

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 5 月 15 日現在

機関番号：32663

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K21114

研究課題名(和文) 多元STMスペクトロスコープで解き明かされる酸化グラフェンのナノ光電子物性

研究課題名(英文) Nanoscale photoelectronic properties of graphene oxide revealed by STM multi-spectroscopy

研究代表者

片野 諭 (Katano, Satoshi)

東洋大学・理工学部・教授

研究者番号：00373291

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：酸化グラフェン(GO)の光電子物性は、グラフェン構造の導電性ドメインと、酸素官能基が接続された絶縁性ドメインで構成されるナノ構造で支配される。特に導電性ドメインのサイズや空間分布は、電気伝導や発光などGOの機能性を決定する要因となるが、それらを微視的に評価できない問題をこれまで抱えていた。本課題では、走査トンネル顕微鏡(STM)をベースとしたスペクトロスコープ技術を駆使して、GOのナノ光電子物性を原子スケールで解明する研究を実施した。その結果、単層GOの基板への分散吸着の制御、STMとSTSによるGOの微視的な電子状態の同定、STM発光による局在したGOの発光サイトの解明について成果があった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

次世代デバイス材料として有望なGOの物性は、これまでラマン分光や接触AFMなどで評価されてきた。しかし、これらの計測手法では、応用上極めて重要と考えられている数nmに局在したナノドメインを直接評価できない。本研究では、個々のナノドメインにアクセス可能なSTMを用いてGOの光電子物性を原子スケールで明らかにした。GOは、安価で大量合成が可能であり、さらに生体分子との融合性が高く応用研究への見通しがよい。GOの微視的理解は、微量で多種の生体分子の同時検出を可能にする高感度バイオセンサーの実現にもつながり、本研究の波及効果は基礎研究の枠に留まらないと考えられる。

研究成果の概要(英文)：The optoelectronic properties of graphene oxide (GO) are dominated by nanostructures composed of conductive domains that retain the graphene structure and insulating domains with attached oxygen functional groups. In particular, the size and spatial distribution of the conductive domains are major factors that determine the functionality of GO, such as electrical conduction and light emission. In this project, we conducted research to elucidate the nano-photoelectronic properties of GO by using of spectroscopy technology based on a scanning tunneling microscope (STM). In this research, we investigated the adsorption of single-layer GO onto the substrate and the control of the adsorption structure, the identification of the microscopic electronic states of the nanodomains contained in the GO sheet by STM and scanning tunneling spectroscopy (STS). We have made some progress on the identification of the light emission domain of GO.

研究分野：表面物理化学

キーワード：酸化グラフェン 走査トンネル顕微鏡 走査トンネル分光 走査トンネル顕微鏡発光

1. 研究開始当初の背景

酸素官能基が接続された酸化グラフェン (GO) の光電子物性は、導電性の sp^2 ドメインと、酸素官能基が接続された絶縁性の sp^3 ドメインで構成されるナノ構造で支配される。特に sp^2 ドメインのサイズや空間分布は電気伝導や発光など GO の機能性を決定する主な要因となるが、それらナノドメインを微視的に評価できない問題があった。例えば、ナノ構造の物性を個々に評価できるツールとして走査トンネル顕微鏡 (STM) が挙げられる。しかしながら絶縁性の sp^3 ドメインを多く含む GO は導電性が著しく低いため、GO の STM 観察は困難であるとこれまで考えられていた。

「たかだか 1 nm 程度の厚さである GO をなぜ STM で観測できないのか?」。申請者は、その原因が GO の低い導電性にあるのではなく、試料基板に残存する水にあることに気づいた。この斬新な発想に基づき、申請者は、GO の STM 観察に世界で初めて成功し、これまでの GO 研究の概念を覆した (Katano *et al.*, *PCCP* **20** (2018) 17977)。ここで、STM をベースとしたナノスペクトロスコーピーがブレークスルー技術となり、振動・電子状態や光物性など GO の機能性に関わるナノ物性が一気に解明される挑戦性の高い本研究の着想を得た。

2. 研究の目的

原子分解能を有する STM スペクトロスコーピーを駆使して、これまで不明だった GO の微視的光電子物性を解明する研究を実施した。特にここでは、応用上重要となる電気伝導に関与するドメインや発光増強・消光に関与するドメインの同定を目指した。本課題では、STM を機軸として未開拓である GO のナノ物性解明に真正面から取り組む挑戦的な研究を実施した。

3. 研究の方法

本課題では、STM 発光や走査トンネル分光(STS)などの多元 STM スペクトロスコーピーによって GO のナノ光電子物性を明らかにする研究を 3 年間で実施した。

(1) 単層吸着した GO 基板の作製とその分散状態の評価 (2020 年度)では、GO の単層分散が実現される溶媒種および基板分子種の最適化を行った。(2) STM と STS による GO のナノ電子状態の解明 (2020-21 年度)では、電気伝導に関わる GO のナノドメインの電子状態を STS で微視的に明らかにする研究を実施した。(3) STM 発光による GO の発光サイトの解明 (2020-22 年度)では、STM 発光と STS の同時計測により、発光に関与する励起子の束縛エネルギーや励起子発光の起源を GO に局在したナノドメインの構造と関連づけて明らかにする研究を実施した。

4. 研究成果

(1) 単層吸着した GO 基板の作製とその分散状態の評価

Au(111)表面に親水性と疎水性の有機単分子膜を形成させて表面の濡れ性を制御した。有機単分子膜としてオクタンチオール ($C_8H_{16}SH$) の自己組織化単分子膜 (C_8S -SAM) と、強い疎水性を示すパーフルオロデカンチオール ($C_{10}F_{17}SH$) の自己組織化単分子膜 ($C_{10}F_{17}S$ -SAM) を使用した。真空蒸着装置を用いてマイカ基板上に Au(111)単結晶表面を作製し、その上に目的とする自己組織化単分子膜を作製した。スピコートにより GO を基板表面に吸着させて目的とする基板を得た。走査型電子顕微鏡 (SEM) と原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて試料表面の構造を観察し、Raman 分光法を用いて試料表面の化学状態を評価した。

GO/ C_8S -SAM/Au(111)基板の SEM 像を図 1(a)に示す。大きさ 1~5 μm 程度の不定形な黒いシート状の断片が多数表面に分散吸着している様子が確認されるが、それぞれが個々の GO に帰属される。この基板の AFM 像を図 1(b)に示す。高さプロファイルの解析を行ったところ、これらシート状 GO の高さが 1.5 から 2.0 nm であることが確認でき、これは単層 GO の高さであると考えられる。また、単層状態の GO が広い領域に渡って観察されることから、GO のグラフェン面が Au 基板と平行であると考えられる。

一方、GO/ $C_{10}F_{17}S$ -SAM/Au(111)基板表面では長細い形状をしている GO が多数確認された (図 2)。 $C_{10}F_{17}S$ -SAM 上に吸着した GO は同一シート内で何重にも折り重

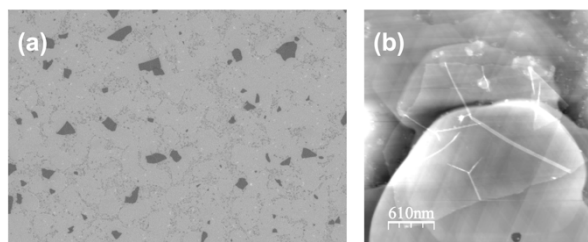


図 1: C_8S -SAM/Au(111)上の GO の(a)SEM 像(加速電圧 10.0 kV)と(b)AFM 像。

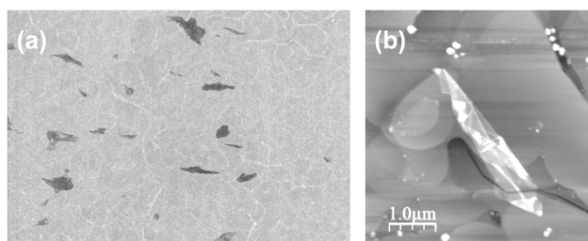


図 2: $C_{10}F_{17}S$ -SAM/Au(111)上の GO の(a)SEM 像(加速電圧 10.0 kV)と(b)AFM 像。

なった構造で吸着することがわかった。フッ素置換基を有する $C_{10}F_{17}S$ -SAM は、 C_8S -SAM より強い疎水性を示し、親水性の GO との親和性が乏しい。つまり、 $C_{10}F_{17}S$ -SAM 上ではシート状の GO が凝縮するため、GO が平面構造を保って吸着することができないと考えられる。以上の結果から、親水性や疎水性などの基板の濡れ性によって GO の吸着構造が大きく変わることを見出した。

(2) STM と STS による GO のナノ電子状態の解明

上記 (1) で準備した C_8S -SAM/Au(111) 基板上の GO について STM 像の計測を行った。酸素官能基とグラフェンとの間に sp^3 結合が形成されるため、GO は平坦性を保てず、粒状のナノシート構造となる

(図 3(a))。この STM 像内で STS 測定を行った結果を図 3(b) に示す。 C_8S -SAM スペクトルとは対照的に、GO 上で得たスペクトルはエネルギーギャップ構造を有する。この結果は、 sp^2 ドメインで構成されるグラフェンナノクラスターの存在を示唆している。図 3 の STM 像上で STS の場所依存性を計測したところ、それぞれのスペクトル計測から見積もられたエネルギーギャップは $0.5\sim 3$ eV であった。エネルギーギャップが小さい STS スペクトルが得られた場所では、近くに同様のギャップエネルギーが観測される可能性が高いことがわかった。ここで観察された電子状態の空間的な広がり、 sp^2 ドメインのサイズに起因していると考えられる。ギャップエネルギーと sp^2 ドメインの空間的広がりの大きさをプロットしたところ、密度汎関数理論 (DFT) に基づいて得た理論曲線と良い一致を示すことがわかった。今回計測した GO に含まれる sp^2 ドメインの平均サイズを STM と STS 計測で見積もったところ 4.4 nm であった。このサイズ値は Tuinstra-Koenig 式を用いたラマン分光の結果に基づく解析結果 (4.6 nm) と良い一致を示した。

(3) STM 発光による GO の発光サイトの解明

GO を還元処理するとグラフェンシートに接続さ

れた酸素官能基が減少し、可視光領域で GO が蛍光を示すことが知られている (Loh *et al.*, *Nat. Chem.* **2** (2010) 1015.)。還元度によって発光色に変化する性質を有することから、GO をディスプレイなどの光デバイスに応用する研究が盛んになされている。光物性に強い影響を及ぼす sp^2 ドメインの大きさや形状は、還元処理によって大きく変化する。本項目では、GO の発光に関わるナノドメインを STM 発光計測により特定した研究結果について述べる。

404 °C でアニール処理された単層 GO の STM 観察を行った。高さプロファイルの解析から、アニール処理された単層 GO の厚さは $0.3\sim 0.6$ nm 程度であることがわかった。一方、室温で吸着させた未処理の単層 GO は、 1 nm 程度の厚さであった。このようにアニール処理によって GO の厚さが減少した理由として、熱還元による酸素官能基の脱離が挙げられる。次に、この熱還元された GO の STM 発光計測を行った。サンプルバイアス (V_s) が 1.6 V を越えると GO シート内の一部の領域から強い発光が観測された。このような発光は未処理の GO では観測されず、熱還元によって GO が発光性となることがわかった。 V_s を 1.6 V に固定して STM 発光のマッピング計測を行ったところ、数 nm の領域に局在した発光を観測することに成功した。このような STM によるナノスケール発光計測により、GO 内部に局在した発光性の sp^2 ドメインを直接同定することができた。

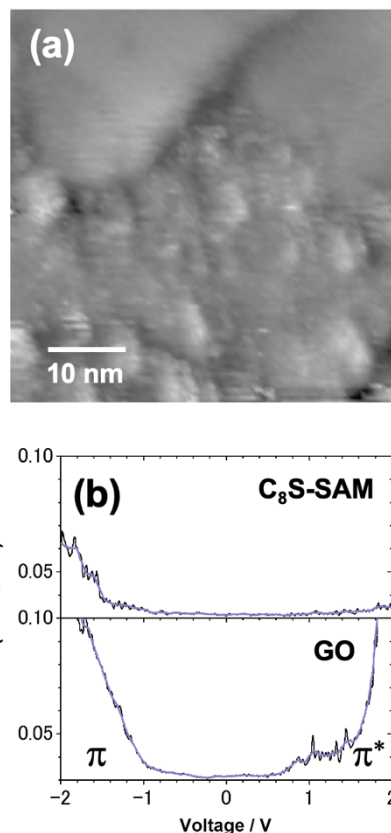


図 3: C_8S -SAM/Au(111)上に GO が吸着した表面の (a) STM 像と (b) STS スペクトル。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 片野諭	4. 巻 45
2. 論文標題 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	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 工業技術	6. 最初と最後の頁 41-44
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.34428/00013932	査読の有無 無
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 -

1. 著者名 Iwahori Takeru, Mizuno Ayana, Ono Atsushi, Uehara Yoichi, Katano Satoshi	4. 巻 11
2. 論文標題 Thermally and photoinduced structural and chemical changes of a silver nanocube array on Au(111)	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 15847 ~ 15855
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D1RA00830G	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 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 森田爽, 坂井穰, 桑原正史, 片野諭
2. 発表標題 放電によるGe ₂ Sb ₂ Te ₅ 薄膜の相転移誘起
3. 学会等名 2022 年度電気関係学会東北支部連合大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 S. Katano, T. Sasajima, and R. Kasama
2. 発表標題 Nanoscale Observation of Light Emission from Reduced and Unreduced Graphene Oxide
3. 学会等名 29th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM29) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 青柳陽輝, 片野諭
2. 発表標題 密度汎関数法を用いた振動状態解析による分子薄膜の化学状態評価
3. 学会等名 先端的コヒーレント波技術の基盤構築とその応用 ~ 東北大学 - 静岡大学合同冬季研究会 ~
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 許彦, 笹嶋匠, 片野諭, 上原洋一
2. 発表標題 有機単分子膜を援用したAu(111)基板上における酸化グラフェンの吸着構造制御
3. 学会等名 第75回応用物理学会東北支部学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 岩堀健, 水野文菜, 小野篤史, 上原洋一, 片野諭
2. 発表標題 銀ナノキューブプラズモン増強場上での高分子の光反応
3. 学会等名 2020年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 片野諭	4. 発行年 2021年
2. 出版社 朝倉書店	5. 総ページ数 4
3. 書名 図説 表面分析ハンドブック (走査トンネル顕微鏡発光分光法)	

〔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
---------	---------