

窒素中性粒子ビームによる窒素ドーピンググラフェンの構造制御

Structure Selective Synthesis of Nitrogen Doped Graphene Using N₂ Neutral Beam

○岡田 健¹、寒川 誠二^{1,2} (1. 東北大流体研、2. 東北大 WPI-AIMR)

○Takeru Okada¹ and Seiji Samukawa^{1,2} (1. IFS, Tohoku Univ., 2. WPI-AIMR, Tohoku Univ.)

E-mail: okada@sammy.ifs.tohoku.ac.jp, samukawa@ifs.tohoku.ac.jp

グラフェンのバンドギャップ制御、機能性付加のためにドーピングが有効であるとされ、これまでに様々な原子・分子でのドーピングが報告されている。中でも窒素によるグラフェンのドーピングは n 型のトランジスタ特性を示すこと、バイオ・ガスセンサーや酸素還元反応の触媒として働くことがわかっている。窒素ドーピンググラフェンの構造は単結合 (C-N) と二重結合 (C=N) に大別できる。C=N 結合は幾何学的にグラフェンエッジ、および欠陥の隣にしか存在することができず、炭素原子と置換された窒素は単結合のみで構成される。トランジスタ応用には散乱を抑制できるエッジのみのドーピングが有効であり、燃料電池の酸素還元反応には炭素原子と置換された窒素が高い触媒能を持つとされる。しかし、これらの構造を選択的に形成することは困難であった。そこで本研究ではこれまでにカーボンナノチューブの超低損傷ドーピング技術として実績のある中性粒子ビームを用いてグラフェンの窒化を行い、構造選択的な窒素ドーピングを目的に研究を行った。

グラフェンは HOPG をへき開し、シリコン基板上に転写したものを用いた。中性粒子ビーム装置はカーボンアパーチャーによって窒素プラズマ生成室とプロセス室に分離されており、アパーチャーによって紫外光やイオンが遮断・中性化されるため、プロセス室においては中性で運動エネルギーを持った窒素分子のみが照射される。そのため、低運動エネルギーに制御された中性粒子による超低損傷窒化が可能となる。

図に X 線光電子分光によって得られた N1s ピークから算出した CN 結合割合を示す。C-N 結合は 7 eV で極大を持ち、C=N 結合割合は逆の特性を示す。C=N 結合は欠陥部位において形成するため、高エネルギー条件下においては欠陥生成を伴う窒化が起こっていると推測できる。また高エネルギー照射条件下においては、大気暴露した結果欠陥付近で酸素の付加が付随的に起きていると考えられる。このことは CN 結合解離エネルギーと対応しており、照射するビームエネルギーによって CN 結合状態を制御することが可能であることを示している。

つまりエネルギー制御性に優れた中性粒子ビームを用いることで、7 eV 付近に欠陥形成と窒素置換の閾値が存在することが初めて示唆され、目的に応じた窒素ドーピンググラフェンの選択形成が可能であることが明らかになった。

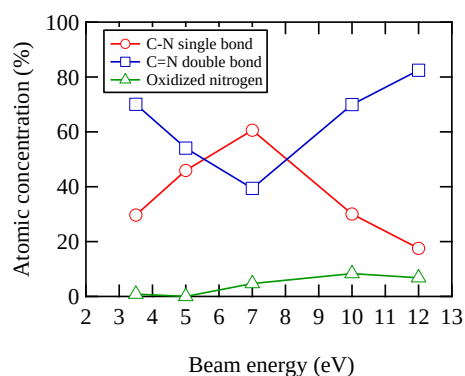


図 1 : CN 結合割合