

機関番号：34506

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20540321

研究課題名(和文) カーボンナノチューブの THz 光領域の光学応答と THz 光発生・検出に関する研究

研究課題名(英文) Study on the optical response in THz region for single walled carbon nanotubes, and their application to the generation and detection of THz light

研究代表者

市田 正夫 (ICHIDA MASAO)

甲南大学・理工学部・准教授

研究者番号：30260590

研究成果の概要(和文)：高純度に分離精製された半導体および金属単層カーボンナノチューブにおいて、THz 光領域から紫外光領域までの吸収スペクトルの測定を行った。金属カーボンナノチューブでは 0.06eV 付近に幅の広い吸収帯が観測された。これは、金属単層カーボンナノチューブがバンドルを作ることによって生じた擬ギャップや、アームチェア型以外の「金属」チューブが持つ小さなギャップがその起源であることが考えられる。一方、高純度半導体試料でも同様のエネルギー値にピークを持つ幅の広い吸収帯が観測されたが、その起源は金属チューブと異なり、ナノチューブ中の欠陥によるギャップ内遷移によるものと考えられる。

研究成果の概要(英文)：Absorption spectra of high purity metallic and semiconducting single-walled carbon nanotubes have been measured in the wide energy region from 1 meV to 5 eV. In the high purity metallic nanotubes sample, strong and broad absorption band have been observed at 0.06 eV. This observation suggests that the optical properties of even high purity metallic nanotube bundles cannot be explained by the simple Drude conduction model. We discuss the origin of these absorption bands for metallic and semiconducting samples with connecting to the existence of a small energy gap in metallic nanotube bundles and plasmon resonance.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2009年度	600,000	180,000	780,000
2010年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：低次元励起子系の光物性

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、THz 光

1. 研究開始当初の背景

ダイヤモンド、グラファイトに次ぐ第3の炭素同素体であるフラーレンおよびカーボンナノチューブが発見されて以来、基礎的研究から応用を見据えた研究まで幅広い分野の研究が精力的になされている。特に、カーボンナノチューブでは、新規電子デバイスや光

デバイスの材料としても研究の早い段階から期待され、応用面での研究も進んでいる。これまでの研究から単層カーボンナノチューブでは、一次元励起子による光学遷移が近赤外から可視光領域の吸収スペクトルに特徴的に現れ、この励起子遷移が大きな非線形性を示すことがわかっている。これらの事実

は、単層カーボンナノチューブが、近赤外から可視光領域において、非線形光デバイス材料としての可能性を十分に持っていることを示している。一方、最近、光と電波の中間領域であるテラヘルツ(THz)光の様々な応用が提案されている。THz光を用いたイメージングや分析、物性評価などはその例である。特に、パルス THz 光は、今まで行うことができなかった THz 光領域での時間分解分光測定を可能にし、半導体材料や誘電体材料などの新しい物性評価法を切り拓いた。しかしながら、現在のところ、THz 光の発生や検出の技術などは、可視光領域のそれと比べると、いまだに不十分であり、より強い光源、より高感度な検出器の開発が各方面から期待されている。

2. 研究の目的

本研究では、単層カーボンナノチューブの THz 光領域の光学応答を調べ、パルス THz 光の発生や検出へと応用するための基礎的な知見を得ることを目的とした。

(1) 薄膜中で単層カーボンナノチューブは、一般的には束(バンドル)状になっている。一方、ナノチューブを界面活性剤で取り囲んでミセル化させることにより、ナノチューブを孤立させた薄膜も作製させることができる。これら両者の薄膜では、ナノチューブ中の励起子の緩和ダイナミクスが大きく異なることがわかっている。また、単層カーボンナノチューブには、金属的なバンド構造を持つものと半導体的なものがあり、一般的なチューブではこれらが混在しているが、最近、90%以上の純度で両者を分離して薄膜化することができるようになってきた。これらさまざまな形態の単層カーボンナノチューブの薄膜を作製し、その赤外から遠赤外・THz 光領域の基礎的な光学応答を、FTIR、FT-FIR 分光により調べる。

(2) 金属的な単層カーボンチューブには、そのカイラリティーに応じて小さなエネルギーギャップが存在していると理論的には予測されている。これは THz 光領域の光学スペクトルに現れる可能性がある。特に、金属ナノチューブ薄膜にはそれが端的に現れると予想される。金属と半導体を分離した試料では、それがはっきりと観測できることが期待される。

(3) 半導体チューブ薄膜では、不純物や欠陥による種々のギャップ内状態の存在を示唆する近赤外領域の実験結果があるが、THz 光領域までスペクトルを広げることにより、その存在や光学応答が明らかになる。

(4) フェムト秒パルス光により発生させたパルス THz 光を用いて、時間分解 THz 分光を行い、単層カーボンナノチューブの THz 光領域の誘電関数の実部および虚部のスペクトルを得る。その光学応答の起源をモデル計算により明らかにする。

(5) 単層カーボンナノチューブの可視光領域の光学遷移は強い非線形性を示す。この非線形性を利用して、フェムト秒パルス光の幅の広いスペクトルの差周波発生により、パルス THz 光を発生させることができると考えており、それを実験的に明らかにする。また、半導体的なナノチューブのみで作製した薄膜では、アンテナ電極を付け、そこにバイアス電圧を印加してパルス光励起を行うことにより、光伝導による THz 光発生も期待できる。

(6) 一般的に THz 光発生の逆過程を利用すれば、THz 光の検出が可能となる。そこで、単層カーボンナノチューブ薄膜の EO 効果や光伝導効果を用いた THz 光検出を試み、THz 光検出器としての性能評価を行う。

3. 研究の方法

(1) 高品質・高純度の単層カーボンナノチューブ薄膜の作製：本研究計画の基礎となるべき高品質な試料の作製を行い、その評価を行う。単層カーボンナノチューブには金属的なものと半導体的なものが存在するが、一般にはそれらは混ざっている。しかし、ごく最近、それらを 90%以上の高い純度で分離することが可能になってきた。半導体と金属を分離した単層カーボンナノチューブの薄膜を作製して、その近赤外～可視光の吸収スペクトルを測定して、試料の評価を行う。また、そのような薄膜では、ナノチューブが束(バンドル)状になっているが、界面活性剤とポリマーを用いることで、孤立させたナノチューブで薄膜を作ることができる。これらの薄膜の近赤外～可視光領域の吸収スペクトルの測定を行い、試料の評価を行う。

(2) FTIR、FT-FIR および TDS による赤外分光：上記試料の赤外領域のスペクトルを測定するために、FTIR、FT-FIR を用いた静的な吸収スペクトル測定と、フェムト秒パルス光により発生させたパルス THz 光を用いた時間分解 THz 分光(TDS)を行い、THz 領域の吸収スペクトルの測定を行う。ここで得られたスペクトルをもとに、金属チューブに存在することが予想されているスモールギャップの有無や、半導体チューブのギャップ内に存在する準位による光学応答についての知見を得る。

(3) 高純度単層カーボンナノチューブの時間分解非線形分光：半導体にフェムト秒レーザー光パルス照射することによってパルス THz 光を発生させる研究が、現在数多く行われているが、その発生機構は大きく分けて2つある。1つは、半導体の非線形性を用いた光混合(差周波発生)であり、もう1つは、パルス光励起によるキャリア発生にともなう光伝導を利用するものである。単層カーボンナノチューブ薄膜では、フェムト秒パルス励起光(波長 800nm 付近)の光学応答に強い非線形性があるため、この非線形性を利用した光混合による THz 光発生が期待できる。そこで、まず、高純度単層カーボンナノチューブ試料における緩和ダイナミクスと非線形光学応答を調べるために、時間分解非線形分光を行う。

(4) 単層カーボンナノチューブによる THz 光発生：単層カーボンナノチューブ薄膜にアンテナ電極を付け、バイアス電圧を印加して、フェムト秒パルス光励起を行い、キャリア発生に伴う光伝導による THz 光発生を試みる。電圧を試料に印加できるためには、薄膜試料がほとんど半導体的なチューブである必要があり、それは、(1)における薄膜作製の正否にかかっている。半導体・金属の分離については、国内のこの分野のリーダーであり、申請者と長年共同研究の関係にある、産総研の片浦氏が連携研究員として試料作製を行う。

4. 研究成果

(1) 高純度半導体・金属単層カーボンナノチューブ薄膜試料の作製：レーザーアブレーション法によって生成された単層カーボンナノチューブを密度勾配超遠心分離法によって半導体と金属に分離させた。図1に、分離試料の近赤外～可視光領域の吸収スペクトルを示す。

図1中の黒点線は分離前のナノチューブ薄膜である。試料中に金属と半導体が混在しているため、半導体による光学遷移(S1, S2)と金属による遷移(M1)がどちらも観測される。青実線は金属分離試料、緑波線は半導体分離試料のスペクトルである。金属試料では半導体による遷移(S1, S2)はほとんど見られず、金属による遷移 M1に加えて、さらに高いエネルギーへの遷移 M2も観測される。一方、半導体試料では金属による遷移はほとんど見られず、半導体による S1, S2 と、さらに高励起状態への遷移(S3)が観測される。これらの吸収スペクトルを解析した結果、どちらの試料でも 95%以上の純度で分離・精製されていることがわかった。

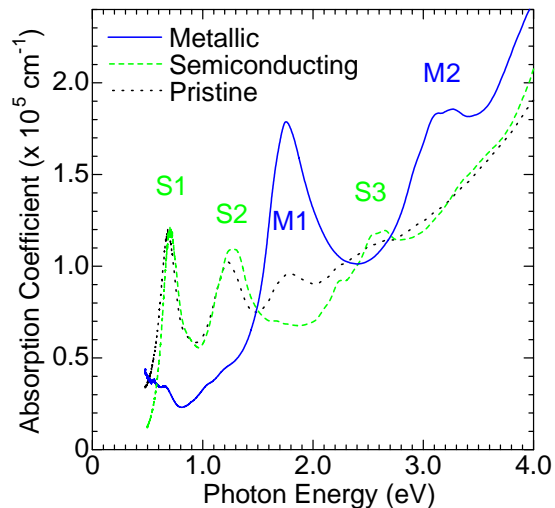


図1: 分離試料の吸収スペクトル

(2) FTIR, FT-FIRによる赤外分光と時間分解 THz 分光：高純度分離薄膜試料において、FTIR, FT-FIRおよび時間分解 THz 分光(TDS)により、赤外領域の広帯域吸収スペクトルの測定を行った。

図2はTDSで測定した高純度金属試料(青実線)および高純度半導体試料(緑波線)のTHz光領域の吸収スペクトルである。半導体試料では、このエネルギー領域にはほとんど吸収はない。一方で、実線で示されている金属試料では、吸光度が0.02eVまで高周波数側ほど吸光度が大きくなっていく。金属では、この領域の吸収は単純なDrudeモデルに従う。すなわち、吸収は低エネルギー側に向かって発散的に増大していき、高エネルギー側では吸収が減少していく。高純度金属単層カーボンナノチューブ試料で観測された吸収は、逆の振る舞いをしており、単純なDrudeモデルでは説明できない。

図3は、THz光領域から紫外光領域までの広帯域の吸収スペクトルである。図1に見られた半導体および金属ナノチューブのバンド間(励起子)吸収帯の低エネルギー側の赤外領域にどちらの試料においても幅の広い吸収帯が見られる。特に金属試料ではバンド間遷移に匹敵するほど、その吸収係数は大きい。これまでも同様の吸収帯は半導体・金属混合試料において観測されているが、今回、高純度金属試料でも観測されたことから、少なくとも金属チューブバンドル試料においては固有の吸収帯であると言える。これまでの報告では、このような吸収帯の起源としては、試料中に含まれる半導体チューブに取り囲まれた金属チューブによる表面プラズモン共鳴が考えられてきたが、我々の試料では金属試料においては半導体チューブがほとんど存在していない。しかし、金属チューブはバンドルを作っており、そのまわりの空気と

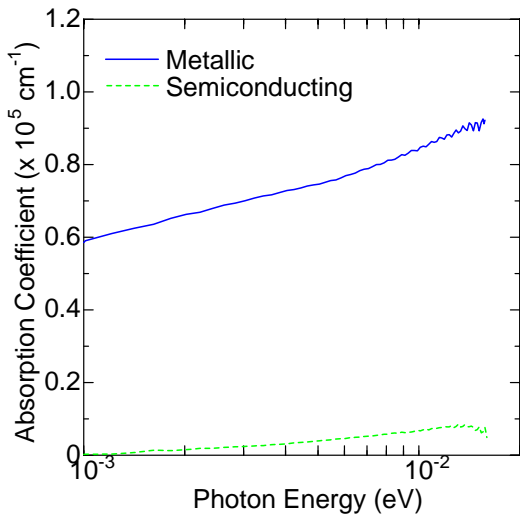


図 2: THz 領域の吸収スペクトル

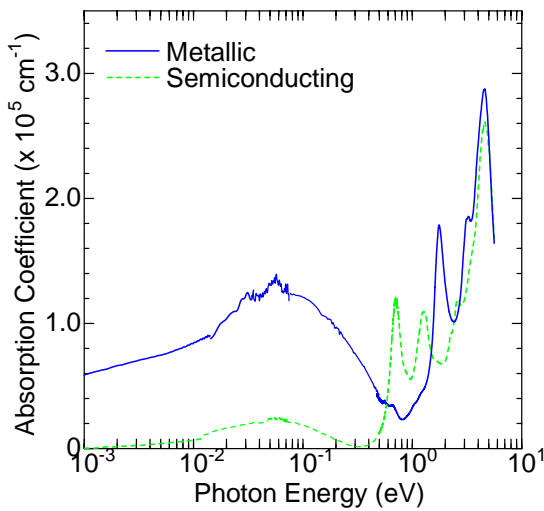


図 3: 広帯域の吸収スペクトル

の複合体が同様なプラズモン共鳴を引き起こす可能性はある。一方、理論計算では、armchair 型のチューブのみが本当の金属チューブであり、そのほかの「金属」チューブには小さなギャップが開くことが示されている。また、我々の試料のようにチューブがバンドルを形成した場合には、チューブ間の相互作用により擬ギャップが開くことも別の理論計算から示唆されている。また、最近、混合試料における THz 領域の伝導度スペクトルの温度依存性からも、金属チューブ試料に 10meV 程度のエネルギーギャップの存在が示されている。我々の実験結果はこれらの理論・実験結果に対応していると考えられる。一方、図 3 に見られるように、高純度半導体試料においても金属試料と同様に、0.06eV にピーク位置を持つ幅の広い吸収帯が弱いながらも観測される。我々の半導体試料には不純物として金属チューブがわずかに含まれ

ているがその濃度は 5%以下である。この半導体試料に観測された吸収帯が不純物の金属チューブによるものと考え、その吸収係数は大きすぎる。最近、半導体チューブの欠陥に起因したギャップ間状態からの発光が観測されている。このような欠陥が赤外領域の吸収帯の起源である可能性があると考えている。

(3) 単層カーボンナノチューブの時間分解非線形分光：単層カーボンナノチューブ薄膜はナノチューブ同士がバンドルを作っているが、バンドル間のエネルギー緩和のため薄膜では孤立チューブに比べて励起子の寿命が短くなっている。その振る舞いを明らかにするために、高純度半導体試料において、ポンプ・プローブ分光を行った。図 4 上は、半導体試料のポンプ光入射後の透過率変化の時間発展である。この時間変化の振る舞いは、成分の指数関数でよく再現され、その有効減衰時定数は 1.1ps であった。これは、孤立チューブの減衰時定数 (6.5ps) と比べると、小さくなっている。半導体試料では、チューブ内の緩和に加えて、チューブ間の緩和があるために、緩和時間が短くなったと考えられる。一方、図 4 下は、周りを金属チューブに取り囲まれた半導体チューブの透過率変化の時間発展である。半導体試料に比べるとその減衰時定数は短くなっており、およそ 0.78ps であった。これは、半導体試料に比べるとさらに短くなっている。半導体試料では、半導体チューブのまわりはすべてが半導体チューブである。一方、図 4 下の試料では、周りは金属チューブで取り囲まれている。これらの試料での緩和の振る舞いの違いは、半導体-半導体間の緩和レートと、半導体-金属間の

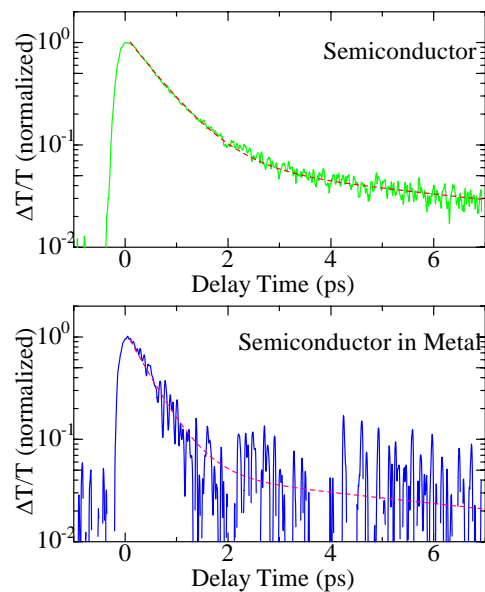


図 4: 高純度試料の時間分解分光

緩和レートに違いがあることを示している。バンドル試料では1本のナノチューブのまわりは6本のナノチューブで取り囲まれているとすると、2つの試料の時定数から、半導体-半導体間の緩和レートは 0.13ps^{-1} 、半導体-金属間の緩和レートは 0.19ps^{-1} となり、半導体-金属間のほうが緩和レートが大きいことがわかった。

(4) 高純度半導体単層カーボンナノチューブ薄膜を用いた THz 光発生用光伝導アンテナの試作：高純度半導体単層カーボンナノチューブ薄膜上に高周波スパッタにより金電極を付け、THz 光伝導アンテナを試作した。半導体単層カーボンナノチューブの第2遷移の吸収帯(800nm)にフェムト秒パルス光を入射させることにより、伝導度が増加することを確認した。しかし、アンテナ電極間の抵抗値が十分に高くなく、実際に THz 光の発生を確認するには至らなかった。

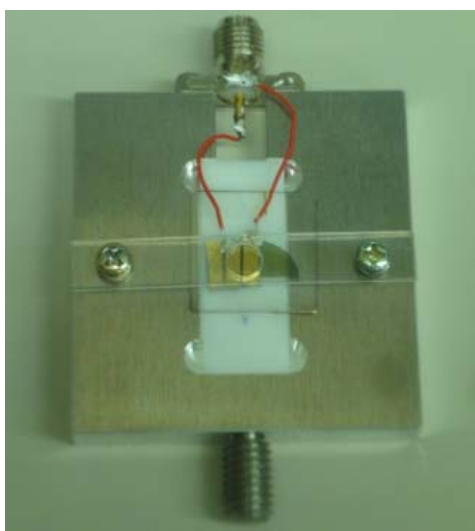


図 5: 光伝導アンテナの試作

今後、半導体薄膜試料の電気伝導の起源を明らかにして、アンテナ電極間の抵抗値を上げ、光伝導アンテナとして動作させることを目指す。

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 M. Ichida, S. Saito, Y. Kiyohara, T. Nakano, Y. Miyata, H. Kataura, and H. Ando, Diameter Dependence of Phase Relaxation Time and Third-order Nonlinear Susceptibilities in Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes, J. Appl. Phys., 査読有、109、2011、113508.

- ② H. Mizuno, T. Aoki-Matsumoto, M. Ichida, H. Ando, T. Hirai, K. Mizuno, Stimulated emission from anthracene aggregates in fluorene crystals fabricated by cell method, Physica Status Solidi C, 査読有、8、2011、128-131
- ③ K. Mizuno, T. Matsubara, K. Sugahara, T. Aoki-Matsumoto, M. Ichida, H. Ando, T. Itoh Persistent hole-burning of perylene microcrystallites dispersed in PVA, J. Lumin., 査読有、131、2011、506-509
- ④ S. Saito, M. Ichida, T. Nakano, S. Ogawa, Y. Feng, Y. Miyata, K. Yanagi, H. Kataura, H. Ando, Absorption Spectra of High Purity Metallic and Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotube Thin Films in a Broad Frequency Region, Proceedings of IRMMW-THz 2010, 査読無、2010、Tu P. 37
- ⑤ M. Ichida, Y. Kiyohara, S. Saito, Y. Miyata, H. Kataura, H. Ando, Nonlinear optical properties and phase relaxation processes in single-walled carbon nanotubes, J. Lumin., 査読有、129、2009、1794-1797
- ⑥ M. Ichida, S. Saito, Y. Feng, Y. Miyata, K. Yanagi, H. Kataura, H. Ando, Terahertz absorption Spectra of High Purity Metallic and Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotube Thin Films, Proceedings of IRMMW-THz 2009, 査読無、2009、T5E15.0256
- ⑦ T. Aoki-Matsumoto, A. Takama, K. Mizuno, T. Hirai, M. Matsumura, Optical properties of anthracene-fluorene mixed crystals fabricated by cell method, phys. stat. sol. (c), 査読有、6、2009、228-231
- ⑧ M. Ichida, Y. Kiyohara, S. Saito, Y. Miyata, H. Kataura, and H. Ando, Phase relaxation processes of excitons in semiconducting single-walled carbon nanotubes, physica status solidi (b), 査読有、245、2008、2712-2715

[学会発表] (計 14 件)

- ① 市田正夫, 齋藤伸吾, 宮田耕充, 柳和宏, 片浦弘道, 安藤弘明、高純度半導体・金属単層カーボンナノチューブ薄膜の広帯域吸収スペクトル、光物性研究会、2010年12月10日、大阪市立大学(大阪)
- ② 市田正夫, 齋藤伸吾, 宮田耕充, 柳和宏, 片浦弘道, 安藤弘明、高純度半導体・金属単層カーボンナノチューブ

- 薄膜の広帯域吸収スペクトル、光物性研究会、2010年12月10日、大阪市立大学(大阪)
- ③ 中野匡, 市田正夫, 齋藤伸吾, 宮田耕充, 柳和宏, 馮叶, 片浦弘道, 安藤弘明、高純度分離金属単層カーボンナノチューブ薄膜のTHz吸収スペクトル、日本物理学会、2010年3月21日、岡山大学
- ④ 中野匡, 市田正夫, 齋藤伸吾, 宮田耕充, 柳和宏, 馮叶, 片浦弘道, 安藤弘明、高純度半導体単層カーボンナノチューブにおける緩和ダイナミクス、光物性研究会、2009年12月12日、大阪市立大学
- ⑤ 市田正夫, 中野匡, 齋藤伸吾, 宮田耕充, 柳和宏, 馮叶, 片浦弘道, 安藤弘明、高純度半導体・金属単層カーボンナノチューブ薄膜のTHz吸収スペクトル、光物性研究会、2009年12月12日、大阪市立大学
- ⑥ M. Ichida, S. Saito, Y. Feng, Y. Miyata, K. Yanagi, H. Kataura, and H. Ando、Optical response of high purity metallic and semiconducting single-walled carbon nanotube thin films in terahertz wave region、The International Workshop on Terahertz Technology "TeraTech '09"、2009年12月2日、大阪大学中之島センター
- ⑦ 菅原康輔, 青木珠緒, 水野健一, 市田正夫, 安藤弘明, 伊藤正、マトリックス中に分散した芳香族分子におけるホールバーニング – PVA・ペリレン系 –、日本物理学会、2009年9月27日、熊本大学
- ⑧ 水野斎, 青木珠緒, 市田正夫, 安藤弘明, 平井豪, 水野健一、フルオレンーアントラセン混晶におけるアントラセン凝集体の発光の励起光強度依存性、日本物理学会、2009年9月27日、熊本大学
- ⑨ 市田正夫, 中野匡, 齋藤伸吾, 宮田耕充, 柳和宏, 馮叶, 片浦弘道, 安藤弘明、高純度半導体単層カーボンナノチューブにおける緩和ダイナミクス、日本物理学会、2009年9月26日、熊本大学
- ⑩ M. Ichida, S. Saito, Y. Feng, Y. Miyata, K. Yanagi, H. Kataura, and H. Ando、Terahertz absorption spectra of high purity metallic and semiconducting single-walled carbon nanotube thin films、The 34th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz 2009)、2009年9月22日、Busan, Paradi

Hotel

- ⑪ 市田正夫, 齋藤伸吾, 宮田耕充, 片浦弘道, 安藤弘明、単層カーボンナノチューブにおける位相緩和時間III、日本物理学会、2009年3月30日、立教大学(東京)
- ⑫ 市田正夫, 齋藤伸吾, 宮田耕充, 片浦弘道, 安藤弘明、半導体単層カーボンナノチューブの位相緩和時間、光物性研究会、2008年12月5日、大阪市立大学(大阪)
- ⑬ 市田正夫, 齋藤伸吾, 宮田耕充, 片浦弘道, 安藤弘明、単層カーボンナノチューブにおける位相緩和時間II、日本物理学会、2008年9月20日、岩手大学(盛岡市)
- ⑭ 市田正夫, 齋藤伸吾, 宮田耕充, 片浦弘道, 安藤弘明、半導体単層カーボンナノチューブにおける3次非線形光学応答と位相緩和時間、フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム、2008年8月27日、東京工業大学(東京)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

市田 正夫 (ICHIDA MASAO)
甲南大学・理工学部・准教授
研究者番号：30260590

(2) 研究分担者

青木 珠緒 (AOKI TAMAO)
甲南大学・理工学部・准教授
研究者番号：80283034

(3) 連携研究者

齋藤 伸吾 (SAITO SHINGO)
情報通信研究機構・未来 ICT 研究所・主任
研究員
研究者番号：80272532

(4) 連携研究者

片浦 弘道 (KATAURA HIROMICHI)
産業技術総合研究所・ナノテクノロジー研
究部門・研究グループ長
研究者番号：80272532