

論文の内容の要旨

論文題目 Electric field effects on excitons in individual carbon
nanotubes
(単一カーボンナノチューブにおける励起子の電界効果に関する研究)

氏 名 吉田 匡廣

単層カーボンナノチューブは炭素原子一層から成る直径数nm程度の円筒状の一次元細線であり、近赤外波長領域に対応する直接遷移型半導体である。そのため、光デバイスへの応用が期待されるが、その電子構造は巻き方(カイラリティ)に大きく依存していることが知られており、通常の合成方法では様々なカイラリティのものがランダムに成長するため、バンド構造が大きく異なる種類が混在してしまう。そのためデバイス応用に向けて、本研究では単一カーボンナノチューブの測定を行い、光学特性を支配している励起子(クーロン相互作用により束縛された電子と正孔のペア)状態の解明を目指す。その光学特性を明らかにするために電界応答に関して調査を行うが、この理由はナノチューブが擬一次元材料であるため電極が取り付け可能であるため光学特性を電氣的に制御することが可能だからである。以上の事から、単一カーボンナノチューブの光学特性に関して電界応答に関する調査を行い、カーボンナノチューブにおける (1)励起子の自然解離、(2)励起子のシュタルク効果、(3)荷電励起子という状態の誘電遮蔽効果 に関して新たな知見を得た。

1.カーボンナノチューブにおける励起子の自然解離

カーボンナノチューブは遮蔽効果が弱い因此キャリア間のクーロン相互作用が非常に弱い。そのため励起子の束縛エネルギーが数百meVにも達し、室温でも安定して励起子が形成される。また、励起子の直径は数nm程度であることが知られており、電場を印可して励起子を自由な電子と正孔に解離させるためには本来100 V/ μm 程度の強力な電場が必要であ

と考えられる。しかしながら、過去の研究における光電導度測定では上記の強い電場を印可せずとも光電流を観測が問題なくできており、励起子の解離に関して矛盾が生じていることになる。

本研究では上記の矛盾点を解明するために、発光と光電流の同時測定を単一架橋ナノチューブに対して行った。この測定の利点は、ナノチューブに対してレーザーで励起して生じたキャリアは(フォノンによる非発光緩和分を除けば)発光か光電流のどちらかに寄与することになり、励起子の解離プロセスを定量的に評価できることである。この測定により、バイアス電圧0 V近傍の非常に弱い電界でも光電流を観測し、励起子が自然解離していることを初めて明らかにした。自然解離のメカニズムは明らかにはなっていないが、Auger過程か光励起準位から最低励起準位での緩和過程において自由キャリアが生成していると考えられる。

また、電界が強くなるにつれて発光強度が減少するのに対して、光電流は増加することを観測した。これはナノチューブの吸収したキャリアが光電流として流れたことにより、発光するためのキャリア数が減少してしまったことを意味している。光電流のキャリア数は数えることができるため、発光・光電流の電界依存性を基に発光した励起子の個数と光励起されたキャリア数を求めた。さらに、カーボンナノチューブの長さとかイラリティを特定することで、光励起した準位の吸収断面積・振動子強度を抽出することに成功した。

2. 単一架橋カーボンナノチューブにおける励起子のシュタルク効果

単層カーボンナノチューブの光学特性に関して電界応答の調査をすることは、ナノスケールのオプトエレクトロニクスへのデバイス応用に向けて重要である。特に電気光学効果の一つとしてシュタルク効果が挙げられるが、この効果は電界を印可することにより励起子の共鳴エネルギーが赤方偏移するという現象である。これまでに電界吸収測定・光電導度測定・超高速時間分解測定においてシュタルク効果の観測がなされてきた。また、低温化における励起子エネルギーの局所的変化やスペクトル拡散もシュタルク効果によるものであることが明らかとなっている。しかしながら、これらの先行研究ではアンサンブル測定であったり、印可電界が不明な測定であったり、カイラリティ不明のナノチューブを用いていたという理由により、理論研究[V. Perebeinos and P. Avouris, *Nano Lett.* **7**, 609 (2007).]との定量的な議論をすることが困難であった。

そこで本研究では、カイラリティの特定している単層カーボンナノチューブを用いてフォトルミネッセンス測定を行い、励起子エネルギーの赤方偏移に対する電界依存性を調査した。この研究ではナノチューブに電界を印可するために、架橋ナノチューブ電界効果トランジスタを作製し、ソース・ドレイン電極間に対称な電圧を印可しつつナノチューブの発光スペクトルを取得した。その結果、励起子の発光エネルギーが電界に対して2次関数的に赤方偏移していることを観測した。この赤方偏移のメカニズムはシュタルク効果によるものと考えられるが、ナノチューブ内に電流・光電流が流れていることによるジュール加熱

の効果でも同様に赤方偏移を引き起こしている可能性がある。そこで、異なる励起パワーで発光の電界依存性を調査することで、加熱の効果はほとんど無視できることを示し、シュタルク効果が支配的であることを明らかにした。また、異なるカイラリティのナノチューブに対しても同様にシュタルク効果に関する調査を行い、理論研究との比較を行ったところ、架橋ナノチューブの励起子束縛エネルギーを考慮することで定量的に整合性が取れていることを初めて明らかにした。

3. 架橋カーボンナノチューブにおけるゲート電圧誘起の荷電励起子

単層カーボンナノチューブは擬一次元構造であるため、キャリア間のクーロン相互作用が非常に強いだけでなく、周辺環境の誘電遮蔽に対しても敏感である。そのため、励起子の束縛エネルギーは架橋ナノチューブと界面活性剤で覆われたナノチューブとで比較すると数百meVも異なることが知られている。また、ナノチューブのような系はバルク材料と比べると遮蔽効果が弱いため、励起子だけでなく、励起子と電荷が束縛された荷電励起子(トリオン)が室温中でも安定して存在することが近年明らかとなっている[R. Matsunaga *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 037404 (2011)]。この荷電励起子はspin-1/2系でかつ総和の電荷がゼロでないため、ナノチューブの光学特性を電界・磁界で操作しやすくなると考えられており、量子情報やスピントロニクス分野で注目を浴びている。これまでに界面活性剤中のナノチューブにおける荷電励起子に関して多くの報告がなされており、荷電励起子の束縛エネルギーや生成メカニズム等が明らかとなっている。この束縛エネルギーについては、励起子と同様に周辺環境の誘電遮蔽効果が重要であり、遮蔽効果が弱い系ほど大きな束縛エネルギーが得られると期待される。そこで、架橋ナノチューブを用いることで、界面活性剤中のナノチューブよりもさらに荷電励起子の束縛エネルギーを増大されると考えられる。

本研究では、架橋カーボンナノチューブにおける荷電励起子の観測に初めて成功するだけでなく、界面活性剤中のナノチューブにおける荷電励起子の束縛エネルギーと比較することで周辺環境の誘電遮蔽効果に関する知見を得た。

ナノチューブにおける荷電励起子を生成するためには、レーザーで励起して励起子を生成するだけでなく、キャリアドーピングを施す必要がある。そこで、架橋カーボンナノチューブ電界効果トランジスタを作製し、フォトルミネッセンス測定をしながらゲート電圧を印可することで静電ドーピングを行った。すると、ゲート電圧印可時に励起子由来の発光ピークの強度が大きく減衰すると同時に、励起子の発光エネルギーよりも低エネルギー側で荷電励起子のピークが観測された。ここで、励起子と荷電励起子のピークエネルギー差は荷電励起子の束縛エネルギーと電子-正孔間の交換相互作用の和で表され、ナノチューブの直径に主に依存していることが知られている。そのため、様々なカイラリティのナノチューブに対して発光のゲート電圧依存性を調査し、架橋ナノチューブにおける荷電励起子の束縛エネルギーを抽出したところ、界面活性剤中のナノチューブと比較して非常に大

きな値が得られた。これは上記でも記述した通り、架橋ナノチューブにおける誘電遮蔽効果が界面活性剤中のものよりも弱い系であることを示している。

以上、本研究では単一カーボンナノチューブにおける励起子の電界効果に関する研究を行い、「励起子の自然解離」・「励起子のシュタルク効果」・「荷電励起子の誘電遮蔽効果」に関して新たな知見を得た。これらの研究成果はカーボンナノチューブの光物性解明のみならず、ナノスケールのオプトエレクトロニクスデバイスへの応用につながるものと期待される。