

ナノカーボン・原子層物質における光物性とその応用

松田 一成

京都大学 エネルギー理工学研究所

Nano-optical science and application in nano-carbon and atomically thin materials

Kazunari Matsuda

Institute of Advanced Energy, Kyoto University

Nano-carbon and atomically thin materials have attracted much attention from both fundamental physics viewpoint and optical device applications. The optically generated electron and hole in 1-dimensional (1D) carbon nanotube and 2D atomically thin transition metal dichalcogenides form the exciton and charged exciton state due to the strong Coulomb interactions. We will review our recent research results of novel optical properties arising from the exciton and charged exciton in 1D carbon nanotube and 2D atomically thin transition metal dichalcogenides revealed by advanced optical spectroscopy.

1. はじめに

近年、従来不可能であると考えられていたわずか原子一層(数層)の物質系(図1(a):カーボンナノチューブ、グラフェン、遷移金属ダイカルコゲナイド)が実現し、物質科学・光科学の分野で大きなパラダイムシフトを迎えつつある。これら原子層の物質系は、炭素のハニカム構造からなる「グラフェン」、グラフェンを一巻きしたシリンダー(筒)構造の「カーボンナノチューブ」、グラフェンと類似のハニカム構造を有する「遷移金属ダイカルコゲナイド」など、原子層という共通部分を有しながら構造・物性は多彩である。これまでに我々は、これら原子層物質の中でナノカーボン(カーボンナノチューブ)・二次元原子層物質(遷移金属ダイカルコゲナイド)などを研究対象として、その特異な光物性や光機能性を解明してきた。本稿では、我々のこれまでの研究を中心に、ナノカーボン・原子層物質の特異な光物性の一端について紹介する[1-11]。

2. カーボンナノチューブの発光と励起子

単層カーボンナノチューブは、図1に示す

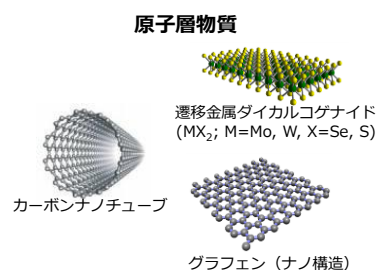


図1. カーボンナノチューブ、グラフェン、遷移金属ダイカルコゲナイドの構造模式図

ようにグラファイト一層(グラフェンシート)を丸めた筒状物質である。そのグラフェンシートの巻き方(カイラリティ)によって、半導体と金属のナノチューブが存在する。また、その典型的なサイズは、筒の直径がおおよそ1 nm、長さ数 μm 程度であり、光物性分野ではなじみ深い、理想的な一次元電子系物質と言える。ナノチューブの光学応答に関する研究は、当初、主にラマン散乱や吸収分光によって行われてきた。その一方で、半導体ナノチューブは直接遷移型のバンド構造をもつため、研究初期の段階から発光観測の試みがなされていた。しかし、共鳴ラマン散乱は観測されるものの発光は観測されなかった。ナノチューブからの発光は、2002年に水溶液中でナノチュ

ープ周辺を界面活性剤で覆い、一本一本のナノチューブを分離し半導体ナノチューブのみを孤立させることで観測された。

ナノチューブでは、非常に狭い一次元空間にキャリアが閉じ込められるため、電子とホールのクーロン相互作用が増大し、励起子効果や励起子間の相互作用が顕著となる。しかし当初、実験研究者の多くは、観測されている発光は自由な電子とホールの輻射再結合に起因すると考えていた。一方、ナノチューブのように直径わずか1 nmの非常に狭い一次元構造にキャリアが閉じ込められると、クーロン相互作用が強く働き励起子が安定に存在することが理論的に指摘していた。その後、2005年に二光子励起スペクトルから励起子束縛エネルギーが直接測定され、その光学応答に一次元励起子が深く関与していることが決定的となった。この測定から励起子束縛エネルギーは200-400 meVと非常に大きな値であり、ナノチューブの一次元励起子の特徴が明確となった。これ以降、カーボンナノチューブの励起子状態に関する実験・理論研究が数多く報告されるようになり、研究が急速に進展した。

3. 単一ナノチューブ分光と励起子物性

通常、同じ直径（カイラリティ）をもつ半導体ナノチューブであっても、周辺誘電率の違いなどに起因し、一本一本でその光学遷移エネルギーが微妙に異なる。そのため、一般に行われるマクロなアンサンブル平均を反映する光学測定だけでは、十分な情報を得ることができない。これに対して、単一分子分光の技術を応用し一本のナノチューブの分光を行う（単一ナノチューブ分光）ことで、不均一拡がりの影響を抑えることができる。図2は、単一ナノチューブの発光イメージとスペクトルであり、典型的な一本のナノチューブからの発光スペクトルでは、不均一拡がりの影響がない鋭い

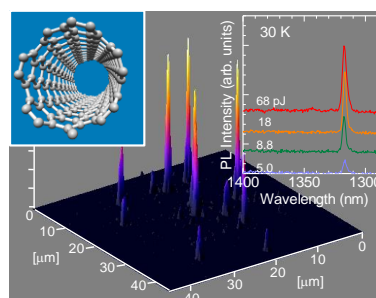


図2. 単一ナノチューブ発光イメージ。挿入図は、単一ナノチューブ発光シベクトルと構造模式図

ピークが得られる。ここから励起子の位相緩和時間などに関する情報が得られている。

4. ナノチューブの励起子状態と量子現象

ナノチューブは、直径わずか1 nmの自然かつ理想的な円筒状構造をしている。量子力学的には、円筒上を運動する電子系に円筒を貫くように磁場を印加する（磁束を貫く）と、ベクトルポテンシャルの影響を受け位相が変化するアハラノフ-ボーム(AB)効果が起こることが知られている。ナノチューブは筒状の構造であるため、そこにできた励起子はまさに上記の電子系と同じ状況に置かれている。我々は、極低温・磁場下での単一ナノチューブ分光を行うことによって、このAB効果について調べた。

図3(a)は、温度20 Kでチューブ軸に平行に磁場を印加し測定した単一ナノチューブの発光スペクトルの磁場依存性である。ゼロ磁場では、鋭い単一の発光スペクトルが得られ、これは光学許容なブライト励起子からの発光である。磁場を印加するとともに、その発光ピークから数meV低エネルギー側に新しいピークが出現し、磁場とともに徐々に強くなる様子が明瞭に観測されている。また磁場の増大によってそのピークが低エネルギー側へシフトした。一方、図3(b)に示すようにチューブ軸と磁場が垂直な配置ではスペクトルの変化は観測されていない。ナノチューブ断面を貫く外部磁束が存在する場合、AB効果による波動関数の

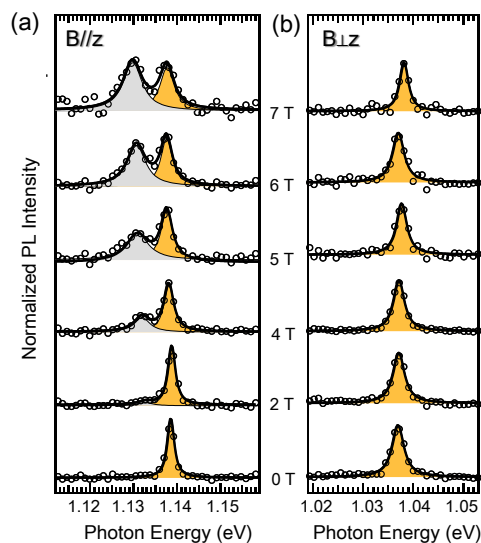


図 3. (a) B//z, (b) B⊥z の配置での低温・磁場中での単一ナノチューブの発光スペクトル

位相のずれによって、ナノチューブのブリルアンゾーンで (K 点と K' 点間) のエネルギーバンドの縮退が解ける。このバンド縮退に起因する光学禁制なダーク励起子が、AB 分裂という形でブライト状態へと変化することでこのようなスペクトル変化をすることが理解でき、実際に単一のナノチューブで AB 効果が観測されていることを裏付けている[3]。詳細は、原著論文[3]や解説[1]を参照いただきたい。

5. ナノチューブの荷電励起子(トリオン)

ナノチューブ中では、わずか直径 1nm の一次元構造の中に電子とホールが閉じ込められることで、クーロン相互作用が大きく増大する。そのため、励起子だけでなく荷電励起子(トリオン)も存在することが予想される。実際に我々は、その存在を確かめるため、ナノチューブに対して化学ドーピングという手法でホールをドーピングしたナノチューブの光学特性を詳細に調べた。図 4 は、室温において励起光エネルギーを変えながら多数の発光スペクトルを測定し、それを二次元プロット(縦軸は励起エネルギー、横軸は発光エネルギーに対応)したもの示す。その結果、ホールドーピング

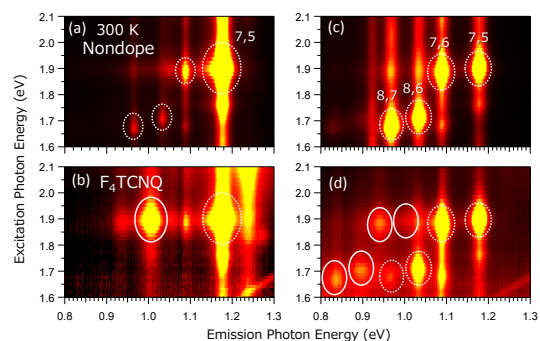


図 4. (a), (c) ノンドープ、(b), (d) ホールドーピングのナノチューブの発光二次元マップ。実線の丸が荷電励起子発光ピーク

を施していないナノチューブでは(図 4(a), (c))、通常の励起子ピークのみが観測されるのに対して、ドーピングを施したもの(図 4(b), 4(d))では、その低エネルギー側に新たなピークが観測された。これは、二つのホールと電子がクーロン力で束縛した正に帯電した荷電励起子(トリオン)からのものである。驚くべきことは、通常の半導体では、荷電励起子の束縛エネルギーは非常に小さく、極低温でのみ安定に存在するが、ナノチューブでは室温のような非常に高温でも荷電励起子が安定に存在し、それが実験的に観測されることである[4,5]。これは、カーボン系物質で初めての荷電励起子の観測であると同時に、室温で安定に存在する最初の例であり、いかにナノチューブ中の光励起状態が特徴的であることを示す格好な例である。上記以外にも、近年、酸素ドーピングナノチューブによる発光効率の劇的な向上[7]や効率の高いアップコンバージョン発光[10]など、ナノチューブの特徴的な光物性を数多く報告している。

6. 二次元原子層物質の光物性

2005 年のグラフェンの発見以降、わずか原子数層の薄さを持つ、新たな物質系の研究が急速に進展している。グラフェンがゼロギャップの金属的な性質を有するのに対して、単層遷移金属ダイカルコゲナイド(MX₂; M=Mo, W, X=S, Se)は、わずか原子

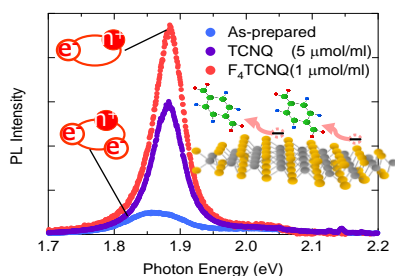


図 5. 単層 MoS₂ の発光スペクトルと化学ドーピングによる変化

数層の薄さを有する半導体であり、“beyond graphene”と呼ばれている。ナノチューブが究極的な一次元電子系であるのに対して、この単層遷移金属ダイカルコゲナイドは、極限的な二次元電子系と言える。そのため、ナノチューブ同様に室温においても、励起子や荷電励起子が安定に存在する。我々は、この単層遷移金属ダイカルコゲナイド(MoS₂)を対象として、キャリア変調による発光制御を試みた[8]。図 5 は、単層 MoS₂ (as-prepared) の発光スペクトルと化学ドーピングによってキャリア数を制御した状態での発光スペクトル(F₄TCNQ, TCNQ)を示す。これからわかるように、キャリア数を制御することによって、発光強度が大幅に増大していることがわかる。これはキャリア数変調により、励起子と荷電励起子との占有数が変化していることに起因している。

7. 遷移金属ダイカルコゲナイドの巨大光吸収と励起子多体効果

さらに我々は、この単層遷移金属ダイカルコゲナイドの光吸収特性を実験的に詳細に調べた[9]。その結果、わずか原子三層の薄さにもかかわらず、励起子吸収バンドにおいて非常に強い光吸収特性を示し太陽光エネルギーの5-10%を吸収しうることを明らかにした。さらに、詳細に発光ダイナミクスを調べ、励起子間の多体効果について議論した。その結果、数ミクロンに及ぶ長

い励起子拡散とクーロン相互作用の著しい増大により、高効率で励起子・励起子消滅が起こることがわかった。これを巧みに利用すれば、次世代の高効率太陽電池で必要とされる、マルチ励起子生成などの特異な光電変換プロセス等がこの系で起こりうる事が期待される。

8. まとめ

本稿では、ナノカーボン・原子層物質の特異な光物性の一端について紹介した。それらには、いずれも極限的な一次元系、二次元系に閉じ込められた特異な励起子や荷電励起子が存在し、それらが関与する新しい光物性や光機能が発現している。今後、それらで発現する物理の追及とともに光応用を目指した新しい研究展開が期待される。

参考文献

- [1] 松田ら、日本物理学会誌, 8 595 (2009).
- [2] H. Hirori, K. Matsuda, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 257401 (2006).
- [3] R. Matsunaga, K. Matsuda, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 147404 (2008).
- [4] R. Matsunaga, K. Matsuda, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 037404 (2011).
- [5] J. Sung Park, K. Matsuda, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 14461 (2012).
- [6] S. Konabe, K. Matsuda, and S. Okada, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 187403 (2012).
- [7] Y. Miyauchi, K. Matsuda, *et al.*, *Nature Photonics* **7**, 715 (2013).
- [8] S. Mouri, Y. Miyauchi, and K. Matsuda, *Nano Lett.* **13**, 5944 (2013).
- [9] D. Kozawa, K. Matsuda, G. Eda *et al.*, *Nature Commun.* **5**, 4543 (2014).
- [10] N. Akizuki, K. Matsuda, Y. Miyauchi, *et al.*, *Nature Commun. in press*
- [11] F. Wang, K. Matsuda *et al.*, *Nature Commun.* **6**, 6305 (2015).