

# グラファイト光誘起構造のナノメカニカル特性

## Nanomechanical characteristics of photo-induced structures in graphite

知能機械工学コース

極限ナノプロセス研究室 1275030 益井 絵美里

### 1. 研究背景と目的

特定の物質を光で高密度に励起すると構造秩序と物性が非平衡状態を介して変化する。光誘起相転移と呼ばれるこの現象は、従来の熱力学的相転移では到達できない、新規な物質相を実現する手段として、材料開発への応用が期待されている。近年、この光誘起相転移は、グラファイトを対象に研究が行われてきた。その結果、可視領域のフェムト秒レーザーにより、グラファイト上にナノメートルサイズのダイヤモンド様構造(ダイヤファイト)が形成されることが報告されている<sup>(1)(2)</sup>。ダイヤファイトは隣接グラフェン間で $sp^3$ -likeな結合を形成するため、 $sp^2$ 結合の積層構造であるグラファイトとは異なる機械特性が予想される。そこで、本研究ではダイヤファイトの機械特性を明らかにすることを目的とした。具体的には、原子間力顕微鏡を活用して、グラファイト上に形成されるダイヤファイトの局所的な機械特性を解析した。

### 2. 実験方法

対象試料には高配向性熱分解グラファイト(HOPG-ZYA, 巴工業)を採用した。試料は $3\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ のサイズに切り出した後、大気中でスコッチテープを用いて劈開を行い、清浄面を作製した。その後、劈開面に対して、波長 $800\text{ nm}$ 、時間幅 $100\text{ fs}$ 、繰り返し周波数 $1\text{ kHz}$ のフェムト秒レーザーを照射した。レーザー光は半波長板を用いて $p$ 偏光に変換した。また光強度は $17\text{ mJ}/\text{cm}^2$ から $227\text{ mJ}/\text{cm}^2$ まで、照射回数を $2 \times 10^6$ 回から $20 \times 10^6$ 回の間で系統的に変化させた。照射後の試料は、ラマン分光測定によりダイヤファイトの形成を確認した後、AFM(cypher VRS, オックスフォード社製)を用いて表面形状および機械特性を評価した。形状測定には、DCモードとAM-AFMモードを、局所力学特性測定には、フォースカーブ測定とLFM測定を採用した。

### 3. 実験結果

#### 3.1 グラファイト表面上に確認された光誘起構造の観察

レーザー照射後の試料をAFM観察した結果、測定位置により異なる形状を持つ構造が確認された。図1に、レーザー照射中心付近(a)、中心から $190\text{ }\mu\text{m}$ (b)、 $230\text{ }\mu\text{m}$ 離れた位置(c)の表面形状像を示す。照射位置付近では周期的な縦模様の構造が、 $190\text{ }\mu\text{m}$ 離れた位置では、クレーターが確認された。こ

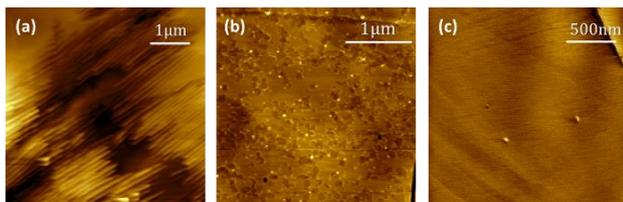


Fig. 1 AFM topography images obtained at different distances from the laser irradiated spot center. (a) At the laser spot center ( $5\text{ }\mu\text{m} \times 5\text{ }\mu\text{m}$ ). (b)  $190\text{ }\mu\text{m}$  away from the center ( $3\text{ }\mu\text{m} \times 3\text{ }\mu\text{m}$ ). (c)  $230\text{ }\mu\text{m}$  away from the center ( $2\text{ }\mu\text{m} \times 2\text{ }\mu\text{m}$ ).

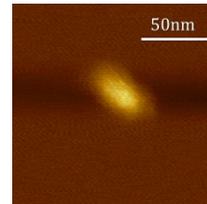


Fig. 2 A magnified view of the structure in Fig. 1(c).

れらは、先行研究で既に報告されている<sup>(3)(4)</sup>。一方、 $230\text{ }\mu\text{m}$ 離れた位置では、明るい領域が確認された。この構造を拡大観察した結果(図2)、サイズは $50\text{ nm}$ 程度と評価された。

#### 3.2 レーザー照射前後のラマン分光測定

AFM観察で確認された構造[図2]の詳細を明らかにするために、レーザー照射前後のグラファイト表面に対してラマン分光測定を行った。その結果、レーザー照射後の試料では、照射前には見られなかった2つのピークが形成され、それらはグラファイト結晶の不完全性を表すD-bandと $sp^3$ 結合に由来するピークとよい一致を示すことが確認された。先行研究<sup>(5)(6)</sup>により、縦模様構造とクレーター構造は、D-bandのピークに寄与すること、ダイヤファイトがグラフェン層間で $sp^3$ -likeな結合を形成することが明らかになっている。したがって、観察された $sp^3$ 結合に由来するピークは、ダイヤファイトに由来すると結論できる。さらに、図2に示すドメインの発生条件は先行研究で報告されたダイヤファイトの形成条件と一致している。以上より、図2に示すドメインは、ダイヤファイトに対応すると結論できる。

#### 3.3 ダイヤファイトを対象としたフォースカーブ測定

図3(a-b)にダイヤファイトを含むグラファイト表面の形状

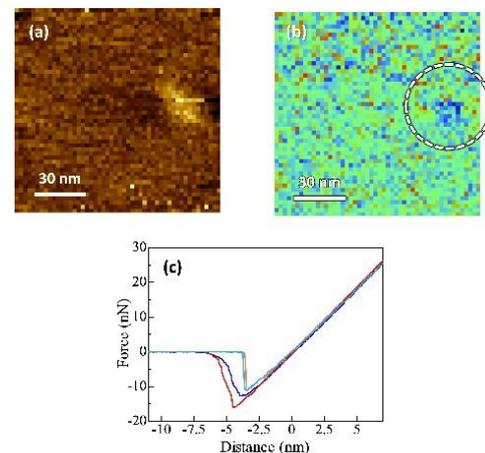


Fig. 3 (a) AFM topography image and (b) simultaneously obtained adhesion mapping of diaphite and the graphite surface. (b) Force-distance (F-z) curves obtained on the graphite (a) and diaphite (b).

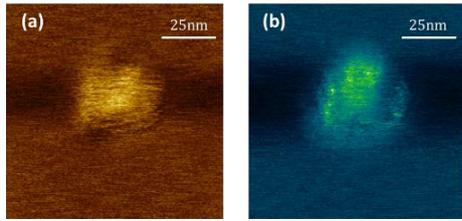


Fig. 4 (a) AFM topography image and simultaneously obtained friction force image of diaphite on the graphite surface.

像[図 3(a)]と吸着力像[図 3(b)]を示す。形状像から確認されるダイヤモンドの領域で、吸着力像は僅かに暗くイメージングされている。図 3(c)は、グラファイト上およびダイヤモンド上で取得したフォースカーブを示す。解析の結果、両者に吸着力が確認され、その大きさは、グラファイトよりもダイヤモンドの方が僅かに小さいことが確認された。一方、両者のフォースカーブの押し込み過程の領域から剛性を評価した結果、顕著な差は確認されなかった。

### 3.4 ダイヤファイトを対象とした LFM 測定

図 4(a), (b)にダイヤモンドを含む表面領域を対象に測定した形状像及び摩擦像を示す。図から、形状像から確認されるダイヤモンドの領域で、摩擦像も明るくイメージングされていることが確認された。この結果より、ダイヤモンド上では、グラファイト上に比べて、摩擦力が大きいことが明らかになった。

## 4. 考察

### 4.1 グラファイトとダイヤモンドにおける吸着力の考察

図 3 より、ダイヤモンド上での吸着力はグラファイトに比べて僅かに小さいことが示された。先行研究<sup>(2)</sup>からダイヤモンドは  $sp^3$ -like な結合を含むため、グラファイトに比べて化学的に活性であると考えられる。しかしながら、先行研究の実験が超高真空環境で実施されたのに対し、本研究の AFM 観察は大気中で行っている。大気中では、化学活性なダイヤモンド表面は不働態酸化膜で覆われると考えられる。そのため、凝着力はグラファイトに比べて僅かに低下したと推察される。

### 4.2 グラファイトとダイヤモンドの剛性に関する考察

グラファイトの層間結合はファンデルワールス力のみであるため、外部から鉛直方向の荷重により歪みが容易に生じる。一方ダイヤモンドは、 $sp^3$ -like 結合を有するため<sup>(1)</sup>、層間の剛性はグラファイトに比べて大きいことが予想される。しかしながら、図 3(c)の結果から、グラファイトとダイヤモンドの剛性がほぼ同等であることが確認され、先行研究<sup>(1)</sup>から予想される力学特性とは矛盾する。この要因には第一に、フォースカーブの感度が挙げられる。グラファイトの光吸収係数は本研究で採用したレーザー波長(800 nm)の場合、 $\alpha \cong 5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ <sup>(7)</sup>であり、そこからダイヤモンドは、表面から光の侵入長(~14 nm)の深さまでに形成される。しかし、このようなダイヤモンドの割合はグラフェン層数全体に比べて極めて小さいため、フォースカーブ測定では検出されなかったと考えられる。また、他の要因として本研究で採用し

たカンチレバーの剛性が、試料に比べて小さすぎた点が挙げられる。この場合、フォースカーブ測定時にグラファイトやダイヤモンドの構造ひずみは非常に小さく、主にカンチレバーのみがたわむ。その結果、フォースカーブの傾きは、カンチレバーのたわみのみを反映し、試料特性を十分に反映しない可能性がある。実際に、図 3 からフォースカーブの傾き  $3.77 \text{ nN/mm}(3.77 \text{ N/m})$  および  $3.67 \text{ nN/mm}(3.67 \text{ N/m})$  は、本研究で採用したカンチレバーのばね定数( $k = 2.8 \text{ N/m}$ )と近い値を示している。この課題は、ばね定数の大きなカンチレバーを用いた観察によって解決できると期待される。

### 4.3 グラファイトとダイヤモンドにおける摩擦力の考察

図 4(b)から、ダイヤモンド上ではグラファイトよりも大きな摩擦力が確認された。本研究の LFM 計測対象が 50 nm 程度の構造であることを踏まえると、摩擦力の起源は(1)探針先端の原子と試料表面の原子の間に働く引力相互作用、および、(2)表面近傍に存在するグラフェン層間の引力相互作用が考えられる。この 2 つの相互作用の内、前者については、図 3 の結果から、グラファイトとダイヤモンドの凝着力が同程度であったことが示されているため、摩擦力に与える影響もほぼ同じであると予想される。したがって、本測定で得られた摩擦力の差は、主に隣接グラフェン層間の引力相互作用の違いに起因すると考えられる。ダイヤモンドでは、層間で  $sp^3$ -like な結合が形成されるため<sup>(1)</sup>、層間の引力相互作用はグラファイトに比べて強いことが予想される。つまり、本測定で得られた摩擦力の違いは、ダイヤモンドに形成された層間結合を反映している、すなわち、LFM 測定によって、ダイヤモンドのナノ力学特性を直接検出することに成功したと結論できる。

## 5 研究のまとめ

本研究では、AFM を用いて、ダイヤモンドのナノ力学特性を解析した結果、ダイヤモンドの  $sp^3$  結合に由来する摩擦力を検出することに成功した。今後は、ばね定数の大きなカンチレバーを用いたフォース解析およびカンチレバーの適切な校正により、ダイヤモンドの剛性や摩擦力を定量的に評価できると期待される。

## 文献

- (1) J. Kanasaki, E. Inami, K. Tanimura, H. Ohnishi, and K. Nasu, Phys. Rev. Lett. 102, 087402 (2009).
- (2) E. Inami, K. Nishioka, and J. Kanasaki, Sci. Rep.13, 21439 (2023).
- (3) K. Miyazaki, G. Miyaji, Appl. Phys. A. 114, 177-185 (2014).
- (4) H. Onishi, E. Inami, and J. Kanasaki, Surf. Sci. 605, 1497-1502 (2006).
- (5) M. B. Agranat, S. I. Ashitkov, V. E. Fortov, S. I. Anisimov, A. M. Dykhne, and P. S. Kondratenko, Formation of periodic surface structures by ultrashort laser pulses, J. Exp. Theor. Phys. 88, 370 (1999).
- (6) H. Onishi, E. Inami, and J. Kanasaki, Surf. Sci. 605, 1497-1502 (2006).
- (7) E. D. Palik, Handbook of Optical Constants of Solids: Volume 2, 1st edition (Academic Press, Boston, (1991).