

C-10

単層カーボンナノチューブのダブルレーザーアブレーション法による合成と最適条件の模索

Synthesis and optimization of single walled carbon nanotube by double-laser ablation method

○石井宏治¹, 金木 邦英², 岩田 展幸³, 山本 寛³, 矢島 博文⁴Koji Ishii¹, Kunihide Kaneki², Nobuyuki Iwata³, Hiroshi Yamamoto³, Hirofumi Yajima⁴

Abstract: We have aimed at large-scale synthesis of carbon nanotubes (SWNT) by using double laser ablation method in order to gain high quality material for electric device application. According to measurement by the Raman spectrometer (by using YAG laser, 532nm), G-band, D-band and Radial breathing mode (RBM) peak which is specific to SWNT is detected in synthesis at 1000°C. However, synthesis in 1100°C, we are not able to detect RBM. According to RBM, The diameter of SWNT is 1.34nm. We also survey the atmosphere of carbon plasma when the sample is irradiated by YAG laser.

1. 背景

カーボンナノチューブ(Carbon nanotube : CNT)は、グラフェンシートが筒状になり閉じた構造を持つ物質の総称である^[1]。単層カーボンナノチューブ(single walled carbon nanotube : SWNT)は他の物質とは一線を画した特異的な性質を持っている。主に電気的特性が挙げられる。SWNTの巻き方の違いから、金属または半導体の性質を持つSWNTが合成される。このためSWNTは電子デバイスに応用が期待されている。

SWNT合成法の一つにレーザーアブレーション法がある。この方法で合成したSWNTは高結晶性であるものの、大量合成が難しい。レーザーアブレーション法を用い、大量合成と高結晶性を実現するために本実験ではダブルレーザーアブレーション装置を用いる。この装置でのSWNTの合成の改善点は、まずキャリアーガスの流向を逆にすることで、ターゲットにレーザーを照射した際に生じるプラズマが再びターゲットに堆積するのを防ぐ。次に、合成中のプラズマ観察が容易であるとともに、触媒金属と炭素ターゲットの分離したため、合成条件の模索の簡易化が考えられる。また、それぞれのプラズマの生成が均一になるため、炭素プラズマの触媒に接触する確率が上昇することが期待できる。これにより元来本生成方法が有する高品質なSWNTの合成に加え、大量生産を同時に狙ったものである。

2. 実験方法

2.1 ダブルレーザーアブレーション装置

ダブルレーザーアブレーション装置は、YAGレーザー発振器(LOTIS TII 社製 LS-2137U)、石英管(株式会社鎌田理化学器械製作所製)、加熱炉(YKC-32)、試料回収部、圧力計、アルゴンガスボンベ、ロータリーポンプより構成される。従来にあるレーザーアブレーション装置との違いはキャリアーガスの流向が逆になっていることと、ビームスプリッターにより、レーザーを分岐させ、それぞれをターゲットに照射していることである。Figure1.に、ダブルレーザーアブレーション装置概略図を示した。

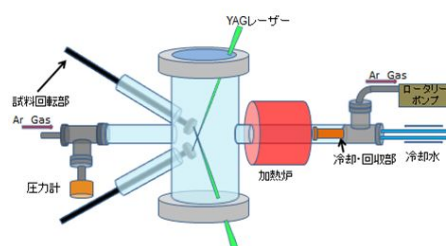


Figure1. Double laser ablation equipment

2.2 作成方法・実験条件

1. 触媒金属含有炭素ターゲットをダブルレーザーアブレーション装置の試料回転部に装着した。装着する際に試料が脆く崩れやすいので、強く締めて試料を割らないよう、慎重に装着した。
2. ターゲットへのYAGレーザーの照準を合わせた。
3. 照準を合わせたのち、ロータリーポンプで装置内を5.0Paになるまでおよそ10分間減圧をした。
4. アルゴンガスを流量100ccmで装置内へ流入させ、アルゴン圧力を66.6kPaを保持した。
5. 電気炉を作動させ、120分間で1000°C又は1100°Cまで上昇させた。温度が一定に保ち、試料を回転させながら、YAGレーザーを30分間照射した。
6. 電気炉が室温まで下がるまで待ち、試料を石英管からははけを用いて、また試料回収部は先端を取り外し回収し、ラマン分光分析装置(KAISER OPTICAL SYSTEM INC.製 RAMAN RXN SYSTEM)でスペクトルの解析を行った。試料は石英管上部、下部、コレクタより採取した。

Table1.に合成時の条件表を示した。

Table1.experimental condition

炉温度[°C]	1100, 1000
装置内圧力[kPa]	66.6
流入ガス	アルゴン
ガス流量[ccm]	100
レーザー密度[J・cm ⁻²]	2
レーザー発振周波数[Hz]	10
レーザー波長[nm]	532(YAGレーザー)
ターゲット	金属触媒含有黒鉛
触媒	Ni(2wt%), Co(2wt%)

3. 結果と考察

レーザー照射時にターゲットからプラズマ雰囲気が生成した。Figure2. はレーザー照射時の写真である。

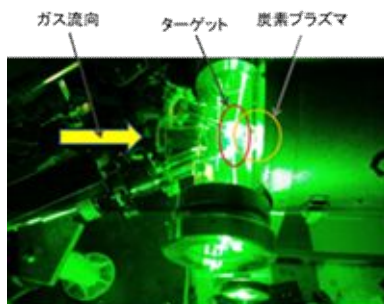


Figure 2. picture irradiated by laser

プラズマの発生が観察でき、プラズマが立つ最低限のレーザー強度を容易に得られるため、レーザー強度の変化による最適条件を模索することが容易である。1000 °C で合成した試料ではラマンスペクトル中 185 cm⁻¹ に、SWNT の直径方向への振動に相当するラジアルブリージングモード(radial breathing mode : RBM)が見られた。1000°C では、SWNT が合成したと言える。1100 °C で合成した場合の採取場所の試料にも D-band 及び G-band は見られるが、RBM の確認はできない。Figure 3. は 1000 °C 及び 1100 °C で合成した試料の石英管上部のラマンスペクトルである。

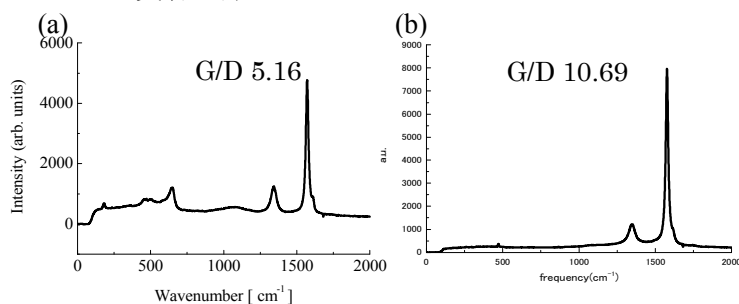


Figure 3. Raman spectrum at 0~2000cm⁻¹.
(a)1000 °C,(b)1100 °C

RBM の波数 ω cm⁻¹ と直径 d nm には以下のような関係式が知られている^[1]. この式から、合成した SWNT の直径は 1.34nm であった。

$$d=248/\omega \quad (1)$$

プラズマが結晶化する際に、温度が大きいほうが緩やかに冷却されるので、1100 °C で合成した方が、1000 °C より結晶性を示す G/D 比が大きい値を示した。

Figure 4 は合成前の試料のラマンスペクトルである。

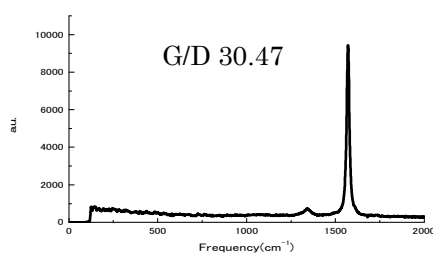


Figure 4. Raman spectrum at 0~2000cm⁻¹.

合成前の試料は Ni,Co2wt%含んだ高結晶性のグラファイトである。グラファイト特有の G-band と D-band があり、RBM がいないことが 1100 °C で合成した試料と共通している。結晶性を示す G/D 比は、合成前の試料、1100 °C、1000 °C の順に小さくなる。つまり合成前後での結晶性の比較では、合成後の方が悪くなっている。プラズマ化せず気流に乗った場合を仮定すると、結晶性が保たれる。つまり一度プラズマ化は発生し、固体の状態では結晶性を保ったまま気流になったわけではないことが分かる。1100 °C において SWNT が合成されず、プラズマ状態の試料が触媒に接触されないまま冷却されたためグラファイト化した、またはラマン分光分析のレーザー波長が RBM の励起波長と合わず、共鳴ラマン散乱現象が発生しなかったと推測する。また、今回の実験では石英管上部の採取試料から RBM を確認した。石英管下部及びコレクタからは確認出来なかった。石英管下部に堆積した試料は、滞空時間が短いため、触媒である Ni, Co に接触出来なかった結果、SWNT の合成出来なかったと推測できる。また、コレクタに堆積した試料は石英管上下部に比べ量が少なかったため、分析のサンプルが少なかった。今後はコレクタを石英管電気炉の内側に設置し、以前まで石英管下部に堆積していた試料をコレクタにより回収出来るようにする。

4. まとめ

レーザーアブレーション装置を改良することにより、高品質な SWNT を大量に生産する方法を模索してきた。今回はダブルレーザーアブレーション装置を用い、実際に二方向からのレーザー照射による SWNT の合成が可能であるかを実験した。同時にレーザー照射時に発生する炭素プラズマの観察を行った。実験の結果、ターゲットからプラズマの発生を確認することができた。また温度条件が 1000 °C の場合、ラマン分光分析において SWNT に特有である RBM 及び G-band, D-band のピークを確認したため、この装置での SWNT 合成は有効であり、条件最適化により大量合成と高結晶性を同時に満たす SWNT を十分に得られると考える。今後は同装置による SWNT の合成条件の最適化を行うとともに、多角的に評価してゆく。

5. 参考文献

[1]齋藤理一郎・篠原久典 著、『カーボンナノチューブの基礎と応用』, 培風館(2006), p2-8,32

6. 謝辞

本研究は N.プロジェクト研究 (ナノ物質を基盤とする光・量子技術の極限追求) の助成を受けて行われた。研究を行うに際し実施の機会を与えていただき、ご指導いただいた山本寛先生、岩田展幸先生、矢島博文先生に深謝の意を表すると共に、日頃お世話になった山本岩田研究室及び矢島研究室の方々に感謝いたします。