

軟 X 線照射による単層カーボンナノチューブの構造変化

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

岩本和也^A、魚留勝也^A、伊東千尋^A、木曾田賢治^B

Structural changes of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) by soft X-ray irradiation

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

Department of physics, Wakayama Univ^B.

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

Abstract

We have studied structural change of single walled nanotubes (SWNT) thin films induced by soft X-ray irradiation by means of optical absorption spectroscopy. We found that the X-ray irradiation of the SWNT thin gave rise to the enhancement of the optical absorption of SWNT. The result suggests that the X-ray irradiation leads to the reconstruction of SWNT

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見られるような可視光励起によって誘起される原子移動や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。[1]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。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。我々はこれまでに、軟 X 線を用いた SWNT の局所的な構

造改変を目的として研究を行いその結果を報告している。[2]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 of 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、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 1350 cm^{-1} 付近のピーク (D バンド) の二つが現れる。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。

ナノ物質である SWNT では、欠陥の導入により自由エネルギーが大きく変化し、結果的に SWNT の管構造の再構成が起こると考えられている。[3]しかしながら、欠陥導入による管構造の変化については明らかになっていない。本研究は励起によって形成される管構造の状態を明確にすべく、光吸

収スペクトルを用いて内殻励起による SWNT の構造変化について知見を得ることを目的として行った。

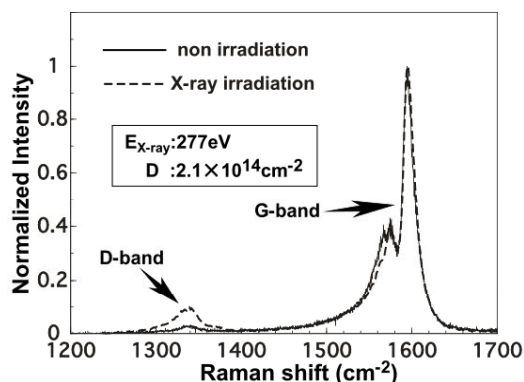


図.1 X線照射前後のSWNT/Si(111)の共鳴ラマンスペクトル

2. 測定試料と実験方法

2-1 試料作製

本研究では、市販されている Ni-Y 系金属触媒アーク放電法で作製された SWNT(シグマアルドリッチ)を試料として用いた。市販の試料は、直径 1.2-1.5 nm、長さ 20 μm である。この試薬はアモルファスカーボンの含有量が高く、純度が低いため、精製が必要である。まず、Ni-Y 金属触媒を取り除くために試料を 0.06M の塩酸の中に浸し 24 時間放置した。更に、1 時間超音波を照射して 24 時間放置し、濾過により不溶分を濾別した。濾別した固形分は濾紙上で、1M 炭酸水素ナトリウムで洗浄した後、純水で洗浄し、ドラフト内に放置して乾燥させた。次に、アモルファスカーボンを取り除くため、卓上マッフル炉(KDFS70)を用いて、空気雰囲気中で焼成した。焼成は室温から 80 度まで上昇させ 30 分間保持した後、10 分で 360 度まで上昇させ、360 度で 1 時間保持して行った。処理後、重量は処理前の 20 %

程度に減少した。この試料をジメチルホルムアミド(DMF)に加え、超音波で分散させて、分散液を調整した。この分散液を、ホットプレートを使って 120 度に加熱した石英板 (SiO_2) 上にスプレーし、SWNT 薄膜を得た。

2-2 不純物除去

石英板上にスプレー法によって作成した試料にも、除去しきれていないアモルファスカーボンや欠陥を含む不完全な SWNT が存在するため、試料作成後に、空気雰囲気の中で卓上マッフル炉を用いて、同様に室温から 80 度まで上昇させ 30 分間保持した後、10 分で 360 度まで上昇させ、360 度で 1 時間保持しアニールを行った。

2-3 軟 X 線照射

試料への軟 X 線照射は、約 $5.0 \times 10^{-7} \sim 7.0 \times 10^{-7} \text{Torr}$ 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压電源で加速し、炭素ターゲットに衝突させることによって約 277 eV の軟 X 線を発生させる。電子線の加速には直流高压電源 (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、1 度の照射時間は 15 分とした。

2-4 試料評価

光吸収スペクトルは分光光度計(Jasco Irtron IRT-30, FT/IR-610)により測定した。サンプルは室温、空気雰囲気下で測定を行った。石英板には、SWNT の吸収エネルギー 0.5-0.9 eV の領域に吸収が無いので、まず

何も無い状態でバックグラウンドをとり、その後サンプルを設置して吸収スペクトルを測定した。

3.実験結果と考察

図.2 に、SWNT 薄膜のアニール前後の光吸収スペクトルを示す。0.67eV 付近にピークをもつ吸収帯強度が見られる。

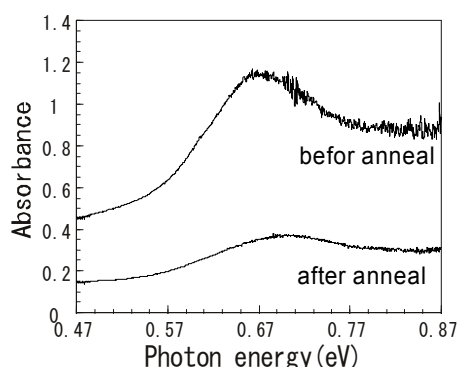


図.2 アニール前後の SWNT 光吸収スペクトル

SWNT の直径と遷移エネルギーの相関図であるいわゆる片浦プロット (図 3) [4] との比較を行うと、半導体 SWNT の光学遷移 (S1) の中に吸収ピークと一致する物が見られる。片浦プロットとの比較から、測定された吸収ピークに対応する SWNT は約 1.23nm の管径を持つと考えられる。

図 2 に示すように、サンプル作成後にアニールを行うと大幅に 0.47-0.87eV の全領域で約 70% 吸収強度が低下した。この減少は試料作成段階で、SWNT が塊状に付着した部分とれることが原因と考えられる。

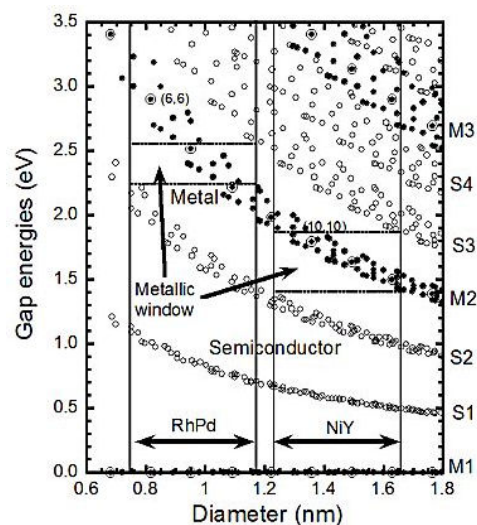


図.3 片浦プロット

次にこのアニールを行ったサンプルに軟 X 線を照射した。結果を図 4 に示す。図 4 の上図に、アニール前後とアニールを行ったサンプルに X 線を照射した吸収スペクトルとの比較を、下図には X 線照射前後の差スペクトルを示す。

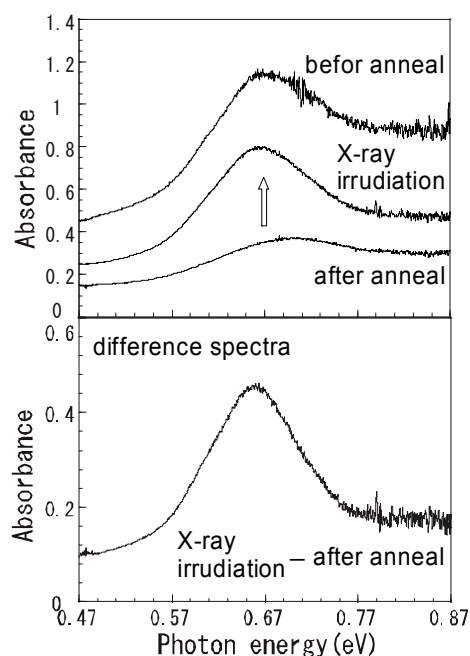


図.4 X 線照射前後の SWNT 光吸収スペクトル (上図) と X 線照射前後の差スペクトル (下図)

アニールによって約 30%までに低下した吸収強度が、X 線の照射によってアニール前の約 70%まで復活した。下図より、特に約 0.57-0.77eV 付近でスペクトルが増加していることから、X 線照射によりアモルファスカーボンが形成されているというよりも、X 線照射により SWNT の管構造に劇的な変化が起き、新たに約 0.57-0.77eV 付近の SWNT が出現したことを示唆している。

次に、1 度 X 線を照射したサンプルに、2 度目の X 線を追加照射した。図 5 に、1 度目と 2 度目の X 線照射によるサンプル内の特定の 4 点における場所依存性の変化を比較した吸収スペクトルを示す。

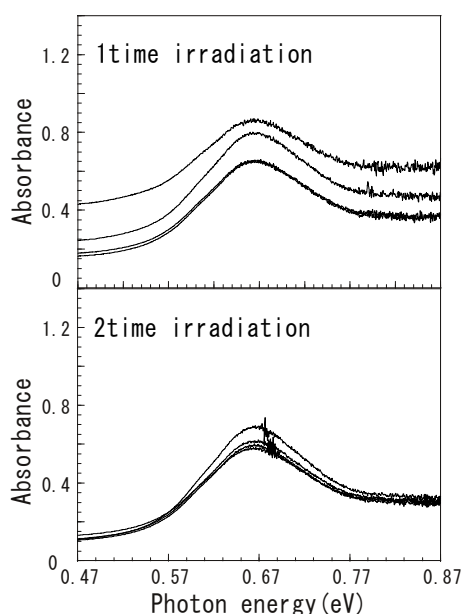


図.5 X 線照射前後の SWNT 光吸収スペクトル

1 度目の照射後は 4 点の強度にばらつきがあるのに対し、2 度目の照射後は 4 点の強度にばらつきはなくなり、場所依存性がなく均一になったと分かる。特にピークである 0.67eV 付近に比べ、低エネルギー側の 0.47eV 付近や高エネルギー側の 0.87eV 付

近において大幅に減少していることから、アニールでも除去しきれていないアモルファスカーボンが X 線照射によって壊れ、均一な吸収強度をもつサンプルになったと考えられる。

4.まとめと今後の課題

石英基板上にスプレー法で作成した SWNT サンプルをアニールした後、X 線を照射し光吸収スペクトルを測定した。その結果、アニールによって約 30%まで強度が減少した後、X 線照射によって、約 70%まで回復するという結果を得られた。アニールによって約 70%も強度が減少する理由として、精製段階では除去しきれていなかった不純物が除去されたと考えられる。また、続けて 2 度目の X 線を照射するとアモルファスカーボンが除去され、サンプル内の吸収強度にばらつきがなくなった。しかし、X 線照射による効果についての考察は進んでおらず、明確なメカニズムについては分かっていない。そのため、更なる実験が必要である。今後は、サンプル内の場所依存性の変化について詳しく調べていきたいと考える。

5.参考文献

- [1]A.Hashimoto,K.Suenaga,A.Gloter,K.Urita,S.Iijima,Nature 430,870-873(2004)
- [2]魚留勝也、伊東千尋、木曾田賢治、光物性研究会論文集 17(2006), 433
- [3]Feng Ding,Kun Jiao,Minqi Wu, and Boris I . Yakobson, PRL 98 , 075503 (2007)
- [4]齋藤理一郎、篠原久典[共編]、カーボンナノチューブの基礎と応用、培風館(2004)