

平成 29 年 5 月 22 日現在

機関番号：82401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26610080

研究課題名(和文) 架橋カーボンナノチューブにおける励起子-励起子消滅と光子相関

研究課題名(英文) Exciton-exciton annihilation and photon correlation in suspended carbon nanotubes

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・加藤ナノ量子フォトニクス研究室・准主任研究員

研究者番号：60451788

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：単一架橋カーボンナノチューブのフォトルミネッセンス分光および光子相関測定に取り組み、励起子-励起子消滅過程の定量的な理解を深め、また、室温における単一光子発生の有無を検証した。架橋長さやカイラリティ依存性、そして励起強度の影響を調査し、シミュレーションと比較することで、励起子-励起子消滅過程が励起子密度の三乗に比例するという一次元系特有の振る舞いを示すことを明らかにしたほか、室温でも二次の光子相関係数が0.5を下回ることを確認し、単一光子が発生していることを実証した。

研究成果の概要(英文)：Photoluminescence spectroscopy and photon correlation measurements were performed on individual air-suspended carbon nanotubes. Quantitative understanding of exciton-exciton-annihilation process was obtained and the possibility of room-temperature single-photon emission was examined. Effects of suspended length, chirality, and excitation power were investigated and compared with simulation results. Exciton-exciton annihilation rates were found to scale with the third power of exciton density, which is a unique characteristics of one-dimensional systems. Second order photon correlation below 0.5 was observed at room temperature, confirming the generation of single photons.

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・フラーレン 光物性 物性実験

1. 研究開始当初の背景

グラフェンを筒にした構造を持つ単層カーボンナノチューブ (図1) は、円周に相当するベクトルを指定する整数(n,m)の組み合わせ (カイラリティ) により電子構造が大きく変わり、金属にも半導体にもなりうるということが知られている。このうち、半導体カーボンナノチューブは直接遷移型であるため、室温でも発光することが知られている。また、バンドギャップエネルギーはカイラリティに依存し、通信波長帯で発光する種類も存在するため、オプトエレクトロニクスへの応用の可能性が注目を浴びている。

カーボンナノチューブはその一次元構造に由来する特異な物性を示すが、特に、励起子-励起子消滅過程が起きやすいという点が興味深い。励起子は電子と正孔が束縛されたもので、これが放射緩和を起こして光子を放出するため、いわば光の元となる粒子である。励起子-励起子消滅過程では、励起子同士が衝突した結果、その片方が消滅する。このような励起子消滅過程の効率は、衝突する頻度を決める拡散長に強く依存するが、合成直後の極めて清浄なカーボンナノチューブでは、室温でも拡散長が μm 以上になることが知られている。

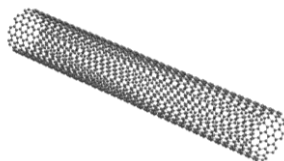


図1：単層カーボンナノチューブ

2. 研究の目的

このように拡散長が十分長ければ、 $1\ \mu\text{m}$ 程度のカーボンナノチューブ内では2個以上の励起子が存在しても次々と消滅して最終的に単一の励起子から発光し、単一光子源となっている可能性が考えられる。(図2)そこで、本研究では励起子-励起子消滅過程を定量的に理解し、室温における単一光子発生の有無を検証することを目的として、単一の架橋カーボンナノチューブのフォトルミネッセンス分光および光子相関測定を行い、その架橋長さやカイラリティ依存性、そして励起強度の影響を調査した。

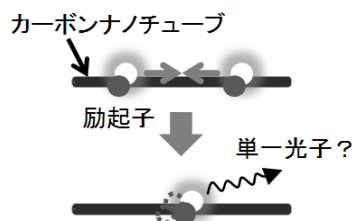


図2：カーボンナノチューブでは高効率な励起子-励起子消滅過程による室温での単一光子発生の可能性がある。

3. 研究の方法

まず、単一の架橋カーボンナノチューブにおける励起子-励起子消滅過程を定量的に理解するため、実験・計算・理論の全ての側面から、フォトルミネッセンスの励起強度依存性を調査した。シリコン基板にあらかじめ溝を加工し、化学気相成長法によって単層カーボンナノチューブを合成することにより、架橋カーボンナノチューブを得た。試料走査型分光顕微鏡を用いて、励起分光測定によるカイラリティの同定と偏光測定による配向角の特定を行った上で、多数の単一ナノチューブの励起光強度依存性データを収集し、シミュレーションとの比較による解析対象とした。

また、励起子-励起子消滅過程が光子相関に与える影響を調査するため、通信波長帯 Hanbury-Brown-Twiss 干渉計を構築し、測定に取り組んだ。励起光源としてフェムト秒チタンサファイアレーザー、検出器として InGaAs アバランシェフォトダイオードを用い、これらの機器と光子相関計数器を接続して測定系を構築した。干渉計を構成するビームスプリッターから検出器までの光学系を、ナノチューブの評価に利用している顕微フォトルミネッセンス系に組み込み、評価直後に光子相関測定を開始可能な測定系とした。検出感度を高めるために光学系を最適化したほか、実験系の安定性を向上させるために温度変化や気流の影響を減らす工夫を施した。また、自動測定を実行するためのソフトウェアを開発して長時間積算を可能とする試料位置追跡システムを実現した。

これらの測定で取得したデータを解析するため、実験的に確認したパラメーターを用いて励起子生成・拡散・再結合をモデリングしたモンテカルロ・シミュレーションを実行した。集光したレーザー光の直径の範囲内で励起子を生成し、再結合するまで拡散させるが、二つの励起子の軌跡が交差した場合には片方を消滅させることで励起子-励起子消滅過程をモデル化した。連続光励起下での定常状態における平均の励起子数を求めてフォトルミネッセンスの励起強度依存性と比較したほか、パルス励起した際の励起子数より求めた光子相関係数を測定結果と比較した。比較結果から得られた知見を元に解析的なモデルも構築した。

4. 研究成果

フォトルミネッセンスの励起強度依存性では、励起子-励起子消滅の頻度が励起子密度の三乗に比例していることを示唆する実験結果を得た(図3)。モンテカルロ・シミュレーションにより実験データが再現できたため、これを解析することにより、高励起強度領域では励起子緩和は励起子-励起子消滅過程が支配的になっており、そのレートは励起子密度の三乗に比例していることを明らかにした。これは、二体散乱の頻度は密度の二乗に比例すると

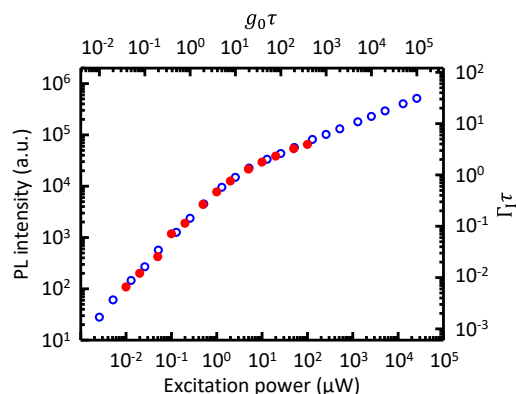


図 3：単一架橋カーボンナノチューブのフォトルミネッセンス強度の励起強度依存性(赤丸)。シミュレーション結果は青丸で示されている。強励起領域の傾きから、励起子密度の三乗に比例して励起子-励起子消滅が起きていることが分かった。

いう二次元以上の系とは異なる振る舞いで、一次元系に特有の依存性である。シミュレーションが実験結果とよく一致することから、単層カーボンナノチューブにおける励起子の拡散と散乱現象は強い一次元性を有することが確認できたといえる。また、計算結果との定量的な比較により、炭素原子あたりの吸収断面積および発光量子効率に関する結果も求めることができ、過去の報告と整合性のある知見を得ることが出来た。ここで、励起子-励起子消滅の頻度が三乗に比例していることを明示的に取り入れた解析的モデルを構築したところ、こちらも実験結果をよく再現できることが分かり、シミュレーションに頼らずとも簡易に励起子密度を推定することが可能となった。

光子相関測定では、単一の架橋カーボンナノチューブのフォトルミネッセンスにおいて、室温でのアンチバンチングの観測に成功した(図4)。また、励起光強度依存性を測定したところ、低強度では二光子相関係数が小さくなり、単一光子純度が向上することが観測された。一方、高強度でも相関係数が1に達することはなく、サブポアソン性を保つことが明らかになった。さらに、カーボンナノチューブの架橋長さが長いものや励起子拡散長の長いことが判明しているカイラリティでは相関係数が低いことも分かった。

これらの実験結果をモンテカルロ・シミュレーションと比較したところ、整合性のある強度依存性・架橋長さ依存性・拡散長さ依存性が確認された。さらに、シミュレーションデータを利用して励起子数や消滅過程を調べることにより、励起子-励起子消滅過程が支配的になるような条件下で単一光子が生成されやすいことが明らかになった。つまり、励起光の直径が小さく初期密度が高い場合や、拡散係数が大きく励起子同士の衝突確率

が高い場合が単一光子発生に有利であることが分かった。また、長いカーボンナノチューブでは端部での緩和が抑制されるため、相対的に励起子-励起子消滅過程の割合が大きくなり、単一光子純度が改善することも判明した。

以上の結果を踏まえ、光子相関についての簡易な理論モデルを構築した。低励起強度では、初期励起子数が2以下であることを利用し、二光子相関係数を励起子-励起子消滅確率を用いて表すことができた。

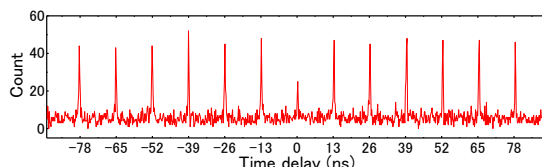


図 4：架橋カーボンナノチューブを用いた単一光子生成実験。時間差0のタイミングにおいてカウントが低下するアンチバンチングが見えている。

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 6 件)

- [1] T. Uda, M. Yoshida, A. Ishii, Y. K. Kato, “Electric-field induced activation of dark excitonic states in carbon nanotubes”, *Nano Lett.* **16**, 2278 (2016). 査読有
DOI:10.1021/acs.nanolett.5b04595
- [2] 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
- [3] 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
- [4] 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
- [5] 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
- [6] 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
- [学会発表] (計 51 件)
- [1] A. Ishii, T. Uda, Y. K. Kato, “Single photon generation through exciton-exciton annihilation in air-suspended carbon nanotubes”, *March Meeting of the American Physical Society*, New Orleans, Louisiana, USA (March 13, 2017)
- [2] 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)
- [3] A. Ishii, T. Uda, Y. K. Kato, “Single photon generation through exciton-exciton annihilation in air-suspended carbon nanotubes” *The 52nd Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium*, Tokyo (March 3, 2017).
- [4] 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)
- [5] 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)
- [6] T. Uda, M. Yoshida, A. Ishii, Y. K. Kato, “Electrical activation of dark excitonic states in carbon nanotubes”, *March Meeting of the American Physical Society*, Baltimore, Maryland, USA (March 15, 2016).
- [7] Y. K. Kato, “Exciton physics in individual carbon nanotubes”, *International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials (IWEPNM)*, Kirchberg, Austria (February 19, 2016). (招待講演)
- [8] Y. K. Kato, “Exciton physics in individual carbon nanotubes”, *Fundamental optical processes in semiconductors (FOPS)*, Breckenridge, Colorado, USA (August 6, 2015). (招待講演)
- [9] A. Ishii, M. Yoshida, Y. K. Kato, “Exciton diffusion, end quenching, and exciton-exciton annihilation in individual air-suspended carbon nanotubes”, *Fundamental optical processes in semiconductors (FOPS)*, Breckenridge, Colorado, USA (August 6, 2015).
- [10] T. Uda, M. Yoshida, A. Ishii, Y. K. Kato, “Electrical activation of dark excitonic states in carbon nanotubes”, *The Sixteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT15)*, Nagoya, Japan (June 30, 2015).
- [11] Y. K. Kato, “Single-carbon-nanotube photonics and optoelectronics”, *Third Carbon Nanotube Thin Film Electronics and Applications Satellite (CNTFA15)*, Nagoya, Japan (June 28, 2015).
- [12] Y. K. Kato, “Single carbon-nanotube photonics and optoelectronics”, *6th Workshop on Nanotube Optics and Nanospectroscopy (WONTON15)*, Kloster Banz, Germany (June 4, 2015). (招待講演)
- [13] A. Ishii, M. Yoshida, Y. K. Kato, “Exciton diffusion, end quenching, and exciton-exciton annihilation in individual air-suspended carbon nanotubes”, *6th Workshop on Nanotube Optics and Nanospectroscopy (WONTON15)*, Kloster Banz, Germany (June 3, 2015).
- [14] Y. K. Kato, “Single carbon-nanotube photonics and optoelectronics”, *227th Electrochemical Society Meeting*, Chicago, Illinois, USA (May 25, 2015). (招待講演)

- [15] Y. K. Kato, “Single carbon-nanotube photonics and optoelectronics”, *Korea-Japan Joint Symposium on Semiconductor Physics and Technology, The Korean Physical Society Spring Meeting 2015*, Daejeon, South Korea (April 23, 2015). (招待講演)
- [16] 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)
- [17] Y. K. Kato, “Single carbon-nanotube photonics and optoelectronics”, *The 48th Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium*, Tokyo (February 22, 2015). (招待講演)
- [18] 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).
- [19] 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)
- [20] 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)
- [21] 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)
- [22] 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).
- [23] 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).
- [24] 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).
- [25] 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).

他 26 件

[その他]

ホームページ

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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

加藤 雄一郎 (KATO, Yuichiro)
理化学研究所・加藤ナノ量子フォトニクス
研究室・准主任研究員
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
(平成 26-27 年度)

(3) 連携研究者

なし