

アルコールから合成した単層カーボンナノチューブの近赤外蛍光分光

NIR Fluorescence Spectroscopy of Single-Walled Carbon Nanotubes Synthesized from Alcohol

機正 *宮内 雄平 (東大院学) 小川 哲 (東大院学)
林田 恵範 (東大院学) 伝正 丸山 茂夫 (東大院)

Yuhei MIYAUCHI, Satoshi OGAWA, Yasunori HAYASHIDA, Shigeo MARUYAMA
Dept. of Mech. Eng., The Univ. of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

Near-infrared fluorescence measurements were performed on single-walled carbon nanotubes (SWNTs) synthesized by catalytic decomposition of alcohol under various CVD temperatures (alcohol catalytic CVD method, ACCVD). The chirality distribution was investigated by measuring the fluorescence emitted from suspended SWNTs as a function of excitation wavelength. In the case of SWNTs with small diameters, chiralities were distributed predominantly in the higher chiral angle region, close to the so called armchair structure. The results of fluorescence measurements were compared with the optical absorption spectra and theoretical calculations of energy gaps.

Key Words : Nanotube, Fluorescence, Alcohol, CVD, LDA

1. はじめに

単層カーボンナノチューブ (single walled carbon nanotubes, SWNTs) のバンドギャップ蛍光⁽¹⁾は, SWNTs の構造評価のための強力なプローブとして現在大きな注目を集めている. SWNTs の近赤外蛍光分光分析は, SWNTs の電子物性に関する情報のみならず従来不可能であったバルク試料中の半導体 SWNTs の幾何構造 (カイラリティ) ごとの存在比に関する情報をも得る事を可能とするものである.

カイラル指数 (n,m) で表現されるカイラリティの違いにより金属や半導体となりそのバンド構造もそれぞれ異なるという SWNTs の特異な電子物性⁽²⁾に関してはこれまでに様々な応用の可能性が示唆されているが, 現実に応用するためにはカイラリティのそろった SWNTs 試料を作成する技術が不可欠である. しかしながら, これまで SWNT のカイラリティ制御以前の問題として作成した SWNTs 中のカイラリティ分布すら不明であったことから, 未だどのような実験条件がどのようにカイラリティ分布に影響を与えるかといった基本的な知見すら得られていないのが現状である.

本研究では, アルコールを用いた単層カーボンナノチューブの高純度合成法⁽³⁾により合成した SWNTs サンプルの蛍光分光測定を行い, SWNTs のカイラリティ分布に対して生成温度が与える影響を検討した. その結果, SWNTs のカイラリティ分布は生成温度が低くなるほど狭くなり, また直径の細かい SWNTs ほど, アームチェア型に近いタイプの SWNTs が優先的に合成されることが分かった. また, 蛍光分光測定の結果を従来の一般的な SWNTs 分析法である光吸収分光の測定結果および理論計算による結果と比較し, それらと蛍光分光の結果との間の整合性について検討した.

2. 実験

2.1 試料の作成 SWNTs 試料はアルコール CCVD 法⁽³⁾によりそれぞれ 650°C, 750°C, 850°C の 3 通りの温度で合成した. 合成後の試料は, 10ml の D₂O 中で 0.5wt% の界面活性剤 (NaDDBS) とともにホ

ーン型超音波処理装置により 1 時間超音波分散したのち遠心力 180 000g にて遠心処理を行い発光しないバンドル状のナノチューブを沈め, 上澄みの部分に残った一本一本分散された SWNTs を蛍光測定に使用した⁽⁴⁾.

2.2 蛍光測定 蛍光測定は, 1つのサンプルについて 2種類の励起及び蛍光波長の範囲で行った. 蛍光については測定範囲を 810nm-1300nm 及び 1150nm-1550nm とし, それらの蛍光スペクトルを励起波長を 470nm-750nm 及び 650nm-930nm の範囲で次々と変化させてスペクトルを測定した. 測定されたそれぞれの励起波長による蛍光スペクトルについて励起光強度と検出感度の波長依存性についての校正を行い, 蛍光および励起波長の関数として蛍光強度を等高線図として表現した蛍光マップを作成した.

3. 結果と考察

3.1 合成温度のカイラリティ分布への影響 Fig.1 にアルコール CCVD 法により 650°C, 750°C, 850°C の温度で合成された SWNTs の蛍光測定結果を示す. それぞれの蛍光マップ上に存在するいくつかのピークがそれぞれのカイラリティの半導体 SWNT に対応している. 3 通りの温度で合成された SWNTs の蛍光測定結果の比較から, 合成温度が低いほど蛍光ピーク励起, 発光波長ともに小さいピークの相対蛍光強度が増加しており, バンドギャップが相対的に大きくなる直径の細かい SWNTs の存在比が増加していることが分かる. 合成温度が低くなるほど SWNTs の平均直径が小さくなることはこれまでの研究⁽³⁾と矛盾がなく, 蛍光分光の構造測定法

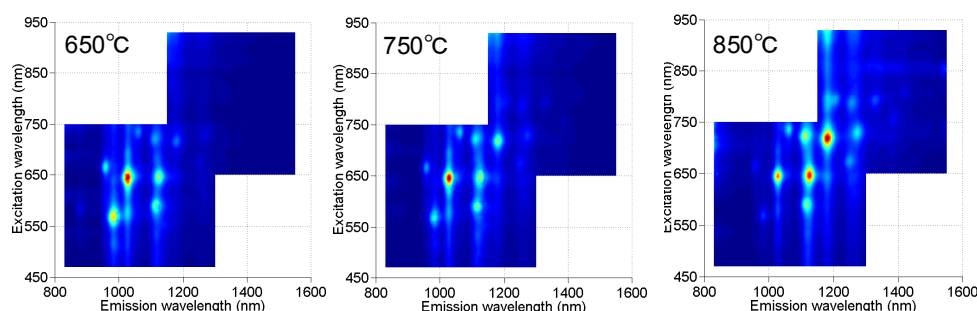


Fig.1 Contour plots of fluorescence spectra

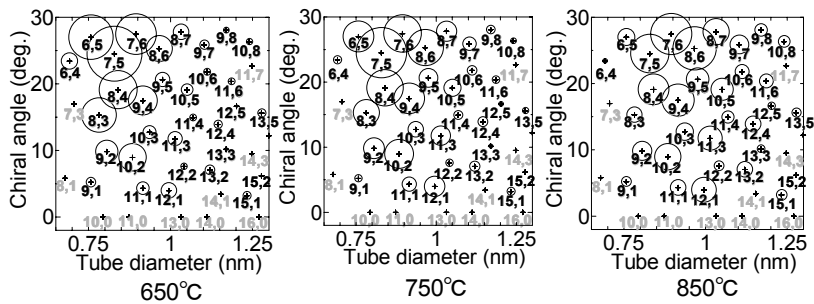


Fig.2 Fluorescence intensity and chirality distributions of the samples shown in Fig.1.

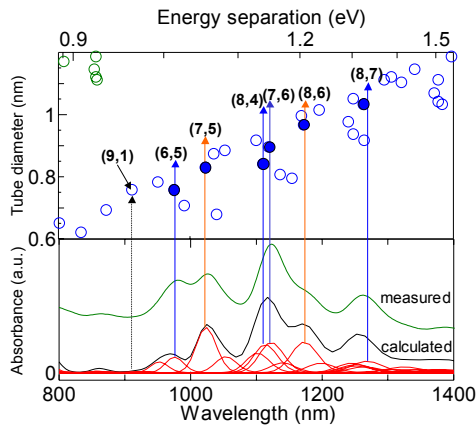


Fig.3 Optical absorption of aqueous surfactant suspension and calculated spectra using the fluorescence intensities of the same sample.

としての妥当性を示している. Fig.2 に, Fig.1 に示した蛍光マップからそれぞれのカイラリティに対応する相対ピーク強度を取得し, それをそれぞれの SWNTs の直径とカイラル角の関数として円の面積として表現したカイラリティ分布図を示す. ここではそれぞれの蛍光ピークに対するアサインメントとして, Bachilo らによるアサインメント⁽¹⁾を用いた. カイラリティ分布図を比較すると, 直径が細い SWNTs ほどカイラル角が 30 度に近い側の SWNTs の蛍光強度が大きくなっており, アームチェア型に近い構造の SWNTs の存在比が大きくなっていくことが分かる. アームチェア型に近い SWNTs の存在比が直径が細い場合だけ大きくなる理由は SWNTs の初期生成核であるキャップ構造の安定性のカイラリティによる違いであると考えられる⁽⁴⁾. この結果は, 直径が細い SWNTs を狭い直径分布で作成することが出来れば, 試料中に含まれるカイラリティの種類を数種類に絞り込むことが出来る可能性を示している.

3.2 光吸収との比較 Fig.3 に 750°C で合成した SWNTs の光吸収スペクトルと, 各カイラリティに対応する蛍光測定によるピーク強度から計算した光吸収スペクトルを比較して示す. 吸収スペクトルの計算では, 光遷移確率を一定とし結合状態密度から誘電関数を求め⁽⁵⁾, 蛍光測定による相対蛍光強度をナノチューブの相対存在比として用いた. ここで, 結合状態密度はガウス関数で近似した. Fig.3 の上部には, 横軸をナノチューブのバンドギャップのエネルギー, 縦軸をチューブ直径としてそれらと各カイラリティのチューブの対応をプロットしたものを重ねて示した. Fig.3 から, 蛍光測定結果からシミュレートした光吸収スペクトルは実測された吸収スペクトルとよく一致していることが確認できる. このことから, 光吸収と蛍光分光の結果にはお互いに矛盾がないといえる. そこで, 本研究の測定結果から, 光吸収で測定された吸収ピークをそれぞれのカイラリティにアサインした.

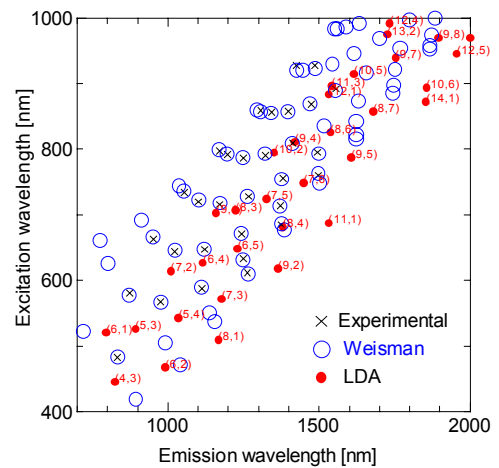


Fig. 4 Calculated peak positions (LDA) and experimental peak positions. Points labeled 'Weisman' were obtained from refs 6.

その結果, 光吸収において測定された主要な吸収ピークはどれもアームチェア型に近い SWNTs に起因するものであることが分かった. 光吸収測定は近赤外蛍光測定に比べて非常に一般的であるため, 吸収ピークへのカイラリティのアサインメントは SWNTs 試料の直径分布などの大まかな分析に非常に有用である.

3.3 理論計算との比較 Fig.4 に SWNTs のバンド構造計算に第一原理計算 (LDA) により作成されたグラフェンシートの電子状態⁽⁷⁾を用いて計算した蛍光ピークの位置と実験で測定されたピーク位置との比較を示す. Fig.4 から, 計算によるピーク位置と実験値は必ずしも完全に一致しないがかなり近い分布を与えていることがわかる. このことは, 測定された結果が真に SWNTs の蛍光ピークであることを示すと同時に, 第一原理計算によるグラフェンシートの電子状態を用いた場合, 従来の Tight-binding 法による計算では得られなかったより現実に近い SWNTs のバンド構造を得る事が出来ることを示している.

4. 結論

本研究では, アルコール CCVD 法を用いて合成した SWNTs のカイラリティ分布への合成温度の影響を近赤外蛍光分光法によるカイラリティ分布測定法により調査した. SWNTs の合成温度が低い場合には, 直径の細い SWNTs が合成され, 直径が細くなるほどそのカイラリティ分布はアームチェア型に近い側に偏ることが分かった. また, 光吸収と蛍光の比較により, 光吸収測定で観測される吸収ピークが主としてアームチェア型に近いタイプのナノチューブに起因することが分かった. 理論計算との比較では, SWNTs のバンド構造計算に第一原理計算によるグラフェンシートの電子状態を用いた場合, より現実に近い SWNTs のバンド構造が得られることが分かった.

参考文献

- (1) Bachilo, S. M., 他 5 名, *Science* **298** (2002) 2361.
- (2) Saito, R., 他 2 名, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, London, 1998.
- (3) Maruyama, S., 他 4 名, *Chem. Phys. Lett.* **360** (2002) 229.
- (4) Miyauchi, Y., 他 4 名, *Chem. Phys. Lett.* **387** (2004) 198.
- (5) Hagen, A., Hertel, T., *Nano Lett.* **3** (2003) 383.
- (6) Weisman, R. B., Bachilo, S. M., *Nano Lett.* **3** (2003) 1235.
- (7) Okada, S., 他 2 名, *Phys. Rev. Lett.* (2004), submitted.