

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 6 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630149

研究課題名(和文) グラフェン/半導体接合からの光励起テラヘルツ波発生とガスセンサー応用

研究課題名(英文) Terahertz emission from graphene/semiconductor junctions and its application to gas sensors

研究代表者

斗内 政吉 (TONOUCHI, MASAYOSHI)

大阪大学・レーザーエネルギー学研究センタ・教授

研究者番号：40207593

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：グラフェンを堆積したInP上にフェムト秒パルスレーザーを照射し、発生するテラヘルツ波の波形が、レーザー照射時間によって変化をする事を見いだした。また、このような波形の変化は、雰囲気ガスの種類や紫外光の照射によっても発現する事を確認した。これらの結果は、酸素分子のグラフェンへの吸着によりグラフェンとInPの界面に電気双極子が形成され、その影響でInPの表面バンド構造が変化するためと解釈できる。この現象を利用することでグラフェンへの酸素の吸着状態をイメージング可能であること実証した。このような現象はテラヘルツ波によるグラフェン薄膜およびデバイスの局所状態評価や、2次元センサーとして展開可能である。

研究成果の概要(英文)：We demonstrate a new approach to visualize the distribution of molecular adsorbates on graphene using terahertz emission spectroscopy and imaging. We found that the waveforms of terahertz radiation from graphene-coated InP sensitively changed with the type of the atmospheric gas, the laser illumination time. The terahertz waveform change is explained through band structure modifications in the InP surface depletion layer due to the presence of localized electric dipoles induced by adsorbed oxygen. These results demonstrate that terahertz emission serves as a local probe for monitoring adsorption and desorption processes on graphene films and devices, suggesting a novel two-dimensional sensor for detecting local chemical reactions.

研究分野：テラヘルツ工学

キーワード：グラフェン テラヘルツ 表面反応

1. 研究開始当初の背景

グラフェンの特異な電気的特性が明らかになって以降、基礎科学および産業応用の両面から活発な研究開発が行われている。グラフェンにおいて、伝導キャリアやフォノンは理想的な2次元系を形成しており、このことが特異な電気、磁気、光学、熱的、機械的性質の要因となっている。特に、電子が高い移動度を持つことから、高速デバイス材料として有望視されている。

一方、テラヘルツ波は、電波の透過性と光の直進性を併せ持つ電磁波(100GHz~30THz程度)であり、従来の高周波半導体デバイスの上限動作周波数に近いことなどから未踏領域とされてきた。しかし、近年、科学技術の進歩により、様々な手法でのテラヘルツ波の発生、検出が実現され、その実用化が期待されている[1]。その中でもフェムト秒レーザーを用いて発生したテラヘルツ波発生を時間領域で検出する方法は広く用いられている。これを応用することによって、生体分子や薬物の検査、電子デバイスの物性評価などが可能である。申請者はこれまで、半導体、強誘電体、磁性体、超伝導体など、様々な物質からフェムト秒パルス励起により発生するテラヘルツ波の検出およびイメージングを行い、テラヘルツ波の発生機構およびそこから抽出できる諸物性に関する研究を行ってきた。また、このような手法は基礎物性の探究に有用であるだけでなく、半導体集積回路や太陽電池の評価技術など、新規な分析・検査技術に応用可能であることも実証してきた。

2. 研究の目的

本研究の目的は、InP、InAs、GaAs など様々な半導体ならびにその半導体上に作成するメタマテリアルとグラフェンとの接合を作製し、フェムト秒パルスレーザー照射によって表面から発生するテラヘルツ波を観測することで、界面における光励起キャリアダイナミクス、バンド構造、ポテンシャル変化を評価する。また、グラフェン表面に吸着した気体分子がグラフェンのフェルミ準位や半導体の表面ポテンシャルに作用しテラヘルツ波の放射効率が変化する可能性がある。このような仮説に基づき、様々なガス雰囲気中でテラヘルツ放射特性を検証し、ガスセンサー応用の可能性を探求する。グラフェンを用いた高周波発振器や検出器などの高速電子デバイスの特性は、グラフェン上での吸着分子や酸化反応により大きく変化する。そのため、グラフェンにおける局所的な電子状態の計測は、グラフェンデバイスを開発する上で今後非常に重要な技術でとなる。

3. 研究の方法

InP、InAs、GaAs などの半導体に、フェムト秒パルスレーザーを照射すると半導体表面からテラヘルツが放射される事が知られ

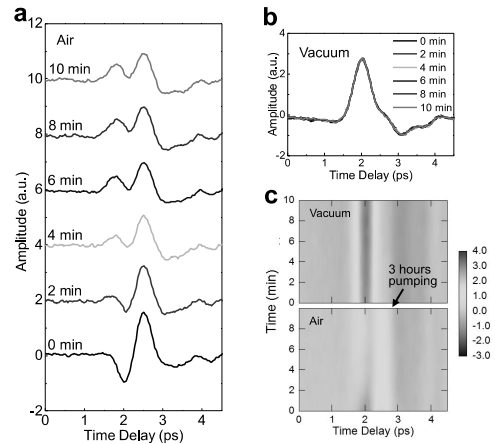


図1 グラフェン/InP からのテラヘルツ波放射波形およびその時間変化

ている[2]。半導体表面からのテラヘルツ波発生に関してはいくつかのメカニズムが提唱されているが、InP などバンドギャップがある程度大きな(およそ1eVを超える)半導体の場合は、表面にフェムト秒レーザーを照射したときに発生する、表面サージ電流に起因すると考えられている。このような半導体にグラフェンをコートし波長800nmのフェムト秒パルスレーザーを照射すると、レーザー光はグラフェンをほぼ透過するため、半導体表面からテラヘルツ波が発生する。発生したテラヘルツ波はグラフェンを透過し放射されるが、その透過率はグラフェンのフェルミ準位の位置に依存している[3]。

今回測定したグラフェンは、CVD(化学気相蒸着)法により作製し、以下の手順で InP 基板上に転写した。CVD 法により銅基板上に作製したグラフェンに PMMA (poly-methyl-meth- acrylate)を塗布し、希硝酸により銅基板を溶かす。この様にして得られたグラフェン/PMMA 薄膜を InP(100)基板上に貼り付け、そのあと PMMA をアセトンで溶かすことによりグラフェンコートした InP(100)試料(グラフェン/InP)が作製できる。

4. 研究成果

(1)テラヘルツ波形の変化

SI-InP(100)基板にグラフェンをコートしたグラフェン/InP にフェムト秒レーザーを照射して、大気中において放射テラヘルツ波形を測定した。この時、図1(a)に示すようにグラフェン/InP からの放射テラヘルツ波形が分単位で変化する様子が観測された。グラフェン/InPの波形は初期状態では2.0ps付近にディップ、2.5ps 付近にピークが見られるが、時間とともにディップ付近の強度が増加しピークとなり(第1ピーク)、2.5ps 付近のピーク(第2ピーク)の強度は逆に減少していった。10分経過後にはテラヘルツ波形の変化がほぼ見られなくなった。ただし、その後再度グラフェン/InP を数時間空气中に曝すと、再

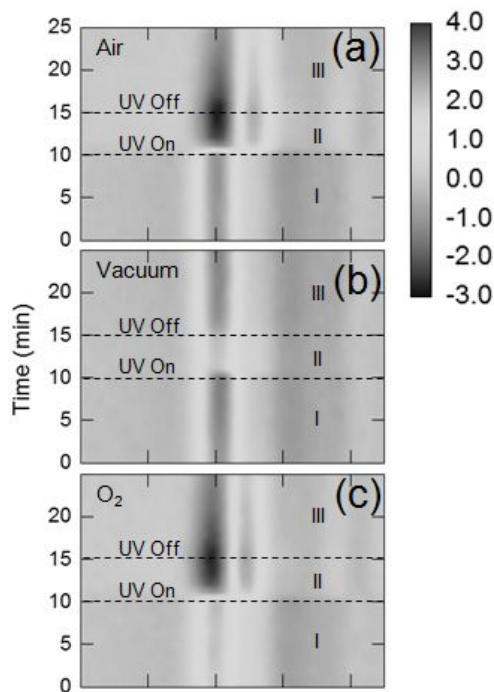


図 1 (a)大気、(b)真空および(c)酸素雰囲気下での放射テラヘルツ放射強度の測定時間依存性。

び同様のテラヘルツ波形の時間変化が見られた。一方、グラフェンをコートしていない InP 基板のみからの放射テラヘルツ波に関しては、ピークは先ほど述べた、グラフェン/InP における第 1 ピークのみが観測され、また時間変化も全く見られなかった。

次にグラフェン/InP 試料を 10^{-3} Pa の真空下で数時間保持し、その後真空下で放射テラヘルツ波形を測定した図 1(b)に示す。真空中での放射テラヘルツ波形は、空気中での初期状態において見られた 2.5ps 付近の第 2 ピークが見られず、レーザー照射により強度が増加する第 1 ピークのみが最初から顕著に見られた。また、真空中でも、テラヘルツ波形には時間変化が全く見られなかった。これは、InP 基板のみからの放射波形とほぼ同様現象であり、波形もほぼ同じである。図 1(c)は、大気中と真空中で測定したテラヘルツ波強度の測定時間依存性を、2 次元の強度分布図として示したものである。先ず、大気中で 10 分間テラヘルツ波放射を計測し、途中で測定を中断して約 3 時間真空引きを行っている。この図から、大気中のテラヘルツ波形で初期状態ではディップであった 2 ps 付近の強度が増加し第 1 ピークとなり、さらに真空引きにより大幅にピーク強度が上昇している様子が分かる。これに対して大気中の波形における第 2 ピークは徐々に強度が減少して、真空引きにより完全に消滅した。これらの結果により、大気中のガス分子がグラフェン/InP に作用することによりテラヘルツ波形の時間変化が引き起こされていることが分かる。

次に、ガス雰囲気の影響をより詳細に検証

するため、波長 365nm の CW 紫外線レーザーをフェムト秒パルスレーザーと同時に照射し、大気、真空および酸素雰囲気下でグラフェン/InP 試料からの放射テラヘルツ波測定を行った。紫外線照射下では水分子を介してグラフェンの酸化反応が促進されることが報告されている [4, 5]。そのため、気体分子、とくに酸素の吸着による影響が増強される事が期待される。図 2(a) ~ (c)はそれぞれの雰囲気下での放射テラヘルツ波形の測定時間依存性を図 1(c)と同様の強度分布図として示したものである。これらガス導入の前には、 10^{-3} Pa まで真空引きを行い、その後、空気、酸素ガスにそれぞれ 1 気圧、1 時間曝してから計測を行った。測定結果はそれぞれ 3 つの領域に分かれており、領域 I ではガスを導入して 10 分間テラヘルツ波形を計測し、領域 II は波長 365nm の紫外光を 5 分間試料に照射しながら計測した。領域 III は、紫外光の照射を止めた後のテラヘルツ波強度の変化である。

先ず、領域 I においては、各雰囲気下においても真空中でのテラヘルツ波形とほぼおなじ波形で変化は見られなかった。これは、真空引きした直後はガスを導入してもすぐにテラヘルツ波の変化を引き起こすような吸着は起こらないことを意味している。次に紫外光を照射した領域 II の結果からは、空気(図 2(a))および酸素(図 2(c))雰囲気下で第 1 ピークの振幅が大きく負に反転するほどの劇的な変化が見られた。さらに、図 1(a)での測定初期に顕著にみられた第 2 ピークが強く現れた。また、酸素を含まない真空中ではわずかな変化しか見られなかった。これらの結果から、テラヘルツ波形の変化は酸素分子の吸着および脱離の影響であると結論づける事ができる。また、紫外光照射によるグラフェンの酸化により、大気中におけるフェムト秒レーザー照射による波形の変化とは逆の、第 1 ピークの減少と第 2 ピークの増加という波形の変化が急激に起きることが明らかとなった。

(2)テラヘルツ波変調メカニズム

次に、グラフェンへのガス分子の吸着により、テラヘルツ波形が変化するメカニズムに関して考察する。SI-InP では室温に置いて、フェルミ準位および表面準位が伝導帯のそこからそれぞれ約 0.75eV および 0.45eV 低いエネルギーに位置することが報告されている [2]。その結果、フェルミ準位の表面準位へのピンニング効果により表面付近でエネルギーバンドが下方に湾曲している。そのため、フェムト秒パルス照射により発生した光励起電子は資料内部から表面方向に走行し、その結果として光電流は表面から試料内部の方向に向かって流れることとなる。このようにして発生した電流パルスによりテラヘルツ波が放射される。大気中に放置したグラフェンは、酸素分子や水分子などが表面に吸着

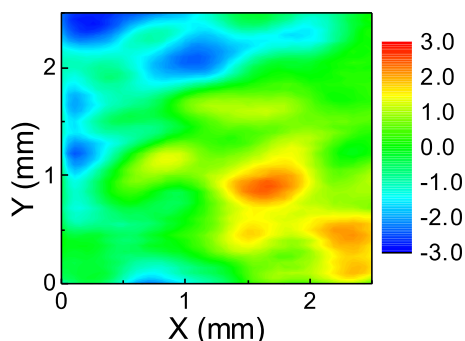


図3 グラフェン/InP のテラヘルツ放射イメージング。

して、グラフェンから吸着分子に電荷移動が起こり、グラフェン自体はホールドープされp型となっていることが知られている。このとき、以下のような変化が起こると我々は考えている。グラフェンから酸素に電子が移動するので、正に帯電したグラフェンと負に帯電した酸素原子で電気双極子が形成される。この電気双極子から成る界面分極層がグラフェンとInPの間に形成され、その電界によりInP表面のポテンシャルが上昇する。このため、表面のポテンシャルが増加し、バンドの曲がり方が下向きから上向きに変化する。このことにより、通常とは反対に内部から表面に向かう光電流成分が表面付近に発生し、それがテラヘルツ波形においてディップ構造として現れる。大気中で長期間保管したグラフェン/InP試料には酸素分子が吸着し、上向きのバンド構造が支配的となるため、テラヘルツ波形にディップ構造が現れると考えている。このように酸素分子が吸着した試料に、フェムト秒レーザーを照射すると、物理吸着している酸素分子が脱離し、本来のInPのバンド構造に徐々に変化していく。また、このモデルにより、紫外線レーザー照射下でのテラヘルツ波形の変化も説明できる。水分子の存在下でUV光の照射によりグラフェンの酸化反応が促進されることが報告されている。そのため、急激にバンド構造が変化し、テラヘルツ波にディップ構造が現れる。さらにUV照射後にテラヘルツ波形が元の状態に戻らないことは、光照射下での酸化反応は酸素分子の単なる物理吸着でなく化学吸着であるため、フェムト秒パルスレーザーを照射し続けても、酸素分子は完全には脱離しないと解釈できる。

(3)テラヘルツ波放射イメージング

大気中に長期間保管したグラフェン/InP試料をラスタースキャンすることにより、放射テラヘルツ強度イメージングを行った結果を図3に示す。テラヘルツ波強度は第1ピーク位置において計測した。グラフェン/InPではテラヘルツ強度が大きく変化しており、強度がプラスからマイナスまで大きく変化

している。これに対して、InPのみの測定では、このような大きな強度変化は見られなかった。このような強度分布は、グラフェンに吸着している酸素量に対応していると考えられ、強度が負になっている領域はグラフェンへの酸素の吸着量が多いと解釈できる。このことは、今回の手法によりグラフェンの局所的な酸素の吸着や酸化の状態を非接触で評価することが可能であることを示しており、この現象を利用したグラフェン電子デバイスの局所評価など新たなグラフェン評価手法として有力であるだけでなく、グラフェンを利用した2次元センサーなど、グラフェンの新規応用においても非常に有用であると考えられる。

<引用文献>

- Tonouchi, *Nature Photonics* **1**, 97 (2007).
M. Nakajima *et al.*, *Phys. Rev. B* **67**, 195308 (2003).
L. Ren, *et al.*, *Nano Lett.* **12**, 3711 (2012).
N. Mitoma *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **117**, 1453 (2013).
S. Zhao *et al.*, *Nanotechnology* **23**, 355703 (2012).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件)

川山巖、斗内政吉、グラフェン/半導体接合からのテラヘルツ波放射特性とそのセンサ応用、光アライアンス、2015、26巻、1号、査読無、pp15-18

Y. Sano, I. Kawayama, M. Tabata, K. A. Salek, H. Murakami, M. Wang, R. Vajtai, P. M. Ajayan, J. Kono, M. Tonouchi, Imaging molecular adsorption and desorption dynamics on graphene using terahertz emission spectroscopy, *Scientific Reports*, 2014, Vol.4, 査読有, 6046 (5 pages)
DOI: 10.1038/srep06046

H. Murakami, K. Serita, Y. Maekawa, S. Fujiwara, E. Matsuda, S. Kim, I. Kawayama, M. Tonouchi, Scanning laser THz imaging system, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2014, Vol.47, 査読有, 374007 (10 pages)
DOI: 10.1088/0022-3727/47/37/374007

K. A. Salek, K. Takayama, I. Kawayama, H. Murakami, M. Tonouchi, Evaluation of Surface Carrier Recombination of Optically Excited Silicon using Terahertz Time-Domain Spectroscopy, *Terahertz Science and Technology*, 2014, Vol.7, 査読有, No.2, pp.100-107
DOI:10.11906/TST.100-107.2014.06.08

〔学会発表〕(計 11 件)

Jofferson Gonzales, F.R. Bagsican, Iwao Kawayama, Hironaru Murakami, A. Winchester, S. Ghosh, S. Talapatra, Masayoshi Tonouchi, Measuring Photo-oxidation Effect in WS₂ Nanosheets using Laser Terahertz Emission Spectroscopy, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会、2015/3/11 - 2015/3/14、平塚

Filchito Renee Bagsican, Iwao Kawayama, Hironaru Murakami, Andrew Winchester, Sujoy Ghosh, Saikat Talapatra, Masayoshi Tonouchi, Infrared-Induced Photo-Oxidation in WS₂ Nanosheets Observed using Laser Terahertz Emission Spectroscopy, Optical Terahertz Sciences and Technology conference, 2015/3/8 - 2015/3/13, San Diego

Filchito Renee Bagsican, Iwao Kawayama, Andrew Winchester, Sujoy Ghosh, Minjie Wang, Hironaru Murakami, Robert Vajtai, Pulickel Ajayan, Junichiro Kono, Saikat Talapatra Masayoshi Tonouchi, Laser THz Emission Spectroscopy of Gas Adsorption-Desorption Dynamics in Graphene, Optical Terahertz Sciences and Technology conference, 2015/3/8 - 2015/3/13, San Diego

I. Kawayama, Y. Sano, M. Tabata, K. Salek, M. Murakami, M. Wang, R. Vajtai, J. Kono, P. M. Ajayan, M. Tonouchi, Visualizing the distribution of molecular adsorbates on graphene using a laser terahertz emission microscope, The 7th International Symposium on Surface Science, 2014/11/3 - 2014/11/6, 松江

F.R. Bagsican, I. Kawayama, H. Murakami, A. Winchester, S. Ghosh, S. Talapatra, M. Tonouchi, Terahertz emission from semi-insulating InP surface coated with WS₂ nanosheets prepared by liquid phase exfoliation, The 7th International Symposium on Surface Science, 2014/11/3 - 2014/11/6, 松江

Masayoshi Tonouchi, THz emission properties from InP wafers covered with graphene excited with fs optical pulses, Ultrafast Phenomena at the Nanoscale, 2014/7/11 - 2014/7/13, 沖縄

I. Kawayama, Y. Sano¹, M. Tabata, K. Salek, M. Murakami¹, M. Wang, R. Vajtai, J. Kono, P. M. Ajayan, M. Tonouchi, Monitoring of molecular adsorption and desorption dynamics on graphene using terahertz emission, 4th EOS Topical Meeting on Terahertz Science & Technology, 2014/5/11 - 2014/5/14, Hotel Cenobio dei Dogi, Camogli, Italy

川野慎也, 大城誠, 川山巖, 村上博成, James Allred, Minjie Wang, 河野純一郎, Robert Vajtai, Pulickel M. Ajayan, 斗内政吉, テラヘルツ時間領域分光法によるグラフェンの光学伝導度の基板及び温度依存性、応用物理学会春季学術講演会、2014/3/11 - 3/14、平塚

Iwao Kawayama, Makoto Ohshiro, Yuki Sano, Hironaru Murakami, James Allred, Minjie Wang, Junichiro Kono, Robert Vajtai, Pulickel Ajayan, Masayoshi Tonouchi, Terahertz time-domain spectroscopy of large-area graphene on various substrates, 2013APS March meeting, 2014/3/3-7, Denver, USA

Masayoshi Tonouchi, Iwao Kawayama, Yuki Sano, Khandoker Abu Salek, Hironaru, Murakami, Mika Tabata, Minjie Wang, Robert Vajtai, Junichiro Kono, Pulickel M. Ajayan, Gase sensing using on terahertz emissions from graphene-coated InP surfaces, 2013APS March meeting, 2014/3/3 - 7, Denver, USA

Iwao Kawayama, Yuki Sano, Khandoker Abu Salek, Masayoshi Tonouchi, Mika Tabata, Minjie Wang, Robert Vajtai, Junichiro Kono, Pulickel M. Ajayan, Terahertz Emission From Graphene-Coated InP (100) Surface, 2013MRS Fall meeting, 2013/12/1 - 6, Boston, USA

6. 研究組織

(1) 研究代表者

斗内 政吉 (TONOUCHI, Masayoshi)
大阪大学・レーザー・イノベーション研究センター・教授
研究者番号：40207593