

X 線誘起欠陥の導入による単層カーボンナノチューブの電子構造変化
村上俊也^A, 山本勇樹^A, 松田充晃^A, 木曾田賢治^B, 西垣宏^C, 蓮池紀幸^C, 播磨弘^C, 伊東千尋^A

和歌山大学システム工学部^A

和歌山大学教育学部^B

京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科^C

Electronic structure change of single-walled carbon nanotube by introducing X-ray induced defects

T. Murakami^A, Y. Yamamoto^A, M. Matsuda^A, K. Kisoda^B, H. Nishigaki^C, N. Hasuike^C,
H. Harima^C, and C. Itoh^A

Department of Material Science and Chemistry, Wakayama University^A

Department of Physics, Wakayama University^B

Department of Electronics, Kyoto Institute of Technology^C

The electronic structure change of single-walled carbon nanotube (SWNT) by introducing X-ray induced defects was studied by resonant Raman scattering spectroscopy. Analyzing the dependence of RBM spectra on excitation energy, we suggest that X-ray irradiation gives rise to the transition-energy shift around 0.05 eV to the lower energy side. This energy change is in good agreement with absorption measurements.

1. はじめに

単層カーボンナノチューブ(SWNT)は、特異な機械的、電氣的、光学的な性質を有する。特に電氣的性質が構造に大きく依存することから、構造を制御することが電子デバイス応用への重要な要素技術となる。しかしながら、SWNT が機械的にも化学的にも安定であるため、成長後の処理においてその構造を加工することは容易ではない。そのため、構造(カイラリティー)を制御した SWNT の作製法の開発や、混合物から単一構造体を分離抽出する手法が検討されている。しかしながら、このような技術は産業応用上、複雑な条件設定や高い歩留まりを確保しにくいといった問題点がある。

我々は X 線照射による内殻電子励起過程を利用することで、SWNT に欠陥を導入できることを見いだし[1]、この欠陥を契機に

した SWNT の加工や特性の改変について検討している。これまで、X 線誘起欠陥の特徴や性質について調べ、この欠陥が熱アニールで回復することや、回復過程の活性化エネルギーから、X 線誘起欠陥が、格子間原子と空孔のペア(フレンケル欠陥)であること[2]、格子間原子がブリッジ型で炭素原子層に吸着されていることを明らかにした[3]。

本研究では、X 線照射後の SWNT の共鳴ラマンスペクトルの波長依存性を詳細に解析することで、SWNT の電子構造の変化を考察した。SWNT の電子構造を反映する G'バンドの周波数シフトから、X 線照射により K 点付近のエネルギー分散曲線が変化することがわかった。また、ラジアルブリージングモード(RBM)の強度比の励起波長依存性から、X 線誘起欠陥の導入により、遷移エネルギーが低エネルギー側に 0.05eV 程度変化

することを明らかにした。

2. 実験

SWNT はエタノールを原料とした化学気相成長法(CVD 法)により自作した[4,5]。酸化膜付きの Si 基板上へ Co 触媒をディップコート法により担持させ、800 °C にて SWNT を成長させた。SWNT への欠陥導入は、X 線照射により行い、277 eV の軟 X 線を用いた。このエネルギーは炭素の K 殻を共鳴的に励起するため、高い吸収係数での欠陥導入が期待される。

X 線誘起欠陥を導入した SWNT は、顕微ラマン散乱分光法によって評価した。広帯域のラマンスペクトルは 532 nm レーザーを搭載したラマン分光光度計(JASCO NRS-3100)により測定した。高分解能ラマンスペクトルの測定は、ダブルモノクロメーター(SPEX1403)を用い、励起用のレーザーは 532、561、568、647、660 nm を使用した。ラマンスペクトルの信号強度は、参照用の Si 基板の信号強度を基準に規格化した。

3. 結果と考察

図 1 に X 線照射前後のラマンスペクトルを示す。X 線照射後は全てのピークの強度が減少した。欠陥に由来する D バンドが増加していること、特に、D バンドと G バンドの強度比 (D/G 比) の増加は、X 線照射により SWNT に欠陥が導入されたことを示している (図 1(b))。G' バンドに着目すると、2つのピークが観測できるが、直径や共鳴条件に依存して複数のピークが現れたと考えられる。これら両方のピークは、X 線照射後に高波数側へシフトした (図 1(c))。G' バンドは K 点付近の電子構造を反映するため、X 線照射による周波数のシフトは、SWNT の

電子構造が変化したことを示している。また、SWNT の G' バンドの変化は、作製時の異種元素のドーピングにより形成される欠陥でも観察されている。この場合は、G' バンド領域に新しいピークが形成され[6]、欠陥の影響が局所的であると予想される。一方、X 線誘起欠陥の場合は、G' バンドがシフトすることから、導入される X 線誘起欠陥の影響はチューブ全体に及んでいると推測できる。

次に、RBM 領域のスペクトルに着目すると、X 線照射後では、各ピークの周波数はほとんど変わらないが、強度比が大きく変化した (図 1(a))。この要因を明らかにするために、複数の励起波長を用いて RBM 領域の共鳴ラマンスペクトルを測定し、X 線照射前後の強度比の変化について調べた。

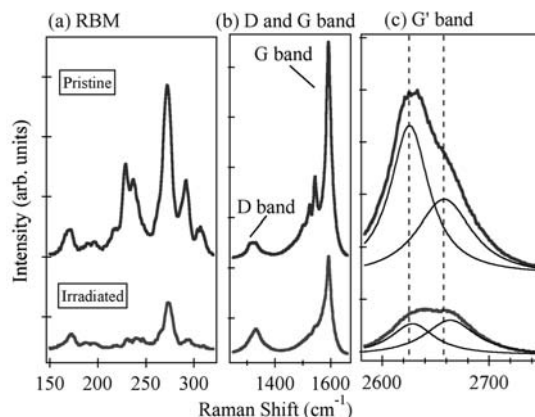


図 1 X 線照射前後のラマンスペクトル。励起波長は 532nm。

図 2 に RBM の遷移エネルギーに対する強度マッピングを示す。図中のスポット部分は、RBM の強度の分布を反映している。このマッピングは、励起波長 532、561、568、647、660 nm を用いて測定した RBM の強度比を再現するように、各スポットの強度を推定することにより作成した。遷移エネルギーと周波数の半値幅は、文献値[7]と実験値を参考に、それぞれ、0.12 eV と 7 cm^{-1} とした。図

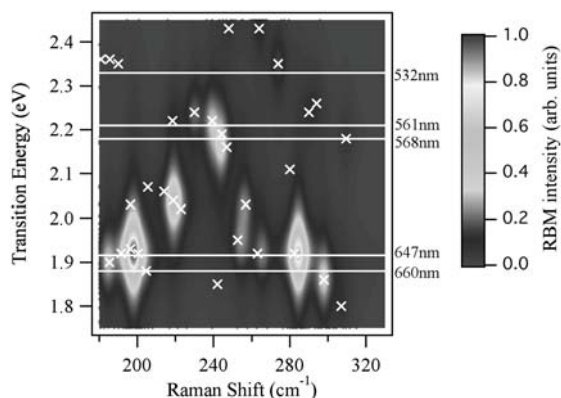


図2 未照射 SWNT の RBM マッピング。5 種類の励起波長で測定した RBM の強度比を再現するように作成した。×印は SWNT の RBM が観察される点[7]。

中の×印は SWNT の各カイラリティーの RBM 信号が観測される点を示している[7]。図3に5つの励起波長で測定した RBM のスペクトルと、図2の RBM マッピングからそれぞれに対応する励起エネルギーで切り出したスペクトル(点線)を示す。これら両方のスペクトル形状(強度比)は測定した全励起波長で良く一致している。

次に、図2に示した未照射 SWNT の RBM マッピングから、X線照射後の SWNT の RBM のスペクトル形状を再現するように、強度比を一定にして、遷移エネルギーと周波数を変化させ、測定したスペクトルに合うように調整した。その結果、遷移エネルギーを 0.05 eV 低エネルギー化、周波数を 3cm^{-1} 高周波数シフトさせたときに、5つの励起波長で測定した RBM の強度比を非常にうまく再現することが出来た(図4)。この結果から、X線誘起欠陥の導入によって、SWNT の遷移エネルギーが 0.05eV 程度低エネルギー化したと見積もることができる。また、ピークの高周波数側へのシフトは、チューブ直径の変化がその要因として考えられる。図5に X線照射前後の光吸収スペクトルを示す。測定

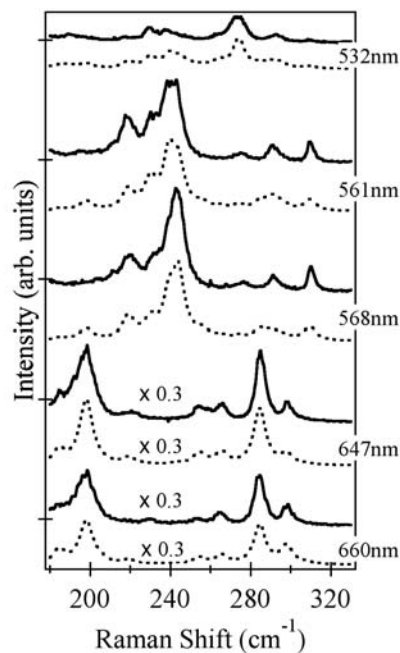


図3 未照射 SWNT の RBM スペクトルの励起波長依存性。実線と点線のスペクトルは、それぞれ測定結果と RBM マッピングから切り出したスペクトル。

試料は石英基板に転写した SWNT 膜を使用した。各ピークは、SWNT の各カイラリティーの遷移エネルギーに相当する。これらのピークは、X線照射後にどれも低エネルギー側に数十 meV シフトしており、RBM の共鳴ラマンスペクトルから見積もった遷移エネルギーの変化とよく一致する。

また、Zhen らは[8]、空孔の入った SWNT の電子構造を理論的に計算し、空孔の存在による SWNT の対称性低下により、電子状態密度が変化することを示している。この場合、遷移エネルギーが 0.01-0.04 eV 程度低エネルギー化すると見積もっている。また、Kim らによると[9]、走査型トンネル顕微鏡 (STM) で 5-7 欠陥(炭素の 5 員環と 7 員環のペア)の存在により局在した欠陥準位が、伝導帯より 0.1 eV 程度低エネルギー側に現れることを実験的に示した。これらの結果と本研究で見いだした X線誘起欠陥による電子構造の変

化は比較的良く一致しており、放射線誘起欠陥の導入により、SWNT の性質をコントロールできる可能性が高いことを示唆している。

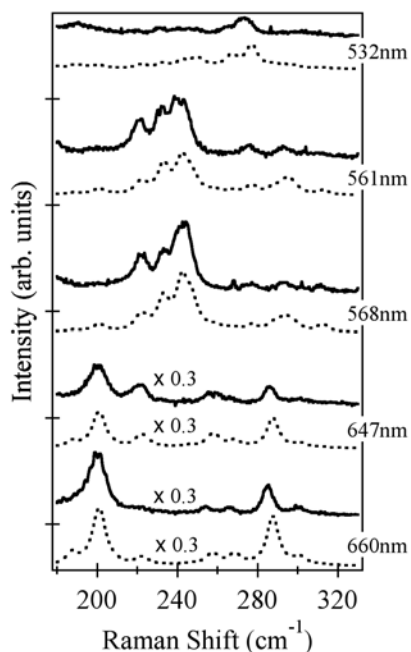


図4 X線照射SWNTのRBMスペクトルの励起波長依存性。実線と点線のスペクトルは、それぞれ測定結果とRBMマッピングから切り出したスペクトル。

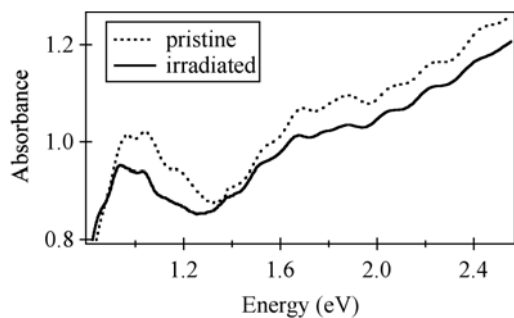


図5 X線照射前後の光吸収スペクトル。

子状態の変化を考察した。X線照射後、G'バンドが高波数シフトすることから、K点付近のエネルギー分散曲線が変化すると推測した。RBMの強度比の励起波長依存性から、RBMの強度マッピングを作成し、X線誘起欠陥の導入によりSWNTの遷移エネルギーが0.05eV程度低エネルギー化することを明確にした。これらの結果は、理論的な予測や、STMによる観察結果とも比較的良く一致した。

参考文献

- [1] C. Itoh, *et al.*, Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B **266** (2008) 2772.
- [2] T. Murakami, *et al.*, Eur. Phys. J. B **86** (2013) 187.
- [3] T. Murakami, *et al.*, J. Appl. Phys. **114** (2013) 114311.
- [4] T. Murakami, *et al.*, J. Appl. Phys. **100** (2006) 094303.
- [5] T. Murakami, *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **47** (2008) 730.
- [6] I. O. Maciel, *et al.*, Nat. Mater. **7** (2008) 878.
- [7] C. Fantini, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **93** (2004) 147406.
- [8] H. Zeng, *et al.*, J. Appl. Phys. **109** (2011) 083716.
- [9] H. Kim, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **90** (2003) 216107.

4. まとめ

SWNTにX線誘起欠陥を導入し、ラマン散乱分光法により電子構造の変化を調べた。複数の励起波長を用いて共鳴ラマンスペクトルを測定し、X線照射前後のSWNTの電