

光電デバイス応用に向けた小直径無機ナノチューブの テンプレート合成

大阪大学 大学院工学研究科 井ノ上泰輝

Template-growth of Small-diameter Inorganic Nanotubes toward Optoelectronic Device
Applications

Taiki Inoue

Graduate School of Engineering, Osaka University

本研究では、光電デバイス応用に適した小直径無機ナノチューブを実現するために、単層カーボンナノチューブ(CNT)等をテンプレートとした外層への無機ナノチューブの合成と基板への転写法を確立し、その電気特性を評価した。具体的には、二次元状の二硫化モリブデン(MoS_2)原子層の化学気相成長により合成条件を吟味した後、孤立架橋した単層CNTと窒化ホウ素ナノチューブの同心構造をテンプレートとして MoS_2 ナノチューブ(MoS_2NT)を合成した。さらに、このような無機ナノチューブを平坦基板に転写する手法を確立し、電極形成によりその伝導特性を調べ、単層CNTと MoS_2NT のナノ接合構造が整流特性を示すことを見出した。

In this study, in order to realize small-diameter inorganic nanotubes suitable for optoelectronic device applications, we developed methods for synthesizing inorganic nanotubes on the outer layer of other nanotubes, such as single-walled carbon nanotubes (CNTs), as templates and for transferring them to substrates, and evaluated their electrical properties. After examining the growth conditions by synthesizing two-dimensional molybdenum disulfide (MoS_2) atomic layers by chemical vapor deposition, MoS_2 nanotubes (MoS_2NT) were synthesized using isolated and suspended coaxial structures consisting of single-walled CNTs and boron nitride nanotubes as templates. Furthermore, we established a method to transfer such inorganic nanotubes to flat substrates, investigated their conduction properties by electrode formation, and found that the nano-junction structure of a single-walled CNT and a MoS_2NT exhibited rectifying characteristics.

1. はじめに

二硫化モリブデン(MoS_2)や二硫化タングステン(WS_2)などの原子層物質を円筒状に丸めた構造のナノ物質は、無機ナノチューブと呼ばれる。1991年の多層カーボンナノチューブ(CNT)の発見¹⁾に続いて、1992年に WS_2 ナノチューブ(WS_2NT)²⁾、1993年に MoS_2 ナノチューブ(MoS_2NT)³⁾が報告された。また、1995年に窒化ホウ素ナノチューブ(BNNT)が合成されている⁴⁾。 MoS_2NT 等の無機ナノチューブは特異な電氣的・光学的・熱的な特性を有しており⁵⁾、最近では熱電変換デバイス⁶⁾やバルク光電変換デバイス⁷⁾への応用可能性が報告されている。無機ナノチューブは様々な応用が期待されている一方で、その構

造制御合成は未発達である。CNT の場合は、化学気相成長(CVD)法を用いることで、研究初期には直径 10nm 以上の多層 CNT から始まって、現在では直径 1-2nm 程度の単層 CNT の制御合成および応用研究が盛んに行われている。一方で、 MoS_2 NT 等の無機ナノチューブは、フィラメント状構造の MoO_3 の硫化処理などにより合成されるが、大直径・多層構造をとることが多い。1995 年ごろに直径 10-20nm 程度の多層チューブが確認され⁸⁾、その後も小直径合成の研究が進展しているが⁹⁾、一桁 nm の直径や単層構造を持つ無機ナノチューブの合成は未だ困難である。小直径無機ナノチューブにおいて理論的に予想されるバンド構造の変化¹⁰⁾などの新奇物性を発現するためには、小直径合成を可能とする新たな手法の確立が必要とされる。

我々は、孤立した単層 CNT の表面をテンプレートに用いて異種原子層を同心状に積層合成することで、外層へ無機ナノチューブを得る手法を確立し、Fig.1 に示すような単層 $\text{CNT@BNNT@MoS}_2\text{NT}$ の合成に成功した¹¹⁾。ここで、内層から順に単層 CNT、BNNT、 MoS_2 NT から成る同心ヘテロ構造を単層 $\text{CNT@BNNT@MoS}_2\text{NT}$ と表記する。本手法により、内部に異種ナノチューブを含むものの、直径 \sim 5nm の単層 MoS_2 NT が実現した。

このようなテンプレート合成による無機ナノチューブの構造制御性・収率の向上、架橋状態から基板への転写、内層ナノチューブの除去等を確立することにより、小直径無機ナノチューブを活用した光電デバイス応用などの実現が期待される。本研究では、単層 CNT 等をテンプレートに用いて小直径の MoS_2 NT を合成・転写する手法を確立し、その基礎的な電気特性を評価することを目的とする。

2. 実験方法

2.1 平面テンプレート上への二次元 MoS_2 原子層の合成

MoS_2 NT 合成に取り組む前段階として、二次元層状構造を持つ MoS_2 原子層の合成を CVD 法により行い、合成条件が MoS_2 の構造に与える影響について調べた。機械剥離法により作製した多層窒化ホウ素(BN)原子層をテンプレートとして用い、3 ゾーンの加熱炉を持つ低圧 CVD 装置により硫黄と三酸化モリブデンを原料として MoS_2 原子層の合成を行った。硫黄加熱温度を 128 $^{\circ}\text{C}$ 、三酸化モリブデン加熱温度を 400-700 $^{\circ}\text{C}$ として原料供給を行い、反応温度(基板温度)を 700-800 $^{\circ}\text{C}$ 、反応時間を 1-20 分とした。得られたサンプルについて、走査型電子顕微鏡(SEM)、原子間力顕微鏡(AFM)、ラマン分光法、蛍光発光分光法(PL)により構造分析を行った。

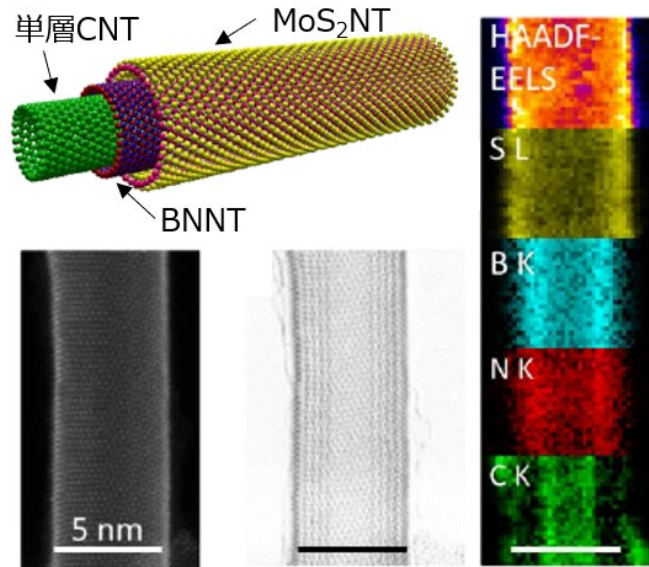


Fig.1 Schematic image, STEM images, and elemental mapping image of $\text{CNT@BNNT@MoS}_2\text{NT}$.¹¹⁾

2.2 架橋CNT@BNNTをテンプレートとした外層へのMoS₂NTの合成

基板上に横たわったナノチューブをテンプレートに用いると、基板とナノチューブを併せて覆うように外層が成長し、同心状の無機ナノチューブが成長しない。そのため、無機ナノチューブ合成には孤立架橋構造のナノチューブをテンプレートに用いることが必要である。スリット構造状に微細加工を施した SiO₂/Si 基板上に単層 CNT を架橋合成し、BNNT の被覆合成を行った後、その外層への MoS₂NT の合成を行った。得られたサンプルについて、2.1 と同様の構造分析を行った。

2.3 単層CNT@BNNT@MoS₂NTの基板への転写と電気特性計測

テンプレート合成には架橋構造が必要であるが、電極形成やデバイス作製のためには平坦基板上へ転写することが必要である。まず、ピラー構造状に微細加工を施した SiO₂/Si 基板上に 2.2 と同様に単層 CNT@BNNT@MoS₂NT を合成した。このピラー基板に対して平坦な SiO₂/Si 基板を接触させ、ホットプレート上で基板端部に水を滴下することで、孤立した単層 CNT@BNNT@MoS₂NT を平坦基板へと転写した。電子線リソグラフィと真空蒸着により、露出した内層の単層 CNT および外層の MoS₂NT へと金属電極を形成し、プローバと半導体パラメータアナライザにより室温・大気中での電気特性計測を行った。

3. 結果と考察

3.1 平面テンプレート上に合成された二次元MoS₂原子層

合成条件の検討を行ったところ、三酸化モリブデン原料の加熱温度の低下により MoS₂ 原子層の核生成密度が低下することが分かった。MoS₂ 原子層の構造分析の結果を Fig.2 に示す。SEM により、正三角形形状の MoS₂ の成長を確認した。このようなサンプルのラマンスペクトルを測定すると、MoS₂ に特徴的な A_{1g} ピーク等が観察された。また、PL スペクトルにおいても MoS₂ に特徴的な 660nm 程度の発光ピークが確認された。AFM からは、基板との段差~0.7nm の原子層部分を確認した。これらの結果から、単結晶・単層の MoS₂ 原子層が成長したことが確かめられた。同様の合成をナノチューブ状のテンプレートに対して実施することで、MoS₂NT が成長することが見込まれる。ただし、今回得られた MoS₂ 原子層の単結晶サイズは数百 nm 程度であり、成長時間を延長しても一定以上には拡大しなかった。今後、より長尺の MoS₂NT を得るためには、成長停止の機構を解明し、結晶サイズを拡大すること、構造の一様性を向上することが求められる。

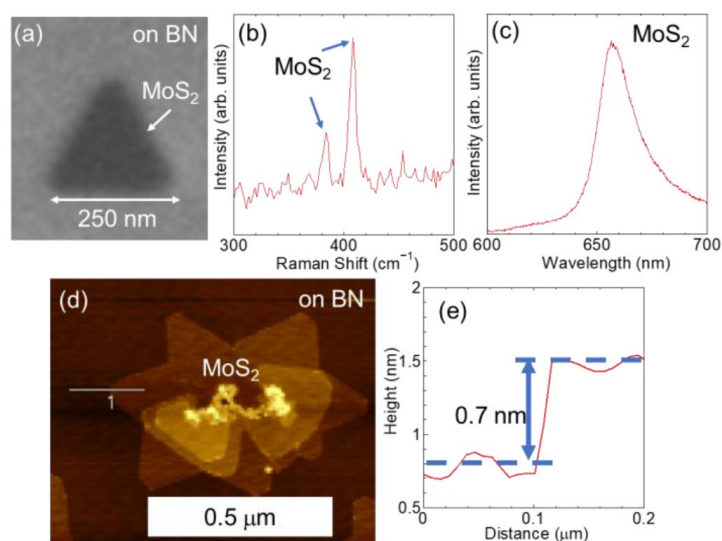


Fig.2 (a) SEM image, (b) Raman spectrum, (c) PL spectrum, (d) AFM image, and (h) height profile of MoS₂ atomic layers grown on multilayer BN.

3.2 架橋CNT@BNNTをテンプレートとして外層へ合成されたMoS₂NT

我々の以前の研究¹¹⁾では、ランダム配向の単層CNT薄膜をテンプレートとして外層へのMoS₂NT合成を行ったため、孤立したMoS₂NTの電気特性計測などを行うことができなかった。本研究では、スリット状に加工した基板に架橋単層CNTを合成した後、BNNTとMoS₂NTの被覆成長を行った。得られたサンプルの構造分析の

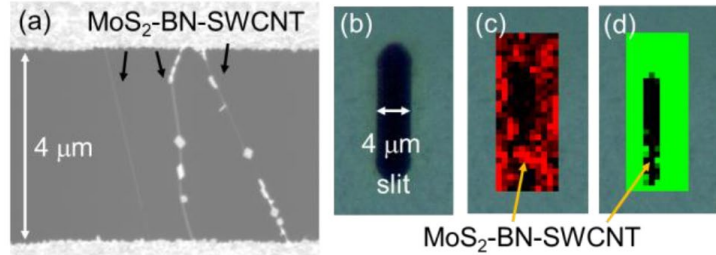


Fig. 3 (a) SEM image, (b) optical microscope image, (c) Raman G-band mapping, and (d) Raman A_{1g} peak mapping of CNT@BNNT@MoS₂NT suspended over a slit-shaped substrate.

結果を Fig.3 に示す。SEM 像からは、テンプレートとなるナノチューブ同士がバンドルした部分もあるが、孤立したナノチューブが存在し、その周囲に付着物があることが確認された。ラマンマッピング測定を行ったところ、チューブ構造に沿って、単層CNTに由来するG-bandおよびMoS₂NTに由来するA_{1g}ピークが観察された。以上により、単層CNT@BNNTに沿ってMoS₂NTが成長したと考えられる。

3.3 基板上に転写された単層CNT@BNNT@MoS₂NTの電気特性

ピラー状に加工した基板に架橋させた単層CNTをテンプレートとして、BNNTおよびMoS₂NTの被覆成長を行った。平坦基板への転写後に、基板上に横たわった単層CNT@BNNT@MoS₂NTをSEMおよびAFMにより観察した。途中で段差を持つナノチューブが観察されたことから、直径10nm程度のMoS₂NTが部分的に成長し、最内層の単層CNTが露出した構造をとっていると考えられる。走査型近接場光顕微鏡やオージェ電子分光からも、部分的なBNNTやMoS₂NTの存在が確かめられた。このような部分的被覆のナノチューブに対して金属電極を形成した(Fig.4(a))。これは、単層CNT-BNNT-MoS₂NTが同心状に接触した構造のデバイスとみなすことができる。このようなデバイスの電流電圧特性の測定結果を Fig.4(b) に示す。特定の方向に電圧を印可したときのみ電流が流れるという整流特性が確認された¹²⁾。今回のデバイスは、大気中でp型伝導を示す半導体である単層CNTとn型伝導を示す半導体であるMoS₂NTが、絶縁体であるBNNTを介して接触した構造とみなすことができる。この結果は、外層合成したMoS₂NTのn型伝導を示すとともに、直径10nm程度のナノ構造中に整流特性などの機能付与が可能であることを実証している。

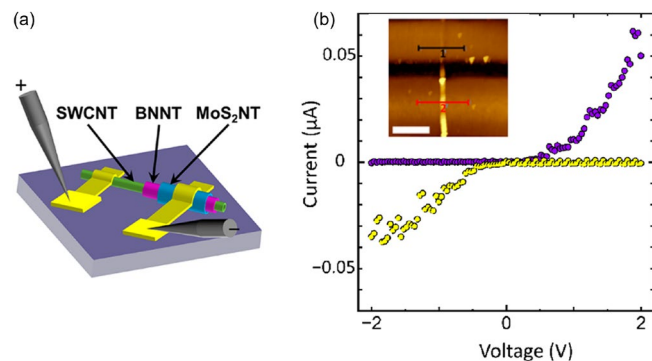


Fig. 4 (a) Schematic image of electrical measurement of CNT@BNNT@MoS₂NT. (b) Current-voltage characteristic of a CNT@BNNT@MoS₂NT device. Inset: AFM image of the device. The scale bar is 500 nm.¹²⁾

4. 結論

単層 CNT 等をテンプレートに用いた合成法により、直径 5–10 nm 程度の小直径無機ナノチューブを合成した。MoS₂ 原子層において、原料供給頻度が核生成密度に与える影響に関する知見を得た。孤立架橋したナノチューブをテンプレートに用いることで、単一チューブによるデバイス応用に適した形態の MoS₂NT を得ることに成功した。架橋合成した構造を基板へ転写し、単層 CNT と MoS₂NT の接合による整流特性を実現した。

5. 謝辞

本研究は、令和 2 年度日本板硝子工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会からの支援に深く感謝申し上げる。また、共同研究者である東京大学・丸山教授、千足准教授、Xiang 准教授(当時)、Feng 博士研究員、村上大学院生(当時)らに感謝する。

6. 参考文献

- 1) S. Iijima, *Nature* **354** (1991) 56.
- 2) R. Tenne et al., *Nature* **360** (1992), 444.
- 3) L. Margulis et al., *Nature* **365** (1993), 113.
- 4) N. Chopra et al., *Science* **269** (1995) 966.
- 5) B. Višić et al., *J. Am. Chem. Soc.* **139** (2017) 12865.
- 6) H. Kawai et al., *Appl. Phys. Express* **10** (2017) 015001.
- 7) Y. Zhang et al., *Nature* **570** (2019) 349.
- 8) Y. Feldman et al., *Science* **267** (1995) 222.
- 9) Y. Yomogida et al., *Appl. Phys. Express* **12** (2019) 085001.
- 10) D. B. Zhang et al., *Phys. Rev. Lett.* **104** (2010) 065502.
- 11) R. Xiang †, T. Inoue †, Y. Zheng † et al., *Science* **367**, 537 (2020).
- 12) Y. Feng, H. Li, T. Inoue et al., *ACS Nano* **15**, (2021) 5600.