

# 欠陥修復した酸化グラフェンから 優れた電気特性をもつバンド伝導の観察に成功 ～高結晶性グラフェン薄膜のスケラブル製造への道筋を開拓～

## 【研究成果のポイント】

- ◆ 高密度に欠陥構造<sup>※1</sup>を有する酸化グラフェン<sup>※2</sup>を構造修復することにより、優れたバンド伝導<sup>※3</sup>をもつ、高結晶性のグラフェン薄膜の形成に成功
- ◆ これまで、酸化グラフェンは多くの欠陥構造を有するため、トランジスタ性能の指標となるキャリア移動度<sup>※4</sup>は非常に遅かったが、エタノール高温加熱還元処理<sup>※5</sup>により向上した
- ◆ 今後、高結晶性グラフェン薄膜のスケラブル<sup>※6</sup>製造技術への応用に期待

## ❖ 概要

大阪大学大学院工学研究科の根岸良太助教、小林慶裕教授、北陸先端科学技術大学院大学の赤堀誠志准教授、名古屋大学大学院工学研究科の伊藤孝寛准教授、あいちシンクロtron光センター渡辺義夫リエゾン副所長らの研究グループは、還元過程において微量の炭素源ガス(エタノール)を添加した高温(1100°C以上)加熱還元処理により欠陥構造の修復を促進させることで飛躍的に酸化グラフェンの結晶性を向上させ、還元処理をした酸化グラフェン薄膜においてグラフェン本来の電気伝導特性を反映したバンド伝導の観察に初めて成功しました。(図1)

このバンド伝導の発現により、還元処理をした酸化グラフェン薄膜としては現状最高レベルのキャリア移動度(～210cm<sup>2</sup>/Vs)を達成しました。

本成果によって、酸化グラフェンは、還元処理によりグラフェン薄膜の生成が可能のため、グラフェンを利用した電子デバイスやセンサーなど様々な応用が期待されています。

本研究成果は、日本時間 7月1日(金) 午後6時に英国の科学オープンアクセス誌「Scientific Reports (Nature Publishing Group)」に公開されます。

## 本研究の酸化グラフェン還元法のアプローチと従来法との比較

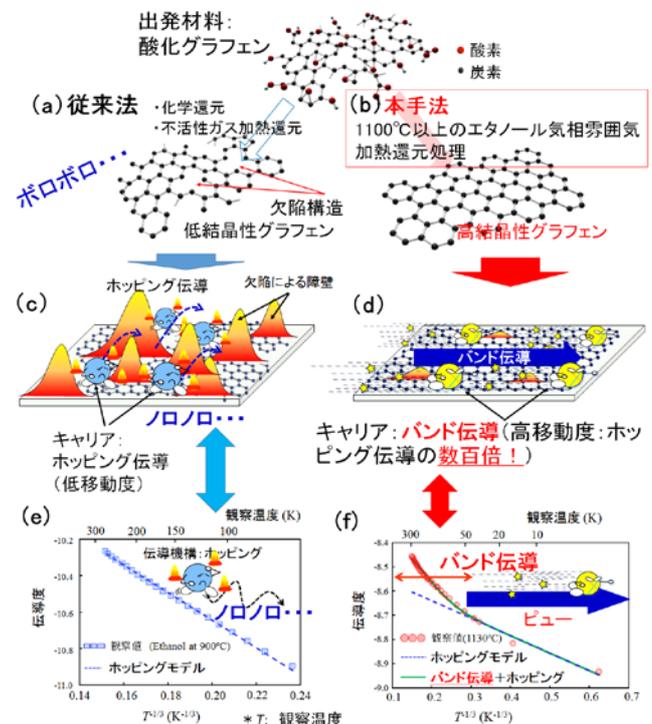


図1 酸化グラフェンの還元法に対する(a)従来法と(b)本手法との比較。(c)低結晶性と(d)高結晶性グラフェンにおける電子・ホールの流れの様子の違い。処理温度の異なるエタノール還元処理後の酸化グラフェン薄膜の伝導度における観察温度依存性(e)900°C、(f)1130°C。伝導機構モデルに基づく伝導度の温度依存性解析から、1130°Cの高温エタノール加熱還元処理した酸化グラフェン薄膜では観察温度が室温～40Kの範囲においてバンド伝導が観察されている((f)のグラフ)。

## ❖ 研究の背景

グラフェンは炭素原子が蜂の巣状（ハニカム状）に結合したシート状の物質であり、優れた電気伝導特性や機械的強度（鋼鉄よりも壊れにくく、柔軟性に富む）、化学的安定性、大きな表面積など多くの魅力的な物性を有するため、その合成法や電子デバイスへの応用に関する研究が世界中で活発に進められています。

その発見者であるガイム、ノボセロフはその重要性から 2010 年にノーベル賞を受賞しています。大量合成可能な酸化グラフェンは、還元処理によりグラフェンを形成させることが可能なため、グラフェンの合成における出発材料として、世界中で大変注目されています。

しかしながら、酸化グラフェンは非常に多くの欠陥構造を有するため、還元処理後に得られるグラフェン薄膜のキャリア移動度（トランジスタ性能の指標となり、物質を伝搬する電子・ホール）の速さ：速いほどトランジスタ性能が良い）はせいぜい数  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  に留まっていた。

現在、最も結晶性の高いグラフェンの合成方法は、HOPG（高配向性のグラファイト）からスコッチテープで一枚ずつ剥離して基板へ転写する方法です。しかしながら、この方法では得られるグラフェン片のサイズは数  $\mu\text{m}$  程度と小さい上に、小さなフレークを幾重にも重ねてデバイスとして利用可能な薄膜にしなければなりません。これは至難の作業です（図 2(a)）。

一方、酸化グラフェンは親水性のため水によく分散させることができるので、その水溶液を基板上に滴下して水分を飛ばし還元するだけで、容易に厚さ 1-3 層分の薄いグラフェン薄膜を形成させることが可能となります（図 2(b)）。そのため、グラフェンを大量に合成する原料として、酸化グラフェンの合成法や還元法が世界中で研究されています。

酸化グラフェンからグラフェンを生成するためには還元処理が必須となりますが、一般的な化学還元や真空・不活性ガス（アルゴンなどカーボンと化学反応を起こさないガス）中での加熱還元処理では、酸化過程で形成した欠陥構造が還元後も多く残るため、これまで薄膜のキャリア伝導機構は電子が局在したホッピング伝導<sup>\*7</sup>を示すことが知られていました。このことは、グラフェンの優れた物性を反映したバンド伝導機構ではなく、従来の還元法で生成される酸化グラフェンの構造は細かく破れた和紙を寄せ集めたような状態であり、グラフェンとはまったく異なった物性を示す結晶性の低い材料に留まっていることを意味しています。

図 1(c),(d)の伝導機構に対する模式図で示すように、薄膜内に欠陥構造が多い場合（図 1(c)）、欠陥構造がキャリア（電子・ホール）の流れに対して大きな壁となります。キャリアは熱エネルギーの助けを借りてこの障壁を乗り越えるようにホッピング伝導します。これは、キャリアにとって大きなエネルギーを必要とし、著しい移動度の低下を引き起こします。一方で、欠陥構造の領域が減少すると障壁の高さが低下し（図 1(d)）、キャリアの流れはスムーズになり、グラフェンの結晶性を反映したバンド伝導を示すことが期待されます。

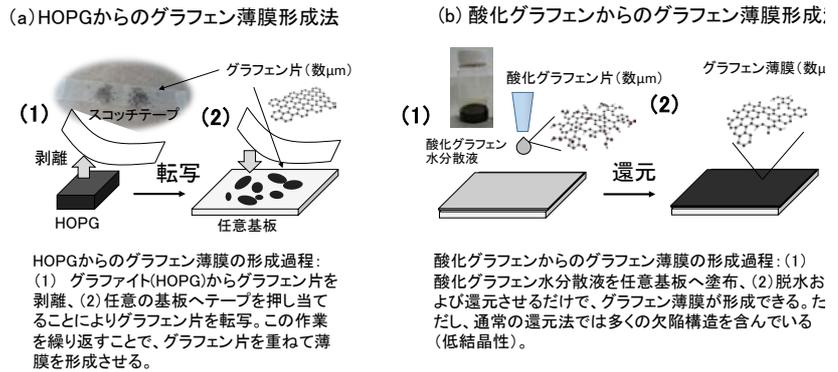


図2 高配向性グラファイト(HOPG)と酸化グラフェンからのグラフェン薄膜形成方法の比較

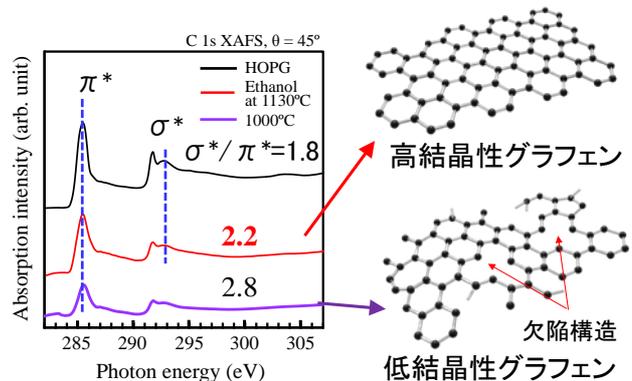


図 3 処理温度の異なるエタノール還元処理後の酸化グラフェン薄膜およびグラファイト(HOPG)からの X 線吸収微細構造スペクトル。1130°Cの高温エタノール還元処理では非占有準位である  $\pi^*$  と  $\sigma^*$  のピーク強度比が 900°C処理よりも完全結晶であるグラファイトで観察された強度比に近い値を示しており、酸化グラフェンの高結晶化に伴いバンド（電子）構造が理想的なグラフェンに近づいていることが分かる。

## ❖ 研究の内容

本研究グループは、1-3層(厚さ:~1nm)からなる極めて薄い酸化グラフェン薄膜をデバイス基板上へ塗布し、エタノール添加ガス雰囲気中で1100°C以上の高温加熱還元処理を行うことにより(図1(b))、高移動度の薄膜形成に成功しました。還元処理をしたグラフェン薄膜における電気伝導度の温度特性解析から、バンド伝導が観察されました。低結晶性を示す低温(900°C)でのエタノール還元処理では、電子の流れ(図1(e)のグラフ:Y軸)は観察温度Tの-1/3乗(X軸)に対して線形に変化しており、この振る舞いはホッピング伝導モデルで説明することができます。一方、高結晶性を示すグラフェン薄膜が生成される高温条件(1130°C)では、観察温度が室温から40Kの範囲で伝導度(図1(f)のグラフ:Y軸)がTの-1/3乗に対して非線形的変化を示し、バンド伝導モデルで説明することができます。これは、カーボン原材料となるエタノールガスの添加により、酸化過程で生成した欠陥構造の修復が効率的に促進し、グラフェンの結晶性が飛躍的に向上していることを意味しています。実際、バンド伝導の発現を裏付けるデータとして、X線吸収微細構造スペクトル<sup>※8</sup>を実施して電子構造<sup>※9</sup>の視点からもこの物性を実証しました(図3)。さらに、マイクロ領域の構造解析法である透過型電子顕微鏡<sup>※10</sup>観察からも、結晶性の向上を明らかにしました(図4)。

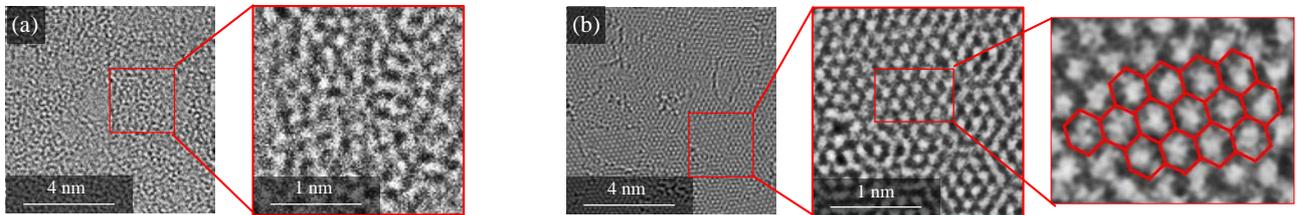


図4 処理温度の異なるエタノール加熱還元処理後の酸化グラフェン薄膜の透過型電子顕微鏡像(a)900°C、(b)1100°C。処理温度1100°Cでは炭素原子の蜂の巣構造を反映した輝点が周期的に配列しており、結晶性が飛躍的に向上していることが分かる。

## ❖ 本研究成果が社会に与える影響(本研究成果の意義)

酸化グラフェンは、還元処理によりグラフェン薄膜の生成が可能のため、グラフェンを利用した電子デバイスやセンサーなど様々な応用が期待されています。本研究の成果は、グラフェンの優れた物性を活用したスケーラブルな材料開発の進展において重要なマイルストーンとなります。

## ❖ 特記事項

本研究成果は、日本時間 7月1日(金) 午後6時に英国の科学オープンアクセス誌「Scientific Reports (Nature Publishing Group)」に公開されます。

タイトル: “Band-like transport in highly crystalline graphene films from defective graphene oxides”

著者名: R. Negishi, M. Akabori, T. Ito, Y. Watanabe and Y. Kobayashi

なお本研究は、JSPS 科研費 PJ16K13639, 26610085, JST 育成研究 A-STEP No. AS242Z02806J, AS242Z03214M, 大阪大学フォトンクス先端融合研究センター、「低炭素研究ネットワーク」京都大学ナノテクノロジーハブ拠点、北陸先端科学技術大学院大学ナノテクノロジープラットフォーム事業の一環として行われ、京都大学 大学院理学研究科 倉田博基教授、大阪工業大学教育センター 山田省二教授、大阪大学大学院理学研究科 高城大輔助教、あいちSRセンター 仲武昌史氏、北陸先端科学技術大学院大学 村上達也氏の協力を得て行われました。

## ❖ 用語説明

## ※1 欠陥構造

グラフェンは炭素原子が蜂の巣状(ハニカム状)に結合したシート状の物質であり、欠陥構造とはこのハニカム状の構造の変形や、カーボンそのものが欠損した穴、カーボンがそれ以外の元素(酸素など)と結合した状態等を指す。

## ※2 酸化グラフェン

酸化処理によりグラファイトから化学的に剥離させた厚さ 1 原子層分のシート状の材料。水や有機溶媒に溶け、液体として取り扱うことができるため、任意基板へ塗布するだけでグラフェン薄膜を容易に大面積で作成することができる。しかし、酸化処理により多くの欠陥構造や酸素含有基を含むため、その伝導特性は高配向性グラファイト(HOPG)から得られるグラフェンと比較して著しく低い。このことが酸化グラフェン材料のデバイス応用に向けて大きなボトルネックとなっている。

## ※3 バンド伝導

キャリアが周期的電子構造を持つ固体結晶内を波として伝搬する伝導機構。

## ※4 キャリア移動度

固体物質内におけるキャリア(電子・ホール)の動きやすさを表わし、トランジスタ性能の基本的な指標となる。

## ※5 還元処理

グラファイトの酸化処理により合成された酸化グラフェンは多くの酸素含有基を含むため絶縁性を示す。電子デバイスへの応用には、これら酸素含有基を取り除くための還元処理が必須となる。

## ※6 スケーラブル

製造プロセスやネットワークシステムなどにおいて現時点では小規模なものであるが、リソースの追加により大規模なものへ拡張できる能力。

## ※7 ホッピング伝導

キャリアが固体結晶内の欠陥構造などに起因した局在電子準位を熱エネルギーの助けを借りて移動する伝導機構。

## ※8 X線吸収微細構造スペクトル

X線を物質に照射するとX線の吸収に伴い観察対象となる原子の電子が放出し、周辺に位置する原子によって散乱・干渉が起きる。このようなX線の吸収から原子の化学状態や電子構造を調べることができる。

## ※9 電子構造

固体内の原子・分子の配置に起因した電子の状態。周期的な結晶構造を持つ物質では、物質中の電子のエネルギーと運動量の関係が物質間の相互作用のためにエネルギー状態が帯状に広がったバンド構造を持つ。

## ※10 透過型電子顕微鏡

観察の対象となる物質に電子を照射し、それを透過してきた電子を観察する顕微鏡。原子スケールで固体結晶の構造解析が可能。