

4B11

カーボンナノチューブの吸収スペクトル

○阿知波 洋次 高水直子 中山崇 大西侑気 井上亮人 児玉健
首都大学東京大学院理工学研究科

はじめに.

単層カーボンナノチューブはグラフェンシートを巻いた円筒構造であり、擬一次元物質として、その電子構造に多くの関心がもたれている。その電子構造は巻き方次第で周回の境界条件により、金属型から半導体型に変化する一方、カイラル指数で定義されるカイラル度により、半導体型でもその電子構造が大きく変化することが、知られている。したがって、ナノチューブの電子構造のカイラル度依存を FET やナノセンサー等の電子デバイスとして応用展開を進める際、理想的には単一のカイラル指数をもつカーボンナノチューブの作製と利用が必要となる。

カーボンナノチューブのカイラル構造の同定は通常、共鳴ラマン散乱分光や蛍光スペクトルの 2 次元マップにより行われてきている。このうち共鳴ラマン散乱分光はきわめて感度の高い方法であり、また、顕微ラマンの手法を組み合わせることにより、作製した試料を精製することなしに (as-grown) 少量の試料からカイラル指数を決定できる場合もあり、広く利用されている。しかし、カーボンナノチューブの共鳴ラマン強度の評価は、カイラル度による依存性が必ずしも明確でなく、試料のカイラル分布の定量化には、問題を残している。

一方、2 次元マッピングによる蛍光分光法は、界面活性剤 (主に SDBS) を用いた効率の高いチューブの分散化手法の確立に伴い、広く利用され始めている。蛍光分光法で対象となるカーボンナノチューブは半導体型だけとなるが、一般にカーボンナノチューブの蛍光量子収率は必ずしも高くないものの、その感度はきわめて高いことが知られている。しかし、蛍光スペクトルにおけるストークスシフトは溶液中でもきわめて小さく、通常蛍光測定は強いレーリー散乱を避けるため、ナノチューブの第 2 励起状態を励起して測定する。そのため、チューブ内の電子緩和過程の違いが蛍光量子収率に反映し、結果として作成した試料のカイラル分布やサイズ分布の定量化を困難にさせる場合がある。

本研究では共鳴ラマン分光や 2 次元蛍光マッピング法に加えて、電子吸収スペクトル法により、正確なカイラル指数分布の決定法を確立するとともに、カーボンナノチューブの作成をさまざまな条件下で行い、カイラル分布の発現の機構やカイラル指数の制御を目指して研究を進めた。

実験

カーボンナノチューブは主にレーザー蒸発法およびアルコール CVD 法を用いたが、その詳細は省略する。また、共鳴ラマンスペクトルと蛍光 2 次元マップは市販の装置を用いて行った。電子吸収スペクトルは SDBS を用いた水溶液中への分散化と PFO(poly(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl))ポリマーを用いたトルエン中への分散化の二通りの方法を用いた。PFO の方法では、as-grown の試料と PFO を重量比約 1 : 1 のトルエン溶液を約 10000 g の遠心分離機を用いて、可溶成分と不可溶成分に分離した後、上澄み液を吸収測定に用いた。

結果と考察

カーボンナノチューブの作成はレーザー蒸発法では希ガスあるいは N₂ 雰囲気下で Rh/PD あるいは Ni/Co 触媒を用いて行った。また、CVD 法では、Pt を触媒とし、アルコールの圧力を変化させながら、生成するチューブ直径の分布を変化させながら試料を作成した。図 1、2 にはレーザー蒸発法で金属触媒として Ni/Co を使用し、N₂ ガス雰囲気下で電気炉温度を 1000℃から 1250℃まで変化させた時得られるカーボンナノチューブの吸収スペクトルを示す。図 1 において、1200nm から 1700nm にかけて現れる吸収帯はカイラル指数が(8,6)から(10,9)までの第一励起準位 (E11) であり、550-1000nm の吸収帯は第 2 励起準位 (E22) に相当する。図 2 から明らかなように、生成するカーボンナノチューブの直径分布は、電気炉温度により、(8,6) チューブ中心から (10,9) チューブ中心へと大きく変化する。また、直径分布の広がりにはレーザー蒸発法で作成した場合、極めて狭いことが明らかになった。

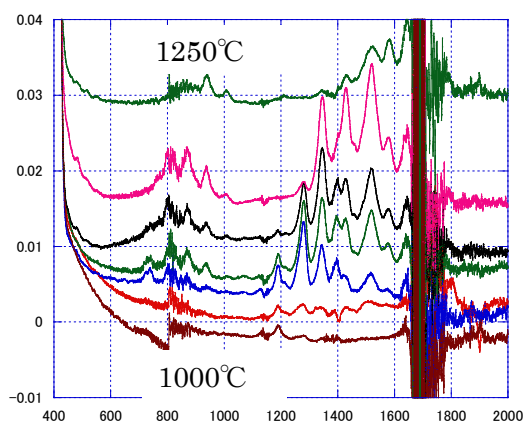


図 1 カーボンナノチューブの吸収

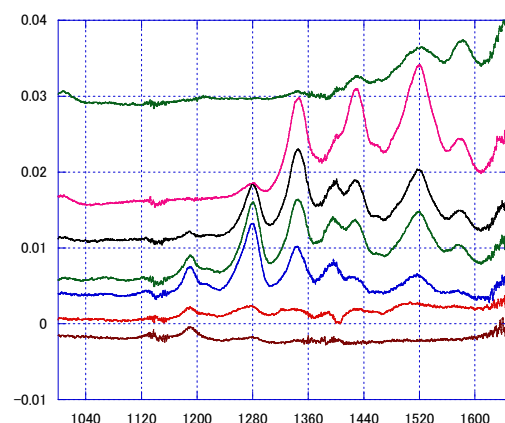


図 2 カーボンナノチューブの吸収の拡大図