

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 8 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26400361

研究課題名(和文) イオン液体微小ゲートを用いたグラフェンの新規伝導現象の解明

研究課題名(英文) transport properties of ionic-liquid gated graphene

研究代表者

後藤 秀徳 (Goto, Hidenori)

岡山大学・異分野基礎科学研究所・助教

研究者番号：90322669

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：グラフェンは炭素から構成される単原子層である。比表面積が大きいこと、その性質は表面の状態から大きく影響を受ける。本研究ではグラフェン上に吸着した分子からの電子移動とそれによるフェルミ準位の変化を考察した。吸着分子のHOMO準位あるいはLUMO準位とグラフェンのフェルミ準位の大小関係によって電子の移動方向と蓄積可能なキャリア密度が決まることを定量的に明らかにした。また、吸着分子からの電子移動による電荷蓄積は、一般的な電界効果による電荷蓄積と比較して、微視的に見て不均一性が大きいという問題点を指摘した。

研究成果の概要(英文)：Graphene, a single layer of carbon atoms, exhibits unique electronic properties originating from the linear energy dispersion relation. Due to its large specific surface area, electronic properties of graphene are significantly influenced by molecular adsorbates. We experimentally studied the electron transfer process between graphene and molecules by depositing a variety of molecules on graphene. As a result, it was found that the efficiency of carrier doping is determined by the difference of the Fermi energy of graphene and the HOMO/LUMO level of the molecules. It was also suggested that electron-transfer molecules lead to inhomogeneous potential energy in graphene, which may degrade the carrier mobility. This problem is more significant in the doping method than in the conventional gating method using the electric-field effect.

研究分野：物性実験

キーワード：グラフェン イオン液体 電気二重層 キャリア蓄積 分子吸着 自己組織化単分子膜 電子移動 2
次元層状物質

1. 研究開始当初の背景

炭素の単原子層であるグラフェンは、電荷中性点近傍での線形なバンド分散に由来する特異な電子状態のために、基礎研究面から大きな関心を集める材料である。さらに、高濃度の電子あるいはホールが蓄積された状態においても、*d* 波カイラル超伝導をはじめとする様々な秩序状態の実現が理論予測されている。これはフェルミ準位 E_F が van Hove 特異点に達する、高濃度(炭素原子あたり 0.25 個、あるいは、 $9.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$)のキャリアがドーパされたグラフェンではじめて現れる性質である。高濃度のキャリア蓄積を行う方法として、イオン液体と物質の界面に形成される 1 nm 以下の極めて薄い電気二重層をゲート絶縁体として用いる方法が注目されていた。

我々は単層~10 層のグラフェンを用いてイオン液体との界面のキャパシタンス C_{tot} を測定し、蓄積できるキャリア量を定量的に評価した。 C_{tot} は誘電率と厚さで決まる幾何キャパシタンス C_g と、電荷蓄積によって E_F が変化する効果を表す量子キャパシタンス C_q とで決定される。実験の結果 C_{tot} は、層数が少ない場合は状態密度が小さいため C_q で制限され、層数が増えるとキャパシタの有効厚さが増えるため C_g で制限され、いずれの場合も van Hove 特異点に到達する高濃度のキャリアは蓄積できなかった。そこで本研究ではイオン液体ゲートを用いた電界効果に替えて、電子受容性・供与性の吸着分子を用いたドーピング効果によってグラフェンに高濃度のキャリアの蓄積を試みた。

2. 研究の目的

本研究の目的として、当初イオン液体ゲートを用いた pn 接合を作製し、グラフェン固有の電子散乱効果をとらえることを掲げた。しかし、イオン液体自体が電子の散乱長を減少させるために、界面の散乱現象を選択的にとらえることが困難であることが次第に明らかになってきた。そのため、本研究テーマを「電子移動を用いたキャリア蓄積に関する研究」に修正し、イオン液体ゲートを用いた電界効果との比較を行った。また、イオン液体による電子散乱の原因について考察する研究も行った。

以下の3つのテーマに沿って研究を行った。

(1) グラフェンと吸着分子間の電子移動の定量的評価。(2) 電界効果とドーピング効果の等価性、相違性。(3) グラフェン以外の層状物質へのイオン液体ゲートによる電界効果。

(1)に関して、これまでグラフェンへの個々の分子が与える効果は調べられていたが、吸着分子からの電子移動が何によって決定されるか、蓄積できる最大キャリア密度はいくらか、という問題に対する系統的な研究はなされていなかった。酸化還元電位、置換基、大きさ、対称性などが異なる様々な分子

を単層グラフェン上に吸着させ、フェルミ準位の変化を伝導測定により調べることで、分子のどの性質が電子移動に影響を与えるかを明らかにすることを目的とした。

(2)については、これまでキャリアを蓄積する方法として等価だと考えられてきた2つの方法、電界効果(ゲート絶縁体を介して電位差を作る方法)とドーピング効果(一般には価電子数の異なる不純物を置換・挿入して電子・ホール濃度を制御することをいうが、ここでは吸着分子からの電子移動を利用する方法とする)を比較し、それらの等価性と相違性を調べることを目的とした。研究対象は、電界効果で垂直電界を印加するとバンドギャップが開くことが認められている2層グラフェンである。ドーピング効果を用いた場合、すなわち、下面から電子供与性分子、上面から電子受容性分子が接した2層グラフェンで、上向きの垂直電界が印加されバンドギャップが開くかどうかを検証した。分子・原子吸着を用いた先行研究ではギャップが開く、あるいは、開かない相反する報告があり、この原因を調べることも本研究の目的である。

(3)については、研究対象をグラフェン以外の層状物質へ広げ、イオン液体ゲートによるキャリア蓄積を用いて新規物性の探索を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

(1) グラフェンと吸着分子からの電子移動効果を考察するために、図1に示す8種の電子受容性分子、5種の電子供与性分子をグラフェン上に蒸着した。伝導度のゲート電圧依存性を測定し、伝導度が最小となるゲート電圧からグラフェンに蓄積されたキャリアの種類と濃度を評価した。いずれの分子においても初期の吸着段階では分子数に比例して蓄積キャリア数が増加することが見いだされたが、吸着分子をさらに増加させると、蓄積キャリア量が飽和する傾向がみられた。初期の吸着段階から1分子がグラフェンに蓄積する電子あるいはホール量(分子のキャリア蓄積能)を評価した。

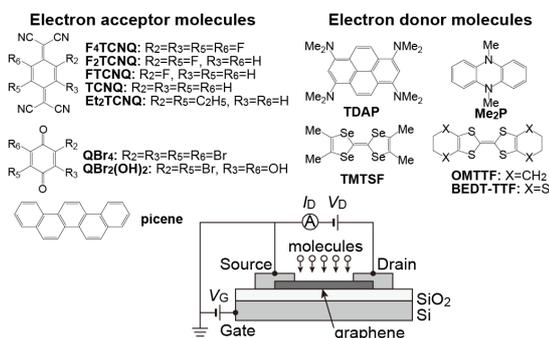


図1 キャリア蓄積能の評価に用いた分子と試料構造の模式図

(2) アミノ基を末端にもつ電子供与性の自己組織化単分子膜 (NH₂-SAMs と呼ぶ) を SiO₂/Si 基板上に製膜した。この上に 2 層グラフェンの伝導測定用試料を作製し、電気伝導度の温度依存性を測定した。その後、電子受容性分子 (F₄TCNQ) をグラフェン上に蒸着し、伝導度の温度依存性の変化を調べた (図 2)。伝導度が温度低下によって急激に減少すれば、バンドギャップの生成を確認できる。

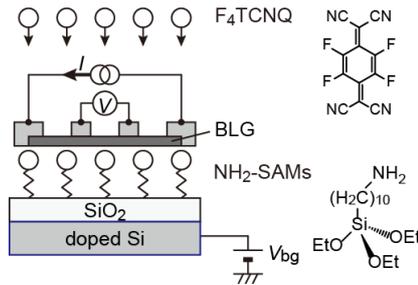


図 2 ドーピング効果による 2 層グラフェンのバンドギャップ生成の検証実験の模式図

(3) 下記の物質へのイオン液体ゲートを用いた電界効果による物性制御を試みた。

芳香族炭化水素を活性層とする有機電界効果トランジスタ (FET) にイオン液体ゲートを用いて低電圧動作を試みた。

LaOBiS₂ は伝導層 BiS₂ とブロッキング層 LaO が層状にならんだ構造をもつ。O を F に置換し、伝導層に電子をドーピングすることにより、超伝導が発現することが知られている。LaOBiS₂ にイオン液体を用いた電界効果で電子蓄積することにより超伝導が発現するかを調べた。

トポロジカル絶縁体の表面特有の伝導状態をとらえるため、イオン液体ゲートによるキャリア蓄積を行い、電気伝導特性の温度依存性の変化を調べた。

4. 研究成果

(1) 様々な分子のグラフェンへのキャリア蓄積能を図 3 に示す。

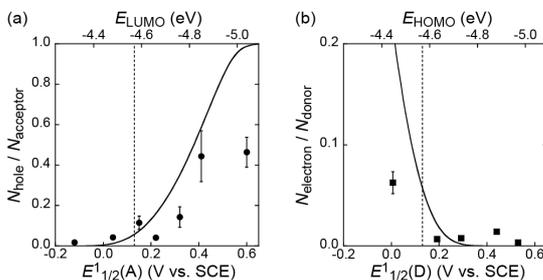


図 3 (a) 電子受容性分子のホール蓄積能と (b) 電子供与性分子の電子蓄積能。

図 3(a) には電子受容性分子のホール蓄積能 ($N_{\text{hole}}/N_{\text{acceptor}}$) を分子の酸化還元電位 $E^{1/2}(A)$ および LUMO 準位 E_{LUMO} に対してプロットしている。ここで N_{acceptor} はグラフェン上に蒸着し

た電子受容性分子の密度、 N_{hole} はその結果グラフェンに蓄積されたホール密度である。縦の破線はドーピングされていないグラフェンのフェルミ準位 E_F^0 を示す。図 3(a) より、 E_F^0 よりも E_{LUMO} が低い場合にグラフェンから分子への電子移動が起こり、グラフェンにホールが蓄積することがわかる。同様に、図 3(b) に電子供与性分子のホール蓄積能 ($N_{\text{electron}}/N_{\text{donor}}$) を分子の酸化還元電位 $E^{1/2}(D)$ および HOMO 準位 E_{HOMO} に対してプロットした。 N_{donor} は蒸着した電子供与性分子の密度、 N_{electron} はその結果グラフェンに蓄積された電子密度である。図 3(a) と逆に E_F^0 よりも E_{HOMO} が高い場合に分子からグラフェンへの電子移動が起こり、グラフェンにホールが蓄積することがわかる。このように、分子の LUMO/HOMO 準位とグラフェンのフェルミ準位との大小、つまり、単純なエネルギーの大小関係で電子移動の可否が決まり、その他の分子の性質 (対称性や大きさ等) は第一義的な役割を果たさない。

ただし、キャリア蓄積能はグラフェンの E_F^0 を境に急激に変化するのではなく、図 3 に示したように、緩やかに変化する。これは、グラフェンの状態密度が小さいためにキャリア蓄積によってフェルミ準位が有意に変化し、その結果、電子移動が抑制されるためだと説明できる。このモデルに基づいたキャリアの蓄積量の計算が図 3 の曲線であり、実験結果とよく一致していることがわかる。本研究で用いた分子の中で達成できる最大キャリア密度は $1.6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ と見積もられ、研究背景に記した値には及ばなかった。高濃度のキャリア蓄積ができない原因はイオン液体ゲートの場合と同じく、グラフェンの状態密度が小さいため、これがキャリア蓄積を妨げる本質的な問題となっている。

本研究では分子吸着を系統的・定量的に評価することで、キャリア蓄積能と最大キャリア密度を決定する量が分子の酸化還元電位 (あるいは LUMO/HOMO 準位) とグラフェンの状態密度であることを明らかにした。この結論は電子移動を用いたグラフェンの新規物性探索および分子/グラフェンハイブリッドデバイスの設計指針を与える点で意義がある。ここで明らかにしたキャリア蓄積過程は分子/グラフェンの組み合わせに限らず、電子移動を伴うあらゆる現象に適用できる普遍的な結果である。

(2) 伝導度のゲート電圧依存性の測定から、NH₂-SAMs が 2 層グラフェンに電子を蓄積し、F₄TCNQ がホールを蓄積することを確認した。しかし、NH₂-SAMs/2 層グラフェン/F₄TCNQ (図 2 参照) の伝導度の温度依存性は、試料に依存して異なる結果を示した。例として、異なる試料 A, B の電荷中性点における伝導度 σ_{min} の温度依存性をアレニウスプロットした結果を図 4 に示す。

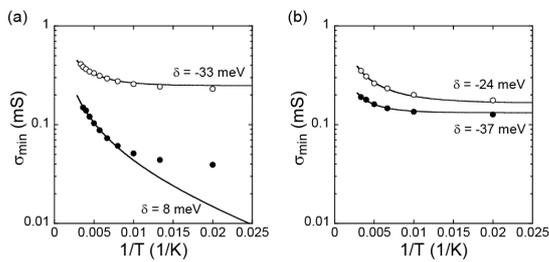


図4 F₄TCNQ 蒸着前後の電荷中性点における伝導度の温度依存性 (a)バンドギャップが開いた試料 A (b)バンドの重なりが増えた試料 B

が F₄TCNQ 蒸着前、蒸着後の結果である。図中の曲線は伝導帯、価電子帯にギャップあるいは重なりを仮定して熱励起されるキャリア数を計算した結果である。図中の δ は、正の場合 δ がバンドギャップの大きさを表し、負の場合 $-\delta$ がバンドの重なりを表す。F₄TCNQ の蒸着により、試料 A ではバンドギャップが開いたのに対し、試料 B ではバンドの重なりが増える、という全く逆の結果が観測された。この結果はドーピング効果によって 2 層グラフェンがバンドギャップを開くか否かについての従来の相反する報告に対応していると考えられる。

この相違の原因は、電子を供与する NH₂⁺-SAMs 分子 (NH₂⁺-SAMs) と電子を受容する F₄TCNQ 分子 (F₄TCNQ⁻) の配置によるものだと考えられる。すなわち、両分子が 2 層グラフェンを隔てて垂直に配列すれば垂直電界が生成されるが、両分子がランダムに配列すればポテンシャルの揺らぎが増えるだけで垂直電界もバンドギャップも生成されない。この配置の違いは蒸着後の F₄TCNQ⁻ の位置が NH₂⁺-SAMs で決定されるか否かによる。熱揺らぎを避けるため低温で F₄TCNQ を蒸着すれば F₄TCNQ⁻ と NH₂⁺-SAMs が引き合い、垂直に配列するだろうと推測している。

本研究は従来等価だと考えられていた電界効果とドーピング効果が微視的に見れば大きく異なることを示している。ドーピング効果はドーパントの距離内で変動する不均一なポテンシャルを生じる。一方、電界効果では、一般に用いられている 300 nm の SiO₂ をゲート絶縁膜に使う限り、不均一性は平均化され問題にならない。しかし、イオン液体ゲートのように 1 nm 以下の電気二重層をゲート絶縁体に用いる場合にはイオンが作る不均一ポテンシャルの影響が現れることを示唆している。本結果は、デバイスを究極的に微細化するときを生じる問題点と、その解決策を提案した点に意義がある。

(3) グラフェン以外の層状物質へのイオン液体ゲート電界効果の研究を行った。

[8]phenacene 単結晶の有機 FET のゲート絶縁膜としてゲル状のイオン液体がつくる電気二重層を利用することにより、しきい値

電圧を低減し、低電圧での ON/OFF 動作を可能にした。

LaOBiS₂ は温度低下とともに電気抵抗が増大する半導体的な性質をもつが、イオン液体を用いて低温で大きいゲート電圧を加えることで高濃度の電子蓄積を行い、低温で抵抗が減少する超伝導の兆候を見出した。これが超伝導であることは非線形な電流-電圧特性や磁場下での抵抗の増大からも確認された。

イオン液体ゲート印加による新規物性の探索を行うため、トポロジカル絶縁体 Bi₂Se₃ やこれに金属をドーピングした試料にイオン液体でゲート電圧を印加した。トポロジカル絶縁体の表面状態を見出すために重要なフェルミ準位の制御をイオン液体ゲートにより行うことができた。

このように、グラフェン以外の層状物質に対するイオン液体ゲートの適応可能性を広げ、将来の研究展開につなげることができた。

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)

〔雑誌論文〕(計 17 件)

Eri Uesugi, Saki Nishiyama, Hidenori Goto, Hiromi Ota, Yoshihiro Kubozono, “Electrostatic electron-doping yields superconductivity in LaOBiS₂”, *Appl. Phys. Lett.*, 査読有、Vol. 109, 2016, pp.252601-1-5, DOI: 10.1063/1.4972400

Yuma Shimo, Takahiro Mikami, Hiroto T. Murakami, Shino Hamao, Hidenori Goto, Hideki Okamoto, Shin Gohda, Kaori Sato, Antonio Cassinese, Yasuhiko Hayashi, Yoshihiro Kubozono, “Transistors fabricated using the single crystals of [8]phenacene”, *J. Mater. Chem. C*, 査読有、Vol. 3, 2015, pp. 7370-7378, DOI: 10.1039/c5tc00960j

Hidehiko Akiyoshi, Hidenori Goto, Eri Uesugi, Ritsuko Eguchi, Yukihiro Yoshida, Gunzi Saito, Yoshihiro Kubozono, “Carrier Accumulation in Graphene with Electron Donor/Acceptor Molecules”, *Adv. Electron. Mater.*, 査読有、Vol.1, 2015, pp.1500073-1-5, DOI: 10.1002/aelm.201500073

後藤秀徳、上杉英里、久保園芳博、 “数層グラフェンにおけるパリティ効果”, *New Diamond*, 査読無、114 巻、2014, pp.10-14

〔学会発表〕(計 8 件)

後藤秀徳、内山貴生、秋吉秀彦、上杉英里、江口律子、齋藤軍治、吉田幸大、長田洋、西川尚男、久保園芳博、 “自己組織化単分子

膜と分子吸着を用いた数層グラフェンの電子状態制御”、日本物理学会 2016 年秋季大会、2016/09/13-16、金沢大学（石川県・金沢市）

Hidenori Goto、 “ Electron transfer between graphene and adsorbed molecules ”、EMN 2D Materials Meeting、2016/5/19-23、San Sebastian (Spain) 招待講演

〔その他〕

ホームページ等

所属研究室のホームページ：

<http://interfa.rlss.okayama-u.ac.jp/>

過去の関連研究の紹介：

http://www.okayama-u.ac.jp/tp/release/release_id114.html

6．研究組織

(1)研究代表者

後藤 秀徳 (GOTO, Hidenori)

岡山大学・異分野基礎科学研究所・助教

研究者番号：90322669

(2)連携研究者

久保園 芳博 (KUBOZONO, Yoshihiro)

岡山大学・異分野基礎科学研究所・教授

研究者番号：80221935

(3)研究協力者

上杉 英里 (UESUGI, Eri)

秋吉 秀彦 (AKIYOSHI, Hidehiko)

内山 貴生 (UCHIYAMA, Takaki)