

令和 3 年 8 月 23 日現在

機関番号：73903

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01882

研究課題名（和文）ナノカーボン電子源による革新的原子分解能電界放出顕微鏡の基礎と低速顕微鏡への展開

研究課題名（英文）Fundamentals of Innovative Atomic Resolution Field Emission Microscope and Development of Low Energy Electron Microscope

研究代表者

齋藤 弥八 (Saito, Yahachi)

公益財団法人豊田理化学研究所・フェロー事業部門・フェロー

研究者番号：90144203

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 6,200,000円

研究成果の概要（和文）：カーボンナノチューブ(CNT)電子エミッタの表面に吸着したペンタセンの電界放出顕微鏡（FEM）および電界イオン顕微鏡（FIM）観察を行なった。ペンタセンはFEMでは太い縞として観察された。FIMでは、まゆ形（亜鈴形）の輝点とその位置が刻々と変化し、2つのまゆ形が平行にペアを形成することを見出した。

CNT電界エミッタを点電子源とする低速投影型電子顕微鏡を試作し、加速電圧200-300Vで約1万倍の顕微鏡像を撮影した。また、CNT電子源の干渉性の評価のための電子バイプリズムを作製し、予備的な測定を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

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からの電界電子放出では、炭素原子の電子軌道や吸着分子の原子分解能での観察、真空度への要求が厳しくない（通常の高真空環境でも動作可能）など、従来のタングステンなどの金属電子源での常識を覆す、特異で興味深い現象が明らかにされている。本研究では、このCNT電子源の特性を生かして、その表面に吸着した有機分子の挙動とその分子像の観察、CNTを電子源とする新しいタイプの低速投射型電子顕微鏡の試作を行い、新たな研究分野の開拓につながる知見を得た。

研究成果の概要（英文）：Field emission microscopy (FEM) and field ion microscopy (FIM) observations of pentacene molecules adsorbed on a carbon nanotube (CNT) electron emitter were carried out. FEM images of pentacene molecules were thick fringes. In FIM, cocoon-shaped (allay-shaped) spots changed their positions, and paired cocoon-shaped spots in parallel each other were observed. A low-energy projection electron microscope with a CNT emitter as a point electron source was experimentally fabricated, and microscope images of magnification of approximately 10,000 at acceleration voltages 200-300V. An evaluation of coherence of electrons emitted from CNT field emitters was tried by using an electron biprism manufactured for the present CNT-FEM apparatus.

研究分野：ナノサイエンス

キーワード：カーボンナノチューブ ナノカーボン 電子放出 電界放出 電界イオン顕微鏡 電子顕微鏡 グラフ  
エン

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。

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブ(CNT)、グラフェンなどのナノカーボンからの電界電子放出は、従来のタングステンなどの金属エミッタにはない興味深い特性を示すことが、1995年以来の研究から明らかになってきた。以下に例示する特異な性質は、ナノカーボン電子エミッタの新奇性と革新的な顕微鏡の開発の可能性を示唆している。

(1) CNTからの電界放出顕微鏡(FEM)像には、CNT先端に存在する6つの五員環が拡大して観察され、さらに、隣接する五員環の間に干渉縞も観察される。これらは、CNTからの電界放出像が高い分解能を有していること、および放出電子が高い干渉性を有していることを示している。

(2) グラフェンからの電界放出において、“リップ(lip)”パターンと呼ぶ独特のFEM像が観察される。我々は、その特徴はグラフェン端の炭素原子に局在する $\pi$ 電子軌道の対称性とその空間分布により説明されることから、FEMにより価電子の空間分布の観察の可能性を指摘した。

(3) CNTやグラフェンエミッタの表面に吸着した気体分子(窒素など)やAl原子クラスターのFEM像が原子分解能に迫る構造を示す。FEMの分解能に関するRoseによる半量子論的議論(1956年)が示唆するように、CNTやグラフェンのように、先端の極めて尖鋭なエミッタ(曲率半径が局所的に1nmオーダー)の表面においては、原子分解能のFEM像が期待される。

これらの研究成果を踏まえて、CNT電界エミッタを用いた新しい顕微鏡法の開発を目指して、本研究に着手した。

### 2. 研究の目的

本研究では、通常金属エミッタとは異なるCNT電子エミッタ独特の特性を生かして、CNTに吸着した有機分子の原子分解能FEM観察、電界放出電子の干渉性の測定、および低速電子投影型顕微鏡法の試作を目的とする。それぞれの具体的な目標は以下の通りである。

(1) CNT表面に吸着した分子の動的挙動と原子分解能観察

タングステン(W)電界エミッタに吸着した有機分子のFEM像には、双葉、四つ葉、円環などのパターンが観察され、必ずしも分子の形を直接に反映するものではない。これらのクローバーリーフ(cloverleaf)パターンと呼ばれるFEM像の起源と分子の形の間関係は、未だに明らかでなく、ミステリーである。吸着気体分子や原子クラスターの高分解能なFEM観察を可能としたCNTエミッタの上では、有機分子はその形を忠実に反映した像が得られるか否かを試験する。

(2) CNTから電界放出される電子の干渉性の評価

CNT先端の五員環からのFEM像には干渉縞が観察されるが、これは、場所の異なる2つのエミッションサイトから放出された電子が互いに干渉性を持つ事を示し、CNT以前のWエミッタからのFEでは考えられない現象である。この電子波の干渉性について、2つの五員環から電界放出された電子線を電子バイプリズムにより重畳して、干渉性を測定する。

(3) 低速電子投影型電子顕微鏡の試作

CNT電界エミッタを点電子源とする低速電子投影型電子顕微鏡を作製して、有機分子など軽元素試料や薄膜試料の顕微鏡観察を実施する。CNTエミッタでは、低い印加電圧(200から400V)でも電子が容易に放出されるため、試料を照射する電子のエネルギーが低いことから、試料損傷が少なく、軽元素試料や生体分子を高コントラストで観察することが可能と期待できる。マイクログリッド、単層CNT、単層グラフェンを試料として、投影型電子顕微鏡像の撮影可能性を試験する。

### 3. 研究の方法

(1) CNT表面に吸着した有機分子のFEMおよびFIM観察

超高真空(圧力 $10^{-7}$ Pa以下)の電界放出・電界イオン顕微鏡(FEM/FIM)の試料交換室に増設した有機分子の真空蒸着装置により、大気にさらすことなく有機分子をCNTに堆積する。観察対象の有機分子としては、5つのベンゼン環がー列に縮合したペンタセンを選んだ。ペンタセンの蒸着は、ペンタセン粉を詰めたタンタル管(直径3.2mm)の抵抗加熱(約200℃、1分間)により行った。CNTとしては、先端の閉じた多層CNTを用いて、まず、その清浄表面のFEM観察を行い、これにペンタセンを真空蒸着する。そのあと、ペンタセンの吸着したCNTのFEMおよびFIM観察を行った。FIMには、結像ガスとしてネオン(圧力 $1\sim 4\times 10^{-3}$ Pa)を用い、冷凍機によりCNTエミッタを200K前後に冷却した。

(2) 電子線の干渉実験装置の設計と製作

CNTから放出された電子を重ね合わせて、干渉縞を観察する電子バイプリズムを作製し、現有のFEM装置に取り付けた。電子バイプリズムは極細の中央電極(正の電位)とその両側に配置した平面電極(接地電位)からなる。中央電極には、銀被覆された白金極細線(ウォラストン線)を用いた。

(3) 低速投影型電子顕微鏡の設計と製作

CNT先端の極小領域から電界放出された低エネルギー電子(200V-400V程度)を試料に照射

し、透過した電子をそのままスクリーンに投射して顕微鏡像を得る。拡大率は、投影型であるから、CNT 電子源-試料間の距離  $a$  と CNT 電子源-スクリーン間の距離  $b$  の比 ( $b/a$ ) で与えられる。この顕微鏡は、電子レンズを使わないので、レンズによる収差の影響を受けないことが特長である。試料（接地電位）に対して CNT に負の電圧 ( $V_A$ ) を印加し、電子を電界放出させる。試料とエミッタ間の距離  $a$  は piezo 駆動マイクロコンピュータにより、数  $\mu\text{m}$  から 5mm の範囲で変化させた。 $a$  の変化によりエミッション電流が指数関数的に大きく変化するので、その都度  $V_A$  を調整する必要があった。エミッタと観察用蛍光板の間の距離  $b$  が 110mm であるので、約 20 倍から数万倍の投影拡大像が得られると期待される。

今回試作の投影型電子顕微鏡 (Projection Electron Microscope; PEM) は、既存の小型走査電子顕微鏡 (SEM) の試料室に組み込むことにより、CNT エミッタと試料をこの SEM により同時に観察し、エミッタ先端と試料の間隔を測定できるという特徴を持つ。この小型 SEM は、オーリングシールの高真空仕様のため、超高真空での測定はできなかった。試料室の真空度を上げるために、ターボ分子ポンプを増設したが、試料室の到達真空圧力は  $1 \times 10^{-4} \text{Pa}$  に留まった。

#### 4. 研究成果

##### (1) CNT エミッタ表面に吸着したペンタセンの FEM および FIM 観察

ペンタセンを堆積する前および後の多層 CNT の FEM 像を図 1 (a) および (b) にそれぞれ示す。ペンタセン蒸着前の CNT からは、先端の閉じた多層 CNT に特徴的な五員環パターンが観察される。ペンタセンを堆積した CNT の FEM 像には、2 から 4 本の太い縞（干渉縞より太い）が五員環の上、および 2 つの五員環の間の領域に観察される。また、吸着量が多い（2 モノレイヤー以上と推測される）場合には、FEM 像が激しく変化し、時折、大きな円形の暗い領域が出現しては消失した。

図 2 は FEM 像（図 1 (b)）に対応するペンタセン吸着 CNT の FIM 像である。まゆ形（垂鈴形）の輝点と楕円状の環が観察された。まゆ形の輝点は、その位置が刻々と変化し、孤立した状態から、2 つのまゆ形輝点が平行に対を形成することが観察された。まゆ形パターンは、ペンタセン分子の長手方向が CNT 表面に垂直に立った状態で吸着し、先端のベンゼン環の最低空軌道 (LUMO) の空間分布を反映していると推測している。楕円状の環はグラフェンの FIM において観察されるものと酷似しているが、その解明は今後の課題である。

##### (2) 電子線の干渉実験装置の製作と干渉実験

電子バイプリズムの中央電極は、電子波の重畳を容易にするため、できる限り細くする必要があるため、本来、ウォラストン線の銀皮膜を硝酸により除去して、白金極細線（直径  $0.625 \mu\text{m}$ ）を剥き出しにして用いることが望まれるが、最終年度までに、銀皮膜除去までには至らず、銀被覆のままのウォラストン線（外径  $69 \mu\text{m}$ ）を中央電極として予備的実験を行なった。加速電圧 700V で、中央電極 10-50V において、CNT から電界放出された電子をこのバイプリズムで重畳させたが、今のところ干渉縞は観察できていない。加速電圧 700V で、中央電極 30V において、干渉縞の間隔が  $0.01 \mu\text{m}$  オーダーと見積られるので、これを観察可能な間隔に広げるには、中央電極を極限まで細くすることに加えて、加速電圧および中央電極の電圧を下げ、さらに電界放出像の拡大率を上げる必要があることが分かった。

##### (3) 低速投影型電子顕微鏡による単層グラフェンおよび単層 CNT の観察と性能評価

マイクログリッド（透過電子顕微鏡用の試料支持膜）、単層 CNT および単層グラフェンを試

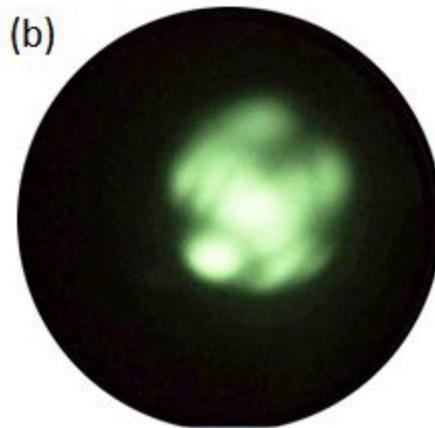
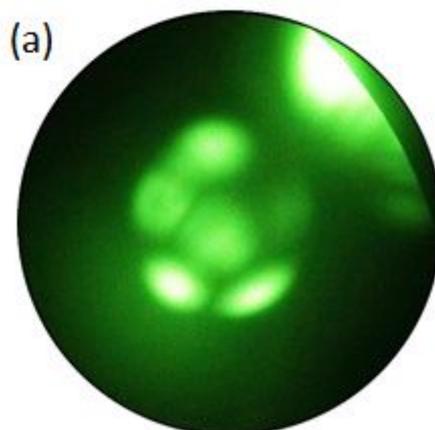


図 1 ペンタセンの吸着前(a)および吸着後(b)の多層 CNT の FEM 像

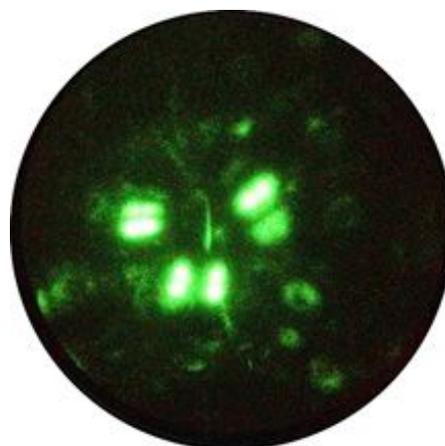


図 2 ペンタセン吸着 CNT の FIM 像 (エミッタ電圧 2.6kV, Ne  $4 \times 10^{-3} \text{Pa}$ )

料に用いて、試作した PEM による顕微鏡観察を行い、この PEM の特性評価を行なった。マイクログリッドの PEM 観察において、図 3 に示すように、およそ 1 万倍の投影像を撮影することが出来た。マイクログリッドの観察では、穴の縁での電子の屈折により、電子が穴の外側方向に広がり、両隣の穴を透過した電子が、架橋部分で重なり、明るくなる現象が見出された（図 3 (b)）。電子のエネルギーが低く、倍率が高い場合に、これが顕著に観察された。

図 4 はマイクログリッドに支持された単層 CNT 試料の PEM 像である。CNT の凝集部分は黒い塊として観察できるが、物体周辺での電子の屈折により、全体としてぼけた拡大像になるため、孤立した CNT を個別に観察することはできなかった。また、単層グラフェン試料では、300-400eV 程度の電子に対して、単層グラフェンはほぼ不透明であった。

前節の 3. 研究の方法でも述べたように、PEM 装置の真空が  $10^{-4}$  Pa 台であったため、CNT 電界エミッタからの放出電子の電流変動および放出サイトの変化が目立ち、安定した顕微鏡像の取得に苦労した。この電流変動は、CNT 表面での残留ガスの吸着脱離と電離イオンの衝突が原因と考えられる。また、結像に用いる電子のエネルギーが 200 から 400eV と低いために、磁界による影響を受けやすく、電子の回り込みによる像の重なりが起こった。さらに、試料ホルダーや真空壁で散乱された電子が蛍光板に衝突し、像のコントラストを下げることになった。

CNT エミッタを超高真空（圧力  $10^{-6}$  Pa 以下）で動作させ、磁界を遮蔽し、散乱電子の侵入を抑えることにより、低速顕微鏡としての性能は格段に向上することが期待できる。

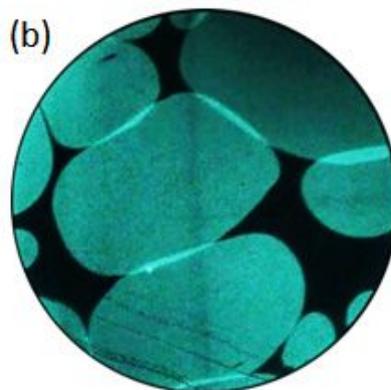
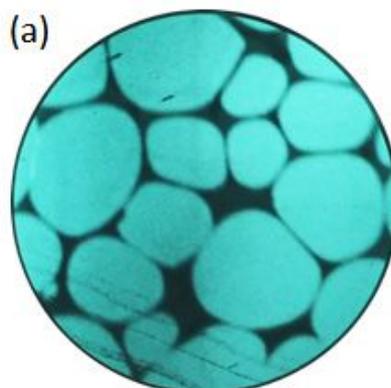


図 3 マイクログリッドの PEM 像。  
(a) 約 5,000 倍 ( $V_A=0.22$ kV) (b) 約 10,000 倍 ( $V_A=0.32$ kV) 蛍光板の直径 35mm

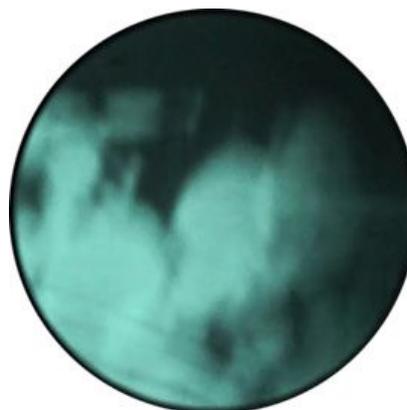


図 4 マイクログリッドに支持された単層 CNT 試料の PEM 像 (約 4000 倍,  $V_A=0.25$ kV)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Y. Saito, Y. Watanabe, T. Hoshino, H. Nakahara, S. Nagai, H. Ikemizu, K. Kunoh, K. Hata
2. 発表標題 Electronic Orbitals and Spin-Polarization at Graphene Edge Revealed by Field Emission and Field Ion Microscopy
3. 学会等名 第57回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Saito, Y. Watanabe, T. Hoshino, H. Nakahara, S. Nagai, H. Ikemizu, K. Kunoh, K. Hata
2. 発表標題 Edge States of Graphene Revealed by Field Emission Microscopy
3. 学会等名 Recent Progress in Graphene and 2D Materials Research (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 齋藤 弥八, 星野 徹, 中原 仁, 安坂幸師, 永井滋一, 畑 浩一
2. 発表標題 FEM/FIMIによるグラフェンエッジの電子軌道の観察
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yahachi Saito, Koji Asaka
2. 発表標題 Formation of Ultra-slender CNTs via Field Emission Discharge of CNT films
3. 学会等名 第60回FNTG総合シンポジウム
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Yahachi Saitoほか25名	4. 発行年 2021年
2. 出版社 Jenny Stanford Publishing	5. 総ページ数 350
3. 書名 Nanostructured Carbon Electron Emitters and its Applications	

〔産業財産権〕

〔その他〕

公益財団法人 豊田理化学研究所 <a href="https://www.toyotariken.jp/">https://www.toyotariken.jp/</a>
--

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
研究分担者	中原 仁  (Nakahara Hitoshi)  (20293649)	名古屋大学・工学研究科・助教    (13901)	

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
---------	---------