

整理番号	2019-J-058	報告者氏名	伊藤 良一
------	------------	-------	-------

研究課題名

多孔質構造を持つ立体グラフェン電子デバイスの開発

<代表研究者> 機関名：筑波大学 数理物質系 職名：准教授 氏名：伊藤 良一

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

グラフェンは、高い電気伝導性・熱伝導性、化学耐性、機械耐性、高効率で広帯域の光吸収特性などを持つ炭素による2次元シートです。この2次元シートを用いて離散幾何学で知られている立体的な周期的曲面構造を構築すると単純な2次元グラフェンとは異なる特性（超電導や触媒能力など）が発現し、様々な用途への展開が可能になると予測されています。本助成研究は、炭素1個分の厚さしかない原子層物質である2次元グラフェンシートを母体として3次元構造体を作製し、立体的な曲面構造を持つグラフェンが2次元グラフェンの特性を大きく上回る優れた物質であること、さらに立体的な曲面構造がどのようにグラフェンの特性に影響を与えるかを明らかにしました。

現在、多種多様な立体構造を持つ炭素材料が開発され、様々な応用研究が展開されています。その中で炭素の6員環が蜂の巣状につながった2次元グラフェンの特徴を保持したまま立体的な周期構造を持たせると特異な物性や優れた特性を発揮すると言われていています。例えば、表面張力の釣り合いが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、熱力学的には準安定となります。これにより構造の安定性を保ちつつ総表面積の最大化が可能になり、そのような特異な幾何学構造を持つグラフェンは2次元グラフェンとは異なる特性を示すことが数学者や理論家によって予言されています。本研究では、周期的立体構造を持つグラフェンを作製して様々なデバイス特性を評価していますが、幾何学構造と物性の結び付けは非常に難しく、本物質が持つ3次元的な曲面や疑似的な周期構造がグラフェン本来の物性をどのように変調するのかは実験的には明らかにできていませんでした。今回、この課題に対して、意図的にグラフェンの曲がり具合を示す曲率半径を変えることによって、3次元集積化（曲面の詰め込み具合）がグラフェンの物性をどのように変えるのか、一定体積当たりどこまでの集積効率ならばグラフェンとしての特性を保持できるのかなどを検討することで、3次元の立体構造を持つグラフェンデバイスの設計指針を得ることに成功しました。

以下が今回の成果のポイントとなります。

- ・周期構造を備えた立体的な曲面構造を持つグラフェンのデバイス作製とその特性解明に成功
- ・グラフェン同士を接触させず綺麗に空間配置することでグラフェンの特性の保持が可能
- ・グラフェンの特性を生かした立体デバイスの小型化高密度化の指針の提示

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

査読あり論文

Yoichi Tanabe*, Yoshikazu Ito*, Katsuaki Sugawara, Mikito Koshino, Shojiro Kimura, Tomoya Naito, Isaac Johnson, Takashi Takahashi, Mingwei Chen*, Dirac Fermion kinetics in three-dimensionally curved graphene, *Adv. Mater.*, **2020**, 32, 2005838.

*責任著者

新聞報道

2020年12月10日、日刊工業新聞（紙媒体）、「東北大など、3Dグラフェンデバイス作製」、21面

<研究の目的、経過、結果、考察 (5000 字程度、中間報告は 2000 字程度) >

研究の目的

グラフェンは優れた電気伝導特性を持ち様々な物理特性が調べられています。近年、2次元平面を持つグラフェンに曲率を与えたときの伝導挙動が理論的にも予測されています。例えば、東大青木秀夫教授らは3次元周期極小曲面を持つジャイロイド構造(G-surface)についてのバンド構造を計算し、フェルミレベル近傍で多重ディラックコーンが存在することを理論的に予測しました(*Phys. Rev. B* 2005, 71, 073405.)。また、Luらはジャイロイド構造を持つ物質はWeyl semimetal (3次元ディラックコーン)になる可能性があるとして指摘しています(*Nat. Photo.* 2013, 7, 294.)。このように離散幾何学でよく定義できる3次元周期極小曲面を持つ物質は興味深い電子物性と物理的な学術背景を持っていることが知られています。しかしながら、実際に3次元周期極小曲面を持つ物質を作製することは非常に困難であり、グラフェンを用いてそれらの構造を作製することはこれまで不可能でした。近年、報告者らにより、曲率半径 25 nm を有する多孔質グラフェンの作製に成功し、1-2層で構成された3次元構造を有し、一繋がり連続体が作製できるようになりました。そこで、本助成はナノ構造依存したグラフェンの物性の理解が可能になるのではと考えました。

3次元グラフェンの物性を調べるうえで、本物質がもつ3種類の幾何学的な特徴：(1) 原子間距離の伸縮を伴う曲面、(2) トポロジカル欠陥と呼ばれるグラフェンを3次的に曲げるために不可欠な5、7、8員環構造と(3) 疑似的な周期構造、に着目しました。(1) グラフェンの伸縮効果による炭素原子間の電荷の飛び移りの変調は、グラフェンの伝導電子の運動方向を変調する場合(擬磁場)の発生として理解できることが知られています。従って、3次元グラフェンが持つ伸縮のある曲面上を電子が動き回ると、あたかも様々な方向に電子が散乱されるような効果が発生します。加えて、(2) トポロジカル欠陥の周りを電子が一周すると、バレーと呼ばれるグラフェンの2つの異なる電子状態間を差し渡すように電子が散乱されることが知られています。(3) 周期構造をもつ3次元グラフェンの理論計算からは、周期の逆数に比例するバンドギャップの形成が示唆されています。つまり、グラフェンに疑似的な周期構造が存在する場所では局所的にバンドギャップの形成が起こる可能性があるとして予想されます。これまでの3次元ナノ多孔質グラフェン研究によると、曲面による電子物性の変調を示す様々な結果が観測されてきましたが、曲面の曲率が十分に高くないため、グラフェンの電子物性を大幅に変調するには至りませんでした。そこで、本助成研究ではグラフェンの曲面の曲率を大きくし、それによる電子物性の変化の理解を目指しました。

結果と考察

本助成研究では、グラフェンは化学気相蒸着法と呼ばれるグラフェン成長法を採用し、化学気相蒸着法で用いる基板をシートから多孔質構造を持つニッケルへ変更し、精確に温度制御することで多孔質構造を持ったニッケルの表面にグラフェンを成長させました。これにより、これまでで作製不可能であった最も曲率の高い曲率半径 25-50 nm の試料を含む、曲率の大幅に異なる3種類の3次元ナノ多孔質グラフェン (25-50 nm、50-150 nm、500-1000 nm、図1) の作製を行いました。作製後、グラフェンの鋳型である多孔質ニッケルを酸で溶解させることで多孔質ニッケルの表面構造を模倣した多孔質構造を持つグラフェンを単離しました。その後、一般的な超臨界乾燥法を適応して多孔質グラフェンを完全に乾燥させた後、立体的な曲面構造がグラフェンの電子物性に与える影響について調べました。表1に3次元ナノ多孔質グラフェンの曲率半径に対する電気伝導度と静電容量を示します。立体的な曲面構造を持つグラフェンが2次元グラフェンと比較して巨大な表面積を持つことから、静電容量は2次元グラフェンと比較して1000倍程度増大しました。さらに、曲率半径が小さくなるにつれて静電容量が増大することから、体積あたりに含まれる総表面積が増大していることを示しています。これらは乱雑にグラフェンを配置しても得られない特性です。一方、電気伝導度は、曲率半径 500-1000 nm の試料において、平面状のグラフェンと比較して1000倍程度増加する一方で、曲率半径が小さくなると減少することを観測しました。従って、立体的な曲面構造を持つグラフェンにおいては、グラフェンの体積あたりの総表面積の増大に対して必ずしも電気伝導度が増大するわけではないことが明らかになりました。

図 2(a)に示す角度積分光電子分光の測定からは、グラフェンが持つ質量ゼロのディラック電子の特徴として知られているエネルギーに対して線形な状態密度が、曲率の増大とともに減少することが明らかになりました。また、図 2(b)に示す電気二重層トランジスタを利用した電気伝導度の測定からは、試料の幅と電圧端子間距離で規格化した電気抵抗が曲率半径の減少に対して系統的に増大するものの、スイッチング比の増大は観測されないことが分かりました。この結果は、3次元多孔構造に局所的に含まれる様々な疑似的周期構造の影響によって局所的にバンドギャップが形成されている可能性があることを示すものです。

次に、電気伝導度の温度と磁場依存性を測定した結果、ゼロ磁場中における電気伝導度が低温で温度 T に対する自然対数 ($\log T$) に比例すること、曲率半径の減少とともに、その温度領域と傾きが増大することが明らかになりました (図 3(a))。特に、50-150 nm と 25-50 nm の試料において、定常磁場を印加した状態で電気伝導度の温度変化を測定した結果、50-150 nm の試料においては、弱局在・弱反局在と呼ばれるグラフェンのディラック電子の散乱に由来する量子干渉効果によって、電気伝導度の $\log T$ に比例した成分が磁場に対して増減する一方で、25-50 nm の試料においては、電子間のクーロン相互作用に由来する効果が支配的になることによって、電気伝導度の $\log T$ に比例した成分が大きな変化を示さないことが明らかになりました (図 3(b-d))。

このような曲率半径に対する電気伝導特性の変化と、立体的な曲面構造による電子散乱効果の関係を調べるために、磁気抵抗効果とラマン散乱の測定を行った結果、25-50 nm の試料において強い電子散乱の効果のために負の磁気抵抗効果が支配的になり (図 4(a))、同時にラマン散乱においてグラフェンのバレーと呼ばれる2つの異なる電子状態内と電子状態間をそれぞれ差し渡す電子散乱に関係する D' バンドと D バンドと呼ばれる2つのピークが顕著に増大することが明らかになりました (図 4(b))。これらをまとめると、曲率半径 50-1000 nm の試料においては、立体的な曲面構造による電子散乱効果は存在するものの、グラフェンの質量ゼロのディラック電子状態が持つ量子位相に由来した低散逸な電気伝導が支配的であると言えます。一方で、曲率半径 25-50 nm の試料においては立体的な曲面構造による高頻度な電子散乱によってディラック電子による低散逸な電気伝導が強く抑制されており、その結果として電子間のクーロン相互作用に由来する電気伝導度の補正効果が強く現れていると考えられます。

これらの研究成果から、例えば底面積が 1 mm^2 の場合を考えて、総表面積が 1 mm^2 の2次元グラフェンと総表面積が $\sim 1000 \text{ mm}^2$ の 50-150 nm の本グラフェンを比較すると、本グラフェンはグラフェンの特性を維持していることから総表面積の増大分だけ体積あたりの性能値向上が十分に見込めるという見積もりが可能であることが分かりました。

まとめと今後

3次元ナノ多孔質グラフェンにおける立体的な曲面構造と曲率を制御することは、簡単に言うところ「一定体積あたりにどれだけの高品質なグラフェンを詰め込めたか」を意味しており、高密度に詰め込んだグラフェンを用いて得られた本研究成果は実用的立体デバイスの性能指標となるものです。つまり、本研究は、体積当たりの表面積と電気伝導性やキャリア易動度が求められるデバイス (受光素子、触媒電極やキャパシタなど) を考える上での性能指標となり、小さくかつ高密度にすればするほどよいというわけではなく、グラフェンの特性を保持できるデバイスサイズ (つまり、性能が保持できる程度の空間余裕とグラフェンの質を落とさない配置) が重要であるなど、大きな設計指針を示したと言えます。従って、本研究から得られた曲率に依存した3次元グラフェンの性能値をもとにして、様々な3次元グラフェンの設計と開発が進むことが期待されます。

表 1. 曲率を変化させたときの室温での多孔質グラフェンのデバイス特性のまとめ。

	曲率半径 25~50 nm	曲率半径 50~150 nm	曲率半径 500~1000 nm	CVD graphene
電気伝導度 (S)	0.03~0.05	0.06~0.5	0.5~1	$10^{-4} \sim 10^{-3}$
静電容量 (mFcm^{-2})	2.0~3.6	1.0~2.5	0.40~1.0	0~0.005

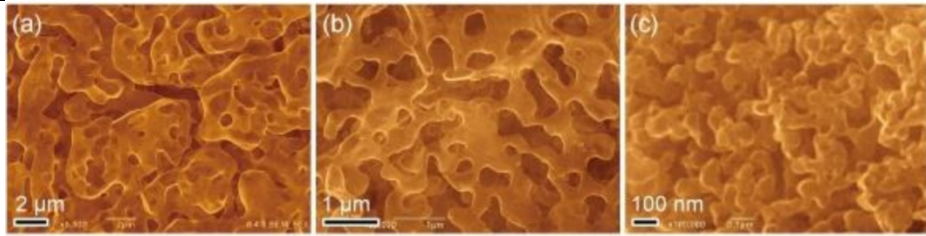


図1. 走査型電子顕微鏡で観察した曲率半径が異なる3次元ナノ多孔質グラフェン像。(a) 曲率半径500–1000 nmの多孔質グラフェンの電子顕微鏡像。(b) 曲率半径50–150 nmの多孔質グラフェンの電子顕微鏡像。(c) 曲率半径25–50 nmの多孔質グラフェンの電子顕微鏡像。

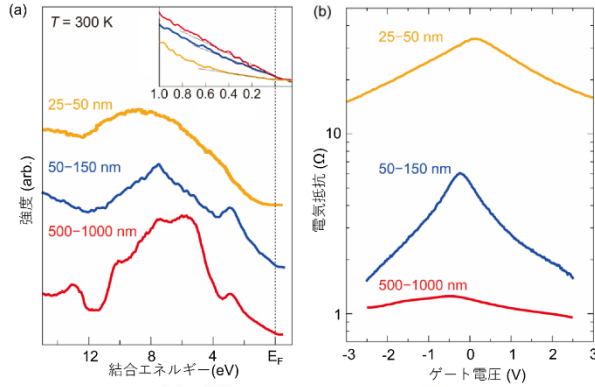


図2. 曲率半径に依存した多孔質グラフェンの電子物性。(a) 多孔質グラフェンの電子状態密度を反映した光電子分光スペクトル。(b) 投影面積で規格化した曲率半径に依存した多孔質グラフェン電気抵抗のゲート電圧依存性

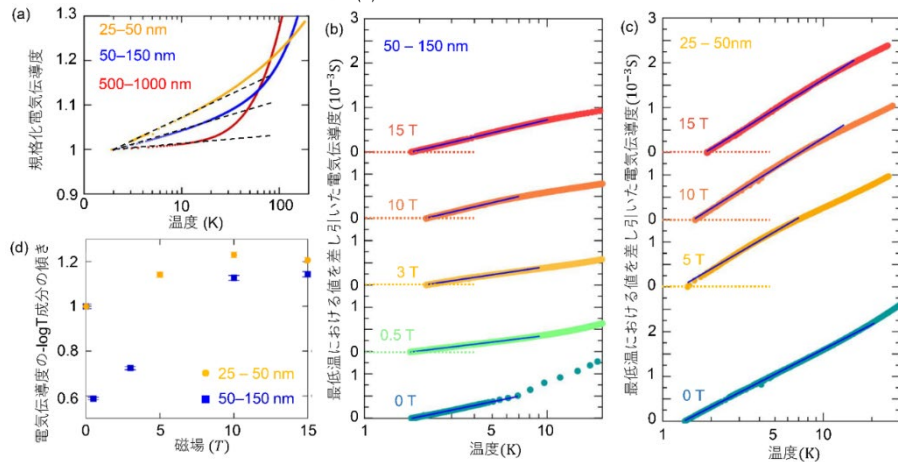


図3. 曲率半径に依存した多孔質グラフェンの電子物性。(a) 2 Kにおける値で規格化したゼロ磁場中での電気伝導度の温度変化。横軸が対数表示になっている。(b) (c) 0–15 Tの磁場中における最低温度での値を差し引いた電気伝導度の温度依存性。(d) (b) と (c) において、低温領域を $A \log T + B$ の近似曲線でフィッティングして求めた傾き A をゼロ磁場における値で割って定義した値の磁場依存性。50–150 nmの試料では、磁場の増加に対して傾きが一度減少し、再び増大する。一方で、25–50 nmの試料では、傾きの変化が減少していることが分かる。

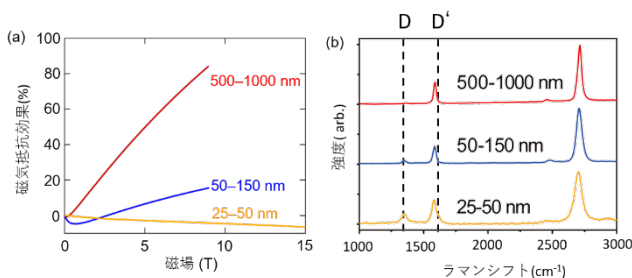


図4. 曲率半径に依存した多孔質グラフェンの磁気抵抗効果とラマンスペクトル。(a) 磁場に対する電気抵抗の変化をゼロ磁場における値で割って定義した2 Kにおける磁気抵抗効果の磁場依存性。曲率半径の減少に対して、曲面による電子散乱の影響で負の磁気抵抗効果が支配的になる。(b) ラマン散乱強度のエネルギーシフトに対する変化。図中のD、D'バンドはグラフェンのバレーと呼ばれる異なる電子状態間と電子状態内での電子散乱効果と関係している。