

カーボンナノチューブ・ オプトエレクトロニクス

東京大学
加藤雄一郎

1 ナノ発光体としての 単層カーボンナノチューブ

単層カーボンナノチューブとは文字通り炭素一層からなる直径1~3ナノメートル程度の筒状物質のことである。炭素原子からなる六角形を平面状に並べて蜂の巣格子になっている膜をグラフェンと言うが、単層カーボンナノチューブはこれを巻いて筒にした構造を持っている。継ぎ目がないように巻くためには、六角形と六角形が重なるように巻かなければいけないため、その二つの六角形の中心を結んだベクトルによって構造は完全に決定される(図1)。このベクトルはグラフェン格子の基底ベクトルを使って、 (n, m) という整数の組み合わせ

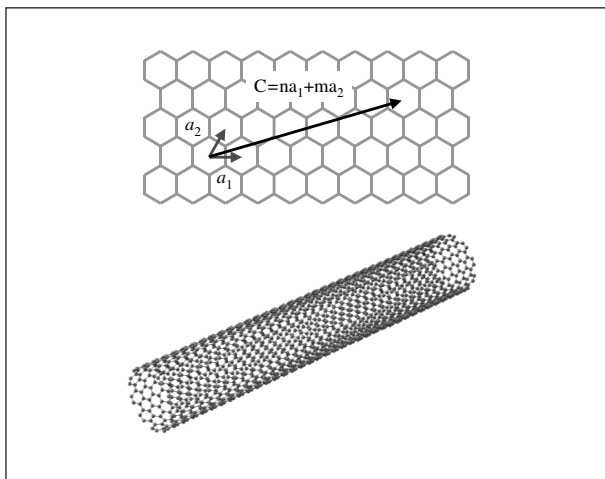


図1 単層カーボンナノチューブの構造
筒にしたときに円周に相当するベクトル C は基底ベクトル a_1 と a_2 を用いてカイラル指数 (n, m) で指定でき、これによって構造が一意に定まる。

(カイラリティ) で指定することが出来るので、カイラリティによって単層カーボンナノチューブの構造は一意に定まる。

この材料の面白いところは、その巻き方によって電子構造が大きく変わり、金属になったり半導体になったりするという点である。カイラリティが (n, m) であるとき、 $n-m$ が3で割り切れると金属、余りが出ると半導体になる^{1,2)}。このうち、半導体のカーボンナノチューブは、半導体の中でも直接半導体という発光効率の高い部類に属する。また、そのバンドギャップエネルギーもナノチューブのカイラリティに依存し³⁾、発光波長としては700 nm から2300 nm と通信波長帯を含む幅広い領域に対応する種類が存在することが知られている⁴⁾。さらに、化学気相成長法によりSi基板上で合成できるうえ、長さはミクロン以上になるため電極を取り付けるのが比較的容易であり、デバイス加工上のメリットは大きい。これらの理由からカーボンナノチューブはナノレーザーや単一光子源など、ナノオプトエレクトロニクスへの応用の可能性があり、注目を浴びている。

本稿では、まずカーボンナノチューブの基礎的な発光特性について解説し、次にトランジスタ構造を用いた発光制御⁵⁾ とシリコンフォトリソニック結晶との融合⁶⁾ に関する筆者らの研究について紹介する。

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構成原子がすべて表面に存在するという特異な構造を持つため、その光学特性が表面の状態に大きな影響を受ける。実際、カーボンナノ

チューブは束になった状態や基板等に接触した状態では発光しない。合成時には様々なカイラリティのナノチューブが生成されるが、これらが束になっている場合、混ざっている金属型ナノチューブによりキャリアが非輻射緩和してしまうのである。このため、カーボンナノチューブが発見されてから発光することが確認されるまでに10年ほどの歳月がかかっている⁷⁾。カーボンナノチューブの発光観測の鍵となったのは、界面活性剤で包んでミセル化することにより孤立させる手法である。現在ではほかにも成長時にカーボンナノチューブを架橋させたものを用いる手法⁸⁾が確立されている。このような架橋カーボンナノチューブは成長直後の清浄な状態であるため発光効率も高く、単一のカーボンナノチューブの発光を測定することも比較的容易である(図2)。なお、ナノチューブからの発光は直線偏光であり、偏光方向はナノチューブの軸方向である。

先ほど、合成時には様々なカイラリティが混在してしまう、と述べたが、合成後に一本一本に対してフォトルミネッセンス励起分光を行うことによりカイラリティを同定することは可能である。上でも述べたように、ナノチューブのバンドギャップエネルギーはカイラリティに依存するため、発光エネルギーもカイラリティによって決まる。また、一次元構造に由来する吸収ピークも存在し、この共鳴エネルギーもカイラリティに依存する。そこで、励起波長の関数として発光スペクトルを集めて発

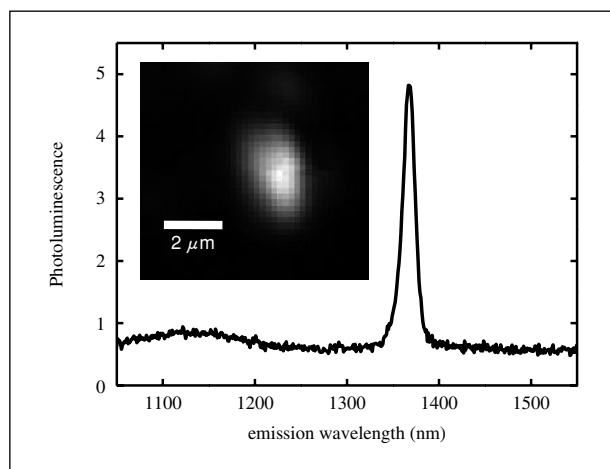


図2 単一の架橋カーボンナノチューブの室温におけるフォトルミネッセンススペクトル
内挿図はフォトルミネッセンス像。

光と吸収の共鳴エネルギーの組み合わせが分かると、理論および過去の実験データとの比較によりカイラリティが同定できるのである^{3,4)}。フォトルミネッセンス励起分光のデータの一部を図3に示す。発光波長は1290 nm程度、励起波長は780 nm程度で共鳴しており、このエネルギーの組み合わせから(9,7)というカイラリティのナノチューブだと同定できる。

直接半導体としてのカーボンナノチューブの大きな特徴のひとつは、その励起子束縛エネルギーの大きさである。励起子とは電子と正孔がクーロン相互作用により束縛されたものであり、これが再結合するときに光を放出するため、いわば光の元となる粒子である。一次元構造を持つナノチューブでは、遮蔽効果がほとんど効かないため、束縛エネルギーが大きくなる。バンドギャップエネルギーの数十%に相当する数百meVにもなり⁹⁾、室温での発光も励起子由来のものである。

励起子の挙動はカーボンナノチューブにおける発光特性に大きな影響を及ぼす。ここでは、例として励起子拡散の影響について述べる。カーボンナノチューブにおける発光効率は、主として端部や吸着分子などの欠陥における非輻射緩和によって制限されていると考えられている¹⁰⁾。これらの欠陥は通常ナノチューブ上に固定されていて動き回るものではないので、励起子が拡散しやすければしやすいほど欠陥に到達して消滅しやすくなる。また、単層カーボンナノチューブでは励起子-励起子消滅過程^{11~13)}が効率よく起こることが知られている。励起子-励起子消滅過程とは励起子が拡散し互いに衝突して消滅するオージェ過程のことである。つまり、励起子密度が高く、励起子間距離が励起子拡散長より短い場合には、励起子-励起子消滅が盛んに起きて発光効率に大きな影響を与えることになる。

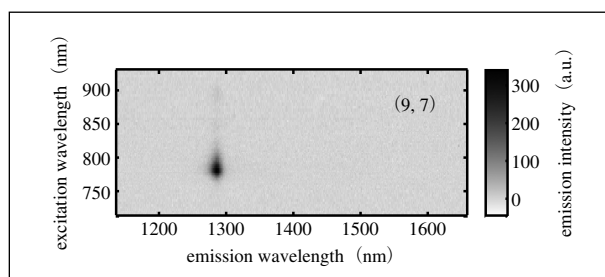


図3 単一ナノチューブのフォトルミネッセンス励起スペクトル

ここで架橋カーボンナノチューブにおける励起子拡散についての筆者らの研究を紹介する。単一のカーボンナノチューブに対する顕微分光を行うことで励起子拡散長を計測した¹⁴⁾。原理は至極単純で、ナノチューブは基板と接触している部分では光らない、つまりそこで励起子が消滅することを利用する。基板上に作製した溝を架橋したナノチューブでは、基板と接触している両端から拡散長の範囲内の励起子は消滅してしまうため、発光強度が落ちる。つまり発光強度の架橋長さ依存性を測定することにより励起子拡散長が見積もれることになる。

まず、上で述べたように励起スペクトルを解析することにより、(9, 8) というカイラリティのカーボンナノチューブ35本を調査対象とした。これにより、拡散長のカイラリティ依存性の影響を取り除いてデータの解釈が可能となる。偏光分光を用いてカーボンナノチューブの方位を測定し、既知の幅の溝との角度を求めることにより、その長さを精密に決定した上で、長さの関数として発光強度を計測した(図4)。このデータをシミュレーションと比較して拡散長を求める。計算もシンプルなもの、定常状態における一次元拡散方程式の解を、拡散長およびカーボンナノチューブの架橋長さの関数として数値的に解くことにより励起子密度分布を求めたものを利用した。

このようなシミュレーションと実験結果を比較することにより、励起光強度が最も弱い測定条件では、拡散長

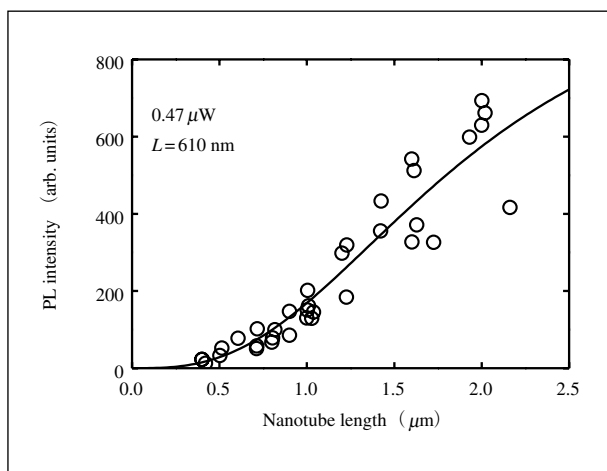


図4 ナノチューブのフォトルミネッセンス強度の架橋長さ依存性
白丸が実験データ、実線がシミュレーション結果。文献14)より
転載。

は約 600 nm となることがわかった。興味深いことに、これまで測定されてきたミセル化されているカーボンナノチューブの場合^{15~16)}と比較して、この数値は約一桁長いことが明らかになった。これは、ミセルの場合はカーボンナノチューブの表面に付着している界面活性剤により励起子が散乱されていることを示唆しており、このような観点からもナノチューブの光学物性は表面状態に影響されやすいことを示している。また、励起光強度が強くなるにつれて拡散長が短くなる様子が観測できた。これは、高強度では励起子密度が高くなり、励起子-励起子消滅により実効的な励起子緩和時間が短くなったためだと考えられる。

3 フォトルミネッセンスの電界制御

カーボンナノチューブはナノ材料でありながら数十ミクロンの長さにもなるため、デバイスへの組み込みが比較的容易である。すでにトランジスタ構造を利用した電界発光デバイス^{17~20)}のほか、pn接合ダイオードでの光吸収における多励起子生成²¹⁾などが報告されている。ここではフォトルミネッセンスの発光特性のゲート制御を電界効果トランジスタ構造を用いて行った筆者らの研究⁵⁾について紹介する。

まず、デバイス作製について述べる。酸化膜付シリコン基板上に溝とソースおよびドレイン電極をあらかじめ加工する。基板は抵抗率の低いものを利用し、これをバックゲートとする。ナノチューブ合成用の触媒をドレイン電極上に配置した上で、これを化学気相成長炉に入れ、エタノールを炭素源としてカーボンナノチューブの合成を行う。運が良ければドレイン電極上から成長したナノチューブがソース電極上まで伸びてくれる、ということになる。ここでは、単一ナノチューブによるデバイスを得るため、歩留まりは10パーセントほどに調整する。1チップ上に100個ほどの電極対を準備し、デバイス動作するものをプローバーで一つ一つ確認する。典型的なデバイスの電子顕微鏡像を図5に示す。

このようなデバイスに対し、フォトルミネッセンスイメージングによりソース・ドレイン間を架橋しているカーボンナノチューブであることを確認し、励起分光によりそのカイラリティを同定する。以上のように丁寧に評

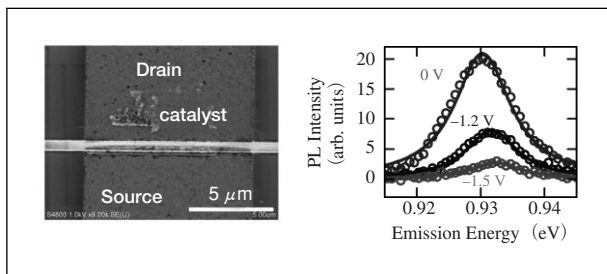


図5 電界効果トランジスターを用いたナノチューブのフォトルミネッセンス制御
(左) デバイスの電子顕微鏡像。(右) フォトルミネッセンスのゲート電圧依存性。文献5) より転載。

価を行うことにより、バンドルではない単一の、しかもカイラリティが既知の単層カーボンナノチューブに対して測定を行うことができる。図5右にナノチューブの発光スペクトルのゲート電圧依存性を示す。このデータは(10, 6)というカイラリティのカーボンナノチューブが組み込まれたデバイスからのものである。電圧を印加するとともに発光強度が減衰し、また同時に、わずかながらではあるが、発光エネルギーが大きくなっている様子が見て取れる。

過去の研究では、ゲート電圧による高次のバンドのエネルギーが低下するということが吸収共鳴を通して観測されている²²⁾。この結果に対しては、キャリアを誘起することによって遮蔽効果が強くなるため、再規格化によるバンドギャップの縮小と励起子束縛エネルギーの低下が起き、前者が後者をやや上回る形で発光エネルギーの低下が起きるといった解釈がされている。今回観測された、最低次のバンドにおける青方変移の原因はまだ明らかではないが、第一原理計算では高エネルギー側へのシフトが予測されており²³⁾、上で述べたような二つの効果のバランスが微妙である可能性もある。一方、発光強度の減衰はキャリアと励起子によるオージェ過程による解釈もされているが²²⁾、今回詳細なモデル計算を行ったところ、理論による想定より強い減衰が起きていることが確認できた⁵⁾。低電圧で容易に発光強度制御が可能であることはデバイス応用上有用であると考えられる。

4 シリコンフォトニック結晶による発光増強

シリコンフォトニクス近年の発展は目覚しく、電子

回路と光回路を融合させた光配線などが利用できる新しい情報通信集積素子への応用が期待されている。しかし、シリコンは間接遷移半導体であるため、電子と正孔の再結合による発光は効率が低く、発光素子には適さない。では、シリコン基板上に直接合成することができるカーボンナノチューブを用いた発光素子をシリコンフォトニクスと融合できたら面白いのではないだろうか。そのように考えた筆者らは、ナノ材料の発光増強に実績のあるフォトニック結晶共振器を用いて、カーボンナノチューブの発光を増強することを試みた⁶⁾。

フォトニック結晶は誘電率が周期的に変化する構造を持たせた人工結晶であり、光に対するバンドギャップを持たせて光が進入できないようにすることが可能である。そこに、その周期性を乱す「欠陥」を導入すると、そこに光を閉じ込める共振器を実現できる。この欠陥の形状・大きさや、元となるフォトニック結晶の周期性により共振器の共鳴波長と偏光特性が決定されるため、所望の共鳴波長を持つ共振器の設計が可能となる。また、光共振器内でナノ材料と光を相互作用させるとき、リング共振器などと比較してモード体積の小さいフォトニック結晶共振器は極めて魅力的である。モード体積が小さい共振器では光のエネルギーがその狭い空間に集中し、電場強度も大きくなって相互作用が強くなるからである。ここではシリコン・オン・インシュレーター (SOI) 基板上に周期的な穴を開けてフォトニック結晶とした (図6)。

この共振器上に、ミセル化したカーボンナノチューブを塗布し、フォトルミネッセンス測定を行った。上述のように、カーボンナノチューブ同士が束になった状態で

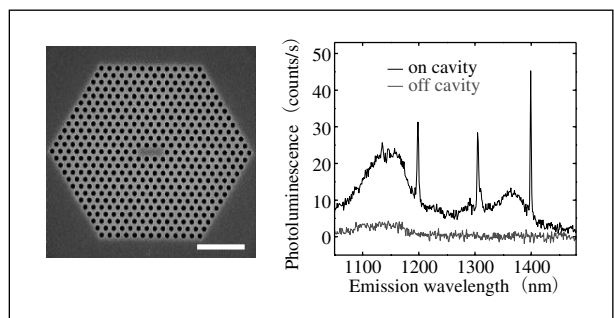


図6 シリコンフォトニック結晶によるナノチューブの発光増強
(左) フォトニック結晶共振器の電子顕微鏡像。スケールバーは2 μm。(右) 共振器部分と未加工部分におけるフォトルミネッセンススペクトル。文献6) より転載。

は光らないため、これを回避するために界面活性剤によりミセル化する方法を用いた。1250 nmより長波長の領域ではSiは発光しないため、この波長領域で共振器モードにおける発光が確認できれば、カーボンナノチューブとフォトニック結晶共振器が光結合しているという直接的な証拠となる。そこで、共振器の基底モードが約1400 nmとなるように格子定数 $a=380$ nm、穴の半径 $r=100$ nmという設計を選んだ。作製後のフォトニック結晶にナノチューブ溶液を滴下し、スピコートを行うことで表面に塗布した。発光スペクトルを図6右に示す。共振器上で取得したスペクトルには、設計どおり1400 nm付近に共振器の基底モードのピークが観測され、ナノチューブと共振器が相互作用していることを示すデータとなった。未加工部分の発光と比較し、少なくとも50倍程度発光が増強されていると見積もることができている⁶⁾。

5 カーボンナノチューブ・ オプトエレクトロニクスの未来

通信波長帯で発光し、電極取り付けが比較的容易であり、シリコン基板上で合成可能、といった特徴を持つ単層カーボンナノチューブをオプトエレクトロニクスに利用しようというのは自然な考えである。カイラリティを選択して合成することができないという材料面での課題はあるものの、電界発光素子についてはすでにいくつも報告があり¹⁷⁻²⁰⁾、シリコンフォトニクスとの融合は興味深い展開をもたらさだろうと筆者は期待している。現時点でナノチューブをゲイン媒体としたレーザーの報告はなく、励起子-励起子消滅過程により励起子密度が制限されるためあまり期待はできないが、その予想を覆して発振が実現できたときのインパクトは大きなものになるだろう。筆者個人としては、単一光子源としての利用に興味があり、シリコンフォトニクスと組み合わせた集積光量子回路などを夢想したりもしている。

謝辞

本研究の実施に当たっては科学技術振興機構さきがけ、科学研究費補助金、総務省SCOPE、日本学術振興会「グローバルCOEプログラム」、および文部科学省「最先端の光の創生を目指したネットワーク研究拠点プログラム」の支援を受けた。デバイスは東京大学超微細

リソグラフィー・ナノ計測拠点において作製された。

参考文献

- 1) R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (Imperial College Press, London, 1998).
- 2) S. Reich, C. Thomsen, J. Maultzsch, *Carbon Nanotubes* (Wiley-VCH, Weinheim, 2004).
- 3) S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley, R. B. Weisman, *Science* **298**, 2361 (2002).
- 4) R. B. Weisman, S. M. Bachilo, *Nano Lett.* **3**, 1235 (2003).
- 5) S. Yasukochi, T. Murai, S. Moritsubo, T. Shimada, S. Chiashi, S. Maruyama, Y. K. Kato, *Phys. Rev. B* **84**, 121409(R) (2011).
- 6) R. Watahiki, T. Shimada, P. Zhao, S. Chiashi, S. Iwamoto, Y. Arakawa, S. Maruyama, Y. K. Kato, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 141124 (2012).
- 7) M. J. O'Connell, S. M. Bachilo, C. B. Huffman, V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, K. L. Rialon, P. J. Boul, W. H. Noon, C. Kittrell, J. Ma, R. H. Hauge, R. B. Weisman, R. E. Smalley, *Science* **297**, 593 (2002).
- 8) J. Lefebvre, Y. Homma, P. Finnie, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 217401 (2003).
- 9) F. Wang, G. Dukovic, L. E. Brus, T. F. Heinz, *Science* **308**, 838 (2005).
- 10) T. Hertel, S. Himmelein, T. Ackermann, D. Stich, J. Crochet, *ACS Nano* **4**, 17161 (2010).
- 11) F. Wang, G. Dukovic, E. Knoesel, L. E. Brus, and T. F. Heinz, *Phys. Rev. B* **70**, 241403(R) (2004).
- 12) Y.-Z. Ma, L. Valkunas, S. L. Dexheimer, S. M. Bachilo, and G. R. Fleming, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 157402 (2005).
- 13) K. Matsuda, T. Inoue, Y. Murakami, S. Maruyama, and Y. Kanemitsu, *Phys. Rev. B* **74**, 033406 (2008).
- 14) S. Moritsubo, T. Murai, T. Shimada, Y. Murakami, S. Chiashi, S. Maruyama, Y. K. Kato, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 247402 (2010).
- 15) L. Lüer, S. Hoseinkhani, D. Polli, J. Crochet, T. Hertel, G. Lanzani, *Nature Phys.* **5**, 54 (2009).
- 16) L. Cagnet, D. A. Tsyboulski, J.-D. R. Rocha, C. D. Doyle, J. M. Tour, R. B. Weisman, *Science* **316**, 1465 (2007).
- 17) J. A. Misewich, R. Martel, P. Avouris, J. C. Tsang, S. Heinze, J. Tersoff, *Science* **300**, 783 (2003).
- 18) J. Chen, V. Perebeinos, M. Freitag, J. Tsang, Q. Fu, J. Liu, P. Avouris, *Science* **310**, 1171 (2005).
- 19) D. Mann, Y. K. Kato, A. Kinkhabwala, E. Pop, J. Cao, X. Wang, L. Zhang, Q. Wang, J. Guo, H. Dai, *Nature Nanotech.* **2**, 33 (2007).
- 20) T. Mueller, M. Kinoshita, M. Steiner, V. Perebeinos, A. A. Bol, D. B. Farmer, P. Avouris, *Nature Nanotech.* **5**, 27 (2009).
- 21) N. M. Gabor, Z. Zhong, K. Bosnick, J. Park, P. L. McEuen, *Science* **325**, 1367 (2009).
- 22) M. Steiner, M. Freitag, V. Perebeinos, A. Naumov, J. P. Small, A. A. Bol, P. Avouris, *Nano Lett.* **9**, 3477 (2009).
- 23) C. D. Spataru, F. Léonard, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 177402 (2010).

Carbon nanotube optoelectronics

Yuichiro K. Kato

Institute of Engineering Innovation, The University of Tokyo

カトウ ユウイチロウ

所属：東京大学 工学系研究科 総合研究機構