

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 25 年 6 月 3 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22740195

研究課題名（和文） 局在光電場中の単一カーボンナノチューブ電子状態の解明とその制御

研究課題名（英文） Electronic structure of single wall carbon nanotubes in localized light field

研究代表者

毛利 真一郎（MOURI SHINICHIRO）

京都大学・エネルギー理工学研究所・研究員

研究者番号：60516037

研究成果の概要（和文）：本研究では、局在光電場を生じるナノ構造中の単一カーボンナノチューブの電子状態を解明し、その制御を目指した。同時に、ナノ光ファイバー上に成長させたカーボンナノチューブの基底励起子遷移による共鳴レイリー散乱を観測することに成功した。ナノ光ファイバー上に成長したカーボンナノチューブの共鳴レイリー散乱は、従来の発光測定で観測されてきた励起子遷移の線幅（ $\sim 10\text{meV}$ ）よりシャープな（ $\sim 1\text{meV}$ ）スペクトルとなることがわかった。PFO 分散カーボンナノチューブの発光量子効率の低下要因が超音波分散によるナノチューブの切断にあることも明らかにした。また、光電場に対して大きな応答が期待されるキャリアドープカーボンナノチューブの基礎的な光学特性を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

We observed the resonant rayleigh scattering of lowest exciton transition of single walled carbon nanotubes grown on the optical nanofiber which is one of the possible structures of generating localized light field. The exciton linewidth ($\sim 1\text{meV}$) observed by rayleigh scattering is sharper than the exciton linewidth observed by photoluminescence. The photoluminescence quantum yield of PFO dispersed carbon nanotubes is limited by the shortening of nanotubes due to vigorous sonication. We also clarified the fundamental optical properties of carried-doped carbon nanotubes that are expected to show the large response to optical field.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2011 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2012 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 I

キーワード：カーボンナノチューブ、光電場

1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブは、光電子デバイス等の単分子デバイスへの応用が期待されているナノ材料であり、1次元系として、その電子物性が注目されている。その電子状態は局所電場の影響を強く受けることが報告さ

れており、発光量子効率が比較的低い値に留まっている要因の一つであると考えられ、その制御が求められていた。一方、微小共振器やナノ光ファイバーをはじめ、ナノサイズの微小構造体を光と強くカップルさせて強い局所場を発生させることが可能になってお

り、それを分子や原子の輻射制御に用いる研究が進められていた。従って、このような局所場を用いることで、単一カーボンナノチューブの電子状態制御が可能であると期待される。

2. 研究の目的

本研究では、ナノ光ファイバーなどの局在光電場を生じる微小ナノ構造体を用いて、単一カーボンナノチューブの電子状態の制御を目指す。また、カーボンナノチューブの発光量子効率が低くとどまっている要因の検討やスピン操作など新しいエレクトロニクス材料として注目されているキャリアドープカーボンナノチューブの荷電励起子の性質を明らかにする。

3. 研究の方法

本研究の目的を達成するため、次のような実験を行った。

- (1) ナノ光ファイバーの辺縁には、表面に局在した電磁場モードが存在する。レーザー溶解により作製したナノ光ファイバー上に単層カーボンナノチューブを合成し、局在電磁場による光学スペクトルの変化の検出を目指す。
- (2) 単層カーボンナノチューブの発光量子効率は1%程度であり、他の低次元半導体デバイスより低い値に留まっている。環境効果やサンプル作製時に導入される欠陥などがその阻害要因であると考えられており、サンプルの処理方法でも、その値は大きく変化する。そこで、PFO分散カーボンナノチューブにおいて、超音波分散時間が発光量子効率に与える影響を明らかにし、低下要因を探る。
- (3) キャリアドープ単層カーボンナノチューブは、電荷バランスの崩れに起因する興味深い物性が現れることで注目されている。特に、2011年に発見された荷電励起子は、ナノチューブを用いたスピン操作などを実現するのに鍵となると考えられており、その基礎的な性質の解明が求められている。(a)電気化学的手法によるキャリアドーピング効果 (b)吸収スペクトル線幅のキャリアドープ効果(c)発光温度変化測定を用いた荷電励起子の運動次元性 (d)電場印加による発光制御の4つの点を検討し、基礎光学特性の解明を目指した。

4. 研究成果

- (1) ナノ光ファイバー上に成長した単層カーボンナノチューブの光物性の解明

レーザー溶解法により、直径500nm程度のナノ光ファイバーを作製し、アルコールCVD法により、その上に単層カーボンナノチューブを生成した。作製した試料に対して、図

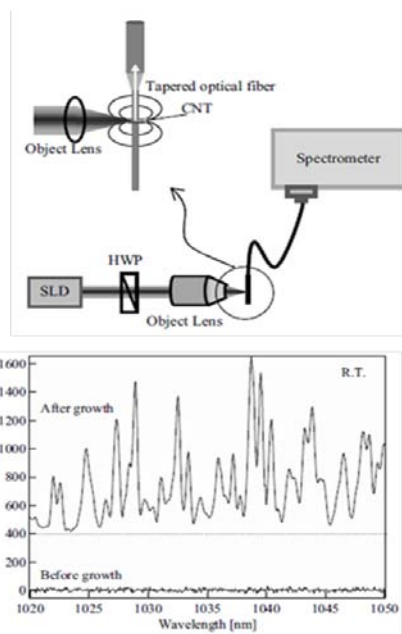


図1 ナノ光ファイバー上に成長させた単層カーボンナノチューブの共鳴レイリー散乱のセットアップ(上)と成長前後の散乱スペクトルの比較

1 (上)に示すような光学系を構築し、広帯域SLDを光源とした共鳴レイリー散乱分光を行った。図1(下)に、ナノチューブ成長前後のスペクトルを示す。ナノチューブを生成する前には信号が見られないが、成長後には多数のスペクトルが現れた。スペクトルが現れた領域はカーボンナノチューブの E_{11} 遷移に対応する領域であり、散乱スペクトルは、 E_{11} 励起子によるものと考えられる。散乱線幅は1nm($\sim 1\text{meV}$)ほどであり、従来の発光測定による線幅($\sim 10\text{meV}$)より細い。これは、局在電磁場モードとナノチューブの輻射が結合した結果であると推測される。しかし、信号の多くはバンドル化したナノチューブのものであると考えられ、より詳しい研究を行うには、孤立分散した試料を用いる必要があると考えられる。

- (2) PFO分散単層カーボンナノチューブの発光量子効率低下の原因の解明

PFO分散単層カーボンナノチューブは、バンドルが少なく光学特性に適している。しかし、その発光量子効率は、1%程に留まっており、その改善が求められていた。本研究では、超音波分散プロセスに着目し、その発光量子効率への影響を調べた。図2に示すように発光量子効率は、超音波分散時間の増加と共に低下することがわかった。励起子拡散モデルに基づいた解析の結果により、発光量子効率を制限するのは欠陥ではなくナノチューブの長さであることもわかった。つまり、超音波時間を長くするとナノチューブが切断され量子効率低下をもたらすと考えられる。

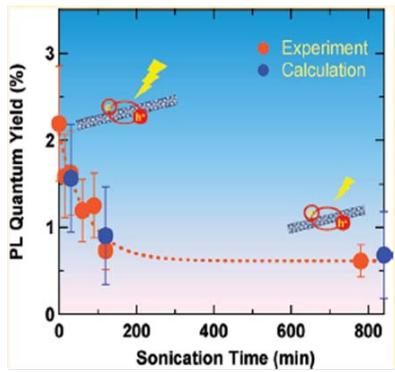


図2 PFO分散単層カーボンナノチューブの発光量子効率の超音波分散時間依存性

(3) キャリアドーピング単層カーボンナノチューブの光物性の解明とその制御

(a) 電気化学的手法による正・負荷電励起子の観測

キャリアドーピング単層カーボンナノチューブ中では、励起子とドーピングしたキャリアの複合準粒子である荷電励起子が生成されることがわかっていた。しかし、従来の分子ドーピングの手法では、正に帯電した荷電励起子のみしか観測されていなかった。図3に、電気化学的に電場を印加し、ドーピングキャリア量を変化させて測定した発光スペクトルを示す。電子ドーピング(-0.5V)をした際に、ホールドーピング(+0.7V)の時とほぼ同じ荷電励起子発光(図3矢印)が観測された。このことは、負に帯電した荷電励起子も存在することを示している。

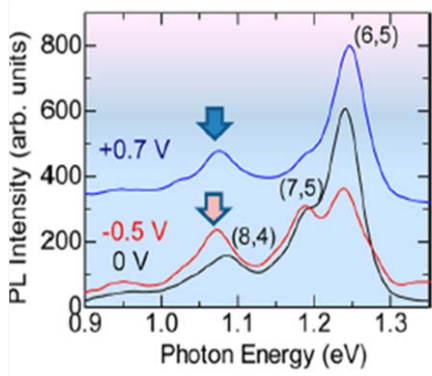


図3 電気化学的キャリアドーピングによる単層カーボンナノチューブの発光スペクトルの変化

(b) ホールドーピングによる励起子吸収線幅の変化

ホールドーピング単層カーボンナノチューブの励起子吸収はホールドーピングにより広がる。そこで、フォークト関数を用いた解析により、均一幅がホールドーピング量に線形に増大することがわかった(図4)。また、その傾きか

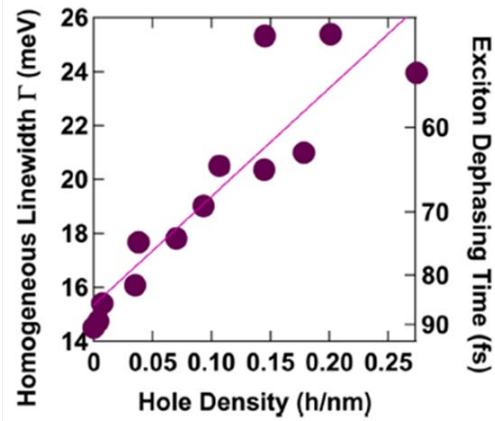


図4 ホールドーピングによる吸収線幅の変化

ら励起子-ホール相互作用の大きさを評価したところ、過去の化合物半導体に比べて小さいことがわかった。この結果は、カーボンナノチューブの特徴的な分散関係を反映して散乱パスが制限されたためだと考えられる。

(c) ホールドーピング単層カーボンナノチューブ中の荷電励起子発光の温度依存性

キャリアドーピング単層カーボンナノチューブ中で、荷電励起子が1次元運動をしているのかそれとも局在しているのかは、局在光電場での制御へ向けた重要な情報となる。図5に、ホールドーピング単層カーボンナノチューブの発光スペクトルの温度依存性を示す。Xで示される励起子発光はその1次元運動を反映し $T^{-1/2}$ に従い、低温で増加する。一方、X⁺で示される荷電励起子発光は温度に依存せず一定である。荷電励起子の生成レートが速いことを考えると、荷電励起子発光強度の温度依存性は、輻射寿命の温度依存性によって決まる。従って、0次元励起子の輻射寿命は温度に依存しないことが知られており、得られた結果は荷電励起子がドーパント分子の周りに局在していることを示していると考えられる。

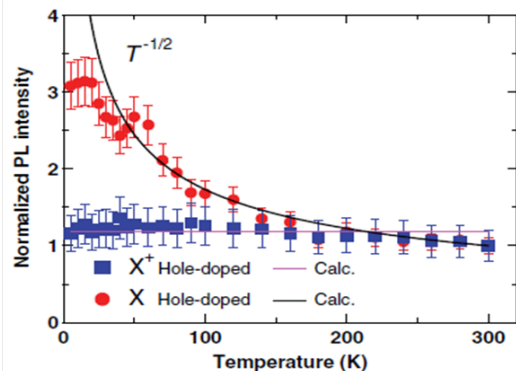


図5 ホールドーピングカーボンナノチューブの励起子

(X)及び荷電励起子(X⁺)発光強度の温度変化

(d) ホールドーピング単層カーボンナノチューブの発光スペクトルの電場依存性

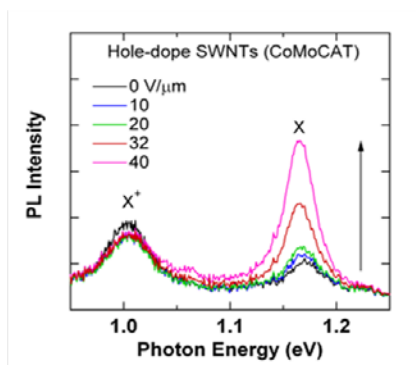


図6 ホールドープカーボンナノチューブの励起子 (X) 及び荷電励起子 (X⁺) 発光強度の電場印加効果

局在光電場による制御の可能性を検討するために、ホールドープ単層カーボンナノチューブ発光の電場印加依存性を調べた。図6に、電場印加による発光スペクトルの変化を示す。図に示すように、電場印加と共に励起子発光は増加するが、荷電励起子発光はほとんど変化しないことがわかる。この結果は、荷電励起子が局在しており、その発光制御には大きな電場を必要とすることを示唆している。

(4)まとめと課題

局在光電場による単一カーボンナノチューブの電子状態制御へ向け、(1)ナノ光ファイバー上へ成長した単層カーボンナノチューブの光物性の解明(2)PFO分散単層カーボンナノチューブの発光量子効率低下の原因の解明(3)キャリアドープ単層カーボンナノチューブの光物性の解明とその制御の3つの研究に取り組んだ。この研究により、(1)ナノ光ファイバー上の単層カーボンナノチューブの散乱線幅が架橋試料などと比べて狭いこと(2) PFO分散単層カーボンナノチューブの発光量子効率低下が超音波分散によるナノチューブの切断によること(3)キャリアドープナノチューブの荷電励起子は、正・負ともに存在し、ナノチューブ上に局在していること、などが明らかになった。

研究を通していくつかの課題が明らかになった。局在光電場を発生するナノ構造上に直接成長したナノチューブはバンドル化しているため、詳細な電子状態の解析が困難であることがわかった。当初の目的達成へ向けには、PFO分散ナノチューブや、我々のグループで研究を進めており高い発光量子効率を示す酸素ドープカーボンナノチューブ(学会発表③⑥⑦⑩)などの溶液分散ナノチューブを用いた実験を企画している。また、キャリアドープカーボンナノチューブの荷電励起子の電場に対する応答性は低い。その理由の一つは、荷電励起子が局在しているためであると考えられる。荷電励起子はスピン自由度を持つため、その制御に成功すればインパクトは大きいと期待される。局在光電場を用

いれば、今回我々が印加した電場より大きな電場を印加出来ると考えられるので引き続き研究を進めていく。

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7件)

- ① 毛利真一郎、宮内雄平、松田一成、
“Temperature dependence of photoluminescence spectra in hole-doped single-walled carbon nanotubes: Implications of trion localization” *Physical Review B* 誌、査読有、87巻、2013、045408-045412. 10.1103/PhysRevB.87.045408
- ② バク・ジンソン、平兮 康彦、毛利真一郎、宮内雄平、中島直敏、松田一成、
“Observation of negative and positive trions in the electrochemically carrier-doped single-walled carbon nanotubes” *Journal of American Chemical Society* 誌、査読有、134巻、2012、14461-14466. 10.1021/ja304282j
- ③ 毛利真一郎、松田一成、
“Exciton-hole interactions in hole-doped single-walled carbon nanotubes evaluated by absorption spectral changes” *Journal of Applied Physics* 誌、査読有、111巻、2012、094309-1-094309-5
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4710532>
- ④ 毛利真一郎、宮内雄平、松田一成
“Dispersion-process effects on the photoluminescence quantum yields of single-walled carbon nanotubes dispersed using aromatic polymers”, *Journal of Physical Chemistry C* 誌、116巻、査読有、2012、10282-10286
10.1021/jp212040y
- ⑤ 小澤大知、平岡和志、宮内雄平、毛利真一郎、松田一成、
“Analysis of the photovoltaic properties of single-walled carbon nanotube/silicon heterojunction solar cells” *Applied Physics Express* 誌、査読有、5巻、2012、042304-1-042304-3 10.1143/APEX.5.042304
- ⑥ 長能卓哉、岡田圭介、毛利真一郎、室清文、
“Single molecule spectroscopy of carbon nanotubes grown on a tapered optical fiber”, *AIP Conference. Proceedings.* 誌、査読なし、1399巻、2012、779-780 10.1063/1.366660
- ⑦ 渡邊浩、ニコラ・ブレフェル、毛利真一郎、ジャン・ピエール・ツシャゲ、エリック・コレ、田中耕一郎、
“Dynamical separation of spin and lattice degrees of freedom in the relaxation process from the photo-induced state” *Europhysics Letters* 誌、査読有、96巻、2011、17004-p1 - 17004-p6 10.1209/0295-5075/96/17004

[学会発表] (計20件)

- ① 秋月直人、
“ホールドープ単層カーボンナノ

ノチューブにおける光学非線形性”、第 68 回日本物理学会年次大会、2013 年 03 月 28 日、広島大学

②毛利真一郎、“ホールドープ単層カーボンナノチューブにおける励起子・荷電励起子発光の温度依存性”、第 68 回日本物理学会年次大会、2013 年 03 月 26 日、広島大学

③岩村宗千代、“酸素ドープカーボンナノチューブにおける強い発光飽和” 第44回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会、2013 年03月11日、東京大学

④毛利真一郎、“ホールドープ単層カーボンナノチューブにおける荷電励起子の局在”、第23回光物性研究会、2012年12月07日、大阪市立大学

⑤毛利真一郎、“ホールドープ単層カーボンナノチューブの発光スペクトルにおける電場印加効果”、2012年日本物理学会秋季大会、2012年09月18日、横浜国立大学

⑥宮内雄平、“酸素ドープカーボンナノチューブにおける励起子ダイナミクス”、2012年日本物理学会秋季大会、2012年09月18日、横浜国立大学

⑦岩村宗千代、“酸素ドープカーボンナノチューブの発光測定” 第43回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会、2012年09月05日、東北大学

⑧秋月直人、“キャリアドープした単層カーボンナノチューブの発光励起分光”、第43回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会、2012年09月05日、東北大学

⑨毛利真一郎、“ホールドープ単層カーボンナノチューブにおける発光スペクトルの温度依存性”、第43回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会、2012年09月05日、東北大学

⑩宮内雄平、“Luminescence Properties of Oxygen-Doped Carbon Nanotubes”、Thirteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes、2012年06月25日、Brisbane Convention & Exhibition Centre, Brisbane, Australia

⑪Shinichiro Mouri、“Exciton Dynamics in Hole-doped Single-walled Carbon Nanotubes”、Thirteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes、2012年06月25日、Brisbane Convention & Exhibition Centre, Brisbane, Australia

⑫毛利真一郎、“カーボンナノチューブの発光量子効率と励起子ダイナミクス”、第67回日本物理学会年次大会、2012年3月25日、関西学院大学

⑬毛利真一郎、“PFO 分散単層カーボンナノチューブの発光量子効率の決定要因”、第 59 回応用物理学関係連合講演会、2012 年 3 月 16 日、早稲田大学

⑭毛利真一郎、“ホールドープした単層カーボンナノチューブ吸収スペクトルのブロー

ド ニング”、2011 年 9 月 21 日、富山大学

⑮毛利真一郎、“単層カーボンナノチューブの発光量子効率におけるポストプロセスの影響”、第 41 回フラーレンナノチューブグラフェン総合シンポジウム、2011 年 9 月 5 日、首都大学東京

⑯岡田圭介：“ナノ光ファイバー上に成長させたカーボンナノチューブの共鳴レイリー散乱分光” 日本物理学会第 66 回年次大会、2011 年 03 月 25 日、新潟大学(震災により中止)

⑰毛利真一郎、“ナノ光ファイバー上に成長させたカーボンナノチューブの共鳴レイリー散乱分光”、第 40 回フラーレンナノチューブグラフェン総合シンポジウム、2011 年 3 月 8 日、名城大学

⑱毛利真一郎、“近赤外領域における単一カーボンナノチューブの共鳴レイリー散乱と発光との比較”、日本物理学会 平成 22 年秋季大会、2010 年 9 月 26 日、大阪府立大学

⑲長能卓哉、“ナノファイバー上に成長させた SWNT の単分子計測” 日本物理学会 平成 22 年秋季大会、2010 年 9 月 25 日、大阪府立大学

⑳長能卓哉、“Single molecule spectroscopy of carbon nanotubes grown on a tapered optical fiber”、International Conference on Physics of Semiconductor、2010 年 6 月 30 日、COEX、ソウル（韓国）

6. 研究組織

(1)研究代表者

毛利 真一郎 (MOURI SHINICHIRO)
京都大学・エネルギー理工学研究所・研究員
研究者番号：60516037