

平成 22 年 5 月 6 日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2007 年度～2010 年度

課題番号：19760139

研究課題名 (和文) 単層カーボンナノチューブ生成のその場蛍光分析

研究課題名 (英文) In-situ Observation of Photoluminescence from Single-walled Carbon Nanotubes during Growth Stage

研究代表者 千足 昇平

(東京大学・大学院工学系研究科・助教)

研究者番号：50434022

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・熱工学

キーワード：単層カーボンナノチューブ, CVD 合成, 光励起発光, その場測定

1. 研究計画の概要

単層カーボンナノチューブ (single-walled carbon nanotube, SWNT) とは 1 枚のグラファイトのシートを筒状に丸めた構造をし、直径 1~2 nm、長さ数 m という非常に高いアスペクト比を持つ炭素原子のみから構成される物質である。現在 SWNT の構造 (直径、長さ、カイラリティ、位置、方向など) の高度な制御が必要となるものが多いが、現在の生成技術では様々な構造や形態の SWNT が生成されてしまい、また生成後にそれらを分離・精製することも現時点では非常に難しい。その為、未だ明らかになっていない SWNT の生成メカニズムを理解し、高度な構造制御を伴う生成方法を確立することが非常に重要である。

これまで SWNT の直径や長さ、成長方向などはその生成条件によってある程度制御可能になってきているが、現在カイラリティの制御法は全く見出されていない。カイラリティは SWNT の光学物性や電気伝導特性と言った特に応用に期待される物性を決定する非常に重要なパラメーターであり、そのカイラリティを測定する方法が近赤外蛍光分光法である。近赤外蛍光発光は SWNT の電子構造に起因し、現在最も注目を集めている SWNT 分析手法の 1 つであるが、未だ SWNT の近赤外蛍光スペクトルの解釈には議論の余地が多く、また蛍光測定によるその場成長観察は行われていない。成長中における SWNT のその場近赤外蛍光測定を行えば、そのカイラリティ形成過程や新たな SWNT 生成メカニズムに関する知見を得ることができると考えられる。

以上を踏まえ、本研究では近赤外蛍光分光

法を用いた SWNT 成長メカニズムの解明を目的として研究を行う。近赤外蛍光分光測定装置内において CVD 法による SWNT 合成及びその場蛍光測定を行い、その成長の様子を分析し成長メカニズムを解明していく。また同時に、SWNT 成長のその場蛍光分光スペクトルの分析に必要な、SWNT 蛍光スペクトルの環境依存性を明らかにする。

2. 研究の進捗状況

始めに SWNT を蛍光発光 (PL) 測定装置内で合成することを目指し、サンプルの温度や雰囲気ガスを制御できる環境制御型真空チャンバーを作製した。サンプルとしてシリコン基板を用い、通電加熱によって温度を制御することが可能である。このチャンバー内で SWNT を合成すると同時に PL スペクトルを測定することで、合成時における SWNT 物性の分析を行い、SWNT の構造 (カイラリティ) 決定機構の解明を進める。

SWNT の電子構造は温度、圧力や周辺環境によって変化し、それに伴い SWNT の光物性も周辺環境に影響を受ける。そこで、まず SWNT の周りのガス雰囲気による物性変化を PL スペクトル測定により行った。エタノールを環境ガスとして使用したところ、エタノールガス分子が SWNT 表面に吸着脱離することにより急激に PL スペクトルが変化することが分かった。この PL スペクトルの変化は、SWNT 表面の吸着分子の持つ誘電率によって SWNT の電子構造が強く影響を受けていることが原因と考えられる。これらの結果から、これまで大気中にて測定されてきた SWNT の電子構造は既に吸着による影響を受けており、SWNT を用いて作製したデバイ

スの分析などにおいて、その影響を考慮することが非常に重要であることが分かった。また、ガス雰囲気における環境効果についての測定・分析を行うと同時に予備実験して PL 測定用チャンバー内における SWNT の CVD 合成実験を行った。CVD はエタノールガス中で金属触媒を加熱 (850 °C) し行うことで、PL 測定可能な品質の高い SWNT が得られることを、走査型電子顕微鏡観察 (SEM) によって確認している。

3. 現在までの達成度

区分：

既に、SWNT 合成用の装置および PL 測定システムの構築を終えている。また、予備実験として多くの SWNT 合成実験を繰り返し行っており、合成技術の改良も行ってきた。さらに PL スペクトルに与える環境効果について非常に多くの知見を得ており、SWNT 成長時の PL スペクトル分析が十分可能な状況である。

4. 今後の研究の推進方策

今後は、これまでに作製した SWNT 合成装置内での合成実験を進めていく。SWNT の合成は非常に僅かな条件変化で大きく影響を受けてしまう。その為、その場 PL 測定による分析の際に、今後 SWNT 合成条件の吟味が重要な課題である。これを踏まえ、その場 PL スペクトル測定による分析を進め、カイリティ決定メカニズム解明を目指していく。

5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 16 件)

- (1) K. Yamada, S. Chiashi, T. Takahashi, Y. Homma, "Effects of atomic-scale surface morphology on carbon nanotube alignment on thermally oxidized silicon surface," *Applied Physics Letters*, 査読有, 96, (2010), 103102-1-3.
- (2) R. Xiang, E. Einarsson, H. Okabe, S. Chiashi, J. Shiomi, S. Maruyama, "Patterned Growth of High-Quality Single-Walled Carbon Nanotubes from Dip-Coated Catalyst," *JJAP*, 査読有 49 (2010), 02BA03-1-02BA03-3.
- (3) Y. Homma, S. Chiashi, Y. Kobayashi, "Suspended single-wall carbon nanotubes: synthesis and optical properties," *Rep. Prog. Phys.*, 査読有, 72 (6), (2009), 066502 (22 pp).
- (4) S. Chiashi, S. Watanabe, T. Hanashima and Y. Homma, "Influence of

Gas Adsorption on Optical Transition Energies of Single-Walled Carbon Nanotubes," *Nano Letters*, 査読有, 8(10), (2008), 3097-3101.

(5) S. Chiashi, Y. Murakami, Y. Miyauchi and S. Maruyama, "Temperature Dependence of Raman Scattering from Single-walled Carbon Nanotubes -Undefined Radial Breathing Mode Peaks at High Temperatures-," *Jpn. J. Appl. Phys.*, 査読有, 47-4, (2008), 2010-2015.

(6) Chiashi, Y. Homma, "Effect of ambient gas on the catalytic properties of Au in single-walled carbon nanotube growth," *Jpn. J. Appl. Phys.*, 査読有, 47-4, (2008), 1966-1970.

[学会発表](計 22 件)

(1) *Shohei Chiashi, "Encapsulation of Water Molecules in Single-Walled Carbon Nanotubes Observed by Photoluminescence Measurement", 10th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces, and Nanostructures (ACSIN 10), 2009 年 10 月 24 日, Granada, Spain.

(2) Shohei Chiashi, "Photoluminescence Observation of Water Encapsulation in an individual Single-walled Carbon Nanotube," 3rd Workshop on Nanotube Optics & Nanospectroscopy (WONTON '09), 2009 年 6 月 7 日, Matsushima, Miyagi.

(3) *S. Chiashi, "Ethanol Gas Adsorption Effect on Photoluminescence Spectra from Single-Walled Carbon Nanotubes," 2008 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2008), 2008 年 9 月 26 日, Tsukuba, Japan.

(4) *S. Chiashi, "Environmental Effects of the PL spectra from the suspended SWNTs," International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials (IWEPNM2008), 2008 年 3 月 4 日, Kirchberg in Tirol, Austria.

(5) *S. Chiashi, "Adsorption and desorption of ethanol molecules on SWNT surfaces," 9th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ASCIN-9), 2007 年 11 月 12 日, Tokyo, Japan.

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

出願状況 (計 0 件), 取得状況 (計 0 件)

[その他]

特になし。