

電子励起によるカーボン系物質の構造変化 Structure Changes of Carbon materials induced by Electronic Excitations

目良 裕, 前田康二
Yutaka Mera, Koji Maeda

University of Tokyo, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan.
e-mail: mera@exp.t.u-tokyo.jp

はじめに

炭素は単体でありながら、従来から知られたダイヤモンド、グラファイト、アモルファスカーボン以外に、カルビン、フラレン(C₆₀)、カーボンナノチューブ(CNT)、そして最近ではグラフィンなど種々の構造をとり、かつそれぞれの構造が示す物性も著しく異なる点で、新しい機能性物質としてその将来性が注目されている。しかも炭素-炭素間の結合が強いため、それぞれの構造は熱的にも安定で、普通その間の相互変態は容易には起こらない。しかし、電子励起状態という特殊な環境下に置くと、これらの物質中で大きく原子が変位し比較的簡単に構造変化を起こすことが、近年次々と明らかになってきた。我々のグループでも、アモルファスカーボンに高エネルギーの電子線や軟X線を照射すると、sp³的結合からsp²的結合へと不可逆な構造変化が起きることや[1-3]、C₆₀固体に走査トンネル顕微鏡(STM)の探針から低エネルギーの電子や正孔を注入するとC₆₀分子の重合や解離が起きることを見出してきた[4-6]。本講演では軟X線照射によるCNT中の欠陥生成の実験、及びその機構を探る目的で行ったCNTの軟X線誘起イオン脱離の実験について紹介する。

照射による欠陥生成

欠陥の存在はカーボンナノチューブ(CNT)の物性に大きな影響を与える。最近、電子線や極紫外光を照射することによりCNTに欠陥が導入されることがわかってきた[7]。我々は単層CNT(SWNT)試料に炭素の内殻1s付近の放射光軟X線を照射し、共鳴的に内殻電子を励起したところ、X線吸収スペクトル(XAS)に構造変化を示唆する変化が生じることを見出した。Spring-8のBL27で0次光を一時間照射した前後でXASのπ*ピークにブロードニングが生じた。このブロードニングの大きさを数値化して、照射光エネルギーに対してプロットしたものが

図1であり、炭素1sの内殻電子を励起するエネルギー付近で共鳴的に効果が増大していることがわかる。またXASで検出される構造変化とは別に、照射試料の顕微ラマンスペクトルを測定したところ、照射領域でSWNTラマンスペクトルのG/D比が顕著に減少(欠陥の増大を示す)していることがわかった。(図2)このG/D比の変化には大きな共鳴は見られないことから、ラマンスペクトルに現れる変化は吸収スペクトルの変化を生じているプロセスとは異なるものであると考えられる。このことは、6eV程度の低いエネルギーの光照射で同様なラマンスペクトル変化が観察されていることとも符号する。

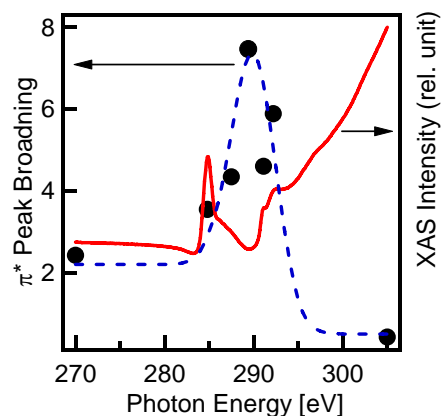


図1

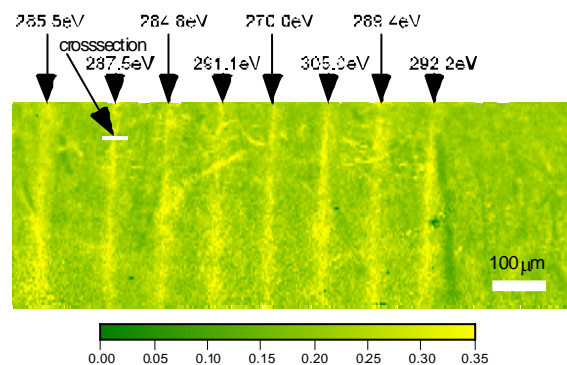


図2

^{13}C -CNT を用いた照射脱離実験

前節で述べた構造変化あるいは欠陥生成機構にイオン脱離が関与しているかどうかを確かめる目的で、炭素 1s 内殻励起を起こす軟 X 線を SWNT に照射することにより生じる原子脱離について調べた。TOF 測定の結果、 C^+ および C_2^+ イオンの脱離は観測されなかった。この結果は欠陥形成に光エッチングが関与していないことを示唆するが、 COO^+ に比定可能なイオンの脱離も観測されており、この結果だけでは化学吸着分子による光エッチングの可能性については結論できない。そこで ^{13}C でエンリッチしたエタノールを原料にアルコール CVD 法で合成した SWNT を試料として用い、PF-BL13C にて軟 X 線照射イオン脱離実験を行った。典型的な TOF スペクトルを図 3 に示す。測定では ^{13}C を含むと思われるような脱離分子ピークは観察されず、軟 X 線照射によって単層カーボンナノチューブに導入される欠陥は、チューブを構成する炭素原子の光誘起エッチングによるものではないことがわかった。

References

- [1] S. Liang, A. Yajima, S. Abe, Y. Mera and K. Maeda, *Surf. Sci.*, 593 (2005) 161.
- [2] S. Liang, Y. Mera, K. Maeda, *Diamond and Related Materials*, 17 (2008) 137.
- [3] S. Liang, T. Banno, Y. Mera, M. Kitajima, K. Ishioka, Y. Harada, Y. Kitajima, S. Shin and K. Maeda, *New Carbon Materials*, 23 (2008) 241.
- [4] Y. Nakamura, Y. Mera, K. Maeda, *Appl. Phys. Lett.*, 77 (2000) 2834.
- [5] Y. Nakamura, F. Kagawa, K. Kasai, Y. Mera and K. Maeda, *Appl. Phys. Lett.*, 85 (2004) 5242.
- [6] Y. Mera, M. Yoshino, Y. Nakamura, K. Saishu and K. Maeda, *Surf. Sci.*, 601 (2007) 5207.
- [7] S. Suzuki and Y. Kobayashi, *Chem. Phys. Lett.*, 430 (2006) 370.

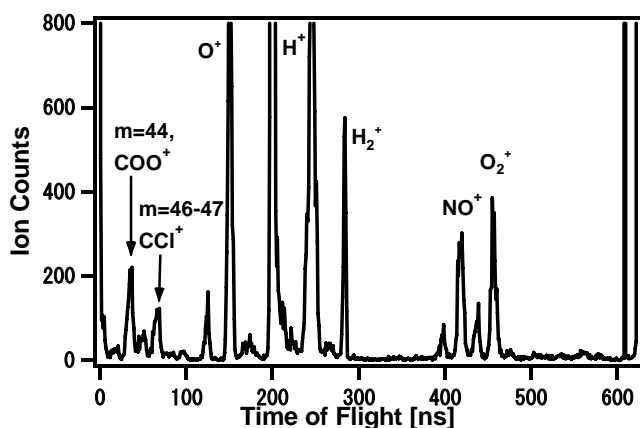


図 3