

Title	Study of Oxygen Adsorption and Desorption Dynamics in Two-Dimensional Materials with Terahertz Emission Microscopy
Author(s)	Bagsican, Filchito Renee G.
Citation	大阪大学, 2016, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/59595">https://hdl.handle.net/11094/59595</a>
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

## Abstract of Thesis

Name ( BAGSICAN FILCHITO RENEE G. )

Title

Study of Oxygen Adsorption and Desorption Dynamics in Two-Dimensional Materials with Terahertz Emission Microscopy  
(テラヘルツ放射顕微鏡を用いた2次元材料表面の酸素吸着・脱離ダイナミクスの研究)

## Abstract of Thesis

Due to the significant effects of adsorbed molecules on the properties of two-dimensional (2D) materials, understanding the dynamics of their interaction is crucial to the realization of future 2D-based devices. Typical experiments, such as temperature-programmed thermal desorption (TPD), lack the capability to probe the local dynamics due to the large-area sampling of such techniques. In the study of 2D materials, like graphene and tungsten disulfide ( $WS_2$ ), this is a big disadvantage since local interaction is very important due to their large surface-to-volume ratio. Laser terahertz (THz) emission microscopy (LTEM) offers an alternative way to overcome this limitation. In this work, we studied the oxygen adsorption and desorption dynamics in graphene and  $WS_2$  coated on semi-insulating indium phosphide (InP) substrates. Oxygen has been shown to significantly affect the electrical and optical properties of many 2D materials. THz radiation is generated after optically exciting a small area in the sample using femtosecond near-infrared pulses. The THz emission from these 2D-coated InP samples is dramatically altered when oxygen is adsorbed on the 2D material, allowing us to probe the local dynamics by quantitatively correlating the change in the emission with the concentration of adsorbed oxygen molecules.

The first part of the work deals with the syntheses of graphene and  $WS_2$ . Chemical vapor deposition method was used to synthesize monolayer graphene using methane as a precursor. Multilayer nanosheets of graphene and  $WS_2$  were also synthesized through the liquid phase exfoliation of their bulk forms. After the syntheses, the structural properties of these materials were studied using transmission electron microscopy, Raman spectroscopy, and ultraviolet-visible spectroscopy.

Next, we studied the effects of oxygen adsorption on the properties of THz emission from various semiconductor substrates (InP, GaAs, and InAs) coated with monolayer graphene. We found that due to the differences in the THz generation mechanisms, the emission from these graphene-coated semiconductors behave differently upon oxygen adsorption/desorption. And from here we have established that InP is the suitable substrate for studying oxygen adsorption and desorption dynamics in 2D materials by probing the THz emission.

We then studied in detail the behavior of the THz emission from InP coated with the 2D materials we have synthesized. The initial measurements revealed that the THz emission from 2D-coated InP substrates significantly changed under various controlled conditions, implying the feasibility of using THz emission as a probe to detect oxygen adsorption and desorption. We were able to quantitatively correlate the waveforms of THz emission with the local adsorbate concentration, allowing the determination of the adsorption energy of physisorbed oxygen molecules on graphene and  $WS_2$ . We then used the imaging capability of LTEM to spatially visualize the distribution of oxygen molecules on monolayer graphene during adsorption and desorption, providing insight on the effects of sample surface non-uniformity on the dynamics of these processes.

Our method provides a novel and non-destructive approach to study oxygen adsorption and desorption dynamics in graphene and  $WS_2$ . Furthermore, since the requirement for this method to work is that the gas adsorbates should induce local electric dipoles to affect the THz emission from InP, our approach promise the possibility of doing local spatiotemporal studies of molecular adsorption and desorption on a variety of 2D materials.

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( BAGSICAN FILCHITO RENEE G. )			
	(職)	氏	名
論文審査担当者	主 査	教 授	斗内 政吉
	副 査	教 授	片山 光浩
	副 査	准教授	村上 博成
	副 査	准教授	川山 巖
	副 査	教 授	伊藤 利道
	副 査	教 授	尾崎 雅則
	副 査	教 授	森 勇介
	副 査	教 授	八木 哲也
	副 査	教 授	近藤 正彦
	副 査	教 授	森 伸也
	副 査	教 授	片山 竜二

## 論文審査の結果の要旨

グラフェンに代表される 2 次元原子層物質は、従来のバルク材料にはない特異な電気的・光学的特性を有し、高速トランジスタや透明電極など様々な電気・光デバイス材料として期待されている。しかしながら、試料全体が表面であり内部が存在しないという特徴的な構造ゆえに、その電気的特性は表面吸着分子や支持基板などの外部環境に大きく依存することが明らかとなっている。このような性質は、非常に高感度なガスセンサーとして有効に作用することが期待されているが、一方、電子デバイス材料としては、特性が吸着分子によって大きく変化するため、制御することが困難であるという欠点にもなり得る。特に、酸素分子の吸着によりグラフェンに正孔がドーピングされ、p 型の導電特性を示すことが指摘されており、これら 2 次元原子層物質を電子デバイスに応用するためには、局所的な酸素吸着状態を計測することが重要であると考えられる。

本論文では、様々な半導体基板上にグラフェンや 2 硫化タングステン ( $WS_2$ ) などの 2 次元原子層物質を堆積させた試料を作製し、レーザーテラヘルツ (THz) 放射顕微鏡を用いて、2 次元原子層物質/半導体界面から放射される THz 波の波形が酸素分子の吸着により変化する様子を系統的に観察し、波形が変化するメカニズムを明らかにした。さらに、このような THz 波の振幅や波形が変化する現象を利用し、局所的な酸素吸着量やその吸着エネルギーを定量的に計測する手法を開発した。また、このような手法を用いて、グラフェンおよび  $WS_2$  表面の酸素の吸着エネルギーの定量計測および吸着・脱離分子密度のマッピングに初めて成功した。本論文はこれらの研究結果をまとめたものであり、得られた主たる研究成果を以下に要約する。

(1) InP、InAs、GaAs の 3 種類の半導体表面にグラフェンを堆積し、半導体基板表面から発生する THz 波の変化を計測した。これらの半導体基板にフェムト秒パルスレーザーを照射するとテラヘルツ波が放射される事が知られているが、その発生原理は基板の種類や励起レーザー強度により異なる。今回用いたレーザーの条件では、InP および GaAs の場合は、表面にフェムト秒レーザーを照射したときに、表面空乏層によるバンドの曲がり起因する表面サージ電流による、いわゆるサージ電流効果によって THz 波が発生する。一方、InAs の場合は、光励起によって生成した電子と正孔の拡散速度の違いによって発生する電流による、いわゆる光デンプー効果によって THz 波が発生する。

このような3種類の半導体基板にCVD法によって作製したグラフェンを堆積した。波長800nmのフェムト秒パルスレーザーをこのような試料に照射すると、レーザー光はグラフェンをほぼ透過するため、グラフェン/半導体接合における半導体表面からTHz波が放射される。本実験の結果、基板がInPの場合は、グラフェンを堆積したときのみ酸素吸着によりTHz波の波形が大きく変化するが、GaAs基板ではグラフェンの堆積と関係無く、表面へのガス分子の吸着・脱離によりTHz波の波形が変化することが分かった。一方、InAsの場合は表面吸着分子がTHz波の波形に与える影響は、InPやGaAsと比較して非常に小さかった。これらの結果は、THz波の変化が表面に吸着した酸素分子が形成する電気双極子の影響であるという仮説の強力な証拠となった。

(2) グラフェンへの酸素の吸着により、THz波の波形が変化するメカニズムに関しては、グラフェンから吸着している酸素分子に電荷移動が起こり、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とに起因していることが、これまでの実験によりほぼ確認された。この電気双極子から成る界面分極層が半導体表面のポテンシャルを変化させ、そのためTHz波の波形が変化する。この現象を利用することにより、2次元原子層表面に吸着した酸素分子密度を定量的に計測することが可能である。本論文では、グラフェンおよびWS<sub>2</sub>表面において、温度上昇によって脱離する酸素分子の割合を、レーザーTHz放射顕微鏡によるTHz放射計測により検出し、その結果をPolanyi-Wignerの式を用いて解析することにより、グラフェンおよびWS<sub>2</sub>表面に吸着した酸素分子の吸着エネルギーを初めて実験的に定量的に見積もった。その結果、本実験により求められた吸着エネルギーは、第1原理計算によって見積もられた酸素の物理吸着エネルギーとほぼ一致した。通常の質量分析器などを利用した昇温脱理法と比べて、本手法ではレーザー照射したスポット径の内側の局所的な情報が得られ、さらに脱離過程だけでなく吸着過程においても計測可能であると言った特徴がある。このような特徴を利用して、温度上昇および下降によってグラフェンに脱離・吸着する酸素分子濃度が変化していく様子をマッピングすることにも成功した。このように、THz放射イメージングが2次元原子層物質の吸着ガス分子の分析手法として、非常に有効であることを明らかにした。

以上のように、本論文において2次元原子層物質と半導体の界面から放射されるTHz波の特性を系統的に調べ、その性質を利用して2次元原子層物質表面に吸着するガス分子の新規な検出手法を開発した。さらに、開発した手法を用いて、グラフェンおよびWS<sub>2</sub>表面の酸素分子の吸着エネルギーを初めて実験的に見積もった。このことは、本論文で開発された手法が2次元原子層物質を用いた電子デバイスの評価手法として非常に有望であることを示している。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。