

新規カーボンナノ構造体カーボンナノウォールのバンド構造と電子物性 に関する研究 II

Investigations of band structure and electrical characteristics of noble carbon nano-structure carbon nanowalls II.

堀 勝^a, 竹内和歌奈^a, 木下豊彦^b, 室隆桂之^b,
加藤有香子^b, 木村滋^b, 池本 夕佳^b, 森脇 太郎^b,

^aMasaru Hori. ^aWakana Takeuchi. ^bToyohiko Kinoshita.
^bYukako Kato. ^bTakayuki Muro. ^bShigeru Kimura. ^bYuka Ikemoto. ^bTaro Moriwaki.

名古屋大学大学院工学研究科^a, 高輝度光科学研究センター^b
^aNagoya University, ^bJASRI

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)のバンド構造を調べるために、SPring-8 のビームライン BL27SU において、CK吸収端の X 線吸収及び軟 X 線発光測定を行なった。X 線吸収スペクトルには反結合 π 軌道、反結合 σ 軌道に由来するピーク構造が観測された。また、295eV 以上で顕著に EXAFS 振動が確認された。従って、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。軟 X 線発光スペクトルからは σ -バンドはグラファイトのそれと似ており π -バンドは異なっている事が示唆される。

Carbon nanowalls (CNWs) consist of graphene sheets are two-dimensional carbon nanostructures. The band structure of CNWs was investigated using X-ray absorption fine structure (XAFS) and soft X-ray emission spectroscopy (SXES). These techniques were performed under ultrahigh vacuum at the undulator beamline BL27SU in SPring-8. The π^* antibonding state and σ^* antibonding state were examined in the XAFS spectra of C K edge of the CNWs sample. The oscillation of XAFS spectrum was clearly observed at the higher energy than 295 eV. The oscillation indicated the structure periodicity of atomic arrangement. Thus, the high quality CNWs was similar to graphite. From the SXES spectra, it is concluded that the σ -bands of CNWs are similar to that of graphite whereas the π -bands differ.

キーワード:カーボンナノウォール、グラフェンシート、軟 X 線発光分光

背景と研究目的

近年、グラフェンシートが高移動度、耐大電流密度を持つといった優れた特性を持つことが報告されてきた[1]。さらにナノメートルサイズのグラフェンシートはエッジの効果により特異な電子状態を示し、バンドギャップを有することが報告され[2]、電子デバイス応用に期待を集めている。カーボンナノウォール(CNWs)はナノメートルサイズの積層グラフェンシートによって構成され、シートが基板に対して垂直方向に立ち並ぶ構造を持つ[3]。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。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[3]。さらに我々は成長中

に窒素添加を行なうことで p 型から n 型の伝導制御に成功し[4]、酸素を添加することで結晶性の劇的な向上に成功した。そして、CNWs の抵抗率の温度依存性から、CNWs が半導体的な性質を持つことを報告してきた。しかしながら、CNWs のバンド構造は知られておらず、電子デバイス応用のために知見を得ることが必要である。そこで、CNWs のバンド構造の知見を得ることを目的とし、SPring-8 の高輝度放射光を利用して、BL27SU において軟 X 線を用いて CNWs の軟 X 線発光分光測定を行った。

実験

ラジカル注入型プラズマ CVD 装置を用いて圧力(1.2 torr)の下、Si 基板上に成長ガス(C_2F_6 と H_2)を用いて CNWs を作製した。さらに、CNWs

の結晶性向上のために成長中に、微量酸素ガスを添加した。

分光測定は SPring-8 の BL27SU において、200-1000 eV の励起光を使用した。 10^{-8} Pa 台の超高真空下で吸収、発光、光電子分光測定を行った。測定前に、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。

結果及び考察

図1に CNWs の CK 吸収端の吸収スペクトルを示す。285 eV と 293 eV においてピークを観測した。これらのピークは反結合 π 軌道と反結合 σ 軌道を示しており、グラファイトによく似ている。一方、295 eV 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。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 (EXAFS 振動) が良い。即ち、CNWs の原子配列の周期性は高いことを示している。

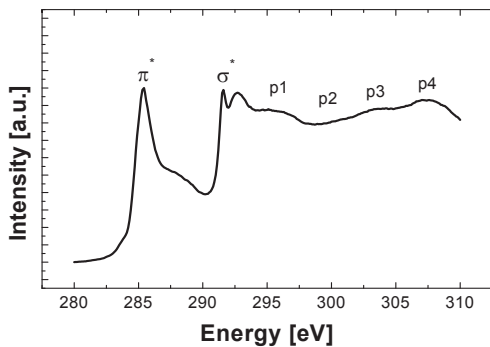


Fig.1. X-ray absorption fine structure (XAFS) spectrum of C K edge of the CNWs.

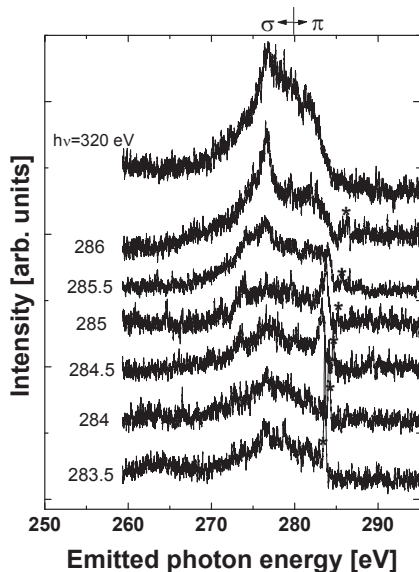


Fig.2. Soft X-ray emission spectroscopy (SXES) of CNWs.

図2に励起エネルギー283.5 から 320 eV まで変化させて測定した CNWs の軟 X 線発光分光スペクトルを示す。X 線の励起エネルギーを変化させることによって内殻電子が選択的励起され、バンドの電子が decay することで X 線を放出する。従って、発光スペクトルは部分電子状態密度を示す。CK 端から離れた励起エネルギー: $h\nu=320$ eV ではグラファイトとよく似たスペクトルを示す[5]。一方、CK 端付近では励起エネルギーを変化させても 277 eV 付近のピークシフトは見られない。また、284 eV 付近のピークは励起エネルギーと共に高エネルギー側にシフトし、その挙動はグラファイトと異なる。これらの挙動は共鳴ラマン散乱過程を示しており、バンド構造を反映している。280 eV 以下は σ -バンドを示し、280 eV 以上は π -バンドを示している。スペクトルから、CNWs の σ -バンドはグラファイトとよく似ており、一方、 π -バンドはグラファイトと異なることがわかる。従って、CNWs はグラファイトと異なるバンド構造を持つことが明らかとなった。CNWs がグラファイトと違い半導体的な振る舞いを示しているため、CK 端付近の挙動の違いが電気特性に影響を与えていると考えられる。この知見は CNWs をデバイスに応用する上で非常に有用である。

今後の課題

今後、結晶性や組成を変えた CNWs に対して CK 端吸収測定及び軟 X 線発光分光を行い、組成と結晶サイズのどちらが半導体的な特性に起因しているのか調べる予定である。

参考文献

- [1] K. S. Novoselov et al., Science, **306**, 666 (2004).
- [2] K. Nakada et al., Phys. Rev. B **54**, 17954 (1996).
- [3] M. Hiramatsu et al., Jpn. J. Appl. Phys., **45** (2006) 5522.
- [4] W. Takeuchi, et al., Appl. Phys. Lett., **92**, (2008) 213103-1.
- [5] J.A. Carlisle et al. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **110-111**, 323-334(2000).