

超強磁場下におけるミセル化単層カーボンナノチューブの 励起子光吸収

大坪勇貴^A、鈴木弘郁^A、小嶋映二^A、嶽山正二郎^A、宮内雄平^B、
塩見淳一郎^C、丸山茂夫^C
東大物性研^A、京大化研^B、東大工^C

Optical Absorption Study of Excitons of Micelle-wrapped Single-walled Carbon Nanotubes Under Ultra High Magnetic Fields

Y. Otsubo^A, H. Suzuki^A, E. Kojima^A, S. Takeyama^A, Y. Miyauchi^B,
J. Shiomi^C, and S. Maruyama^C
ISSP, Univ. of Tokyo^A, Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.^B
Dept. of Mechanical Eng., Univ. of Tokyo^C

Abstract

We have measured magneto-absorption spectra of single-walled carbon nanotubes at a megagauss region. We succeeded to observe peak shifts and splittings induced by Aharonov-Bohm effect. The sample used in this study was HiPco dissolved in D₂O. Megagauss magnetic fields up to 300 T were generated by the electro-magnetic flux compression method. In high fields, discrepancies of energy splittings arise between experimental results and existing theory. In addition, absorption strength weaken.

1 はじめに

我々は単層カーボンナノチューブ (SWNTs) におけるアハラノフ・ボーム (AB)効果によるエネルギーバンド変調の観測を光吸収を手法に行っている。これまでに光吸収、発光 (PL) 測定によってスペクトルのシフト、分裂 (AB 分裂) が観測されてきた[1,2]。しかし、そのほとんどが PL 測定によるものであり、100 T を超える領域での観測はなされていない。我々は 100 T を超える超強磁場下での明確な吸収スペクトル分裂の観測を目的に研究を進めている。

また、SWNTs は擬 1 次元性のため、励起子効果が非常に顕著である [3]。その

ため、励起子の振る舞いがカーボンナノチューブの光特性を大きく左右する。近年、発光効率の重要なかぎを握る特性の 1 つとして明励起子、暗励起子のエネルギー関係が、大きな話題となっている [3-6]。これらの状態のエネルギー準位の関係が、磁場下における PL スペクトルにおけるシフトや分裂等で議論されている [4-6]。しかし、PL 測定のみでは緩和過程を見ているので、試料欠陥や励起子の局在による別の準位からの発光の可能性は否定できないと思われる。そこで、我々は励起子の局在等の影響を受けず、さらに振動子強度の直接的な議論ができる吸収測定を強磁場下で行い、これらの励起

子の準位関係を議論することと、励起子の影響が少なくなる超強磁場領域での AB 分裂の観測を目的とした。

2 実験方法

SWNTs における AB 効果はチューブ軸に平行に磁場を印加することによって、円周方向の電子の波動関数の位相が補正を受け、バンドギャップに変調が生じる。

試料はミセル化溶液(SDBS/D₂O)中の HiPco サンプルである。溶液中で孤立化されており、さまざまな方向を持っているが、パルス配向によって磁場の向きとチューブ軸の向きをある程度そろえることができる。我々の過去の研究によると、40 ms のパルス幅で 4 T の磁場 (現在の電磁濃縮超強磁場発生装置の種磁場の値) で配向させると考えると、磁場の方向に対して、平均 53° の傾きで配向する。反電場効果の影響からチューブ軸の向き (n) と光の偏光方向 (E) をそろえる必要があるため、偏光板で $B \parallel E$ とする。磁場は室内磁場発生世界最高記録を持つ電磁濃縮法で発生させる。これは破壊型マグネットで、測定後、サンプル、コイル、プローブはすべて破壊される。この磁場を用いて磁気光吸収測定を行う。測定は高速時間分解ストリーク測定で CCD カメラを通して吸収スペクトル信号を得る。

3 実験結果および考察

K、K' 点のバレー間クーロン相互作用による混成と励起子交換相互作用によってゼロ磁場では光学許容な明励起子準位と非許容な暗励起子準位の分裂が起こる。磁場をチューブ軸に平行にかけることで

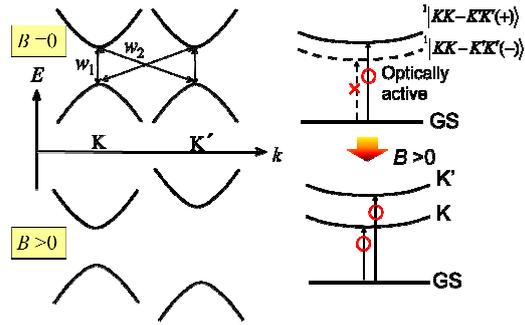


図 1: K, K' 点におけるエネルギーバンド(左)とバレー間混成によって形成される励起子バンド(右)。 w_1, w_2 はバレー間近距離クーロン相互作用の値。磁場をかけることで縮退が解け、励起子はともに光学許容になる。

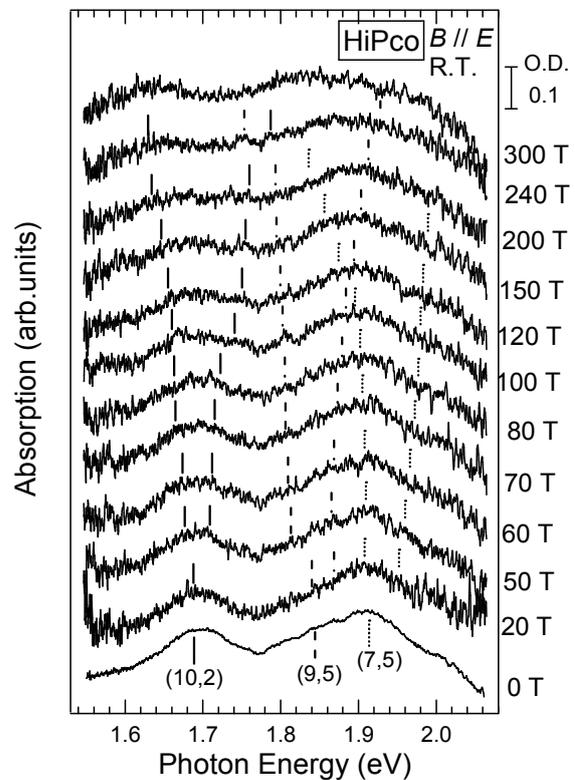


図 2: ミセル化溶液 HiPco の吸収スペクトルのシフト、分裂

この混成が解け、スペクトル分裂に暗励起子の寄与がきいてきて、ともに光学許容となり、スペクトル分裂を観測することができる。

我々は HiPco の可視領域 1.5 eV~2.1 eV のカイラリティのピークを用いて磁気光

吸収測定を行った。図 2 に電磁濃縮法による測定結果を示す。

第2サブバンド吸収(E_{22})は第1サブバンド吸収(E_{11})よりも線幅が広いいため、スペクトルの分裂を観測するには、より強磁場が必要である。そのため、100 Tを超えたところからスペクトルのシフトと分裂が明確に観測できるようになる。

どのカイラリティのスペクトルも低エネルギーへのシフトをしていることが見てとれる。(9,5)と(7,5)のカイラリティのピークは強磁場下で重なりが生じてしまい、かなりブロードなスペクトルになっているが、(10,2)のピークでは、低エネルギーへのシフトとともに高エネルギー側に新たなピークが生じている様子がわかる。この結果は、安藤の理論によると[3]、低エネルギー側に明励起子、高エネルギー側に暗励起子であることを意味している。

定量的な評価を行うため、カイラリティの重なりがなく、比較的明瞭にスペクトルの変化が観測できた(10,2)でガウス関数によるフィッティングを行った。図 3 にその結果を示す。 $\phi_0 = h/e$ は磁束量子を表し、 ϕ はチューブを貫く磁束を表す。ここで強磁場下においては K、K' 点のバレー間クーロン相互作用による励起子効果[3]の影響は消えてくるので励起子効果を取り入れない AB 分裂の計算を行った。計算結果が図中の点線である。100 Tまでは理論と実験の結果の一致を確認できるが、100 Tを超えたあたりで実験結果が理論で示されている値より小さくなっていることがわかる。300 Tにおいては実

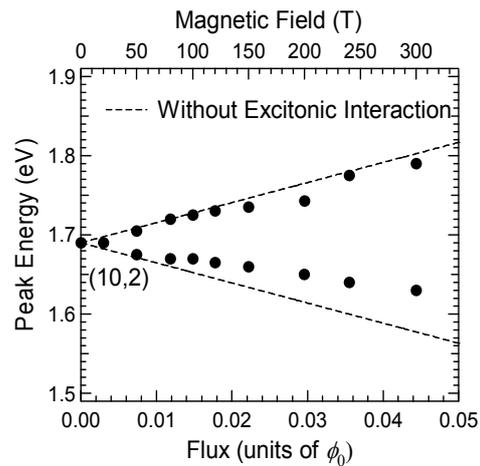


図 3: 磁場と(10,2)のピークエネルギー分裂の関係

験結果によるエネルギー分裂は 160 meV で理論から予測される値の 220 meV から 27%ものずれがあることがわかる。また、高エネルギー側のピークは理論値と大まかな一致を示しているが、低エネルギー側にずれが生じている。つまり高エネルギー側に引き寄せられているような結果となっている。

他のカイラリティにおいても同様の結果を得ることができたが、カイラリティによってピーク分裂が低エネルギー側に引き寄せられる場合もあり、強磁場下でカイラリティに依存した何らかの影響がある可能性も挙げられる。

光吸収測定における利点として、振動子強度を直接的に観測できる点がある。安藤は K と K' 点の交換相互作用による明励起子と暗励起子の振動子強度を計算している[3]。計算ではゼロ磁場での励起子準位の位置関係によって強磁場下での振る舞いが異なってくる。図 4 に我々が実験によって得た磁場による吸収強度の変化の結果を示す。安藤の計算では、

ゼロ磁場で暗励起子準位が明励起子より下の準位にある場合は磁束 $\phi=0.05$ でこの二つの交差が起こることが予想される。我々が得た結果では、 $\phi=0.05$ 以上でもこのような交差が起こるようには見えない。すなわち、実験結果は明励起子が暗励起子よりも低エネルギー側に位置している計算結果と同じとなる [3]。このように、第2サブバンドにおいては低エネルギー側が明励起子、高エネルギー側が暗励起子準位の位置関係を持っていると考える方が自然である。また、強磁場になるにつれて吸収強度が弱くなっていくことも実験的に見出された。

4 まとめ

SWNTsのHiPco/SDBS/D₂O液体サンプルを用いて、AB効果の観測、明励起子、暗励起子の振る舞いを超強磁場下における第2サブバンド光吸収スペクトルによって検証した。AB効果によるスペクトルの変化（低エネルギーシフトと高エネルギー側に現れる新たな吸収、）また、さらに分裂したそれぞれの吸収強度の磁場変化からも、第2サブバンドにおいては明励起子の準位が暗励起子の準位より下に位置していることが示される。第1サブバンドのPL測定では[4-6]、暗励起子が明励起子より数 meV だけ低エネルギー側に位置していることが示されており、我々の結果とは相反する。さらに強磁場下でのAB分裂に見られた理論との相違が何に起因しているかも興味をもたれる。

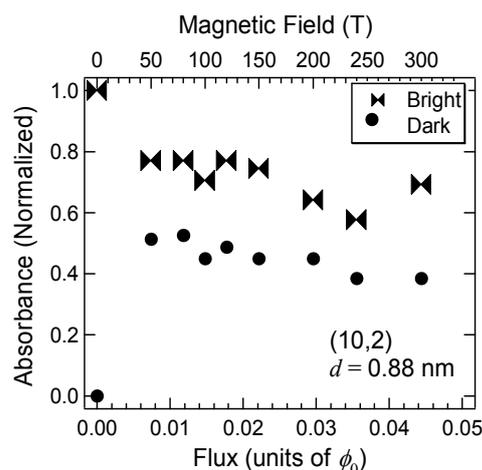


図4: (10,2)ピークの明励起子、暗励起子吸収強度と磁場の関係

参考文献

- [1] S. Zaric, G. N. Ostojic, J. Kono, J. Shaver, V. C. Moore, M.S. Strano, R. H. Hauge, R.E. Smalley, and X. Wei, *Science* **304**, 1129 (2004).
- [2] S. Zaric, G. N. Ostojic, J. Shaver, J. Kono, O. Portugall, P.H. Frings, G. L. J. A. Rikken, M. Furis, S.A. Crooker, X. Wei, V. C. Moore, R. H. Hauge, and R. E. Smalley, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 016406 (2006).
- [3] T. Ando, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 024707 (2006).
- [4] I. B. Mortimer and R. J. Nicholas, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 027404 (2007).
- [5] A. Srivastava, H. Htoon, V. I. Klimov, and J. Kono, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 087402 (2008).
- [6] R. Matsunaga, K. Matsuda, and Y. Kanemitsu, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 147404 (2008)