

# ナノカーボンからの電界放出と新機能探索

公益財団法人 豊田理化学研究所  
フェロー 齋藤弥八

## 研究目的

本研究では、カーボンナノチューブ (CNT) やグラフェンの端から電界放出される電子を用いた電界放出顕微鏡法 (Field Emission Microscopy, FEM) により、ナノカーボン端の電子軌道の観察、CNT 表面に吸着した分子および金属クラスターの原子分解能観察し、1950 年代に Müller らが研究を始めて以来議論の続く有機分子の FEM 像のミステリーの解明に挑む。さらに、理論的に予測されているグラフェン端における電子スピンの規則状態を検証する。変幻万化の構造と性質を持つナノカーボンの物性解明と新機能の探索を行い、ナノサイエンスの発展とナノカーボンの利用展開を目的とする。

## 研究方法

### 1. 電界放出によるナノカーボン端の電子軌道とスピン偏極の観察

新奇な電子エミッターである CNT やグラフェンからの電界放出では、従来の自由電子モデルではなく、表面あるいは端に存在する  $\pi$  電子軌道が電子放出の主役である。カーボンはその構造により、電子軌道の空間分布や対称性が大きく変化する。例えば、先端の閉じた CNT では、 $\pi$  軌道は六角網面に沿って広がっているのに対して、先端の破れた CNT やグラフェンの端では、六角網面に垂直に伸びている (図 1)。そこで、幾何構造の異なるナノ構造炭素からの FEM 像を観察することにより、電子軌道の対称性などの情報を得ることができると期待される。



図 1 グラフェン端の FEM 像

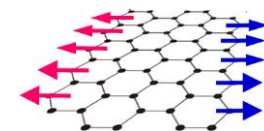


図 2 グラフェン端の FEM 像

また、グラフェンの端においては、電子のスピンが強磁性的に秩序状態 (図 2) にあることが理論的に予測されている。本研究では、電界放出により飛び出した電子のスピン偏極率を直接測定し、スピン状態を解明する。

### 2. FEM による分子・原子クラスターの原子像観察と像形成機構

タングステン (W) 針に吸着した有機分子の FEM 像としては、電界イオン顕微鏡を発明した Müller による銅フタロシアニンの四つ葉状のパターンが有名で、4回対称の平面分子の形をそのまま映すものとして注目されたが、必ずしも分子の形を反映していない。クローバーリーフ (cloverleaf) パターンと呼ばれる FEM 像の起源と分子の形の間関係は、未だに明らかでなく、ミステリーである。我々は、これまでの CNT 表面に吸着した  $N_2$  や Al 原子クラスターの原子分解能 FEM 観察を可能とした CNT エミッターの特性を生かして、ミステリーとされる有機分子の FEM 像の謎解きに挑む。

### 3. カーボンナノチューブからの電子放出を利用した電子干渉実験

CNT の先端部では、コヒーレントに広がる電子状態のため、干渉性の高い電子ビームが得られる。実際に、CNT 先端の五員環からの FEM 像には干渉縞が観察されている (図 3)。これは、異なるエミッションサイトから放出された電子が互に干渉し合う事を示し、CNT 以前の W 針からの電界放出では考えられない現象である。カーボンナノ構造からの電子波の干渉性について、五

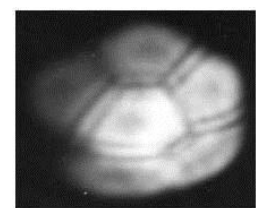


図 3 CNT 先端の五員環の FEM 像

員環間隔の異なる CNT を準備して、これらからの FEM 測定により、CNT 先端部の電子波のコヒーレント長を明らかにする。

### **期待される効果**

Müller らによる W 針を用いた電界放出顕微鏡による表面および吸着分子の研究が始まってから 80 年経つが、CNT からの FEM 像がその電子軌道の対称性を反映していること、吸着分子の原子分解能像を実験的に示した例はこれまでにない。従来の常識を覆すこのような特性を有するナノカーボン電子エミッタを用いることにより、これまでミステリーとされていた有機分子の FEM 像の謎を解く可能性が期待できる。また、グラフェン端のスピン状態などのナノカーボンの物性解明、金属を含まない新規なスピン偏極電子源の研究、カーボンナノチューブの可干渉性を利用した低速電子投影型顕微鏡への展開が期待される。