

誘電環境変化に対する半導体性単層カーボンナノチューブの 励起子エネルギー変化における化学修飾の作用

Excitonic photoluminescence energy modulation of chemically functionalized
semiconducting single-walled carbon nanotubes in various dielectric atmospheres

九大院工¹、WPI-I2CNER²、九大 CMS³ ◦新留 嘉彬¹、藤ヶ谷 剛彦^{1,2,3}、白木 智文^{1,2}

Kyushu Univ.¹, WPI-I2CNER², Center for Molecular Systems (CMS)³ ◦Yoshiaki Niidome¹,

Tsuyohiko Fujigaya^{1,2,3}, Tomohiro Shiraki^{1,2},

E-mail: shiraki.tomohiro.992@m.kyushu-u.ac.jp

半導体性の単層カーボンナノチューブ (SWNT) は、ナノサイズの 1 次元チューブ構造に由来した弱い誘電遮蔽によって、電子や正孔のキャリア間のクーロン相互作用が非常に強くなる。このため、励起電子と正孔の相互束縛状態である励起子は室温でも安定に存在し、励起子の遷移エネルギーは、近傍環境の極性の違いに応じて敏感に変化する¹。近年、SWNT への化学修飾を利用して半導体性の sp^2 炭素ネットワーク中に sp^3 炭素を欠陥としてドーピングすると、未ドーピング SWNT が示す E_{11} フォトルミネッセンス (PL) と比較して低エネルギーシフトし量子収率の向上した E_{11}^* PL を示す局所化学修飾 SWNT (lf-SWNT) が得られることが分かってきた^{2,3}。lf-SWNT の E_{11}^* PL は、チューブ中に生じた励起子をドーピングサイトでトラップして局在化させることで発現し、この局在化励起子の物性解明は、基礎科学および量子通信などの応用技術開発に重要である。

我々は今回、lf-SWNT 周囲の誘電環境を変化させた際の E_{11}^* PL のエネルギーシフトを解析することで、lf-SWNT 上の局在励起子の物性評価を行った。実験は、アリアル基を化学修飾した lf-SWNT をドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (SDBS) ミセルにより重水中に可溶化し、ここに水と非混和な有機溶媒を添加することで、ナノチューブと SDBS ミセルの疎水空間に種々の有機溶媒を注入した⁴。SDBS 環境下の PL エネルギー値を基準として、有機溶媒注入後の E_{11}^* PL のエネルギーシフト量 (ΔE_{11}^*) を溶媒配向分極パラメーター ($f(\varepsilon)-f(\eta^2)$) に対してプロットした (Fig. 1)。これより、 ΔE_{11}^* と $f(\varepsilon)-f(\eta^2)$ の間に直線的な関係があることが分かった。 E_{11} PL の ΔE_{11} と比較すると、いずれの溶媒においても ΔE_{11}^* は、6 meV 程度大きなシフト値を示した。DFT 計算において、ドーピングサイト近傍での電子の局在化が得られたことから、局在化した励起子と溶媒分子との強い相互作用が示唆される⁵。以上より、SWNT への化学修飾によって励起子の物性変化を誘起できることが示された。

【参考文献】

- (1) Y. Ohno *et al.*, *Phys. Status Solidi B*, **244**, 4002, (2007). (2) R. B. Weisman *et al.*, *Science*, **330**, 1656 (2010). (3) Y. Wang *et al.*, *Nat. Chem.*, **7**, 715 (2013). (4) K. J. Ziegler *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 6990 (2010). (5) T. Shiraki *et al.*, *Chem. Commun.*, **55**, 3662 (2019).

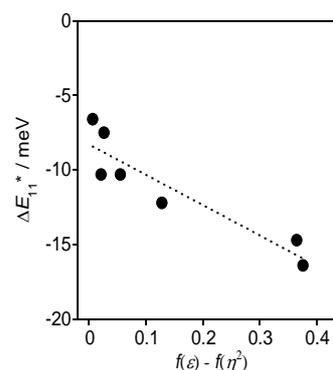


Fig. 1 Plots of ΔE_{11}^* as a function of $f(\varepsilon)-f(\eta^2)$ for lf-SWNTs