

Fig. 3 AFM image of sample synthesized at 10^{-3} Pa, 500°C

1590 cm^{-1} 付近に観測される G-band の形状により、基板上の SWNT の有無を判断することが出来き、 1 Pa 以上の実験では SWNT の合成が明らかに確認できる。しかし 10^2 Pa 以下の合成圧力で合成した物質の合成量は非常に少なく、単層カーボンナノチューブの合成を G-band からだけでは確認しづらい。そこで、垂直方向の分解能が優れている AFM により合成物の観察をおこなった。Fig. 3 に示す 10^{-3} Pa , 500°C におけるサンプルの AFM 像から、チューブ状の物質が確認できる。(b)点の半球状の物質は凝集した触媒であるとと考えられ、触媒からカーボンナノチューブが合成されている様子が観察できる。(a)点のチューブ状の物質は高さ 0.9 nm 程度であり、直径が非常に細いことから、単層カーボンナノチューブの可能性が高い。(b)点は 4.9 nm 程度であり、単層カーボンナノチューブの触媒であると考えられるが、 0.9 nm 程度の単層カーボンナノチューブを合成する触媒としては、直径は非常に大きい。これは、始めは細い単層カーボンナノチューブを合成していた直径の小さい触媒が、次第に大きくなったと考えられる。いずれにせよ、ラマン分光測定による分析結果と併せて考えると、低温・低圧の条件下においても単層カーボンナノチューブが合成されると判断できる。

それぞれの圧力では、Fig. 2 に示すように G-band の強度が強くなり、SWNT の合成量が多い最適な合成温度が存在する。その温度よりも高温になるほど、 1350 cm^{-1} に見られるグラフェンシート内の格子欠陥由来の振動モードである D-band と G-band の比(G/D 比)が高くなり高品質の SWNT が合成される一方で、合成量は減少する。一方、最適合成温度よりも低温になるにつれ、合成量が減少すると共に G/D 比が低くなる。これは、低温ほどアモルファスカーボンなどの欠陥因子による SWNT の結晶性が悪くなっていると考えられる。また圧力を減少させることで SWNT の最適合成温度が減少することも確認できる。

3.2 合成圧力と直径分布の依存関係 Fig. 4 に条件の異なる環境で合成した SWNT のラマンスペクトルを示す。一方は、従来の CVD 装置を使用し合成し、圧力 1.3 kPa 温度 800°C により CVD 合成をおこなったものであり、他方は、高真空 CVD 装置による 10 Pa , 600°C における実験結果である。

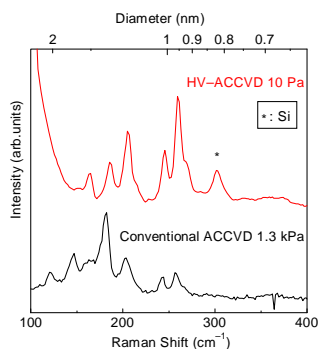


Fig. 4 Raman spectra in the radial breathing mode region of samples synthesized at, 10 Pa , and 600°C , and with the conventional ACCVD (1.3 kPa , 800°C). The wavelength of excitation laser was 488 nm .

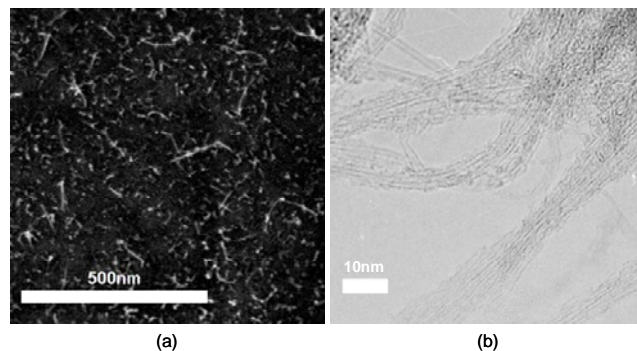


Fig. 5 (a) SEM and (b) TEM images of SWNTs synthesized at 600°C and 10 Pa for 30 min .

SWNT の直径分布は、 $d(\text{ nm}) = 248/w(\text{ cm}^{-1})$ により見積もっている^(7,8)。ここで、 d は SWNT の直径であり、 w はラマンシフトである。従来の CVD 合成と比較して高真空装置による合成では直径が細くなる傾向があることがわかる。

10 Pa , 600°C の条件で合成したサンプルを SEM, TEM により観察した(Fig. 5)。SEM 像からは長さ数百 nm の物質がシリコン基板上に疎らに合成されていることが分かる。また、TEM 像から合成された物質が SWNT であると分かる。この TEM 像を元に無作為に数十点の直径を測定し、SWNT の直径分布を見積もると、平均直径は約 1.3 nm であり、Fig. 4 での RBM (Radial Breathing Mode)の傾向と同様に直径の細い SWNT が多く合成されていることが確認できる。

4. 考察

以上の結果から、ACCVD の合成圧力を低下させることで、直径の細い SWNT が多く合成されることが分かる。これは、圧力を減少させるにつれ、SWNT 合成の最適温度が減少する一方で、低温条件では、基板上の触媒の凝集が少なく、触媒金属の直径が小さいままであることが原因であると考えられる。SWNT 合成に用いられる触媒金属の濃度と SWNT の直径分布との因果関係は Jeong ら⁽⁹⁾によって報告されており、今回の結果を裏打ちするものである。今後、触媒金属の凝集を更に抑える担持方法を採用し、 10^2 Pa 以下での ACCVD 合成をおこなうことで、更なる低温での SWNT 合成が可能となると考えられる。そうすることで、SWNT の直径分布を細くし、取りうるカイラリティの選択肢を狭め、SWNT の選択的合成が可能と考えられる。

5. 結論

高真空 CVD 装置を開発し、高真空背圧により不純物の少ない環境での ACCVD 合成が可能となった。この装置により様々な温度、圧力で ACCVD 合成をおこなうことで、SWNT 合成の圧力・温度の影響を明らかにした。低圧で ACCVD 合成をおこなうことで、低温 (450°C) での SWNT 合成を可能とした。また、低圧条件では SWNT の直径が細くなる傾向を示した。

参考文献

- (1) Maruyama, S., et al., Chem. Phys. Lett., 360 (2002), 229
- (2) Shiokawa, T., et al., Jpn. J. Appl. Phys., 45 (2006), L605
- (3) Shiokawa, T., et al., Jpn. J. Appl. Phys., 47 (2008), 1978
- (4) Murakami, Y., et al., Chem. Phys. Lett., 377 (2003), 49
- (5) Murakami, Y., et al., Jpn. J. Appl. Phys., 43 (2004), 1221
- (6) Hu, M. et al., J. Catalysis, 225 (2004), 230
- (7) Saito, R. et al, Phys. Rev. B 61, 2981 (2000).
- (8) Jorio, A., Phys. Rev. Lett. 86, 1118 (2001).
- (9) Jeong, G.-H. et al., J. Appl. Phys., 98 (2005), 124311