を用いた透過・吸収測定を行うことで、目的とする局在プラズモンの室温励起を検証するとともに、そのバンド構造および電子状態の光学的な評価を行う。その際、ゲート電圧を変化させたときの透過・吸収の変化から、チューナブル特性などを評価する。また、これらの作製・評価実験と平行して、有限要素法を用いた電磁気応答解析を行うことで、グラフェンメタ材料の構造設計およびその赤外応答の解析に取り組む。

さらに、これらのグラフェンメタ材料の作製行程を応用することで、二層グラフェンでできたメタ材料の作製に取り組むことで、その能動的な新奇光機能を探索する。これには、ゲート電圧によってバンドギャップとフェルミレベルを独立して制御できる、二層グラフェンを2つの独立したゲート電極で挟んだデュアルゲート電界効果トランジスタ構造を用いる。また、上述の単層グラフェン作製した二層グラフェンメタ材料に対して、フーリエ変換型赤外分光器を用いた吸収測定を行うことで、その赤外特性を評価する。

4. 研究成果

グラフェンの成膜方法として、高配向熱分解黒鉛からの機械的剥離法を用いた、熱酸化膜付シリコン基板へのグラフェン成膜技術を確立した。まず、清浄な基板表面にHMDS (Hexamethyldisilazane) の自己組織化単分子膜を成膜することで疎水表面処理した基板と、UV/オゾン洗浄法を用いて親水表面処理した2種類の基板を作製した。次に、これ

らの基板に対して高配向熱分解黒鉛 (Highly Oriented Pyrolytic Graphite: HOPG) から機械的剥離の方法、具体的には、スコッチテープを用いて HOPG からグラファイトを剥離、これを複数のテープで薄膜化し、基板に圧着、転写する手法を用いることで、様々な層数を含むグラフェンを熱酸化膜付シリコン基板上に得た。各基板上に得られたグラフェンの成膜状態を光学顕微鏡にて評価・比較した結果、HMDS を用いた疎水処理を施すことで、グラフェン成膜効率 (大きさ と 数) が大幅に改善できることを見いだした。これは、グラフェン自身が疎水性を示すことから、基板との間のファンデルワールス結合が安定に形成されるものと理解できる。

次に、光学顕微鏡の反射像観察および、顕微ラマン分光法を用いたグラフェンの光学的評価手法を確立した。光学顕微鏡を用いたグラフェンの評価では、シリコン基板、熱酸化膜、グラフェンの三層構造に対して、フレネル多重反射解析を適用した結果、厚み 280 ~ 300 nm の熱酸化膜を有するシリコン基板の場合、緑色照明 ($\lambda = 540 \sim 550 \text{ nm}$) を用いることで、コントラストが約 10% 改善することを発見した。この結果、最適化された照明下での光学顕微鏡反射像のみでグラフェンの層数が容易に決定できることがわかった。顕微ラマン分光法を用いたグラフェンの評価では、グラフェンの層数が減少するにつれて、G-band ピーク ($\sim 1590 \text{ cm}^{-1}$) が長波長側へシフトすることと、G-band と 2D-band ($\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$) の積分強度比が小さくなることがわかった。また、2D-band を 2 つ (二層の場合は、4 つ) の Lorentz 関数でフィッティングした時の、そのピーク差 ($2D_{1A} - 2D_{2A}$) が、層数の減少に伴い小さくなることを見出し、これらのスペクトル分析により、高い精度でグラフェンの層数決定ができることがわかった。

これらの実験と平行して、マイクロ・ナノ構造を導入したグラフェンメタマテリアルの電磁気応答解析を行い、その赤外応答を明らかにした。まず、入力パラメータであるグラフェンの実効的な誘電率を求めるために、線形応答理論に基づく光学伝導度の計算手法を確立した。計算では、テラヘルツ領域の光学伝導度に大きな影響を与えるバンド内遷移と赤外領域の光学伝導度に大きな影響を与えるバンド間遷移の両方を考慮することで、グラフェンの実効的な誘電率の波長分散を明らかにした。その結果、100 THz 以下の赤外領域においてグラフェンは、従来の貴金属と比べて 100 倍程度低損失でかつチューナブルなプラズモニック材料として振る舞うことを発見した。この結果を基に、幅 0.5 ~ 3 μm の短冊形状を有するグラフェン構造を設計し、その電磁波応答を有限要素法を用いて計

算した結果、1 ~ 10 THz の周波数領域における特徴的な吸収スペクトルを確認した。モード解析を行った結果、これらの赤外吸収スペクトルが、グラフェン構造に励起される局在プラズモンモードに起因することを明らかにした。

以上の結果を基に、グラフェンメタマテリアルの作製とその赤外特性の評価を行った。デバイス作製ではまず、銅薄膜上に化学気相成長したグラフェンを熱酸化膜付シリコン基板上に転写する手法を用いて、赤外特性が評価できる大面積のグラフェン成膜を行った。次に、フォトリソグラフィおよび酸素プラズマによる反応性イオンエッチングを用いて、線幅 1 ~ 3 μm の短冊形状にグラフェンを加工した。最後に、電子ビーム蒸着を用いてゲート電圧印加用とドレイン・ソース用の金電極作製を行い、デバイス作製を行った。デバイスを構成するグラフェン構造の光学的評価として、前述の顕微ラマン分光法による層数分析と欠陥評価を行った結果、欠陥由来の D-band ($\sim 1300 \text{ cm}^{-1}$) の信号強度が作製プロセス前後で増加せず、高品質かつ単層のグラフェンが得られていることを確認した。また、グラフェン構造の電気的評価として、シート抵抗のゲート電圧依存性を測定した結果、典型的な二極性動作を確認し、室温においても $10^4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度のキャリア移動度を有することがわかった。次に、作製したグラフェンメタマテリアルに対して、赤外顕微鏡を組み合わせたフーリエ変換型赤外分光器を用いた赤外特性の評価を行った。測定では、シリコン基板と金電極の間にゲート電圧を印加し、正孔キャリアをグラフェン構造にドーピングした際の反射赤外光を分光計測した。その結果、周波数 6 THz (波長 50 μm) 付近の特徴的な赤外吸収の観測に成功した。さらに、電気的評価から算出されたフェルミレベル、減衰定数を入力パラメータとする有限要素法を用いた電磁気応答解析を行った結果、この赤外吸収が、グラフェン構造に特異的に励起される局在プラズモンに起因することを明らかにした。モード解析の結果、この局在プラズモンモードは、短冊状グラフェンとシリコン基板の結合系に励起される非対称モードであり、共振時には大きな磁気モーメント有することがわかった。以上の結果から、今回作製したグラフェン構造が、テラヘルツ領域において電圧可変の磁気応答を示すメタマテリアルとして動作していると結論付けた。これらの研究成果は、中・遠赤外領域のプラズモン (低エネルギー素励起) が、グラフェンメタマテリアルにおいて室温安定励起できたことを示唆するものであり、ナノカーボン材料を用いた高感度な生化学センシングや高効率な赤外光源への応用展開が可能であると考えられる。

さらに、二層グラフェンにおける電圧可変バンドギャップの検証を目的に、二層グラフェンをチャンネル層とするデュアルゲート電界効果トランジスタの作製し、そのバンドギャップ幅およびキャリア濃度のゲート電圧依存性を明らかにした。具体的にはまず、顕微ラマン分光法による層数分析を経て得られた二層グラフェンに対して、フォトリソグラフィおよび酸素プラズマによる反応性イオンエッチングを用いたパターンニングを行った。次に、電子ビーム蒸着およびリフトオフプロセスを用いて、ドレイン・ソース金電極およびトップゲートアルミ電極を作製し、これを一昼夜空気中にさらすことで、アルミ電極と二層グラフェンとの間に酸化アルミニウムの絶縁膜を自己形成させることで、デバイス作製を行った。作製したデュアルゲート電界効果トランジスタ構造をモデルとする、自己無撞着強束縛理論に基づく解析を行った結果、ゲート電圧を変化させることで、最大300 meVまでのバンドギャップと $3 \times 10^{13} \text{ 1/cm}^2$ までのキャリア注入が実現できることを明らかにした。また、本結果を赤外領域で動作する二層グラフェンを用いた能動メタマテリアルに応用するため、透明ゲート電極の検討を行った。具体的には、PEO (Polyethelene Oxide) と過塩素酸リチウム (LiClO_4) からなる電解質ポリマーをグラフェンメタマテリアル上に塗布・アニール成膜することで、透明ゲート電極を作製した。シート抵抗のゲート電圧依存性を測定した結果、シリコン基板のバックゲートを用いた場合と比較して、1/100 程度の低印加電圧で電荷中性点 (ディラックポイント) が観測され、良好な二極性動作を確認した。また、フーリエ変換型赤外分光器を用いた赤外特性の評価では、透明ゲート電極が目的とする赤外領域において不要な赤外吸収が観測されず、目的とする二層グラフェンメタマテリアルのゲート電極として利用可能であることを確認した。今後、二層グラフェンメタマテリアルの赤外特性の評価を通して、グラフェン2次元電子系と表面プラズモンの結合系におけるフォノン-フォノン、フォノン-電子、電子-プラズモン、プラズモン-光子間のナノスケール非放射エネルギー変換といった、斬新な量子電磁力学現象を検証したいと考える。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計2件)

① A. Ishikawa and T. Tanaka, “Three-dimensional plasmonic metamaterials and their fabrication techniques,” IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics on Nanoplasmonics 19, in press (2013).、査読有

② A. Ishikawa, R. F. Oulton, T. Zentgraf, and X. Zhang, “Slow-light dispersion by transparent waveguide plasmon polaritons,” Physical Review B 85, 155108 (2012).、査読有

〔学会発表〕 (計7件)

① A. Ishikawa and T. Tanaka, “Terahertz plasmons in graphene metamaterials,” RIKEN Metamaterials Symposium 2012, (Saitama, Japan, 18th January, 2013).

② A. Ishikawa, and T. Tanaka, “Graphene for infrared plasmonics and metamaterials”, The 73rd Japan Society of Applied Physics Autumn Meeting, JSAP-OSA Joint Symposia, (Ehime, Japan, 11th - 14th September, 2012).

③ 石川篤, “シリコンプラズモニクス”, 奈良先端未来開拓コロキウム メタX2, (奈良先端科学技術大学院大学, 22nd - 25th August, 2012).

④ A. Ishikawa and T. Tanaka, “Graphene for infrared plasmonics and metamaterials”, The 2nd Korea-Japan Metamaterials Forum, (Tsukuba, Japan, 28th - 30th Jun, 2012).

⑤ A. Ishikawa, and T. Tanaka, “Plasmonic properties of graphene at infrared frequencies”, The 6th International Conference on Nanophotonics, (Beijing, China, 27th - 30th May, 2012).

⑥ A. Ishikawa and T. Tanaka, “Graphene for IR plasmonics and metamaterials,” RIKEN Metamaterials Symposium 2011, (Saitama, Japan, 27th January, 2012).

⑦ A. Ishikawa and T. Tanaka, “Bilayer Graphene for Active Plasmonics and Metamaterials,” Taiwan-Japan Nanophotonics and Plasmonic Metamaterials Workshop, (Taipei, Taiwan, 11th - 13th January, 2012).

〔図書〕 (計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

〔その他〕

○受賞 (計1件)

The best poster paper award, Taiwan-Japan Nanophotonics and Plasmonic Metamaterials Workshop, (Taipei, Taiwan, 11th - 13th January, 2012).

○ホームページ

<http://metamaterials.riken.jp/ishikawa/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石川 篤 (ISHIKAWA ATSUSHI)

独立行政法人理化学研究所・田中メタマテリアル研究室・基礎科学特別研究員

研究者番号：90585994

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし