

研究種目：特定領域研究

研究期間：2007～2011

課題番号：19054015

研究課題名（和文） 機能性カーボンナノチューブの光物性評価に関する研究

研究課題名（英文） Study on Photonic Properties of Functionalized Carbon Nanotubes

研究代表者

本間芳和 (HOMMA YOSHIKAZU)

東京理科大学・理学部・教授

研究者番号：30385512

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ構造科学

キーワード：カーボンナノチューブ、光物性、非線形光学応答、フォトルミネッセンス

### 1. 研究計画の概要

単層カーボンナノチューブ(SWNT)の特異な光学特性をデバイスに応用するために、その発光や非線形光学応答、磁気光学効果を解析し、デバイス応用への基本指針を得ることを目的とする。

具体的には、SWNT固有の光学応答を調べるため、孤立したSWNTを用い、個々のSWNTの励起発光分光測定を行う。また、SWNT集合体について、非線形応答特性や時間応答特性を明らかにする。さらに、デバイス特性制御を目的として、その場計測法による成長機構の解析に立脚し、触媒種と基板の選択によるカイラリティ制御に向けた研究を推進する。

### 2. 研究の進捗状況

#### (1) SWNTの基礎物性の解明

① 光学非線形応答については、種々のSWNTの計測を通じて、3次非線形感受率 $\chi(3)$ が、SWNTの直径やSWNT中の欠陥濃度に依存すること、その増大効果はSWNTの寿命と同じ傾向にあることなどを明らかにした。また、発光の圧力依存性から、SWNTの励起子-格子相互作用が直径に依存して変化し、それが、励起子の寿命や非線形性に影響を及ぼしていることを見いだした。さらに、位相緩和時間の測定を行い、それが数百 fs のオーダーであることを明らかにした。

② SWNTがバンドル状になっている薄膜試料および孤立しているミセル化試料について、 $\chi(3)$ の測定を行い、孤立化している試料では、バンドル試料に比べて性能指数 $\text{Im}\chi(3)/\alpha$ が一桁以上大きいこと、また、性能指数にはチューブ直径依存性があり、直径の大きなチューブほど大きな値を示すことを明らか

にした。さらに、SWNTの位相緩和時間(T2)の測定を行い、T2には、試料依存性、温度依存性、励起光強度依存性があることを明らかにした。また、非線形性能指数の増大に位相緩和時間も関わっていることがわかった。

(2) 発光に対する環境効果・欠陥効果の解明  
① エタノールガスをモデルとして、SWNTの光応答に対する分子吸着の効果を調べ、SWNT表面への分子吸着層の形成によって光学遷移エネルギーが急激にシフトすることを見出した。これは分子吸着層の形成による誘電率変化に対応するもので、発光現象を用いてSWNTのナノ表面における分子吸着のダイナミクスを探ることが可能になった。また、分子吸着の影響は大気中のSWNTにも生じており、分子吸着の遷移圧力以下の真空中でのみ、SWNTに固有の光学遷移エネルギーを得られることを明らかにした。

② 先端を酸化により開いたSWNTを用い、水分子やエタノール分子の吸着に伴うSWNTの光学遷移エネルギーの変化が、チューブの外への吸着だけでなくチューブの内側への分子内包においても現れることを明らかにした。吸着位置がチューブの内か外かに依存して光学遷移エネルギーのシフト量が異なることから、吸着位置の同定及び分子内包状態の制御が可能になった。

#### (3) SWNTの構造制御に向けた指針

① 従来、SWNTの生成には金属のナノ粒子を触媒として用いることが不可欠とされていた。しかし、金属ナノ粒子は融点が下がるため形態が不安定で、そこから生成するSWNTの構造を制御することは困難であった。本研

究では、ダイヤモンドのナノ粒子から SWNT を生成することに成功した。ダイヤモンドナノ粒子は成長温度においても結晶構造を保っていることから、ダイヤモンドナノ粒子の方位を揃えればそこから成長する SWNT の構造に制約を与えられる可能性がある。

### 3. 現在までの達成度

おおむね順調に進展している。

#### (1) SWNT の基礎物性

非線形感受率については詳細な解析が進み、その増大効果の起源、および、非線形感受率における位相緩和時間の寄与が明らかになった。SWNT の非線形光学素子応用を進めるうえでの基礎データとなる。

#### (2) 発光に対する環境効果・欠陥効果

SWNT への分子吸着が発光特性に大きな影響を及ぼすことを明らかにした。特に、チューブの内外の吸着状態まで区別できたことは、分子センシング、ガス分子吸蔵への応用上重要な知見である。また、ナノ表面における分子吸着のダイナミクスを発光現象を用いて解析できるようになったことは、学術的意義が大きい。

#### (3) SWNT の構造制御

ダイヤモンドやアルミナ微粒子など固体ナノ結晶からの SWNT 合成に道を開いたことは、SWNT のエピタキシャル成長への第一歩であり、構造制御に向けて前進した。

### 4. 今後の研究の推進方策

SWNT の光学特性をナノデバイスに応用するには、新奇機能デバイスを目指した SWNT の基礎物性の把握とともに、実用化を目指した直径の精密制御による発光波長分布の狭帯化、環境効果の起因の解明と保護層による環境効果の低減、欠陥の影響の評価、等の課題がある。

22 年度: ナノデバイスに応用に向けた研究では、近接場光を利用した高位置分解能分光法およびラマン・発光分光同時測定により SWNT の欠陥が発光に及ぼす影響を定量的に評価する。また、SWNT への分子内包による発光特性の変調および安定化を検討する。さらに、長尺 SWNT のカイラリティ評価をめざし、蛍光分光イメージング装置を構築する。基礎物性評価では、半導体・金属分離試料を用いて、半導体・金属それぞれのチューブ固有の非線形性を調べるとともに、半導体バンドル試料における緩和ダイナミクスを明らかにする。

23 年度: ピーポッドや二層ナノチューブなどの光学応答を調べ、新しい構造を持つ SWNT ベース物質相について、機能性デバイス材料としての特性を評価する。また、その場計測およびカイラリティ評価の成果に基づき、SWNT の構造制御に向けた指針を得ることを目標にする。基礎物性評価では、金属チュー

ブにおける非線形感受率と緩和時間の測定を行い、金属、半導体ナノチューブに共通する過程や半導体チューブとの差異についての知見を得る。また、半導体-半導体間、半導体-金属間などチューブ間の緩和ダイナミクスを明らかにし、凝集状態によるデバイス特性制御への指針を示す。

### 5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 11 件)

- ① Y. Homma, S. Chiashi, and Y. Kobayashi, Suspended single-wall carbon nanotubes: synthesis and optical properties, Rep. Prog. Phys. 72, 066502-1-23 (2009) 査読有
- ② S. Chiashi, S. Watanabe, T. Hanashima, and Y. Homma, Influence of Gas Adsorption on Optical Transition Energies of Single-Walled Carbon Nanotubes, Nano Lett. 8, 3097-3101 (2008) 査読有
- ③ M. Ichida, Y. Kiyohara, S. Saito, Y. Miyata, H. Kataura and H. Ando, Phase relaxation processes of excitons in semiconducting single-walled carbon nanotubes”, physica status solidi (b) 245, 2712--2715 (2008) 査読有

[学会発表] (計 51 件)

- ① Y. Homma, Effect of environment and defects on photoluminescence of single wall carbon nanotubes, Int. Sympo. Carbon Nanotube Nanoelectronics, July 10, 2009, Matsushima, Japan

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: カーボンナノチューブの製造方法およびカーボンナノチューブ構造

発明者: 高木大輔、小林慶裕、本間芳和

権利者: 日本電信電話 (株)、東京理科大学

種類: 特許

番号: 特願 2009-78576

出願年月日: 平成 21 年 3 月 27 日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ

<http://www.rs.kagu.tus.ac.jp/homlab/>