

カーボンナノチューブの成長とカイラリティ分布

(首都大院理工¹、産総研²) ○阿知波洋次¹ 井上亮人¹ 高水直子¹ 中山崇¹
児玉健¹ 岡崎俊也²

1. 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、半導体型でもギャップエネルギーに代表される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、ナノチューブのカイラリティに起因する電子物性を FET やバイオナノエレクトロニクス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望まれる。

それでは、単一カイラリティのカーボンナノチューブの作成や要求される電子物性だけを与えるカイラリティの制御は可能であるのか。この問題は、カーボンナノチューブ研究の初期段階からもっとも関心を持たれている問題の一つであるばかりでなく、カーボンナノチューブの応用、展開が将来どこまで進むのかに関わる重要な課題となっている。しかし、現時点ではカイラリティ制御はその原理さえも明確でなく、未解明の問題であるナノチューブ成長機構とともに多くの関心が集まっている。本研究では種々の実験条件で作成したカーボンナノチューブのカイラリティ分布の変化に着目し、単一カイラリティチューブの作成を目指すとともに、実験結果を説明するナノチューブ成長機構の新しいモデルを提案する。

2. 実験

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。

3. 結果と考察

図1にカーボンナノチューブを水溶液中に界面活性剤であるSDBSを用いて孤立分散させ、得られた吸収スペクトルの一例を示す。

1200-300nm間に実測された吸収スペクトルは約20種類の異なったカイラルリティの半導体型チューブによるE11—E33の3つの許容遷移と6種類の金属型チューブのM11許容遷移で良く説明できることが、吸収スペクトルのシミュレーションから明らかになった(図中の細線は分解した(7,6),(9,4),(8,5)チューブ)。

さらに、半導体型のカイラルリティ分布は図2に示す蛍光2次元マップにより帰属されたカイラルリティ分布からも支持されることが明らかになった。ここで、カイラルリティの異なったチューブ間の吸収遷移確率にカイラルリティ依存性がないと仮定すると、観測された吸収強度は生成したカーボンナノチューブのカイラルリティ分布をそのまま反映することになる。この仮定のもとで吸収強度からチューブの生成量を見積もると、この実験条件下では(7,6),(9,4)の指数を有する特定のカイラルリティチューブが半導体型チューブ全体の65%以上を占めることが明らかになった。さらに興味深いことは、これら半導体型チューブとほぼ同一の直径を有する(8,5)指数の金属チューブが(7,6),(9,4)チューブとほぼ同量生成していることである。(7,6),(9,4),(8,5)チューブは指数インデックス(n,m)の性質のうち、 $n+m=13$ の性質を共通にもち、成長機構を考察するうえできわめて興味深い。

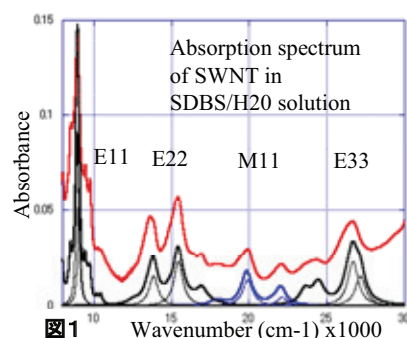


図1 水溶液中におけるカーボンナノチューブの吸収スペクトルのカイラルリティ分解

水溶液中におけるカーボンナノチューブの吸収スペクトルのカイラルリティ分解

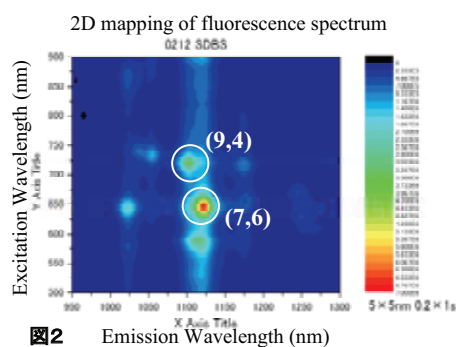


図2 水溶液中におけるカーボンナノチューブの蛍光2次元マップ

水溶液中におけるカーボンナノチューブの蛍光2次元マップ