

## 8 CNT（カーボンナノチューブ）のラマン分光

### 8.1 カーボンナノチューブの概要と共鳴ラマン分光

#### 8.1.1 はじめに

カーボンナノチューブ（CNT）は、新しい炭素材料として広く研究が行われている<sup>1)</sup>。CNTはグラファイトの層を丸めて円筒状にした物質であり、丸め方によってさまざまな立体構造が可能（図 8.1）で、構造に依存して金属にも半導体にもなるという著しい性質を持っている<sup>2)</sup>。CNTの直径は1nm程度、長さは1 $\mu$ mでありナノテクノロジーの代表的な物質として、さまざまな応用が提案されていて、その一部はすでに企業によって実用化の段階にきている。

カーボンナノチューブの応用に不可欠な課題として、

- (a) 安定したCNTの大量供給
- (b) CNT材料の評価
- (c) CNT材料の安全性の確認

がある。(a)の大量供給とは、応用の種類によってだいぶ意味合いが異なる。すなわち、ナノチューブをカーボンファイバーの代わりの強度材料として使う場合には、数万トンレベルの量であり、半導体デバイスやセンサーとして使う場合にはグラムの量である。グラムオーダーの量は企業から十分供給できる状況になっている。CNT材料には、アモルファスグラファイトのような、別の炭素骨格の不純物がある。また比較的低温（700C）で気相合成したCNTは、CNTの構造のなかに欠陥が比較的多いことが知られている。したがって、市販されているCNT試料を購入する場合には、なんらかの(b)の試料評価が必要である。値段で品質が決まるものではない。本章では、共鳴ラマン分光の手法をもちいて、ナノチューブの試料評価を行うことを解説する。(c)の安全性については、多く議論されているところであるが、現在の段階では重要な問題は提起されていないので、特に格段の注意を持って実験する必要は無い。吸引しない程度の注意は肝要であろう。

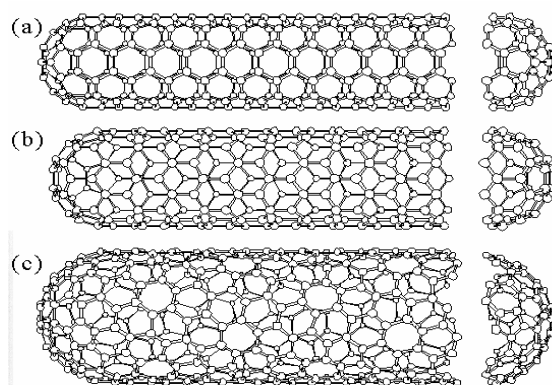


図 8.1 カーボンナノチューブの立体構造 (a) アームチェア型、(b) ジグザグ型、(c) カイラル型。ナノチューブの端にはキャップがついている。円筒部は  $(n,m)$  の 2 つの整数で表示。

## 8.1.2 ラマン分光

### (I) ラマン分光の概要

ラマン分光は、光の非弾性散乱である。散乱光のエネルギーは、フォノン（格子振動の量子化したエネルギー）を放出する分小さくなる。実際の測定にはレーザーの光を試料にあて、散乱光（おもに後方散乱をもちいる）を分光しスペクトルを測定する。ラマン分光は、非処理、非接触、非破壊、常温、大気圧で行う測定であり、測定時間も 1 分程度であるので測定は容易である。ナノチューブの試料を合成すると、最初に試料評価する方法である。

ラマン分光装置は、システム全体で市販されていて、導入は比較的容易である。ナノチューブのラマン分光として適しているのは、入射の光を光学レンズで絞って直径  $1\mu\text{m}$  程度の空間分解能を得るマイクロラマン分光である。顕微鏡下の微量な試料を測定する場合に便利である。光学顕微鏡では、1 本のナノチューブは見えないが、マイクロラマン分光ではシグナルを得ることができる。

複数のレーザー光源（または色素による波長を変換した光源）があると、共鳴ラマン分光の共鳴の様子をはかることができる。散乱光には、強い弾性散乱光（レイリー光）があり、ラマンスペクトルで低いエネルギー領域 ( $100\text{cm}^{-1}$ ) のスペクトルを観察するのは困難である。通常は、ノッチフィルターと呼ばれる、光源の波長の光だけをカットするフィルターを用いる。この場合、光源が複数になるとその数だけフィルターを用意しないといけないので、最初は単一の光源で始めるのがよいと思う。ほぼエネルギー的に連続的に光源を容易する場合には、分光器を 3 重にするなど分光器でレイリー光をとる。

## (II) ラマンスペクトルの概要 RBM と G バンド

CNT のラマン分光には、いろいろなスペクトルが観測される<sup>3)</sup>。最も重要なスペクトルは、ナノチューブの直径が振動するモードでラジアルブリージングモード (RBM) と呼ばれるスペクトルである (図 8.2)。RBM のスペクトルは  $100\text{-}300\text{ cm}^{-1}$  の低周波数領域にあらわれる。このスペクトルが観測されれば、試料中にナノチューブが存在しているといえることができる。RBM の周波数は CNT の直径に反比例 ( $248/dt\text{ cm}^{-1}$ 、 $dt\text{ nm}$  はナノチューブの直径) するので、RBM の周波数から、観測しているナノチューブの直径を評価できる。

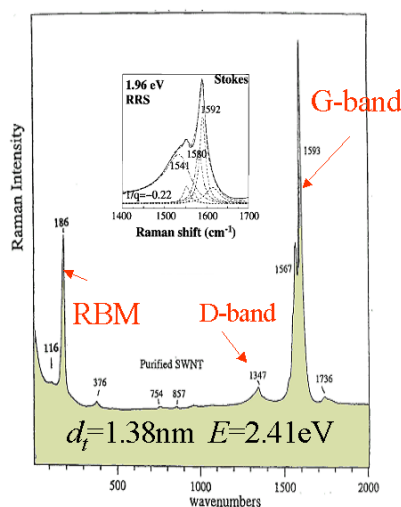


図 8.2 ナノチューブのラマンスペクトル (インセットは G-バンドの詳細)。

もう一つの重要なラマンスペクトルは、G バンドと呼ばれる  $1590\text{ cm}^{-1}$  付近に現れるグラファイトの物質に共通してあらわれるスペクトルである。グラファイトの場合には、 $1585\text{ cm}^{-1}$  付近にスペクトルが現れるが、CNT の場合には G バンドが 2 つに分裂し、G+ と G- に分裂する。したがって、G バンドが 2 つのピークをもつように見れば、ナノチューブがあると判断できる。これは、G バンドが層の面内の光学フォノンモードに対応しているのであるが、グラファイトの場合には縦波 (LO) と横波 (TO) が同じ振動数を持つものに対し、CNT の場合には、LO が TO の振動数より大きいことによる。この振動数の縮退がとけるのは、CNT の円筒面の曲率によるものである。G+ が CNT 軸方向の LO モード G- が軸に垂直な TO モードに対応する。G+ の振動数は、直径によらずほぼ  $1590\text{ cm}^{-1}$  にあらわれるのに対して、G- の振動数は、直径の 2 乗に反比例して変化する。金属ナノチューブの場合には、半導体ナノチューブに比べて G- の振動数が  $1550\text{ cm}^{-1}$  と大きくずれる。金属ナノチューブの G- は Breit-Wigner-Fano (BWF) と呼ばれるスペクトルのフィッティング関数にあわせると良いことがわかっている。BWF のスペクトルは、現在で

は伝導電子の存在によって格子振動がソフト化すること（コーン異常）によると理解されている。

1350  $\text{cm}^{-1}$  付近にあるスペクトルは、D-band と呼ばれていて、欠陥に起因するラマンスペクトルである、ナノチューブやグラファイトに点欠陥や、結晶の端などの欠陥がある場合には、この D-band のスペクトルが強くなるので、G-バンドとの相対強度が欠陥量のめやすになる。

### (Ⅲ) 共鳴ラマン効果

ラマン分光において、入射光（もしくは散乱光）が光の吸収（もしくは発光）のエネルギーに等しい場合には、ラマン強度は非常に（約 1000 倍）に強くなる。これを共鳴ラマン効果という。カーボンナノチューブの場合には、電子の状態密度が発散する（図 8.3、ファンホープ特異性という）。1次元物質では、エネルギーバンドのバンド端で  $E-1/2$  で発散するエネルギーと発散するエネルギーの間をつなぐ光の遷移（ $E_{ii}$  遷移と呼ぶ）では、強い光の吸収（発光）が観測され、この場合のラマン強度は非常に（約 1000 倍）強くなる。ナノチューブのラマン分光が観測される場合には、共鳴しているナノチューブだけを観測していると考えるよい。

カーボンナノチューブは、さまざまな立体構造が可能であり、一つの立体構造は  $(n,m)$  という 2つの整数で表される。光の遷移エネルギー  $E_{ii}$  は、 $(n,m)$  に依存して可視光領域でほぼ連続な値をとりうる。図 8.4 に  $E_{ii}$  エネルギーを RBM の周波数（ナノチューブの直径の逆数）でプロットしたものを示す（これを片浦プロットと呼ぶ）。図 8.4 の中の数字は  $(n,m)$  に対する  $2n+m$  の値である。同じ  $2n+m$  の値をとるものは、星座のように比較的近い値をとる。これをファミリーと呼び、 $(n,m)$  の同定のときに非常に有効な手法で

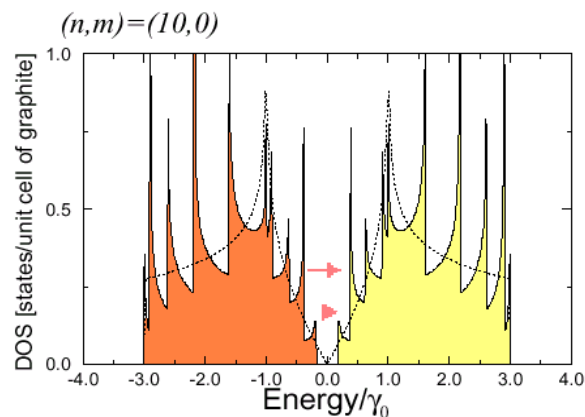


図 8.3 チューブの電子の状態密度、エネルギーサブバンド端で発散する。  
矢印は光学吸収を表す。

ある。 $2n+m$  の値を 3 で割った余りは、金属の場合には 0 になり、半導体の場合には 1 か 2 になる。半導体ナノチューブのこの余りの数 1 か 2 に応じて TypeI、TypeII 半導体と呼ぶ。図 8.4 の半導体ナノチューブの場合をみてわかるように、TypeI、TypeII 半導体は異なる方向にファミリーのパターンが現れる。また相対強度も TypeI、TypeII で異なり E22 の場合には、TypeI の方が相対的に強い。金属ナノチューブの場合には、状態密度が分裂するので同じ  $(n,m)$  の値に対して、2 つの  $E_{ii}$  値を理論的に与えるが、エネルギーの高いほうの  $E_{ii}$  に対するラマン強度が小さいため、実験で観測されるのはエネルギーの低いほうの  $E_{ii}$  に限られる。(注意深く測定すると、エネルギーの高い  $E_{ii}$  の方を観測することができる。)

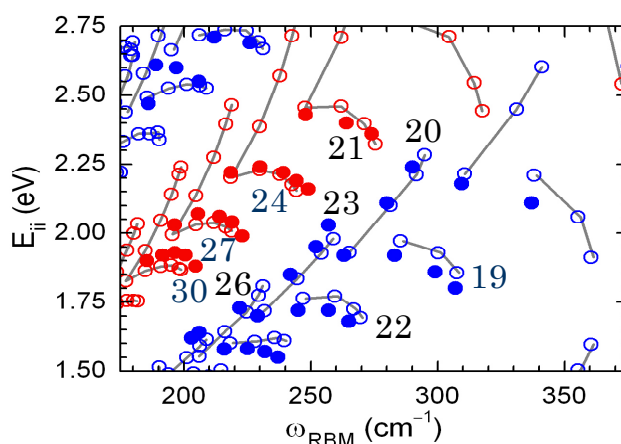


図 8.4 片浦プロット。赤が金属ナノチューブ、青が半導体ナノチューブ、●が実験、○が理論。数字は  $(n,m)$  に対する  $2n+m$  の値。

ナノチューブは、電子とホールで励起子ができる。1次元性を反映して励起子の束縛エネルギーが 0.5eV ぐらいとおおきいので、室温でも励起子の効果を考えないといけませんが、電子電子の反発によって、束縛エネルギーの値が相殺されるため、上記の議論が適用できる<sup>4)</sup>。

## 8.2 共鳴ラマン分光を用いた試料の欠陥の評価

### 8.2.1 D-band の空間分解による欠陥の位置の評価

上記の (II) で説明した、D-band は欠陥の量に関するラマンシグナルであり、この強度と G-バンドの強度を測定することで、欠陥の大まかな量を測ることができる。非常に高温で生成されたナノチューブは、D-band はほとんど観測されない。一方低温で生成さ

れた（例えば CVD 合成で作られたナノチューブ）は D-band の強度が強い。場合によっては、G-band より強くなるようなケースもある。

マイクロラマン分光を用いて、観測するラマンスペクトルを D-band にあわせて空間をスキャンすれば、欠陥の位置をマイクロメートルの精度で判定することができる。

図 8.5 は、ナノグラファイト試料片のラマン分光の強度を空間分解して表示したものである。左の図は、G-band の強度であり、試料全体からラマン強度が得られていることがわかる。中の図は、D-band の強度であり、試料の端および角などの構造欠陥と思われる部分から強い強度が得られていることがわかる。さらに右の図は、端の部分拡大したものでいろいろなところに D-band が強くなる部分がかかなり局所的にあることが理解できる。これらは、電子顕微鏡とは別の原理で共鳴ラマン分光強度をもちいて欠陥の位置を同定できることを示している。

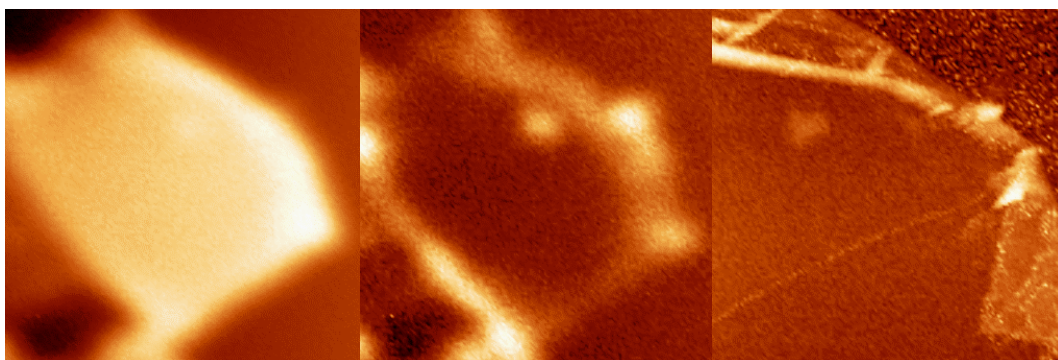


図 8.5 ナノグラファイト試料片のラマン分光 (左) G-band の強度、(中) D-band の強度、(右) グラファイト層が折り返されている部分の D-band の強度

### 8.2.2 近接場分光

このような D-band は古くから知られていたが、空間分解を行う実験はごく最近におこなわれたものである。1本のナノチューブ上の欠陥を調べるものも原理的に可能であるが、1マイクロメートルの光の波長以下に空間分解能をあげることができない。従来のマイクロラマン分光にかわる、近接場分光がより小さな空間分解能をあたえるラマン分光として大きく研究が進められている<sup>5)</sup>。近接場とは、電磁波の解の一つで、波として伝播しないが発光する物質のごく近傍で減衰する電磁場のことである。光ファイバーの先に金属のチップをつけ光の波長より小さい開口部を作り、ここから染み出る電磁場を用いる(図 8.6)。

開口部は、光の波長より小さいので伝播する波動の解は近接場のみになる。共鳴ラマン分光シグナルは、光ファイバー方向に後方散乱された信号を、通常の共鳴ラマン分光と同じ方法で得ることができる。

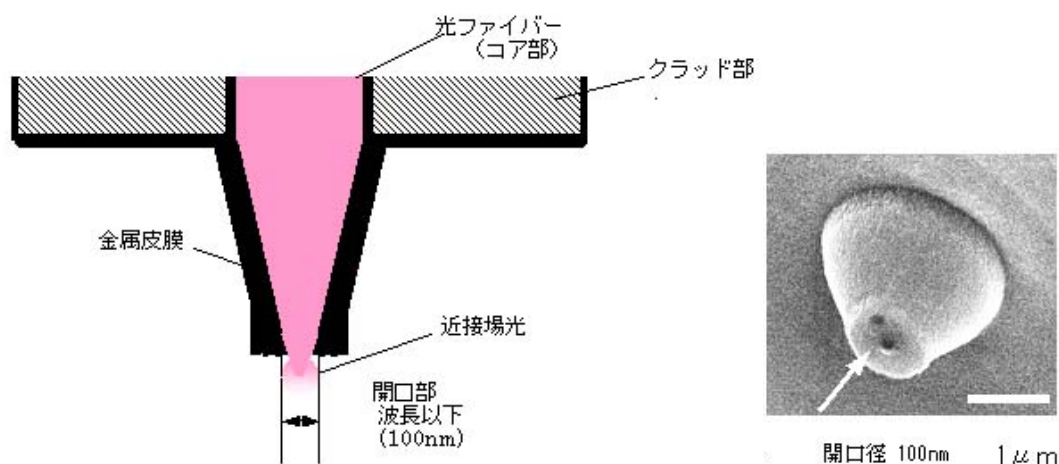


図 8.6 近接場の開口部の図 (左) と電子顕微鏡写真 (右)

<http://www.jst.go.jp/pr/report/report145/icons/zu1.jpg> より転載

### 8.3 おわりに

共鳴ラマン分光は、このように非破壊の検査として、エネルギー分解能、空間分解能を技術によってナノメートル領域まで高めることができるようになってきた。今後、試料評価の標準として発光分光と共におおいに期待される分野である。

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。

齋藤理一郎（東北大学大学院理学研究科教授 物理学専攻）

<http://flex.phys.tohoku.ac.jp/japanese/>、[rsaito@flex.phys.tohoku.ac.jp](mailto:rsaito@flex.phys.tohoku.ac.jp)

### 参考文献

- 1) 『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. Physical Properties of Carbon Nanotubes, Imperial College Press, by R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus (1998). ナノチューブの導入の教科書に最適。
- 2) R. Saito et al., Appl. Phys. Lett. 60, 2204 (1992); Phys. Rev. B 46, 1804 (1992)
- 3) M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, Physics Reports, 409, (2005) 47. ラマン分光の Review.
- 4) M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio., Ann. Rev. Phys. Chem. Chem. Phys. 58, in press (2007) 励起子に関する Review. 関連する文献がある。
- 5) 近接場分光に関しては、近接場で Web 検索をかけると多くの情報を得ることができる。