

高次配列構造一次元ナノチューブ系の創成と 高密度キャリア注入下での新奇物性の開拓

Novel Physical Properties of Highly Aligned One-dimensional Nanotubes Systems in a High Density Carrier Injected State

首都大学東京	柳 和宏
派遣期間	2017年4月1日～2017年9月9日
研究機関	Department of Electrical and Computer Engineering, Rice University 6100 Main St. MS-378, Houston, TX USA 77005
研究指導者	Prof. Junichiro Kono

Single Wall Carbon Nanotubes (SWCNTs) are one-dimensional materials with sharp van Hove singularities. Previously, the author found formation of a new optical absorption band in highly doped SWCNTs and proposed the presence of transverse surface plasmon mode in SWCNTs. To clarify this point, it is crucial to prepare aligned SWCNT thin films and investigate how the newly formed optical absorption band responses to the polarization of excitation light to the nanotube axis. In this study, the author have learned a method to align SWCNT and investigated these properties at Kono Laboratory in Rice University, USA. The author found the new band responses to the perpendicular polarization to the nanotube axis, and concluded the presence of intersubband transition plasmon phenomena in SWCNTs.

研究目的

単層カーボンナノチューブ (SWCNT) は、1993年の飯島らによる発見から、数多く研究がなされているが、それらが結晶状に整然と配列した状態でのような物性が生じるかは未だに明らかになっていない。例えば、フラーレン・グラファイトにおいてはアルカリ金属ドーピングによる超伝導が報告されているのに対し、未だ、SWCNT 凝集系において超伝導は実現できていない。また、X 線結晶構造解析を用いて、SWCNT の結合長を精密に特定することもできていない。以上のような状況は、これまで数多くの SWCNT 研究はなされているが、我々人類は未だに SWCNT の真なる物性を掴みきれていないことを示している。単一カイラリティ・ヘリシティの分離精製が近年可能となった今、それが如何に結晶状に配列した系を創出する技術を開発するかが大きな課題である。

著者が、長期派遣され研究を行ったライス大学河野グループは、世界ではじめて大面積に SWCNT の配列膜を作成することに成功したグループである。

このグループで確立した技術を学ぶことは、将来的に SWCNT 結晶系を創出する技術を開発する上で、大変良い参考技術になると考えられる。また、同技術によって SWCNT 配列膜を作ることは、以下の著者の研究課題において直面していた問題を解決する糸口になることが分かっていた。

著者は、これまで SWCNT 薄膜系に対して、電解質を用いた電気二重層形成を使った高密度キャリア注入下における新奇物性探索の研究に従事してきた。キャリア注入量を系統的に変化させた状況下における SWCNT の吸収構造の変化の研究をしていた際、高密度キャリア注入領域において、まったく新しい光吸収構造が立ち上がることを見出していた。キャリア注入量の増大により、吸収ピークの位置がブルーシフトすることから、プラズモニックな吸収帯と仮定し解析を行ったところ、SWCNT の通常の吸収とは全くことなるナノチューブ軸に垂直方向の偏光に応答する吸収帯である可能性があることを提案した。この、仮説を検証する為には、大面積に SWCNT が配列した膜において、高密度キャリア注入を行い、

新たに生じる吸収帯の偏光依存性を解き明かす必要があった。河野グループの技術で作成する SWCNT 配列薄膜と著者の技術を組み合わせることにより同課題を解決可能であると考えられた。

そこで本研究では、将来的に SWCNT が整然と配列した結晶系の創製することを目標として、ライス大河野グループの配列制御膜作成技術を学び、未解決であった新たな吸収帯の帰属を行うことを第一の目的として研究を進めた。

研究経過

【配列薄膜作成技術習得・開発】4月より渡米しライス大において研究をはじめた。まずはじめに、Weilu Gao 博士より未精製の SWCNT (Arc Discharge 法)における配列膜作成法について指導を受けた。配列膜の作成法は、デオキシコール酸ナトリウム (DOC) といった界面活性剤 0.5% 水溶液に SWCNT を単分散させ、それを臨界ミセル濃度より十分に薄くさせた状況で、非常にゆっくりと濾過をするという非常にシンプルな手法であるが、ノウハウや様々な条件を調整することにより、直径2インチの配列薄膜の作成に著者自身でも成功した。次に、分離精製を行った試料においても同様な配列薄膜の作成が可能かどうかの検討を行った。はじめに Arc Discharge 法によって作成された直径 1.4nm の SWCNT 試料を、密度勾配遠心分離法を用いて分離した金属型 SWCNT (Metal) および半導体型 SWCNT (Semi) の二種類に対して行った。これらの試料は、首都大において精製した試料となっている。分散プロセスに伴う、SWCNT 長の変化が配向度の劣化に影響を及ぼしたが、Metal および Semi の両者において、分光研究用途には利用可能な配列膜を作成することに成功した。更に、ゲル濾過クロマトグラフィー法を用いて分離精製を行った単一カイラリティ半導体型(6,5)SWCNT の配列薄膜作成にも取り組み、8月末まで条件検討を行ったが、未精製のものや、Metal および Semi と同等のレベルの配列薄膜の作成を再現良くできる条件の確立はできなかった。

【配列薄膜の高密度キャリア注入時における光り物性】これまで筆者は、電解液ゲーティングの手法を用いて、高密度にキャリア注入を行うと (フェルミレベルは 1eV 程シフト)、新たな吸収が 1eV 程に見出されることを報告してきた。それを、軸に垂直

方向の表面プラズモン共鳴に由来するのではないかと提案してきた。それを検証する為、習得し作成した配列薄膜に対して高密度キャリア注入時における光吸収構造を評価する為、大学院生の Fumiya Katsutani 氏の実験系を利用しつつ研究を進めた。分光用クライオスタットに、電流端子を4つつけ、それぞれ、ソース・ドレイン・リファレンス・ゲート電極に接続可能とさせた。ライス大の共有設備を用いて、プレパラート上をスパッタリング装置を用いて金電極構造を形成し、著者が作製した配列薄膜を転写し、日本より空輸して手配したイオン液体を用いて、サイドゲート構造により、キャリア注入による吸収スペクトルの変化を調べた。

Working 電極に対して、Gate 電極の電位をシフトさせることにより、電気二重層を SWCNT 薄膜表面に形成させ、ナノチューブに電子・ホールを注入させ、配列薄膜におけるゲート電位に対する光吸収の偏光依存性を明らかにした。ここでは、S₂₂ および M₁₁ の吸収が最も大きい偏光方向を軸に対して0度 (||) として記述し、90度を (⊥) として記述して

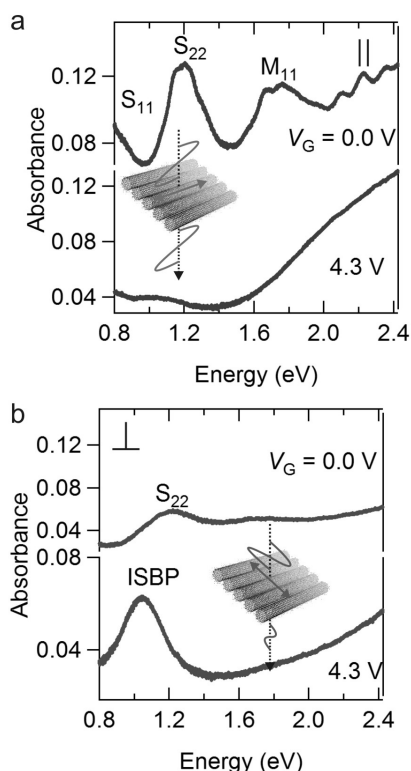


図1 (a) 軸に平行方向の吸収および (b) 垂直方向の光吸収構造のキャリア注入依存性

いる (図1)。

図1は金属型・半導体型が混在した Arc 放電に得

られた試料の結果である。ゲート電圧がゼロ V の場合は、通常の M11、S22、S33 が軸に平行方向に明確に見られ、軸に垂直方向の吸収は殆ど抑制されている。また、M11、S22、S33 以外に由来する明確な吸収は見られない。このことは、M12 や S12 等の遷移は非常に抑制されていることを示す。しかしながら、ゲート電圧を正にシフトさせていき、これは電子を注入していき、ゲート電圧を 4.3V にすると、初期の状態とは全くことなる新たな吸収スペクトル構造が形成されている (図 1 参照)。軸に平行方向の吸収に寄与する M11、S22、S33 等の吸収は、伝導帯の第一バンド (C1) や第二バンド (C2) に電子が注入されることにより、Pauli blocking が形成され、吸収は消滅する。これは、過去の電気化学ドーピングと光吸収を組み合わせた研究で数多く報告されている事実と一致する。しかし、3.0V 以降から、軸に垂直方向に新たな吸収帯が 1eV 程から立ち上がりはじめ、図 1 に示すように、4.3V においては、明確な吸収バンド構造が軸に垂直方向に現れた。すなわち、当初の予想通り、新たな吸収帯はナノチューブ軸に対し、垂直方向の偏光に反応する吸収帯であることを確認した。これは、河野グループの技術の著者の技術を組み合わせるによりはじめて明らかにすることができた成果である。

考察

以上のように、配列薄膜を用いて研究を行うことにより、これまで解き明かすことが出来なかった吸収帯の背景を軸に垂直方向の吸収として明確に特定することに成功した。その物理的背景を考察する為、河野教授と議論を行い、同吸収帯の背景を intersubband plasmon 由来 (ISP) のバンドとして記述することとした。以下、はじめに ISP バンドについて説明を行う。

ISP とは、半導体量子井戸構造において 1970 年代から議論されてきた面に垂直方向の吸収である。厚さ数 nm から数 10nm の二次元量子井戸に閉じ込められたキャリアは、面に垂直方向の閉じ込めポテンシャルにより、量子化されたエネルギー準位を形成する。このエネルギー準位は、伝導帯 (または価電子帯) に形成される為、Intersubband と呼ばれる。この intersubband 間の共鳴エネルギーは二次元量子井戸においては数 10meV 程度であり、面に垂直方向の偏光を備える THz から赤外の光と共鳴し、光吸収や発

光現象が起きる。この intersubband 間の光遷移は、量子カスケードレーザーや赤外センサなどの幅広い応用の基礎となっている為、応用上においても極めて重要な遷移である。

今回、著者が SWCNT に見出した吸収は、伝導帯 (もしくは価電子帯) にキャリアが存在するときに初めて生じる、ナノチューブの軸に垂直方向の吸収である。通常の状態においては、価電子帯のバンド端に存在する電子が伝導帯のバンド端へと遷移 (V1-C1) する光吸収が支配的であり、それは軸に平行方向の光の偏光に反応する。軸に垂直な偏光方向に反応する光の遷移は、非ドープ時には、V1-C2 などの遷移に対応する。しかしながら、反電場効果によってこの遷移は極めて抑制され、実際に光吸収には殆ど寄与しない。しかし伝導帯にキャリアが存在する際、反電場効果も影響を及ぼすが、SWCNT においても、Intersubband 遷移は原理的には可能であり、それは、選択則に従って C1-C3 や C2-C4 遷移に対応する。通常プラズモン吸収と ISP 吸収との違いは、プラズモン吸収の場合は、中赤外領域から高エネルギー側にキャリア注入量を増やすに従って次第に見えてくるのに対し、ISP 吸収の場合はサブバンド構造を反映して約 1eV 付近に急激に立ち上がる吸収のはずである。実際に見られたのは後者のほうであることから、通常プラズモン吸収ではなく、intersubband 間の遷移を伴う ISP 吸収と特定した。特に、単にサブバンド間の単一粒子で記述される遷移ではなく、キャリア量の増大とともに、吸収ピークの位置が高エネルギーシフトしていくことは、プラズモンの様相を呈していることを示唆している。以上なことを、まとめ学会発表および論文投稿を行っている。

最後に

以上のように、ライス大において大面積配列制御薄膜の技術を習得し、また著者の技術を組み合わせ、これまで突き止めることができなかった新たな吸収帯の帰属を、配列制御 SWCNT 薄膜を用いて解き明かすことに成功した。Intersubband Plasmon 吸収であることを解き明かしており、もし、この吸収帯から発光の確認ができれば、量子カスケードレーザーのように単一キャリアでの電流注入発光も可能となり、更なる研究展開が期待される。滞在中は、河野教授から様々な物性物理について議論を行い、多くの知

見を得た。また河野グループとの共同研究を継続して行く環境を整えることができた。著者は、米国における信頼できる共同研究者がこれまでは不在であったが、今回の長期派遣を通して河野グループという大変素晴らしいパートナーを得ることができた。また滞在中において、配列薄膜における熱電特性に着目した研究にも着手し、その研究は現在更に発展させている。以上、このように成果と研究の発展をさせており、長期滞在中で支援頂いたことは引き続き社会に還元して参りたいと考えている。

研究の発表

口頭発表

1. K. Yanagi, Y. Ichinose, R. Okada, Y. Yomogida, F. Katsutani, W. Gao, J. Kono, “Intersubband plasmons in gated and aligned single wall carbon nanotubes”, 第53回フラーレンナノチューブグラフェン学会,

京都 09/14/2017

2. 柳和宏, F. Katsutani, W. Gao, J. Kono, “高密度キャリア注入時に形成されるナノチューブ軸に垂直方向の光吸収”, 日本物理学会, 岩手 09/22/2017
3. 柳和宏” ナノチューブの熱電特性とフェルミレベルとの関係” 第二回カーボンナノチューブ研究会, 九州大学 11/22/2017

誌上発表 (投稿中)

1. K. Yanagi, R. Okada, Y. Ichinose, Y. Yomogida, F. Katsutani, W. Gao, J. Kono, “Intersubband Resonance in Gated and Aligned Carbon Nanotubes: Plasmons in the Quantum Limit” submitted in 2017-