

はじめにお読みください

この文章は、研究室に所属する学生が研究活動の一環として作成してくれたものです。研究室セミナーの時間に輪番で発表してもらい、研究に関連した事項の基礎知識の向上をはかりました。内容・文章ともに未だ不完全なものもありますが、2018 年度に調査してくれたものを公開いたします。

※学生の作成してくれたファイルをそのまま公開しております。ところどころ誤った記述もあるため、内容については保証いたしかねます。ご注意ください。
(2019 年度以降、少しずつ改訂していく予定です。)

2018 年 3 月 名古屋工業大学 川崎・石井研究室
<http://kawasaki.web.nitech.ac.jp/jp/tips/index.shtml>

【執筆者一覧】

・ 卒研究生

伊達 怜実、堀之内 理紗、山田 えみり、吉谷 駿、渡邊 裕介

・ M1

浅井 七海、亀岡 真祐子、近藤 航平、長谷川 毅、横井 和真、高橋 実夏子

・ M2

石亀 弘基、久野 潤也、中村 元海、林 遼治、松下 一樹、眞鍋 駿

・ D3

李 蒼昊

【2E.光電気化学】

単層カーボンナノチューブやグラフェンのフェルミ準位は、
真空準位、標準水素電極電位基準でどこにありますか？この値はどのように決定されましたか？

作成日： 2018 年 9 月 13 日

担当者： 眞鍋 駿

カーボンナノチューブ・・・真空準位に対して、およそ 4.4～4.7 eV ほど

求め方

近赤外の吸光度から求める

最初にカーボンナノチューブ (CNT) の吸光について説明する。
Fig.1 の左側はカーボンナノチューブの状態密度 (DOS) を表している。
DOS とは、エネルギーバンド中の単位エネルギーあたりの状態の数のことで、この値が大きいほど沢山の電子を占有することができる。さらに、CNT には状態密度の大きな鋭いピークがあり、これはファンホーブ特異点

と呼ばれている。カーボンナノチューブが光を吸収すると、このファンホーブ特異点間での励起が起こりやすい。それにより Fig.1 右側のように、ファンホーブ特異点間のエネルギー差に対応した吸光ピークを得ることができる。

この吸光測定において、カーボンナノチューブに異なる電圧を印加した時の結果を Fig.2 に示す。

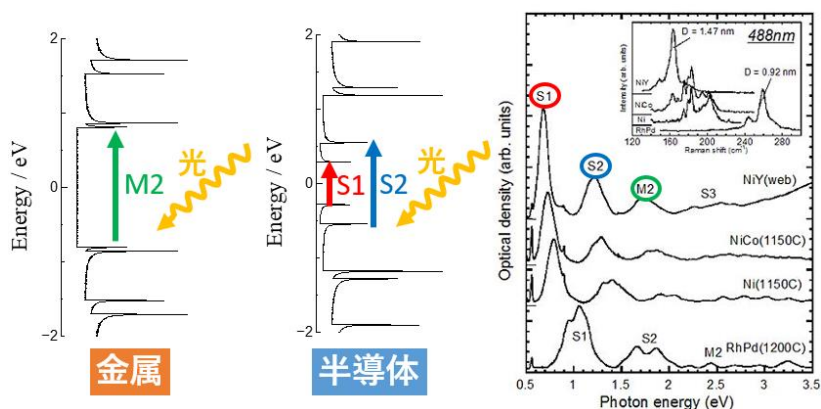


Fig.1 CNT の状態密度と吸光ピーク
(S1,S2: 半導体 CNT の吸収 M2: 金属 CNT の吸収)

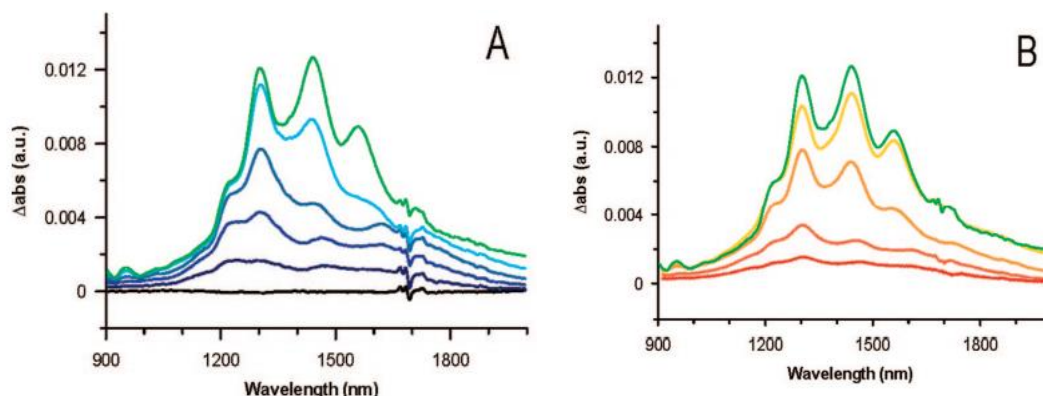


Fig.2 CNT に電圧を印加した時の吸光ピークの変化 ^[1]

A: 負の電圧を印加した時 (上から-50, -400, -550, -650, -800, -1050 mV)

B: 正の電圧を印加した時 (上から-50, 200, 450, 700, 950 mV)

Fig2 の結果より、電圧を負、もしくは正に印加すればするほど、ナノチューブの吸光ピークが減少していることがわかる。負に印加した場合は、ナノチューブ内の電子のエネルギー準位が上昇するために励起先の空の軌道に電子が満たされ、吸光が起こりにくくなる。また、正に印加した場合は、電子のエネルギー準位が減少するために励起をする電子自体の数が減少するため、吸光が起こりにくくなる。ここで、光の吸収はあくまで CNT 上でのみ起こっていると仮定し、ランベルトベールの法則とネルンストの式を組み合わせることで導き出される、

$$A_{n-dop,1} = \varepsilon_{N,i} b c_i^* \frac{\exp\left(\frac{F}{RT}(E - E_{red,i}^0)\right)}{1 + \exp\left(\frac{F}{RT}(E - E_{red,i}^0)\right)}$$

$$A_{p-dop,1} = \varepsilon_{N,i} b c_i^* \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{F}{RT}(E - E_{ox,i}^0)\right)}$$

$A_{n-dop,1}$ および $A_{p-dop,1}$: 電圧を負および正に印加した時の吸光度

$\varepsilon_{N,i}$: 吸光係数、 b : 分光器の光路長、 c : バルクの濃度、 F : ファラデー定数、 R : 気体定数、 T : 絶対温度、 E : 電極の電圧、 $E_{red,i}^0$ および $E_{ox,i}^0$: CNT の酸化及び還元電位(LUMO、HOMO)

という二式を使う。この式に必要なパラメータを代入していくことで、Fig.3 のようにナノチューブの酸化還元電位(LUMO、HOMO 準位)を算出する。さらにフェルミ準位 (E_F) は LUMO(E_{red})、HOMO(E_{ox}) 準位の中心に位置しているため、

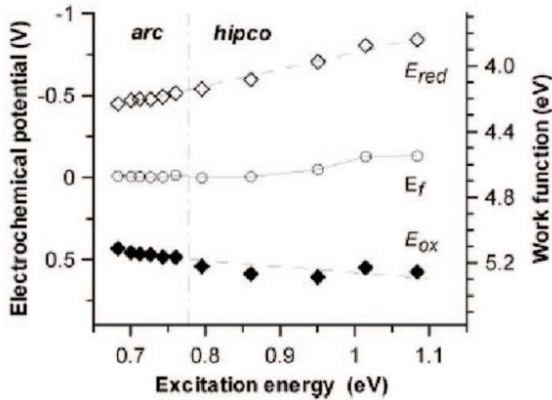


Fig.3 CNT のエネルギー値

$$E_F = \frac{E_{red} + E_{ox}}{2}$$

から、求めることができる。

グラフェン・・・真空準位に対しておよそ 4.3 eV

求め方

PEEM (光電子顕微鏡)を用いる

Fig.4 に PEEM の概略図を示す。PEEM では光源から試料に X 線を入射し、試料の仕事関数よりも大きいエネルギーの時に光電子放出を起こさせる。発生した電子はエネルギー的にとても低いため、試料にマイナスのバイアス電圧 (約-20kV) をかけることによって電子を加速させている。その後加速された電子は対物レンズやレンズ系を通して拡大され、さらに蛍光スクリーンで可視光に変換された後に CCD カメラで像として取り込まれる。

X 線を放出する電子銃の、基底準位からのエネルギー E^{beam} は

$$E^{\text{beam}} = eV + W_F$$

(V : バイアス電圧、 W_F : フィラメントの仕事関数) で表される。一方、試料から放出された光電子はバイアス電圧によってエネルギー E^{PE} に加速される。その E^{PE} は、

$$E^{\text{PE}} = e(V - V_{\text{ST}}) + W_s + E_{\text{KE}}$$

(V_{ST} : 開始電圧、 W_s : 試料の仕事関数、 E_{KE} : 運動エネルギー)

で表される。

仕事関数値の測定では、測定した光電子のエネルギー E^{PE} と、試料表面で弾性散乱した電子のエネルギー (X 線のエネルギー) E^{beam} の差を横軸に取り、その時の光電子のカウント数を縦軸にとってプロットする。

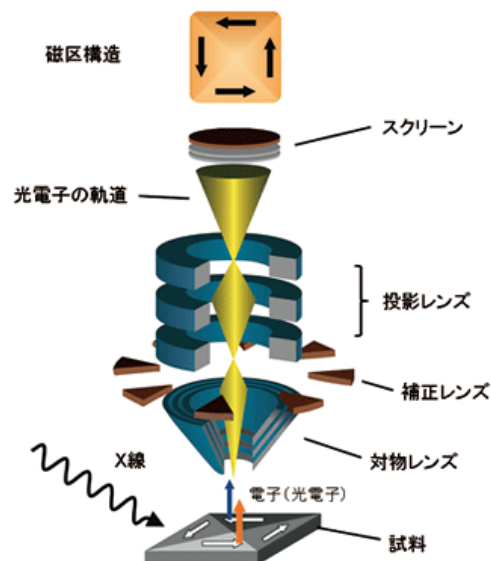


Fig.4 光電子顕微鏡(PEEM)の原理 [2]

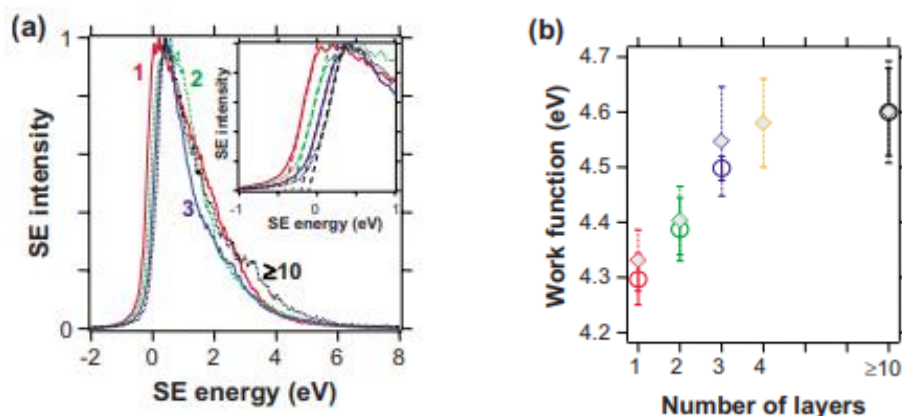


Fig.5 (a) 数層グラフェンの光電子スペクトル結果(開始電位 0V) [3]

(右上はスペクトルの接線と横軸の交点を示す)

(b) 数層グラフェンの仕事関数と層数の関係

Fig.5 (a) に数層グラフェンを測定した時の結果を示す。仕事関数 (フェルミ準位と同義) の値は、スペクトルの接線と横軸の交点に相当する。Fig.5 (b) に仕事関数の測定値を示す。この図より、グラフェンの層数が増える程に仕事関数値が増加し、グラファイトの仕事関数値 4.6 eV に近づいていることが

わかる。

参考

[1] J. AM. CHEM. SOC. 2008, 130, 7393–7399

[2] 隕石で発見された夢の磁性材料

http://www.spring8.or.jp/ja/news_publications/research_highlights/no_51/

[3] PHYSICAL REVIEW B 79, 125437 2009