

多層グラフェンの合成に向けた炭素/金属固相反応の包括的研究

Comprehensive study of carbon/metal solid-phase reaction for multilayer graphene synthesis

筑波大 °中島義基, 村田博雅, 末益崇, 都甲薫

Univ. of Tsukuba: °Y. Nakajima, H. Murata, T. Suemasu, and K. Toko

E-mail: y418nakajima@gmail.com

【はじめに】 多層グラフェン (Multilayer graphene: MLG) は高い電気・熱伝導度を有し、様々なデバイスへの応用が期待されている。我々は新たな MLG 合成法として、Ni を用いた金属誘起層交換により、高配向な MLG を絶縁基板上に低温合成することに成功した[1,2]。本研究では、金属の種類が C との固相反応に与える影響を調査し、層交換可能な金属種とその傾向を明らかにした。

【実験方法】 SiO₂ ガラス基板上に金属層 50 nm と非晶質炭素 (a-C) 層 50 nm をスパッタ堆積後、N₂ 雰囲気中で 600-1000 °C (1 h) の熱処理を施し、層交換を誘起した。

【結果・考察】 熱処理後の試料は (1) 層交換発現、(2) 炭化物形成、(3) 一部結晶化、(4) 未反応の 4 種に分類された (Fig. 1) [3]。 (1) Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Ir, Pt を用いた試料では、裏面から MLG 由来のピークが得られ (Fig. 3 (a))、層交換の発現が確認された。一例として、Pt 試料の熱処理後の断面 TEM 観察と EDX 測定により (Fig. 2 (a-c))、層交換が発現し、基板の上に (002) 配向した MLG が形成されていることが判った。また、Pt 除去後には基板全面を MLG が被覆した (Fig. 2 (d))。 (2) Ti, Mo, W を用いた試料では、X 線回折法により炭化物の形成が確認された。 (4) Cu, Ag, Au を用いた試料では MLG が形成されず、また、熱処理中に金属層の凝集が見られた。 (3) Pd を用いた試料では、 (4) 同様に金属層が不連続となったが、表面と裏面から MLG 由来のピークが得られた。

層交換の発現した 8 種の金属に対して、形成された MLG の G/D 比の合成温度依存性を示す (Fig. 3 (b))。これより、低温で層交換を発現する金属種 (Fe, Co, Ni) や、結晶性の高い MLG を合成する金属種 (Ru, Ir, Pr) の傾向が判明した。

上記分類を周期表にまとめる (Fig. 4)。前期遷移金属は安定な炭化物を形成するため層交換を発現せず、一方で、後期遷移金属は高い炭素固溶度を有するため層交換を発現したと考えられる。以上より、MLG の層交換成長を発現する金属種選択の指針を構築した。

[1] H. Murata, *et al.*, APL **110**, 033108 (2017). [2] H. Murata, *et al.*, APL **111**, 243104 (2017) (Highlighted by Nature Index). [3] Y. Nakajima, *et al.*, ACS Appl. Mater. Interfaces **10**, 41664 (2018).

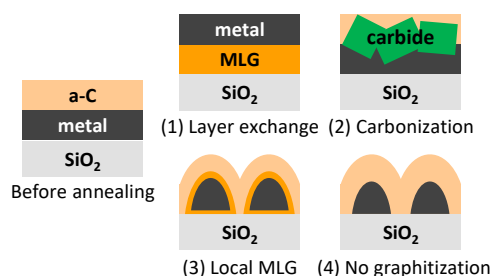


Fig. 1. Schematic sample structure and interactions between transition metals and a-C.

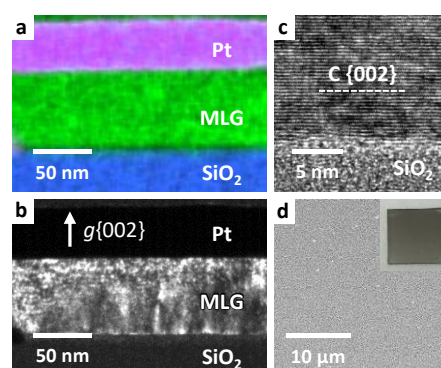


Fig. 2. (a) EDX elemental mapping, (b) Dark-field TEM image, and (c) High-resolution lattice image of the Pt sample annealed at 800 °C. (d) SEM image with a photograph of the sample after Pt removal.

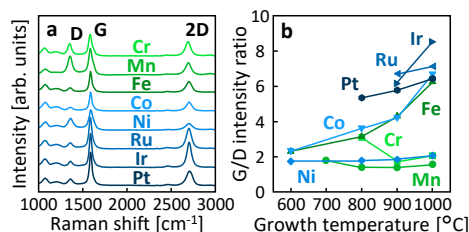


Fig. 3. (a) Raman spectra obtained from the back side of the samples annealed at 1000 °C. (b) Growth temperature dependence of the G/D intensity ratio of the samples, determined by the Raman spectra.

	4	5	6	7	8	9	10	11
4	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
5	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
6	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au

Fig. 4. Periodic table colored by the classification of interactions between transition metals and a-C: blue shows Group (1) layer exchange, green shows Group (2) carbonization, yellow shows Group (3) local MLG formation, and red shows Group (4) no graphitization.