

論文の内容の要旨

Title: CVD growth of single-walled carbon nanotubes and their anisotropic optical properties

(和文題目： 単層カーボンナノチューブの基板上 CVD 合成とその光特性)

氏名 村上 陽一

序論

単層カーボンナノチューブ(SWNT)はグラフェンシートを直径 0.4~3 nm 程度の筒状に丸めた形状を有し、 sp^2 結合に由来する極めて高い機械強度、SWNT 軸方向の格子散乱・電子散乱が少ないことによる優れた輸送特性など、数多くの特異な物性を有していることから様々な応用が期待されている。また直径が微細であることから円周方向の波動関数に周期境界条件が課せられ、SWNT 独特の電子状態の離散化及び電子状態密度(e-DOS)の発散、いわゆる van Hove 特異性が発現する。これらは e-DOS に非常に強いピークを形成し、その電気伝導が金属的となるか半導体的となるかが、らせん度 (カイラリティ) によって一意に決められる等の性質を有している。これら van Hove ピーク間に対応するエネルギーでは強い光吸収が起こり、励起状態からの緩和が 200 fs 前後と超高速に起こるとの報告もあることから、その可飽和吸収を利用した超高速全光デバイスなどへの応用が期待されている。

アルコール CCVD 法の特徴

SWNT の大量かつ安価な合成法の開発は SWNT バルク応用に関連し重要な課題である。アルコールを炭素源とした触媒 CVD 法により、高純度の SWNT が低温(~600°C) で生成可能であることが発見された[1]が、収率に対する様々な要因の影響について殆ど解明されていなかった。本研究では様々な CVD 条件が生成される SWNT に与える影響を明らかにし、さらに昇温過程に触媒を還元させる方法により大幅に収率を向上させることに成功した[2]。具体的には USY 型ゼオライト粉末に Fe 及び Co を含浸法により担持し、担体-触媒粉末の 40 wt%を上回る収率の SWNT を合成した (Fig.1)。ラマン散乱測定、熱重量分析 (Fig.2)、及び透過型電子顕微鏡(TEM)から、得られた SWNT が極めて高品質であることを示した。CVD 昇温中に 3%の H_2 を含む Ar を流し続けることにより触媒が還元され、Ar のみを用いた場合より大幅な収率向上が可能であること、及び両者の間では最適 CVD 温度が異なることを示した。

SWNTの基板上直接CVD生成

本研究ではまず制御された基板上合成への第一歩として、Si基板上に製膜されたcubic型3次元周期細孔(細孔径6 nm)を有するSBA-16型メソポーラスシリカ(MPS)薄膜のメソ孔をテンプレートとしたSWNTの制御された合成を試みた[3]。触媒担持法としては真空溶液含浸法を用い、これに750°Cの比較的低温条件にてACCVDを行い、MPS薄膜からの高品質SWNT生成に成功した(Fig.3)。なお従来の同種研究では専ら触媒金属をシリカ溶液調製時に混合しているが、この方法ではシリカ骨格内部の金属イオンによりメソポーラス構造が歪む可能性が指摘されており、またその生成物は殆どMWNTであった。また、シリカ膜付基板を用いて参照実験を行ない、触媒保持に関するメソ孔の役割を示した。

続いて、Si基板表面への(アルミナ・シリカ系の触媒担体やAlの下地蒸着層などを用いない)直接合成の試みとして、Co-Mo混合酢酸塩溶液を用いたディップコート触媒担持法を開発した[4,5]。本手法によりSi及び石英基板上にcmの領域で均一なSWNT膜の直接生成が可能となった(Fig.4)。Figure 5に石英基板上に合成されたSWNT膜の光吸収スペクトルを示す。本試料の吸収スペクトルには、1450 nm付近に半導体SWNTの第一バンドギャップに対応する吸収が認められる。この付近の波長は光ファイバ通信に用いられていること、及び本試料が過飽和吸収特性を示すことから、光通信素子としての応用可能性があると言える。

ディップコート法によるナノ触媒形成過程

Figure 6はAr/H₂雰囲気中で800°Cまで加熱した後の石英基板表面のTEM像であり、直径1~2 nmの範囲の極めて微細なCo粒子が熱凝集せず約 1.3×10^{17} [m⁻²]という超高密度で単分散されていることがわかる。昇温前・昇温後の触媒に対しX線光電子分光法(XPS)により表面元素比及び化学結合状態を調べ、Fig. 7のような触媒形成モデルを提案した[6]。CoとMoは1:1で安定した化合物CoMoO_xを形成し、本研究では元素比を1.6:1としている。XPS結果から800°Cへの昇温過程でCoとMoが化合し、その酸化物CoMoO_xがSi/SiO₂と余剰Coの間に介在しCoを分散安定化していると考えられる。

基板上垂直配向SWNT膜合成手法の開発

本研究ではCVDチャンバーのデガス発生を十分抑制しCVDを行なうことで、Co微粒子が担持された石英基板からSWNTの垂直配向膜が合成されることを発見した(Fig.8)[7]。従来MWNTのCVDによる垂直配向合成は報告されていたが、直径が一桁細くCVDにおいてはファンデルワールス力に捕捉され基板面に沿った成長をするものと考えられてきた

SWNT においても高密度な垂直配向合成が可能なことを示した。SEM 及び TEM による SWNT 密度の見積もりから Co 微粒子密度に近い値となり、配向は触媒被毒低減により大多数の Co 微粒子が活性化して起こされた高密度生成に起因するものと考えられる。時間を変えた CVD 毎の SEM 及び光吸収測定から膜厚と吸光度の関係を求め、垂直配向 SWNT 膜における配向形成過程モデルを示した。さらに CVD チャンバー内にレーザーを導入し、CVD 中の石英基板の光透過量を計測することで、*in situ* での膜厚変化計測が可能となった。成長速度が時間と共に 0 へと低下する成長曲線に対し、失活のモデル構築を行なった。

垂直配向 SWNT 膜の偏光依存ラマン散乱特性

SWNT におけるラマン散乱は入射エネルギーに対し、同じ van Hove ピーク間隔を有するカイラリティの SWNT のみが光を共鳴的に吸収し、強いラマン散乱光を与える。理論的研究により SWNT 軸と平行な偏光に対する光吸収と、直交する偏光に対する光吸収は、電子遷移の選択則が異なることが示されている。ラマン散乱測定は得られた SWNT の評価法として極めて重要な手段となっており、直径分布或いは金属・半導体の判別などにおいては、カイラリティによる共鳴条件依存性を利用したラマン散乱スペクトルが用いられている。本研究では垂直配向 SWNT 膜を用い偏光ラマン測定を行なったところ、得られたスペクトルは偏光方向によって大きく異なるスペクトルを示すことを見出した (Fig.9) [8]。これは同一試料の SWNT でも、偏光条件によって異なるスペクトル形状を示しうること示している。この偏光依存性測定に加え、分子吸着などによる著しいスペクトル変化を測定した。これらの結果は、共鳴条件は偏光或いは周囲環境で大きく変化し、SWNT 固有のスペクトルではないことを示している。この実験結果は、報告されている SWNT 軸と直交する場合の共鳴理論と矛盾しない。

垂直配向 SWNT の偏光吸収特性と吸収断面積の導出

Figure 10 は基板に対して s 及び p 偏光光を入射し、入射角 θ を変化させて測定した光吸収スペクトルを示す。p 偏光の場合には θ の増加に伴い SWNT 軸と共線関係にある遷移双極子モーメントによる $\sin^2\theta$ に比例したと見られる。3 eV 以下ではサブバンド間遷移による光吸収構造が見られる一方、5 eV 付近では共線的な 4.5 eV 及び SWNT 軸と直交する 5.3 eV 付近の遷移双極子が存在することが判明した。Figure 10 はこれらのピークの遷移双極子方向を明確に示しており、グラファイトの光学特性と合わせて考えると、4.5 eV はグラファイト c 軸と直交する誘電関数虚部の最大値 $\text{Im}\{\epsilon_{\perp}\}$ 、5.3 eV は c 軸と平行な EELS 関数の最大値 $\text{Im}\{-\epsilon_{\parallel}^{-1}\}$ に対応すると考えるのが妥当である。これから共線的な 4.5 eV のピークを取り

出し(Fig.11a)オーダーパラメータを見積もり、各偏光に対する SWNT のモル光吸収断面積 σ_{\parallel} 及び σ_{\perp} を求めた(Fig.11b) [9]。バンド吸収による吸収構造が SWNT 軸に平行な σ_{\parallel} にのみ観察される一方、 σ_{\perp} は小さいが有意義な値を有し単調なスロープになっていることが判る。しかし、Fig.11b よりバンド吸収が支配的なエネルギー領域においても SWNT 軸と直交する吸収断面積は存在し、これは 5.3 eV に位置する $\text{Im}\{-\epsilon_{\parallel}^{-1}\}$ の最大に起因する (Fig.11c) と考えられる。

結言

本研究では MPS が製膜された Si 基板に対する真空溶液含浸法、Si 及び石英基板に対するディップコート触媒担持法を開発し、また石英基板上合成については CVD 条件により SWNT が基板に対し高密度で垂直配向した膜が合成可能であることを示し、その各段階において光を用いた特性解明を行なった。垂直配向 SWNT 膜においてラマン散乱は偏光に対し強い異方性を示し、共鳴吸収条件は偏光或いは周囲環境で大きく変化する為に SWNT 固有のスペクトルではないことを示した。偏光光吸収測定から、バンド吸収構造に加えて 4.5 及び 5.3 eV 付近に著しい偏光依存性を示す双極子モーメントの存在を示した。石英基板上に合成された本 SWNT 膜を可飽和吸収素子として用い 1.55 μm の波長においてモードロックファイバレーザーのパルス発振に成功しており[8]、本 SWNT 膜は光通信素子への応用として期待される。

参考文献

- [1] S. Maruyama *et al.*, Chem. Phys. Lett. **360** (2002) 229.
- [2] Y. Murakami *et al.*, Chem. Phys. Lett. **374** (2003) 53.
- [3] Y. Murakami *et al.*, Chem. Phys. Lett. **375** (2003) 393.
- [4] Y. Murakami *et al.*, Chem. Phys. Lett. **377** (2003) 49.
- [5] Y. Murakami *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **43** (2004) 1221.
- [6] M. Hu *et al.*, J. Catalysis **225** (2004) 230.
- [7] Y. Murakami *et al.*, Chem. Phys. Lett. **385** (2004) 298.
- [8] S. Yamashita *et al.*, Opt. Lett. **29** (2004) 1581.

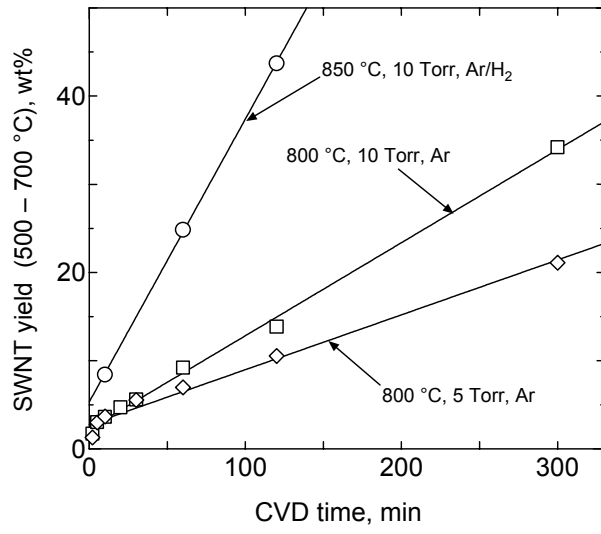


Fig. 1

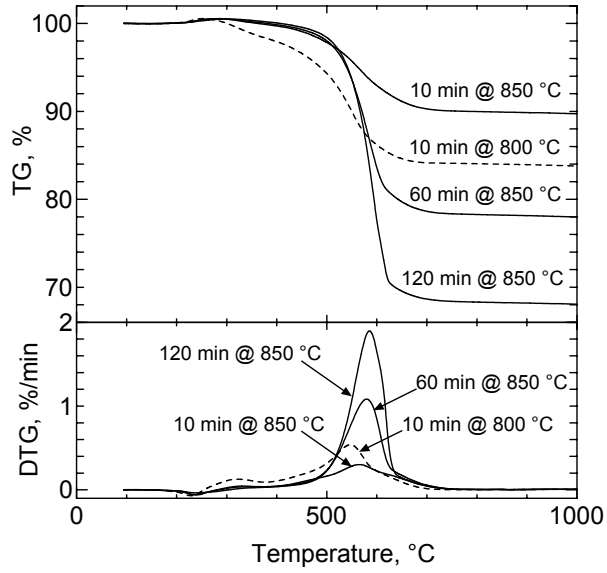


Fig. 2

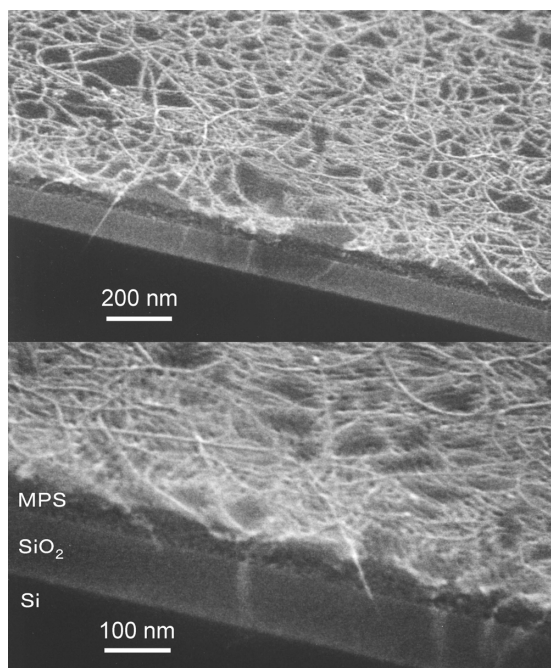


Fig. 3

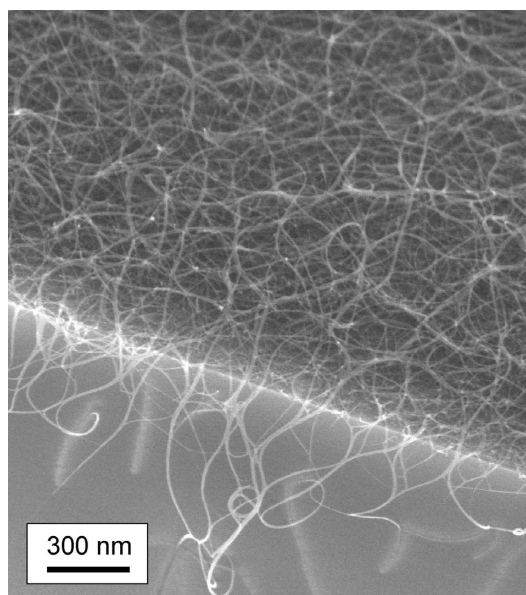


Fig. 4

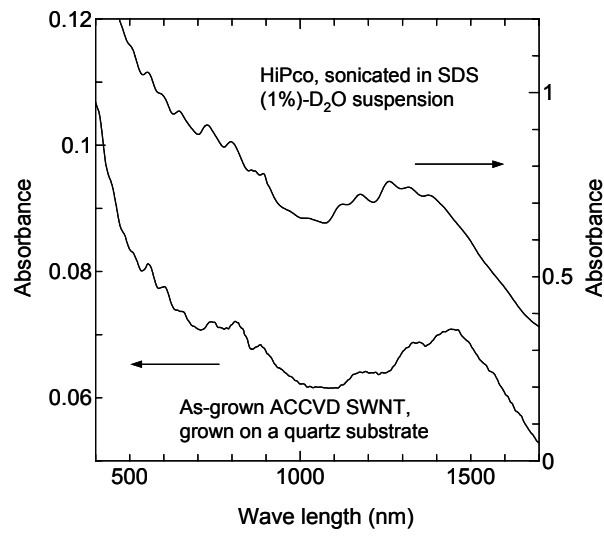


Fig. 5

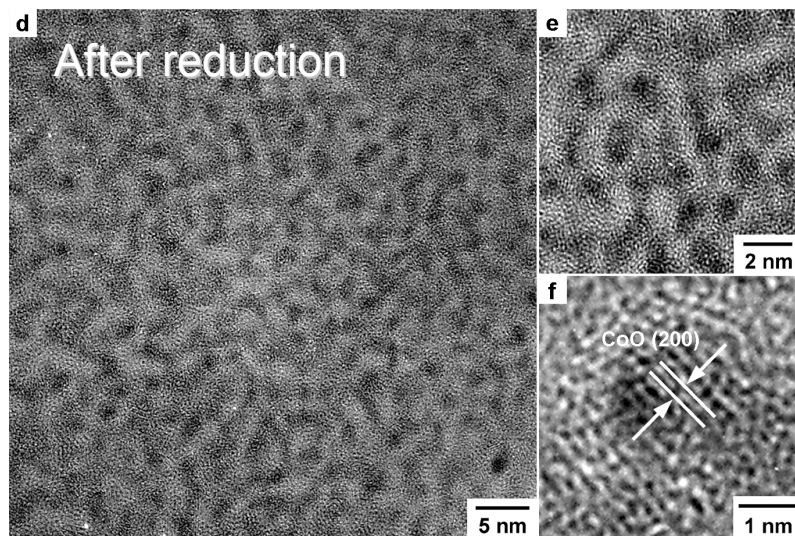


Fig. 6

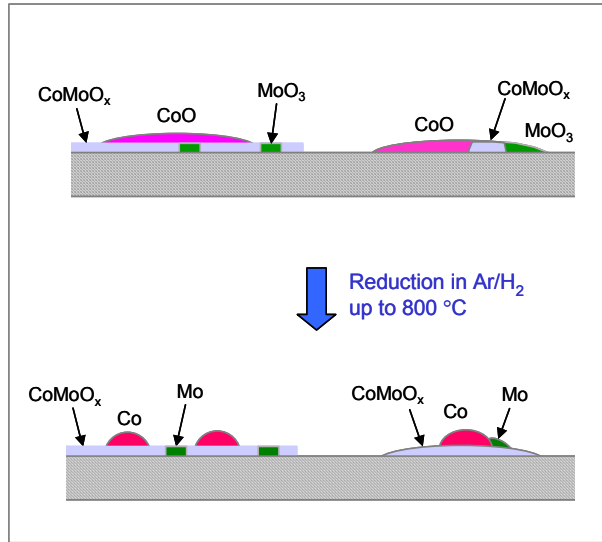


Fig. 7

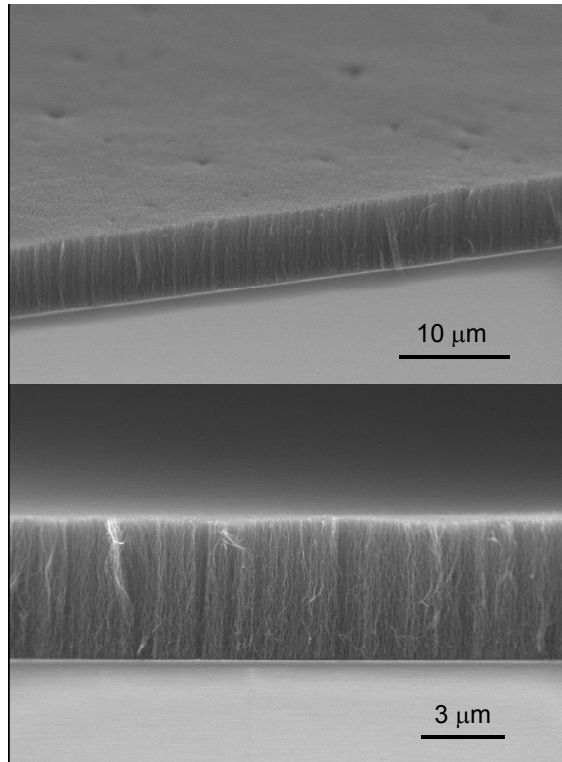


Fig. 8

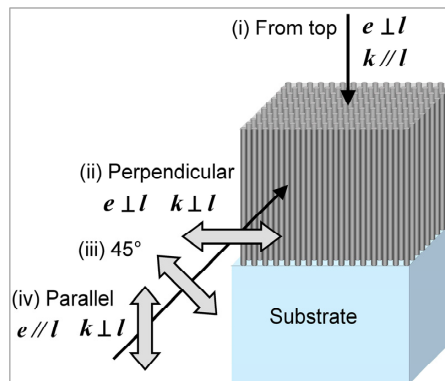
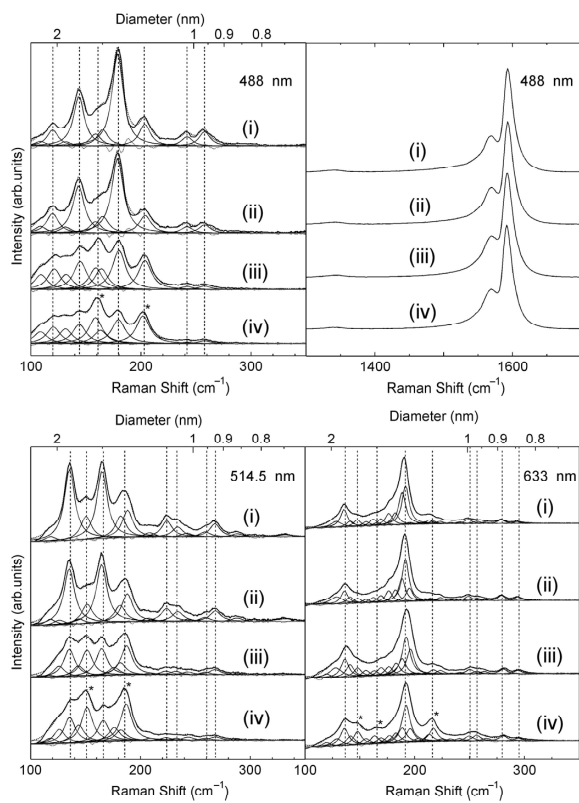


Fig. 9

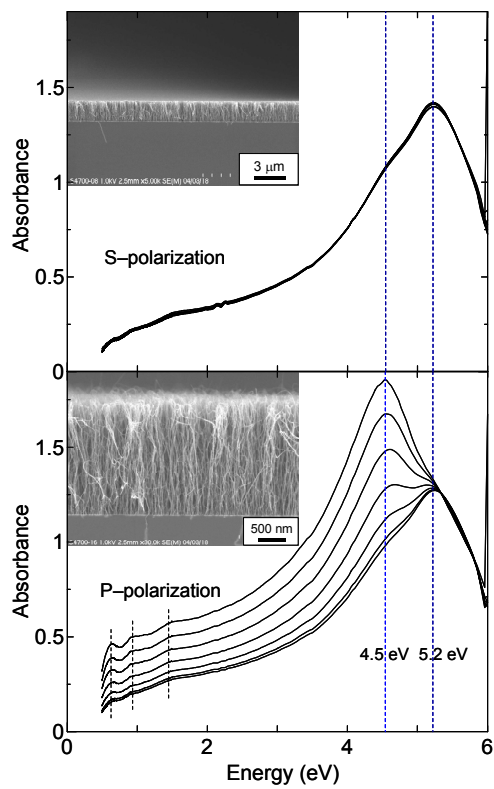


Fig. 10

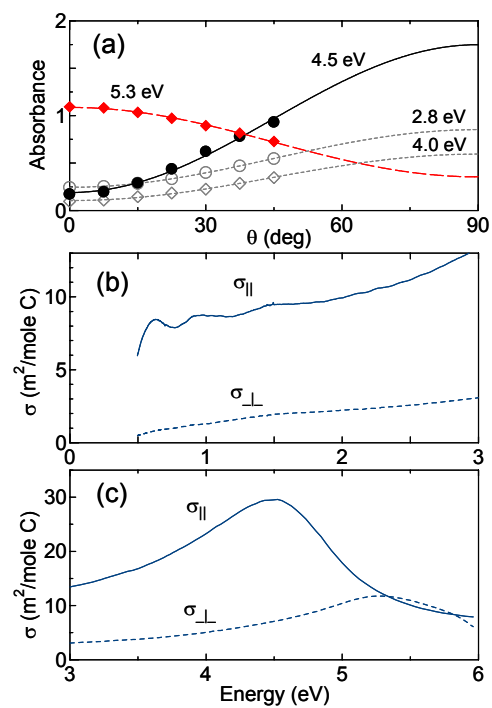


Fig. 11