

C₅₉Nピーポッドの紫外光電子スペクトル

(愛媛大院・理工¹、理論・物理化学研(ギリシャ)²、産総研ナノチューブ応用³、筑波大院数理物質科学⁴、JSTさきがけ⁵) ○八木創¹、徳本 頌治¹、善木 将嗣¹、財満 壮晋¹、宮崎 隆文¹、Nikos Tagmatarchis²、飯泉 陽子^{3,4}、岡崎 俊也^{3,4,5}、日野 照純¹

【序】単層カーボンナノチューブ(SWCNT)内にフラーレンを内包したピーポッドは、SWCNTと内包フラーレンとの相互作用によってSWCNTとは異なった物性を示す。例えば、内包するフラーレンの種類によってp型、両極性、金属的といった様々な輸送特性を示す事が知られており、有力なナノエレクトロニクス材料として近年注目を集めている。特にC₆₀ケージの炭素原子1つを窒素で置換したC₅₉Nを内包したものは現在のところn型の輸送特性を示す唯一のピーポッドであり[1]、電子供与性の強いC₅₉NからSWCNTへの電荷移動が起こっていると考えられている。C₅₉Nは反応性が高く、N原子に再近接の炭素原子C'を介して他の炭素原子と容易に結合を作る事が知られており、単体では二量体の状態で安定化する[2]。今回我々はSWCNT、C₆₀ピーポッド(C₆₀@SWCNT)、C₅₉Nピーポッド(C₅₉N@SWCNT)および(C₅₉N)₂の紫外光電子スペクトル(UPS)測定を行ったのでその結果について報告する。

【実験】UPS測定はHe光源とVG SCIENTA社の電子エネルギー分析器SES100を用い、全て室温において行った。結合エネルギーは真空蒸着した金の薄膜のフェルミエッジを基準にしている。清浄表面を得るために、測定前にSWCNT、C₆₀@SWCNT、C₅₉N@SWCNT試料は超高真空中で200度で数時間加熱した。(C₅₉N)₂試料については、まず銅の基盤上に金の薄膜を真空蒸着し、その上に(C₅₉N)₂を真空蒸着してin situで測定した。

【結果と考察】図1にSWCNTとC₆₀@SWCNTのUPSを示す。SWCNTのUPSと比べて、C₆₀@SWCNTではいくつかの新たなピークが見られた(図中矢印)。内包されたC₆₀(C₆₀ Pea)の電子状態を得る

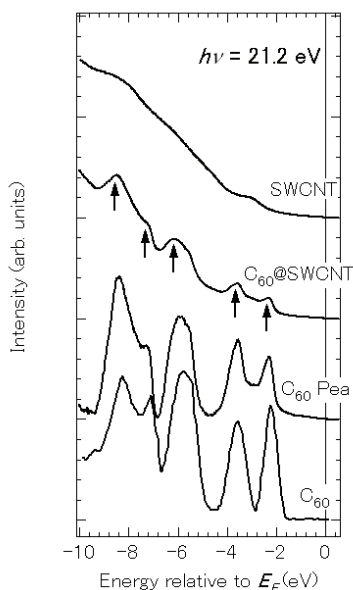


図1: SWCNT、C₆₀@SWCNT、C₆₀ [3]のUPSおよび、差から得られた内包C₆₀のスペクトル。

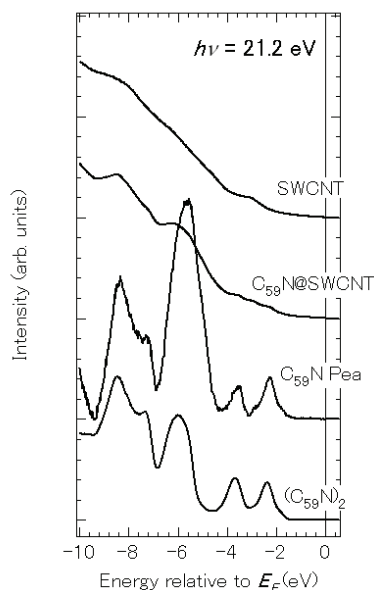


図2: SWCNT、C₅₉N@SWCNT、(C₅₉N)₂のUPSおよび、差から得られた内包C₅₉Nのスペクトル。

ため、二次電子のバックグラウンドを引いた[3]後の $C_{60}@SWCNT$ と $SWCNT$ の差スペクトルを図1に示す。この差スペクトルは過去に報告されている C_{60} Peaのスペクトル[4]と同様に、 C_{60} 薄膜のUPS [5]と比較してピーク位置やピーク幅に殆ど差は見られなかった。

$SWCNT$ 、 $C_{59}N@SWCNT$ 、 $(C_{59}N)_2$ のUPSを図2に示す。 $C_{60}@SWCNT$ の場合と同様にして得られた $C_{59}N$ Peaのスペクトルも併せて示してある。 $C_{59}N$ Peaのスペクトルは $(C_{59}N)_2$ のUPSと比較して-6 eVにあるピークの幅が広がっており強度も高いが、このエネルギーは表面が清浄でない場合に酸素の2pのピークが現れるところであり、この違いが本質的なものかどうかは更に検討する必要がある。その他のピーク位置は全体的に0.1 eVほど低結合エネルギー側にシフトしており、ピーク幅には大きな変化は見られなかった。

図3は C_{60} Pea、 C_{60} 、 $C_{59}N$ Peaおよび $(C_{59}N)_2$ のスペクトルの E_F 近傍の拡大図である。ピークB、Cはそれぞれ C_{60} のHOMOおよび next-HOMOであり、肩構造AはN2pの性格を強く持ち、C'付近に局在した $(C_{59}N)_2$ のHOMOである[5]。 $C_{59}N$ PeaのピークB、Cの位置は C_{60} と同じであるが、 $(C_{59}N)_2$ では C_{60} に対して0.1 eVほど高結合エネルギー側にシフトしていた。 $(C_{59}N)_2$ ではN原子の持つ余剰な電荷により電子ドーピングされ、試料の仕事関数が C_{60} と比べて変化したためピーク位置がシフトしたが、 $C_{59}N@SWCNT$ では $C_{59}N$ から $SWCNT$ への電荷移動が起こって C_{60} と同じピーク位置に戻ったと考えられる。このシフト以外は $(C_{59}N)_2$ と $C_{59}N$ Peaのスペクトルは殆ど同じであった。

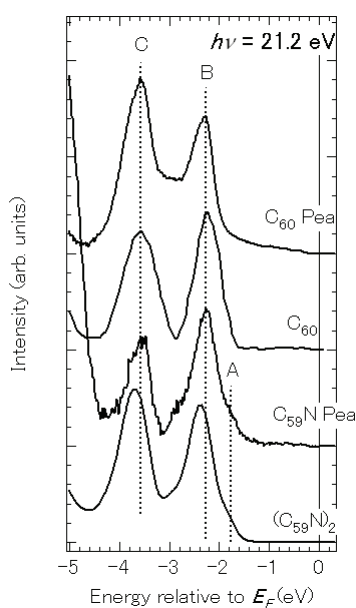


図3: 図 1、図2に示した C_{60} 、 C_{60} Pea、 $(C_{59}N)_2$ 、 $C_{59}N$ Peaのスペクトルの拡大図

- [1] T. Kaneko *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **130**, 2714 (2008).
- [2] J. C. Hummelen *et al.*, Science **269**, 1554 (1995).
- [3] X. Li *et al.*, J. Electro. Spectrosc. Relat. Phenom. **63**, 253 (1993).
- [4] H. Shiozawa *et al.*, Phys. Rev. B **73**, 075406 (2006).
- [5] T. Pichler *et al.*, Phys. Rev. Lett. **78**, 4249 (1997).