

CVD 成長した二層グラフェンへの FeCl_3 のインターカレーションIntercalation of FeCl_3 into CVD-grown bilayer graphene九大院総理工,¹ 九大先導研,² JST さきがけ³○木下 博貴,¹ 河原 憲治,² 吾郷 浩樹^{1,2,3}(Kyushu University^a and JST-PRESTO^b) ○Hiroki Kinoshita,^a Kenji Kawahara,^a Hiroki Ago^{a,b}

E-mail: ago@cm.kyushu-u.ac.jp

【背景】二層グラフェンは、垂直電場によってバンドギャップを開くことができるという単層グラフェンにはない特性を有し、二枚のグラフェンシートに挟まれた微小な空間に原子や分子を挿入すること（インターカレーション）で、新たな物性を付与することも期待できる。これは、超伝導など様々な物性を示すことが知られているグラファイト層間化合物（GIC）の究極的なモデルシステムとみなすこともできる。また、二層を含む数層グラフェンへの FeCl_3 のインターカレーションによって、ITO よりも優れたシート抵抗を示すこともわかっている [1,2]。しかし、これまでのインターカレーションのほとんどは小さな剥離グラフェンを用いており、CVD 法で合成された大面積の二層グラフェンに応用された例はない。そこで本研究では、CVD 法で選択的に成長した二層グラフェンへの FeCl_3 のインターカレーション（図 1）について検討を行い、その電子物性に与える影響を調べた。

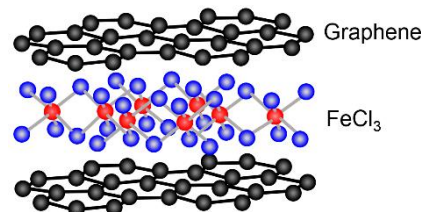


図 1 FeCl_3 をインターカレートした二層グラフェンのモデル図

【結果と考察】サファイア c 面基板上に成膜した Cu-Ni 薄膜を触媒とし、 $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Ar}$ 混合ガスを用いて、熱 CVD 法により二層グラフェンを合成した [3]。二層グラフェンを SiO_2/Si 基板に転写後、 FeCl_3 粉末とともにパイレックス管に真空封入し、基板と FeCl_3 を 300-350 °C で 90 分間加熱することによりインターカレーションを行った。図 2(a) にインターカレーション前後の二層グラフェンのラマンスペクトルの変化を示す。比較のため、部分的に存在していた三層のラマンスペクトルも示している。二層では 1585 cm^{-1} に見られた G-band が 1615 cm^{-1} 付近にアップシフトすることが分かった (G_1)。これは FeCl_3 への電荷移動に伴い、グラフェンへの p 型ドーピングが起こったことを示している。また、三層グラフェンでは、より高波数側に G_2 のピークも観測された。これは、図 2(b) のように一枚のグラフェンシートに対して FeCl_3 が片面 (G_1) か両面 (G_2) に存在していることによるドーパ量の違いで説明できる。さらに、シート抵抗の変化も測定し（図 2(c)）、90% 程度の被覆率の二層グラフェンに FeCl_3 をドーピングすると、大気中で $380\text{ }\Omega/\square$ から $130\text{ }\Omega/\square$ まで抵抗を下げられることが明らかとなった。なお、大気中と真空中でシート抵抗に大きな違いは見られなかった。このように、二層グラフェンの選択成長とインターカレーションにより、電子物性を大きく変えられることが示された。

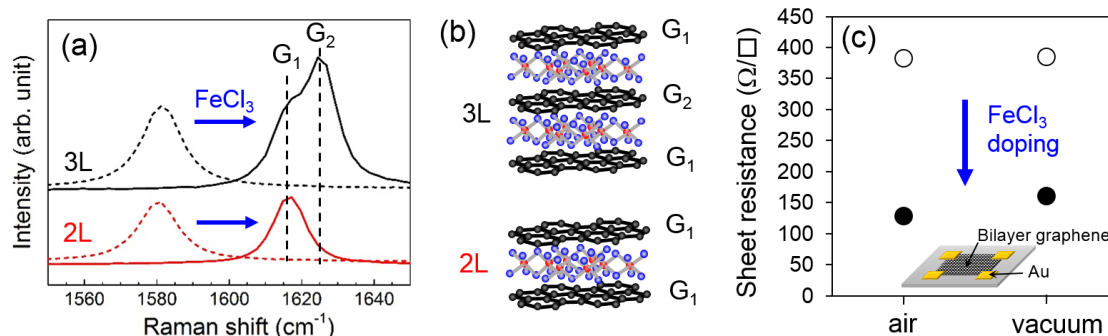


図 2 (a) 二層と三層グラフェンのラマンスペクトルの変化。点線がインターカレーション前で、実線がインターカレーション後を示す。(b) G バンドのシフト (G_1 , G_2) を示すモデル図。(c) 二層グラフェンのシート抵抗の変化。

【参考文献】 [1] I. Khrapach *et al.*, *Adv. Mater.*, **24**, 2844 (2012). [2] B. D. Zhan *et al.*, *Adv. Funct. Mater.*, **20**, 3504 (2010). [3] Y. Takesaki *et al.*, in preparation.