Au(111) 基板に吸着した単一鎖カーボンナノチューブの
ナノスケール発光分光*片野 諭^{*1,a}・藤田 寛人^{*1}・魏 濤^{*1}・上原 洋一^{*1}

Nanoscale Light Emission Spectroscopy of a Single Carbon Nanotube Adsorbed on Au(111)

Satoshi KATANO^{*1,a}, Hiroto FUJITA^{*1}, Tao WEI^{*1} and Yoichi UEHARA^{*1}^{*1}Research Institute of Electrical Communication, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai-shi, Miyagi 980-8577, Japan

(Received November 30, 2015, Accepted January 27, 2016)

We have investigated nano-scale luminescence from multiwalled carbon nanotube (CNT) adsorbed on Au(111) using scanning tunneling microscopy (STM) light emission spectroscopy. Dry contact transfer (DCT) method was used to deposit an isolated single CNT onto the clean substrate in the ultrahigh vacuum (UHV). We found that the surface density of CNT on Au(111) is increased by presonicated the CNT powder in 1,2-dichloroethane. STM images revealed that the cleanliness of the surface is maintained at the area where isolated CNTs exist while the surface is likely to be contaminated at the area where the bundled CNTs exist. The STM light emission spectrum obtained from the isolated single CNT on Au(111) exhibits the spike-like peaks observed in the visible light range, which is caused by the electronic transitions between the electronic bands of semiconductive CNT.

1. はじめに

カーボンナノチューブ (CNT) に代表されるカーボンナノ材料は、高い電気伝導性やユニークな光学特性を示すため、シリコンや化合物半導体にとって代わる材料として期待されている¹⁾。CNTはグラフェンシートを円筒状に巻いた構造で構成され、その巻き方により金属型あるいは半導体型の電子構造を持つ特徴がある²⁾。特に半導体型 CNT は直径で規定される波長で発光する。このような CNT の発光は、van Hove 特異点によって特徴づけられる電子準位間の電子遷移によって誘起されることが知られている³⁾。CNT の電子構造は、直径と巻き方によって厳密に規定されるが、一方で近年の研究では CNT の局所的な化学状態の変化により単一鎖 CNT の発光特性を変調できることが報告されている。例えば CNT を部分的に酸化^{4,5)}、もしくは分子修飾⁶⁾することによって、発光の波長や強度、発光効率は変化する。そのため、CNT の局所的な構造に依存した電子・光物性を直接評価することが、CNT をナノ発光素子として発展させるための重要な課題の一つであると考えられる。

このような CNT のナノスケールの構造観察に適したツールに走査トンネル顕微鏡 (STM) が挙げられる。STM により、原子レベルの空間分解能で表面構造、電子状態の計測が可能である⁷⁾。また、STM 探針を固定してトンネル電子を注入することにより、個々の原子、分子、ナノ構造の電子状態を励起することができる^{8,9)}。このような励起状態からの緩和過程で、余剰なエネルギーの一部が発光として観測される^{10,11)}。このような発光は STM 発光と呼ばれ、STM 発光を分光することにより、単一分子やナノ構造の光電子物性を高い空間分解能で明らかにすることができる¹²⁾。

本論文では、Au(111) 表面に吸着させた CNT のナノス

ケール発光を STM 発光分光により検証した結果について述べる。一般に我々が手にする粉末状の CNT は、3次元に絡み合った構造をとり、このようなバンドル化した CNT から発光を得ることは通常できない¹³⁾。これは、接触した CNT 間で励起子が失活し発光は抑制されるためである。このため、CNT を基板表面へ孤立分散吸着させることが CNT からの発光を検証する上で必須となる。そこで本論文の前半では、乾式接触移動 (dry contact transfer; DCT) 法¹⁴⁾により、CNT を孤立分散吸着させる方法について検討した結果についてまとめた。さらに、上記の方法で得られた単一鎖 CNT のナノスケール構造と局所発光特性を、STM 像観察および STM 発光分光により明らかにした結果について述べる。

2. 実験方法

実験は、超高真空 (UHV) 装置 (圧力: 4×10^{-8} Pa) 内に設置された STM を使い、室温 (297 K) にて行った。STM および STM 発光の計測システムを Fig. 1 に示す。電

Fig. 1 Photograph image of the experimental system of STM light emission spectroscopy based on the UHV-STM.

* 平成27年12月2日 第56回真空に関する連合講演会で発表

^{*1} 東北大学電気通信研究所 (〒980-8577 仙台市青葉区片平2-1-1)

^a E-mail: skatano@riec.tohoku.ac.jp

Fig. 2 (a) Photograph showing the experimental system of the CNT deposition on Au(111) using DCT method in UHV. (b) An SEM image of Au(111) obtained after the deposition of CNT using DCT method. (c) and (d) SEM images of CNT powder used in the DCT method. For SEM imaging, we dispersed the CNT microparticle on the Au-evaporated-glass substrate since the glasswool is not conductive. Observed CNT powders are (c) without modification and (d) presonicated in 1,2-dichloroethane for 1 hour. All SEM images were obtained at 5 keV.

解研磨により処理された W 探針を用いて STM 計測を行った。STM 発光計測にあたって、探針-試料間に電圧を印加することで放出された微弱光を、真空装置内に取り付けたレンズでコリメートし、その後レンズと光ファイバーを通して分光器に取り込んだ。分光された光は、液体窒素で冷却された電荷結合素子 (CCD) で計測された。

単結晶の Au(111) 基板、もしくは mica 基板に形成した Au(111) 基板を試料基板とした。試料基板は、Ar イオンスパッタリングとアニーリング処理により清浄化され、清浄後の表面が原子平坦なテラス構造を有することを STM で確認した。DCT 法とは、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て CNT を基板表面に転写する方法である^{14,15)}。DCT 法は溶媒フリーであるため、真空装置内でも CNT を基板に直接固定化することが可能である。本研究で用いた UHV 下で転写可能な DCT システムを **Fig. 2(a)** に示す。本実験で用いた CNT は、アーク放電によって作製された多層 CNT (Ardrich) である。大気中で CNT 粉末をスタンプ (本研究ではガラスウールを用いた) に付着させて、真空装置内に搬入した。清浄化された試料基板をガラスウールに数回接触させて DCT 処理を行い CNT を基板表面に転写した。転写の最適化実験は主に大気下で行い、走査電子顕微鏡 (SEM) により基板表面に吸着した CNT を評価した。

3. 実験結果および考察

Fig. 2(b) は、CNT 粉末を用いて DCT 処理された Au(111) 表面の SEM 像である。基板表面に孤立した単鎖 CNT、もしくは少数の CNT で構成されるバンドル状の CNT がランダムな配向で基板表面に転写されている。ま

た、表面全体に均一に CNT が存在するのではなく、その吸着分布に若干の偏りがあることがわかる。これは、CNT が基板表面に転写される際、単鎖の CNT が粉末塊から外れやすい場所と外れにくい場所があることに起因していると考えられる。市販の CNT に何も手を加えていない粉末試料を金蒸着膜上に散粉して、塊の一部を拡大した SEM 像を **Fig. 2(c)** に示す。ここで観察された塊は、CNT が 3 次元に複雑に絡み合った構造を有するが、一部の CNT が塊から飛び出していることがわかる。このような CNT 鎖は、DCT 処理の際、金基板との接触により容易に基板表面に転写されることが考えられる。**Fig. 2(c)** に示した未処理の CNT 粉末を用いて DCT 処理を行ったところ、転写された CNT の数密度は表面全体で平均して $0.5 \text{ 本}/\mu\text{m}^2$ 程度であった。

3 次元に絡み合った CNT 塊をほどくことによって、転写される CNT の数密度が向上すると期待される。1,2-ジクロロエタンに溶解させた CNT 粉末を 1 時間程度超音波処理し、その後溶媒を揮発させた。この CNT 試料を乳鉢で攪拌して得られた粉末の SEM 像を **Fig. 2(d)** に示す。**Fig. 2(c)** と比較して、個々の CNT 塊の大きさが小さくなった。また、ここで観測された CNT 塊は、絡み合った CNT 鎖が幾分ほどけて、より毛羽立った構造となった。**Fig. 2(d)** の CNT 粉末を用いて DCT 処理を行ったところ、転写された CNT の数密度は $1.0 \text{ 本}/\mu\text{m}^2$ 程度まで向上した。

Fig. 2(a) のシステムを用いて真空中で CNT を転写した Au(111) 基板の STM 像を **Fig. 3** に示す。**Fig. 3(a)** の STM 像では、複数の単鎖 CNT が分散して吸着した表面が観測されている。孤立した CNT が観測される場所では比較的表面的清浄性は保たれており¹⁴⁾、Au(111) 基板のステップやテラスが明瞭に観測された。また、このように不純物の少ない

Fig. 3 (Color online) STM images of CNT/Au(111) obtained after the DCT treatment. (a) An STM image of single CNTs on Au(111) showing the terrace and step structures of the substrate ($V_s = 1.5$ V, $I_t = 1.0$ nA). (b) An atomically-resolved STM image of a single CNT ($V_s = 0.5$ V, $I_t = 1.0$ nA). (c) An STM image of bundled CNTs with the contaminations ($V_s = 1.0$ V, $I_t = 0.5$ nA). All STM images are displayed via the derivative processing.

表面では STM 探針を試料基板に近づけて観測することが可能である。探針先端の状態にも依存するが、Fig. 3(b)に示すように CNT 壁面のハニカム構造が鮮明に解像された像を得ることも比較的容易である。一方、同一の試料基板で場所を変えて STM 計測すると、Fig. 3(c)で見られるようなバンドル状の CNT が観測された。このような CNT 鎖が凝集した領域付近では、比較的多くの不純物が観測される傾向が強くなり、安定に STM 観察を行うことが困難であった。

次に、清浄な基板表面に吸着した CNT の STM 発光分光を行った。CNT の STM 発光は、これまで Coratger¹⁶⁾ や Uemura¹⁷⁾ らによって報告されている。しかしながら、いずれもバンドル状の多層 CNT が観測される表面で STM 発光測定がなされており、孤立吸着した単鎖 CNT 上で STM 発光を計測した例は報告されていない。STM 探針を CNT

Fig. 4 The STM light emission spectrum of CNT on Au(111). The spectrum is obtained at $V_s = 2.5$ V and $I_t = 5.0$ nA. The background (dark counts) has been already subtracted.

の吸着していない Au 基板の上に固定して、サンプルバイアス電圧 (V_s) 2.5 V、トンネル電流 (I_t) 5 nA の条件で探針-基板間に電圧を印加したところ、探針-Au 基板ギャップの近傍に局在した局在表面プラズモン (LSP) の励起を伴った典型的な貴金属基板の STM 発光 (可視光領域にブロードに広がった単一ピークのスペクトル) が観測された¹⁰⁾。次に、STM 探針を CNT 直上に固定して STM 発光のスペクトル計測を行った。その結果を Fig. 4 に示す。観測された CNT の発光強度は、清浄 Au 表面の発光スペクトル強度の 1/5 程度であった。Fig. 4 のスペクトル形状を注意して見てみると、CNT の発光スペクトルは、Au 基板上の発光スペクトルに見られないスパイク状のピーク構造で構成されていることがわかる。この CNT 上で比較的明瞭に観測された発光ピークのエネルギーは、1.50 eV、1.64 eV、1.81 eV であった。ここで見られる特徴的なスペクトル構造は、印加電圧の極性に依存しなかった。

このようなピーク群構造は、CNT のバンド間遷移に由来すると考えられる³⁾。探針-基板間の非弾性電子トンネリングの過程において CNT の価電子帯に存在する電子が、伝導帯まで励起される。STM によって誘起される CNT の発光は、van Hove 特異点の準位にある電子と正孔の再結合過程によって生じると考えられる¹⁷⁾。STM 像から見積もられる CNT の直径 (7.2 nm) と発光ピークの出現位置から、ここで観測された CNT は半導体的な電子構造を有することが示唆される¹⁸⁾。なお、このようなピーク群で構成される発光スペクトルは、電子軌道間における振動電子状態からの電子遷移発光でも観測される^{19,20)}。しかしながら、本研究で観測されたピーク群は異なるエネルギー間隔を有していることから、Fig. 4 で観測された STM 発光は振動励起とカップルした電子状態間遷移に起因しないと考えられる。また、ここで観測された CNT の STM 発光は、測定位置に依存しなかった。これは CNT が原子レベルで均一な 1 次元構造を有するためである。CNT 鎖内の一部の炭素原子を酸素原子に置換することによって、CNT 発光効率が (原子置換されていな

い CNT と比較して) 20 倍程度向上することが報告されている⁵⁾。このような劇的に高い発光効率は、酸素原子が電子と正孔の再結合中心となっていることに起因すると解釈されている。今後、ここで紹介したような高い空間分解能を有する STM 発光分光を用いることにより、原子スケールで局在した特異点近傍の光物性が明らかにされていくことが期待される。

4. ま と め

Au(111) 基板に吸着した単一鎖 CNT の発光物性を STM 発光分光により検証した。DCT 法を用いて CNT を Au(111) 基板に転写したところ、基板表面の清浄性を良好に保った状態で孤立した CNT が基板表面に分散吸着することを SEM 像観察および STM 像観察により明らかにした。超音波分散処理された CNT 粉末を用いて DCT を行ったところ、基板に転写される CNT 鎖が増加することがわかった。これは、絡み合った CNT 鎖が超音波処理により緩くほどけて、その結果スタンプに付着した CNT 塊から基板に CNT が移りやすくなったためであると考えられる。単一鎖の CNT 上に STM 探針を固定して発光を計測したところ、多数のピーク群で構成される発光スペクトルが可視光領域で得られた。このような発光は、半導体型 CNT のバンド間遷移に由来すると考えられる。

謝 辞

本研究の一部は、文部科学省科学研究費補助金(課題番号 25410003 および 23750004) の援助を受けて行われたものである。

〔文 献〕

- 1) H. Shinohara and R. Saito: Basic and Applications of Carbon Nanotube (Baifukan, Tokyo, 2005) [in Japanese].
- 2) M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and R. Saito: Carbon, **33** (1995) 883.
- 3) M. J. O'Connell, S. M. Bachilo, C. B. Huffman, V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, K. L. Rialon, P. J. Boul, W. H. Noon, C. Kittrell, J. P. Ma, R. H. Hauge, R. B. Weisman and R. E. Smalley: Science, **297** (2002) 593.
- 4) S. Ghosh, S. M. Bachilo, R. A. Simonette, K. M. Beckingham and R. B. Weisman: Science, **330** (2010) 1656.
- 5) Y. Miyauchi, M. Iwamura, S. Mouri, T. Kawazoe, M. Ohtsu and K. Matsuda: Nat. Photonics, **6** (2013) 715.
- 6) Y. Piao, B. Meany, L. R. Powell, N. Valley, H. Kwon, G. C. Schatz and Y. Wang: Nat. Chem., **5** (2013) 840.
- 7) J. W. G. Wildoer, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley and C. Dekker: Nature, **391** (1998) 59.
- 8) S. Katano, Y. Kim, M. Hori and M. Kawai: Chem. Lett., **39** (2010) 554.
- 9) S. Katano, Y. Kim, M. Trenary and M. Kawai: Chem. Commun., **49** (2013) 4679.
- 10) S. Katano, S. Ushioda and Y. Uehara: J. Phys. Chem. Lett., **1** (2010) 2763.
- 11) S. Katano, Y. Kim, T. Kitagawa and M. Kawai: Phys. Chem. Chem. Phys., **15** (2013) 14229.
- 12) S. Katano and Y. Uehara: Oyo Butsuri, **80** (2011) 960.
- 13) T. Hertel, R. Fasel and G. Moos: Appl. Phys. A, **75** (2002) 449.
- 14) P. M. Albrecht and J. W. Lyding: Appl. Phys. Lett., **83** (2003) 5029.
- 15) H. J. Shin, S. Clair, Y. Kim and M. Kawai: Appl. Phys. Lett., **93** (2008) 3.
- 16) R. Coratger, J. -P. Salvetat, A. Carlados, F. Ajustron, J. Beauvillain, J. -M. Bonard and L. Forró: Eur. Phys. J. Appl. Phys., **15** (2001) 177.
- 17) T. Uemura, S. Yamaguchi, M. Akai-Kasaya, A. Saito, M. Aono and Y. Kuwahara: Surf. Sci., **600** (2006) L15.
- 18) J. C. Charlier and P. Lambin: Phys. Rev. B, **57** (1998) R15037.
- 19) X. H. Qiu, G. V. Nazin and W. Ho: Science, **299** (2003) 542.
- 20) S. Katano, K. Toma, M. Toma, K. Tamada and Y. Uehara: Phys. Chem. Chem. Phys., **12** (2010) 14749.