電子励起によって誘起される 単層カーボンナノチューブの欠陥生成

目良 裕・前田 康二

東京大学工学系研究科 ☎ 113-8656 東京都文京区本郷 7 丁目 3-1

(2012 年 6 月 25 日受付 ; 2012 年 6 月 26 日掲載決定)

Defect Generation in Single-Walled Carbon Nanotubes Induced by Electronic Excitation

Yutaka MERA and Koji MAEDA

The University of Tokyo, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

(Received June 25, 2012 ; Accepted June 26, 2012)

Probing metallic single walled carbon nanotubes (SWNTs) with a tip of scanning tunneling microscope (STM) was found to induce defects in the tubes. Scanning tunneling spectroscopic measurements of local density of states revealed that the defects imaged by STM are characterized by a localized HOMO-LUMO gap of 0.8 eV, which well accounts for the reported metal-semiconductor conversion in SWNT-based field-effect transistor that is induced by low-energy electron irradiation. These phenomena, presumably induced by electronic excitations, should be crucial in fabrication processes of SWNT-based electronic devices.

KEYWORDS : carbon nanotubes, electronic excitation, defects, scanning tunneling microscope

1. は じ め に

カーボンナノチューブは、高い電流密度耐性、細さ、先端曲率半径の小ささ、そして非常に強い引っ張り強度など多くの特異な物性を持ち、その発見以来、様々な応用を目指し、数多くの研究が行われてきた¹⁻³⁾。特に、単層カーボンナノチューブ (Single-Walled Carbon Nanotubes : SWNT) を用いて電子デバイスを作ろうとする研究では、約 1 nm という細さによって比較的簡単に量子性が発現することから、キャリアの高速性を生かした FET や、低抵抗を生かす配線としての応用だけではなく、単電子トランジスタなどの量子効果デバイスを目指した研究が行われている⁴⁾。

単層カーボンナノチューブの電子状態は、よく知られているように、その巻き方 (カイラリティ) によって金属になったり、半導体になったりするが、欠陥の存在に

よってもその電子状態が大きく変わるという研究結果が理論、実験両面から報告されている^{4,5)}。さらに最近の報告では、弾き出し損傷を起こさないような低いエネルギーの電子線照射や、やはりモーメントが非常に小さく弾き出しを起こさない光照射のような励起によっても SWNT に欠陥が導入されてしまうことが NTT のグループにより報告されている⁶⁻⁹⁾。SWNT を用いた電子素子を作製する際、プラズマプロセスなどに低エネルギーの電子線、イオン線照射や紫外線照射が含まれることは十分考えられる。上で述べた実験報告例が示すように、そのような光やビームの照射により SWNT に欠陥が導入されてしまう可能性があり、高い性能を持つ SWNT 電子素子を実現するには、低エネルギーの励起によって、どのような欠陥がどのような機構で導入されるのか、またその欠陥の性質はどのようなものなのか、ということについて詳しい知見を得る必要がある。

SWNT を使って単電子トランジスタを作製する際に、粒子線照射によって人為的に欠陥を導入し、その欠陥に

よるポテンシャル障壁を利用して量子ドットを形成した実験⁴⁾が報告されているが、この例で示されているように、SWNTの欠陥は、単に性能を劣化させるだけの存在ではなく、適切に制御することにより、SWNTに新しい機能を持たせることも期待できるのである。

上で触れた弾き出しを起こさないような励起による欠陥生成は、物質の電子系を励起することにより、原子移動などのドラスティックな現象を誘起する「電子励起現象」によるものと考えられている。本稿では、電子励起現象に関して簡単に説明し、NTTグループの実験に触れたのち、筆者らのグループで行った、電子励起（走査トンネル顕微鏡STMによるトンネル電子注入）によるSWNTの欠陥生成の実験について紹介する。

2. 電子励起原子移動現象

固体に光あるいは粒子線などを照射する際、上で述べたように、弾き出し損傷が生じないような照射条件で、かつ温度上昇の影響が無視できる状況であっても欠陥生成が起きたり、表面から原子・分子が脱離したり、あるいは拡散が顕著に促進されたりする場合がある。これらの現象の多くは、固体の電子系が励起状態にあるときに格子が不安定化するために生じる原子移動によるものと考えられており、電子励起原子移動現象と呼ばれる¹⁰⁾。電子励起原子移動の具体的な例としては、アルカリハライドにおける陰イオン空孔—格子間イオン対生成や半導体結晶中の転位滑り運動の促進、半導体結晶中の点欠陥・不純物拡散、自己拡散の促進¹¹⁾などがある。

この現象は、低温でも非常にドラスティックな原子移動が実現することや、励起の手法・条件を選ぶことで起きる現象を選択的に制御できる可能性があることから、これを積極的に用いて新奇物質の生成や新しいプロセスの開発を目指した研究が行われている。

励起手法としては、光（可視光、赤外、紫外、硬・軟X線）、電子線（電子ビーム、トンネル電子）、イオンビーム、電流によるキャリア注入などが用いられる。また励起される電子の初期状態としては、価電子帯の電子が励起される場合（価電子励起）と内殻の電子が励起される場合（内殻励起）がある。価電子励起の場合、励起された状態が拡張状態として結晶全体に広がっていると、励起によって生じた荷電状態の変化が個々の原子に及ぼす影響は非常に小さいものと考えられ、格子の不安定化を引き起こすには至らないであろう。したがって励起により格子の不安定化が生じるためには、なんらかの局在が必要になる。局在化の機構には、イオン結晶でよく知られる自発的な励起局在（自己束縛）や、半導体でよく見られる欠陥・不純物・表面などに付随するバンドギャ

ップ中の電子準位へのキャリア局在などがあげられる。

格子の断熱不安定化の機構としては、励起によって生成した過剰なキャリアが欠陥や不純物で再結合するとき、放出エネルギーにより局所的な振動が励起され、新たな欠陥生成・反応に必要なポテンシャルバリアを超えるのを助けるフォノンキック、あるいは反結合性軌道への電子の励起・注入によって誘起される結合の脆弱化、原子配置の対称性が低くなるような変位によって電子励起状態の縮退が解け電子系全体のエネルギーが低下するヤン・テラー効果、そして複数の正孔が局所的に生成された場合に起きるクーロン爆発などがある。

3. 低エネルギー電子線、紫外線照射によるSWNTの欠陥生成

炭素系物質でも前節で述べた電子励起原子移動現象は観察されており、我々のグループでもSTMのプローブ励起によりC₆₀分子が重合・解離する現象^{12,13)}や、電子線照射・軟X線照射により4配位アモルファス・カーボン膜においてグラファイト的成分が増加する現象^{14,15)}、軟X線照射により共鳴的にSWNTに構造変化が誘起される現象¹⁶⁾などを見出してきた。

SWNTに意図的に欠陥を生成し、その物性変化を系統的に測定した例として、NTTグループによる実験を紹介する⁶⁻⁹⁾。この一連の実験では、欠陥生成手段として、走査電子顕微鏡からの100 eVの電子ビームや、6 eVのシンクロトロン放射光を用いている。照射の効果としてラマンスペクトル測定におけるSWNT由来のピークが著しく現象すること、照射後空气中で加熱するとSWNTが照射部位で切断されてしまうこと、照射によるダメージは900℃でのアニールで回復することなどが報告されている。電子線の場合、100 eVの運動エネルギーは弾き出し閾値以下なので、欠陥生成の原因は弾き出しではなく、電子系が励起されたことが欠陥生成を誘起したと考えられる。アニールによって回復が起きることから、原子脱離のような原子数が保存されない欠陥生成ではないことが示唆されるが、欠陥構造の詳細はわかっていない。さらに金属SWNTを用いてFET構造を作製し、このデバイスのSWNTを同様の低エネルギー電子線で照射したところ、金属的であったFET特性が半導体的に変化したことも報告されている⁸⁾。これはSWNTの照射部位に生成した欠陥が、電子輸送に大きな影響を与える直接的な証拠となっている。この半導体的な振る舞いは、欠陥位置に局所的なエネルギーギャップが生じたとするモデルにより説明された。

この実験で興味深い点の一つは、金属的なSWNTでも電子励起原子移動現象が生じていると考えられること

である。一般に金属においては、励起された電子の緩和が起りやすいために、電子の局在化が生じにくく、電子励起による欠陥生成は観察されない。しかし、金属 SWNT は通常の金属に比較するとフェルミレベル付近の状態密度が低いために緩和が遅く、局在が起きて格子の不可逆的な歪が形成される可能性がある。そこで我々は次節に述べるように、金属 SWNT に対し、電子励起 (STM 探針からの電流注入) による欠陥生成実験を行った。

4. 走査トンネル顕微鏡探針刺激によるカーボンナノチューブの欠陥生成¹⁷⁾

STM からの電子注入は、低エネルギーの電子または正孔を望んだ箇所に、かつ局所的に注入することが可能な、非常にユニークな励起手法の一つである。また STM を用いる励起は、探針からの刺激で誘起した反応をその場で原子分解能で調べられる上に、走査トンネルスペクトロスコピー (STS) 測定を行うことにより、局所的な電子構造をも調べることが可能な非常に強力な実験手法といえる。STM 探針からの電流注入で SWNT に欠陥を導入する実験としては筑波大のグループによる先

行研究¹⁸⁾があるが、その報告では半導体 SWNT について報告している。本節では我々のグループで行った、金属 SWNT への STM 探針からの電流注入による欠陥生成実験の結果を紹介する。

試料は市販の SWNT 試料を 95°C の過酸化水素水で 15 時間加熱精製したのち、ジクロロエタンに分散させた溶液を、マイカ上の金(111)蒸着膜にスピンコーターを用いて滴下、乾燥させたものを用いた。

STM はユニソク社製の極低温 STM ユニットと RHK 社のコントローラーを用い、超高真空中 (1×10^{-10} torr), 95 K の低温で実験を行った。

まず通常の STM イメージングで SWNT を見つけた後、STS 測定を行って金属 SWNT を選び出し、欠陥を導入した。欠陥の導入は、選んだ SWNT 上の一点に STM 探針を固定し、トンネル電流を一定に保ちながらサンプルバイアスを増加させる、あるいはイメージング時より大きいある一定値に保つことで行った。この探針刺激前後の変化はイメージングによるトポグラフィーの変化および STS 測定による局所状態密度 (LDOS) 変化を検出して調べた。

通常のイメージング時のトンネル電流設定値は 30

Fig. 1. (color online). (a) A STM image of a SWCNT acquired with $V_s = 1.0$ V and $I_t = 0.1$ nA at 95 K. (b) dI/dV vs bias-voltage curve obtained at the sample position marked in (a), exhibiting features of metallic SWNT characterized by a finite flat LDOS between the first van Hove gap of 1.4 eV in width. (c) The STM image acquired after the sample position marked in (a) was stimulated by sweeping V_s from +0.5 to +7.0 V with I_t kept at 0.1 nA. (d) dI/dV vs bias-voltage curve obtained at the sample position marked in (c), the same as the position marked in (a), exhibiting a HOMOLUMO gap of 0.7 eV in magnitude. (Reprinted with permission from Ref. 17). Copyright 2009, American Institute of Physics.)

pA, バイアス電圧は1 V程度であるが, 欠陥生成を目的とした電流注入時の条件は, トンネル電流値が100~200 pA, サンプルバイアスは1~7 Vであった。

Fig. 1 (a) に示すのが欠陥生成前のSWNTのトポグラフィ像である。この像の黒点の位置で行ったSTS測定により得られたLDOSがFig. 1 (b)であり, フェルミレベル付近の平坦な状態密度から, 金属的なSWNTであることがわかる。また1.4 eVのvan Hoveギャップを持つことから直径約1.6 nmのナノチューブであると考えられる。

このチューブ上の黒点で示された箇所の直上にSTM探針を固定し, トンネル電流設定値を100 pAに保ったまま試料-探針間のバイアス電圧を+0.5 Vから+7.0 Vまで増やした。その直後に再び通常のイメージングを行って得られたトポグラフィ像がFig. 1 (c)であり, 刺激を行った箇所(黒点)に欠陥が生成したことがわかる。この欠陥の位置でSTSを測定して得られたLDOSがFig. 1 (d)に示すものである。フェルミレベルを挟み, 約0.8 eVのHOMO-LUMOギャップが形成されている。

Fig. 2 に示すのは, 別のナノチューブでの同様な実験例であり黒点の位置に欠陥が生成している。Fig. 2 (a)はSWNTのトポグラフィ像で, このチューブの軸方向の縦の点線に沿ってSTM探針を移動させながら, 細

Fig. 2. (color online). (a) A STM image ($V_s = 1.0$ V and $I_t = 0.1$ nA) of a defect created on a metallic SWCNT at the marked position where the sample was probed at 4.5 V, $I_t = 0.2$ nA for 100 s at $T = 95$ K. The scale bar indicates 2 nm. (b) Spatial variation in LDOS in grayscale mapped along the dashed line in (a). (c) dI/dV vs bias-voltage curves averaged over two sample regions indicated by thick and dashed double-ended arrows in (b). (Reprinted with permission from Ref. 17). Copyright 2009, American Institute of Physics.)

かい点間隔でSTS測定を行った。Fig. 2 (b)は各点におけるLDOSを並べ, 明暗で示したものであり, 横軸はバイアス電圧, 縦軸は左側のトポグラフィ像に対応した測定位置を示す。Fig. 2 (c)のdefectとあるLDOSは(b)の欠陥位置に対応する矢印部分のLDOSの平均であり, pristineとあるLDOSはその上方の無欠陥領域に対応する矢印部分のLDOSを平均したものである。この図からわかるように, 欠陥に対応する位置のLDOSのみ半導体的に変化しており, それ以外の位置では金属的なLDOSのままである。この測定結果より, 欠陥に付随するHOMO-LUMOギャップの空間的な広がり, 2~3 nmであると見積もることができる。チューブに沿った電子構造を模式的に表すとFig. 3のようになる。これはNTTグループの実験でFET特性が金属から半導体に変化した結果を説明するために用いられたモデルとほとんど同じ状況になっており, 我々の実験が, NTTのFET実験を説明する際に仮定されたギャップの存在を, 具体的に証明する結果となっている。

電子励起が起きることを期待してトンネル電流注入の実験を行ったが, この欠陥生成の機構が本当に電子励起であるかどうかについて知見を得るために以下のことを行った。この欠陥生成の機構としては, バイアス電圧による電場効果, 電流注入による効果, 温度上昇による効

Fig. 3. (color online). A schematic figure of a band structure of a defect created on a metallic SWNT.

Fig. 4. (color online). Histogram of bias-voltage threshold above which stepwise jumps took place in the waveform of piezovoltage controlling the tip-sample distance z during a bias sweep. (Reprinted with permission from Ref. 17). Copyright 2009, American Institute of Physics.)

果などが考えられる。いずれの機構が有力かについての知見を得るため、欠陥生成時のバイアス電圧について調べた。前述した方法で欠陥生成を試みる際に、トンネル電流設定値を一定にしたままバイアス電圧を変化させると、STM 探針駆動に用いているピエゾ素子に印加している電圧がフィードバックによってバイアス電圧変化とともに変わっていくが、欠陥が生成する場合はこのピエゾ電圧があるバイアス電圧で乱れる様子が観察される。この乱れが生じるバイアス電圧が欠陥生成時の電圧と考えられる。Fig. 4 は生成した 25 個の欠陥について測定された生成時のバイアス電圧をヒストグラムに表したものである。

Fig. 4 からわかるように、欠陥生成はいずれのバイアス極性、つまり電子注入でも正孔注入でも生じている。正孔注入の場合、温度上昇は探針で生じるはずなので、この現象は温度上昇では説明できない。また、Fig. 4 が左右で非対称になっており、極性によってバイアス電圧依存性が異なることから、この現象を単なる電界効果で説明することも困難である。したがって、この欠陥生成は電流注入効果によるものであり、電子励起により生じていると考えられる。

また、欠陥が生成されるような条件で SWNT にトンネル電流を流しているとき、ピエゾ電圧に乱れは観察されない場合でも、トンネル電流にスパイク状のノイズが観察された。このスパイクノイズは SWNT からはずれた金基板上では観察されず、欠陥生成反応の前駆現象が電流ノイズとして捉えられていると思われる。このノイズの頻度がトンネル電流の大きさに比例するというデータが得られており、このことも観察された欠陥生成のメカニズムが電流注入によるものであることを支持する結果だと考えている。

さて、それではここで生成した欠陥の構造はどのようなものなのだろうか。断定的な結論が出せるだけの結果はまだ得られていないが、以下に述べる理由から、この欠陥は単なる空孔やアダトム、Stone Wales 欠陥のようなイントリンシックな欠陥ではなく、水（あるいは酸素か水素）が関与したものではないかと考えている。

これまで紹介してきた実験で用いてきた試料は、上述したようにウェットな精製処理を経ており、また超高真空内に導入した後、特段の清浄化処理を経ていない。SWNT のトポグラフ像も原子分解能が得られておらず、あまり清浄な状態にはないと考えられる。我々はこの実験とは別に、より純度が高く、過酸化水素水による精製処理の必要がない試料を用いた実験も行い、その場合には超高真空内での加熱清浄化処理を行った後に STM トンネル電流による欠陥生成を行った。その清浄化試料を

用いた実験では、やはりトンネル電流注入による欠陥生成は生じたものの、金属 SWNT に生成した欠陥に HOMO-LUMO ギャップは付随せず、また電流注入点から離れた場所に欠陥が生じるなど、上述の非清浄化試料での実験とは別の現象が起きており、生成した欠陥もこれまで述べた実験で観察されたものとは別だと考えられる結果が得られた。また予備的な実験だが、過酸化水素水による精製処理を経ない試料に大気中で水を噴霧した後、超高真空に導入して同様な実験を行ったところ、金属 SWNT にできた欠陥に HOMO-LUMO ギャップが観察された。真空中では SWNT にはほとんど水は吸着していないであろうが、金基板上に残った水分子を探針が拾っている可能性は十分あり、上述したように水あるいは酸素、水素がこのギャップを持つ欠陥に関与している可能性があると思われる。この点については今後より精密な実験を行って明らかにしていきたいと考えている。

5. ま と め

これまで述べたように、2~4 eV という非常に低いエネルギーの電子注入によっても金属 SWNT に電子構造を大きく変える欠陥が導入されてしまうことがわかった。SWNT を利用した高性能なデバイスを再現性良く作成するプロセスを実現するためには、どのような機構でどのような欠陥が生じているかを明らかにすることが必要である。そのためには原子分解能を持った測定手法を用いていくことが重要となる。ただし、単なる STM、STS 測定だけでは得られる情報に限りがあり、近年開発が進んできた光 STM の手法^{19~26)}などを応用することにより、生成した欠陥の特性や、バンド構造への影響の解析が可能になると考えている。

また見方を変えると、ここで紹介した現象をうまく制御して用いることにより、SWNT の所望の箇所の局所電子構造をナノスケールで変調・制御できる可能性が開けてきたともいえる。電子励起による SWNT の欠陥生成の理解が進み、SWNT を応用した次世代デバイスの研究が発展することを期待したい。

文 献

- 1) S. Iijima : Nature **354**, 56 (1991).
- 2) S. Iijima and T. Ichihashi : Nature **363**, 603 (1993).
- 3) 齋藤理一郎, 篠原久典 : “カーボンナノチューブの基礎と応用” (培風館, 2004).
- 4) M. Suzuki, K. Ishibashi, K. Toratani, D. Tsuya and Y. Aoyagi : Appl. Phys. Lett. **81**, 2273 (2002).
- 5) Y.-W. Son, J. Ihm, M. Cohen, S.G. Louie and H.J. Choi : Phys. Rev. Lett. **95**, 216602 (2005).
- 6) S. Suzuki, K. Kanzaki, Y. Homma and S. Fukuba : Jpn. J.

- Appl. Phys. **43**, L1118 (2004).
- 7) S. Suzuki and Y. Kobayashi : Jpn. J. Appl. Phys. **47**, 2040 (2008).
- 8) S. Suzuki and Y. Kobayashi : Chem. Phys. Lett. **430**, 370 (2006).
- 9) 鈴木 哲 : 応用物理 **79**, 920 (2010).
- 10) 前田康二, 篠原雄三 : 日本物理学会誌 **58**, 414 (2003).
- 11) Y. Mera, K. Suzuki and K. Maeda : Physica B **340-342**, 488 (2003).
- 12) Y. Nakamura, Y. Mera and K. Maeda : Appl. Phys. Lett. **77**, 2834 (2000).
- 13) Y. Mera, M. Yoshino, Y. Nakamura, K. Saishu and K. Maeda : Surf. Sci. **601**, 5207 (2007).
- 14) S. Liang, A. Yajima, S. Abe, Y. Mera and K. Maeda : Surf. Sci. **593**, 161 (2005).
- 15) S. Liang, Y. Harada, S. Shin, Y. Kitajima, Y. Mera and K. Maeda : Jpn. J. Appl. Phys. **44**, L1472 (2005).
- 16) Y. Mera, Y. Harada, S. Arima, K. Hata, S. Shin and K. Maeda : Chem. Phys. Lett. **473**, 138 (2009).
- 17) K. Yamada, H. Sato, T. Komaguchi, Y. Mera and K. Maeda : Appl. Phys. Lett. **94**, 253103 (2009).
- 18) M. Berthe, S. Yoshida, Y. Ebine, K. Kanazawa, A. Okada, A. Taninaka, O. Takeuchi, N. Fukui, H. Shinohara, S. Suzuki, K. Sumitomo, Y. Kobayashi, B. Grandidier, D. Stievenard and H. Shigekawa : Nano Lett. **7**, 3623 (2007).
- 19) A. Hida, Y. Mera and K. Maeda : Appl. Phys. Lett. **78**, 3029 (2001).
- 20) Y. Naruse, Y. Mera, Y. Fukuzawa, Y. Nakamura, M. Ichikawa and K. Maeda : J. Appl. Phys. **102**, 114301 (2007).
- 21) 目良 裕, 前田康二 : 表面科学 **32**, 779 (2011).
- 22) S. Yoshida, Y. Kanitani, R. Oshima, Y. Okada, O. Takeuchi and H. Shigekawa : Phys. Rev. Lett. **98**, 026802 (2007).
- 23) Y. Terada, S. Yoshida, O. Takeuchi and H. Shigekawa : J. Phys. : Condens. Matter **22**, 264008 (2010).
- 24) Y. Terada, S. Yoshida, O. Takeuchi and H. Shigekawa : Nat. Photonics **4**, 869 (2010).
- 25) Y. Terada, S. Yoshida, O. Takeuchi and H. Shigekawa : Advances in Optical Technologies **2011**, 510186 (2011).
- 26) S. Yoshida, Y. Terada, R. Oshima, O. Takeuchi and H. Shigekawa : Nanoscale **4**, 757 (2012).