

表面析出による新しいカーボン ナノ構造の創製

藤田大介*

1. はじめに

近年、カーボンナノチューブやフラーレンに代表される新奇の低次元ナノ炭素構造体が注目を集めている。特にカーボンナノチューブは、電子材料、強度材料、導電性複合材料などの幅広い応用が期待されているため、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、即ちアーク放電法⁽²⁾、レーザーアブレーション法⁽³⁾、化学気相蒸着法(chemical vapor deposition, CVD)⁽⁴⁾が主要な合成手法である。これらの手法は、外部炭素源から炭素原子を空間に放出させ、基板上に供給して、炭素クラスターを生成させ、さらにナノチューブとして成長させるものであり、全て薄膜成長手法の一種といえる。

一方、ある種の金属では、内部に固溶した炭素原子が熱力学的効果により表面へ析出・核成長する現象(表面析出)を応用してグラファイト被膜を形成できることが知られている⁽⁵⁾⁽⁶⁾。表面析出(surface precipitation)とは、バルク中に固溶した非主要元素(不純物元素)が固溶限を越える温度領域において表面に三次元的に成長する現象である。これは表面偏析(surface segregation)が、固溶不純物元素の単原子層以下の二次元的な表面富化であることとは対照的である。これまでのh-BN(六方晶BN, 固溶元素: BとN)⁽⁷⁾やグラファイト(固溶元素: 炭素)の表面析出の研究例⁽⁸⁾から、表面析出は表面偏析と密接な関係があると考えられる。また、これらの表面析出薄膜は高配向性であり、かつ有用な機能を有することから表面物性や真空工学の立場から興味を持たれている。Ni-C合金における炭素の表面析出については1970年代にBlakelyら(コーネル大)により表面物理の立場から先駆的な研究がなされている⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾。国内では、Fujitaらが1980年代

後半からNi-C系の表面析出現象の研究を開始し、90年代前半までに昇温脱離スペクトロメトリー(TDS)、反射高速電子回折(RHEED)、低速電子回折(LEED)、オージェ電子分光(AES)、走査型トンネル顕微鏡(STM)、X線光電子分光(XPS)、などの表面分析手法による一連の報告を行った⁽⁵⁾⁽⁸⁾⁽¹²⁾。特に炭素固溶Ni(111)表面における成長様式の場合、表面析出した炭素層はStranski-Krastanov(SK)様式(単原子層+島状成長)で3次元成長することを高温XPS計測における非弾性散乱解析から明らかにした⁽¹³⁾。

この成長様式を原子レベルのイメージングで実証するために行った研究過程で、Fujitaらは従来から知られていたグラファイト相以外に低次元ナノ炭素構造体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STM解析により発見し、2003年に最初の論文が報告された⁽¹⁴⁾。モヤシ(Bean Sprout)の発芽(スプラウト)のように基板から植物が生えるように成長することから、表面析出により生成された炭素ナノ構造(ナノドット、ナノワイヤ等)をカーボンナノスプラウト(Carbon Nano-Sprout)と呼ぶ⁽¹⁵⁾。カーボンナノスプラウトの最も一般的な形状はナノワイヤである。その実体を理解してもらうために、炭素固溶Ni(111)表面に表面析出により成長した炭素被膜の超高真空(UHV)STM像を図1に示す。左側に示したモヤシと形状的に似たナノワイヤ構造がSTM像に見られる。このナノワイヤは、UHV熱処理により表面析出したグラファイト(0001)基底面のステップエッジから成長を開始したものである。カーボンナノチューブと同様に電導性などの特長があるが、さらに内部に炭素供給源があることから熱処理により何度でも再生可能という付加価値もある。

本稿では、C-Ni(111)系におけるカーボンナノスプラウトの発見にいたるまでの経緯、並びに各種の表面分析手法によ

* 物質・材料研究機構アソシエイトディレクター；ナノマテリアル研究所極限場ナノ機能グループ(〒305-0047 つくば市千現1-2-1) Synthesis of New Carbon Nanostructures by Surface Precipitation; Daisuke Fujita (Extreme Field Nano-Functionality Group, Nanomaterials Laboratory, National Institute for Materials Science (NIMS), Tsukuba)
Keywords: surface precipitation, dissolved carbon, nickel, nano-carbon, nanowire, scanning tunneling microscopy
2005年7月12日受理

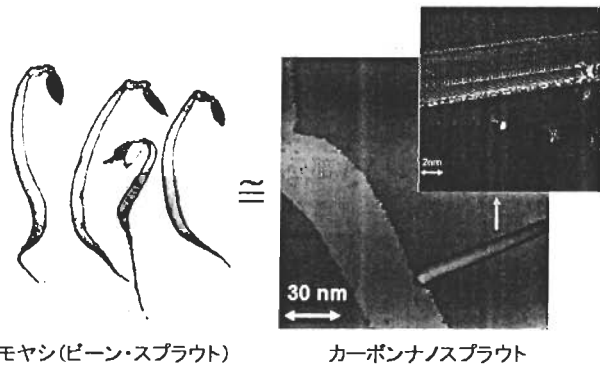


図1 炭素固溶 Ni(111) 基板表面に表面析出成長したグラファイト基底面のステップエッジからワイヤ状に成長したカーボンナノスプラウトの STM 像 (右側). モヤシ (Bean-Sprout, 左側) の発芽のように基板から生えるように成長する.

って解析された炭素ナノワイヤ構造, および最近発見された新しい 1 次元ナノ構造体や応用展開について紹介する.

2. 炭素固溶 Ni(111) 表面析出現象の歴史的進展

カーボンナノスプラウトは最初に炭素固溶 Ni(111) 表面において発見されたが, C-Ni(111) 系での表面析出研究は 30 年余の研究の歴史があり, その歴史的背景をたどりながら発見への経緯を説明する. C-Ni 2 元系状態図は他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 2.7 at%) 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. これらの特徴から, 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 (~1 at%) に炭素をドーブさせることができる. 炭素に対して同様の状態図を有する元素としては Co, Pd, Pt などがあり, Ni 同様に大きな炭素の固溶度を有する. このような炭素固溶 Ni 系では, 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. C-Ni(111) 系における表面析出においては, Blakely らによる LEED/AES を用いた UHV その場計測により発見された 2 つの有名な特徴がある. まず, 表面析出した炭素は六方晶 (グラファイト) であり, Ni(111) 面とエピタキシャル関係があるとされた⁽⁹⁾. さらに興味深いことは, 図 2 に示すように, Ni(111) 面上の表面炭素相には, 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⁾. 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, 温度 T_s は表面偏析相と表面単原子層グラファイト相の相転移温度である. 表面偏析相の表面被覆率 θ は数% 以下である. 表面偏析相から降温させ, 温度 T_s より低い温度領域に達すると表面炭素被覆率 θ は急激に増大し, 温度に依存せずほぼ一定値 ($\theta \sim 1$) になる. この温度領域では単原子層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の形成され

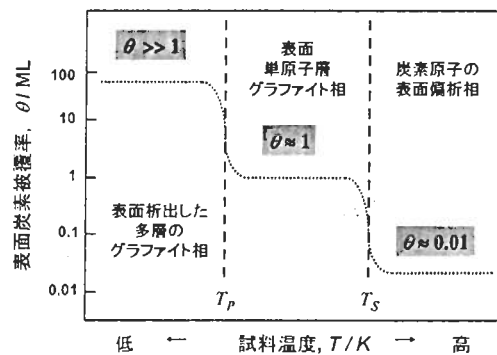


図2 炭素固溶 Ni(111) 基板表面における炭素の存在状態の温度変化を示す相図.

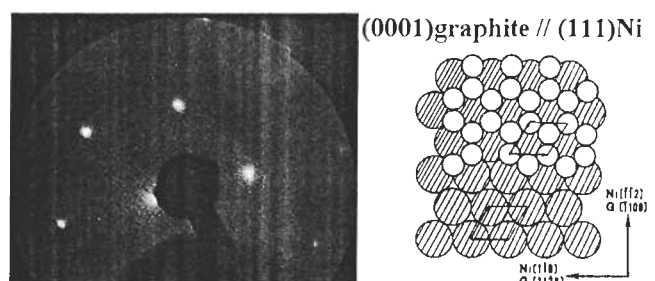


図3 炭素固溶 Ni(111) 基板表面に表面析出した炭素被膜の LEED 像 (左) と下地とのエピタキシャル関係を示すボール構造モデル (右).

る温度領域幅は 100 K 程度あり, 単原子層グラファイト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 (表面単原子層グラファイト相から多層グラファイト相への相転移温度) 以下に降下させると, 炭素原子は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. 炭素層の析出した表面の LEED 計測では, 図 3 に示すように 6 回対称のパターンが観測されるが, この LEED 像はグラファイト (0001) 面の表面逆格子に相当する⁽¹⁴⁾. ボールモデルに示すように Ni(111) 表面では Ni の表面格子定数 ($a = 0.2492 \text{ nm}$) とグラファイト基底面の格子定数 ($a = 0.2461 \text{ nm}$) 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.

我々は 1980 年代後半より単結晶 Ni(111) および多結晶 Ni を用いて固溶炭素の表面析出の研究を開始したが, これは同時期に行っていた h-BN 薄膜の表面析出と同様に UHV 用低ガス放出性材料の開発を目的としたものであった⁽¹⁷⁾. 1990 年代初めには, 我々は図 2 に示される各表面相の炭素原子の化学的狀態を UHV-XPS 高温その場計測により明らかにした⁽⁸⁾. さらに 1994 年には非弾性散乱バックグラウンド解析 (Tougaard 法) による表層 3 次元構造解析手法を UHV-XPS 高温その場計測に適用し, 表面析出した炭素層は Stranski-Krastanov (SK) モード (単原子層 + 島状成長) で 3

次元成長することを明らかにした⁽¹⁴⁾。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島状成長していくことを示している。

ここで、簡単に炭素固溶 Ni(111)試料の作製と表面析出のための熱処理について説明する⁽¹⁴⁾。純度 99.995% の Ni(111)単結晶をベース材料とし、高純度グラファイト粉末 (99.998%) と Ni 単結晶を高真空・高温中において接触させ、真空固相拡散法によりドーピングを行う。温度を一定に制御し、平衡状態に達するまで長時間保持することにより濃度を制御できる。このようにして作製した炭素固溶 Ni(111)試料の固溶濃度は、観測された析出温度および炭素の Ni への溶解度データより決定できる⁽¹⁶⁾。試料は鏡面研磨・清浄化処理をされ、UHV 表面構造解析システムに導入し、様々な温度に設定することにより表面炭素相の制御を行う。

3. 炭素固溶 Ni(111)の表面析出：ナノワイヤ構造の発見

炭素の表面析出の成長様式が SK モードであることを実証するためには、表面のナノレベルでの凹凸計測が有効である。図 4 は表面析出熱処理を行った炭素固溶 Ni(111)基板表面の大気 STM 像である。グラファイト基底面から構成されるテラス/ステップ構造のほかにナノワイヤのネットワーク構造が観測されている。グラファイトテラスの高さに凹凸があることは XPS からの SK 成長モデルから十分予測されていたが、ナノワイヤネットワーク構造の存在は予測の範囲を超えていた。このようなナノワイヤ構造は 1995 年において既に大気 STM 観察により観測していたが、その実体の詳細な解明を本格的に開始したのは 2001 年以降である。

まずナノワイヤの組成確定を電界放射型電子銃による走査型オージェ電子顕微鏡 (FE-SAM) により行った (図 5)。FE-SEM 像による表面形状の特徴として、大気 STM 観察と同様に、長さ数ミクロンに達するナノワイヤのネットワーク構

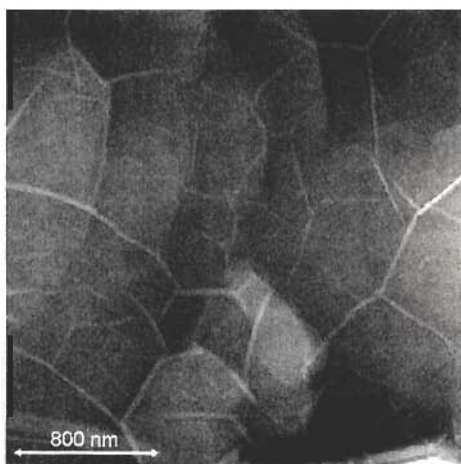


図 4 炭素固溶 Ni(111)基板表面に表面析出した炭素被膜の大気 STM 像。グラファイト基底面とともにナノワイヤのネットワーク構造が観測される。

造が観察された⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾。ナノワイヤ以外は SEM の分解能の範囲内で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、Ni(LMM)ピークはほとんど観測されなかった。この結果から SEM イメージに現れるワイヤ構造は炭素のみから構成されたナノワイヤであること、Ni ピークが観測されていないことからこの領域では炭素層が 10 nm 以上成長していることがわかる。さらに、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。即ち、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。これはグラファイトの基底面は結合が全て閉じており、化学吸着・酸化などに関して不活性であることによると考えられる。

上記のように、大気 STM および 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。この知見は 2001 年段階で確定したが、さらに 2001 年から 2002 年にかけて UHV-STM による構造・状態の解析を進めたくうえで、表面析出法による

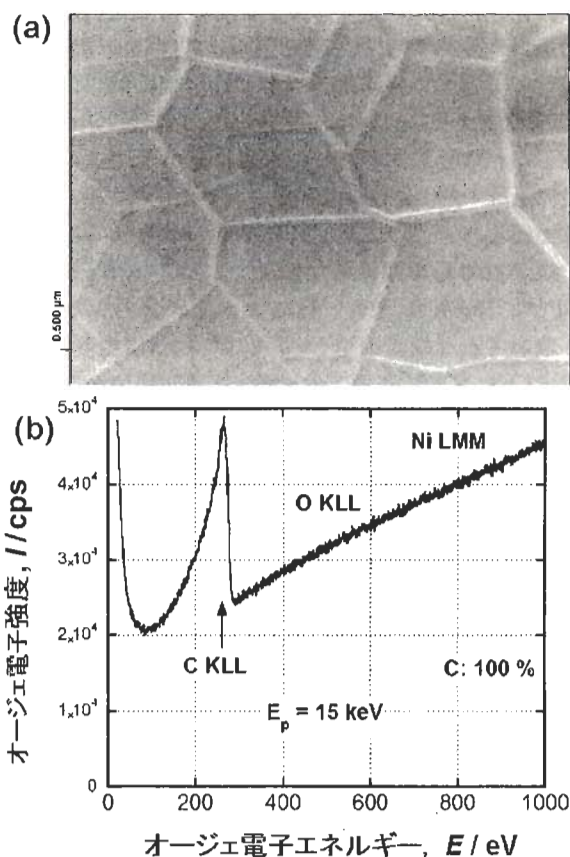


図 5 (a) 0.3 at% C の炭素固溶 Ni(111) 表面に析出したグラファイト層とナノワイヤ構造の FE-SEM 像。(b) ナノワイヤ上で計測したオージェスペクトル。ナノワイヤは炭素のみで構成されている。

カーボンナノワイヤの発見に関する報告を行ったのは2002年秋である⁽¹⁸⁾。

4. 表面析出カーボンナノ構造体：UHV-STM 解析

表面析出により観測される炭素ナノ構造体にはナノドットとナノワイヤがあるが、最も頻りに観測されるのはナノワイヤおよびそのネットワーク構造である。典型的なUHV-STMによるナノワイヤのSTM像は図1右に示されている。この表面では、平坦なグラファイト(0001)基底面テラス、単原子層ステップ、およびステップ端からテラス内部へ向けて成長したナノワイヤ(直径数nm)が観測されている。このナノワイヤの原子分解能STM像から直径1nm程度のナノワイヤが数本集まったバンドル構造であることがわかる。

STM計測から、表面析出した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ことがわかった。典型的な単一カーボンナノワイヤは1~2nmの直径を有し、長さは10~1000nmである。また、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)が良く知られている。典型的なMWNTの直径は2.5~30nmであり、一方、SWNTの直径は~1nmの範囲に分布する⁽¹⁹⁾。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。

ナノワイヤの電子状態を明らかにするためには走査トンネル分光(STS)が有効であり⁽¹⁵⁾、ナノワイヤの直上でのSTS曲線を図6に示す。この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。ゼロバイアス付近においても有限のコンダクタンスを保持しており、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。また、図6挿入のSTMイメージではドットも観測されているが、その電子状態もナノワイヤやグラファイトテラスと同様のSTS曲線が得られている。

カーボンナノチューブではSPM探針による変形操作などの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変形操作は可能であろうか。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図7の一連のSTM像である⁽¹⁵⁾。図7(a)の初期状態では、グラファイト基底面のテラスに存在する1本のナノワイヤが示されている。このSTM

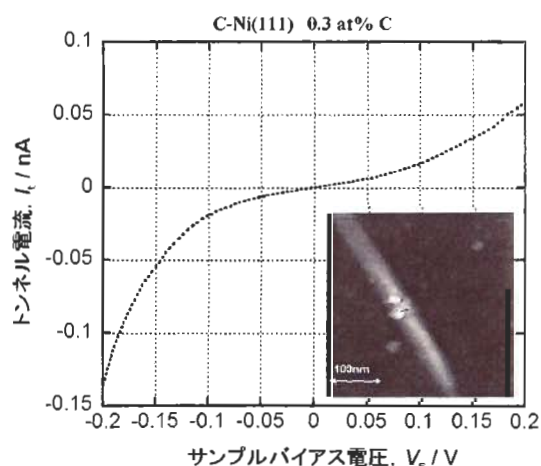


図6 炭素固溶Ni(111)上に表面析出したナノワイヤ(挿入図はSTM像)の走査トンネル分光による電流-電圧曲線。グラファイト同様のメタリックな電気伝導性を示している。

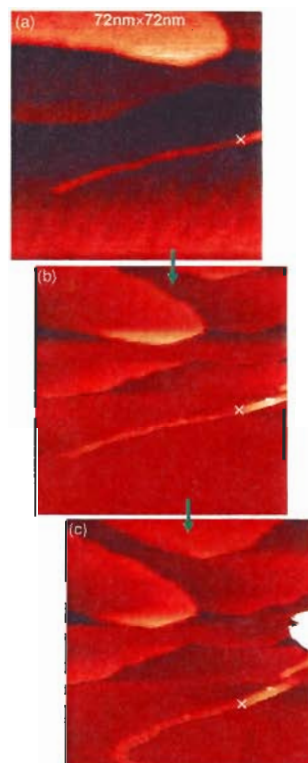


図7 炭素固溶Ni(111)上に表面析出した単一ナノワイヤのSTM探針近接効果による変形操作。(a)比較的に探針が離れたトンネル条件($V_s = 1.64$ V, $I_t = 38$ pA)におけるSTM像。(b)探針を近接させるトンネル条件($V_s = 0.122$ V, $I_t = 1.14$ nA)におけるSTM像。(c)探針近接効果により変形したカーボンナノワイヤのSTM像((b)と同一条件)。ナノワイヤの右端はカーボンナノドットにより固定されている。

像観察は比較的小さなトンネル電流(32 pA)と比較的大きなトンネルバイアス(1.64 V)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(1.14 nA)、トンネルバイアスを減少させる(0.122 V)。この結果、探針が表面に接近することにより、図7(b)に示すように像分解能が向上してナノワイヤの内部構造がより明瞭になると共に、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。さらに図7(c)に示すように、2回目のSTM走査ではナノワイヤの位置の揺らぎが大きくなり、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ナノワイヤのマニピュレーションが可能である。

5. カーボンナノワイヤの成長様式

上記の実験結果と従来の報告に基づき、表面析出ナノワイヤの成長様式を考察する。我々の考える炭素固溶Ni(111)基板上での炭素の表面相変化を図8に示す。濃度0.3 at% Cの炭素固溶Ni(111)の場合、 ~ 1200 K以上の高温領域での存在状態は表面偏析炭素相であり、炭素原子の大部分はバルク中に固溶している。この状態から降温させると T_s と T_p の

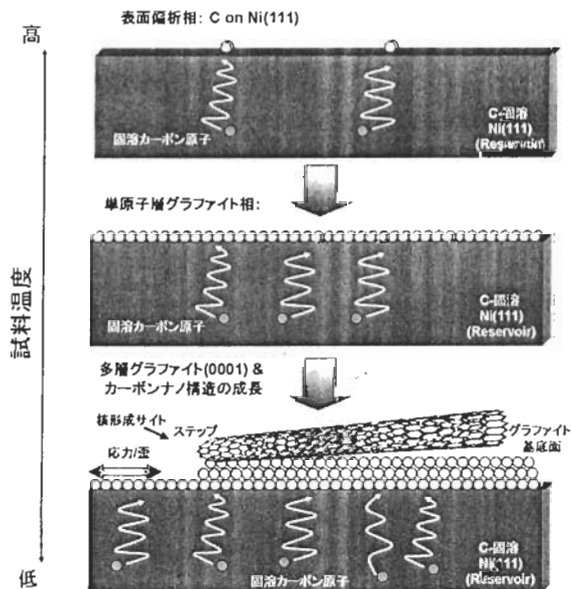


図8 炭素固溶Ni(111)基板上での炭素の表面相変化およびカーボンナノワイヤの生成モデル。高温における表面偏析相、単原子層グラファイト相を経て、固溶限以下の温度では固溶した炭素原子が表面に析出する。グラファイトとして多層成長する場合と表面欠陥でのグラフェンのナノワイヤ型成長が競合する。成長様式は単原子層上の島状成長(SKモード)。

間の温度領域では、単原子層グラファイトが被覆率 $\theta \sim 1$ で成長する。さらに降温させ、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において核形成・成長を行う。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。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。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島状成長を行うものと考えられてきた。しかし、実験結果はグラファイト島状成長のみならずナノワイヤ等も競合して成長析出していることを示している。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。今回観測されたナノワイヤの構造も、グラフェンシートが丸まって円筒状になったものを基にして形成されると考えるのが妥当である。

一方、通常の気相からのカーボンナノチューブ合成においては、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⁽²⁰⁾。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、次章にて説明するが、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島状成長したものと考えられ、様式としてはStranski-Krastanovモードの一種として分類できる⁽¹³⁾。

6. ベルト状ナノ構造体の発見と今後の応用展開

これまで炭素固溶-単結晶Ni(111)の例を示してきたが、カーボンナノスプラウトは多結晶Niにおいても同様に観測されている。図9(a)は炭素固溶多結晶試料(0.4 at% C)上に表面析出したカーボンナノスプラウトのSTM像である。グラファイト基底面の他にカーボンナノワイヤ(NW)が観測されている。このナノワイヤは左側部分が固定されておらず、探針近接相互作用により、揺らいでいることがわかる。両端を固定されたナノワイヤは揺らいでいない。NBと示した構造が新たに発見されたナノスプラウト構造であり、高さ&幅が一定のベルト状1次元構造であることからカーボンナノベルトと呼ぶことにする⁽²¹⁾。図9(b)に示すようにナノベル

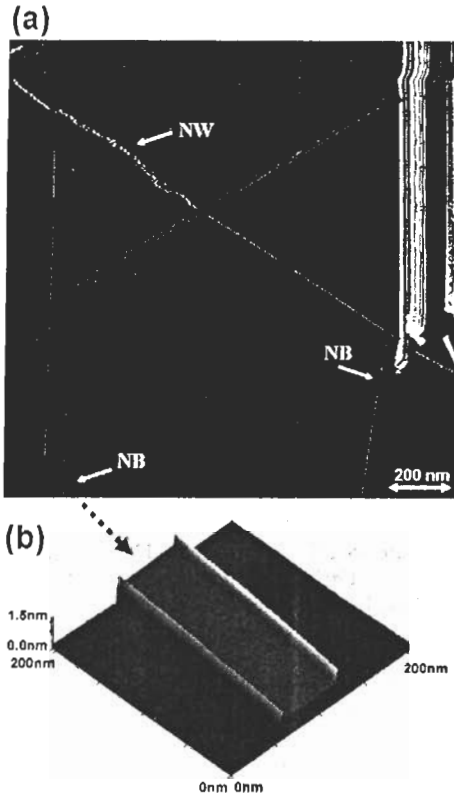


図9 (a) 炭素固溶(0.4 at% C)多結晶 Ni 基板上に表面析出したグラファイト基底面とナノスプラウトのSTM像. NWはナノワイヤ, NBはナノベルトを示す. (b) カーボンナノベルトの3次元STM像. 一定幅(60 nm), 一定高さ(0.7~0.8 nm), かつ数ミクロン長の1次元ナノ構造体. ベルト両端の盛り上がり部分はナノワイヤ状の構造である.

トは高さが約0.7~0.8 nmであり, ほぼグラファイト層のc軸格子定数(0.67 nm)に等しい. その幅(60 nm)は一定であり, 長さは数ミクロンに及ぶ. 同様のナノベルト構造は炭素固溶 Ni(111)でもその後観測されている. ナノベルト状での電子状態はSTS計測によればグラファイトとほぼ同様で金属的である. このような特異な1次元構造体の生成機構の解明は今後の課題である. ナノベルトの両端は盛り上がっているが, そこではナノワイヤと似た構造がSTMにより観測されており, 成長機構解明のヒントがあると思われる.

このように多結晶でもカーボンナノスプラウトの創製が観測できることから, STM探針への応用を試みた. 図10(a)の概念図が示すように, UHV中での昇温および降温の熱処理プロセスにより, グラファイト的な炭素被膜の創製と再固溶を可逆的に行うことができる⁽⁸⁾⁽¹³⁾. このようなグラファイト的な炭素皮膜には上述のようにナノワイヤ, ナノドット等のナノ突起が混在していると考えられる. 実際に炭素固溶 Ni 探針を UHV 熱処理することにより, 挿入 SEM 像に示すようなナノ突起を創製することに成功した. このような炭素ナノ突起探針の利点は, 金属探針より酸化されにくいこと, 熱処理により再生可能であること, 等が挙げられ

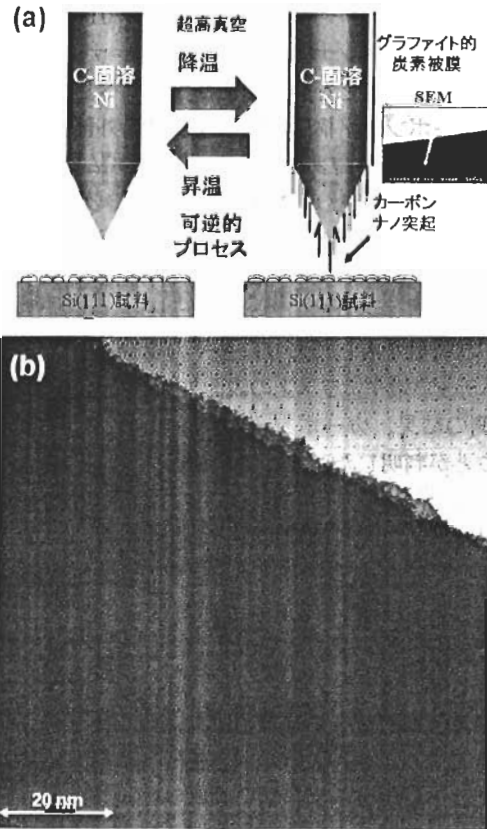


図10 (a) UHV 表面析出プロセスを利用したカーボンナノ突起を有する STM 探針作製の模式図. 挿入図: 炭素固溶多結晶 Ni 探針表面に創製されたナノ突起の SEM 像. (b) カーボンナノ突起探針(炭素固溶多結晶 Ni)により得られた Si(111)7×7 表面の原子分解能 STM 像.

る. 実際に, このようなナノカーボン探針を用いて Si(111)7×7 表面の高分解能 STM 像を得ることに成功した(図10(b)参照).

カーボンナノスプラウトは常に高配向性グラファイトとの混合被膜として成長する. その有用な機能としては, 被膜の再生可能性, 全面被覆性, 化学的安定性, 仕事関数安定性, 低ガス放出性, 電導性, 低2次電子放出性, 等が挙げられる. これらの機能を活用することにより, 極高真空材料, 電極材料, 耐食性被覆材料, など様々な応用展開が期待できる. Niは強磁性であるが, 用途によっては非磁性体が好ましい場合も多い. これに対応するために, 非磁性の炭素固溶 Cu-Ni 系合金を開発し, ナノカーボン被膜の表面析出による生成にも成功している⁽²²⁾. これは低ガス放出性, 低2次電子放出性, 仕事関数安定性, などの機能が必要な UHV 精密電子分光器材料として応用展開が可能である. Ni系以外にも Co-C, Pt-C, Pd-Cなどは十分に炭素固溶可能な系であり, 同様なカーボンナノスプラウト構造の生成が期待できる.

8. ま と め

UHV 中熱処理のみを用いて, 炭素固溶 Ni(111)や多結晶

