

金属層をインターカレートした 2 層グラフェンの作製と電気特性

Fabrication and Electric Properties of Bilayer Graphene with Metal Intercalation

○倉金 夏己¹、 星野 峻¹、 櫻井 亮太¹、 山岸 多門¹、 永田 知子²、 岩田 展幸²、 山本 寛²

*Natsuki Kuragane¹, Ryo Hoshino¹, Ryota Sakurai¹, Yamagishi Tamon¹,

Tomoko Nagata², Nobuyuki Iwata², Hiroshi Yamamoto²

Abstract: In order to realize superconductivity at room temperature, we fabricate metal intercalated bilayer graphene. The electron-exciton coupling is expected to generate high temperature superconductivity^[1-5]. Bilayer graphene is fabricated by stacking two single-layered graphene sheets. The single-layered graphene sheet is synthesized on Cu foil by chemical vapor deposition (CVD) method. After transferring graphene sheet on SiO₂/Si substrate with rinsed by pure water, another graphene sheet without rinse is put on it to prepare the intercalated bilayer graphene. The metal is remained around graphene sheet without rinse. Electric property of metal intercalated bilayer graphene is measured as a function of temperature and current. The sheet resistance of the sample by etching Fe(NO₃)₃ aqueous solution is $1.2 \times 10^9 \Omega/\text{sq.}$ at 270K. Electric property is semiconducting.

1. 背景および目的

本研究では、2 層グラフェンに金属層をインターカレートすることで、室温超伝導の実現を目指している。2 層グラフェン層間化合物の電子-励起子間での相互作用により高い温度での超伝導現象発現を期待している[1]-[5]。

単層グラフェンを積み重ねることで 2 層グラフェン層間化合物を作製した。単層グラフェンの作製には、化学気相成長(Chemical Vapor Deposition : CVD)法を用いて Cu 箔上に作製した。2 層グラフェン作製時、エッチング溶液の残渣をグラフェン間に残すことで 2 層グラフェンに金属層をインターカレートした。また、溶液の種類をかえることでインターカレートする金属層の種類を変化させた。これらにより 2 層グラフェン層間化合物を作製し電気特性を測定した。

2. 実験方法・条件

2.1. 単層グラフェン/金属層/単層グラフェン//SiO₂/Si

2.1.1. 単層グラフェン/Cu 箔の作製

CVD 法にはホットウォール型 CVD 装置を使用した。CVD 法によるグラフェン成長には触媒として低層のグラフェンを作製できる Cu 箔を用いた。水素 50 sccm アルゴン 50 sccm 雰囲気下で Cu 箔を 110 分間で 1000°C まで加熱した。その後 30 分間、温度を 1000°C で水素雰囲気を維持したまま、Cu 箔上の酸化物層を除去するためにアニールを行った。アニール後 30 分間、メタン 48 sccm を導入した。その後 300°C/min で急速冷却を行い、単層グラフェン/Cu 箔を作製した。

2.1.2. スピンコート法による PMMA/単層グラフェン/Cu 箔の作製

スピナーの上から CVD 後の Cu 箔を設置し、スピナーを 1000 rpm で回転させた。クロロホルムを用いて作製した PMMA 溶液を回転中の Cu 箔に滴下し 30 秒間放置した。その後、スピナーの上から PMMA/グラフェン/Cu 箔を取り外し、ホットプレートで 3 分間 100°C で加熱して乾燥させ、PMMA/グラフェン/Cu 箔を作製した。

2.1.3. 単層グラフェンの SiO₂/Si 基板への転写

図 1 に単層グラフェンの SiO₂/Si 基板への転写の手順を示す。図 1 の手順で 2.1.1. で作製した試料の Cu 箔をエッチングし、単層グラフェン//SiO₂/Si を作製した。

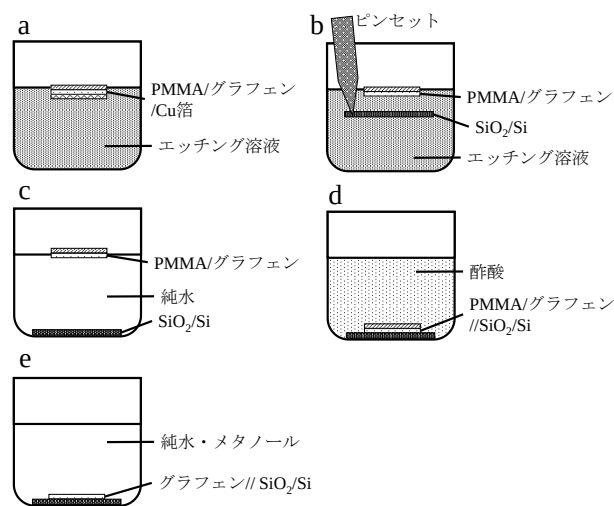


図 1 単層グラフェンの SiO₂/Si 基板への転写:エッチング溶液 20 ml 中に PMMA/単層グラフェン/Cu 箔を 24 時間浸漬させて Cu 箔を溶かした(図 1a)。PMMA/単層グラフェンを SiO₂/Si 基板で拾い上げ転写した(図 1b)。5 分間、20 ml の純水でリンスを行い、24 時間自然乾燥させた(図 1c)。PMMA/単層グラフェン//SiO₂/Si を酢酸に 24 時間浸漬させて、PMMA 膜の除去を行った(図 1d)。メタノールと純水 1:1 の混合溶液に 5 分間、浸漬させリンスすることで単層グラフェン//SiO₂/Si を作製した(図 1e)。

2.1.4. 単層グラフェンの積層による単層グラフェン/金属層/単層グラフェン//SiO₂/Si の作製

図 2 に単層グラフェンの積層による単層グラフェン/金属層/単層グラフェン//SiO₂/Si の作製の手順を示す。図 2 の手順で単層グラフェン/金属層/単層グラフェン//SiO₂/Si を作製した。

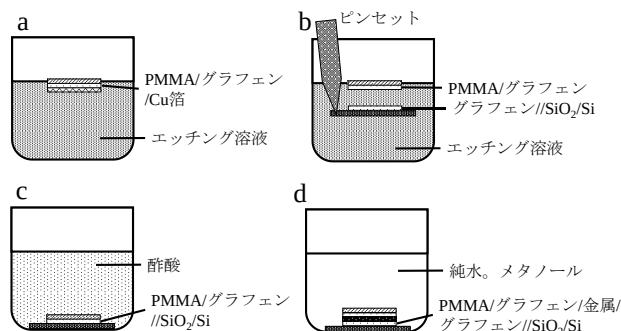


図 2 単層グラフェンの積層による単層グラフェン/金属層/単層グラフェン//SiO₂/Si の作製：再度作製した PMMA/単層グラフェン/Cu 箔をエッチング溶液 20ml 中に 24 時間浸漬させて Cu 箔を溶かした(図 2a)。PMMA/単層グラフェンを単層グラフェン//SiO₂/Si 基板で拾い上げ転写した(図 2b)。24 時間、自然乾燥させた単層グラフェン/金属層/単層グラフェン//SiO₂/Si を酢酸に 24 時間浸漬させて、PMMA 膜の除去を行った(図 2c)。メタノールと純水の混合溶液に 5 分間、浸漬させた後、窒素ブローを行った(図 2d)。

3. 評価方法

作製した 2 層グラフェン層間化合物の試料表面に Au を蒸着し電極を作製し、試料の電気特性をガスチャンバー冷却型クライオスタッドを用いて測定した。

4. 結果及び考察

図 3 に Fe(NO)₃ 溶液をエッチング溶液とし濃度を 0.06 mol/L で作製した単層グラフェン/Fe/単層グラフェン//SiO₂/Si の降温時のシート抵抗温度依存性(R_s - T 特性)、270K での電流-電圧(I - V)(電流印加)特性を示す。 R - T 測定では、電流を 1.0 μ A 印加し降温させながら測定した。270K でオーミック伝導を示し、シート抵抗は $1.2 \times 10^9 \Omega/\text{sq.}$ であった。また、 R - T 特性は、半導体的性質を示している。これは、インターカレートされた金属量が少なかったためと考えている。

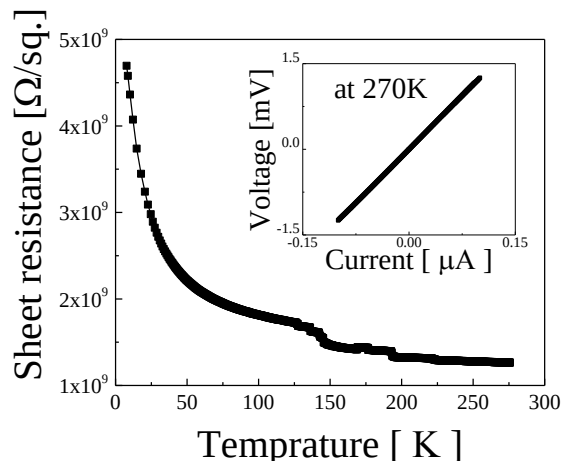


図 3 単層グラフェン/Fe/単層グラフェン//SiO₂/Si の電気特性：270K でオーミック伝導を示し、シート抵抗は $1.2 \times 10^9 \Omega/\text{sq.}$ であった。また、 R - T 特性は、半導体的性質を示している。

5. まとめ

単層グラフェンを重ねることで 2 層グラフェン層間化合物を作製した。作製時のエッチング溶液の濃度を变化させた。エッチング溶液濃度 0.06 mol/L で作製した試料は、金属層のインターカレート量が少なく、2 層グラフェンの半導体的性質を示したと考えている。

6. 参考文献

- [1] Akimitsu, Parity. MARUZEN. 05 6-12 (2008).
- [2] Cecilia Mattevi, Hokwon Kima, Manish Chhowalla, "A review of chemical vapour deposition of graphene on copper", J. Mater. Chem. 21 3324–3334, (2011).
- [3] Xuesong Li, Yanwu Zhu, Weiwei Cai, Mark Borysiak, Boyang Han, David Chen, Richard D. Piner, Luigi Colombo, Rodney S. Ruoff, "Transfer of Large-Area Graphene Films for High-Performance Transparent Conductive Electrodes", Nano Lett. 9 4359-4363, (2009).
- [4] Michael Hera, Ryan Beamsa, Lukas Novotny, "Graphene transfer with reduced residue", Physics Letters A. 377 1455–1458, (2013).
- [5] Xuesong Li, Weiwei Cai, Jinho An, Seyoung Kim, Junghyo Nah, Dongxing Yang, Richard Piner, Aruna Velamakanni, Inhwa Jung, Emanuel Tutuc, Sanjay K. Banerjee, Luigi Colombo, "Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils", Science, 324 1312-1314, (2009).