

ナノスケール光集積回路に向けたフォトリソニック結晶ナノビーム共振器と架橋カーボンナノチューブの光結合

代表研究者

加藤 雄一郎

東京大学 工学系研究科 准教授

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) で指定することが出来るので、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。

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 2300 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。

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 [5]。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 [6] 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。

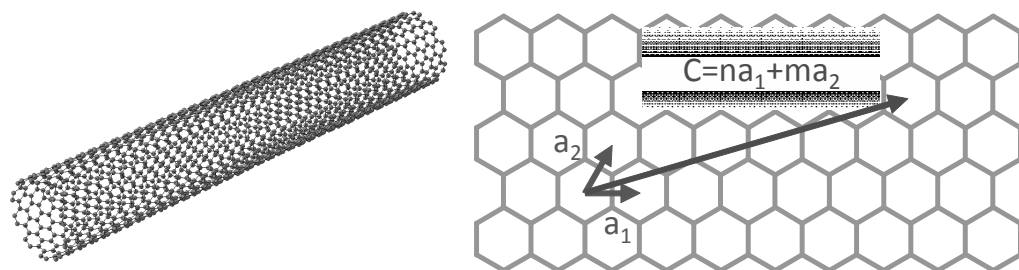


図 1 : 単層カーボンナノチューブの構造。筒にしたときに円周に相当するベクトル C は基底ベクトル a_1 と a_2 を用いてカイラル指数 (n, m) で指定でき、これによって構造が一意に定まる。

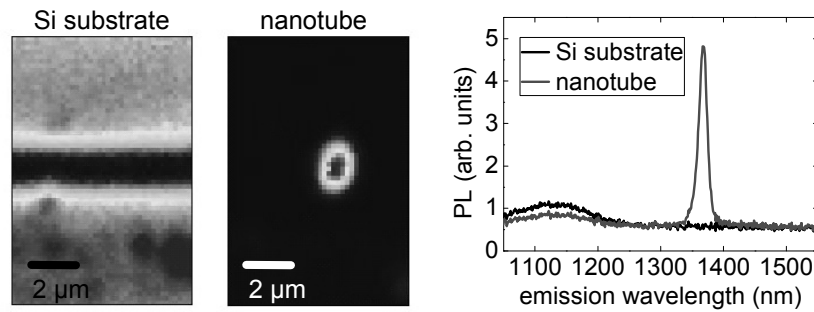


図2：シリコンと単一カーボンナノチューブのフォトルミネッセンス像（左）と発光スペクトル（右）。

上で、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。すでに述べたように、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]。

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1290 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。

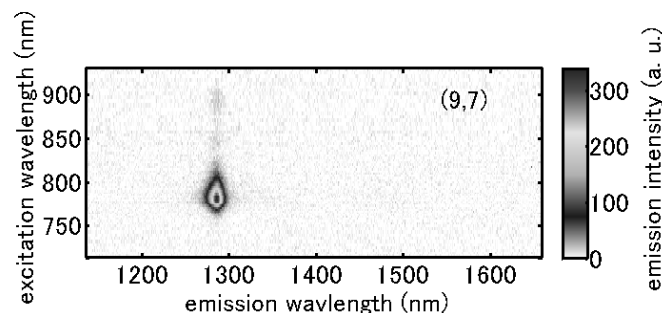


図3：単一ナノチューブのフォトルミネッセンス励起スペクトル。

2 カーボンナノチューブとシリコン微小共振器

シリコンフォトニクス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。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微小共振器と融合できれば、その欠点を補える可能

性がある。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て電場強度も大きくなって相互作用が強くなり、発光増強が起きるからである。また、放射パターンが制御可能なほか、究極的にはレーザー発振が期待できる。ここでは、ナノ材料の発光増強に実績のある二次元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増強[7]や、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[8]を紹介する。

フォトニック結晶と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[9]。そこに、その周期性を乱す「欠陥」を導入すると、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。ここではシリコン・オン・インシュレーター (SOI: silicon on insulator) 基板に周期的な穴を開けてフォトニック結晶とした (図4)。

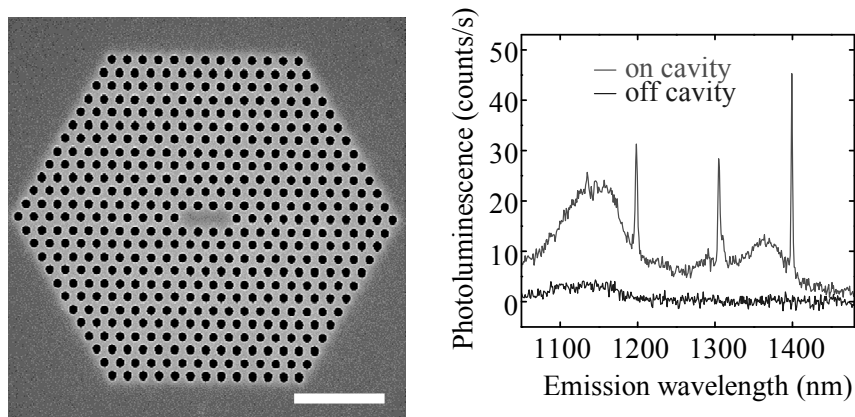


図4：シリコンフォトニック結晶によるナノチューブの発光増強。(左) フォトニック結晶共振器の電子顕微鏡像。(右) 共振器部分と未加工部分におけるフォトルミネッセンススペクトル。文献[7]より転載。

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。1250 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 1400 nm となるように格子定数 $a = 380$ nm, 穴の半径 $r = 100$ 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4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 1400 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[7]。

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。単一ナノチューブを利用するには、発光効率の高い架橋カーボンナノチューブ[6]を微小共振器と結合する必要がある。架橋カーボン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があげられる。

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

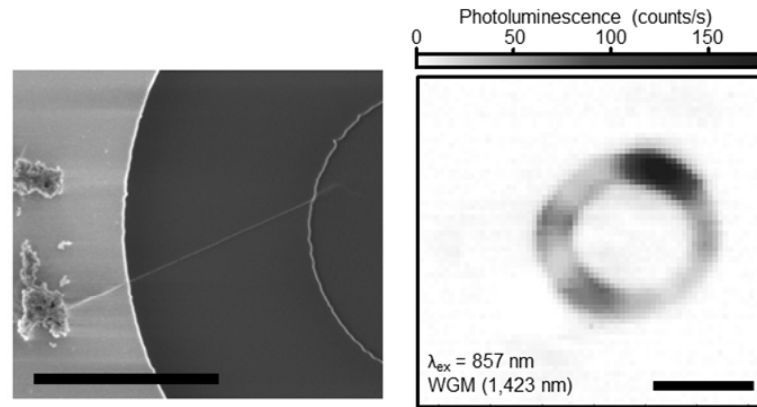


図5：(左) 微小ディスク共振器の電子顕微鏡像。(右) フォトルミネッセンスイメージ。
文献[8]より転載。

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)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ている。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。

3 フォトニック結晶ナノビーム共振器との光結合

本研究では、発光効率の高い架橋カーボンナノチューブと光制御性の高いフォトニック結晶を組み合わせ、高効率な光結合を実現した。用いたのは、フォトニック結晶共振器の中でも、高屈折率材料の導波路に周期的な穴を開けてフォトニック結晶としたナノビーム共振器である。これは、一次元フォトニック結晶共振器であり、周囲が自由空間になっているため架橋ナノチューブとの結合に理想的な形状になっている。周期的な穴により導波路を伝搬する光はブラッグ反射を起こし、光に対するバンドギャップであるフォトニックバンドギャップが形成されるが、その周期を一部分において変調するとフォトニックバンドギャップも局所的

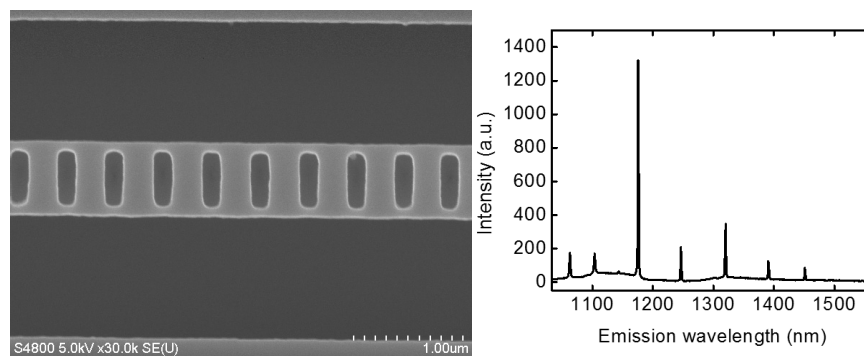


図6：(左) フォトニック結晶ナノビーム共振器の電子顕微鏡像と (右) 発光スペクトル。
多数のモードが観測され、Q は 1000～3000 程度である。

に変調されることになる。このようなバンドの変調により、バンド端の周波数の光を閉じ込める共振器が形成される。作製手法は上で紹介した微小共振器と同様で、まず SOI 基板に電子線リソグラフィによりナノビームのパターニングを行い、ドライエッチングによりトップシリコン層をエッチングし、ナノビーム共振器を形成する。次にフッ酸によるウェットエッチでナノビームの下部の埋め込み酸化膜層を除去する。これにより、ナノビームが基板から浮き、光閉じ込めを向上できる。作製した共振器の電子顕微鏡像を図 6 左に示す。作製した共振器は顕微フォトルミネッセンス分光により評価した。図 6 右に共振器のスペクトルを示す。目的とするナノチューブの発光波長内にモードがあり、十分高い Q 値を持つ共振器が作製できていることが確認できた。

このナノビーム共振器に単一カーボンナノチューブを結合させるため、微小ディスク共振器の場合と同様、再度デバイス上に電子線リソグラフィーを行なうことにより、触媒を配置した (図 7)。触媒を中央部分にのみ配置することにより、共振器との結合確率を向上させることを狙った。エタノール化学気相成長法により合成を行い、共振器部分へ単一カーボンナノチューブを架橋させる。共振器部分にナノチューブが架橋したデバイスについて、顕微フォトルミネッセンス測定の結果を図 8 に示す。カーボンナノチューブの自然線幅は 10 nm 程度であり、この線幅の中に共振器モードとの結合により更に細い発光ピークが観測できた。ピークの高さは通常のカナノチューブのフォトルミネッセンス強度の数倍以上に増強されていることが確認できた。

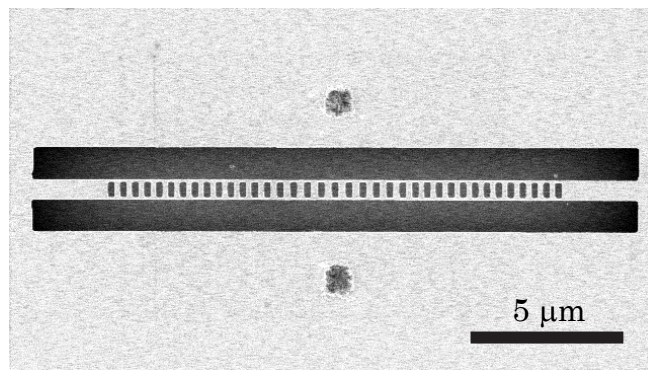


図 7 : 触媒を配置したフォトニック結晶ナノビーム共振器の電子顕微鏡像。

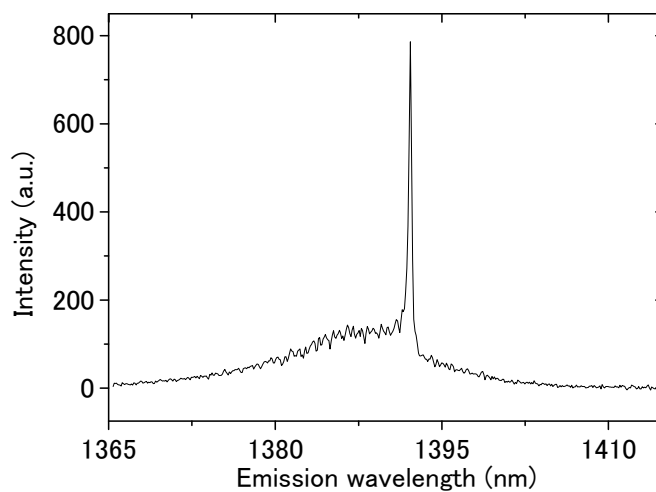


図 8 : カarbonナノチューブを架橋させたデバイスのフォトルミネッセンススペクトル。

以上のように単一の架橋カーボンナノチューブをフォトニック結晶ナノビーム共振器と結合させて発光を増強し、ナノスケール光集積回路における発光素子としての可能性を明らかにすることができた。電極を取り付けたデバイス[10, 11]と組み合わせることにより、電気駆動のナノレーザーなどの光デバイスへの発展が期待される。

【参考文献】

- [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] 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).
- [6] J. Lefebvre, Y. Homma, P. Finnie, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 217401 (2003).
- [7] R. Watahiki, T. Shimada, P. Zhao, S. Chiashi, S. Iwamoto, Y. Arakawa, S. Maruyama, Y. K. Kato, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 141124 (2012).
- [8] S. Imamura, R. Watahiki, R. Miura, T. Shimada, Y. K. Kato, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 161102 (2013).
- [9] J. D. Joannopoulos, S. G. Johnson, J. N. Winn, R. D. Mead, *Photonic Crystals* (Princeton University Press, Princeton, edn. 2, 2008).
- [10] S. Yasukochi, T. Murai, S. Moritsubo, T. Shimada, S. Chiashi, S. Maruyama, Y. K. Kato, *Phys. Rev. B* **84**, 121409(R) (2011).
- [11] Y. Kumamoto, M. Yoshida, A. Ishii, A. Yokoyama, T. Shimada, Y. K. Kato, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 117401 (2014).

〈発表資料〉

題名	掲載誌・学会名等	発表年月
Optical coupling of carbon nanotube emission to silicon photonic structures (invited)	5th Workshop on Nanotube Optics and Nanospectroscopy (WONTON13)	2013年6月
Optical control of individual carbon nanotube emitters by spectral double resonance in silicon microdisk resonators	FIRST International Symposium on Topological Quantum Technology	2014年1月
Photoluminescence microscopy on air-suspended carbon nanotubes coupled to photonic crystal nanobeam cavities	March Meeting of the American Physical Society	2014年3月
Enhancement of carbon nanotube photoluminescence by photonic crystal nanocavities	第74回応用物理学会学術講演会	2013年9月
Optical control of individual carbon nanotube emitters by spectral double resonance in silicon microdisk resonators	第74回応用物理学会学術講演会	2013年9月