

學位審查報告書

(ふりがな)	まつなが りゅうすけ
氏 名	松永 隆佑
学位（専攻分野）	博 士 （ 理 学 ）
学 位 記 番 号	理 博 第 号
学位授与の日付	平成 年 月 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	理学研究科 物理学・宇宙物理学 専攻
(学位論文題目)	半導体カーボンナノチューブの励起子構造に関する研究
論 文 調 査 委 員	(主査) 金光 義彦 教授 高橋 義朗 教授 中 暢子 准教授

理 学 研 究 科

(続紙 1)

京都大学	博士（理学）	氏名	松永 隆佑
論文題目	半導体カーボンナノチューブの励起子構造に関する研究		
(論文内容の要旨)			
本論文は、半導体の単層カーボンナノチューブの発光特性を精密に測定し、励起子の構造に関する研究成果をまとめたものである。 第 1 章では、カーボンナノチューブの光物性に関する研究の背景と現状の問題点、本研究の目的と本論文の構成を簡潔にまとめている。第 2 章では、カーボンナノチューブの立体構造と電子的性質、さらに光学遷移や励起子効果等の基本的な光学的性質を簡潔に述べている。また、短距離クーロン相互作用に起因した光学禁制な励起子準位の形成について記述している。第 3 章では、試料の作製・評価方法と光計測実験方法について述べ、特に単一分光に必要な孤立したナノチューブ試料作製とその特徴について詳細に記述している。以下に述べるように第 4 章から第 7 章においては、新たに得られた成果・知見を詳細に示している。 第 4 章では、磁場中顕微分光による dark 励起子の直接観測について述べている。低温でチューブ軸に平行に磁場を印加することで、bright 励起子の発光ピークの低エネルギー側に新しい発光ピークを観測した。これはチューブ断面を貫く磁束によるアハラノフ・ボーム効果によって、波動関数の混成が生じて偶パリティの dark 励起子が光学許容へと変化したためである。この dark 励起子の直接観測により、ゼロ磁場における bright-dark 励起子準位間のエネルギー差の大きさが数 meV 程度であることを明らかにした。 第 5 章では、第 4 章の dark 励起子の直接観測をもとに、bright 励起子と dark 励起子の発光強度比から励起子の分布と緩和ダイナミクスについて議論している。bright-dark 準位間のフォノンによる散乱速度と dark 励起子の無輻射緩和速度の比を決定し、それらの準位間の励起子の分布を議論している。低温・ゼロ磁場におけるカーボンナノチューブの発光が、従来考えられていた欠陥による dark 励起子の発光ではなく、励起子の非平衡分布による bright 励起子の発光であることを示した。 第 6 章では、bright 励起子から大きく離れた低エネルギー側の発光ピークについて調べ、それらの起源について議論している。その一つは、高エネルギー側の角運動量を持つ dark 励起子状態のフォノンサイドバンド発光であり、もう一つは、スピン 3 重項励起子からの発光である可能性が高いことを示した。 第 7 章では、正孔をドーピングしたカーボンナノチューブにおける電子-正孔-正孔の 3 体の束縛状態であるトリオンの観測について述べている。励起子とトリオンの発光エネルギーに 130 meV もの大きなエネルギー差があり、従来の理論予測よりも大きいことを述べている。これは電子-正孔間の交換相互作用によってスピン 1 重項の bright 励起子のエネルギー準位が著しく上昇し、スピン 3 重項 dark 励起子との間に大きなエネルギー差が生じているためと結論している。実験で観測される bright 励起子とトリオンの発光のエネルギー差は、交換相互作用による 1 重項-3 重項励起子の分裂エネルギーとトリオン束縛エネルギーの和で表わされることを指摘している。この結果から、短距離クーロン相互作用による励起子エネルギー構造の分裂が、トリオンのような			

多粒子の束縛状態に対しても極めて大きな影響を与えることを示した。

第 8 章では、本研究で明らかになった知見をまとめるとともに、今後の研究の展望についても言及している。

(論文審査の結果の要旨)

本論文の対象であるカーボンナノチューブは、炭素原子の六員環からなるグラフェンを直径約 1 nm の円筒状に丸めた構造を持つ擬 1 次元物質である。その特殊な構造に由来して特異な電子的・光学的性質を示すため、近年幅広い分野で盛んに研究が行われている。本論文では、カーボンナノチューブの光学的性質を支配する励起子状態を明らかにし、新たな現象も見出した。これらは、独創性が高く、今後新しい分野を拓く可能性を持った研究成果であると評価することができる。

カーボンナノチューブの励起子の特徴は、励起子束縛エネルギーが数百 meV と極めて大きいこと、そしてバンド縮重に起因して多数の光学禁制な dark 励起子状態をとることである。dark 励起子は通常の光学測定では観測されないが、そのエネルギー構造や準位間の励起子分布等の性質は、カーボンナノチューブの発光量子効率や励起子緩和プロセス等の光学的性質に極めて大きな影響を与える。またこのような励起子の微細構造分裂はクーロン相互作用の短距離成分に起因するため、理論計算によって正確に評価することも難しく、dark 励起子を観測することによる励起子構造の実験的な解明が必要不可欠である。本研究では、空間的に孤立した単一のカーボンナノチューブ試料を作製し、一本一本のカーボンナノチューブの発光スペクトルを測定した。磁場や温度に対する発光スペクトルの微細な変化から、励起子のエネルギー準位構造を明らかにした。

超伝導マグネットを用いた磁場中共焦点顕微分光測定を行うことにより、アハラノフ・ボーム効果による偶パリティの dark 励起子の発光を直接観測することに成功した。bright 励起子と dark 励起子のエネルギー差が数 meV 程度であり、その値が直径に強く依存すること、さらに bright 及び dark 励起子準位間において励起子が非平衡に分布することを明らかにした。さらに、より低エネルギー側に存在する発光ピークについて研究し、それらが角運動量を持つ dark 励起子のフォノンサイドバンドと、欠陥によるスピン 3 重項の dark 励起子の発光で説明できることを示した。これらの成果は単一のカーボンナノチューブに対する顕微分光技術に基づくものであり、松永氏の実験技術も含めた優れた能力を示すものである。また、パリティ禁制、角運動量禁制、スピン禁制の dark 励起子状態をそれぞれ観測したことで、励起子のエネルギー構造の全貌を明らかにした。これにより、励起子構造を決定づける短距離クーロン相互作用の大きさのパラメーターを実験的に見積もることに成功した。

さらに、正孔をドープしたカーボンナノチューブの溶液試料において、励起子にさらにもう 1 つの正孔が結びついた 3 体の束縛状態であるトリオンの観測に成功した。カーボンナノチューブにおいては非常に強いクーロン相互作用が働くことで室温でも安定にトリオンを形成することを初めて示した。またカーボンナノチューブにおいては短距離クーロン相互作用により電子-正孔間に大きな交換相互作用が働くため、実験で観測される bright 励起子とトリオンのエネルギー差は、交換相互作用による励起子の 1 重項-3 重項の分裂エネルギーとトリオンの束縛エネルギーの和で表わ

されることを示した。本研究でトリオンの安定な存在を示したことにより、励起子分子などの未だ明らかにされていない多粒子の束縛状態の研究がカーボンナノチューブにおいても今後活発になるものと期待され、本論文の研究成果が新しい分野の開拓に寄与する可能性が高い。

以上のように、本論文はカーボンナノチューブにおける励起子とトリオンのエネルギー構造を明らかにした先駆的な論文である。また、ナノ物質の光物性研究に大きな進展をもたらしたものである。よって本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 22 年 12 月 21 日に論文内容とそれに関連した口頭試問を行った。その結果合格と認めた。

要旨公開可能日： 年 月 日以降