

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月11日現在

機関番号：82401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K13613

研究課題名(和文)カーボンナノチューブとフォトニック結晶の融合によるラマンレーザー

研究課題名(英文)Carbon nanotube Raman laser using photonic crystals

研究代表者

加藤 雄一郎(Kato, Yuichiro)

国立研究開発法人理化学研究所・開拓研究本部・主任研究員

研究者番号：60451788

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：カーボンナノチューブとシリコンフォトニック結晶共振器を融合させたデバイスの最適化に取り組み、フォトニック結晶共振器の設計やQ値、そして共振器へのナノチューブの結合方法の影響を検討し、ラマン散乱光の増強を調査した。励起強度に対して発光強度が線形以上に増加するデバイスも観測されたが、レーザー発振は確認できなかった。カーボンナノチューブと同じ波長でラマン散乱を起こすグラフェンを転写したデバイスでは、励起光とラマン光との双共鳴により未加工部分と比較して約60倍の増強が実現できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

カーボンナノチューブやグラフェンなどのナノカーボン物質とシリコンフォトニック結晶共振器を融合させたデバイスによりラマン散乱光の増強が可能であることを確認し、ナノカーボン物質の発光デバイス応用への新しい方向性を示すことができた。また、励起光の増強と発光の増強が同時に起きる双共鳴によりラマン光の大幅な増強を実現し、双共鳴現象の有用性を実証できた。

研究成果の概要(英文)：Hybrid devices consisting of silicon photonic crystal cavities and carbon nanotubes were characterized. Various cavity designs and coupling methods were considered, and Raman enhancements were quantified. Enhancement of Raman scattering from graphene was also investigated, as the Raman frequencies are similar. Enhancement of Raman scattering from monolayer graphene on two-dimensional photonic crystals using double resonances were demonstrated, where we obtain an enhancement of the Raman intensity by a factor of 60 compared to that on un-patterned silicon substrates. The double resonances originate from simultaneous enhancements by a localized guided mode and a cavity mode, and they can be tuned to Raman scattering by tuning the hole diameter and lattice constant of the photonic crystal.

研究分野：光物性・ナノデバイス物理

キーワード：ナノチューブ・グラフェン フォトニック結晶 ナノ構造物性 ナノ物性制御 光物性

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

単層カーボンナノチューブ（図1）は、直径はナノメートルでありながら長さはミクロンを超えるという強い一次元性のためにクーロン遮蔽が効かず、強く束縛された励起子が強い共鳴を起こす。さらに、カーボンナノチューブやグラフェンなどのナノカーボン物質では電子フォノン相互作用が強いことと相まって、ラマン遷移の効率が非常に高い。微小な領域に光を閉じ込めるフォトニック結晶共振器（図2）を用いれば、このような特性をさらに増強することが可能ならばである。

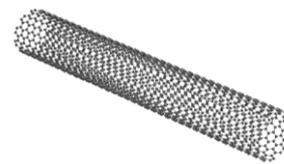


図1：単層カーボンナノチューブの模式図

2. 研究の目的

フォトニック結晶共振器により、ラマン散乱光の十分な発光増強と光閉じ込めが実現すれば、ラマン光がレーザー発振する可能性も考えられる。そこで、本研究ではカーボンナノチューブとシリコンフォトニック結晶共振器を融合させたデバイスにおけるレーザー発振の有無を検証することを目的として、デバイスの最適化に取り組み、フォトニック結晶共振器の設計やQ値、そして共振器へのナノチューブの結合方法の影響を検討し、ラマン散乱光の増強を調査した。

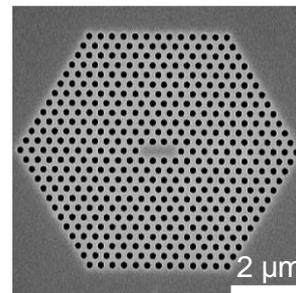


図2：フォトニック結晶共振器の電子顕微鏡写真

3. 研究の方法

まず、フォトニック結晶のデバイス設計を検討した。フォトニック結晶共振器の高Q値化のため、また、ラマン散乱光と結合させるための設計に取り組んだ。六角格子フォトニック結晶スラブにシフトL3型欠陥を導入したものを基本とし、基板材料であるシリコンの発光より共振波長が十分長い波長となるように、格子定数および空孔サイズを調整した。また、励起光と発光が同時に共鳴して増強される双共鳴現象を利用するため、ラマン散乱の条件に合う双共鳴波長を持つ共振器を設計した。デバイス作製では、シリコン・オン・インシュレーター基板を用いて電子線描画、ドライエッチング、ウェットエッチングにより、チップ上に数百個程度の共振器を加工した。試作デバイスを試料走査型共焦点顕微分光装置によりフォトルミネッセンス測定で評価した。

また、作製したデバイス上に化学気相成長法により直接カーボンナノチューブを合成するための条件も検討した。加えて、デバイスを高温にする必要のない手法でカーボンナノチューブを付着させることも試みたほか、ほぼ同じ波長でラマン散乱を発生するナノカーボン材料であるグラフェンを転写したデバイスの作製にも取り組んだ。カーボンナノチューブを直接合成したデバイスやグラフェンを転写したデバイス（図3）に対して、試料走査型共焦点顕微分光装置によりラマン散乱光の増強を評価した。

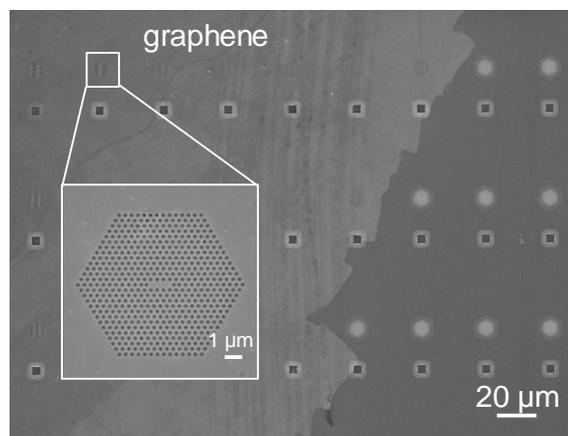


図3：グラフェン転写後のフォトニック結晶共振器の電子顕微鏡写真

4. 研究成果

フォトリソニック結晶共振器の高 Q 値化については、フォトルミネッセンス測定による評価で最も Q 値の高い基底モードの共振波長がラマン散乱に合う格子定数の範囲を確認し、また、高 Q 値化を実現する L3 共振器の穴の位置のシフト量に対する依存性を調査した。その結果、基底モードを所望の共振波長に調整することが可能となり、測定装置の分解能の限界に対応する約 10,000 の Q 値を再現性良く実現できるようになった。

ラマン散乱光と結合させるための設計については、共振波長が短いデバイスでは、基板材料であるシリコンの発光とラマン散乱光が同程度の波長となってしまうためにラマン光の評価が難しいことが分かり、また、共振波長が長ければシリコンの発光と波長がずれるだけでなく、励起波長もそれに応じて長くなるため、シリコンの発光強度そのものも低減できることが判明した。そこで、ラマン光がおよそ 1200 nm 以上の波長となるように共振器を設計した。

ナノチューブを塗布したデバイスに対する試験的な調査の過程で、ラマン光の増強において伝搬モードによる励起光の増強が効果的であることが示唆されたため、励起光の増強も同時に活用できる双共鳴が利用可能な共振器の設計を進めた。共振器波長をラマン光と共鳴させる場合には、励起光の波長を調整することで測定時に事後的に共鳴条件を得ることが出来る。しかし、双共鳴を用いる場合には励起光とラマン光のそれぞれに共鳴するデバイスが必要となるため、格子定数および空孔サイズを少しずつ変えた組み合わせのデバイスをチップ上に多数製作し、条件に合うデバイスを測定対象とする手法を取ることで双共鳴可能なデバイスを得た。

カーボンナノチューブを直接合成したデバイスでは、フォトリソニック結晶共振器の Q 値が劣化する現象が当初確認されたが、成長後の冷却速度を遅くすることで劣化を回避できることが判明した。これらのデバイスでは励起分光により、共振器波長がラマン散乱光と一致する際、発光が増大することが確認できた。ナノチューブを直接合成したデバイスでも、当初は予期していなかった励起光と伝搬モードの共鳴による増強が効果的であったことから、これを活用するために共振器無しのフォトリソニック結晶での測定も実施した。架橋部分の発光が強いため、フォトリソニック結晶の空孔部分の電界強度が高い伝搬モードによる強い増強を期待した。実際、ラマン散乱と伝搬モードの共鳴により、最も明るいデバイスでは通常より二桁ほど高い強度が実現できた。また、格子定数の関数として測定評価を進め、増強度の高い伝搬モードを特定することができた。さらに、励起強度に対して発光強度が線形以上に増加するデバイスも観測されたため、励起分光などを繰り返して調べたところ、励起光が伝搬モードと結合している場合に、励起強度を上げることでデバイスが加熱して伝搬モードの波長が変化し、励起光との離調が減少して結合が改善する場合に起きていることが明らかになった。

グラフェンを転写したデバイスにおいては、励起光とラマン散乱光との双共鳴を実現した。双共鳴では励起光と発光が同時にフォトリソニック結晶共振器と共鳴し、励起光の増強と発光の増強が同時に起きることにより、大きな増強度が得られる。グラフェンを転写したデバイスにおけるラマン散乱の増強について顕微分光により評価したところ（図 4）、グラフェンの G' モードとの双共鳴が確認でき、未加工部分と比較して約 60 倍の増強を確認した。また、ラマン光の空間分布と偏光度から励起光の増強が大きく関与していることを明らかにした。さらに、フォトリソニック結晶の光子定数や空孔径を調整することで双共鳴の波長を変化させ、異なる波長でもラマン散乱の増強が得られることを示したほか、励起光の増強度と発光の増強度を定量的に明らかにした。

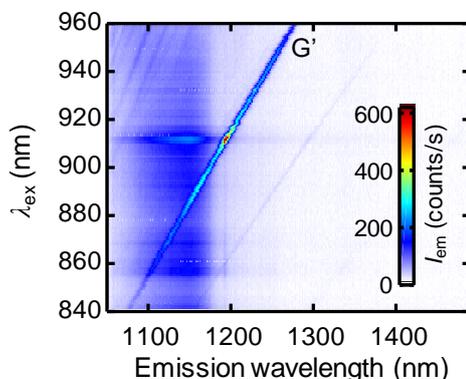


図 4：フォトリソニック結晶上のグラフェンの励起分光

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 3 件）

- [1] W. Gomulya, H. Machiya, K. Kashiwa, T. Inoue, S. Chiashi, S. Maruyama, Y. K. Kato, “Enhanced Raman scattering of graphene using double resonance in silicon photonic crystal nanocavities”, *Appl. Phys. Lett.* **113**, 081101 (2018). 査読有
DOI:10.1063/1.5042798
- [2] A. Ishii, X. He, N. F. Hartmann, H. Machiya, H. Htoon, S. K. Doorn, Y. K. Kato, “Enhanced single photon emission from carbon nanotube dopant states coupled to silicon microcavities”, *Nano Lett.* **18**, 3873 (2018). 査読有
DOI:10.1021/acs.nanolett.8b01170
- [3] H. Machiya, T. Uda, A. Ishii, Y. K. Kato, “Spectral tuning of optical coupling between air-mode nanobeam cavities and individual carbon nanotubes”, *Appl. Phys. Lett.* **112**, 021101 (2018). 査読有
DOI:10.1063/1.5008299

〔学会発表〕（計 22 件）

- [1] H. Machiya, W. Gomulya, K. Kashiwa, T. Inoue, S. Chiashi, S. Maruyama, Y. K. Kato, “Enhanced raman scattering of graphene using double resonance in silicon photonic crystal nanocavities”, *March Meeting of the American Physical Society*, Boston, Massachusetts, USA (March 5, 2019).
- [2] A. Ishii, X. He, N. F. Hartmann, H. Machiya, H. Htoon, S. K. Doorn, Y. K. Kato, “Enhanced single photon emission from carbon nanotube dopant states coupled to silicon microcavities”, *JSAP-OSA Joint Symposia, the 79th JSAP Autumn Meeting 2018*, Nagoya, Japan (September 20, 2018).
- [3] W. Gomulya, H. Machiya, K. Kashiwa, T. Inoue, S. Chiashi, S. Maruyama, Y. K. Kato, “Enhanced raman scattering of graphene using double resonance in silicon photonic crystal nanocavities”, *JSAP-OSA Joint Symposia, the 79th JSAP Autumn Meeting 2018*, Nagoya, Japan (September 20, 2018).
- [4] Y. K. Kato, “Air-suspended carbon nanotubes for nanoscale quantum photonics”, *International Workshop on Nanocarbon Photonics and Optoelectronics (NPO2018)*, Savonlinna, Finland (August 9, 2018). (招待講演)
- [5] H. Machiya, T. Uda, A. Ishii, Y. K. Kato, “Spectral tuning of optical coupling between air-mode nanobeam cavities and individual carbon nanotubes”, *7th Workshop on Nanotube Optics and Nanospectroscopy (WONTON18)*, Hakone, Japan (July 11, 2018).
- [6] A. Ishii, T. Uda, X. He, N. F. Hartmann, H. Machiya, H. Htoon, S. K. Doorn, Y. K. Kato, “Room-temperature single photon emission from carbon nanotubes”, *7th Workshop on Nanotube Optics and Nanospectroscopy (WONTON18)*, Hakone, Japan (July 9, 2018).
- [7] W. Gomulya, H. Machiya, K. Kashiwa, T. Inoue, S. Chiashi, S. Maruyama, Y. K. Kato, “Enhanced raman scattering of graphene using double resonance in silicon photonic crystal nanocavities”, *7th Workshop on Nanotube Optics and Nanospectroscopy (WONTON18)*, Hakone, Japan (July 09, 2018).
- [8] Y. K. Kato, “Single-carbon-nanotube photonics and optoelectronics”, *OSA Advanced Photonics Congress*, Zurich, Switzerland (July 2, 2018). (招待講演)
- [9] H. Machiya, T. Uda, A. Ishii, Y. K. Kato, “Emission enhancement of air-suspended carbon nanotubes using air-mode nanobeam cavities”, *March Meeting of the American Physical Society*, Los Angeles, California, USA (March 6, 2018).
- [10] Y. K. Kato, “Single-carbon-nanotube photonics and optoelectronics”, *JSAP-OSA Joint Symposia, the 78th JSAP Autumn Meeting 2017*, Fukuoka, Japan (September 7, 2017). (招待講演)

- [11] H. Machiya, T. Uda, A. Ishii, Y. K. Kato, “Spectral tuning of optical coupling between air-mode nanobeam cavities and individual carbon nanotubes”, *JSAP-OSA Joint Symposia, the 78th JSAP Autumn Meeting 2017*, Fukuoka, Japan (September 7, 2017).
- [12] H. Machiya, T. Uda, A. Ishii, Y. K. Kato, “Spectral tuning of optical coupling between air-mode nanobeam cavities and individual carbon nanotubes”, *Fundamental Optical Processes in Semiconductors (FOPS)*, Stevenson, Washington, USA (August 31, 2017).
- [13] Y. K. Kato, “Single-carbon-nanotube photonic devices”, *Fundamental Optical Processes in Semiconductors (FOPS)*, Stevenson, Washington, USA (August 30, 2017). (招待講演)
- [14] Y. K. Kato, “Optical bistability in air-suspended carbon nanotubes”, *231st Electrochemical Society Meeting*, New Orleans, Louisiana, USA (May 31, 2017). (招待講演)
- [15] I. Kimura, M. Yoshida, M. Sota, T. Inoue, S. Chiashi, S. Maruyama, Y. K. Kato, “Enhancement of Raman scattering from monolayer graphene by photonic crystal nanocavities”, *March Meeting of the American Physical Society*, New Orleans, Louisiana, USA (March 16, 2017)
- [16] H. Machiya, T. Uda, A. Ishii, and Y. K. Kato, “Spectral tuning of optical coupling between air-mode nanobeam cavities and individual carbon nanotubes”, *March Meeting of the American Physical Society*, New Orleans, Louisiana, USA (March 13, 2017)
- [17] Y. K. Kato, “Surface and screening effects on optical properties of carbon nanotubes”, *Pacific Rim Symposium on Surfaces, Coatings & Interfaces (Pacsurf 2016)*, Kohala Coast, Hawaii, USA (December 13, 2016). (招待講演)
- [18] Y. K. Kato, “Exciton dissociation and trion generation in individual carbon nanotubes”, *229th Electrochemical Society Meeting*, San Diego, California, USA (June 2, 2016). (招待講演)

他 4 件

〔図書〕

- [1] A. Ishii, H. Machiya, T. Uda, Y. K. Kato, “Exciton Physics in Single-Wall Carbon Nanotube Photonic and Optoelectronic Devices”, in *Handbook of Carbon Nanomaterials* edited by R. B. Weisman and J. Kono (World Scientific Publishing, Singapore, 2019) Vol. 9, Optical Properties of Carbon Nanotubes, Part I: A Volume Dedicated to the Memory of Professor Mildred S Dresselhaus, Chap. 7, p. 269-396. DOI:10.1142/9789813235465_0007

〔その他〕

ホームページ

<http://katogroup.riken.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

なし

(2) 研究協力者

なし