

# 高純度金属単層カーボンナノチューブにおける緩和ダイナミクス

甲南大理工<sup>A</sup>, 情通機構<sup>B</sup>, 名大院理<sup>C</sup>, 首都大院理<sup>D</sup>, 産総研ナノテク<sup>E</sup>  
市田正夫<sup>A</sup>, 齋藤伸吾<sup>B</sup>, 宮田耕充<sup>C</sup>, 柳和宏<sup>D</sup>, 片浦弘道<sup>E</sup>, 安藤弘明<sup>A</sup>

## Relaxation dynamics of high purity metallic single-walled carbon nanotubes

Konan Univ.<sup>A</sup>, NiCT<sup>B</sup>, Nagoya Univ.<sup>C</sup>, Tokyo Metro. Univ.<sup>D</sup>, AIST<sup>E</sup>

M. Ichida<sup>A</sup>, S. Saito<sup>B</sup>, Y. Miyata<sup>C</sup>, K. Yanagi<sup>D</sup>, H. Kataura<sup>E</sup>, H. Ando<sup>A</sup>

We have measured the excited carrier dynamics in the high purity metallic single-walled carbon nano tubes (SWNTs) thin film sample. The high purity separation SWNTs have been prepared by using the Density-gradient ultracentrifugation. The carrier relaxation decay times are measured by using the pump-probe spectroscopy. The relaxation properties in the bundled metallic SWNTs in thin film samples is very similar to that for isolated metallic tube. Comparing to the result for semiconducting SWNTs, this result means that the inter-tube relaxation is not so important for metallic SWNTs.

### 1. はじめに

単層カーボンナノチューブの光学応答には、その1次元性を反映した大きな非線形性が現れる。我々はこれまで、単層カーボンナノチューブの3次光学非線形性の増大の起源と、励起状態の緩和ダイナミクスを調べるためにポンプ・プローブ分光法を用いて励起子寿命 $T_1$ を[1]、縮退四光波混合法(DFWM)を用いて位相緩和時間 $T_2$ の測定を行ってきた[2]。その結果、非線形光学特性を決める上で $T_1, T_2$ は重要であることがわかってきた[3]。また $T_1, T_2$ が試料の凝集状態や温度・励起光強度、チューブ直径などに強く依存することを明らかにした[2-4]。単層カーボンナノチューブはその構造に依存して金属的バンド構造を持つものと半導体的バンド構造

を持つものが混在している。そのため、金属の性質、半導体の性質をもつナノチューブの物性評価には、分離精製した試料が必要である。近年、いろいろな方法で分離精製されたナノチューブ試料を得ることができるようになってきた。これまでに我々は、高純度に分離された半導体単層カーボンナノチューブにおいて、その凝集状態に依存した緩和ダイナミクスを明らかにしている[5]。その結果、半導体単層カーボンナノチューブでは、発光などのチューブ内緩和だけでなく、チューブ間の緩和が重要であること、チューブ間の緩和は半導体チューブ間と半導体-金属チューブ間で異なることがわかった[5]。

本研究では、高純度に分離された金属単層カーボンナノチューブを用いて、金属単層カーボンナノチューブにおけるチューブ内、チューブ間緩和のダイナミクスについて、ポンプ・プローブ分光法でしらべた。

## 2. 実験方法

高純度分離単層カーボンナノチューブは、密度勾配超遠心分離法で作製した。分離したナノチューブを石英基板上にフィルター法を用いて薄膜を作製し、光学スペクトル測定用のサンプルとした。また、孤立試料は分離したチューブの濃度を濃縮したものをを用いた。図1の点線は未分離のナノチューブ薄膜、実線は金属分離試料の近赤外～可視領域の吸収スペクトルである。未分離試料では 0.70 eV ( $S_1$ ), 1.24 eV ( $S_2$ ), 1.77 eV ( $M_1$ )に幅の広い吸収帯が観測される。このうち、 $S_1$ ,  $S_2$ バンドは半導体チューブによる遷移、 $M_1$ は金属チューブによる遷移である。未分離試料ではこれらすべてが観測されることから、半導体チューブと金属チューブが混ざっていることがわかる。高純度金属試料(実線)では、金属チューブによる  $M_1$ バンドだけでなく、さらに上のバンド間遷移である  $M_2$ バンドも 3.20 eV に観測できるが、半導体チューブの遷移である  $S_1$ ,  $S_2$ バンドはほとんど観測されない。これらの吸収スペクトルの解析より、金属分離試料中の金属単層カーボンナノチューブの純度は、95%以上であることがわかった。

金属単層カーボンナノチューブの光励起状態の緩和ダイナミクスは、チタンサファイア再生増幅器を光源としたフェム

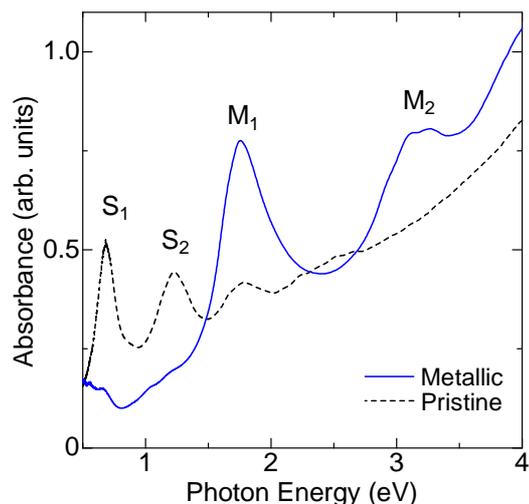


図1: 近赤外～可視光領域の未分離(点線)と高純度金属分離(実線)単層カーボンナノチューブ薄膜試料の吸収スペクトル。

ト秒パルス白色光を用いたポンプ・プローブ分光法で、吸収スペクトルの時間発展から調べた。励起光の光子エネルギーは3.1eVで、金属の $M_2$ 吸収帯にほぼ対応している。時間分解能はおよそ150 fsである。室温で測定を行った。

## 3. 結果と考察

図2は高純度孤立金属単層カーボンナノチューブ試料の吸収(上)および光パルス励起後の吸収変化をあらわす差分吸収スペクトル(下)である。吸収スペクトルの1.7eVあたりの吸収帯は金属の $M_1$ 吸収である。光励起直後、この $M_1$ 吸収帯に大きな吸収減少が現れ( $\Delta \text{Abs} < 0$ )それが、1ps程度でほぼ回復している。また、その間に、吸収帯の低エネルギー側には吸収増加がわずかに観測される。その後、10ps以上残る成分があることがわかる。図3は、に薄膜試料の結果である。孤立試料の結果と大きな差は見られなかった。薄膜試

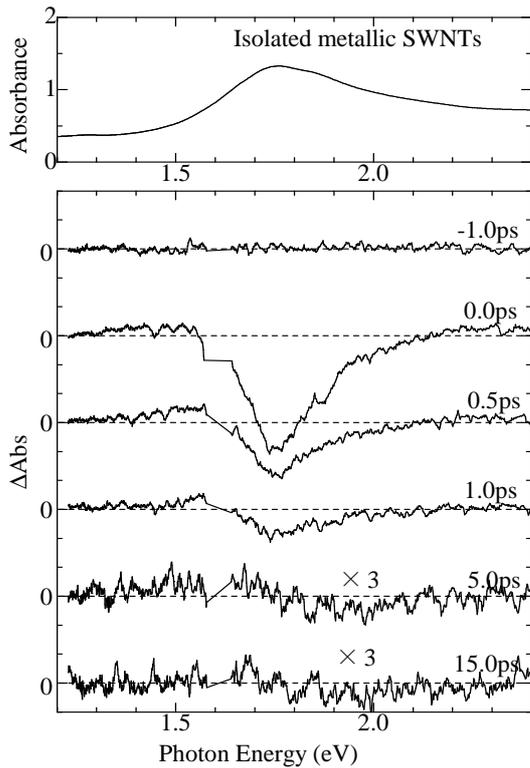


図 2: 孤立金属単層カーボンナノチューブの吸収スペクトル(上)と差分スペクトルの時間発展(下)。

料では、ナノチューブはバンドルを作っている。孤立試料と薄膜(バンドル)試料で緩和に違いが見られなかったことは、金属チューブにおいては半導体チューブとは異なり、緩和ダイナミクスは、チューブ内ではほぼ決まっており、チューブ間緩和はほとんど緩和に影響を与えていないことを示唆している。

図4は、 $M_1$ 吸収帯のピーク付近(1.82eV)と低エネルギー側(1.56eV, 1.66eV)および高エネルギー側(1.95eV)でモニターした吸収変化の時間発展である。実線は3成分の指数関数

$$\Delta Abs = I_1 e^{-t/\tau_1} + I_2 e^{-t/\tau_2} + I_3 e^{-t/\tau_3}$$

でフィッティングした結果である。吸収ピーク付近(1.82eV)では、励起直後に大き

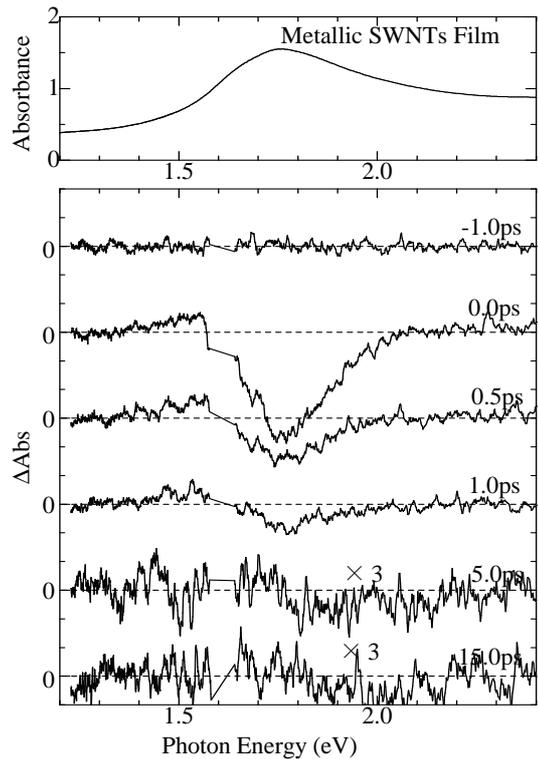


図 3: 金属単層カーボンナノチューブ薄膜試料の吸収スペクトル(上)と差分スペクトルの時間発展(下)。

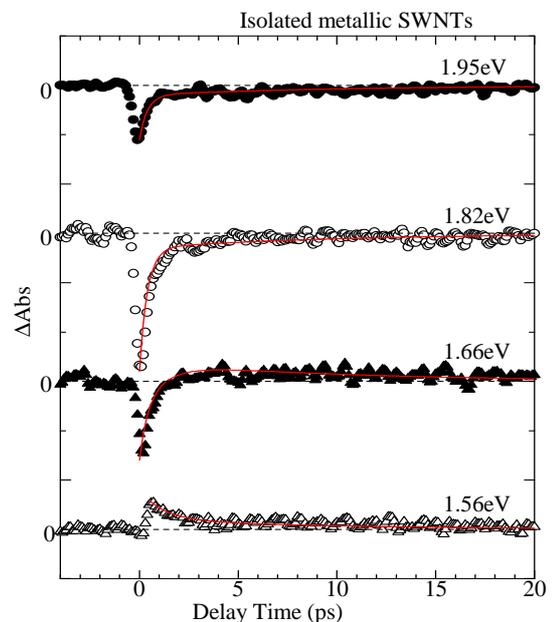


図 4: 各光子エネルギー位置での吸収変化の時間発展。実線は 3 成分の指数関数でフィッティングした結果。

な吸収減少が見られ、それが、 $\tau_1=0.4\text{ps}$ の緩和時定数でほぼ回復しているが、それより遅い成分も存在している。高エネルギー側(1.95eV)でもほぼ同様の振る舞いをしている。一方、低エネルギー側1.56eVでは、励起直後から吸収増加が見られ、それが、 $\tau_2=1.2\text{ps}$ の時定数で減衰していく。また、1.66eVでは、励起直後の吸収減少が0.4psの短い寿命で回復した後、吸収増加に転じ、それが、 $\tau_3=10\text{ps}$ の長い寿命で回復している。

それぞれの緩和時定数の成分強度のスペクトルを図5に示す。0.2psの早い成分は吸収帯と同じ形状を持ち、吸収減少のみであるが、1.2psの成分は、0.2psの成分と同様の吸収減少に加えて、吸収ピークの低エネルギー側は吸収増加見られる。一方、10psの遅い成分は、吸収ピークの低エネルギー側で吸収増加、高エネルギー側では吸収減少が現れている。これらの振る舞いは、金属単層カーボンナノチューブ中では、1)励起直後の非平衡電子分布と $M_1$ バンドの状態専有による吸収減少、2)光励起キャリアードーピングによる $M_1$ 遷移のピークシフト、3)電子分布が擬熱平衡状態となったことによるピークシフト、がそれぞれ違った時定数を持って同時に起こっていることを示唆している。

#### 4. まとめ

密度勾配超遠心分離法で高純度に分離された金属単層カーボンナノチューブ薄膜試料において、フェムト秒ポンプ・プローブ分光測定を行った。金属単層カーボンナノチューブでは、孤立試料とバンドル試料で緩和の挙動には時間分解能の

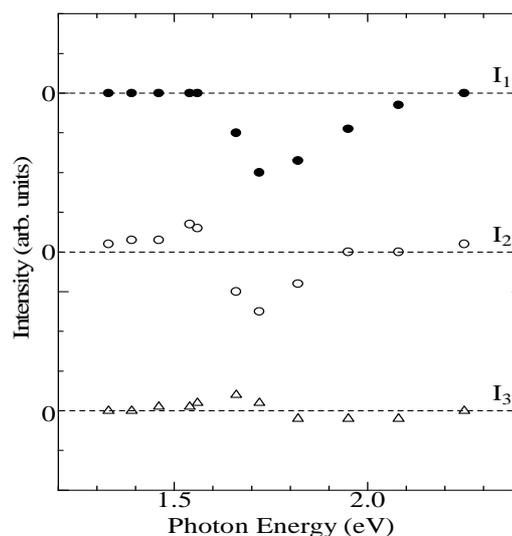


図 5: 孤立試料の吸収変化の時間発展の成分分解スペクトル。I<sub>1</sub>, I<sub>2</sub>, I<sub>3</sub> はそれぞれ、 $\tau_1=0.4\text{ps}$ 、 $\tau_2=1.2\text{ps}$  および  $\tau_3=10\text{ps}$  の成分強度。

範囲内で違いはなく、半導体チューブでみられたようなチューブ間緩和はあまり緩和に寄与していないことがわかった。チューブ内では、非平衡電子分布の緩和やフォトドーピングや起こっていることが示唆された。

#### <参考文献>

- [1] M. Ichida et al., J. phys. Soc. Jpn. 73, 3479-3483 (2004)
- [2] M. Ichida et al., physica status solidi (b), 245, 2712-2715, (2008).
- [3] M. Ichida et al., J. Appl. Phys., 109, 113508 (2011).
- [4] M. Ichida et al., J. Lumin., 129, 1794-1797 (2009).
- [5] 中野匡、市田正夫他, 第 20 回光物性研究会 II B-64.