論　文

表面科学　Vol. 15, No. 8, pp. 541-544, 1994

NaOH 処理を施した層状物質における表面超構造の STM

三宅　晃司・相磯　良明・小宮山　真*・重川　秀実

筑波大学物質工学系　〒305　つくば市天王台 1-1-1
*東京大学工学部　〒113　東京都文京区本郷 7-3-1

(1994 年 5 月 10 日受付，1994 年 6 月 2 日掲載決定)

An STM Study of the Superstructures of Layer Compound Surfaces Treated with NaOH Solutions

Koji MIYAKE, Yoshiaki AISO, Makoto KOMIYAMA* and Hidemi SHIGEKAWA

Institute of Materials Science, University of Tsukuba, Tsukuba 305
*Department of Chemistry and Biotechnology, Faculty of Engineering, University of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo 113

(Received May 10, 1994 : Accepted June 2, 1994)

Highly oriented pyrolytic graphite treated with NaOH solution was found to form a stage-8 intercalation compound. Superstructures such as 2×2, $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ and noble orthorhombic lattices were observed on the surface, as previously observed on the surfaces of the stage-1 M-GIC (graphite intercalation compound, M=Li, K, Rb, Cs). On the contrary, substrate lattice structure was observed on NaOH-treated MoS_2. In addition, new structures near the Fermi level were found to be formed by NaOH-treatment on the surface.

1. はじめに

グラファイトや遷移金属ダイカルコゲナイド (MX_2) などの層状構造をもつ物質は，層と層の間に多くの物質を取り込んで，さまざまな層間化合物を形成する。一般に，これらの層間化合物は，ホストの物性とは異なる非常に興味深い物性を発現することが知られている。特にグラファイトにおいては，周期律表のほとんどの元素をはじめとし，酸やアンモニア，有機物など多くの物質を取り込み非常に多種の層間化合物を形成するため，特性は非常に多様なものとなっている[1]。挿入される物質はグラファイトの各層間に無秩序に入るのではなく，n 層ごとに入り規則的な構造をとるとされている。この n (n は整数) はステージ数と呼ばれ，同じ物質の組合せでも，温度を変化させると異なるいくつかの相を取る。これらの可逆的な相変化を説明するため，挿入物質はすべての層間に存在するがドメイン構造をもち，ステージ構造は，ドメイン間に生じる周期構造によって形成されるとするモデルが Daumas および Herold により提案された (DH モデル)[2]。同モデルにより多くの事象が説明されるが，確証は得られていない。

アルカリ金属をインターカレートしたグラファイト層間化合物 (GIC) においては，X線回折などによる構造解析[3] のほかに，アルカリ金属の電子構造が比較的簡単であるため，電荷の移動やバンド構造などの理論的な解析も広く行われてきた[4]。Na を除くアルカリ金属 (Li, K, Rb, Cs) においては第 1 ステージから高次ステージのものまで多くの構造が生成されている。その中で低ステージのものに関しては STM による表面の直接観察も行われており，2×2, $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$，また電荷密度波 (CDW) が原因と思われる，より長周期の構造といった，ホストのグラファイトの構造とは異なる種々の超構造の存在が確認されている[5~7]。しかし，高ステージのものについては，詳しい構造は定まっていない。一方，Na

についてはX線回折によって高次ステージ (n=6, 8) の GIC のみ生成されることが確認されており[8,9]，高ステージであることからか，STM による表面構造の解析は行われていない。

層間化合物の特性を理解するためには，以上述べてきた，ステージ構造に関する DH モデルの妥当性や，高ステージの原子構造を明らかにすることが必要不可欠で緊急の課題といえる。

われわれは最近，HOPG を NaOH 溶液で処理することにより，第8ステージの構造が得られることをX線回折により見出した。本論文では，上記観点から，同試料に対して行った STM 観察の結果を報告する。また MoS_2 層間化合物では，2次元的な周期構造が形成される例はあまり報告されておらず，GIC との比較を行うため，同様の処理を施した MoS_2 の STM 観察の結果もあわせて述べる。

2. 試料の作成

試料は HOPG および MoS_2 を劈開し清浄表面を得たのち，NaOH 溶液を滴下し常温で自然乾燥させ作成した。また，常温で NaOH 溶液に HOPG，MoS_2 を浸して乾燥させた場合も同様の結果が得られた。測定は大気中で，Pt/Ir を探針として用いて行った。本論文中の像は，すべて高さ一定モードで観察したものである。

Fig. 1 に上記手法により作成した試料のX線回折の結果を示す。得られたピークの位置は，第8ステージの 2×2，$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 構造から計算される値とよく一致する。

3. 結果および考察

3.1 処理を施した HOPG表面の原子・電子構造

NaOH 処理を施した HOPG に関する STM の結果の例を **Fig. 2** (a)に示す（探針へのバイアス電圧 Vt=−20 mV，設定電流 Is=2.0 nA)。ホストのグラファイトと同様の構造が見られるが，格子間の距離は 0.49 nm と，グラファイトの格子間距離 (0.246 nm) の2倍であり，X線回折[8]により得られた，基板の格子に整合した 2×2 の構造とよく対応する。Fig. 2 (b)に 2×2 構造のモデルを示す。

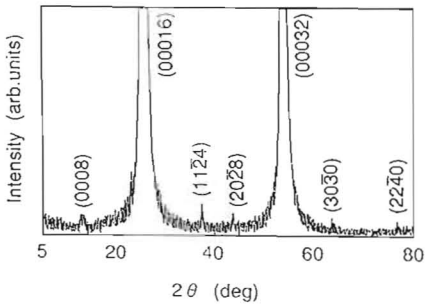

Fig. 1 X-ray diffraction pattern obtained for a NaOH-treated HOPG.

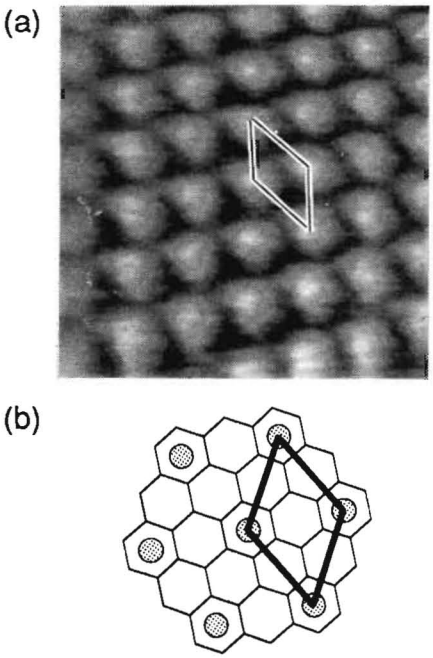

Fig. 2 (a) STM image of a 2×2 superstructure of HOPG treated with NaOH (Vt=−20 mV, It=2.0 nA, 3 nm×3 nm) and (b) its structural model.

また，NaOH 処理の前後で同表面に対して行ったトンネル分光の結果から，他のアルカリ金属 GIC において得られているのと同様，処理によって，フェルミ準位近傍の電荷密度の増加が見られた。

2×2 超構造のほかに，**Fig. 3** (a)に示すように格子間隔 0.41 nm と，$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ の周期をもつ超構造も観察された (Vt=−25 mV，Is=1.7 nA)。Fig. 3 (b)は層内での2次元的な原子配列のモデルの模式図である。同様の $\sqrt{3}$ 構造は，以前，K-GIC において存在が理論的に予測され，実際 STM により像が観察されている[5]。両者の比較により，アルカリ金属による GIC を統一的に理解する可能性が期待される。

超構造は，表面層を劈開しても観察された。NaOH 溶液は基板の中心部に滴下し，劈開は基板の端の部分から行っていることから，劈開に与えるインターカラントの影響はないものと考えられ，上記結果は，すべての層間に挿入物質が存在することを示しているものと思わ

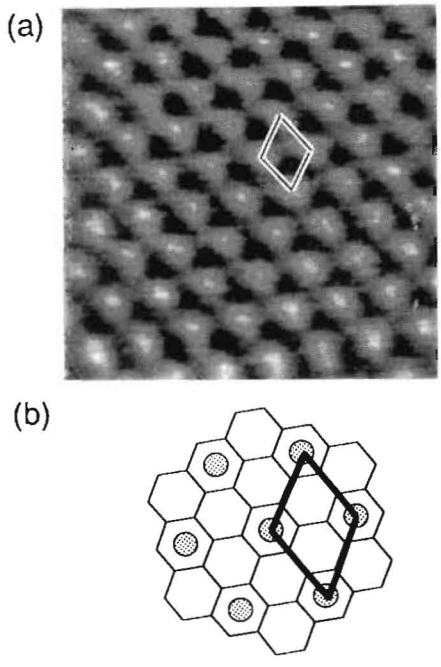

Fig. 3 (a) STM image of a $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ superstructure of NaOH-treated HOPG surface ($Vt=-25$ mV, $It=1.7$ nA, 3 nm×3 nm) and (b) its structural model.

れる。これは，ステージ構造に関して，先に述べたDaumas らのモデル[2]を支持するものである。

また **Fig. 4** に示すように，より長周期の直線状に並ぶ超構造も観察された ($Vt=-20$ mV, $Is=2.0$ nA)。同様の構造は RbCs-GIC で観察され[5,6]，表面に存在する電荷密度波 (CDW) に対応するとして理解されている。詳細については検討中である[10]。

3.2 処理を施した MoS_2 表面の原子・電子構造

MoS_2 層間化合物では，GIC に見られたような2次元的な周期構造はこれまで報告されていない。実際，STM観察の結果も，**Fig. 5** に示すように，MoS_2 の格子が観察され，超周期構造は見られなかった ($Vt=150$ mV, $Is=2.0$ nA)。場所によっては，図に矢印で示すように広い範囲にわたり円形の電子密度の低い部分が存在したが，この領域においても，MoS_2 表面の格子構造が観察された。

Fig. 6 に MoS_2 表面に対して行ったトンネル分光の結果を示す。それぞれ，(a)処理を施す前の MoS_2 表面，(b)処理後の明るい部分と(c)暗い部分における測定結果である。処理により，フェルミ準位近傍の占有状態の電荷密度が減少し((a)→(b))，バンドギャップ内に新たな構造が形成される様子が見られる。これは，ア

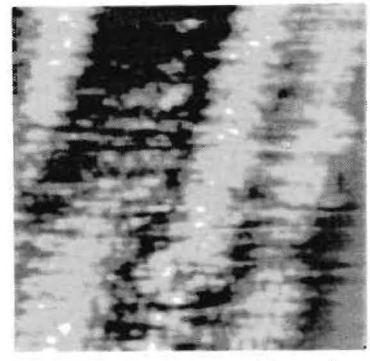

Fig. 4 STM image of a noble orthorohmbic lattice of NaOH-treated HOPG surface ($Vt=-20$ mV, $It=2.0$ nA, 8 nm×8 nm).

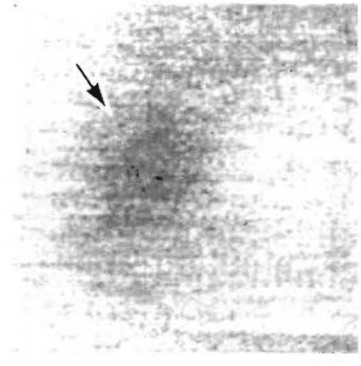

Fig. 5 STM image of NaOH-treated MoS_2 surface ($Vt=150$ mV, $It=2.0$ nA, 20 nm×20 nm).

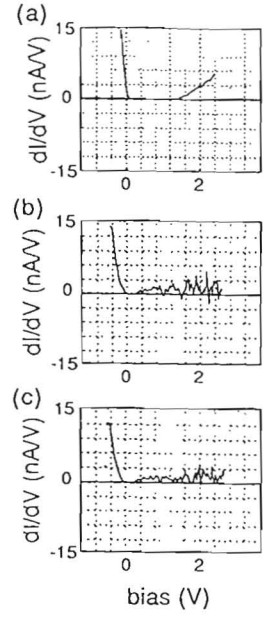

Fig. 6 Density of states obtained for (a) non-treated MoS_2, and for NaOH-treated MoS_2 surface at (b) bright part and (c) dark regions.

ルカリ金属から MoS_2 の d バンドのうち，非占有バンドに電荷が移動するとした，これまでアルカリ金属-MoS_2 層間化合物の電子構造を説明するため用いられてきたモデル[11]とは大きく異なる。また，測定バイアスが −150 mV であることから，Fig. 6 の暗部は，他の部分よりさらに同バイアス近傍の電荷密度が減少した様子を表わしており ((b)→(c))，この領域に，より多くの Na または NaOH が取り込まれていることを示しているものと思われる。

以上の結果から，MoS_2 層間化合物を理解するためには，d バンドの効果などを取り入れた新しいモデルの導入と，新しい機構に基づく理論的取り扱いが望まれる。現在，詳細を明らかにするための実験を進めている。

4. まとめ

NaOH 処理を施した HOPG が，ステージ8の層間化合物の構造に対応するX線回折のパターンを示すことを見出した。同試料に対して STM 観察を行った結果，ホストのグラファイトの2倍あるいは $\sqrt{3}$ 倍の周期をもつ超構造をはじめ，CDW に対応する可能性をもつ，より長周期の超構造を観察することに成功した。また，トンネル分光では，処理により，フェルミ準位近傍の電子密度が増加することが確認された。一方，MoS_2 の場合には，X線回折の結果から期待されるように，超構造は存在せず，基板の格子構造が観察された。処理による電荷移動に関しては，これまでのモデルとは異なり，フェルミ準位近傍に新しい構造の形成を示す結果が得られた。

謝辞

本研究は文部省科学研究費および倉田，池谷，御器谷，泉，材料科学の各財団の助成を得て行われました。心より感謝いたします。

文　献

1) Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **20** (1983).
2) N. Daumas and A. Herold : C. R. Acad. Sci. Ser. **C 268**, 273 (1969).
3) W. Rudorff and E. Schulze : Z. Anorg. Allg. Chem. **277**, 156 (1954).
4) T. Ohno, K. Nakao and H. Kamimura : J. Phys. Soc. Jpn. **47**, 1125 (1979).
5) H. P. Lang, R. Wiesendanger, V. Thommen-Geiser and H. -J. Guntherodt : Phys. Rev. **B 45**, 1829 (1992).
6) H. P. Lang, V. Thommen-Geiser and R. Wiesendanger : Ultramicroscopy **42-44**, 624 (1992).
7) S. P. Kelty and C. M. Lieber : J. Vac. Sci. Technol. **B 9**, 1068 (1991).
8) R. C. Asher : J. Inorg. Nucl. Chem. **10**, 238 (1959).
9) A. Metrot, D. Guerard, D. Billaud and A. Herold : Synth. Met. **1**, 363 (1980).
10) 最近，NaOH 処理を施した HOPG で，本文中図4とは異なる超周期構造が観察され，インターカラントの配列によりこれら超構造を説明するモデルの検討を行った．また，KOH で処理した場合も $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 構造などが形成されることが確認された．K. Miyake and H. Shigekawa : Synthetic Metals, K. Miyake, Y. Aiso, M. Komiyama and H. Shigekawa : Scanning Microscopy, to be published.
11) R. B. Somoano, V. Hadek and A. Rembaum : J. Chem. Phys. **58**, 697 (1973).