

研究課題別評価

1 研究課題名:カーボンナノチューブの非線形および磁気光学特性の研究

2 研究者氏名:市田正夫

3 研究の狙い:

単層カーボンナノチューブは炭素原子だけで作られた自然形成の量子細線で、一次元の電子構造を持ち、またその構造によって金属あるいは半導体的なバンド構造を有している。最近、ナノチューブ特有の「電子的」「構造的」機能を生かして、次世代ナノエレクトロニクスデバイスに応用しようとする研究が盛んに行われてきている。超高速光通信を目指した次世代の光デバイスへの応用もその一例である。その実現のためには「光で光を制御する」ことが必要となり、光学材料が巨大かつ高速に応答する非線形感受率を持つことが重要となる。一方、カーボンナノチューブはその特異な構造から、従来の半導体とは異なる新奇な磁気光学現象が現れる可能性がある。本研究では、カーボンナノチューブの非線形光学応答を調べ、その起源やその時間挙動を解明し、カーボンナノチューブベースの光デバイスとしての応用への指針を与えることを目的とした。また、カーボンナノチューブの磁気光学スペクトルを測定して、この系特有の磁気光学特性を明らかにする。

4 研究成果:

(1) 単層カーボンナノチューブの非線形光学応答

フェムト秒光パルスを用いた単層カーボンナノチューブのポンプ・プローブ分光の結果を図1に示す。図1(a)は平均直径1.22nmの単層カーボンナノチューブの吸収スペクトルであり、0.8eV、1.4eV、および2.0eV付近に幅の広い吸収帯A、B、Cが現れている。破線と点線はそれぞれ試料と同じ平均直径を持つ半導体および金属チューブの吸収スペクトルを測定したものであり、実験結果を比較すると、吸収帯AおよびBは半導体チューブ、吸収帯Cは金属チューブの光学遷移に対応することがわかる。図1(b)はフェムト秒紫外光(3.1eV)パルス励起直後の吸収スペクトルの変化分をあらわす差分スペクトルである。吸収帯A、B、Cのすべてに吸収減少(非線形吸収)が見られる。この非線形吸収の起源を明らかにするために、半導体および金属チューブの吸収変化の時間発展を調べた。

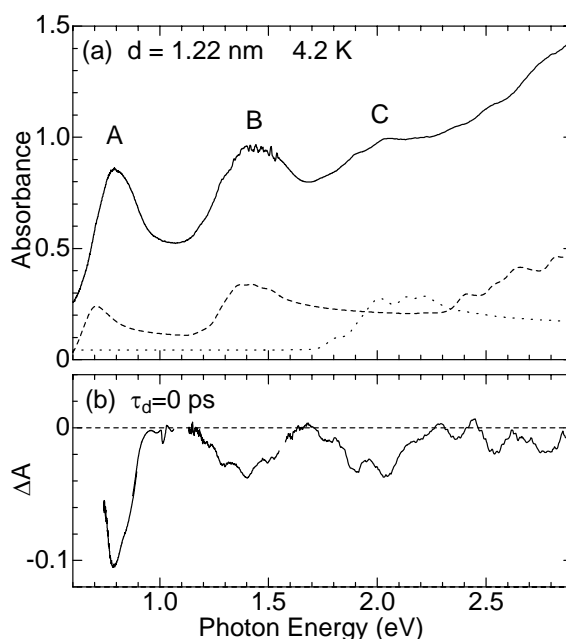


図1 (a): 単層カーボンナノチューブの吸収スペクトル. (b): 光励起後の吸収スペクトルの変化分.

図2は金属チューブによる吸収帯C付近の差分吸収スペクトルの時間発展である。光励起とともに吸収帯Cは大きく吸収減少する。これが時間とともに回復してき4ps程度でほぼ回復する。この過程で初期には見られなかった吸収の増加が吸収帯の低及び高エネルギー側で観測される。これらの時間変化を2成分の指数関数で解析したところ、およそ0.2psで緩和する成分と1.5ps程度で緩和する2つの成分があることが分かった。このことは、緩和過程に異なる2つの機構があることを示唆している。また、図2に見られる吸収変化は、時間初期($\tau_d=0ps$)では吸収飽和型だったものが、その後、温度上昇を示唆するブロードニング的なものになっている。これらの振る舞いは、以下のように金属チューブ内の電子分布の変化で説明される。すなわち、光励起により、金属チューブ中には多くの電子が励起され、励起直後にはそれらが非平衡分布を作る。この非平衡分布は、その後、主に電子-電子散乱により、電子温度が定義できる擬フェルミ分布へと「緩和」する。この過程が吸収変化に現れた0.2psの成分と考えられる。このような過程は一般の金属では速い。例えば、ナノチューブの母体であるグラファイトでは0.05ps(50fs)である。このことは、ナノチューブの一次元性が緩和ダイナミクスにも現れていると考えられる。擬フェルミ分布を形成した電子系の温度は、格子温度より「高温」になっているが、電子-格子相互作用により、そのエネルギーがフォノン系に移されることにより冷却される。この過程が、1.5ps程度の遅い緩和に現れたと解釈できる。

図3は半導体チューブによる吸収帯AおよびBの差分吸収スペクトルの時間発展である。光励起後A,B共に吸収減少をおこし、金属チューブと同様に約4psでほぼ回復している。しかし、金属チューブの吸収帯Cで見られた吸収変化と異なり、半導体チューブの吸収帯A,Bでは、吸収減少のみが観測され、吸収増加は観測されない。このことは、ここで見られた吸収変化が、半導体チューブの価電子帯と伝導帯に光励起によりキャリアが生成され、それによって、光学遷移がブロックされることによって吸収が減少する吸収飽和に起因していることを示している。ここでの吸収変化の減衰挙動を指数関数で解析したところ、減衰時定数は、光子エネルギーに依存した。吸収帯AよりもBのほうが減衰時定数は短く、また、高エネルギー側ほど短い。試料中には直径の異なるナノチューブが分布し、それが試料の幅の広い吸収帯を作っている。吸収帯の高エネルギー側は直径の細いチューブが、低エネルギー側は太いチューブが対応している。したがって、ここで見られた減衰時定数の光子エネルギー依存性はチューブ直径依存性と考えることができる。

図4に吸収変化の減衰時定数の逆数、すなわち緩和レートとチューブ直径の関係を示す。緩和

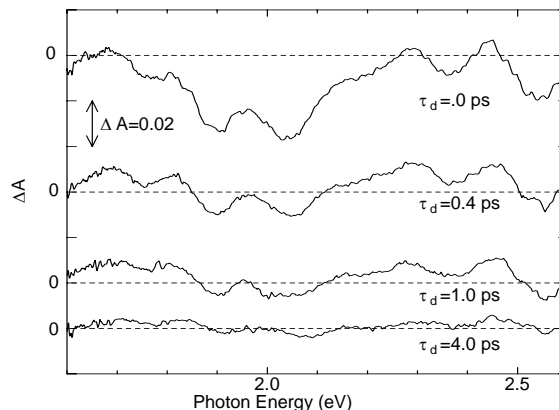


図2：金属チューブによる吸収帯C付近の差分吸収スペクトルの時間発展。

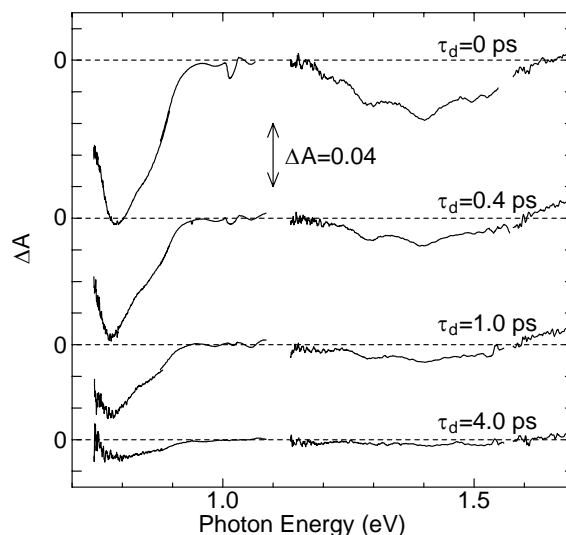


図3：吸収帯AおよびB付近の差分吸収スペクトルの時間発展。

レートはチューブ直径に依存し、細いチューブほど高いレートで緩和している。この試料では、発光が見られないこと、また緩和が 1ps 程度と速いことを考えると、この緩和は輻射遷移によるものとは考えにくく、また、マルチフォノン散乱やオージェ過程、チューブ間のキャリア移動ではここで見られた緩和レートの直径依存性は説明出来ない。そこで、ここで見られた緩和ダイナミクスは、チューブ内に存在する欠陥によるキャリアの捕獲で支配されていると考えた。図 4 の挿入図は、ストーンウェルズ(SW)型欠陥と呼ばれる 2つの5員環と7員環のペアからなる構造欠陥の模式図とその生成エネルギーのチューブ直径依存性である。直径の小さなチューブほど欠陥の生成エネルギーは小さくなっており、欠陥がしやすいことを示している。すなわち、直径の小さな細いチューブほどこの様な欠陥が高い密度で存在していると考えられる。この様な欠陥はチューブの成長時に生成されると思われる。図 4 の実線は、キャリアが捕獲される欠陥が SW 型欠陥だとして、その欠陥密度を計算したものである。緩和レートの直径依存性は欠陥密度の直径依存性と良く対応している。すなわち、半導体チューブでは、光励起状態の緩和ダイナミクスは主に、非輻射遷移過程であり、それは構造欠陥(SW 型欠陥)による光励起キャリアの捕獲によって支配していることがわかった。

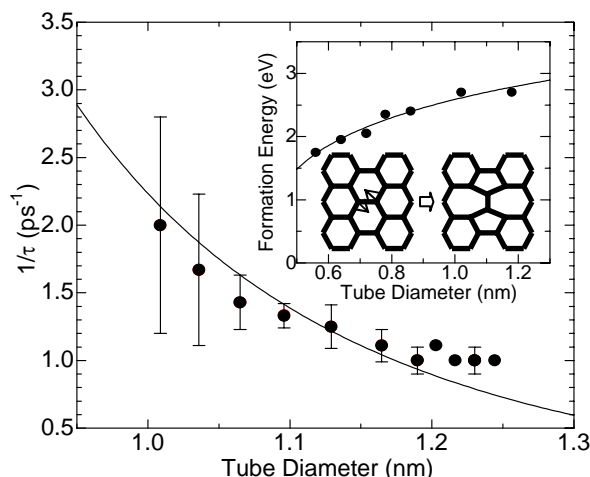


図 4: 吸収帯 A の緩和時定数の逆数(緩和レート)のチューブ直径依存性. 挿入図は SW 欠陥の模式図とその生成エネルギーの直径依存性.

(2) 単層カーボンナノチューブの磁気光学効果

一般に作られる単層カーボンナノチューブ薄膜試料は、ナノチューブがランダムな向きを向いている。カーボンナノチューブは非常に異方性が高いために、光学スペクトルの磁場効果を測定するためには、試料中でチューブの向きが揃った配向試料が必要となる。ポリマー中にナノチューブを分散させ、それを一軸に伸張することにより、ポリマー中でナノチューブが配向した試料を得ることができた。図 5(a)は、その配向試料の吸収スペクトルである。この試料の平均チューブ直径は 1.22nm であった。この試料に配向方向に平行に 10T の磁場を印加したところ、破線で示されるスペクトルのように吸収が変化した。図 5(b)はその変化分をあらわす差分吸収スペクトルである。吸収帯のピーク近傍で吸収が減少し、低エネルギー側で吸収が増加している。また、ここで現れた吸収変化は、10T までの範囲で、ほぼ磁場の強度に比例していた。一方、配向に垂直な方向に磁場を印加させた場合には、この様な吸収

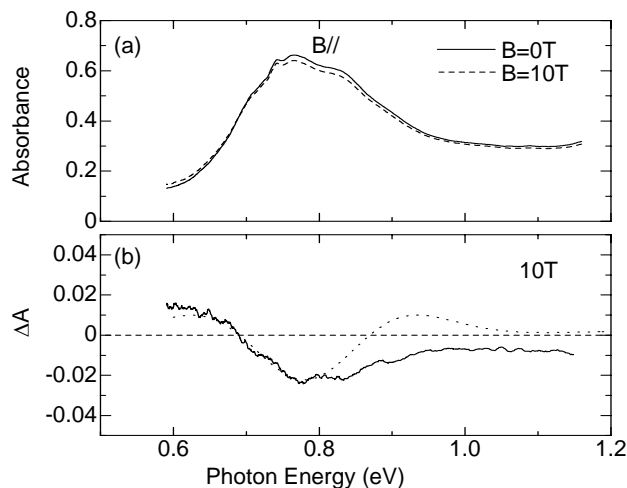


図 5 (a): ポリマー中で配向させた平均直径 1.22nm の単層カーボンナノチューブの吸収スペクトル. 破線は 10T の磁場を配向方向に平行に印加した時の吸収スペクトル. (b):磁場による吸収変化.

変化は観測されなかった。従って、この吸収変化は、磁場によってナノチューブの電子構造が変化したこと起因している。

チューブに平行な磁場が印加された場合、磁束がチューブ断面を貫くことにより、アハラノフ・ボーム効果によって、チューブの電子構造が変化することが理論的に予測されている。図 6 は、チューブに磁束が入ることによって生じるアハラノフ・ボーム (AB) 効果を考慮した吸収スペクトルを計算したものである。磁場が無い場合 ($B=0T$: 実線) のスペクトルで見えていた吸収ピークが、破線のように磁場 ($B=10T$) によって高エネルギー側と低エネルギー側の 2 つに分裂している。この時、分裂エネルギーは、 $\pm 6meV$ であった。一方、実験で観測された吸収変化を吸収帯の分裂で解析した場合、図 5(b) の点線のような吸収変化を引き起こすためには、 $\pm 30meV$ 程度の分裂が必要であった。これは、AB 効果のみを考えた計算結果に比べると大きい変化である。ナノチューブでは、電子の周回方向の運動が量子化され、その量子数が角運動量子数になっている。この「軌道角運動量」によるゼーマン効果が磁気光学効果として現れている可能性がある。図 6 の点線は AB 効果に加えてゼーマン効果を考慮して計算したスペクトルである。(16,0) チューブでは、この遷移が持つ角運動量子数は $m=11$ であり、一般的な半導体中の電子が持つ軌道角運動量に比べると大きい。これが、AB 効果と共に実験に見られた大きな吸収変化の原因になっていると考えられる。

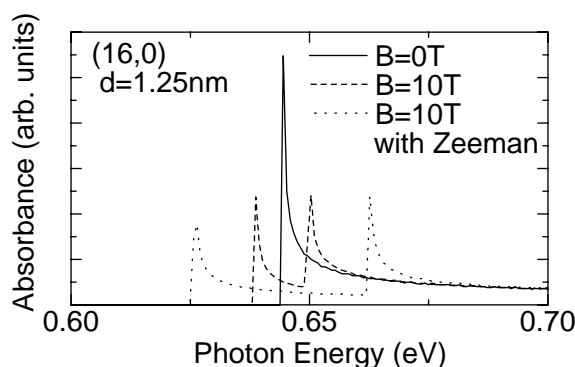


図 6: (16,0) の構造を持つ単層カーボンナノチューブ (直径 1.25nm) の吸収スペクトルの計算結果。実線は $B=0T$ 、破線は $B=10T$ で AB 効果を点線は AB 効果とゼーマン効果を考慮したもの。

(3) ミセル化した単層カーボンナノチューブの発光

通常の薄膜試料では発光は観測されない。しかし、界面活性剤によりミセル化した単層カーボンナノチューブでは、半導体チューブの第一遷移に対応した共鳴発光が観測される。図 7 は、ミセル化した単層カーボンナノチューブをポリマー (ポリビニルアルコール: PVA) 中に分散させたものの発光スペクトルである。幾つかの発光ピークが観測されるが、これらは、それぞれ単一の構造 (カイラリティー) を持ったチューブからの発光である。これらの発光帯は温度の低下とともに、高エネルギー側にシフトし、発光線幅は狭くなっていく。各温度で発光スペクトルの形状を解析したところ、どの温度でもガウス型関数の重ね合わせとしてスペクトル形状は良く再現された。このことは、同じ構造を持つチューブでも、個々には異なる遷移エネルギーを持っていて、それが、分布していることを示唆している。一方、発光ピークの温度依存性からは、キャリアとラジアルブリージングモードの振動モードとの相互作用の存在が明らかになった。また、時間分解発光測定を行ったところ、発光の時間減衰挙動は

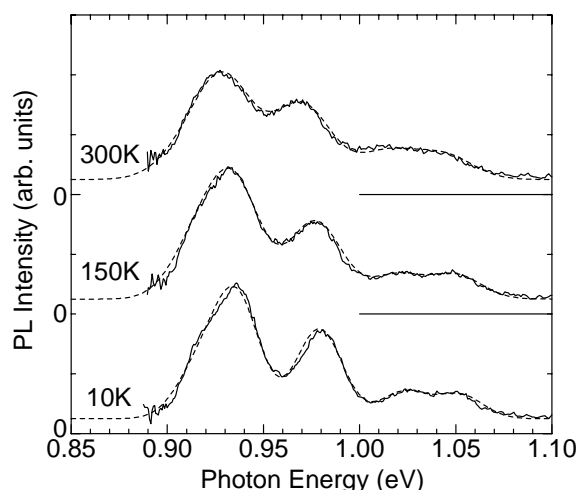


図 7: ミセル化した単層カーボンナノチューブの発光スペクトルの温度依存性。

色々な寿命を持った指数型緩和が重なり合っていることを仮定した「拡張指数型減衰関数」でよく再現されることがわかった。このことは、発光スペクトル形状がガウス型関数であることに対応して、同一の構造を持つチューブでも個々には異なる寿命を持っていることを示している。これらの原因として、チューブ中に構造欠陥が存在し、それが個々のチューブで異なった遷移エネルギーや寿命を与えていると解釈出来る。そのような欠陥としては、前述の SW 欠陥が考えられる。

5 自己評価:

研究開始時の目標は 1) 単層カーボンナノチューブの緩和ダイナミクスを明らかにすること, 2) 非線形光学応答を調べて光デバイス材料として評価すること, 3) 磁気光学効果を明らかにして赤外磁気光学材料としての可能性を探求すること, の 3 点であった。上述の成果のとおり, 研究期間で, 1) については, ほぼ達成出来たと考える。しかしながら, 2) については, 非線形応答の起源についての知見は得られたものの, その直径依存性や共鳴効果など, 達成出来ない課題が残った。3) については, 磁気光学スペクトルの測定から, 単層カーボンナノチューブの磁場効果を見出すことはでき, その起源についてもある程度理解出来たものの, 直径依存性や, 磁場下での発光の振る舞いなど, 今後の課題も残った。一方, 当初目標としていなかったが, 単層カーボンナノチューブの発光についての研究から, 緩和ダイナミクスを補足する情報が得られたと考えている。今後, 残った問題点や課題について, 引き続き研究を行うつもりである。

6 研究総括の見解:

電気的特性, 機械的特性, 電子放射特性などの面でカーボンナノチューブは注目を集めているが, 光学特性, 特に非線形光学特性に注目してフェムト秒分光の手法を用いて系統的な研究を行っている。光学的性質の制御性を高めるためにカーボンナノチューブを基板上に延伸して塗布する方法を採用し, 配向性を高めた。時間分解スペクトルから金属特性, 半導体特性を持つ部分を明確に分離し, 後者において大きな 3 次非線形光学定数を持つことを確認している。さらに磁気光学特性についても知見を得ている。研究成果は 2 篇の原著論文 2 つの主要国際会議発表 2 件の特許出願に結実している。これらの成果は同物質の光学分野への応用に直接結びつくものとは言えないものの, カーボンナノチューブの光学評価として最もオーソドックスな方法でデータを蓄積しており, 炭素系ナノ構造に携わる研究者から高く評価されている。最近出版された総説集「カーボンナノチューブの基礎と応用」の光学特性の部分を分担執筆しているのはその表れとみなせる。全体としてほぼ予想の程度の成果が達成されたと判断します。

7 主な論文等:

(1) 論文

1) "Temperature dependence of time-resolved luminescence spectra for 1D excitons in single-walled carbon nanotubes in micelles", M. Ichida, I. Umezu, H. Kataura, M. Kimura, S. Suzuki, Y. Achiba, and H. Ando, *J. Lumin.*, 112, 287-290, 2005.

2) "Magneto-optical properties of aligned single-walled carbon nanotubes", M. Ichida, H. Wakida, H. Kataura, Y. Achiba, and H. Ando, *Proc. of 27th International Conference on the Physics of Semiconductors (H5.012)*, in press.

3) "Ultrafast relaxation dynamics of photoexcited carriers in metallic and semiconducting single-walled carbon nanotubes", M. Ichida, Y. Hamanaka, H. Kataura, Y. Achiba, A. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 73, 3479-3483, 2004.

4) "Anisotropic optical properties of mechanically aligned single-walled carbon nanotubes in polymer", M. Ichida, S. Mizuno, H. Kataura, Y. Achiba, and A. Nakamura, *Appl. Phys. A*, 78, 1117-1120, 2004.

5) "Ultrafast relaxation dynamics of photoexcited carriers in single-walled carbon

nanotubes", M. Ichida, Y. Hamanaka, H. Kataura, Y. Achiba, and A. Nakamura, Proc. 26th Int. Conf. Phys. Semicond, IoP Conf. 171, M4_3, 2002.

(2) 特許出願
出願中 2件

(3) 招待講演
1) 応用物理学会領域内招待講演(2004 年秋)
2) 物理学会シンポジウム招待(2005 年春)

(4) 著作
1) 「カーボンナノチューブの基礎と応用」 斎藤理一郎・篠原久典共編, 第 7 章, 培風館, 2004
2) 「カーボンナノチューブ -進む材料開発技術と今後の用途展開」, 第 2 章, 情報機構, 2002