

# ミセル化単層カーボンナノチューブの電場変調分光

岸田 英夫 長澤 嘉明\* 中村 新男\*

Electroabsorption spectroscopy in micelle-wrapped single-wall carbon nanotubes

Hideo KISHIDA, Yoshiaki NAGASAWA\* and Arao NAKAMURA\*

We have performed electroabsorption spectroscopy on micelle-wrapped single-wall carbon nanotubes. In the region of the first and second absorption bands,  $E_{11}$  and  $E_{22}$ , in semiconducting nanotubes, many oscillating structures corresponding to the increase and decrease of absorption are observed. Spectral shape is reproduced mainly by the first- and second-derivatives of the absorption spectrum. This indicates that the experimental results are explained by the Stark shift of nearly degenerated one-photon allowed excitonic states in the carbon nanotubes. The electric-field induced absorption of one-photon forbidden states is also observed.

## 1. はじめに

カーボンナノチューブは円筒状構造に由来した様々な特徴的な物性を示す<sup>1)</sup>。例えば、光学応答に関して、擬一次元的な電子状態を反映し近赤外領域に鋭い吸収帯を示すことがよく知られている。この吸収帯に関して様々な立場から研究がなされている。基礎的な側面に注目すると、カーボンナノチューブは完全な一次元構造ではなく円筒状の構造を有することから、その電子状態は一次元電子系に比べ複雑になることが予想され、大変興味深い。しかし、その電子励起状態は実験的にも理論的にも完全には理解されていない。一方、応用的な観点からは、鋭い吸収帯を利用した非線形光学応答特性が注目されている<sup>2-11)</sup>。非線形光学動作の理解のためには電子励起状態を正しく理解することが必須であるが、非線形光学応答を支配している励起準位構造に関して理解は十分ではない。このように基礎・応用の両面から、線形・非線形光学応答を支配する電子励起状態をより詳細に理解することが求められている。そこで、非線形光学スペクトロスコープを用いて電子励起準位構造を明らかにすることを目的として本研究を行った。

これまで炭素原子を骨格に持つ一次元系である共役系高分子において、非線形光学応答を利用した電子励起状態の研究が盛んに行われてきた<sup>12)</sup>。共役系高分子において、炭素原子はジグザグに結合し、その電子状態は一次元的である。共役系高分子では、一次元軸と垂直方向の波動関数の広がり光学応答において主要な役割を果たさない。そのため、光学ギャップ近傍の光学応答は理

想的な一次元電子状態として記述されることがこれまで明らかにされている。共役系高分子は通常、反転対称性を有することから、各電子状態は偶関数、奇関数の二つのパリティで記述され、異なるパリティ間の遷移のみが(線形)光学応答で観測される。基底状態が偶の対称性を持つとすると、通常の吸収スペクトル測定においては奇の励起状態のみが観測される。偶の励起状態を観測するために種々の非線形光学分光法が用いられてきた。たとえば二光子吸収分光法においては、はじめの一光子で偶の基底状態から(仮想的に)奇の励起状態に励起し、さらにもう一光子により偶の励起状態に励起することにより、偶の励起状態への遷移が可能になる。このようにして偶の励起準位が観測される。また、電場変調分光法によっても偶の状態の観測が可能である。この手法においては電場印加による吸収スペクトルの変化を測定する。偶の基底状態から奇の励起状態に光子により(仮想的に)遷移し、さらに印加電場により偶の励起状態に励起することにより、偶の状態が観測できる。電場変調分光法による偶の励起状態の観測は次のようにも説明できる。すなわち、印加電場により、偶と奇の状態の混成が生じ、これまで完全に偶の対称性を有していた状態の対称性が破れ、基底状態から遷移が可能になる。いずれの考え方においても印加電場によって偶の状態が観測されることが説明される。基底状態から一光子で遷移することが可能な準位を一光子(遷移)許容準位、一光子で観測できない準位を一光子(遷移)禁制準位あるいは二光子遷移許容準位と呼ぶことがある。また、偶の状態を  $A_g$  状態、奇の状態を  $B_u$  状態と呼ぶこともある。共役系高分子においては、これらの準位構造は一次元励起子系列として理解される。特に発光性の共役系高分子においては、光学ギャップを支配している最低励起子準位が  $B_u$  対称性を

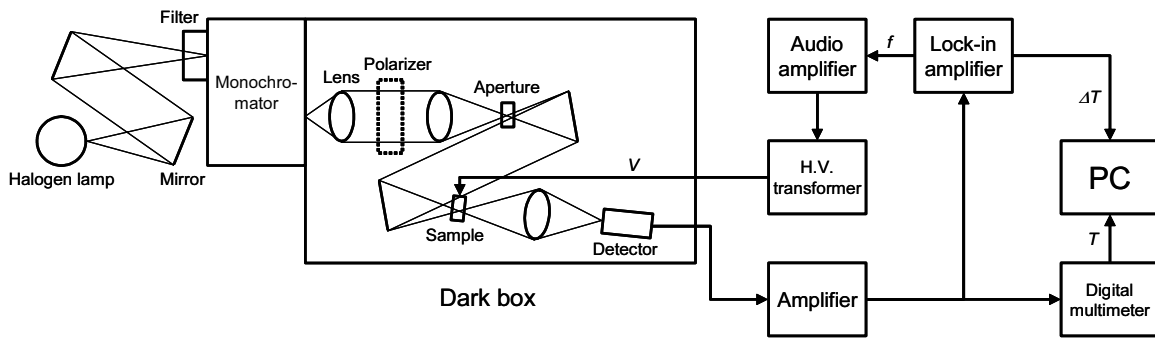


図1. 電場変調測定系

有し、第二励起子準位が一光子遷移禁制である  $A_g$  対称性を有することが知られている。発光を示さない共役系高分子やオリゴマーにおいては、三重項状態を二つ形成した  $2A_g$  状態（二光子許容）が光学ギャップ内に存在し、緩和過程に重要な役割を果たしていることが知られている。このように、共役系高分子においては、準位構造に関する詳細な議論がなされている。

一方、同じ炭素原子から構成される一次元系であるカーボンナノチューブにおいては、このような励起準位構造の実験的研究はそれほど進んでいない。二光子励起による発光励起スペクトル（励起波長依存性）が測定され、許容準位の  $0.3\text{eV}$  程度高エネルギー側に禁制準位が存在していることが明らかになっている<sup>13,14</sup>。この手法は一光子許容準位より高エネルギー側の二光子準位しか観測できないため、より直接的な二光子準位の観測が望まれている。

単層カーボンナノチューブは成長させた状態では、多数本のナノチューブが束ねられバンドルを形成している。この状態では、チューブ間の相互作用のため幅広い吸収ピークを示す。しかし、バンドル状ナノチューブを界面

活性剤によりミセル化し、一本一本孤立化させると、チューブ間の相互作用を断つことができる。その結果、鋭い吸収ピークが得られる<sup>15</sup>。本研究ではミセル化したカーボンナノチューブをゼラチン中に分散させた薄膜<sup>16</sup>を用いて電場変調分光を行い、電場印加による非線形性を明らかにするとともに、励起準位構造に関する詳細な知見を得ることを目的とした。

## 2. 実験手法

原料となるカーボンナノチューブ試料は High-pressure CO (HiPco)法により合成されたもの (Carbon Nanotechnologies 社より購入) を用いた。重水 ( $D_2O$ )  $10\text{ml}$  にドデシルベンゼンスルホン酸 (Sodium dodecylbenzene sulfonate, SDBS)  $110.4\text{mg}$ 、ナノチューブ  $2.0\text{mg}$  を混合しホモジナイザーで超音波処理を行った。さらに遠心分離処理 ( $85,000G$ ,  $4$  時間) を行った。これをナノチューブ溶液試料とする。次にゼラチン溶液を作成する。 $25\text{g}$  の水にゼラチン  $2.5\text{g}$  を分散させ、加熱し溶かす。このゼラチン溶液とナノチューブ溶液試料を  $1:1$  で混ぜ  $ITO$  石英基板上に塗布した。これを乾燥させ、

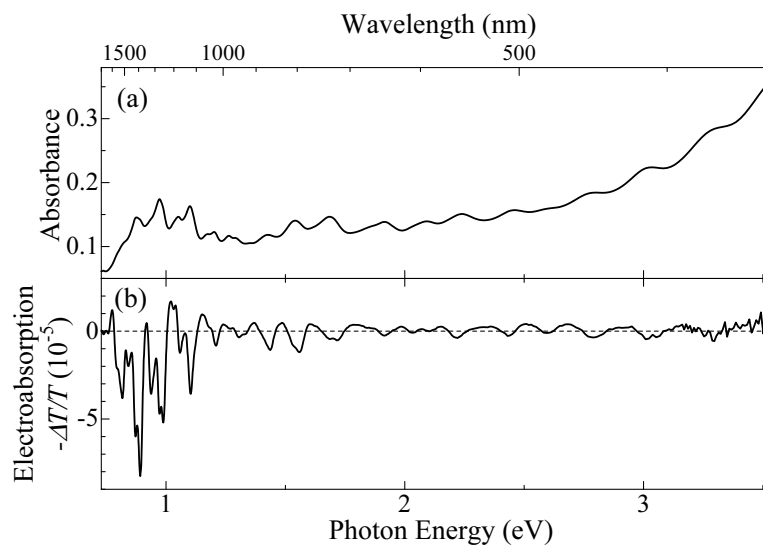


図2. ミセル化単層カーボンナノチューブ/ゼラチン薄膜の吸収スペクトル(a)と電場変調吸収スペクトル(b)

膜状試料を得た。膜厚は触針式の段差計により測定した。今回の測定で用いた試料の厚さは  $59\mu\text{m}$  であった。さらに薄膜上にアルミニウムの半透明電極（厚さ約  $20\text{nm}$ ）を蒸着させる。ITO と Al 電極間に電圧を印加することにより、試料に電場を印加する。

電場変調吸収測定<sup>17)</sup>の測定系を図1に示す。光源にはハロゲンランプを用いた。光はアルミニウム半透明電極側から試料に入射する。光電場と印加電場は直交している。ロックインアンプの内部発振器で発生させた  $1\text{kHz}$ （周波数  $f$ ）の交流をオーディオアンプとトランスを用いて昇圧し試料に印加した。振幅  $500\text{V}$  の電圧を印加した。透過光量  $I$  の印加電場による変化分 ( $2f$  成分 ( $\Delta I$ )) をロックインアンプにより検出し、そのスペクトルを得る。測定は室温で行い、測定波長範囲は  $350\sim 1700\text{nm}$  である。

### 3. 実験結果

図2(a)に吸収スペクトルを示す。  $0.8\sim 1.4\text{eV}$  付近に半導体チューブの第一バンド間遷移エネルギー  $E_{11}$  に対応した吸収ピークが見られる。  $1.4\sim 2.3\text{eV}$  付近のピークは第二バンド間遷移エネルギー  $E_{22}$  に対応する。この各々のピークはそれぞれ異なるカイラリティ（らせん指数）に帰属される。バンドル状態では、吸収ピークは分離して観測されない。つまり、このように多数のピークに分離して観測されることは、カーボンナノチューブが孤立化していることを示している。

図2(b)に  $500\text{V}$  印加によって測定した電場変調スペクトルを示す。縦軸は透過率の変化分  $-\Delta T/T$  である。透過

率 ( $T$ ) の減少すなわち吸収の増加が正になるように示してある。詳細なスペクトル解析を行うために、ノイズ成分が  $10^{-6}$  以下になるよう測定を行った。  $E_{11}$  遷移の構造が見られる  $0.8\sim 1.2\text{eV}$  付近において、多数の振動構造が見られ、信号強度の最大値は  $-8\times 10^{-5}$  に達している。  $E_{22}$  遷移領域にも  $-1\times 10^{-5}$  程度の比較的大きな信号を示す振動構造が見られる。測定した電場強度の範囲内では電場変調スペクトルの形状は電場強度によらないことを確認した。また、各波長における信号強度は測定全領域において電場強度の2乗に比例した。

用いた試料はカーボンナノチューブがゼラチン高分子中に埋め込まれた状態になっている。このような場合、印加電場によってナノチューブ分子の配向が変化する可能性が考えられる。すなわち、ミセル化したカーボンナノチューブがロッド状のまま、電場と平行になるよう運動する可能性がある。この場合、測定光の電場とナノチューブの一次元軸は直交することになる。そのため、実際にカーボンナノチューブの配向が変化したとすると、吸収強度がすべての波長において減少するはずである。しかし、実験結果から明らかな通り、電場印加によって吸収が増大している波長領域も多い。このことは、ナノチューブがゼラチン薄膜中で印加電場方向に配向したのではないことを示唆している。

### 4. 解析および考察

得られた電場変調信号の起源を考察する。電場印加による吸収変化について様々な原因が考えられる。通常の

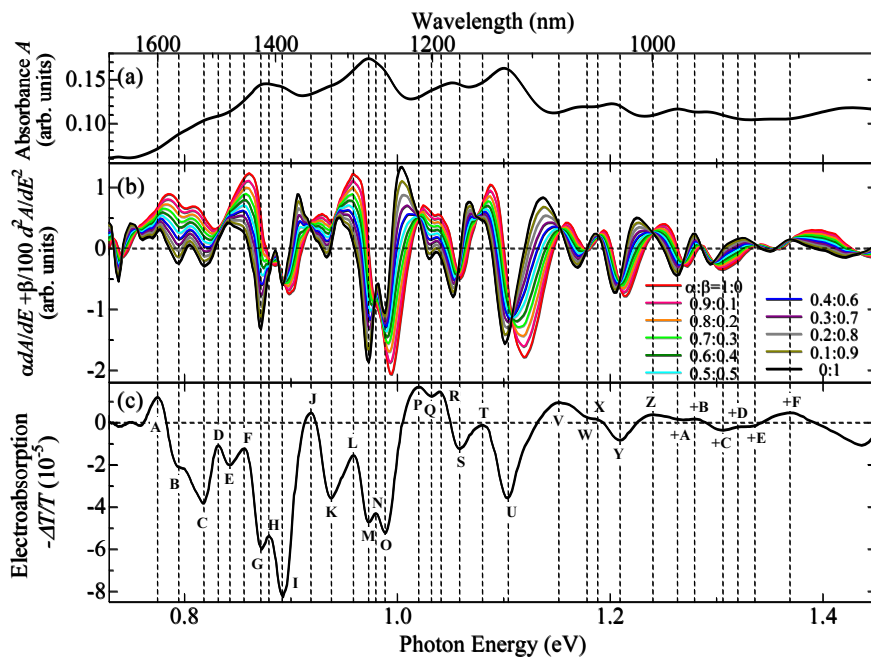


図3. 第一バンド間遷移エネルギー領域の吸収スペクトル(a), 吸収スペクトルの1次微分スペクトルと2次微分スペクトルの線形和(b), 電場変調スペクトル(c)

半導体ではフランツケルディッシュ効果<sup>18)</sup>と呼ばれる連続状態（バンド状態）の吸収変化が知られている．比較的弱い電場下において電場変調信号は吸収スペクトルの3次微分で記述される．高電場下では，スペクトル形状が電場強度に応じて変化することが知られている．今回の実験結果では，吸収スペクトルの3次微分と電場変調スペクトルはまったく一致しない．さらに測定した全波長範囲において，電場変調スペクトルの形状が印加電場に依存しない．これらのことから，観測した電場変調信号が連続状態に対する電場効果である可能性は否定される．またこれまでの種々の研究から，単層カーボンナノチューブにおいて0.3eV程度の束縛エネルギーを有する励起子状態が形成されていることが示唆されていることを考慮すると，電場変調信号の主たる成分は離散的な準位を形成している励起子に対する電場効果であると考えるのが妥当である．

励起子状態が完全に離散的な状態であると考えたと吸収スペクトルの電場による変化はシュタルク効果として記述される．この場合，印加電場の2乗に比例して各準位がシフトし，電場変調スペクトルは吸収スペクトルの1次微分形となるはずである．そこで，吸収スペクトルの1次微分形と電場変調スペクトルの比較する(図3および図4)．図3(b)，図4(b)中，赤色の曲線が1次微分を表す．また図3(c)，図4(c)には電場変調スペクトルを再掲し，特徴的な谷，山などにはラベルをつけた．このラベル付けを行った構造のエネルギー位置は点線で示してある．この図を見ると1次微分でスペクトルが再

現されていると判断できる構造はあまり多くないことがわかる．例えば，図3における構造R，Sは1次微分的であるといえるが，構造A，B，Cは1次微分的であるとはいえない．そこで，次に吸収スペクトルの2次微分と電場変調スペクトルの比較を行う．2次微分スペクトルを黒色の実線で示す．さらに1次微分スペクトルと2次微分スペクトルの線形和についても示す．具体的には，光学密度を $A$ として，

$$\alpha \frac{dA}{dE} + \frac{\beta}{100} \frac{d^2 A}{dE^2}$$

で表される曲線を示した．但し $\alpha+\beta=1$ である．2次微分を係数100で割っているのは，1次微分と2次微分の大きさをおおよそそろえるためである．

この比較を見ると，構造A，B，Cの谷または山状の構造は，2次微分的の谷または山の位置と一致している．さらに構造D~Fは1次微分と2次微分の和によって山と谷の位置が再現される．このように2次微分スペクトルと電場変調スペクトルが同じエネルギー位置に谷構造を持つことがある．そこで，どのような場合に2次微分的なスペクトルが得られるかについて考えてみよう．

単一の（理想的な）吸収ピークを考える．この吸収スペクトルの2次微分を求めると，ピーク位置の低エネルギー側から正，負，正の順に並んだ振動構造となる．もし電場変調スペクトルが2次微分スペクトルと一致するならば，これは電場印加によるブロードニングを意味している．すなわち，吸収帯の幅が広がったために吸収ピ

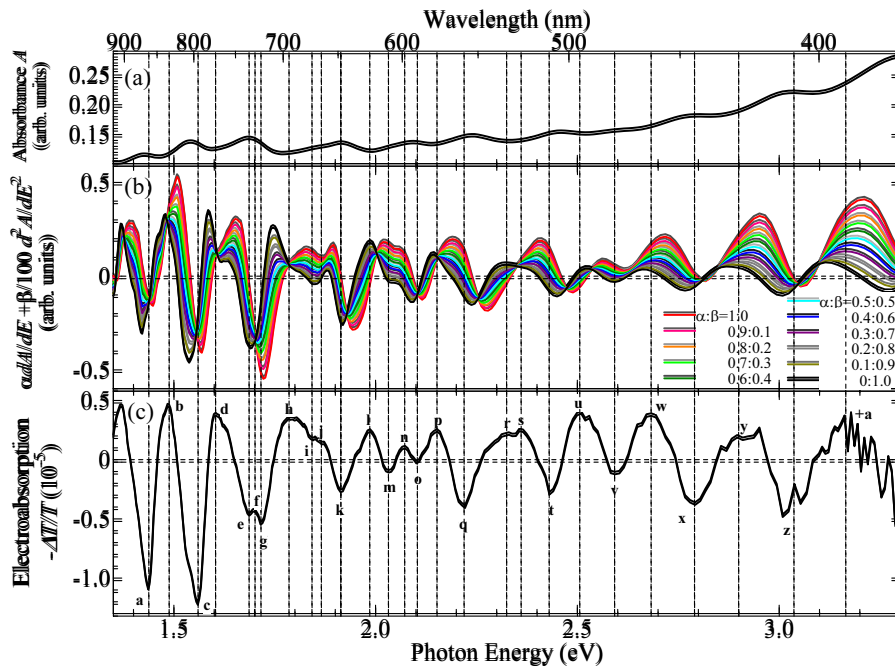


図4．第二バンド間遷移エネルギー領域の吸収スペクトル(a)，吸収スペクトルの1次微分スペクトルと2次微分スペクトルの線形和(b)，電場変調スペクトル(c)

ーク位置では吸収強度が弱くなり、低エネルギー側と高エネルギー側にその吸収成分が移動したことを意味している。一般に、ブロードニングの主たる原因として温度上昇による効果が考えられる。今回の場合、印加電場によって微小電流が流れ、ジュール熱が発生し試料の温度が上昇している可能性がある。カーボンナノチューブにおいて温度を上昇させると吸収スペクトルが変化することが知られている。そこで、(ここではデータを示さないが) 吸収スペクトルの温度変化による差分スペクトルと電場変調スペクトルを比較した。その結果、温度変化と電場変調の振動構造では相関がないことがわかり、電場印加に伴う温度上昇が吸収スペクトルを変化させているという可能性は否定できる。

そこで、2次微分構造を与える他の理由を考えなくてはならない。その一つの可能性として、励起準位の分裂が挙げられる。カーボンナノチューブの光学ギャップはクーロン相互作用を考えない場合、縮退していることが知られている。実際にはクーロン相互作用が働くため、これらの準位はほとんど縮退した複数の準位に分裂し、そのうちのいくつかの準位が線形吸収を示す明状態 (bright state) になる。その他の状態は線形吸収でも二光子吸収でも観測されない暗状態 (dark state) になる<sup>19-21)</sup>。この暗状態は緩和過程には重要な役割を果たし、発光や pump-probe 過程を支配していることが明らかにされている。しかし、暗状態は電場によって明状態と混成することはないために、直接、電場変調スペクトルに影響を与えることはない。

複数の準位が擬似的に縮退した明状態に対する電場効果を考えてみる。ひとつの明状態が電場により低エネルギー側にシフトすると、電場変調吸収はピーク位置の低エネルギー側で正、高エネルギー側で負になるはずである。高エネルギー側にシフトした場合は、この逆の信号を与える。次に、ほぼ縮退した複数の準位が低エネルギー、高エネルギーにそれぞれシュタルクシフトしたとすると2次微分類似の構造が現れることになる。ある励起準位が電場により低エネルギー側にシフトするか高エネルギー側にシフトするかはその励起状態がどの励起状態と結合するか (大きな遷移双極子モーメントを有するか) によって異なる。たとえば共役系高分子においては、線形吸収で観測される準位は、より高エネルギー側の禁制準位 (禁制な励起準位) と大きな遷移双極子モーメントを持ち、低エネルギー側にシュタルクシフトすることがよく知られている。一方、カーボンナノチューブにおいては、励起状態間の遷移双極子モーメントがそれほど小さくなく、線形吸収で観測される準位から見て基底状態への遷移双極子モーメントと禁制な励起準位への遷移双極子モーメントはほぼ拮抗していることが理論的に予想されている<sup>22,23)</sup>。このように、ある準位がエネルギー的にどちら側へシュタルクシフトするかは遷移双極子モーメントの大小関係によって決まっている。さらに縮

退した励起状態がエネルギーの上下方向それぞれに移動した場合、2次微分的な構造がえられる。

このような考察に基づき、ほぼ縮退した励起準位が上下に分裂するかのごとくシュタルクシフトした結果、2次微分的な構造が電場変調スペクトルに現れたと考えるのが一番もっともらしい。二つの“縮退”した許容準位と結合する禁制準位間の遷移双極子モーメントの大きさは等しくないため、吸収の2次微分スペクトルとは完全には一致しない。

電場変調スペクトルに見られる多くの振動構造は1次微分と2次微分 (の線形和) によっておおよそ定性的に説明されるが、微分スペクトルではまったく再現されないピーク構造がある。たとえば、構造DやJは明確な正のピークであるが、1次および2次微分スペクトルにはまったくその構造が現れていない。このような信号は、一光子禁制準位が電場により一光子許容準位と結合し、部分的に許容になり観測されたと考えられる。すなわち1光子禁制準位が観測されたものと考えられる。しかし、Dのピークがどのカイラリティのナノチューブによるものなのかは明らかではない。理論的には、ジグザグチューブにおいては、一つの一光子禁制状態のみが非線形光学応答に寄与し、らせん状チューブにおいては、複数の一光子禁制準位が非線形光学応答に寄与することが示唆されている<sup>22-23)</sup>。このことは、含有割合の低いジグザグチューブのみがシャープな (二光子) 吸収帯を有することを意味し、観測された一光子禁制準位のピーク数が少ないことの原因になっているとも考えられる。今後、二光子吸収スペクトルとの整合性などについて詳細な研究が必要である。

## 5. おわりに

ゼラチン膜中のミセル化単層カーボンナノチューブの電場変調吸収スペクトルについて報告した。得られたスペクトルの解析により、励起準位のシュタルク効果を明らかにした。吸収スペクトル測定で観測される吸収帯は擬似的に縮退した複数の一光子許容準位から形成され、電場変調信号はこの許容準位のシュタルク効果によるものであることを明らかにした。またいくつかのカイラリティのカーボンナノチューブについて禁制準位を観測した。今後この手法を用い、励起準位構造と光学非線形性の関係を明らかにしたい。

## 引用文献

- 1) 例えば、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)。
- 2) V. A. Margulis, and T. A. Sizikova, *Physica B* **245**, 173 (1998)。
- 3) V. A. Margulis, E. A. Gaiduk, and E. N. Zhidkin, *Phys. Lett. A* **258**, 394 (1999)。
- 4) C. Stanciu, R. Ehlich, V. Petrov, O. Steinkellner, J.

- Hermann, I. V. Hertel, G. Y. Slepyan, A. A. Khrutchinski, S. A. Maksimenko, F. Rotermund, E. E. B. Campbell, and F. Rohmund, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 4064 (2002).
- 5) M. Ichida, Y. Hamanaka, H. Kataura, Y. Achiba, and A. Nakamura, *Physica B* **323**, 237 (2002).
- 6) D. -S. Wu, W. -D. Cheng, H. Zhang, X. -D. Li, Y. -Z. Lan, D. -G. Chen, Y. -J. Gong, and Y. -C. Zhang, *Phys. Rev. B* **68**, 125402 (2003).
- 7) W. -D. Cheng, D. -S. Wu, X. -D. Li, Y. -Z. Lan, H. Zhang, D. -G. Chen, Y. J. Gong, Y. -C. Zhang, F. -F. Li, J. Shen, and Z. -G. Kan, *Phys. Rev. B* **70**, 155401 (2004).
- 8) J-S. Lauret, C. Voisin, G. Cassabois, J. Tignon, C. Delalande, P. Roussignol, O. Jost, and L. Capes, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 3572 (2004).
- 9) Y. Sakakibara, A. G. Rozhin, H. Kataura, Y. Achiba, and M. Tokumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 1621 (2005).
- 10) A. Maeda, S. Matsumoto, H. Kishida, T. Takenobu, Y. Iwasa, M. Shiraishi, M. Ata, and H. Okamoto, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 047404 (2005).
- 11) A. Maeda, S. Matsumoto, H. Kishida, T. Takenobu, Y. Iwasa, H. Shimoda, O. Zhou, M. Shiraishi, and H. Okamoto, *J. Phys. Soc. Jpn* **75**, 043709 (2006).
- 12) G. Lanzani, "*Photophysics of molecular materials*", (Wiley-VCH, Weinheim, 2006).
- 13) F. Wang, G. Dukovic, L. E. Brus, and T. F. Heinz, *Science* **308**, 838 (2005).
- 14) J. Maultzsch, R. Pomraenke, S. Reich, E. Chang, D. Prezzi, A. Ruini, E. Molinari, M. S. Strano, C. Thomsen, and C. Lienau, *Phys. Rev. B* **72**, 241402(R) (2005).
- 15) M. J. O'Connell, S. M. Bachilo, C. B. Huffman, V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, K. L. Rialon, P. J. Boul, W. H. Noon, C. Kittrell, J. Ma, R. H. Hauge, R. B. Weisman, and R. E. Smalley, *Science* **297**, 593 (2002).
- 16) Y. Kim, N. Minami, and S. Kazaoui, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 073103 (2005).
- 17) 岸田英夫, 岡本博: 光物性の基礎と応用 第二部第五章「電場変調分光」, オプトロニクス社 (2006) .
- 18) 塩谷, 豊沢, 国府田, 終元編: 光物性ハンドブック p.446, 朝倉書店 (1984) .
- 19) C. D. Spataru, S. Ismail-Beigi, R. B. Capaz, and S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 247402 (2005).
- 20) Y. Z. Ma, C. D. Spataru, L. Valkunas, S. G. Louie, and G. R. Fleming, *Phys. Rev. B* **74**, 085402 (2006).
- 21) I. B. Mortimer, and R. J. Nicholas, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 027404 (2007).
- 22) H. Zhao, and S. Mazumdar, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 157402 (2004).
- 23) H. Zhao, S. Mazumdar, C. -X. Sheng, M. Tong, and Z. V. Vardeny, *Phys. Rev. B* **73**, 075403 (2006).