高エネルギーO_2分子ビームに対する Cu 上グラフェンのバリア性能評価

Oxidation Resistivity of Graphene on Cu to High Energy O_2 Molecular Beam

東北大多元研 [1]，ロスアラモス国立研究所 [2] 産総研 [3]，原子力機構 [4]，東北大μSIC[5]
○小川 修一 [1]，H. Yamaguchi[2]，E. F. Holby[2]，山田 貴壽 [3]，吉越 章隆 [4]，高桑 雄二 [5]
IMRAM Tohoku Univ. [1], Los Alamos Nat. Lab.[2], AIST[3], JAEA[4], μSIC Tohoku Univ[5]
°S. Ogawa[1], H. Yamaguchi[2], E. F. Holby[2], T. Yamada[3], A. Yoshigoe[4], and Y. Takakuwa[5]
E-mail: ogasyu@tohoku.ac.jp

グラフェンは優れた酸素バリア性能を持ち、金属腐食抑制や触媒保護膜への利用が期待されている。同様に水素終端 Si 表面も常圧大気中でもほぼ酸化は進行しないが、2 eV 以上の並進運動エネルギー（E_t）を持つ O_2 分子ビームに対しては Si バックボンドの直接酸化により酸化が進行することが報告されている[1]。一方で高 E_tO_2 分子に対するグラフェンの酸化バリア性能は明らかになっておらず、グラフェンを酸化保護膜として長期間利用するために解明が不可欠である。そこで本研究では O_2 分子ビームをグラフェン/Cu 基板に照射して下地 Cu の酸化速度からグラフェンの O_2 分子バリア性能の E_t 依存を調べた。

実験は SPring-8 の BL23SU で行った。熱 CVD 法で作製したグラフェン/Cu(111)基板[2]に超音速 O_2 分子を照射し、リアルタイム光電子分光により Cu 基板の反応速度を求めた。

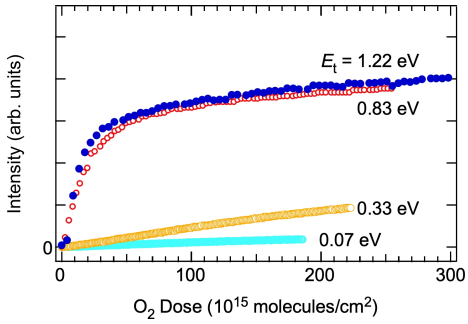

図 1. O 1s における O-Cu 結合由来ピーク強度の O_2 暴露量依存。

O 1s 光電子スペクトル中の O-Cu ピーク強度の O_2 分子暴露量依存を図 1 に示す。E_t = 0.07 eV では Cu 基板の酸化がほとんど進行しておらず、グラフェンが O_2 に対するバリア膜として機能していることがわかる。一方、E_t = 0.33 eV では緩やかに酸化が進行し、0.83 eV 以上では Cu 基板の急速な酸化が観察された。0.8 eV 以上の O_2 分子に対してグラフェンはバリア性能を示さず、O_2 分子を透過させることがわかった。本実験では E_t = 1.22 eV による実験終了後に H_2 雰囲気中アニールにより還元し、同一基板を用いて 0.07 eV の照射実験を行った。1.22 eV の O_2 分子照射後も C 1s 光電子スペクトルでは欠陥成分は増加せずグラフェンが破壊されていないことが確かめられた。それに加え、引き続き実施した 0.07 eV の O_2 分子照射実験でも O_2 バリア性能を保持していることがわかった。グラフェンの破壊をともなわない O_2 分子透過現象の物理的描像を明らかにするため、ReaxFF 反応場を用いた分子動力学シミュレーションを行った。その結果、高 E_tO_2 分子はグラフェンの欠陥で解離したのち、E_t の作用で裏側に脱離して Cu を酸化させることがわかった。またこの欠陥は 0.5 eV 以下の低速 O_2 分子は透過できず、欠陥の存在にもかかわらず低速 O_2 分子に対してバリア性を示すことも明らかとなった。

[1] A. Yoshigoe, Y. Teraoka, Jpn. J. Appl. Phys. **42,** 5749 (2003), and its erratum Jpn. J. Appl. Phys.**54,** 039201 (2015).
[2] S. Ogawa *et al*., Jpn. J. Appl. Phys. **52**, 110122 (2013).

© 2020年 応用物理学会