

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 20 日現在

機関番号：10101

研究種目：新学術領域研究（研究領域提案型）

研究期間：2008～2012

課題番号：20104009

研究課題名（和文）カーボンナノ構造における動的電子相関と光学応答

研究課題名（英文）Dynamical electron correlation and optical response in carbon nanostructures

研究代表者

鈴浦 秀勝（SUZUURA HIDEKATSU）

北海道大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：10282683

研究成果の概要（和文）：炭素原子で構成される低次元物質であるカーボンナノチューブ・グラフェンの光学特性を理論的に評価し、既存の化合物半導体との比較を行った。一次元系のナノチューブの場合、一次元性をより強く反映して電荷間の相互作用効果が増強され、環境や外場による制御性が高いと期待される。二次元系に対しては、物質定数に依存しない普遍物理定数のみで表される光吸収係数が、グラフェンのみならず、半導体量子井戸のバンド間遷移吸収にも適用可能である事を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Optical properties of carbon nanotubes and graphene, which are novel low-dimensional material composed of carbon atoms, have theoretically been studied and compared with those of semiconductor-compound quantum structures. In carbon nanotubes, its one-dimensionality strongly enhances the interaction effect so that they have higher potential for external-field control of the optical responses. Absorption coefficient of monolayer graphene is known to have a universal value proportional to the fine-structure constant. This study has clarified that the continuum absorption of band-to-band transitions in semiconductor quantum wells also has the same value.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
2009年度	8,900,000	2,670,000	11,570,000
2010年度	8,200,000	2,460,000	10,660,000
2011年度	8,900,000	2,670,000	11,570,000
2012年度	8,900,000	2,670,000	11,570,000
総計	38,500,000	11,550,000	50,050,000

研究分野：物性理論

科研費の分科・細目：物理学・物性 I, 応用物理学・工学基礎・応用光学・量子光工学

キーワード：カーボンナノチューブ, グラフェン, 量子細線, 量子井戸, 光学応答, 励起子

1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブの光学応答は、その擬一次元性に起因して、励起された電子と正孔の束縛状態である励起子に支配されることが 1997 年に理論的予言がなされた。それにもかかわらず、光学スペクトルの実験結果が議論され始めた当初、相互作用を無視し

たとしても一体の電子状態に関する結合状態密度の発散により、バンド間遷移が増強されるとして、励起子効果は、ほとんど、注目されていなかった。しかし、本研究の開始時には、励起子効果が本質的に重要であるとの認識が広まり、励起子共鳴エネルギーの値を利用した構造の同定が可能となった。また、

光と強く相互作用する特性を利用し、ナノサイズの光学素子として、様々な構造のデバイスが提案され、大きく関心を集めていた。

さらに、ナノチューブを2次元平面状に切り開いた構造を持つ、グラフェンが黒鉛から単離され、種々の物性測定が可能となった。直径の大きなナノチューブは、局所的に見れば、グラフェンと同じ構造を持ち、周期的境界条件により擬一次元的なエネルギーバンドとなることを除けば、電子状態は同じ方程式で記述される。電磁応答に主に寄与するフェルミ面近傍の電子状態は、有効質量理論によれば、静止質量がゼロのディラック方程式に従い、通常の有効質量を持った粒子とは異なる物性を示す。例えば、電気伝導実験では、半整数量子ホール効果や反局在効果などの特異な振る舞いが観測されている。研究代表者は動的電気伝導率を計算し、光吸収係数がフェルミ速度などの物質パラメータに依存しない、微細構造定数に比例した普遍物理定数のみで表されることを示した。これは、一枚の原子層から構成される物質が、垂直に入射する電磁波に対して約2%の吸収体となることを意味し、ナノチューブと同様に光と強く結合する低次元物質として様々な応用が期待される。

当時の研究の多くは、ナノチューブ・グラフェンというカーボンナノ構造の物性を如何に特徴付けるかという段階に留まっており、光学応答を制御可能な段階にまで引き上げるには、光励起状態に発現する動的電子相関効果の理解と、応答の定量的記述を可能とする有効モデルの構築が急務とされていた。

2. 研究の目的

本研究では、カーボンナノチューブ・グラフェンを中心とした有効質量ゼロのディラック電子を持つカーボンナノ構造における特異な光学応答の理論的解明を第一の目的とする。

光励起により生成された伝導帯の電子と価電子帯の正孔の間に作用する終状態相互作用による束縛状態である励起子は、電子状態の持つ多谷構造に起因した縮退を持つが、短距離相互作用による微細構造分裂を示す。この励起子微細構造を定量的に記述する有効モデルを構築することから出発し、光励起状態において発現する、不純物散乱、多層構造による相互作用遮蔽効果などを含めた、動的電子相関効果を解明する。

最終的には、カーボンナノ構造にとどまらず、半導体量子構造などを含めた低次元電子系に普遍的な動的電子相関効果を記述する有効光学応答理論の構築を目標とする。具体的には、大きく分類して、以下の3つのテーマに取り組む。

- (1) カーボンナノチューブの励起子微細構造を記述する有効モデルの構築
- (2) カーボンナノチューブの励起子に対する相互作用効果による状態変化
- (3) グラフェン・カーボンナノチューブと低次元半導体量子構造に共通する動的電子相関効果

3. 研究の方法

研究目的で挙げた3つのテーマに関する、主な成果を得るために採用した研究方法を具体的に列挙する。

- (1) 有効質量方程式によりカーボンナノチューブの電子状態を記述する。図1に示すような、多谷構造の縮退に起因する励起子微細構造分裂を求めるために、電子・正孔間相互作用の短距離成分を周長(L)の逆数に関する摂動展開により系統的に取り入れ、チューブの構造(螺旋度)に対する依存性を計算する。

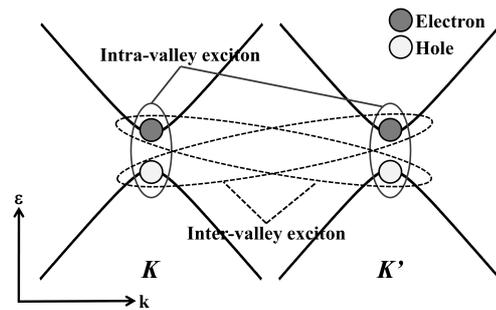


図1: 一電子状態の多谷構造と様々な電子・正孔対による励起子縮退に対する概念図。

- (2) カーボンナノチューブの励起子に対する様々な相関効果を、以下の3つの効果に着目して、明らかにする。

① 不純物散乱効果を解明するため、有効質量方程式により通常の光学応答では必要のない有限の重心運動量を持った励起子状態を求める。それを基底として不純物散乱の行列要素を計算し、励起子微細構造と光学スペクトルの変化を議論する。

② 多層構造における、異なる層の存在による、相互作用遮蔽効果を解明するため、まず、多層構造を考慮した静電気問題を解き誘電関数を導出する。得られた誘電関数を用いて、二層チューブの励起子状態と光学スペクトルを計算し、異なる層

における電子・正孔対励起による分極が、励起子束縛に与える影響を明らかにする。また、励起光の偏光方向がチューブ軸に垂直な場合、チューブ内に生じる反電場効果も取り入れた計算を行う。

③ 電荷注入された系の遮蔽効果を解明するため、電子・正孔束縛状態を記述するペーテ・サルピータ方程式に、注入電荷による粒子・正孔分極を考慮した誘電関数を取り入れる。励起子状態を求め、光吸収スペクトルを計算し、注入電荷密度に対する依存性を明らかにする。

- (3) 半導体量子井戸におけるバンド間遷移による連続吸収スペクトルを、有効質量理論に基づき、行列要素と結合状態密度、相互作用増強因子を計算し、普遍的な値を持つグラフェンの吸収係数と比較する。

4. 研究成果

研究の目的と方法において列挙したそれぞれのテーマに関する成果を述べる。

- (1) カーボンナノチューブの励起子微細構造を計算した結果、励起子共鳴エネルギーに現れる一電子状態の螺旋度依存性（ファミリーパターン）が、図2に示すように、純粋な電子・正孔間の相互作用効果である、微細構造分裂にも見出された。ほとんどの構造では、光学活性な明励起子より低エネルギー側に、光学不活性な暗励起子状態が存在し、非輻射緩和により、発光の量子効率が抑制されるといふ実験結果と整合している。さらに、背景誘電率の値によっては、明励起子が最低エネルギー状態となる構造も存在する事を示した。近年、実験的な螺旋度の制御が可能となり、高い発光効率の構造を選択的に取り出せる可能性があることから、早期の検証が望まれる。

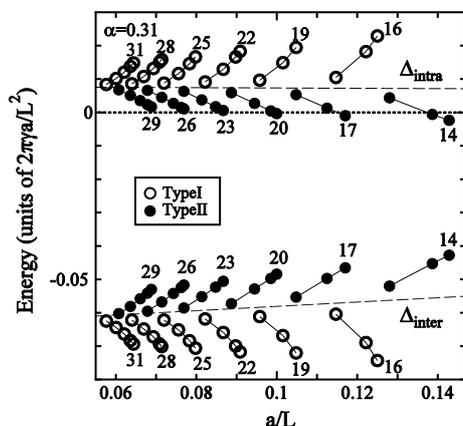


図2：明励起子と暗励起子のエネルギー分裂。上側が谷内励起子分裂を表し、この値が正の場合は暗励起子が基底状態、負の場合は、明励起子が基底状態となる。

- (2) カーボンナノチューブが、従来の半導体量子細線と比較して格段に小さな、ナノサイズの直径を持つ事は、一次元性を際立たせ、様々な相互作用効果が増強される事を明らかにした。この事実は、環境や外場により、光励起状態を制御出来る可能性が高い事を示唆している。今後、螺旋度が特定された単一チューブを用いたデバイス構造の作成が容易になれば、その定量的評価に本研究の理論モデルが有用となるであろう。

① カーボンナノチューブの励起子微細構造に対する、不純物や格子欠陥などの局所ポテンシャルによる準位混成と吸収スペクトル変化を計算した結果、明励起子と暗励起子の混成は生じないことを明らかにした。つまり、暗励起子の局所摂動による光学活性化は困難である。しかし、二光子遷移許容励起子が一光子吸収に寄与し、ポテンシャル強度が大きい場合に束縛励起子の形成を確認した。これらの応答により、光学的手法による不純物密度の推定が可能となる他、近年、注目されている、化学装飾による電荷注入や発光増強の試みに対する、局所ポテンシャル変調効果の定量的記述を可能とする理論モデルを与えたことになる。

② 多層カーボンナノチューブにおける異なる層における電荷励起に起因する電気分極による遮蔽効果を理論的に評価した。層間遮蔽効果は電子・正孔間の束縛エネルギーとバンドギャップの双方を強く抑制する。それに対し、励起子準位のシフトは、両者の効果が相殺し、小さな赤方遷移に留まることを明らかにした。基底状態のシフトはチューブ構造にほぼ依存しないが、励起状態には束縛を弱める効果がより顕著に現れた。

多層カーボンナノチューブにおける、軸に垂直な偏光励起により生じる、反電場効果も計算した。単層の場合と同様に、励起子状態は安定であるが、反電場シフトを受けるが、層間遮蔽により内層の励起子吸収強度は抑制され、特に、外層が金属の場合、光学応答は、ほとんど、消失する。内層の励起子は外層の連続吸収帯と結合し、スペクトル干渉によるファノ効果が見られ、層間距離に依存してスペクトル形状が変化する。

③ 電荷注入されたカーボンナノチューブの励起子吸収スペクトルを計算した。注入電荷が形成する金属状態は、チューブ内のクーロン相互作用を遮蔽し、バンドギャップの縮小と束縛エネルギーの

低下を引き起こす。低濃度領域では、多層系の遮蔽と同様に、励起子準位は赤方遷移するが、パウリブロッキングによるバンド間吸収端のエネルギー上昇に伴い、高濃度領域では青方遷移を示す。

- (3) 半導体量子井戸におけるバンド間遷移による連続吸収スペクトルを評価したところ、単層グラフェンと同様に、光吸収係数が物質パラメータに依存しない微細構造定数に比例した普遍的な値を取ることを明らかにした。バンドの有効質量、遷移双極子モーメント、電子・正孔間相互作用に起因する小さな補正項が存在するが、オーダーを変えるものではなく、吸収の絶対強度を与えることから、半導体量子構造に対する光吸収の絶対標準となり得ることを提案した。

ナノチューブは一次元、グラフェンは二次元と、実質的に、みなしてよく、化合物半導体量子構造による、量子細線や量子井戸の光学応答と比較すると、低次元性が顕著となり、相互作用効果が著しく増大している事が特徴である。しかし、共通する性質も数多く見られる事から、半導体における既知の効果を増強するために、カーボンナノ構造を用いたデバイス設計が期待されると同時に、カーボンナノ構造で見られる特異な応答が、従来の半導体量子構造でも実現可能である事が示唆され、今後も、両者の統一的理解の、より一層の、深化が求められる。

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 13 件)

- ① M. Yoshita, K. Kamide, H. Suzuura, H. Akiyama, “Applicability of continuum absorption in semiconductor quantum wells to absolute absorption-strength standards” Appl. Phys. Lett., 査読有, 101, 032108/1-4 (2012) (DOI: 10.1063/1.473790).
- ② Y. Tomio, H. Suzuura and T. Ando, “Cross-polarized excitons in double-wall carbon nanotubes” Phys. Rev. B, 査読有, 86, 245428/1-11 (2012) (DOI: 10.1103/PhysRevB.86.245428).
- ③ Y. Tomio, H. Suzuura and T. Ando, “Interwall screening and excitons in double-wall carbon nanotubes” Phys. Rev. B 85, 査読有, 085411/1-12 (2012) (DOI: 10.1103/PhysRevB.85.085411).
- ④ T. Oshima and H. Suzuura, “Chirality dependence of the energy splitting between

bright and dark excitons in semiconducting carbon nanotubes”, AIP Conf. Proc., 査読有, 1399, 807-808 (2011) (DOI: 10.1063/1.3666622).

- ⑤ Y. Tomio and H. Suzuura, “Impurity-induced valley mixing of excitons in semiconducting carbon nanotubes” Physica E, 査読有, 42, 783-786 (2010) (DOI: 10.1016/j.physe.2009.11.127).

[学会発表] (計 34 件)

- ① Y. Tomio, B. Y. Lee and H. Suzuura, “Stability of exciton states and screening effects in doped carbon nanotubes”, 31th International Conference on the Physics of Semiconductors (ICPS-2012), 2012年7月31日, ETH-Zurich, Zurich, Switzerland.
- ② H. Suzuura, “Exciton Fine Structures in Semiconducting Carbon Nanotubes”, International Symposium on Terahertz Nanoscience (TeraNano 2011), 2011年11月25日, Nakanoshima Center, Osaka, Japan, (招待講演).
- ③ Y. Tomio, H. Suzuura and T. Ando, “Fano effect on dynamical conductivity for perpendicular polarization in double-wall carbon nanotubes”, 26th International Conference on Low Temperature Physics (LT26), 2011年8月15日, BICC, Beijing, China.
- ④ Y. Tomio, H. Suzuura and T. Ando, “Effects of inter-wall screening and anti-screening on excitons in double-walled carbon nanotubes”, 30th International Conference on the Physics of Semiconductors (ICPS-2010), 2010年7月29日, COEX, Seoul, Korea.
- ⑤ Y. Tomio and H. Suzuura, “Potential range dependence of impurity-bound exciton states in semiconducting carbon nanotubes”, 11th International Conference on the Science and Application of Nanotubes, Montréal (NT10), 2010年6月30日, Hilton Bonaventure, Montréal, Canada.

[その他]

ホームページ等

<http://www.dyce-opt.org/> (新学術領域研究「半導体における動的相関電子系の光科学」領域ホームページ)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鈴木 秀勝 (SUZUURA HIDEKATSU)

北海道大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：10282683