



AichiSR

単層カーボンナノチューブ生成過程の XAFS その場測定

熊倉 誠 (指導教員: 丸山 隆浩)
名城大学大学院 理工学研究科

1. 測定実施日

2016年11月2日 10時 - 18時30分 (2シフト)、BL5S1
2016年11月24日 10時 - 18時30分 (2シフト)、BL5S1
2016年12月20日 10時 - 18時30分 (2シフト)、BL5S1

2. 概要

本研究では単層カーボンナノチューブ生成時の XAFS その場測定を行うことで、Co および Ni 触媒粒子の化学結合状態を評価し、単層カーボンナノチューブの生成モデルの検討を行った。

3. 背景と研究目的

単層カーボンナノチューブ(SWCNT)は優れた電気的特性を有することから、次世代の集積回路(LSI)といったエレクトロニクス材料への応用が期待されている。SWCNT の作製は化学気相成長(CVD)法が主流であり、触媒には一般的に Fe、Co、Ni といった遷移金属触媒が用いられるが、触媒からの SWCNT 生成メカニズムは未だ完全に理解されておらず、不明な部分が多いのが現状である。SWCNT の構造制御には生成メカニズムの理解が必要であり、構造の制御によって所望の SWCNT を均一に成長させることができるようになり、Si に代わる半導体材料への実用化が可能となる。これまでに環境 TEM や in situ XPS といったその場観察による SWCNT や MWCNT 成長時の触媒の挙動の観測は行われてきているが、高真空での測定が必要であったり試料全体の観察が困難であるといった課題[1] [2]があった。そこで我々の研究グループでは、これまで Pt 触媒からの SWCNT の成長メカニズムを明らかにするため、あいちシンクロトロン光センターにおいて in situ XAFS 測定を行い、SWCNT 成長時、炭素原子は Pt 粒子内部に溶解することなく触媒粒子の表面反応によって六員環を形成し、成長が進行していることを明らかにしてきた[3]。本研究では低真空下でのその場観察が可能、かつ触媒粒子全体

からの情報を得られる XAFS その場測定を行うことで、成長時の Co および Ni 触媒の化学結合状態を決定し、触媒からの SWCNT 生成モデルの検討を行った。

4. 実験内容

SiO₂/Si 基板の上に、Al をスパッタリング蒸着した後に自然酸化させて Al₂O₃ 層を形成し、その上に電子ビーム蒸着によって Co または Ni 触媒粒子を堆積させた。本基板を in situ XAFS 用セル内に設置し、セル内部を真空排気した後、650°Cまで加熱しエタノールガスを 50 Pa 導入し、Co K 端と Ni K 端の in situ XAFS 測定を行った。測定は BL5S1 において行い、蛍光 X 線の検出には、Co 触媒には 7ch SDD を、Ni 触媒には 19ch SSD をそれぞれ用いた。in situ XAFS 測定は、昇温前、昇温中、エタノール導入中の全過程において行い、エタノールガス導入中は 5 min/spectrum の間隔で測定を行った。

5. 結果および考察

Fig.1 は、SWCNT 成長中の各過程において Co 触媒粒子に対して測定を行った Co K 端の XANES スペクトルである。スペクトルは全てスムージング処理を行っている。また、比較のため、Co 薄膜と CoO のスペクトルも示す。スペクトルの形状から昇温前には Co 触媒粒子は酸化されており、昇温後にホワイトライン強度が弱いことから、Co 触媒粒子がある程度還元されていることが分かる。また、エタノール導入時にはスペクトルは Co₃C に近い形状を示していることが分かる。これらの結果から Co 触媒からの SWCNT の生成は、酸化された Co 触媒が昇温中に還元された後、エタノールの分解により生じた炭素が触媒内部へ固溶・析出することで SWCNT が成長していると考えられる。本結果は、生成過程が Vapor-Liquid-Solid(VLS)モデルに類似していることを示唆し、また、過去の Co 触媒を用いた SWCNT 生成に関する報告[4]に一致する。

Ni 触媒に対しても同様に、SWCNT 成長中に Ni K 端の XANES スペクトル測定を行った。なお、Ni 触媒に対しては、測定を 2 回行った。Fig.2 は 1 回目に測定した各過程における Ni K 端の XANES スペクトルである。比較のため Ni 薄膜と NiO のスペクトルも示す。スペクトルの形状から昇温前には Ni 触媒粒子は酸化されており、昇温後にホワイトライン強度が減少していることから、Ni 触媒粒子は還元され金属的な状態になっていることが分かる。

また、エタノール照射時にはスペクトル形状に大きな変化が見られないことが分かる。これらの結果から Ni 触媒からの SWCNT は、酸化した Ni 触媒が昇温中に還元された後、エタノールの分解により生じた炭素が触媒粒子の表面付近のみに固溶・析出することで SWCNT が成長していると考えられ、過去に Ni 触媒について報告された生成モデル[5]と一致する。

Fig.3 は 2 回目に測定した各過程における Ni K 端の XANES スペクトルである。昇温前の時点で既に Ni 触媒が金属状態に近かったこと以外は Fig.2 と同様の結果となった。

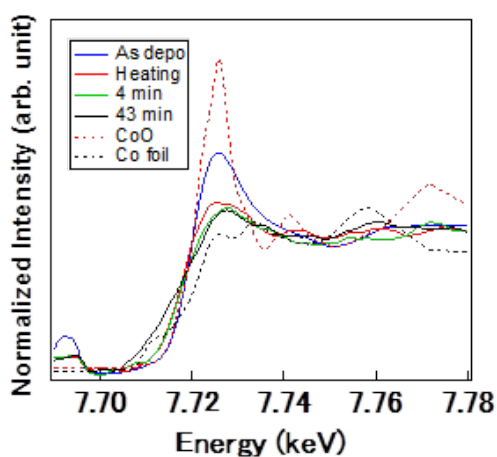


Fig. 2 Co 触媒粒子の K 端の in situ XANES スペクトル。蒸着のみ、昇温中、エタノール導入時(4 min と 43 min)の各スペクトルを示す。

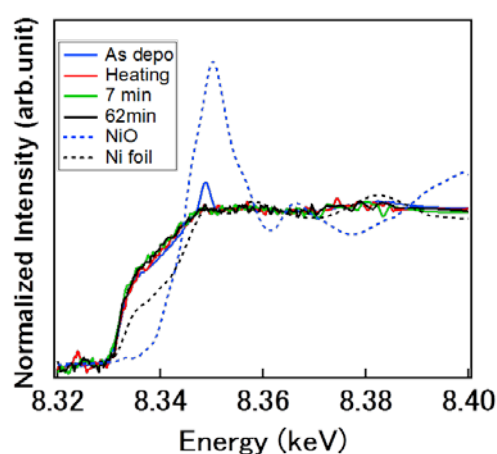


Fig. 1 Ni 触媒粒子の K 端の in situ XANES スペクトル(1回目)。蒸着のみ、昇温中、エタノール導入時(7 min と 62 min)の各スペクトルを示す。

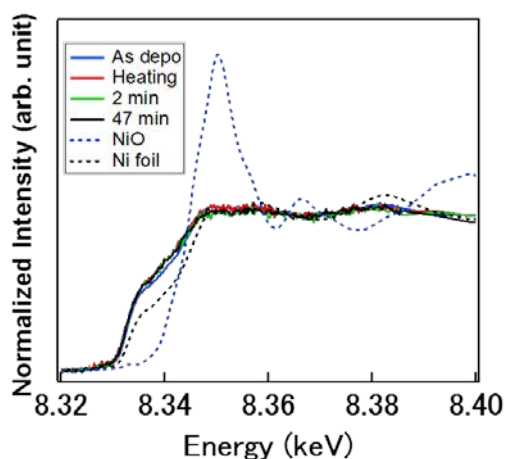


Fig. 3 Ni 触媒粒子の K 端の in situ XANES スペクトル(2回目)。蒸着のみ、昇温中、エタノール導入時(2 min と 47 min)の各スペクトルを示す。

6. 今後の課題

今後は Pt、Co、Ni 以外の触媒金属粒子、特に Pt 以外の白金族元素の触媒粒子についても、SWCNT 生成時の XAFS その場測定を行う予定である。また、本研究は XAFS その場測定の結果のみで考察を行ったが、TEM や XPS といったその他の測定法も行った上で、生成モデルの検討を行うことを予定している。

7. 参考文献

- [1] H. Yoshida et al. Nano Lett. 8 (2008) 2082.
- [2] S. Hoffmann et al. Nano Lett. 7 (2007) 602.
- [3] 丸山隆浩, あいち SR 成果報告書 201602003 (2016).
- [4] Y. Homma et al. J. Phys. Chem. B 107 (2003) 12161.
- [5] M. Lin et al. Nano Lett. 6 (2006) 449.