

PRESS RELEASE

理化学研究所、筑波大学
東京大学、慶應義塾大学

ナノ半導体界面でのエネルギー共鳴現象を発見

—異次元ヘテロ構造を用いた半導体デバイスへの応用に期待—

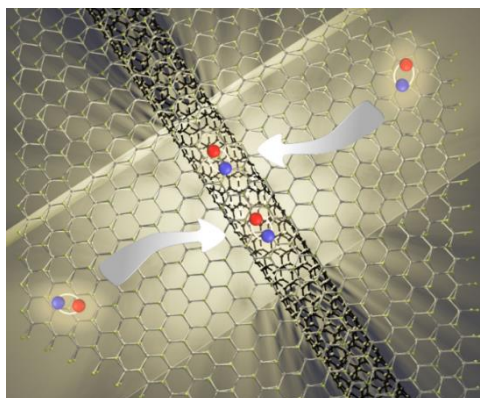
概要

理化学研究所（理研）開拓研究本部加藤ナノ量子フォトニクス研究室の方楠基礎科学特別研究員（研究当時、現客員研究員）、加藤雄一郎主任研究員（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チームリーダー）、筑波大学数理物質系ナノ構造物性研究室の岡田晋教授、東京大学大学院工学系研究科材料工学専攻の長汐晃輔教授、慶應義塾大学理工学部物理学科の藤井瞬助教らの共同研究グループは、1次元と2次元という異なる次元性を持ったナノ半導体間の界面において、バンドエネルギー^[1]共鳴によって励起子^[2]移動が増強する現象を発見しました。

本研究成果は、原子レベルで構造が明らかなナノ物質を構成要素とした半導体デバイスへの応用に貢献すると期待されます。

効率の良い半導体作成のためには、素子の微細化が必要になりますが、物理的制約に直面しつつあります。この課題を打開するために低次元半導体が注目されています。今回、共同研究グループは、1次元半導体であるカーボンナノチューブ^[3]と2次元半導体であるセレン化タングステン^[4]を用いた異次元ヘテロ構造^[5]を作製し、光吸収と発光特性を調査しました。さまざまな幾何構造を持つ単層カーボンナノチューブを用いることで、系統的にバンドエネルギーを変化させたところ、エネルギー共鳴によって励起子移動の増強が起きることを明らかにしました。これは、半導体工学において有用な概念であるバンドエンジニアリング^[6]が原子層デバイスにも適用できる可能性を示した重要な結果です。

本研究は、科学雑誌『*Nature Communications*』オンライン版（12月9日付）に掲載されました。



異次元ヘテロ構造における励起子移動の模式図

背景

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ます。低次元半導体は従来の3次元結晶ではなく、厚さが原子一層程度の極めて薄い層で構成されています。このような構造は、量子効果^[7]を活用することで新たな物性を示し、電子の挙動やエネルギー伝達において革新的な特性を示すことが期待されており、微細化の限界を克服する可能性を秘めています。そのため、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^[8]などの低次元半導体の研究は、次世代の高性能な電子デバイスや新しい応用技術の可能性を模索する重要な分野として急速に進展しています。

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（以下、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一層の膜（グラフェン）を直径1~3ナノメートル（nm、1nmは10億分の1メートル）程度の筒状に丸めた構造を持つ物質です（図1a）。その巻き方はチューブの円周方向のベクトルを定義する二つの整数 (n, m) により決まり、この炭素原子の並び方（幾何構造）を特定する (n, m) のことを「カイラリティ」と呼びます（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原子配列を厳密に同定することができます。光学特性については、1次元性を反映して直線偏光（一定の方向にだけ振動する光）を吸収することが知られています。

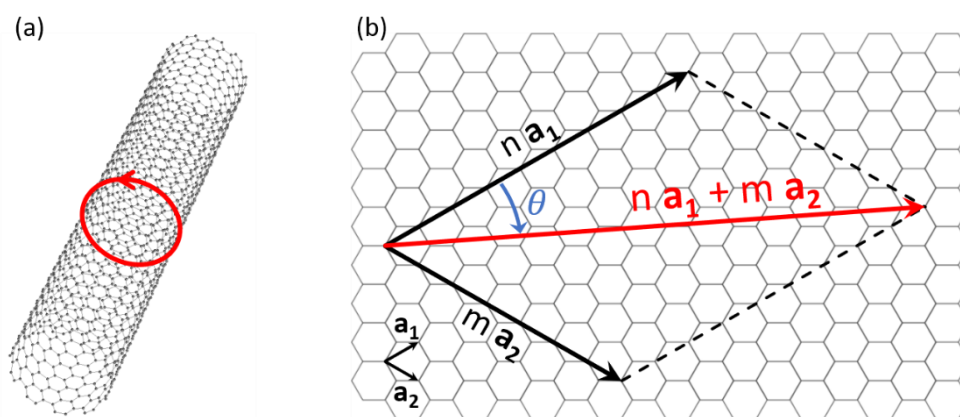


図1 単層カーボンナノチューブの模式図

(a) 単層カーボンナノチューブは、炭素原子が六角形の格子状に並んだ原子一層の膜（グラフェン）を筒状に丸めた構造をしている。その直径は1~3nm程度である。

(b) (a)のカーボンナノチューブの円周一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、グラフェンの基本格子ベクトル \mathbf{a}_1 、 \mathbf{a}_2 の重ね合わせで表現できる。このときに現れる二つの係数 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。

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次元半導体です（図2）。各層の厚

さは約 0.7nm であり、層間はファンデルワールス力^[9]という弱い力によって結合しています。カーボンナノチューブのバンドエネルギーが幾何構造によって変わるように、この物質のバンドエネルギーも層数に依存しますが、その変化量はわずかです。また、2次元性の物質であるため面内のどの方向の直線偏光でも等しく光を吸収します。

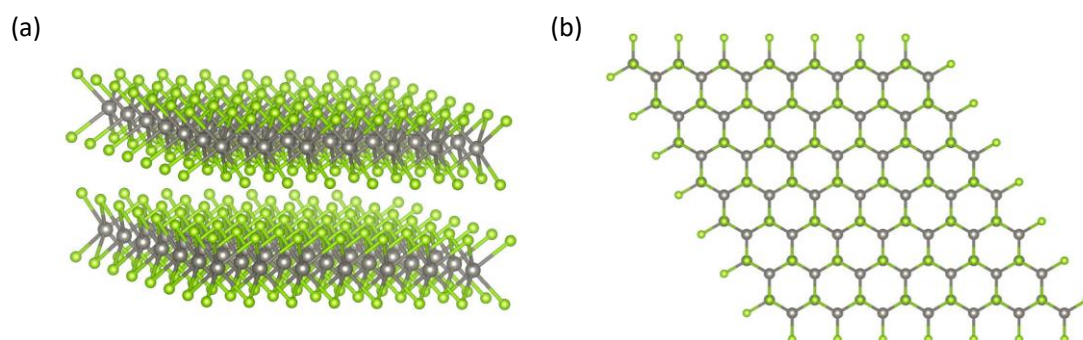


図2 セレン化タングステンの模式図

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

異なる次元性を持つこれら二つの低次元半導体を接合させたヘテロ構造では、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が実現する可能性があります。バンドエンジニアリングは半導体工学において重要な概念です。高電子移動度トランジスタ^[6]や量子井戸構造^[6]をはじめ、優れた機能を有するデバイス構造の実現に利用されており、低次元半導体に適用することで新たな物性や革新的な機能の発現が見込めます。

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ヘテロ構造を構築することは、技術的には大きな挑戦でした。特に、幾何構造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ませんでした。

研究手法と成果

共同研究グループは、理研で独自に開発した手法であるアントラセン媒介転写^[10]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の作製に成功しました。まず、カイラリティ・オン・デマンド測定^[11]と同様に、基板上に合成したカーボンナノチューブの位置と幾何構造をデータベース化し、所望のカーボンナノチューブを選定します。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、先ほど選定した所望の幾何構造を有するカーボンナノチューブの上に転写して異次元ヘテロ構造の完成です。

次に、フォトルミネッセンス励起分光^[12]により、異次元ヘテロ構造の光吸収と発光の特性を評価しました。(9,8)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 3 に示します。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、 E_{22} と呼ばれる吸収ピークがはっきりと観測されています(図 3a)。転写後のスペクトルでは、1.673 電子ボルト (eV) に位置する高エネルギーのピークが現れます(図 3b)。このピークは、セレン化タングステン内で励起された A 励起子 (E_A) がカーボンナノチューブへ移動する過程が存在することを示唆しています。

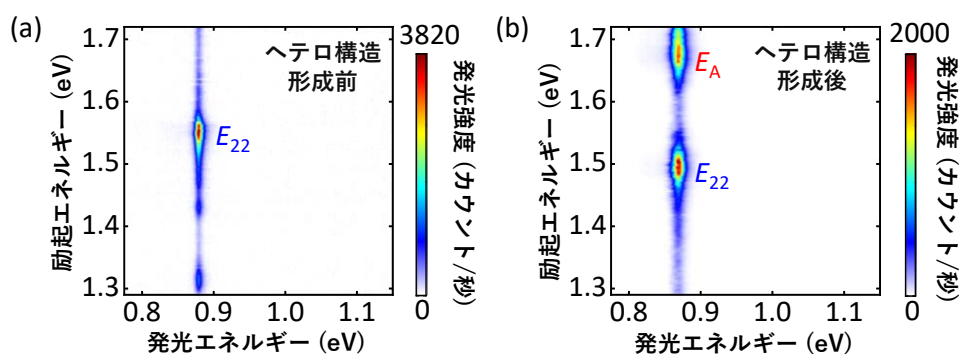


図 3 ヘテロ構造形成前後の分光特性の変化

(9,8)カーボンナノチューブと単層セレン化タングステンのヘテロ構造形成前 (a) および形成後 (b) のフォトルミネッセンス励起分光データ。

励起子移動の起源を明らかにするために、いくつかの異なる幾何構造のカーボンナノチューブと二層および三層のセレン化タングステンから作製したヘテロ構造における発光励起スペクトルを調べました(図 4)。まず、(10,5)のヘテロ構造では強い E_A ピークが観測されました。(9,7)と(11,3)のヘテロ構造では明確な E_A ピークが確認されるものの、(10,5)のヘテロ構造ほどではありませんでした。一方、(12,1)のヘテロ構造では E_A ピークが見られず、励起子移動が強く抑制されていることが分かりました。

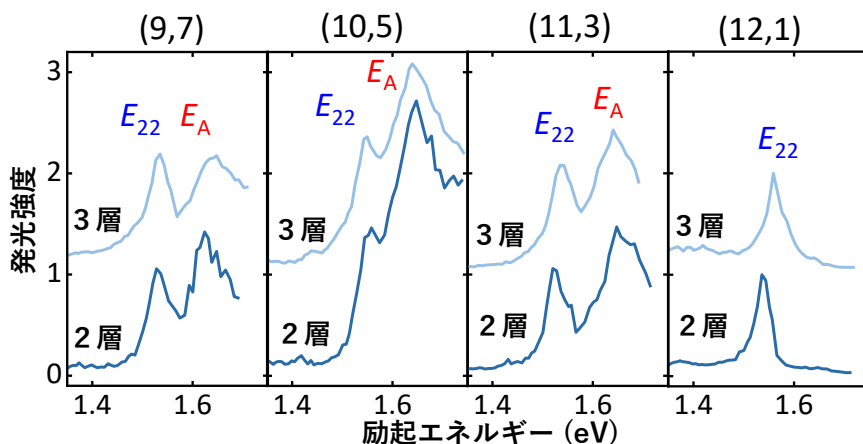


図4 異次元ヘテロ構造の発光励起スペクトル

スペクトルは重ならないように上下にずらしている。

(9,7)、(10,5)、(11,3)、(12,1)のカーボンナノチューブではこの順にバンドエネルギーが大きくなっています。カーボンナノチューブの幾何構造に依存する現象は、異次元ヘテロ構造でのバンドエネルギーの相対的な配置の変化を示していると考えられます。(9,7)、(10,5)、(11,3)のヘテロ構造で励起子移動が起きるのはタイプ I ヘテロ構造^[5]である一方、(12,1)では抑制されているのはタイプ II ヘテロ構造^[5]であるとする実験結果の説明がつかず。特に、(10,5)のヘテロ構造において E_A 励起ピークが顕著に増強されているのは、二つの異なる材料のバンドエネルギーが一致して共鳴的に励起子移動が起きた結果だと考えられます。このように、バンドエンジニアリングにおいて大事な役割を担うバンドエネルギーの不連続性と相対的な配置を明らかにすることができました。

本研究で見いだした異次元ヘテロ構造での励起子移動を利用することで、効率よくカーボンナノチューブの発光を得ることが可能になります。通常、異なる E_{22} エネルギーと偏光角度を持つカーボンナノチューブを複数同時に励起することは困難です。しかし、セレン化タングステンの A 励起子を介した励起であればその限りではありません。図 5 で調査したヘテロ構造には、(8,7)、(9,8)、(10,5)、(10,5)の 4 本のナノチューブが含まれています。A 励起子のエネルギーで励起することにより、全てのナノチューブが発光し、観測されたレーザー走査像では励起領域が広がっていることが分かります(図 5a)。これは、A 励起子の拡散があるため、空間的にずれた位置からもナノチューブを励起して発光させることができているからです。比較のため、同じヘテロ構造を(9,8)ナノチューブの E_{22} エネルギーで励起した結果を図 5b に示します。各カーボンナノチューブの像は小さく孤立しており、特に(8,7)カーボンナノチューブでは、 E_{22} エネルギーと偏光角度が(9,8)ナノチューブと大きく異なるため、励起できていません。

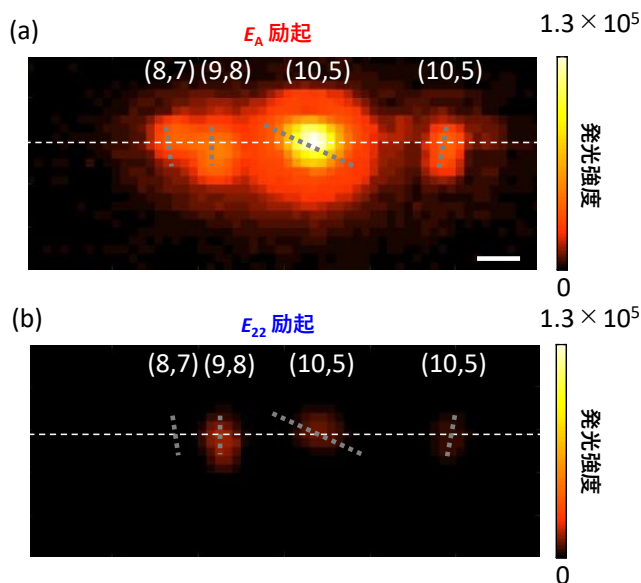


図5 異次元ヘテロ構造のレーザー走査像

(a) 4本のカーボンナノチューブを含む異次元ヘテロ構造をA励起子のエネルギーで励起した場合の各ナノチューブの発光。

(b) (a)と同じヘテロ構造を、(9,8)カーボンナノチューブのE₂₂エネルギーで励起した場合の各ナノチューブの発光。

今後の期待

本研究では、原子レベルで構造が定まった1次元と2次元のナノ物質を用いて異次元ヘテロ構造を実現しました。2次元のセレン化タンゲステンから1次元のカーボンナノチューブへの励起子移動が観測され、系統的にカーボンナノチューブのバンドエネルギーを変化させたヘテロ構造を用いてその起源を調査しました。バンドエンジニアリングにおいて重要となるバンドエネルギーの不連続性と相対的な配置が判明したほか、バンドエネルギーが一致した際には共鳴的に励起子移動が起きることが明らかになりました。

本研究成果は、半導体工学において有用な概念であるバンドエンジニアリングが原子層デバイスにも適用できる可能性を示しており、原子レベルで構造が定まったナノ物質を構成要素とした半導体デバイスへの応用に貢献すると期待できます。原子精度ナノ物質の異次元ヘテロ構造ではさらに新たな量子効果や革新的な機能が発現する可能性があるほか、さまざまなナノ物質の組み合わせによるヘテロ構造への展開も考えられます。

論文情報

<タイトル>

Resonant exciton transfer in mixed-dimensional heterostructures for overcoming dimensional restrictions in optical processes

<著者名>

Nan. Fang, Y. R. Chang, D. Yamashita, S. Fujii, M. Maruyama, Y. Gao, C. F. Fong, K. Otsuka, K. Nagashio, S. Okada, Y. K. Kato

<雑誌>

Nature Communications

<DOI>

[10.1038/s41467-023-43928-2](https://doi.org/10.1038/s41467-023-43928-2)

補足説明

[1] バンドエネルギー

物質中の電子が取り得るエネルギー。結晶中の電子は連続的に分布するエネルギー準位を取り、エネルギーバンドを形成する。複数のバンド間には電子が存在し得ない領域があり、これをバンドギャップという。

[2] 励起子

電子と正孔がクーロン引力で結合して対を形成した状態の粒子のこと。励起子が再結合する際に光子を放出するため、いわば光の元となる粒子。

[3] カーボンナノチューブ

炭素原子だけから成るチューブ状の 1 次元のナノ物質。単層カーボンナノチューブと、単層カーボンナノチューブが入れ子になった多層カーボンナノチューブがある。本研究では単層カーボンナノチューブのみを用いた。

[4] セレン化タングステン

タングステンとセレンから成るナノ物質で、原子層状の構造を持つ遷移金属ダイカルコゲナイドの一種。各層はファンデルワールス力で弱く結合している。半導体特性を持ち、層数によってバンドエネルギーが変化する。単層の場合は直接遷移型半導体であり、光学的応用に適している。

[5] ヘテロ構造、タイプ I ヘテロ構造、タイプ II ヘテロ構造

異なる種類の材料、特に半導体材料が接合されて形成される構造のこと。異なる材料の電子物性が接合部(界面)で相互作用するため、単一材料では実現不可能な電子的、光学的特性を実現することができる。ヘテロ構造にはタイプ I と II があり、タイプ I では電子と正孔が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 は電子と正孔が再結合しやすく LED などの発光素子で用いられ、逆にタイプ II は電子と正孔を分離しやすく有機太陽電池などで用いられる。

[6] バンドエンジニアリング、高電子移動度トランジスタ、量子井戸構造

材料の電子構造、特にエネルギーバンドの特性を制御することで新たな機能や特性を引き出す技術。主に半導体材料に適用され、優れた電気的特性や光学的特性を得るために用いられる。高性能な電子素子である高電子移動度トランジスタや、LED で用いられている量子井戸構造などはバンドエンジニアリングを利用した構造の代表例。

[7] 量子効果

量子力学的な振る舞いによって生じる効果のこと。具体的にはナノ構造の大きさに電子のエネルギーが依存する量子閉じ込め効果や、電子がエネルギー障壁を透過するトンネル現象など。量子計算や量子通信などの革新的な技術は量子効果を利用している。

[8] 遷移金属ダイカルコゲナイド

遷移金属とカルコゲン（硫黄、セレン、テルルなど）から成る化合物群。層状構造を持ち、2次元材料とも呼ばれる。セレン化タングステンも遷移金属ダイカルコゲナイドの一種。

[9] ファンデルワールス力

分子や原子間に働く非常に弱い相互作用の総称。この力は、分子や原子が互いに非常に接近している場合に顕著になり、化学結合（共有結合やイオン結合など）よりもはるかに弱い力である。

[10] アントラセン媒介転写

理研の研究チームが独自開発した実験手法。昇華性が高いアントラセン分子の結晶を媒介として使用し、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ことが可能。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。詳しくは2021年5月25日プレスリリース「原子精度で定義されたナノ物質を正確に配置」(https://www.riken.jp/press/2021/20210525_6/)を参照。

[11] カイラリティ・オン・デマンド測定

理研の研究チームが独自開発した測定技術。基板上に合成したカーボンナノチューブのカイラリティ（幾何構造）を分光測定によって同定し、位置・長さ合わせてデータベース化することで所望の特性を持つカーボンナノチューブを測定対象にできる。独自開発した装置では、自動ステージにより試料表面を10mm×10mm以上の範囲にわたって常に焦点を合わせた状態で走査できるほか、励起レーザーの波長・強度・偏光を自動制御可能。自動測定により数千本のカーボンナノチューブが評価できるため、合成段階で完全に制御することが難しいナノ物質であっても、原子レベルで正確な構造を特定して利用することが可能になる。

[12] フォトルミネッセンス励起分光

フォトルミネッセンスは、光で物質を励起した後、そのエネルギーが光として放出される現象。フォトルミネッセンス励起分光では、励起に用いる光のエネルギーと放出される光のエネルギーに対して光強度を測定する分光手法。結果を分析することで物質の性質や組成、構造などについて情報を得ることができる。

共同研究グループ

理化学研究所 開拓研究本部 加藤ナノ量子フォトニクス研究室

基礎科学特別研究員（研究当時） 方 楠 （ファン・ナン）

（現 客員研究員）

訪問研究員

張 益仁 （チョウ・イージン）

基礎科学特別研究員

Chee Fai Fong （チー・ファイ・フォン）

主任研究員 加藤雄一郎 (カトウ・ユウイチロウ)
(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
チームリーダー)

産業技術総合研究所 プラットフォームフォトンクス研究センター
研究員 山下大喜 (ヤマシタ・ダイキ)
(理研 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
客員研究員)

慶應義塾大学 理工学部 物理学科
助教 藤井 瞬 (フジイ・シュン)
(理研 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
客員研究員)

筑波大学 数理物質系ナノ構造物性研究室
教授 岡田 晋 (オカダ・ススム)
助教 丸山実那 (マルヤマ・ミナ)
助教 高 燕林 (ガオ・ヤンリン)

東京大学 大学院工学系研究科
機械工学専攻
助教 大塚慶吾 (オオツカ・ケイゴ)
(理研 開拓研究本部 加藤ナノ量子フォトンクス研究室 客員研究員)
マテリアル工学専攻
教授 長汐晃輔 (ナガシオ・コウスケ)

研究支援

本研究は、日本学術振興会 (JSPS) 科学研究費助成事業基盤研究 (A)「原子精度ナノ物質による異次元ヘテロ構造の光物性とデバイス物理 (研究代表者: 加藤雄一郎)」、同基盤研究 (B)「単層カーボンナノチューブにおける励起子エンジニアリング (研究代表者: 加藤雄一郎)」、同学術変革領域研究 (A)「2.5次元構造体のための物質創製 (研究代表者: 岡田晋)」、同特別研究員奨励費「ファンデルワールス異次元ヘテロ構造における光物性とその応用 (研究代表者: 加藤雄一郎、外国人特別研究員: 張益仁)」、同若手研究「二次元層状半導体を積載した微小光共振器による光スイッチデバイスの研究 (研究代表者: 山下大喜)」「超高 Q 値微小光共振器を用いた二次元材料の非線形光学効果の発現 (研究代表者: 藤井瞬)」「原子層物質の柔軟性が誘起する複合系大規模ナノ構造の科学 (研究代表者: 丸山実那)」「Demonstration of valley spin devices by coupling 2D semiconductors to chiral photonic crystal nanocavities (研究代表者: Chee Fai Fong)」の助成を受けて行われました。

発表者・機関窓口

<発表者> ※研究内容については発表者にお問い合わせください。

理化学研究所 開拓研究本部 加藤ナノ量子フォトニクス研究室

基礎科学特別研究員（研究当時） 方 楠 （ファン・ナン）

（現 客員研究員）

主任研究員

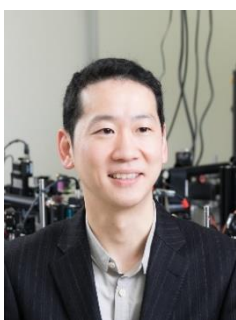
加藤雄一郎（カトウ・ユウイチロウ）

（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

チームリーダー）



方 楠



加藤雄一郎

筑波大学 数理物質系 ナノ構造物性研究室

教授

岡田 晋 （オカダ・ススム）



岡田 晋

東京大学 大学院工学系研究科 マテリアル工学専攻

教授

長汐晃輔 （ナガシオ・コウスケ）



長汐晃輔

慶應義塾大学 理工学部 物理学科
助教

藤井 瞬 (フジイ・シュン)



藤井 瞬

<機関窓口>

理化学研究所 広報室 報道担当

筑波大学 広報局

東京大学大学院工学系研究科 広報室

慶應義塾 広報室
