

グラフェンとセラミックス半導体材料のヘテロ構造によるセンサー技術の研究開発

名古屋工業大学 大学院工学研究科 准教授

Kalita Golap

1. テーマ設定の背景

本研究の目的は、従来技術と異なる、独自に開発した固体炭素源を用いた化学気相成長法（CVD法）により、高品質な単結晶グラフェンの合成と、セラミックス半導体とのヘテロ構造によるセンサー技術の基礎を確立することにある。グラフェンは、二次元材料であり、優れた電子移動度や導電性を持つため、セラミックス半導体（GaN, Ga₂O₃等）上にグラフェンを作製した新たなデバイス構造の開発が可能である。グラフェン・セラミックス半導体ヘテロ構造の界面における優れたショットキー接合特性を活かした、高感度・高精度・高速応答センサーの開発が目標である。

2. 素形材分野との関連性

本研究開発は、グラフェンの合成に関する新たな技術であり、グラフェンとセラミックス半導体のヘテロ構造による新機能性材料を用いた新型センサーの開発技術である。

3. 研究開発の成果

グラフェンは、メタンを高温で熱化学反応させるCVD法により作製する技術が主流だが、コスト及び大面積単結晶化が課題である。本研究では、ポリスチレンとポリエチレンを含む固体炭素源を用い、CVD法による高品質な単結晶グラフェンの量産技術の開発を行った。CVD法により合成されたグラフェンを、GaN, Ga₂O₃等のセラミックス半導体上へ転送する技術を開発し、ヘテロ構造デバイス作製に成功した。作製されたグラフェン・GaNとグラフェン・Ga₂O₃の界面におけるショットキー接合特性、光起電力効果を明らかにし、高感度・高速応答性の紫外線センサーの開発に成功した。

3.1 グラフェン膜の合成方法

廃棄物等の身近な材料でグラフェンを作製する技術として、固体炭素源を用いたCVD装置を開発した（図1）。大面積グラフェン膜の作製手法は、従来のグラフェンの作製法とは異なり、樟脳、ポリスチレン、ポリエチレン等の固体炭素源を含む有機分子によるグラフェン作製方法を開発した。それにより、安価な固体炭素源や廃棄物プラスチックを原料とすることで、身近なものから高価なグラフェンを作製することを実証した。また、世界で初めて、固体炭素源を用いたCVD法によるグラフェン成長の等方性と異方性について明らかにし、大単結晶粒・大面積高品質な単結晶グラフェンの作製に成功した。本技術により作製されたグラフェン膜は、太陽電池やタッチパネルの透明電極として応用が可能である。この研究開発の結果を国際誌 [CARBON, APPLIED PHYSICS LETTERS] 等に発表し、複数の国際誌で表紙にも採用された（図1）。



図1 固体炭素源を用いたCVD法による単結晶グラフェンの合成方法（研究結果が国際誌の表紙に採用）

3.2 グラフェン・セラミックス半導体ショットキー接合の作製

CVD法により銅箔上に合成されたグラフェンのセラミックス半導体 (GaN, Ga₂O₃ 等) への転送技術を開発した。申請者の研究により、図2(a), (b) に示したように、銅箔を化学エッチングし、単層グラフェンをGaN半導体上に転写することができた。また、転写されたグラフェンとGaN半導体の界面を明らかにしたことで次世代電子デバイスへの応用を可能にした。図2 (c), (d) に示したように、転写された単層グラフェンとGaNの界面はショットキー接合であることを確認し、紫外線による光起電力効果を観察できた。単層グラフェンとGaNの界面では効率的な光励起解離が起こることを明らかにした (Appl. Phys. Lett. 111, 013504, 2017)。

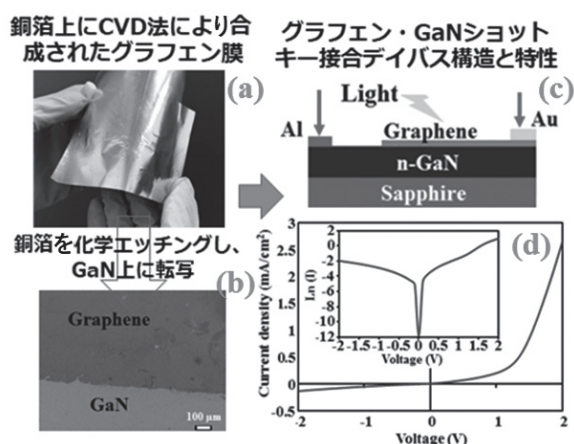


図2 銅箔上に合成されたグラフェンのセラミックス半導体への転写 及び、ショットキー接合デバイスの作製

3.3 センサーデバイス構成と特性

グラフェン・GaN及びグラフェン・Ga₂O₃ 界面における優れたショットキー接合特性を明らかにし、センサーデバイスを作製できた。図3に示したように、高感度・高速応答性の紫外線センサーを開発した。他の材料では不可能なグラフェンとのヘテロ構造を作製することで、薄い界面による高感度のセンサーデバイスが作製できることを明らかにした。申請者が開発を行っているグラフェン・セラミックス半導体による紫外線センサーは、

一般的なデバイスの代わりとなる新たな高感度センサーとして応用できる。

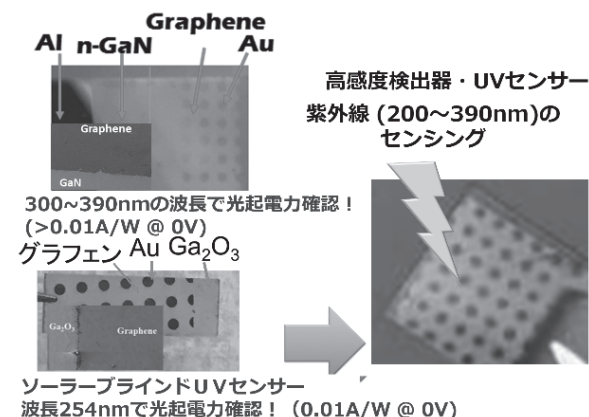


図3 グラフェン・セラミックス半導体 (GaN, Ga₂O₃) のセンサーデバイス構成と特性 (動作可能な波長 200-390nm)

4. 訴求点

グラフェンを用いたセンサーは、今までにない新たなデバイス構造により、極限環境下 (300 ~ 400℃以上の耐熱性、耐腐食性、急激な温度変化への耐性、耐圧性) での使用も可能になる。グラフェンを用いたセンサーの開発により、IoTや宇宙関係技術の新たな産業に繋がることも期待できる。申請者の本研究開発は、様々な国際ニュースにも取り上げられている。また、グラフェン中に他の原子 (窒素等) をドーピングして触媒性を持たせることができ、空気電池、触媒への応用が期待できる。

参考文献

- 1) "Ultraviolet light induced electrical hysteresis effect in graphene-GaN heterojunction", A. K. Ranade, R. D. Mahyavanshi, P. Desai, M. Kato, M. Tanemura, **G. Kalita***, (Applied Physics Letters, vol. 114, pp. 151102, 2019)
- 2) "Observing charge transfer interaction in CuI and MoS₂ heterojunction for photoresponsive device application", R. D. Mahyavanshi, P. Desai, A. Ranade, M. Tanemura, **G. Kalita***, (ACS Applied Electronic Materials, vol. 1,

- issue 3, pp. 302-310, 2019)
- 3) "Switching isotropic and anisotropic graphene growth in a solid source CVD", B. P. Jaisi, K. P. Sharma, S. Sharma, R. D. Mahyavanshi, **G. Kalita***, M. Tanemura, (CrystEngComm, vol. 20, pp. 5356-5363, 2018).
 - 4) "Photovoltaic action in graphene-Ga₂O₃ heterojunction with deep-ultraviolet irradiation", **G. Kalita***, R. D. Mahyavanshi, P. Desai A. K. Ranade, M. Kondo, T. Dewa, M. Tanemura, (Physica Status Solidi (RRL)-Rapid Research Letters, vol. 12, Issue 8, pp. 1800198, 2018).
 - 5) "Nitrogen doping effect on flow-induced voltage generation from graphene-water interface", T. Okada, **G. Kalita***, M. Tanemura, I. Yamashita, M. Meyyappan, S. Samukawa, (Applied Physics Letters, vol. 112, pp. 023902, 2018).
 - 6) "Synthesis of MoS₂ ribbons and their branched structures by chemical vapor deposition in sulfur enriched environment", R. D. Mahyavanshi, **G. Kalita***, K. P. Sharma, M. Kondo, T. Dewa, T. Kawahara, M. Tanemura, (Applied Surface Science, vol. 409, pp. 396-402, 2017)
 - 7) "Temperature dependent diode and photovoltaic characteristics of graphene-GaN heterojunction" **G. Kalita***, M. D. Shaarin, B. Paudel, R. Mahyavanshi, M. Tanemura, (Applied Physics Letters, vol. 111, pp. 013504, 2017).
 - 8) "Fundamentals of chemical vapor deposited graphene and emerging applications", **G. Kalita***, M. Tanemura, Intech Publisher Graphene Materials - Advanced Applications, (2017.5)
 - 9) "Influence of copper foil polycrystalline structure on graphene anisotropic etching", K. P. Sharma, R. D. Mahyavanshi, **G. Kalita***, M. Tanemura, (Applied Surface Science, vol. 393, pp. 428-433, 2016).
 - 10) "Influence of oxygen on nitrogen-doped carbon nanofiber growth directly on nichrome foil", R. Vishwakarma, S. M. Shinde, M.S. Rosmi, C. Takahashi, R. Papon, R. D. Mahyavanshi, Y. Ishii, S. Kawasaki, **G. Kalita***, M. Tanemura, Nanotechnology, vol. 27, number 36, pp. 365602, 2016).
 - 11) "Nitrogen doped graphene as metal free electrocatalyst for efficient oxygen reduction reaction in alkaline media and its application in anion exchange membrane fuel cells", M. P. Kumar, M. M. Raju, A. Arunchander, S. Selvaraj, **G. Kalita***, T. N. Narayanan, A. K. Sahu, D. K. Pattanayak, (Journal of The Electrochemical Society, vol. 163, issue 8, pp. F848-855, 2016).
 - 12) "Grain structures of nitrogen-doped graphene synthesized by solid source-based chemical vapor deposition", S. M. Shinde, E. Kano, **G. Kalita***, M. Takeguchi, A. Hashimoto, M. Tanemura, (Carbon, vol. 96, pp. 448-453, 2016).
 - 13) "Transformation of chemical vapor deposited individual graphene crystal with oxidation of copper substrate", **G. Kalita***, R. papon, S. Sharma, S. Shinde, M. Tanemura, (Carbon, vol. 80, pp. 504-512, 2014).