

変動温度下における半導体型および金属型カーボンナノチューブの成長速度追跡

Tracking the growth rate of semiconducting and metallic carbon nanotubes under variable temperatures

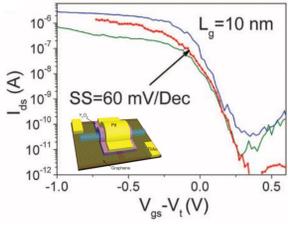
藤原 隆二, 千足 昇平, 丸山 茂夫, 大塚 慶吾 (東大工)



研究背景

FETチャネル材料としての半導体型CNTの可能性と課題

半導体型CNTを用いた高性能FET



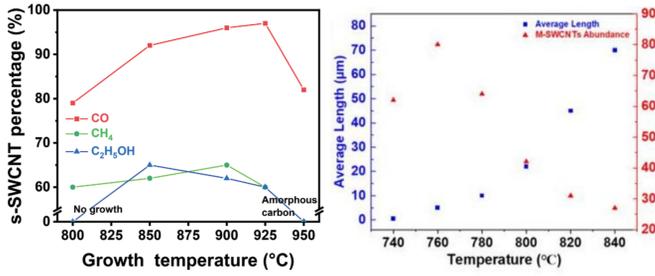
Si
・短チャネル効果によるゲート長の限界

半導体型CNT

- ・高いキャリア移動度
- ・短チャネル効果の抑制
- 次世代の半導体材料としての期待

実用のためには高精度な選択合成が不可欠

合成温度による半導体型CNT比率の変化



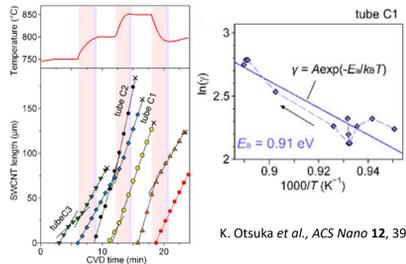
X. Zhao et al., Nano Research 16, 12720 (2023).

X. Li et al., ACS Nano 16, 232 (2022).

- ・合成温度の違いで最大で約20%の半導体型CNT比率差

- ・成長速度、寿命、触媒状態が半導体型CNTと金属型CNTで異なる温度依存性が見られる可能性

温度変動と活性化エネルギーの導出



K. Otsuka et al., ACS Nano 12, 3994 (2018)

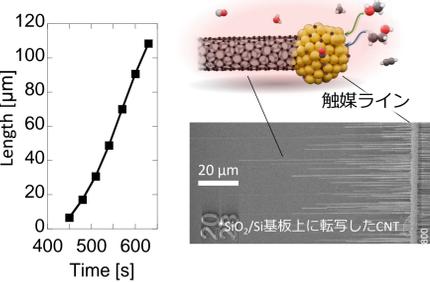
- ・個々のCNTの成長速度を追跡
- ・750~850°Cの合成温度の変調
- ・上記の合成温度においてはCNTの活性化エネルギーは~1eVであることが示された。

研究目的

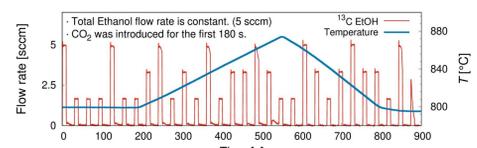
- CNTの半導体/金属比率の温度依存性がどの成長過程に起因しているかを理解する。
- 高温環境における触媒の状態がCNTの成長にどのように寄与しているかを理解する。

実験手法

個々のCNTの成長追跡

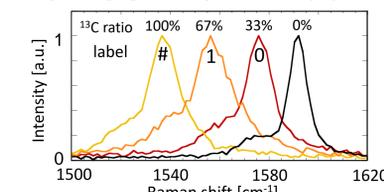


温度変動条件と同位体エタノールの導入パターン

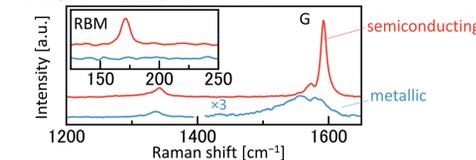


合成条件	
合成温度	800-875 °C
合成時間	15-20 min
圧力	約1350 Pa
ガス種、流量	EtOH: 5 sccm Ar/H2: 50 sccm
触媒	Fe 0.10 nm
基板	r-cut quartz

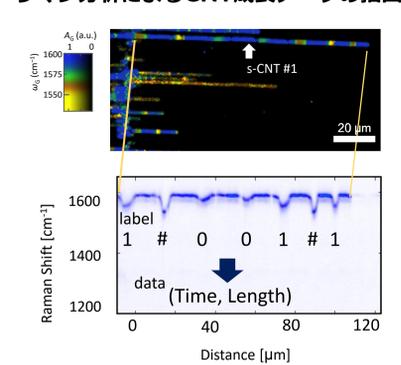
¹³C導入によるGバンドピークのダウンシフト



半導体型CNTと金属型CNTの判別

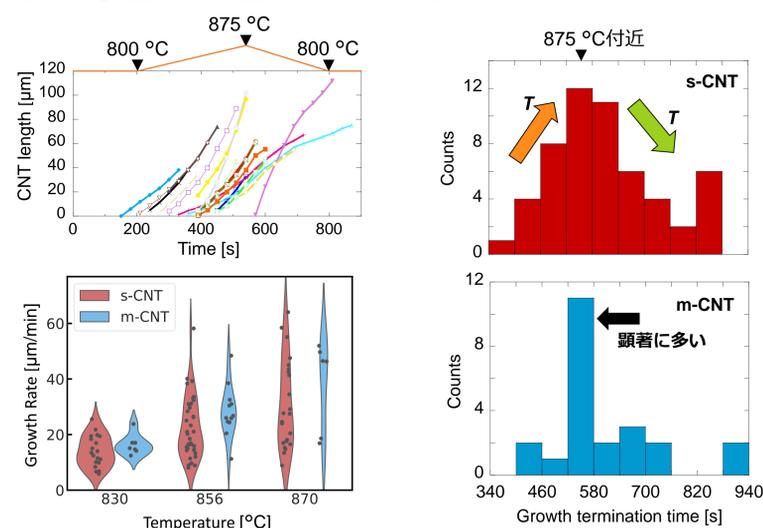


ラマン分析によるCNT成長データの抽出



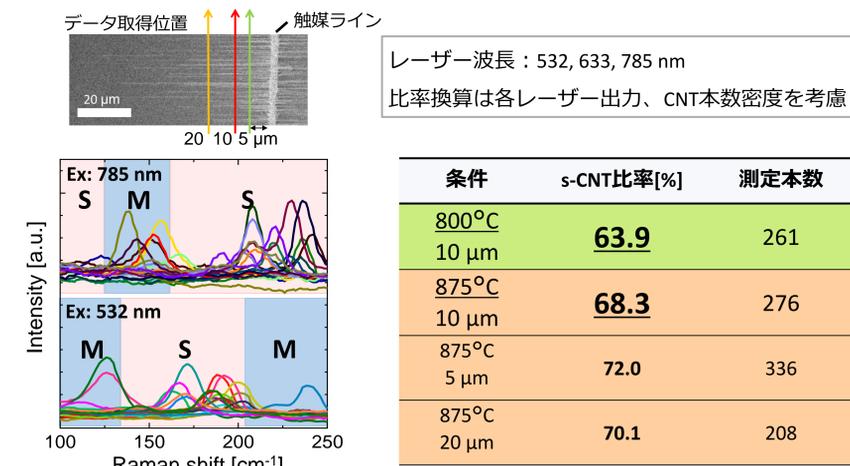
結果と考察

I. 半導体型、金属型CNTの成長速度および成長停止

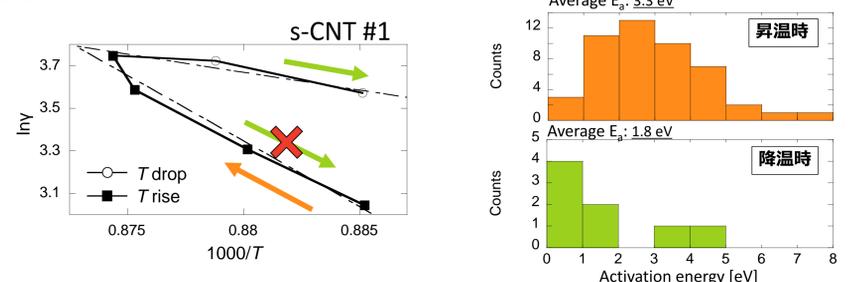


- ・半導体型と金属型CNTでは成長速度に有意な差はない。
- ・金属型CNTの成長停止数は875 °C付近で顕著に多い。

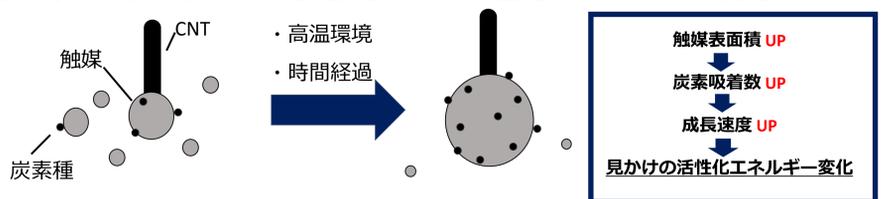
II. 異なる合成温度における半金比率と成長停止の関係



III. 成長速度の2つの変動要因



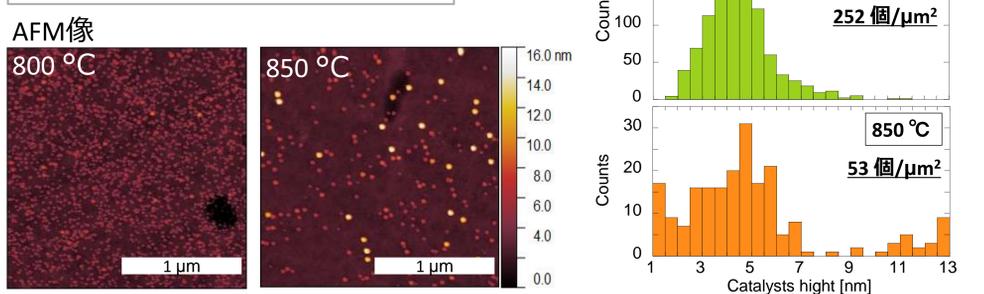
仮説 オストワルト熟成による見かけの活性化エネルギーの変化



- ・活性化エネルギーが触媒径の変化に影響を受けている可能性

IV. 高温下の触媒の凝集とCNTの成長への影響

- ・基板にパターン無しで触媒を担持
- ・CNT合成後エッチング、触媒のみが残留



- ・合成温度の上昇に伴い触媒の数が減り、触媒径の大きいグループが現れた。
- ・触媒密度の変化により、CNT成長に適した径の触媒の数に影響を与えた可能性がある。

結論

1. 半導体型CNTと金属型CNTでは成長停止の温度依存性が異なる可能性がある。
2. 高温では半導体型比率がやや高い傾向が確認でき、金属型CNTの成長停止によって説明できる可能性がある。
3. 高温環境下においては触媒のオストワルト熟成により、触媒の大きさが成長速度に影響を与え、成長の促進と停止を同時に引き起こしていると考えられる。