

令和 5 年 6 月 17 日現在

機関番号：33302

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2022

課題番号：18K05047

研究課題名(和文) 高分子・超分子内エネルギー変換過程の時間分解ベクターポテンシャル分光

研究課題名(英文) Time-resolved vector potential spectroscopy on energy transfer inside macro and supermolecules

研究代表者

芦野 慎 (Ashino, Makoto)

金沢工業大学・工学部・准教授

研究者番号：70247435

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、カーボンナノチューブの原材料である、炭素が2次元的に結合した厚さ1原子のシート状物質グラフェンについて、原子間力顕微鏡にケルビンプローブ法を組合わせた複合計測法に特化して研究を行った。一辺のサイズが1マイクロメートル以下の、ナノフレーク状のグラフェンを対象にし、これまで報告例がない、表面構造と表面電位の高分解能同時観察に成功した。測定に使用した探針の仕事関数を高精度に求めることで、1原子層のナノフレーク状グラフェンとその上に積層した非常に小さな積層部分の仕事関数の導出に成功した。ナノフレーク状グラフェンには、従来報告されているp型領域とともにn型領域が含まれていることを発見した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

グラフェンを光・電子デバイスへ応用する試みが、半導体産業を中心に近年活発に行われるようになってきている。2000年代初頭に粘着テープを用いた劈開法によるグラフェンの生成に成功した当時から、グラフェンはp型ドーピングされることが知られていた。グラフェンをn型にドーピングする方法が国内外をこれまで問わず活発に行われてきたが、どれも大規模で複雑な装置を必要としていた。本研究では、ナノフレーク状の単原子層グラフェンが自然発生的にn型にドーピングされることを世界で初めて発見した。この発見を通じ、今後、製造過程の大幅な簡素化が図られることが予想され、グラフェンの光・電子デバイスへの応用が一層活発化されると期待される。

研究成果の概要(英文)：In this study, we focused on graphene, a one-atom-thick sheet of carbon that is the raw material for carbon nanotubes, by combining atomic force microscopy with the Kelvin probe method. We succeeded in observing simultaneously the surface structures and surface potentials of a graphene nanoflake with a side size of less than 1 micrometer at a high resolution, which has never been reported before. By precisely determining the work function of the tip used for the measurement, the work function of the single-layer graphene nanoflake and very small stacking layers on top of it have been successfully derived. It was found that the nanoflake graphene contains n-type regions as well as p-type regions, which have been reported previously.

研究分野：薄膜・表面物性、特に、ナノカーボン

キーワード：グラフェン ナノフレーク 原子間力顕微鏡 ケルビンプローブ法 機械的劈開法 表面電位分布 仕事関数

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

分子の設計・合成技術の進歩により、様々な機能を持つ分子系が生み出され、医学・薬学からエレクトロニクスなど幅広い分野への応用が現在進行中であるなか、新たにエネルギー・環境問題解決の切り札としても期待され始めている。特に、光に限らず熱や振動を電気に変換する、エネルギーハーベスティング技術が注目され、個々の分子が持つ熱や振動エネルギーの電子系への変換メカニズムの詳細な解明が学術的課題として提起されている。熱や振動エネルギーの変換メカニズム解明には、それらの伝搬経路と変換過程の空間的可視化が時間分解計測と共に必要となる。特に、エネルギー伝搬・変換過程と分子の表面構造や超分子の内部および界面構造との関連性を明らかにすることがメカニズム解明にとって極めて重要であり、分子や超分子の幾何学的構造の可視化に留まらず、エネルギーと時間の次元を含む多次的な可視化が必須となる。以上から、次の2つの「問い」に対する、明確な解決策となる実験手法を見出すことが、『個々の分子が持つ熱や振動エネルギーの変換メカニズムの詳細な解明』という学術的課題の核心をなしている；

㊤ 分子内部の局在的な振動のみを選択的に励起できるか？

㊦ エネルギー変換過程を充分な時間・空間分解能で計測・画像化できるか？

2. 研究の目的

本研究開始当初は高分子・超分子内原子振動の電気エネルギーへの変換過程の直接可視化を通じて動的メカニズムの詳細を解明することを目的としていた。減衰力分光法の高いエネルギー分解能と3次元空間分解能を基盤に、時間分解ベクターポテンシャル計測をケルビンプローブ法と組合わせて確立することを目指していた。しかし、対象となる試料をカーボンナノチューブから、その原材料であるグラフェンに移行する過程で、グラフェンをエネルギーの次元で空間画像化することの学術的・社会的重要性に注目し、機械的な振動をプローブとして用いる代わりに、電気的な振動を用いて電気的なポテンシャルの3次元空間マッピングの高分解能画像化に特化し、グラフェンが基板とともに形成する表面・界面構造と静電ポテンシャルを直接可視化し、基板として用いるシリコンの酸化膜で覆われた表面との間に形成される分極場との相互作用の詳細なメカニズムの解明を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

電界効果トランジスタの基板材料として広く用いられている、p型にヘビードープされたシリコンウェハから切り出したものを基板として使用した。基板上に形成された厚さ 300 nmの酸化膜表面をアルコールとアセトンを用いて十分に洗浄した後、粘着テープによる劈開法を用いて生成したグラフェンをその表面に形成させた。その際、グラフェンが従来報告されている大きさよりも十分に小さくなるように配慮した。光学顕微鏡観察による特定作業の後に、原子間力顕微鏡を用いて、一辺の長さが 1 μm 以下の大きさのフレーク状グラフェンの構造観察を行うと共にFM法を用いたケルビンプローブ法による表面電位の3次元空間マッピングを行った。FM法では、観察に用いた Pt/Ir 被膜探針に直流バイアス電圧と共に交流のモジュレーション電圧を印加している。探針の上下振動の信号の側帯波として検出される、探針と試料表面との間に働く静電気力の信号が最小になるように直流バイアス電圧をフィードバック制御しながら計測することで表面電位計測を行った。

4. 研究成果

シリコン酸化膜表面上に形成されたフレーク状グラフェンについて、原子間力顕微鏡とFM法を用いたケルビンプローブ法による表面電位の同時観察により得られた結果[1]を図1に示す。表面の凹凸像(左上図)の中央に、縦×横の長さが 1700 nm×500 nm程度の大きさの構造物が観察されている。凹凸像(左上図)内の直線に沿った断面図(左下図)では、左右の基板表面に対し中央の構造物の高さが 7 \AA 程度であることが分かる。さらに、その上に高さが 5 \AA 程度またはその倍数程度の高さのステップ構造と幅 100 nm程度の比較的平坦なテラス構造が形成されていることが分かる。従来の他グループの観察結果[2]と比較すると、単原子層グラフェンはシリコン酸化膜表面では高さが 5-10 \AA で観察され、さらにその上に積層されたグラフェンの高さは 5 \AA 程度またはその倍数程度で

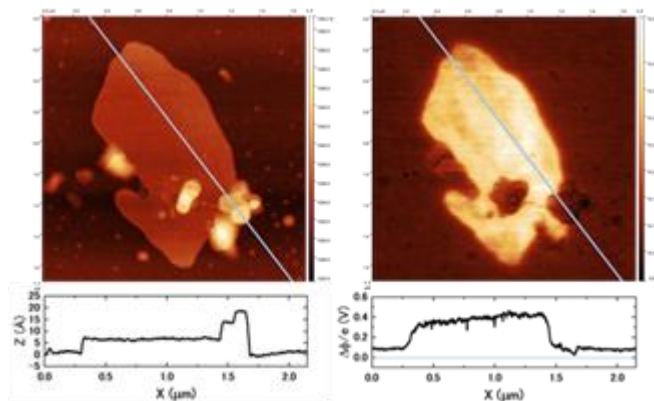


図1 ナノフレーク状グラフェンのFM-KPFM観察結果

あることから、図1中央に観察された構造物は、先に述べたフレーク状グラフェンであると特定され、さらに、その上に一辺が200 nm以下の極めて小さな、すなわち、ナノ・フレーク状のグラフェンが3-4層積層していると特定される。表面凹凸像と同時に得られた表面電位像(図1左上)では、同図内の凹凸像と同じ位置の直線に沿った断面図(左下)が示すように、凹凸像に対しコントラストの反転が見られている。すなわち、1700 nm×500 nm程度の大きさの単層グラフェンの表面電位は0.4V程度であるのに対し、積層部分の表面電位は基板部分のシリコン酸化膜と同程度かそれよりも低い値を示している。また、積層数の増加と共にわずかながら増加していることも確認できている。観察に用いたPtIr被膜探針の仕事関数を決定することで観察試料表面の仕事関数の導出が可能となり、それにより、1700 nm×500 nm程度の大きさの単層グラフェンの仕事関数が約4.4 eVであるのに対し、積層部分では層数の増加とともに4.8 eV程度まで増加することが確認できた。さらに、グラフェンの仕事関数が4.56 eVである[3]ことから、積層部分がp型にドーピングされているのに対し、1700 nm×500 nm程度の大きさの単層グラフェン部分ではn型にドーピングされていることが明らかとなった。

<引用文献>

- [1] 石橋和真、嶋村隼太、西岡圭太、芦野 慎、ナノ・フレーク状グラフェンの表面電位分布評価(その2)、2023年 応用物理学会 春季学術講演会予稿集、2023、15-137
- [2] K. S. Novoselov 他、Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films、*Science* **306**、2004、666-669
- [3] V. Pancha、R. Pearce、R. Yakimova、A. Tzalenchuk、O. Kazakova、Standardization of surface potential measurements of graphene domains、*Sci. Rep.* **3**、2013、2597

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 1.Makoto Ashino, Keita Nishioka, Keiji Hayashi, and Roland Wiesendanger	4. 巻 104
2. 論文標題 Precise measurement of the configurational energy of bent graphene membranes via three-dimensional force field spectroscopy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 85407
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.104.085407	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Makoto Ashino, Keita Nishioka, Keiji Hayashi, Roland Wiesendanger	4. 巻 126
2. 論文標題 Anomalous Flexural Elasticities of Graphene Membranes Unveiled by Manipulating Topology	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 PHYSICAL REVIEW LETTERS	6. 最初と最後の頁 146101
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevLett.126.146101	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Makoto Ashino and Roland Wiesendanger	4. 巻 8
2. 論文標題 Atomic-Site-Specific Analysis on Out-of-Plane Elasticity of Convexly Curved Graphene and Its Relationship to sp ² to sp ³ Re-Hybridization	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Crystals	6. 最初と最後の頁 102
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/cryst8020102	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 1件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 嶋村隼太、石橋和真、西岡圭太、芦野 慎
2. 発表標題 ナノ・フレーク状グラフェンのケルビンプロップ力顕微鏡観察（その1）
3. 学会等名 2022年 応用物理学会 北陸・信越支部 学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 石橋和真、嶋村隼太、西岡圭太、芦野 慎
2. 発表標題 ナノ・フレーク状グラフェンのケルビンプロープ力顕微鏡観察（その2）
3. 学会等名 2022年 応用物理学会 北陸・信越支部 学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 嶋村隼太、石橋和真、西岡圭太、芦野 慎
2. 発表標題 ナノ・フレーク状グラフェンの表面電位分布評価（その1）
3. 学会等名 2023年 応用物理学会 春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 石橋和真、嶋村隼太、西岡圭太、芦野 慎
2. 発表標題 ナノ・フレーク状グラフェンの表面電位分布評価（その2）
3. 学会等名 2023年 応用物理学会 春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Makoto Ashino
2. 発表標題 Exploring out-of-plane Mechanics of Graphene Membrane by 3D Force Field Spectroscopy on various Nanotubes
3. 学会等名 APS March 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Makoto Ashino and Roland Wiesendanger
2. 発表標題 Exploring close correlations between chemical and mechanical properties of curved Graphene by 3D Force Field Spectroscopy
3. 学会等名 26th Assembly Advanced Materials Congress (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Makoto Ashino
2. 発表標題 Exploring out-of-plane Mechanics of Graphene Membrane by 3D Force Field Spectroscopy on various Nanotubes
3. 学会等名 American Physical Society (国際学会)
4. 発表年 2018年～2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
ドイツ	ハンブルク大学			
ドイツ	Department of Physics	University of Hamburg		
ドイツ	ハンブルク大学	物理学科	応用物理学研究所	
ドイツ	University of Hamburg	Department of Physics	Institute of Applied Physics	