

グラファイト光誘起相のナノ機械・電子物性解析

システム工学群

極限ナノプロセス研究室 柳田 瑞季

1. 緒言

特定の物質に可視光を照射すると、表面の結晶構造や物性に変化する。この現象は光誘起相転移⁽¹⁾と呼ばれ、熱による相転移では実現不可能な新材料の創生を可能とする手法として注目されている。これまで、代表的な二次元材料であるグラファイトを対象として、光誘起相転移の研究が行われてきた。その結果、グラファイト表面にフェムト秒レーザを照射することで、 sp^2 結合で特徴づけられるグラファイトの一部が sp^3 -like結合を有するダイヤモンド様構造(ダイヤモンド)に変化することが見出された⁽²⁾。

さらに、このダイヤモンド相を対象とした原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscopy: AFM)を用いた機械特性評価も報告されている⁽³⁾。しかし、これらの研究では、機械特性の差異が示されているものの、電子物性との関係は未解明である。そこで本研究では、グラファイトの光誘起相転移に伴う機械特性の変化とその起源となる電子特性について微視的に明らかにすることを目的とした。

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, 巴工業製)を用いた。清浄化した試料表面に対して、波長 800 nm, パルス幅 100 fs, 繰り返し周波数 1 kHz のフェムト秒レーザを照射した。ダイヤモンドの機械・電子物性評価には原子間力顕微鏡(Cypher VRS, Oxford Instruments 社製)を使用した。機械特性評価ではコンタクトモードで形状像を取得するとともに、フォースマッピングによりその領域での凝着力像を測定した。電子特性評価では、周波数変調ケルビンプローブ力顕微鏡(Frequency Modulation Kelvin Probe Force Microscopy: FM-KPFM)⁽⁴⁾を用い、形状像および表面電位像を同一領域で同時に取得した。AFM プローブとして、フォースマッピング測定には、ばね定数の小さい Si カンチレバー(FMR, NANO World 社製)を用いた。また KPFM 測定には探針が Ti/Ir でコーティングされた導電性カンチレバー(ASYELEC-01-R2, Oxford Instruments 社製)を用いた。

一方、Cypher VRS では光てこ法を採用しており、探針の変位を反射光の角度変化として検出する。AFM での力学特性検出では、探針のたわみを力に換算する必要があるため、測定に先立ち、カンチレバーの感度とばね定数の較正を行った。その後、較正結果に基づいて力学特性の測定を実施した。

3. 実験結果

3.1 フォースマッピング

図 1(a)にレーザ照射後のグラファイト試料の光学顕微鏡写真を示す。写真上部の黒色領域は、高強度レーザ照射時の照射スポット中央部に対応している。この領域では周期的な縞模様構造の形成⁽⁵⁾や、レーザ熱によるグラファイト層の熱剥離⁽⁶⁾が生じている。本研究では、低強度光による電子励起に起因した相転移を調べるため、照射スポット中央から約 280 μm 下部に位置する裾領域を観察対象とした。図 1(b)に、こ

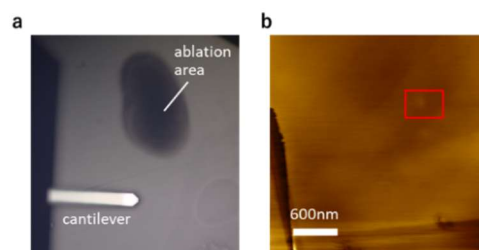


Fig. 1 Optical microscope image near the laser irradiation spot, (a) and contact mode wide-area topography image, (b), of the graphite surface.

の領域を AFM により観察した 3 $\mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ の広域形状像を示す。広いテラス構造が確認され、その一部には赤枠で示すわずかに明るいコントラストの領域が確認できる。先行研究⁽³⁾では、ラマン分光測定により、このようなコントラスト変化を示す領域で sp^3 結合に由来するピークが確認されており、ダイヤモンド相に対応すると結論づけられている。そこで本研究では、この領域を対象として詳細な解析を行った。

図 2(a)および(b)は、それぞれ図 1(b)の赤枠で示したダイヤモンド相を対象に取得した形状像および凝着力像を示している。形状像では、広域像と比較して、ダイヤモンド領域がより鮮明なコントラスト変化を示している。一方、凝着力像では、ダイヤモンドの領域が周囲のグラファイト領域と比較してわずかに暗いコントラストを示しており、凝着力の低下が示された。図 2(b)中のラインに沿ったプロファイル解析の結果を図 2(c)に示す。さらに、図 2(b)中のダイヤファ

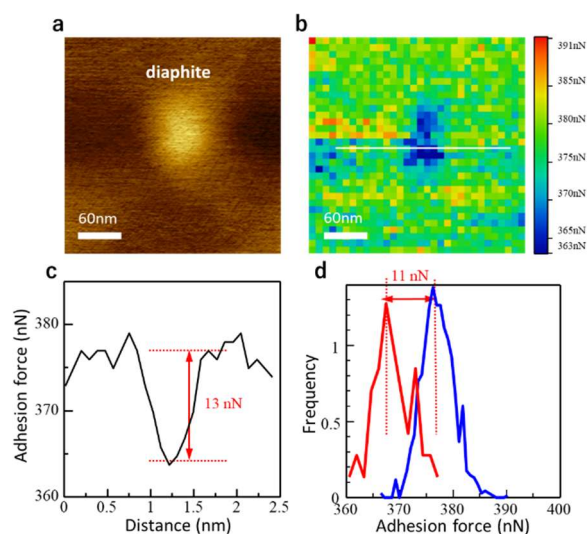


Fig.2 AFM topography of graphite surface (300 nm \times 300 nm) including *diaphite* phase, (a), and the corresponding adhesion force map, (b). (c) Line profile analysis taken along the white line in (b). (d) Histogram analysis in (b).

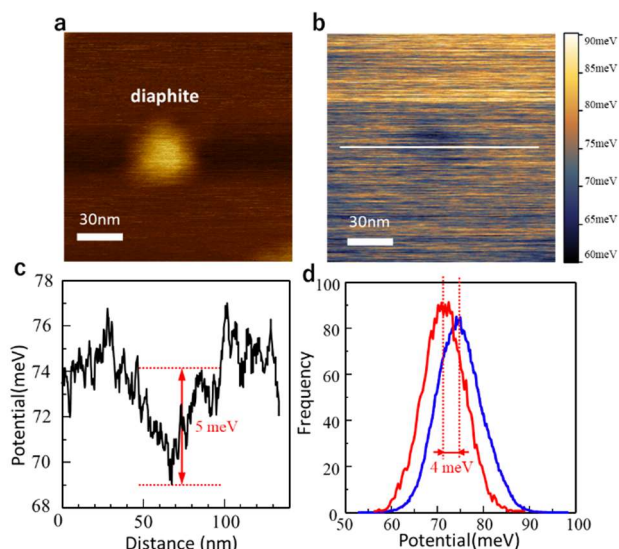


Fig. 3 AFM topography of graphite surface (150 nm × 150 nm) including *diaphite* phase, (a), and the corresponding surface potential map, (b). (c) Line profile analysis taken along the white line in (b). (d) Histogram analysis in (b).

イト領域とグラファイト領域のそれぞれでのヒストグラム解析の結果を図 2(d) に示す。その結果、ダイヤファイト領域の凝着力は周囲のグラファイト領域と比べて約 11 nN 低いことが明らかとなった。

3.2 KPFM による電位像

ダイヤファイト相において観察された凝着力の低下の起源を明らかにするため、FM-KPFM 測定により、電子物性の解析を行った。図 3(a) に、ダイヤファイト相の形状像、図 3(b) に、その対応する KPFM 像 (表面電位像) を示す。図 3(b) より、ダイヤファイトの領域では、周囲のグラファイト領域と比較してわずかにコントラストが暗い、すなわち表面電位が低いことが確認できる。図 3(b) 中のラインに沿ったプロファイル解析の結果を図 3(c) に示す。さらに、図 3(b) 中のダイヤファイト領域とグラファイト領域のそれぞれでのヒストグラム解析の結果を図 3(d) に示す。ダイヤファイト領域の表面電位は周囲のグラファイト領域と比べて約 4 mV 低いことが明らかとなった。本研究で測定された表面電位像は探針電圧に基づく表面電位分布を反映しているため、表面電位の低下は、ダイヤファイト相における仕事関数が周囲のグラファイト領域よりも増大していることを示唆している。

4. 考察

4.1. 光誘起相の電子状態変化に伴う仕事関数増大

本研究では、グラファイト光誘起相は、周囲のグラファイト領域と比較して、凝着力がわずかに低下し、剛性には顕著な差が見られなかった。一方、仕事関数はグラファイト領域と比べて大きな値を示すことが確認された。

仕事関数のわずかな増大の要因として、局所的な電荷蓄積の可能性が考えられる。先行研究⁽²⁾における超高真空環境下での走査トンネル顕微鏡 (STM) および走査トンネル分光 (STS) による解析では、グラファイトがフェルミ準位近傍に線形分散をもつディラック型電子構造を示すのに対し、ダイヤファイトではフェルミ準位を基準として ± 0.3 eV 付近対称な 2 つのピークが確認された。これはダイヤファイト相にお

いて、 sp^3 結合に対応した状態密度が形成されることを示唆する。このような局所状態は電子が蓄積しやすく、結果としてダイヤファイト領域が周囲より負に帯電し、表面電位像において暗いコントラストとして観察される可能性がある。しかしながら、本研究の測定環境は大気中であるため、化学的に活性な電子状態である sp^3 結合は、酸素や水分子などによって終端される可能性が高い。このため、本研究で観察された表面電位コントラストを超高真空中で観察された sp^3 電子状態そのものに直接帰属することは困難である。

4.2 大気中測定における表面化学終端効果と物性変化

一方、ダイヤファイト表面が大気中で酸素終端されていると仮定すると、本研究で得られた結果を矛盾なく説明できる。酸素終端は表面双極子を形成するため、仕事関数の増大を引き起こすことが知られている⁽²⁾。また酸素終端により不動態酸化膜が形成されると、エネルギーが低下し、結果として凝着力が低下することが期待される。これらの傾向は本研究において観察された凝着力の低下および仕事関数の増大という実験結果 (図 2 および図 3) とよい一致を示している。

以上の考察から、大気中で観察されたグラファイト光誘起相は、超高真空中で報告されているダイヤファイトの電子状態を基盤としつつ、環境中での化学的終端を受けた状態として理解することができる。この解釈は、大気中 AFM/KPFM 測定で得られた凝着力、表面電位と超高真空 STM/STS 測定の結果を矛盾なく統一的に説明できる。

5. まとめ

本研究では、校正済みのカンチレバーを用いて AFM でのフォース測定および KPFM 測定より、ダイヤファイト相の機械特性および電子物性の評価を行った。その結果、ダイヤファイト領域では、相転移前のグラファイト領域と比較して凝着力がわずかに低下するとともに、仕事関数が増大することを明らかにした。以上の結果は、光誘起相が化学的に活性であり、大気中測定においては、酸素などによる表面終端を受けた状態として観察されていると結論づけられる。この解釈は、本研究で観察された構造が超高真空 STM 測定により報告されているダイヤファイトと本質的に同一の構造であることを裏付けている。一方で、剛性については明確な差異を確認することができなかった。これは、測定時にバルクであるグラファイトの力学応答が支配的となり、表面に形成された光誘起相の寄与が相対的に小さくなったためであると考えられる。したがって、今後は、より表面敏感な測定方法を用いることで、光誘起相に固有な剛性差が検出される可能性がある。さらに、コンダクティブ AFM を用いた原子分解能観察を通じて、大気中で観察された光誘起相の同定は、今後さらに進展すると期待できる。

文献

- (1) K. Nasu, Rep. Prog. Phys. **67**, 1607 (2004).
- (2) J. Kanasaki, E. Inami, K. Tanimura, H. Ohnishi, and K. Nasu, Phys. Rev. Lett. **102**, 087402 (2009).
- (3) 益井絵美里, "グラファイト光誘起構造のナノメカニカル特性", 修士論文, 高知工科大学, 2024.
- (4) A. Axt, I. M. Hermes, V. W. Bergmann, N. Tausendpfund, S. A. L. Weber, Beilstein J. Nanotechnol. **9**, 1809 (2018).
- (5) 宮地悟代, "フェムト秒レーザー有機表面ナノ周期構造の形成メカニズムと応用", 応用物理, **93**, 105 (2024).
- (6) H. Ohnishi, E. Inami, J. Kanasaki, Surf. Sci. **605**, 1497 (2011).