

走査型アトムプローブによる 炭素材料の分析：水素濃度

(金沢工大・工・材料系，東大院工・マテリアル工学*)

○谷口 昌宏，村上 智，渡邊 将史，西川 治，葛巻 徹*

序

カーボンナノチューブ (CNT) は水素吸蔵材あるいは電界電子放射源として優れた特性を持つと期待されている。しかし、それら特性を大きく左右する、試料のごく表面の元素組成や構造の情報はまだ不足している。我々は走査型アトムプローブ (SAP) を用いて、CNT を始めとする炭素材料を分析した。試料から検出されたクラスターイオンを同定すると共に、各イオンに含まれる水素と炭素原子数とをカウントして、水素濃度を直接的に求めた結果を報告する。

SAP とは、アトムプローブ (AP) を発展させた装置・手法である。いずれの方法も高電界によって電子のトンネル現象を試料表面で起こさせ、イオン化して脱離した原子を一つ一つ質量分析する手法である。両者の違いは高電界を発生させる仕組にある。AP ではそれを全面的に試料形状に負っているため、試料は極めて鋭い針状でなくてはならないのに対し、SAP では微小な引出電極を試料と別個に設けて接近させることによって電界を試料の突起に集中させる。これによって SAP では試料の形状に対する要請を大幅に緩和することに成功した。今回は炭素材料の分析結果と併せて SAP の機構特徴についても報告したい。

方法

試料はフラーレンとカーボンナノチューブ (CNT) を銀の細管に充填し、それを延伸加熱により細くして銀とフラーレンを蒸発させたものである。この操作によって CNT はロッドの軸向に配向している (CNT Rod)。CNT としてはもう一種類、多層の CNT を用いたが、こちらは企業より提供されたものである (Multiwall Carbon Nanotube, MWCNT)。さらに炭素の同素体である、グラファイト、人工ダイヤモンド薄膜を測定して比較した。これら試料は銀ペーストを用いてニクロムシートに固定し、SAP 装置にマウントした。

SAP では高電圧を試料に印加して飛び出す電子、イオンの平均自由行程が十分に必要であること、および、分析対象が試料最外表面に限定されることなどから SAP による測定は超高真空条件下で行なわれる。試料と対面するような位置に引出電極が設けられており、走査型プローブ顕微鏡と同様なピエゾアクチュエータによって、引出電極と試料の相対位置が調節される。引出電極の中央には直径 $20 \mu\text{m}$ の開口があり、試料の突起が開口の正面にくるように相対位置を調節する。この操作は試料に負の電圧を印加し、試料からの電界電子放射を蛍光スクリーンで観察しながら行なう。この位置合わせが完了すると、電界電子放射電流のバイアス電圧依存性を測定することで、試料の仕事関数が評価できる。

位置合わせの次に試料からの電界蒸発による質量分析を行なう。上記の状態ですべての電圧を印加すると、試料から突出した部位の原子、原子団が電子をトンネル現象で失ってイオン化し、電界に沿って脱離する。この脱離イオンを質量分析することで、元素分析ができる。脱離イオンが得る並進エネルギーは試料に印加する電圧によって決まるので、飛行時間の計測により質量分析ができる。今回はリフレクトロン型質量分析計を用いた。また、金属等の電導性が十分ある試料では、直流のバイアス電圧に電圧パルスを重ねて測定を行う。しかし、半導体などの電導性が不十分な試料の場合は直流のバイアス電圧とパルスレーザーの組合せで電界イオン化を行なう。今回、すべての炭素試料の測定で、Nd-YAG レーザーの2倍波を用いて価電子帯の電子を光励起して電界イオン化させた。

結果

電界放射の測定から、CNTの仕事関数が他の炭素材料のそれより小さいことが認められた。CNTに関してはその特徴的な構造から、グラファイトやダイヤモンドにくらべて電界放射に寄与する領域の広さが小さいことも期待されるが、これについてはまだ検討中である。

SAPによって炭素材料の表面から検出・同定されたイオンの多くはクラスターであった。その質量スペクトルから、クラスターが炭素原子だけ構成されておらず、水素原子が結合していることが明らかである。SAPによって検出されたクラスターから水素・炭素の原子数を直に計数し、結果を下表にまとめた。水素が含まれている量を比較すると、気相成長させたダイヤモンドから検出された水素が最も多量であり、ガラス状炭素から検出された水素が最も少量であった。CNT Rodからも水素が検出されたが、真空中に保持するだけで、かなりの減少を示した。一方、MWCNTに見出される水素は熱処理によっても減少しなかった。

試料	H/C 原子数比	水素の重量比 (%)
CNT Rod ()Fresh)	0.622	5.18
CNT Rod (40Hrs. UHV)	0.340	2.84
MWNCT (untreated)	0.714	5.95
MWCNT (heated)	0.714	5.95
MWCNT (100K)	0.956	7.97
Graphite (99.99% purity)	0.442	3.67
Vitreous Carbon	0.249	2.08
CVD Diamond	1.28	10.6
HPHT Diamond	0.86	7.14

発表では、今回の分析によって得られた各試料の仕事関数の評価や個々の質量スペクトルの結果についても報告する。