

論文内容の要旨

論文題目 電子励起による単層カーボンナノチューブの欠陥生成

氏名 目良裕

カーボンナノチューブは、その高い電流密度耐性や、細さ、先端極率半径の小ささ、そして非常に強い引っ張り強度など、多くの特異な物性を持ち、発見以来様々な応用を目的として数多くの研究が行われてきた。特に単層カーボンナノチューブを用いた電子デバイス応用に関しては、そのキャリアの高速性を生かした FET 素子や低抵抗を生かした配線としての使用だけではなく、細さによるナノスケールでの量子性の発現により、単電子デバイスなどの量子効果デバイスを比較的簡単に作製できることが期待され、研究が行われている。

しかし、単層カーボンナノチューブの物性、特に電子輸送物性は、その太さやカイラリティだけではなく、欠陥の存在にも大きな影響をうけることが近年報告されてきている。また最近の報告では、非常に低エネルギーの電子線や光によって、単層カーボンナノチューブに欠陥が導入されることがわかってきた。従って、高い性能を持つカーボンナノチューブ電子素子を実現するためには、低エネルギーの励起によってどのような欠陥がどのような機構で導入されるのか、またその欠陥の性質はどのようなものであるか、についての詳しい知見を得ることが必要になる。

カーボンナノチューブの欠陥は、例えば単電子デバイスを作製する際のポテンシャル障壁として働く場合もあり、単に素子の性質を劣化させるだけの存在ではない。性質のわかっている欠陥を適切に制御することによって、新しい機能を発現させることも期待できる

のである。

上に述べた低エネルギーの励起で起きる欠陥生成などの現象は、電子系の励起により誘起されるドラスティックな原子移動による場合が多く、電子励起現象と呼ばれる。本論文では、この電子励起によって単層カーボンナノチューブに欠陥が導入される現象についての基礎的な知見を得ることを目的とし、軟X線照射による欠陥導入と、走査トンネル顕微鏡からの電流注入による欠陥導入について調べた結果を報告した。

第一章では、研究の目的についてまとめた。

第二章では、背景となる知識として、単層カーボンナノチューブ(SWNTs)の基礎的な物性、特に電子物性と構造に関する事柄を説明し、また固体における電子励起原子移動現象、とくに内殻電子を励起する場合にどのようなメカニズムで反応が生じるかについて、いくつかのモデルを説明した。

第三章では、シンクロトロン放射光を用いた軟X線照射により単層カーボンナノチューブに欠陥を導入する実験、および軟X線照射により単層カーボンナノチューブから脱離する原子・分子を調べた実験について報告した。

本実験で用いた単層カーボンナノチューブは、産業技術総合研究所の畠賢治博士に提供を受けたスーパー・グロースCVD法[9]により合成されたものである。

このサンプルを **Spring-8** においてアンジュレーターからの光を分光せずに直接照射し、その前後のX線吸収スペクトルを測定した。同時に共鳴発光スペクトルも測定した。また照射実験後、空気中で顕微ラマン測定を行った。X線吸収スペクトル(XAS)の測定から、炭素 sp^2 ボンドの特徴である π^* ピークの幅が照射により広がること、つまり SWNTs に構造変化が生じているということがわかった。このことは顕微ラマン測定により、SWNTs の完全性の指標としてよく持ちいられる G/D 比をマッピングした実験でも、照射域で欠陥数が増大していることで確認された。XASの結果も顕微ラマンの結果も、変化が生じる効率が、ある照射光エネルギー(289eV)付近で共鳴的に促進されることを示しており、何らかの共鳴的なメカニズムが働いていることが示唆された。

欠陥生成のメカニズムのうち、光励起原子脱離の可能性を検討するために **KEK-PF** において軟X線照射誘起原子脱離を調べた。このとき、SWNTs 自体からの炭素脱離の有無を調べるため、 ^{13}C -SWNT の試料も用いた。TOFアナライザーにより脱離種を調べた結果、炭素単体での脱離、およびチューブの炭素を含む分子の脱離も観察されず、単純な炭素脱離、および修飾分子の脱離によるエッチング効果は、上記の欠陥生成のメカニズムではないことがわかった。

共鳴発光スペクトルの測定結果において、コア・エキシトンが励起される際にも発光に大きな格子緩和を示唆する裾野が観察されないことから、コア・エキシトンメカニズムに

よる格子緩和も考えにくい。残るメカニズムはスペクテイターオージェ過程の終状態である。この場合、最初に励起されるアンチボンディング状態として適当な電子状態がなければならない。この励起先の候補として、成長中に生成した欠陥サイトにおける局在した反結合状態を考え、その妥当性を第一原理計算によって検証した。その結果、生成エネルギーが小さい、また欠陥に局在して、 π *ピークと σ *ピークの間にアンチボンディング状態が存在するという条件から、Stone-Wales 欠陥に局在する状態が、軟X線照射による欠陥生成の引き金になるスペクテイターオージェ終状態の励起先としてもっとも有望であることがわかった。

第四章では、走査トンネル顕微鏡 (STM) の探針からの刺激により、SWNTs に欠陥を導入する実験について報告した。

実験は超高真空、低温(10K ~ 77K)で行った。欠陥の導入は、選んだ SWNT の上に探針を止め、ある決まった大きさのバイアス電圧でやはりある決まった大きさのトンネル電流を注入するという方法を用いた。

初めに行った実験では、サンプルの熱処理はせずに欠陥生成を試みたところ、探針直下に欠陥が生成した。その欠陥の電子状態を走査トンネルスペクトロスコーピー (STS) によって調べた結果、金属 SWNT 上に生成した欠陥近傍では、HOMO-LUMO ギャップができていたことを見出した。さらに、そのギャップは、金属 SWNT を用いて作製した FET の特性が、電子線照射により大きく変化した、という報告でその特性を説明するために考えられたモデルと非常によく合致するということがわかった。

次に、サンプルをよく熱処理し、クリーンな状態から行った欠陥生成実験では、同様に欠陥は生成するものの、探針直下ではなく、数 nm はなれた箇所に欠陥が生成することがわかった。この欠陥は半導体 SWNT においては、バンドギャップ中に深い二つのギャップ準位を形成する。また、欠陥生成条件でのトンネル電流を調べると、非常に大きく揺らいでおり、STM観察される欠陥ができるとき以外も非常に多くのイベントが起きていることが判った。このトンネル電流の揺らぎを解析することで、欠陥生成の電流依存性が 2 次の依存性を持つことがわかった。

ここで生成された欠陥の構造についての知見を得るため、さまざまな欠陥構造の生成エネルギー、局所状態密度を自分で行った第一原理計算の結果および報告されている計算結果からまとめ、すべての実験結果と比較検討した結果、生成している欠陥の微視的構造のもっとも有力な候補は、Vacancy-atom ペアであるという結論が得られた。

この欠陥が探針直下ではなく、離れたところに見出されることについて、欠陥生成が 2 電子過程で、消滅が 1 電子過程であり、生成と消滅が拮抗した結果、励起位置から離れた箇所の欠陥が残るというモデルを提案し、実験結果が説明できることを示した。

第五章では、以上の研究結果を以下のように総括した。

炭素 1s 内殻吸収端付近の軟X線を照射することによって、単層カーボンナノチューブに共鳴的に欠陥が導入されることをX線吸収スペクトル、および顕微ラマン測定により見いだした。

As grown に存在する Stone-Wales 欠陥に局在した反結合状態への、共鳴的な励起に始まるスペクテイター・オージェ過程の終状態が欠陥生成反応の機構としてもっとも有力であることを考察した。

走査トンネル顕微鏡の探針からの電流注入によって単層カーボンナノチューブに欠陥が生成され、その位置が探針直下から離れた場所にできること、および局所状態密度にギャップ準位が出現することを見出した。また異なる試料準備条件においては、金属ナノチューブに入れた欠陥に付随して HOMO-LUMO ギャップが生じることを見いだした。

ここで着目した欠陥生成過程は2電子過程であることを明らかにし、回復が1電子過程であれば、離れて欠陥生成が起きる理由が、欠陥生成と消滅の拮抗によって説明されることを考察した。