

4B15

フラーレン内包によるカーボンナノチューブ光学的バンドギャップ変調

(産総研ナノカーボン*, 東大物性研**, 筑波大数物系***, 名城大理工****)

○岡崎俊也*, 大窪清吾*, 中西毅*, 齋藤毅*, 大谷実**, 岡田晋***, 坂東俊治****, 飯島澄男*,****

【序】カーボンナノチューブ (CNT) はナノメートルサイズの超微細管であり、文字通りナノテクノロジーの基幹物質として広く認識されている。例えば長さはミリメートル以上にも及ぶが、ナノメートルオーダーの直径に基づく量子性も併せ持つことから、分子エレクトロニクスへの応用などが検討されている¹。これら CNT の電子特性は、その中空に分子を取り込むことによって容易に変調し、コントロールすることができる。分子を内包し CNT のバンド構造を制御する試みは、CNT の物性を、内包する分子の種類によってきめ細かく、ナノメートルの空間分解能を持ってコントロールできるため、それ自身で機能を持ったシステムとして非常に注目されてきた²。その代表例がフラーレンを内包したナノピーポッド (図1) である。我々の研究グループは 2000 年に金属内包フラーレンを内包したナノピーポッドを世界に先駆けて合成し、走査型トンネル分光 (STS) や電界効果型トランジスタ (FET) などを持ち、その電子物性を継続的に明らかにしてきた。しかしながら、実験に高度なテクニックが必要で膨大な時間がかかること (STS) や、測定したナノピーポッドの分子構造が特定できないこと (FET) などから、現時点で実験的にも理論的にも内包されたフラーレンがどのように CNT のバンドギャップ変調にかかわるのかは明らかになっていなかった。

一方、2002 年に、単層カーボンナノチューブ (SWCNT) からの発光現象が発見され、分子構造 (カイラリティ) ごとに、個々の電子物性を簡便に測定できる方法として広がりを見せ始めている³。発光分析法の最大の特長は、試料を連続的に光励起し、その発光スペクトルを 2 次元的にマッピングできる点にある。その結果、一つ一つの発光ピークの起源を特定の分子構造をもった SWCNT に同定することができる。そして、発光波長および励起波長のピーク位置は、それぞれ第 1、第 2 van Hove 特異点間のバンドギャップと関連付けることができる。

最近、我々はこの 2 次元発光法をナノピーポッドに適用し、フラーレン内包によるバンドギャップ変調にかかわる詳細な知見を得ることに成功したので報告する。

【実験】一般に、SWCNT の直径が大きくなればなるほど励起、検出波長とも長波長シフトする。フラーレンを内包することができる直径約 1.3 nm 以上の SWCNT からの発光スペクトルを検出するため、長波長用 InGaAs 検出器 (約 2100 nm まで検出可能) を備えた発光測定装置 (Shimadzu NIR-PL system) と波長連続可変 CW チタンサファイアレーザー (Spectra Physics 3900S) を組み合わせた測定システムをもちいた。ナノピーポッド製作用 SWCNT としては、

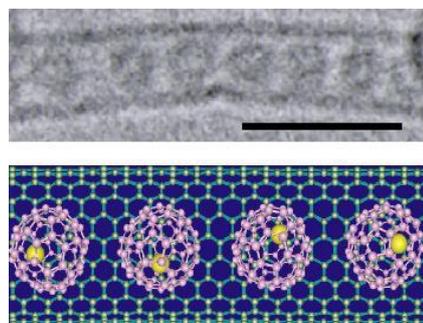


図 1. Sm@C₈₂ を内包した SWCNT (ナノピーポッド) の透過型電子顕微鏡写真 (上) とその模式図 (下)。2 つの線は SWCNT の壁で、円状のものはフラーレン cage である。

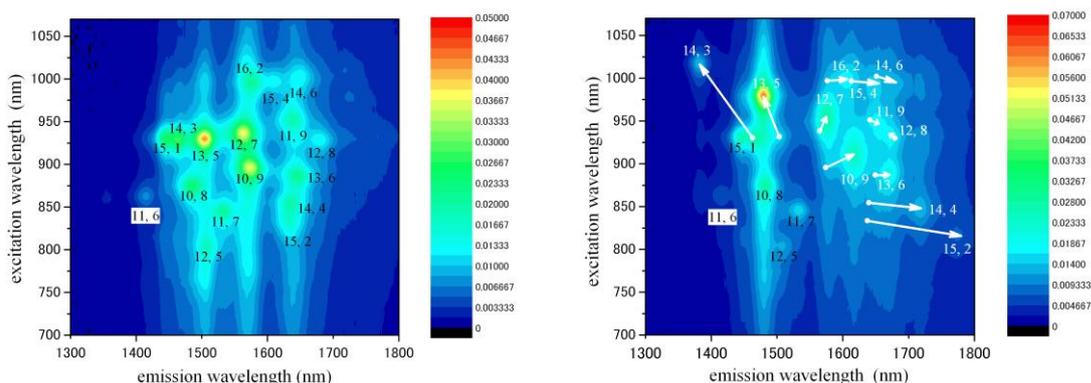


図 2. (左) レーザー蒸発法で合成された SWCNT (直径約 1.2 nm~1.4 nm) と(右) C₆₀ ナノピーポッドの 2次元発光マップ.

比較的直径が大きく、直径分布幅の狭いレーザー蒸発法やアーク放電法で合成した SWCNT をもちいた。

【結果と考察】直径約 1.2 nm~1.4 nm のレーザー蒸発法で合成した SWCNT から得られた 2D 発光マップを図 2 左に示す。図中に示した整数の組はそれぞれ同定された SWCNT の構造を特定するカイラル指数である。これに対し、C₆₀ を内包したナノピーポッドの発光マップは図 2 右のようになる。明らかにこの中の発光ピークは 2 グループに分けることができる。ひとつは元の SWCNT と同じ励起・発光波長にピークを持つもので、右図中の黒字で書き表されたカイラル指数をもつ SWCNT にアサインされる。これらの SWCNT の特徴は、その直径はすべて 1.25 nm 以下であることである。逆に直径が 1.25 nm を超える SWCNT のピークは右図上から消失し、代わりにたくさんの新たな発光ピークが観測できる。この 1.25nm という直径は理論的に C₆₀ を内包すると予測された直径 (1.28 nm) とほぼ等しい。このことから、右図中の新しいピークは C₆₀ を内包したことによって発光ピーク位置がシフトしたと考えられる。10 種類以上の異なった試料を測定し、慎重に吟味した結果、図中の白矢印のようにシフトすることが明らかとなった。これらのスペクトルシフトは一律に長波長シフトあるいは短波長シフトするといった単純なものではなく、SWCNT のカイラリティによって変化の仕方が様々に異なっていることがわかる。チューブ直径やカイラル角依存性を詳細に調べた結果、「C₆₀ を内包することによる SWCNT の局所的格子ひずみ」と「C₆₀ の π 軌道と CNT の電子軌道の混合」によりバンドギャップ変調が引き起こされていることがわかった。興味深いことに、ここで観測された C₆₀ 内包によるバンドギャップ変調の値は、STS 測定で得られたものと半定量的に一致しており、上記変調メカニズムは、まさに C₆₀ 内包による CNT バンドギャップ変調の指導原理であることがわかった。

¹ P. G. Collins, Ph. Avouris, *Scientific American*, December 2000.

² J. Lee, H. J. Kim, G. Kim, Y.-W. Son, J. Ihm, S. J. Kahng, H. Kato, Z.W. Wang, T. Okazaki, H. Shinohara and Y. Kuk, *Nature*, 415, 1005 (2002).

³ S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley, R. B. Weisman, *Science*, 298, 2361 (2002).