

機関番号：11201

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20540348

研究課題名 (和文) カーボンナノチューブに独自の光応答の理論研究

研究課題名 (英文) Theoretical Study on Characteristic Optical Properties of Carbon Nanotubes

研究代表者

瓜生 誠司 (URYU SEIJI)

岩手大学・工学部・准教授

研究者番号：80342757

研究成果の概要 (和文)：カーボンナノチューブに独自の光応答を理論的に調べ、次に述べる成果を得た。半導体ナノチューブの垂直偏光吸収のファミリー効果は平行偏光吸収に比べて小さい。ナノチューブの反電場効果の計算には、タム-ダンコフ型近似がうまく働かない。ナノチューブ周辺の誘電体環境が垂直偏光励起子に与える影響は、ナノチューブの外側と内側に誘電体がある場合で定性的に異なる。さらに、カーボンナノチューブのプラズモン共鳴電場応答の数値計算法開発を行った。

研究成果の概要 (英文)：Characteristic optical properties of carbon nanotubes were theoretically studied. A family effect for perpendicular polarization is weaker than that for parallel polarization. In calculations of depolarization effects, the Tamm-Dancoff type approximation can break down. A qualitative effect of a dielectric material around a carbon nanotube is dependent on whether the material is located inside or outside the nanotube. A numerical calculation method was developed for response of carbon nanotubes to an electric field caused by surface plasmon resonance in metal nanostructures.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2009年度	500,000	150,000	650,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性II

キーワード：ナノチューブ・フラーレン、光物性、物性理論

1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブは、グラファイト1層を巻いてできる、直径がナノメートルスケールの円筒である。巻き方のわずかな違いで半導体か金属になる電気伝導特性は、エレクトロニクス応用への高い期待もあり、主要な実

験対象である。また、最近の光学実験技術の急速な進歩によって、電子状態における電子間相互作用効果等が定量的に解明されつつある。我々は、こうした実験結果の理解とそこから生まれる新現象の発見を目指して、カーボンナノチューブの電気伝導と光応答の

理論研究を行っている。

カーボンナノチューブの光学実験はここ数年目覚ましい発展を遂げており、ナノチューブの物性研究を強力に牽引している。この発展の契機は、チューブ束から半導体チューブを単離することによって発光測定に成功したことである。ナノチューブ束では、励起状態は隣接する金属ナノチューブへ遷移し、発光することなく緩和すると考えられている。発光分光によって、理論的に予言されていた大きな励起子効果が確認され、現在ではその重要性が十分認識されている。

最近、光学実験は益々広がりを見せ、これまでの理解では説明できない新たな問題が提起されている。例えば、非発光励起子準位と考えられていたエネルギー準位の発光ピークや、これまで発光しないと考えられていたナノチューブ束の発光スペクトルが観測されたことなどが挙げられる。これらの実験結果は十分に理解されているとは言えず、理論研究による解明が望まれる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、発展著しい光応答の研究分野で、ナノチューブ独自の現象を理論的に解明し、電子物性に関する新たな知見を得ることである。また、得られた理論により実験結果を説明することも目的とする。

3. 研究の方法

カーボンナノチューブの電子状態は有効質量近似を用いて計算する。電子間相互作用の遮蔽効果を静的な誘電関数を用いて記述し、自己エネルギーと励起子効果を取り入れる。この方法はカーボンナノチューブ系をよく記述することが知られている。主に、様々な状況における励起子エネルギー準位と光吸収スペクトルを計算する。

4. 研究成果

本課題では以下に示す4つの成果を得た。

(1) 半導体ナノチューブの垂直偏光吸収におけるファミリー効果

ナノチューブの物理量は近似的にはその直径によってスケールされるが、原子配列の螺旋構造に応じて、そこからずれが生じる。これはファミリー効果と呼ばれ、チューブ構造の特定に用いられる重要な現象である。ナノチューブに光を照射する場合、チューブ軸に平行な偏光と垂直な偏光の2通りがある。垂直偏光の吸収特性には、平行偏光吸収には現れない電子と正孔のエネルギーに関する非対称性の情報が含まれる。これらの効果は有効質量近似ではバンドの三回対称歪み、曲率、格子歪み、電子-正孔非対称性由来する高次補正項として取り入れられる。この課題では、半導体ナノチューブのファミリー効果を調べた。

図1は、高次補正項のうち電子-正孔非対称性のみを取り入れた場合のバンド端付近の吸収スペクトルである。電子-正孔非対称性の度合いを表す無次元のパラメータ S を大きくすると、光学遷移許容な励起子(明励起子)による急峻なピークの低エネルギー側に微小なピークが生じる。これは光学禁制であった励起子(暗励起子)が、わずかに許容になるためである。

明励起子と光学遷移許容になった暗励起子の励起エネルギーのファミリー効果を図2に示す。ここでは全ての高次補正項を取り入れた。丸印が計算結果である。励起エネルギーのファミリー効果は、平行偏光に比べて弱いことが明らかになった。これは価電子帯と伝導帯におけるファミリー効果が、互いに打消す傾向にあることによる。図には実験結果が、記号 Δ , \blacktriangle , \square , \times , 及び破線で記されている。我々の理論は、実験結果をよく説明しており、実験の半定量的な解析が可能であることが分かった。

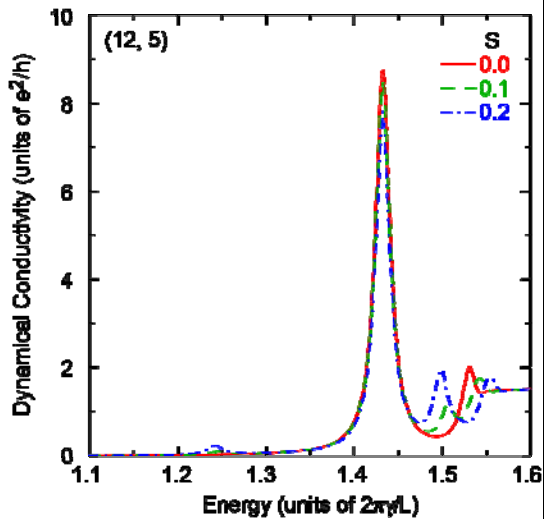


図1 (12,5)ナノチューブの吸収スペクトル。エネルギーの単位は典型的運動エネルギー $2\pi\gamma/L$ である。ここで γ は線形分散の傾きを表すバンドパラメータ、 L はチューブの周長である。

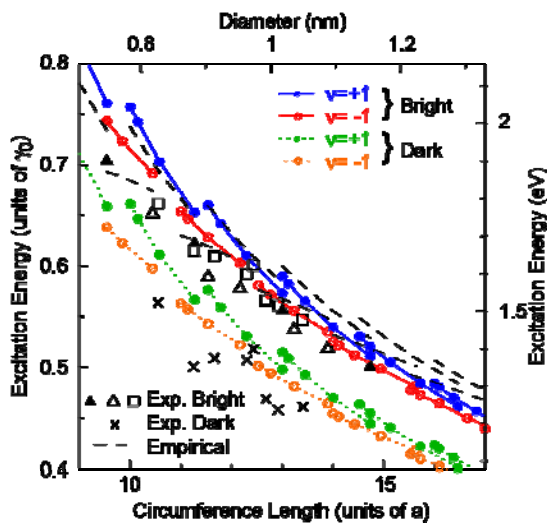


図2 半導体ナノチューブの垂直偏光励起子エネルギーの周長依存性。実線と点線で結ばれた丸印は、それぞれ明励起子と暗励起子の計算結果であり、○と●は2種類の半導体の型 ($v=1, -1$) を示す。破線は明励起子の経験値、△、▲、□は明励起子の実験値、×は暗励起子の実験値を示す。△と▲は2種類の半導体の型 ($v=1, -1$) を示す。

(2) 反電場効果の理論計算法

ナノチューブに垂直偏光を照射すると、電子と正孔がチューブ断面の反対側へ分離する。このとき両者の間に電場が生じて外場が弱められるために、光吸収は抑制される。この反電場効果を理論的に正しく取り入れるには、量子力学で記述される電子の運動と、古典電磁気学で記述される電磁場とを自己無撞着に決める方法（自己無撞着場の方法）を用いる必要がある。一方、反電場効果を近似的に記述する方法として、電子-正孔の交換相互作用を用いるタム-ダンコフ型近似がある。この課題では、タム-ダンコフ型近似の妥当性をナノチューブの場合に調べた。

図3は上記2つの方法で計算した最低準位の垂直偏光励起子エネルギーのクーロン相互作用依存性である。タム-ダンコフ型近似（破線）は自己無撞着場の方法（実線）に比べて励起エネルギーを大きく与えることが分かった。

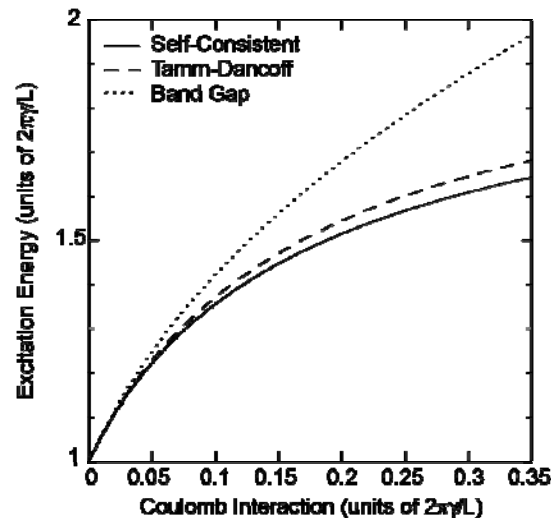


図3 半導体ナノチューブにおける最低準位の垂直偏光励起子エネルギーのクーロン相互作用依存性。実線は自己無撞着場の方法による結果、破線はタム-ダンコフ型近似の結果、点線はバンドギャップである。

この最低準位の励起子による吸収ピークの振動子強度を、クーロン相互作用の関数として図4に示した。現実的なクーロン相互作用パラメータは、図の横軸の単位でおよそ0.1から0.2の間であるが、この領域で自己無撞着場の方法の結果は単調減少する。一方、タム - ダンコフ型近似の結果は振動子強度が消失する奇妙な振舞いを見せる。この結果は自己無撞着場の方法の結果と大きく異なっており、この近似がうまく働かないことを示している。

タム - ダンコフ型近似はカーボンナノチューブの垂直偏光励起子に対してしばしば用いられてきたが、本研究課題の結果は、主にその振動子強度の妥当性に疑問を投げかける重要な知見である。

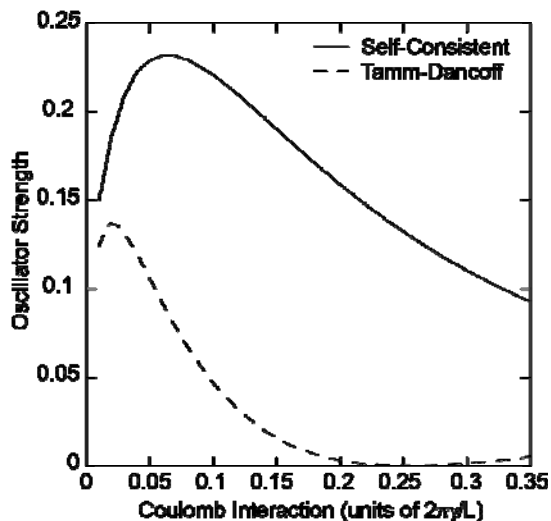


図 4 半導体ナノチューブにおける最低準位垂直偏光励起子の振動子強度のクーロン相互作用依存性。実線は自己無撞着場の方法による結果、破線はタム - ダンコフ型近似の結果である。

(3) 垂直偏光吸収における誘電体環境効果

カーボンナノチューブ表面は外界に接しているため、その特性は周辺環境によって影響され易い。実際、実験は界面活性剤による単離されたチューブや、空气中に吊るされた

チューブなど異なる誘電体環境の下で行われており、その環境効果は定量的な解析においては無視できないと考えられる。この課題では、様々な誘電体環境下での垂直偏光吸収特性を調べた。

誘電率の異なる誘電体をチューブの外側と内側においた場合を調べた。誘電体がチューブの外側にある場合、光によって生じる励起子効果はほぼ消失するのに対し、誘電体がチューブ内にある場合は、励起子効果が顕著になる。これは、外側に誘電体がある場合にはクーロン力が効果的に弱められるが、内側にある場合はあまり弱められないことによる。この結果は、実験状況の詳細に応じた定量的な理論解析に役立つと期待される。

(4) カーボンナノチューブのプラズモン共鳴電場応答：数値計算法の開発

ナノメートルスケールの空間に局在した光によって新たな光物性が現れることが期待されているが、そうした局在光を作る方法の一つは金属ナノ構造のプラズモン共鳴を用いることである。本課題では、金属構造にカーボンナノチューブを配置した系の光応答の数値計算方法を開発した。

一般に応答関数は非局所的であるが、金属構造の光応答はしばしば近似的に局所的な誘電関数で表される。よって、ナノチューブに対してのみ非局所応答を取り入れることで、大幅に計算効率を上げることができる。金属構造の誘電関数を、離散化した位置の関数として近似した場合のマックスウェル方程式と、カーボンナノチューブにおける電子のシュレディンガー方程式を自己無撞着に解き、光吸収スペクトルを与える定式化を行った。この定式化はカーボンナノチューブのみならず、今後のナノ物質とプラズモン共鳴電場の相互作用に関する幅広い研究の進展に寄与すると期待される。

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 3 件)

- ① 瓜生誠司, 安藤恒也, Breakdown of exchange approximation for cross-polarized excitons in carbon nanotubes, Journal of Physics: Conference Series, 査読有, 2011, 印刷中.
- ② 瓜生誠司, 安藤恒也, Effect of electron-hole asymmetry on cross-polarized excitons in carbon nanotubes, Physical Review B, 査読有, 83 巻, 2011, 085404-1~085404-10.

[学会発表] (計 6 件)

- ① 瓜生誠司, 安藤恒也, カーボンナノチューブの垂直偏光吸収におけるファミリー効果, 日本物理学会 2010 年秋季大会, 2010 年 9 月 24 日, 大阪府立大学 (大阪府).
- ② 瓜生誠司, 安藤恒也, One-dimensional characters of excitons in carbon nanotubes, SPIE Photonic West 2010, 2010 年 1 月 26 日, モスコニー会議センター (サンフランシスコ, アメリカ).
- ③ 瓜生誠司, Theory of Excitons in Carbon Nanotubes, 14th International Conference on Narrow Gap Semiconductors and Systems, 2009 年 7 月 14 日, 東北大学 (宮城県).

[その他]

ホームページ等

<http://web.cc.iwate-u.ac.jp/~uryu/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

瓜生 誠司 (URYU SEIJI)
岩手大学・工学部・准教授
研究者番号: 80342757