

論文内容の要旨

論文題目 環境 AFM 装置内での単層カーボンナノチューブ生成とその場ラマン測定

氏 名 千足 昇平

1. はじめに

これまで炭素の同素体として、 sp^3 結合によるダイヤモンド及び、 sp^2 結合によるグラファイト（黒鉛）が存在することは良く知られていた。そしてフラーレン C_{60} の発見に続き、グラファイトの1枚のシートを筒状に丸めそれらが入れ子状に何重にも重なった構造を持つ多層カーボンナノチューブ、更に一重のみの筒状構造を持つ単層カーボンナノチューブ(single-walled carbon nanotube, SWNT)が発見された。SWNTsはその構造（直径や巻き方）により電気的、光学的特性などの物性を制御でき、多くの分野で研究が進められている。しかし通常のSWNTs合成法では、様々な直径、巻き方の分布を持つSWNTsが混在して生成されてしまい、更に生成後これらを分離精製することも非常に困難な状況である。今後、SWNTsを用いた応用の実現には、SWNTsの高度な構造制御が必要不可欠であり、特にその構造を制御した生成技術が期待される。その為にはSWNTsの生成メカニズムを理解し、それに基づく生成法の確立がなくてはならない。そこで本研究では、SWNTsの成長メカニズムの解明を目的とし、その為に環境制御型AFM・ラマン測定装置を設計開発する。そしてこの装置内においてSWNTsをCVD合成し、AFM及びその場ラマン測定にてSWNTsの成長に関する知見を得る。また、CVD中におけるその場ラマンスペクトルの理解に非常に重要なSWNTsラマンスペクトルの温度依存性についても明らかにする。

2. 環境制御型 AFM・ラマン散乱測定装置の開発

SWNTs サンプル評価には、様々な分析手法が用いられる。その中で SWNTs サンプルに対し特別な前処理を必要としない測定分析手法として AFM 測定及びラマン散乱分光法が挙げられる。AFM 測定は、サンプルのマイクロ・ナノレベルの構造を 3 次元観察することができ、しかも測定時にサンプルへ与えるダメージは殆どない。そこで、環境制御型 AFM である SPI3800N (SII) の改造を行い、より高度なサンプル環境が制御でき、且つ AFM 及びラマン散乱スペクトルの同時計測可能な実験装置を開発した。

Fig. 1 に (A) 装置全体の概念図及び (B) ラマン散乱測定用に組み込んだ光学系を示す。AFM プロブ先端にラマン励起レーザーを近づけることで AFM 像と同じ領域を同時にラマンスペクトル測定することが可能である。更に、自作したシリコンヒーター（交流電圧による通電加熱法）やレーザー照射法を利用することで室温から 1000 K までの温度範囲でサンプル温度を制御し、またその時熱電対やラマン散乱スペクトルの温度依存性を利用した温度計測を行うことが出来る。更に、装置内を真空ポンプにより真空にすることや、ガス（アルゴン、水素、エタノールなど）を導入することでサンプル雰囲気環境の制御も可能である。このようなサンプル環境制御によって AFM 測定システムやラマン散乱測定システムへ損傷を与えることはなく、これらの技術はこの AFM サンプル台上での SWNTs の CVD 合成を可能するものである。

AFM 像からだけではその物質の特定や物性計測が難しいサンプルに対しても AFM・ラマン散乱同時計測により多くの情報を得ることが出来る上、以上のようなサンプル環境制御が可能な本実験装置は SWNTs に限らず非常に強力な分析ツールであると言える。

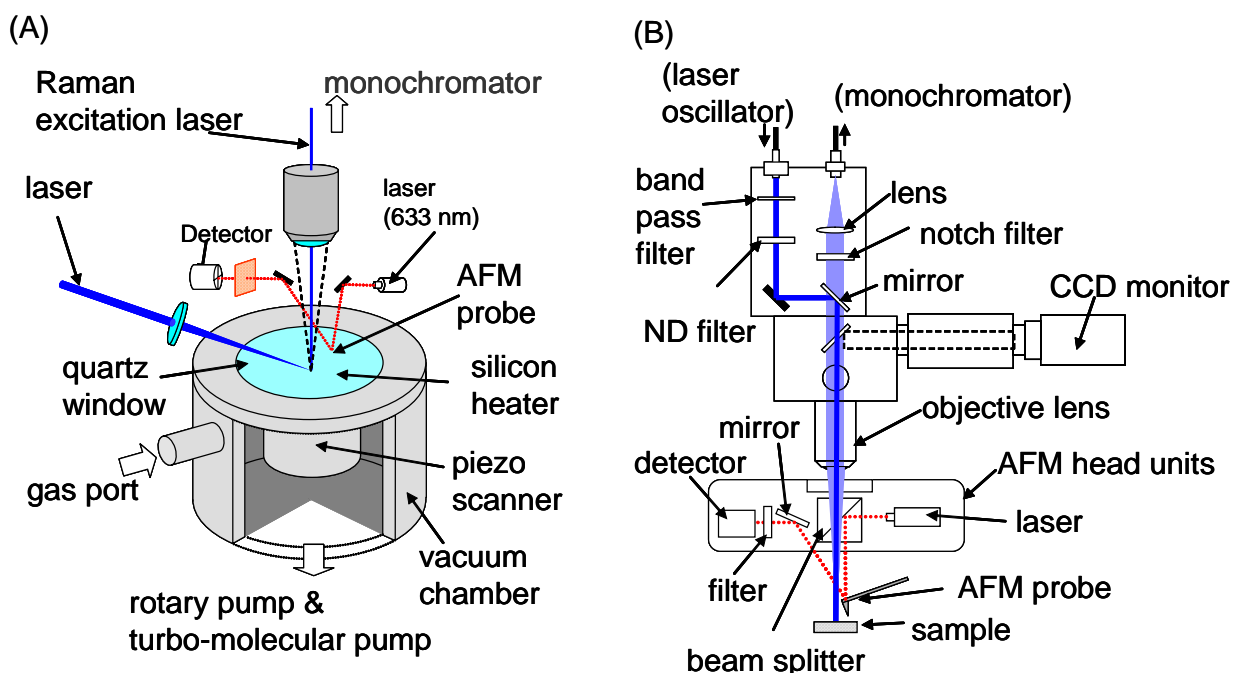


Fig. 1 (A) Environmental AFM-Raman measurement system, and (B) its Raman measurement optical system and the AFM probe displacement detector units (AFM head units).

3. SWNTs ラマン散乱スペクトルの温度依存性

ラマンスペクトル測定は SWNTs の物性研究，サンプル評価などにおいて多くの情報を得ることができ非常に重要な分析手法であり，SWNTs のラマンスペクトル (G-band, D-band 及び RBM ピークなど) は，そのサンプル依存性 (直径は構造など) や共鳴ラマン効果などについて多くの研究がなされている．更に，ラマン散乱スペクトルには温度依存性があることが知られており，SWNTs ラマンスペクトルの温度依存性に関する研究も進められている状況である．ラマンスペクトルの温度依存性を明らかにすることは SWNTs の物性に関する知見を得られるだけでなく，本研究で行った SWNTs の CVD 合成時におけるその場ラマン散乱測定の測定結果を解釈する上で非常に重要になるものである．

Fig. 3 に様々な手法で生成された SWNTs サンプルの G-band (G^+ ピーク) のラマンシフトの温度依存性を示す．ここではサンプルの温度を 4~1000 K の範囲で変化させ，また 3 種類の波長のラマン励起レーザーを用い測定を行った．その結果， G^+ ピークのラマンシフトはサンプルの種類 (直径・カイラリティなどの構造) や励起光波長に依らずほぼ同一の温度依存性を示していることが分かり，また同時にラマンシフトだけでなくそのピークの幅や強度についての温度依存性も明らかにすることが出来た．更に SWNTs のラマンスペクトルに特徴的な D-band 及び RBM ピークについてのラマンシフト，ピーク幅及びその散乱強度についての温度依存性に関する知見を得ることが出来た．特に RBM ピークの強度に関しては，室温では殆ど現れてこないがサンプル温度が上昇することにより急激に強度を増していくピークが存在することが分かった．

以上のように SWNTs のラマンスペクトルに関してその温度依存性を明らかにすることに成功し，これらの結果を用いることによってラマン測定による SWNTs の温度計測が可能となった．

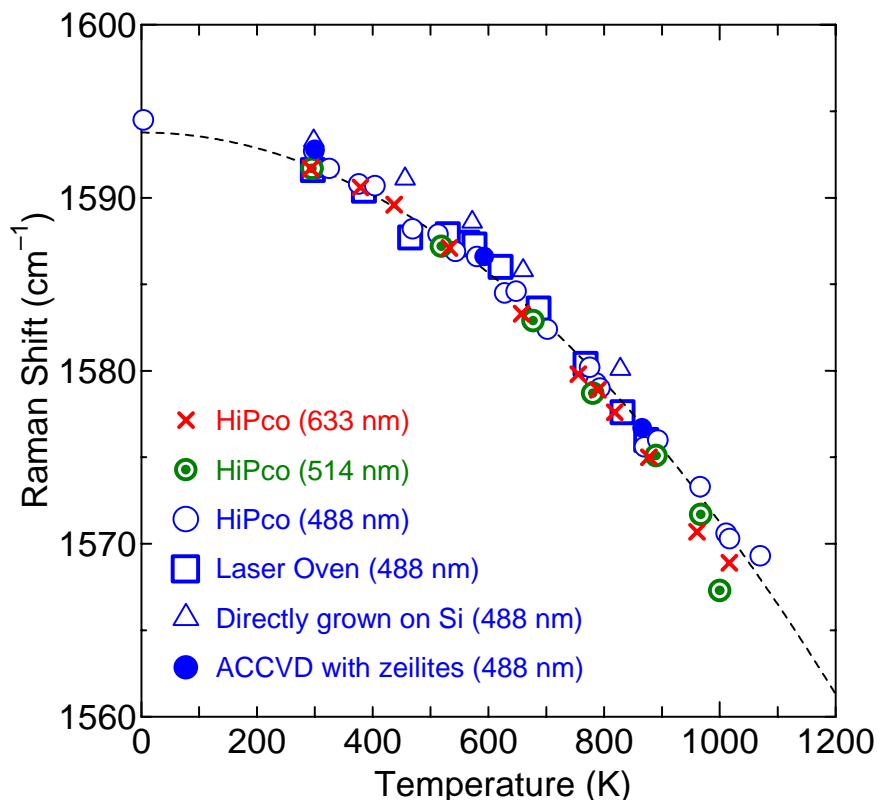


Fig. 2 Temperature dependence of Raman shift of G^+ peak. 4 kinds of SWNTs samples were measured with 3 laser wavelengths (488.0, 514.5 and 632.8 nm).

4. SWNTs 生成プロセスにおける AFM・ラマン観察

本研究で設計開発した環境制御型 AFM-ラマン散乱測定装置内において，AFM サンプル台上で ACCVD 法を用い SWNTs を生成し，CVD プロセス全体を通じた AFM 及びその場ラマンスペクトル測定を行うことに成功した．Fig. 3 に AFM サンプル台上にてレーザー加熱法を用いシリコン表面に生成した SWNTs の AFM 像を示す．シリコン表面の一面に SWNTs が生成されている様子が分かり，同時にラマンスペクトルからもこの SWNTs が高品質なものであることが確認できた．Fig. 4 に 2 種類の触媒を用いて SWNTs の CVD 合成を行いながら測定したその場ラマンスペクトルにおける G-band やその温度の時間変化を示す．その場ラマンスペクトル測定では，SWNTs が成長していく様子をその G-band の強度変化から観察できる．結果，SWNTs は CVD 合成開始（エタノールガス導入）後，成長し始めるまでに待機時間があり，その後急激に成長していく様子が明らかとなった．AFM 観察においても，待機時間内には殆ど SWNTs が生成されておらず，待機時間後表面に多数の SWNTs が生成される様子を確認できた．この待機時間は，CVD 温度に関わらずほぼ一定で，圧力が高い程短くなる．このことから，金属触媒はある一定量のエタノール分子と反応を経た後 SWNTs の生成を開始すると言える．また，金属触媒の種類によっても SWNTs の成長の様子が異なることが分かった．ゼオライトに担持した Fe/Co 金属触媒の場合は，待機時間を経て急激な成長をした後，成長の速度は減少するが停止することなく時間と共に生成が進む．一方，シリコンに担持した Co/Mo 金属触媒の場合は急激な成長後その成長が停止してしまう．この時の SWNTs の成長停止までの時間 (τ) は CVD 温度にはあまり依らず，エタノール圧力及びエタノール流速に強く依存することが分かった．

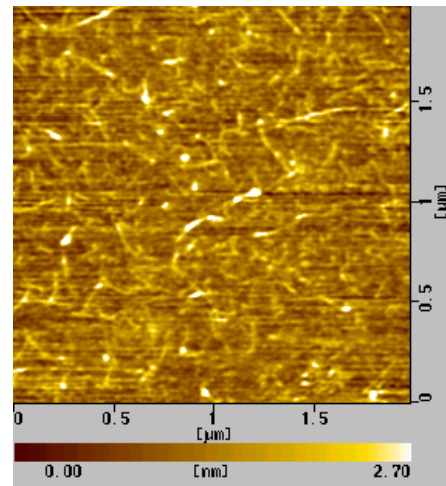


Fig. 3 AFM image of the sample surface after laser-heated CVD (ethanol gas: 0.1 Torr, 6 cm/s. CVD time was 1.0 min).

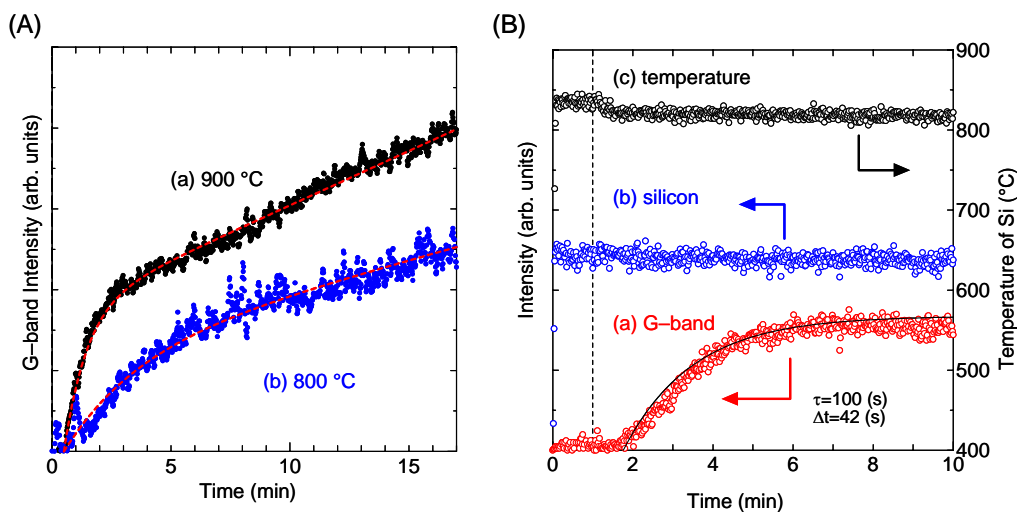


Fig. 4(A) G-band intensity measured during the ACCVD process with using Fe/Co metal catalyst particles supported by zeolites. Ethanol gas (1.0 Torr) was supplied at 0 min. (B) Intensity of (a) the G-band and (b) silicon Raman peaks during the CVD process with using Mo/Co metal catalyst directly loaded on silicon substrates. (c) The temperature was calculated from Raman shift of the silicon peak. Ethanol gas (0.1 Torr) was supplied at 1 min.