

分子吸着グラフェンの電子構造におけるOF
MOLECULAR ADSORBED GRAPHENE

梅原, 太一 / UMEHARA, Taichi

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学・工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編 / 法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編

(巻 / Volume)

57

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

2

(発行年 / Year)

2016-03-24

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00013393>

分子吸着グラフェンの電子構造における 水分子共存効果

EFFECT OF WATER MOLECULES IN ELECTRONIC STRUCTURE OF MOLECULAR ADSORBED GRAPHENE

梅原太一

Taichi UMEHARA

指導教員 高井和之

法政大学大学院理工学研究科応用化学専攻修士課程

The charge transfer phenomena in molecular adsorbed graphene were investigated in terms of the effect of the presence of water molecules, where electronic properties were evaluated by electric conductivity measurement and Raman spectroscopy. Charge transfer in the molecular adsorption on graphene was found to proceed in electrochemical mechanism. Furthermore, the presence of water was revealed to play an important role in the electrochemical processes in the charge transfer phenomena induced by molecular adsorption on graphene.

Key Words : *graphene, adsorption, water, charge transfer, electronic structure, redox*

1. 緒言

グラフェンは環境に対して比較的不活性であり、大気中においても原子膜の状態のまま破壊されず、安定に存在できるため、最も多くの物性評価が行われてきている。全ての構成原子が表面に露出しているという原子膜物質の特性により、ゲスト化学種導入によって電子物性を容易く変調させることが可能である。これまで電子受容性の高い酸素分子の吸着によってホールドーピングが起ること、また、吸着酸素とグラフェン間の電荷移動速度はグラフェンのフェルミレベル (ϵ_F) の位置に依存し、 ϵ_F をダウンシフトさせることにより電荷移動速度は減少することが報告されている[1]。しかしながら、電子ドーピングの研究はグラフェンの分子吸着分野においてほとんど行われていない。また、これまでグラフェンへの分子吸着効果についての研究は、その多くが単一の吸着種に注目して行われてきた。しかし、実際分子吸着においては複数の吸着種間の相互作用を考慮に入れなければならない、特に大気中でのグラフェンへの分子吸着においては水分子の存在が電荷移動の重要な役割を担っていると考えられる。

本研究では、グラフェンについて酸素分子とは逆に、強い電子供与性をもつヒドラジン吸着の効果電子輸送とラマン分光で調べ、ヒドラジン吸着に起因する電荷移動速度を電子受容性物質である酸素分子と比較した。また、すでに報告されているグラフェンへの酸素分子吸着

の実験について、厳密に基板とグラフェンの界面の水分子を除去した実験を行い、グラフェンとゲスト化学種間の相互作用について水分子を含む三元系モデルの解明を試みた。

2. 実験

SiO_2/Si 基板上にへき開法によってグラフェンを作製し、光学コントラスト法によってグラフェンの層数を決定した。得られたグラフェンからリソグラフィプロセスによって電界効果トランジスタ (FET) 構造を作製した。水+酸素ガス吸着では、表面にパリレン (parylene, 疎水性高分子) を蒸着させた parylene/ SiO_2/Si 基板を用いた。

2.1 ヒドラジン吸着

ヒドラジンの導入は溶液プロセスで行った。作製した FET 構造のチャネル部位にヒドラジノー水和物 ($\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, 98%) を滴下し、電気伝導度測定からヒドラジンの電子供与性の有無を確認した。また、ヒドラジン吸着時間 (0–145 min) を変化させながらラマン分光 (励起光 532 nm) の繰り返し測定を行った。さらに、ゲート電圧を印加させ、グラフェンの ϵ_F をシフトさせた状態でのヒドラジン吸着実験を行った。

2.2 水+酸素ガス吸着

水+酸素の導入はガスプロセスで行った。デバイスはチャンバー内であらかじめ真空加熱することによって十分に脱ガスを行った。ガスは高純度の酸素とイオン交換

水とを用い、イオン交換水は導入前に液体窒素によって固液転移を繰り返し、十分に脱ガス処理を行った。ガス導入圧力について酸素は 100 kPa、イオン交換水は 2 kPa で暴露 (0 - 30 min) を行い、ガス暴露を繰り返しながら電気伝導度測定を行った。

3. 結果と考察

3.1 ヒドラジン吸着

グラフェンへのヒドラジン吸着はイオン交換水で洗浄した後も電子ドーピングが起きていたことから、電荷移動相互作用を伴う化学吸着であることが示唆された。観測されたラマン G バンド位置の高波数シフトから求めたキャリア濃度はヒドラジン吸着に伴い増加し、電荷移動の特性時間は 1.25 min であった。ゲート印加時の吸着では、酸素吸着の場合と逆に、グラフェンの ϵ_F を下げることによってヒドラジン吸着による電荷移動速度が増大した。これらの結果はグラフェン表面の吸着分子による電荷移動が電気化学メカニズムで進行すること、酸素とヒドラジン吸着による電荷移動速度の ϵ_F 依存性の違いがホールと電子で活性化エネルギーが逆になることから説明される。電気化学プロセスで電荷移動が進行することは観測された電荷移動の特性時間のスケールが分単位であることとも一致し、ヒドラジンよりもさらに電荷移動の特性時間が遅い酸素分子の場合 (酸素, 18 min[1]) も同様であると考えられる。

3.2 水+酸素ガス吸着

電気伝導度測定においてキャリアの負号が変わる点である電荷中性点の位置から、暴露時間毎のグラフェンの $\Delta\epsilon_F$ (ディラックポイントからのシフト量) を求めた (Fig. 2)。酸素ガス暴露 (1st) では、独立な電荷移動プロセスを現す 2 つの指数関数でフィッティングできることから、吸着酸素によるホルドーピングと酸素によるグラ

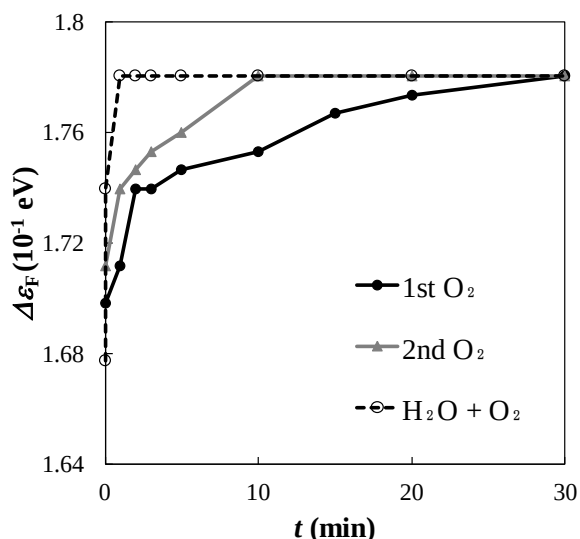


Fig. 2 Gas exposure time dependence of $\Delta\epsilon_F$ for graphene

フェン表面のレジスト残渣などのクリーニング効果が同時に起きていることが示唆された。また、水分子が共存していることによって酸素からグラフェンへのホール注入が促進されたことが示された。さらに、ゲート電圧 $V_g = -100$ V 印加条件で酸素ガス暴露を行った場合、グラフェンへ電子がドーピングされ、水+酸素混合ガス暴露を行った場合、電子ドーピングを経て、チャネル部位の破壊が確認された。パリレン表面によってホールが多量に注入された状態からさらに $V_g = -100$ V 印加することで、グラフェンの ϵ_F を激しくダウンシフトさせた状態となったため、 $V_g \geq 0$ での酸素によるホルドーピングプロセスとは異なる電気化学プロセスで電荷移動が起きたと考えられる。

4. 結言

ヒドラジン、酸素の吸着はグラフェンへの電荷移動を伴う化学吸着であり、グラフェンに対してそれぞれ電子、ホールキャリアを与えた。電荷移動速度はヒドラジンと酸素とでは ϵ_F に対する依存性が逆になった。これらはグラフェンへの分子吸着による電荷移動が共存する水分子などを含めた電気化学的过程であることを考慮することにより説明される。実際グラフェンへの分子吸着において水分子の存在量を制御する実験を行うことにより、分子吸着による電荷移動には水分子の存在が大きく影響を与え、水分子は電気化学プロセスで進行するために重要な役割を担っていることが示された。

参考文献

- [1] Y. Sato, K. Takai, and T. Enoki, *Nano Lett.*, **11**, 8 (2011)

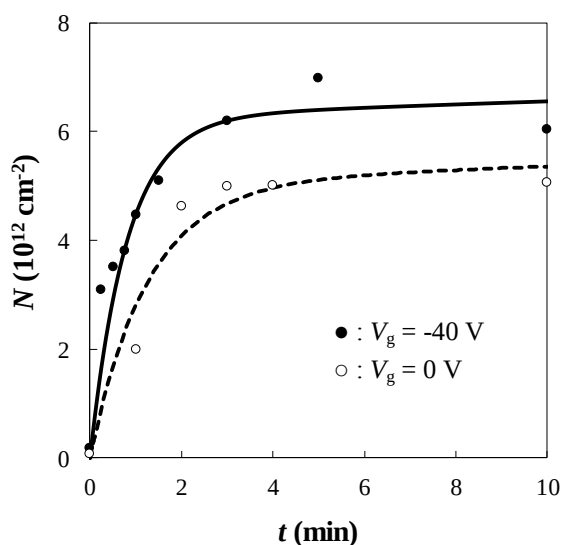


Fig. 1 $N_2H_4 \cdot H_2O$ adsorption time dependence of carrier concentration of graphene