

大面積二層グラフェンへの二成分の金属塩化物のインターカレーション Co-Intercalation of Metal Chlorides in Large Area Bilayer Graphene

九大院総理工¹, 九大 GIC², 東京工芸大³, 産総研⁴

○本山 周¹, 河原 憲治², 松本 里香³, Yung-Chang Lin⁴, 末永 和知⁴, 吾郷 浩樹^{1,2}
○A. Motoyama¹, K. Kawahara², R. Matsumoto³, Y.-C. Lin⁴, K. Suenaga⁴, H. Ago^{1,2}
E-mail: h-ago@gic.kyushu-u.ac.jp

【背景】二層グラフェンは、AB 積層におけるバンドギャップの制御性に加え、積層角度に依存した超伝導の発現や準結晶構造などから近年大きな注目を集めている。さらに、二層グラフェンは層間に二次元の規則的なナノ空間を有し、分子やイオンをインターカレーションすることでグラフェンの物性を大きく変化させることが可能である。これまで、 FeCl_3 , MoCl_5 などの金属塩化物や Ca^{2+} , Li^+ などのイオンの二層グラフェンへのインターカレーションが報告されているが[1-4]、それらの多くは剥離によって得られる二層グラフェン片が用いられていた。一方、グラファイトにおいて、二種類の金属塩化物を用いたインターカレーションによって電気伝導度が大きく向上することが報告されているが[5]、グラフェンで検討された報告はない。そこで、本研究では CVD 法で合成した大面積の二層グラフェンを用い、 AlCl_3 と CuCl_2 の二種類の金属塩化物をインターカレーションし、その構造や電気特性について検討を行ったので報告する。

【結果と考察】二層グラフェンは Cu-Ni/サファイアを触媒とする CVD 法により合成し[6]、 SiO_2 基板上へ転写した後、真空中で AlCl_3 および CuCl_2 と密封して加熱することでインターカレーションを行った。図 1 は、金属塩化物の出発原料の比率がインターカレーションに与える影響を示している。ここで、ラマンの G バンドシフト (ホールドーピング) からインターカレーションの有無を評価している。このグラフから二つの金属塩化物が共存した時にインターカレーションが起こっていることが分かる。図 2 はインターカレーション後の二層グラフェンの走査型透過電子顕微鏡 (STEM) 像である。グラフェンの層間で金属塩化物が規則的に配列し二次元結晶を形成していることが示唆された。最後に、インターカレーションによるシート抵抗の変化を調べた (図 3)。インターカレーションによってシート抵抗が $179\Omega/\square$ から $60\Omega/\square$ まで低下でき、さらに大気中で 90 日間放置しても $110\Omega/\square$ と低い抵抗値を保っていた。層間に存在する分子はグラフェンによって保護されて劣化しにくいいため、大気中でも比較的低いシート抵抗を保つことができたと考えられる。 AlCl_3 と CuCl_2 のコインターカレーションは二層グラフェンの電気特性を大きく向上し、さらに大気中でも比較的安定であることから次世代のフレキシブルデバイスへの応用において有望であると言える。

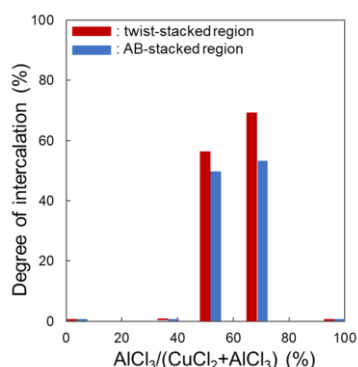


Fig. 1 Degree of intercalation as a function of the metal chloride ratio.

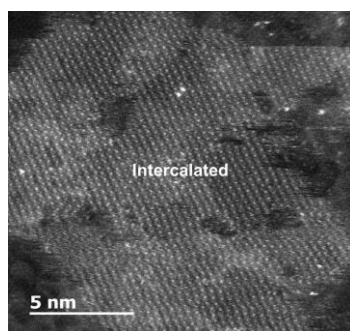


Fig. 2 STEM image of the intercalated bilayer graphene.

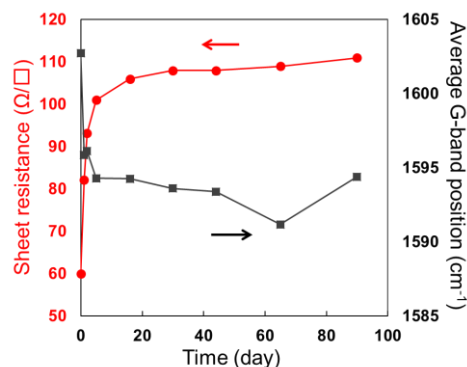


Fig. 3 Time dependence of sheet resistance and Raman G-band position.

【参考文献】[1] I. Kharapach et al., *Adv. Mater.*, **24**, 2844 (2012). [2] H. Kinoshita et al., *Adv. Mater.*, **29**, 1702141 (2017). [3] S. Ichinokura et al., *ACS Nano*, **10**, 2761 (2016). [4] M. Kühne et al., *Nat. Nanotechnol.*, **12**, 895 (2017). [5] R. Matsumoto et al., *Synth. Met.*, **222**, 351 (2008). [6] Y. Takesaki et al., *Chem. Mater.*, **28**, 4583 (2016).