

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 19 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23340085

研究課題名(和文) ナノカーボン物質における量子制御とナノカーボン・フォトニクスの開拓

研究課題名(英文) Quantum control toward nano-carbon photonics in nano-carbon materials

研究代表者

松田 一成 (Matsuda, Kazunari)

京都大学・エネルギー理工学研究所・教授

研究者番号：40311435

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,300,000円、(間接経費) 4,590,000円

研究成果の概要(和文)：カーボンナノチューブやグラフェンなどのナノカーボン物質は、既存物質にはない特徴を有している。そこで本研究では、ナノカーボン物質を舞台に、その特異な量子状態を観測、新たな機能性・物性の発現を目指して研究を行った。その結果、1) 電気化学ドーピングの手法を利用しこれまで観測されていなかった負の荷電励起子(トリオン)が存在すること、2) カーボンナノチューブのトリオンは、空間局在しており0次元的に振る舞っていること、3) 従来低いとされてきた発光効率を18倍(18%)まで劇的に高めること、などの研究成果を得た。

研究成果の概要(英文)：Nano-carbon materials such as carbon nanotube, graphene, have intriguing electronic and optical properties. In this study, we studied the quantum optical properties of nano-carbon materials toward novel functionalities. We obtained the results, 1) first observation of negative charged exciton (trion) in carbon nanotube by electrochemical doping technique, 2) revealing spatial localization trion with 0-dimensional characteristics, 3) drastic enhancement of photoluminescence quantum yield up to 18%.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性I

キーワード：光物性 カーボンナノチューブ グラフェン

1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブはナノカーボン物質の中で最も早く発見され、現在最も研究が進展している。この系は、グラフェンを一巻きしたシリンダー（筒）構造を有する理想的な1次元構造をしており、そのグラフェンの巻き方の違いだけで、半導体にも金属にもなりうる。このため、通常の試料には半導体・金属ナノチューブが混在しており、デバイスへの応用だけでなくその詳細な物性解明が困難となっている。半導体ナノチューブに着目すると、光励起状態では1次元励起子（電子-正孔対）を形成し、多彩な光学的性質を示すことが期待される。我々は、半導体・金属が混在していることが物性解明に大きな障害となっていることを早くから認識し、たった一本の半導体ナノチューブの光学測定を行うという研究アプローチを取ってきた。1本のナノチューブの発光測定などの研究成果を通して、光励起状態が長いコヒーレンス時間を有すること、また、スペクトル拡散現象など特徴的な振舞いを示し、これから、一次元中に0次元量子状態などの新しい状態が実現しうることを示してきた。また我々の研究から、新しい量子現象の探索の観点からナノチューブにおいて荷電励起子（トリオン）という量子状態制御の可能な素励起が存在することが明らかとなった。そこで、ナノチューブを含むナノカーボン物質において、新たな光による物性の開拓や量子制御に向けての研究が行える状況が整いつつある。

2. 研究の目的

上記のようなこれまでの研究成果から、カーボンナノチューブの量子状態では量子コヒーレンスが比較的長い時間保持されていること、室温でのトリオンなどの素励起の存在など、ナノカーボン物質特有な量子光物性が明らかになりつつある。それら特徴的な量子効果を観測・利用することで、新たな物性科学の扉を開くことが期待される。そこで本研究では、

- (1) カーボンナノチューブやナノグラフェンなどのナノカーボン物質の光で見た量子状態の特徴を明らかにする。
- (2) さらに、それら特徴的な量子状態の制御を目指し、新しい光デバイス応用への指針を得るなどの研究を進展させたナノカーボン・フォトンクスという新しい研究分野を切り開くことを目指す。

3. 研究の方法

本研究では、ナノカーボン物質のモデルとして、単層カーボンナノチューブとナノグラフェン（グラフェン量子ドットや酸化グラフェン）を選び主に研究を行った。単層カーボンナノチューブは、CoMoCAT法によって作製されたものを用いた。また測定に応じて、界面活性剤により水溶液中に分散させたもの、トルエン溶液に分散し基板上に

展開したものなど、を使い分けた。また、光学測定は、発光や吸収分光などの定常分光と合わせて、必要に応じて時間分解測定などの手法などを利用し行った。

4. 研究成果

(1) 電気化学ドーピングによるカーボンナノチューブにおける負のトリオンの観測

我々は、これまでにキャリアをドーピングしたカーボンナノチューブにおいて、ドーパされたホールと光で生成された電子とホールの三つの粒子が束縛した状態である“正に帯電した荷電励起子”もしくは“正のトリオン”と呼ばれる状態（固体中での水素分子イオン様な状態）が安定に存在しうることを見いだしている。これは、室温という非常に高い温度領域で安定に存在する荷電励起子（トリオン）の初めての観測例である。

カーボンナノチューブ中で見出された荷電励起子（トリオン）には、水素原子様状態からの類推から、既に我々が見出している正に帯電したトリオン（一つの電子と二つのホールからなる束縛状態）以外にも別の安定状態があり得ることが予想される。例えば、二つの電子と一つのホールが束縛した“負に帯電した荷電励起子”（負のトリオン）がそれである。そこで、カーボンナノチューブにおいて、この負に帯電した荷電励起子（負のトリオン）を実験的に、見出すことにトライした。実験では、まずベンジル・ピオロジェンなどのカーボンナノチューブに対して電子ドーパントとして働く分子を利用し測定を行った。しかし、十分な電子ドーピングを施すことができず、負のトリオンを観測することはできなかった。そこで、溶液中での酸化・還元反応を利用した電気化学的ドーピングという手法を利用し、実験を行った。

図1(a),(c)に、電気化学セル中でのカーボンナノチューブの発光スペクトルとバイアス電圧を印加した際の変化を示す。1.18eV付近

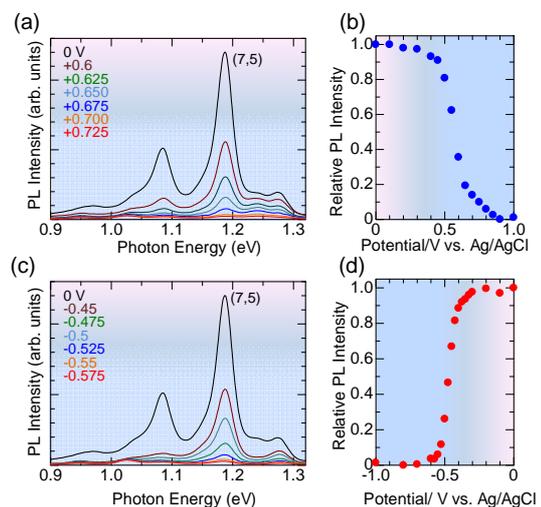


図1 (a), (c)正、負バイアス印可時のカーボンナノチューブの発光スペクトル。(b), (d)正、負バイアス印可時の発光強度の振る舞い

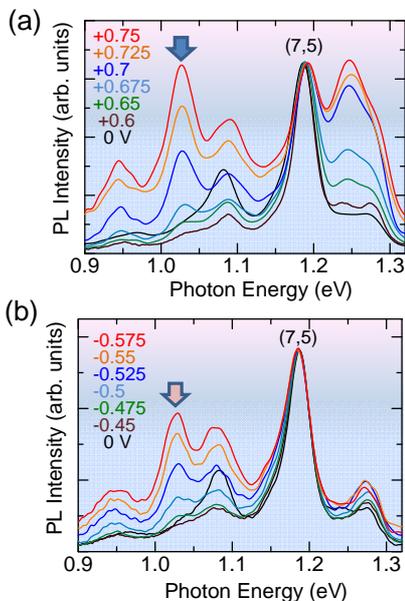


図2 (a), (b)正、負バイアス印加時のカーボンナノチューブの発光スペクトル。

に観測されるピークは、(7,5)というカイラリティをもつカーボンナノチューブの励起子の再結合に起因する発光ピークである。これに対して、図1(a),(c)に示すように正、負のバイアス電圧を印加するに従い励起子発光ピークの強度が減少しており、これはそれぞれバイアス電圧の極性に依じてホールと電子がカーボンナノチューブにドーピングされていることを示している。

これに対して、図2(a),(b)に励起子の発光ピーク強度に対して規格化した発光スペクトルを示す。正にバイアス電圧を印加することによって、1.02eV付近に新たなピークが現れることがわかる。これは、ホールドーピングによってピークが現れること、そのエネルギー位置から、ホールと光で生成した電子とホールの束縛状態である正のトリオンの発光ピークとアサインされる。これに対して、負にバイアス電圧を印加し電子ドーピングを施すと、正のトリオンとほぼ同じエネルギー位置に新たなピークが出現することがわかった。これは、二つの電子と一つのホールが束縛した“負に帯電した荷電励起子”(負のトリオン)に起因するものであると考えられる。カーボンナノチューブにおいて、電子とホールの質量がほぼ同じであり、正と負のトリオンの束縛エネルギーなどの特性が対称であるため、正のトリオンと負のトリオンがほぼ同じエネルギー位置に観測されると理解できる。つまり、カーボンナノチューブにおいて、正と負のトリオンが室温においても安定に存在することを実験的に示すことができた。これは様々な物質を通して、室温で正と負のトリオンが安定に存在する初めての例となっている。

(2) ホールドーピング単層カーボンナノチューブにおけるトリオンの空間局在

ホールなどのキャリアドーピングを施したカーボンナノチューブは、1次元量子多体系の物理を探る上で非常に魅力的な系であるが、例えば、トリオンのダイナミクスなど未だ未解明な点が多い。特に、トリオンがナノチューブ上を一次元的に自由運動しているか、それとも0次元的に空間局在しているかは、その後のトリオンの自由度を利用した応用を考えると非常に重要な問題である。そこで、それらの情報が含まれる発光強度の温度依存性に着目し、測定を行った。

図3の挿入図にF₄TCNQ分子を利用し、ホールドーピングを施したカーボンナノチューブにおける発光スペクトルの温度変化を示す。1.17eVに観測される励起子発光(X)の強度は、温度を下げていくと次第に増加し、特に、100K以下で急激な増大を示す。その一方で、1eV付近に見られるトリオンの輻射再結合に起因する発光(X⁺)は、温度の低下に対して、ほとんど変化せず、励起子のそれとは大きく異なっている。上記の励起子とトリオンの発光の積分強度をプロットしたものを図3に示す。励起子の発光強度の温度依存性は、後述するように一次元の自由励起子の輻射寿命の温度依存性から期待されるように、 $T^{-1/2}$ (T:温度)に依存して低温になると強度が増加する。その一方で、トリオンの発光強度は、それとは異なりほとんど温度に依存しない。このように、励起子とトリオンでは発光の温度依存性に大きな違いがあることがわかった。

カーボンナノチューブの励起子(トリオン)の発光強度の温度依存性は、輻射寿命の温度依存性と状態占有数の温度依存性との積で決まる。すなわち、 $I(T) \propto k(T)N(T)$ ($k(T)$:輻射寿命、 $N(T)$:励起子(トリオン)数)と書ける。輻射寿命の温度依存性は、状態密度と励起子(トリオン)バンド内の熱分布により決まる。そのため、一次元の場合には $k_{1D}(T) \propto T^{-1}$ 、0次元の場合には $k_{0D}(T) = \text{定数}$ のように励起子(トリオン)の運動の次元性を反映した温度依存性が現れると期待できる。キャリアを

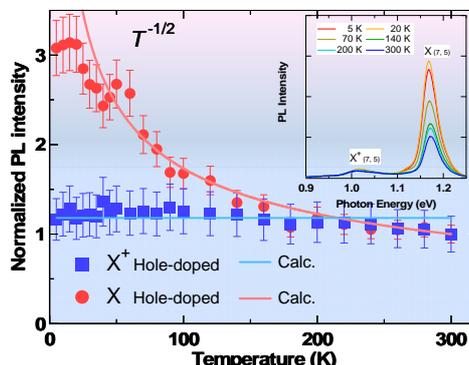


図3 ホールドーピングしたカーボンナノチューブの発光強度の温度依存性。挿入図は発光スペクトルの温度依存性。

ドーピングしたカーボンナノチューブにおける励起子の発光(X)強度の温度依存性は、ほぼ $T^{-1/2}$ に従い、低温になるにつれ発光強度が増大し、一次元系で期待される振る舞いを示す。その一方で、キャリアドーピングをしたカーボンナノチューブにおけるトリオンの発光強度は、温度にほとんど依存しない。これは、空間的に局在していることを強く示唆しており、0次元的に振る舞っていると考えられる。以上より、ホールドーピングを施したカーボンナノチューブでの励起子、トリオンの発光強度の温度依存性は、輻射寿命が支配しており、両者の次元性を反映して大きな違いが現れる。またトリオンは、カーボンナノチューブ上で空間局在していることが明らかとなった。

(3) 酸素ドーピングカーボンナノチューブにおける発光効率の増強

これまで報告されているカーボンナノチューブの励起子再結合による発光量子効率、典型的には1%程度と非常に低い。これは、励起子拡散運動の易動度が比較的高いことに加え、1次元性というカーボンナノチューブの根本的な構造に起因することが、少しずつ明らかとなってきた。つまり、励起子から見ると、1次元のカーボンナノチューブでは非輻射再結合中心として働く端が必ず存在すること、またナノチューブ上に不純物や欠陥等の非輻射再結合中心が存在すると、高い確率でそこに励起子が捕獲され非輻射緩和することによる。そのため、このような励起子の非輻射緩和を阻止し、高い発光量子効率を実現するには、カーボンナノチューブ上に輻射再結合中心として働く局所状態を人工的に導入する、ことが考えられる。そのような方法の一つとして、オゾンと反応させてカーボンナノチューブの一部のサイトを酸化し、室温でも安定な発光性の局所状態を導入するものである。本研究では、カーボンナノチューブ固有の1次元部分に余計な非輻射再結合中心となる欠陥を形成することなく、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で、酸化された局所状態を作製するよう条件等の最適化を行った。

第4図に、酸素ドーピングによる局所状態

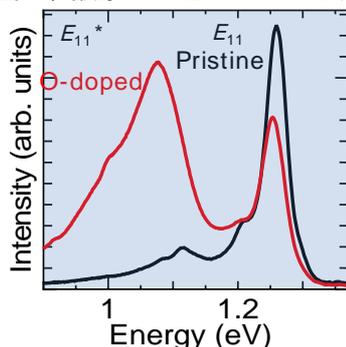


図4 酸素ドーピング前後のカーボンナノチューブの発光スペクトル

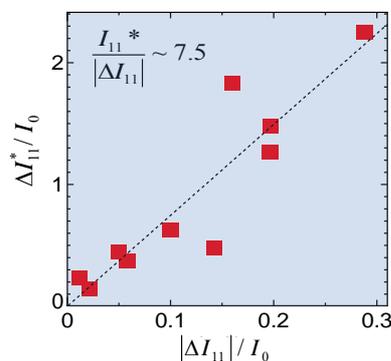


図5 酸素ドーピングによる局所状態からの発光強度と一次元励起子からの発光強度の減少の相関関係

の付加前後のカーボンナノチューブからの発光スペクトルを示す。局所状態の導入により、1.26 eV (E_{11}) 付近の1次元励起子に起因する発光ピークの強度がわずかに減少し、1.07 eV (E_{11}^*) 付近に局所状態に閉じ込められた励起子に起因する非常に強い発光ピークが現れることがわかる。一方で、酸素ドーピング前後での、カーボンナノチューブの光吸収スペクトルでは、その発光スペクトルの劇的な変化とは対照的に、局所状態の導入による変化は極めて小さいことがわかっている。このことは、導入された局所状態の密度が非常に小さく、なおかつカーボンナノチューブ固有の1次元状態は殆ど変化せずに保たれていることを示している。

次に、酸素ドーピングによる局所状態の導入に用いるオゾン濃度を変えたサンプルを多数準備し、発光測定を行った。図5に、カーボンナノチューブ上の局所状態のサイト密度を増加させた場合に観測された、局所状態からの発光強度(縦軸) I_{11}^* と、1次元細線部分の自由励起子の発光強度の減少量(横軸) ΔI_{11} の関係を示す。ここで、 I_0 は局所状態の導入前の自由励起子発光強度である。図5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。

上記の結果は、酸素ドーピングにより導入された局所状態に捕獲された局在励起子の発光量子効率の情報を含んでいる。これを理解するために、まばらな局所状態(輻射再結合中心)を有するカーボンナノチューブにおいて、欠陥等の非輻射再結合中心を有する1次元系における励起子の拡散的移動、局所状態での捕獲、輻射または非輻射エネルギー緩和に至る一連の過程を考える。図5の比例関係における直線の傾き $I_{11}^*/\Delta I_{11}$ は、QDLサイト密度が小さい極限において以下の関係に従うことを示すことができる。

$$\frac{I_{11}^*}{\Delta I_{11}} \leq \frac{1}{2} \left(\frac{\hbar^*}{\hbar_0} \right) \left(\frac{E_{11}^*}{E_{11}} \right)$$

ここで、 η^* は局所状態の励起子 (X_{11}^*) の発光量子効率、 η_0 は拡散律速の自由励起子 (X_{11}) の発光量子効率、 E_{11}^* 、 E_{11} はそれぞれ局所状態

(X_{11}^*)と固有の1次元状態(X_{11})における励起子エネルギーを表す。上式の関係は、 ΔI_{11} が小さい領域(サイト密度が小さい極限)において、 ΔI_{11} と I_{11}^* が比例関係を持つことを示唆している。図5の結果は、実際にこれらの観測量がほぼ線形の相関関係を持つことを示している。この実験結果(図5の比例係数 $I_{11}^*/\Delta I_{11} \sim 7.5$)と上式から、局所状態における励起子の発光量子効率、カーボンナノチューブ上の自由励起子の値(約1%)の少なくとも約18倍(約18%)以上であると見積もられ、大幅にその発光効率が增大していることを示している。このように、カーボンナノチューブに局所状態を導入することによって、従来低いとされてきたカーボンナノチューブの発光効率を大幅に高めることに成功した。これは、バイオメジシングや電流注入での発光デバイスの実現に向け、大きなマイルストーンであると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計14件)

- [1] Y. Miyauchi, M. Iwamura, S. Mouri, T. Kawazoe, M. Ohtsu, and K. Matsuda, Brightening of excitons in carbon nanotubes on dimensionality modification, *Nat. Photonics* 6, (2013) 715-719. 査読有
<http://www.nature.com/nphoton/journal/v7/n9/abs/nphoton.2013.179.html>
- [2] S. Mouri, Y. Miyauchi, and K. Matsuda, Tunable photoluminescence of monolayer MoS_2 via chemical doping, *Nano Lett.* 13, (2013) 5944-5948. 査読有
<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl403036h>
- [3] 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* 87, (2013) 045408. 査読有
<http://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.87.045408>
- [4] D. Kozawa, S. Mouri, Y. Miyauchi, and K. Matsuda, Exploring the origin of blue and ultraviolet fluorescence in graphene oxide, *J. Phys. Chem. Lett.* 4, (2013) 2035-2040. 査読有
<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jz400930f>
- [5] 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), *Scientific Reports* 3, (2013) 2959. 査読有
<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jz400930f>
- [6] B. Thendie, Y. Miyata, R. Kitaura, Y. Miyauchi, K. Matsuda, and H. Shinohara, Rapid single-stage separation of micrometer-long and high-purity semiconducting carbon nanotubes by gel filtration, *Appl. Phys. Express* 6 (2013)

065101. 査読有

- <http://apex.jsap.jp/link?APEX/6/065101/>
- [7] F. Wang, D. Kozawa, Y. Miyauchi, K. Hiraoka, S. Mouri, and K. Matsuda, Enhancement Mechanism of the Photovoltaic Conversion Efficiency of Single-Walled Carbon Nanotube/Si Solar Cells by HNO_3 Doping, *Appl. Phys. Express* 6, (2013) 102301. 査読有
<http://apex.jsap.jp/link?APEX/6/102301/>
- [8] R. Nishinakagawa, K. Matsuda, T. Arai, A. Sawada, and T. Terashima, Raman spectroscopy investigations of chemically derived zigzag edge graphene nanoribbons, *AIP Advances* 3, (2013) 092111. 査読有
<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/adva/3/9/10.1063/1.4821281>
- [9] D. Kozawa, Y. Miyauchi, S. Mouri, and K. Matsuda, Changing photoluminescence spectra of graphene oxide by centrifugation treatments *Phys. Stat. Solid. (c)*, 10, (2013) 1600-1603. 査読有
<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pssc.201300232/abstract>
- [10] S. Konabe, K. Matsuda, and S. Okada, Suppression of exciton-electron scattering in doped single-walled carbon nanotubes, *Phys. Rev. Lett.* 109, (2012) 187403. 査読有
<http://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.109.187403>
- [11] 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.* 134, (2012) 14461. 査読有
<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja304282j>
- [12] S. Mouri, Y. Miyauchi, and K. Matsuda, Dispersion-process effects on the photoluminescence quantum yields of single-walled carbon nanotubes dispersed using aromatic polymer, *J. Phys. Chem. C* 116, (2012) 10282. 査読有
<http://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/jp212040y>
- [13] S. Mouri, and K. Matsuda, Exciton-hole interactions in hole-doped single-walled carbon nanotubes evaluated by absorption spectral changes, *J. Appl. Phys.* 111, (2012) 094309. 査読有
<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/111/9/10.1063/1.4710532>
- [14] D. Kozawa, K. Hiraoka, Y. Miyauchi, S. Mouri, and K. Matsuda, Analysis of the photovoltaic properties of single-walled carbon nanotube/silicon heterojunction solar cells *Appl. Phys. Express* 5, (2012) 042304. 査読有
<http://iopscience.iop.org/1882-0786/5/4/042304/>

〔学会発表〕(計9件)

- [1] 松田一成, ナノカーボン物質・単原子層物

質の顕微蛍光イメージング・分光, 第 78 回表面科学研究会, 東京, 2013 年 10 月 18 日

[2] K. Matsuda, Nano-carbon optics:fundamental physics and application of nano-carbon materials JSAP-MRS Joint Symposia, Kyoto, Japan, 19 September 2013.

[3] 小澤大知, 宮内雄平, 毛利真一郎, 松田一成, 酸化グラフェンの青色・紫外発光のメカニズム, 酸化グラフェンシンポジウム, 熊本, 2013 年 8 月 6 日

[4] K. Matsuda, Novel excitonic properties of nano-carbon materials studied by advanced optical spectroscopy, The 12th Asia Pacific Physics Conference of APPS (APPC12), Makuhari, Japan, 18 July 2013.

[5] K. Matsuda, Excitonic properties of carrier-doped single-walled carbon nanotubes arise from negative and positive trions, Workshop of Nanotube Optics and Nanospectroscopy (WONTON'13), Santa Fe, USA, 19 June 2013.

[6] K. Matsuda, Novel optical properties of nano-carbon materials, New Diamond and Nano Carbons Conference 2013 (NDNC2013), Singapore, 23 May 2013.

[7] K. Matsuda, and Y. Miyauchi, Study of negative and positive trions in the electrochemically carrier-doped single-walled carbon nanotubes, 223rd The Electrochemical Society (ECS) Meeting, Tronto, Canada, 13 May 2013.

[8] 松田一成, ナノカーボン物質におけるナノ光機能とその応用, 応用物理学会春季学術講演会, 神奈川, 2013 年 3 月 27 日

[9] 松田一成, ナノカーボン物質のナノ光科学とその応用, 第 2 回光科学異分野横断萌芽研究会, 岡崎, 2012 年 8 月 6 日

〔図書〕(計 2 件)

[1] 小澤大知, 松田一成, グラフェンナノリボンを用いた赤外光領域におけるプラズモニクス分光研究, トピックス 62-4 号 (2013).

[2] 宮内雄平, 松田一成, カーボンナノチューブの発光効率の向上に成功, 化学, 9 72, (2013)

〔産業財産権〕

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松田 一成 (MATSUDA, Kazunari)

京都大学 エネルギー理工学研究所・教授

研究者番号: 40311435