

カーボンナノチューブ発光素子とシリコンフォトニクス

Carbon nanotube light emitters and silicon photonics



加藤 雄一郎 (Yuichiro KATO, Ph. D.)

東京大学 工学系研究科 准教授

(Associate Professor, The University of Tokyo)

APS, AAAS 会員

受賞: AAAS Newcomb-Cleveland Prize (2006), 文部科学大臣表彰 若手科学者賞(2009)

研究専門分野: 量子オプトエレクトロニクス

あらまし 単層カーボンナノチューブは、よく光るナノ材料である。直接バンドギャップを持ち、通信波長帯を含む近赤外領域で発光し、シリコン基板上で直接合成可能であるため、シリコンフォトニクスに集積可能なナノ光源としての利用が考えられる。そこで、本研究では単一のカーボンナノチューブをシリコン基板上のトランジスタ構造に組み込んで、電界効果によりその発光特性を制御した。ゲート電圧によりキャリアが蓄積すると、指数関数的に発光強度が減衰する様子を捉え、高効率な発光変調が可能であることを示した。さらに、シリコンフォトニクスとの融合を進めるため、フォトニック結晶共振器によりカーボンナノチューブの発光増強を実現したほか、微小ディスク共振器との光結合により単一のカーボンナノチューブからの発光がディスクの内部を周回している様子を画像化することに成功した。これらの成果は、ナノスケール光集積回路におけるカーボンナノチューブ発光素子の可能性を示している。

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た蜂の巣格子になっている単原子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(カイラリティ)で指定できるので、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。

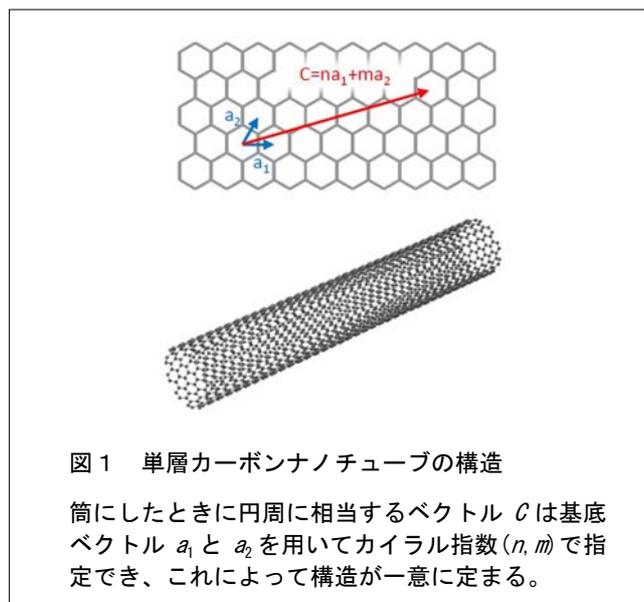


図1 単層カーボンナノチューブの構造

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 を用いてカイラリティ指数 (n, m) で指定でき、これによって構造が一意に定まる。

この物質の最も興味深い特徴は、その巻き方によって電子構造が大きく変わり、金属にも半導体にもなりうるという点である。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 2,300 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

カーボンナノチューブ発光素子とシリコンフォトニクス

Carbon nanotube light emitters and silicon photonics

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スケールにおける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。

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説明し、次にトランジスタ構造を用いた発光制御[5]とシリコンフォトニクスとの融合[6,7]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(バンドル)、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[8]。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化させる手法である。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[9]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]。

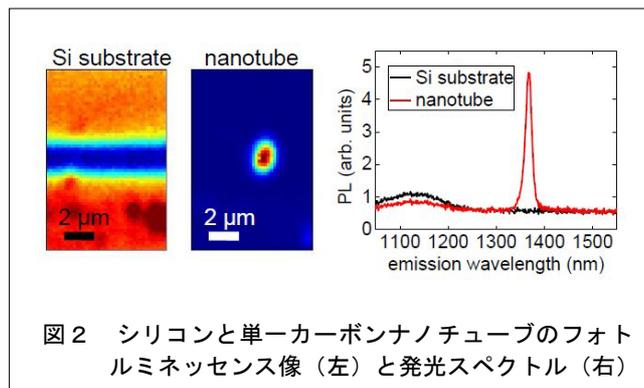


図2 シリコンと単一カーボンナノチューブのフォトルミネッセンス像(左)と発光スペクトル(右)

フォトルミネッセンス励起分光のデータの一例を図3に示す。発光波長は 1,290 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。本来、電子顕微鏡で原子の並び方を確認しなければ構造は分からないものだが、バンド計算との比較によって分光データのみで構造が決定可能な点は単層カーボンナノチューブの大きな特徴である。また、半導体のナノワイヤや量子ドットなどでは原子の個数や並び方まで同じものを準備することは非現実的であるのに対し、単層カーボンナノチューブでは同一のカイラリティのものを見つければ原子の配列はまったく同じである。カイラリティを制御して合成することはいまだ実現していないが、このように構造を完全に決定できるため、原子レベルでの構造の再現性がある点は他のナノ材料との大きな違いである。

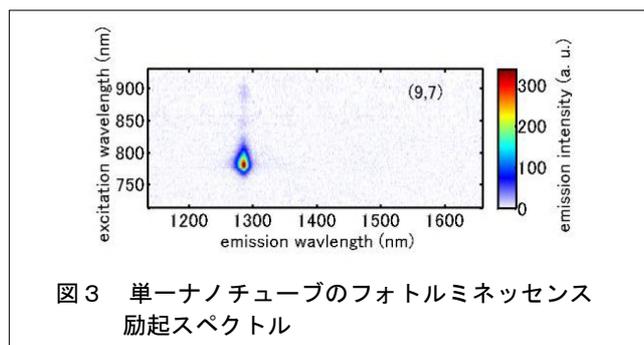


図3 単一ナノチューブのフォトルミネッセンス励起スペクトル

カーボンナノチューブ発光素子とシリコンフォトニクス

Carbon nanotube light emitters and silicon photonics

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割に相当する数百 meV にもなり[10]、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[11]。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[12-14]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。

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による励起子拡散長の計測[15]である。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。

この実験の結果、拡散長は約 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

[16,17]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[18-21]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[22]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 4 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

カーボンナノチューブ発光素子とシリコンフォトニクス

Carbon nanotube light emitters and silicon photonics

チューブに対して測定を行うことができる。

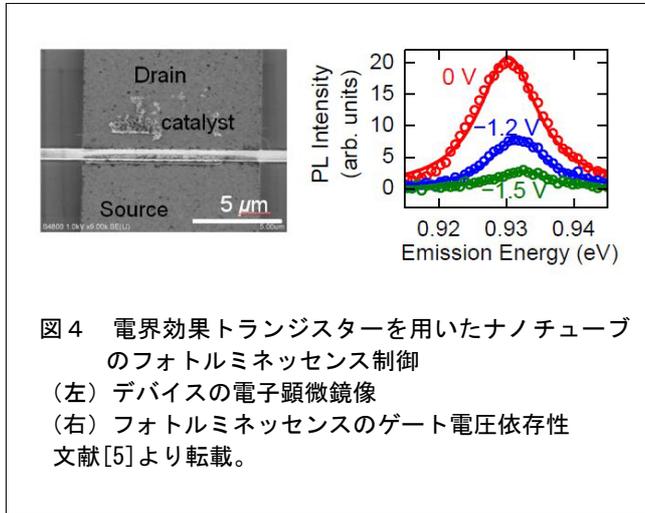


図4 電界効果トランジスタを用いたナノチューブのフォトルミネッセンス制御
(左) デバイスの電子顕微鏡像
(右) フォトルミネッセンスのゲート電圧依存性
文献[5]より転載。

図4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[23]。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う解釈がされている。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[24]、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[23]、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。

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の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。そこで筆者らは、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することに取り組んできた。ここでは、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たカーボンナノチューブの発光を増強について紹介する[6]。

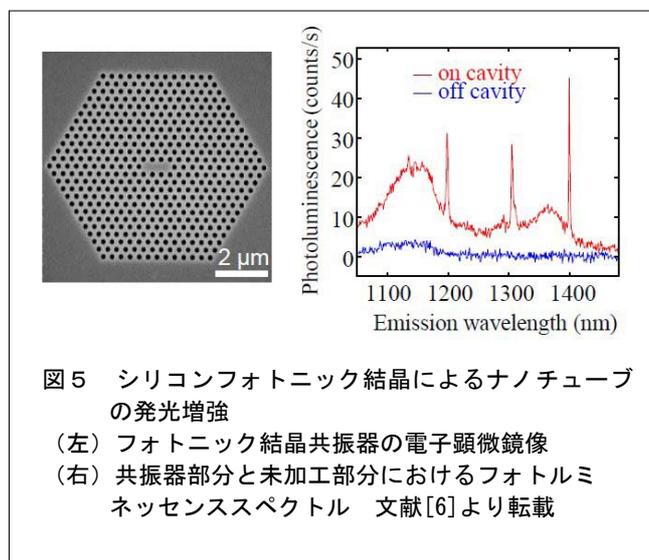
フォトニック結晶は誘電率が周期的に変化する構造を持たせた人工結晶であり、光に対するバンドギャップを持たせて光が進出できないようにすることが可能である[25]。そこに、その周期性を乱す「欠陥」を導入すると、そこに光を閉じ込める共振器を実現できる。この欠陥の形状・大きさや、元となるフォトニック結晶の周期性により共振器の共鳴波長と偏光特性が決定されるため、所望の共鳴波長を持つ共振器の設計が可能となる。また、光共振器内でナノ材料と光を相互作用させるとき、リング共振器などと比較してモード体積の小さいフォトニック結晶共振器は極めて魅力的である。モード体積が小さい共振器では光のエネルギーがその狭い空間に集中し、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: silicon on insulator) 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5)。

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や基板に接触した状態では光らないため、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。1,250 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1,400 nmとなるように格子定数 $a = 380$ nm, 穴の半径 $r = 100$

カーボンナノチューブ発光素子とシリコンフォトニクス

Carbon nanotube light emitters and silicon photonics

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。



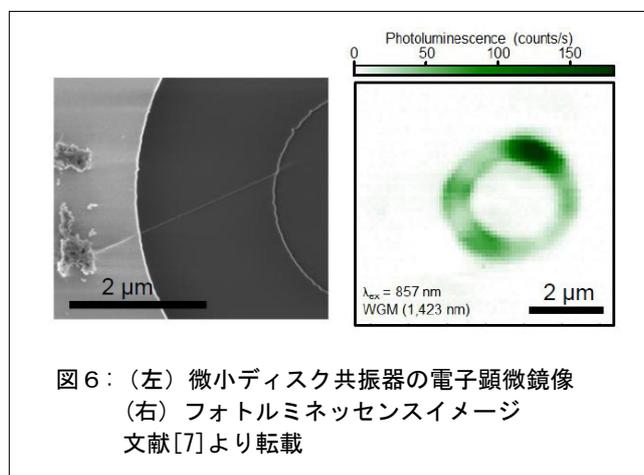
発光スペクトルを図5右に示す。共振器上で取得したスペクトルには、設計どおり 1,400 nm 付近に共振器の基底モードのピークが観測され、ナノチューブと共振器が相互作用していることを示すデータとなった。未加工部分の発光と比較し、少なくとも 50 倍程度発光が増強されていると見積もることができている[6]。

5. シリコン微小ディスク共振器との光結合

カーボンナノチューブの溶液を塗布する方式では、多数のナノチューブとフォトニック結晶が結合してしまう。また、ミセル化ナノチューブの発光効率は、架橋カーボンナノチューブと比べるとかなり低い[9]。そこで、単一の架橋カーボンナノチューブとシリコン光構造との光結合にも取り組んだ。ここで、架橋ナノチューブとの相性が良い光構造として、微小ディスク共振器を用いた。微小ディスクの周を伝搬するウィスパーリングギャラリーモード (WGM: whispering gallery mode) と単層カーボンナノチューブを光結合させ[7]、シリコンフォトニクスに集積可能なナノ光源への第一歩とすることを目指して研究を進めた。

デバイス作製手法はフォトニック結晶共振器とほぼ同一であり、まず電子線描画およびドライエッチング

により SOI にドーナツ状の溝を加工し、シリコン微小ディスクを形成する。次にフッ酸によるウェットエッチで埋め込み酸化膜層をアンダーカットして SiO₂ 支持ポストとする。次に、作製した微小ディスク共振器にカーボンナノチューブを架橋させる。再度電子線リソグラフィによりドーナツ状の溝の外側に触媒を配置する領域を描画し、スピコートおよびリフトオフにより触媒を配置した上で化学気相成長法によって単層カーボンナノチューブを合成する。実際に微小ディスク共振器に架橋したカーボンナノチューブが図6左の電子顕微鏡像で確認できる。



カーボンナノチューブからの発光がWGMに結合していることを端的に示す測定はフォトルミネッセンスイメージングである。WGMに対応する波長におけるフォトルミネッセンス像が図6右である。カーボンナノチューブからの発光が共振器内を周回し、その端部から漏れてくる光がリング状に見える。このカーボンナノチューブの発光は微小ディスク共振器と結合しているため、レーザーをカーボンナノチューブから数ミクロン離れたディスクの周に照射した場合でも、カーボンナノチューブ由来のフォトルミネッセンスが観測できるのである。

以上のように単一の架橋カーボンナノチューブを微小ディスク共振器と結合させ、二重共鳴によってその発光を制御できることを初めて示し、シリコンフォトニクスにおけるナノ発光素子としての可能性を明らかにすることができた。

カーボンナノチューブ発光素子とシリコンフォトニクス

Carbon nanotube light emitters and silicon photonics

参考文献

- [1] T.Shioda, *et al.* Opt. Commun. **23**, pp.4733-4740 (2010).
- [2] T.Yamazaki, M.Kuzuwata, T.Shioda, J. Opt. Soc. Am. B **29** (7), pp.1707-1711 (2012).
- [3] T.Shioda, T.Yamazaki, Opt. Lett., doc. **37**, pp.3642-3644 (2012).
- [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] S. Imamura, R. Watahiki, R. Miura, T. Shimada, Y. K. Kato, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 161102 (2013).
- [8] 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. Smally, *Science* **297**, 593 (2002).
- [9] J. Lefebvre, Y. Homma, P. Finnie, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 217401 (2003).
- [10] F. Wang, G. Dukovic, L. E. Brus, T. F. Heinz, *Science* **308**, 838 (2005).
- [11] T. Hertel, S. Himmelein, T. Ackermann, D. Stich, J. Crochet, *ACS Nano* **4**, 7161 (2010).
- [12] F. Wang, G. Dukovic, E. Knoesel, L. E. Brus, and T. F. Heinz, *Phys. Rev. B* **70**, 241403(R) (2004).
- [13] Y.-Z. Ma, L. Valkunas, S. L. Dexheimer, S. M. Bachilo, and G. R. Fleming, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 157402 (2005).
- [14] K. Matsuda, T. Inoue, Y. Murakami, S. Maruyama, and Y. Kanemitsu, *Phys. Rev. B* **74**, 033406 (2008).
- [15] S. Moritsubo, T. Murai, T. Shimada, Y. Murakami, S. Chiashi, S. Maruyama, Y. K. Kato, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 247402 (2010).
- [16] L. Lüer, S. Hoseinkhani, D. Polli, J. Crochet, T. Hertel, G. Lanzani, *Nature Phys.* **5**, 54 (2009).
- [17] L. Cagnet, D. A. Tsyboulski, J.-D. R. Rocha, C. D. Doyle, J. M. Tour, R. B. Weisman, *Science* **316**, 1465 (2007).
- [18] J. A. Misewich, R. Martel, P. Avouris, J. C. Tsang, S. Heinze, J. Tersoff, *Science* **300**, 783 (2003).
- [19] J. Chen, V. Perebeinos, M. Freitag, J. Tsang, Q. Fu, J. Liu, P. Avouris, *Science* **310**, 1171 (2005).
- [20] 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).
- [21] T. Mueller, M. Kinoshita, M. Steiner, V. Perebeinos, A. A. Bol, D. B. Farmer, P. Avouris, *Nature Nanotech.* **5**, 27 (2009).
- [22] N. M. Gabor, Z. Zhong, K. Bosnick, J. Park, P. L. McEuen, *Science* **325**, 1367 (2009).
- [23] M. Steiner, M. Freitag, V. Perebeinos, A. Naumov, J. P. Small, A. A. Bol, P. Avouris, *Nano Lett.* **9**, 3477 (2009).
- [24] C. D. Spataru, F. Léonard, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 177402 (2010).
- [25] J. D. Joannopoulos, S. G. Johnson, J. N. Winn, R. D. Mead, *Photonic Crystals* (Princeton University Press, Princeton, edn. 2, 2008).

この研究は、平成20年度SCAT研究助成の対象として採用され、平成21～23年度に実施されたものです。