

AFM-ラマン散乱同時測定による X 線照射カーボンナノチューブの評価

村上俊也, 松田充晃, 木曾田賢治^A, 伊東千尋

和歌山大学システム工学部

和歌山大学教育学部^A

Simultaneous Measurement on X-ray-irradiated carbon nanotubes by AFM-Raman scattering system

T. Murakami, M. Matsuda, K. Kisoda^A, and C. Itoh

Department of Material Science and Chemistry, Wakayama University

Department of Physics, Wakayama University^A

X-ray-irradiated single-walled carbon nanotubes (SWNTs) was characterized by resonant Raman scattering spectroscopy and atomic force microscope simultaneously. Raman measurements showed that the X-ray irradiation formed defects in SWNTs. The yield of the X-ray-irradiated defects was not dependent on SWNT morphology and SWNT density on Si substrates. The uniformity of the X-ray-irradiated defects in SWNTs indicates that the structural change of SWNTs using X-ray irradiation is suitable method for industrial applications such as nano-electronic devices.

1. はじめに

単層カーボンナノチューブ(SWNT)の特異な機械的、電気的、光学的な性質を利用した多くの応用が期待されている。特に SWNT の電子構造はその幾何学構造に大きく依存するため、電子デバイスへ応用するためには、構造を制御する必要がある。しかし、SWNT が機械的、化学的に安定なため、成長後に構造を改変させることは容易ではない。そのため、構造を制御した作製方法や、混合物からの分離抽出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、複雑な条件設定が必要であり高い歩留まりを得難いという問題点がある。

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 に欠陥を導入し、構造が変化することを見いだし[1,2]、この X 線照射欠陥をきっかけにした SWNT の加工手法について検討している。これまで、X 照

射欠陥の構造や熱安定性について、ラマン散乱分光法と熱アニールを組み合わせた解析により、次のような実験事実を明らかにした。(i) X 線照射欠陥は熱活性化により回復するフレンケル欠陥（格子間原子と空孔のペア）である[3]。(ii) 回復過程の活性化エネルギーを見積もりブリッジ型の格子間原子が形成されていると予想した [4]。(iii) X 線照射欠陥の導入により SWNT の電子状態が変化する[5]。特に、X 線照射欠陥の導入による SWNT の電子状態の操作は、ナノ電子デバイス等における SWNT の加工手法として期待される。このような特徴をもつ本手法を産業応用化するためには、プロセスの安定性を確保する必要がある。

そこで、本研究では、SWNT の形状や凝集具合における、X 線照射欠陥の収量への影響度を調べるために、ラマン散乱分光法による欠陥収量の評価と、原子間力顕微鏡 (AFM)

による試料形状の直接観察を組み合わせ、これらの相関を調べた。その結果、SWNTの成長形態や試料膜厚が不均一な場合であっても、X線照射欠陥は極めて均一に導入されることがわかった。この結果は、X線照射による構造改変技術が高いプロセスマージンを持ち、産業応用性に優れていることを示している。

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[6,7]。酸化膜(300nm)付きのSi基板上へコバルト触媒をディップコート法により担持させ、800℃にてSWNTを成長させた。SWNTへの欠陥導入は、X線照射(1253 eV)により行った。X線照射欠陥を導入したSWNTは、顕微ラマン散乱分光装置とAFMが一体となったシステム(WITec alpha300SRA+)により評価した。この評価システムでは、試料を移動させることなく両方の測定が可能のため、AFM像における任意位置のラマンスペクトルを収集でき、ラマン強度のマッピング像(ラマンマッピング像)を得ることができる。ラマン散乱測定はプローブ光に532nmのレーザーを用いた。

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。スペクトルの強度は 1600 cm^{-1} 付近に観測されるGバンド(炭素の接線方向の振動様式)で規格化した。SWNTの欠陥誘起な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))。次に、ラジアルブリージングモード(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))。RBMはSWNTの管構造に強く依存するため、X線照射欠陥の導入によりSWNTの管構造が改変したことを示している。

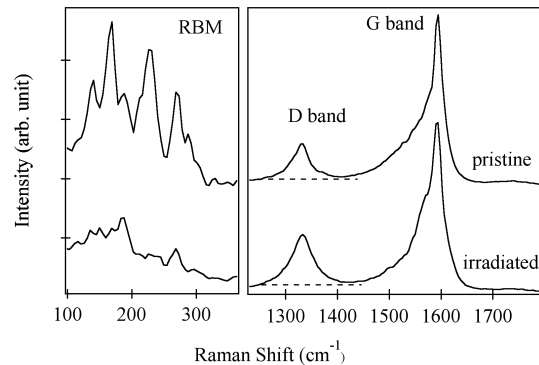
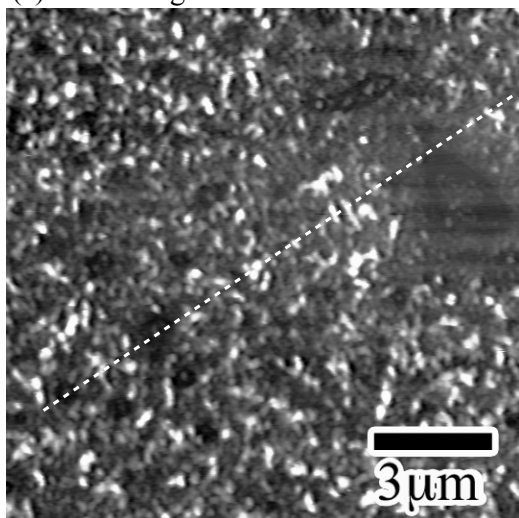


図1 X線照射前後のSWNTのラマンスペクトル。励起波長は532nm。

本研究では、SWNTの成長形態や成長量に依存した欠陥収量の分布を評価することを目的とするため、AFM観察による試料形態とラマンスペクトルによる欠陥収量の相関を取る。図2(a)にX線照射したSWNT試料のAFM像を示す。試料の高度が高い部分が明るく表示されており、SWNTバンドルを反映したファイバー形状を観察することができる。色の濃淡から、SWNT成長量が面内で不均一であることがわかる。図中の点線部分の高度プロファイルを図2(b)に示す。SWNTバンドルがランダムに成長しているため表面は平坦ではなく、さらに、成長量の不均一さを反映して平均的な膜厚にばらつきがあり、厚みの差は20nmから200nm程度あった。X線照射前にも同じ領域をAFM観察したが、X線照射欠陥の導入の前後で、大きな構造変化は認められなかった。この結果は、X線照射によって導入される欠陥が大きな構造の変化を伴わない原子レベルの欠陥

(a) AFM image



(b) Height profile

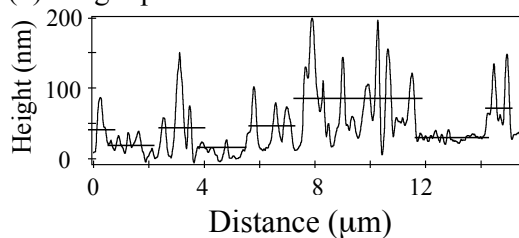
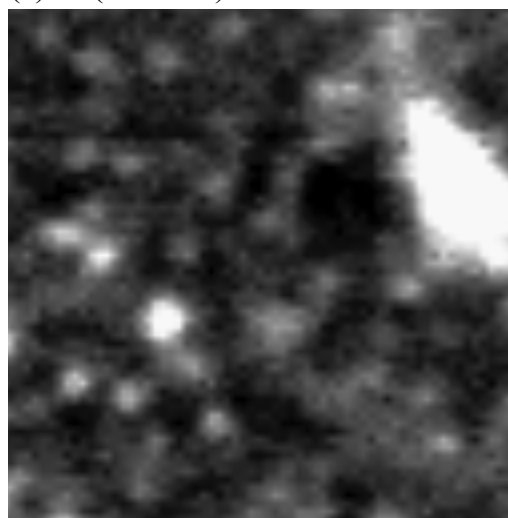


図2 X線照射後のSWNTの(a)AFM像と(b)点線部分の高さプロファイル

であることを示しており、著者らの過去の検討結果と矛盾していない。次に、[図2](#)のAFM像と全く同じ領域を測定したラマンマッピング像を[図3](#)に示す。[\(a\)](#)はSiの信号(520cm^{-1})強度におけるラマンマッピング像である。明るい部分はラマン強度が強いこと示しており、AFM像におけるSWNT膜厚の薄い領域によく対応する。このSiのラマンマッピング像から、用いた試料に斑点状にSWNT膜厚の薄い領域が存在することがよく分かる。また、[図3\(b\)](#)のSWNTのGバンド(1600cm^{-1})のラマンマッピング像においても、信号強度の高い領域はSWNT膜厚が厚いことを示している。[図3\(b\)](#)の点線上で数字の部分におけるラマンスペクトルを[図4](#)に示した。ラマン強度はGバンドで規格化している。RBMのスペクトル形状が、測定場所によって異なる

(a) Si (520cm^{-1})



(b) G band (1600cm^{-1})

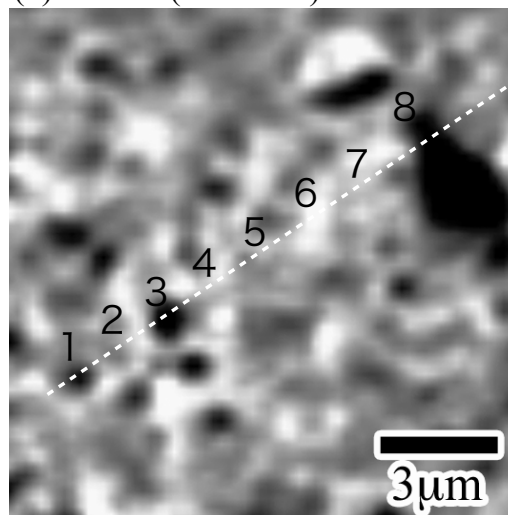


図3 X線照射後のSWNTのラマン強度のマッピング。図2のAFM像と全く同領域を測定。(a)Siの信号、(b)G-bandの信号。明るいところは信号強度が高い部分。

ることがわかる。つまり、成長するSWNTの管構造の不均一性を示している。また、欠陥誘起なDバンドに着目すると、全ての領域において、ほぼ同じ強度であり、各点における欠陥収量が同程度であった。このことは、SWNTの管構造や成長膜厚が異なっても、X線照射欠陥が、照射領域の全体に均一に導入されていることを示している。このような照射効果の均一性は試料に

に対する X 線の侵入長 (1253 eV の場合は 6 μ m 程度) 程度の領域で確保できると考えられる。

この結果は、X 線照射欠陥導入による SWNT の構造改変手法が、高いプロセスマージンを持った産業応用性の高いプロセスであることを示している。

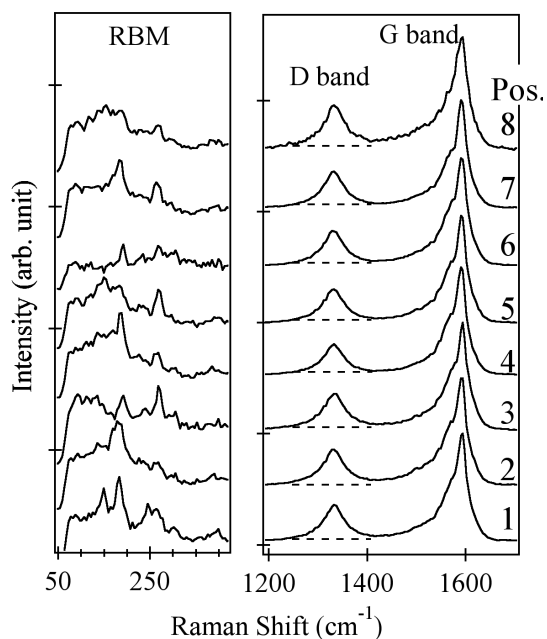


図 4 X 線照射後の SWNT のラマンマッピング(図 3)の点線部分に対応するラマンスペクトル。数字は測定場所に対応する。

4. まとめ

SWNT における X 線照射欠陥の収量について、AFM による直接観察像とラマンマッピング像を関連づけて考察した。X 線照射欠陥は、SWNT の成長形態や試料膜厚に依存せず、照射領域全体に均一に導入されることがわかった。本研究の成果は、X 線照射による SWNT の構造改変手法が高いプロセスマージンを持ち、産業応用性に優れた手法であることを示している。

参考文献

[1] C. Itoh, *et. al.*, Nucl. Instrum. Methods. Phys.

Res. B **266** (2008) 2772.

[2] T. Murakami, *et. al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **53** (2014) 05FC03.

[3] T. Murakami, *et. al.*, Eur. Phys. J. B **86** (2013) 187.

[4] T. Murakami, *et. al.*, J. Appl. Phys. **114** (2013) 114311.

[5] T. Murakami, *et. al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **53** (2014) 02BD11.

[6] T. Murakami, *et. al.*, J. Appl. Phys. **100** (2006) 094303.

[7] T. Murakami, *et. al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **47** (2008) 730.