

平成 30 年 5 月 16 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K17446

研究課題名(和文)原子構造を精密制御したグラフェンのドーピング

研究課題名(英文)Bond state selective synthesis of doped-graphene

研究代表者

岡田 健 (Okada, Takeru)

東北大学・流体科学研究所・助教

研究者番号：90616385

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：次世代半導体材料として期待されているグラフェンについて、原子レベルで精密に構造を制御した異種原子ドーピングを目的に研究を行った。エネルギーを制御した中性粒子ビームを用いて窒素ドーピンググラフェンの合成を行った。照射するエネルギーが増加すると炭素窒素間の結合は単結合から二重結合に移行することを見出し、結合場所は端部から面内に変化することを見出した。さらに選択的に窒素をドーピングしたグラフェンは燃料電池における酸素還元反応において触媒作用があることを実証し、グラフェン面内に存在するグラフィティック型窒素が効果的な酸素還元を寄与することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In this study, hetero atom doping of graphene was investigated. Doping was carried out by neutral beam process that enables to irradiate energy-controlled beam. In the case of nitrogen doping in graphene, it is found that the formation of nitrogen-carbon bond depends on energy of irradiated beam, thus CN double bond (pyridinic nitrogen) is formed under higher energy (12 eV) and CN single bond (graphitic nitrogen) is formed under 7 eV. Furthermore, nitrogen doped graphene shows catalytic activity of oxygen reduction reaction, and graphitic nitrogen has higher activity.

研究分野：ナノ材料創成プロセス

キーワード：グラフェン ドーピング 窒化

### 1. 研究開始当初の背景

グラフェンは炭素6員環構造からなる1原子層の厚さを持つ物質であり、電気・熱伝導性、光透過率、機械特性などにおいて特徴的な性質を示す物質である。そのため、トランジスタなどの電子デバイス応用をはじめ、透明電極、発光素子、センサーなど幅広い応用が期待されている。グラフェンの基礎物性の多くはすでに明らかにされており、理論値に近い様々な特性パラメータを実験的に再現できつつある。そのためグラフェン研究における今後の課題はドーピングやエッジ・界面制御であるとされている (JST 作成ロードマップより)。

中でもグラフェンのドーピングは非常に重要な課題である。トランジスタ応用における極性 (p 型、n 型) やバンドギャップ制御には窒素やフッ素がドーパントとして有効であり、発光を示すグラフェンドットでは酸素が重要な役割を果たす。例えば、窒素 (N) ドープグラフェンは n 型トランジスタとなるためグラフェンを用いた論理回路に必要であり、グラフェンエッジにおける CN 二重結合形成が効果的だとされる (Science 324(2009)768)。また、燃料電池の酸素還元反応においてメタルフリー触媒としての有効性も報告されており (The J. of Phys. Chem. C 115(2011)11170)、CN 単結合を持つ N グラフェンでは従来の触媒 (Pt) に比べて3倍の触媒能を持つことがわかっている (ACS Nano 4(2010)1321)。従来の半導体材料へのドーピングでは濃度や分布が重要であったが、グラフェンへのドーピングでは単原子面内において原子レベルでの精密な構造制御が重要となる。グラフェンの N ドーピングは様々な方法で可能であり、原料ガスにアンモニアなどのガスを添加する方法、プラズマや化学的方法によるドーピング方法が報告されている。しかし、これらの方法では構造制御性に乏しいため、原子レベルでドーパントの結合位置・状態制御が重要であるにも関わらず未だ実現されていない。

### 2. 研究の目的

本研究では、様々な応用が期待されているグラフェンのドーピングを原子レベルで構造制御することで最大の効果をもたらすナノ構造形成を目指している。グラフェンの任意の場所 (エッジ、面内) に、ドーパントを特定の状態 (単結合、二重結合、欠陥の有無、末端など) で選択的に付加することで従来よりも効果的な機能化が可能になると期待できる。本研究で提案するグラフェンの精密ドーピング技術は、従来のドーピング濃度・分布制御とは異なり、原子レベルでドーパント分子の結合位置・状態を制御することによって最も効果的な機能性をグラフェンに持たせるものでありグラフェンの実用化に大きく貢献する。

### 3. 研究の方法

申請者はこれまでにナノカーボンを対象とした研究を行ってきた。これまでにカーボンナノチューブに原子・分子を内包することで機能付加を実現し、その電気特性評価も行っている。また、酸素中性粒子ビームを用いてグラフェンを加工し、従来に比べて大幅に欠陥生成が抑制された幅 30 nm のグラフェンナノリボン作製に成功している。このように申請者がこれまでの研究で得たナノカーボンへの機能性付加・加工技術に関する知見をもとに、エネルギーを制御したドーパント種を真空中でグラフェンに照射することでグラフェンへのドーピング、およびドーパントの位置・結合状態制御が可能になると着想し、本申請研究課題を提案するに至った。

本研究では、照射ビームエネルギーを精密に制御可能な中性粒子ビーム装置を用いる。中性粒子ビームは負イオン中性化による高効率・高精度エネルギー制御中性粒子ビーム生成技術であり、高密度プラズマ中の負イオンを加速し高アスペクト比アパーチャーを通過させることで、約 1eV~数百 eV の範囲で制御されたエネルギーを持つ中性化されたビームを生成可能なシステムである。プラズマとは異なり電荷や紫外線が基板に照射されないため、低損傷の加工・表面処理・薄膜堆積プロセスへの応用が可能である。またガス種を限定しないのが特徴である。

### 4. 研究成果

#### (1) グラフェンへの位置、結合状態選択窒素ドーピング

グラフェンへの精密ドーピングを目的に窒素中性粒子ビームを用いた窒化プロセスを実施した。中性粒子ビームのエネルギーは残留イオンを質量分析計で測定することによって得た。エネルギー分布を図1に示す。プラズマ放電圧力に依存し、エネルギーが変化し、その半値幅は 1 eV 以下の非常に狭い分布を持つことが明らかになった。このような高制御性を持つビームを用い、グラフェン窒化を行い、X 線光電子分光 (XPS)、ラマン

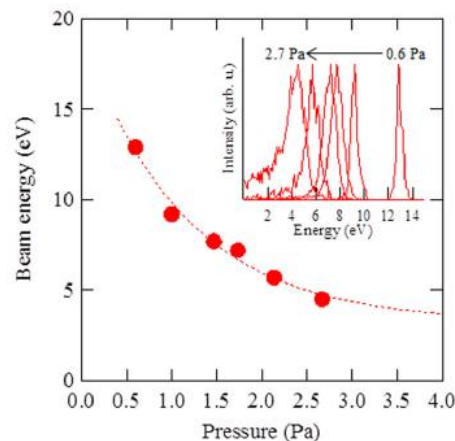


図1：窒素中性粒子ビームのエネルギー

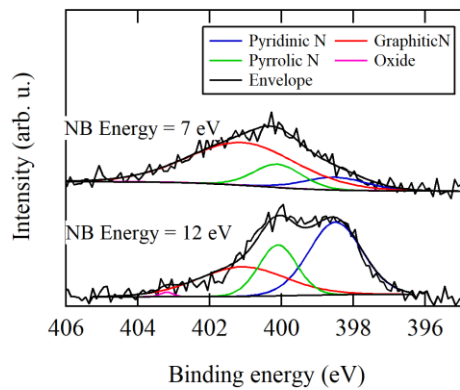


図2：窒素ドーピンググラフェンの XPS スペクトル (N1s)。

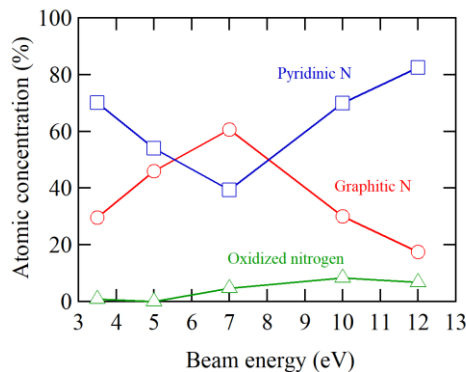


図3：ドーピングされた窒素の結合状態。

スペクトルによって構造解析を行った。図2に代表的な XPS スペクトルを示す。それぞれの結合に対応したピークの化学シフトが確認でき、ピーク分離によって解析を行った結果、7 eV のビーム照射条件下において、グラフェンの炭素原子と置換反応によって形成する Graphitic 窒素が 70% を占めることが明らかになった。窒素ドーピングには炭素-窒素間結合形成に最適なエネルギーが存在することを示している。一方、高エネルギー条件下においては、Pyridinic 窒素が優先的に形成されることが明らかになった。Pyridinic 窒素はグラフェンの点欠陥、およびエッジ部分にのみ形成される構造である。つまり、照射するエネルギーに依存して、ドーピングされた窒素の結合状態は変化し、置換反応と欠陥形成に伴う付加反応が選択的に起こることが明らかになった。(図3)

## (2) 位置・構造選択合成した窒素ドーピンググラフェンの物性評価

窒素ドーピンググラフェンは純粋なグラフェンにはない機能を持つことが知られている。例えば、窒素ドーピンググラフェンは酸素の還元反応における触媒能を持ち、燃料電池における電極材料としての応用が期待されている。しかし、酸素還元にも効果的な結合状態やドーピング濃度などは解明されていない。そこで、本研究では前述の構造選択窒素ドーピングプロセスを用いて酸素還元反応における触媒としての効果を検証した。図4に酸素飽和

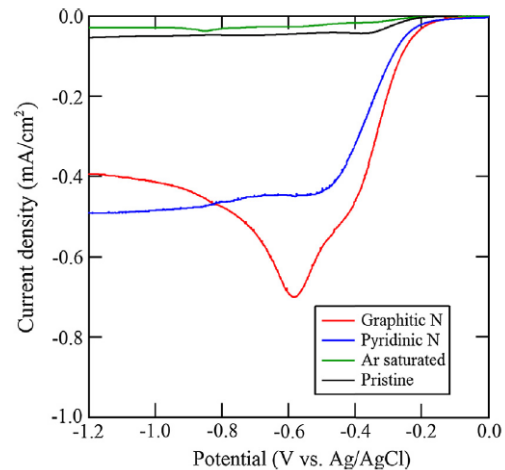


図4：窒素ドーピンググラフェンの結合に依存した酸素還元応答。

KOH 水溶液中において酸素還元反応に伴う電流を計測した結果を示す。いずれの結合状態を持つ窒素においても還元反応に伴う電流が確認され、触媒活性を持つことが明らかになった。しかし、その電気化学応答は異なり、Graphitic 窒素は-0.6 V 付近にピークを持つ電気化学応答を示すが、一方で Pyridinic 窒素はシグモイド状の応答を示した。詳細な検討の結果、電流応答の違いはグラフェン面内の窒素分布が影響していることを示唆することがわかった。ドーピングされた窒素と溶液界面に形成される拡散層の形状に伴い、供給される電気化学的活性種の実効的な流入量を反映しているものと結論付けた。

また、それぞれの結合状態における反応電子数を見積もった結果、Graphitic 窒素と Pyridinic 窒素はそれぞれ 3.3 と 2.6 であった。つまり、Graphitic 窒素では 4 電子反応経路で酸素還元が進行しており、効果的な窒素ドーピング状態であることが明らかになった。

## (3) 様々なドーピング種への展開

本研究では窒素以外のドーピング種についても研究を展開した。特に炭素 1 原子につき水素 1 原子を付加できる構造を持つグラフェンは水素吸蔵材料としての可能性を持つため、注目を集めている。しかし、水素化・脱水素化プロセスでの欠陥形成が問題であると示唆されている。そこで本研究で確立した精密ドーピングプロセスを用いてグラフェンの水素化(水素ドーピンググラフェンの合成)を行った。図5に示すように、水素ビームを用いることで水素化に伴うラマスペクトルの変化が確認された。また、その後のアニールによって水素の脱離を確認し、可逆プロセスであることを実証した。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

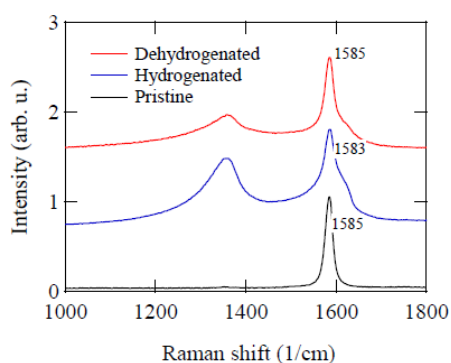


図5：グラフェンの水素化と脱水素化。

〔雑誌論文〕 (計 7 件)

1. T. Okada, G. Kalita, M. Tanemura, I. Yamashita, M. Meyyappan, and S. Samukawa, Nitrogen doping effect on flow-induced voltage generation from graphene-water interface, *Applied Physics Letters*, 112 (2018) 023902 (4pp). DOI: 10.1063/1.5007273 査読有
2. T. Ohno, D. Nakayama, T. Okada, and S. Samukawa, Energy control of neutral oxygen particles passing through an aperture electrode, *Results in Physics*, 8 (2018) 169–171. DOI: 10.1016/j.rinp.2017.12.001 査読有
3. T. Okada, T. Imaoka, S. Samukawa, and K. Yamamoto, Room-Temperature Synthesis of GaN Driven by Kinetic Energy beyond the Limit of Thermodynamics, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9 (2017) 41629–41633. DOI: 10.1021/acsami.7b13694 査読有
4. T. Fuji, T. Okada, T. Isoda, M. E. Syazwam, M. T. Chentir, K. M. Ito, I. Yamashita, and S. Samukawa, Fabrication of germanium nanodisk array by neutral beam etching with protein as etching mask, *Journal of Vacuum Science & Technology B* 35 (2017) 021801. DOI: 10.1116/1.4976524 査読有
5. T. Okada, K. Y. Inoue, G. Kalita, M. Tanemura, T. Matsue, M. Meyyappan, and S. Samukawa, Bonding state and defects of nitrogen-doped graphene in oxygen reduction reaction, *Chemical Physics Letters*, 665 (2016) 117–120. DOI: 10.1016/j.cplett.2016.10.061 査読有
6. T. Ohno, D. Nakayama, T. Okada, and S. Samukawa, Formation of Ge Oxide Film by Neutral Beam Post Oxidation using Al Metal Film, *Japanese Journal of Applied Physics*, 55 (2016) 04EJ03. DOI: 10.7567/JJAP.55.04EJ03 査読有
7. T. Okada and S. Samukawa, Selective in-plane nitrogen doping of graphene by energy-controlled neutral beam,

*Nanotechnology*, 26 (2015) 485602 (6pp). DOI: 10.1088/0957-4484/26/48/485602 査読有

〔学会発表〕 (計 2 2 件)

<招待講演>

1. T. Okada, Energy Harvesting Application of Graphene -Power Generation from Graphene-water Interface-, Mini-Symposium of Multi-Energy Innovation Center, 2018 年 3 月 28 日
2. T. Okada, Selective Formation of Nitrogen-Doped Graphene by Neutral Nitrogen Beam, 27th Annual Meeting of MRS-J (The Material Research Society of Japan), 2017 年 12 月 6 日
3. 今岡享稔、岡田健、寒川誠二、山元公寿, 運動エネルギーで駆動される窒素固定反応による GaN の室温合成, 応用物理学会シリコンナノテクノロジー分科会 第 203 回研究集会「窒化物半導体パワーデバイスの研究動向」, 2017 年 11 月 15 日
4. 三浦千穂、熊谷明哉、岡田健、寒川誠二、珠玖仁、高橋康史、末永智一, ナノ電気化学セル顕微鏡を用いたグラフェン/グラファイト表面構造における電気化学活性の評価, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会、7a-C16-1, 2017 年 9 月 5 日

<国際会議一般講演>

5. C. Miura, A. Kumatani, T. Okada, S. Samukawa, H. Shiku, Y. Yasufumi, T. Matsue, Visualization of Electrochemical Activity at Graphene/Graphite Edges, WPI-AIMR International Symposium 2017, 2017
6. T. Okada, C. Thomas, M. Meyyappan, and S. Samukawa, Effect of Flux and Energy of Hydrogen Neutral Beam on Hydrogenation Process of Graphene, The 16th IEEE International Conference on Nanotechnology, 2016.
7. T. Okada, K. Y. Inoue, T. Matsue, G. Kalita, M. Tanemura, M. Meyyappan, and S. Samukawa, Investigation of carbon-nitrogen bonding state in graphene on catalytic activity, International Conference on the Science and Application of Nanotubes - NT16, 2016.
8. C. Thomas, A. Higo, T. Okada and S. Samukawa, Etching of GaAs materials by chlorine neutral beam for quantum nanodisks fabrication, 68th Annual Gaseous Electronics Conference/9th International Conference on Reactive Plasmas/33rd Symposium on Plasma Processing, TF2.00006, 2015
9. T. Okada and S. Samukawa, Selective

nitrogen doping of graphene by energy-controlled neutral beam, The 15th IEEE International Conference on Nanotechnology, Th1A.2, 2015.

10. T. Okada and S. Samukawa, Effects of Flux and Energy of Neutral Beam on Hydrogenation of Graphene, 68th Annual Gaseous Electronics Conference/9th International Conference on Reactive Plasmas/33rd Symposium on Plasma Processing, LW1.00168, 2015.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

岡田 健 (OKADA, Takeru)

東北大学・流体科学研究所・助教

研究者番号：90616385