

酸化グラフェンからの高結晶性グラフェン薄膜におけるバンド伝導の起源

Origin of band-like transport in highly crystalline graphene films from graphene oxides

○根岸 良太¹、伊藤 孝寛²、仲武 昌史³、赤堀 誠志⁴、渡辺 義夫³、小林 慶裕¹

(1. 阪大院工、2. 名大院工、3. あいちシンクロtron光センター、4. 北陸先端大)

○Ryota Negishi¹, Takahiro Ito², Masashi Nakatake³, Masashi Akahori⁴, Yoshio Watanabe³, Yoshihiro Kobayashi¹ (1. Osaka Univ., 2. Nagoya Univ., 3. Aichi SR, 4. JAIST)

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

【はじめに】エタノール気相雰囲気における加熱還元処理は、酸化グラフェン(GO)薄膜の欠陥構造を効率的に修復し、電気特性を著しく向上させる[1,2]。特に、1000°C以上のエタノール高温処理では、不活性ガス・真空加熱還元や化学還元処理したGO薄膜で見られるバリアブルレンジホッピング(2D-VRH)伝導[3]とは全く異なるバンド伝導が観察されるようになる[4]。今回我々は、X線吸収微細構造(XAFS)・光電子分光(PES)測定により非占有・占有状態密度の評価を行い、グラフェンの高結晶化に伴うフェルミ準位近傍の状態密度変化によってバンド伝導機構が発現していることを明らかにしたので報告する。

【実験】3-amino-propyl-trimethoxysilane (APTMS) 処理した水晶基板上へ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GO薄膜を作製した。GOの還元処理は、マスフローコントローラーで流量調整したエタノールをキャリアガス(Ar)と共に加熱した石英管内にあるGO薄膜基板へ導入することにより行った。XAFSおよびPES測定は、あいちシンクロtron光センターBL7Uで行った。

【実験結果と考察】図1に、異なる温度によりエタノール還元処理したGO薄膜および高配向性グラファイト(HOPG)からのCK端XAFSスペクトルを示す。285.5eVと293eV付近のピーク(C₁・C₂)は、それぞれ非占有準位である π^* と σ^* に対応している。1100°C以上の高温処理で得られたGO薄膜からの $I(C_1)/I(C_2)$ ピーク強度比は、1000°Cの処理で得られたピーク強度比よりも完全結晶であるHOPGで観察された値に近づいており、処理温度の上昇により高結晶化が効率的に進行していることが分かる。このような1000°C以上のエタノール還元処理によるグラフェン薄膜の高結晶化は、ラマンスペクトルにおけるグラフェンの欠陥構造に由来したDバンド領域のピーク強度減少からも確認された。図2に、PES測定による1100°Cおよび900°Cでエタノール還元処理したGO薄膜からの価電子帯スペクトル(図2(a))とその差分スペクトル(図2(b))を示す。高温処理条件では、フェルミ準位近傍で状態密度(DOS)が増加していることが分かる。これらの実験結果を踏まえて図3に還元したGO薄膜におけるバンド伝導の発現メカニズムを示す。1000°C以下のエタノール処理では、構造修復が不十分なため π 電子共役系が局在しており、これらの局在準位間をホッピングする2D-VRH機構が支配的となる(図3(a))。一方、構造修復が効率的に進行した場合(図3(b))、 π 電子共役系の非局在化に伴いフェルミ準位近傍のDOSが増加し、室温の熱エネルギーでも伝導帯へキャリアが容易に励起されるようになり、バンド伝導を示すものと考えられる。以上の結果から、欠陥を多く含むGOからグラフェン本来の電子構造を反映したバンド伝導特性を引き出すためには、エタノールなどの活性ガス雰囲気加熱処理による構造修復が非常に有効であると結論付ける。

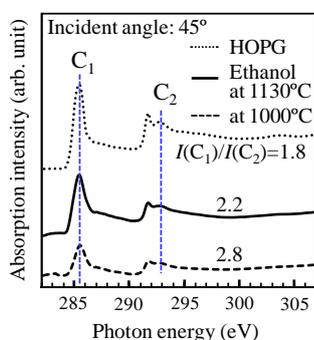


Fig. 1 XAFS spectra from HOPG and reduced GO (rGO) by ethanol treatment at 1130 and 1000°C.

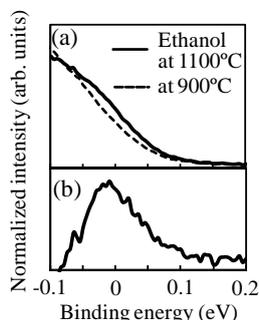


Fig. 2 Process temperature dependence of (a) valence band spectra and (b) their differential spectrum.

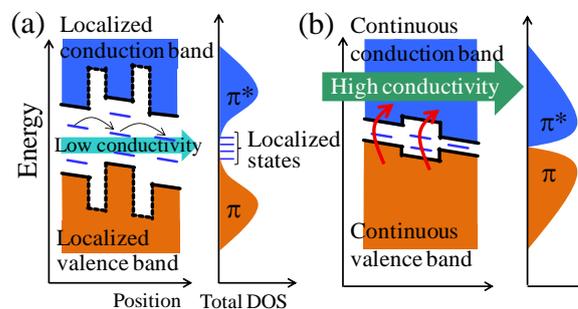


Fig. 3 Carrier transport mechanism of rGO films. Band structures for the rGO with (a) small sp^2 and (b) large sp^2 domains are illustrated.

- [1] Y. C. Su et al., *ACS Nano* **4**(2010)5285. [2] R. Negishi and Y. Kobayashi, *Appl. Phys. Lett.*, **105**(2014)253502. [3] G. Eda et al., *Adv. Mater.*, **22** (2010)2392. [4] 根岸 良太 他、第75回秋季応物18p-B1-2.