

単層カーボンナノチューブの選択的直径制御合成

斎藤 毅¹, 大嶋 哲¹, 許 維春², 松浦宏治^{1,3}, 岡崎俊也^{1,4},

湯村守雄¹, 飯島澄男¹

(産総研¹, 産創研², JFCC³, CREST⁴)

【序】単層カーボンナノチューブ (SWNT) の構造あるいは電子状態は、理想的な SWNT を仮定した場合にはカイラル指数 (n, m) の 2 つの整数によって一意的に決められる¹)。すなわち、無数に存在する n と m の組み合わせによって、金属性 / 半導体性やバンドギャップなどの電気的性質をはじめとする多様な SWNT の特性が導出される。この SWNT の多様な特性は、広範囲の分野への応用に適応可能な点では一見有利と思えるが、実際に応用研究を進める上ではいろいろな特性の SWNT の集合体よりも均一な性質や構造であるほうが扱いやすいと考えられる。従って構造の均一な SWNT、中でもバンドギャップと密接に関連する直径を均一にした SWNT の合成は、特に半導体分野や光電子材料分野への応用研究を進めていく上で非常に重要な課題である。これまでの研究においては、例えばレーザーアブレーション法の場合には触媒金属種の選択によって SWNT 直径の制御ができるという報告²) がなされており、気相成長 (Chemical Vapor Deposition: CVD) 法でも金属超微粒子触媒の粒径制御による同様の報告³) がある。

これまで我々は SWNT の合成法として炭化水素と触媒を含む原料液を直接スプレーを介して噴霧する CVD 法の開発を行ってきた⁴)。この方法を直噴熱分解合成 (Direct Injection Pyrolytic Synthesis: DIP S) 法と呼ぶ。従来、DIP S 法では SWNT の直径を制御するという試みはなされてこなかった。そこで本研究では、DIP S 法による SWNT の新規選択的直径制御合成について報告する。

【実験】炭素源としてトルエンとエチレンの二種類を用いた改良型 DIP S 法で SWNT を合成した。主な反応条件としては、縦型の反応器を用いて反応温度 1200 で合成を行い、反応器内で触媒となる前駆体としてはフェロセン、キャリアガスとしては水素をそれぞれ用いた。エチレン流量以外の反応条件を一定にし、エチレン流量をさまざまに変化させて、生成した SWNT の直径のエチレン流量依存性を透過型電子顕微鏡 (TEM) 共鳴ラマンスペクトル、吸収スペクトル

測定等の解析によって検討した。さらに、近年 SWNT を単分散する技術の向上によって可能となってきた、SWNT の近赤外領域での蛍光マッピングによるカイラリティ分布の評価も行った。

【結果と考察】エチレン流量が 35、70、100 sccm 条件下で合成した生成物の TEM 観察結果を図 1 に示す。得られた直径のヒストグラムから、エチレン流量を増加するに従って生成する SWNT の直径が細くなることが明らか

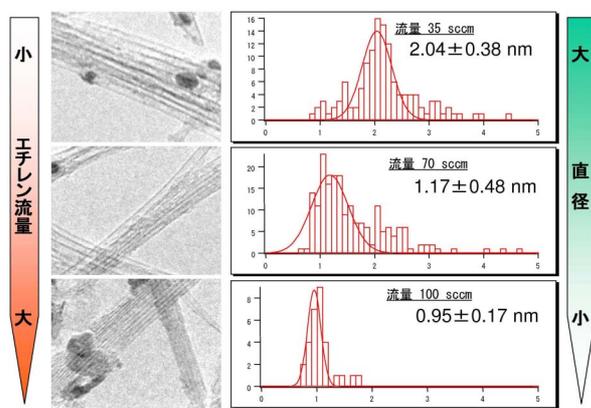


図 1 .各エチレン流量での生成物の TEM 像および直径のヒストグラム。

かとなった。同様の傾向は共鳴ラマンスペクトルや吸収スペクトルでも確認された。

励起波長 650 nm における近赤外領域の発光スペクトルを図 2 に示す。この波長域では SWNT のバンドギャップに対応した発光ピークが観測される。それぞれのピークに対応する SWNT のカイラル指数をピークの上部に示した。エチレン流量を増加することによって低波長側（高エネルギー側）の発光が増加しており、特にカイラリティ(7,5)の SWNT のバンドギャップに対応する 1030 nm 付近の発光が顕著に観測された。一方、(10,2)、(10,3)、(9,4)、(9,5)、(8,6)、(8,7) など (7,5) よりも太い SWNT の発光はエチレン流量が増加するにつれて全体的に減少する傾向であった。上記の傾向は SWNT のカイラリティ選択的な合成をも可能にすると考えられる。実際、エチレン流量が 200 sccm の条件下で合成した SWNT の蛍光マッピングを測定したところ（図 3）生成物中の主な半導体的 SWNT が(7,5)であることが明らかとなり、この条件下においてカイラリティ選択的な合成となっていることが示唆された。

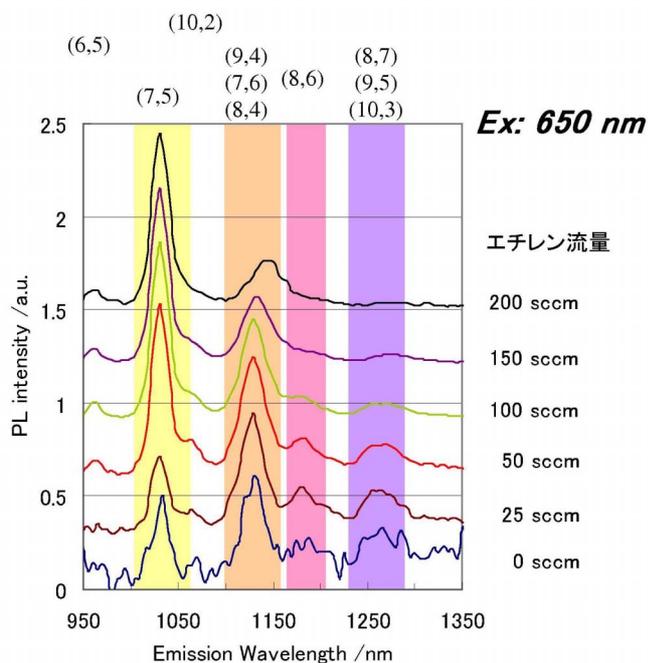


図 2 .励起波長 6 5 0 nm における近赤外領域の発光スペクトル。

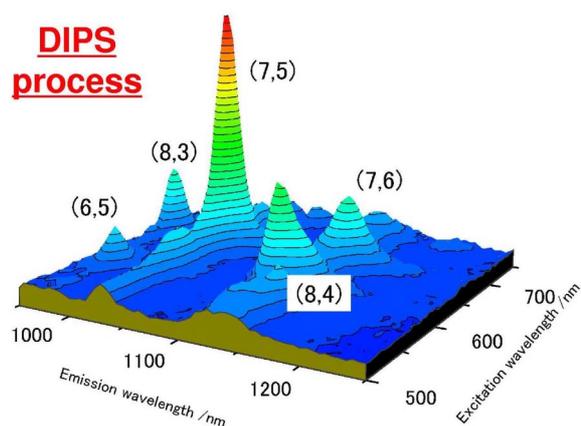


図 3 . エチレン流量 2 0 0 sccm の試料の蛍光マッピング。

Reference

- (1) 例えば, K. Tanaka, T. Yamabe, and K. Fukui: The Science and Technology of Carbon Nanotubes, Elsevier, Oxford(1999).
- (2) H. Kataura, A. Kimura, Y. Ohtsuka, S. Suzuki, Y. Maniwa, T. Hanyu and Y. Achiba, Jpn. J. Appl. Phys., **37**, pp. L616-L618 (1998).
- (3) C. L. Cheung, A. Kurtz, H. Park, C. M. Lieber, J. Phys. Chem. B, **106**, pp. 2429-2433 (2002).
- (4) T. Saito, S. Ohshima, W.-C. Xu, H. Ago, M. Yumura, S. Iijima, J. Phys. Chem. B, **109**, pp. 10647-10652 (2005).