

## 新規カーボンナノ構造体カーボンナノウォールの 電子物性に関する研究

### Investigations of electrical characteristics of noble carbon nano-structure carbon nanowalls

堀 勝<sup>a</sup>, 竹内和歌奈<sup>a</sup>, 木下豊彦<sup>b</sup>, 室隆桂之<sup>b</sup>, 加藤有香子<sup>b</sup>, 木村滋<sup>b</sup>, 池本 夕佳<sup>b</sup>, 森脇 太郎<sup>b</sup>  
Masaru Hori<sup>a</sup>, Wakana Takeuchi<sup>a</sup>, Toyohiko Kinoshita<sup>b</sup>, KatoYukako<sup>b</sup>, Muro Takayuki<sup>b</sup>,  
Shigeru Kimura<sup>b</sup>, Ikemoto Yuka<sup>b</sup>, Moriwaki Taro<sup>b</sup>

<sup>a</sup>名古屋大学大学院工学研究科, <sup>b</sup>高輝度光科学研究センター  
<sup>a</sup>Nagoya University, <sup>b</sup>JASRI

グラフェンシートによって構成された二次元カーボンナノ構造体であるカーボンナノウォール(CNWs)の電子状態を調べるために、SPring-8のビームラインBL27SUにおいて、CのK吸収端のX線吸収スペクトル及び光電子分光スペクトルを測定した。カーボンナノウォールは全てSi基板上に作製した。X線吸収スペクトルには反結合 $\pi$ 軌道、反結合 $\sigma$ 軌道に由来するピーク構造が観測された。また、結晶性の低い試料では295eV以上に見られる振動が弱く、高い試料ほど顕著である事が分かった。即ち、結晶性の高いCNWsは原子配列の構造周期性が非常に高く、グラファイトと良く似ていることが分かった。p型CNWsのC1s内殻光電子ピーク位置はグラファイトのそれと殆ど同じである。一方、n型CNWのC1sピークは窒素ドーパ量が増えるに従って、高結合エネルギー側へとシフトした。

Carbon nanowalls (CNWs) consist of graphene sheets are two-dimensional carbon nanostructures. The electronic state of CNWs was investigated using X-ray absorption fine structure (XAFS) and X-ray photoelectron spectroscopy. These techniques were performed under ultrahigh vacuum at the undulator beamline BL27SU in SPring-8. CNWs were fabricated on the Si substrates. The  $\pi^*$  antibonding state and  $\sigma^*$  antibonding state were examined in the XAFS spectra of C K edge of the all CNWs samples. In the case of the low quality CNWs, the oscillation of XAFS spectrum was low at more than 295 eV. On the other hand, the XAFS spectrum of the high quality CNWs was clearly showed the oscillation. The oscillation indicated the structure periodicity of atomic arrangement. Thus, the high quality CNWs was similar to graphite. In the p-type CNWs, the position of C1s peak was the same. At the same time, these positions of n-type CNWs were shifted toward the high binding energy with increased nitrogen gas flow rate.

キーワード：カーボンナノウォール、グラフェンシート、光電子分光

**背景と研究目的：** Si-CMOSのスケールング則の破綻が予期される中、次世代デバイスに向けて新材料の置換が必要とされており、高移動度などの優れた特性を有するグラフェンシートが注目を集めている。近年発見されたカーボンナノウォール(CNWs)は積層グラフェンシートによって構成され、基板上に垂直方向に成長する二次元カーボンナノ構造体である。これまで我々はラジカル注入型プラズマCVD法によりCNWsを金属触媒なしで任意の基板に成長させることに成功してきた[1]。従って、カーボンナノウォールはグラフェンシートの作製方法として注目を集めている。さらに、我々は成長中に窒素添加を行ないp型からn型の伝導制御[2]、及び酸素添加を行い構造制御に成功してきた。しかしながら、CNWsの電子状態、窒素添加による電子状態変化については知られていない。そこで、今回、酸素及び窒素を成長中に添加する

ことで構造・電気伝導特性を変えたCNWsに対して電子状態を調べることを目的とし、SPring-8の高輝度放射光を利用したCのK吸収端のX線吸収スペクトル及び光電子分光法を行った。

**実験：** CNWsはラジカル注入型プラズマCVD装置を用いて圧力(1.2 torr, 0.6 torr)の下、Si板上に成長ガス $C_2F_6$ と $H_2$ ガスを用いて作製した。さらに、CNWsの電気伝導制御及び構造制御のために圧力1.2 torrで成長中に窒素(1~15 sccm)、酸素(5 sccm)及び窒素・酸素ガスを添加した。

光電子分光およびCのK吸収端の吸収スペクトルの実験はBL27SUを用いて縦横、直線偏光の利用し、200-1000eVの励起光を使用した。固体分光装置には光電子分光用のPHOIBOSの半球型アナライザーを用いて $10^{-8}$  Paの超高真空下で実験を行った。測定前

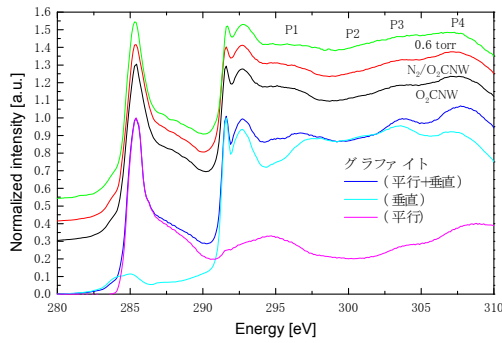


Fig.1. XAFS spectra of C K edge of the CNWs and graphite.

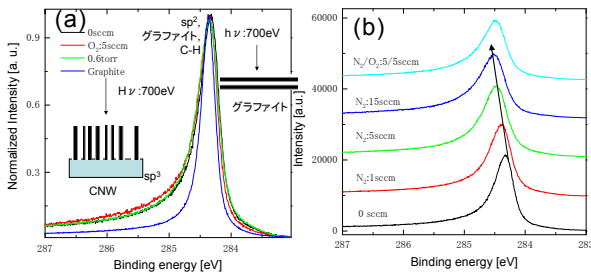


Fig.2. XPS spectra of (a) p-type CNWs and graphite, (b) n-type CNWs grown with different nitrogen flow rate and mixture of oxygen.

に、CNWs表面に吸着したガス等を取り除くため超高真空内で過熱処理した。光電子分光では角度積分を用いてC1s内殻ピークについて測定し、試料ホルダーと同電位にある金のフェルミレベルを測定しピーク位置補正した。さらにピークシフトを厳密に評価するために光電子分光中に別のチャンバーで同時にNeガスを測定し、ピーク位置の補正を行なった。

**結果、および、考察：** 図1に0.6 torrで成長させたカーボンナノウォール及び結晶性の良い酸素添加、窒素酸素添加試料のCのK吸収端の吸収スペクトルを示す。285eVに現れる反結合 $\pi$ 軌道のピーク値で信号を規格化した。グラファイトは偏光依存性を持つため、15度で垂直及び平行に光を入射した。そして、CNWsをグラファイトと比較するため、平行及び垂直入射のCのK吸収端の吸収スペクトルを合成した。全てのCNWsサンプルでグラファイトとよく似た反結合 $\pi$ 軌道と反結合 $\sigma$

軌道を観測した。この結果から、グラファイトとよく似た伝導帯の電子状態を示すことがわかった。一方、295eV以上の高エネルギー側ではP1~P4のようなピークが観測された。結晶性の悪い0.6torr試料ではp1~p4の振動が弱い。一方、酸素添加を行なった試料において、p1~p4が明確に観測できた。この高エネルギー側の波形は構造周期性を表しており、波形振動が明確であるほど構造周期性が良いことを示している。即ち、結晶性の高いCNWsはグラファイトとほとんど同じ原子配列の周期性を持つことがわかった。

図2(a)は構造を変化させたCNWs及びグラファイトのC1sピークを示す。グラファイトに比べ全てのCNWsで285eV付近の強度が相対的に高くなっていることが分かる。これは $sp^3$ 結合に関するピークである。この結果から、CNWsは基板に対して垂直方向にグラフェンシートが成長している構造であるため、末端の化学結合状態を反映していると考えられる。図2(b)は成長中に窒素添加流量を変化させて作製したCNWsのC1sピークである。窒素流量の増加と共にピーク位置が高結合エネルギー側へシフトした。一方、 $N_2:5sccm$ 及び $N_2/O_2:5/5sccm$ は同じピーク位置であった。これらの結果から、窒素が電子状態を変えていると考えられる。

CNWsの電子状態が極めてグラファイトに近いことが明らかとなった。従って、ラジカル注入型プラズマCVD法を用いたCNWsの作製は次世代デバイスの新展開を切り開くことができる。

**今後の課題：** 今後の課題としては窒素添加による電子状態の変化及び、CNWsシート面内の電子状態の解明である。

#### 参考文献

- [1] M. Hiramatsu, M Hori, Jpn. J. Appl. Phys., **45** (2006) 5522.
- [2] W. Takeuchi, M. Ura, M. Hiramatsu, Y. Tokuda, H. Kano, Masaru Hori, Appl. Phys. Lett., **92**, (2008) 213103.