

化学的剥離形成法を用いた単層および2層グラフェンの作製と評価

重本 千尋

本研究ではグラフェン及び2層グラフェンの作製を行った。酸化還元による化学的手法を用い、超音波を印加する方法、印加しない方法の2通りにて実験を行った。

溶液作製後、SiO₂/Si基板に成膜し、ヒドラジン還元によって還元した。印加しない方法では、ヒドラジン還元後、CVDにより還元を行った。

また、AFMによりある程度の範囲を走査測定をしてから、ラマンピークを測定した。結果として、印加した方法では結果2Dピークがブロードだったものの単層グラフェンの文献値通りの厚さ、Dピーク、Gピーク、強度比の変化等の結果は得られたが、印加しない方法ではグラフェンが得られなかった。

キーワード：グラフェン、2層グラフェン

1. はじめに

現在発見されている超伝導物質では超伝導転移温度 T_c が最高でも 160K であるので、実際に利用するには超伝導物質を冷却する設備などによる非常に大きいコストが問題となっている。そこで我々は、人類の夢である、室温超伝導 ($T_c > \text{室温}$) 物質の開発を行うことを目標とした。BCS 理論によると、 T_c は

$$T_c = \Theta_D \exp[-1/\lambda]$$

(但し、 $\lambda = N(0)V$) (1)

で与えられる。ここで $N(0)$ はフェルミ面での状態密度、 V は電子 - 格子間の相互作用の大きさ、 Θ_D はデバイ温度を示している。この式より、臨界温度 T_c がデバイ温度に依存することからわかる。デバイ温度は結合が強く、軽い物質ほど高い。例えば、ダイヤモンドにボロンをドーピングした超伝導、炭素の六員環がハニカム構造となった単層のシートが層状に積層されたグラファイトに金属原子と挿入(インタカレート)した、グラファイト超伝導の T_c の理論値は共に 2000K である。しかし、実測値としてはその 1/200 以下である 11.5K 程度しか報告されていない^[1]。これはグラファイトに金属原子をインタカレートする際も同様で、多くの層が積層されている間に金属原子をインタカレートした事で、炭素原子が不均一な層や金属原

子が上手くインタカレートされない層が発生し、インタカレートされた層との間に歪みが発生する。例えばインタカレートされた層で T_c が上昇したとしても、その歪みの部分が原因となって T_c の低下に繋がっていると考えられている。

そこで我々は”2層グラフェン”に注目した。グラフェンはグラファイトが単層のシートになったものである。これが2層となった物に金属原子をインタカレートする事で、インタカレートの際の歪みや格子の乱れが抑制され、 T_c の上昇を見込める。まず前段階として単層及び2層のグラフェンを定量的に作製する方法を確立する。これまで我々は劈開法を用いたテープ剥離により単層及び2層グラフェンの作製を行ってきた。しかしこの手法は再現性がとりにくく、大量の多層の中から単層を探すのが困難であった。

そこで *Modified Hummers* 法^[2]と呼ばれる手法を用い、酸化還元による化学的剥離形成法を用いグラフェン、2層グラフェンの作製を行う。この手法は、酸化によりグラファイトの層間に酸素含有基が付加され、酸素含有基に親和性のある水分子が浸透する事により、層間が拡がり単層に剥離されやすくなる。グラファイトを酸化させた後、溶液に溶解させ超音波印加や

遠心分離を行うことで積層された層が剥離される。結果均一に積層した単層又は2層で比較的大面積なグラフェンが得られる。しかし、酸化のプロセスにおいて、酸素含有基が導入される事により π 電子共役系が広範囲に破壊され導電性を失う為、導電性を取り戻すために還元を行い酸素含有基を除去する。

2.実験方法

基板は膜厚 90nm の SiO_2/Si 基板を用いた。基板はアセトン (3min, 15min) エタノール (3min) で超音波洗浄を行った。分散溶液作製は超音波を印加する方法、印加しない方法、2つの方法を用いて行った。

2.1 実験方法 1 (超音波印加)

2.1.1 グラファイトの酸化

グラファイト(焼結グラファイト 99.999%)をピンセットで削り、グラファイト粉末 0.05g を用意する。グラファイト粉末を濃硫酸 (H_2SO_4) に入れ、氷浴させながら攪拌。過マンガン酸カリウム (KMnO_4) をゆっくりと加え攪拌し、 35°C で 30min 反応。その後純水をゆっくり加え、 98° で 15min 反応。純水と過酸化水素水 (H_2O_2) (30%) を加え反応停止とする。分量条件を以下の表 1 に示す。

表 1.分量条件

薬品名	製造会社	純度	分量
H_2SO_4	東京化成	97.0%	2.3ml
KMnO_4	東京化成	99.5%	300mg
H_2O_2	東京化成	35.0%	0.9ml
H_2O	-	-	4.6ml, 14ml
$\text{H}_2\text{N}-\text{N}-\text{H}_2\text{H}_2\text{O}$	東京化成	98.0%	3ml

2.1.2 濾別

反応物を孔径 25nm のメンブレンフィルターにて濾別。濾別した反応物を 5% の塩酸 (HCl) 及び純水で十分に洗浄し、乾燥させて酸化グラファイトを得る。

2.1.3 分散水溶液の作製

乾燥させた酸化グラファイト粉末 0.2mg/ml の濃度で純水に溶解。超音波洗浄機を用いて、超音波を 60min 印加する。その後、遠心分離機で溶液を 30min 遠心分離を行い、上澄み液を得て酸化グラフェン分散水溶液とする。

2.1.4 酸化グラフェン薄膜の形成

10mm^2 の SiO_2/Si 基板をアセトン 3min アセトン 15min エタノール 3min の順で超音波洗浄した。その後、窒素ガスブローで基板表面に付着したエタノールの乾燥を行った。その後基板に UV オゾン処理を施し、作製した酸化グラフェン水溶液 $200\mu\text{l}$ を滴下し 8h 自然乾燥を行う。

2.1.5 酸化グラフェン薄膜の還元

シャーレに酸化グラフェン薄膜を積層させた SiO_2/Si 基板と、ヒドラジン-水和物 ($\text{H}_2\text{NNH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) を染み込ませた濾紙を置き、蓋をしてホットプレートで 90°C で 15min 加熱。 SiO_2/Si 基板上のグラフェン薄膜を得る。

2.2 実験方法 2 (超音波印加なし)

2.2.1 グラファイトの酸化

グラファイトロッド (99.9994%) をピンセットで削り、グラファイト粉末を 1 g 用意する。グラファイト粉末を硝酸ナトリウム (NaNO_3) と濃硫酸の混合液に入れ、氷浴、攪拌しながら過マンガン酸カリウムをゆっくり加え、2h 攪拌。そのまま緩やかに攪拌しながら 5日間放置する。分量条件を以下の表 2 に示す。

表 2 .分量条件

薬品名	製造会社	純度	分量
H_2SO_4	東京化成	97.0%	34.5ml
KMnO_4	東京化成	99.5%	4.5g
NaNO_3	東京化成	-	0.75g
H_2O_2	東京化成	35.0%	3ml
$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2\text{H}_2\text{O}$	東京化成	98.0%	3ml

2.2.2 遠心分離による分散

溶液を 5%硫酸にゆっくり加え、2h 攪拌。溶液を遠心分離 (1000rpm10min) し、上澄みを廃棄。遠心管に 3%硫酸と 0.5%過酸化水素水の 1:1 混合液を加え沈殿を再分散してから、遠心分離 (4000rpm 60min) し、上澄みを廃棄。この作業を 15 回繰り返す。その後、遠心管に加える溶液を純水とし、再分散、遠心分離 (4000rpm30min)、上澄みの廃棄を 2 回行う。さらに純水を加えて再分散させ、1 日放置後、沈殿を除去する。沈殿を除いた溶液を遠心分離 (4000rpm60min) し、上澄みを廃棄。この操作を 20 回繰り返す。最後に純水を加えて攪拌し、酸化グラフェン分散溶液を得る

2.2.3 酸化グラフェン薄膜の形成

5mm² の SiO₂/Si 基板をアセトン 3min アセトン 15min エタノール 3min の順で超音波洗浄した。その後、窒素ガスフローで基板表面に付着したエタノールの乾燥を行った。

その後基板に UV オゾン処理を施し、作製した酸化グラフェン水溶液 50 μl を滴下し自然乾燥を行う。

2.2.4 酸化グラフェン薄膜の還元

シャーレに酸化グラフェン薄膜を積層させた SiO₂/Si 基板と、ヒドラジン-水和物を染み込ませた濾紙を置き、蓋をしてホットプレートで 90°C で 15min 加熱。SiO₂/Si 基板上のグラフェン薄膜を得る。

また、ヒドラジン還元の後 CVD により Ar,H 下で 600°C で 6h 還元を行った。

また、今回 4000rpm で行った遠心分離は本来の文献では 7000rpm であるが、実験機器の仕様上、今回は 4000 で行った。

3 結果

3.1 グラフェン探索結果

実験方法 1

図 3.1(a)に基板上の光学顕微鏡像を、(b)に

AFM 像を、(c)に (b)の黄枠線の部分のラインプロファイルを示す。また、(b)の AFM 像の測定範囲を(a)の光学顕微鏡像内に赤枠線で示す。

図 3.1(a),(c)より、グラフェンの文献値通りの厚さ 0.98nm の物質を見つけた。この部分のラマンピークを図 3.2 に示す。図 3.2 より、D ピーク、G ピークは確認出来たが、2D ピークはブロードなピークとなって表れた。グラフェンの文献値である強度比の反転と、ピークの低エネルギー側へのシフトは起きている。

3.2 2層グラフェン探索結果

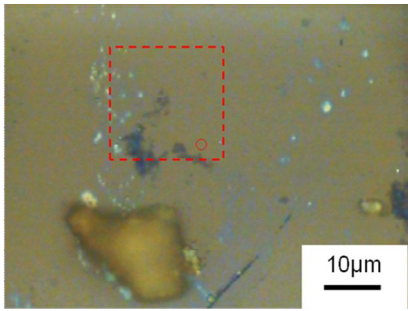
図 3.3(a)に基板上の光学顕微鏡像を、(b)に AFM 像を、(c)に(b)の黄枠線の部分のラインプロファイルを示す。また、(b)の AFM 像の測定範囲を(a)の光学顕微鏡像内に赤枠線で示す。

図 3.3(b),(c)より、グラフェンの文献値通りの厚さ 1.82nm の物質を見つけた。この部分のラマンピークを図 3.4 に示す。

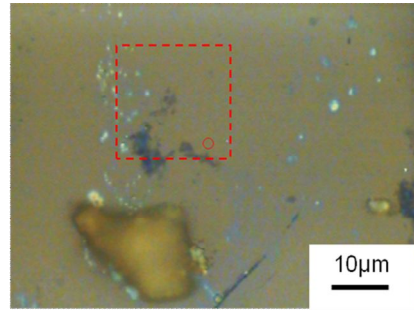
図 3.4 より、単層探索時と同じく 2D ピークはブロードなものとなった。また、ピークの低エネルギー側へのシフトが起きている。

実験方法 2

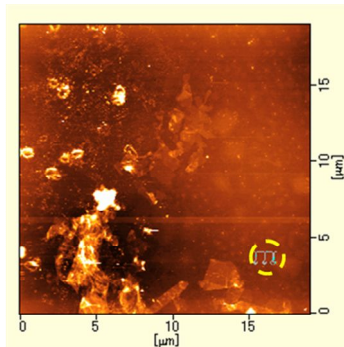
図 3.5(a)に光学顕微鏡像を、(b)に AFM 像を、(c)にラインプロファイルを示す。図 3.5 より、実験方法 1 の光学顕微鏡像と比べると存在しているグラファイトは小さくまた絶対量も少なかった。また、AFM 像、ラインプロファイルより実験方法 1 のように、グラフェんらしき厚さのものは発見する事は出来なかった。図 3.5 の黄色の破線部分のラマンピークとテープ剥離により作製したグラフェンのピークを図 3.6 に示す。2D ピークのシフトは見られないものの、D ピークの強度が非常に少なくなり、G ピークはしっかりとしたピークが現れた。



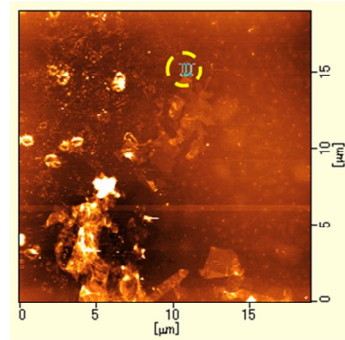
(a)光学顕微鏡像



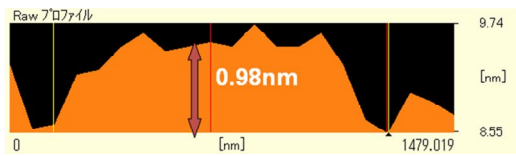
(a)光学顕微鏡像



(b)表面観察像

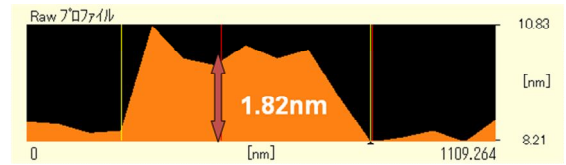


(b)表面観察像



(c)ラインプロファイル

図 3.1 単層グラフェン探索結果



(c)ラインプロファイル

図 3.3 2層グラフェン探索結果

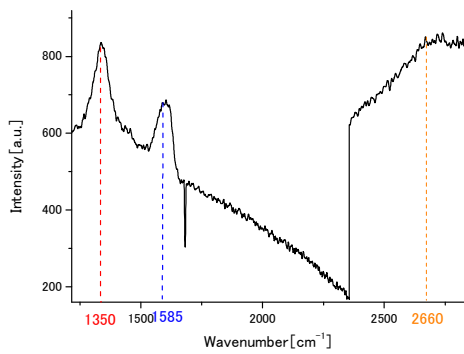


図 3.2 単層グラフェンの可能性のあるラマンピーク

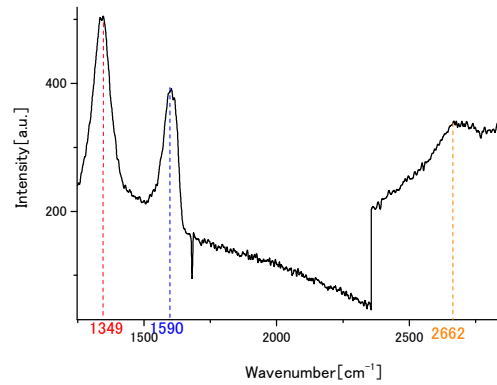
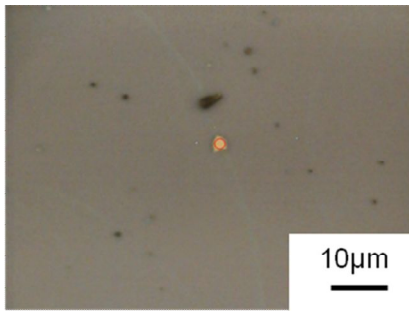
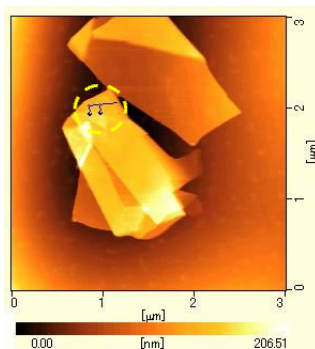


図 3.4 2層グラフェンと思われる部分のラマンピーク



(a) 光学顕微鏡像



(b) 表面観察像



(c) ラインプロファイル

図 3.5 方法 2 による結果

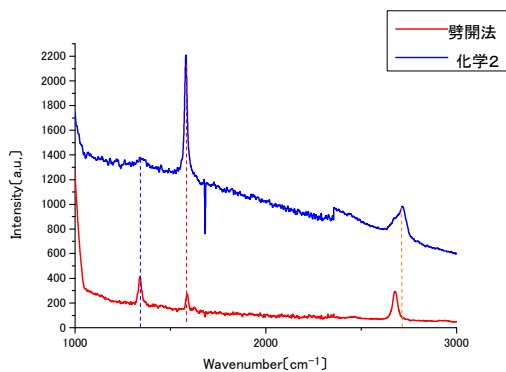


図 3.6 ラマンピーク

4. 考察

実験方法 1

図 3.2、図 3.4 より 2D ピークが非常にブロードなピークになっていたが、グラフェン、2 層グラフェンの文献値通りの厚さ 0.98nm、1.82nm と D ピーク、G ピークを観測する事が出来た。

AFM のラインプロファイル、ラマンピーク双方の測定結果より、厚さの文献値、強度比の反転、2D ピークのシフトがこの測定部分がグラフェンである事を示しているが、2D ピークがブロードな原因として、還元を行った後そのまま AFM とラマンを測定した為、まだ還元剤等の溶液がグラフェン上に残った、また還元しきれなかった部分が表面にあったのではないかと考える。

実験方法 2

図 3.6、3.7 に関して、グラフェンが存在しなかった理由として、溶液の作製時に遠心分離の回転数が足りなかった、用いたグラファイトロッドが今回の実験に使うのに適していなかった等の理由が考えられる。グラファイトロッドは実験方法 1 で用いた物とは違い、層がバラバラの方向に向かい合って存在している。削って粉にした際、細かくなった粒子がさらに薄片になる際に細かくなってしまわないかと考える。

劈開法で作製したグラフェンと比較すると 2D のシフト等が見られない事がわかることから、ある程度の厚さを持つことがわかるが、D ピーク強度が少ないことから、還元がしっかり行え、結晶性の良いものが得られたことがわかる。

5. 総論

グラファイト超伝導の T_c 低下抑制の為、2 層グラフェン超伝導モデルに着目し 2 層グラフェン層間に金属原子をインタカレートすることで室温超伝導に至ると考えた。このモデル

を実現するために、酸化還元を利用した化学的剥離形成法に着目し、文献値より結果が明らかになっているグラフェンの作製を目指した。まず各種酸化剤を用いてグラファイトを酸化させ、純水中に分散させた。分散水溶液を基板に成膜させて、還元を行うことで、基板上のグラフェン薄膜を得た。単層に近いグラファイトは光学顕微鏡では見えなかったことから、AFM である程度のグラファイトの周りを探索した後にグラフェンの文献値通りの値が得られた場所を改めてラマン分光器でピークを調べるのが効率的だと考え、これを行った。結果 2D ピークがブロードだったものの単層グラフェンの文献値通りの厚さ、D ピーク、G ピーク、強度比の変化等の結果は得られた。

また、超音波印加の代わりに遠心分離を多く行い、時間をかける事で薄片の細断を防ぐ手法も行った。より還元を進めるため Ar・H₂ 雰囲気下 600°C にて 6h 還元を行った。しかし、溶液にはほぼグラフェンは分散していない事が示された。還元の結果は D ピークの減少と 2D ピークに示された。

今後の方針として、実験方法 2 の溶液条件の改善と、CVD による真空還元等を行い、より大面積なグラフェン及び 2 層グラフェンの作製を検討する。

6. 参考文献

- [1]秋光, “パリティ”, MARUZEN, **05**(2008)6-12.
- [2] W.S Hummers, Jr. et al .. J. Am Chem , Soc , **80**(1958)1339.
- [3]S. Stankovich et al ., Nature**442**(2006)282
- [4]Konstantin.N.Kubin, Nano Letters **08**(2009)36-41
- [5]Fabrication of graphene by chemical exfoliation and its application to transparent electrodes : Kenji Ueno , Koich Suganuma, Masashi Yoshida