

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：若手研究(B)

研究期間：2009～2011

課題番号：21740225

研究課題名（和文）

単離された単層カーボンナノチューブにおける励起状態ダイナミクスの解明

研究課題名（英文）

Study on the excited-state dynamics in isolated single-walled carbon nanotubes

研究代表者

小山 剛史 (KOYAMA TAKESHI)

名古屋大学・工学研究科・助教

研究者番号：20509070

研究成果の概要（和文）：単層カーボンナノチューブが束状に凝集したナノチューブバンドルにおいて、隣り合うナノチューブ間の励起エネルギー移動がフェムト秒時間領域で起こることを示した。半導体的ナノチューブの第2バンドによる励起子状態から第1バンドによる励起子状態への緩和が ~ 40 fsで起こることを示した。高密度に光励起された半導体的ナノチューブにおいて、励起子が二分子 Auger 再結合によって失活することを示し、励起子サイズを見積もった。

研究成果の概要（英文）：We showed that the excitation energy transfer between adjacent nanotubes in bundles of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) occurs in the femtosecond regime. Interband exciton relaxation in ~ 40 fs was shown in semiconducting SWNTs. In semiconducting SWNTs at high excitation densities, exciton relaxation due to the bimolecular Auger recombination was shown, and exciton size was estimated.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性I

キーワード：光物性、超高速現象、ナノ材料、カーボンナノチューブ

1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブは一枚のグラフェンシートを境界が接合するように筒状に巻いた形状をしている。その巻き方（カイラリティ）によって金属にも半導体にもなり得る。このようにカイラリティというパラメータだけで物性が劇的に変化することは固体物理の観点から本質的に興味深い。さらに、物理学だけでなく、化学、電気・電子工学、材料科学、生命科学の分野においてもカーボンナノチューブ研究は精力的に進められている。また産業界においても応用研究の発展は

目覚ましい。

カーボンナノチューブの直径は1nmオーダー、チューブ軸方向の長さは $1\mu\text{m}$ から1mmオーダーである。このような擬一次元性を反映して、励起子効果が非常に強く現れる。したがって、カーボンナノチューブにおける光学応答を理解するためには、励起子の振る舞いを調べることが必要である。特に、光学デバイスへの応用につながる超高速な線形および非線形光学応答の制御に興味をもたれているが、その実現のためには、励起子緩和過程とそれに対するカイラリティ依

存性の解明が重要である。

半導体的なカーボンナノチューブにおける第2バンドの励起子状態 E_{22} から第1バンドの励起子状態 E_{11} への緩和は過渡吸収分光法と数例の時間分解発光分光法によって研究されてきたが、いずれも装置時間分解能 ($> \sim 100\text{fs}$) が不足していたため、緩和時定数を求めることはできなかった。最近、超短光パルス光源である非同軸光パラメトリック増幅器 (NOPA) を光源とした過渡吸収分光法によって、 E_{22} から E_{11} への緩和の時定数が 40fs であることが測定された。これを確かめるために、より直接的に励起子緩和を観測することが可能である発光測定が望まれる。

一方、これまでの技術では金属的カーボンナノチューブと半導体的カーボンナノチューブを分離して合成することは難しく、また、カーボンナノチューブの直径も 1nm 程度の範囲内で様々なものが同時に合成される。直径に応じて光学遷移エネルギーが異なるので、広いエネルギー幅をもつ光パルスを用いる超高速レーザー分光では (時間とエネルギーの不確定性から、超短パルスを発生するためには光パルスのエネルギー幅を広げなくてはならない)、多種類のカーボンナノチューブからなる集団の励起子緩和過程が観測される。上記の E_{22} から E_{11} への緩和の観測も例外ではなく、個々のカーボンナノチューブにおける励起子緩和過程は未だ明らかではない。

しかしカーボンナノチューブ精製技術の向上は目覚しく、ごく最近、カーボンナノチューブをポリマーで包むことによって、カーボンナノチューブの高純度な単離が可能になった。吸収スペクトルで 130meV 程度離れたカーボンナノチューブを単離精製することが可能になり、対応する時間幅である 10fs のレーザーパルスを用いた分光測定も精密に行えるようになり、励起状態ダイナミクスの厳密な理解が望める段階になった。しかしながら現在のところ、単離されたカーボンナノチューブの励起子緩和過程を超高速分光によって観測した例は国内外で報告されていない。

2. 研究の目的

(1) NOPA を光源とした発光アップコンバージョン法を用いて、高純度に単離された単層カーボンナノチューブ (SWNT) の発光カイネティクスを測定し、光励起後 30fs から 100fs 、さらに数 10ps にいたる励起子緩和過程の全体像を明らかにする。

(2) カイラリティと励起子緩和過程の相関を調べることにより、カイラリティによって決まるバンドギャップや第1、第2バンドのエネルギー関係などを明らかにし、バンド構造に対する知見を得る。

(3) 励起子緩和に関与するフォノンの種類を特定し、カーボンナノチューブにおける電子-格子相互作用を明らかにする。

3. 研究の方法

研究を進めるプロセスは、試料作製、予備実験、本測定である。各プロセスの詳細は下記の通りである。

(1) 試料作製

予備実験、対照実験用の試料として、SWNTの束状 (バンドル状) 凝集体の薄膜試料、密度勾配遠心分離法によって選別された半導体的 SWNT の孤立分散液試料を作製する。本測定用の試料として、ポリフルオレン (PFO) で包まれた SWNT のトルエン溶液試料を作製する。PFO で SWNT を包むことによって、SWNT の高純度な単離が可能である。

(2) 予備実験

モード同期チタンサファイアレーザー (繰り返し周波数 82MHz 、時間幅 100fs 、中心波長 800nm (対応する光子エネルギー 1.55eV)) を用いた発光アップコンバージョン測定によって下記①と②の観測を行う。このレーザーでは本測定で使用する NOPA (繰り返し周波数 1kHz 、時間幅 $\sim 10\text{--}20\text{fs}$ 、可視光から近赤外光領域で波長可変) と比べて、出力パルスの1パルスあたりのエネルギーは 10^5 程度低い、繰り返し周波数が 10^5 程度高いので、高いシグナル/ノイズ比をもつ測定が期待される。

① SWNT バンドルの励起子緩和

② 半導体的 SWNT における E_{22} から E_{11} への励起子緩和

次に、出力パルスの1パルスあたりのエネルギーが NOPA と同程度に高い光パラメトリック増幅器 (OPA; 繰り返し周波数 1kHz 、時間幅 120fs 、可視光から近赤外光領域で波長可変) を用いた過渡吸収測定によって、

③ 高密度光励起下の半導体的 SWNT における励起子緩和の観測を行う。

(3) 本測定

NOPA を用いた発光アップコンバージョン測定によって、PFO で包まれた SWNT の励起子緩和を観測し、カイラリティごとに励起子緩和過程を明らかにする。

4. 研究成果

(1) SWNT バンドルの励起子緩和の観測

カーボンナノチューブはファンデルワールス力によってバンドル状の凝集体を形成する。SWNT バンドルにおける励起子緩和を発光アップコンバージョン測定によって観測した。

ここではその一例として、図 1(a) に吸収スペクトルを示す SWNT バンドル (CoMoCAT 法によって作製された SWNT のバンドル) の発光減衰曲線を図 1(b) に示す (○印)。

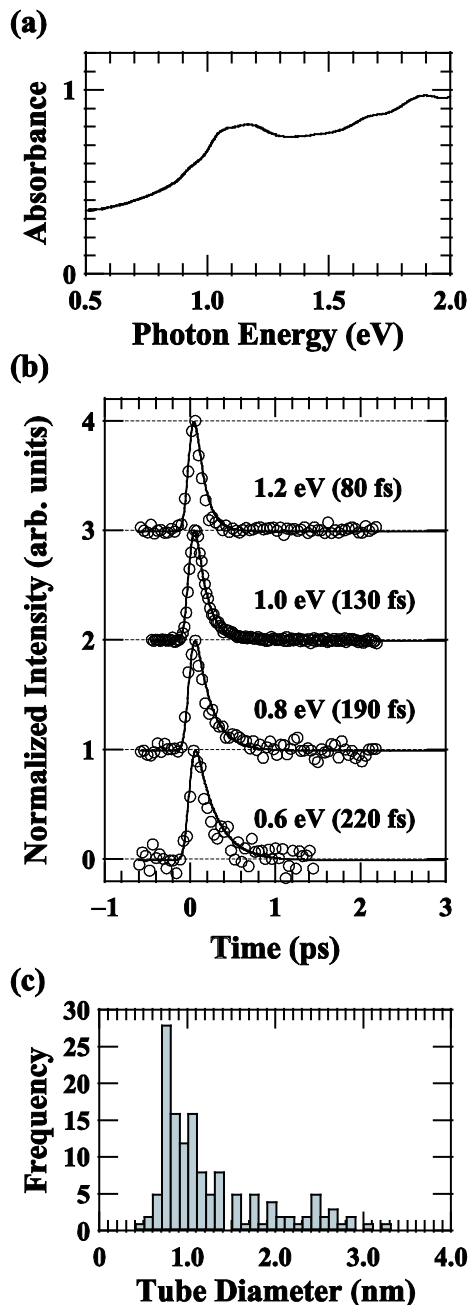


図1 (a) CoMoCAT-SWNT バンドル薄膜試料の吸収スペクトル (b) CoMoCAT-SWNT バンドルの発光減衰曲線 (○: 実験, 実線: フィッティング解析) (c) CoMoCAT-SWNT バンドルの直径分布ヒストグラム

発光光子エネルギーの減少にしたがって減衰時定数は増加し、1.2eVでは80fs、0.6eVでは220fsである。この振る舞いは、励起されたチューブから隣接するチューブへの励起子エネルギー移動によって説明される。

励起子エネルギー移動では、電子状態密度に重なりがあるSWNT間でエネルギー移動が起こる。つまり、励起された半導体的

SWNTよりもエネルギーギャップの狭い半導体的SWNTおよび金属的SWNTに励起子は移動する。移動元である半導体的SWNTのエネルギーギャップが広い(発光光子エネルギーが高い)場合、隣接するほぼすべてのSWNTに励起子は移動できるため発光減衰は速くなる。一方、移動元である半導体的SWNTのエネルギーギャップが狭い(発光光子エネルギーが低い)場合、隣接する金属的SWNTだけに励起子は移動するため発光減衰は遅くなる。

以上の議論を定量的に扱うためにレート方程式解析を行い、励起子エネルギー移動レートを求めた。解析の要点は次の通りである。(i) 発光減衰の起源を励起子の隣接する6本のSWNTへの移動とする。その際、半導体的SWNTへの移動レートと金属的SWNTへの移動レートは異なる。(ii) 試料であるCoMoCAT-SWNTの半導体的SWNTと金属的SWNTの割合は、ランダムなチューブ生成のため、2:1とする。すなわち、隣接するSWNTのうち、4本は半導体的であり、2本は金属的である。(iii) 半導体的SWNTへの移動の場合、移動元の半導体的SWNTの遷移エネルギーに応じて移動可能な半導体的SWNTの数が変わる。そのため、SWNTの直径分布を基にして遷移エネルギーに対する半導体的SWNTの割合を求め、これをレートに反映する。直径分布として透過電子顕微鏡観察によって求められた分布[図1(c)]を用いた。フィッティング解析の結果[図1(b)実線]、半導体的および金属的SWNTへの励起子エネルギー移動レートがそれぞれ $1.8(\pm 0.2) \times 10^{12}$ 、 $1.1(\pm 0.2) \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ であることがわかった。HiPco法によって作製されたSWNTのバンドルの薄膜試料においても同じ測定および解析を行い、誤差内で同一のレートが得られた。先行研究のモデル計算により得られた移動レートとの比較から、一次元励起子のエネルギー移動においては点双極子近似が成り立たないことが示された。本研究はナノメートルスケールでの励起エネルギー移動において重要な知見を与えた。

(2) 半導体的SWNTにおけるバンド間励起子緩和の観測

密度勾配遠心分離法によって選別された半導体的SWNTの孤立分散液試料の吸収スペクトルを図2の挿入図に示す。~0.9–1.3eVに存在する吸収帯は E_{22} 状態への遷移(E_{22} バンド)に同定される。この試料の E_{22} バンド領域における発光減衰をアップコンバージョン測定によって観測した。

図2に1.2eV発光の減衰曲線を示す(○印)。単一指数関数と装置関数で畳み込んでフィッティングした波形(実線)とその減衰時定数も図中に示す。フィッティング解析から

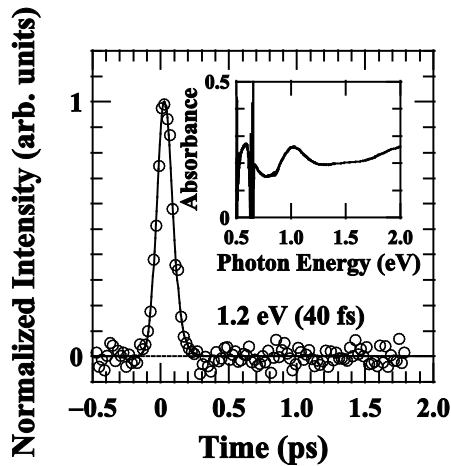


図2 半導体的SWNTのE₂₂発光減衰曲線 (○:実験, 実線:単一指数関数フィッティング) 挿入図:半導体的SWNT分散液の吸収スペクトル

E₂₂発光の減衰時定数は~40fsであることがわかった。この速い減衰はE₂₂からE₁₁への無輻射緩和を反映していると考えられる。この結果は先行研究の過渡吸収測定によって測定されたE₂₂からE₁₁への緩和の時定数と一致し、さらに、理論計算によって得られたフォノン散乱によるE₂₂からE₁₁への緩和の時定数と一致する。本研究により、発光測定でも、E₂₂からE₁₁への緩和の時定数が~40fsであることが確かめられ、E₂₂-E₁₁緩和の時定数がより確実となった。

(3) 高密度光励起下のカーボンナノチューブにおける励起子緩和の観測

繰り返し周波数1kHzのOPAを用いた過渡吸収測定によって、高密度に光励起されたカイラル指数(6,4)のSWNTにおける励起子緩和を観測した。ポンプ光、プローブ光の光子エネルギーは2.10eV、1.41eVであり、それぞれ(6,4)SWNTのE₂₂バンド、E₁₁バンドに共鳴している。

図3に1パルスあたりの励起密度が0.024、0.12、0.95、 4.8×10^{15} photons/cm²におけるE₁₁励起子吸収の吸収係数変化(-Δα/α)を示す。励起密度が増加するにつれて、時間原点付近の急峻な立ち上がり、およびその後~1psまでの超高速な減衰が顕著になる。この振る舞いはこれまでに報告されている励起子の二分子Auger再結合によって説明される。つまり励起子密度が高くなるにつれて励起子同士の衝突確率が高くなり緩和が高速に起こる。このモデルに基づき先行研究によって与えられた励起子数変化の解析解を用いて測定結果をフィッティング(太線)すると、E₁₁励起子の初期生成数は弱励起密度から順に2、7、17、34であり、Auger再結合レ-

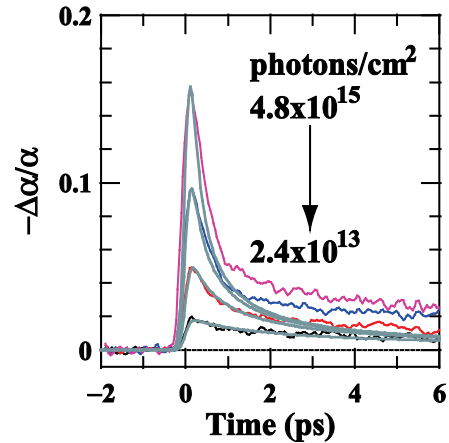


図3 (6,4)SWNTの吸収係数変化(E₁₁励起子吸収) 細線:実験, 太線:フィッティング解析

率は $3.8 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ である。

次に、励起子の初期生成数に対する-Δα/αの振る舞いを位相空間の充填モデルに基づき考察し、励起子飽和密度を求めた。その値は $0.22(\pm 0.09) \text{ nm}^{-1}$ である。ただし、原子間力顕微鏡観察により求めたチューブ長 $760(\pm 320) \text{ nm}$ を用いた。ガウス関数型(指数関数型)の励起子波動関数を仮定すると、励起子サイズは $2.2(\pm 1.0) \text{ nm}$ ($3.1(\pm 1.3) \text{ nm}$)と見積もられる。

(4) 単離した単層カーボンナノチューブの励起子緩和のNOPAを用いた観測

高い時間分解能が得られるNOPAを準備し、発光アップコンバージョン測定系への導入を行った。一部の波長帯域(~1000nm)でSWNT発光を観測することに成功した。しかし、NOPA出力パルスのスペクトル幅が広い(550-750nm)ことに由来する迷光のため、様々なカイラリティのSWNT発光(~850-2100nm)を広範囲に観測するには至らなかった。また、NOPAのスペクトル幅もとに計算されるフーリエ限界の時間幅から期待される時間分解能を得ることができなかった。

今後の展望として、発光アップコンバージョン測定系の光学素子の変更および追加によって現状の問題を解決し、PFOで包まれたSWNTの励起子緩和の観測を行い、カイラリティごとの、光励起後30fsから100fs、さらに数10psにいたる励起子緩和過程が明らかになることが期待される。

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6件)

- ① Takeshi Koyama, Satoru Shimizu, Takeshi Saito, Yasumitsu Miyata, Hisanori Shinohara, and Arao Nakamura, "Ultrafast luminescence kinetics of metallic single-walled carbon nanotubes: Possible evidence for excitonic luminescence", *Physical Review B*, Vol. 85, Issue 4, pp. 045428/1-7 (2012). [査読有], DOI: 10.1103/PhysRevB.85.045428
- ② Takeshi Koyama, Yasumitsu Miyata, Koji Asaka, Hisanori Shinohara, Yahachi Saito, and Arao Nakamura, "Ultrafast energy transfer of one-dimensional excitons between carbon nanotubes: a femtosecond time-resolved luminescence study", *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 14, Issue 3, pp. 1070-1084 (2012). [査読有], DOI: 10.1039/C1CP22781E
- ③ Takeshi Koyama, Koji Asaka, Naoki Hikosaka, Hideo Kishida, Yahachi Saito, and Arao Nakamura, "Exciton Energy Transfer between Single-Walled Carbon Nanotubes in Femtosecond Regime", *AIP Conference Proceedings*, Vol. 1399, pp. 759-760 (2011). [査読有], DOI: 10.1063/1.3666598
- ④ Takeshi Koyama, Koji Asaka, Naoki Hikosaka, Hideo Kishida, Yahachi Saito, and Arao Nakamura, "Femtosecond luminescence decay due to exciton energy transfer in single-walled carbon nanotube bundles", *Journal of Luminescence*, Vol. 131, Issue 3, pp. 494-497 (2011). [査読有], DOI: 10.1016/j.jlumin.2010.10.044
- ⑤ Takeshi Koyama, Koji Asaka, Naoki Hikosaka, Hideo Kishida, Yahachi Saito, and Arao Nakamura, "Ultrafast Exciton Energy Transfer in Bundles of Single-Walled Carbon Nanotubes", *The Journal of Physical Chemistry Letters*, Vol. 2, Issue 3, pp. 127-132 (2011). [査読有], DOI: 10.1021/jz101635n
- ⑥ Takeshi Koyama, Yasumitsu Miyata, Yuki Asada, Hisanori Shinohara, Hiromichi Kataura, and Arao Nakamura, "Bright Luminescence and Exciton Energy Transfer in Polymer-Wrapped Single-Walled Carbon Nanotube Bundles", *The Journal of Physical Chemistry Letters*,

Vol. 1, Issue 21, pp. 3243-3248 (2010). [査読有], DOI:10.1021/jz101338c

[学会発表] (計11件)

- ① 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 2011 年秋季大会, 21pTG-3, 富山大学, 2011 年 9 月 21 日
- ② 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」日本物理学会第 66 回年次大会, 25pTB-9, 日本物理学会講演概要集, 2011 年 3 月
- ③ 小山剛史, 宮田耕充, 篠原久典, 岸田英夫, 中村新男「二層カーボンナノチューブから抜き出した微小径単層カーボンナノチューブの励起子間相互作用」第 40 回記念フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 1-3, 名城大学, 2011 年 3 月 8 日
- ④ 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における励起子エネルギー移動」日本物理学会 2010 年秋季大会, 24aRA-6, 大阪府立大学, 2010 年 9 月 24 日
- ⑤ 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 2010 年秋季大会, 24aRA-5, 大阪府立大学, 2010 年 9 月 24 日
- ⑥ Takeshi Koyama, Koji Asaka, Yahachi Saito, Naoki Hikosaka, Hideo Kishida, and Arao Nakamura, "Exciton energy transfer between single-walled carbon nanotubes in femtosecond regime", *The 30th International Conference on Physics of Semiconductors (ICPS 2010)*, P1-231, Seoul, Korea, 27 July 2010.
- ⑦ Takeshi Koyama, Koji Asaka, Yahachi Saito, Naoki Hikosaka, Hideo Kishida, and Arao Nakamura, "Femtosecond Luminescence Decay due to Exciton Energy Transfer in Single-Walled Carbon Nanotube Bundles", *The 17th International Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids (DPC'10)*, JO-3, Argonne, USA, 25 June 2010.
- ⑧ 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 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 1-2, 名城大学, 2010 年 3 月 2 日

- ⑨ 小山剛史, 谷川将司, 彦坂直輝, 岸田英夫, 中村新男「カーボンナノチューブバンドルのフェムト秒発光ダイナミクス」日本物理学会 2009 年秋季大会, 26pYC-4, 熊本大学, 2009 年 9 月 26 日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小山 剛史 (KOYAMA TAKESHI)
名古屋大学・工学研究科・助教
研究者番号: 20509070

(2) 研究分担者なし

(3) 連携研究者なし