

論文の内容の要旨

論文題目 単層カーボンナノチューブのカイラリティ制御合成に向けた蛍光分光

氏名 宮内 雄平

1. はじめに

単層カーボンナノチューブ (single walled carbon nanotubes, SWNTs) の蛍光分光 (fluorescence, または photoluminescence, PL) [1]は, SWNTs の物性および構造測定法として現在大きな注目を集めている. PL ピークの励起エネルギーと発光エネルギーは SWNTs の幾何構造 (カイラリティ) ごとに固有であり, 励起光をスキャンして発光スペクトルをマッピング (PL マッピング) することで半導体 SWNTs のそれぞれのカイラリティごとの発光を励起および発光エネルギー軸上で分離してとらえることができる. SWNTs の発光強度はそれぞれのカイラリティの存在量に比例すると考えられることから, PL 測定は, 今後のナノチューブ合成研究における強力なカイラリティ分布測定手段となることが期待されている. しかしながら, SWNTs ごとの発光量子収率の違いが明らかではないことや, PL マップ中には未だ起源の明らかでない様々なサブピークが存在することから, 発光分析で得た情報からのカイラリティ分布の正確な見積もりは現状では難しい.

カイラリティ制御を可能とするような合成法は未だ開発されていないが, そもそもカイラリティ分布の測定ができなければ, カイラリティ制御に向けた研究を行うこと自体困難である. そこで, 本研究では SWNTs のカイラリティ制御合成に向けた第一歩として, バルク SWNTs 試料の発光測定における各カイラリティごとの基本的な光学応答とその起源を実験的に明らかにし, 蛍光分光法をカイラリティ分布測定の有効な手段として確立することを目的として研究を行った.

2. アルコール CCVD 法により合成した単層カーボンナノチューブの蛍光分光

本論文第 2 章では様々な CVD 温度でアルコール CCVD (ACCVD) 法[2]によって合成された SWNTs の PL 測定による相対発光強度の比較を行った. 図 1 に, 650°C, 750°C, 850°C の CVD 温度で合成された SWNTs について, 励起エネルギーと発光エネルギーの関数として相対発光強度をマッピングした等高線図 (PL マップ) と, 円の面積として表したカイラリティごとの相対発光強度を示す. 各ピークがそれぞれ異なるカイラル指数 (n, m) の半導体 SWNTs に対応しており, 合成

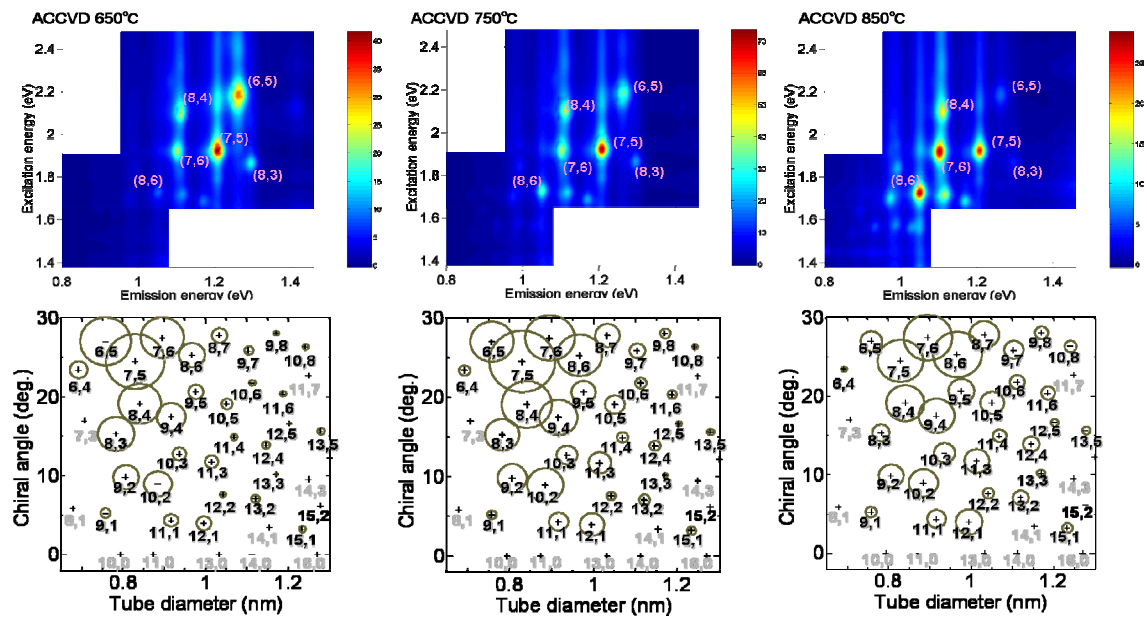


図 1

温度を変えることで各ピークの相対発光強度が変化していることがわかる。このような相対発光強度の変化について詳細に検討した結果、直径が細い SWCNTs についてはアームチェア型に近いナノチューブの相対発光強度が大きくなることがわかった。

次に、発光測定の結果と吸光測定の結果の詳細な比較を行った。光吸収はカイラリティ依存性が大きい内部緩和の過程が伴わないので発光よりも単純なプロセスであり、発光過程と比べてカイラリティごとの依存性が小さいことが予想される。検討の結果、光吸収測定においても直径の細い領域ではアームチェア型に近いタイプの SWCNTs の相対吸光度が大きかったことがわかった。既存の理論では、吸収遷移確率の違いだけではこのような大きな吸光度の差は説明できない。したがって、この結果は直径の細い領域での相対発光強度のカイラリティ依存性が実際のカイラリティ分布の偏りを反映したものである可能性を示唆している。そこで、本研究では SWCNTs 初期生成核であるキャップ構造のカイラリティごとの安定性の違いによって直径の細い場合にカイラリティ分布が偏る可能性に着目し、分子動力学法によるエネルギー計算によりそのようなモデルの妥当性を示した。

3. 単層カーボンナノチューブの発光励起スペクトルにおける同位体効果

第 3 章では、 ^{13}C 同位体置換アルコールから炭素 13 同位体からなる SW $^{13}\text{CNTs}$ を合成し、ラマン分光および発光励起スペクトル (Photoluminescence excitation spectra, PLE) 測定を行い、励起子・フォノン散乱に起因するフォノンサイドバンドピークを同定した。図 2 に、SW $^{13}\text{CNTs}$ と通常の

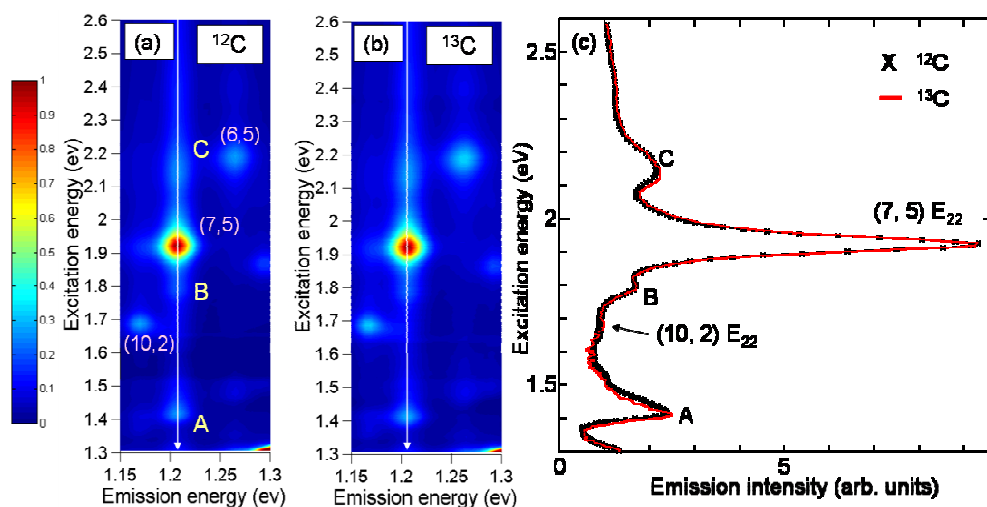


図 2

SWNTs の PL マップのうち (7, 5) ナノチューブの発光ピーク付近の拡大図と発光エネルギー 1.208 eV に対応する PLE スペクトルを比較して示す。SWNTs の第 2 サブバンド間の光学遷移に起因する E_{22} 励起子遷移の明るい発光ピークの外に、PLE スペクトル上には起源の明らかではない PLE ピーク (図 2 ピーク A, B, C など) が存在することがわかる。これらの未解明なサブピークは他のカイラリティの発光ピークにオーバーラップする可能性がある。したがって、相対発光強度の正確な測定のためにはこれらのサブピークの起源を同定し、その出現位置や強度の予測を可能とする必要がある。

起源の明らかでない PLE ピークのうち、入射光のエネルギーが (励起子のエネルギー + フォノンエネルギー) に一致する場合には、フォノンサイドバンドと呼ばれる吸収ピークの存在が期待される[3]。

スペクトルの詳細な比較により、 E_{11} および E_{22} エネルギーとピーク A および C のピークの間隔が通常の SWNTs, $SW^{13}CNTs$ で若干異なっていることがわかる。このずれがラマン分光法により測定したフォノンエネルギーの同位体シフトから予想される値と対応していることから、ピーク A, C はフォノンサイドバンドピークであると同定した。一方、ピーク B は E_{22} 励起の主ピーク同様明確な同位体シフトを示しておらず、純粋な電子励起によるものだと考えられる。

4. 単層カーボンナノチューブの発光励起スペクトルの光学異方性

第 4 章では、SWNTs の PLE スペクトルにおける光学異方性を検討した。SWNTs 軸に垂直な偏光による光励起を考えると、選択則からその最小の光遷移エネルギーは E_{11} 遷移エネルギーと E_{22}

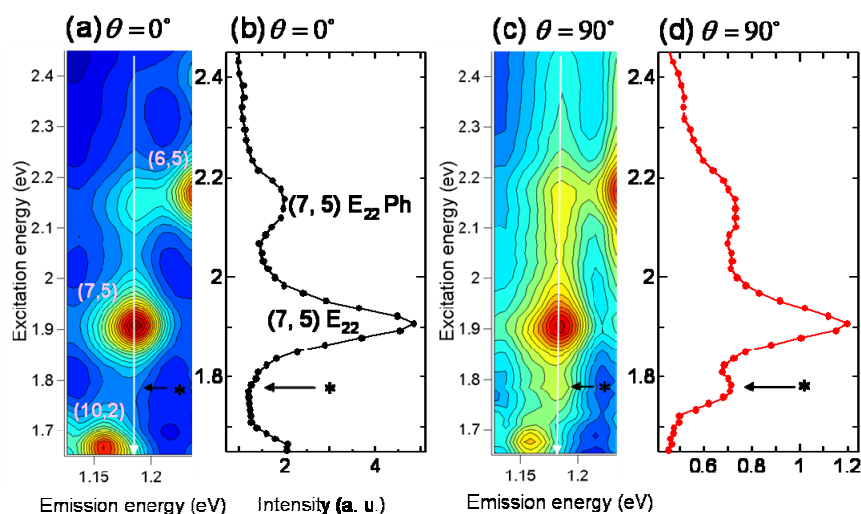


図 3

遷移エネルギーの間に位置することが期待される[4]. そこで、第 3 章において同位体シフトを示さなかったピークの起源が軸垂直励起である可能性に着目し、SWNTs の偏光発光測定を行った。

本研究ではまず、孤立分散した SWNTs をある程度配向させてゼラチン薄膜中に固定し、薄膜に対する偏光 PLE 測定によって PLE スペクトル中の各ピークの偏光依存性を観測した。

図 3 に、配向 SWNTs 膜の (7, 5) SWNTs に対する PL マップと PLE スペクトルを示す。図 3 から、ナノチューブ配向方向に平行な偏光 ($\theta = 0^\circ$) による励起に対して 1.8 eV 付近のピーク (図 2 のピーク B に対応) がほとんど観測されず、配向方向に対して垂直な偏光 ($\theta = 90^\circ$) に対する励起の場合には逆に強調されていることがわかる。このことから、1.8 eV 付近のピークは、(7, 5) SWNTs のチューブ軸垂直偏光による励起に伴う発光のピークであると同定できる。

さらに、様々な (n, m) SWNTs の軸垂直励起エネルギーを測定するため、物理的に SWNTs を配向させるのではなく界面活性剤分散 SWNTs サンプルを用いて、入射励起光の偏光と観測される発光の偏光の関係からの軸垂直励起ピークの同定を試みた。また、PL anisotropy の理論[5]を用いて SWNTs の軸平行励起と軸垂直励起に対する PL マップの分解を行った。

図 4 に、分解して得られた (6, 5) および (7, 5) SWNTs についての軸平行励起と軸垂直励起の PL マップを示す。それぞれの (n, m) SWNTs について、軸垂直励起の遷移エネルギーは軸平行励起の場合の E_{11} 遷移エネルギーと E_{22} 遷移エネルギーの間に位置しておりそれぞれ 2 つのピークを持つことがわかる。1 電子近似による定性的な予測によれば、軸垂直励起の遷移エネルギーは 2 つのピークを持ち、それらのエネルギーは E_{11} 遷移エネルギーと E_{22} 遷移エネルギーのちょうど中間に位置することが期待される[4]。しかしながら、本研究で測定された軸垂直励起遷移エネルギーは、どの SWNTs についても $(E_{11} + E_{22})/2$ よりもブルーシフトしていることが明らかとなった。

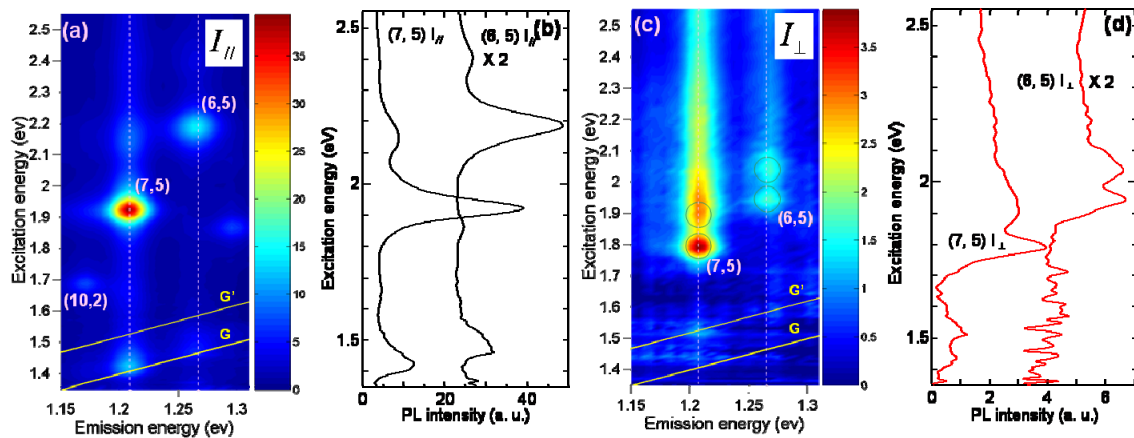


図 4

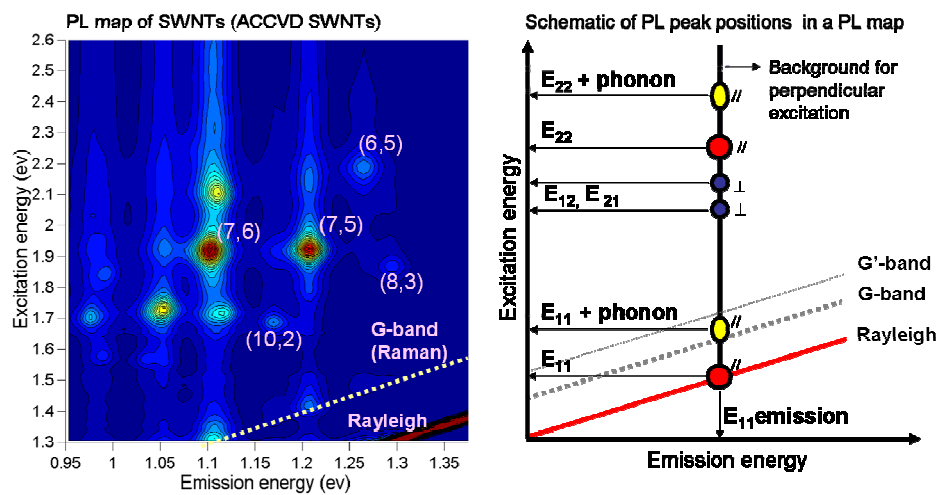


図 5

このようなブルーシフトは、軸垂直励起に対する励起子結合エネルギーが、軸平行励起の場合に比べて小さいことを示唆していると考えられる。

5. まとめ

図 5 に、本研究において同定した可視、近赤外領域の PL マップ中に現れる主な発光ピークの典型的な配置とその起源の模式図を、実際の PL マップと比較して示す。本研究で同定された様々な発光ピークの存在を考慮に入れることで、カイラリティ分布制御法の開発に向けた研究において、発光測定結果の解釈をより正確に行うことが可能になると期待される。

(参考文献)

- [1] S.M. Bachilo, et al., *Science* **298**, 2361 (2002).
- [2] S. Maruyama, et al., *Chem. Phys. Lett.* **360**, 229 (2002).
- [3] V. Perebeinos, J. Tersoff, Ph. Avouris, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 027402 (2005).
- [4] A. Grüneis, et al., *Phys. Rev. B* **67**, 165402 (2003).
- [5] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy* (Plenum Publishing Corp., New York, 1999), 2nd ed..