

ナノカーボン物質におけるスピン・量子制御の開拓
Exploring of Nano-Carbon Optics; Spin and Coherent Control
in Nano-Carbon Materials
(日本物理学会推薦)

代表研究者 京都大学

松田 一成

Kyoto University

Kazunari Matsuda

We studied the novel optical properties of nano-carbon materials toward spin and coherent control of their eigenstates. Detection of both the positive trion (positively charged exciton) and negative trion (negatively charged exciton) as a three-particle bound state in the single-walled carbon nanotubes (SWNTs) at room temperature is reported by an *in situ* photoluminescence (PL) spectroelectrochemistry method. The electrochemical hole and electron dopings enable us to detect such trions on the SWNTs. In contrast to conventional compound semiconductors, on the SWNTs, the negative trion has almost the same binding energy to the positive trion, which is attributed to nearly identical effective masses of the holes and electrons. Moreover, we studied the dimensionality of excitons and trions in hole-doped SWNTs by means of PL spectroscopy. We found that the temperature (T) dependence of the PL intensity of the trions and excitons is significantly different, reflecting their dimensionality. The PL intensity of the trions was almost unchanged for 5–300 K, whereas clear $T^{-1/2}$ dependence of the exciton PL intensity was observed, which reflects the characteristic radiative decay rate of one-dimensional excitons. The results suggest that the radiative decay rate of the trions is independent of the temperature, which is the manifestation of the localization of the trions in hole-doped SWNTs.

研究目的

ナノカーボン物質の一つであるカーボンナノチューブは、直径がわずか 1nm の細長い筒状のナノ物質であり、近年のナノサンスやナノテクノロジー研究を象徴する系である。ナノサイエンスを基盤とした新しい物質科学やその応用を展開する研究舞台として、カーボンナノチューブなどのナノカーボン物質は非常に興味深い系である。このようなカーボンナノチューブの光学的性質に深く関与する電子状態の理解が、様々な量子光物性の発現に向け重要となっている。それらは同時に、ナノカーボン物質における新しい光機能の発現や量子状態の制御、さらにはそれらを利用したデバイス創成などに向けた課題でもある。そこで本研究では、

1. ナノチューブやグラフェン関連物質などのナノカーボン物質の光で見た量子状態の特徴を明らかにする。
2. ナノカーボン物質中の光で生成された素励起

の量子状態制御に向けた道筋をつける。
ことを目指して、研究を展開した。

研究経過・考察

図 1 の模式的図に示すようなカーボンナノチューブでは、光で生成された電子とホールがクーロン力で束縛した状態である“励起子”（固体中での水素原子様な状態）が、その光学的性質（光物性）に大きな影響を及ぼし、様々な量子光物性を発現させる。さらに我々は、キャリアをドーピングしたカーボンナノチューブにおいて、ドーピングされたホールと光で

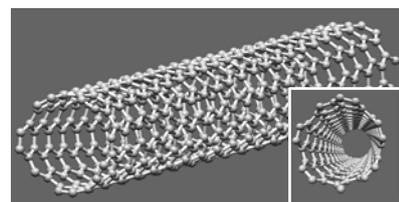


図 1 単層カーボンナノチューブの模式図

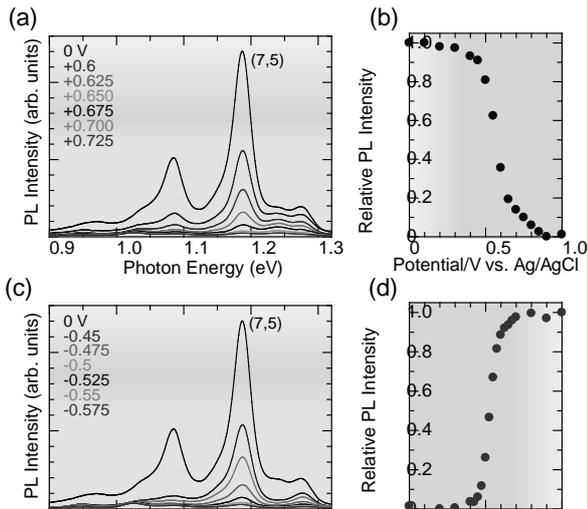


図 2 (a), (c)正、負バイアス印可時のカーボンナノチューブの発光スペクトル。(b), (d)正、負バイアス印可時の発光強度の振る舞い

生成された電子とホールは三つの粒子が束縛した状態である“正に帯電した荷電励起子”もしくは“正のトリオン”と呼ばれる状態（固体中での水素分子イオン様な状態）が安定に存在していることを見いだした。これは、室温という非常に高い温度領域で安定に存在する荷電励起子(トリオン)の初めての観測例であるとともに、カーボン系材料において初めてのトリオンというスピン自由度の量子状態制御が可能な素励起を、発見したことを意味する。

カーボンナノチューブ中で見出された荷電励起子(トリオン)には、水素原子様状態からの類推から、既に我々が見出している正に帯電したトリオン（一つの電子と二つのホールからなる束縛状態）以外にも別の安定状態があり得ることが予想される。例えば、二つの電子と一つのホールが束縛した“負に帯電した荷電励起子”（負のトリオン）がそれである。我々は、カーボンナノチューブにおいて、この負に帯電した荷電励起子（負のトリオン）を実験的に、見出すことにトライした。実験では、まず Benzyl viologen などのカーボンナノチューブに対して電子ドーパントとして働く分子を利用し測定を行った。しかしながら、カーボンナノチューブに対して十分な電子ドーピングを施すことができず、負のトリオンを観測することはできなかった。そこで、溶液中での酸化・還元反応を利用した電気化学的ドーピングという手法を利用し、再度実験を行った。

図 2(a),(c)に、電気化学セル中でのカーボンナノチューブの発光スペクトルとバイアス電圧を印可した際の変化を示す。1.18eV 付近に観測されるピークは、

(7,5)というカイラリティをもつカーボンナノチューブの励起子からの発光ピークである。これに対して、図 2(a),(c)に示すように正、負のバイアス電圧を印可するに従い励起子発光ピークの強度が減少しており、これはそれぞれバイアス電圧の極性に応じてホールと電子がカーボンナノチューブにドーピングされていることを示している。

これに対して、図 3(a),(b)に励起子の発光ピーク強度に対して規格化した発光スペクトルを示す。正にバイアス電圧を印可することによって、1.02eV 付近に新たなピークが現れることがわかる。これは、ホールドーピングによってピークが現れること、そのエネルギー位置から、ホールと光で生成した電子とホールの束縛状態である正のトリオンの発光ピークとアサインされる。これに対して、負にバイアス電圧を印可し電子ドーピングを施すと、正のトリオンとほぼ同じエネルギー位置に新たなピークが出現することがわかった。これは、二つの電子と一つのホールが束縛した“負に帯電した荷電励起子”（負のトリオン）に起因するものであると考えられる。カーボンナノチューブにおいて、電子とホールの質量がほぼ同じであり、正と負のトリオンの束縛エネルギーなどの特性が対称であるため、正のトリオンと負のトリオンが、ほとんど同じエネルギー位置に観測されると理解できる。つまり、カーボンナノチューブにおいて、正と負のトリオンが室温においても安定に存在することを実験的に示すことができた。

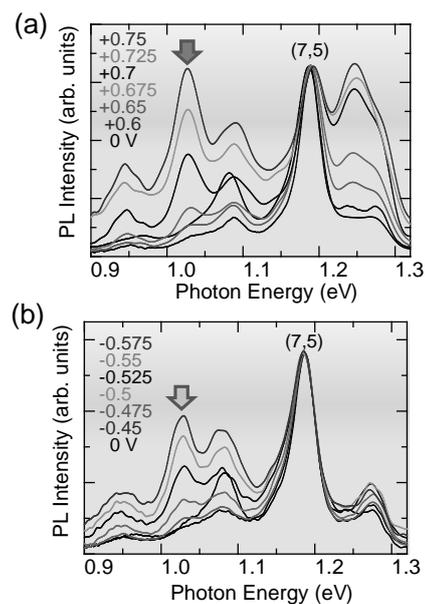


図 3 (a), (b)正、負バイアス印可時のカーボンナノチューブの発光スペクトル。

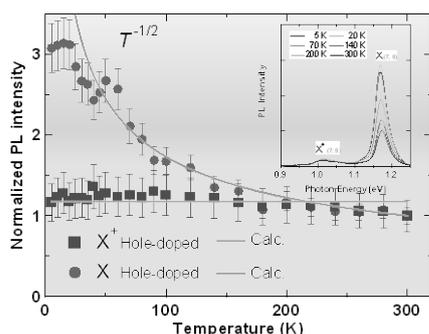


図4 ホールドーピングしたカーボンナノチューブの発光スペクトルの温度依存性。

これは様々な物質を通して、室温で正と負のトリオンが安定に存在する初めての例となっている。

我々が実験的に確認したトリオン（荷電励起子）は、スピン自由度を有しておりスピン自由度の制御などの量子操作のターゲットとなりうる。そのようなスピン操作を視野に入れた場合、トリオンの次元性（1次元性、0次元性）は、スピン操作のしやすさやその自由度を考える上で非常に重要な情報である。一般的に、半導体中の素励起の輻射寿命の温度依存性はその次元性を強く反映することが知られている。発光強度は、輻射寿命の情報を含んでおり、その温度依存性から励起子やトリオンの次元性を知ることができる。そこで、ホールドーピングしたカーボンナノチューブの発光スペクトルの温度依存性を測定し、トリオンの次元性を議論した。

図4の挿入図に、F₄TCNQ分子を利用しホールドーピングしたカーボンナノチューブの発光スペクトルを示す。1.17eV付近に見られる励起子の発光ピーク(X)強度で規格化し示している。一方で、1eV付近に現れる新しいピークが正のトリオン(X⁺)に起因する発光である。これに対して、励起子の発光(X)強度は、温度を低下させてゆくと次第に増加し、特に100K以下の低温領域で急激な増大を示す。これに対して、トリオンの発光(X⁺)は、温度低下によってもほとんどその発光強度は変化しない。図4にホールドーピングしたカーボンナノチューブの励起子ならびにトリオンの発光強度の温度変化を示す。発光強度の温度依存性は、主に励起子（トリオン）の輻射寿命の温度依存性で決まっている。特に、励起子の発光強度の温度依存性は、温度を T とすると $T^{-1/2}$ に依存し低温になると強度が増加する。これは、一次元系で期待される輻射寿命のそれと一致しており、励起子は一次元のカーボンナノチューブ上に遍歴的に運動して

いることを示している。これに対して、トリオンの発光強度の温度依存性はほとんどなく、ほぼ一定となっている。これは、0次元系の輻射寿命の振る舞いと一致しており、トリオンはカーボンナノチューブ上に局在しており、0次元であることを意味する。これは0次元系である量子ドットと同じスキームで、局在したトリオンが有するスピン自由度を制御しうることを意味している。つまり、炭素原子が構成されスピン軌道相互作用が小さいカーボンナノチューブにおいて、室温でのスピン制御の可能性を開くと考えられる。

まとめ

ここでは主に、カーボンナノチューブ中の特異な量子状態であるトリオンに関する研究成果について詳しく述べた。上記以外にも、カーボンナノチューブで発現する量子光物性、さらにはデバイス応用に向けた様々な研究成果が得られたことを付記しておく。これらは、固体物理学や物質科学という観点だけでなく、今後のナノカーボン物質の光・量子デバイス応用も含め、ナノカーボン・サイエンス（オプティクス）に向けた重要な成果であると考えられる。

研究の発表

口頭発表

1. 松田一成, ナノカーボン物質のナノ光科学とその応用, 第2回光科学異分野横断萌芽研究会, 岡崎, 2012年8月
2. 松田一成, ナノカーボン物質の光電変換機能と太陽電池応用, 第8回有機太陽電池シンポジウム, 京都, 2012年7月
3. Kazunari Matsuda, Study of excitonic properties in carbon nanotubes toward nano-carbon photonics, JSPS Japan-France Nano-photonics seminar, Toba, Dec. 2011
4. Kazunari Matsuda, Novel excitonic properties of carbon nanotubes toward nano-carbon optics, 17th Microoptics Conference (MOC'11), Sendai, October 2011
5. Kazunari Matsuda, Nano-carbon optics: fundamental physics and application of carbon nanotube, 4th DFG-JST Japan-Germany nano-photonics symposium, Kyoto, Sep. 2011
6. 松田一成, ナノカーボン物質の電子物性と光電

変換機能, 第7回有機太陽電池シンポジウム, 京都, 2011年7月

7. 松田一成, ナノカーボン・フォトニクスに向けて: ナノカーボン物質のナノ光科学, 山梨大学サイエンスカフェ, 山梨, 2011年7月
8. 松田一成, ナノカーボン物質におけるナノ光科学とその応用, 北海道大学大学院工学研究院応用物理学部門講演会, 札幌, 2011年6月

誌上発表

1. S. Mouri, Y. Miyauchi, M. Iwamura, and K. Matsuda, Temperature dependence of photoluminescence spectra in hole-doped single-walled carbon nanotubes: Implications of trion localization, *Phys.*

Rev. B **87**, 045408 (2013).

2. J. S. Park, Y. Hirana, S. Mouri, Y. Miyauchi, N. Nakashima, and K. Matsuda, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 14461 (2012).
3. S. Mouri, Y. Miyauchi, and K. Matsuda, *J. Phys. Chem. C* **116**, 10282 (2012).
4. S. Mouri and K. Matsuda, *J. Appl. Phys.* **111**, 094309 (2012).
5. S. Konabe, K. Matsuda, and S. Okada, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 187403 (2012).
6. S. Mouri, Y. Miyauchi, M. Iwamura, and K. Matsuda, *Phys. Rev. B* **87**, 045408 (2013).
7. D. Kozawa, K. Hiraoka, Y. Miyauchi, S. Mouri, and K. Matsuda, *Appl. Phys. Exp.* **5**, 042304 (2012).