

欠陥導入グラフェンの化学構造と電子物性における水素吸着効果

小幡, 吉徳 / OBATA, Yoshinori

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編

(巻 / Volume)

60

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

2

(発行年 / Year)

2019-03-31

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00021988>

欠陥導入グラフェンの化学構造と電子物性における水素吸着効果

HYDROGEN ADSORPTION EFFECTS ON CHEMICAL STRUCTURE AND ELECTRONIC PROPERTIES OF DEFECT-INTRODUCED GRAPHENE

小幡吉徳

Yoshinori OBATA

指導教員 高井和之

法政大学大学院理工学研究科応用化学専攻修士課程

According to a theoretical calculation, hydrogenated atomic vacancies in graphene were predicted to have a low energy barrier and little adsorption heat for additional hydrogen molecules. In this study, defects were introduced into epitaxial graphene by ion beam irradiation, and their chemical structure was investigated using XPS, Raman spectroscopy, and Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA). Exposing defects-introduced graphene by ion-beam irradiation to hydrogen molecular gas and air results in hydrogen and oxygen-terminated defects, respectively. Evaluation of hydrogen amount of the surface by ERDA and temperature programmed desorption analysis suggests that the hydrogen diffusion into the plane of graphene with hydrogen terminated vacancies.

Key Words : graphene, ion beam, chemical structure of vacancy, hydrogen storage

1. 諸言

欠陥の導入は、グラフェンの電子物性を変調させる重要な戦略の1つであり、これまでに、欠陥サイトが示す局在スピンの伝導電子の相互作用による近藤効果が報告されている[1]。ここで、グラフェンに欠陥を導入する方法としては、低エネルギーの希ガスイオンビーム照射により単原子空孔を導入することがすでに知られている[2]。グラフェン中の欠陥はキャリアの散乱源としてだけでなく、化学的観点からは外部化学種の吸着サイトとしての機能ももたらす。実際、グラフェン中の単原子空孔上における水素分子の解離吸着の理論研究によると[3]、水素化単原子空孔は、わずかなエネルギー障壁で新たな水素分子の解離吸着とグラフェン表面上への水素原子の拡散を起し、吸着熱自体も非常に小さいことを示している(Fig. 1)。このことから水素化された欠陥を持つグラフェンは水素吸蔵材料としての応用が期待されている。

本研究では、欠陥としてグラフェンに単原子空孔を導

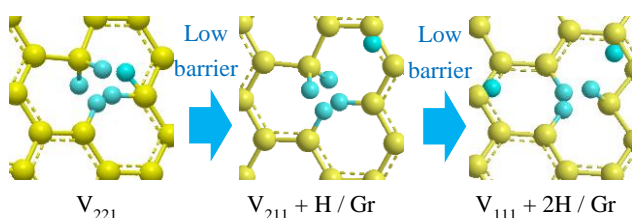


Fig. 1 Diffusion of hydrogen atom from V_{221} [3]

入し、グラフェン中の欠陥の化学構造とキャリア散乱との相関および、水素化欠陥構造を利用した水素吸蔵の可能性について評価した。

2. 実験

2.1 試料の作製

グラフェンは超高温炉(倉田技研製, SCC-U-80/150)にて180 kPaのAr雰囲気下で2150°C、保持時間5 minで加熱することによりNドープされた4H-SiC(0001)基板のSi面に成長させたエピタキシャルグラフェン(EG)を使用した。また、モデル多層グラフェンとして最表面をへき開した高配向性熱分解グラファイト(HOPG)を使用した。

2.2 グラフェンへの欠陥導入と気体曝露

超高真空チャンバー内において200°Cでアニーリング

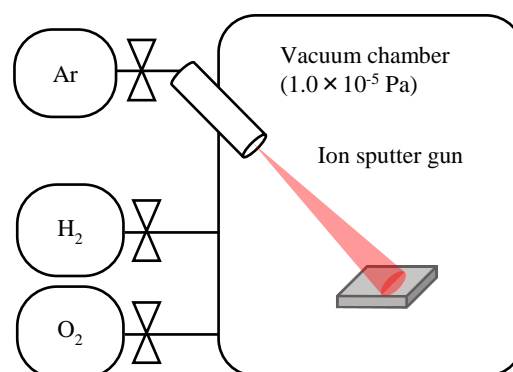


Fig. 2 Ion beam irradiation / gas exposure chamber

後に、加速電圧 100 eV で Ar イオンビームを照射し、試料表面に単原子空孔を導入した。その後、真空条件を保ったままチャンパーへの水素ガス、酸素ガス導入および大気開放により、水素分子、酸素分子の吸着および大気曝露を行った (Fig. 2)。

2.3 構造・物性の評価

X線光電子分光(XPS)は板バネで固定した試料について ESCA5600 (アルバックファイ社製) で単色化された X 線源($AlK\alpha = 1486.6\text{ eV}$)を用いてエネルギー幅 0.05 eV の条件で測定を行った。Raman スペクトルは Lab RAM-HR-Evolution (HORIBA 社製) を用いて励起波長 532 nm で測定を行った。反跳散乱分析法 ERDA は、バンデグラフ加速器 AN2500 で、加速電圧 1800 eV の He イオンビーム、溜め込み量 $3\ \mu\text{C}$ で測定した。昇温脱離 (TPD) は昇温脱離装置[4]で 0 - 1800°C の範囲で行った。

3. 結果・考察

3.1 表面化学構造

各試料の XPS O1s, C1s スペクトルより求めたの原子組成比 O/C より酸素含有量は、大気曝露と比較して、水素吸着では平均で約 28% 低下した (Fig. 3)。これは、グラフェンへの欠陥導入後の気体導入により欠陥の末端原子を制御できることを示唆している。

Raman 分光による欠陥導入前後の各雰囲気下におけるグラフェンの D バンドと G バンドの面積強度比は、大気曝露した試料に比べて水素末端された欠陥の方がより D バンドが減少する傾向が見られた (Fig. 4)。このことから末端原子の種類によってグラフェンの欠陥サイトにおける電子の散乱確率が異なることが考えられる。

3.2 グラフェンへの水素吸蔵

ERDA のプロファイルによれば、エピタキシャルグラフェンおよび最表面をへき開したグラファイトともに、

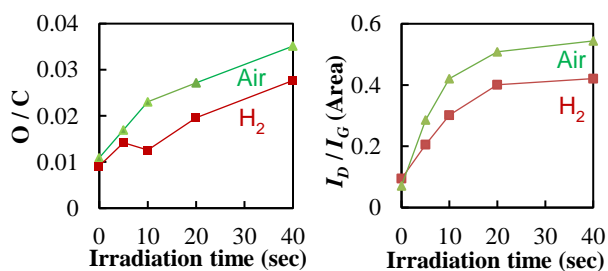


Fig. 3 XPS Composition ratio of O to C for EG

Fig. 4 Raman D / G intensities ratio for EG

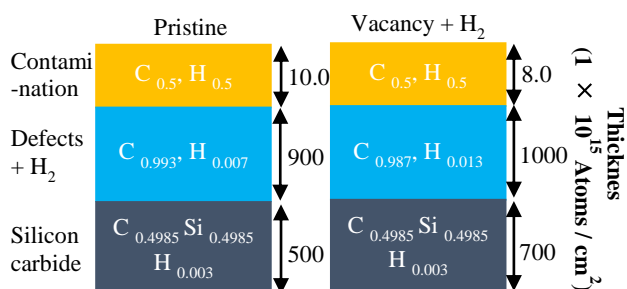


Fig. 5 Hydrogen contents by ERDA analysis

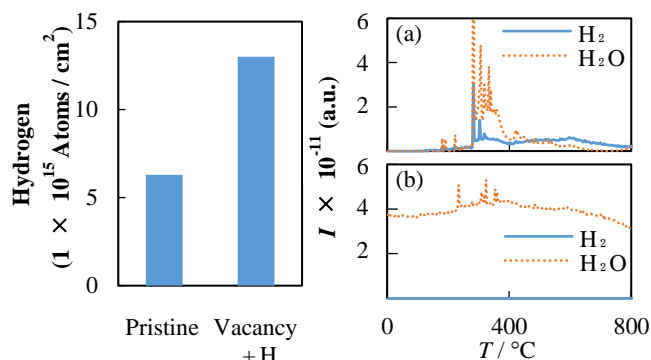


Fig. 6 Hydrogen amount in defects layer

Fig. 7 TPD profiles for graphite (a) Vacancy + H₂ and (b) Vacancy + O₂

表面付近の水素分布は炭化水素からなる表面吸着コンタミ層、水素で末端された欠陥層、およびバルク SiC/ グラファイトの 3 層からなる (Fig. 5)。イオンビーム照射および水素吸着後のグラフェンでは、欠陥層における水素量の増加がみられた。これは表面への Ar イオン衝突による欠陥生成確率が 100% である仮定してイオンビームの流束から見積もった導入欠陥量の上限值以上である水素量の増加に対応している (Fig. 6)。この結果から、単原子空孔を通じた水素分子のグラフェン面上への拡散メカニズムの存在が示唆される。

TPD のプロファイルからは、水素吸着された欠陥導入グラファイトにおいて水素脱離が 300°C 以上で見られ、酸素吸着した欠陥導入グラファイトでは通常のグラファイトと同様[4]に 800°C 未満で水素脱離がほとんど観察されなかった (Fig. 7)。このような準安定的な水素の存在はグラフェン構造の生成を示唆しており[5]、これは単原子空孔を介した水素分子のグラフェン面上への解離吸着の理論[3]により理解される。

4. 結言

イオンビーム照射によりグラフェンに導入された欠陥に、水素分子、酸素分子、大気を曝露することにより、空孔の C-H 及び C-O 末端による欠陥の末端原子を制御することが出来ることが示された。このとき、グラフェンにおいて欠陥の化学構造の詳細に依存したキャリアの散乱が起きることが判明した。また、水素分子がグラフェンの V₁₁₁ 欠陥に吸着されると、水素が解離して V₂₂₁ 構造に変化し、さらに水素が V₂₂₁ 欠陥を通して拡散するというプロセスが起きていることが推察される (Fig. 1)。さらに、グラフェン面上に拡散した水素原子は加熱により脱離し、水素分子が発生していることが明らかになった。

参考文献

- [1] Chen, et al., *Nat. Phys.*, **7**, 535 (2011).
- [2] Hahn and Kang, *Phys. Rev. B.*, **60**, 6007 (1999).
- [3] G, Sunnardianto, K. Kusakabe et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**, 23691(2017).
- [4] T. Ishii, T. Kyotani, et al, *Carbon* **125**, 146, (2017).
- [5] D. C. Elias, et al., *Science* **323**, 610 (2009).