

配向グラフェンの結晶粒界に関する研究

Experimental study on grain boundaries in aligned graphene grains

九大院総理工¹, 九大 GIC² ○栗谷本 昂希¹, 河原 憲治², 吾郷 浩樹^{1,2}Kyushu Univ.¹, GIC Kyushu Univ.² ○Koki Kuriyamoto¹, Kenji Kawahara², Hiroki Ago^{1,2}

E-mail: h-ago@gic.kyushu-u.ac.jp

【背景】単層グラフェンは、極めて高いキャリア移動度、光透過性、機械的柔軟性、ガスバリア性などを持つことから、エレクトロニクスのみならず幅広い分野への応用が期待されている。これらの応用のためには、結晶粒界などの欠陥をもたないウェハーサイズの単結晶グラフェンが望まれている。単結晶の単層グラフェンを得る方法として、これまで主に 2 つの方向性が提示されている。一つは核生成をできるだけ抑制しながら個々の結晶粒を大きく成長させる方法であり、酸化した銅ホイルを用いることでミリメートル・サイズの結晶粒を得ることができる [1,2]。もう一方は、サファイア上のエピタキシャル Cu(111)薄膜や水素アニールした Cu(111)ホイル上で六員環の方位を揃えて、結晶粒同士をシームレスに結合させて大きな単結晶にするという方法である [3-5]。近年、後者について、韓国、中国の研究者を中心に完全な単結晶グラフェンを得たという報告がなされているが、方位の揃ったグラフェンの結晶粒界構造については、検討が難しいこともあり、詳細に調べられていない。そこで、本研究では、図 1a に示すように、サファイア上の Cu(111)薄膜上に六角形のグラフェン結晶粒を合成し、結晶粒が隣接した界面について検討を行った。

【結果と考察】スパッタ製膜した Cu(111)/c 面サファイアを触媒、メタンを原料とした熱 CVD により 1075℃で単層グラフェンを合成した [6]。CVD 条件を制御して、六角形のグラフェン結晶粒を合成し、それらが一部接合した構造を得た。また、図 1a に示すような回転した六角形結晶粒も部分的に共存していたことから、接合角度の影響についても検討した。隣接した六角形結晶粒の界面の安定性を検討するため、大気中で 200℃、1 分から 30 分まで時間を変えながら加熱を行い、光学顕微鏡、ラマン分光法、SEM、AFM を用いて評価した。AFM、および SEM 観察より、試料を加熱後、接合界面に沿って酸化銅が線状に観察された (図 1b)。図 1c に示すラマンスペクトルから、酸化銅は Cu₂O であると同定できた。また、24°と大きな角度で結晶粒が接合した場合に比べ、0°に近い低角度で接合した場合には、接合界面における Cu₂O の密度が低く、かつ Cu₂O 粒径が小さいことが明らかとなった (図 1b)。さらに、結晶粒の接合角度が小さいときは 200℃で 30 分加熱しても酸化銅が観察されない接合界面も存在した。これらの結果から、グラフェン結晶粒の接合界面には多数の構造が存在し、接合角度が小さいと構造安定性が高い傾向にあると考えられる。今後は、結晶粒間のシームレスな接合にはどういった成長条件が必要かを明らかにしていきたいと考えている。

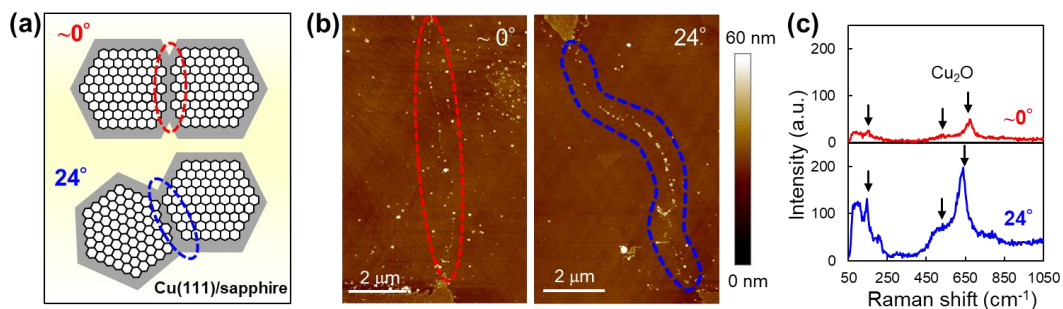


Figure 1. (a) Schematics of merged graphene grains connected with different angles. (b) AFM images of the interfaces between two merging graphene grains after 1 minute oxidation on the Cu. (c) Raman spectra of Cu₂O nanoparticles measured with 473 nm laser excitation after 30 minutes oxidation. The Raman intensity was weaker at the low angle interface.

【参考文献】 [1] Y. Hao *et al.*, *Science*, **342**, 720 (2013). [2] D. Dong *et al.*, *ACS Nano*, **10**, 11196 (2016). [3] H. Ago *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2**, 319 (2012). [4] V. L. Nguyen *et al.*, *Adv. Mater.*, **27**, 2015 (2015). [5] X. Xu *et al.*, *Sci. Bull.*, **62**, 1074 (2017). [6] H. Ago *et al.*, *Appl. Phys. Express*, **6**, 75101 (2013).