

誘電泳動による金属・半導体単層カーボンナノチューブの分離

Separation of metallic and semiconducting single-walled carbon nanotubes by dielectrophoresis

伝正 *塩見 淳一郎 (東大院)
伝正 宮内 雄平 (東大院)
伝正 丸山 茂夫 (東大院)

林 原 (KTH)
Gustav Amberg (KTH)

Junichiro SHIOMI¹, Yuan LIN², Yuhei MIYAUCHI¹, Gustav AMBERG², Shigeo MARUYAMA¹

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

²Dept. of Mechanics, Royal Institute of Technology, Osquare Backe 18, Stockholm 100 44, Sweden

The dielectrophoretic (DEP) separation of metallic and semiconducting single-walled carbon nanotubes (SWNTs) has been investigated. DEP separation experiments were performed by following the previous reports and the modification of Raman spectra was confirmed. We then theoretically investigated the impact of the flow field on the dielectrophoretic separation. The electrothermal flow was found to control the motions of semiconducting SWNTs in a sizable domain near the electrodes under typical experimental conditions, therefore helping the dielectrophoretic force to attract semiconducting SWNTs in a broader range. It is shown that under some typical experimental conditions of dielectrophoretic separation of SWNTs, the electrothermal flow is a dominating factor in determining the motion of SWNTs.

Key Words: carbon nanotube, dielectrophoresis, separation, control

1. 緒言

近年の単層カーボンナノチューブ(Single-Walled Carbon Nanotube, SWNT)に関する研究の発展により、様々な基礎的性質が明らかにされると同時に、多方面での実用化への期待が高まっている。特に SWNT は直径と巻き方(カイラリティ)によって金属や半導体になるなどの電気的特性より、様々な電子デバイスへの応用が期待されている。これらの応用に向けては、金属・半導体 SWNT の分離が必要となるが、現状の合成法ではそれらの作り分けは困難である。従って、合成後の金属と半導体 SWNT の分離法の確立が鍵となり、多くの分離法が提案・開発されている。特に、最近では、密度勾配を用いた分離法や[1]、ゲル電気泳動を用いた方法[2]により、高純度かつ大量の分離が可能になるなど、関連技術の発展が目覚ましい。その中で、誘電泳動(Dielectrophoresis, DEP)分離法 [3,4]は、ナノチューブの位置を制御しながら分離する方法として注目されているが、現象が複雑であるのに加えて、収率が低く分離効果の判定が容易でないため、現象の詳細があまりわかっていないのが現状である。

そこで本研究では、はじめに分離実験を再現し分離法の効果を確認した上で、現象の詳細を明らかにするために数値解析を行った。多岐に渡るスケールの物理の中から、ここでは電場による加熱や流動の効果等のマクロスケールの物理に注目して数値シミュレーション系を構築し、DEP 下での SWNT の輸送特性を検証する。

2. 誘電泳動分離

SWNTを楕円体で近似すると、非均一電場 \mathbf{E} におけるSWNTの受けるDEP力(\mathbf{F}_{DEP})は以下のように表せる。

$$\mathbf{F}_{DEP} = \frac{\pi ab^2 \epsilon_m \beta \nabla |\mathbf{E}|^2}{12} \quad (1)$$

ここで、

$$\alpha = \text{Re} \left[\frac{\epsilon_p^* - \epsilon_m^*}{\epsilon_m^* + (\epsilon_p^* - \epsilon_m^*) L_p} \right], \quad \epsilon_{m,p}^* = \epsilon_{m,p} - i \frac{\sigma_{m,p}}{\omega} \quad (2)$$

であり、 ω は周波数、 ϵ^* は複素誘電率、 m, p はそれぞれ媒体

と粒子を意味する。また、定数 a と b はナノチューブ長と半径を示し、偏光解消度 L_p は以下のように定義する。

$$L_p = \frac{b^2}{2a^2 e^3} \left[\ln \left(\frac{1+e}{1-e} \right) - 2e \right], \quad e = \sqrt{1 - \frac{b^2}{a^2}} \quad (3)$$

式(1-3)の各パラメータに文献値[5]を代入して β を計算すると、金属SWNTに働く β (電極に引き寄せる方向)のほうが半導体のそれより数桁も大きく求まり、DEPによる分離効率が非常に良いと予測される。加えて、実現可能な幅広い電場周波数域及び界面活性剤濃度において、安定な分離が達成されることになる。しかし、実際の実験では、分離効果が電場周波数及び界面活性剤濃度に敏感に依存することが知られており[4]、実際の系が上述のモデルよりも複雑であることを示唆している。一つには、SWNTにミセル状態で吸着した界面活性剤の動電気特性の影響があると考えられる。吸着質の振舞いに関しては未だ明らかではないが、Krupkeら[4]はこれらの影響も含んだ粒子の有効電気伝導率を定義し、それを実験結果より経験的に求めることで、分離効果の界面活性剤及び電場周波数依存性を整理した。

3. 分離実験の再現

はじめに、DEP分離法の効果を確認するために、2次元系を用いて分離法の再現実験を行った。図1に示すように石英基板上に厚さ50 nmのアルミ電極1対を2 μm の間隔で蒸着した。次に、0.5 wt%の界面活性剤(Sodium Dodecylbenzene Sulfonate, SDBS)を用いてSWNTを D_2O 中に分散し、超遠心処

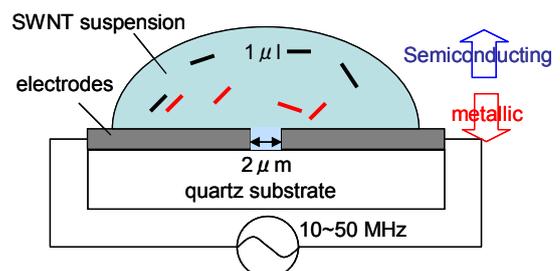


Fig. 1 Experimental configuration

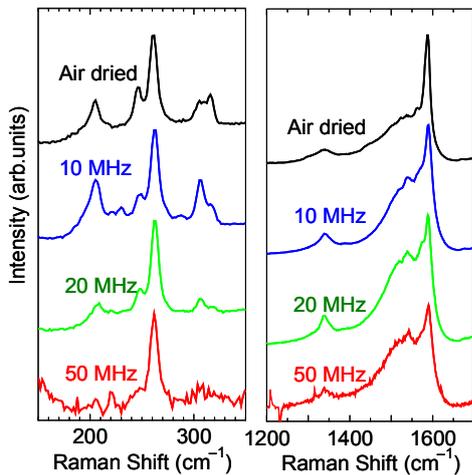


Fig. 2 Raman spectra of samples subjected to DEP operation in the RBM (left) and D/G band (right) ranges. Each spectrum is normalized with its maximum value within the window.

理を行った上澄み液1 μl を電極上に滴下した後、交流電圧10V_{p-p}を5分間印加した。その後、純水で洗い流すことによって液滴を除去し、電極間に付着したSWNTのSEM観察を行ったところ、SWNTが電場の向きと平行に配向している様子が観察された。電極間に捕らえたSWNTに励起波長488 nmでラマン分光測定を行った結果を図2に示す。ラマン分光測定では、励起光と共鳴するSWNTのRadial Breathing mode (RBM)のエネルギーを計測することによりSWNTの直径を測定することで、左図の各ピークは異なるカイラリティを有するSWNTに対応する。ここで、金属SWNTに由来すると考えられる260 cm^{-1} 付近のピークが、電場周波数が増大するにつれて支配的になることより、DEPによって選択的分離が起こっていることが示唆される。ただし、ラマンスペクトルは界面活性剤の吸着やSWNTの集合に強く影響されることが知ら

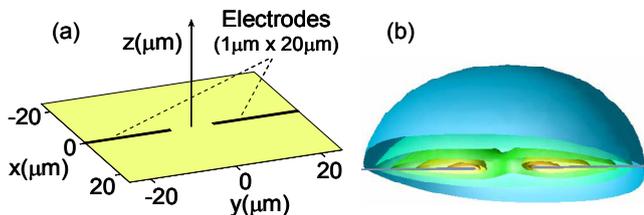


Fig. 3 The simulated system: (a) the geometry and (b) the isotherms with $\phi=20$ V_{p-p}.

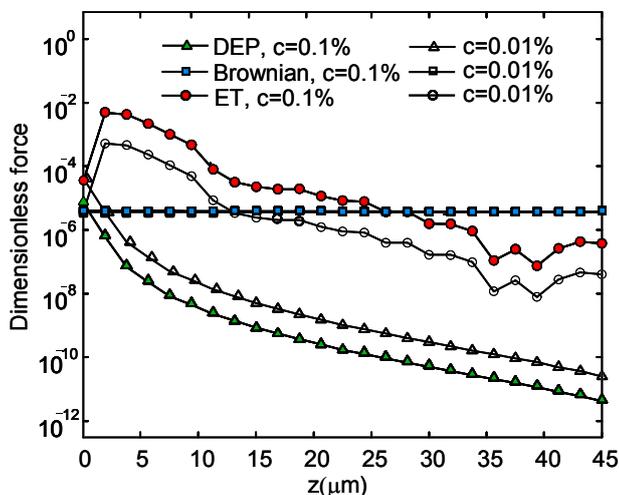


Fig. 4 Profiles of the key forces with the distance from the electrode tip at $(x, y)=(0 \mu\text{m}, 14 \mu\text{m})$ for different surfactant concentration c . $\phi=20$ V. The Brownian force profiles overlap on each other.

れており[8-9]、光吸収測定等の他の分光手法を併せたさらなる検証が必要である。

3. 数値解析

数値モデル系の構築に際して抽出する物理を限定するため、各効果のオーダーを評価したところ、ジュール発熱による温度勾配と溶液の電気伝導率及び誘電率の温度依存性により生じる対流効果(Electrothermal effect, ET)[8]の影響が強いことがわかった。一方、電気浸透流は $\omega > 10^4 \text{Hz}$ では無視でき、熱対流の影響はスケール効果により十分小さい。

本研究では、典型的な実験系[4]を例に取り、図3(a)に示すような3次元系に対して解析を行った。また、直径1.4 nm 長さ1 μm のSWNTをSDBSを用いて水に分散した場合を想定する。電気伝導率としては、Krupkeら[4]によって提唱されている有効値伝導率0.35 S/mを採用した。同様に半導体SWNTの比誘電率は5とした。分散液の電気伝導率は界面活性剤濃度 $c=0.01$ wt%, 0.1 wt%に対してそれぞれ4, 29 mS/mとした。比誘電率は80程度であり、濃度には殆ど依存しない。また、溶液の熱伝導率を $k=0.6 \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ とした。これらのパラメータをもとに熱伝導方程式を解いて得られた等温面を図3(b)に示す。さらに、ET力を外力としたナビエ・ストークス方程式を連立することにより、対流効果を見積もった。

$$\rho_m \frac{\partial \mathbf{u}_f}{\partial t} = \eta \nabla^2 \mathbf{u}_f - \nabla p + \mathbf{f}, \quad \nabla \cdot \mathbf{u}_f = 0 \quad (4)$$

$$\mathbf{f} = -\frac{1}{2} \left[\left(\frac{\nabla \sigma_m}{\sigma_m} - \frac{\nabla \epsilon_m}{\epsilon_m} \right) \mathbf{E} \cdot \frac{\epsilon_m \mathbf{E}}{1 + (\omega \tau)^2} + \frac{1}{2} |\mathbf{E}|^2 \nabla \epsilon_m \right] \quad (5)$$

ここで、 $(1/\sigma_m \partial \sigma_m / \partial T) = 0.02 \text{K}^{-1}$ 、 $(1/\epsilon_m \partial \epsilon_m / \partial T) = 0.004 \text{K}^{-1}$ を用いた。また、ブラウン運動は、アインシュタインの関係を基に $\mathbf{u}_b = \sqrt{6D/dt}$ 、 $D = k_B T / f_t$ 、 $f_t = 6\pi\eta a / \ln(2a/b)$ より計算した。

解析結果として、DEP、ブラウン運動、ET効果を比較した結果を図4に示す。ここでは、金属に比べて流動の影響を受けやすい半導体SWNTに関する解析結果のみを示す。図4では、電場が最大となる電極端からの、基板垂直方向への距離に対して各無次元力をプロットしてある。いずれの界面活性剤濃度 c においても、電極近傍の幅広い領域においてET効果が支配的となり、電極から離れた領域ではブラウン運動が支配的となる。従って、電極近傍の幅広い領域でSWNTは対流効果の影響を受けることがわかる。ラグランジュ的にSWNTの軌跡を解析した結果、対流は電極にSWNTを引き寄せる効果があり、従って分離作用を妨げるということがわかった。また、対流のパターンは周波数に依存するため、引き寄せられる位置は周波数に依存すると考えられる[9]。

4. まとめ

金属と半導体単層カーボンナノチューブの選択的分離技術である誘電泳動法の実験及び解析的研究を行った。まず、実験において分離を再現し、周波数依存性を検証した。次に、簡単なモデル計算を用いてカーボンナノチューブ分散液中の電場、温度場、流れ場の現象に与える影響を解析した。

参考文献

- (1) M. S. Arnold, et al., *Nature Nanotech.* **1** (2006), 60.
- (2) T. Tanaka, et al., *34th Fullerene-Nanotubes Symp.* (2008), 47
- (3) R. Krupke, et al., *Science* **301** (2003), 344.
- (4) R. Krupke, et al., *Nano Lett.* **4** (2004), 1395.
- (5) H.-J. Dai, *Surf. Sci.* **500** (2002), 218.
- (6) D. A. Heller et al., *J. Phys. Chem. B*, **108** (2004), 6905
- (7) L. Ericson, P. Pehrsson, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005), 20276.
- (8) A. Ramos, et al., *J. Phys. D* **31** (1998), 2339.
- (9) Y. Lin et al., *Phys. Rev. B* **76** (2006), 045419.