

平成 22 年 5 月 19 日現在

研究種目： 若手研究 (B)  
 研究期間： 2008~2009  
 課題番号： 20710107  
 研究課題名 (和文) カーボンナノチューブにおける単一光子放出現象の研究  
 研究課題名 (英文) Study on single-photon emission in carbon nanotubes  
 研究代表者  
 大野 雄高 (OHNO YUTAKA)  
 名古屋大学・大学院工学研究科・准教授  
 研究者番号：10324451

## 研究成果の概要 (和文)：

本研究では、カーボンナノチューブの光電子デバイスとしての可能性を明らかにするため、カーボンナノチューブの光学的特性を解析するとともに、およびデバイス化のためのキャリア注入制御について検討を行った。まず、フォトルミネッセンス強度のカイラリティ依存性を明らかにするとともに、複数の LO フォノンを介することにより、励起子が非発光緩和することを明らかにした。さらに、発光素子実現に向けて、絶縁膜界面に導入される固定電荷を制御することにより、注入キャリア(電子/正孔)を制御する方法を見出した。部分ゲートを導入した p/n ダイオードを作製し、カーボンナノチューブへの電子と正孔の同時注入を実現した。

## 研究成果の概要 (英文)：

In this study, I studied optical properties of carbon nanotubes and carrier injection phenomena to carbon nanotubes, aiming to develop their potential as future optoelectronic devices. First, I analyzed the dependence of photoluminescence intensity on chirality of carbon nanotubes, and found that dominant exciton relaxation process is non-radiative relaxation via multiple LO phonons. For light emitting devices, a technology to control the polarity of carriers injected into carbon nanotubes was developed, utilizing interface fixed charges introduced by a deposition of an insulator. I also realized simultaneous injection of electrons and holes into a carbon nanotube in p/n diode structure.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2009 年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・マイクロ・ナノデバイス

キーワード：カーボンナノチューブ、発光、励起子、光電子デバイス

## 1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブ(CNT)は、高品質な一次元ナノ構造が自己組織化的に得られ、ナノスケールの光電子材料として大変魅力的である。近年、半導体 CNT からの発光(フォトルミネッセンス: PL)に関する報告がなされ、一次元固有の励起子物性や緩和現象が精力的に研究されている。しなしながら、吸収係数や発光の量子効率などの基礎的な物理定数は未だ十分に理解されていない。

一方、具体的な光電子デバイスへの応用については全くの未開拓であり、特にナノチューブ特有の光学物性・電子物性を活かした新たなデバイス応用の可能性を探求し、ナノフォトニクス分野へ展開することが重要である。例えば、近年、秘匿性の高い新しい通信方法として単一光子を利用した量子通信が注目を集めているが、CNTの強い量子閉じ込め効果を利用すれば単一光子放出が可能ならばだけでなく、光通信波長帯において電流注入による単一光子放出が期待でき、量子通信用の単一光子源として CNT の持つ可能性は大きいと考えられる。

## 2. 研究の目的

本研究では、未だ理解が十分でない CNT の光学的特性について明らかにするとともに、光電子デバイス実現に向けて、CNTへのキャリア注入の制御(つまり p/n)制御を実現するとともに、CNT発光素子の基本構造を構築することを目的とした。

## 3. 研究の方法

カーボンナノチューブの光学特性はカイラル指数(n,m)に強く依存することが予想され、個々のカーボンナノチューブのカイラル指数を特定して光学特性を評価することが重要である。特に、カーボンナノチューブのカイラリティ分離・制御を目指す上で、カイラリティ分布を評価する技術を確立することが重要である。本研究では、まず、FET構造上に架橋成長させた1本のカーボンナノチューブのフォトルミネッセンスと光電流の同時測定を行い、カイラル指数を特定して光吸収断面積の評価を行った。さらに、グレーティング上に成長した架橋カーボンナノチューブについてフォトルミネッセンスの空間分布を測定することにより、as-grownの状態でのカーボンナノチューブのカイラル指数分布を評価するとともに、フォトルミネッセ

ンス強度のカイラル指数依存性を明らかにした。

また、ナノチューブへのキャリア注入制御については、ナノチューブ FET において、原子層堆積(ALD)法により絶縁膜を堆積することにより導入される固定電荷を利用した。成膜する絶縁膜材料の種類やポストアニールの条件を検討することにより、p/n 制御の可能性を検討した。

## 4. 研究成果

### 4. 1. カーボンナノチューブの吸収断面積と発光強度の評価

光吸収断面積の評価に用いた素子は、トレンチ上に架橋成長させたカーボンナノチューブをチャンネルとする電界効果トランジスタである。励起レーザの直径を 2  $\mu\text{m}$  程度に絞ることで1本のカーボンナノチューブのフォトルミネッセンスと光電流の測定を可能とした。

フォトルミネッセンス強度と光電流のドレイン電圧依存性を調べたところ、ドレイン電圧の増加に伴ったフォトルミネッセンス強度の減衰と光電流の増加が観測され、電界により光励起キャリアが電極に引き抜かれていることが示された。電界を十分に印加することでカーボンナノチューブに吸収されたフォトン数を光電流として計測し、光吸収断面積を見積もったところ 1 本の(12,8)のナノチューブに対して  $7.4 \times 10^{-5} \text{ nm}^2/\text{C-atom}$  であった。

フォトルミネッセンス強度のカイラル指数依存性の評価については、試料として、周期 2  $\mu\text{m}$  のグレーティングを形成した石英基板上に成長した低密度な孤立架橋ナノチューブを用いた。顕微フォトルミネッセンス法において、励起波長と検出波長により測定するカイラル指数を決定し、試料ステージを走査することにより、フォトルミネッセンスの空間分布を測定した。空間分布の発光スポットの数を CNT の本数として数えることでカイラル指数分布を評価した。

図 1 は、(9,8)ナノチューブの空間分布である。この測定範囲内には、約 80 本の(9,8)ナノチューブが存在していることが分かる。図 2 にカイラル指数分布と空間マッピング測定から求めたフォトルミネッセンス強度を示す。横軸は発光エネルギーであるが、バンドギャップに相当する。フォトルミネッセ

強度はカイラル指数に依存し、直径が小さいほど（バンドギャップが大きいほど）フォトルミネッセンス強度が大きい傾向を示した。これは小山らの理論計算と同様な傾向を示している。

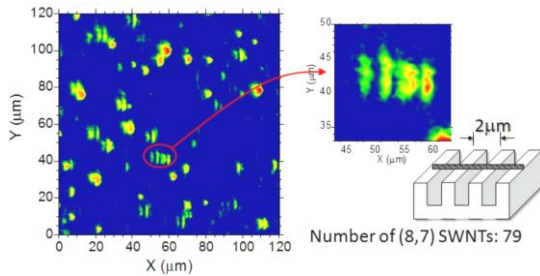


図1 フォトルミネッセンスの空間分布. (9,8)ナノチューブ.

この結果から、励起子緩和に関する知見が得られている。ナノチューブの発光における量子効率の数%と低い値が報告されており、発光再結合よりも寿命の短い非発光な緩和過程が支配的であると考えられる。本研究の結果から、バンドギャップが広いほど発光強度が強く、非発光な緩和過程が遅くなっていることから、多フォノン緩和の場合に現れるエネルギーギャップ則に従うと考えられる。エネルギーギャップ則の場合、非発光緩和の速度  $k_{nr}$  は

$$k_{nr} \propto \exp(-\nu/\nu_a)$$

で与えられ、 $\nu$ は発光周波数である。 $\nu_a$ はフォノン振動モードの周波数であり、一般的にその分子が持つ振動モードの中の最も高い振動周波数に相当する。今回の実験結果にこのエネルギーギャップ側を適応し、 $\nu_a$ を求めたところ、ナノチューブの G-band フォノンとほぼ等しい、205 meVであった。したがって、G-band のマルチフォノンによる非発光緩和が支配的であると考えられる。

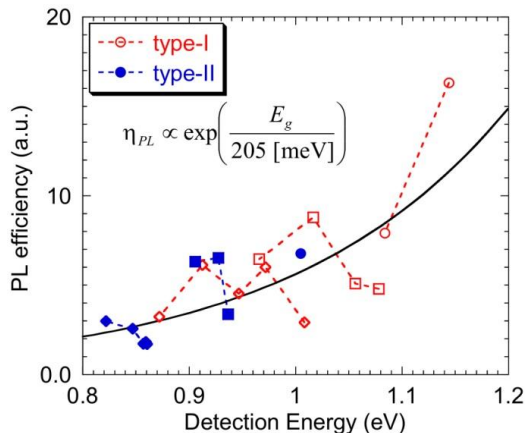


図2 フォトルミネッセンス強度のバンドギャップ依存性.

#### 4. 2. 基板の影響

これまでの研究により、基板に接したナノチューブでは発光が消失するという事を見出し、ナノチューブと基板の界面に非発光再結合中心が形成されていることが示唆されている。基板界面のトラップは電子輸送に影響すると予想されるため、本研究では、光電流分光解析により、基板の接触によるナノチューブの電子構造への影響を調べた。

図3は架橋ナノチューブと基板に接触したナノチューブの光電流スペクトルである。架橋ナノチューブにおいては鋭い光電流スペクトルが得られるのに対し、基板に接したナノチューブにおいてはブロードで雑音の多いスペクトルが観察された。複数の素子についても同様な結果が得られており、スペクトルの半値幅は架橋ナノチューブの場合は25~40 meV、基板上的ナノチューブの場合は60~80 meVであった。これらの結果から、基板との接触によりナノチューブのエネルギーバンドが変調されていること、および基板との界面にノイズの原因となるトラップが形成されていることが示唆された。

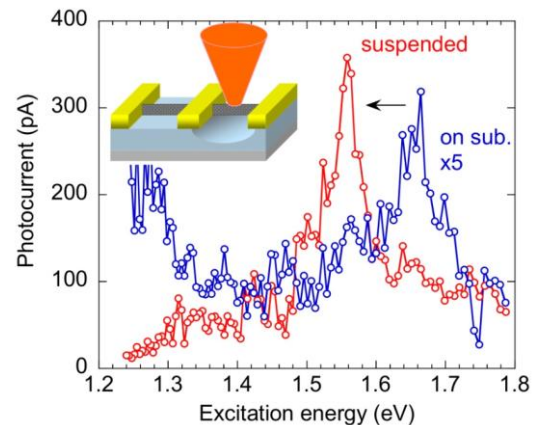


図3 基板との接触によるナノチューブの光電流スペクトルの変化.

#### 4. 3. 特性制御

発光素子の実現のためには、ナノチューブに電子と正孔を同時に注入する必要がある。しかしながら、これまでのナノチューブ FET の研究において、電子注入（つまり n 型素子）を実現した例は少ない。特に、大気中で安定かつ高性能な n 型素子は実現されていない。本研究では、原子層堆積(ALD)法によりナノチューブ FET に絶縁膜を堆積することにより、伝導型(p 型/n 型)を制御できる可能性を見出した。図4はバックゲート型 FET に  $\text{HfO}_2$  を成膜した場合の特性の変化である。FET 特性は p 型から n 型に変化した。また、n 型素子のコンダクタンスは量子化コ

ンダクタンスの約 24%であり、従来にない大きな値が得られている。なお、素子作製後から大気中で保管し、100 日以上経過しても n 型特性を保持している。

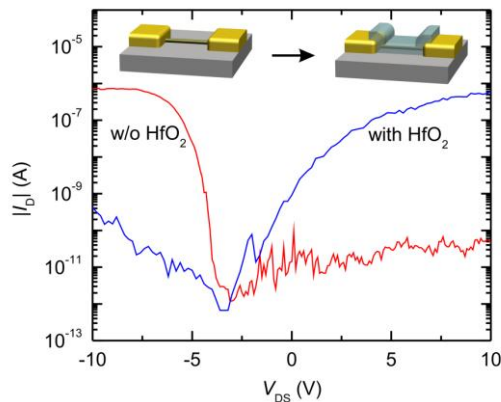


図4 HfO<sub>2</sub>の堆積によるナノチューブFETの特性変化。

多端子素子を用いて、n 型素子のコンタクト抵抗を調べたところ、4 kΩ程度であった。この値は、n 型素子においては従来にない低抵抗である。本技術は、従来大きな課題であった大気中で安定な n 型素子が得られるばかりでなく、従来用いられていた低仕事関数な卑金属を用いておらず Si プロセスに適合している。

HfO<sub>2</sub>膜を堆積することにより n 型伝導が得られる原因を探るため、C-V 特性解析を行ったところ、HfO<sub>2</sub>と基板の SiO<sub>2</sub> 界面に  $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  の正の界面電荷が存在することを明らかにした。図5に示すように、このような界面電荷が存在する場合、電極とチャネル領域の間に強い電界が発生するため、コンタクトに存在するショットキ障壁が強く曲げられ、電子に対する障壁が薄くなると考えられる。

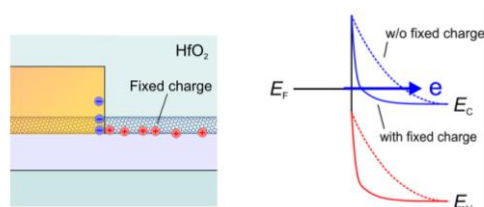


図5 界面電荷が存在する場合のソース電極付近の電荷分布、およびエネルギーバンドへの影響。

この考えを検証するため、シミュレーションにより電界分布と電子のトンネル確率を計算した。その結果、電子に対するショット

キ障壁がナノチューブのバンドギャップ程度 (例えば、直径 1.2 nm のナノチューブの場合 0.7 eV) であっても、界面電荷によって形成される電界により、電子はナノチューブに容易にトンネルできることを明らかにした。

さらに、絶縁膜に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いた場合は界面電荷密度は  $2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  と低いことを明らかにした。実際に、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 絶縁膜をナノチューブ FET に堆積した場合、n 型への特性変化は生じず、p 型が保持された。

#### 4. 4. 疑似 p/n ダイオードの試作と実証

電流注入による発光素子実現のため、ナノチューブ FET のソース・ドレイン電極にキャリア選択ゲートを設置した素子を試作した。図6は作製したダイオードの顕微鏡写真と電流-電圧特性である。整流特性を得るとともに、ゲート電圧により極性が変化しており、電子/正孔の同時注入が確認できる。

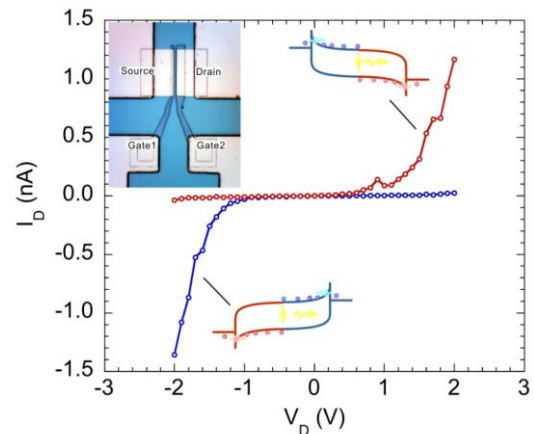


図6 キャリア選択ゲートをもつナノチューブダイオードの電流電圧特性。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計4件)

1. N. Moriyama, Y. Ohno, T. Kitamura, S. Kishimoto and T. Mizutani, "Change in carrier type in high-k gate carbon nanotube field-effect transistors by interface fixed charges", Nanotechnol., vol.21, no.16, p. 165201, 2010. 査読有
2. T. Mizutani, Y. Ohno and S. Kishimoto, "Electrical properties of carbon nanotube FETs ", Proceedings of SPIE, vol.7037, p. 703703, 2008. 査読有
3. T. Mizutani, Y. Noshio and Y. Ohno, "Electrical properties of carbon nanotube FETs", Journal of Physics: Conference Series, vol.109, p. 012002 2008. 査読有
4. 大野雄高, (解説)"カーボンナノチューブのフォトルミネッセンスにおける励起子遷

移と周辺環境効果", 応用物理, vol.77, pp. 656-661 2008. 査読有

[学会発表] (計 19 件)

1. 大野雄高, 岸本茂, 水谷孝, 「カーボンナノチューブ FET の動作に及ぼすゲート絶縁膜界面電荷の影響」, 春季第 57 回応用物理学関係連合講演会, 2010.03.17, 東海大学
2. 大野雄高, 森山直希, 北村隆光, 鈴木耕介, 岸本茂, 水谷孝, (招待講演) 「カーボンナノチューブ電界効果型トランジスタの電気的特性に及ぼす界面特性の影響とその制御」, 電子情報通信学会電子デバイス研究会, 2010.02.23, 沖縄県青年会館
3. Y. Ohno, N. Moriyama, T. Kitamura, K. Suzuki, S. Kishimoto and T. Mizutani, "Carrier Type Conversion in Carbon Nanotube Field-Effect Transistors Caused by Interface Fixed Charges", International Semiconductor Device Research Symposium, 2009.12.10, Maryland, USA
4. Y. Ohno, N. Moriyama, T. Kitamura, S. Kishimoto and T. Mizutani, "Control of carrier type for high-performance carbon nanotube FETs by fixed charges incorporated in gate insulator", International Microprocesses and Nanotechnology Conference, 2009.11.19, Sapporo, Japan
5. N. Moriyama, Y. Ohno, S. Kishimoto and T. Mizutani, "Control of carrier type in carbon nanotube FETs by high-k gate insulator", The 6th Korea-Japan Symposium on Carbon Nanotube, 2009.10.25, Okinawa, JAPAN
6. T. Kitamura, Y. Ohno, S. Kishimoto and T. Mizutani, "Electrical characteristics of high-k gate insulator for carbon nanotube FETs", The 6th Korea-Japan Symposium on Carbon Nanotube, 2009.10.25, Okinawa, JAPAN
7. 森山直希, 大野雄高, 岸本茂, 水谷孝, 「ゲート絶縁膜の堆積によるカーボンナノチューブ FET の伝導型制御」, 秋季第 70 回応用物理学学会学術講演会, 2009.09.07, 富山大学
8. N. Moriyama, Y. Ohno, S. Kishimoto and T. Mizutani, "Carrier-type conversion in carbon nanotube FETs by deposition of HfO<sub>2</sub>", International Symposium on Carbon Nanotube Nanoelectronics, 2009.06.09, Matsushima, Japan
9. Y. Ohno, A. Kobayashi and T. Mizutani, (invited) "Direct comparison of photoluminescence intensity with (n,m) abundance of single-walled carbon nanotubes", 3rd Workshop on Nanotube Optics & Nanospectroscopy, 2009.06.07, Matsushima, Japan
10. Y. Ohno and T. Mizutani, (invited) "Plasma-enhanced CVD of semiconducting SWNTs for transistor application", The 4th Guadalupe Workshop, 2009.04.17, Texas, USA
11. Y. Ohno and T. Mizutani, (invited) "Fabrication and characterization of high-performance carbon nanotube field-effect transistors", First International Conference on Nanostructured Materials and Nanocomposites, 2009.04.06, Kottayam, Kerala, India
12. 森山直希, 大野雄高, 岸本茂, 水谷孝, 「High-k ゲート絶縁膜を有する n 型トップゲートカーボンナノチューブ FET の作製と評価」, 春季第 56 回応用物理学関係連合講演会, 2009.03.30, 筑波大学
13. N. Moriyama, Y. Ohno, S. Kishimoto and T. Mizutani, "High-performance n-type Carbon Nanotube FETs with Stability", The 5th Japan-Korea Symposium on Carbon Nanotube, 2008.11.09, Busan, Korea
14. Y. Ohno and T. Mizutani, (invited) "Control of conduction property of carbon nanotube transistors", The 5th Japan-Korea Symposium on Carbon Nanotube, 2008.11.09, Busan, Korea
15. N. Moriyama, Y. Ohno, Y. Nakashima, H. Soma, S. Kishimoto and T. Mizutani, "Influence of insulator deposition in carbon nanotube FETs", 21st International Microprocesses and Nanotechnology Conference, 2008.10.28, Fukuoka, Japan
16. Y. Ohno and T. Mizutani, "Fabrication and Characterization of Carbon Nanotube Field-Effect Transistors", 1st Russian-Japanese Young Scientist Conference on Nanomaterials and Nanotechnology, 2008.10.06, Moscow, Russia
17. 大野雄高, 水谷孝, (招待講演) 「カーボンナノチューブトランジスタの作製と評価」, 秋季第 69 回応用物理学学会学術講演会, 2008.09.02, 中部大学
18. 森山直希, 大野雄高, 岸本茂, 水谷孝, 「カーボンナノチューブ FET における絶縁膜堆積の影響」, 秋季第 69 回応用物理学学会学術講演会, 2008.09.02, 中部大学
19. P. R. Somani, A. Kobayashi, Y. Ohno, S. Kishimoto, T. Mizutani, 「n-type single-walled carbon nanotube FETs with Sm as contact electrodes」, 秋季第 69 回応用物理学学会学術講演会, 2008.09.02, 中部大学

[図書] (計 2 件)

1. Y. Ohno, S. Maruyama and T. Mizutani, "Environmental effects on photoluminescence of single-walled carbon nanotubes", in

Carbon nanotube, ed. J. M. Marulanda, pp. 109-121, (13 pages) In-Tech, Vukovar, Croatia, 2010.

2. T. Mizutani, Y. Ohno and P. R. Somani, "Carbon nanotube field effect transistors", in Carbon nanotubes: Multifunctional materials, eds. P. R. Somani and M. Umeno, pp. 87-119, (33 pages) Applied Science Innovations Private Limited, Maharashtra, India, 2009.

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

名称：半導体デバイスおよび製造方法

発明者：大野雄高，水谷孝，森山直希，北村隆光

権利者：名古屋大学

種類：特許

番号：特願 2009-249307

出願年月日：2009 年 10 月 29 日

国内外の別：国内

名称：カーボンナノチューブの製造方法，カーボンナノチューブ製造用の単結晶基板，およびカーボンナノチューブ

発明者：大野雄高，畑謙佑，佐藤忠，河野修一

権利者：名古屋大学，京セラ，京セラキンセキ

種類：特許

番号：特願 2010-045945

出願年月日：2010 年 3 月 2 日

国内外の別：国内

[その他]

ホームページ：

<http://qed63.qd.nuqe.nagoya-u.ac.jp/mizutanilab/>

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

大野 雄高 (OHNO YUTAKA)

名古屋大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：10324451