

1P055

## 電気化学走査型トンネル顕微鏡による 単一単層カーボンナノチューブの電子状態評価

(北大院理) ○池田 幸択, 高瀬 舞, 保田 諭, 村越 敬

### 【序論】

単層カーボンナノチューブ(Single walled Carbon Nanotube: SWNT)は、電子状態密度が発散した van Hove 特異点を有し、カイラル数によって規定される幾何構造に依存し電子構造が変化することが知られている。これらの特徴を利用し触媒材料などへの応用から多くの注目を集め盛んに研究されている。これまでに、原子レベルの空間分解能を持つ走査型トンネル顕微鏡(STM)および走査型トンネル分光(STS)測定により、局所構造や電子状態の評価が行われているが、これらは全て大気中あるいは真空中で行われている。このため、電子構造に関して得られる定量的な情報はバンドギャップの値のみに限られており、SWNT のフェルミ準位や van Hove 特異点の絶対準位の知見を得ることは出来ていない。電子構造の絶対準位といった基礎物性の理解は、電子移動反応を伴う電極触媒としての応用技術の構築において大きな知見となり、この分野の発展に大きく寄与することが考えられる。そこで本研究では、測定試料のフェルミ準位を制御可能な、電気化学電位制御下における STM/STS(EC-STM/ECTS)測定系を SWNT に適用し、SWNT の局所的な電子構造だけでなくその絶対準位の評価を試みた。

### 【実験】

サンプルは火炎溶融法により作成した Au(111)ファセットを使用した。ACCVD (Alcohol Catalytic Chemical Vapor Deposition) 法により作成された SWNT を超音波によりジクロロエタン中に孤立分散させた。作成した分散液に Au(111)ファセットを 1 秒間浸漬した後、乾燥させて基板上に単一 SWNT を担持した。分散状態を原子間力顕微鏡(AFM)で確認した後、EC-STM/ECTS 測定を行った。EC-STM/ECTS 測定においては、アピエゾンワックスで被覆した Pt/Ir(80:20)探針を使用した。探針を作用極 1、サンプルを作用極 2、Pt ワイヤを対極、Ag/AgCl を参照極とし、電解質水溶液に 0.1 M NaClO<sub>4</sub>水溶液を用い、バイポテンシオスタットにより探針とサンプルの電位をそれぞれ独立に制御し測定を行った。

### 【結果・考察】

図 1 に作成したサンプルの AFM 像を示す。図中に矢印で示した筋状の輝線が SWNT であり、孤立分散していることがわかる。SWNT の STM 像と Au(111)基板上および SWNT 上で得られた ECTS スペクトルを図 2 に示す。図 2(a)より得られた STM 像において、高さ情報より観察された SWNT の直径は 1.9 nm と求めることが出来た。ECTS 測定ではサンプルの電位を固定(-0.4 V)し、探針の電位を掃引(-0.8 V - +0.1 V)し測定を行った。図 2(b)のスペクトルが Au(111)上で測定した ECTS スペクトル

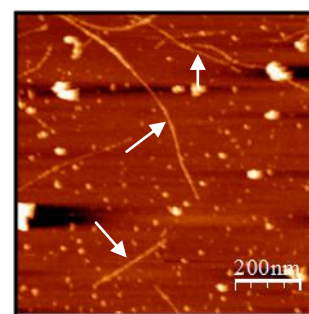


図 1 Au(111)ファセット上に担持した SWNT の AFM 像。

である。Au(111)の金属的な電子構造を反映し、探針-サンプル間の電圧に対してトンネル電流が直線的に比例したスペクトルが得られた。一方、図 2(c)に示すように、SWNT 上では Au(111)上とは異なる形状の ECTS スペクトルが得られた。この ECTS スペクトルを探針の電位で微分することで、SWNT の局所電子状態密度を反映した微分スペクトルを得ることができる (図 2(d))。

この図から 0 V および -0.75 V 付近に、SWNT の価電子帯および伝導帯の van Hove 特異点に対応する電子状態密度のピークが観察され、測定 SWNT は半導体的性質を有することが明らかとなった。この結果は、単一 SWNT の局所電子状態密度を室温・電気化学条件下において初めて測定したものである。

観察された電子状態密度のピーク間の電位差から、観察された直径 1.9 nm の単一半導體 SWNT のバンドギャップは、およそ 0.75 eV と見積もられた。また、本研究で観察された van Hove 特異点のピーク幅は、超高真空・極低温条件下で報告された結果と比べ、よりブロード化している。この結果は、室温測定および溶媒和による電子状態密度のブロード化を反映したものと示唆される。

観察された van Hove 特異点に対応するピーク電位と測定時のサンプル電位の関係から、単一の半導體 SWNT のフェルミ準位の絶対電極電位を見積もることが可能である。ピーク電位間の中間に位置する電位は、およそ -0.38 V であることから、観察された単一半導體性 SWNT の、フェルミ準位の絶対電位は 5.02 V と見積もられた。

以上、電気化学制御された溶液下において、単一 SWNT の局所電子状態密度の測定に成功した。また、観察された単一 SWNT のバンドギャップだけでなく、フェルミ準位の絶対電極電位に関する知見も得られた。

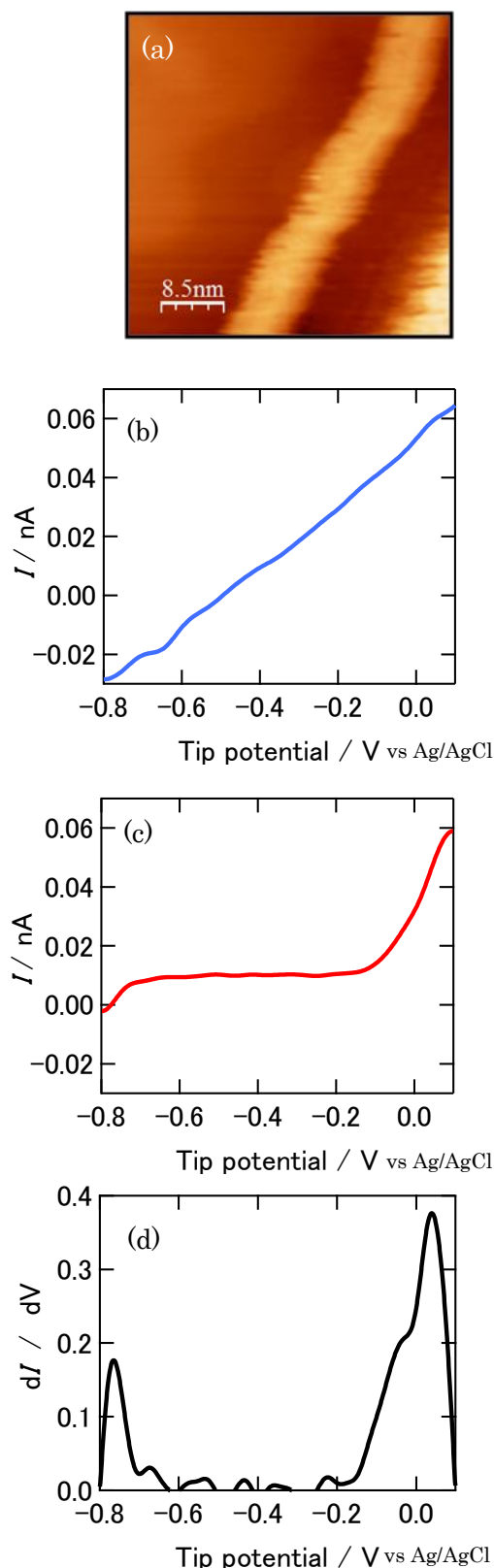


図 2 (a)Au(111)ファセット上に担持した SWNT の EC-STM 像。  $E_{tip} = +0.4$  V,  $E_{sample} = -0.4$  V,  $I_t = 80$  pA。 (b)Au 基板上、(c)SWNT 上で得られた ECTS スペクトル。電位走査範囲  $E_{tip} : -0.8$  V -  $+0.4$  V。 (d)(c)を微分して得られた状態密度。