

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24340066

研究課題名(和文)単層カーボンナノチューブデバイスにおける励起子の電界制御

研究課題名(英文)Electrical manipulation of excitons in single-walled carbon nanotube devices

研究代表者

加藤 雄一郎(KATO, Yuichiro)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：60451788

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,400,000円

研究成果の概要(和文)：単一の架橋カーボンナノチューブを組み込んだ電界効果デバイスにおいて、カイラリティを明らかにした上での顕微分光測定に取り組み、励起子の電界下での挙動を調査した。フォトルミネッセンスと光伝導度の同時測定により、励起子が緩和過程で自発的に解離していることを明らかにし、シュタルク効果を理論と直接比較したほか、暗い励起子が電界により活性化していることを示した。また、ゲート電圧印加によるトリオン生成の実証に成功し、交流ゲート電圧により光パルス列が発生することを明らかにした。分割ゲートによる発光ダイオードの動作も確認した。

研究成果の概要(英文)：Microspectroscopy has been performed on chirality-identified suspended carbon nanotubes within field-effect devices, and response of excitons in electric fields has been investigated. Simultaneous photoluminescence and photoconductivity spectroscopy have revealed spontaneous exciton dissociation and field activation of dark excitonic states, and Stark effect has been directly compared with theory. Formation of trions has been observed under an application of gate voltages, while it was found that square-wave gate voltages can induce optical pulse trains. Light emitting diodes using split gates has also been investigated.

研究分野：光物性・ナノデバイス物理

キーワード：ナノチューブ・フラーレン 光物性 物性実験 光伝導度 フォトルミネッセンス 電界効果トランジスタ

1. 研究開始当初の背景

グラフェンを巻いて筒にした構造を持つ単層カーボンナノチューブ (図1) は、そのカイラリティ (巻き方) により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面白い性質を持つ。このうち、半導体型のものは直接バンドギャップを持ち、励起子は数百 meV ほどの束縛エネルギーを持つため、室温でも励起子由来の発光を示すことが知られている。

単層カーボンナノチューブはその一次元構造に由来する様々な光物性を示すが、特に電界による励起子制御の可能性が興味深い。他の半導体ナノ材料とは異なり、カーボンナノチューブは直径が数 nm でありながら長さが数十 μm 程度にもなるため、比較的容易に電極を付けることができるからである。また、フェルミ準位の制御性が極めて高いため、従来型の半導体とは異なる原理での電界による励起子制御が望める。

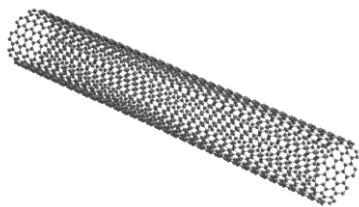


図1：単層カーボンナノチューブ

2. 研究の目的

そこで、本研究では励起子の電界下での挙動を明らかにし、励起子の電界制御手法を実証することを目的として、単一の架橋カーボンナノチューブを組み込んだデバイスにおいてフォトルミネッセンスや電界発光、光伝導度などの現象を実験的に調査した。電界下の励起子の振る舞いを明らかにすることを目指して、カーボンナノチューブデバイスにおいてカイラリティを明らかにした上での顕微分光測定に取り組んだ。

3. 研究の方法

単層カーボンナノチューブにおける電界下の励起子物性を調査するために、架橋カーボンナノチューブ電界効果デバイス (図2) を利用した。酸化膜付きシリコン基板またはシリコン・オン・インシュレーター基板に電子線描画とドライエッチングによりカーボンナノチューブを架橋させるための溝を加工し、再度電子線描画を繰り返して電極および触媒のパターニングを行う。スピコートとリフトオフにより触媒を配置し、化学気相成長法により単層カーボンナノチューブを合成する。

架橋しているカーボンナノチューブに対し、励起分光によりカイラリティを同定した上でフォトルミネッセンスや光伝導度、電界発光測定を行った。

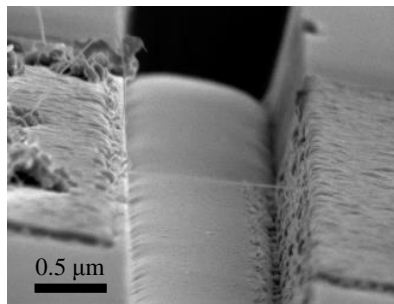


図2：架橋カーボンナノチューブ電界効果トランジスタの電子顕微鏡写真

4. 研究成果

(1) 励起子の自発的解離

トランジスタ構造を用いたフォトルミネッセンスと光伝導度分光測定により、低い電圧でも光電流が観測されるという当初想定していなかった結果を得た。励起強度及びバイアス依存性により、 E_{22} 励起子が緩和する過程で自発的に解離していることを明らかにした。さらにキャリアが電流として取り出されることによってフォトルミネッセンスが減少するというモデルにより、測定データを説明できることを示したほか炭素原子あたりの吸収断面積を求めることが出来た。

(2) 励起子のシュタルク効果

同様の構造において、単一のカーボンナノチューブにおけるフォトルミネッセンススペクトルの電界依存性 (図3) を解析し、電界の印加により発光波長の赤方偏移が起きることを明らかにした。また、複数のカイラリティにおいて同様の測定を繰り返すことにより、赤方偏移が理論的に予測されたシュタルク効果とよく一致することを示した。

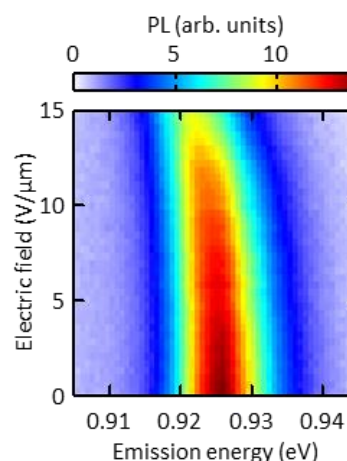


図3：単一架橋カーボンナノチューブのフォトルミネッセンスの電界依存性

(3) ゲート制御による光パルス列生成

シリコン・オン・インシュレーター基板のトップシリコン層を熱酸化して局所ゲート

としたデバイスを作製し、交流電圧印加時のフォトルミネッセンスを調査した。低周波の交流電圧では発光強度が減衰するが、周波数の増加に伴い発光強度の回復が起きるといふ予期していなかった現象を観測した。これは交流電圧において電圧の符号が変わるときのみに起き、また、飽和周波数が励起光強度に比例して増加することを明らかにした。この現象を説明するために、光励起されたキャリアが非発光緩和を引き起こし、電圧反転がキャリアを電極に押し出すことにより一時的に発光が生じる、というモデルを提案し、実際に光パルス列が生成されていることを時間分解測定により検証した (図4)。

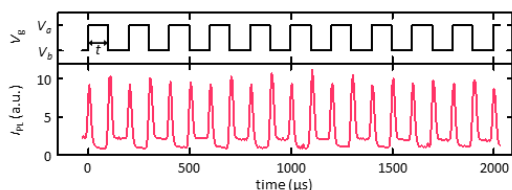


図4：交流電圧による光パルス列の生成

(4) ゲート電圧によるトリオン生成

架橋型トランジスタ構造におけるフォトルミネッセンス測定により、励起子発光より低エネルギー側にゲート電圧誘起される弱いピークを発見し (図5)、これがトリオンの発光ピークであることを示した。理論的には清浄な架橋カーボンナノチューブではキャリアと励起子が相互作用しにくくトリオン生成に不利だと考えられていたため、想定していなかった結果である。多数のカーボンナノチューブに対して測定を行うことにより、トリオンと励起子のエネルギー差のナノチューブ直径依存性を求め、架橋カーボンナノチューブにおけるトリオンの束縛エネルギーを明らかにした。

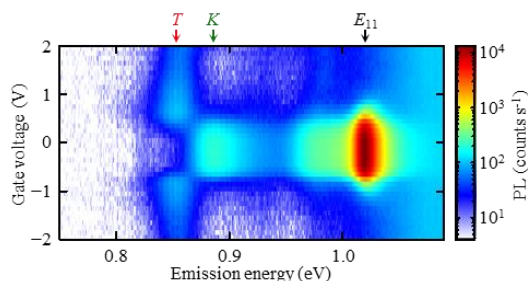


図5：フォトルミネッセンスのゲート電圧依存性

(5) 電界による暗い励起子活性化

フォトルミネッセンスと光伝導度の同時測定により、バイアス電圧を加えると光伝導度スペクトルに新たなピークが出現するこ

とを見出した (図6)。このピークの電界依存性やナノチューブ直径依存性を調査することにより、暗い励起子状態が電界により光学活性になったものであると結論づけた。光伝導度には電界しきい値が存在し、これが励起子状態の束縛エネルギーに対応するため、しきい値がなくなる点を外挿して求めることにより、連続準位を直接測定することに成功した。

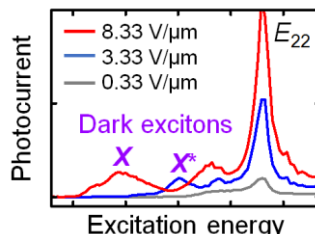


図6：電界による暗い励起子の活性化

(6) 架橋ナノチューブ発光ダイオード

シリコン・オン・インシュレーター基板を用いた分割ゲート式デバイスにより、発光ダイオードとしての動作を確認した。複数のデバイスで分割ゲート電圧により pn 接合が形成された際に発光が強くなるのが観測されたほか、フォトルミネッセンスと同じ発光エネルギーであることも確認した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 11 件)

- [1] T. Uda, M. Yoshida, A. Ishii, Y. K. Kato, “Electric-field induced activation of dark excitonic states in carbon nanotubes”, *Nano Lett.* **16**, 2278 (2016). 査読有
DOI:10.1021/acs.nanolett.5b04595
- [2] M. Yoshida, A. Popert, Y. K. Kato, “Gate-voltage induced trions in suspended carbon nanotubes”, *Phys. Rev. B* **93**, 041402(R) (2016). 査読有
DOI:10.1103/PhysRevB.93.041402
- [3] A. Ishii, M. Yoshida, Y. K. Kato, “Exciton diffusion, end quenching, and exciton-exciton annihilation in individual air-suspended carbon nanotubes”, *Phys. Rev. B* **91**, 125427 (2015). 査読有
DOI:10.1103/PhysRevB.91.125427
- [4] M. Jiang, Y. Kumamoto, A. Ishii, M. Yoshida, T. Shimada, Y. K. Kato, “Gate-controlled generation of optical pulse trains using individual carbon nanotubes”, *Nature Commun.* **6**, 6335

- (2015). 査読有
DOI:10.1038/ncomms7335
- [5] X. Liu, T. Shimada, R. Miura, S. Iwamoto, Y. Arakawa, Y. K. Kato, “Localized guided-mode and cavity-mode double resonance in photonic crystal nanocavities”, *Phys. Rev. Applied* **3**, 014006 (2015). 査読有
DOI:10.1103/PhysRevApplied.3.014006
- [6] R. Miura, S. Imamura, R. Ohta, A. Ishii, X. Liu, T. Shimada, S. Iwamoto, Y. Arakawa, Y. K. Kato, “Ultralow mode-volume photonic crystal nanobeam cavities for high-efficiency coupling to individual carbon nanotube emitters”, *Nature Commun.* **5**, 5580 (2014). 査読有
DOI:10.1038/ncomms6580
- [7] M. Yoshida, Y. Kumamoto, A. Ishii, A. Yokoyama, Y. K. Kato, “Stark effect of excitons in individual air-suspended carbon nanotubes”, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 161104 (2014). 査読有
DOI:10.1063/1.4899127
- [8] Y. Kumamoto, M. Yoshida, A. Ishii, A. Yokoyama, T. Shimada, Y. K. Kato, “Spontaneous exciton dissociation in carbon nanotubes”, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 117401 (2014). 査読有
DOI:10.1103/PhysRevLett.112.117401
- [9] A. Yokoyama, M. Yoshida, A. Ishii, Y. K. Kato, “Giant circular dichroism in individual carbon nanotubes induced by extrinsic chirality”, *Phys. Rev. X* **4**, 011005 (2014). 査読有
DOI:10.1103/PhysRevX.4.011005
- [10] S. Imamura, R. Watahiki, R. Miura, T. Shimada, Y. K. Kato, “Optical control of individual carbon nanotube light emitters by spectral double resonance in silicon microdisk resonators”, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 161102 (2013). 査読有
DOI:10.1063/1.4802930
- [11] R. Watahiki, T. Shimada, P. Zhao, S. Chiashi, S. Iwamoto, Y. Arakawa, S. Maruyama, Y. K. Kato, “Enhancement of carbon nanotube photoluminescence by photonic crystal nanocavities”, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 141124 (2012). 査読有
DOI:10.1063/1.4757876
- [Society Meeting, San Diego, California, USA (June 2, 2016). (招待講演)
- [2] N. Higashide, T. Uda, M. Yoshida, A. Ishii, Y. K. Kato, “Electroluminescence from individual air-suspended carbon nanotubes within split-gate structures”, *March Meeting of the American Physical Society*, Baltimore, Maryland, USA (March 15, 2016).
- [3] Y. K. Kato, “Exciton physics in individual carbon nanotubes”, *International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials (IWEPNM)*, Kirchberg, Austria (February 19, 2016). (招待講演)
- [4] Y. K. Kato, “Exciton physics in individual carbon nanotubes”, *Fundamental optical processes in semiconductors (FOPS)*, Breckenridge, Colorado, USA (August 6, 2015). (招待講演)
- [5] T. Uda, M. Yoshida, A. Ishii, Y. K. Kato, “Electrical activation of dark excitonic states in carbon nanotubes”, *Fundamental optical processes in semiconductors (FOPS)*, Breckenridge, Colorado, USA (August 6, 2015).
- [6] M. Yoshida, A. Popert, Y. K. Kato, “Gate-voltage induced trions in individual air-suspended carbon nanotubes”, *The Sixteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT15)*, Nagoya, Japan (June 30, 2015).
- [7] M. Jiang, Y. Kumamoto, A. Ishii, M. Yoshida, T. Shimada, Y. K. Kato, “Gate-controlled generation of optical pulse trains using individual carbon nanotubes”, *The Sixteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT15)*, Nagoya, Japan (June 29, 2015).
- [8] T. Uda, M. Yoshida, A. Ishii, Y. K. Kato, “Electrical activation of dark excitonic states in carbon nanotubes”, *Ninth International Workshop on Metrology, Standardization and Industrial Quality of Nanotubes (MSIN15)*, Nagoya, Japan (June 28, 2015).
- [9] Y. K. Kato, “Single-carbon-nanotube photonics and optoelectronics”, *Third Carbon Nanotube Thin Film Electronics and Applications Satellite*
- [学会発表] (計 74 件)
- [1] Y. K. Kato, “Exciton Dissociation and Trion Generation in Individual Carbon Nanotubes”, *229th Electrochemical*

- (*CNTFA15*), Nagoya, Japan (June 28, 2015).
- [10] Y. K. Kato, “Single carbon-nanotube photonics and optoelectronics”, *6th Workshop on Nanotube Optics and Nanospectroscopy (WONTON15)*, Kloster Banz, Germany (June 4, 2015). (招待講演)
- [11] A. Ishii, M. Yoshida, Y. K. Kato, “Exciton diffusion, end quenching, and exciton-exciton annihilation in individual air-suspended carbon nanotubes”, *6th Workshop on Nanotube Optics and Nanospectroscopy (WONTON15)*, Kloster Banz, Germany (June 3, 2015).
- [12] Y. K. Kato, “Single carbon-nanotube photonics and optoelectronics”, *227th Electrochemical Society Meeting*, Chicago, Illinois, USA (May 25, 2015). (招待講演)
- [13] Y. K. Kato, “Single carbon-nanotube photonics and optoelectronics”, *Korea-Japan Joint Symposium on Semiconductor Physics and Technology, The Korean Physical Society Spring Meeting 2015*, Daejeon, South Korea (April 23, 2015). (招待講演)
- [14] Y. K. Kato, “Single carbon-nanotube photonics and optoelectronics”, *March Meeting of the American Physical Society*, San Antonio, Texas, USA (March 2, 2015). (招待講演)
- [15] M. Yoshida, Y. Kumamoto, A. Ishii, A. Yokoyama, Y. K. Kato, “Stark effect of excitons in individual air-suspended carbon nanotubes”, *March Meeting of the American Physical Society*, San Antonio, Texas, USA (March 6, 2015).
- [16] X. Liu, T. Shimada, R. Miura, S. Iwamoto, Y. Arakawa, Y. K. Kato, “Localized guided-mode and cavity-mode double resonance in photonic crystal nanocavities”, *March Meeting of the American Physical Society*, San Antonio, Texas, USA (March 5, 2015).
- [17] Y. K. Kato, “Single carbon-nanotube photonics and optoelectronics”, *The 48th Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium*, Tokyo (February 22, 2015). (招待講演)
- [18] Y. K. Kato, “Single carbon nanotube devices for integrated photonics”, *Pacific Rim Symposium on Surfaces, Coatings and Interfaces (PacSurf 2014)*, Kohala Coast, Hawaii, USA (December 9, 2014).
- [19] Y. K. Kato, “Single carbon nanotube devices for integrated photonics”, *JSAP-OSA Joint Symposia, the 75th JSAP Autumn Meeting 2014*, Sapporo, Japan (September 17, 2014). (招待講演)
- [20] Y. K. Kato, “Single-carbon-nanotube devices for integrated photonics”, *The Fourth International Workshop on Nanocarbon Photonics and Optoelectronics (NPO2014)*, Polvijarvi, Finland (July 31, 2014). (招待講演)
- [21] Y. K. Kato, “Single carbon nanotube devices for integrated photonics”, *The Fifteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT14)*, Los Angeles, California, USA (June 4, 2014). (招待講演)
- [22] A. Yokoyama, M. Yoshida, A. Ishii, Y. K. Kato, “Giant circular dichroism in individual carbon nanotubes induced by extrinsic chirality”, *The fifteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT14)*, Los Angeles, California, USA (June 4, 2014).
- [23] A. Ishii, M. Yoshida, Y. K. Kato, “Exciton diffusion and related exciton decay processes in air-suspended single-walled carbon nanotubes”, *The fifteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT14)*, Los Angeles, California, USA (June 2, 2014).
- [24] M. Yoshida, Y. Kumamoto, A. Ishii, A. Yokoyama, T. Shimada, Y. K. Kato, “Spontaneous exciton dissociation and Stark effect in carbon nanotubes”, *The fifteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT14)*, Los Angeles, California, USA (June 2, 2014).
- [25] T. Uda, Y. Kumamoto, M. Yoshida, A. Ishii, Y. K. Kato, “Photoconductivity spectroscopy of individual suspended carbon nanotubes”, *8th International Workshop on Metrology, Standardization and Industrial Quality of Nanotubes (MSIN14)*, Los Angeles, California, USA (June 1, 2014).
- [26] Y. K. Kato, “Integrating carbon nanotube light emitters with silicon photonic structures”, *New Diamond*

- and Nano Carbons Conference (NDNC 2014), Chicago, Illinois, USA (May 28, 2014).
- [27] A. Yokoyama, M. Yoshida, A. Ishii, Y. K. Kato, “Giant circular dichroism in individual carbon nanotubes induced by extrinsic chirality”, *New Diamond and Nano Carbons Conference (NDNC 2014)*, Chicago, Illinois, USA (May 27, 2014).
- [28] A. Ishii, M. Yoshida, Y. K. Kato, “Diffusion-related exciton decay processes in air-suspended single-walled carbon nanotubes studied by photoluminescence microscopy”, *March Meeting of the American Physical Society*, Denver, Colorado, USA (March 7, 2014).
- [29] M. Jiang, Y. Kumamoto, A. Ishii, M. Yoshida, Y. K. Kato, “Alternating gate-voltage effects on photoluminescence of air-suspended carbon nanotubes”, *March Meeting of the American Physical Society*, Denver, Colorado, USA (March 7, 2014).
- [30] R. Miura, S. Imamura, T. Shimada, R. Ohta, S. Iwamoto, Y. Arakawa, Y. K. Kato, “Photoluminescence microscopy on air-suspended carbon nanotubes coupled to photonic crystal nanobeam cavities”, *March Meeting of the American Physical Society*, Denver, Colorado, USA (March 7, 2014).
- [31] M. Yoshida, Y. Kumamoto, A. Ishii, A. Yokoyama, T. Shimada, Y. K. Kato, “Spontaneous exciton dissociation in carbon nanotubes”, *March Meeting of the American Physical Society*, Denver, Colorado, USA (March 7, 2014).
- [32] M. Yoshida, A. Yokoyama, A. Ishii, Y. K. Kato, “Giant circular dichroism in individual carbon nanotubes”, *7th International School and Conference on Spintronics and Quantum Information Technology (Spintech 7)*, Chicago, Illinois, USA (July 31, 2013).
- [33] Y. K. Kato, “Optical coupling of carbon nanotube emission to silicon photonic structures”, *5th Workshop on Nanotube Optics and Nanospectroscopy (WONTON13)*, Santa Fe, New Mexico, USA (June 19, 2013). (招待講演)
- [34] Y. Kumamoto, M. Yoshida, A. Yokoyama, S. Yasukochi, Y. K. Kato, “Effects of longitudinal electric fields on carbon nanotube photoluminescence”, *March Meeting of the American Physical Society*, Baltimore, Maryland, USA (March 21, 2013).
- [35] S. Imamura, R. Watahiki, R. Miura, T. Shimada, Y. K. Kato, “Optical coupling of air-suspended carbon nanotubes to silicon microdisk resonators”, *March Meeting of the American Physical Society*, Baltimore, Maryland, USA (March 21, 2013).
- [36] A. Ishii, A. Yokoyama, M. Yoshida, T. Shimada, Y. K. Kato, “Chirality dependence of exciton diffusion in air-suspended single-walled carbon nanotubes”, *March Meeting of the American Physical Society*, Baltimore, Maryland, USA (March 21, 2013).

他 38 件

[その他]

ホームページ等

<http://ykkato.t.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

加藤 雄一郎 (KATO, Yuichiro)
 東京大学・大学院工学系研究科・准教授
 研究者番号：60451788

(2) 研究分担者

嶋田 行志 (SHIMADA, Takashi)
 東京大学・大学院工学系研究科・助教
 研究者番号：20466775

(3) 連携研究者

なし