

グラフェンによるテラヘルツ光発生とレーザーへの応用

尾 辻 泰 一

Terahertz Photon Generation Using Graphene and Its Applications to the Creation of Lasers

Taiichi OTSUJI

Graphene, a monolayer carbon-atomic honeycomb lattice crystal, has a unique optoelectronic and plasmonic properties due to its gapless and linear/symmetric energy band structure, yielding a gain in the terahertz frequency range under pumping. This paper reviews recent advances in generation of terahertz photons using graphene toward the creation of terahertz lasers operating at room temperature.

Key words: graphene, terahertz, laser, plasmon, surface plasmon polaritons, current injection, quantum mechanical resonant tunneling

電波と光波の融合域であるテラヘルツ (THz) 領域は、安心・安全・情報通信等さまざまな分野への応用を可能とする新たな周波数資源として期待されている。産業応用が緒についたばかりのいまだ開拓途上にある周波数領域である。産業化が困難な最大の課題は、従来の光電子デバイスでは電子走行効果やフォノンデコヒーレンスという本質的な物理的限界に律速され、動作が困難な点にある¹⁾。そのような中で、“グラフェン”が夢の光電子材料として注目されている²⁻⁴⁾。グラフェンは、炭素原子が sp^2 結合により六員環構造をなした単原子層物質であり、バンドギャップおよび有効質量が消失した特異な電子物性を有する²⁾。筆者らは、グラフェンの特異な光電子プラズモニック物性に着目し、光学励起もしくは電流注入励起したグラフェンがテラヘルツ帯で負性導電率を有することを理論解析により発見した^{5,6)}。同時に、グラフェンプラズモンとフォトンの結合量子：表面プラズモン・ポラリトン (SPP: surface plasmon polariton) がテラヘルツ領域で巨大利得を発現し得ることを理論的に発見した⁷⁾。最近、光学励起したグラフェンからの誘導増幅放出、ならびに SPP によるテラヘルツ巨大利得の観測・実証に成功している^{8,9)}。実用的な

レーザー共振器構造や電流注入型素子構造の提案と理論解析・試作評価も推進され、常温テラヘルツレーザー発振の実現に期待がかかる¹⁰⁻¹⁴⁾。本稿では、グラフェンによるテラヘルツ光発生とそのテラヘルツレーザーへの応用に向けた理論・実験研究の最近の進展について紹介する。

1. バンド間光学遷移にともなうテラヘルツ帯負性導電率

グラフェンを光学励起し、光電子・正孔対を生成すると、生成された電子・正孔対は光学フォノンを放出しながらエネルギーを失い、バンド内を推移していく (図 1)^{5, 15, 16)}。グラフェンの光学フォノンは、約 198 meV というきわめて大きなエネルギーを有しているため、光学フォノン放出によるエネルギー緩和はピコ秒オーダーの時間スケールで超高速に進行する¹⁷⁾。この光学フォノン放出の後に光電子・正孔が有するわずかな励起エネルギーは、最終的には両者の再結合によって消滅し、平衡状態に帰着する。しかし、この再結合過程は光学フォノン放出に比して低速なため、わずかに励起した準位に光電子・正孔が蓄積することになる。すなわち、反転分布状態に至る。ただし、実際のキャ

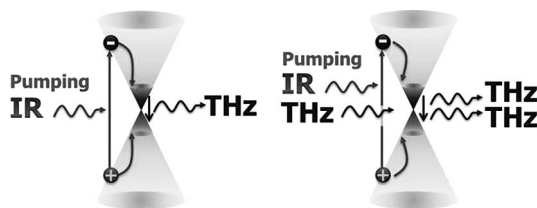


図1 光学励起グラフェンにおける非平衡キャリアエネルギー緩和過程とその結果生じ得るテラヘルツ光自然放出(左), ならびにテラヘルツ光の誘導増幅放出(右).

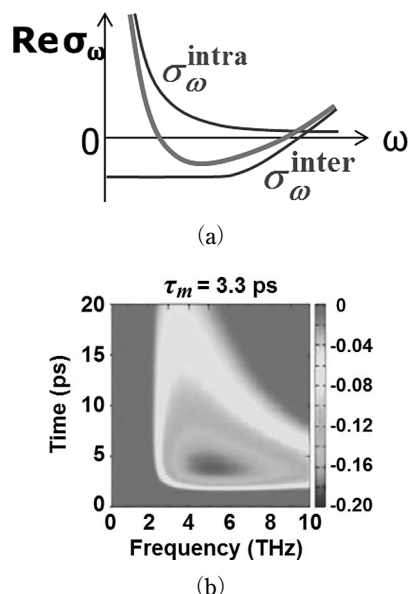


図2 (a) 光学励起状態におけるグラフェンの光学導電率, (b) フォトンエネルギー 0.8 eV の赤外線インパルスで時刻 0 に励起した後のグラフェン導電率実部の時間発展解. 励起強度を 10^8 W/cm^2 とし, 室温動作を想定してグラフェンキャリアの運動量緩和時間 τ_m を 3.3 ps と仮定している. 導電率の値はグラフェンのバンド間光学吸収係数 2.3% に対応する最少量子導電率 $e^2/4h$ で企画化して表示している.

リヤ緩和過程はもっと複雑である. 室温下では, フェルミ準位近傍に存在するエネルギーの低い自由電子・正孔と, エネルギーの高い光電子・正孔との間でエネルギーの平滑化(擬平衡化)^{15,16)} が行われ, その分, ポンピング効率が低下する.

グラフェンが正味の利得を有するか否かは, 光学導電率が負値を有するか否かによる. グラフェンの光学導電率の実部は, バンド内キャリア遷移に伴う成分 $\text{Re}\sigma_{\omega}^{\text{intra}}$ と, バンド間キャリア遷移に伴う成分 $\text{Re}\sigma_{\omega}^{\text{inter}}$ の和によって与えられる. $\text{Re}\sigma_{\omega}^{\text{intra}}$ は, 電気抵抗成分にともなう損失成分(Drude 吸収)であり, 常に正值を取り, テラヘルツ周波数近傍以下の光子は吸収(損失)される. 損失の大小は, 電子・正孔が受ける散乱の強さ, 言い換えれば運動量緩和時間 τ_m に依存する⁵⁾. 一方, $\text{Re}\sigma_{\omega}^{\text{inter}}$ は, 真性状態

およびドーピング状態においては, 伝導帯電子と価電子帯正孔の擬フェルミエネルギーの差分 $2\varepsilon_F$ よりも大きい光子に対しては正值(吸収, 損失)を, $2\varepsilon_F$ 未満のエネルギーの光子に対しては零(透明, 無損失)を取る. しかし, ポンピングにより光電子・正孔対を形成すれば, $2\varepsilon_F$ 未満のエネルギーの光子に対しては $\text{Re}\sigma_{\omega}^{\text{inter}}$ は負値を取り得る⁵⁾. このとき, $\text{Re}\sigma_{\omega}^{\text{inter}}$ が $\text{Re}\sigma_{\omega}^{\text{intra}}$ を上回れば, 最終的に利得を獲得することができる(図2(a)). ここで, グラフェンの負性導電率は最小量子導電率: $e^2/4h$, したがってバンド間遷移に伴う光吸収係数: $\alpha = e^2/(ch) \approx 2.3\%$ によって律速される⁵⁾ (c は真空中の光速)ことに留意されたい. われわれは, グラフェン中の非平衡キャリアのエネルギー緩和過程を高精度にモデル化し, 室温下においても実用的なポンピング強度で反転分布の形成が可能で, かつ, 広いテラヘルツ周波数帯で正味の利得が得られることを, 数値解析によって明らかにしている¹⁸⁾(図2(b)). しかしながら, 利得係数が最も得られやすいグラフェン面内導波モードにおいても, 単層グラフェンの利得係数は 1 cm^{-1} 未満にとどまる¹²⁾. 放射損や導体損がきわめて顕著なテラヘルツ周波数領域におけるレーザー利得媒質としては, この利得係数は十分な値とはいえない.

2. グラフェン表面プラズモン・ポラリトン(SPP)の巨大利得増強効果

2.1 SPP 伝搬に伴う巨大テラヘルツ利得

バンド間遷移に基づくテラヘルツ利得の制限を打破するブレイクスルーとして, グラフェン SPP の励起がきわめて有効に機能する¹⁹⁾. 反転分布状態にあるグラフェンの表面プラズモンが TM モードで入射するテラヘルツ光子と結合した場合, SPP 波の伝搬が許され, その結果として巨大利得が得られることを理論的に発見している⁷⁾(図3(a)). SPP 波の群速度は, テラヘルツ光子の伝搬速度(光速)に比しておよそ 2 桁以上低速である. その結果, 吸収係数に含まれる光速度が SPP 伝搬速度に置き換わることとなり, 速度低下分だけグラフェンとテラヘルツ光子との相互作用長が増大し, 利得増強作用を得ることができるのである. 光学励起グラフェンの SPP 伝搬に伴う利得増強作用を数値解析した一例を図3(b)に示す⁹⁾. 反転分布の度合いを擬フェルミ準位 ε_F で与えている. 広いテラヘルツ領域において $1 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ オーダーの高い利得係数を示しており, 前章に記載の単純なバンド間遷移に伴う利得係数に比して 4 桁以上の利得増大作用が得られることがわかる.

筆者らは, フェムト秒レーザー励起による光ポンプ/近

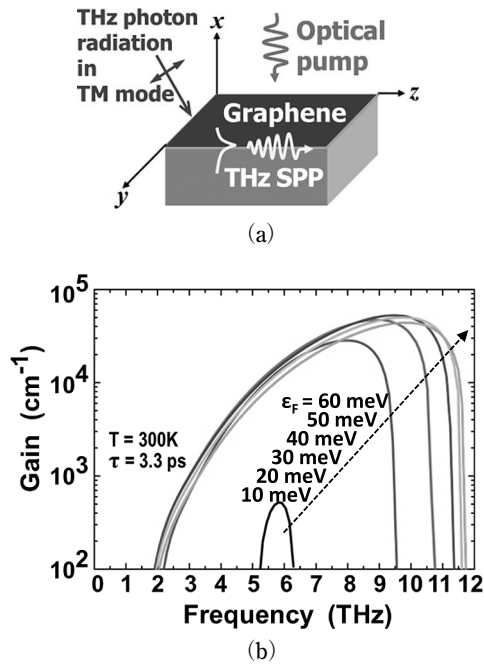


図3 光学励起グラフェンにおける表面プラズモン・ポラリトン (SPP) の励起. (a) イメージ図. テラヘルツフォトンがTMモードでSPPを励起した場合, SPPは面内進行方向への伝搬が許される. (b) SPPの伝搬にともなう利得係数の数値解析結果. パラメータは励起強度に依存する反転分布の度合いを擬フェルミレベルで与えている. 図2同様に τ_m を 3.3 ps と仮定.

接場テラヘルツプローブ / 光プローブ法を用いて, SPPの巨大利得増強作用を実験検証することに成功している⁹⁾. 図4 (a) に光学系を示す. 光源には波長 $1.55 \mu\text{m}$ 帯のフェムト秒ファイバーレーザーを用いた. 試料には SiO_2 膜付の導電性 Si 基板に転写した高品質・ノンドーブの剥離グラフェンを用いた. ポンプ光でグラフェンとともにその直上に配置した CdTe を励起すると, CdTe の光整流作用によってテラヘルツプローブ光①が生成される. 発生するテラヘルツプローブ光が直線偏光となるように, ポンプ光を直線偏光で入射させた. テラヘルツプローブ光は位相整合条件を満たす Cherenkov 角でノンコリニアに CdTe 結晶内を伝搬する. CdTe 上面で反射した成分はポンプ光照射から CdTe の厚み方向の往復伝搬時間だけ遅れてグラフェンに到達する. その多重反射光がさらに同心円状に広がって, CdTe 上面に到達する. これをテラヘルツフォトンエコー信号②として光プローブ光で時間分解検出した⁹⁾ (図4 (b)).

光プローブ光のプロビングポイントを二次元的にスキャンし, 最初に到達するテラヘルツプローブ光の一次パルス①とフォトンエコーパルス②の空間強度分布を測定した⁹⁾ (図4 (c)). 一次パルスは予想される同心円状 (実線) に強度分布が得られたのに対し, フォトンエコーパルスはテラヘルツプローブ光がTMモードとしてグラフェン

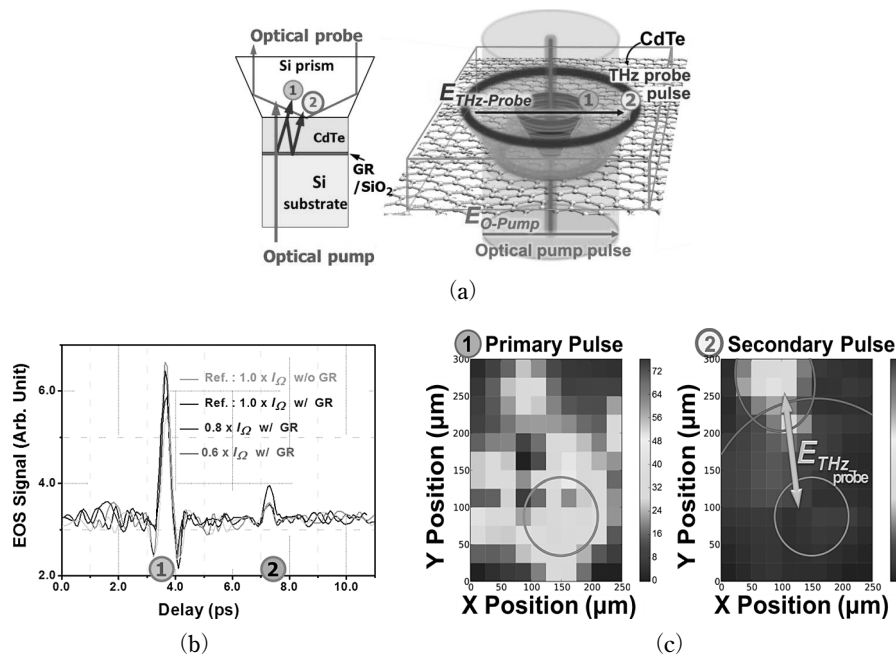


図4 フェムト秒レーザー励起グラフェンからのテラヘルツ誘導放出観測実験⁹⁾. (a) 実験系, 赤外線ポンプ光とテラヘルツプローブ光の軌跡を視覚的に表示している. (b) 時間応答波形. 励起光強度を $I_0 = 3 \times 10^7 \text{ W/cm}^2$, $0.8 \times I_0$, $0.6 \times I_0$ の3水準に設定. (c) 最大励起光強度時におけるテラヘルツプローブ光の一次パルス (左) と二次パルス (テラヘルツフォトンエコーパルス: 右) の空間強度分布. グラフェンと相互作用した二次パルス②は, テラヘルツプローブ光が同心円上には分布せず, TMモードで入射される領域に限定して巨大利得が得られている.

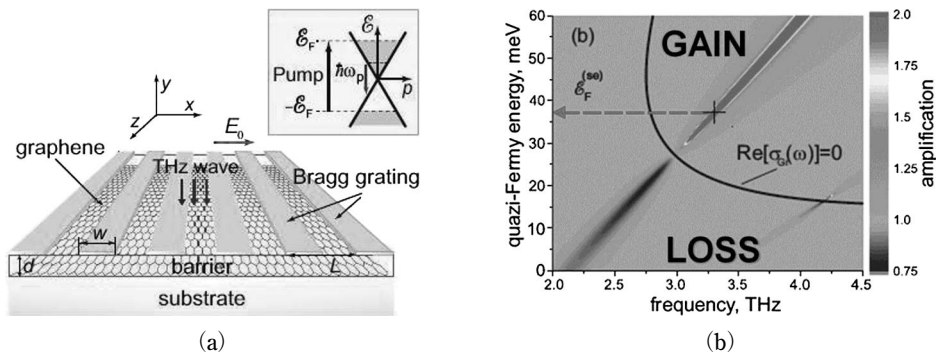


図5 金属リボンアレイを積層化したグラフェン・金属マイクロリボンアレイ構造²¹⁾。(a) 外観図。(b) 光学励起によってグラフェンを反転分布状態にした後、(a)に示す偏光状態のテラヘルツ光子が入射した際のテラヘルツ帯利得の反転分布強度（擬フェルミ準位）と周波数に対する依存性数値解析結果。一定の閾値以上の励起光強度条件下でリボン幅 W とグラフェン内キャリアー濃度で特徴づけられたプラズモン共鳴周波数近傍において、巨大利得増強効果が得られている。

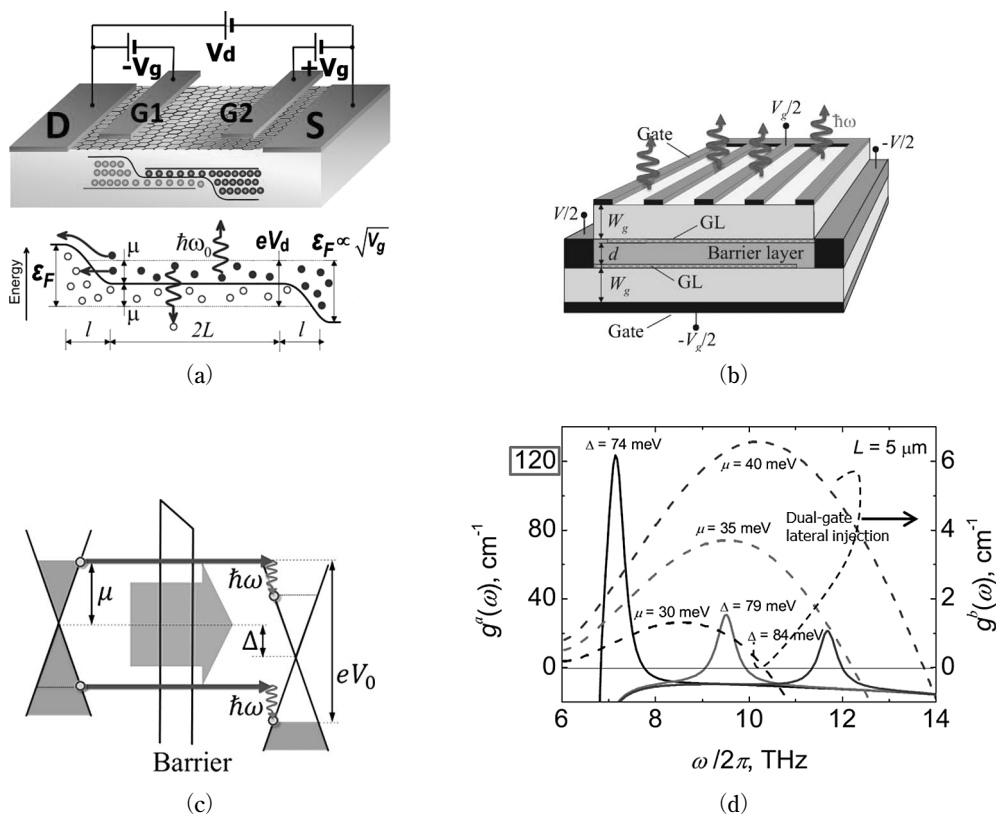


図6 電流注入型グラフェンレーザー。(a) デュアルゲート型グラフェンチャネルトランジスタ構造¹³⁾。グラフェン面内に p-i-n ラテラル接合を形成し、デュアルゲート間の i 領域において反転分布を形成。(b) ゲート制御 DGL 構造¹⁴⁾。(c) ゲート制御 DGL 構造におけるフォトンアシスト共鳴トンネル現象¹⁴⁾。バンドオフセット量 Δ に等しいエネルギー $\hbar\omega$ のフォトン発光にアシストされて、n 型グラフェン内の過剰電子が一斉に共鳴トンネルできる。(d) グラフェン面内方向に発光光子が伝搬する際に得られる利得係数数値解析結果¹⁴⁾。構造 (a) (点線) に比して構造 (b) (実線) では 1 桁以上の利得増強効果が得られる。

に入射される偏光軸に沿う領域にのみ局所的に高強度で観測された。光ポンプ光照射に伴うグラフェンキャリアー濃度の空間変調効果がテラヘルツ光子とグラフェンプラズモンとの結合を担うアンテナ機構として機能したことが推察される。この結果は SPP の励起に伴う巨大利得の発現を示唆している。

2.2 SPP 共鳴に伴う巨大テラヘルツ利得

伝搬を伴わない SPP による利得増強作用の実現手段として、SPP の共鳴現象の活用が考えられる。筆者らは、グラフェン上に近接して金属マイクロリボンをアレイ状に配置したグラフェン・金属マイクロリボンアレイ構造 (図5 (a)) において、この SPP 共鳴現象に伴うテラヘルツ利得増強作用を数値解析で明らかにしている (図5 (b))^{20, 21)}。

金属リボンアレイは広帯域なテラヘルツアンテナとして機能し、入射テラヘルツフォトンとグラフェンプラズモンとを高効率かつ広帯域に結合することができる。グラフェンは、金属リボンアレイに対応してストライプ状にキャリア濃度が周期的変調を受ける。このグラフェンリボンをあらかじめポンピングによって反転分布状態・負性導電率状態に設定しておけば、プラズモン共鳴モードに対応する周波数近傍において、巨大利得を獲得できる²⁰⁾。いわゆるグラフェンプラズモンレーザーの実現が期待される^{20, 21)}。

3. 電流注入レーザーの実現に向けて

キャリアの温度上昇は反転分布の妨げとなる¹³⁾。キャリア温度上昇の抑制にはポンピングフォトンエネルギーの低減が有効である。その極限はフォトンエネルギーを meV オーダーにまで低下することであり、半導体レーザーダイオードと同じように、電気的なポンピングによって容易に実現できる。これはすなわち、電流注入型レーザーであり、デュアルゲート構造の電界効果トランジスタ(図 6 (a))をはじめとする各種の構造が筆者らによって提案されている^{6, 13)}。図 5 に示すグラフェン・金属マイクロリボンアレイ構造は、金属リボンアレイを二重回折格子状ゲート電極として機能させることによって、電流注入機構が実現できるものと期待される。

筆者らは、極薄の h-BN をトンネルバリア層としてグラフェンでサンドウィッチしたグラフェン二重層 (DGL, double graphene layer) をコアシェルとし、その両側にゲートスタック構造を配した新しい電流注入型レーザー構造 (図 6 (b)) を提案している¹⁴⁾。ゲート制御 DGL では、DGL に印加したバイアスによって p-i-n 接合が形成される。その際に生じる DGL 間のバンドオフセットをゲートバイアスによって補償することにより、グラフェン層間に共鳴的に量子力学トンネル電流が流れる。そのため、DGL の電流電圧特性には、共鳴トンネルダイオードと同様の負性微分抵抗 (導電率) が生じる。p 型グラフェンのバンドオフセットを所望のテラヘルツフォトンエネルギー分だけ n 型グラフェンよりも低く設定することによって、n 型グラフェン内に過剰に存在する電子がテラヘルツフォトンの発光にアシストされ、一斉に共鳴トンネルを起こすことができる¹⁴⁾ (図 6 (c))。この、いわゆるフォトンアシストによる共鳴トンネルによって、電子・正孔が高い効率で注入されることにより、これまで提案されているグラフェン面内の p-i-n 接合による電流注入機構に比して、2 桁以上大きい巨大利得が得られることを数値解析的に明らかにしている¹⁴⁾ (図 6 (d))。今後の試作検証が期待される。

グラフェンによるテラヘルツ光発生とそのレーザーへの応用に関する最近の研究動向を紹介した。放射損の著しいテラヘルツ周波数帯で巨大利得を発現しうる物理機構としてグラフェン SPP やフォトンアシスト共鳴トンネル効果が見いだされ、それを実装した素子構造が提案されている。世界初のレーザー発振実現に向けて、今後の進展が期待される。

本研究は、東北大学 Victor Ryzhii 客員教授, Stephane Boubanga Tombet 准教授, 佐藤昭助教, 渡辺隆之博士, 会津大学 Maxim Ryzhii 教授, 北海道大学佐野栄一教授, ロシア科学アカデミー・コテルニコフ無線電子工学研究所 Vyacheslav Popov 教授, 同・マイクロ構造物理学研究所 Alexander Dubinov 博士, Vladimir Ya Aleshkin 博士, ニューヨーク州立大バッファロー校 Vladimir Mitin 教授, レンセラー工科大学 Michael Shur 教授らとの共同による。本研究は、科学技術振興機構 CREST, 日本学術振興会科学研究費特別推進研究, 日本学術振興会先端研究拠点事業, 日本学術振興会日露交流事業, 米 NSF-PIRE-Tera-NANO の支援を受けた。

文 献

- 1) M. Tonouchi: "Cutting-edge terahertz technology," Nat. Photonics, **1** (2007) 97–105.
- 2) K. Geim and K. S. Novoselov: "The rise of graphene," Nat. Mater., **6** (2007) 183–191.
- 3) F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan and A. C. Ferrari: "Graphene photonics and optoelectronics," Nat. Photonics, **4** (2010) 611–622.
- 4) A. N. Grigorenko, M. Polini, and K. S. Novoselov: "Graphene plasmonics," Nat. Photonics, **6** (2012) 749–758.
- 5) V. Ryzhii, M. Ryzhii and T. Otsuji: "Negative dynamic conductivity of graphene with optical pumping," J. Appl. Phys., **101** (2007) 083114.
- 6) M. Ryzhii and V. Ryzhii: "Injection and population inversion in electrically induced p-n junction in graphene with split gates," Jpn. J. Appl. Phys., **46** (2007) L151–L153.
- 7) A. A. Dubinov, Y. V. Aleshkin, V. Mitin, T. Otsuji and V. Ryzhii: "Terahertz surface plasmons in optically pumped graphene structures," J. Phys. Condens. Matter, **2** (2011) 145302.
- 8) S. Boubanga-Tombet, S. Chan, T. Watanabe, A. Satou, V. Ryzhii and T. Otsuji: "Ultrafast carrier dynamics and terahertz emission in optically pumped graphene at room temperature," Phys. Rev. B, **85** (2012) 035443.
- 9) T. Watanabe, T. Fukushima, Y. Yabe, S. A. Boubanga Tombet, A. Satou, A. A. Dubinov, V. Ya Aleshkin, V. Mitin, V. Ryzhii and T. Otsuji: "The gain enhancement effect of surface plasmon polaritons on terahertz stimulated emission in optically pumped monolayer graphene," New J. Phys., **15** (2013) 075003.
- 10) A. A. Dubinov, V. Y. Aleshkin, M. Ryzhii, T. Otsuji and V. Ryzhii: "Terahertz laser with optically pumped graphene layers and Fabri-Perot resonator," Appl. Phys. Express, **2** (2009) 092301.
- 11) V. Ryzhii, M. Ryzhii, A. Satou, T. Otsuji, A. A. Dubinov and V. Y. Aleshkin: "Feasibility of terahertz lasing in optically pumped

- epitaxial multiple graphene layer structures,” J. Appl. Phys., **106** (2009) 084507.
- 12) V. Ryzhii, A. Dubinov, T. Otsuji, V. Mitin and M. S. Shur: “Terahertz lasers based on optically pumped multiple graphene structures with slot-line and dielectric waveguides,” J. Appl. Phys., **107** (2010) 054505.
 - 13) V. Ryzhii, M. Ryzhii, V. Mitin and T. Otsuji: “Toward the creation of terahertz graphene injection laser,” J. Appl. Phys., **110** (2011) 094503.
 - 14) V. Ryzhii, A. A. Dubinov, T. Otsuji, V. Ya. Aleshkin, M. Ryzhii and M. Shur: “Double-graphene-layer terahertz laser: Concept, characteristics, and comparison,” Opt. Express, **21** (2013) 31569–31579.
 - 15) P. A. George, J. Strait, J. Dawlaty, S. Shivaraman, M. Chandrashekar and F. R. M. G. Spencer: “Ultrafast optical-pump terahertz-probe spectroscopy of the carrier relaxation and recombination dynamics in epitaxial graphene,” Nano Lett., **8** (2008) 4248–4251.
 - 16) M. Breusing, C. Ropers and T. Elsaesser: “Ultrafast carrier dynamics in graphite,” Phys. Rev. Lett., **102** (2009) 086809.
 - 17) H. Suzuura and T. Ando: “Zone-boundary phonon in graphene and nanotube,” J. Phys. Soc. Jpn., **77** (2008) 044703.
 - 18) A. Satou, V. Ryzhii, Y. Kurita and T. Otsuji: “Threshold of terahertz population inversion and negative dynamic conductivity in graphene under pulse photoexcitation,” J. Appl. Phys., **113** (2013) 143108.
 - 19) V. Ryzhii, A. Satou and T. Otsuji: “Plasma waves in two-dimensional electron-hole system in gated graphene heterostructures,” J. Appl. Phys., **101** (2007) 024509.
 - 20) V. V. Popov, O. V. Polischuk, A. R. Davoyan, V. Ryzhii, T. Otsuji and M. S. Shur: “Plasmonic terahertz lasing in an array of graphene nanocavities,” Phys. Rev. B, **86** (2012) 195437.
 - 21) V. V. Popov, O. V. Polischuk, S. A. Nikitov, V. Ryzhii, T. Otsuji and M. S. Shur: “Amplification and lasing of terahertz radiation by plasmons in graphene with a planar distributed Bragg resonator,” J. Opt., **15** (2013) 114009.

(2014 年 6 月 18 日受理)