

プローブ励起による単層カーボンナノチューブの欠陥誘起

坂田俊 松川智哉

指導教員 前田康二 教授

1. 研究目的

走査トンネル顕微鏡 (STM) プローブからのトンネル電流注入によって単層カーボンナノチューブ (SWNT) に導入される初期欠陥の構造と、2次欠陥と考えられるコントラストが、トンネル電流注入点直下ではない場所に STM 観察される理由を明らかにする目的で実験研究を行った。

2. 実験方法

2-1 実験装置

本研究で用いた超高真空低温 STM 装置 (Unisoku 社製) は、真空圧約 5×10^{-10} torr 以下、欠陥の熱的回復を抑えるために液体窒素によって STM ユニットの温度を 95K 程度に保ち、Pt-Ir 探針を用い、実験を行った。

2-2 試料作成

本実験で使用した試料はすべて以下の手順で作成されたものである。SWNT として CoMoCAT (Aldrich 社 704148-250MG 94396KJ) を使用した。この SWNT をジクロロエタン $C_2H_4Cl_2$ に分散させ、分散液をソニケータープローブを使用して 1 時間超音波分散し、市販の Au 基板 (SPI 社 466PS-AB) にスピコート法により塗布した。

3. 実験結果と考察

3-1 欠陥の形成エネルギー

今回の実験によれば、ある SWNT においてトンネル注入による欠陥生成に 3.5 ~ 4.0V の間に閾値電圧が存在することを確認

できる。この結果は Yamada らによる先行研究[1]の結果と一致する。プローブ励起効果に熱的な助けもある可能性を考慮すると、初期欠陥の形成エネルギーの上限は 4.2eV と推定される。このように形成エネルギーが低い初期欠陥として Stone-Wales (SW) 欠陥がまず考えられるが、欠陥導入条件により同じ SWNT 上でも欠陥の大きさにバリエーションがあることから、単一構造を持つべき SW 欠陥ではない。また閾値電圧の低さから、monovacancy-adatom ペアでもないと考えられるが、電流注入点から離れた場所に STM 観察される 2次欠陥は、その明コントラストから、電流注入点から移動してきた adatom の類 (diadatom の可能性を含むが、以下簡単のため adatom と呼ぶ) と考えられる。

3-2 注入キャリア促進欠陥移動

同じ時間電流注入して導入される adatom の電流注入点からの距離は、電流に依存して増加することから、adatom の移動は熱活性化拡散によるものではなく、これもキャリア注入によるものと考えなければならない。キャリア注入によって移動が促進される機構として、エレクトロマイグレーションと、拡散促進の2つのモデルについて定式化して考察した。

3-2-1 定常キャリア分布

SWNT 中の短距離キャリア伝播はバリスティックに起こると考えられ、注入されたキャリア密度 $\rho(x)$ の電流注入点からの距離 x

に対する依存性は、

$$\rho(x) = \frac{I}{v_F S + \frac{V}{\tau}} \exp\left(-\frac{x}{v_F \tau}\right)$$

で与えられる。実験的に観測されるキャリア注入効果は数 nm の広がりを示し、妥当な値としてキャリア寿命 τ を fs 程度とすれば定量的に説明できる。

3-2-2 原子移動促進機構

エレクトロマイグレーションモデル

adatom 原子の移動がキャリアの流れによって誘起される場合は、adatom 原子の位置は注入電流 I と電流注入時間 t に対して、

$$X(t) = \lambda \ln(\beta I t + 1)$$

のように依存する。 λ, β を adjustable parameter にして上式を実験データにフィットすると、図 3-2-1 のようになる。

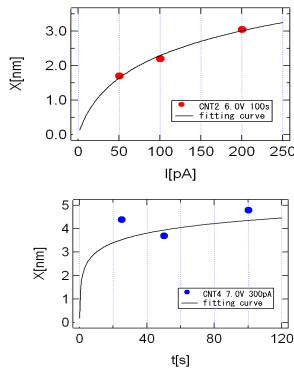


図 3-2-1

原子拡散促進モデル

adatom 原子の拡散が、密度 $\rho(x)$ のホットキャリアによって促進されるモデルでは、原子の拡散係数を $D_a = \eta \rho(x)$ と仮定すると、

$$D_a(x) = D_a \exp\left(-\frac{x}{\ell}\right)$$

である。さらに、adatom 原子が $x \sim x+dx$ にある確率を $P(x,t)dx$ であると定義して存在確率密度関数 $P(x,t)$ を導入すると拡散方程式は、

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_a(x) \frac{\partial P(x,t)}{\partial x} \right)$$

となり、初期条件 $P(x,0) = \delta(x)$ のもとでこれを解くことで欠陥原子の移動プロファイル $P(x,t)$ が求まり、平均移動距離は

$$\langle x \rangle = 2 \int_0^{\infty} x P(x,t) dx$$

で計算される。この偏微分方程式は非線形で解析的に解くことが困難であるので、適当なパラメータの組み合わせに対して $P(x,t)$ を数値的に解き、実験データにフィットした結果を図 3-2-2 に示す。

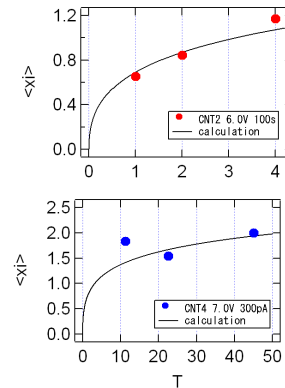


図 3-2-2

4. 結論

STM 探針からのトンネル電流注入により SWNT に導入される初期欠陥の形成エネルギーの上限は $4.2eV$ 以下と推定される。

観察される 2 次欠陥の電流注入点からの距離はトンネル電流に依存することから、注入キャリアによる原子移動も起こっていると考えられる。エレクトロマイグレーションモデル、原子拡散促進モデルの両方で実験データを解析した。

参考文献

- [1] K. Yamada, H. Sato, T. Komaguchi, Y. Mera, & K. Maeda, Appl. Phys. Lett., 94 (2009) 253103.