

機関番号：24403

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21750074

研究課題名 (和文) 分子間トンネル効果顕微鏡によるカーボンナノチューブ幾何構造の可視化
分析法研究課題名 (英文) Visualization of geometric structure of carbon nanotubes by
intermolecular tunneling microscopy

研究代表者

西野 智昭 (NISHINO TOMOAKI)

大阪府立大学・21世紀科学研究機構・講師

研究者番号：80372415

研究成果の概要 (和文)：カーボンナノチューブ (CNT) には欠陥が含まれ、これによりその電子物性が大きく影響されることが知られている。本研究では、電子供与性分子を走査型トンネル顕微鏡の探針として用いることによって、CNT の欠陥を原子レベルで可視化できる初めての手法を開発した。本手法により、欠陥が関与する CNT の物性の基礎的理解、およびこれを利用した新規 CNT 電子デバイスの創製が可能になると期待される。

研究成果の概要 (英文)：Carbon nanotubes contain defects at the atomic scale in their graphene shells. It is shown that an electron-donating molecular tip can selectively detect such atomic defects by preferential electron tunneling between the tip molecule and defect.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：分析化学、表面科学、プローブ顕微鏡

科研費の分科・細目：複合科学・分析化学

キーワード：走査型トンネル顕微鏡、カーボンナノチューブ、分子探針、ナノ科学

1. 研究開始当初の背景

走査型トンネル顕微鏡 (STM) は、現在表面分析において強力な分析手法として広く用いられている。しかし、STM では、異なる原子や分子を識別することができない。そこで、われわれは、分子探針により原子・分子の識別が可能となることを見出した。すなわち、従来の STM 金属探針を化学的に修飾し、その吸着分子を探針として用いる。分子探針と試料中の特定の化学種・官能基とが水素結合などの電子波動関数の重なりをもた

らす相互作用を形成することが重要である (図 1)。このとき、トンネル電流は、その相互作用に伴う波動関数の重なりを通じて大きく促進され、これらの化学種や官能基が選択的に観察される。このように、分子探針を用いることによって、波動関数の重なりを伴う相互作用に基づき、様々な化学種・官能基の可視化観察ができるようになった (図 2)。探針として用いる分子と試料分子との分子間でのトンネル効果を検出し、化学選択性を得るために活用していることから、本手法は、

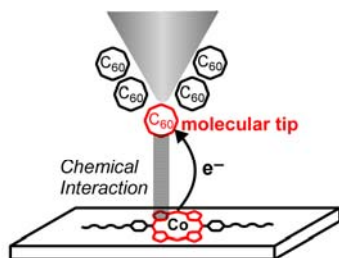


図1. 分子探針による化学識別の模式図.

Molecular tips

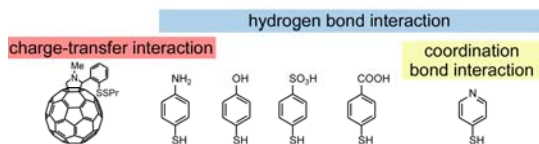


図2. これまでに開発した分子探針の化学構造式、化学識別に用いる相互作用を共に示した。

分子間トンネル効果顕微鏡と呼び得るものであり、固体表面における汎用性の高い新規分析法である。本研究では、分子探針を用いた分子間トンネル効果顕微鏡に基づき、カーボンナノチューブの幾何構造を単分子レベルで可視化計測する新手法を創案・開発する。

2. 研究の目的

カーボンナノチューブ (CNT) に含まれる欠陥 (図 3) の可視化分析法も開発する。CNT の製造、精製、またはさまざまな化学修飾の際に生じる欠陥を可視化し、それぞれの化学的過程が CNT に与える影響を明らかにする。CNT の構造欠陥は、CNT の電子状態に著しい影響を及ぼすことが最近の理論計算から予言されており、また、化学物質の添加による導電性の変化など CNT の興味深い物性には構造欠陥が関与していると考えられている。従って、本申請研究において、CNT 欠陥分析法を確立することによって、上記物性の基礎的理解、およびこれを利用した新規 CNT 電子デバイスの創製が可能となる。

3. 研究の方法

CNT は気相化学合成法により作製された単層カーボンナノチューブ (SWNT) を購入した (Carbon Nanotechnologies, Inc.)。これを $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ (3/1) 中に加え、超音波処理を施す



図3. CNTの欠陥。CNTの炭素原子は、通常六員環 (灰色) を形成しているが、五員環-七員環 (赤色) のような欠陥が含まれ、CNTの電子状態に大きな影響を及ぼす。

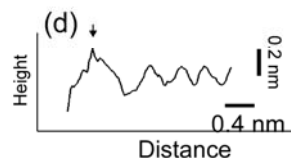
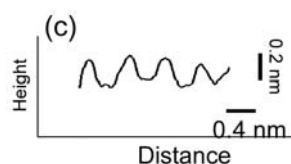
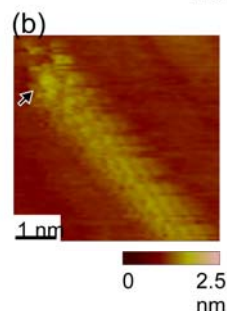
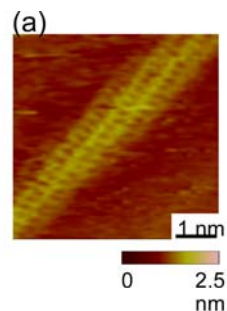


図4. SWNTのSTM観察。(a)金属探針、(b)4AT探針を用いて観察した。(c)、(d)はそれぞれa、bの、炭素原子列に沿った断面図。矢印は原子欠陥を示す。

ことにより精製した。精製後、メンブレンフィルター (孔径 $0.1 \mu\text{m}$ 、PTFE) により濾取し、真空中にて乾燥した。次に DMF 中に超音波処理により 0.1 mg/ml の濃度にて分散し、この分散液を Au(111) 基板表面に滴下した。液滴を乾燥窒素の気流により乾燥後、STM 観察に供した。

SWNT の観察には、4-aminothiophenol (4AT) 分子探針を用いた。下地 Au 探針を電解研磨により作成後、4AT の 5 mM エタノール溶液に一晩浸漬した。これをエタノールおよび H_2O にて良く洗浄、乾燥窒素気流下で乾燥後、分子探針として用いた。STM の観察は、大気中、室温にて行った。

4. 研究成果

Au(111) 基板上に混酸中処理により精製した SWNT を金属探針、および 4AT 分子探針を用いて観察した。SWNT は完全に分散はされず、基板上にバンドル (束) 状に観察されたが、バ

バンドル最表面の SWNT を観察することによりその原子構造を観察することができた。図 4a に金属探針を用いて観察された SWNT の STM 像を示した。炭素からなる原子構造が観察された。しかし、その欠陥を観察することはできなかった。一方、4AT 探針を用いることにより、比較的頻繁に輝点が観察された(図 4b)。それぞれの断面図から、金探針を用いた場合には、各炭素原子が等間隔かつ、同程度のトンネル確率で観察されていることが分かった(図 4c)。それに対し、4AT 探針では、通常の炭素に比べ、間隔がずれている炭素原子が明るく観察されていることが分かった(図 4d)。

CNT と分子種との相互作用に関連して、chemical gating と呼ばれる現象が知られている。chemical gating では、CNT を NO_2 などの電子受容性分子、または NH_3 やアニリンなどの電子供与性分子に曝すと、CNT の導電性がそれぞれ増加、または減少する。その機構として、以下のように考えられている。つまり、CNT の表面に電子供与性または受容性分

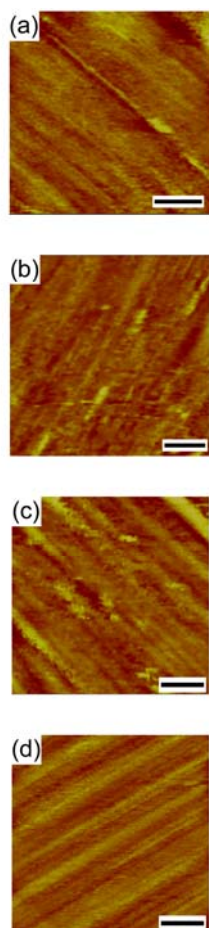


図5. SWNTバンドルのSTM像。(a)-(c)4AT探針、(d)金属探針を用いて観察した。酸化処理時間は(a)4時間、(b)6時間、(c)および(d)8時間。スケールバー：5 nm。

子が吸着すると、電荷移動が生じる。CNT の 2/3 は P 型の半導体（残りは金属型の導電性を示す）からなっており、電子受容性（供与性）分子からホール注入（電子注入）が生じると、キャリアであるホールの濃度が増加（減少）する。その結果、導電性が増加、減少する、と考えられている。さらに、電子供与性分子からの電子移動は、CNT 表面で均一に生じるのではなく、それらの分子が CNT の欠陥に吸着するため、欠陥において優先的に生じることが示唆されている。

本研究で用いた 4AT は、電子供与性であるため、上記 chemical gating と同様の現象が生じており、4AT を探針として用いると、試料 SWNT の欠陥に選択的に電荷移動相互作用が形成されると考えられる。これにより、SWNT の欠陥においてトンネル確率が増加し、欠陥選択性が達成されたと考えられる。

本手法の CNT 欠陥選択性についてさらに検証するため、SWNT の酸化処理時間を変えた試料を作製し可視化分析を行った。図 5 に、異なる処理時間で酸化した SWNT の STM 像を示した。観察は全て 4AT 探針を用いて行った。酸化処理時間が長くなるに従い、輝点の数が増加することが明らかになった。ラマン分光法などにより、酸化処理により SWNT に欠陥が生じることが知られており、図 5 は酸化処理に伴い SWNT に蓄積してゆく欠陥を観察したものと考えられる。以上の結果は、4AT 分子探針を用いることにより、SWNT の原子欠陥が選択的に可視化できることを示唆している。

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) Selective visualization of point defects in carbon nanotubes at the atomic scale by an electron-donating molecular tip

T. Nishino, S. Kanata, Y. Umezawa. *Chem. Commun.*, 査読有り、掲載決定 (DOI: 10.1039/c1cc12045j)。

。

(2) Charge Transport Induced by Formation of a Single Covalent Bond

T. Nishino. *ChemPhysChem*, 査読有り、15、3405-3407 (2010)。

(3) <Hot Article に選出> Recognition of Chemical Identity of Organic Adsorbates on Solid Surfaces at the Nanoscale by Molecular STM Tips.

T. Nishino, Y. Umezawa. *Anal. Sci.*, 査

読有り、26、1023-1032(2010)。

(4) 分子 STM 探針による生体分子の可視化分析

西野智昭。応用物理学会誌 *M&BE*、査読無し、20、169-172 (2009)。

〔学会発表〕(計 11 件)

(1) <招待講演> 分子探針を用いた STM による原子・分子の化学識別

西野智昭。日本分析化学会近畿支部提案公募型セミナー、2011 年 1 月 21 日、兵庫。

(2) Quantification of electron transport between interacting single molecules

T. Nishino。The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies、2010 年 12 月 16 日、ハワイ、米国。

(3) 分子 STM 探針によるカーボンナノチューブ原子欠陥の可視化

金田怜士、西野智昭。はままつ研究会 2010、2010 年 10 月 10 日、静岡。

(4) 分子 STM 探針による単一分子間電子移動の計測

西野智昭。日本分析化学会第 59 年会、2010 年 9 月 17 日、宮城。

(5) <ポスター賞受賞> 分子 STM 探針によるカーボンナノチューブ原子欠陥の可視化

金田怜士、西野智昭。日本分析化学会第 59 年会、2010 年 9 月 16 日、宮城。

(6) 分子 STM 探針による単一分子間電子移動の計測

西野智昭。第 71 回応用物理学会学術講演会、2010 年 9 月 14 日、長崎。

(7) <ポスター賞受賞> 分子 STM 探針によるカーボンナノチューブ原子欠陥の可視化

金田怜士、西野智昭。東京コンファレンス 2010、2010 年 9 月 2 日、千葉。

(8) <招待講演> 分子探針による単一分子の化学分析

西野智昭。東陽テクニカ AFM/SPM 先端技術セミナー、2010 年 4 月 21 日、東京。

(9) <招待講演> 分子探針を用いた走査型トンネル顕微鏡によるナノイメージング

西野智昭。第 48 回フローインジェクション分析講演会、2009 年 11 月 27 日、大阪。

(10) <招待講演> 分子 STM 探針による生体分子の可視化分析

西野智昭。有機バイオ SPM 研究会 2009、2009

年 9 月 4 日、千葉。

(11) <招待講演> 分子探針を用いた走査型トンネル顕微鏡による単一分子の分析

西野智昭。日本分析化学会近畿支部第 3 回夏期セミナー、2009 年 8 月 6 日、京都。

〔図書〕(計 1 件)

分子間トンネル効果と分子探針

梅澤喜夫、西野智昭。光科学研究の最前線 2、強光子場科学研究懇談会、2009 年、1。

〔その他〕

ナノの世界を見る・測る

西野智昭。第 2 回 NanoSquare Café、2010 年 11 月 29 日、大阪。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西野 智昭 (NISHINO TOMOAKI)

大阪府立大学・21 世紀科学研究機構・講師

研究者番号：80372415