

紫外光照射下での活性酸素種による単層グラフェンへの欠陥生成制御

Control of defect formation in single-layer graphene by active oxygen species under ultraviolet light irradiation

産総研 ○加藤 隆一, Mekawy Moataz, 長谷川 雅考

AIST ○R. Kato, M. Mekawy, and M. Hasegawa

E-mail: ryuichi-kato@aist.go.jp

【はじめに】バルク材料から機械的剥離により切り開かれた二次元材料のフィールドは多くの精力的な研究開発により CVD 法をはじめとする革新的な人工合成プロセスへと推移した。これにより大面積かつ高品質な二次元材料の開発が行われ、多くのアプリケーションへの適応研究が飛躍的に進展した。現在おそらく最も研究されている二次元材料の対象である、炭素で構成されるグラフェンは優れた電気、熱、機械的特性を有しておりフォトニクス、プラズモニクス分野への応用や化学センシング技術への応用も有望視されている。近年では化学センサーの分野において単層グラフェンの欠陥工学を利用することでガス検知能力が向上することが報告されており、^[1] 様々なグラフェンへの精密な欠陥導入法が検討されている。^[2-4] 本研究では単層グラフェンへの欠陥導入法として、紫外線と酸素ガスを使用し酸素分子の光解離により生成するオゾンとオゾンの分解により生じる活性酸素種を利用することでグラフェンへの欠陥生成を実施した。またオゾン・ラジカル量を酸素濃度で変化させることでグラフェンへの欠陥生成量の制御を試みた。

【実験】本研究では低圧水銀ランプを搭載したガス置換可能な反応炉を用いた。使用ガスは不活性ガスであるアルゴンと活性ガスである酸素ガスを反応炉内部に導入することで混成化し使用した。まず初めに、反応炉内部に 5.0 L/min の流量でアルゴンガスを 5 分間導入することで反応内部のガスを大気からアルゴン雰囲気へ置換した。その後アルゴン置換した反応炉内に酸素ガスを導入し任意の酸素濃度のガス雰囲気を得た。全ての実験において紫外線照射時のガス流量を一定とし 10 分間の紫外光照射を行った。

【結果および考察】Fig. 1 に反応炉内部の酸素濃度を変化させ、グラフェンに対して紫外光照射を実施した後のラマンスペクトルの I_D/I_G 強度比の推移を示す。Fig. 1 にみられるように酸素濃度 50% までは I_D/I_G 強度比は酸素濃度に対して比例的に増加する。しかしながら酸素濃度およそ 50% を閾値として I_D/I_G 強度比は減少および停滞する傾向にあった。本研究で使用した低圧水銀ランプによる紫外光照射では極短波長(184.9nm)および短波長光(253.7nm)の両波長が存在する。この両波長による酸素分子の解離とオゾンの生成・分解を基に考察するに、極短波長光による酸素分子の解離により基底状態原子状酸素原子($O(^3P)$)が生成され、他の酸素分子との反応によりオゾンが生成される。生成されたオゾンは短波長光により一重項酸素分子($O_2(a^1\Delta_g)$)と励起状態原子状酸素原子($O(^1D)$)に分解する。この $O(^1D)$ は $O(^3P)$ に比べおよそ 2.0 eV 程度エネルギーが高く、^[5] 活性であるためグラフェン表面近辺で光解離により生成することで欠陥形成に大きく寄与すると考えられる。そのため 50% 程度の酸素濃度までは導入された酸素分子により生成・分解するオゾン量の増加と同時に ($O_2(a^1\Delta_g)$) および $O(^1D)$ が増加するために I_D/I_G 強度比が増加するものと考えられる。しかし、ある閾値以上の酸素濃度においてはオゾン量が過剰となり、紫外光照射ランプ近辺にオゾン層が形成されることで紫外光の透過が妨げられる。この紫外光の透過率の減衰によりグラフェン表面付近での ($O_2(a^1\Delta_g)$) および $O(^1D)$ の生成率が抑制され定常状態へと推移するため欠陥形成が停滞するものと推察される。

【結論】紫外光と酸素分子を用いたグラフェンへの欠陥形成においてはオゾン形成とオゾンの解離により生成する活性酸素種が大きく関係しており、酸素濃度の変調により短波長光による活性酸素種の生成率の制御が可能となれば単層グラフェンへの欠陥密度の精密な制御が実現できることを明らかとした。

【謝辞】この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託業務(P16010)の結果得られたものです。

- [1] G. Lee, et al., Phys. Chem. Chem. Phys. (2016) 18 14198.
- [2] A. W. Robertson, et al., Nat. Commun. (2012) 3 1144
- [3] D.W. Li, et al, Nanoscale. (2017) 9 8997.
- [4] G. Imamura, et al., Chem. Phys. Lett. (2013) 587 56-60.
- [5] Z. Farooq, et al., Phys. Chem. Chem. Phys. (2014) 16 3305.

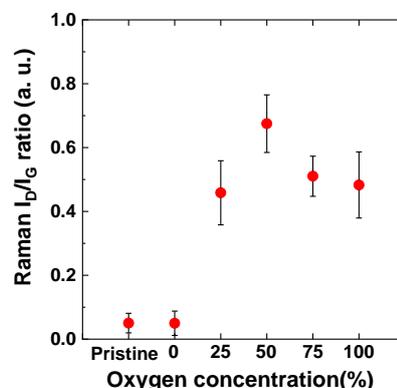


Fig. 1 Relationship between oxygen concentration under ultraviolet irradiation and Raman I_D/I_G ratio.