

## Phosphorene の分解挙動に対する厚さ/歪みの影響

## Effect of thickness/strain for stability of phosphorene

山形大院<sup>1</sup>, 山形大<sup>2</sup> ○沖本 治哉<sup>1</sup>, 丹野 泰長<sup>1</sup> 佐藤 遼平<sup>2</sup> 佐野 正人<sup>1</sup>

Yamagata Univ. ○Haruya Okimoto, Yasunaga Tanno, Ryohei Sato, Masahito Sano

E-mail: haruya@yz.yamagata-u.ac.jp

リンで構成された原子層物質を Phosphorene と呼ぶ。数層でも半導体的性質を示すためフレキシブル電子材料として注目される。またグラフェンと異なり立体的な構造を持った原子層物質である。一方グラフェンと異なり非常に不安定な物質とされる。そのため層数の違いや立体的歪みが分解挙動にどのように影響するかを明らかにすることが重要である。そこで本研究では、Phosphorene の厚さ・歪みが分解においてどのように関連するかを明らかにすることを目的とする。

黒リン結晶をスコッチテープにより劈開し、300nm の SiO<sub>2</sub>/Si 基板に転写した。プール状構造に基板を沈め溶媒を入れ乾燥を防ぐためカバーガラスで覆った。また歪みの影響については PDMS 上に Phosphorene を転写し、大気下で測定した。分解過程の観察はラマン測定における Phosphorene の A<sub>2g</sub> シグナルを利用した。

図1に薄層 Phosphorene (2層)の分解における酸素濃度依存性を示す。いずれの反応も  $N=N_0 \exp(-kt)$  でフィッティングでき酸素が大過剰の条件におけるリンと酸素の擬一次反応であると考えられ、酸素によりその反応速度が律速  $[(2.98 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}(2\%), 3.79 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}(15\%), 6.14 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}(100\%))$  であることを示した。図2に酸素濃度 100%時における層数による分解過程を示す。多層 Phosphorene (5層)は薄層と同じ一次反応(速度定数  $5.85 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ )を示したが途中で反応が停止した。薄層 Phosphorene では全て酸化されてしまうが5層程度以上においては、phosphorene 表面の分解過程で形成された酸化物が内部の未反応の Phosphorene と水・酸素との接触を阻害し不動態が生じて安定化させていると考えられる。最後に、図3に圧縮に対するラマンピークの時間変化を示す。歪み0%での反応速度定数は、 $2.90 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$  だったのに対し20%圧縮した場合  $9.88 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$  と大幅に増加した。一方で延伸による歪みでは反応は変化しなかった。平面なグラフェンに対して Phosphorene は側面から見ると2原子ごとにアームチェアのような山と谷を繰り返した構造をしている。酸素による分解過程は、1つの山のリンの隣接2原子に酸素が付加することで進行する。圧縮した場合では山と山の距離が近づくと考えられるため、1つの山の中のリン2原子だけでなく2つの山の中のリン2原子でも酸化が進行するため反応速度が増加したと予想される。

以上の事から、Phosphorene が多層化する場合、分解過程で生じた表面酸化物が内部 Phosphorene を保護するような効果が働き分解反応は途中で停止し、安定化することが明らかとなった。また歪みに対しては、延伸方向ではほぼ安定性は変わらず、縮小方向においてのみ不安定化することが明らかとなった。

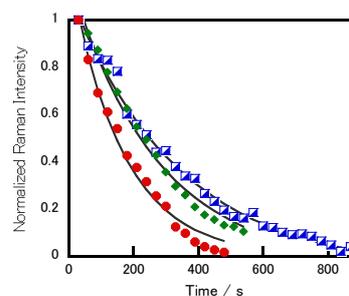


図1 Phosphorene 分解における A<sub>2g</sub> ピークの酸素濃度依存性 (2%(青), 15%(緑), 100%(赤), 25°C)

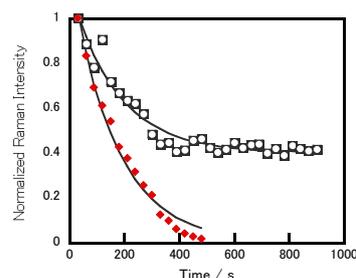


図2 Phosphorene 分解における A<sub>2g</sub> ピークの層数依存性(2~3層(赤), 5層(黒))

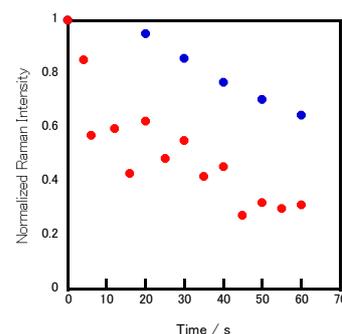


図2 Phosphorene 大気中分解(圧縮時)におけるの歪依存性(歪みなし(青), 20%縮小(赤))