

CNTの共鳴ラマン分光と発光分光

齋藤 理一郎

東北大学・大学院理学研究科物理学専攻, CREST JST
980-8578 仙台市青葉区荒巻字青葉6-3

1. はじめに

カーボンナノチューブ(CNT)は、グラファイトの原子層を丸めた円筒形の物質である。原子層一層からなる単層CNTは直径が約1nm、長さが約1 μ mで、代表的なナノ物質として基礎応用の両面から注目を集めている。CNTは六方格子の模様をどのように円筒面に巻き付けるかで、多種の螺旋構造が可能であり、立体構造によって、金属にも半導体にもなるという著しい性質がある[1,2]。半導体CNTのエネルギーギャップは、螺旋構造によってすべて異なる値をとり、直径に反比例する。したがって、同じ物質でありながら、主に赤外波長領域を幅広くカバーする発光材料として注目を集めている。

本稿では、CNTの光物性に関連した特長をまとめ、この特集の各事項の理論的側面を主に解説する。頁数の関係から、結果だけを触れることもあるが、教科書など[2]を参考にいただければ幸いである。

CNTの構造は、 (n,m) の2つの整数で表される。これは円筒面を展開した展開図上で、赤道を一周するベクトル C_h が、六方格子の基本格子ベクトル a_1 、 a_2 の線形結合 $C_h=na_1+ma_2$ と表されることによる[2]。立体構造に関する量は、すべて n と m の関数としてあらわすことができる。分光測定では、まずこの (n,m) の同定が重要な課題である。また一本の (n,m) のナノチューブからの発光、散乱光の強度を理論的に理解して試料中の (n,m) の存在比を求める課題がある。

我々の研究グループは、おもに共鳴ラマン分光を用いて (n,m) の同定と (n,m) の存在比を明らかにしてきた。この結果は発光分光にも応用することができ、両方の分光における光励起キャリアの緩和の現象を基礎から明らかにすることができた。この結果は、またナノメートル領域での吸収発光の特殊な問題を提起した。

2. 共鳴ラマン分光

ラマン効果は光の非弾性散乱である。散乱光強度を入射光からのエネルギーのシフト(ラマンシフト)の関数として表したものが、ラマンスペクトルである。エネルギーを失う主な機構として、励起電子のフォノンの放出(ストークスシフト)がある。またフォノンの吸収(アンチストークスシフト)は反対側のシフトとして高温で観測できる。

ラマン散乱過程は、(1)光の吸収、(2)フォノンの放出(吸収)、

(3) 光の発光の3つのプロセスが続いておきたものである。この素過程で(1)と(3)は、それぞれ終状態、始状態は電子状態として存在しなくてもよく、仮想的な状態でも構わない。しかし、もし吸収または発光が物質の電子状態間の遷移であれば、ラマン強度は非常に(非共鳴の場合に比べ1000倍)大きくなる。これを共鳴ラマン分光と呼ぶ。

吸収(発光)が強い物質の場合は、共鳴ラマン分光強度も強くなる。CNTは、1次元物質のため電子の状態密度が $1/\sqrt{E-E_0}$ のように振舞い(E_0 はエネルギーバンド端)、 $E=E_0$ で発散する。これをファンホープ特異性とよび、 E_0 を特異点のエネルギーとよぶ。CNTの場合には、ファンホープ特異点間で光吸収や発光が起こるため1本のCNTからの共鳴ラマンシグナルを得ることができる。またその共鳴幅は鋭く、10meVぐらいの狭いエネルギー幅でのみ強い共鳴ラマン強度を得る。

3. 電子状態と共鳴条件

ラマン分光におけるCNTの共鳴エネルギーは、CNTの電子状態計算から得られる。CNTの赤道方向の境界条件によって電子の赤道方向の波数が、波数空間で等間隔に離散化する[2]。一方CNTの軸方向は並進対称性によって1次元のエネルギーバンドができる。この1次元のエネルギーバンドは、離散化された波数ごとにできるので、そのバンド端に現れるファンホープ特異点は、フェルミエネルギー近傍で数多く現れる。

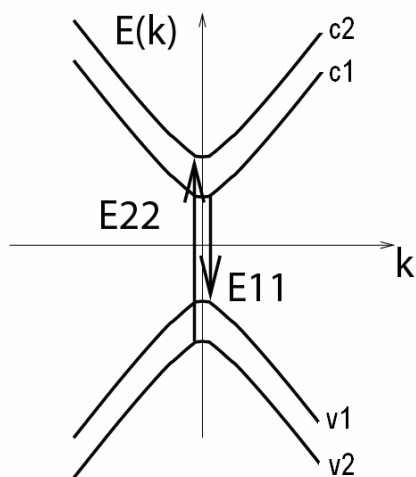


図1: 半導体CNTの光吸収と発光。 E_{ii} はバンド間エネルギー

光の吸収、発光の選択則によると[2]、光の電場の方向がCNTの軸方向の場合、フェルミエネルギーを中心に対称な*i*番目($i=1,2,3\dots$)のエネルギーバンドのファンホープ特異点間に吸収が起こる。このエネルギーを E_{ii} と記す(図1)。一方光の電場の方向がCNTの軸方向の場合、選択則は、 $E_{i,i+1}$ になるが、強い吸収や発光はおきない。

半導体CNTの E_{11} はエネルギーギャップであり、発光エネルギーに対応する。金属CNTの場合には、波数*k*に線形なエネルギーバンドがフェルミエネルギーをよぎるので、無輻射遷移がおき発光はおきないが、光の吸収や共鳴ラマン散乱は次のエネルギーバンドの特異点間(これを金属CNTの E_{11} と呼ぶ)で起きる。同じ直径のCNTでは、半導体CNTの E_{22} は、 E_{11} のおおよそ2倍の大きさになり、金属CNTの E_{11} は、半導体CNTの E_{11} のおおよそ3倍の

大きさになる。半導体CNTの E_{11} の4、5倍の大きさとして、半導体CNTの E_{33} 、 E_{44} が続く。この関係は、理論的に明らかにされているので、詳細は論文[3]または教科書[2]を参考にされたい。

E_{ii} は、おおよそ半径の逆数に比例する。それぞれの (n,m) に対して E_{ii} をプロットした図（片浦プロットと呼ぶ）は、与えられた光のエネルギーに対してどの (n,m) が共鳴ラマン、もしくは吸収（発光）を与えるかを見ることができるので、非常に多用される。現在は、多体効果の補正も考慮した片浦プロットが得られ、直径が0.8–2.0nmの範囲のCNTに対して10meVの精度で E_{ii} のエネルギーを与えてくれる。ただし、計算のエネルギーは、Si基板上に置かれた孤立した単層CNTの室温についての値にあわせた値であり、そのほかの界面活性剤で水溶液中のCNTや、束（バンドル）状になったCNTの場合、または低温における値は最大80meVの補正が必要である。

E_{ii} は量子効果によって決まる値であるので、磁場をかけたり軸方向に引っ張ると値が系統的に変化する。磁場をCNTの軸方向にかけると、CNTの円筒内を貫く磁束によってアハロノフボーム (AB) 効果がおき、半導体のエネルギーギャップが量子磁束の単位で振動する。量子磁束1本分の磁場は、直径が2nmぐらいでも100T以上になるので実験的には強磁場を発生するのは非常に難しいと考えられていたが、試料の質が向上したのに伴い、強磁場の施設を利用したAB効果が実験によって検証された。[4] 圧力も磁場と等価な振る舞いをするのが理論的に示されている[5]。この場合、 E_{ii} の変化が $n-m$ の関数として変化することがわかっている。したがってCNTの螺旋度を光の実験で測定することができる。この実験は、まだなされていない。

4. 発光の緩和過程

CNTの発光は、CNT束から半導体CNTを孤立する必要がある。発光は、界面活性剤と超音波分散、遠心分離処理によって孤立したCNTを水溶液中で測定する。実験では2番目のエネルギーバンド間(E_{22})に光励起すると、1番目のエネルギーバンドに緩和後、 E_{11} で強く発光する（図1）。金属CNTは、無輻射で緩和するので発光は観測されない。金属CNTと半導体CNTが混在する場合にも、発光は観測されない。半導体CNTで励起したキャリアが、金属CNTに移動して無輻射で緩和すると考えられる。2番目のエネルギーバンドから1番目のエネルギーバンドへは、フォノンを放出して緩和することができる。エネルギーバンド内の緩和も同じ原理で起こり、波数とエネルギー保存が満たされれば電子格子相互作用でフォノンを放出できる。

フォノンを出して緩和する時間は、1ps ぐらいで、光子を出して緩和する時間 1ns に比べ1000 倍程度速い。したがって、励起された電子は、 E_{11} まで緩和してから発光すると考えられる。緩和に関する電子相互作用で重要なのは、光学フォノンである。CNTの光学フォノンは

エネルギーが0.2eVぐらいで音響フォノンに比べて『歩幅』が大きく、かつ相互作用の大きさの計算から期待される緩和時間も短い。

励起キャリアが E_{11} 付近までくるとエネルギー保存を満たす終状態が無くなるため、光学フォノンを出すプロセスがおきなくなる。（ラマン過程として仮想的な電子状態に遷移してフォノンを出すのはいつでも可能である）。この場合、音響フォノンをだして緩和が起こる。

CNTの場合には、直径が振動するモード（radial breathing mode, RBM。注：RBMは音響フォノンではないが、低エネルギーフォノンモードである。）の寄与が比較的大きい。音響フォノンの場合には、フォノンの吸収もあるので、吸収と放出が一種の平衡状態を作ると考えられる。

備長炭は、遠赤外線を放出し水分子の運動を活発にする燃料であるが、エネルギーギャップはゼロで、無輻射緩和が重要だと想像するかもしれない。しかし、炭（黒鉛）はフェルミエネルギーのところの状態密度がゼロであり、砂時計のように行き先が細くなることで緩和時間はフェルミエネルギーのところが増大する。実際には温度に依存したあるエネルギーで、フォノンの吸収と放出が一種の平衡状態を作り、そのエネルギーでとどまっているうちに発光が起きると考えられる。これが物質中の黒体輻射の描像である。

5. 発光のスペクトルと励起子

図2に発光のスペクトルを示す。図では横軸に励起エネルギー（ E_{22} ）と発光エネルギー（ E_{11} ）をとって強度を3次的にあらわした。山の一つのピークが、半導体CNTの一つの (n,m) に対応している。発光スペクトルは、いろいろなCNTが混合している場合に一度に存在と分布を見ることができるので有力な手法である。しかし、(1)金属ナノチューブを見ることができない、また(2)ナノチューブの孤立処理（界面活性剤で溶液中に分散）が必要である、などの欠点もある。

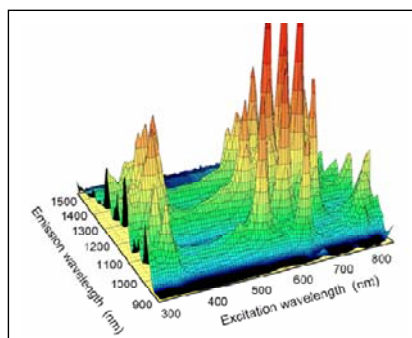


図2：半導体ナノチューブの発光スペクトル（B.Weisman教授より提供）

(n,m) の同定は、おもに理論との比較によって決められる。CNTのおかれている環境によって、最大80meVぐらいエネルギーがずれるが、同定においては問題ない。発光スペクトルの山は $2n+m$ の値が等しい (n,m) が、山脈のようにひとつながりに並んでみえる（family patternと呼ぶ）ので、一つわかれば残りは芋蔓式に同定できる。これらは圧力下や温度依存性の実験などに有効である。

1次元物質では、電子とホールはクーロン相互作用で強い束縛状態（励起子）を作る。励起子は、実空間では局在し、 k 空間では複数の

k が混じった状態である。CNTの場合にも励起子の効果は無視できない。実際の E_{ii} のエネルギーは、電子電子の斥力相互作用と電子ホール
の引力相互作用が考慮されなければならない。電子電子の斥力相互作用がある場合には、電子（ホール）は準粒子（相互作用の衣を着た粒子で有限の寿命をもつFermi粒子）として扱うことができる。この準粒子としての電子とホール間の束縛エネルギーを計算できる。いろいろな k の状態が混じることによって励起子を空間的に局在させ、クーロン引力の得が最大になるように k の混ぜ方を決める。この決める方程式が、ベーテ・サルピート方程式である。

計算によると、励起子には波動関数の対称性により発光するものと発光しないものがあることが知られている。詳細は、論文を参照されたい。励起子の存在は、励起子の $2p$ 状態への2フォトン励起の観測によって実証されている[6]。

一方3で述べた片浦プロットの計算は、多体効果が考慮されているものの励起子のことを考えて作られたものではない。では、実用的な直径の範囲でなぜ実験と良い一致をするかという問題が残る。この問題を十分に答える力は著者には無いが、安藤らによるとクーロン相互作用がナノチューブの直径でスケールできて、有効質量の取り扱いの中では直径依存性がほとんど無い[7]ことを根拠にできる。したがって、多体相互作用をタイトバインディングパラメーターの中に一部押し込めて議論する方法が有効であろう。実際、光物性の場合、最近接の炭素原子間のトランスファー積分の値は 2.9eV を用いているが、輸送現象などに用いる値 2.5eV より大きめの値になっている。

6. CNTの共鳴ラマン分光

円周方向で量子化されたエネルギーサブバンドは、共鳴ラマン分光の実験で各 (n,m) で観測することができる。実際の光の実験ではシリコン基板上におかれた一本のCNTラマン信号を顕微ラマン分光で測定できる[2]。顕微ラマン分光では光の波長程度の空間分解能でナノチューブの位置を知ることができる。さらに光の開口部を、波長以下にすると、波長程度で減衰する電磁波（近接場）のみになるが、波長以下の空間解像度を近接場顕微ラマンで得ることも可能である（松田先生の解説参照）。

偏光子に光を通して直線偏光にすると、光の中のCNTの方向がわかる。これは、電場の方向とCNTの方向がそろったときに、強い光の吸収がおこる（アンテナ効果）からである。電場の方向とCNTの方向が垂直なときには、反電場効果で光の吸収が少なく、しかも選択則が平行な場合と異なり共鳴エネルギーも閉口の場合と異なるからである。

(n,m) の同定は、RBMの共鳴エネルギーと片浦プロットを比べることができるが、そのほかにも (1) G-band と呼ばれる 1585cm^{-1} のラマンスペクトルが、CNTの場合にG+とG-の2つのスペクトルに分離し、その間隔が半径の逆2乗に比例すること、(2) G+とG-の相対的強度が螺旋

度に依存して変化することなどから、半径と螺旋度の情報を得ることができる。[2] ラマンスペクトルは、複数のフォノンが関与しているので、各スペクトルを独立にしらべると、試料の質（欠陥の量）などの性質を客観的に評価できる。ラマン分光は非接触、大気圧、常温で短時間に測れるので、CNT試料評価の標準である。

共鳴効果を利用するには、多くの励起波長光源が必要である。また各光源に対して、弾性散乱のレイリー光を除くための装置が必要である。通常は、ノッチフィルターを用いてレイリー光を除くのであるが、可変波長光源を利用する場合には、各波長に対応するノッチフィルターを用いるのは高価であり適切ではない。共同研究者であるブラジルのUFMG (ミナスジェライス大学) の M. A. Pimenta 教授と A. Jorio 助教授グループは、3重の分光器をつかってレイリー光を取り除いている。その分散乱光の強度は1重または2重の分光器より少なくなるが、調整をすることによって実用的な強度を適当な観測時間で得ることが可能である。

7. 共鳴ラマン分光と発光分光の強度

共鳴ラマン分光と緩和を含む発光の強度を理論的に求めることは、CNTの光物性においてとても重要である。通常物質では、スペクトルの周波数の情報があれば、振動構造の起源がわかるので分子構造などを決めることができる。CNTの場合には、局所的にはすべて六角形の炭素からなる構造であり、 (n,m) で指定される多くの構造によるスペクトルの半径依存性からだけであると、螺旋度の違いを決めることができない。ところが、実際のCNTの場合には、強度は立体構造のわずかな違いによって大きく強度を変える。実験で作られる、CNTも特定の (n,m) が強く光る。この強く光る (n,m) が多く存在すると考えることもできるが、その強度が相対的に強いとも理解できる。一本あたりの強度がわかることで、存在比をより明確に理解することができる。

強度の違いを理解することは、それぞれの光学的プロセスの立体構造依存性を理解することである。実際には、共鳴ラマン分光においては、誘導吸収とフォノン散乱断面積、散乱光発光の3つのプロセスを計算すればよい。吸収と発光は双極子近似を用いて強度を計算できる。また、励起電子やホールによるフォノンの生成（吸収）は、電子格子相互作用を変形ポテンシャルの計算をすることで得る。分子の場合の計算と異なることは、結晶の運動量（波数）があることであり電子のフォノンによる非弾性散乱は、運動量エネルギー保存を満たさなければならない。電子格子相互作用の大きさがわかると、フォノンごとのラマンスペクトルの相対強度やCNT間の相対強度がわかるだけでなく、フォノンによって緩和する時間の評価も可能になり、空間分解、励起エネルギー分解のほかに時間分解の分光測定との直接比較も可能である。現在時間分解分光の研究が進んでいて、今後の進展が期待できる。

このようにして得られた主な結果だけをまとめると、(1) 発光もラマン強度もナノチューブの直径が1nm以上より大きくなると減少する。(2) 発光の螺旋度依存性は主に緩和機構により、アームチェア型の螺旋度(カイラル角が30度)ものがジグザグ型の螺旋度(カイラル角が0度)より大きい。(3) ラマン分光の強度の螺旋度依存性は、RBMはジグザグ型の螺旋度の方が比較的大きい。G-band のフォノンの場合には、G+の強度の螺旋度依存性は無く、G-はRBMと同じ螺旋度依存性がある。ラマン分光や発光分光の相対強度を計算で得ることができるので、実験の相対強度と比較することで、ナノチューブ試料中の (n,m) の数分布を評価することができるようになった。[10]

8. まとめ

ナノチューブの光物性は、実験との検証によって理論と精密な比較ができる。これは、光物性の基礎を検証する上でも重要で、さらに近接場の理論や光通信への応用などをする場合の土台となるものであろう。また、共鳴ラマン分光や発光分光の主な成果は、CNTの試料評価として直接利用できる効果もある。電子格子相互作用は、そのほかの輸送特性や超伝導などの物性とも密接に関係があり、今後そちらの研究の展開も視野にいれている。本稿の結果は複雑なものであるが、必要に応じて著者などとコンタクトとっていただければ、実験結果をより深いレベルで理解できると思われる。本稿から、新しい研究の芽ができることを願ってやまない。

謝辞: 本稿に関する研究の一部は、文部省科学研究費 『異常量子物質の創製 - 新しい物理を生む新物質 -』 (課題番号 16076201)による成果である。論文の多くの共著者との共同研究であり、新しい展開を産み出してきた共同研究者の皆様に感謝する。

[文献] 以下に代表的な本と関連する解説を紹介する。

1) 著者のWebページ

<http://flex.phys.tohoku.ac.jp/~rsaito/nanotube/index-j.html> 参照。

2) “Physical Properties of Carbon Nanotube”, R. Saito, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, Imperial College Press London (1998).

“カーボンナノチューブの基礎と応用” 齋藤 理一郎, 篠原 久典編, 培風館 (2004). Raman 分光の Review として M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, Physics Reports, 409, (2005) 47.

3) R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, Phys. Rev. B61 (2000) 2981.

4) S. Zarić, G. N. Ostojic, J. Kono, J. Shaver, V. C. Moore, M. S. Strano, R. H. Hauge, R. E. Smalley, X. Wei, Science 304 (2004) 1129.

5) A. G. Souza Filho, N. Kobayashi, J. Jiang, A. Gruneis, R. Saito, S. B. Cronin, J. Mendes Filho, Ge. G. Samsonidze, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, Phys. Rev. Lett. 95, (2005) 217403

6) F. Wang, G. Dukovic, L. E. Brus, T. F. Heinz, Science, 308 (2005) 838.

- 7) T. Ando, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 73 (2004) 3351.
- 8) J. Jiang, R. Saito, Ge. G. Samsonidze, S. G. Chou, A. Jorio, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B*, in press (2006), related paper therein.
- 9) L. G. Cancado, M. A. Pimenta, A. Jorio, R. A. Neves, G. Medeiros-Ribeiro, T. Enoki, Y. Kobayashi, K. Takai, K. Fukui, M. S. Dresselhaus, R. Saito, *Phys. Rev. Lett.*, 93, (2004) 087401.
- 10) Y. Oyama, R. Saito, K. Sato, J. Jiang, Ge. G. Samsonidze, A. Gruneis, Y. Miyauchi, S. Maruyama, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Carbon*, in press (2006)