

S17025

## 高エネルギーイオン照射法で作製した新奇グラフェン化合物の XAFS 測定

## XAFS study of new graphene compounds fabricated by high-energy ion irradiation

圓谷 志郎<sup>a</sup>, 滝沢 優<sup>b</sup>, 李 松田<sup>a</sup>, 境 誠司<sup>a</sup>  
Shiro Entani<sup>a</sup>, Masaru Takizawa<sup>b</sup>, Songtian Li<sup>a</sup>, Seiji Sakai<sup>a</sup>

<sup>a</sup>量子科学技術研究開発機構量子ビーム科学研究部門, <sup>b</sup>立命館大学理工学部

<sup>a</sup>Quantum Beam Science Research Directorate,  
National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology,

<sup>b</sup>College of Science and Engineering, Ritsumeikan University

e-mail: entani.shiro@qst.go.jp

グラフェンなどの原子層物質への欠陥導入やヘテロ原子のドーピングによって、電子状態や物理的性質の制御が可能になると有望視されている。私たちは原子層物質とヘテロ原子との接合領域に高エネルギーイオンを照射する独自の方法による原子層物質へのヘテロ原子ドーピングを探索している。本研究では、グラフェン表面にアルゴンガスを曝露しながら高エネルギーイオンを照射し、グラフェンの構造・電子状態の変化を XAFS 測定によって調べた。イオン照射によりグラフェン中に酸化を伴う欠陥が生じることを明らかにした。

Heteroatom doping into two dimensional materials is of interest. It is expected that the nano-structural control by the doping leads to tailoring of the electronic structure and the physical property of two dimensional materials. We developed a new technique for heteroatom doping by high-energy ion irradiation to the hetero-structure between the two-dimensional material and heteroatoms. In this study, XAFS measurements were conducted for ion-irradiated graphene in an Ar gas atmosphere. We clarified the modification of the electronic and atomic structure of graphene by ion irradiation.

**Keywords:** Graphene, C K-XANES, high-energy ion irradiation

## 背景と研究目的

グラフェンや六方晶窒化ホウ素などの原子層物質は次世代のエレクトロニクスやスピントロニクス材料として注目されている。さらに、欠陥導入やヘテロ原子のドーピングなどのナノ構造制御により、電子状態・物理的性質の制御が可能になると有望視されている。私たちは原子層物質とヘテロ原子との接合領域に高エネルギーイオンを照射することによるヘテロ原子のドーピング法を探索している[1]。従来の方法では、ヘテロ原子を含む物質の薄膜を原子層物質上に成膜することでヘテロ原子を供給していたが、この場合、イオン照射後に未反応の薄膜を除去する必要があり、同プロセス中にヘテロ原子の脱離やグラフェンに欠陥や汚染が生じる場合があった。そこで薄膜の代わりにヘテロ原子のガスをイオン照射中に供給する新たな手法の開発に取り組んでいる (Fig.1)。ヘテロ原子のガスはイオン照射後に排気されるため上述の除去プロセスの問題を回避できると考えられる。本研究では、ガス雰囲気中における原子層物質への高エネルギーイオン照射の様相を明らかにするため、グラフェン表面に反応性の低いアルゴンを曝露し、イオン照射後のグラフェンの構造・電子状態の変化を調べた。

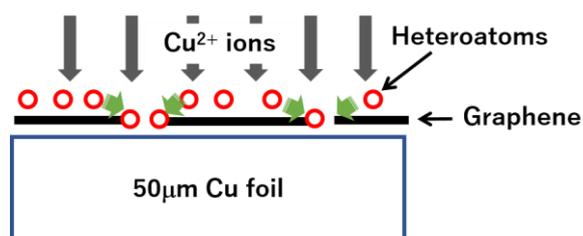


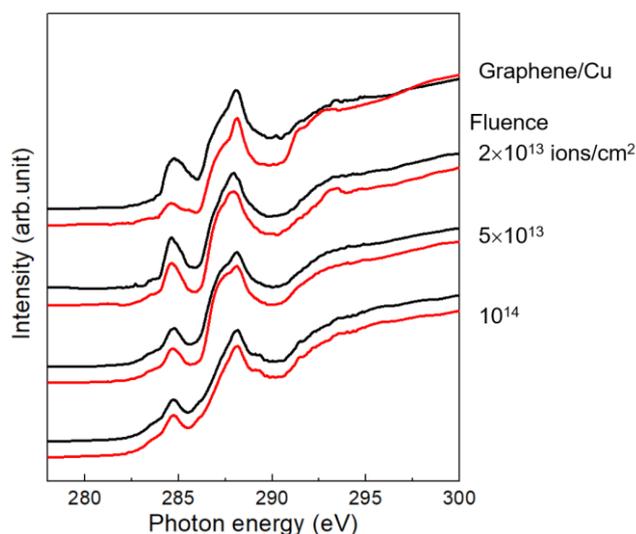
Fig. 1. Schematic representation of ion irradiation setup.

## 実験

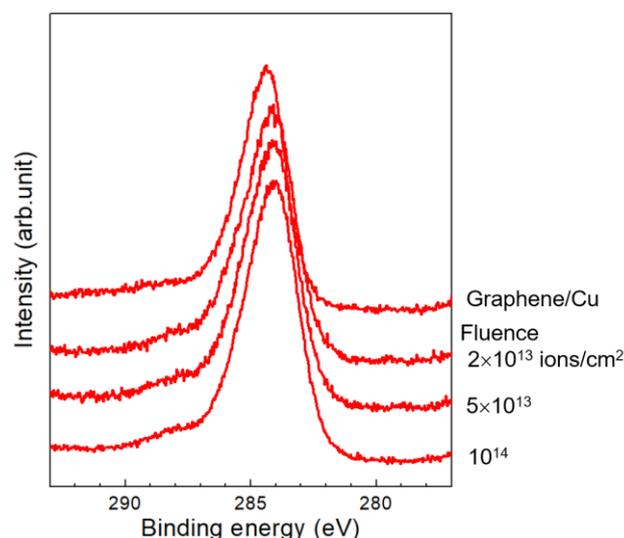
グラフェンはCu箔表面を高温に保持して原料ガスを曝露（1000°C，H<sub>2</sub>/Ar/CH<sub>4</sub> = 20/5/0.5 Pa）することで成長した。同試料を九州大学応用力学研究所内のイオン照射装置に導入し、アルゴン雰囲気中（10<sup>-4</sup> Pa）で高エネルギーイオン（2.4 MeV <sup>63</sup>Cu<sup>2+</sup>）を照射した。照射量はグラフェンの原子数密度の1割程度に相当する10<sup>14</sup> ions/cm<sup>2</sup> を中心に行った。イオン照射後のグラフェンの構造・電子状態解析は、立命館大学SRセンターBL-8にて、グラフェンの構成原子であるCのK吸収端XAFS測定により行った。測定モードは部分電子収量（PEY）にて行った。

## 結果および考察

Fig.2 にイオン照射後（2 × 10<sup>13</sup>, 5 × 10<sup>13</sup>, 10<sup>14</sup> ions/cm<sup>2</sup>）のグラフェンの C K-edge XAFS スペクトルを示す。284.8 eV および 287.5 eV 付近のピークはそれぞれ C 1s → π\* (C=C), σ\* (C-H) に由来する[2]。イオン照射しないグラフェンにおいて、π\* のピーク強度が X 線の入射角を大きくすることにより著しく減少することから、グラフェンシートは基板に対して平行に成長していることが分かった。一方アルゴン雰囲気中で高エネルギーイオンを照射したグラフェンでは、イオン照射の直後からπ\* ピーク強度の入射角依存性が減少しはじめ、照射量が 10<sup>14</sup> ions/cm<sup>2</sup> では入射角依存性を全く示さなくなるとともに、π\* および σ\* ピークの形状も変化した。同様に XPS においてもイオン照射に伴い C 1s スペクトルに変化がみられた。照射量が 10<sup>14</sup> ions/cm<sup>2</sup> のグラフェンでは未照射のグラフェンに比べてピーク位置が約 0.4 eV 低エネルギー側にシフトし、ピークの半値幅が 2.0 eV から 2.3 eV へと増大した。さらに 288.5 eV 付近に酸化によると考えられる新しい構造が見られた。これらの XAFS および XPS の変化は、グラフェンへの酸化をともなう sp<sup>2</sup>(C=C) ネットワークへの欠陥導入に起因すると考えられる。真空中におけるグラフェンへのイオン照射では本研究に比べて著しく欠陥の導入が抑えられていることから[1]、イオン照射中のアルゴンガスの導入によりグラフェンへの欠陥生成効率が增大することが分かった。



**Fig. 2.** Evolution of C K-edge XAFS spectra of graphene, 2 × 10<sup>13</sup>, 5 × 10<sup>13</sup>, 10<sup>14</sup> ions/cm<sup>2</sup> irradiated graphene. The incident angles of photon beams from the surface are 90° (red) and 30° (black), respectively.



**Fig. 3.** C 1s core level XPS spectra of graphene, 2 × 10<sup>13</sup>, 5 × 10<sup>13</sup>, 10<sup>14</sup> ions/cm<sup>2</sup> irradiated graphene.

## 参考文献

- [1] S. Entani, M. Mizuguchi, H. Watanabe, L. Yu. Antipina, P. B. Sorokin, P. V. Avramov, H. Naramoto, S. Sakai, *RSC Adv.* 6 (2016) 68525.
- [2] Y. Matsumoto, S. Entani, A. Koide, M. Ohtomo, P. V. Avramov, H. Naramoto, K. Amemiya, T. Fujikawa, S. Sakai, *J. Mater. Chem. C* 1 (2013) 5533.

## 研究成果公開方法／産業への応用・展開について

・本研究成果は 2018 年日本物理学会秋季大会にて成果公開予定である。