

欠陥導入カーボンナノチューブ高温処理における炭素同位体導入

^{13}C incorporation into defect-formed carbon nanotubes by thermal process

阪大院工¹, 日本化薬(株)² ○由良 真悟¹, 中村 圭介¹, 有福 達治², 清柳 典子², 小林 慶裕¹

Osaka Univ.¹, Nippon Kayaku² ○S. Yura¹, K. Nakamura¹, M. Arifuku², N. Kiyoyanagi²,
Y. Kobayashi¹

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

【はじめに】カーボンナノチューブ(CNT)の ^{12}C 格子中に同位体炭素原子(^{13}C)を導入すると、熱伝導などのフォノン電導に大きく影響することが知られている。すなわちCNT中の同位体分布を制御することでフォノンエンジニアリングによる熱伝導素子材料等への応用が可能となる。本研究では集束イオンビーム加工観察装置(FIB, 日立FB2200)を用いてCNTに対して欠陥を導入した後、 ^{13}C 炭素源ガス雰囲気中で加熱して欠陥修復を行い、CNTの任意の位置に同位体炭素を組み込むことを試みた。

【実験】シリコン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。 ^{12}C アセチレンを炭素源としたCVD法によってCNTを成長した後、基板上的の任意の位置にFIBを用いて加速電圧10～40kVにおいて数種類のドーズ条件で Ga^+ 照射を行った。この試料を ^{13}C エタノール雰囲気中で高温処理(220Pa, EtOH 0.5SCCM, Ar/ H_2 (3%) 250 SCCM, 1000°C, 1h)した[1]。ラマンスペクトル測定(ナノフォトン Raman-11/ $\lambda_{\text{ex}}=532\text{ nm}$, 堀場 HR-800/ $\lambda_{\text{ex}}=633\text{ nm}$)により、一連の処理による効果を検証した。

【結果】加速電圧40 kVで照射を行った箇所のGバンド・Dバンド強度比 $I(\text{G})/I(\text{D})$ によるRamanマッピング像をFig.1に示す。照射した箇所は $I(\text{G})/I(\text{D})$ が低下しており、CNTに損傷が与えられたことが分かった。その後の高温処理によって、損傷が

比較的少ない低ドーズ照射箇所では $I(\text{G})/I(\text{D})$ の回復がみられた(Fig.1)。一方損傷の大きい高ドーズ照射箇所では処理後にDバンドが低波数側にシフトし、Gバンドの低波数側に新たなピークが現れた(Fig.2)。G, Dバンド共に低波数側への変化が見られたことから、今回の処理によって ^{13}C が欠陥部位に選択的に組み込まれたと考えられる。

Gバンドに比べてDバンドの振動数が大きくシフトしていることから、 ^{13}C の多くは欠陥部位及びその近傍に残った ^{12}C と混合する形で導入されたと考えられる。また、RBM領域においては、照射前は各波数に広くRBM信号が観測されたが、照射後は径に依存せずにはほとんどのRBM信号が消失した。いったん消失したRBM信号は高温処理を施しても回復しなかった。このように電子線照射の場合[2]とは異なる挙動は、FIBによる今回の処理の損傷が大きく、アニールのみではCNT構造が回復しないことが分かった。

以上の結果からFIBを用いてCNTに欠陥を導入し、 ^{13}C 炭素源ガスを用いて高温処理を行うことによって、CNTの任意の箇所に ^{13}C を導入することが可能であることが明らかになった。

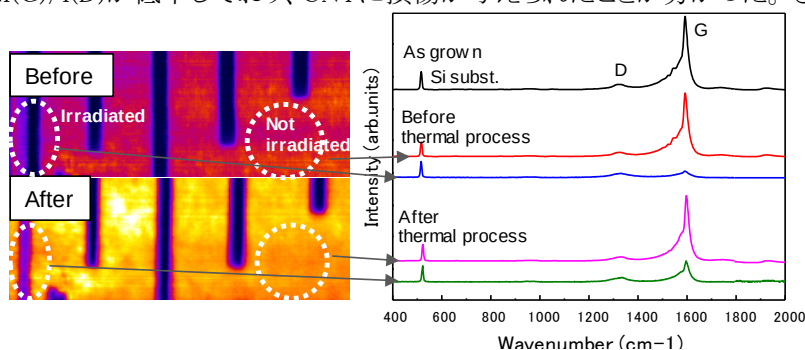


Fig.1 Raman images and spectra obtained from CNT samples

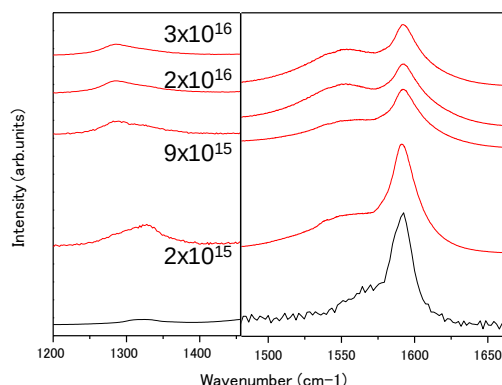


Fig.2 Detailed analysis of Raman spectra observed from FIB-treated CNT samples with various Ga^+ dose (ions/ cm^2)

謝辞:本研究の一部は科研費、阪大フォトリクスセンターの助成により実施した。

[1]大畑 他 2018 年第 65 回応用物理学会春季学術講演会

[2] S. Suzuki, Y. Kobayashi, J. Phys. Chem. **C111**(2007)4524.