

令和 4 年 6 月 9 日現在

機関番号：82401

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K15112

研究課題名（和文）顕微分光を利用した単一カーボンナノチューブにおける発光中心形成の精密制御

研究課題名（英文）Precise Control of Color Center Formation in a Single Carbon Nanotube Using Microspectroscopy

研究代表者

小澤 大知（Kozawa, Daichi）

国立研究開発法人理化学研究所・光量子工学研究センター・基礎科学特別研究員

研究者番号：30756060

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：Si基板の溝に架橋されたナノチューブを合成したうえで、発光中心の導入に取り組んだ。ヨードベンゼンの蒸気を用いた気相光化学反応法により、架橋カーボンナノチューブの化学修飾を行う手法を実証した。発光中心の導入は、反応前後で同じナノチューブの発光スペクトルを比較することで確認した。反応後は量子欠陥からの発光を示すピークが新たに観測された。さらに、同様の発光分光測定を2000本以上のカーボンナノチューブに対して行うことで、ナノチューブの直径ごとの反応性や発光特性が明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、気相化学反応法を用いて架橋カーボンナノチューブに量子欠陥を導入できることを実証した。架橋カーボンナノチューブへの気相化学反応が可能になったことで、反応分子数の精密なコントロールが実現し、単一分子レベルで量子欠陥を導入できる技術への道が開けた。本手法は、カーボンナノチューブの長さ1μmあたり1～2個という、非常に低密度の欠陥が導入できる点が重要である。今後さらに反応条件を最適化し、カーボンナノチューブ1本に対して量子欠陥が1個だけ存在する構造が作製できれば、単一光子源としての性能向上につながると期待できる。

研究成果の概要（英文）：We first synthesized air-suspended carbon nanotubes over trenches fabricated on a Si substrate and then introduced of color centers. A method for chemical modification of the carbon nanotubes was demonstrated by a vapor-phase photochemical reaction using iodobenzene. The introduction of color centers was confirmed by comparing the photoluminescence spectra of the same nanotubes before and after the reaction. After the reaction, new peaks indicating emission from color centers were observed. Furthermore, similar photoluminescence spectroscopy measurements were performed on more than 2000 carbon nanotubes to clarify the reactivity and emission properties of each nanotube diameter.

研究分野：ナノ光物性

キーワード：カーボンナノチューブ 単一光子源 発光中心 化学反応 励起子 低次元ナノ物質 量子光源 欠陥制御

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

### 1. 研究開始当初の背景

単層カーボンナノチューブ(以下、ナノチューブ)はグラフェンを巻いて筒にした構造(図 1)を持つ。その巻き方により電子構造が大きく変わり、巻き方で金属にも半導体にもなる。化学修飾して発光中心(量子欠陥)を導入することで単一光子発生源になる。この量子欠陥は室温、通信波長帯域で単一光子発生するため、量子通信への応用が期待されている。

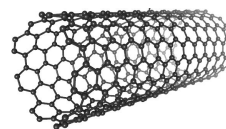


図 1: 単層ナノチューブの構造模式図。

申請者らのグループはナノチューブの発光を増強して効率よく利用するために、ナノチューブ(図 2)を 2 次元フォトニック結晶に結合させる研究で成果を挙げてきた[Nano Lett. 18, 3873]。その過程で、2 次元フォトニック結晶とナノチューブ単一光子源との結合構造を作製するときに、多数あるフォトニック構造のうちの 1%以下と、歩留まりが低いことがわかった。これは単一光子源となる量子欠陥を形成するための化学反応が、カーボンナノチューブのランダムな場所で起こるものであり、ナノチューブとフォトニック構造との結合を空間的にコントロールできなかつたことが原因である。

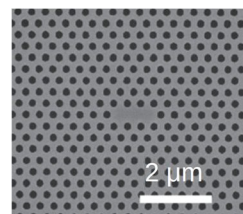
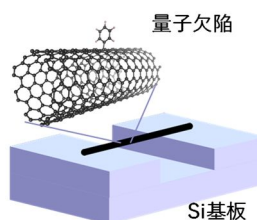
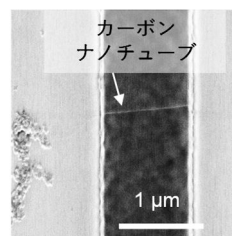


図 2: 申請者のグループで作製したフォトニック微小共振器。穴の空いていない位置に光が局在して増強される。

歩留まりを上げるに、ナノチューブ量子欠陥と微小共振器との結合をサブミクロン単位で行うことが必要になる。そこで、本研究では単一の架橋ナノチューブに対する顕微分光測定という独自手法を、化学反応工学に適用し、ナノチューブの量子欠陥生成の位置をサブミクロン単位で制御することを目的とする。本研究が実現すれば、ナノチューブのフォトニックデバイス作製の歩留まりを飛躍的に上げることができ、フォトニックデバイスの集積化への第一歩となる。

### 2. 研究の目的

そこで、本研究では単一の架橋ナノチューブにおいて、量子欠陥の位置と個数を制御して導入することを目指し、まずは気相中でカーボンナノチューブに量子欠陥を導入する手法実証に取り組んだ。従来用いられてきた溶液中の反応とは異なり気相中で反応を行うため、ナノチューブの周辺の分子数を劇的に減らせるため、より局所的に反応させるための足がかりとなる。



### 3. 研究の方法

制御された環境でカーボンナノチューブと前駆体分子との反応を行うため、疎な密度で Si 基板の溝に架橋されたカーボンナノチューブを合成し、気相光化学反応を行なった。反応前後で同じナノチューブに対して発光顕微分光を行い、ナノチューブの直径ごとの反応性を評価した。

架橋ナノチューブを作製するために、まず電子ビームリソグラフィとドライエッチングを使って Si 基板に溝を形成した。さらに電子ビームリソグラフィを行い、溝近傍の触媒領域をパターンニングし、触媒を配置した。アルコール化学気相成長法により、ナノチューブを合成した。

気相光化学反応において、ヨードベンゼンを前駆体として使い、架橋ナノチューブにフェニル基を付加する。ナノチューブを架橋した Si 基板とヨードベンゼンをガラスチャンパーに入れ、紫外線を照射することで反応を誘発した。

発光スペクトルは自作の共焦点顕微鏡により測定した。三次元自動ステージを走査しながら発光スペクトルを取得することで、特定のカイラリティをもつナノチューブを見つけ、反応前後で同じ場所に戻って発光スペクトルを測定・比較した。

2000 本以上の異なるカーボンナノチューブの発光スペクトルに対してフィッティングを行い、ピークパラメータを抽出し、データを統計的に解析した。

図 3. 量子欠陥を導入した架橋カーボンナノチューブの(a)走査電子顕微鏡像と(b)模式図。

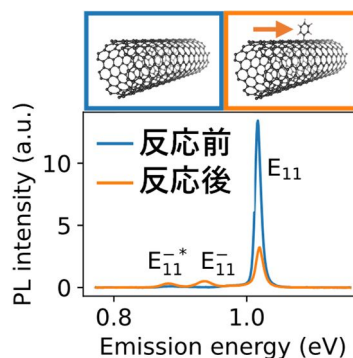


図 4. 反応前後の同一カーボンナノチューブにおける発光スペクトル。E<sub>11</sub><sup>-</sup>、E<sub>11</sub><sup>\*</sup>ピークが量子欠陥からの発光を表す。

### 4. 研究成果

(1) 反応前後における個別のナノチューブの発光分光

ヨードベンゼンの蒸気を用いた気相化学反応法により、架橋カーボンナノチューブの化学修飾(図3)を行う手法を実証した [1]。量子欠陥の導入は、反応前後で同じナノチューブの発光スペクトルを比較することでわかる。反応前は $E_{11}$ ピークのみが観測されるが、反応後は新たに $E_{11^-}$ 、 $E_{11^+}$ ピークが観測され、これらのピークが量子欠陥からの発光であることを示している。また反応後は $E_{11}$ ピークの強度が減少することも観測された(図4)。

## (2) 統計解析による直径と欠陥密度の関係

さらに、同様の発光分光測定を2000本以上のカーボンナノチューブに対して行うことで(図5)、ナノチューブの直径ごとの反応性や発光特性が明らかになった [1]。 $E_{11}$ ピークの強度減少は、光励起により生成された励起子が拡散し、導入された欠陥で失活することを考慮した拡散方程式により説明できる。この物理モデルによる発光強度のシミュレーションと実験結果とを比較することで、見積もった欠陥密度の直径依存性を図6に示す。直径が小さいほど反応性が高く、より高密度に欠陥が導入されることを表している。

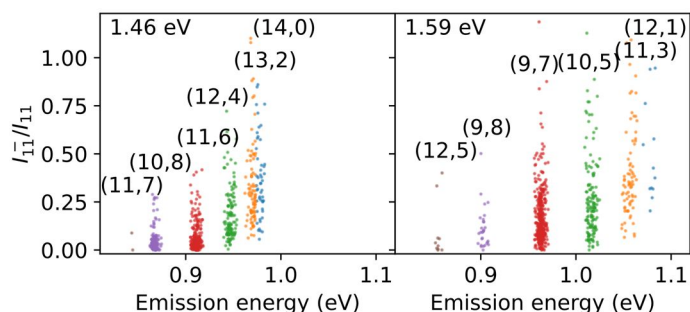


図5. ナノチューブのカイラリティごとの、 $E_{11^-}$ ピーク強度( $I_{11^-}$ )と $E_{11}$ ピーク強度( $I_{11}$ )との比  $I_{11^-}/I_{11}$  で、比が大きいほど反応性が高いことを示す。点の1つ1つが異なるナノチューブの測定結果を表す。

以上から本研究では、気相化学反応法を用いて架橋カーボンナノチューブに量子欠陥を導入できることを実証した。架橋カーボンナノチューブへの気相化学反応が可能になったことで、反応分子数の精密なコントロールが実現し、単一分子レベルで量子欠陥を導入できる技術となることが期待される。また本手法は、ナノチューブの長さ  $1 \mu\text{m}$  あたり 1-2 個という、非常に低密度の欠陥が導入できる点で重要です。今後さらに反応条件を最適化し、ナノチューブ 1 本に対して量子欠陥が 1 個だけある構造が作製できれば、単一光子源としての性能向上につながると考えられる。

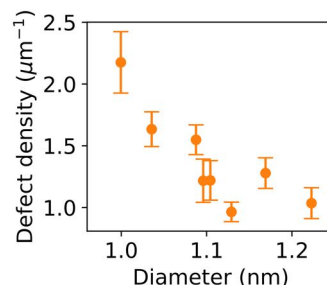


図6. 欠陥密度のナノチューブ直径依存性。

## 引用文献

[1] D. Kozawa, X. Wu, A. Ishii, J. Fortner, K. Otsuka, R. Xiang, T. Inoue, S. Maruyama, Y. Wang, and Y. K. Kato, *Formation of Organic Color Centers in Air-Suspended Carbon Nanotubes Using Vapor-Phase Reaction*, *Nature Commun.* **13**, 2814 (2022).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Kozawa Daichi, Wu Xiaojian, Ishii Akihiro, Fortner Jacob, Otsuka Keigo, Xiang Rong, Inoue Taiki, Maruyama Shigeo, Wang YuHuang, Kato Yuichiro K.	4. 巻 13
2. 論文標題 Formation of organic color centers in air-suspended carbon nanotubes using vapor-phase reaction	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 1~8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-022-30508-z	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Y. Zeng, P. Gordiichuk, T. Ichihara, G. Zhang, S.-R. Emil, E. D. Wetzel, J. Tresback, J. Yang, D. Kozawa, Z. Yang, M. Kuehne, M. Quien, Z. Yuan, X. Gong, G. He, D. Lundberg, P. Liu, A. T. Liu, J. Yang, H. J. Kulik, M. S. Strano	4. 巻 602
2. 論文標題 Irreversible synthesis of an ultrastrong two-dimensional polymeric material	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nature	6. 最初と最後の頁 91~95
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41586-021-04296-3	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Li Zhen, Otsuka Keigo, Yamashita Daiki, Kozawa Daichi, Kato Yuichiro K.	4. 巻 8
2. 論文標題 Quantum Emission Assisted by Energy Landscape Modification in Pentacene-Decorated Carbon Nanotubes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Photonics	6. 最初と最後の頁 2367~2374
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsp Photonics.1c00539	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Wang Song, Yang Yuhao, Zhang Haoran, Zhang Ziyang, Zhang Chi, Huang Xiaodong, Kozawa Daichi, Liu Pingwei, Li Bo-Geng, Wang Wen-Jun	4. 巻 143
2. 論文標題 Toward Covalent Organic Framework Metastructures	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 5003~5010
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.0c13090	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件／うち国際学会 2件）

1. 発表者名 D. Kozawa, X. Wu, A. Ishii, J. Fortner, K. Otsuka, R. Xiang, T. Inoue, S. Maruyama, Y. Wang, Y. K. Kato
2. 発表標題 Creation of Organic Color Centers in Air-Suspended Carbon Nanotubes Using Vapor-Phase Reaction
3. 学会等名 International Conference on the Science and Application of Nanotubes and Low-Dimensional Materials (NT21) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 D. Kozawa, X. Wu, A. Ishii, J. Fortner, K. Otsuka, R. Xiang, T. Inoue, S. Maruyama, Y. H. Wang, Y. K. Kato
2. 発表標題 Diameter-dependent Photoluminescence Properties in Color Centers of Air-Suspended Single-Walled Carbon Nanotubes
3. 学会等名 March Meeting of the American Physical Society (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 D. Kozawa, X. Wu, A. Ishii, J. Fortner, K. Otsuka, R. Xiang, T. Inoue, S. Maruyama, Y. H. Wang, Y. K. Kato
2. 発表標題 Analytical Estimation of Color Center Density Formed in Air-Suspended Single-Walled Carbon Nanotubes
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 D. Kozawa, X. Wu, A. Ishii, J. Fortner, K. Otsuka, R. Xiang, T. Inoue, S. Maruyama, Y. H. Wang, Y. K. Kato
2. 発表標題 Analytical Estimation of Quantum Emitters Formed in Air-Suspended Single-Walled Carbon Nanotubes
3. 学会等名 The 60th Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 D. Kozawa, X. Wu, A. Ishii, J. Fortner, K. Otsuka, R. Xiang, T. Inoue, S. Maruyama, Y. H. Wang, Y. K. Kato
2. 発表標題 Diameter-dependent photoluminescence properties in color centers of air-suspended single-walled carbon nanotubes
3. 学会等名 The 59th Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 D. Kozawa, X. Wu, A. Ishii, J. Fortner, K. Otsuka, R. Xiang, T. Inoue, S. Maruyama, Y. H. Wang, Y. K. Kato
2. 発表標題 Formation of quantum emitters in air-suspended carbon nanotubes using vapor-phase reaction
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 D. Kozawa, X. Wu, A. Ishii, J. Fortner, K. Otsuka, R. Xiang, T. Inoue, S. Maruyama, Y. H. Wang, Y. K. Kato
2. 発表標題 Diameter-dependent photoluminescence properties in color centers of air-suspended single-walled carbon nanotubes
3. 学会等名 日本物理学会2020年秋季大会(物性)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

## 8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
米国	メリーランド大学	マサチューセッツ工科大学	ハーバード大学	他1機関
中国	浙江大学			