

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 10 月 20 日現在

機関番号：34506

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25400331

研究課題名(和文) 構造欠陥に起因したカーボンナノチューブの新たな電子状態とその制御

研究課題名(英文) The electronic states originated from structural defects in single-walled carbon nanotubes

研究代表者

市田 正夫 (Ichida, Masao)

甲南大学・理工学部・教授

研究者番号：30260590

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：単層カーボンナノチューブ(SWNT)において赤外光領域に現れる幅の広い吸収帯の起源を明らかにするために、高純度に分離された半導体および金属SWNT薄膜に電子線を照射し、それが赤外吸収スペクトルに与える影響を調べた。

電子線照射によって、欠陥生成によって現われるラマンピーク(D band)が増大し、赤外吸収帯が高エネルギー側にシフトした。このピークエネルギーはSWNT固有のラマンモード(G band)とD bandの比(G/D比)の逆数に比例することから、SWNTに入った欠陥によって、有効的なSWNTの長さが短くなり、そのプラズモン共鳴エネルギーが高エネルギー側にシフトしたと考えることが出来る。

研究成果の概要(英文)：The effect of e-beam irradiation in absorption and Raman spectra have been measured. By the irradiation of e-beam to SWNTs thin films, the intensity of Raman D-mode increases which is connected to defects increase, and the peak energy of IR absorption bands shift to the higher energy side. The peak energy is proportional to the inverse of G/D ratio. These results indicate that the effective SWNT length decrease by introduced defects, and the origin of infrared band is due to the Plasmon resonance of finite-effective-length SWNT, often called antenna effects.

研究分野：光物性

キーワード：カーボンナノチューブ 光学応答 赤外光 プラズモン共鳴

1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブの発見以来、基礎的研究から応用を見据えた研究まで幅広い分野の研究が精力的になされ、新規電子デバイスや光デバイスの材料としても研究の早い段階から期待され、応用面での研究も進んでいた。申請者はこれまで主に、単層カーボンナノチューブの光学遷移とその非線形光学応答に関する研究を行ってきた。単層カーボンナノチューブ薄膜の光学遷移を精密に測定することにより、一次元励起子による光学遷移が近赤外から可視光領域の吸収スペクトルに特徴的に現れること [1,2] を明らかにした。また、フェムト秒レーザーを用いた非線形分光により、この励起子遷移が大きな非線形性を示し、緩和時間が欠陥に関係すること [3]、直径に依存した非線形性を示すこと [4] などを明らかにしている。また、最近、広いエネルギー領域で高純度に分離された金属及び半導体単層カーボンナノチューブ薄膜試料の光学スペクトルを測定して、金属単層カーボンナノチューブ固有の赤外吸収や、欠陥に起因すると思われる半導体単層カーボンナノチューブの赤外吸収の存在を明らかにした [5]。また、最近、光照射や電子線照射により単層カーボンナノチューブ内に欠陥が生じ、それが光学応答に影響をあたえることがわかってきた。これらの結果は、ドーピング以外に欠陥導入によっても単層カーボンナノチューブの電子構造や光学応答を制御して変調できる可能性を示唆している。

2. 研究の目的

本研究の目的は、高純度に分離された金属および半導体単層カーボンナノチューブに光照射・X線照射・電子線照射によってチューブ内に欠陥を生成することにより、欠陥が単層カーボンナノチューブの電子状態や光学応答に与える影響について、特に、赤外光領域の光学応答についてその起源を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 高品質・高純度の単層カーボンナノチューブ薄膜の作製とその評価

密度勾配超遠心分離法によって高純度に分離された半導体および金属単層カーボンナノチューブを高抵抗シリコン基板の上にフィルター法によって薄膜化する。その近赤外～可視光の吸収スペクトルを測定して、試料の評価を行う。また、FTIRを用いた赤外吸収スペクトル測定を Spring-8 の赤外光ビームライン BL43IR で行う。

(2) 薄膜試料への光、X線、および電子線照射とその評価

薄膜試料に光、X線、電子線の照射を行い、欠陥の導入を行う。光照射は重水素ランプを、X線はX線発生装置を、電子線は操作型電子

顕微鏡によって行う。欠陥の導入は局所的に行われるために、その評価を顕微ラマン分光によって行う。

(3) 赤外吸収スペクトルの欠陥依存性

半導体単層カーボンナノチューブに導入された欠陥によって、赤外領域の吸収スペクトルが受ける変化を調べ、赤外吸収の起源を明らかにする。測定は、局所的に欠陥導入がなされているため、Spring-8の赤外光ビームライン BL43IR の顕微赤外分光システムで行う。

(4) 赤外吸収スペクトルの温度依存性

赤外吸収スペクトルの温度依存性を調べることにより、赤外吸収帯の起源についてのより詳細な情報を得る。

4. 研究成果

(1) 密度勾配超遠心分離法によって、高純度に分離された半導体および金属単層カーボンナノチューブを高抵抗シリコン基板および石英基板上にフィルター法によって薄膜化した。図1に、金属(青実線)および半導体(緑破線)単層カーボンナノチューブ薄膜試料の吸収スペクトルを示す。0.6eVより高エネルギー側には、金属および半導体単層カーボンナノチューブのバンド構造を反映した固有の吸収帯が現われている。0.6eVよりも低エネルギー側には幅の広い吸収帯が現われている。特に、金属単層カーボンナノチューブにおいて大きな吸収強度を持っている。0.6eVより高エネルギー側の吸収スペクトルを解析することにより、金属および半導体単層カーボンナノチューブの純度はそれぞれ95%以上であることがわかった。

(2) 単層カーボンナノチューブ薄膜に、重水素ランプにより $5\text{mW}/\text{cm}^2$ の強度で紫外線照射を50時間行った。また、ピークエネルギー277eVのX線を2時間照射した。しかし、これらの照射では、単層カーボンナノチューブ試料のラマンスペクトルに変化は現われず、欠陥を導入することが出来なかった。一方、

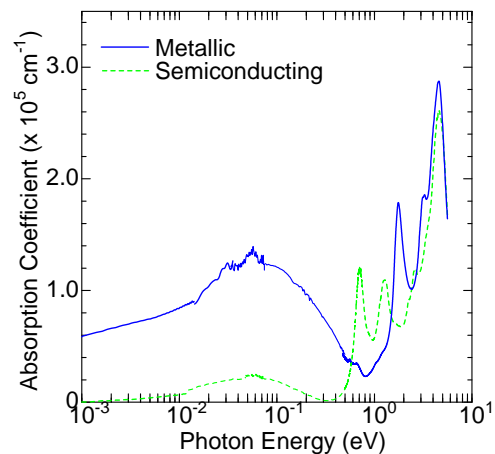


図1: 高純度半導体および金属単層カーボンナノチューブの吸収スペクトル

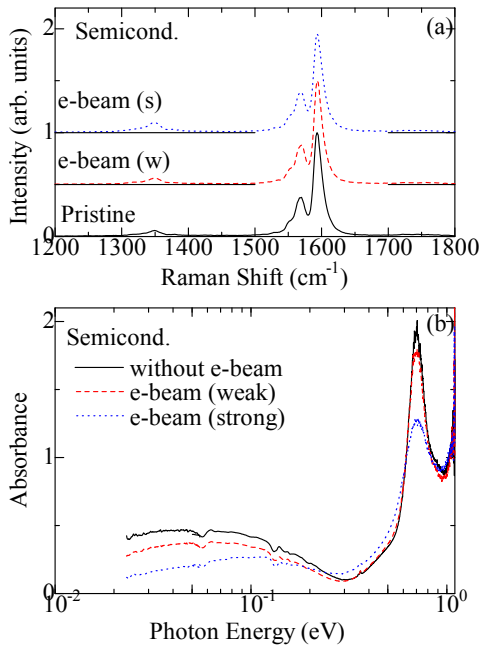


図 2: 高純度半導体単層カーボンナノチューブ薄膜資料のラマンスペクトル(a)と赤外吸収スペクトル(b)の電子線照射効果

走査型電子顕微鏡(SEM)で、加速電圧 15kV、電流値 1×10^{-8} A で試料を照射した場合、照射時間と照射密度に応じて、ラマンスペクトルに変化が現われた。

図 2(a)は半導体単層カーボンナノチューブのラマンスペクトルである。黒の実線は電子線未照射、赤の破線と青の点線は電子線を照射した場所のスペクトルであり、点線が破線より長い時間照射している。電子線が照射された場所では、 1350 cm^{-1} 付近に現れている D バンドと呼ばれているラマンピークの強度が増大している。このラマンピークは単層カーボンナノチューブのグラフェン様の六員環ネットワークに欠陥が入ることで、その強度が増大していくことが知られており、この実験結果は電子線照射により単層カーボンナノチューブ内に欠陥が導入されていることを示している。単層カーボンナノチューブ中の欠陥密度を評価するものとして、D バンドの強度と G バンドと呼ばれるグラファイト(グラフェン)特有の 1600 cm^{-1} の付近に現れるラマン強度との比(G/D 比)が用いられる。未照射の G/D 比が 17.2 だったものが、照射により D バンドの強度が大きくなるのに従って、G/D 比は 15.6、10.4 と小さくなった。

図 3(a)は金属単層カーボンナノチューブ試料のラマンスペクトルであるが、半導体試料の場合と同様に、電子線照射により、G/D 比が減少しており、金属単層カーボンナノチューブでも電子線照射により単層カーボンナノチューブ内に欠陥が導入されていることがわかった。

(3) 図 2(b)は半導体単層カーボンナノチューブの吸収スペクトルである。電子線照射によ

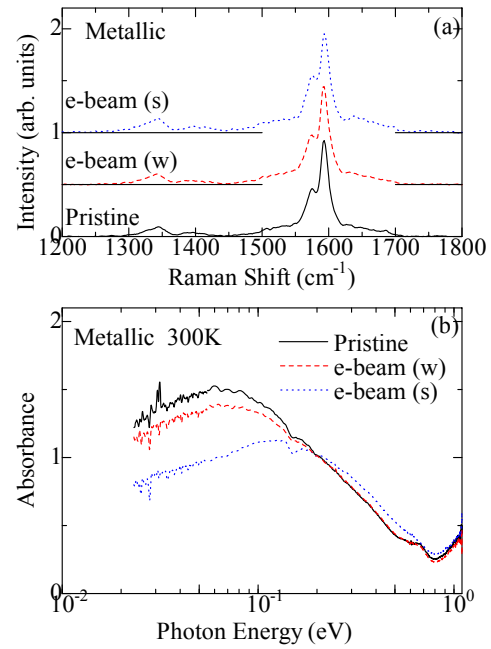


図 3: 高純度金属単層カーボンナノチューブ薄膜資料のラマンスペクトル(a)と赤外吸収スペクトル(b)の電子線照射効果

って、 0.7 eV に見られる励起子遷移による吸収ピークの強度が減少し幅が広がっていくことがわかる。これは、ラマンスペクトルで見られたように欠陥が増えていることによると考えられる。一方、 0.6 eV よりも低エネルギー側の赤外吸収帯は、電子線照射により、その強度を減少しつつ高エネルギー側にシフトしていることがわかる。この吸収帯が単層カーボンナノチューブ中の欠陥に起因するものであれば、電子線照射に伴う欠陥導入によってその強度は増加すると考えられるが、実験では強度の減少が観測された。したがって、この吸収帯の起源として欠陥準位を考えるのは妥当ではない。

図 3(b)は、金属単層カーボンナノチューブ試料において同様の測定を行った結果である。半導体試料の場合と同様に、電子線照射により、赤外吸収帯の強度減少および高エネルギー側へのシフトが観測された。

中西らはカーボンナノチューブを有限の長さを持つ一次元微小アンテナと考え、電磁波との共鳴について考察した[6]。それによると、共鳴する電磁波の振動数を f 、共鳴するカーボンナノチューブ内の電子プラズモン速度を v_p とすると、 $f = \pi v_p / L$ と近似することが出来る[7]。ここで、 L は実際のカーボンナノチューブの長さであるが、現実には欠陥が多く入っており、欠陥の間隔が有効的な長さ L_{eff} として電磁波共鳴を起こすと考えられる。カーボンナノチューブに存在する欠陥数 n_d が十分に大きいとすると、 L_{eff} は L/n_d で表される。D バンドの強度は n_d に比例すると考えられるので、 n_d は G/D 比の逆数に比例する。その結果、共鳴振動数 f_{eff} は

$f_{\text{eff}} = \pi v_p / L_{\text{eff}} = \pi v_p n_d / L \quad v_p / (L (G/D))$
と表すことが出来る。

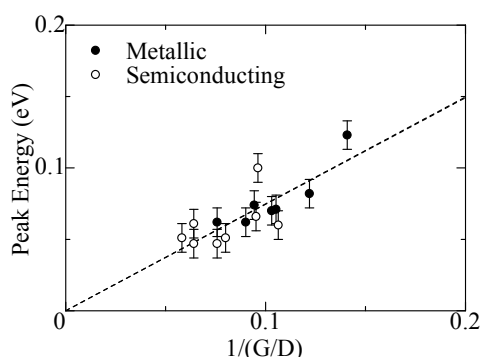


図4: 赤外吸収帯のピークエネルギーと G/D 比の関係

図4は、G/D比と赤外吸収帯のピークエネルギーの関係を表したものである。赤外吸収帯のピークエネルギーは G/D 比が小さくなるほど高エネルギー側にシフトし、およそ G/D 比の逆数に比例していることがわかった。これは、赤外吸収を有限長さカーボンナノチューブによるプラズモン共鳴と考えた式に対応しているといえる。この結果は、この吸収帯が有限長さの単層カーボンナノチューブによるプラズモン共鳴であることを示唆している。

(4)赤外吸収スペクトルの温度依存性を測定したところ、4K から 300K の広い温度領域で、スペクトルには温度依存性がほとんど無いことがわかった[8]。電子の平均自由行程には温度依存性があるため、この赤外吸収帯がチューブ軸方向の電子によるプラズモン共鳴であるならば、温度依存性があるべきである。この実験結果は、長さが 1 μm 以下の短いチューブでは、フォノン散乱の確率が低く抑えられ、その結果としてプラズモン共鳴による吸収の強度に温度変化が現われなかったと考えることができる。

<引用文献>

- [1] M. Ichida et al., J. Phys. Soc. Jpn., 68, 3131 (1999).
- [2] M. Ichida et al, Phys. Rev. B 65, 241407(R) (2002).
- [3] M. Ichida et al., J. Phys. Soc. Jpn. 73, 3479 (2004).
- [4] M. Ichida et al., J. Appl. Phys., 109, 113508 (2011).
- [5] M. Ichida et al., Solid State Commun., 151, 1696 (2011).
- [6] T. Nakanishi et al., J. Phys. Soc. Jpn., 78, 114708 (2009).
- [7] T. Morimoto et al., ACS Nano, 8, 9897 (2014).
- [8] T. Morimoto et al., Phys. Rev. B 93 (19), 195409 (2016).

5 . 主な発表論文等

(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 1 件)

Takahiro Morimoto, Masao Ichida, Yuka Ikemoto, and Toshiya Okazaki

Temperature dependence of plasmon resonance in single-walled carbon nanotubes, Phys. Rev. B, 査読有、93 (19), 195409-1 – 5

DOI: 10.1103/PhysRevB.93.195409

〔学会発表〕(計 8 件)

南畑侑亮, 神野現, 松田一成, 安藤弘明, 市田正夫, 「酸化グラフェンにおける三次非線形光学応答」, 日本物理学会, 2015 年 9 月 18 日、関西大学

Masao Ichida, Gen Kanno, Kazunari Matsuda, Hiroaki Ando, “Third-order nonlinear optical properties in graphene oxide”, International Conference on the Science and Applications of Nanotubes, 2015 年 6 月 30 日、Nagoya University, Japan

Masao Ichida, Katsunori Nagao, Yuka Ikemoto, Toshiya Okazaki, Yasumitsu Miyata, Akira Kawakami, Hiromichi Kataura, Ikurou Umezū, Hiroaki Ando, “e-beam irradiation effects of IR absorption bands in single-walled carbon nanotubes”, Workshop on Nanotube Optics and Nanospectroscopy, 2015 年 6 月 3 日、Banz Monastery, Germany

市田正夫, 池本夕佳, 宮田耕充, 川上彰, 岡崎俊也, 片浦弘道, 安藤弘明, 「単層カーボンナノチューブの赤外吸収帯における電子線照射効果とその起源」, 日本物理学会, 2015 年 3 月 21 日、早稲田大学

市田正夫, 池本夕佳, 宮田耕充, 川上彰, 岡崎俊也, 片浦弘道, 安藤弘明, 「純度単層カーボンナノチューブ薄膜の赤外吸収スペクトルにおける電子線照射効果とその起源」, 光物性研究会, 2014 年 12 月 12 日、神戸大学

市田正夫, 池本夕佳, 宮田耕充, 伊東千尋, 村上俊也, 川上彰, 柳和宏, 片浦弘道, 「単層カーボンナノチューブにおける赤外吸収帯の電子線照射効果とその起源」, 放射光表面科学研究部会 顕微ナノ材料科学研究会 合同シンポジウム, 2014 年 8 月 1 日、あいち産業科学技術総合センター

市田正夫, 池本夕佳, 宮田耕充, 伊東千尋, 村上俊也, 川上彰, 柳和宏, 片浦弘道, 安藤弘明, 「金属および半導体単層カーボンナノチューブの赤外吸収帯における紫外線, X 線, 電子線照射効果」, 日本放射光学学会, 2014 年 1 月 11 日、広島国際会議場

Masao Ichida, Yasumitsu Miyata, Chihiro Ito, Toshiya Murakami, Yuka Ikemoto, Akira Kawakami, Kazuhiro Yanagi, Hiromichi Kataura, Hiroaki Ando, “UV, X-ray and e-beam irradiation effects of IR absorption bands in single-walled carbon nanotubes”, フラレン・ナノチューブ・グラフェン学会, 2013 年 8 月 6 日、大阪大学豊中キャンパス

6. 研究組織

(1) 研究代表者

市田 正夫 (MASAO Ichida)
甲南大学・理工学部・教授
研究者番号：30260590

(2) 研究分担者

青木 珠緒 (TAMAOKI Aoki)
甲南大学・理工学部・教授
研究者番号：80283034

(3) 連携研究者

宮田 耕充 (YASUMITSU Miyata)
首都大学東京大学院・理学研究科・准教授
研究者番号：80547555

伊藤 千尋 (CHIHIRO Itoh)
首都大学東京大学院・理学研究科・教授
研究者番号：60211744

池本 夕佳 (YUKA Ikemoto)
高輝度光科学研究センター・利用研究促進
部門・主幹研究員
研究者番号：80547555

(4) 研究協力者

長尾 克紀 (KATSUNORI Nagao)
南畑 侑亮 (YUSUKE Minamihata)
神野 現 (GEN Kanno)