

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 4月20日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23750004

研究課題名（和文） カーボンナノチューブのナノ構造制御と局所発光物性

研究課題名（英文） Structural control and local optical property of carbon nanotube adsorbed on the substrates

研究代表者

片野 諭 (KATANO SATOSHI)

東北大学・電気通信研究所・准教授

研究者番号：00373291

研究成果の概要（和文）：

走査トンネル顕微鏡（STM）の探針から放出されるトンネル電子を理想的なナノスケール発光誘起源として利用できることに着目し、カーボンナノチューブ（CNT）の不均一構造に起因する局所的な発光ダイナミクスを究極の空間分解能で明らかにする研究を行った。従来から報告されている乾式接触（DCT）法の改良を行い、孤立した単一鎖 CNT を高密度で Au 基板表面に固定化することに成功した。STM 探針によって誘起された CNT の原子欠陥構造の直上で STM 発光計測を行ったところ、発光スペクトルの形状が大きく変化することが分かった。このような発光スペクトルの変化は、電子構造の変化に起因すると考えられる。

研究成果の概要（英文）：

Optical properties of carbon nanotubes (CNTs) are currently the focus of intense study in relation to the miniaturization of electronic devices. In order to develop electronics based on the CNT, the nano-scale analysis and control of the individual CNT are indispensable. Here, we used scanning tunneling microscopy (STM) to create an atomic-scale defect on the CNT chain. Furthermore, the optical property of the artificial defect formed on CNT has been discussed using the STM tip-induced light emission (STM-LE) method. The dry contact transfer (DCT) method was used to deposit CNTs on the substrates without exposing the sample to air. We have developed this method in order to increase the density of CNT on the substrate. The artificial defect was created on the CNT by positioning the STM tip above the CNT followed by applying the voltage pulse. The light emitted from the SWCNT and the defect was found to be relatively weak compared with that from Au. Moreover, the intense peak observed in the STM-LE spectrum of the intact CNT is shifted to higher energy when the STM-LE was obtained at the defect site of CNT. This would be ascribed to the change in the electronic states of CNT, which was induced by the STM tip.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：走査トンネル顕微鏡，カーボンナノチューブ，局所発光，走査トンネル顕微鏡発光分光，ナノマニピュレーション

1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブ(CNT)はグラフェンシートを巻いて円筒状にしたものである。機

械的強度、熱伝導性、電気伝導性など従来にはない優れた特性を有することから、CNTはナノスケール素子として幅広い用途への応用

の可能性を秘めている。とりわけ、CNTは原子レベルで理想的な1次元構造を有するため、光機能材料としても興味深い対象であり、光吸収、ラマン散乱などさまざまな手法によりCNTの物性評価が盛んに行われている。

2003年、Misewichらは、電界効果トランジスタ(FFT)上に設置されたCNTが単一発光素子として機能することを発見した[Science 300 (2003) 783]。CNTの電子構造は、Van Hove特異点に起因する状態密度の発散を示し、光学遷移はこの特異的な電子状態間で行われる。この電子励起過程には励起子形成を伴い、励起されたキャリアはバンド内で緩和し再結合発光を生じる。励起子形成はCNT付近の誘電率に敏感であり、光吸収・発光エネルギーはCNTの置かれた周辺環境に大きく影響されやすいことが確認されている。しかしながら、マクロスコピックな計測による物性評価では、局所的な不均一状態に起因するCNTの新奇物性を正確にとらえることが困難である。CNTを次世代ナノ発光デバイスとして展開するためには、その物性を微視的にとらえ制御することが必要不可欠である。しかしながら、このような研究報告の例は極めて少なく、原子空間分解能とマニピュレーション能力の両者をあわせ持つ走査トンネル顕微鏡(STM)を用いた発光計測がCNTのナノスケール物性解明の鍵を握っている。

2. 研究の目的

本研究の目的は、STMにより単一CNTの発光過程を高い空間分解能で明らかにし、その発光現象を制御することである。CNTの発光は、Van Hove特異点に従うバンド間電子遷移を伴い、その発光特性は励起状態で形成される電子-正孔対の振る舞いに支配される。本研究では、STM探針から放出されるトンネル電子を理想的なナノスケール発光誘起源として利用できることに着目し、CNTの不均一構造に起因する局所的な励起子の振る舞いおよび発光ダイナミクスを究極の空間分解能で明らかにすることを目標として設定した。さらに、STM探針を用いてCNT鎖内の特定箇所加工を施し、単一CNT鎖からの発光制御を試みた。

3. 研究の方法

ナノ構造評価および局所発光計測は、既存の超高真空装置内に設置されたSTMを用いて行われた。また、単一鎖のCNTを基板表面に再現性よく固定化することは、本研究を遂行するにあたって重要な課題である。CNTを基板表面上に固定化する場合、2つの手法(スピコート法と乾式接触法)がこれまでに報告されている。一つは、有機溶媒にC

NT粉末を分散させて基板表面にスピコートする方法で一般的によく使われる。しかしながら、この手法では試料基板を大気中で調製しなくてはならず、またCNTと一緒に有機溶媒も基板に残ることが欠点である。本研究では、真空下で効率よく単一鎖のCNTを基板表面に固定化する方法を、従来から用いられている乾式接触(DCT)法を改良することにより検討した。さらに、超高真空内でCNTを基板表面に固定化し、STM観察によりその試料状態を評価した。

4. 研究成果

(1) 乾式接触法によるカーボンナノチューブの分散吸着

DCT法とは、図1.2のように、CNT粉末を付着させたスタンプを、試料基板に物理的に接触させ、CNTを基板表面に転写する方法である。DCT法は溶媒フリーであるため、超高真空下でもCNTを基板に直接固定化することが可能である。DCT法を用いてCNTを基板に固定化する方法はほかの研究グループでも行われている。しかし、単一鎖CNTを高密度に孤立分散した状態で基板表面に固定化できていないのが現状である。そこで、本研究ではスタンプに付着させるCNTの量および凝集状態に着目し、Au薄膜基板上に多層カーボンナノチューブ(MWCNT)を高密度に固定化する方法を模索した。その際、走査電子顕微鏡(SEM)と原子間力顕微鏡(AFM)を用いて表面の局所構造の観察を行った。

未処理のCNT粉末を直接スタンプに付着させAu薄膜上でDCTを行った。基板表面をSEMを用いて観察した結果を図1aに示す。基板表面において単一鎖CNTを確認できなかったが、粒径10-20 μm 程度の微粒子がAu薄膜基板上に点在して吸着していることがわかった。また、この微粒子を拡大してSEM観察をおこなったところ、3次元に絡み合ったCNT

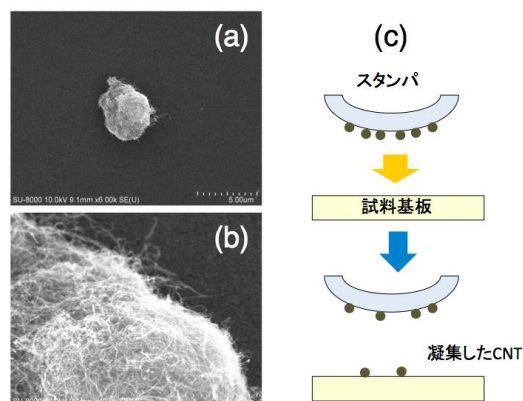


図1:(a)未処理のCNT粉末を用いてDCTを行ったAu薄膜基板のSEM像。(b)(a)で見られる微粒子を拡大したSEM像。(c)CNT微粒子が基板表面に固定化されるスキーム。

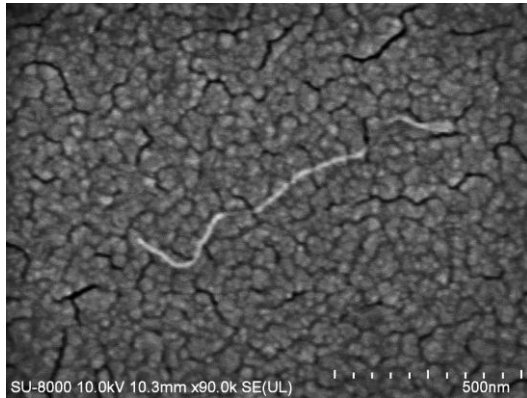


図2：乳鉢で攪拌後のCNT粉末を用いてDCTを行ったAu薄膜基板のSEM像。

鎖が確認された(図1b)。図1cに示すように、CNT粉末を直接スタンプに付けDCTを行った場合、スタンプ上に存在する凝集CNT粒子がそのまま試料基板に転写される。そのため単鎖のCNTが観察されないと考えられる。

そこで、粉末状のCNTを乳鉢で攪拌し、3次元に絡み合ったCNT粒子をほどこくことを試みた。攪拌後のCNT粉末をスタンプに付着させてDCTを行ったAu基板のSEM像を図2に示す。長さ800nmのMWCNTが明瞭に観察されている。しかしながら転写されたCNTの数密度はあまり大きいとはいえず、単に乳鉢でCNT粉末を攪拌するだけでは十分に3次元に絡み合ったCNTをほどこくことが困難であると考えられる。

3次元に絡み合ったCNT粒子をさらにほどこくために、CNT粉末に溶媒を加え乳鉢で攪拌することを試みた。その結果、Au基板に転写されるCNTの数密度は最大20倍程度にまで増大する傾向がみられた。溶媒種を変えてDCTを行ったが、いずれの場合にも単鎖CNTがAu薄膜基板上に分散吸着されることが確認された。

(2) 金属表面に形成させた絶縁性超薄膜の熱的安定性

金属基板に直接CNTが吸着した系では、励起された電子が金属側にクエンチするため発光自体をとらえることが難しい。そこで、CNTと金属基板の間に薄い絶縁層を挟み、金属-分子間の相互作用をできるだけ抑える手法を適用することで上記の問題を解決することを試みた。本研究では、Au(111)基板上にNaCl絶縁薄膜を真空蒸着により形成させた。このようなNaCl薄膜の熱的安定性について、STM像の連続計測により検証した。

Au(111)基板にNaClを蒸着した直後にSTM測定を行ったところ、矩形のアイランドを多数確認することができた。それぞれのアイランドは、蒸着により形成されたNaCl薄膜であると考えられる。図3aにみられるNaClア

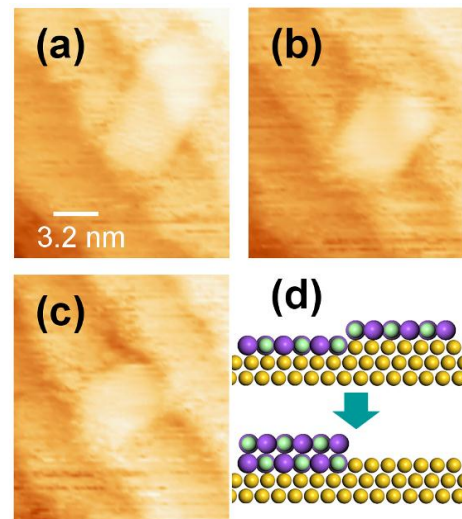


図3：Au(111)基板に形成させたNaCl薄膜の表面拡散。(a)-(c)同一エリアにおけるSTM像の連続計測。(b)(a)の計測から55分後。(c)(a)の計測から264分後。(d)Au表面のステップ構造を介したNaCl薄膜の表面拡散モデル。

イランドは、Au基板のstepサイトを覆うように2つのterraceサイトにまたがって吸着している。また、STM像の高さプロファイルの解析により、このNaClアイランドはsingle layerで構成されていることが分かった。このように2つのterraceサイトを覆うNaClアイランドは、容易に表面拡散することを見いだした。図3aと同一の領域を連続してSTM測定した結果を図3bと3cに示す。時間の経過に伴って、upper terraceに吸着したNaClアイランドの一部が減少し(55分後、図3b)、完全に消失した(264分後、図3c)。これは、upper terraceのNaClアイランドが、lower terrace上に吸着したNaClアイランド上に拡散したことを示唆している(図3d)。図3cにみられるような、lower terraceのみにNaClアイランドが存在する場合、Au基板のstepサイトを乗り越えるようなNaClの表面拡散は観察されず、NaCl薄膜は安定なアイランド構造として存在できることがわかった。

(3) STM局所加工によるCNTの発光制御

DCT法によりSWCNTを固定化させたAu(111)基板のSTM像を図4に示す。基板表面は、比較的良好に清浄性が保たれており、DCT法により溶媒等に起因する汚染が最小限に抑えられることがわかった。また、高空間分解能でSTM計測を試みたところ、単鎖CNT内のハニカム構造を確認され、CNTの原子構造を明瞭に観察することができた。さらに、CNT鎖の直上(図5a)で、電圧パルスを印加したところ、CNTが部分的に反応することを

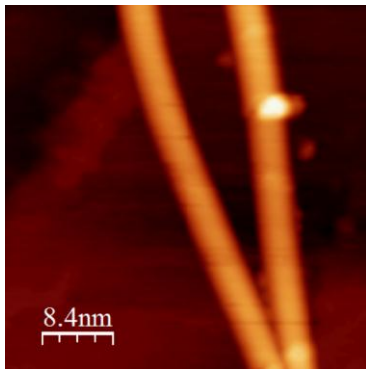


図4: DCT法により SWCNT を固定化させた Au(111) 基板の STM 像。サンプルバイアスを 1 V、トンネル電流を 0.5 nA に設定して測定。

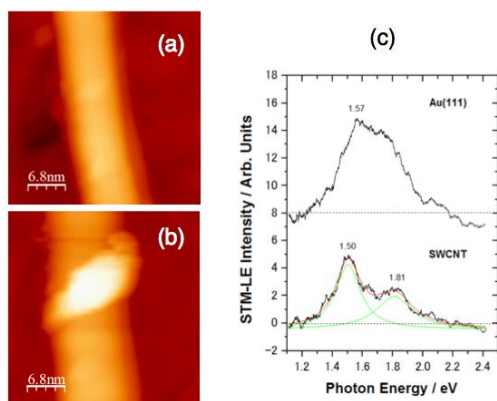


図5: (a) Au(111)基板上に固定化された SWCNT の STM 像。(b) SWCNT の直上で STM 探針を固定し、3 V の電圧パルスを印加した後に行われた STM 像。SWCNT の一部が反応していることがわかる。(c) Au および SWCNT 上で得られた STM 発光スペクトル。

見出した (図 5b)。このような単一鎖の CNT 上で STM 発光を計測したところ、CNT のバンド間遷移に起因する発光を捕らえることに成功した (図 5c)。さらに、CNT 構造が局所的に崩れた場所で STM 発光計測を行ったところ、スペクトル形状が大きく変化することが分かった。このような発光スペクトルの変化は、電子構造の変化に起因すると考えられるが、詳細なメカニズムに関しては現在検討中である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

1. S. Katano, Y. Kim, M. Trenary, and M. Kawai, Orbital-selective single molecule reactions on a metal surface studied using low-temperature scanning tunneling microscopy, Chem.

Commun., 査読有, 49 巻, 2013 年, 4679-4681.

DOI:10.1039/c3cc40949j

2. K. Motobayashi, S. Katano, Y. Kim, and M. Kawai, Spectral Fitting of Action Spectra for Motions and Reactions of Single Molecules on Metal Surfaces, Bull. Chem. Soc. Jpn., 査読有, 86 巻, 2013 年, 75-79.

DOI:10.1246/bcsj.20120190

3. M. Iida, J. U. Ahamed, S. Katano, and Y. Uehara, Mechanism of Prism-Coupled Scanning Tunneling Microscope Light Emission, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 50 巻, 2011 年, 095201_1-4.

DOI:10.1143/JJAP.50.095201

4. 片野諭, 上原洋一, 走査トンネル顕微鏡発光分光による単一原子・分子が有するナノ物性の探索, 応用物理, 査読有, 80 巻, 2011 年, 960-965.

<http://www.jsap.or.jp/ap/2011/11/ob800960.xml>

[学会発表] (計 6 件)

1. S. Katano, S. Seki, and Y. Uehara, Tunneling Electron-induced Photon Emission from Single-walled Carbon Nanotube Adsorbed on Au(111), 20th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM20), 2012 年 12 月 17 日, Okinawa Kariyushi Urban Resort Naha, Japan.
2. S. Katano, and Y. Uehara, Light Emission from Single-walled Carbon Nanotube on Au(111) induced by Scanning Tunneling Microscope, The 29th European Conference on Surface Science (ECOSS-29), 2012 年 9 月 4 日, Edinburgh International Conference Center, Edinburgh, UK.
3. S. Katano, T. Yamaga, W. Iida, and Y. Uehara, Vibrational Excitation of a Single Molecule via Scanning Tunneling Microscope Light Emission Process, The 14th Vibration at Surfaces (VAS14), 2012 年 9 月 24 日, Nichii-Gakkan Kobe Port Island Center, Kobe, Japan.
4. S. Katano, W. Iida, and Y. Uehara, Scanning Tunneling Microscope Light Emission Study of the Au Substrate Covered with Alkanethiolate Molecule Monolayers, The 19th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM19), 2011 年 12 月 19 日, Toyako Manseikaku, Hokkaido,

Japan.

5. W. Iida, S. Katano, and Y. Uehara, Prism-Coupled Scanning Tunneling Microscope Light Emission Analyzed by Finite-Difference-Time-Domain Method, The 19th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM19), 2011年12月19日, Toyako Manseikaku, Hokkaido, Japan.
6. 飯田 航, J. Ahamed, 片野諭, 上原 洋一, プリズム結合型走査トンネル顕微鏡発光分光の空間分解能, 2011年秋季第72回応用物理学関係連合講演会, 2011年8月30日, 山形大学.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

片野 諭 (KATANO SATOSHI)
東北大学・電気通信研究所・准教授
研究者番号: 00373291

(2) 研究分担者

なし ()

(3) 連携研究者

なし ()