

令和 4 年 4 月 8 日現在

機関番号：35302

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05195

研究課題名（和文）グラフェン3次元ナノ構造体の電子状態の解明と物性制御

研究課題名（英文）Clarification and manipulation of electronic properties of 3D curved graphene

研究代表者

田邊 洋一（Tanabe, Yoichi）

岡山理科大学・理学部・准教授

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）：炭素の2次元シートであるグラフェンをモチーフとして、立体的な構造体を作製すると、表面積の増大に応じて、グラフェンデバイスの高性能化が可能になると期待されています。本研究から、グラフェンを3次元的に曲げて立体構造を作製した場合に、グラフェンの性質を保つことができる曲率を実験的に示されたことから、射影底面積に対する有効な集積化の限界指標が明らかになりました。さらに、光電流を効率よく観測するための鍵となるPN接合の作製に向けた局所キャリア制御手法を新たに提案し、実際にPN接合が作製可能であることを実証しました。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究から、グラフェンを立体化して大面積化する際に、単位体積あたりにグラフェンをどの程度詰め込むことができるのかという、3Dグラフェンを用いてデバイスを作製する際の性能指標とデバイスの設計に欠かせない局所キャリア制御に関する新しい知見が明らかになりました。本研究をもとに、3Dグラフェンの広大な表面からの巨視的な応答を利用した新しいデバイスの設計を行うことで、希少金属を安価な炭素材料で置き換えるための研究が進むことが期待されます。

研究成果の概要（英文）：We investigated curvature radius dependence on the electronic properties of 3D curved graphene nanoarchitecture. We found that the 3D graphene maintains its Dirac electron properties while electron scattering effects originating from the 3D curved surface systematically increase with decreasing curvature radius of the graphene sheet. Based on the electronic structure and the electrical transport properties, we clarified the integration limit of graphene sheet in the 3D nanoarchitecture employing the curvature radius as a control parameter of the system, which is essential to design the various practical devices. We also developed the technique to tune the local carrier density of 3D graphene using the modified ionic liquid gate transistor to efficiently detect the various radiation by the vast surface area of 3D graphene and demonstrated the electrical field effect controlling the PN junction.

研究分野：グラフェン

キーワード：グラフェン 3次元曲面 集積化

### 1. 研究開始当初の背景

グラフェンは、軽量で柔らかく、高い電気伝導性・熱伝導性・機械特性・化学耐性を有する2次元シートである[1]。この平面状のグラフェン(2D グラフェン)をモチーフとして、立体的な構造を作製すると、表面積の増大によりグラフェンが持つ優れた性質が増幅されることに加えて、グラフェンに様々な性質・機能を付与することができると言われている[2]。表面張力の釣り合いの取れた状態は数学において「極小曲面」と呼ばれる構造を与え、熱力学的に準安定となる。これにより、構造の安定性を保ちつつ、総表面積を最大化した立体的なグラフェン(3D グラフェン)の作製が可能となることから、3D グラフェンの作製に関する研究が行われた結果、高結晶性で高曲率のグラフェンによる3次元ナノ構造体の作製が現在では報告されている[3]。一方で、3次的な曲面により構成されたグラフェンが平面状の2次元グラフェンとの比較においてどのような物性を示すのかという点は、デバイスの性能値の増幅、新しい機能の創出という応用上の観点からも極めて興味深い点であり、物性の解明とこれを制御するための手法の確立が必要とされている。

### 2. 研究の目的

本研究課題では、3D グラフェンの総表面積に直結するグラフェンの曲率に着目し、曲率の増加に対して、グラフェンの電子状態と電気伝導物性がどのように変化するかを明らかにすることを第1の目的とした。さらに、3D グラフェンによる光や熱に対する巨視的な応答が観測されることから、これを電氣的に効率良く検出するPN接合を作製するための要素技術として、3D グラフェンの広大な内部空間に有機分子とグラフェンの界面を形成し、これを電氣的に制御することにより、電荷移動を利用したキャリア注入の制御手法の開発することを第2の目的とした。

### 3. 研究の方法

#### 【曲率に依存した3Dグラフェンの電子状態と電気伝導物性の研究】

本研究では、曲率半径が25-50 nm, 50-150 nm, 500-1000 nmの3種類の3Dグラフェンを化学気相法により作製し、実験に用いた[3]。電気伝導物性の測定は(i)室温における電気2重層トランジスタの伝達特性とキャパシタンスの測定からフェルミエネルギー近傍における電子状態について、(ii)低温における磁場中電気伝導から3次元曲面による電子散乱効果についてそれぞれ調べた。

#### 【有機/グラフェン界面の形成を利用した3Dグラフェンの局所キャリア制御の研究】

本研究では、ドナー性のTTF分子を溶かしたイオン液体を用いて電気2重層トランジスタを作製し、実験に用いた。事前の予備実験から、ゲート電圧を印加しグラフェンのキャリア濃度を変調した場合に、特にP型領域でTTF分子がチャンネルに吸着することを観測したことから、ゲート電圧とドレイン電圧を同時に制御することで、TTF分子をチャンネルに部分的に吸着させることにより、局所的なキャリア制御を行った。

### 4. 研究成果

#### 【曲率に依存した3Dグラフェンの電子状態と電気伝導物性の研究】

図1(a)-(c)に、曲率半径が500-1000 nm, 50-150 nm, 25-50 nmの3Dグラフェン電気2重層トランジスタの室温における伝達特性を示す。すべての試料で、ゲート電圧に対して電気抵抗が極大を示す振る舞いを観測した。曲率半径の減少に対して電気抵抗の増大が観測される一方で、抵抗の最大値と最小値で定義したオンオフ比の明確な増大は観測されなかった。先行研究の角度積分型光電子分光の測定からは、炭素のsp<sup>2</sup>結合の特徴であるσバンドとπバンドに加えて、フェルミエネルギー近傍でエネルギーに対して線形な状態密度が観測されている[3,4]。従って、ゲート電圧に対する電気抵抗の極大は、グラフェンの両極性の電気伝導の振る舞いとして理解することが出来る。3Dグラフェンでは、周期曲面を用いた理論か

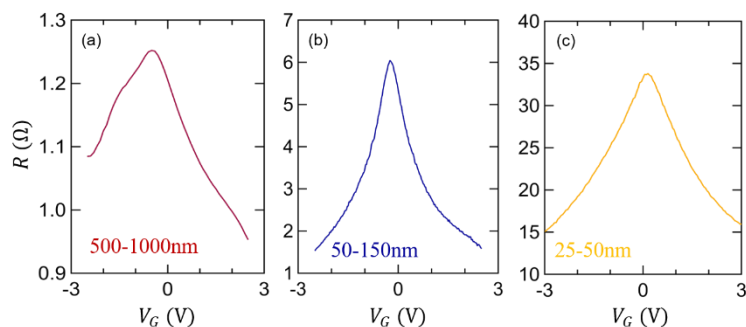


図1. 3D グラフェン電気2重層トランジスタの伝達特性。曲率半径(a)500-1000 nm, (b)50-150 nm, (c) 25-50 nm.

ら、バンドギャップが形成されること、さらに、曲率の増加に対してバンドギャップが増大することが示されている[5]。一様なバンドギャップの形成により、抵抗オンオフ比の増大が予想される一方で、本実験からは、オンオフ比の増大は観測されない。従って、本物質で曲率半径の減少に対して一様なバンドギャップの形成は起こっていないと結論した。

次に、曲率半径の減少に対する電気抵抗の増大と、3次元曲面による電子散乱効果の関係を明らかにすることを目的として、磁場中電気伝導の測定を行った。図2(a)-(c)に、2 Kにおける磁気抵抗効果を示す。曲率半径 500-1000 nm においては、低磁場領域で鋭い負の磁気抵抗効果を示したのちに、磁場の増大に対して、9 T で 80% を超える巨大な正の磁気抵抗効果を観測した。曲率半径の減少に対して、負の磁気抵抗効果の増大と正の磁気抵抗効果の減少が見られ、25-50 nm の試料では、負の磁気抵抗効果のみが観測された。3D グラフェンでは、曲率半径の減少に対して3次元曲面を構成するトポロジカル欠陥と曲面の伸縮が増大する。このとき、波数空間の K 点と K' 点に存在する異なる擬スピン構造(バレー)により特徴づけられるポケット間とポケット内を差し渡す電子散乱が増大することが予想されており、共鳴ラマン散乱から実際に観測されている。この場合、低磁場領域に弱局在に由来する鋭い負の磁気抵抗効果が出現し、曲率半径の減少に対してこれが増大することが予想されることから実験結果とよく一致する[6]。実際に、低磁場領域において、グラフェンの弱局在の式を用いて磁場中電気伝導度の振る舞いを解析すると、実験データを良く再現できることを確認することができる。従って、曲率半径の減少に対して、3次元曲面に由来する電子散乱効果が増大していると結論した。

曲率半径 500-1000 nm と 50-150 nm の高磁場領域に現れる正の磁気抵抗効果の起源は、一見するとグラフェンが持つディラック電子のベリー位相に由来する弱反局在効果のように見えるが、非弾性散乱の増大によって弱局在の効果が消滅した室温付近においても正の磁気抵抗効果が同程度の大きさで観測されることから、その他の起源が支配的であると考えられる。3D グラフェンに一様な横磁場を印加した場合、曲面の法線ベクトルが横磁場となす角度が曲面上で局所的に変化するために、有効な横磁場の大きさが場所によって変化する効果が存在する。角度依存性を等方的であると仮定した場合、準古典近似を用いることで正の磁気抵抗効果が表れることが示されており、室温における電気2重層トランジスタを用いた系統的な実験からも確認されている[4]。この正の磁気抵抗効果は、易動度の減少に対して減少することから、曲率半径の減少に対して、3次元曲面に由来する電子散乱効果が増大することで、準古典的な正の磁気抵抗効果が減少すると考えると実験結果を良く説明することが出来る。

3D グラフェンにおいては、ディラック電子のベリー位相に直接関連した物性の観測が未だなされていないことから、磁場中電気伝導から弱反局在効果の有無を観測することは物性の理解に向けて重要な進展となる。弱局在・弱反局在による電気伝導度の補正項は低温で  $\log T$  に比例することが知られており、磁場を印加した場合、dephasing の効果によって、 $\log T$  に比例する項の減少と増大として観測される[6]。図3(a)に曲率半径 50-150 nm の試料の磁場中電気抵抗の温度依存性を示す。低温領域における電気抵抗のアップターンに着目すると、ゼロ磁場との比較において、0.5 T, 3 T ではアップターンが減

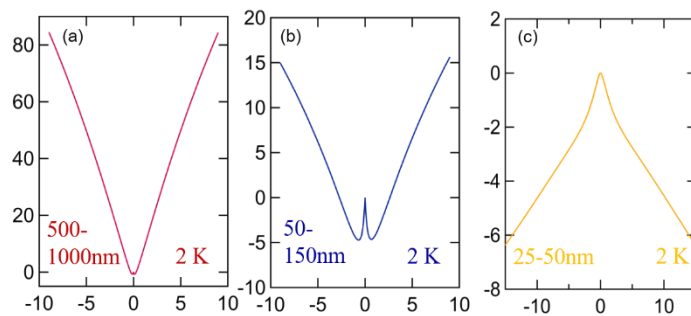


図 2. 3D グラフェンの磁気抵抗効果. 曲率半径(a)500-1000 nm, (b)50-150 nm, (c) 25-50 nm.

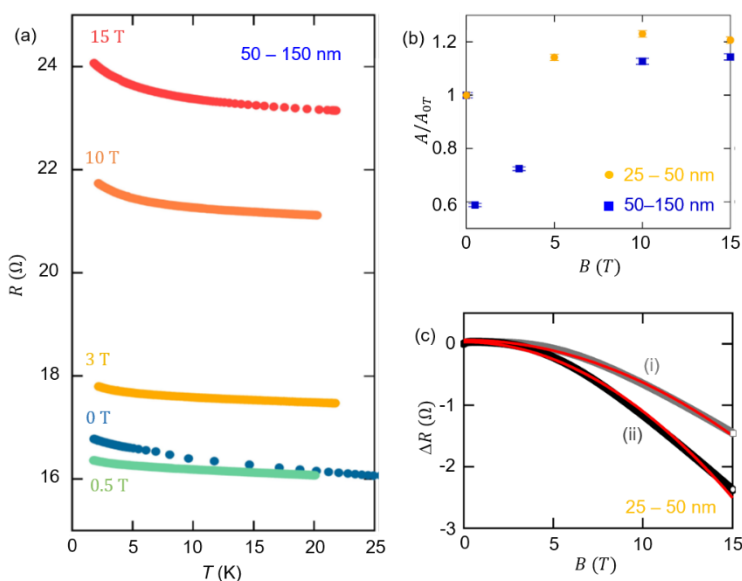


図 3. (a)曲率半径 50-150 nm の 3D グラフェンの磁場中電気抵抗.(b)規格化した  $\log T$  に比例した電気伝導度の傾きの磁場依存性.(c)曲率半径 25-50 nm における弱局在成分を差し引いた電気抵抗の磁場依存性.

少し、3T 以上で増大する振る舞いが見られる。低温において、電気伝導度が  $\log T$  に比例する成分の傾き  $A$  をフィッティングから見積もり、ゼロ磁場における傾き  $A_{0T}$  で規格化した  $A/A_{0T}$  を見積もったところ(図 3(b))、0.5T で一度減少し、3T 以上で再び増大する振る舞いを示すことから、特に  $A/A_{0T}$  の増大が 3D グラフェンの弱反局在効果に由来する振る舞いであると結論した。一方で、図 3(c)に示すように、曲率半径 25-50 nm の試料において同様の解析を行ったが、 $\log T$  に比例する電気伝導度の成分の変化が 50-150 nm の試料と比較して弱いことから弱局在・弱反局在とは異なる起源の存在が示唆される。加えて、弱局在による成分を差し引くと、磁気抵抗効果が  $B^2$  に比例することが観測された。この振る舞いは、拡散的な電気伝導が起こっている場合における電子間相互作用による電気抵抗の補正項として知られる振る舞いであり、平面状のグラフェンにおいても観測されている[7]。従って、曲率半径の減少に対して、3次元曲面による電子散乱効果が増大することで拡散的な電気伝導が実現している状況において、電子間相互作用の効果が現れたものと考えられる。

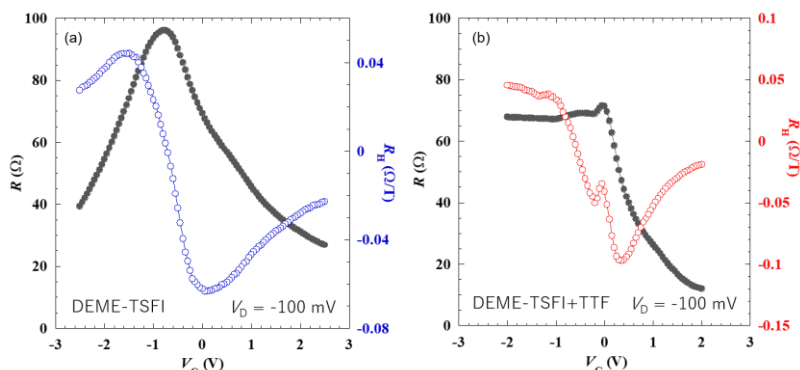


図 4. 3D グラフェン電気 2 重層トランジスタの伝達特性(a)DEME-TSFI を使用(b)DEME-TSFI に TTF を溶解させたイオン液体を使用。

【有機/グラフェン界面の形成を利用した 3D グラフェンの局所キャリア制御の研究】

図 4(a), (b)に 3D グラフェン電気 2 重層トランジスタの室温における伝達特性を示す。まず、電解質としてイオン液体 DEME-TSFI を用いたデバイス(図 4(a))においては、ゲート電圧の掃引に対して、電気抵抗が極大を示し、ホール係数がこの領域で符号反転を示す、所謂両極性の電気伝導が観測される。次に、DEME-TSFI に有機分子 TTF を飽和量溶解させた溶液を用いたデバイス(図 4(b))では、ゲート電圧をマイナス方向に掃引すると、0V 付近で電気抵抗が極大を示すが、さらに、ゲート電圧をマイナスに掃引した場合でも、抵抗値が飽和する振る舞いを示す。ホール係数は、ゲート電圧をマイナス方向に掃引すると電気抵抗が極大を示す領域で符号反転を示すが、さらに、マイナス方向に掃引した場合、抵抗値と同様に飽和する振る舞いを示した。電気抵抗とホール係数が飽和するゲート電圧の領域において、チャンネル表面に結晶化した TTF 分子の析出が見られたことから、チャンネルへの TTF 分子の吸着、または、TTF 分子からの電荷移動がゲート電圧によって制御されている可能性がある。これに加えて、ドレイン電圧を制御することで、PN 接合の作製が可能であると考えて、実験を行った結果を図 5 に示す。本デバイスでは、TTF 分子を飽和量溶解したイオン液体を用いて、ドレイン電圧を-1.5V 印加した状態で、ゲート電圧をプラスからマイナス方向に掃引した場合の電気抵抗とホール係数を測定した。その結果、電気抵抗はゲート電圧をマイナスに掃引すると-0.8V 付近で極大を示し、さらにマイナスに進むと、一度減少したのちに再び増大し、-1.6V 以下の領域で飽和する振る舞いを示した。ホール係数を 1,2 と 3,4 の電極間で測定した結果、-1.6V 以下の領域において、ホール係数が 1,2 は正に、3,4 が負に制御されていることから、チャンネルを横断するように PN 接合が形成されていると結論した。

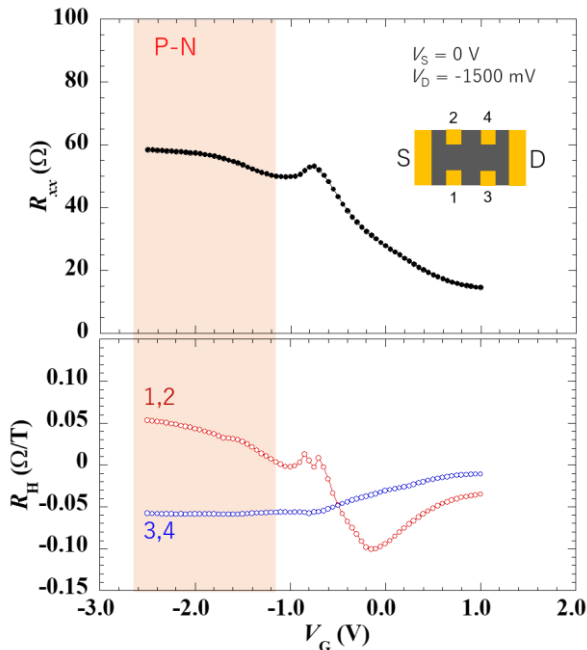


図 4. DEME-TSFI に TTF を溶解させたイオン液体を使用した 3D グラフェン PN 接合の伝達特性.(a)(1,3)間の縦抵抗.(b)(1,2), (3,4)間のホール係数。

【まとめ】

本研究から、3D グラフェンの特徴



である 3 次元的な曲面の曲率を制御することで、炭素の 6 員環構造のトポロジーに由来したグラフェンの電子状態が変調された結果、多彩な物性が電気伝導に現れることを実験から観測することが出来た。特に曲率半径 25-50nm において、曲面による電子散乱効果によって、電気伝導率や易動度が大きく低下することから、グラフェン特徴を保った状態で立体化により性能値を増幅するという目的に対して、最適な集積効率がある程度わかったことは、実用デバイスの設計に向けて重要な指針となるものである。加えて、TTF 分子を溶解したイオン液体を利用した電気 2 重層トランジスタを用いることで、スイッチング可能な PN 接合を作製可能であることを実証することができた。本結果をもとに、固体ゲートデバイスの開発やリーク電流の低減などの最適化を行うことにより、最適化された 3D グラフェンの高品質で広大な表面積を利用した実用的なデバイス開発につながることを期待される。

- [1] A. K. Geim, K. S. Novoselov Nat. Mater. **6**, 183-191 (2007).
- [2] Z. Sun *et al.*, Chem. Rev. **120**, 10336-10453 (2020).
- [3] Y. Ito *et al.*, Angew. Chem. Int. Ed. **53**, 22 (2014).
- [4] Y. Tanabe *et al.*, Adv. Mater. **28**, 10304 (2016).
- [5] M. Koshino and H. Aoki, Phys. Rev. B **93**, 041412 (2016).
- [6] E. McCann *et al.*, Phys. Rev. Lett. **97**, 146805 (2006).
- [7] J. Jobst *et al.*, Phys. Rev. Lett. **108**, 106601 (2012).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Yoichi Tanabe, Yoshikazu Ito, Katsuaki Sugawara, Mikito Koshino, Shojiro Kimura, Tomoya Naito, Isaac Johnson, Takashi Takahashi, Mingwei Chen	4. 巻 32
2. 論文標題 Dirac Fermion Kinetics in 3D Curved Graphene	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Advanced Materials	6. 最初と最後の頁 2005838 ~ 2005838
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adma.202005838	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Yoshikazu Ito, Megumi Kayanuma, Yasuteru Shigeta, Jun-ichi Fujita, Yoichi Tanabe	4. 巻 13
2. 論文標題 Understanding the Detection Mechanisms and Ability of Molecular Hydrogen on Three-Dimensional Bicontinuous Nanoporous Reduced Graphene Oxide	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materials	6. 最初と最後の頁 2259 ~ 2259
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/ma13102259	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 田邊洋一, 伊藤良一, 菅原克明, 越野幹人, 木村尚次郎, 内藤智也, イサック ジョンソン, 高橋隆, 陳明偉
2. 発表標題 3次元グラフェン構造体の電子物性
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 3次元曲面によるグラフェンの電子物性への影響
2. 発表標題 田邊洋一
3. 学会等名 グラフェンの物理と数学 I (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 田邊洋一, 伊藤良一, 菅原克明, 越野幹人, 木村尚次郎, 高橋隆, 陳明偉
2. 発表標題 3次元ナノ多孔質グラフェンの電子状態と電気伝導特性
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	今井 良宗  (Imai Yoshinori)  (30435599)	東北大学・理学研究科・准教授   (11301)	
研究分担者	伊藤 良一  (Ito Yoshikazu)  (90700170)	筑波大学・数理物質系・准教授   (12102)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------