

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 10 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25286018

研究課題名(和文) 高効率光電変換素子に向けたナノアンテナ構造の開発

研究課題名(英文) Development of nano-antenna photovoltaic devices

研究代表者

岡崎 俊也 (Okazaki, Toshiya)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・ナノチューブ実用化研究センター・副研究センター長

研究者番号：90314054

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,200,000円

研究成果の概要(和文)：そして、短冊形に成型加工したグラフェンナノリボンを用い、遠赤外吸収測定をおこなった。測定の結果、遠赤外ピークがグラフェンナノリボンのリボン幅が約300nmまでは、キャリア密度の1/4乗に比例しており、それ以下のリボン幅の場合、キャリア密度依存性が急激に小さくなることを見出した。数100nmという長さは、フェルミ波長の数倍に対応し、それ以下になると1次元性を示したことを示唆している。これらの実験事実から、グラフェンナノリボンのプラズモン共鳴について、基礎光学特性を明らかにすることに成功した。

研究成果の概要(英文)：The localized plasmon resonances are of particular interested because the observed phenomena drastically depend on various properties including geometry of nano-structures and excitation energy dispersions of carbon materials. Recently, we reported the plasmon resonance of clean CNT channels both single-walled and multi-walled CNTs. In these CNTs, the conventional carrier density (n) dependence (the square root of n) never been observed by chemical doping measurements. In the case of graphene, the carrier density dependence of plasmon resonances is theoretically expected from the fourth root of n (2D) to n to 0 power (1D) by decreasing confinement dimensions. Therefore, in this study, we will report the dimensionality dependence of plasmon resonance in graphene nano-ribbons fabricated from a single layer graphene.

研究分野：ナノ炭素科学

キーワード：グラフェン プラズモン

1. 研究開始当初の背景

空間中の電波を高周波エネルギーへと変換する(あるいは高周波エネルギーを電波として空間に放射する)装置がいわゆるアンテナである。光と電波は共に電磁波であり、その呼称の違いは周波数に依る。一般に、3THz(約 99 cm⁻¹)以下の周波数の電磁波は電波と呼ばれ、それ以上の周波数を持つ電磁波は光として扱われる。通常のアンテナのサイズをどんどん小さくすると、チューニングされる波長も短くなり、ナノスケールにまで小さくすれば、赤外光や可視光を吸収・放出する極小デバイスとなる可能性がある。

研究開始時点で、申請者らはカーボンナノチューブ(CNT)がナノスケールのアンテナとして機能することを見出していた。遠赤外吸収スペクトルを測定したところ、その吸収ピーク位置が原子間顕微鏡(AFM)測定から見積もったCNT長さの良い相関を示しており、また、バンド間吸収の場合にみられる化学ドーピングによるピーク強度減少も観測されないことから、この遠赤外吸収はCNT表面の自由電子によるアンテナ効果に由来すると結論付けた。

しかしながら、デバイス化することを鑑みると、CNTでは構造や形状を制御することが難しい。そこで、同じナノ炭素物質であるグラフェンをもちいれば、リソグラフィによって形状加工しやすく、デバイス作成上有利であると考えられる。

2. 研究の目的

そこで、本研究課題では、グラフェンをもちいたナノアンテナ構造を基板上に作製し、FTIRおよびTHz分光装置をもちいた遠赤外吸収測定によって、ナノアンテナとしての可能性を明らかにする。特に、アンテナの加工形状によって、共鳴周波数の変化やエッジ効果が生じることが予想されるので、多種類の形状をもつナノアンテナを作製し、その形状依存性について詳細に検討をおこなう。そして、本研究期間内で、グラフェン・ナノアンテナの基本特性およびそのポテンシャルを明らかにし、高効率光電変換デバイス作製に向けた設計指針を確立することを目標とした。

3. 研究の方法

本研究課題では、グラフェンをもちいた遠赤外ナノアンテナの作製と、分光法によるアンテナ特性評価をおこなった。まず、電子線リソグラフィによって、基板上的グラフェンを様々な大きさの短冊へと加工をおこなった。後に続く特性評価において、十分な信号強度を得るため、できるだけたくさんのナノアンテナを配置した。作成したグラフェン・アンテナのアンテナ応答はフーリエ変換型赤外分光光度計(FTIR)およびTHz分光装置をもちい、透過特性を評価した。アンテナ形状と観測される吸収ピーク形状およびピー

ク位置との関連性を解析することによって、アンテナ特性メカニズムを詳細に明らかにし、新しい光電変換素子開発への道筋を開くことを試みた。

4. 研究成果

まず、リソグラフィ技術を用い、基板上に転写したグラフェンシートをアンテナ形状へと加工する作業をおこなった。基板には遠赤外光の透過特性の良いシリコンウェハを用いた。購入した1ミリのグラフェンシートの赤外吸収測定をおこない、ドルーデ吸収が観測できることを確認した。そして、フォトリソグラフィおよび電子線リソグラフィによる、サブマイクロ~マイクロメートルオーダーの長方形型のグラフェンナノリボンの作製に取り掛かった。試行実験を行った結果、各操作の手順、および使用する試薬などの実験条件を確立した。なお、ナノリボン形状測定は原子間顕微鏡をもちいておこなった。

次に、加工後のグラフェンナノリボンについて、遠赤外吸収スペクトルの形状依存性を測定した。その結果、作製したグラフェンナノリボンの形状によって、スペクトルのピーク位置が異なることを見出した。一方、グラフェンナノリボンの遠赤外吸収ピーク位置は、そのキャリア密度に大きく依存することも知られている。実際にF4TCNQなどのドーパントをドーピングして測定したところ、吸収強度が増大し、ピーク位置が高波数側にシフトすることがわかった。つまり、グラフェンナノリボンのナノアンテナ特性を正確に調べるには、キャリア密度を制御して分光測定する必要があることがわかった。

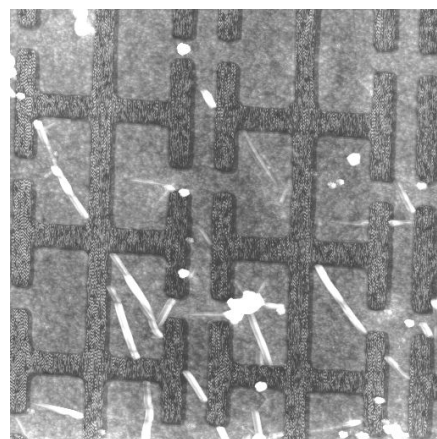


図 1. 微細加工したグラフェンナノリボンのAFM像

そこで、グラフェン試料にゲート電圧を印加しながら、遠赤外スペクトル測定することができるように、測定装置の改良に着手した。具体的には、ゲート電圧を印加しながら遠赤

外吸収測定と電流 電圧特性を同時に測定できるように試料ホルダを改良した。そして、完成した試料ホルダをもちい、単層グラフェンの遠赤外吸収スペクトルのキャリア密度依存性を測定した。

これまでの報告と一致するかどうか確認実験をおこなったところ、グラフェンリボンへのキャリア注入のための手段を講じる必要があることが判明した。そこで、試料と同じグラフェンをもちい、電子線リソグラフィーで電子のパス(電極)を作製し、測定をおこなった。図1に典型的な作製したグラフェンナノリボンの原子間力顕微鏡(AFM)像を示す。しかしながら、作製した試料に対し、印加可能なバイアス電圧の領域ではディラック点を見出すことが難しかった。作製過程を見直した結果、電子線リソグラフィーによる成形加工後の洗浄を十分におこなう必要があることが判明した。そしてさらに真空中で不純物を十分に取り除くことによって、安定してディラック点を検出することに成功した。

そして、短冊形に成型加工したグラフェンナノリボンを用い、遠赤外吸収測定をおこなった。これまでのグラフェンの測定では、遠赤外ピークがキャリア密度の1/4乗に比例することが知られている。この1/4乗依存性がグラフェンナノリボンにおいて成立するかどうか検証した。グラフェンのような2次元系では1/4乗則が成り立つが、1次元系ではキャリア密度依存性はないことが理論的に示唆されており、リボン形状による依存性測定は非常に興味深い。図2には短冊幅990nmのグラフェンナノリボンの遠赤外スペクトルを示す。キャリア密度の増大とともに、スペクトルピーク位置が高波数側にシフトしていることがわかった(図3)。さらに、短冊幅の異なったグラフェンナノリボンについて測定をおこなった結果、グラフェンナノリボンのリボン幅が約300nmまでは、キ

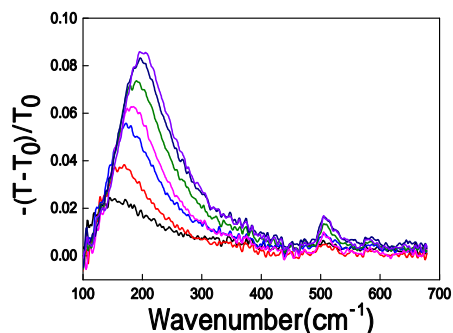


図2. 短冊幅990nmのグラフェンナノリボンの遠赤外スペクトル. キャリア密度の増大とともに、スペクトルピーク位置が高波数側にシフトしている.

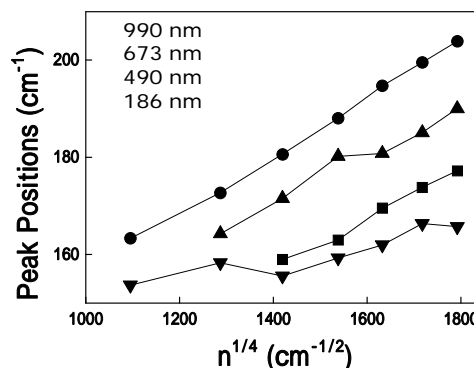


図3. 種々の短冊幅をもつグラフェンナノリボンの遠赤外スペクトルピーク位置のキャリア密度依存性.

ャリア密度の1/4乗に比例しており、それ以下のリボン幅の場合、キャリア密度依存性が急激に小さくなることを見出した。数100nmという長さは、フェルミ波長の数倍に対応し、それ以下になると1次元性を示すことを示唆している。

これらの実験事実から、グラフェンナノリボンのプラズモン共鳴について、基礎光学特性を明らかにすることに成功した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 2 件)

森本崇宏、岡崎俊也、"Optical Resonance in Far-Infrared Spectra of Multi-Walled Carbon Nanotubes", *Appl. Phys. Exp.*, 8, 055101 (2015). 査読あり
<http://dx.doi.org/10.7567/APEX.8.055101>

森本崇宏、市田正夫、池本夕佳、岡崎俊也、"Temperature dependence of plasmon resonance in single-walled carbon nanotubes", *Phys. Rev. B*, 93, 195409 (2016). 査読あり
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.93.195409>

[学会発表](計 6 件)

岡崎俊也、"Optical Absorption of Single-Walled Carbon Nanotubes in the Far-Infrared Region", 7th International Workshop on Metrology, Standardization and Industrial Quality of Nanotubes (MSIN13), June 29, 2013, Tallinn, Estonia.

岡崎俊也、"Far-infrared absorption of single-walled carbon nanotubes", International Conference on Small Science (ICSS 2013), December 15, 2013, Las

Vegas, USA.

岡崎俊也、森本崇宏、カーボンナノチューブの赤外プラズモン、第27回ダイヤモンドシンポジウム、日本工業大学、2013年11月21日。

岡崎俊也、“One-Dimensional Plasmon Resonance in Single-Walled Carbon Nanotubes”, The 225th Electrochemical Society Meeting, May 13, 2014, Orlando, USA.

生田美植、森本崇宏、岡崎俊也、グラフェンナノリボンのプラズモン共鳴、第29回ダイヤモンドシンポジウム、東京理科大学、2015年11月18日。

森本崇宏、生田美植、岡崎俊也、グラフェンナノリボンプラズモン共鳴における次元性依存、第50回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム、東京大学、2016年2月22日

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岡崎 俊也 (OKAZAKI, Toshiya)
独立行政法人産業技術総合研究所・ナノチューブ実用化研究センター・副研究センター長
研究者番号：90314054

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：