

令和 2 年 6 月 8 日現在

機関番号：11101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06769

研究課題名(和文)酸化グラフェン界面還元過程の顕微観察下制御による新奇原子層物性の探索

研究課題名(英文) Exploring novel properties of atomic layers via controlled interface-reduction of graphene oxide under microscopic observations

研究代表者

藤川 安仁 (Fujikawa, Yasunori)

弘前大学・理工学研究科・教授

研究者番号：70312642

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：酸化グラフェンの白金表面上における還元過程の検討から、炭素の供給を行わなかった試料においては還元反応が完全に進行しない事が判明したのに対し、炭素の供給を行った試料においては、平坦な還元酸化グラフェンが形成している事を示す像が得られ、酸化グラフェンの完全なグラフェン化のためには過剰な炭素の供給が重要であることが示された。また、並行して白金上に形成したグラフェン膜の詳細な観察を行った結果、金属表面上におけるグラフェンの形成により外部の空準位電子状態の寿命が大幅に増大する可能性を強く示唆する結果を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

酸化グラフェンの金属表面上における還元制御において炭素の供給が重要である事が示され、金属表面上に積層関係を自由に制御しながら高品質グラフェンを形成するための基礎技術が確立された。また、金属表面上のグラフェンが外部の空準位を安定化させる可能性が示された事については、金属半導体界面へのグラフェン挿入による界面での伝導体電子の安定化にも繋がる重要な結果であると考えている。

研究成果の概要(英文)：Reduction of graphene oxide has been examined on platinum surfaces. While the reduction is not completed when it is performed without excess carbon, a flat graphene layer is produced by the reduction under excess carbon supply. It has been shown that the supply of excess carbon is crucial for successful reduction of graphene oxide. In the meantime, it was found that the graphene formed on metallic surfaces would stabilize the vacuum level states in the vicinity of the surface.

研究分野：表面科学

キーワード：グラフェン 走査トンネル顕微鏡 光電子顕微鏡

## 1. 研究開始当初の背景

世界的な経済発展や東日本大震災による発電リソースの枯渇に伴って顕著となってきたエネルギー問題、および電子デバイスの高度集積化・小型化において問題となる素子の放熱の問題を解決するため、電子デバイスの低消費電力化に向けた努力が続けられている。これまでの電子デバイスの発展過程においては、ムーアの法則に従ったシリコン素子の小型化が多くの問題を解決して来たが、素子サイズに対して原子の大きさが無視出来ないレベルに達するに及んで、ついにその努力の限界を迎えており、格子ひずみの導入による移動度の向上などで当面の問題を解決しつつ、次世代素子の開発に向けた新材料の導入が待たれている所である。中でも  $sp^2$  混成の炭素原子シートであるグラフェンは、フェルミレベルに有効質量をもたないディラックコーン状の電子状態を持ち、コーンの傾きで決まるフェルミ速度を保ってキャリアが運動するため高い移動度(室温で  $200,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ )を持つ事から、透明電極としての応用を越えて素子のチャンネル材料としても注目されている。ここで問題となるのが、従来型の FET 素子として純粋なグラフェンをチャンネル材料としたときの off 電流の問題であり、これを欠陥の導入により制御する事が試みられているものの、このような試みは必然的にディラックコーンの破壊によるグラフェンの従来型半導体への退化を引き起こし、低消費電力化における最重要パラメータである移動度の悪化を招く事が課題となっている。その様な観点から、グラフェンの化学的状態・原子構造の高度制御と、グラフェン特有の電子構造を生かした新しい電気伝導の制御法の開拓が求められている。

上記の様な観点から、研究代表者は東京大学大学院新領域創成科学研究科の斉木教授のグループと H25 年度より共同研究を行い、酸化グラフェンの還元・酸化サイクルによってグラフェンに周期的なひずみ構造を導入するための基礎研究を開始している。グラフェンに対して 3 軸方向にひずみを導入すると擬磁場が誘起されてランダウ準位と同様の量子化が起こる事が Geim のグループにより示されており(Guinea et al., Nature Physics 6, 30 (2010).), 誘起される擬磁場の大きさはリアリスティックなひずみ(15%程度)に対して 10 T にも及ぶ事が指摘されている。この効果は各種基板上に貼り付けられたグラフェンに生じたバブル状の構造に対して走査トンネルスペクトル(STS)を測定することにより既にも実測されており(Levy et al., Science 329, 544 (2010) etc.), 擬ランダウ準位の間隔は擬磁場換算で 300 T 相当になりうる事が報告されている。これらの報告は、ひずみ構造を超格子状などの形で制御してグラフェンに対して作成する事により、常温無磁場で形成されたエッジ状態における量子輸送をゲートによる占有率の制御によりスイッチング出来るという可能性を示しており、上記の問題点を解決する新しい手法として注目される。新学術領域「原子層科学」公募研究(H26-27)において実施した共同研究においては、各種表面上に塗布した酸化グラフェンを制御された環境下で還元処理する事により、還元により生成したグラフェンと基板との間の格子不整合がもたらすモアレパターンによって誘起される 3 回対称変調構造において発現する物性探索を目指し、基板表面上における酸化グラフェンの化学状態制御による局所構造・電子状態変化の観察を四探針走査トンネル顕微鏡(FPSTM)と光電子顕微鏡(PEEM)複合装置を駆使することにより推進した。まずは Pt(111)表面上における酸化グラフェンの加熱還元反応過程を PEEM および STM により詳細に解析し、図 1 に示すように Pt(111)表面に展開された酸化グラフェンの還元が、低温(170 K)における余剰炭素の引き抜きと基板表面上に対する拡散、基板に接触した 1 原子層のみが選択的に還元されることによる、グラフェンの電子状態の回復、界面還元が起こらない多層酸化グラフェン部の分解(図 1d)の順に進む事を明らかとした(2016 年 3 月開催の日本表面科学会東北・北海道支部講演会の招待講演、日本物理学会、応用物理学会の一般講演などとして発表済)。酸化グラフェンの還元が界面限定で起こる事は、多層酸化グラフェンの分解が起こる前の試料の STM 観察において、単層領域と多層領域でグラフェン層を酸化している側鎖の密度が全く異なって観察される事からも明らかとなっている。また、これまで行われてきた金属表面上における加熱還元反応だけでなく、任意の表面上における酸化グラフェンの制御された還元を達成するため、シリコン表面上に展開した酸化グラフェンに対して、比較的低温で除去する事が可能な銀を蒸着・加熱除去することによる界面還元の試みを行っており、特定の銀薄膜作成条件下において酸化グラフェン領域の還元を示唆する PEEM 像輝度の変化が観察される事も見出している。

## 2. 研究の目的

上記の研究成果により、酸化グラフェン・金属界面での選択的な還元過程に関する詳細な情報が得られ、特に未還元の多層酸化グラフェンを分解することにより、初期の酸化グラフェンの厚みに関係なく単層の酸化グラフェンを得ることが可能であることが示されたことは、単層グラフェンの物性を追求していく上で非常に重要であると考えている。その反面、詳細な構造解析の結果、低温の加熱過程において引きぬかれた官能基や、分解された多層酸化グラフェン由来の余剰炭素の処理の必要性、および還元されたグラフェンにおける欠陥密度の低下など、物性の発現を考える上で解決しなければならない問題が多く発見されている。また、予備的な研究の結果から、光励起された酸化グラフェンが示す青色発光について、加熱処理などによるマイルドな還元処理では目立った減衰を示さない事が判明しており、酸化グラフェンの還元を高いレベルで制御して電気伝導性と発光特性の両立を図ることにより、還元酸化グラフェン自体の物性の応用

に関しても新しい展開を切り開く事が可能であると考えられる。

以上の観点から、本申請研究では、FPSTM-PEEM 装置を用いた原子・ナノスケール観察・局所物性測定により酸化グラフェンの界面選択還元過程を精密に制御することにより、基板表面との相互作用が制御された酸化グラフェン由来の高品質単層グラフェンの作成および酸化グラフェンの還元度制御による新奇物性探索の両面から研究を推進することとした。

### 3. 研究の方法

酸化グラフェンの顕微観察による還元過程精密制御に加えて、FPSTM 装置にミクロナスケールの顕微観察・探針位置制御機能を加えて試料の局所的な電気伝導測定や局所発光観察を行うことを可能とするため、初年度に高分解能光学顕微鏡の整備を行った。その上で、酸化グラフェンの金属基板表面を用いた還元、および酸化グラフェン上に蒸着された金属薄膜の加熱除去の両面から、界面還元過程の制御を PEEM および STM 観察下で進めた。得られた試料は FPSTM における電気伝導測定、STS による局所電子状態測定、PEEM による局所仕事関数評価などにより評価した。

### 4. 研究成果

酸化グラフェンの Pt(111) 表面上における熱還元過程の詳細な PEEM 観察を行った。その結果、清浄表面に対して酸化グラフェンを直接展開した表面(図 1 a-c)においては、仕事関数が大きい暗く観察される酸化グラフェンの領域からの光電子放出が見られないまま 940 °C で分解に至ってしまうのに対し、酸化グラフェンの展開前に C<sub>60</sub> 分子を 0.36 ML 蒸着した試料(図 1 d-f)においては、870 °C で酸化グラフェン領域の一部に光電子放出量の増大が見られた後、970 °C の加熱で酸化グラフェン部においては多層酸化グラフェンの分解、その周囲ではエピタキシャルグラフェンの分解が起こり、酸化グラフェンの領域のみ還元された単層グラフェンが残るといった結果が得られた。さらに加熱の過程において試料を一旦冷却し STM 観察をした結果(図 2), C<sub>60</sub> による炭素の供給を行わなかった試料においては、酸化グラフェンの分解温度である 940 °C のアニール後の観察で白金が露出している領域と酸化性の官能基の除去が進まないまま中途半端に還元された酸化グラフェンが混在している構造が観察され(図 2 a), 炭素供給が不足する条件下では還元が完全に進行しないという PEEM 観察の結果を裏付ける結果が得られた。また、C<sub>60</sub> 供給を行った試料においては、870 °C において平坦な還元酸化グラフェン(rGO)が形成している事を示す像が得られ(図 2 b), 炭素供給により酸化グラフェンの完全なグラフェン化が進行していることが示されている。

また、金属表面上に形成したグラフェンの特性を走査トンネルスペクトルによって調べる試みを行い、特に金属表面上におけるグラフェンの形成により外部の空準位電子状態の寿命が大幅に増大する可能性を強く示唆する実験結果(図 3)を得た事が特筆される。図 3 においてピークとして現れている空準位は、金属的な表面に対して電子が接近した際に生成する鏡像電荷によるポテンシャルと、走査トンネル顕微鏡の探針に印可されている電圧によるポテンシャルの双方による電子の閉じ込め効果に由来するものであり(Binnig *et al.*, Phys. Rev. Lett. **55**, 991 (1985).), 2 光子光電子分光による研究が進んでいる純粋な鏡像ポテンシャル準位に対するシュタルク効果として捉えることも出来る。走査トンネル顕微鏡による分光は、マクロスコピックに均一な試料を作成する事が難しいグラフェン/金属界面の研究において高い空

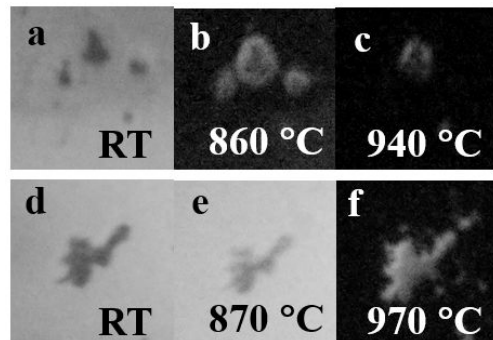


図 1 (a-c)Pt(111) 及び (d-f)C<sub>60</sub>/Pt(111)表面上に展開された酸化グラフェンの常温 (RT) 及び加熱中の PEEM 像。(100 μm × 100 μm)

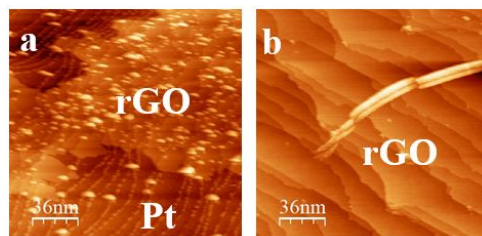


図 2 (a)図 4 c 及び (b)図 4 e の加熱後冷却した試料について、酸化グラフェン部を STM 観察した結果。

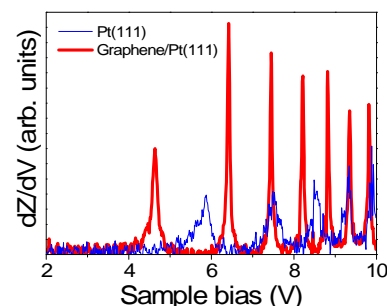


図 3 Pt(111) 上及びグラフェン/Pt(111)上での走査トンネル顕微鏡による dZ/dV スペクトル (70 K)。グラフェン上では第 2 ピーク以降で各種金属表面や他のグラフェン表面で報告されている 20 meV 以上の半値幅に比べて非常に狭い 6-7 meV の半値幅となっている。

間分解能を持つ点で2光子光電子分光に対して勝るが、結果の理解については探針に印可するバイアス電圧によって生じるポテンシャルも含めた解析が必要となる。現在、図3に示された実験結果などについて、鏡像ポテンシャルに探針のポテンシャルを加味した条件で波動関数の計算(図4)を行い、準位の寿命を決定する要因について詳細な検討を開始したところであり、研究の進展により金属電極構造と半導体デバイス構造との間にグラフェンを挿入することにより界面での伝導帯電子の安定化を期待することが出来るのではないかと考えている。

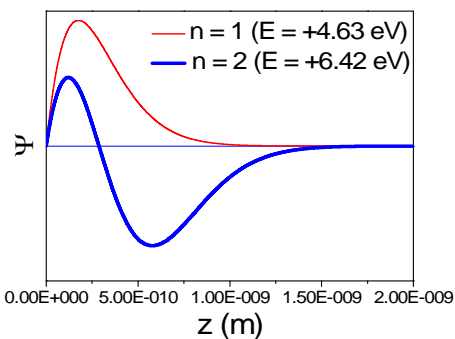


図4 図3のグラフェン/Pt(111)上スペクトルの第1,第2ピークに関する波動関数の計算結果。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Xing-Jun Wang, Daniele Scopece, Jun-Zhong Wang, Yasunori Fujikawa, Chun-Lai Huang, Toshio Sakurai, Gang Chen	4. 巻 463
2. 論文標題 Arsenic-induced faceted lateral nanoprisms array on Si (1 0 3) surface	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Appl. Surf. Sci.	6. 最初と最後の頁 713-720
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 藤川 安仁, 本間 啓輔, 日端 羽衣音, 小幡 誠司, 斉木 幸一朗
2. 発表標題 酸化グラフェンの再グラフェン化における炭素添加効果
3. 学会等名 応用物理学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤川 安仁, 本間 啓輔, 日端 羽衣音, 小幡 誠司, 斉木 幸一朗
2. 発表標題 酸化グラフェン還元過程の顕微観察下制御
3. 学会等名 日本表面科学会東北北海道支部 2019年度講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 渡邊慶太郎, 小幡誠司, 斉木幸一朗, 藤川安仁
2. 発表標題 金属表面上における酸化グラフェンの熱安定性
3. 学会等名 日本物理学会2017年秋季大会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----