

平成 21年 6月 1日現在

研究種目：基盤研究(B)  
 研究期間：2006 ~ 2008  
 課題番号：18340082  
 研究課題名(和文) テラヘルツ分光法によるカーボンナノチューブの伝導及び光励起ダイナミクスの研究  
 研究課題名(英文) Terahertz spectroscopic study of transport and photo-excited carrier dynamics of carbon nanotubes  
 研究代表者  
 島野 亮 (Shimano Ryo)  
 東京大学・大学院理学系研究科・准教授  
 研究者番号：40262042

研究成果の概要：広帯域テラヘルツ時間領域分光法を開発し、カーボンナノチューブ(CNT)を孤立分散させたポリマー薄膜の複素誘電率を0.5THzから20THzに亘る広い周波数範囲で決定した。有効媒質理論を用いて薄膜の誘電率からカーボンナノチューブの複素誘電率、光学伝導度を導出した。さらに、光ポンプテラヘルツプローブ分光法によりCNTの光励起キャリアダイナミクスを調べ、光励起された自由キャリアの応答を観測することに成功した。テラヘルツ帯複素誘電率スペクトル形状解析により、光励起キャリアの振る舞いはドルーデ応答とは大きく異なりキャリアの局在性を反映していることを明らかにした。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	6,400,000	1,920,000	8,320,000
2007年度	6,300,000	1,890,000	8,190,000
2008年度	2,300,000	690,000	2,990,000
年度			
年度			
総計	15,000,000	4,500,000	19,500,000

研究分野：物性I

科研費の分科・細目：光物性

キーワード：カーボンナノチューブ, テラヘルツ, 超高速分光, 有効媒質理論, 誘電関数, 高密度励起効果, キャリアダイナミクス, ポンププローブ分光法

## 1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブは、構造（直径と螺旋構造）によって、金属、半導体どちらにもなることが大きな特徴の一つである。金属ナノチューブでは電子の後方散乱の消失が予想され、バリステックな伝導による高移動度の電子デバイスへの応用が期待されてい

る。半導体ナノチューブでは、大きな光非線形性と速いキャリア緩和が見出され、超高速の光-光制御素子材料の有力候補と考えられている。さて、カーボンナノチューブの電気伝導特性を理解するうえでは、電極は系に大きな影響を与えてしまうため注意が必要である。一方、電極フリーな高周波電気伝導度

計測であるテラヘルツ(THz)時間領域分光法を用いると、電極の影響を受けることなくカーボンナノチューブ中の動的な電気伝導特性を調べることが可能であると考えられた。加えて、THz 時間領域分光法はピコ秒程度の時間分解能があり超高速過渡現象の観測が可能であるため、ナノチューブの光キャリアダイナミクスについて深い知見が得られるものと期待された。研究開始時点では、従来型のフーリエ変換分光法による評価も含めてカーボンナノチューブの遠赤外、THz 帯の特性評価は数例の報告があるものの、凝集ナノチューブを対象としていることや、測定の帯域が限られているなど、研究は端緒についた段階であった。さらに、光キャリアダイナミクスについても近赤外光領域の発光測定やポンププローブ分光測定が活発に行われていたが、光励起された自由キャリアの振る舞いについての理解は進んでいなかった。そこで、本研究では THz 時間領域分光技術を駆使して、1 次元電子系としてのカーボンナノチューブの伝導機構、光励起状態のダイナミクスを、低エネルギーmeV(テラヘルツ周波数)領域の電磁応答から調べることを目的とした。

## 2 . 研究の目的

本研究では、カーボンナノチューブにおける伝導特性、光物性を明らかにする新しい切り口として、テラヘルツ(THz)時間領域分光法による伝導度、誘電率スペクトルの計測に注目し、以下の課題に取り組んだ。

### ( 1 ) 金属ナノチューブにおけるテラヘルツ帯伝導度計測

THz 周波数帯の電気伝導度スペクトルの計測は、半導体のキャリア濃度、キャリア散乱時間(散乱長)を非接触で評価する有効な手法である。1 次元電子系の場合、その光学伝導度スペクトルは、電子相関の影響を強く受けて、自由電子系を記述するドルーデ応答とは異なるものとなることも予想される。本研究では、THz 分光の手法により、金属ナノチューブの複素電気伝導度を広い周波数領域に亘って計測し、1 次元的な特徴を抽出することを目的とした。

### ( 2 ) 半導体ナノチューブの光励起キャリアダイナミクスの解明

1 次元系では、励起子束縛エネルギーが増大し励起子が安定化することが知られている。実際、半導体カーボンナノチューブでは室温でも励起子が安定に存在し、励起子吸収が近赤外吸収スペクトルに観測される。では、半導体ナノチューブ中で、励起子はどのような電子正孔密度領域まで安定なのだろうか。自由キャリアは存在しうるのであるか。1 次元系の電子正孔プラズマは3次元系と比べてどのように異なるのか。本研究では自由キャリアの応答が支配的となる、低エネルギーTHz領域の電磁応答を調べることにより、これらの問題を探求することを目的とした。

## 3 . 研究の方法

### ( 1 ) 光源・分光法

本研究では、モード同期フェムト秒レーザーを基礎とする広帯域テラヘルツ時間領域分光法を主たる研究手法とし、電極フリーな高周波交電気伝導度計測、複素誘電率計測を行った。さらに、光ポンプテラヘルツプローブ分光法により、光励起後のキャリアダイナミクスをピコ秒の時間分解能で明らかにすることを目指した。

### ( 2 ) 試料

カーボンナノチューブの伝導特性、光物性を調べる上で、それまで主に用いられていた凝集ナノチューブでは、チューブ間の相互作用、電荷移動の影響により単一単層ナノチューブ本来の性質を抽出することが困難となる。そこで本研究ではこの隣接チューブ間の影響を極力除去し、単層カーボンナノチューブ本来の応答を調べるために、ポリマー中薄膜に孤立分散させた単層ナノチューブを用いた。

## 4 . 研究成果

### ( 1 ) 金属ナノチューブにおけるテラヘルツ帯伝導度計測

広帯域テラヘルツ分光システムの開発：カーボンナノチューブの複素誘電率スペクトル、伝導度スペクトルを広範囲に亘って計測することを主眼とした。このために、パルス幅 14 フェムト秒のモード同期レーザーを

用いた広帯域テラヘルツ分光システムを開発した。この結果、0.2-20THz(0.8 - 80meV)までの複素誘電率スペクトルを計測することが可能となった。

超小型高空間分解能テラヘルツ分光システムの開発：微小な試料のテラヘルツ分光を行うために、回折限界の空間分解能を有するコンパクトな一体型テラヘルツ分光システムの開発に取り組んだ。従来の THz 分光システムと比べて飛躍的に小さな、約 5 cm の測定部ヘッドを持つ超小型 THz 分光システムを開発することに成功した。この研究成果により、応用物理学学会講演奨励賞を受賞した。

金属ナノチューブの複素誘電率、光学導度の決定：金属、半導体を共に含有する HiPco 法で合成された単層カーボンナノチューブをポリマー薄膜中に孤立分散させた試料を用い、開発した広帯域 THz 分光システムを用いて 0.5-20 THz の範囲でカーボンナノチューブ/ポリマー複合膜の誘電率を決定した。その結果、複合膜の誘電率実部は、低周波(2 THz 以下)の領域で正に大きな値を示すことを見出した。さらに実験結果から有効媒質理論を用いてカーボンナノチューブの複素誘電率、伝導度スペクトルを導出した。その結果、伝導度スペクトルは 3 THz 近傍にピークを持ち、複素誘電率スペクトルはオーバーダンプしたローレンツ振動子モデルでよく再現できることがわかった。低周波領域の巨大誘電率の起源も、同様にこの 3 THz に共鳴を持つローレンツモデルで説明されることも示された。一方、CoMoCAT 法で作成された半導体を多く含有するカーボンナノチューブでは THz 帯に大きな吸収は観測されなかった。これらの結果から、HiPco 試料で観測された巨大な誘電応答は、金属ナノチューブ由来のものであると結論した。観測されたギャップエネルギーと、ナノチューブの曲率を考慮したバンド計算の結果と比較から、THz 帯に観測されたピーク構造は狭ギャップカーボンナノチューブによるものであると解釈した。本研究成果は Applied Physics Letters 誌に出版され月間最多ダウンロード top20 にランクインするなど、国際的にも高い反響を得た。

## (2) 光ポンプテラヘルツプローブ分光による光励起キャリアダイナミクスの解明

光ポンプ THz プローブ測定系の開発：カーボンナノチューブの光励起キャリアダイナミクスをテラヘル(THz) 周波数領域の電磁応答から調べるために、パルス幅 30 フェムト秒、繰り返し 1kHz の超短パルスフェムト秒光源を用いて、光ポンプ広帯域テラヘルツプローブ分光系を開発した。低周波 0.5THz から高周波 6THz(光子エネルギー：2 meV-24 meV)の広い周波数範囲での光ポンプテラヘルツプローブ分光系を世界にさきがけて開発し、1次元系から3次元系に至る様々な系での光キャリアダイナミクスの詳細を明らかにする手法を確立した。

カーボンナノチューブの光キャリアダイナミクス：ポリマー中に孤立分散させた単層カーボンナノチューブの光励起キャリアダイナミクスの観測を行った。その結果、孤立分散したカーボンナノチューブで、テラヘルツ周波数帯で自由キャリア応答を示す負の誘電率応答をとらえることに初めて成功した。金属、半導体ナノチューブをともに含有する HiPco ナノチューブ、半導体ナノチューブを多く含有すると考えられる CoMoCAT ナノチューブとの比較実験から、観測されたキャリアの応答は半導体ナノチューブに光励起された自由キャリアによるものであることがわかった。テラヘルツ周波数帯の複素誘電率解析を行った結果、キャリアの応答に由来する誘電関数実部は低周波数で正、高周波数で負の値をとることを見出した。これは、局在化したキャリアの電磁応答を示す結果である。一方、金属ナノチューブで遠赤外領域に典型的に観測されるブロードな吸収バンドは、光励起後に大きな吸収飽和を示すことがわかった。この吸収バンドの起源として狭ギャップナノチューブによるバンド間遷移が考えられており、観測された吸収飽和信号は光キャリア励起に伴うスモールギャップナノチューブ

のバンドフィリング効果に起因すると考えられた。

参照実験として、3次元系(バルク半導体、Si)での光励起キャリアダイナミクスをテラヘルツ過渡透過測定により調べた。通常直接観測が不可能な間接遷移型半導体の励起子をその内部遷移(1s-2p準位間遷移)を利用して観測することに成功した。さらに、高温高密度化で電子正孔プラズマ、低温で電子正孔液滴が形成される様子を観測することに成功し、高密度励起下における光励起キャリアダイナミクス(励起子形成ダイナミクス、励起子モット転移のダイナミクス、電子正孔液滴形成のダイナミクス)を明らかにした。また温度低下によって電子輸送の次元性が擬1次元から3次元的な振る舞いへと変化する分子性結晶(TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>の高周波伝導特性を高空間分解能のテラヘルツ分光測定により明らかにした。

#### 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 3件)

1. S. Watanabe, R. Kondo, S. Kagoshima, and R. Shimano: Spin density wave gap in (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> probed by reflection-type terahertz time domain spectroscopy, Phys. Stat. Solidi (b) **245**, 2688-2690(2008) [査読有]

2. S. Watanabe and R. Shimano: Compact terahertz time domain spectroscopy system with diffraction-limited spatial resolution, Review of Scientific Instruments **78**, 103906-1-6 (2007) [査読有]

3. H. Nishimura, N. Minami, and R. Shimano: Dielectric properties of single-walled carbon nanotubes in the terahertz frequency range, Appl. Phys. Lett. **91**, 011108-1-3, (2007) [査読有]

[学会発表](計 12件)

1. 芝沼隆太, 島野亮, 南信次: 孤立分散したカーボンナノチューブ薄膜の光

ポンプテラヘルツプローブ分光, 日本物理学会 2008 年秋季大会, 2008 年 9 月, 岩手大学

2. 鈴木剛, 島野 亮: THz 時間領域ポンププローブ分光法による Si の励起子・電子正孔液滴形成ダイナミクスの観測, 日本物理学会 2008 年秋季大会 2008 年 9 月, 岩手大学

3. 岩宮 賢, 島野 亮: 広帯域 THz 分光法による Si の高密度光励起電子正孔系のダイナミクスの観測, 日本物理学会 2008 年春季大会 2008 年 3 月, 近畿大学

4. 岩宮 賢, 島野 亮: THz 分光法による間接遷移型半導体 Si の励起子及び電子正孔プラズマの観測, 日本物理学会 2007 年秋季大会, 2007 年 9 月, 北海道大学

5. S. Watanabe and R. Shimano: Very compact THz-TDS imaging system with diffraction limited spatial resolution, Joint 33rd International Conference on Infrared and Millimeter Waves, and 16<sup>th</sup> International Conference on TH Electronics (IRMMW-THz 2007), Sept.2007, Cardiff, UK. [査読有]

6. H. Nishimura, N. Minami, and R. Shimano: Broadband THz time-domain spectroscopy of single-wall carbon nanotubes, Quantum Electronics and Laser Science Conference, (CLEO/QELS2007), May 2007, Baltimore, USA. [査読有]

7. 西村久明, 島野 亮, 宮下香苗, 南信次: 単層カーボンナノチューブ/ポリマー複合薄膜の THz 帯誘電率の温度依存性, 日本物理学会 2007 年春季大会, 2007 年 3 月, 鹿児島大学

8. 渡邊 紳一, 島野 亮: 低温・強磁場下測定に向けた小型テラヘルツ分光装置の開発, 日本物理学会 2007 年春季大会, 2007 年 3 月, 鹿児島大学

9. 渡邊 紳一, 島野 亮: モノリシック型小型テラヘルツ分光装置, 応用物理学会 THz 電磁波技術研究会主催「テラヘルツ分光法」研究会, 2007 年 3 月, 加賀山代温泉

10. 島野 亮: テラヘルツ時間領域分光法-固体分光の視点から-, 東京大学レーザーアライアンスシンポジウム, 2006 年 12 月, 東京大学 (招待講演)

11. 西村久明, 島野 亮, 南信次: 単層カ

ーボンナノチューブ/ポリマー複合膜の THz 帯における複素誘電率計測, 日本物理学会 2006 年秋季大会, 2006 年 9 月, 千葉大学

12. Ryo Shimano: THz spectroscopy of carbon nanotubes, Hong Kong-Japan Workshop on Carbon Related Nanostructures, 13 April 2006, Hong Kong University of Science and Technology, Hong Kong, China.(invited).

## 6 . 研究組織

### (1)研究代表者

島野 亮(Shimano Ryo)  
東京大学・大学院理学系研究科・准教授  
研究者番号: 40262042

### (2)研究分担者

渡邊 紳一(Watanabe Shinichi)  
東京大学・大学院理学系研究科・助教  
研究者番号: 10376535  
(平成 20 年度は連携研究者)

### (3)連携研究者

なし