

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 31 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420135

研究課題名(和文) レイリー散乱分光分析による単層カーボンナノチューブ応用の高効率化

研究課題名(英文) Evaluation of Single-walled Carbon Nanotubes by Rayleigh Scattering Spectroscopy
Toward the Efficiency Improvement of Nanotube Applications

研究代表者

千足 昇平 (Chiashi, Shohei)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・准教授

研究者番号：50434022

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：単層カーボンナノチューブ(SWNT)のデバイス応用に向けた、光学物性の解明を目的とし、レイリー散乱分光計測システムを設計し構築を行った。液中に分散したSWNT、スリット構造に架橋したSWNTなど様々な形態のSWNTサンプルに対し、レイリー散乱スペクトルの取得やレイリー散乱イメージング計測に成功した。SWNTはその直径が1nm程度しかないが、十分強いレイリー散乱光強度を得ることができ、今後のSWNTデバイスの評価・分析にレイリー分光計測が有効であることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：We established an optical system for measurement of Rayleigh scattering spectra from single-walled carbon nanotubes (SWNTs) and investigated the optical properties of SWNTs. Dispersed SWNTs in water solutions, suspended SWNTs between slits and so on were measured and we obtained their Rayleigh scattering spectra and Rayleigh scattering images. Although the diameter of SWNTs is approximately 1 nm, the intensity of Rayleigh scattering is strong enough. It is elucidated that Rayleigh scattering spectroscopy is powerful tool for evaluation of SWNT samples.

研究分野：熱分子工学

キーワード：カーボンナノチューブ レイリー散乱 分光計測 イメージング

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) は、1枚のグラフェンを円筒状に丸めた構造であり、その直径は数 nm、長さは数 μm から数 mm という高いアスペクト比を有する物質である。SWNT は炭素原子の sp^2 結合のみから構成され、化学的に非常に安定で機械的強度・軸方向の熱伝導率が高いことや、電気伝導性とその構造 (巻き方, chirality) によって金属や半導体と異なること、更にはその 1 次元的構造に由来する特異な光学応答など多くの興味深い特性を示す。これまでの研究による SWNT 合成方法、特に化学気相堆積法 (chemical vapor deposition, CVD 法) の発展により、SWNT の構造 (長さ、直径、巻き方) の制御や様々な形態の SWNT サンプルを合成することができるようになってきた。これと同時に、電子デバイスやセンサー、生体応用や光学素子、複合材料化などの SWNT 応用研究が国内外問わず一層盛んになってきている。

研究代表者はこれまでの SWNT に関する研究において、SWNT の成長メカニズムの解明を目指すと同時に、SWNT の合成技術・光学分光法による SWNT 分析法の研究を行ってきた。現在、SWNT の長さ・直径の制御だけでなく、方向制御や様々な形態の SWNT の合成が可能である。これら基礎的な研究だけでなく、SWNT をチャネルとして用いた電界効果型トランジスタ (field effect transistor, FET) の作製やヘテロ接合型太陽電池への応用、また SWNT だけでなく、SWNT とポリマーとを複合化し電子デバイスを作製することで、透明で柔軟なトランジスタの作製にも成功してきた。このような SWNT 応用の研究において、SWNT と他の物質との界面構造や、その界面での電子などの輸送現象が、そのデバイス性能に強く影響し、問題となることが多かった。そのような SWNT 応用における界面の重要性に対し、SWNT の表面状態を直接実験的に観測することを目的として、SWNT とガス分子の相互作用の分析も行った。SWNT 表面では従来のマクロレベルの知見からは予想ができないような現象が起き、SWNT 自身の物性に大きく影響を与えている可能性が示唆されている。

2. 研究の目的

直径数 nm の円筒状のナノ材料である単層カーボンナノチューブ (SWNT) の応用には、SWNT と他の物質との界面構造や相互作用の理解が必要不可欠である。本研究課題では、レイリー散乱分光法測定装置を構築し、これを用いて SWNT と原子・分子のナノスケールでの界面構造を明らかにすると同時に、SWNT 応用デバイスの性能向上・高機能化を行うことを目的とする。まずは他の物質との相互作用がない理想的な架橋 SWNT に対する測定・分析から始め、SWNT 同士・

基板・金属電極・溶液中でのイオン等との相互作用といったより複雑で応用時に近い条件における SWNT 物性の理解を目指す。さらには、応用デバイスに組み込まれた SWNT に対して測定を行い、より詳細な分析によって SWNT デバイス性能向上を目指していく。

3. 研究の方法

本研究課題において中心的な役割を担うレイリー散乱分光システムの構築を行った。連続波長レーザー (400 ~ 2400 nm) を励起光源として用い、検出には可視光領域 (400 ~ 900 nm) および近赤外光領域 (900 ~ 1800 nm) 用の 2 組の分光器および検出器を使用した。SWNT サンプルの形状や形態に応じて、多様な計測が出来るような光学系を倒立型顕微鏡上に設計した。サンプルとしては、水溶液中分散 SWNT (金属性および半導体性)、スリット架橋 SWNT、基板上配向 SWNT、電極付 SWNT トランジスタ等を用い測定を行った。

4. 研究成果

SWNT からのレイリー散乱スペクトル測定を目指し、光学系の設計、構築を行った。レイリー散乱は励起光と同じ波長であるため、その散乱光がどこから生じたかの判断が難しい。一方、光励起蛍光発光は励起光より長波長であるため、励起光との区別が容易である。そのため、光を照射するとレイリー散乱光の他に光励起蛍光発光も測定することができる液中分散 SWNT をサンプルとして

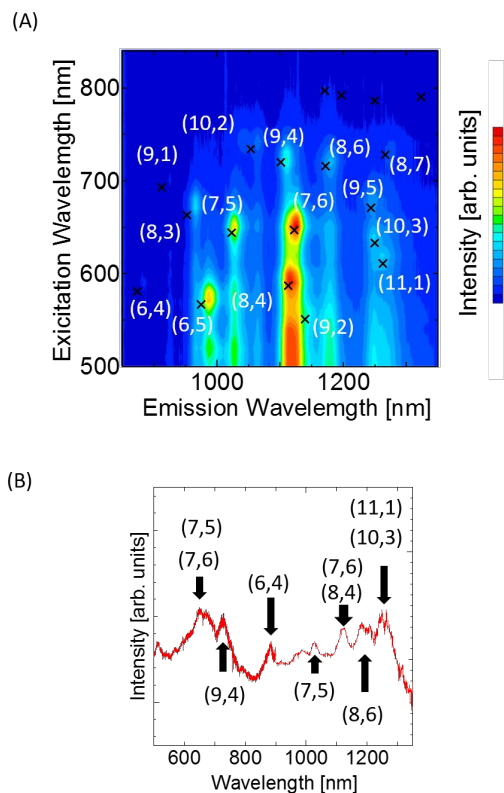


図1 (A)液中分散半導体SWNTからの(A)PL発光マップおよび(B)レイリー散乱スペクトル。

用いた。結果，SWNT 特有の光励起蛍光発光スペクトルを得ることができ，このことから構築した光学系において，レーザー光のサンプルへの照射，サンプルから生じた散乱光の集光および分光器での検出ができていたことが確認した（図1）。次に，同じサンプルからのレイリー散乱スペクトルの検出を試みた。レイリー散乱スペクトル計測においては，各波長における入射光強度とレイリー散乱光強度の比が重要になる。そのため，予め連続波長レーザーのスペクトルを測定し，その後サンプルからの散乱光を得て強度比を分析した。連続波長レーザーは非常に広い波長領域であるため，測定系に用いた光学素子の波長依存性が顕著に現れることから，それらの補正を慎重に行った。その結果，液中分散 SWNT から，離散的な光学遷移エネルギーに対応するピークをレイリー散乱スペクトルに得ることに成功した。（図2）

次に，空中に架橋した1本のSWNTからのスペクトル計測を試みた。予めシリコン基板上にスリット構造を作製し，そこに化学気相堆積法（CVD法）によりSWNTを直接合成することで高品質でかつ測定空間内に単独で存在する理想的なSWNT試料を得ることができた。これに対し，レイリー散乱計測を行った。SWNTが本来のもつ特徴的な電子構造に由来する光学遷移エネルギーを観測することに成功した。異なる構造のSWNTから計測・比較することで，その光学遷移エネルギーが構造に依存していることが明らかとなり，SWNTの詳細な構造分析も行うことができた。

ここまでで，構築してきたレイリー散乱計測系を用いて，様々な条件・状況下におけるSWNTのレイリー散乱分光法を用いて行った。スリット内に架橋成長させた理想的な環境にあるSWNTに対し，水溶液中に界面活性剤によって分散したSWNT，基板上に横たわるSWNT，多数が網目状に絡まり合ったSWNTサンプル等と比較・検討を行った。また，可視光領域の2次元カメラを用いること

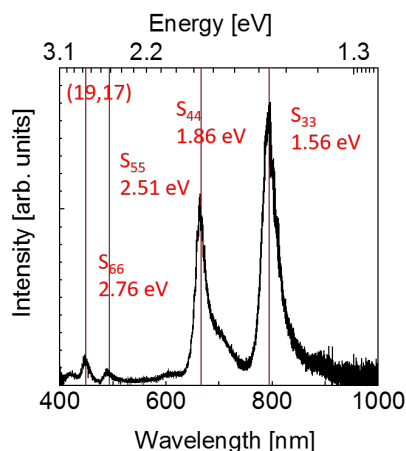


図2 架橋CNTのレイリー散乱スペクトル

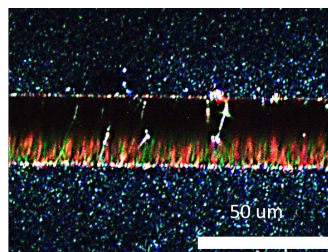


図3 架橋SWNTのレイリー散乱イメージ像。

で，SWNTのレイリー散乱イメージ像（図3）の取得にも成功した。レイリー散乱光イメージ像は，従来のSWNTイメージング手法と比較し，非常に強度が強いため，短時間での計測が可能であることが分かった。さらに，気体分子とSWNT間の相互作用の分析を可能にする環境チャンバーを作製した。ガス圧力やガス種を変えながら，レイリー散乱スペクトルだけでなく，イメージ像の取得にも成功した。さらに，本研究課題において構築したレイリー散乱計測システムはSWNTだけでなく，他のナノマテリアル材料の分析も可能であり，SWNTデバイスに対する多角的な分析を実現するものと言える。

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 11 件）

- (1) K. Otsuka, T. Inoue[†], Y. Shimomura, S. Chiashi, S. Maruyama[†], "Field emission and anode etching during formation of length-controlled nanogaps in electrical breakdown of horizontally aligned single-walled carbon nanotubes," *Nanoscale*, **8**, 16363-16370 (2016). DOI: 10.1039/C6NR05449H, 査読有。
- (2) A. S. Westover, J. Choi, K. Cui, T. Ishikawa, T. Inoue, R. Xiang, S. Chiashi, T. Kato, S. Maruyama[†], C. L. Pint[†], "Load Dependent Frictional Response of Vertically Aligned Single-Walled Carbon Nanotube Films," *Scripta Materialia*, **125**, 63-67 (2016). DOI: 10.1016/j.scriptamat.2016.07.032, 査読有。
- (3) H. An, A. Kumamoto, H. Takezaki, S. Ohyama, Y. Qian, T. Inoue, Y. Ikuhara, S. Chiashi, R. Xiang, S. Maruyama, "Chirality specific and spatially uniform synthesis of single-walled carbon nanotubes from a sputtered Co-W bimetallic catalyst," *Nanoscale*, **8**, 14523-14529 (2016). DOI: 10.1039/C6NR02749K, 査読有。
- (4) K. Cui, A. Kumamoto, R. Xiang, H. An, B. Wang, T. Inoue, S. Chiashi, Y. Ikuhara, S. Maruyama[†], "Synthesis of subnanometer-diameter vertically aligned single-walled carbon nanotubes with copper-anchored cobalt catalysts," *Nanoscale*, **8**,

- 1608-1617 (2016). DOI: 10.1039/C5NR06007A, 査読有 .
- (5) H. Koh, J. J. Cannon, T. Shiga, J. Shiomi, S. Chiashi, S. Maruyama[†], "Thermally induced non-linear vibration of single-walled carbon nanotubes," *Phys. Rev. B*, **92**, 024306-1-024306-10 (2015). DOI: 10.1103/PhysRevB.92.024306, 査読有 .
- (6) T. Inoue, D. Hasegawa, S. Chiashi, S. Maruyama[†], "Chirality Analysis of Horizontally Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes: Decoupling Populations and Lengths," *J. Mater. Chem. A*, **3**, 15119-15123 (2015). DOI: 10.1039/C5TA02679B, 査読有 .
- (7) S. Chiashi[†], K. Kono, D. Matsumoto, J. Shitaba, N. Homma, A. Beniya, T. Yamamoto[†], Y. Homma[†], "Adsorption Effects on Radial Breathing Mode of Single-walled Carbon Nanotubes," *Phys. Rev. B*, **91**, 155415-1-155415-5 (2015). DOI: 10.1103/PhysRevB.91.155415, 査読有 .
- (8) A. Ozao, S. Chiashi, S. Watanabe, G. Yamaguchi, H. Kato, Y. Homma[†], "Gold deposition effects on photoluminescence and Raman scattering spectra of suspended single-walled carbon nanotubes," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **54**, 055102-1-055102-4 (2015). DOI: 10.7567/jjap.54.055102, 査読有 .
- (9) K. Cui, T. Chiba, X. Chen, S. Chiashi, S. Maruyama[†], "Structured Single-Walled Carbon Nanotubes and Graphene for Solar Cells," *J. Nanosci. and Nanotechnol.*, **15**, 3107-3110 (2015). DOI: 10.1166/jnn.2015.9682, 査読有 .
- (10) K. Cui, A. S. Anisimov, T. Chiba, S. Fujii, H. Kataura, A. Nasibulin, S. Chiashi, E. Kauppinen, S. Maruyama[†], "Air-Stable High-Efficiency Solar Cells with Dry-Transferred Single-Walled Carbon Nanotube Films," *J. Mater. Chem. A*, **2**, 11311-11318 (2014). DOI: 10.1039/C4TA01353K, 査読有 .
- (11) K. Otsuka, T. Inoue, S. Chiashi[†], S. Maruyama[†], "Full-length selective removal of metallic single-walled carbon nanotubes by organic film-assisted electrical breakdown," *Nanoscale*, **6**, 8831-8835 (2014). DOI: 10.1039/C4NR01690D, 査読有 .

[学会発表](計 21件)

- (1) *S. Chiashi, K. Yoshino, T. Kato, Y. Homma, "Photoluminescence Imaging Spectroscopy of Water Adsorption Layer on a Suspended Single-walled Carbon Nanotube," The 13th Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN 2016) (The Istituto Nazionale di Fisica Nucleare (INFN), Rome, Italy), 2016年10月13日 .
- (2) K. Yoshino, T. Kato, J. Kuwabara, Y. Takeuchi, S. Chiashi, Y. Homma, "Water Adsorption and Desorption Process on SWCNT Surface Studied by Photoluminescence Imaging and Raman Spectroscopy," The 17th International Conference on the Science and Application of Nanotubes and Low-Dimensional Materials (NT16) (University of Vienna, Vienna, Austria) 2016年8月9日 .
- (3) S. Chiashi, T. Okochi, T. Osawa, Y. Furukawa, S. Maruyama, "Characterization of Single-walled Carbon Nanotubes by Rayleigh Scattering and Imaging Spectroscopy," The 17th International Conference on the Science and Application of Nanotubes and Low-Dimensional Materials (NT16) (University of Vienna, Vienna, Austria) 2016年8月9日 .
- (4) T. Kato, S. Chiashi, S. Konabe, K. Yoshino, Y. Saito, T. Yamamoto, Y. Homma, "Analysis of Water States in SWCNTs by Photoluminescence Spectroscopy," The 17th International Conference on the Science and Application of Nanotubes and Low-Dimensional Materials (NT16) (University of Vienna, Vienna, Austria) , 2016年8月9日 .
- (5) Y. Homma, S. Chiashi, T. Yamamoto, "Interaction of water molecules with single-walled carbon nanotubes," The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Honolulu, Hawaii, USA) 2015年12月19日 .
- (6) S. Chiashi, K. Kono, N. Homma, A. Beniya, T. Yamamoto, Y. Homma, "Adsorption Effects on the Optical Properties of Single-walled Carbon Nanotubes," 28th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2015) (Toyama International Conference Center Toyama, Toyama, Toyama, Japan) , 2015年11月11日 .
- (7) *S. Chiashi, H. Takezaki, K. Otsuka, T. Inoue, S. Maruyama, "Synthesis and characterization of SWNTs from open-end nanotube edges," The 16th International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT15) (Nagoya University, Nagoya, Aichi, Japan) , 2015年6月30日 .
- (8) *S. Chiashi, T. Hanashima, R. Mitobe, K. Nagatsu, T. Yamamoto, Y. Homma, "Water Encapsulation in a Single-Walled Carbon Nanotube," 27th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2014) (Hilton Fukuoka Sea Hawk Hotel, Fukuoka, Japan) , 2014年11月6日 .
- (9) *S. Chiashi, T. Inoue, K. Otsuka, D. Hasegawa, S. Maruyama, "Growth and Applications of Horizontally Aligned Single-walled Carbon Nanotubes," The 15th International Heat Transfer Conference (IHTC-15) (Kyoto International Conference Center, Kyoto, Japan) , 2014年8月14日 .
- (10) *S. Chiashi, T. Inoue, K. Otsuka and S. Maruyama, "Fabrication of Semi-conducting

Single-wall Carbon Nanotube Arrays," The 8th US-Japan Joint Seminar on Nanoscale Transport Phenomena (Chaminade resorts, Santa Cruz, CA, USA), 2014年7月16日.

- (11) *S. Chiashi, T. Umino, T. Inoue, S. Maruyama, "Growth of Single-walled Carbon Nanotubes from Opened Edges of Carbon Nanotubes," The 15th International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT14) (Los Angeles, California, USA), 2014年6月4日.

〔図書〕(計 1件)

丸山 茂夫他, エヌティーエス, 「カーボンナノチューブ・グラフェンの応用研究最前線」, 2016年, 総ページ数: 435ページ (137-141).

〔その他〕

ホームページ

<http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~chiashi/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

千足 昇平 (CHIASHI, Shohei)

東京大学・大学院工学系研究科・准教授

研究者番号: 50434022