

カーボンナノチューブの光構造変化

和歌山大学大学院システム工学研究科 A、〒640-8510 和歌山市栄谷 930

和歌山大学教育学部物理教室 B、〒640-8510 和歌山市栄谷 930

魚留勝也 A、伊東千尋 A、木曾田賢治 B

Structural changes of SWNTs by photo irradiation

Department of Materials Science and Chemistry, Wakayama Univ^A.

Department of physics, Wakayama Univ^B.

K.Uotome^A, C.Itoh^A, K.kisoda^B

Abstract

We have studied structural changes of single walled nanotubes (SWNT) induced by soft X-ray irradiation. We found that the irradiation enhanced the intensity of the defect-related resonant Raman scattering peak, *D* band. The relative intensity of the *D* band to *G* band, which is due to C-C stretching vibration of the graphen sheet. showed saturation when the irradiation dose exceeded $1.8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. The SWNT samples irradiated with X-ray higher than $1.8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ were found to show large modification of radial breathing mode (RBS), which is connected with the diameter of the SWNT. This result implies that the X-ray irradiation induces large modification of the SWNT configuration.

1.はじめに

単層カーボンナノチューブ (SWNT) は、ほとんどの有機溶媒に不溶であり、かつ極めて安定なため、その形態は作成方法以外の方法で変えることが困難である。また、可視光の照射に対しても安定であり、イオン結晶やいくつかの半導体でみられるような光誘起原子移動や光誘起構造変化は見出されていない。ところが、電子顕微鏡下での観察中にナノチューブの形態が変化すると報告がなされている。例えば、SWNT に低速電子線を照射すると側壁に穴が開くなど構造変化が生じることが見出されている。[1] 光と電子線では物質との相互作用の初期過程が根本的に異なる。すなわち、可視光がフェルミ面近傍の電子と

相互作用するのに対し、電子線はより高い励起エネルギーが必要な内殻電子とも相互作用をする。このような基礎過程の違いが、ナノチューブの形態変化をもたらす原因ではないかと考えられる。しかしながら、電子線照射の場合、励起によって形成される状態が明確ではなく、脱励起過程も複雑であるため、見出された構造変化のメカニズムを考察することは困難である。

本研究では、内殻励起による SWNT の構造変化について知見を得ることを目的として、単色軟 X 線照射による SWNT の構造変化を研究した。

2. 測定試料と実験方法

2-1 試料作製

本研究では、シリコン(111)面上で触媒化学気相成長法 (CCVD) により成長させた SWNT を試料として用いた。得られた試料の直径分布は 0.8-1.5 nm 程度である。この試料の他に、市販されているアーク放電法で作製された SWNT (シグマアルドリッチ) を使用した。市販の試料は、SWNT 含有率 10-40 %、直径 0.7-1.2 nm、長さ 2-20 μm である。この試料は純度が低いため、空气中 430 $^{\circ}\text{C}$ で 60 分のアニールした後、さらに 600 $^{\circ}\text{C}$ で 20 分アニールし、アモルファスカーボンを取り除いた。処理後、20 %程度の純度の高い SWNT を得た。この試料をジメチルホルムアミド (DMF) に加え、超音波洗浄器で分散させて、分散液を調整した。この分散液を耐熱ガラス上にドロップし、膜状にした。

2-2 軟 X 線照射

試料への軟 X 線照射は、約 1.0×10^{-6} Torr の真空下で軟 X 線源 (AUSTION INSTRUMENTS, MODEL-7265) を用いて行った。軟 X 線源は、フィラメントの加熱によって得た熱電子を高圧電源で加速し、炭素ターゲットに照射することによって約 277 eV の軟 X 線を発生させる。電子線の加速には直流高圧電源 (マクセレック社製、AMF-10K1PBX1) を用いた。X 線源から試料までの距離は約 2 cm とした。

2-3 試料評価

SWNT 試料の評価には共鳴ラマン法を用いた。測定は大気中、露光時間 1 分で行った。プローブには、Nd:YAG レーザの 2 倍波を用いた。レーザはシリンドリカルレンズを入れることでビームスポットを広げ ($50 \times 5 \mu\text{m}^2$)、SWNT の平均的なスペクトルが観測できるようにした。プローブ光の平均強度は $3.92 \times 10^{-3} \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$ であった。ガラス基盤上に作成した SWNT 膜については、光吸収測定を行った。光吸収スペクトルは分光光度計 (JASCO, V-560) により測定した。

3. 実験結果と考察

図.1 に、軟 X 線照射前後での共鳴ラマン散乱スペクトルの変化を 1200 cm^{-1} から 1700 cm^{-1} の範囲で示す。この領域には、SWNT の円周面を成すグラフェンシートの炭素-炭素結合振動による 1600 cm^{-1} 付近のピーク (G バンド) と、

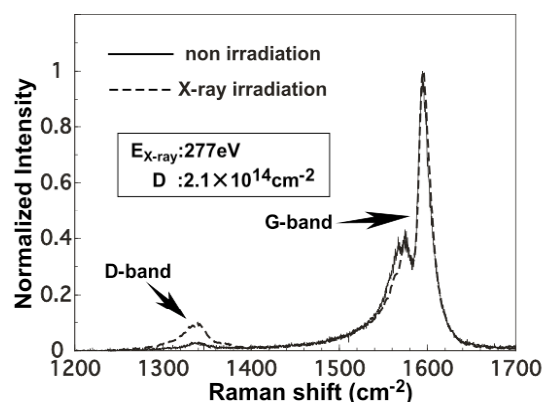


図.1 X 線照射前後の SWNT/Si(111) の共鳴ラマンスペクトル。縦軸は G バンドの最大値で規格化している。277 eV の軟 X 線を $2.1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ の線量で照射。

ラマン禁制の炭素-炭素結合伸縮振動が欠陥の導入によって対称性が変化することにより現れる 1350cm^{-1} 付近のピーク (D バンド) の二つが現れる。良質の SWNT では、G バンドと D バンドの強度比 (D/G 値) はほぼゼロである。図より、軟 X 線照射により D バンドの強度が明らかに増加していることがわかる。この結果は、軟 X 線の照射により SWNT に欠陥が導入されたことを示す。

図.2 に軟 X 線照射線量に対する D/G 値の変化を示す。D/G 値は低線量領域で増加するが、

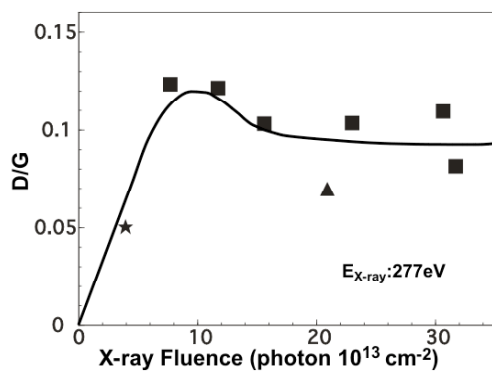


図.2 X 線照射線量依存の結果。X 線のエネルギーは 277 eV。

$1.8 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ の辺りから D/G 値が約 0.1 で飽和する。一般に、放射線の照射による点欠陥の生成は確率過程であり、照射線量に比例して増加する。SWNT で見られる D/G 値の飽和は、軟 X 線照射によって誘起される現象が単なる点欠陥生成ではないことを示唆する。

軟 X 線照射によって生じる構造変化を明らかにするために、管構造を反映するラジアルブリージングモード(RBM)が現れる 100cm^{-1} か

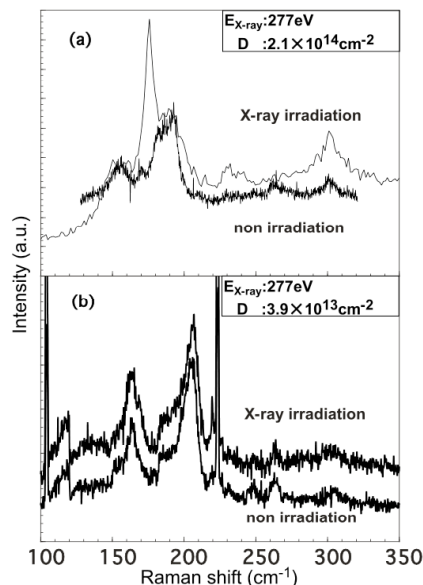


図.3 X 線照射前後の RBM スペクトル。(a),(b)はそれぞれ図.2 の▲と★での X 線照射前後の RBM。(a),(b)はそれぞれ 277 eV の軟 X 線を $2.1 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ 、 $3.9 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ の線量で照射した。

ら 350cm^{-1} の領域のラマンスペクトルを調べた。この結果を図.3 に示す。

図.3(a)のグラフは、図.2 中の▲で示したプロット点 (照射線量 $\sim 2.1 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$)、また図.3(b)のグラフは、図.2 中の★で示したプロット点 (照射線量 $\sim 3.9 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$) に対応する。 $\sim 3.9 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ の線量(★)では軟 X 線照射前後で RBM のスペクトルパターン (ピーク強度比、本数) に違いは見られない。一方、 $\sim 2.1 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ の線量 (▲) では照射前と比べると、新しいピークの形成((a) $\sim 170, 235 \text{cm}^{-1}$)や、ピークの消失((a) $\sim 260 \text{cm}^{-1}$)が観測されている。しかし、 $\sim 160, 190 \text{cm}^{-1}$ のピークは軟 X 線照射前後で強度比がほぼ変わっていない。SWNT のラマンは共鳴ラマン散乱により得られる。そして、この RBM はプローブ光と共鳴する SWNT を反

映している[2,3]。そのため、この RBM の変化は D/G 値の飽和に SWNT の管変化が関与していると言える。しかし、単色光での共鳴ラマン測定では他の共鳴していない SWNT からの情報が得られない。したがって、今後複数の励起光での RBM の観測を行う必要があると考える。

図.4 に SWNT 薄膜の光吸収スペクトルを示す。

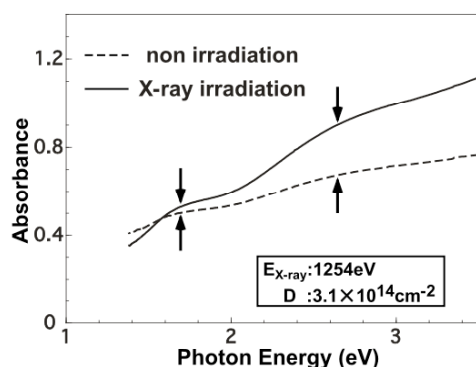


図.4 X 線照射前後の光吸収スペクトル。
実線：1254 eV の X 線を照射線量 $31.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 。
点線：X 線照射前

高エネルギー側に向かってなだらかに増加するスロープ上の、1.7 eV と 2.6 eV 付近に隆起(矢印)が見られる。このブロードな構造が SWNT の吸収である。これらは SWNT のエネルギー分散関係が平らになる点($\delta E / \delta k = 0$)で状態密度が発散する van Hove 特異点間の遷移に相当し、そのエネルギーは SWNT の直径が大きくなるほど全体的に低エネルギー側へシフトする。本来このピークはこれより鋭く現れるが、今回扱っている試料の直径分布が広いためにピークが重なり合いブロードになったと考えられる。

軟 X 線を照射した試料では、2.6 eV 付近の吸光度に増大が見られた。これは、SWNT のバンド構造が変わった可能性を示唆している。2.6 eV 付近の光吸収は主として金属的 SWNT によると考えられるが、その変化をスロープから分離し、変化の詳細を調べるには至っていない。しかし、プローブ光エネルギーを変えての共鳴ラマン測定の結果と比較すれば、より明確に径変化を特定できると考える。

4. まとめと今後の課題

Si 基盤上に成長させた SWNT に X 線を照射し欠陥の増加を確認した。SWNT 中の欠陥量の X 線線量依存について調べた。その結果、高線量域で SWNT の管変形が原因とみられる D/G 値の飽和が観測された。単波長のラマン測定では管変形の詳細な特定はできなかった。また、光吸収測定では金属 SWNT の吸収に相当する領域で吸光度の増大が観測された。しかし、その変化をブロードなバンドから分離し、考察するには至っていない。

各測定において詳細な管変形を調査できないのが現状である。そのため、励起光波長を変えての RBM の共鳴ラマン測定や、直径分布の狭い試料を用いた光吸収測定を行う予定である。

5. 参考文献

- [1] A. Hashimoto, K. Suenaga, A. Gloter, K. Urita, S. Iijima, Nature 430, 870-873 (2004)
- [2] J. Maultzsch, H. Telg, S. Reich, and C. Thomsen, Phys. Rev. B. **72**, 205438 (2005)
- [3] H. Telg, J. Maultzsch, S. Reich, and C. Thomsen, Phys. Rev. B. **74**, 115415 (2006)