

単一のカーボンナノチューブにおける発光ブリンキング現象

松田一成^{A,B,C}、金光義彦^A、斎木敏治^{C,D}、村上陽一^E、宮内雄平^E、丸山茂夫^E
^A 京都大学化学研究所、^B 科学技術振興機構さきがけ、
^C (財) 神奈川科学技術アカデミー、^D 慶応大学理工学部、^E 東京大学工学部

Photoluminescence blinking in an individual single-walled carbon nanotube

Kazunari Matsuda^{A,B,C}, Yoshihiko Kanemitsu^A, Toshiharu Saiki^{C,D},
Yoichi Murakami^E, Yuhei Miyauchi^E and Shigeo Maruyama^E
^A Kyoto University, ^B PRESTO, JST, ^C Kanagawa Academy of Science and
Technology, ^D Keio University, and ^E The University of Tokyo

Abstract

We described the photoluminescence (PL) properties of individual single-walled carbon nanotubes (SWNTs) at room temperature. Single PL peaks from isolated individual SWNTs with a chiral index of (6, 5) showed a linear increase and saturation behavior of the PL intensity. Unusual PL intensity fluctuation in the temporal evolutions of the PL intensity, referred to as PL blinking (intermittency), was seen with some SWNTs, while the PL intensity with most SWNTs remained at a constant amplitude. The PL intermittency suggests that the environment around individual SWNTs strongly affects their electronic state and hence optical properties.

1. はじめに

単層カーボンナノチューブは、その特異的な構造・機械特性や電子デバイスとしてポテンシャルの高さなどから大きな注目を集めている[1-3]。近年、カーボンナノチューブ同士がバンドルしないように高分子ミセルなどで周囲を囲まれたカーボンナノチューブや Si 基板上に架橋されたカーボンナノチューブから、強い発光を示すことが報告された[4-7]。さらに、この発光スペクトル測定を通して、カーボンナノチューブのカイラリティなどの同定が可能であることなどが示されている[5]。しかしながら、カーボンナノチューブは通常、金属と半導体のナノチューブを分離することはできず、同一のカイラリティをもつカーボンナノチューブでさえも、光学遷移

のエネルギーが異なるなど、いわば大きな不均一をもつ系であると言える。そのため、マクロスコピックな光学スペクトルでは、多数のカーボンナノチューブからの信号の統計平均が反映されることになり、大きな不均一拡がりを生じることになる。そのため、これがカーボンナノチューブの本質的な光学特性を明らかにする上での障害となっている。そこで、蛍光分子や半導体量子ドットなどの単一粒子分光測定などのように、一本のカーボンナノチューブを光学的に観察する単一カーボンナノチューブ分光の手法が有用である[8,9]。これまでに蛍光分子などでは、このような単一分子分光で、均一幅や発光強度が時間的にゆらぐ、発光ブリンキング(点滅もしくは間欠)現象を示すことなどが明らかにされて

いる[10,11]。

そこで本研究では、ミセルで覆われた単一カーボンナノチューブにおいて単一カーボンナノチューブ分光の手法により、光学スペクトルと発光強度の時間的振る舞いを調べた。その結果、大半のカーボンナノチューブでは安定した(発光強度が時間的に一定)発光の振る舞いを示すのに対して、一部のカーボンナノチューブでは、発光強度が時間にゆらぐ発光ブリンキング現象を示すことがわかった。

2. 実験

カーボンナノチューブ試料は、アルコール CVD 法によって作製された。作製パラメーターとして重要な作製温度は 650 であり、詳細な条件は文献のとおりである[12-14]。ここで用いた試料は、ミセル高分子で覆われた単層カーボンナノチューブである。まず、SDS と単層カーボンナノチューブを重水中で超音波を用いて分散させる。これを、20627g で 24 時間遠心分離をかけたものである。作製されたミセル化されたカーボンナノチューブは、共鳴ラマン散乱とマクロスコピックな発光スペクトルを用いて評価した[14]。次に、適当な濃度に希釈されたカーボンナノチューブ溶液を、スピコーティングによって石英基板上に分散させ・乾燥したものを試料として用いた。単一のカーボンナノチューブの分光測定は、自作した共焦点顕微鏡システムで行った。走査ステージ上の試料は、直線偏光の半導体レーザー(532nm)もしくは、He-Me レーザー(632.8nm)光を油浸対物レンズ(NA1.2)を通してフォーカスしたスポットで励起される。ここで発光信号は、発光イメージを測定する際には Si アバランシェ・フォトダイオードを用い検出し、発光スペクトルを測定する時には焦点距離 32cm の分光器と液体窒素冷却の CCD カメラ、もしくは InGaAs ダイオードアレーを用いて測定した。

3. 実験結果

まず図 1 に 1.18-1.37eV のエネルギー領域で検出された単一のカーボンナノチュ

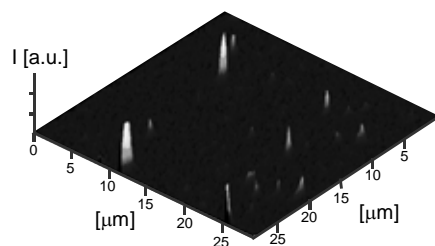


図 1 単一のカーボンナノチューブの発光イメージの 3 次元プロット。スケールは、30 μm ×30 μm

ーブの発光イメージを 3 次元プロットしたものを示す。おのおのの明るいスポットの一つ一つが一本のカーボンナノチューブからの信号に対応することが、発光スペクトルの測定からも確認されている。ここで、観測されている発光強度のばらつきは、カーボンナノチューブのカイラリティの違いに起因する発光エネルギーの違いによる。さらに、カーボンナノチューブはその 1 次元的な構造から予想されるように、その吸収効率励起レーザーの偏光方向とナノチューブの長手方向(遷移双極子モーメント)の相対角度に非常に強く依存しているため、基板上的ランダムな方向にカーボンナノチューブが配向していることも、この発光強度のばらつきに大きな影響を与えている。

図 2 に、D₂O 中に分散された状態で、励起波長 1.95eV の条件で測定されたマクロな発光スペクトルを点線で示す。スペクトルは、様々なカイラリティをもつカーボンナノチューブからの発光が観測され、それぞれのピークは、低エネルギー側から(8,3),(6,5),(7,5),(7,6)のカイラリティーをもつカーボンナノチューブからの信号に対応する[5,14]。一方で、実線は励起強度を変化させながら測定された一本のカーボンナノチューブからの発光スペクトルである。ここで測定された発光スペクトルとは異なり単一の発光ピークをもつことがわかる。さらに励起強度を変化させても、発光スペクトルのピーク位置は変化しておらず、連続光を用いた今の励起条件では、バンドギャップ・リノーマリゼーションな

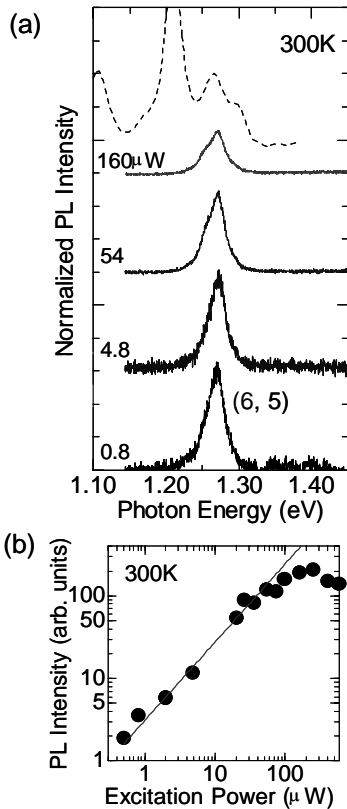


図 2 (a)単一のカーボンナノチューブ発光スペクトルの励起強度依存性。(b)発光強度の励起強度に対する依存性。実線は、励起強度に対して線形依存性を表す。

どの多体効果などは起こっていないことがわかる。次に、図 2(b)に発光ピークの強度を励起強度に対してプロットしたものを示す。この結果から、この発光の起源が、電子(E1)-正孔(H1)状態間(最低状態)からの発光であることがわかる。

次に、単一のカーボンナノチューブからの発光強度の時間的振る舞いを調べた。図 3(a)は、 $5.1 \times 5.1 \mu\text{m}$ スケールの発光イメージである。この発光イメージ中での発光強度はきれいな丸状のスポット(実線丸)であり、図 3(b) (上・中段)に示している発光強度の時間的な振る舞いは一定の値を示している。これに対して、いくつかのスポットでは、ノイズの多いスポット(点線丸)が存在することがわかった。このノイズは、発光強度が時間的に変動していることに対応し、図 3(b)に示すように発光強度が、高い発光強度を示す状態と低い発光強度の状態の間をスイッチングしている。これは、発光間欠(プリンキング)現象と呼

ばれるものである。この起源として、励起レーザーによる温度上昇によるものではないことは、比較的低いレーザー強度で測定を行っていること、さらには、もし温度上昇がその起源であるならば、発光強度のゆらぎは発光イメージ内のすべてのカーボンナノチューブで見られるはずである。

発光の間欠現象やプリンキング現象は、しばしば単一の蛍光分子[10]や半導体量子ドット[11]などで観測されている。これらの現象を説明するのにいくつかのモデルが提案されているが、これはプリンキングの周期などの時間スケールが系やその実験条件などによって異なっているためである[10,11,15]。そのメカニズムの一つとして、分子の配向(遷移双極子モーメント)方向のゆらぎが発光強度のゆらぎを引き起こすことがありうる。しかしながら、100-300nm の長さのカーボンナノチューブは、van der Waals 力で基板にかなり強く固定されていると考えられるため、このようなメカニズムではないと考えられる。

一方で、カーボンナノチューブの周辺環

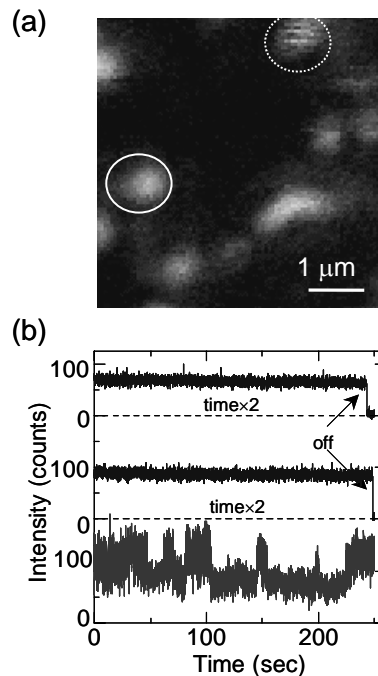


図 3 (a)カーボンナノチューブの発光イメージ。スケールは $5.1 \mu\text{m} \times 5.1 \mu\text{m}$ 。(b)発光強度の時間的振る舞い。上・中段はスムーズなスポットでの発光強度の時間依存性。下段はノイズの入ったスポットでのもの。

境の変化が電子状態や発光の振る舞いに影響を与える[15]。発光の間欠現象を示すカーボンナノチューブには、SDS やカーボンナノチューブ自身に化学的もしくは構造的欠陥があると、そこに電荷がトラップされやすくなる[16,17]。そのようなトラップされ局在した電荷は、カーボンナノチューブに対して、強いDC電場を生じさせる。その結果、電子と正孔の波動関数の空間的な重なりが減少し、発光の強度が変化することになる。そのようなトラップされた電荷は、再結合などによって消滅するとDC電場が消失することになる。このようなサイクルが、観測している時間スケールでの発光の時間的なゆらぎを引き起こしていると考えられる。

4. まとめ

我々は、一本のカーボンナノチューブの発光スペクトルと発光強度の時間的ゆらぎを観測した。単一のカーボンナノチューブの発光スペクトル強度は、励起強度に対して線形の依存性を持ち、強励起状態でも発光エネルギーの位置などは変化しないことがわかった。大半のカーボンナノチューブでは、発光強度は時間的に一定であるような振る舞いを示す。しかしながら、いくつかのカーボンナノチューブでは、発光強度のゆらぎが観測された。このような発光のゆらぎは、電子状態や光学特性が周辺の影響を強く受けていることを示唆している。ここで得られた、単一のカーボンナノチューブレベルでの光学特性は、カーボンナノチューブ光学デバイスを作製する上で重要な知見を与えていると考えられる。

【参考文献】

- (Springer, Berlin, 2001).
- [4] M. J. O'Connell, S. M. Bachilo, C. B. Huffman, V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, K. L. Raialon, P. J. Boul, W. H. Noon, C. Kittrell, J. Ma, R. H. Hauge, R. B. Weisman, and R. E. Smalley, *Science* **297**, 593 (2002).
- [5] S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley, and R. B. Weisman, *Science*, **298**, 2361 (2002).
- [6] J. Lefebvre, Y. Homma, and P. Finnie, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 217401 (2003).
- [7] J. Lefebvre, J. M. Fraser, Y. Homma, and P. Finnie, to appear in *Appl. Phys. A* (2004).
- [8] A. Hartschuh, H. N. Pedrosa, L. Novotny, and T. D. Krauss, *Science* **301**, 1354 (2003).
- [9] J. Lefebvre, J. M. Fraser, Y. Homma, and P. Finnie, *Phys. Rev. B* **69**, 075403 (2004).
- [10] H. P. Lu, and X. S. Xie, *Nature* **385**, 143 (1997).
- [11] M. Nirmal, B. O. Dabbousi, M. G. Bawendi, J. J. Macklin, J. K. Trautman, T. D. Harris, and L. E. Brus, *Nature* **383**, 802 (1996).
- [12] S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi, and M. Kohno, *Chem. Phys. Lett.* **360**, 229 (2002).
- [13] Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi, and S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.* **374**, 53 (2003).
- [14] Y. Miyauchi, S. Chiashi, Y. Murakami, Y. Hayashida, and S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.* **387**, 198 (2004).
- [15] M. Sugisaki, H-W. Ren, K. Nishi, and Y. Masumoto, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4883 (2001).
- [16] T. W. Tomblor, C. Zhou, L. Alexseyev, J. Kong, H. Dai, L. Liu, C. S. Jayanthi, M. Tang, and S. Wu, *Nature* **405**, 769 (2000).
- [17] P. L. McEuen, M. Bockrath, D. H. Cobden, Y. G. Yoon, and S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 5098 (1999).
- [1] S. Ijima, and T. Ichihashi, *Nature* **363** 603 (1993).
- [2] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, (World Scientific Publishing Co., Singapore, 1998).
- [3] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. Avouris, *Carbon Nanotubes*,