

## 解説 表面析出による新しいカーボンナノ構造の創製 -カーボンナノスプラウト-

藤田 大介

物質・材料研究機構 ナノマテリアル研究所

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

E-mail: fujita.daisuke@nims.go.jp

(2003年7月1日受理, 2003年7月31日掲載決定)

新しいカーボンナノ構造であるカーボンナノスプラウトを発見した。このカーボンナノ構造はカーボンのみで構成されたナノドットもしくはナノワイヤとして単結晶グラファイト(0001)テラス上に存在する。このカーボンナノ構造合成には外部炭素供給源は不要であり、超高真空中での熱処理のみが必要である。その成長機構は高純度Ni(111)基板中にあらかじめドーブされた炭素原子のバルクから表面への析出プロセスに基づいている。観測されたナノワイヤは単一ワイヤもしくはそのバンドルである。ナノメートルスケールでの形状と化学状態を低速電子回折、オージェ電子分光法、X線光電子分光法、走査トンネル顕微鏡(STM)により明らかにした。単一カーボンナノワイヤをSTMによりマニピュレーションすることができることを実証した。

## Synthesis of New Carbon Nanostructures by Surface Precipitation - Carbon Nano-Sprout -

Daisuke Fujita\*

Nanomaterials Laboratory, National Institute of Materials Science

1-2-1 Sengen Tsukuba, 305-0047 Japan

\*fujita.daisuke.nims.go.jp

(Received: July 1, 2003; Accepted: July 31, 2003)

A new carbon nanostructure, named as "carbon nano-sprout", was discovered. This carbon nanostructure exists as nanodot and nanowire on a flat single-crystal graphite (0001) terrace formed on a carbon-doped Ni(111) substrate. This carbon nanostructure synthesis requires no external carbon sources but only a heat treatment in ultrahigh vacuum. The growth mechanism is based on a bulk-to-surface precipitation process of internal carbon atoms that were doped in a high-purity Ni(111) substrate in advance. The observed carbon nanowires are single wires or their bundles. Nanometer-scale morphology and chemistry have been clarified by low-energy electron diffraction, Auger electron spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and scanning tunneling microscopy (STM). Simple manipulation of a single carbon nanowire is demonstrated by STM.

## 1. はじめに

カーボンナノチューブが Iijima により 1991 年に発見されて以来[1]、多くの合成方法が開発されてきた。現在では3種類の方法、即ちアーク蒸発法[2]、レーザー蒸発法[3]、化学気相蒸着法 (CVD)[4]が主要な合成手法である。これらの手法は全て外部炭素源から炭素を基板上に供給して成長させるもので、典型的な薄膜成長手法の一種といえる。一方、内部固溶炭素が表面へ析出する現象を応用して炭素被膜を形成することが可能である。この現象は表面析出 (Surface Precipitation) と呼ばれ、バルク中に固溶した非主要元素が固溶限を越える温度領域において表面に3次元的に成長する現象である。これは表面偏析 (Surface Segregation) が単原子層以下の2次元的な表面富化であることと対照的である。一方、多くの場合、表面析出は表面偏析を経て起こる現象であり、表面偏析と表面析出とは密接な関係があると指摘されている[5]。また、表面物性や真空工学の立場から興味を持たれており、特に Ni-C 合金における炭素の表面析出については 1970 年代から広範に研究されている[6, 7]。

既に我々は、炭素を固溶させた Ni (111) 表面の場合に X 線光電子分光 (XPS) による非弾性散乱解析を行い、その結果、表面析出した炭素層は Stranski-Krastanov モード (単原子層 + アイランド) で 3 次元成長することを報告した[8]。最近、我々は従来から知られていたグラファイト相以外にカーボンナノワイヤ相が表面上に析出成長していることを走査オージェ顕微鏡 (SAM) や走査トンネル顕微鏡 (STM) 解析により発見した[9]。これは下地からモヤシ (Bean Sprout) の芽のように成長することからカーボンナノスプラウト (Carbon Nano-Sprout) と呼べるものである。本解説では各種の表面分析手法によって解析されたカーボンナノスプラウト構造の特長を概説する。

## 2. Ni-C 系の特徴

Ni-C 2 元素の状態図を Fig. 1 に示す。この系は他

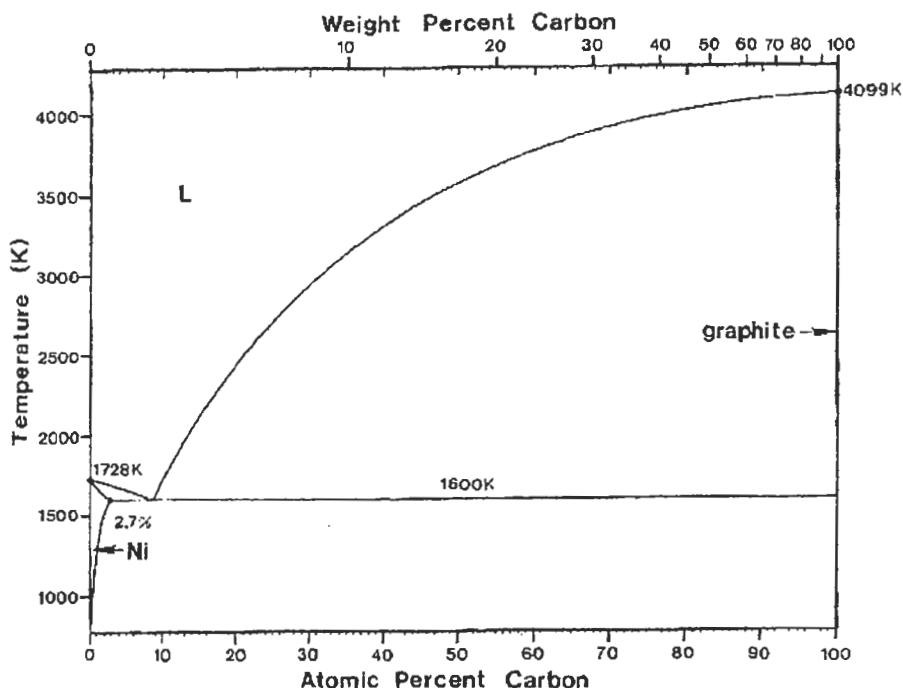


Fig.1 Phase diagram of carbon-nickel binary system.

の金属元素と比較して 2 点の特徴がある。第一は炭素に対して大きな固溶度 (最大 2.7at.%) を有すること、第 2 点は安定な炭化物を形成しないことである。多くの金属元素は安定な炭化物を形成するため、炭素をドーブさせようと試みてもバルク中において炭化物を析出してしまい、十分な濃度まで固溶させることができない。上記 2 点の特徴から、Ni においては高温に保持することによりバルク中に炭化物を形成させることなく高濃度 (~ 1at.%) に炭素ドーブさせることができる。

このような C 固溶 Ni では、固溶限温度 (~ドーブ温度) 以下において表面に余剰炭素の析出現象が起こる。Ni-C 系における表面析出の研究は Blakely らによって Ni (111) 面について行われたのが有名であるが、当時は表面析出した炭素の結晶形は六方晶グラファイトであり、下地 Ni (111) 面とエピタキシャル関係があるとされた[10]。さらに興味深いことは、Ni (111) 面上では表面炭素相に①表面偏析炭素、②表面単原子層グラファイト、③多層グラファイトの 3 種類があることである[11]。これは Blakely らによって作製された C 固溶 Ni (111) 表面の相図 (Fig. 2) により理解することができる。温度  $T_s$  よりも高い温度領域では、炭素原子はバルク内部では格子間固溶原子として、表面では表面偏析原子として存在する。ここで、

表面偏析とは、内部に固溶した微量原子が表面に富化することにより表面エネルギーを低下させる(安定化させる)現象である。炭素の場合、表面偏析相の表面濃度は数%以下である。表面偏析相から温度を降下させ、温度  $T_p$  より低い温度領域に達すると表面炭素濃度は急激に増大し、温度に依存せずほぼ一定値になる。この温度領域では単原子層のグラファイトが下地とエピタキシャルに形成されている。この単原子層グラファイト領域の形成される温度領域幅は100K程度あり、単原子層の炭素により表面が安定化されていることがわかる。さらに温度を  $T_p$  以下に降下させると、バルク内部の格子間サイトに固溶できなくなり、表面に多層グラファイトとして析出を開始する。析出したグラファイト層は下地とエピタキシャルな関係を保持しながら成長するとされている。

### 3. 表面析出カーボンの創製と解析方法

純度 99.995% の Ni(111) 単結晶をベース材料とした。炭素ドーピングはベース単結晶を高純度グラファイト粉末 (99.998%) と高真空 ( $\sim 10^{-8}$  Torr)・高温中 ( $\sim 1150$  K) において接触させる方法 (真空固相拡散法) によりおこなった。このようにして作製した C 固溶 Ni(111) 試料の固溶炭素濃度は観測された析出温度及び炭素の Ni への溶解度データ [13] より決定できる。試料はアルミナパウダー ( $1.0\mu\text{m} \sim 0.05\mu\text{m} \phi$ ) により鏡面研磨され、さらにアセトン超音波洗浄した後に超高真空システムに導入される。最初に全てのカーボンが内部に固溶する温度領域まで加熱する。この温度領域では表面炭素濃度は数%以下である。温度を徐々に降下させると、次に単原子層グラファイトが安定に存在する温度領域が現れる。炭素の固溶限界温度に達すると、バルク内部の炭素原子はバルク内部の格子間原子としては存在できず、表面に析出する。従来は、析出した炭素原子は熱力学的に最も安定な層であるグラファイトとして多層に成長すると考えられてきた。表面層の解析は、低速電子回折/オージェ、走査トンネル顕微鏡、X線光電子分光、電界放射走査オージェ顕微鏡 (FE-SAM) などの表面分析手法を駆使して行った。

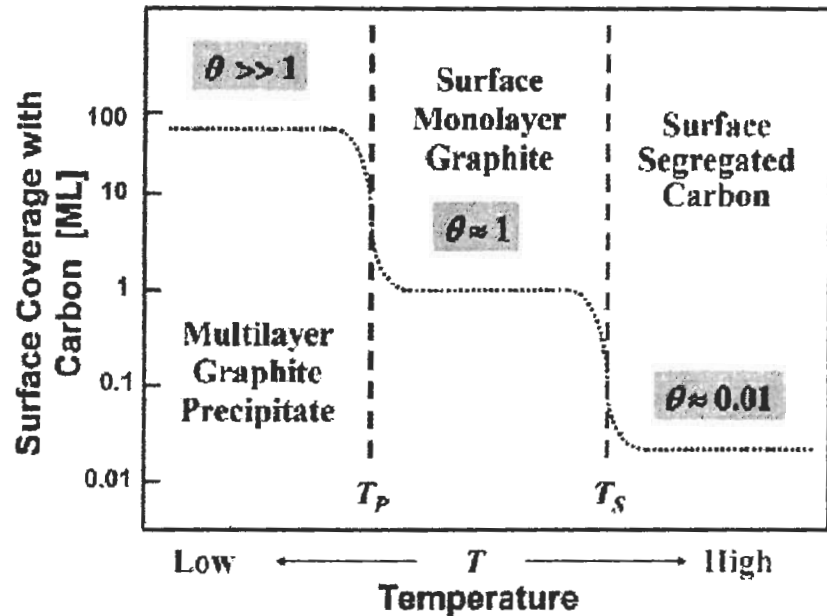


Fig.2 Surface phase diagram of carbon-doped Ni(111) surface proposed by Blakely et al.

### 4. マクロな表面解析

マクロスコピックな領域、すなわちプローブ径がミリメートルオーダーの表面計測手法を用いて C 固溶 Ni(111) 表面の炭素層の解析を行った結果を最初に紹介する。測定手法としては低速電子回折 (LEED) および LEED 光学系を用いたオージェ電子分光法 (AES)、さらに単色化された Al K $\alpha$  線及び通常の Mg K $\alpha$  線による X線光電子分光法 (XPS) を用いた。前者の LEED/AES の場合、電子ビーム径は 0.1mm 程度、後者の XPS の場合、計測領域は 1mm 程度である。

#### 4.1 LEED/AES解析

LEED/AES 解析は超高真空中での炭素析出処理の直後に同一真空チャンバー内にて行っている。LEED 光学系は 4 枚グリッドの背面可視型 (OCI Vacuum Microengineering, BDL600) である。この炭素層の析出した表面の LEED 計測では、Fig. 3(a) に示すように 6 回対称のパターンが観測された。

この LEED パターンはグラファイト (0001) 面の表面逆格子空間における単位格子に相当する [9]。Fig. 3(b) のボールモデルに示すように Ni(111) 表面ではニッケルの表面格子定数 ( $a = 0.2492$  nm) とグラファイトの基底面の格子定数 ( $a = 0.2461$  nm) の整合が非常に良いためにエピタキシャルな関係にある。一

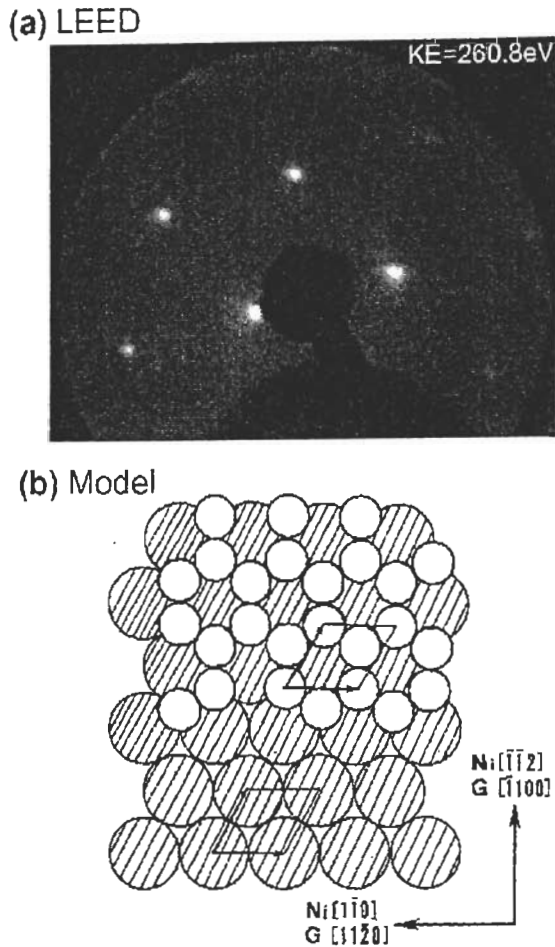


Fig.3 (a) LEED pattern of carbon precipitated surface on the carbon-doped Ni(111) substrate.  
 (b) Schematic model of surface structure of carbon atoms on the carbon-doped Ni(111) substrate. Very small lattice mismatch enables epitaxial growth of graphite on Ni(111).

方、LEED 光学系を利用した阻止電場方式の AES 計測で得られた平均的な表面層の組成は C が 9.2% 以上であり、Ni は 8% 以下であった。Ni と C 以外の元素は検出されなかった。この結果は、最表面はほぼ炭素層により被覆されていることを示す。LEED と AES の結果は、表面析出熱処理を施した後の C 固溶 Ni (111) 表面は表面析出した炭素層により被覆されており、しかもその炭素層は下地 Ni (111) 面とエピタキシャル関係を有するグラファイト (0001) 面が支配的であることを示す。これは従来からの Blakely らの報告と一致する [10, 11]。

#### 4.2 XPS 解析

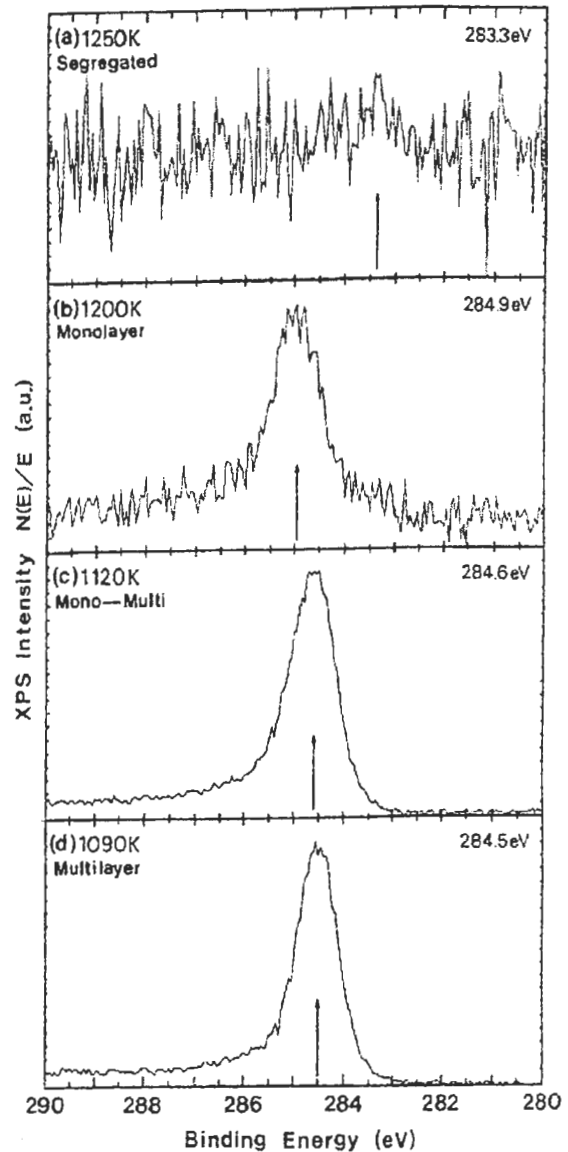


Fig.4 High resolution C 1s XPS spectra with Al K $\alpha$  x-ray source obtained for the C-doped Ni(111) surfaces at various temperatures.

著者らは各相の炭素原子の存在状態を XPS その場計測により明らかにした [8, 12]。C 固溶 Ni (111) 単結晶試料は電子ビーム加熱により昇温され、PID 制御により温度を一定に保持しながら計測される。表面炭素相の同定のために単色化された X 線源 (Al K $\alpha$  線) を用いた XPS その場計測 (Perkin-Elmer, PHI-5400MC) を行った。単色化された Al K $\alpha$  線の使用により比較的高分解能 ( $\sim 0.5\text{eV}$ ) の XPS 計測が可能になり、Fig. 4 に示すように各相における炭素の存在状態を明瞭に区別することができる。

炭素のバルクからの析出温度 ( $\sim$  固溶限温度:  $T_p$ )

以下では、表面からの情報はほぼ炭素のみの信号となり、炭素が被覆していることがわかる。また、そのC1sピークの束縛エネルギー値 (284.5eV) はグラファイト試料からのC1s束縛エネルギー値と一致した。すなわち、表面析出炭素層はグラファイト相が支配的であることがXPSによるC1s束縛エネルギーからも判明した。この結果はLEEDからの情報、及び炭素固溶多結晶ニッケルからの高速反射電子回折 (RHEED) 計測結果とも一致する[7]。

表面偏析温度  $T_p$  以上では、表面炭素相は低被覆率相であり、表面濃度はバルク濃度の数倍程度である。炭素原子は孤立した状態で表面に存在するため、AESにおけるC:KLLスペクトルは原子的 (atomic-like) な鋭いスペクトルとなる[8]。一方、表面偏析相におけるC1sピークの束縛エネルギー値は283.5eVであった。この値はグラファイトの束縛エネルギー値と比較して顕著な負のケミカルシフトを示しており、下地金属から炭素原子への負電荷移動が起きていることを示す。

中間温度 ( $T_p \leq T \leq T_s$ ) では、単原子層の表面凝縮相が約100 Kの温度範囲にわたって安定に存在する。この2次元表面凝縮相と低被覆率相との変化は急激な濃度変化であり、表面相転移が起きていることを示している。XPSによるC1s束縛エネルギー測定によれば、単原子層グラファイトは明らかに多層状態 (グラファイト相的) とは異なった電子状態 (C1s=284.9eV) を示している。単原子層グラファイトは構造的には2次元グラファイト構造と考えられるが、表面偏析原子の場合とは逆にケミカルシフトは正である。このことは、表面単原子グラファイト層と下地Ni(111)面との間で、偏析炭素相とは逆の電荷移動による化学的相互作用があるといえる[8, 12]。

さらに我々はTougaardらによって開発されたX線光電子分光 (XPS) による非弾性散乱バックグラウンド解析を本系に適用した。このいわゆるTougaard法によれば、XPSスペクトルにおいて光電子ピークに付随する非弾性散乱バックグラウンドは表層構造を反映した形状を示す。この非弾性散乱バックグラウンドは構成物質のエネルギー損失関数が既知であれば、計算により再現できる。エネルギー損失関数は反射エネルギー損失分光 (REELS) 計測により実験的に得ることができる。この解析手法を適用した結果、表面析出した炭素層はStranski-Krastanovモード (単原子層+アイランド) で3次元成長することが明らかになった[8]。これは単原子層グラファイトの上に多層のグラファイトがアイランド状に成長していくこと

を示している。

## 5. ミクロな表面解析

ミクロスコピックな領域、すなわちプローブ径がサブミクロンオーダーの表面計測手法を用いてC固溶Ni(111)表面の炭素層の解析を行った結果を次に紹介する。測定手法としては、ショットキー型熱陰極電界放射電子銃を用いた走査オージェ電子顕微鏡 (FE-SAM) 及び超高真空走査トンネル顕微鏡 (STM) である。前者のFE-SAMの場合、電子ビーム径は10nm程度であり、100nm以下のオージェ像分解能をえることができる。一方、後者のSTMの場合は計測条件によっては原子分解能を得ることができる。また、STMの場合は形状情報のみならず、電子状態に関する情報も走査トンネル分光法 (STS) により得ることができる。

### 5.1 FE-SAM解析

多層グラファイトの析出したC固溶Ni(111)試料を真空システムから取り出し、約1時間の大気暴露後に

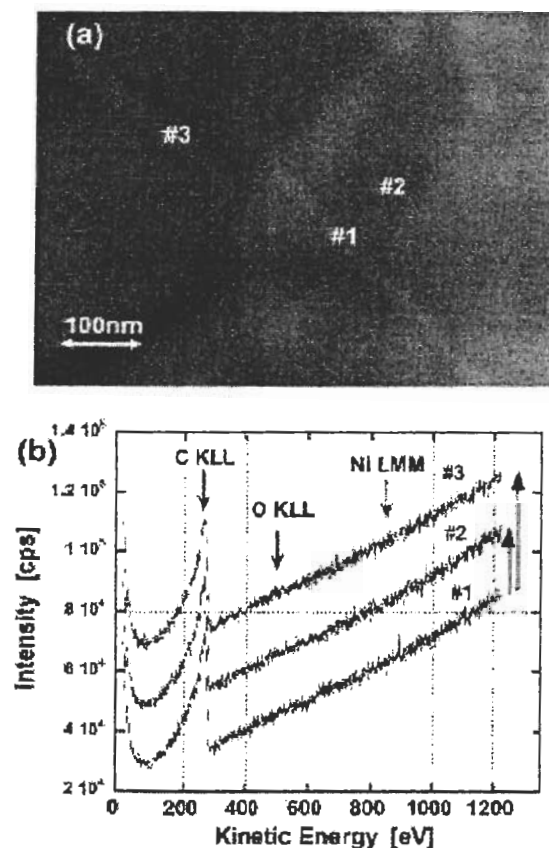


Fig. 5 (a) A high magnification FE-SEM image of the carbon overlayer and the nanowires on the C-doped Ni(111) after the 1h air-exposure. (b) The FE-SAM analyses on the carbon nanotubes (#1, #3) and on terrace (#2) indicated in the SEM image.

FE-SAM装置 (PHI 680) に導入して表面組成解析をサブミクロンスケールで行った。入射電子エネルギーは10keVであり、そのFE-SEM像及び表面各ポイントでのオージェスペクトルを各々 Fig. 5(a) (b) に示す。

まず表面形状の特徴としては、直径100nm程度、長さ数ミクロンに達するワイヤ構造が多数観察されたことである[9]。ナノワイヤ以外は基本的に平坦であり、グラファイト基底面により構成されていると考えられる。この表面のグラファイトテラス部とナノワイヤ部分のオージェ点分析を行った結果から、テラス部分およびナノワイヤ部分共にスペクトルに差はなく、C (KLL) ピークのみが観測された。Ni (LMM, LMV, LVV) ピークはほとんど観測されていない。この結果からSEMイメージに現れるワイヤ構造は炭素から構成されたカーボンナノワイヤであることがわかる。また、ニッケルピークが観測されていないことからこの領域ではカーボン層が10nm以上成長していることがわかる。また、大気暴露を経たにも関わらず酸素はオージェスペクトル上にほとんど観測されなかった。純粋なニッケルは大気暴露により瞬間的に酸化されるが、炭素析出された表面では全く酸化されないことがわかる。この原因としては、グラファイトの基底面は結合が全て閉じており、分子吸着に関して非常に安定であることが挙げられる。すなわち、表面析出炭素は金属表面を安定化させ、耐食性、耐酸化性、ガス放出特性などに優れた表面を形成している。

## 5.2 STM解析

上記のように、FE-SAMの結果は、表面析出した層には、従来から知られているエピタキシャル成長したグラファイト(0001)基底面の他に、カーボンナノワイヤが存在することを示している。しかしながらFE-SAMの分解能では十分にこの構造を解析することはできない。STMは原子分解能をえることができる表面計測手法であり、STM計測によりFE-SAMで観測されたナノワイヤの構造をさらに明瞭に観測することができた。Fig. 6(a) (b)は、炭素層が表面析出したC固溶Ni(111)表面のSTM像及びその断面プロファイルである。STMトポグラフィ像ではグラファイトテラス構造及び1次元的なナノワイヤ構造が観測された(Fig. 6(a))。グラファイトテラスは断面プロファイルから明らかのようにグラファイト(0001)基底面特有のステップ高さ(=0.335nm)の整数倍を有する多重ステップにより囲まれている(Fig. 6(b))。ナノワイヤは単一のワイヤもしくは複数のナノワイヤからなるバンドル構造として存在している。典型的な単一カーボ

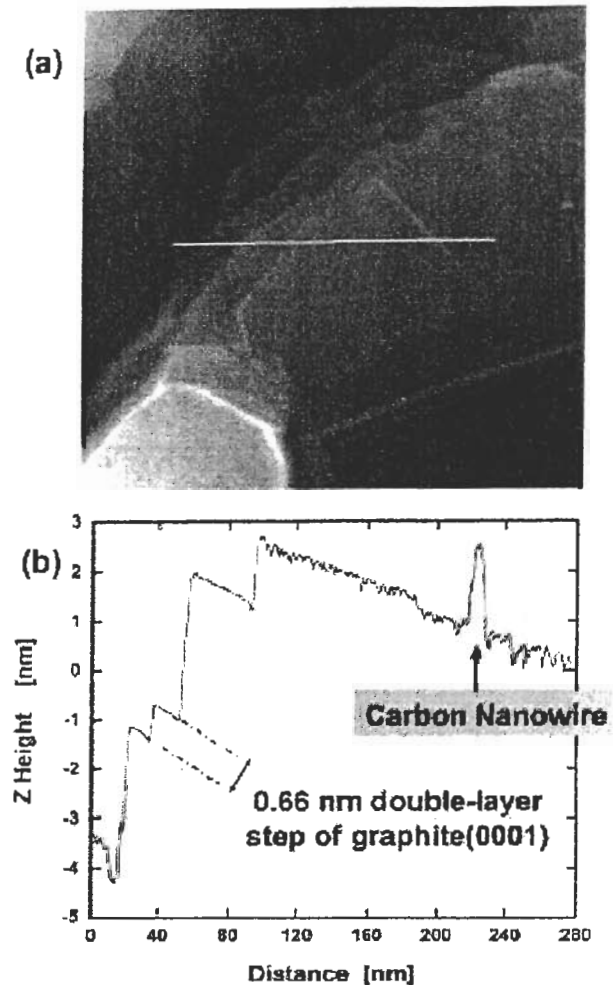


Fig.6 (a) STM topographic image (431nm×431nm) on carbon overlayers formed on a C-Ni(111) substrate ( $V_s=0.149V$ ,  $I_t=39pA$ ). (b) The cross-sectional line profile along the white line in (a), indicating graphite (0001) terraces, multilayer steps and a carbon nanowire.

ンナノワイヤは1~2nmの直径を有し、長さは10~1000nmである。また、カーボンナノワイヤバンドルの場合、直径は数nm~100nm、長さは100~2000nmである。このようなナノスケールの寸法や大きなアスペクト比(100~1000)を有するカーボンナノ構造体としては、単層ナノチューブ(SWNT)もしくは多層ナノチューブ(MWNT)が最も可能性の高い候補である。典型的なMWNTの直径は2~20nmである[14]。一方、SWNTの直径は0.7~10nmの範囲に分布するが、最も頻繁に観測されるのは直径<2nmのSWNTである。表面析出したカーボンナノワイヤは、多くの場合ステップ端から成長を開始しているが、グラファイトのテラス上から成長している場合も観測された。表面析出し

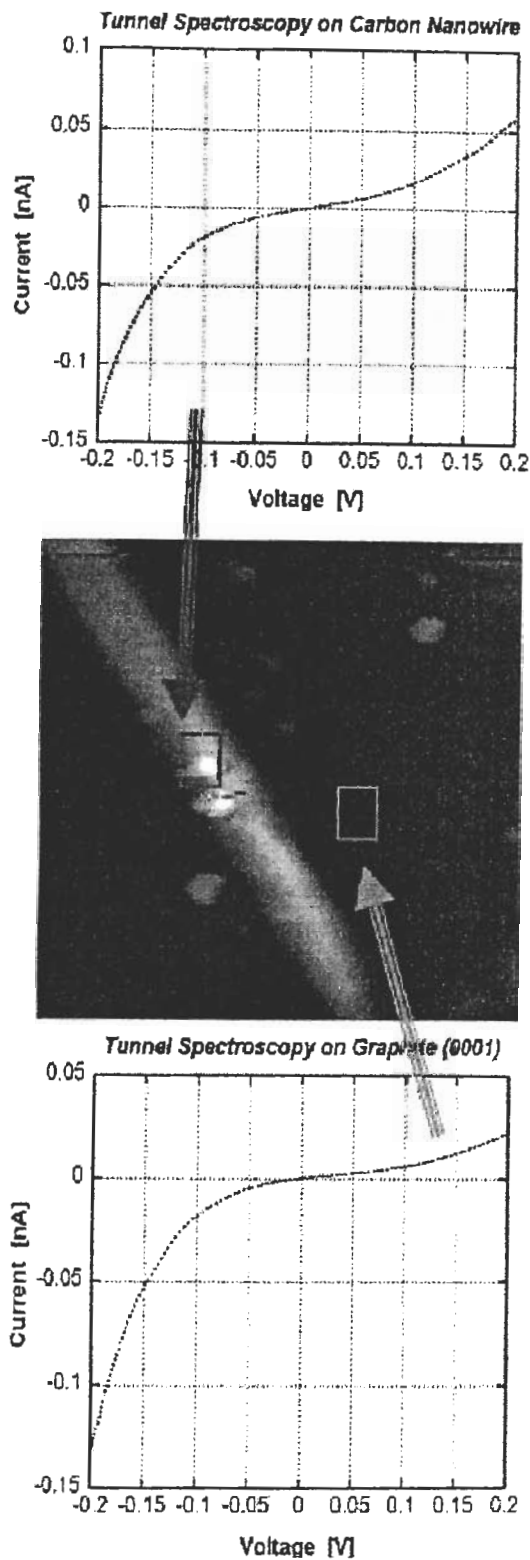


Fig.7 Center: STM image (402nm×402nm) on a carbon nanowire and graphite (0001) formed on a C-doped Ni(111). ( $V_s = -0.104V$ ,  $I_t = 39pA$ ). Top and bottom: STS curves taken at a carbon nanowire and graphite terrace, respectively.

たグラファイト最表面は欠陥が多く観測されており、基底面上にもナノワイヤの成長点が存在すると考えられる。

カーボンナノワイヤの電子状態を明らかにするために走査トンネル分光 (STS) 解析を行った。カーボンナノワイヤの直上及び周辺のグラファイトテラス上での STS 曲線を Fig. 7 に示す。これらの STS 曲線の基本的な特徴は同じであった。ゼロバイアス付近においてコンダクタンスは減少しているものの、なお有限のコンダクタンスを保持している。このような金属的な電気伝導性は下地グラファイトにおける電気伝導性と一致している。これは表面析出カーボンナノワイヤがグラファイトと同様の電子状態を有していることを示している。また、Fig. 7 の STM イメージではドットが観測されているが、これらの電子状態もナノワイヤやグラファイトテラスと相似の STS 曲線が得られており、カーボンナノワイヤと同様の電子状態を有するカーボンナノドットであると考えられる。

なお、Fig. 7 に示したカーボンナノワイヤの直径は数十 nm 程度であり、ナノワイヤのバンドルとなっていると考えられる。そのため、STS 計測では、内包される個々のナノワイヤの電子状態が平均化されている。このため、たとえ 1 次元的な伝導体特有の電子状態 (Van Hove Singularity) が個々のナノワイヤに存在しても計測することはできないと考えられる。孤立したカーボンナノワイヤの電子状態の解明は今後の課題である。

カーボンナノチューブでは STM 探針や非接触原子間力顕微鏡 (AFM) カンチレバーによるマニピュレーションが可能であるが、表面析出カーボンナノワイヤにおいても STM マニピュレーションは可能であろうか。表面析出カーボンナノワイヤはステップ端などの欠陥部分から成長しているが、このような成長点での化学的結合は比較的強く、固定端と考えられる。しかし、成長先端はグラファイトテラス上にあることから下地とはファンデルワールス力による相互作用が主体であり、堅固には固定されていないと考えられる。即ち、STM 探針の近接効果による変形などのマニピュレーションが可能と考えられる。このようなマニピュレーションの実証実験を示したのが Fig. 8 の一連の STM 像である。

Fig. 8(a) の初期状態に示すように、グラファイトテラスのステップ端にカーボンナノドットが析出しており、そこからカーボンナノワイヤがテラス上に成長している。Fig. 8(a) (b) とともに非常に小さなトンネル電流 (3.2 pA) と比較的大きなトンネルバイアス (±

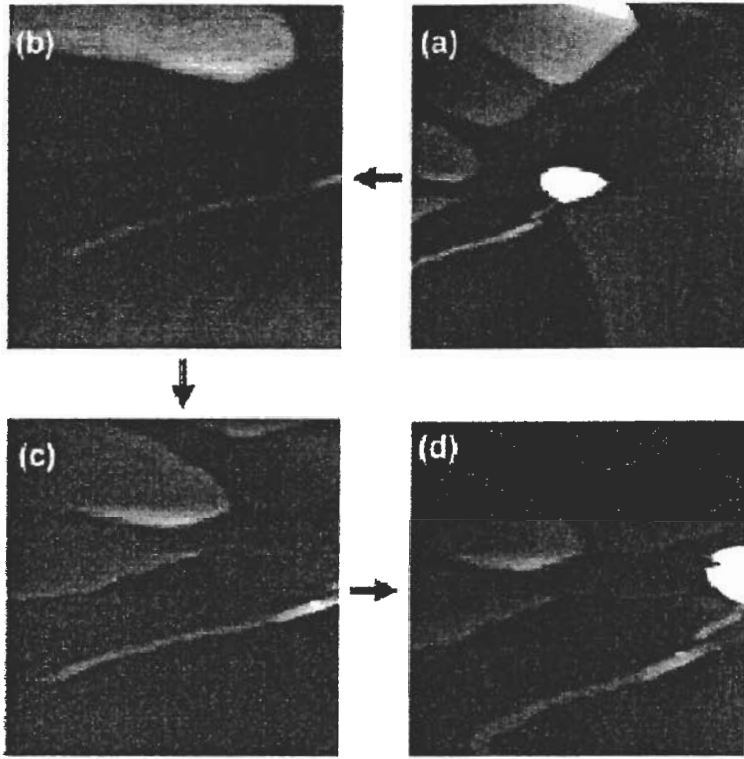


Fig.8 Sequential STM images of a carbon nanowire grown from a carbon nanodot at a graphite step-edge and manipulation by proximity effect of a STM tip caused by gap distance decrease. (a) 147nm×147nm,  $V_s=-1.64$  V,  $I_t=38$  pA. (b)72nm×72nm,  $V_s=1.64$  V,  $I_t=38$  pA. (c)&(d) 72nm×72nm,  $V_s=0.122$  V,  $I_t=1.14$  nA.

1.64V) を用いており、探針は比較的表  
面から離れた位置にある。その結果、探針と  
ナノワイヤとの相互作用は非常に小さく、  
ナノワイヤ像はSTM走査により変化してい  
ない。次にトンネル電流を増大させ  
(1.14nA)、トンネルバイアスを減少させる  
(0.122V)。この結果、探針が表面に接近す  
ることにより、Fig. 8(c)に示すように像分  
解能が向上してカーボンナノワイヤの内部  
構造がより明瞭になると共に、カーボンナ  
ノワイヤの像がふらつき始める。これは  
STM探針がよりナノワイヤに近接するた  
めに様々な相互作用(原子間力、電場)が大  
きくなり、固定されていないカーボンナ  
ノワイヤの位置に揺らぎを与えるためであ  
ると考えられる。さらにFig. 8(d)に示すよ  
うに、2回目のSTM走査ではカーボンナ  
ノワイヤの形状は大きく変形させられてい  
る。このようにトンネル条件(トンネル電流、  
トンネルバイアス)を制御することにより  
カーボンナノワイヤのマニピュレーション  
が可能であることが実証できた。

### 6. カーボンナノワイヤの成長様式

次に、上記の実験結果と従来への報告に基  
づき、カーボンナノワイヤの成長様式を考  
察する。今回、新しく提案するC固溶Ni  
(111)基板上での炭素の相図をFig. 9に示  
す。

最も高温の炭素相は表面偏析炭素であ  
り、その被覆率は数at.%程度である。炭  
素の大部分はバルク中に固溶している。表  
面偏析温度 $T_s$ と表面析出温度 $T_p$ の間の比較的  
広い温度領域では、単原子層グラファイト  
が被覆率 $\theta \sim 1$ で安定に存在する。さらに  
温度を低下させていき、バルクの固溶限を  
超える温度( $T_p$ )に到達すると、バルクか  
ら表面への炭素原子の析出が開始する。こ  
の場合、バルクから拡散してきた炭素原子  
は既に存在する単原子層グラファイト上も  
しくは界面において核形成・成長を行うと

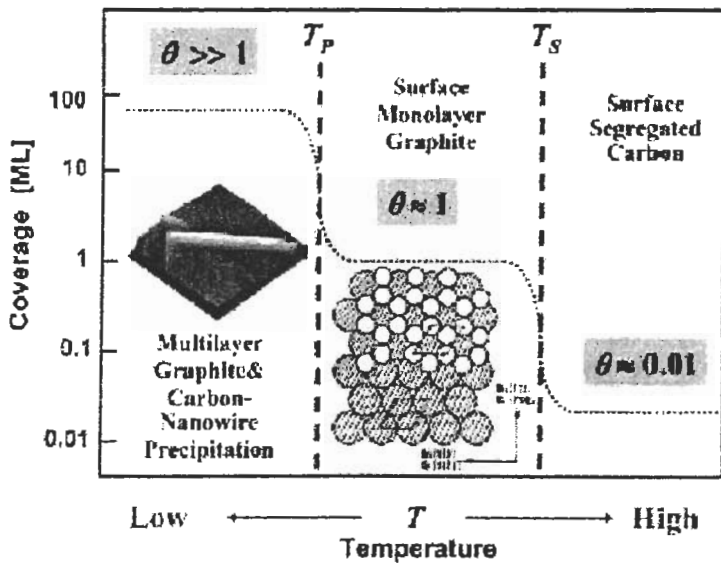


Fig.9 New phase diagram of carbon on a C-doped Ni(111) substrate. At temperature lower than the precipitation temperature  $T_p$ , competitive growth of graphite terrace and carbon nanowire occurs on a pre-existing monolayer graphite on a Ni(111) surface, that is, layer-plus-island growth (Stranski-Krastanov mode).



考えられる。ところで、完全なグラファイト基底面は化学的に安定であり、そのようなテラス上での成長速度は非常に小さいと考えられる。基板ステップ端、ドメイン境界、転位、空孔などの表面結晶欠陥がより効率的な核形成サイトとなり、炭素原子が2次元グラフェンシートを形成する。通常は、このようなグラフェン核は横方向と縦方向に成長し、基板Ni(111)とのエピタキシャル関係を維持しながら、グラファイト多層のアイランドを形成するものと考えられてきた。しかし、今回の実験結果はグラファイトアイランドのみならずカーボンナノワイヤも競合して析出していることを示している。カーボンナノワイヤの構造はまだ未解明であるが、例えばグラフェンシートが丸まって円筒状になったものが候補として考えられる。熱力学的に安定な構造であるグラファイトはグラフェンシートから形成されるが、もう一つの安定な構造であるカーボンナノチューブもグラフェンシートを丸めた構造になっている。今回観測されたカーボンナノワイヤもグラフェンシートを基にして形成されると推測できる。表面析出カーボンナノワイヤの核形成サイトはステップ端やテラス上の表面格子欠陥である。通常の気相からのカーボンナノチューブ合成において、金属触媒の周りにグラファイト層が成長し、さらにその上にカーボンナノチューブが成長していることが報告されている[16]。この場合、炭素の供給源は外部であるが、カーボンナノチューブとグラファイトの成長は通常のカーボンナノチューブ合成においても競合して起きているといえる。一方、カーボンナノワイヤの面密度は表面核密度即ち、表面欠陥密度に依存すると考えられる。完全な表面ほどカーボンナノワイヤの密度は小さいが、より長いワイヤの成長が期待できる。カーボンナノワイヤの多くは表面に沿って成長しているが、表面に垂直方向に成長している場合もSEMにより観測されている。このようなカーボンナノワイヤとグラファイトの競合成長は、どちらの場合でも単原子層グラファイトの上にグラフェン構造体がアイランド成長したものと考えられ、成長様式としてはLayer+Island成長、即ちStranski-Krastanovモードの一種として分類できる[8]。

## 7. 結論

我々は超高真空中での熱処理のみを用いて、C固溶Ni(111)基板上に平坦なグラファイト単結晶(0001)面とカーボンナノワイヤが生成されていることを発見した。注目すべきは、この新しいカーボンナノワイヤ創製手法は、外部に炭素供給源を必要と

しないことである。成長メカニズムは、単結晶ニッケル中に固溶させた炭素原子のバルクから表面への3次元的析出現象である。ナノワイヤの解析を低速電子回折・オージェ電子分光法(LEED/AES)、走査トンネル顕微鏡(STM)及び電界放射走査オージェ顕微鏡(FE-SAM)により行った。ナノワイヤは従来から知られているカーボンナノチューブと良く似た外部形状特徴を有しているが、相の同定を行うためには原子レベルでの構造解析を行う必要がある。カーボンナノワイヤは、多くの場合、グラファイトのステップ端やテラス上の表面欠陥から成長が開始する。STS観測の結果、カーボンナノワイヤは半金属的な電導性を有することが判明した。グラファイトテラスから浮いているナノワイヤの場合、STM探針の近接相互作用によるマニピュレーションが可能であることも判明した。このようなカーボンナノワイヤは大気暴露しても酸化せず、金属に比較して化学的に安定であり、また再加熱により容易に再生可能であることから、電極材料・SPM探針・耐食性被膜・低ガス放出性などの幅広い応用が考えられる。

[謝辞] 本研究の一部は文部科学省科学技術振興調整費「アクティブ・ナノ計測基盤技術の確立」の一環として行われたものであり、謝意を表す。

## 参考文献

- [1] S. Iijima: *Nature* 354, 56 (1991).
- [2] S. Iijima and T. Ichihashi: *Nature* 363, 603 (1993).
- [3] T. Guo, P. Nikolaev, A. G. Rinzler, D. Tomanek, D. T. Colbert and R. E. Smalley: *J. Phys. Chem.* 99, 10694 (1995).
- [4] H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert and R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* 260, 471 (1996).
- [5] 藤田大介, *熱処理* 41, 16 (2001).
- [6] L. C. Isett and J. M. Blakely, *Surf. Sci.* 47, 645 (1975).
- [7] D. Fujita and T. Homma, *Surf. Interface Anal.* 19, 430 (1992).
- [8] D. Fujita, M. Schleberger and S. Tougaard, *Surf. Sci.* 331, 348 (1995).
- [9] D. Fujita, T. Kumakura, K. Onishi and M. Harada, *Jpn. J. Appl. Phys.* 42, 1391 (2003).
- [10] J. C. Shelton, H. R. Patil and J. M. Blakely, *Surf. Sci.* 43, 493 (1974).
- [11] M. Eisenberg and J. M. Blakely, *Surf. Sci.* 82, 228 (1979).

- [12] D. Fujita and K. Yoshihara, *J. Vac. Sci. Technol. A* 12, 2134 (1994).
- [13] W. W. Dunn, R.B. McLellan and W.A. Oates, *Trans. AIME* 242, 129 (1968).
- [14] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and P. C. Eklund, in *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, PP. 802, Academic, New York (1996).
- [15] R. Saito, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, in *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, PP. 207, Imperial College, London (1999).
- [16] C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee and J. E. Fischer, *Nature* 388, 756 (1997).

編集部が付加した質疑応答(参考資料)

[査読者]

1. はじめに」の文の中程の表面偏析と表面析出に関する文章「これは表面偏析が単原子層以下の2次元的な表面富化であることと対照的であり、表面偏析と表面析出とは密接な関係があると指摘されている。」ですが、「対照的」という表現と「密接な関係がある」の関係がよく分かりません。もう少しわかりやすい表現に出来ないでしょうか。ご検討をお願いします。

[著者]

ご指摘の文章を意味の通るように修正しました。密接な関係がある理由を記述する文章を挿入しました。

[査読者]

Ni(111)以外は試さなかったのか、あるいはCNSの発現を見なかったのか? 大変気になるところです。

[著者]

多結晶のニッケル及びニッケル銅合金でも試しております。SEM観察ではナノワイヤが見えております。しかしながら、C固溶Ni(111)では析出したグラファイトが下地と整合しており、STM観察にとって非常に有利です。そのため、この解説ではNi(111)に絞って報告しております。

[査読者]

\*) 編集部註: 本稿は2003年6月に行われた表面分析研究会における講演に基づく

講演\*)では柵に何年(5年?)もさらした物にも見られた、とあったように覚えているのですが、このような事実があれば大変貴重だと思うのですが如何でしょうか。

[著者]

全く講演に述べたとおりです。1995年に作製した試料を当時もSTM・AFM観察して、ナノワイヤを明瞭に観察しておりました。2000年以降に再度確認のため、STM観察をしたところ、1995年当時とほぼ同じSTM像が得られました。この話は自分でも不思議なのですが、全くの本当の話です。5年経過サンプルのFE-SAM像でもSTM像とコンシステン結果が得られております。しかしながら、今回の解説では最近の結果のみを報告することにしました。時間をおいても同様の結果が得られた話は大変におもしろいので、次回の論文にて紹介したいと思います。

[査読者]

“Sprout”はあのような状態を言うのに、世界的でしょうか。JFCCの楠木さんのもすごい密林状ですが、なんと書いていたか忘れてました。

[著者]

Sprout(モヤシ、発芽)は全くの当方の発案です。そのため、世界的な用語にはまだなっていないかと思えます。JFCCの楠さんの結果はSiCからシリコンが抜けてカーボンナノワイヤになったものですから、かなりの高密度です。しかしながら、今回のカーボンナノスプラウトは下地から析出してきたカーボンが結晶欠陥などの特異なサイトから異常に成長したものです。本来はグラファイトとして成長すべきところがナノワイヤ状にグラフェンが成長したものと考えております。下地から植物の発芽のように成長することから、ナノスプラウトと命名しました。今回のカーボンナノワイヤはこれまでの文献検索からみて当方が初めて発見したものと考えております。よって、新たに名前を付けて区別化すべきであると考えます。

[査読者]

6. 4.1の背面可視型(OCI)はどう言う略語でしょうか。Fig.3のKE=260.8eVはLEEDとしては(パターンから見ても)高すぎると思うのですが?

[著者]

OCIはカナダの企業名です。(OCI Vacuum Microengineering, BDL600)と訂正しました。後者は、今回利用した背面LEEDの製品名です。LEEDの入射電子エネルギーに関しては、値は間違いありません。

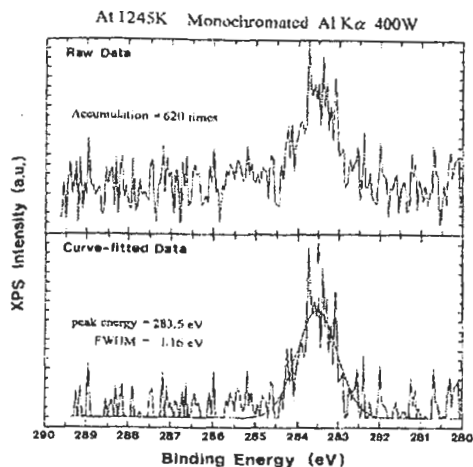


Fig. 6. High resolution C 1s XPS spectra for the segregated carbon atoms on Ni(111) using a monochromated Al K $\alpha$  x-ray source obtained at 1245 K. Above figure is 620 times accumulated data with 2-h acquisition time. Below, one is its curve-fitted spectrum.

### 原論文 Fig.6

ん。また、LEED パターンもエネルギーと対応した逆格子パターンです。

[査読者]

7. 4.2で試料の電子線ビーム加熱はPID制御で‘ループ’を成しているのでしょうか？ Fig.4(a)の283.3eVはスペクトルとしては大変苦しいのですが、如何でしょう？信号の多重加算などでも出てきませんか。またC1sの283.5eVは実測値？ Fig.4ではB.G.は小さく、簡単にピーク値が求まると思いますが。

[著者]

温度を入力とし、出力電流（フィラメント電流）値をPID制御しています。

図の283.3eV付近のピークは信号の加算により明確にできます。元の論文には積算した場合のスペクトルも掲載しております。C1sのピーク値283.5eVは積算した結果得られた実測値です。参考までに積算したスペクトル（原論文Fig.6）を次頁に示します。

[査読者]

5.1 FE-SAM装置 (PHI-680)は‘5’に。‘ほとんど’観測・・・は不用では。次の‘まったく酸化されない’は実験では、Fig.5、ではわからないのですが、何かほかの情報で？

[著者]

当方のSAMは680です。Fig.5に示した表面では

ニッケルのオージェピークはほとんど検出されていません。また、大気暴露したにも関わらず表面は炭素のみです。つまり、表面は酸化されていません。被覆している炭素層が薄い領域で、ニッケルピークが検出される領域でも酸素はほとんど観測されておられません。つまりニッケルは表面炭素層により被覆されることにより酸化されていないといえます。一方、炭素層自体は若干酸素が吸着することが知られております。グラファイト炭素膜での酸化はステップなどの結合が満たされていない領域で起こることが知られております。この場合はステップなどに酸素が吸着するものと考えられます。

[査読者]

5.2 ステップ高さ (=0.335nm)は図では0.66nmは2倍でしょうか？ナノチューブとワイヤは区別していますか？STSの電流はどのような計測器でやりましたか？またSTSで状態が解かるようになりましたか？図で指摘してもらえるとわかりやすいのですが。さらに内部状態は、外側の状態が支配的になり、平均化は難しいと思いますが。

成長先端は活性化しているので、多ノ部分の様にファンデルワールス力ではつらいのではな入でしょうか？ Fig.8(a)の切れたように見えるところが初期状態でしょうか？序でに(a)と(d)に見られる大きな斑点はなにでしょうか。内部構造が見えるかどうかは難しいと思います。単に眺めると輪郭のみがはっきりして来ているようですが。マニピュレーションができれば、ひも状のNWが自由に操れ電機配線など、大変な価値が生じるでしょうが如何でしょう。

[著者]

グラファイトのc軸の長さは0.67nmです。これは2層分ですので、1層分のステップ高さは0.335nmになります。STMのラインプロファイルでは、この0.335nmの整数倍に相当するステップ高さが観測されました。その1例として2層分のステップ高さを有する場所を図に示したものです。0.66nmは実測値です。

ナノチューブとナノワイヤは明確に区別しております。今回発見した1次元的な構造体は、チューブ構造かどうかの決定はされておられませんので、誤解されないようにナノワイヤと呼んでおります。その正体が何であるかは、今後解明していきたいと思います。

STSの計測はSTMのプリアンプを用いています。STSでは状態はある程度わかります。今回の計測では比較的太いナノワイヤで行っており、STSの結果

は下地グラファイトのそれとほぼ同様でした。単層に近いナノワイヤでは1次元伝導体固有の電子状態が期待されます。非常に細いナノワイヤでのSTS計測は今後の課題です。

Fig.8の結果ですが、ご指摘のように成長先端では活性度は高いかもしれませんが、しかし、実験結果は、このナノワイヤは下地からほとんど浮いていることを示しています。STM探針との近接効果のみで大幅に動いてしまうことから、強固な化学的結合はしていないと考えております。

大きな斑点はカーボンナノドットです。

マニピュレーションができることは興味深いのですが、電気配線への応用は困難です。

[査読者]

9. 7. のSTSの結果、・・・半金属的・・・、は何処からこのように判断するのか大変興味があり勉強したいところです。

[著者]

STS曲線からはナノワイヤはグラファイトと同様の電子状態であることを示したかったので、「半金属的」と表現しました。それはグラファイトが一般に半金属であると教科書で述べられているからです。STS自体はどちらもメタリックなコンダクタンス特性を示しておりますので、ここではSTSの示す結果に従い、「金属的」と修正いたします。