

還元・構造修復に伴う酸化グラフェン薄膜のキャリア伝導機構変化 Transition of carrier transport properties in reduced graphene oxide films with structural restoration

阪大院工¹、北陸先端大²、[○]根岸 良太¹、赤堀 誠志²、山田 省二²、小林 慶裕¹

Osaka Univ.¹, JAIST², [○]R. Negishi¹, M. Akabori², S. Yamada², Y. Kobayashi¹

E-mail: negishi@ap.eng.osaka-u.ac.jp

【はじめに】グラフェンの電子デバイス応用に向けて、安価に大面積形成可能な酸化グラフェン(GO)薄膜をチャンネルとした電界効果トランジスタの集積化やセンサー応用に関する研究が注目されている[1]。これまでの研究で我々は、GO薄膜の還元プロセスに対してエタノール気相雰囲気加熱処理を導入することで、効率的に還元や欠陥構造修復が進行することを報告していった[2]。さらに、構造修復した還元GO(rGO)薄膜に対してホール測定を行った結果、室温から液体窒素温度範囲において温度の減少と共に移動度が向上することを見出してきた[3]。その一方で、このような伝導特性に対する具体的な描像が不明であった。そこで本研究では、さらに低温付近(～20 K)までの温度評価を詳細に行い、構造修復したrGO薄膜の伝導機構における散乱要因が、低温領域で変化することを見出したので報告する。

【実験】水晶基板上に単層酸化グラフェン分散液(Graphene Laboratories Inc.)を塗布することにより薄膜を作製した。GO薄膜の還元では、エタノール気相雰囲気加熱処理により900～1100℃の条件で行った。1100℃以上でエタノール処理したrGO薄膜に対するラマン観察では、2Dバンド領域とGバンド領域のピーク強度比(I(2D)/I(G))が～1に達し、単層グラフェンの特長に類似している。キャリア移動度は、van der Pauw法を用いたホール効果測定により評価した。

【実験結果と考察】表1に、各エタノール気相雰囲気加熱温度で得られたrGO薄膜のホール測定結果を示す。1000℃以下の加熱処理では、測定温度の低下と共に移動度の減少が観察されている。これはrGO表面に局在した電子系間の障壁による伝導機構、すなわち2次元のバリアブルレンジホッピング(2D-VRH)伝導機構が支配的であると考えられる。一方、1100℃以上の加熱処理では、これまで報告してきたように温度の低下と共に移動度の向上傾向が観察されている。これらコンダクタンス(G)温度依存性に対して2D-VHモデルにより解析した結果を図1に示す。図1(a)で示すように900℃エタノール処理では、2D-VRHモデルで精度よくフィッティングすることができる。一方、1100℃エタノール処理(図1(b))では、120K以上において2D-VRHモデルでフィッティング曲線を得ることができる。すなわち、低温領域(20～50 K)では、コンダクタンスの対数は $T^{-1/3}$ に比例せず、ほとんど温度に対して一定値を取るようになる。このようなコンダクタンスの温度に対する非依存性はグラフェンでも観察されており、不純物電荷が主な散乱要因となっている[4]。1100℃以上のエタノール処理では、構造修復が効果的に進行していることを示唆するこれまでのラマンスペクトル・XPSデータの結果[3]を踏まえると、構造修復により π 電子系の非局在化が顕在化し、機械剥離グラフェンでも観察されている不純物電荷の散乱が支配要因となるバンドライクな伝導機構が観察されたものと考えられる。一方で、120K以上では2D-VRHモデルで説明できることから、修復により形成されたバンドの状態密度は小さく、高温では2D-VHRが支配的であり、低温領域ではホッピング伝導が極端に減少するため、温度に依存しないバンド伝導が観察されたものと考えられる。以上の結果から、高温エタノール処理はグラフェン本来の電気伝導特性を引き出す処理法として非常に有効であると結論付ける。
[1] G. Eda et al., Adv. Mater., **22** (2010)2392. [2] 根岸 他, 第73回秋季応物13p-C2-14. [3] 根岸 他, 第61回春季応物17p-B2-6 [4] K. Nagashio et al., Jpn. J. Appl. Phys. **49**(2010)051304.

Table 1 Results of Hall measurements using van der Pauw methods for rGO films.

Process temperature (°C)	Mobility (cm ² /Vs) at 20 K	Mobility (cm ² /Vs) at 292 K	Carrier density (cm ⁻²) at 20 K	Carrier density (cm ⁻²) at 292 K
1100	146.2	107.6	1.79×10^{13}	1.89×10^{13}
1000	23.22	41.6	1.35×10^{13}	1.38×10^{13}
900	1.49	7.77	2.34×10^{13}	2.30×10^{13}

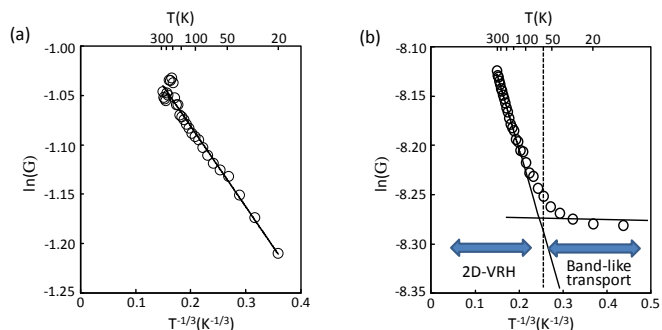


Figure 1 $\ln(G)$ vs. $T^{-1/3}$ plots of rGO films prepared by thermal ethanol vapor treatment at (a) 900°C and (b) 1100°C.