

Edge termination effect on electrical characteristics of carbon nanowalls (CNWs) for their electronic device applications

Nagoya University

Department of Electrical Engineering and Computer Science

Hyung Jun CHO

Abstract

カーボンナノウォール (CNWs)は数枚のグラフェンシートが基板から垂直方向に成長した二次元ナノ構造であり、触媒不要でプラズマ CVD法によって作成できます。CNWsはグラフェン由来の導電性を有していますが、作成されたグラフェンシートのエッジ状態によってエネルギーバンドギャップなどの電子構造が制御可能でもあります。そこで、CNWsの特徴である高アスペクト比構造を維持しつつ、電子状態に関する電気特性やウォール密度といった構造特性の制御が求められていますので、それらを実現する手法について研究してきました。

過去の研究では C_2F_6/H_2 プラズマを用いた CNWsに半導体特性が示されており、その原因にはフッ素 (不純物)の効果、グラフェンシートの折れ曲がりや分岐などの構造歪みなどが提唱されていても説明には至っておりませんでした。そこで、フッ素の効果か否かを明らかにするために C_2F_6/H_2 混合プラズマの代わりに CH_4/H_2 混合プラズマで作成した CNWsを対象としました。CNWsの成長時の圧力とプラズマ生成の高周波電力 (VHFパワー)を変化させることで、結晶性ならびに化学的性質は変化するこ

となしに CNWsのウォール密度だけを変化することに成功しました。結晶性は Raman分光法により評価して、化学的性質は X線光電子分光 (XPSにより解析しました。さらに、電気的特性は Hall測定により、電気伝導度の温度依存性を調べ、半導体であることを見いだしました。この温度依存性の活性化エネルギーは 9 meVと得られ、C₂F₆/H₂プラズマ CNWsの 80 meVより小さいことがわかりました。この結果、グラフェンエッジに Fが不純物として作用して半導体特性が得られていることが示唆されました。

次に、CNWsの電気的特性がグラフェンエッジ構造に不純物原子により変化することから、窒素を不純物として用いた場合の CNWs電気特性の変化について調べました。窒素プラズマを用いて窒素を添加した CNWsを成長させる方法と、成長後の CNWsに窒素プラズマを施す方法を評価しました。窒素の添加によって CNWsの形態上の変化は見られませんでした。同様に、Raman, XPS, Hall測定による分析を通じて、窒素添加して成長させた CNWsでは N原子は donorとして働き、N原子がグラフェンのエッジと六員環の一部に置換されていることを明らかにしました。炭素空孔位に N原子が挿入されグラフェンに置換型挿入されていると考えられました。このような不純物添加効果は、キャリア濃度の減少ならびに電気移動度の増加をもたらし、p型伝導から n型伝導への変化も示しました。

一方、成長後に CNWsの窒素プラズマ処理を施した場合には、この処理時間を増加させるほど、N含有量ならびに CNWs欠陥の双方が減少して、p型伝導を維持しました。このことは処理が表面のみに作用するため、CNWsバルクでは十分な効果が得られていないことなどを示すことができました。したがって、CNWsの N原子のドーピング及び化学結合状態と電気的特性の関係を明確に示すことができ、電気特性の制

御手法を提案することができました。

本研究で得られた知見は、CNWsをもちいる応用のみならず、グラフェンチャンネルトランジスタや、カーボン材料の電極など、数多くの応用への展開が期待されます。