科学研究費補助金研究成果報告書

平成 23年 6月 1日現在

機関番号:14301

研究種目:若手研究(B) 研究期間:2009~2010 課題番号:21760038

研究課題名(和文) カーボンナノチューブにおける励起子微細構造の完全解明と制御 研究課題名(英文) Elucidation and coherent control of excitonic states of carbon

nanotubes

研究代表者

広理 英基 (HIRORI HIDEKI)

京都大学・物質―細胞統合システム拠点・助教

研究者番号: 00512469

研究成果の概要(和文):本研究の目的は、代表的な半導体ナノ構造物質である単層カーボンナノチューブ中の励起子微細構造の解明とこの準位間のコヒーレント制御技術の確立である。このために本研究では、(1)1THz 帯において 1MV/cm を超える高電場振幅を持つ THz 光発生技術を開発した。(2)THz 非線形分光技術を確立し、ZnSe および GaAs 多重量子井戸においてシュタルクシフトおよび動的フランツ・ケルディッシュ効果をともなう励起子のイオン化を観測し、励起子コヒーレント制御の可能性についての議論を深めた。(3) また多重量子井戸 GaAs において、高強度 THz パルス照射による 1000 倍のオーダーのキャリア増幅を実現し励起子発光を初めて観測した。(4) さらに単一 SWNTs を調べるための THz 近接場顕微鏡の構築を行った。これらの分光技術を駆使して、単一 SWNTs の励起子構造の研究を進めている。

研究成果の概要 (英文): Aim of this study is to elucidate excitonic states of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) and to develop coherent control technique with the excitonic states. For this purpose, (1) we established the method to generate single-cycle THz pulses with amplitudes with exceeding 1 MV/cm electric field. (2) By developing a THz nonlinear spectroscopic method, we observe excitonic ionization under strong THz pulse with Stark effect and dynamical Frantz-Keldysh effect for both ZnSe and GaAs quantum wells. Furthermore, (3) we demonstrated for the first time that the number of carriers of GaAs quantum wells is enhanced 10³ times more by irradiation of the THz pulse, eventually which leading a bright near-infrared luminescence. (4) For study THz response of single SWNTs, we developed the THz near-field microscope. With the developed THz spectroscopic technique we continue the experiment for the THz coherent control of excitonic states.

交付決定額

(金額単位:円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合 計 |
|---------|-------------|----------|-------------|
| 2009 年度 | 1, 900, 000 | 570, 000 | 2, 470, 000 |
| 2010 年度 | 1, 300, 000 | 390, 000 | 1, 690, 000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3, 200, 000 | 960, 000 | 4, 160, 000 |

研究分野:工学

科研費の分科・細目:応用物理学・工学基礎

キーワード: 非線形光学

1. 研究開始当初の背景

単層カーボンナノチューブ (SWNTs) において、光学的に生成された励起子が光学的に

禁制な"暗い"(ダーク)励起子準位にしば しば束縛されるため、量子効率の低下を引き 起こすことが明らかにされている。この励起 子微細構造の準位差は数 meV-数 10meV であり、このエネルギー帯は近年急速な技術進歩を遂げているテラヘルツ(THz)帯の光子エネルギー(1THz = 4.1meV)にちょうど対応する。この周波数帯で精密に周波数制御された高強度な THz 光源があれば、細かな励起子準位の精密分光を可能にし、様々な半導体ナノ構造物質の発光特性を向上するための知見が得られることが期待される.

2. 研究の目的

本研究では高強度 THz パルス発生技術を駆使した新たな分光技術の確立によって半導体ナノ構造体の非線形応答を観測し、特に半導体 SWNTs においてしばしば発光効率の低下の要因とされるダーク励起子準位について、従来の分光手法では得られない新たな知見を得ることを目的とする。

3. 研究の方法

本研究の目的を達成するために、下記の実験を遂行した。

- (1)高強度 THz パルス発生:本テーマを遂行するためには、第一に高強度な THz 光源が必要である。このために THz パルス発生/検出光学系を改良し、LiNbO₃結晶内において入射する近赤外光パルス面とこれを傾けるための回折格子のイメージ面の角度を一致させ、これにより高効率で、かつ大口径の THz パルスの発生を目指した。
- (2) THz パルス照射下での励起子の可視吸収 応答:発生させた高強度 THz パルス電場下で 典型的な II-VI 族、III-V 族化合物半導体の 励起子の応答を調べる。半導体 SWNTs よりも 励起子束縛エネルギーが1桁近く小さいZnSe および GaAs 多重量子井戸を調べる。小さな 束縛エネルギーのために強電場下での励起 子イオン化が顕在化され、コヒーレント制御 を目指すうえで極めて重要なイオン化によ るコヒーレンスの消失について調べること ができる。この測定のために、THz パルスポ ンプ-可視白色光プローブ実験系を構築した。 (3) THz パルス励起による励起子発光の観 測:THz 電場印加直後の励起子コヒーレント 応答を詳細にしらべるために、THz パルス励 起後の発光測定系を構築した。得られた実験 結果は本研究テーマと直接は関係しないが、 本テーマ推進の副産物として得られた大変 意義のある研究成果なのでここで報告する。 (4) THz 近接場顕微鏡の構築:単一の SWNTs の THz 応答を観測するために、THz 近接場顕微 鏡を構築した。

3. 研究成果

(1) 高強度 THz パルス発生

THz パルス発生/検出光学系を改良し、世界で初めて中心周波数 1THz で 1MV/cm以上の

電場強度の発生に成功した。図1にTHzパル ス発生/検出光学系の概念図と測定した THz パルスの時間波形を示す。発生においては、 LiNbO₃結晶内において入射する近赤外光パル ス面とこれを傾けるための回折格子のイメ ージ面の角度を一致させ、これにより高効率 で、かつ大口径の THz パルスの発生に成功し た。また検出系においては、図1(上図)に 示すように LiNbO3 結晶から放射した THz パ ルスを、放物面鏡による縮小光学系を構築し、 回折限界まで小さく絞られたスポット(半値 全幅 300µm@1 THz) を実現した。これらの THz パルス発生/検出光学系の改良により、THz パルスの時間波形を示すように最大電場振 幅は約 1.1 MV/cm に到達した (図 1 下図)。 この結果は、これまでに同様の手法で報告さ れている電場振幅に比べて約5倍の増大で あり、本計画の推進を加速させるための重要 な進歩である。(雑誌論文①、本論分は Nature Photonics 誌に注目論文として採択される [Nature Photonics 5, 250-251(2011)].

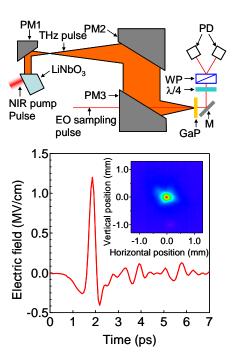


図1 THz パルス発生/検出光学系の概念図(上)。下図は1MV/cm強のピーク電場を持つTHz パルス(挿入図は THz パルスのスポット画像)。

(2) THz パルス照射下での励起子の可視吸収 応答

本研究では高強度 THz パルスポンプー白色 光プローブの実験系を構築し、ZnSe/ZnMgSSe および GaAs/A1GaAs 多重量子井戸のバンド端 近傍の可視光応答がピコ秒(10⁻¹²秒)の時間 内に示す非線形光学応答を観測した。図 2 に ZnSe/ZnMgSSe 半導体量子構造におけるバン

ド端近傍の吸収スペクトルを示す。バリア層 である ZnMgSSe のバンド端吸収が 2.97eV に あり、量子井戸の e-hh(重い正孔)遷移の励起 子吸収が 2.86eV に見られる。この試料に高 強度の THz パルスを照射しそのバンド端近傍 の応答を観測すると、電場振幅が最大の時間 で励起子吸収が消失する。これは強電場下で は励起子における電子が束縛状態にとどま れずイオン化したことを意味する。また束縛 エネルギーが小さな GaAs 系量子井戸では、 より低い電場振幅で励起子吸収が消滅する ことが明らかになった。イオン化による励起 子コヒーレンス消失は励起子準位のコヒー レント制御には不利に働く。これを回避する ためには、高強度 THz パルスの狭窄化を行い、 パルス面積(電場とパルス幅の積)を大きく する必要がある(雑誌論文③、④)。

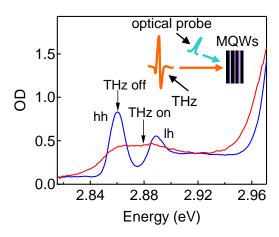


図2 THz パルスによる ZnSe/ZnMgSSe 多重量子井戸のバンド端近傍の吸収変化。挿図は実験の模式図。

(3) THz パルス励起による励起子発光の観測 THz 電場印加直後の励起子コヒーレント応答を詳細にしらべるために、THz パルス励起後の発光測定系を構築した。ここでは、図1で示す 1MV/cm を超えるピーク電場値をもつTHz 光パルスを GaAs/AlGaAs 多重量子井戸に照射し、励起子発光 (1.55eV)の観測に成功した。得られた実験結果は本研究テーマと直接は関係しないが、本テーマ推進の副産物として得られた大変意義のある研究成果なのでここで報告する。

図 3(a)は 1MV/cm を超えるピーク電場値をもつ THz パルスを GaAs/AlGaAs 多重量子井戸に照射することによって得られた励起子発光 (1.55eV) である。ここでは、電子のバンド間励起を行う光励起は全く行っていない。THz 励起および光励起による発光スペクトルの形状がほとんど一致していることから、バンドギャップの 380 分の 1 の光子エネルギーしかもたない THz パルス照射によって、励起子発光が生じたと推察される。図 3 (b) の発

光強度の電場振幅依存性から、励起子発光強度は 0.45 MV/cm の電場強度以上で急激に出現し、それより高電場では、電場強度の8 を増加することがわかった。発光強度は残きキャリア密度に比べると遥かに大きいことから、ツェナートンネリング過程、キャリア密度に比べると遥かに大きいりついった。アバランシェ効果などが1 ps 以内の時間に複合的に起きていることが示唆される。この結果は、THz 光により約380倍もの不・スルギーのバンド間遷移を起こす世界初の発見であり、THz 非線形分光だけでなく、半導体デバイス物理に与えるインパクトは大きい(学会発表①、②、③)。

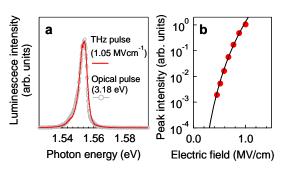


図 3 (a) 高強度 THz パルス (最大電場 1MV/cm) および光パルス励起 (390nm) によって観測した発光スペクトル。(b) 発光ピーク強度のテラヘルツ電場依存性。

(4) THz 近接場顕微鏡の構築

図1に示すように発生する高強度 THz パルスの中心波長は300µmであり、このため最小のスポット径は回折限界によって波長程度の300µmに制限される。ここでは、単一のSWNTsのTHz 応答を観測するためのTHz 近接場顕微鏡を構築した。

本顕微鏡システムでは、THz 波センサであ る電気光学結晶を試料に近接配置し、THz パ ルスを近接場領域で検出することで、回折限 界を超える空間分解能を得ることを特徴と する。本年度は、薄い電気光学結晶を使用す ることでより近接場での検出を行い、数 µm (THz パルスの波長の約 1/100 に相当) を目 標として THz 顕微鏡の空間分解能向上を目指 した。図 4(a)は、厚さ 10um の電気光学結晶 を用いて、金属マスク構造(金属ライン幅: 20μm、ライン間隔: 20μm) をイメージングし た結果である (THz 波の波長帯域:3mm~ 120µm) が、20µm の構造が THz パルスで十分 に観測できている。また、図 4(b)は図 4(a) のラインプロファイルであるが、電場振幅の 90%と 10%の幅で空間分解能を評価したとこ ろ、THz 波の中心波長 430µmの 1/30 に相当 する 14µm の分解能を得た。これは、汎用カ メラを用いた THz イメージングとしては、世 界で最も高い空間分解能である。(雑誌論文

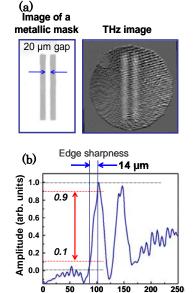


図 4 (a)金属マスクの可視及びテラヘルツイメージ (b)(a)のテラヘルツイメージ オージのラインプロファイル

Position (µm)

(5)まとめと課題

本研究期間内において、THz パルスの著しい高強度化は本研究課題を遂行するための重要な進展であった。そして、この高強度 THz パルスを使って始めて観測された、2次元系半導体に対する非線形な可視励起子吸収の応答は今後の SWNTs の励起子コヒーレント制御に向けて重要な知見を与えてくれた。特に励起子のイオン化の観測は THz パルスの狭窄化の重要性を示している。また、GaAs 量子井戸において副産物として観測された THz パルス励起による励起子発光は世界初の発見であり、THz 非線形分光だけでなく、半導体バイス物理に与えるインパクトは大きい。

今後本研究課題を完遂させるには、励起子 のイオン化を抑制する必要があり、このため には周波数制御可能な狭帯域 THz 光が必要で ある。現状では、LiNbO3結晶を使った狭帯域 の THz パルスの発生には成功し、これを駆使 して、精力的に SWNTs の非線形分光を行って いる。この実験をさらに効率的に推進するた めにはさらに高い電場強度の狭線幅 THz 光源 が必要であり、THz 発生用の LiNbO。結晶の最 適化を行っている。また狭帯域 THz パルスの 発生に必要な光パルスのチャープの量を適 切な量まで減少させ、効率的な狭帯域 THz パ ルスの発生法を確立しつつある。これらの基 本技術要素をさらに進展させ、SWNTs だけで なく量子ドットや半導体ナノワイヤなどの ナノ構造体の励起子コヒーレント制御技術 を確立していく。

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 7件)

- ①広理英基、土井厚志、ブランチャード・フランソワ、 田中耕一郎、"Single-cycle terahertz pulses with amplitudes exceeding 1 MV/cm generated by optical rectification in LiNb03"、Applied Physics Letters 誌, 査読有, 98巻、2011、091106-1-091106-3
- ②ブランチャード・フランソワ、土井厚志、田中智子、<u>広理英基</u>、田中秀明、角屋豊、田中耕一郎、"Real-time terahertz near-field microscope"、Optics Express誌、査読有、19巻、2011、8277-8284
- ③ <u>広理英基</u>、永井正也、田中耕一郎、 "Excitonic Interactions with Intense Terahertz Pulses in ZnSe/ZnMgSSe Multiple Quantum Wells"、Physical Review B Rapid Comunications 誌、査読有、81 巻、2010、 081305-081308
- ④篠北啓介、<u>広理英基</u>、永井正也、佐藤尚子、 角屋豊、田中耕一郎、"Dynamical Franz-Keldysh Effect in GaAs/AlGaAs Multiple Quantum Wells Induced by Single-Cycle Terahertz Pulses"、Applied Physics Letters誌、査読有、97巻、2010、 211902-1-211902-3
- ⑤土井厚志、ブランチャード・フランソワ、 <u>広理英基</u>、田中耕一郎、"Near-field THz imaging of free induction decay from a tyrosine crystal"、Optics Express誌、18 巻、2009、18419-18424
- ⑥宮内雄平、<u>広理英基</u>、松田一成、金光義彦、 "Radiative lifetimes and coherence lengths of one-dimensional excitons in single-walled carbon nanotubes"、Physical Review B Rapid Comunications誌、查読有、 80 巻、2009、081410-1-081410-4
- ⑦渡邉浩、<u>広理英基</u>、モルナ・ガボア、ブゼク・アゼディン、田中耕一郎、"Temporal decoupling of spin and crystallographic phase transitions in Fe(ptz)(6)(BF4)(2)"、Physical Review B Rapid Comunications誌、査読有、79巻、2009、180405-1-180405-4

〔学会発表〕(計 9件)

- ①篠北啓介、"1MV/cm 超の高強度 THz パルス 照射下での半導体 GaAs の光学応答"、第 66 回日本物理学会年次大会、2011年3月27日、 新潟大学(中止)
- ②<u>広理英基</u>、"高強度テラヘルツ光パルス励起によるGaAs/AlGaAs多重量子井戸からの励起子発光の観測"、第58回応用物理学関係連合講演会、2011年3月25日、神奈川工科大

学(中止)

③ <u>広 理 英 基</u>、 "Terahertz nonlinear spectroscopy on single quantum dots"、The 8th iCeMS International Synposium "Meso-Control of Functional Architectures"、2010年11月11日、京都大学

- ④田中秀明、"Enhancement of THz field in a gap of dipole antenna"、The 35th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves 2010年 9月8日、ローマ(イタリア)
- ⑤<u>広理英基</u>、"Nonperturbative Excitonic Interaction with Intense THz Pulses in ZnSe/ZnMgSSe Multiple Quantum Wells"、The Conference on Lasers and Electro-Optics and The Quantum Electronics and Laser Science conference (CLEO/QELS 2010)、2010年5月22日 サンノゼ (アメリカ)
- 年5月22日、サンノゼ (アメリカ) ⑥<u>広理英基</u>、"酸化銅結晶の励起子吸収における高強度THzパルス照射効果"、日本物理学会 第65回年次大会、2010年3月20日、岡山大学 (岡山県)
- ⑦<u>広理英基</u>、"リアルタイムテラヘルツ近接 場顕微鏡の開発"、第57回応用物理学関係連 合講演会、2010年3月19日、東海大学湘南 キャンパス
- ⑧<u>広理英基</u>、"ZnSe/ZnMgSSe多重量子井戸に おけるバンド端近傍のTHz非線形光学応答"、 第 57 回応用物理学関係連合講演会、2010 年 3 月 18 日、東海大学湘南キャンパス
- ⑨篠北啓介、"GaAs/AlGaAs 多重量子井戸のテラヘルツ分光"、第20回光物性研究会、2009年12月11日、大阪市立大学

[産業財産権]

○出願状況(計 3件)

 $\tilde{\Box}$

名称:観察装置

発明者:雙木満,土井厚志,田中耕一郎,広

理英基

権利者:オリンパス株式会社

種類:特許権 番号:2009-224926 出願年月日:2009/09/29 国内外の別:国内

2

名称:観察方法および観察装置

発明者: 土井厚志, 田中耕一郎, 広理英基

権利者:オリンパス株式会社

種類:特許権 番号:2009-182782 出願年月日:2009/08/05 国内外の別:国内

(3)

名称:観察方法、入射タイミング設定方法および観察装置

発明者: 土井厚志, 田中耕一郎, 広理英基

権利者:オリンパス株式会社

種類:特許権 番号:2009-182783 出願年月日:2009/08/05 国内外の別:国内

[その他]

- 1)業績論文① (Applied Physics Letters 誌、査読有、98 巻、2011、091106-1-091106-3) Nature Photonics 誌に注目論文として採択される[Nature Photonics 5, 250-251(2011)]
- 2)業績論文③ (Physical Review B Rapid Comunications 誌、査読有、81 巻, 2010、81305-081308)

編集者の注目論文として採択される (Editor's Suggestion)

6. 研究組織

(1)研究代表者

広理 英基 (HIRORI HIDEKI) 京都大学・物質―細胞統合システム拠点・ 助教

研究者番号:00512469