

機関番号：12601

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2007～2010

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 (CHIASHI Shohei)

東京大学・大学院工学系研究科・助教

研究者番号：50434022

研究成果の概要 (和文)：単層カーボンナノチューブ (SWNT) の高度な構造制御合成技術の確立を目指し、近赤外蛍光分光法による SWNT の成長観察を行った。近赤外蛍光分光計測および温度 (最高温度 900 °C 前後) や雰囲気ガスが制御可能な環境制御チャンバーを設計、構築した。成長中において SWNT がお互い絡み合うことで発光が失われていく様子や、特殊条件 (温度や雰囲気ガス) が SWNT からの近赤外発光スペクトルに与える影響について明らかにすることに成功した。

研究成果の概要 (英文)：In order to control the detailed structure of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) during the growth process, in-situ observation of SWNTs in their growth stage by near-infrared photoluminescence spectroscopy was performed. I designed an environmental chamber, in which the sample temperature and ambient gas condition were controlled. I succeeded in the observation of the changes of photoluminescence spectra owing to the interaction among SWNTs and the elucidation of the temperature and ambient dependence of the photoluminescence spectra.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	900,000	0	900,000
2008 年度	800,000	240,000	1,040,000
2009 年度	800,000	240,000	1,040,000
2010 年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
総計	3,300,000	720,000	4,020,000

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. 研究開始当初の背景

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 μm 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。高い機械的強度、軸方向の高い熱伝導率、グラファイトシートの巻き方 (カイラリティ) によって変化する電気伝導性や光学特性など興味深い機械的、物理的

性を示すことが知られており、更にこれらの物性やその生成方法だけでなく SWNT のナノデバイス応用に向けた研究も盛んに行われている。これらの応用実現には、SWNT の構造 (直径, 長さ, カイラリティ, 位置, 方向など) の高度な制御が求められるものが多いが、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。

SWNT は、直径数 nm の触媒金属微粒子から成長し、成長開始時にはその構造が既に決定していると考えられる。その為、SWNT の生成メカニズム解明には合成中におけるサンプルの観察・分析（その場観察）が非常に有効である。カイラリティは SWNT の光学物性や電気伝導特性など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期待される。

2. 研究の目的

本研究では近赤外蛍光分光（photoluminescence, PL）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。PL 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 PL 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。

3. 研究の方法

SWNT は他の物質（基板や他の SWNT）と接触することで PL 発光しなくなる。そこ

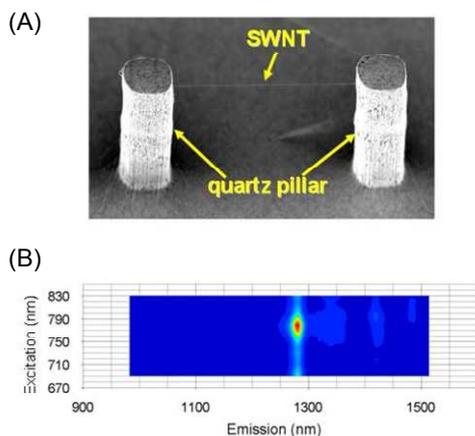


図 1 (A) ガラス微細柱に架橋成長させた SWNT の SEM 像. (B) 架橋 SWNT から計測した PL マップ.

で効率よく SWNT の PL 発光に関する研究を進めていく為、図 1(A) の電子顕微鏡 (SEM) 像にあるような 2 本の石英製の柱に架橋する SWNT をサンプルとして用いていく。この SWNT サンプルは、フォトリソグラフィにより形成した石英柱表面に触媒金属微粒子（コバルト、鉄など）を金属真空蒸着法によって作製し、化学気相堆積（chemical vapor deposition, CVD）法を用いて合成する。

波長可変レーザー（チタン・サファイアレーザー、波長 690–830 nm）を PL 発光の励起光として使用した。顕微鏡の対物レンズでレーザー光を絞り（レーザースポットサイズ 2 μm ）、生じた近赤外蛍光発光を同一の対物レンズで集光し分光した。励起波長を変えて得られる発光スペクトルを 1 つにまとめたものが、図 1(B) に示した PL マップである。この PL マップから SWNT の吸収波長と発光波長を求められ、この SWNT のカイラリティを同定することができる。

成長中の SWNT からの PL 発光を計測するために、小型の環境制御チャンバーを作製した。このチャンバー内での SWNT 合成を可能にするため、温度制御（低温（ $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）から高温（ $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ））、さらに雰囲気ガスの圧力や流速の制御もできる。この環境制御チャンバーを用いて、SWNT 合成技術開発を進め SWNT の成長その場 PL 発光計測を目指すと同時に、特殊環境下での SWNT からの PL 発光スペクトルの理解を進めた。

4. 研究成果

SWNT 合成時にはその炭素源ガスとして、エタノールを用いる。まず、エタノールガス雰囲気中での SWNT からの PL スペクトルについての検証を行った。図 2(A) に、異なる蒸気圧力のエタノールガス中で計測した PL スペクトルを示す。エタノールガス中では、PL スペクトルのピーク波長が 1380 nm であるのに対し、低圧（真空中）では 1350 nm とブルーシフトしている。また、このシフトはエタノール圧力が約 0.7 Torr の時に、急激に起きている。このシフトの起きた圧力を遷移圧力と呼ぶ。この遷移圧力以上または以下では PL スペクトルは殆どエタノール圧力に依存していない。このことから、SWNT 表面でのエタノール分子の吸着脱離（図 2(B)）は、エタノール分子同士の水素結合が重要な役割を担い、エタノールが膜構造を形成することで吸着状態をとることを示している。エタノール分子と SWNT 表面との関係は、エタノール分子とグラフェンとして理解できる。エタノールとグラフェン間の相互作用は余り大きくないため、単独のエタノール分子が SWNT 表面に吸着することは室温付近では難しい。しかし、エタノール分子同士が水素結合で相互作用することにより、見かけの吸着エネルギー

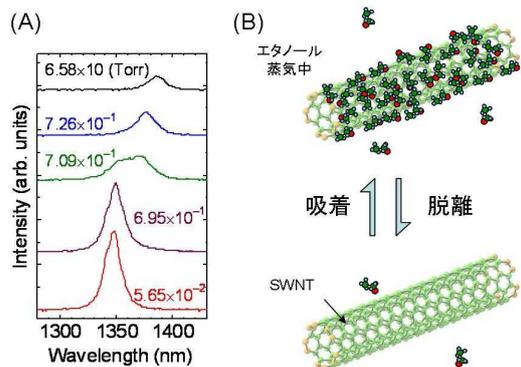


図2 (A) 異なるエタノール蒸気圧で測定した PL スペクトルと(B) SWNT 表面でのエタノール分子の吸着脱離の模式図。

ギーが増加するため、図2で見られたような急激な吸着脱離現象が現れたと考えられる〔発表雑誌論文(6)〕。

次に、SWNT 表面への分子による化学修飾の効果を検討した。CVD 合成中の環境ではエタノール分子が熱分解することで、様々な活性な分子が生成する。SWNT は化学的には安定な構造であるが、これらの活性分子と相互作用することは十分考えられ、成長への影響も重要である。活性な分子として、ここでは原子状水素 (H) を採用した。通電加熱によりタングステンフィラメントを高温にし、そこに水素分子ガス (H₂) を流し込むと、タングステン表面で水素分子の分解が発生し、原子状水素を得る。

図3に PL マップにおける原子状水素吸着効果を示す。原子状水素吸着前(A)では、非常に鋭いピークが1つあることが分かるが、吸着後(B)では、さらにサテライトピーク(矢印)が出現したことが見て取れる。このサテライトピークは、通常の SWNT からの PL 発光では光学禁制遷移であるエネルギー準位が、水素原子が表面に化学吸着したことえ、光学許容となり PL 発光として観測できるようになったと考えられる。水素原子と SWNT の sp² 結合であった炭素原子が結合すると、炭素原子の電子波動関数が sp³ 結合的に変化し、そのことにより電子スピン反転が起きやすくなることに起因する〔発表雑誌論文(2)〕。

これらの PL 分光法による SWNT の分析結果を元にして、SWNT 成長のその場 PL 観測を行い、その分析を進めた。触媒微粒子として真空蒸着法によって作製したコバルト微粒子を、CVD 炭素源としてエタノールガスを用いた。環境制御チャンバー内にて、CVD 合成温度を約 900 °C とし、エタノール圧力は 1 Torr とした。サンプル基板温度は放射温度計を用いて計測した。環境制御チャンバーの構造を図4に示す。また、CVD での最高温度時 (900 °C) では基板からの熱輻射が強く PL

スペクトルを得ることは難しい。そこで、CVD 合成と PL 測定を繰り返し行い、PL スペクトルは 500 °C 程度まで温度を下げた計測した。

図5にその場 PL 計測で測定した PL マップを示す。この PL マップは合成直後に真空中で計測したものである。その為、大気など他のガスに一度も暴露されていない。PL マップで得られたピークの波長を分析することで、この SWNT のカイラリティは(9,7)であり、さらにその表面には何も吸着物質がないことが分かった。さらに、他のサテライトピークも計測されず、非常にシャープなピークが得られていることから、この SWNT の結晶構造は非常に良いものであると理解できる。このようにこの環境制御チャンバー内での SWNT 合成、さらに PL 発光スペクトルのその場計測に成功することができた。

さらに、CVD 合成を繰り返しながら PL 計測を行った。CVD をしていくにつれ、PL 発光が得られる部分が増加する一方、PL スペクトルが消失してしまうことや、PL スペクトルの僅かなピークシフトが観測された。この PL 発光の消失およびピークシフトは後から成長した SWNT と接触し、その SWNT へ励起状態が緩和または相互作用によるエネルギー準位の変調が原因と考えられる。

5. 主な発表論文等

(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**件)

- (1) H. Liu, H. D. Takagi, S. Chiashi, T. Chokan, Y. Homma, "Investigation of Catalytic Properties of Al₂O₃ Particles

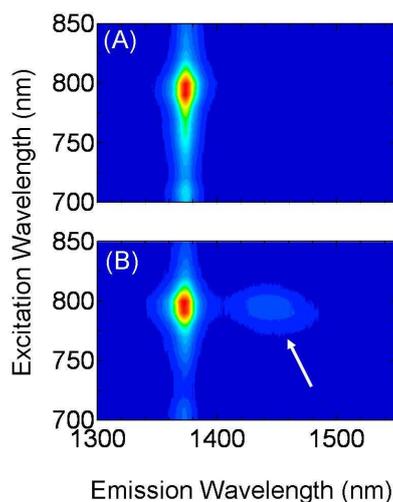


図3 SWNT に対する原子状水素吸着効果。(A) 原子状水素吸着前、(B) 吸着後の PL マップ。白矢印で示したピークが、原子状水素吸着後に現れたサテライトピーク。



図4 製作した環境制御チャンバーの構造写真.

in the Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 査読有, **10** (2010) 4068-4073.

- (2) K. Nagatsu, S. Chiashi, S. Konabe, Y. Homma, "Brightening of Triplet Dark Excitons by Atomic Hydrogen Adsorption in Single-Walled Carbon Nanotubes Observed by Photoluminescence Spectroscopy," *Physical Review Letters* 査読有, **105** (2010) 157403-1-157403-4.
- (3) 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.
- (4) 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," *Japanese Journal of Applied Physics*, 査読有 **49** (2010), 02BA03-1-02BA03-3.
- (5) Y. Homma, S. Chiashi, Y. Kobayashi, "Suspended single-wall carbon nanotubes: synthesis and optical properties," *Reports on Progress Physics*, 査読有, **72** (6), (2009), 066502 (22 pp).
- (6) 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**, (2008), 3097-3101.

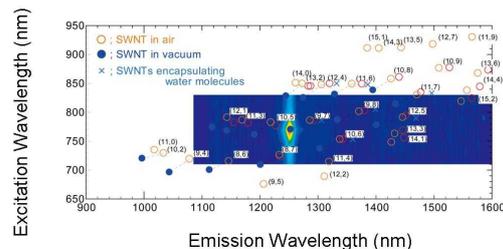


図5 SWNT合成におけるその場PL計測で得られたPLマップ.

- (7) 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-," *Japanese Journal of Applied Physics*, 査読有, **47-4**, (2008), 2010-2015.
 - (7) S. Chiashi, Y. Homma, "Effect of ambient gas on the catalytic properties of Au in single-walled carbon nanotube growth," *Japanese Journal of Applied Physics*, 査読有, **47-4**, (2008), 1966-1970.
- [学会発表] (計**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.

[その他]

ホームページ等

[http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~chia
shi/index.html](http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~chia
shi/index.html)