

SiC 表面分解法により形成したカーボンナノチューブの構造評価： NEXAFS による配向パラメータの決定

Structural evaluation of carbon nanotube films formed by surface decomposition of SiC: Determination of order parameter by NEXAFS

丸山 隆浩^a, 石黒 祐樹^a, 石井 秀司^b, 太田 俊明^b
Takahiro Maruyama^a, Yuki Ishiguro^a, Hideshi Ishii^b, Toshiaki Ohta^b

^a名城大学理工学研究科, ^b立命館大学 SR センター

^aDepartment of Materials Science and Engineering, Meijo University,

^bThe SR Center, Ritsumeikan University

SiC 表面分解法により作製した高密度垂直配向の多層カーボンナノチューブ (MWCNT) 膜に対し、C の K 吸収端 NEXAFS 測定を行い、垂直配向性の評価を試みた。全電子収量 (TEY) 法による NEXAFS スペクトル中の π^* 共鳴ピーク強度の入射光角度依存性から見積もった配向パラメータ (orientation parameter: OP) の値は 0.38 となり、化学気相成長 (CVD) 法により成長した垂直配向 CNT 膜に比べ、高い配向性を有することが示された。

Vertically aligned carbon nanotubes (CNTs) grown by the surface decomposition of SiC were studied by C K edge NEXAFS measurements. The NEXAFS spectra measured in total electron yield (TEY) mode showed a distinct angular dependence on π^* resonance and the orientation parameter was estimated to be 0.38, which was fairly larger than those reported for vertically aligned CNTs grown by chemical vapor deposition (CVD) method.

Keywords: carbon nanotube, C K-NEXAFS, orientation parameter

背景と研究目的： SiC単結晶を真空中で高温に加熱することにより、高密度の多層カーボンナノチューブ (MWCNT) が基板表面に垂直配向して生成することが知られている [1]。この“SiC表面分解法”により生成した MWCNT は、化学気相成長 (CVD) 法を用いて成長した CNT に比べ、高い配向性を有するとされているが、垂直配向性を定量的に評価した報告はない。今回、分子の配向性評価のための強力なツールである X線吸収微細構造 (NEXAFS) 測定を用いて表面分解法により作製した CNT 膜の配向性評価を試みた。

実験： SiC 表面分解法を用いて、6H-SiC(000-1) 基板に直径 3-6 nm、層数 2-5 層、厚さ約 400 nm の MWCNT 膜を作製し、C K 吸収端の NEXAFS 測定を行った。測定は立命館大学 SR センターのビームライン BL2 にて実施し、全電子収量法 (TEY)、および部分電子収量法 (PEY) の両手法を用いて同時測定を行った。

結果、および、考察： Fig. 1 に TEY 法および PEY 法により測定した C K 吸収端の NEXAFS スペクトルの入射光角度依存性を示す (入射光の角度は挿入図の θ)。PEY スペクトルの場合、285.5 eV 付近の C-C 結合の π^* 共鳴ピークと 292.3 eV 付近の σ^* 共鳴ピーク強度に、入射光角度依存性がほとんどみられないのに対し、TEY スペクトルでは、入射光角度が増加するにつれ π^* 共鳴ピークの相対強度が強くなっていることがわかる。この TEY スペクトルの角度依存性は CNT が垂直配向していることから説明される。一方、PEY 測定の場合、電子の平均自由行程を考慮すると、検出にかかる光電子のほとんどが CNT 先端のカーボンナノキャップからのものと考えられる。このカーボンナノキャップは、グラフェンシートが直径 3~6 nm 程度の半球状に丸まった構造をとっており、そのため、PEY スペクトルの入射光角度依存性がほとんどみられなかったものと考えられる。

垂直配向 CNT の場合、 π 軌道が表面平行方向を向いているため、 π^* 共鳴ピーク強度は

$\sin^2\theta$ (θ は入射光角度) に比例して増加することが知られている [2]。TEY スペクトルの π^* ピーク強度を $\sin^2\theta$ に対してプロットしたものを Fig. 2 に示す。垂直入射($\theta=90^\circ$)、および外挿により求めた平行入射($\theta=0^\circ$) ときの π^* 共鳴ピーク強度 (それぞれ I_\perp 、 I_\parallel とする) から配向パラメータ (orientation parameter (OP): $(I_\perp - I_\parallel)/(I_\perp + I_\parallel)$) を算出したところ、0.38 という値が得られた。CVD 法で成長した垂直配向 CNT の場合、OP は 0.08-0.145 の値が報告されており [2, 3]、SiC 表面分解法により生成した MWCNT の垂直配向性が優れていることが示された。

本研究で用いた試料は名古屋大学エコトピア科学研究所の楠美智子教授、乗松航助教より提供を受けました。立命館大学 SR センターでの NEXAFS 測定実験の実施において、文部科学省ナノテクノロジーネットワーク・プロジェクトの研究支援を受けました。ここに記して感謝の意を表します。

文 献

- [1] M. Kusunoki, T. Suzuki, T. Hirayama, N. Shibata and K. Kaneko, Appl. Phys. Lett. 77 (2000) 531.
 [2] Z. Li, L. Zhang, D. E. Resasco, B. S. Mun and F. G. Requejo, Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 103115.
 [3] T. Hemrj-Benny, S. Banerjee, S. Sambasivan, D. A. Fisher, G. Eres, A. A. Puretzky, D. B. Geohegan, D. H. Londres, J. A. Misewich and S. S. Wong, Phys. Chem. Chem. Phys. 8 (2006) 5038.

論文・学会等発表 (予定)

- [1] T. Maruyama, Y. Ishiguro, S. Naritsuka, W. Norimatsu, M. Kusunoki, K. Amemiya, H. Ishii, and T. Ohta, Jpn. J. Appl. Phys. in press.
 [2] Y. Ishiguro, T. Maruyama, S. Naritsuka, W. Norimatsu, M. Kusunoki, K. Amemiya, H. Ishii, and T. Ohta, International Union of Materials Research Societies – International Conference on Electronic Materials (IUMRS-ICEM) 2012, Yokohama (ポスター発表).

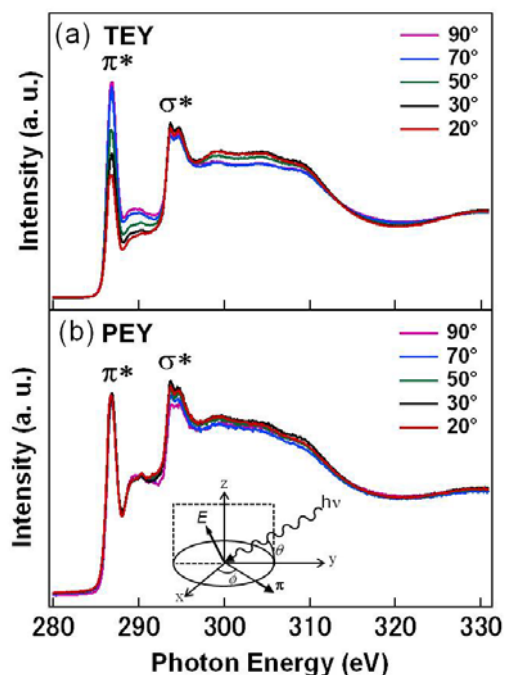


Fig. 1. (a) TEY and (b) PEY C K edge NEXAFS spectra of the CNTs grown by the surface decomposition of SiC obtained at different incidence angles.

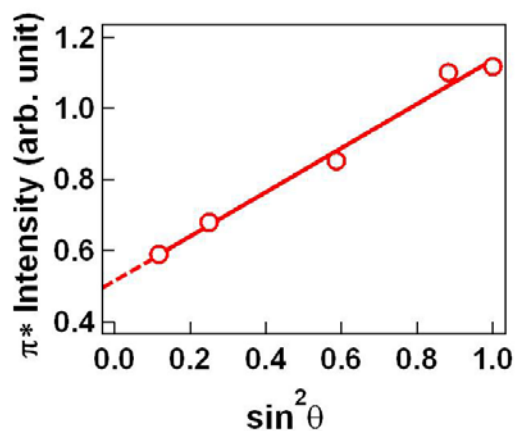


Fig. 2. Intensities of the π^* resonances fitted to $\sin^2\theta$. The solid line represents a fit to the sine squared θ , which was used to determine the order parameter (OP).