

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 13 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24654084

研究課題名(和文)単一の単層カーボンナノチューブにおける円二色性

研究課題名(英文)Circular dichroism in individual single-walled carbon nanotubes

研究代表者

加藤 雄一郎(KATO, Yuichiro)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：60451788

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：単一カーボンナノチューブにおける円二色性の波長依存性、角度依存性、カイラル指数依存性などを詳細に調査し、その起源を明らかにした。光軸とカーボンナノチューブの軸が45度付近において円二色性が最大となり、平行または垂直の場合には円二色性が消失することを示した。角度によって符号の反転も生じるが、測定した全てのカーボンナノチューブにおいて、ほぼ同じ依存性を示した。これらの結果を説明するため、光の波数ベクトルが反転対称性を破る外因性キラリティによって円二色性が発生するという機構を提案し、基板表面で生じる偏光変換により実験結果が説明できることを示した。

研究成果の概要(英文)：Circular dichroism in individual carbon nanotubes was investigated. Dependence on wavelength, incidence angle, and chirality was measured, and the origin of the dichroism was identified. The signal showed a large dependence on the incidence angle, being maximized when the nanotube axis and the optical axis were at 45 degrees, while the dichroism vanished when the two axes were parallel or perpendicular. To explain these observations, we proposed a model based on extrinsic-chirality-induced effects in which symmetry is broken by the optical wave vector. In this model, field-induced charge distribution on the substrate results in an efficient polarization conversion, giving rise to the dichroism.

研究分野：物性物理

キーワード：ナノチューブ・フラーレン 光物性 物性実験 円二色性

1. 研究開始当初の背景

単層カーボンナノチューブは、グラフェンを筒にした構造を持ち(図1)、通信波長帯でフォトルミネッセンスや電界発光を示すため、ナノスケールにおけるオプトエレクトロニクスやフォトンクスへの応用を念頭に光物性の研究が盛んに進められている。カーボンナノチューブには右巻き・左巻きという鏡像異性体が存在し(図2)、これらはお互いに反転対象の関係にあるため、直径、密度、単位格子中の原子数、バンドギャップエネルギーなどほとんどの物性が同一であるが、光物性においては旋光性や円二色性が出るのが理論的に指摘されている。

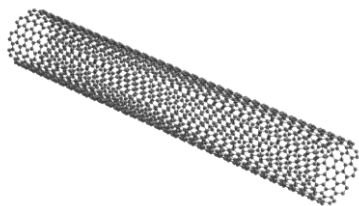


図1：単層カーボンナノチューブ

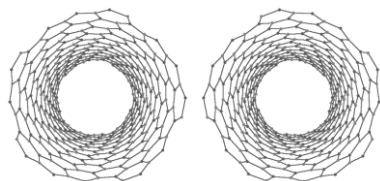


図2：単層カーボンナノチューブの鏡像異性体。軸方向から見ると右巻き、左巻きがわかるのがわかる。

2. 研究の目的

このような光学活性は、フォトンクス応用において偏光モード変換などに用いられるため重要であり、また、円二色性はスピンや磁化の検出によく利用されており磁性との関連も深い。そこで、本研究では単一カーボンナノチューブにおける円二色性の波長依存性、角度依存性、カイラル角依存性などを詳細に調査し、その起源を明らかにすることを目的として研究に取り組んだ。

3. 研究の方法

単一のカーボンナノチューブにおける円二色性測定を厳密かつ詳細に行った。励起分光や偏光分光を駆使してナノチューブのカイラル指数および配向方向を厳密に評価した上で、波長依存性・角度依存性・カイラル角依存性などを詳細に調査した。

一本のカーボンナノチューブにより吸収される光の量は極めて少ないので、通常の円二色性測定とは異なり、本研究ではフォトルミネッセンスを用いた検出を利用した。左右円偏光による励起に対する発光強度の差を計測することにより、間接的に吸収率の測定

を行った。

試料には、溝を架橋させることにより空中に浮いた状態の単層カーボンナノチューブを用いた。カーボンナノチューブは、構成原子がすべて表面にあるという特異な構造の結果、光物性も表面状態に極めて敏感であり、基板などに触れていると発光しないためである。また、この方法では、光学測定の直前段階で合成を行うため、極めて清浄な状態のカーボンナノチューブにおける特性を測定できるというメリットもある。

試料作製では、まず Si 基板に電子線描画とドライエッチングにより溝を加工し、再度電子線描画により触媒の位置をパターンニングした。スピコートとリフトオフにより触媒を配置し、化学気相成長法により合成した。酢酸 Co を多孔質シリカに担持したものを触媒とし、炭素源としてエタノールを用いることにより、測定系に対応した直径の単層カーボンナノチューブを得た。

フォトルミネッセンスの測定では、励起光源として波長可変のチタンサファイアレーザーを用い、共焦点ピンホールを通して分光器に結合し、検出には InGaAs ダイオードアレイを用いた。励起分光により単一のナノチューブであることを確認してカイラル指数を同定し、直線偏光励起における偏光角度依存性から軸の配向方向を決定した。

以上のような評価を経た単一のカーボンナノチューブに対して、左右円偏光を照射し、フォトルミネッセンス強度の差を計測した。具体的には、1/4 波長板をレーザーの光路に挿入し、波長板の角度の関数として発光強度を記録した。

角度依存性の調査では、同一のナノチューブを追跡して測定できるように試料位置調整システムを構築した。自動三次元ステージと回転ステージを組み合わせ、チップ上のマークを計測して試料表面角度や回転中心座標を決定し、回転ステージの角度を変更した際に座標変換によりナノチューブを追跡した。

4. 研究成果

単一の架橋カーボンナノチューブに対する円二色性測定を行ったところ、左右円偏光の比で約 2.5 倍という巨大な円二色性が発見された。(図3)。この値は、これまで報告されている多数のナノチューブにおける円二色性と単純に比較すると 1000 倍にもなる。

波長依存性については広い波長領域においてあまり依存性がないが、吸収偏光度が小さくなる E₁₂ 共鳴において円二色性がやや弱くなることが分かった。また、角度依存性では、光軸とカーボンナノチューブの軸が 45 度付近において円二色性が最大となり、平行または垂直の場合には円二色性が消失することが分かった(図4)。角度によって符号の反転も生じるが、測定した全てのカーボン

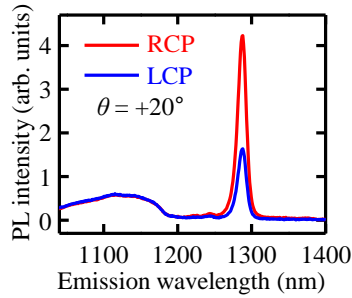


図3：単一のカーボンナノチューブの円二色性。右円偏光(RCP)と左円偏光(LCP)で励起した際、発光強度が大きく異なる。

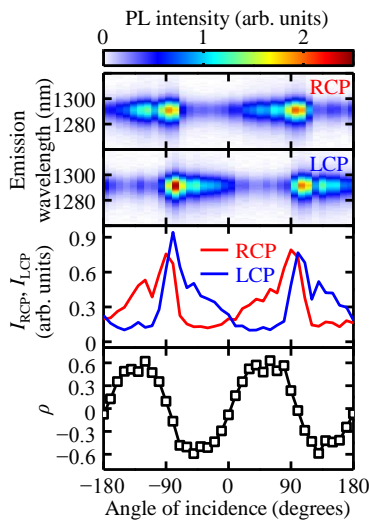


図4：円二色性の角度依存性。上の二つのカラープロットは順にRCPとLCP励起時の発光スペクトルを示しており、その下に発光強度がプロットされている。これを偏極度にしたものが最下部の図である。

ナノチューブにおいて、カイラル指数にかかわらずほぼ同じ依存性を示した。

これらの結果は、当初想定していたナノチューブの構造の反転非対称性由来する円二色性では説明できないものであるため、光の波数ベクトルが反転対称性を破る外因性キラリティによって円二色性が発生するという機構を提案し、基板表面で生じる偏光変換により実験結果が説明できることを示した(図5)。このモデルでは、入射した円偏光による基板に垂直な電場成分が誘起した線電荷が表面に平行な電場成分を誘起し(図5における緑の矢印)、これが元の円偏光の面内成分と合成されることにより、ナノチューブとより垂直あるいはより平行な電場となる(図5におけるオレンジ色の矢印)。ナノチューブはその軸と平行な電場成分を持つ光を強く吸収するため、片方の円偏光を選択的に吸収するという現象を説明できる。

以上のように、本研究によって単一カーボ

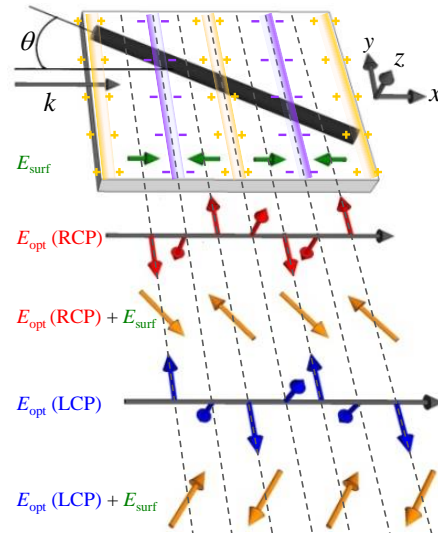


図5：外因性キラリティによる円二色性発現メカニズムのモデル。

ンナノチューブにおける巨大な円二色性の起源を明らかにすることができた。

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 9 件)

- [1] A. Ishii, M. Yoshida, Y. K. Kato, “Exciton diffusion, end quenching, and exciton-exciton annihilation in individual air-suspended carbon nanotubes”, *Phys. Rev. B* **91**, 125427 (2015). 査読有
DOI:10.1103/PhysRevB.91.125427
- [2] M. Jiang, Y. Kumamoto, A. Ishii, M. Yoshida, T. Shimada, Y. K. Kato, “Gate-controlled generation of optical pulse trains using individual carbon nanotubes”, *Nature Commun.* **6**, 6335 (2015). 査読有
DOI:10.1038/ncomms7335
- [3] X. Liu, T. Shimada, R. Miura, S. Iwamoto, Y. Arakawa, Y. K. Kato, “Localized guided-mode and cavity-mode double resonance in photonic crystal nanocavities”, *Phys. Rev. Applied* **3**, 014006 (2015). 査読有
DOI:10.1103/PhysRevApplied.3.014006

- [4] R. Miura, S. Imamura, R. Ohta, A. Ishii, X. Liu, T. Shimada, S. Iwamoto, Y. Arakawa, Y. K. Kato, “Ultralow mode-volume photonic crystal nanobeam cavities for high-efficiency coupling to individual carbon nanotube emitters”, *Nature Commun.* **5**, 5580 (2014). 査読有
DOI:10.1038/ncomms6580
- [5] M. Yoshida, Y. Kumamoto, A. Ishii, A. Yokoyama, Y. K. Kato, “Stark effect of excitons in individual air-suspended carbon nanotubes”, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 161104 (2014). 査読有
DOI:10.1063/1.4899127
- [6] Y. Kumamoto, M. Yoshida, A. Ishii, A. Yokoyama, T. Shimada, Y. K. Kato, “Spontaneous exciton dissociation in carbon nanotubes”, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 117401 (2014). 査読有
DOI:10.1103/PhysRevLett.112.117401
- [7] A. Yokoyama, M. Yoshida, A. Ishii, Y. K. Kato, “Giant circular dichroism in individual carbon nanotubes induced by extrinsic chirality”, *Phys. Rev. X* **4**, 011005 (2014). 査読有
DOI:10.1103/PhysRevX.4.011005
- [8] S. Imamura, R. Watahiki, R. Miura, T. Shimada, Y. K. Kato, “Optical control of individual carbon nanotube light emitters by spectral double resonance in silicon microdisk resonators”, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 161102 (2013). 査読有
DOI:10.1063/1.4802930
- [9] R. Watahiki, T. Shimada, P. Zhao, S. Chiashi, S. Iwamoto, Y. Arakawa, S. Maruyama, Y. K. Kato, “Enhancement of carbon nanotube photoluminescence by photonic crystal nanocavities”, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 141124 (2012). 査読有
DOI:10.1063/1.4757876

〔学会発表〕（計 54 件）

- [1] Y. K. Kato, “Single carbon-nanotube photonics and optoelectronics”, *6th Workshop on Nanotube Optics and Nanospectroscopy (WONTON15)*, Kloster Banz, Germany (June 1-4, 2015). (招待講演)
- [2] Y. K. Kato, “Single carbon-nanotube photonics and optoelectronics”, *227th Electrochemical Society Meeting*, Chicago, Illinois, USA (May 24-28, 2015). (招待講演)
- [3] Y. K. Kato, “Single carbon-nanotube photonics and optoelectronics”, *March Meeting of the American Physical Society*, San Antonio, Texas, USA (March 2, 2015). (招待講演)
- [4] M. Yoshida, Y. Kumamoto, A. Ishii, A. Yokoyama, Y. K. Kato, “Stark effect of excitons in individual air-suspended carbon nanotubes”, *March Meeting of the American Physical Society*, San Antonio, Texas, USA (March 6, 2015).
- [5] X. Liu, T. Shimada, R. Miura, S. Iwamoto, Y. Arakawa, Y. K. Kato, “Localized guided-mode and cavity-mode double resonance in photonic crystal nanocavities”, *March Meeting of the American Physical Society*, San Antonio, Texas, USA (March 5, 2015).
- [6] Y. K. Kato, “Single carbon nanotube devices for integrated photonics”, *Pacific Rim Symposium on Surfaces, Coatings and Interfaces (PacSurf 2014)*, Kohala Coast, Hawaii, USA (December 9, 2014).
- [7] Y. K. Kato, “Single carbon nanotube devices for integrated photonics”, *JSAP-OSA Joint Symposia, the 75th JSAP Autumn Meeting 2014*, Sapporo, Japan (September 17, 2014). (招待講演)
- [8] Y. K. Kato, “Single-carbon-nanotube devices for integrated photonics”, *The Fourth International Workshop on Nanocarbon Photonics and Optoelectronics (NPO2014)*, Polvijarvi, Finland (July 31, 2014). (招待講演)
- [9] Y. K. Kato, “Single carbon nanotube devices for integrated photonics”, *The Fifteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT14)*, Los Angeles, California, USA (June 4, 2014). (招待講演)
- [10] A. Yokoyama, M. Yoshida, A. Ishii, Y. K. Kato, “Giant circular dichroism in individual carbon nanotubes induced by extrinsic chirality”, *The fifteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT14)*, Los Angeles, California, USA (June 4, 2014).

- [11] A. Ishii, M. Yoshida, Y. K. Kato, “Exciton diffusion and related exciton decay processes in air-suspended single-walled carbon nanotubes”, *The fifteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT14)*, Los Angeles, California, USA (June 2, 2014).
- [12] M. Yoshida, Y. Kumamoto, A. Ishii, A. Yokoyama, T. Shimada, Y. K. Kato, “Spontaneous exciton dissociation and Stark effect in carbon nanotubes”, *The fifteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT14)*, Los Angeles, California, USA (June 2, 2014).
- [13] T. Uda, Y. Kumamoto, M. Yoshida, A. Ishii, Y. K. Kato, “Photoconductivity spectroscopy of individual suspended carbon nanotubes”, *The fifteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT14)*, Los Angeles, California, USA (June 2, 2014).
- [14] M. Yoshida, Y. Kumamoto, A. Ishii, A. Yokoyama, T. Shimada, Y. K. Kato, “Spontaneous exciton dissociation and Stark effect in carbon nanotubes”, *8th International Workshop on Metrology, Standardization and Industrial Quality of Nanotubes (MSIN14)*, Los Angeles, California, USA (June 1, 2014).
- [15] T. Uda, Y. Kumamoto, M. Yoshida, A. Ishii, Y. K. Kato, “Photoconductivity spectroscopy of individual suspended carbon nanotubes”, *8th International Workshop on Metrology, Standardization and Industrial Quality of Nanotubes (MSIN14)*, Los Angeles, California, USA (June 1, 2014).
- [16] A. Ishii, M. Yoshida, Y. K. Kato, “Exciton diffusion and related exciton decay processes in air-suspended single-walled carbon nanotubes”, *8th International Workshop on Metrology, Standardization and Industrial Quality of Nanotubes (MSIN14)*, Los Angeles, California, USA (June 1, 2014).
- [17] Y. K. Kato, “Integrating carbon nanotube light emitters with silicon photonic structures”, *New Diamond and Nano Carbons Conference (NDNC 2014)*, Chicago, Illinois, USA (May 28, 2014).
- [18] A. Yokoyama, M. Yoshida, A. Ishii, Y. K. Kato, “Giant circular dichroism in individual carbon nanotubes induced by extrinsic chirality”, *New Diamond and Nano Carbons Conference (NDNC 2014)*, Chicago, Illinois, USA (May 27, 2014).
- [19] A. Ishii, M. Yoshida, Y. K. Kato, “Diffusion-related exciton decay processes in air-suspended single-walled carbon nanotubes studied by photoluminescence microscopy”, *March Meeting of the American Physical Society*, Denver, Colorado, USA (March 7, 2014).
- [20] M. Jiang, Y. Kumamoto, A. Ishii, M. Yoshida, Y. K. Kato, “Alternating gate-voltage effects on photoluminescence of air-suspended carbon nanotubes”, *March Meeting of the American Physical Society*, Denver, Colorado, USA (March 7, 2014).
- [21] R. Miura, S. Imamura, T. Shimada, R. Ohta, S. Iwamoto, Y. Arakawa, Y. K. Kato, “Photoluminescence microscopy on air-suspended carbon nanotubes coupled to photonic crystal nanobeam cavities”, *March Meeting of the American Physical Society*, Denver, Colorado, USA (March 7, 2014).
- [22] M. Yoshida, Y. Kumamoto, A. Ishii, A. Yokoyama, T. Shimada, Y. K. Kato, “Spontaneous exciton dissociation in carbon nanotubes”, *March Meeting of the American Physical Society*, Denver, Colorado, USA (March 7, 2014).
- [23] A. Ishii, M. Yoshida, A. Yokoyama, T. Shimada, Y. K. Kato, “Chirality dependence of exciton diffusion in air-suspended single-walled carbon nanotubes”, *7th International School and Conference on Spintronics and Quantum Information Technology (Spintech 7)*, Chicago, Illinois, USA (August 1, 2013).
- [24] M. Yoshida, A. Yokoyama, A. Ishii, Y. K. Kato, “Giant circular dichroism in individual carbon nanotubes”, *7th International School and Conference on Spintronics and Quantum Information Technology (Spintech 7)*, Chicago, Illinois, USA (July 31, 2013).

- [25] Y. K. Kato, “Optical coupling of carbon nanotube emission to silicon photonic structures”, *5th Workshop on Nanotube Optics and Nanospectroscopy (WONTON13)*, Santa Fe, New Mexico, USA (June 19, 2013). (招待講演)
- [26] Y. Kumamoto, M. Yoshida, A. Yokoyama, S. Yasukochi, Y. K. Kato, “Effects of longitudinal electric fields on carbon nanotube photoluminescence”, *March Meeting of the American Physical Society*, Baltimore, Maryland, USA (March 21, 2013).
- [27] S. Imamura, R. Watahiki, R. Miura, T. Shimada, Y. K. Kato, “Optical coupling of air-suspended carbon nanotubes to silicon microdisk resonators”, *March Meeting of the American Physical Society*, Baltimore, Maryland, USA (March 21, 2013).
- [28] A. Ishii, A. Yokoyama, M. Yoshida, T. Shimada, Y. K. Kato, “Chirality dependence of exciton diffusion in air-suspended single-walled carbon nanotubes”, *March Meeting of the American Physical Society*, Baltimore, Maryland, USA (March 21, 2013).

他 26 件

[その他]

ホームページ等

<http://ykkato.t.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

加藤 雄一郎 (KATO YUICHIRO)
東京大学・大学院工学系研究科・准教授
研究者番号：60451788

(2) 研究分担者

嶋田 行志 (SHIMADA TAKASHI)
東京大学・大学院工学系研究科・助教
研究者番号：20466775

(3) 連携研究者

なし