

単層カーボンナノチューブは、グラフェンシート of 巻き方によって金属にも半導体にもなり、その次元性の高さから多くの特異な物性を示すため、基礎・応用両面から数多くの研究が行われている。本論文は、単層カーボンナノチューブに内殻励起を起こす軟 X 線を照射したり走査トンネル顕微鏡探針から低エネルギーの電子を注入すると欠陥が導入される現象を調べたものである。

第一章は緒言であり、単層カーボンナノチューブ中の欠陥がその物性、特に電子輸送物性に大きな影響を及ぼすことが述べられたあと、近年弾き出しを起こさない低エネルギーの電子線や光によっても単層カーボンナノチューブに欠陥が導入されることが報告されるようになってきたことが紹介される。さらに本研究の目的として、「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ために、初期電子励起としては空間的に局在している特徴を持つ2つの励起手法—内殻励起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詳しく調べる」ことが述べられている。

第二章では、まず背景となる知識として、単層カーボンナノチューブの基礎的な物性、特に電子物性と構造に関し簡単に説明し、次に単層カーボンナノチューブの評価手法・研究手法として、ラマン分光法、透過電子顕微鏡、走査トンネル顕微鏡、第一原理計算などに関してその特色やこれまでの研究例が示されている。引き続き、弾き出しを起こさないような低エネルギーの電子線や光照射によって固体の電子系を励起すると欠陥生成や拡散、原子脱離などのドラスティックな原子移動が起こる現象「電子励起原子移動現象」について説明し、特に内殻励起より原子移動が誘起されるメカニズムについていくつかのモデルをあげている。また炭素系物質における電子励起現象についてこれまでの研究を例示しながらまとめている。

第三章では、シンクロトロン放射光を用いて炭素 1s 内殻電子を励起する軟 X 線を照射すること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 線照射による単層カーボンナノチューブからの原子・分子脱離実験について報告している。

欠陥生成のためには放射光リングからの高強度アンジュレータ準単色光を試料に照射し、構造評価のためにはその前後の X 線吸収スペクトル (XAS) を測定し、XAS スペクトルの変化から単層カーボンナノチューブに構造変化が生じていることを強く示唆する結果を示している。また照射実験後、空気中で顕微鏡ラマン測定を行い、欠陥の存在を示すラマン信号が照射領域で顕著に増大していることを明らかにしている。さらにこの欠陥生成効率の照射光子エネルギー依存性が、炭素 1 s 内殻励起吸収端より少し高い 289eV 付近で共鳴的に増大しており、何らかの共鳴的なメカニズムが働いているとしている。

次に軟 X 線照射誘起原子脱離についての実験が述べられ、炭素単体でのイオン脱離、およびチューブを構成する炭素を含む分子のイオン脱離も観察されず、単純な炭素脱離、および修飾分子の脱離による光エッチング効果は、上記の欠陥生成のメカニズムとは考えられないと結論している。

XAS スペクトル測定と同時に測定した共鳴発光スペクトルには、コア・エキシトン励起に伴い大きな格子緩和が起こること表す裾野構造が観測されないことから、コア・エキシトン寿命内に起こる擬ヤンテラー効果は欠陥生成のメカニズムとは考えにくいと主張している。

軟 X 線による共鳴的欠陥生成を説明するメカニズムとして、反結合軌道への共鳴内殻励起後のスペクテイターオージェ過程の終状態機構を提案し、内殻電子の励起先の候補として、既存の欠陥サイトに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討している。その結果、生成エネルギーが小さく、また欠陥に局在して π^* ピークと σ^* ピークの間に反結合状態が存在するという 2 条件を Stone-Wales 欠陥が満たすことが示され、Stone-Wales 欠陥に局在する状態への共鳴的内殻励起で始まるスペクテイターオージェ終状態機構によって、共鳴的欠陥生成が説明できることを主張している。

第四章では、走査トンネル顕微鏡 (STM) の探針による刺激を用い、95K 以下の低温で単層カーボンナノチューブに欠陥を導入する実験について述べている。本実験では、その製造法・前処理条件が異なる二種類の試料を用い、試料によって異なる欠陥が生成することを見出している。

過酸化水素水による化学処理を経た試料に対し脱ガス処理をせずに欠陥生成を試みた実験では、約 4 eV 以上のホットエレクトロンを STM 探針から金属単層カーボンナノチューブへトンネル注入すると、探針直下に欠陥が生成すること、その欠陥の局所状態密度を走査トンネル分光法によって調べた結果、生成した欠陥で局所的に HOMO-LUMO ギャップが形成されることを見出している。この結果は、既に報告されていた、金属単層カーボンナノチューブを用いた FET の特性が、弾き出しを起こさない電子線照射により半導体的なものへと変化する現象を説明するために提案されていた現象論的モデルを実験的に裏付けるかたちとなっている。また、この欠陥の生成は、水を付着させた金属単層カーボンナノチューブに特有に起こる現象であることも述べている。

いっぽう、超高真空中で脱ガス処理により清浄化した高純度試料に対して行った実験では、やはり 4 eV 以上のホットエレクトロンのトンネル注入によって欠陥は生成するものの、生成箇所は探針直下ではなく数 nm 離れる特徴があることを見出している。この欠陥は、半導体単層カーボンナノチューブにおいてはギャップ中に二つの深いギャップ準位を持つこと、および欠陥生成するバイアス電圧でトンネル電流を観測すると、単層カーボンナノチューブ上ではトンネル電流が顕著に揺らぐことを見出している。このトンネル電流の揺らぎが欠陥の生成消滅によるものと仮定し、欠陥生成頻度が電流の 2 乗で増大するとしている。

生成した欠陥の構造については、STM 像と局所状態密度に関する実験結果と第一原理計算を比較検討し、局所状態密度の特徴から STM 像で観察される欠陥は Vacancy-atom ペアか Adatom dimer であり、更に後者と対になって生成するべき Divacancy が観察されない事実から、初期欠陥として生成するのは Vacancy-atom ペアであると結論している。

この欠陥が探針直下ではなく、数 nm 離れたところに生成される異常現象について次のようなモデル、すなわち、4 eV 弱の低いバイアス電圧欠陥生成が 2 電子過程で、4eV 強の高いバイアス電圧で消滅が 1 電子過程で起こり、生成と消滅が競合する結果、励起位置から離れた箇所に生成した欠陥が残留する、というモデルを提案し、実験結果が半定量的にも説明できることを示している。このモデルからは、欠陥に高いバイアス電圧で電流注入すると欠陥が消滅すること、消滅が起こるしきい電圧より低いバイアスで電流注入すると探針直下で欠陥が生成することが期待されるが、実際そのようになる観察例を示している。

第五章は本論文の結言であり、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、その機構が既存の Stone-Wales 欠陥に局在した反結合軌道への共鳴的な励起に始まるスペクテイター・オージェ終状態機構によって説明できること、また走査トンネル顕微鏡の探針からの低エネルギー電子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ることを、前処理の異なる 2 種類の試料について調べた結果、水が付着した金属単層カーボンナノチューブでは HOMO-LUMO ギャップを持つ欠陥が探針直下に、清浄な半導体カーボンナノチューブでは Vacancy-atom ペアと解釈できる欠陥が探針から数 nm 離れた位置に生成すること、を結論している。

以上を要するに、本研究は電子励起により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、軟 X 線による内殻励起とトンネル電流注入といういずれも局所的励起ではあるが異なる刺激によって起こる欠陥生成の詳細を明らかにし、その機構について考察したものである。これらの業績は、ナノ物質における電子励起原子移動現象に関する学術的発展に寄与するのみならず、カーボンナノチューブの電子素子への応用に対し重要な知見を提供するものと評価できる。

よって本論文は博士 (工学) の学位請求論文として合格と認められる。