

電界放出による一次元炭素単原子ワイヤの創生と構造および発光特性の解明

所属： 名古屋大学 工学研究科 応用物理学専攻

助成対象者：安坂 幸師

概要

カーボンナノチューブ（CNT）は、将来有望な電界放出型電子源（エミッタ）材料として期待されている。CNT膜の電界放出実験中にCNT膜近傍で発光することや、放電後のCNT膜のラマンスペクトルにおいて一次元炭素単原子ワイヤ（LCC）に由来するピークが出現していることを見出した。本研究では、電界放出中の発光特性を明らかにするために、電界放出中の単一CNTエミッタの構造と発光の関係を、光学分光法を組合せたその場透過電子顕微鏡法により調べた。450-850 nm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を観察し、シャープなピークはCNTの先端構造と関係していることが示唆された。さらに、放電後のCNT膜の高分解能電子顕微鏡観察から、LCCは、二層CNTに内包されていることを明らかにした。

abstract

Carbon nanotubes (CNTs) are promising materials for field electron emitters. We have found emission of light during field emission of a CNT film, and a characteristic peak in Raman spectra measured from the CNT film after electrical discharge, which is associated with one-dimensional linear carbon chains (LCCs). To clarify light emission during field emission, we studied the interrelation between structural changes and field-emission-induced light

emission for a CNT emitter by in-situ transmission electron microscopy (TEM) combined with optical spectroscopy. In light emission spectra during field emission of the CNT emitter, a sharp peak was observed at 661 nm in addition to a broad peak in the measurement range from 450 to 850 nm, and the present study suggested that the sharp peak is related to the tip structure of the CNT. After electrical discharge of the CNT film, TEM observations of the film showed that a large number of LCCs were encapsulated in double-wall CNTs with an inner diameter of approximately 0.7 nm.

研究内容

【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)に応用されている。カーボン系材料の一つであるカーボンナノチューブ(CNT)は、先端が鋭く、ナノメートルサイズの直径を有し、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精力的に行われている[1]。最近、応募者らは、CNTの薄膜からなる電界放出型電子源の基礎特性評価において、電界放出中にCNT薄膜近傍が目視できるほど明るく発光していることを見出した。これまで、電界放出型電子源から光を外部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[2]が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ていない。さらに、放出電流を増加させると放電が起こり、CNT薄膜の表面形態が粗く変化した。

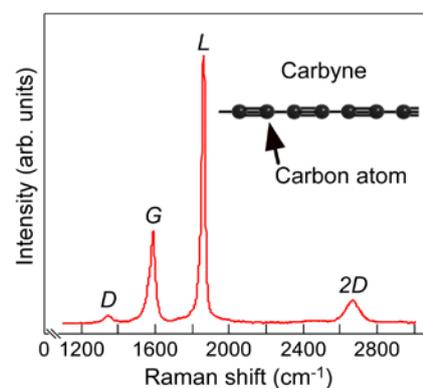


図 1 放電後の単層 CNT 薄膜のラマンスペクトル

放電後の CNT 膜についてラマン分光測定したところ、ラマンスペクトルには一次元炭素単原子ワイヤ（カルビン）の光学縦振動モードに由来する L バンドと呼ばれるピークが顕著に出現していることがわかり（図 1）、カルビンが形成されていることを見出した。

【目的】

本研究では、電界放出中における CNT 電子エミッタからの発光の発現機構解明を目的として、CNT1 本からなる電子エミッタを作製し、エミッタの構造を観察しながら印加電圧や放出電流、発光スペクトルの変化を同時にその場で同期測定するその場透過電子顕微鏡法を構築し [3, 4]、電界放出特性、発光特性を評価した（図 2）。また、放電後形成されたカルビンの存在を明らかにするために、放電後の CNT 膜について高分解能透過電子顕微鏡法観察を実施した。

【結果】

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、タングステン（W）針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。図 3 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、陽極に用いた金基板である。エミッタの長さは約 $10\ \mu\text{m}$ であり、エミッタ先端は直径約 $7\ \text{nm}$ の CNT が 1 本だけ飛び出した構造であった。エミッタ先端から陽極までの距離を約 $5\ \mu\text{m}$ に近づけ、電圧を $90.3\ \text{V}$ まで印加すると、 $1.0\sim 2.3\ \mu\text{A}$ の放出電流が計測された（図 3(a)）。図 3(a)では、顕微鏡像をディ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た。このとき同時に測定した発光スペクトルを図 4(a)に示す。 $450\sim 850\ \text{nm}$ の波長域においてブロードなピークに $661\ \text{nm}$ でのシャープなピーク（半値幅 $38\ \text{meV}$ ）が重畳した発光スペクトルが観察された。観察された発光スペクトルの形状は、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とは異なっている。また、 $661\ \text{nm}$ でのピーク強度は、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 $0\ \text{V}$ にすると、放出電流は $0\ \text{A}$ となり、 $661\ \text{nm}$ でのピークは消失したことから、発光はカソードルミネッセンスによるもの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、

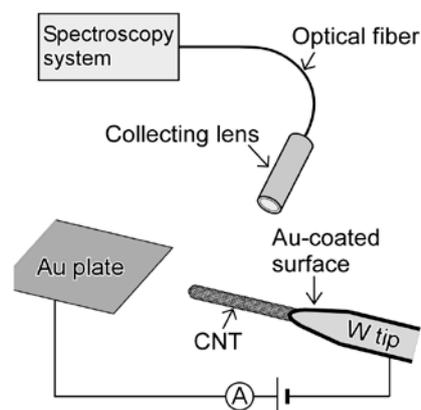


図 2 透過電子顕微鏡内その場観察実験の模式図

CNT 電子エミッタの電界放出中の発光は、CNT からの発光であり、CNT 先端構造と関係していることが示唆された。

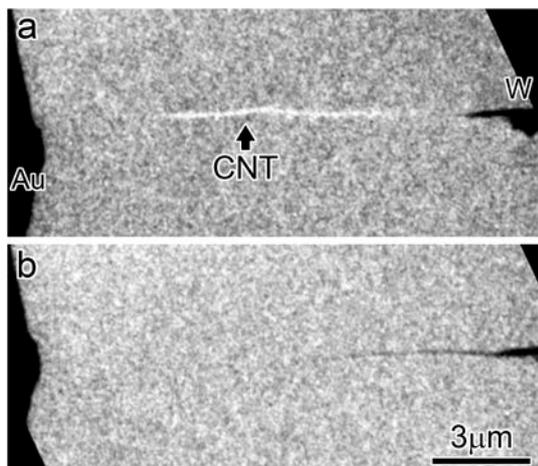


図 3 CNT 電子エミッタの電子顕微鏡像

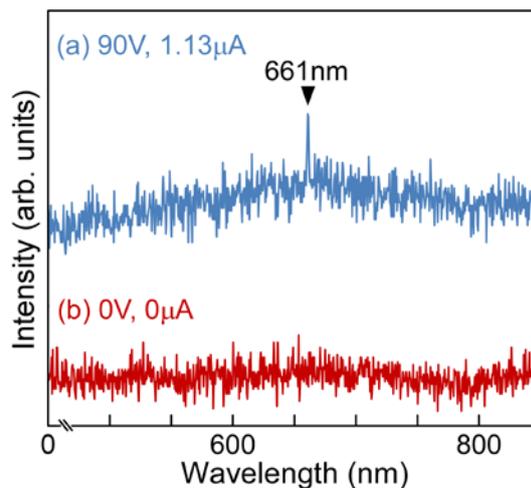


図 4 電界放出中の発光スペクトル

放電後の CNT 膜の高分解能透過電子顕微鏡法観察用試料は、CNT 膜をイソプロピルアルコールに超音波分散させ、マイクログリッドに滴下したものをを用いた。透過電子顕微鏡観察から、電界放出中の放電により形成されたカルビンの多くは、二層 CNT に内包されていることが明らかになった。一例として、二層 CNT に内包されたカルビンの電子顕微鏡像を図 5 に示す。二層 CNT の内径は約 0.73 nm であり、これまでに報告されているカルビン内包多層 CNT や二層 CNT の内径と概ね等しいことがわかった [5, 6]。カルビンは CNT の中心軸に沿って位置しており、内層からカルビンまでの距離は内層からの van der Waals 半径に等しい。図 5 に示されたカルビンの長さは 18 nm 以上であり、このカルビンには少なくとも 140 個以上の炭素原子が含まれることが見積もられた。

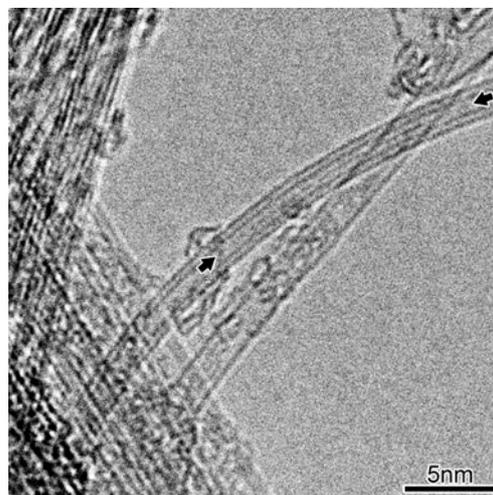


図 5 二層 CNT に内包されたカルビンの顕微鏡像

【今後】

電界放出中の CNT 電子エミッタからの発光は、CNT の先端構造と関係していることが示唆されたことから、今後、CNT の先端構造を詳細に調べ、構造と発光特性、および電界放出特性を対応させて定量的に解析し、電界放出誘起発光の基礎特性、発現機構の解明に向

けて研究を推進する。また、CNT のナノ空隙に形成された一次元炭素単原子ワイヤの精密構造解析により原子構造を明らかにし、機能特性評価、および新規大量合成技術の確立に向けて研究を展開する。

引用文献

- [1] Carbon Nanotube and Related Field Emitters: Fundamentals and Applications, WILEY-VCH Weinheim (2010).
- [2] Y. Saito, S. Uemura, K. Hamaguchi, Cathode ray tube lighting elements with carbon nanotube field emitters, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 37, L346 (1998).
- [3] Koji Asaka, Tomohiro Terada, and Yahachi Saito, High-temperature reaction of amorphous silicon with carbon on a multiwall carbon nanotube heater and temperature measurement by thermal radiation spectra, *Journal of Materials Science*, 52, 7232-7238 (2017).
- [4] Koji Asaka, Koshi Nishikawa, and Yahachi Saito, Light emission and structural changes in a suspended multiwall carbon nanotube on application of electric current, *Diamond and Related Materials*, 111, 108175 (2021).
- [5] X. Zhao, Y. Ando, Y. Liu, M. Jinno, and T. Suzuki, Carbon nanowire made of a long linear carbon chain inserted inside a multiwalled carbon nanotube, *Phys. Rev. Lett.* 90, 187401 (2003).
- [6] L. Shi, P. Rohringer, K. Suenaga, Y. Niimi, J. Kotakoski, J. C. Meyer, H. Peterlik, M. Wanko, S. Cahangirov, A. Rubio, Z. J. Lapin, L. Novotny, P. Ayalal, and T. Pichler, Confined linear carbon chains as a route to bulk carbene, *Nat. Mater* 15, 634 (2016).

本助成に関わる成果物

[口頭発表]

- (1) 安坂幸師, 山内健太郎, 齋藤弥八, “多層カーボンナノチューブの通電破断その場 TEM 観察” 日本顕微鏡学会 第 76 回学術講演会 (紙上開催), 2020.5.25.
- (2) Yahachi Saito, Koji Asaka, Toshiyuki Ishida, “Long linear carbon chains inside CNT formed by electric discharge of a SWCNT film” 第 58 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 2020.3.15.