

修士論文

# カーボンナノチューブの散乱過程と発光強度

東北大学大学院理学研究科

物理学専攻

小山 祐司

平成17年

# 謝辞

本研究を行なうにあたり，ご指導いただきました齋藤理一郎教授（東北大学大学院 理学研究科）に厚く御礼申し上げます．進展著しいカーボンナノチューブの研究を行なえたことを嬉しく思っております．泉田渉助手（東北大学大学院 理学研究科）には研究を進めるに当たり，多くの助言をいただきましたことを感謝いたします．

Mildred S. Dresselhaus 教授 (Massachusetts Institute of Technology) , Gene Dresselhaus 教授 (Massachusetts Institute of Technology) , Ado Jorio 教授 (Universidade Federal de Minas Gerais) には論文作成において何度も目を通していただき，貴重なコメントをいただきました．

Georgii G. Samsonidze 様 (Massachusetts Institute of Technology) には ETB プログラムの開発，活用に多大なるご協力をいただきました．

丸山茂夫教授（東京大学大学院 工学系研究科），宮内雄平様（東京大学大学院 工学系研究科）には ACCVD 法による PL 実験データを提供していただき，実験からのアドバイスを多くいただきました．ますます重要な位置を占めている PL を本研究のテーマに据えることができたことは非常に有意義でした．

岡崎俊也様（産業技術総合研究所）には共同研究を通し，PL 計算結果について議論していただきました．

中西毅様（産業技術総合研究所）にはご多忙の中，弾性散乱過程について直接指導していただいたことを感謝いたします．

研究室の Jie Jiang 様，Park Jin Sung 様，佐藤健太郎 君に感謝いたします．研究内容について，計算機の使用法について，また研究生生活において，教えていただいたことは数え切れません．

秘書室の若生洋子様，鹿野真澄様，隅野節子様には研究を進める際，学会に参加する際にお世話になりました．

CREST JST には恵まれた研究環境を提供していただいたことを感謝いたします．

最後に，私を常に支えてくれる家族，友人に感謝いたします．

小山祐司

# 目次

謝辞	1
第1章 序論	3
1.1 背景	3
1.2 本研究の目的	5
1.3 カーボンナノチューブの試料評価	6
1.4 フォトルミネッセンスの理論的背景	8
1.5 欠陥に起因する Raman 散乱	10
1.6 本論文の構成	12
第2章 結晶構造	13
2.1 2次元グラファイトの結晶構造	13
2.2 カーボンナノチューブの結晶構造	15
第3章 電子状態	21
3.1 2次元グラファイトの電子状態	21
3.1.1 2次元グラファイトの波動関数	21
3.1.2 2次元グラファイトのエネルギー固有値	22
3.1.3 波動関数の規格直交化	25
3.2 ナノチューブの電子状態 (単純タイトバインディング法)	26
3.2.1 電子状態と状態密度	26
3.2.2 trigonal warping 効果	28
3.3 ナノチューブの電子状態 (拡張タイトバインディング法)	29
第4章 光物性における素過程の計算法	33
4.1 PL 発光強度の計算方法	33
4.2 電子-フォトン相互作用	34
4.2.1 誘導過程と自発過程	34
4.2.2 光による遷移確率の導出	35
4.2.3 グラファイトにおける双極子ベクトル	38

4.2.4	ナノチューブにおける双極子ベクトル	40
4.3	電子-フォノン相互作用	42
4.3.1	電子-フォノン相互作用行列と遷移確率	43
4.3.2	フォノン散乱による緩和過程	45
4.4	有限系での弾性散乱	47
<b>第5章</b>	<b>光物性における素過程の計算結果</b>	<b>53</b>
5.1	PL 発光強度の計算結果	53
5.1.1	双極子ベクトル	53
5.1.2	誘導吸収強度および自発放出強度	56
5.1.3	フォノン散乱による緩和確率	58
5.1.4	PL 発光強度	66
5.2	理論結果と実験との比較	67
5.2.1	東京大学丸山研究室との比較 (生成温度依存性)	67
5.2.2	UFMG グループとの比較 (Raman 強度との比較)	69
5.2.3	AIST 岡崎グループとの比較 (TEM 観察との比較)	71
5.3	ナノグラファイト中での弾性散乱強度	72
<b>第6章</b>	<b>結論と今後の課題</b>	<b>75</b>
	参考文献	76
	発表実績	81

# 第1章 序論

## 1.1 背景

単層カーボンナノチューブ (single wall carbon nanotube: SWNT) の立体構造 (カイラリティ) は, 整数の組  $(n, m)$  によって一意に決定される. また電子状態は  $\text{mod}(2n + m, 3) = 0, 1, 2$  に応じてそれぞれ金属, type I 半導体, type II 半導体に分類できる [1]. ナノメートルサイズの大きさであるナノチューブの物性は量子効果によって支配され, 物理的にもそして工業的な応用にも広く注目を浴びている [2, 3]. 2002 年, Weisman らによる半導体ナノチューブからの発光観測が, その後のナノチューブ研究を加速させた [4, 5]. フォトルミネッセンス (photoluminescence: PL) における発光過程では, 光学的に励起された電子とホールとの再結合に伴う発光 (ルミネッセンス) を観測する. ナノチューブの状態密度は準一次元構造に特徴的なファンホーブ特異点 (van Hove singularity: vHS) を有する. 半導体ナノチューブの場合, フェルミ面を挟んだ  $i$  番目の伝導帯-価電子帯間にエネルギーギャップ  $E_{ii}^S$  が存在するため,  $E_{ii}^S$  に等しい励起に対して共鳴的遷移を示す. 励起光波長と発光波長の関数として PL 発光強度を 3 次元的に図示すると PL スペクトルを得る (図 1.1(a)-(b)). PL スペクトル中に現れるピークはそれぞれ異なる構造を持つ  $(n, m)$  ナノチューブからの発光である. PL スペクトル中のピーク位置がバンド間ギャップの大きさを与え, それぞれのピーク強度がそれぞれのナノチューブの試料中の存在量の情報を与える. PL はナノチューブの物性を探求するため, また非接触・非破壊の測定手段として試料を評価するために広く用いられている.

Miyauchi らはアルコールを原料にした触媒気相化学蒸着 (alcohol catalytic chemical vapor deposition: ACCVD) 法によってナノチューブを生成し, 試料中のナノチューブカイラリティ分布を PL により測定した [6]. 図 1.1(a) は  $650^\circ\text{C}$  での ACCVD 法, (b) は  $1000^\circ\text{C}$  での HiPCO (high pressure CO) 法によって生成された試料の PL スペクトルである. 温度が低くなるにつれて, 生成されるナノチューブの直径が小さくなる傾向が見られる [6]. また, Okazaki らは PL スペクトルに用いる試料を分散させる界面活性剤と, ナノチューブの立体構造には相関があると報告している [7, 8]. このように, PL スペクトル中の  $(n, m)$  ナノチューブの直径分布やカイラリティ分布は試料作成条件 (生成方法, 生成温度, 原料, 界面活性剤等) によって異なる. 特に type I と type II 半導体ナノチューブの発光強度に差が見られることが指摘されており [6, 7], その起源がそれぞれの type におけ

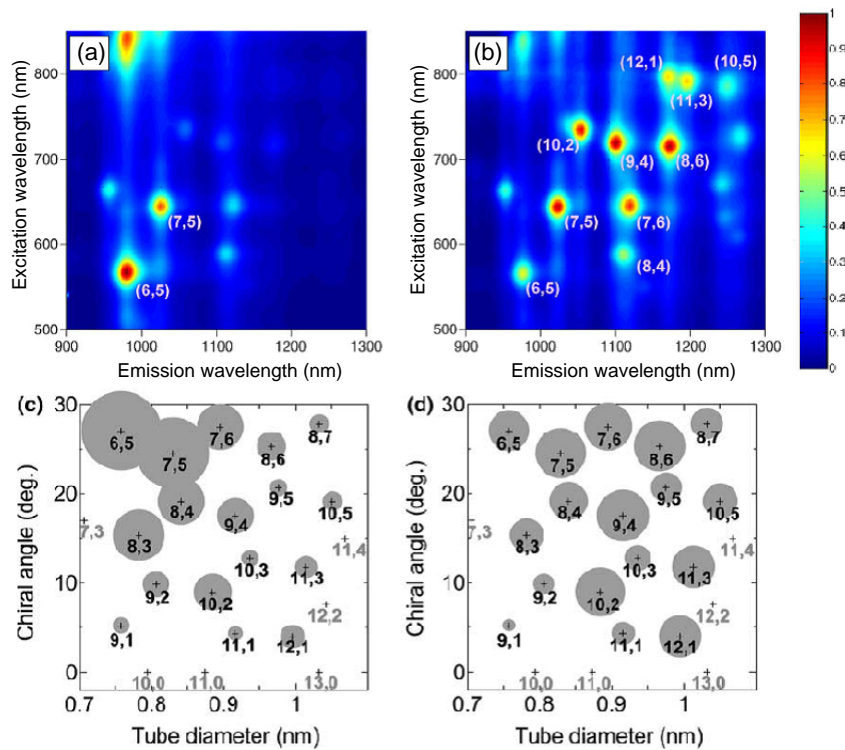


図 1.1: (a), (b) 励起波長と発光波長の関数とした PL 発光強度の等高線プロット．それぞれのピークが異なる立体構造をもつ半導体ナノチューブに対応する．(c), (d) PL 発光強度のカイラリティ分布図．円の面積が PL 発光強度を表現している．使用した試料は (a) と (c) が生成温度 650°C での ACCVD 法，(b) と (d) が生成温度 1000°C での HiPCO 法によって生成された．<sup>1</sup>

る量子効率の差であるのか，試料中の存在量の差であるのかは，まだ明らかにされていない．

ナノチューブの電子状態は，はじめ単純タイトバインディング法によって理論的に計算された [1]．しかしこの第一近似の理論では，特に直径の小さいナノチューブの実験で観測された  $E_{ii}^S$  を再現することはできなかった．直径が小さくなるにつれて，ナノチューブ表面の曲率が無視できなくなるためである．これを改良するため，Samsonidze らは拡張タイトバインディング (extended tight-binding: ETB) 法を開発し，実験での測定値を 10meV 程度の誤差で再現することに成功した [9, 10] ．

ナノチューブの一次元エネルギーバンド内の励起キャリア緩和現象は，PL 量子効率を決定する要因の一つであり，近年盛んに研究が行なわれている [11–16] ．Lauret ら [11] による時間分解分光法によると，半導体ナノチューブにおける  $E_{22}^S$  での励起キャリアは 130 fs で緩和し，1 ps の時間スケールで  $E_{11}^S$  まで至る．Manzoni ら [12] によるポンプ・プローブ測定ではバンド間のエネルギー緩和は 40 fs である．フォノンを介した緩和現象も報告され [17, 18] ，ナノチューブにおける励起キャリアダイナミクスの理解が求められている．

<sup>1</sup>eps/MiyauchiPL.eps

電子-フォノン相互作用による緩和現象は, Jiang らによって理論的に計算された [19, 20]. ナノチューブの場合, LO フォノンによる散乱が支配的であるとの指摘がある [19–21].

励起キャリアの散乱としては欠陥による弾性散乱も挙げられる.  $sp^2$  結合からなる炭素物質は総じて Raman スペクトル中  $1300\text{--}1400\text{cm}^{-1}$  に分散性のピーク, いわゆる *D*-band をつくる [22–26]. 試料中の欠陥の量に応じて *D*-band 強度は変化することが経験的に知られており, 試料の品質評価に用いられる [3]. またこの *D*-band 散乱プロセスには弾性散乱過程だけではなくフォノンによる非弾性散乱過程も含まれており, 炭素物質のフォノン分散, エネルギー分散を知る手がかりとなる.

PL 発光強度に代表される光物性量と, ナノチューブ構造の関連性を研究することには大きく分けて二つの意義がある. 一つは準一次元系に特徴的な物性を理解することである. PL スペクトルに見られるように, 等しい直径同士のナノチューブでも, カイラリティが異なれば同じ物理的性質を有するとは限らない. ナノチューブの直径, カイラリティ, type I-II の関数として, 発光強度および散乱強度を求めることは, ナノチューブの物性を理解する上で欠かせない. 二つ目はナノチューブの応用につながることである. ナノチューブの応用には試料評価が必要であり, 直径分布やカイラリティ分布を測定することが, 必要な直径とカイラル角のナノチューブを得る制御につながる. 従来は, すべてのカイラリティでナノチューブ単位量あたりの PL 発光強度が一定であるとの仮定のもと, ナノチューブ存在量のカイラリティ分布の推定がなされてきた. より定量的な存在量分布の同定には, カイラリティに依存するナノチューブ単位量あたりの PL 発光強度の補正が必要である.

## 1.2 本研究の目的

本研究の目的は

- A.  $(n, m)$  ナノチューブの光物性量とカイラリティとの関連性を調べること
- B. PL 発光強度を  $(n, m)$  の関数として求め, 実験での試料評価を可能にすること

である. その目的のために

- a. ナノチューブの光物性における素過程, 特に散乱過程と発光過程に着目し,  $(n, m)$  に応じて散乱強度と発光強度を定量的に計算する.
- b. 国内外 3 グループによる実験結果と比較し, 計算した発光強度の妥当性の検証と試料評価への応用を試みる.

本研究ではまず, ナノチューブの PL 発光過程を踏まえ, 光の吸収強度, 発光強度および散乱強度を  $(n, m)$  の関数として計算する. PL 発光過程をこの 3 つの過程に分解して議

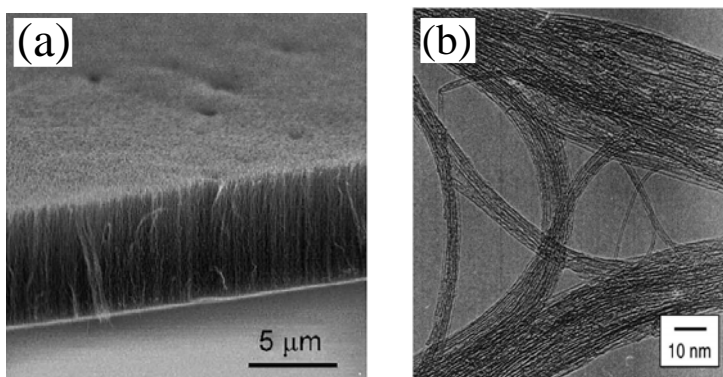


図 1.2: (a) 石英基板上に垂直配向した単層カーボンナノチューブの SEM 画像．Ref. [27] より引用．(b) 束状になった単層カーボンナノチューブの TEM 画像．エタノールを炭素源とし，ゼオライト上に Fe/Co を触媒として 800°C にて生成された．Ref. [28] より引用．<sup>2</sup>

論することで，それぞれの過程が実験で観測する PL 強度へ寄与している割合を定量的に調べる事が可能となる．半導体ナノチューブでは type の違いが光遷移確率および散乱確率の違いとなって発現することを示す．

次に，実験と比較することにより，PL スペクトルから試料中のナノチューブ存在量を同定する．PL スペクトル中の PL 強度は (ナノチューブ単位量あたりの PL 発光強度) と (試料中のナノチューブの存在量) の 2 つの因子の積で与えられる．実験的に測定する PL 強度はその積であり，単位量あたりの PL 発光強度の補正を行なうことで試料中の存在量を定量的に同定できる．本研究では理論的に推定した PL 発光強度の妥当性を確かめるために，(i) 生成温度の異なる試料における  $(n, m)$  ナノチューブ存在量のカイラリティ分布の推定，(ii) PL 強度と Raman 強度との比較，(iii) PL による生成試料の直径分布と TEM 観察による直径分布との比較を行なう．(i)-(iii) を通して異なる角度から計算結果の妥当性・実用性を議論する．

本章の以下では，本研究の背景について詳細に説明する．

### 1.3 カーボンナノチューブの試料評価

ナノチューブの物性を探るためには，ナノチューブ試料の物性を明らかにする観察や測定が不可欠である．試料を直接観察する手段として走査型トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscope: STM) や透過電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope: TEM)，走査電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope: SEM) が用いられる．STM はプローブと呼ばれる短針を測定試料に近づけ，物質表面との間に流れるトンネル電流を測定することで物質の原子レベルの電子状態を観察する実験装置である．SEM は数 nm に収束した電

<sup>2</sup>eps/STMTEM.eps



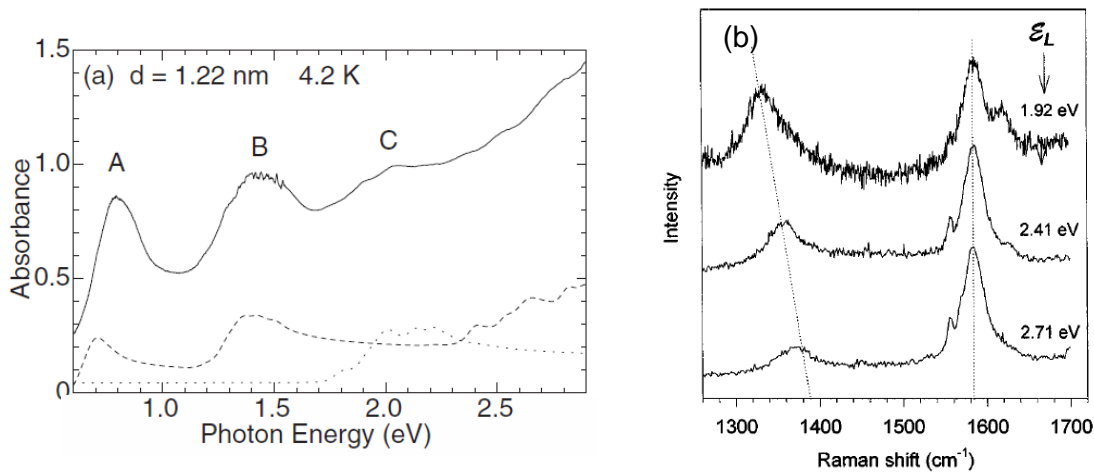


図 1.3: (a) ナノチューブ試料の光吸収スペクトル．A, B はそれぞれ半導体ナノチューブの  $E_{11}^S$ ,  $E_{22}^S$  での吸収で, C は金属ナノチューブの  $E_{11}^M$  での吸収に対応する．破線 (点線) は数値計算による平均直径 1.22 nm の半導体 (金属) ナノチューブの光吸収スペクトル．Ref. [16] より引用．(b) 異なるレーザーエネルギー  $\varepsilon_L$  での Raman スペクトル．1300-1400 $^{-1}$ cm のピークが D-band, 1600 $^{-1}$ cm のピークが G-band である．Ref. [23] より引用．<sup>3</sup>

子線で試料を走査し, 試料から発生する二次電子を利用する．一方 TEM は試料を透過してくる電子線を利用する．Iijima によるナノチューブの発見は TEM 観察によってなされた [29]．STM や TEM を用いればナノチューブ試料を直接観察することが可能である．図 1.2 に典型的なナノチューブの SEM 画像および TEM 画像を示す [27, 28]．試料を直接観察することによって, ナノチューブが単層か多層か, あるいは不純物がどの程度含まれているのかを検証することが可能である．

電子顕微鏡による評価以外に, ナノチューブ特有の電子状態を測定する手段として Raman 散乱や光吸収測定などの分光法が行なわれてきた [30]．ナノチューブは vHS 間での光吸収が顕著に現れるために, 光学測定がナノチューブの物性を調べる上で重要な役割を果たしている．図 1.3 に光吸収スペクトル, Raman スペクトルを示す．(a) の A, B, C のピークはそれぞれ半導体ナノチューブの  $E_{11}^S$ ,  $E_{22}^S$  および金属ナノチューブの  $E_{11}^M$  での光吸収に対応する． $E_{ii}^S$ ,  $E_{ii}^M$  は直径に応じて値を変えるために, 吸収ピークの位置から試料中のナノチューブの平均直径を見積もることが可能である．(b) はラマンスペクトルであり, 炭素物質に特徴的な D-band (1300-1400 $cm^{-1}$ ) および G-band (1600 $cm^{-1}$ ) が表われている．D-band は欠陥に起因する散乱によって生じるため, D-band の強度は試料中の欠陥の量を推定する指標となる．

<sup>3</sup>eps/AbsorptionRaman.eps

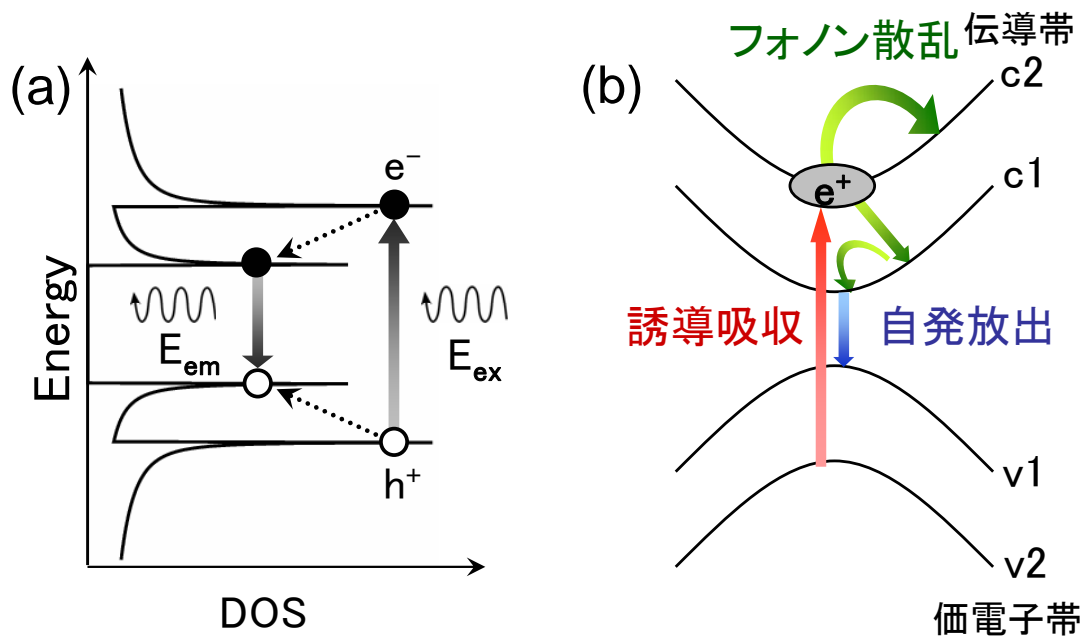


図 1.4: (a) vHS 間での光吸収および発光の模式図．励起エネルギー  $E_{ex}$  の光子により励起された電子とホールはフォノン散乱による緩和 (点線) を経て再結合し、エネルギー  $E_{em}$  の光子を放出する．(b) 半導体ナノチューブのエネルギーバンド上での光吸収・フォノン散乱・発光過程の模式図．光吸収はレーザーによる誘導吸収過程、発光は自発放出過程である．<sup>4</sup>

## 1.4 フォトルミネッセンスの理論的背景

本節では PL 測定がナノチューブ研究にどのように用いられているかをまとめる．

Weisman らは硫化ドデシルナトリウム (sodium dodecyle sulfate: SDS) によりナノチューブを重水中でミセル化し、孤立化させる手法を開発した [4,5]．通常、生成されたナノチューブはファンデアワールス力によって束状に凝集しており、金属ナノチューブが発光を妨げる．ミセル化して金属ナノチューブを分離することにより、半導体ナノチューブからの発光観測が可能となる．したがって、PL を観測するためには孤立したナノチューブ試料が必要である．孤立化には界面活性剤によるミセル化、Si 基板の上に架橋などの方法がある [31]．例えば、ACCVD 法、HiPCO 法、パルスレーザー蒸発法などにより生成したバルク状のナノチューブ試料を、SDS などの界面活性剤によりミセル化し、超音波をかけて水溶液中に分散させる．水溶液中の束状ナノチューブは、孤立ナノチューブとの密度差を利用した遠心分離を行い、その上澄み液を取ることで除去される．図 1.4(a) に一電子描像に基づく PL 発光過程を示す．ナノチューブの状態密度は、エネルギーバンドが平坦になる vHS で発散する．したがって、光励起および発光はその vHS 間で支配的になる．2 番目のギャップエネルギー  $E_{22}^S$  に相当するエネルギーの入射光  $E_{ex}$  をナノチューブが吸収すると、伝導帯に励起された電子および価電子帯に残されたホールは、それぞれ伝導帯

<sup>4</sup>eps/PLprocess.eps

の底および価電子帯の頂上にフォノン散乱を通して緩和し、やがて再結合することによってエネルギー  $E_{11}^S$  の発光を起こす．図 1.4(b) はエネルギーバンド上での吸収・散乱・発光過程を模式的に示している．本論分ではフェルミ面から数えて一番目，二番目の価電子帯(伝導帯)をそれぞれ  $v_1, v_2$  ( $c_1, c_2$ ) バンドと呼ぶことにする．レーザーによる励起は誘導吸収であり，最終的な発光はレーザー光の影響を受けない自発放出である． $E_{22}^S$  のエネルギーを吸収して  $c_2$  伝導バンドに励起された電子はやがてフォノンとの相互作用によって  $c_1$  伝導バンドへと緩和する．一般の半導体における電子-フォトン相互作用の緩和時間が  $1\text{ns}$ ，電子フォノン相互作用の緩和時間がおよそ  $0.1\text{ps}$  であるため [32]，励起された電子は発光を起こす前に多数のフォノンの放出・吸収を経る．また  $E_{22}^S$  で励起された電子のうち通常の PL として  $E_{11}^S$  の発光を起こす割合(量子効率)は少ない ( $< 10^{-3}$ ) [4]．そのため，通常の PL 発光を経ないエネルギー緩和が考えられる．光吸収に伴う異なる発光プロセスを図 1.5 に示した．(a) は  $E_{22}^S$  で励起された電子とホールがそれぞれフォノン散乱によって緩和し， $E_{11}^S$  にて発光する通常の PL 過程である．(b) は励起されたキャリアがそれぞれ一つのフォノンを放出した後に  $E_{11}^S$  にて発光する過程を表す．伝導帯と価電子帯がフェルミ面に対して対称性が高いとき，電子とホールは同じモードによるフォノン一つによって散乱される [20]．(c) はホットエレクトロン発光という．電子とホールが同一の波数をもっている場合にはバンドの頂点に達する前に再結合を起こすことがある．(d)-(f) はそれぞれ入射光共鳴 Raman 散乱，散乱光共鳴 Raman 散乱，ホットエレクトロン-Raman 散乱に対応する．

PL スペクトル中には，実際にこれらのフォノン散乱によるピークが見られる．Chou ら [18] は DNA を界面活性剤として用いて (6,5) ナノチューブを選択的に分離し，フォノンを紹介した PL スペクトルを報告している．その報告によると，励起キャリアのエネルギーがバンドの底からフォノン一つあるいは二つ分のエネルギーだけ高いときに，図 1.5(b) に対応したプロセスを識別できる．また，(c) に対応する連続的なラインが PL スペクトル中で確認できる [18]．したがって，フォノンによる緩和速度が PL 発光強度に寄与していると考えられる．緩和速度が大きいほど，励起された電子のうちで  $E_{11}^S$  にて発光する割合は多くなる．

以上は電子とホールが独立して運動する一電子描像に基づく．準一次元構造である半導体ナノチューブにおいては電子とホールがクーロン相互作用による束縛状態であるエキシトンをつくるのが理論的に予測され [33-36]，近年の実験により確かめられている [37,38]．クーロン力を介して相互作用するエキシトンは水素原子に類似した束縛状態をつくり，連続的なバンド端の下に離散準位を形成する．その束縛エネルギーは数百 meV であり [37]，他の 3 次元半導体結晶に比較して大きい．エキシトンによる束縛準位があると，大部分の振動子強度がその準位へ移行することが Ando [33] によって指摘されている．このとき，バンド端における吸収は振動子強度総和則により減少する．

Reich ら [39] は，エキシトン描像に基づき PL 発光強度を報告している．彼女らは，type

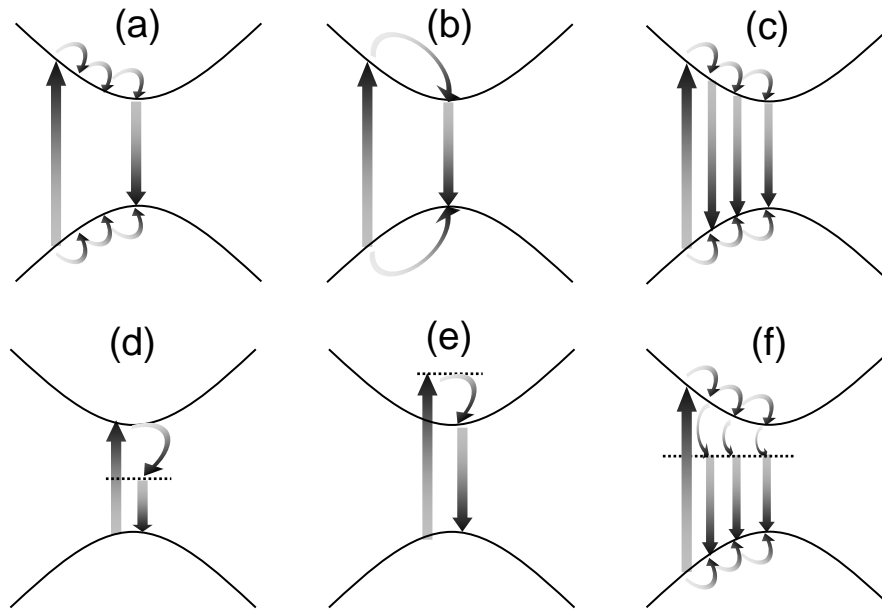


図 1.5: 光吸収に伴う異なる発光プロセスの模式図．放物線は半導体ナノチューブの一般的な伝導帯と価電子帯である．上向き直線矢印と下向き直線矢印はそれぞれ光吸収過程と発光過程を表し，曲線矢印はフォノンを介した遷移を表す．点線は Raman 散乱における仮想的な状態 (virtual state) である．(a) 通常の PL，(b) 1つのフォノン緩和による PL，(c) ホットエレクトロン発光，(d) 入射光共鳴 Raman 散乱，(e) 散乱光共鳴 Raman 散乱，(f) ホットエレクトロン-Raman 散乱．Ref. [20] を基に作成．<sup>5</sup>

I ナノチューブでは  $E_{22}^S < 2E_{11}^S$  となり，type II ナノチューブでは  $E_{22}^S > 2E_{11}^S$  となることに着目し，この違いが吸収係数に表れると主張した．光遷移行列におけるカイラリティならびに type の差は吸収と発光の過程で相殺される，および緩和速度を一定とみなす，という仮定を設けている．拡張タイトバインディング法を用いることで，直径の小さいナノチューブの  $E_{ii}^S$  およびファミリーパターンを再現できることが示されており，エキシトン効果が PL 発光強度にどれほど影響を及ぼすかは自明ではない．また，一電子描像の範囲で PL 発光強度を求めた研究は未だなされていない．本研究ではエキシトンを扱わず，ETB 法により光遷移行列，電子-フォノン相互作用行列を  $(n, m)$  に応じて計算し，一電子近似の範囲で PL 発光強度を推定する．光学遷移強度に最も寄与すると考えられる光学遷移エネルギー  $E_{ii}^S$  には，実験値にフィッティングした補正を施す．

## 1.5 欠陥に起因する Raman 散乱

Raman 散乱は物質にレーザー光を照射し，散乱される光を観測することで物質の内部を探る実験法である．入射光と散乱光のエネルギー差であるラマンシフトは，物質内の素励

<sup>5</sup>eps/PL6.eps

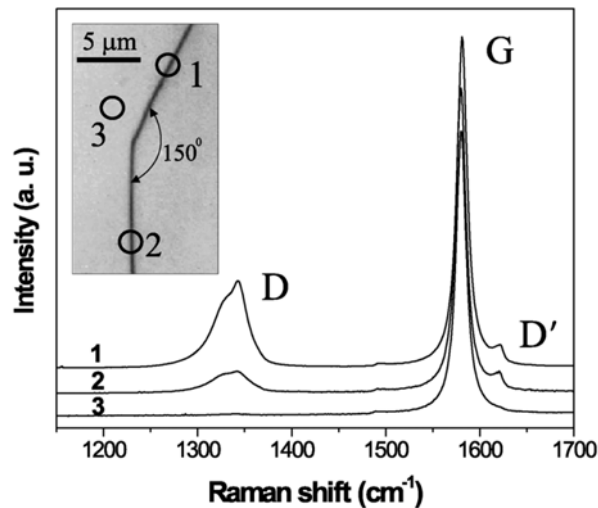


図 1.6: グラファイトのマイクロ Raman スペクトル． $1350\text{cm}^{-1}$  のピークは  $D$ -band ,  $1600\text{cm}^{-1}$  のピークは  $G$ -band ,  $1620\text{cm}^{-1}$  のピークは  $D'$ -band である．1 は試料中のアームチェア端, 2 はジグザグ端, 3 は欠陥のないグラファイト面からの発光である．挿入図は試料の光学画像であり, 発光を測定したスポットに 1, 2, 3 が示されている． $150^\circ$  はジグザグ端とアームチェア端が成す角度である．Ref. [25] から引用．<sup>6</sup>

起に対応付けることが出来る．図 1.6 にグラファイトの Raman スペクトルを示す．複数本のピークが見られ, これらはグラファイト内で特定のフォノンによる散乱が存在することを意味している． $1350\text{cm}^{-1}$  のピークを  $D$ -band ,  $1600\text{cm}^{-1}$  のピークを  $G$ -band ,  $1620\text{cm}^{-1}$  のピークを  $D'$ -band と呼ぶ． $D$ -band および  $D'$ -band の名称は Defect の頭文字に由来しており, グラファイト結晶中の欠陥に誘起される散乱である． $G$ -band の名称は Graphite の頭文字にその由来があり, グラファイトに限らず  $\text{sp}^2$  結合による炭素物質で広く観測される散乱である． $G$ -band はグラファイト面内のラマン活性の格子振動である [30]．1, 2, 3 はそれぞれ挿入図に示されるグラファイトのアームチェア端, ジグザグ端, およびグラファイト面内からの発光スペクトルである．アームチェアとジグザグという名称はその形状に由来する．面内格子振動に起因する  $G$ -band は 1, 2, 3 いずれの位置においても同程度の強度を示す．一方,  $D$ -band は発光の起きる位置によって, その強度が大きく変化する． $D$ -band の発現機構および強度変化は二重共鳴散乱の理論を用いて説明される [40, 41]．図 1.7 に波数空間における  $D$ -band の二重共鳴 Raman 散乱過程を示す．上下で対になった円錐は  $K(K')$  点近くの伝導帯と価電子帯を表す．電子は図中で  $j \rightarrow a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow j$  と散乱される． $K$  点付近でレーザーによって励起された電子  $k$  は谷間散乱により他方の  $K'$  点周辺へとフォノン  $q$  を放出して遷移し, さらに  $K'$  点から  $K$  点へと弾性散乱 ( $-q$ ) によって遷移して始状態  $k$  へと戻り, 発光する．中間状態である  $a, b, c$  のうちで 2 回共鳴を起こすために, 高次の摂動であるにも関わらず, 実験で観測されるだけのピーク強度をつく

<sup>6</sup>eps/Dband-exp.eps

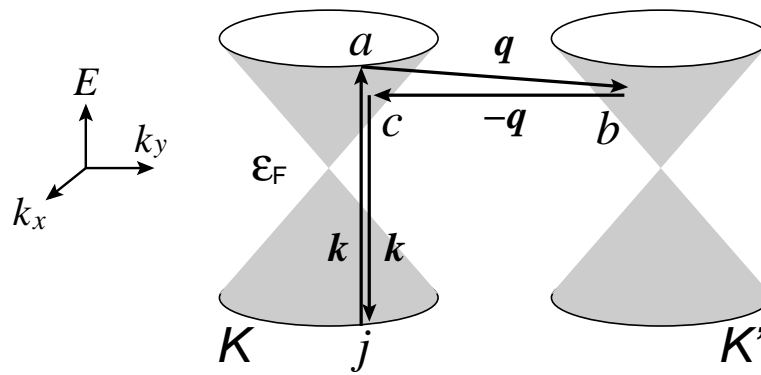


図 1.7:  $D$ -band の波数空間における発現プロセスを入射光共鳴のストークス散乱について図示した。2つの円錐は  $K$  点と  $K'$  点近傍の伝導帯と価電子帯である。 $K$  点付近でレーザーによって励起された電子  $k$  は谷間散乱により他方の  $K'$  点周辺へとフォノン  $q$  を放出して遷移し、さらに  $K'$  点から  $K$  点へと弾性散乱 ( $-q$ ) によって遷移して始状態  $k$  へと戻り、発光する。<sup>7</sup>

というのが二重共鳴ラマン散乱理論である。 $1350\text{cm}^{-1}$  のエネルギーを有するフォノンは、谷間散乱によって発生するために  $K$  点と  $K'$  点の間の散乱を考えている。また、ラマンシフト  $1350\text{cm}^{-1}$  はフォノン分散との対応付けから、光学フォノン一つのエネルギーであるため、散乱過程  $a \rightarrow b$ ,  $b \rightarrow c$  はフォノン散乱と弾性散乱の組み合わせと考えられる。結晶中に欠陥が多数存在する場合、電子は結晶中で散乱されやすい。すなわち弾性散乱  $b \rightarrow c$  が起こりやすい。他方、完全結晶の場合には散乱を誘起する要因が無いために弾性散乱  $b \rightarrow c$  は禁じられ、 $D$ -band は現れない。この定性的な議論に基づき、 $D$ -band 強度は試料中の欠陥の量を知る見積もりに利用されてきた。本研究では、欠陥の量と  $D$ -band の強度の関係を推定する一つのモデルとして、有限サイズのグラファイトにおける弾性散乱強度を計算する。

## 1.6 本論文の構成

本論文の構成は以下の通りである。第一章に引き続き、第二章ではグラファイトおよびナノチューブの結晶構造について、単位格子、逆格子、および構造を記述する上で不可欠な物理的パラメータ(直径、カイラル角等)をまとめる。第三章ではグラファイトおよびナノチューブの電子状態について解説し、ナノチューブが立体構造に応じて金属的にも半導体的にもなることを示す。第四章ではナノチューブにおける電子-フォトン相互作用、電子-フォノン相互作用について記述し、PL 強度を求める際に必要な計算法についてまとめる。また有限系における弾性散乱の計算法について述べる。第五章では PL 強度計算結果についてまとめ、さらに理論による計算結果と実験との比較を行なう。第六章で本論文の結論と今後の課題について述べる。

<sup>7</sup>eps/Dband-process.eps

## 第2章 結晶構造

本章では、2次元グラファイトおよび単層カーボンナノチューブの結晶構造について述べる。それぞれの構造について基本並進ベクトル、単位格子を定義し、対応する逆格子ベクトルおよびブリルアンゾーンを定める。ナノチューブについては、整数の組  $(n, m)$  を導入し、これら2つの整数からナノチューブの立体構造を指定する直径、カイラル角などの値が一意に決まることを示す。

### 2.1 2次元グラファイトの結晶構造

炭素原子の基底状態における電子配置は  $1s^2 2s^2 2p^2$  である。1s 軌道のコア電子は他の軌道よりも深い準位 ( $-284$  eV) に属しているため物性を考える上で無視してもよい。炭素原子の特徴の一つとして 2s 軌道の電子が1つ上の準位へと励起され 2s,  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$  軌道と混成軌道を形成することが挙げられる。混成軌道は 2s 軌道と交じり合う 2p 軌道の数に応じて  $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$  軌道と呼ばれる。炭素原子内の 2s 原子を上準位へと励起するエネルギーが、混成軌道による共有結合の形成がもたらすエネルギーの利得によって相殺されるために、混成軌道が多様な炭素の結晶構造をもたらしている [2]。

2次元グラファイトの構造は、炭素原子間が  $sp^2$  結合によって結ばれた六角網目状の蜂の巣格子である。平面内の炭素間結合は各々  $120^\circ$  をなし、隣接する原子と  $\sigma$  結合で結ばれている。平面と垂直な方向には  $2p_z$  軌道が広がっており、この軌道に属する  $\pi$  電子はフェルミ面付近にバンドを作る価電子であるためにグラファイトの物性において最も重要である。我々の身の回りに存在する3次元グラファイトにおいては、2次元グラファイトが層をなしており、そこでは  $\pi$  電子によるファンデアワールス力がグラファイト層間を弱く結びつけている。本研究ではグラファイトの物性を議論する上で層間に働く弱いファンデアワールス力を無視し、2次元上のグラファイトを考える。以下では2次元グラファイトを単純にグラファイトと呼ぶこともある。

グラファイトの結晶構造および単位格子を図 2.1(a) に示す。点線で囲まれた菱形を単位格子に選び、基本並進ベクトルを

$$\mathbf{a}_1 = \left( \frac{\sqrt{3}a}{2}, \frac{a}{2} \right), \quad \mathbf{a}_2 = \left( \frac{\sqrt{3}a}{2}, -\frac{a}{2} \right), \quad (2.1.1)$$

とする。炭素原子間距離は  $a_{CC} = 0.142$  nm, 格子定数は  $a = |\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = \sqrt{3}a_{CC} = 0.246$

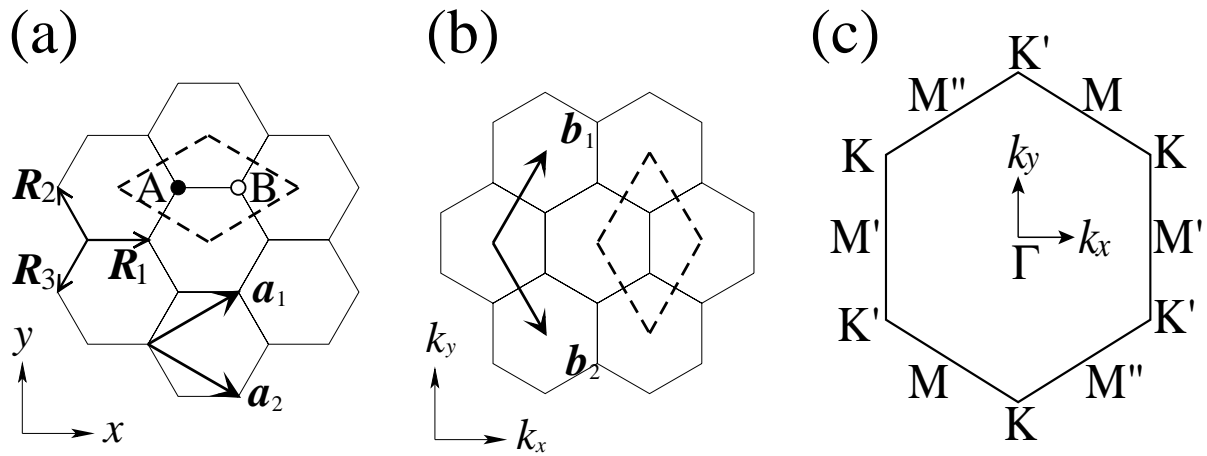


図 2.1: (a) グラファイト六角格子．単位格子は基本並進ベクトル  $a_1, a_2$  で囲まれた点線の領域である．単位格子内には異なる 2 つの炭素原子  $A$  と  $B$  が存在する． $R_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) はそれぞれ 3 方向の最近接原子間を結ぶ．(b) グラファイトの逆格子．第一ブリルアンゾーンは逆格子ベクトル  $b_1, b_2$  で囲まれた菱形の領域である．(c) 逆格子ベクトルを用いて変形された第一ブリルアンゾーン．対称性の高い点として，波数空間の原点である  $\Gamma$  点，六角格子の角の  $K$  点，ゾーン境界の中央の  $M$  点が挙げられる．<sup>1</sup>

nm である．単位格子内には 2 つの炭素原子が存在し，それらを  $A$  原子， $B$  原子と呼ぶことにする．グラファイトは  $A, B$  原子が属している 2 つの副格子から成る．1 つの  $A$  原子は 3 つの最近接  $B$  原子を持ち，それらの原子間を結ぶ位置ベクトルを

$$\mathbf{R}_1 = \left( \frac{a}{\sqrt{3}}, 0 \right), \quad \mathbf{R}_2 = \left( -\frac{a}{2\sqrt{3}}, \frac{a}{2} \right), \quad \mathbf{R}_3 = \left( -\frac{a}{2\sqrt{3}}, -\frac{a}{2} \right), \quad (2.1.2)$$

とする．これらのベクトルは  $120^\circ$  の回転によって互いに重なり合う．

逆格子ベクトルは図 2.1(b) に示されるように

$$\mathbf{b}_1 = \left( \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a} \right), \quad \mathbf{b}_2 = \left( \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{a} \right), \quad (2.1.3)$$

である．基本並進ベクトルと逆格子ベクトルは

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}, \quad (2.1.4)$$

の条件を満足している．

図 2.1(c) は 2 次元グラファイトのブリルアンゾーンである．第一ブリルアンゾーンはグラファイト六角格子を  $90^\circ$  だけ回転した六角格子内にとると議論が進めやすい．対称性の高い点にゾーン中央の  $\Gamma$  点，ゾーン頂点の  $K$  ( $K'$ ) 点，ゾーン境界の中央の  $M$  点がある．六角形のゾーンの角には  $K$  点と  $K'$  点という等価ではない対称点が交互に並ぶ．非等

<sup>1</sup>eps/units.eps



価性は逆格子ベクトル  $b_i$  による並進移動で2つの点が重なり合わないことから理解される．同様に  $M$  点は六角形のゾーンの対辺上に位置する点同士が等価であり，3種の  $M$  点 ( $M, M', M''$ ) が存在する (図 4.1 を参照)．

## 2.2 カーボンナノチューブの結晶構造

単層カーボンナノチューブ (single wall carbon nanotube: SWNT) は2次元グラファイトが筒状に丸められた中空構造をもち，直径数 nm，長さ数  $\mu\text{m}$  である．全ての結合が  $\text{sp}^2$  結合からなる欠陥がない完全結晶では，筒部分の端はキャップと呼ばれる炭素原子から成る半球で終端される．結晶中に六員環以外の五員環や七員環からなる欠陥を含むと，その位置における曲率の違いから，筒部分が広がったり狭まったりする [2]．キャップに五員環が存在しているため，ナノチューブの閉じた構造が可能となる．五員環が隣り合うと  $\text{sp}^2$  結合の歪みが大きくなり，エネルギー的に不安定な構造となる．これを孤立五員環則 (isolated pentagon rule: IPR) という [42]．五員環と六員環のみから成る結晶の場合，IPR を満たす最小の構造はオイラーの多面体定理<sup>2</sup>により  $\text{C}_{60}$ (フラーレン: fullerene) となる．ナノチューブの直径が小さくなると IPR によるキャップ構造の選択性が重要になる．単層構造以外にも二層からなるナノチューブ (double wall carbon nanotube: DWNT)，多層からなるナノチューブ (multi wall carbon nanotube: MWNT) も存在する．本研究では単層カーボンナノチューブのみに着目し，以下では単純にナノチューブと呼ぶ．

ナノチューブには様々な“巻き方”のものが存在し，その構造は2つの整数の組  $(n, m)$  によって一意に指定される [2]．図 2.2(a) に示されるように， $(n, m)$  は2次元グラファイトの基本並進ベクトル  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$  を用いて

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2, \quad (2.2.1)$$

と定義されるカイラルベクトル  $\mathbf{C}_h$  の係数である．このカイラルベクトルの始点と終点が一致するようにグラファイトのシートを円柱状に丸めるとナノチューブ構造となる (図 2.2(b))．カイラルベクトルの始点上に  $A(B)$  原子がある場合には，終点上に  $A(B)$  原子がある．

$(n, m)$  が指定されると，それに応じてナノチューブ構造を特徴付ける物理量である直径  $d_t$ ，カイラル角  $\theta$  が一意に決まる．直径はカイラルベクトルの長さより

$$d_t = \frac{|\mathbf{C}_h|}{\pi} = \frac{a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{\pi}, \quad (2.2.2)$$

であり，カイラル角は  $\mathbf{C}_h$  と  $\mathbf{a}_1$  が成す角度として定義され，

$$\cos \theta = \frac{\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{a}_1}{|\mathbf{C}_h||\mathbf{a}_1|} = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}, \quad (2.2.3)$$

<sup>2</sup>(頂点の数)+(面の数)-(辺の数)=2．五員環  $N_5$  個，六員環  $N_6$  個のとき， $(5N_5 + 6N_6)/3 + (N_5 + N_6) - (5N_5 + 6N_6)/2 = 2$  より常に  $N_5 = 12$ ．五員環同士が頂点を共有しない最小の原子数は  $12 \times 5 = 60$ ．

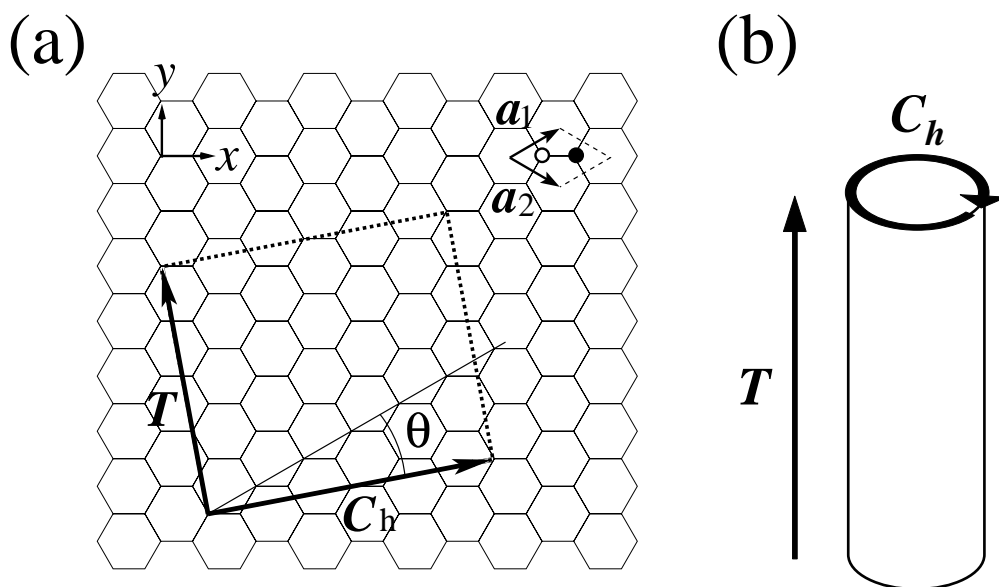


図 2.2: (a) 2次元グラファイト上に表現された(4,2) ナノチューブの単位格子．カイラルベクトル  $C_h = (4, 2)$  と並進ベクトル  $T = (4, -5)$  および点線で囲まれた長方形が単位格子であり,  $N = 28$  個のグラファイト単位格子を含む．(b) ナノチューブ単位格子の立体構造． $C_h$  は円周方向に一巡し,  $T$  はナノチューブ軸方向の単位格子長を決める．<sup>3</sup>

となる．カイラル角はナノチューブの螺旋度に対応しており, 直径が等しくてもカイラル角で表される“巻き方”が異なれば物理的な性質も異なる．それはカイラル角が周方向の周期境界条件に関わるからである．なお, 常に  $n \geq m \geq 0$  とする．なぜならば,  $(n, m)$  と  $(m, n)$  は“右巻き”か“左巻き”の違いがあるのみで, 物理的性質に違いはないからである．このとき, カイラル角は  $0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$  の範囲に収まる．ナノチューブの中で特に, 整数の組が  $(n, n)$  となるチューブはアームチェアナノチューブ (armchair nanotube) と呼ばれ, 式 (2.2.3) から  $\theta = 30^\circ$  となる． $(n, 0)$  を満たすチューブはジグザグナノチューブ (zigzag nanotube) と呼ばれ,  $\theta = 0^\circ$  となる．これらは合わせてアカイラルナノチューブ (achiral nanotube) と呼ばれ, 軸と平行な  $n$  回回転軸 ( $C_n$ ), 軸と垂直な 2 回回転軸を 2 本 ( $2C_2$ ) もつ．その他の  $0^\circ < \theta < 30^\circ$  を満たすものはカイラルナノチューブ (chiral nanotube) と呼ばれ, 螺旋対称性 ( $C_N$ ) をもつ．アームチェア, ジグザグという名称は, チューブ断面の原子配列の形状に由来する [3]．

続いてカイラルベクトルと共にナノチューブの単位格子を指定する並進ベクトルを導入する．並進ベクトル  $T$  は, 2次元グラファイト上をカイラルベクトルと垂直な方向に進み, 始点と終点における原子が等価な原子となるベクトルのうち最小の長さのものである．ナノチューブの単位格子はカイラルベクトル  $C_h$  とそれに直交する並進ベクトル  $T$  に

<sup>3</sup>eps/SWNT-st.eps

よって囲まれる領域である．並進ベクトルを  $\mathbf{T} = t_1 \mathbf{a}_1 + t_2 \mathbf{a}_2$  ( $t_1, t_2 \in \mathbf{Z}$ ) とおくと<sup>4</sup>,

$$\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{T} = \frac{a^2}{2} \{(2n+m)t_1 + (2m+n)t_2\} = 0, \quad (2.2.4)$$

より

$$t_1 = \frac{2m+n}{d_R}, \quad t_2 = -\frac{2n+m}{d_R}, \quad (2.2.5)$$

と  $(n, m)$  に応じて一意に定まる．ここで  $d_R = \text{gcd}(2n+m, 2m+n)$  は  $2n+m$  と  $2m+n$  の最大公約数 (greatest common divisor: gcd) である．ナノチューブ単位格子の軸方向の長さは並進ベクトルを用いて

$$\begin{aligned} T = |\mathbf{T}| &= \sqrt{a^2(t_1^2 + t_2^2 + t_1 t_2)} \\ &= \frac{\sqrt{3}a}{d_R} \sqrt{n^2 + m^2 + nm} \\ &= \frac{\sqrt{3}\pi}{d_R} d_t, \end{aligned} \quad (2.2.6)$$

と求められる．

ナノチューブ単位格子中に含まれるグラファイト単位格子数  $N$  は，それぞれの格子の面積比に等しいから

$$\begin{aligned} N &= \frac{|\mathbf{C}_h \times \mathbf{T}|}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|} \\ &= \frac{2}{d_R} (n^2 + m^2 + nm), \end{aligned} \quad (2.2.7)$$

である．単位格子内に存在する全原子数は， $A$  原子と  $B$  原子が同数含まれていることを考慮して  $2N$  である．

以上の議論でナノチューブの単位格子は  $\mathbf{C}_h$  と  $\mathbf{T}$  によって決定されたため，次にこれらの単位ベクトルに対応した逆格子ベクトル  $\mathbf{K}_1, \mathbf{K}_2$  を求める．ナノチューブの逆格子ベクトルは式 (2.1.4) と同様にして

$$\begin{aligned} \mathbf{C}_h \cdot \mathbf{K}_1 &= 2\pi, \quad \mathbf{T} \cdot \mathbf{K}_1 = 0, \\ \mathbf{C}_h \cdot \mathbf{K}_2 &= 0, \quad \mathbf{T} \cdot \mathbf{K}_2 = 2\pi, \end{aligned} \quad (2.2.8)$$

を満たすように定める． $\mathbf{K}_2 = X\mathbf{b}_1 + Y\mathbf{b}_2$  とおくと，式 (2.2.8) より

$$\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{K}_2 = 0 \iff nX + mY = 0, \quad (2.2.9)$$

および

$$\mathbf{T} \cdot \mathbf{K}_2 = 2\pi \iff \frac{2m+n}{d_R} X - \frac{2n+m}{d_R} Y = 1, \quad (2.2.10)$$

<sup>4</sup> $\mathbf{Z}$  は整数の集合を指す．

が得られ，式 (2.2.9) , (2.2.10) を連立させて解くことによって

$$X = \frac{m}{N}, \quad Y = -\frac{n}{N}, \quad (2.2.11)$$

となる．同様に  $\mathbf{K}_1 = Z\mathbf{b}_1 + W\mathbf{b}_2$  とおくと，式 (2.2.8) より

$$\mathbf{T} \cdot \mathbf{K}_1 = 0 \iff \frac{2m+n}{d_R}Z - \frac{2n+m}{d_R}W = 0, \quad (2.2.12)$$

および

$$\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{K}_1 = 2\pi \iff nZ + mW = 1, \quad (2.2.13)$$

が得られ，式 (2.2.12) , (2.2.13) を連立させて解くことによって

$$Z = -\frac{t_2}{N}, \quad W = \frac{t_1}{N}, \quad (2.2.14)$$

と求められる．以上をまとめると

$$\begin{aligned} \mathbf{K}_1 &= -\frac{t_2}{N}\mathbf{b}_1 + \frac{t_1}{N}\mathbf{b}_2, \\ \mathbf{K}_2 &= \frac{m}{N}\mathbf{b}_1 - \frac{n}{N}\mathbf{b}_2, \end{aligned} \quad (2.2.15)$$

となる．あるいは  $(n, m)$  でまとめると次のようになる：

$$\begin{aligned} \mathbf{K}_1 &= \frac{2n+m}{2(n^2+m^2+nm)}\mathbf{b}_1 + \frac{2m+n}{2(n^2+m^2+nm)}\mathbf{b}_2, \\ \mathbf{K}_2 &= \frac{md_R}{2(n^2+m^2+nm)}\mathbf{b}_1 - \frac{nd_R}{2(n^2+m^2+nm)}\mathbf{b}_2. \end{aligned} \quad (2.2.16)$$

逆格子ベクトルの長さは

$$\begin{aligned} |\mathbf{K}_1| &= \frac{2\pi}{a} \sqrt{\frac{4}{3}(Z^2 + W^2 - ZW)} \\ &= \frac{2\pi}{a} \frac{1}{\sqrt{n^2 + m^2 + nm}} \\ &= \frac{2}{d_t}, \end{aligned} \quad (2.2.17)$$

となりナノチューブの直径に反比例する．また

$$\begin{aligned} |\mathbf{K}_2| &= \frac{2\pi}{a} \sqrt{\frac{4}{3}(X^2 + Y^2 - XY)} \\ &= \frac{2\pi}{a} \frac{d_R}{3(n^2 + m^2 + nm)} \\ &= \frac{2\pi}{T}, \end{aligned} \quad (2.2.18)$$

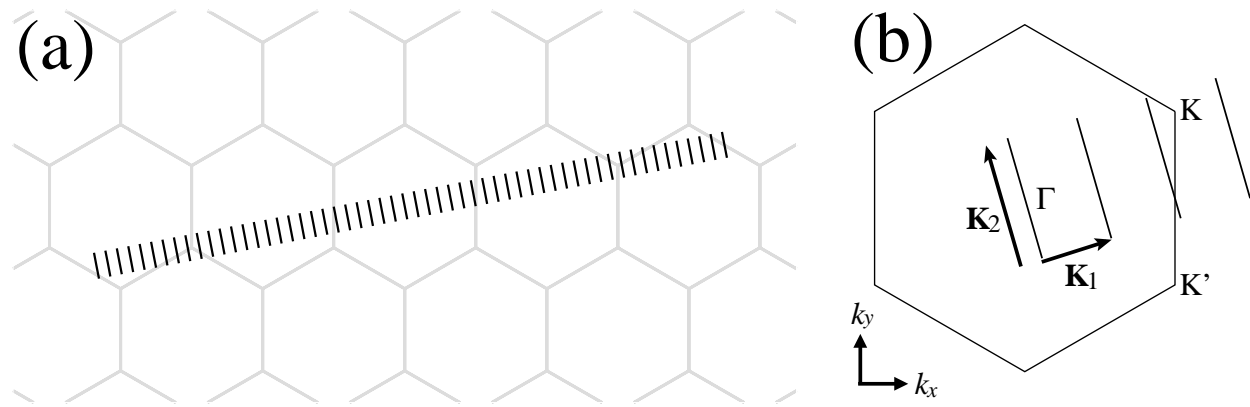


図 2.3: (a) (8,4) ナノチューブの Cuttingライン ( $K_1$ -拡張表現). 単位格子に含まれるグラファイト単位格子数は  $N = 56$  であるため, 56本の Cuttingラインが存在する. 図には  $-27 \leq \mu \leq 28$  の範囲で図示している. (b)  $\Gamma$  点近傍の Cuttingライン.  $K_1$  および  $K_2$  はそれぞれナノチューブの円周方向および軸方向に対応する逆格子ベクトル.<sup>5</sup>

となり単位格子の軸方向の長さに反比例する. ナノチューブのブリルアンゾーンは図 2.3(a) に示されるように, グラファイトのブリルアンゾーン内で複数のラインからなる [43]. このラインを Cuttingラインと呼ぶ. それぞれの Cuttingラインの間隔は  $|K_1| = 2/d_t$  となり, 直径が大きくなるにつれて密になる. 直径が十分に大きいときには周方向の周期的境界条件の影響がほとんど無視でき, 2次元グラファイトと見なせる.

ナノチューブの波数の表現法には複数ある [43]. 図 2.3(a) はそのうちの一つで,  $K_1$ -拡張表現と呼ばれる.  $K_1$ -拡張表現では, ブリルアンゾーンは長さ  $2\pi/T$  の Cuttingライン  $N$  本から成る. 各々の Cuttingラインをグラファイト逆格子ベクトル  $b_1, b_2$  で平行移動すれば  $K_2$ -拡張表現および全還元表現を得る.  $K_2$ -拡張表現では, ブリルアンゾーンは長さ  $(N/Q)|K_2|$  の Cuttingライン  $Q$  本から成る<sup>6</sup>. 全還元表現では全ての Cuttingラインはグラファイトの第一ブリルアンゾーン内に折りたたまれる. これらの波数表現法は目的に応じて適宜使い分けるとよい. 例えば, エネルギー分散を図示する際には  $N$  個のバンドを  $-1 < KT/\pi < 1$  に収めた  $K_1$ -拡張表現が見やすい (図 3.2 を参照). また,  $K$  点周りあるいは  $K'$  点周りの散乱に着目する際には  $K_2$ -拡張表現を用いると散乱前後の波数が一目で分かる (図 4.5 を参照).

ナノチューブは第 3 章で詳述するように,  $(n, m)$  に応じて電氣的性質が金属的にも半導体的にもなる物質である. タイトバインディング法により,  $\text{mod}(2n + m, 3) = 0$  で金属的になることが示される. それ以外には半導体的になり,  $\text{mod}(2n + m, 3) = 1, 2$  の場合, それぞれ type I, type II の半導体ナノチューブと呼ぶ [9].  $2n + m = \text{const}$ , あるいは

<sup>5</sup>eps/BZ-cls.eps

<sup>6</sup>ここで  $Q = \text{gcd}(M, N)$ ,  $M = mp - nq$  ( $1 \leq M \leq N$ ) である. 整数の組  $(p, q)$  はナノチューブ単位格子内で各原子の位置を巡回的に指定する対称性ベクトル  $\mathbf{R} = p\mathbf{a}_1 + q\mathbf{a}_2$  の係数で,  $t_1q - t_2p = 1$ ,  $1 \leq mp - nq \leq N$  を満たすよう決定される [43].

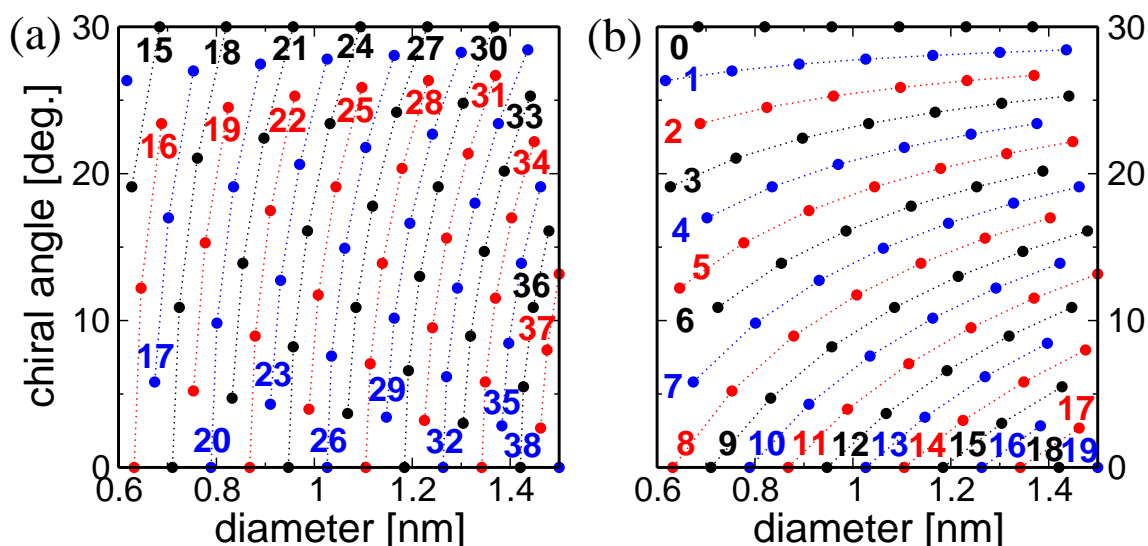


図 2.4: (a)  $2n + m = \text{const}$  となるファミリー, (b)  $n - m = \text{const}$  となるファミリー. 黒丸, 赤丸, 青丸はそれぞれ金属ナノチューブ, type I 半導体ナノチューブ, type II 半導体ナノチューブを表す. 図中の数字は一定となる値を示す.<sup>7</sup>

は  $n - m = \text{const}$  を満たす複数のナノチューブを“ファミリー (family)”と呼ぶ. 例えば  $(7, 5)$ ,  $(8, 3)$ ,  $(9, 1)$  ナノチューブは  $2n + m = 19$  となる同じファミリーに属する. 図 2.4 に  $0.6 < d_t < 1.5$  nm のナノチューブのファミリーパターンを示す. 丸点の一つのナノチューブを表わし, 横軸と縦軸にそれぞれ対応する直径とカイラル角の構造をもつ. 図 2.4(a) では点線が  $2n + m = \text{const}$  となるファミリーを結び,  $2n + m$  の値を図中に示した. このとき同一ファミリーに属するナノチューブはほぼ同じ直径を持ち, アームチェア型 ( $\theta \sim 30^\circ$ ) からジグザグ型 ( $\theta \sim 0^\circ$ ) まで分布する. 図 2.4(b) では点線は  $n - m = \text{const}$  となるファミリーを結び,  $n - m$  の値を図中に記している. この場合に同一ファミリーに属するナノチューブはほぼ同じカイラル角を持ち, 直径は広い範囲に分布する.  $(2n + m)$  ファミリーと  $(n - m)$  ファミリーはナノチューブの直径に着目する場合とカイラル角に着目する場合とで使い分けることができる. なお,  $\text{mod}(2n + m, 3) = 1, 2$  をそれぞれ type I, II 半導体と定義しているため  $\text{mod}(n - m, 3) = 2, 1$  がそれぞれ type I, II 半導体となることに混同しないよう注意が必要である.

<sup>7</sup>eps/families.eps

## 第3章 電子状態

本章では2次元グラファイトの電子状態を最近接タイトバインディング法に基づき計算する．続いてナノチューブの電子状態について述べる．ナノチューブの電子状態については，(i) 2次元グラファイトの電子状態に周期的境界条件を課したのみ場合，および(ii) チューブの立体構造(曲率やボンド長の変化)の効果を反映させた場合について議論する．前者は単純タイトバインディング法，後者は拡張タイトバインディング法と呼ばれる．

### 3.1 2次元グラファイトの電子状態

グラファイトの電子状態を議論するうえで最も重要な軌道は価電子となる  $2p_z$  軌道内の  $\pi$  電子である． $\pi$  電子はフェルミ面付近にバンド構造を持ち，光吸収や熱励起などの外界からの影響を受けやすい． $sp^2$  軌道による  $\sigma$  電子はフェルミエネルギーに比べて数 eV だけ高いか，または低いエネルギー領域にバンドを作るため，以下の計算では無視する．

#### 3.1.1 2次元グラファイトの波動関数

グラファイト結晶のもつ並進対称性によって，状態を指定するのに波数ベクトル  $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$  がよい量子数となる．結晶中のハミルトニアンは次式で与えられる：

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \mathcal{V}(\mathbf{r}). \quad (3.1.1)$$

ここで第一項は電子の運動量，第二項は結晶中の周期ポテンシャルである．以下ではこの周期ポテンシャル中の電子状態を一体近似のタイトバインディング法で扱う．グラファイトの単位格子内には異なる2つの原子があるため，波数  $\mathbf{k}$  の波動関数を

$$|\Psi_{\mathbf{k}}\rangle = C_{\mathbf{k}}^A |\Psi_{\mathbf{k}}^A\rangle + C_{\mathbf{k}}^B |\Psi_{\mathbf{k}}^B\rangle, \quad (3.1.2)$$

とし，それぞれの副格子におけるブロッホ関数を

$$|\Psi_{\mathbf{k}}^\alpha\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_u}} \sum_{\mathbf{r}_i \in \alpha} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (\alpha = A, B), \quad (3.1.3)$$

とする．ここで  $\phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$  は位置  $\mathbf{r}_i$  に局在している原子内  $\pi$  電子の波動関数， $N_u$  は結晶内の単位格子数である．式(3.1.3)の波動関数は単位格子ベクトルだけの並進操作に対して

不変であり，ブロッホの定理を満たす．係数  $C_k^A, C_k^B$  は後述するように波動関数が規格直交系を構成するように決定される．

### 3.1.2 2次元グラフィットのエネルギー固有値

量子数  $k$  に対応した固有エネルギー  $E_k$  を求める．量子力学における変分原理によると，エネルギー固有値は次の値を最小化することで得られる：

$$\begin{aligned} E_k &= \frac{\langle \Psi_k | \mathcal{H} | \Psi_k \rangle}{\langle \Psi_k | \Psi_k \rangle} \\ &= \frac{\sum_{\alpha, \beta} C_k^{\beta*} C_k^\alpha \langle \Psi_k^\beta | \mathcal{H} | \Psi_k^\alpha \rangle}{\sum_{\alpha, \beta} C_k^{\beta*} C_k^\alpha \langle \Psi_k^\beta | \Psi_k^\alpha \rangle}. \end{aligned} \quad (3.1.4)$$

係数  $C_k^{\beta*}$  を変分パラメータとみなすと，最小値となるための必要条件は微係数がゼロになることであるから

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_k}{\partial C_k^{\beta*}} &= \left[ \sum_{\alpha} C_k^\alpha \langle \Psi_k^\beta | \mathcal{H} | \Psi_k^\alpha \rangle \sum_{\alpha', \beta'} C_k^{\beta'*} C_k^{\alpha'} \langle \Psi_k^{\beta'} | \Psi_k^{\alpha'} \rangle \right. \\ &\quad \left. - \sum_{\alpha, \beta'} C_k^{\beta'*} C_k^\alpha \langle \Psi_k^{\beta'} | \mathcal{H} | \Psi_k^\alpha \rangle \sum_{\alpha'} C_k^{\alpha'} \langle \Psi_k^{\beta'} | \Psi_k^{\alpha'} \rangle \right] / \left[ \sum_{\alpha, \beta} C_k^{\beta*} C_k^\alpha \langle \Psi_k^\beta | \Psi_k^\alpha \rangle \right]^2 \\ &= \sum_{\alpha, \alpha', \beta'} C_k^{\alpha'} C_k^{\beta'*} \langle \Psi_k^{\beta'} | \Psi_k^{\alpha'} \rangle \left[ \langle \Psi_k^\beta | \mathcal{H} | \Psi_k^\alpha \rangle - E_k \langle \Psi_k^\beta | \Psi_k^\alpha \rangle \right] C_k^\alpha / \left[ \sum_{\alpha, \beta} C_k^{\beta*} C_k^\alpha \langle \Psi_k^\beta | \Psi_k^\alpha \rangle \right]^2 \\ &= 0, \end{aligned} \quad (3.1.5)$$

を得る． $\alpha'$  と  $\beta'$  に関する和は定数なので落とすことができ，最終的にエネルギー固有値  $E_k$  を与える方程式は， $C_k^\alpha$  が非自明な解となるための条件として

$$\det[\mathcal{H} - E\mathcal{S}] = 0, \quad (3.1.6)$$

で与えられる．ここでハミルトニアン行列  $\mathcal{H}_{\alpha\beta}(k) = \langle \Psi_k^\alpha | \mathcal{H} | \Psi_k^\beta \rangle$ ，重なり積分行列  $\mathcal{S}_{\alpha\beta}(k) = \langle \Psi_k^\alpha | \Psi_k^\beta \rangle$  を導入した．式 (3.1.6) を解くことによってエネルギー固有値  $E_k$  と波動関数の展開係数  $C_k^\alpha$  を求めることができる．

ハミルトニアン行列は  $|\Psi_k^A\rangle, |\Psi_k^B\rangle$  を基底とすることによって次のように  $2 \times 2$  行列で表現される：

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} \end{pmatrix}. \quad (3.1.7)$$



最近接タイトバインディング法の枠組みで，オンサイト（同一サイト）上，および隣接するサイト間の相互作用の項のみを考慮してそれぞれの項を具体的に計算する．まず  $(A, A)$  成分は第二次近接以上の項を無視し，オンサイトの積分のみを考慮すると，

$$\begin{aligned}
 H_{AA} &= \langle \Psi_{\mathbf{k}}^A | \mathcal{H} | \Psi_{\mathbf{k}}^A \rangle \\
 &= \frac{1}{N_u} \sum_{\mathbf{r}_A, \mathbf{r}'_A} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_A - \mathbf{r}'_A)} \langle \phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}'_A) | \mathcal{H} | \phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_A) \rangle \\
 &= \frac{\varepsilon_{2p}}{N_u} \sum_{\mathbf{r}_A} \\
 &= \varepsilon_{2p},
 \end{aligned} \tag{3.1.8}$$

となる． $\varepsilon_{2p} = \langle \phi(\mathbf{r}) | \mathcal{H} | \phi(\mathbf{r}) \rangle$  は1電子のオンサイトのエネルギーである．また  $(A, B)$  成分は

$$\begin{aligned}
 H_{AB} &= \langle \Psi_{\mathbf{k}}^A | \mathcal{H} | \Psi_{\mathbf{k}}^B \rangle \\
 &= \frac{1}{N_u} \sum_{\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_B - \mathbf{r}_A)} \langle \phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_A) | \mathcal{H} | \phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_B) \rangle \\
 &= \frac{\gamma_0}{N_u} \sum_{\mathbf{r}_A} \sum_{i=1,2,3} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} \\
 &= \gamma_0 f(\mathbf{k}),
 \end{aligned} \tag{3.1.9}$$

である． $\gamma_0 = \langle \phi(\mathbf{r}) | \mathcal{H} | \phi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_i) \rangle$  は最近接原子間の飛び移り積分 ( $\gamma_0 < 0$ ) であり，関数  $f(\mathbf{k})$  を以下のように導入した：

$$f(\mathbf{k}) = \sum_{i=1}^3 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} = e^{ik_x a / \sqrt{3}} + 2e^{-ik_x a / 2\sqrt{3}} \cos \frac{a}{2}. \tag{3.1.10}$$

$(B, A)$  成分は  $(A, B)$  成分の複素共役であり， $(B, B)$  成分は  $A$  原子と  $B$  原子が同数含まれていることから  $(A, A)$  成分に等しい．重なり積分行列は，ハミルトニアン行列におけるオンサイトエネルギー  $\varepsilon_{2p}$  をオンサイトの重なり積分1で，飛び移り積分  $\gamma_0$  を隣接サイト間の重なり積分  $s$  で置き換えることで得る．ここで  $2p_z$  軌道  $\phi(\mathbf{r})$  が規格化されているとしている．以上の計算より，Scrödinger 方程式  $\mathcal{H} | \Psi_{\mathbf{k}} \rangle = E | \Psi_{\mathbf{k}} \rangle$  を行列形式で書き表すと，

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{2p} & \gamma_0 f(\mathbf{k}) \\ \gamma_0 f^*(\mathbf{k}) & \varepsilon_{2p} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{\mathbf{k}}^A \\ C_{\mathbf{k}}^B \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} 1 & s f(\mathbf{k}) \\ s f^*(\mathbf{k}) & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{\mathbf{k}}^A \\ C_{\mathbf{k}}^B \end{pmatrix}, \tag{3.1.11}$$

となる．

非自明な解は式 (3.1.11) の永年方程式，すなわち式 (3.1.6) を解くことによって与えられ，このときエネルギー固有値は

$$\begin{vmatrix} \varepsilon_{2p} - E & f(\mathbf{k})(\gamma_0 - sE) \\ f^*(\mathbf{k})(\gamma_0 - sE) & \varepsilon_{2p} - E \end{vmatrix} = 0, \tag{3.1.12}$$

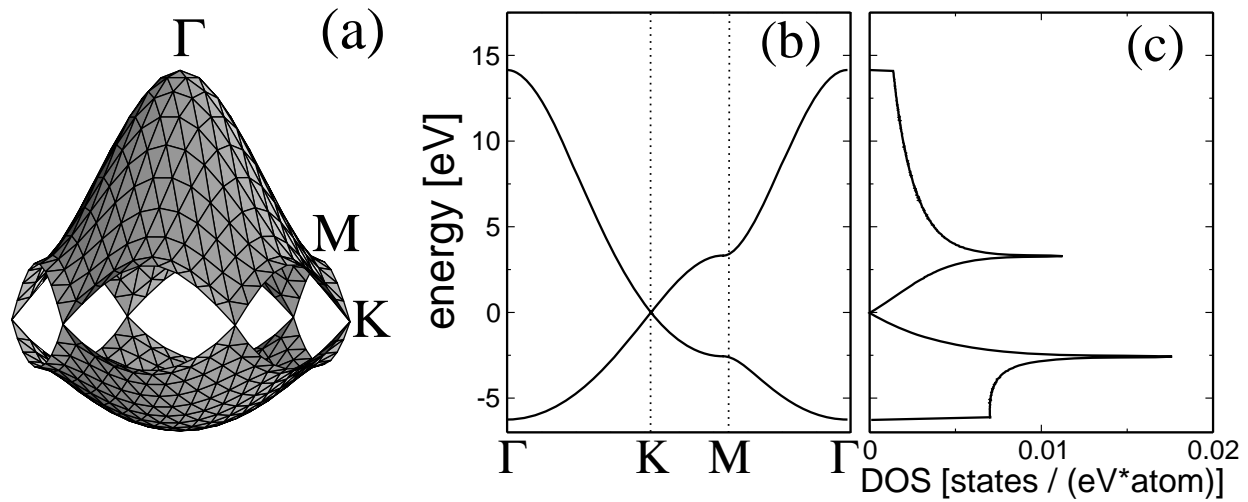


図 3.1: グラファイトの  $\pi$  バンドおよび  $\pi^*$  バンドを (a) ブリルアンゾーン内について, (b) 対称線  $\Gamma$ - $K$ - $M$ - $\Gamma$  に沿って描いている. 使用したタイトバインディングパラメータは  $\varepsilon_{2p} = 0$  eV,  $\gamma_0 = -2.89$  eV,  $s = 0.129$  である. (c) 2次元グラファイトの状態密度. 2つのバンドがフラットになる  $M$  点でピークを示し, 2つのバンドが接する  $K$  点で状態密度がゼロになる.<sup>1</sup>

より

$$E_{\mathbf{k}} = \frac{\varepsilon_{2p} \pm \gamma_0 w(\mathbf{k})}{1 \pm s w(\mathbf{k})}, \quad (3.1.13)$$

となる. 式 (3.1.13) 中の正符号 (+) は価電子帯のエネルギー固有値, 負符号 (-) は伝導帯のエネルギー固有値にそれぞれ対応する ( $\gamma_0 < 0$ ). また波数  $\mathbf{k}$  の関数として

$$w(\mathbf{k}) = \sqrt{|f(\mathbf{k})|^2} = \sqrt{1 + 4 \cos \frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} + 4 \cos^2 \frac{k_y a}{2}}, \quad (3.1.14)$$

を導入した.

図 3.1 にグラファイトのエネルギー分散を示す.  $s = 0$  の場合,  $\Gamma$  点で最大のバンド幅  $6|\gamma_0|$  となり,  $M$  点でバンド幅は  $2|\gamma_0|$  となる.  $K$  点と  $K'$  点で伝導バンドと価電子バンドが連続的につながるため, グラファイトは半金属的な性質を示す. したがって,  $K$  点付近でのエネルギー分散が重要となる.  $\mathbf{K} = (0, 4\pi/3a)$  近傍で  $f(\mathbf{k})$  を展開すると

$$f(\mathbf{k} + \mathbf{K}) \simeq \frac{\sqrt{3}a}{2}(ik_x - k_y) - \frac{a^2}{8}(k_x - ik_y)^2, \quad (3.1.15)$$

となる. したがって  $K$  点付近でのエネルギー分散はフェルミ面を頂点とした円錐形になる:

$$E_{\mathbf{k}+\mathbf{K}} = \pm \frac{\sqrt{3}a\gamma_0}{2}k. \quad (3.1.16)$$

ここで  $k = \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$  は  $K$  点からの距離である.  $E_{\text{laser}} \sim 1$  eV 程度の低エネルギー励起の場合には式 (3.1.16) の近似が有用である. 励起エネルギーが大きくなる ( $K$  点から離れる) につれて円錐形は三角錐形に変形する (3.2.2 節を参照).

<sup>1</sup>eps/G-bands-KGM-ene-dos.eps

### 3.1.3 波動関数の規格直交化

次に伝導帯および価電子帯に対する波動関数が規格直交系をなすように係数  $C_k^A, C_k^B$  を決定する [44] . 簡単の為に波数  $k$  の波動関数を  $|\Psi^i\rangle = C_A^i|\Psi_A\rangle + C_B^i|\Psi_B\rangle$  とし, バンドを示す添え字  $i = c, v$  を付け加える<sup>2</sup>. 規格直交条件は

$$\begin{aligned} \langle\Psi^i|\Psi^j\rangle &= C_A^{i*}C_A^j\langle\Psi_A|\Psi_A\rangle + C_A^{i*}C_B^j\langle\Psi_A|\Psi_B\rangle + C_B^{i*}C_A^j\langle\Psi_B|\Psi_A\rangle + C_B^{i*}C_B^j\langle\Psi_B|\Psi_B\rangle \\ &= C_A^{i*}C_A^j + C_B^{i*}C_B^j + sf(\mathbf{k})C_A^{i*}C_B^j + sf^*(\mathbf{k})C_B^{i*}C_A^j \\ &= \delta_{ij}, \end{aligned} \quad (3.1.17)$$

である. 式 (3.1.11) から

$$(\varepsilon_{2p} - E^i)C_A^i + f(\gamma_0 - sE^i)C_B^i = 0, \quad (3.1.18)$$

の関係があることは容易に分かる. 式 (3.1.18) において  $i = c$  とすると

$$\begin{aligned} w(\gamma_0 - sE^c)C_A^c + f(\gamma_0 - sE^c)C_B^c &= 0 \\ \iff C_A^c &= -\frac{f(\mathbf{k})}{w(\mathbf{k})}C_B^c, \end{aligned} \quad (3.1.19)$$

を得る. 同じように式 (3.1.18) において  $i = v$  とすると

$$\begin{aligned} -w(\gamma_0 - sE^v)C_A^v + f(\gamma_0 - sE^v)C_B^v &= 0 \\ \iff C_A^v &= \frac{f(\mathbf{k})}{w(\mathbf{k})}C_B^v, \end{aligned} \quad (3.1.20)$$

が得られる. 続いて式 (3.1.17) において  $i = j = c$  とすれば

$$\begin{aligned} |C_A^c|^2 + |C_B^c|^2 + sf(\mathbf{k})C_A^{c*}C_B^c + sf^*(\mathbf{k})C_B^{c*}C_A^c &= 1 \\ \iff 2\{1 - sw(\mathbf{k})\}|C_A^c|^2 &= 1, \end{aligned} \quad (3.1.21)$$

が得られる. 同じく  $i = j = v$  とすれば

$$\begin{aligned} |C_A^v|^2 + |C_B^v|^2 + sf(\mathbf{k})C_A^{v*}C_B^v + sf^*(\mathbf{k})C_B^{v*}C_A^v &= 1 \\ \iff 2\{1 + sw(\mathbf{k})\}|C_A^v|^2 &= 1, \end{aligned} \quad (3.1.22)$$

を得る. 波動関数の位相は任意に決定しても物理的な観測量に影響を与えないため, 自由に調整してもよい. 式 (3.1.19), (3.1.21) から伝導バンドに関する係数は

$$C_A^c = -\frac{1}{\sqrt{2(1 - sw(\mathbf{k}))}}, \quad C_B^c = \frac{1}{\sqrt{2(1 - sw(\mathbf{k}))}} \frac{f^*(\mathbf{k})}{w(\mathbf{k})}, \quad (3.1.23)$$

である. 価電子バンドに関する係数は式 (3.1.20), (3.1.22) より

$$C_A^v = \frac{1}{\sqrt{2(1 - sw(\mathbf{k}))}}, \quad C_B^v = \frac{1}{\sqrt{2(1 - sw(\mathbf{k}))}} \frac{f^*(\mathbf{k})}{w(\mathbf{k})}, \quad (3.1.24)$$

<sup>2</sup>  $c$  = conduction band (伝導帯),  $v$  = valence band (価電子帯)

と決定できる．

オンサイトの1電子エネルギー  $\varepsilon_{2p}$  はエネルギー分散の原点を決めるのみであるため，ゼロとおいてもよい．言い換えると  $\varepsilon_{2p}$  をフェルミエネルギーに設定したとも言うことができる．近似としては最近接軌道間の重なり積分  $s$  をゼロとすることも行なわれる． $K$  点付近の低エネルギー励起のみを考える上では，この近似でも定性的議論には十分である． $\varepsilon_{2p} = 0$ ， $s = 0$  のもとで伝導帯と価電子帯に属する状態の固有エネルギーおよび固有関数は次のようにまとめられる：

$$\begin{aligned} E^c(\mathbf{k}) &= +|\gamma_0|w(\mathbf{k}), & C_{\mathbf{k}}^A &= -\frac{1}{\sqrt{2}}, & C_{\mathbf{k}}^B &= \frac{f^*(\mathbf{k})}{\sqrt{2}w(\mathbf{k})}, & (\text{伝導帯}) \\ E^v(\mathbf{k}) &= -|\gamma_0|w(\mathbf{k}), & C_{\mathbf{k}}^A &= \frac{1}{\sqrt{2}}, & C_{\mathbf{k}}^B &= \frac{f^*(\mathbf{k})}{\sqrt{2}w(\mathbf{k})}, & (\text{価電子帯}) \end{aligned} \quad (3.1.25)$$

## 3.2 ナノチューブの電子状態 (単純タイトバインディング法)

本節では単純タイトバインディング (simple tight-binding: STB) 法によって，ナノチューブの電子状態を計算する．STB 法は最近接原子間の相互作用のみを取り入れた計算法のことを指す．

### 3.2.1 電子状態と状態密度

ナノチューブの電子状態は，第一近似として2次元グラファイトのエネルギー分散関係に，チューブの周方向に関する周期的境界条件を課すことで得られる．実際に存在するナノチューブの直径は数 nm 程度であるため，円周上に10～100個程度の炭素原子が配列している．周方向には電子状態の拡がり制限を受けるため，波数の離散性による量子効果が顕著に現われる．一方，ナノチューブの軸方向には直径の1000倍程度の長さがあるため，軸方向に関する波数は連続的に扱ってもよい．2次元グラファイトの分散を離散的な波数の間隔で切断し，1本の1次元ブリルアンゾーン内に折り返す手法をゾーンフォールディング (zone folding) という．

ナノチューブの電子状態を指定する波数  $\mathbf{k}$  は基本逆格子ベクトル  $\mathbf{K}_1$ ， $\mathbf{K}_2$  を用いて

$$\mathbf{k} = \mu\mathbf{K}_1 + k\frac{\mathbf{K}_2}{|\mathbf{K}_2|}, \quad (3.2.1)$$

と表せる．ここで  $\mu \in \mathbb{Z}$  は1次元の分散関係のライン (カッティングラインと呼ぶ) の番号で，ナノチューブ単位格子内の六角格子の数  $N$  だけ存在する． $\mu$  は軸周りの離散化された角運動量に対応させることが出来る．また， $k$  は1本のカッティングライン上での位置を示す波数であり，これらの量は

$$\mu = 0, 1, \dots, N-1, \quad -\frac{\pi}{T} < k < \frac{\pi}{T}, \quad (3.2.2)$$

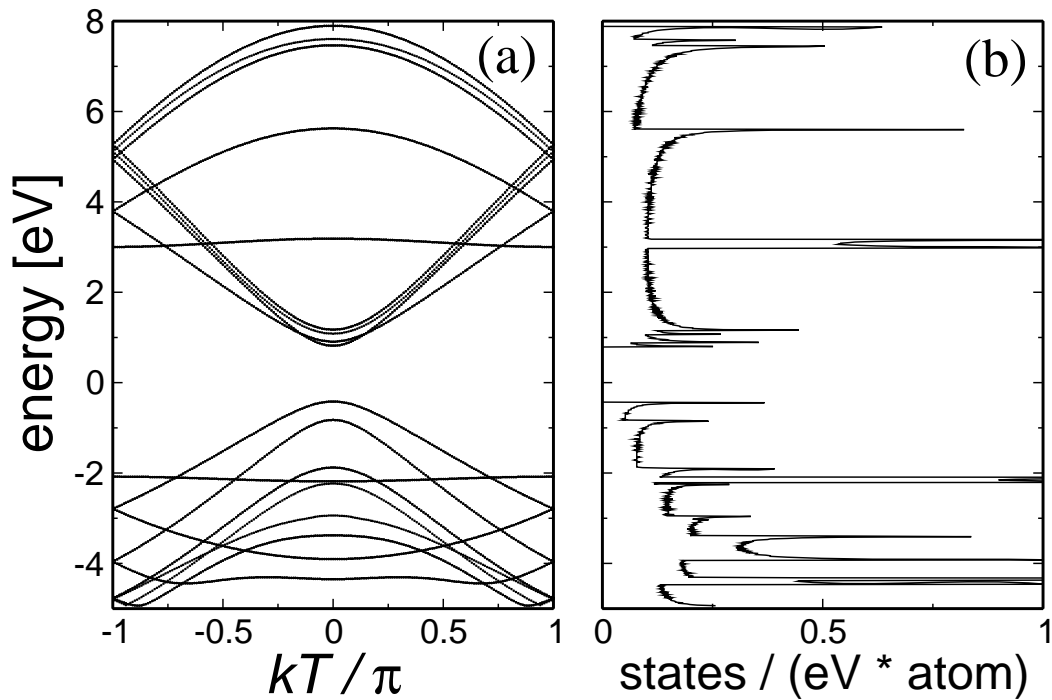


図 3.2: type I に属する (8,0) 半導体ナノチューブの (a) エネルギー分散, (b) 状態密度. フェルミエネルギーをエネルギー原点に取っている. 後述する ETB 法を用いて計算している.<sup>3</sup>

という範囲に限定される.  $\mu = 0$  と  $\mu = N$  は等価なカットティングラインである. 2次元グラファイトのエネルギー分散関係を  $E_{2D}$  とするとナノチューブのエネルギー分散関係は

$$E_{\text{SWNT}}(\mu, k) = E_{2D}(\mu \mathbf{K}_1 + k \frac{\mathbf{K}_2}{|\mathbf{K}_2|}), \quad (3.2.3)$$

となる.

ナノチューブの特徴の一つとして, カイラリティに応じて金属ナノチューブと半導体ナノチューブが存在することは 2.2 節で触れた. この  $(n, m)$  による電子状態の変化を述べる. 波数空間の原点である  $\Gamma$  点を通るカットティングライン ( $\mu = 0$ ) と第一ブリルアンゾーン角の  $K$  点との距離は簡単な計算により  $(2n + m)|\mathbf{K}_1|/3$  となる.  $K$  点において価電子帯と伝導帯が接することより,  $(n, m)$  ナノチューブが金属か半導体かの判定条件は,  $2n + m$  が 3 で割り切れるか否かである. すなわち

$$\begin{aligned} \text{mod}(2n + m, 3) = 0 &\rightarrow \text{金属} \\ \text{mod}(2n + m, 3) \neq 0 &\rightarrow \text{半導体}, \end{aligned} \quad (3.2.4)$$

となる. また半導体の場合, その剰余に応じて

$$\begin{aligned} \text{mod}(2n + m, 3) = 1 &\rightarrow \text{typeI 半導体} \\ \text{mod}(2n + m, 3) = 2 &\rightarrow \text{typeII 半導体}, \end{aligned} \quad (3.2.5)$$

<sup>3</sup>eps/Ene-dos-0800.eps

と2種のタイプに分類できる．type I 半導体は  $K$  点を  $1:2$  の間隔で横切り，type II 半導体は  $K$  点を  $2:1$  の間隔で横切る．この違いが type I 半導体と type II 半導体のエネルギー分散に違いを生じさせる (3.2.2 節を参照)．

図3.2に  $(8,0)$  半導体ナノチューブのエネルギー分散と状態密度を示す． $(8,0)$  ナノチューブは  $\text{mod}(2n+m, 3) = 1$  なので type I 半導体であり，(a) に示されるように  $k = 0$  で直接ギャップをもつ．ハミルトニアン対称性から  $E(k) = E(-k)$  となる． $\mu = 0 (= N)$ ， $N/2$  は縮退がなく，それ以外のバンドは二重縮退をしている．(b) は状態密度であり，一次元エネルギーバンドが平らになるエネルギーにおいて発散する (vHS) ．

ナノチューブの電子状態において一次元性が特徴的に表れる状態密度について考える．上で述べたようにフェルミ面近傍のエネルギー分散は  $K$  点を頂点とした円錐状になる．その円錐をカッティングラインにより切断すればエネルギー分散は放物線になるため，それを  $E(\mu, k) = C_\mu k^2$  とおき ( $C_\mu > 0$ ) ．この場合の状態密度  $D(E)$  は  $E > 0$  の領域において，

$$\begin{aligned} D(E) &= N_0 \int_{-\pi/T}^{\pi/T} dk \sum_{\mu=0}^{N_u-1} \delta(E - E(\mu, k)) \\ &= N_0 \sum_{\mu=0}^{N_u-1} \int_{-\pi/T}^{\pi/T} \left\{ \delta(\sqrt{C_\mu}k - \sqrt{E}) + \delta(\sqrt{C_\mu}k + \sqrt{E}) \right\} \frac{dk}{2\sqrt{E}} \quad (3.2.6) \\ &= N_0 \sum_{\mu=0}^{N_u-1} \frac{1}{\sqrt{C_\mu E}}, \end{aligned}$$

となり，バンドが平らになる波数において  $1/\sqrt{E}$  の発散をもつ (vHS) ．なお式 (3.2.6) の導出においてはデルタ関数の性質:  $\delta(a^2 - x^2) = \{\delta(x-a) + \delta(x+a)\}/2a$ ， $\delta(ax) = \delta(x)/a$ ，( $a > 0$ ) を用いた． $N_0$  は状態密度の規格化因子であり，全エネルギー領域における積分がスピンの縮退度を考慮して2になるように決定する:  $\int_{-\infty}^{\infty} D(E)dE = 2$  ．このとき状態密度の単位は [states / (eV · C atom)] で与えられる．また，係数  $C_\mu$  はバンドの曲率を決定する係数で，ナノチューブ内の電子の有効質量  $m^*$  と  $m^* = \hbar^2/2C_\mu$  の関係で結ばれる．半導体ナノチューブの場合，type I の有効質量は type II の有効質量の半分程度になることが報告されている [10, 45] ．

### 3.2.2 trigonal warping 効果

本節では，trigonal warping 効果と呼ばれる，エネルギー分散の  $K$  点周りの異方性がナノチューブの電子状態に及ぼす影響について考える．グラファイトの電子状態に関して3.1節で述べたように，外界からの刺激に応答する電子はフェルミ面付近にバンド構造をもつ  $\pi$  電子であり，それに対応する波数はブリルアンゾーンの  $K$  点あるいは  $K'$  点周辺に限定される．図3.3に示すように，等エネルギー線は  $K$  点近くで円形をしており， $K$  点から離れるに従い円形から三角形へと形を徐々に変形し，やがて3つの  $M$  点を頂点とする

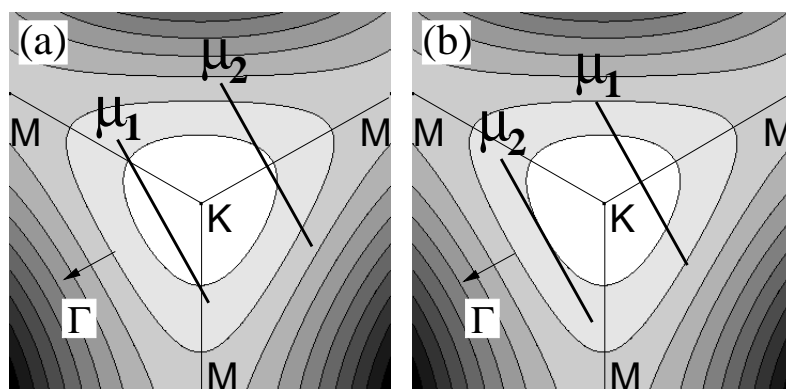


図 3.3: (a) type I, (b) type II ジグザグナノチューブの  $K$  点付近のカッティングラインおよびエネルギー等高線.  $K$  点から離れるにつれて等エネルギー線は円形から三角形状に変化する (trigonal warping 効果).  $\mu_1, \mu_2$  はそれぞれ  $E_{11}^S, E_{22}^S$  を与えるカッティングラインの指数で type I-II で逆の関係になる.<sup>4</sup>

正三角形に至る. この等エネルギー線が円から三角形 (エネルギー軸を加えた  $k_x-k_y-E$  空間では円錐から三角錐) へと変形する性質を trigonal warping 効果と呼ぶ [46].

いま,  $E_{ii}^S$  を与えるカッティングラインの指数を  $\mu_i$  とする. type I ナノチューブの場合,  $\mu_1$  は  $K \rightarrow \Gamma$  方向,  $\mu_2$  は  $K \rightarrow M$  方向に位置し, type II ナノチューブの場合,  $\mu_1$  は  $K \rightarrow M$  方向,  $\mu_2$  は  $K \rightarrow \Gamma$  方向に位置し, 逆の関係になっている. カッティングラインの間隔は直径の逆数に比例するため, 直径の小さいナノチューブほど trigonal warping 効果を受ける. 逆に直径の大きなナノチューブではその効果は小さい. また, trigonal warping 効果を最も受けるのはジグザグナノチューブである. なぜならばそのカッティングラインが三角形の最も歪んだ領域を通過するためである. 一方, アームチェアナノチューブではその効果は受けない. それはカッティングラインが三角形を対称的に横切るからである.

### 3.3 ナノチューブの電子状態 (拡張タイトバインディング法)

単純タイトバインディング法では  $\pi$  電子のみを考慮し, エネルギー分散はグラファイトのエネルギー分散に周期的境界条件を付加することで得た. この単純な枠組みで  $(n, m)$  による金属-半導体の分類は可能だが, 実験で予測されるバンド間の遷移エネルギーを再現することには成功しない. 単純な理論と実験との差異は直径が小さくなるにつれて顕著になる [45]. それは曲率の効果が無視できなくなるからである. 本節では, Ref. [9] において Samsonidze らが開発した拡張タイトバインディング (extended tight-binding: ETB) 法について説明する.

ETB 法は本質的には STB 法と変わらない. ETB 法において拡張されたのは (1) 考慮する軌道数, (2) 取り入れる近接サイト数, (3) 結晶構造の最適化, の3点である. TB 法

<sup>4</sup>eps/tri-type.eps

$i$	type	$C_i^S$ (nm)	$D_i^S$ (nm <sup>2</sup> )
1	I	-0.0067	0.0253
2	I	-0.0109	-0.0422
1	II	0.0121	-0.0388
2	II	-0.0612	0.172

表 3.1: 有効質量による補正項  $E_i^{\text{EMC}}$  で用いる係数 .

の精度を決定するのはTBパラメーターの飛び移り積分と重なり積分, およびサイト間の相対座標の情報である .

ETB法では最近接原子間の  $\pi$  電子のみではなく, カットオフ半径  $10\text{Bohr}(=5.3\text{\AA})$  の範囲内にある近接原子の  $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$  軌道を取り入れる . すなわち式 (3.1.3) を次式に拡張する :

$$|\Psi_{\mathbf{k}}^{\alpha}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_u}} \sum_o \sum_{\mathbf{r}_i \in \alpha} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i} \phi_o(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i). \quad (3.3.1)$$

ここで  $o = 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$  である .  $10\text{Bohr}$  はおよそ第七次近接程度に対応する<sup>5</sup> . 各原子間相対位置に応じ, Slater-Koster 法によりそれぞれの軌道の混成 ( $ss\sigma, sp\sigma, pp\sigma, pp\pi$ ) の度合いを計算する . 直径の小さなナノチューブの場合には表面上の曲率が増すために  $2p_z$  軌道同士が平行ではなくなり,  $sp^2$ - $sp^3$  の混成が無視できない . TBパラメータである飛び移り積分, 重なり積分は原子間距離の関数として計算する . この計算には Porezag から [47] によって密度汎関数法により数値的に求められた波動関数を使用する .

次にナノチューブのもつ対称性を考慮し [48], ナノチューブ単位格子内の  $2N$  原子の代わりに, ある  $A, B$  原子のみに着目して  $8 \times 8$  のハミルトニアン行列と重なり積分行列を対角化し, エネルギー分散 ( $\varepsilon_i$ ) を求める .

以上の手順後に, 密度汎関数法で得られる短距離での斥力ポテンシャルを用いてナノチューブの構造最適化を行なう . 構造最適化とはボンド長およびボンド角の変化を許すことで, ナノチューブのもつ全エネルギー  $E_{\text{tot}}$  を最小化することである .  $E_{\text{tot}}$  は

$$E_{\text{tot}}(\{\mathbf{r}_i\}) = \sum_i \varepsilon_i + \sum_{i,j} \frac{1}{2} V(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|), \quad (3.3.2)$$

として単位格子内の原子座標  $\mathbf{r}_i$  の汎関数で与えられる . ここで第一項は価電子内の占有されている電子状態のエネルギーの和, 第二項は原子間の斥力ポテンシャルである .  $E_{\text{tot}}$  が最小となるように, エネルギー勾配  $\mathbf{F}_i = \partial E_{\text{tot}} / \partial \mathbf{r}_i$  に沿って構造を変化させる . 変化後の構造に対して再びハミルトニアン行列, 重なり積分行列, そして式 (3.3.2) を計算し, この手順を要求する精度内にエネルギー変化分が収束するまで繰り返す . その結果得られ

<sup>5</sup>2次元グラファイト上において第六, 七, 八次近接原子間距離はそれぞれ,  $2a = 4.92\text{\AA}$ ,  $\sqrt{13/3}a = 5.12\text{\AA}$ ,  $(4/\sqrt{3})a = 5.68\text{\AA}$  である .



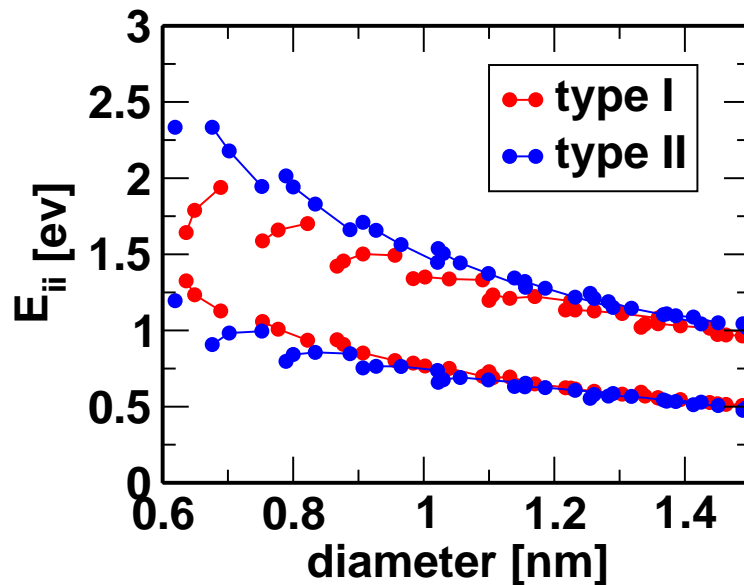


図 3.4: 直径の関数としてバンド間遷移エネルギーを表した片浦プロット．およそ直径に反比例して遷移エネルギー  $E_{11}^S$ ,  $E_{22}^S$  が減少する．直径の小さい  $d_t < 1\text{nm}$  のナノチューブでは曲率の効果が現れる．ETB 法を用いて計算した．<sup>7</sup>

るエネルギー分散は実験で観測されているファミリーパターンを再現する [9]．直径の小さいナノチューブにおけるファミリーパターンは，構造最適化を行わなければ得ることは出来ない [9]．

ETB 法では多体効果 (電子-電子間相互作用および電子-ホール間相互作用) を考慮していない一粒子近似であるため，実験で報告されている光学遷移エネルギーの絶対値までは再現できない．したがって， $E_{ii}^S$  に対する補正が必要となる．多体効果による実験値とのずれは多体効果の補正項 [49] である<sup>6</sup>

$$E^{\log}(d_t) = 0.55 \left( \frac{2p}{3d_t} \right) \log \left[ 3 / \left( \frac{2p}{3d_t} \right) \right], \quad (3.3.3)$$

および有効質量による補正項である

$$E_{ii}^{\text{EMC}} = 0.48 \cos(3\theta) (C_i^S + D_i^S/d_t) / d_t, \quad (3.3.4)$$

を挿入することで 10meV 程度にまで抑えることができる [10]． $p = 1, 2$  はそれぞれ  $E_{11}^S$ ,  $E_{22}^S$  に対応し，係数  $C_i^S$ ,  $D_i^S$  は表 3.1 中の値を用いる [10]． $\theta$  は  $0 \leq \theta \leq 30^\circ$  の範囲に取る．本研究ではナノチューブの電子状態を計算する上で，拡張タイトバインディング法を用いた．しかしながら，式 (3.3.3)-(3.3.4) の補正は  $E_{11}^S$ ,  $E_{22}^S$  の値のみにしか適用できない．多体効果を加えたバンドを作ることは本研究の範囲を超える．

<sup>6</sup> Ref. [10] で対数関数は  $\ln$  で表示されているが，自然対数ではなく常用対数であるので注意が必要である．

<sup>7</sup> eps/E11E22family.eps

直径の関数としてバンド間遷移エネルギー  $E_{ii}$  を表したものを、片浦プロットという [50] . 図 3.4 に  $E_{11}^S$  ,  $E_{22}^S$  についての片浦プロットを示す . 赤丸が type I 半導体ナノチューブ , 青丸が type II 半導体ナノチューブを表す . 上述した trigonal warping 効果によって ,  $2n + m = \text{const.}$  となる同一のファミリー上で , type I-II の境界に近いナノチューブはアームチェア型に近く ( $\theta \sim 30^\circ$ ) , 境界から離れているナノチューブはジグザグ型に近い ( $\theta \sim 0^\circ$ ) . このファミリーパターンにおける傾向は後述する光吸収行列においても見られる . また , 直径が小さくなるにつれて  $E_{11}^S$  と  $E_{22}^S$  の間隔は , type I では狭まり , type II では広がるのが分かる .

## 第4章 光物性における素過程の計算法

本章では、電子-フォトン相互作用および電子-フォノン相互作用を考慮したフォトルミネッセンス強度 (PL 強度) の計算法について述べる。計算にはエネルギー分散、フォノン分散ともに 3.3 節で述べた ETB 法を適用し、多体効果による補正を行なう。弾性散乱の計算法についても述べる。

### 4.1 PL 発光強度の計算方法

本節では PL 発光強度の計算方法について述べる。第 1 章の理論的背景で述べたように、PL は光学励起された励起キャリア (電子とホール) の再結合による発光を指す。PL 発光強度は単位時間あたりに発光に寄与する電子数を反映しているため、量子力学による遷移確率で与えられる。本研究では PL 発光強度を (1)  $E_{22}^S$  の励起光の誘導吸収確率、(2)  $E_{22}^S$  からのフォノン散乱による緩和確率、(3)  $E_{11}^S$  における自発放出確率、の 3 つの遷移確率の積とする。それぞれの遷移確率は時間に依存する摂動論を用いて求める。電子のエネルギー分散とフォノン分散、および光吸収行列と電子-フォノン相互作用行列は ETB 法に基づいて計算する。ETB 法による一体近似を適用するため、エキシトン描像とは異なる。ただし、3.3 節で述べた多体効果および有効質量に基づく補正を行ない、バンド間遷移エネルギーが実験値を再現するよう修正する。

フォノン散乱による緩和には無数の組み合わせが考えられる。すなわちフォノンの吸収・放出において運動量-エネルギー保存を満たす遷移は全て起こり得る。例えば、フォノン一つの吸収あるいは放出による、一番最初の緩和確率といえども、80 程度の終状態 (散乱先) が存在する。その全ての組み合わせによる c2 伝導帯から c1 伝導帯への平均緩和確率を求めるのには多大な時間を要する。本研究では  $E_{22}^S$  によって励起された電子の一番最初の緩和過程が、全緩和過程の平均緩和確率を象徴しているとみなす。フォノン散乱確率を決める主要因は、散乱先の状態数と電子-フォノン相互作用であるために、この仮定は妥当性である。5.1.3 節にて詳しく議論する。

ここで、PL 測定における実験条件を考慮して以下の仮定をする：(a) 光の吸収と発光は時間的に連続に起きる、(b) 励起光強度は光吸収飽和を発生させるほどの大きさをもたない、(c) 電子-フォトン相互作用は電子-フォノン相互作用に比較して十分に遅い、(d) 初期の電子-電子相互作用は PL 発光強度に影響を与えない。

## 4.2 電子-フォトン相互作用

本節では光の吸収・発光過程を電子とフォトンとの相互作用によって記述する．誘導過程，自発過程の違いについて述べ，それぞれの過程について時間に依存する摂動論により遷移確率を計算する．そして，光遷移行列を2次元グラフィットについて計算し，それをナノチューブ構造にも拡張する．

### 4.2.1 誘導過程と自発過程

PL測定においては，レーザー光を照射しながら発光を観測する．励起はレーザーによる誘導過程である．発光はレーザーによる誘起ではなく，励起状態にあるキャリアが自発的に起こす．本節では，この誘導過程と自発過程についてまとめる．まず始めに，Einsteinによって導かれた光の吸収と放出に関する誘導過程および自発過程についての考察を辿る [51]．簡単のために基底状態  $|g\rangle$  と励起状態  $|e\rangle$  のみを有する原子系が輻射場と熱平衡となっている閉じた系を考える．基底エネルギー  $E_g$  の準位に  $N_g$  個の原子があり，励起エネルギー  $E_e$  の準位に  $N_e$  個の原子が存在し，輻射場のエネルギー密度を  $\rho(\omega)$  とする．全体の系で熱平衡状態を保っているため，次の方程式が成り立つ：

$$\frac{dN_g}{dt} = -\frac{dN_e}{dt} = A_{ge}N_e - B_{eg}N_g\rho(\omega) + B_{ge}N_e\rho(\omega). \quad (4.2.1)$$

右辺第二項は輻射場によって原子が励起される確率，第三項は輻射場によって原子が基底状態へと緩和する確率を表す．第一項は励起状態にある原子が基底状態へと自然に遷移する確率として挿入した．熱平衡状態では時間変化はゼロなので式 (4.2.1) より

$$\rho(\omega) = \frac{A_{ge}}{(N_g/N_e)B_{eg} - B_{ge}}, \quad (4.2.2)$$

となる．原子系自体が熱平衡であることからボルツマン分布を利用すると， $N_g/N_e = \exp(-\beta(E_g - E_e)) = \exp(\beta\hbar\omega)$  と考えられる．次に温度に関して2つの極限を考えてみると，まず  $T \rightarrow \infty$  において， $\rho \rightarrow \infty$ ， $N_g/N_e \rightarrow 1$  であるから式 (4.2.2) より  $B_{eg} = B_{ge}$  である．次に  $T \rightarrow 0$  の場合には Rayleigh-Jeans の公式

$$\rho(\omega) \rightarrow \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} k_B T, \quad (4.2.3)$$

が成立する．このとき式 (4.2.2) より  $A_{ge}/B_{ge} = \hbar\omega_{eg}^3/\pi^2 c^3$  となる．以上をまとめると誘導放出  $B_{ge}$ ，誘導吸収  $B_{eg}$ ，自発放出  $A_{ge}$  の関係式間には

$$B_{ge} = B_{eg}, \quad \frac{A_{ge}}{B_{ge}} = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3}, \quad (4.2.4)$$

が成立する．式 (4.2.4) から示されるようにレーザー光などの刺激 (誘導) に対する吸収と発光は等確率で生じる．また，自発放出過程は刺激 (誘導) がない場合にも存在し，その確率は誘導過程に対して  $\omega^3$  の因子が加わる．

以上の議論は次節の量子力学を用いた定式化によって自然と導かれる．

#### 4.2.2 光による遷移確率の導出

本節では電磁場を第二量子化して電子と光子との相互作用を取り扱うことにより，光の吸収・発光における2種のプロセス — 誘導吸収と自発放出 — を導出する．[52]

電磁場を含んだ全系 (電子系および光子系) のハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = \frac{(\mathbf{p} + e\mathbf{A})^2}{2m} + \mathcal{V}(\mathbf{r}), \quad (4.2.5)$$

と表すことができる．ここで  $m$ ,  $e$ ,  $\mathbf{p}$  はそれぞれ電子の質量，電荷，運動量であり， $\mathcal{V}$ ,  $\mathbf{A}$  は原子のつくるポテンシャル，外場によるベクトルポテンシャルである． $\mathbf{A} = \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$  にクーロングージ  $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$  を適用し，複数の光子が相互作用に関わる高次の項  $\mathbf{A}^2$  を無視すると，摂動ハミルトニアンとして

$$\mathcal{H}_{\text{opt}} = -i\hbar \frac{e}{m} \mathbf{A} \cdot \nabla, \quad (4.2.6)$$

を得る．次に  $\mathbf{A}$  を第二量子化する手続きを簡単に述べる．

体積  $V = L^3$  の3次元空間を考え，ベクトルポテンシャルに周期境界条件を課してフーリエ展開すると

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \left[ A_{\mathbf{k}, \lambda} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}} t)} + A_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}} t)} \right] \mathbf{P}_{\mathbf{k}, \lambda}, \quad (4.2.7)$$

となる．ここで  $\mathbf{P}$  は偏光ベクトル，添字  $\lambda = 1, 2$  は偏光方向を示す．Maxwell 方程式より電場  $\mathbf{E}$  と磁場  $\mathbf{B}$  は

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) &= -\frac{\partial \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \frac{i}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \left[ \omega_{\mathbf{k}} A_{\mathbf{k}, \lambda} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}} t)} - \omega_{\mathbf{k}} A_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}} t)} \right] \mathbf{P}_{\mathbf{k}, \lambda}, \\ \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) &= \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \frac{i}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \left[ A_{\mathbf{k}, \lambda} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}} t)} - A_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}} t)} \right] (\mathbf{k} \times \mathbf{P}_{\mathbf{k}, \lambda}), \end{aligned} \quad (4.2.8)$$

であるから，電磁場のエネルギー密度は  $\mathcal{E}$  は

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= \frac{\epsilon_0}{2} (\mathbf{E}^2 + c^2 \mathbf{B}^2) \\ &= \epsilon_0 \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \omega_{\mathbf{k}} (\mathbf{A}_{\mathbf{k}, \lambda} \cdot \mathbf{A}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger + \mathbf{A}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger \cdot \mathbf{A}_{\mathbf{k}, \lambda}), \end{aligned} \quad (4.2.9)$$

と計算できる．古典電磁場から量子力学に移行するために

$$A_{\mathbf{k},\lambda} \longrightarrow \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0\omega_{\mathbf{k}}}} a_{\mathbf{k},\lambda}, \quad (4.2.10)$$

の変換を施すと，式 (4.2.9) は次のように調和振動子型で記述できる：

$$\mathcal{E} \longrightarrow \mathcal{H}_{\text{EM}} = \sum_{\mathbf{k},\lambda} \hbar\omega_{\mathbf{k}} \left( a_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger a_{\mathbf{k},\lambda} + \frac{1}{2} \right). \quad (4.2.11)$$

ここで  $a_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger$ ,  $a_{\mathbf{k},\lambda}$  はそれぞれボゾンの生成・消滅演算子で，交換関係  $[a_{\mathbf{k},\lambda}, a_{\mathbf{k}',\lambda'}^\dagger] = i\hbar\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}\delta_{\lambda\lambda'}$ ,  $[a_{\mathbf{k},\lambda}, a_{\mathbf{k}',\lambda'}] = [a_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger, a_{\mathbf{k}',\lambda'}^\dagger] = 0$  を満たす．以上の計算より，ベクトルポテンシャルを第二量子化したとき摂動ハミルトニアンは

$$\mathcal{H}_{\text{opt}} = -i\frac{e\hbar}{m}\sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0V}} \sum_{\mathbf{k},\lambda} \frac{1}{\sqrt{\omega_{\mathbf{k}}}} \left( e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega_{\mathbf{k}}t)} a_{\mathbf{k},\lambda} + e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega_{\mathbf{k}}t)} a_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger \right) \mathbf{P}_{\mathbf{k},\lambda} \cdot \nabla, \quad (4.2.12)$$

となる．いまある波数  $\mathbf{k}$  に着目して，系の始状態  $|i\rangle$ ，終状態  $|f\rangle$  を電子系とフォトン系の状態の直積として

$$\begin{aligned} |i\rangle &= |\Psi_i\rangle |n_1, n_2, \dots, n_{\mathbf{k},\lambda}, \dots\rangle \\ |f\rangle &= |\Psi_f\rangle |n_1, n_2, \dots, n_{\mathbf{k},\lambda} \pm 1, \dots\rangle, \end{aligned} \quad (4.2.13)$$

とする．双極子近似  $\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) \simeq 1$ ,  $\exp(-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) \simeq 1$  の範囲で遷移行列は

$$\begin{aligned} \langle f | \mathcal{H}_{\text{opt}} | i \rangle &= -i\frac{e\hbar}{m}\sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0V}} \sum_{\mathbf{k},\lambda} \frac{1}{\sqrt{\omega_{\mathbf{k}}}} \langle \Psi_f | \mathbf{P}_{\mathbf{k},\lambda} \cdot \nabla | \Psi_i \rangle \\ &\times \begin{cases} \sqrt{n_{\mathbf{k},\lambda}} e^{i(\omega_{fi}-\omega_{\mathbf{k}})t} & (\text{フォトン吸収}) \\ \sqrt{n_{\mathbf{k},\lambda}+1} e^{i(\omega_{fi}+\omega_{\mathbf{k}})t} & (\text{フォトン放出}), \end{cases} \end{aligned} \quad (4.2.14)$$

と求められる．ここで適用した双極子近似の妥当性は，炭素原子間距離  $\sim 0.142\text{nm}$  が励起レーザー波長  $\sim 800\text{nm}$  より十分小さいことから保証される．

状態  $|i\rangle \rightarrow$  状態  $|f\rangle$  という遷移の単位時間あたりの確率は，時間に依存する摂動論により計算できる：

$$\begin{aligned} W_{fi} &= \sum_{\mathbf{k},\lambda} \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t \langle f | H_{\text{opt}} | i \rangle dt' \right|^2 \\ &= \sum_{\mathbf{k},\lambda} \frac{1}{\hbar^2} \left( \frac{e\hbar}{m} \right)^2 \frac{\hbar}{2\epsilon_0V\omega_{\mathbf{k}}} |\langle \Psi_f | \mathbf{P}_{\mathbf{k},\lambda} \cdot \nabla | \Psi_i \rangle|^2 \\ &\times \begin{cases} n_{\mathbf{k},\lambda} \frac{4\sin^2[(\omega_{fi}-\omega_{\mathbf{k}})t/2]}{(\omega_{fi}-\omega_{\mathbf{k}})^2} & (\text{フォトン吸収}) \\ (n_{\mathbf{k},\lambda}+1) \frac{4\sin^2[(\omega_{fi}+\omega_{\mathbf{k}})t/2]}{(\omega_{fi}+\omega_{\mathbf{k}})^2} & (\text{フォトン放出}), \end{cases} \end{aligned} \quad (4.2.15)$$

となる．ここで  $\omega_{ij} = (E_i - E_j)/\hbar$  を導入した．フォトン吸収過程の確率は，始状態のフォトン数  $n$  に比例する．一方，フォトン放出過程の確率では，始状態においてフォトンが存在しない場合にでもゼロではない． $n$  に比例する項は系が外場の影響を受けて起こる遷移を表し，誘導吸収あるいは誘導放出と呼ばれる．また， $n = 0$  でも残る項は外場の状態に依らずに，すなわち外場の摂動とは無関係に起こり自発放出（自然放出）と呼ばれる．なお，遷移を観測する時間が十分に長い場合，式 (4.2.15) において  $4 \sin^2(\omega t/2)/\omega^2 \rightarrow 2\pi t \delta(\omega)$  となり，エネルギー保存が要請される（フェルミの黄金則）．

まず自発放出過程について考察する．周囲に他のフォトンが存在しない状況において自発的に放出されるフォトンはいかなるモードを取り得る．したがって波数に関しての和は状態密度を用いて積分に変換できる．終状態におけるフォトン系の状態密度は

$$\rho_{\mathbf{k}} d\mathbf{k} = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 4\pi k^2 dk = \frac{V}{2\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega = \rho_{\omega} d\omega, \quad (4.2.16)$$

である．ここで2つの偏光方向のうち，反電場分極 [53] を考慮して軸に対して平行な成分のみを残した ( $\mathbf{P} = \mathbf{P}_{\parallel}$ )．式 (4.2.15) で自発過程の項を角振動数  $\omega$  で積分すると， $4 \sin^2(\omega t/2)/\omega^2$  は  $\omega \simeq \omega_{if}$  でのみ大きな値を与えるため， $\rho_{\omega}$  と  $|\langle \Psi_f | \mathbf{P}_{\parallel} \cdot \nabla | \Psi_i \rangle|^2$  はその積分内で一定と見なせて

$$\begin{aligned} W_{\text{em}} &= \frac{V}{2\pi^2 c^3} \omega_{if}^2 \frac{1}{t\hbar^2} \left(\frac{e\hbar}{m}\right)^2 \frac{\hbar}{2\epsilon_0 V \omega_{if}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2[(\omega_{fi} + \omega)t/2]}{[(\omega_{fi} + \omega)/2]^2} d\omega \\ &= \frac{e^2 \hbar \omega_{if}}{2\pi \epsilon_0 m^2 c^3} |\langle \Psi_f | \mathbf{P}_{\parallel} \cdot \nabla | \Psi_i \rangle|^2, \end{aligned} \quad (4.2.17)$$

という表式を得る．ここで積分公式  $\int_{-\infty}^{\infty} (\sin^2 x/x^2) dx = \pi$  を用いた．

次に式 (4.2.15) 中のフォトン数  $n$  に比例する誘導吸収過程について考える．誘導過程の場合，吸収あるいは放出に関与するフォトンのモードは，系を誘起しているフォトンのモードに等しい．したがって式 (4.2.16) は必要ない．フォトン数に対応付ける物理量は光の強度  $I$  である．光の強度は単位時間あたりに単位面積を通過するエネルギーの次元を持つ．フォトン数  $n(\omega)$  を  $VI(\omega)d\omega/c\hbar\omega\gamma$  で置き換えることにより次式を得る：

$$\begin{aligned} W_{\text{ab}} &= \frac{V}{c\hbar\omega_{fi}} \frac{1}{t\hbar^2} \left(\frac{e\hbar}{m}\right)^2 \frac{\hbar}{2\epsilon_0 V \omega_{if}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2[(\omega_{fi} - \omega)t/2]}{[(\omega_{fi} - \omega)/2]^2} \frac{I(\omega)}{\gamma} d\omega \\ &= \frac{\pi e^2 I}{\epsilon_0 \gamma m^2 c \omega_{fi}^2} |\langle \Psi_f | \mathbf{P}_{\parallel} \cdot \nabla | \Psi_i \rangle|^2. \end{aligned} \quad (4.2.18)$$

ここで  $I = I(\omega_{fi})$  は光の強度， $\gamma$  はレーザーの線幅 [ $s^{-1}$ ] である．

フォトンの自発放出による遷移確率は，放出するフォトンのエネルギー，すなわち電子の始状態と終状態のエネルギー差に比例する．一方で，誘導吸収による遷移確率は，吸収するフォトンのエネルギーの二乗に反比例する．ナノチューブのギャップ間遷移エネルギーはおよそ直径の逆数に比例するため，誘導吸収は直径の大きいナノチューブにおいて強くなり，自発放出は直径の小さいナノチューブにおいて強くなることが予測される．

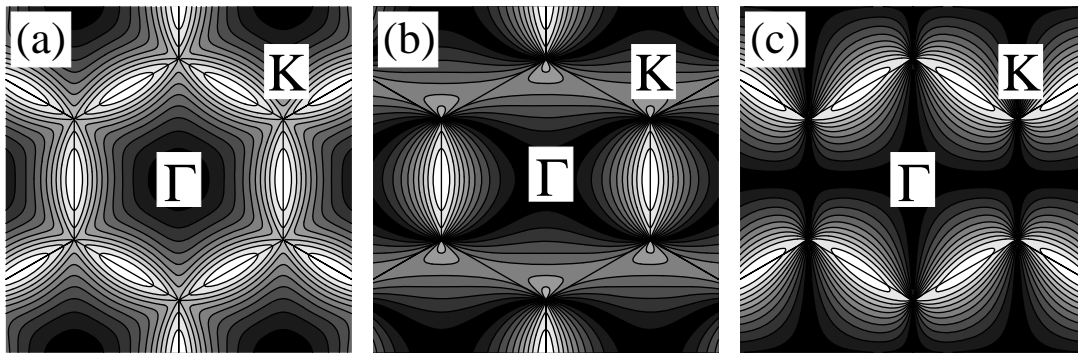


図 4.1: (a) 2次元グラファイトの双極子ベクトルの絶対値  $|D|$  の等高線プロット．白い(黒い)部分は大きい(小さい)値をもつ． $\Gamma$ 点において  $|D|$  はゼロとなり，波数を第一ブリルアンゾーンの  $\Gamma$ 点から  $K$ 点， $M$ 点へと変化させるにつれて， $|D|$  はほぼ波数の大きさに比例しながら増大していく．(b)  $x$ 偏光を掛けた場合の光吸収行列  $|\mathbf{P} \cdot \mathbf{D}|$ ． $K$ 点を中心にして  $k_x$ 方向に光吸収行列の値がゼロとなるノードが現れる．(c)  $y$ 偏光を掛けた場合の光吸収  $|\mathbf{P} \cdot \mathbf{D}|$ ． $K$ 点を中心にして  $k_y$ 方向に光吸収行列の値がゼロとなるノードが現れる．<sup>1</sup>

### 4.2.3 グラファイトにおける双極子ベクトル

光遷移行列の中に現れるベクトル

$$\mathbf{D} = \langle \psi_f | \nabla | \psi_i \rangle, \quad (4.2.19)$$

を近似の次数に対応させて，双極子ベクトル (dipole vector) と呼ぶ [44, 54]．本節では最近接タイトバインディング法を適用して，この双極子ベクトルの計算を進める [54]．また簡単のためにフェルミ面に関して伝導バンドと価電子バンドを対称に扱う ( $s = 0$ )．2次元グラファイトをもとにし，次節でナノチューブの場合について考える．

まずグラファイトにおける光吸収行列について述べる．2次元グラファイトの場合， $x$ - $y$ 平面内の偏光と平面に垂直な  $z$ 軸方向の偏光の2通りがある． $2p_z$ 軌道の波動関数を  $\phi(\mathbf{r}) = z f(r)$  とすると，奇関数の積分であるから  $\langle \phi(\mathbf{r}) | \nabla | \phi(\mathbf{r}) \rangle = 0$  となる．すなわち同サイトにおいては，いずれの偏光方向に対しても光励起が禁止されている．異なるサイト間では，まず  $\langle \phi(\mathbf{r}) | \partial_z | \phi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \rangle = 0$  であるから，グラファイト平面に対して垂直な偏光による吸収は起こらない．一方，平面に対して平行な偏光に対する最近接サイト間の光吸収は  $\langle \phi(\mathbf{r}) | \nabla_{x,y} | \phi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \rangle = \sqrt{3} m_{\text{opt}} / a \mathbf{R}$  という項のみからなる．ここで  $a/\sqrt{3}$  はバンド長 (炭素原子間距離) であり，最近接原子間の光吸収行列を

$$m_{\text{opt}} = \int d\mathbf{r} \phi^*(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial x} \phi(\mathbf{r} + \mathbf{R}), \quad (4.2.20)$$

と定義した． $m_{\text{opt}}$  は原子双極子ベクトルと呼ばれる． $f(r)$  をガウス関数として， $2p_z$ 軌道の波動関数  $\phi(\mathbf{r})$  をガウス関数を用いたフィッティングにより数値的に求めた計算による

<sup>1</sup>eps/G-dipole.eps



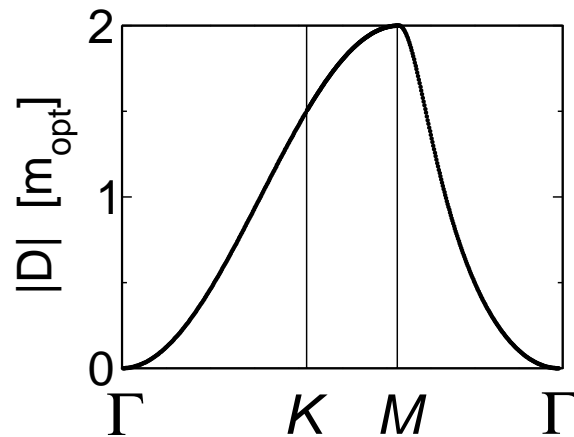


図 4.2: グラファイト双極子ベクトル  $|D|$  の波数依存性． $K - M$  では単調増加し， $K - \Gamma$  では単調減少する．<sup>2</sup>

と， $m_{\text{opt}} = 0.40 [1/\text{nm}]$  である [44]．以後の議論では  $m_{\text{opt}}$  を単位として双極子ベクトルを求める．グラファイトの双極子ベクトルはタイトバインディング波動関数を代入して

$$\begin{aligned}
 \mathbf{D} &= \langle \Psi_{\mathbf{k}}^c | \nabla | \Psi_{\mathbf{k}}^v \rangle \\
 &= \frac{1}{N_u} C_A^{c*}(\mathbf{k}) C_B^v(\mathbf{k}) \sum_{\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_B - \mathbf{r}_A)} \langle \phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_A) | \nabla | \phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_B) \rangle \\
 &\quad + \frac{1}{N_u} C_B^{c*}(\mathbf{k}) C_A^v(\mathbf{k}) \sum_{\mathbf{r}_B, \mathbf{r}_A} e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{r}_B - \mathbf{r}_A)} \langle \phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_B) | \nabla | \phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_A) \rangle \\
 &= -\frac{\sqrt{3}m_{\text{opt}}}{aw(\mathbf{k})} \text{Re} \left[ f^*(\mathbf{k}) \sum_{i=1}^3 e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_i} \mathbf{R}_i \right] \\
 &= -\frac{m_{\text{opt}}}{w(\mathbf{k})} \left[ \cos \frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} - \cos k_y a, \sqrt{3} \sin \frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \sin \frac{k_y a}{2}, 0 \right],
 \end{aligned} \tag{4.2.21}$$

となる．

図 4.1(a) に波数空間における双極子ベクトルの絶対値  $D = |\mathbf{D}|$  の等高線プロットを示す．図 4.2 には対称線  $\Gamma$ - $K$ - $M$ - $\Gamma$  上の双極子ベクトルの値を示す． $\Gamma$  点では  $D = 0$  であり，第一ブリルアンゾーンの  $\Gamma$  点から  $K$  点， $M$  点に向かうにつれて値がほぼ比例しながら増える．図 4.1(b),(c) は双極子ベクトルにそれぞれ  $x$  偏光， $y$  偏光を掛けた場合の光吸収行列の等高線プロットを示す．1~3 eV のレーザーによって励起される  $K$  点付近の電子に着目する． $K$  点周りで光吸収行列は  $(\mathbf{P} \times \mathbf{k})/|k|$  と展開できる [54]．したがって  $x$  偏光である  $\mathbf{P} = (1, 0)$  の場合， $x$  成分と平行である  $k_x$  方向にノードができる．一方， $y$  偏光である  $\mathbf{P} = (0, 1)$  の場合， $y$  成分と平行である  $k_y$  方向にノードができる [54]．このように偏光方向を変化させたとき，特に  $K$  点周りで光吸収の異方性が現れる．グラファイト端に焦点

<sup>2</sup>eps/D-symline.eps

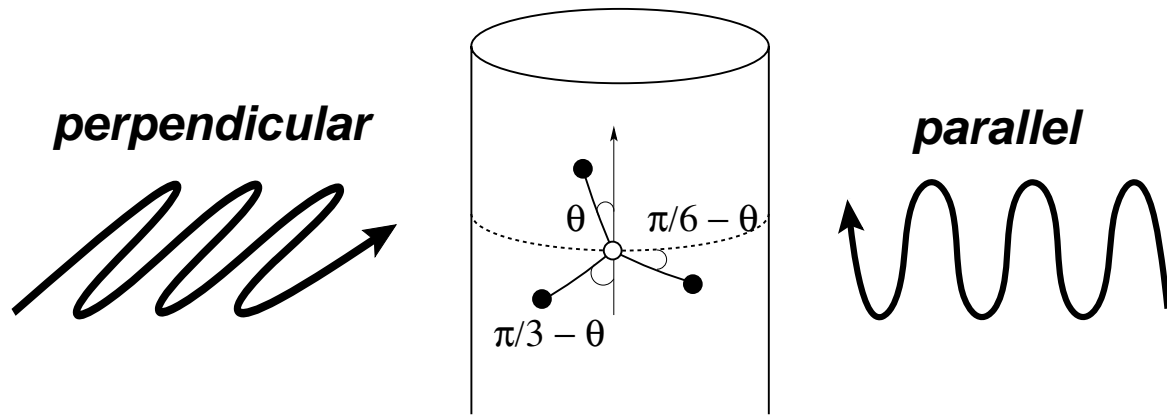


図 4.3: カイラル角  $\theta$  のナノチューブにおける最近接原子の座標．白丸の  $A$  原子を基準にしたとき，黒丸で表された 3 つの最近接  $B$  原子の相対座標の軸方向成分はそれぞれ  $-a/\sqrt{3} \sin(\pi/6 - \theta)$ ， $a/\sqrt{3} \cos(\theta)$ ， $-a/\sqrt{3} \cos(\pi/3 - \theta)$  となる． $\theta = \pi/6$  ではアームチェア型， $\theta = 0$  ではジグザグ型の配置になる．ナノチューブの軸方向に平行な偏光，および垂直な偏光も図示した．<sup>3</sup>

を合わせたマイクロラマン実験においても，光吸収（発光）強度の偏光方向依存性が観測されている [25]．

#### 4.2.4 ナノチューブにおける双極子ベクトル

グラファイトでの議論をもとに，本節ではナノチューブにおける双極子ベクトルを導出する．

ナノチューブの軸方向に  $z$  軸を設定すると，ナノチューブに印加する光の偏光方向には  $z$  軸に平行な偏光と垂直な偏光の 2 つの場合が考えられる．ナノチューブの基になるグラファイトの場合では，グラファイト面に平行な偏光では遷移は許され，面に垂直な偏光では遷移は禁止されていた．この議論を踏まえてナノチューブにおける偏光方向に応じた遷移の選択則について考える．まず軸方向に平行な偏光の場合，ナノチューブ表面上の電子は，みな一様に同じ電磁場を感じる．この場合には，2次元グラファイト面に平行な偏光を印加しているのと状況は変わらないため，光の波数を無視したときの選択則は  $k_c = k_v$  である．すなわち，光遷移では同一のカッティングライン上のバンド間を遷移する．一方，軸方向に垂直な偏光の場合，ナノチューブ表面上で電子を感じる有効的な電磁場は  $\sin(\mathbf{K} \cdot \mathbf{L})$  のように周期的に変化する．この有効電場は電子の波動関数の位相因子に  $\exp(\pm i\mathbf{K} \cdot \mathbf{L})$  の寄与をもたらす． $\mathbf{K}$  は円筒形状が有効電場に与える周期性による波数， $\mathbf{L}$  は円周方向に測った位置座標である．この有効電場に対して円周上で周期境界条件を課すと， $\pi d_t K = 2\pi$ ，すなわち  $|\mathbf{K}| = |\mathbf{K}_1|$  であり，さらに  $\mathbf{K}$  は円周方向の波数であるから，結局  $\mathbf{K} = \mathbf{K}_1$  が導かれる．したがって，軸に平行な偏光の場合の選択則は  $k_c = k \pm \mathbf{K}_1$  と

<sup>3</sup>eps/dipoleNN.eps

なり，光遷移の際に価電子帯の電子は隣接するカッティングライン上の伝導帯へと励起される．円周方向に関する有効電場の周期的変化が角運動量成分を一単位だけ増減したことになる [55]．

垂直偏光の場合には，ナノチューブ自身の反電場効果に伴い，光吸収が抑制されることが指摘されている [56]．実験で報告されている垂直偏光による光吸収は平行偏光による光吸収に比べて微弱である [27, 31]．したがって，本研究では平行偏光の場合のみを取り扱い，偏光ベクトルを  $\mathbf{P} = (0, 0, 1)$  とする．

$z$  軸方向の偏光による，波数  $\mathbf{k} = \mu\mathbf{K}_1 + k\mathbf{K}_2/|\mathbf{K}_2|$  から  $\mathbf{k}' = \mu'\mathbf{K}_1 + k'\mathbf{K}_2/|\mathbf{K}_2|$  への光吸収遷移を考える．双極子ベクトルはグラファイトの場合と同様な手続きにより

$$\begin{aligned} D_z &= \langle \Psi_{\mathbf{k}'}^c | \partial_z | \Psi_{\mathbf{k}}^v \rangle \\ &= \frac{1}{N_u} C_A^{c*}(\mathbf{k}') C_B^v(\mathbf{k}) \sum_{\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B} e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}_A + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_B} \langle \phi(\mathbf{r}) | \partial_z | \phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_B + \mathbf{r}_A) \rangle \\ &\quad + \frac{1}{N_u} C_B^{c*}(\mathbf{k}') C_A^v(\mathbf{k}) \sum_{\mathbf{r}_B, \mathbf{r}_A} e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}_B + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_A} \langle \phi(\mathbf{r}) | \partial_z | \phi(\mathbf{r} + \mathbf{r}_B - \mathbf{r}_A) \rangle \\ &= -\frac{\sqrt{3}m_{\text{opt}}}{aw(\mathbf{k})} \delta_{\mu\mu'} \delta_{kk'} \text{Re} \left[ f^*(\mathbf{k}) \sum_{i=1}^3 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} R_{zi} \right], \end{aligned} \quad (4.2.22)$$

となる． $\delta_{\mu\mu'}$  から理解できる通り，軸に平行偏光の場合には同じカッティングライン上でのみ励起が可能となる [55, 57]．ナノチューブの場合，ある  $A$  原子を基準としたときの3つの最近接  $B$  原子の座標は，カイラル角  $\theta$  に応じて異なることを考慮すると，図 4.3 を踏まえて

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^3 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} R_{zi} &= \frac{a}{\sqrt{3}} \left[ -\exp\left(\frac{ik_x a}{\sqrt{3}}\right) \sin\left(\frac{\pi}{6} - \theta\right) \right. \\ &\quad \left. + \exp\left(-\frac{ik_x a}{2\sqrt{3}} + \frac{ik_y a}{2}\right) \cos\theta \right. \\ &\quad \left. - \exp\left(-\frac{ik_x a}{2\sqrt{3}} - \frac{ik_y a}{2}\right) \cos\left(\frac{\pi}{3} - \theta\right) \right], \end{aligned} \quad (4.2.23)$$

となる．

以上より，ナノチューブ軸 ( $z$  方向) に平行な偏光の場合，双極子ベクトルの  $z$  成分は

$$\begin{aligned} D_z(\mathbf{k}) &= \frac{m_{\text{opt}} \delta_{kk'} \delta_{\mu\mu'}}{w(\mathbf{k})} \left[ \sin\left(\frac{\pi}{6} - \theta\right) \left\{ \cos k_y a - \cos \frac{k_y a}{2} \cos \frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \right\} \right. \\ &\quad \left. + \sqrt{3} \cos\left(\frac{\pi}{6} - \theta\right) \sin \frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \sin \frac{k_y a}{2} \right], \end{aligned} \quad (4.2.24)$$

で与えられる<sup>4</sup>．式 (4.2.24) で得たナノチューブの双極子ベクトルと式 (4.2.21) で求めたグ

<sup>4</sup>Ref. [57] 中の式 (11) で  $D_z(\mathbf{k})$  は  $1/2$  を係数としてもっているが，この係数は必要ないので注意が必要である．

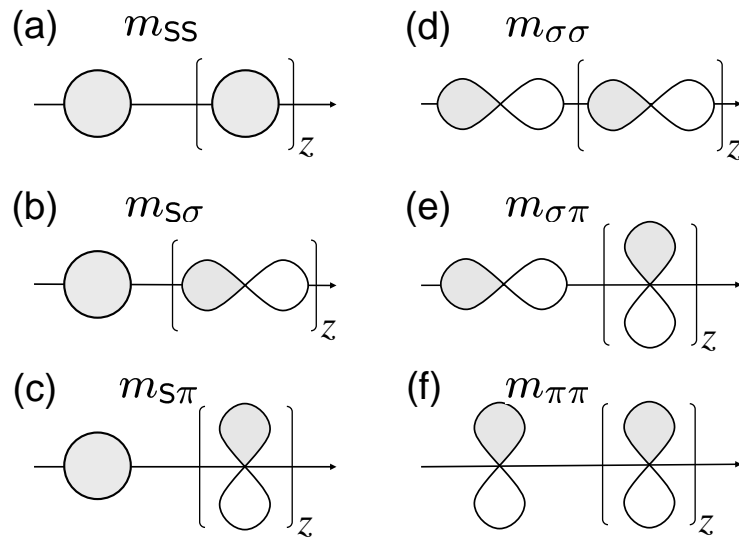


図 4.4: 各軌道間の原子双極子ベクトル  $m_{ij} = \langle \phi_i | \partial_z | \phi_j \rangle$  . 括弧記号  $[\dots]_z$  は  $z$  成分の微分演算子を表す .<sup>5</sup>

ラファイトの双極子ベクトルは非常に類似している . グラファイトの場合 , 面内での偏光ベクトルを  $\mathbf{P} = (\cos \phi, \sin \phi)$  としたときに  $\mathbf{P} \cdot \mathbf{D} = (m_{\text{opt}}/w)[d_x \cos \phi + d_y \sin \phi]$  である . 一方 , ナノチューブでは軸方向の偏光に対し  $\mathbf{P} \cdot \mathbf{D} = (m_{\text{opt}}/w)[d_x \sin(\pi/6 - \theta) - d_y \cos(\pi/6 - \theta)]$  である . グラファイトで偏光方向  $\mathbf{P}$  を変化させる効果が , ナノチューブではカイラル角  $\theta$  の変化に置き換わっている . 偏光方向  $\phi$  を  $0 \sim (-\pi/6)$  の範囲で変化させることは , カイラル角  $\theta$  が  $\pi/6 \sim 0$  のナノチューブに軸方向の偏光をかけることに相当する .

双極子ベクトルを ETB 法によって計算するためには ,  $2p_z$  軌道以外に  $2s$  ,  $2p_x$  ,  $2p_y$  軌道も考慮する . 異なるサイトに位置する軌道間の原子双極子ベクトルは , Slater-Koster 法によりそのサイト間を結ぶ方向の平行成分 ( $\sigma$  結合成分) と垂直成分 ( $\pi$  結合成分) とに分解できる . このとき任意の軌道間の双極子ベクトルは  $m_{ss}$  ,  $m_{s\sigma}$  ,  $m_{s\pi}$  ,  $m_{\sigma\sigma}$  ,  $m_{\pi\pi}$  を用いて表現できる . 図 4.4(a)-(f) にそれぞれの軌道間における原子双極子ベクトルの模式図を示した .

### 4.3 電子-フォノン相互作用

結晶中の伝導電子は周囲の格子振動の作用を受け散乱される . 格子振動を平衡点周りの 2 次まで取り入れ , 第二量子化することで電子と原子との相互作用を電子とフォノンの相互作用で言い換えられる . [58] 電子はフォノンを吸収あるいは放出することにより , 状態を変えながら運動をする .

格子あるいはイオンが熱振動を起こすと , 周囲のポテンシャルも同じ熱運動をする , すな

<sup>5</sup>eps/s-sigma-pi.eps

わち同じ時間変化で座標位置を変える．ポテンシャル中心が平衡点からある変位で変化したとき，ずれた分  $\delta V$  を変形ポテンシャル (deformation potential) という [58]．この変形ポテンシャルを摂動として考え，電子の状態  $k$  から状態  $k'$  への散乱を計算する [19,20,44,59]．始状態から全ての終状態への遷移確率を求め，それらを加えれば散乱確率を得る．その確率の逆数は始状態における緩和時間 (寿命) である．この遷移においてはやり取りするフォノンを含めて運動量，エネルギーの保存を満足していなければならない [19,20]．

### 4.3.1 電子-フォノン相互作用行列と遷移確率

電子-フォノン相互作用行列は

$$M_{e-ph} = \langle \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{k}', t) | \delta V(\mathbf{r}, \mathbf{q}, t) | \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) \rangle \quad (4.3.1)$$

と書ける．この摂動ハミルトニアンは波数  $\mathbf{q}$  のフォノンを介して，電子の状態が  $k$  から  $k'$  へと変化したことを表現している．この節では上の摂動による遷移確率を議論する．

電子系とフォノン系を合わせた始状態と終状態を

$$\begin{aligned} |i\rangle &= |\Psi_i\rangle |n_1, n_2, \dots, n_\nu(\mathbf{q}), \dots\rangle \\ |f\rangle &= |\Psi_f\rangle |n_1, n_2, \dots, n_\nu(\mathbf{q}) \pm 1, \dots\rangle, \end{aligned} \quad (4.3.2)$$

とする．ここで  $n_\nu(\mathbf{q})$  は波数  $\mathbf{q}$ ，振動モード  $\nu$  のフォノン数である．変形ポテンシャル  $\delta V$  は各原子の平衡位置  $\mathbf{R}$  からの変位  $\mathbf{u}$  と，その変位に伴うポテンシャル勾配の積として

$$\delta V(\mathbf{r}, \mathbf{q}, t) = - \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{u}(\mathbf{R}, t) \cdot \nabla v(\mathbf{r} - \mathbf{R}), \quad (4.3.3)$$

と書ける．ここで変位の一次の項だけを考慮している．変位  $\mathbf{u}(\mathbf{R}, t)$  はフォノンの基準モード (固有ベクトル)  $\mathbf{e}_\nu(\mathbf{q})$  およびフォノンの生成・消滅演算子， $a_{\mathbf{q}\nu}^\dagger$ ， $a_{\mathbf{q}\nu}$  を用いて

$$\mathbf{u}(\mathbf{R}, t) = \sum_{\mathbf{q}, \nu} \sqrt{\frac{\hbar}{2N_u M \omega_\nu(\mathbf{q})}} [e^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{R} - \omega_\nu(\mathbf{q})t)} a_{\mathbf{q}\nu} + e^{-i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{R} - \omega_\nu(\mathbf{q})t)} a_{\mathbf{q}\nu}^\dagger] \mathbf{e}_\nu(\mathbf{q}), \quad (4.3.4)$$

と第二量子化される． $M$  は炭素原子の質量である ( $M = 1.992646 \times 10^{-26}$  kg)．フォノン散乱の確率振幅は式 (4.3.3) を摂動として状態  $|i\rangle$ ， $|f\rangle$  ではさむと

$$\begin{aligned} \langle f | \mathcal{H}_{e-ph} | i \rangle &= - \sum_{\mathbf{q}, \nu} \sqrt{\frac{\hbar}{2N_u M \omega_\nu(\mathbf{q})}} D_\nu(\mathbf{k}', \mathbf{k}) \\ &\times \begin{cases} \sqrt{n_\nu(\mathbf{q})} e^{i[\omega_{fi} - \omega_\nu(\mathbf{q})]t} & (\text{フォノン吸収}) \\ \sqrt{n_\nu(\mathbf{q}) + 1} e^{i[\omega_{fi} + \omega_\nu(\mathbf{q})]t} & (\text{フォノン放出}), \end{cases} \end{aligned} \quad (4.3.5)$$

となる．電子とフォトンとの相互作用の場合と同様に，フォノンの吸収と放出ではフォノン数1だけが異なる．フォノン分布関数  $n_\nu(\mathbf{q})$  は温度  $\beta = 1/k_B T$  ( $k_B$  はボルツマン定数) に対して

$$n_\nu(\mathbf{q}) = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_\nu(\mathbf{q})} - 1}, \quad (4.3.6)$$

である．フェルミ面をはさむバンド間ギャップは1 eV 程度であるため，室温 (300K) において価電子帯は全て電子で占有され，伝導帯は全て空であると近似しても良い．行列要素  $D_\nu(\mathbf{k}', \mathbf{k})$  は

$$\begin{aligned} D_\nu(\mathbf{k}', \mathbf{k}) &= \langle \Psi_f | \sum_{\mathbf{R}} e^{\pm i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} \mathbf{e}_\nu(\mathbf{q}) \cdot \nabla v(\mathbf{r} - \mathbf{R}) | \Psi_i \rangle \\ &= \frac{1}{N_u} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}_i, \mathbf{R}_f} e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{R}_f} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} e^{\pm i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} \mathbf{e}_\nu(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{m}(\mathbf{R}_f, \mathbf{R}, \mathbf{R}_i) \\ &= \delta_{\mathbf{k}', \mathbf{k} \pm \mathbf{q}} \sum_{\mathbf{r}_f, \mathbf{r}_i} e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}_f} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i} \mathbf{e}_\nu(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{m}(\mathbf{r}_f, 0, \mathbf{r}_i), \end{aligned} \quad (4.3.7)$$

として導入し，三中心積分である原子変形ポテンシャルベクトルを

$$\mathbf{m}(\mathbf{R}_f, \mathbf{R}, \mathbf{R}_i) = \int \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_f) \nabla v(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) d\mathbf{r}, \quad (4.3.8)$$

と定義した [19, 20, 44, 59]．フェルミの黄金則に従うと，波数  $\mathbf{k}$  の状態  $|i\rangle$  から波数  $\mathbf{k}'$  の状態  $|f\rangle$  への  $\nu$  モードのフォノンによる散乱確率は

$$\begin{aligned} W_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'}^\nu &= \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_{\mathbf{q}} \frac{\hbar}{2N_u M \omega_\nu(\mathbf{q})} |D_\nu(\mathbf{k}', \mathbf{k})|^2 \\ &\times \begin{cases} n_\nu(\mathbf{q}) \delta(\omega_{fi} - \omega_\nu) & (\text{フォノン吸収}) \\ \{n_\nu(\mathbf{q}) + 1\} \delta(\omega_{fi} + \omega_\nu) & (\text{フォノン放出}), \end{cases} \end{aligned} \quad (4.3.9)$$

である．式 (4.3.9) において，すべての終状態について和を取れば波数  $\mathbf{k}$  の始状態における緩和確率，すなわち寿命の逆数を得る．ナノチューブが軸方向に十分長い場合には，軸方向に対応する波数  $k$  は連続的に取ることができるので，

$$\begin{aligned} \sum_k &\rightarrow \frac{L}{2\pi} \int dk \\ &= \frac{SN_u}{2\pi^2 d_t} \int \left[ \frac{dE}{dk} \right]^{-1} dE, \end{aligned} \quad (4.3.10)$$

のように変換できる．ここで  $S = (\sqrt{3}/2)a^2$  はグラファイト単位格子面積であり，ナノ

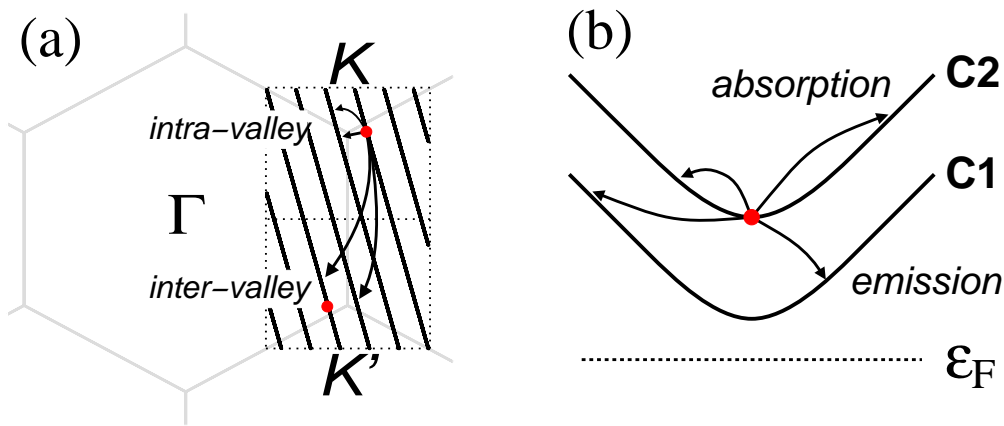


図 4.5: (a)  $K_2$ -拡張表現を用いて  $K$  点および  $K'$  点周りに限定したカッティングラインを示す．点線で囲まれる領域内での散乱を考慮すればよい．赤丸は  $E_{22}^S$  を与える c2 伝導帯の底を示し，二重縮退のために  $K$  点周りと  $K'$  点周りに二点存在する．(b)  $E_{22}^S$  で励起された電子がフォノンを吸収あるいは放出して遷移する模式図．バンド内吸収，バンド間吸収，バンド間放出を示す．<sup>7</sup>

チューブ表面積に関する恒等式  $N_u S = \pi d_t L$  を用いた．式 (4.3.9)-(4.3.10) より，

$$\begin{aligned}
 W_{\mathbf{k}} &= \sum_{\mathbf{k}', \nu} W_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'}^{\nu} \\
 &= \frac{S}{2\pi M d_t} \sum_{\mu', \mathbf{k}', \nu} \frac{|D_{\nu}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')|^2}{\omega_{\nu}(\mathbf{k}' - \mathbf{k})} \left[ \frac{dE(\mu', \mathbf{k}')}{dk'} \right]^{-1} \\
 &\quad \times \left[ \frac{\delta\{E(\mathbf{k}') - E(\mathbf{k}) - \hbar\omega_{\nu}(\mathbf{k}' - \mathbf{k})\}}{e^{\beta\hbar\omega_{\nu}(\mathbf{k}' - \mathbf{k})} - 1} + \frac{\delta\{E(\mathbf{k}') - E(\mathbf{k}) + \hbar\omega_{\nu}(\mathbf{k}' - \mathbf{k})\}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_{\nu}(\mathbf{k}' - \mathbf{k})}} \right],
 \end{aligned} \tag{4.3.11}$$

と計算することができる [20]．<sup>6</sup>式 (4.3.11) 中の大括弧内の第一項はフォノン吸収過程を表し，第二項はフォノン放出過程を表す．状態  $\mathbf{k}$  における寿命は  $\tau(\mathbf{k}) = 1/W_{\mathbf{k}}$  として求められる．

### 4.3.2 フォノン散乱による緩和過程

励起された電子はフォノンとの相互作用により，異なる状態へと緩和する．緩和が許される過程はエネルギーと運動量の保存が満足されるものに限られる．カッティングラインは2.2節で述べた  $K_2$ -拡張表現を選択するとよい．図 4.5(a) に示したように，ブリルアンゾーン内の隣接する  $K$  点と  $K'$  点周りにカッティングラインを作り，4つの  $M$  点で囲まれる長方形内に限定して散乱を計算すればよい．この長方形内で重複している波数はない． $\mu = 0$ ， $N/2$  のバンド以外は二重縮退している．図 4.5(b) に図示されるように電子にはフォノンを吸収するか放出するかの過程，バンド内散乱 (intra-band scattering: AB) あ

<sup>6</sup> Ref. [20] 中の式 (15) の係数 1/8 を 1/2 に修正した．

<sup>7</sup> eps/makecutline0803-2.eps

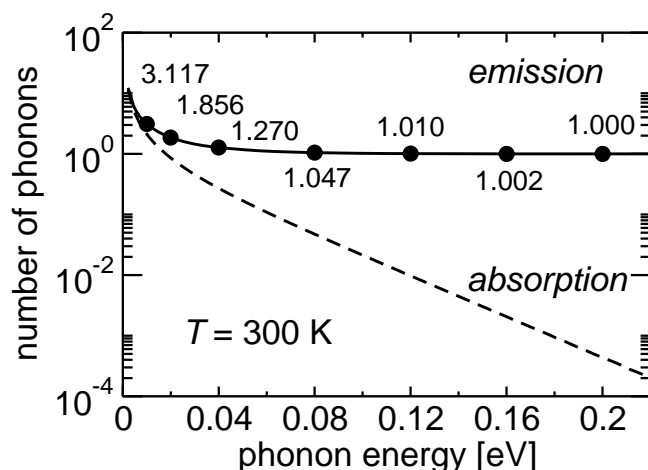


図 4.6: 室温 300 K におけるフォノン放出過程 (実線) と吸収過程 (破線) でのフォノン数．実用性も踏まえ，図中に値も記した．<sup>8</sup>

るいはバンド間散乱 (inter-band scattering: EB) があり得る．さらにナノチューブのブリルアンゾーン内には等価でない2つの  $K$  点と  $K'$  点が存在することを考慮すると，電子の散乱には谷内散乱 (intra-valley scattering: AV) と谷間散乱 (inter-valley scattering: EV) が考えられる．谷内散乱では  $K$  点周辺から  $K$  点周辺，あるいは  $K'$  点周辺から  $K'$  点周辺へと遷移する．一方，谷間散乱では  $K$  点周辺から  $K'$  点周辺，あるいは  $K'$  点周辺から  $K$  点周辺へと遷移する．この2つのプロセスで重要なのは散乱に關与するフォノンの波数が異なることにある．谷内散乱ではフォノン波数  $q$  はブリルアンゾーンの  $\Gamma$  点周辺にあり，谷間散乱では  $q$  はブリルアンゾーン内の  $K$  点周辺あるいは  $K'$  点周辺にある．フォノンの吸収過程と放出過程では，式 (4.3.5) で表現されるようにフォノン数  $N_\nu(q)$  が1だけ異なる．図 4.6 に PL 観測が行なわれる温度条件 (300 K) でのフォノン数を示した．図中には実用性を踏まえて数字も記入している．低エネルギー ( $< 0.02$  eV) を除いて，吸収過程の寄与は放出過程に比べて無視できるほど小さいことは明らかである．

2次元グラファイト単位格子内には2つの炭素原子が存在するので運動の自由度は6である．それを反映してグラファイト中のフォノンモードとして6モード， $iTA$ ， $iTO$ ， $oTA$ ， $oTO$ ， $LA$ ， $LO$  が考えられる<sup>9</sup>．ナノチューブの場合には，2次元グラファイトが丸められた形状をもつために，ラジアルブリージングモード (radial breathing mode: RBM) やトウイスティングモード (twisting mode: TW) が新たに考えられる．RBM はナノチューブが表面法線方向に一樣に伸縮するモードであり，TW モードはナノチューブが軸を中心として一樣に回転する (ねじれる) モードである．直径の小さいナノチューブの場合には，“L” と “T” によって指定される縦波と横波の進行方向に注意が必要である [60] ．

<sup>8</sup>eps/bose.eps

<sup>9</sup>添字は  $i =$  in-plane (平面内)， $o =$  out-of-plane (平面外)， $T =$  transverse (横型)， $L =$  longitudinal (縦型)， $A =$  acoustic (音響型)， $O =$  optical (光学型) を意味する．



## 4.4 有限系での弾性散乱

本節では Raman 散乱での  $D$ -band について議論する． $D$ -band 発現の源となる欠陥として，端を有する有限サイズのナノグラファイトを考える．有限系でのエネルギー固有状態から二重共鳴 Raman 散乱過程に寄与する弾性散乱の強度を議論する．

無限に広がったグラファイト結晶中の電子状態は並進対称性を持っており，ブロッホ波動関数で記述できる．ブロッホ状態においては波数  $k$  が各々の電子状態を指定するよい量子数として用いられる．結晶のサイズが有限であるときにはもはや結晶における並進対称性が成立しなくなる．しかし，結晶サイズが格子定数に比べて大きい場合には，有限系における状態は無限系における状態の性質を引き継いでいると考えられる．ここでは有限のナノグラファイト系における電子状態を，無限のグラファイトの電子状態で表現する．

グラファイト中の波数  $k$  を持つ波動関数の重ね合わせによりナノグラファイト中の波動関数を構成する．ナノグラファイト中の波動関数は

$$|\Phi_n\rangle = \sum_{\mathbf{k}} c_{n\mathbf{k}} |\Psi_{\mathbf{k}}\rangle, \quad (4.4.1)$$

と一次結合で表現される．ここで基底として用いる波動関数は，単位格子中の2つの炭素原子の波動関数によって与えられ，

$$|\Psi_{\mathbf{k}}\rangle = C_{\mathbf{k}}^A |\psi_{\mathbf{k}}^A\rangle + C_{\mathbf{k}}^B |\psi_{\mathbf{k}}^B\rangle, \quad (4.4.2)$$

である．量子数  $n$  は有限系におけるエネルギー準位を指定する．伝導帯における波動関数の係数は式 (3.1.23) で求めたように

$$C_{\mathbf{k}}^A = -\frac{1}{\sqrt{2(1-sw(\mathbf{k}))}}, \quad C_{\mathbf{k}}^B = \frac{1}{\sqrt{2(1-sw(\mathbf{k}))}} \frac{f^*(\mathbf{k})}{w(\mathbf{k})} \quad (\text{伝導帯}), \quad (4.4.3)$$

で与えられ，2つの等価でない炭素原子間の位相差を与える．一方，価電子帯内の状態に対する波動関数に対しては式 (3.1.24) より

$$C_{\mathbf{k}}^A = \frac{1}{\sqrt{2(1-sw(\mathbf{k}))}}, \quad C_{\mathbf{k}}^B = \frac{1}{\sqrt{2(1-sw(\mathbf{k}))}} \frac{f^*(\mathbf{k})}{w(\mathbf{k})} \quad (\text{価電子帯}), \quad (4.4.4)$$

である．

基底となる関数  $|\psi(\mathbf{k})\rangle$  を用いて，ナノグラファイト中の固有状態を求める手順を簡単に述べる (詳細は3章を参照)． $n$  番目の固有状態は変分原理によって

$$E_n = \frac{\langle \Phi_n | \mathcal{H} | \Phi_n \rangle}{\langle \Phi_n | \Phi_n \rangle}, \quad (4.4.5)$$

の最小値で与えられる．式 (4.4.1) を式 (4.4.5) に代入し，最小となる条件を課することは次の永年方程式を解くことと等価である：

$$\det[\mathcal{H} - ES] = 0, \quad (4.4.6)$$

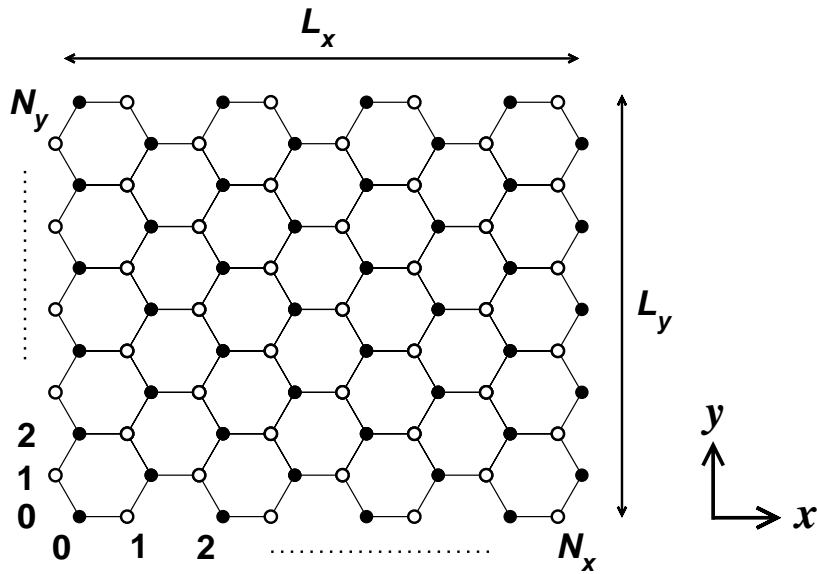


図 4.7: ナノグラファイトの結晶構造．黒丸は A 原子，白丸は B 原子である．A 原子の位置は整数の組  $(n_x, n_y)$  で指定される  $(n_x = 0, 1, \dots, N_x, n_y = 0, 1, \dots, N_y)$ ． $N_x$  は奇数， $N_y$  は偶数とする． $x$  方向の幅は  $L_x = \sqrt{3}(N_x + 2)a/2$ ， $y$  方向の長さは  $L_y = (N_y + 2)a/2$  である．<sup>10</sup>

ここでハミルトニアン行列と重なり積分行列は

$$\mathcal{H} = \langle \Psi_{\mathbf{k}'} | \mathcal{H} | \Psi_{\mathbf{k}} \rangle, \quad \mathcal{S} = \langle \Psi_{\mathbf{k}'} | \Psi_{\mathbf{k}} \rangle, \quad (4.4.7)$$

である．式 (4.4.6) を解くことによりナノグラファイト中の固有状態  $|\Phi_n\rangle$  を， $|\Psi_{\mathbf{k}}\rangle$  の重ね合わせとして得る． $D$ -band に寄与する弾性散乱確率を以下のように計算する．まずレーザー等によって励起された始状態  $|\Psi_{\mathbf{k}_i}\rangle$  は  $1350^{-1}\text{cm}$  程度のフォノンを放出し，有限系の固有状態  $|\Phi_n\rangle$  に散乱される．固有状態  $|\Phi_n\rangle$  から始状態  $|\Psi_{\mathbf{k}_i}\rangle$  へと戻る確率に対応する量  $P$  は

$$P = \langle \Psi_{\mathbf{k}_i} | \Phi_n \rangle \rightarrow \sum_{\mathbf{k}} c_{n\mathbf{k}} \langle \Psi_{\mathbf{k}_i} | \Psi_{\mathbf{k}} \rangle \delta(E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}_i}), \quad (4.4.8)$$

であると考えられる． $\delta$ -関数が弾性散乱を表す． $P$  は固有状態と波数  $\mathbf{k}_i$  をもつ状態との混ざり合いの程度を表す．

本研究で用いるナノグラファイト構造を図4.7に示す． $x, y$  方向にそれぞれ  $(N_x + 1), (N_y + 1)$  列の炭素原子が配列し，各 A 原子位置は  $(n_x, n_y)$  で指定される  $(0 \leq n_x \leq N_x, 0 \leq n_y \leq N_y)$ ． $N_x$  を奇数， $N_y$  を偶数に限定し，類似した結晶構造とすることで以下の計算を簡単にする．端にある原子はその外側のサイトとの結合が切れているとみなす．したがって  $x$  方向の幅は  $L_x = \sqrt{3}(N_x + 2)a/2$ ， $y$  方向の長さは  $L_y = (N_y + 2)a/2$  である． $n_x$  と  $n_y$  の

<sup>10</sup>eps/nanoG-lattice.eps

値が同じ程度でも幅と長さは同じ程度にならないことに注意する．結晶の端には境界条件を課することで，波数を離散化する：

$$\begin{aligned} k_x &= \frac{\pi}{L_x} p_x \quad (p_x = 1, 2, \dots, N_x + 1), \\ k_y &= \frac{\pi}{L_y} p_y \quad (p_y = 1, 2, \dots, N_y + 1). \end{aligned} \quad (4.4.9)$$

次にハミルトニアン行列および重なり積分行列の計算を行なう．最近接タイトバインディング法では，その最近接サイト間の位相差の和を計算すればよい．各行列は

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} &= \epsilon_{2p} \left[ C_{\mathbf{k}'}^{A*} C_{\mathbf{k}}^A \sum_{\mathbf{R}_A} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}_A} + C_{\mathbf{k}'}^{B*} C_{\mathbf{k}}^B \sum_{\mathbf{R}_B} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}_B} \right] \\ &+ \gamma_0 \left[ C_{\mathbf{k}'}^{A*} C_{\mathbf{k}}^B \sum_{\langle \mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B \rangle} e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}_A + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_B} + C_{\mathbf{k}'}^{B*} C_{\mathbf{k}}^A \sum_{\langle \mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B \rangle} e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}_B + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_A} \right], \end{aligned} \quad (4.4.10)$$

および

$$\begin{aligned} S_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} &= \left[ C_{\mathbf{k}'}^{A*} C_{\mathbf{k}}^A \sum_{\mathbf{R}_A} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}_A} + C_{\mathbf{k}'}^{B*} C_{\mathbf{k}}^B \sum_{\mathbf{R}_B} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}_B} \right] \\ &+ s \left[ C_{\mathbf{k}'}^{A*} C_{\mathbf{k}}^B \sum_{\langle \mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B \rangle} e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}_A + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_B} + C_{\mathbf{k}'}^{B*} C_{\mathbf{k}}^A \sum_{\langle \mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B \rangle} e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}_B + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_A} \right], \end{aligned} \quad (4.4.11)$$

である．ここで  $\epsilon_{2p}$  は  $\pi$  電子のオンサイトエネルギー， $\gamma_0$  と  $s$  はそれぞれ最近接サイト間の飛び移り積分，重なり積分である．和記号における  $\langle \dots \rangle$  は最近接サイト間の和のみを取ることを意味する．以下では式 (4.4.10)-(4.4.11) 中の和をそれぞれ計算していく．以下では簡潔に  $x = k_x - k'_x$ ,  $y = k_y - k'_y$  と略記する．

まず  $A$  原子に関する和は

$$\begin{aligned} \Sigma(\mathbf{R}_A) &\equiv \sum_{\mathbf{R}_A} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}_A} \\ &= \sum_{n_x=0,2,\dots}^{N_x-1} e^{i\frac{\sqrt{3}}{2}n_x x} \sum_{n_y=0,2,\dots}^{N_y} e^{i\frac{n_y}{2}y} + \sum_{n_x=1,3,\dots}^{N_x} e^{i\frac{\sqrt{3}}{2}n_x x} \sum_{n_y=1,3,\dots}^{N_y-1} e^{i\frac{n_y}{2}y} \\ &= e^{i\frac{N_x-1}{4}\sqrt{3}x} e^{i\frac{N_y}{4}y} \frac{\sin(\frac{N_x+1}{4}\sqrt{3}x)}{\sin(\frac{\sqrt{3}}{2}x)} \frac{\sin(\frac{N_y+2}{4}y)}{\sin(\frac{y}{2})} \\ &+ e^{i\frac{N_x+1}{4}\sqrt{3}x} e^{i\frac{N_y}{4}y} \frac{\sin(\frac{N_x+1}{4}\sqrt{3}x)}{\sin(\frac{\sqrt{3}}{2}x)} \frac{\sin(\frac{N_y}{4}y)}{\sin(\frac{y}{2})}, \end{aligned} \quad (4.4.12)$$

で与えられる． $B$  原子に関する和は，

$$\begin{aligned}\Sigma(\mathbf{R}_B) &\equiv \sum_{\mathbf{R}_B} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{R}_B} \\ &= e^{i\frac{N_x-1}{4}\sqrt{3}x} e^{i\frac{x}{\sqrt{3}}} e^{i\frac{N_y}{4}y} \frac{\sin(\frac{N_x+1}{4}\sqrt{3}x)}{\sin(\frac{\sqrt{3}}{2}x)} \frac{\sin(\frac{N_y+2}{4}y)}{\sin(\frac{y}{2})} \\ &\quad + e^{i\frac{N_x+1}{4}\sqrt{3}x} e^{-i\frac{2}{\sqrt{3}x}} e^{i\frac{N_y}{4}y} \frac{\sin(\frac{N_x+1}{4}\sqrt{3}x)}{\sin(\frac{\sqrt{3}}{2}x)} \frac{\sin(\frac{N_y}{4}y)}{\sin(\frac{y}{2})},\end{aligned}\quad (4.4.13)$$

である．

最近接原子間の和の計算は，全ての結合からの和を加算することであり， $A$  原子に関する和と，各々の  $A$  原子に結合している  $B$  原子に関する和の形に分離できる：

$$\Sigma(\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B) \equiv \sum_{\langle \mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B \rangle} e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{R}_A + i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_B} = \sum_{\mathbf{R}_A} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{R}_A} \sum_{\mathbf{b}_i} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{b}_i}. \quad (4.4.14)$$

ナノグラファイトの中央に位置する原子は3つの  $sp^2$  結合を有する一方で，端に位置する原子は2つの結合の手しか持たない．式(4.4.14)から，全ての位相の和を加えると，

$$\begin{aligned}\Sigma &= \sum_{n_x=0,2,\dots}^{N_x-1} e^{i\frac{\sqrt{3}}{2}n_x x} \left[ (f_1 + f_2) + (f_1 + f_3) e^{i\frac{N_y}{2}y} + f \sum_{n_y=2,4,\dots}^{N_y-2} e^{i\frac{n_y}{2}y} \right] \\ &\quad + \sum_{n_y=1,3,\dots}^{N_y-1} e^{i\frac{n_y}{2}y} \left[ f \sum_{n_x=1,3,\dots}^{N_x-2} e^{i\frac{\sqrt{3}}{2}n_x x} + (f_2 + f_3) e^{i\frac{\sqrt{3}}{2}N_x x} \right] \\ &= e^{i\frac{N_x-1}{4}\sqrt{3}x} e^{i\frac{N_y}{4}y} \left[ \frac{\sin(\frac{N_x+1}{4}\sqrt{3}x)}{\sin(\frac{\sqrt{3}}{2}x)} \frac{\sin(\frac{N_y-2}{4}y)}{\sin(\frac{y}{2})} + \frac{\sin(\frac{N_x-1}{4}\sqrt{3}x)}{\sin(\frac{\sqrt{3}}{2}x)} \frac{\sin(\frac{N_y}{4}y)}{\sin(\frac{y}{2})} \right] f \\ &\quad + e^{i\frac{N_x-1}{4}\sqrt{3}x} \frac{\sin(\frac{N_x+1}{4}\sqrt{3}x)}{\sin(\frac{\sqrt{3}}{2}x)} \left[ (f_1 + f_2) + (f_1 + f_3) e^{i\frac{N_y}{2}y} \right] \\ &\quad + e^{i\frac{\sqrt{3}}{2}N_x x} e^{i\frac{N_y}{4}y} \frac{\sin(\frac{N_y}{4}y)}{\sin(\frac{y}{2})} (f_2 + f_3),\end{aligned}\quad (4.4.15)$$

となる．ここで  $f_i = \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i)$  である．式(4.4.15)中の最後の3行はナノグラファイトの中央付近，上下の端，左右の端からの寄与である．原子の数  $N$  が十分に大きい場合には  $\sin(Nx)/\sin(x) \rightarrow N\delta(x)$  となり異なる波数による位相が互いを打ち消しあい，結果として散乱の前後で波数が保存する項のみが残る．すなわち，基底として用いている2次元グラファイトの固有状態のみが残る．

式(4.4.15)の  $N_x, N_y$  が特別な場合について計算してみる．グラファイト単位格子，ジグザグリボン，アームチェアリボン，2次元グラファイトの各場合の計算を順に行なう．

グラファイト単位格子

最も係が小さいのは  $N_x = 1, N_y = 2$  の場合であり，このとき式 (4.4.15) は

$$\Sigma(\text{G.u.c.}) = (f_1 + f_2) + (f_1 + f_3) e^{iy} + (f_2 + f_3) e^{i\sqrt{3}x/2} e^{iy/2}, \quad (4.4.16)$$

と確かめられる．6つの項はグラファイト六角格子の6つの辺(ボンド)に対応しており，それぞれのボンドに座標位置に応じて位相因子が加えられている．

### ジグザグリボン

次に  $N_x$  を有限に固定し， $N_y$  を無限とした極限を考える．このときナノグラファイトはその端の形状からジグザグリボンと呼ばれる．式 (4.4.15) は

$$\Sigma(\text{Z}) \rightarrow \frac{N_y}{2} \delta(y) e^{i\frac{N_x-1}{4}\sqrt{3}x} \frac{\sin(\frac{N_x}{4}\sqrt{3}x)}{\sin(\frac{\sqrt{3}}{4}x)} f + \frac{N_y}{2} \delta(y)(f_2 + f_3) e^{i\frac{\sqrt{3}}{2}N_x x}, \quad (4.4.17)$$

と計算できる．式 (4.4.17) から分かるように  $y$  方向に伸びたジグザグリボンにおいては  $y$  方向の波数  $k_y$  は散乱の前後で保存しなければならない．計算では値が  $N_y$  程度の項のみを残し，それ以外の項は無視した．

### アームチェアリボン

続いて上の場合とは逆に  $N_y$  を有限に固定し， $N_x$  を無限とした極限を考える．この条件下のナノグラファイトはその端の構造からアームチェアリボンと呼ばれる．式 (4.4.15) は

$$\Sigma(\text{A}) \rightarrow \frac{N_x}{2} \delta(x) e^{i\frac{N_y}{4}y} \frac{\sin(\frac{N_y-1}{4}y)}{\sin(\frac{y}{4})} f + \frac{N_x}{2} \delta(x) \left[ (f_1 + f_2) + (f_1 + f_3) e^{i\frac{N_y}{2}y} \right], \quad (4.4.18)$$

で与えられ，波数  $k_x$  の保存が要請される．計算では値が  $N_x$  程度の項のみを残し，それ以外の項は無視している．

### 2次元グラファイト

最後に  $N_x, N_y$  ともに無限大とした系を考える．この場合，ナノグラファイトは無限大の周期を有する2次元グラファイトであり，式 (4.4.15) は

$$\Sigma(\text{G}) = \frac{N_x N_y}{2} \delta(x) \delta(y) f, \quad (4.4.19)$$

となる．基底として2次元グラファイトの固有関数を採用しているため，式 (4.4.19) のハミルトニアン行列は対角成分に伝導帯の固有エネルギーが配列した対角行列である．同様に重なり積分行列は単位行列になる．

上のジグザグリボン，アームチェアリボンおよび2次元グラファイトの極限から弾性散乱に関して以下のことが導かれる．図 4.8 にそれぞれのナノグラファイトリボンの場合に

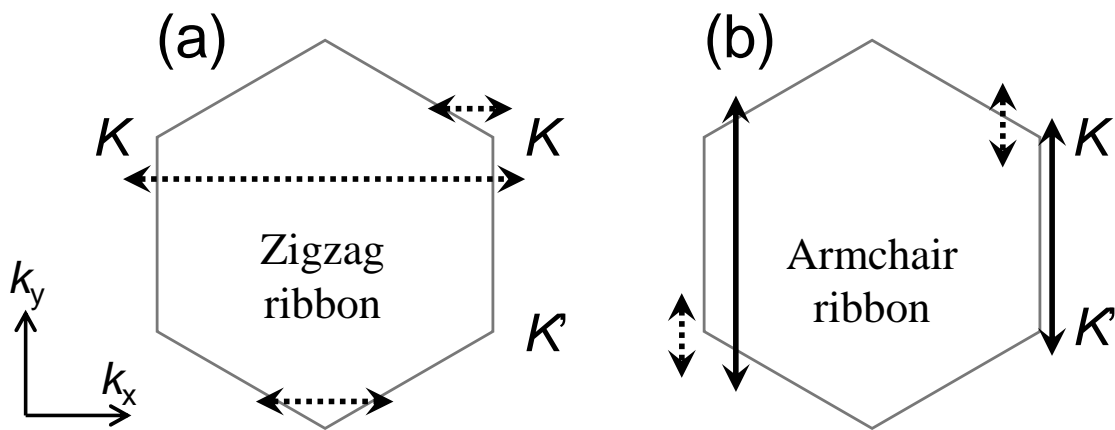


図 4.8: (a) ジグザグリボン, (b) アームチェアリボンにおける散乱の模式図．実線矢印は谷間散乱 ( $K \leftrightarrow K'$ )，点線矢印は谷内散乱 ( $K \leftrightarrow K, K' \leftrightarrow K'$ ) を示す． $k_y$  成分の保存則により，ジグザグリボンでは谷内散乱しか許されない．一方， $k_x$  成分保存則のアームチェアリボンでは谷内散乱，谷間散乱の両方が許される．<sup>11</sup>

許される波数空間内での散乱過程を示す．ジグザグリボンの場合は式 (4.4.17) より，波数の  $k_y$  成分が保存されなくてはならない．したがって，波数空間内では水平方向の散乱しか起こらない．このとき常に電子は  $K$  点から  $K$  点，あるいは  $K'$  点から  $K'$  点へ散乱される (図 4.8(a))．二重共鳴 Raman 散乱理論によると，この谷内散乱では  $D$ -band のラマンシフト  $1350 \text{ cm}^{-1}$  に対応する  $K$  点フォノンは関与できない．すなわちジグザグ端での散乱では  $D$ -band は現れない．一方，アームチェアリボンの場合は式 (4.4.18) により，波数の  $k_x$  成分が保存し，波数空間内では垂直方向の散乱のみが許される．このときには谷内散乱も谷間散乱も両方とも可能である (図 (b))．ゆえに欠陥としてナノグラファイトの端の影響を考えると，アームチェア端における散乱によって  $D$ -band は出現する．

以上の議論によって第 1 章の図 1.6 の結果が説明できる．図 1.6 のマイクロラマン分光実験では，欠陥のないグラファイト平面，あるいはジグザグ端からの発光では  $D$ -band は現れない．それは  $D$ -band をつくるフォノンが散乱に寄与できないからである．アームチェア端においては， $D$ -band をつくるフォノンが散乱に寄与できるので，電子はアームチェア端において弾性散乱を起こし，始状態へと戻ることが可能となる．

<sup>11</sup>eps/ZAsscatter.eps

## 第5章 光物性における素過程の計算結果

本章では、第2章から第3章にかけて述べた方法を用いて本研究の計算結果をまとめる。5.1節ではPL発光強度の計算結果について述べ、5.2節ではその計算結果と実験とを比較する。5.3では弾性散乱強度の結果について述べる。

### 5.1 PL発光強度の計算結果

本節では、まず双極子ベクトルをそれぞれの $(n, m)$ ナノチューブについて計算した結果をまとめる。次に双極子ベクトルを用いて、誘導吸収強度および自発放出強度を求める。続いてフォノン散乱による緩和確率についての結果をまとめる。そしてそれらのプロセスを踏まえてPL発光強度を計算する。

#### 5.1.1 双極子ベクトル

図5.1にSTB法により計算したナノチューブの双極子ベクトルの値を示す。STB法では、エネルギー分散をゾーンフォールディング $E_{\text{SWNT}}(k) = E_{2\text{D}}(\mu\mathbf{K}_1 + k\mathbf{K}_2/|\mathbf{K}_2|)$ によって求め、双極子ベクトル $\mathbf{D}$ は式(4.2.24)を用いている。まず $E_{11}^{\text{S}}$ ではtype IIナノチューブの方がtype Iナノチューブよりも強い遷移を示す。 $E_{22}^{\text{S}}$ では逆の大小関係になる。この双極子ベクトルのtype依存性は、図3.3に示された $K$ 点周りのカットティングラインの関係と図4.2の比較より説明できる。図4.2は2次元グラファイトの場合であるが、定性的な議論には十分である。図4.2によると $|D|$ は対称性の高い線上を $\Gamma$ - $K$ - $M$ と進むにつれて単調に増加する。 $E_{11}^{\text{S}}$ に対応するカットティングラインはtype Iナノチューブでは $K \rightarrow \Gamma$ 方向、type IIナノチューブでは $K \rightarrow M$ 方向に存在する。よって $E_{11}^{\text{S}}$ での光遷移行列はtype IIナノチューブの方が大きい。 $E_{22}^{\text{S}}$ に対応するカットティングラインはtype Iナノチューブでは $K \rightarrow M$ 方向、type IIナノチューブでは $K \rightarrow \Gamma$ 方向に存在する。よって $E_{22}^{\text{S}}$ での光遷移行列はtype Iナノチューブの方が大きい。また $E_{ii}^{\text{S}}$ に対応するtype Iナノチューブのカットティングラインとtype IIナノチューブのカットティングラインの間隔は $i$ が大きくなるにつれて広がるために、光遷移行列のtype I-IIの差は $E_{22}^{\text{S}}$ での遷移の方が $E_{11}^{\text{S}}$ での遷移よりも強く出る。STB法の枠組みにおけるtype I-IIでの差は $E_{33}^{\text{S}}$ 、 $E_{44}^{\text{S}}$ となるにつれてさらに顕著になる。図5.1にはtrigonal warping効果も現われている。直径の小さい領

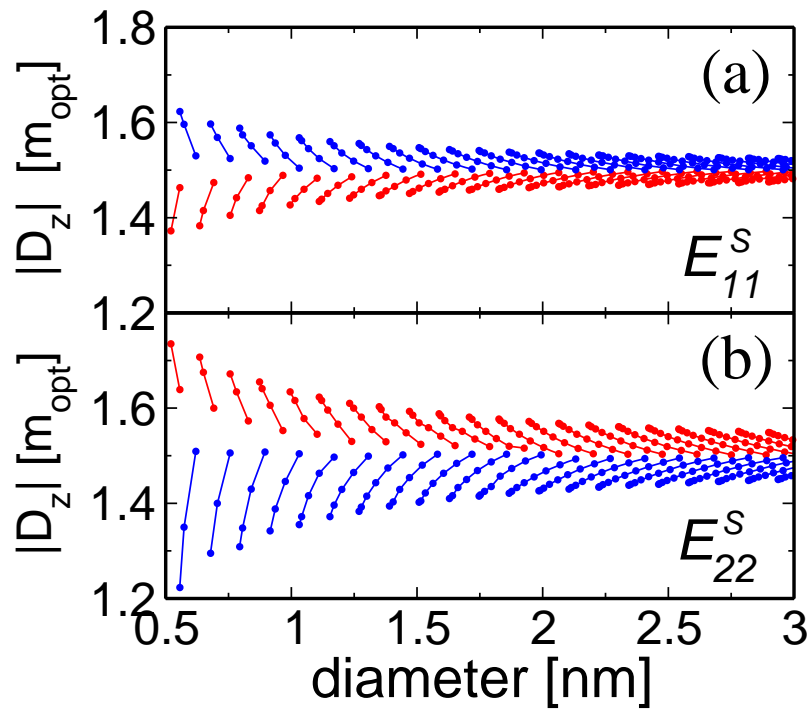


図 5.1: STB 法によって計算した直径 0.5 ~ 4nm のナノチューブの (a)  $E_{11}^S$  間の遷移, (b)  $E_{22}^S$  間の遷移における双極子ベクトル. 赤が type I 半導体, 青が type II 半導体ナノチューブで,  $2n+m = \text{const.}$  となるファミリーを線で結んでいる.<sup>1</sup>

域 ( $d_t < 1\text{nm}$ ) では  $2n+m = \text{const.}$  のファミリー線上でアームチェアよりのナノチューブとジグザグよりのナノチューブの光遷移行列の差は 10 ~ 30% 程度に達する. 同一ファミリー上での差は直径の大きい領域 ( $d_t \sim 3\text{nm}$ ) に推移するにしたがって減少していく. その理由は, 直径の等しいナノチューブのカットングラインの間隔は  $|K_1| = 2/d_t$  で等しいけれども, カイラル角によってカットングラインの方向が異なるからである. 直径が大きい場合には,  $E_{ii}^S$  に対応するカットングラインは  $K$  点近傍の等エネルギー線が円形となる分散上を通る. よってカイラル角依存性は小さい. 直径が小さい場合にはカットングラインは  $K$  点から離れて三角形となる分散上を通るため, カイラル角依存性が大きくなる. このカイラル角依存性は trigonal warping 効果に起因する. 最後に直径を大きくした極限を考えてみる. ナノチューブの直径を無限大にした極限は 2 次元グラファイトであるため, この極限を考えるのはナノチューブ構造に特徴的な物性を調べる上でも, 計算の妥当性を確める上でも非常に重要である. 図 5.1 から分かるように直径を大きくした極限を考えると  $E_{11}^S, E_{22}^S$  の両方の場合にも  $|D| \rightarrow 1.5m_{\text{opt}}$  となる. このとき  $E_{ii}^S$  を含むカットングラインは  $K$  点に漸近していく. 一方, グラファイトの式 (4.2.21) で与えられる光遷移行列は  $K$  点において  $|D| = (3/2)m_{\text{opt}}$  となる. したがって, ナノチューブの光遷移行列の極限と一致していることが確かめられる.

<sup>1</sup>eps/STBdipole.eps



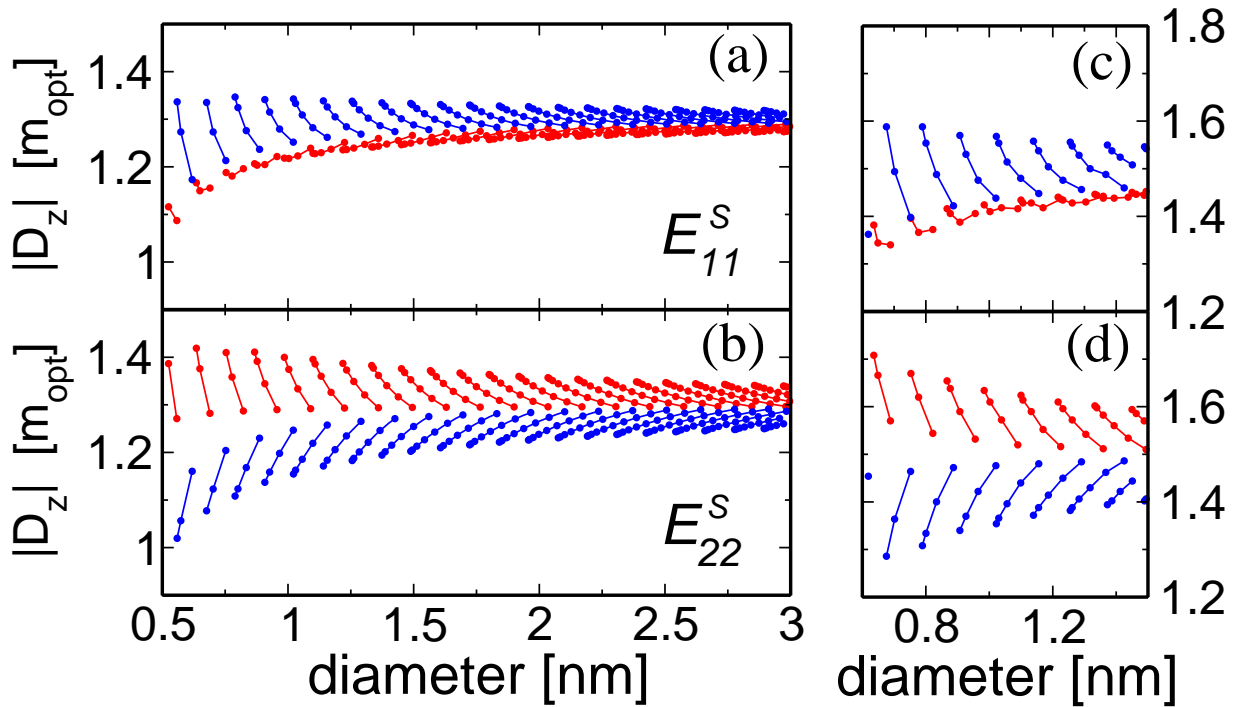


図 5.2: ETB 法によって計算した (a)  $E_{11}^S$  間の遷移, (b)  $E_{22}^S$  間の遷移における双極子ベクトル, および ETB 法と STB 法を組み合わせで計算した (c)  $E_{11}^S$  間の遷移, (d)  $E_{22}^S$  間の遷移における双極子ベクトル (詳細は本文中に記述). 赤が type I 半導体, 青が type II 半導体ナノチューブで,  $2n + m = \text{const.}$  となるファミリーを線で結んでいる.<sup>2</sup>

以上は STB 法を用いた場合であり, ナノチューブのもつ曲率効果を考慮するためには ETB 法を用いる必要がある. 図 5.2(a)-(b) に ETB 法によって計算した双極子ベクトルの値を示す. ETB 法では原子双極子ベクトル  $\langle \phi_i | \partial_z | \phi_j \rangle$  において  $i, j = 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$  軌道を全て含む. STB 法では  $i = j = 2p_z$  軌道のみであった. ただし, 図 5.2 で単位として用いている  $m_{\text{opt}}$  の値は図 5.1 と共通である ( $m_{\text{opt}} = 0.40 [1/\text{nm}]$ ). ETB 法による結果は STB 法による結果とあまり変化しない. type I-II による大小関係, カイラル角に依るファミリーパターンは同じであり, 絶対値が全体的に 8 割程度に減少している. (c), (d) はエネルギー分散を ETB 法で, 双極子ベクトルを STB 法で計算した結果である. すなわち  $E_{ii}^S$  における波数  $k_{ii}$  を ETB 法に基づいて求め, その波数を式 (4.2.24) で計算した結果である. それぞれ (a), (b) を再現している. 特に  $E_{11}^S$  での type I の振る舞いはほぼ一致していると言える. 行列要素に最大の寄与を与えるのは最近接の  $2p_z$  軌道であり, それに比べて他の軌道の寄与は小さい. ここで計算した光吸収行列は Popov ら [61] による対称性を考慮した非直交タイトバインディングの計算結果と一致している.

<sup>2</sup>eps/ETBdipole-s.eps

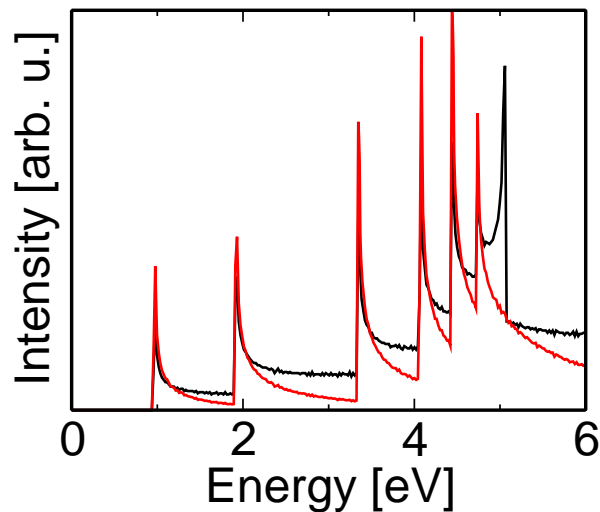


図 5.3: (6,5) ナノチューブの光吸収スペクトル．黒線は JDOS [states/eV/atom] を表し，赤線は JDOS に双極子ベクトルの絶対値 2 乗  $|D_z|^2$  をかけた値を表す．1 つ目のピークが自発発光の  $E_{11}^S$ ，2 つ目のピークが誘導吸収の  $E_{22}^S$  に対応する．<sup>3</sup>

### 5.1.2 誘導吸収強度および自発放出強度

光による遷移確率は偏光ベクトル  $\mathbf{P}$  と双極子ベクトル  $\mathbf{D}$  の内積による行列要素  $M_{\text{opt}} = |\mathbf{P} \cdot \mathbf{D}|^2$  と結合状態密度 (Joint Density of States: JDOS) によって計算できる．これはフェルミの黄金則に電子の状態密度を掛けたものに等しい．フォトンの自発過程における状態密度に関しては式 (4.2.16) ですでに考慮している．JDOS は励起エネルギーが価電子帯-伝導帯間のエネルギーと等しいときに値を持ち，バンドが平らになっているエネルギーに対して発散する (vHS)．光の偏光は軸と平行であるため，価電子帯から伝導帯への遷移は同じカッティングライン上 ( $\mu = \mu'$ ) で起きる．あるナノチューブについて，全波数領域 ( $\mu = 0, \dots, N-1, -\pi/T < k < \pi/T$ ) において垂直励起の状態数を励起エネルギーの関数としてプロットすると JDOS を得る．また状態数に光吸収行列  $D_z$  の絶対値二乗を掛けながら，励起エネルギーの関数として表示すれば遷移確率を反映した光吸収スペクトルを得る．図 5.3 に (6,5) ナノチューブの JDOS と JDOS に  $M_{\text{opt}} = |D_z|^2$  を掛けた光吸収スペクトルを示す．JDOS には  $E_{11}^S, E_{22}^S, \dots$  に対応するピーク (ファンホープ特異点) が現れており，双極子ベクトルを掛け合わせるとそのピークはより鋭くなる．5eV 近傍の vHS では光吸収が完全に抑制されている． $E_{ii}^S$  の位置はほぼチューブの直径  $d_t$  に応じて決まる．

ナノチューブの 1 次元性を反映した DOS の発散により，vHS 間の光遷移が支配的になる．しかし，実際の PL スペクトルには励起，発光ともにある程度の幅をもったピークが現われる．その幅 (半値幅) は光の吸収・発光における電子の寿命や励起レーザーの揺らぎを反映している． $(n, m)$  に応じて電子状態 (エネルギー分散) が変化するために，半値幅は

<sup>3</sup>eps/jdos-djdos0605.eps

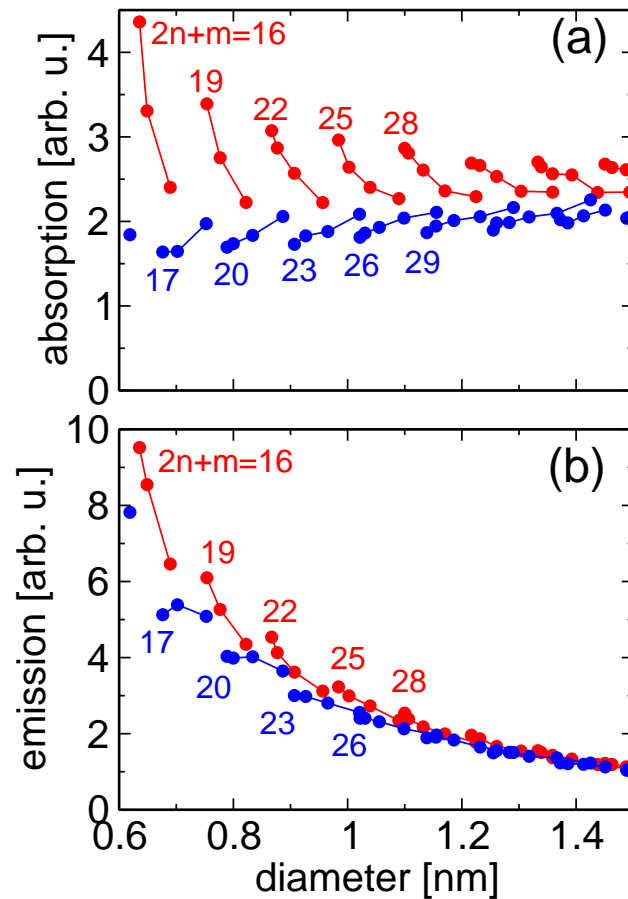


図 5.4: (a) 誘導吸収強度の直径および type 依存性．強度はおよそ直径に比例する．type I ナノチューブの吸収の方が type II ナノチューブの吸収よりも大きい．(b) 自発放出強度の直径および type 依存性．強度はおよそ直径の 2 乗に反比例する．type I ナノチューブの発光と type II ナノチューブの発光にはあまり差は見られない．<sup>4</sup>

必ずしも一定であるとは限らない．実験による  $(n, m)$  に応じた反値幅の情報がないために，本研究では PL スペクトルの観察により励起側，発光側ともにその半値幅を 0.05eV と見積もった．そして光放出，光吸収強度として，それぞれ  $E_{11}^S, E_{22}^S$  における図 5.3 の光スペクトル値をピークの前後 0.05eV の範囲で積分した値を採用した．本研究では光スペクトルを積分した値を誘導吸収強度，自発放出強度と呼ぶことにする．積分範囲を  $\pm 0.02\text{eV}$  程度で変化させても以下の結果に影響は見られないことを確認している．

誘導吸収，自発発光の強度を  $0.6 < d_t < 1.5$  nm の半導体ナノチューブに関して計算した結果を図 5.4 に示す．(a) は  $E_{22}^S$  での誘導吸収強度であり，全体として直径にほぼ比例する．type I ナノチューブの吸収は type II ナノチューブの吸収より 1.2 ~ 2 倍ほど大きい．(b) は  $E_{11}^S$  での自発放出の強度で，直径の 2 乗に反比例する．吸収の場合と同じく，type I ナノチューブの発光の方が type II ナノチューブの発光よりも 10 ~ 20% だけ大きい．吸

<sup>4</sup>eps/Iab-Iem-EMCmx.eps

収，発光ともに直径が小さいほど type 間の開きが大きくなる．

図5.4の結果は式(4.2.17)-(4.2.18)を踏まえて，(i) バンド間ギャップ  $E_{ii}^S$ ，(ii) 双極子ベクトル，(iii) JDOS の3つの要素を検討することで理解できる．まず吸収強度，発光強度の直径依存性(それぞれ  $\propto d_t$ ， $\propto 1/d_t^2$ )について， $E_{ii}^S$  および JDOS の観点から考える． $E_{ii}^S$  がおよそ直径  $d_t$  に反比例する特徴を踏まえると，誘導吸収の場合，式(4.2.18)より  $W_{ab}$  は  $1/(E_{22}^S)^2$  に比例する．すなわち直径には  $(d_t)^2$  の寄与を与えると考えられる．自発発光の場合，式(4.2.17)より  $W_{em}$  は  $E_{11}^S$  に比例することから，直径には  $1/d_t$  の依存性を持つ．他方で，JDOS はすべてのエネルギー範囲に渡って積分した値が全状態数に一致するように規格化している．全状態数は炭素原子数に比例するため，直径にも比例する．本研究では，炭素原子一個あたりの発光(吸収)強度を求めているので，JDOS は  $1/d_t$  の寄与を与える．直径が大きい場合に，発光強度を炭素原子数で割った値は，直径に応じて小さくなるからである．以上の議論より， $W_{ab} \propto d_t$ ， $W_{em} \propto 1/d_t^2$  となる．

次に，誘導吸収強度，自発放出強度の type 依存性について考察する．まず， $E_{22}^S$  が関わる誘導吸収 ( $v2 \rightarrow c2$ ) の強度  $W_{ab} = M/E_{22}^2$  を考える．同程度の直径を持つ type I，type II ナノチューブを比較したとき， $E_{22}^I < E_{22}^{II}$  および  $M^I > M^{II}$  であるから  $M^I/(E_{22}^I)^2 > M^{II}/(E_{22}^{II})^2$  となる．すなわち  $W_{ab}^I > W_{ab}^{II}$  である．次に， $E_{11}^S$  が関わる自発発光 ( $c1 \rightarrow v1$ ) の強度  $W_{em} = M \times E_{11}^S$  を考える．吸収の場合と同じように直径が同程度の type I，type II ナノチューブに対して， $E_{11}^I > E_{11}^{II}$  および  $M^I < M^{II}$  で，これらが相殺されて  $M^I \times E_{11}^I \simeq M^{II} \times E_{11}^{II}$  となる．すなわち  $W_{em}^I \simeq W_{em}^{II}$  である． $E_{ii}^S$  の大小関係は片浦プロット(図3.4)から読み取れる．

以上の結果を踏まえ，PL 強度を光吸収強度・発光強度の2つの積  $W_{ab} \times W_{em}$  とすると，強度はおよそ直径に反比例し，type I ナノチューブの方が type II ナノチューブより数パーセント大きいという結論に達する．その type による強度の差異は光吸収の過程で主に発生する．しかし，実験で観測される type による差は吸収強度ではなく，むしろ発光強度を測定したときに顕著になる [62]．これは光吸収・発光という2つのプロセスだけでは説明がつかない．そこで，吸収と発光というプロセス間における電子-フォノン相互作用による散乱について次節で議論する．

### 5.1.3 フォノン散乱による緩和確率

本研究では， $E_{22}^S$  で励起されて  $c2$  伝導帯の底にいる電子が，フォノン一つとの相互作用(吸収あるいは放出)で散乱される確率を考える．この遷移確率  $1/\tau$  は式(4.3.11)で与えられる． $1/\tau$  をカイラリティに応じて議論する上で重要な要素は，(i) 電子-フォノン相互作用の強さ，(ii) 散乱数，である．まず type I，type II 半導体ナノチューブと (i)-(ii) の関連性を示す．それを踏まえて PL 過程に寄与する緩和確率  $1/\tau$  の結果について議論する．

始めに (i) に関して，電子-フォノン相互作用行列  $M_{e-ph} = |D|/\sqrt{E_{ph}}$  についての計算結

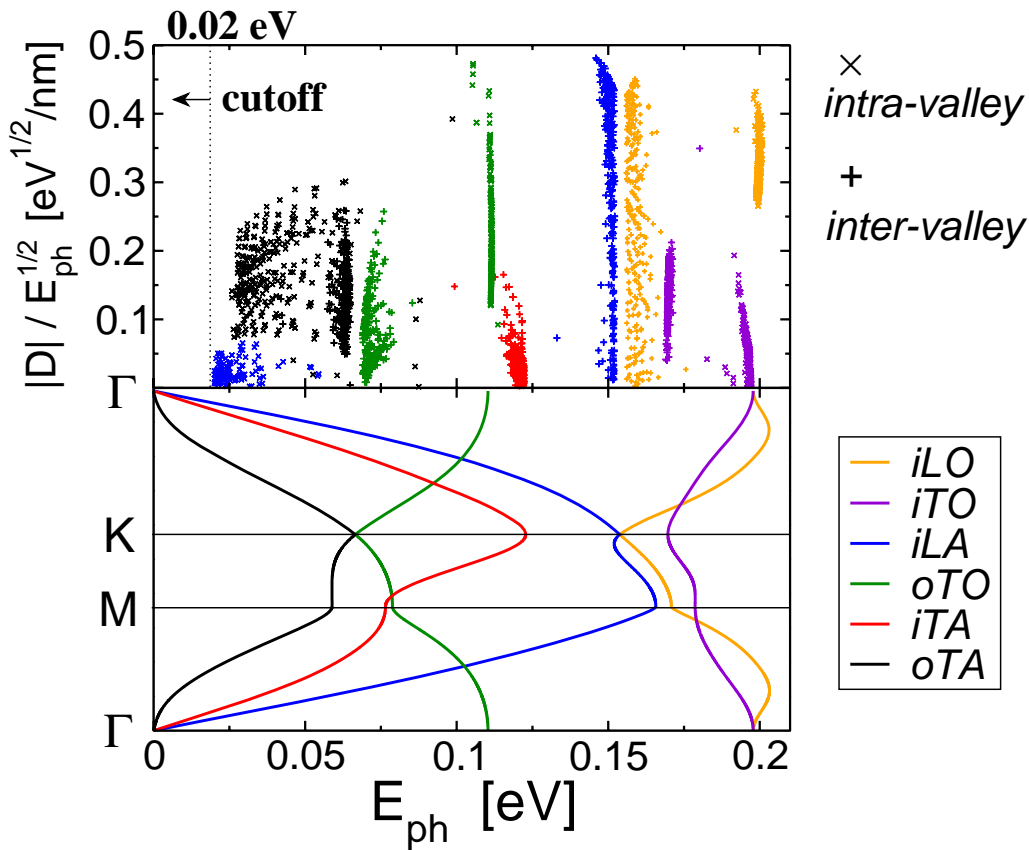


図 5.5: 電子-フォノン相互作用  $|D|/\sqrt{E_{\text{ph}}}$ (上段) と 2 次元グラファイトのフォノン分散 (下段) .  $0.6 < d_t < 1.5\text{nm}$  の半導体ナノチューブにおいて,  $E_{22}^S$  で励起されて  $c_2$  伝導帯の底に位置する電子がフォノン散乱を起こす全ての過程に対する分布図である . フォノンモード毎に色分けして表示している .  $\times$  記号は谷内 (intra-valley) 散乱,  $+$  記号は谷間 (inter-valley) 散乱を示す . カットオフエネルギー  $0.02\text{ eV}$  以下のフォノンは除外している (詳細は本文) . <sup>5</sup>

果を述べる . 図 5.5 に  $M_{e\text{-ph}}$  と 2 次元グラファイトにおけるフォノン分散を示す .  $0.6 < d_t < 1.5\text{nm}$  の半導体ナノチューブにおいて,  $c_2$  伝導帯の底の電子がフォノン散乱を起こす過程を全て含めたカップリング強度の分布図である . 様々な直径, カイラリティのナノチューブを含み, また, 様々な波数  $q$  のフォノンが含まれている . 緩和過程は 4.3.2 節で述べた谷間散乱 ( $+$  記号で表示), 谷内散乱 ( $\times$  記号) を全て含め, エネルギー・運動量保存を満たす全ての過程を取り入れている . Jiang ら [63] らによってフォノンモード, カイラリティに応じた  $M_{e\text{-ph}}$  の値が与えられているが, そこでは  $q = 0$  の特別な場合についての結果である .  $q \neq 0$  の場合の  $M_{e\text{-ph}}$  について議論する場合には図 5.5 が有用である . ナノチューブの場合のフォノン分散は図に示した 2 次元グラファイトのものとは一般に異なる . しかし, ナノチューブの円筒形状を反映して,  $oTA$  モードが  $\Gamma$  点で RBM に転ずる点を除き, 大きな違いはない . したがって 2 次元グラファイトでのフォノン分散を比較

<sup>5</sup> eps/mx-ph.eps

の為に示した．まず，谷内散乱で関与するフォノンには， $iLO$ ， $iTO$ ， $oTO$  および  $RBM$  である．これらのフォノンモードは  $\Gamma$  点で平らな分散を持つ（状態密度が大きい）ために多数の散乱を引き起こす． $RBM$  は直径に応じておよそ  $\hbar\omega_{RBM} = (248/8065)/d_t$  eV のエネルギーを示すため [3]， $0.6 < d_t < 1.5$  nm のナノチューブに対して  $0.02 < \hbar\omega_{RBM} < 0.05$  [eV] の範囲に分布している．ただし，本研究では  $oTA(q \sim \Gamma)$  も  $RBM$  と呼ぶことにする． $iLO$  はボンド長が最も伸縮する振動モードであり， $(n, m)$  に依らずに総じて最大のカップリングを示す [63]． $iTO$  は  $(n, m)$  に依らずに  $iLO$  の  $1/4$  程度の値しか持たない． $oTO$  のカップリングは直径が大きくなるほど減少し，その極限としての2次元グラファイトではほぼゼロである [44, 60]．逆に直径の小さい場合には  $iLO$  程度に強いカップリングを示す．それは，曲率によって式 (4.3.3) 中のポテンシャル勾配と固有ベクトルの内積が非直交成分を持つためである．次に，谷間散乱では  $K$  点- $M$  点付近のフォノンが関与し， $iLO$ ， $iTO$ ， $iLA$ ， $iTA$ ， $oTO$ ， $oTA$  の6モードがともに大きな状態密度をもつ．したがって谷間散乱によって緩和する過程の数は，谷内散乱の数に比べて多い．6モード中でも  $iLO$  と  $iLA$  がカップリングの強さ，数ともに最大である．それに比較して他の4モードの寄与は小さい．図 5.5 の  $q = 0$  以外も含む各モードのカップリング強度は， $q = 0$  に対して示された Ref. [63] の結果と非常によく類似している．すなわちカップリング強度はフォノン波数  $q$  に依らず，一般的に次のように総括できる： $iLO$  が最大， $iTO$  は  $iLO$  の  $1/4$  程度， $iLA(K)$  は  $iLO$  に匹敵し， $oTO$  も直径の小さい ( $d_t < 1$  nm) ナノチューブでは  $iLO$  に匹敵する， $RBM$  は  $(n, m)$  に応じて  $iTO$  の  $1 \sim 2$  倍程度になる．この結果はラマンスペクトル中のフォノンモードを解析する上で有用な指表となる．

次に (ii) に関して，type I，type II ナノチューブにおける散乱状態数（エネルギー・運動量保存を満たす状態数）についての議論をまとめる．図 5.6(a) は  $E_{11}^S$  を与える  $c1$  伝導帯と  $E_{22}^S$  を与える  $c2$  伝導帯とのエネルギー間隔 ( $\Delta E_{c2-c1}$ ) を示す．(b) での矢印が  $\Delta E_{c2-c1}$  を表している．図 3.4 に示した片浦プロットは同一カッティングライン上の伝導帯-価電子帯間のエネルギーギャップを与えているが，本研究で検証するフォノン散乱過程においては異なるカッティングライン上の伝導帯-伝導帯間のエネルギー間隔が重要となる．そのエネルギー間隔が関与するフォノンモードに制限を与えるからである．図 5.6(a) に示されているように， $\Delta E_{c2-c1}$  (type I)  $<$   $\Delta E_{c2-c1}$  (type II) となる．すなわち type I ナノチューブでは伝導帯間が狭く，type II ナノチューブでは広い．type I ナノチューブの場合，直径が小さい領域 ( $d_t < 0.9$  nm) では  $\Delta E_{c2-c1}$  がフォノンエネルギー程度かそれ以下 ( $0.2$  eV) に達する．点線で示したのは，総じて最大のカップリングを示す， $\Gamma$  点と  $K$  点での  $iLO$  フォノンのエネルギーである．この点線上に  $\Delta E_{c2-c1}$  が乗ることはすなわち， $iLO$  フォノンによって共鳴的に散乱確率が増大することを意味する．電子の散乱先の終状態が密だからである．(10, 2)，(8, 3)，(14, 0)，(17, 0) ナノチューブがそれに該当する．2本の点線以下に  $\Delta E_{c2-c1}$  が沈むことは  $iLO$  (および  $iTO$ ) フォノンが放出されないことを意味し，散乱に寄与するフォノンモードに制限がかかる．(8, 0)，(7, 2)，(9, 1)，(11, 0) ナノチューブがこ

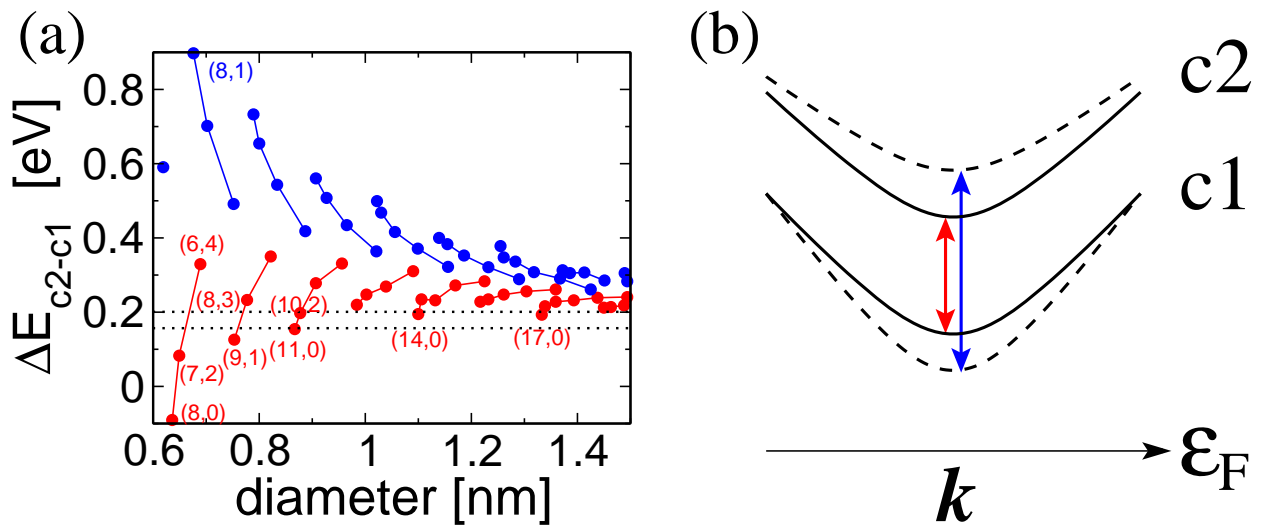


図 5.6: (a)  $c2$  伝導帯と  $c1$  伝導帯のエネルギー間隔．2 本の点線は  $\Gamma$  点での LO フォノンエネルギー 0.20 eV と  $K$  点での LO フォノンエネルギー 0.16 eV を示す．赤点は type I ナノチューブ，青点は type II ナノチューブ．(b) 実線 (破線) は type I (type II) ナノチューブの  $c2$  伝導帯と  $c1$  伝導帯を示す．赤矢印 (青矢印) は type I (type II) ナノチューブ伝導帯間のエネルギー間隔を示す．2 つの伝導帯は trigonal warping 効果により，type I ナノチューブの場合はほぼ平行となり，type II ナノチューブの場合曲率が異なる [10]．<sup>6</sup>

れに当てはまる．このフォノン散乱に関する“共鳴”と“制限”の影響は type I ナノチューブに関してのみ発生する．type II ナノチューブの  $\Delta E_{c2-c1}$  は常にフォノンエネルギーよりも大きいため， $c2-c1$  伝導帯のみを考慮する上では，その影響を受けない．

また，直径が小さい ( $d_t < 0.7$  nm) ナノチューブの伝導帯について述べておく．例えば (8,0) ナノチューブの場合， $c1$  伝導帯と  $c2$  伝導帯が交差する (図 3.2)．よって図 5.6(b) において  $E_{c2-c1} < 0$  となっている．また，(8,1) ナノチューブの場合， $c2$  伝導帯の直上を  $E_{33}^S$  を与える  $c3$  伝導帯が横切る ( $E_{c3-c2} \sim 0.1$  eV)．このように，直径が小さいナノチューブの場合には，ゾーンフォールディングによる単純な予想 ( $c1, c2, c3$  伝導帯が順にほぼ等しいエネルギー間隔で並ぶ) とは異なる振る舞いを示すことに留意しなければならない．

type I-II ナノチューブ間での相違点は，Ref. [10] で指摘されているように，trigonal warping 効果に起因する伝導帯の曲率にも存在する．図 5.6(b) に模式的に示されるように，type I ナノチューブの  $c1$  伝導帯と  $c2$  伝導帯はほぼ平行を保つのに比べて，type II ナノチューブの場合， $c1$  伝導帯は曲率が大きく， $c2$  伝導帯の曲率は小さくなる [10]．このことから，励起電子が  $c2$  伝導帯の底から  $c1$  伝導帯へと緩和する場合の終状態密度が平均的に異なることが導かれる ( $DOS = (dE/dk)^{-1}$ )．すなわち総じて  $DOS$  (type I)  $>$   $DOS$  (type II) である． $c2$  伝導帯においては type II ナノチューブの方が大きい  $DOS$  を示すが， $c2$  伝導帯の底からフォノンを吸収して同じ伝導帯内 (inter-band) に緩和する確率は無視できる．

<sup>6</sup> eps/Ec2-cl1.eps

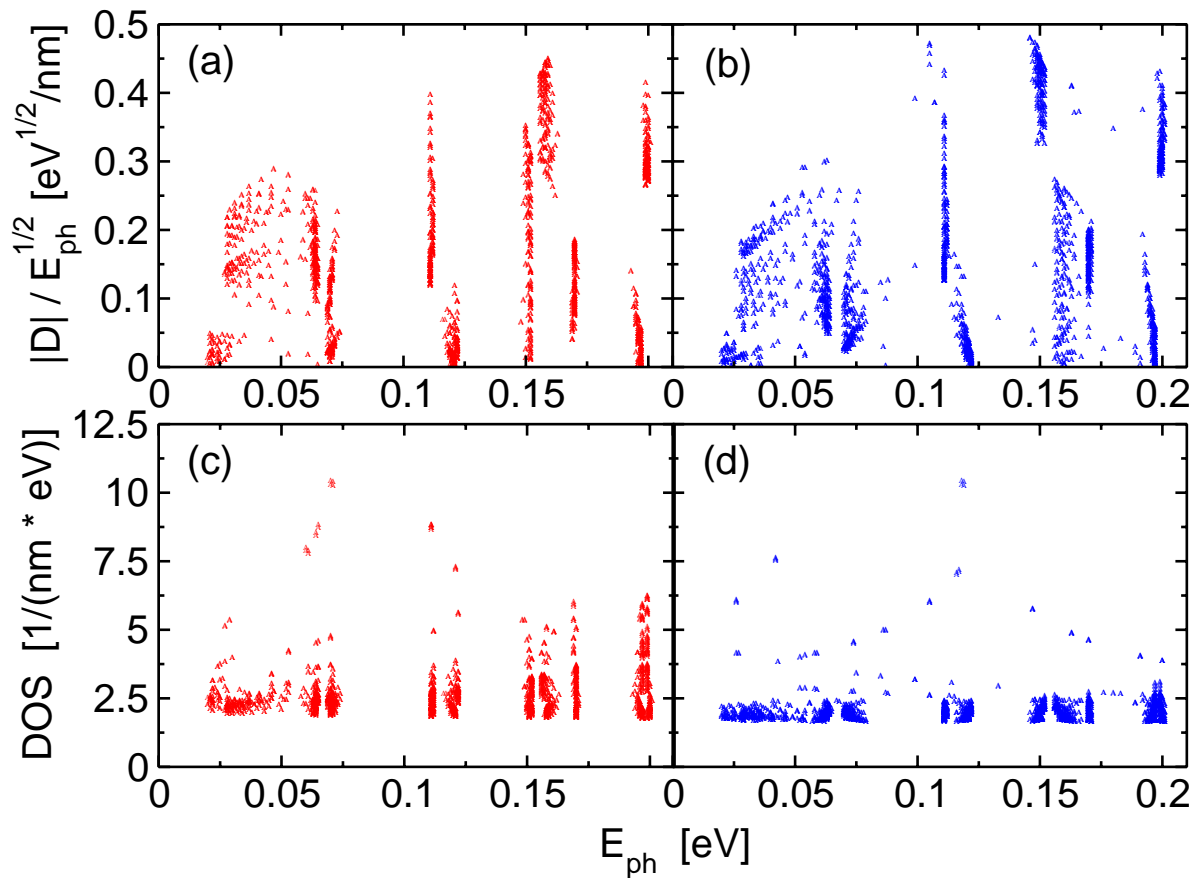


図 5.7: 電子-フォノン相互作用の (a) type I, (b) type II 依存性．図 5.5 の結果を type に分類して表示している．電子の終状態密度の (c) type I, (d) type II 依存性．DOS が 15 [1/(nm · eV)] 以上の発散を示す特別な値はグラフ表示範囲外に数点だけ存在している．<sup>7</sup>

なぜならば図 4.6 に示すように，フォノンを放出する確率に比較して 1/10 以下であるためである．

上述した (i) 電子-フォノン相互作用の強さ，(ii) 散乱数，に関する type I-II ナノチューブでの相違点を，数値計算により確認したのが図 5.7 である．まず (i) について考察する．フォノンとのカップリング強度において type I, type II ナノチューブで開きが出るのは RBM である ( $0.025 < \hbar_{RBM} < 0.05\text{eV}$ )．RBM は type I ナノチューブの方が type II ナノチューブの 1.5 ~ 2 倍程度の強度を示す．これは Ref. [63] の結果の再現である．興味深い点は 0.16eV 付近の  $iLO(K)$  と  $iLA(K)$  に見られる．カップリング強度が，type I ナノチューブでは  $iLO > iLA$  となっているのに対して，type II ナノチューブでは  $iLA > iLO$  となっている．分布図を全体として見比べると type I-II の依存性が見られるものの，その相違は光吸収行列に比較すれば小さい．

(ii) に関しては，電子の終状態数 (DOS) には type 依存性が顕著に確かめられる．図 5.7(c)-(d) から DOS の値は type I ナノチューブでは 1.8 ~ 6.0，type II ナノチューブでは

<sup>7</sup>eps/mx-dos.eps



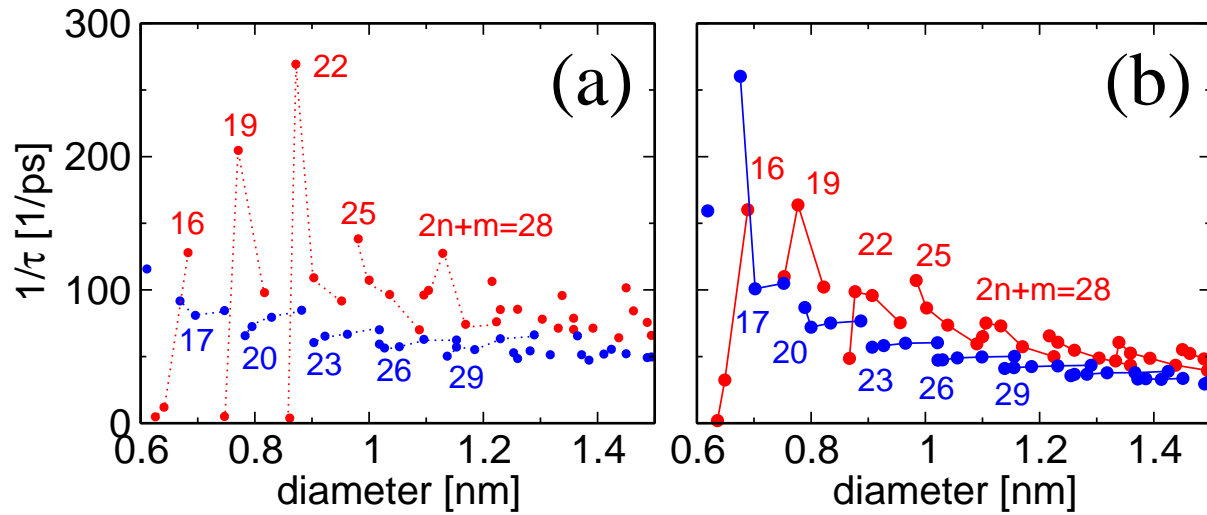


図 5.8:  $E_{22}^S$  における電子の遷移確率．フォノン分散を (a) STB 法で, (b) ETB 法で計算した．フォノンを 1 つ吸収・放出してバンドを移す過程を考慮している．ジグザグよりのチューブでは type I, type II に差は見られない．アームチェアよりでは type II の方が type I よりも大きく減少する．<sup>8</sup>

1.7 ~ 3.0 [1/(nm·eV)] に分布する．したがって type I ナノチューブの方が多数の散乱を起こし, 早い緩和となりやすい ( $1/\tau$  が大きい)．これによって, 上述した trigonal warping 効果による伝導帯の曲率効果が type に応じて緩和過程に異なる影響を与えることが示された．なお, 図 5.7(c)-(d) のグラフ表示範囲外には, DOS が発散する ( $> 15$  [1/(nm·eV)]) 特別な点が数個だけ存在している．

以上を踏まえた上で,  $E_{22}^S$  で励起された電子の緩和確率の計算結果についてまとめる．図 5.8 に緩和確率  $1/\tau$  の計算結果を示す． $1/\tau$  は図 5.7(a)-(b) の電子-フォノン相互作用の自乗を, それぞれ (c)-(d) の状態密度とフォノン数  $N_\nu(q)$  で加重し, 直径で割れば得られる (式 4.3.11)．(a) はフォノン分散を STB 法を基本にして第四近接までしか考慮していない時点での結果である [64]．(b) はフォノン分散も全て ETB 法に拡張・修正して得た結果である． $1/\tau$  はおよそ直径に反比例し, 直径の大きい領域 ( $d_t > 1.0\text{nm}$ ) においては一様に type I ナノチューブの緩和確率の方が type II ナノチューブの緩和確率よりも数割だけ大きい．ジグザグよりのナノチューブでは type I-II の差は見られないが, アームチェアよりのカイラル角では type I ナノチューブの緩和時間が, 直径の小さい領域 ( $d_t < 0.9\text{nm}$ ) において大きく増減する．同一のファミリーパターン上で直径の大きい側がアームチェアより, 小さい側がジグザグよりのナノチューブである．

まず,  $1/\tau$  がおよそ直径に反比例する傾向は式 (4.3.11) 中  $1/d_t$  に由来する．この項の意味は, ナノチューブの直径  $d_t$  に反比例して電子-フォノン相互作用行列の大きさが減少する, ということである．電子-フォノン相互作用を結晶全体による振動と見なせば, その振動エネルギーは個々のカップリングの強さ  $|D_\nu|$  と原子数の積  $2N_u$  で与えられる．同じ

<sup>8</sup>eps/intaus.eps

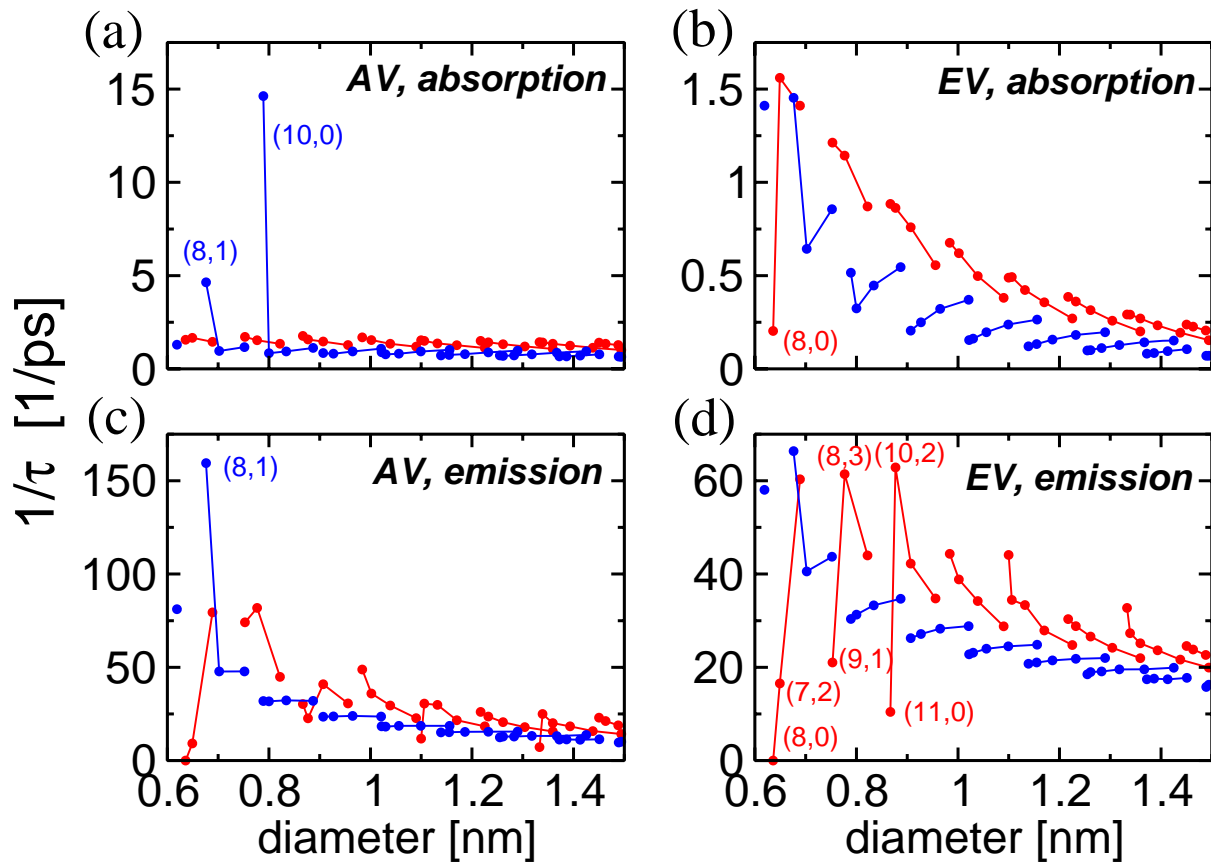


図 5.9: 各プロセスに分類した緩和確率．(a) 谷内フォノン吸収過程，(b) 谷間フォノン吸収過程，(c) 谷内フォノン放出過程，(d) 谷間フォノン放出過程．全てのプロセスの和は図 5.8(b) に一致する．<sup>9</sup>

振動エネルギーを与えるのでも全原子数が大きければ，個々のカップリングは小さくてもよい．したがって， $d_t$ が大きくなるにつれて  $1/\tau$  は減少していく．

type I ナノチューブの  $1/\tau$  が type II ナノチューブの  $1/\tau$  よりも総じて大きいのは，上述した終状態密度において，type I ナノチューブの方が type II ナノチューブよりも大きい値を持つためである (図 5.7)．

図 5.8(a) において，桁外れに大きいあるいは小さい  $1/\tau$  は type I ナノチューブに限られており，これは上述した伝導帯のエネルギー間隔  $\Delta E_{c_2-c_1}$  に理由がある．(8,3), (10,2) ナノチューブの  $\Delta E_{c_2-c_1}$  は  $\Gamma$  点の iLO フォノンエネルギー 0.2 eV に等しく，iLO フォノン放出における共鳴的な緩和が発生する．(8,0), (7,2), (9,1), (11,0) ナノチューブの  $\Delta E_{c_2-c_1}$  は iLO フォノンの下限エネルギー 0.16 eV 以下となるため iLO フォノン放出は禁止される．このために  $1/\tau$  は他のナノチューブの場合に比べて 1 桁小さい値になる．

フォノン散乱過程を詳細に解析するために図 5.9 を示す．この図は，図 5.8(b) を谷内散乱・谷間散乱，およびフォノン吸収・フォノン放出の 4 過程に分解したものである．吸収

<sup>9</sup>eps/intauAVEVabem.eps

過程 (a)-(b) では、放出過程 (c)-(d) に対して無視できるほど  $1/\tau$  が小さい (図 4.6 を参照)。(a) で突出して大きい  $1/\tau$  は (10, 0), (8, 1) ナノチューブである。これらのナノチューブの場合、 $c_2$  伝導帯直上に  $c_3$  伝導帯が存在するために、フォノン吸収による終状態密度が発散している。(b)-(d) では type I ナノチューブである (8, 0), (7, 2), (9, 1), (11, 0) の値が、同一ファミリー内で急激に減少している。その理由は上述したように  $E_{c_2-c_1} < 0.16$  eV となり、最大の行列要素をもつ iLO の寄与が完全に消失するからである。特に (8, 0) ナノチューブの場合、 $c_2$  伝導帯と  $c_1$  伝導帯が交差しているために、 $E_{22}^S$  で励起された電子の始状態は、伝導帯の最低エネルギー状態に位置する。本研究ではフォノンを介して仮想状態 (virtual state) に遷移する過程を考えていないために、放出過程において  $1/\tau = 0$ 、すなわち状態を変えない。(8, 0) ナノチューブとは対照的に、(8, 1) ナノチューブの緩和確率は突出して大きい。それは、 $c_2$  伝導帯が他の  $c_3, c_4$  伝導帯と非常に接近しているためである。バンドが入り組んでいるために、散乱過程が見付かりやすい。終状態密度の差を反映して、(a)-(d) で常に type I ナノチューブの  $1/\tau$  の方が type II ナノチューブの  $1/\tau$  よりも数割大きい値を保っている。

この共鳴条件はフォノン分散に強く依存する。フォノン分散は TB 法では原子間に働く力定数 (force constant) をパラメータとして計算するため、採用する力定数によって  $1/\tau$  は大きく変動する。したがって図 5.8(a) で共鳴的に緩和確率が增大していた (10, 2), (8, 3) ナノチューブは (b) では発散していない。同じように (a) で値が激減していた (11, 0), (9, 1) は、(b) で他のナノチューブ程度の緩和確率を示す。伝導帯間の“共鳴”と“制限”はフォノンエネルギーが微増減に対して非常に敏感である。

不確定性関係によって、電子の寿命  $\tau$  よりスペクトル線幅  $\gamma_{\text{cal}} = \hbar/\tau$  を得る。本研究で得る  $\tau$  は  $c_2$  伝導帯の底からの緩和時間であるため、 $\gamma_{\text{cal}}$  は  $E_{22}^S$  における一次共鳴ラマンスペクトルの線幅  $\gamma_{\text{exp}}$  を反映していると考えられる。実験による  $\gamma_{\text{exp}}$  [65] と本研究による  $\gamma_{\text{cal}}$  を比較してみると、(6, 4), (6, 5), (7, 5) ナノチューブに対してそれぞれ、 $\gamma_{\text{exp}}$  と  $\gamma_{\text{cal}}$  は、100meV と 104meV, 63meV と 68meV, 55meV と 67meV, と一致した結果を得る。

低エネルギーフォノン ( $\hbar\omega_\nu(\mathbf{q})$ ) の扱いには注意が必要である。式 (4.3.4) からモード  $(\nu, \mathbf{q})$  での炭素原子の振動振幅は  $A_\nu(\mathbf{q}) = \sqrt{\hbar/N_u M \omega_\nu(\mathbf{q})}$  である。振幅  $A_\nu(\mathbf{q})$  はアコースティックフォノンで  $\omega_{\text{Acous.}} \rightarrow 0$  において発散するが、相互作用行列が  $D_{\text{Acous.}} \rightarrow 0$  のように減少するために相殺される。しかしフォノン分布関数  $n_{\text{Acous.}}$  も  $\omega_{\text{Acous.}} \rightarrow 0$  の極限で発散するために、その特定の散乱過程に関する緩和時間は発散する。

古典的に考えれば、結晶全体での振動エネルギーは全フォノンのエネルギーに等しく

$$N_u M \omega^2 A^2 = n \hbar \omega \iff A = \sqrt{\frac{\hbar}{N_u M \omega (e^{\beta \hbar \omega} - 1)}}, \quad (5.1.1)$$

となる。ここで  $N_u, M, n$  はそれぞれナノチューブ中の単位格子数、炭素原子質量、ボーズ-アインシュタイン関数である。式 5.1.1 より、フォノンエネルギー  $\hbar\omega$  がゼロに近づくと振幅は発散してしまうことが分かる。振動の振幅が炭素原子間距離  $a_{c-c} = 1.42 \text{ \AA}$  の 10% 程

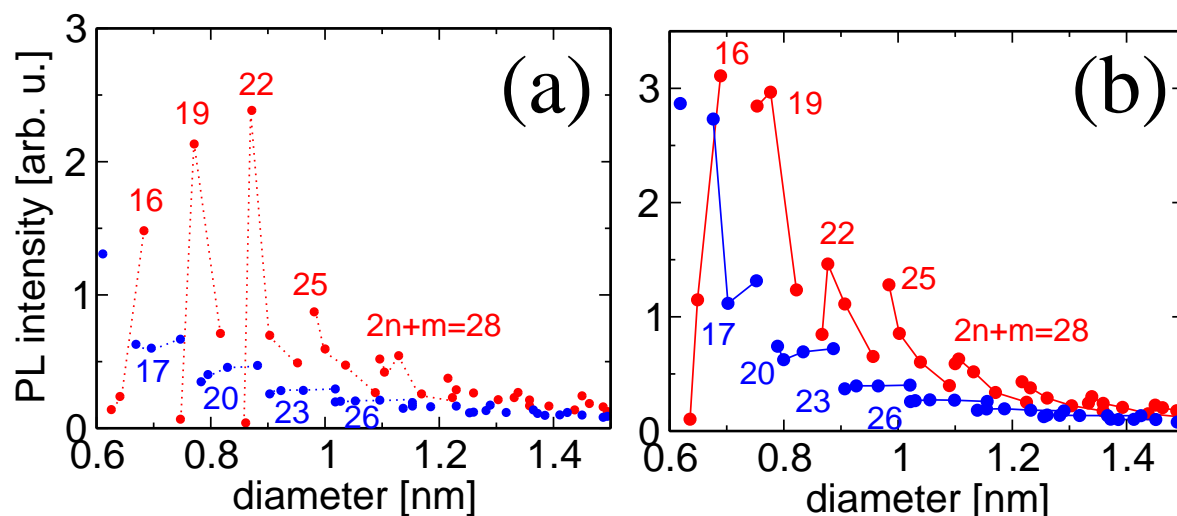


図 5.10: 計算で求めた原子あたりの PL 発光強度の直径依存性．PL 強度 = 誘導吸収強度 × 緩和確率 × 自発放出強度 である．(a) では図 5.8(a) を，(b) では図 5.8(b) を用いた．緩和確率は直径が大きくなるにつれて強度は減少する．<sup>10</sup>

度になると，カーボンナノチューブはもはや融解してしまい，格子振動をフォノンに読み替える近似は成り立たない．したがって散乱における低エネルギーフォノン制限するカットオフエネルギーを導入する必要がある．PL 散乱過程における低エネルギー ( $\hbar\omega_{\nu}(\mathbf{q}) < 0.02$  eV) フォノンは  $c_2$  伝導帯の底にいる電子を，そのバンドの底周辺にしか散乱しない．したがって，このような低エネルギーフォノンは PL 散乱過程では無視してもよい．本研究では 0.02 eV 以下のフォノンを除いて緩和確率を計算している．

#### 5.1.4 PL 発光強度

本節では前節までに計算した誘導吸収強度，フォノンによる緩和確率，自発発光強度の積として PL 発光強度を求める．図 5.10 は計算によって求めた PL 発光強度の直径依存性である．(a) は緩和過程として図 5.8(a) を適用し [64]，(b) は図 5.8(b) を適用した．光遷移過程での強度は，ともに図 5.4(a)，(b) の計算結果を用いている．全体として PL 強度は直径に反比例し，type I ナノチューブの強度の方が type II ナノチューブの強度よりも数割大きい．両方の type ともファミリーパターンが確認できる．0.8 nm 以下の直径の小さい領域では，緩和における共鳴的増大と散乱過程が消失する影響を受けて，同一ファミリー内でも PL 発光強度が激しく振動する．図 5.10 における結果は (a)，(b) とともに炭素原子一つあたりの PL 発光強度であることに注意しなければならない．

<sup>10</sup>eps/Ipls-emc.eps

## 5.2 理論結果と実験との比較

前節で数値計算により PL 強度を求めた．本節ではこの理論的に推定した PL 強度と，実験で観測されている PL 強度との比較を行なう．(実験での PL 強度) を (計算による PL 強度) で割ることにより試料中の  $(n, m)$  存在量の分布を同定することができる．本研究では3種の実験結果との比較を行なう．最初に 5.2.1 節では ACCVD 法と HiPCO 法により，異なる生成温度 (650, 750, 850, 1000°C) で生成された試料中のナノチューブ存在量を計算する [64]．次に 5.2.2 節では，本研究で計算した PL 強度と Ref. [66] により計算された Raman 強度との比を，同一の試料からの PL 強度-Raman 強度比と比較することにより，計算の妥当性を検証する．最後に 5.2.3 節では本研究の PL 強度比から算出したナノチューブ存在量と，TEM 観察から見積もったナノチューブ存在量とを比較する．

### 5.2.1 東京大学丸山研究室との比較 (生成温度依存性)

本節では生成温度の異なる試料中の  $(n, m)$  ナノチューブ分布を推定する．測定した PL スペクトルから，試料中の  $(n, m)$  直径分布，カイラル角分布は推定できる．しかし  $(n, m)$  ナノチューブに対して，それぞれ異なる量子効率 (PL 発光強度) による補正をすることで，より定量的な議論が可能となる．用いた試料は東京大学丸山研究室の宮内らにより生成された試料で，界面活性剤として NaDDBS (= sodium dodecylbenzene sulfonate, ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム) を用いている [6]．PL スペクトルの測定は全て室温 (300 K) で行なわれた．

図 5.11 に ACCVD 法 (650°C, 750°C, 850°C) にて生成された試料および HiPCO 法 (1000°C) にて生成された試料中の  $(n, m)$  存在量を示す．存在量は実験での PL 強度を本研究で求めた PL 強度で割った値である．PL 強度は図 5.10(b) を用いた．存在量がナノチューブの長さに対応するように直径に応じた単位変換を施している．直径分布に着目すると，生成温度に応じてピークの位置が直径の小さい領域へ推移することが分かる．1000°C ではガウス分布 (中心 0.99 nm, 標準偏差 0.15 nm) を示す．生成温度が減少するのにしたがって非対称性の強い分布に移っていく．最大のピークを示す位置から直径の大きい領域へ移ると緩やかに減少する傾向があるのに対し，小さい領域へ移ると 0.75 nm を境にして急激に減少する．カイラル角に着目した場合，生成温度に依らずに，アームチェアよりのナノチューブ ( $\theta \sim 25^\circ$ ) の存在量が他のカイラルナノチューブ ( $\theta < 20^\circ$ ) の存在量よりも 2~3 倍大きい．アームチェアよりのナノチューブの存在量が大きいという結果は，Raman 強度を用いて存在量を推定した結果と一致している [67]．

また，理論による補正を行なうと type 依存性が減少することが分かる．実験で観測される PL 強度は全体として type I ナノチューブの方が type II ナノチューブよりも大きい傾

<sup>11</sup>eps/8graph-2cphETBemc-l.eps

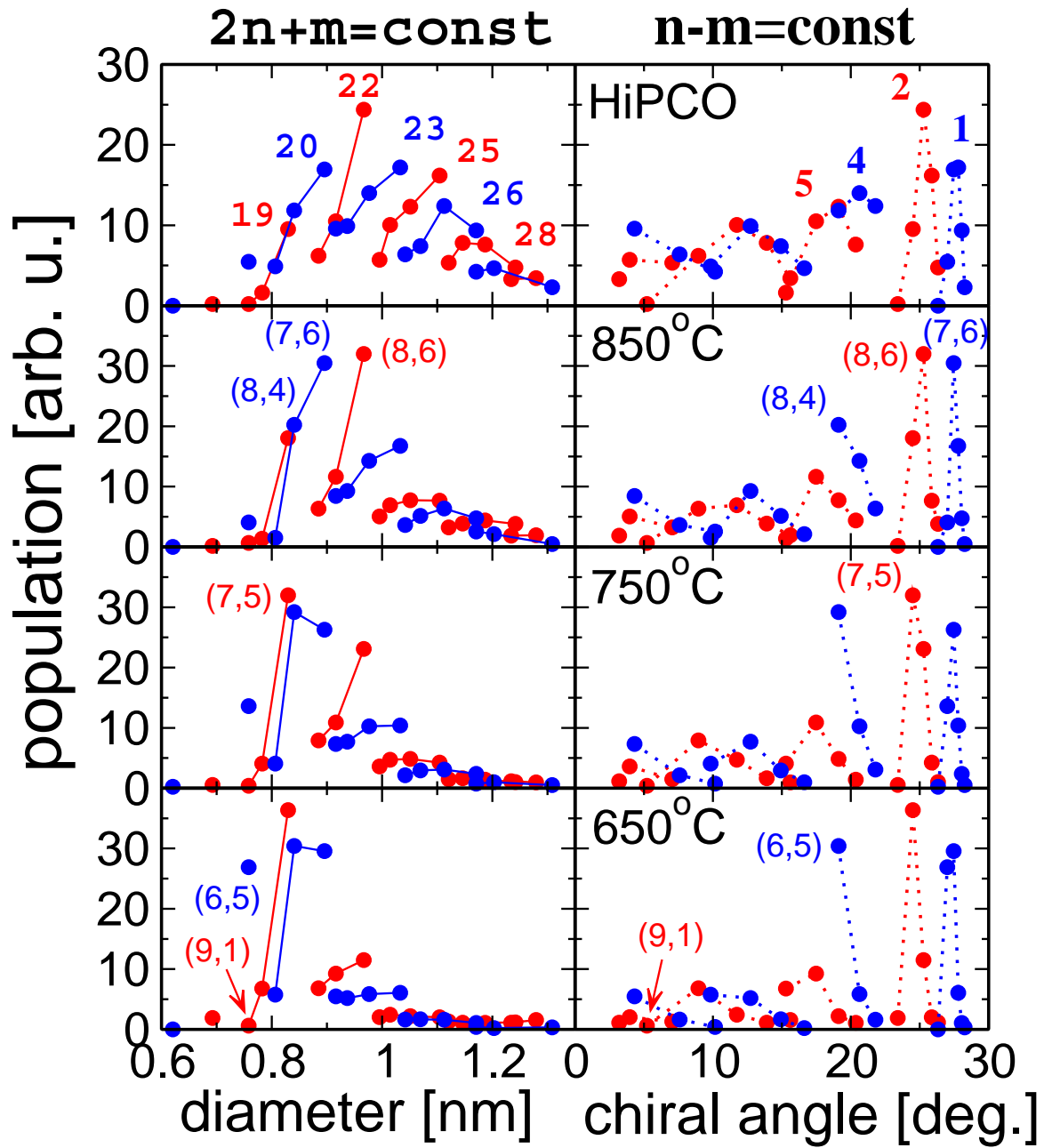


図 5.11: 異なる試料中のナノチューブ存在量 (population) の分布．存在量は (実験で観測された PL 強度) / (計算で推定した PL 強度) で算出し, 存在量がナノチューブの長さに対応するよう単位変換している．上から順に HiPCO 法 (1000°C), ACCVD 法 (850°C, 750°C, 650°C) にて生成された試料であり, 赤丸が type I 半導体ナノチューブ, 青丸が type II 半導体ナノチューブである．左側の直径分布では  $(2n + m)$  ファミリーを実線で, 右側のカイラル角分布では  $(n - m)$  ファミリーを点線で結んだ．<sup>11</sup>

向があった [6] . 図 5.10 の計算結果からも分かるように個々の  $(n, m)$  ナノチューブの PL 発光強度は type I ナノチューブの方が type II ナノチューブよりも大きい . したがって補正を施すことで type 依存性は見えなくなる . したがって , PL スペクトル中の type I-II の差異は存在量の差によるものではないことが分かる .

直径の小さなナノチューブの場合ではチューブの端のキャップ構造の安定性が影響しているとの指摘がある [6,39] . 炭素原子が凝集してナノチューブが成長する過程として , まず触媒となる金属粒子に半球状のキャップが成長し , それから筒部分が伸びていくモデルが考えられている [68] . このモデルでは , 成長初期の段階でキャップ構造の安定性がナノチューブ存在量に直接影響する . 実際に  $(6, 5)$  ,  $(9, 1)$  ナノチューブでは直径はほぼ等しく  $(d_t = 0.75\text{nm})$  , IPR(孤立五員環則) を満たす安定なキャップ構造がともに 1 つしかない [6,42] . キャップのもつ炭素原子あたりのポテンシャルエネルギーは  $0.04\text{ eV}$  だけ  $(6, 5)$  ナノチューブの方が  $(9, 1)$  ナノチューブよりも低い [62] . したがってキャップ全体では  $1\text{eV}$  程度の差が生じる . 成長初期のキャップの量が , ナノチューブの存在量を反映していると考えられる . 本研究で推定した図 5.11 においても  $(6, 5)$  ナノチューブの存在量が  $(9, 1)$  ナノチューブの存在量を常に上回っており , キャップの安定性の議論に妥当な結果を与える .

ジグザグよりのナノチューブの方がアームチェアよりのナノチューブよりも存在量が多い理由の一つとして , 界面活性剤による分散効果の違いが考えられる . 実際に Hashimoto ら [69] による二層カーボンナノチューブの TEM 観察では , ジグザグタイプの層間でのファンデアワールス力によるナノチューブの変形が報告されている . 界面活性剤によるカイラリティ選択性の影響がある場合 , 計算で算出した存在量は “孤立化した” ナノチューブの存在量であるため , “試料中の” ナノチューブ存在量を正確には反映していない . 界面活性剤の分散能とカイラリティとの関連性をさらに調べる必要があると考えられる .

### 5.2.2 UFMG グループとの比較 (Raman 強度との比較)

本節では計算で求めた PL 強度の妥当性を Raman 強度を併用することで確かめる [70] . 基本的な考えは以下の通りである . 同一の試料に対して実験で測定される Raman 散乱強度 , PL 発光強度をそれぞれ  $I_{\text{exp}}^{\text{RRS}}$  ,  $I_{\text{exp}}^{\text{PLE}}$  とする . ここで RRS は Resonance Raman Spectroscopy (共鳴ラマン分光) , PLE は Photo-Luminescence Excitation (励起フォトルミネセンス) を表わす .  $(n, m)$  ナノチューブの PL 量子効率を  $Q^{\text{PLE}}(n, m)$  , Raman 散乱断面積を  $\Omega^{\text{RRS}}(n, m)$  とする . このとき試料中の  $(n, m)$  ナノチューブの存在量を  $P(n, m)$  とすれば

$$\begin{aligned} I_{\text{exp}}^{\text{RRS}}(n, m) &= C \times P(n, m) \times \Omega^{\text{RRS}}(n, m), \\ I_{\text{exp}}^{\text{PLE}}(n, m) &= C' \times P(n, m) \times Q^{\text{PLE}}(n, m), \end{aligned} \quad (5.2.1)$$

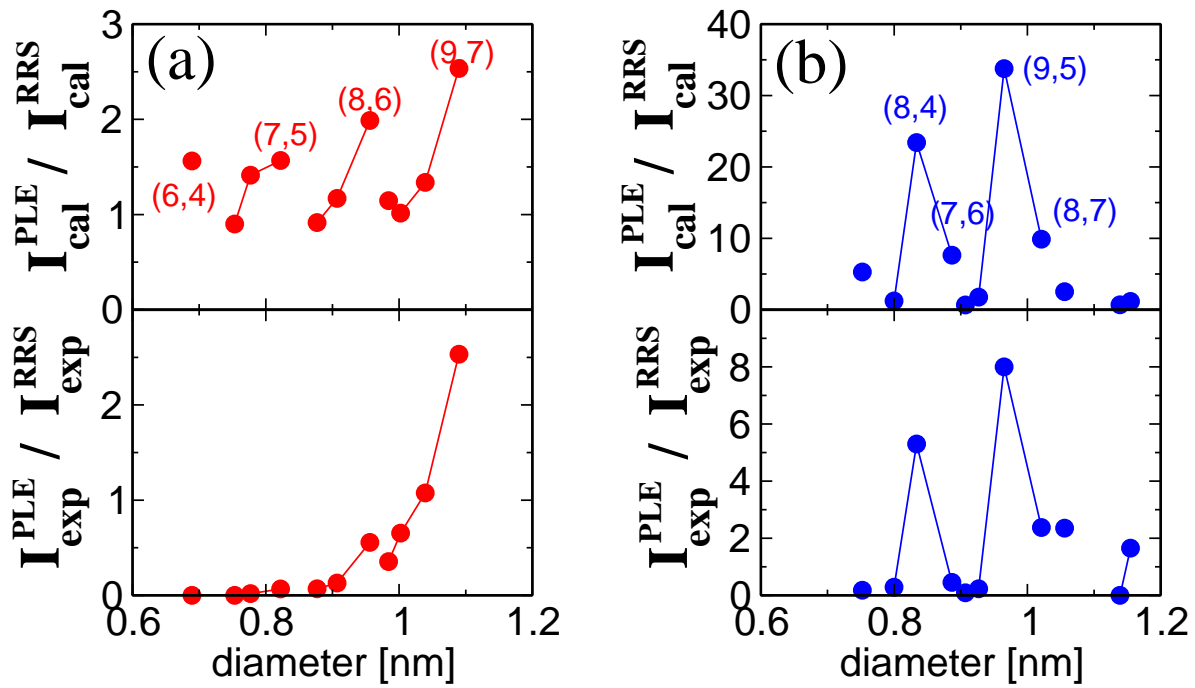


図 5.12: 数値計算と実験観測値による Raman-PL 強度比 . (a) type I 半導体 , (b) type II 半導体 ナノチューブに対応する . 上段は数値計算による強度比 , 下段は実験から得た強度比であり , 数値計算における強度比は (9,7) ナノチューブを基準に規格化している .  $(2n+m)$  ファミリーを線で結んでいる .<sup>12</sup>

が成り立つ . この関係式から直ちに

$$\frac{I_{\text{exp}}^{\text{PLE}}(n, m)}{I_{\text{exp}}^{\text{RRS}}(n, m)} = C''' \frac{Q^{\text{PLE}}(n, m)}{\Omega^{\text{RRS}}(n, m)}, \quad (5.2.2)$$

であることが予想される . このように , 同一試料を用いることにより , 試料中の  $(n, m)$  分布に依らずに実験と理論の整合性を検証することが可能となる . 理論計算による PL 強度  $I_{\text{cal}}^{\text{PLE}}$  が  $Q^{\text{PLE}}$  を , Raman 強度  $I_{\text{cal}}^{\text{RRS}}$  が  $\Omega^{\text{RRS}}$  をそれぞれ正確に再現できていれば , 式 (5.2.2) の関係式を満たす . すなわち , 実験での PL-Raman 強度比と数値計算による PL-Raman 強度比は線形の関係になる . 試料は Ref. [4] に準じて HiPCO 法によって生成され , SDS を用いて水溶液中に分散した . Raman 強度は Jiang らが  $E_{22}^{\text{S}}$  での共鳴における RBM 散乱強度を理論的に評価した結果である [59] .

図 5.12 に実験と理論により得られた Raman 散乱強度と PL 強度の比を示す . 図 5.12(a) は type I 半導体ナノチューブ , (b) は type II 半導体ナノチューブを示し , 上段は理論計算による PL-Raman 強度比 ( $I_{\text{cal}}^{\text{PLE}}/I_{\text{cal}}^{\text{RRS}}$ ) , 下段は実験による PL-Raman 強度比 ( $I_{\text{exp}}^{\text{PLE}}/I_{\text{exp}}^{\text{RRS}}$ ) に対応している . 理論計算による強度比は , (9,7) ナノチューブが実験による強度比と一致するように規格化している . type I ナノチューブにおいて ,  $I_{\text{exp}}^{\text{PLE}}/I_{\text{exp}}^{\text{RRS}}$  は直径が小さく

<sup>12</sup>eps/PLvsRaman-norm.eps



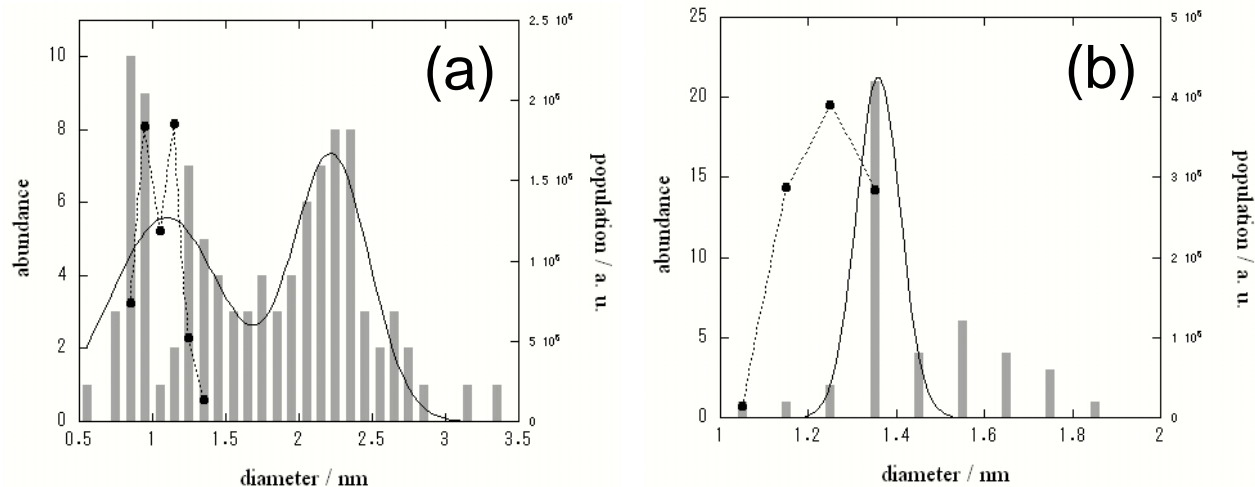


図 5.13: TEM 観察によるナノチューブ存在量のヒストグラム (灰色バー) と PL 計算によるナノチューブ存在量の見積もり (黒丸) . (a) DIPS-単層カーボンナノチューブ試料, (b) PLV-単層カーボンナノチューブ試料である . 実線はガウス関数によるフィッティング .<sup>13</sup>

なるにつれて,あるいはカイラル角が小さくなるにつれて減少する.カイラル角依存性の傾向は  $I_{cal}^{PLE}/I_{cal}^{RRS}$  でも見られる.すなわち,アームチェア型からジグザグ型になるにつれて,どのファミリーについても強度比は減少する.しかし,直径依存性では理論値と実験値で異なる傾向を示す.理論計算では,本研究による PL 発光強度と Ref. [59] による Raman 強度がともに同じ直径依存性を示す.よって PL-Raman 強度比を取ると,直径依存性がほぼ打ち消し合ってしまう.これは直径の小さいナノチューブに対して PL 発光強度を過大評価している可能性を示している.

一方, type II ナノチューブにおいては実験値  $I_{exp}^{PLE}/I_{exp}^{RRS}$  と理論値  $I_{cal}^{PLE}/I_{cal}^{RRS}$  は同様な振る舞いを示す.ともに (9, 5), (8, 4) ナノチューブで最大値を示す.

カイラリティ依存性は実験結果を再現できているが,直径依存性には隔たりがある.その隔たりを解消する候補としてはエキシトンが上げられる.エキシトンの物性はカイラリティよりも直径によって強く支配されることが知られている [70].

### 5.2.3 AIST 岡崎グループとの比較 (TEM 観察との比較)

本節では AIST 岡崎グループとの共同研究 [7] による結果を示す.本研究での PL 発光強度による  $(n, m)$  分布の推定と TEM 観察による分布とを比較する.

試料は CVD-DIPS 法 (DIPS = Direct Injection Pyrolytic Synthesis) と PLV 法 (PLV = Pulse Laser Vaporization) を用いて生成し, SDBS にて重水中に分散した.

図 5.13 に TPL 計算によるナノチューブの直径分布,および TEM 観察によるナノチューブ

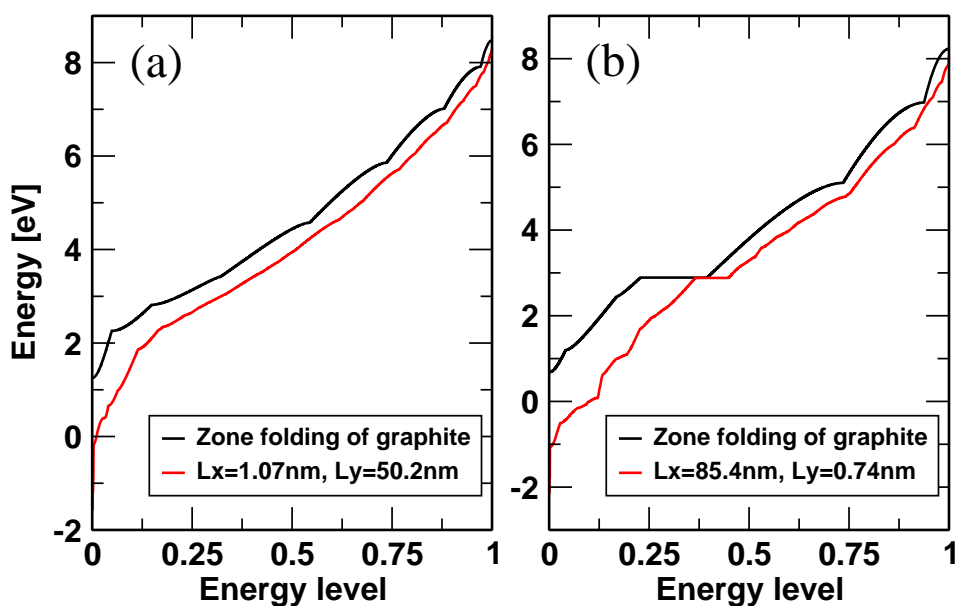


図 5.14: (黒線) 固有エネルギー準位を (a) ジグザグ方向 ( $y$  方向) に伸びたりボン, (b) アームチェア方向 ( $x$  方向) に伸びたりボンに対して示す. 赤線は対応する離散波数で 2 次元グラファイトをゾーンフォールディングして求めたエネルギー準位. 横軸は低エネルギー側から数えた準位の番号  $n$  を全準位数  $n_{\max}$  で規格化した値を表す.<sup>14</sup>

ブの直径の比較結果である. (a) は CVD-DIPS 法による試料を, (b) は PLV 法による試料を用いている. 図中の点は (理論による PL 発光強度)/(実験測定による発光強度) による存在量を示し, ヒストグラムは TEM 観察によって見積もられた存在量を示す. 実線はヒストグラムに対するフィッティングである.

まず, 図 5.13(a) での TEM 観察によると,  $d_t \sim 1.1, 2.2\text{nm}$  を中心とする 2 つのピークが確認できる. PL 計算では  $d_t \sim 1\text{nm}$  を中心とする分布となり, TEM 観察による直径の小さい方のピークと. TEM 観察の測定精度 ( $\Delta d_t \pm 0.1\text{nm}$ ) の範囲内で 2 つの結果は一致していると言える. なお, TEM 観察では, 直径の大きい領域 ( $d_t > 1.5\text{nm}$ ) まで分布測定を得られるが, PL 計算では  $0.6 < d_t < 1.5\text{nm}$  までしか考慮していない.

図 5.13(b) では PL 計算, TEM 観察ともにそれぞれ  $d_t \sim 1.3, 1.4\text{nm}$  を中心とした直径分布をつくる. (a) の場合と同様に, TEM 観察での誤差範囲内 ( $\Delta d_t \pm 0.1\text{nm}$ ) で 2 つの結果は一致している.

### 5.3 ナノグラファイト中での弾性散乱強度

本節では端を有するナノグラファイトにおける弾性散乱強度の計算結果についてまとめる. 計算は以下の通りに行なった: (1) ナノグラファイトのサイズを  $(N_x, N_y)$  によって

<sup>14</sup>eps/ZFvsAZ.eps

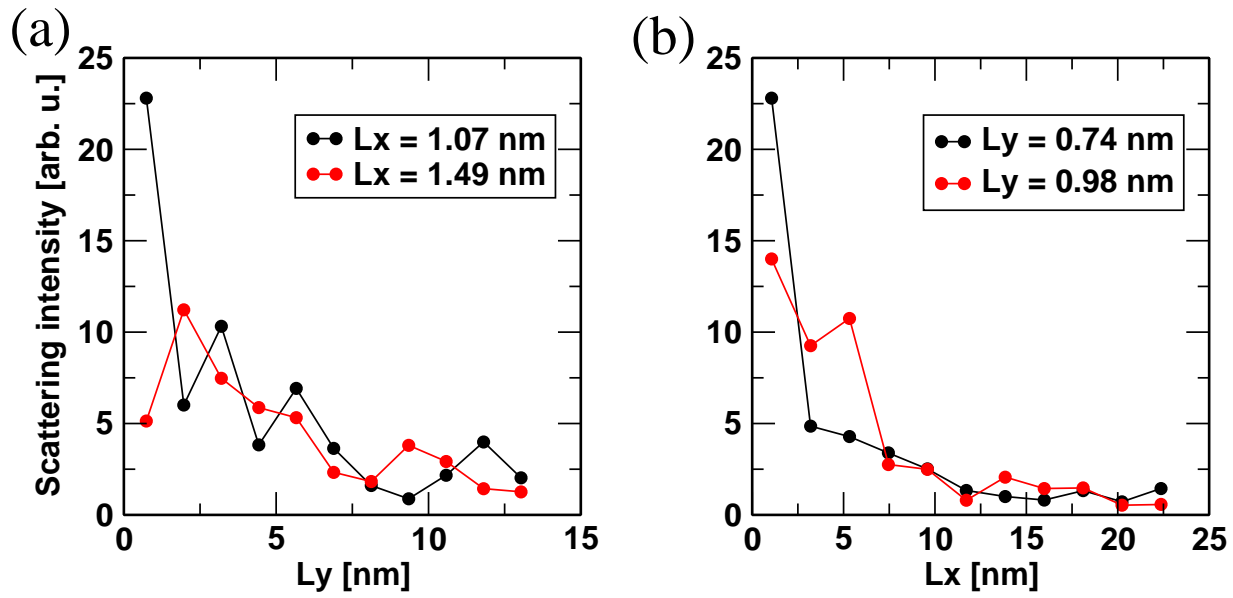


図 5.15: ナノグラファイトのサイズを (a)  $L_x$  を固定して  $L_y$  方向に伸ばした場合 (ジグザグリボン), (b)  $L_y$  を固定して  $L_x$  方向に伸ばした場合 (アームチェアリボン) の弾性散乱強度.<sup>15</sup>

定める．(2) 境界条件 (4.4.9) により波数を離散化し，それぞれの波数についてハミルトニアン行列，重なり積分行列を計算する．(4) 永年方程式 (4.4.6) を解いて固有エネルギー，固有ベクトルを求める．(5) 式 (4.4.8) によって弾性散乱確率を計算する．

図 5.14 にナノグラファイトの固有エネルギーを示す．横軸はエネルギー準位の添字  $n$  をエネルギー準位の総数  $n_{\max}$  で規格化した値を意味する．固有エネルギーは低エネルギー側から順に表示している．黒線は 2 次元グラファイトにゾーンフォールディングを課して得たエネルギーであり，赤線はナノグラファイトの対角化によって得た固有エネルギーである． $N_\alpha$  ( $\alpha = x, y$ ) を次第に大きくしていくと，式 (4.4.15) 中の  $\sin[N_\alpha(k_\alpha - k'_\alpha)] / (k_\alpha - k'_\alpha)$  を反映してハミルトニアン行列の対角成分は 2 次元グラファイトの対応する固有エネルギーに漸近する．結晶サイズ ( $N_x, N_y$ ) を無限大の極限で考えると，それは 2 次元グラファイトに等しい．しかし結晶サイズが有限である限り，ハミルトニアン行列の非対角成分はゼロとはならずに残り，対角成分の値を減少させる．そのためにナノグラファイトの固有エネルギーは 2 次元グラファイトの固有エネルギーと比較して 1eV 程度低くなる．

図 5.15 はナノグラファイト系における弾性散乱強度の計算結果である．(a) は  $x$  方向の長さを固定し  $y$  方向に徐々に系を延長した場合，(b) は逆に  $y$  方向の長さを固定し  $x$  方向に系を延長した場合に対応する．サイズを増やすにつれて，(a) はジグザグリボンに，(b) はアームチェアリボンに次第に漸近していく．サイズが大きくなるにつれて，弾性散乱強度が減少していくことがわかる．ただし，図 5.15 に示した散乱強度から直接  $D$ -band 強度の議論にはつながらないことに注意が必要である  $D$ -band 強度を定量的に理解するた

<sup>15</sup>eps/NX5-7andNY6-8.eps

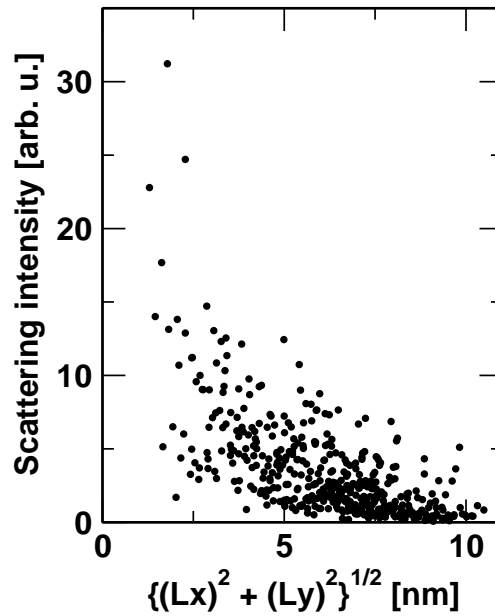


図 5.16: ナノグラファイトにおける弾性散乱のサイズ依存性．結晶サイズとして対角線の長さ  $\sqrt{L_x^2 + L_y^2}$  を横軸に取り， $(n_x, n_y)$  が  $5 < n_x < 47$ ,  $6 < n_y < 48$  を満たす全ての系について分布を取った．<sup>16</sup>

めには，弾性散乱過程のみならず，光遷移過程とフォノン散乱過程も考慮しなければならない．

図 5.16 は弾性散乱強度の結晶サイズ依存性を示している． $L_x \times L_y$  の大きさの結晶のサイズを表す典型的な値  $L_a$  として，その対角線の長さ  $\sqrt{L_x^2 + L_y^2}$  を用いた．結晶サイズ  $(n_x, n_y)$  が  $5 < n_x < 47$ ,  $6 < n_y < 48$  を満たす全ての系について計算している．1つ1つの系では散乱強度は上下に振動する場合があるが，全体的には  $L_a$  にほぼ比例して減少していく．サイズが大きくなるにつれて弾性散乱強度は減少する．その理由は以下のように説明できる．系が小さいときには様々な波数が混在した固有状態であるため，式 (4.4.8) によって異なる波数間の散乱過程が考えられる．しかし系が大きくなるにつれて，波数の混じり具合はサイズが小さい場合に比べて相対的に減少する．極限  $N_x, N_y \rightarrow \infty$  である 2次元グラファイトの場合には用いたそれぞれの基底  $|\Psi_k\rangle$  がそのまま系の固有状態であるため，波数は混じらない ( $S_{kk'} = \delta_{kk'}$ )．このときには散乱とみなすべき波数の混成がないために当然散乱強度はゼロとなる．

弾性散乱においては当然エネルギー保存が要請される．本研究では式 (4.4.8) における  $\delta(E)$  としてガウス関数による近似を考えた： $\delta(E) = (1/\sqrt{\pi}\Delta E) \exp[-(E/\Delta E)^2]$ ．ここで  $\Delta E$  は離散的波数間隔  $\Delta k_x, \Delta k_y$  によるエネルギーの不確定性から  $\Delta E = (\sqrt{3}/2)\gamma_0 a k$  とした： $k = \sqrt{(\Delta k_x)^2 + (\Delta k_y)^2}$ ．この値を直接用いるとエネルギーの不確定性として大きすぎるので，数値計算ではさらに  $\Delta E \rightarrow \Delta E/10$  としている．

<sup>16</sup>eps/T-dig.eps

## 第6章 結論と今後の課題

本研究では、ETB法を用いる一電子描像の範囲で、PL発光強度を $(n, m)$ に応じて理論的に推定することを目的とした。PL発光強度を誘導吸収、フォノン散乱による緩和、自発発光というプロセスに分解し、それぞれのプロセスにおける強度の積として計算した。誘導吸収は直径に比例し、自発発光は直径の二乗に反比例し、緩和確率は直径に比例し、全ての過程において、type I ナノチューブの方が type II ナノチューブよりも強い強度を示すことが示された。それに従い、これらの3過程の強度の積で与えられる原子あたりのPL発光強度は直径の二乗に反比例することが示された。フォノン散乱による緩和過程では、type I ナノチューブのカイラリティに応じて共鳴遷移による高速緩和と、散乱に寄与する光学フォノンが制限されることによる低速緩和がありことが予想された。DOSの大小関係は、本研究で採用した $c_2$ 伝導帯からの緩和という特別な初期状態に依存していないため、type I ナノチューブの方が type II ナノチューブよりも早い緩和を示すことが実験的に検証されることが期待される。

また本研究で推定したPL発光強度を補正項として活用し、実験で観測されたPL強度と比較することで、試料中の $(n, m)$ ナノチューブの存在量の推定を行なった。生成温度が減少するにつれて直径の小さいナノチューブが生成されやすいことが示された。直径の小さい領域では、キャップ構造の安定性が存在量(成長量)を決定する要因になることが確認された。実験で観測されるPL発光強度のtype I と type II ナノチューブの差は、試料中のナノチューブの存在量の差に依るものでく、それぞれのtypeにおける発光強度の差に依るものであることがわかった。

Raman強度を併用した数値計算の検証では、カイラリティ依存性は実験結果に一致していることが確認できた。しかし、直径依存性には実験との隔たりが残っている。

TEM観察による存在量推定との比較では、TEM測定の実験誤差の範囲内で妥当な一致を示した。

以下で今後の課題について述べる。本研究で適用した一電子描像の範囲でのETB法の精度を今以上に上げることには限界がある。光遷移行列および電子-フォノン相互作用がエキシトンを考慮した場合、どのようなカイラリティ依存を示すかはまだ明らかではない。PL発光強度の精度を本研究以上のものとするためには、すでに実験で報告されているエキシトン効果を考慮する必要があると考えられる。

## 参考文献

- [1] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2204–2206 (1992).
- [2] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (Imperial College Press, London, 1998).
- [3] 齋藤理一郎, 篠原久典 *カーボンナノチューブの基礎と応用* (培風館, 2004).
- [4] M. J. O’Connell, S. M. Bachilo, X. B. Huffman, V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, K. L. Rialon, P. J. Boul, W. H. Noon, C. Kittrell, J. Ma, R. H. Hauge, R. B. Weisman, and R. E. Smalley, *Science* **297**, 593–596 (2002).
- [5] S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley, and R. B. Weisman, *Science* **298**, 2361–2366 (2002).
- [6] Y. Miyauchi, S. Chiashi, Y. Murakami, Y. Hayashida, and S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.* **387**, 198 (2004).
- [7] T. Okazaki, T. Saito, K. Matsuura, S. Ohshima, M. Yumura, Y. Oyama, R. Saito, and S. Iijima, *Chem. Phys. Lett.* **420**, 241 (2006).
- [8] T. Okazaki, T. Saito, K. Matsuura, S. Ohshima, M. Yumura, and S. Iijima, *Nano Lett.* **5**, 2618 (2005).
- [9] Ge. G. Samsonidze, R. Saito, N. Kobayashi, A. Grüneis, J. Jiang, A. Jorio, S. G. Chou, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5703–5705 (2004).
- [10] Ado Jorio, C. Fantini, M. A. Pimenta, R. B. Capaz, Ge. G. Samsonidze, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, J. Jiang, N. Kobayashi, A. Grüneis, and R. Saito, *Phys. Rev. B* **71**, 075401 (2005).
- [11] J. S. Lauret, C. Voisin, G. Cassaboiss, C. Delalande, Ph. Roussignol, O. Jost, and L. Capes, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 057404 (2003).

- [12] C. Manzoni, A. Gambetta, E. Menna, M. Meneghetti, G. Lanzani, and G. Cerullo, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 207401 (2005).
- [13] C. X. Sheng, Z. V. Vardeny, A. B. Dalton, and R. H. Baughman, *Phys Rev. B* **71**, 125427 (2005).
- [14] Y-Z. Ma, J. Stenger, J. Zimmermann, S. M. Bachilo, R. E. Smalley, R. B. Weisman, and G. R. Fleming, *J. Chem. Phys.* **120**, 3368 (2003).
- [15] Y-Z. Ma, L. Valkunas, S. L. Dexheimer, S. M. Bachilo, and G. R. Fleming, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 157402 (2005).
- [16] M. Ichida, Y. Hamanaka, H. Kataura, Y. Achiba, and A. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 3479 (2004).
- [17] S. G. Chou, M. F. DeCamp, J. Jiang, Ge. G. Samsonidze, E. B. Barros, F. Plentz Filho, A. Jorio, M. Zheng, G. B. Onoa, E. D. Semke, A. Tokmakoff, R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **72**, 195415 (2005).
- [18] S. G. Chou, F. Plentz Filho, J. Jiang, R. Saito, D. Nezich, H. B. Ribeiro, A. Jorio, M. A. Pimenta, Ge. G. Samsonidze, A. P. Santos, M. Zheng, G. B. Onoa, E. D. Semke, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 127402 (2005).
- [19] J. Jiang, R. Saito, A. Grüneis, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Chem. Phys. Lett.* **392**, 383–389 (2004).
- [20] J. Jiang, R. Saito, A. Grüneis, S. G. Chou, Ge. G. Samsonidze, A. Jorio, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **71**, 045417–1–9 (2005).
- [21] V. Perebeinos, J. Tersoff, and P. Avouris, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 086802 (2005).
- [22] F. Tuinstra and J. L. Koenig, *J. Phys. Chem.* **53**, 1126 (1970).
- [23] M. J. Matthews, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, and M. Endo, *Phys. Rev. B* **59**, R6585–R6588 (1999).
- [24] L. G. Cançado, M. A. Pimenta, B. R. Neves, G. Medeiros-Ribeiro, T. Enoki, Y. Kobayashi, K. Takai, K. Fukui, M. S. Dresselhaus, R. Saito, and A. Jorio, *Phys Rev. Lett.* **93**, 047403 (2004).
- [25] L. G. Cançado, M. A. Pimenta, B. R. Neves, M. S. S. Dantas, and A. Jorio, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 247401 (2004).

- [26] P. H. Tan, S. Dimovski, and Y. Gogotsi, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **362**, 2289 (2004).
- [27] Y. Murakami, S. Chiashi, E. Einarrson, and S. Maruyama, *Phys. Rev. B* **71**, 085403 (2005).
- [28] S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi, and M. Kohno, *Chem. Phys. Lett.* **360**, 229 (2002).
- [29] S. Iijima, *Nature (London)* **354**, 56 (1991).
- [30] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, and A. Jorio, *Physics Reports* **409**, 47–99 (2005).
- [31] J. Lefebvre, J. M. Fraser, P. Finnie, and Y. Homma, *Phys. Rev. B* **69**, 075403 (2004).
- [32] C. F. Klingshirn, *Smiconductor Optics* (Springer, Berlin, 2004).
- [33] T. Ando, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 1066 (1997).
- [34] C. D. Spataru, Sohrab Ismail-Beigi, Lorin X. Benedict, and Steven G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 077402 (2004).
- [35] C. D. Spataru, S. Ismail-Beigi, R. B. Capaz, and S. G. Louie, *Phys. Rev. B* **95**, 247402 (2005).
- [36] V. Perebeinos, J. Tersoff, and Ph. Avouris, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 257402 (2004).
- [37] F. Wang, G. Dukovic, L. E. Brus, and T. F. Heinz, *Science* **308**, 838–841 (2005).
- [38] J. Maultzsch, R. Pomraenke, S. Reich, E. Chang, D. Prezzi, A. Ruini, E. Molinari, M. S. Strano, C. Thomsen, and C. Lienau, *Phys. Rev. B.* **72**, 241402 (2005).
- [39] S. Reich, C. Thomsen, and J. Robertson, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 077402 (2005).
- [40] R. Saito, A. Grüneis, Ge. G. Samsonidze, V. W. Brar, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, A. Jorio, L. G. Cançado, C. Fantini, M. A. Pimenta, and A. G. Souza Filho, *New Journal of Physics* **5**, 157.1–157.15 (2003).
- [41] C. Thomsen and S. Reich, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 5214 (2000).
- [42] G. Brinkmann, P. W. Fowler, D. E. Manolopoulos, and A. H. R. Palser, *Chem. Phys. Lett.* **315**, 335 (1999).



- [43] Ge. G. Samsonidze, R. Saito, A. Jorio, M. A. Pimenta, A. G. Souza Filho, A. Grüneis, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *J. Nanosci. Nanotech.* **3**, 431–458 (2003).
- [44] A. Grüneis. *Resonance Raman spectroscopy of single wall carbon nanotubes*. Ph. D. thesis, Tohoku university, Department of Physics, 2004.
- [45] 小林直樹. カーボンナノチューブの光学遷移スペクトル (修士論文), 2004 年度.
- [46] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **61**, 2981–2990 (2000).
- [47] D. Porezag, Th. Frauenheim, Th. Köhler, G. Seifert, and R. Kaschner, *Phys. Rev. B* **51**, 12947 (1995).
- [48] V. N. Popov, *New J. of Phys.* **6**, 17 (2004).
- [49] C. L. Kane and E. J. Mele, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 197402 (2004).
- [50] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezū, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, and Y. Achiba, *Synthetic Metals* **103**, 2555–2558 (1999).
- [51] R. Loudon, *The Quantum Theory of Light* (Oxford University Press, Oxford, 1973).
- [52] L. I. Schiff, *Quantum Mechanics* (McGraw-Hill, Auckland, 1968).
- [53] H. Ajiki and T. Ando, *Physica B Condensed Matter* **201**, 349 (1994).
- [54] A. Grüneis, R. Saito, Ge. G. Samsonidze, T. Kimura, M. A. Pimenta, A. Jorio, A. G. Souza Filho, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **67**, 165402–1–165402–7 (2003).
- [55] Ge. G. Samsonidze, A. Grüneis, R. Saito, A. Jorio, A. G. Souza Filho, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **69**, 205402–(1–11) (2004).
- [56] H. Ajiki and T. Ando, *Physica B Condensed Matter* **201**, 349 (1994).
- [57] J. Jiang, R. Saito, A. Grüneis, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Carbon* **42**, 3169–3176 (2004).
- [58] J. M. Ziman, *Electrons and Phonons* (Clarendon Press, Oxford, 1960).
- [59] J. Jiang, R. Saito, A. Grüneis, S. G. Chou, Ge. G. Samsonidze, A. Jorio, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **71**, 205420–1–13 (2005).
- [60] 佐藤健太郎. カーボンナノチューブの二重共鳴ラマン分光 (修士論文), 2005 年度.

- [61] V. N. Popov, L. Henrard, and P. Lambin, *Phys. Rev. B* **72**, 035436 (2005).
- [62] S. Maruyama et. al., (private communications).
- [63] J. Jiang, R. Saito, Ge. G. Samsonidze, S. G. Chou, A. Jorio, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **72**, 235408 (2005).
- [64] Y. Oyama, R. Saito, K. Sato, J. Jiang, Ge. G. Samsonidze, A. Grüneis, Y. Miyauchi, S. Maruyama, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Carbon* **44**, 873 (2006).
- [65] C. Fantini et. al., (unpublished).
- [66] J. Jiang, R. Saito, A. Gruneis, S. G. Chou, Ge. G. Samsonidze, A. Jorio, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **71**, 205420 (2005).
- [67] A. Jorio, A. P. Santos, H. B. Ribeiro, C. Fantini, M. Souza, J. P. M. Vieira, C. A. Furtado, J. Jiang, R. Saito, L. Balzano, D. E. Resasco, M. A. Pimenta, and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **72**, 075207 (2005).
- [68] J. Gavillet, A. Loiseau, C. Journet, F. Willaime, F. Ducastelle, and J. C. Charlier, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 275504 (2001).
- [69] A. Hashimoto, K. Suenaga, K. Urita, T. Shimada, T. Sugai, S. Bandow, H. Shinohara, and S. Iijima, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 045504 (2005).
- [70] A. Jorio, D. A. Heller, M. S. Strano, C. Fantini, Y. Oyama, J. Jiang, R. Saito, M. S. Dresselhaus, and M. A. Pimenta, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 023109 (2006).

# 発表実績

## 論文発表

- 第一著者

1. **Photoluminescence intensity of single-wall carbon nanotubes .**

Y. Oyama, R. Saito, K. Sato, J. Jiang, Ge. G. Samsonidze, A. Grüneis, Y. Miyauchi, S. Maruyama, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus . *Carbon* **44**, 873 (2006) .

- 共著

1. **Cutting lines near the Fermi energy of single-wall carbon nanotubes .**

R. Saito, K. Sato, Y. Oyama, J. Jiang, Ge. G. Samsonidze, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus . *Phys. Rev. B* **71**, 153413 (2005) .

2. **Carbon nanotube population analysis from Raman and photoluminescence intensities .**

A. Jorio, D. A. Heller, M. S. Strano, C. Fantini, Y. Oyama, J. Jiang, R. Saito, M. S. Dresselhaus, M. A. Pimenta . *Appl. Phys. Lett.* **88**, 023109 (2006) .

3. **Trigonal Anisotropy in Graphite and Carbon Nanotubes .**

R. Saito, J. Jiang, A. Grüneis, K. Sato, Y. Oyama, Ge. G. Samsonidze, S. G. Chou, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, L. G. Cançado, C. Fantini, A. Jorio and M. A. Pimenta . (Conference Proceedings).

4. **Photoluminescence and population analysis of single walled carbon nanotubes produced by CVD and pulsed-laser vaporization methods .**

T. Okazaki, T. Saito, K. Matsuura, S. Ohshima, M. Yumura, Y. Oyama, R. Saito and S. Iijima . *Chem. Phys. Lett.* **420**, 241 (2006)

## 学会発表

### ● 第一著者

1. 半導体単層カーボンナノチューブの光吸収強度 . 小山祐司, 齋藤理一郎, A. Grüneis, J. Jiang, 宮内雄平, 丸山茂夫 . 第 27 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム (講演番号 3P-33) . 東京大学 浅野キャンパス, 2004.7.28-30
2. 2 タイプの半導体単層カーボンナノチューブにおける光学吸収および発光強度 . 小山祐司, 齋藤理一郎, J. Jiang, A. Grüneis, 丸山茂夫 . 第 28 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム (講演番号 1P-30) . 名城大学 天白キャンパス, 2005.1.7-9
3. 緩和過程にもとづく半導体単層カーボンナノチューブのフォトルミネッセンス強度計算 . 小山祐司, 齋藤理一郎, J. Jiang, A. Grüneis, Ge. G. Samsonidze, 宮内雄平, 丸山茂夫 . 第 29 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム (講演番号 1P-48), 京都大学, 2005.7.25-27
4. The elastic scattering matrix elements at defects of nano-graphite and nanotubes . Y. Oyama, R. Saito, K. Sato, J. Jiang, L. G. Cançado, M. A. Pimenta, Ge. G. Samsonidze, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus . 2nd Korea-Japan Symposium on Carbon Nanotubes (2P-6) , Taikansou, Matsushima, Miyagi , 2005.11.28-30

### ● 共著

1. 構造最適化単層カーボンナノチューブにおける光学遷移エネルギー計算 . 小林直樹, 齋藤理一郎, J. Jiang, 小山祐司, A. Grüneis, Ge. G. Samsonidze . 第 28 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム (講演番号 1P-26) , 名城大学 天白キャンパス, 2005.1.7-9
2. Relaxation processes in Raman and photoluminescence of single-wall carbon nanotube . R. Saito, J. Jiang, Y. Oyama, K. Sato, S. G. Chou, Ge. G. Samsonidze, A. Jorio, M. A. Pimenta . Sixth International Conference on the Science and Application of Nanotubes , Gothenburg, Sweden , 2005.6.26-7.1
3. Family pattern in electron-phonon matrix elements and relaxation time in carbon nanotubes . J. Jiang, R. Saito, Y. Oyama, K. Sato, A. Grüneis, S. G. Chou, Ge. G. Samsonidze, A. Jorio, S. Roch, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus . Sixth International Conference on the Science and Application of Nanotubes , Gothenburg, Sweden , 2005.6.26-7.1

4. **Raman and photoluminescence intensity calculation of single wall carbon nanotubes** . R. Saito, J. Jiang, K. Sato, Y. Oyama, C. Fantini, A. Jorio, M. A. Pimenta, Ge. G. Samsonidze, S. G. Chou, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus . 1st Workshop on Nanotube Optics and Nanospectroscopy (WONTON 2005) , Telluride Science Research Center, Telluride, Colorado, USA , 2005.7.17-20
5. 単層カーボンナノチューブミセル溶液の発光マッピングにおける分散の効果 . 岡崎俊也, 齋藤毅, 松浦宏治, 大島哲, 湯村守雄, 小山祐司, 齋藤理一郎, 飯島澄男 . 第 29 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム (講演番号 3-6) , 京都大学 , 2005.7.25-27
6. **Optical response of carbon nanotubes (invited)** . R. Saito, K. Sato, Y. Oyama, J. Jiang, A. Jorio, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus . 第 54 回藤原セミナー , グランドホテルニュー王子 , 苫小牧 , 2005.9.1-4
7. **Optical properties of carbon nanotubes (invited)** . R. Saito, K. Sato, Y. Oyama, J. Jiang, A. Jorio, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus . 5th NSF-MEXT international symposium on nano-technology , Stanford University, USA , 2005.9.12-9.15
8. ナノチューブの電子格子相互作用と発光分光における緩和 . 齋藤理一郎 , J. Jiang , 小山祐司, 佐藤健太郎 . 日本物理学会 2005 年秋季大会 , 同志社大学 京田辺キャンパス , 2005.9.19-22
9. カーボンナノチューブ構造分布評価法としての発光マッピング . 岡崎俊也, 齋藤毅, 松浦宏治, 大島哲, 湯村守雄, 小山祐司, 齋藤理一郎, 飯島澄男 . 分子構造総合討論会 , タワーホール船堀 , 東京江戸川区 , 2005.9.27-30
10. **The Raman intensity of the D-band in graphite and single wall carbon nanotubes** . K. Sato, R. Saito, L. G. Cancado, Y. Oyama, J. Jiang, A. Jorio, Ge. G. Samsonidze, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, M. A. Pimenta . 2nd Korea-Japan Symposium on Carbon Nanotubes , Taikansou, Matsushima, Miyagi , 2005.11.28-30 .
11. **Electron phonon interaction and optical response of carbon nanotubes** . R. Saito, K. Sato, Y. Oyama, J. Jiang, A. Jorio, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus . 2nd Korea-Japan Symposium on Carbon Nanotubes (invited) , Taikansou, Matsushima, Miyagi , 2005.11.28-30 .
12. **Excitonic properties of single-walled carbon nanotubes** . J. Jiang, R. Saito, Y. Oyama, K. Sato, Ge. G. Samsonidze, S. G. Chou, A. Jorio, G. Dressel-

hasu, M. S. Dresselhaus . 2nd Korea-Japan Symposium on Carbon Nanotubes ,  
Taikansou, Matsushima, Miyagi , 2005.11.28-30 .

13. **Magnetic properties of carbon nanotubes and nanographite (invited)** .  
R. Saito, J. Jiang, S. Roche, K. Sasaki, S. Murakami, K. Sato, Y. Oyama. In-  
ternational Workshop on High Magnetic Field Research , National Institute for  
Materials Science, Tsukuba , 2006.1.17-20 .
14. ナノチューブの発光強度とラマン強度における励起子効果 . 齋藤理一郎 , J. Jiang ,  
佐藤健太郎 , 小山祐司 , J. S. Park . 日本物理学会 第 61 年次大会 , 愛媛大学・  
松山大学 , 2006.3.27-30
15. ナノチューブの弾性散乱と *D*-band 強度 . 佐藤健太郎 , 小山祐司 , 齋藤理一郎 ,  
J. Jiang . 日本物理学会 第 61 年次大会 , 愛媛大学・松山大学 , 2006.3.27-30