

# 研究報告書

## 「量子ナノ構造近接相互作用により創発する先端光機能」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 23 年 3 月～平成 26 年 3 月

研究者: 宮内 雄平

### 1. 研究のねらい

物質の新しい物性や機能を発現させるための1つの方法論として「低次元化」が知られている。例えば、物質を極限まで薄くすれば、物質中の電子が2方向だけに運動できる「2次元電子系」となり、さらに、極限まで細くすると1方向だけに運動できる「1次元電子系」になる。さらに、電子を閉じ込めて1次元の軸方向にも運動の自由度がなくなると、いわゆる0次元系と呼ばれる、電子が実効的に3次元すべての方向に閉じ込められた状態となる。これらの各種低次元電子系では、それぞれの「次元性」に特有の電子物性が発現する。このような低次元電子系の物理を解明し、特有の利点や機能を電子デバイスや光デバイスに応用しよう、というのが、これまでの物質科学の大きな流れのひとつといえる。このような低次元系は、半導体量子井戸(2次元)、量子細線(1次元)、量子ドット(0次元)という形で実現され、さらに近年、グラフェンやカーボンナノチューブのような、極限まで薄く、極限まで細い単原子層材料の登場にも後押しされ、今日に至るまで世界中で盛んに研究が行われてきた。

上記の背景のもと、本さがけ研究では、個別の低次元系の理解、という従来の枠組みから一歩踏み出し、「異なる低次元電子系が接合され相互作用するハイブリッドナノシステム」における新奇な光物理現象や光機能の創発を明らかにすることをねらった。そのようなハイブリッドナノシステムとして、最も基本的なものとして想像されるのは0次元(点)と1次元(線)のハイブリッド構造である。もし「線」(1次元電子系)のなかに、1つだけ「点」(0次元電子系)が埋め込まれた理想的なハイブリッドナノシステムがあったら、どのような創発現象が生じるだろうか？また、そもそも、そのようなナノシステムをどうやって作ればよいのか？本さがけ研究では、上記のような問いの答えの探求をメインテーマとして研究を行った。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

本さがけプロジェクトは、量子ナノ構造を基礎としたハイブリッドナノシステムにおけるナノ構造内やナノ構造間の近接相互作用による新奇光機能の創発を狙ったものである。特に、擬1次元物質であるカーボンナノチューブの基礎物性を明らかにしつつ、カーボンナノチューブ上に局所的な0次元状態を極めて希薄に埋め込んだ1次元-0次元ハイブリッドナノシステムにおいて、異なる次元性を持つ電子状態間の近接相互作用により生じる創発現象の探索を中心に研究を行った。その結果、希薄な0次元状態を埋め込んだカーボンナノチューブにおいて、元の1次元状態固有の物性を超える著しい発光増強や非線形発光特性などの新奇光物性が創発することを見いだした。上記の成果は将来的に、エネルギー消費の大きな冷却装置を必要せずに常温で動作させることができる、量子暗号

通信用の通信帯域単一光子発生素子のような新しい量子光機能素子の実現に繋がると期待される。また、上記以外にも、様々なナノ構造と分子や、ナノ構造同士、ナノ構造内の量子相互作用に根ざした物性変調と創発現象の探索を行った。その中で、ドーパント有機分子との近接相互作用により、2次元単原子膜半導体の発光特性を大きく変調できることを見いだした。

## (2) 詳細

### 研究テーマ A 「1次元-0次元ハイブリッドナノシステムにおける光機能創発」

本研究では、最善の「線」となりうる擬1次元物質としてカーボンナノチューブに着目した。カーボンナノチューブは、グラフェンを直径1ナノメートル程度の円筒状に丸めた構造を持つ極限的な量子細線であり、円筒の直径とグラフェンシートの巻き方に依存して金属にも半導体にもなりうる特異な性質を持つ。特に、半導体型カーボンナノチューブの光学特性は、その1次元的形状に起因する強いクーロン相互作用により、室温においても数百 meV 程度の極めて大きな結合エネルギーを持つ励起子に支配されていることが知られている。半導体型ナノチューブは近赤外領域で発光するため、将来のナノサイズの光ファイバー通信用省エネルギー光源や高感度な光検出器等への応用が期待されているが、通常、励起子(励起された電子と正孔の水素原子様束縛状態)の発光量子効率が非常に低いこと(約1%程度)から、その発光応用に向けて、高い発光効率の達成が強く求められていた。この低い発光効率は、前後しか動けない1次元の世界でパターゴルフをすることを想像すると直感的に理解できる。そのような世界でパットを外すことはないと思われが、それと同じように、ナノチューブ中の1次元励起子はまれに存在する欠陥などにほぼ確実に衝突して大半(~99%)が発光せずにそのエネルギーを失ってしまう。この特性は、1次元の世界を相対運動する点同士はすれ違えない(衝突を避けられない)、という1次元系の特異性を如実に反映したものである。

では、もしも励起子発光にとってより良い局所状態、すなわち、励起子が非輻射緩和でエネルギーを失うことなくそこに留まれるような、量子ドット様の発光性0次元状態をナノチューブ量子細線上に用意することができたら、どうなるだろうか? 図1に、そのような局所0次元状態が埋め込まれたカーボンナノチューブ量子細線の概念図を示す。移動する右側のスポットがカーボンナノチューブ上を1次元的に動く固有の励起子を、左側のスポットはカーボンナノチューブの固有部分とは性質の異なる0次元状態を表している。図1に示すように、固有の1次元励起子は、ナノチューブの軸上を拡散的に移動して0次元状態に到達すると考えられるが、0次元状態における励起子エネルギーが1次元状態よりも十分に安定ならば、励起子はその部分に捉えられると期待される。本研究では、基本の1次元系となるカーボンナノチューブ固有の性質の詳細な解明を進めつつ[1-3]、メインテーマとして0次元状態を極めてまばらに有するカーボンナノチューブを作製する方法を検討し、そ

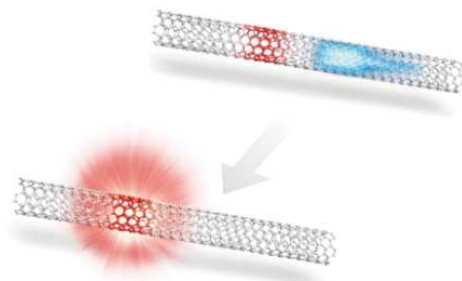


図1. (上)局所擬0次元状態を導入したカーボンナノチューブと、ナノチューブ固有の1次元部分の上を移動する励起子の概念図。(下)擬0次元状態に励起子が捉えられて明るく発光する様子の模式図。

こでの光物性・光機能の創発を探索した[4]。

本研究ではまず、カーボンナノチューブ量子細線上に、発光性の0次元状態を制御して作製する方法を検討した。研究提案時のアイデアでは、ナノチューブにおける励起子エネルギーが周辺物質による遮蔽効果の影響を強く受けることを応用し、局所的に分子や他のナノチューブと接触させることで0次元的状态を作製する計画であった。一方、カーボンナノチューブの壁面に化学反応により異種の原子が埋め込まれることによって、局所的により大きな励起子エネルギー変調が生じる場合があることが知られていたが、もしそのような局所サイトの数を極限まで減らし、ナノチューブ1本につき1つ程度に制御できれば、局所的に0次元電子系が埋め込まれ、シームレスに1次元電子系に繋がれた理想的な1次元-0次元ハイブリッドナノシステムをより簡単に作り出せるのではないかという新たな着想を研究開始後に得た。

そこで、本研究ではまばらな局所0次元状態の作製に、化学反応を用いたナノチューブ壁への酸素原子埋込によりバンドギャップが変調される現象を用いた。このような現象がオゾンとの反応や紫外線照射により生じることは以前から知られていたが、通常大量の局所状態が作られてしまう点、及び、固有の1次元状態が少なからず破壊されてしまうという問題があった。そこで本研究ではまず、ナノチューブの分散方法、試薬、反応条件等の最適化を試み、カーボンナノチューブ固有の1次元部分を傷つけずに保ったまま、カーボンナノチューブ1本あたり(炭素原子数万個あたり)1個程度の非常に希薄な割合に制御して発光性の局所0次元状態を作製できる条件を見いだした[4]。

図2は、わずかな局所0次元状態を導入する前後での、カーボンナノチューブの光吸収スペクトルの変化を表している。図2から分かるように、吸収スペクトルの変化は極めて小さく、カーボンナノチューブ固有の1次元状態は殆ど変化していないことが分かる。図3(a)は、局所0次元状態を導入する前後での、カーボンナノチューブからの発光スペクトルの変化を示している。青い矢印で示した部分がカーボンナノチューブ固有の細線上の励起子による発光ピーク、オレンジ

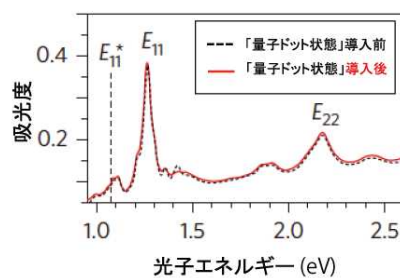
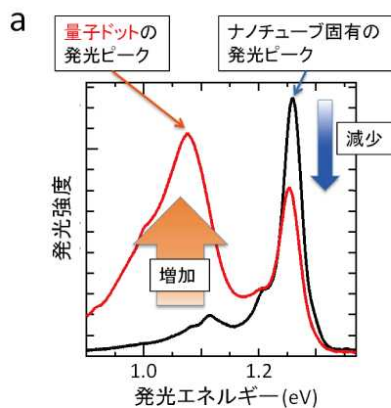


図2. 局所0次元(量子ドット)状態導入前後での光吸収スペクトルの変化[4]。



黒: ナノチューブ固有の発光スペクトル  
赤: 量子ドット導入後の発光スペクトル

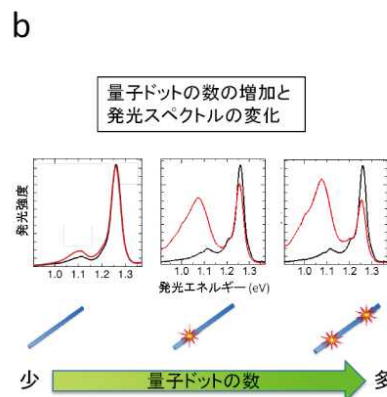


図3. (a) ナノチューブ固有の近赤外発光スペクトル(黒線)と、0次元(量子ドット)状態導入後の発光スペクトル(赤線)の比較。擬0次元状態の導入により、固有の発光ピークが減少するとともに、低エネルギー側に大きな発光ピークが現れている。(b) 量子ドット状態の数を増やしていったときの、発光スペクトルの変化。量子ドット状態の数が多(右側)ほど、固有の発光ピーク強度が大きく減少し、量子ドット状態からの発光ピーク強度が大きくなっている[4]。

色の矢印で示した部分が局所 0 次元状態に閉じ込められた励起子の発光ピークを表している。図 2 の吸収スペクトルとは対照的に、発光スペクトルは劇的な変化を示すことが分かる。図 3(b)は、0 次元状態の数を増やしていった場合の発光スペクトルの変化を示している。0 次元状態の数が增加すると、1次元励起子固有ピークの強度が減少し、0 次元状態からの発光ピーク強度が増加することが分かる。

図 4 に、カーボンナノチューブ上の 0 次元(量子ドット)状態の数の増加に伴う、0 次元状態からの発光の強度の増加する量(縦軸)と、細線部分からの発光強度の減少量(横軸)の関係を示す。図 4 に示すように、2 つの量には明確な相関関係があることがわかる。詳しい解析により、図 4 の比例関係における直線の傾きは、細線上の固有の励起子と 0 次元状態に閉じ込められた励起子の発光の効率の比に比例することを示すことができる[4]。この相関関係から、0 次元状態の励起子の発光量子効率、細線上(1次元状態)の励起子(約 1%)の少なくとも約 18 倍(約 18%)以上に増強されていることが明らかとなった。

本研究ではさらに、この桁違いの発光量子効率増大の原因を詳しく探るため、時間分解発光測定と温度依存発光測定を行った[4]。その結果、量子ドット状態における約 18 倍もの発光増強は、1) 励起子が量子ドット状態に閉じこもり欠陥と衝突せずに済むことで発光せずに消えてしまう確率が約 6 分の 1 に減少したこと(発光寿命の約 6 倍の増加)、および、2) 量子ドット状態の中で、励起子が光に変換される単位時間あたりの確率が約 3 倍に増えたこと(輻射緩和確率の約 3 倍の増強)、の相乗効果に由来することが明らかとなった。特に後者の効果は、励起子が量子ドット状態に閉じ込められることで、その「次元性(運動の自由度)」と「空間的広がり」そのものが変化し、1次元量子細線としてのカーボンナノチューブ固有の限界を超えて発光の効率が高められることを示しており、励起子の次元性の変換に伴う創発現象の存在を示すものである。上記ハイブリッドナノシステムではさらに、0 次元状態の直接光励起による 1次元状態からの特異なアンチストークス発光(論文投稿準備中)や、1次元量子細線部分に作られた励起子が数少ない 0 次元状態に集中的に流れ込むことに起因する強い非線形発光飽和(論文投稿準備中)など、興味深い新奇光物性が次々と観測されており、現在そのメカニズムの詳細な解明に向けて研究を進めているところである。

#### 研究テーマ B「様々な量子ナノ構造における物性変調と創発現象の探索」

本さきがけ研究では、異次元電子系の相互作用に根ざした光機能創発をメインテーマとして追求したが、その他にも新たな物性創発を引き起こす可能性がある量子ナノ構造相互作用は多岐にわたる。そこで、サブテーマとして、各種ナノ構造複合体における近接相互作用に根ざした創発物性の探索的研究を行った。その結果、これまでに 2次元の単原子膜半導体  $\text{MoS}_2$  上に仕事関数の異なるドーパント有機分子膜を作製すると、界面における近接相互作用により単原子膜半導体の電子密度が変化し、発光特性を大きく変調制御できることを見いだした[5]。上記のような、ナノ構造と分子や、ナノ構造同士の量子相互作用についても、メインテ

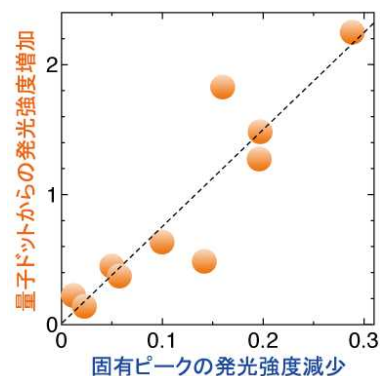


図 4. カーボンナノチューブ固有の細線部分からの発光強度減少量(横軸)と、0 次元(量子ドット)部分からの発光強度増加量(縦軸)の相関関係のプロット[4]。

マの研究で用いた異種原子の埋込と並んでナノ物質における新たな機能創発の鍵になると考えられる。

### 3. 今後の展開

本さがけ研究における主な成果には、(1)「異なる次元性を持つ電子状態間の相互作用に基づく創発現象研究のための理想的なプラットフォーム(1次元-0次元ハイブリッドナノ構造)の作製」と、(2)「カーボンナノチューブの光応用に向けた大きな課題であった、低い発光効率の壁を打ち破るブレイクスルーにつながる新たなメカニズムの発見」、という2つの重要な意義がある。(1)の観点からは、今後0次元-1次元ハイブリッドナノ構造を舞台に、異なる次元性を持つ電子状態の間の相互作用が生み出す、様々な未知の創発現象を探っていくことができると考えられる。また、(2)の応用面については、レアメタルのような希少元素を一切用いることなく、環境負荷が小さくどこにでもある元素である炭素を使って、ナノサイズの省エネルギーかつ高効率な近赤外光源などの新しい光機能素子を作る技術の実現に繋がると期待している。さらに、常温で安定なカーボンナノチューブ上の0次元状態は、1次元のカーボンナノチューブ量子細線に、その固有の性質とは異なる量子ドット的な新たな光機能をもたらすと考えられる。そこで将来的にはこれらの機能を利用し、エネルギー消費の大きな冷却装置を必要せずに常温で動作させることができる、量子暗号通信用の通信帯域での単一光子発生素子などの新しい量子光機能素子の実現につなげていきたいと考えており、現在そのための実験系構築を進めている。

大きな文脈から俯瞰すれば、本研究は量子ナノ構造近接相互作用に基づく創発現象研究の、最初の一步をようやく踏み出した段階にある。本さがけ研究では、ナノ構造物性の変調に主として異種原子の埋め込みを利用したが、研究テーマBで明らかにしたドーパント有機分子との近接相互作用による2次元原子膜半導体の発光特性変調に見られるように、ナノ構造と分子や、ナノ構造同士の相互作用等、物性創発をもたらす可能性のあるナノ構造の組み合わせと相互作用は多岐にわたる。そのような物性創発を数多く明らかにし、どのようなハイブリッドナノ構造を作れば思い通りの物性が得られるかを系統的に理解することで、今後、所望の機能に応じてハイブリッドナノ構造を設計し、製作する、といったことが当たり前のように行われる時代が来ると期待している。今後は、このさがけ研究による成果を基礎としつつ、さらに研究の枠組みを広げ、ナノ物質における創発物性科学の新たな潮流を作り出していきたい。

### 4. 評価

#### (1) 自己評価

本さがけ研究の提案書に記述した研究のねらいは、「量子ナノ構造固有の光機能を超えた新たな先端光機能を創発させる」ことであつた。そのための方針として、「励起子のダイナミクスをナノ領域で制御」することを提案した。本研究においては、実際に作製した1次元-0次元ハイブリッドナノ構造中で固有の励起子の次元性やダイナミクスが大きく変調を受け新奇光物性が創発することを実験的に実証することで、提案した光機能創発メカニズムが実際に有効であることを示せたと考えている。一方、諸事情により本さがけ研究のスタートが通常より5ヶ月遅れであつたこと、また、研究場所を海外から日本に移し、実験装置が殆どない状態からの研究立ち上げに予想以上に時間がかかってしまい、未だ手つかずの研究項目が多々あるのが反省点である。

#### (2) 研究総括評価

低次元電子系、ここでは0次元(点)と1次元(線)が接合され相互作用することによるハイブリッドナノシステムを構築し、よって新奇な光物理現象の発見や光機能の発現をめざしたものである。化学的に1次元(線)カーボンナノチューブ壁へ酸素原子埋込により、カーボンナノチューブ固有の1次元部分を傷つけずに1本あたり1個程度の発光性の局所0次元状態を作製できることに成功した。この0次元状態の励起子の発光量子効率、細線上(1次元状態)の励起子(約1%)の少なくとも約18倍以上に増強されることなど、元の1次元状態固有の物性を超える著しい発光増強や非線形発光特性などの新奇光物性が創発することを見いだした。この発光量子効率増大の原因は、1)励起子が量子ドット状態に閉じこもり欠陥と衝突せずに済むことで消光確率が約6分の1減少したこと、2)量子ドット状態の中で、励起子が光に変換される確率が約3倍増えたこと、に由来することを明らかにした。この効果は、励起子が量子ドット状態に閉じ込められることで、「次元性(運動の自由度)」と「空間的広がり」が変化し、カーボンナノチューブの限界を超えて発光効率が高められることを示しており、励起子の次元性の変換に伴う創発現象を示す重要な発見と位置付けられよう。0次元状態の直接光励起による1次元状態からの特異なアンチストークス発光や、強い非線形発光飽和、さらに2次元単原子膜半導体の発光特性の変調など、普遍性に富む重要な、そして興味深い新光物性や物理現象がハイブリッドナノシステムで観測されており、これらの成果は将来的に新しい量子光機能素子の実現に繋がることもと期待される。本研究はその研究成果のみならず、課題設定の仕方とアプローチの手法は研究者が持つ包括的・系統的に対象をとらえ理解しようとする優れた資質を示すもので、高く評価すべきであろう。今後さらにメカニズムの詳細な解明をして新規物理学の確立と発展に尽くすことを期待したい。

## 5. 主な研究成果リスト

### (1)論文(原著論文)発表

1. J. S. Park, Y. Hirana, S. Mouri, Y. Miyauchi, N. Nakashima, and K. Matsuda, "Observation of Negative and Positive Trions in the Electrochemically Carrier-Doped Single-Walled Carbon Nanotubes", *J. Am. Chem. Soc.*, (2012), 134, 14461-14466.
2. S. Mouri, Y. Miyauchi, M. Iwamura, and K. Matsuda, "Temperature Dependence of Photoluminescence Spectra in Hole-doped Single-walled Carbon Nanotubes: Implications of Trion Localization", *Phys. Rev. B*, (2013), 87, 045408.
3. Y. Hirana, G. Juhasz, Y. Miyauchi, S. Mouri, K. Matsuda, and N. Nakashima, "Empirical Prediction of Electronic Potentials of Single-Walled Carbon Nanotubes With a Specific Chirality (n,m)", *Sci. Rep.*, (2013), 3, 2959.
4. Y. Miyauchi, M. Iwamura, S. Mouri, T. Kawazoe, M. Ohtsu, and K. Matsuda, "Brightening of Excitons in Carbon Nanotubes on Dimensionality Modification", *Nature Photon.*, (2013), 7, 715-719.
5. S. Mouri, Y. Miyauchi, and K. Matsuda, "Tunable Photoluminescence of Monolayer MoS<sub>2</sub> via Chemical Doping", *Nano Letters*, 13, 5944 (2013)

## (2)特許出願

研究期間累積件数:3件

1.

発明者: 松田一成, 宮内雄平, 毛利真一郎, 平岡和志  
発明の名称: 太陽電池およびその製造方法並びに太陽電池装置  
出願人: 国立大学法人京都大学, 日立造船株式会社,  
出願日: 2012/3/14  
出願番号: 特願 2012-56561

2.

発明者: 松田一成, 宮内雄平, 毛利真一郎, 平岡和志,  
発明の名称: 3次元ヘテロ接合型 CNT 太陽電池,  
出願人: 国立大学法人京都大学, 日立造船株式会社,  
出願日: 2012/3/30  
出願番号: 特願 2012-78900

3.

発明者: 松田一成, 宮内雄平, 毛利真一郎, 平岡和志,  
発明の名称: 3次元ホモ接合型 CNT 太陽電池,  
出願人: 国立大学法人京都大学, 日立造船株式会社,  
出願日: 2012/3/30  
出願番号: 特願 2012-78901

## (2)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

### 【招待講演】

- (1) Y. Miyauchi, "Tuning the Optical Response of Carbon Nanotubes," International Conference of Young Researchers on Advanced Materials, July 2, 2012, Singapore.
- (2) 宮内雄平, "単層カーボンナノチューブの電子状態と光物性に関する研究", 日本物理学会 第68回年次大会, 広島大学, 2013年3月29日.

### 【受賞】

- (1) 2013年11月 平成25年度 研究表彰, 光科学技術財団 (表彰式:2014年2月)
- (2) 2013年3月 若手奨励賞 (領域7), 日本物理学会
- (3) 2012年3月 講演奨励賞, 応用物理学会
- (4) 2012年3月 飯島奨励賞, フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会

### 【レビュー論文】

- (1) Y. Miyauchi, "Photoluminescence Studies on Exciton Photophysics in Carbon Nanotubes. *Journal of Materials Chemistry C*, (2013), 1, 6499-6521.

### 【プレスリリース】

- (1)「カーボンナノチューブを効率良く光らせる新たなメカニズムを発見ー希少元素を使わず常温で動作するナノサイズの量子光素子の実現に期待ー」,  
[http://www.kyoto-u.ac.jp/ja/news\\_data/h/h1/news6/2013/130708\\_1.htm](http://www.kyoto-u.ac.jp/ja/news_data/h/h1/news6/2013/130708_1.htm), 2013年7月8日, 京都大学.