

3B14

ピーポッドから作製した2層カーボンナノチューブの発光特性

(産総研ナノカーボン^{*}, 名城大院理工^{**}, 産総研ナノテク^{***}) 岡崎俊也^{*}, 坂東俊治^{**}, 田村豪主^{**}, 藤田容子^{**}, K. Iakoubovskii^{***}, S. Kazaoui^{***}, 南信次^{***}, 斎藤毅^{*}, 末永和知^{*}, 飯島澄男^{**}

【序】 2002年に発見された単層カーボンナノチューブ(SWNTs)の発光現象は、現在、SWNTsの電子物性を調べる新しく強力な手段としての地位を確立している。そして、この発見以後、ひとつの単純な疑問がナノチューブ研究者の間で自然と発せられてきた。「果たして多層カーボンナノチューブ(MWNTs)も発光するのだろうか？」特に、内側に位置するチューブは外界と隔離された環境にあり、ナノチューブ本来の光学的性質が保たれているのではないかと期待される。2層カーボンナノチューブ(DWNTs)は最も単純な構造を持つMWNTsであり、観測された実験結果も比較的解釈しやすいだろう。最近、化学気相成長(CVD)法によって合成されたDWNTsにおいて、内側のチューブからの発光を捉えたという報告がある。しかし、この実験に用いられたDWNTsはSWNTsを18%も含んでおり、観測された発光ピークの起源がDWNTsの内側チューブなのか、それとも同じ分子構造を持つSWNTsなのかを区別するのは難しい。一方、DWNTsはフラーレンを内包したSWNTsを真空下で熱処理することによっても合成することができる。比較的狭い直径分布を持つという特徴があるレーザー蒸発法で合成されたSWNTsをテンプレートとしてもちいれば、外側チューブと内側チューブの直径分布は重なる領域がなく、発光ピーク波長から、それが内側からの発光であることを曖昧さなしに特定することができる。今回、我々はレーザー蒸発法で作製されたSWNTs(直径1.2~1.4 nm)をもちいたC₆₀ピーポッドを合成し、それを真空下で熱処理することによってDWNTsを作製した。そして、発光、光吸収、共鳴ラマン分光法をもちいた多面的な測定によって、このDWNTsにおいては、内側、外側、両方のチューブの発光が効率的に消光されていることを見いだした。

【実験】測定に用いたDWNTsはC₆₀を内包したピーポッドを真空中1200℃で熱処理することにより合成した[1]。ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(SDBS)ミセル分散重水溶液の製作法は既述の通りである[2,3]。発光測定にはSPEX Fluorolog 3-2 TRIAX(堀場製作所)を、近赤外光検出にはH9170-75(浜松ホトニクス)をもちいた。典型的な測定条件はスリット幅10 nm、測定ステップ5 nmである。また、長波長領域の発光検出にはFT-IRシステム(日本分光 FTIR-800)をベースとし、Ti:Sapphireレーザーを励起光源とした測定システムをもちいた。

【結果と考察】図aにDWNTs/SDBS/D₂Oとテンプレートに用いたSWNTs/SDBS/D₂Oの吸収スペクトルを示す。SWNTsで観測される吸収ピークに加えて、DWNTsでは内側チューブ由来するピークが観測できる(図中の矢印)。この吸収スペクトルと共鳴ラマン測定による詳細な考察から、カイラル指数が(6,4)のナノチューブが内側チューブとして多く含まれていることがわかった。(6,4)チューブは半導体チューブなので、本来なら発光信号を与えるはずである。しかし、2次元発光マップ(図b)中には、相当する領域(励起波長~600 nm、

発光波長~1040 nm) に発光ピークは観測されなかった。つまり、この試料においてDWNTsの内側チューブの発光は消光されていることがわかる。

一方、図bの右上の領域に観測される発光ピークは直径~1.3 nmのナノチューブに帰属できる。これはテンプレートとして用いたSWNTsの直径と対応している。もし、内側チューブが光励起されても、その余剰エネルギーがより小さなバンドギャップを持つ外側チューブに移動するならば、内側チューブからの発光は消光されるであろう。そのとき、外側チューブが半導体ならば、そのエネルギーは発光して緩和する可能性がある。しかしながら、図bを見れば明らかなように、相当する領域(励起波長が~600 nm、発光波長 1400-1600 nm)に発光信号は観測されなかった。これは、外側チューブのバンドギャップ内にも熱緩和過程を引き起こす経路があることを意味している。

そこで外側チューブの領域について、DWNTsとSWNTsの2次元発光マップを比較した。その結果、~1.27 nm以上の直径をもつDWNTsとSWNTsの発光強度比 (I^{DW}/I^{SW}) が、それ以下の直径の I^{DW}/I^{SW} に比べて、小さくなっていることがわかった。この1.27 nmという値はC₆₀を内包できる最低直径とほぼ一致している。つまり、C₆₀を内包し、DWNTs構造を形成すれば、内側のみならず外側のチューブについても消光されることがわかった。当日は、これらDWNTsの消光メカニズムについても考察をおこなう予定である。

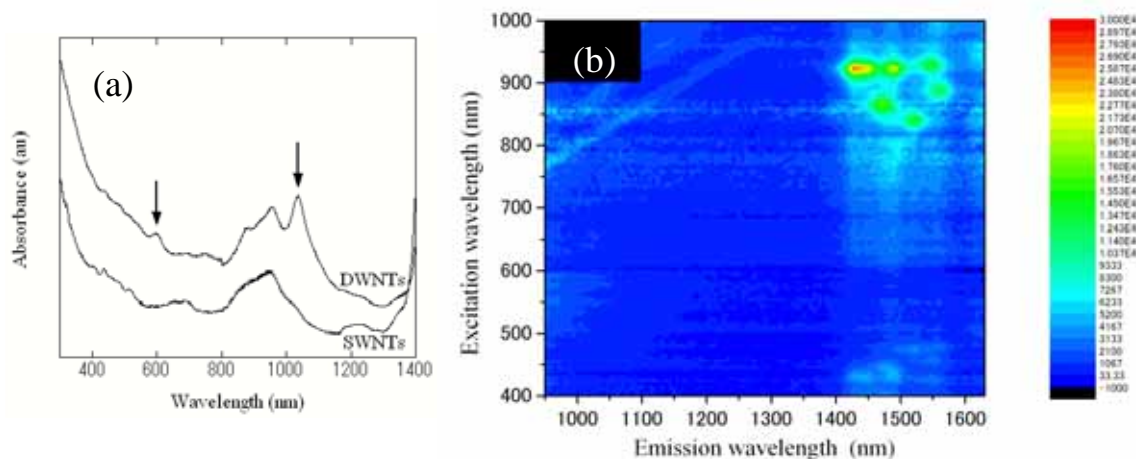


図 .(a) DWNTs/SDBS/D₂Oミセル溶液とSWNTs/SDBS/D₂Oミセル溶液の吸収スペクトル .(b) DWNTs/SDBS/D₂Oミセル溶液から得た2次元発光マッピングスペクトル . 縦軸は励起波長、横軸は検出波長 .

【参考文献】

1. S. Bandow, M. Takizawa, K. Hirahara, M. Yudasaka, S. Iijima, *Chem. Phys. Lett.*, **337**, 48 (2001).
2. T. Okazaki, T. Saito, K. Matsuura, S. Ohshima, M. Yumura, S. Iijima., *Nano Lett.* **5**, 2618 (2005).
3. T. Okazaki, T. Saito, K. Matsuura, S. Ohshima, M. Yumura, Y. Oyama, R. Saito, S. Iijima, *Chem. Phys. Lett.* **420**, 286 (2006).