

単層カーボンナノチューブの電子状態に対する水分子の影響

○ 兼武 昭徳, 秋丸 博祐, 横井 裕之, 黒田 規敬 (熊本大学大学院自然科学研究科)

早水 裕平, 畠 賢治 (産業技術総合研究所 ナノカーボン研究センター)

1. 緒言

単層カーボンナノチューブ(以下 SWNT と略記)は炭素原子だけからなる円筒状の一次元構造を有する物質で, 炭素の六方格子からなる円筒面の螺旋構造に応じて半導体的あるいは金属的な性質を示すことから, それらの性質を利用した実用素材としての普及が期待されている。

SWNT の合成法の1つであるスーパーグロース法[1]は従来の合成法において問題となっていた不純物の含有, チューブの配向性制御, 生産性等を大きく改善した合成法である。我々の研究室でスーパーグロース法によって合成された SWNT (以下, SG-SWNT と略記)薄膜の光学特性について研究を行ってきたところ, 大気環境下でその光学特性が変化し, 半導体的な電子状態から金属的な電子状態へと変化することが明らかとなってきた。電気伝導度測定から水分子がカーボンナノチューブに対してドナー的な振る舞いをする[2]事がわかっており, このスペクトルの変化も大気中の水分子の吸着による可能性が高い。本研究では, SWNT の導電性に対する水分子吸着の影響をFT-IRによる光学測定によって調査することにより, 水分子の吸着状態と SWNT の電気伝導性との関連を明らかにする事を目的とする。

2. 実験方法

厚さ $7.5\mu\text{m}$ の SG-SWNT 薄膜を試料として, 薄膜の保持のため BaF_2 板を試料台として用いた。SWNT への水分子吸着量を制御するため, 温度可変試料セルに N_2 ガスまたは Ar ガスをフローさせながら, 試料温度を 300K から 540K まで昇温したのち, 300K に降温した。この熱処理過程における試料の赤外吸収

スペクトル変化を日本分光製 FT-IR410 フーリエ変換赤外顕微分光装置による赤外吸収測定によって, 波数範囲 400cm^{-1} から 7800cm^{-1} , 分解能 4cm^{-1} で調査した。

3. 実験結果及び考察

図 1 に N_2 ガスをフローさせながら 300K から 540K まで加熱して測定した SG-SWNT の赤外吸収スペクトルを示す。約 0.15eV 以下に金属チューブに起因するドルーデ吸収, 約 0.28eV に半導体チューブに起因する赤外吸収ピーク(S1), 約 0.54eV に半導体チューブに起因する赤外吸収ピーク(S2)が観測された。S1, S2ピークのエネルギー位置は, TEM 観察により約 3nm と求められた SG-SWNT の平均直径から理論的に予想されるサブバンドギャップと矛盾していなかった。また, 約 0.36eV 付近の吸収は C-H 伸縮[3]による吸収, 約 0.29eV に見られるピークは CO_2 に起因する吸収であると考えられる。 N_2 ガスをフローする前後の赤外吸収スペクトルではベースラインの変動は確認されたが吸収構造自体には大きな変化は見られなかった。温度を上げると S1 ピークが増大し, ドルーデ吸収が減少していったことから, 金属的な電子状態から半導体的な電子状態へ変化していったことが示唆される。また, C-H 伸縮による吸収が減少していくことも確認された。

図 2 及び図 3 に昇温時及び降温時における各温度での S1 ピークとドルーデ吸収の吸光度をプロットしたグラフを示す。S1 ピーク, ドルーデ吸収共に降温時にはほとんど変化が無く, 温度を上げることで起こった変化は不可逆的であることがわかった。 Ar フロー時にも同様の結果が得られた事から観測された吸

収スペクトルの温度変化は SG-SWNT へのフローガスの影響ではなくて、吸着分子が脱理した事に起因していると考えられる。

図 4 に C-H 伸縮の吸光度を各温度でプロットしたグラフを示す。S1 ピークやドルーデ吸収と同様に、昇温時と降温時で不可逆的な変化が見られる。よって、C-H 伸縮による吸収の変化と S1 ピーク及びドルーデ吸収の変化は関連があることが示唆される。C-H 伸縮の起源としては、水分子の水素原子が SWNT の炭素原子と結合を形成している可能性が有力である。

これらの結果から、大気中で SWNT 薄膜の電子状態が半導体的から金属的な状態へ変化した原因は吸着した水分子による影響と考えられる。

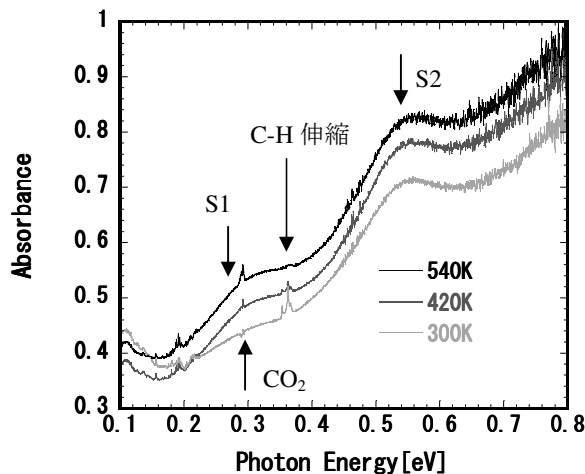


図 1. N_2 ガスをフローさせながら試料を加熱した際の赤外吸収スペクトル

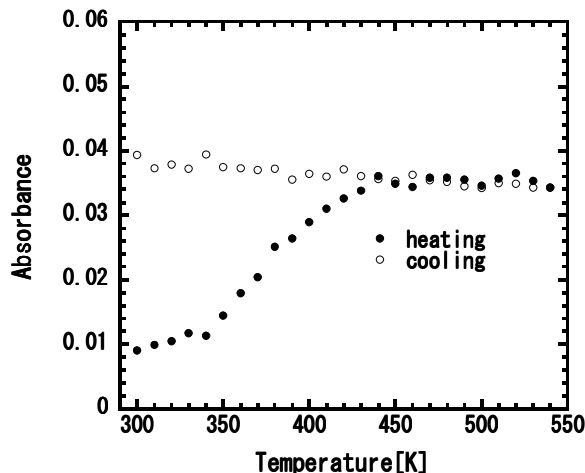


図 2. S1 ピークの吸光度における温度依存性

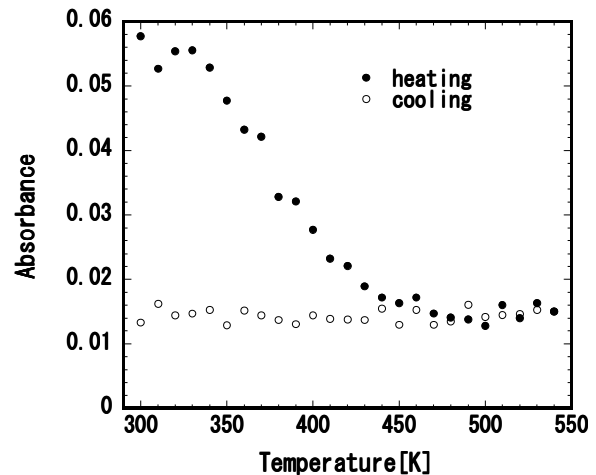


図 3. ドルーデ吸収の吸光度における温度依存性

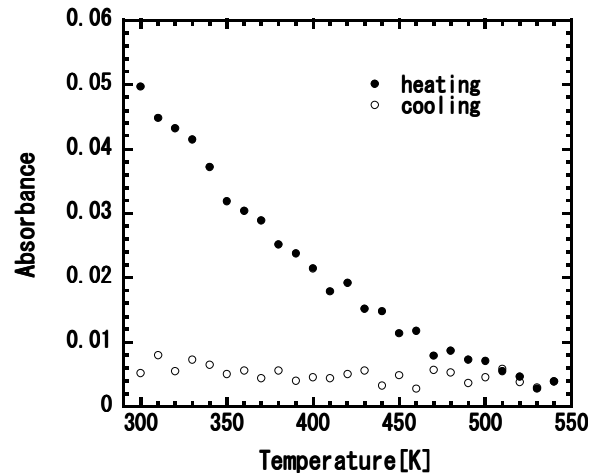


図 4. C-H 伸縮の吸光度における温度依存性

【参考文献】

- [1] K Hata, Don N Futaba, K Mizuno, T Namai, M Yumura, S Iijima / Science **306** (2004) 5700
- [2] A. Zahab, L. Spina, P. Poncharal, and C. Marliere / Phys. Rev. B **62** (2000) 10000
- [3] 綿田晃一, 岩本令吉:「赤外法による材料分析」講談社

問い合わせ先

熊本大学大学院自然科学研究科

極限物性学研究室 横井裕之

TEL:096-342-3727

E-mail:yokoihr@kumamoto-u.ac.jp