

Title	Characteristics of Electronic Structure in Isolated Single-Walled Carbon Nanotubes on Solid Surface in Solution
Author(s)	岡崎, 健一
Citation	大阪大学, 2005, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/45926
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について <a>〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	おが さま けん いち 岡 崎 健 一
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学位記番号	第 19558 号
学位授与年月日	平成 17 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 基礎工学研究科化学系専攻
学位論文名	Characteristics of Electronic Structure in Isolated Single-Walled Carbon Nanotubes on Solid Surface in Solution (溶液内固体表面における単一単層カーボンナノチューブの電子構造の特性評価)
論文審査委員	(主査) 教授 中戸 義禮 (副査) 教授 松村 道雄 教授 宮坂 博 北海道大学大学院理学研究科教授 村越 敬

論 文 内 容 の 要 旨

単層カーボンナノチューブ (SWNT) は、2次元のグラフェンシートが筒状となった構造を有し、熱的、機械的、化学的に安定で、良好な電子伝導性を有するため次世代のナノデバイス材料として種々の応用が期待されている。SWNTの電子構造は、典型的な1次元量子閉じ込め型の特徴を有し、直径とカイラリティに依存してポテンシャルエネルギーが敏感に変化するため、単原子精度での構造選択により電子的、光学的特性を高度かつ任意に規定することが可能となる。これまで種々の実験的研究により単一 SWNT の構造決定、分光測定がなされ、直径とバンドギャップの相関、カイラリティと振動スペクトルの対応において、理論予測の妥当性が確認されつつある。しかし、未だ単分散 SWNT を調製は達成されておらず、多くの物性評価がいずれも直径やカイラリティの異なる SWNT の集合体(バンドル)を用い、得られる結果はそれらの平均的な値となっている。現時点で純粋な単一バルク材料や単一単分子 SWNT の電子状態に関しては不明な点が数多く残されている。

本論文では、SWNT を金属電極上に孤立分散する手法を確立し、単一 SWNT のラマンスペクトルにおけるラジアルブリージングモード (RBM) の測定から個々のチューブの直径とカイラリティを同定した。次に水溶液中で電気化学電位を制御し、孤立分散した単一チューブに選択的な電子/ホールドーピングを行った。RBM シグナル強度の変化から単一状態の SWNT におけるフェルミ準位の絶対電位 (仕事関数に対応) の決定に世界で初めて成功した。またカイラリティの異なる単一 SWNT における同様の測定から、フェルミ準位は直径に反比例して変化することを見出し、半導体性チューブに比較して金属性チューブはよりポジティブ電位にフェルミ準位があることを発見した。更に単一 SWNT のラマンシグナルの詳細な解析から、電子ドーピングにより高波数側への可逆的な RBM シグナル幅の拡大が観測されるチューブにおいて、特異的にチューブ軸方向への振動モード (ZBM) が観測されることを見出した。ZBM はチューブ長に依存して観測され、比較的短い金属性 SWNT のみ、特異的にフェルミ準位近傍への電子注入により高エネルギー振動となることが示された。以上の研究より、明確になった個々のカイラリティに依存した絶対電子準位の特徴に基づき、非常に高い精度にて特定の直径とカイラリティを有する SWNT を分別することに成功した。本研究により、構造敏感な個々の SWNT の電子状態の特徴が明確となり、将来の SWNT 単一ナノデバイス、単一純粋

材料応用の際に必須となる設計指針が示された。

論文審査の結果の要旨

単層カーボンナノチューブ (SWNT) は原子数個レベルの構造差に依存して金属的、半導体的な電氣的性質が変化する。この構造敏感な特徴により、SWNT は次世代の微小機能構造単位としての応用が期待されている。しかし、孤立単一チューブの物性についての検討は困難であり、電子的・機械的特性についても不明な点が多かった。本論文では、孤立単一 SWNT の電子的・機械的特性を明確にすることを目的として、固体基板上に孤立担持した単一 SWNT の電子状態を電気化学的に制御し、*in situ* 顕微ラマン測定から構造と物性を検討した。

第 1 章で、本研究の背景、及び現在の課題を明確化した。第 2 章では、固体基板上へ単一 SWNT を高分散担持する手法、及び単一 SWNT のラマンスペクトルの測定方法を確立した。第 3 章では、電気化学電位制御下で単一 SWNT のラマンスペクトルの測定を行い、電気化学電位変化に伴う個々の単一 SWNT の構造に依存したラマンスペクトルの応答挙動の違いを明らかにし、水溶液中における溶媒和効果に関する考察から、個々のチューブの電子構造の違いを明らかにした。第 4 章では、電気化学電位に依存したラマンスペクトルの応答挙動から、単一 SWNT のフェルミ準位電子の絶対ポテンシャルエネルギー (仕事関数) を決定した。詳細な複数の構造を有するチューブの検討から、単一 SWNT の仕事関数がチューブ直径の逆数に比例して増加することを見出し、定量的な関係式の導出に成功した。第 5 章では、金属性 SWNT の伝導帯への電子注入に伴いラジアルブリージングモードの半値幅が増加することを見出し、チューブの自由電子密度変化に伴い振動モードが変化することを明らかとした。これにより特定の SWNT において、注入電荷量によって機械的特性が制御可能となることを示した。第 6 章では、特定波長の照射によるチューブ選択的光励起、及び還元電位の異なる金属イオンのチューブ上への光還元析出反応を検討し、上記で得られた構造敏感な SWNT の特性を利用した高精度選択分別の手法を確立した。

以上、本研究は単一 SWNT の原子数個レベルの構造差に由来する電子的・振動的特性の違いを明確化し、個々のチューブの化学反応性、電子放出特性、構造変形に関する物性との相関を世界で初めて明確化した。さらにそれらの物性を電気化学的な電位制御によって外部から制御することにも成功した。これらの結果は、学術面においても、また、次世代のナノテクノロジーの発展といった応用面においても大きな価値があると思われる。よって、本論文は博士 (理学) の学位論文として価値のあるものとして認める。