

ラマン分光法とX線光電子分光法 (XPS) を 組み合わせたグラフェンの分析

キーワード

ラマン分光、X線光電子分光、グラフェン、薄膜、深さ方向分析

はじめに

ラマン分光法は赤外分光法と同じ振動分光の一種で、赤外分光法では官能基情報を検出するのが得意であるのに対し、ラマン分光法では分子の骨格情報を捉えることが得意です。さらにラマン分光法では、カーボン同素体を容易に同定することが可能です。顕微レーザーラマン分光装置を用いた測定は、試料を顕微鏡で観察した特定の場所を測定するため、非破壊、非接触で迅速に分析することができるという特長があります。



図1. Thermo Scientific™ DXR™ 顕微レーザーラマン。

X線光電子分光法 (XPS) は、固体の極表面 (~10 nm程度) を測定するのに優れた分析手法です。固体の表面は周囲の物質や環境と直接接触する場所で、材料の電気的、化学的、物理的特性は物質表面の数原子の層によって決まるため、材料表面の分析においてXPSは非常に重要な手法です。XPSでは、真空中で特定の波長 (エネルギー) のX線を試料に照射し、それにより生じる光電子の持つ運動エネルギーを測定します。この運動エネルギーや放出される電子の割合が元素や軌道の種類により固有であるため、XPSでは物質表面に存在する元素の定性的、定量的情報が得られます。さらに、電子の結合エネルギーは結合状態により変化する、元素の化学状態を同定することも可能です。



図2. Thermo Scientific™ K-Alpha™ X線光電子分光装置。

グラフェンは、平面構造で結合 (sp^2) した炭素原子シートで、グラファイトはこれらが積み重なったものです。このグラフェンが特殊な電気的特性を持つことから、非常に注目されている材料の一つで、いくつかの合成方法により作製されます。合成されたグラフェンは完全な六角形の構造から成るものや五角形、七角形の欠陥構造を持つもの、層の数、また異なる元素をドーピングしたものなどで特性が変化することが知られています。本資料では2種類の合成法により作成されたグラフェンについてラマン分光法、XPSそれぞれで測定、評価を行いました。

グラフェンのラマンスペクトルとXPSスペクトル

SiO_2 基板上に作製したHOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite、高配向熱分解黒鉛) と単層グラフェンのラマンスペクトルを図3に示します。炭素材料のラマンスペクトルは主に3つの波数域で検出され、 $1,350\text{ cm}^{-1}$ 付近に「Dバンド」、 $1,600\text{ cm}^{-1}$ 付近に「Gバンド」、 $2,680\text{ cm}^{-1}$ 付近に2Dバンド、または G' バンドと呼ばれるピークがあります。HOPGとグラフェンのラマンスペクトルはどちらもGバンドと2Dバンドにピークが見られますが、グラフェンでは2DバンドがGバンドよりも大きく検出され、またグラフェンとHOPGでは2Dバンドが異なったピーク形状で検出されるという違いがあります。

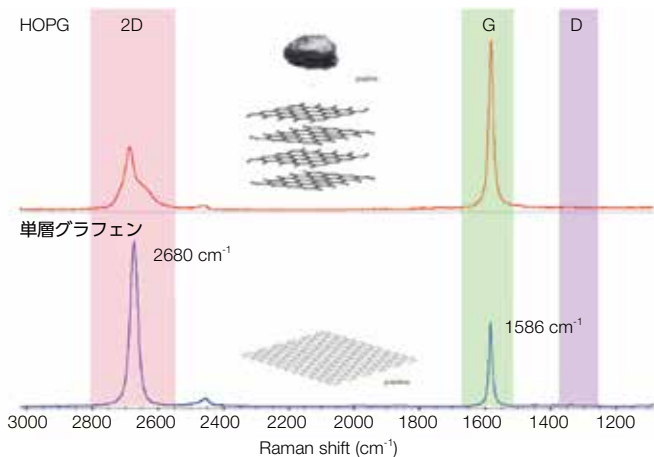


図3. HOPGと単層グラフェンのラマンスペクトル。

特にラマン分光によるグラフェンの解析において2Dバンドは非常に重要であり、グラフェンの層厚さにより2Dバンドのピーク位置、ピーク形状が大きく変化することが知られています。図4に示したラマンスペクトルは、単層、二層、三層、多層のグラフェンから得られた2Dバンド領域のラマンスペクトルで、それぞれのピークについてピーク分離を行っています。グラフェンの層が厚くなるに従い2Dバンドのピークが高波数側へシフトし、また、単層では一つの分布関数で表されたピークが、層が増えることで複数のピークが重なった複雑な形状へ変化していることがわかります。ラマン分光を用いることで、合成されたグラフェンについての厚さに関する情報が容易に得られます。

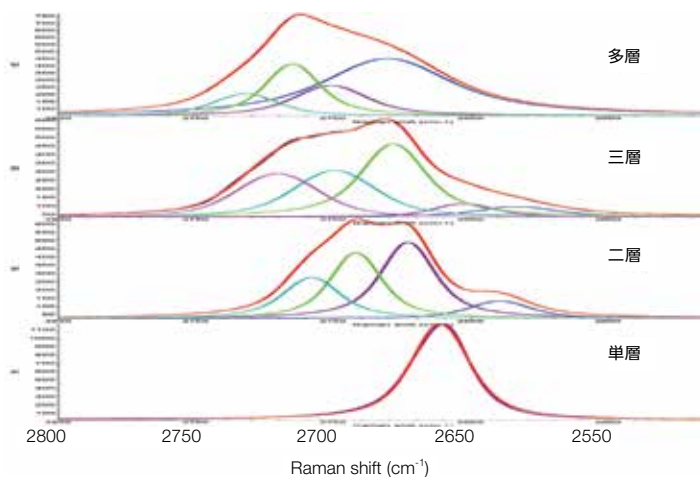


図4. 層厚さが異なるグラフェンの2Dバンドの形状変化。

XPSでは前述のとおり、元素の種類とその化学状態を検出することが可能で、カーボン同素体の定性を行うことが可能です。図5に示すスペクトルはHOPGとダイヤモンドから得られたC1sスペクトルで、285 eV付近のメインピークについてHOPG (sp^2)とダイヤモンド (sp^3) でピーク位置が異なり、またピーク形状が変化していることがわかります。さらにグラファイトのスペクトルでは、290 eV付近に $\pi \rightarrow \pi^*$ 電子遷移に起因した、シェークアップサテライトと呼ばれるピークが検出されています。これらのC1sのピークの特徴の他、XPS測定と同時に測定されるオージェ電子ピークの形状などから、カーボン同素体の $sp^2 \cdot sp^3$ の構造を同定することが可能となります。

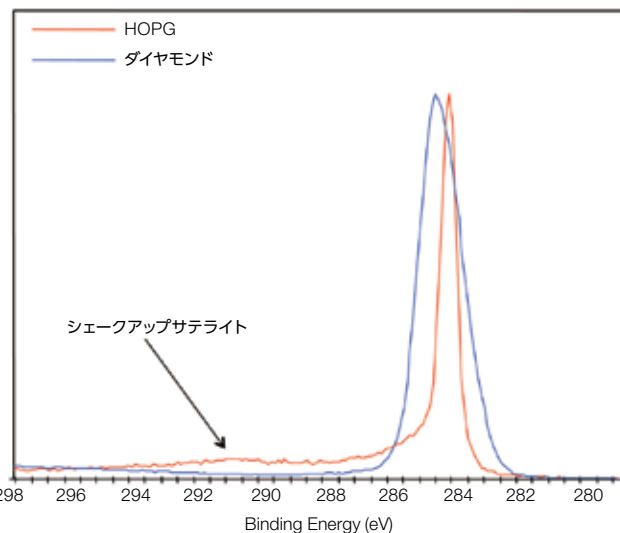


図5. HOPGとダイヤモンドのC1sXPSスペクトル。

SiO₂基板上的グラフェンの測定

顕微レーザーラマン分光装置DXR顕微ラマンを用いてSiO₂基板上に作製したグラフェン(図6(上))のラマンマッピング測定を行いました。得られたデータセットについて、Thermo Scientific™ TQ Analyst™ 定量ソフトウェアを用いて作製した、2Dバンドのピーク形状によるグラフェンの層厚さの分布イメージを図6(中、下)に示します。

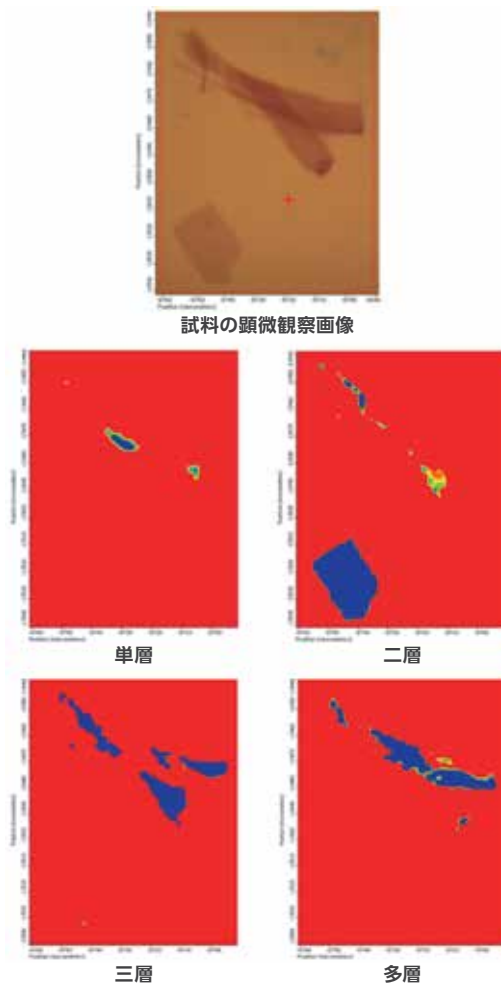
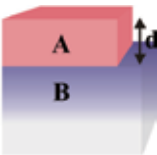


図6. SiO₂基板上グラフェンの顕微観察画像(上)と2Dバンドの形状から作成した層厚さの異なるグラフェンの分布イメージ(中、下)。

サンプルの顕微観察画像においてグラフェンの色の違いがあるため、これらの層の厚さが異なっていることが予想され、ラマン分光を用いることで単層～多層それぞれの分布が明確に示されました。

同じサンプルについてXPSによる分析を行いました。グラフェン等の超薄膜を測定する場合、薄膜からの信号に加え基板からの信号も同時に得られます。このとき、薄膜の厚みにより、それぞれの信号強度が変化するため、XPSによる層厚さの分析では次頁に示した上層成分と下層成分のピーク強度比の式から見積もることが可能です。

$$\frac{I_A}{I_B} = R = R_0 \frac{\left[1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda_{A,A}} \cos\theta\right) \right]}{\exp\left(-\frac{d}{\lambda_{B,A}} \cos\theta\right)}$$


d : 層厚さ

I_X : 物質Xから θ 方向へ飛び出す光電子の個数(強度)

$\lambda_{X,Y}$: 物質Y中における物質Xから飛び出した光電子の減衰長

図6(上)に示したグラフェンサンプルについてThermo Scientific™ ESCALAB™ 250Xi、イメージングXPSシステムを用いてイメージング分析を行いました。得られた結果について、前述の厚み計算のモデル式を用い、層厚さの分布イメージを作成した結果を図7に示します。図6に示したラマンマッピングの結果と同様に二層、三層の分布イメージが得られ、XPSを用いた層厚さの解析が可能であることが示されました。

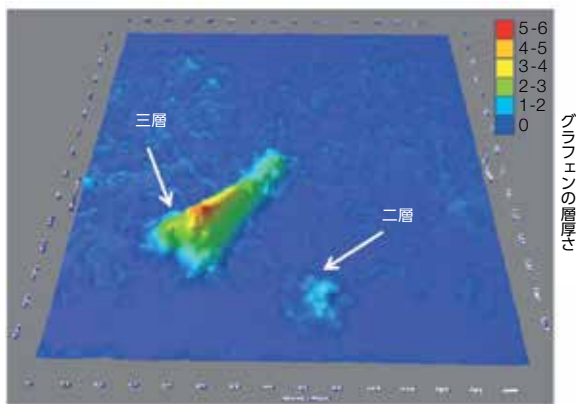


図7. SiO₂基板上グラフェンのXPSイメージング測定結果。

以上に示したように、ラマン分光法はXPSに比べて表面感度が低い分析手法ですが、グラフェンの分析においては、十分な信号が得られることが確認されました。ラマン分光法では前処理等を必要としないため容易にグラフェンを測定可能で、さらにグラフェンの層厚さを直接評価可能であることが分かりました。また、XPSを用いてもラマン分光と同様の評価が可能であることが示されました。

酸化グラフェンとその還元物の分析

グラフェンの合成法の一つとして、グラファイトを酸化して結合が弱くなった酸化グラフェン層を分離し、酸化グラフェンを還元してグラフェンとして利用する方法があります。図8に酸化グラフェンとその還元物のラマンスペクトルをそれぞれ示します。酸

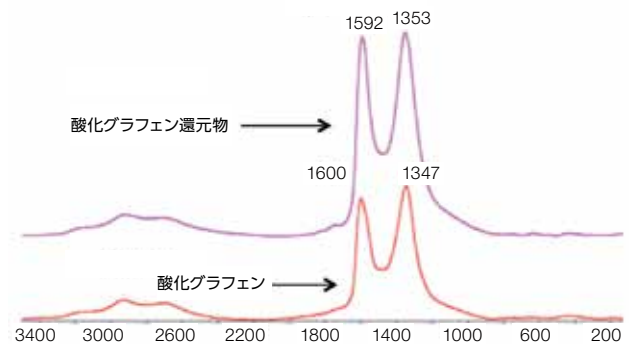


図8. 酸化グラフェンとその還元物のラマンスペクトル。

化グラフェンとその還元物の両スペクトル共にGバンドとDバンドにブロードなピークが検出され、酸化グラフェンの還元物では両ピークの波数位置が酸化グラフェンに比べ、わずかにシフトしていることが分かります。

酸化グラフェンとその還元物をそれぞれ認識し、ラマンスペクトルを比較することでその差異を確認することは可能ですが、未知の試料を測定した場合にこれらの見極めが困難である可能性も考えられます。

次に、XPSにより得られたガラス上の酸化グラフェンとその還元物のC1sスペクトルを図9に示します。ラマンスペクトルでは両サンプルの差はわずかでしたが、XPSではこれらの差が明確に現れており、酸化グラフェンではC-O結合に帰属されるピークが強く検出されているのに対し、還元物ではそのピークが小さく、酸化物が還元されていることが分かります。また、C-C結合に帰属されるピークにおいても、酸化グラフェンに比べて還元物はピーク位置が低エネルギー側にシフトしていることから、グラファイト型(sp²)の構造に由来するピークが含まれていることが示唆されています。酸化グラフェンとその還元物共にC=O結合に帰属されるピークが同程度検出され、C-Oのピークもわずかに検出されていることから、還元物であっても完全なグラフェンが合成されているのではなく、酸素が一部残っていることも確認されました。

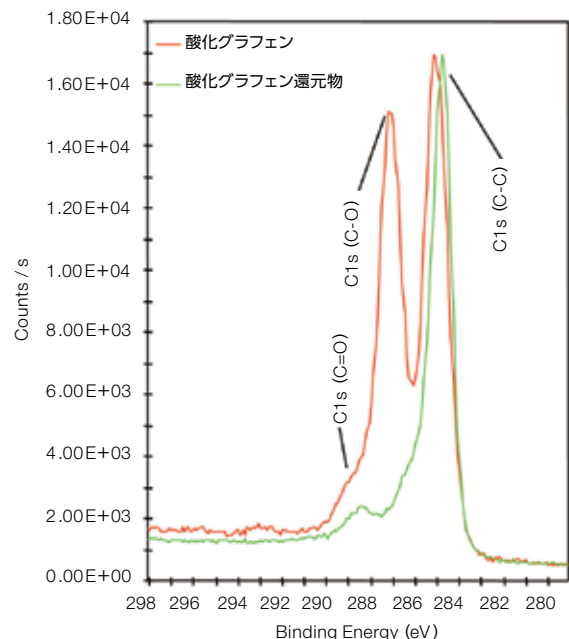


図9. ガラス上酸化グラフェンとその還元物のC1sXPSスペクトル。

酸化グラフェンの評価においてXPSによる分析は非常に有効で、さらに詳細な情報を得ることが可能です。図10に、酸化グラフェンの還元物の表面をArガスクラスターイオン銃によりエッチングし、深さ方向分析を行った結果を示します。図10の左に表面付近の層（第一層）とSiO₂側の層（第二層）のC1sスペクトルを、図10の右に表面から1 nmの元素の割合の深さ方向プロファイルを示しています。第一層の元素の割合とC1sスペクトルから、図9で見られた酸化グラフェン還元物に含まれる酸素は主に表面付近に多く存在することが分かりました。また、第二層ではC-O結合に帰属されるピークがほとんど減少し、C1s (sp²) の割合が増加していることから、第二層に還元されたグラフェンが多く含まれていると考えられます。

ラマン分光法ではGバンドやDバンドなどの炭素に由来するピークでの評価が主であるため、酸化物が共存する試料においてはその詳細な情報を得ることが困難でした。これに対して、XPSでは元素の化学状態を直接分析し、さらにそれらを原子層レベルで評価することが可能であるため、酸化グラフェンの分析において非常に有用であると考えられます。

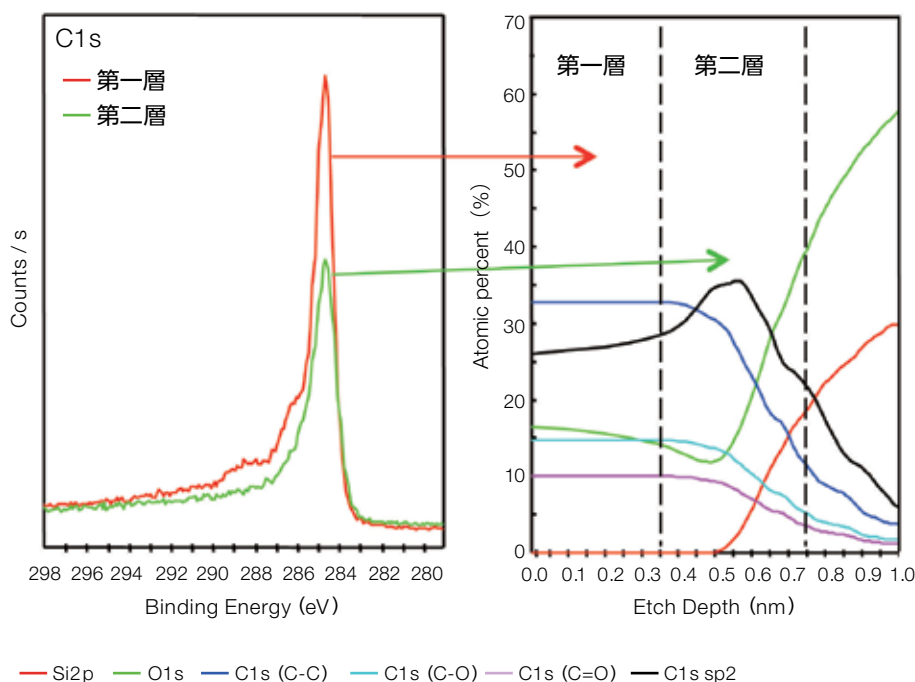
まとめ

ラマン分光法は大気圧下で測定が可能で、簡便にグラフェンの層厚さなどの評価が可能な手法です。XPSは固体の表面分析に有効で、ラマン分光と同様の評価や、さらにはグラフェンの種類によりラマン分光で得られなかった詳細な情報を得ることが可能な分析手法であることが示されました。

ラマン分光とXPSを組み合わせることでグラフェンの分析を行うことで、効率的に有用な情報が得られると期待されます。

参考文献

1. サーモフィッシャーサイエンティフィック アプリケーションノート M10002 「ラマン分光法を用いたグラフェンの解析」
2. S. Turgeon, R.W. Paynter Thin Solid Films 394 (2001) 4448



表層部（第一層）と内部の層（第二層）のC1sXPSスペクトル（左）と表面から1 nmの元素の深さ方向プロファイル（右）

図10. ガラス基板上的酸化グラフェン還元物のXPS深さ方向分析。

研究用のみ使用できます。診断用には使用いただけません。
© 2012, 2022 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved.
All trademarks are the property of Thermo Fisher Scientific and its subsidiaries unless otherwise specified.
実際の価格は、弊社販売代理店までお問い合わせください。
価格、製品の仕様、外観、記載内容は予告なしに変更する場合がありますのであらかじめご了承ください。
標準販売条件はこちらをご覧ください。thermofisher.com/jp-tc FTIR141-A2209CE

サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社

分析機器に関するお問い合わせはこちら

TEL: 0120-753-670 FAX: 0120-753-671

Analyze.jp@thermofisher.com

facebook.com/ThermoFisherJapan

@ThermoFisherJP

thermofisher.com