

レーザー分光法によるナノスケール物性計測

丸山茂夫（東京大学），千足昇平（東京理科大学）

1. はじめに

ナノサイズの構造を持つ物質の中で単層カーボンナノチューブ（single-walled carbon nanotube, SWNT）は，今日最も注目を集めている材料の一つである．現在，その合成方法や物性の解明といった基礎研究に加えて，応用に向けた研究も多くの分野で進められている．いずれの研究においてもSWNTの直径が1～2 nmと小さいため，その分析・評価技術は極めて重要である．ここでは，SWNTの分析に広く用いられている共鳴ラマン散乱分光法を紹介する．

2. 単層カーボンナノチューブとは

SWNTは図1(A)に示すような，一枚のグラファイトのシート（グラフェン）を円筒状に丸めた構造を持つ，直径数 nm，長さが数 μm から数 mm と非常にアスペクト比の高い物質である．図1(B)にグラフェンの6員環構造を示す．グラフェンの丸め方は1つのベクトル（ C_h ）で決まり，2つの基本格子ベクトル a_1 ， a_2 を用いて $C_h = n a_1 + m a_2$ と表現される．この2つの整数（ n ， m ）をカイラル指数と呼び，カイラル指数によってSWNTの幾何構造（直径など）は一意的に決まる⁽¹⁾．

アスペクト比の非常に大きい SWNT は，1次元物質と見なせ，このことによりバン・ホープ特異点と呼ばれる鋭いピーク構造（発散）を有する電子構造を持つことが知られている．その電子構造はカイラリティによって変化し，そのピーク間のエネルギー（遷移エネルギー）に対応する光を吸収したり，発光したりすることになる．

グラファイトは金属的な電気伝導を示すが，SWNT の電気伝導特性はそのカイラリティによって変化する．カイラル指数の $(n-m)$ の値が 3 の倍数の時は金属的，それ以外では半導体的な電気伝導性を示すことが知られている⁽¹⁾．これは，SWNT が円筒構造をとることにより，SWNT の電子波動関数に円周方向の周期境界条件が課されるために現れる興味深い SWNT 物性である．

3. SWNT のラマン散乱スペクトル

SWNT はナノスケールの物質であるため，光学顕微鏡による観察は困難である．そのためナノメートルやオングストロームオーダーの平面分解能を持つ走査型電子顕微鏡（scanning electron microscope, SEM），透過型電子顕微鏡（transmission electron microscope, TEM）または走査型プローブ顕微鏡（scanning probe microscope, SPM）などが観察に用いられる．これらに加え，SWNT サンプルの分光分析手法としてレーザーを用いた共鳴ラマン散乱分光法やフォトルミネッセンス分光がよく用いられる．

物質に光を照射した際，吸収された光は物質と相互作用を

起こす．相互作用として光が物質の格子振動とエネルギーの授受をし，入射光とは異なるエネルギー（波長）の光が散乱される現象をラマン散乱と呼ぶ．特に，入射光が格子振動にエネルギーを与え低いエネルギーの散乱光が生じる場合をストークス散乱，逆に格子振動からエネルギーを受け取る場合をアンチ-ストークス散乱と呼び，また全くエネルギーのやり取りをせず入射光と同じエネルギーの光を散乱する場合をレイリー散乱と呼ぶ．励起光とラマン散乱光のエネルギー差が振動のエネルギーに対応し，振動エネルギーは物質の構造（原子や結合の種類）によって決まることから，ラマン散乱スペクトルから物質の格子構造や組成を知ることができる．一般にラマン散乱測定には，可視光領域のレーザー光を励起光として用いることが多い．またラマンスペクトルは励起光と散乱光との波数の差（ラマンシフト， cm^{-1} ）を横軸にとり，縦軸に相対強度を取って表す．

SWNT の典型的なラマンスペクトルを図 2 に示す．SWNT のラマンスペクトルには 3 つの特徴的なピークが現れる． 1590 cm^{-1} 付近の G-band， 1350 cm^{-1} 付近の D-band，そして 100 から 300 cm^{-1} の領域の radial breathing mode (RBM) ピークである．G-band は炭素の 6 員環構造における振動に起因するため，グラファイトなど多くのカーボン材料にも見られるピークである．SWNT の場合，軸方向と円周方向の振動のエネルギーが若干異なるために，G-band のピークは， G^+ ピークと G^- ピークに分裂するとともに，金属性 SWNT の強い電子格子相互作用によるファノピーク (BWF,

Breit-Wigner-Fano とも呼ばれる) なども現れる。D-band はグラファイトの 6 員環構造の欠陥に由来するピークである。その為、グラファイト構造の結晶性を D-band 強度から見積もることができ、SWNT の場合も G-band と D-band の強度比 (G/D 比) からその結晶性や、不純物質 (アモルファスカーボンや結晶性の低いカーボンファイバー、多層カーボンナノチューブなど) の有無を議論することが可能である。図 2(B) に示すように 100 から 300 cm^{-1} あたりの低波数領域には、SWNT 特有である RBM ピークが出現する。この RBM とは、SWNT の直径が一様に伸縮する振動モードで、その振動数は直径におおよそ反比例することが知られている。その為、RBM ピークのラマンシフトからサンプル中の SWNT の直径分布を見積もることが可能である。

入射光やラマン散乱光のエネルギーが、物質の吸収遷移エネルギーに近い場合共鳴効果が生じ、ラマン散乱光強度が強くなる。これを共鳴ラマン散乱効果と言い、共鳴ラマン散乱効果によって通常のラマン散乱光は 10^4 から 10^5 倍にも増強される。さらに SWNT はカイラリティによって遷移エネルギーが異なることから、用いる励起光によって共鳴するナノチューブが変化し、同一サンプルでもそのスペクトルは図 2(A, B) にあるように、励起光の波長によって G-band および RBM ピークは異なる。特に図 2(B) にあるように RBM ピークは励起光によって大きく変化する。励起光のエネルギーと共鳴するカイラリティとの関係をまとめたものを Kataura プロット⁽¹⁾と呼び、この Kataura プロットを用いることで、測定され

た RBM ピークからサンプル中に含まれるカイラリティを求めることが可能である。

3. ラマンスペクトルの温度依存性

物質の温度が上昇すると原子の熱振動の振幅が大きくなり、その結果結合の振動数が低下するため、ラマンシフト（ラマンスペクトルのピーク中心値）は低波数側に移動する。また同時にラマンピークのピーク幅が増加する。図 3 に SWNT の G-band のラマンシフトの温度依存性を示す。測定は真空中にて低温（4 K）から高温（1000 K）の温度範囲で行ったものである⁽²⁾。4 種類の異なる生成法によって生成した SWNT に対し測定を行い、励起光は 3 つの波長（488.0, 514.5 及び 632.8 nm）を用いている。SWNT の G-band のラマンシフトは生成方法や生成条件によって若干の違いが見られるが、その温度依存性はほぼ同一であることが図 3 から分かる。また高温になればなるほど、温度に対するラマンシフトの変化量が大きくなる。この結果より、G-band のラマンシフトの変化量を計測することで SWNT 温度を求めることができる。SWNT は大気中では約 800 K まで酸化することなく安定して存在し、真空中では 1000 K 以上の高温まで安定な物質である。更に、非常に強い共鳴ラマン散乱効果により 1 本の SWNT からでも十分ラマンスペクトルが計測できる。例えば SWNT を温度計測対象面に塗布し、その G-band のラマンシフトを測定することで表面温度を測定することができる。また、励起レーザーのスポット径は通常数 μm であるが、SWNT を測

定面に局所的に分布させることで，微小領域のみの温度を計測することも可能である．

4. その場ラマン測定技術

SWNTの生成法として，レーザーオープン法，アーク放電法および化学気相堆積法(CVD, chemical vapor deposition)などが挙げられる．いずれの生成法でも，直径数nmの金属微粒子の触媒効果により分解された炭素原子からSWNTが構成される．特にCVD法はアルコールを炭素源として用いること(アルコール触媒CVD法⁽³⁾)で比較的穏やかな生成条件で高品質のSWNTが生成可能であり，現在最も注目を集めている生成法である．しかし，依然としてSWNTの成長メカニズムには不明な点が多いため，成長メカニズムを解明し，より高度な構造制御を可能にする生成技術を開発していくことが，今後の更なるSWNTのデバイス応用に必要である．

ここではSWNT成長メカニズムの解明に向け，サンプルの温度や雰囲気ガス(または真空)を制御できる環境制御型原子間力顕微鏡(atomic force microscope, AFM)にラマン散乱分光システムを組み合わせた実験装置内⁽⁴⁾で，SWNTを生成させた実験を紹介する⁽⁵⁾．SWNTの生成は，シリコン基板表面に分散したCo/Mo微粒子を触媒とし，エタノールを炭素源としたアルコール触媒CVD法を行う．実験装置を図4に示す．チャンバー内を真空にし，AFM試料台上のサンプル温度を上方からのレーザー照射によって制御する．その後，チャンバーにエタノールガスを導入しSWNT生成を行う．図5(A)

にこの CVD プロセスにおけるその場ラマンスペクトルを示す。測定は 1 秒毎に行っている。スペクトル (a) は真空中で加熱したときのサンプルから得られたもので、 500 cm^{-1} の鋭いピーク及び 950 cm^{-1} の弱いピークは基板のシリコンからのラマン散乱スペクトルである。シリコンピークにも G-band と同様な温度依存性があり⁽⁶⁾、ラマンシフトからこの時のシリコン基板温度が $830\text{ }^{\circ}\text{C}$ であることが分かる。この後、チャンパー内にエタノールガス (1.0 Torr) を導入し、その 2 分後のスペクトルがスペクトル (b) である。 1560 cm^{-1} 付近に弱い G-band が出現していることが分かり、時間と共にその強度が増加していく (スペクトル (c-e))。G-band のラマンシフトの温度変化量を考えると、この時の SWNT 温度も基板とほぼ同温度になっていることが分かる。

CVD プロセス全体における、その場ラマンスペクトルの G-band とシリコンピークの強度、およびシリコンのラマンシフトから計算した基板温度の時間変化を図 5(B) に示す。基板温度 (c) は非常に安定し、測定開始 1 分後の温度低下はチャンパー内へのエタノールガス導入によるものである。シリコンピーク強度 (b) は全く変化しないのに対し、G-band (a) はエタノールガス導入後約 1 分後に出現し、初期は急激な強度増加が見られたが、徐々に増加が小さくなりエタノール導入 6~7 分後には殆ど一定値を取る。この G-band 強度の時間変化は、SWNT の成長と考えることができ、金属触媒はエタノールガスと接触してしばらくした後 SWNT の生成を始めるといふ待機時間 (インキュベーションタイム) があることが明

らかとなる．また SWNT の成長は時間とともにその成長速度が遅くなりやがてその成長が停止するという，触媒に活性の寿命があることも分かる．

5. まとめ

ラマン散乱分光法は SWNT の分析において非常に強力な分析手法である．SWNT の結晶性や純度，直径分布が分かるだけでなく，SWNT の構造を決定するカイラリティも求めることが可能である．更に，その温度依存性から SWNT 温度を計測することや，その場測定を行うことにより SWNT の成長の時間変化を追うことも可能である．

文 献

(1)

Saito R, Dresselhaus G, Dresselhaus MS, Physical Properties of Carbon Nanotubes, (1998), Imperial College Press, London.

(2)

Chiashi S, Murakami Y, Miyauchi Y, Maruyama S, Temperature Measurements of Single-walled Carbon Nanotubes by Raman Scattering, *Thermal Science & Engineering*, **13** (4) (2005), 71-72.

(3)

Maruyama S, Kojima R, Miyauchi Y, Chiashi S, Kohno M, Low-temperature Synthesis of High-purity Single-walled Carbon Nanotubes from Alcohol, *Chemical Physics Letters*, **360** (2002), 229-234.

(4)

Chiashi S, Murakami Y, Miyauchi Y, Maruyama S, Cold Wall CVD Generation of Single-walled Carbon Nanotubes and In Situ Raman Scattering Measurements of the Growth Stage, *Chemical Physics Letters*, **386** (2004), 89-94.

(5) Chiashi S, Kohno M, Takata Y, Maruyama S, Localized

Synthesis of Single-walled Carbon Nanotubes on Silicon Substrates by a Laser Heating Catalytic CVD, *Journal of Physics: Conference Series*, **59** (2007), 155-158.

(6)

Balkanski M, Wallis RF, Haro E, Anharmonic Effects in Light Scattering Due to Optical Photons in Silicon, *Physical Review B*, **28**(4) (1983), 1928-1934.

Figures

図 1(A) カイラリティ(8,5)SWNTの構造。(B)グラフェンの6員環構造。

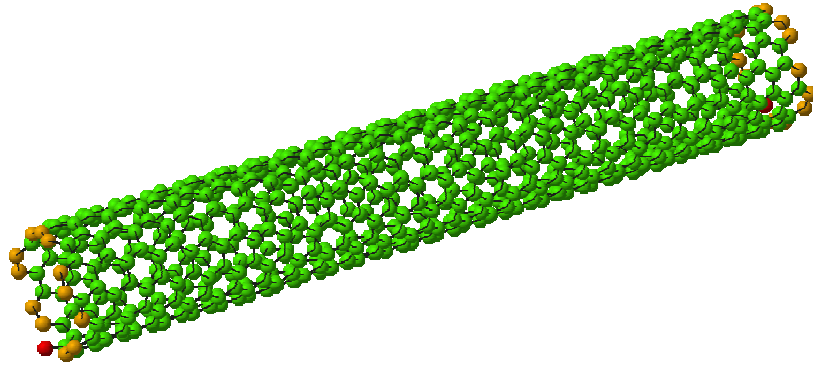
図 2 SWNTのラマンスペクトル。(A)G-bandと(B)RBMピーク。

図 3 G-bandピーク中心位置の温度依存性。

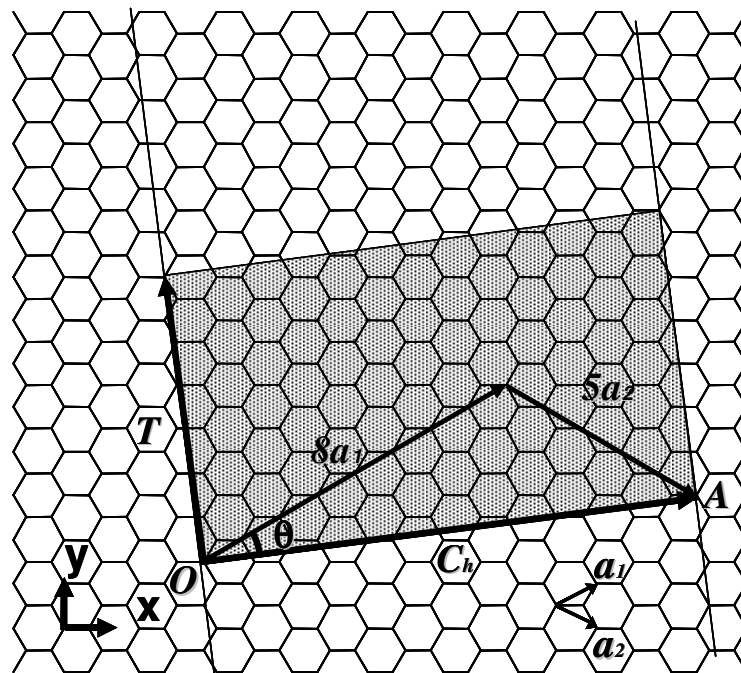
図 4 ラマン散乱スペクトルが同時測定可能な環境制御型原子間力顕微鏡。

図 5 アルコール触媒CVD中における(A)その場ラマン散乱スペクトルと(B)G-band, シリコンピークの強度および基板温度の時間変化。

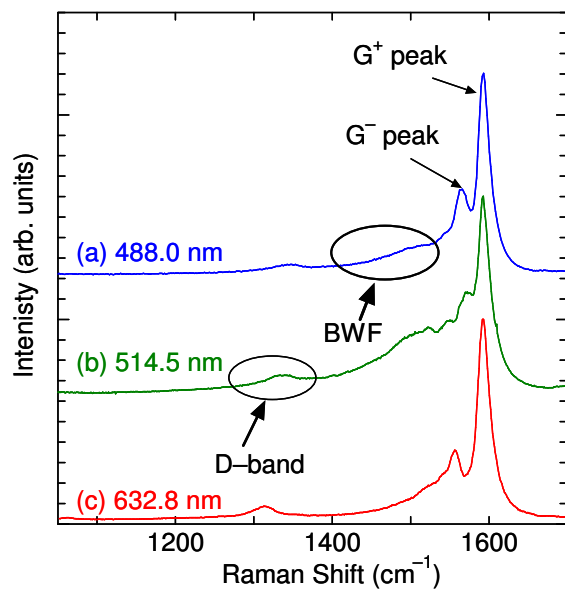
(A)



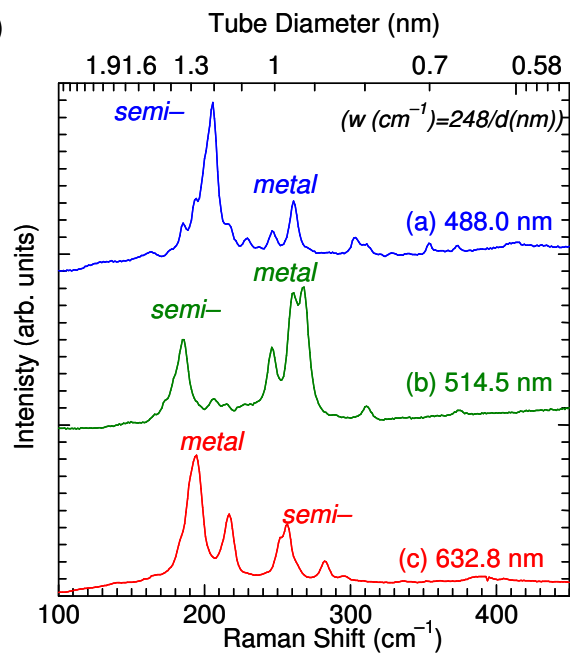
(B)

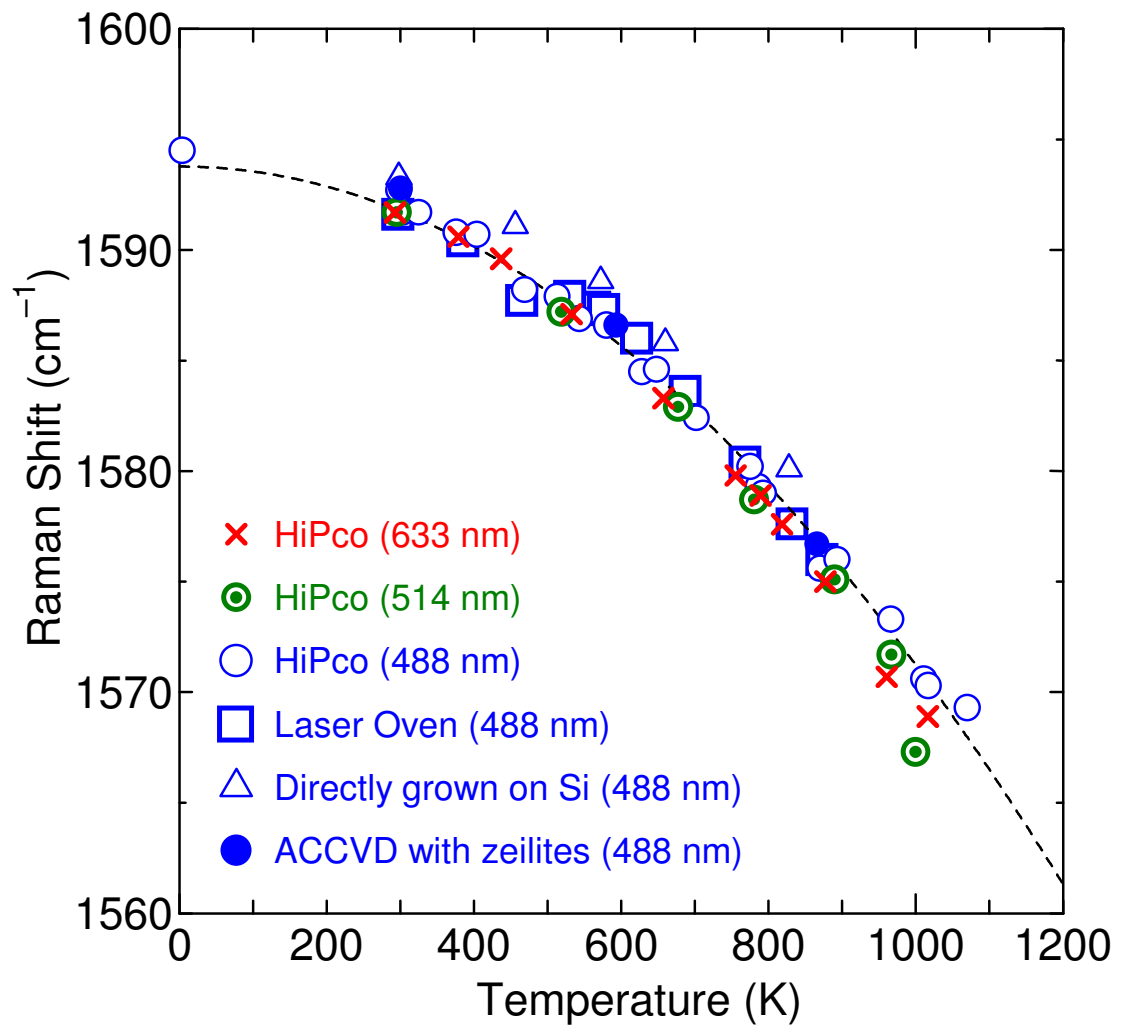


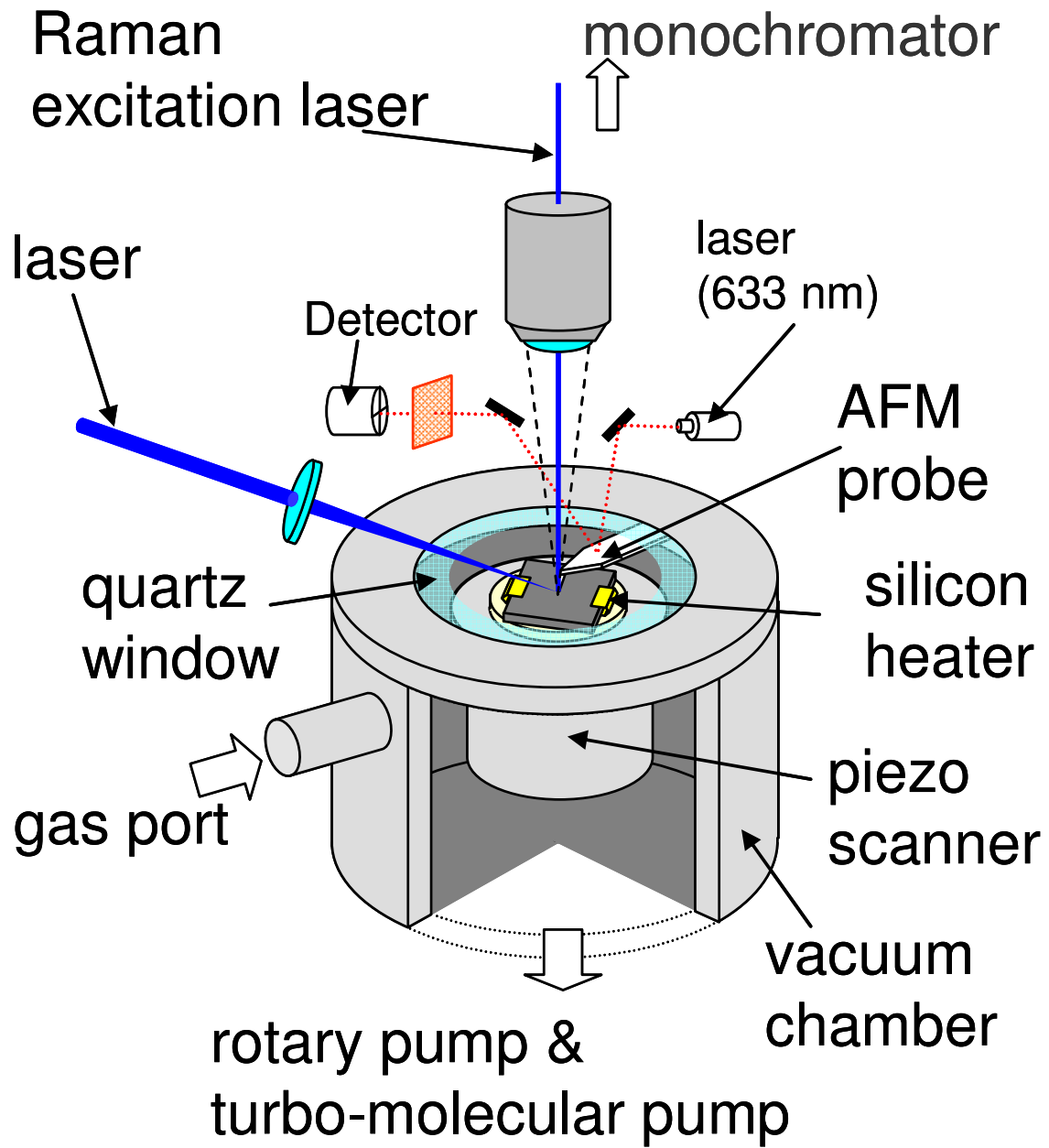
(A)



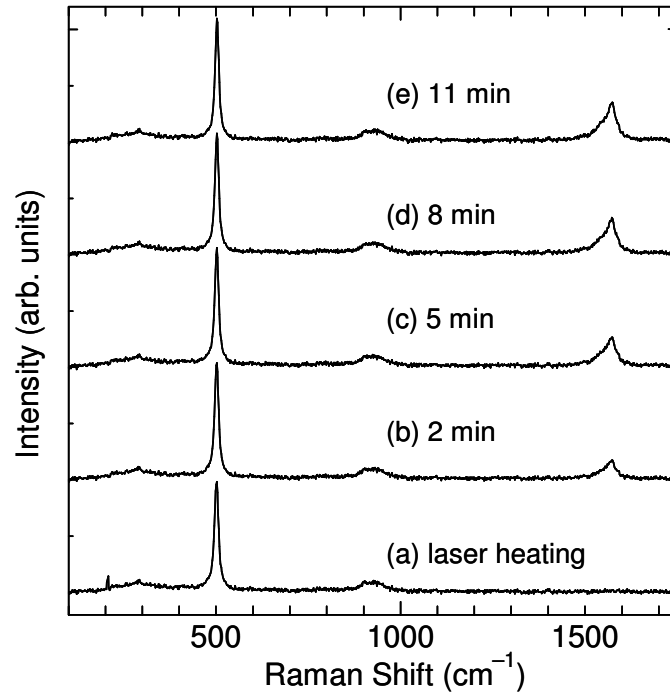
(B)







(A)



(B)

