

# STM/STS 計測による Cu(111) 上に超高真空中で吸着した ウェットカーボンナノチューブのアンジップ化検証<sup>†</sup>

後藤悠斗<sup>1</sup>・安藤紗絵子<sup>1</sup>・角川佳樹<sup>1</sup>・高原 茂<sup>1</sup>・山田豊和<sup>1, 2, \*</sup>

<sup>1</sup>千葉大学大学院工学研究院物質科学コース ☎ 263-8522 千葉県千葉市稲毛区弥生町 1-33

<sup>2</sup>千葉大学分子キラリティ研究センター ☎ 263-8522 千葉県千葉市稲毛区弥生町 1-33

(2020年2月12日受付；2020年11月6日掲載決定)

## Unzipping Process of Wet Carbon Nanotubes Adsorbed on Cu(111) in Ultra-High Vacuum : an STM/STS study

Yuto GOTO<sup>1</sup>, Saeko ANDO<sup>1</sup>, Keiju KAKUGAWA<sup>1</sup>, Shigeru TAKAHARA<sup>1</sup> and Toyo Kazu YAMADA<sup>1, 2, \*</sup>

<sup>1</sup>Department of Materials Science, Chiba University, 1-33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba 263-8522

<sup>2</sup>Molecular Chirality Research Center, Chiba University, 1-33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba 263-8522

(Received February 12, 2020 ; Accepted November 6, 2020)

Isolated single-walled carbon nanotubes (SWNTs) adsorbed on an atomically flat and clean Cu(111) surface were studied by means of ultra-high vacuum (UHV) scanning tunneling microscopy and spectroscopy (STM / STS) at 300 K. A dispersion of SWNTs without unzipping molecules was sprayed in vacuum. Subsequently upon annealing of 800 K atomically flat terraces were recovered. STM/STS measurements revealed that some of the SWNTs had similar morphology and electronic local density of states as graphene nanoribbons (GNRs), indicating that the unzipping process could occur even without unzipping molecules.

KEYWORDS : carbon nanotube, graphene nanoribbon, scanning tunneling microscopy, vacuum spray, unzipping process

### 1. はじめに

超微細ナノスケールの電子デバイス作製への可能性から、カーボンナノチューブ (CNT) やグラフェンなどのナノカーボン材料のひとつである、グラフェンナノリボン (GNR) が注目されている。GNR とはナノサイズの幅を持ったリボンテープ状のグラフェンであり、その合成法には前駆体分子から開始するボトムアップ的な手法と、グラフェンや CNT から加工するトップダウン的なアプローチがある。ボトムアップ的な手法では、ハロゲン化アントラセン誘導体を前駆体として金や銅表面上で生成させる方法や<sup>1, 2)</sup>、フェニル誘導体を前駆体とした

溶液合成などが提案されている<sup>3, 4)</sup>。一方、トップダウン的な手法としては、グラフェンを電子ビームリソグラフィプロセスによる微細加工によって切断していく方法や<sup>5)</sup>、CNT を開裂 (アンジップ) させて生成する方法がある<sup>6~14)</sup>。

アンジップ反応は、高分子においては、ポリマーが単量体に分解する解重合 (depolymerization) の中でも主鎖末端または弱い結合部から重合反応と逆の反応 (逆成長反応) が順に生じる連続的な反応として一般的に知られ、定義されている<sup>15)</sup>。ここでの CNT のアンジップによる GNR 生成は、歪エネルギーが存在するチューブ状の立体的構造体から平面体への変化を伴い、CNT の炭素六員環構造がチューブ軸に沿って一方向に連続して開裂していく興味深い反応である。また、CNT の場合には、ポリマーのアンジップ反応と異なり、逆反応が進行

<sup>†</sup> 2019 年日本表面真空学会学術講演会 (2019 年 10 月 28 日~30 日) にて発表

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

するためには開裂部位に外部から水素原子などの供給が必要となる。Co ナノ粒子などを用いた水素付加<sup>6)</sup>、カリウム vapor によるアンジップとそれに続くアルコールからの水素原子供与などの方法<sup>7)</sup>、Pd ナノ粒子を使った酸素雰囲気下での生成<sup>8)</sup>などがあるのに対して、KMnO<sub>4</sub> による酸化反応も提案されている<sup>9)</sup>。さらに、アンジップ剤と呼ばれる有機化合物を共存させても、CNT から GNR が生成される<sup>10~14)</sup>。

CNT からのアンジップは、多層カーボンナノチューブ (MWNT) で起こりやすい。そのメカニズムとして、Dimiev 達は、層間への酸化剤などのインターカレーション → C-C 結合の開裂 → 酸化 → GNR 剥離、のプロセスを提案した<sup>16)</sup>。これに対し、層数の少ない二層カーボンナノチューブ (DWNT) や単層カーボンナノチューブ (SWNT) は、アンジップ化しにくいと考えられていた。しかし、近年、アンジップ剤を用いた DWNT からの GNR 作製が報告された<sup>10, 13, 14)</sup>。DWNT や SWNT からのアンジップでは狭幅の GNR 作製が期待されている。しかしながら、その機構は MWNT からのアンジップと比べてまだ不明な点が多い。

本研究では、アンジップ剤の無い SWNT 分散溶媒を、Cu(111) 基板表面に真空スプレーし、続けて真空加熱した。すると、SWNT の一部はアンジップし、GNR 化した可能性が示唆された。

## 2. 実験手法

実験は全て、超高真空 (UHV) 走査トンネル顕微鏡 (STM) 装置内で行った。UHV-STM 装置は導入槽、準備槽、解析槽からなる。解析槽に STM がある。

CNT/GNR を吸着する基板表面として Cu(111) を使用した。Cu 内への炭素固溶度は極めて低い (約 0.0001 wt. % at 1143 K<sup>17)</sup>)、Cu foil や Cu(111) 基板表面はグラフェン成長の触媒基板として使用されてきた<sup>18)</sup>。本研究では溶媒分子除去のため真空加熱を行うが、Cu(111) を基板に用いることで、加熱による炭素物の基板内への拡散を防ぐことができる。準備槽にて Cu(111) 表面の清浄・平坦化処理サイクルを行った: Ar<sup>+</sup> sputter (1 kV, 300 K) と anneal (800 K)。

基板表面に CNT/GNR を 1 本ずつ分離した状態で吸着させる方法として、ドロップキャスト法<sup>11~14)</sup> や真空スプレー法<sup>19)</sup> が知られている。特に、真空スプレー法は、基板表面を大気にさらさずに、原子レベルで平坦な基板表面に、1 本ずつ分離した CNT/GNR を吸着できる。分散溶液中で機能付加した CNT/GNR の、金属電極間への架橋に大変便利な手法であり、また多様な高品質 CNT<sup>20)</sup> を分析する手法としても有効である。本研究で

は、導入槽に真空スプレー機構を設置し基板への CNT 吸着を行った。導入槽上に第 2 室 (10<sup>-3</sup> Pa) と第 1 室 (10<sup>+2</sup> Pa) がある。各室間はバルブおよび直径 5 mm の穴で接続されている。第 1 室上部の直径 0.05 mm 穴より、空気とともにピペットから滴下した CNT 溶液が第 1 室中に吸い込まれる。第 2 室を経て導入槽にある Cu(111) 基板に吸着する。本研究では、1 滴 (20 μL) ずつ計 150 滴スプレーした。

分散溶媒として DMF (20 mL) を使用し、CNT 分散液は以下のように作製した。単層カーボンナノチューブ (SWNT, Sigma-aldrich 社 704113, CoMoCAT 直径 0.7–1.3 nm) 1–5 mg を DMF に溶かし、超音波処理 (2 h) と遠心分離 (7833 G, 0.5 h) した上澄み液を取り出し、真空スプレーした。

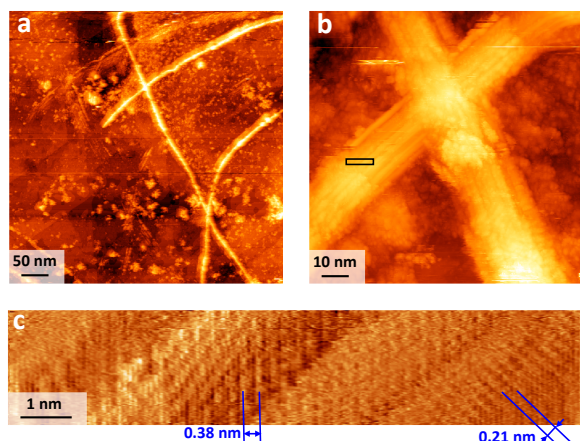
## 3. 実験結果と考察

本研究では CNT や GNR 溶液を Cu(111) 表面に真空スプレーし、分離した 1 本ずつの CNT/GNR の STM 観察を実施した。

一般に、CNT や GNR は溶液中で凝集しやすい。そのため、CNT/GNR を液中に孤立分散するのに適した溶媒が必要である。N,N-dimethylformamide (DMF)、N-methylpyrrolidone (NMP)、1,2-dichloroethane (DCE) などが、分散溶媒として使用されてきた<sup>21~25)</sup>。また、CNT/GNR を溶液中に分散させるため超音波処理が広く実施されてきた。その過程で、炭素配列中の欠陥を起点としたグラフェン微細化や、CNT アンジップ化による GNR 生成が発見された<sup>11~14)</sup>。さらに、アンジップ剤を CNT 分散液に添加すれば、より効率的に GNR 化できることが分かっていた<sup>11~14)</sup>。

### 3.1 アンジップ剤を含む CNT 分散液の Cu(111) 上への吸着と STM 計測

Fig. 1 に、アンジップ剤を含む CNT 分散液を Cu(111) 上に真空スプレーし、真空加熱 (800 K) した表面の STM 結果を示す。DWNT を 20 mL の DCE に分散し、アンジップ剤として 1,4-dioctyloxybenzene を加えた<sup>10)</sup>。このアンジップ剤を用いた場合に、溶液中の約 40% の CNT をアンジップし GNR 化することが知られている<sup>10)</sup>。Fig. 1 (a) は、500 × 500 nm<sup>2</sup> スキャン範囲の STM 形状像である。Cu(111) 基板上に 3 本の長い輝線が観察できる。2 本が交差している場所を拡大した像が Fig. 1 (b) である。Fig. 1 (c) に Fig. 1 (b) 像中の box 領域の拡大図を示す。この炭素構造体表面では、GNR 原子構造周期と一致する約 0.21 nm 周期パターンと、GNR エッジ近傍の √3 倍周期の電子干渉パターンと一致する約 0.38 nm パターンが観察された<sup>21)</sup>。CNT がアンジップし GNR 化した



**Fig. 1.** (color online). UHV-STM images of CNTs/GNRs on Cu(111) : (a)  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ ,  $V_s = -1 \text{ V}$ ,  $I_t = 40 \text{ pA}$ , and (b)  $100 \times 100 \text{ nm}^2$ ,  $V_s = -1 \text{ V}$ ,  $I_t = 50 \text{ pA}$ . CNT+DCE dispersion with 1,4-dioctyloxybenzene was sprayed. (c) Enlarged STM image of the boxed area in (b) :  $10 \times 2 \text{ nm}^2$ ,  $V_s = -1 \text{ V}$ ,  $I_t = 169 \text{ pA}$ . Two periodic patterns were observed.

可能性が示唆された。

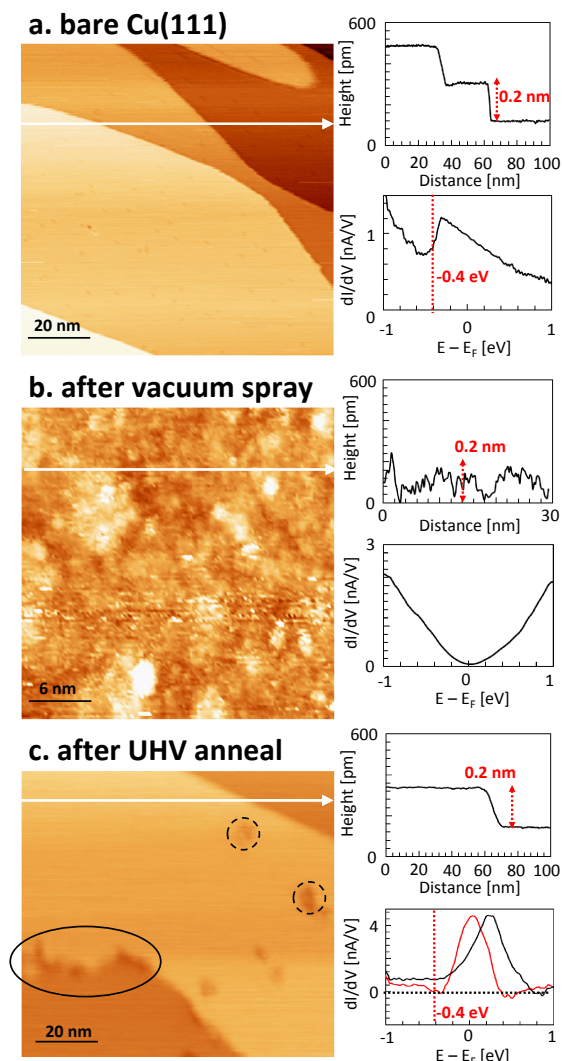
我々が注目した点は、真空スプレーと真空加熱を行っても、GNR/CNT エッジや周辺に多くの粒が残留した事である。**Fig. 1** (b) の中には大きさ 1–5 nm の粒が約 360 個ある ( $0.036 \text{ 個}/\text{nm}^2$ )。これらの粒は、溶媒に混入した不純物、またはアンジップ剤の残留物である可能性が考えられる。そこで我々は、基板上的の粒を減らすため、粒の生成要因を探った。

### 3.2 真空加熱による Cu(111) からの溶媒除去

**Fig. 1** の結果より、アンジップ剤入りの CNT/GNR 溶液を、真空スプレーした場合には真空加熱しても基板表面に粒が多く残留することが分かった。原因特定のため、まず、アンジップ剤も CNT も無い、分散溶媒のみを Cu(111) に真空スプレーし、残留粒の要因を探ることにした。分散溶媒として DMF を用いた。

**Fig. 2** (a) に、DMF を真空スプレーする前の清浄な Cu(111) 表面の STM 形状像を示す。幅 100 nm をこえるテラスが確認できる。矢印に沿った高さプロファイルは高さ約 0.2 nm の原子ステップを示し、fcc-Cu(111) バルク値 (0.21 nm) とほぼ一致した。STS  $dI/dV$  曲線は、フェルミ準位下約  $-0.4 \text{ eV}$  にピークの立ち上がりが見られ、 $\Gamma$  点  $-0.4 \text{ eV}$  近傍に表面状態がある事を示す<sup>22, 23</sup>。

**Fig. 2** (a) の Cu(111) 表面を、解析槽から導入槽に移動し、DMF を真空スプレーした。その後、再び解析槽に戻し STM 計測を行った。結果を **Fig. 2** (b) に示す。**Fig. 2** (a) で見た平坦なテラスは確認できなかった。Cu(111) 基板表面全体が、起伏約 0.2 nm の DMF 吸着物



**Fig. 2.** (color online). (a, b) UHV-STM images of (a) before and (b) after the DMF spray on Cu(111) : (a)  $100 \times 100 \text{ nm}^2$ ,  $V_s = -1 \text{ V}$ ,  $I_t = 100 \text{ pA}$ , (b)  $30 \times 30 \text{ nm}^2$ ,  $V_s = -1 \text{ V}$ ,  $I_t = 1 \text{ nA}$ . (c) UHV-STM image of DMF sprayed Cu(111) surface after the UHV anneal at 800 K, 30 min : (c)  $100 \times 92 \text{ nm}^2$ ,  $V_s = -1 \text{ V}$ ,  $I_t = 100 \text{ pA}$ . Right panels in (a–c) denote height profiles along the arrow in each STM image and  $dI/dV$  curves. Red and black  $dI/dV$  curves in (c) were obtained at different areas on the terrace.

で覆われた。**Fig. 2** (b) の  $dI/dV$  曲線は **Fig. 2** (a) と異なりピークを示さなかった。

この被覆表面を準備槽に移動し、800 K にて 30 分加熱し、再び STM 計測を行った。すると、**Fig. 2** (c) が示すように、基板表面を覆っていた吸着物は無くなり再び原子テラスが現れた。矢印に沿った高さプロファイルは **Fig. 2** (a) と同じ約 0.2 nm 高さのステップを示した。分散溶液 DMF を用いれば平坦な基板表面を復活できることが分かった。

このことから、基板表面に残留した粒は DMF 由来で

ないことが判明した。残留粒はアンジップ剤由来である可能性が示唆される。

真空加熱により原子テラスは復活できたが、Fig. 2 (c) の STM 像は、Fig. 2 (a) との違いも示した。Fig. 2 (c) のテラス上では、約 0.15 nm 低い領域 (点線で囲った領域) を確認した。また、Fig. 2 (a) では線状であったステップは、一部ジグザグ形状に変わった (Fig. 2 (c) 中の実線円で囲ったステップ領域)。同様の変化が Cu(111) 表面を室温で酸化させた際の STM 研究より報告されている<sup>24)</sup>。初期酸化過程では Fig. 2 (c) と似たステップ形状変化と、テラス上の局所酸化は 0.12–0.18 nm 低く STM で観察されることが報告されている<sup>24)</sup>。

さらに、この表面で計測した  $dI/dV$  曲線は顕著な違いを見せた。真空加熱後の基板表面全体は、Fig. 2 (c) の  $dI/dV$  曲線が示すように、 $-0.4$  eV に Cu(111) の表面状態ピークを示さず、 $0$  eV から  $+0.3$  eV の範囲にピークを示した。また、Fig. 2 (a) と Fig. 2 (c) の  $dI/dV$  曲線中のスペクトル形状は大きく異なるため、Fig. 2 (c) で計測したスペクトルは Cu(111) 表面単位ではない可能性が高い。つまり、真空加熱により平坦な原子テラスは復活するが、表面全体は清浄な Cu(111) に戻らない事を示唆した。特徴的な点として、 $dI/dV$  曲線の一部は負の値を示した。負の微分伝導は Cu/Cu<sub>2</sub>O 表面でも確認されていることから<sup>25)</sup>、表面汚染の要因の一つとして酸化が推測される。さらに、Fig. 2 (c) の基板表面で得た  $dI/dV$  曲線の電子状態ピークは、基板表面の異なる位置で  $0$  eV から  $+0.3$  eV の間で変化した。つまり、局所位置により電子状態が異なる事を意味し、表面が不均一に汚染されていることを示唆する。

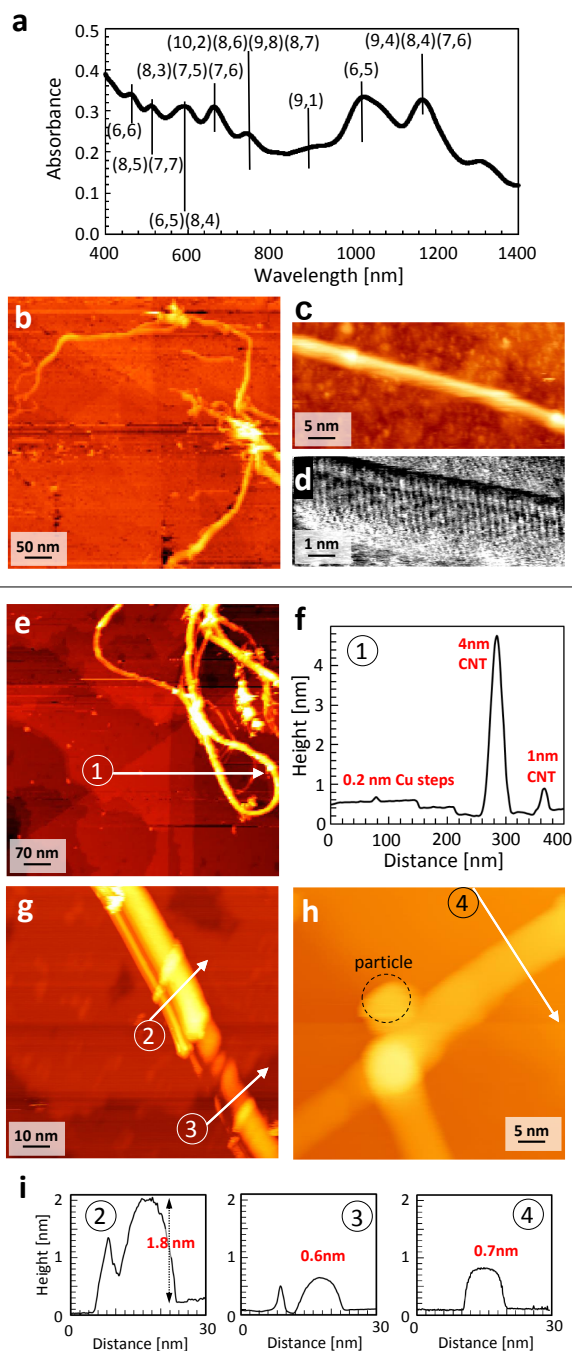
Fig. 2 (c) の結果から二つの事が分かった。すなわち、(1) 分散溶媒のみであれば、残留粒の無い原子テラスが復活できる事、そして、(2) Cu(111) 表面は、一度分散液で覆われ真空加熱される過程で酸素等の不純物と反応し、清浄な Cu(111) は再現できない事である。

また、この DMF を用いた結果は、DMF と類似の低分子で沸点も比較的低い NMP や DCE でも、真空加熱により平坦な表面が復活できる可能性を示唆する。

### 3.3 Cu(111) 上の CNT/GNR の STM 観察

Fig. 2 の結果は、分散溶媒 DMF を用いた CNT 分散液であれば、残留粒を極力減らして孤立 CNT 観察が可能であることを示唆した。そこで、DMF 溶媒のみによる CNT 分散液を作製し、Cu(111) 表面に真空スプレーした表面を STM 観察した。結果を Fig. 3 に示す。

Fig. 3 (a) に今回使用した分散液の UV-vis-NIR 光吸収スペクトルを示す。溶液中の各 CNT の持つ chiral index (m, n) に由来したピークが観察されたことか



**Fig. 3.** (color online). (a) UV-vis-NIR absorption spectrum of CNT dispersion with DMF. (m, n) denotes CNT chiral index. (b–h) STM images obtained for CNTs on Cu(111) before (b–d) and after (e–h) the UHV anneal; (b)  $500 \times 500$  nm<sup>2</sup>,  $V_s = -1$  V,  $I_t = 60$  pA. (c)  $50 \times 23$  nm<sup>2</sup>,  $V_s = -1$  V,  $I_t = 100$  pA. (d)  $10 \times 4$  nm<sup>2</sup>,  $V_s = -1$  V,  $I_t = 60$  pA. (e)  $700 \times 700$  nm<sup>2</sup>,  $V_s = -1$  V,  $I_t = 20$  pA. (f) Height profile along the arrow No. 1 in (e). (g)  $100 \times 100$  nm<sup>2</sup>,  $V_s = -1$  V,  $I_t = 90$  pA. (h)  $50 \times 50$  nm<sup>2</sup>,  $V_s = -1$  V,  $I_t = 90$  pA. (i) Height profiles along No. 2–4 arrows.

ら<sup>26–28)</sup>、DMF のみでも CNT を凝集させずに孤立分散できる事を確認した。

まず、真空加熱する前の結果を Fig. 3 (b)–(d) に示す。今回使用した CNT は高さが約 1.3 nm あるため、Fig. 3 (b) の広域スキャン STM 像でも鮮明に CNT を確認できた。Fig. 3 (c) は 1 本の CNT の拡大図である。真空加熱をまだ行っていないので CNT 周辺には Fig. 2 (b) と同様の粒が確認できる。CNT 表面には粒は吸着していない。CNT 内を拡大すると、Fig. 3 (d) に示すような炭素原子配列由来の縞構造 (周期約 0.25 nm) を確認した<sup>30)</sup>。すなわち、粒は残留しているが孤立 CNT の吸着は確認できた。

この Fig. 3 (b)–(d) の表面を真空加熱 (800 K, 30 分) し STM 観察した。結果を Fig. 3 (e)–(i) に示す。Fig. 3 (e) は、広域スキャン (700 × 700 nm<sup>2</sup>) STM 像を示す。Fig. 2 (c) と同様に粒状の残留物は無くなった事がわかる。Fig. 3 (e) 中では、CNT が寄り添うようにループを描きつつ集合体を形成した。また、炭素六員環と Cu(111) の間の距離は約 0.3 nm であるため<sup>29)</sup>、STM 像では実際の CNT 直径より約 0.3 nm 高く観察される。さらに、使用している W 探針の曲率半径は 10–30 nm であるため、直径 1 nm 程度の CNT が、見かけ上、数倍以上幅広く観察されてしまう<sup>30)</sup>。曲率半径 20 nm の探針であれば、幅 4.1 nm GNR は幅 10.1 nm、直径 1.3 nm CNT は幅 10.6 nm に観察されてしまう。

Fig. 3 (f) に矢印 No. 1 に沿った高さプロファイルを示す。テラス上では 0.2 nm 高さの fcc-Cu(111) 由来のステップが確認できた。一方、CNT を見ると、高い物で約 4 nm もあった。CNT が集合体を形成したと考える。CNT 集合体の周囲には高さ約 1 nm の CNT も確認した。1 本単独の CNT 上での STM 結果を Fig. 3 (g)–(i) に示す。Fig. 3 (g) は複数の Cu(111) テラス上にまたがるようにして 1 本の CNT が吸着している。1 本の CNT であるが、高さが場所により変化していた。No. 2 と No. 3 の矢印に沿って測った高さプロファイルを Fig. 3 (i) に示す。No. 2 の位置では高さが約 1.8 nm ある。しかし、No. 3 では高さが約 0.6 nm しかなかった。

Fig. 3 (h) は、同じ表面で見つけた別の 1 本の CNT である。こちらの高さも Fig. 3 (i) の No. 4 高さプロファイルが示すように約 0.7 nm と、CNT 直径よりも小さい値を示した。高さ 1 nm 未満のものは、STM で CNT を一本ずつ観察した際に、およそ 10 本に 1 本程度しか確認できなかった。高さ約 0.6–0.7 nm は、先行研究で報告されている GNR の高さに一致する<sup>13, 14)</sup>。補足であるが、Fig. 3 (h) で線状の中心付近に丸い粒 (高さ 1.2 nm) が吸着しているのが分かる (図中の点線丸)。これは表面を拡散している残留粒と推測される。後に同じ表面で分光計測を行った際、この粒は消えていた (Fig. 4

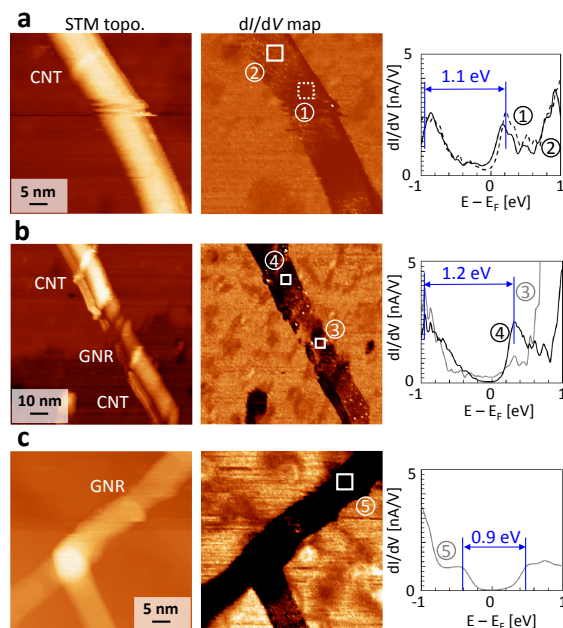


Fig. 4. (color online). STS measurements on isolated CNTs absorbed on Cu(111). From left to right, STM topographic images,  $dI/dV$  maps at  $-8$  meV, and  $dI/dV$  curves obtained at No. 1–5 areas in the  $dI/dV$  maps. (a, c) 50 × 50 nm<sup>2</sup>,  $V_s = -1$  V,  $I_t = 1$  nA, (b) 100 × 100 nm<sup>2</sup>,  $V_s = -1$  V,  $I_t = 1$  nA.

(c).

### 3.4 Cu(111)上のCNT/GNRのSTS計測

Fig. 3 の実験結果は、アンジップ剤を入れていない、分散溶媒 DMF のみの CNT 溶液を Cu(111) 上に真空スプレーし、真空加熱するだけで一部の CNT が GNR 化した可能性を示唆した。この表面で STS 計測を行い、CNT の GNR 化による電子状態変化を探った。結果を Fig. 4 に示す。

Fig. 4 (a) は、直径約 1.5 nm (高さ 1.8 nm–基板炭素間距離 0.3 nm<sup>29)</sup>) の CNT に対して行った  $dI/dV$  計測の結果を示す。左から同じ領域で計測した STM 形状像、 $dI/dV$  像 ( $-8$  meV),  $dI/dV$  曲線を示す。フェルミ準位近傍の  $dI/dV$  像中では、CNT は暗く見えていることから、CNT の電子状態密度は基板表面よりも低い。

SWNT 上で計測した  $dI/dV$  曲線は、再現よくフェルミ準位の約 0.2–0.3 eV 上にピークを示した。 $dI/dV$  曲線 No. 1 と No. 2 はそれぞれ Fig. 4 (a)  $dI/dV$  像中の四角で囲った領域で得た。また、 $-0.9$  eV にもピークを確認したので、ギャップ幅 ( $E_g$ ) は約 1.1 eV であった。CNT (直径約 1.5 nm) は、バンドギャップ幅約 1.2 eV を有することが計算より示唆されている<sup>31)</sup>。

次に、同じ表面の別の場所の CNT を観察した結果を Fig. 4 (b) に示す。この場所は Fig. 3 (g) と一致する。

つまり、CNTの高さが途中で約1.8 nmから約0.6 nmへ変化している。フェルミ準位近傍の $dI/dV$ 像を見ると、1.8 nm高さの場所 (No. 4) は、高さ0.6 nmの場所 (No. 3) よりも暗く見える。高さ1.8 nmの場所 (No. 4) で計測した $dI/dV$ 曲線 (黒線) は、Fig. 4 (a) と同様のピーク ( $E_g \sim 1.2$  eV) を示した。一方、高さ0.6 nmの場所 (No. 3) で計測した $dI/dV$ 曲線 (灰色線) はピークを示さなかったため、CNTとは異なる電子状態を有する事が分かった。

同じ表面のさらに別の領域 (Fig. 3 (h) と同じ領域) の、0.7 nm高さの場所で得た $dI/dV$ 結果をFig. 4 (c) に示す。 $dI/dV$ 像中の領域No. 5で得た $dI/dV$ 曲線は、フェルミ準位を挟んで対称的な凹ギャップを示した。この電子状態特性は、ドーピングの無いGNRの電子状態密度の形状と一致する<sup>14, 32)</sup>。また、ギャップ幅 ( $E_g$ ) 約0.9 eVは、幅約2–3 nm GNRのギャップ幅  $E_g$  0.5–1.0 eV に一致する<sup>33)</sup>。

Fig. 3の高さの違いと、Fig. 4の電子状態の違いから、アンジップ剤なしのSWNT分散液をCu(111)上に真空スプレーし、真空加熱するだけでも、SWNTの一部がアンジップ化しGNRとなる可能性が示唆された。

この場合のアンジップのメカニズムとして、CNT表面の原子欠陥の関与が推定される。欠陥箇所ではC-C結合が不可逆的に切れて、GNRが生成されることが論じられている<sup>6–14)</sup>。本研究で使用したSWNTにも原子欠陥は含まれているものと考えられ、原子欠陥が起点となり、C-C結合が切れ、水素原子付加や酸化反応などにより、切れたC-C結合は元に戻らず開裂していくものと推測される。本実験でも真空スプレー後、基板表面に溶媒中残留物が基板に吸着することが観察されていることから、真空加熱した際、脱離前に基板表面を熱拡散し、SWNT表面の原子欠陥やカルボラジカルと反応し、不可逆なアンジップが促進されると考えられる。

#### 4. ま と め

CNT/GNR分散液を、ドロップキャスト法による滴下や真空スプレー法による吹き付けで、原子レベルで平坦な基板表面に1本ずつ分離したCNT/GNRを吸着できる手法は、例えば溶液中で機能付加したCNT/GNRの金属電極間への架橋に大変便利である<sup>14)</sup>。

本研究では、UHV-STM装置を用いて、アンジップ剤なしの分散溶液DMFのみでSWNT分散液を作製し、Cu(111)表面に真空スプレーした。真空加熱 (800 K) により、溶媒由来の不純物を脱離させ、原子レベルで平坦な基板表面を復活させることができた。しかしながら、清浄なCu(111)表面は再現できないことも確認された。

基板表面には、1本ずつ分離したSWNTを確認しギャップ幅約1.2 eVを示した。一部のSWNTは、SWNT直径よりも低い高さ0.6–0.7 nmを示しGNRと似た電子状態を示した。すなわち、SWNTの一部はアンジップしGNR化した可能性が示唆された。これはSWNTのアンジップ機構を明らかにする上で有用な知見と手法を与えるものと考えられる。

#### 文 献

- 1) J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A.P. Seitsonen, M. Saleh, X. Feng, K. Mullen and R. Fasel : *Nature* **466**, 470 (2010).
- 2) D.G. de Oteyza, A. García-Lekue, M. Vilas-Varela, N. Merino-Díez, E. Carbonell-Sanromà, M. Corso, G. Vasseur, C. Rogero, E. Guitián, J. Pascual, E.J. Ortega, Y. Wakayama and D. Peña : *ACS Nano* **10**, 9000 (2016).
- 3) A. Narita, X. Feng, Y. Hernandez, S.A. Jensen, M. Bonn, H. Yang, I.A. Verzhbitskiy, C. Casiraghi, M. Hansen, A.H.R. Koch, G. Fytas, O. Ivasenko, B. Li, K.S. Mali, T. Balandina, S. Mahesh, S. Feyter and K. Müllen : *Nat. Chem.* **6**, 126 (2014).
- 4) G. Li, K.Y. Yoon, X. Zhong, X. Zhu and G. Dong : *Chem. Eur. J.* **22**, 9116 (2016).
- 5) Z. Chen, Y. Lin, M. Rooks and P. Avouris : *Phys. E (Amsterdam, Neth.)* **40**, 228 (2007).
- 6) A.L. Elías, A.R. Botello-Méndez, D. Meneses-Rodríguez, V. Jehová González, D. Ramírez-González, L. Ci, E. Muñoz-Sandoval, P.M. Ajayan, H. Terrones and M. Terrones : *Nano Lett.* **10**, 366 (2010).
- 7) D.V. Kosynkin, W. Lu, A. Sinitskii, G. Pera, Z. Sun and J.M. Tour : *ACS Nano* **5**, 968 (2011).
- 8) I. Janowska, O. Ersen, T. Jacob, P. Vennégues, D. Bégin, M.J. Ledoux and C. Pham-Huu : *Appl. Catal., A* **371**, 22 (2009).
- 9) D.V. Kosynkin, A.L. Higginbotham, A. Sinitskii, J.R. Lomeda, A. Dimiev, K.B. Price and J.M. Tour : *Nature* **458**, 872 (2009).
- 10) M. Fukumori, S. Hara, T. Ogawa and H. Tanaka : *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 03ED01 (2018).
- 11) L. Jiao, X. Wang, G. Diankov, H. Wang and H. Dai : *Nat. Nanotechnol.* **5**, 321 (2010).
- 12) C. Tao, L. Jiao, O.V. Yazyev, Y.-C. Chen, J. Feng, X. Zhang, R.B. Capaz, J.M. Tour, A. Zettl, S.G. Louie, H. Dai and M.F. Crommie : *Nat. Phys.* **7**, 616 (2011).
- 13) H. Tanaka, R. Arima, M. Fukumori, D. Tanaka, R. Negishi, Y. Kobayashi, S. Kasai, T.K. Yamada and T. Ogawa : *Sci. Rep.* **5**, 12341 (2015).
- 14) T.K. Yamada, H. Fukuda, T. Fujiwara, P. Liu, K. Nakamura, S. Kasai, A.L. Vazquez de Parga and H. Tanaka : *Nanotechnology* **29**, 315705 (2018).
- 15) A.D. Jenkins, P. Kratochvíl, R.F.T. Stepto and U.W. Suter : *Pure Appl. Chem.* **68**, 2287 (1996).
- 16) A.M. Dimiev, A. Khannanov, I. Vakhitov, A. Kiiamov,

- K. Shukhina and J.M. Tour : *ACS Nano* **12**, 3985 (2018).
- 17) G.A. López and E.Z. Mittemeijer : *Scr. Metall.* **3**, 389 (2004).
- 18) L. Gao, J.R. Guest and N.P. Guisinger : *Nano Lett.* **10**, 3512 (2010).
- 19) N. Fukui, A. Taninaka, T. Sugai, H. Yoshida, S. Heike, M. Fujimori, Y. Terada, T. Hashizume and H. Shinohara : *J. Nanosci. Nanotechnol.* **7**, 4267 (2007).
- 20) T. Wang, Z. Wang, R.V. Salvatierra, E. McHugh and J.M. Tour : *Carbon* **158**, 615 (2020).
- 21) L. Tapasztó, G. Dobrik, P. Lambin and L.P. Biró : *Nat. Nanotechnol.* **3**, 397 (2008).
- 22) G. Hörmandinger : *Phys. Rev. B* **49**, 13897 (1994).
- 23) R. Nemoto, P. Krüger, A.N.P. Hartini, T. Hosokai, M. Horie, S. Kera and T.K. Yamada : *J. Phys. Chem. C* **123**, 18939 (2019).
- 24) T. Matsumoto, R.A. Bennett, P. Stone, T. Yamada, K. Domen and M. Bowker : *Surf. Sci.* **471**, 225 (2001).
- 25) A. Gloystein, C. Möller and N. Nilius : *New J. Phys.* **21**, 113026 (2019).
- 26) G. Liu, T. Yasumitsu, L. Zhan, X. Peng, F. Wang, A.K. Bauri, S. Aonuma, T. Kimura and N. Komatsu : *Org. Biomol. Chem.* **10**, 5830 (2012).
- 27) H. Ozawa, N. Ide, T. Fujigaya, Y. Niidome and N. Nakashima : *Chem. Lett.* **40**, 239 (2011).
- 28) F. Lemasson, J. Tittmann, F. Hennrich, N. Stuetzl, S. Malik, M.M. Kappes and M. Mayor : *Chem. Commun.* **47**, 7428 (2011).
- 29) M. Hasegawa and K. Nishidate : *Phys. Rev. B* **83**, 155435 (2011).
- 30) L.C. Venema, V. Meunier, Ph. Lambin and C. Dekker : *Phys. Rev. B* **61**, 2991 (2000).
- 31) V.K. Arora and A. Bhattacharyya : *Nanoscale* **5**, 10927 (2013).
- 32) M. Masoudi, A. Shokri and M.S.A. Khezrabad : *Phys. E (Amsterdam, Neth.)* **124**, 114324 (2020).
- 33) X. Zhu and H. Su : *J. Phys. Chem. A* **115**, 11998 (2011).