

# 共焦点ラマン散乱顕微鏡システムによる 単層カーボンナノチューブの軟 X 線誘起欠陥の解析

泉本征憲<sup>A</sup>、磯崎哲<sup>A</sup>、村上俊也<sup>A</sup>、木曾田賢治<sup>B</sup>、伊東千尋<sup>A</sup>  
和歌山大学システム工学部<sup>A</sup>、和歌山大学教育学部理科教育学科<sup>B</sup>

## Analysis on soft X-ray induced defects in single-walled carbon nanotubes by confocal Raman Microscopic system

Masanori Izumoto<sup>A</sup>, Satoshi Isozaki<sup>A</sup>, Toshiya Murakami<sup>A</sup>, Kenji Kisoda<sup>B</sup>, and Chihiro Itoh<sup>A</sup>  
*Department of Materials Science and Chemistry, Wakayama University<sup>A</sup>*  
*Department of Physics, Wakayama University<sup>B</sup>*

X-ray-induced defects in single-walled carbon nanotubes (SWNTs) have been characterized by Raman scattering spectra and their intensity images with using confocal Raman scattering microscopic system. We analyzed the special distribution of X-ray induced defects in two samples, homogeneous SWNT films (bulk sample) and isolated SWNT ropes. We found that the X-ray irradiation forms defects uniformly irrelevant to the preexisting defects. However, in the isolated SWNT ropes, we found the X-ray induced defects were formed inhomogeneously, indicating that the X-ray induced defects formed on a particular site in the SWNTs.

### 1. はじめに

単層カーボンナノチューブ(SWNT)は直径数 nm、長さ $\mu\text{m}$ 程度の擬一次元物質であり、グラフェンシートの巻き方などの幾何学的構造によって、その電子的特性が一意的に決定される。そのため、電子デバイスなど電気伝導性が重要となる応用には SWNT 構造の制御が必須となる。SWNT の構造制御に対するアプローチは様々あるが、我々は X 線照射による内殻電子励起過程に伴って誘起される SWNT の欠陥を活用する手法を検討している。SWNT における構造と電子状態の強い相互作用により、欠陥導入の際に形成される未結合手の再結合や欠陥の移動に伴う構造改変は SWNT の電気特性を改変すると考えられるので、X 線照射による構造変化を制御で

できれば、電気伝導性を制御できると期待される。これまでの研究で、X 線照射により SWNT 試料に容易に欠陥が形成できること[1]、X 線誘起欠陥が回復可能なフレンケル欠陥であることを明らかにし[2,3]、X 線誘起欠陥の導入により電子状態が変化することを示してきた[4]。

X 線誘起欠陥生成を SWNT の構造制御法へ発展させるためには、X 線誘起欠陥の構造を明らかにすることに加えて、欠陥が形成する位置や試料面内の均一性を明確にする必要がある。

本研究では、バルクとしての SWNT 薄膜試料と孤立した SWNT 繊維を用いて、X 線照射欠陥の分布を調べた。評価には共焦点ラマン散乱顕微鏡システムを用いることで、空間分解能の高いラマン散乱強度イ

メージ評価を行った。その結果、均一な SWNT 薄膜の場合は X 線照射欠陥が均一に形成する結果を得た。さらにミクロな視点で欠陥分布を評価するために、孤立した SWNT 繊維の欠陥分布を調べた。その結果、繊維内で欠陥形成密度に分布が生じることがわかった。この結果は、X 線照射欠陥が百 nm 程度の領域でばらつきを持つことを示しており、SWNT 表面で欠陥が形成されやすい箇所が存在することを示唆している。

## 2. 実験

試料には、アーク放電法により作製された SWNT (アルドリッチ社より購入) を使用し、1wt% のドデシル硫酸ナトリウム水溶液に分散させ、アセトン可溶性メンブレンフィルターで吸引ろ過し、メンブレンフィルター上に SWNT フィルムを作製した。その後、メンブレンフィルターをアセトンにより溶解して除去することで、酸化膜付きシリコン(Si)基板上へ均一な SWNT 薄膜を転写した。孤立した SWNT 繊維は、eDiPS 法により作製された高結晶性かつ長尺なものを使用し (産総研より提供)、1wt% のコール酸ナトリウム水溶液に分散した。これを Si 基板上へ塗布した後、純水で洗浄して作製した。

SWNT への X 線誘起欠陥導入は、高真空下で 1.253 keV の X 線を用いた。X 線照射前後の SWNT は、共焦点ラマン散乱顕微鏡システム (WITec alpha300SRA+) により評価した。この評価システムでは、ラマン強度のイメージ像を高い空間分解能 (~300nm) で得ることができる。ラマン散乱測定は 532nm のレーザーをプローブ光として用いた。SWNT のラマンピークは 1600cm<sup>-1</sup> 付近に G バンド (炭素原子の六角

格子内振動)、1350cm<sup>-1</sup> 付近に D バンド (欠陥に起因)、100-400cm<sup>-1</sup> 付近にラジアルブリージングモード (RBM) (直径方向の振動様式) が観測される。グレースケールで示したラマン散乱強度イメージ (以下、ラマンイメージと略記する) は明るい部分ほどラマン強度が強い。ラマンスペクトルを示す場合は、スペクトルの強度比が比較しやすいように G バンドの信号強度で規格化した。

## 3. 結果と考察

図 1 に SWNT 薄膜の X 線照射前後のラマンスペクトルを示す。 $d=248/\omega_{\text{RBM}}$  ( $d$ : SWNT 直径、 $\omega_{\text{RBM}}$ : RBM のピーク周波数)[5] の関係式を用いて、試料中の SWNT の直径を評価すると、およそ 1.4nm であった。X 線照射前後で RBM の大きな変化は見られなかったが、D バンドは強度が大幅に増加した。これは X 線照射によって SWNT に欠陥が導入されたことを示している。

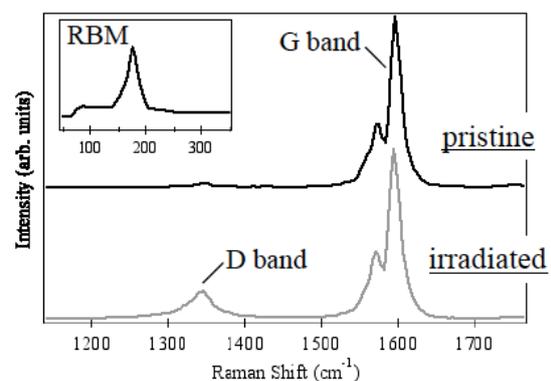


図 1 SWNT 薄膜の X 線照射前後のラマンスペクトル, 挿入図は照射前の RBM.

次に、X 線照射欠陥の面内分布を考察するために、SWNT 薄膜の X 線照射前後のラマンイメージを図 2(a-d) に示す。(a) G バンドと (b) D バンドのラマンイメージは、そ

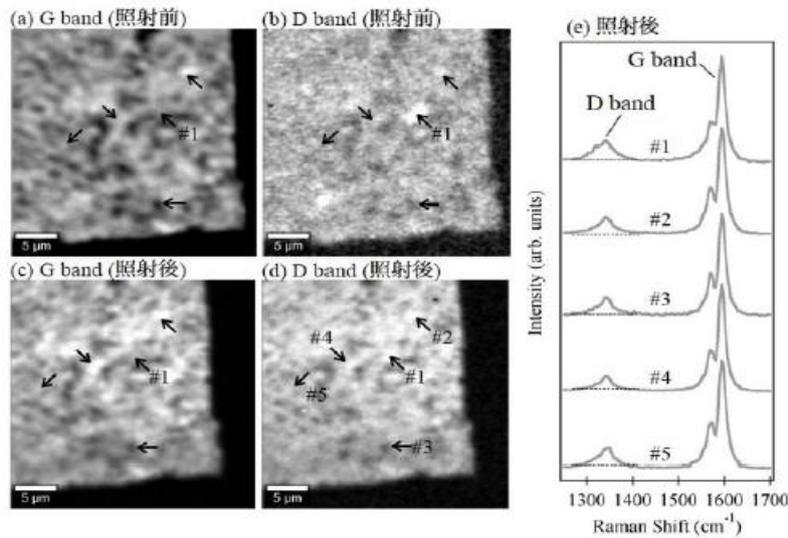


図2 SWNT薄膜(a-d)X線照射前後の同位置でのラマンイメージと(e)照射後の5箇所でのラマンスペクトル。(a)と(b)が照射前、(c)と(d)は照射後でそれぞれGバンドとDバンドの強度によるイメージ

それぞれ SWNT の存在量と、欠陥の分布を示している。D バンドのラマンイメージは、使用した SWNT の高純度性を反映して欠陥が多い局所部分 (#1) のみが目立った像となっている。X 線誘起欠陥の導入後、G バンドのラマンイメージ像は照射前とほとんど変化ないが、D バンド像は、G バンド像と類似したコントラストになった。図中の#1-#5 (#1 は X 線照射後に D バンドを強く検出した点で、#2-#5 はランダムに抽出) のラマンスペクトル (図 2(e)) は、どの点においても形状がほぼ同じだった。初期欠陥量が多いと考えられる #1 の箇所においても、X 線照射後は欠陥の分布が均一化したことを示している。この結果は、以前検討した CVD 法により Si 基板上に直接成長した不均一な SWNT 膜を用いたラマンイメージ解析の検討結果とよく一致しており [6]、SWNT 薄膜においても X 線誘起欠陥が高い均一性を持って導入されることがわかった。

また、D/G(D バンド強度と G バンド強度の比)により定性的に欠陥量を評価すると、X 線を照射した SWNT フィルムでは、D/G

が場所により 0.16 から 0.19 の範囲で僅かに分布持つことがわかった。用いている装置の分解能およびラマン散乱スペクトルの S/N を考慮すると、このような空間的な D/G ばらつきが生じる原因として、(1) 個々の SWNT に導入される欠陥量が異なること、(2) 1 本の SWNT 内で欠陥形成に分布が存在する、の 2 点考えられる。

D/G の空間分布の主原因を明らかにするために、Si 基板上の孤立した SWNT 繊維について、繊維に沿って SWNT の D/G を評価した。装置の空間分解能を考慮すると、この SWNT 繊維は 1 本~数本の SWNT から構成されていると考えられる。図 3(a-d)は、X 線照射前後の SWNT のラマンイメージである。SWNT の繊維形状を確認することができる。X 線照射前は D バンドがほとんど検出されなかったが、X 線照射後は明確に SWNT 形状を反映したラマンイメージとなった。また、X 線照射後の D/G を SWNT 繊維に沿って測定した結果を図 3(e)に示す。D/G は SWNT 繊維内で均一ではなく、0.06-0.5 程度で大きくばらついた。また、X 線照射前に存在していた初

期欠陥部分(#5)においても、欠陥導入量は特異的ではなく、SWNT 薄膜での欠陥導入の傾向と一致する。つまり、X 線照射欠陥が百 nm 程度の領域でばらつきを持つことを示している。

X 線照射欠陥は熱アニールにより回復する特徴がある[2,3]。図は示していないが、欠陥導入した SWNT 繊維を熱アニールにより欠陥を回復させ、再度 X 線照射により欠陥を生成した結果、同じ場所に欠陥が形成されることがわかった。

これらの実験結果から、X 線照射欠陥は個々の SWNT では特定の場所に形成されやすいと考えられる。欠陥が導入されやすい場所と導入されにくい場所でラマン散乱スペクトルの大きな違いは見られない。このことから、欠陥が導入されやすい場所としては、例えば、SWNT の曲率や SWNT 同士の接触部分、あるいは SWNT の表面汚染度等の影響を受けた場所などが考えられる。

#### 4. まとめ

SWNT 薄膜と SWNT 繊維において、X 線照射により形成される欠陥の空間分布について共焦点ラマン散乱顕微鏡を用いて測定したラマンイメージを解析した。薄膜 SWNT では、X 線照射欠陥が、初期の既存欠陥に依存せずに面内に高い均一性で導入されることを示した。一方で、孤立 SWNT 繊維を用いた繊維方向の欠陥収量評価の結果、SWNT の X 線照射欠陥はチューブ内で分布を持っていることが明らかとなった。欠陥導入量は、チューブの曲率や SWNT 同士の接触部分、SWNT の表面汚染度等に依存していると考えた。

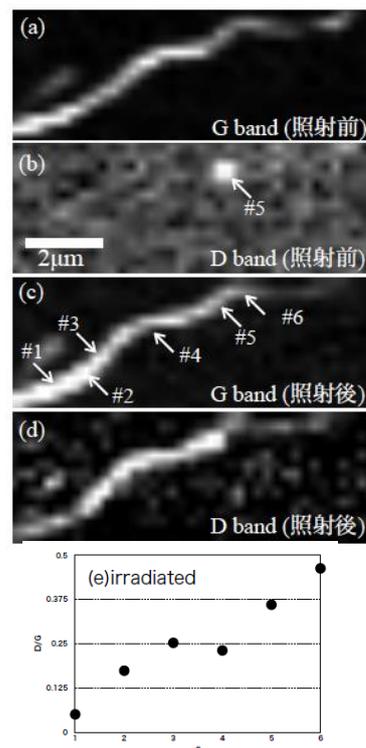


図3 希薄 SWNT の(a-d)X 線照射前後の同位置でのラマンイメージ、(e)#1-#6 での X 線照射後の D/G のプロット。(a)と(b)が照射前、(c)と(d)は照射後でそれぞれ G バンドと D バンドの強度によるイメージ。

謝辞 高純度 SWNT (eDIPS 法) は産業技術総合研究所の斎藤先生にご提供いただきました。

#### 参考文献

- [1] C. Itoh, *et. al.*, Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B **266** (2008) 2772.
- [2] T Murakami, *et. al.*, J. Appl. Phys. **114** (2013) 114311.
- [3] T. Murakami, *et. al.*, Eur. Phys. J. B **86** (2013) 187.
- [4] T Murakami, *et. al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **53** (2014) 05FC03.
- [5] A. Jorio, *et. al.*, Phys. Rev. Lett. **86** (2001) 1118.
- [6] 村上他, 第 25 回光物性研究会論文集 pp. 85