

軟 X 線発光分光法による単層カーボンナノチューブの研究

The soft X-ray emission spectroscopic study of single-walled carbon nanotube

辛 埴^{a,b}, 津田 俊輔^a, 原田 慈久^b, 徳島 高^b, 竹内 智之^c**Shik Shin^{a,b}, Shunsuke Tsuda^a, Yoshihisa Harada^b, Takashi Tokushima^b, Tomoyuki Takeuchi^c**^a 東京大学物性研究所, ^b 理研/SPring-8, ^c 東京理科大学^aISSP/University of Tokyo, ^bRIKEN/SPring8, ^cTokyo University of Science

軟 X 線分光を用いて単層・多層カーボンナノチューブの電子状態を観測した。単層ナノチューブでは吸収スペクトルを測定した。また多層ナノチューブでは吸収スペクトルと発光スペクトルを測定した。その結果、発光スペクトルには強い偏光依存性が観測された。また弾性散乱ピークの形状にグラファイトシートとは異なる振る舞いを見出した。

We performed soft X-ray spectroscopy on single and multi wall carbon nanotube to study electronic structure. From a single-wall carbon nanotube we obtained absorption spectra and from multi-wall carbon nanotube, we obtained absorption and emission spectra and the result shows strong polarization dependence. An elastic scattering peak shape is different from graphene sheet.

背景

カーボンナノチューブ(CNT)はグラファイトシートを丸めたような構造をしており、その巻き方により金属にも半導体にもなると考えられている。しかしその電子状態の実験的な検討は十分であるとは言えない。その主な原因としては試料の不均一性が挙げられる。一般に用いられている CNT 試料は太さ、巻き方、向きがそろっていないため、通常の分光的手法ではそれらを弁別することが出来ない。向きのそろった試料を用いることで偏光依存性から電子状態の対称性に関する知見を得ることが出来ると考えられる。

また、グラファイト(HOPG)では σ^* 共鳴励起で局所的に格子が歪んで、弾性散乱ピークが非対称になることが知られている[1]。これに対し、CNT ではグラファイト面が管状になるため、面内方向と面間方向の電子状態が直交しなくなり、面間の相互作用も増大すると考えられる。この様子を内殻励起による局所歪みの挙動から調べるため、 σ^* 共鳴の近傍で励起エネルギーを合わせてグラファイトと多層 CNT (MWCT) の C1s 発光を測定した。

実験

向きのそろった CNT 試料として、ゼオライト

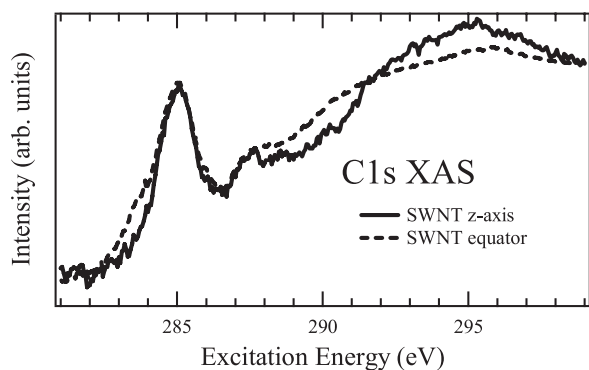


Fig.1 C1s XAS of SWCT.

結晶中に生成した単層ナノチューブ(SWNT)と基盤に垂直にブラシ状に生成した多層ナノチューブ(MWNT)について C1s 吸収・発光分光の偏光依存性を測定した。参照試料としてグラファイトの C1s 吸収・発光の測定も行った。吸収は試料電流測定で行った。

結果

SWNT の吸収スペクトルを Fig. 1 に示す。この試料はこれまで報告されている CNT の中で最も細い SWNT であるため、量子効果が強く現れることが期待される。入射光の偏光方向が SWNT の軸に平行(z-axis)・垂直(equator)の2つの配置で測定した。各スペクトルには 285eV 付近に π^* バンドが、292~296 eV 付近に σ^* バンドが観測された。配置の違いによるスペクトル形状の変化は 283~284eV と 288~291eV 見られる。この変化の有意性はより詳細な解析を必要とする。

Fig. 2, Fig. 3 にグラファイト及び (ブラシ状) MWCT の C1s 発光スペクトルを示す。

Fig. 2 は図中に示した基板配置と入射偏光で σ^* 共鳴励起における発光を MWCT とグラファイトと比較したものである。幾何学的にグラファイトと等価な配置というのではないが、垂直配向とすれば同じ色で示したスペクトルが近い情報を与える。MWCT では σ と π の発光成分が混

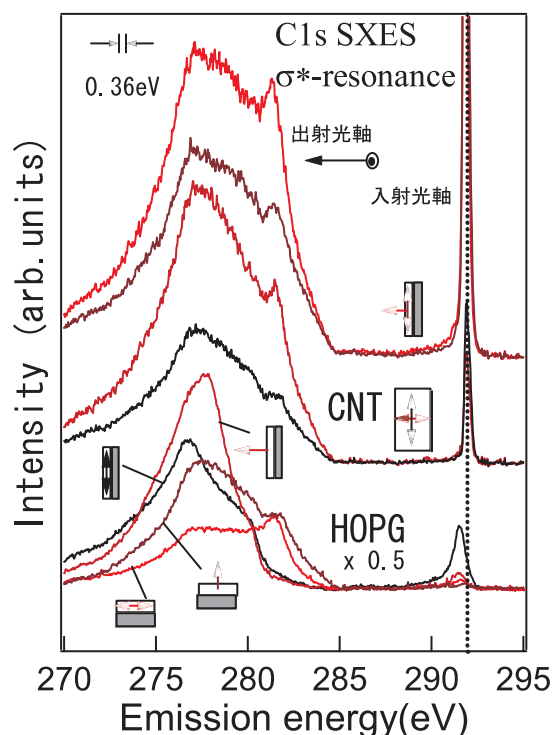


Fig.2 C1s SXES of HOPG and MWCT at σ^* excitation.

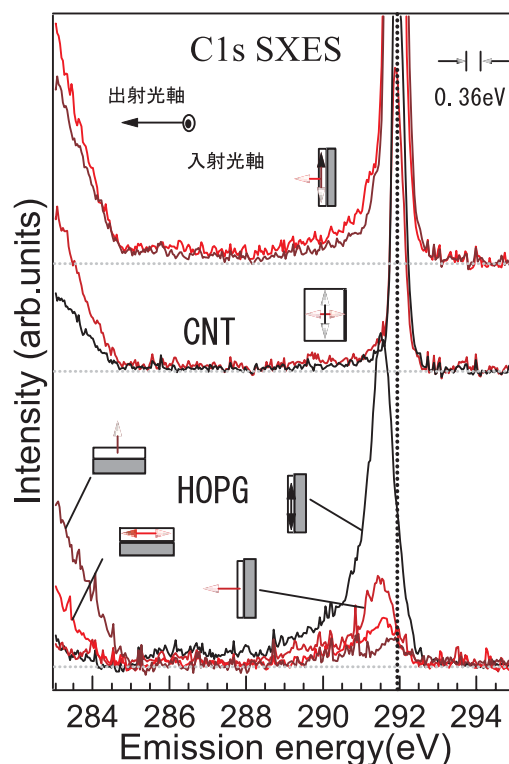


Fig.3 C1s recombination emission of HOPG and MWCT at σ^* excitation.

在するため、グラファイトのように σ 発光と π 発光がきれいに分離しないが、277eV 付近(σ 発

光)と 281eV 付近(π 発光)のピーク強度比がグラ
ファイトと比較的よく対応している。290eV 以
上に見られる弾性散乱に着目すると、どの試料
配置でもかなり強い弾性散乱が観測されている。
これは弾性散乱が強く抑制されているグラファ
イトと対照的である。Fig. 3 はこの弾性散乱(再
結合発光)近傍を拡大したものである。MWCT で
も弾性散乱ピークがテイルを引いて非対称にな
っていることがわかる。これは σ^* 共鳴のみで、
 $\sigma^* \pm 1\text{eV}$ の励起ではほぼ対称であった。グラフ
ァイトと対応する配置を見ると、強くテイルを
引く試料配置、偏光配置が対応していない。こ
れはMWCTでは円筒面内よりも半径方向に歪み
やすいことを表していると考えられる。

参考文献

- [1] Y.Harada, T.Tokushima, Y.Takata, T.Takeuchi,
Y.Kitajima, S.Tanaka, Y.Kayanuma, and S.Shin,
submitted to Phys. Rev. Lett.