

カーボンナノチューブの VLS・VSS 成長機構における成長核中炭素挙動の同位体ラベリング解析

Isotope-labeling analysis of carbon behavior in CNT growth via VLS/VSS mechanism

阪大院工¹, 日本化薬(株)², [○]大畑 惇貴¹, 有福 達治², 清柳 典子², 小林 慶裕¹

Osaka Univ.¹, Nippon Kayaku², [○]A. Ohata¹, M. Arifuku², N. Kiyoyanagi², Y. Kobayashi¹,

E-mail: ohata@ap.eng.osaka-u.ac.jp

【はじめに】単層カーボンナノチューブ(CNT)の化学気相成長(CVD)において、Coなど遷移金属だけではなく、ナノダイヤモンド(ND)や高融点金属も成長核となる。前者では溶解した炭素の析出でCNTが成長するvapor-liquid-solid(VLS)成長機構をとるのに対し、後者は炭素の表面拡散が成長を支配するvapor-solid surface-solid(VSS)成長機構となり、それがCNTの構造制御につながると考えられている[1]。本研究では、成長プロセス途中で同位体ラベリングした成長ガスに切り替えることにより、成長機構の相違がCNT成長界面付近での同位体炭素分布に与える効果についてラマン分光法を用いて検証した。

【実験】酸化被膜シリコンと水晶基板上に所定層数の高純度ナノダイヤモンド(日本化薬製)を担持した。遷移金属触媒の試料としてCoを同様の基板上に電子線蒸着したものを用いた。CNTは¹²Cエタノールと¹³Cエタノールを炭素源ガスとしたCVD法を用いて成長した。成長開始から一定時間¹²Cエタノールで成長した後、炉内をH₂/Arでパージし、その後¹³Cエタノールに切り替えて成長をおこなった。得られた試料の¹³C含有率をラマン分光法(励起波長:532 nm, 633 nm)で評価した。

【結果と考察】¹³C含有率は下記の式を用いて算出した。ここで、 $\omega_{13C+12C}(x)$ は¹²Cと¹³Cが(1-x):xの割合で存在した場合のピーク位置、 ω_{12C} は¹²Cのみの場合(x=0)のピーク位置である。

$$\omega_{13C+12C}(x) = \omega_{12C} \sqrt{12 / \{12(1-x) + 13x\}}$$

まず、バンドルを形成する程度の比較的高い密度で成長した試料について、レーザースポット径~1 μ mの顕微ラマン測定をおこなった。今回の成長条件で、Co触媒の場合に¹²Cと¹³Cが混合する領域は100nm程度と見積もられるため、長さ数 μ mのCNTの平均的な解析から混合領域を検出できる可能性がある。NDとCoのそれぞれについて成長条件を調整して得られた試料から¹²Cのみと¹³Cのみの波数位置でG-bandが観測された。Coの場合に両者の中間の混合領域にもブロードな信号が観測された。しかし、この測定条件では、ゾーンフォールディングによるGピークや金属CNTで出現するBWF状構造と重畳している可能性がある。そこで、単一CNTでの同位体炭素分布を直接観測するため、水晶基板上で配向成長したCNTのラマンイメージング計測を行った。観測されたラマン像(Fig1.(a),(b))で、¹²Cからの1590~1605 cm⁻¹の信号を赤色、¹³Cからの1530~1545 cm⁻¹の信号を緑色で表している。Fig.1(c)にラマン像の各点での実際のスペクトルを示す。ND成長核の場合には¹²C~¹³Cの遷移が急峻に起こるのに対して、Co成長核の場合には両者の混合相を経て遷移することがわかる。この結果は、これまでの成長機構の描像と一致している。すなわち、VLS成長機構をとるCoの場合は、成長核粒子内部に¹²Cが蓄積した状態で¹³Cが飛来するため、界面で両者が混合したCNTが成長する。一方、VSS成長機構のNDでは、成長核への炭素の蓄積がなく、急峻な同位体炭素接合界面が形成される。このような急峻な同位体界面を持つCNTを利用して、CNTでの電気伝導とフォノン伝導を独立に制御することが期待される。

謝辞: 本研究の一部は科研費の助成を受けて実施しました。

【1】D. Takagi, Y. Kobayashi and Y. Homma, JACS **131**(2009)6922

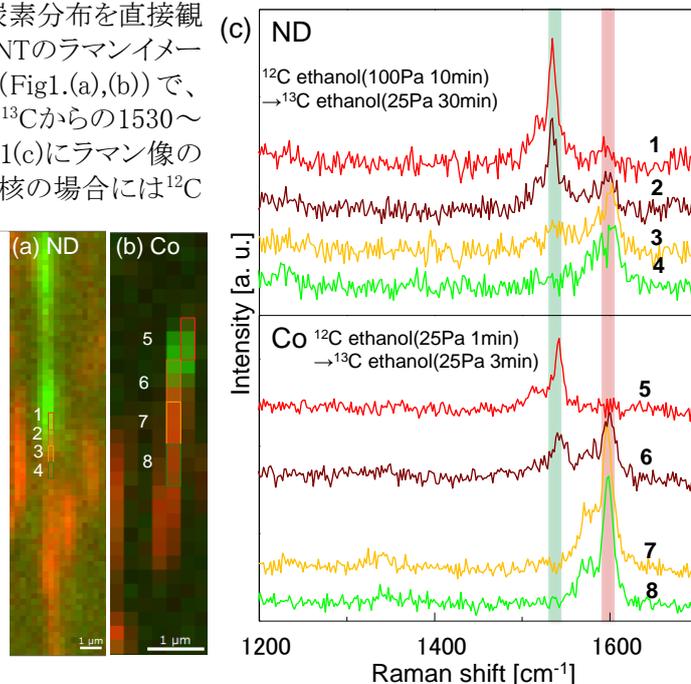


Fig1: Raman images of G-band region observed from CNTs grown from ND (a) and Co (b). (c) Raman spectra obtained at the points indicated in (a) and (b). (λ_{ex} =532 nm)