

## 研究課題別評価書

### 1. 研究課題名

カーボンナノチューブの電界発光

### 2. 氏名

加藤雄一郎

### 3. 研究のねらい

カーボンナノチューブの電界発光は、そのナノスケールの一次元的構造に由来する特徴がオプトエレクトロニクスに利用できる可能性がある。単一の単層カーボンナノチューブからなる電界効果トランジスターを作製して顕微分光を行い、電界発光の機構および原理に対する理解を深めた。

### 4. 研究成果

カーボンナノチューブは、その直径とカイラリティ(螺旋度)に電子構造が大きく依存し、金属にも半導体にもなりうることが知られている。このうち、半導体カーボンナノチューブは直接バンドギャップを持ち、一次元構造に由来する偏光特性や、現行の光通信技術と互換性のある波長領域、Si基板上で作成可能である、といった特徴を併せ持つため、ナノスケール発光・受光素子などのナノオプトエレクトロニクスへの応用の可能性が注目を浴びている。だが、光物性もカイラリティに依存するため、アンサンブル測定では多種のカイラリティによって発光波長や吸収波長も広い分布を持つてしまう。そこで、本研究では単一のカーボンナノチューブを用いて、電界発光、蛍光分光、そして光伝導度の測定を行った。

#### 【単一のカーボンナノチューブの電界発光】

単一のカーボンナノチューブを用いて、カーボンナノチューブが基盤と接触していない、架橋型電界効果トランジスターを作製し、電界発光を測定(図 1)したところ、半導体型・金属型カーボンナノチューブの両種が発光することを見出した。まず、発光が起きる位置はゲート電圧によって変化せず、常にデバイスの中央部分であることを明らかにした。また、架橋構造ではなく、基板上的ナノチューブも電界発光を起こすが、架橋構造に比べてはるかに大きい電圧を必要とすることを見出した。これらの性質は従来の半導体ナノチューブの電界発光では知られておらず、電界発光機構として新しい解釈である「加熱発光」を初めて提案した。この電気加熱発光モデルは、高温状態にある電子のボルツマン分布により、伝導帯には電子、荷電子帯には正孔が定常的に存在することになり、それらの電子と正孔の再結合により発光するというものである。金属型カーボンナノチューブはフォトルミネッセンスも示さないため、従来は近赤外波長領域では発光しないと考えられていたが、この熱励起による発光モデルにより説明することに成功した。

架橋構造デバイスの電流電圧特性から電子温度を見積もったところ、1000 Kを越えていることが示された。また、電子と格子の間にエネルギーポトルネックが存在し、電子温度は格子温度とは非平衡にあるため、電子温度がこれほど高温にも関わらず、ナノチューブ自体は燃え尽きないということを明らかにした。電子温度に対してボルツマン則に従って発光強度が増すということも初めて確認

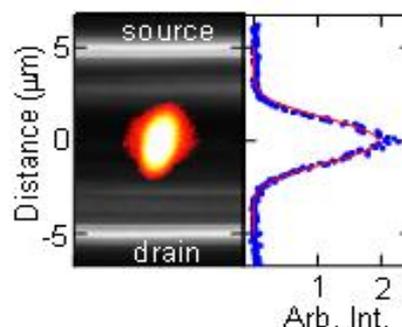


図 1:カーボンナノチューブ電界効果トランジスターの電界発光の像(左)と強度分布(右)。

した。また、雰囲気圧力や温度を変えて測定を行うことにより、このモデルの信頼性を確認することができた。

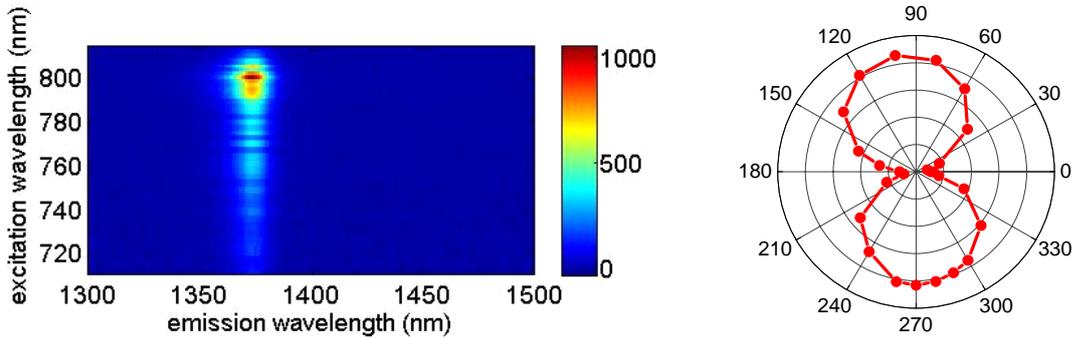


図 2: 単一のカーボンナノチューブの蛍光励起スペクトル(左)と偏光特性(右)

【単一のカーボンナノチューブの蛍光分光】

電界発光のスペクトルは、蛍光のスペクトルと比べて線幅が非常に広い。そのため発光スペクトルだけを見てもカイラリティの同定は難しい。カイラリティによってカーボンナノチューブの電子構造は大きく異なるため、更に詳細な解釈を行うためにはカイラリティが分かっているカーボンナノチューブに対して測定を行っていく必要がある。

カイラリティを決めるための一つの方法として蛍光の励起スペクトルの測定が利用可能である。励起波長と発光波長のピークの値をバンド計算の結果と比較することによりカイラリティを求めることができる。単一のカーボンナノチューブの蛍光の励起スペクトルの測定のためには高感度な顕微分光測定装置が必要であったため、これを自作して測定を行った。測定試料としては化学気相成長法で合成した、架橋カーボンナノチューブを用いた。図 2 の左の図が単一のカーボンナノチューブの蛍光の励起スペクトルであり、この例では(9,8)というカイラルインデックスの単層カーボンナノチューブであることが分かった。さらに、偏光度を測定することによりカーボンナノチューブの向きを計測することが可能である(図 2 右)。

【単一のカーボンナノチューブの光伝導度】

電界発光のスペクトルは一定以上バイアス電圧を印加しなければ測定できない。しかし、発光の逆の現象である光吸収ではこのような制限はない。光を照射することによって起きる電気伝導度の測定では、どのような電圧でも光吸収の様子を測定することができる。そこで、バックゲート型電界効果トランジスターを作製し、その光伝導度を測定した(図 3)。レーザーを走査したところ、局所的に伝導度が増加する箇所があり、カーボンナノチューブの位置を反映し

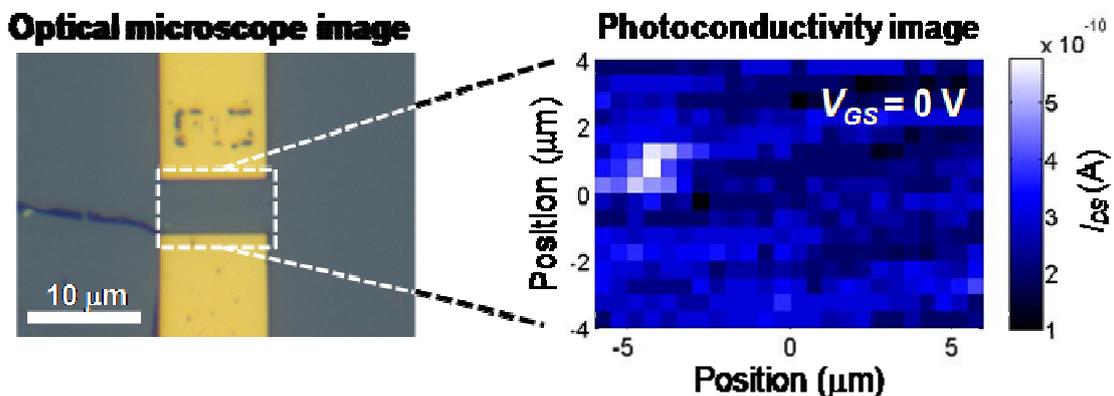


図3:カーボンナノチューブトランジスターの光学顕微鏡像(左)と光伝導度像(右)

ていると考えられる。ゲート電圧によって伝導度が高くなる領域と低くなる領域が存在することを確認した。

## 5. 自己評価

電界発光機構を理解するという目標はある程度達成できたと考えている。温度依存性・圧力依存性により加熱の効果により発光するというモデルで説明できることが分かり、他の研究グループにおいても電子温度がかなり高温になっているという解釈は受け入れられてきている。当初は電子・正孔注入による発光も目標としていたが、上述のように加熱発光モデルで実験の大部分が説明できることが分かり、電子正孔注入による発光機構が説得力を持つためには、あらかじめカイラリティを明らかにし、半導体型でバンドギャップが何 eV なのか分かったうえで電界発光の実験をして解釈を行う必要性が出てきた。そこで単一カーボンナノチューブの蛍光・光伝導度測定にも取り組んだ。測定に必要な装置類はソフトウェアを含めて自ら設計・作製したため、データを取れるようになるまで想定以上に時間がかかってしまったが、その分柔軟に各種測定ができるシステムが構築できた。

## 6. 研究総括の見解

カーボンナノチューブの電界発光はナノスケールの一次元的構造からの発光として、基礎科学、応用の両面で極めて興味深い。加藤研究者は単一のカーボンナノチューブからの電界発光の機構を理解し、その発光の利用可能性を追求することを目標に掲げて研究を行った。観測されている電界発光は加熱効果によるとのモデルを提唱し、これを実験的に実証し、電子・正孔注入による電界発光を実現するにはカイラリティを明らかにし半導体型でバンドギャップが明確なカーボンナノチューブについて電界発光実験を行うことが重要であるとの認識に至った。そこで基板上で個別に選択した単一のカーボンナノチューブのカイラリティを蛍光スペクトルから求めた上で、バックゲート型の電界効果トランジスタを作製し光伝導度を測定した。このような一連の精密な実験により、素性を明らかにした単一カーボンナノチューブの電界発光を個別に測定することで発光機構を解明できる道を開拓したことは大きな成果である。

さきがけ研究開始直後に研究拠点を米国から日本に移したことに伴って研究室を一から立ち上げる必要があり、その影響等で当初は研究進捗に多少の遅れが見られたが、その後は回復し着実に進展している。今後、カイラリティの異なるカーボンナノチューブを作り分けてその電子物性、光学物性を丹念に調べることで、カーボンナノチューブを用いる電子デバイスや発光デバイスの本質の解明に大きく貢献することを期待したい。

## 7. 主な論文等

### A. さきがけ個人研究者主導で得られた成果で主なもの

#### ①論文

[1] “Electrically driven light emission from hot single-walled carbon nanotubes at various temperatures and ambient pressures”, X. Wang, L. Zhang, Y. Lu, H. Dai, Y. K. Kato, E. Pop, Appl. Phys. Lett. 91, 261102 (2007).

#### ②受賞

平成 21 年度 文部科学大臣表彰 若手科学者賞

#### ③著書

「カーボンナノチューブの電界発光」加藤雄一郎, 応用物理 77, 286 (2008).

#### ④招待講演

Y. K. Kato, X. Wang, D. Mann, A. Kinkhabwala, E. Pop, J. Cao, L. Zhang, Q. Wang, J. Gou, H. Dai, “Electrically driven thermal light emission from individual single-walled carbon

nanotubes”, SPIE Optics + Photonics, San Diego, California, USA (August 2007).

⑤学会発表

- [1] “Electrically driven thermal light emission from individual single-walled carbon nanotubes”, Y. K. Kato, D. Mann, A. Kinkhabwala, E. Pop, J. Cao, X. Wang, L. Zhang, Q. Wang, J. Guo, H. Dai, March Meeting of the American Physical Society, Denver, Colorado (March 2007).
- [2] “Confocal imaging and excitation spectra of photoluminescence from carbon nanotubes suspended over trenches of various widths”, S. Moritsubo, T. Murai, T. Shimada, Y. Murakami, S. Maruyama, Y. K. Kato, March Meeting of the American Physical Society, Pittsburgh, Pennsylvania (March 2009).
- [3] 「単一カーボンナノチューブ FET 構造を用いた光電流測定」村井智昭, 森坪繁, 嶋田行志, 村上陽一, 丸山茂夫, 加藤雄一郎, 第 70 回応用物理学会学術講演会, 富山(2009 年 9 月).
- [4] 「様々な幅の溝に架橋させたカーボンナノチューブからのフォトルミネッセンス」森坪繁, 村井智昭, 嶋田行志, 村上陽一, 丸山茂夫, 加藤雄一郎, 第 70 回応用物理学会学術講演会, 富山(2009 年 9 月)
- [5] “Trench width dependence of photoluminescence intensity from individual suspended carbon nanotubes”, S. Moritsubo, T. Murai, T. Shimada, Y. Murakami, S. Chiashi, S. Maruyama, Y. K. Kato, March Meeting of the American Physical Society, Portland, Oregon (March 2010).