

高運動エネルギーO₂分子に対するグラフェンのガスバリア性

東北大学 国際放射光イノベーション・スマート研究センター

小川 修一

Sigma Division, Los Alamos National Laboratory Hisato Yamaguchi

Edward F. Holby

国立研究開発法人産業技術総合研究所 ナノ材料研究部門

山田 貴壽

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 物質科学研究センター

吉越 章隆

東北大学 マイクロシステム融合研究開発センター 高桑 雄二

Abstract

グラフェンは優れたガスバリア性能を持っており、この性質は科学的にも産業的にも大変興味深い。本研究では、Cu 基板上に CVD 成長させた単層グラフェンに対し、大きな並進運動エネルギーを持つ O₂ 分子は単層グラフェンを非破壊で透過するが、小さな並進運動エネルギーを持つ O₂ 分子は透過できないことを X 線光電子分光法で実証した。分子動力学に基づくシミュレーションにより透過現象の物理的描像の解明を試みた。その結果、グラフェンの原子空孔欠陥にて高エネルギー O₂ 分子の解離が発生し、解離した O 原子が非破壊で単層グラフェンを透過することが示唆された。この解離はグラフェンに対して非破壊であり、低エネルギー O₂ 分子に対しては引き続きガスバリア性能を維持していることも分かった。

1. はじめに

グラフェンは単原子の厚さでありながら気体分子をほとんど透過しないため、優れたガスバリア膜の候補の 1 つである^[1]。グラフェンのガスバリア性については欠陥のないグラフェンはヘリウム原子でさえほとんど透過しないことが理論研究で示され^[2]、近年実験でも証明された^[3]。具体的には、直径数 μm のグラフェン膜を 1 時間にわずか数個のヘリウム原子のみが透過することが定量的に示された。ただし、このグラフェンは黒鉛を剥離して作製した高品質なものである。その一方、実用を考えた場合、大面積成膜可能な化学気相堆積法 (CVD) にて成膜したグラフェンのガスバリア性を評価することが重要になる。特に Cu(111)基板を触媒とした CVD 法では欠陥の少ない高品質な単層グラフェンを成膜できるものの、それでも黒鉛剥離によって作製したグラフェンより原子空孔欠陥などは多い。しかしながら、Cu 基板上に成膜されたグラフェンは下地 Cu 基板の酸化を保護することが報告されている^[4]。このことは多少の欠陥が存在

してもグラフェンはガスバリア膜として活用可能であることを示している。

以上のように、グラフェンのガスバリア性能、特に耐酸化性能については多くの研究が進められている。その一方、グラフェンのガスバリア膜としての寿命についてはほとんど知見がなかった。腐食保護膜としての利用を想定する場合、数年単位の寿命が必要とされ、このような長期間にわたる寿命を評価する研究はこれまで行われていなかった。ここで、我々はグラフェンガスバリア膜の寿命を決定づける因子の 1 つとして、高運動エネルギー分子の存在を考慮した。大気中にはマクスウェル-ボルツマン分布に従って様々な速度の分子が存在する。室温 300 K の気体中で最も高頻度なのは 0.026 eV の並進運動エネルギー (E) を持つ分子であるが、分子照射時間、すなわちバリア膜の利用時間が長くなると高速分子とグラフェンの衝突も無視できない回数となる。そのため、グラフェンの酸素に対するガスバリア性能の寿命評価には、高速 O₂ 分子のグラフェン衝突による影響(グラフェンの破

壊や欠陥生成など)を明らかにすることが重要であるが、このような研究はほとんど報告されていない。

そこで本研究ではリアルタイム光電子分光法を用いて、Cu(111)基板上に合成した CVD 単層グラフェンの O_2 分子ガスバリア特性を調べた⁶⁾。まず、高速 O_2 分子によるグラフェン破壊現象を調べるため、グラフェンの下地である Cu 基板の酸化速度を求めた。ここからグラフェン透過過程における O_2 分子の E_i 依存性を測定した。

2. 実験方法

本実験の模式図を図 1(a)に示す。単層グラフェン/Cu(111)基板に一樣の E_i を持つ O_2 分子ビームを照射した。グラフェンがガスバリア膜としての性質を保っているのであれば、下地 Cu(111)基板は酸化されない。しかし、高 E_i の O_2 ビーム照射によるグラフェンの破壊が生じた場合は下地の Cu(111)基板が酸化されるので、Cu(111)基板の酸化速度からグラフェンの破壊を推定できる。

試料はサファイア C 面 ($Al_2O_3(0001)$ 面) にエピタキシャル成長させた Cu(111)基板を触媒として熱 CVD 成長させ、Cu 基板上にグラフェンを合成したものである。本試料のラマンスペクトルと断面 TEM 像を図 1(b)、(c)に示す。ラマンスペクトルでは 1350 cm^{-1} 付近に D バンドピークが観察されず、2D/G バンドピーク強度比は 4 以上で、欠陥の極めて少ない高品質単層グラフェンが Cu(111)上に形成されていることが分かる⁶⁾。

O_2 分子照射実験および Cu 基板酸化速度の測定は SPring-8 の BL23SU にて実施した。本ビームラインに設置されている表面化学実験ステーションには E_i が $0.06\sim 2.3\text{ eV}$ の分子ビームが発生可能な「超音速分子線発生装置」が備え付けられている。本研究では $O_2/He/Ar$ の流量比およびノズル温度により E_i を制御した。なお、 O_2 だけでなく He や Ar も同じ E_i で試料表面に照射される。しかし、 E_i の最大値である 2.3 eV とグラフェンの C=C 結合エネルギー 7.4 eV との間に大きなエネルギー差があるため、He や Ar によるグラフェンへの物理的ダメージは無視できる程度と考えられる。これは、数 eV のエネルギーを持つ He^+ イオンや Ar^+ イオンがグラフェンにダメージを与えない

という報告と一致する⁶⁾。また、本装置は軟 X 線による光電子分光測定位置を見込むように取り付けられており、超音速分子線照射中に光電子スペクトルを測定できる。SPring-8 の特徴である高輝度放射光のメリットを活かし、時間分解測定から酸化速度を求めた⁷⁾。

具体的な実験手順は以下の通りである。単層グラフェン/Cu(111)基板を光電子分光測定槽内に導入し、 10^{-4} Pa の H_2 雰囲気にて 300°C の加熱を行い、グラフェン/Cu 界面に存在する Cu 酸化物を除去した。その後、 O_2 分子ビームを試料に照射し、ビーム照射中に $O\ 1s$ スペクトルを 16 秒ごとに繰り返し測定してスペクトルの時間変化を得た。 O_2 分子ビーム照射実験終了後は再び H_2 雰囲気中での加熱・還元を行い、1 つの試料で繰り返し O_2 分子ビーム照射/還元実験を実施した。

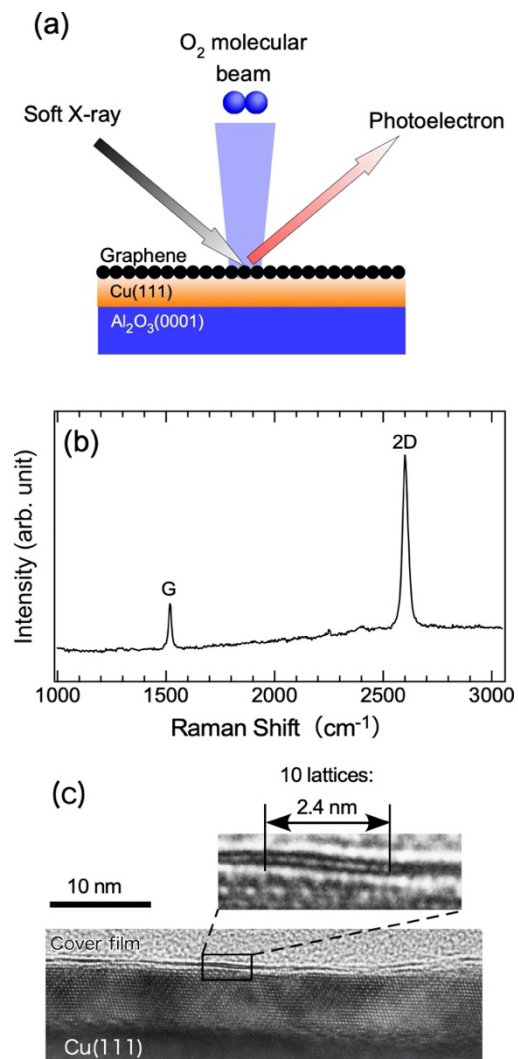


図 1 (a) 本研究の実験模式図、(b) 本研究で使用したグラフェン/Cu 基板のラマンスペクトルおよび、(c) 断面 TEM 像。

3. 実験結果と考察

$E_t = 0.07$ eV および 0.83 eV の O_2 分子ビームをグラフェン/Cu 基板に照射したときの O 1s スペクトルの変化を図 2(a), (b) に示す。図 2(a) の $E_t = 0.07$ eV の O_2 分子照射では、O 1s ピーク強度はほとんど変化していない。もし O_2 分子がグラフェンを透過すれば、 O_2 分子と Cu 基板が反応し Cu-O 結合由来のピークが増加するはずである。従って、この結果は CVD 成長させた単層グラフェンが O_2 分子に対して不透過性であり、室温ガス中の大部分を占める低速 O_2 分子に対して良好なバリアであることを示している。一方で、 $E_t = 0.83$ eV の O_2 分子線を照射した場合、O 1s のピーク強度が急激に増加し早い段階で飽和に達している。

この O 1s ピークの急増について考察するため、O 1s 光電子スペクトルにおける O-Cu 結合ピークの面積強度を求めた。清浄化後のグラフェン/Cu 基板および O_2 分子ビーム照射後の基板の O 1s 光電子スペクトルを図 3(a), (b) に示す。O 1s スペクトルは過去の

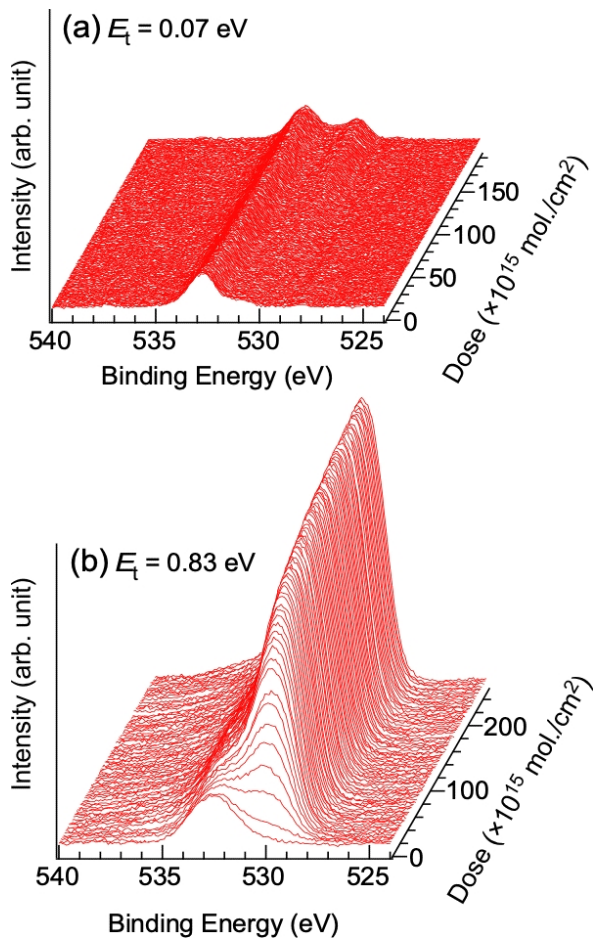


図2 O 1s 光電子スペクトルの O_2 分子暴露量依存。(a) $E_t = 0.07$ eV、(b) $E_t = 0.83$ eV。

文献[8]から、Cu 酸化物由来、吸着有機物由来、および吸着水由来のピークに分離することができる。特に清浄化後も残存しているピークは C-O-C 結合のエネルギーと近いことから^[8]、グラフェンのエッジなどに結合している残留酸素と考えた。実際、清浄化工程を数回繰り返しても、この O 1s ピークは消失しなかった。これ以降、O 1s スペクトルのピークのうち、O-Cu 由来のピークのみに着目する。

O 1s スペクトルにおける O-Cu ピーク面積強度の O_2 分子照射量依存を図 3(c) に示す。ここでは $E_t = 0.07, 0.33, 0.83, 1.22, 1.77$ eV についてプロットした。Cu(111) 表面における Cu 原子密度を 1 ML とし、O-Cu 強度から吸着した O 原子の密度を求めた。この図から分かる通り、 E_t が 0.33 eV 以下と 0.83 eV 以上で、酸素吸着曲線が大きく異なっている。過去の報告の類推から^[9]、Cu(111) 表面における O_2 分子の吸着反応が 2 次反応モデルで進行すると仮定する。2 次反応による酸素吸着曲線の傾きから、Cu 基板への O_2 分子初期吸着確率を求めたところ、 $E_t = 0.07$ eV および 0.83 eV の場合、それぞれ 1.08×10^{-4} 、 1.58×10^{-2} であった。これは、グラフェンを透過した全ての酸素分子が O-Cu 結合生成に寄与し、Cu に対する酸素の付着係数が同じであると仮定すると、 $E_t = 0.83$ eV の

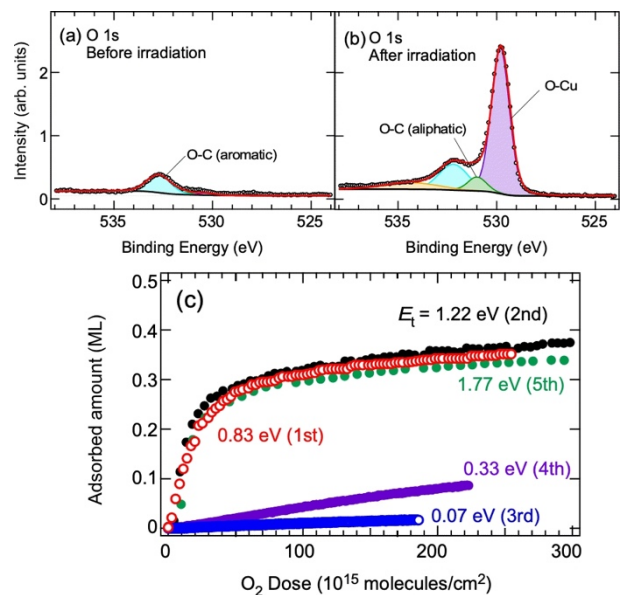


図3 (a) O_2 分子ビーム照射前および、(b) $E_t = 1.22$ eV の O_2 分子ビーム照射後の O 1s 光電子スペクトル。(c) O 1s スペクトル中の O-Cu 結合成分強度の O_2 分子ビーム暴露量依存。

O₂のグラフェン透過率は、0.07 eVのそれよりも2桁大きいことになる。2つのエネルギー間のCuへの吸着確率の違いの可能性を考慮しても⁹⁾、 E_i に依存してグラフェンの透過率は50倍以上異なることが示唆される。

ここで、 $E_i = 0.83$ eV以上でグラフェンのO₂透過率が大きくなった原因として、高エネルギーO₂分子によるグラフェンの破壊が考えられる。これを検証するため、我々は図3(c)中に示す順番の通り、すなわち0.83、1.22、0.07、0.33、1.77 eVの順に同一試料を用いてO₂分子ビーム照射実験を行った。もし0.83 eV以上の高速O₂分子ビームでグラフェンが破壊されているのならば、その後に実験を行った $E_i = 0.07$ eVにおいてCuの酸化が進行するはずである。しかしながら、0.07 eVではCu基板の酸化がほとんど進行しなかった。この結果は、 $E_i = 0.83$ eV以上でのO₂分子透過プロセスが非破壊的であり、高エネルギーO₂分子照射後もグラフェンはガスバリア性を保持していることを示す。その一方、 $E_i = 0.83$ eV以上の酸素吸着曲線は清浄Cu(111)単結晶表面の吸着曲線⁹⁾によく一致しており、O₂分子が単層グラフェンを自由に透過していることが明らかとなった。

照射後に原子レベルの構造欠陥が増加する可能性について明らかにするため、C 1s光電子スペクトルの解析を行った。その結果、図4に示すように、本研究の最大 E_i である1.77 eVと最低 E_i である0.07 eVの両方において、0.1原子%を大きく下回る検出限界内で、グラフェンシート内の空孔欠陥に起因するピーク強度の増加は見られなかった。そのため、超音速分子線照射によってグラフェンの破壊が進行した可能性は限りなく低い。

また、Cu基板の酸化がO₂分子のグラフェン透過ではなく、基板端から侵入した酸素のグラフェン/Cu基板間を介した拡散の可能性も考えられる。本研究におけるO₂分子照射実験は室温で実施している。しかし、この温度は、グラフェンエッジからグラフェン/Cu基板間でO₂分子が拡散する温度(～1000 K)¹⁰⁾よりもはるかに低いため、グラフェン/Cu基板間拡散の可能性も極めて低い。

以上のような高エネルギーO₂分子のグラフェン透過メカニズムを解明するため、分子動力学(MD)シミュレーションを行った。 $E_i = 0.5$ 、1.0、1.5 eVと

異なるO₂分子を、原子構造欠陥の異なるグラフェンに垂直に照射した。特に図5(a)の2原子欠陥はグラフェンで最もよく見られる安定した欠陥であり¹¹⁾、今回の試料にも含まれている可能性が高い。シミュレーションの結果、 $E_i = 0.5$ eVのO₂分子は欠陥のないグラフェン表面(図5(b))で反跳した。より高い運動エネルギー($E_i = 1.0$ および1.5 eV)では、C-O結合が短時間形成されたが、O₂分子のO-O結合の切断は観察されなかった。C原子の未結合手が存在する2原子欠陥では $E_i = 1.0$ および1.5 eVでO₂分子の解離が起こり、O原子は欠陥周囲のC原子に結合したままグラフェンシート上面から下面に移動した。さらに大きな欠陥である17原子欠陥(図5(c))では、全ての E_i のO₂分子がC原子と反応・解離することなく通り抜けた。このO原子の移動現象は重要な結果である。なぜなら、移動したO原子が下地のCu(111)基板と反応してCu-O結合を形成する可能性があるからである。2原子欠陥の場合、 $E_i = 0.5$ eVではO₂分子の解離が起こらず、無欠陥の場合と同様に分子が反跳したことから、欠陥におけるO₂分子の解離反応には運動エネルギーの閾値があると考えられる。

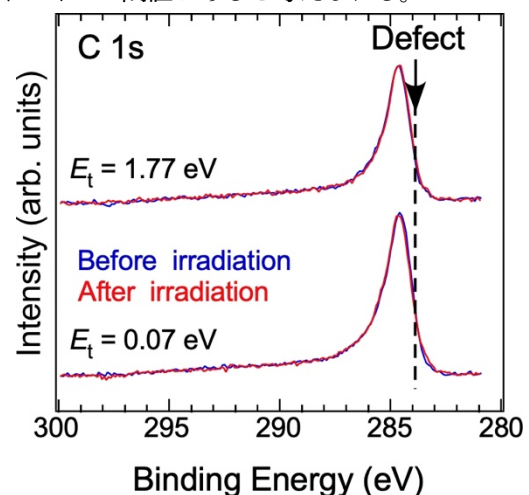


図4 O₂分子ビーム照射前後のC 1s光電子スペクトルの比較。

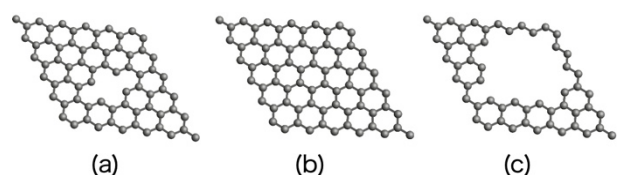


図5 分子動力学計算に用いたグラフェンシート欠陥の模式図。(a) 2原子欠陥、(b) 無欠陥、(c) 17原子欠陥。

分子動力学シミュレーションで明らかとなった解離メカニズムは、以下の2点において実験結果とよく一致している。1つ目は、光電子スペクトルで観測された解離のエネルギー閾値と酸素吸着曲線増加の閾値が定量的に重なっていることである。シミュレーションでは0.5~1.0 eV、実験では0.33~0.83 eVであった。2つ目の一致点は、実験でもシミュレーションでも、原子構造欠陥の増加は観察されなかったことである。従って、この解離メカニズムは実験結果と一致しており、グラフェン層を介した酸素の輸送を説明できる。

4. まとめ

本研究の結論として、CVD 成長した単層グラフェンに E_i が 2 eV 未満の酸素分子を照射してそのガスバリア性を放射光 XPS で評価したところ、 $E_i = 0.83$ eV 以上の O_2 分子はグラフェンを透過したが、0.07 eV の酸素分子はほとんど透過しなかった。グラフェンは、 E_i が 0.83 eV 以上の O_2 分子を透過させた後も、低 E_i の O_2 分子に対する不透過性を維持しており、この透過プロセスは非破壊的であることが分かった。分子動力学法に基づくシミュレーションにより、グラフェンの欠陥が触媒のように作用し、運動エネルギーを介した O_2 分子解離過程と C-O 結合生成およびその後の C-O 結合切断が高エネルギー O_2 分子のグラフェン透過現象のメカニズムとして考えられることが分かった。一方で、キャリアガスとして使用されたヘリウムとアルゴンは、解離した酸素分子の場合とは異なり、ダングリングボンドを持たないため、グラフェンを「触媒的に」透過しないと考えられる。

また本報告では詳しく触れなかったが、実験開始前に H_2 雰囲気中でアニールすることで、グラフェン/Cu 界面に存在する Cu 酸化物を還元することができる。この結果は、同様のグラフェン欠陥が H_2 や OH などを透過する可能性を示しており、今後の研究が期待される。

参考文献

- [1] S. Chen, L. Brown, M. Levendorf, W. Cai, S.-Y. Ju *et al.*: *ACS Nano* **5** (2011) 1321-1327.
- [2] O. Leenaerts, B. Partoens, F. M. Peeters: *Appl. Phys. Lett.* **93** (2008) 193107.
- [3] P. Z. Sun, Q. Yang, W. J. Kuang, Y. V. Stebunov, W. Q. Xiong *et al.*: *Nature* **579** (2020) 229-232.
- [4] S. Ogawa, H. Yamaguchi, E. Holby, T. Yamada, A. Yoshigoe *et al.*: *J. Phys. Chem. Lett.* **11** (2020) 9159-9164.
- [5] J. Čermák, T. Yamada, M. Ledinský, M. Hasegawa, B. Rezek: *J. Mater. Chem. C* **2** (2014) 8939-8948.
- [6] P. Ahlberg, F. O. L. Johansson, Z.-B. Zhang, U. Jansson, S.-L. Zhang *et al.*: *APL Mater.* **4** (2016) 046104.
- [7] S. Ogawa, J. Tang, A. Yoshigoe, S. Ishidzuka, Y. Teraoka *et al.*: *Jpn. J. Appl. Phys.* **52** (2013) 110128.
- [8] L. Torrisia, L. Silipigni, M. Cutroneo, A. Torrisi: *Vacuum* **173** (2020) 109175.
- [9] K. Moritani, M. Okada, S. Sato, S. Goto, T. Kasai *et al.*: *J. Vac. Sci. Technol. A* **22** (2004) 1625-1630.
- [10] E. Grånäs, J. Knudsen, U. A. Schröder, T. Gerber, C. Busse *et al.*: *ACS Nano* **6** (2012) 9951-9963.
- [11] K.-G. Zhou, K. S. Vasu, C. T. Cherian, M. Neck-Amal, J. C. Zhang *et al.*: *Nature* **559** (2018) 236-240.

小川 修一 OGAWA Shuichi

東北大学 国際放射光イノベーション・スマート研究センター
〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1
TEL : 022-217-5367
e-mail : ogasyu@tohoku.ac.jp

Hisato Yamauchi

Sigma Division, Los Alamos National Laboratory
e-mail : hyamaguchi@lanl.gov

Edward F. Holby

Sigma Division, Los Alamos National Laboratory
e-mail : holby@lanl.gov

山田 貴壽 YAMADA Takatoshi

(国) 産業技術総合研究所 ナノ材料研究部門
e-mail : takatoshi-yamada@aist.go.jp

吉越 章隆 YOSHIGOE Akitaka

(国) 日本原子力研究開発機構 物質科学研究センター
e-mail : yoshigoe@spring8.or.jp

高桑 雄二 TAKAKUWA Yuji

東北大学 マイクロシステム融合研究開発センター
e-mail : yuji.takakuwa.b7@tohoku.ac.jp