

単層カーボンナノチューブのCVD生成とラマン分光

丸山 茂夫

東京大学 大学院 工学系研究科 機械工学専攻

1. はじめに

1993年にNECの飯島ら[1]によって発見された単層カーボンナノチューブ (Single-Walled Carbon Nanotubes, SWNTs)は、図1(a)のように炭素原子が筒状に配列した直径約1nm長さは数 μm から数十 μm 以上の炭素材料である。このSWNTsに先立って同じく飯島[2]によって発見された多層カーボンナノチューブ(MWNTs)は、図1(c)に示すようにナノチューブが入れ子状となった構造である。MWNTsは、従来から工業材料として用いられてきた炭素繊維の究極の形であり、数百nm程度から数十nmまでの直径の材料が生成されている。図1(b)はSWNTsがファンデルワールス力によって束となった構造、図1(d)は、SWNTの内部にフラーレン C_{60} が詰まったピーポッドとよばれる構造である。

特にSWNTsは、その直径と巻き方によって金属や半導体になるなどの電気的特性、極めて強靱な機械的特性、ダイヤモンドを超える熱伝導特性などが期待され、ナノテクノロジーの代表的な新素材として、広範な応用が考えられている[3,4]。例えば、電界効果トランジスタ(FET)などの電子素子や究極の電気配線、平面型ディスプレイなどのための電界放出電子源、走査型プローブ顕微鏡の探針、高熱伝導素子、高強度複合材料、導電性複合材料や水素吸蔵材などとして利用するための応用研究が活発に行われている。

SWNTsは、従来、レーザーオープン法[5]やアーク放電法[6]によって生成されてきた。集光したレーザー光やアーク放電の高エネルギーで黒鉛とわずかに添加した触媒金属原子を蒸発させて、適当な冷却条件で炭素が再結合する際に、SWNTsが生成される。ところが、レーザーやアーク放電の生成装置は、どうしても高価となり、大量合成には向いていない。最近では、すでに工業レベルで大量生成されている炭素繊維や多層ナノチューブと同じように、触媒化学気相反応法(CVD法)や担持触媒CVD法による生成する方法がいろいろ試みられている[7,8]。単層ナノチューブ

を生成するキーとなるのは数ナノメートルの金属微粒子を触媒として活用することにあると考えられており、鉄・コバルト・モリブデンなどの金属微粒子をアルミナ、シリカ、マグネシアやゼオライトなどに担持して、炭化水素を高温で反応させる方法が一般的である[7]が、高純度の単層ナノチューブの生成は容易でない。Smalleyらは、高温(約 1000°C)・高圧(数十気圧)の一酸化炭素を炭素源とするHiPcoと呼ばれる方法で[8]、アモルファスカーボンが混入しない単層ナノチューブの生成を実現し、本格的な大量生産を進めているが、多量の金属微粒子が含まれることと、高温・高圧の一酸化炭素の取り扱いが容易でない点が問題となっている。著者らは、最近、今まで用いられてきた炭素供給源の炭化水素をアルコールにかえると高純度のSWNTsを比較的低温でかつ極めて簡単な装置で生成できることを明らかとした[9]。本報では、この新しいSWNTs生成方法の概要について述べる。

2. アルコールからの単層ナノチューブ生成

生成装置の概要を図2に示す。触媒としては、Shinoharaらの方法[10]に従い、鉄とコバルトをゼオライトに担持し

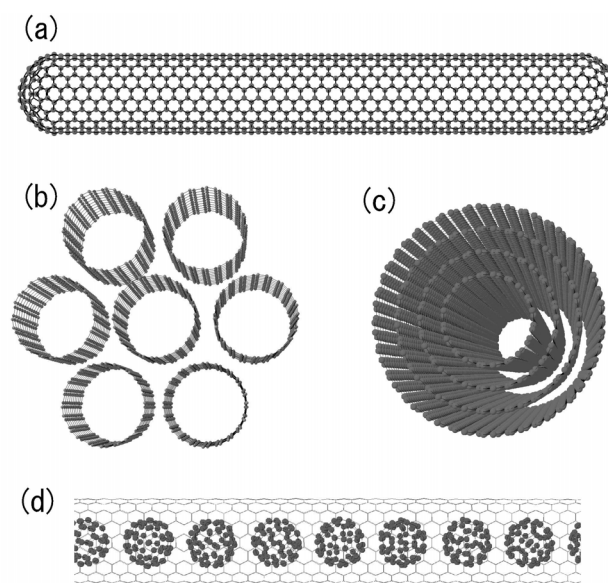


Fig. 1 Structure of carbon nanotubes. (a) SWNT, (b) Bundle of SWNTs, (c) MWNT, (d) Peapod.

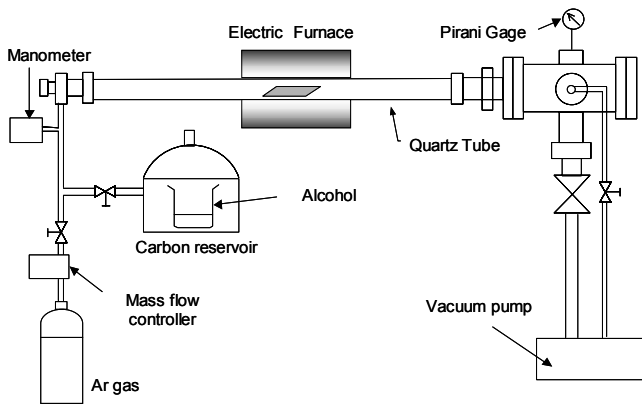


Fig. 2 Catalytic CVD apparatus using alcohol

て用いた。

触媒を石英ポートにのせて石英管(直径 27 mm)に入れ、電気炉の中央部に挿入し、アルゴンガスを流量 200 sccm 以上に保って流しながら、電気炉温度を設定反応温度まで昇温し、上昇させ、その後、いったん真空にして、10 分程度アルコール蒸気を導入するだけの簡単な方法である。

図 3 にエタノールを原料ガスとして、電気炉温度 800°C で生成した試料を、“精製処理なしで”そのまま観察した透過型電子顕微鏡 (TEM) 像を示す。図 3 の中央付近には直径およそ 1 nm の SWNTs が一本だけの像が見え、それ以外は図 1(b)に示すような束 (バンドル) になっている。バンドル状の SWNT 以外には、アモルファスカーボン、MWNTs、金属微粒子、炭素ナノパーティクルなどの副生成物はほとんど存在しないことが確認される。図 3 は、現在までに報告された“生成直後”の TEM 像の中で最も高

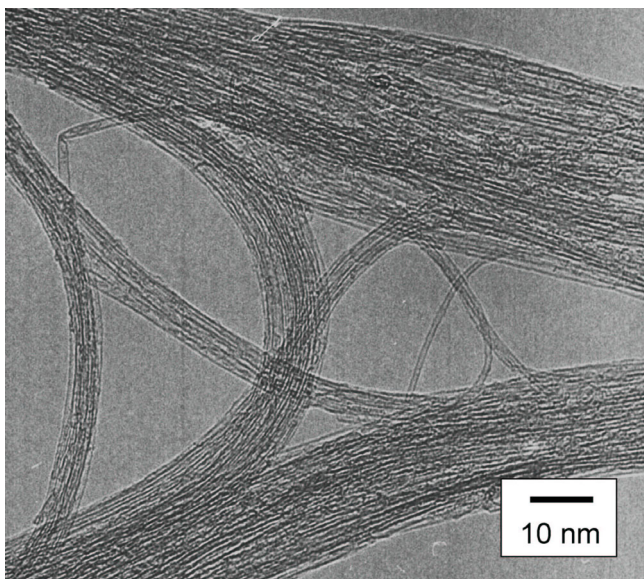


Fig. 3 TEM image of SWNTs generated from alcohol with the catalytic CVD process at 800°C.

品質な SWNTs の TEM 像であると考えられる。

本手法によって従来の CO や炭化水素を炭素源に用いた CCVD 法と比較して低温・高純度 SWNTs 生成が可能となったのは、炭素源が有酸素分子のため、触媒反応で放出される OH ラジカルが、比較的低温においても SWNTs 高純度生成の妨げとなるダングリングボンドを有するアモルファスなどの炭素を効率的に除去するためと考えられる。このような低温条件での SWNTs 生成が可能となったことで、配線済みのシリコン基板上への単層ナノチューブの直接合成なども容易に可能となると考えられる。

3. 単層カーボンナノチューブの共鳴ラマン散乱

SWNT の評価法としては、電顕観察に加えて、図 4 に測定例を示した共鳴ラマン分光が極めて有力である[11]。図 4 の 1590 cm^{-1} 付近に見られるラマンピークはグラファイト由来の G バンド (炭素原子の 6 角格子内振動による) であり、SWNT の場合には筒状に閉じた構造をとるためにゾーンフォールディングによって様々なモードに分裂する [3,4,12]。また、1350 cm^{-1} 付近に見られるブロードなピークは D バンドと呼ばれ、アモルファスカーボンなどのダングリングボンドをもつ炭素原子によるものである。SWNT に特徴的なのが 150~300 cm^{-1} 付近に見られるピークであり、チューブ直径が全対称的に伸縮する振動モード A_{1g} に対応し、そのシフト量はおよそナノチューブの直径に反比例する。つまり、SWNT の直径 d_t (nm) とラマンシフト ν (cm^{-1}) とのほぼ反比例の関係式から SWNT の直径を見積もることが可能である。最初に提案された[13], $d_t =$

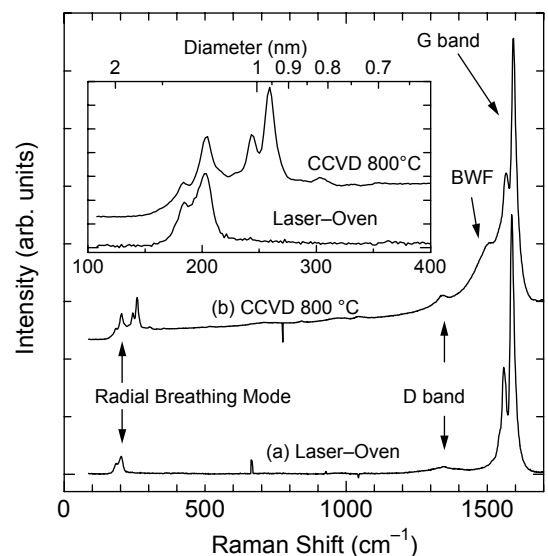


Fig. 4 Resonant Raman scattering. (a) Laser oven sample, (b) Alcohol CCVD sample

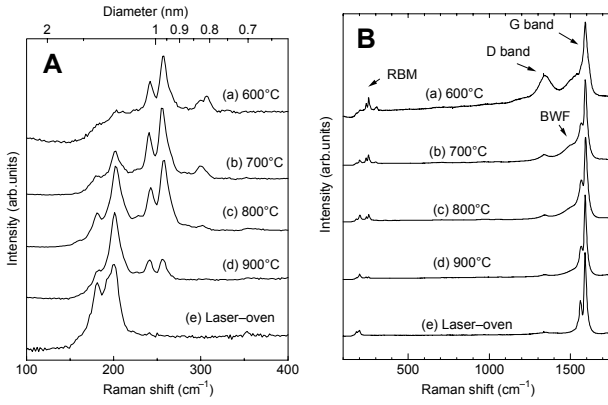


Fig. 5 Raman scattering of SWNTs from ethanol (excitation at 488nm) (A) Radial Breathing Mode, (B) Full range.

223.75/ ν , SWNTs がバンドルとなることによるブルーシフトを陽的に表現した関係式[14] $d_t = 232/(\nu-6.5)$ や TEM, X線回折や単独の SWNT の顕微ラマン分光などによる検証でよく合うといわれている関係式[15] $d_t = 248/\nu$ が知られているが, 現実的な SWNT の直径 0.7 nm ~ 1.9 nm 程度の範囲内では, それぞれの差異はさほど大きくない. 本報では最後の関係式を用いる.

図 5 にエタノールを用いて電気炉温度を 600-900°C に変えて生成した試料のラマンスペクトルを, レーザーオープン法によって生成した試料と比較して示す. G バンドと D バンドの強度比, G/D 比から試料中のアモルファスカーボンに対する SWNTs のおおよその収率が予測できる. 600 °C の生成試料は相当 G/D 比が低い, それ以外の 700-900 °C での生成試料は高い G/D 比を示し, 良質な SWNTs であることが分かる. ここで, TEM 観察によって, アモルファスカーボンがほとんど観察されていない 700-900 °C の場合においても小さいながら D バンドシグナルが認められるのは, 恐らくゼオライト表面に付着したアモルファスカーボンによると考えられる. 図 5A に 100 ~ 400 cm^{-1} 付近のブリージングモードの拡大図を示す. 600°C から 900°C と温度が高くなるにつれて全体のピークの分布が低いラマンシフト側に移行しており, 直径の太い SWNT が生成されていることがわかる.

実験的に観察されるのは共鳴ラマン散乱である. SWNT の電子状態密度関数(eDOS)は, グラファイト 1 枚の 2 次元分散関係

$$E_{2D} = \gamma_0 \sqrt{1 + 4 \cos \frac{\sqrt{3} k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} + 4 \cos^2 \frac{k_y a}{2}} \quad (1)$$

(重なり積分を無視して π バンドと π^* バンドが対称となる線形近似をしたもの, γ_0 : 最近接炭素の相互作用,

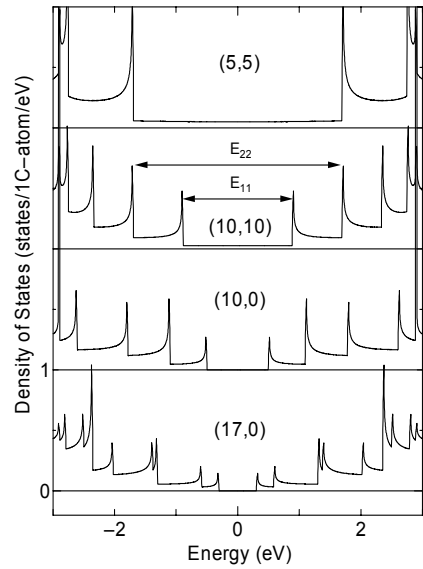


Fig. 6 Electric density of state and van Hove singularity

$a = \sqrt{3}a_{cc}$: 格子定数, k_x, k_y : 波数ベクトルの x, y 方向成分)を基礎として, SWNT の幾何学構造となるための周方向の周期境界条件と軸方向の周期性を考えることで見積もられ, 図 6 に示すように, 周方向の周期境界条件に起因する van Hove 特異点と呼ばれる鋭いピーク (発散) が現れる[4]. ちなみに, カイラル指数(n, m)の $(n-m)/3$ が整数であると金属で, それ以外は半導体となることが良く知られている[16]. 正確にはアームチェア($n=m$)だけが金属で, $(n-m)/3$ が整数かつ $n \neq m$ の場合はゼロバンドギャップ半導体となる[17]. 電子状態密度の鋭いピークのため, 伝導帯と価電子帯の特異点同士のエネギーギャップ (図 6 の E_{11}, E_{22} など) と共鳴する励起光によって極めて選択的な共鳴ラマンが得られる. 利用した励起光との共鳴条件が SWNT の直径とカイラル指数に強く依存することになり, すべてのカイラル指数の SWNT に対して, ナノチューブ直径を横軸に, エネギーギャップを縦軸にプロットした Kataura プロット[18]が共鳴ラマン散乱の解釈の上で非常に便利である. 図 7 は, $\gamma_0 = 2.9 \text{ eV}, a_{cc} = 0.144 \text{ nm}$ とした場合[19]の kataura プロットである. ここで, 白丸は金属ナノチューブ, 黒丸は半導体ナノチューブを表す. 直径に対する最小エネギーギャップの変化 $E_{11}(d_t)$ は, 大雑把には, 金属 SWNT と半導体 SWNT に対してそれぞれ,

$$E_{11}^M(d_t) = 6a_{cc}\gamma_0 / d_t, \quad E_{11}^S(d_t) = 2a_{cc}\gamma_0 / d_t \quad (2)$$

と表せ, 金属 SWNT では, $E_{11}^M(d_t), 2E_{11}^M(d_t), 3E_{11}^M(d_t)...$ で, 半導体 SWNT では, $E_{11}^S(d_t), 2E_{11}^S(d_t), 4E_{11}^S(d_t), 5E_{11}^S(d_t),$

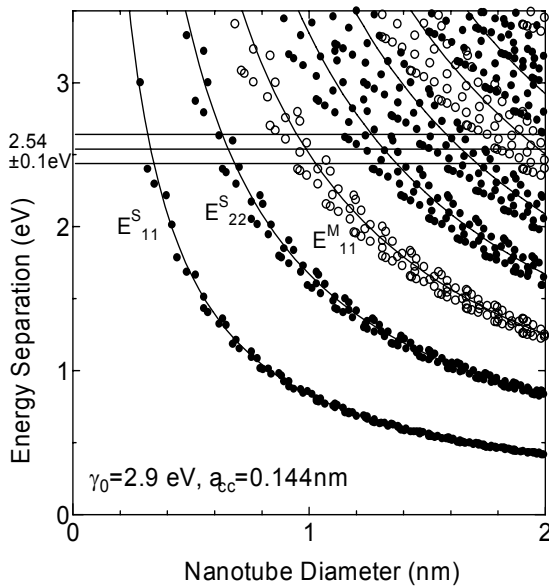


Fig. 7 Chirality and energy separation of SWNTs (Kataura plot).

$7E_{11}^S(d_i)$...で励起光と共鳴するが、実際にはカイラル指数に依存して、Trigonal warping 効果によって[19], 相当な幅を持つ。著者の Web ページに(40,40)までの全てのカイラリティに対する 1 次元電子状態密度とズームすることでカイラリティの確認が可能な Kataura プロットを掲載している[20].

図 8 には、アルコール CCVD 法で生成された SWNT のブリージングモードを、横軸をラマンシフトに比例させた Kataura プロットと比較して示す。励起光(488 nm, 2.54 eV)に対して ± 0.1 eV 程度の範囲の SWNT が共鳴すると考えると、個々のラマンピークと Chirality を直接的に対応させることは困難であるが、図 8(a)のラマン散乱スペクトルでは金属 SWNT と半導体 SWNT が半々程度、図 8(b)ではより細かい金属 SWNT によるピーク ($240 \sim 300 \text{ cm}^{-1}$) が優勢となっていることがわかる。これらの考察と対応し、金属 SWNT が観察される場合には、図 4, 図 5 の D バンドの近くに金属 SWNT の束に特有の Breit-Wigner-Fano (BWF) と呼ばれる[11,18]ピークが観察されている。

参考文献

[1] S. Iijima and T. Ichihara, *Nature* 363 (1993) 603.
 [2] S. Iijima, *Nature*, 354 (1991), 56.
 [3] M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, New York, (1996).

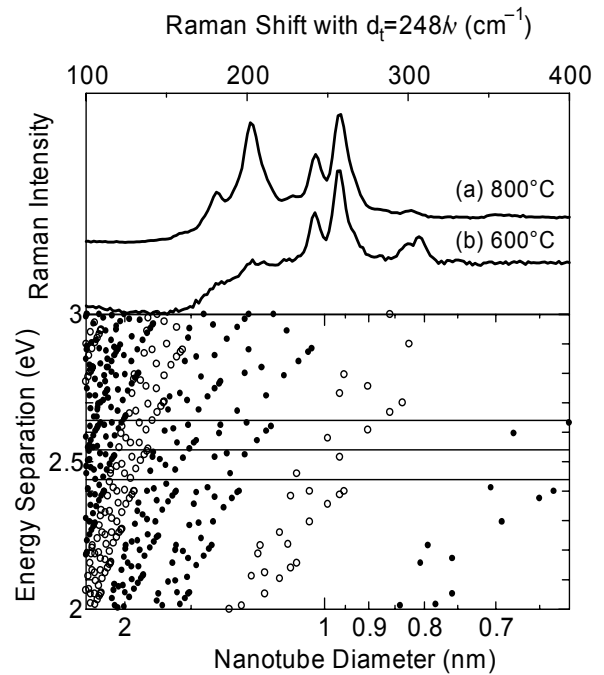


Fig. 8 Comparison of CCVD Raman with Kataura plot.

[4] R. Saito, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, London, (1998).
 [5] A. Thess et al., *Science* 273 (1996) 483.
 [6] C. Journet et al., *Nature* 388 (1997) 756.
 [7] J.-F. Colomer et al., *Chem. Phys. Lett.* 317 (2000) 83.
 [8] M. J. Bronikowski et al., *J. Vac. Sci. Technol. A* 19 (2001) 1800.
 [9] S. Maruyama et al., *Chem. Phys. Lett.*, 360 (2002), 229.
 [10] K. Mukhopadhyay et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* 37 (1998) L1257.
 [11] A. M. Rao et al., *Science*, 275 (1997), 187.
 [12] M. S. Dresselhaus & P. C. Eklund, *Adv. Phys.*, 49 (2000), 705.
 [13] S. Bandow et al., *Phys. Rev. Lett.*, 80 (1998), 3779.
 [14] L. Alvarez et al., *Chem. Phys. Lett.*, 136 (2000), 186.
 [15] A. Jorio et al., *Phys. Rev. Lett.* 86 (2001) 1118.
 [16] R. Saito et al., *Appl. Phys. Lett.*, 60 (1992), 2204.
 [17] M. Ouyang et al., *Science*, 292 (2001), 702.
 [18] H. Kataura et al., *Synth. Metals*, 103 (1999), 2555.
 [19] R. Saito et al., *Phys. Rev. B*, 61 (2000), 2981.
 [20] S. Maruyama, <http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~maruyama/kataura/kataura.html>.