

走査トンネル顕微鏡で探るナノカーボンの微視的な光電子物性

片野 諭^{1*}

Microscopic Photo-electronic Properties of Nano Carbons Investigated by Scanning Tunneling Microscopy
Satoshi KATANO^{1*}

1. はじめに

カーボンナノチューブ (CNT) やグラフェンなどのナノカーボンは、従来のシリコン半導体や化合物半導体とは異なるユニークな電気伝導性や光学特性を示すため、次世代の電子素子材料として期待されている¹⁾。グラフェンは、炭素原子同士がハニカム格子構造で sp^2 結合した平面シート状物質である。このグラフェンシートを円筒状に巻くと CNT となる。CNT は、その巻き方により金属型あるいは半導体型の電子構造となる。これらナノカーボンの電子準位は、基本的には炭素骨格の構造によって決定される。一方、ナノカーボンの炭素原子を他の原子や分子で置換するとナノカーボンの光電子特性が大きく変化するという報告が近年多数報告されている^{2,3)}。例えば、CNT を酸化したり、分子を接続すると、CNT の発光強度や発光波長が変化する²⁾。また、グラフェンを酸化すると酸化グラフェン (GO) ができるが、この GO の酸化状態によって、電気伝導度や発光エネルギーが大きく変化する³⁾。微視的な構造や化学状態がナノカーボンの光電子物性に大きな影響を与えるはずであるが、光や電気を使った従来の計測では、空間分解能の制限などによってそれらの詳細を検討することが困難となっている。

このようなナノカーボンの局所観察に適したツールとして走査トンネル顕微鏡 (STM) が挙げられる^{4,5)}。STM により原子レベルの空間分解能で表面構造を計測できる。また、探針 - 試料間の電圧を掃引する走査トンネル分光 (STS) により、探針直下の状態密度に対応する電子状態計測が可能である。さらに STM 探

針からトンネル電子を注入することにより、個々の原子、分子、ナノ構造の電子状態を励起することができる⁶⁾。このような励起状態からの緩和過程で、余剰なエネルギーの一部が発光として観測される。この発光は STM 発光と呼ばれ、STM 発光を分光することにより、単一分子やナノ構造の光電子物性を高い空間分解能で明らかにすることができる⁷⁻¹³⁾。本稿では、STM を用いて、ナノカーボン材料の光電子物性を微視的に明らかにした結果について著者の事例を交えて概説する¹⁰⁻¹³⁾。

2. 実験方法

実験は、真空度が 4×10^{-8} Pa の超高真空 (UHV) 装置内に設置された STM を用いて行った。実験で用いた UHV 装置の概略を図 1 に示す。Au(111) 単結晶基板、もしくはマイカ上に膜厚 200 nm 程度の Au(111) 単結晶薄膜を形成させた基板を金属試料基板

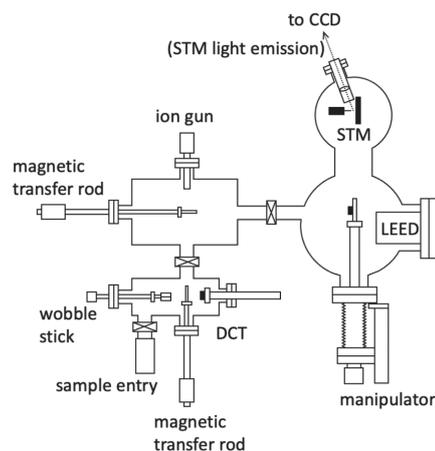


図 1 : UHV-STM システムの概略図。

¹ 東洋大学 理工学部 応用化学科
Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Toyo University.

* Corresponding Author : katano029@toyo.jp

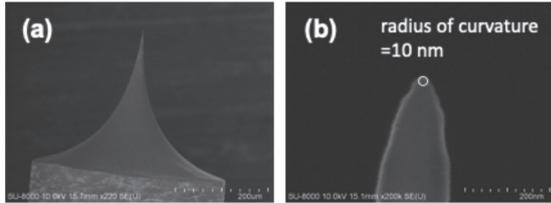


図 2 : 電解研磨で作製した STM 探針の SEM 像 (加速電圧 =10 kV)。(a) は探針の全体、(b) は探針の先端部分。

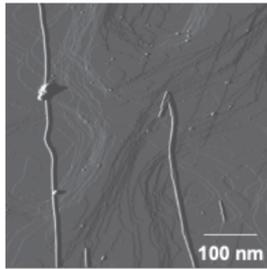


図 3 : Au(111) 上に固定した多層 CNT の STM 像 (計測条件 : バイアス電圧 =1.5 V、トンネル電流 =1.0 nA)。Reproduced from Ref. 11 with the permission of AIP Publishing.

とした。UHV 装置内に設置されたイオンガンと加熱ステージを用いて、 Ar^+ イオンスパッタリングとアニーリング処理を行い金属基板の清浄化を行った。この清浄化は、STM もしくは低速電子線回折 (LEED) で基板の清浄度が確認されるまで繰り返し行った。清浄化された Au(111) 基板の上に CNT、もしくはオクタチオール自己組織化単分子 (C_8S -SAM) 膜を成膜した Au(111) 上に GO を固定化した。ここでは、高い清浄性を保った状態で試料を真空中で固定化できる乾式接触法 (DCT) 法を用いた¹¹⁾。次に STM 関連の計測について述べる。NaOH 水溶液中で電解研磨により得られた直径 0.4 mm の W 探針を使って STM 測定を行った。作製した W 探針の全体と探針先端を拡大した走査電子顕微鏡 (SEM) 像を図 2 (a) と 2 (b) に示す。先端の曲率半径は 10 nm 程度となっているが、実際には SEM の解像度を越えた原子レベルで鋭い先端構造となっている。探針 - 試料間に電圧を印加することで誘起される微弱光を、UHV 装置内に設置したレンズで平行化した。その後、レンズと光ファイバーを通して光を分光器に取り込み、分光された光を液体窒素で冷却された電荷結合素子で計測した⁴⁾。

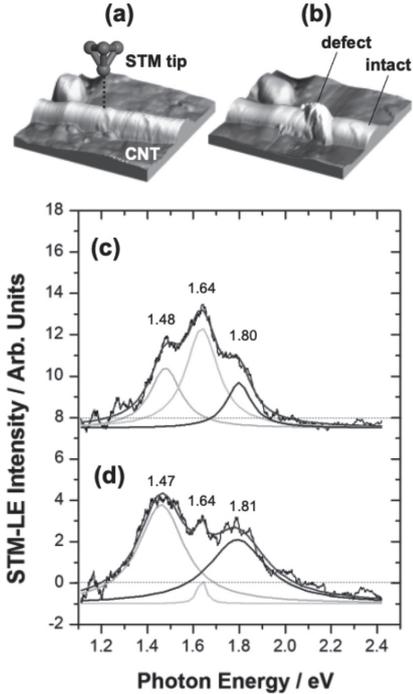


図 4 : (a) and (b) STM 探針を用いた CNT の局所加工。(a) 加工前、(b) 加工後の STM 像。(c) and (d) Au(111) 上に固定した CNT の STM 発光スペクトル。(c) defect、(d) intact の位置で得た。Reproduced from Ref. 11 with the permission of AIP Publishing.

3. 結果および考察

3.1 カーボンナノチューブの局所加工と微細構造に起因した発光スペクトル

DCT 法により多層 CNT を固定化した Au(111) 基板の STM 像を図 3 に示す¹¹⁾。孤立した一本鎖の CNT が分散吸着しており、また、ステップやテラスなど基板表面の単結晶構造が明瞭に観察されている。CNT 直上に STM の探針を固定して 3 V 程度の電圧パルス印加すると (図 4 (a))、探針直下に盛り上がった欠陥構造が形成された (図 4 (b))。CNT の微視的な構造に依存した光物性を調べるために STM 発光計測を行った¹¹⁾。CNT の円筒構造が保たれた位置で得られた発光スペクトル (図 4 (d)) はスパイク状のピーク構造で構成されているが、これは CNT のバンド間遷移発光に由来する。一方、新たに形成されたナノ構造上では、円筒状の CNT と比較して発光スペクトル大きく変化していることがわかる (図 4 (c))。CNT の発光は、van Hove 特異点の準位にある電子とホール

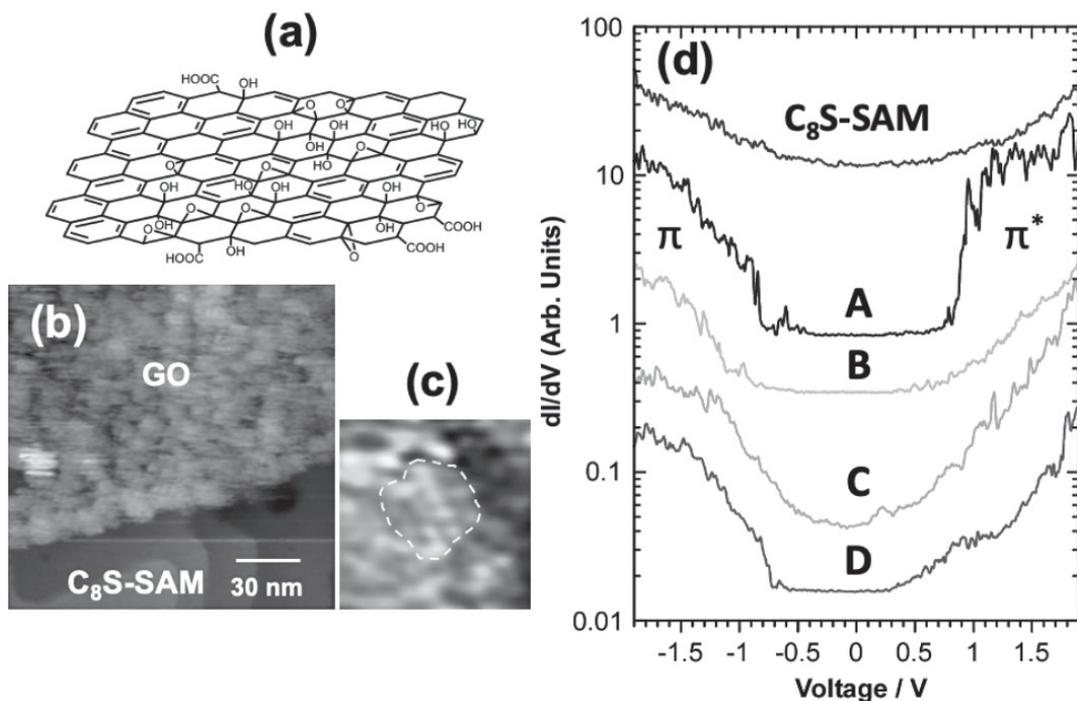


図5：(a) GOの構造。(b) C_8S -SAM上に吸着したGOのSTM像（計測条件：バイアス電圧=1.0 V、トンネル電流=0.2 nA）。(c) 拡大したSTM像（2.5 nm×2.5 nm）。ハニカム構造の sp^2 ドメイン（破線内）が観察される。(d) GO上の異なる位置（A~D）で得たSTSスペクトル。Reproduced from Ref. 13 with the permission of Royal Society of Chemistry.

の再結合に起因するが、ここでは欠陥構造の導入により発光に至る緩和過程が局所的に変調されたと考えられる。

3.2 GOの微細構造とナノスケール電子構造

GOは、グラフェンに水酸基、カルボキシル基、エポキシ基などの酸素官能基が接続された炭素化合物である（図5 (a)¹²）。GOの光電子物性は、グラフェンの π 共役が保たれた導電性の sp^2 ドメインと、酸素官能基の修飾により形成された絶縁性の sp^3 ドメインによって支配される。

GOを C_8S -SAM/Au(111)上に吸着させた表面のSTM像を図5 (b)に示す¹³。像の下側に C_8S -SAMの吸着したAu(111)表面のテラスと単原子ステップが観察されている。一方、像の中部から上側にかけて、平坦性の失われたGOシートが観察されている。GOの高さは0.6~1.1 nmの範囲であり、単層グラフェンよりも高い。これは、酸素官能基が接続されて sp^3 ドメインが形成されるとグラフェンの平面構造を保つことができなくなることに起因する。GOの原子スケール

構造をSTM観察すると、炭素原子のハニカム構造が保存された直径2 nm弱の sp^2 ドメインを観察することができる（図5 (c)¹³）。

C_8S -SAMとGOの直上にSTM探針を固定して得たSTSスペクトルを図5 (d)に示す¹³。 C_8S -SAM上では、分子膜自体が絶縁性であるためフェルミエネルギー近傍に状態密度を有さない。一方、GO上では、エネルギーギャップで分離された sp^2 ドメイン由来の π 、 π^* ピークが明瞭に観察されている。測定位置を変えてSTS計測を行うと、エネルギーギャップの大きさや、ギャップの中心エネルギーが異なることがわかる。これは、 sp^2 ドメインの大きさや、酸素官能基からの電子ドーピングの違いを反映していると考えられる。このような局在した sp^2 ドメインにおいて電子励起発光が誘起されることがSTM発光計測により見出されている。

4. まとめ

本解説では、ナノカーボン材料の微視的光電子物性をSTMによって明らかにした結果について紹介した。

CNT の発光を原子スケールで評価できること、さらに STM 探針を用いたナノケミストリーによりその発光を微視的に変調できることを示した。また、GO の局所的な電子・光物性が、 π 共役の保存された直径わずか数 nm の sp^2 ドメインに依存することを示した。STM を用いたマルチスペクトロスコピーを駆使することで電氣的・光学的に活性なナノドメインを同定することが可能となり、その結果、高効率・高機能な新材料の研究開発が加速されると期待している。

参考文献

- 1) A.K. Geim and K.S. Novoselov : Nat. Mater. **6** (2007) 183.
- 2) Y. Miyauchi, M. Iwamura, S. Mouri, T. Kawazoe, M. Ohtsu and K. Matsuda : Nat. Photonics. **7** (2013) 715.
- 3) C.-T. Chien, S.-S. Li, W.-J. Lai, Y.-C. Yeh, H.-A. Chen, I.S. Chen, L.-C. Chen, K.-H. Chen, T. Nemoto, S. Isoda, M. Chen, T. Fujita, G. Eda, H. Yamaguchi, M. Chhowalla and C.-W. Chen : Angew. Chem. Int. Ed. **51** (2012) 6662.
- 4) 片野諭、上原洋一 : 応用物理 . **80** (2011) 960.
- 5) S. Katano, Y. Kim, H. Matsubara, T. Kitagawa and M. Kawai : J. Am. Chem. Soc. **129** (2007) 2511.
- 6) S. Katano, Y. Kim, M. Hori, M. Trenary and M. Kawai : Science. **316** (2007) 1883.
- 7) S. Katano, S. Ushioda and Y. Uehara : J. Phys. Chem. Lett. **1** (2010) 2763.
- 8) S. Katano, K. Toma, M. Toma, K. Tamada and Y. Uehara : Phys. Chem. Chem. Phys. **12** (2010) 14749.
- 9) S. Katano, M. Hotsuki and Y. Uehara : J. Phys. Chem. C. **120** (2016) 28575.
- 10) S. Katano, H. Fujita, T. Wei and Y. Uehara : J. Vac. Soc. Jpn. **59** (2016) 92.
- 11) S. Katano, H. Fujita and Y. Uehara : Appl. Phys. Lett. **112** (2018) 011601_1.
- 12) S. Katano, T. Wei, T. Sasajima and Y. Uehara : J. Vac. Soc. Jpn. **60** (2017) 495.
- 13) S. Katano, T. Wei, T. Sasajima, R. Kasama and Y. Uehara : Phys. Chem. Chem. Phys. **20** (2018) 17977.