

機関番号：14301

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2008 ～ 2010

課題番号：20340075

研究課題名 (和文)

カーボンナノチューブにおけるコヒーレント量子光制御

研究課題名 (英文)

Quantum Optical Coherent Control in Carbon Nanotube

研究代表者

松田 一成 (MATSUDA KAZUNARI)

京都大学・エネルギー理工学研究所・教授

研究者番号：40311435

研究成果の概要 (和文)：

量子状態の観測及び制御は、今日の物性物理学において中心的な研究テーマの一つである。本研究では、単層カーボンナノチューブを対象としてその量子状態について励起子のデコヒーレンス (位相緩和) とそのメカニズム、および励起子の量子干渉 (アハラノフボーム効果) などに、単一ナノチューブの分光測定を通して明らかにした。

研究成果の概要 (英文)：

The observation and control of quantum states are important one of the central issues in the solid state physics. We studied the detail of quantum state, decoherence of exciton states including its mechanism and quantum interference (Aharonov-Bohm effect) using a single carbon nanotube spectroscopy.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	8,000,000	2,400,000	10,400,000
2009 年度	3,500,000	1,050,000	4,550,000
2010 年度	3,000,000	900,000	3,900,000
年度			
年度			
総計	14,500,000	4,350,000	18,850,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物性 I

キーワード：ナノチューブ・フラーレン

1. 研究開始当初の背景

量子状態の観測や制御は、今日の物性物理学において最も中心的な研究テーマの一つである。これまで光励起状態 (励起子) の量子観測や制御の研究は、固体では主に化合物半導体などの無機材料を舞台に行われてきた。我々は、理想的な一次元系である単層カーボンナノチューブに着目し、その特異な形状や次元性に起因する量子状態の観測・制御を目指した。

単層カーボンナノチューブは、シリンダー

(筒) 構造を有する理想的な 1 次元構造をしており、その特異な構造だけでなく様々な物性・特性 (電気伝導・構造・機械) に興味をもたれ、基礎・応用の両面から盛んに研究がなされてきた。特に、プローブ顕微鏡探針や電界放出源、電界効果トランジスターなどへの応用が検討されている。その一方で、単層カーボンナノチューブは、グラファイトシート of 巻き方 (カイラリティ) の違いだけで、その電子状態は半導体にも金属にもなりうる。現在、世界中でカイラリティを制御しな

ノチューブを作製する試みが行われているが、未だ完全に成功した例は報告されていない。このため、通常の試料は半導体・金属が混在したものであり、デバイスへの応用だけでなくその物性の解明を困難にしている。

半導体単層カーボンナノチューブに着目すると、光励起状態は1次元励起子（電子-正孔対）を形成し、多彩な光学的性質を示すことが期待される。我々は、半導体・金属が混在していることが物性解明に大きな障害となっていると考え、この困難を克服すべき分光方法を通して研究を進めた。

2. 研究の目的

単層カーボンナノチューブでは、その1次元性からフォノン散乱などが抑制され、量子効果を観測・利用するには適切な系であると考えた。そこで、その量子状態制御に向けて、カーボンナノチューブの量子状態の特徴（励起子デコヒーレンス）を明らかにし、また外場による量子状態の観測とその制御を試みた。

3. 研究の方法

先に述べたように、通常カーボンナノチューブ試料中には、半導体と金属のナノチューブが混在している。そのため、単一分子分光の技術を応用し、一本（単一）のナノチューブでの分光を行う（単一ナノチューブ分光）を行うことが可能なサンプルを作製した。単一ナノチューブの発光測定のために、幅0.5から10 μm の溝がパターンニングされた基板を用意し、アルコールを原料とするCVD法で溝を架橋するように成長したナノチューブのサンプルを作製した。ここでは、ナノチューブの密度が0.1-1本/ μm^2 になるように低密度に成長したサンプルを用いることにより、単一ナノチューブの分光を行うことができる。また、測定系は温度可変が可能な自作の共焦点顕微鏡を用い、発光スペクトルの測定は分光器で分光し、CCD検出器、ならびにInGaAs検出器を用いて得る。また、1.2-1.3 eV (950-1030 nm)の領域で検出されたナノチューブの発光イメージから、一本のカーボンナノチューブからの発光が測定可能であることが確認できた。

4. 研究成果

(1) 励起子デコヒーレンス（位相緩和）とメカニズム

前節で通常のサンプル中には、金属と半導体ナノチューブが混在しており、さらに様々なカイラリティのものが含まれていることを述べた。また、同じ直径（カイラリティ）をもつナノチューブであっても、一本一本でその光学遷移エネルギーが微妙に異なることがある。これは、個々のナノチューブの周

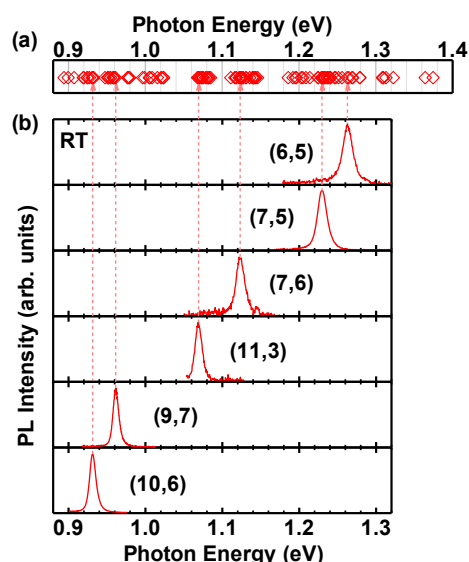


図1 (a)単一ナノチューブの発光エネルギー、(b)発光スペクトル

辺環境（例えば、周辺誘電率など）が異なることなどに起因している。そのため一般に行われるマクロな光学測定では、膨大な数のナノチューブからの信号を平均して観測することとなり、ガウス型の不均一広がりをもつ光学スペクトルとなる。実際に、集団平均の発光測定では、複数のカイラリティからの寄与と不均一広がりによるガウス型の多数のピークをもつ複雑なスペクトルが得られる。このような不均一に広がったスペクトルではその広がり（25 meV）に比べ、励起子の微細構造分裂エネルギーなどが小さい場合には、本質的な情報が覆い隠されてしまう。すなわち、ナノチューブの本質的な発光線幅や微細なエネルギー構造などを集団平均のマクロな測定では知ることができない。

図1(b)に様々なカイラリティをもつカーボンナノチューブの室温での発光スペクトルを示す。図1(a)は200本もの単一ナノチューブのエネルギー位置をプロットしてあり、集団平均のマクロな発光スペクトルの形状とほぼ一致する。12、一本のナノチューブの発光スペクトルはローレンツ関数で近似でき、その線幅はカイラリティ（直径）に依存し約8-14 meV程度である。この発光線幅は、励起子の位相緩和やエネルギー緩和時間の情報を含む。時間分解測定から励起子エネルギー緩和と寿命は、少なくとも30 ps以上より長いことがわかっており、このスペクトル線幅は、主に励起子-フォノン相互作用による励起子位相緩和時間によって決まる。

一本のナノチューブの発光スペクトルの温度依存性から、励起子-フォノン相互作用のメカニズムを議論できる。図2(a)に90-5 Kでの(10,3)ナノチューブの発光スペクトルを示す。温度の低下とともに、スペクトル線幅が

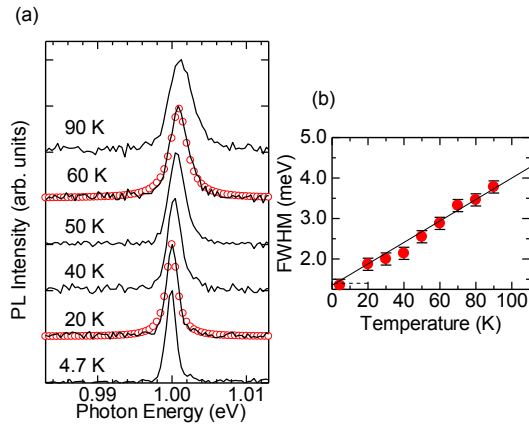


図2 (a)単一ナノチューブの発光スペクトルの温度依存性、(b)発光線幅の温度依存性

徐々に狭まってゆく様子がわかる。測定から得られた発光スペクトル線幅を温度の関数としてプロットしたものが図2(b)である。一般に半導体の光学スペクトル幅 Γ の温度 (T) 依存性は、フォノン占有因子で決まり以下の式で表すことができる。

$$\Gamma \approx \Gamma_0 + A \cdot T + \frac{B}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1}$$

ここで、 Γ_0 は温度に依存しないスペクトル幅、 A, B は励起子とフォノンとの相互作用の強さを表す定数である。それぞれ、第二項は音響フォノンなどのギャップのないモード、第三項は有限ギャップ (エネルギー) のモード (例えば、カーボンナノチューブではラジアルブリージングモードがそれに対応する) との相互作用を表している。図2(b)に、この式を用いてフィッティングした結果を示す。その結果、温度によるスペクトル線幅の増大は第二項目でほぼ決まっていることがわかる。これは、温度に比べエネルギーの小さい低エネルギーフォノンモードと励起子との相互作用が支配的であることを示している。すなわち、励起子と低エネルギーの音響フォノンモードとの散乱過程によって、励起子位相緩和時間が決まることがわかった。

(2) 励起子の量子干渉効果

次に、磁場中の単一ナノチューブ分光より、励起子の量子干渉効果について調べた。カーボンナノチューブにおける励起子準位は、電子と正孔のスピン上下及び波数空間での K 点と K' 点のバンド縮退によって、16 種類の状態が考えられる。そのうち光学的に許容 (ブライツ) となるのは、スピン三重項で電子・正孔間の相対角運動量を持たない KK' 励起子 (電子と正孔が共に K 点) と $K'K'$ 励起子の 2 つである。さらに K 点と K' 点の谷間の短距離クーロン相互作用を取り込むことで、この

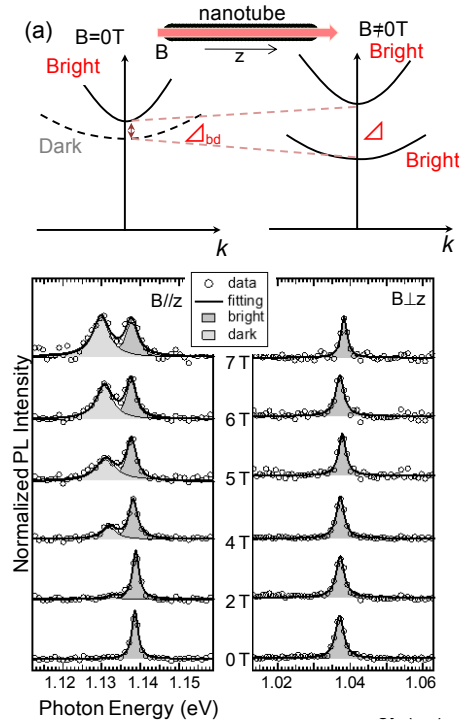


図3 (a)ナノチューブの励起子準位のエネルギー一模式図、(b)B//z、(c)B⊥z 配置での発光スペクトル

2 つは結合状態 (奇パリティ) と反結合状態 (偶パリティ) に分裂する。反結合状態はその対称性によって光学許容の条件を満たさず、スピン三重項の光学禁制 (ダーク) 励起子準位となる。その結果、通常の光学測定では結合状態が唯一の光学許容 (ブライツ) 励起子準位として観測される。ここで考えられるダーク励起子状態は、通常の半導体に見られるスピン三重項などによるものではなく、ナノチューブに特有な K 点と K' 点でのバンド縮退に起因していることが特徴である。このような光学不活性な準位が最低励起子状態付近に存在すれば、発光量子効率や励起子ダイナミクスに大きな影響を及ぼし、光学材料としての特性を大きく左右する。

カーボンナノチューブの励起子状態や光学応答を知る上で、ダーク励起子状態を実験的に解明することは重要である。しかしながら、ダーク励起子は言葉の通り光学禁制であり、そのままでは観測が難しい。図3(a)の励起子状態の模式図で示すように、ナノチューブに磁場を印加し励起子状態を変化させることでダーク励起子の存在を調べた。ここでも、単一ナノチューブの発光スペクトルが不均一拡がりの影響をほとんど受けず、低温で鋭い線幅を示すメリットを生かすことで、数 T 程度の磁場で微細なスペクトル変化を観測することが可能となった。

図3(b)は、温度 20 K でチューブ軸に平行に磁場を印加して測定した単一の (9,4) ナノチュ

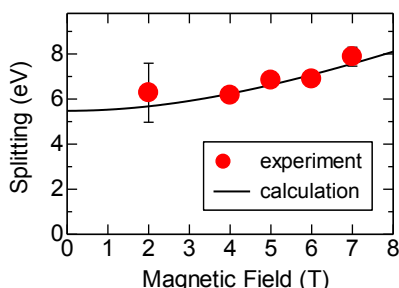


図4 磁場によるエネルギー分裂

ープの発光スペクトルの磁場強度依存性である。ゼロ磁場では、鋭い単一の発光スペクトルが得られ、これは光学許容なブライト励起子からの発光である。磁場を印加するとともに、ブライト励起子準位の発光ピークから数 meV 低エネルギー側に新しいピークが出現し、磁場とともに徐々に大きくなる様子が明瞭に観測される。また磁場の増大によってそのピークが低エネルギー側へシフトした。一方で、図 3(c)に示すようにチューブ軸と磁場が垂直な配置においても同様に単一のナノチューブの発光スペクトルの磁場変化を測定した。しかしながら、7 T までの磁場の範囲内において目立ったスペクトルの変化は観測されなかった。

この発光の磁場依存性は、以下のように説明することができる。円筒上を運動する電子系に円筒を貫くように磁場を印加する（磁束を貫く）と、アハラノフ-ボーム(AB)効果によってベクトルポテンシャルの影響を受け位相が変化する。カーボンナノチューブは筒状の構造であるため、そこにできた励起子はまさに上記の電子系と同じ状況に置かれている。実際に、ナノチューブ断面を貫く外部磁束が存在する場合は、図 3(a)の模式図に示すようにアハラノフ-ボーム(AB)効果による位相のずれによって、K 点と K'点間のバンド縮退が解けることが安食と安藤らの有効質量近似計算によって示されている。このとき反結合状態は次第にダークからブライト状態へと変化する。図 3(b)においてナノチューブに平行な磁場中で観測された磁場とともに強度が増大するピークは、ダーク励起子準位からの発光であり、その振動子強度が徐々にゼロから有限の値へと変化している様子を示している。図 3(b)の発光スペクトルに対して2つのローレンツ型関数を用いてフィッティングを行い、ブライト及びダーク励起子準位のピークエネルギー差の磁場変化を求めたものが図4である。ブライト-ダーク準位間の分裂エネルギー $\Delta(B)$ は、ゼロ磁場における分裂エネルギー Δ_{bd} と、AB 効果によって磁場に比例して分裂する成分 $\Delta_{AB}(B)$ を用いて、

$$\Delta(B) = \sqrt{\Delta_{bd}^2 + \Delta_{AB}^2(B)},$$

と表わすことができる。実験で求めた分裂エネルギーは式(2)でフィッティングすることができる。これから $\Delta_{bd} \sim 5.5$ meV という結果が得られた。これは、(9, 4)のナノチューブではゼロ磁場において、ブライト励起子準位から 5.5 meV 低エネルギー側にダーク励起子準位が存在することを示している。

様々なカイラリティを持つ単一ナノチューブについて同様に磁場中で発光スペクトル測定を行い、ゼロ磁場におけるブライト-ダーク励起子準位間の分裂エネルギーを求めた。その結果、分裂エネルギーは、およそ直径の2乗に反比例する依存性があることがわかった。これは K 点と K'点の谷間の短距離クーロン相互作用によってダーク励起子準位が形成されるとする理論モデルと一致している。直径が小さいナノチューブほど閉じ込めによってクーロン相互作用が強く働き、ブライト-ダーク励起子準位間が大きな分裂エネルギーを持つことで理解できる。低温でチューブの長軸に平行な磁場を印加することで、光学許容な(ブライト)励起子準位から数 meV 低エネルギー側にダーク励起子準位の発光を直接観測することに初めて成功した。これはチューブ断面を貫く AB 磁束による対称性の破れのため起こるものであり、光学スペクトルにおいて AB 効果が観測できるのは、筒状のナノチューブの特徴的な形状と縮退したバンド構造に起因している。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 11 件)

[1] Takerou Sakashita, Yuhei Miyauchi, Kazunari Matsuda, and Yoshihiko Kanemitsu, Plasmon-assisted photoluminescence enhancement of single-walled carbon nanotubes on metal surfaces, *Applied Physics Letters* **97**, (2010) 063110-1-063110-3. (査読有り)

[2] Yuhei Miyauchi, Kazunari Matsuda, Yuki Yamamoto, Naotoshi Nakashima, and Yoshihiko Kanemitsu, Length-dependent photoluminescence lifetimes in single-walled carbon nanotubes, *Journal of Physical Chemistry C* **114**, (2010) 12905–12908. (査読有り)

[3] Kohei Yoshikawa, Kazunari Matsuda, and Yoshihiko Kanemitsu, Exciton transport in suspended single carbon nanotubes studied by photoluminescence imaging spectroscopy, *Journal of Physical Chemistry C* **114**, (2010) 4353-4556. (査読有り)

[4] Kazunari Matsuda, Yuhei Miyauchi, Takerou Sakashita, and Yoshihiko Kanemitsu,

Nonradiative exciton decay dynamics in hole-doped single-walled carbon nanotubes, *Physical Review B* **81**, (2010) 033409-1-033409-4. (査読有り)

[5] Ryusuke Matsunaga, Kazunari Matsuda, and Yoshihiko Kanemitsu, Origin of low-energy photoluminescence peaks in single carbon nanotubes: k-momentum dark excitons and triplet dark excitons, *Physical Review B* **81**, (2010) 033401-1-033401-4. (査読有り)

[6] Yuhei Miyauchi, Kazunari Matsuda, and Yoshihiko Kanemitsu
Femtosecond excitation correlation spectroscopy of single-walled carbon nanotubes: Analysis based on nonradiative multiexciton recombination processes, *Physical Review B* **80**, (2009) 235433-1-235433-6. (査読有り)

[7] Ryusuke Matsunaga, Yuhei Miyauchi, Kazunari Matsuda, and Yoshihiko Kanemitsu, Symmetry-induced nonequilibrium distributions of bright and dark exciton states in single carbon nanotubes, *Physical Review B* **80**, (2009) 115436-1-115436-6. (査読有り)

[8] Yuhei Miyauchi, Hideki Hirori, Kazunari Matsuda, and Yoshihiko Kanemitsu, Radiative lifetimes and coherence lengths of one-dimensional excitons in single-walled carbon nanotubes, *Physical Review B* **80**, (2009) 081410(R)-1-081410(R)-4. (査読有り)

[9] Kohei Yoshikawa, Ryusuke Matsunaga, Kazunari Matsuda, and Yoshihiko Kanemitsu, Mechanism of exciton dephasing in a single carbon nanotube studied by photoluminescence spectroscopy, *Applied Physics Letters* **94**, (2009) 093109-1-093109-3. (査読有り)

[10] Hideki Hirori, Kazunari Matsuda, and Yoshihiko Kanemitsu, Exciton energy transfer between the inner and outer tubes in double-walled carbon nanotubes
Physical Review B **78**, (2008) 113409-1-113409-4. (査読有り)

[11] Ryusuke Matsunaga, Kazunari Matsuda, and Yoshihiko Kanemitsu, Evidence for dark excitons in a single carbon nanotube due to the Aharonov-Bohm effect, *Physical Review Letters* **101**, (2008) 147404-1-147404. (査読有り)

[学会発表] (計 5 件)

[1] Kazunari Matsuda
Excitonic properties and fine structures studied

by single carbon nanotube spectroscopy, PacificChem2010, 14-20 December, Honolulu, Hawaii, USA (**Invited**).

[2] Kazunari Matsuda
Novel excitonic properties of carbon nanotubes, JSPS 3rd Japan-Germany Nanophotonics Seminar, 26-30 November 2010, Iluminau, Germany (**Invited**).

[3] Kazunari Matsuda
Excitonic properties of semiconductor quantum structures studied by advanced optical imaging spectroscopy, Kyoto University Global Center of Excellence Symposium, 6, November 2009, Japan (**Invited**).

[4] Kazunari Matsuda
Dynamical properties of excitons in carbon nanotubes, The 6th Japan-Korea Symposium on Carbon Nanotube, 25-28 October 2009, Okinawa (**Invited**).

[5] Kazunari Matsuda
Excitonic properties of carbon nanotubes studied by advanced optical spectroscopy, The 5th Japan-Korea Symposium on Carbon Nanotube, 8-12 November 2008, Busan, Korea (**Invited**).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松田 一成 (MATSUDA KAZUNARI)
京都大学・エネルギー理工学研究所・教授
研究者番号：40311435