

Title	人工合成マイカから剥離したナノシートの調製と微視的評価
Author(s)	ISLAM, MOHAMMAD RAZZAKUL
Citation	
Issue Date	2020-09
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/17002
Rights	
Description	Supervisor: 富取 正彦, 先端科学技術研究科, 博士

氏名	Mohammad Razzakul Islam		
学位の種類	博士(マテリアルサイエンス)		
学位記番号	博材第 493 号		
学位授与年月日	令和 2 年 9 月 24 日		
論文題目	Fabrication and microscopic characterization of nanosheets exfoliated from artificially-synthesis mica		
論文審査委員	主査	富取正彦	北陸先端科学技術大学院大学 教授
		水谷五郎	同 教授
		徳光永輔	同 教授
		大島義文	同 教授
		吉村雅満	豊田工業大学 教授

論文の内容の要旨

Two-dimensional (2D) materials with atomic or molecular thickness have attracted extensive interest in material research communities because of their exotic properties for novel functional materials and devices. As represented by graphene, the method of mechanical exfoliation of cleavable 2D materials has opened a new era in 2D nanomaterials. Innovation using such 2D nanomaterials crucially depends on the scalability of their thickness and width, as well as the degree of purity and interaction with the substrate, which should be thoroughly investigated.

In this study, we successfully fabricated wide (several hundredths of micrometers) single layer (1 nm) to 20-layer nanosheets of pure artificially synthesized phlogopite on Si substrates. We then characterized their thickness and width by atomic force microscopy (AFM) and scanning Auger electron spectroscopy/microscopy (SAM), including SAM analysis of their chemical composition. In addition, by measuring the current–voltage (I–V) curves of metal–nanosheet–metal contacts by conductive AFM, we show the potential of phlogopite as a thin insulating 2D material with discrete thickness for electron tunneling devices. The nanoscale characterizations of mica nanosheets with focused electron beam has been investigated.

Phlogopite is a member of the mica family of silicate (phyllosilicate) minerals. It is a single crystalline oxide with a band gap energy of ~ 7 eV, perfectly cleavable along the (001) plane, and fascinating because of its high resistance to heat, water, and chemical agents. The phlogopite used in this study was purely artificially synthesized, and its quality was sufficiently high to be used for electronics applications. Thus, a method to control its discrete thickness by units of 1 nm and placing it on a substrate is of great importance to exploit phlogopite as an insulating 2D nanomaterial.

First, we propose a conventional approach using a polyurethane hand roller to exfoliate one- or few-layer 2D nanosheets with wide area from 2D cleavable crystals. In comparison with other exfoliation methods

for 2D materials, including transfer processes to a substrate, our method easily and reliably provides clean and much wider 2D nanosheets with one- and few-layer thickness on the substrate.

Second, we propose a method to determine the thickness of mica nanosheets in the range from one to five layers on a Si substrate using SAM by taking the intensity ratios of the Auger electron spectroscopy (AES) peaks of Mg and O as the compositional elements of the mica with respect to the peaks of the elements of the substrate, such as Si and the metal (Au and Ir in the present study). We derived thickness calibration curves based on the AES peak intensity ratios experimentally obtained for mica nanosheets with different thicknesses. The curves showed the AES intensity attenuation through the mica nanosheets with the inelastic mean free path, which is often used in photoelectron spectroscopy. Although SAM analysis of insulating materials tends to be avoided owing to terrible charging effects, we clearly demonstrate that SAM analysis is a powerful method for investigating insulating 2D nanomaterials.

Third, the electronic properties of the mica nanosheets were examined by conductive atomic force microscopy to measure their current–voltage (I–V) curves, exhibiting the characteristics of metal-insulator-metal contact having a tunneling barrier which is decreased with decreasing thickness. This would allow us to conduct the SAM analysis by avoiding the terrible charging effect on the insulating mica.

Finally, focused electron-beam induced etching of mica layers has been investigated as a selective nanoscale etching technique. In order to gain an understanding of the process, the effects of beam current, beam energy, and scan time on the process were examined as of controlling parameters. Experimental results indicated that the etching process is governed by the electron-stimulated desorption of mica elements from the mica compound.

This study demonstrated that the elemental and structural analysis of even insulating thin 2D layered materials can be plainly conducted by the SAM, the information of which is fundamental and critical to realize nanoscale electronic devices, composed of conducting and insulating 2D layered materials.

Keywords: Mica nanosheets, atomic force microscopy, scanning Auger electron microscopy/spectroscopy, current-voltage characterizations, focused electron beam

論文審査の結果の要旨

本論文では、2次元層状（2D）物質の一つであるマイカに着目した。マイカはケイ酸塩鉱物のグループ名で、平坦な結晶面が機械的劈開によって得られ、厚みも1 nmにできる。マイカはほぼ透明で、バンドギャップが7 eV以上の絶縁物あり、耐熱性も高く、古くから炉の窓材や電気絶縁材料、エピタキシャル単結晶成長用基板などに多用されてきた。近年、グラフェンの登場以来、多種の劈開性材料を2Dに調製し、マイクロ・ナノデバイスへ応用する研究が盛んである。そこで、比較的大型の単結晶が得られる高純度の人工合成マイカ（フ

ロゴパイト、 $K_2Mg_3AlSi_3O_{10}F_2$) を入手し、劈開法に工夫を加えて Si 基板上にフロゴパイトのナノシート (以下、マイカナノシート) (厚み 1-20 nm、10 μm -数 100 μm 角) を展開し、その特性を評価することでデバイス応用への可能性を探った。

評価法として、おもに走査電子顕微鏡 (SEM) の機能を持つ走査型オージェ電子顕微鏡 (SAM、超高真空中)、原子間力顕微鏡 (AFM、大気中またはアルゴンガス中) を用いた。SAM は、オージェ電子分光 (AES) に基づき局所領域の組成を表面高感度で分析できる。市販の半導体性ポリウレタン・ハンドローラを単結晶フロゴパイト上で転がすことで薄片をハンドローラ表面に転写し、そのハンドローラを Si 基板 (酸化 Si 基板、その上に Au あるいは Ir をコートしたもの) 上で転がすことで Si 基板にマイカナノシートを転写して試料とした。試料を SAM で SEM 観察、AES 分析し、同じ領域を AFM で観察した。その結果、絶縁物で起こる帯電の影響を受けることなく、SEM で形状観察できること、AES で組成分析できることを見出し、また、その観察領域の凹凸をオフラインで AFM 測定した。厚みの異なるマイカナノシートから得られる各元素の AES ピーク強度を解析し、膜厚 1-5 nm ではピーク強度がオージェ電子の非弾性散乱平均自由行程 (IMFP) に依存して変化すること、7-20 nm ではピーク強度がほぼ変化しないことを明らかにした。ピーク強度変化から IMFP 値も算出した。この結果から、SAM のみで 1-5 nm のマイカナノシートの厚みを推量できることを示した。乾燥アルゴンガス中の電流測定 AFM によって電流-電圧 (I-V) 特性を測定し、マイカナノシートの厚みによって変化する I-V 特性から、電流がトンネル現象によること、また、そのトンネル障壁高さを推量した。この結果から、マイカナノシートのトンネルデバイスへの可能性を論じた。また、SAM の収束電子線を使って、マイカナノシート上を長時間露光することで、単層レベルでのエッチングができること、サブマイクロのレベルでパターンニングできることを示した。

以上、本論文は、単結晶極薄膜酸化物であるマイカナノシートを独自の方法で調製し、その特性を表面高感度な手法で特性解析し、さらには収束電子線で微細加工できることを実証することで、マイカナノシートのマイクロ・ナノスケールへのデバイス応用の可能性を示したものであり、学術的に貢献するところが大きい。よって博士 (マテリアルサイエンス) の学位論文として十分価値あるものと認めた。