

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)、
M9024、松山 慶一郎
Department of Electronics, (Yamamoto Lab.)
College of Science & Technology, Nihon University,
M9024, Keiichirou Matsuyama

Abstract: 2層グラフェン超伝導発現のために、剥離法によりグラフェン、2層グラフェンの作製を行った。Raman、AFMの文献値よりグラフェン、2層グラフェンを発見した。2層グラフェンについては他の多層グラファイトと混同しており独立した2層グラフェンの作製が必要である。また、電気特性測定を行うためにFIBのW-depositionにより電極作製を行った。従来のメタルマスクを用いたスパッタ法による電極作製と異なり、基板の任意の点に電極を作製することが可能となった。約10層程度のグラファイトの電気特性を測定したところ $3.2 \times 10^{-7} [\Omega\text{m}]$ とグラファイトの文献値と一致した。作製した低層のグラファイトにLiをインターカレートした。インターカレートの前後で2Dピークの半値幅が 13.1cm^{-1} 広がった。このことよりインターカレートによりグラファイトの結晶性が低下したと考えられる。また、インターカレート後をラマンにより測定したところ、今まで未報告のピークを 3700cm^{-1} 付近に発見した。Li単体をラマンにより測定したところ、このピークは確認されなかったことから、 3700cm^{-1} 付近に確認されたピークはグラファイトとLiの相互作用により発現した可能性が高く、今後インターカレートの指標となると考えている。

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]。

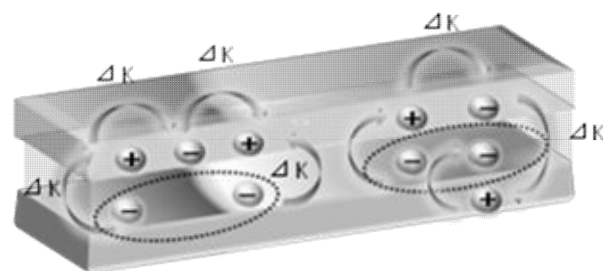
BCS理論の T_c の式を式(1)に示す。

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

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 モジューリラーチ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、グラフェン、2層グラフェン及び数層グラフェンの探索を行った。2層グラフェン作製は、まず文献より結果の明らかであるグラフェンの作製を行い、そのデータを元に2層グラフェンの探索を行う。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。また、作製する数層グラフェンは数 μ オーダーのため、従来のスパッタを用いた電極では、電気特性測定が困難なため、新たに2層グラフェン超伝導モデル実現に向けたFIBを用いた電気特性測定プロセスの確立、および確立した条件による数層グラフェンの電気特性測定を行った。

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グラフェン、2層グラフェン、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を行い、物性評価を行うμオーダ電気特性測定プロセス確立のため、FIBのW-depositonを用いた電気特性測定プロセスの確立を行う。

3. 実験方法・条件

3.1 グラフェン、2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する基板上でのグラファイトの見え方が変わるからである。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、再現性が取れにくく、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グラフェン、2層グラフェンの探索を行った。また、ラマンによりグラフェンのピークを確認した箇所をAFMにより層数測定を行った。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6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の2DピークとGピークの強度比の変化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1.5~1.8 nm程度の厚さであることが知られている^[7-8]。

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2時間浸した。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

インタカレート溶液	n-butyllithium (CH ₃ (CH ₂) ₃ Li)
リンス溶液	Hexane CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃
容量	10ml
時間	2h

3.3 数層グラフェン電気特性測定

従来電気特性測定は、メタルマスクを用いてスパッタにより電極の作製を行ってきた。しかし、この手法による電極作製では、最短でも電極間が約30μm程度と非常に大きく、μオーダのグラファイトの電気特性測定は困難であった。また、スパッタにより作製する電極は実験工程中最初に行わなければならないため、電極作製後、基板カット、超音波洗浄、グラファイト転写、FIB、インターカレートなど、電極へのダメージが大きく、電極表面が荒れるや、剥がれやすくなるなど問題が多い。そこで、今回はそれらの問題をなくし、基板上任意の箇所の数層グラフェンの電気特性測定を可能とするため、FIBの(W-deposition)に注目した。これは、W雰囲気中でGイオンビームを試料に照射し、照射した箇所にてGを堆積させる。これを用い、μオーダの電極作製を行う。図2にモデル図を示す。

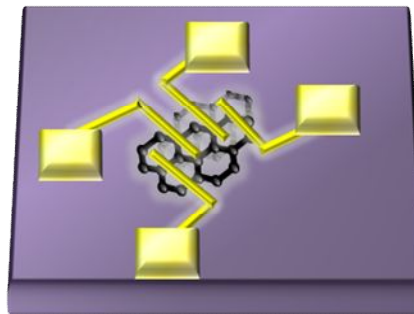


図2 電極作製モデル図

電気特性は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のタンゲステン(W)電極パッドである。堆積条件を表2に示す。

表2 電極パッド堆積条件

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、グラファイトを電極パッドと直接接続する部分である。これは、グラファイトと直接接するため、堆積時間を変化させ、グラファイトへのダメージの少ない条件探索を行った。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

タングステン堆積の条件は、1.5min の二通りで行い、グラファイトへのダメージの無い条件を用い電気特性測定を行った。電気特性測定は一定電流(0~0.01 mA)を流し行った。

4. 評価方法・条件

剥離法によるグラフェン、2層グラフェンの評価では、顕微 Raman 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.)、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。

5. 結果

5.1 グラフェン、2層グラフェンの作製

図 3 にラマンの測定結果を示す。図 2(a)がグラファイト、(b)が剥離法により作製した測定試料である。(b)から、グラフェンの特徴である 2D ピークが低波数側への 40 cm^{-1} 程度のシフトを確認した。また、G ピークと 2D ピークの強度比の逆転を確認した。

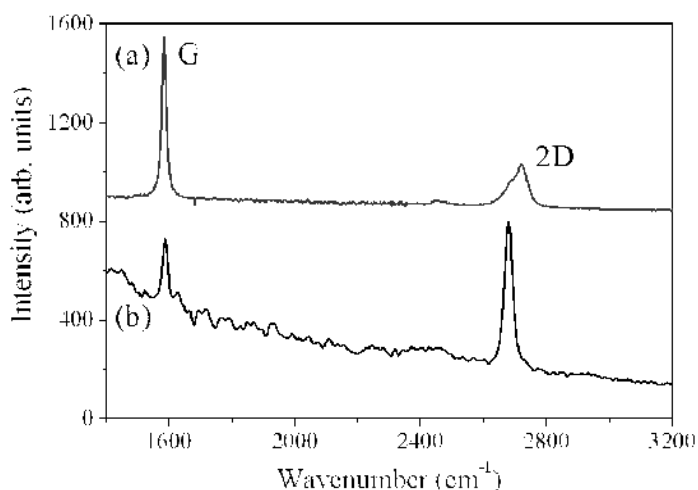


図 3 ラマン測定結果
(a) グラファイト (b)測定試料

ラマンによりグラフェンのピークを確認した箇所のラインプロファイルを図 4、AFM 像を図 5 に示す。また、AFM 測定の結果、厚さは約 1nm と、さきほど述べたグラフェンの文献値と一致していた^[6-7]。ラマンと AFM の双方の結果より、グラフェンの作製に成功したと判断した。

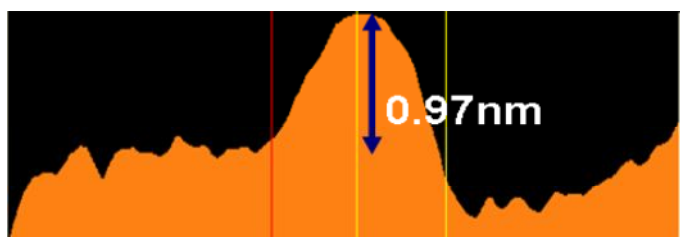


図 4 グラフェンラインプロファイル

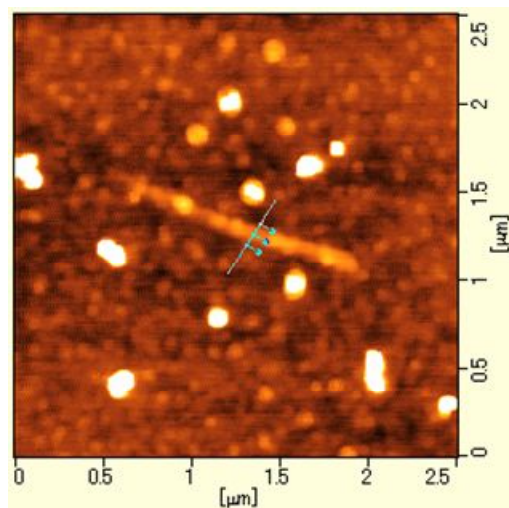


図 5 グラフェン AFM 像

図 6 に同基板別の測定箇所 AFM 像を示す。また、図 6 中口の部分の厚さを測定したラインプロファイルを図 7 に示す。図 7 より、測定した箇所の厚さは約 2nm と、前述した 2 層グラフェンの文献値と一致していた。しかし、図 6 からわかるように、この 2 層グラフェンは多層のグラファイトと混在し存在しているため、ラマンによる測定は行えなかった。また、AFM によると、他の箇所でも多数 2 層グラフェンを発見したが、図 6 と同様他の多層グラファイトと混在して存在していた。また、図 6 から、この 2 層グラフェンは、厚い他のグラファイト上に乗る時、折れ曲がっていることがわかる。

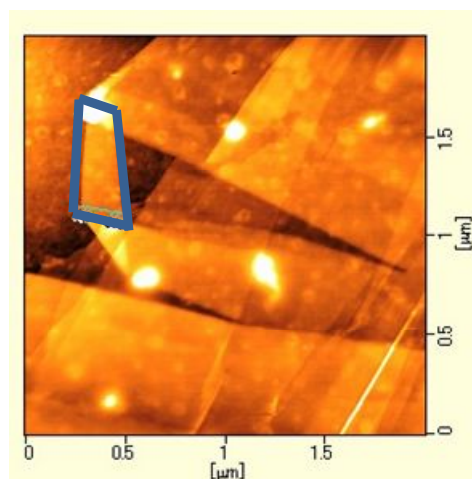


図 6 基板別箇所 AFM 像

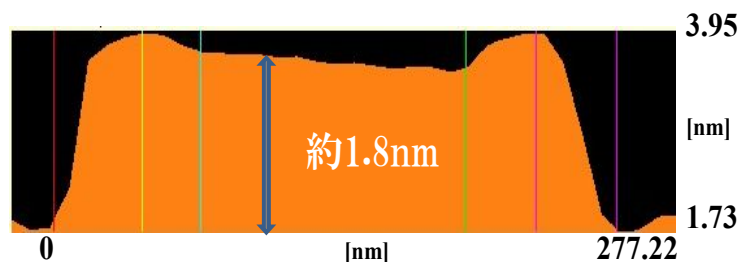


図 7 2層グラフェンラインプロファイル

5.2 インターカレート

図8にインターカレート後、ヘキサン処理前の光学顕微鏡像を示す。図9にヘキサン処理後の同箇所光学顕微鏡像を示す。図9から、インターカレート後では、基板にリチウムが堆積していることがわかる。リチウムが堆積していることにより、光学顕微鏡での見え方が変わっていることがわかる。また、図9から、インターカレート後ヘキサンでリンスすることにより基板に堆積したLi溶液の除去が行われていることが確認できる。

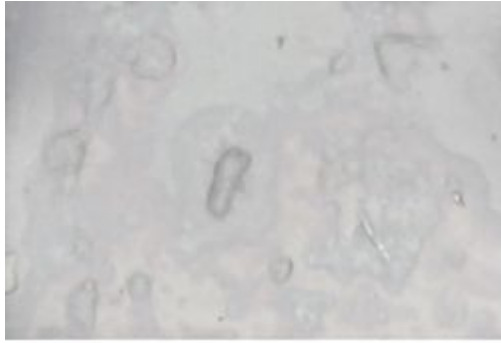


図8 インターカレート後、ヘキサン処理前



図9 インターカレート前、ヘキサン処理後

図10にインターカレート前の測定対象のグラファイトの光学顕微鏡像を示す。図11に同グラファイトのインターカレート後の光学顕微鏡像を示す。インターカレート後ヘキサン処理をしているが、多少グラファイト上にLi堆積物が堆積していることがわかる。

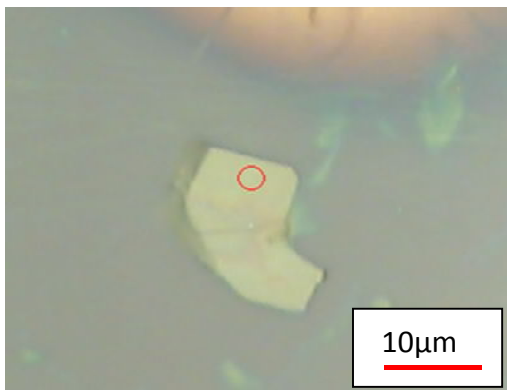


図10 インターカレート前光学顕微鏡像

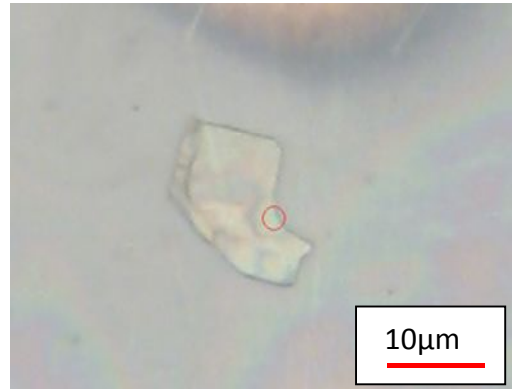


図11 インターカレート後光学顕微鏡像

図12にラマンの測定結果を示す。図中黒線がインターカレート前、赤線がインターカレート後のラマンによる測定結果である。測定の結果、インターカレート前後で共にグラファイトのピークであるG, 2Dピークを確認した。また、グラファイトの結晶性を表す2Dピークの半値幅はインターカレート後では前と比べ、 3cm^{-1} 程度広がっていた。

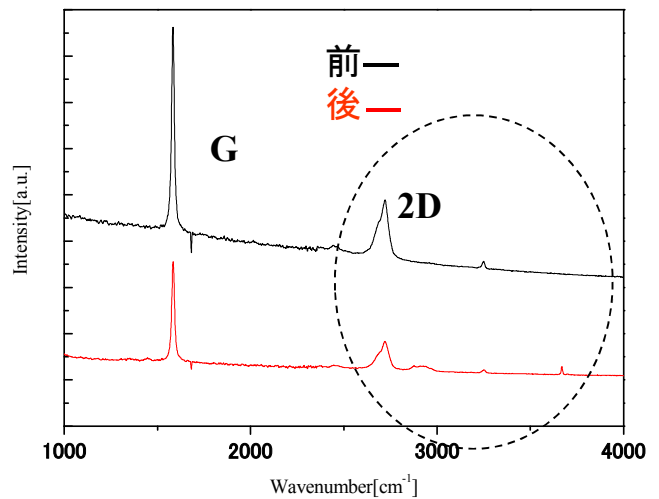


図12 インターカレート前後ラマン比較

図13にインターカレート前後の $3000\sim 4000\text{cm}^{-1}$ 部のラマンの拡大図を示す。

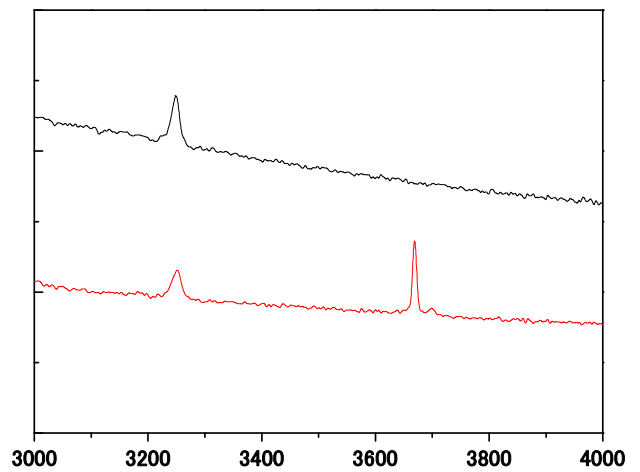


図13 ラマン結果($3000\sim 4000\text{cm}^{-1}$)

図 13 から、インターカレート後では、 3700cm^{-1} 付近に、今まで未報告のピークを確認した。また、図 14 にインターカレート後、グラファイトが存在せず、Li 単体が基板上に存在している箇所のラマンによる測定結果を示す。測定の結果、図 13 で見られた 3700cm^{-1} 付近の新ピークは見られなかった。

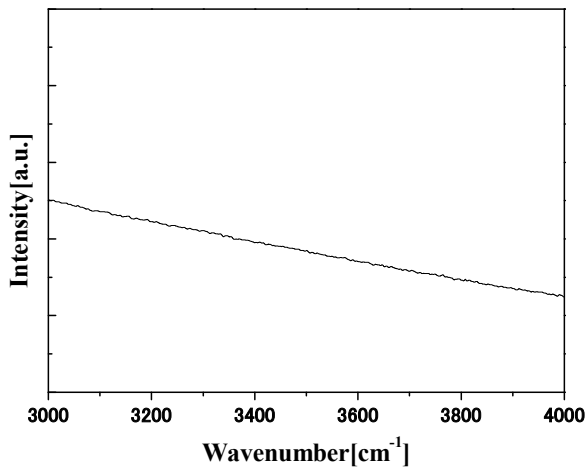


図 14 Li 単体ラマン測定結果

5.3 電気特性測定

図 15(a)に 1min 堆積前,(b)に後のラマンの結果を示す。1min の堆積後でも、堆積前と同様のグラファイトのピークである G, 2D ピークを確認した。また、測定前後での 2D ピークの半値幅を測定した結果、半値幅は約 1.2cm^{-1} であった。

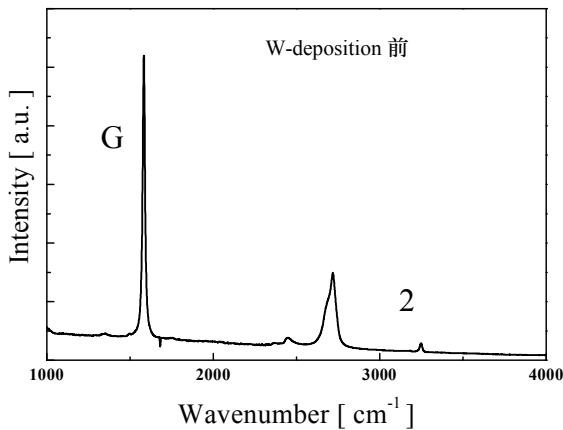


図 15(a)堆積前ラマンスペクトル

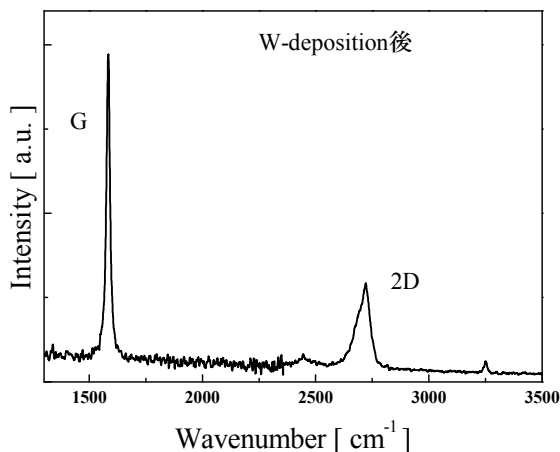


図 15(b)堆積後ラマンスペクトル

図 16(a)に 5min 堆積前、(b)に堆積後のラマンスペクトルを示す。ラマンによる測定の結果、堆積後もグラファイトのピークである G, 2D ピークを確認した。また、測定後の 2D ピークの半値幅は約 13.1cm^{-1} 広がった。これらの結果から、半値幅の広がりが少ない 1 min が最適であると考え、この後は 1min 堆積により微細電極の作製を行った。

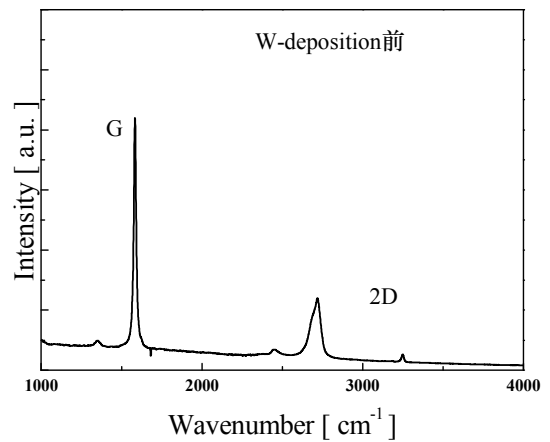


図 16(a) 堆積前ラマン結果

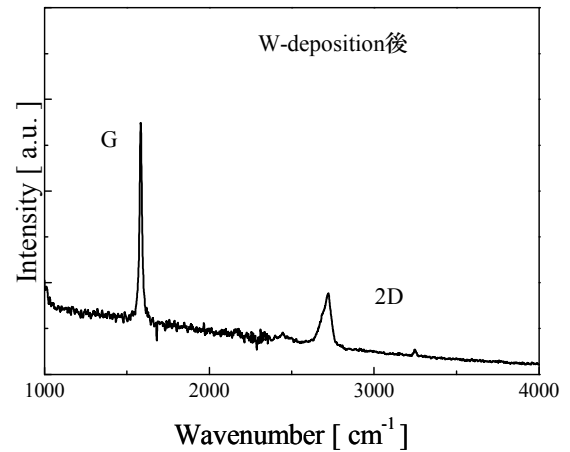


図 16(b) 堆積後ラマン結果

図 17 に堆積後の光学顕微鏡像を示す。図中中央が堆積時間 1min,右が 5min,左が 1min×5 回である。堆積時間 1min では、堆積範囲である $1 \times 10 \mu\text{m}$ 範囲で堆積が行われている。しかし、右側 (5min) では、1min と同面積にもかかわらず、堆積後の面積が 3 倍ほどに広がっていることが確認できる。また、左側では、1min を 5 回に分けて行うことで、多少の面積の広がりは見られるが、5min ほどではないのがわかる。

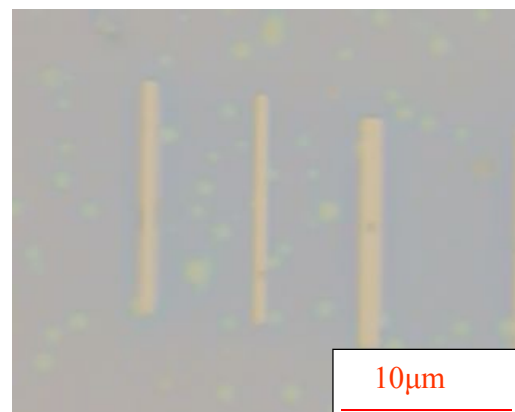


図 17 堆積後光学顕微鏡像

図 18 に測定対象のグラファイトの光学顕微鏡像を示す。

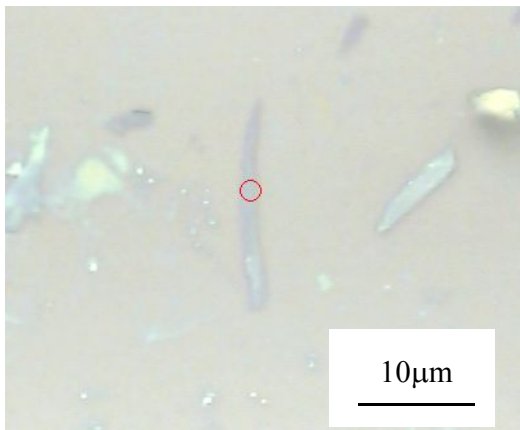


図 18 測定対象グラファイト光学顕微鏡像

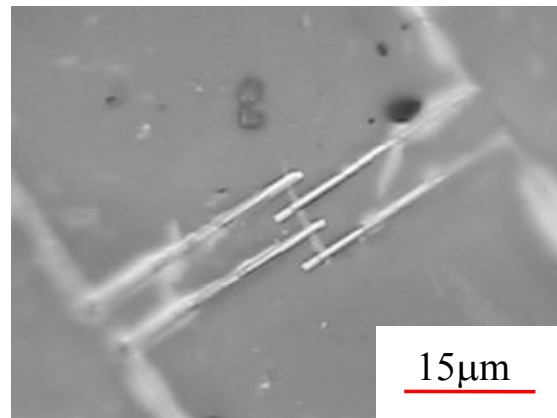


図 20 堆積後光学顕微鏡像

図 19(a)に測定対象の AFM 像、(b)にラインプロファイルを示す。測定の結果、電気特性測定対象は 10 層程度の薄い数層グラフェンであることがわかる。また、面積は $2 \times 15 \mu\text{m}$ 程度である。

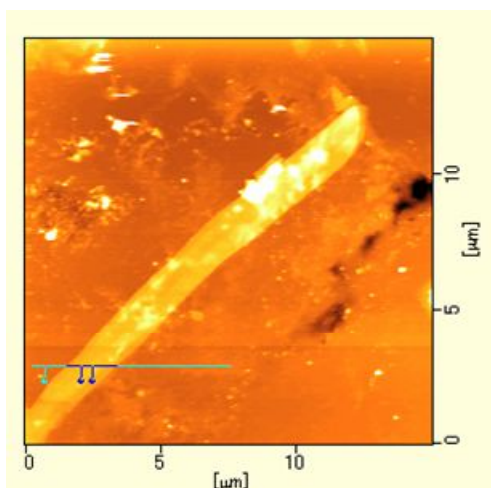


図 19(a) 測定対象 AFM 像

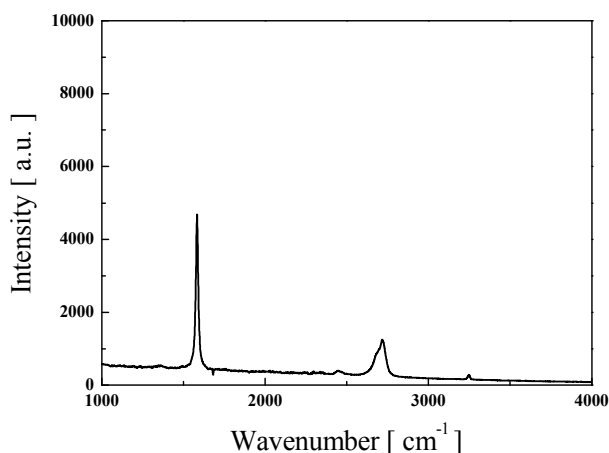


図 21(a) 測定対象ラマン結果

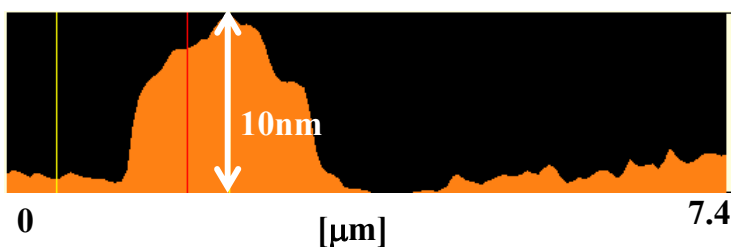


図 19(b) 測定対象ラインプロファイル

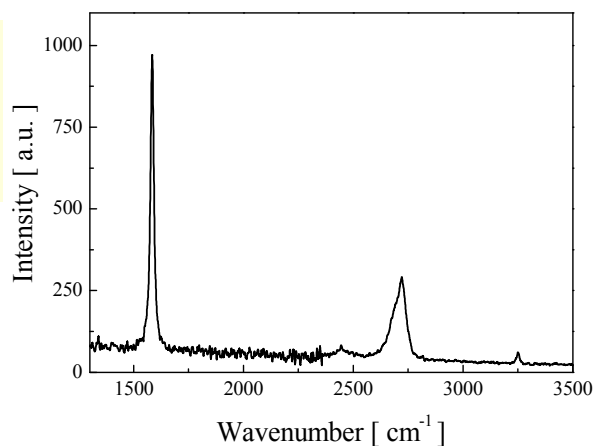


図 21(b) 堆積後測定対象ラマン結果

図 20 に電極との接続後の光学顕微鏡像を示す。光学顕微鏡による観察の結果、グラファイト上に $1 \times 10 \mu\text{m}$ のタングステンが堆積されていることがわかる。また、堆積あとでも、グラファイトが確認されることから、再堆積によりグラファイトを W が覆うことはなかったことがわかる。

図 22 に電流電圧測定結果を示す。測定の結果、抵抗率は $3.2 \times 10^{-7} [\Omega\text{m}]$ であった。また、特性は金属的に電流を上げていくと線形に上昇した。

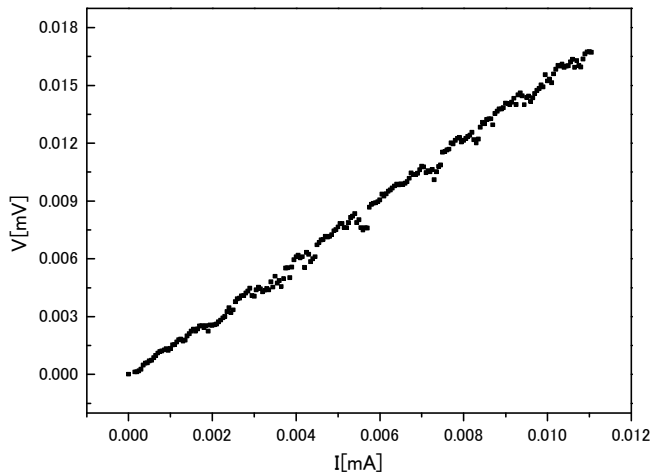


図 22 電流電圧特性測定結果

6. 考察

6.1 グラフェン、2層グラフェン作製

ラマンの結果から、2D ピークが低波数側へ 40 cm^{-1} 程度シフトし、強度比の逆転を確認したことからグラフェンのピークを確認したと考える。また、AFM 測定の結果、厚さは約 1 nm であった。ラマン、AFM の結果から、この対象はグラフェンであると考えられる。

また、厚さは約 1.81 nm であり、二層グラフェンの文献値と一致した箇所は、剥離法により作製した 2 層グラフェンは周囲を多層のグラファイトに囲まれていた。

AFM によれば、他の箇所でも多くの 2 層グラフェンを観察できた。しかし、すべて同様な状況であったため、ラマン、電気特性測定は不可能であった。このことから、今後は単独で存在する 2 層グラフェンの作製条件を見出す必要がある。

6.2 インターカレート

3700 cm^{-1} 付近確認されたピークは、インターカレート前の同グラファイト上では観測されず、また、層間に Li がインターカレートされたことにより発現した可能性が高い。また、測定後の半値幅はインターカレート前に比べ 3 cm^{-1} 程度広がっていることから、インターカレートが行われていると考えている。このことから、 3700 cm^{-1} 付近に発現したピークは、今後インターカレートの指標になると考えている。

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 10 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。

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、抵抗率は $3.2 \times 10^{-7} [\Omega \text{m}]$ であった。グラファイトの抵抗率は $4.0 \times 10^{-7} [\Omega \text{m}]$ であり、測定結果とはほぼ一致している^[9]。測定対象は約 10 層と薄いですが、FIB を用いた一連の手法により、数層グラフェンの電気伝導測定が可能となることが確かめられた。

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) グラフェン、2 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 の測定結果から、グラフェンの文献値と一致する箇所の探索に成功した。また、AFM により別箇所を測定した結果、2 層グラフェンの文献値と一致する厚さをもった箇所を見出した。しかし、それは多層のグラファイトと混在して存在しており、ラマンによるピークの測定は困難であった。また、この部分の他にも 2 層の厚さを持つ箇所を多数発見したが、どれも同様に多層と混在して存在していた。このことより、今後ラマン、電気特性測定を行うためには、基板上に独立して存在する 2 層グラフェンの作製が必要と考えている。

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数層グラフェン間に Li をインターカレートした。インターカレート後、ヘキサンによりリンスすることで、基板上に堆積した Li 溶液の除去に成功した。また、インターカレート後をラマンにより測定したところ、今まで未報告のピークを 3700 cm^{-1} 付近に発見した。Li 単体をラマンにより測定したところ、このピークは確認されなかったことから、 3700 cm^{-1} 付近に確認されたピークはグラファイトと Li の相互作用により発現した可能性が高く、今後インターカレートの指標となると考えている。

電気特性測定では、W-deposition を用いることで、 μ オーダでの電気特性測定プロセス確立を行った。その結果、10 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、グラファイトの文献値と一致する抵抗率をえることに成功した。

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)