

# 5a-P15-2 化学的薄片剥離により生成した グラフェンおよび酸化グラフェン 薄膜の電子分光測定

埼玉大院理工<sup>1</sup>, 東大院新領域<sup>2</sup>

石川 良<sup>1</sup>, 吉田雅史<sup>1</sup>, 斉木幸一朗<sup>2</sup>, 上野啓司<sup>1</sup>

E-mail: s08mc104@mail.saitama-u.ac.jp

## 研究背景

グラファイトの単層シートであるグラフェン  
→ その電子構造に由来する特異な物性探索<sup>[1~3]</sup> が注目を  
集めている  
→ 高い電荷移動度を利用した機能材料への応用

→ これらの研究を進めるためには、グラフェン薄膜を簡便かつ  
さまざまな種類の基板上に形成できることが望まれる

我々は粘着テープによる剥離ではなく、化学的処理によって  
グラフェン薄膜を簡便に得る手法の開発を進めている<sup>[4]</sup>

[1] K.S.Novoselov et al., Science 306 (2004) 666.  
[2] K.S.Novoselov et al., Nature 438 (2005) 197.  
[3] S.Morozov et al., PRL 100 (2008) 016602.  
[4] 吉田 他, 2008年春季第55回応用物理学関係連合講演会, 27a-P1-39.

## 研究目的

さまざまな電子分光法により、化学的処理によって形成した  
グラフェン及び酸化グラフェン薄膜の組成・電子状態を調べる

- オージェ電子分光(AES) 薄膜の組成  
「 $sp^2$  or  $sp^3$ 」の評価
- 電子エネルギー損失分光 (EELS) バンドギャップの有無  
 $\pi$ プラズモン励起  
自由電子励起
- 紫外光電子分光(UPS) 価電子帯構造  
「半金属or半導体」の評価

## 試料作製

(a) HOPG(Panasonic社製)  
大気中で劈開し、速やかに真空装置を導入

**酸化グラフェン水溶液**  
グラファイト粉末の酸化(modified Hummers法)および  
水中での超音波印加によって得た(濃度 0.2 mg / ml)

(b) 酸化グラフェン薄膜  
銅板に酸化グラフェン水溶液をキャスト(約 0.3 ml)

(c) 加熱還元グラフェン薄膜  
UV/O<sub>3</sub>処理した石英基板を酸化グラフェン水溶液に浸漬・  
引き上げて成膜後、真空下、1100、3時間加熱

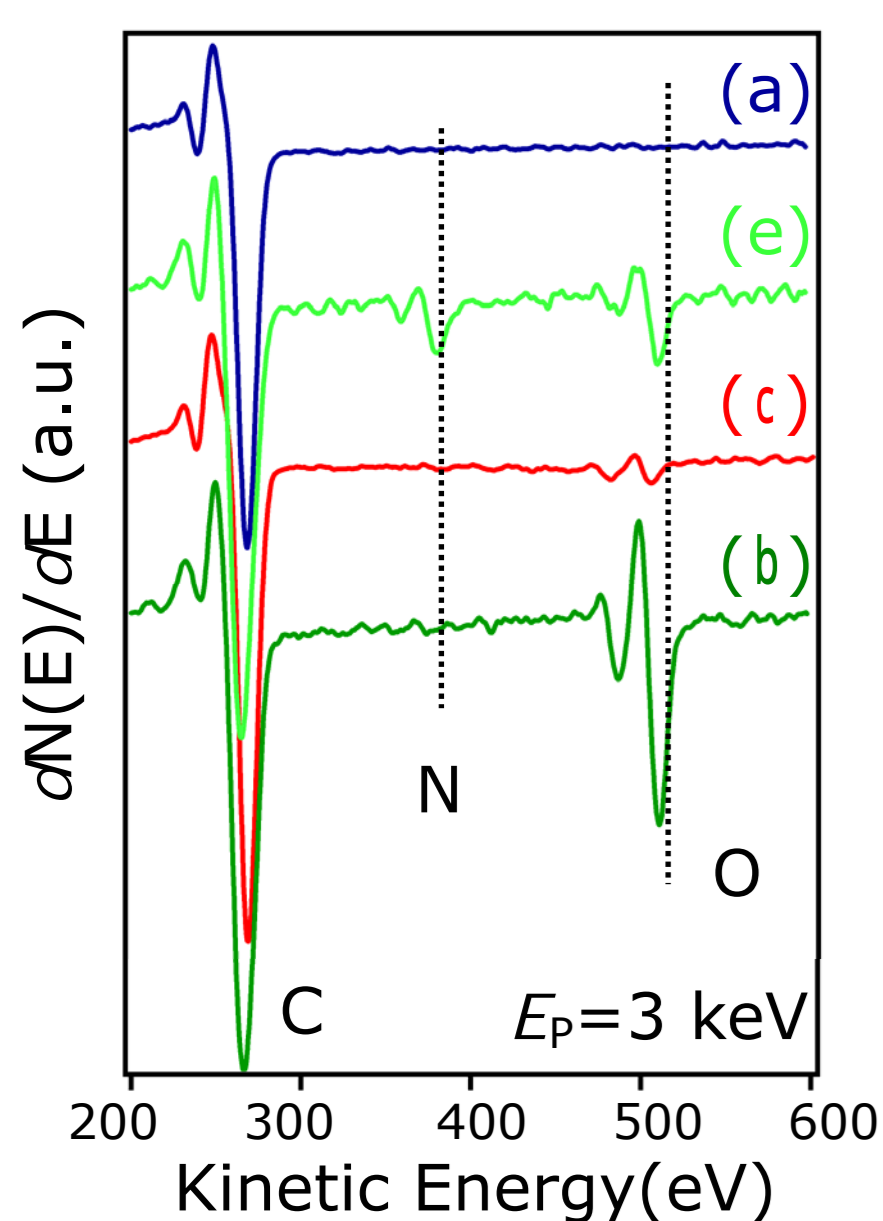
(d) ヒドラジン還元グラフェン薄膜  
(c)をヒドラジン-水和水蒸気へ曝露(90、15分)

(e) ヒドラジン+加熱還元グラフェン  
(d)を真空下、200、2時間加熱

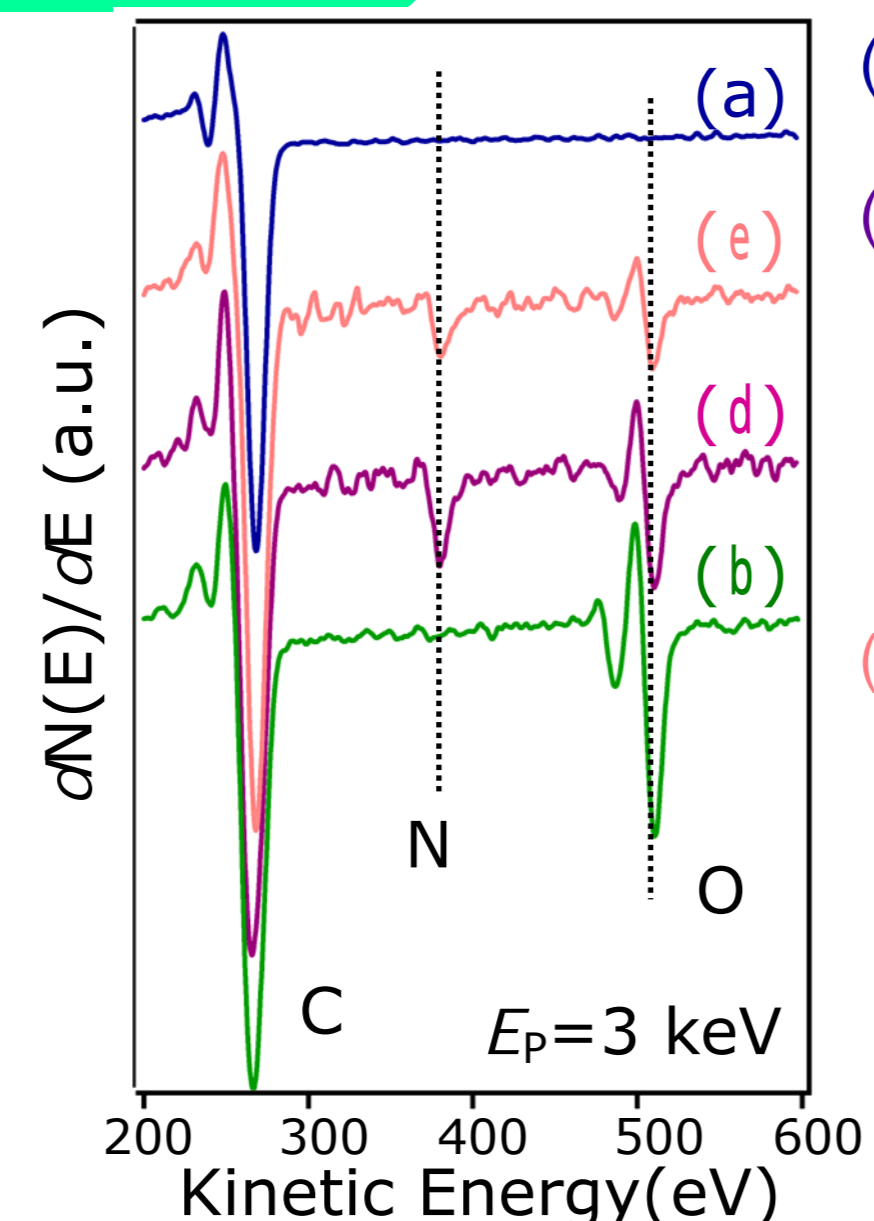
(f) DMF中剥離グラフェン膜  
グラファイト粉末をジメチルホルムアミド(DMF)に懸濁さ  
せ、超音波を加えて単層剥離後、遠心分離し上澄み液を  
抽出  
加熱した銅板にキャスト

酸化グラフェン合成、薄膜形成の詳細 吉田 他 “化学的薄片剥離により形成した酸化グラフェン / グラフェン薄膜の加熱による抵抗変化” 5a-P15-4

## AES測定結果

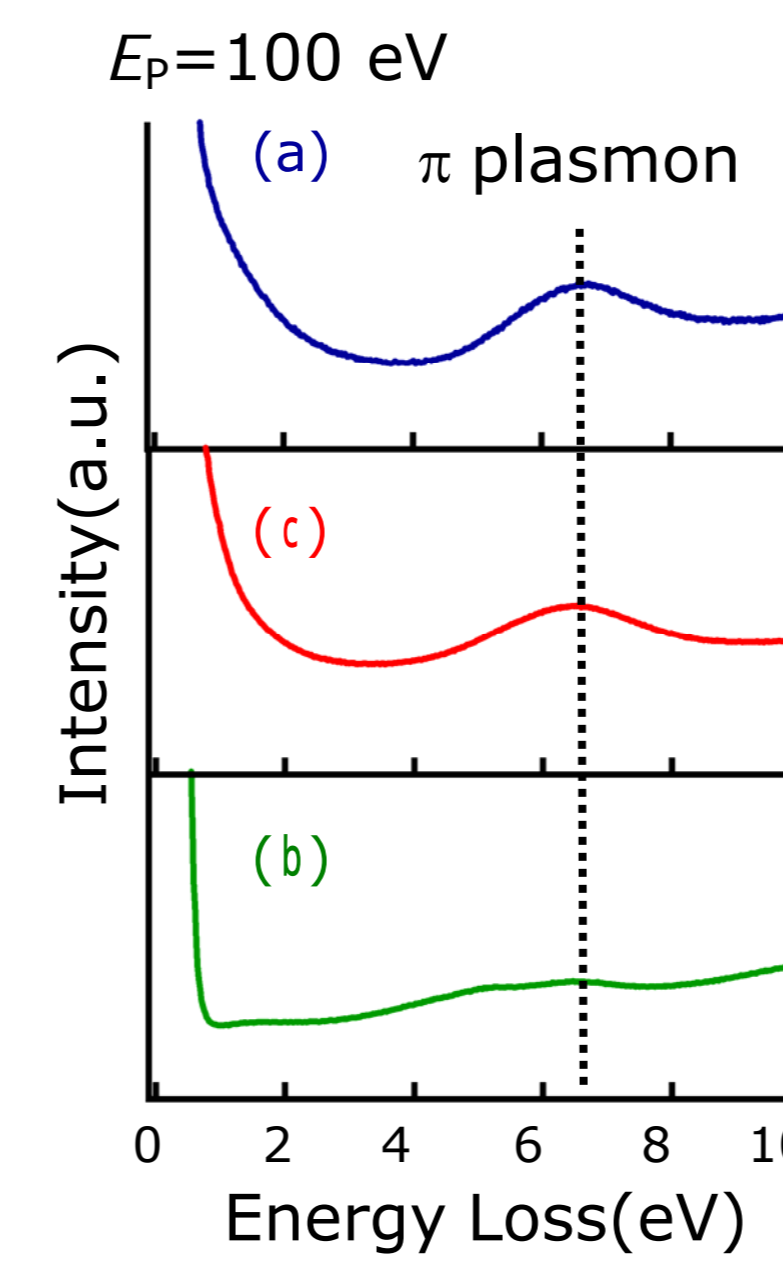


- (a) HOPG
- (b) 酸化グラフェン
- (c) 加熱還元グラフェン薄膜  
酸素の大幅な減少
- (e) DMF中剥離グラフェン薄膜  
窒素、酸素が残留  
大気中加熱で窒素は消失  
溶媒のDMF(沸点 153 )  
が残留しやすい?

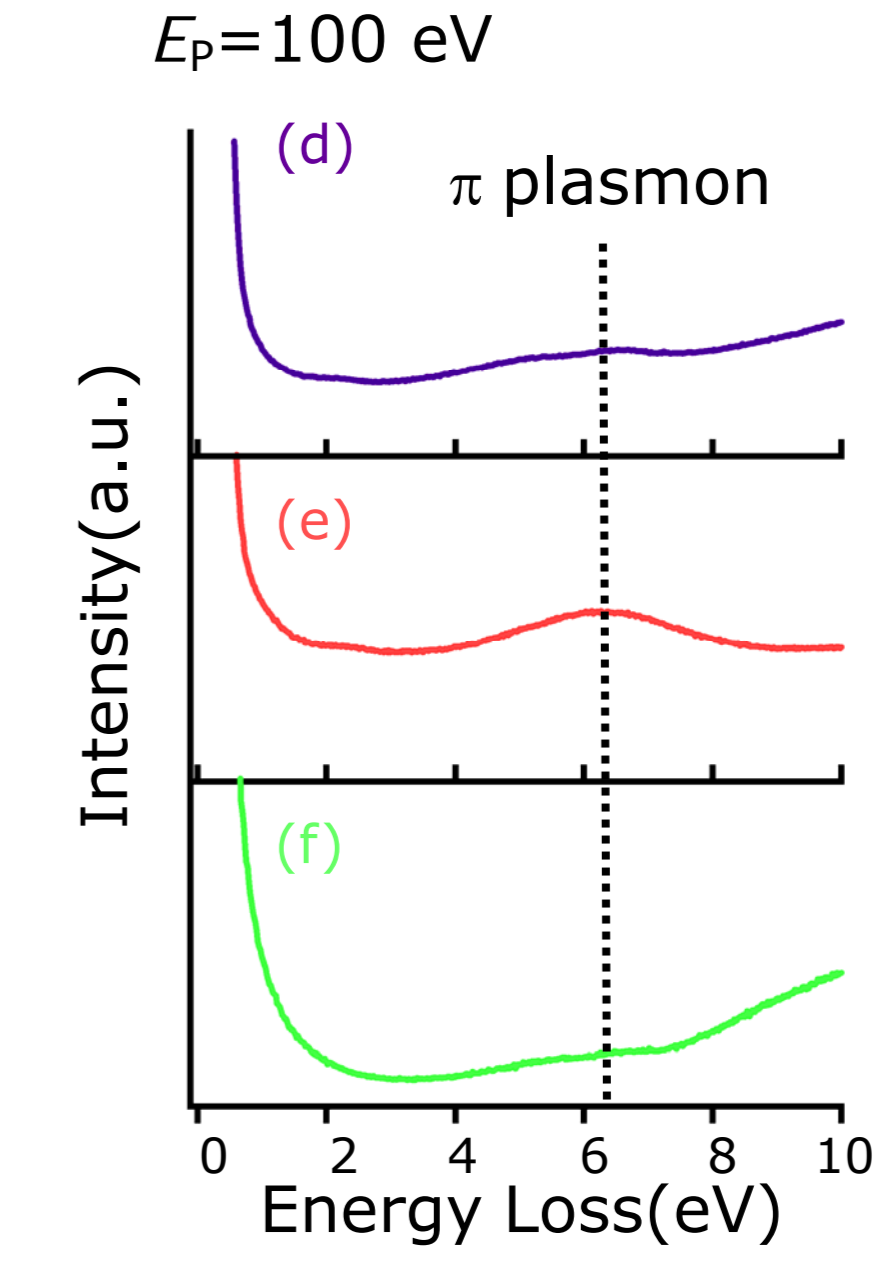


- (a) HOPG
- (d) ヒドラジン還元グラフェン薄膜  
(b) 酸化グラフェンに比べ  
酸素強度が弱くなり窒素が見られる  
↓ 真空加熱(200、2h)
- (e) ヒドラジン+加熱還元グラフェン  
加熱しても窒素は残存  
酸化グラフェンのヒドロキシル基  
などがヒドラジンにより窒素を含む  
官能基に変換

## EELS測定結果

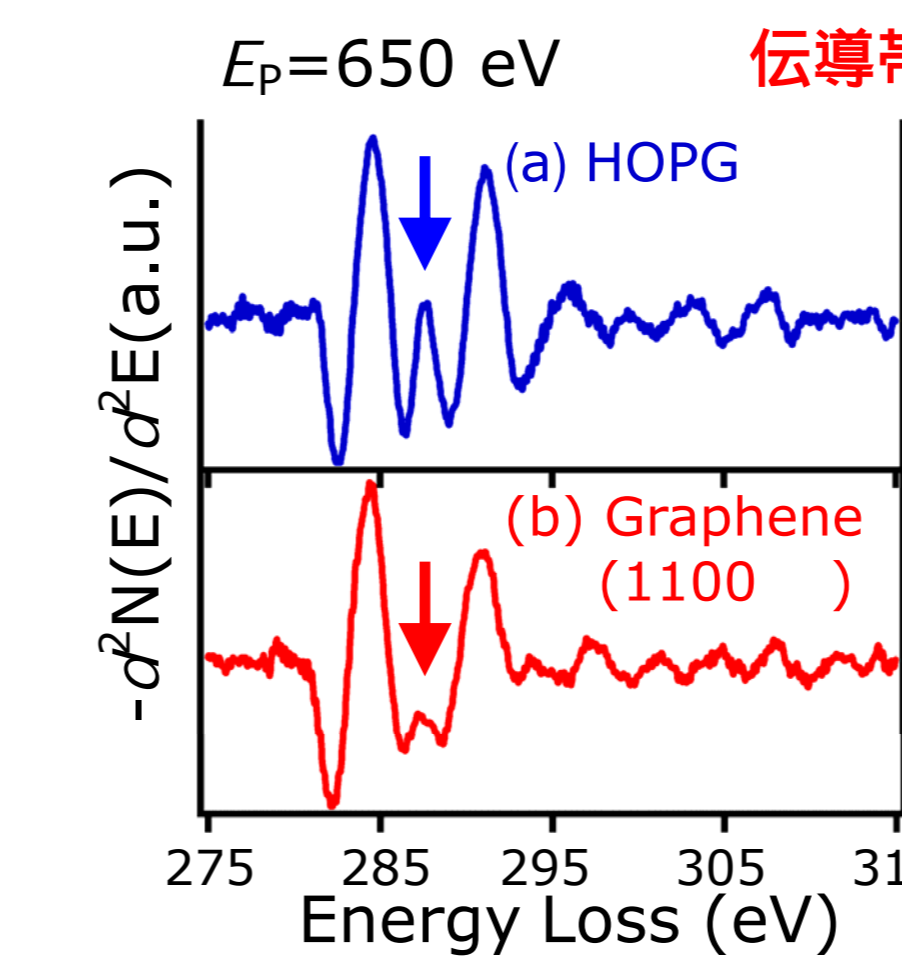


- (b) 酸化グラフェン薄膜  
明確なバンドギャップが存在  
 $\pi$ プラズモンピークが不明瞭  
 $\pi$ 共役電子系の破壊
  - (c) 加熱還元グラフェン薄膜  
弾性散乱ピークの裾が広がる  
バンドギャップの消失  
 $\pi$ プラズモンピークの強度が増加
- ↓  
加熱還元グラフェン薄膜では  
HOPGに近い状態まで  
 $\pi$ 共役電子系が回復

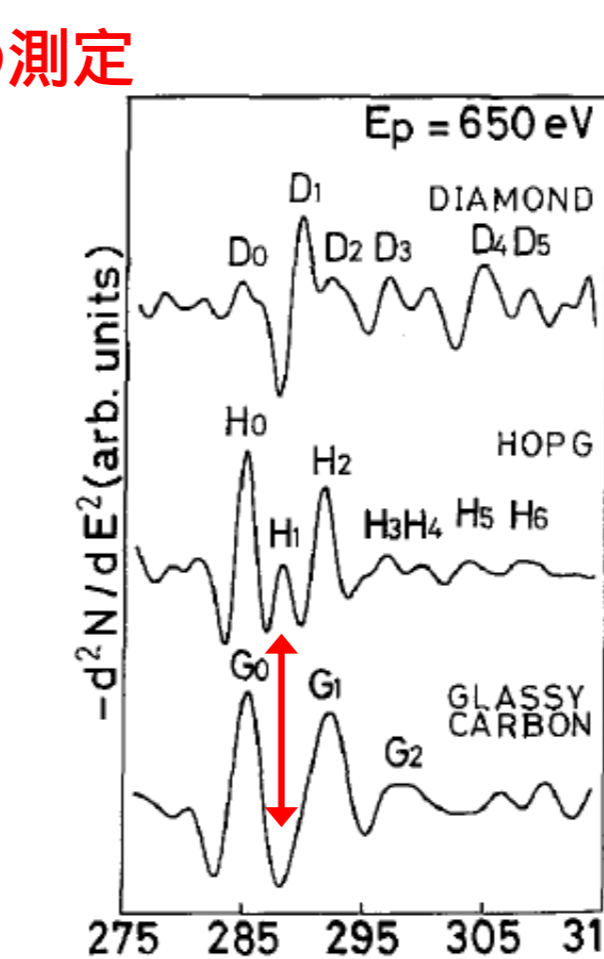


- (d) ヒドラジン還元グラフェン膜  
 $\pi$ プラズモンピークは弱い  
弾性散乱ピークの裾が広がる  
自由キャリアの生成
- (e) ヒドラジン+加熱還元グラフェン  
(d)と比べ $\pi$ プラズモンピークの強度  
が増加  
 $\pi$ 共役電子系の回復
- (f) DMF中剥離グラフェン膜  
プライマリーピークの裾は広がって  
いるが、 $\pi$ プラズモンピークが不明瞭  
配向が乱れた薄膜

## C(1s)内殻励起EELS



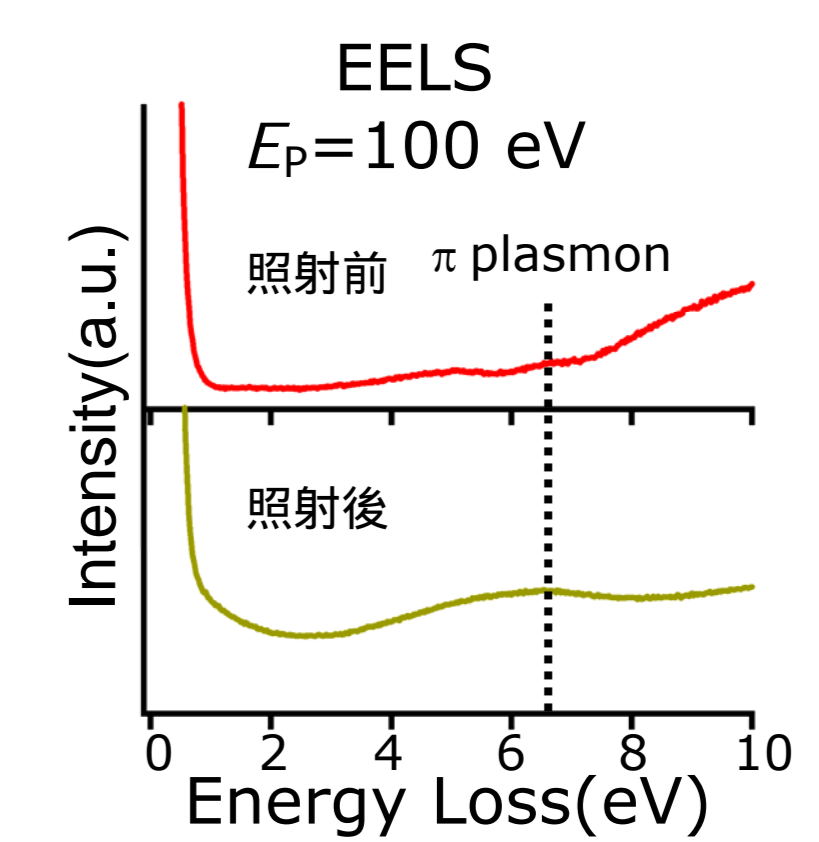
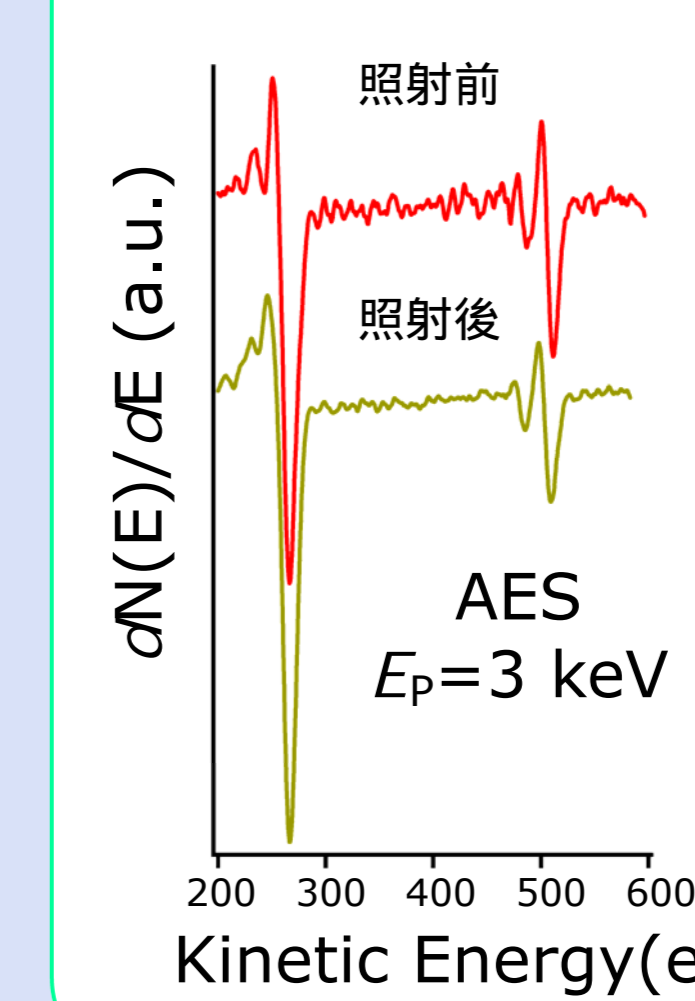
加熱還元グラフェン薄膜は  
HOPGに近いが配向性は劣っている



A. Koma and K. Miki  
Appl. Phys. A 34(1984) 35.

## 電子線照射効果

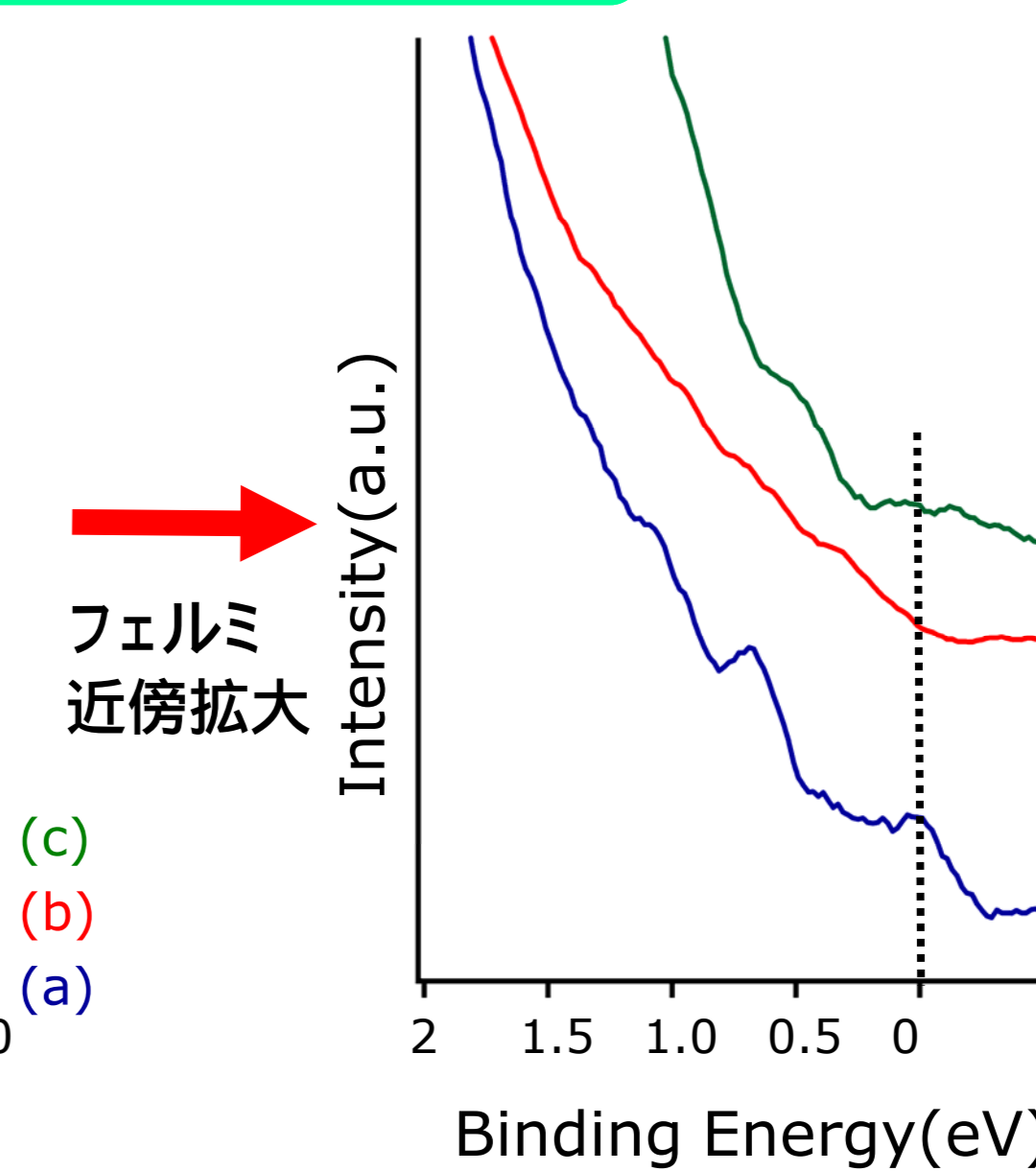
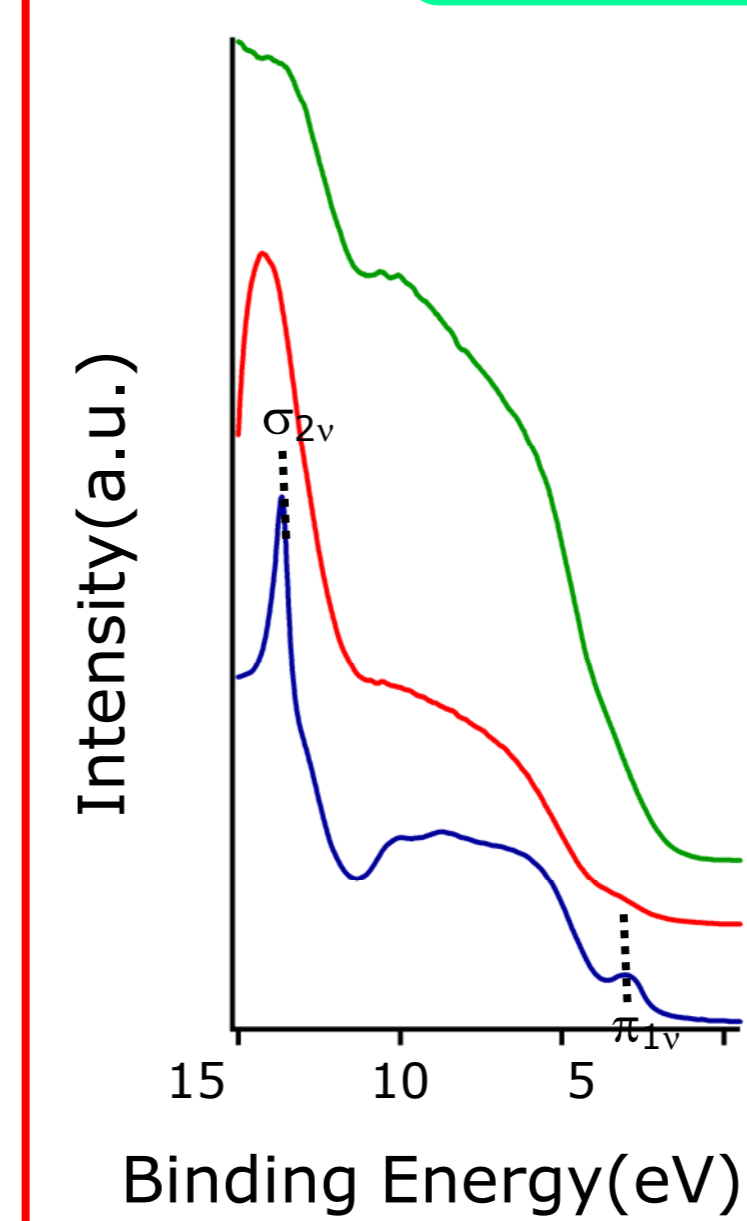
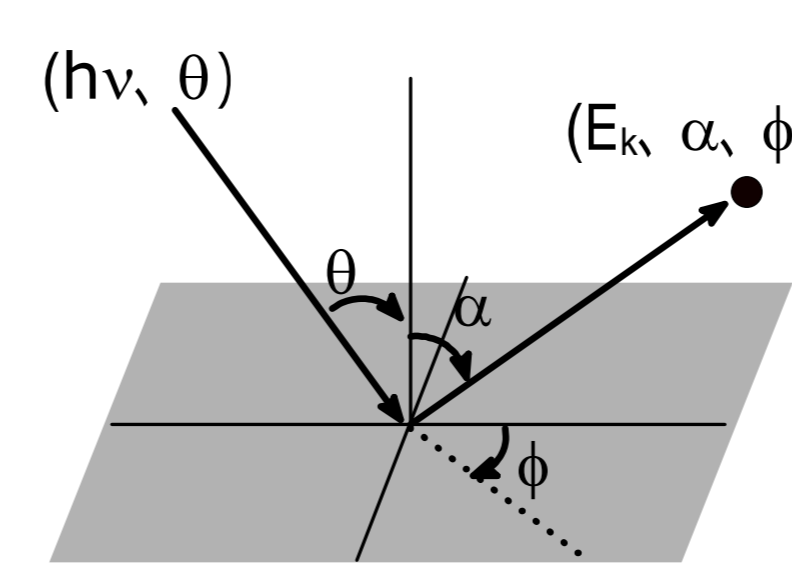
酸化グラフェン薄膜への電子線(5 KeV, 試料電流0.2  $\mu$ A, 90分)照射  
前後のAES, EELS



- AES  
電子線照射により  
酸素が減少
- EELS  
弾性散乱ピークの  
裾が広がる  
 $\pi$ プラズモンピーク  
強度が増加  
↓  
電子線照射で  
還元可能?

## UPS測定結果

測定条件  
紫外励起光: He 線(21.2 eV)  
測定時真空度:  $10^{-6}$  Pa  
アナライザー: ADES400  
 $\theta=45^\circ$   $\alpha=45^\circ$   
試料バイアス = -3 V



- (c) 酸化グラフェン薄膜  
フェルミ準位からのギャップが存在  
 $\pi_{1v}$ ,  $\sigma_{2v}$ いずれのピークも観測されず  
 $\pi$ 共役電子系の破壊
- (b) 加熱還元グラフェン薄膜  
フェルミ準位からギャップが消失  
しかし $\pi_{1v}$ ,  $\sigma_{2v}$ いずれのピークも不明瞭  
空気酸化、配向性が劣っている事  
が影響か?
- (a) HOPG

## 結果のまとめと今後の展望

### 結果のまとめ

- ・酸化グラフェン薄膜  
明瞭なバンドギャップが見られ、 $\pi$ 共役電子系が破壊  
電子線により酸素が減少し、 $\pi$ 共役電子系が部分的に回復  
電子線照射で還元可能?
- ・加熱還元グラフェン薄膜  
真空加熱(1100)により酸素が大幅に減少し、電子状態もHOPGに  
近い状態まで還元されているが、配向性はHOPGより劣る
- ・ヒドラジン還元グラフェン薄膜  
酸素強度が弱くなり、加熱しても窒素は残存  
ヒドロキシル基が窒素を含む官能基に変化、自由キャリアが生成  
さらに、比較的低温(200)での加熱により $\pi$ 共役電子系が回復

- ・DMF中剥離グラフェン膜  
窒素、酸素が残留 溶媒のDMFが残留しやすい  
 $\pi$ プラズモンピークが不明瞭 配向が乱れた薄膜

$\pi$ 電子共役系の回復と薄膜配向性 → 電気伝導度と対応

### 今後の展望

- ・超高真空下で酸化グラフェン、ヒドラジン還元グラフェン膜を加熱し、  
in-situでAES, EELS, UPS測定  
加熱による電気伝導性の変化との関連を追求
- ・電子線照射による酸化グラフェン還元の探求
- ・高分解能EELS, X線光電子分光法による評価