

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 6月 5日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2009～2011

課題番号：21340081

研究課題名（和文）

超高速レーザー分光によるカーボンナノチューブの新奇光学応答と非線形性巨大化の研究

研究課題名（英文）

A study of novel optical responses and enhancement of optical nonlinearities in carbon nanotubes by ultrafast laser spectroscopy

研究代表者

中村 新男 (NAKAMURA ARAO)

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：50159068

研究成果の概要（和文）：金属ナノチューブの極微弱な発光の観測に成功し、40fsの寿命をもつ励起子による発光であることを明らかにした。正孔ドープの半導体ナノチューブにおける荷電励起子の生成と緩和ダイナミクスが明らかになった。さらに、金属内包フラーレンを内包したナノチューブにおける電荷移動に伴うキャリアのドーピング効果と3次の非線形光学応答を観測した。ナノチューブ間の励起子エネルギー移動に対して従来のモデルが適用できないことがわかった。

研究成果の概要（英文）：In metallic carbon nanotubes, we have succeeded to observe photoluminescence due to excitons with the lifetime of 40 fs. From femtosecond luminescence spectroscopy, the formation and relaxation times of trions in hole-doped semiconducting nanotubes are found to be 80 fs and 380 fs, respectively. In semiconducting carbon nanotubes encapsulating metallofullerenes, a carrier doping effect from metallofullerenes to nanotubes is observed, and third-order nonlinear optical responses are investigated. We have also investigated exciton energy transfer between nanotubes in the femtosecond time region.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	11,800,000	3,540,000	15,340,000
2010年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2011年度	1,400,000	420,000	1,820,000
総計	15,300,000	4,590,000	19,890,000

研究分野：光物性

科研費の分科・細目：物性I

キーワード：ナノチューブ、光物性、非線形光学、励起子、金属内包フラーレン、フェムト秒分光、励起エネルギー移動

1. 研究開始当初の背景

炭素原子のみで構成されているフラーレンやカーボンナノチューブは美しい幾何学的形態をもつと同時に、その幾何学がバンド構造を決め、物性を支配している。半導体ナノチューブの場合、バンド端における状態密度の先鋭化および一次元励起子の効果によって、基底状態と励起状態の光学遷移、即ち

線形および非線形な光学応答が巨大化することを代表者のグループは報告してきた。一方、金属ナノチューブの場合、2つの van Hove 特異点の内側に、直線的な分散のバンドに由来する状態密度が存在するが、その大きさは相対的に小さい。しかし、金属ナノチューブの一部は、フェルミエネルギー近傍でギャップが開いているナローギャップあ

るいはゼロギャップ半導体であるという理論的な指摘があり、その解明が重要な課題となっていた。

一般に、金属ではクーロン相互作用の自由電子による遮蔽効果のために、励起子が安定に存在しないことが広く知られていた。しかし、一次元系では遮蔽効果が抑制されるために金属ナノチューブにおいても励起子が存在することが共鳴レイリー散乱、吸収スペクトルの実験から示されている。励起子効果を最も明瞭に示す実験は発光の観測であるが、金属ナノチューブの発光はこれまでに観測されていなかった。

一方、表面局在プラズモンにより光電場が増強される金属ナノ粒子やフラーレンと複合化したカーボンナノチューブの光学応答が巨大化する予見が期待される。C₈₄を内包させた半導体ナノチューブにおいて非線形光学応答が増大化することを代表者のグループは明らかにしているが、さらに系統的な研究が求められていた。

2. 研究の目的

本研究は、カーボンナノチューブの幾何学的な形態に基づく電子構造を反映した新奇な光学応答の発現およびカーボンナノチューブの複合系における非線形光学応答の巨大化を目的とする。(1)「金属」に分類されるカーボンナノチューブの発光を観測することにより、これらのナノチューブの電子状態を解明する。(2)カーボンナノチューブ同士、フラーレンとナノチューブの複合系(フラーレン内包ピーポッド)、および金属ナノロッドとナノチューブの複合系を作製し、複合化による巨大な非線形光学応答の発現、およびそのメカニズムを明らかにする。

代表者らが蓄積してきた各種のフェムト秒非線形レーザー分光法を利用することによって、通常の方法では観測不可能な特徴的な現象や新奇の物性の観測を可能にする。

3. 研究の方法

研究を進める手法とプロセスは、a)半導体と金属チューブの分離合成、フラーレンピーポッド、金属ナノロッド・ナノチューブ複合系の合成、b)ナノプローブ顕微鏡によるナノチューブとその複合系の構造評価、c)フェムト秒発光アップコンバージョン分光による「金属」チューブ、ピーポッドの発光の観測・解析、d)フェムト秒ポンプ・プローブ分光による非線形光学応答の評価・解析である。(1)試料の作製

密度勾配遠心分離法とアガロースゲル法を用いて、半導体と金属ナノチューブの分離・精製を行った。平均直径が1.78nmの原料チューブの場合、半導体ナノチューブに含有する金属チューブの割合は7%、金属チュ

ーブに対する半導体チューブの割合は32%であった。しかし、光学スペクトルにおいてエネルギー領域が異なるので、半導体と金属チューブを分離して光学応答を調べることが出来た。自由電子(正孔)によるクーロン相互作用の遮蔽効果を調べるために、半導体ナノチューブに正孔をドーピングした試料を作製した。正孔のドーパントとして塩酸を用いた。

(2)フェムト秒レーザー分光

アップコンバージョン法を用いてフェムト秒領域の発光ダイナミクスを観測した。測定系の時間応答は120fs、波形解析による時間分解能は10fsである。3次非線形感受率の評価と過渡吸収の時間変化測定のためにフェムト秒ポンプ・プローブ分光を用いた。

4. 研究成果

(1)金属ナノチューブの励起子発光とそのダイナミクス。

フェムト秒パルス光で励起して金属ナノチューブの微弱な発光を検出し、そのダイナミクスから発光の起源を明らかにする研究を行った。図1(a)に金属ナノチューブの吸収スペクトルを示す。励起子効果を含むバンド間遷移(M₁₁)が1.0~1.5eVにおいて観測される。

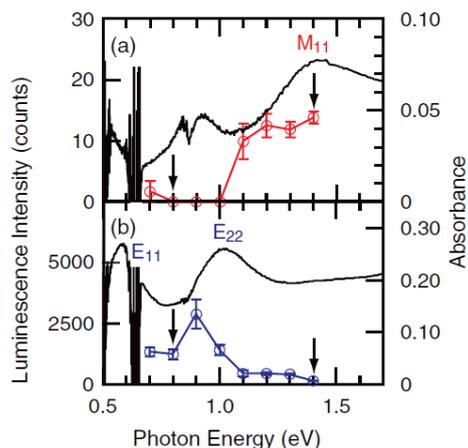


図1 吸収と発光スペクトル。(a)金属ナノチューブ、(b)半導体ナノチューブ。

図2に金属ナノチューブからの発光の減衰曲線を示す。M₁₁遷移に対応するエネルギー領域において発光が観測され、その減衰時定数は40fsであった。図1(a)に○印で示されるように、この発光減衰曲線から求めたスペクトルは、M₁₁遷移吸収帯にほぼ対応している。図1(b)は半導体ナノチューブの吸収スペクトルと発光スペクトルを示す。発光スペクトルは~0.9eVにピークをもち、1.0~1.5eVにおいて発光が観測されないことから、金属ナノチューブ試料で観測された発光は、金属ナノチューブのM₁₁遷移による発光であることがわかった。

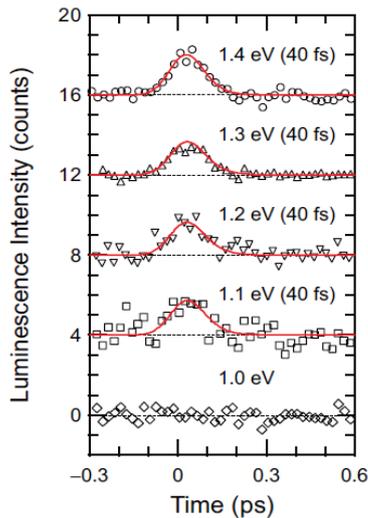


図2 金属ナノチューブの発光減衰曲線。
実線：装置関数と指数関数の解析曲線。

次に、この発光が励起子発光であることを明らかにするために、吸収スペクトルの減衰曲線に観測される自由電子の緩和挙動と発光の減衰挙動を比較した。図3に示されるように、過渡吸収の時間変化 (Δ 印) は約 500fs という長い時定数で減衰する。このような減衰挙動は、レーザー光で励起された電子・正孔によって金属中の自由電子がホットな状態になり、その温度が冷却する過程を反映している。一方、発光の減衰時定数はこれに比べて1桁以上短い。従って、発光は自由な電子と正孔の再結合によるのではなく、40fsの時間において存在する励起子の再結合によることが初めて明らかになった。これまでに多くの半導体において励起子の存在を確認する実験として発光の観測が用いられてきた。本研究の結果は金属ナノチューブにおける励起子の存在に確証を与えた。

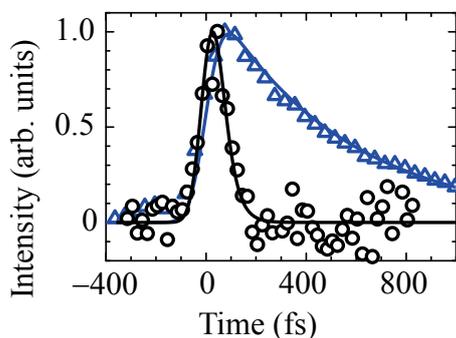


図3 金属ナノチューブの過渡吸収 (Δ 印) と発光 (\circ 印) の減衰曲線。

一方、本研究で用いた金属ナノチューブ試料は主にアームチェア型とカイラル型チューブからなることが他の研究から推測され

ることから、ナローギャップ半導体と金属チューブとの区別が出来てない。従って、本研究からは「金属」と言われるナノチューブの電子状態を発光から明らかにすることは出来なかった。試料精製におけるカイラリティの選別、あるいは波長選択による分光的な選別によって電子状態と励起子の安定性を明らかにすることが今後の課題である。

(2) 正孔ドープ半導体ナノチューブの励起子と荷電励起子のダイナミクス

金属ナノチューブの励起子発光の研究から、半導体ナノチューブのキャリア存在下における励起子の安定性を系統的に調べる研究を着想した。半導体ナノチューブに電子または正孔をドープすることによってクーロン相互作用を遮蔽する自由電子を制御することが出来る。キャリア（正孔）と光励起された電子と正孔から構成される荷電励起子が半導体ナノチューブで存在することが、2011年に京都大学のグループにより報告された。そこで、正孔がドープされた半導体ナノチューブにおける励起子と荷電励起子の生成・消滅のダイナミクスから、それらの安定性を明らかにする研究を行った。

正孔がドープされた半導体ナノチューブの吸収スペクトルでは、正孔濃度の増加によって(6,5) ナノチューブの励起子吸収 (1.27eV) が減少するのに対し、1.08eVの荷電励起子による吸収が増加する。

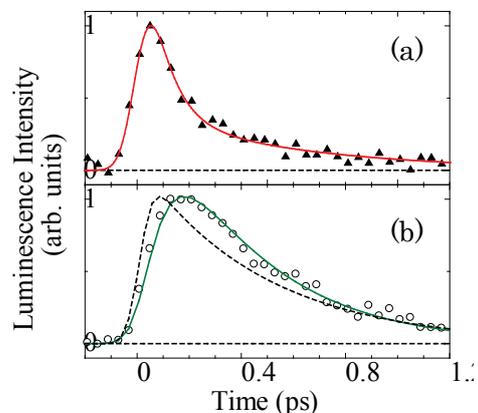


図4 (a)励起子と(b)荷電励起子の発光減衰曲線。実線：フィッティング解析の結果。

図4は正孔濃度0.97hole/nmにおける(6,5) ナノチューブの励起子(a)と荷電励起子(b)の発光減衰曲線を示す。励起子発光の減衰挙動は、速い成分 (80fs) と遅い成分 (600fs) の2成分の指数関数によって再現される。一方、荷電励起子の場合、減衰曲線に立ち上がり成分が観測され、減衰時定数380fsの指数関数と80fsの立ち上がり成分を考慮することによって実験値を再現できた。励起子発光の減衰時定数と立ち上がり時間が一致することから、

光励起された励起子から荷電励起子が生成されることがわかった。また、減衰挙動の正孔濃度依存性から、荷電励起子は正孔とのオージェ過程によって消滅することがわかった。

ドーピングされた電子や正孔と励起子からなる荷電励起子は半導体量子ドットや量子井戸で観測されているが、結合エネルギーが小さいために 10K 程度の低温でのみ安定である。一方、半導体ナノチューブでは荷電励起子の結合エネルギーは約 60meV であり、温度に換算すると 700K に相当する。このような大きな結合エネルギーをもつことが大きな特徴であり、その理由は電子状態が一次元的にあることに基づく。本実験における正孔濃度の最大値は、 ~ 1 個/nm であり、励起子の半径 (~ 1 nm) と同程度の間隔で正孔 (電子) がドーピングされている。このような高濃度においてクーロン相互作用が遮蔽されず大きな結合エネルギーを与えていることは、金属ナノチューブにおいて励起子 (結合エネルギー ~ 50 meV) が安定に存在することによく対応している。これらの結果は、これまで十分に理解されていなかった一次元系における励起子の物理の理解に貢献した。

(3) 金属内包フラーレン内包カーボンナノチューブの線形・非線形光学応答

Gd を内包した C₈₂ 分子 (Gd@C₈₂) をカーボンナノチューブに内包した Gd@C₈₂ ピーポッドを作製し、透過電子顕微鏡によりその構造評価を行った。Gd@C₈₂ 分子がナノチューブ中に一次元的に配列していることが確認された。Gd@C₈₂ ピーポッドの吸収スペクトルは同一条件の処理を行った単層カーボンナノチューブに比べて約 40meV のレッドシフトを示し、差分吸収スペクトルには Gd@C₈₂ 分子の吸収成分が観測された。さらに、吸収スペクトルの解析から、Gd@C₈₂ の内包によってナノチューブが n 型にドーピングされることがわかった。これは、Gd から C₈₂ ケージへ電荷移動が起こり、ケージが負に帯電することによると思われる。さらに、3次非線形感受率の値は C₈₄ ピーポッドに比べて約 1/3 の値になることがわかった。光学応答に対する Gd@C₈₂ の内包効果とドーピング効果が明らかになった。

(4) 半導体ナノチューブの励起子発光とエネルギー移動

カーボンナノチューブはファンデアワールス相互作用によって容易にバンドルを形成し、as-grown のナノチューブの場合には、二次元三角格子の規則性をもったバンドルになることが知られている。そのために、ナノチューブ間で励起エネルギー移動が起こり、バンドルのナノチューブは発光しない。励起子半径とナノチューブ間の距離が同程度になるので、励起エネルギー移動過程としてよく知られた Förster-Dexter モデルが適

用できないと言われている。そこで、バンドル状のカーボンナノチューブ、PFO 高分子でラップされたナノチューブ、および二層ナノチューブを対象にして、励起子発光とエネルギー移動の関係を明らかにする研究を行った。

バンドル状ナノチューブの発光ダイナミクスの測定から、ナノチューブ間のエネルギー移動レートを求めた。その結果、半導体ナノチューブから半導体ナノチューブへのエネルギー移動レートは $1.9 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ 、金属ナノチューブへのそれは $1.1 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ であることがわかった。この場合におけるナノチューブ壁間の平均距離は、0.34 nm である。このような値は、点双極子近似を用いた従来の Förster モデルによる計算値に比べて約 2 桁小さい。しかし、distributed transition monopole 近似による Förster 型エネルギー移動モデルを適用すると実験結果をほぼ再現することがわかった。

PFO 高分子でラップされたナノチューブの場合、半導体ナノチューブ間のエネルギー移動レートは $2.7 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ となり、バンドルの場合に比べて約 1/7 の値である。このときのナノチューブ間の平均距離は ~ 0.9 nm であるので、距離が大きくなると移動レートが低くなることに一致することがわかった。

直径が異なる 2 本のナノチューブが同軸シリンダー構造になった二層カーボンナノチューブでは、内層ナノチューブから外層ナノチューブへの励起子エネルギー移動が期待される。内層チューブの発光の減衰挙動に対応して、外層チューブからの発光が立ち上がる振る舞いが観測された。その結果、移動レートは $6.3 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ であり、励起子のエネルギー移動によって内層チューブの発光は強く抑えられることがわかった。これまでの研究では、内層ナノチューブが強い発光を与えるという報告と発光する内層チューブは試料中に残存する単層ナノチューブであるという矛盾する 2 種類の報告があり、論争となっていた。しかし、この研究から、試料作製のプロセスにおいて二層ナノチューブから内層ナノチューブが飛び出し、そのナノチューブが発光を与えることが明らかになり、論争に決着をつけた。

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 8 件)

- ① T. Koyama, S. Shimizu, T. Saito, Y. Miyata, H. Shinohara, A. Nakamura, "Ultrafast luminescence kinetics of metallic single-walled carbon nanotubes: Possible evidence for

- excitonic luminescence”, *Phys. Rev. B*, 85, 045428-1-7, (2012), 査読有り, DOI: 10.1103/PhysRevB.85.045428
- ② T. Koyama, Y. Miyata, K. Asaka, H. Shinohara, Y. Saito, A. Nakamura, “Ultrafast energy transfer of one-dimensional excitons between carbon nanotubes: a femtosecond time-resolved luminescence study”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1070-1084, (2012), 査読有り, DOI: 10.1039/c1cp22781e
 - ③ T. Koyama, K. Asaka, N. Hikosaka, H. Kishida, Y. Saito, A. Nakamura, “Femtosecond luminescence decay due to exciton energy transfer in single-walled carbon nanotube bundles”, *J. Lumin.*, 131, 494-497, (2011), 査読有り, DOI: 10.1016/j.jlumin.2010.10.044
 - ④ T. Koyama, Y. Asada, N. Hikosaka, Y. Miyata, H. Shinohara, A. Nakamura, “Ultrafast exciton energy transfer between nanoscale coaxial cylinders: Intertube transfer and luminescence quenching in double-walled carbon nanotubes”, *ACS Nano*, 5(7), 5881-5887, (2011), 査読有り, DOI: 10.1021/nn201661q
 - ⑤ T. Koyama, K. Asaka, N. Hikosaka, H. Kishida, Y. Saito, A. Nakamura, “Ultrafast exciton energy transfer in bundles of single-walled carbon nanotubes”, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2, 127-132, (2011) 査読有り, DOI:10.1021/jz101635n
 - ⑥ D. Hosooka, T. Koyama, H. Kishida, K. Asaka, Y. Saito, T. Saito, A. Nakamura, “Enhancement of third-order optical nonlinearities in carbon nanotubes by encapsulated fullerenes”, 1399, 831-832, (2011), 査読有り, DOI: 10.1063/1.3666634
 - ⑦ T. Koyama, K. Asaka, Y. Saito, N. Hikosaka, H. Kishida, A. Nakamura, “Exciton energy transfer between single-walled carbon nanotubes in femtosecond regime”, *AIP Conf. Proc.*, 1399, 759-760, (2011), 査読有り, DOI: 10.1063/1.3666598
 - ⑧ T. Koyama, Y. Miyata, Y. Asada, H. Shinohara, H. Kataura, A. Nakamura, “Bright luminescence and exciton energy transfer in polymer-wrapped single-walled carbon nanotube bundles”, *J. Phys. Chem. Lett.*, 1, 3243-3248, (2010), 査読有り, DOI:

10.1021/jz101338c

[学会発表] (計 29 件)

- ① 志水聖、小山剛史、宮田耕充、篠原久典、中村新男、”正孔ドーブされた(6,5)単層カーボンナノチューブのトリオンの緩和ダイナミクス”、第42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、2012年3月6-8日、東京大学
- ② 志水聖、小山剛史、斎藤毅、宮田耕充、篠原久典、中村新男、”金属カーボンナノチューブの励起子による発光”、日本物理学会秋季大会、2011年9月21-24日、富山大学
- ③ 志水聖、小山剛史、宮田耕充、篠原久典、中村新男、”キャリアドーブされた半導体ナノチューブの発光ダイナミクス”、日本物理学会秋季大会、2011年9月21-24日、富山大学
- ④ 小山剛史、宮田耕充、篠原久典、岸田英夫、中村新男、”(6,4)チューブの励起子間相互作用と励起子サイズ”、日本物理学会秋季大会、2011年9月21-24日、富山大学
- ⑤ A. Nakamura, T. Koyama, S. Shimizu, T. Saito, Y. Miyata, H. Shinohara, “Photoluminescence due to exciton recombination in metallic single-walled carbon nanotubes”, International Conference on the Science and Application of Nanotubes, July 11-16, 2011, Cambridge, England
- ⑥ A. Nakamura, T. Koyama, Y. Miyata, Y. Asada, H. Shinohara, H. Kataura, “Energy transfer of one-dimensional excitons between polyfluorene-wrapped single-walled carbon nanotubes”, International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter, June 26-July 1, 2011, Ann Arbor, USA
- ⑦ T. Koyama, Y. Asada, H. Shinohara, A. Nakamura, “Femtosecond exciton energy transfer between inner and outer nanotubes in double-walled carbon nanotubes”, International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter, June 26-July 1, 2011, Ann Arbor, USA
- ⑧ 吉満翔平、小山剛史、宮田耕充、篠原久典、岸田英夫、中村新男、”半導体カーボンナノチューブのE₂₂、E₃₃励起子の緩和ダイナミクス”、日本物理学会年次大会、2011年3月25-28日、新潟大学
- ⑨ 志水聖、小山剛史、斎藤毅、宮田耕充、篠原久典、中村新男、”金属カーボンナ

- ノチューブの発光”、日本物理学会年次大会、2011年3月25-28日、新潟大学
- ⑩ 小山剛史、宮田耕充、篠原久典、岸田英夫、中村新男、“(6,4)チューブの励起子間相互作用と非線形光学応答”、日本物理学会年次大会、2011年3月25-28日、新潟大学
- ⑪ 彦坂直輝、小山剛史、岸田英夫、浅田有紀、篠原久典、中村新男、“二層カーボンナノチューブにおける3次非線形感受率の増大”、日本物理学会秋季大会、2010年9月23-26日、大阪府立大学
- ⑫ 小山剛史、宮田耕充、浅田有紀、篠原久典、片浦弘道、中村新男、“PFOラップされた単層カーボンナノチューブペーパーにおける励起子エネルギー移動”、日本物理学会秋季大会、2010年9月23-26日、大阪府立大学
- ⑬ 小山剛史、安坂幸師、彦坂直輝、岸田英夫、齋藤弥八、中村新男、“単層カーボンナノチューブバンドルの超高速励起子エネルギー移動”、日本物理学会秋季大会、2010年9月23-26日、大阪府立大学
- ⑭ D. Hosooka, T. Koyama, H. Kishida, K. Asaka, Y. Saito, T. Saito, A. Nakamura, “Enhancement of third-order optical nonlinearities in carbon nanotubes by encapsulated fullerenes” 30th International Conference on the Physics of Semiconductors, July 25-30, 2010, Seoul, Korea
- ⑮ T. Kamo, N. Hikosaka, T. Koyama, T. Saito, H. Kishida, A. Nakamura, “Ultrafast nonlinear optical response of metallic single-walled carbon nanotubes”, 17th International Conference on Dynamical Processes in Excited State of Solids, June 20-25, 2010, Argonne, USA
- ⑯ 小山剛史、彦坂直輝、浅田有紀、篠原久典、岸田英夫、中村新男、“二層カーボンナノチューブのフェムト秒発光ダイナミクス”、日本物理学会第65回年次大会、2010年3月20-23日、岡山大学
- ⑰ 小山剛史、宮田耕充、浅田有紀、篠原久典、片浦弘道、中村新男、“PFOでラップされた単層カーボンナノチューブペーパーの発光ダイナミクス”、第38回フレーザー・ナノチューブ総合シンポジウム、2010年3月2-4日、名城大学
- ⑱ 加茂考史、彦坂直輝、小山剛史、岸田英夫、齋藤毅、中村新男、“共鳴励起下におけるミセル化金属ナノチューブの非線形光学応答” 日本物理学会秋季大会、2009年9月25-28日、熊本大学

- ⑲ A. Nakamura, D. Hosooka, T. Koyama, H. Kishida, Y. Saito, T. Saito, “Third-order nonlinear optical response in fullerene-peapods”, 3rd Workshop on nanotube optics & nanospectroscopy, June 7-10, 2009, Matsushima, Japan.
- ⑳ N. Hikosaka, T. Koyama, H. Kishida, Y. Asada, H. Shinohara, A. Nakamura, “Third-order nonlinear optical response in double-walled carbon nanotubes with resonant excitations”, International symposium on carbon nanotube nanoelectronics, June 9-12, 2009, Matsushima, Japan.

〔図書〕(計1件)

- ① 中村新男、他、化学同人、炭素学、2011、402-410、513-519

〔その他〕

ホームページ等

<http://www-nano.nuap.nagoya-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中村 新男 (NAKAMURA ARAO)

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：50159068

(2) 研究分担者

小山 剛史 (KOYAMA TAKESHI)

名古屋大学・工学研究科・助教

研究者番号：20509070

(3) 連携研究者

岸田 英夫 (KISHIDA HIDEO)

名古屋大学・工学研究科・准教授

研究者番号：40311633