

実施課題番号：2007B1865

実施課題名：微小角入射 X 線回折法を用いたカーボンナノウォールの成長メカニズムの研究

実験責任者所属機関及び氏名：公立大学法人横浜市立大学 国際総合科学研究科 橋 勝

使用ビームライン：BL46XU

## はじめに

2002年に小さなグラファイトの結晶子からなるカーボンナノウォール(CNW)と呼ばれる構造がプラズマ CVD 法で生成できることが明らかになった[1]。基板に垂直配向して成長した CNW の形状・構造の詳細については Kurita et al.が Raman 散乱分光法によって[2]、Kobayashi et al. が TEM 観察によって[3]、Kinoshita et al. が光電子分光によって[4]明らかにした。その結果、CNW は厚さ、大きさがそれぞれ数 nm、数十 nm ほどの結晶子で構成されていること、結晶子一つ一つが少しずつずれている事がわかった。その CNW の電子状態はマルチウォールナノチューブに似ている。成長した CNW の大きさと Raman スペクトルの  $I_D/I_G$  比との関係を Yoshimura et al. が明らかにした[5]。CNW は、このような特異な構造・形状から産業にブレークスルーを期待されているナノ構造カーボン材料の一つである。本研究では CNW の構造的特徴、特に成長過程を明らかにすることを目指すものである。CNW は基板上に軽元素の炭素の層が数 nm 程度の薄膜として生成する。そのため通常の X 線では有効な測定が出来ず、高輝度の放射光施設 SPring-8 での測定が必要である。その構造評価は薄膜測定に有効な微小角入射 X 線回折で行なわれた。

結果として、CNW の成長時間変化に伴う XRD パターンの変化を見ることに成功した。成長時間が長くなると CNW が基板に対して水平方向から垂直方向へと成長方向の変化をしていることが分かった。CNW の成長が基板に対して水平方向から垂直方向へと変化する途中段階(今回の実験では 3min のサンプル)の XRD パターンに新たなピークが観察できた、このことは成長時に構造の変化があったことを示している。

## 実験

使用した CNW は成長時間を 1 ~ 15min まで変化させて作製した、その膜厚は数 nm ~ 数  $\mu$ m 程度である。Si 基板(25mm  $\times$  25mm)上に成長した CNW を薄膜構造評価に有効な微小角入射 X 線回折法を用いて構造評価を行なった。SPring-8、BL46XU で X 線波長(  $\lambda$  =1.033  $\text{\AA}$ 、エネルギー = 12keV)、視射角  $2\theta$  =0.13deg で実験を行った。In-plane 測定により走査範囲  $2\theta$  =10 ~ 90deg で実験を行なった。この測定により基板に対して垂直な回折面からの XRD が得られる。

## 結果と考察

図 1 より、成長時間の最も長い 15min のサンプルの XRD パターンは  $2\theta$  角が 17.6deg、28.4deg、36.4deg、49.8deg、53.2deg、55.0deg、58.4deg、80.8deg 付近にピークが見られる。これはそれぞれ、グラファイトの(002)、(10)+(100)+(101)、(004)、(110)、(112)、(006)、(201)、(222)面に一致する。また 28.4deg のピークは高角度側に尾を引く形状をしている。これはグラファイト積層が並進や回転移動によってグラファイト内の 2 次元的な周期構造は保ったまま、3 次元の周期性を失った乱層構造を持つときに特異的に現れる形状である。通常、乱層構造のみの XRD は(hkl)に指数付けされるピークが見られず、(00l)と高角度側に尾を引く 2 次元の(hk)のブロードなピークのみが現れる。しかし、CNW の XRD パターンでは(hkl)に指数付けが可能なシャープなピークが観察された。このことは CNW の構造が基本的には 3 次元的に整ったグラファイト構造であり、その部分的に乱層構造も含まれているということを示している。

CNW 成長時間の変化に伴いピークの変化が見られた(図 2)。成長時間 1、2min の CNW ではグラファイト(002)面と一致するピークが現れなかった。一方 3min 以降の CNW では  $2\theta = 17.6\text{deg}$  のグラファイト(002)面に一致するピークが現れた。CNW の広い面とグラファイトの(002)面が平行であることが既に知られている[4]。このことから CNW は成長時間とともにその広い面が基板に対して水平から垂直方向に変化していったことが分かった。

成長時間が 3min から 15min の試料で(002)面ピークは  $2\theta = 17.6\text{deg}$  の位置に見られ、Bragg 方程式から見積もられる面間隔は 3.376 であり理想的なグラファイトの(002)面間隔 3.354 よりも大きい。(002)面ピークの成長時間が長くなるにつれて半値幅は 0.92deg から 0.67deg へと減っている。これは成長時間が長くなるにつれて CNW を構成するグラファイト結晶子の構造が整っていくことを示している。

CNW の成長方向が変化する 3min の試料からの XRD パターンは他の試料からのそれと異なった。図 2 より、CNW にメインで現れているグラファイト構造のピークのほかに  $2\theta = 18.8\text{deg}$ 、 $25.2\text{deg}$ 、 $26.2\text{deg}$ 、 $31.2\text{deg}$ 、 $32.2\text{deg}$  にシャープなピークが現れた。このことから CNW はその成長方向が変化する過程で構造の変化が起こっていると考えられる。これらのピークを指数付けした結果、 $18.8\text{deg}$  は Si(111)からの回折であり、基板からの回折であった。 $31.2\text{deg}$  と  $32.2\text{deg}$  は菱面晶系グラファイト( $a=3.635$ 、 $c=36.82^\circ$ )の(010)、 $2\theta = 30.7\text{deg}$  と (110)、 $2\theta = 32.4\text{deg}$  であると考えられる。 $25.2\text{deg}$  と  $26.2\text{deg}$  のピークに関しては現在まだ解析の途中であるが、同じような菱面晶系グラファイトの構造となっているだろう。以上の結果から CNW がその成長方向を垂直方向に変えるとき、通常のグラファイト構造ではなく菱面晶系グラファイトの構造をしていることがその原因となっている可能性がある。

#### まとめ

本実験により成長初期 CNW の成長方向は時間経過によって水平方向から垂直方向へと変化している。3min の試料はグラファイト構造以外に菱面晶系グラファイトが存在していることが分かった。今回の結果から、CNW は成長時間とともにその構成する結晶子のグラファイト構造は整っていくこと。また今まで明らかにされていなかった CNW の成長時間による成長方向の変化は、菱面晶系グラファイト構造が原因で起こっている可能性があることが分かった。

今回の実験により、成長方向の変化に表面の構造が関係していることが分かった。このことは最表面構造の制御をすることで CNW の成長を制御することが出来る可能性を示している。今後、制御された CNW の作製により、リチウムイオン二次電池や燃料電池などの産業利用に新たなブレイクスルーを起こすことを期待する。

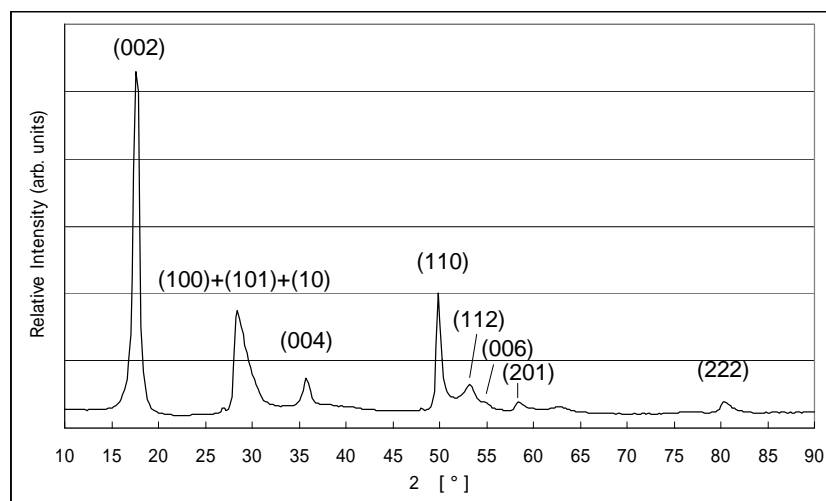


図 1. 成長時間 15min の CNW の GIXD パターン

現れるピークはそれぞれグラファイト構造の面指数と一致する。28.4deg のピークは高角度側に尾を引く形状をしている。これはグラファイト積層が並進や回転移動によってグラファイト内の 2 次元的な周期構造は保ったまま、3 次元の周期性を失った乱層構造を持つときに現れる。

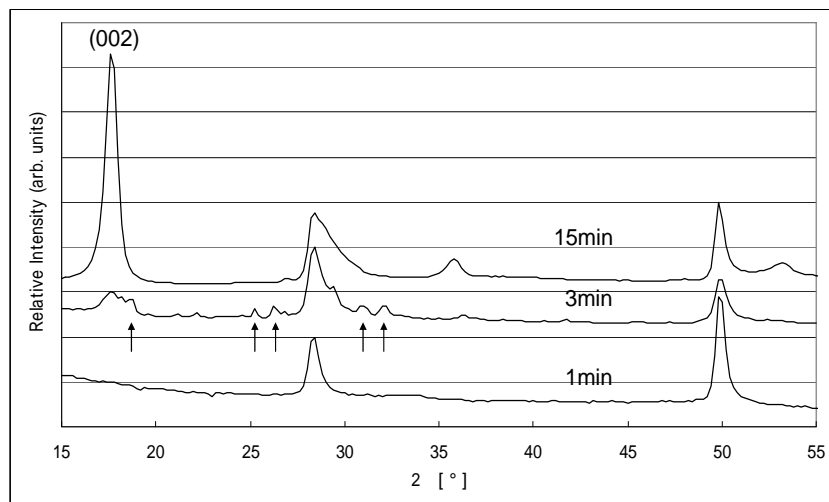


図 2. 成長時間に伴う XRD パターンの変化

下から、成長時間が 1min、3min、15min 試料からの XRD パターン。グラファイトの(002)ピークが成長時間が長くなるのに伴い現れる。このことから、CNW の向きが基板に対して水平から垂直方向に変化していったことが示される。

成長時間 3min の XRD パターンからは、CNW にメインで現れるピークのほかに  $2\theta = 18.8\text{deg}$ 、 $25.2\text{deg}$ 、 $26.2\text{deg}$ 、 $31.2\text{deg}$ 、 $32.2\text{deg}$  にシャープなピークが現れた。このことから CNW はその成長方向が変化する過程で構造の変化が起こっていると考えられる。

#### 参考

- [1] Y. Wu, P. Qiao, T. Chong, and Z. Shen, *Adv. Mater.* **14**, 64 (2002)
- [2] S. Kurita, A. Yoshimura, H. Kawamoto, T. Uchida, K. Kojima, M. Tachibana, P. Molina-Morales, and H. Nakai, *J. Appl. Phys.* **97**,104320 (2005)
- [3] K. Kobayashi, M. Tanimura, H. Nakai, A. Yoshimura, H. Yoshimura, K. Kojima, and M. Tachibana, *J. Appl. Phys.* **101**, 094306 (2007)
- [4] I. Kinoshita, S. Hayashi, H. Yoshimura, H. Nakai, M. Tachibana, *Chem. Phys. Lett.* **450**, 360 (2008)
- [5] A. Yoshimura, S. Kurita, K. Kojima, M. Tachibana, P. Molina-Morales, and H. Nakai, 5<sup>th</sup> IEEE Conference on Nanotechnology (2005), Vol. 2, p.482