

リチウムをインターカレートした数層グラフェンの作製と評価 Preparation and Evaluation of Li Intercalated Few-Layer Graphenes

日本大学大学院 理工学研究科電子工学専攻 (山本研究室)、
M0026、高梨 真治
Department of Electronics, (Yamamoto Lab.)
College of Science & Technology, Nihon University,
M0026, Masaharu Takanashi

Abstract : 2層グラフェン超伝導発現のために、剥離法により数層グラフェンの作製を行った。Raman、AFMの文献値より約10層程度の数層グラフェンを作製した。作製した数層グラフェンにLiをインターカレートした。インターカレートは溶媒法により行った。インターカレート後の基板をXRDにより測定したところ回折角 24° 付近にGICである LiC_6 のピークを確認した。また、インターカレート前後のラマン、AFMを比較したがラマンAFMともに変化は見受けられなかった。次に作製したGICの電気特性測定を行った。電極作製にはFIBのW-depoを用い電極を作製した。電極作製前後のラマンを比較したところ2Dピークの半値幅が 0.8cm^{-1} 増加した。電極作製後、作製した試料の電流電圧特性(印加電圧 $-0.0015\sim 0.0015[\text{mA}]$)を測定した。印加した電流に対して電圧は線形に上昇し $0.001[\text{mA}]$ 印加時に $0.87[\text{mV}]$ であった。この試料の抵抗率を計算したところ $2.8 \times 10^{-5}[\Omega\text{m}]$ であった。これは剥離前のグラファイトであるHOPGの抵抗率($4.0 \times 10^{-7}[\Omega\text{m}]$)の約百倍の値であった。

1. 背景

エキシトン(電子系電荷分極)による室温超伝導の可能性を、Little^[1]は1次元系、Ginzburg^[2]は2次元系のモデルで提唱した。主鎖となる金属層に電子が流れると、側鎖である誘導体が分極する。その際に電子の運動量が誘導体を介し、主鎖側の別の電子に受け渡されることにより、電子対が形成され、超伝導になると論じられている。BCS理論では電子対形成に寄与するものはフォノンであるが、エキシトニック機構においてはエキシトンが寄与すると論じられている。

近年注目されている MgB_2 超伝導体は40Kと高い臨界温度(T_c)を持っている。結晶構造において、これと似た発想としてグラファイトの層間に原子をインターカレートした物質が超伝導となり、カルシウムでは11.5Kの T_c をもっている^[3]。また、同じ炭素から成る薄膜のダイヤモンドに、多量のBをドーブした超伝導が作製されている^[4]。

BCS理論の T_c の式を式(1)に示す。

$$T_c \approx \Theta_D \exp\left(-\frac{1}{\lambda}\right) \quad \text{式(1)}$$

BCS理論によると、 T_c はデバイ温度が上昇するにしたがって比例的に高くなる。しかし、薄膜ダイヤモンドの超伝導では、約2000Kという高いデバイ温度に対し、 T_c は11Kと理論値の約1/200程度と非常に低い。この原因として考えられるのが不均一なドーブによる結晶性の低下である。ドーブされたボロンがランダムに並んでいるため、不均一なドーブ状態及び結晶性が低下し、そのため電子密度分布の不均一性、電子散乱の増大がもたらされ、 T_c が低下したと考えられている^[5]。このことは、ダイヤモンド超伝導だけでなく、グラファイトの層間へのインターカレートによる超伝導でも同じことが起こると考えている。不均一なインターカレートにより電子密度分布や結晶性の低下が原因となり、 T_c の上昇を妨げると考えられている。また、乱れを少なくすると T_c は室温付近まで上昇する可能性がある。

そこで我々は、高い T_c を得るために2層グラフェンに注目した。ここで、グラファイトが単層になったものをグラフェンと呼ぶ。2層グラフェンの層間に金属原子を挿入することで、多層のようにインターカレートした際の乱れが抑制できると考えた。我々の目指すモデル図を図1に示す。2層グラフェン間にはエキシトンが生じる

可能性がある^[6]。よって、2層グラフェン間に金属原子を挿入すれば電子と正孔の相互作用によるエキシトニック機構の超伝導モデルになるとも考えている。

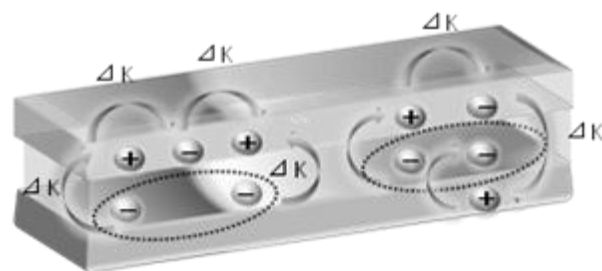


図1 2層グラフェン超伝導モデル

室温超伝導を目指した2層グラフェン超伝導モデル実現のためには、i) 2層グラフェン作製、ii) インターカレート、iii) 電気特性測定の3つのプロセスを行わなければならない。

本研究においては、結晶性の良い2層グラフェンを得るため、テープ(Scotch社製)を用いて高配向熱分解グラファイト(HOPG: Highly Ordered Prolytic Graphite)から数層グラフェンを取り出す劈開法によって試料を作製し、光学顕微鏡、顕微ラマン分光器(HoloLab5000R モジュールレーザーラマン顕微システム KAISER OPTICAL SYSTEMS, INC.)と原子間力顕微鏡(AFM: Atomic Force Microscopy)によって、数層グラフェンの探索を行った。まず文献より結果の明らかであるグラフェンの文献値をもとに数層グラフェンの探索を行った。また、剥離法により作製した数層グラフェン層間にリチウムをインターカレートし、物性評価を行った。グラファイト層間に金属を溶媒にとかした状態でグラファイトと接触させることにより、容易に金属をインターカレートできる溶媒法を用いた。インターカレート後、ヘキサンによるリンスを1時間行い、X線回折装置(XRD)により結晶構造解析を行った。電極作製はFIBのW-depoを用いて行った。 $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ の電極と試料を $1 \times 10 \mu\text{m}^2$ の電極で接続した。電極作製後、作製した試料の電気特性測定について行った。

2. 目的

本研究の目的は 2 層グラフェン超伝導モデル実現のため、剥離法を用いたバルクのグラファイトから数層グラフェンの作製である。また、GIC 作製のために、数層グラフェン層間に n-ブチルリチウムをインターカレートし、物性評価、電気特性測定を行う。

3. 実験方法・条件

3.1 数層グラフェンの作製

基板は SiO₂/Si 基板(SiO₂: 300 nm)を用いた。酸化膜厚 300nm の基板を用いる理由としては、Si 基板上の酸化膜厚の存在により、グラファイトの層数に対しての基板上でのグラファイトの見え方が変わるからである。酸化膜厚 300nm 基板を用いることで、原子 1 個分と非常に薄いグラフェンにも関わらず、光学顕微鏡で確認できることが知られている。剥離法は、容易に剥離前のグラファイトの結晶性に依存した結晶性の良いグラフェン及び数層グラフェンを得ることができるという利点がある。しかし、人の手により作製するために、再現性が取れず、基板上任意の点にグラファイトを作製できないという欠点がある。今回の実験では、テープで高配向熱分解グラファイト(純度:99.999%)から剥離法により作製した数層グラフェンを基板上に転写した。その後、光学顕微鏡で基板上を観測しながら顕微ラマン分光分析により数層グラフェンの探索を行った。また、ラマンによりピークを確認した箇所を AFM により厚さ方向の評価を行った。グラファイトはラマンで測定した際に 2 つの特徴的なピークが現れる。1 つめがグラファイトの 六員環に起因するピークである G ピーク、グラファイトの欠陥に起因する 2D ピークの二つである。グラファイトとグラフェンはラマンにより測定した際に 2D ピークと G ピークの強度比の反転、2D ピークの低波数側への 40cm⁻¹程度のシフトなどにより見分けられる^[6-7]。グラファイトがグラフェンになると、2D、G ピークの強度比が逆転する。また、2D ピークはグラファイトの厚さによって変化し、グラファイトがグラフェンになると、2D ピークは低エネルギー側に約 40cm⁻¹シフトする^[6]。AFM 測定によれば、グラフェンは約 1 nm、二層グラフェンは 1.8~2 nm 程度の厚さであることが知られている^[7-8]。また XRD 測定では回折角 26.5° 付近にグラファイトの(002)面のピークが確認できるとされている。

3.2 インターカレート

インターカレートは、溶媒法により行った。溶媒法は、金属を溶液中に溶解または分散させた状態でグラファイトと接触させることにより、グラファイト層間に金属原子を挿入する手法である。まず、剥離法により基板上にグラファイトを転写した後、グラファイト層間にリチウムインターカレートを行った。インターカレート条件を表 1 に示す。プロセス条件は次の通りである。転写したサンプルをアルゴン雰囲気グローボックス内で、n-ブチルリチウム (CH₃(CH₂)₃Li) 溶液 10 ml に 10 週間浸した。その後、ヘキサンによりリンスを 1 時間行うことで、基板上、グラファイト上に残留した溶液の除去を行った。

表 1 インターカレート条件

インターカレート溶液	n-butyllithium (CH ₃ (CH ₂) ₃ Li)
リンス溶液	Hexane CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃
容量	10ml
時間	2h

3.3 電気特性測定

電極作製には FIB の (W-deposition) を用いた。これは、W 雰囲気中で Ga イオンビームを試料に照射し、照射した箇所に W を堆積させる。図 2 に電極作製のモデル図を示す。

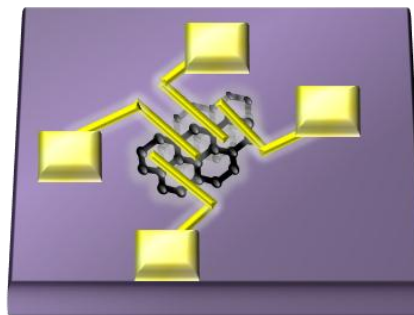


図 2 電極作製モデル図

電気特性測定は 4 端子法により行うため、W 堆積による電極は 2 つの面積で行った。一つ目は、40×40 μm² のタングステン(W)電極である。堆積条件を表 2 に示す。

表 2 電極堆積条件

Image size	840μm × 2
Beam	M0-100
Interlace	8
Scan	↓, =
Time	5 min
Td	0.5μs

また、2 つめは面積 1×10 μm² の W 細線電極である。これは、グラファイトと電極とを直接接続する部分である。表 3 に微細電極堆積条件を示す。

表 3 微細電極堆積条件

Image size	840μm × 4
Beam	M0-100
Interlace	8
Scan	↓, =
Time	1.5 min
Td	0.5μs

電気特性測定は一定電流(-0.0015~0.001 5mA)を印加し電圧を測定した。

4. 評価方法・条件

剥離法による数層グラフェンの評価では、顕微 Raman 分光器(HoloLab5000R モジュールラマン顕微システム KAISER OPTICAL SYSTEMS,INC.)、原子間力顕微鏡 (AFM: Atomic Force Microscopy)により厚さの測定を行った。インターカレートでは、光学顕微鏡像により表面の評価をし、ラマンにより物性評価、AFM により厚さ方向の評価を

行った。また XRD により結晶構造解析を行った。

電気特性測定では、グラファイト転写後、ラマンによりピークを測定し、AFM により測定対象の厚さ測定を行った。W 堆積後、光学顕微鏡により表面を観察し、測定対象の数層グラフェンをラマンにより測定し、W 堆積前後での比較を行った。また、電気特性測定には 4 端子法を用い測定を行った。印加電流を $-0.0015\sim 0.0015\text{mA}$ とし、そのときの電圧を測定した。

5. 結果

5.1 数層グラフェンの作製

図 3 にグラファイト転写後の光学顕微鏡像を示す。図 3 より転写した数層グラフェンは $5\times 10\mu\text{m}^2$ であることがわかる。図 4 に転写後の Raman による測定結果を示す。図 4 より 1580cm^{-1} に G ピーク、 2700cm^{-1} に 2D ピークを確認できた。図 5 に転写後の AFM による測定結果を、図 6 にラインプロファイルを示す。図 6 より転写した数層グラフェンは約 10 層程度であることがわかる。図 7 に転写後の XRD 測定結果を示す。図 7 より回折角 26° 付近にグラファイト(002)のピークを確認することができた。図 3,4,5,6,7 より厚さ約 10 層程度、面積 $5\times 10\mu\text{m}^2$ の数層グラフェンが作製できた。

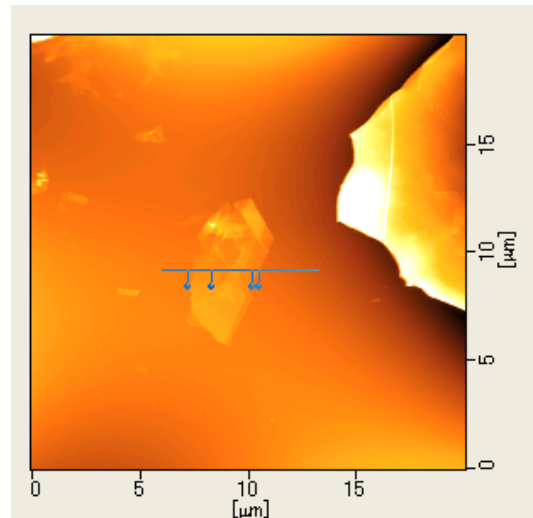


図 5 転写後の AFM

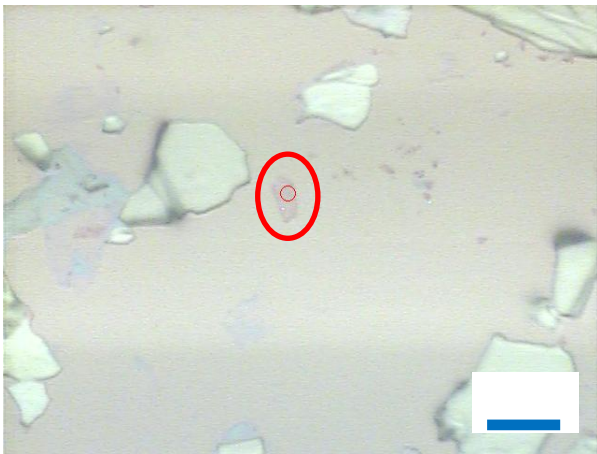


図 3 転写後の光学顕微鏡像



図 6 転写後ラインプロファイル

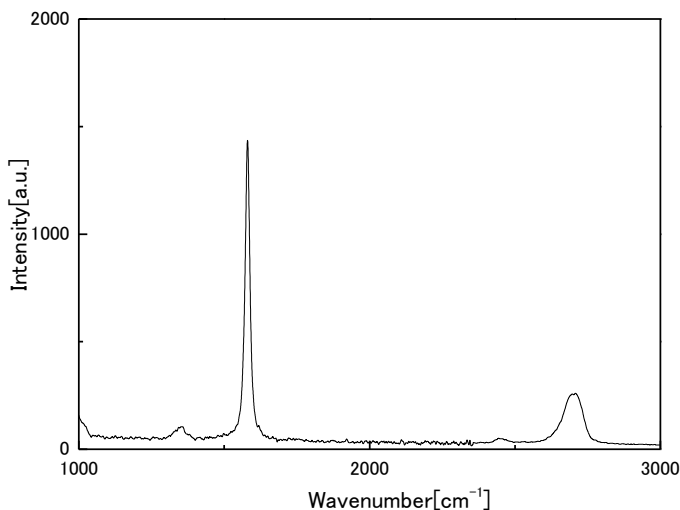


図 4 転写後の Raman

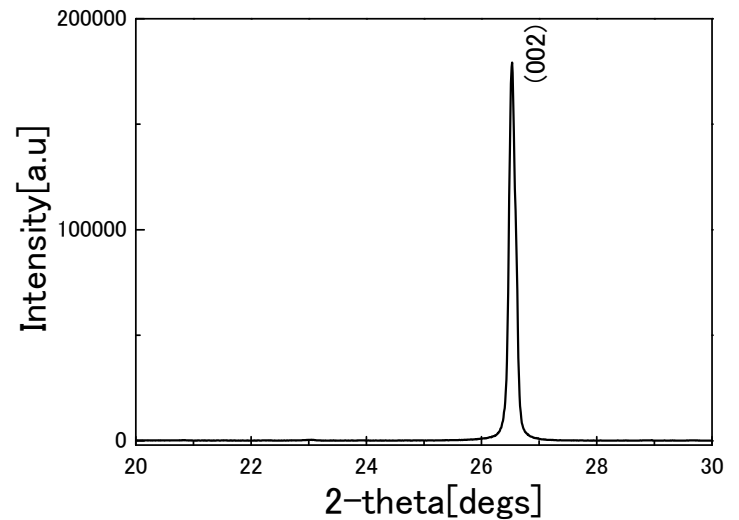


図 7 転写後 XRD

5.2 インターカレート

図 8 にインターカレート後の光学顕微鏡像を示す。図 8 より基板上に溶液の残留物が確認できる。図 9 にインターカレート後の Raman による測定結果を示す。図 9 よりインターカレートの前後で Raman に大きな変化は見受けられなかった。図 10 に転写後の AFM による測定結果を、図 11 にラインプロファイルを示す。図 11 よりインターカレートの前後で厚さの変化はほとんど見受けられなかった。図 12 にインターカレート前後の XRD 測定結果を、図 13 に底角側の拡大図を示す。図 13 より回折角 24° 付近に GIC である LiC_6 のピークを確認することができた。このことより溶媒法により LiC_6 の作製を行えたと考えられる。

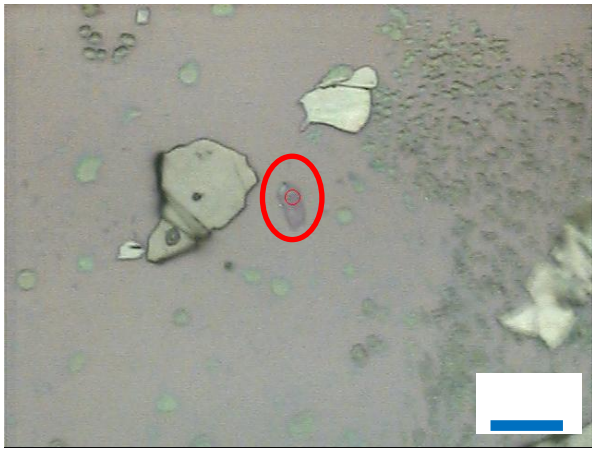


図 8 インターカレート後の光学顕微鏡像

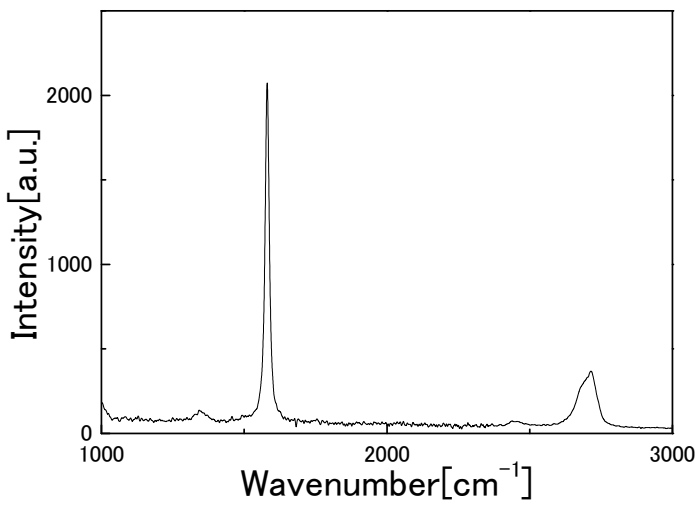


図 9 インターカレート後 Raman

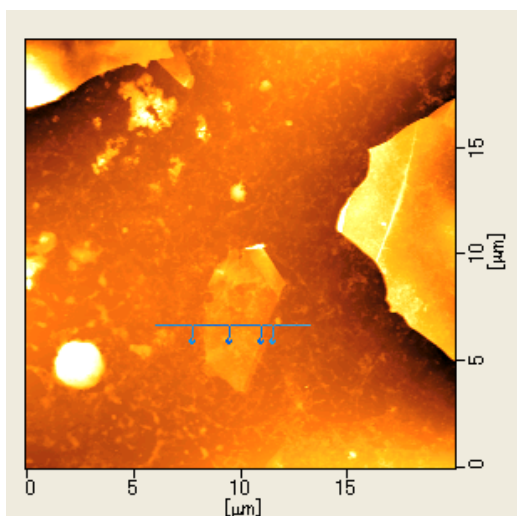


図 10 インターカレート後 AFM



図 11 インターカレート後ラインプロファイル

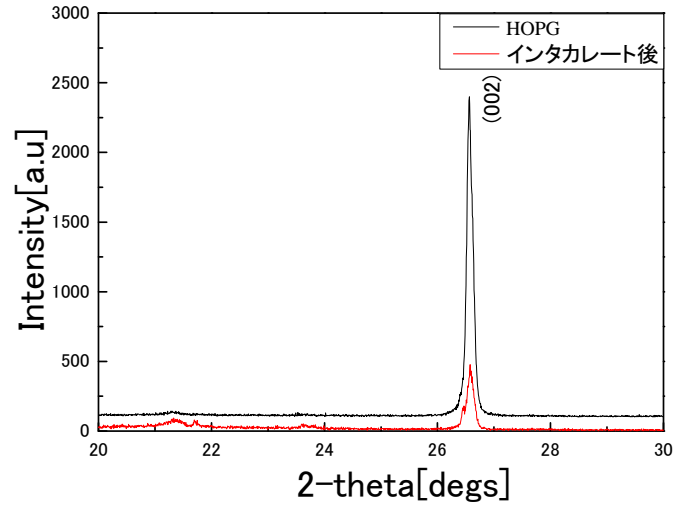


図 12 インターカレート後 XRD

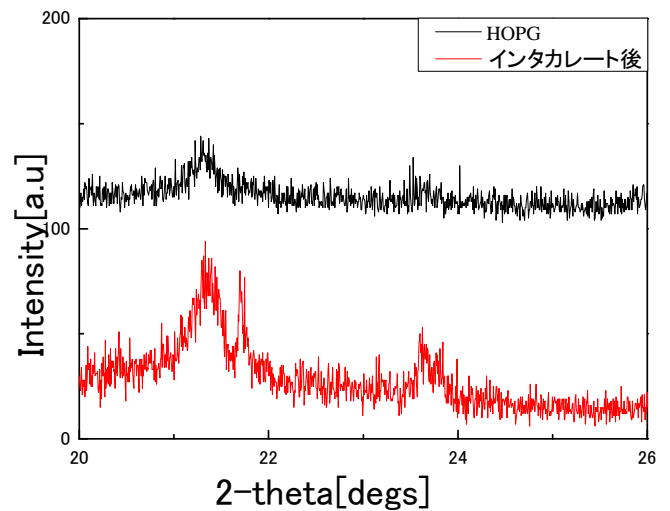


図 13 インターカレート後 XRD(低角側)

5.3 電気特性測定

図 14 に電極作製前の光学顕微鏡像を示す。光学顕微鏡像より約 $20 \times 10 \mu\text{m}^2$ の面積であることが確認できた。図 15 に電極作製前の Raman を示す。先ほどと同様に 1580cm^{-1} に G ピーク、 2700cm^{-1} に 2D ピークを確認した。図 16,17 に電極作製前の AFM、ラインプロファイルを示す。図 17 より厚さが約 20nm であることが分かった。図 18、19 に電極作製後の光学顕微鏡像を示す。図 18 より $1 \times 10 \mu\text{m}^2$ の W 細線電極が数層グラフェン上に 4 本作製できていることを確認した。また、電極間距離が $4.28 \mu\text{m}$ 、グラファイト幅が $6.38 \mu\text{m}$ であることが確認できた。図 20 に電極作製前後の Raman の測定結果を示す。電極作製前後で Raman に大きな変化はなく 2D ピークの半値幅が

1.3cm⁻¹増加した。図 21 に電流電圧特性の測定結果について示す。印加電流は-0.0015~0.0015[mA]で行った。印加した電流に対して電圧は線形に上昇していき、0.001[mA]印加時に 0.87[mV]であった。



図 17 電極作製前ラインプロファイル

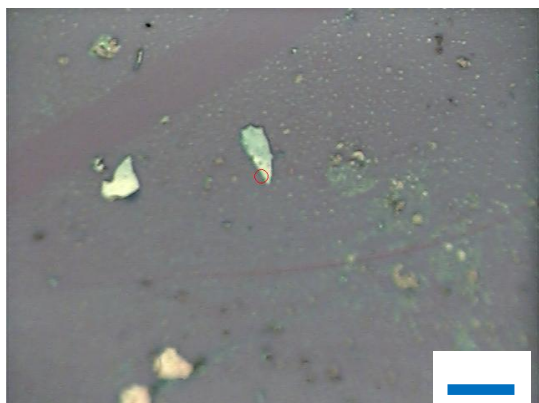


図 14 電極作製前光学顕微鏡像

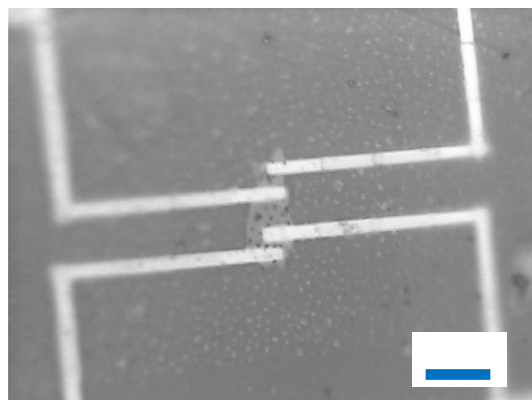


図 18 電極作製後の光学顕微鏡像

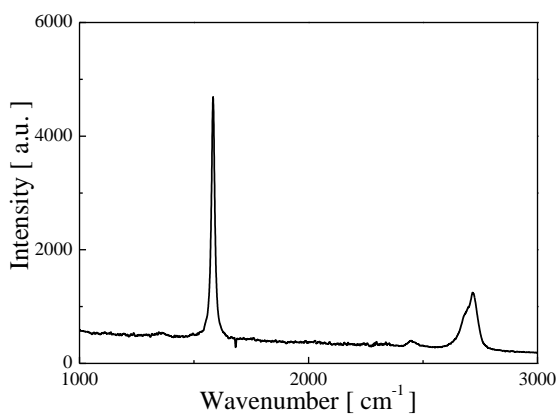


図 15 電極作製前 Raman

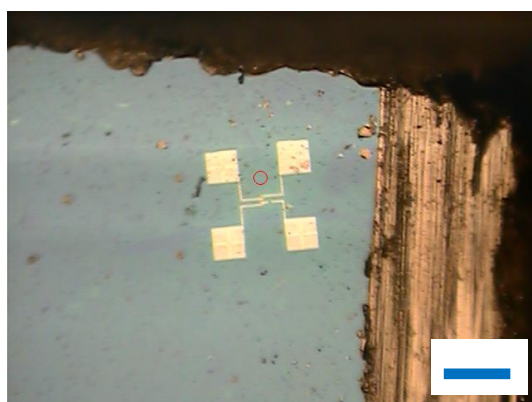


図 19 電極作製後の光学顕微鏡像

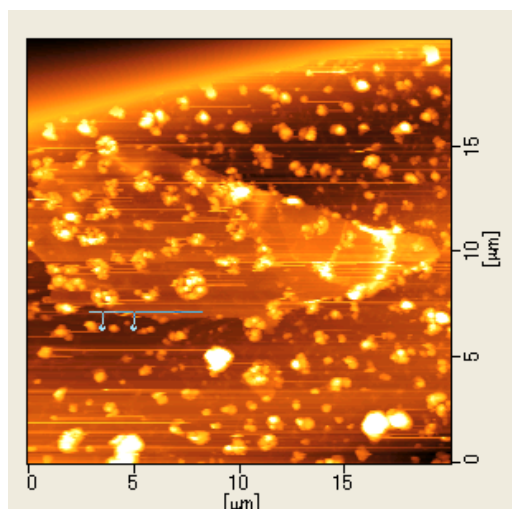


図 16 電極作製前 AFM

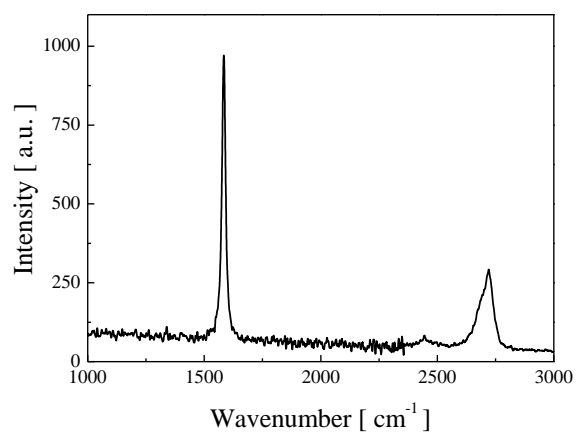


図 20 電極作製後 Raman

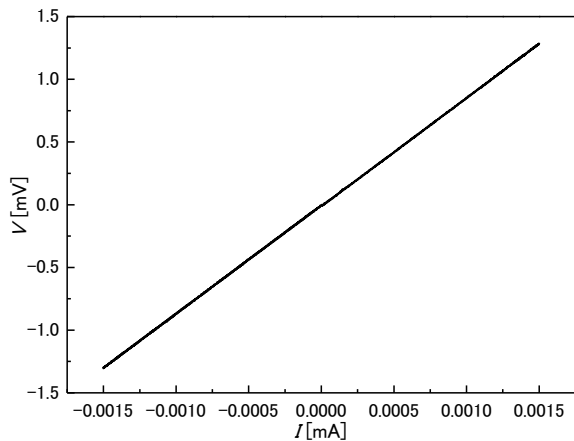


図 21 電流電圧特性

6. 考察

6.1 数層グラフェン作製

ラマンの結果から、2D ピークの低端数側へのシフト、強度比の反転を確認できなかった。また XRD により測定した結果 26° 付近にグラファイトのピークを確認したことから今回作製した試料はグラファイトであると考えられる。AFM の結果より今回作製した試料の厚さが 10nm であることが分かった。このことより約 10 層のグラファイトであると考えられる。今後、電気特性測定のために FIB の W-depo により電極を作製するためには最低でも $20 \times 5\mu\text{m}^2$ の面積が必要である。2 層グラフェン超伝導の電気特性を測定するには基板上に単独で存在し、面積が $20 \times 5\mu\text{m}^2$ 以上の 2 層グラフェンが必要である。劈開法による作製方法では元のグラファイトの純度に依存した結晶性の良いグラフェン、数層グラフェンが容易に得られるが、再現性がなく基板の任意の点に作製できず、数十～数百 μm^2 以上の面積のグラフェン、数層グラフェンの作製が困難になってしまう上、層数がへるほど面積も小さくなってしまふ。そこで 2 層グラフェン超伝導の電気特性測定を行うためには劈開法による転写方法の定量化及び低層で大面積な数層グラフェンを得られる条件の最適化、もしくは劈開法に代わる大面積なグラフェンの作製方法が必要であると考えられる。

6.2 インターカレート

XRD 測定により 24° 付近に GIC である LiC_6 のピークを確認した。しかし、 26.5° 付近にあるグラファイトのピークが残っていた。これは今回作製した試料がグラファイトと LiC_6 とが混ざった試料が作製できたと考えられる。XRD 測定では基板全体でしか行えず、Raman のように基板上の任意の点を測定できない。今回作製した基板上には数層のグラフェンから数百～数千層のグラファイトが混在している。溶媒法によりこれらの層数の異なるグラファイトに様に Li 原子がインターカレートされているとは考えにくい。また、今回作製した試料は基板上に存在するため、溶液に分散した粉末のグラファイトに比べ縦方向に層間が広がるのを抑制されてしまう。したがって今回作製できた LiC_6 はグラファイトの表面付近の層間に Li 原子がインターカレートされて作製できたと考えられる。層数の厚いグラファイトは表面付近のみ Li 原子がインターカレートされ、下層部分ではグラファイトとして残ってしまったと考える。

6.3 電気特性測定

2D ピークの半値幅がほとんど変わらなかったことから、試料は W で覆われることはなく、測定対象が約 20 層と薄いけれども、W 堆積の際の Ga イオン照射ダメージは少なかったと考える。

電流電圧特性を測定した結果、電圧は電流に対して線形に上昇し、 $0.001[\text{mA}]$ 印加時に $0.87[\text{mV}]$ であった。電極間距離が $4.28\mu\text{m}$ 、グラファイト幅が $6.38\mu\text{m}$ 、厚さが 20nm であったことから抵抗率を計算した結果 $2.8 \times 10^{-5} [\Omega\text{m}]$ であった。グラファイト(HOPG)の抵抗率は $4.0 \times 10^{-7} [\Omega\text{m}]$ であり、今回作製した試料は約百倍の値となった。^[9]これは今回作製した試料が GIC とグラファイトとの混合物であったため抵抗率が上昇してしまったと考える。またインターカレート後の光学顕微鏡像より基板表面に溶液の残留物のようなものが見受けられた。また AFM による測定からグラファイト上にも溶液の残留物のようなものが見受けられた。これはヘキサソによるリンスが不十分であったため溶液が残留してしまったと考える。また、この残留物により抵抗率が悪化したと考える。

7. まとめ

2 層グラフェン超伝導モデル実現に向け、3 プロセスに分け実験を行った。i) 数層グラフェンの作製実験では、剥離法によりグラファイトから薄いグラファイトを作製し、ラマン、AFM、XRD の測定結果から、約 10 層の数層グラフェンを作製した。しかし FIB の W-depo により電極を作製するには $20 \times 5\mu\text{m}^2$ 以上の面積が必要である。2 層グラフェン超伝導の電気特性測定を行うには $20 \times 5\mu\text{m}^2$ 以上の面積の 2 層グラフェンの作製が必要である。

インターカレートでは、グラファイト層間に金属原子を容易に挿入できる溶媒法を用い、剥離法により作製した 20 層の数層グラフェンの層間に Li をインターカレートした。インターカレート後、ヘキサソによりリンスすることで、基板上に堆積した Li 溶液を除去した。また、インターカレート後を XRD により測定したところ、回折角 24° 付近に GIC である LiC_6 のピークを確認した。しかし回折角 26.5° 付近にグラファイトのピークが残ってしまった。このことから今回作製した試料はグラファイトと LiC_6 の混合物であると考えられる。今回作製した試料は基板上に存在するため、溶液に分散した粉末のグラファイトに比べ縦方向に層間が広がるのを抑制されてしまう。したがって今回作製できた LiC_6 はグラファイトの表面付近の層間に Li 原子がインターカレートされて作製できたと考えられる。層数の厚いグラファイトは表面付近のみ Li 原子がインターカレートされ、下層部分ではグラファイトとして残ってしまったと考える。

電気特性測定では、FIB の W-deposition を用いることで、 μ オータでの電極作製を行った。その結果、20 層と薄い数層グラフェンにダメージなく電極とグラファイトの接続に成功した。また、電流電圧特性を測定した結果、電圧は電流に対して線形に上昇し、 $0.001[\text{mA}]$ 印加時に $0.87[\text{mV}]$ であった。電極間距離が $4.28\mu\text{m}$ 、グラファイト幅が $6.38\mu\text{m}$ 、厚さが 20nm であったことから抵抗率を計算した結果 $2.8 \times 10^{-5} [\Omega\text{m}]$ であった。これは HOPG の抵抗率の約百倍であった。FIB の W-deposition により厚さ約 20nm の GIC の電気特性測定に成功した。

9. 参考文献

- [1] W. A. Little, *Phys. Rev.*, **134**, A 1416 (1964)
- [2] V. L. Ginzburg, *Contemp. Phys.*, **9**, 355 (1968)
- [3] N. Emery, *Phys. Lett.*, **95**, 087003 (2005)
- [4] E. A. Ekinov, *Nature*, **428**, 542 (2004)
- [5] T. Shirakawa, S. Horiuchi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **76**, 014711 (2007)
- [6] J. J. Su, *Nature Physics*, **4**, 799 (2008).

- [7]A. C. Ferrari, *Solid State Communications*, **143**, 47 (2007)
[8] D. Graf, *Solid State Communications*, **143**, 44 (2007)
[9]N. Akuzawa, *Journal Solid State Chemistry*, **180**, 894
(2007)