

カーボンナノチューブの マイクロラマン分光

電気通信大学・電子工学科 齋藤 理一郎

182-8585 東京都調布市調布ヶ丘 1-5-1

Micro-Raman Spectroscopy of Carbon Nanotubes

R. Saito, Univ. of Electro-Communications

1-5-1 Chofugaoka, Chofu, Tokyo 182-8585

和文要旨

最近ナノチューブの研究では、ナノチューブ1本を取り出して半導体デバイス等に応用する研究が盛んに行われている。直径が1nmのカーボンナノチューブを『見よう』とすると、操作プローブ顕微鏡のような原子を見る道具が必要である。しかしナノチューブが1次元の結晶であることを利用すれば、共鳴ラマン効果で固体構造を同定できる。電子状態の量子効果と格子振動の解析によって、一本のナノチューブの構造を共鳴ラマンスペクトルで観測することに成功した。半導体素子となるナノチューブの応用上重要な解析手法として注目されている。

英文要旨

Recently a single nanotube is extracted and used as a semiconductor device. Observing a carbon nanotube whose diameter is 1nm, has required an atomic resolution scanning probe microscope. Here we have succeeded in assigning the atomic structure of an isolated single wall nanotube, using the singular electronic structure of a carbon nanotube and phonon dispersion relation. Raman spectroscopy will be an important tool for the application of a semiconductor nanodevices.

Keywords: carbon nanotube, resonant Raman spectroscopy, semiconductor devices, single nanotube technology

著者紹介

1985年東京大学理学系研究科物理学専攻修了、理学博士。同理学部助手をへて、1990年より現職。1991年文部省在外研究でナノチューブの研究を Dresselhaus 教授夫妻 (MIT) とはじめる。趣味は、庭いじり。研究室 Home Page は <http://flex.ee.uec.ac.jp/japanese/index.html>

1 カーボンナノチューブの立体構造と分類

カーボンナノチューブは直径が約 1nm、長さが約 1 μ m の炭素だけからなる円筒形の物質である。円筒の中心部は真空である。カーボンナノチューブは Si 半導体の微細構造よりも約 100 分の 1 ぐらい細い。また螺旋度と呼ばれるナノチューブの立体構造の多様性によって、その電子構造が金属にも半導体にもなり得るといふ他に類をみない性質をもつ。ナノチューブを用いたダイオード、トランジスタはすでに作られ、現在集積化に向けて技術的進歩と開発競争が繰り広げられている。ナノチューブの様々な展望の話は今回は基本文献に譲り、本稿では我々の研究紹介として一本のナノチューブの共鳴ラマン分光に関する成果を報告する。

ナノチューブを構成する円筒面は黒鉛 (グラファイト) の六方格子面であり、任意の螺旋構造をもつことが知られている。実際円筒面の一部を展開図上 (図 1) で表すと長方形 (OAB'B) になるが、その 1 辺 OA を赤道に相当する辺に、もう 1 辺 OB を円筒軸方向にとることができる。OB と AB' はなめらかにつながり円筒面を作る。赤道方向の辺 OA を六方格子の基本格子ベクトル a_1, a_2 に分解すると、 $OA = na_1 + ma_2 \equiv (n, m)$ のように 2 つの整数 (n, m) で一つのナノチューブの立体構造を表すことができる (図 2 参照)。逆に (n, m) を定めると OA に垂直な OB の辺も一意にきまり、1 次元の単位胞を作る。ナノチューブの基礎に関する詳細は文献 1,2 を参照されたい。

話を進める上で必要なことは、『ナノチューブの立体構造

は (n, m) で一意に決まる』ということである。OA を π で割れば直径が求まり、ナノチューブ軸方向の周期 $OB=T$ も、 n, m の関数として求まる。我々は螺旋度 (n, m) に依存した固体物理を展開してきた。

2 電子状態：金属か半導体であること

ナノチューブの電子状態は、どんな螺旋度であっても赤道方向に周期境界条件をもつ。したがってナノチューブの赤道方向の波数は離散的であり、有限個 (N 個) である。この N も n, m の関数として与えられている。一方軸方向の波数は連続的である ($-\pi/T < k < \pi/T$)。ナノチューブの N 個の 1 次元エネルギーバンドは、2 次元グラファイトのエネルギー分散関係を、赤道方向に相当する波数方向を離散化すれば得られる。

2 次元グラファイトの電子状態は非常に特殊で、価電子帯 (π バンド) と伝導帯 (π^* バンド) と接するゼロギャップ半導体である。しかも 2 つのエネルギーバンドが接する点は、六角形のブリルアン領域の角の K 点だけである。この 2 次元グラファイトの電子状態を離散化することは、2 次元エネルギーバンドを等間隔に切ることに対応するが、切口 (1 次元!) が K 点を通る場合と通らない場合が考えられる。 K 点を通る場合が金属で、通らない場合はギャップのある半導体ナノチューブになる。

金属の場合、フェルミエネルギーでの状態密度が有限で

あることが必要である。2次元グラファイトはフェルミエネルギーでエネルギー分散関係は k に比例 ($E \propto |k|$ 、線形分散) し、状態密度 ($D(E) \propto |E|$) はフェルミエネルギー ($E = 0$) で 0 になる。ところが話をナノチューブにすると、同じ線形分散でも 1次元の場合は状態密度がフェルミエネルギーで有限になる (図 2 参照)。このようにナノチューブが金属であるためには、1次元性が本質的である。

計算によると螺旋度 (n, m) で $n - m$ が 3 の倍数のときは金属で、3 の倍数でない場合には半導体になる。例えば $(6, 6)$, $(12, 0)$, $(10, 10)$ は金属であるが、 $(8, 3)$, $(11, 0)$, $(11, 4)$ は半導体になる (図 2 参照)。半導体の場合にも、必ず切った 2 つの切口の 3 等分点に K 点があるので、ギャップの大きさ ($0 \sim 1\text{eV}$) は 2 つの切口の間隔に比例、即ち半径に反比例する。ナノチューブのエネルギーギャップと半径の関係は、我々等によって 1991 年に理論的に予想し、1998 年に Wildoer が走査トンネル顕微鏡 / 分光 (STM/STS) で確認した。

1次元のエネルギーバンドのバンド端は、状態密度が $1/\sqrt{E - E_0}$ で発散するファンホープ特異性がある。従ってナノチューブの状態密度は、ファンホープ特異点のエネルギーが π バンドと π^* バンドでいたるところにあり (図 2)、光の選択則を考慮するとフェルミエネルギーを中心にして対称な特異点の部分で光吸収が非常に強くなることがわかっている。このエネルギー差を以下 E_{ii} と記す。金属的なナノチューブに起因するものを E_{ii}^M 、半導体ナノチューブに起因するも

のを E_{ii}^S とする。 E_{ii} と 入射光エネルギーが等しいとき、共鳴ラマン効果が顕著になる。この原理を利用して我々は1本のナノチューブの測定に成功した。

3 ナノチューブの共鳴ラマン効果

ラマン効果とは、光と物質との相互作用でフォノン (格子振動) を放出 (Stokes) または吸収 (Anti-Stokes) する効果であり、散乱光のエネルギーシフトからフォノンのエネルギーを調べ、物質の構造を解析する手段である。特に入射光 (または散乱光) のエネルギーが物質の光吸収に相当するエネルギーの場合には、ラマン強度が大きく (1000 倍程度) なる。これを共鳴ラマン効果とよぶ。さらに、表面に金属微粒子コロイドを塗布すると、金属微粒子に接したナノチューブのラマン強度が非常に (10 の 10 乗ともいわれている) 大きくなる表面増強ラマン分光 (surface enhanced Raman spectroscopy、SERS) などが知られている。

1993 年に飯島らが初めて合成した単層の (円筒面が一層の) カーボンナノチューブでは、ナノチューブどうしが 100 本以上集まった束状 (rope) になっていた。1つの束の中でも半径も螺旋度も異なるナノチューブが混在するので、1本のナノチューブの構造を解析することは不可能に思えた。しかし 1996 年に Rao らが、共鳴ラマン分光を用いると選択的に特定の半径のナノチューブを観測できることに成功した。即ち、入射光のエネルギーが電子状態密度のファンホー

ブ特異点の間の遷移エネルギーと等しいナノチューブだけが強いラマン強度をもつ選択性を利用したのである。1998年に片浦は、この遷移エネルギーの値をいろいろな (n, m) の値に関して、直径の関数としてプロット (以下片浦プロット) した。片浦はレーザアブレーション法によって作られるナノチューブの半径を、触媒や生成温度によって制御できることを見だし、生成したナノチューブの直径分布を共鳴ラマン効果で観測されるいわゆるブリージングモードの周波数から割り出した。

ここでブリージングモードとは、ナノチューブの直径が振動する全対称音響モードである。すべての原子が同位相で動くので、低振動数 (400cm^{-1} 以下) で強い強度で観測される。もともとこの低振動数の領域は、グラファイトではラマン活性モードが存在しないこと、またブリージングモードの周波数は直径 (d_t nm) に逆比例 ($248/d_t \text{cm}^{-1}$) することを1997年に坂東や我々が理論的に明らかにしていたので、ブリージングモード振動数から直径を割り出すことができる。我々は以下に示すが、この共鳴ラマン効果をもちいて直径分布だけでなく、ナノチューブの螺旋度 (n, m) までも決めてしまうことができたというのが、本稿の本題である。

4 一本のナノチューブのラマン分光

1999年の夏、MITに来たKneippはナノチューブ束を液体中で超音波分散させ表面増強ラマン分光を用いて、分散

した一本のナノチューブのラマンスペクトルを観測することに成功した。光学顕微鏡では一本のナノチューブは小さすぎて見えない。そこで何も見えないところにナノチューブがあるはず、と見切りをつけて金属微粒子に直径 $1\mu\text{m}$ の光を当てると、何回かに一回ナノチューブの特徴的なラマンモードである高振動数側 (1590cm^{-1}) のグラファイトのラマン活性の光学モード (G バンド) を観測することができた。ナノチューブの場合はこの G バンドモードが基本的に 6 つのモードに分裂する。1997 年に糟谷らは G バンドの分裂幅は、グラファイトのフォノンの分散関係にそって分裂し、半径にほぼ反比例することを示した。一本のナノチューブの 1 つのスペクトル幅は、自然幅に相当する 8cm^{-1} 程度であり、G バンドの分裂を SERS で明確に示すことが可能になった。

一本のナノチューブの測定の成功は、入射光の光線の直径が $1\mu\text{m}$ のマイクロラマン分光による成果であり、各国でマイクロラマン分光をもちいた研究が活発になる。2000 年に Hafner らは、 2nm 程度の大きさの触媒超微粒子と気相化学蒸着 (Chemical Vapor deposition, CVD) をもちいて、Si 表面に孤立した単層ナノチューブを成長させることに成功した。同様な研究は現在松本らによっても精力的に進められている。この試料は、 $1\mu\text{m}$ 四方の大きさに数本のナノチューブが孤立して成長できる。この試料をもちいて、2000 年に Jorio らは共鳴マイクロラマン分光を用いて、一本のナノチューブのラマンスペクトルを測ることに成功した。光

の直径が $1\mu\text{m}$ 内に数本のナノチューブが存在するが、共鳴の条件を満たす確率は $1/50$ 程度であるので、実際の測定では 10 回に 1 回程度ラマン強度が観測されるくらいである。あまりナノチューブの表面密度を小さくすると、測定される確率が少なくなるので実験が困難になる。あまり多すぎると、一つの光のスポットに 2 本以上のナノチューブのシグナルが共鳴する。我々は実験で得られた 42 本のナノチューブのブリージングモードからすべての (n, m) を矛盾無く再現する片浦プロットの 2 つの理論的パラメータを決め、同定することに成功した (図 3)。図 3(b) では、半径の逆数の関数 $(1/d_t)$ で遷移エネルギー E_{ii} を片浦プロットをしたものである。1.58eV の入射光に対して、 $\pm 0.1\text{eV}$ の共鳴幅を仮定して、実線の間に入る点が共鳴条件を満たす (n, m) である。それぞれの丸と + の点は、それぞれ金属、半導体ナノチューブの (n, m) に対応している。共鳴幅に入る点に対応するブリージングモードの周波数 $(248/d_t \text{ cm}^{-1})$ とその強度を図 3(a) に示した。このデータを詳細に調べると (n, m) を 1 対 1 に対応することに成功した。2000 年の夏に MIT にいった『出稼ぎ先での成果』である。

さらに Jorio らは入射光のエネルギーをエネルギー可変レーザーを用いて共鳴条件を調べ、一本のナノチューブのラマンシグナルの共鳴のエネルギーの幅がわずかに 20meV であることを見いだした。従って、ファンホープ特異点の間の遷移エネルギーのわずかな違いでも装置を選べば感度よく分離でき、この実験方法の精度を確認してみせた。

一般に共鳴ラマン効果の共鳴条件は2つあり、入射光のエネルギーに共鳴する場合と、散乱光(入射光±フォノン)に共鳴する場合がある。ブリージングモードのフォノンのエネルギーが、直径1.4nmのナノチューブでは20meV程度であり、入射光と散乱光のエネルギー差が共鳴の幅の主な起源である。Souza Filhoらは一つの入射光のエネルギーに対する一本のナノチューブのブリージングモードのStokesとAnti-Stokesのラマン強度の比が、入射光と散乱光のエネルギー位置が結合状態密度のどこに存在するかによって決まり、これを利用して (n, m) をより高い精度で定める方法を見いだした。通常のラマン分光では、Anti-Stokesのラマン強度がStokesの強度より小さいのであるが、共鳴ラマンの場合には強度が逆転することがある。この解析でもちいた2つの理論的パラメータを有効数字3桁までフィッティングして出すことが出来た。この値は同じ実験を独立に別のサンプルで行っていたYuらも驚くべきことに3桁とも一致した値をだし、この方法の正確性を裏付けた。

5 現在のナノチューブのラマン分光の展開

現在は各国で、原子間力顕微鏡(AFM)でナノチューブの場所を決め、同時にナノチューブの共鳴ラマン分光を行う装置が稼働しているはずである。またより細い光のビームが可能である近接場光を用い、さらにエネルギー可変領域の広いレーザを組み合わせると、一本のナノチューブで複数

の共鳴条件でラマンシグナルを得ることができるので、 (n, m) の同定を決定的にすることが可能である。この方法は従来のSPM(STM/STS)を用いる方法より高速(1分以内)に実験ができる。各国の研究者がナノチューブ国家プロジェクトでそれぞれ工夫をこらした装置を組み立てて研究にしのぎをけずっている。工夫、金力、人力、そして良い理論家を有するところに勝利がある。腕の見せどころだ。

このような装置の意義は、単にラマン分光をナノチューブ科学に適用するだけでなく、半導体としてのナノチューブの評価に利用できるところにある。現在の生成法ではおおよそのナノチューブの半径を制御して作成することはできるが、螺旋度まで制御することはできない。当然のことながら、半導体と金属をも分離して作ることもできていないのである。Collinらは最近、空気中で電流を過剰に流すことで金属ナノチューブを選択的に焼いてしまい、半導体ナノチューブだけを残し半導体デバイスとして“NOT”の回路を作った。これは単純ではあるが大変特筆すべき方法である。さらに共鳴ラマン分光を用いれば短時間でナノチューブの同定ができるので、ナノチューブを『ナノピンセット』でつまんで集積回路のところに移動する技術と併せて、集積回路を組み上げることが可能である。このようにナノメートルの世界でラマン分光は見る道具として最も有効な手段となり、『見る』ための基本的な技術はすでに完成したと申し上げる。あとは手足となる部分と、Siとは全く異った集積回路プロセスを確立することが緊急課題となるはずで

ある。

謝辞: 本研究は、MIT グループの G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, A. Jorio, A.G. Souza Filho, M. A. Pimenta, S. D. M. Brown, K. Kneipp, J. Hafner, 他多くの人との共同研究の成果である。本稿に関する研究の一部は、文部科学省科学研究費 (No.13440091) による成果である。

[文献] 以下に代表的な本と関連する解説を紹介する。詳しい文献は、解説記事の文献, Web 等を参考されたい。

- 1) “Physical Properties of Carbon Nanotube”, R. Saito, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, Imperial College Press London (1998).
- 2) “カーボンナノチューブの基礎” 齋藤 弥八、坂東 俊治 著、コロナ社 (1998).
- 3) “Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes”, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and P. C. Eklund, Academic Press, New York (1995).
- 4) 最近のナノチューブの特集号として、(a) 『特集: カーボンナノチューブ – 期待される材料開発』、機能材料 5 月号, <http://www.cmcbooks.co.jp>. (2001.5), (b) 『カーボンナノチューブ – ナノデバイスへの挑戦』、化学フロンティア 2, 田中一義編、化学同人 (2001.1) 化学関連中心解説特集号。(c) 信学技報, ED2000-274-281, (2001.3), 電気情報通信学会、などがある。
- 5) “Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties

and Applications”, Eds. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and P. Avouris, Springer-Verlag (2001), **最新の共著の専門書。**

6) M. S. Dresselhaus and P. C. Eklund, *Advances in Physics* **49**, 705 (2000). **ラマン効果の総説。**

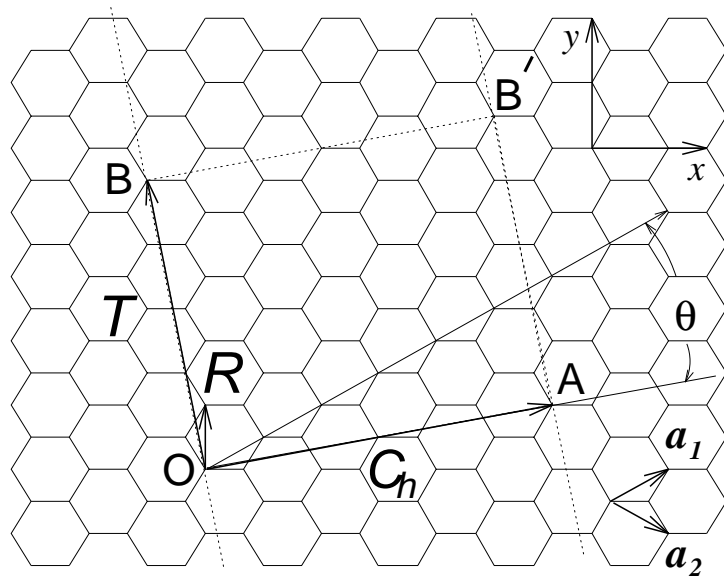
7) **我々の最近の論文として、** K. Kneipp et al, *Phys. Rev. B* **63** (2000) 081401-1-4, A. Jorio et al, *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001) 1118, *Phys. Rev. B* **63**, 245416 (2001), A. G. Souza Filho et al., *Phys. Rev. B* **63**, 241404 (2001) R. Saito et al. *Phys. Rev. B* in press (2001) **とその引用文献。**

図注

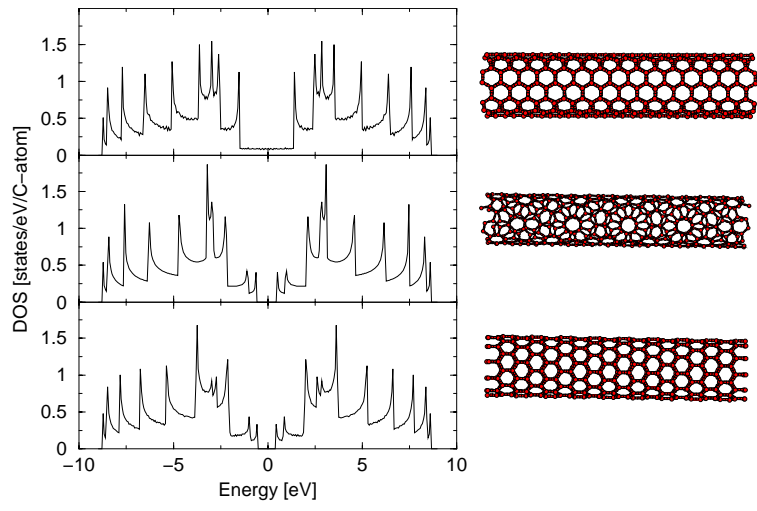
図 1 2次元グラファイトの六方格子. O と A、B と B' をつなぐと、(4,2) の単層ナノチューブができる。

図 2 状態密度 (左) と立体構造 (右)。上から (6,6) アームチェアナノチューブ, (8,3) カイラルナノチューブ, (11,0) ジグザグナノチューブ。

図 3 (a) 実験の 42 個の異なるスポットで観測されたブリージングモードの周波数と、強度。(b) 計算したエネルギー差 E_{ii} を直径の逆数 $1/d_t$ でプロットしたもの。 $\gamma_0 = 2.9 \text{ eV}$ と $\omega_{\text{RBM}} = 248/d_t$ の関係式を使っている。丸は金属ナノチューブ (E_{ii}^{M})、十字は半導体ナノチューブ (E_{ii}^{S})。



☒ 1.



2.

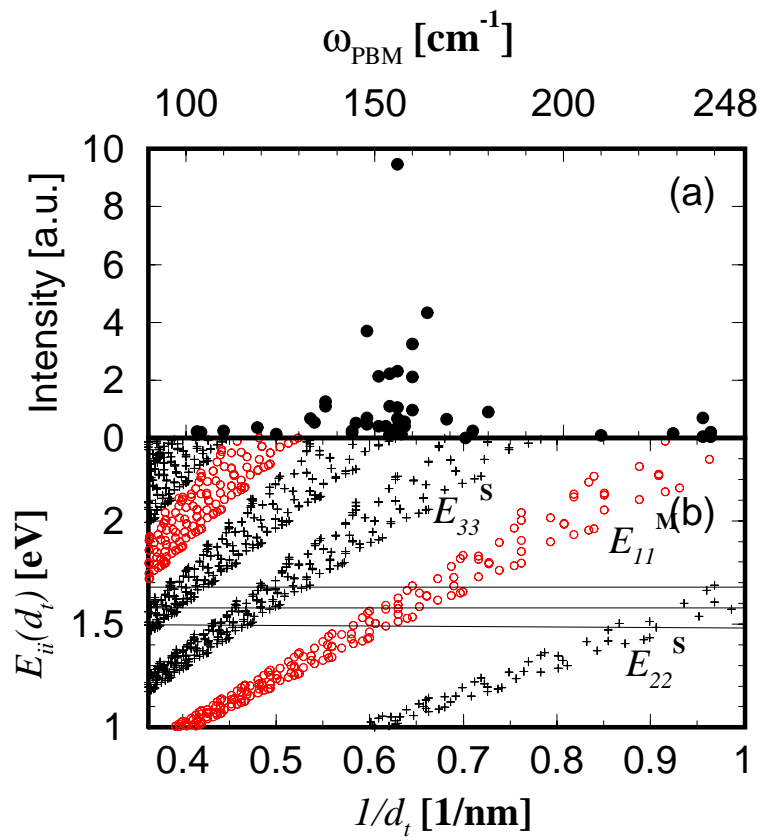


Figure 3.