

炭化水素熱分解法により作製した窒素添加
アモルファスカーボン薄膜の微視的構造に関する研究

Study on Microscopic Structure of Nitrogen-
Incorporated Amorphous Carbon Thin Films Prepared by
Hydrocarbons Pyrolysis Method

村田 悠馬

電気通信大学大学院情報理工学研究科
博士(工学)学位 申請論文

2018年3月

炭化水素熱分解法により作製した窒素添加
アモルファスカーボン薄膜の微視的構造に関する研究

Study on Microscopic Structure of Nitrogen-
Incorporated Amorphous Carbon Thin Films Prepared by
Hydrocarbons Pyrolysis Method

博士論文審査委員会

主査 桑原 大介 准教授

委員 一色 秀夫 教授

委員 田中 勝己 理事

委員 中村 淳 教授

委員 水柿 義直 教授

委員 奥野 剛史 教授

著作権所有者

Copyright by

村田 悠馬

Murata Yuma

2018

Study on Microscopic Structure of Nitrogen-Incorporated Amorphous Carbon Thin Films Prepared by Hydrocarbons Pyrolysis Method

Yuma Murata

Abstract

The objective of this thesis is to understand the role of the substituted nitrogen atoms in amorphous carbon (a-C) thin films. Nitrogen-doped a-C (N-doped a-C) thin films were prepared by a thermal decomposition method using a mixture of $\text{CH}_4 + \text{NH}_3$ under atmospheric pressure. The effects of nitrogen in a-C system were systematically studied with Raman spectroscopy, X-ray and ultra-violet photoelectron spectroscopies (XPS/UPS), and solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR).

The results of Raman spectra indicate that a-C thin films are composed of carbon clusters and the substituted nitrogen atoms should be homogeneously distributed in each carbon cluster with a diameter of a few nanometers. Based on XPS C 1s core-level shift of N-doped a-C thin films induced by charge transfer between carbon and nitrogen atoms, it can be realized that the nitrogen atoms affect not only on the local electronic structure but also on the bulk structure of the carbon clusters. The studies on adsorption and reaction with NO molecules make clear the presence of two kind of local sites, defect sites and adsorbed O^{2-} species. For a-C thin films, both defect sites and O^{2-} species are responsible not only for NO adsorption but also for the reaction, whereas for N-doped a-C thin films NO can be adsorbed on O^{2-} species. As a result, nitrogen doping incorporation to a-C reduces the defect sites density to enhance the chemical stability on the surface. NMR spectroscopy provides new insights into the effects of nitrogen atoms on the local electronic environment of a-C. The slight isotropic shifts are detected upon

nitrogen incorporation and can be explained by a decrease in the electron density along the c-axis on the graphite cluster. This indicates the modification in a π -electron system of the carbon clusters upon nitrogen incorporation to a-C.

It is concluded that the nitrogen atoms in a-C system are distributed in a carbon cluster and as a result, the nitrogen atoms have the ability to affect the bulk structure as well as the local structure. The present study will shed light on understanding nitrogen doping into carbon allotropes including a-C.

炭化水素熱分解法により作製した窒素添加アモルファスカーボン薄膜の 微視的構造に関する研究

村田 悠馬

概要

アモルファスカーボン (amorphous carbon: a-C) 薄膜は、 sp^3 結合炭素、 sp^2 結合炭素、水素が混在した非晶質炭素薄膜である。優れた機械特性を有する硬質 a-C は、ダイヤモンドライクカーボン (diamond-like carbon: DLC) と呼ばれ、コーティング材料として様々な産業分野に応用されている。申請者らは、a-C 薄膜の作製方法として、大気圧下での炭化水素の熱分解を利用した安全・安価・簡便な独自の作製方法“炭化水素熱分解法”を発展させてきた。

a-C は、 sp^3 炭素と sp^2 炭素の割合比、不純物添加等で異なるバンドギャップを有する。このことから、コーティング材だけでなく新規半導体材料や低環境負荷の機能性材料としての応用が期待されている。a-C のさらに大きな特徴は、長距離秩序をもたないが、短・中距離秩序をもつことである。つまりナノスケール領域の微視的な構造においては、 sp^3 、 sp^2 炭素のそれぞれの単位ユニット (sp^3 、 sp^2 炭素ネットワーク) の集合体から構成される点にある。

この単位ユニットの大きさやユニット同士の結合状態などで a-C の種々の物性が特徴付けられる。その一例として、単位ユニット中にローカルに半導体・金属的に働くサイトが存在する場合、これらの構成割合によってバルク的な電気特性や光学バンドギャップなどの物性が決定づけられる。著者は、不純物 (窒素) 添加によって単位ユニットの性質を制御し、(a-C の) バルク材料としての物性を制御できる可能性に着目した。a-C 中への窒素添加はこれまで研究されてきたが、微視的構造中の窒素の働きについての知見は十分に得られていない。本論文は、a-C 構造中での添加窒素の働きを構造的な見地から解明することを目的とした。

本研究対象となる non-doped a-C および異なる窒素添加量の窒素添加 a-C 薄膜は大気圧下での CH_4 , NH_3 の熱分解により作製した。従来の半導体へのドーピング機構とは異なり、数 at.% の窒素添加によって、a-C の電気抵抗率や光学バンドギャップが増加する結果が得られた。この結果は、窒素添加により a-C の物性制御ができることを意味する。また、有機元素分析により窒素添加 a-C の水素量は 1 at.% 以下であり、窒素本来の作用を解析できる系となっていることも特徴である。

ラマン分光法で得られた結果に基づいて、a-C の微視的構造とそこへの窒素の取り込まれ方について考察した。炭化水素熱分解法で作製した a-C は 1 nm 以下のサイズのグラファイトクラスターの集合体から構成され、各々のクラスター中に窒素が取り込まれている構造モデルを提案した。

X 線/紫外光電子分光法 (XPS/UPS) を用いて、構造中の窒素の働きを評価した。窒素添加量の増加に伴い、XPS C 1s スペクトルが高結合エネルギー側にシフトしていることがわかった。このシフトの理由は、母材である各炭素クラスター内に窒素が均一に添加され、母材全体に亘る “charge transfer” が起きたことによると解釈した。UPS の結果では、窒素添加によりフェルミ準位近傍の価電子帯構造が大きく変化していることがわかった。これは、a-C が表面の性質に支配されるクラスターから構成されていることを支持する結果である。

XPS/UPS を用いた実験では、窒素添加 a-C と non-doped a-C の局所構造や表面構造の違いを、一酸化窒素 (NO) をプローブ分子として評価した。Non-doped a-C では、表面に存在する欠陥が NO 吸着サイトとして働くこと、窒素添加 a-C では、表面上の欠陥が窒素により終端化され、 O_2 が主に NO 吸着サイトとして働くことが示された。さらに、窒素が a-C の表面を化学的に安定化させる働きがあり、a-C 中に存在する欠陥が窒素のドーピングサイトとして働くことが指摘された。アモルファスな表面の局所構造の分析手法や、 NO_x 浄化触媒機能の探索に繋がる独創的な研究であると評価できる。

最後に、a-C を構成する sp^3 , sp^2 炭素の割合および微細構造内での窒素の働きについて固体核磁

気共鳴法 (固体 NMR) を用いて評価した。当該分野において初めて ^{13}C 同位体濃縮した窒素添加 a-C を作製し、窒素添加による NMR 化学シフトのわずかな違いを観測することに成功した。窒素添加による sp^3 , sp^2 炭素の割合 ($\text{sp}^3/(\text{sp}^2+\text{sp}^3) = 4\%$) に明確な違いはなかったが、NMR 共鳴線が高 ppm 側にシフトしていることがわかった。このシフトの起源は、静止 NMR 実験により詳しく調べられた。そして窒素の存在により、a-C の π 電子密度が微細構造において変化していることを明らかにした。このことは、固体 NMR によって (XPS/UPS やラマン分光法などでは識別できない) 微細構造における窒素の働きを考察できたことを意味する。

本論文の主張は、a-C がナノサイズの炭素クラスターから構成され、添加した窒素がこの小さなクラスター内に取り込まれるという考えに帰結する。小さな炭素クラスター中に取り込まれる窒素原子の特徴的な作用が、種々の分光学的手法により実験的に見出された。本研究で得られた知見は、a-C を含む炭素同素体へのヘテロ元素置換による材料設計および炭素同素体の機能解明に対して大きく寄与することが期待される。

目次

1	序論	1
1.1	アモルファスカーボン薄膜	1
1.2	アモルファスカーボン薄膜の構造評価	4
1.3	アモルファスカーボン薄膜への窒素添加	6
1.4	本研究の目的と構成	9
2	実験方法	13
2.1	炭化水素熱分解法および分析装置	13
2.2	分析手法	15
2.2.1	ラマン分光法	15
2.2.2	X線/紫外光電子分光法 (XPS/UPS)	18
2.2.3	固体核磁気共鳴法	20
3	電気特性・光学バンドギャップおよび水素含有量の評価	25
3.1	電気特性・光学バンドギャップ	26
3.2	有機元素分析	29
4	ラマン分光法および光電子分光法を用いた N-doped a-C の評価	31
4.1	緒言	31
4.2	実験方法	32
4.3	ラマン分光法による構造評価	34
4.4	膜中の窒素の均一性	40
4.5	C 1s, N 1s 内殻準位スペクトル	42

4.6	UPS を用いた価電子帯の評価	56
4.7	結言	60
5	NO 吸着実験による表面構造の評価	62
5.1	緒言	62
5.2	実験方法	63
5.3	NO 吸着実験の結果および考察	65
5.4	結言	72
6	固体 NMR による微細構造の評価	74
6.1	緒言	74
6.2	^{13}C 同位体濃縮した試料の作製	76
6.3	ラマン分光法による ^{13}C 同位体濃度の評価	77
6.4	ラマン分光法による ^{13}C 同位体の膜中での分布評価	81
6.5	XPS による NMR 測定試料の評価	81
6.6	固体 NMR の測定方法と条件	82
6.7	窒素添加による ^{13}C NMR 共鳴線のシフト	84
6.8	^{13}C 同位体濃度による粉末パターンの異なり	93
6.9	スピン-格子緩和時間 T_1	96
6.10	結言	102
7	結論	103
	参考文献	107

参考論文の印刷公表の方法および時期

謝辞

著者略歴

付録

1 序論

1.1 アモルファスカーボン薄膜

近年, C_{60} , カーボンナノチューブ, グラフェンの発見やダイヤモンドの気相成長法の発展のようにカーボン科学は重要な進展を遂げている [1, 2]. 炭素材料はその結合状態により様々な形状・物性をとる. たとえば, ダイヤモンドは, 炭素原子の四つの価電子が sp^3 混成軌道を取り, 炭素間に強い σ 結合を伴って四面体構造を形成する. ダイヤモンドは, 物質中では最も硬く, 高い熱伝導性や高い透過性などの性質をもつ. 一方, グラファイトは炭素原子の四つの価電子の内, 三つは sp^2 混成軌道を取り, 炭素原子同士が六角網目面を形成する. 残り一つの価電子 (π 電子) は $p\pi$ 軌道を取り, 面間に弱いファンデルワールス力をもつ. この π 電子は非局在化しており, グラファイトは高い導電性を示す. また, 面方向では滑りやすく高い潤滑性をもつ.

アモルファス炭素膜 (amorphous carbon: a-C) は sp^3 結合炭素, sp^2 結合炭素, 水素から構成される非晶質炭素膜の総称である. とりわけ, 硬質 a-C 膜はダイヤモンドライクカーボン (diamond-like carbon: DLC) と呼ばれ, 高硬度, 低摩擦, 化学的不活性, 光学的透過性など優れた性質を有する. 優れた機械特性をもつ a-C は, クロム系コーティングに置き換わる環境負荷の少ないコーティング材料として様々な産業分野で応用されている [3-7].

a-C のコーティング材への研究はこれまで十分になされてきたが, 半導体等のエレクトロニクス分野への機能探索 [8] に関する研究は数少ない. a-C の重要な特徴は, 他の炭素同素体材料とは違い sp^3 炭素, sp^2 炭素の構成割合によって, 様々な物性をもつことができる点にある. 原理的には, a-C のバンドギャップは, sp^2 結合に由来するグラファイト構造とダイヤモンド構造に由来する sp^3 の結合比を変えることや, 不純物ドーピングなどにより制御できる. したがって, 可変バンドギャップ半導体, 太陽電池等の応用が期待できる [9, 10].

アモルファスな材料は周期構造を有さないため, バンド構造という概念をもたない. しかし, 短距

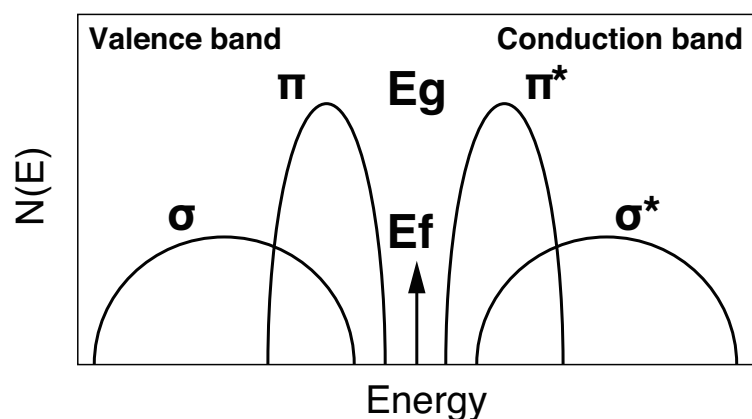


Fig. 1.1. Schematic DOS of a-C consisting of σ and π states.

離秩序においては、バンド構造をもつと考えられている。a-Cにおいては、 sp^3 結合は、価電子帯に σ 結合に起因する状態密度 σ 状態を形成し、伝導帯では、空の σ 状態(σ^*)が形成される。一方、 sp^2 に起因する π 結合は、価電子帯と伝導帯に、 π 状態と空の π 状態(π^*)をそれぞれ形成する。Figure 1.1は π 結合に起因する状態密度と σ の状態密度から構成されるa-Cの簡易的なバンド構造モデルを示す。炭素の π 結合に起因する状態密度がフェルミ準位近くに形成されるため、 sp^2 炭素は電気特性や光学バンドギャップ等に相関をもつ [11]。一方、 σ の状態密度を形成する sp^3 炭素は主に機械特性に相関をもつ。

こうした背景から、a-Cの物性は炭素の sp^3 、 sp^2 結合の比(sp^3C/sp^2C)またC-H結合、水素量に強く依存する [7]。そのため、JacobとMollerら [12]によって、a-CはFig. 1.2に示すような三元相図で分類する提案がなされた。a-Cは、 sp^2 、 sp^3 結合比、水素量によって主に次のように分類されている; (i) 水素含有量が低いグラファイトに近い構造 (graphitic a-C), (ii) 水素を多く含むa-C (hydrogenated amorphous carbon: a-C:H), (iii) 水素含有量が低い p^3 結合炭素の割合が高い構造 (tetrahedral amorphous carbon: ta-C), (iv) 水素を多く含むta-C (tetrahedral hydrogenated carbon: ta-C:H)。a-Cは、プラズマ化学気相成長 (PECVD)、スパッタリング (sputtering)、パルスレーザーアブレーション (PLA)、フィルター型カソード真空アーク (FCVA) 法などによって作製される。作製方法によってa-Cの sp^2 と sp^3 炭素の割合やその物性は異なり、作製方法と構造・

物性の相関が現在に至るまで体系的に調べられている [13–16].

Table 1.1 は、いくつかの代表的な作製方法によって作られた a-C の物性データを示す. 一般的には, sp^3 炭素を多く含む高硬度な ta-C は, FCVA 法 [16,17] によって作製される. 一方で, sp^2 を多く含んだ低摩擦な a-C は, スパッタ法 [18] によって作製されることが多い. こうした作製方法の違いによって生まれる多様な物性が a-C の様々な用途への活用を可能にする. しかし, 実用面で眺めると, これらの作製方法は真空装置を必要とし工業的に高コストであるため, a-C の作製プロセスの低コスト化が課題となっている.

われわれは大気圧下での炭化水素の熱分解を利用した安全・安価・簡便な独自の作製方法 “炭化水素熱分解法” を発展させてきた [19–22]. 炭素膜の堆積には 1073 K 以上の温度が必要なため, 融点の関係から全ての金属基板に堆積できるわけではないが, この作製方法は従来の作製方法と比べ, 安価で形状によらず大面積に堆積できることが特徴である. くわえて, 熱分解による作製は熱平衡反応であるため, 再現性が高く, a-C の構造安定性や不純物を熱分布に従い均一に添加できることなど, 熱力学的見地に基づき反応機構や物理現象の考察ができる利点がある.

本研究の対象である a-C 薄膜は工業的に実用可能な大気圧下での炭化水素熱分解法により作製される. この作製方法は, 廃棄に対して環境に負荷をかけない機能材料として a-C の更なる用途拡大に貢献できる. さらに, 他とは異なる作製方法であることから a-C 薄膜に対して新たな知見を提供できる可能性があり, 基礎物性の点から従来の作製方法の a-C 薄膜に対して比較検討できる. なお, 炭化水素熱分解法で作製した a-C 薄膜は, Fig. 1.2 の中では, 水素含有量が少ない sp^2 炭素の割合が多い a-C に分類される. 第 6 章において詳細に言及するが, 具体的には, sp^3 炭素の割合は, $sp^3/(sp^3+sp^2)[\%] = \sim 4\%$ である. また, 第 3 章の電気特性の評価で示すように本研究対象となる a-C は導電性が高く, 金属的な電気特性を有する.

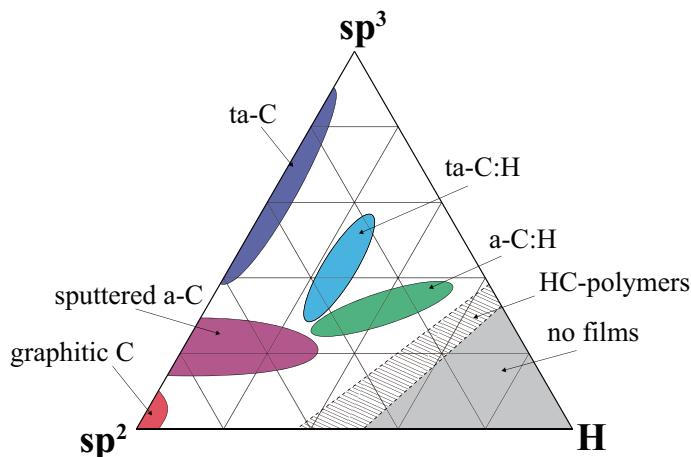


Fig. 1.2. Ternary phase diagram of bonding in amorphous carbon-hydrogen alloys.

Table 1.1. Comparison of major properties of amorphous carbons with those of reference materials diamond, graphite [7].

	sp ³ (%)	H (%)	Density (g cm ⁻³)	Gap (eV)	Hardness (GPa)
Diamond	100	0	3.515	5.5	100
Graphite	0	0	2.267	0	
Sputtered C	5	0	2.2	0.5	
ta-C	80–88	0	3.1	2.5	80
ta-C:H	70	30	2.4	2.0–2.5	50
a-C:H hard	40	30–40	1.6–2.2	1.1–1.7	10–20
a-C:H soft	60	40–50	1.2–1.6	1.7–4	< 10

1.2 アモルファスカーボン薄膜の構造評価

a-Cの特徴は、Fig. 1.3に示すようにナノスケールではsp³, sp²炭素のそれぞれの単位ユニット(sp³, sp²炭素ネットワーク)の集合体であり、この単位ユニットの大きさやそれ同士の結合状態などでa-Cの種々の物性が特徴付けられる点にある。このそれぞれの単位ユニットにおいて局所的に半導体・金属的に振る舞うサイトとして存在しているならば、これらの構成割合によって最終的なバルクの電気的特性や光学バンドギャップなどの物性が決定付けられると考えられる。したがって、長距離秩序をもたないランダムネットワークから構成されるa-Cの構造と物性の相関を理解するためには、sp²炭素、sp³炭素、欠陥のような短・中距離秩序からなるナノスケールの局所的な構造

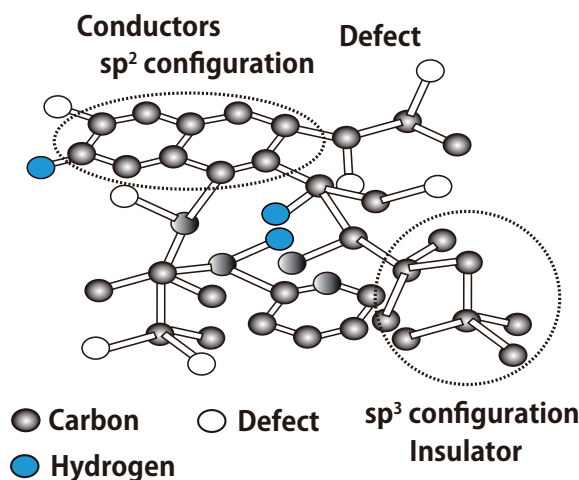


Fig. 1.3. Amorphous carbon network.

を調べることが重要である。しかしながら、たとえば局所構造の直接的な観測を可能にする走査トンネル顕微/分光法 (STM/STS) は、周期構造を有する固体表面に限られ、アモルファスな表面の局所構造を調べることは難しい。また、アモルファスな固体表面は、理論的にも取り扱いが難しい系である。

漠然とした a-C の構造を理解するため、a-C の構造はラマン分光法、X 線・紫外光電子分光 (X-ray and ultra-violet photoelectron spectroscopies: XPS/UPS)、電子エネルギー損失分光法 (Electron Energy Loss Spectroscopy: EELS)、弾性反跳検出分析法 (Elastic Recoil Detection Analysis: ERDA)、フーリエ変換赤外分光 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy: FT-IR)、X 線吸収近傍分光 (X-ray Absorption Near Edge Structure: XANES)、固体核磁気共鳴 (Solid-State Nuclear Magnetic Resonance: NMR) などの様々な分光手法を用いて多角的に調べられている [23]。

それぞれの分光手法は、特徴的な利点をもつとともに、分光法としての制約ももつ。中でも、NMR は、主に sp^2 と sp^3 炭素、C-H 結合等の局所構造の直接的な観測を可能にし、NMR によって sp^3/sp^2 炭素比の確度の高い定量評価や a-C への添加元素の局所構造や運動状態、不対電子に関する情報等を知ることができる特徴を有する [18, 24–54]。しかしながら、NMR は天然存在比 1.1 % の ^{13}C の信号を検出するため、NMR 測定には数 10 mg 以上のサンプルや ^{13}C 同位体置換が必要になり、

a-C に関する NMR を使った研究は報告例が少ない。

最も測定が容易で広く用いられる可視光ラマン分光法においては、炭素間の結合長や結合角の歪み、 sp^2 サイトのクラスターに関する情報を得ることができる。しかし、可視光でのラマンでは、 sp^3 に対する sp^2 の相対感度が強いため、主に sp^2 の情報を得ることになる [55]。最近では、 sp^3 に対して感度の高い紫外光を励起光としたラマン分光法が用いられるようになってきたが、 sp^2 の感度はそれでもなお高いため、確度の高い sp^2/sp^3 比を得るためには十分ではない [56]。

XPS/UPS は元素組成、化学結合状態、価電子帯等を調べることができる表面分光手法である。XPS を用いることで、窒素添加した炭素材料においては、一例として、異なる化学種の C-N 結合の存在を明らかにできる。しかし、窒素が sp^2 , sp^3 配位の様々な結合状態を有し、それぞれの化学種の結合状態に対応する化学シフトが隣接しているため、その結合状態の同定には多くの議論が現在もなされている [57–62]。UPS は XPS と比べ表面および価電子帯に対して非常に感度の高い分光手法であり、炭素の π , σ 軌道から構成される価電子帯に関する詳細な情報を与える [57, 58, 63, 64]。とくに興味の対象は、不純物添加によるフェルミ準位のシフトや価電子帯を構成する炭素の π , σ の状態密度の変化に関してである。

本論文では、可視光ラマン分光法、XPS/UPS、固体 NMR を用いて、a-C を評価した。それぞれの分光手法の利点や特徴を生かし相補して、a-C の構造ならびに構造中での添加した窒素の働きが調べられた。

1.3 アモルファスカーボン薄膜への窒素添加

過去数十年にわたり、a-C の半導体特性や機械的特性を制御するため、ヘテロ元素 (窒素、ボロン、リン、シリコン) ドーピングに関する多くの実験と理論研究がなされてきた [65–68]。ヘテロ元素の中でも、窒素は a-C に対しての効果的な n 型ドーパントとして考えられ、その電子構造、半導体と

しての特性, 母材であるアモルファス構造への影響について精力的に調べられている [67, 69–73]. さらに, 高い窒素含有量を含むアモルファス状窒化炭素膜 (amorphous carbon nitride: a-C:N) が, a-C と同様に優れた機械特性や光学特性を有することが注目されて以降, a-C における窒素添加が興味を持たれるようになった [45, 48, 74].

a-C:N に関する研究は, 1989 年に β -Si₃N₄ を炭素に置き換えた β -C₃N₄ が, 理論計算によりダイヤモンドに匹敵する硬さをもつ可能性が報告 [75] されたことが大きなきっかけとなった. 残念ながら, β -C₃N₄ のバルクとしての合成には現在でもまだ成功していないが, その合成の中で副次物として生成されたのが a-C:N である. a-C:N 膜は, 磁気ディスクのような記憶媒体の保護膜として実用化されており, その合成方法や構造, 物性, そして応用に関する研究が盛んに行われている [76, 77].

近年, 窒素ドーピンググラフェン (N-doped graphene) [78, 79], 窒素ドーピングナノチューブ (N-doped nanotube) [80, 81], グラファイト状の窒化炭素 (g-C₃N₄) [82, 83], ダイヤモンドの窒素空孔 [84, 85] など, 炭素と窒素をベースにした炭素材料の研究が飛躍的に進んでいる. 炭素材料において窒素は古くから興味もたれてきたヘテロ元素であり, a-C 中での窒素の働きを理解することが, 他の炭素同素体材料における窒素に関する知見にも繋がるとして期待されている.

a-C 中での窒素の働きは, 窒素が sp², sp³ 結合など炭素と様々な結合状態をとりうることや窒素添加する母材である a-C の構造が作製方法によって異なるため, 統一的な見解はまだ得られていない. 窒素添加に伴って, a-C の構造や物性はどのように変わるだろうか? 1990 年代に, sp³ 炭素を多く含む ta-C への ppm オーダーの窒素添加によって, a-C が n 型半導体として振舞うことが報告された [67]. その後, 窒化炭素膜が注目されていく過程で, 様々な作製方法により a-C への窒素添加が試みられ, その構造や物性について詳細に議論がなされた [73, 86–88]. これらの研究の中で, 窒素の作用として最も頻繁に指摘されたことは, 窒素のドーパント効率が悪く, 数 at.% の窒素添加が必要であること, 同時に膜中の sp² 炭素を増やしてしまうことであった. 膜中の sp² 炭素が増

えてしまう理由は、窒素が構造的に安定な sp^2 配位をとりやすいためである。多くの研究が sp^3 炭素の多い a-C への窒素添加であるので、添加した窒素は sp^3 炭素に取り込まれるのではなく、炭素と sp^2 配位を取ってしまう。これらの実験事実を踏まえると、 sp^3 炭素の多い ta-C では、添加した窒素は炭素との結合の際に sp^2 炭素を増やす方向に働きやすいと考えることができる。反対に sp^2 炭素の多い a-C においては、窒素は炭素と sp^3 , sp^2 のどちらの配位をとりやすのかはわからない。たとえば、a-C への窒素添加が sp^2 炭素を増やすのではなく、 sp^3 炭素を増やす方向に働くといった報告もなされている [69]。このような背景から、a-C 中への窒素の振る舞いを理解する上で、母材である a-C の構造がどんな炭素ネットワークを有しているか (sp^2 , sp^3 炭素の割合など) を理解しておくことはきわめて重要である。

ここで、著者が着目した実験事実は、 sp^2 炭素を多く含む高い導電性をもつ a-C においても、ある一定量の窒素添加によって、a-C は半導体領域の電気特性に変わることであり [89–91]。また、 sp^2 結合のみで構成される $g-C_3N_4$ はバンドギャップ 2.7 eV をもつワイドバンドギャップ半導体であることである [82]。すなわち、a-C 中では、炭素と窒素の結合が形成されるにつれて局所構造での性質が変わり、最終的にバルクとして半導体的な電気特性を有することを示唆している。これらの事実を考察すると、炭化水素熱分解法で作製している sp^2 炭素が多い金属的な電気特性をもつ a-C においても窒素添加量が増加するにつれて、たとえ窒素が sp^2 , sp^3 配位をとっても、ある一定量の窒素添加によって、バルクとして半導体的な性質になる可能性を示唆している。このことから、窒素添加により、母材である sp^3 炭素の割合が増えるなど、炭素ネットワークの構成を変えることができる働きもなすと考えられる。

以上の考察に基づき、本研究では窒素添加によって a-C のナノスケールでの構造や性質を変え、金属的な性質から半導体的性質まで物性制御ができないかという点に着目し、a-C 中への窒素添加を試みた。これまで sp^3 炭素の多い ta-C への窒素添加を行い、n 型半導体あるいは導電性を上げる

といった材料設計がなされてきた。しかし、 sp^2 炭素の多い a-C への窒素添加に関する研究は数少なく、十分な知見が得られていない。本研究は sp^2 炭素の多い a-C に対して窒素添加を行い、金属的な物性から半導体的な物性を実現することを目指したこと、そこでの窒素の働きを評価したことが特徴である。中でも、a-C への窒素添加について以下の点が興味をもたれる。

- 本研究対象となる a-C の構造がどのような炭素ネットワークをなし、その構造中で窒素はどのように働くのか。
- 窒素添加により a-C 構造を構成する炭素ネットワーク (sp^2 , sp^3 炭素の構成) が変わるのか、また、母材の炭素の電子状態はどのような影響を受けるのか。

1.4 本研究の目的と構成

本論文は、a-C の半導体材料や新規機能性材料としての材料設計を検討するため、漠然としていた a-C の構造の考察から出発し、窒素添加によって a-C 構造中で窒素がどのように働くかを解明することを目的とした。a-C の短・中距離秩序である局所構造すなわち微視的な構造が a-C のバルクの物性を特徴付けることから、窒素添加によってナノスケールでの構造や性質を変え、a-C の新しい機能やバルクとしての物性制御ができる可能性に着目した。微視的構造に基づく窒素添加による a-C の材料設計は魅力的な方法論になるかもしれない。しかしながら、こうした材料設計を成し遂げるためには、構造的な見地から a-C 中での窒素の働きを理解することが重要である。くわえて、a-C 中での窒素の振舞いを理解することは、a-C へのヘテロ元素による材料設計の方法論の提案や新しい機能性を見出すことに繋がる。a-C の更なる用途拡大に繋がる工学的な見地、物性探求という学術的な発展に対する貢献も期待される。

本論文は、一貫して微視的構造に基づいて a-C 中での窒素の働きが調べられた。本研究のオリジナリティーは、主に 3 つの研究成果による。

- a-C 中で炭素原子と置換した窒素原子は、炭素原子から構成されるナノメートルサイズの小さなクラスター内に取り込まれ、母材である炭素クラスター全体に亘って、charge transfer が起きる。すなわち、最終的な a-C の物性を特徴付ける炭素クラスター全体の電子状態が窒素添加で変わる。
- 一酸化窒素 (NO) ガスを用いた NO 吸着実験から、a-C の表面に NO が吸着・反応することを実験的に初めて実証し、炭素材料における NO_x 分解等の新規機能性を見出した。Non-doped a-C では、表面に存在する欠陥、O²⁻ が NO 吸着サイトとして働くが、窒素添加により、表面上の欠陥が窒素により終端化するため、N-doped a-C では、主に O²⁻ が NO 吸着サイトとして働く。窒素添加が a-C の表面を化学的に安定化させる効果があることを示唆するとともに、a-C 中の欠陥が窒素の置換サイトになっている可能性を指摘した。
- ¹³C 同位体濃縮を行い、窒素添加による微細構造での a-C の電子状態への影響を、NMR の化学シフトとして初めて観測することに成功した。これまで計算上でしか得られていなかった NMR 粉末パターンを実験的に解析し、a-C を構成するグラファイトクラスターの c 軸方向に沿った電子密度が窒素の存在によって減少することを指摘した。a-C の微細構造における π 電子の挙動が窒素添加により局所的に変わることを明らかにした。

本論文は全7章から構成される。

本章においては、研究対象となる a-C の特徴や構造評価手法、a-C への窒素添加に関する研究背景が概括的にまとめられている。中でも、a-C の物性を決める重要な因子が、短・中距離秩序つまり微視的な構造にあることを強調した。その上で、窒素を添加する意義や a-C 構造中での窒素の働きを理解することの必要性を説いた。こうした背景を踏まえ、本研究の目的およびオリジナリティーを述べた。

第2章では、a-C の作製方法ならびに本研究に関連する分析手法の諸原理・解析方法論を紹介する。

第3章では、本研究対象となる炭化水素熱分解法により作製される窒素添加 a-C の基礎物性（電気抵抗率、光学バンドギャップ、水素含有量）について議論する。本研究対象となる a-C は、金属的な電気抵抗率を有する。a-C 中への数 at.% の窒素添加により電気抵抗率と光学バンドギャップが増加する結果が得られた。この結果は、窒素添加により a-C の物性制御ができることを示唆している。また、有機元素分析により窒素添加 a-C の水素量は 1 at.% 以下であり、窒素本来の作用を構造解析できる系となっていることも特徴である。

第4章では、a-C の構造および構造中での窒素の働きについて、ラマン分光法、X 線/紫外光電子分光法 (XPS/UPS) を用いて評価する。章のはじめは、ラマン分光法で得られた結果に基づいて、(a-C の) 単位ユニット中への窒素の取り込まれ方について議論する。この章では、a-C が約 1 nm サイズ以下のグラファイクラスタの集合体で構成され、各クラスター中に窒素が取り込まれている構造モデルを提唱した。章の後半は、異なる窒素添加量を有する a-C 中の窒素の働きについて、XPS/UPS を用いて詳細に評価している。窒素濃度増加に伴い、C 1s スペクトルが高結合エネルギー側にシフトすることがわかった。このシフトの理由は、窒素が小さなクラスター中に取り込まれ、母材全体に亘る“charge transfer”が起きているためだと結論付けた。また、窒素ドーピンググラ

フェンとの比較検討を行うなかで、炭素と窒素の化学結合やクラスター特有の窒素の作用、窒素の反応過程など分野を横断した興味深い内容、視点・解釈も与えている。UPSの実験では、窒素添加によりフェルミ準位近傍の価電子帯構造が大きく変化していることがわかった。これは a-C が表面の性質に支配されるクラスターから構成されていることを支持する結果である。

第5章では、一酸化窒素 (NO) をプローブ分子として、窒素添加による局所構造や表面構造の違いが XPS/UPS の結果に基づき議論している。Non-doped a-C では、表面に存在する欠陥が NO 吸着サイトとして働くこと、一方、窒素添加 a-C では、表面上の欠陥が窒素により終端化されるために、主に O^{2-} が NO 吸着サイトとして働くことが示された。これは、アモルファスな表面の局所構造の分析手法や NO_x 浄化触媒機能の探索に繋がる端緒的な研究である。

第6章では、固体核磁気共鳴 (固体 NMR) を用いて、窒素による微細構造への影響について述べる。当該分野において、初めて ^{13}C 同位体濃縮した窒素添加 a-C の作製を試みた。窒素添加により NMR 化学シフトが高 ppm 側へのシフトすることが観測された。このシフトの観測によって、窒素添加により a-C の π 電子密度がローカルに変化していることが明らかになった。実験的に高い水準の遂行力が要求される固体 NMR を用いた a-C の分析は、当該分野だけでなく分光学、材料科学の発展においてきわめて重要な意義を有する。

第7章では、以上の研究成果をもとに本論文の結論・総括と今後の研究課題等について述べる。

2 実験方法

本章では、作製方法ならびに本実験で用いた分光手法や解析方法論について述べる。

2.1 炭化水素熱分解法および分析装置

Figure 2.1 は大気圧下での炭化水素熱分解法の装置図および仕様を示す。本作製方法は、管状電気炉の中で、大気圧下で炭化水素ガスを熱分解させ、基板上に炭素薄膜を堆積させる方法である。ガス流量はデジタルフローメーターを用いて制御し、1673 K まで昇温可能な電気炉を用い、炉心管内の温度は温度コントローラで制御できるように設計されている。薄膜の堆積方法の手順を以下に示す。

1. 基板上の不純物を取り除くため、 Al_2O_3 基板をアセトン、エタノール、蒸留水による超音波洗浄を行う。超音波洗浄した基板を、炉心管の中心付近に設置する。
2. Ar ガスで炉心管内をパージした後、non-doped a-C では、 $\text{CH}_4 + \text{Ar}$ 混合ガス (1:9) のみ、N-doped a-C の作製では、 $\text{CH}_4 + \text{Ar}$ 混合ガスおよび窒素源として NH_3 ガスを流入する。
3. 一定のガス流量を流しながら、室温から数時間かけて 1373 K まで昇温し、1373 K の温度を一定時間維持する。
4. Ar ガスに切り替え室温まで、自然放冷する。

堆積時間の違いにより、成膜される膜の構造にほとんど変化はない。 CH_4 と NH_3 のガス流量比は、膜中の窒素添加量 (1 at.% – 4 at.%) に関わるパラメータである。作製条件の設定については、以下の三つパラメータを検討している; (i) 堆積温度、(ii) 堆積時間、(iii) CH_4 および NH_3 のガス流量比。

(i) 堆積温度は、最も低い温度で作製できる 1373 K に設定した。

- (ii) 堆積時間による化学結合状態や膜質に変化はないことを XPS, ラマン分光法により確認した.
- (iii) 第四章の中で示されるように CH₄, NH₃ ガス流量比は, 膜中の窒素添加量 (1 at.% - 4 at.%) に関する.

本研究では, 以上の作製条件の検討に基づき, 試料の作製を行っている. また, 同条件で非常に再現性の高い試料が作製できていることも述べておく.

実験で用いた分析装置を下記に示す.

- 顕微レーザーラマン分光計 (日本分光 NRS-3100), 励起波長: 532 nm
- 光電子分光装置 (島津 JPS-9200 および Vacuum Generator 社 VG ESCA LAB MARK II)
- 超伝導フーリエ変換固体 NMR 500 MHz (日本電子 ECA-500 spectrometer)
- 有機元素分析装置 (PerkinElmer Series II CHNS/O 2400)
- 拡散反射分光法 (日本分光 V-660 UV-Vis-NIR spectroscopy)

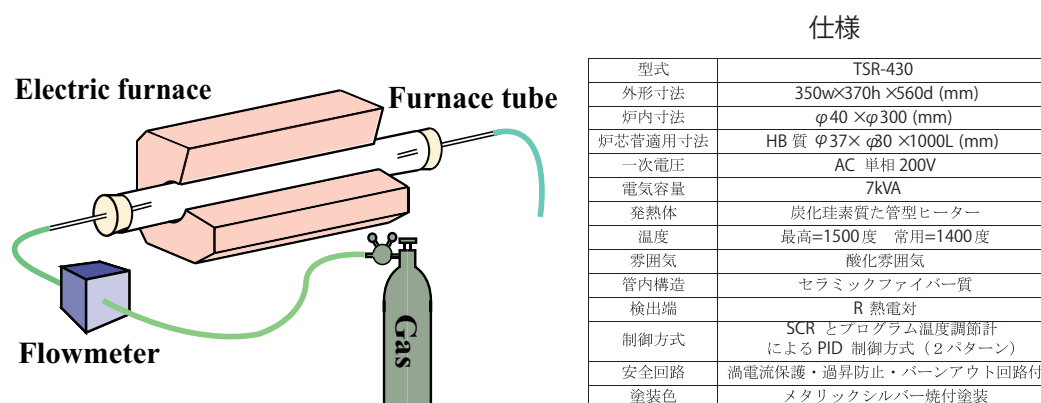


Fig. 2.1. Schematic diagram of hydrocarbons pyrolysis method.

2.2 分析手法

本研究では、主にラマン分光法, XPS/UPS, NMR 分光法を用いて評価を行なった。ここでは、それぞれの分析手法の特徴や解析方法論について述べる。

2.2.1 ラマン分光法

ラマン分光法は、物質に光 ($E = h\nu_0$) が入射されたときに発生するラマン効果 [92] と呼ばれる現象に基づいた分光法である。物質に入射した光子のほとんどは弾性散乱を受け、入射光と放出する散乱光のエネルギーは $E = h\nu_0$ で変わらない (レイリー散乱)。しかし、一部の光子は、物質との間でエネルギーのやりとりを行い、入射光の振動数とは異なる振動数の散乱光 (ラマン散乱光) が観測される。入射光と散乱光での振動数の差はラマンシフトと呼ばれる。ラマン散乱光は、入射光の振動数から正負に同じ振動数だけシフトした位置対になって現れ、振動数 $\nu_0 - \nu$ の散乱光をストークス散乱, $\nu_0 + \nu$ を反ストークスラマン散乱と区別する。ストークスラマン散乱光のほうが反ストークスラマン散乱光より強いため、特殊な場合を除き、通常はストークスラマン散乱光を使って評価する。

炭素材料においてラマン分光法は、同素体炭素材料 (ダイヤモンド, グラファイト, アモルファスカーボン, カーボンナノチューブ, グラフェン等) を非破壊で簡易的に識別することができる。Figure 2.2 は、非晶質炭素, ナノチューブ, グラフェン等の炭素材料の典型的なラマンスペクトルを示す。単結晶ダイヤモンドは T_{2g} の対称性のゾーンセンターモードである 1332 cm^{-1} に一つのラマン活性モードをもつ [93]。グラファイトは、G-peak と呼ばれる炭素の鎖状および六員環内の sp^2 結合に起因する E_{2g} モードが 1580 cm^{-1} 付近に現れ、構造が乱れたグラファイトは、Disorder に対する D をとって、 A_{1g} の対称性のゾーンセンターモードである 1350 cm^{-1} 付近にラマン活性モードをもつ [94]。非晶質炭素のラマンスペクトルでは、この G-peak, D-peak がブロードに現れ、これらの

ピークを解析することで、構造や sp^2 炭素に関する情報を得ることができる [95]. ナノチューブでは、低波数側にナノチューブの直径サイズと相関をもつ Radial Breathing Mode (RBM) や G-peak の分裂 (G^+ , G^-) など様々なラマンピークが観測され、単層ナノチューブ (SWCNT) が半導体あるいは金属的な性質であるかもラマンスペクトルによって識別可能である [96]. グラフェンでは、 2700 cm^{-1} 付近に現れる二次ラマン散乱 (G' -peak) のピーク形状からグラフェンの層数を評価することができる [96].

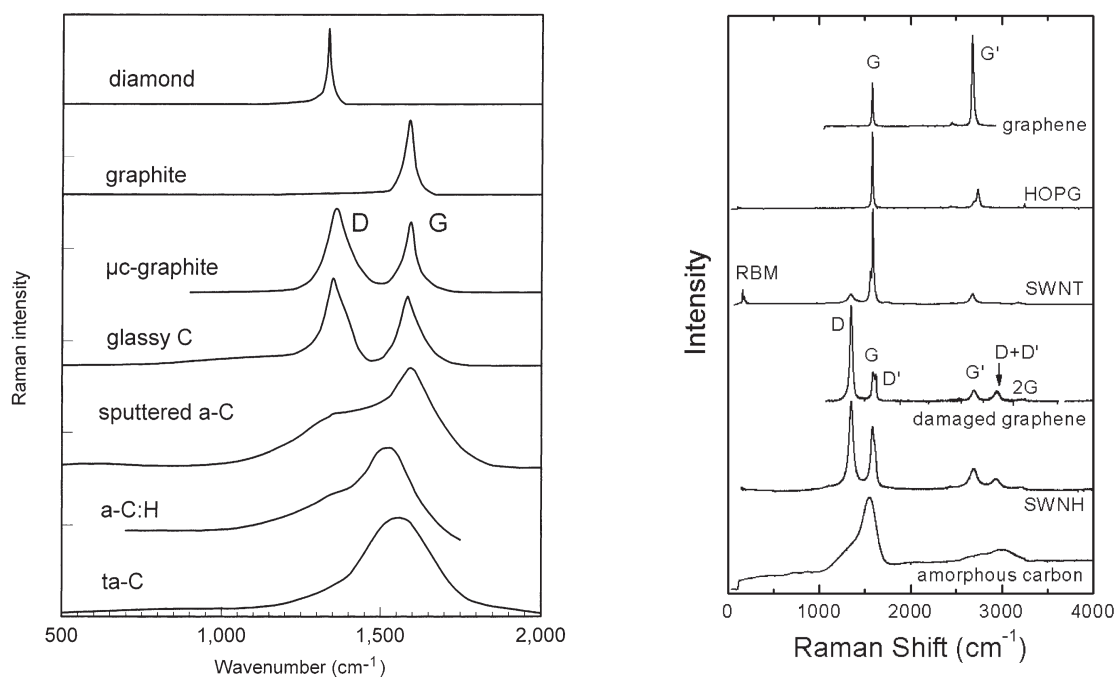


Fig. 2.2. Raman spectra of various carbon materials [95, 96].

ラマン分光法を使った非晶質炭素の評価では、Ferrari, Robertson らによって提案された三段階モデル [97] を使って解析がなされることが多い。この三段階モデルは、グラファイト結晶 → 微結晶グラファイト → a-C → sp^3 を多く含んだ ta-C への構造変化の推移と G-peak シフト、 $I(D)/I(G)$ 比 (D-peak と G-peak の強度比) の相関を表すモデルである (Fig. 2.3(a)).

Stage 1 は、グラファイト結晶が微結晶グラファイトに推移する過程であり、微結晶化に従い、D-peak の強度は強くなり、 $I(D)/I(G)$ 比は増加する。また、G-peak は高波数側にシフトする。この

ときのグラファイト (あるいは sp^2 クラスタ) の平均結晶粒径 (L_a) と $I(D)/I(G)$ 比は, Tuinstra, Koenig らの実験的な検討から, 次のような関係式が広く用いられている [94].

$$\frac{I(D)}{I(G)} \propto \frac{1}{L_a} \quad (2.1)$$

Stage 2 は, 微結晶グラファイトがさらに崩れ, 六員環構造をわずかに含むアモルファスな構造に推移する過程である. アモルファス化に従い, D-peak に起因する六員環の総数も減っていくため, D-peak の相対強度は下がり, $I(D)/I(G)$ 比も減少していく. この場合は, 平均結晶粒径 L_a は非常に小さくなるため, 粒径サイズと $I(D)/I(G)$ 比の関係式は, Tuinstra-Koenig らによる関係式 ((2.1) 式) ではなく, 次式が使われる [97].

$$\frac{I(D)}{I(G)} \propto L_a^2 \quad (2.2)$$

Stage 3 は, アモルファス構造から完全に鎖状あるいは sp^3 のみで構成される ta-C の構造に推移する過程である. この段階では, G-peak は高波数側にシフトし, $I(D)/I(G)$ 比は最終的に 0 に近づいていくとされている. Figure 2.3(b) は, L_a と G-peak の FWHM の関係を示しており, 半値幅と粒径サイズは反比例していることがわかる. さらに, FWHM が 50 cm^{-1} 以上であれば, L_a はおよそ数 nm のサイズであることがわかる. このように, G-peak, D-peak は, a-C の構造を類推できる指標となる.

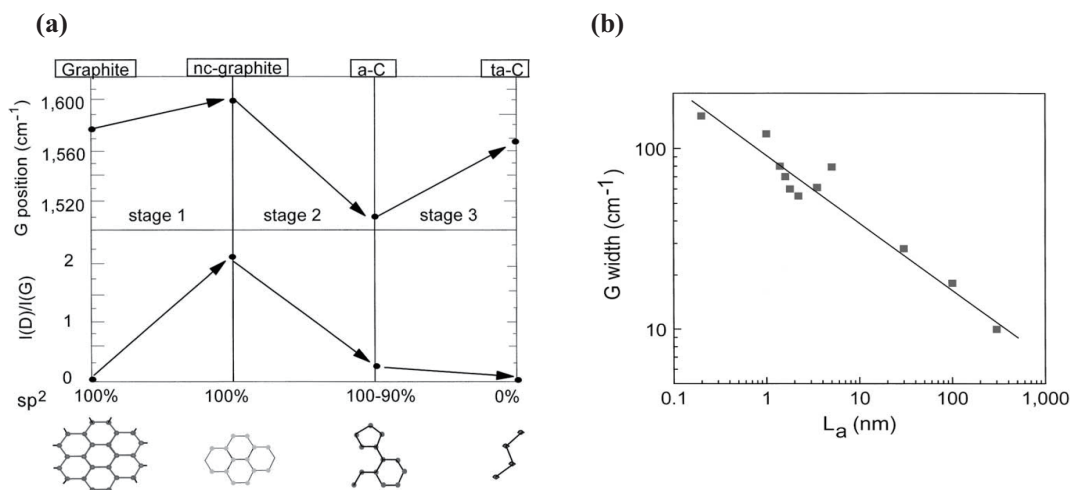


Fig. 2.3. (a) Three stage model, and (b) variation of the FWHM of Raman G peak with in-plane correlation length L_a [7, 97].

2.2.2 X線/紫外光電子分光法 (XPS/UPS)

光電子分光法は、物質表面の元素組成や化学状態を評価できる材料科学の中における最も確立された表面分光法である。とくに励起光としてX線または紫外光を用いた光電子分光法 (XPS/UPS) は物質の元素組成、結合状態、価電子帯構造を評価できるため、現在に至るまで様々な研究分野で広く用いられている。スウェーデン出身の Kai Siegbahn によって行われた固体内の内殻電子のエネルギー状態の研究をきっかけに、XPS は 1950 年代から急速な発展を遂げた [98]。以降、測定技術の進歩とともに、大学の研究室から研究機関、企業にわたり世界中で使われる分光手法となった。一方、UPS は初期は気相の自由分子の光電子を調べることから始まり、その後、固体物性を特徴付ける価電子帯構造を調べる手法として、表面物理・化学における重要な実験手段の一つになった [99]。XPS の X 線源として $MgK\alpha$ (1253.6 eV) あるいは $AlK\alpha$ (1486.6 eV)、UPS の紫外源には、He I (21.2 eV) あるいは He II (40.8 eV) がよく使用される。

光電子分光法は、1887 年にヘルツによって発見された光電効果に基づく。固体物質にある光子エネルギーをもつ励起光を照射後、固体内の電子は下記の 3 段階の過程を経る。

1. 固体内における電子の励起
2. 励起電子の表面への輸送
3. 励起電子の表面の透過

はじめに、固体内のある結合エネルギー (BE) で束縛された電子は、光子の照射によって、励起される。次に、励起された電子はその非弾性散乱を受けずに固体中を進行しうる距離 (平均自由行程) に従い、表面に到達する。最後に、到達した電子は運動エネルギー (KE) を伴って真空中に放出される。したがって、以下の関係式が成り立つ。

$$BE = h\nu - KE + \phi_{\text{spec}} \quad (2.3)$$

$h\nu$ は光子エネルギー、 ϕ_{spec} は分光器の仕事関数である。フェルミ準位は、 $BE = 0$ eV に対応する。固体試料の仕事関数は、フェルミ準位から真空準位に電子を励起するエネルギーであり、その仕事関数よりも高い運動エネルギーをもつ電子のみが表面から放出される。ここで、測定の際は、試料は分光器と接触しているため、フェルミ準位は、分光器と試料で平衡状態となり、分光器と試料のフェルミ準位は一致する。分光器の仕事関数は、金、銀、銅サンプル等を使って較正され、かつ運動エネルギー (KE) の値は、アナライザーによって測定されるため、(2.3) 式より、結合エネルギー BE の値が求まる。

各々の元素が特定の結合エネルギーをもつことから、XPS は物質中の特定の元素を調べることができる。内殻電子の結合エネルギーは、化学結合状態によって僅かに異なるため、XPS によって観測される結合エネルギーの化学シフトは、たとえば、酸化状態、配位状態等が反映される [98]。また放出される光電子は固体内の状態密度 (DOS) を反映し、価電子構造についても有益な情報を与える。UPS では、X 線と比べ励起光のエネルギーが小さいため、XPS より表面感度が高くかつ価

電子帯の電子のみが励起される。したがって、価電子帯の混成状態や、価電子帯の上端を観測でき、UPS は固体物質の電子構造や表面の吸着分子を調べることにしばしば用いられている。このように光電子分光法 (XPS/UPS) は、内殻準位から価電子帯領域まで調べることができ、表面化学においてきわめて重要な分光手法となっている。

2.2.3 固体核磁気共鳴法

固体核磁気共鳴法 (固体 NMR) は、原子レベルでのローカルな電子環境や分子の動的な運動状態を評価できる分析手法である。NMR の基本的な原理は、原子核と外部磁場の相互作用 (ゼーマン相互作用), すなわち、外部磁場に引き起こされる核のエネルギー準位の分裂に基づく。磁場中のスピ量子数 I をもつ核は、非縮退した $2I + 1$ の量子化したエネルギー準位をもつ。たとえば、スピ量子数 $I = 1/2$ (H , ^{13}C , ^{15}N) のような NMR 活性な核が磁場中に置かれると、核のエネルギー準位は低いエネルギー準位 (α 状態) と高いエネルギー準位 (β 状態) に分裂する。この二つのエネルギー準位のゼーマン分裂幅 (ΔE) は外部磁場 B_0 の強さに依存し、以下の式で与えられる。

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 \quad (2.4)$$

\hbar は 2π で割られるプランク定数, γ は各々の核に対応する磁気回転比である。ボーア条件 ($\Delta E = \hbar\omega$) を伴って、二つの状態間に一致する共鳴周波数 ν は以下のようになる。

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 \quad (2.5)$$

ω_0 はラーモア共鳴周波数と呼ばれ、現代のフーリエ変換 NMR 分光法においては、 α から β 状態の遷移に一致するこのラーモア周波数は振動磁場である RF パルスによって行われる。この遷移対

応する共鳴周波数は、核を取り囲む電子環境によって僅かに変わるため、共鳴周波数からのずれとしての NMR 化学シフトが観測される。全スピン系に対するバルク磁化を考慮すると、ボルツマン分布に従い、 β 状態の分布は α 状態よりも僅かに低い。この α 状態と β 状態の分布の差は、ボルツマン分布の式を使って記述できる。

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = e^{\Delta E/k_B T} \quad (2.6)$$

N_α と N_β はそれぞれ α 状態と β 状態の分布である。 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度である。 α 状態と β 状態の分布の差は、NMR 信号の感度に比例する。よって、この式は、強い外部磁場を加える、または低温下において NMR 信号の感度を上げることができることを意味する。

ゼーマン相互作用にくわえ、電子と核での相互作用が共鳴周波数に僅かな化学シフトを引き起こす。もしスピン系の中で、ゼーマン相互作用のみが作用するならば、同種核のスピンは同じ位置に共鳴ピークを示す。実際は、外部磁場によって分子構造内で電子による電流が発生し、核に対して局所磁場が生ずる。外部磁場 B_0 と核の局所磁場 B は、2 階のテンソル σ によって表される。

$$B = \sigma B_0 \quad (2.7)$$

σ は化学シフトテンソルと呼ばれる。さらに、この核が感じる実質的な有効磁場 (B_{eff}) は次のように記述することができる。

$$B_{\text{eff}} = B_0(1 - \sigma) \quad (2.8)$$

B_{eff} をスカラー量として取り扱うと、対象とする核の共鳴周波数は (2.5) 式から次のようになる。

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} B_0(1 - \sigma) \quad (2.9)$$

スカラー量とした σ は遮蔽定数と呼ばれる値である。 σ の値は、核を取り囲む電子的な環境によって変わり、この値に依存して、NMR の化学シフトが検出される。

次に、化学遮蔽による相互作用をハミルトニアンで記述すると、

$$\hat{H}_{\text{CS}} = -\gamma\hbar\hat{\mathbf{I}}\sigma\hat{\mathbf{B}}_0 \quad (2.10)$$

$$\hat{H}_{\text{CS}} = -\gamma\hbar \begin{pmatrix} \hat{I}_x & \hat{I}_y & \hat{I}_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} B_x \\ B_y \\ B_z \end{pmatrix}$$

普通、外部磁場は z 軸方向のみに印加されるため、遮蔽ハミルトニアンはさらに簡略される。

$$\hat{H}_{\text{CS}} = -\gamma\hbar B_0(\sigma_{xz}\hat{I}_x + \sigma_{yz}\hat{I}_y + \sigma_{zz}\hat{I}_z) \quad (2.11)$$

遮蔽ハミルトニアンはゼーマン相互作用と比較するとかなり小さく、いわゆる、スピン系の中で摂動として扱われる。外部磁場によって引き起こされるゼーマン相互作用が支配的であるため、 \hat{I}_x と \hat{I}_y は交換しない。よって、 \hat{I}_z のみで遮蔽ハミルトニアンは以下の式となる。

$$\hat{H}_{\text{CS}} = -\gamma\hbar B_0\sigma_{zz}\hat{I}_z \quad (2.12)$$

最終的に NMR 測定では、この σ_{zz} 成分が化学シフトとして観測されることになる。

粉末試料では磁場の方向がランダムに分布し、分子と磁場は方向依存性をもつ (化学シフト異方性: CSA)。この場合、化学シフトテンソルの principal axis system (主軸系) を座標軸として、実験

室系の σ は、オイラー角による変換を行うと、以下のようになる。

$$\sigma_{zz} = \sigma_{11} \cos^2 \alpha \sin^2 \beta + \sigma_{22} \sin^2 \alpha \sin^2 \beta + \sigma_{33} \cos^2 \alpha \quad (2.13)$$

σ_{11} , σ_{22} , σ_{33} は主値と呼ばれ、対角化された形式で表記される。なお、各々の主値は静磁場に対する角度 α , β に依存する。

$$\sigma^{\text{PAS}} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{pmatrix}$$

各主値が NMR スペクトルにおいて化学シフトテンソル (あるいは遮蔽テンソル) として観測される。Figure 2.4 は、主軸系および各種テンソルパラメータについての概要図を示す。NMR の共鳴線ピークである σ_{iso} はシフトテンソルの主値と次のような関係をもつ。

$$\sigma_{\text{iso}} = \frac{\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}}{3}$$

溶液中では、分子がブラウン運動するので、異方性は平均化され、等方ピーク σ_{iso} のみが NMR 信号として観測される。一方、固体試料の場合では、異方性をもつため、試料を静止した状態では、 σ_{11} , σ_{22} , σ_{33} 成分をもった粉末パターンが観測される。各々の成分が、分子の異方性つまり核を取り囲む電子雲の対称性を表すため、分子構造に関して極めて有益な情報を与える。Figure 2.5 は分子構造の対称性を反映した典型的な粉末パターンを示す。CH₄ は、正四面体構造で、¹³C 核を中心に電子雲が対称であるため、軸対称の粉末パターンが得られる ($\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{33}$)。エチレンでは、¹³C 核を中心に、x, y, z 軸は全て非対称な構造であるので、非対称の粉末パターンが得られる ($\sigma_{11} \neq \sigma_{22} \neq \sigma_{33}$)。アセチレンでは、2 軸は軸対称で、1 軸のみ非対称であるので、 $\sigma_{11} = \sigma_{22} \neq \sigma_{33}$ の軸対称の粉末パターンが得られる。

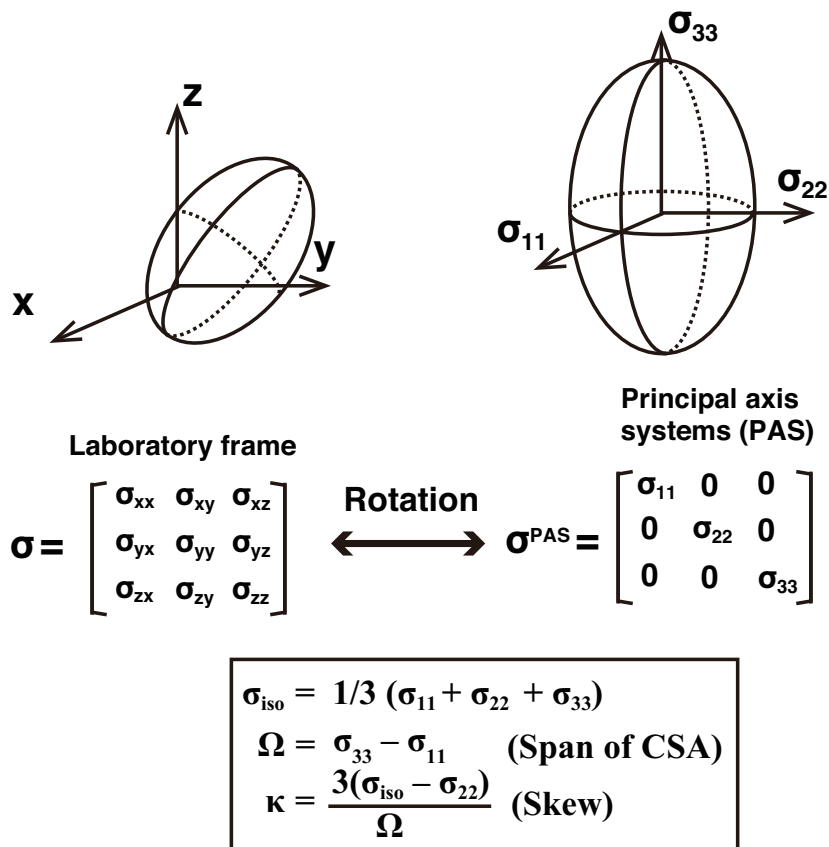


Fig. 2.4. Principal axis system.

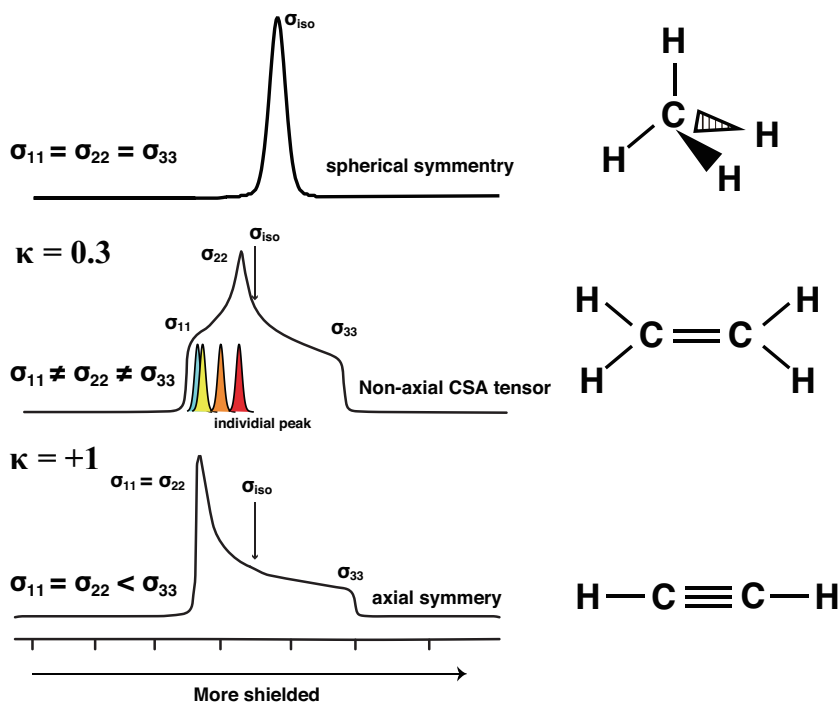


Fig. 2.5. Schematic of non-axial symmetric and axial symmetric CSA powder patterns.

3 電気特性・光学バンドギャップおよび水素含有量の評価

本章では、炭化水素熱分解法により作製した a-C 膜の基本的な特性, そして窒素添加により特性がどのように変わるのかを調べるため, 四探針法, 紫外・可視分光法を用いて, 電気特性と光学特性を評価した. くわえて, 膜中の水素含有量を有機元素分析を用いて評価した.

Table 3.1 は, 電気特性・光学バンドギャップを評価した膜の作製条件を示す. それぞれの試料に対して酸素を除いた膜中の窒素添加量 (N/C) を XPS の定量分析より算出し, a-CN_x (x = 0, 0.027, 0.034, 0.040) として表記する. なお酸素を除いた理由は, 検出される酸素量の多くは主としてサンプル由来ではない表面汚染によるためである. この点は, 第 4 章の XPS Ar イオンスパッタリングによる評価の中で詳しく言及する. Table 3.2 は, 有機元素分析に用いた試料の作製条件を示す.

Table 3.1. Sample preparation for the measurements of electrical resistivity and optical band gap.

試料名	堆積温度 (K)	堆積時間 (h)	Ar + CH ₄ (sccm)	NH ₃ (sccm)
a-C	1100	1373 K まで 2h 1373K 2h 一定	100	
a-CN _{0.027}	1100	1373 K まで 2h 1373K 2h 一定	50	0.4
a-CN _{0.034}	1100	1373 K まで 2h 1373K 2h 一定	100	10
a-CN _{0.040}	1100	1373 K まで 8h 1373K 10h 一定	50	10

Table 3.2. Sample preparation for organic elemental analysis.

試料名	温度 (K)	成膜時間 (h)	Ar + CH ₄ (sccm)	NH ₃ (sccm)
a-C	1100	1373 K まで 5h 1373K 5h 一定後 自然放冷	150	
a-CN _{0.040}	1100	1373 K まで 5h 1373K 5h 一定後	120	20

3.1 電気特性・光学バンドギャップ

抵抗率の測定法としてよく使われる方法に四探針法がある。四探針法では、試料の表面に一定の間隔 d で4本の金属探針を接触させる。外側の2本の電極から一定の電流 I を流し、内側の2本の探針間の電位差 V を内部抵抗の高い直流電圧計で測定する。二点間の電位を求めるポアソン方程式を解くことにより得られる補正係数を F 、試料の厚さを t (m) とし、抵抗率 ρ ($\Omega \cdot \text{m}$) とシート抵抗 ρ_s (Ω/sq) は、

$$\rho = Ft \frac{V}{I} = \rho_s t \quad (3.1)$$

で与えられる。試料の厚さ t が十分薄く、探針間距離に比べ試料サイズが十分大きい場合は、 $F = \pi/\ln 2$ と近似でき、電位差 V と電流 I から、抵抗率 ρ は下式から求めることができる。

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{V}{I} t = \rho_s t \quad (3.2)$$

Figure 3.1 は、四探針法で得られた a-CN_x ($x = 0, 0.027, 0.034, 0.040$) の I - V 特性を示す。a-CN_x ($x = 0, 0.027, 0.034, 0.040$) のシート抵抗はそれぞれ ~ 5 (Ω/sq)、 ~ 14 (Ω/sq)、 ~ 15 (Ω/sq)、 ~ 13 (Ω/sq) であった。なお、膜の何点かの箇所を測定して得られるシート抵抗はおおよそ同じ値が得られ、膜は均一であると仮定できた。膜厚は走査型電子顕微鏡 (SEM) の断面図を参考に、 $1\text{--}3 \mu\text{m}$ として算出した。(3.2) 式より、a-CN_x ($x = 0, 0.027, 0.034, 0.040$) の抵抗率はそれぞれ、 $0.27\text{--}0.68 \times 10^{-4}$ ($\Omega \cdot \text{m}$)、 $0.63\text{--}2.0 \times 10^{-4}$ ($\Omega \cdot \text{m}$)、 $0.68\text{--}2.1 \times 10^{-4}$ ($\Omega \cdot \text{m}$)、 $0.59\text{--}1.8 \times 10^{-4}$ ($\Omega \cdot \text{m}$) である。膜厚によって抵抗率に誤差がでるが、窒素添加によって抵抗率は増加する傾向にあることがわかった。なお、窒素添加量による抵抗率の依存性は本実験では確認できなかった。本実験で示される抵抗率の値から、炭化水素熱分解法で作製した a-C は金属的な高い電導性を有することがわかる。

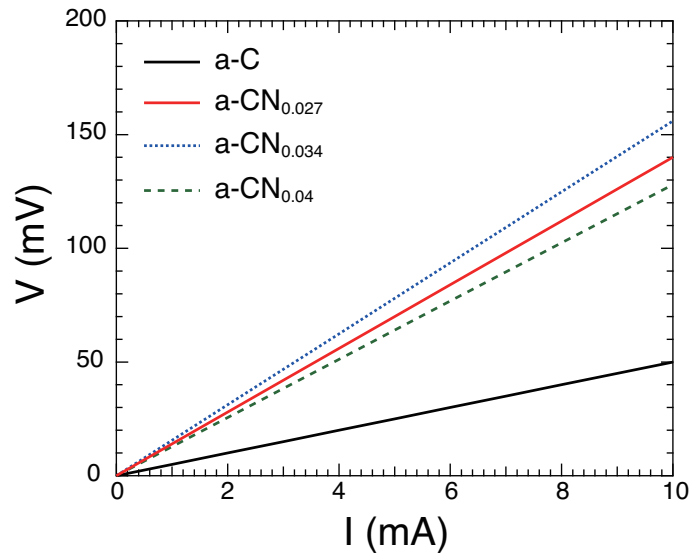


Fig. 3.1. I - V Characteristics of non-doped a-C and N-doped a-C.

a-Cにおいては、電導性は sp^2 炭素の割合によって特徴付けられると考えられているので、われわれのa-Cは、 sp^2 炭素を多く含むと考えることができる。また、伝導機構については、a-Siと類似して考えると、a-Cは欠陥を多く含むため、ホッピング伝導になっている可能性が高い。また、例えば sp^2 のクラスター間をホッピングしているような伝導機構も考えられる。伝導機構をより詳細に議論するためには、電気抵抗の温度変化を調べる必要がある。

拡散反射スペクトルは200–900 nmの範囲で測定を行なった。得られたスペクトルをTauc plotの原理に基づき、光学バンドギャップ(E_g)を算出した。Figure 3.2は、a-CN_x ($x = 0, 0.027, 0.034, 0.040$)のTauc plotの結果を示す。Tauc plotは直接遷移型では $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$ で与えられ、間接遷移型では $(\alpha h\nu)^{1/2} = A(h\nu - E_g)$ で与えられる。直接遷移型では、光学バンドギャップの値は ~ 1.7 eV (a-C)から最大で ~ 2.0 eV (a-CN_{0.034})まで増加していることがわかった。変曲点における接線の引き方で誤差がでるため、窒素添加量による光学バンドギャップの依存性は議論することは難しいが、少なくとも窒素添加により光学バンドギャップが増加する傾向にあることがわかった。間接遷移型では光学バンドギャップは0 eV以下になってしまうため、間接遷移型の光学バンドギャップは算出できなかった。

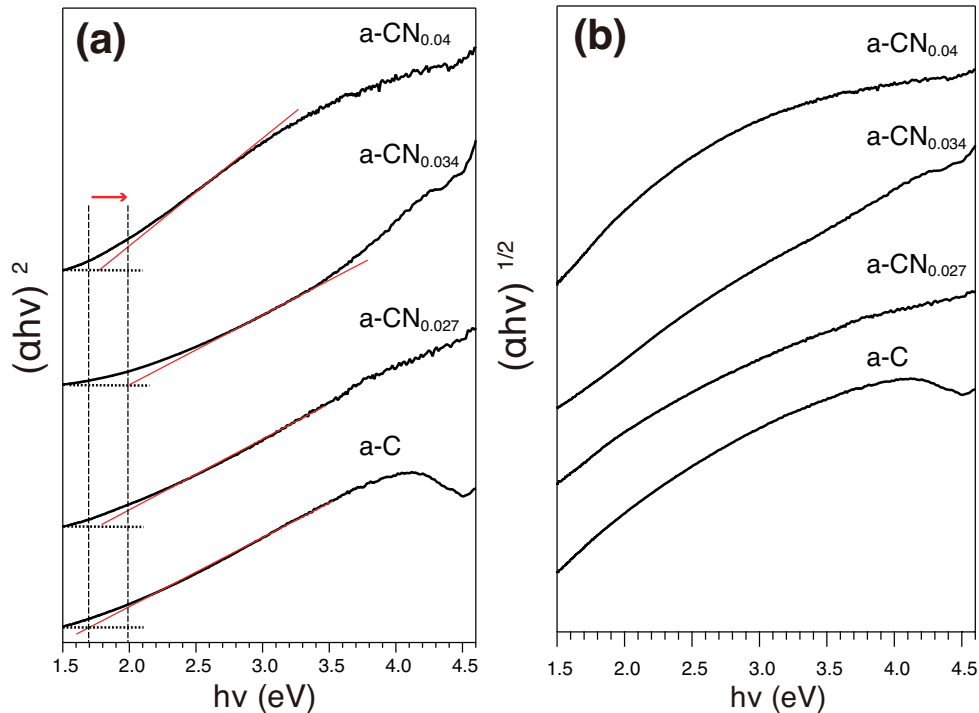


Fig. 3.2. (a) Direct band gap plot, and (b) indirect band gap plot of non-doped a-C and N-doped a-C.

Figure 3.2 に示すように、バンドギャップを有する結晶材料とは違い、吸収端が明瞭に観測されない。これは、欠陥等によるギャップ内状態をもつまさにアモルファスな構造であることを示している。アモルファスカーボンの光学バンドギャップは第1章で述べられたように sp^2 炭素 (π 結合) と相関 [11, 100–102] をもつため、窒素添加により sp^2 炭素の性質や状態が変わったと推察される。窒素添加によって、光学バンドギャップや抵抗率が増加することから、一般的な半導体や他の炭素同素体材料でのドーピング機構とは全く異なることがわかった。また、a-C 中への窒素添加においては、光学バンドギャップや抵抗率は下がるという過去の実験結果 [77, 103, 104] と、われわれの結果は反対になっている。

価電子帯と伝導帯は sp^2 , sp^3 炭素で構成され、さらに Tauc plot から考察されるように欠陥等によるギャップ内状態をもつことから、簡易的に Fig. 3.3 に示すようなバンド構造を考えることができる。窒素添加により抵抗率や光学バンドギャップが増加していることを考慮すると、Fig. 3.3 に示すように、添加した窒素は n 型ドーパントではなく、 sp^2 と sp^3 炭素から構成される価電子帯と

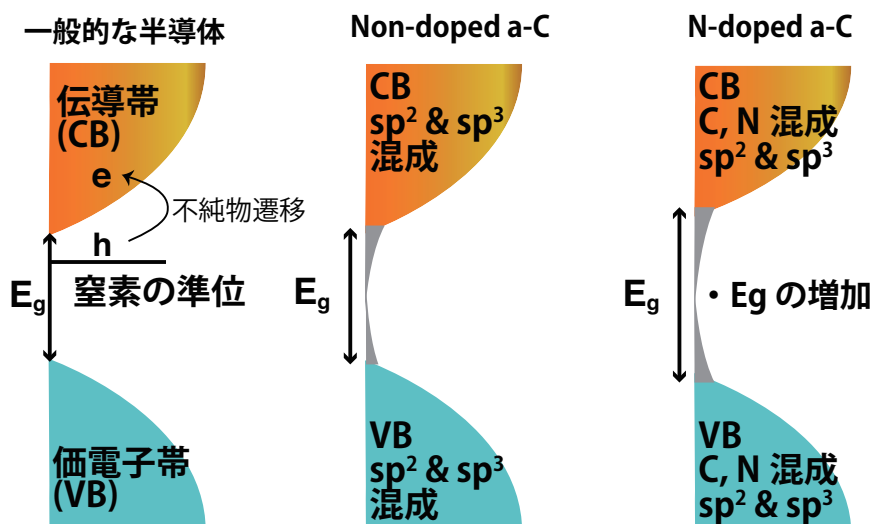


Fig. 3.3. Schematic band diagram of non-doped a-C and N-doped a-C.

伝導帯の状態密度を変えていることが示唆される。この実験結果および推察は、第1章の中で言及した窒素添加により a-C 中での短・中距離秩序における炭素ネットワークを変え、物性を制御するという方法論を支持するものであると考えられる。同時に、a-C の構造中での窒素の効果や働きを理解することへの関心や面白みを与えてくれるものである。以後、著者は、この物理的背景を興味の対象とし、a-C 中での窒素の作用を電子状態や構造的な見地から探求し始めた。

3.2 有機元素分析

有機元素分析は化合物の同定や構造解析を行うときに、構成元素の組成を正確に定量し、分子式を決定するために欠くことのできない測定法である。有機元素分析は試料を燃焼分解させて発生するガスを定量することで、試料に含まれている元素の比率を測定する手法であり、主に水素 (H)、炭素 (C)、窒素 (N)、酸素 (O)、硫黄 (S)、ハロゲン (F, Cl, Br, I) などの非金属元素を測定できる。

Table 3.3 は、有機元素分析の結果を示す。得られた値 (%) を原子量で割り、その中で一番小さい値が整数になるように組成比を算出した。有機元素分析の結果から、炭化水素熱分解法により作製した a-C および a-CN_{0.04} は、水素量が非常に少ないことがわかった。特に、a-C においては、酸

素の組成比が高い値を示している。有機元素分析では粉末試料を準備する必要があり、膜を砕く作業などもあるために器具からの表面汚染等が避けられないことによる。また、有機元素分析では、有機材料と比べ無機材料は誤差が大きくなることもあげられる。本実験で最も大事なことは、水素が少ないことである。すなわち、構造中での水素の影響を考慮する必要がない、シンプルな系として構造解析を行うことが以後可能になった。

Table 3.3. Chemical composition of the non-doped a-C, N-doped a-C evaluated by organic elemental analysis.

	a-C	a-CN _{0.040}
Weight (mg)	2.099	1.977
C/H/N/O at. %	93.95/0.07/-0.51/6.58	95.97/0.25/1.52/2.26
Formula	C ₁₁₂ H ₁ O ₆	C ₇₃ H ₂ N ₁ O ₁

4 ラマン分光法および光電子分光法を用いた N-doped a-C の評価

4.1 緒言

第3章では、一般的な半導体材料へのドーピング機構や従来の a-C への窒素添加とは異なり、窒素添加により抵抗率および光学バンドギャップが増加する結果が得られたことを述べた。第1章の中で言及したとおり、a-C 中での窒素原子の振舞いや物性への影響は過去数十年間にわたり調べられてきたが、a-C 中での窒素の働きについて統一的な見解はまだ得られていない。窒素添加による物性変化を理解するためには、母材である a-C の具体的な構造をとらえ、その上で添加した窒素の構造への影響を調べるのが重要である。

幸運なことに、近年、窒素ドーピンググラフェンや窒素ドーピングナノチューブなど新しい同素体炭素材料の登場により炭素と窒素に関する知見が膨大に蓄積されてきている。こうした材料から得られる最新の知見を活用することで、過去の研究の中では十分には検討できなかった a-C 中での窒素の作用について新たな観点からの考察を加えることができる可能性がある。a-C への窒素添加における多くの研究では、物理気相成長すなわち非平衡反応により窒素添加が行われてきたため、窒素が a-C 構造中に凝集するなどの本来の窒素の作用を考察することが難しかった。また、化学気相成長では、水素を多く含むことが多く、構造解析がより複雑になることも挙げられる。一方で、本研究で用いられている炭化水素熱分解法では、熱平衡反応であるため再現性高く構造中に安定に窒素を添加することができる。さらに、第3章で示した有機元素分析の結果から、水素含有量も非常に少ないため、a-C 中での本来の窒素の作用を考察し易い系である。したがって、本研究の中で得られる知見は、本来の窒素の働きや構造安定性を考察できる本質的な窒素の効果を捉えることができる。

本章では、主に3つの項目を評価し、a-Cの構造および構造中での窒素の働きを考察した。

1. ラマン分光法を用いて、漠然としていた a-C の構造を考察し、どのような構造に窒素が取り込まれるかを検討した。
2. XPS Ar イオンスパッタリングにより、窒素原子の膜中への分散性について評価した。
3. 異なる窒素添加量の N-doped a-C を作製し、窒素添加量に伴う炭素と窒素の結合状態および母材の価電子帯構造の変化、母材中の炭素の電子状態がどのような影響をうけるかについて光電子分光法 (XPS/UPS) を用いて評価した。

4.2 実験方法

管状電気炉内で、 $\text{CH}_4 + \text{Ar}(1:9)$ 混合ガス、 NH_3 ガスを用いて 1373 K の反応温度で熱分解させ、non-doped a-C および N-doped a-C 薄膜を Al_2O_3 基板上に作製した。得られた薄膜に対して、下記の3つの項目を評価した; (i) ラマン分光法による評価, (ii) XPS Ar イオンスパッタリングによる評価, (iii) XPS/UPS による評価。

Table 4.2 は、それぞれの評価で用いた試料の作製条件を示す。窒素添加量 (N/C) は、窒素と炭素の sensitive factor(感度係数)を考慮した C 1s, N 1s スペクトルの面積強度比を使って算出している。項目 (iii) の実験における異なる窒素添加量の N-doped a-C の作製は、 $\text{CH}_4 + \text{Ar}(1:9)$ 混合ガスと NH_3 ガス流量比のみ変えて行なっている。

Figure 4.1 は、 CH_4 ガスと NH_3 ガス流量比に対して得られた薄膜の XPS から算出した窒素添加量の関係を示す。Non-doped a-C も含めて異なる窒素添加量の N-doped a-C については、窒素添加量 (N/C) を x とし、a-CN x ($x = 0, 0.027, 0.034, 0.040$) と以下表記する。得られた薄膜は、一度大気に晒され、その後真空チャンバー内に導入し、XPS/UPS 測定を行なった。チャンバー内の真空度は、 1×10^{-9} torr である。XPS/UPS の測定では、 $\text{AlK}\alpha(h\nu = 1486.6 \text{ eV})$ および He I ($h\nu =$

21.2 eV) の線源を用いた. なお, スパッタリングの実験のみ, 島津製 JPS-9200 を用いて, $MgK\alpha(h\nu = 1253.6 \text{ eV})$ を使って測定した. 結合エネルギーの位置は, 標準試料として金基板を用いて, $Au 4f_{7/2}$ (84.0 eV) およびフェルミ準位 (0 eV) に校正した. 線源およびアナライザーのエネルギー幅を含めて, 本実験条件下では, XPS は $\sim 1.0 \text{ eV}$ の半値全幅 (FWHM) の分解能をもち, 内殻のピークシフトは誤差 $\pm 0.1 \text{ eV}$ で検出できる. 一方, UPS では $\sim 0.1 \text{ eV}$ の分解能をもつことを確認した. 得られた薄膜は, 有機元素分析の結果を参照すれば水素量は 1 at.% 以下であると推定される. 導電性も高いことにくわえて, 膜厚は数 μm , セラミック基板の裏表および端の全てに堆積していることから, X 線照射による帯電効果はほとんど無視できる. C 1s, N 1s スペクトルの波形解析は, Shirley 法と呼ばれる XPS のバックグラウンド差し引き法に基づきバックグラウンドを差し引き, ガウシアンとローレンシアン Voigt 関数を使って行なった.

Table 4.1. Preparation conditions of the analyzed samples.

	堆積温度 (K)	堆積時間 (h)	$\text{CH}_4 + \text{Ar}$ (sccm) ^a	NH_3 (sccm)
ラマン分光法による評価				
Non-doped a-C	1373	2 h (昇温) → 2 h (一定)	20	
N-doped a-C (N/C = ~ 0.03)	1373	5 h (昇温) → 5 h (一定)	120	15
Ar ⁺ スパッタリング実験				
N-doped a-C (N/C = ~ 0.03)	1373	8 h (昇温) → 10 h (一定)	100	10
XPS/UPS による評価				
a-C	1373	2 h (昇温) → 2 h (一定)	20	
a-CN _{0.027}	1373	2 h (昇温) → 2 h (一定)	50	0.4
a-CN _{0.034}	1373	2 h (昇温) → 2 h (一定)	50	1
a-CN _{0.04}	1373	2 h (昇温) → 2 h (一定)	50	10

^a 混合ガス比 $\text{CH}_4 : \text{Ar} = 1:9$

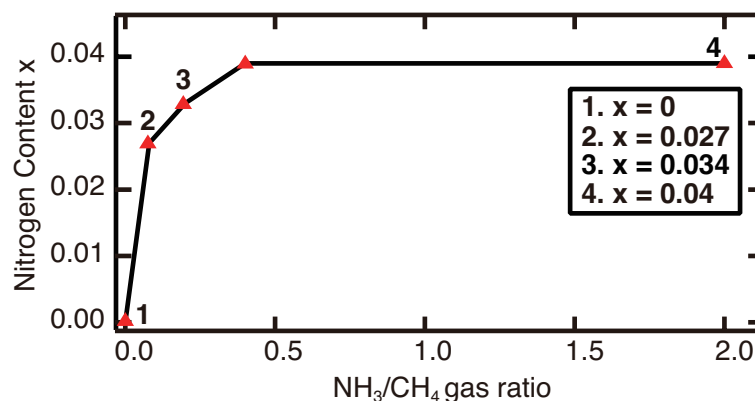


Fig. 4.1. Nitrogen content x of a-CN $_x$ ($x = 0, 0.027, 0.034$ and 0.04) as a function of NH₃/CH₄ gas ratio. In this study, the samples labeled 1, 2, 3, and 4 were characterized with XPS/UPS, respectively.

4.3 ラマン分光法による構造評価

Figure 4.2 は, non-doped a-C および N-doped a-C (N = ~3 at.%) のラマンスペクトル, N-doped a-C から non-doped a-C のスペクトルを引き算した差スペクトルを示す. 差スペクトルは, G-peak の強度で規格化し算出した. ラマンスペクトルは, G-peak ($\sim 1590\text{cm}^{-1}$), D-peak ($\sim 1350\text{cm}^{-1}$) とともに, D1 ($\sim 1200\text{cm}^{-1}$), D2 ($\sim 1480\text{cm}^{-1}$) の主に四つの成分から構成される. G-peak, D-peak にくわえて D1, D2 成分から構成されるラマンスペクトルは, スパッタ法により作製した a-C や グラッシーカーボン, 活性炭などの sp² 炭素の割合が高い非晶質炭素材料で報告されている [23]. 1200 cm⁻¹, 1480 cm⁻¹ 付近のピークの由来は, 現在でもまだ明確に分かっていないが, 七員環由来の 7A₁ モード, 五員環由来の 5A₁ モードに起因すると考えられている [105, 106].

窒素添加によって, G-peak は 1595 cm⁻¹ から 1589 cm⁻¹ に低波数側にシフトしており, 一方で, D-peak は 1354 cm⁻¹ から 1364 cm⁻¹ に高波数側にシフトしていることがわかった. また, 窒素添加によって, G-peak と D-peak の FWHM が増加していることが確認できた. D-peak は不純物や欠陥の存在によって六員環構造中の面内伸縮振動の対称性が崩れたために生じるモードであり, 六員環を構成する sp² 炭素クラスター (グラファイトクラスター) のサイズが小さい場合に顕著に観測される [107]. したがって, 窒素添加による D-peak 位置のシフトと FWHM の増加は, 六員環構造

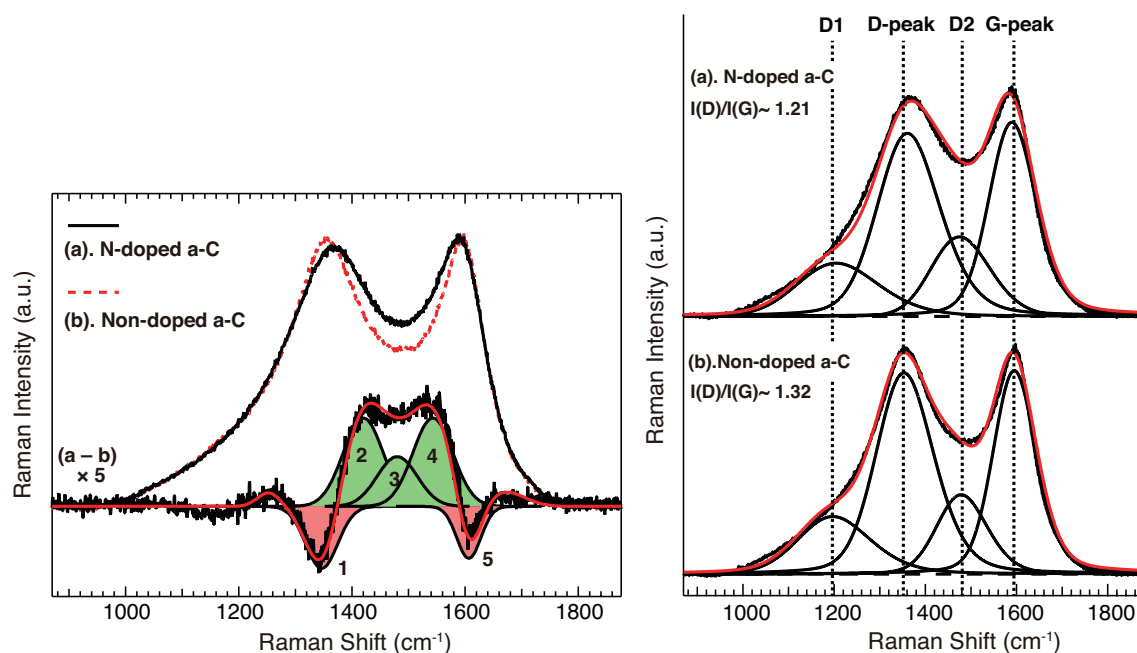


Fig. 4.2. Raman spectra of non-doped a-C and N-doped a-C ($N/C = \sim 0.03$), and difference spectra obtained by subtracting non-doped a-C from N-doped a-C (left). The deconvoluted Raman spectra of non-doped a-C and N-doped a-C (right).

中に窒素が置換されることで、その対称性が変化したことによると考えられる。これは、窒素原子が小さなグラファイトクラスター内で炭素原子と置換されていることを意味する。また a-C では、D-peak はラマンの励起光の波長に対してピーク位置の依存性があることが知られており、各々のクラスターが異なるバンドギャップを有するのではないかと指摘されている [11, 101]。したがって、D-peak のシフトと第 3 章で得られた a-C の光学バンドギャップの変化には相関があるかもしれない。

窒素添加による G-peak の低波数側のシフトは、第 2 章で説明した三段階モデルの stage 2 を想定すると、グラファイトクラスターサイズが縮小したことによると解釈した。ここで、stage 2 である根拠は、stage 1 では、G-peak の 2 次のラマン活性モード (2800 cm^{-1}) が明確に観測されるが、このモードは観測されなかったことによる。また、stage 3 は sp^3 炭素の多い ta-C の場合で六員環構造がほとんど存在しないため、D-peak はほとんど観測されない。以上の理由から、ここでは stage 2 を想定した。

Table 4.2. Raman shift (cm^{-1}), FWHM (cm^{-1}), and area ratio obtained by the deconvolution of non-doped a-C and N-doped a-C.

	Position (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})	Area ratio (%)
Non-doped a-C			
D1	1196	195	15
D-peak	1354	153	41
D2	1478	134	13
G-peak	1595	112	31
N-doped a-C			
D1	1201	220	14
D-peak	1364	168	39
D2	1475	157	15
G-peak	1589	126	32

Non-doped a-C と N-doped a-C のラマンスペクトルの違いをより深く考察するため, Fig. 4.2 に示すように差スペクトルを算出し, 解析を行った. 窒素添加によって増加成分 (2, 3, 4) と減少成分 (1, 5) が確認できた. 増加成分 2 と 4 は, 窒素添加による D-peak および G-peak の FWHM の増加に起因し, 減少成分 5 は G-peak の低波数側へのシフトに起因すると考えられる. 一方で, 増加成分 3 と減少成分 1 はほぼ同じ面積強度であり, 窒素添加によって成分 1 と成分 3 が相関をもつことを意味する. 成分 3 は五員環由来の $5A_1$ モードであり, 成分 1 は D-peak に起因する成分であるため, 窒素添加によって, 一部の六員環構造が五員環構造に変わっていることが考えられる. すなわち, 窒素の存在によって, 中間的な前駆体としての五員環が存在している可能性を示唆できる. たとえば, ピロールのような五員環の構造が窒素添加により形成されているかもしれない.

Figure 4.2(right) と Table 4.2 は, 差スペクトルの情報を反映した non-doped a-C および N-doped a-C の波形解析の結果を示す. 波形解析から算出される G-peak の FWHM および D-peak と G-peak の面積強度比 ($I(D)/I(G)$) から, グラファイトクラスターの平均結晶粒径サイズ (L_a) を概算することができる. $I(D)/I(G)$ 比は波形解析の精度の誤差が大きいため, とくに G-peak の FWHM が L_a を算出するための信頼できる指標となる. G-peak の FWHM は, a-C と N-doped a-C でそれぞれ, 100 cm^{-1} , 120 cm^{-1} であり, $I(D)/I(G)$ 比は窒素添加により, 1.32 から 1.21 に減少した.

Figure 4.3 は、様々な堆積方法で作製された a-C に対して、 $I(D)/I(G)$ 比と G-peak の FWHM, L_a の関係性をプロットしたものである [108]. L_a が ~ 1 nm になるまでは、 $I(D)/I(G)$ 比は増加する。一方で、 L_a が ~ 1 nm より小さい場合は、 $I(D)/I(G)$ 比は減少する。また、 L_a の大きさは、G-peak の FWHM に反比例する。注目すべき点は、G-peak の FWHM が ~ 50 cm^{-1} 付近を境に、 L_a は ~ 1 nm であることである。 L_a が ~ 1 nm 以下では、 L_a の大きさは具体的に特定することはできない。しかし、G-peak の FWHM が ~ 50 cm^{-1} 以上であれば、少なくとも L_a は ~ 1 nm 程度であることがわかる。したがって、炭化水素熱分解法で作製した non-doped a-C および N-doped a-C に対しての G-peak の FWHM は、 100 cm^{-1} , 120 cm^{-1} であるので、少なくとも L_a は 1 nm 程度あるいはそれ以下であることがわかる。すなわち、炭化水素熱分解法で作製した a-C は、主に 1 nm 程度のナノグラファイトクラスターの集合体から構成されていると考えることができる。ここで想定されるグラファイトクラスターは、実際には sp^3 や欠陥を含んだ歪みや湾曲も含んだクラスターであることを指摘しておく。

L_a は平均サイズであるため、様々なサイズのクラスターが存在していると考えられるが、炭化水素熱分解法で作製した a-C は熱平衡で作製しているため、クラスターサイズは熱平衡反応に基づくガウシアン分布に従うと推察される。このことから、平衡状態 (反応温度・圧力) を変えること、不純物添加などによって、実験的にサイズ制御できる可能性は期待される。窒素を添加することで、Fig. 4.3 に示す G-peak の半値幅と L_a の関係図は変わると予想され、サイズの大きさや分布に違いが生じていることも指摘しておく。

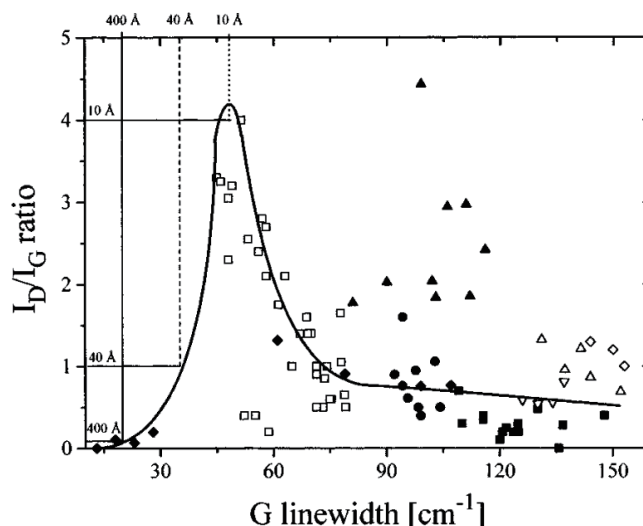


Fig. 4.3. $I(D)/I(G)$ ratio vs G linewidth for various a-C films [108]. $I(D)/I(G)$ ratio vs the FWHM of G-peak for a-C:H □ (Ref. [109]), MEPD deposited a-C:H Δ, a-C:H deposited by magnetic confinement ▽ (Ref. [110]), a-C:H deposited by Mariotto *et al.* ◇ (Ref. [111]), sputtered a-C ● (Ref. [109]), i-C or ta-C ■ (Ref. [109]), MS/IP deposited ta-C ▲, various graphite and other carbons by Knight *et al.* ◆ (Ref. [112]).

本実験で評価した N-doped a-C は炭素原子 100 個に対して約 3 つの窒素原子が置換されており、1 nm サイズ程度のクラスターの集合体であれば、Fig. 4.4 に示すクラスターモデルを簡易的ではあるが提案することができる。a-C の炭素ネットワーク (carbon matrix) は、主として小さなグラフィイトクラスターから構成され、その各々のクラスターに窒素が置換されていると考えられる。また、炭素ネットワークおよびクラスターは、鎖状の sp^2 や sp^3 炭素、欠陥も含んだ 3 次元的なアモルファス構造をなしている。

Fig. 4.4 に示すような 1 nm サイズのクラスターでは、窒素を中心とすると最も離れた炭素原子でも 6 原子程度しか離れていないため、この窒素原子は、バルクでの窒素置換とは違い、ナノクラスター特有の働きを示すことが示唆される。ここでクラスター構造であるので、エッジの割合が無視できなくなり、終端構造がどのようなになっているかは興味もたれる。有機元素分析の結果から水素は非常に少なく、酸素は主として表面汚染 (次節の Ar イオンスパッタリング実験の結果 4.4 節参照) によるものであるので、主に多重結合や欠陥などの終端構造を有していると考えられる。

一例として、グラフェンでは、実験また理論計算より、五員環や七員環などの多重結合をとることも報告されている [113–117]。このクラスターで構成されるという考えを導入することで、以後の XPS/UPS や NMR の実験結果を上手く説明することができる。

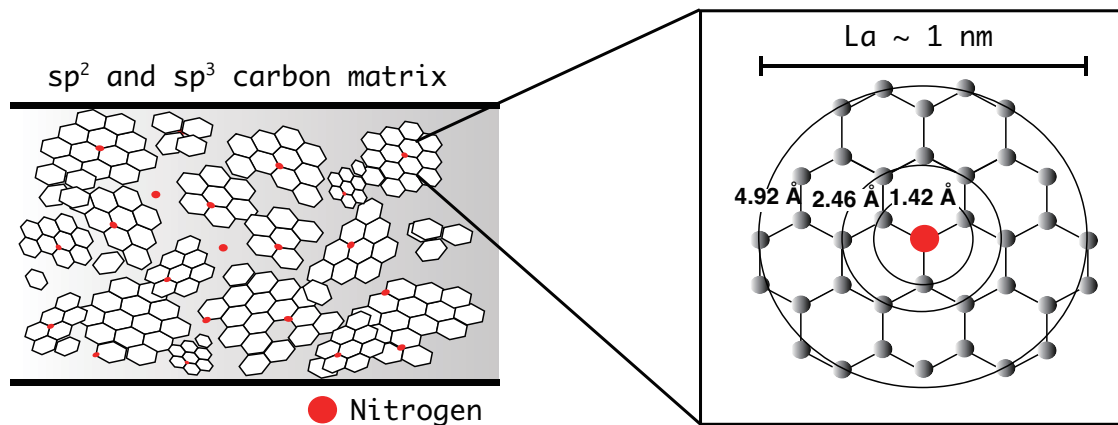


Fig. 4.4. Cluster model of amorphous carbon.

ラマン分光法により得られた重要な知見は、以下のとおりである。

- ラマン分光法による解析から、炭化水素熱分解法で作製される a-C は ~1 nm 以下のグラファイトナノクラスターの集合体から構成される。
- a-C 構造中での窒素の働きを理解するもとなる漠然としていた a-C の構造を類推することができた。
- 添加した窒素原子はそれぞれのクラスター中に分布し、窒素添加により、クラスターサイズが減少する。
- この小さなグラファイトクラスター内に窒素原子が炭素原子と置換されるため、クラスター特有の窒素の作用が強く反映される可能性がある。

4.4 膜中の窒素の均一性

窒素が膜の深さ方向に対してどの様に分布しているかを調べるため、XPS Ar イオンスパッタリングを用いて、深さ方向の窒素の分布を評価した。

Figure 4.5 は、スパッタ前後の広域スペクトルを示す。スパッタ前後で、酸素に起因するピークの相対強度が減少しており、これは表面汚染によるものであることが分かる。Figure 4.6 は、N-doped a-C (~3 at.%) のスパッタ前とスパッタ後 (1, 2, 3, 4 min) の C 1s, N 1s スペクトルをそれぞれ示す。スパッタ前は、C 1s ピーク位置は 284.8 eV, 半値幅は 1.51 eV, スパッタ後では、284.3 eV, FWHM は 1.74 eV で、以後スパッタを繰り返してもほぼ一定の値を示した。また、N 1s スペクトルもスパッタ後では二つのメインのピークの相対強度が変わるが、以後スパッタを繰り返しても同じスペクトル形状を示した。はじめのスパッタによりピーク形状が変わってしまった理由は、スパッタは高いエネルギーをもった Ar イオン衝撃により表面を削るので、表面汚染の除去だけでなく、本来の構造も変化してしまったためと考えられる。

本結果で最も重要な点は、最初のスパッタ後から以後の複数回のスパッタで、C 1s, N 1s スペクトルの形状が変化しないことである。たとえば、グラファイトやダイヤモンド構造といった特定の構造が a-C 構造中に存在していれば、選択性スパッタによって、スパッタを繰り返すことで、C 1s スペクトルの形状も徐々に変化していく。しかし、今回の結果では、スパッタを繰り返しても C 1s スペクトルは変化していないことから、膜がランダムなアモルファス構造で構成されていると解釈できる。また、N 1s スペクトルについてもスパッタ以後の複数回のスパッタによって変化がないことは、窒素が膜中の深さ方向には均一に分布していることを意味する。以上の考察から、本研究対象となる N-doped a-C では、窒素はクラスター中に均一に分布していると考えることができ、a-C 膜中での窒素の均一性を担保した構造解析ができることを示した。

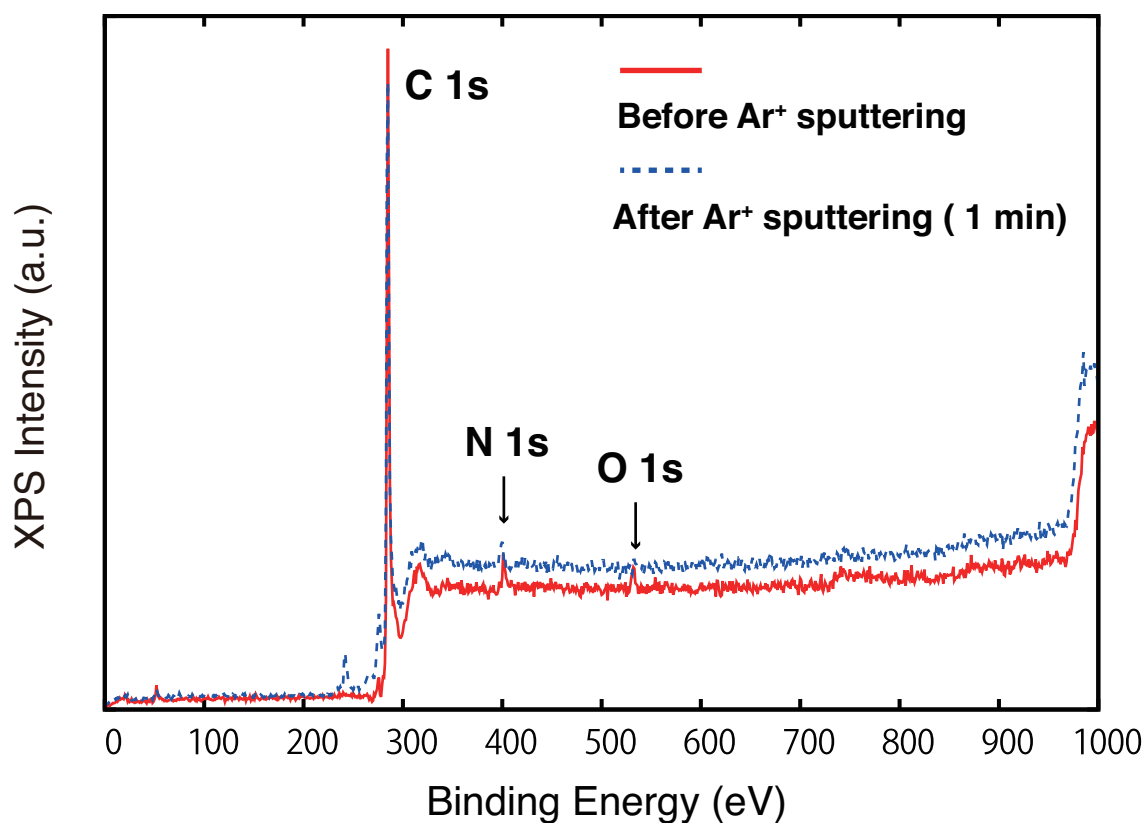


Fig. 4.5. XPS wide spectra before and after Ar ion sputtering with a 1 min.

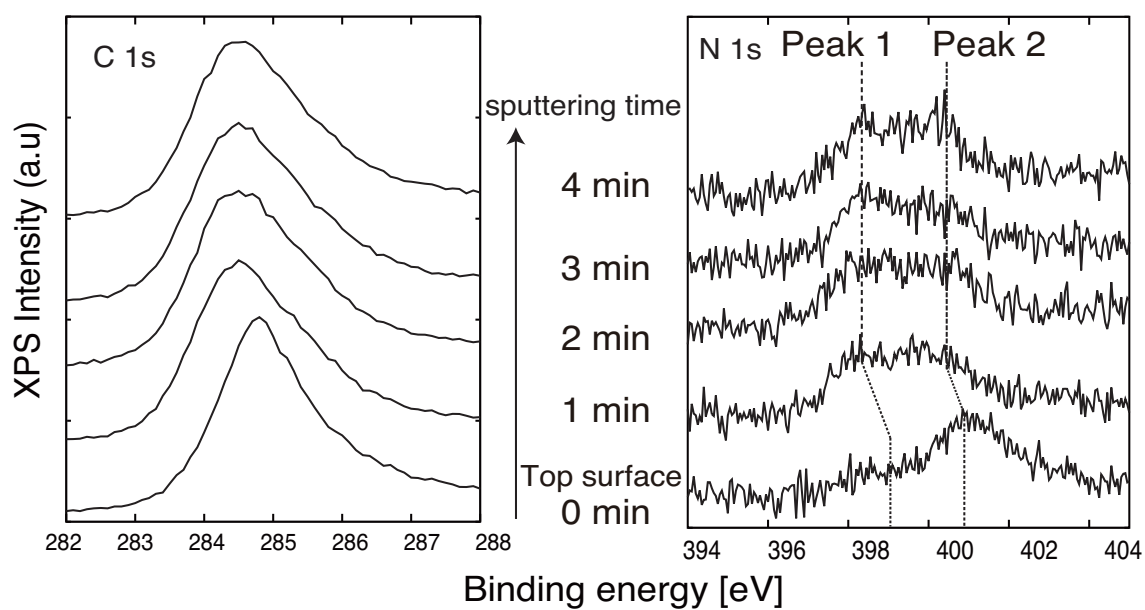


Fig. 4.6. Depth profiling of C 1s and N 1s spectra by Ar ion sputtering with a 1 min interval.

4.5 C 1s, N 1s 内殻準位スペクトル

ラマン分光法, XPS の Ar イオンスパッタリングの評価により, a-C がナノグラファイトクラスターの集合体で構成され, この各々のクラスター中に窒素原子が炭素原子と置換されていること, さらには窒素原子はこのクラスター中に均一に分布していることが明らかになった.

次に, 窒素添加量の異なる N-doped a-C を作製し, XPS/UPS を用いて添加した窒素の働きについて評価を行う. はじめに, Fig. 4.1 からわかるように, N-doped a-C の窒素添加量は ~ 3 at.% で飽和し, ~ 3 at.% 以上は構造中に置換されないことがわかる. この事実は, a-C 中での窒素置換量は ~ 3 –4 at.% が最も構造的に安定であることを意味する. また, nm サイズのクラスター内に窒素が添加されるとするならば, 構造安定性から窒素添加量に限界がある, すなわち, まさに a-C が小さなクラスターで構成されていることが示唆される.

Figure 4.7 は, non-doped a-C も含んだ異なる窒素添加量の a-CN_x ($x=0, 0.027, 0.034, 0.040$) の C 1s, N 1s スペクトルを示す. Figure 4.8 は, 窒素添加量と C 1s ピーク位置および FWHM の関係を示す. 窒素添加量が増加するに伴い, C 1s スペクトルの FWHM の増加, ピーク位置が高結合エネルギー側にシフトしていることがわかった. N 1s スペクトルは 398.5 eV (FWHM: ~ 2.0 eV), 401.4 eV (FWHM: ~ 2.0 eV) の主に二つの成分 (N1, N2) からなる. sp^2 , sp^3 をもつ 3 次元構造の窒化炭素の場合では, 低結合エネルギー側 (398–399 eV), 高結合エネルギー側 (400–402 eV) の成分は, sp^3 炭素に結合した窒素 (N- sp^3 C), sp^2 炭素に結合した窒素 (N- sp^2 C) にそれぞれ起因すると考えられている [57–62]. 一方, 六員環構造のみで構成される 2 次元構造の窒素ドーピンググラフェンにおいては, ピリジンライク型 C–N 結合 (398–399 eV), グラファイトライク型 C–N 結合 (400–402 eV) にそれぞれ帰属されている [118–120].

このように, XPS は炭素材料の窒素の化学結合状態を識別することができる. Figure 4.9 に示すように, XPS は窒素ドーピンググラフェン [121–124] や窒素ドーピンググラファイト [125] における主に二

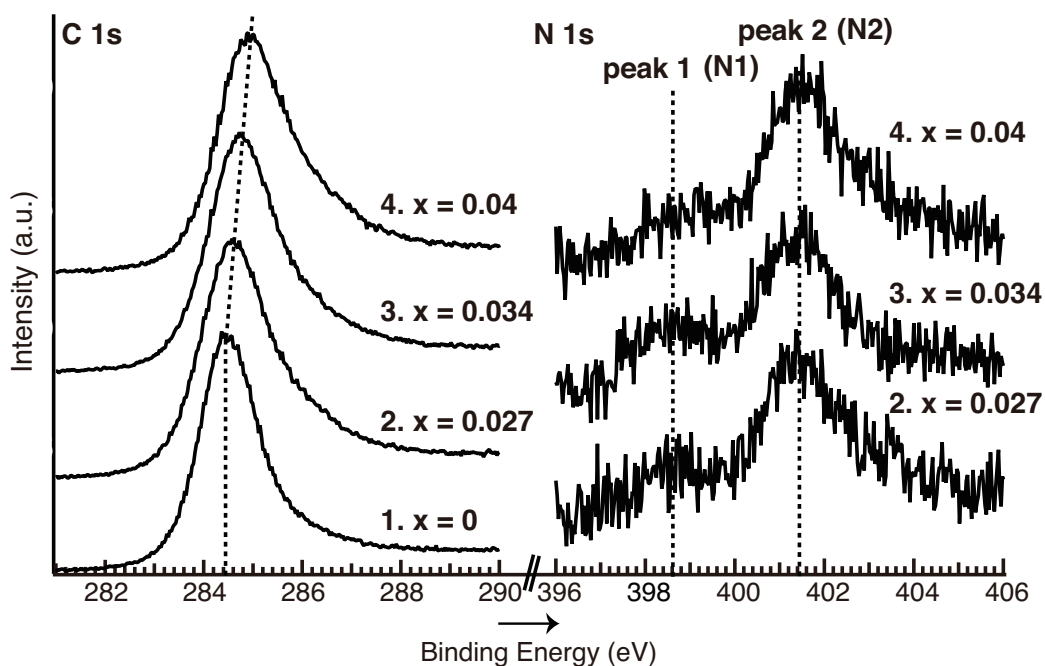


Fig. 4.7. C 1s (left) and N 1s (right) core-level spectra based on nitrogen content x ($x = 0, 0.027, 0.034, 0.04$). The dashed line in C 1s shows the change of BE position based on nitrogen content. Peak 1 (~ 398.5 eV) and peak 2 (~ 401.4 eV) of N 1s core-level are denoted as N1 and N2, respectively.

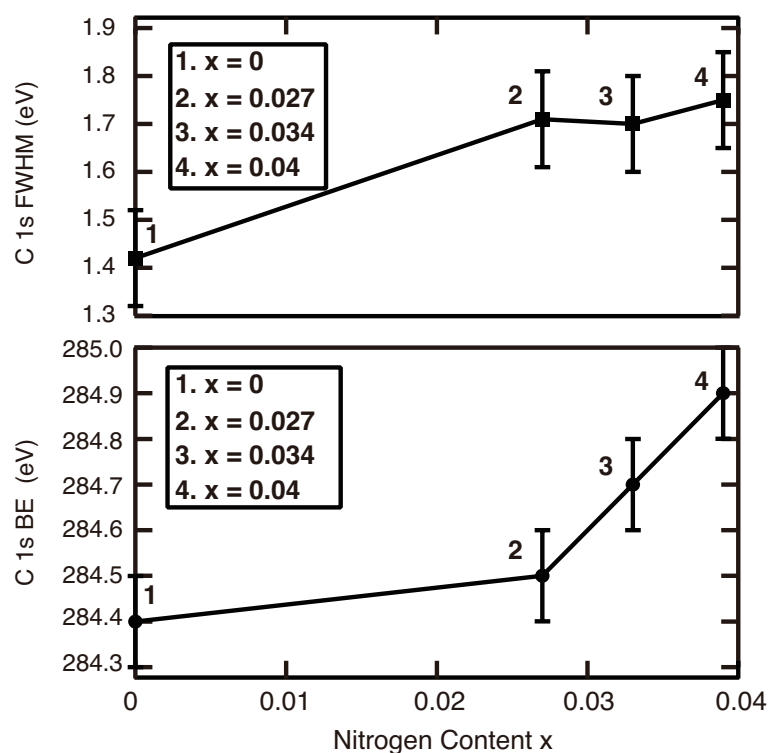


Fig. 4.8. Nitrogen content x of a-CN $_x$ ($x = 0, 0.027, 0.034$ and 0.04) as a function of NH $_3$ /CH $_4$ gas ratio. In this study, the samples labeled 1, 2, 3, and 4 were characterized with XPS/UPS.

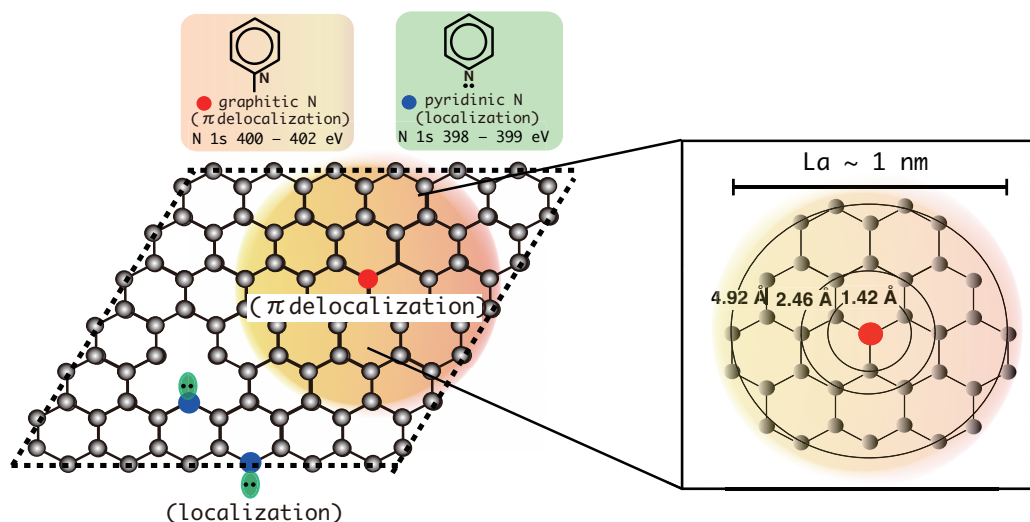


Fig. 4.9. Schematic bonding configurations of N-doped graphene and nanometre-sized carbon clusters presented in this study.

種類の窒素と炭素の化学結合状態を識別することができる。面内の炭素原子と置換した窒素(グラファイトライク型窒素)は、周辺の炭素に電子供与することが、理論計算からも支持されている(ドナーライク)。したがって、窒素原子は陽イオンであり、電荷補償から窒素周辺の炭素は負の電荷になっていると考えられる。このことは、窒素の電子が非局在化した状態であることを意味する。また、化学結合や構造安定性の立場からもエッジに置換するよりも置換しにくい化学結合状態を形成するため、窒素の電子は非局在化されるとも考えることもできる。反対に、エッジに置換あるいは格子欠陥をつくる窒素(ピリジンライク型)は、炭素原子から電子を奪い、グラファイトライク型の場合とは逆の振舞いになる(アクセプターライク)。この場合は、窒素原子は陰イオンの振舞い、つまり窒素近傍に電子が局在化していることを意味する。

XPSは、窒素の局在化、非局在化した電子状態などを反映するかもしれない。さらに、われわれのa-Cは小さなグラファイトクラスターで構成されているので、窒素ドーピンググラフェンの数nmサイズを抽出した状態を観測しているといえる。以後、窒素ドーピンググラフェンと比較しながら、a-Cのクラスター特有の窒素の働きを考察していく。

窒素添加量の増加に伴い、C 1sのメインピークがなぜ高結合エネルギー側にシフトするのだから

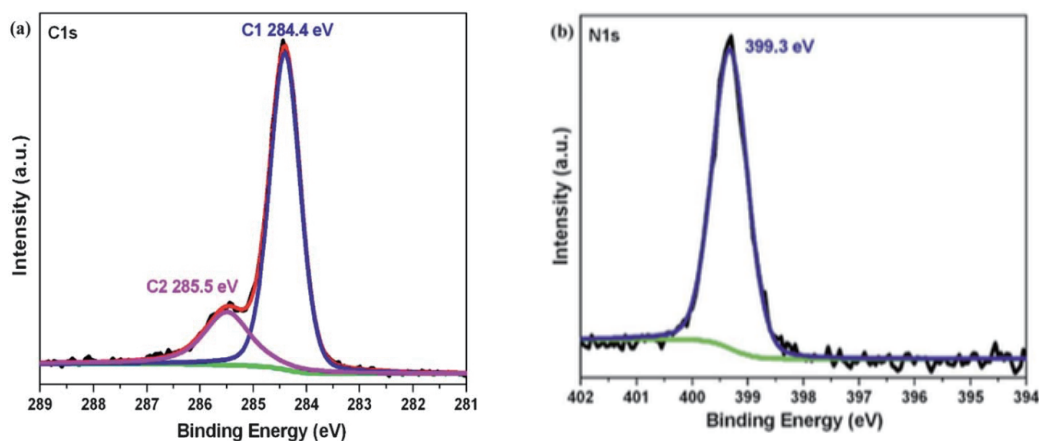


Fig. 4.10. (a) C 1s and (b) N 1s core-level X-ray photoelectron spectra of CN_x graphene (N/C ratio = 16%) synthesized with the NH₃/He flow rate of 6 sccm [129].

うか? 実際, a-C への窒素添加によって, C 1s のメインピークが高結合エネルギー側にシフトするということはこれまで報告 [63, 65, 104, 126, 127] されているが, その理由については十分には考えられてこなかった. 炭素 (2.5) と窒素 (3.0) の電気陰性度の違い [128] による窒素と炭素の電荷移動 (charge transfer) に由来するとだけ言及するに留まっている [126, 127]. XPS の化学シフトの一般的な考え方に基づけば, C-N 結合成分が形成された場合, C 1s の高結合エネルギー側にその結合成分が観測される. 一例として, Fig. 4.10 に示すように, 窒素ドーピンググラフェンでは, 高い窒素添加量 (~16 at.%) の場合でさえ, C 1s のメインピークのシフトはなく, C-N 成分のみが 285.5 eV 付近に観測される [129]. 一方で, a-C での窒素添加においては, 窒素添加に伴い, 高結合エネルギー側に C-N 結合成分 (C-sp²N や C-sp³N) が観測されるとともに, C 1s メインピークの高結合エネルギー側へのシフトが観測される. こうした窒素添加による C 1s スペクトルのシフトは, a-C 特有の構造的な特徴, すなわち, 3次元構造を有する 1 nm 以下の炭素クラスターから構成されているという観点からうまく説明することができる.

この炭素ネットワークの構造的な違いによる窒素の振る舞いを理解するため, 他の炭素同素体材料での窒素の働きと比較検討を行う. 理想的な 2次元構造の窒素ドーピンググラフェンでは, 置換した窒素近傍の炭素上に電子が局在化し, 触媒活性等が発現するなど窒素近傍の化学的性質や電子環境が

変わることが知られている [130–132]. また, STM/STS を使って, ピリジンライク型, グラファイトライク型に置換した窒素によって価電子帯上端, 伝導帯下端にそれぞれ局在した電子状態が形成されることや炭素上の窒素の電子密度分布が直接観察できるようになってきている [125,130]. Figure 4.11 は, グラフェンの面内に置換した窒素ドーパントの電子分布を観察した STM/STS 像 [130] を示す. この研究では, 面内に置換した窒素近傍に密な電子密度ができることを実験および理論的に明らかにした. つまり, 理想的な 2 次元的窒素ドーピンググラフェンでは, 窒素の周りに密な電子密度でき, 窒素周辺の炭素の電子状態は窒素により強く影響をうけると考えられる.

一方, アモルファス構造では, 結合角や六員環面が歪んでいる等の 3 次元な不均一な構造であるため, 窒素による電子分布は歪みをもつ複雑なものになると考えられる. とくに, a-C は Fig. 4.4 に示したように, ~ 1 nm サイズのナノグラファイトクラスターで構成され, 窒素はそのクラスター中で ~ 3 at.% 置換され安定化していると想定される. この場合は, 窒素を中心に最も離れた炭素原子は最大でも 6 原子程度までにしかならない. また, 炭素の 3 次元的な構造に拡張した場合には, 窒素から最も離れた炭素は 3 つ隣までにしかならない. こうした背景を踏まえると, 小さなクラスターで構成される a-C では, 母材を構成する炭素クラスター全体に亘って, charge transfer が起きる可能性がある. 窒素は炭素から電子を奪うため, 窒素から影響を受ける母材の炭素は全体として僅かに正電荷をもつと考えられる. ただし, どういった結合様式の C–N 結合が, “charge transfer” を引き起こしているのかについては, 現段階では結論付けられていない.

炭化水素熱分解法で作製した a-C の窒素が窒素ドーピンググラフェンと同じように働くと考えることができるならば, グラファイトライク型の窒素ではなく, ピリジンライク型の窒素や N- sp^3 C が charge transfer を起こしていると解釈した方が理にかなっている. なぜなら先述したように, ピリジンライク型の窒素が, 周辺の炭素原子から電子を奪う働きがあり, 炭素は正電荷になると考えることができるからである.

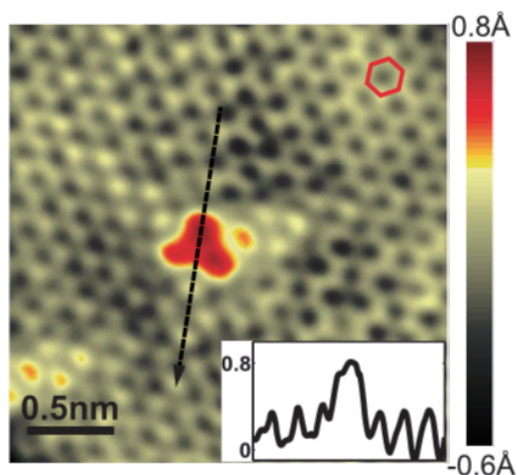


Fig. 4.11. STM image of the most common doping form observed on N-doped graphene on copper foil, corresponding to a single graphitic N dopant. (Inset) Line profile across the dopant shows atomic corrugation and apparent height of the dopant ($V_{\text{bias}} = 0.8$ V, $I_{\text{set}} = 0.8$ nA) [130].

このような母材の炭素原子の電荷状態の異なりや電子密度の分布は、XPSのC 1sスペクトルに反映されると考えられる。たとえば、グラファイトのような炭素ではC 1sのピーク位置は284.4 eV付近に観測される。固体のピリジンやヘキサメチルテトラミンでは、それぞれメインピークは285.5 eV, 286.9 eVの位置に観測され、C 1sは窒素により引き起こされる炭素原子の電荷状態の変化を敏感に反映する [62]。窒素添加量の増加に伴うC 1s FWHMの増加は、主として炭素と窒素が直接結合した成分(N-C*)の寄与とともに、窒素と直接結合していないが、僅かに窒素の影響を受ける炭素原子(N-C-C*, N-C-C-C*)のような成分も含んでいると考えることができる。また、XPSスペクトルは、物質を構成する元素の平均的な化学状態や電荷状態を反映するので、C 1sメインピークの高結合エネルギー側のシフトは母材である炭素全体が正の電荷状態をもっていることを示唆する。

炭素クラスターが均一(homogenous)な炭素ネットワークから構成されている場合では、C 1sスペクトルはN-C-C*, N-C-C-C*のような各々の化学シフトを反映する。また、N 1sでは、炭素ネットワーク C_n ($n = 1, 2, 3, \dots$)とすると、たとえば、 $(C_n)_3-N$, $(C_n)-N=C$ 結合のような二つの結合成分が観測されていると考えられ、そのN 1sの各々の結合エネルギーの位置は一定である。も

し、不均一 (heterogeneous) な炭素ネットワークであるならば、窒素原子に結合する炭素の数はそれぞれ異なったメチル、エチル、プロピルのようなアルキル基としての平均的な化学シフトが、C 1s, N 1s スペクトルに観測される。われわれの a-C は、熱平衡状態で作製されると解釈されることから、a-C は均一な炭素ネットワークとして考えることができる。

ここで、C 1s メインピークのシフトについて、フェルミ準位のシフトも考えられるが、後述する理由から、フェルミ準位のシフトではないと考えている。実際に、ダイヤモンド中への ppm オーダの窒素添加はフェルミ準位のシフトを引き起こし、同時に C 1s のメインピークがシフトがする。この結果として、ダイヤモンドは n 型半導体として振る舞い、抵抗率は減少する [133]。また、sp³ 炭素を多く含む ta-C についても、ドーピング効率は悪いが、窒素は n 型ドーパントとして働き、フェルミ準位がシフトすることが報告されている [67, 71, 88]。しかしながら、われわれの a-C は sp² 炭素が多く、ta-C とは全く状況が異なる。a-C 自体、そもそも p, n 型半導体かどうかはまだはっきりと分かってはいないことにくわえて、もともと導電性が高いことや、窒素添加によって抵抗率が上がるという結果からも、フェルミ準位のシフトが起きているとは考えにくい。また、窒素ドーピングラフェンにおいてフェルミ準位のシフト量は ~0.2 eV [118, 134] であるので、本実験結果また過去の報告 [63, 65, 104, 126, 127] から示される a-C 中での窒素添加による C 1s のシフトはフェルミ準位のシフトだけでは説明することができない。後述で示す UPS の結果からもフェルミ準位のシフトは確認できなかった。以上の理由から、C 1s メインピークのシフトは、フェルミ準位のシフトではなく、母材である炭素クラスター全体に亘る charge transfer による化学シフトに起因すると著者は解釈した。

次に、C 1s, N1s スペクトル解析を行い、さらに考察を深めていく。Figure 4.7 からわかるように、窒素は少なくとも二種類の結合状態が存在しており、低 BE 側、高 BE 側の成分をそれぞれ、N1 と N2 で表記している。中性の窒素が 399–400 eV であるので、分極としては N1 は負の電荷 (δ^-), N2

は正の電荷 ($\delta+$) になっているとも考えることができる。この二種類の成分の結合エネルギー差は、 ~ 3 eV 程度離れており、また各ピーク成分の形状もブロードである。このことは、それぞれ二種類の結合状態や電子状態が大きく異なることを意味するとともに、窒素が様々な炭素原子に影響を及ぼしていることが示唆される。さらに、グラファイトライク型の窒素は、窒素から周辺の炭素に電子供与をするため、窒素は陽イオンとなり、結果として N2 は高い結合エネルギー側に位置するといえる。

この二種類の異なる C-N 結合成分は、C 1s スペクトルに含まれるはずだが、C 1s スペクトル内でそれらの化学シフトは隣接して重なっており、明確には識別することができない。XPS の差スペクトルは、こうした重なり合う各々のピーク成分を識別するために役立つ方法である。そこで、C 1s スペクトル内の重なり合う化学シフト成分の存在を調べるため、差スペクトルによって、C 1s スペクトルの解析を行った。Figure 4.12(a) は、a-CN_x から a-C を引き算して得られる差スペクトルを示す。差スペクトルは、C 1s スペクトルの最大強度で規格化し、算出した。

差スペクトルから、窒素添加によって、C 1s スペクトルの中で、三つの成分が増加していることがわかった。三つの増加成分は、 ~ 287.4 eV (FWHM: ~ 1.1 eV), ~ 286.3 eV (FWHM: ~ 1.2 eV), ~ 285.4 eV (FWHM: ~ 1.2 eV) であり、それぞれ C1, C2, C_{bulk} ^{$\delta+$} として表記する。C_{bulk} ^{$\delta+$} は、窒素と直接結合していないが、窒素により影響を受けた僅かに正電荷をもつ母材の炭素を表している。差スペクトルの波形解析は、XPS の分解能 (AlKa: 0.85 eV) を考慮して、FWHM は 1.1–1.2 eV, 各成分の位置の差は、0.9–1.1 eV の範囲で行った。波形解析から求まる a-CN_x ($x = 0.027, 0.034, 0.040$) の C1/C2 比は、それぞれ、0.22, 0.34, 0.26 である。一方、Fig. 4.12(b) から評価した N1/N2 比はそれぞれ、0.22, 0.41, 0.21 である。C1/C2 比と N1/N2 比はほぼ一致した値であり、C1 成分と N1 成分、C2 成分と N2 成分がそれぞれ C-N 結合として対応していることがわかる。また、N 1s スペクトルより、C-N 結合は二つの結合状態のみなので、C_{bulk} ^{$\delta+$} 成分は、直接結合に関与していない窒

素と炭素の charge transfer, たとえば 2, 3 原子隣の炭素原子の成分を意味する.

グラファイトライク型の窒素 (N2) は陽イオンであるなら, 電荷補償により結合した炭素 (C2) は負の電荷になっていると考えることができる. しかし, なぜこの対応する炭素成分が C 1s 低結合エネルギー側 (中性である C-C 成分以下) に観測されないのかについて考察する. これまでの数多くの実験観測データに基づけば, C-N 結合成分は C 1s 高結合エネルギー側 (中性である C-C 成分以上) に観測されている. この実験事実から, グラファイトライク型の窒素 (N2) は周辺の炭素原子に π 電子を供与し, π 電子が炭素上を非局在化するが, C 1s 結合エネルギーに対しての π 電子の寄与は小さい. あくまでもグラファイトライク型の窒素と結合した炭素間で, 電気陰性度の違いから分極が偏っていると考えられる. グラファイトライク型 C-N 結合の C 1s 化学シフトは, π 電子が非局在化したことにより, C-N 結合が弱まり, 結果として, ピリジンライク型 C-N や sp^3 C-N 結合と比べて, 僅かに低結合エネルギー側に観測されると推察される. さらに, N 1s における二種類の結合成分は, 窒素の局在化 (ピリジンライク型 or N- sp^3 C) と非局在化 (グラファイトライク型) した成分として考えることもできる. XPS によって, 窒素の局在化, 非局在化を議論できる可能性がある. なお, XPS の化学シフトは全体の炭素を含めた平均した値であるので, 周囲の炭素も含んだ結合エネルギーであるということも指摘しておく. これらの点を結論付けるためには, グラファイトライク型 C-N 結合だけをもつ炭素化合物の作製やモデル物質の探索ををしていく必要がある.

われわれの a-C においては, 形成が難しいとされるグラファイトライク型 C-N 結合が形成されている点は興味深い. これは, nm サイズの小さなクラスターであることや作製における反応温度が高いことが, 面内に窒素を置換できている要因であると考えられる. 本研究で示された XPS の結果は, 炭素化合物中で窒素の局在化と非局在化した結合種、炭素と窒素の化学結合やクラスター特有の窒素の作用, 窒素の反応過程など分野を横断した興味深い内容、視点・解釈を与えている.

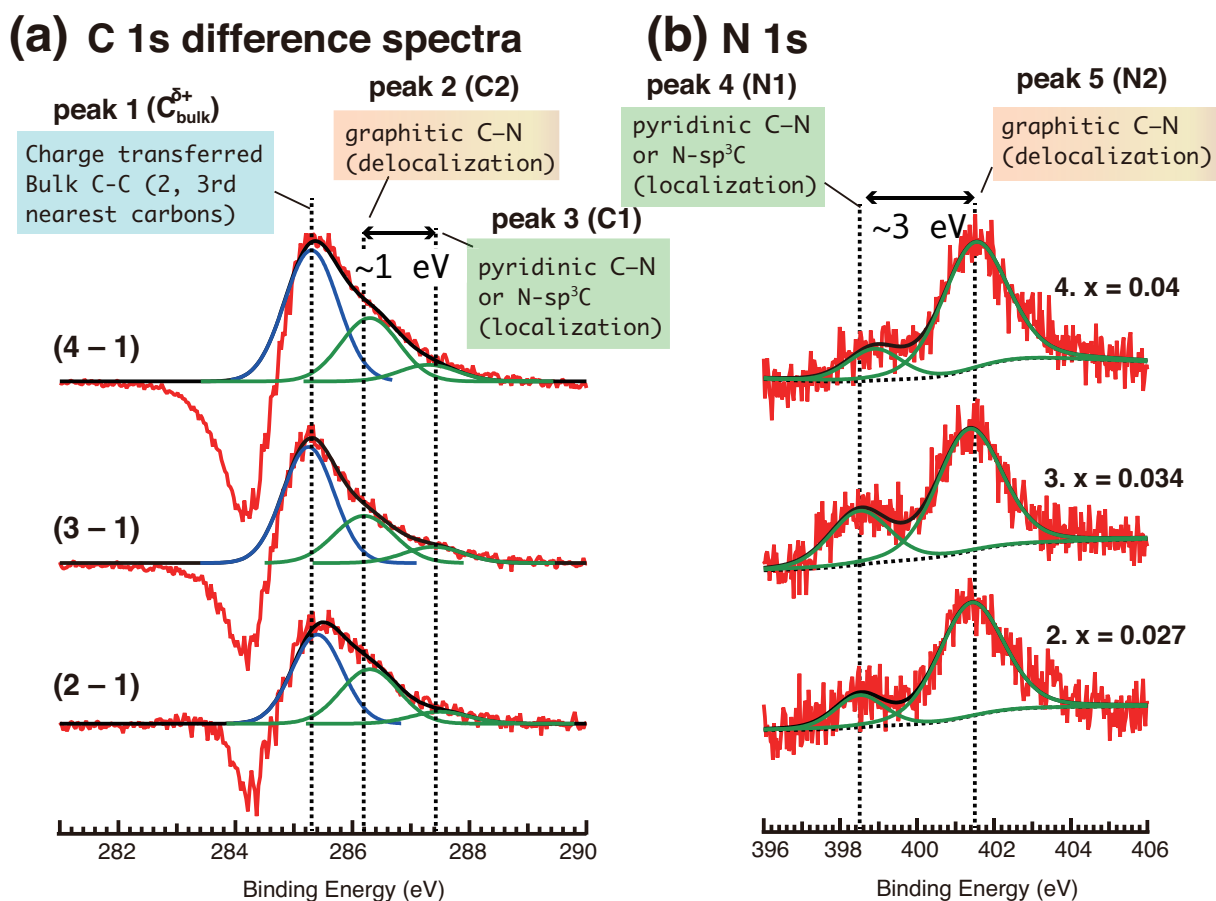


Fig. 4.12. (a) C 1s difference spectra based on nitrogen content x ($x = 0.027, 0.034$ and 0.04), obtained by subtracting non-doped a-C from a-CN $_x$. The C 1s difference spectra have been deconvoluted with a Gaussian function. (b) The deconvoluted N 1s spectra with a Shirley-type background. Peaks 1, 2, 3, 4, and 5 are denoted as C1, C2, $C_{\text{bulk}}^{\delta+}$, N1 and N2, respectively.

次に、これらの差スペクトルから得られる成分を考慮に入れ、C 1s スペクトルの波形解析を行い、より物理的意味を反映した波形解析を行うことができた。Figure 4.13 ならびに Table 4.3 は波形解析の結果を示す。C1 成分は、窒素から電子を奪われ最も強い正電荷をもつ炭素原子の成分であり、N1 成分と対応し、ピリジンライク型 C-N 結合あるいは sp^3 C-N 結合に起因する。一方、C2 成分は、N2 成分に対応し、グラファイトライク型 C-N 結合に起因する。C_{bulk}^{δ+} 成分は窒素と直接結合を持たない、窒素から僅かに charge transfer の影響を受けた 2, 3 原子隣の弱い正電荷をもつ炭素原子成分である。さらに、C_{bulk}^{δδ+} 成分は窒素からほとんど charge transfer の影響がない、たとえば 4, 5 原子隣の母材中の炭素原子である。正の電荷量の大きさは、C^{δ+} > C^{δδ+} の順番である。

Table 4.3 に示すように窒素添加量の増加 (0.027 → 0.04) に伴い、窒素の影響を受ける炭素原子が増えるために、C^{δδ+} 成分 (74.0% → 57.8%) は、C^{δ+} 成分 (14.5% → 24.7%) に変化していくことがわかる。C 1s スペクトルの高結合エネルギー側には CO_x 成分もあるが、膜中の酸素量は ~1-3 at.% であり、かつ N-doped a-C の方が non-doped a-C と比較して、酸素含有量は低い。さらに、Fig. 4.13 では窒素添加量の増加により、高結合エネルギー側成分 (287.5 eV) がはっきりと増加していることがわかる。したがって、C 1s スペクトルでの高結合エネルギー側の成分の増加は、添加した窒素によるものであり、CO_x 成分が本質的な波形解析に大きな影響はないと考えた。

C 1s 波形解析において、窒素濃度増加に伴い、C_{bulk}^{δδ+} 成分がシフトしている。その他の三つの成分 (成分 2, 3, 4) は差スペクトルから固定し、C_{bulk}^{δδ+} 成分は任意パラメータで波形解析の最適化を行った。C_{bulk}^{δδ+} のみがシフトしている理由は、nm サイズのクラスターを想定しているため、量子閉じ込め効果が起き、窒素添加によりバンドギャップが開いたことが原因だと考えることもできる。

波形解析より窒素添加によって 284.4 eV 以下の裾が広がりをもつようになることがわかった。これは、C-H 結合に起因すると報告 [126] されているが、われわれの a-C は、水素量が少ないため、この可能性は考えにくい。この裾の広がり、C 1s スペクトルの全体の形状が窒素添加により変わっ

たためと解釈した。このことは、C-N 結合の形成とともに、母材である炭素全体の電荷状態が影響を受けていることを示唆しているのかもしれない。

先述したように、もしグラフェンと同様に窒素の作用を考えるとすることができるならば、グラファイトライク型 C-N 結合ではなく、ピリジンライク型 C-N 結合や N-sp³C が、母材の炭素原子を正の電荷にしていると考えられる。ただし、a-C と窒素ドープグラフェンでは同等に考えることができるかどうかは、注意深く検討する必要がある。

本節では、a-C が 3 次元的なアモルファスな炭素クラスターから構成されるという観点から、XPS の C 1s, N 1s スペクトルを解析した。従来の XPS に関する研究では、炭素と窒素の結合形態や局所構造、フェルミ準位のシフトにとくに着目が集まった結果、アモルファス構造中での母材の炭素への窒素の作用を考えるきっかけがつかめず、その状態を考察し、解析する方法論が見出されることはなかった。

著者は、窒素添加による C 1s スペクトルのシフトを注意深く解析し、a-C では、1 nm サイズのクラスターから構成され、その結果、母材である炭素クラスター全体に亘って、charge transfer が起きている可能性を示した。同時に、他の炭素同素体材料との構造的な違いを比較検討し、本研究の意義について精察した。窒素ドープグラフェンでは、窒素は charge transfer doping として Dirac energy shift のようなバンド構造を変調する働きがある [135,136]。ダイヤモンド中での窒素は NV センターや n 型ドーパントとして働く [84,133]。最近、炭素同素体での窒素による面白い現象や挙動がたくさん見出されてきている。本研究で示された a-C の構造中での窒素の振る舞いは、他の炭素同素体材料での窒素の働きについて、新しい見方を提示できているかもしれない。近い将来、分光手法や炭素材料の更なる進展の中で、ここで示された知見が炭素材料科学において役立つことが期待される。

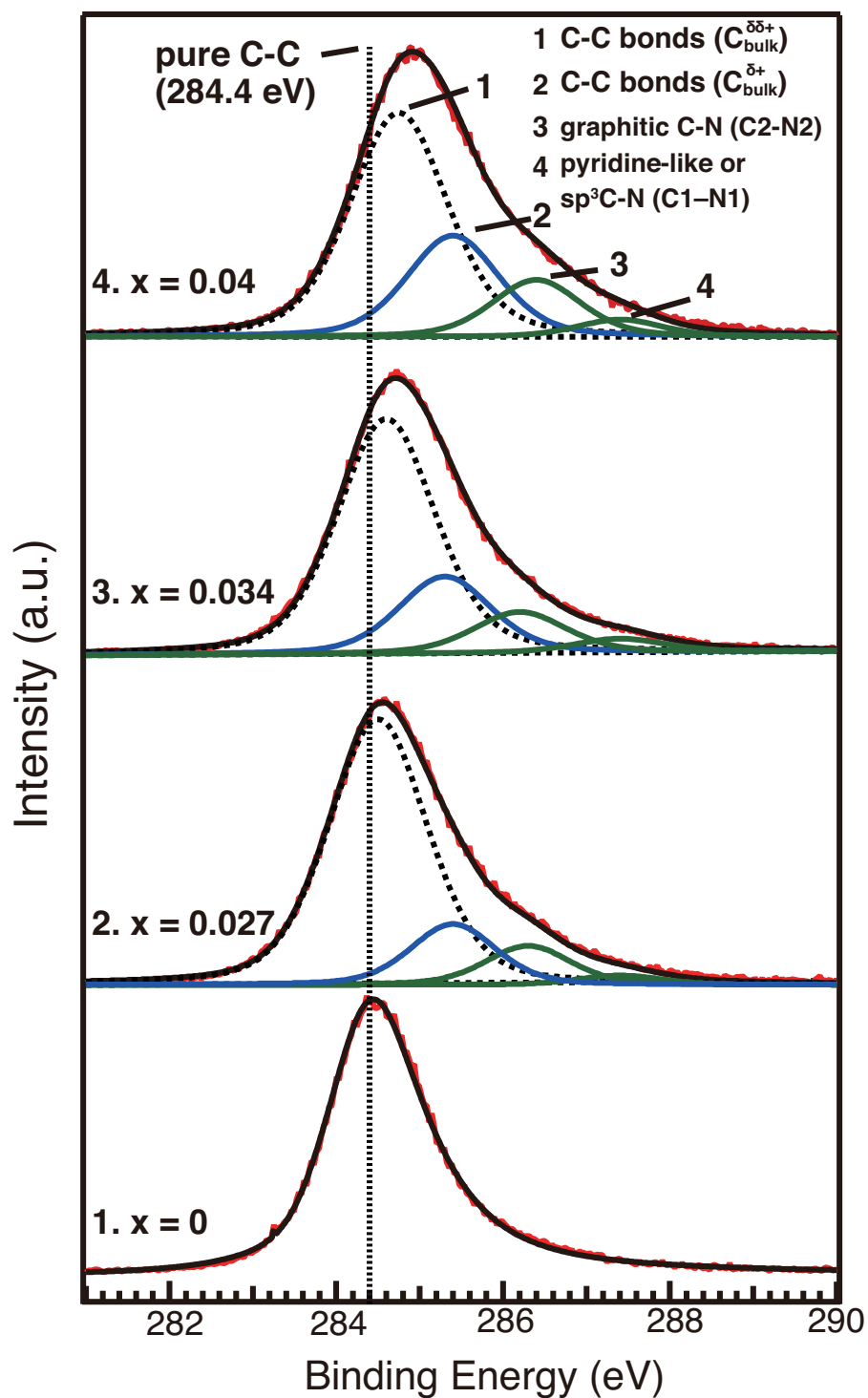


Fig. 4.13. Deconvoluted C 1s spectra of a-CN_x ($x = 0, 0.027, 0.034$ and 0.04), with subtracted Shirley-type background. The dashed line shows the peak position of pure C-C bonds.

Table 4.3. Binding energy (eV), FWHM (eV), relative intensity ratio (%), and intensity ratio (C1/C2 and N1/N2) obtained by the deconvolution of C 1s and N 1s for a-CN_{0.027}, a-CN_{0.034} and a-CN_{0.04}

C 1s	a-CN _{0.027}		a-CN _{0.034}		a-CN _{0.04}	
	C1, C2, C _{bulk} ^{δδ+}	C _{bulk} ^{δδ+}	C1, C2, C _{bulk} ^{δδ+}	C _{bulk} ^{δδ+}	C1, C2, C _{bulk} ^{δδ+}	C _{bulk} ^{δδ+}
BE (eV)	287.4, 286.3, 285.4, 284.5	287.4, 286.2, 285.3, 284.6	287.4, 286.4, 285.4, 284.8	287.4, 286.4, 285.4, 284.8	287.4, 286.4, 285.4, 284.8	287.4, 286.4, 285.4, 284.8
FWHM (eV)	1.20, 1.20, 1.20, 1.40	1.30, 1.30, 1.30, 1.38	1.20, 1.20, 1.30, 1.38	1.20, 1.25, 1.30, 1.38	1.20, 1.25, 1.30, 1.38	1.20, 1.25, 1.30, 1.38
Relative intensity ratio (%)	2.2, 9.3, 14.5, 74.0	3.6, 10.8, 20.2, 65.4	3.9, 13.6, 24.7, 57.8	3.9, 13.6, 24.7, 57.8	3.9, 13.6, 24.7, 57.8	3.9, 13.6, 24.7, 57.8
N 1s	N1, N2		N1, N2		N1, N2	
BE (eV)	398.5, 401.4		398.5, 401.4		398.8, 401.5	
FWHM (eV)	1.52, 2.00		2.00, 1.83		1.67, 2.00	
Relative intensity ratio (%)	17.8, 82.2		28.7, 71.3		17.4, 82.6	
C1/C2	0.24		0.33		0.29	
N1/N2	0.22		0.41		0.21	

4.6 UPS を用いた価電子帯の評価

価電子帯への窒素の影響を調べるため、He I の励起光を用いて、価電子帯を評価した。He I ($h\nu = 21.2$ eV) では、C 2s, C 2p, N 2p 軌道の光イオン化断面積は、それぞれ、1.2, 6.1, 9.7 Mb であり、He II では、1.2, 1.9, 4.4 Mb である [137]。He I では、2p 軌道の光イオン化断面積が支配的であるため、s 軌道よりも p 軌道がより強く特徴付けられた状態密度が観測される。

Figure 4.14 は、a-CN_x ($x = 0, 0.027, 0.034, 0.040$) および高配向グラファイト (HOPG) の He I スペクトルを示す。HOPG で ~ 3 eV, ~ 6 eV にピークがはっきりと観測され、それぞれ、C 2p π , C 2p σ に帰属される。HOPG 同様に、non-doped a-C および N-doped a-C についても、C 2p π (0–4 eV), C 2p σ (6–8 eV) のピークが観測される。HOPG と比較すると、ブロードなスペクトルであり、典型的なアモルファス構造であることを示している。また、N-doped a-C ではスペクトル全体が non-doped a-C よりブロードになっており、価電子帯の状態密度が窒素の存在によって大きく変化していることを示している。

これまでの状態密度に関する理論計算および実験結果 [57, 58, 63, 64] を参照すると、各ピーク成分は次のように帰属されている。(i) C-C 2p π (0–3 eV); (ii) 窒素の孤立電子対 N 2p π (4–5 eV); (iii) C 2p π + C 2p σ (~ 6 eV); (iv) C-N 2p π (6–7eV); (v) C-C 2p σ (~ 7 eV); (vi) C-N 2p σ (~ 9 eV); (vii) C 2s–2p 混成 (10–11 eV)。He I での炭素と窒素の 2p 軌道の光イオン化断面積の比 (N 2p/C 2p) は 1.6 であるので、C-N 2p π および C-N 2p σ が、C-C 2p π , C-C 2p σ よりも感度高く UPS では観測される。したがって、窒素添加によって観測される 5–7 eV, 8–9 eV の肩は、C-N 2p π ち C-N 2p σ にそれぞれ帰属した。また、窒素添加によって増加した 10–12 eV の肩は、C 2s–2p の混成軌道が窒素によって変わっていることを示唆する。12–14 eV のピークは、二次電子に由来し、UPS スペクトルの立ち下がりにしばしば観測される。

N-doped a-C では、4 eV 付近にピークが観測されている。この 4 eV 付近のピークは、Si₃N₄ の UPS

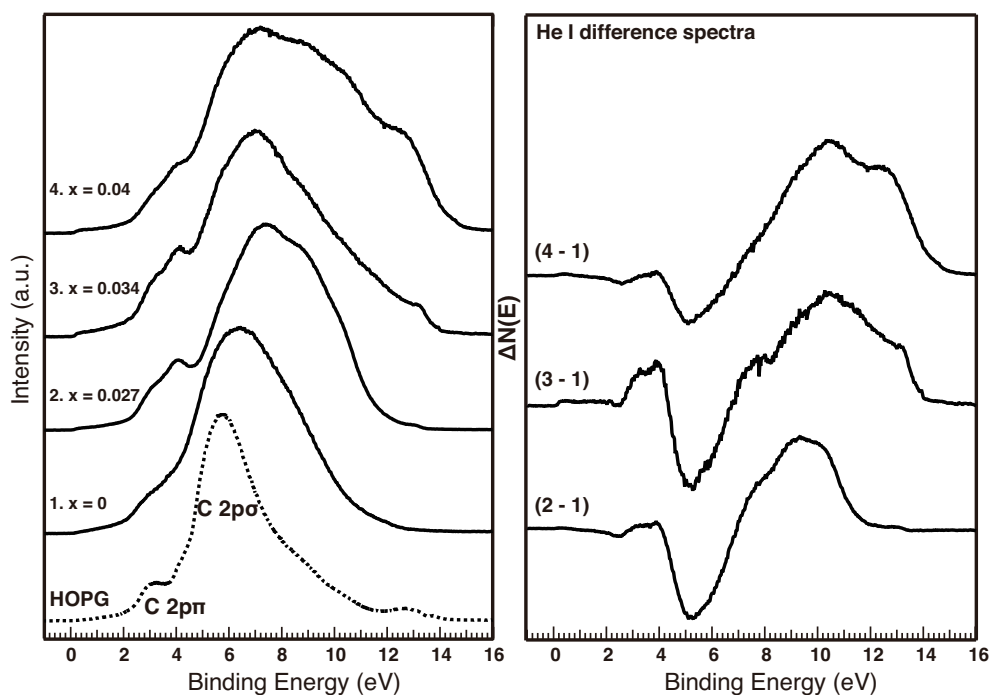


Fig. 4.14. He I spectra (left) with nitrogen content x ($x = 0, 0.027, 0.034$ and 0.04). HOPG UPS spectra are shown at the bottom. The difference UPS spectra were obtained by subtracting of non-doped a-C from a-CN $_x$ (right).

スペクトルとの類似性から、N 2p π の孤立電子対に起因すると一般的に考えられている [71, 138]. 理論計算から N 2p π の孤立電子対に起因することも報告されているが、確証付ける実験結果はまだ報告されていない。また、理想的なグラファイト面に窒素が置換されている場合を想定しているため、アモルファス構造の場合においては、そのピーク位置に状態密度をもつかどうかははっきりと結論付けられない。本実験では、真空中で全て測定を行なっているが、時間経過とともに、この 4 eV 付近のピークが顕著に観測されるようになった。これは、真空チャンバー内であっても真空中に存在する僅かな酸素や H₂O などによる表面汚染の影響と考えられる。以上の理由から、4 eV のピークは、N 2p π の孤立電子対ではなく、表面汚染に起因すると考えた。表面汚染は、サンプル由来ではないので、この 4eV 付近のピークについては、更なる言及はしない。

窒素添加による UPS スペクトルの変化を詳しく調べるため、a-CN $_x$ ($x = 0.027, 0.034$ and 0.04) から non-doped a-C の差スペクトル (Fig. 4.14(right)) を算出した。差スペクトルは、メインピー

クの最大強度 ($C 2p\sigma$) で規格化を行い、算出した。差スペクトルより、 $C 2p\pi$ は、窒素添加によってほとんど変化しないことがわかった。一方、4–7 eV が減少し、7–12 eV 付近が窒素添加によって増加していることがわかった。4–7 eV 成分の減少は、窒素添加により σ 成分の変化によりシフトしたことに由来する。このシフトの理由は、窒素添加による $C 1s$ スペクトルのシフトと同様に、UPS においても窒素と炭素の charge transfer によって炭素由来の成分が高結合エネルギー側にシフトしたためと解釈した。一方、7–12 eV の増加は $C-N$ 結合の形成に起因する。とくに、 ~ 6 eV と ~ 9 eV の肩は、それぞれ $C-N 2p\pi$, $C-N 2p\sigma$ に起因し、10 eV 付近の肩は、 $C 2s-2p$ の混成軌道の変化によるものと考えられる。これまでの窒素添加 a-C の UPS に関する研究報告では、窒素添加に伴い、 $C 2p\pi$ 成分のみが単調に増加するだけで、スペクトル全体の形状は 10 at.% 以上の高い窒素添加量にならないと変化しない [58, 63, 104, 126]。一方、われわれの実験結果は数 at.% の窒素添加で、価電子帯の状態密度が大きく変化する。このような数 at.% の窒素添加によって価電子帯の状態密度が変化するとは、a-C が小さなクラスターで構成され、表面の性質がそれら小さなクラスターの性質で支配されているためであると解釈できる。

次に、フェルミ準位近傍の状態を評価した。Figure 4.15 は、 $a-CN_x$ ($x = 0, 0.027, 0.034, 0.040$) のフェルミ準位近傍の UPS スペクトルを示す。はじめに、フェルミ準位のシフトについて、non-doped a-C と $a-CN_x$ で ~ 0 eV で立ち上がり、フェルミ準位の位置は窒素添加によりほとんど変わっていない。窒素添加により、フェルミ準位近傍に二つの局所準位 ($D1, D2$) が観測され、窒素添加量の増加に伴い、 $D2$ 成分の強度が増加する。a-C 中への窒素添加により、このフェルミ準位近傍の局在化した準位が観測されたのは、実験的には初めてである。フェルミ準位近傍の局在化した準位は物性に相関をもつため、重要な情報であるがその起源について、まだはっきりわからない。最も重要な点は、こうした表面準位が観測されるということは、表面とバルクの識別がない、a-C が表面の性質に支配されていることである。つまり、a-C がまさに小さなクラスターから構成され、その構造中

に窒素が取り込まれていることを示している。

一般的に、フェルミ準位近傍の準位の形成は、たとえば半導体的から金属的な性質に変わった場合に観測される表面準位として考えられることが多い。しかし、窒素添加によって導電性が下がった結果を考慮すると、この可能性は考えにくい。窒素ドーピンググラフェンでは、先述したように、ピリジンライク型やグラファイトライク型の窒素置換によりフェルミ準位近傍に局在化した状態密度が形成されることが報告 [123] されている。一例として、グラファイトライク型の窒素は π 電子を炭素の反結合性軌道 (π^*) に供与するため、この占有された準位が観測されているかもしれない。ピリジンライク型やグラファイトライク型が混在した場合は、これらの二つの状態密度がそれぞれ存在する。a-C の系でもこうした準位の形成は、十分に考えられるが、アモルファスな構造中では、結晶構造ではないのでこうした局在化された準位が識別されて観測されるかどうかははっきりとわからない。また、ジグザグ状態に取り込まれた N-H の可能性もあるが、本研究で想定しているクラスタのサイズは小さいため、ジグザグ状態にはないと考えた。

Si の場合では、 σ 結合による欠陥に起因する欠陥準位がフェルミ準位近傍に観測されることが知られている。a-C も同様に欠陥密度が高いこと [139] にくわえて、 σ , π 結合の両方をもつことから、 σ , π 結合の欠陥 [11] の状態密度があることが示唆される。例えば、格子欠陥をつくるピリジンライク型などが想定される。とくに、炭素材料において欠陥と窒素は密接な関連性をもつと考えられている。窒素により新しい欠陥あるいは窒素近傍に安定な欠陥が生成されているのではないかと考えた。窒素ドーピンググラフェンでは、欠陥が窒素のドーピングに重要な役割を果たし、窒素により表面安定性が向上することも報告されている [140–143]。

炭素材料において、欠陥と窒素の関連性については古くから研究 [84, 144, 145] がなされ、欠陥と窒素の関連性はとても興味を持たれている。本実験では、試料は作製後に真空チャンバー内に搬入するため、一度大気に晒されている。また、5章で述べる NO ガス吸着実験の中で、NO 暴露後に

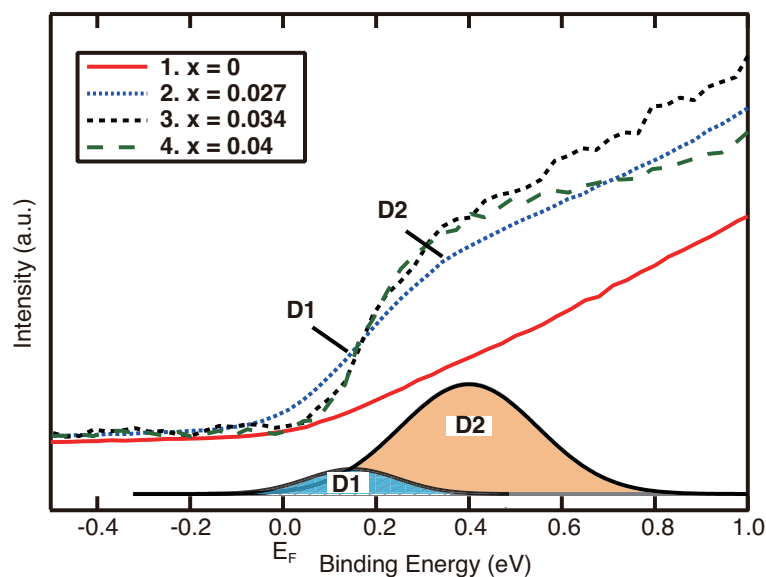


Fig. 4.15. UPS Fermi edge with nitrogen content x ($x = 0, 0.027, 0.034$ and 0.04). The observed two localized states are denoted as D1 and D2, and are attributed to defect bands.

フェルミ準位近傍に変化は観測されなかった。このことから、局在したこの準位は非常に安定に存在していることが示唆される。窒素添加によるフェルミ準位近傍の状態密度の起源は、まだはっきりとわからないため、さらなる検討が必要である。しかし、この実験事実は、窒素による電子状態の変化を示す面白い物理現象として興味を持たれる。

4.7 結言

本章では、ラマン分光法および XPS/UPS を用いて、窒素の働きを詳細に評価した。得られた知見は以下である。

- ラマン分光法により、炭化水素熱分解法で作製される a-C は ~ 1 nm サイズのナノグラフアイトクラスターから構成され、漠然としていた a-C の構造を具体化することができた。さらに、添加した窒素はこうしたクラスター内に構造的に安定かつ均一に分布する可能性を指摘した。
- 窒素が炭素のナノクラスター内に均一に添加されるため、従来の炭素同素体材料での窒素添加の働きと異なり、窒素は、a-C を構成する各々のクラスター全体に亘って電子的な環境を

変える働きを有することがわかった。こうしたクラスターで構成されているために、窒素添加によってフェルミ準位近傍に局在した電子状態が現れるなど、価電子帯の状態密度も大きく変わる。

5 NO 吸着実験による表面構造の評価

5.1 緒言

第1章において、短・中距離秩序すなわち sp^2 , sp^3 サイトや欠陥などの局所構造が a-C の諸物性に大きく寄与することを述べた。X線回折に代表される多くの構造解析手法は、平均的な構造の情報を与え、周期構造がないアモルファス表面での局所的な構造やサイトを識別することは、本質的に難しい。本章では、a-C の局所的な構造やサイトを評価する手段として、ブロープ分子 NO を用いたガス吸着実験を行い、a-C 表面に存在する局所サイトを評価した。とくに、non-doped a-C および N-doped a-C での表面の局所構造や表面反応性・機能性の違いについて議論する。

ガス吸着実験では、金属の性質や表面反応性を調べるために広く用いられている吸着モデル分子の一つである一酸化窒素 (NO) を用いた。NO 分子の電子配置は、 $(4\sigma)^2 (1\pi)^4 (5\sigma)^2 (2\pi^*)^1$ であるため、反結合性軌道 ($2\pi^*$) に不対電子を一つもつ。したがって、NO 分子は、吸着サイトに対してアクセプターまたはドナーとしての電荷移動により吸着することができる。たとえば、NO が分子状で吸着する場合では、固体表面の性質によって、 NO^+ , NO^- , NO のいずれかで吸着する。一方、NO 同様に吸着モデル分子として用いられている CO では、 $2\pi^*$ の軌道は空であるため、空の π^* 軌道に金属の d 軌道から電子が逆供与される。同時に、CO (5σ) の 5σ , 4σ が金属の d 軌道へ σ 供与することで CO が吸着する。CO と比較して、NO は最外殻に不対電子を一つもつため、固体表面の性質によって多様な吸着・反応を示し、吸着サイトの電荷状態や化学的性質を調べることができる。

金属上での NO 吸着・反応メカニズムは、現在に至るまで古くから研究がなされており、膨大な知見が蓄積されている [146]。たとえば、XPS/UPS では、N 1s, O 1s スペクトル、価電子帯に、表面上の NO_x 成分や解離した O, N を観測することができる。さらに、FTIR では、NO の吸着構造 (Linear NO, Bent NO, Bridging NO) や電荷状態の違い (NO^+ , NO^-) などを識別することができる。

実用面を眺めてみると, NO を含む窒素酸化物 (NO_x) は有害な自動車の排ガスであり, 高効率な NO_x 浄化触媒の開発が強く求められている. NO_x 浄化材料として, 白金-パラジウム-ロジウム合金からなる三元触媒が最も広く用いられているが, 白金などの貴金属は希少で高価な資源であるため, 代替触媒の開発が進められている. 近年, その代替触媒の一つとして, 安価な炭素系材料を用いた触媒開発が活発に行われはじめている. 本実験は, 炭素材料の NO_x 触媒機能の基礎的な知見を与えるだけでなく, NO_x 等の有害ガス分解機能を見出すことができれば, 新規炭素材料の環境浄化機能研究への新たな展開も期待される端緒的な研究となりうる.

5.2 実験方法

NO 吸着は, VG 社製 ESCALAB5 MARK-II の光電子分光装置を用いて, 真空チャンバー内で全ての実験を行なった. Figure 5.1 は, 本実験で用いられた装置概略図を示す. 前処理室, 分析室は, それぞれ別々のロータリーポンプ, 油拡散ポンプによって 10^{-9} Torr 以下の超高真空に保たれている. 前処理室では, クロメル・アルメルの熱電対によって試料温度をモニタすることができ, 室温から 873 K まで試料の加熱ができる. また, NO ガス源は, リークバルブを通して取り付けられている. 前処理室では, 試料加熱や NO ガスの導入を行うことができ, ゲートバルブの開閉により試料を分析室に搬送できる設計になっている.

炭化水素熱分解法により, non-dope a-C と N-doped a-C 薄膜 (窒素添加量: N/C = ~ 0.03) を Al₂O₃ 基板上に作製し, 一度大気に晒された後, 真空チャンバー内に試料を導入した. 窒素添加量 (N/C) は, 窒素と炭素の感度係数を考慮した C 1s, N 1s スペクトルの面積強度比を使って算出している.

Table 5.1. Preparation conditions of the studied samples.

	堆積温度 (K)	堆積時間 (h)	CH ₄ + Ar (sccm) ^a	NH ₃ (sccm)
Non-doped a-C	1373	2 h (昇温) → 2 h (一定)	20	
N-doped a-C (N/C = ~0.03)	1373	4 h (昇温) → 4 h (一定)	65	10

^a 混合ガス比 CH₄ : Ar = 1:9

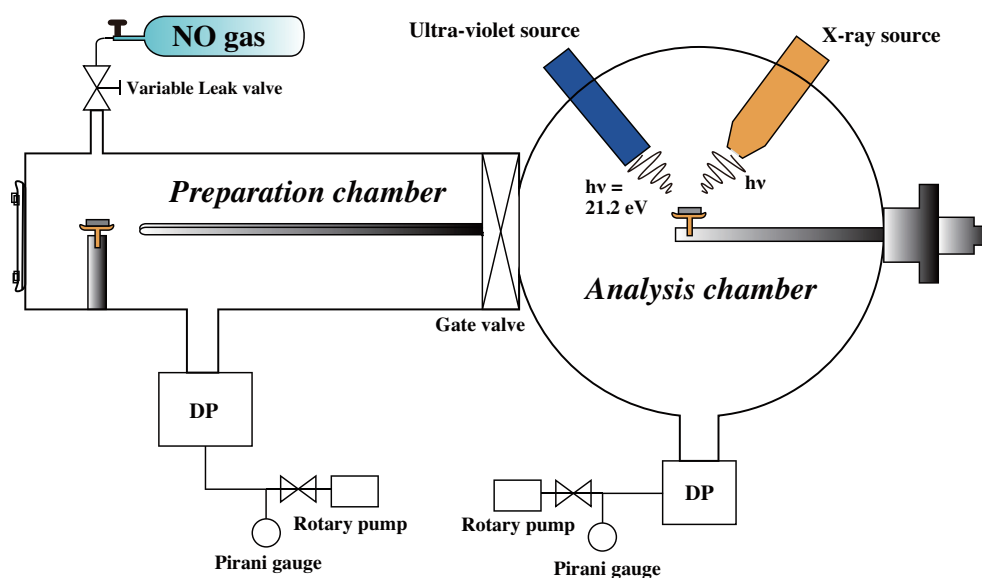


Fig. 5.1. XPS/UPS system for NO adsorption and reaction experiment.

Table 5.1 は試料の作製条件を示す。はじめに、試料の表面汚染を取り除くため、 1×10^{-9} torr 以下の真空度で 873 K での加熱処理を行った。NO ガスの暴露は、室温下で 3600 L (3600×10^{-6} Torr · sec) の暴露量で行い、XPS/UPS スペクトルの測定を行なった。線源は AlK α および He I を用いた。*ラングミュア単位 ($1 \text{ L} = 1 \times 10^{-6} \text{ Torr} \cdot \text{sec}$)

5.3 NO 吸着実験の結果および考察

Figure 5.2(left) は non-doped a-C に対する NO 吸着前後の O 1s スペクトルおよびその差スペクトルを示す。NO 吸着前 (Fig. 5.2(a)) は, XPS 定量分析より膜中の酸素の組成比は, 3.1 at.% であった。O 1s スペクトルは, ブロードなスペクトル形状を示し, 格子に取り込まれた酸素 O^{2-} (~ 531 eV), $-OH$ (~ 532.5 eV), CO_x (~ 534 eV) の三つの化学種 [147–149] に起因する成分から構成される。1 回目の NO 暴露後 (3600 L) では, O 1s の差スペクトル (Fig. 5.2(b-a)) が示すように, ~ 532 eV の相対強度が増加していることがわかった。くわえて, 膜中の酸素量も 3.1 at.% から 3.6 at.% で僅かに増加していることがわかった。一方で, N 1s スペクトルでは, NO 由来の信号は観測できなかった。XPS の O 1s スペクトルにおける, 固体表面での NO_x 吸着に起因する成分の帰属は文献 [149–151] から次のように報告されている。(i) 分子状吸着した NO (NO(a) と表現される) (~ 531 – 532 eV); (ii) 吸着した NO_2 (~ 532 – 533 eV); (iii) 吸着した N_2O (~ 533 – 534.5 eV); (iv) 解離吸着した酸素原子 (O(a)) (529 – 531 eV)。したがって, NO 暴露後の増加する 532 eV 成分は, 分子状に吸着した NO と帰属した。さらに, 532 eV の増加成分はブロードであり, これは電荷状態の違う NO や一部解離した NO が存在しているためと考えられる。

ここで, a-C の表面上のどのようなサイトに NO が吸着したかを考察する。一般的に, Pt などの金属では, 数 L の NO 暴露量で金属表面と高い吸着・反応を起こす [146]。もし炭素ネットワーク (sp^2 炭素, sp^3 炭素等) が NO の吸着サイトであれば, a-C の母材は炭素で構成されるので, NO 分子に対して高い吸着・反応性を示すはずである。また, 金属上での吸着メカニズムとは根本的に異なるため, 金属上の吸着モデルに基づいて考えることはできない。僅かにしか NO が吸着されていない実験結果から, 母材である炭素ネットワーク由来ではない量的に僅かに存在するサイトが NO の吸着サイトになっていると考えられる。

酸化物やカーボンナノチューブ等のガスセンサーや NO_x 還元触媒に関する研究においては, 構

造中の欠陥がNOの吸着サイトとして重要な役割を果たすことが知られている [152–154]。また、a-Cでは、アモルファスな構造であるため、表面上は高い欠陥密度を有するということがelectron paramagnetic resonance (ESR) を用いた研究などで報告されている [139]。こうした背景を踏まえると、もっとも可能性の高い吸着サイトとして、a-C表面の欠陥がNO分子の吸着サイトになっていると考えた。

次に、873 Kで試料を4時間加熱処理を行い、吸着種の脱離を調べた。加熱後は、NO吸着前と同じ酸素量3.1 at.%に減少しており、NO(a)の吸着種は加熱処理によって脱離したと考えられる。ただし、(Fig. 5.2(c))に示すように、O 1sスペクトルの形状が吸着前((Fig. 5.2(a))とは異なり、大きく変化した。差スペクトル(Fig. 5.2(c-b))に示すように、加熱処理後、531 eV付近の O^{2-} に起因する成分が増加し、~532–534 eVの化学種(-OHや CO_x)に起因する成分が減少していることがわかった。この理由について、加熱中にNO(a)の脱離が起きているとともに、表面上の酸素由来の化学種(-OHや CO_x)が、NO(a)と熱拡散により反応した結果として、還元され、 O^{2-} が生成されたと解釈した。 O^{2-} 以外にも、反応性の高いヒドロペルオキシラジカル(-OOH*)も想定することができるとは、本実験結果だけではまだ分からない。どんな化学種であるかはまだ明確に結論付けられないが、少なくとも反応性の高い酸素由来の化学種が生成されていることを強調しておきたい。その他に金属表面上では、加熱に伴いNOが解離することが知られており、531 eV付近の成分には解離したO(a)も含まれている可能性もある。

Figure 5.2(d)は加熱処理後の2回目のNO吸着の結果を示している。2回目のNO吸着前後では、O 1sスペクトルにおいて、 O^{2-} に起因する~531 eVの成分の減少と~534.2 eVの強度が増加していることがわかった。また、酸素量は3.1 at.%から3.3 at.%で、僅かに増加した。~534.2 eVは、NO_x(NO₂, NO₃, N₂O等)に起因する成分、あるいは、表面上の酸素原子とNO分子が相互作用したNO-Oに起因する [155–157]。白金や銀の表面上でのNO吸着機構において、NO-Oは、NO_x

の生成や NO の解離反応の前駆体となる吸着種の一つとして考えられている [156, 157]. したがって、2 回目の NO 暴露後での、 O^{2-} 成分の減少および NO_x 由来の ~ 534.2 eV 成分の増加は、表面上の O^{2-} と NO の反応により、 $NO-O \rightarrow NO_x$ が生成されたことによると解釈した. 以上より、欠陥だけでなく、 O^{2-} も同様に NO の吸着サイトになっていることが示唆され、表面上に欠陥ならびに O^{2-} の二つのサイトが存在していることがわかった. ここで、吸着は僅かにしか起きていないように思われるかもしれないが、NO の吸着・反応は最表面でしか起きないこと、XPS の脱出深さが数 nm 程度であることを考慮すると、表面上は欠陥および O^{2-} のような局所サイトが多数存在していることも指摘しておきたい.

Figure 5.2(right) は、N-doped a-C の NO 暴露前後の O 1s スペクトルおよびその差スペクトルを示す. NO 暴露後、膜中の酸素量は 2.2 at.% から 3.2 at.% に増加した. 差スペクトルより、 O^{2-} (~ 531 eV) の減少と、 NO_x あるいは $NO-O$ に起因する成分 (~ 534.3 eV) が増加していることがわかった. Non-doped a-C の場合と同様に、 O^{2-} が NO の吸着サイトに重要な役割を果たし、また NO_x 生成に寄与していることが示唆される. ここで、 O^{2-} が NO 吸着によって NO_x を生成するのであれば、差スペクトルの O^{2-} の減少分と NO_x 成分の増加分の強度比は同じになるはずである. しかし、差スペクトルからわかるように、 O^{2-} の減少分と比べ、 NO_x 成分の増加分の割合が高い. これは、 O^{2-} とともに、NO が一部解離し、 $O(a)$, $N(a)$ を生成し、さらにこの解離した $O(a)$, $N(a)$ が NO と反応することで、 NO_x 生成がより促進されたと示唆される. また、N-doped a-C の置換した窒素のサイトに NO が反応し、 NO_x が生成された可能性も考えられるが、N 1s スペクトルでその変化は見られなかったため、窒素が直接 NO の吸着に関与しているかどうかは、まだわからない.

重要な実験結果は、non-doped a-C では分子状の NO の吸着が確認できたが、N-doped a-C では、分子状の NO 吸着が全く起こらなかったことである. 分子状の NO 吸着が欠陥サイトで起きているということを考えると、N-doped a-C では、欠陥密度が減少したために、分子状の NO 吸着が起

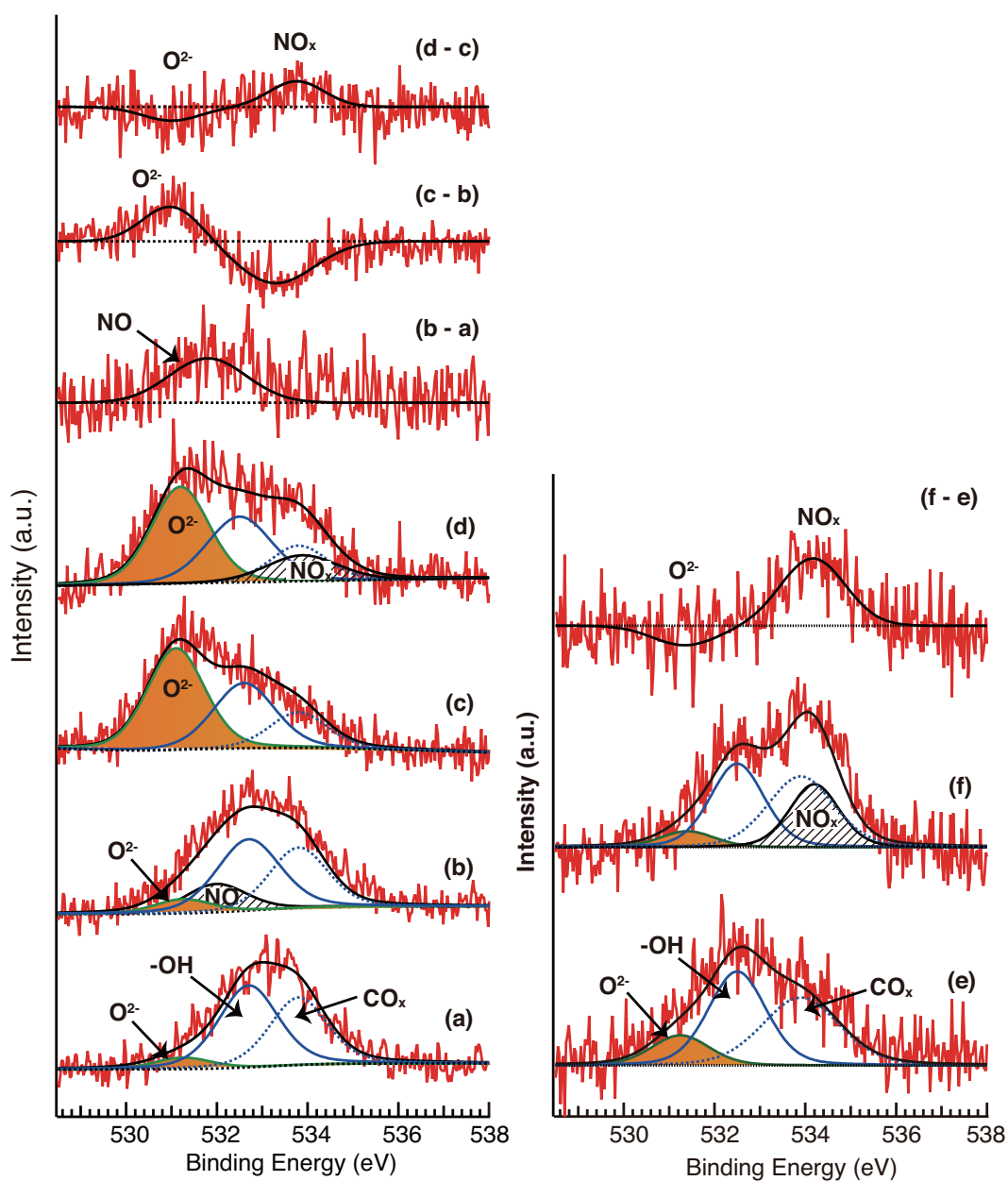


Fig. 5.2. (Left) XPS O 1s spectra and difference spectra of non-doped a-C for a series of heating and NO exposures: (a) before NO exposure; (b) after first NO exposure (3600 L) at RT.; (c) after heating at 873 K; (d) after second NO exposure (3600 L) at RT. (Right) XPS O 1s spectra and difference spectrum of N-doped a-C for before and after NO exposure: (e) before NO exposure; (f) after NO exposure (3600 L) at RT.

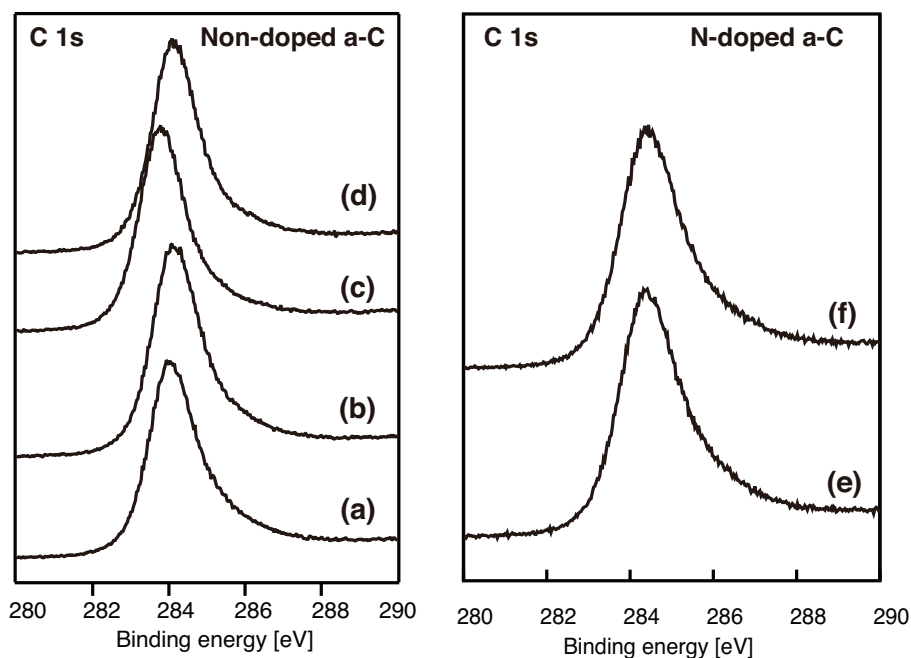


Fig. 5.3. (Left) XPS C 1s spectra of non-doped a-C for a series of heating and NO exposures: (a) before NO exposure; (b) after first NO exposure (3600 L) at RT.; (c) after heating at 873 K; (d) after second NO exposure (3600 L) at RT. (Right) XPS C 1s spectra of N-doped a-C for before and after NO exposure: (e) before NO exposure; (f) after NO exposure (3600 L) at RT.

こらなかつたのではないかと推察される。第3章で、添加した窒素と欠陥が密接な関係をもつことを言及した。さらに、NO吸着前のN-doped a-Cでの膜中の酸素の割合はnon-doped a-Cと比較して、わずかに低い。これは、NO吸着サイトの一つである欠陥が、窒素添加により安定化されることで、表面上の欠陥密度が見た目上減少していると解釈することができる。すなわち、a-C表面の欠陥が窒素のドーピングサイトになっていることが示唆される。以上より、non-doped a-Cと比較して、N-doped a-Cでは、欠陥サイトよりも主に O^{2-} がNOの吸着サイトになっていると結論付けた。

Figure 5.3は、non-doped a-CおよびN-doped a-CにおけるNO暴露前後のC 1sスペクトルを示す。Non-doped a-Cでは、NO暴露後に、C 1sスペクトルのメインピークが高結合エネルギー側にシフトしていることがわかった。これは、表面上の炭素原子が化学吸着したNOやNO_xとの電荷移動した結果かもしれない。その場合、NO⁻やNO_x⁻として吸着している可能性が高い。もしNO⁻として吸着しているならば、NOは、a-C表面から電子を奪う、アクセプタとして働いていると

考えることができる。一方で, N-doped a-C では, NO 暴露前後で C 1s スペクトルのピーク位置は全く変化しなかった。この理由は, 窒素添加によりすでに表面上の炭素で電荷移動が起きているために, NO 吸着によっても炭素原子の電荷状態はほとんど影響を受けないことによると考えられる。

次に, UPS を用いて, NO 吸着前後の価電子帯の変化を評価した。XPS と比べ, UPS は表面感度が高いことにくわえて, 吸着した分子の分子軌道を観測できるため, 吸着状態を詳しく評価することができる。Figure 5.4(left) に non-doped a-C に対する NO 吸着前後の UPS スペクトルならびに差スペクトルを示す。差スペクトル (Fig. 5.4(left)(b-a)) で示すように, NO 暴露後にフェルミ準位から, ~ 3.5 , ~ 4.2 , ~ 6.5 , ~ 8.8 , ~ 11 , ~ 13 eV に位置する増加成分を確認した。

文献 [158] を参考にすると, 吸着した分子状 NO の分子軌道では, 2π , 1π , 5σ , 4σ は, それぞれ ~ 3.5 , ~ 8.8 , ~ 11 , ~ 14 eV の位置に観測される。したがって, ~ 3.5 , ~ 8.8 , ~ 11 , ~ 13 eV 成分で増加した成分は, 吸着した分子状 NO の 2π , 1π , 5σ , 4σ に帰属される。XPS の結果からも, 分子状 NO の存在が示唆されている事実からも相補できる。吸着した NO 分子軌道に対応しない ~ 4.2 , ~ 6.5 eV は, それぞれ, N 2p, O 2p に起因し, NO が表面上で解離して残す N, O によると考えられる [150, 159, 160]。XPS では解離した窒素および酸素の存在ははっきりとはわからなかったが, UPS では脱出深さが浅いため, 解離した窒素, 酸素の存在が観測できたと考えられる。二回目の NO 暴露前後での UPS の増加成分は, 一回目の NO 暴露前後とほとんど変わらなかったが, ~ 3.5 , ~ 13 eV の成分は確認できなかった。XPS の結果から, NO-O や NO_x 成分が観測されていることから, UPS スペクトルにおいてもそれらの分子軌道に対応した成分が存在するはずであるが, はっきりとはわからない。分子状の NO 以外の吸着した NO_x に関する UPS スペクトルの分子軌道は, N₂O は, 2π (5.9 eV), 7σ (9.3 eV), 1π (11.0 eV), 6σ (12.8 eV) に帰属される [161, 162]。NO₂ の場合では, 複雑な分子軌道をもつため, UPS スペクトルからは NO₂ のピーク帰属は困難である [163]。本実験では, NO 暴露量が 3600 L で高い量であるので, 吸着だけではなく反応も起こし, NO, N₂O,

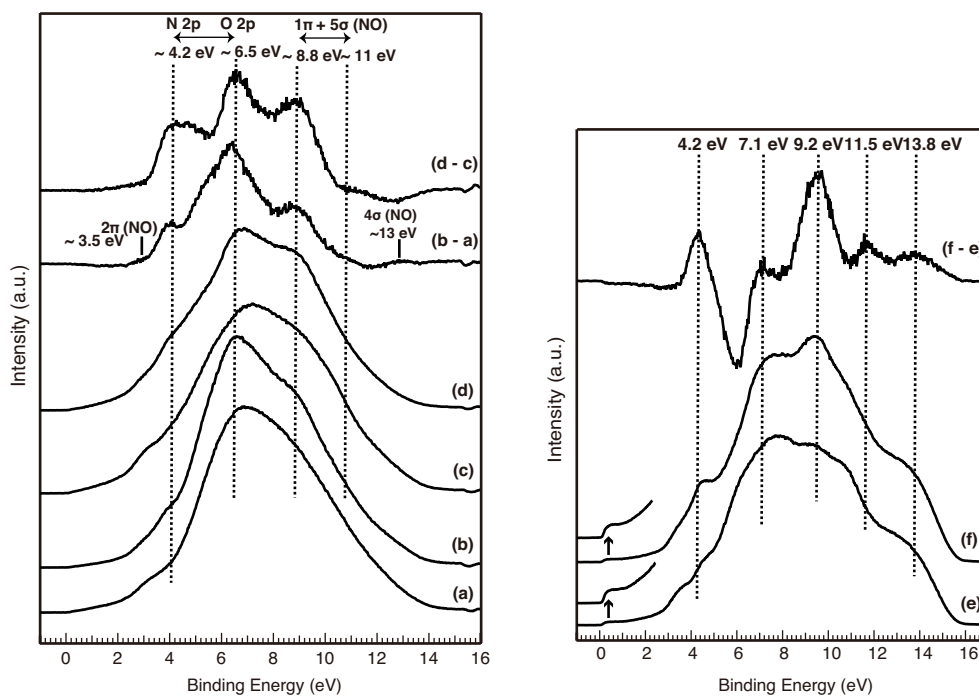


Fig. 5.4. (Left) UPS spectra and difference spectra of non-doped a-C for a series of heating and NO exposures: (a) before NO exposure; (b) after first NO exposure (3600 L) at RT.; (c) after heating at 873 K; (d) after second NO exposure (3600 L) at RT. (Right) UPS spectra and difference spectrum of N-doped a-C before and after NO exposure: (e) before NO exposure; (f) after NO exposure (3600 L) at RT.

NO₂, 解離した O(a), N(a) 等の様々な吸着種が表面上に存在していると考えられる。したがって、UPS スペクトルから吸着種の明確な帰属は難しいが、NO 吸着後での増加成分は、少なくとも NO_x をはじめとした吸着種に起因する。

Figure 5.4(right) は、N-doped a-C に対する NO 暴露前後の UPS スペクトルおよび差スペクトルを示す。差スペクトル (Fig. 5.4(f-e)) より、NO 暴露後に ~4.2, ~7.1, ~9.2, ~11.5, 13.8 eV の増加成分を確認した。これらの成分は、2π 軌道 (~3.5 eV) を除いて、吸着した分子状 NO の軌道におおよそ一致する。しかし、XPS の結果は、NO_x 成分の存在を示していることから、UPS で観測された成分が、分子状の NO かどうかは結論付けられなかった。6 eV 付近の減少成分は、表面上に NO_x 吸着種が存在するために、母材の炭素由来の軌道 (C 2p) の相対強度比が減少したことによると考えられる。NO 暴露後においても、フェルミ準位近傍の局在化した準位は全く変化しなかったこと

から、窒素添加により現れる局在化した準位は極めて安定な状態であることがわかった。以上、NO 吸着実験の XPS, UPS の結果を Table 5.2 に纏めた。

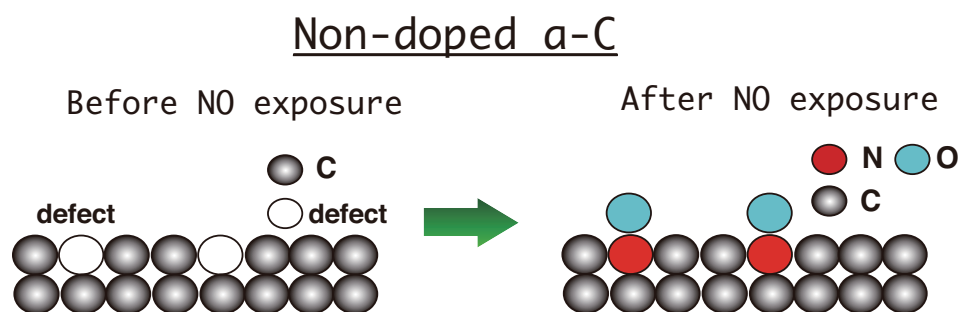
Table 5.2. Summarized data obtained in NO adsorption and reaction experiments by XPS/UPS.

Sample	Atomic ratio	XPS		UPS
	C : O : N	O 1s BE (eV)	C 1s BE (eV)	Difference spectra BE (eV)
a-C				
(a) Before	100 : 3.2 : 0	~531, ~532.5, ~534	284.4	(b - a)
(b) NO 3600 L	100 : 3.8 : 0	~531, ~532, ~532.5, ~534	284.6	~3.5, ~4.2, ~6.5, ~8.8, ~11, ~13
(c) 873 K	100 : 3.2 : 0	~531, ~532.5, ~534	284.2	(d - c)
(d) NO 3600 L	100 : 3.4 : 0	~531, ~532.5, ~534, ~534.2	284.5	~4.2, ~6.5, ~8.8, ~11
a-CN _{0.03}				
(e) Before	100 : 2.2 : 3.2	~531.2, ~532.5, ~534	285.0	(f - e)
(f) NO 3600 L	100 : 3.2 : 3.3	~531.2, ~532.5, ~534, ~534.3 ^b	285.0	~4.2, ~7.1, ~9.2, ~11.5, ~13.8

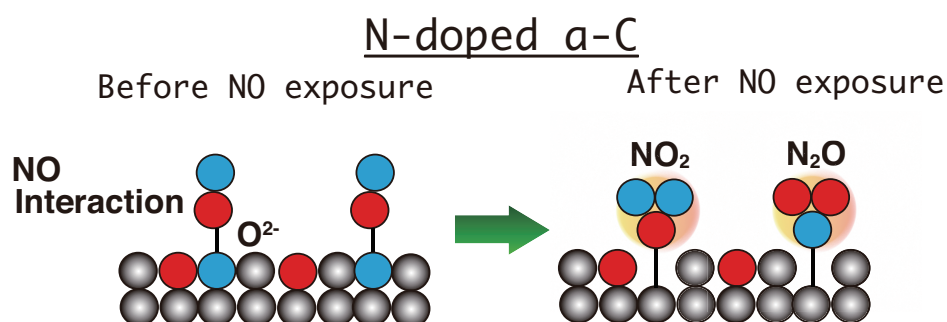
5.4 結言

Figure 5.5 は、NO 吸着実験から考察される non-doped a-C, N-doped a-C での NO 吸着機構の模式図を示す。Non-doped a-C 表面では、はじめの NO 吸着では、主として欠陥が NO の吸着サイトとなり、加熱により表面拡散が起きることで、表面上の O²⁻ サイトが増加する。この場合での NO 暴露では、O²⁻ サイトが NO 吸着サイトとなる。一方、N-doped a-C では、欠陥が窒素により終端化されているため、non-doped a-C と比較して、欠陥密度が減少し、欠陥による NO 吸着は起きにくくなる。しかし、a-C と同様に、O²⁻ サイトは NO の吸着サイトとして働く。この結果から、a-C の表面を窒素が化学的に安定化させる働きがあり、a-C 中に存在する欠陥が窒素のドーピングサイトとして働くことも指摘される。

本章では、プローブ分子 NO を使って従来の分光手法では識別が難しかったアモルファス表面での局所構造 (欠陥, O²⁻) の存在を評価することができた。さらに、窒素添加による表面構造や安定性についても議論することができた。実用的な面を眺めると、a-C が NO の解離, NO_x 生成反応など多様な反応性を示し、a-C での NO 分解反応機能性を初めて見出した点は特筆すべき点である。



For a-C, the NO molecule is adsorbed on the defect sites of surface, because a-C has higher defect density.



Only O^{2-} species on surface play a significant role in the NO adsorption and reactions because the incorporated nitrogen atoms reduce the defect density of a-C

Fig. 5.5. NO adsorption and reaction mechanism of non-doped a-C and N-doped a-C.

6 固体 NMR による微細構造の評価

6.1 緒言

炭素材料における固体 NMR は、XPS やラマン分光法では難しい分子レベルの微視的な構造情報を捉えることができる強力な分析手法と考えられている。NMR の化学シフトは、核の周りの電子状態を敏感に反映し、窒素添加による微視的な電子状態の変化に対して新しい情報を引き出すことができる。本章では、a-C を構成する sp^3 、 sp^2 炭素の割合の違いや微細構造での a-C での窒素の働きを、固体 NMR を用いて評価した。

a-C における固体 NMR の研究を辿ると、炭素材料における固体 NMR の研究が、1960 年代からグラファイト、ダイヤモンド、フラーレン、水素化ポリマーから始まり、1985 年頃から a-C(:H) や ta-C の NMR に関する研究が始められた [24, 25, 35, 164–166]。近年、グラフェン [167–171] やカーボンナノチューブ [172–178] などの NMR に関する研究も増えてきた。ナノチューブでは、その直径やカイラリティーに依存し、その NMR 化学シフトが異なることが分かっている [172–174]。さらに、酸化グラフェンの化学結合状態が、 ^{13}C 同位体濃縮を行い、2 次元 NMR 測定によって明らかになっている [167]。このように、NMR は他の分析手法では十分にわからなかった部分に新しい情報を引き出すことができる。

a-C に関しては、Fig. 6.1 に示すように ^{13}C -MAS を用いた実験において sp^3 炭素 (0–70 ppm)、 sp^2 炭素 (120–140 ppm) に起因するピークが観測され、その面積強度比から sp^3/sp^2 比を評価することができる。Pan らは、スパッタ法で作製した a-C では凡そ 6–7% の sp^3 炭素をもつことを報告し、Golzan らは、 sp^3 を多く含む ta-C では凡そ 75% の sp^3 炭素をもつことを報告した [18, 35]。それ以降、プラズマ CVD、スパッタ法、レーザーアブレーションで作製した様々な a-C(:H) 薄膜を proton decoupling ^{13}C -MAS 法、交差緩和 MAS 法 (CP-MAS)、dipolar dephasing 法により第一級炭素から第四級炭素を調べる試みなど、NMR を使った評価法が発展してきた [18, 24–54]。a-C の

NMR 緩和現象を調べ、緩和機構から考察できる不対電子や sp^2 炭素, sp^3 炭素と水素の相関に関する情報を得て、a-C の構造モデルの提案もなされている [30,50].

水素を多く含む導電性の低い a-C(:H) に対しては、固体 NMR に関する研究が多く報告されている。この理由は、後述するプローブチューニングの調整や交差緩和を利用した感度を上げる手法等を活用することができ、サンプル量を少なくしても NMR 測定が比較的に行えることが一つ挙げられる。一方、水素が少なく、導電性が高い a-C の固体 NMR 測定においては、多くのサンプル量が必要であることや測定にあたっての技術的な問題があり、信頼できる NMR 信号を得ることが難しいため、研究はほとんどなされていない。

本章における実験では、この技術的な課題を克服するため、 ^{13}C 同位体濃縮したサンプルを準備するだけでなく、測定方法に幾つかの工夫がなされた。これまで測定が難しいとされてきた導電性の高い graphene や a-C などの炭素材料に対しての NMR 測定の方法論をも与えている。また、本実験の中では、異なる ^{13}C 同位体濃縮濃度の a-C の作製を行なった結果として、従来全く想定されてこなかった a-C 中での ^{13}C 同位体置換による興味深い物理現象も報告する。

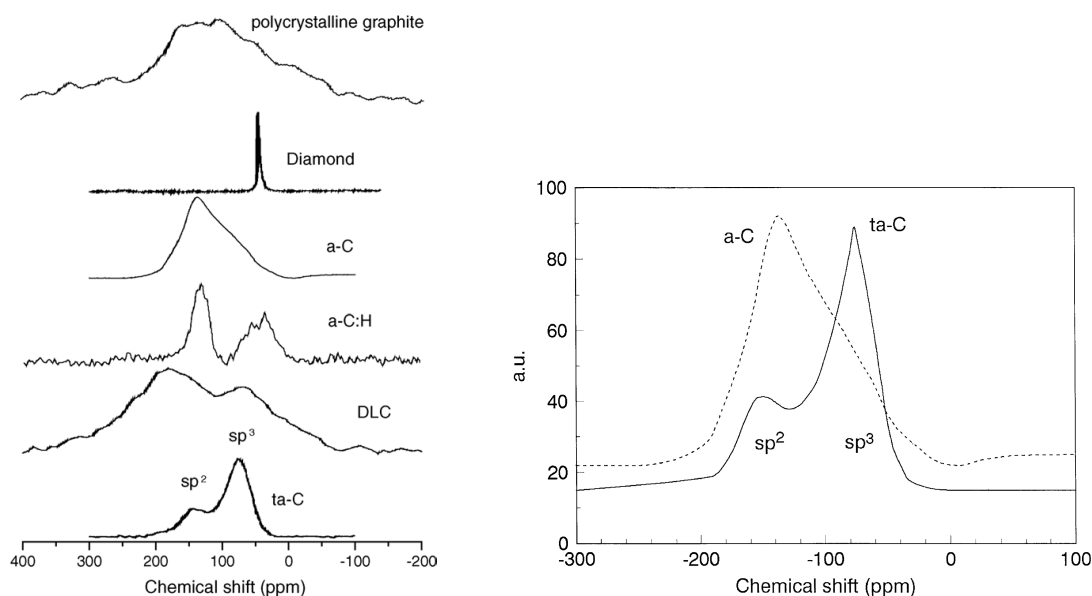


Fig. 6.1. NMR spectra of carbon films [18,23,35]

6.2 ^{13}C 同位体濃縮した試料の作製

高分解能の ^{13}C 固体 NMR スペクトルを得るためには、 ^{13}C 同位体濃縮した試料の準備が必要不可欠である。したがって、天然存在比および異なる ^{13}C 同位体濃度の non-doped a-C と N-doped a-C 薄膜 (^{13}C : ~13%, ~33%, ~99%) を作製した。異なる ^{13}C 同位体濃度の試料は、 ^{13}C を 99% 濃縮した $^{13}\text{CH}_4$ と天然存在比の CH_4 の流量比変えることで、 Al_2O_3 基板上にそれぞれ作製した。

NMR 測定の試料管に試料を封入するため、 Al_2O_3 基板上に堆積した膜を剥離させ、剥離した膜を乳鉢を使って粉末状にした。ここで、固体 NMR 測定では、測定対象となる核の信号を感度良く検出するために、測定前にプローブチューニングの調整が必要となる (プローブチューニングの詳細については、付録を参照)。このプローブチューニングは、導電性の低い試料に対しては、全く問題とならないが、導電性の高い試料の場合、プローブチューニングの調整を困難にし、NMR 信号強度の著しい低下が起きる。炭化水素熱分解法で作製した a-C は導電性が高いため、絶縁性のある Al_2O_3 粉末を試料に混ぜ希釈することで、 ^{13}C 信号のプローブチューニングを調整した。 ^1H 信号については、 Al_2O_3 粉末で希釈してもチューニングが調整できなかったが、試料の水素含有量は低いことから、 ^1H による ^{13}C NMR 信号に影響はほとんどない。したがって、 ^{13}C のみブローブチューニングを調整し、測定を行なった。粉末状にした試料はラマン分光法、XPS によって評価を行い、粉末状にしても膜の構造が変化していないことを確認した。

6.3 ラマン分光法による ^{13}C 同位体濃度の評価

意図した ^{13}C 同位体濃度 (^{13}C : $\sim 13\%$, $\sim 33\%$, $\sim 99\%$) の試料を作製できたかどうかを確認するため、ラマン測定を行なった。 ^{12}C と ^{13}C の質量数の違いによるラマン同位体効果によって、 ^{13}C 濃度の増加に従いラマンピークが低波数側に線形的にシフトする事実を利用した。ラマン同位体効果によって、構造中に含まれる ^{13}C の同位体濃度を定量的に評価できるため、ナノチューブ [179, 180] やグラフェン [167, 181, 182] の炭素同素体材料において、積極的にこのラマン同位体効果を活用した研究がなされている。ラマン同位体効果は古典的な調和振動子モデルから、次の理論式によってシフト量と ^{13}C 濃度の関係が求まる。

$$\omega_{^{13}\text{C}} = \omega_{^{12}\text{C}} \sqrt{\frac{12}{12(1-x) + 13x}} \quad (6.1)$$

x は ^{13}C 同位体濃度であり、 $\omega_{^{12}\text{C}}$ は天然存在比の場合に得られる波数の実験値、 $\omega_{^{13}\text{C}}$ は ^{13}C 同位体濃度に従う波数である。

Figure 6.2 は、天然存在比と異なる ^{13}C 同位体濃度 (^{13}C : $\sim 13\%$, $\sim 33\%$, $\sim 99\%$) の non-doped a-C および N-doped a-C のラマンスペクトルをそれぞれ示す。Non-doped a-C では、G-peak は、 1590 cm^{-1} (^{13}C : $\sim 1.1\%$) から 1523 cm^{-1} (^{13}C : $\sim 99\%$) に低波数側にシフトし、N-doped a-C では、 1590 cm^{-1} (^{13}C : $\sim 1.1\%$) から 1523 cm^{-1} (^{13}C : $\sim 99\%$) にシフトした。いずれの試料においても ^{13}C 濃度の増加に従い、スペクトルの低波数側のシフトが確認でき、ナノチューブやグラフェンへの ^{13}C 同位体置換と同様に、a-C でもラマン同位体効果のシフトが観測できることがわかった。

Figure 6.3 は、 ^{13}C 濃度に伴う、G-peak、D-peak の実験値と理論直線を示す。Non-doped a-C では、G-peak、D-peak の両方が、ほぼ理論とおりのシフトを示し、意図した ^{13}C 同位体濃度を含んだ試料が作製できたことがわかった。Figure 6.4 は、天然存在比および ^{13}C 同位体濃縮した non-doped a-C (^{13}C : $\sim 13\%$, $\sim 33\%$, $\sim 99\%$) のラマンスペクトルの波形解析の結果を示す。波形解析の結果、

ピークシフト以外は, ^{13}C 同位体濃度の違いによるラマンスペクトルに大きな変化はないことがわかった. 一方, N-doped a-C では, 理論で与えられる値より僅かにずれた結果になっており, これはヘテロ元素 (窒素) が構造中に置換されていることや反応プロセスの中での質量数の違いによる速度論的同位体効果によると推察される. 窒素原子の存在によって構造中の ^{13}C 濃度の分布に違いが生じるのか, また窒素が ^{12}C , ^{13}C に対して結合し易さの違いがあるのかという点に非常に興味もたれる. 現段階では, この点については十分にはわからないが, 今後の炭素材料の研究の進展とともに, ヘテロ元素と ^{13}C の同位体の関連性についての実験や議論が進んでいくことが待たれる. 以上より, 本実験で用いられる試料は, 意図した ^{13}C 同位体濃度 (^{13}C : ~13%, ~33%, ~99%) で作製できていることを確認できた.

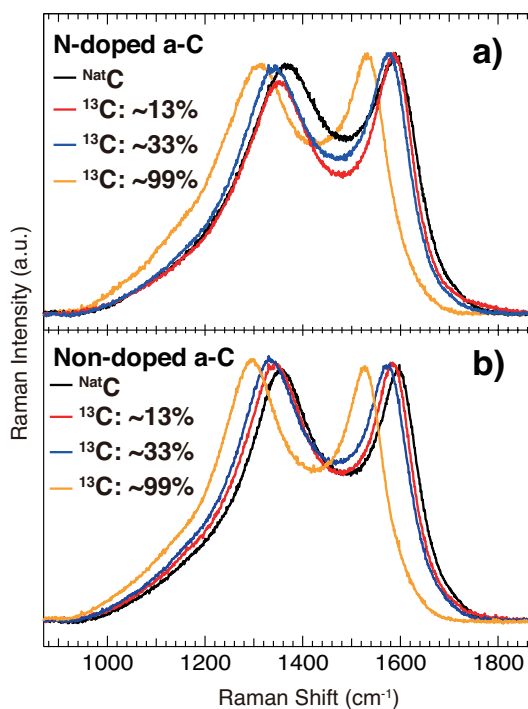


Fig. 6.2. Raman spectra of (a) naturally abundant and ¹³C-enriched a-C films, and (b) naturally abundant and ¹³C-enriched N-doped a-C films.

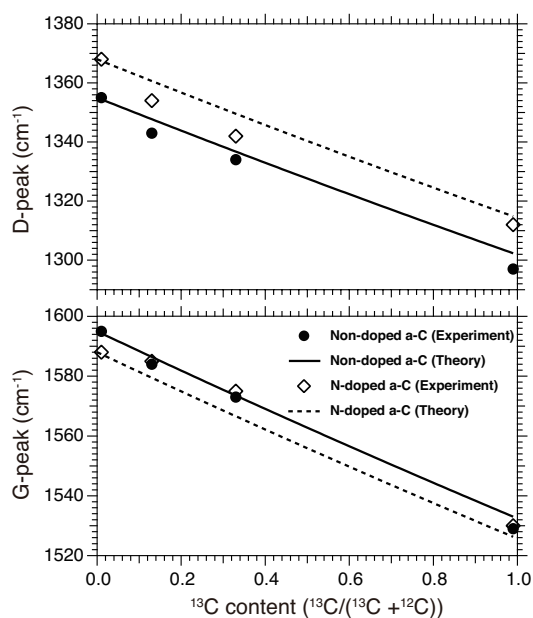
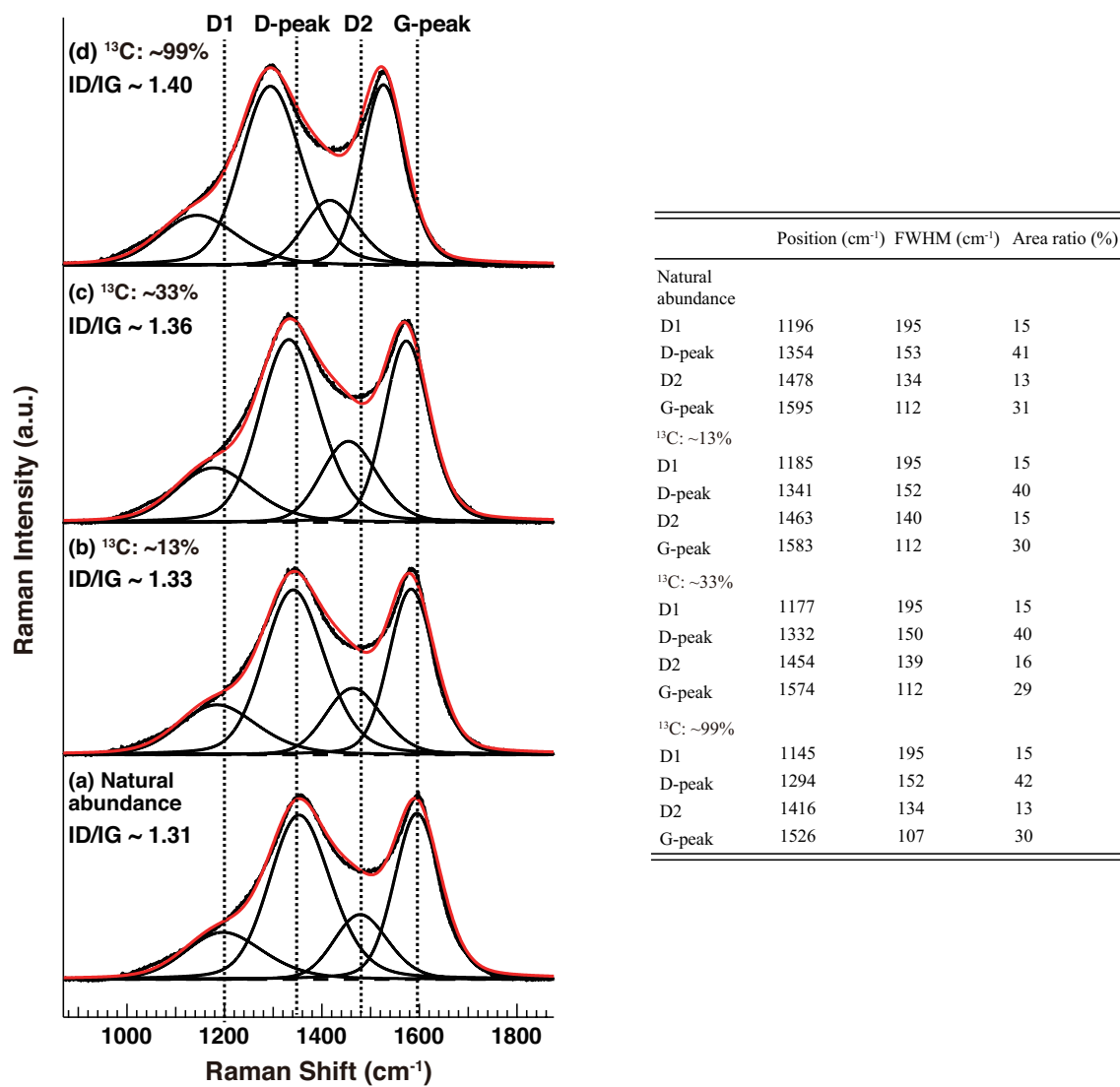


Fig. 6.3. Isotopic frequency shifts of G- and D-peaks for a-C and N-doped a-C films, as a function of ¹³C content. The theoretical curves (solid and dashed lines) were obtained based on a classical harmonic oscillator model.


 Fig. 6.4. Deconvoluted Raman spectra of naturally abundant and ¹³C-enriched a-C films.

6.4 ラマン分光法による ^{13}C 同位体の膜中での分布評価

膜中で ^{13}C 同位体濃度の均一性を確認するため、ラマン分光法によるマッピング分析を行った。Figure 6.5 は、同位体濃縮した N-doped a-C (^{13}C : $\sim 33\%$) のマッピング分析の結果を示す。12 μm 間隔で、25 点の位置でラマンスペクトルを測定した。この結果からわかるように、どの点についても、ラマンスペクトルは同じであり、場所による ^{13}C 同位体濃度の違いや構造の違いはないことが確認できた。また、添加した窒素もある箇所で凝集することはなく、均一に分布していることも確認できた。

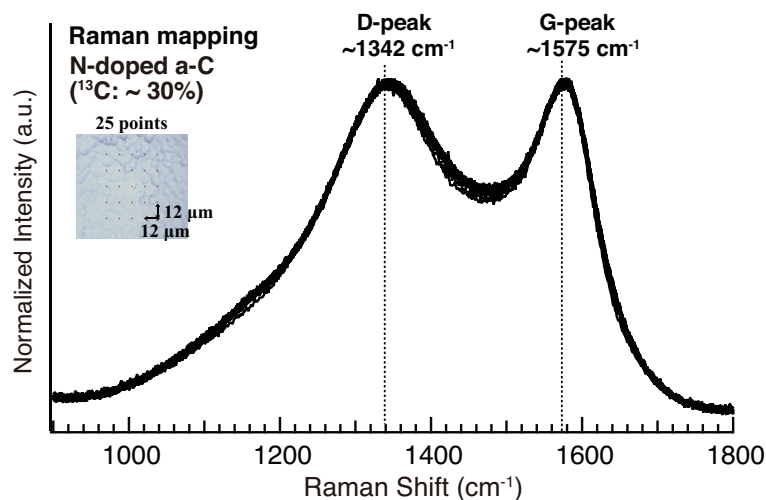


Fig. 6.5. Raman mapping measurement of ^{13}C -enriched N-doped a-C film (^{13}C : $\sim 33\%$)

6.5 XPS による NMR 測定試料の評価

Figure 6.6 は、天然存在比と ^{13}C 同位体濃縮した non-doped a-C, N-doped a-C (^{13}C : $\sim 13\%$, $\sim 33\%$, $\sim 99\%$) の XPS C 1s, N 1s スペクトルをそれぞれ示す。XPS 測定装置は、日本電子製 (JPS-9200) を用いて、MgK α 線 ($h\nu = 1253.6$ eV) を用いた。第 4 章で論じたとおり、N-doped a-C では、C 1s のシフトおよび N 1s スペクトルは二つの成分が観測された。また、 ^{13}C 同位体濃度によるスペクトルの変化はないことが確認できた。N-doped a-C の窒素添加量はいずれの同位体濃度においても、2-3 at.% であり、窒素添加されていることを確認できた。

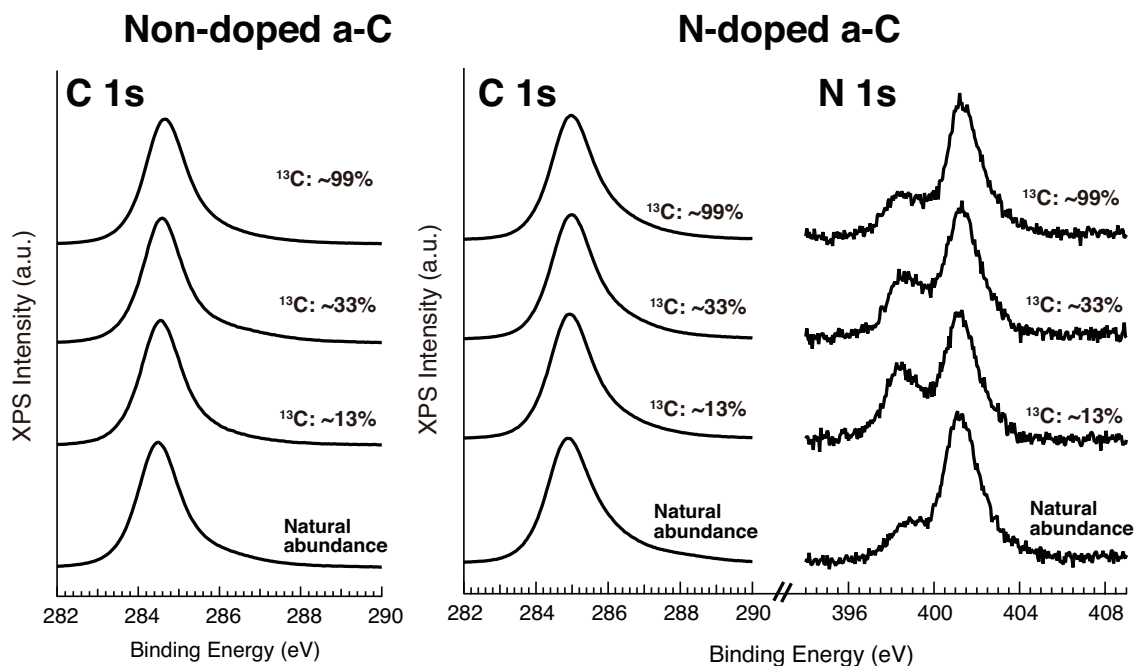


Fig. 6.6. C 1s core-level spectra of naturally abundant and ^{13}C -enriched a-C (left), and C 1s and N 1s core-level spectra of naturally abundant and ^{13}C -enriched N-doped a-C (right).

6.6 固体 NMR の測定方法と条件

本実験では、日本電子製の JEOL ECA-500 ((磁場強度 (11.7 T), ラーモア周波数 (125 MHz)) を用いて、室温下で NMR 測定を行なった。 ^{13}C 化学シフト位置は、テトラメチルシランで得られる値を 0 ppm として、二次リファレンスとしてアダマンタンを使って校正された。固体 NMR では、試料管の蓋やプローブ素材に炭素が使われているため、サンプル以外のバックグラウンド信号が観測される。とくに、サンプル由来の信号強度が弱い場合には、NMR スペクトルへのバックグラウンド信号の寄与が無視できなくなり、信頼性のあるスペクトルを得ることができない。

本実験では、バックグラウンド信号を除去するため、最も基本的なシングルパルスを改良した DEPTH2 と呼ばれるパルス系列を用いて、測定を行なった。DEPTH2 パルスは、 $\pi/2-\pi-\pi$ のパルス系列から構成される。Figure 6.7 は DEPTH2 パルス系列を示す。サンプル由来の信号に影響を及ぼすことなく、バックグラウンド信号のみを除去できる NMR 測定手法である [183,184]。Figure

6.8 は試料管のみのシングルパルスおよび DEPTH2 での測定結果を示す. DEPTH2 を用いることで, 110 ppm 付近に二本観測されるバックグラウンド信号を除去できた. 信頼性の高い NMR スペクトルを得るため, 以下, 全ての NMR 測定は, DEPTH2 シーケンスを用いた.

NMR 測定では, 化学シフト異方性の平均化および双極子-双極子相互作用の影響を除去することができる試料を 54.7 度のマジック角で傾けた状態で高速回転させる測定方法 “マジックアングルスピニング (MAS)” により測定を行なった. MAS 法では, 化学シフト異方性を平均化した NMR 等方ピークを得ることができる. また, NMR 等方ピークの位置を決める分子構造の対称性を特徴付ける化学シフトテンソルを評価するため, 試料を静止した状態で NMR 測定を行い, MAS および静止 NMR スペクトルを比較検討した.

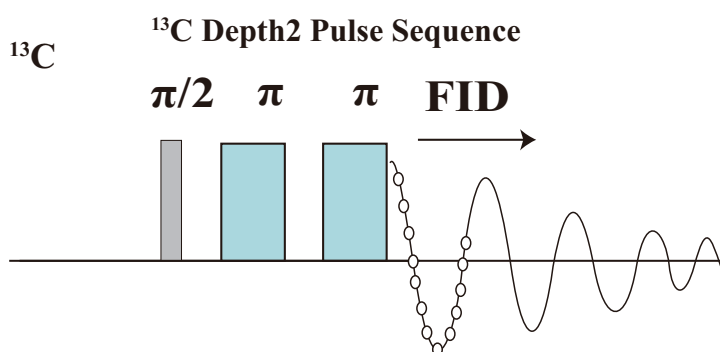


Fig. 6.7. ¹³C DEPTH2 pulse sequence.

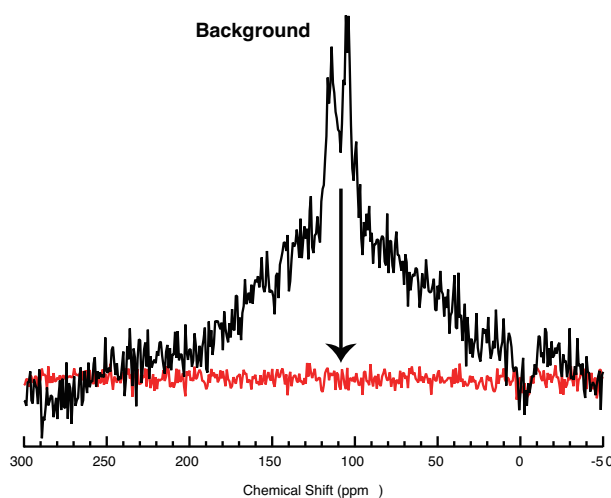


Fig. 6.8. Single pulse and DEPTH2 ¹³C MAS NMR spectra for an empty zirconia rotor with Kel-F end-caps.

6.7 窒素添加による ^{13}C NMR 共鳴線のシフト

Figure 6.9 は、天然存在比および異なる ^{13}C 同位体濃度 (^{13}C : $\sim 13\%$, $\sim 33\%$, $\sim 99\%$) の non-doped a-C および N-doped a-C の ^{13}C -MAS NMR スペクトルをそれぞれ示す。 ^{13}C 濃度の増加に従い、天然存在比では得られない高分解能の ^{13}C NMR スペクトルを得ることに成功し、NMR スペクトルの詳細な解析が可能になった。 Non-doped a-C および N-doped a-C (^{13}C : $\sim 99\%$) のメインの共鳴線は、 ~ 117 ppm, ~ 121 ppm にそれぞれはっきりと観測された。この共鳴線の位置は、主に sp^2 炭素が多い a-C やグラファイト状の炭素材料で観測される 110–130 ppm のピーク範囲内に位置する [43, 164, 185–187]。

回転エコー (15 kHz) がスピニングサイドバンド (SSB) として共鳴線を中心に回転周波数毎に観測されている。これは分子構造に対する磁場方向依存性があるために生ずる化学シフト異方性に起因する。たとえば、ダイヤモンドでは、核の周りの電子雲が軸対称であるため、化学シフト異方性はなく、SSB は観測されない。一方、グラファイトでは、核の周りの電子雲が a, b 軸と c 軸で非対称であるため、化学シフト異方性をもち、SSB が観測される。

sp^2 炭素, sp^3 炭素に起因するピークは、120 ppm, 0–70 ppm 付近にそれぞれ観測される。化学シフト異方性により共鳴線の線幅がブロードになっているため、 sp^3 炭素に起因するピークを明確には観測することができなかった。Figure 6.10 に示す波形解析により、 sp^2 炭素と sp^3 炭素の割合を算出した。 non-doped a-C および N-doped a-C では sp^3 炭素と sp^2 炭素の割合にほとんど変化がなく、 $\text{sp}^3/(\text{sp}^3+\text{sp}^2) = \sim 4\%$ であった。窒素添加により、 sp^3 炭素と sp^2 炭素の割合に明確な変化はないことがわかった。しかし、窒素添加によりメインの共鳴線が高 ppm 側 (~ 4 ppm) にシフトしている。ここで、MAS 法で得られる共鳴線の位置は、分子構造の電子雲の対称性を表す化学シフトテンソルの主値から決めることができる。著者は、静止 NMR スペクトルの測定により、この化学シフトテンソルの主値を知り、窒素による高 ppm 側のシフトの起源を調べることを着想した。

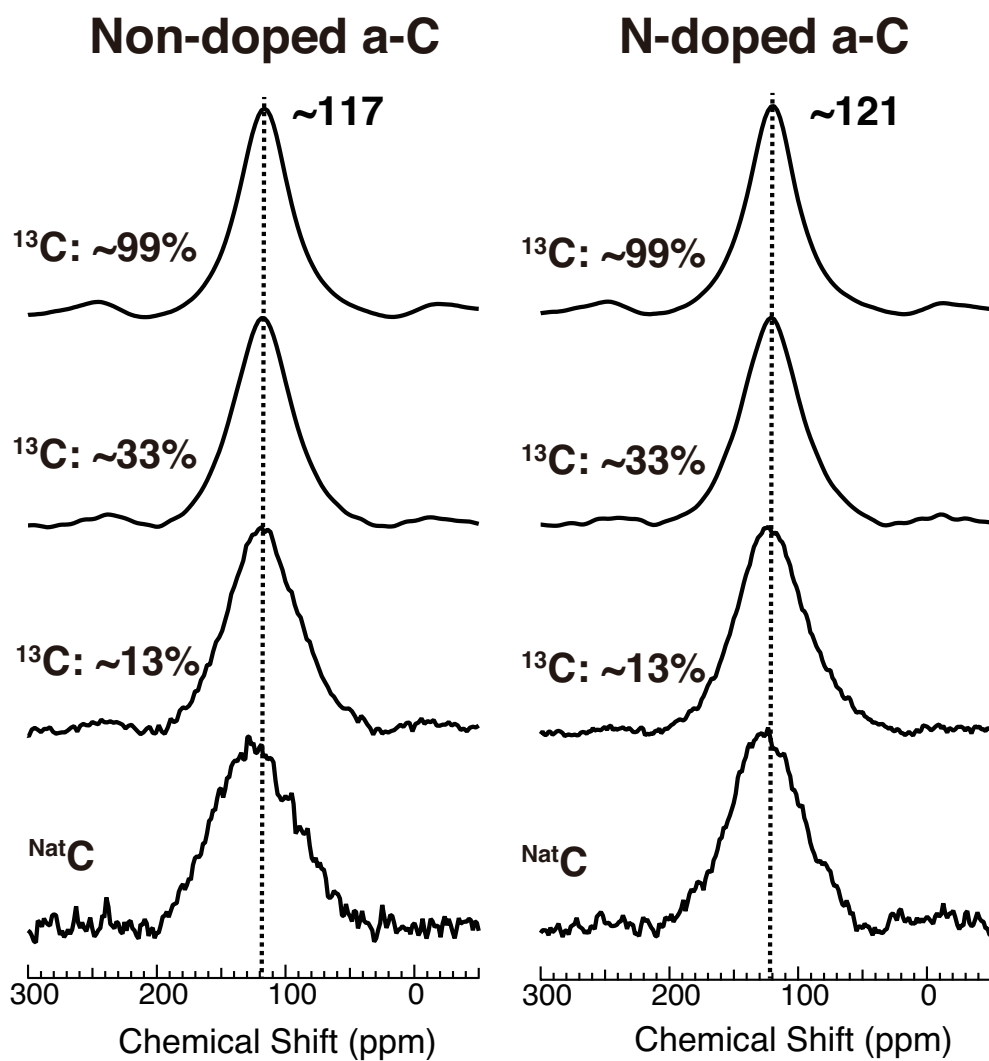


Fig. 6.9. ^{13}C MAS NMR spectra of naturally abundant and ^{13}C -enriched a-C (left), and naturally abundant and ^{13}C -enriched N-doped a-C (right).

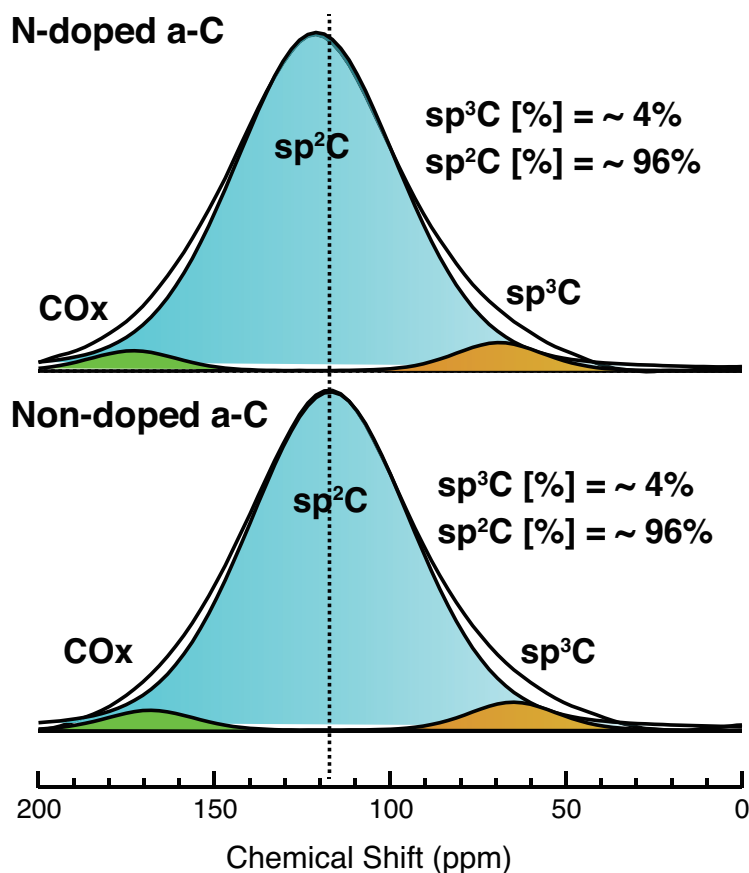


Fig. 6.10. Deconvoluted ^{13}C MAS NMR spectra of ^{13}C -enriched a-C and N-doped a-C (^{13}C : ~33%)

Figure 6.11 は, 異なる ^{13}C 同位体濃度 (^{13}C : ~13%, ~33%, ~99%) の non-doped a-C および N-doped a-C の静止状態 ^{13}C 固体 NMR スペクトルを示す. ^{13}C 同位体濃度により, スペクトルの形状が大きく異なることがわかる. スペクトルの解析にあたりいずれの同位体濃度においても一種類の粉末パターンで構成されていると考え, 化学シフトテンソルの主値を議論していく. この理由については 6.8 節で, 詳しく議論を行う.

はじめに, NMR の粉末パターンの化学シフトテンソルについて簡単に説明する. たとえば, ダイヤモンドの場合では, 電子雲は外部磁場に対してどの方向からでも対称性であるので, 粉末パターンは, $\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{33}$ で MAS 法で得られる等方ピークと同様のシャープな共鳴線が一本観測される. 六員環で構成されるグラファイトの粉末パターンでは, 外部磁場に対して a, b 軸では電子雲

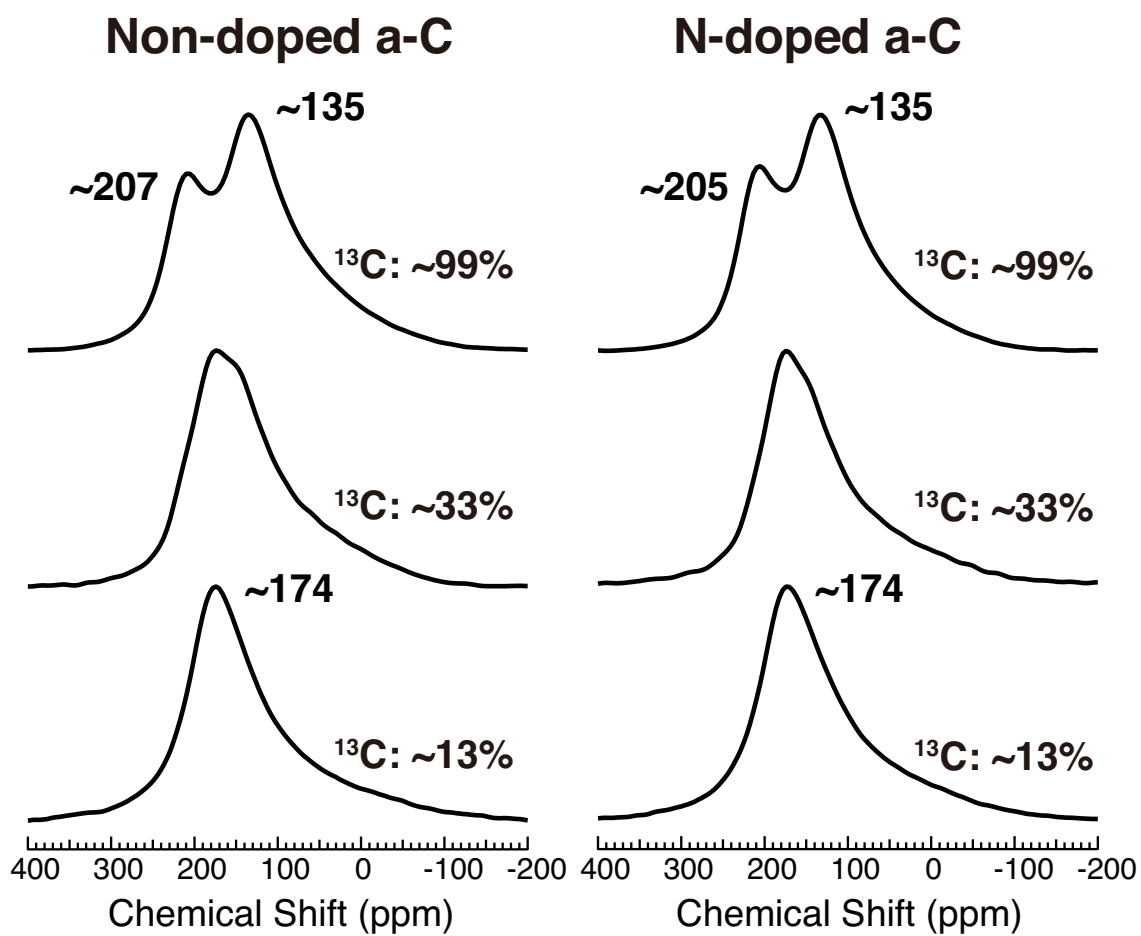


Fig. 6.11. ^{13}C static NMR spectra of 13%, 33%, and 99% ^{13}C -enriched a-C (left), and 13%, 33% and 99% ^{13}C -enriched N-doped a-C (right).

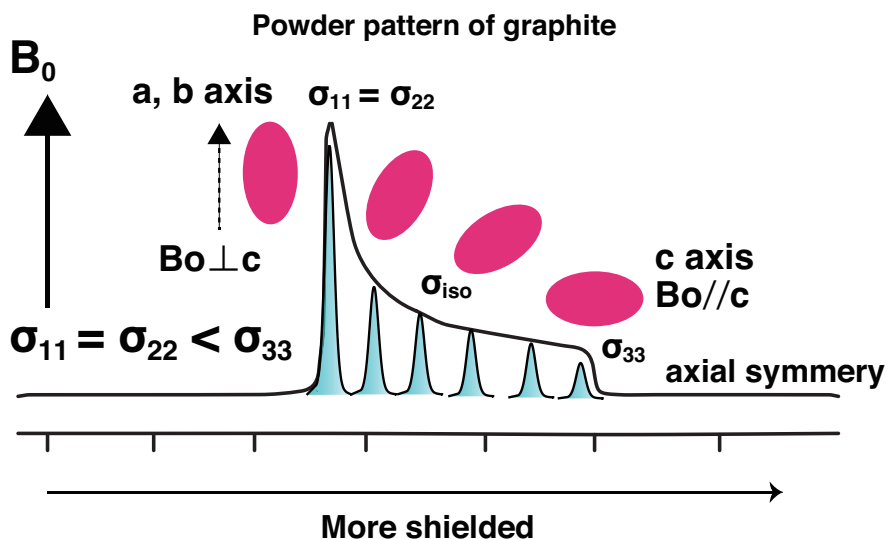


Fig. 6.12. Axial symmetric powder patterns of graphite.

が対称なので、 $\sigma_{11} = \sigma_{22}$ である。一方、c 軸方向では、a, b 軸の電子雲と異なるため、低 ppm 側 (遮蔽側) に σ_{33} 成分が観測される (Fig. 6.12 参照)。つまり、静止状態の NMR スペクトルから得られる粉末パターンは、核の周りの電子雲の異方性の違いを反映し、分子構造における電子密度や分布などについて微視的な情報を与えてくれる。

Non-doped a-C および N-doped a-C (^{13}C : $\sim 99\%$) において、典型的な非軸対称の NMR 粉末パターンが観測された。Non-doped a-C (^{13}C : $\sim 99\%$) では、 $\sigma_{11} = \sim 207$ ppm, $\sigma_{22} = \sim 135$ ppm, $\sigma_{33} = \sim 9$ ppm の三つの化学シフトテンソルの主値が得られる。一方、N-doped a-C (^{13}C : $\sim 99\%$) では、 $\sigma_{11} = \sim 205$ ppm, $\sigma_{22} = \sim 135$ ppm, $\sigma_{33} = \sim 23$ ppm の主値が得られる。ここで、 σ_{33} 成分の値は、スペクトルからははっきりとは識別できないため、等方ピーク (σ_{iso}) と主値 ($\sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{33}$) の関係式 ($\sigma_{iso} = (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33})/3$) より、MAS NMR 測定によって得られた σ_{iso} の値と静止スペクトルの σ_{11}, σ_{22} の値を使って算出した。Non-doped a-C および N-doped a-C では、 σ_{11} (~ 207 ppm) と σ_{22} (~ 135 ppm) の値はほとんど変わらないが、窒素添加により σ_{33} のみが高 ppm 側 (~ 15 ppm) にシフトしていることがわかった。Table 6.1 は本実験で得られた化学シフトテンソルの値を示す。

^{13}C 同位体濃度の増加に伴い、6.8 節で後述するように、 ^{13}C - ^{13}C 双極子-双極子相互作用による

Table 6.1. ^{13}C NMR shielding parameters of ^{13}C -enriched non-doped a-C and N-doped a-C (^{13}C : ~13%, ~33%, ~99%).

	σ_{11} (ppm)	σ_{22} (ppm)	σ_{33} (ppm)	σ_{iso} (ppm)	Ω (ppm) ^b	κ ^c
Non-doped a-C						
^{13}C : ~13 %	174	174	3	117	171	0.9
^{13}C : ~33 %	n.d. ^a	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
^{13}C : ~99 %	207	135	9	117	198	0.3
N-doped a-C						
^{13}C : ~13 %	174	174	15	121	159	0.9
^{13}C : ~33 %	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
^{13}C : ~99 %	205	135	23	121	182	0.2

^a n.d. = not determined.

^b The span of the CSA powder pattern.

^c The asymmetry parameter of powder pattern.

スペクトル形状への影響が無視できなくなる。したがって、この影響が最も少ない天然存在比に近い non-doped a-C および N-doped a-C (^{13}C : ~13%) の粉末パターンを比較することが有益だと考える。Table 6.1 に示すように、 ^{13}C ~13% においても、 σ_{33} 成分が窒素添加によって反遮蔽側にシフトしていることがわかる。このことから、 ^{13}C 同位体濃縮による NMR スペクトルの影響に依らず、 σ_{33} 成分は窒素添加により反遮蔽側にシフトしていると結論付けることができた。

第 4 章でのラマン分光法による考察から、a-C はナノグラファイトクラスターから構成されるため、静止 NMR スペクトルは、六員環構造からなるグラファイトに類似した粉末パターンを示すことが予想される。a-C と六員環構造の類似性から、 σ_{33} 成分は、a-C 構造中での六員環構造の c 軸方向の電子密度を反映することが期待される。したがって、NMR の基本的な考えに基づけば、窒素添加による σ_{33} の高 ppm 側 (反遮蔽側) へのシフトは、外部磁場に対する c 軸方向の電子密度が減少したことによると考えられる。すなわち、微細構造での π 電子の挙動や形状が窒素添加により変化したと解釈することができる。

NMR の化学シフトについてより詳細に考えてみたい。NMR の化学シフトは、下記の式で示すように遮蔽定数 σ によるラーモア周波数とのずれによって生じる。

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 (1 - \sigma)$$

γ は核固有の磁気回転比, B_0 は外部磁場である。化学シフトは遮蔽定数 σ の値で決まるわけだが、この値を正確に求めるには電子密度分布や基底状態から励起状態の遷移幅などの詳細な情報を必要とするので、非常に難しい。しかしながら、これまでの様々な分子に対する膨大な NMR データから、経験的に化学シフトへの種々の寄与を理解することができる。経験的な取り扱いでは、遮蔽定数 σ は共鳴する核自身の反磁性電流から生じる外部磁場を減少させる局所磁場 (反磁性項, σ_{dia}), 共鳴する核自身の常磁性電流から生じる外部磁場を増加させる局所磁場 (常磁性項, σ_{para}), 環電流効果やフェルミコンタクトなどの反磁性・常磁性電流から生じる磁場 (その他の項, σ_{other}) の三つの寄与から成り立つ。なお、反磁性項は正、常磁性項は負の符号で、その他の項は正あるいは負のどちらかの符号をとる。

$$\sigma = \sigma_{\text{dia}} + \sigma_{\text{para}} + \sigma_{\text{other}}$$

反磁性項の大きさは、原子核近傍の電子密度に比例し、Lamb [188] により次のような近似式が導かれている。

$$\sigma_{\text{dia}} = \frac{4\pi e^2}{3mc^2} \int_0^\infty r \rho(r) dr \propto \rho$$

反磁性項は、主に ^1H や Li のような s 軌道のみをもつ原子核に対して支配的であり、化学シフトは数十 ppm の範囲になる。質量数の大きい原子になる程、化学結合などで価電子の分布が歪んで

いても、内殻はほとんど影響を受けないので、重元素の場合では、反磁性の寄与はほとんどない。また、外殻の軌道による反磁性項の寄与はかなり小さいことが示されている [189]。一方、常磁性項は、p, d 軌道をもつ原子核に対して大きな寄与をもつ。Ramsey, Karplus, Pople ら [190, 191] によって、常磁性項は次のように導かれている。

$$\sigma_{\text{dia}} \propto \Delta E^{-1} \langle r^{-3} \rangle_{2p} \sum Q_{ij}$$

ΔE は、電子の平均励起エネルギー（基底状態から励起状態の遷移エネルギー）を表す。 ΔE は、外部磁場によって、基底状態と励起状態の波動関数が重なり合うことにより生じる項で、キセノンと炭素の弱い共有結合や重元素に対してとくに顕著に効いてくる。このため、重元素の場合では常磁性項が支配的になり、化学シフトの範囲は数千 ppm に及ぶことが説明される。また、カルボニル基での ^{13}C の場合においては、アルキル基と比べると、HOMO-LUMO の遷移幅が小さく、酸素の非共有電子対が反結合性軌道に流れ込むため ~ 200 ppm まで低遮蔽側へ化学シフトを示す。 $\langle r^{-3} \rangle_{2p}$ は、原子核から p 軌道までの距離、つまり空間的な広がりを表す。水素の反磁性項と同じように、電子密度におおよそ比例する。定性的には、電子密度が増えれば、電子雲膨張効果により平均距離が長くなるため、常磁性項は小さくなると考えられている。結果として低 ppm 側（遮蔽側）への化学シフトを示す。 Q_{ij} は、 π 電子雲の対称性や結合次数、核の電荷密度を表す項である。s 軌道のような完全な球対称であれば 0 となる。また結合次数が大きくなる、すなわち多重結合に従い、この項の寄与が大きくなる。

その他の項 σ_{other} は、反磁性項や常磁性項と比べると、通常小さい寄与と考えられる。ここでは、その他の項として環電流効果を挙げる。なぜなら、a-C が主に六員環構造からなるので、少なくとも環電流効果の寄与は必ず存在するからである。環電流効果は、ベンゼン環などの芳香族化合物が、外部磁場に対して垂直に配向すると、環内に電流が誘起される現象である [192]。この電流により、環

内では外部磁場と反対方向に磁場が生じる。ベンゼン環に結合したプロトンは、外部磁場を強め合う磁場を感じるため、高 ppm 側 (反遮蔽側) へのシフトを示す。反対に、アヌレンのように、環の内側に水素をもつ場合では、プロトンは低 ppm 側 (遮蔽側) にシフトする。 ^1H の化学シフトの範囲は反磁性項のみで決まりその範囲は 20 ppm であるため、環電流効果による化学シフトの寄与 (0–10 ppm 程度) が無視できなくなる。一方で、 ^{13}C では、常磁性項の寄与が (数百 ppm) で支配的なので、炭素原子に対する環電流効果はほとんど無視できる量として取り扱われている。ただし、 ^{13}C への環電流効果への影響は報告されており、とくに六員環の c 軸方向のテンソル σ_{33} の値の中で 10% の寄与があると考えられている [193]。

Nucleus-independent chemical shifts (NICS) と呼ばれる環の中心での環電流による化学シフトの計算値は、芳香族性を示す指標となっている [194,195]。NICS が負では芳香族性、正では反芳香属性として分類することができ、定量的に芳香属性を議論できる優れた方法である。近年は、NICS によるアプローチから、ナノチューブの構造や直径などの情報や窒素ドーピンググラフェンの構造安定性を調べる試みがなされており、炭素材料における環電流効果は重要な因子の一つである [196–198]。窒素ドーピンググラフェンについては、NICS の計算から、窒素が面内に置換された場合は反芳香属性を示すことが報告されている [198]。われわれの a-C においても、窒素ドーピンググラフェンと類似した系であると想定すれば、窒素添加による σ_{33} 成分の反遮蔽側へのシフトは、窒素の存在により反芳香属性になったためであると考えることができる。このことは、 π 電子が窒素の存在により局在化するようになったことを意味する。

遮蔽定数 σ は主として三つの項の足し合わせになるため、化学シフトも各項の値に依存して決められる。したがって、窒素添加による σ_{33} の ~ 10 ppm の高 ppm 側 (反遮蔽側) へのシフトに対して、どの項が支配的であるのか、その物理的な背景が興味を持たれる。まず、反磁性項は、プロトンの場合に最も効いてくる項であり、プロトンの化学シフトが 20 ppm の範囲でしかないことを考

えれば, ^{13}C の化学シフト (0-200 ppm) 全体の中では反磁性項の寄与は少ないと推察される. また, 環電流効果も同様に考えることができる. したがって, 荒い近似であるが, 常磁性項は ^{13}C の ~ 200 ppm にも及ぶ化学シフトを生む起源であるので, 常磁性項が σ_{33} の ~ 10 ppm の高 ppm 側へのシフト (常磁性項の増加) に最も効いていると定性的に考えることができる. 常磁性項は主として基底状態と励起状態の遷移幅 ΔE , p 軌道 (π 電子) の電子密度や核電荷密度等に相関をもつことから, 窒素添加により, ΔE や p 軌道の電子密度の空間的な広がりが小さくなった, また核の電荷密度が大きくなったことによると推察される. 各パラメータは互いに相関していることから, 正確に捉えることは難しい. いずれにせよ, どのパラメータも主として π 電子に関わるものであるので, 窒素添加による σ_{33} の高 ppm 側 (反遮蔽側) へのシフトは π 電子の挙動が変化した結果として考えることができる.

強調したい点は, 炭素材料において, 検討があまりなされていなかった遮蔽定数 (反磁性項, 常磁性項, その他の項) を実験データから初めて議論できるようになったことである. これをきっかけに, 理論計算等の検討や NMR を使った炭素材料の研究の価値が高まることが期待される.

6.8 ^{13}C 同位体濃度による粉末パターンの異なり

一般的に, 固体物質への同位体置換は原子核の質量数のみが変わるため, 電子環境や電子構造への影響はほとんどない. したがって, 固体物質への同位体濃縮を行っても, 静止 NMR スペクトルの粉末パターンは基本的には変わらないはずである. しかし, 面白いことに, Fig. 6.11 から分かるように, ^{13}C 同位体濃度 (^{13}C : $\sim 13\%$, $\sim 33\%$, $\sim 99\%$) に依存して, 異なる粉末パターンがそれぞれ観測された. 先述したように, NMR の粉末パターンは分子構造の電子雲の対称性を反映するので, 異なる粉末パターンが観測されるということは, ^{13}C 同位体濃度によって分子構造の電子環境が変わっていることが考えられる. 本節では, なぜ ^{13}C 同位体濃度により粉末パターンが異なるかにつ

いて、三つの観点から考察する; (i) ^{13}C - ^{13}C 双極子-双極子相互作用, (ii) 速度論的同位体効果, (iii) 構造の相転移に関わる同位体効果.

はじめに、静止スペクトルはいずれの同位体濃度においても一種類の粉末パターンで構成されていると考える。なぜなら、二種類の粉末パターン (例えば、六員環構造のエッジの炭素と面内の炭素, あるいは sp^2 炭素, sp^3 炭素) で違うといった場合を考えるならば、 ^{13}C 同位体濃度によるそれぞれの結合種に置換される割合に違いがでることは考えにくいからである。さらに、 ^{13}C 濃度により、静止 NMR スペクトルのメインの共鳴線の位置が違うことから、二種類の粉末パターンから構成されていることは考えにくい。したがって、いずれの ^{13}C 同位体濃度においても一種類の粉末パターンで構成されていると考え、 ^{13}C 同位体濃度による粉末パターンの異なりを考察する。

Non-doped a-C および N-doped a-C (^{13}C : $\sim 13\%$) では、 $\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sim 174$ ppm, $\sigma_{33} = 0$ –15 ppm で、グラファイト構造に類似する軸対称の粉末パターン [186, 187] を示している。一方, non-doped a-C および N-doped a-C (^{13}C : $\sim 99\%$) においては、二つのメインの共鳴線 (~ 207 ppm, ~ 135 ppm) が観測され、 ^{13}C : $\sim 13\%$ の粉末パターンとは大きく異なる。さらに, non-doped a-C および N-doped a-C (^{13}C : $\sim 33\%$) においては、複雑な粉末パターンを示し、 ~ 174 ppm にメインのピーク、 ~ 140 ppm に肩をもつ。とくに、 ~ 140 ppm の肩の位置は、 ^{13}C 濃度が $\sim 99\%$ で観測される ~ 135 ppm のピーク位置に近い。 ^{13}C $\sim 33\%$ における粉末パターンは、天然存在比に近い粉末パターンと ^{13}C で完全に同位体濃縮した場合での粉末パターンの重ね合わせになっているかもしれない。

a-C 構造中での ^{13}C 同位体濃度増加に伴い、 ^{13}C と ^{13}C 同士の結合が増えるために、同種核の双極子-双極子相互作用の影響が出てくる。一例として、 ^{13}C 濃度が $\sim 33\%$ では、 ^{13}C と ^{13}C 同士の結合したものと、離れた場合が存在する。この場合では、Fig. 6.13 に示すように、 ^{13}C と ^{13}C 同士の結合したものは、双極子-双極子相互作用の影響をもち、一方、離れた場合には、その影響はない。したがって、 ^{13}C の分布や濃度により、異なる粉末パターンを示す可能性がある。さらに、双極子-双

極子相互作用の静止 NMR スペクトルへの影響は、個々の共鳴線の位置には影響を及ぼさない。しかし、その線幅を広くするため、結果としてスペクトルの形状が変わってしまうことも予想される。そのため、一つの可能性として、 ^{13}C 濃度増加に伴う、粉末パターンの違いは、双極子-双極子相互作用の影響によるものだと考えられる。

次に、 ^{13}C 同位体置換による反応プロセスの違いが起きたのではないかと考えた。 ^{13}C 99% CH_4 と天然存在比 CH_4 を混合して試料を作製した場合には、 ^{12}C と ^{13}C で質量数が違うため成膜での反応速度に違いがでる (速度論的同位体効果)。 ^{13}C (33%) では、速度論的同位体効果により、成膜された a-C の構造が変わり、粉末パターンも異なったという解釈もできる。しかし、 ^{13}C 99% CH_4 のみで作製した場合においても粉末パターンは天然存在比の粉末パターンとは違うため、速度論的同位体効果では説明できない。

最後に、構造の相転移に関わる同位体効果の可能性を考えた。固体化した水素の生成において、重水素 (^2H) では固体状態への相転移に必要な圧力が水素 (^1H) の場合より高いことが報告されている [199]。また、重水素と水素で固体化した水素の構造が違うことがラマン分光法の測定から明らかにされている [200]。この同位体効果は、いわゆる構造の相転移に関わる同位体効果として考えられている。こうした同位体置換によって構造の違いがでるという実験事実から、 ^{13}C 同位体置換濃度に依存した粉末パターンの異なりは、 ^{13}C 同位体置換による相転移の違い、すなわち、成膜中での反応プロセスの中で、アモルファス相からグラファイト相への転移温度が変わったことによると考察した。簡略化すると、 ^{13}C 同位体置換により、グラファイト相に変わる転移温度が変化、上昇したということである。結果として、 ^{13}C 99% の場合では、アモルファス相に近い構造を有するために、天然存在比で成膜した場合とは異なり、グラファイトに近い粉末パターンではなく、立体構造であるアモルファス構造の非軸対称な粉末パターンが観測されたと解釈することができた。なお、水素の場合は同位体の質量比が大きいため同位体効果は顕著に現れるが、炭素の場合はその違いは

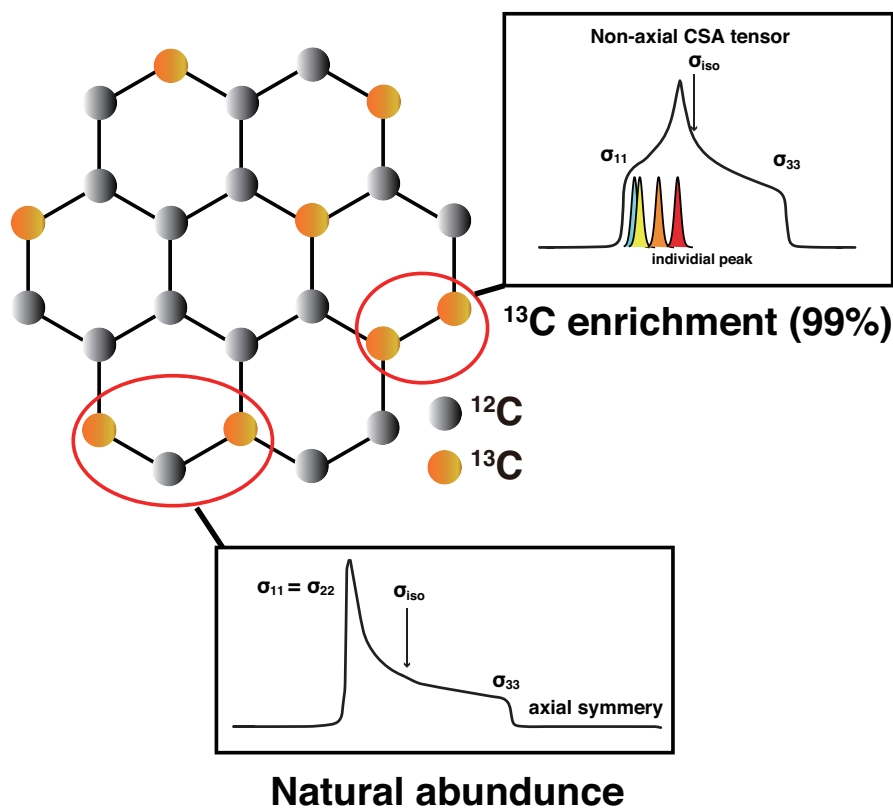


Fig. 6.13. ^{13}C - ^{13}C dipole-dipole interaction depending on ^{13}C distribution in a-C.

僅かであるので、同位体効果の影響はほとんど無視できる場合が多い点は指摘しておく。

本研究では、異なる ^{13}C 同位体濃度の a-C を世界で初めて作製し、NMR 測定を行った。その中で、 ^{13}C 同位体濃度により NMR 静止スペクトルの形状が変化することを初めて見出した。この理由として、著者は ^{13}C - ^{13}C 双極子-双極子相互作用による影響、あるいは a-C への構造における構造の相転移に関わる同位体効果によるものだと考える。これを確証づけるためには、実験や理論的な解析を必要とする。しかし、a-C の反応機構や電子環境、炭素の同位体効果という点を議論する非常にユニークな知見を提供するものである。

6.9 スピン-格子緩和時間 T_1

NMR における緩和現象は、電磁波によって励起された核が熱平衡状態に戻る現象である。この緩和現象は、分子運動やその周りからの磁場の揺らぎによるもので、これを調べることで、分子の

運動状態や構造に関する情報を得ることができる。この緩和する時間は、RF パルスによって倒れた核スピンの熱平衡状態の縦磁化に戻る緩和時間(スピン-格子緩和時間, T_1) と各々の核スピンの位相のコヒーレンスが失われていく時間(スピン-スピン緩和時間, T_2) の二つの緩和時間で表される。分子運動がほとんどない固体試料では、とくに T_1 が数秒のオーダーで長く、また分子の周りの環境で緩和時間が大きく変化するため、緩和時間やその機構を調べる研究が盛んに行われている。

緩和を引き起こすものは、主に双極子-双極子相互作用、化学シフト異方性の相互作用、四極子緩和による相互作用、電子スピンの相互作用などがある。緩和を引き起こすこれらの相互作用を積極的に活用した、たとえばスピン拡散現象やスピン-スピン間の磁化移動による核オーバーハウザー効果などがあり、原子間の距離を見積もることもできる [201]。緩和機構の研究は、NMR の中でも一大分野であるが、炭素材料における緩和機構の知見はまだ十分には得られていない。本実験では、a-C の基本的な緩和機構の知見を得ることを目的として、non-doped a-C および N-doped a-C での緩和機構を評価した。とくに、炭素材料での NMR の研究において実験的に実証されていなかった ^{13}C - ^{13}C 双極子-双極子相互作用による緩和、四極子緩和相互作用、化学シフト異方性による緩和機構を実験的に明らかにし、炭素材料における NMR を使ったさらなる研究の発展に繋がる知見を得ることができた。

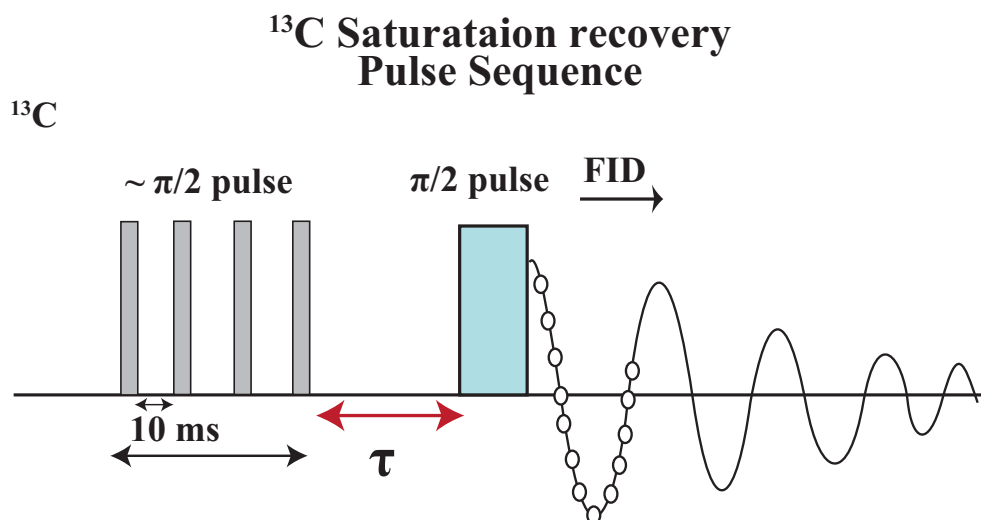


Fig. 6.14. ¹³C saturation recovery pulse sequence.

飽和回復法と呼ばれるパルス系列を用いて、縦緩和時間の測定を行なった。Figure 6.14 に示すように飽和回復法は、短いパルスを連続的に何度も加え磁化を飽和させた後に、待ち時間 (τ) を設定し、 T_1 を測定する方法である。Figure 6.15 は、non-doped a-C (¹³C: ~99%) に対する飽和回復法による MAS および静止 NMR スペクトルを示す。こうして、待ち時間 (τ) に従う縦磁化が成長する過程をプロットし、緩和曲線を描き、 T_1 を算出する。Fig. 6.16 は、non-doped a-C での ¹³C 同位体濃度 (¹³C: ~13%, ~33%, ~99%), N-doped a-C での ¹³C 同位体濃度 (¹³C: ~33%, ~99%) に対する T_1 をそれぞれ示す。緩和曲線のフィッティングでは、下記のブロツホ方程式を用いた。

$$M(t) = M_0(1 - e^{-(\tau/T_1)^\alpha}) \tag{6.2}$$

M_0 は熱平衡状態の磁化、 α はスピン拡散の影響を考慮した因子である (スピン拡散が速い場合: $\alpha = 1$, スピン拡散がない場合: $\alpha = 0.5$ [202]). 全ての緩和測定の結果は、 $\alpha = 0.9-1.0$ の間の値で、(6.2) 式を使って上手くフィッティングすることができた。¹³C 33% non-doped a-C, N-doped a-C では、 T_1 はそれぞれ、11.5 s, 11.2 s, ¹³C 13% non-doped a-C では、 T_1 は、18.3 s であった。一方

で, ^{13}C 99% の場合での, non-doped a-C, N-doped a-C では, T_1 はそれぞれ, 4.6 s, 3.7 s であり, 緩和時間が急激に短くなったことから, ^{13}C - ^{13}C 双極子-双極子相互作用の緩和機構の存在が明らかになった. 同時に, 窒素添加により, T_1 が ~ 1.0 s 短くなっており, ^{14}N による四極子緩和の相互作用によると解釈できる. また, 不対電子などによる常磁性緩和も含んでいる可能性があることは指摘しておく.

Figure 6.16(b) は, 静止状態で測定した T_1 の結果を示した. ^{13}C 99% の場合では, σ_{11} , σ_{22} 成分の T_1 をそれぞれ測定している. ^{13}C 99% 同位体濃縮した non-doped a-C では, σ_{11} , σ_{22} の T_1 はそれぞれ, 2.5 s, 3.0 s, ^{13}C 99% 同位体濃縮した N-doped a-C では, それぞれ 1.8 s, 2.1 s だった. σ_{11} , σ_{22} 成分で, T_1 が異なっており, 化学シフト異方性による緩和であるとともに, T_1 の違いが明らかになった. この化学シフト異方性緩和の測定結果は, 分子構造内での微視的な情報を与えてくれるものである. MAS と静止した場合での緩和時間を比較すると, 静止した場合には, 非常に早く緩和することがわかった. これは, MAS によって, スピン拡散の影響が抑制されたことによる [203]. これらの緩和測定の結果から得られた ^{13}C - ^{13}C 双極子-双極子相互作用, 四極子緩和による相互作用, 化学シフト異方性の相互作用による緩和機構の存在は, 炭素材料においてはこれまで実験的に実証されていなかった. この実験結果は, 炭素材料の NMR 研究を行う上での基礎的な知見になるとともに, ^{13}C - ^{13}C 双極子-双極子相互作用に基づく, スピン拡散を利用した 2次元 NMR への測定等の新しい測定手法の活用等につながると考えられる [204,205].

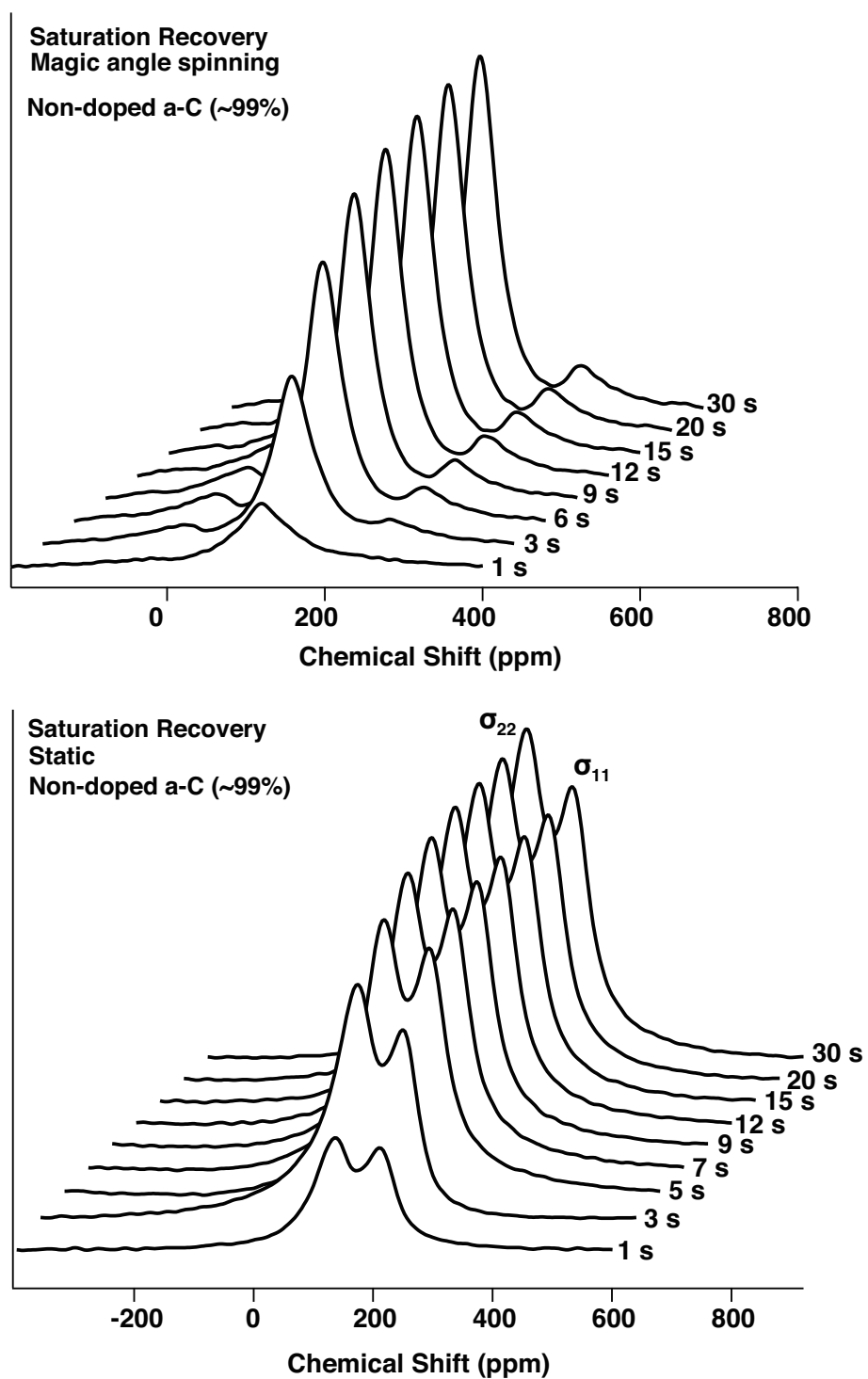


Fig. 6.15. Saturation recovery MAS and static ^{13}C NMR spectra for a-C (^{13}C : ~99%).

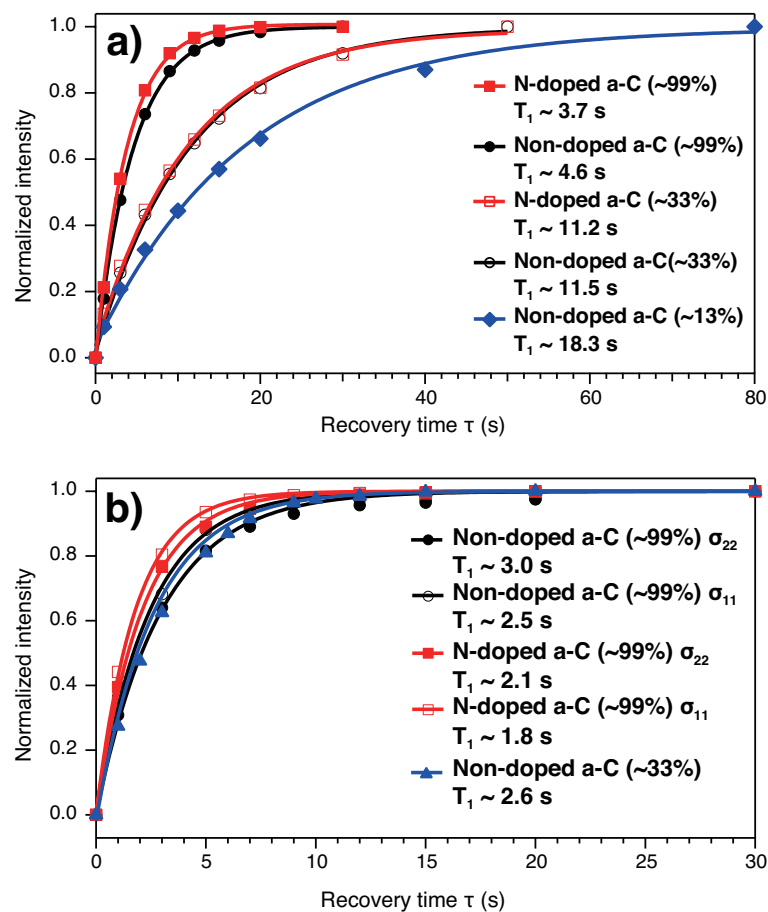


Fig. 6.16. ^{13}C spin-lattice relaxation curve of (a) ^{13}C -enriched a-C (^{13}C : 13%, 33% and 99%) and ^{13}C -enriched N-doped a-C (^{13}C : 33% and 99%) obtained by MAS NMR spectra, and (b) ^{13}C -enriched a-C and N-doped a-C (^{13}C : 99%, 33%) obtained by static NMR spectra.

6.10 結言

本章で得られた知見を以下に纏める。

- 窒素添加により, sp^3 , sp^2 炭素の割合に明確な違いはなかったが, 窒素の存在によって NMR 共鳴線が僅かに高 ppm 側にシフトしていることがわかった. このシフトの起源は, 粉末パターンで得られる σ_{33} 成分の反遮蔽側へのシフト, すなわち, a-C が小さなナノグラファイトクラスタから構成されるため, そのグラファイト面の c 軸方向に沿った電子密度が窒素の存在によって減少したことに起因する. さらに, 環電流効果の立場からみると, 窒素の存在により π 電子が局在化している可能性も指摘できた. これらのことは, a-C の電気特性等の物性を特徴付ける π 電子の挙動がナノスケールでの微細構造において変化していることを意味する. 固体 NMR によって従来の XPS やラマン分光法等では識別できない微細構造における窒素の働きを指摘できたことになる.
- ^{13}C 同位体濃度に依存し, それぞれ異なる NMR 粉末パターンを観測した. この粉末パターンの異なりは, ^{13}C - ^{13}C 双極子-双極子相互作用による影響, あるいは a-C への構造における構造の相転移に関わる同位体効果によるものと指摘した.
- ^{13}C - ^{13}C 双極子-双極子相互作用, 四極子緩和による相互作用, 化学シフト異方性の相互作用の三つの緩和機構の存在を実験的に実証することに成功した.

7 結論

本研究は a-C への窒素添加による材料設計を検討するため、a-C 構造中での窒素の働きを構造的な見地から解明することを目的とした。とりわけ、本研究対象となる a-C がどのような構造を有し、a-C の構造での窒素がどのように働くかを、微視的な構造に基づき種々の分光手法を相補しながら検討した。以下に本論文で得られた結論を各章毎に纏め、本研究の総括および今後の展望を記す。

各章のまとめ

第 3 章では、従来の半導体ドーピング機構とは異なり、a-C 中への窒素添加によって、光学バンドギャップと抵抗率がともに増加する結果が得られた。この実験事実から、a-C 中では窒素が n 型ドーパントとしてではなく、炭素ネットワーク (sp^2 , sp^3 炭素) の構成や性質を変える働きを有する可能性を示した。さらに、われわれの a-C は、導電性が高く、金属的な性質を有していることもわかった。窒素添加による基本特性の変化が、a-C の構造中での窒素の働きを理解することへの必要性や面白みを与えてくれた。

第 4 章では、はじめに a-C 構造中での窒素の働きを理解する上で漠然としていた a-C 構造を類推することが重要となることを示した。ラマンスペクトルから、a-C が主に ~ 1 nm サイズ以下の炭素クラスターから構成されることがわかった。さらに、熱平衡状態で作製されている点や Ar イオンパッタによる実験結果から、クラスター内に窒素が均一かつ構造的に安定に置換されていると考えることができた。こうした窒素の構造安定性が担保されることで、本来の窒素の働きを考察することが可能になった。以後、a-C が小さな炭素クラスターで構成されるという考えをもとに、a-C 構造中での窒素の働きを他の同素体材料との比較検討も行いながら、体系的に考察を行なった。窒素添加に伴い、XPS C 1s 内殻スペクトルが高結合エネルギー側にシフトすることがわかった。これは、窒素が ~ 1 nm サイズ以下の各々の炭素クラスター内に置換されているため、母材である炭素クラスター全体に亘って、charge transfer が起きることによると解釈された。XPS, Raman によ

り、従来検討されていなかったクラスターという考えに基づく a-C 中での窒素の働きを明らかにした。さらに、UPS スペクトルは窒素添加によりフェルミ準位近傍に状態密度を形成するなど、価電子帯が大きく変わる。これは、まさに窒素が表面の性質に支配される小さな炭素クラスター内に取り込まれていることを支持する結果として考えられた。

第5章では、a-C の表面上の局所構造という点に着目され、プローブ分子として NO を用いて、窒素添加による局所構造や表面構造・安定性の違いが調べられた。Non-doped a-C では、表面に存在する欠陥、 O^{2-} が NO 吸着サイトとして働くが、N-doped a-C では、表面上の欠陥が窒素により終端化され、主に O^{2-} が NO 吸着サイトとして働く。この結果から、窒素原子には a-C の表面を化学的に安定化させる働きがあり、a-C 中に存在する欠陥が窒素のドーピングサイトとして働くことを指摘した。さらに、a-C における NO_x 浄化触媒材料としての可能性を見出すことができた。

第6章では、固体 NMR を用いて、ラマン分光法や XPS/UPS ではわからない窒素による微細構造の影響を評価した。 ^{13}C 同位体濃縮したサンプルを作製することで、高分解能なスペクトルを得ることに成功し、NMR の詳細な解析を可能にした。窒素添加による sp^2 , sp^3 炭素の割合に違いはなかったが、窒素添加による高 ppm 側へのシフト (~ 4 ppm) を検出することができた。この高 ppm 側へのシフトの起源は、NMR 粉末パターンの σ_{33} 成分の反遮蔽側シフトしたためだとわかった。窒素がグラファイトクラスターの c 軸方向の電子密度の減少を引き起こしたためと解釈できた。電導性や光学バンドギャップ等の特徴付ける微細構造での π 電子の挙動が変わったことが固体 NMR によって明らかになった。また、 ^{13}C 同位体濃縮により NMR 粉末パターンが大きく異なるという面白い物理現象を見出した。これをきっかけとして、a-C 中での同位体サイエンスに対する興味が広がることが期待される。NMR の緩和機構の研究では、 ^{13}C - ^{13}C 双極子-双極子相互作用、四極子緩和による相互作用、化学シフト異方性の相互作用の緩和機構を実験的に明らかにし、今後の炭素材料における NMR 研究の進歩に貢献される基礎データを提示した。

総括

本論文は全体を通して、a-Cがナノサイズの炭素クラスターという微視的な構造から構成され、添加した窒素はこのクラスター内に取り込まれているという考え方に帰結する。小さな炭素クラスター中に窒素が取り込まれることで起こる表面構造や電子状態に及ぼす窒素原子の影響が種々の分光学的手法により実験的に明らかになった。

これらの実験結果に基づき、漠然としていたa-Cの構造に対して、クラスターから構成されるa-Cの構造モデルを提案することができた。さらに、微視的な構造に基づき窒素原子の働きを検討したことで、a-C中での窒素の作用について、これまでの研究では見出されてこなかったユニークな知見を数多く得ることができた。これらの成果は、近年も多くの研究がなされている窒素添加によるa-Cの物性研究や材料開発の発展に寄与する。くわえて、 sp^2 炭素を多く含むa-Cやナノ炭素材料に対しての研究指針や分光学的な方法論、ヘテロ元素による材料設計指針および機能解明に対しての貢献も期待される。a-Cの分野において、本研究の対象となるa-Cは“炭化水素熱分解法”という新しい堆積方法で作製される新規材料でもある。本研究はこの新しい作製方法でされるa-Cの構造や性質を提供した。このことは、a-Cの体系的な理解に繋がる新しい知見や類似する他の同素体炭素材料に新しい見方や洞察をもたらすことに寄与する。

工学分野への貢献として、本研究は安価に作製できるa-Cの用途の拡大への貢献、そして微視的構造に基づいたヘテロ元素を使ったa-Cの新しい機能性の付加や物性を変えるといった材料設計方法論を提供した。さらにNO等の触媒機能材料への応用やヘテロ元素によるa-Cのバンドギャップ制御といった応用展開が期待される。

今後の研究課題として、本研究では伝導機構や光学バンドギャップなどの特性に関する研究が不足している。特性に関して詳細に評価を行い、a-Cのヘテロ元素による材料設計の有用性を高めていきたい。窒素添加量をさらに増やすことや他のヘテロ元素の添加、クラスターサイズの大きさを

比較検討することで、バンドギャップや電気特性をどこまで制御できるのかといった研究課題に取り組みたい。また、本研究で得られた成果をもとに、炭化水素熱分解法で作製した a-C の用途の具体的な応用先を考えていきたい。

本論文の最後に強調したいことは、現代の分光手法や材料科学の進歩がなければ、こうした a-C 構造での窒素の働きを決して言及できなかったことである。今日、物質の原子一つ一つが直接観測できるようになってきたが、a-C の構造は、誰一人その本当の姿を知らない未知の材料と言える。本論文で言及した点の幾つかについて、確証付ける事実が実験的に見つかるのはまだ先かもしれない。しかし、著者はそんな形の見えないものを探求することに魅力を感じる。数十年先、サイエンスの進歩によって、本研究と繋がる新しい実験事実が見つかることを願っている。

参考文献

- [1] R. V. Noorden, “Chemistry: The trials of new carbon,” *Nature* **469**, 14 (2011).
- [2] M. S. Dresselhaus, “Fifty years in studying carbon-based materials,” *Phys. Scr.* **T146**, 014002 (2012).
- [3] A. Grill, “Diamond-like carbon: state of the art,” *Diamond Relat. Mater.* **8**, 428 (1999).
- [4] Y. Lifshitz, “Diamond-like carbon – present status,” *Diamond Relat. Mater.* **8**, 1659 (1999).
- [5] A. Erdemir¹ and C. Donnet, “Tribology of diamond-like carbon films: recent progress and future prospects,” *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39**, R311 (2006).
- [6] J. Vetter, “60 years of DLC coatings: Historical highlights and technical review of cathodic arc processes to synthesize various DLC types, and their evolution for industrial applications,” *Surf. Coat. Technol.* **257**, 213 (2014).
- [7] J. Robertson, “Diamond-like amorphous carbon,” *Mater. Sci. Eng. R-Rep.* **37**, 129 (2002).
- [8] S. Bhattacharyya, S. J. Henley, E. Mendoza, L. Gomez-Rojas, J. Allam, and S. R. P. Silva, “Resonant tunnelling and fast switching in amorphous-carbon quantum-well structures,” *Nat. Mater.* **5**, 19 (2006).
- [9] X. Li, Z. Lv, and H. Zhu, “Carbon/Silicon Heterojunction Solar Cells: State of the Art and Prospects,” *Adv. Mater.* **27**, 6549 (2015).
- [10] S. Adhikari, H. R. Aryal, D. C. Ghimire, G. Kalita, and M. Umeno, “Optical band gap of nitrogenated amorphous carbon thin films synthesized by microwave surface wave plasma CVD,” *Diamond Relat. Mater.* **17**, 1666 (2008).
- [11] J. Robertson and E. P. O’Reilly, “Electronic and atomic structure of amorphous carbon,” *Phys. Rev. B* **35**, 2946 (1987).
- [12] W. Jacob and W. Möller, “On the structure of thin hydrocarbon films,” *Appl. Phys. Lett.* **63**, 1771 (1993).
- [13] K. J. Clay, S. P. Speakman, N. A. Morrison, N. Tomozeiu, W. I. Milne, and A. Kapoor, “Material properties and tribological performance of rf-PECVD deposited DLC coatings,” *Diamond Relat. Mater.* **7**, 1100 (1998).
- [14] J. Schwan, S. Ulrich, H. Roth, H. Ehrhardt, S. R. P. Silva, J. Robertson, R. Samlenski, and R. Brenn, “Tetrahedral amorphous carbon films prepared by magnetron sputtering and dc ion plating,” *J. Appl. Phys.* **79**, 1416 (1996).
- [15] A. A. Voevodin and M. S. Donley, “Preparation of amorphous diamond-like carbon by pulsed laser deposition: a critical review,” *Surf. Coat. Technol.* **82**, 199 (1996).
- [16] D. R. McKenzie, D. Muller, and B. A. Pailthorpe, “Compressive-stress-induced formation of thin-film tetrahedral amorphous carbon,” *Phys. Rev. Lett.* **67**, 773 (1991).
- [17] P. J. Fallon, V. S. Veerasamy, C. A. Davis, J. Robertson, G. A. J. Amaratunga, W. I. Milne, and J. Koskinen, “Properties of filtered-ion-beam-deposited diamondlike carbon as a function of ion energy,” *Phys. Rev. B* **48**, 4777 (1993).
- [18] H. Pan, M. Pruski, B. C. Gerstein, F. Li, and J. S. Lannin, “Local coordination of carbon atoms in amorphous carbon,” *Phys. Rev. B* **44**, 6741 (1991).
- [19] Y. Murata, C.-K. Choo, H. Ono, Y. Nagai, and K. Tanaka, “Characterization of N-doped

- DLC Thin Films Prepared by Hydrocarbons Pyrolysis Method,” *Materials Today: Proc* **3**, S197 (2016).
- [20] T. Iijima, C.-K. Choo, and K. Tanaka, Japan. Patent No. 5002803 (1 Jan. 2012).
- [21] K. Nakamura, C.-K. Choo, and K. Tanaka, Japan. Patent No. 5240978 (1 Apr. 2013).
- [22] Y. Murata, R. Nakayama, F. Ichihara, H. Ono, C.-K. Choo, and K. Tanaka, “Effects of nitrogen substitution in amorphous carbon films on electronic structure and surface reactivity studied with x-ray and ultra-violet photoelectron spectroscopies,” *J. Appl. Phys.* **121**, 095302 (2017).
- [23] P. K. Chu and L. Li, “Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films,” *Mater. Chem. Phys.* **96**, 253 (2006).
- [24] H. L. Retcofsky and R. A. Friedel, “Carbon-13 magnetic resonance in diamonds, coals, and graphite,” *J. Phys. Chem.* **77**, 68 (1973).
- [25] S. Kaplan, F. Jansen, and M. Machonkin, “Characterization of amorphous carbon-hydrogen films by solid-state nuclear magnetic resonance,” *Appl. Phys. Lett.* **47**, 750 (1985).
- [26] R. H. Jarman, G. J. Ray, R. W. Standley, and G. W. Zajac, “Determination of bonding in amorphous carbon films: A quantitative comparison of core-electron energy loss spectroscopy and ^{13}C nuclear magnetic resonance spectroscopy,” *Appl. Phys. Lett.* **49**, 1065 (1986).
- [27] A. Grill, B. S. Meyerson, V. V. Patel, J. A. Reimer, and M. A. Petrich, “Inhomogeneous carbon bonding in hydrogenated amorphous carbon films,” *J. Appl. Phys.* **61**, 2874 (1987).
- [28] K. C. Bustillo, M. A. Petrich, and J. A. Reimer, “Characterization of amorphous hydrogenated carbon using solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy,” *Chem. Mater.* **2**, 202 (1990).
- [29] M. Ham and K. A. Lou, “Diamond-like carbon films grown by a large-scale direct current plasma chemical vapor deposition reactor: System design, film characteristics, and applications,” *J. Vac. Sci. Technol. A* **8**, 2143 (1990).
- [30] J. Xu, S. Watanabe, H. Hayashi, M. Kawaguchi, and T. Kato, “Structural characterization of ion-vapor deposited hydrogenated amorphous carbon coatings by solid state ^{13}C nuclear magnetic resonance,” *J. Appl. Phys.* **115**, 014303 (2014).
- [31] C. P. Grey, W. S. Veeman, and A. J. Vega, “Rotational echo $^{14}\text{N}/^{13}\text{C}/^1\text{H}$ triple resonance solidstate nuclear magnetic resonance: A probe of ^{13}C - ^{14}N internuclear distances,” *J. Chem. Phys.* **98**, 7711 (1993).
- [32] U. Schwerk, F. Engelke, R. Kleber, and D. Michel, “Characterization of hydrogenated amorphous carbon films by nuclear magnetic resonance techniques,” *Thin Solid Films* **230**, 102 (1993).
- [33] X. L. Wu and K. W. Zilm, “Complete Spectral Editing in CPMAS NMR,” *J. Magn. Reson., Ser A* **102**, 205 (1993).
- [34] C. Jäger, J. Gottwald, H. W. Spiess, and R. J. Newport, “Structural properties of amorphous hydrogenated carbon. III. NMR investigations,” *Phys. Rev. B* **50**, 846 (1994).
- [35] M. M. Golzan, P. B. Lukins, D. R. McKenzie, A. M. Vassallo, and J. V. Hanna, “NMR evidence for strained carbon bonding in tetrahedral amorphous carbon,” *Chem. Phys.* **193**, 167 (1995).

- [36] D. Arčon, J. Seliger, R. Blinc, I. Pocsik, and M. Koos, " ^{13}C and ^1H spin-lattice relaxation in amorphous hydrogenated carbon," *Solid State Commun.* **107**, 349 (1998).
- [37] R. Blinc, D. Arcon, P. Cevc, I. Pocsik, M. Koos, Z. Trontelj, and Z. Jaglicic, " ^{13}C nuclear magnetic resonance and electron spin resonance of amorphous hydrogenated carbon," *J. Phys.: Condes. Matter* **10**, 6813 (1998).
- [38] Y. G. Yoon, B. G. Pfrommer, F. Mauri, and S. G. Louie, "NMR Chemical Shifts in Hard Carbon Nitride Compounds," *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3388 (1998).
- [39] C. Donnet, J. Fontaine, F. Lefèbvre, A. Grill, V. Patel, and C. Jahnes, "Solid state ^{13}C and ^1H nuclear magnetic resonance investigations of hydrogenated amorphous carbon," *J. Appl. Phys.* **85**, 3264 (1999).
- [40] G. Jeschke, M. Kroschel, and M. Jansen, "A magnetic resonance study on the structure of amorphous networks in the SiBN(C) system," *J. Non-Cryst. Solids* **260**, 216 (1999).
- [41] J. LaManna, J. Braddock-Wilking, S. H. Lin, and B. J. Feldman, " ^{13}C NMR spectroscopy of amorphous hydrogenated carbon nitride," *Solid State Commun.* **109**, 573 (1999).
- [42] J. Braddock-Wilking, S.-H. Lin, and B. J. Feldman, " ^{13}C NMR spectroscopy of amorphous hydrogenated carbon—further evidence of inhomogeneity," *Solid State Commun.* **119**, 19 (2001).
- [43] J. C. C. Freitas, F. G. Emmerich, G. R. C. Cernicchiaro, L. C. Sampaio, and T. J. Bonagamba, "Magnetic Susceptibility Effects on ^{13}C MAS NMR Spectra of Carbon Materials and Graphite," *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **20**, 61 (2001).
- [44] J. C. Sánchez-López, C. Donnet, F. Lefèbvre, C. Fernández-Ramos, and A. Fernández, "Bonding structure in amorphous carbon nitride: A spectroscopic and nuclear magnetic resonance study," *J. Appl. Phys.* **90**, 675 (2001).
- [45] W. J. Gammon, D. I. Malyarenko, O. Kraft, G. L. Hoatson, A. C. Reilly, and B. C. Holloway, "Hard and elastic amorphous carbon nitride thin films studied by ^{13}C nuclear magnetic resonance spectroscopy," *Phys. Rev. B* **66**, 153402 (2002).
- [46] T. M. Alam, T. A. Friedmann, P. A. Schultz, and D. Sebastiani, "Low temperature annealing in tetrahedral amorphous carbon thin films observed by ^{13}C NMR spectroscopy," *Phys. Rev. B* **67**, 245309 (2003).
- [47] A. Fernandez, C. Fernandez-Ramos, and J. C. Sanchez-Lopez, "Preparation, microstructural characterisation and tribological behaviour of CNx coatings," *Surf. Coat. Technol.* **163**, 527 (2003).
- [48] W. J. Gammon, G. L. Hoatson, B. C. Holloway, R. L. Vold, and A. C. Reilly, "Bonding in hard and elastic amorphous carbon nitride films investigated using ^{15}N , ^{13}C , and ^1H nmr spectroscopy," *Phys. Rev. B* **68**, 195401 (2003).
- [49] T. Iseki, H. Mori, H. Hasegawa, H. Tachikawa, and K. Nakanishi, "Structural analysis of Si-containing diamond-like carbon," *Diamond Relat. Mater.* **15**, 1004 (2006).
- [50] G. Cho, B. K. Yen, and C. A. Klug, "Structural characterization of sputtered hydrogenated amorphous carbon films by solid state nuclear magnetic resonance," *J. Appl. Phys.* **104**, 013531 (2008).
- [51] J. R. Holst and E. G. Gillan, "From Triazines to Heptazines: Deciphering the Local Structure of Amorphous Nitrogen-Rich Carbon Nitride Materials," *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 7373 (2008).

- [52] L. L. Zeng, L. B. Alemany, C. L. Edwards, and A. R. Barron, "Demonstration of covalent sidewall functionalization of single wall carbon nanotubes by NMR spectroscopy: Side chain length dependence on the observation of the sidewall sp^3 carbons," *Nano Res.* **1**, 72 (2008).
- [53] A. M. Ladwig, R. D. Koch, E. G. Wenski, and R. F. Hicks, "Atmospheric plasma deposition of diamond-like carbon coatings," *Diamond Relat. Mater.* **18**, 1129 (2009).
- [54] A. Majumdar, G. Scholz, and R. Hippler, "Structural characterization of amorphous hydrogenated-carbon nitride (aH-CN_x) film deposited by CH₄/N₂ dielectric barrier discharge plasma: ¹³C, ¹H solid state NMR, FTIR and elemental analysis," *Surf. Coat. Technol.* **203**, 2013 (2009).
- [55] A. C. Ferrari and J. Robertson, "Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond," *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **362**, 2477 (2004).
- [56] V. I. Merkulov, J. S. Lannin, C. H. Munro, S. A. Asher, V. S. Veerasamy, and W. I. Milne, "uv Studies of Tetrahedral Bonding in Diamondlike Amorphous Carbon," *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4869 (1997).
- [57] N. Hellgren, J. Guo, Y. Luo, C. S  the, A. Agui, S. Kashtanov, J. Nordgren, H.   gren, and J.-E. Sundgren, "Electronic structure of carbon nitride thin films studied by X-ray spectroscopy techniques," *Thin Solid Films* **471**, 19 (2005).
- [58] S. Souto, M. Pickholz, M. C. dos Santos, and F. Alvarez, "Electronic structure of nitrogen-carbon alloys (a-CN_x) determined by photoelectron spectroscopy," *Phys. Rev. B* **57**, 2536 (1998).
- [59] S. E. Rodil and S. Muhl, "Bonding in amorphous carbon nitride," *Diamond Relat. Mater.* **13**, 1521 (2004).
- [60] W. J. Gammon, O. Kraft, A. C. Reilly, and B. C. Holloway, "Experimental comparison of N(1s) X-ray photoelectron spectroscopy binding energies of hard and elastic amorphous carbon nitride films with reference organic compounds," *Carbon* **41**, 1917 (2003).
- [61] C. Ronning, H. Feldermann, R. Merk, H. Hofs  ss, P. Reinke, and J.-U. Thiele, "Carbon nitride deposited using energetic species: A review on XPS studies," *Phys. Rev. B* **58**, 2207 (1998).
- [62] D. Marton, K. J. Boyd, A. H. Al-Bayati, S. S. Todorov, and J. W. Rabalais, "Carbon Nitride Deposited Using Energetic Species: A Two-Phase System," *Phys. Rev. Lett.* **73**, 118 (1994).
- [63] P. Hammer, N. M. Victoria, and F. Alvarez, "Electronic structure of hydrogenated carbon nitride films," *J. Vac. Sci. Technol. A* **16**, 2941 (1998).
- [64] A. Bianconi, S. B. M. Hagstr  m, and R. Z. Bachrach, "Photoemission studies of graphite high-energy conduction-band and valence-band states using soft-x-ray synchrotron radiation excitation," *Phys. Rev. B* **16**, 5543 (1977).
- [65] C. Ronning, E. Dreher, J.-U. Thiele, P. Oelhafen, and H. Hofs  ss, "Electronic and atomic structure of undoped and doped ta-C film," *Diamond Relat. Mater.* **6**, 830 (1997).
- [66] V. S. Veerasamy, G. A. J. Amaratunga, C. A. Davis, A. E. Timbs, W. I. Milne, and D. R. McKenzie, "n-type doping of highly tetrahedral diamond-like amorphous carbon," *J. Phys.: Condens. Matter* **5**, L169 (1993).

- [67] V. S. Veerasamy, J. Yuan, G. A. J. Amaratunga, W. I. Milne, K. W. R. Gilkes, M. Weiler, and L. M. Brown, "Nitrogen doping of highly tetrahedral amorphous carbon," *Phys. Rev. B* **48**, 17954 (1993).
- [68] C. Ronning, U. Griesmeier, M. Gross, H. C. Hofsässs, R. G. Downing, and G. P. Lamaze, "Conduction processes in boron- and nitrogen-doped diamond-like carbon films prepared by mass-separated ion beam deposition," *Diamond Relat. Mater.* **4**, 666 (1995).
- [69] S. R. P. Silva, J. Robertson, G. A. J. Amaratunga, B. Rafferty, L. M. Brown, J. Schwan, D. F. Franceschini, and G. Mariotto, "Nitrogen modification of hydrogenated amorphous carbon films," *J. Appl. Phys.* **81**, 2626 (1997).
- [70] J. Schwan, V. Batori, S. Ulrich, H. Ehrhardt, and S. R. P. Silva, "Nitrogen doping of amorphous carbon thin films," *J. Appl. Phys.* **84**, 2071 (1998).
- [71] J. Robertson and C. A. Davis, "Nitrogen doping of tetrahedral amorphous carbon," *Diamond Relat. Mater.* **4**, 441 (1995).
- [72] T. Köhler, G. Jungnickel, and T. Frauenheim, "Molecular-dynamics study of nitrogen impurities in tetrahedral amorphous carbon," *Phys. Rev. B* **60**, 10864 (1999).
- [73] F. Alibart, O. D. Drouhin, M. Benlahsen, S. Muhl, S. E. Rodil, E. Camps, and L. Escobar-Alarcon, "Comparison and semiconductor properties of nitrogen doped carbon thin films grown by different techniques," *Appl. Surf. Sci.* **254**, 5564 (2008).
- [74] N. Hellgren, M. P. Johansson, E. Broitman, L. Hultman, and J.-E. Sundgren, "Role of nitrogen in the formation of hard and elastic CN_x thin films by reactive magnetron sputtering," *Phys. Rev. B* **59**, 5162 (1999).
- [75] A. Y. Liu and M. L. Cohen, "Structural properties and electronic structure of low-compressibility materials: β -Si₃N₄ and hypothetical β -C₃N₄," *Phys. Rev. B* **41**, 10727 (1990).
- [76] T. W. Scharf, R. D. Ott, D. Yang, and J. A. Barnard, "Structural and tribological characterization of protective amorphous diamond-like carbon and amorphous CN_x overcoats for next generation hard disks," *J. Appl. Phys.* **85**, 3142 (1999).
- [77] Š. Meškinis, R. Gudaitis, V. Kopustinskis, S. Tamulevičius, and K. Šlapikas, "Piezoresistive, optical and electrical properties of diamond like carbon and carbon nitride films," *Diamond Relat. Mater.* **19**, 1249 (2010).
- [78] H. Wang, T. Maiyalagan, and X. Wang, "Review on Recent Progress in Nitrogen-Doped Graphene: Synthesis, Characterization, and Its Potential Applications," *ACS Catal.* **2**, 781 (2012).
- [79] T. Umeki, A. Akaishi, A. Ichikawa, and J. Nakamura, "Anomalous Stabilization in Nitrogen-Doped Graphene," *J. Phys. Chem. C* **119**, 6288 (2015).
- [80] C. P. Ewels and M. Glerup, "Nitrogen Doping in Carbon Nanotubes," *J. Nanosci. Nanotechnol.* **5**, 1345 (2005).
- [81] K. Gong, F. Du, Z. Xia, M. Durstock, and L. Dai, "Nitrogen-Doped Carbon Nanotube Arrays with High Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction," *Science* **323**, 760 (2009).
- [82] A. Thomas, A. Fischer, F. Goettmann, M. Antonietti, J.-O. Müller, R. Schlögl, and J. M. Carlsson, "Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts," *J. Mater. Chem.* **18**, 4893 (2008).
- [83] J. Zhu, P. Xiao, H. Li, and S. A. C. Carabineiro, "Graphitic Carbon Nitride: Synthesis,

- Properties, and Applications in Catalysis,” *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 16449 (2014).
- [84] A. Gruber, A. Dräbenstedt, C. Tietz, L. Fleury, J. Wrachtrup, and C. von Borczyskowski, “Scanning Confocal Optical Microscopy and Magnetic Resonance on Single Defect Centers,” *Science* **276**, 2012 (1997).
- [85] M. W. Doherty, N. B. Manson, P. Delaney, F. Jelezko, J. Wrachtrup, and L. C. L. Hollenberg, “The nitrogen-vacancy colour centre in diamond,” *Phys. Rep.* **528**, 1 (2013).
- [86] W.-D. Wu, J. Ni, X.-M. Wang, X.-D. Yang, Z.-M. Chen, and Y.-J. Tang, “Bonding structure and optical properties of a-CN_x:H films deposited in CH₄-NH₃ system,” *Vacuum* **83**, 1397 (2009).
- [87] F. Alibert, O. D. Drouhin, C. Debiemme-Chouvy, and M. Benlahsen, “Relationship between the structure and the optical and electrical properties of reactively sputtered carbon nitride films,” *Solid State Commun.* **145**, 392 (2008).
- [88] A. A. Valladares, A. Valladares, R. M. Valladares, and M. A. McNelis, “Ab initio cluster simulation of N-doped tetrahedral amorphous carbon,” *J. Non-Cryst. Solids* **231**, 209 (1998).
- [89] J. Q. Wu, X. C. Wang, E. Y. Jiang, and H. L. Bai, “Microstructure, optical and electrical properties of nitrogen doped sp²-rich a-C thin films grown by facing-target magnetron sputtering,” *Appl. Surf. Sci.* **255**, 9498 (2009).
- [90] Z. J. Zhang, S. Fan, J. Huang, and C. M. Lieber, “Diamondlike properties in a single phase carbon nitride solid,” *Appl. Phys. Lett* **68**, 2639 (1996).
- [91] E. Broitman, N. Hellgren, K. Järrendahl, M. P. Johansson, S. Olafsson, G. Radnóczy, J.-E. Sundgren, and L. Hultman, “Electrical and optical properties of CN_x (0 < x < 0.25) films deposited by reactive magnetron sputtering,” *J. Appl. Phys.* **89**, 1184 (2001).
- [92] C. V. Raman and K. S. Krishnan, “A New Type of Secondary Radiation,” *Nature* **121**, 501 (1928).
- [93] S. A. Solin and A. K. Ramdas, “Raman Spectrum of Diamond,” *Phys. Rev. B* **1**, 1687 (1970).
- [94] F. Tuinstra and J. L. Koenig, “Raman Spectrum of Graphite,” *J. Chem. Phys.* **53**, 1126 (1970).
- [95] A. C. Ferrari, “Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects,” *Solid State Commun.* **143**, 47 (2007).
- [96] M. S. Dresselhaus, A. Jorio, M. Hofmann, G. Dresselhaus, and R. Saito, “Perspectives on Carbon Nanotubes and Graphene Raman Spectroscopy,” *Nano Lett.* **10**, 751 (2010).
- [97] A. C. Ferrari and J. Robertson, “Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon,” *Phys. Rev. B* **61**, 14095 (2000).
- [98] D. Briggs and M.P.Seah, *Practical Surface Analysis, 2nd ed.*, Vol. 1: Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy (John Wiley & Sons, Chichester, 1990).
- [99] D. W. Turner and M. I. Al-Joboury, “Molecular Photoelectron Spectroscopy,” *Bull. Soc. Chim. Belg.* **73**, 428 (1964).
- [100] G. Fanchini and A. Tagliaferro, “Disorder and Urbach energy in hydrogenated amorphous carbon: A phenomenological model,” *Appl. Phys. Lett.* **85**, 730 (2004).

- [101] J. D. Carey and S. R. P. Silva, "Disorder, clustering, and localization effects in amorphous carbon," *Phys. Rev. B* **70**, 235417 (2004).
- [102] A. C. Ferrari, S. E. Rodil, and J. Robertson, "Interpretation of infrared and Raman spectra of amorphous carbon nitrides," *Phys. Rev. B* **67**, 155306 (2003).
- [103] W. Aixiang, C. Dihu, K. Ning, W. Y. Cheung, P. Shaoqi, and S. P. Wong, "Effects of nitrogen on the structure and properties of highly tetrahedral amorphous carbon films," *J. Phys. D: Appl. Phys.* **31**, 1522 (1998).
- [104] S. Bhattacharyya, C. Cardinaud, and G. Turban, "Spectroscopic determination of the structure of amorphous nitrogenated carbon films," *J. Appl. Phys.* **83**, 4491 (1998).
- [105] T. E. Doyle and J. R. Dennison, "Vibrational dynamics and structure of graphitic amorphous carbon modeled using an embedded-ring approach," *Phys. Rev. B* **51**, 196 (1995).
- [106] Q. Wang, C. Wang, Z. Wang, J. Zhang, and D. He, "The correlation between pentatomic and heptatomic carbon rings and stress of hydrogenated amorphous carbon films prepared by dc-pulse plasma chemical vapor deposition," *Appl. Phys. Lett.* **93**, 131920 (2008).
- [107] B. Ryan, C. L. Gustavo, and N. Lukas, "Raman characterization of defects and dopants in graphene," *J. Phys.: Condens. Matter* **27**, 083002 (2015).
- [108] J. Schwan, S. Ulrich, V. Batori, H. Ehrhardt, and S. R. P. Silva, "Raman spectroscopy on amorphous carbon films," *J. Appl. Phys.* **80**, 440 (1996).
- [109] M. A. Tamor and W. C. Vassell, "Raman "fingerprinting" of amorphous carbon films," *J. Appl. Phys.* **76**, 3823 (1994).
- [110] S. R. P. Silva, B. Rafferty, G. A. J. Amaratunga, J. Schwan, D. F. Franceschini, and L. M. Brown, "Nitrogenated amorphous carbon as a semiconductor," *Diamond Relat. Mater.* **5**, 401 (1996).
- [111] G. Mariotto, F. L. Freire, and C. A. Achete, "Raman spectroscopy on nitrogen-incorporated amorphous hydrogenated carbon films," *Thin Solid Films* **241**, 255 (1994).
- [112] D. S. Knight and W. B. White, "Characterization of diamond films by Raman spectroscopy," *J. Mater. Res.* **4**, 385 (2011).
- [113] I. Romanovsky, C. Yannouleas, and U. Landman, "Graphene flakes with defective edge terminations: Universal and topological aspects, and one-dimensional quantum behavior," *Phys. Rev. B* **86**, 165440 (2012).
- [114] K. He, G.-D. Lee, A. W. Robertson, E. Yoon, and J. H. Warner, "Hydrogen-free graphene edges," *Nat. Commun.* **5**, 3040 (2014).
- [115] Z. Liu, Y.-C. Lin, C.-C. Lu, C.-H. Yeh, P.-W. Chiu, S. Iijima, and K. Suenaga, "In situ observation of step-edge in-plane growth of graphene in a STEM," *Nat. Commun.* **5**, 4055 (2014).
- [116] A. Muge and J. C. Yves, "Nature of Graphene Edges: A Review," .
- [117] P. Koskinen, S. Malola, and H. Häkkinen, "Self-Passivating Edge Reconstructions of Graphene," *Phys. Rev. Lett.* **101**, 115502 (2008).
- [118] L. G. Bulusheva, M. A. Kanygin, V. E. Arkhipov, K. M. Popov, Y. V. Fedoseeva, D. A. Smirnov, and A. V. Okotrub, "In Situ X-ray Photoelectron Spectroscopy study of Lithium Interaction with Graphene and Nitrogen-Doped Graphene Films Produced by Chemical Vapor Deposition," *J. Phys. Chem. C* **121**, 5108 (2017).

- [119] R. J. Koch, M. Weser, W. Zhao, F. Viñes, K. Gotterbarm, S. M. Kozlov, O. Höfert, M. Ostler, C. Papp, J. Gebhardt, H.-P. Steinrück, A. Görling, and Th. Seyller, "Growth and electronic structure of nitrogen-doped graphene on Ni(111)," *Phys. Rev. B* **86**, 075401 (2012).
- [120] Y.-C. Lin, C.-Y. Lin, and P.-W. Chiu, "Controllable graphene N-doping with ammonia plasma," *Appl. Phys. Lett.* **96**, 133110 (2010).
- [121] T. Schiros, D. Nordlund, L. Plov, D. Prezzi, L. Zhao, K. S. Kim, U. Wurstbauer, C. Gutierrez, D. Delongchamp, C. Jaye, D. Fischer, H. Ogasawara, L. G. M. Pettersson, D. R. Reichman, P. Kim, M. S. Hybertsen, and A. N. Pasupathy, "Connecting Dopant Bond Type with Electronic Structure in N-Doped Graphene," *Nano Lett.* **12**, 4025 (2012).
- [122] D. Usachov, O. Vilkov, A. Grneis, D. Haberer, A. Fedorov, V. K. Adamchuk, A. B. Preobrajenski, P. Dudin, A. Barinov, M. Oehzelt, C. Laubschat, and D. V. Vyalikh, "Nitrogen-Doped Graphene: Efficient Growth, Structure, and Electronic Properties," *Nano Lett.* **11**, 5401 (2011).
- [123] D. Usachov, A. Fedorov, O. Vilkov, B. Senkovskiy, V. K. Adamchuk, L. V. Yashina, A. A. Volykhov, M. Farjam, N. I. Verbitskiy, A. Grüneis, C. Laubschat, and D. V. Vyalikh, "The Chemistry of Imperfections in N - Graphene," *Nano Lett.* **14**, 4982 (2014).
- [124] Y. Uchida, S. Gomi, H. Matsuyama, A. Akaishi, and J. Nakamura, "Mechanism of stabilization and magnetization of impurity-doped zigzag graphene nanoribbons," *J. Appl. Phys.* **120**, 214301 (2016).
- [125] T. Kondo, S. Casolo, T. Suzuki, T. Shikano, M. Sakurai, Y. Harada, M. Saito, M. Oshima, M. I. Trioni, G. F. Tantardini, and J. Nakamura, "Atomic-scale characterization of nitrogen-doped graphite: Effects of dopant nitrogen on the local electronic structure of the surrounding carbon atoms," *Phys. Rev. B* **86**, 035436 (2012).
- [126] A. Mansour and D. Ugolini, "Photoelectron-spectroscopy study of amorphous a-CN_x:H," *Phys. Rev. B* **47**, 10201 (1993).
- [127] C. Wang, S. Yang, and J. Zhang, "Correlation between nitrogen incorporation and structural modification of hydrogenated carbon nitride films," *J. Non-Cryst. Solids* **354**, 1608 (2008).
- [128] L. Pauling, *The Chemical Bond: A Brief Introduction to Modern Structural Chemistry* (Cornell University Press, New York, 1960) p. 64.
- [129] Z. Luo, S. Lim, Z. Tian, J. Shang, L. Lai, B. MacDonald, C. Fu, Z. Shen, T. Yu, and J. Lin, "Pyridinic N doped graphene: synthesis, electronic structure, and electrocatalytic property," *J. Mater. Chem.* **21**, 8038 (2011).
- [130] L. Zhao, R. He, K. T. Rim, T. Schiros, K. S. Kim, H. Zhou, C. Gutiérrez, S. P. Chockalingam, C. J. Arguello, L. Pálová, D. Nordlund, M. S. Hybertsen, D. R. Reichman, T. F. Heinz, P. Kim, A. Pinczuk, G. W. Flynn, and A. N. Pasupathy, "Visualizing Individual Nitrogen Dopants in Monolayer Graphene," *Science* **333**, 999 (2011).
- [131] F. Joucken, Y. Tison, J. Lagoute, J. Dumont, D. Cabosart, B. Zheng, V. Repain, C. Chacon, Y. Girard, A. R. Botello-Méndez, S. Rousset, R. Sporcken, J.-C. Charlier, and L. Henrard, "Localized state and charge transfer in nitrogen-doped graphene," *Phys. Rev. B* **85**, 161408 (2012).
- [132] R. Lv, Q. Li, A. R. Botello-Méndez, T. Hayashi, B. Wang, A. Berkdemir, Q. Hao, A. L. Elías, R. Cruz-Silva, H. R. Gutiérrez, Y. A. Kim, H. Muramatsu, J. Zhu, M. Endo, H. Terrones, J.-C. Charlier, M. Pan, and M. Terrones, "Nitrogen-doped graphene: beyond single substitution and enhanced molecular sensing," *Sci Rep* **2**, 586 (2012).

- [133] A. T. Collins, "The fermi level in diamond," *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 3743 (2002).
- [134] R. Podila, J. Chacn-Torres, J. T. Spear, T. Pichler, P. Ayala, and A. M. Rao, "Spectroscopic investigation of nitrogen doped graphene," *Appl. Phys. Lett.* **101**, 123108 (2012).
- [135] F. Joucken, Y. Tison, P. L. Fèvre, A. Tejada, A. Taleb-Ibrahimi, E. Conrad, V. Repain, C. Chacon, A. Bellec, Y. Girard, S. Rousset, J. Ghijsen, R. Sporcken, H. Amara, F. Ducastelle, and J. Lagoute, "Charge transfer and electronic doping in nitrogen-doped graphene," *Sci. Rep* **5**, 14564 (2015).
- [136] E. Velez-Fort, C. Mathieu, E. Pallecchi, M. Pigneur, M. G. Silly, R. Belkhou, M. Marangolo, A. Shukla, F. Sirotti, and A. Ouerghi, "Epitaxial Graphene on 4H-SiC(0001) Grown under Nitrogen Flux: Evidence of Low Nitrogen Doping and High Charge Transfer," *ACS Nano* **6**, 10893 (2012).
- [137] J. J. Yeh and I. Lindau, "Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters: $1 < z < 103$," *Atomic Data Nucl. Data Tables* **32**, 1 (1985).
- [138] R. Kärcher, L. Ley, and R. L. Johnson, "Electronic structure of hydrogenated and unhydrogenated amorphous SiN_x ($0 < x < 1.6$): A photoemission study," *Phys. Rev. B* **30**, 1896 (1984).
- [139] R. C. Barklie, "Characterisation of defects in amorphous carbon by electron paramagnetic resonance," *Diamond Relat. Mater.* **10**, 174 (2001).
- [140] B. Guo, Q. Liu, E. Chen, H. Zhu, L. Fang, and J. R. Gong, "Controllable N-doping of Graphene," *Nano Lett.* **10**, 4975 (2010).
- [141] X. Wang, X. Li, L. Zhang, Y. Yoon, P. K. Weber, H. Wang, J. Guo, and H. Dai, "N-Doping of Graphene Through Electrothermal Reactions with Ammonia," *Science* **324**, 768 (2009).
- [142] G. Imamura and K. Saiki, "UV-irradiation induced defect formation on graphene on metal," *Chem. Phys. Lett.* **587**, 56 (2013).
- [143] D. Geng, S. Yang, Y. Zhang, J. Yang, J. Liu, R. Li, T.-K. Sham, X. Sun, S. Ye, and S. Knights, "Nitrogen doping effects on the structure of graphene," *Appl. Surf. Sci.* **257**, 9193 (2011).
- [144] X. Li, D. Geng, Y. Zhang, X. Meng, R. Li, and X. Sun, "Superior cycle stability of nitrogen-doped graphene nanosheets as anodes for lithium ion batteries," *Electrochem. Commun.* **13**, 822 (2011).
- [145] P. Niu, G. Liu, and H.-M. Cheng, "Nitrogen Vacancy-Promoted Photocatalytic Activity of Graphitic Carbon Nitride," *J. Phys. Chem. C* **116**, 11013 (2012).
- [146] W. A. Brown and D. A. King, "NO Chemisorption and Reactions on Metal Surfaces: A New Perspective," *J. Phys. Chem. B* **104**, 2578 (2000).
- [147] D. Y. Zemlyanov, E. Savinova, A. Scheybal, K. Doblhofer, and R. Schlögl, "XPS observation of OH groups incorporated in an Ag(111) electrode," *Surf. Sci.* **418**, 441 (1998).
- [148] T. Herranz, X. Deng, A. Cabot, Z. Liu, and M. Salmeron, "In situ XPS study of the adsorption and reactions of NO and O₂ on gold nanoparticles deposited on TiO₂ and SiO₂," *J. Catal.* **283**, 119 (2011).
- [149] T. Shimada, B. S. Mun, I. F. Nakai, A. Banno, H. Abe, Y. Iwasawa, T. Ohta, and H. Kondoh, "Irreversible Change in the NO Adsorption State on Pt(111) under High Pressure Studied by AP-XPS, NEXAFS, and STM," *J. Phys. Chem. C* **114**, 17030 (2010).

- [150] C. R. Brundle, "XPS and UPS studies of the interaction of nitrogen-containing molecules with nickel: The use of binding energy patterns and relative intensities to diagnose surface species," *J. Vac. Sci. Technol.* **13**, 301 (1976).
- [151] J. L. Bischoff, L. Kubler, and D. Bolmont, "Comparative photoemission study of the adsorption of NO₂, N₂O, and NH₃ on a-Si surfaces at low temperature," *Phys. Rev. B* **39**, 3653 (1989).
- [152] F. Mercuri, A. Sgamellotti, L. Valentini, I. Armentano, and J. M. Kenny, "Vacancy-Induced Chemisorption of NO₂ on Carbon Nanotubes: A Combined Theoretical and Experimental Study," *J. Phys. Chem. B* **109**, 13175 (2005).
- [153] A. Kolmakov, J. Stultz, and D. W. Goodman, "Characterization of surface defects on MgO thin films by ultraviolet photoelectron and metastable impact electron spectroscopies," *J. Chem. Phys.* **113**, 7564 (2000).
- [154] M. W. Roberts and R. St. C. Smart, "XPS studies of donor and acceptor chemisorption of NO and CO on nickel oxide surfaces," *Surf. Sci.* **100**, 590 (1980).
- [155] E. Ozensoy, C. H. F. Peden, and J. Szanyi, "NO₂ Adsorption on ultrathin θ -Al₂O₃ Films: Formation of Nitrite and Nitrate Species," *J. Phys. Chem. B* **109**, 15977 (2005).
- [156] G. Polzonetti, P. Alnot, and C. R. Brundle, "The adsorption and reactions of NO₂ on the Ag(111) surface: I. XPS/UPS and annealing studies between 90 and 300 K," *Surf. Sci.* **238**, 226 (1990).
- [157] R. I. Masel, E. Umbach, J. C. Fuggle, and D. Menzel, "XPS, UPS AND XAES studies of the adsorption of nitrogen, oxygen, and nitrogen oxides on W(110) at 300 and 100 K: II. Adsorption of NO," *Surf. Sci.* **79**, 26 (1979).
- [158] M. E. Bartram, B. E. Koel, and E. A. Carter, "Electronic effects of surface oxygen on the bonding of NO to Pt(111)," *Surf. Sci.* **219**, 467 (1989).
- [159] S. Tatarenko, M. Alnot, and R. Ducros, "Nitric oxide chemisorption on Re(0001) at 100 and 300 K: Evolution of the adsorbed layer during annealing from 100 to 700 K; XPS, UPS, TDS and work function measurements," *Surf. Sci.* **163**, 249 (1985).
- [160] T. Kioka, "Chemisorption of NO on Mo(100) and Mo(111) surfaces studied by AES, UPS and XPS," *Surf. Sci.* **222**, 140 (1989).
- [161] J. Kiss, D. Lennon, S. K. Jo, and J. M. White, "Photoinduced dissociation and desorption of nitrous oxide on a platinum(111) surface," *J. Phys. Chem.* **95**, 8054 (1991).
- [162] E. Umbach and D. Menzel, "Horizontal and vertical configurations of molecular N₂O on W(110) and Ru(001)," *Chem. Phys. Lett.* **84**, 491 (1981).
- [163] C. R. Brundle, D. Neumann, W. C. Price, D. Evans, A. W. Potts, and D. G. Streets, "Electronic Structure of NO₂ Studied by Photoelectron and Vacuum-uv Spectroscopy and Gaussian Orbital Calculations," *J. Chem. Phys.* **53**, 705 (1970).
- [164] Y. Maniwa, M. Sato, K. Kume, M. E. Kozlov, and M. Tokumoto, "Comparative NMR study of new carbon forms," *Carbon* **34**, 1287 (1996).
- [165] Y. Hiroyama and K. Kume, "High resolution ¹³C NMR spectra in graphite chemical shift and diamagnetism," *Solid State Commun.* **65**, 617 (1988).
- [166] C. H. Pennington and V. A. Stenger, "Nuclear magnetic resonance of C₆₀ and fulleride superconductors," *Rev. Mod. Phys.* **68**, 855 (1996).

- [167] W. Cai, R. D. Piner, F. J. Stadermann, S. Park, M. A. Shaibat, Y. Ishii, D. Yang, A. Velamakanni, S. J. An, M. Stoller, J. An, D. Chen, and R. S. Ruoff, "Synthesis and Solid-state NMR Structural Characterization of ^{13}C -Labeled Graphite Oxide," *Science* **321**, 1815 (2008).
- [168] F. A. L. de Souza, A. R. Ambrozio, E. S. Souza, D. F. Cipriano, W. L. Scopel, and J. C. C. Freitas, "NMR Spectral Parameters in Graphene, Graphite, and Related Materials: Ab Initio Calculations and Experimental Results," *J. Phys. Chem. C* **120**, 27707 (2016).
- [169] L. B. Casabianca, M. A. Shaibat, W. W. Cai, S. Park, R. Piner, R. S. Ruoff, and Y. Ishii, "NMR-Based Structural Modeling of Graphite Oxide Using Multidimensional ^{13}C Solid-State NMR and ab Initio Chemical Shift Calculations," *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 5672 (2010).
- [170] H.-K. Jeong, Y. P. Lee, R. J. W. E. Lahaye, M.-H. Park, K. H. An, I. J. Kim, C.-W. Yang, C. Y. Park, R. S. Ruoff, and Y. H. Lee, "Evidence of Graphitic AB Stacking Order of Graphite Oxides," *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 1362 (2008).
- [171] A. M. Panich, A. I. Shames, M. I. Tsindlekht, V. Y. Osipov, M. Patel, K. Savaram, and H. He, "Structure and Magnetic Properties of Pristine and Fe-Doped Micro- and Nanographenes," *J. Phys. Chem. C* **120**, 3042 (2016).
- [172] E. Abou-Hamad, M. R. Babaa, M. Bouhrara, Y. Kim, Y. Saih, S. Dennler, F. Mauri, J. M. Basset, C. Goze-Bac, and T. Wågberg, "Structural properties of carbon nanotubes derived from ^{13}C NMR," *Phys. Rev. B* **84**, 165417 (2011).
- [173] C. Engtrakul, M. F. Davis, K. Mistry, B. A. Larsen, A. C. Dillon, M. J. Heben, and J. L. Blackburn, "Solid-State ^{13}C NMR Assignment of Carbon Resonances on Metallic and Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes," *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 9956 (2010).
- [174] C. Engtrakul, V. M. Irurzun, E. L. Gjersing, J. M. Holt, B. A. Larsen, D. E. Resasco, and J. L. Blackburn, "Unraveling the ^{13}C NMR Chemical Shifts in Single-Walled Carbon Nanotubes: Dependence on Diameter and Electronic Structure," *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 4850 (2012).
- [175] S. Hayashi, F. Hoshi, T. Ishikura, M. Yumura, and S. Ohshima, " ^{13}C NMR study of ^{13}C -enriched single-wall carbon nanotubes synthesized by catalytic decomposition of methane," *Carbon* **41**, 3047 (2003).
- [176] X. P. Tang, A. Kleinhammes, H. Shimoda, L. Fleming, K. Y. Bennoune, S. Sinha, C. Bower, O. Zhou, and Y. Wu, "Electronic Structures of Single-Walled Carbon Nanotubes Determined by NMR," *Science* **288**, 492 (2000).
- [177] M. A. L. Marques, M. d'Avezac, and F. Mauri, "Magnetic response and NMR spectra of carbon nanotubes from ab initio calculations," *Phys. Rev. B* **73**, 125433 (2006).
- [178] C. Goze-Bac, S. Latil, P. Lauginie, V. Jourdain, J. Conard, L. Duclaux, A. Rubio, and P. Bernier, "Magnetic interactions in carbon nanostructures," *Carbon* **40**, 1825 (2002).
- [179] S. D. Costa, C. Fantini, A. Righi, A. Bachmatiuk, M. H. Rummeli, R. Saito, and M. A. Pimenta, "Resonant Raman spectroscopy on enriched ^{13}C carbon nanotubes," *Carbon* **49**, 4719 (2011).
- [180] J. L. Blackburn, J. M. Holt, V. M. Irurzun, D. E. Resasco, and G. Rumbles, "Confirmation of K-Momentum Dark Exciton Vibronic Sidebands Using ^{13}C -labeled, Highly Enriched (6,5) Single-walled Carbon Nanotubes," *Nano Lett.* **12**, 1398 (2012).
- [181] M. Wojtaszek, I. J. Vera-Marun, E. Whiteway, M. Hilke, and B. J. van Wees, "Absence

- of hyperfine effects in ^{13}C -graphene spin-valve devices,” *Phys. Rev. B* **89**, 035417 (2014).
- [182] B. R. Carvalho, Y. Hao, A. Righi, J. F. Rodriguez-Nieva, L. Colombo, R. S. Ruoff, M. A. Pimenta, and C. Fantini, “Probing carbon isotope effects on the raman spectra of graphene with different ^{13}C concentrations,” *Phys. Rev. B* **92**, 125406 (2015).
- [183] D. G. Cory and W. M. Ritchey, “Suppression of signals from the probe in bloch decay spectra,” *J. Magn. Reson.* **80**, 128 (1988).
- [184] J. Feng and J. A. Reimer, “Suppression of probe background signals via B1 field inhomogeneity,” *J. Magn. Reson.* **209**, 300 (2011).
- [185] T. M. Alam, T. A. Friedmann, and A. J. G. Jurewicz, “Solid State ^{13}C MAS NMR Investigations of Amorphous Carbon Thin Films,” in *Thin Films: Preparation, Characterization, Applications*, edited by M. P. Soriaga, J. Stickney, L. A. Bottomley, and Y.-G. Kim (Springer US, Boston, MA, 2002) pp. 277–289.
- [186] H. Darmstadt, C. Roy, S. Kaliaguine, G. Xu, M. Auger, A. Tuel, and V. Ramaswamy, “Solid state ^{13}C -NMR spectroscopy and XRD studies of commercial and pyrolytic carbon blacks,” *Carbon* **38**, 1279 (2000).
- [187] A. M. Panich, “Solid state nuclear magnetic resonance studies of nanocarbons,” *Diamond Relat. Mater.* **16**, 2044 (2007).
- [188] W. E. Lamb, “Internal Diamagnetic Fields,” *Phys. Rev.* **60**, 817 (1941).
- [189] W. C. Dickinson, “Hartree Computation of the Internal Diamagnetic Field for Atoms,” *Phys. Rev.* **80**, 563 (1950).
- [190] N. F. Ramsey, “Magnetic Shielding of Nuclei in Molecules,” *Phys. Rev.* **78**, 699 (1950).
- [191] M. Karplus and J. A. Pople, “Theory of Carbon NMR Chemical Shifts in Conjugated Molecules,” *J. Chem. Phys.* **38**, 2803 (1963).
- [192] J. A. Pople and K. G. Untch, “Induced Paramagnetic Ring Currents,” *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 4811 (1966).
- [193] M. B. Ferraro, F. Faglioni, A. Ligabue, S. Pelloni, and P. Lazzeretti, “Ring current effects on nuclear magnetic shielding of carbon in the benzene molecule,” *Magn. Reson. Chem.* **43**, 316 (2005).
- [194] P. v. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, and N. J. R. van Eikema Hommes, “Nucleus-Independent Chemical Shifts: A Simple and Efficient Aromaticity Probe,” *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 6317 (1996).
- [195] A. Stanger, “Nucleus-Independent Chemical Shifts (NICS): Distance Dependence and Revised Criteria for Aromaticity and Antiaromaticity,” *J. Org. Chem.* **71**, 883 (2006).
- [196] L. B. Casabianca, “Effect of Curvature on Carbon Chemical Shielding in Extended Carbon Systems,” *J. Phys. Chem. A* **120**, 7011 (2016).
- [197] J. Zhao and P. B. Balbuena, “Effect of Nanotube Length on the Aromaticity of Single-Wall Carbon Nanotubes,” *J. Phys. Chem. C* **112**, 3482 (2008).
- [198] A. Akaishi, M. Ushirozako, H. Matsuyama, and J. Nakamura, “Structural stability and aromaticity of pristine and doped graphene nanoflakes,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 0102BA (2018).
- [199] R. J. Hemley and H. K. Mao, “Isotope effects in dense solid hydrogen: Phase transition

- in deuterium at 190 ± 20 GPa,” *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1393 (1989).
- [200] C.-S. Zha, R. E. Cohen, H. k. Mao, and R. J. Hemley, “Raman measurements of phase transitions in dense solid hydrogen and deuterium to 325 GPa,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **111**, 4792 (2014).
- [201] H. Nakamura, D. Kuwahara, and T. Mochida, “High-Resolution Solid-State NMR Investigation of the Phase Transition in Decamethylferrocene–acenaphthenequinone Charge-Transfer Complex,” *J. Phys. Chem. A* **113**, 13601 (2009).
- [202] M. H. Alaimo and I. E. Roberts, “Effects of paramagnetic cations on the nonexponential spin-lattice relaxation of rare spin nuclei in solids,” *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **8**, 241 (1997).
- [203] N. A. Sergeev, A. M. Panich, M. Olszewski, O. Shenderova, and S. D. Goren, “ ^{13}C spin-lattice relaxation in nanodiamonds in static and magic angle spinning regimes,” *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **66**, 51 (2015).
- [204] D. Suter and R. R. Ernst, “Spin diffusion in resolved solid-state NMR spectra,” *Phys. Rev. B* **32**, 5608 (1985).
- [205] A. Kubo and C. A. McDowell, “Spectral spin diffusion in polycrystalline solids under magic-angle spinning,” *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.* **84**, 3713 (1988).

関連論文の印刷公表の方法および時期

- 著者名: Yuma Murata, Cheow-Keong Choo, Hiroshi Ono, Yutaka Nagai, and Katsumi Tanaka

論文題目: 「Characterization of N-doped DLC thin films prepared by hydrocarbons pyrolysis method」

公表雑誌: Materials Today: Proceedings, 3, pp.197–202, (2016)

(第3章, 第4章と関連)

- 著者名: Yuma Murata, Rempei Nakayama, Fumihiko Ichihara, Hiroshi Ono, Cheow-Keong Choo, and Katsumi Tanaka

論文題目: 「Effects of nitrogen substitution in amorphous carbon films on electronic structure and surface reactivity studied with x-ray and ultra-violet photoelectron spectroscopies」

公表雑誌: Journal of Applied Physics, 121, pp.095302(1–12), (2017)

(第4章, 第5章と関連)

謝辞

本研究を遂行するにあたり、多くの方々のご協力、ご助言を賜りました。ここに心より感謝の意を表します。

電気通信大学 田中勝己 教授 (現 理事) には、学部 4 年生の研究室配属以来の 6 年間、丁寧なご指導とご鞭撻を賜りましたこと、深謝致します。研究内容だけでなく、研究を進める上でのサイエンスに真摯に取り組む姿勢や philosophy をもつ大切を示唆して下さい、その度に自身の研究や生き方等に考えを巡らせていました。右往左往しながらも研究を通じてこうしたことを考え過ごせた日々は、20 代の何よりも貴重な財産になったと感じております。

桑原大介 准教授には、本研究の主査を快諾して下さい深く感謝申し上げます。NMR やゼミを始めとして研究を遂行するにあたっての、物理学的な視点から数々の本質的で重要な示唆、方針を頂きました。ご迷惑おかけしたことも多々ありましたが、最後まで懇切丁寧にご指導下さり、深く感謝致します。また、鄭 氏 (現 博士後期課程 2 年) をはじめ先生の研究室メンバーには大変お世話になりました。

一色秀夫 教授には、基礎科目・専門科目の授業とともに、材料を作ることやものづくりの考え方などを学ばせて頂きました。また、自身の研究活動にも関連するナノダイヤモンドの研究の一部を任せて下さり感謝致します。世界で誰も作れない材料に携われ、実験データがでるたびにワクワクする大変貴重な経験になりました。

本研究の審査を快諾して下さいました中村淳 教授、水柿義直 教授、奥野剛史 教授には心より感謝申し上げます。旧電気通信学部でのキャリア教育の授業、基礎・専門科目等の授業、卒論・修論発表会、博士の入学審査、応用物理学会の活動、先生方の研究室メンバーとの交流など、多方面で大変お世話になりました。審査では、本研究に関してたくさんの重要なご指摘を頂き、研究内容を深化することができました。

物質・材料研究機構 強磁場ステーション所属の清水禎 様, 出口健三 様, 大木忍 様には、NMR 測定にあたって懇切丁寧に技術指導を下さり謝意を表します。

小野洋 助教には、設備センターでの XPS の仕事, 研究室の運営, ゼミや事務連絡など, 大変お世話になりました。厚く感謝申し上げます。チュウ チャオキョン 准教授, 永井豊 助教には研究室に関わることでご助力を下さり, 感謝致します。

昭和池田記念財団からは、奨学金の給付, 報告会での研究に関するご指摘などを頂きましたこと厚くお礼を申し上げます。

研究室を多いに盛り上げ, 数々の思い出を共有した研究室メンバーには, 感謝の気持ちで一杯です。とくに, 実験的なアドバイスや議論をくださった中山廉平 氏 (現 ヤマハ発動機株式会社), 池田航也 氏 (現 博士前期課程 2 年), 市原文彦 氏 (現 北海道大学 博士後期課程 2 年) には, 公私含めて大変お世話になりました。改めて, ここに感謝申し上げます。

最後に, 迷惑や心配事をかけても支えてくださった両親、姉をはじめ家族には心より感謝致します。

著者略歴

村田 悠馬 (むらた ゆうま)

1990年1月15日 愛知県瀬戸市に生まれる

2008年3月 愛知県立高蔵寺高等学校卒業

2009年4月 電気通信大学電気通信学部電子工学科入学

2013年3月 同上修了

2013年4月 電気通信大学大学院情報理工学研究科先進理工学専攻修士課程入学

2015年3月 同上修了

2015年4月 電気通信大学大学院情報理工学研究科先進理工学専攻博士課程入学

2018年3月 同上修了、博士号取得(工学)

付録

固体 NMR の測定手法 [1,2, 3]

プローブチューニング

NMR 測定では、適切な NMR スペクトルを得るためプローブチューニングをとる必要がある。RF プローブはラーモア周波数でインピーダンス (典型的に 50Ω) にセットされている。このマッチングがとれるまで、RF コイルについてのキャパシタを調整することによってプローブチューニングを行うことができる。しかしながら、導電性の高いサンプル (グラファイト、煤など) では、RF コイル、プローブ内のインピーダンスに影響を与え、適切なチューニングをとることを困難とする。このため、S/N 比、感度の低下を招く。同様に、プローブチューニングの質を決める Q 値は大きく低下する。とくに MAS 実験では、導電性にくわえて、その高速回転が Q 値の大幅な低下を招く。

表皮深さ (skin depth) は材料の電気抵抗率/RF の周波数に比例するため、高い電気伝導性は高周波数下で低い表皮深さをもつ。通常の NMR 周波数では、高い電気伝導性をもつ炭素材料の表皮深さは、 10^2 - $10^3 \mu\text{m}$ まで減少する。したがって、粉末上にした試料が表皮深さと比べて小さい粒形サイズの場合には、このような深刻な問題は起きない。しかしながら、MAS 測定ではその粉末はロータ内に十分に詰められているため、特定の粉末特性に依存し、その試料はバルク伝導体として振舞い、低い表皮深さと Q 値をもつ。

この対策として、多くの場合では絶縁性粉末 (たとえば、カオリン、シリカゲル、 CaF_2) などが試料と共に混ぜられている。基本的には、カーボンフリーの絶縁性粉末を混ぜることが望ましく、絶縁性粉末の量は、適切なプローブチューニングがとれる程度にすることが望ましい。表皮深さは高周波数では低いため、 ^{13}C よりも ^1H ではその問題はより顕著になる。二核種を用いた実験

(たとえば, dipolar decoupling や CP) の場合、適切なチューニングが ^{13}C に対しては実現できうるが、高周波数のチャンネル (^1H) では困難である。しかしながら、チューニングに関して問題を示す炭素材料は、一般的に水素フリーであり、Single Pulse 実験はプロトンデカップリングなしでさえ適切になされることが多い。

MAS 法 (Magic Angle Spinning)

MAS 法 (Magic Angle Spinning) は、静磁場に対して約 54.7 度 (MAS 角と呼ばれる) 傾けた状態で試料を高速回転する手法である。通常、溶液の NMR では、分子がブラウン運動によってランダムに等方的に運動しているため、化学シフトの異方性や双極子-双極子相互作用は平均化される。一方、固体状態では、分子は溶液のように運動していないため、化学シフトの異方性・双極子-双極子相互作用が残り、スペクトルの線幅は大きくなる。したがって、固体試料では高速回転させることによってこれらを平均化させ、高分解能なスペクトルを得ることができる。しかしながら、双極子-双極子相互作用は MAS 法だけでは取り除くことが困難であるため、通常デカップリングが用いられる。

デカップリング (Decoupling)

デカップリングは、隣接した核スピン間の双極子-双極子相互作用の影響を取り除くために用いられる。たとえば、 ^{13}C 炭素を観測する場合、 ^1H 核からの双極子-双極子相互作用によって ^{13}C のサイトに局所磁場が生じる。したがって、プロトンに連続波をかけることで、局所磁場を平均化し、双極子-双極子相互作用の影響を抑えることができる。溶液中では、デカップリングをしないことでスピンスピン分裂が観測されるが、デカップリングを用いることでスピンスピン分裂によって複雑になっているスペクトルを単純化できる利点がある。固体試料では、デカップリングを行う

ことで MAS 法だけでは取り除くことができなかった双極子-双極子相互作用の影響を抑え、スペクトルの線幅を鋭くする。

交差分極法 (Cross Polarization)

交差分極法 (Cross Polarization) は試料中に存在する ^1H の磁化を ^{13}C 原子核へ移す方法である。シングルパルスと比較して、感度は最大約 4 倍、測定時間の短縮 (繰り返し時間の短縮)、炭素近傍の水素の状態 (C-H 結合状態) を知ることができる。ただし、C からナノスケールの領域 (厳密ではないが主に約 5\AA) に存在するプロトンの磁化が移るため、主に定性的評価として用いられ、定量的な評価としては適していない。また、溶液中では、双極子-双極子相互作用が平均化されているため、固体試料のみ有効な手法である。Hartmann と Hahn によって開発されたこの手法は、次の交差分極が起きる条件 (Hartmann-Hahn 条件) を満たす場合に、磁化移動が最大になる。

$$\gamma^C \cdot B_1^C = \gamma^H \cdot B_1^H$$

ここで γ^C は、 ^{13}C 核の磁気回転比、 B_1^C は ^{13}C 核の磁場強度、 γ^H は ^1H 核の磁気回転比、 B_1^H は ^1H 核の磁場強度である。この条件下でスピロックされた ^1H の横磁化が ^{13}C に移ることで交差分極が行われる。

参考文献

- [1] T.D.W. Claridge, 有機化学のための高分解能 NMR テクニック, KS 化学専門書 (2004)
- [2] ファラーベッカー, パルスおよびフーリエ変換 NMR. 吉岡書店 (1976)
- [3] L. Radovic, volume 31 of Chemistry & Physics of Carbon, Taylor & Francis (2013).