

C-5

単層カーボンナノチューブのカイラリティ制御の自由電子レーザー波長依存 The Effect of the Chirality Control of Single-Walled Carbon Nanotube depending on the wavelength of Free Electron Laser

○吉田圭佑¹, 相良拓実², 石井宏治³, 矢島博文⁴, 岩田展幸⁵, 山本寛⁵*Keisuke Yoshida¹, Takumi Sagara², Koji Ishii³, Hirofumi Yajima⁴, Nobuyuki Iwata⁵, Hiroshi Yamamoto⁵

Abstract: The electric properties of single wall carbon nanotubes (SWNTs) are metallic or semiconducting with various kinds of band gap depending on their diameter and chirality. The purpose of our study is direct control of the chirality of SWNTs during growth using free electron laser (FEL) irradiation. It is expected that the FEL irradiation excites the corresponding SWNT with the same energy gap to that of FEL because of resonance absorption, and then specific SWNT is promoted to grow. In this study to optimize the wavelength of FEL, the 800 nm, 765nm and 835nm was irradiated. We conclude that the chirality control is achieved by the 800nm FEL irradiation. Grown with 765nm and 835nm FEL irradiation, the possible chirality is mixture of semiconducting and metallic SWNTs.

1. 背景・目的

近年, ナノスケールのデバイスに注目が集まっている. その中で, その特徴的な電気特性, サイズ, 形状から注目されている物質がカーボンナノチューブ (Carbon Nanotube: CNT)である. しかし, 単層カーボンナノチューブ (Single Wall Nanotube: SWNT)はグラフェンの巻き方 (カイラリティ) によって, 半導体的にも金属的にもなる. よって電子デバイスへの利用はカイラリティの制御が必要不可欠である.

我々は, 化学気相成長 (Chemical Vapor Deposition: CVD)法で成長中に自由電子レーザー (Free Electron Laser: FEL) を照射することで, SWNT のカイラリティ選択成長を提案する. SWNT の吸収波長は, その直径とカイラリティに依存する. FEL 照射により, FEL 波長に相当するエネルギーギャップを持つ特定のカイラリティの SWNT のみを成長促進できると考える.

これまでの研究で波長 800nm の FEL により半導体性のみのカイラリティを示す直径 1.1 nm の SWNT を成長させた^[1]. 他の直径の SWNT では, カイラリティを選択するための FEL の波長が異なる. 波長 800nm 以外の FEL の半導体性選択成長が証明されれば, あらゆる直径の SWNT を選択成長させることが出来る. 実験の目的は波長 765 nm の FEL を照射することで, 半導体性の SWNT のみを選択成長させることである. Fig.1 に, 波長 765 nm の FEL エネルギーを Kataura プロット上に示す^[2]. 横軸が直径, 縦軸が SWNT のエネルギーギャップを示す. また, 図中右側の数値は Raman 測定用励起波長, 左側に FEL 波長を示す. Fig.1 より, 直径 0.98 nm~1.05 nm の SWNT は半導体性に成長促進される.

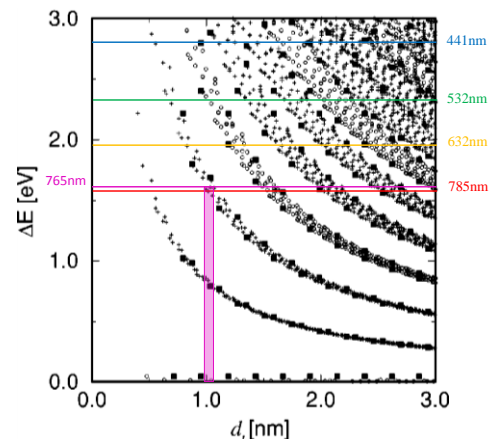


Figure 1. 波長 765nm の FEL によって成長促進されると考えられる SWNT の直径

2. 実験方法

基板は SiO₂/Si を用いた. アセトン・エタノールで超音波洗浄を行い, その後オゾン処理を 30 分行った. 触媒は Co, Mo を用い, ディップコート法で浸漬時間 10 分, 引き上げ速度 600 μm/s で成膜した. その後, 400°C に昇温した電気炉に, 基板を入れたアルミナするつぼに入れ蓋をし入れ 5 分間放置しアニール処理とした. SWNT をアルコール触媒化学気相成長 (Alcohol Catalytic Chemical Vapor Deposition : ACCVD)法にて SWNT を成長させた. 炭素源にはエタノール (C₂H₅OH), 還元剤には水素 (H₂), キャリアガスにはアルゴン (Ar) を用いた. チャンバー内の基板ホルダーに基板をセットし, ローターポンプでチャンバー内を約 1.0 Pa にした. H₂ 22 ccm と Ar 178 ccm の混合ガスをチャンバー内に流し, 基板表面温度 650°C まで昇温した. 650°C を 30 分保ち還元を行った. 混合ガスを止めて, エタノ

1 : 日大理工・学部 子情 2 : 日大理工・院 (前) 電子 3 : 東理大・院 (前) 総合科学専攻

4 : 東理大・教員 応用化学科 5 : 日大理工・教員 電子

ールを流入し、基板表面温度 650°C にて 10 分間 ACCVD を行った。この SWNT 成長中に波長 765 nm の FEL を照射した。その後、エタノールを止め、室温になるまで降温した。作成したサンプルは、励起波長 441 nm, 532 nm, 632 nm, 785 nm を用いて顕微 Raman 分光装置による振動解析を行った。

3. 結果・考察

波長 765 nm の FEL を照射して CVD を行ったサンプルの Raman スペクトルを Fig.2 に示す。Raman の励起波長 632 nm のときのみ SWNT 特有のピークである Radial Breathing Mode(RBM)を確認できた。

SWNT の直径は図のラマンスペクトルの RBM から関係式

$$D \text{ (nm)} = 248 / \omega_R \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

を用いることで見積もることができる^[1]。ここで D は SWNT の直径、 ω_R は RBM の波数である。また、算出した直径と Kataura プロット、グラフェンシートを用いてカイラル指数を見積もった。波長 765 nm の FEL を成長中に照射した SWNT のとりうるカイラル指数を Fig.3 に示す。原点から実線までがカイラルベクトルであり、SWNT の円周方向と直径を示す。実線と重なり共鳴 Raman 効果に対応したカイラル指数が存在する可能性を持つ。波長 765 nm の FEL を照射した結果は金属と半導体の SWNT が混在して成長していることが確認できた。

Fig.4 に RBM より見積もった直径を Kataura プロット上に示す^[2]。Fig.4 より波長 765 nm の FEL が半導体を選択成長できる直径の SWNT は存在していないことがわかった。波長 800 nm の FEL 照射結果と波長 765 nm の FEL 照射結果で異なるのは、SWNT の直径である。FEL による 選択成長には、成長する SWNT の直径を制御する必要がある。

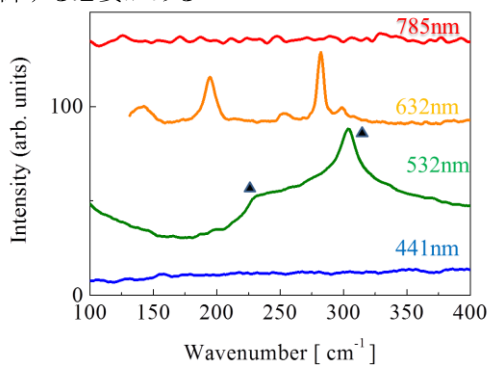


Figure 2. 波長 785nm の FEL を照射して SWNT 成長させた時の共鳴ラマンの低波数側領域スペクトル

▲ 基板ピーク

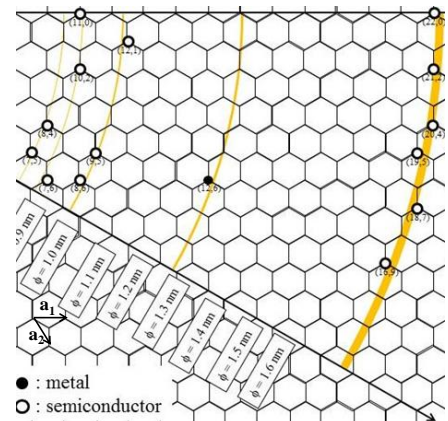


Figure 3. 波長 765 nm の FEL を成長中に照射した SWNT のカイラル指数

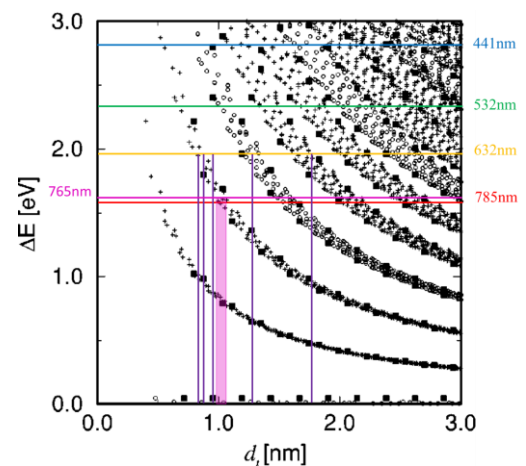


Figure 4. 波長 765nm の FEL によって成長促進されると考えられる SWNT の直径

4. まとめ

FEL を照射することで SWNT のカイラリティの制御を目指した。その結果、波長 800 nm では半導体のみの SWNT が成長している結果に対して波長 800 nm 以外では金属と半導体の SWNT が混在して成長していた。これらの結果の違いは、成長した SWNT の直径が異なっているからである。FEL でカイラリティを制御するためには、直径も制御する必要がある。

5. 参考文献

- [1] K. Sakai, D. Ishiduka, T. Sonomura, H. Takesita, K. Kaneki, H. Yajima, N. Iwata, H. Yasmamoto, Trans. Mater. Res. Soc. Jpn. 35(2010) 343-346.
- [2] R. Saito, PHYSICAL REVIEW B, VOLUME 61, 2981 (2000)