

ナノダイヤモンドからの CNT 成長における同位体混合比制御

Control of $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ isotopic ratio in CNT grown from nanodiamond

阪大院工¹, 日本化薬(株)² ○大畑 惇貴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, ○A. Ohata¹, K. Nakamura¹, M. Arifuku², N. Kiyoyanagi²,
Y. Kobayashi¹

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

【はじめに】カーボンナノチューブ(CNT)の ^{12}C からなる格子中に同位体炭素原子(^{13}C)を導入すると熱伝導などフォノン伝導に大きく影響することが報告されている[1]。すなわち、CNTの同位体混合比を制御することでフォノンエンジニアリングによる熱電素子材料等への応用が可能となる。本研究ではナノダイヤモンド(ND)と金属触媒を成長核として、所定の $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ 混合比からなる炭素源ガスを用いた化学気相成長(CVD)法によりCNT成長を行った結果を報告する。金属触媒の場合は、成長核に溶解した炭素の析出でCNT成長が進行する(vapor-liquid-solid(VLS)成長機構)のに対して、固体成長核であるNDでは成長種の表面拡散により成長が進行する(vapor-solid surface-solid(VSSS)成長機構)[2]。この成長機構の差異が成長したCNTの同位体炭素比に及ぼす効果をラマン分光法により検証した。

【実験】熱酸化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。金属触媒成長核にはCoを同様の基板上に電子線蒸着したものを用いた。CNTは一定割合(^{13}C エタノール:0, 20, 50, 100%)で ^{12}C エタノールと ^{13}C エタノールを混合したものを炭素源とした化学気相成長(CVD)法により成長した。同様に ^{12}C エチレンおよび ^{13}C エチレン(0, 50, 100%)の混合ガスによるCNT成長もおこなった。成長後のCNTをラマン分光法(励起波長633 nm)で評価した。

【結果と考察】

炭素源ガスにエタノールを用いてCNTを成長させた試料から得られたG-bandのラマンスペクトル(20点平均)をFig.1に示す。 ^{13}C 同位体の混合割合を増加させるとどちらの成長核でもG bandは低波数側へシフトする。CNT格子内に ^{12}C と ^{13}C が $(1-x):x$ の割合で存在した場合のラマンピーク位置 $\omega_{13\text{C}+12\text{C}}(x)$ は、 ^{12}C のみの場合($x=0$)のピーク位置 $\omega_{12\text{C}}$ を用いて

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

と表せる[3]。NDとCoそれぞれでピークシフト位置は気相中の同位体混合比から予測されるシフト量に対して高波数側にシフトしているものの、おおよそ近い値となった。この結果は、金属成長核の場合と同様に、NDでも成長ガスの混合比で同位体導入量の制御が可能であることを示している。また、同条件でのNDとCoから成長したCNTのGバンドピーク位置を詳細に比較すると、 ^{13}C 混合割合が0%と100%の場合にはほぼ一致している。しかし、20%と50%の気相条件の場合、Coから成長したCNTではNDに比べて高波数側にG-bandが観測されている。これは、NDの場合に気相中混合比に近い同位体組成比のCNTが得られ、同位体比の制御性が高いことを示している。同様の傾向はエチレンを炭素源ガスに用いた場合にも観測された。この結果は、炭素源ガスの熱分解効率の相違だけではなく、表面拡散や融液バルク拡散によるCNTへの炭素供給にも同位体効果があることを示唆している(Fig2)。

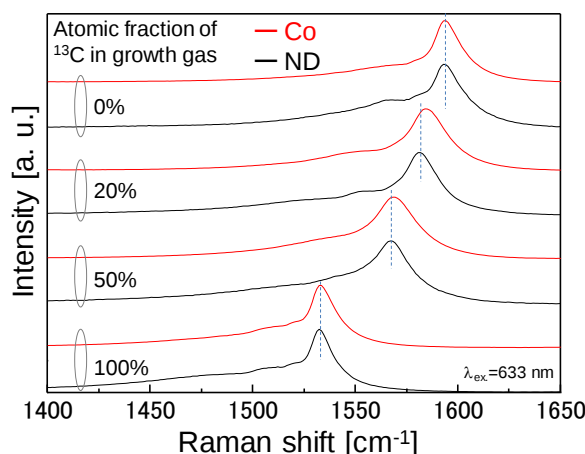


Fig1: Raman spectra of G-band region observed from CNTs grown from ND and Co

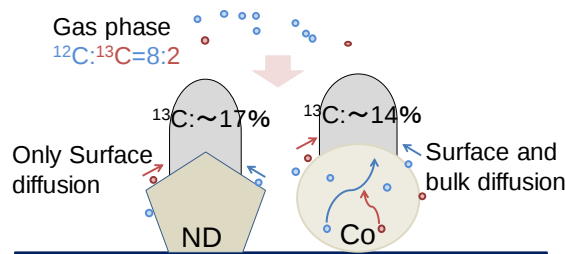


Fig2: CNT growth model on isotope incorporation ratio for 20% of ^{13}C in gas phase

謝辞: 本研究の一部は科研費の助成により実施した。

[1] T. Yamamoto et al, Phys. Rev. Lett **106**(2011)215503. [2] D. Takagi et al, JACS **131**(2009)6922. [3] B. R. Carvalho et al., Phys. Rev.B **92**(2015)125406