

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 5 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26390062

研究課題名(和文) ナノ構造制御によるグラフェンの高機能化デザイン

研究課題名(英文) Design of functionalized graphene by controlling nanostructures

研究代表者

藤本 義隆 (Fujimoto, Yoshitaka)

東京工業大学・理学院・研究員

研究者番号：70436244

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：異種原子をドーブしたグラフェンへの不純物分子の吸着・反応性について調べ、電子状態の制御や新たな物性発現、またデバイス応用へ提案することを目的として研究を展開した。水素分子などの分子は、窒素ドーブグラフェン上で解離吸着することから、ガスセンサーや水素貯蔵といったデバイス材料として有用であること、また、ホウ素ドーブグラフェンでは窒素酸化物ガスが吸着することから、環境汚染型ガスセンサーとして有用であることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：Adsorptions of impurity molecules on graphene doped with heteroatoms are studied to manipulate electronic structures and properties of graphene. It is found that hydrogen molecules are dissociatively adsorbed on N-doped graphene, and the N-doped graphene is expected to be useful materials as sensors and hydrogen storages. The B-doped graphene is also found to be important sensor materials for detecting NOx molecules due to adsorptions of NOx on doped graphene.

研究分野：表面界面物性

キーワード：グラフェン 異種原子ドーブ ガス吸着

1. 研究開始当初の背景

グラファイトの1原子層であるグラフェンは、電荷の移動度が極めて高いことから、電界効果型トランジスタなどの電子デバイスへの応用が期待されている。グラフェンを電子デバイスとして応用するには、電子特性の制御、特にバンドギャップや電子・正孔といったキャリアを制御することが必要不可欠である。不純物ドーピングは、グラフェンの電気伝導性を制御する方法として有用であると期待される。一般的には、グラフェンなどカーボン系物質に多数キャリアとして正孔(p型特性)を誘発する場合は、Ⅲ族元素であるホウ素を、キャリアを電子(n型特性)とする場合には、Ⅴ族元素の窒素を用いる。しかしながら、窒素ドーピングした場合の電気伝導特性は、n型以外にも、p型特性を示すことが報告された。また、実験測定により窒素をドーピングした場合のグラフェン中の窒素欠陥構造には、単純な窒素置換型構造以外に、窒素・原子空孔の複合体構造の存在が示唆されていた。このように、グラフェンへの不純物ドーピングでは、多様な欠陥構造の存在とともに、それらの構造に依存した豊かな電子物性の出現が期待される。そのため、グラフェンへの不純物ドーピングを行うことにより、電子状態の制御や新たな物性発現、さらにはデバイスへの応用に関する研究が必要とされていた。

2. 研究の目的

本研究では、ホウ素や窒素をグラフェンへドーピングすることで、それらの構造特性や安定性および電子的特性を明らかにし、グラフェン型電子デバイス設計を行うことにある。特に、ホウ素や窒素ドーピングされたグラフェン上への不純物分子の吸着・反応性に関して調べ、電子デバイス応用への提案を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

①グラフェン中に窒素欠陥構造を作成し、そこに水素分子等の不純物ガス吸着に関して第一原理電子構造計算を実行し、エネルギー的安定性やエネルギーバンド構造など調べる。

②二層グラフェンへのホウ素や窒素のドーピングに関するエネルギー論や電子特性を調べ、単層グラフェンとの相違点を明らかにする。

③ホウ素や窒素ドーピングされたグラフェンへの環境汚染ガスの吸着について、吸着エネルギーや吸着後の安定構造、さらに電子特性

を解析する。

4. 研究成果

①グラフェン中の窒素欠陥への水素分子吸着に関して調べた。その結果、窒素置換型欠陥サイトでは、水素分子の解離吸着はエネルギー的に起こりにくいことが分かった。一方、窒素・空孔複合欠陥サイト近くで吸着した水素分子は、2つの水素原子に解離し、欠陥中の異なった窒素原子サイトに吸着することが分かった。また、アンモニア分子と水分子の吸着についても同様な計算を行った。その結果、アンモニア分子では、NH₂と水素原子に、水分子では、OHと水素原子にそれぞれ解離し、欠陥中の異なった窒素原子サイトにそれぞれ吸着することが分かった。また、水素分子が吸着することで、グラフェンの電子特性が大きく変化し、ガスセンサーや水素貯蔵などデバイス材料として利用できる可能性を示唆する結果を得た。

②二層グラフェンへホウ素をドーピングした場合には、エネルギー的安定性が置換サイトにほとんど依存していない。一方、窒素ドーピングに関しては、安定性が置換サイトに依存する。すなわち、ドーピングされた窒素原子が、ドーピングされていないグラフェン層の炭素原子上で置換されるよりも、六員環の中心上で置換される方が、エネルギー的に低いことが分かった。さらに、ホウ素原子・窒素原子ともに、単層グラフェンへドーピングするよりも、二層グラフェンへドーピングした方が、エネルギー的に利得が大きいことも分かった。また、ホウ素をドーピングした場合、p型キャリアが誘発され、窒素ドーピングではn型キャリアが誘発される。これらのキャリアは、ドーピングされたグラフェン層のみならず、ドーピングされていない層にも誘発されることが分かった。

③二層グラフェンへの環境汚染ガスを含めたガス吸着(一酸化炭素、二酸化炭素、一酸化窒素、二酸化窒素)に関して研究を行った。窒素ドーピング型二層グラフェンには、比較的弱くしか吸着しないことが分かった。一方、ホウ素ドーピング系では、一酸化窒素や二酸化窒素分子は比較的強い吸着性を示し、また、吸着分子とグラフェン間の距離が比較的短いことが分かった。そのため、一酸化窒素や二酸化窒素分子が、ホウ素ドーピングされた二層グラフェンに吸着すると、電荷の移動が起こる。さらに、吸着する分子の種類によって、電荷の移動に違いが見られることも明らかになった。このため、電荷の移動する方向に依存して、仕事関数が変化することも明らかになった。すなわち、一酸化窒素分子が吸着した

場合では、仕事関数が減少するが、二酸化窒素分子が吸着すると、仕事関数が増加する。これらの結果から、ホウ素ドーピングされた二層グラフェンは、一酸化窒素及び二酸化窒素分子を検知するために、有用な材料であることを示唆する結果を得た。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 14 件)

- ① Y. Fujimoto: “First-principles theoretical investigation of graphene layers for sensor applications: A review”, *Nanomaterials and Nanotechnology* 7, 1-7 (2017), 査読有, DOI: 10.1177/1847980417737645.
- ② Y. Fujimoto: “Formation and physical properties of *h*-BN atomic layers: A first-principles density-functional study”, *Advances in Materials Science and Engineering* 2017, 2676432_1-5 (2017), 査読有, DOI: 10.1155/2017/2676432.
- ③ Y. Fujimoto and S. Saito: “Energetics and scanning tunneling microscopy images of B and N defects in graphene bilayer”, *Springer Proceedings in Physics* 186, 107-112 (2017), 査読無, DOI: 10.1007/978-3-319-46601-9_13.
- ④ Y. Fujimoto and S. Saito: “Band engineering and relative stabilities of hexagonal boron-nitride bilayers under biaxial strains”, *Physical Review B* 94, 245427_1-8 (2016), 査読有, DOI: 10.1103/PhysRevB.94.245427.
- ⑤ Y. Fujimoto and S. Saito: “Gas adsorption, energetics and electronic properties of boron- and nitrogen-doped bilayer graphenes”, *Chemical Physics* 478, 55-61 (2016), 査読有, DOI: 10.1016/j.chemphys.2016.05.014.
- ⑥ Y. Fujimoto and S. Saito: “Interlayer distances and band-gap tuning of hexagonal boron-nitride bilayers”, *Journal of the Ceramic Society of Japan* 124, 584-586 (2016), 査読有, DOI: 10.2109/jcersj2.15285.
- ⑦ Y. Fujimoto and S. Saito: “Effects of Strain on Carbon Donors and Acceptors in Hexagonal Boron-Nitride Monolayers”, *Physical Review B* 93, 045402_1-7 (2016), 査読有, DOI: 10.1103/PhysRevB.93.045402.
- ⑧ Y. Fujimoto: “Formation, Energetics and Electronic Properties of Graphene Monolayer and Bilayer Doped with Heteroatoms”, *Advances in Condensed*

Matter Physics 2015, 571490_1-14 (2015), 査読有, DOI: 10.1155/2015/571490.

- ⑨ Y. Fujimoto and S. Saito: “Electronic structures and stabilities of bilayer graphene doped with boron and nitrogen”, *Surface Science* 634, 57-61 (2015), 査読有, DOI: 10.1016/j.susc.2014.11.013.
- ⑩ Y. Fujimoto and S. Saito: “Atomic geometries and electronic structures of hexagonal boron-nitride bilayers under strain”, *Journal of the Ceramic Society of Japan* 123, 576-579 (2015), 査読有, DOI: 10.2109/jcersj2.123.576.
- ⑪ Y. Fujimoto and S. Saito: “Adsorption of Molecules on Nitrogen-Doped Graphene: A First-Principles Study”, *JPS Conference Proceedings* 4, 012002_1-4 (2015), 査読有, DOI: 10.7566/JPSCP.4.012002.
- ⑫ Y. Fujimoto, T. Koretsune and S. Saito: “Electronic structures of hexagonal boron-nitride monolayers: strain-induced effects”, *Journal of the Ceramic Society of Japan* 122, 346- (2014), 査読有, DOI: 10.2109/jcersj2.122.346.
- ⑬ Y. Fujimoto, T. Koretsune and S. Saito: “Electronic structures of carbon-doped hexagonal boron nitride sheet: A density-functional study”, *JPS Conference Proceedings* 1, 012066 (2014), 査読有, DOI: 10.7566/JPSCP.1.012066.
- ⑭ Y. Fujimoto and S. Saito: “Hydrogen adsorption and anomalous electronic properties of nitrogen-doped graphene”, *Journal of Applied Physics* 115, 153701_1-5 (2014), 査読有, DOI: 10.1063/1.4871465.

[学会発表] (計 40 件: 一部抜粋)

- ① Y. Fujimoto and S. Saito: “Gas adsorption, stabilities and electronic properties of graphene monolayers and bilayers doped with B and N”, *APS March Meeting* 2018, (2018).
- ② S. Saito, T. Haga and Y. Fujimoto: “Band Structure Engineering in C-doped Boron-Nitride Atomic-Layer Materials via Interlayer Interaction and Electron Correlation”, *APS March Meeting* 2018, (2018).
- ③ Y. Fujimoto: “First-principles Theoretical Design and Analysis of Graphene for Sensor Applications”,

- European Advanced Energy Materials Congress, (2018).
- ④ Y. Fujimoto: “First-principles Theoretical Investigation of Graphene for Sensor Applications”, 8th Annual Congress on Analytical and Bioanalytical Techniques, (2017).
- ⑤ 藤本義隆、斎藤晋: “Gas Adsorption Effects on Stabilities and Electronic Properties of Monolayer Graphene for Sensor Applications: A First-Principles Study”, 第 53 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム、2017 年。
- ⑥ 藤本義隆、斎藤晋: “ドーピングされたグラフェンへの環境汚染ガス吸着”, 日本物理学会 2017 年秋季大会、2017 年。
- ⑦ 芳賀太史、藤本義隆、斎藤晋: “Cドーピングされたh-BN膜とグラフェンからなる複合原子膜の電子物性”, 日本物理学会 2017 年秋季大会、2017 年。
- ⑧ 藤本義隆、斎藤晋: “Gas Adsorption Effects on Stabilities and Electronic Properties of Graphene Bilayers”, 第 52 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム、2017 年。
- ⑨ Y. Fujimoto and S. Saito: “Strain, stabilities and electronic properties of hexagonal BN bilayers”, APS March Meeting 2017, (2017).
- ⑩ Y. Fujimoto: “First-Principles Theoretical Design and Analysis of Graphene Layers for Sensing Application”, The 6th Conference on Nanomaterials, (2017).
- ⑪ 藤本義隆、斎藤晋: “窒化ホウ素二層原子膜の歪み印加効果”, 日本物理学会 2016 年秋季大会、2016 年。
- ⑫ 藤本義隆、斎藤晋: “Strain Modulation of Electronic Properties in Hexagonal Boron-Nitride Atomic Layers”, 第 51 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム、2016 年。
- ⑬ Y. Fujimoto: “First-principles theoretical design and analysis of graphene layers for sensing application”, International Conference and Exhibition on Nanomedicine and Nanotechnology, (2016).
- ⑭ Y. Fujimoto: “A first principles study on physical and chemical properties of carbon nanomaterials”, The 3rd Conference on New Advances in Condensed Matter Physics, (2016).
- ⑮ Y. Fujimoto: “Formation, stabilities and scanning tunneling microscopy images of impurity defects in atomic layered materials”, 3rd International Multidisciplinary

Microscopy and Microanalysis Congress & Exhibition, (2015).

- ⑯ 藤本義隆、斎藤晋: “BおよびNドーピングされた 2 層グラフェンの電子物性”, 第 49 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム、2015 年。
- ⑰ Y. Fujimoto and S. Saito: “Stabilities and electronic properties of B and N defects in bilayer graphene”, APS March Meeting 2015, (2015).
- ⑱ Y. Fujimoto: “Electronic Structures and Stabilities of Two-Dimensional Atomic Layers”, 2nd Conference on New Advances in Condensed Matter Physics, (2015).
- ⑲ 藤本義隆、斎藤晋: “不純物ドーピングされた二層グラフェンの安定性と電子構造”, 日本物理学会第 70 回年次大会、2015 年。
- ⑳ 藤本義隆、斎藤晋: “Electronic Structures of Carbon Flakes in Hexagonal Boron-Nitride Layers”, 第 47 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム、2014 年。

[図書] (計 4 件)

- ① Y. Fujimoto: New Polymer Nanocomposite for Environmental Remediation, edited by C. M. Hussain and A. K. Mishra (Elsevier 2018), pp.207-220.
- ② Y. Fujimoto: Sol-Gel Based Nanoceramic Materials: Preparation, Properties and Applications, edited by A. K. Mishra (Springer 2017), pp.113-131.
- ③ Y. Fujimoto: Smart Materials for Waste Water Application, edited by A. K. Mishra (Wiley-Scrivener Publishers 2016), pp. 155-177.
- ④ Y. Fujimoto: Advances in Materials Science Research Vol.18, edited by M. C. Wythers (Nova Science Publishers 2015), pp.91-106.

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

○取得状況 (計 0 件)

名称:
発明者:

権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤本 義隆 (FUJIMOTO, Yoshitaka)

東京工業大学・理学院・研究員

研究者番号：70436244

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

()