

単層カーボンナノチューブの基板上垂直配向成長と光学異方性 Growth of Vertically Aligned SWNT Films on Substrates and Their Optical Anisotropy

丸山 茂夫, 村上 陽一 (東京大学)
Shigeo MARUYAMA & Yoichi MURAKAMI (Tokyo University)

1. はじめに

単層カーボンナノチューブ(Single-Walled Carbon Nanotubes, SWNTs)はグラフェンシートを直径 1~3 nm 程度の円筒状に丸めた幾何学形状を有する炭素材料であり, その微細性及び幾何学構造に由来する電子・光学特性や非常に高い機械強度と熱伝導率を有することから, 幅広い分野で応用に向けた研究が進められている[1].

具体的には, グラフェンシートを丸めた幾何学形状によって, π 電子の波動関数が円周方向の周期境界条件を満たして量子化する. このため, SWNT の電子状態密度は van Hove 特異点と呼ばれる発散を示し, 分子と固体との中間的な形になる[1]. また, 巻き方を決めるカイラルベクトルによって, van Hove 特異点(ほとんど離散的なエネルギー準位でありサブバンドとも呼ばれる)のエネルギーが決まり, 金属であるか半導体であるかも決まる. サブバンド間の電子遷移は赤外~可視光のエネルギーに対応し, 様々な分光測定に利用されるとともに, 超高速可飽和吸収素子, 極微細赤外光エミッタ及び赤外光ディテクタなどの光デバイスとしての応用が考えられる.

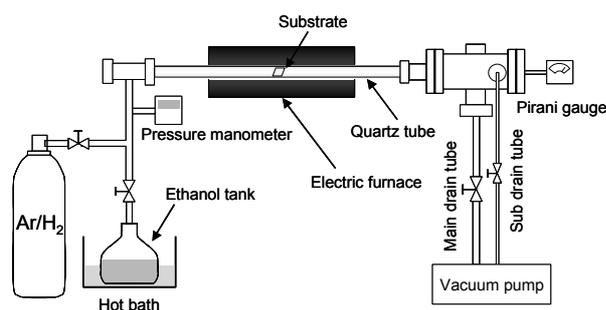


図 1 CVD 装置概略図

SWNT の合成に関しては, レーザーオープン法やアーク放電法に代わって大量合成の可能な CVD 法の開発が進んできている. 著者らはアルコールを炭素源とする触媒 CVD 法(ACCVD 法)によって, 高純

度の SWNT が簡単な装置で合成できることを示した[2]. ゼオライトに触媒金属微粒子を担持することで高収率の SWNT が合成できるとともに[3], カイラリティの分布を狭くできる[4]. また, 簡単な実験装置での高純度合成が可能であることから, 合成中のラマン散乱分光[5]なども可能となった. さらに, ACCVD 法では CVD 温度を比較的低温にできることが, 以下のシリコン基板などへの SWNT の直接合成へとつながった.

従来は, SWNT を合成するためのナノスケールの金属触媒を担持するためには, シリカ, アルミナやゼオライトなどの酸化物粉末やこれらの膜を用いるのが決め手であると考えられていたが, 石英やシリコン基板などの平滑な基板に簡単なディップコート法で触媒金属を担持することでも, ACCVD 法の CVD 温度では凝集や基板材料との反応が起こらないことがわかり, シリコン基板や石英基板上への高純度 SWNT の合成が可能となった[6,7]. さらに適切な CVD 条件下において SWNT が基板から高密度に垂直配向成長すること[8-10]も明らかとなった. それまで, 基板上での垂直配向は直径が 1 桁大きく前述の数々の物性を有しない多層カーボンナノチューブ(MWNT)でのみ可能と考えられていた. 本報では垂直配向 SWNT 膜の成長法, 触媒形成過程, 垂直配向膜の示す光学異方性, 及び考えられる応用について述べる.

2. 触媒担持及び CVD 方法

エタノール溶液に酢酸 Co, 酢酸 Mo を, 各金属種が 0.01 wt% となるように溶解し, シリコン或いは石英基板をこれから 4 cm/min の一定速度で引き上げた後, これを 400 °C 空气中で焼成し酢酸塩を分解する. SWNT の作成にはアルコール CCVD 法[2, 3]を用いる. CVD 装置(図 1)に基板をセットし, Ar/H₂ (3% H₂) の混合気を流しながら 800 °C まで加熱して行く. この過程で酸化状態にあった触媒微粒子は

還元され、活性を取り戻す。加熱後、CVD 直前に石英基板を取り出し、基板背面から機械研磨、アルゴンイオンミリングで削って[10]透過型電子顕微鏡(TEM)で基板表面を観察したのが図 2 である。左下の拡大図の格子間隔から、黒く見える点が Co 粒子に対応し、Mo は非結晶状態にあるため像として見えない。この像から判るように、還元雰囲気下で 800 °C まで加熱しても、本方法では直径 1~2 nm の Co 触媒粒子が熱凝集することなく極めて高密度 (~ $1.0 \times 10^{17} \text{ m}^{-2}$) に担持される。Co と Mo は 1 対 1 で化合し安定な酸化化合物 CoMoO_x ($x \approx 4$) を形成することが知られ、本方法では Co と Mo のモル比が約 1.6:1 であることから、余剰 Co が SiO_2 表面の CoMoO_x 層によって安定化され、熱凝集に耐える高密度微細分散が実現することが TEM 及び X 線光電子分光より明らかになっている[10].

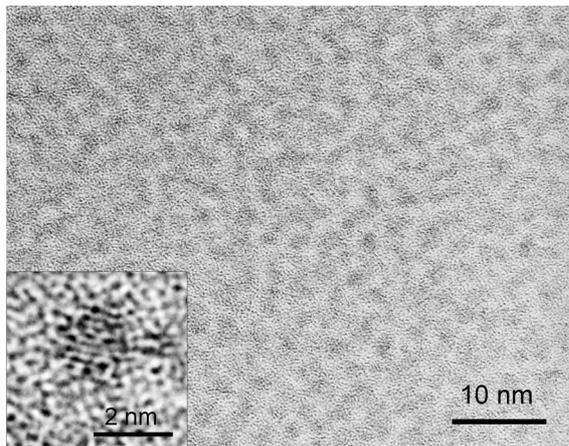


図 2 800 °C まで加熱後の石英基板表面 TEM 像

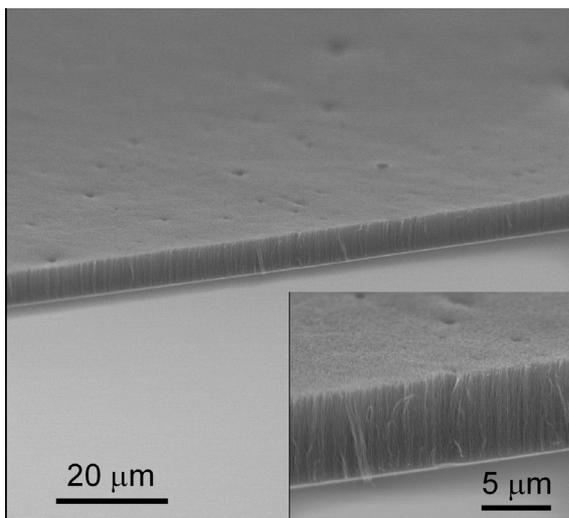


図 3 石英基板上に直接合成された垂直配置配向 SWNT 膜の断面 FE-SEM 像

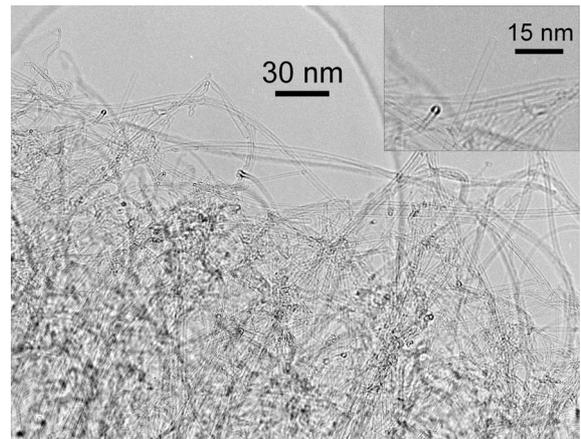


図 4 グリッドに擦りつけて観察した配向膜断片の膜上部の TEM 像

3. 垂直配向 SWNT 膜の形態

図 3 に石英基板表面に 10 分間の CVD により直接合成された垂直配向単層 SWNT 膜の電界放出走査型電子顕微鏡(FE-SEM)像を示す。膜断面に見える線は SWNT の束(バンドル)に対応し、各バンドルの太さは平均で 15 nm 程度である。膜厚は 5 μm 前後で、基板全面 (25 × 12 mm) に渡りほぼ均一であることが反射干渉スペクトル測定よりわかる。この結果は、CVD 時間を制御することで長さのほぼ揃った SWNT の一括合成が可能となったことを意味する。現在のところ 10 分以上触媒活性を保つことが困難で、6 μm 以上の膜厚は到達できていないが、CVD 反応中の環境制御などにより触媒活性を保つことによって、さらに厚い膜厚合成も可能と考えられる。

図 4 に as-grown 状態の膜を TEM グリッドにこすりつけて観察した TEM 像を示す。この像から、本試料は未精製に関わらず表面にアモルファスカーボンの付着が見られない極めて高純度な SWNT であることが判る。複数回の TEM 観察より、本試料は直径 0.8~3 nm, 平均直径約 2.0 nm の比較的太い SWNT から成っており、MWNT などの不純物が含まれていないことを確認している。ここでは膜配向を保った断片の、膜上面に対応すると考えられる部分を観察しており、触媒の入っていない閉じた SWNT 端が見られることから、本成長は図 5(a)に示したような根元成長と考えられる [11]。また、図 5(b)に示すような分子動力学法による触媒からの SWNT 生成初期過程の計算からも、直径 1 nm 程度の金属微粒子に炭素が供給され、炭素がキャップ状の形状で析出して、金属微粒子と同じ程度の直径の SWNT への成長することが伺える[12].

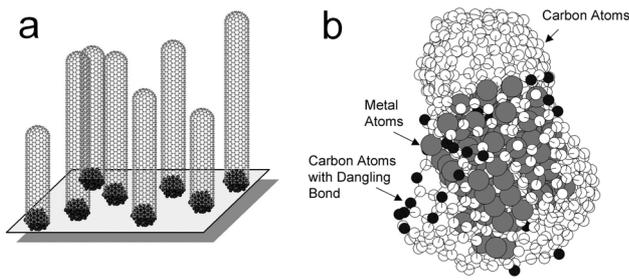


図5 (a) 基板上触媒からのSWNT根元成長模式図及び (b) MDによるSWNT成長初期過程の計算

4. 垂直配向SWNT膜の光学異方性

本試料はSWNTが(多少の乱れをもって)一方向に揃っていること、また透明な光学石英基板上に合成されていることから、SWNTのもつ異方的な光学特性を探求するのに非常に適している。また、その特性を解明することは、基礎的にも光学応用的にも非常に興味深いものである。

図6は、励起光488nmで、右模式図に(i~iv)として示すように膜に対する入射方向・偏光を変えて測定した垂直配向SWNT膜からの共鳴ラマン散乱スペクトルである。低シフト側のradial breathing mode (RBM)のラマンシフトはSWNTの直径とおおよそ反比例するとともに、金属・半導体の区別を始めたSWNTのカイラリティ推定に用いられる極めて重要なスペクトルである。従来は測定対象試料固有の性質を反映すると考えられてきたが、図6から明らかのように同一試料からのラマン散乱であるにも関わらず偏光により大きく異なったスペクトル形状を示す[13]。このことは、SWNT軸に平行な偏光な光と直交する偏光の光では、光吸収の選択則が異なる

という性質に起因するものと考えられ、各RBMピークの偏光に対する性質を把握することは、ラマン散乱をSWNTのキャラクタリゼーションに用いる上で極めて重要である。

なお、図6中の高エネルギー部のラマン散乱は、1590 cm⁻¹付近のGバンドと1350 cm⁻¹付近のDバンドが観察されるが、本試料の場合には欠陥やアモルファスカarbonに起因すると言われるDバンドがほとんど観察されない。

また本試料は配向している為、光吸収でも異方性を示す。図7に633nmの入射光で、偏光及び基板に対する入射角 θ を変化させて測定した本垂直配向膜の透過率変化(\diamond)を示す[8]。なお縦軸は $\theta=0$ の時の透過度で規格化してある。測定では基板法線方向入射を $\theta=0$ とし、基板を回転させて測定を行なった。偏光については、図7中模式図のように基板に対しs(偏光ベクトルと基板回転軸が平行)及びp(偏光ベクトルと基板回転軸が直交)偏光を用いて測定した。比較のため、何も合成されていない石英基板(○)、基板面に平行に成長したランダムSWNT膜付基板(□)の透過度、及び実線で表した古典電磁場反射の式から求められた透過度の計算曲線を示す。s偏光の場合にはいずれの場合も同様な傾向を示す一方、p偏光の場合には $\theta=0$ からブリュースター角に向けて本来透過が増加するはずが、垂直配向膜の場合のみ電場ベクトルのSWNT軸上への投影が増加する為、急激な光透過の低下すなわち吸収の増大を伴う。このことは、本垂直配向試料が予想されたように高い偏光異方性を有していることを意味し、合成直後の基板を傾けるだけで偏光子となることがわかる。

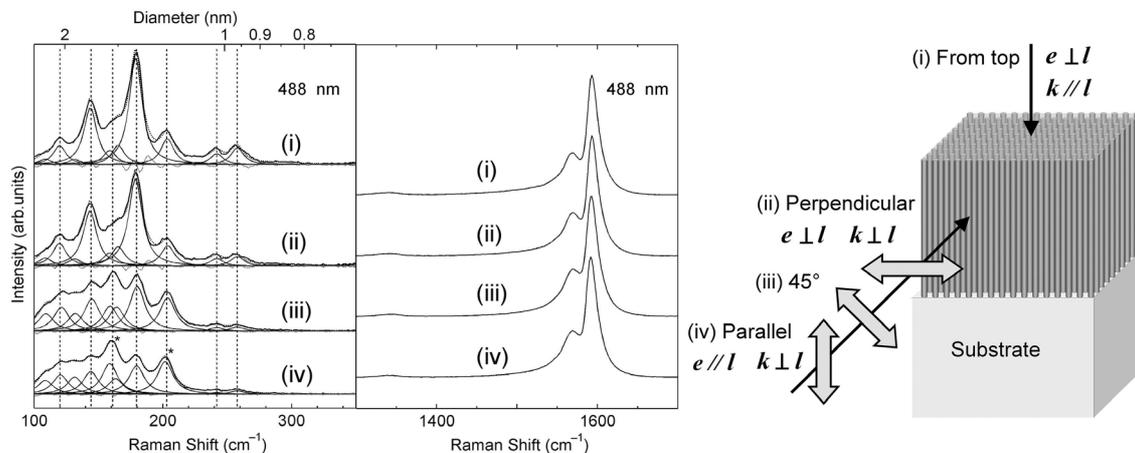


図6 様々な入射方向・偏光で測定(i~iv)にて、488nmで測定した垂直配向SWNT膜からのラマン散乱スペクトルの(左)RBMとそのLorentzian fit curves, (中)TM及び(右)その模式図。

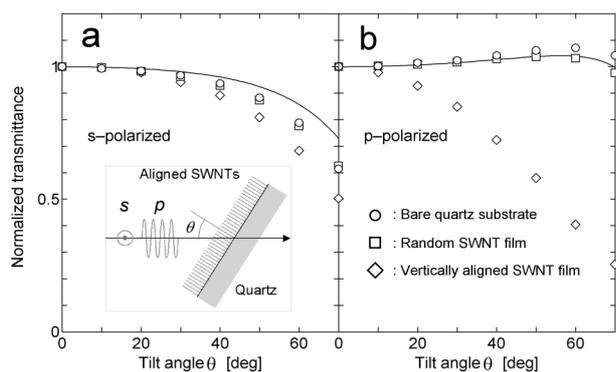


図7 傾斜角 $\theta = 0$ の値で規格化された、垂直配向SWNT膜(\diamond)、石英基板のみ(\circ)、ランダムSWNT膜付石英基板(\square)の偏光依存光透過特性。実線は古典反射理論による透過曲線。

5. 応用可能性とまとめ

本報では、基板上へのSWNT直接合成に向けた触媒担持法の開発、その触媒形成過程に始まり、アルコールCCVD法により基板上に厚さ数 μm の高密度垂直配向膜の成長が可能であることを示した。本SWNT膜は方向が揃っている為、未だ明らかになっていないSWNTの偏光依存光特性を解明するのに適している。本試料を用いたラマン散乱計測より、散乱スペクトルの偏光依存性を示すことが出来た。また光吸収には偏光依存性が存在し、従来のランダムSWNT膜に光学異方特性を加えた偏光依存デバイスなどの応用が期待される。実際、石英基板上に直接合成されたランダムSWNT膜を可飽和吸収素子として用いて、光通信帯の $1.55\ \mu\text{m}$ において周波数50 MHz、パルス半値幅0.9 psで連続パルスレーザー発振が実現した[14]。さらに最近、本報で紹介し

た石英基板上垂直配向膜を用い、可飽和吸収ゲイン等の諸性質に偏光異方性を持たせ、同様なパルス光発振が可能であることがわかった[15]。このような応用開発はまだ端緒にあり、今後もSWNTを用いた革新的なデバイス提案が期待される。

参考文献

- [1] R. Saito et al., *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, London, 1998.
齋藤・篠原, カーボンナノチューブの基礎と応用, 培風館 (2004).
- [2] S. Maruyama et al., *Chem. Phys. Lett.*, 360 (2002) 229.
- [3] Y. Murakami et al., *Chem. Phys. Lett.*, 374 (2003) 53.
- [4] Y. Miyauchi et al., *Chem. Phys. Lett.*, 378 (2004) 198.
- [5] S. Chiashi et al., *Chem. Phys. Lett.*, 386 (2004) 89.
- [6] Y. Murakami et al., *Chem. Phys. Lett.*, 377 (2003) 49.
- [7] Y. Murakami et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 43 (2004) 1221.
- [8] Y. Murakami et al., *Chem. Phys. Lett.*, 385 (2004) 298.
- [9] E. Einarsson et al., *Therm. Sci. Eng.*, 12 (2004) 77.
- [10] M. Hu et al., *J. Catalysis*, 225 (2004) 230.
- [11] Y. Murakami et al., *Carbon*, to be submitted.
- [12] Y. Shibuta et al., *Chem. Phys. Lett.*, 382 (2003) 381.
- [13] Y. Murakami et al., *Phys. Rev. B*, submitted.
- [14] S. Yamashita et al., *Opt. Lett.*, 29 (2004) 1581.
- [15] Y. Inoue et al., *OFC 2005*, submitted.