グラフェン、フォトニクス材料としての実用化が進む

ジェフ・ヘクト

グラフェンはその優れた電子的および光学的性質により、透明導電性被膜から可飽和吸収体やプラズモニック素子にいたるまでの実証実験に利用されている。次の課題は、これらの素子を実用化することである。

グラフェンは実に素晴らしい物質である。炭素原子が六角形に配置された原子1個分の厚さのグラフェンは、われわれがごく一般的に目にするグラファイトの基本構成要素である。しかし、実験室で適切に調合した場合、グラフェンは卓越した物理的、電子的、光学的性質を示す。これに対する研究はますます拡大している。学術雑誌「ネイチャー」によると、2011年に発表されたグラフェンに関する論文は4000件を優に超えたという。アメリカ物理学会（American Physical Society）が2012年3月にボストンで開催した学会の650以上のセッションのうち、40件はグラフェンを専門に取り上げたもので、中には満席となったセッションもあった。

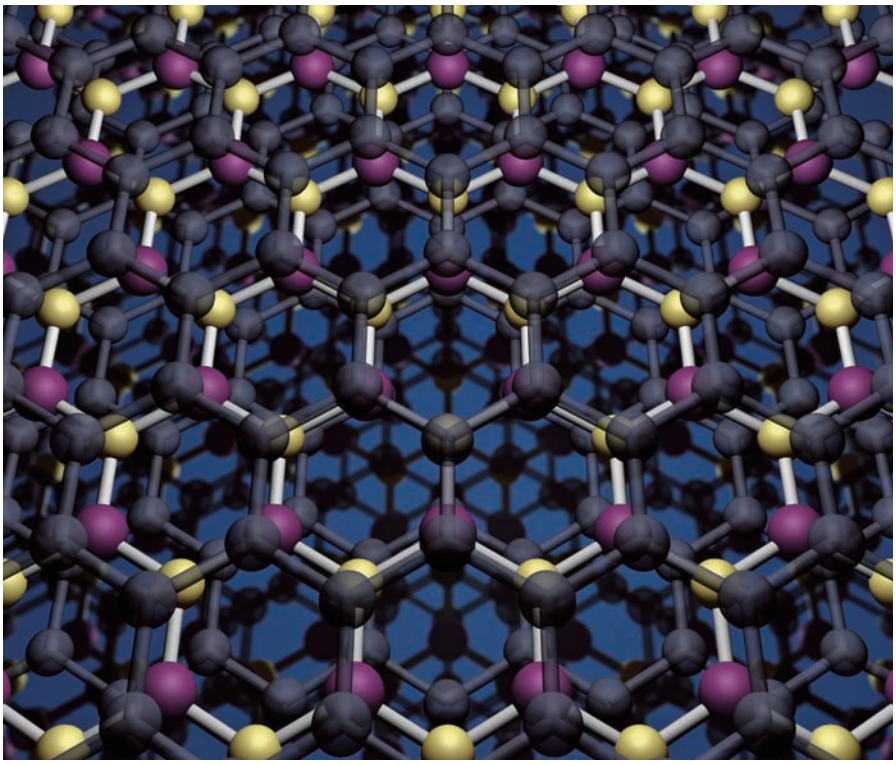
研究者らが最初に関心を抱いたのは、グラフェンの基礎物理学と、エレクトロニクス分野への応用の可能性だった。現在では、タッチスクリーン用の透明導電体や太陽電池の電気接点、可飽和吸収体、変調器、プラズモニック素子といったフォトニクス応用にまで関心の範囲が拡大している。

グラフェンの基礎

グラフェンの各炭素原子は、**図1**に示すように、隣接する3つの炭素原子とハイブリッド結合を共有して、平面状の六角形格子構造に並んでいる。グラファイトが柔らかい物質であるのは、2次元のシート間の結合が弱いためである。英マンチェスター大学（University of Manchester）のアンドレ・ガイム（Andre Geim）教授とコンスタンチン・ノボセロフ（Konstantin Novoselov）教授は2004年、数層からなる高品質のグラフェンを分離し、グラフェンシートにグラファイトの塊とはまったく異なる性質があることを発見した。単層のシートは、さらに異なる性質を持つ。

物理的な性質としては、グラフェンシートの強度はシリコンやスチールよりも何桁も高く、ダイアモンドにほぼ匹敵するほど固い。電子は、グラフェン内で質量を持たないかのように動作し、その移動度はガリウムヒ素よりも何桁も高い（シリコンより2桁高い）。グラフェンの熱伝導性は、銀の10倍以上にのぼる。このような性質から、多くの研究者が基礎物理学に加えてその応用の可能性を探究しているのも当然といえる。

グラフェンには、珍しい光学的性質もある。グラフェンには自然なバンドギャップがないため、紫外線（UV）から赤外線（IR）までの光スペクトル全体にわたって吸収が均一となる。この吸



2層のグラフェン（黒い球）が1層の窒化ホウ素（色付きの球）で分離された様子を示すヘテロ構造。（提供：英マンチェスター大学K・ノボセロフ教授）

収は、1層あたり約2.3%と大きく、原子1個分の厚みを十分に目に見えるようにすることができる。またグラフェンには、可飽和吸収など非線形性の光学的効果もある。物理的および電子的な性質に加えて、このような効果があることから、グラフェンは、多くのフォトニクス応用における魅力的な材料になっていると、英ケンブリッジ大学(University of Cambridge)のアンドレア・フェラーリ(Andrea Ferrari)教授らは、影響力のある「ネイチャー」の2010年の総説で論じている[1]。「これが判明するまで、ほとんどの人々がグラフェンの電子的な性質のみにとらわれていた」とフェラーリ教授は述懐したが、現在では、多くの人々がフォトニクス応用の可能性を探究している。

高強度・透過性・導電性と低兼性

強度、透過性、導電性を併せ持つグラフェンは、広範囲にわたる民生製品に利用できる可能性がある。今日のスマートフォンやタブレットコンピュータには、ITO(Indium Tin Oxide:酸化インジウムスズ)を用いた透明電極で覆われたタッチスクリーンが採用されている。しかし、ITOには大きな制約がある。インジウムは希少な物質で既に高価だが、需要の増加に伴ってその価格はさらに上昇することが予測されている。また、ITOは脆弱なためにガラスなどの硬い基板が必要であり、したがって、可撓性のあるディスプレイ内や有機LEDのようなスクリーン材料上には使用できない。

単層のグラフェンは、入射光の97%以上を透過し、その透過率はITOの90%をはるかに上回る。また、その強度と柔軟性によって、グラフェンは可撓性のあるスクリーンにも魅力的な材料である。単層のグラフェンの導電性はITOよりも低いが、層を追加すれば、光透過率の低下と引き換えにではあるが、導電性を高めることができる。しかし、グラフェンの最大の利点は、高価な原材料が不要であるという点かもしれない。炭素は豊富に存在するため、効率的な製造によってグラフェンを安価に抑えられる可能性がある。

透明導電体は、グラフェンの最初の商業的応用になるかもしれないと米コロンビア大学(Columbia University)のトニー・ハインツ教授(Tony Heinz)は述べる。ITOと同じ方法で蒸着することはできないが、開発者らは別の作製プロセスを考案中である。

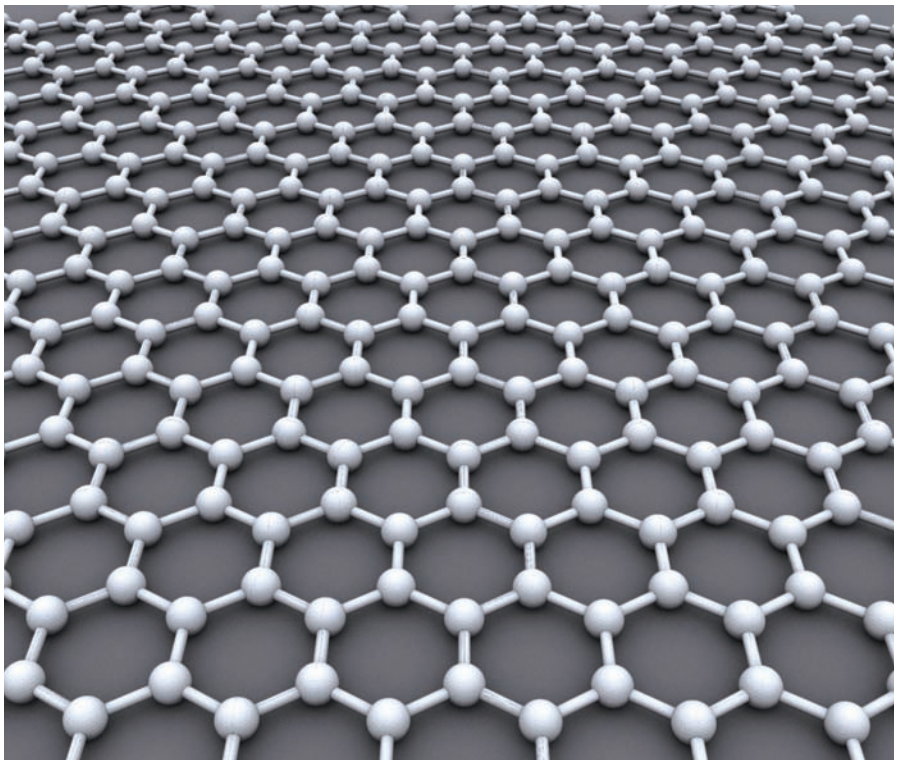


図1　各炭素原子が隣接する3つの炭素原子と結合した単層の六角形格子構造という、グラフェンの理想的な構造を化学的モデルで示したもの。(出典:ウィキペディアのAlexanderAlUS)

可飽和吸収とモード同期

実用化が確実に進められているグラフェンのもう1つの光学的性質は、カーボンナノチューブにも見られる、その顕著な3次非線形性である。3次非線形性に起因する可飽和吸収と受動モード同期は、2003年にナノチューブにおいて初めて報告され、2009年にグラフェンにおいて初めて観測された。

後から考えれば、それは驚くべきことではない。ナノチューブは、基本的にグラフェンを巻いたシートであるとみなされる場合もあるからだ。しかし当時は、多くの研究者がこれに驚いた。東京大学の山下真司教授も、グラフェンの非線形性に関するチュートリアルでこれについて記している[2]。同氏を含む複数の研究者が、ナノチューブにおける高速な可飽和吸収は、その珍しい1次元構造によるものであると推測していた。しかし同氏は、「この性質が発見されたことで、グラフェンの有望性はさらに高まったと考えられる(中略)その光吸収は波長に依存しないためである」と記している。それ以来、グラフェンのモード同期によって、フェ

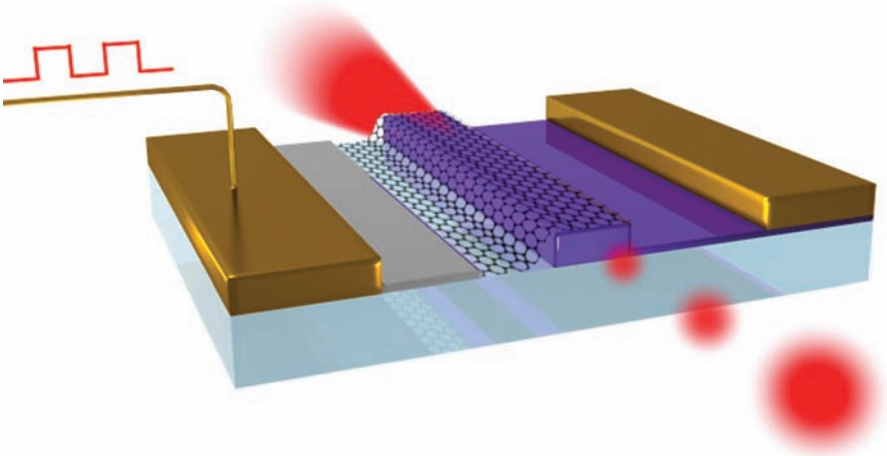


図2　カリフォルニア大学バークレー校で開発されたグラフェン光変調器の模式図。青色で示されたシリコン導波路上に配置された黒い六角形の網目状のものがグラフェンである。この構造全体に電気的バイアスをかけると、背面から入射する赤い光が変調され、表面に現れるパルスが生成される。（原図提供：カリフォルニア大学バークレー校ミン・リウ氏（Ming Liu））

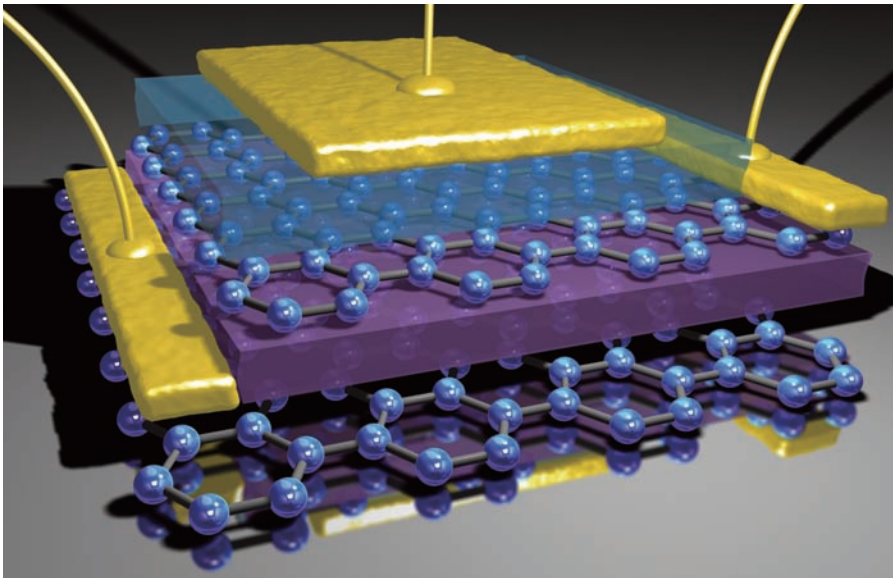


図3　マンチェスター大学で作製されたグラフェンのヘテロ構造FETの模式図。青色の層がグラフェンで、紫色の厚板が窒化ホウ素（BN）である。紫色のBNゲートに電圧を印加することによって、2つのグラフェン層間のトンネル電流を制御する。（画像提供：マンチェスター大学凝縮物質物理学グループ）

ムト秒のソリトンパルス、ナノジュールのソリトン、散逸ソリトン、およびソリッドステートレーザまたはファイバレーザにおける10GHzの繰り返し速度が実現されることが示されている。

導波路変調器

電気光学変調器も、可能性のある応用分野の1つである。グラフェンは、状態密度の低い薄い物質であるため、フェルミ（Fermi）エネルギー（占有状態と非占有状態の間の境界）を変化させることによって、その遷移、つまり透過性を変えることができる。グラフェンの変調効果は広範囲の波長にわたるが、その単一原子層の吸収率はわずか数％である。しかし、ハインツ教授は、「グラフェンを導波路構成向けに改変できることは明らかである」とし、それによって、作用長をより長く、変調深さをより深くすることができると述べている。

米カリフォルニア大学バークレー校のフォン・ワン（Feng Wang）教授のグループは2011年、まさにそのような統合型グラフェン導波路変調器を開発した。1.35～1.6μmの波長で動作するこの変調器の模式図を**図2**に示す。ワン教授らは、1.2GHzまでの周波数でグラフェンの伝送を変調した[(3)]。チップ上の占有面積がわずか25μm^{2}であるこの能動グラフェン素子は、従来型の半導体変調器よりもサイズが何桁分も小さい。バークレー校のグループの報告によると、この新しい変調器の重大な利点は、CMOSプロセス技術に対応することであるという。

検出器とプラズモン

純粋なグラフェンには、半導体には存在するバンドギャップがなく、一部のフォトニクス応用には制約を与える可能性がある。しかし、グラフェンはバンドギャップがないために、遠赤外線やテラヘルツ帯にいたるまでの広範囲にわたる波長の光を吸収し、これまで実現できなかった検出器の盲点となっていた重要な波長に対応できる可能性がある。多くのグループによって、グラフェン検出器に関する有望な結果が報告されているが、基本となるメカニズムはまだ調査中の段階にある。これらの検出器の多くは、光子検出器ではなく、低熱質量のグラフェンを加熱することによって引き起こされる抵抗の変化に基づくボロメーター検出器のようである。

一部の検出器は、遠赤外線まで検出する。バークレー校のワン教授のグループは、4μm幅のグラフェンリボンの列によって、数百ミクロンまでの波長を

検出した。この波長において、この構造はメタマテリアルを構成し、グラフェン内のプラズモンに対する効果によって、長波長放射の影響を検出する[4]。リボンのサイズを変えるか、帯電させることによって、波長を調整することができる。

プラズモニクスは、グラフェンの高いキャリア移動度に支えられて、この数年間で非常に急速に進歩している。「これらの励起は長い波長で生じるため、(これを研究するには)十分に大きなサンプルが必要である」とハインツ教授は述べる。これに対し、グラフェンをさらに大きなサイズに成長させることのできる新しい化学気相蒸着手法が開発されている。実験主義者らは、グラフェン内の表面プラズモンの長距離伝播とQ値が非常に高い共振に関する理論的予測を試験したいと考えている。

グラフェンの将来

プラズモンの研究は、広範囲にわたるトレンドの1つである。「グラフェンはフォトニクス材料として著しく進歩した。われわれは今、飛躍的な成長の開始点にいる」とフェラーリ教授は述べる。作製手法の改良によって、より大量かつより高品質なグラフェンが開発者の手に入るようになっており、このような製造工程の進歩は、同材料の実用化に向けた重要なステップである。

新しいアイデアは次々と出現している。2012年初頭には、マンチェスター大学のガイム教授とノボセロフ教授のグループが、窒化ホウ素の層を加えて垂直なヘテロ構造を形成することによって、グラフェン製のFET(Field Effect Transistor:：電界効果トランジスタ)を作製したと報告した。**図3**と**図4**にその模式図を示す[5]。ヘテロ構造としたのは、トランジスタがスイッチとして機能できるようにするためだったが、ヘテロ構造は、フォトニクスおよびエレクトロニクスにおいて幅広い重要性を持つ。ヘテロ構造によってバンドギャップが素子に加えられ、原理的には用途に応じてそれが調整可能であるためである。窒化ホウ素には深紫外線バンドギャップがあるが、硫化モリブデンは類似の層を形成して、「レーザや検出器を含むフォトニクス応用に理想的な」赤外線バンドギャップを持つことができるとフェラーリ教授は述べる。1960年代のヘテロ構造の発明が、ダイオードレーザの飛躍的な進歩の基礎となっている。

一部の研究者が、グラファイトからグラフェンを粘着テープで1枚ずつ引き剥がしてその層を調査していた時代から、グラフェンの研究は大いに進歩した。ガイム教授とノボセロフ教授は、グラフェンの研究における功績が認められて2010年にノーベル賞を受賞している。今後数年のうちに、フォトニクス材料としてのグラフェンに関するさらに多くの研究成果が発表されることだろう。

参考文献

(1) F. Bonaccorso et al., "Graphene photonics and optoelectronics," Nat. Photon., 4, 611 (Sept. 2010).
(2) S. Yamashita, "A Tutorial on Nonlinear Photonic Applications of Carbon Nanotube and Graphene," J. Lightwave Technol., 30, 427 (Feb. 15, 2012).
(3) M. Liu et al., "A graphene-based broadband optical modulator," Nat., 474, 64–67 (June 2, 2011); doi:10.1038/nature10067.
(4) L. Ju et al., "Graphene plasmonics for tunable terahertz metamaterials," Nat. Nanotechnol., 6, 630–634 (2011).
(5) L. Britnell et al., "Field-effect tunneling transistor based on vertical graphene heterostructures," Sci., 335, 947 (2012); doi: 10.1126/science.1218461.

LFWJ