

太陽炉を用いた超高温・反応性雰囲気での酸化グラフェン処理 による高結晶性グラフェン形成

Highly crystalline graphene formation from graphene oxide by ultrahigh temperature process under reactive environment using solar furnace

阪大院工¹, 若狭湾エネ研² ○石田俊¹, 宮田雄一郎¹, 篠田佳彦², 小林慶裕¹

Osaka Univ.¹, Wakasa Wan Energy Research Center²,

○T. Ishida, Y. Miyata, Y. Shinoda, Y. Kobayashi

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

【はじめに】酸化グラフェン(GO)をグラフェンとして利用するには、合成時に導入される酸素含有基や欠陥の除去が必要である。これまで我々は、太陽炉による2000℃近傍の超高温処理を用いて、大気圧・不活性雰囲気でもGOの構造修復が著しく進行することを見出した[1]。本講演では、さらに結晶性の高いグラフェンを形成するため、不純物濃度減少による結晶性向上が期待される減圧条件に加え、GOの構造修復に効果的であるエタノールを導入した反応性雰囲気中でGOを処理した結果を報告する。

【実験】Fig.1に本研究で用いた処理系を示す。基板にはサファイア、イットリア安定化ジルコニア、水晶、グラファイトを用いた。るつぼの材質はグラファイトである。基板上に単層GO(単層率>80%)または、乾燥GOシート(Graphene Laboratories Inc.)を分散したものを試料とし、小型太陽炉を用いて試料部のみ局所的に1500~2000℃の超高温で加熱処理した。処理は、高純度窒素ガスにエタノールを添加した減圧雰囲気で行った。処理後のGOの結晶性はラマン分光法で評価した。

【結果】Fig.2にGOを種々の方法で処理したラマンスペクトルを示す。GOの結晶性は、ラマンスペクトルのDバンドとGバンドの強度比I(D)/I(G)から評価した。既報の不活性・減圧条件での超高温処理(Fig.2(d)) [2]でも、DバンドがGバンドの半分程度の強度であり、従来の気相化学成長(CVD)炉を用いたAr/H₂中950℃処理(Fig.2(f))や、CVD条件におけるエタノール気相条件処理(Fig.2(e))よりも効率的に進行する。

さらに、Fig2.(c)から、エタノール雰囲気中で超高温処理を行うことで、I(D)/I(G)比は極めて小さくなり、欠陥修復が著しく進行することがわかる。このエタノール気相条件でのI(D)/I(G)比0.12は窒素減圧条件でのI(D)/I(G)比0.38よりも有意に小さく、機械剥離グラフェンにせまるものである。ラマンスペクトルの2Dバンドに注目すると、Fig2.(c),(d)で、2Dバンドが機械剥離グラフェンに比べ高波数側にシフトしている。これは処理後のグラフェンにおいて積層(AB Bernal stacking, turbostratic)構造が生じていることを示している。AB Bernal stacking構造の割合は、2Dバンドを3つのローレンツ関数G'_{2D'}, G'_{3DA}, G'_{3DB}の重畳でフィッティングし、得られた強度から

$$R = I(G'_{3DB}) / (I(G'_{2D'}) + I(G'_{3DB}))$$

により見積もられる[3]。最も良好なI(D)/I(G)比を観測したFig2.(c)のスペクトルではR=12.5%となり、本手法によって得られたグラフェンの大部分が乱層構造グラフェンであることがわかる。この高波数側へのシフト量は積層数によらず一定であることも判明した。つまり、超高温加熱処理によっても、バルクグラファイト化は進行しないまま、GO薄膜を構成する各単層グラフェンの結晶性が向上し、それらが積層することで乱層構造グラフェンを構成している。乱層構造グラフェンは層間相互作用が極めて弱く、電子構造が単層と類似するため、高いキャリア移動度と電流密度を両立するデバイス材料となることが予測されている[4]。以上から、太陽炉を用いた減圧・エタノール雰囲気におけるGOの超高温処理は、各グラフェン層の結晶性を向上させた乱層構造グラフェンの形成に極めて有効であることが明らかとなった。

[1]楠本他 第61回応物学会 (2014年春) 19p-E2-14

[2]石田他 第47回FNTGシンポジウム (2014, 名古屋) 2P-22

[3]R. Rozada et al., Nano Res. **6**(2013)216

[4]S. Latil et al., Phys. Rev. B. **76**(2007)201402

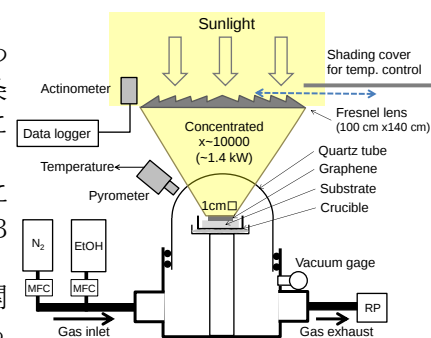


Fig.1 Ultrahigh temperature process system using solar furnace under reactive environment

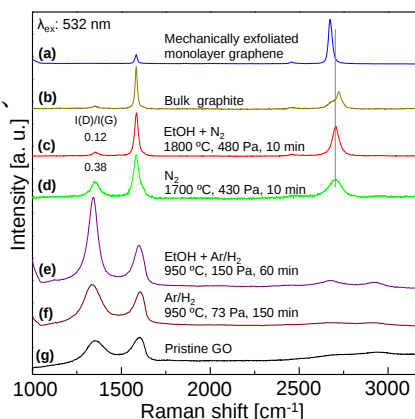


Fig.2 Raman spectra observed from various graphene samples.