

単層カーボンナノチューブの two-color SFG 分光

(産総研) ○宮前 孝行・宮田 耕充・片浦 弘道

【序】 単層カーボンナノチューブの振動モードの研究では、共鳴ラマン効果によりレーザーの励起波長を変えることで、金属、半導体とナノチューブの物性が変わることによりGバンドと呼ばれる振動バンド(1600cm^{-1})に特徴的な構造が現れ、この形状が大きく変化することが知られており、低振動数領域に現れカーボンナノチューブの直径と相関があるradial breathing mode (RBM)やdefect由来のDバンドとともにカーボンナノチューブの物性評価に重要な役割を果たしている。一方で赤外分光はナノチューブの振動モードの双極子モーメントが小さいため報告例は極めて少なく、詳細な解析は困難である。ここで和周波発生(SFG)分光は界面選択的な振動分光法であるが、その振動の選択則は赤外活性かつラマン活性なモードがSFG活性なモードとなるため、界面特有の構造変化、対称性の変化に伴う振動モードの変化を敏感に捉えることが可能となる。このSFG分光を用いて、カーボンナノチューブのGバンド領域についての測定を行った。さらにSFGでは可視光の励起波長が分子の吸収帯と近くなるときにシグナル強度が増大することが知られている(2重共鳴)。この2重共鳴の効果を検証するために、可視光の励起波長を連続的に波長可変にした2色可変(two-color)SFGを用いた測定もあわせて行ったので報告する。

【実験】 SFG の測定はピコ秒モードロック Nd:YAG レーザーを光源とし、AgGaS₂上でLBO結晶からのOPO/OPGとYAGの基本波の差周波により波長可変の赤外光(4000cm^{-1} – 1000cm^{-1})を取り出し、これともう一台のOPO/OPAから取り出した可視光(420nm – 680nm)を試料に 50° と 70° で入射し、発生した和周波を長波長カットフィルターと分光器を通した後、PMTで検出した。測定に使用したtwo-color SFGシステムの概略を図1に示す。SFGの測定で偏光はSFG光、可視光、赤外光すべてP偏光で行った。単層カーボンナノチューブは直径1.35nmのものをDMFに分散させ、加熱した基板上にスプレーすることで製膜した。

【結果と考察】 カーボンナノチューブの対称性はそのカイラリティにより3種類に大別されるが通常はこれらの混合物である。ジグザグ型、アームチェア型では赤外、Raman両者が活性なモードは存在せず、一方カイラルチューブは両方が許容

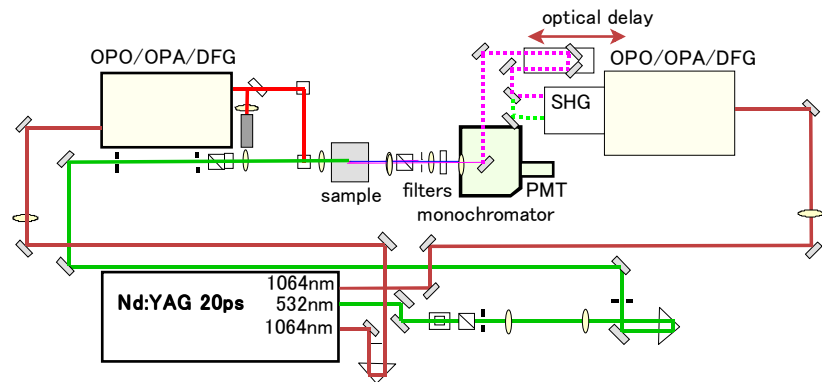


図 1a two-color SFG の光学配置

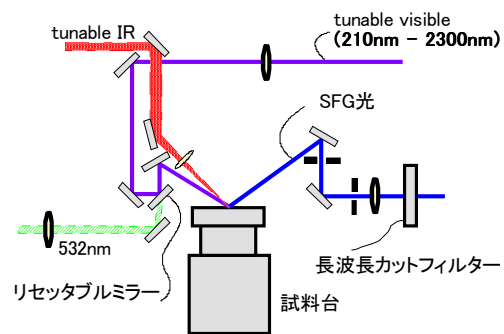


図 1b two-color SFG の試料付近の光学配置

となるモードが存在する。群論から G バンド領域では 6 つのラマン活性なモード (A , E_1 , E_2 がそれぞれ 2 つずつ) と、2 つの赤外活性な振動モード (E_1) が存在する。図 2 に銀蒸着膜基板上的のカーボンナノチューブ薄膜を可視励起波長 532nm で測定したときの SFG スペクトルを示す。1568 と 1589 cm^{-1} に明瞭に SFG のピークが観測されており、カーボンナノチューブ由来の振動モードであると考えられる。またここでは 1200–1300 cm^{-1} 付近の D バンド付近にはピークが見られないことも特徴としてあげることができる。また同様のピークは基板を金蒸着膜にした場合でも観測されるが、基板をシリコンウェハーやガラスに変えるとこのピークは観測されなかった。

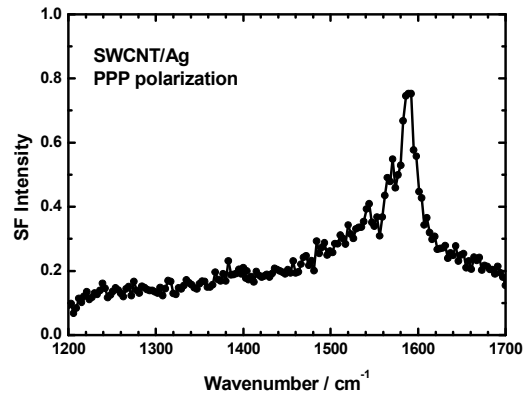


図 2 532nm 励起 SWCNT/Ag の SFG

図 3 に可視光の励起波長を 470nm から 625nm の範囲で変化させて同じく G バンド領域を測定したときの SFG スペクトルを示す。特に 625nm で励起した時には G バンドからの SFG がほとんど観測されなくなってしまう。単層カーボンナノチューブの直径とギャップエネルギーの関係としては片浦プロットが有名であるが[1]、この片浦プロットから直径 1.35nm のナノチューブでは金属ナノチューブ由来の吸収バンドは 680nm 付近にあることがわかる。またこれまでに金属ナノチューブに特徴的な Breit-Wigner-Fano (BWF) の吸収バンドは $A(A_{1g})$ であることが Raman 測定から示されている[2]。これらのことは、470–570nm 励起の SFG で見られる G バンドが、ラマン分光で見られる G バンドの振動モードのうち、特にカイラル構造を有する半導体カーボンナノチューブ由来の E_1 を選択的に見ていることを示唆している。

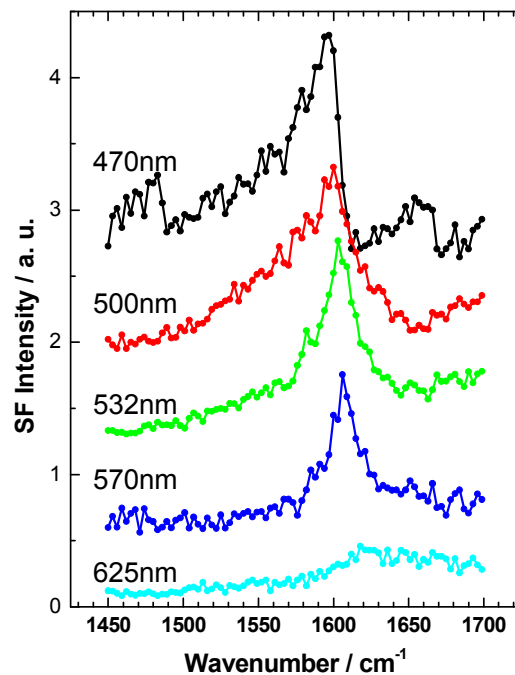


図 3 two-color SFG spectra of SWCNT/Ag.

[1] H. Kataura et al. *Synth. Met.*, **103** (1999) 2555.

[2] S. D. M. Brown et al., *Phys. Rev.*, **B 63** (2001) 155414.