

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 25 日現在

機関番号：32660

研究種目：特定領域研究

研究期間：2007～2011

課題番号：19054015

研究課題名（和文） 機能性カーボンナノチューブの光物性評価に関する研究

研究課題名（英文） Study on Photophysics of Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes

研究代表者

本間 芳和 (HOMMA YOSHIKAZU)

東京理科大学・理学部・教授

研究者番号：30385512

研究成果の概要（和文）：単層カーボンナノチューブ（SWNT）では、その一次元性により、電子・正孔対（励起子）が発光に支配的な影響を及ぼす。本研究では、1本のSWNTのレーザー励起発光分光を用いて、励起子発光に対する環境効果、欠陥効果を解析した。また、SWNT凝集体を用いて、非線形応答特性・時間応答特性を評価した。この結果、SWNTの発光現象を通してエタノールや水分子との相互作用、欠陥に起因する発光準位の変化を明らかにした。また、SWNTの3次非線形感受率、分布緩和時間、位相緩和時間、赤外吸収特性など基礎光学特性を得ることができた。

研究成果の概要（英文）：Strongly correlated electron-hole pairs (excitons) play a crucial role in photoemission from single-walled carbon nanotubes (SWNTs) due to their one-dimensionality. We have studied the effects of environment and defects on photoemission from SWNTs by using laser-induced photoluminescence spectroscopy of individual SWNT, and measuring nonlinear optical responses and temporal responses of SWNT bundles. Through the analysis of photoluminescence, we elucidated the interactions between SWNTs and molecules such as ethanol and water, and the change of emission states owing to defects. We also obtained fundamental optical properties of SWNTs including third-order nonlinear susceptibility, relaxation times of electronic distribution and phase, and infrared absorbance.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-------------|------|-------------|
| 2007年度 | 4,400,000 | 0 | 4,400,000 |
| 2008年度 | 41,800,000 | 0 | 41,800,000 |
| 2009年度 | 31,100,000 | 0 | 31,100,000 |
| 2010年度 | 19,500,000 | 0 | 19,500,000 |
| 2011年度 | 14,000,000 | 0 | 14,000,000 |
| 総計 | 110,800,000 | 0 | 110,800,000 |

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・マイクロ・ナノデバイス

キーワード：カーボンナノチューブ、光物性、フォトルミネッセンス、非線形応答、緩和ダイナミクス

1. 研究開始当初の背景

単層カーボンナノチューブ(SWNT)は自然に成長した「量子細線」と考えることができ、

1993年の発見以来、その構造や電子状態など基礎的な物性に興味を持たれ積極的に研究されてきた。電子デバイス材料としての有用

性は早くから認識され、電界効果トランジスタや量子デバイスへの応用が検討されている。一方、半導体的な SWNT は直接遷移型のバンド構造を有することから発光が期待されながら、発見以来約 10 年近く発光を観測することができなかった。2002 年に、SWNT を孤立化させることにより発光することが見出されて以降、急速に研究が進展し、SWNT の 1 次元性を反映して室温でも束縛された電子・正孔対 (励起子) が発光に支配的な影響を及ぼすことなど、興味深い物理現象が次々に発見された。これにより、SWNT の光デバイス、あるいは光・電子融合デバイスとしての応用の可能性が拓けた。しかし、その光学応答特性の研究は緒についたばかりであり、系統的な研究を必要としていた。

2. 研究の目的

SWNT の特異な光学特性をデバイスに応用するために、その発光や非線形光学応答、磁気光学効果を解析し、デバイス応用への基本指針を得ることを目的とする。具体的には、SWNT 固有の光学応答を調べるため、孤立した SWNT を用い、個々の SWNT の励起発光分光測定を行う。また、SWNT 凝集体について、非線形応答特性や時間応答特性を明らかにする。さらに、デバイス特性制御を目的として、その場計測法による成長機構の解析に立脚し、触媒種と基板の選択によるカイラリティ制御に向けた研究を推進する。

3. 研究の方法

SWNT の光学特性をナノデバイスに応用するには、新奇機能デバイスを目指した SWNT の基礎物性の把握とともに、実用化を目指した直径の精密制御による発光波長分布の狭帯化、環境効果の起因の解明と保護層による環境効果の低減、欠陥の影響の評価、等の課題がある。

(1) ナノデバイスへの応用に向けた研究

・微細構造間に架橋した一本の SWNT (架橋 SWNT) を試料として、レーザー励起顕微蛍光分光法により、吸着ガス分子、溶液被覆、誘電体・金属蒸着の効果解析する。これらによる発光強度低下の解析を通じて、保護物質の検討を行う。また、孤立した SWNT の発光の量子効率の測定を光熱変換分光法を利用して行う。

・近接場光を利用した高位置分解能分光法およびラマン・発光分光同時測定により SWNT の欠陥が発光に及ぼす影響を定量的に評価する。

・SWNT への分子内包による発光特性の変調および安定化を検討する。

・長尺 SWNT のカイラリティ評価をめざし、蛍光分光イメージング装置を構築する。

(2) 光学応答の基礎特性評価

・SWNT 薄膜を作製し、その非線形感受率を測定して、状態密度の発散に対応する吸収ピーク近傍における感受率の共鳴増大を明らかにする。

・孤立およびミセル化ナノチューブの発光の時間分解測定をパルスレーザを用いた単一光子相関法やアップコンバージョン法、光カーシャッター法を用いて行い、キャリアの高速緩和ダイナミクスを明らかにする。

・半導体・金属分離試料を用いて、半導体・金属それぞれのチューブ固有の非線形性を調べるとともに、半導体バンドル試料における緩和ダイナミクスを明らかにする。

4. 研究成果

(1) ナノデバイスへの応用に向けた研究

① SWNT の発光に対する環境効果

エタノールガスをモデルとして、SWNT の光応答に対する分子吸着の効果調べ、SWNT 表面への分子吸着層の形成によって光学遷移エネルギーが急激にシフトすることを見いだした。これは分子吸着層の形成による誘電率変化に対応するもので、発光現象を用いて SWNT のナノ表面における分子吸着のダイナミクスを探ることが可能になった。また、分子吸着の影響は大気中の SWNT にも生じており、分子吸着の遷移圧力以下の真空中でのみ、SWNT に固有の光学遷移エネルギーを得られることを明らかにした。

② 欠陥効果

電子線を照射した SWNT の蛍光スペクトルには、長波長側に新たなサテライトピークが現れる。その発光エネルギーは、メインピークから数 10 meV 低く、励起エネルギーはメインピークに等しい。同様なピークが原子状水素を吸着させた SWNT にも生じることを見出した。このサテライトピークは、比較的低温の加熱で消失することから、SWNT 表面での原子状水素の化学吸着により、光学禁制のスピン三重項励起子準位からの発光が生じたものと結論された。電子線照射の場合は、真空中に存在する水素が電子線照射により励起されて SWNT 表面に吸着した結果と解釈できる。この結果は SWNT における励起子構造の理解につながるとともに、吸着水素の新しい分析法としての意義がある。

③ 水吸着効果

構造 (カイラリティ) を同定した 1 本の SWNT の光励起発光測定と分子動力学シミュレーションから、SWNT 表面と水との相互作用を詳細に調べ、水蒸気圧がある臨界値以上になると、SWNT 表面に水分子 1 層の厚みの安定な水和層が形成されることを解明した (図 1)。この水和層は 100 kJ/mol という通常の水の 2 倍以上の大きな潜熱を持ち、CNT 表面の分子間力ポテンシャルの谷に捉えら

れた水分子同士が、互いに結合することによって形成される2次元的な水の相である。

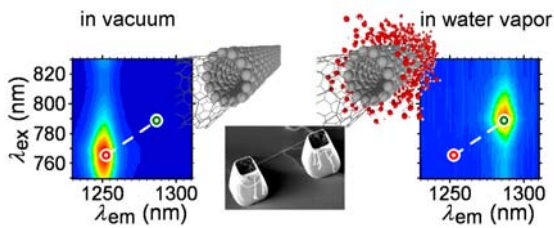


図1. SWNTへの水吸着にともなう励起波長(λ_{ex})・発光波長(λ_{em})の変化

SWNTにはチューブ内部にナノ空間があり、その中に導入する物質により特性を制御すること、また逆に内包した物質の性質をSWNTの発光を通して解析することが期待できる。酸化により先端を開いたSWNTを用い、水分子の吸着に伴うSWNTの光学遷移エネルギーの変化が、チューブの外だけでなくチューブの内側への吸着においても現れることを明らかにした。吸着位置がチューブの内か外かに依存して光学遷移エネルギーのシフト量が異なることから(図2)、吸着位置の同定及び分子内包状態の制御が可能になった。

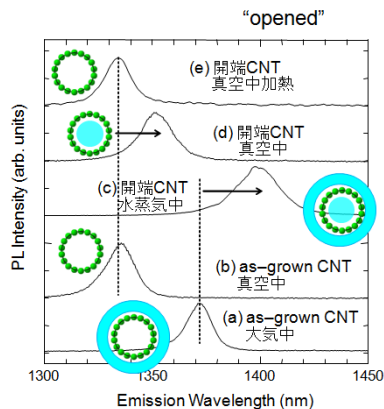


図2. SWNTへの水の吸着・内包にともなう発光波長の変化

さらに、SWNTに内包した水の状態によるSWNTの発光特性の変化に着目して研究を進めた。この結果、水の相(固・液・気)に応じた誘電率の変化により、SWNTの励起・発光波長がシフトすることを明らかにした。これを利用することにより、1本のSWNTのナノ空間に閉じ込められた水の相図を構築することができた。

④保護物質の検討

溶液中でDNAを吸着させたSWNTを基板上で分散・乾燥させることで、基板表面に一樣な発光性SWNT薄膜を形成することができた。SWNTは、そのままでは基板上では発光しないので、この方法はデバイスへの応用

上重要である。

(2) 光学応答の基礎特性評価

①光学非線形応答

種々のSWNTの計測を通じて、3次非線形感受率 $\chi^{(3)}$ が、SWNTの直径やSWNT中の欠陥濃度に依存すること、その増大効果はSWNTの寿命と同じ傾向にあることなどを明らかにした。また、発光の圧力依存性から、SWNTの励起子-格子相互作用が直径に依存して変化し、それが、励起子の寿命や非線形性に影響を及ぼしていることを見いだした。さらに、位相緩和時間の測定を行い、それが数百fsのオーダーであることを明らかにした。

SWNTがバンドル状になっている薄膜試料や、孤立しているミセル化試料について、3次の光学非線形感受率 $\chi^{(3)}$ の測定を行い、孤立化している試料では、バンドル試料に比べて性能指数 $\text{Im}\chi^{(3)}/\alpha$ が一桁以上大きいことを明らかにした。また、図3に見られるように、性能指数にはチューブ直径依存性があり、直径の大きなチューブほど大きな値を示すことを見出した。さらに、SWNTの位相緩和時間(T_2)の測定を行い、 T_2 には、試料依存性、温度依存性、励起光強度依存性があることを明らかにした。また、非線形性能指数の増大に位相緩和時間も関わっていることがわかった。

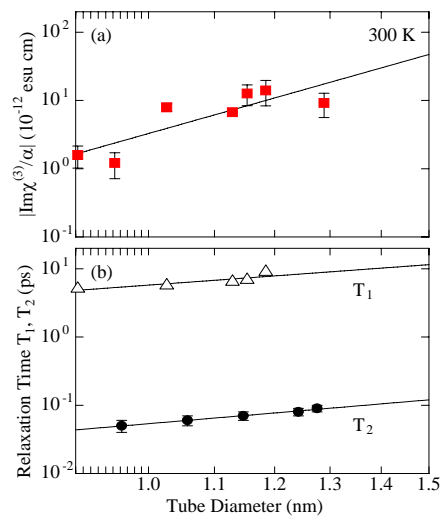


図3. 位相緩和時間および性能指数のチューブ直径依存性

②緩和ダイナミクス

高純度分離SWNT薄膜試料において、ポンプ・プローブ分光法および縮退四光波混合法により、SWNTの分布緩和時間(T_1)、位相緩和時間(T_2)の測定を行った。特に、孤立チューブとバンドル試料の緩和時間を比較し、半導体バンドル試料ではチューブ間の緩和が緩和ダイナミクスに重要な寄与をしているこ

とを明らかにした。また、半導体高純度試料中でのチューブ間緩和と周りを金属SWNTで取り囲まれた半導体SWNTの緩和を比較することにより、半導体-半導体チューブ間、および半導体-金属チューブ間の緩和を測定した。その結果、半導体-金属チューブ間の緩和が、半導体-半導体チューブ間に比べて大きいことがわかった。これは、SWNT間の状態密度の違いによるものと考えられる。

一方、金属SWNTではバンドル試料と孤立試料ではその時間応答に殆ど差はなく、緩和がほとんどチューブ内で決まっていることがわかった。このとき、チューブ内では光励起によって作られた非平衡分布の電子-電子散乱による擬熱平衡状態への緩和と、それに続く、電子系から格子系へのエネルギー散逸が起こっていると考えられる。また、金属SWNT試料では、光励起による可視光領域の吸収帯の変化が、キャリアドーピングのそれと類似しており、光励起をフォトキャリアドーピングとみなすことができることがわかった。

③高純度分離試料の赤外吸収

高純度半導体・金属分離SWNT試料を用いて、THz光から紫外光領域までの広帯域の吸収スペクトル測定を行った。図4に示すように、金属SWNTには、0.06eV付近にピークを持つ幅の広い吸収帯が現れており、この振る舞いは、単純なDrudeモデルでは説明できない。理論計算では、armchair型のチューブのみが本当の金属チューブであり、そのほかの「金属」チューブには小さなギャップが開くことが示されている。また、我々の試料のようにチューブがバンドルを形成した場合には、チューブ間の相互作用により擬ギャップが開くことも別の理論計算から示唆されている。最近、混合試料におけるTHz領域の伝導度スペクトルの温度依存性からは、金属チューブ試料に10meV程度のエネルギーギャップの存在が示されており、我々の実験結果はこれらの理論・実験結果に対応していると考えられる。この吸収帯の起源に関してはチューブが有限の長さを持つアンテナによる共鳴であるとの指摘もある。

一方、高純度半導体試料においても金属試料と同様に、0.06eVにピーク位置を持つ幅の広い吸収帯が弱いながらも観測される。我々の半導体試料には不純物として金属チューブがわずかに含まれているがその濃度は5%以下である。この半導体試料に観測された吸収帯が不純物の金属チューブによるものと考えると、その吸収係数は大きすぎる。最近、半導体チューブの欠陥に起因したギャップ間状態からの発光が観測されている。このような欠陥が赤外領域の吸収帯の起源であると考えている。

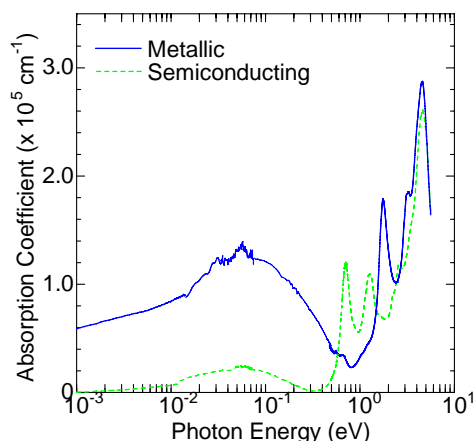


図4. 高純度半導体・金属分離SWNT試料の広帯域の吸収スペクトル

(3) 計測技術開発

①局所的な欠陥が発光に及ぼす効果を調べるため、近接場走査光学顕微鏡(NSOM)を用いた顕微蛍光分光法の開発を進めた。NSOM測定に適した架橋SWNTの形成とその原子間力顕微鏡観察を可能にした。現在、NSOM用の光ファイバプローブを開発中である。

②顕微蛍光分光装置に分光イメージング検出系を導入し、1本のSWNTの表面および内部において水の相転移の進行をダイナミックに捉えることが可能になった。

③SWNTの光応答に対する磁場・電場変調効果の研究では、新しい計測技術の開発を進め、0.5-1 Tで数10 Hzの交流磁場を印加できる磁場変調吸収分光装置を開発した。また、光熱偏光分光法を導入し、透過光が測定できない高密度CNT試料について吸収スペクトルの測定を可能にした。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計21件)

- ① J. Xie, T. Inaba, R. Sugiyama, Y. Homma, Intrinsic exciton diffusion length in long single-walled carbon nanotubes from photoluminescence spectra, *Physical Review B*, 査読有, Vol. 85, 2012, 085434-1-6.
- ② K. Takahashi, K.i Yamada, H. Kato, H. Hibino, Y. Homma, In situ scanning electron microscopy of graphene growth on polycrystalline Ni substrate, *Surface Science*, 査読有, Vol. 606, 2012, 728-732.
- ③ K. Nishida, N. Imaizumi, M. Irita, H. Kato, Y. Homma, Observation of Atomic Hydrogen Adsorption on the Cap of Carbon Nanotube by Field Emission Microscopy, *Applied*

- Physics Express, 査読有, Vol. 4, 2011, 115102-1-3.
- ④ M. Ichida, S. Saito, T. Nakano, Y. Feng, Y. Miyata, K. Yanagi, H. Kataura, H. Ando, Absorption Spectra of High Purity Metallic and Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotube Thin Films in Wide Energy Region, Solid State Communications, 査読有, Vol. 151, 2011, 1696-1699.
 - ⑤ M. Ichida, S. Saito, Y. Kiyohara, T. Nakano, Y. Miyata, H. Kataura, H. Ando, Diameter dependence of phase relaxation time and third-order nonlinear susceptibilities in semiconducting single-walled carbon nanotubes, Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 109, 2011, 113508-1-4.
 - ⑥ K. Nagatsu, S. Chiashi, S. Konabe, Y. Homma, Brightening of Triplet Dark Excitons by Atomic Hydrogen Adsorption in Single-Walled Carbon Nanotubes Observed by Photoluminescence Spectroscopy, Physical Review Letters, 査読有, Vol. 105, 2010, 157403.-1-4
 - ⑦ K. Yamada, S. Chiashi, K. Takahashi, Y. Homma, Effects of atomic-scale surface morphology on carbon nanotube alignment on thermally oxidized silicon surface, Applied Physics Letters, 査読有, Vol. 96, 2010, 103102-1-3.
 - ⑧ Y. Homma, S. Chiashi, Y. Kobayashi, Suspended single-wall carbon nanotubes: synthesis and optical properties, Report on Progress in Physics, 査読有, Vol. 72, 2009, 066502-1-23.
 - ⑨ M. Ichida, Y. Kiyohara, S. Saito, Y. Miyata, H. Kataura, H. Ando, Nonlinear optical properties and phase relaxation processes in single-walled carbon nanotubes, Journal of Luminescence, 査読有, Vol. 129, 2009, 1894-1797.
 - ⑩ D. Takagi, Y. Kobayashi, Y. Homma, Carbon Nanotube Growth from Diamond, Journal of American Chemical Society, 査読有, Vol. 131, 2009, 6922-6923.
 - ⑪ S. Chiashi, S. Watanabe, T. Hanashima, Y. Homma, Influence of Gas Adsorption on Optical Transition Energies of Single-Walled Carbon Nanotubes, Nano Letters, 査読有, Vol. 8, 2008, 3097-3101.
 - ⑫ M. Ichida, Y. Kiyohara, S. Saito, Y. Miyata, H. Kataura, H. Ando, Phase relaxation processes of excitons in semiconducting single-walled carbon nanotubes, physica status solidi (b), 査読有, Vol. 245, 2008, 2712-2715.
- ① 本間芳和, 千足昇平, カーボンナノチューブのナノ空間と物質相, 第 72 回応用物理学会学術講演会, 2011.8.29、山形
 - ② Y. Homma, Phase Transitions of Adsorbed Molecules at Nanospace of Single-Walled Carbon Nanotube, 14th International Workshop on New Approaches to High-Tech: Nano-Design, Technology, Computer Simulations, 2011.8. 25, Helsinki, Finland
 - ③ 本間芳和, 表面原子層の二次電子像, 日本顕微鏡学会第 67 回学術講演会, 2011.5.16、福岡
 - ④ Y. Homma, Photoluminescence of Single-Walled Carbon Nanotubes as the Probe of Molecular Adsorption and Encapsulation, 2010 Int. Chem. Cong. Pacific Basin Societies, 2010.12.8, Honolulu, USA
 - ⑤ Y. Homma, Keynote lecture "How does carbon nanotube grow?" 11th International Conference on the Science and Application of Nanotubes 2010.7.1, Montreal, Canada
 - ⑥ 本間芳和, カーボンナノチューブをめぐる表面科学, 平成 21 年度日本表面科学会東北・北海道支部講演会, 2010.3.10、仙台
 - ⑦ M. Ichida, S. Saito, Y. Feng, Y. Miyata, K. Yanagi, H. Kataura, and H. Ando, Terahertz absorption spectra of high purity metallic and semiconducting single-walled carbon nanotube thin films, The 34th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves, 2009.9.22, Busan, Korea
 - ⑧ M. Ichida, T. Nakano, S. Saito, Y. Miyata, H. Kataura, and H. Ando, Nonlinear Optical Properties and Phase Relaxation Processes in Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes, 3rd Workshop on Nanotube Optics and Nanospectroscopy (WONTON '09), 2009.6.8, Matsushima, Miyagi
 - ⑨ Y. Homma, Effect of environment and defects on photoluminescence of single wall carbon nanotubes, International Symposium on Carbon Nanotube Nanoelectronics (CNTNE 2009), 2009.7.10, Matsushima, Miyagi
 - ⑩ Y. Homma, Single-walled Carbon Nanotube Growth from Non-iron-family Catalysts by Chemical Vapor deposition, 2009 Guadalupe Workshop: Nucleation and Growth Mechanisms of Single Wall Carbon Nanotubes, 2009.4.19, TX, USA
 - ⑪ 本間芳和, デバイス応用におけるカーボンナノチューブ合成の現状と課題, 第 69 回応用物理学会学術講演会, 2008.9.2、春

日井市、愛知

- ⑫ Y. Homma, D. Takagi, I. Wako, and T. Chokan, In situ scanning electron microscopy of single-walled carbon nanotube growth, 6th Int. Sympo. on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices, 2007.11.1, Kanazawa

〔図書〕（計 2 件）

- ① 本間芳和、表面を利用した炭素系ナノ材料の創製、共立出版、現代表面科学シリーズ〈4〉表面新物質創製、日本表面科学会編、2011、pp. 165-188
- ② 本間芳和、高木大輔、基板上および架橋 SWCNT 成長、貴金属、非金属触媒による SWCNT 生成、コロナ社、カーボンナノチューブ・グラフェンハンドブック、フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会編、2011、pp. 4-10

〔産業財産権〕

○出願状況（計 1 件）

名称：カーボンナノチューブの製造方法およびカーボンナノチューブ構造

発明者：高木大輔、小林慶裕、本間芳和

権利者：日本電信電話株式会社、学校法人東京理科大学

種類：特許

番号：特願 2009-078576

出願年月日：平成 21 年 3 月 27 日

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等：

<http://www.rs.kagu.tus.ac.jp/homlab/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

本間 芳和 (HOMMA YOSHIKAZU)

東京理科大学・理学部・教授

研究者番号：30286512

(2)研究分担者

市田 正夫 (ICHIDA MASAO)

甲南大学・理工学部・准教授

研究者番号：30260590

(3)連携研究者

徳永 英司 (TOKUNAGA EIJI)

東京理科大学・理学部・准教授

研究者番号：70242170

(H19:研究分担者)

千足 昇平 (CHIASHI SHOHEI)

東京大学・大学院工学系研究科・助教

研究者番号：50434022