



## 単層カーボンナノチューブの非線形発光特性

東京工業大学 グローバルエッジ研究院  
村上 陽一

本発表の関連文献:

Y. Murakami and J. Kono, Phys. Rev. Lett. **102**, 037401 (2009);

Y. Murakami and J. Kono, Phys. Rev. B **80**, 035432 (2009).

本研究はJSPS #18-9883に基づき、ライス大学において河野淳一郎准教授との共同研究として行われた。



### 本発表の内容(目次)

- I. 低次元における物性変化と励起子形成
- II. 単層カーボンナノチューブ(SWNT)の特徴, 構造, および本研究の目的
- III. SWNTの非線形発光挙動とその解釈, モデル化, および考察
- IV. 得られた知見に基づくSWNT応用に関する展望・見積
- V. 本発表のまとめ



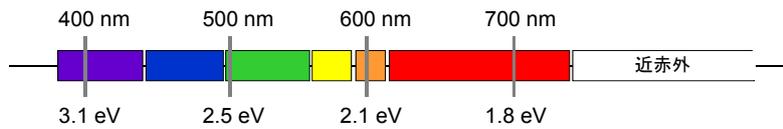
## 本発表で用いる単位

eV: エレクトロン・ボルト

$$1 \text{ eV} = 1.60 \times 10^{-19} \text{ J}$$

光の波長  $\lambda$  nm を光子のエネルギー  $E$  eV で表記する

$$E \text{ eV} = 1240 / \lambda \text{ nm}$$



室温の熱エネルギー ( $k_B T$ ): ボルツマン定数  $\times$  300 K  $\approx$  25 meV

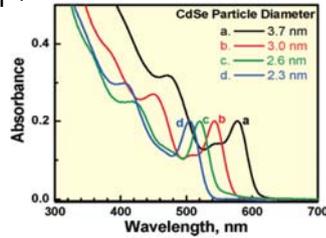
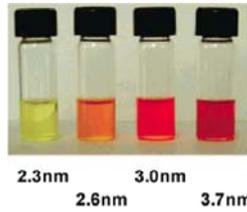


## I. 低次元における物性変化と励起子形成

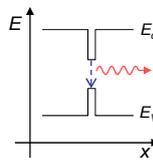
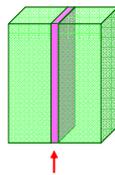
# 物性はサイズ・次元に依存する

例：CdSeナノ粒子(0次元量子ドット)

A. Kongkanand et al., JACS 2008



例：レーザーポインタ(二次元量子井戸)



発光緩和レートが高い  
 = 発振の閾値が低い  
 = 消費電力が低い

⇒ 「ナノスケール」とは？ 次元とは？

# 量子閉じ込めと次元



もし、 $w_i (i = 1, 2, 3) < \text{熱ド・ブロイ波長 } \Lambda \sim \sqrt{\frac{\hbar^2}{m_0 k_B T}}$  ならば、

$\left\{ \begin{array}{l} m_0: \text{粒子の有効質量} \\ k_B: \text{ボルツマン定数} \\ \hbar: \text{換算プランク定数} \end{array} \right.$

物体中の粒子はその方向に閉じ込めを受け、次元が一つ低下する

⇒ 物性はその方向のサイズに依存するようになる

(例：典型的な半導体では  $m_0 \sim 0.1 m_e \Rightarrow \Lambda @ \text{R.T.} \sim 5 \text{ nm}$ )

• 閉じ込めが強くなる程、粒子間のクーロン相互作用は強くなる

$\Lambda > w_1$  ... 2次元量子井戸

$\Lambda > w_1, w_2$  ... 1次元量子細線

$\Lambda > w_1, w_2, w_3$  ... 0次元量子ドット

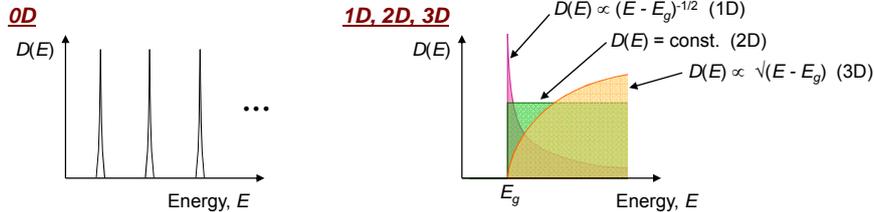


クーロン相互作用: 強

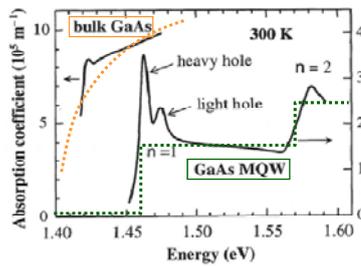


## 状態密度の次元依存性

エネルギー量子化が考慮された波動方程式を解くと



同じ組成でも、次元によって光吸収スペクトルが異なる



しかし、実際にはバンド端に鋭い光吸収のスパイクが見られる(励起子効果)

6

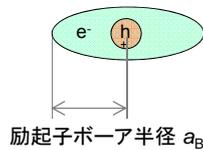


## 励起子の形成

励起子 = クーロン相互作用により束縛された電子-正孔対

励起子のもつ自由度:

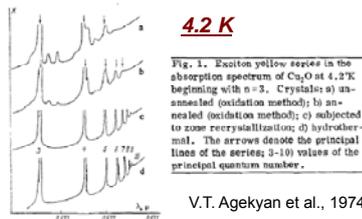
1. 重心運動 ⇒ 励起子の空間的位置に関係
2. 電子-正孔の相対運動 ⇒ 相対位置の確率分布, 光物性に関係



水素原子とのアナロジー

励起子の次元は $a_B$ と閉じ込めスケールの大小関係によって特徴づけられる

例: 高純度 $\text{Cu}_2\text{O}$ 結晶における励起子ライマン系列



c.f. 水素原子のエネルギー準位

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{2\hbar^2 n^2}$$

$n = m (> 1) \rightarrow n = 1$  への遷移がライマン系列

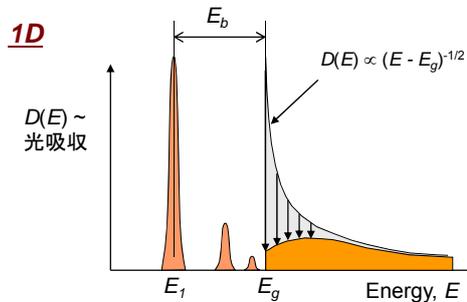
7



## 一次元材料における励起子光学特性

一次元材料では本質的にキャリア間のクーロン相関が強い

T. Ogawa and T. Takagahara, Phys. Rev. B **43**, 14325 (1991)



一次元材料ではバンド端における光吸収は抑制され、その分の振動子強度が励起子吸収に集中する。(励起子による光学特性支配)

強い励起子束縛エネルギー( $E_b$ ) ⇒ 室温でも安定な励起子  
⇒ 工学的応用に有用

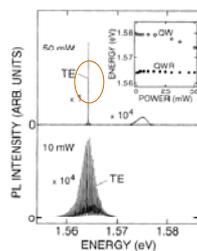
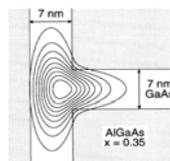
8



## 低次元材料(ナノ材料)における励起子の応用

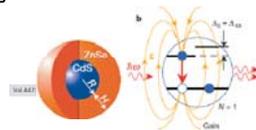
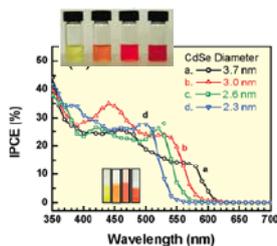
励起子の光学遷移を利用したエネルギー変換応用

- 二次元量子井戸レーザー
- 一次元量子細線レーザー



E. Kapon et al., Phys. Rev. Lett. **63**, 430 (1989).  
W. Wegscheider et al., Phys. Rev. Lett. **71**, 4071 (1993).  
H. Akiyama et al., Phys. Rev. B. **67**, 041302 (2003).

- ゼロ次元量子ドット太陽電池



A. J. Nozik, Physica E **14**, 115 (2002).  
A. Kongkanand et al., J. Am. Chem. Soc. **130**, 4007 (2008).  
V. Klimov et al., Nature. **447**, 441 (2007).

Single-exciton optical gain in semiconductor nanocrystals

⇒ 材料中における励起子の挙動解明が重要

9



## 励起子の統計的特徴

スピン半整数 (1/2, 3/2, ...) ⇒ フェルミ粒子  
例: 電子, 陽子, 中性子, etc.

スピン整数 (0, 1, ...) ⇒ ボーズ粒子  
例: 光子, 電子対(クーパー対), 励起子, etc. **ボーズ・アインシュタイン凝縮 (BEC)への興味**

Vol 443:28 September 2006 doi:10.1038/nature05131

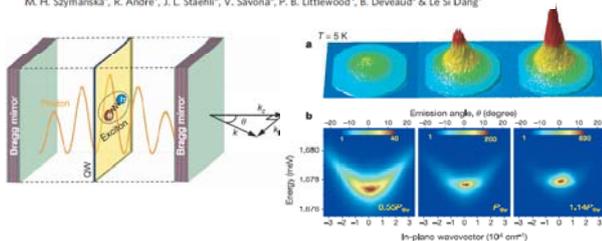
nature

ARTICLES

J. Kasprzak et al., Nature 443, 409 (2006).

### Bose-Einstein condensation of exciton polaritons

J. Kasprzak<sup>1</sup>, M. Richard<sup>2</sup>, S. Kundermann<sup>2</sup>, A. Baas<sup>2</sup>, P. Jeambrun<sup>2</sup>, J. M. J. Keeling<sup>2</sup>, F. M. Marchetti<sup>1</sup>, M. H. Szymanski<sup>1</sup>, R. André<sup>2</sup>, J. L. Staehli<sup>2</sup>, V. Savona<sup>2</sup>, P. B. Littlewood<sup>2</sup>, B. Deveaud<sup>2</sup> & Le Si Dang<sup>2</sup>



共鳴器中の二次元量子井戸に5 Kにおいて高密度な励起子を生成し, BECを実現したと主張

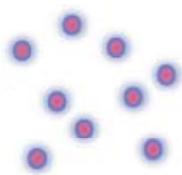


しかし, まだ励起子のBECが実現できた確かな証拠は無い(と言われている)

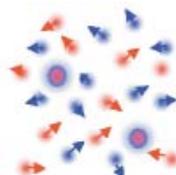
10



## 電子-正孔対の相変化(励起子モット転移)



励起子  
(絶縁体)



電荷プラズマ  
(導電体)

励起子は中性で電荷キャリアではない(絶縁体的).  
しかし, 束縛が壊れると電荷キャリアとなる(金属的)

外から極めて強い電界がかかるか, 励起子密度が極めて高くなると, 条件により励起子のプラズマ化(励起子モット転移)が起こる.

励起子間距離 ~ ボーア半径

D. W. Snoke et al., Phys. Rev. E 1995

11

□□□  
□□□  
□□□

## II. 単層カーボンナノチューブの特徴, 構造, および本研究の目的

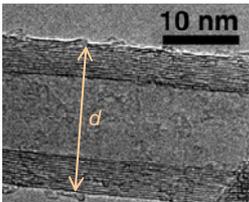
12

□□□ “カーボンナノチューブ(CNT)” について  
□□□

**多層カーボンナノチューブ(MWNT)**

同心円状に入れ子になったチューブ  
(1991年発見)

$5 \text{ nm} < d < 300 \text{ nm}$

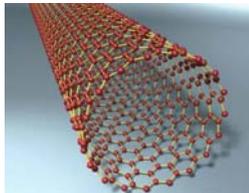
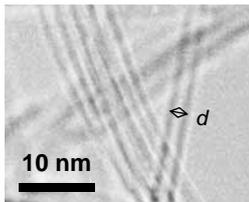



TEM image: A. C. Dillon et al. Nano Lett. 2003

**単層カーボンナノチューブ(SWNT)**

グラフェン層だけからなるチューブ  
(1993年発見)

$0.5 \text{ nm} < d < 3 \text{ nm}$

TEM image: JEOL 2000FX2 120 kV

13



## SWNTの特徴と構造

- 高い熱伝導率  $\geq 2000 - 3000$  W/mK

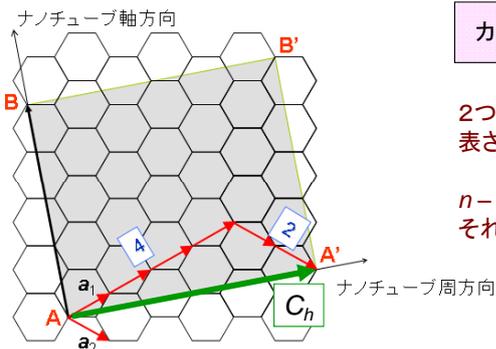
C. Yu, A. Majumder et al., Nano Lett. 2005  
E. Pop, K. Goodson et al., Nano Lett. 2006

- 高い引張破断強度  $\geq 50$  GPa

M. Yu et al., Phys. Rev. Lett. 2000

(比強度  $\sim 40,000$  [kN·m/kg], cf. Nylon  $\sim 70$ , Steel  $\sim 200$ , Kevlar  $\sim 2,500$ )

- 原子構造によって決まる電子物性



$$\text{カイラルベクトル } C_h = n a_1 + m a_2$$

2つの整数  $(n, m)$  の組で構造が一意に表される. 左図の場合は  $(4, 2)$ .

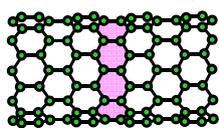
$n - m$  の値が3の倍数の時は金属性, それ以外は半導体性.

14

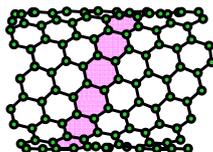


## SWNTの壁面構造・光吸収の例

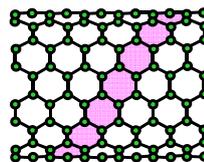
$(10, 0)$   $d = 0.794$  nm



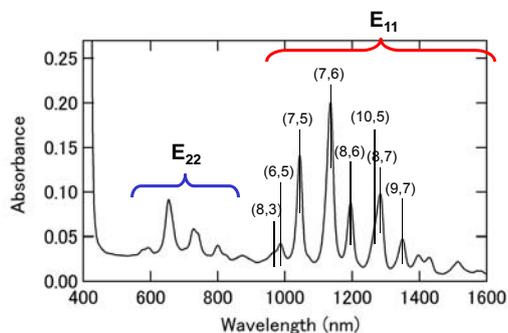
$(10, 5)$   $d = 1.05$  nm



$(8, 8)$   $d = 1.1$  nm



溶液分散試料の光吸収スペクトル(例)



第一励起準位 ( $E_{11}$ ) は近赤外域,  
第二励起準位 ( $E_{22}$ ) は可視域に存在.

15



## SWNTにおける励起子

T. Ando, J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 1066 (1997)

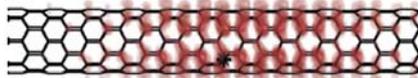
### Excitons in Carbon Nanotubes

Tsuneya ANDO

Institute for Solid State Physics, University of Tokyo, 7-22-1 Roppongi, Minato-ku, Tokyo 106

(Received October 7, 1996)

C. D. Spataru et al., Phys. Rev. Lett. **92**, 077402 (2004)



Calculated exciton wavefunction for (8,0) tube

F. Wang et al., Science **308**, 838 (2004)

G. Dukovic et al., Nano Lett. **5**, 2314 (2005)

Table 1. Exciton Energy Levels and Structural Properties of the SWNTs Embedded in PMAOVE Matrix

$E_{1u}$ (eV)	$E_{2u}$ (eV)	$E_{gap} - E_{1u}$ (eV)	assignment <sup>a</sup>	$d_t$ (nm)
1.30	1.60	0.42	(8,3)	0.78
1.26	1.57	0.43	(6,5)	0.76
1.21	1.49	0.39	(7,5)	0.83
1.18	1.42	0.34	(10,2)	0.88
1.13	1.37	0.34	(9,4)	0.91
1.10	1.35	0.35	(7,6)	0.89
1.06	1.31	0.35	(8,6)	0.96
1.04	1.26	0.31	(11,3)	1.01

- SWNTの光学スペクトルはバンド端ではなく励起子に由来
- SWNT励起子の束縛は十分に強い( $\sim 300$  meV  $\gg k_B T \approx 25$  meV)  $\Rightarrow$  室温で安定
- SWNT直径 < 励起子ボア半径  $\Rightarrow$  励起子は一次元的

16



## 研究動機・目的

### 当分野の背景

- 半導体SWNTに励起子が高密度に生成された場合の光学特性、特に励起強度と発光の相関はこれまで殆ど調べられていなかった
- 高密度な励起子が重要となる半導体SWNTの応用(レーザー等)についての研究は、まだ端緒についたばかり

### 本研究の目的

- SWNTにおける励起子多体効果の種類・有無を明らかにする
- SWNTに生成された励起子の密度を見積もる方法を開発する

17

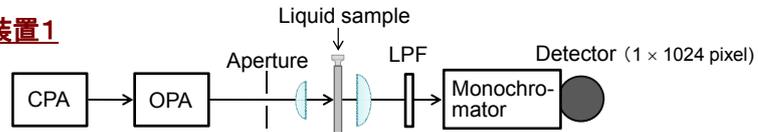
高密度励起子に考えられる多体効果	
GaAs低次元半導体については比較的長い研究の歴史があり、これまで主に以下の多体効果が報告・研究され、一部については議論が続いている。	
GaAs量子細線との類推から	GaAsでは
• 発光スペクトルの形状は変化するか？	変化する
• 励起子準位からのレーザー発振は可能か？	レーザー発振は多数報告 由来が励起子かどうかは不明
• 励起子のモット転移は見られるか？	高密度においてモット転移 らしき変化が報告されている
• 発光強度は飽和するか？	上記変化が起きる密度まで 飽和は見られない
GaAs量子井戸との類推から	
• ポーズ・アインシュタイン凝縮(BEC)は起きるか？ ⇒ 一次元では恐らく不可	不明

### III. SWNTの非線形発光挙動と その解釈, モデル化, および考察

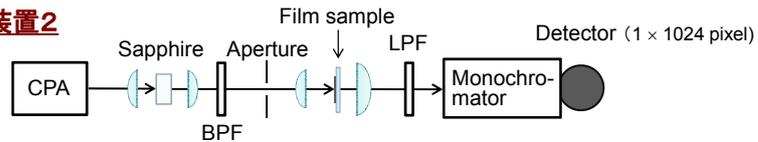


## 実験系概略(蛍光励起分光)

### 装置1



### 装置2



CPA: Chirped-Pulse Amplifier, 歪パルス増幅器

OPA: Optical Parametric Amplifier, 光パラメトリック増幅器(波長可変)

BPF: Band-Pass Filter, LPF: Long-Pass Filter

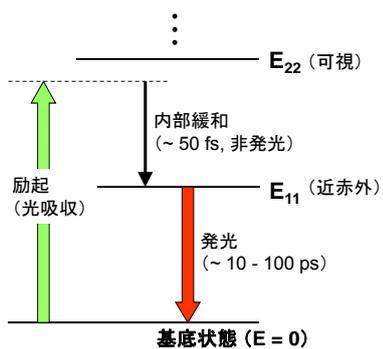
装置2は薄膜試料の測定, 装置1はそれ以外の測定.

20



## 試料の蛍光励起スペクトル測定

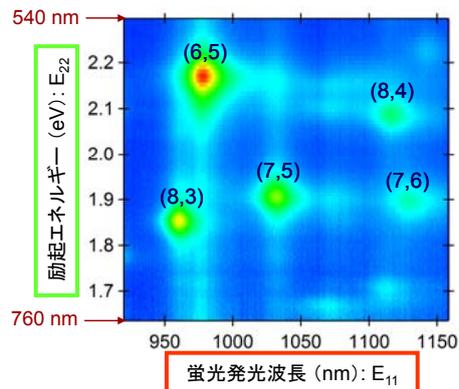
### エネルギー準位図



可視で励起, 近赤外で発光

### 蛍光励起マップ

本研究で用いる試料の弱励起極限での  
蛍光励起マップ(キセノンランプ励起)

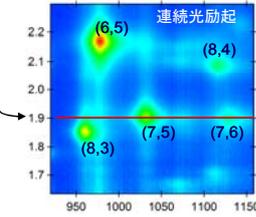
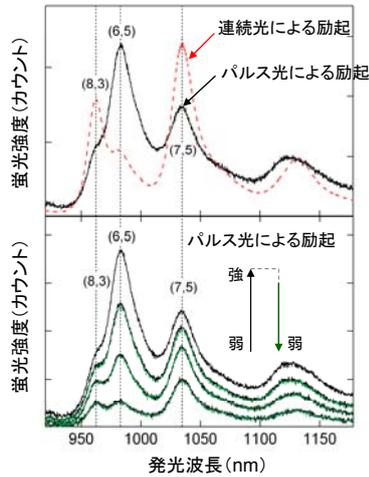


試料: 界面活性剤で重水中に分散・超遠心処理した  
単層カーボンナノチューブの上澄み溶液

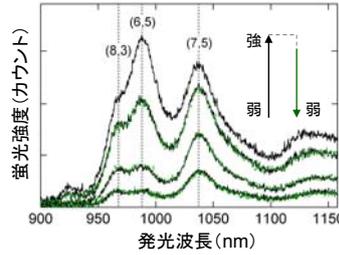
21

## 蛍光スペクトルの励起強度依存性

### 励起エネルギー1.9 eVでの蛍光発光



### μ-Carbazone膜試料を用いた同じ測定

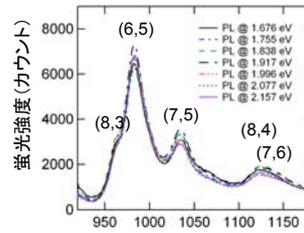
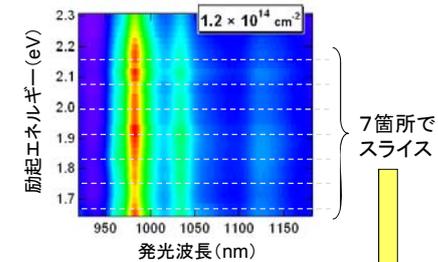
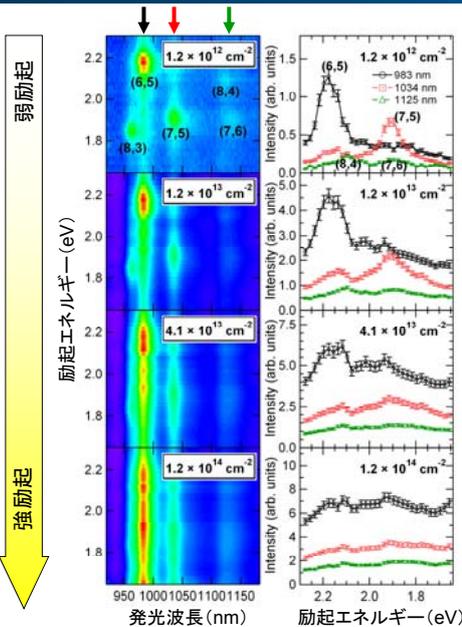


⇒ 発光ピーク位置は安定

⇒ 流動性によるアーティファクトではない

Y. Murakami and J. Kono, Phys. Rev. Lett. 102, 037401 (2009); Phys. Rev. B 80, 035432 (2009) 22

## 蛍光励起マップの励起強度依存性



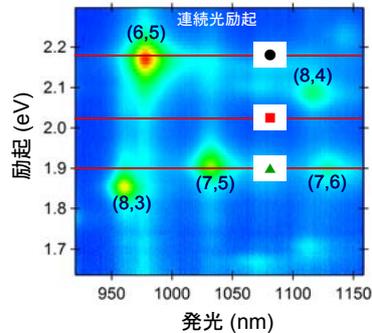
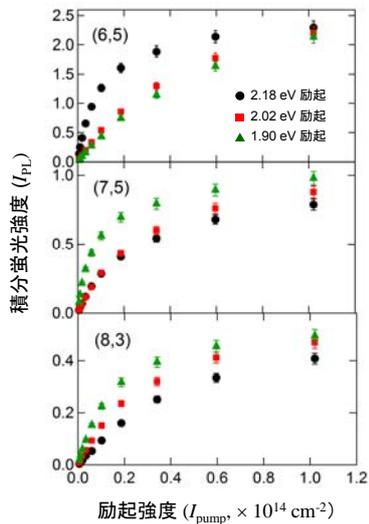
⇒ 蛍光スペクトルは強励起時に励起波長とは無関係になる

23



## 励起強度による発光強度の変化

各励起エネルギーにおける(6,5), (7,5), (8,3)  
積分発光強度の励起強度依存性



最大強度 ( $\sim 1 \times 10^{14}$  photons/cm<sup>2</sup>) では  
発光強度はほぼ飽和した状態にある

24



## 考えられる原因

実験結果は各(n,m)の発光強度には上限があるという事を示している

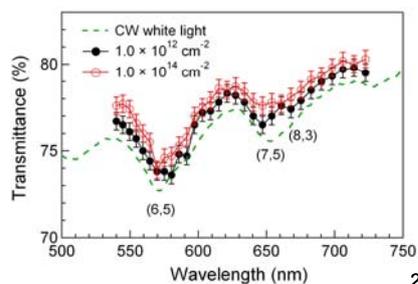
**高密度により励起子の束縛が壊れた(プラズマ化した)? ⇒ ×**

- 発光ピーク位置は安定, かつ, 新しい発光構造の出現は見られない
- 本研究の実験条件では, パルス励起直後の格子温度は約400 K(35 meV)と見積もられ, これは励起子束縛エネルギー( $\sim 300$  meV)より十分小さい

D. Song et al., Phys. Rev. Lett. **100**, 225503 (2008)

**極短時間での強励起により, 状態占有(光誘起透過)が起きた? ⇒ ×**

- 励起パルスを用いて試料の透過を測定しても, 変化は見られない
- $E_{22} \rightarrow E_{11}$ の内部緩和( $\sim 50$  fs)がパルス幅( $\sim 250$  fs)より短い事からも, 状態占有は顕著でないと考察



25



## 励起子-励起子消滅による説明

光吸収(入口)が変わらず, 発光(出口)のみが変化したという事は...

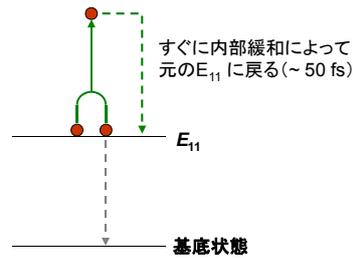
**励起子-励起子消滅 (EEA)によって, SWNT内部に存在できる励起子密度に上限が存在している**

と解釈できる.

### EEAとは?

二個の励起子が消滅し, 合わせたエネルギーを持つ高エネルギー励起子が一個生成される過程. 非発光緩和過程の一種.

Y. Z. Ma et al., Phys. Rev. Lett. **94**, 157402 (2005)  
(過渡吸収測定からSWNTにおけるEEAを示した論文)



この解釈に基づけば, 「なぜ発光飽和領域においても発光スペクトルが安定なのか?」という, 一見奇妙な実験結果の疑問をよく説明できる.

26



## SWNT中の励起子の拡散運動

2007年末から定量モデルの構築に着手...

Cognetらは, 1本のSWNTの蛍光強度の段階的な減衰を観察し, これが励起子の拡散運動によるものと推測, そこから励起子の拡散距離, および拡散係数( $D \sim 0.4$  cm<sup>2</sup>/s)を導いた

L. Cognet et al., Science **316**, 1465 (2007)

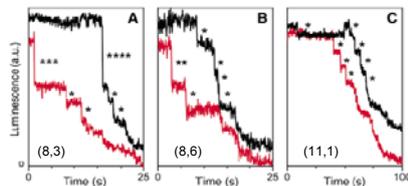
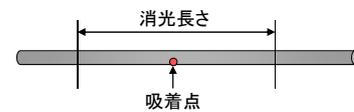
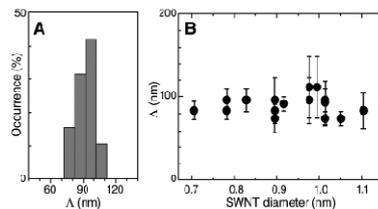


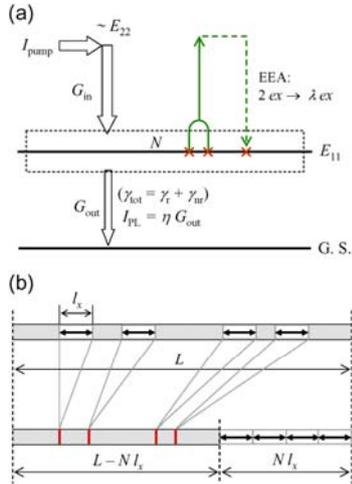
Fig. 4. Exciton excursion range ( $\Lambda$ ) measured for various SWNTs. (A) Distribution ( $n = 19$ ) of  $\Lambda$  values deduced from elementary step amplitudes (see text). (B) Plot of  $\Lambda$  values as a function of SWNT diameter.



⇒ 励起子の拡散距離(拡散係数)は(n,m)によらずほぼ一定

27

# モデル導出の概略



A 1-D space of length  $L$  is considered where  $N$  segments of length  $l_x$  have populated without overlapping each other (i.e.,  $Nl_x < L$ ). The probability for a new segment (of length  $l_x$ ) entering the system *not* to overlap with any of the  $N$  existing segments,  $p(N)$ , is given by

$$p(N) = \left(1 - \frac{Nl_x}{L}\right) \left(1 - \frac{l_x}{L - Nl_x}\right)^N \quad (1)$$

The relationship between the number of initially created excitons  $N_0$  and resultant  $N$  is described by a differential equation of  $dN_0/dN = 1/(\Delta N)_N (= 1/p(N))$ . This differential equation, based on  $N \propto I_{PL} \equiv c_1 \zeta$  and  $N_0 \propto I_{pump} \equiv c_2 \psi$  ( $c_1, c_2$ : coefficients;  $I_{PL}, I_{pump}$ : PL and pump intensities), is expressed with  $\zeta$  and  $\psi$  as

$$\frac{d\psi}{d\zeta} = \frac{1}{(1-\zeta) \left\{1 - \frac{l_x}{L} (1-\zeta)^{-1}\right\}^{\frac{L}{l_x}}} \quad (2)$$

The Taylor expansion of the denominator of Eq. (2) and elimination of higher-order terms of  $l_x/L$  result in a differential equation of only  $\zeta$  and  $\psi$ . Finally, the integration yields the solution for the instantaneous limit as

$$\psi = \frac{1}{e} \left\{ \text{Ei} \left( \frac{1}{1-\zeta} \right) - \text{Ei}(1) \right\} \quad (3)$$

Y. Murakami and J. Kono, Phys. Rev. Lett. **102**, 037401 (2009); Phys. Rev. B **80**, 035432 (2009)

28

# 導かれた解と実験結果との比較

## 2つの無次元変数:

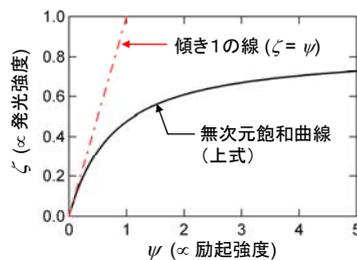
$$\zeta = \frac{I_{PL}}{c_1} \propto \text{発光強度}$$

$$\psi = \frac{I_{pump}}{c_2} \propto \text{励起強度}$$

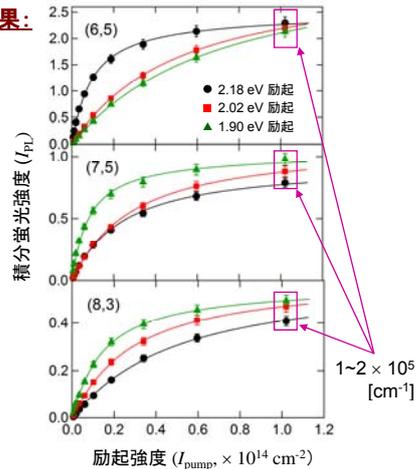
## 励起子密度飽和の無次元解:

$$\psi = \frac{1}{e} \left\{ \text{Ei} \left( \frac{1}{1-\zeta} \right) - \text{Ei}(1) \right\}$$

(Ei は exponential integral 関数)



## 我々の実験結果:



上図の各  $I_{pump}$  における励起子密度  $n$  は与えられた励起子拡散長  $l_x (= 45 \text{ nm})$  と  $n = \frac{\zeta}{l_x} [\text{cm}^{-1}]$  の関係より求められる。

Y. Murakami and J. Kono, Phys. Rev. B **80**, 035432 (2009)

29

## c<sub>1</sub>およびc<sub>2</sub>の物理的意味

### 線形スケール因子c<sub>1</sub>およびc<sub>2</sub>の意味

$$I_{\text{PL}} \propto c_1 n$$

$$n_0 \propto c_2^{-1} I_{\text{pump}}$$

c<sub>1</sub> : E<sub>11</sub>準位の振動子強度

c<sub>2</sub><sup>-1</sup> : E<sub>22</sub>準位の振動子強度

Type	Exct. (nm)	c <sub>1</sub> (×10 <sup>6</sup> )	c <sub>2</sub> <sup>-1</sup> (×10 <sup>-14</sup> )	ζ	n (×10 <sup>5</sup> cm <sup>-1</sup> )	R
(6,5)	570	2.97	7.74	0.764	1.70	10.3
	615	3.89	1.54	0.566	1.26	2.78
	654	4.21	1.13	0.505	1.12	2.28
(7,5)	570	1.14	3.18	0.678	1.51	4.77
	615	1.34	2.68	0.656	1.46	4.17
	654	1.22	9.16	0.776	1.72	12.0
(8,3)	570	0.73	1.54	0.566	1.26	2.78
	615	0.72	2.61	0.652	1.45	4.07
	654	0.68	5.05	0.729	1.62	7.05

TABLE I: Summary of the optimal parameters to used fit the experimental data, obtained from the analysis with Eq. (15). ζ, n, and R are values at the fluence of 1.02 × 10<sup>14</sup> photons/cm<sup>2</sup>, corresponding to the largest fluence in Fig. 3.

## モンテカルロ・シミュレーションによる検証

### シミュレーションの概要

t = 0 で n<sub>0</sub> [cm<sup>-1</sup>] 個の励起子を一次元空間上にランダムに配置

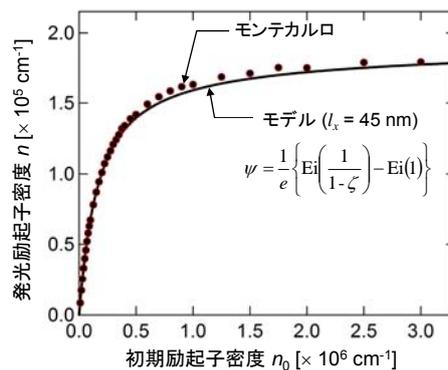
t > 0 で 各励起子は時間ステップ dt 毎にガウス分布 N(0, l<sub>x</sub><sup>2</sup>) [l<sub>x</sub> ≡ √D dt] に従う移動量をランダム運動

2個の励起子が交差したら励起子-励起子消滅 (拡散律速の仮定)

各励起子は各ステップ毎に dt/τ の確率で系から自発緩和 (τ: 緩和寿命), t → ∞ で自発緩和した数 n [cm<sup>-1</sup>] を計測

### 用いる定数の値

Cognet et al., Science **316**, 1465 (2007) に基づき  
 拡散係数 D = 0.42 cm<sup>2</sup>/s, τ = 100 ps とする。  
 (⇔ 拡散距離 l<sub>x</sub> ~ 45 nm)



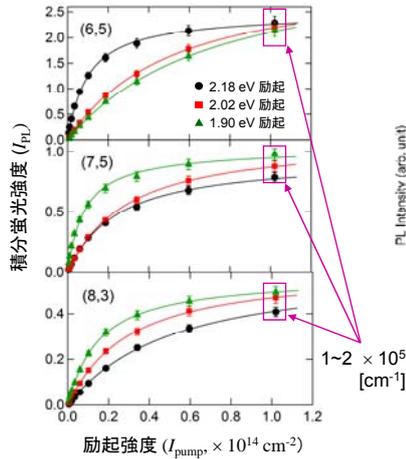
⇒ 両者は一致, モデルの定量的な妥当性を確認

⇒ 実験結果は拡散律速EEAでよく説明できている



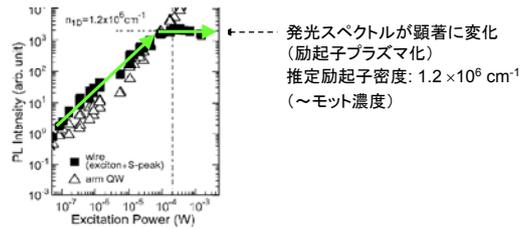
## 考察: GaAs量子細線との違い

つまり,  
SWNTにおいては効率的かつ高速なEEAによって, 到達しうる励起子密度に上限が存在している = 発光飽和領域でも励起子密度は低い



### GaAs量子細線の場合:

M. Yoshita et al., Phys. Rev. B 2006



- ある密度まで発光強度は飽和を示さない
- 飽和後は発光スペクトルが顕著に変化
- 濃度上限はモット濃度に近いと考えられる

32

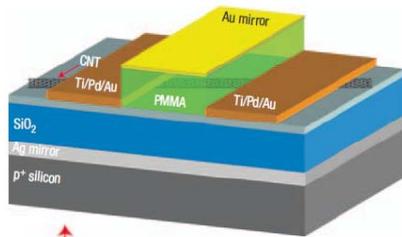


## IV. 得られた知見に基づく SWNT応用に関する展望・見積 (レーザー, 太陽電池)

33



## SWNTレーザー発振の試み (Xia et al.)



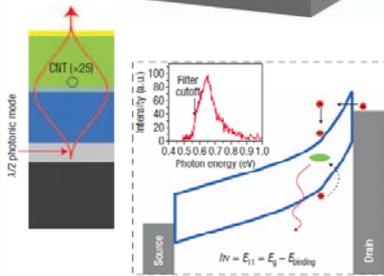
A microcavity-controlled, current-driven, on-chip nanotube emitter at infrared wavelengths

FENGNIAN XIA\*, MATHIAS STEINER, YU-MING LIN AND PHAEDON AVOURIS\*

Department of Nanometer Scale Science and Technology, IBM Thomas J. Watson Research Center, 1101 Kitchawan Rd, PO Box 218, Yorktown Heights, New York 10596, USA

\*e-mail: fenx@us.ibm.com; avouris@us.ibm.com

F. Xia et al., Nature Nanotechnology 3, 609 (2008).



The spectral full-width at half-maximum of the emission is reduced from  $\sim 300$  to  $\sim 40$  nm at a cavity resonance of  $1.75 \mu\text{m}$ , and the emission becomes highly directional. The maximum enhancement of the radiative rate is estimated to be 4. We also show that both the optically and electrically excited luminescence of single-walled nanotubes involve the same  $E_{11}$  excitonic transition.

電界発光スペクトルの半値幅減少を観測

34



## SWNTレーザー発振の試み (Xia et al.)

...しかしレーザー発振には至らず

F. Xia et al., Nature Nanotechnology 3, 609 (2008).

レーザー発振を妨げる原因の考察:

Integration of current-driven nanotubes with silicon nanocavities having a high quality factor and small mode volume<sup>28</sup> may ultimately lead to low threshold on-chip nanolasers<sup>29</sup>. However, exciton-exciton annihilation<sup>5</sup> may set an upper limit for the exciton density achievable in carbon nanotubes. Saturation of nanotube photoluminescence<sup>30</sup> under intense optical excitation has also been observed and attributed to this annihilation process. Whether such an annihilation process would prevent population inversion and lasing from being achieved remains an open question in the nanotube community and needs further investigation.

30. Murakami, Y. & Kono, I. Nonlinear photoluminescence excitation spectroscopy of carbon nanotubes: exploring the upper density limit of one-dimensional excitons. Preprint at <http://arxiv.org/abs/0804.3190> (2008).

励起子-励起子消滅の寄与を解明する事の重要性を強調

35



## その改善の可能性

環境温度を下げると・・・

### 1. 励起子-Phonon相互作用の抑制

励起子拡散係数の抑制 ⇔ EEAの抑制

+

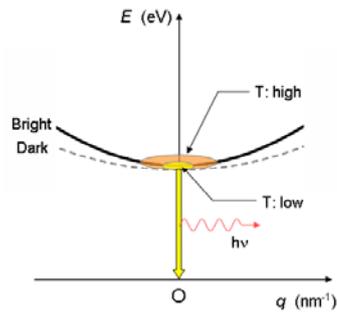
### 2. 発光緩和レートの向上

「発光緩和」vs.「非発光緩和」比の改善

発光緩和レート  $\Gamma(T) \propto T^{-1/2}$

D. S. Citrin et al., Phys. Rev. Lett. **69**, 3393 (1992).

V. Perebeinos et al., Nano Lett. **5**, 2495 (2005).



36



## SWNTの太陽電池応用

APPLIED PHYSICS LETTERS **87**, 073101 (2005)

### Photovoltaic effect in ideal carbon nanotube diodes

Ji Ung Lee<sup>1</sup>

GE Global Research Center, Niskayuna, New York 12099

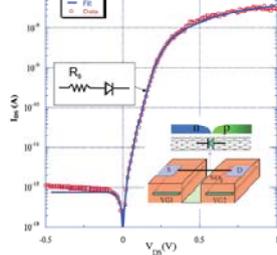
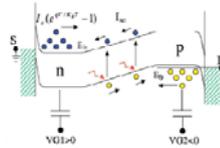


FIG. 1. (Color online) The inset shows the split-gate device where VG1 and VG2 are biased with opposite polarities (VG1 = VG2 = +10 V) to form an ideal p-n junction diode along a SWNT. Data are typical dark current-voltage (I-V) curves at T=300 K with a fit to Eq. (1) using  $I_0=8.0 \times 10^{-13}$  A,  $n=1.0$  with a series resistance  $R_s=18 \times 10^3$  ohm.



JOURNAL OF APPLIED PHYSICS **98**, 084314 (2005)

### Near-infrared photoconductive and photovoltaic devices using single-wall carbon nanotubes in conductive polymer films

S. Kazuhito,<sup>1</sup> N. Minami, B. Naito, and Y. Kim  
Nanotechnology Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki, 305-8565 Japan

K. Hara  
Photonics Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki, 305-8565 Japan

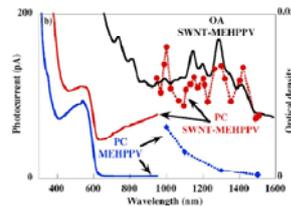


FIG. 2. (Color online) Panel (a) shows typical examples of I-V characteristics of Al/SWNT-MEHPPV/ITO and Al/MEHPPV/ITO devices in dark condition. The inset shows the I-V curves with increasing SWNTs/MEHPPV ratios in the following sequence: ratio=0 in curve (1), ratio=0.01 in curve (2), and ratio=0.0146 in curve (3). Panel (b) presents the PC spectra of Al/SWNT-MEHPPV/ITO and Al/MEHPPV/ITO devices (illuminated through Al electrode, at a bias = -2 V). The OA spectrum of SWNT-MEHPPV film is shown for reference.

励起子密度上限の存在は、SWNTを集光型太陽電池に応用した場合に問題を引き起こすか？

37



## 太陽光により生成される励起子密度の見積

1 sun  $\sim 0.1 \text{ W/cm}^2$

代表波長として 800 nmを仮定すると 1 sun  $\sim 4 \times 10^{17} \text{ [photons cm}^{-2} \text{ s}^{-1}]$

本研究から、 $1 \times 10^{14} \text{ [photons cm}^{-2}]$ の励起強度が  
初期励起子密度  $n_0 \sim 1 \times 10^9 \text{ [cm}^{-3}]$  に対応すると見積もられているので  
1 sunの時の励起子生成レートは  $4 \times 10^9 \text{ [cm}^{-1} \text{ s}^{-1}]$

励起子寿命 ( $\tau \sim 100 \text{ ps}$ ) の間に生成される単位長さ当たりの励起子数は  
 $4 \times 10^{-1} \text{ [cm}^{-1}]$

仮に1000 sunの集光でも  $4 \times 10^2 \text{ [cm}^{-1}] \Leftrightarrow 25 \mu\text{m}$  に1個

⇒ 励起子拡散長 ( $\sim 100 \text{ nm}$ ) より十分短かく、問題にはならない

38



## V. 本発表のまとめ

39



- SWNTにおいては、励起子密度には到達しうる上限が存在する
- 本研究の観測結果は、拡散に律速した励起子-励起子消滅(とそれに基づき構築した理論モデルとシミュレーション)によってよく説明される
- SWNTではGaAs量子細線の場合とは異なり、発光飽和領域においても励起子密度は低く抑えられている。これがGaAsにおいて報告されている幾つかの高密度効果が見られなかった理由と考えられる
- SWNTに生成された励起子密度を見積もる方法(解析解)を開発した
- SWNTではこのような励起子密度上限の存在により、レーザー応用は(大きなブレイクスルーがない限り)困難である可能性がある
- SWNTを太陽電池に応用する際には、1000sunの集光でも励起子-励起子消滅は問題の原因にはならないと考えられる

40



==== Backup =====

41

# GaAs量子細線における高密度励起子

PHYSICAL REVIEW B 74, 165332 (2006)

## Exciton-plasma crossover with electron-hole density in T-shaped quantum wires studied by the photoluminescence spectrograph method

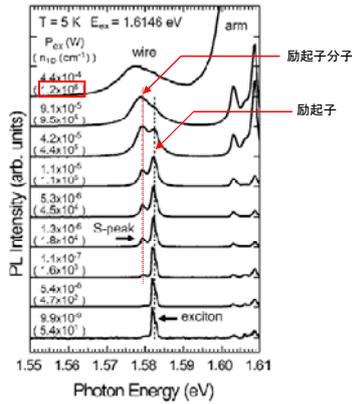


FIG. 5. Normalized PL spectra of the T wire for various excitation powers ( $P_{ex}$ ) at 5 K. Numbers in parentheses are estimated 1D  $e-h$  pair densities ( $n_{1D}$ ). The low-energy side peak that appeared below the wire exciton peak is labeled as the S-peak. Two dashed vertical parallel lines are drawn to guide the eyes. PL peaks observed above 1.60 eV were from the arm wells.

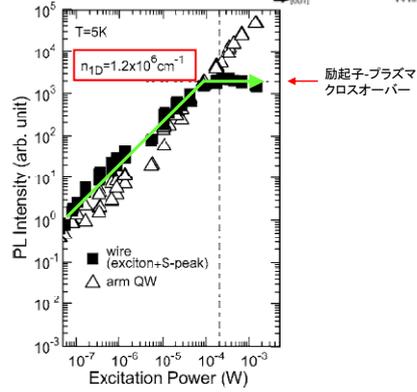
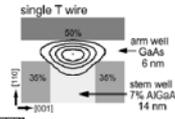


FIG. 6. Integrated intensities of PL from the wire (closed squares) and the arm well (open triangles) as a function of the excitation power. The PL intensity of the wire was saturated above the excitation power of 0.2 mW.

# GaAs量子細線における高密度励起子

PRL 99, 167403 (2007) PHYSICAL REVIEW LETTERS week ending 19 OCTOBER 2007

## Biexciton Gain and the Mott Transition in GaAs Quantum Wires

Yubei Hayamizu, Masahiro Yoshita, Yasushi Takahashi, and Hidenori Akiyama  
 Institute for Solid State Physics (ISSP), University of Tokyo, and CREST, JST 5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-8581, Japan  
 C. Z. Ning\*  
 Department of Electrical Engineering, Arizona State University, Tempe, AZ 85287, USA  
 Loren N. Pfeiffer and Ken W. West  
 Bell Laboratories, Alcatel-Lucent, 600 Mountain Avenue, Murray Hill, New Jersey 07974, USA  
 (Received 2 October 2006; published 19 October 2007)

Optical gain and the Mott transition in GaAs quantum wires were studied via simultaneous measurements of absorption and photoluminescence (PL). We observed well-separated PL peaks assigned to excitons (X) and biexcitons (XX) even at densities where optical gain existed. A sharp optical gain first appeared when the XX peak overtook the X peak, indicating the gain origin of biexciton-exciton population inversion. The XX peak eventually changed to a broad peak of plasma, and a broad gain due to plasma was observed as the Mott transition was completed.

励起子分子の形成 → そのプラズマ化 → モット転移の完結

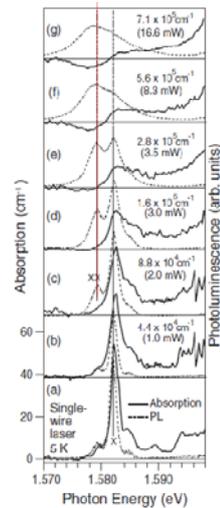


FIG. 2. Absorption (solid curves) and PL (dashed curves) spectra from a single T wire at 5 K for various excitation densities (powers) from (a) nearly zero to (g)  $7.1 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$  (16.6 mW). Large fluctuations around 1.586–1.598 eV in (b), (c) are noise exaggerated in the Cassidy's analysis for weak signals.



# 発光緩和レートの温度依存性

VOLUME 69, NUMBER 23

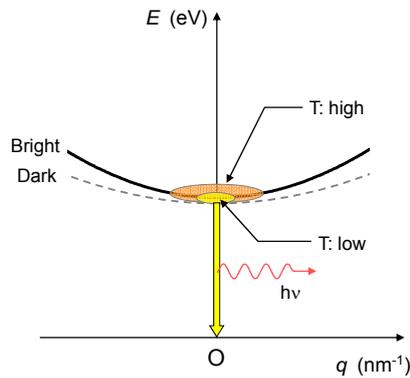
PHYSICAL REVIEW LETTERS

7 DECEMBER 1992

## Long Intrinsic Radiative Lifetimes of Excitons in Quantum Wires

D. S. Citrin

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstrasse 1, W-7000 Stuttgart 80, Federal Republic of Germany  
(Received 8 September 1992)



Temperature-dependent decay rate  
 $\Gamma(T) \propto T^{-1/2}$

$$\Gamma(T) = \frac{3B_L}{2\hbar} \sqrt{\frac{\pi E_1}{k_B T}} = \frac{3\alpha E_{ex}(0)}{4m_0 c_0} f_L \sqrt{\frac{\pi E_1}{k_B T}} \quad (6)$$

for  $1 < T < 150$  K. Above 150 K optical-phonon scattering is expected to become important [19]. Here  $E_1 = \hbar^2 \kappa_{ex}^2 / 2M$  is the exciton bandwidth below the crossing with the photon line. We take  $M = 0.25m_0$ . The temperature-dependent effective radiative lifetime of free excitons in a GaAs QWR ( $2\rho_0 = 2\sqrt{2}\lambda = 100$  Å) is  $\tau(T) = 1/2\Gamma(T) = 140\sqrt{T}$  ps ( $T$  in kelvins). Compared

This applies when an optically-allowed state is the lowest level.

However, in the case of SWNTs, the "dark" state exists slightly below the "bright" ( $E_{11}$ ) level. The effect of the dark level becomes nontrivial when  $T$  becomes very low.