

異次元ナノ半導体界面に潜む 量子光源の発見

方 楠

Fang Nan

加藤雄一郎

Kato Yuichiro

1. はじめに

半導体素子の微細化は物理的制約に直面しつつあり、その状況を打開するために低次元半導体が注目されている。低次元半導体は従来の3次元結晶ではなく、厚さが原子1層程度の極めて薄い層で構成されており、微細化の限界を克服する可能性を秘めているからである。また、このような原子レベルの微細な構造では、室温でも量子効果による新たな物性の発現が期待できるため、1次元半導体である単層カーボンナノチューブや2次元半導体である遷移金属ダイカルコゲナイド等の低次元半導体の研究は、微細化限界の克服のみならず次世代の量子技術への応用可能性を模索する重要な分野となっている。

代表的な1次元半導体である単層カーボンナノチューブは、炭素原子が六角形の格子状に並んだ原子1層の膜（グラフェン）を直径1~3 nm程度の筒状に丸めた構造を持つ物質である（図1a）。その巻

き方はチューブの円周方向のベクトルにより決まり、この炭素原子の並び方（幾何構造）を定義する2つの整数（ n, m ）のことを「カイラリティ」と呼ぶ（図1b）。また、（ n, m ）の値によりカーボンナノチューブのバンドエネルギーは大きく変わるため、発光測定を利用することでカイラリティ（幾何構造）を厳密に同定することができる¹⁾。

一方、遷移金属ダイカルコゲナイドの一種であるセレン化タングステン（ WSe_2 ）は、タングステンとセレンの原子から成る層状の2次元半導体である（図2）。各層の厚さは約0.7 nmであり、層間はファンデルワールス力という弱い力によって結合している。

2. 異次元ヘテロ構造の構成

異なる次元性を持つこれら2つの低次元半導体を接合させたヘテロ構造を作ると、カーボンナノチューブの大きなバンドエネルギー変調を利用することで、原子数層程度の極薄半導体構造でのバンドエンジニアリングによる新たな物性や革新的な機能の発現が見込める²⁾。しかし、次元性が異なる構造を持つナノ物質を組み合わせることで清浄で欠陥の少ない

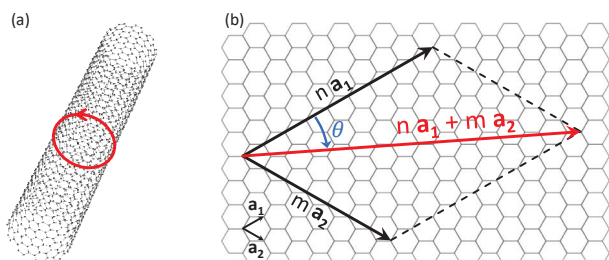


図1 単層カーボンナノチューブの模式図

(a) 単層カーボンナノチューブの構造、(b) (a) のカーボンナノチューブの円周1巻きに相当するベクトル（赤い矢印）をグラフェン上に描くと、グラフェンの基本並進ベクトル a_1 , a_2 の重ね合わせで表現できる。このときに現れる2つの係数 n , m を用いて、カーボンナノチューブの幾何構造を定義する。図中の θ をカイラル角と呼ぶ

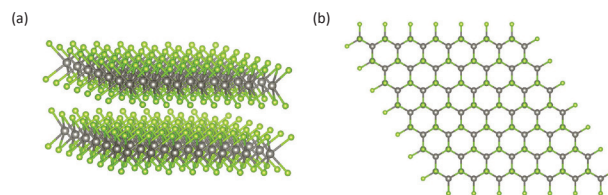


図2 セレン化タングステンの模式図

灰色の玉はタングステンの原子、緑色の玉はセレンの原子を表している。(a) は立体構造、(b) は平面構造

ヘテロ構造を構築することは、技術的には大きな挑戦であった。特に、カイラリティを同定したカーボンナノチューブと特定の層数を持つセレン化タングステンを正確な位置に配置して接合させる技術は確立していなかった。

筆者らは独自に開発した手法であるアントラセン媒介転写を用いて、カーボンナノチューブとセレン化タングステンを組み合わせた異次元ヘテロ構造を作製した^{3,4)}。この手法では、昇華性が高いアントラセン分子の結晶を媒介物質として使用し、遷移金属ダイカルコゲナイドやカーボンナノチューブを拾い上げ、精密に位置制御して転写する。アントラセン分子の昇華性が高いため、表面を清浄に保つことができる点が特徴である。手順としては、まず基板上に合成したカーボンナノチューブの位置とカイラリティを分光測定によってデータベース化し、望む構造のカーボンナノチューブを選定した。セレン化タングステンの層数は光学顕微鏡で特定することが

できるため、あらかじめ層数の分かったセレン化タングステンを、先ほど選定したカイラリティを有するカーボンナノチューブの上に転写して、設計どおりの異次元ヘテロ構造を完成させた(図3)。

半導体ヘテロ構造はバンドエネルギーの相対的な位置によって主にタイプIとIIに分類することができる。タイプIでは電子と正孔が共に一方の物質内で低いエネルギー状態を取るのに対し、タイプIIではそれぞれ別々の物質内で低いエネルギー状態を取る。そのため、タイプIヘテロ構造は電子と正孔が再結合しやすくLED等の発光素子で用いられ、逆にタイプIIヘテロ構造は電子と正孔を分離しやすく有機太陽電池等で用いられる。筆者らが実現した異次元ヘテロ構造では、カーボンナノチューブのカイラリティとセレン化タングステンの層数を制御し、タイプIとタイプII両方を実現した。タイプIヘテロ構造では、バンドエネルギー共鳴によって励起子移動が増強する現象を発見している⁵⁾。一方、電子と正孔が分かれやすいタイプIIヘテロ構造では新しい種類の励起子状態が発現する可能性がある。

3. 異次元ヘテロ構造における界面励起子の発光

本研究では、フォトルミネッセンス分光により、タイプIIヘテロ構造の励起子状態を調べた⁶⁾。(9,4)カーボンナノチューブ上に単層のセレン化タングステンを転写する前後における分光データを図4に示す。ヘテロ構造を形成する前のナノチューブだけに由来するスペクトルでは、カーボンナノチューブ内の電子と正孔で形成される E_{11} と呼ばれる励起子の

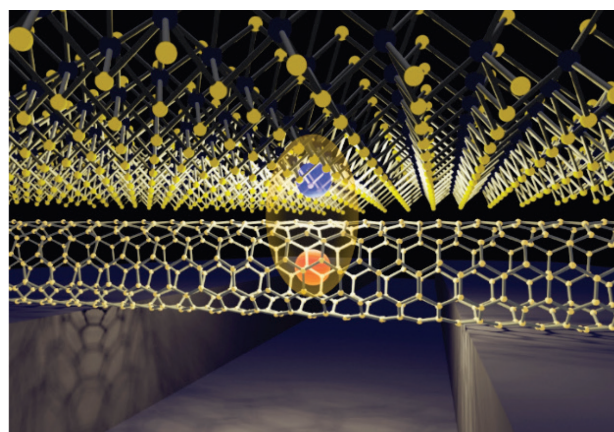


図3 異次元ヘテロ構造における界面励起子の模式図
青い玉は正孔、赤い玉は電子を表している

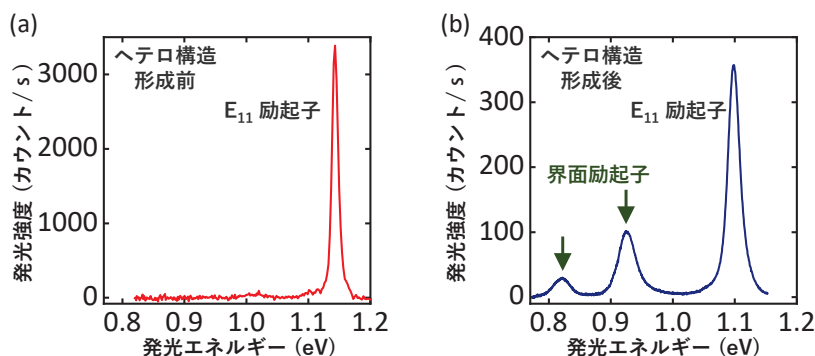


図4 ヘテロ構造形成前後の分光特性の変化

(9,4)カーボンナノチューブと単層セレン化タングステンの(a)ヘテロ構造形成前(b)形成後のフォトルミネッセンス分光データ

発光ピークがはっきりと観測されている（図 4a）。転写後のスペクトルでは、 E_{11} 励起子より低エネルギーの 0.924 eV と 0.821 eV に新たなピークが出現

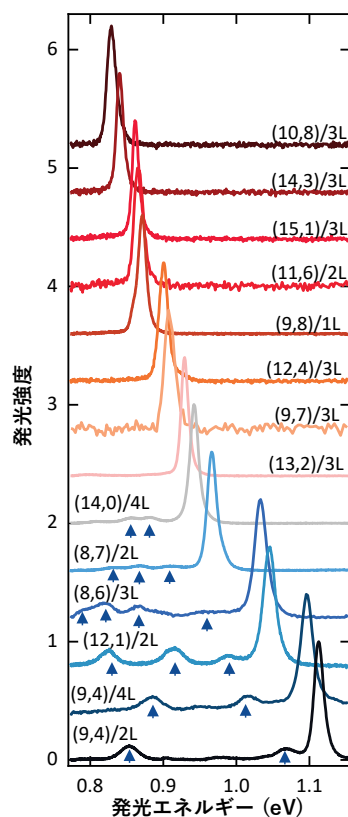


図 5 種々のヘテロ構造の分光特性

界面励起子の発光ピークは矢印で示されている。各スペクトルで、最も高いエネルギーを持つピークは E_{11} 励起子に対応している。(9,4) /2L は (9,4) カーボンナノチューブと二層セレン化タンゲステンから成るヘテロ構造を指し、他のヘテロ構造についても同様の表記法を用いている

した。これらのピークは、セレン化タンゲステン内の正孔とカーボンナノチューブ内の電子から成る界面励起子が発光したものである可能性がある。その場合、電子と正孔が分かれやすいタイプ II ヘテロ構造でのみ、観測されるはずである。

そこで、種々のカイラリティ（幾何構造）のナノチューブとのヘテロ構造を作製して調べたところ、これらのピークはバンドギャップエネルギーの大きいカーボンナノチューブを用いたヘテロ構造でのみ観測され、界面励起子による発光であるという解釈と整合性のある結果が得られた（図 5）。

4. 界面励起子の量子性

界面励起子は、従来の E_{11} 励起子とは異なる特徴をいくつか示す。測定されたフォトルミネッセンス減衰曲線によると、 E_{11} 励起子の寿命は 59 ps であるのに対し、界面励起子の寿命は 673 ps と、大幅に長くなっている。この実験結果は、界面励起子では電子と正孔が空間的に分離しているため長寿命であるという予想と一致している（図 6a）。

フォトルミネッセンス分光データの励起強度依存性を見ると、0.04 μW という低励起強度では、界面励起子の発光強度は E_{11} 励起子よりも強く、明るいことが観察されている（図 6b）。しかし、高励起強度にしても界面励起子の発光量はあまり増加せず、むしろ E_{11} 励起子の発光の方が強くなることから、界面励起子の発光が低い励起強度で飽和してしまう

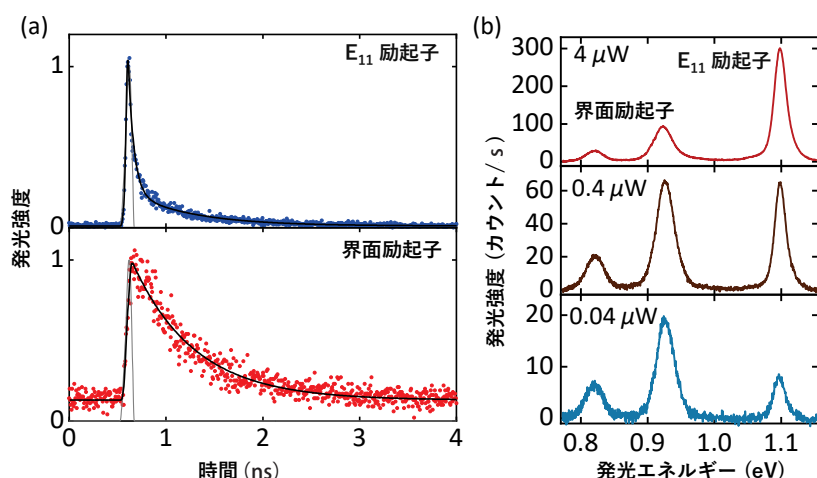


図 6 界面励起子の特性

(a) E_{11} 励起子と界面励起子のフォトルミネッセンス減衰曲線、(b) 励起パワー依存性

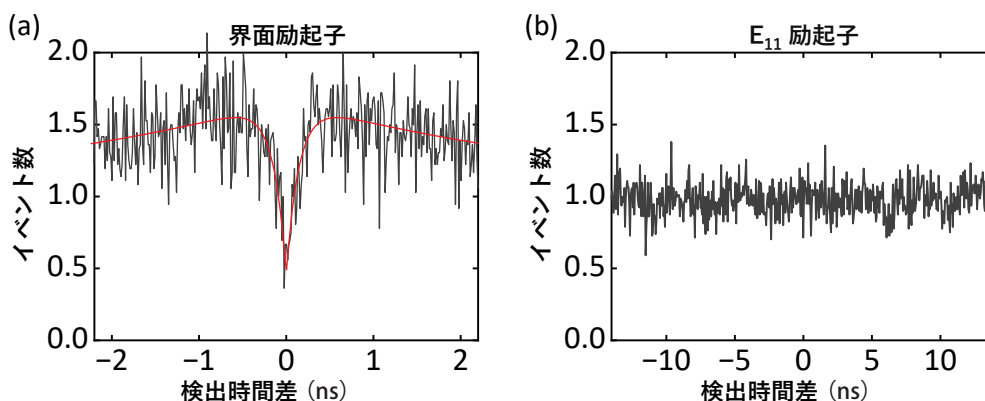


図7 界面励起子発光の量子性
(a) 界面励起子, (b) E₁₁ 励起子の二光子相関測定結果

ことが分かる。このように低励起強度で発光が飽和するという現象はゼロ次元の量子ドット等に見られる特性で、本来1次元性を示すべき界面励起子が局在している、つまりゼロ次元化していることを示唆している。界面励起子が室温でも局在しているならば、量子ドットと同じように量子性を示す可能性がある。

そこで、界面励起子の量子性を調べるために、二光子相関測定を実施した。その結果、界面励起子からの発光は、二次相関関数が時間差ゼロで小さい値を取るアンチバンチングを示し（図7）、光子を1粒ずつ発生させる量子光源としての特性を持つことが明らかになった。一方、局在していないE₁₁励起子からはアンチバンチングは観察されず、量子性の発現は局在している界面励起子の性質と関連していると考えられる。

5. 今後の展望

本研究では、原子レベルで構造が定まっている1次元と2次元のナノ物質を用いた異次元ヘテロ構造において明るく発光する界面励起子を発見した。界面励起子はタイプIIヘテロ構造を形成するバンドギャップエネルギーの大きいカーボンナノチューブを用いた場合でのみ観測されることが確認され、予想どおりに長寿命であることも明らかになった。更に、予測されていなかった特性として、室温でも界面励起子が局在化しており、単一光子を発生することが分かった。

今後は、新たな量子技術への応用可能性を念頭に、界面励起子の局在状態を更に最適化して単一光子の純度を高める等、単一光子源としての性能向上に期待がかかる。また、界面励起子が局在している理由等、室温で量子性を示す根本的な理由は分かっておらず、基礎的な理解を深める必要性も残っている。

謝辞

本研究は、理化学研究所のYih-Ren CHANG氏、Chee Fai FONG氏、産業技術総合研究所の山下大喜氏、慶應義塾大学の藤井瞬助教、筑波大学の岡田晋教授、丸山実那助教、高燕林助教、東京大学の長汐晃輔教授、大塚慶吾助教、物質・材料研究機構の小澤大知氏との共同研究により得た成果である。また、JSPS 科研費 JP22K14624, JP22K14625, JP21K14484, JP22K14623, JP22H01893, JP21H05233, JP23H00262, JP22F22350, JP20H02558 の助成を受けたものである。

参考文献

- 1) A. Ishii, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **91**, 125427 (2015)
- 2) N. Fang, *et al.*, *ACS Photonics*, **7**, 1773 (2020)
- 3) K. Otsuka, *et al.*, *Nature Commun.*, **12**, 3138 (2021)
- 4) N. Fang, *et al.*, *Adv. Opt. Mater.*, **10**, 2200538 (2022)
- 5) N. Fang, *et al.*, *Nature Commun.*, **14**, 8152 (2023)
- 6) N. Fang, *et al.*, *Nature Commun.*, **15**, 2871 (2024)

(理化学研究所 開拓研究本部 加藤ナノ量子フォトンクス研究室, 理化学研究所 光量子工学研究センター 量子オプトエレクトロニクス研究チーム)