

2 層グラフェン層間化合物作製に用いる単層グラフェンの成長条件探索

Investigation of growth condition of single layer graphene
for fabrication of metal intercalated bilayer graphene○櫻井亮太¹, 星野峻¹, 倉金夏己¹, 山岸多門¹, 永田知子², 岩田展幸², 山本寛²*Ryota Sakurai¹, Ryo Hoshino¹, Natsuki Kuragane¹, Tamon Yamagishi¹, Tomoko Nagata², Nobuyuki Iwata², Hiroshi Yamamoto

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. We fabricate the graphene using chemical vapor deposition (CVD) method, using CH₄, H₂ and Ar as process gases. The G/2D peak ratio is 1.61 and 0.89 synthesized without and with annealing in air before growth. The annealing in air before synthesis is crucial for growth of graphene.

1. 背景と目的

超伝導機構の理論の 1 つとして BCS 理論がある。BCS 理論による超伝導転移温度 T_c は式(1)によって見積もられる。

$$T_c = \theta_D \exp(-1/\lambda) \quad (\lambda = N(0)V) \quad (1)$$

ここで、 $N(0)$ はフェルミ面での状態密度、 V は電子-格子間の相互作用の大きさ、 θ_D はデバイ温度である。つまり超伝導転移温度はデバイ温度に依存することがわかる。炭素系材料のデバイ温度は非常に高い値であり、グラフェンの場合、2,800K にも達する^[1]。我々は 2 層グラフェン間に金属原子をインターカレートし、電子-正孔対 (エキシトン) を用いた超伝導モデルを実現することで、 T_c の室温付近までの飛躍的向上が見込めると考えている。化学気相成長(Chemical Vapor Deposition: CVD)法により単層グラフェンを作製し、それらを重ねることで 2 層グラフェン層間化合物を作製する。しかし、CVD 法により作製したグラフェンは単層と多層を含むため、単層グラフェン(SLG)がより成長しやすい、大面積化できる成長条件の探索を行った。

2. 実験方法・条件

2-1. 石英管の大気アニール

石英管内に残っている炭素源を取り除くため石英管の大気アニールを行った。CVD 装置を 1000 °C まで昇温させた。その後 60 分間 1000°C を維持しながら、空気を循環させながらアニールを行った。その後自然冷却を行った。今回の実験では、大気アニールを行った試料と行っていない試料の比較を行った。

2-2. CVD 法によるグラフェン作製

図 1 に CVD 条件を示す。金属触媒には Cu 箔を用いた。まず Cu 箔 1000°C まで昇温させた。その後、Cu 箔表面の酸化物を除去するため 30 分間還元処理を行った後、30 分間メタンを導入して Cu 箔上にグラフェン成長させた。その後、約 300 °C/min で Cu 箔の急速冷却を行った

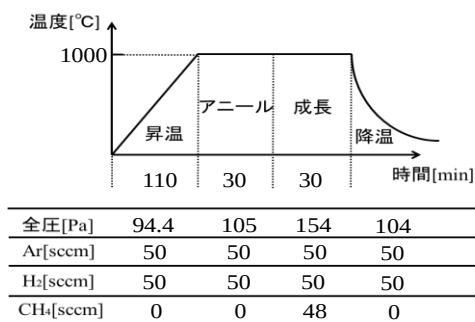


図 1 CVD 条件: 水素 50sccm アルゴン 50sccm 雰囲気下で Cu 箔を 1000 °C まで加熱した。その後 30 分間水素雰囲気を維持したまま、Cu 箔上の酸化物層を除去するためにアニールを行った。アニール後 30 分間、メタン 48sccm を導入した。その後 300 °C/min で急速冷却を行った

2-3. スピンコート法による PMMA/グラフェンの作製

スピンコーターにはパソコン筐体を冷やすためのファンを使用した。ファンの上にグラフェン/Cu 箔を両面テープで固定し、ファンを回転(1000rpm)させた。クロロホルムを触媒として用いて作製した PMMA 溶液を回転中のグラフェン/Cu 箔に滴下し 30 秒間維持した。その後、ホットプレート上で自然乾燥させた。

2-4. 単層グラフェンの SiO₂/Si 基板への転写

硝酸鉄 (III) 九水和物 1 g に純水 20 ml を加え、溶解させ、作製したエッチング溶液 20 ml 中に PMMA/単層

グラフェン/Cu 箔を 24 時間浸漬させて Cu 箔を溶解した。PMMA/単層グラフェンを SiO_2/Si 基板で拾い上げ転写した。エッチング溶液の残渣を取り除くため 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。PMMA/単層グラフェン// SiO_2/Si を酢酸に 24 時間浸漬させて、PMMA 膜の除去を行った。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// SiO_2/Si を作製した。

3. 評価方法

SiO_2/Si 基板に転写した単層グラフェンの成長評価は Raman スペクトル測定を行った。層数評価のためにピークフィッティングを行った。

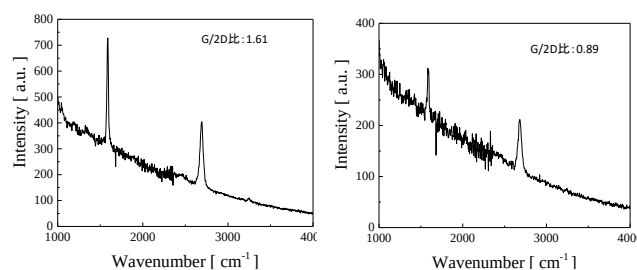
グラファイト、グラフェンは、 1580cm^{-1} 付近に炭素原子の 6 員環構造に由来する G ピーク、 2700cm^{-1} 付近に 2D ピークが観察される。G ピークと 2D ピークの強度比(G/2D)は層数の増加によりその値は増加するため層数の評価を行うことができる。また 2D ピークをローレンツ関数で解析を行うと SLG であれば 1 つのピークで構成され、2 層以上であれば複数のピークから構成される^[2]。

4. 結果及び考察

図 2 に石英管の大気アニールを行わず作製した試料 (a) 石英管の大気アニールを行った試料 (b) の Raman スペクトルを示す。G/2D 比は (a) は 1.61、(b) は 0.89 となっていた。

図 3 に測定した Raman スペクトルの 2D ピークの解析結果を示す。(a) では 2D ピークは 3 つのピークで構成されていたが、(b) の試料では、1 つのピークで構成されていた。

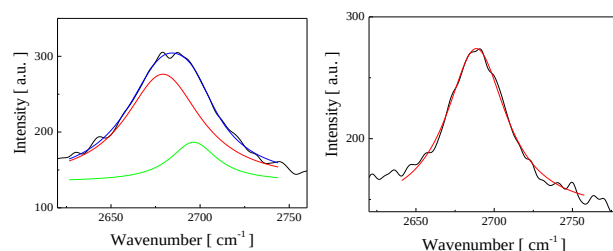
Raman スペクトル、2D ピークの解析結果から石英管の大気アニールをした試料では単層グラフェンが成長していることが確認できた。しかし、大気アニールを行い作製した試料の G/2D は単層グラフェンを示す 0.3 より高かった。石英管内の炭素源を取り除くために大気アニールを行った試料の方が G/2D が低くなっていることから、まだ炭素源が多いと考えた。よってメタン流量を減らし、炭素源を減らすことで G/2D 比が低くなる、単層グラフェンの作製を試みた。結果は当日報告する。



(a)大気アニール無し

(b)大気アニール有り

図 2 Raman スペクトル。(a) 大気アニール無しで作製した試料と (b) 大気アニール有りで作製した試料の Raman スペクトルである。



(a)大気アニール無し

(b)大気アニール有り

図 3 Raman スペクトルの 2D ピーク解析結果。(a) 大気アニール無しで作製した試料と (b) 大気アニール有りで作製した試料の Raman スペクトルの 2D ピーク解析結果である。

5. まとめ

我々は任意の層数のグラフェンを作製するために、CVD 法を用いて単層のグラフェン作成を試みた。本実験では、CVD をする前の石英管の大気アニール条件を変化させて行った。大気アニールを行っていない試料と大気アニールを行った試料を比較すると、Raman スペクトル、2D ピークの解析結果から石英管の大気アニールをした試料では単層グラフェンが成長していることが確認できた。しかし、大気アニールを行い作製した試料の G/2D は単層グラフェンを示す 0.3 より高かった。石英管内の炭素源を取り除くために大気アニールを行った試料の方が G/2D が低くなっていることから、まだ炭素源が多いと考えた。よってメタン流量を減らし、炭素源を減らすことで G/2D 比が低くなる、単層グラフェンの作製を試みた。結果は当日報告する。

6. 参考文献

- [1] C. Mattevi, et. al. : "A review of chemical vapour deposition of graphene on copper", J. Mater. Chem, No.21, pp.3324-3334, 2011.
- [2] Ado Jorio, Mildred S Dresselhaus, Riichiro Saito, Gene Dresselhaus, "Raman Spectroscopy in Graphene Related System", Wiley-VCH. 12 (2011).