

ダイヤモンドライクカーボン薄膜のラマン解析 (I): 関数解析について

Raman Analysis of Diamondlike Carbon Films (I): On the Curve-Fitting Analysis

東北大・通研¹, 東北大・多元研²・鷹林 将¹, 林 広幸², 楊 猛², 小川 修一², 尾辻 泰一¹, 高桑 雄二²
RIEC, Tohoku Univ.¹, IMRAM, Tohoku Univ.², [°]Susumu Takabayashi¹, Hiroyuki Hayashi², Meng Yang²,
Shuichi Ogawa², Taiichi Otsuji¹, Yuji Takakuwa²

E-mail: stak@riec.tohoku.ac.jp

ダイヤモンドライクカーボン(DLC)の解析手法として, ラマン分光は最も広く用いられている. 特に, 構成分炭素六員環の breathing を示す D バンドと, sp^2 結合の伸縮振動を示す G バンドとの強度比 $I(D)/I(G)$ が代表的指標として用いられている. しかし DLC は, 平滑性, 耐摩耗性, さらに導電性から絶縁性までの幅広い電気特性などの広範な物性を示すことから, スペクトル強度比較だけでは説明が困難な場合(hysteresis)がある.¹ そこで今回我々は, ラマンスペクトルの関数解析を通して, 普遍的な DLC 解析手法の確立を試みた.

DLC 試料は, 光電子制御プラズマ CVD (PA-PECVD)法を用いて, Si 基板上に成膜した. PA-PECVD 法は従来のプラズマ CVD 法とは異なり, プラズマの発生を浮遊電子ではなく, 深紫外光照射によって基板から意図的に発生させた光電子に求める手法である. この豊富な光電子量によって, 低電圧で定常的にグロー放電を制御できるだけでなく, シースを形成せずよりイオンエネルギーの小さいタウンゼント放電領域においても DLC 膜を精密制御できる.² 今回は, 両放電下で成膜した DLC 試料のラマン解析を比較検討した.

図 1 に, グロー放電条件下において異なる CH_4/Ar 混合ガス圧力で成膜した DLC 薄膜のラマンスペクトルならびにその関数解析結果を示す. ラマンスペクトル解析関数 $T(\bar{\nu})$ は, ラマンシフト波数 $\bar{\nu}$ の関数として式(1)のように示される. $L_D(\bar{\nu})$ および $L_G(\bar{\nu})$ はそれぞれ, D および G バンドピークを表すローレンツ関数である.

$$T(\bar{\nu}) = [(L_D + L_G) * G](\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} [L_D(\bar{\nu}') + L_G(\bar{\nu}')] G(\bar{\nu} - \bar{\nu}') d\bar{\nu}' \quad (1)$$

導電性試料の場合, G バンドが非対称性を有する BWF 関数で記述されることが考えられるが³, 本 DLC 試料は十分に絶縁性なので, その議論は該当しない(非対称性を除くと, BWF 関数はローレンツ関数に還元される). HOPG などの結晶性の高い試料のスペクトルは, ローレンツ関数のみで十分に表現できる一方, DLC の場合は, ガウス関数 $G(\bar{\nu})$ との合成積で表現される. これは, DLC の sp^2 構造をグラフアイト結晶の「崩れ」もしくは「乱れ」と見なし, この短距離クラスター群が量的に十分でガウス分布を取ると考えるためである. 今, D/G 両バンドに対するガウス分布の寄与は等しいものと仮定する. L_G 成分の半値幅 Γ_{LG} に HOPG の実験値 (14 cm^{-1})を採用し, 得られた $G(\bar{\nu})$ を $L_D(\bar{\nu})$ にも等しく適用して, 最終的に L_D 成分の半値幅 Γ_{LD} を求める.

図より, 成膜圧力が異なるとスペクトル形状に明らかな違いが生じるにも関わらず, $I(D)/I(G)$ 値の差は小さい. しかし式(1)を用いて上述の手法で求められた面積比 $A(D)/A(G)$ を比較すると, 明確な差が生じた. したがって, $A(D)/A(G)$ の他, Γ_G , Γ_{LD} などのパラメーターを詳細に考察することで, DLC の普遍的なラマン解析が得られることが期待される.

本研究の一部は, 東北大学 電気通信研究所 附属ナノ・スピン実験施設で行われた. 本研究は, JSPS 科研費 若手研究(A) No. 26709017 の助成を受けた.

参考文献: 1. A. C. Ferrari and J. Robertson, Phys. Rev. B **61**, 14095 (2000); 2. S. Takabayashi et al., Diamond Relat. Mater. **22**, 118 (2012); 3. S. D. M. Brown et al., Phys. Rev. B **63**, 155414 (2001).

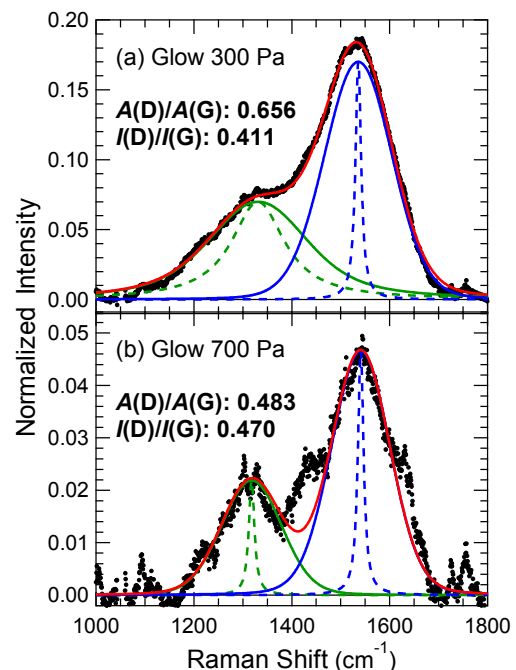


図 1. $CH_4/Ar = 20/100$ sccm 中, (a) 300 および (b) 700 Pa においてグロー放電成膜した DLC 薄膜のラマンスペクトル(黒点). 解析関数: (赤線) $T(\bar{\nu})$ (青実線) $(L_G * G)(\bar{\nu})$, (青破線) $L_G(\bar{\nu})$, (緑実線) $(L_D * G)(\bar{\nu})$, (緑破線) $L_D(\bar{\nu})$.