

単層カーボンナノチューブの成長に対する多機能ガス原料の速度論的影響の個別追跡

One-by-one tracking of kinetic effects from multifunctional gas feedstock on the growth of single-walled carbon nanotubes

東大工 ○大塚 慶吾, (M2)堀澤 駿太, 丸山 茂夫

Univ. of Tokyo, Keigo Otsuka, Shunta Horisawa, Shigeo Maruyama

E-mail: otsuka@photon.t.u-tokyo.ac.jp

半導体カーボンナノチューブ (CNT) は、シリコンに代わる次世代チャネル材料としての潜在能力を有する[1]。デバイスにおいて清浄な界面や高次のアレイ構造を活用するためにも、直接的な選択合成が重要な課題であり、個々の CNT の成長速度への関心が高まっている[2]。最近我々は、メジャーな炭素源であるエタノールが触媒に炭素を供給するとともに、触媒上から炭素を取り除く機能を持つこと、また成長速度が両者のバランスで決定されることを個々の CNT に対して観察した[3]。エタノールとメタノールの混合ガスにより半導体 CNT を選択合成したという報告例[4]を念頭に置き、一般のアルコールについて触媒への炭素供給・除去能力の定量化、さらにその機構や CNT の電子構造への依存性を理解することが精密な合成制御には不可欠と考える。本研究では、CNT 合成中のメタノール添加が炭素供給レートや成長速度に与える影響を 1 本ごとに調べ、触媒微粒子上のアルコール分子吸着・解離プロセスを速度論的に理解することを目的とする。

エタノールを原料とした配向 CNT の合成中に、Fig. 1a に示すようにメタノールを間欠的に添加し、同位体ラベリング手法[3]によって成長の時間発展を個別に追跡した (Fig. 1b)。メタノールの添加量に応じて、成長が減速するだけでなく、CNT によっては (#2) 成長と短縮が入れ替わることがわかった。一方で、ラマンスペクトルから CNT を構成する炭素原子の起源を調べると (Fig. 1c)、メタノールは炭素源としても機能していることがわかる。Figure 1b,c から得られる情報を多数の CNT について集計することで、メタノールによる炭素供給と除去という相反する機能の量的関係を、速度論モデル[3]の枠組みにおいて整理した (Fig. 1d)。本講演では、金属 CNT と半導体 CNT の場合を比較するとともに、 $^{12}\text{CH}_3\text{-}^{13}\text{CH}_2\text{OH}$ [5]やメタンを原料とする合成と併せて分析することで、触媒微粒子上のアルコール分子の吸着・解離プロセスを議論していく。

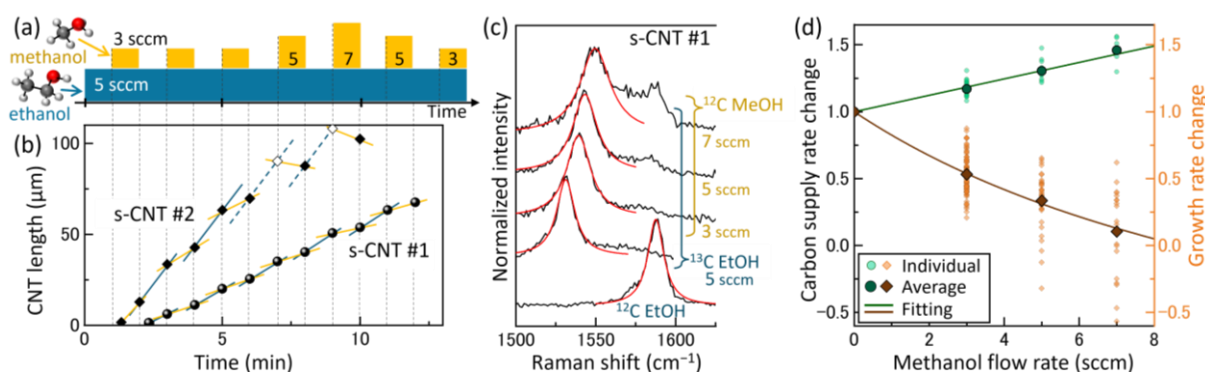


Figure 1 (a) Flow rate of methanol and ethanol during the growth of CNTs. (b) Representative growth curves of semiconducting CNTs. (c) G-mode Raman spectra of the nanotube parts grown from isotopically engineered methanol and ethanol. (d) Relative change of effective carbon supply rates and growth rates as a function of methanol flow rates for many CNTs. Fitting is based on the kinetic model proposed in ref. [3].

[1] C. Qiu *et al.*, *Science* **355**, 271 (2017).

[2] B. I. Yakobson *et al.*, *Sci. Adv.* **8**, eadd4627 (2022).

[3] K. Otsuka *et al.*, *ACS Nano* **16**, 5627 (2022).

[4] L. Ding *et al.*, *Nano Lett.* **9**, 800 (2009).

[5] 大塚 他, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 22a-A306-2 (2023).