

炭素 13 同位体からなる単層カーボンナノチューブの蛍光分光

Fluorescence Spectroscopy of Single-Walled Carbon-13 Nanotubes

機正 *宮内 雄平 (東大院学) 伝正 千足 昇平 (東大院学)
伝正 丸山 茂夫 (東大院)

Yuhei MIYAUCHI, Shohei CHIASHI and Shigeo MARUYAMA

Dept. of Mech. Eng., The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

Photoluminescence and Raman scatterings of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) synthesized from isotopically-modified ethanol were studied. Using Alcohol catalytic CVD (ACCVD) technique, SWNTs consisting of carbon-13 isotope (SW¹³CNTs) were synthesized in addition to normal SWNTs consisting of mainly ¹²C. The vibrational features of SW¹³CNTs were compared with those of normal SWNTs through NIR-luminescence mapping and Raman spectroscopy. In addition to measurements of isotope effect, we have also measured polarized photoluminescence excitation (PLE) spectra of aligned SWNTs in gelatin thin film. By comparing these data, origins of each peak in PLE spectra were consistently identified.

Key Words : Single-Walled Carbon Nanotubes, Fluorescence, Alcohol, CVD, Photoluminescence

1. はじめに

単層カーボンナノチューブ (single walled carbon nanotubes, SWNTs) の近赤外蛍光分光分析^(1,2)は、SWNTs の電子・光学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) などの存在比に関する情報をも直接的に観察することを可能とするものである。しかしながら、ある 1 種類のカイラリティのナノチューブに対して蛍光分光で得られる蛍光ピークは、ナノチューブ軸に平行な偏光による励起に由来する主なピークに加えて、起源の明らかでない様々なサブピークが存在する。これらの起源の解明によって、電子・光子および電子・フォノン相互作用に関する重要な情報が得られると期待される。さらに、これらの未解明なサブピークの存在は、各カイラリティ間での量子収率の違いとともに、蛍光分析から正確なカイラリティ存在比を得るための大きな障害となっている。そこで、本研究ではナノチューブの蛍光励起スペクトル (photoluminescence excitation spectrum, PLE) 中に現れるそれぞれのピークの起源を実験的に解明することを目指して、炭素 13 同位体からなる SWNTs (SW¹³CNTs) を作成し、PLE スペクトルにおける同位体効果からスペクトル中に現れる蛍光ピークのうち電子-フォノン散乱に起因するピークを同定した。さらに、孤立分散したままの状態でゼラチン薄膜中に配向させた SWNTs の偏光 PLE 測定により、ナノチューブ軸に垂直な偏光での励起にともなう蛍光発光を観測した。これらの結果から、従来観測されていた各サブピークを、チューブ軸に平行な偏光による励起に伴う電子-フォノン散乱によるものと、チューブ軸に垂直な偏光による励起によるものに分類した。

2. 実験

2.1 同位体置換ナノチューブの作成 SW¹³CNTs は同位体置換アルコールを原料としたアルコール CCVD 法⁽³⁾により合成した。ここで、微量な同位体置換アルコールを用いるために、フラーレンを原料とした SWNT 合成の場合⁽⁴⁾と同様に触媒にアルコール蒸気を吹き付ける方法を用いた。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 386,000 g にて遠心処理を行い発光しないパン

ドル状のナノチューブを沈め、上澄みの部分に残った孤立分散された SWNTs を蛍光測定に使用した^(1,2)。

2.2 孤立配向ナノチューブ-ゼラチン薄膜の作成 配向ナノチューブ膜は、新たに開発したワイヤーバー法⁽⁵⁾により、HiPco 法で合成された SWNTs を孤立分散したまま石英基板上に面的に配向させることで作成した。本手法では、ワイヤーバー (非常に細いワイヤー (直径 60 μm) を精密に巻きつけたステンレス棒) により、ゾル状態のゼラチン-SWNTs 混合液を薄膜状に引き伸ばすことでナノチューブを配向させ、瞬時にゲル状態で固定して乾燥することで、マクロスコピックな孤立 SWNTs の配向膜を作成することができる。

2.3 ラマン分光 作成した SW¹³CNT について、ラマン分光分析を行った。SWNTs の共鳴ラマン分光では、主として G バンドと呼ばれるグラフェンシートの内面振動のエネルギー分だけエネルギーシフトしたラマン散乱と、チューブ直径に依存した RBM と呼ばれるラマン散乱を観測することができる。通常の SWNTs と SW¹³CNTs では、構成する炭素原子の質量が異なるためフォノンのエネルギーが異なることが予想される。したがって、これらのナノチューブのラマンシフトを比較することで、実際のフォノンのエネルギーの違いを実測することができる。

2.4 PLE 測定 蛍光測定では、発光については測定範囲を 900 nm-1550 nm とし、それらの蛍光スペクトルを励起波長を 450 nm-1000 nm 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

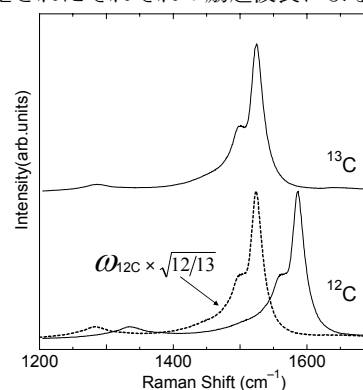


Fig. 1 Raman spectra of normal SWNTs (¹²C) and SW¹³CNTs (¹³C).

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。また、特に蛍光強度の強いカイラル指数(7,5)で指定される SWNTs について、(7,5)の発光波長における PLE 測定を、通常の SWNTs, SW¹³CNTs および配向 SWNTs 膜について行い。配向 SWNTs 膜に関しては、チューブ配向方向に対して平行および垂直な偏光を用いて偏光 PLE 測定を行った。

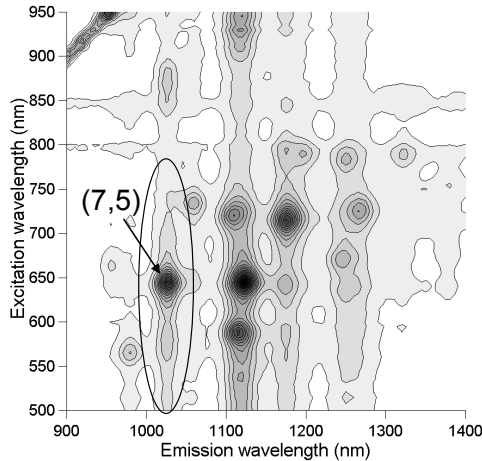


Fig.2 Fluorescence contour map of SW¹³CNTs.

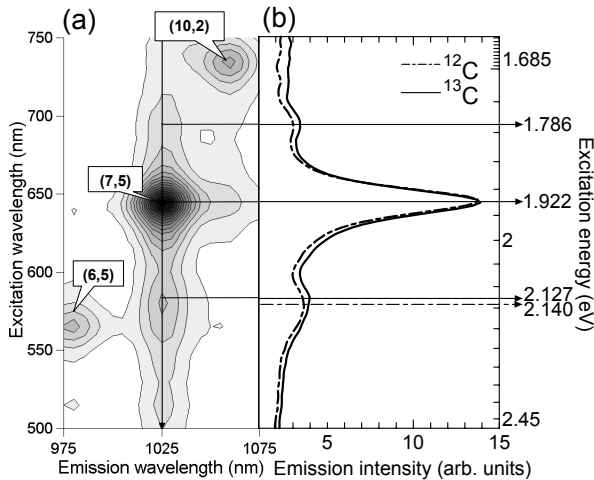


Fig.3 PLE spectra of normal SWNTs (¹²C) and SW¹³CNTs (¹³C) for (7,5) nanotubes.

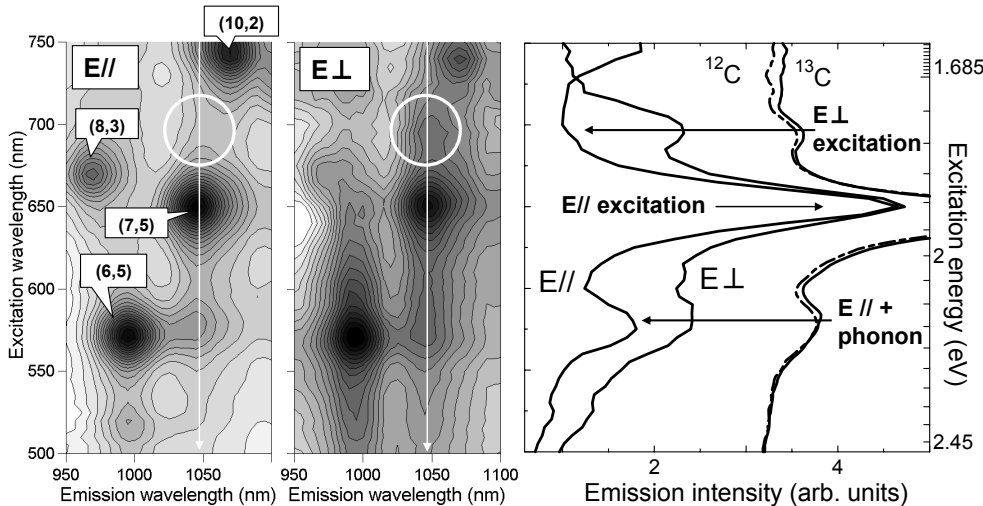


Fig.4 Polarized PLE spectra of aligned SWNTs in gelatin thin film.

3. 結果と考察

3.1 SW¹³CNTs のラマン分光 Fig.1 に通常の SWNTs と SW¹³CNTs のラマンスペクトルを比較して示す。点線で示したスペクトルは、単純に通常の SWNTs のラマンシフトを $\sqrt{12/13}$ 倍したスペクトルである。SW¹³CNTs の G バンドのピークが点線のスペクトルとほぼ完全に一致することから、原子質量の違いにより、SW¹³CNTs におけるフォノンのエネルギーが原子質量比の平方根である $\sqrt{12/13}$ 倍となっていることがわかる。

3.2 SW¹³CNTs の PLE スペクトル Fig.2 に、D₂O 溶液中に孤立分散した SW¹³CNTs の蛍光マップを示す。マップ中の各ピークがそれぞれ各カイラリティに対応している。Fig.3a に、SW¹³CNTs の蛍光 MAP のうち、(7,5) ナノチューブの蛍光ピーク付近の拡大図、Fig.3b に通常の SWNTs (¹²C) および SW¹³CNTs (¹³C) についての (7,5) ナノチューブ (発光波長 1026nm) に対する PLE スペクトルを比較して示す。Fig.3b のスペクトルは、Fig.3a の蛍光マップで、発光波長=1026nm のラインを切り取って横軸に発光強度、縦軸に励起波長 (エネルギー) をとってプロットしたものである。Fig.3b から、価電子バンドおよび伝導バンドにおいてフェルミレベルから数えて 2 番目の van-Hove 特異点間の光学遷移に対応する 650nm 付近の主ピークの外に、580nm および 700nm 付近にサブピークが存在していることが分かる。これらのサブピークのうち、700nm 付近のピークは同位体シフトを示さず、580nm 付近のピークはラマン分光の結果から予想される程度の同位体シフトを示していることから、700nm 付近のピークは電子励起、580nm 付近のピークは電子-フォノン散乱に起因するピークであることがわかる。

3.3 配向ナノチューブ膜の PLE 測定 Fig.3 に、配向ナノチューブ膜の (7,5) ナノチューブに対する蛍光マップと PLE スペクトルを D₂O 中に分散した同位体置換ナノチューブについての結果と並べて示す。Fig.3 から、明らかにナノチューブ配向方向に平行な偏光 (E//) による励起に対して 700nm 付近のピークがほとんど観測されず、垂直な偏光 (E⊥) に対する励起の場合には逆に強調されていることがわかる。このことから、700nm 付近のピークは、(7,5) ナノチューブのチューブ軸に垂直な励起に伴う蛍光発光のピークであると同定できる。

4. 結論

本研究では、同位体置換アルコールから合成した SW¹³CNTs のラマン分光および PLE 測定により、電子-フォノン散乱に対応する蛍光ピークを同定した。さらに、ゼラチン薄膜中に孤立分散を保ったまま配向させた SWNTs の偏光 PLE 測定から、ナノチューブ軸に垂直な偏光による励起に対応する蛍光ピークを特定した。

参考文献

- (1) Bachilo, S. M., 他 5 名, *Science* **298** (2002) 2361.
- (2) Miyauchi, Y., 他 4 名, *Chem. Phys. Lett.* **387** (2004) 198.
- (3) Maruyama, S., 他 4 名, *Chem. Phys. Lett.* **360** (2002) 229.
- (4) Maruyama, S., 他 5 名, *Chem. Phys. Lett.* **375** (2003) 553.
- (5) Miyauchi, Y., 投稿準備中.