

Cu(111)表面に真空スプレー吸着した ウェットナノカーボンチューブとリボンの超高真空清浄化プロセス

UHV-STM study of wet nano carbon tubes and ribbons adsorbed on Cu(111)

千葉大院工¹, °後藤 悠斗¹, 安藤 紗絵子¹, 角川 佳樹¹, 高原 茂¹, 山田 豊和¹

Chiba Univ.¹, °Yuto Goto¹, Saeko Ando¹, Keiju Kakugawa¹, Shigeru Takahara¹, Toyo Kazu Yamada¹

E-mail: toyoyamada@faculty.chiba-u.jp

分子量が大きく柔軟な分子（ナノカーボンチューブ(CNT)やリボン(GNR)）は、加熱昇華法では昇華する前に壊れてしまう。そのため、大気中での滴下：ドロップキャストで基板に分子を吸着する事が多い [1,2]。しかし、基板を大気にさらすため、大気分子が基板表面、分子、溶媒に吸着する。ターゲット分子の正確な分子構造や、特に精密な電子状態の計測を妨げる。

この問題を解決するため、本研究で我々は、溶液中 CNT/GNR を如何にして、原子レベルで平坦な Cu(111)表面上に吸着させ、不純物フリーにできるかを探った。超高真空 (UHV, base 1×10^{-8} Pa) 走査トンネル顕微鏡 (STM) 装置を用いて以下のプロセス No.1-3 を行った。

【プロセス No.1】CNT 溶液（溶媒 PmPV+ジクロロエタン）を不活性な Au(111)に大気滴下した後、超高真空中で加熱 873 K を行った。UHV-STM は CNT アンジップによる GNR を確認した。しかし、基板上や GNR エッジに多くの不純物が残留していた。

【プロセス No.2】大気汚染を減らすため、UHV-STM 装置に真空スプレー機構を取り付けた。大気加熱 (773 K) した CNT 5 mg にアンジップ剤（ジオクチルオキシベンゼン 4 mg + ジクロロエタン 10 ml）を混ぜた GNR 化溶液を 150 滴 (1 滴 20 μ l)、UHV 中にある原子レベルで平坦な Cu(111) 表面（テラス幅>100 nm）へ真空スプレーした。GNR を 1 本ずつ確認した。しかし、アンジップ剤の影響により、基板上に多く輝点も確認した。

【プロセス No.3】アンジップ剤の影響を減らすためアンジップ剤無し CNT 溶液を作製した。DMF 20 ml + SWNT1 mg を超音波処理 2 h、遠心分離 30 min (7833 G)し、溶液の上澄み液を使用した。UV-Vis-NIR 測定は CNT カイラリティ由来ピークを示した。アンジップ剤無し CNT 溶液を、清浄な Cu(111)に 150 滴 (1 滴 20 μ l) 真空スプレーした。超高真空 STM 計測から、Cu(111)上の CNT を確認した。さらに、CNT カイラリティ由来の原子周期を確認した。しかし、Cu(111)テラスには溶媒が吸着した（凸凹約 700 pm）。そこで、真空を破ることなく加熱 800 K, 30 min した。すると、CNT はそのままに、Cu(111)テラス状の吸着物だけを脱離することができ、Cu(111)表面状態が復活した。さらに驚くことに、真空加熱により CNT がアンジップし GNR が出現した（全 CNT 中の約 10%が GNR 化）。プロセス No.3 により不純物フリーな CNT/GNR エッジが実現できた。

References:

- [1] T. K. Yamada, et al., *Nanotechnology* **29**, 315705 (2018).
- [2] H. Tanaka, T. K. Yamada, et al., *Sci. Rep.* **5**, 12341 (2015).