# 単層カーボンナノチューブ成長過程のその場ラマン散乱 及び温度測定

In-situ Raman scattering and temperature measurements during growth of single-walled carbon nanotubes

機正	*千足	昇平	(東大院学)	機正	村上	陽一	(東大院学)
機正	宮内	雄平	(東大院学)	伝正	丸山	茂夫	(東大院)

Shohei CHIASHI, Yoichi MURAKAMI, Yuhei MIYAUCHI and Shigeo MARUYAMA Dept. of Mech. Eng., The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

Catalytic CVD generation of high-purity single-walled carbon nanotubes (SWNTs) without the use of an electric furnace or a hot-filament is demonstrated. High-purity SWNTs are generated from alcohol used as a carbon source with Fe/Co particles supported on zeolite by Joule-heating of a silicon base-plate installed in a vacuum chamber equipped with SPM/Raman detector. During this CVD process, Raman scattering of the sample was measured. The intensity of G-band from SWNTs shows an initial rapid increase and then it increased nearly linearly with time. With this experimental apparatus, temperature dependence of Raman scattering was summarized by carefully eliminating the laser-heating effect. The temperature dependent shift of Raman G-band for various morphologies of SWNTs is expressed by a single curve; hence the G-band shift can be used as thermometer of SWNTs *Key Words*: Single-Walled Carbon Nanotubes, Catalytic CVD, Raman Scattering

## 1. はじめに

単層カーボンナノチューブ (single-walled carbon nanotube, SWNT) は、その特異な物性についての基礎的研究のみなら ず、デバイスや工学的応用に向けても盛んに研究されている. 未だ不明な点が多いその生成メカニズムの解明と伴に、より 高度に制御(直径,構造,生成位置など)した生成技術の開 発が益々重要となってくる.また、単層カーボンナノチュー ブの注目すべき特性の1つとして熱伝導特性が挙げられる. 軸方向に非常に高い熱伝導率を持つとされ、実験的研究も行 われてきているが、まだその手法は確立されていない.

本研究では単層カーボンナノチューブ生成機構の解明を 目指し, CVD 生成における成長段階にある単層カーボンナ ノチューブのラマン散乱を測定する.この為に,電気炉やホ ットフィラメントなどを用いない簡易な装置による CVD 生



Fig. 1 (a)Experimental apparatus. (b)A magnified image of the silicon wafer with Joule-heating system.

成法を開発する.また、ラマン散乱スペクトルの温度依存性 を用いて単層カーボンナノチューブの温度を測定する.

## 2. 実験方法

本実験に用いたラマン散乱測定システムを伴う真空チャ ンバー付原子間力顕微鏡 (AFM) 装置を図1に示す<sup>(1)</sup>. AFM スキャナ及びプローブを内部に持つ真空チャンバーにロー タリーポンプ及びガスポートを接続する. AFM のサンプル 台上において,熱電対で温度を測定しながらシリコン基板に 交流電流で通電加熱をし,シリコンの温度を制御する.また, 真空チャンバー上部にある石英窓を通じ励起レーザーをサ ンプルに照射させることで,サンプルのラマン散乱スペクト ルを測定が可能である.

まず,この装置を用いて単層カーボンナノチューブのラマン散乱スペクトルの温度依存性について調べた.シリコン上に単層カーボンナノチューブをのせ,真空中でシリコンの温度を変えながら、ラマンスペクトルを測定した.

更に、単層カーボンナノチューブ CVD 合成をしながらの ラマン散乱測定を行った.鉄、コバルト微粒子を担持させた ゼオライト<sup>(2)</sup>をエタノールに分散し AFM スキャナ上のシリ コン基板に滴下した後、チャンバー内部を排気した.このシ リコンに通電加熱した後、エタノールガスを導入し CVD 生



Fig. 2 Temperature dependence of SWNT's Raman scatterings (HiPco sample).



Fig. 3 Temperature dependence of SWNTs (G-band) and silicon Raman shifts.

成を行った. CVD 終了後エタノールガスを止めシリコンを 冷却した. この間, CVD 実験を行うと同時にサンプルのラ マン散乱を測定し,生成したサンプルは透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察を行った.

### 3. 結果と考察

単層カーボンナノチューブ (HiPco サンプル) のラマンス ペクトルに関して, 1590 cm<sup>-1</sup>付近の G-band 及び 200 cm<sup>-1</sup>付 近の RBM ピークについての温度によるスペクトルの変化を 図2に示す.一般にラマンスペクトルはサンプル温度が上が ると強度は減少し、ピーク位置(ラマンシフト)は低波数側 にシフトすることが知られており、 単層カーボンナノチュー ブについても同じ現象が見られた.同様の測定を4種類の生 成法による単層カーボンナノチューブ及びシリコンについ て行い, G-band 及びシリコンピークの温度によるラマンシフ トの変化を図3に示す.いずれの単層カーボンナノチューブ の G-band 及びシリコンのピーク<sup>(3)</sup>も同様な温度依存性を示 しており、特に G-band のラマンシフトの変化量は生成法に よらず温度のみの関数になっている.なお、レーザーによる サンプルの温度上昇が無視できる非常に弱い励起レーザー パワーを用いている. この結果より, G-band のシフト量から 単層カーボンナノチューブの温度が測定できる.

CVD 温度が約850 °C, エタノール圧を1 Torr とし,本実 験装置で生成した単層カーボンナノチューブのTEM 像を図 4 に示す.単層カーボンナノチューブの壁面が鮮明に現れ, また数十本程度の束(バンドル)構造をしていることが分か る.バンドル表面には副生成物のナノパーティクルが若干存 在しているが,非常に高品質な単層カーボンナノチューブが この実験装置で生成されている.

図5にCVD中に測定したサンプルのラマン散乱スペクト ルを示す.サンプルを加熱する前(スペクトル(a))ではシリ コン由来のピーク(521 cm<sup>-1</sup>)のみが存在し,温度上昇によ り(スペクトル(b))ピークの低波側へのシフト及び強度の減 少が見られる.エタノールガスを導入するとCVD合成が開 始され(スペクトル(c)-(g))1580 cm<sup>-1</sup>付近にG-bandピーク が現れ,その強度は増加していった.エタノールガス及び通 電加熱を止めると,温度が低下することでG-bandピーク及 びシリコンのピークが高波数側にシフトし,同時にその強度 が増加する(スペクトル(h)).G-bandとシリコンピークのラ マンシフト及びその強度の時間変化を示したのが図6である. シリコンに関しては,先に述べたラマン散乱の温度依存性が 示されている.一方,G-bandは,エタノールガスを導入する と同時に急激な強度増加と伴に現れ,その強度は時間にほぼ 比例して増加していった.

また, CVD 中の単層カーボンナノチューブの温度は G-band のシフト量から約 860 ℃ であり,ほぼシリコンの表 面温度と等しくなっていると言える.





Fig. 5 In situ Raman scatterings of the sample during CVD



Fig. 6 Changes in the intensity and Raman shift of SWNTs and silicon during CVD process.

#### 4. 結論

非常に簡易な CVD 装置を用いて高純度な単層カーボンナ ノチューブを生成することに成功し、その手法を用いて成長 段階にある単層カーボンナノチューブのラマン散乱スペク トルを測定した.単層カーボンナノチューブの G-band の強 度は、生成開始直後に急激に増加し、その後は時間と伴に線 形に増加していった.

また,温度を変化させた単層カーボンナノチューブのラマンスペクトルを測定した. G-band のラマンシフトは温度上昇と伴に低波数側に下がっていく.このことから G-band のラマンシフトを用いて逆に単層カーボンナノチューブの温度を求めることが出来る.

### 5. 参考文献

- (1) Chiashi, S, et al., Chem. Phys. Lett., 386 (2004) 89.
- (2) Maruyama, S., et al., Chem. Phys. Lett., 360 (2002) 229.
- (3) Balkanski, M, et al., Phys. Rev. B, 28 (1983) 1928.