

令和 5 年 6 月 23 日現在

機関番号：33401

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2022

課題番号：19K05001

研究課題名（和文）電界電子放出中におけるカーボンナノチューブからの光放出の特性解明

研究課題名（英文）Study on light emission from a carbon nanotube during electron field emission

研究代表者

安坂 幸師（Asaka, Koji）

福井工業大学・工学部・教授

研究者番号：50361316

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：多層カーボンナノチューブからなる電子エミッタを作製し、透過電子顕微鏡の中でカーボンナノチューブ電子エミッタの電界放出その場観察を実施した。その結果、カーボンナノチューブの電界放出中に、450～850 nmの測定波長域においてブロードなピークに661 nmでのシャープなピークが重畳した発光スペクトルが観察された。観察されたシャープな発光ピークは、黒体放射とは異なる機構によるものであり、カーボンナノチューブの先端構造と関係していることが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、カーボンナノチューブの電界放出中に発現する発光について、電界放出中のカーボンナノチューブの構造を動的に観察しながら、その場で印加電圧や放出電流、発光スペクトルを同時に調べることができる、その場透過電子顕微鏡法を利用している。本研究で見出された知見は、カーボンナノチューブ電子エミッタの光・電子素子への応用開拓につながる研究シーズとなることが期待され、また本研究で用いた手法は、カーボンナノチューブをはじめ様々なナノ物質の構造と特性の関係を解明するための学術的研究に有用な実験手法であることが示された。

研究成果の概要（英文）：Field-emission-induced light emission from a multi-walled carbon nanotube (CNT) emitter was studied by in-situ transmission electron microscopy combined with optical spectroscopy. During field emission, light emission from the CNT was observed. In the light emission spectra, a sharp peak was observed at 661 nm in addition to a broad peak in the measurement range from 450 to 850 nm, which is different from blackbody radiation. The present study also suggests that the sharp peak may be related to the tip structure of the CNT.

研究分野：材料物性

キーワード：カーボンナノチューブ 電界放出 発光 その場透過電子顕微鏡法

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

金属の表面に強い電界が印加されると表面ポテンシャル障壁が薄くなり、金属内の電子は、量子力学的トンネル効果により表面から放出される。この現象は、電界放出として真空エレクトロニクス分野で古くから知られており、電子顕微鏡の高輝度電子源(エミッタ)などに応用されている。ナノ炭素材料の一つであるカーボンナノチューブ(CNT)は、ナノチューブ先端が先鋭で、直径がナノメートルサイズと小さく、アスペクト比が大きいことに加え、電気伝導や機械的強度、電流密度耐性、化学的表面安定性、高温耐熱性に優れていることから、従来の電子源材料に比べて低電圧で電子を電界放出するエミッタ材料として注目され、CNT 電子エミッタの電界放出に関する基礎および応用研究が国内外で行われている。そのような研究状況の中、CNT の電界放出中に電子放出だけでなく、発光していることを示す知見が得られた。これまで、電界放出型電子源から光を外に取り出す方法として、電子源から電子を真空中に引き出して加速させ、蛍光体に衝突させることにより発光させる方法は報告されているものの、電界放出中のエミッタ自身からの発光はほとんど報告されいない。CNT の電界放出中に発現する発光は、CNT 電子エミッタの光・電子素子への応用開拓につながる研究シーズとなることが期待される。

2. 研究の目的

本研究では、CNT の電界放出中に発現する発光について基礎特性および発現機構の解明に向け、CNT 電子エミッタを作製して透過電子顕微鏡の中で電界放出実験を実施する。本実験では、電界放出中の CNT の構造を動的に観察しながら、その場で印加電圧や放出電流、発光スペクトルの変化を同時に測定することにより、CNT の構造と電界放出および発光との関係を調べ、発光の発現機構を実験的に明らかにすることを目指す。

3. 研究の方法

アーク放電法により作製した多層 CNT をイソプロピルアルコールに超音波分散し、電解研磨により先鋭化したタングステン(W)針の先端に誘電泳動法により固定したものを CNT 電子エミッタとした。陽極として金(Au)基板を用いた。透過電子顕微鏡その場観察用試料ホルダーに、CNT 電子エミッタと Au 基板を対向させて配置し、取り付けた。図 1 に、透過電子顕微鏡内での電界放出実験の模式図を示す。電界放出中の CNT 電子エミッタの構造をテレビカメラで動的に観察しながら、その場で同時に印加電圧と放出電流、発光スペクトルを顕微鏡像とともに記録した。CNT からの発光は、高感度 CCD 検出器を取り付けた分光器により分光測定した。

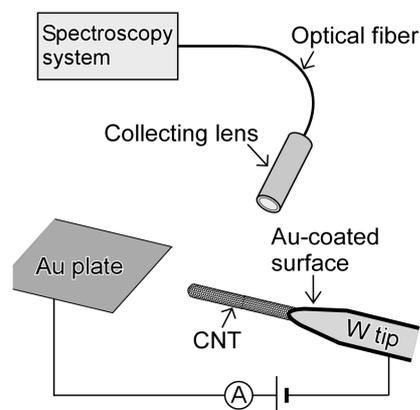


図 1 透過電子顕微鏡内での電界放出実験の模式図

4. 研究成果

(1) 透過電子顕微鏡内での CNT の電界放出実験

図 2 に、電界放出中に観察した CNT 電子エミッタの電子顕微鏡像を示す。左側の黒い領域は、陽極に用いた Au 基板である。エミッタの長さは約 10 μm であり、エミッタ先端は直径約 7 nm の CNT が 1 本だけ飛び出した構造である。エミッタ先端から陽極までの距離を約 5 μm まで近づけ、電圧を 0 から 90.3 V まで増加すると、1.0 ~ 2.3 μA の放出電流が計測された。図 2 では、電界放出中の CNT 電子エミッタをデフォーカスして観察しており、強い電界集中が起きている CNT 先端近傍は、偏向した電子線の疎密により電界の強さに比例して明るく観察されている。このとき同時に測定した発光スペクトルを図 3(a)に示す。450 ~ 850 nm の波長域においてブロードなピークに 661 nm でのシャープなピーク(半値幅 38

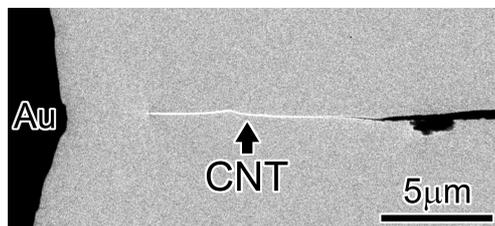


図 2 電界放出中の CNT 電子エミッタの電子顕微鏡像

meV) が重畳した発光スペクトルが観察される(図中の矢頭)。観察された発光スペクトルは、発光スペクトル強度が波長の増加とともに単調に増加する黒体放射のそれとは明らかに異なっている。また、661 nm における発光のピーク強度は放出電流の増加とともに増大するが、ピーク位置は変化しないことが明らかになった。一旦、電圧を 0 V にすると、放出電流は 0 A となり、661 nm に観察された発光ピークは消失したことから(図 3(b))、観察された発光は透過電子顕微鏡の電子線に起因するカソードルミネッセンスによる発光でもないことがわかった。再度、電圧を印加して電界放出させると、CNT 先端が破断し、発光スペクトルが変化した。これらの結果から、CNT 電子エミッタの電界放出中に発現する発光は、CNT からの発光であり、黒体放射ともカソードルミネッセンスとも異なること、CNT の先端構造と関係していることが示唆された。

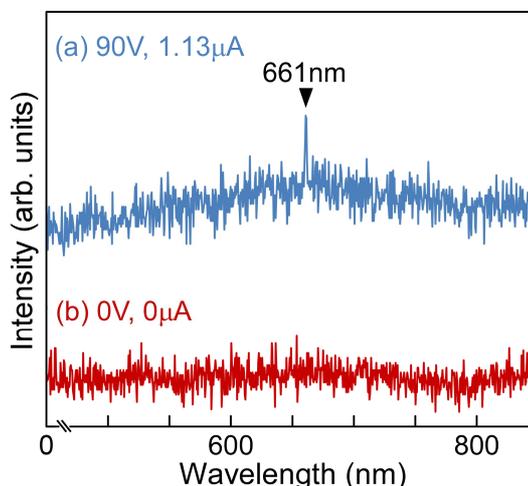


図 3 CNT の電界放出中の発光スペクトル

(2) CNT の通電による発光その場観察

透過電子顕微鏡内で CNT の先端を Au 電極に接触させて架橋し、CNT に通電したときの発光を、CNT の構造変化を観察しながら調べた。250 μ A 以上の電流が流れると、CNT の外層や内層が Au 電極と接触している近くから消失しはじめた。通電前に約 11 層あった CNT の層数は、最終的に約 5 層まで減少した。CNT の層数が約 5 層であるときに測定した発光スペクトルを図 4 に示す。発光スペクトルには、黒体放射由来の成分とは別に、発光を示すいくつかのブロードなピークが重畳していることがわかる。これらの発光ピークは、CNT 各層の直径から見積もられる電子エネルギー準位と各ピークの波長を比較したところ、CNT の外層だけではなく、CNT 各層におけるファン・ホープ特異点間での光学遷移に由来することが明らかになった。

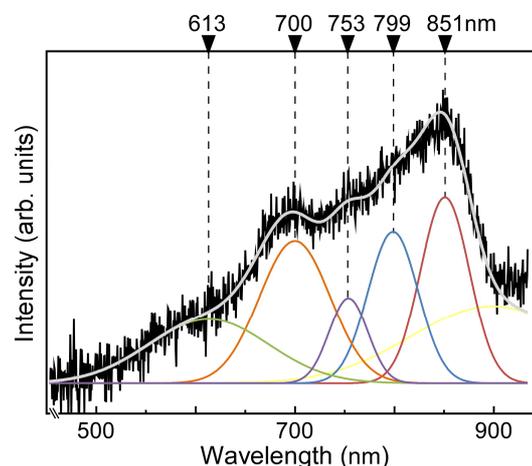


図 4 CNT の通電中の発光スペクトル

(3) CNT の通電による CNT の外層破断その場観察

電極間に架橋した多層 CNT に通電すると、ジュール加熱により CNT の外層が一層ずつ破断する。通電中の CNT の構造と電流の変化を透過電子顕微鏡内でその場観察した。図 5 に、通電中に外層が破断して消失するときのコンダクタンスの時間変化を示す。図 5(a) では、CNT 外層の一層ずつの破断にともない、コンダクタンスの急激な減少が観察される。図 5(b) から、外層 1 層消失するごとに減少するコンダクタ

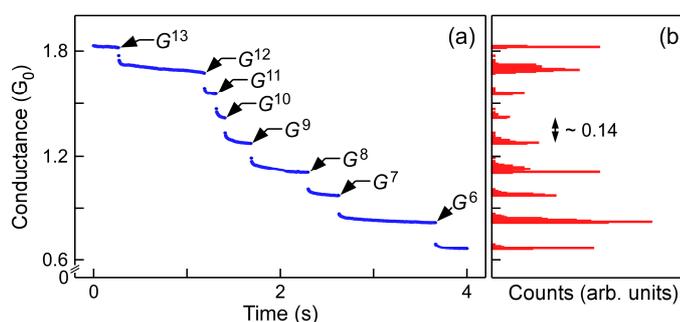


図 5 通電破断による CNT の(a)コンダクタンスの変化と、(b) (a)のヒストグラム

の減少幅は、CNT の外径に依らず約 0.14 G_0 と一定値であることが明らかになった。さらに、電流は外層に優先的に流れると近似した場合、各外層が破断する直前の電流密度は、CNT の直径によらず、 $(2.4 \pm 0.2) \times 10^9$ A/cm² とほぼ一定値となり、外層が破断した CNT の電流密度耐性においても、これまで報告されている CNT のそれと同程度であることが明らかになった。

今後、電界放出中に発現する CNT からの発光の解明に向けて、CNT の通電による発光の発現機構との関連性も含め、さらに実験的研究を推進する。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Asaka Koji, Yamauchi Kentaro, Saito Yahachi	4. 巻 124
2. 論文標題 Critical current density for layer-by-layer breakdown of a multiwall carbon nanotube	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Diamond and Related Materials	6. 最初と最後の頁 108907
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.diamond.2022.108907	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Koji Asaka, Koshi Nishikawa, Yahachi Saito	4. 巻 111
2. 論文標題 Light emission and structural changes in a suspended multiwall carbon nanotube on application of electric current	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Diamond and Related Materials	6. 最初と最後の頁 108175
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.diamond.2020.108175	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Koji Asaka, Satoshi Toma, Yahachi Saito	4. 巻 18
2. 論文標題 Raman Spectroscopy and TEM of Long Linear Carbon Chain Formed in CNT Field Emission Cathode	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 e-Journal of Surface Science and Nanotechnology	6. 最初と最後の頁 159 ~ 163
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1380/ejssnt.2020.159	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Koji Asaka, Satoshi Toma, Yahachi Saito	4. 巻 1
2. 論文標題 Raman spectroscopy and transmission electron microscopy study on long linear atomic carbon chains generated by field electron emission accompanied with electrical discharge of carbon nanotube films	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 SN Applied Sciences	6. 最初と最後の頁 493-1-7
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s42452-019-0481-9	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 安坂幸師, 山内健太郎, 齋藤弥八
2. 発表標題 多層カーボンナノチューブの通電破断その場TEM 観察
3. 学会等名 日本顕微鏡学会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 安坂幸師, 西川耕史, 齋藤弥八
2. 発表標題 カーボンナノチューブへの通電による発光のその場TEM観察
3. 学会等名 ナノ学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 安坂幸師, 油田海維, 齋藤弥八
2. 発表標題 多層カーボンナノチューブの電界放出誘起発光その場TEM観察
3. 学会等名 日本顕微鏡学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Koji Asaka, Koshi Nishikawa, Yahachi Saito
2. 発表標題 Light emission from a suspended multiwall carbon nanotube by applying an electric current
3. 学会等名 12th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices ' 19 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Koji Asaka, Satoshi Toma, Tomonari Wakabayashi, Yahachi Saito
2. 発表標題 Raman spectroscopy and TEM of long linear carbon chain formed in CNT field emission cathode
3. 学会等名 12th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices ' 19 (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計3件

1. 著者名 Koji Asaka, Yahachi Saito	4. 発行年 2022年
2. 出版社 Jenny Stanford Publishing Pte Ltd.	5. 総ページ数 374
3. 書名 Nanostructured Carbon Electron Emitters and its Applications (Chapter 16, Growth of long linear carbon chains after serious field emission from a CNT film)	

1. 著者名 Yahachi Saito, Koji Asaka	4. 発行年 2021年
2. 出版社 IntechOpen Ltd.	5. 総ページ数 274
3. 書名 Recent Developments in Atomic Force Microscopy and Raman Spectroscopy for Materials Characterization (Chapter 13, Raman features of linear-carbon-chain and multiwall carbon nanotube composites)	

1. 著者名 安坂幸師	4. 発行年 2019年
2. 出版社 株式会社技術情報協会	5. 総ページ数 456
3. 書名 カーボンナノチューブの表面処理・分散技術と複合化事例（9章5節、カーボンナノチューブへの通電による構造変化と発光のその場TEM評価）	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------