

ラマン分光法によるグラファイトの イオン照射効果の研究

大谷俊介研究室

小澤 翔

1. 目的

本研究室では、多価イオンと固体表面との相互作用過程を研究するため、STM(走査型トンネル顕微鏡)、ラマン分光法などの方法により、多価イオン照射によって HOPG(高配向性グラファイト)や Si などの固体表面上に起こる表面改質を調べている。本研究では、多価イオン照射後の HOPG 表面をラマン分光法により調べた。また、多価イオンのポテンシャルエネルギーによる効果を明らかにするため1価イオン照射による測定も行い、多価イオンの場合と比較した。

2. 原理

一般に、物質に光が入射すると散乱が起こる。そのうちの非弾性散乱過程をラマン散乱と呼ぶ。結晶中のフォノンと相互作用するラマン散乱光を調べると、結晶の対称性、不純物、格子欠陥などの物性評価を行うことができる。

図1は多価イオン非照射領域と Kr^{34+} 照射領域の HOPG のラマンスペクトルを比較したものである。1585 cm^{-1} 付近に見られるピークは G ピークと呼ばれ、結晶性の高いグラファイトに見られるものである。

一方、多価イオンを照射すると D ピークと呼ばれる構造が 1380 cm^{-1} 付近に現れる。この D ピークはグラファイト結晶に存在する欠陥密度の指標になるため、相対強度 I_D / I_G を調べることでグラファイトの結晶性を評価できる。 I_D 、 I_G それぞれの振動モードは以下の図の通りである。

なお、 A_{1G} モードは独立した6員環でラマン活性であるが、無限に連続した結晶では、ラマン不活性である。

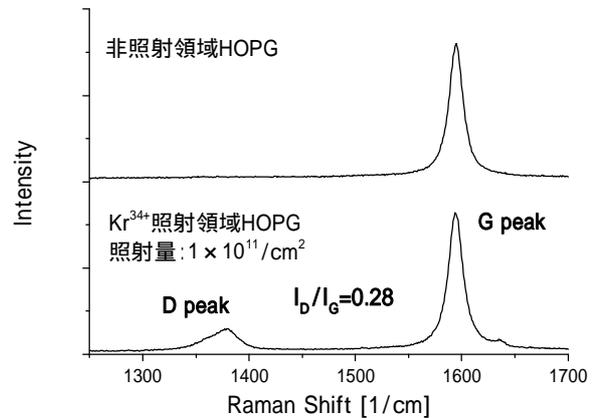
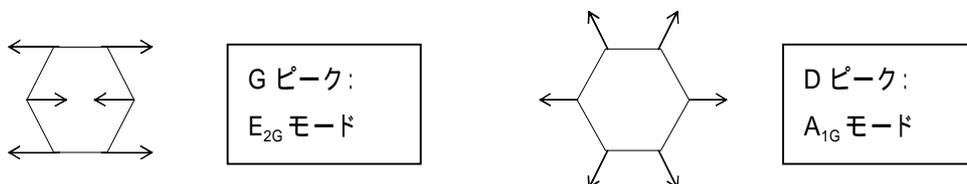


図 1:HOPG の多価イオン照射前後のラマンスペクトル



3. 実験装置

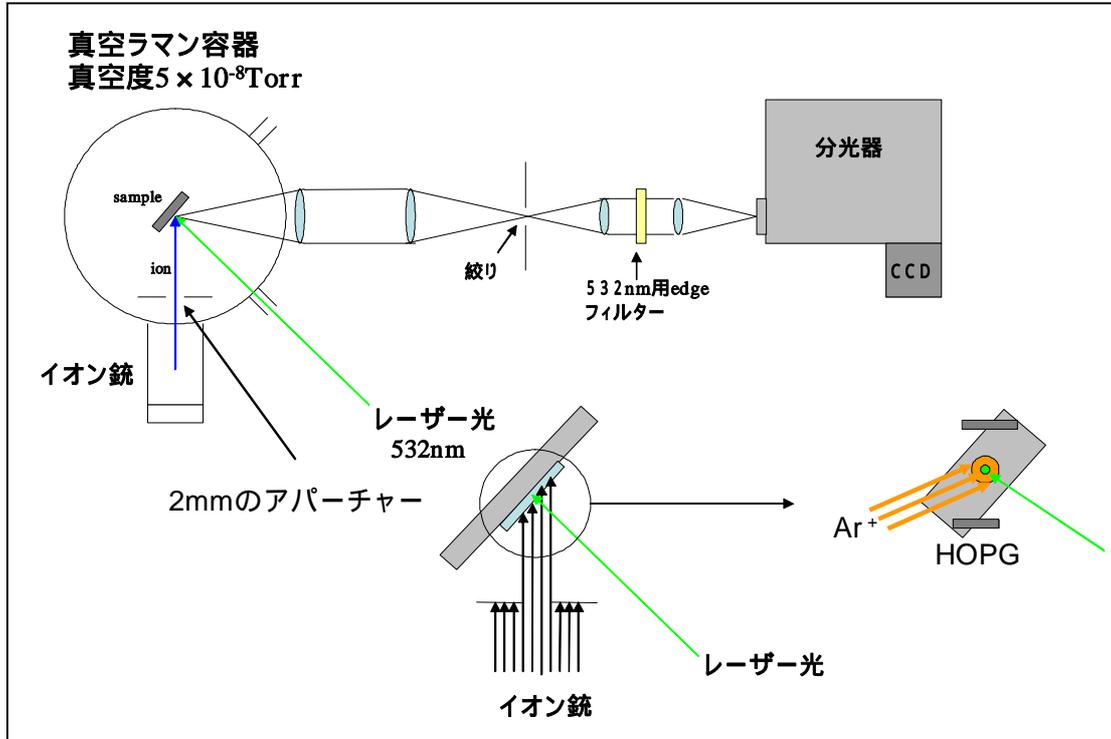


図2: 実験装置概略図

HOPGとイオン銃の間に 2mmのアパーチャーを置き、イオン数を計測できるようにした。イオン照射位置とレーザー照射位置を合わせることによって、HOPG を動かすことなく、イオン照射とラマン測定の間方を行えるようにした。実際の測定時は、アパーチャーからもれたイオン銃のフィラメントの光が分光器に入ってしまったために、イオン照射とラマン測定を交互に行った。サンプルは通電加熱により 1000 まで過熱することができる。

照射密度は

$$\text{総イオン量/照射面積 [ions/cm}^2\text{]}$$

で表される。照射密度は次のようにして見積もった。

まず、HOPG上部に取り付けたファラデーカップに流れる電流値 I_{FC} が最大になるように 2 mmのアパーチャーとファラデーカップの位置を調整した。その後、HOPG中央付近にイオンが照射されるようにHOPGの位置を調整し、そのときHOPGに流れる電流値 I_{HOPG} を測定した。 $I_{FC} = I_{HOPG}$ であることを確認し、実際には I_{HOPG} をモニターすることにより総イオン量を算出して照射密度を見積もった。

4. 結果

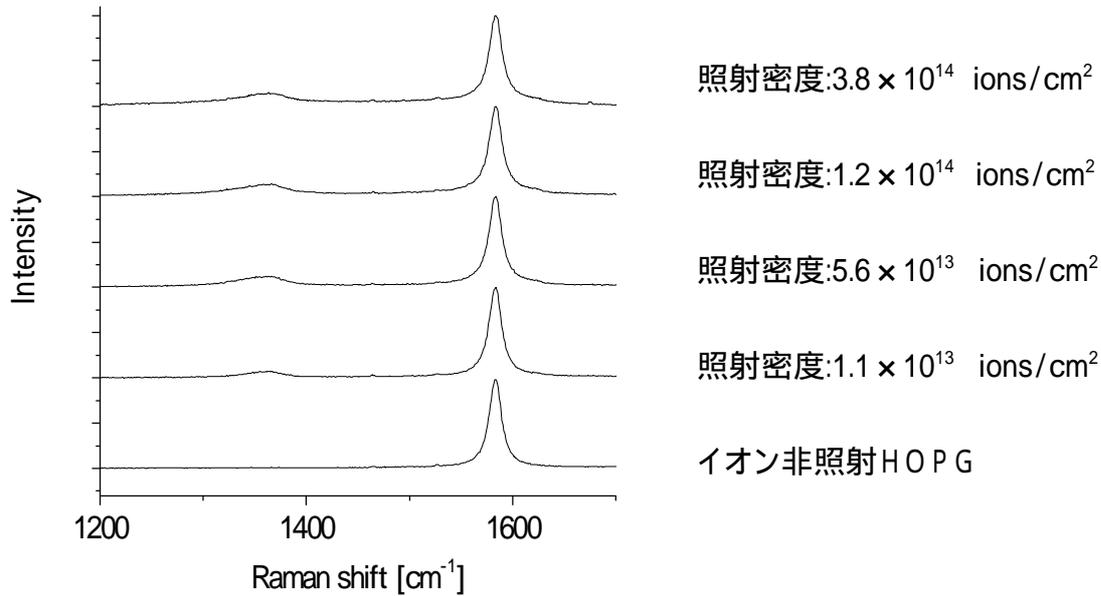


図3: 照射密度変化によるラマンスペクトルの変化

図3は照射密度を増やしながらラマンスペクトルを測定したものである。図から照射密度が増えるにつれてDピークが成長していくのがわかる。多価イオンである Ar^{18+} を照射密度: 1×10^{11} [ions/cm²]照射したもの(図4)と比較してみると、1価の場合では照射密度: 1.1×10^{13} [ions/cm²]の時、つまり照射量が約100倍の時に I_D/I_G の値がほぼ同じとなっていることが分かる。また図1の Kr^{34+} の場合では1価イオンと同様の I_D/I_G の値を得るためには約1/1000程度の照射密度があればよいことが分かる。

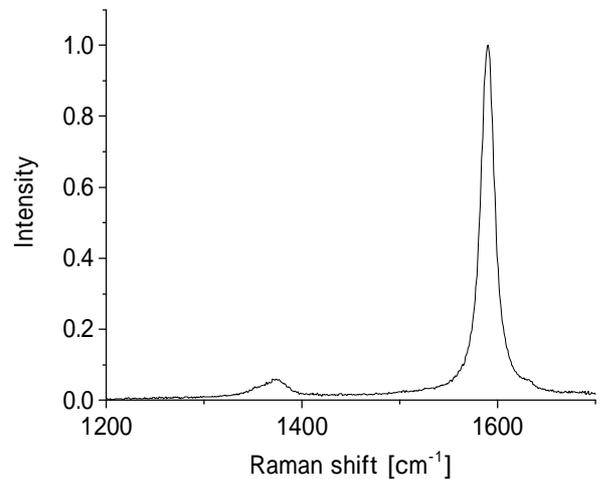


図4: Ar^{18+} 照射HOPGのラマンスペクトル
照射密度: 1×10^{11} ions/cm²

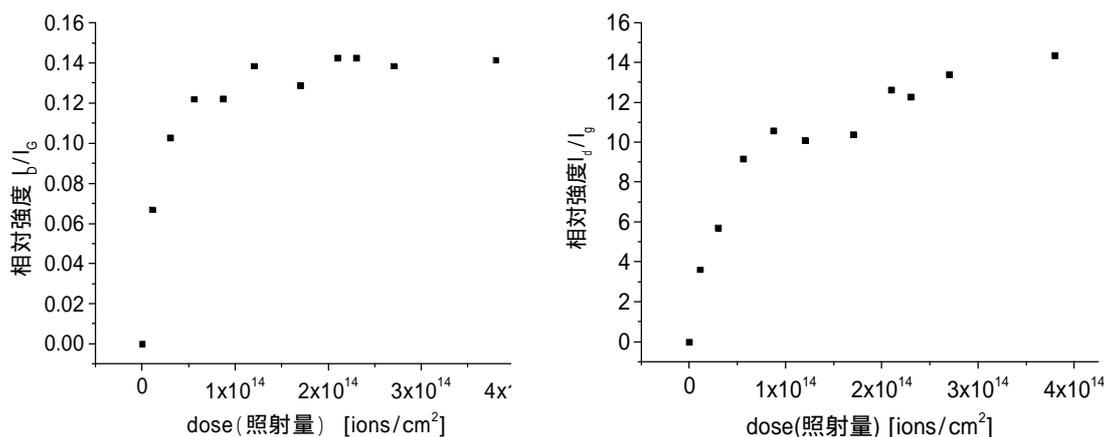


図 5: 照射密度に対する相対強度 I_D / I_G のグラフ(左: ピーク比 右: 面積比)

図 5 は I_D / I_G の照射密度依存性を G、D ピークそれぞれのピーク値で比較したものとピークの面積で比較したものである。ピーク面積はそれぞれのピークをローレンツ関数でフィッティングすることにより求めた。図 5 左図は照射密度が 1×10^{14} [ions/cm²] を越えたあたりから I_D / I_G の変化がなくなっているのが分かる。しかし、図 5 右図を見てみると、 1×10^{14} [ions/cm²] をこえても緩やかではあるが増えているのが分かった。このことから、一定以上照射すると、ピークの高さは変化がなくなるが、ピーク幅はまだ増え続けることが分かった。

図 6 は 1×10^{16} [ions/cm²] の密度で照射した HOPG を 950 30 分アニーリング前後で比較したグラフである。アニーリングによって D ピークの高さは低くなったが、ピークの裾野の部分はアニーリングによる緩和が見られなかった。これは結晶が熱緩和もできないほどに壊れてアモルファス化してしまったためと考えているが、今後の更なる研究が必要である。

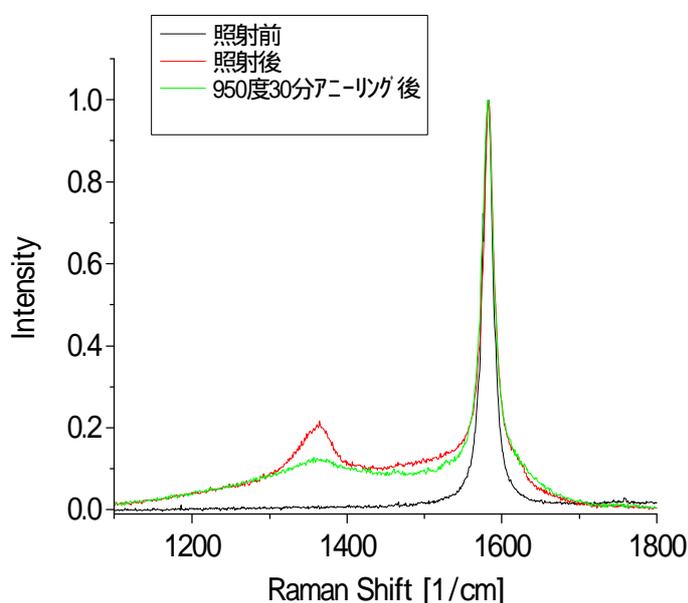


図 6: 950 30 分アニーリング前後ラマンスペクトル

5. まとめ

- 1価イオン照射で、 Ar^{18+} 多価イオン照射と同等の効果を得るには約 100 倍、 Kr^{34+} の照射では約 1000 倍程度の照射量が必要である。
- 1価イオンの場合、ある一定以上の照射をすると、 I_D 、 I_G のピーク値の比は変化しなくなったが、 I_D 、 I_G のピーク面積比は増え続けた。