

エピタキシャル成長アシストによる酸化グラフェンの高結晶化

Epitaxial growth-assisted high crystallization of graphene oxide

○(M1) 神田 哲志^{1*}, 鶴飼 智文², 黒須 俊治², 花尻 達郎^{1,2}, 前川 透², 仁科 勇太³, 根岸 良太^{1,2}

東洋大院理工¹, 東洋大 バイオ・ナノエレクトロニクス研究センター², 岡山大学³

○S. Kanda¹, T. Ukai², S. Kurosu², T. Hanajiri^{1,2}, T. Maekawa^{1,2}, Y. Nishina³, R. Negishi^{1,2}

Toyo Univ.¹, Bio-nanoelectronics research center², Okayama Univ³

* E-mail: s36C02400048@toyo.jp

【背景】 安価に大量合成が可能な酸化グラフェン(GO)は、スーパーキャパシターや化学センサーなど様々な応用が期待されている。GO は、酸化処理過程で生成される欠陥構造や酸素含有基を持つため、電氣的に絶縁体となる。電子デバイスへの応用において、エタノール雰囲気での高温還元することにより、効率的な酸素含有基の脱離に加えて、GO 内に残存する欠陥構造を修復し、高結晶性の還元型酸化グラフェン(rGO)薄膜を形成することが可能である[1]。高温での還元処理はエタノールの熱分解を促進し、炭素前駆体を生成する。それらは、GO の欠陥構造の修復効果のみならず GO 表面に堆積し、炭素凝集体を形成する。こうした構造体の生成はrGOの高結晶化過程において大きな影響を及ぼすと考えられる。本研究は、GO の還元過程において高温環境下での炭素供給が、ホモエピタキシャル成長を促進し、rGO 薄膜の結晶性が飛躍的に向上することを見出したので報告する。

【実験内容】 オゾンクリーニング処理後、3-aminopropyltrimethoxysilane (APTMS) 処理した熔融石英基板を酸化グラフェン水分散液へ浸漬することで GO 薄膜を作製した。マスフローコントローラーで流量調整したエタノールおよび、キャリアガスである Ar を流し、赤外線加熱炉により還元処理を行った。その後、rGO 薄膜の結晶性および膜厚を顕微ラマン分光測定 (LabRAM・HORIBA)、表面形状を原子間力顕微鏡 (AFM/Jupiter・Oxford Instruments) により評価した。

【結果と考察】 図 1(a)に、全圧 1.33kPa、エタノール分圧 1.33Pa における様々な還元温度での典型的なラマンスペクトルを示す。1300°C以上の温度領域で D、G ピークの強度比(I_D/I_G)の急激な低下が確認できる。図 1(b)は、図 1(a)に示すラマンスペクトルの I_D/I_G 比より算出された結晶粒サイズ L_a [2]の変化についてアレニウスプロットを行った。赤線は 1400~1300°C、橙線は 1300~1200°Cの還元温度での近似直線を示している。それぞれの活性化エネルギー E_a は 289.34kJ/mol、19.12kJ/mol であった。図 2 にそれぞれの活性化エネルギーの温度領域における AFM 像を示す。還元温度 1400°Cでは六角形の積層構造がみられるが、1300°Cでは輪郭の定まらない凹凸しか見られないため、図 1(b)の赤線領域は基底の rGO 上に形成したアイランドによるものと考えられる。ここから、エタノール雰囲気による高温還元で 2 通りの高結晶化過程が存在することがわかる。橙破線における高結晶化過程はエタノールによる GO の欠陥構造修復プロセスに起因し[1]、赤線の高結晶化過程は欠陥構造修復より一桁高い活性化エネルギーであり、rGO 上で臨界核形成に必要となる活性化エネルギーであると考えられる。また、これらの結果から基底の rGO よりも、その上に形成したアイランドの方が高結晶であることが示唆される。

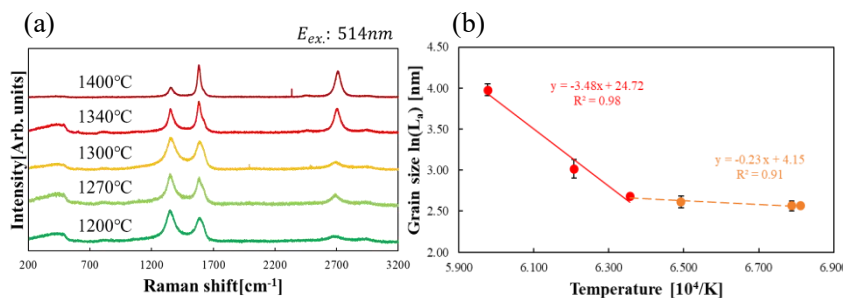


Fig. 1 (a) Raman spectra of rGO thin films annealed in ethanol atmosphere at various reduction temperatures and (b) Arrhenius plot of grain size at each annealing temperature.

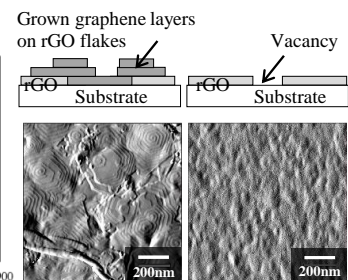


Fig. 2 AFM amplitude images of rGO annealed at 1400°C (left) and 1300°C (right) with ethanol partial pressure of 1.33 Pa.

謝辞 本研究の一部は科研費(22K04865)および井上円了研究助成金、BN 研究センターの援助を受けて実施しました。

[1] R. Negishi et al., *Sci. Rep.*, **6**, 28936 (2016). [2] L. G. Cançado et al., *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 163106 (2006).