

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¹Osaka 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伝導に大きく影響するため、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。前回の応物学会において、収束イオンビーム(FIB)照射を用いて欠陥導入したCNTの構造修復を ^{13}C エタノール(EtOH)雰囲気中の高温処理で行う際に照射箇所に ^{13}C が導入されることを示した[1]。本発表では、この修復過程におけるエタノールの作用について検討した結果を報告する。

【実験】熱酸化Si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、基板上的所定の位置にFIBを用いて Ga^+ 照射を行った。加速電圧は10kVおよび40kVで、照射時間でドーズ量を制御した。この試料を種々の雰囲気中で高温処理(220Pa, Ar/ H_2 (3%)+EtOH, 1000°C, 1時間)した。ラマン分光測定(堀場HR-800, $\lambda_{\text{ex}}=532/633/785$ nm)およびSEM観察(Nvision)により、一連の処理による効果を検証した。

【結果】加速電圧40kVで照射を行った箇所のSEM観察像をFig.1に、ラマンスペクトルをFig.2に示す。SEM像から照射領域のCNTの形状が保持されていることが分かる。

一方、ラマンスペクトルにおいてはI(G)/I(Si)が大きく低下し、Dバンド強度が増大している。広い範囲に観測されるRBM信号の強度は、FIB照射後は振動数(すなわちCNT径)に依らず一様に減少していることもわかる。これは低速電子線や紫外光照射の電子励起による欠陥形成過程[2]とは異なり、イオン照射の場合にはCNT径に寄らず欠陥が生成する事を示している。 2.0×10^{15} ions/cm²の低ドーズ照射後のCNTに対して高温処理を行うと(Fig.2(a))、Ar雰囲気中1000°Cで一時間保持した場合と、1000°C昇温後すぐに処理を終えた場合で同様の結果が観測された。この低ドーズ条件では、Ar雰囲気中で1000°Cまでの昇温中に欠陥修復過程がほぼ完了したと考えられる。そのため、Fig.2(b)に示すように、1000°C昇温後に ^{13}C エタノールを添加してもG,Dバンドはシフトせず、 ^{13}C はほとんど格子に導入されないことがわかる。一方、照射量をさらに増やすと、同位体効果による明瞭な低波数シフトが観測された。この現象は、1000°Cにおいても残留している欠陥の修復過程には気相中のC原子が関与しており、その結果として欠陥サイト周辺に選択的に ^{13}C が導入されたと解釈される。以上の結果から、本手法による同位体導入の制御性を向上するには、照射条件による欠陥構造の相違を踏まえることの必要性が示された。

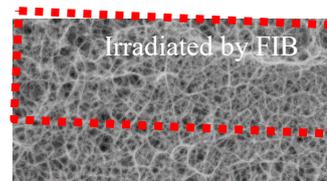


Fig.1 SEM image of FIB-treated CNT with 40kV, 2.6×10^{16} ions/cm²

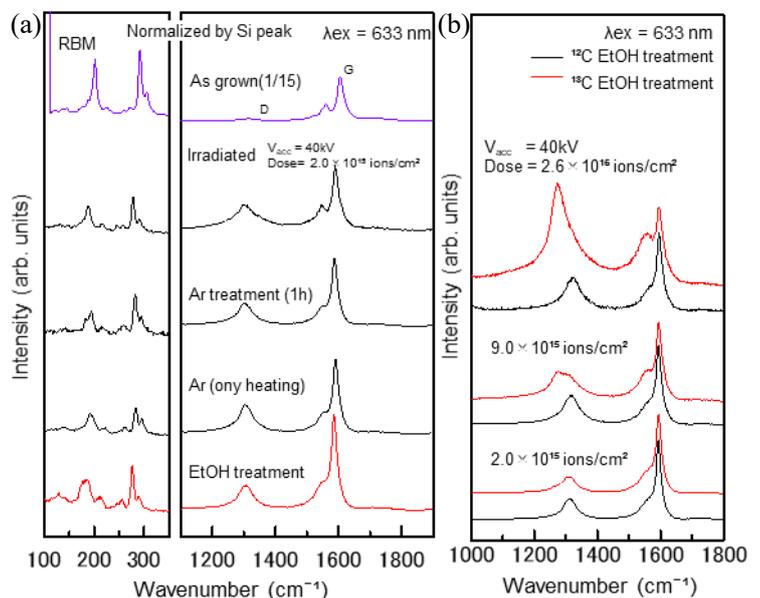


Fig.2 Analysis of defect-healing behavior by Raman spectroscopy (a) Raman spectra of CNT after thermal treatment with Ar and ^{12}C EtOH atmosphere, (b) Raman spectra of CNT treated with ^{12}C - ^{13}C -EtOH (Normalized by G peak)

謝辞:本研究の一部は科研費、阪大フォトニクスセンターの助成により実施した。

[1]由良 他 2019年第79回応用物理学会秋季学術講演会 18p-PB3-25、

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