

X線照射および熱アニーリングによる

単層カーボンナノチューブからの炭素鎖形成

松田充晃^A、村上俊也^A、木曾田賢治^B、伊東千尋^A
和歌山大学システム工学部システム工学研究科^A
和歌山大学教育学部理科教育学科^B

Formation of carbon chain in single-walled carbon nanotubes by X-ray irradiation and following thermal annealing
Mitsuaki Matsuda^A, Toshiya Murakami^A, Kenji Kisoda^B, and Chihiro Itoh^A

Department of Materials Science and Chemistry, Wakayama University^A
Department of Physics, Wakayama University,^B

We have found that a peak at 1870 cm^{-1} was grown by thermal annealing of the X-ray irradiated SWCNT. The thermal annealing of SWCNT at $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ under argon atmosphere reduced the intensity of the D band, which is related to the defect in graphene wall, and simultaneously the peak at 1870 cm^{-1} was grown. The 1870-cm^{-1} was ascribed to one-dimensional carbon chain (ODC) in previous reports. The growth temperature was much lower than that reported. The ODC growth is closely related to diffusion of interstitial carbon atoms. We suggested that the ODCs are formed at favorable sites based on the comparison of the 2D Raman scattering images measured at G band and ODC peak.

1. はじめに

単層カーボンナノチューブ (SWCNT) はグラフェンシートを円筒形状にした直径数nm、長さ数 μm の物質であり、擬一次元形状に由来した興味深い性質を有している。特に、電気特性が幾何学的な構造に依存するため、構造制御ができればナノサイズの電子デバイスとしての発展が期待される。SWCNTは、高い機械的・化学的安定性により成長後に加工することは困難であるが、我々は電離放射線 (X線) の照射によりSWCNTに欠陥を導入でき、さらにその

欠陥を契機にして構造が変化する。[1] さらに、ラマン散乱分光法による解析から、X線誘起欠陥は熱活性化により回復可能なフレンケル対 (空孔と格子間原子のペア) であると考えられる。[2,3] 熱アニールによる格子間原子の拡散に着目すると、熱アニール条件を精緻に設定することで格子間原子を凝集させ新規なナノ構造体を形成する可能性が高い。本研究では、X線誘起欠陥を導入したSWCNTを様々な温度で熱アニールし、ラマン散乱分光法により得られるスペクトルを注意深く観察した。

その結果、ラマンスペクトルの 1870cm^{-1} 付近に、SWCNT由来ではない新しいピークを観察した。過去の文献と比較すると、このピークの起源は炭素の一次元鎖（炭素鎖）であると考えられる。

2. 実験

SWCNT はコバルト触媒を用いて、エタノールを炭素源とする化学気相堆積法によって酸化膜付きのシリコン基板上に温度 800°C で直接成長させた。[4] X線照射による欠陥導入は、試料を液体窒素冷却し真空中にて実施した。X線はマグネシウムの $K\alpha$ 線 (1254 eV) を用いた。X線照射した SWCNT は、Ar 雰囲気にて一定時間アニーリングを行った。このアニーリング手法では、処理時間を 30 分に固定し、温度を上げながらアニールを繰り返した (150°C から 700°C)。各処理後の試料は、ラマン散乱分光法により評価した。試料の平均的なスペクトルの収集は、JASCO NRS-3100 のシステムを用いた。ラマン強度のマッピング像（ラマンマッピング像）は、WITec alpha300SRA+によりデータ収集した。この装置ではラマンマッピング像と同じ位置の直接観察像を原子間力顕微鏡（AFM）により取得できる。プローブ光は両システム共に 532 nm を用いた。

3. 結果と考察

図 1 に X線照射前後と 150 から 700°C で熱アニールした SWCNT のラマンスペクトルの G バンド ($\sim 1600\text{ cm}^{-1}$) と D バンド ($\sim 1350\text{ cm}^{-1}$) 付近のスペクトルを

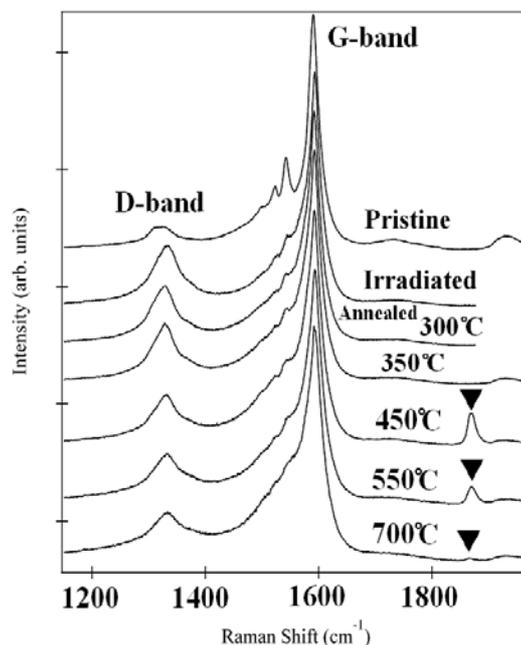


図 1 X線照射前後及びアニール後 ($300\text{-}700^\circ\text{C}$)の SWCNT のラマンスペクトル

を示す。G バンドは炭素原子の六角格子内振動に起因するピークであり、D バンドは欠陥が存在している場合に現れるモードである。ラマン強度は G バンドで規格化した。X線照射により増大した D バンド強度が熱アニールにより、減少を示す。高温でアニールすることにより、ほぼ照射前のスペクトルと同様の強度まで減少する。この結果は、X線照射によって形成された欠陥が、回復可能な欠陥、すなわち格子間原子と空孔対であることを示している。

熱アニール過程で、 450°C の時に、 1870 cm^{-1} 付近に新たなピークが現れていることがわかる。このピークは励起波長を変えても同じ位置に観察でき、さらに 532 nm (2.3 eV) の励起した時に最もラマン強度が強くなる共鳴効果を示した。過去の研究結果と比較すると、このピークの位

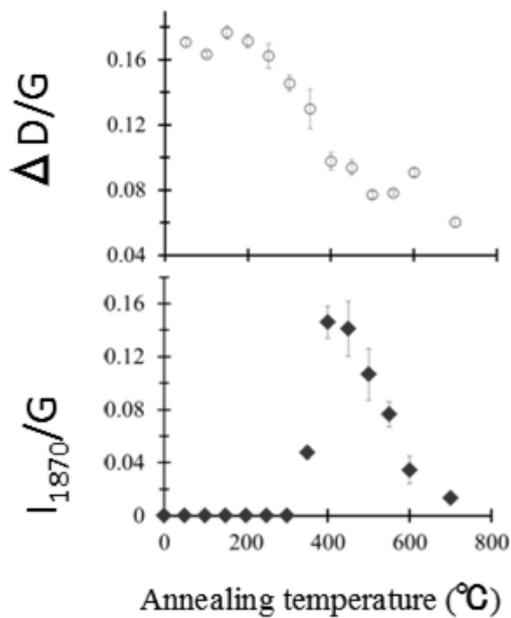


図2 X線照射後のSWCNTの熱アニール温度に対する $\Delta D/G$ および I_{1870}/G の変化

置と共鳴的な振る舞いは、多層カーボンナノチューブ内の炭素鎖[5]や、二層カーボンナノチューブの真空中高温アニール過程で形成する炭素鎖[6]のラマンピークと酷似していることがわかる。したがって、X線誘起欠陥の熱アニールによって新しく観測したピークは炭素鎖由来である可能性が高い。

図2にアニール温度に対する $\Delta D/G$ (Gバンドに対するDバンドの強度比の変化量)と I_{1870}/G (Gバンドに対する 1870cm^{-1} の炭素鎖由来のピークの強度比)を示す。 $\Delta D/G$ は 200°C 程度から減少し、 600°C 程度で減少がほぼ停止した。つまり、X線誘起欠陥の回復停止温度は 600°C 程度であった。また、炭素鎖由来のピークが急激に増大し始める約 350°C は、 $\Delta D/G$ の変化量が最も大きい温度領域に対応し、炭素鎖形成が格子間原子の拡散過程に密

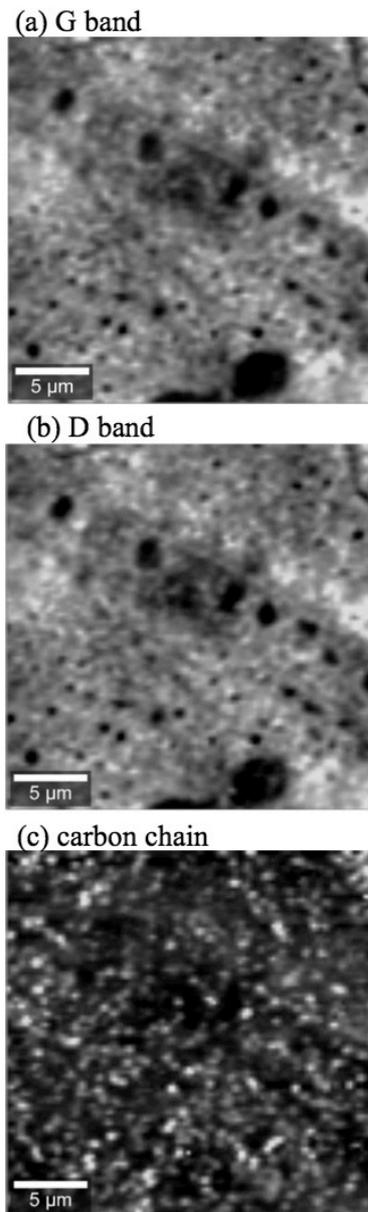


図3 X線照射および 450°C で熱アニールしたSWCNTのラマンマッピング像。(a)Gバンド、(b)Dバンド、(c)炭素鎖(1870cm^{-1})ピークのラマンマッピング像である。

接に関係していることを示す。また、このピークは 400°C 程度で最大値をとった後、それ以上の温度では緩やかに減少し、 700°C 程度で消滅した。このピーク減少は炭素鎖が分解したことに対応しており、

分解過程の活性化エネルギーは 0.9 eV と見積ることができる。

次に、炭素鎖の生成位置について考えるために、ラマンマッピング像を収集し、各ラマンピークで比較した。図 3 は X 線照射および 450°C で熱アニールした SWCNT 試料のラマンマッピング像である。(a)は G バンド、(b)は D バンド、(c)は炭素鎖のピーク強度でマッピング像を作成した。ラマン強度の高い部分は図中では明るく表示されている。G バンドのマッピングでは SWCNT の膜厚に応じた信号強度差を反映した像になっており、明るい部分は膜厚が厚く、暗い部分では薄い。SWCNT の膜厚は事前に AFM 観察により確認しており、G バンドのラマンマッピング像と良く対応している。D バンドのマッピング像は G バンドとほぼ同じだったことから、X 線誘起欠陥の収量が面内で高い均一性を持つことを示している。一方で、炭素鎖の信号のラマンマッピング像では、G および D バンドとは全く異なった像となった。この像の違いは、炭素鎖が SWCNT 全体ではなく、特定の部分にのみ選択的に形成することを示唆している。

4.まとめ

SWCNT 内の X 線誘起欠陥を熱アニールすることで、SWCNT 由来とは異なった新規なラマンピークが 1870cm^{-1} 付近に出現することを見出した。この信号は、過去の文献を参照すると炭素鎖に由来すると考えられる。この炭素鎖は、350°C 程度の低温で作製でき、700°C 以上では分解消滅することがわかった。さらに、ラマン

マッピング像の解析により、この炭素鎖は、SWCNT 試料中の特定の部分にのみ形成されることがわかった。SWCNT の形状や直径あるいはバンドルの凝集具合などが影響している可能性が挙げられる。

以上の結果から、SWCNT に対する X 線照射と熱アニールを組み合わせることで新規の炭素ナノ構造体が形成できることを示した。

- [1] C. Itoh *et al.* Nucl. Instr. Meth. 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.*, Jpn. J. Appl. Phys. **47** (2008) 730.
- [5] X. Zhao *et. al.*, Phys. Rev. Lett. **90**, 187401 (2003)
- [6] M.Endo, *et. al.*, Small **2**, 1031 (2006)