

令和元年5月28日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14074

研究課題名(和文) 3次元ナノ多孔質グラフェンへの窒素・リン・ホウ素置換による電子状態制御

研究課題名(英文) Tuning of electronic ground states of 3D nanoporous graphene by nitrogen, phosphorous, boron doping

研究代表者

田邊 洋一 (Yoichi, Tanabe)

東北大学・理学研究科・助教

研究者番号：80574649

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：窒素ドーブ3次元ナノ多孔質グラフェンの電子状態を明らかにすることを目的として輸送特性の測定を行った。磁気抵抗効果とホール抵抗の測定からは、窒素ドーブによる散乱効果と電子ドーブを示す負の磁気抵抗効果の増大とホール抵抗の符号反転を観測した。電気2重層トランジスタの伝達特性からは、母物質と比較して10-25倍程度電気抵抗が増大することを観測したが、抵抗on/off比は母物質における4-5程度に対して9-10程度への増大にとどまることから、窒素ドーブにより0.1-0.2 eV程度のバンドギャップの形成が報告されているグラフェンとは電子状態への窒素置換効果が異なることが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

3次元多孔質グラフェンは広大な総表面積から水素発生電極や水蒸気発生装置への利用が期待されるが、機能向上に欠かせない窒素ドーブにより電子状態にどのような変化があるのかこれまで明らかになっていなかった。本研究から、窒素ドーブにより伝導電子の散乱効果の増大と電子注入が起る一方で、半導体ギャップの形成の様な電子状態の大きな変化が明確には起こっていないことが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：We investigated nitrogen doping effects on electronic states of 3D nanoporous graphene through electronic transport measurements. Clear evidences for additional electron scattering and electron doping effects were confirmed by magnetoresistance and Hall resistivity measurements. While transfer curves of electric double layer transistor showed about 10-25 times enhancement of the electrical resistance by the nitrogen doping, the resistance on/off ratio only increased from around 4-5 of the parent material to around 9-10 of the nitrogen doped one. Present results revealed that nitrogen doping effects on the 3D nanoporous graphene are contrastive with those in planer graphene where 0.1-0.2 eV band gap was formed.

研究分野：グラフェン

キーワード：ナノポラス 窒素ドーブ

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

グラファイトの単層シートであるグラフェンは、軽量で柔らかく、化学耐性、耐熱性、機械耐性に優れた2次元炭素材料である。その電子状態は、質量ゼロのディラック電子により特徴づけられ、低散逸で高易動度な電気伝導、正孔型から電子型への電気伝導の連続的な移行(両極性伝導)、広い周波数帯の電磁波の吸収など優れた性質を持つ。このグラフェンが持つ2次元シートあたりの優れた性能を増幅し、従来の3次元物質に取って代わる材料の創出を目指して、グラフェンを立体的に組み合わせた3次元構造体に注目が集まっている。応用面では、窒素や硫黄を部分置換することで、水素発生用の触媒電極として機能することが報告されており、燃料電池やリチウム空気電池への応用が期待されている[1]。その他にも、3次元構造体が持つ広大な総表面に加えて炭素の持つ非常に低いモル比熱という特徴を生かして、太陽光を利用した高効率の水蒸気発生装置[2]、3次元構造体中での光の多重吸収により達成される高い光吸収率(～99%)を利用した高感度の光センサーへの応用が挙げられる[3]。基礎物性については、古くは"グラファイトスポンジ"と呼ばれる仮想物質として、主に理論から電子状態に関する研究が行われてきた[4]。最近の理論研究からは、例えば、周期構造下における電子状態が計算されており、周期Lに逆比例するバンドギャップが開くことが報告されている[5,6]。本研究で着目する3次元ナノ多孔質グラフェンと呼ばれる物質は、ナノ多孔質金属テンプレートの表面にグラフェンを化学気相成長し、金属基板を酸で溶解除去する方法で作成されたグラフェン3次元構造体である[7]。高結晶性で連続的に繋がったグラフェンによる3次元ナノ構造体という構造上の特徴に加えて、フェルミレベル近傍におけるエネルギーに対して線形な状態密度や両極性の電気伝導といったグラフェンに特徴的な物性が観測されている[7, 8]。一方で、グラフェン3次元構造体の応用面での機能化に欠かせない窒素や硫黄などを元素置換した場合の電子状態については、依然説明されておらず、実験から明らかにすることが求められている。

### 2. 研究の目的

本研究では、窒素、リン、ホウ素などを部分置換したグラフェン3次元構造体の電子状態を実験から明らかにすることを目的とした。平面状のグラフェンにおいては、窒素やホウ素を部分置換した場合に、電子又は正孔の注入に加えてディラックコーンにバンドギャップが形成されることが理論と実験の両面から明らかになっている。本研究では、(1)磁場中輸送特性の測定から、部分置換によるキャリア注入と散乱効果について、(2)電気2重層トランジスタの伝達特性の測定からバンドギャップの形成の有無について明らかにすることを目的とした。

### 3. 研究の方法

ナノ多孔質Niテンプレート上に化学気相成長法を用いて窒素、リン、ホウ素などを部分置換したグラフェン成長し、Niテンプレートを酸で溶解し、洗浄後、超臨界CO<sub>2</sub>を用いて乾燥することによって金属テンプレート無しで自立したグラフェン3次元構造体(3次元ナノ多孔質グラフェン)を得た。グラフェンの品質と層数の評価はラマン散乱の測定から行った。元素置換量を決定するためにX線光電子分光の測定を行った。元素置換による散乱中心の導入とキャリア注入の有無を磁気抵抗効果とホール効果の測定から評価した。さらに、元素置換によるバンドギャップの形成の有無を評価することを目的として、電気2重層トランジスタを作製し、伝達特性を評価した。

### 4. 研究成果

#### (1)磁場中輸送特性から見た窒素ドーピングナノ多孔質グラフェンにおける電子ドーピングと散乱効果

本研究では、多孔質グラフェンに窒素、ホウ素、リン、硫黄などを部分置換した試料を作製し、それぞれについて、(1)磁場中輸送特性の測定と(2)電気2重層トランジスタの測定を行う計画で実験を始めた。試料の作製と予備的な輸送特性の測定を行った結果、窒素ドーピングについては、ドーピングによる磁場中輸送特性の変化を明確に観測することが出来た。一方で、リンや硫黄を部分置換した試料については、置換量が少ないためか、輸送特性の変化を明確に観測することが出来なかった。従って、本研究では、窒素ドーピングを行った試料に焦点を当てて、詳細な輸送特性の測定を行った。

図1に、本研究で使用した多孔質グラフェンのラマン散乱の測定結果を示す(孔径100-300nm)。母物質の多孔質グラフェンにおいては、グラフェンに特徴的なGバンドと2Dバンドに加えて、3次元曲面の形成に欠かせないトポロジカル欠陥に由来するDバンドによる弱いピーク構造が観測される。窒素をドーピングすると、Dバンドの増加と2Dバンドの減少が観測される。これは、2重共鳴ラマン散乱において、不純物散乱を経る過程が、窒素ドーピングによって強く表れた結果である。また、グラフェンの層数について、IG/I2Dの比とTEMによる観察の経験的な対応から、母物質において、低温での磁場中輸送特性の測定に用いた試料が1-3層程度、電気2重層トランジスタの測定に用いた試料が3-6層程度、窒素ドーピングした試料が4-8層程度とそれぞれ決定した。

図2に、窒素を0-2%の範囲で部分置換した多孔質グラフェンの2Kにおける(a)磁気抵抗効果と(b)ホール抵抗の磁場依存性を示す。母物質においては、低磁場領域において、低磁場領域で負の磁気抵抗効果を示し、磁場の増加に伴って正の磁気抵抗効果にクロスオーバーする振る舞いが観測される。グラフェンにおいては、格子欠陥、吸着分子、相境界やエッジなどの原子スケールのシャープな不純物によるパレー間散乱によって弱局在が起ることが知られている。一方、負の磁気抵抗効果の磁場依存性が、平面上のグラフェンの場合と比較してブロードであるが、試料が3次元曲面を持つために、シートを貫く垂直磁場の大きさが場所ごとに異なるためであると考えられる。高磁場に現れる正の磁気抵抗効果は、グラフェンに特徴的な弱反局在効果に加えて、3次元曲面上で局所的に垂直磁場

の大きさが変化する場合に観測されるサイクロトロン運動に由来する多キャリア的な磁気抵抗効果を見合わせたものとして理解することが出来る[8]。窒素をドーピングすると、1%ドーピングでは、正の磁気抵抗効果の減少と、負の磁気抵抗効果を示す領域の増大が観測され、2%ドーピングにおいては、負の磁気抵抗効果のみの振る舞いに変化することを観測した。窒素によるポテンシャル散乱によって、電子易動度の低下が期待される。この場合、サイクロトロン運動に由来する磁気抵抗効果が大きく減少すると期待されることから、磁気抵抗効果の変化は、窒素ドーピングによるポテンシャル散乱の増大を反映したものである。ホール抵抗からは、母物質において、正の傾きを持ち非線形な曲線が観測される。この非線形なホール抵抗は、3次元曲面上で局所的に垂直磁場の大きさが変化する場合に期待される振る舞いである。窒素ドーピングによって、非線形なホール抵抗が線形になり、加えて傾きが正から負に変化することを観測した。この振る舞いは、窒素ドーピングによる易動度の低下に加えて、電子ドーピングが起っていることを端的に示す結果である。従って、窒素ドーピングにより、ポテンシャル散乱と電子ドーピングの2つの効果が同時に導入されることが輸送特性の測定から明らかになった。

## (2)電気2重層トランジスタの伝達特性から見た窒素ドーピングナノ多孔質グラフェンの電子状態

図3に電気2重層トランジスタの測定から得られた伝達特性を示す。母物質においては、ゲート電圧の掃引によって、電気抵抗が極大を示す振る舞いが観測される。ホール抵抗の測定から、抵抗極大を示すゲート電圧付近において、ホール係数の反転が見られることから、グラフェンに特徴的な両極性伝導の振る舞いとして理解することが出来る。窒素をドーピングすると、on/offそれぞれの状態において、10-25倍ほど抵抗値が増大することを観測した。抵抗on/off比については、母物質の4-5程度から2%窒素ドーピングによって9程度に増大することが明らかになった。グラフェンにおいては、2%程度の窒素ドーピングによって~100meV程度のバンドギャップが開くことが、理論と角度分解光電子分光による実験からそれぞれ報告されている。電界効果トランジスタの輸送特性からは、フェルミレベルをバンドギャップ内に制御することで、高い抵抗on/off比の出現が期待され、実際10<sup>4</sup>程度の値が報告されている。多孔質グラフェンにおいては、2%の窒素ドーピングによって、窒素による散乱効果によって抵抗値の明らかな増大が観測されるものの、抵抗on/off比については2倍程度の増加にとどまるという結果になった。従って、仮にグラフェンへの窒素ドーピングの場合と同様にバンドギャップが開いていたとしても、室温程度のエネルギーに対して十分小さなものであると考えられる。多孔質グラフェンにおいては、チューブ状のグラフェンが接合する部分では3次元的な曲率を持つため、トポロジカル欠陥が入りやすい。この領域に窒素が選択的に置換されることによって、不均一な電子状態が実現しており、結果として、on/off比が抑制されている可能性がある。このような電子状態は、高い電気伝導性と触媒活性をもつ大面積の炭素材料の創出という観点で有用であり、今後、窒素ドーピングの分布と結合状態と照らし合わせることで、炭素による高性能の触媒電極開発に向けた指針が明確になることが期待される。

[1] Y. Ito et al., *Angew.Chem., Int. Ed.*, 54, 2131 (2015).

[2] Y. Ito et al., *Adv. Mater.* 27, 4302 (2015).

[3] F. D'Apuzzo et al., *Nat. Commun.* 8, 14885 (2017).

[4] H. Aoki, M. Koshino, D. Takeda, H. Mori, K. Kuroki, *Physica E* 22, 696 (2004).

[5] M. Koshino and H. Aoki, *Phys. Rev. B* 93, 041412 (2016).

[6] T. Kiryu and M. Koshino, *Phys. Rev. B* 99, 085443 (2019)

[7] Y. Ito et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 53, 22 (2014).

[8] Y. Tanabe et al., *Adv. Mater.* 28, 10304 (2016).

## 5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2件)

[1] Three-dimensional porous graphene networks expand graphene-based electronic device applications, Yoshikazu Ito, Yoichi Tanabe, Katsuki Sugawara, Mikito Koshino, Takashi Takahashi, Katsumi Tanigaki, Hideo Aoki and Mingwei Chen, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20 巻, pp 6024-6033 (2018). (査読有り)

[2] Thermoelectric properties of 3D topological insulator: Direct observation of topological surface and its gap opened states, Stephane Yu Matsushita, Khuong Kim Huynh, Harukazu Yoshino, Ngoc Han Tu, Yoichi Tanabe, and Katsumi Tanigaki, *Physical Review Materials* 1 巻, 054202-p1-p9 (2017). (査読有り)

〔学会発表〕(計 4件)

[1] 窒素ドーピングした3次元ナノ多孔質グラフェンの輸送特性, 田邊洋一, 伊藤良一, 谷垣勝己, 日本物理学会第74回年次大会, (口頭講演) (2019年)

[2] グラフェン3次元構造体の物性と応用, 田邊洋一, 日本材料学会半導体エレクトロニクス部門委員会平成30年度第1回講演会・見学会 (招待講演) (2019年)

[3] 有機/無機界面の形成による3次元トポロジカル絶縁体薄膜のキャリア制御とPN接合の輸送特性, 田邊洋一, 上智大学重点領域研究会「トポロジカル関連物質における新奇な物理」

(招待講演) (2017 年)

[4] 磁場中輸送特性から見た 3 次元トポロジカル絶縁体  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  薄膜の電子状態, 田邊洋一, Tu Ngoc Han, 佐竹遥介, Huynh Kim Khuong, 松下ステファン悠, 谷垣勝己, 日本物理学会 2017 年秋季大会(岩手大学), (口頭講演) (2017 年)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年：  
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号(8桁)：

### (2) 研究協力者

研究協力者氏名：伊藤 良一

ローマ字氏名：Yoshikazu Ito

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。