

4B16

カーボンナノチューブのカイラル制御と成長機構

首都大院理工¹、京産大理²

阿知波洋次¹、鶴岡泰広¹、浦田圭輔¹、中山崇¹、鈴木信三^{1,2}

1. はじめに

筒状のグラファイト構造を有するカーボンナノチューブは、その特異的なナノ構造自体、または、その成長機構と合わせて、きわめて興味深い物質である。一方、その電子状態について、過去数年間で格段の実験的進展がみられ、広いチューブ径に渡って、共鳴ラマン、発光スペクトルの解析が進められており、炭素ナノ構造体、あるいは、一次元物質としての特徴的な光学的電子物性がしだいに明らかにされてきている。その際、光学的電子物性に決定的な役割を果たすのが、チューブ直径とカイラル分布である。とりわけ、基礎物性は勿論のこと、将来的な電子デバイスへの応用を考えたとき、重要なポイントとして、サイズ制御とともに、カイラル制御が必要不可欠であることが明白になってきている。しかしながら、サイズ制御はある程度可能になってきているものの、現時点においてカイラル制御については、その一端さえ明らかになっていないのが、現状である。本研究ではこうした現状を打破するために、カーボンナノチューブ生成時に、特定のカイラル指数を有するチューブだけを選択的に作成する試みをおこなったので報告する。

2. 実験

カーボンナノチューブの作成はレーザー蒸発法、アーク放電法、CVD法の3通りの方法を用いた。本報告では主にレーザー蒸発法によるカイラル制御を中心に報告する。レーザー蒸発法はパルスレーザーと電気炉を組み合わせで用いた。パルスレーザーとしてNd/YAG 2倍高調波を用い、また、雰囲気ガスとしてArおよび窒素を用い、金属触媒としては、Rh/Pd系を用いた。加熱炉温度、ガス圧、ガス流速を主なパラメータとして、変化させ、(7,6)、(6,5)のカイラル指数を有するカーボンナノチューブ生成の最適条件を検討した。また、試料の同定はラマン分光、および発光分光により行い、ラマンスペクトルの測定には試料は“as grown”の状態で用い、蛍光の2次元マップ測定には超音波で粉碎後、SDBS水溶液として用いた。

3. 結果と考察

電気炉温度を1100-1200 Kに保ち、雰囲気ガスとしてArガスを用いると、直径分布として0.9 nmを中心とするカーボンナノチューブは成長する。雰囲気ガス圧力、流速を調整しながら、(7,6)チューブ成長に最適条件を設定すると、発光2次元マップから分かるように、主な生成物は半導体チューブとしては(7,6)カイラル指数のチューブであることが明らかになった。しかし、同一の試料のラマン分光の実験によれば、この試料中には金属チューブである(7,7)、(8,5)カイラル指数をもつカーボンナノチューブも大量に共

存していることが明らかになった。

ついで、雰囲気ガスとして窒素を用い、チューブ径の制御を出来るだけチューブ径の小さなチューブ成長に条件を合わせていくと、図1に示すラマンスペクトルが観測された。観測されたラマンスペクトルはほぼ単一のピークからなり、その振動数から(6,5)カイラル指数を持つチューブであることが明らかになった。なお、320-370 cm^{-1} に現れる強度の小さなピークは(7,3), (6,4), (5,4)のカイラル指数をもつ半導体カーボンナノチューブである。また、G-band領域のラマンスペクトルの測定から、この試料中には金属カーボンナノチューブの存在比はきわめて小さいことが明らかになった。さらに、試料をSDBS水溶液に調整し、その発光スペクトルを測定すると、図2に示す2次元マップがえられた。980 nm 付近に発光の極大を持つ蛍光は、文献値により(6,5)カイラル指数の半導体チューブであり、875nmに極大を持つ蛍光ピークは(6,4)カイラル指数のチューブであることが明らかになった。カーボンナノチューブにおける発光の量子収率はまだ不明な点が多く残されているが、もし、量子収率が(6,5),(6,4)チューブ間で差が無いという前提に立てば、(6,5)チューブの生成量は全体の約80%を占めることになる。図2で示した発光スペクトル領域、および励起エネルギー領域以外の場所に発光ピークは全く観測されないことから、試料中に占めるカーボンナノチューブは(6,5), (6,4)であり、大多数が(6,5)チューブであると結論できる。

本研究でカーボンナノチューブの生成は作成条件を絞り込むことにより(7,6)や(6,5)の半導体チューブを選択的に作成することができる可能性を明らかにした。興味深いことに両者のナノチューブともに、 $n-m=1$ ((n,m)指数)の指数付けで特徴付けられる構造を有し、そのエッジ構造は多数

の armchair プラスたった一つの zigzag 構造から成り立っている。さらに、実験条件によっては(5,4)チューブの生成量も増えることから、エッジ構造と選択的カイラル構造の形成過程が強く関係しているものと推察される。成長機構とそのモデルについては講演の中で触れる。

