

カーボンナノチューブの発光イメージング・分光 Photoluminescence Imaging Spectroscopy of Carbon Nanotubes

松田一成^{a,b}, 丸山茂夫^c
Kazunari Matsuda^{a,b} and Shigeo Maruyama^c

^a 京都大学 化学研究所 附属元素科学国際研究センター
光ナノ量子元素科学領域
〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄
TEL/FAX:0774-38-4515
matsuda@scl.kyoto-u.ac.jp

^b (独) 科学技術振興機構さきがけ「ナノと物性」
〒332-0012 川口市本町 4-1-8 川口センタービル

^c 東京大学大学院 工学系研究科 機械工学専攻
〒113-8656 東京都 文京区 本郷 7-3-1
TEL: 03-5841-6421, FAX: 03-5800-6983
maruyama@photon.t.u-tokyo.ac.jp

キーワード：カーボンナノチューブ、発光、共焦点顕微鏡

1. はじめに

カーボンナノチューブは、直径がナノメートルオーダーの理想的な1次元構造をしており、今日のナノサイエンス・ナノテクノロジーの代表的な研究対象の一つである¹⁾⁻³⁾。ナノチューブはその特異的な構造だけでなく、優れた機械特性⁴⁾、さらには電子デバイスとしてポテンシャルの高さ²⁾などから注目を集めている。その一方で、理想的な1次元構造を有するナノチューブは光機能性材料という観点からも興味深い対象であり、光吸収、非線形吸収、ラマン散乱などさまざまな分光手法^{5,6)}を通して、その光学的な性質（光物性）が盛んに調べられている。

一方で近年、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む⁷⁾、もしくはSi基板上にナノチューブを架橋する⁸⁾などした試料で、光励起によって強い発光（フォトルミネッセンス）を示すことが報告され大きな注目を集めている。発光分光は、ラマン散乱分光などと並んでナノチューブの構造を知るための重要な評価手段であり⁹⁾、また、発光スペクトルは電子状態を探るためのプローブとして、そのエネルギー、強度、線幅などは、ナノチューブの電子構造、キャリア（電子、正孔）緩和、電子-フォノン相互作用などの豊富な情報を含んでいる。しかし、ナノチューブのような系では、後で詳しく述べるようにマクロスコピックな光学（発光）測定だけから、十分な情報を得ることができない。

本稿ではまず、顕微分光法を利用することで可能になった一本のカーボンナノチューブでの発光分光の概略とその意義について説明し、次に、この単一ナノチューブ発光イメージング・分光を通して明らかとなった室温での詳細な発光特性や光物性について紹介する。

2. 単一（一本）のカーボンナノチューブ分光

まず、カーボンナノチューブの電子構造と発光プロセスについて簡単に説明する。カーボンナノチューブは、グラフェンシートと呼ばれる炭素原子からなる六角網目構造が巻いた円筒構造をしている。その特異な点は、この六角網目構造の巻き方（カイラリティ）が異なるだけで、半導体になったり金属になったりする²⁾ことであり、通常、ある条件で作製された試料中には様々なカイラリティをもつナノチューブが混在している（これは、半導体と金属のナノチューブが混在していることを意味する）。ここで言う発光（フォトルミネッセンス）測定では、図1(a)に示すように金属のナノチューブにおいては、光励起された電子と正孔はバンド内を緩和し再結合するため、発光を示さず検出にはかからない。一方で、半導体のナノチューブでは、図1(b)示すように電子と正孔が再結合する際にバンドギャップに相当するエネルギーで発光するため、実際の測定で試料内に半導体と金属のナノチューブが混在していても選択的に半導体のナノチューブのみを観測することになる。

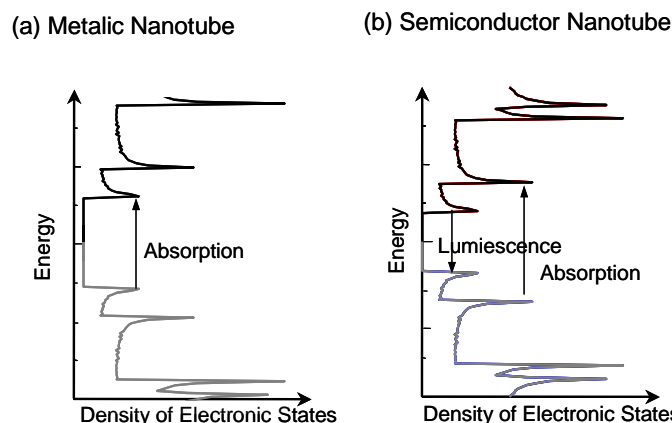


図1 単層カーボンナノチューブのエネルギー構造と発光プロセスの模式図。(a)金属と(b)半導体のナノチューブで分けて示している。

半導体ナノチューブでは、そのバンドギャップエネルギー（光学遷移エネルギー）は、およそその直径に反比例する。しかし、全く同一の直径（カイラリティ）をもつナノチューブにおいても、光学遷移のエネルギーはナノチューブごとに若干異なっている^{10,11}。これは、一本一本のナノチューブごとにその周辺環境などが微妙に異なっている、いわゆる不均一性のためであると考えられる。このような不均一性がある場合にその光学特性を明らかにするには、一本のナノチューブでの分光（発光）測定が有効であるが、それには幾つかの工夫を要する。通常マクロな測定（図2(a)）では、レーザースポット（数10 μm -数mm）内に非常に多くのナノチューブが含まれ、その数に比例した強い発光シグナルが得られる。これに対して、一本のナノチューブからの発光を得るには光学顕微鏡を利用し、レーザースポットを回折限界（1 μm 程度）まで絞り光励起・観測する領域を制限する必要がある（図2(b)）。なおかつ、スポット内に含まれるナノチューブの数が、平均して一本程度になるようにその濃度などを調整しなければならない。これと合わせ、非常に微弱な一本のナノチューブからの発光を検出するためには、高感度な光検出器を用いる必要がある。このような手法は、蛍光分子などで行われている単一分子分光と呼ばれているもので¹²、それをカーボンナノチューブの測定に応用したものである。

それでは次に、このような単一分子（ナノチューブ）分光を通して具体的にどのような情報が得られるかを説明する。図2(a)（中段）に示すようにマクロな測定から得られる発光スペクトルは、多数のナノチューブからの信号の重ね合わせであり、不均一性がある場合にはその統計平均が反映され、不均一広がりと呼ばれる大きな幅が生じる。そのため図2(b)(中段)に示すように、単一のナノチューブからの発光スペクトルを得ることによってはじめて、一本のナノチューブがもつ本質的な線幅などの情報を得ることができる。また発光強度の時間変化（図2(a)下段）をみても、強度一定（連続光）のレーザーによる光励起では、マクロな測定では発光強度は一定であるが、単一分子では発光強度が時間とともにランダムにゆらぐ（もしくはランダムにゼロになる）発光間欠（点滅もしくはプリンキング）現象などの興味深い現象が観測されることがある¹³。

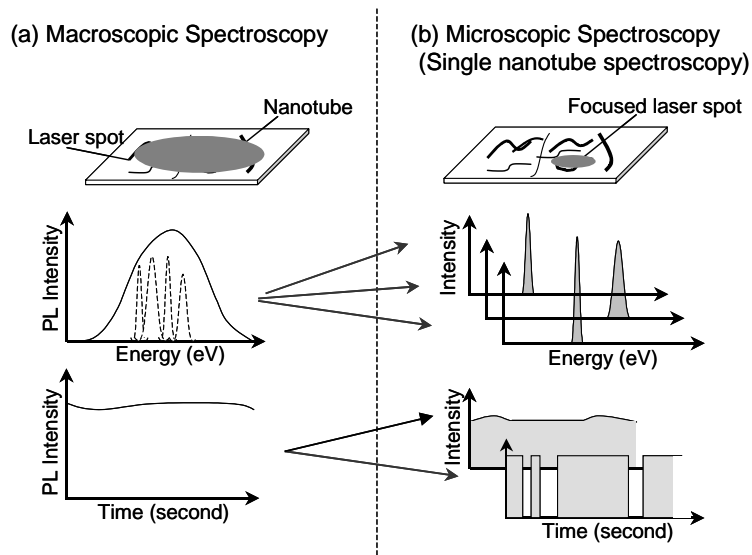


図2 (a)マクロスコピックな発光 (Photoluminescence:PL) 測定と(b)ミクروسコピックな発光測定 (単一ナノチューブ (分子) 分光) の模式図 (上段)。それぞれの発光スペクトル (中断) と発光強度の時間変化の振る舞い (下段)。

3. 室温での単一カーボンナノチューブイメージング・分光

まず、ここで測定に用いたナノチューブの試料の詳細と測定の概略について説明する。試料は合成温度 650 °C でアルコール CVD 法によって作製され¹⁴⁻¹⁶⁾、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。ミセル化は、Sodium dodecyl sulfate (SDS) とナノチューブを重水中で強力な超音波を用いて分散させ行い、20627g で 24 時間遠心分離をかけて、上澄みのバンドル化していないナノチューブを取り出している¹⁶⁾。作製されたミセル化カーボンナノチューブは、共鳴ラマン散乱とマクロな発光スペクトルを用いて評価した。次に、ナノチューブの密度が 1 μm^2 あたり一本以下になるように適当な濃度に希釈した溶液を、スピコートによって石英基板上に分散、乾燥したものを測定試料として用いた。

単一のカーボンナノチューブの発光測定は、自作の共焦点顕微鏡システムで行った。走査ステージ上に置かれた試料は、直線偏光の半導体レーザー(532nm)もしくは、He-Ne 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。ここでナノチューブからの発光信号の検出には、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、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 カメラを用いた。

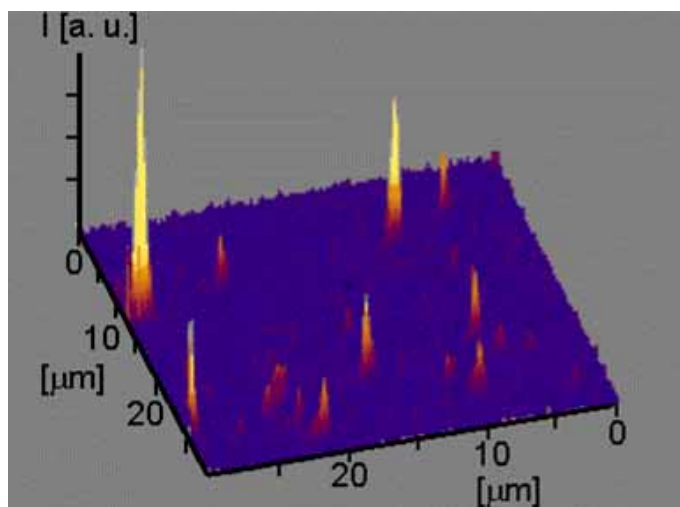


図3 ナノチューブの発光イメージの3次元プロット。スケールは、30 μm ×30 μm 。縦軸は発光強度を表す。

まず図3に、1.18-1.37eVのエネルギー領域で検出された発光イメージの3次元プロットを示す。おのこのスパイク(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、この後で示す発光スペクトルの測定からも確認できる。ここで発光イメージ上でひも状ではなく、スポットとして観測されているのは、試料作製の際に超音波処理でナノチューブの長さを200-300nm程度と短くカットしており、その長さより大きなサブ μm 程度の光スポットで観測しているからである。ここでイメージ中の発光のスポットによって強度にばらつきが見られるが、これはナノチューブごとに発光(量子)効率が異なること、さらに強い偏光依存性を持っていることに起因している。そこで、ナノチューブの発光に偏光依存性が見られるかどうかを確認するために、励起レーザーの偏光方向(角度)を回転させながら発光イメージの測定をした。その結果、偏光の回転に伴い発光強度が著しく変化し、また、発光強度が最も強くなる角度が個々のスポットによって異なっていることがわかった。これは、ナノチューブの1次元的な構造から予想されるように、光学遷移の双極子モーメントがナノチューブの軸方向と並行であり、光電場がチューブ軸と並行な時に吸収効率が最大(発光強度が最大)となり、逆に垂直では極めて小さく(発光強度が最小)なることに起因している。つまり、偏光方向を回転させると、励起レーザーの偏光方向と一致したナノチューブが強く発光し、また基板平面内でナノチューブがランダムに配向しているため、個々のスポットで発光強度が最も強くなる角度が異なることになる。

次に、マクロな発光スペクトルの振る舞いについて示す。図4(a)は、633nmで励起した場合の、 D_2O 中のミセル化ナノチューブのマクロ発光スペクトルを示している。スペクトルには、様々なカイラリティをもつナノチューブが含まれていることを反映し複数の発光ピークが観測され、それぞれ高エネルギー側からカイラリティを表す指標(8,3),(6,5),(7,5),(7,6)をもつナノチューブからの信号に対応する¹⁶⁾。

図4(b)に、一本のナノチューブからの発光スペクトルとその励起強度依存性を示す。ここで測定された発光スペクトルは、マクロな発光スペクトル(図4(a))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いない。次に、図4(b)の挿入図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が、発光強度はおおむね励起強度に対して線形に依存している。この結果から、この発光の起源が、電子-正孔対の最低状態からの発光であることを示している。また同時に、強励起状態においても連続光を用いた条件では複合電子-正孔対(例えば、励起子分子状態など)や電子-正孔プラズマなどの多体効果に起因するような発光は起こっていないことが確認できる。ここで見積られる一本のナノチューブの発光線幅は、ナノチューブごとにばらついているが、室温でおよそ20-25meV程度である。この発光線幅は均一幅と呼ばれ、電子とフォノンの相互作用の強さによって決まっている。このナノチューブでの値は、典型的な1次元電子構造をもつGaAs/AlGaAsなどの化合物半導体に比べ大きな値になっており¹⁷⁾。このことから、ナノチューブでは電子-フォノン相互作用は、化合物半導体の1次元構造に比べ強くなっていると考えられる。

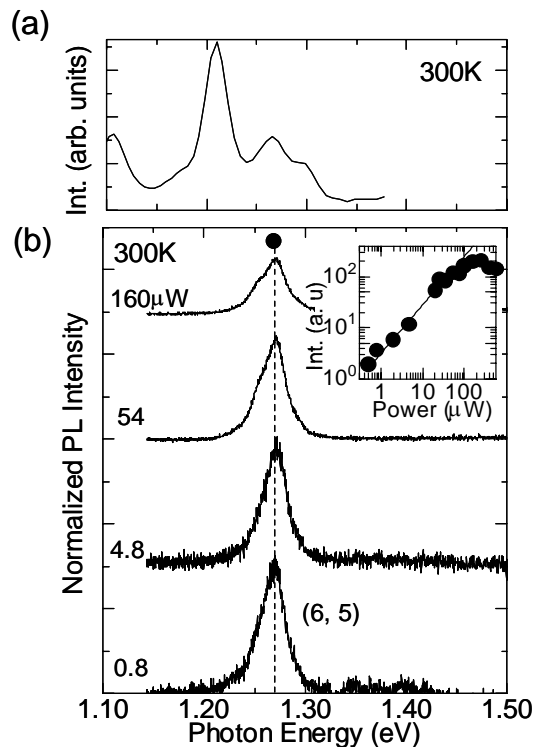


図4 (a)マクロ発光スペクトル。(b)さまざまな励起強度で測定された単一のナノチューブの発光スペクトル。挿入図は発光強度の励起強度に対する依存性。実線は、励起強度に対して線形依存性を表す。

4. カーボンナノチューブの発光間欠現象

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について述べる。図5の挿入図は、 $5.1 \times 5.1 \mu\text{m}$ の範囲での発光イメージを示している。この発光イメージの中で、ほとんどのスポット（実線丸）はノイズのないスムーズなスポットとして観測されている。このようなスポットでの発光強度は、図5（上・中段）に示すように時間に依存せず一定の値を示している（励起レーザーをオフにすると発光強度はゼロになる）。これに対して、中に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5(下段)に示すように、発光強度が強い状態と弱い状態の間をスイッチングしている。このように光励起のレーザー強度が一定にもかかわらず、発光強度が時間的にゆらぐ現象は、発光間欠（もしくは点滅）現象と呼ばれるものである^{13,18,19}。この起源は、単なる励起レーザーによるナノチューブの温度上昇によるものではないことがわかる。なぜなら、比較的低いレーザー強度で測定を行っているにもかかわらず観測されていること、さらに、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ナノチューブで見られるはずであるからである。

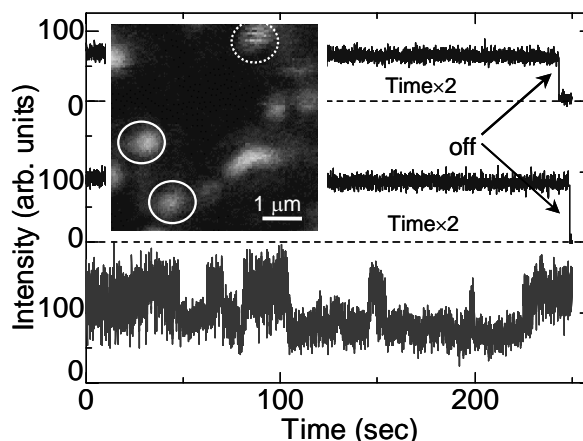


図5 発光強度の時間的振る舞い。挿入図はカーボンナノチューブの発光イメージ。スケールは $5.1 \mu\text{m} \times 5.1 \mu\text{m}$ 。図中の上・中段はスムーズなスポットでの発光強度の時間依存性。下段はノイズの入ったスポットでのもの。

このような発光の間欠現象や点滅現象は、単一の蛍光分子¹³や半導体量子ドット^{18,19}などで観測されており、一本のナノチューブからの発光測定をすることではじめて観測されるものである。単一の蛍光分子などでは、これらの現象を説明するのにいくつかのメカニズムが提案されている^{13,18,19}。その一つとして、ポリマーなどのやわらかいマトリックス中の蛍光分子では、その配向（遷移双極子モーメント）方向がゆらぐことで、発光強度のゆらぎを引き起こすことがある。しかしながら、100-300nmの長さのカーボンナノチューブは、ファン・デア・ワールス力で基板にかなり強く固定されていると考えられ、このようなメカニズムではないと考えられる。

一方で、ナノチューブの周辺環境の変化が電子状態や発光の振る舞いに大きな影響を与える。実験結果より、間欠現象を示すナノチューブと示さないものがあり、ナノチューブごとにその振る舞いに違い（個性）があることが確認されている。そのような発光の間欠現象を示すナノチューブには、SDSや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考えられる^{20,21}。そのような欠陥は電荷のトラップサイトとして働き、トラップされ局在した電荷は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、振動子強度（発光の強度）が小さくなる（減少する）。そのようなトラップされた電荷が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り発光強度は回復する。このようなサイクルが、観測している時間スケールでのランダムな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²⁵。

5. まとめ

本稿では光学顕微鏡を利用し、一本のカーボンナノチューブからの発光分光・イメージング測定から得られた、ナノチューブの室温での発光特性・光物性について紹介した。ここで示したように一本のナノチューブからの発光測定が可能であるという事実は、ナノチューブの発光の量子効率が比較的高いことを示しており、発光デバイスとして潜在的に高いポテンシャルを有していることを示唆している。その一方で、ナノチューブごとに光学特性にばらつきが見られ、また発光間欠現象からもわかるように周辺環境から光学特性が大きく影響を受けており、デバイス等への応用にはナノチューブ自身だけでなく周辺環境も含めて最適化する必要があることを示している。

一方、顕微鏡技術として見ると、ここでは一般的な光学顕微鏡を使ったため光スポットサイズとしてはサブ μm 程度である。そのため、あくまでも1本のナノチューブ中の平均的な光学特性を観察しているにすぎない。むしろ、ナノチューブ中の電子状態が、理想的に一次元であり、ナノチューブ全体に広がっているならばこのような測定で十分な情報が得られる。しかしながら、例えば、走査トンネル顕微鏡などのプローブ顕微鏡による測定²²⁾でも指摘されているように、局所的に周辺とは異なる電子状態が実現しているようなナノチューブがあるとすると、当然光学的な特性も一本のナノチューブの中で場所によって異なってくる。今後、近接場光学顕微鏡などのより光学的に高い空間分解能をもつ手法^{23,24)}を駆使し、一本のナノチューブの中での局所的な光学測定を行うことでさらに詳細な、また興味深いナノチューブの光物性が明らかにできることが期待される。

6. 謝辞

本研究は、金光義彦教授(京都大学)、斎木敏治助教授((財)神奈川科学技術アカデミー、慶応大学)、染谷隆夫助教授(東京大学)、宮内雄平氏(東京大学)との共同研究の成果であり、これらの方々に深く感謝します。

文献

- 1) Iijima, S.: *Nature*, **354** 56-58 (1991)
- 2) Saito, R., Dresselhaus, G., and Dresselhaus, M. S.: *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, World Scientific Publishing Co., Singapore, (1998)
- 3) 齋藤理一郎、篠原久典: *カーボンナノチューブの基礎と応用*, 培風館,(2004)
- 4) 中山喜萬: *顕微鏡* **39**, 2 105-109 (2004)
- 5) 片浦弘道: *光学* **30**, 2 105-110 (2001)
- 6) 榊原陽一: *光学* **33**, 11 632-638 (2004)
- 7) O'Connell, M. J., Bachilo, S. M., Huffman, C. B., Moore, V. C., Strano, M. S., Haroz, E. H., Rialon, K. L., Boul, P. J., Noon, W. H., Kittrell, C., Ma, J., Hauge, R. H., Weisman, R. B., and Smalley, R. E.: *Science*, **297**, 593-596 (2002)
- 8) Lefebvre, J., Homma, Y., and Finnie, P.: *Phys. Rev. Lett.*, **90**, [217401-1]-[217401-4] (2003)
- 9) Bachilo, S. M., Strano, M. S., Kittrell, C., Hauge, R. H., Smalley, R. E., and Weisman, R. B.: *Science*, **298**, 2361-2366 (2002)
- 10) Hartschuh, A., Pedrosa, H. N., Novotny, L., and Krauss, T. D.: *Science*, **301**, 1354-1356 (2003)
- 11) Lefebvre, J., Fraser, J. M., Homma, Y., and Finnie, P.: *Phys. Rev. B*, **69**, [075403-1]-[075403-5] (2004)
- 12) Ambrose, W. P., and Moerner, W. E.: *Nature*, **349**, 225-227 (1991)
- 13) Lu, H. P., and Xie, X. S.: *Nature*, **385**, 143-146 (1997)
- 14) Maruyama, S., Kojima, R., Miyauchi, Y., Chiashi, S., and Kohno, M.: *Chem. Phys. Lett.*, **360**, 229-234 (2002)
- 15) Murakami, S., Miyauchi, Y., Chiashi, S., and Maruyama, S.: *Chem. Phys. Lett.*, **374**, 53-58 (2003)
- 16) Miyauchi, Y., Chiashi, S., Murakami, Y., Hayashida, Y., and Maruyama S.: *Chem. Phys. Lett.*, **387**, 198-203 (2004)
- 17) Gopal A. V., Kumar R., and Vengurlekar A. S., Mélin, T., Laruelle, F., and Etienne B.: *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 2489-2491 (1999)
- 18) Nirmal, M., Dabbousi, B. O., Bawendi, M. G., Macklin, J. J., Trautman, J. K., Harris, T. D., and Brus, L. E.: *Nature*, **383**, 802-804 (1996)
- 19) Sugisaki, M., Ren, H-W., Nishi, K., and Masumoto, Y.: *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 4883-4886 (2001)
- 20) Tomblor, T. W., Zhou, C., Alexseyev, L., Kong, J., Dai, H., Liu, L., Jayanthi, C. S., Tang, M., and Wu, S.: *Nature*, **405**, 769-772 (2000)
- 21) McEuen, P. L., Bockrath, M., Cobden, D. H., Yoon, Y. G., and Louie, S. G.: *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 5098-5101 (1999)
- 22) Postma H. W. C., Teepen T., Yao Z., Grifoni M., Dekker C.: *Science*, **293**, 76-79 (2001)
- 23) Matsuda K., Saiki, T., Nomura, S., Mihara, M., and Aoyagi Y.: *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 2291-2293 (2002)

- 24) Matsuda, K., Saiki, T., Nomura, S., Mihara, M., Aoyagi, Y., Nair, S. and Takagahara, T.: *Phys. Rev. Lett.*, **91**, [177401-1]-[177401-4] (2003)
- 25) Matsuda, K., Irie, K., Saiki, T., Someya, T., Miyauchi, S., Maruyama, S., *Appl. Phys. Lett.*, (2005), in press.