

学位論文

環境 AFM 装置内での
単層カーボンナノチューブ生成と
その場ラマン測定

平成 17 年 12 月

千足 昇平

目次

第一章 序論

1.1	単層カーボンナノチューブ (SWNT)	5
1.2	SWNTs の構造	6
1.3	SWNTs の生成方法	11
1.4	ラマン散乱分光法	12
1.4.1	原理	12
1.4.2	ラマン散乱の理論	14
1.4.3	ラマン散乱の温度依存性	15
1.4.4	SWNTs のラマン散乱スペクトル	17
1.5	原子力間顕微鏡	20
1.5.1	原理	20
1.5.2	SWNTs の AFM 測定	21
1.6	研究背景	23
1.7	研究目的	23

第二章 環境制御型 AFM・ラマン散乱測定装置

2.1	序論	25
2.2	実験装置	26
2.3	結果と考察	29
2.3.1	AFM-ラマン同時測定	29
2.3.2	サンプル加熱法	31
2.3.2.1	カンタル線通電加熱法	31
2.3.2.2	シリコンヒーター通電加熱法	31
2.3.2.3	レーザー照射加熱法	32
2.3.3	サンプル温度測定法	33
2.3.4	加熱時におけるサンプルのエネルギー授受	35
2.3.4.1	真空中におけるレーザー加熱	35
2.3.4.2	ガス雰囲気におけるレーザー加熱	37
2.3.4.3	シリコンヒーター加熱における AFM 測定系への影響	39
2.4	結論	40

第三章 ラマン散乱スペクトルの温度依存性

3.1	序論	42
3.2	実験	43
3.3	結果と考察	44
3.3.1	シリコンラマン散乱スペクトルの温度依存性	44
3.3.2	SWNTs のラマン散乱スペクトルの温度依存性	48
3.3.2.1	G-band ピーク	48
3.3.2.2	D-band ピーク	53
3.3.2.3	RBM ピーク	55
3.3.3	ラマン散乱スペクトルによる温度測定	67
3.4	結論	70

第四章 SWNTs 生成プロセスにおける AFM・ラマン観察

4.1	序論	72
4.2	実験	74
4.3	結果と考察	75
4.3.1	AFM サンプルステージ上での SWNTs 合成	75
4.3.1.1	カンタル線通電加熱による CVD 合成	75
4.3.1.2	シリコンヒーターによる CVD 合成	76
4.3.1.3	レーザー加熱による CVD 合成	80
4.3.2	SWNTs の CVD 合成時における AFM 及びその場ラマンスペクトル測定	84
4.3.2.1	CVD プロセス中におけるラマンスペクトル測定	84
4.3.2.2	SWNTs 成長のその場 AFM 観察及びラマン散乱測定	87
4.4	結論	96

第五章 結論

結論	98
謝辞	99
文献	100

第一章 序論

1.1 単層カーボンナノチューブ (SWNT)

これまで炭素の同素体として、 sp^3 結合による三次元の立体構造をもつダイヤモンド及び、 sp^2 結合による二次元構造のグラファイト（黒鉛）が存在することは良く知られていた。更に第三の同素体としてフラーレン C_{60} が1983年に発見[1]されて以降、 C_{70} 、 C_{82} といったサイズの異なるフラーレンや、フラーレンの内部に金属原子を取り込んだ金属原子内包フラーレンといったカーボンクラスタに関する研究がさかんに行われていった。Fig. 1.1 に主なナノサイズのカーボン物質を示す。

そしてグラファイトの1枚のシートを筒状に丸め、それらが入れ子状に何重にも重なった構造を持つ多層カーボンナノチューブ (multi-walled carbon nanotube, MWNT) の発見に続き[2]、1993年に一重のみの筒状構造を持つ単層カーボンナノチューブ (single-walled carbon nanotube, SWNT) が発見された[3]。SWNTsは炭素が平面上に結合したグラファイトのシートを丸めて筒状にした、直径1~2 nm、長さ数 μm という非常に細長い構造を持つ物質である。このSWNTsはその興味深いナノレベルの形状はもちろんであるが、例えば巻き方によって金属性や半導体性と変化する電気伝導性や、高い機械的強度、また軸方向に高い熱伝導率を示すという特異な物性を示し、多くの分野で注目を集め研究が盛んに行われている。その生成方法についてはSWNTsの発見のきっかけとなったアーク放電法[4]の他に、レーザー蒸発法[5]、化学蒸着法 (Chemical Vapor Deposition method, CVD method) [6]と言った様々な生成方法が開発・研究されていき、現在ではSWNTsが市販されるレベルにまで生産性も高められている。

また、SWNTsだけではなく、SWNTsの内部に C_{60} などのフラーレンを詰め込んだピーポッド (peapod) と呼ばれるものや、先端が円錐形をした単層カーボンナノホーン (single-walled carbon

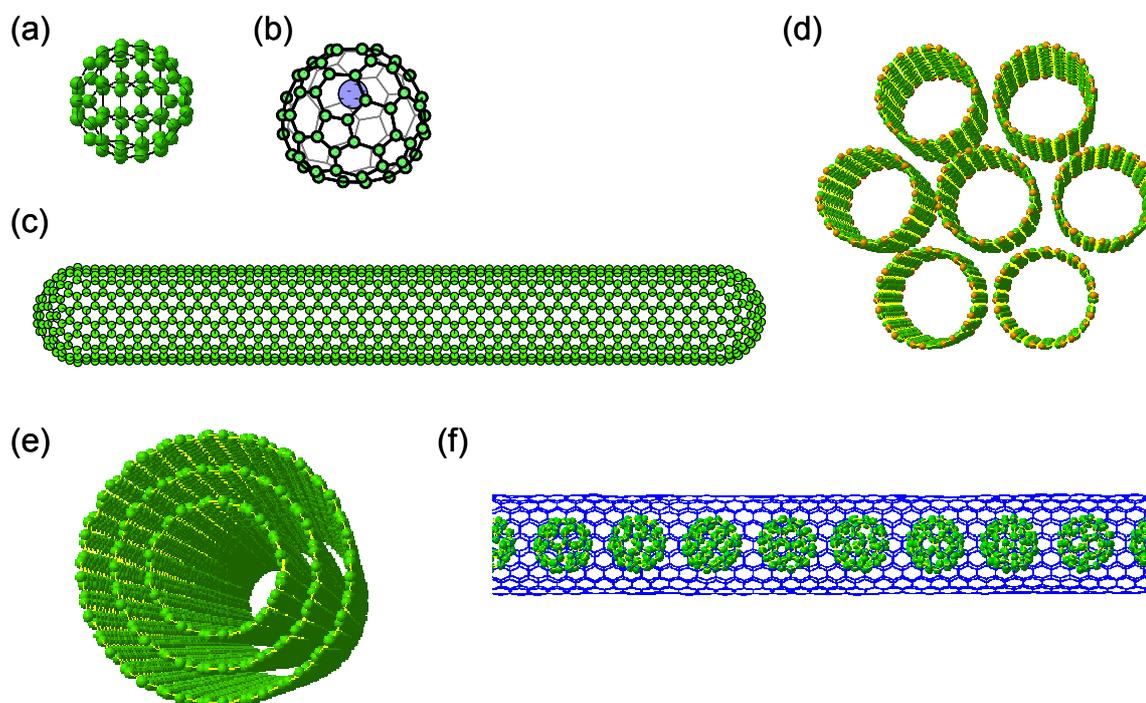


Fig. 1.1. Images of (a) C_{60} , (b) $\text{La}@C_{82}$, (c) SWNT, (d) bundled SWNTs, (e) MWNT and (f) peapod.

nanohorn, SWNH), さらには SWNTs と MWNTs の中間的な存在として注目を集めている二層カーボンナノチューブ (double-walled carbon nanotube, DWNT) という新しいナノサイズのカーボン物質も現れてきている. SWNH はその表面積が大きいことから, ガス吸着や触媒の担持体としての利用が考えられ, DWNTs は SWNTs と同程度の直径や長さを持ちながら, 強度が SWNTs より優れるという特徴を有する.

これらナノカーボン材料の中でも SWNTs はその構造(直径や巻き方)により電気的, 光学的特性などの物性を制御できるという点でその注目は大きい. しかし通常の SWNTs 合成法では, 様々な直径, 巻き方の分布を持つ SWNTs が混在して生成されてしまい, 更に生成後これらを分離精製することも非常に困難な状況である[7]. 今後, SWNTs を用いた応用, ナノデバイスの実現には, 高度な構造制御が必要不可欠であり, 特にその構造を制御した生成技術が期待される場所である. その為には SWNTs の生成メカニズムを理解し, それに基づく生成法の確立がなくてはならない.

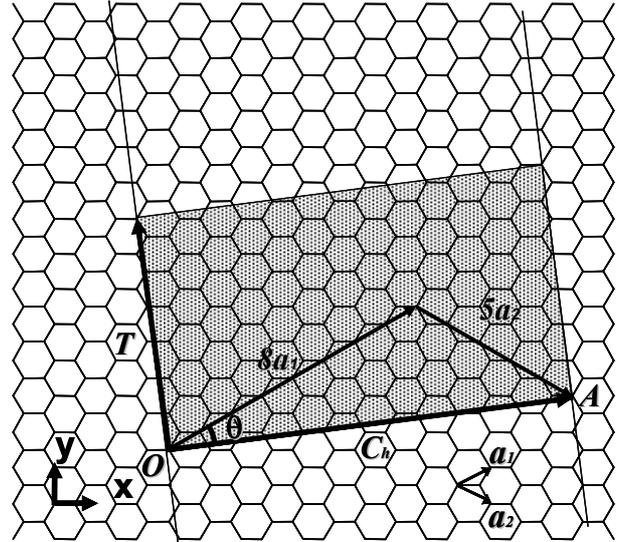


Fig. 1.2. Unrolled honeycomb lattice of a SWNT (8, 5).

1.2 SWNTs の構造

SWNTs の物性としては, 軸方向に非常に強い機械的強度や高い熱伝導性, カイラリティによって金属性と半導体性に変化する電気伝導性などがある. また, 先端の曲率が非常に小さいため優れた電界放出型電子源なることや, 表面や内部へのガス吸着特性も挙げられる. ここでは, SWNTs の幾何構造とともに電気的特性や光学特性に大きく関与するその電子構造と格子構造について述べる.

SWNTs の幾何構造

SWNTs は一枚のグラファイトのシートを筒状に丸めた形状をしており, この丸め方によって SWNTs の構造そしてその物性が決定する[8]. グラファイトの炭素原子の 6 員環構造を Fig. 1.2 に示す. 今点 O と点 A を重ねるようにグラファイトシートを巻くとすると, ベクトル OA をこの SWNT のカイラルベクトル (chiral vector) \mathbf{C}_h と呼び, 2 次元六方格子の基本格子ベクトル

$$\mathbf{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{1}{2}a \right), \quad \mathbf{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, -\frac{1}{2}a \right) \text{ を用いて,}$$

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \equiv (n, m) \tag{1.1}$$

と表現する.

但し, 炭素の原子間距離を a_{C-C} とした時, $a = |\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = \sqrt{3}a_{C-C} = \sqrt{3} \times 1.42 \text{ \AA}$ と定義する. この時

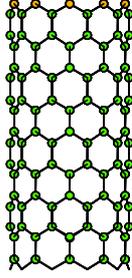
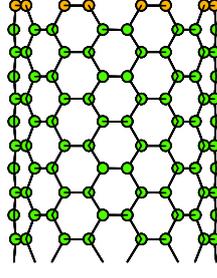
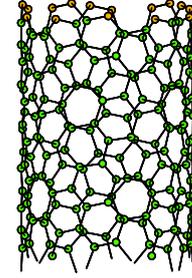
(a) zigzag (n,0)
(10, 0)(b) armchair (n,n)
(8, 8)(c) chiral (n,m)
(10, 5)

Fig. 1.3. Three chirality types of SWNTs ((a) zigzag (10, 0), (b) armchair (8, 8) and chiral (10, 5)).

得られた SWNTs の巻き方 (chirality) を 2 つの整数の組 (n, m) で表現する. このカイラリティで SWNTs の構造は一義的に決定する. 例えば, SWNTs の直径 d_t , カイラル角 θ , SWNTs の軸方向の基本並進ベクトルである格子ベクトル (lattice vector) \mathbf{T} は,

$$d_t = \frac{a\sqrt{n^2 + nm + m^2}}{\pi} \quad (1.2)$$

$$\theta = \tan^{-1}\left(\frac{\sqrt{3}m}{2n + m}\right) \quad (0 \leq |\theta| \leq \frac{\pi}{6}) \quad (1.3)$$

$$\mathbf{T} = \frac{\{(2m+n)\mathbf{a}_1 - (2n+m)\mathbf{a}_2\}}{d_R} \quad (1.4)$$

$$|\mathbf{T}| = \frac{\sqrt{3}}{d_R} |\mathbf{C}_h| \quad (1.5)$$

但し, d_R は n と m の最大公約数 d を用いて

$$d_R = \begin{cases} 3d & \text{if } (n-m) \text{ is mutiple of } 3d \\ d & \text{if } (n-m) \text{ is not mutiple of } 3d \end{cases} \quad (1.6)$$

と, 表現される. また, カイラルベクトル \mathbf{C}_h と格子ベクトル \mathbf{T} で囲まれる SWNTs の 1 次元基本セル内に含まれる炭素原子数 $2N$ は

$$2N = 2 \frac{|\mathbf{C}_h \times \mathbf{T}|}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|} \quad (1.7)$$

となる.

カイラリティが $(n, 0)$ ($\theta = 0^\circ$) の時ジグザグ型 (zigzag), (n, n) ($\theta = 30^\circ$) の時, アームチェア型 (armchair), その他の場合をカイラル型 (chiral) チューブと呼ぶ. Fig. 1.3 に 3 つのカイラリティの異なる SWNTs の構造を示す. ジグザグ型 SWNT では軸に垂直な面で切った切断面の炭素原子の並びがジグザグになっており, 一方アームチェア型 SWNT の場合は肘掛け椅子のように並んでいることがこの図からも分かる.

SWNTs の電子構造

SWNTs の電子構造は、グラファイトの電子構造に、SWNTs の円筒構造の影響を考慮することで理解される。

グラファイトの電子構造はタイトバインディング (tight-binding) 近似と、グラファイトが周期構造を持つことからブロッホの定理を用い計算することが出来る。物性に大きく関与するのはフェルミ準位近傍の π バンド及び π^* バンドであり、これらは炭素原子の $2P_z$ 軌道由来であるため、単位格子内の二つの炭素原子 A, B の $2P_z$ 軌道を考慮する[9]。

タイトバインディング計算の結果得られる、グラファイトの π バンド (結合性) 及び π^* バンド (反結合性) のエネルギーの分散関係 ($E_{\text{graphite}}^{\pm}(\mathbf{k})$) は、

$$E_{\text{graphite}}^{\pm}(\mathbf{k}) = \frac{\varepsilon_{2p} \pm \gamma_0 \omega(\mathbf{k})}{1 \pm s \omega(\mathbf{k})} \quad (1.8)$$

となる。但し、 $\mathbf{k}=(k_x, k_y)$ は電子波動関数の波数ベクトル、 ε_{2p} は $2P_z$ 軌道のエネルギー、 γ_0 は最近接炭素原子間の共鳴エネルギー (トランスファー積分)、 s は重なり積分であり、 $\omega(\mathbf{k})$ は

$$\omega(\mathbf{k}) = \sqrt{|f(\mathbf{k})|^2} = \sqrt{\left[\exp(ik_x a / \sqrt{3}) + 2 \exp(-ik_x a / 2\sqrt{3}) \cos(k_y a / 2) \right]^2} \quad (1.9)$$

となる。ここで複号 (±) は+が π バンド、-が π^* バンドに対応する。グラファイトの場合は波数ベクトル \mathbf{k} のとりうる範囲は第一ブリルアンゾーン (Brillouin zone) で与えられる。1次元で考えた場合、原子が離散的に並んでいるため原子間距離 a より短い波長の波が高波長の波と等価になることから、考慮すべき波長範囲は、

$$-\frac{\pi}{a} < \lambda < \frac{\pi}{a} \quad (1.10)$$

となり、これを2次元で考えた時の波数ベクトル \mathbf{k} の取りうる範囲が第一ブリルアンゾーンで表される。Fig. 1.4 にグラファイトのブリルアンゾーンを示す。

これらの結果を用いて SWNTs の電子構造を考える。SWNTs の円筒形構造に由来する周方向の周期境界条件により、周方向において取りうる波数ベクトル $\mathbf{k}(k_x, k_y)$ が制限される。SWNTs のエネルギー分散関係 $E_{\mu}^{\pm}(\mathbf{k})$ は、

$$E_{\mu}^{\pm}(\mathbf{k}) = E_{\text{graphite}}^{\pm}(\mathbf{k}) \left(k \frac{\mathbf{K}_2}{|\mathbf{K}_2|} + \mu \mathbf{K}_1 \right) \quad (1.11)$$

$$\text{但し、} \left(-\frac{\pi}{T} < k < \frac{\pi}{T} \quad , \quad \mu = 1, \dots, N \right)$$

\mathbf{K}_1 と \mathbf{K}_2 は

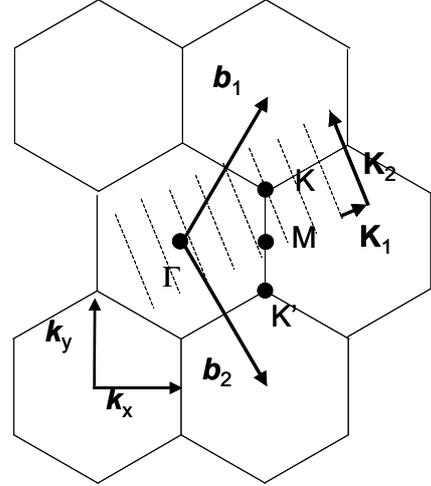


Fig. 1.4. Part of the expanded Brillouin zone of graphite.

$$\mathbf{K}_1 = \{(2n+m)\mathbf{b}_1 + (2m+n)\mathbf{b}_2\} / Nd_R \quad \text{及び} \quad \mathbf{K}_2 = (m\mathbf{b}_1 - n\mathbf{b}_2) / N \quad (1.12)$$

で、と表現され、

\mathbf{b}_1 と \mathbf{b}_2 は、

$$\mathbf{b}_1 = \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, 1 \right) \frac{2\pi}{a}, \quad \mathbf{b}_2 = \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, -1 \right) \frac{2\pi}{a} \quad (1.13)$$

と表現される定義される逆格子ベクトルである (Fig. 1.4). つまり、グラファイトのブリルアンゾーンで $\mathbf{K}_1, \mathbf{K}_2$ で表される N 本のライン (カッティングライン) 上の波数ベクトル \mathbf{k} のみを SWNTs は取ることになる.

このように SWNTs は 1 次元的電子構造を持つため、その電子状態密度 (electronic density of state, eDOS) には 1 次元電子構造の特徴であるヴァン-ホーブ特異点 (van Hove singularity) と呼ばれる状態密度に非常に鋭いピークが現れる. 例として Fig. 1.5 にタイトバインディング近似計算から求めた 3 種類のカイラリティの SWNTs の電子状態密度を示す. フェルミ準位 (E_F) を 0 とし、 E_F 以下のエネルギー準位 (荷電子帯, valence band) は電子によって占有され、 E_F 以上のエネルギー準位 (導伝帯, conduction band) は空軌道になる.

SWNTs はこのヴァン-ホーブ特異点間のエネルギー (E_{ii} 及び $E_{ii\pm j}$) に対応する光を吸収・放出するため、光学特性を理解する上で SWNTs の eDOS は重要である. また、SWNTs の電気的特性もこの eDOS による説明が可能である. グラファイトのエネルギーの分散関係において、 K 点において荷電子帯と導伝帯が E_F で接しているため、グラファイトは 0 ギャップ半導体と呼ばれる. SWNTs の場合、カイラリティ (n, m) において $(n-m)$ が 3 の倍数の場合にカッティングラインが K 点を横切る. この時、SWNTs の E_F の電子状態密度が 0 でなくなり金属的電気伝導性を示すことになる. 一方、 $(n-m)$ が 3 の倍数でない場合はカッティングラインが K 点を通らず、SWNTs において E_F での eDOS が 0 となり、ギャップが開くことになるため半導体的電気伝導性を示す. また、この時のエネルギーギャップは SWNTs の直径に反比例する.

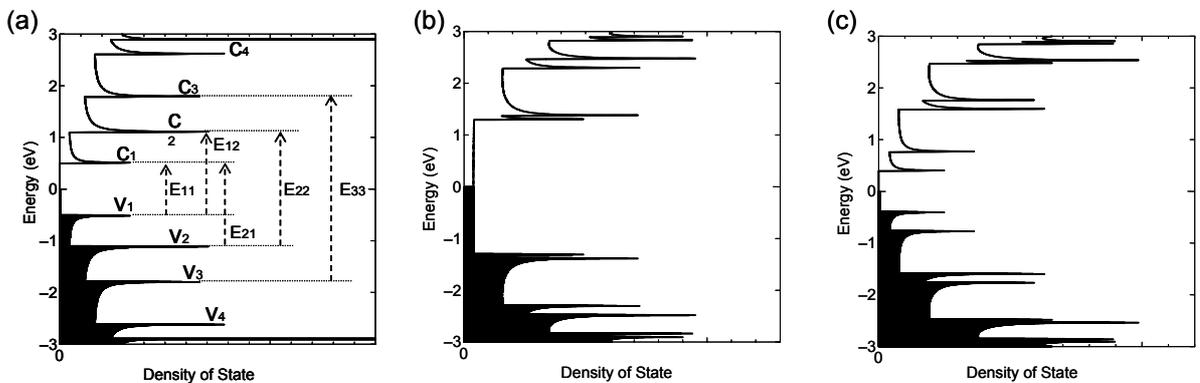


Fig. 1.5. Electric density of state (DOS) of SWNT (a) (10, 0), (b) (8, 5) and (c) (10, 5). These DOS were calculated with tight-binding approximation with $\gamma=2.9$ eV, $s=0$, $a_{c-c}=0.144$ (Å).

SWNTs の格子構造

SWNTs は軸方向に高い熱伝導率を持つという熱伝導特性が期待されている。また、フォノンの振動が関係するラマン散乱分光法において、フォノン構造を理解することは重要である。Fig. 1.6 に SWNTs (カイラリティ(5, 5)) のフォノン分散関係を示す。SWNTs の単位格子内に N 個の炭素原子が含まれるとき、一つの波数ベクトル \mathbf{k} に対して 2 つの横波 (transverse wave) と 1 つの縦波 (longitudinal wave) があることからフォノン分散関係には $3N$ 本の曲線 (分岐, branch) が存在する。このうち、3 つ存在する $|\mathbf{k}| \approx 0$ で $\omega=0$ となる分岐を音響モード (acoustic) と呼び、 $(3N-3)$ 本存在する $|\mathbf{k}| \approx 0$ で $\omega=0$ とならない分岐は光学モード (optical) と呼ばれる。

SWNTs は円筒構造を持つことによる特徴的な振動モードが現れる。一つはラマン散乱スペクトルにおいて RBM (radial breathing mode) ピークとして知られる、SWNTs の直径が伸縮する振動に対応するモードである。もう一つは、F モードと呼ばれるモードである[10]。これは、SWNTs 全体が波を打つように振動するモードである。

熱伝導率には電子とフォノンの双方の寄与があるが、そのうちフォノンによる熱伝導率 λ_{ph} は、

$$\lambda_{ph} = \sum C V^2 \tau \quad (1.14)$$

と、表され、 C はフォノン比熱、 V は群速度、 τ は緩和時間である。SWNTs の場合、熱伝導率の高いことで知られるダイヤモンドと比較しても群速度 ($d\omega/dk$) が大きいこと、また欠陥が少なければフォノンの境界散乱が少なく更に一次元構造であるため Umklapp 散乱が少ないため緩和時間 τ が長くなることから、高いフォノンによる熱伝導率が期待される。

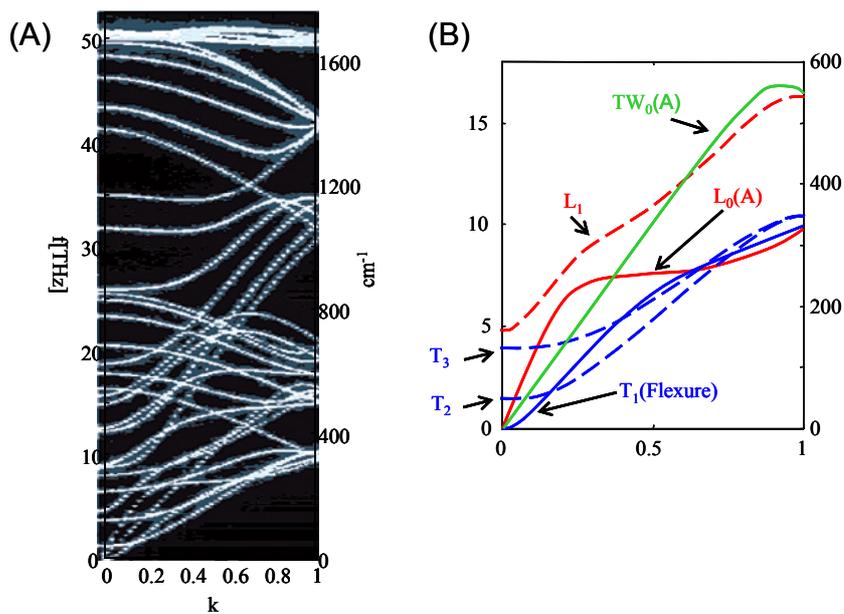


Fig. 1.6. (A) Phonon dispersion relationship of SWNTs (5, 5), and (B) the zoom in low frequency range.

1.3 SWNTs の生成方法

SWNTs の生成は様々な方法が試みられているが、ここでは代表的なものを挙げる。

アーク放電法

アーク放電法[4]では電極として炭素棒を用い、二つの炭素棒間でアーク放電を発生させる。この時、炭素棒に微量の金属 (Fe, Co, Ni, Rh, Pd, Pt, Y, La など) を含ませ、Ar や He ガス雰囲気中でアーク放電を行うと 3000~4000 °C に加熱された炭素及び触媒金属が蒸発する。その後チャンバー内で冷却されていく過程で、チャンバー内や陰極の炭素電極に SWNTs を含む煤が生じる。アーク放電法による生成は生成量が比較的多い反面、アモルファスカーボンなどの副生成物を多く含み SWNTs の純度は比較的低い。

レーザーオープン法

Ar などのガス中で金属 (Ni-Co, Ph-Pd など) を微量 (数 at%) 含む炭素ロッドを 1200 °C 程度に加熱し、炭素ロッドにレーザーを照射すると、約 6000 °C 近くにまで加熱された炭素及び金属が蒸発する。蒸発した炭素及び金属はガス流中で冷却され、その際金属の触媒作用によって SWNTs が生成されていく。このレーザーオープン法[5]で生成される SWNTs は直径分布が狭いことが特徴で、生成量が少ないが副生成物の生成量を抑えることができ高純度での生成が可能である。

化学気相蒸着 (CVD)法

SWNTs 生成には CVD 法[6]の場合もアーク放電法やレーザーオープン法と同様、金属微粒子による触媒作用が必要である。CVD 法では、炭素ガスを加圧、加熱またはプラズマなど様々な方法で金属触媒と反応させ SWNTs を得る。触媒は基板や担体に担持された状態や、気相中で炭素ガスと混合させ用いる。担持された触媒の場合、その位置や密度・大きさなどを制御することが可能であり、SWNTs デバイス作成などに適していると言える。一方、気相中で反応させる方法は連続的に生成を行うことが出来るので HiPco 法[11]に見られるように大量合成法として用いられる。

炭素ガスとしては炭化水素ガス、一酸化炭素 (HiPco 法) またはアルコール[12, 13]が用いられ、また生成効率を上げるため同時に水素などを添加することが多い。

1.4 ラマン散乱分光法

1.4.1 原理

ラマン散乱 (Raman scattering) は 1928 年インドの C. V. Raman らにより観測された[14, 15]. 物質に入射した光がその格子構造と相互作用を起こし, その結果生じる散乱光 (ラマン散乱光) を測定することで物質の格子構造に関する情報を得ることができる.

物質は光を吸収すると励起状態を生じる. この励起状態が格子振動 (phonon) と電子格子相互作用によりエネルギーをやり取りし, 光 (散乱光) を放出して再び基底状態に戻る. この過程においてフォノンとのエネルギーのやり取りをせずに散乱光を放出した場合, 散乱光は入射光と同じエネルギーを持つレイリー散乱

(Rayleigh scattering) となる. 一方, フォノンとの相互作用によりエネルギーの授受をすることで入射光とエネルギーの異なる散乱光を放出する時, これをラマン散乱と呼ぶ. フォノンにエネルギーを与え (フォノンの放出), 入射光のエネルギーより散乱光のエネルギーが減少している場合の散乱光をストークス散乱 (Stokes scattering), 逆にエネルギーをフォノンから得た (フォノンの吸収) 場合をアンチストークス散乱 (anti-Stokes scattering) と呼ぶ.

Fig. 1.7 に硫黄のラマンスペクトルを示す. ラマンスペクトルは横軸に入射光と散乱光の波長差 ω (波数 (cm^{-1})), 縦軸にスペクトル強度をとり, ピークの位置をラマンシフトと呼ぶ. 波数が正のものがストークス散乱, 負のものがアンチストークス散乱とし, 0 cm^{-1} にある強いシグナルは励起光のレイリー散乱である. 各ピークは物質中のラマン活性な振動モードに対応している.

一般的にラマン散乱光の強度は入射光に対して非常に弱い. しかし, 入射光のエネルギーと物質の遷移エネルギーが近い場合, 共鳴現象を起こしラマン散乱光は増強される. 特に, 入射光のエネルギーと遷移エネルギーが一致する場合を真正共鳴, 完全には一致しない共鳴を前期共鳴という. 一致しない場合, 励起状態は物質内ではとりえないエネルギー状態になることになるが, 不確定性原理によりその励起状態は仮想準位として許される. 更に, 入射光と遷移エネルギーが共鳴を起こす場合を入射光共鳴, フォノンとのエネルギーをやり取りした後の散乱光が遷移エネルギーと共鳴を起こす散乱光共鳴の 2 種類がある.

また, 複数のフォノンとエネルギーをやり取りした場合, 相互作用を起こしたフォノンの数に従い, 2 次, 3 次 \dots のラマン散乱と呼ぶ. 次数が上がるに従いフォノンの散乱確率が下がる為, 散乱強度は弱くなる. ただし, ラマンシフトはポテンシャルの非調和項の影響で, 2 倍, 3 倍 \dots とはならず, 若干小さい値を示す. また周波数の異なる複数のフォノン ($\omega+\omega'$) と相互作用してラマン散乱が生じることもある.

ラマン散乱測定装置には主にマクロラマン分光装置とマイクロラマン分光装置の 2 種類がある.

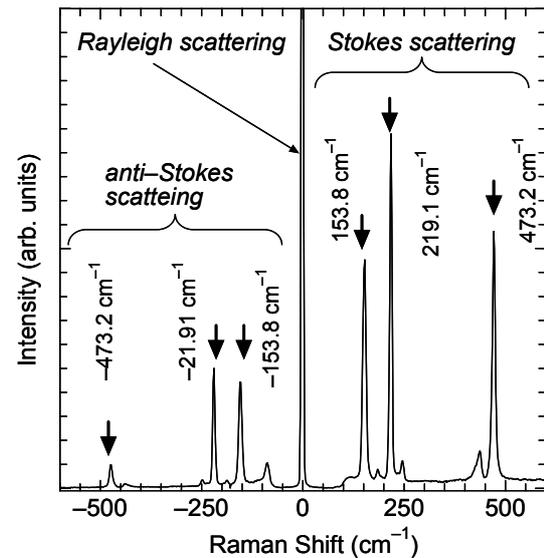


Fig. 1.7. Raman scattering from sulfur measured at 300 K. The strong signal at 0 cm^{-1} is Rayleigh scattering (the excitation laser wavelength was 488.0 nm).

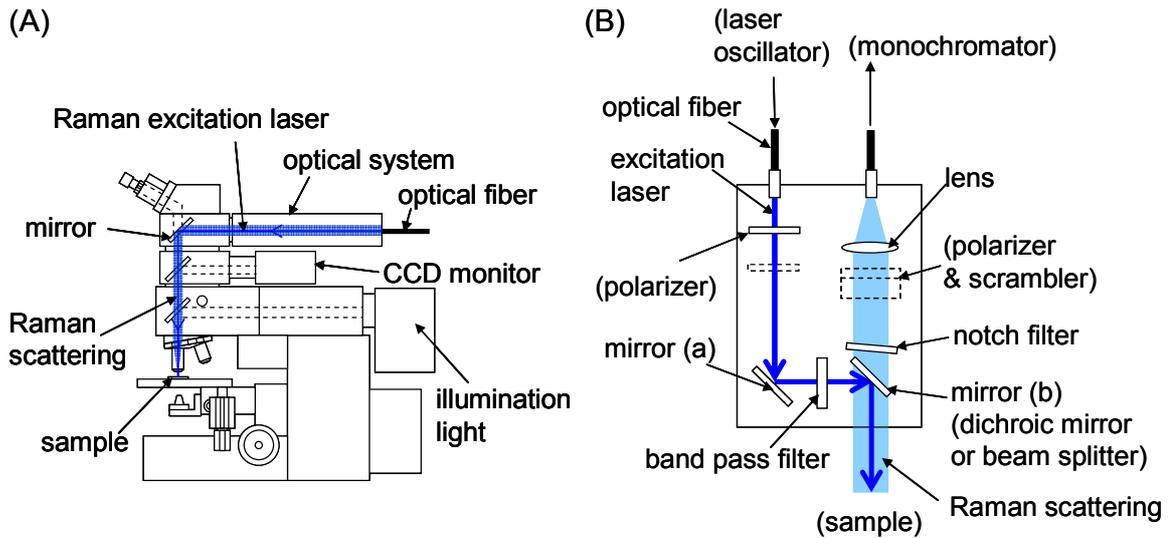


Fig. 1.8. (A) Micro-Raman measurement system (overall view) and (B) its optical system for Raman scattering measurement.

いずれも、サンプルにレーザーなどの単一波長の強い光を照射し、その時生じる散乱光を分光器に導きスペクトルを計測する。Fig. 1.8 にマイクロラマン装置の概略図を示す。一般的にマイクロラマン装置は顕微鏡にラマン散乱測定用の光学系を組み込んだものが使用される。レーザー光にはいくつかの自然発光線が存在する為、それらをバンドパスフィルター（プラズマラインフィルター）で除去し、対物レンズにて集光させサンプルに照射する。散乱光は再び対物レンズで集光されノッチフィルターによりレイリー散乱光のみをカットした後分光器へと導かれる。一方、マクロラマン装置では、レーザーをレンズでの集光はせずサンプルに照射する。Fig. 1.8(B)におけるマイクロラマン装置のミラー (b) は、励起レーザーに対する高い反射率を有し、ラマン散乱光に対する高い透過率持つダイクロイックミラーを用いることが多い。しかし、アンチストークス散乱スペクトルを測定する場合は、アンチストークス散乱光のダイクロイックミラーの透過率が低い為測定することができない。その際は透過率の波長依存性の少ないビームスプリッターを用いる。

ラマンスペクトルの波数補正として、いくつかの標準的サンプルが知られており[16], また使用しているレーザーの自然放出線のレイリー散乱を利用することも出来る [14].

ラマンスペクトルの分解能

分解能を厳密に定義することは難しいが、ここでは無限に鋭いスペクトルの入射光に対して得られるスペクトルの半値幅を目安とする[14]. 機械的スリット幅 S_m mm と光学的スリット幅 S_p cm⁻¹ は分光器の線分散 $d_{\tilde{\nu}}$ cm⁻¹ mm⁻¹ で

$$S_p = d_{\tilde{\nu}} S_m \quad (1.15)$$

と表現できる。更に線分散は、スペクトル中心波数 $\tilde{\nu}$ cm⁻¹ と分光器の波長線分散 d_{λ} nm mm⁻¹ で、

$$d_{\tilde{\nu}} = \tilde{\nu}^2 d_{\lambda} \times 10^{-7} \quad (1.16)$$

と、表される．ツェルニー-ターナー型回折格子分光器の場合、波長線分散は、分光器のカメラ鏡焦点距離 f mm, 回折格子の刻線数 N mm⁻¹, 回折光次数 m で,

$$d_\lambda \sim \frac{10^6}{fNm} \quad (1.17)$$

と近似的に求まる．これらから、計算される光学的スリット幅 S_p cm⁻¹ を分解能の目安とする．

例として、カメラ鏡焦点距離 $f=500$ mm, 回折次数 $m=1$, 回折格子の刻線数 $N=1200$ mm⁻¹ おける分解能 S_p を考えると、励起波長 $\lambda=488.0$ nm ($\tilde{\nu}=20419.8$ cm⁻¹) に対し、線分散は、

$$d_{\tilde{\nu}} = (20419.8)^2 \times \frac{10^6}{500 \times 1200 \times 1} \times 10^{-7} = 68 \quad (1.18)$$

となり、よって機械的スリット幅が 100 μm の時の光学的スリット幅はおよそ、

$$S_p = 68 \times 0.1 = 6.8 \text{ cm}^{-1} \quad (1.19)$$

となる．

1.4.2 ラマン散乱の理論

入射光の電場 \mathbf{E} により分子に分極（電子分布の変化）が生じると、そこに双極子モーメント \mathbf{P} が誘起される．この双極子モーメントによる電磁波の放射を考えることでラマン散乱現象を理解することができる[14].

入射光の電場 \mathbf{E}_i として波数ベクトル \mathbf{k}_i 及び振動数 ν_i を持つ平面波を考える．

$$\mathbf{E}_i = E_{i0} \mathbf{e}_i \cos(2\pi\nu_i t - \mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r})$$

但し、振幅を E_{i0} , 単位ベクトルを \mathbf{e}_i とする．この電場によって分子に誘起される双極子モーメント \mathbf{P} は、電場が十分弱い場合は電場 \mathbf{E} に比例するので、 $\mathbf{r}=\mathbf{0}$ に分子があるとすると、

$$\mathbf{P} = \mathbf{a}\mathbf{E}_i = \mathbf{a}E_{i0}\mathbf{e}_i \cos 2\pi\nu_i t \quad (1.20)$$

と表せ、 \mathbf{a} を分極率テンソルと呼ぶ．分子は周期的運動 ν_R （振動、回転、電子の運動）をしているため分極率テンソルは、

$$\mathbf{a} = \mathbf{a}_0 + \mathbf{a}_1 \cos 2\pi\nu_R t \quad (1.21)$$

と時間変化する．従って、

$$\mathbf{P} = E_{i0}\mathbf{a}_0\mathbf{e}_i \cos 2\pi\nu_i t + \frac{1}{2}E_{i0}\mathbf{a}_1\mathbf{e}_i \cos 2\pi(\nu_i - \nu_R)t + \frac{1}{2}E_{i0}\mathbf{a}_1\mathbf{e}_i \cos 2\pi(\nu_i + \nu_R)t \quad (1.22)$$

と展開される．

この式は、双極子モーメント \mathbf{P} が振動数 ν_i で変動する成分と振動数 $\nu_i \pm \nu_R$ で変動する成分を持つことを示している．周期的に変動するモーメントを持つ電気双極子は、自らと等しい振動数の電磁波を放出する（電気双極子放射）．つまり物質に入射光（周波数 ν_i ）が照射された時、入射光と同じ周波数 ν_i の散乱光（レイリー散乱）と周波数の異なる散乱光（ラマン散乱）が放出される事を意味し、この式において第二項はストークス散乱（ $\nu_i - \nu_R$ ）、第三項はアンチストークス散乱

($\nu_i + \nu_R$) に対応し、ラマン散乱の成分を表している。

この式に従うとストークス散乱光とアンチストークス散乱光の強度が同じになるが、実際はストークス散乱光の方が強い強度を持つ。散乱光の強度は、入射光とエネルギーのやり取りをする始状態にいる分子数に比例する。あるエネルギー準位に分子が存在する確率は、ボルツマン分布

$$f(E) \propto \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \quad (1.23)$$

に従うので、より低いエネルギー準位にいる分子のほうが多くなる。ここで、 E はエネルギー、 k_B はボルツマン定数 ($k_B = 1.38 \times 10^{-23}$ (J/K)) である。よって、分子がエネルギーの低い状態から高い状態に遷移するストークス散乱の方が、分子がエネルギーの高い状態から低い状態に遷移するアンチストークス散乱より起きる確率が高く、その為散乱強度も強くなる。

また、結晶からのラマン散乱を考える場合、散乱光は各結晶要素からの重ね合わせとなる為、位相に関する選択則、

$$\mathbf{k}_i = \mathbf{k}_s \pm \mathbf{k}_R \quad (1.24)$$

が存在する。但し、 \mathbf{k}_R は各要素の周期運動の位相を決める波数ベクトルである。この選択則は光をフォトン、結晶振動をフォノンと考えた時の運動量保存則、

$$\mathbf{p}_i = \mathbf{p}_s \pm \mathbf{p}_R \quad (1.25)$$

に対応する。但し、運動量 \mathbf{p} は波数ベクトル \mathbf{k} により、

$$\mathbf{p} = \frac{h}{2\pi} \mathbf{k} \quad (1.26)$$

と記述される。可視光の励起光を用いた場合、格子定数が数 nm 程度であることから \mathbf{k}_R はそのブリルアンゾーン ($-\pi/a \leq \mathbf{k}_R < \pi/a$) において $\mathbf{k}_R = 0$ 近傍に限られることになる。

1.4.3 ラマン散乱の温度依存性

ラマン散乱はフォノンとの相互作用（フォノンの放出・吸収）である為、物質の温度（格子温度）が変化するとフォノンの占有数が変わり（ボルツマン分布）ラマンの散乱強度が変化する。ストークス、アンチストークス散乱の強度比 I_{aS}/I_S は

$$\frac{I_{aS}}{I_S} = \frac{(\Sigma/\alpha)_{aS}}{(\Sigma/\alpha)_S} \left(\frac{\omega_{aS}}{\omega_S}\right)^3 \exp\left(-\frac{h\omega_R}{k_B T}\right) \quad (1.27)$$

と表現できる。ここで、 Σ はラマン散乱断面積、 α は吸収係数、 ω は散乱光の波数 (cm^{-1})、 ω_R はラマンシフト (cm^{-1}) である。ラマン散乱断面積、吸収係数の温度依存性が小さく、また強い共鳴ラマン効果がない場合、この I_{aS}/I_S 比を測定することでサンプルの温度を決定することが出来る。しかし、室温付近ではアンチストークス散乱強度は非常に弱く、更にラマンシフトが高波数なピークの場合も強度は弱くなる。

物質の原子間のポテンシャルは 0 K では調和振動と見なす事ができるが、温度が上がると原子の熱振動が大きくなりポテンシャルにおける非調和項の効果が強くなる。その結果、原子間距離の増大（熱膨張）や、圧縮率の増加が生じるが、ラマン散乱においては原子間の振動周波数が下

がることから、ラマンシフトのダウンシフトとして現れる。また、非調和項効果でフォノン同士の相互作用が増え、フォノン同士の散乱による減衰が強くなることから、ラマンピークのピーク幅は増加する。ラマンピーク強度は一般には温度が上昇すると減少するが、温度の変化に伴い励起光に対する物質表面での反射率、物質中での吸収係数及び屈折率、更に共鳴条件が変化することによって複雑に変化することがある。

また、ラマンシフトには圧力依存性もあり、励起光による局所的な加熱などサンプル内で温度分布が生じる場合、温度分布により発生した応力の影響を考慮する必要もある。

1.4.4 SWNTs のラマン散乱スペクトル

単層カーボンナノチューブには 15 または 16 個のラマン活性モードであることが群論から知られている[17]. SWNTs のラマンスペクトルには, 1592 cm^{-1} 付近の G-band, $100\sim 300\text{ cm}^{-1}$ の範囲に現れる radial breathing mode (RBM) ピーク, 更に 1350 cm^{-1} 付近に現れる D-band という 3 つ特徴的なシグナルが存在する. ここでは, 例として HiPco サンプルを 3 種類の励起光 (488.0 , 524.5 及び 632.8 nm) で測定したラマンスペクトルを Fig. 1.9 に示す.

G-band は SWNTs を構成する炭素原子の面内の伸縮振動に起因し, SWNTs だけでなくグラファイト構造を持つ炭素物質 (黒鉛, MWNTs など) にも見られるピークである. 完全なグラファイト (highly-oriented pyrolytic graphite (HOPG) など) の場合は 1581 cm^{-1} に鋭いピークが 1 つ現れるだけであり, MWNTs の場合はブロードな G-band ピークを持つ. SWNTs は 1592 cm^{-1} を中心に複数のピークからなる G-band を持ち, 特に 1592 cm^{-1} のピーク及びその低周波数 (1560 cm^{-1} 前後) に現れる比較的強いピークの 2 つのピーク (G^+ ピーク及び G^- ピーク) が現れるのが特徴である[18].

また, 低波数領域に現れる RBM ピークは, SWNTs の直径が伸縮する振動に対応する SWNTs 固有のピークである. そのラマンシフトが SWNTs の直径に反比例することが知られ[19-21], RBM ピークのラマンシフトからサンプル中の SWNTs の直径分布を見積もることが出来る.

D-band はグラファイト構造における欠陥に由来し, 結晶性の悪い SWNTs やアモルファスカーボンを多く含むサンプル, MWNTs など強く見られる. D-band は 2 重共鳴効果によって出現し, その結果 D-band のラマンシフトは励起波長依存性を持つ[22]. グラファイト構造の結晶性を見積もる際に G-band と D-band の強度比 (G/D 比) を用いることが多い. G/D 比が大きいと, 欠陥の少ないグラファイト構造を持つと言えるが, 特に SWNTs の場合は強い共鳴ラマン散乱効果の影響があり, 同じ SWNTs サンプルでも励起光波長が異なると G/D 比は変化するため, G/D 比による SWNTs サンプル評価は注意する必要がある.

SWNTs のラマンスペクトルは, その電子状態密度のバンホーブ特異点ピーク間の遷移エネルギー

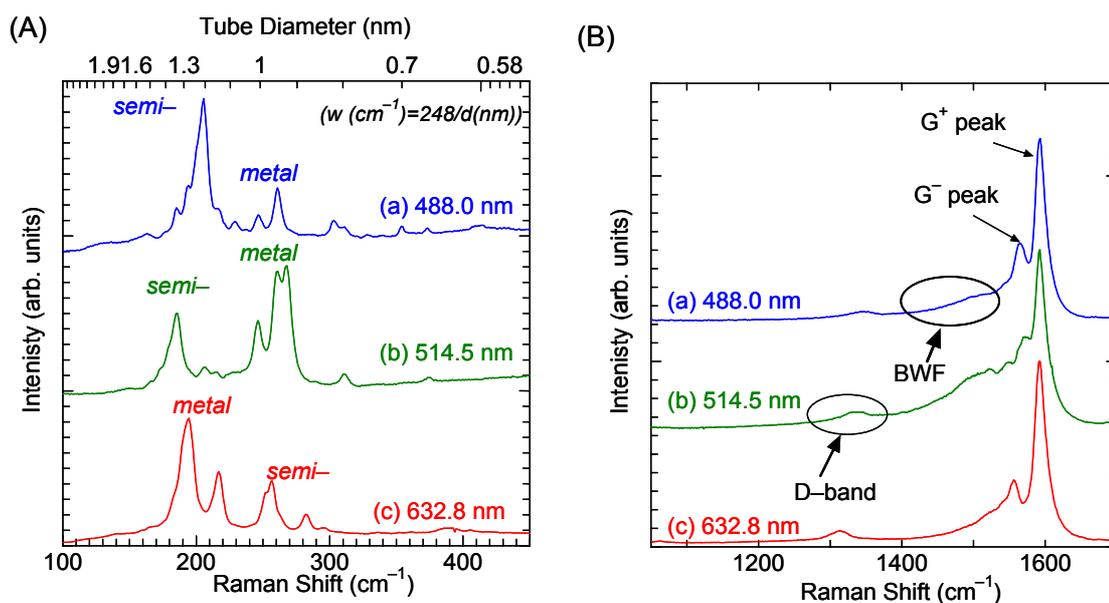


Fig 1.9. SWNTs Raman scattering spectra. (A) RBM peaks in low-frequent range and (B) the G-band and the D-band. These spectra were measured with (a)488.0, (b)514.5 and (c)632.8 nm excitation lasers.

一(Fig. 1.5 における E_{11} , E_{22} , E_{33} ...)と励起光のエネルギーとの共鳴ラマン効果を強く受け、さらに SWNTs の電子状態密度はカイラリティによって変化するため、励起光波長によって大きく変化する。励起光のエネルギーとそれに共鳴する SWNTs の RBM ピークのラマンシフト (またはその直径など) をプロットしたものを Katura plot と呼ぶ[23]。Ref.23 にあるタイトバインディング近似計算によって作成された Katura plot は実験で得られる結果との違いが大きい。ここでは Fig. 1.10 に実験測定の結果から作成された Katura plot[24-27]を示す。この Katura plot (“empirical Katura plot”) は界面活性剤などによって液体中に孤立分散された SWNTs に対して励起波長を連続的に変化させ測定された RBM ピークスペクトルの結果を元に作成されたものである。その為、SWNTs の孤立及びバンドル構造の影響の違い、界面活性剤による効果などに注意する必要がある。この empirical Katura plot と比較することで RBM ピークにカイラリティを割り当てることができ、それに基づき Fig. 1.9 (A)においては RBM ピークに半導体性 SWNTs (“*semi-*”)及び金属性 SWNTs (“*metal*”)と表記した。

一般的な生成方法で得られた SWNTs は多数の SWNTs が束になったバンドル構造と呼ばれる構造を持つことが多い。SWNTs がバンドル化することで RBM ピークのピーク幅は増加し、孤立状

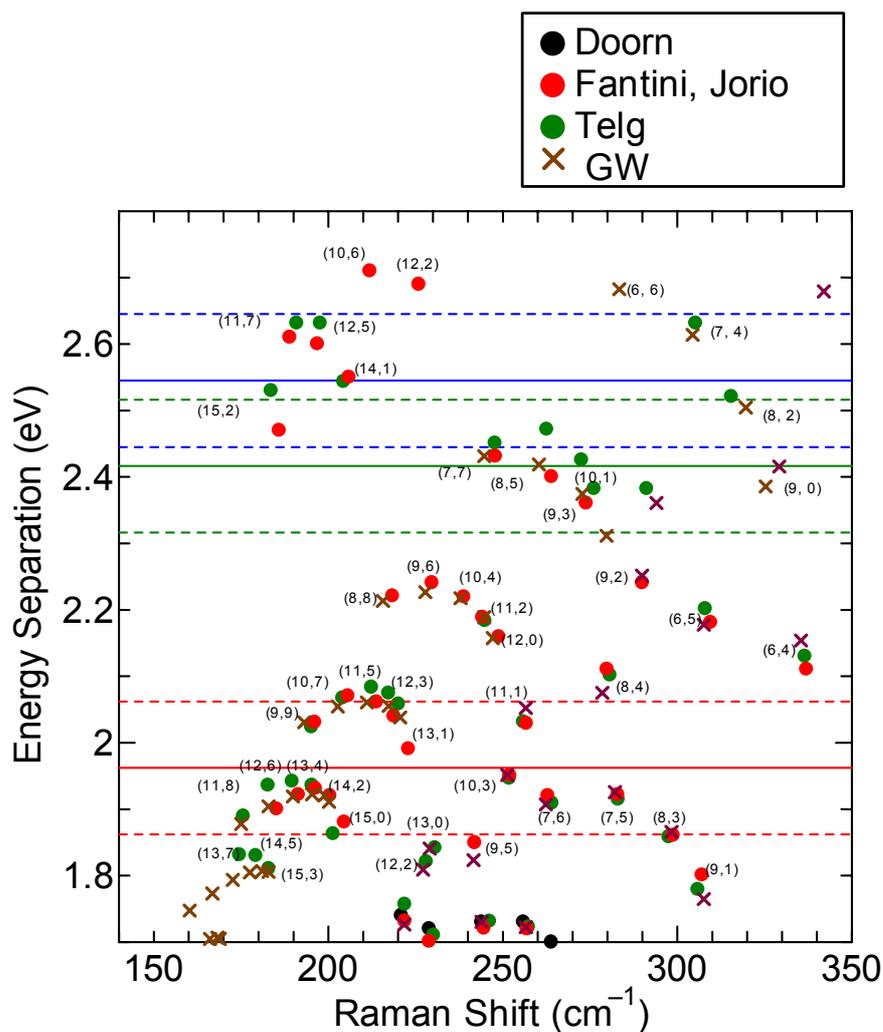


Fig. 1.10. Empirical Katura plot.

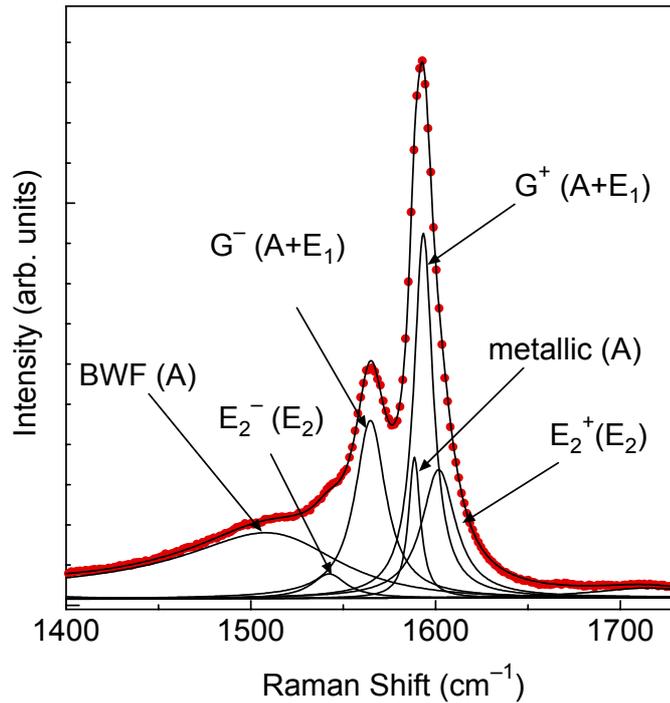


Fig. 1.11. The G-band spectrum from HiPco SWNTs measured with 488.0 nm excitation laser, at 300 K. The spectrum was decomposed with 6 peaks according to their vibration symmetries.

態では観測されなかった RBM ピークが出現することがある[28]. また, SWNTs の G-band ピークは対称性に基づき 6 つのピークに分解される[29]. 例として HiPco 法で得られた SWNTs のラマンスペクトル (励起波長 488.0 nm) の分解したものを Fig. 1.11 に示す. 半導体性 SWNTs からは G^+ , G^- ($A+E_1$ 対称性) 及び E_2^+ , E_2^- (E_2 対称性) の 4 つのピークが現れ, 一方金属性 SWNTs[30]からは G^+ ピークと BWF(Breit-Winger-Fano)ピーク[31]と呼ばれる G^- ピークの 2 つの A 対称性のピークが現れる. BWF ピークは非対称なピークであり,

$$I(\omega) = I_0 \frac{[1 + (\omega - \omega_{BWF})/q\Gamma]^2}{1 + [(\omega - \omega_{BWF})/\Gamma]^2} \quad (1.28)$$

で表現される. ここで ω_{BWF} は BWF ピークの最大強度を示す波数, Γ はピーク幅, q はピークの非対称性を示す. $1/|q|$ の値は, 金属性 SWNTs の連続な電子準位とフォノンとの相互作用の強さを意味し, $1/|q|$ の値が大きいほど BWF ピークの非対称性が顕著になる. BWF ピークには直径依存性[31], や SWNTs のバンドル太さの依存性が報告されている[32, 33].

半導体性 SWNTs において G^+ ピークのラマンシフトは直径依存性を殆ど持たないが, G^- ピークのラマンシフトは直径依存性があり,

$$\omega_{G^-} = \omega_{G^+} - \frac{C}{d_{tube}^2} \quad (1.29)$$

と言う関係式で記述される[29]. ここで, $C=47.7 \text{ cm}^{-1}\text{nm}^2$ である.

1.5 原子力顕微鏡

1.5.1 原理

原子間力顕微鏡 (atomic force microscope, AFM) とは走査型プローブ顕微鏡 (scanning probe microscope, SPM) の一種である。SPM はプローブをサンプル表面に接近させ走査することで、サンプル表面の情報 (主に表面の形状) を得る[34, 35].

AFM には接触型 AFM (contact AFM), 接触型タッピング AFM (tapping AFM) および非接触型タッピング AFM (no-contact tapping AFM) の 3 種類がある。いずれもプローブをサンプル表面から一定距離を保ちながら走査させ、サンプル表面の形状をナノメートルオーダーで測定するというものである。

接触型 AFM では、プローブをサンプル表面に押し付けた際のサンプル表面原子の反発力によって生じるプローブの撓み量を検知しプローブとサンプルの距離を一定に保つ。一方、タッピング AFM は電気信号で振動させたプローブをサンプルに近づけ、サンプル表面からの原子間力によるプローブの振幅減少量を検知しプローブとサンプルの距離を一定に保つ。プローブの撓み量及び振動振幅はレーザー光を利用した光テコを用いて計測する。

表面物性が一定な場合は、プローブとサンプルとの距離が一定に保たれることでサンプル表面の凹凸形状を得ることが出来るが、表面物性が一定でない場合はプローブ先端との親和性の違いを測定することになる。また、敢えてプローブをサンプルに強く押し付け引き摺るように走査させることによる表面の動摩擦力の強弱を測定することもでき、AFM は様々な応用も可能である。接触型 AFM において、プローブはサンプル表面の吸着物質 (水など) による吸着を受け、直接サンプルと接触しながら走査していくため柔らかいサンプルには不向きであるが、タッピング AFM ではサンプルへのダメージを抑えることができる。プローブの共振周波数より低周波数において振動させた場合、プローブはわずかながらサンプル表面に触れているのでこれを接触型タッピング AFM と呼ぶ。一方、共振周波数より高周波数で振動させた場合、プローブは殆どサンプルに触れずに測定できるため、これを非接触型タッピング AFM と呼ぶ。これらタッピング AFM は接触型 AFM よりは若干分解能が落ちるが、サンプルへの影響を小さくすることができる。AFM は高い分解能を持つ測定であるにも関わらずその測定可能環境は非常に幅広く、大気中だけでなく気体・液体および真空中でも測定が可能である。

AFM の走査方向の分解能はそのプローブの先端形状 (曲率数 100 nm 程度) で決まり、先端曲率が小さいほど分解能が高くなる。実際はプローブ先端の一部の微小凸部のみが測定に関与し、先端曲率以上の分解能が得られ 10 nm 程度の分解能がある。高さ方向の分解能は、サンプルまたはプローブを走査させるピエゾスキャナの性能によって決まり、およそ 1 Å である。

サンプルとプローブに電場をかけ接近させていくと、接触していないにも関わらずトンネル電流現象により僅かに電流が流れる。このトンネル電流量を一定値になるようにプローブを走査させるものをトンネル電子顕微鏡 (scanning tunneling microscope, STM) と言う。トンネル電流の電流密度 J_T は距離の関数で表され、

$$J_T \propto \exp(-A\phi^{1/2}L) \quad (1.30)$$

ここで、 ϕ は仕事関数、 L はプローブと表面との距離、 A は定数である。電流密度 J_T は距離 L に強

く依存するので AFM より高い分解能が得られる。但し、AFM の場合と同様にサンプル表面の物性が一様な場合は表面の凹凸形状が測定されるが、物性が異なる場合はトンネル電流の流れやすさの違いを測定することになる。

STM は大気中、真空中で測定可能であるが、液体中や放電しやすい環境では測定ができなく、また測定環境の微弱な振動や電氣的雑音、サンプル表面の吸着物質など様々な影響を受けやすい。しかし、原子レベル (1\AA 程度) の分解能を有し、非常に多くの分野で活用されている。また、プローブとサンプル表面との距離を表面近くで固定したまま、プローブにかかる電圧を変化させたときに生じるトンネル電流は、サンプル表面のフェルミ準位近傍の電子状態密度に比例する。この電圧とトンネル電流量の関係の測定を scanning tunneling spectroscopy (STS) と呼ぶ。STS はサンプルだけでなくプローブの電子状態密度も反映されているが、直接電子状態密度を測定できる有用な方法である。

1.5.2 SWNTs の AFM 測定

AFM の垂直方向の分解能は約 0.1 nm と非常に高いが、AFM の平面方向の分解能は約 10 nm であるため、SWNTs のようなナノスケールの大きさのサンプル測定の場合、AFM プローブ先端形状の影響が大きく現れる。例として、平坦なシリコン基板上に孤立して存在する SWNTs を AFM で測定した結果を Fig. 1.12 に示す。Fig. 1.12(A) の AFM 像ではシリコン表面に SWNTs が点在している様子が分かる。AFM において SWNTs の直径はその高さとして測定され、Fig. 1.12(B) にある断面プロファイルでは直径が約 2.0 nm であることが分かる。しかし、SWNTs の幅はプローブ先端の局率に依存し、AFM プローブの走査により SWNTs が移動することもあるため正確に測定することは難しい。これらの結果、SWNTs の幅は数 10 nm 程度と明らかに大きな値となることに注意しなければならない。

SWNTs サンプルの形状観察は AFM の他に SEM, TEM などを用いることが多い。しかし、SEM, TEM では電子線照射による SWNTs への影響があり、例えば SWNTs を用いた電界効果トランジスタなど SWNTs 電子デバイスを SEM 観察すると、その性能を示さなくなるということがある[36]。

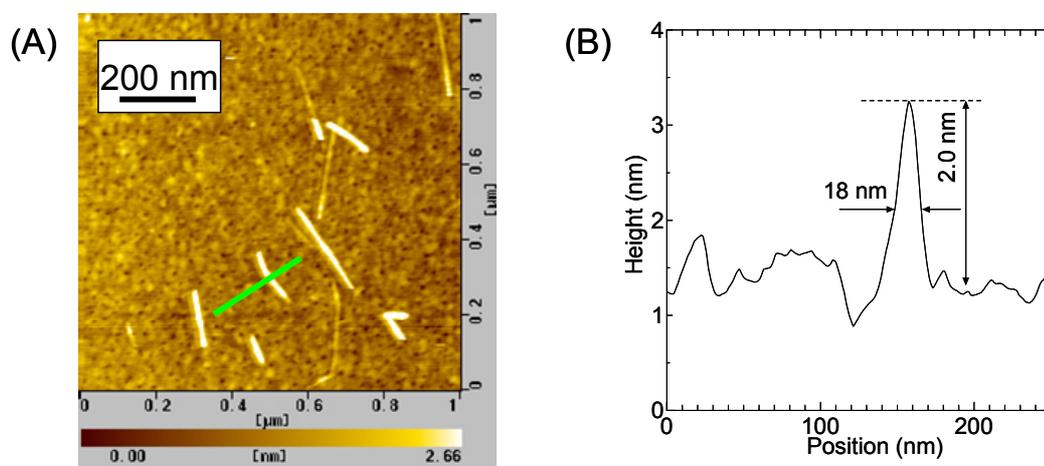


Fig. 1.12. (A) AFM image of SWNTs directly generated on the silicon substrate. (B) Cross-section diagram along the green line in Fig. 1.12(A). It shows the diameter of the SWNT is about 2.0 nm .

これに対し、AFMはプローブのサンプルへの押し付けを最小限に抑えることで、非接触な形状測定が可能であり、大気中だけでなく真空中やガス雰囲気中での測定が可能であるためSWNTsの電子デバイスとしての応用が高まる中、ますます重要な測定技術になってくると言える。

1.6 研究背景

SWNTsはその発見以来多くの分野で生成方法、物性などに関する研究がなされてきた。現在では、大量に合成されるようにもなり、応用への期待もますます高まっている。SWNTsはその構造によって物性が変化するため、応用の実現にはその構造制御（直径やカイラリティ、長さ、位置など）が重要になる。生成条件を変化させることによるSWNTsの直径分布の制御や、基板上での位置制御など応用に向けての生成技術が開発されてきているが、依然としてカイラリティと言った高度な構造制御を可能にする生成方法は存在せず、またSWNTsの生成後にカイラリティによる分離精製も非常に難しい。

今後のSWNTsのデバイス応用の実現にはSWNTsの生成メカニズムに基づく高度な構造制御可能な生成法が必要不可欠である。しかし、SWNTsの生成には高温や高圧と言った条件下での生成法が多く、その成長の様子を観察・分析することが難しいため[37-39]、未だSWNTsの成長のメカニズムは解明されていない。同時に、数値計算などによるシミュレーションも行われているが[40, 41]、計算負荷が大きいため、SWNTsの成長の様子を捉えられる程の長時間の計算は困難な状況である。

1.7 研究目的

本研究では、SWNTsの成長メカニズム解明に向け、AFM及びラマン散乱スペクトルによるSWNTsの成長過程における観察・分析を行うことを目的とする。

第二章では本研究で設計・開発した環境制御型のAFM及びラマン散乱スペクトル測定装置（環境制御型AFM・ラマン同時計測装置）の構成、性能について述べる。

第三章ではこの環境制御型AFM・ラマン同時計測装置を用いることで明らかとなった、SWNTsのラマンスペクトルの温度依存性について述べる。

第四章ではSWNTsのCVD合成中においてAFM及びその場ラマン散乱スペクトル測定による観察を行い、第三章で得られたラマンスペクトルの温度依存性の結果を用いながらSWNTsの成長メカニズムについて考察を行う。

第二章 環境制御型 AFM・ラマン散乱測定装置

2.1 序論

SWNTs サンプル評価には、様々な分析手法が用いられる。形状観察では走査型電子顕微鏡 (scanning electron microscope, SEM) や透過型電子顕微鏡 (transmission electron microscope, TEM)、原子力間顕微鏡 (AFM, STM, など) と言ったナノスケールの分解能を持つ顕微鏡が使用される。また光吸収分光法[23, 42], 近赤外蛍光分光法[43], ラマン散乱分光法と言った光学分光法による分析や、電気伝導特性計測, 熱質量分析測定 (thermogravimetry analysis, TGA) など盛んに行われ、これら分析手法については今もなお研究が進められているところである。

様々な分析手法の中でも SWNTs サンプルに対し特別な前処理を必要としない測定分析手法の一つとして AFM 測定及びラマン散乱分光法が挙げられる。AFM 測定は、サンプルのマイクロナノレベルの構造を 3 次元観察することができ、しかも測定時にサンプルへ与えるダメージは殆どない。しかし、AFM 測定のみから得られる情報 (表面の吸着力, 硬度, 摩擦力など。特殊なプローブを用いれば磁性, 静電気力なども計測可能) は限られ、AFM 像のみからではサンプルを分析することが難しい場合もある。一方、ラマン散乱分光法もは AFM 測定と同様に非接触非破壊測定であり、SWNTs に関する多くの情報 (直径分布, 品質など) を得ることが出来る。そのため、SWNTs 研究に広く用いられている分析手法であるが、ラマンスペクトルだけでは SWNTs サンプルの形態に関する情報を得ることは難しい。AFM 測定とラマン散乱分光測定と言った相補的な特徴を持つ分析手法を組み合わせ多角的にサンプル分析することで、SWNTs サンプル評価が始めて可能となる。

そこで、環境制御型 AFM である SPI3800N (SII) の改造を行い、より高度なサンプル環境が制御でき、且つ AFM 及びラマン散乱スペクトルの同時計測可能な実験装置を設計、開発する。高度なサンプル環境制御システム内で、AFM による形状観察及びラマン散乱スペクトルによる分析を行うことが出来れば、SWNTs に限らず応用範囲の広い実験システムになると考えられる。

この環境制御型 AFM は、ピエゾスキャナ及び AFM プローブが真空チャンバ内に納められており、真空ポンプによりサンプル環境を真空にすることが出来る。更にスキャナ上部に付属のヒーターや冷却装置を装備するができ、その上に乗せてサンプル温度を制御することが可能である (ヒーター最高到達温度 800 °C, LN₂ クーラー最低到達温度 -70 °C)。サンプル温度制御により、例えば温度による構造変化や化学反応、また、表面の加熱処理などを AFM サンプル台上で行いながら AFM 観察をすることが可能になる。しかし、このヒーター (または冷却装置) ではサンプルとの間に接触熱抵抗があるためサンプル温度を正確に制御することは非常に難しい。また、ヒーターサイズが大きく、ピエゾスキャナや AFM プローブが熱的ダメージを受けてしまいサンプルを長時間高温に保つことが出来ないという欠点 (500 °C の加熱ならば 5 分程度が上限) がある。ここでは、AFM サンプル台上での SWNTs 合成を目指すため SWNTs の CVD 合成温度 (900 °C 前後) を目標温度とし、AFM 測定装置内の限られた空間内で、AFM 測定系への影響を最小限に抑えたより安定したサンプルの温度制御方法を検討する。同時に、加熱時のサンプル温度測定法として熱電対による測定の他に、ラマン散乱スペクトルの温度依存性を用いた非接触温度測定を行い比較検討する。

2.2 実験装置

サンプル環境制御システムを持つ AFM 及びラマン散乱スペクトルの同時測定可能な実験装置の設計・開発を行った[44]. 開発した装置全体の概略図を Fig. 2.1 に示す. 環境制御型 AFM である SPI3800N (SII) を基本として, そこにラマン散乱測定用光学系を組み込み AFM サンプル台上に置かれたサンプルのラマン散乱スペクトル測定を可能にした. また, サンプルの温度と雰囲気ガスの制御を行うため, サンプル温度制御システム及び SWNTs の CVD 合成に用いるガスの制御システムを設計した.

サンプルの雰囲気ガスの制御は, 真空チャンバに接続されたターボ分子ポンプ (STP-251S, 回転数 47500 rpm, (窒素ガスにおける) 排気速度 200 l/s, 圧縮比 10^8 以上) 及びロータリーポンプ (アルカテルロータリーポンプ, 2015I, 排気速度 250 l/min, 実効排気速度 208 l/min, ANELVA) による排気や, ガスポートからのガスの導入にて行った. ガスはアルゴンガス (またはアルゴン水素混合ガス (水素濃度 3 %)) 及びエタノールガスを用い, 微調節可能なニードルバルブ及びピラニー真空計 (GP-15, ULVAC) によりその圧力を制御可能にした. 特に CVD 合成において重要となるエタノールガスについては, ニードルバルブによる調節の他に, 超高真空用のバルブ (超高真空バリアブルリークバルブ, 最小調節可能ガス流量 6.7×10^{-9} Pa m³/sec 以下, 全閉時リーク量 6.7×10^{-11} Pa m³/sec 以下, ANELVA) を用いた. ガスラインはステンレス管 (直径 1/4 インチ) を用い Swagelok 及びクランプ継手 (クイックカップリング, KF25) を用いて構成した.

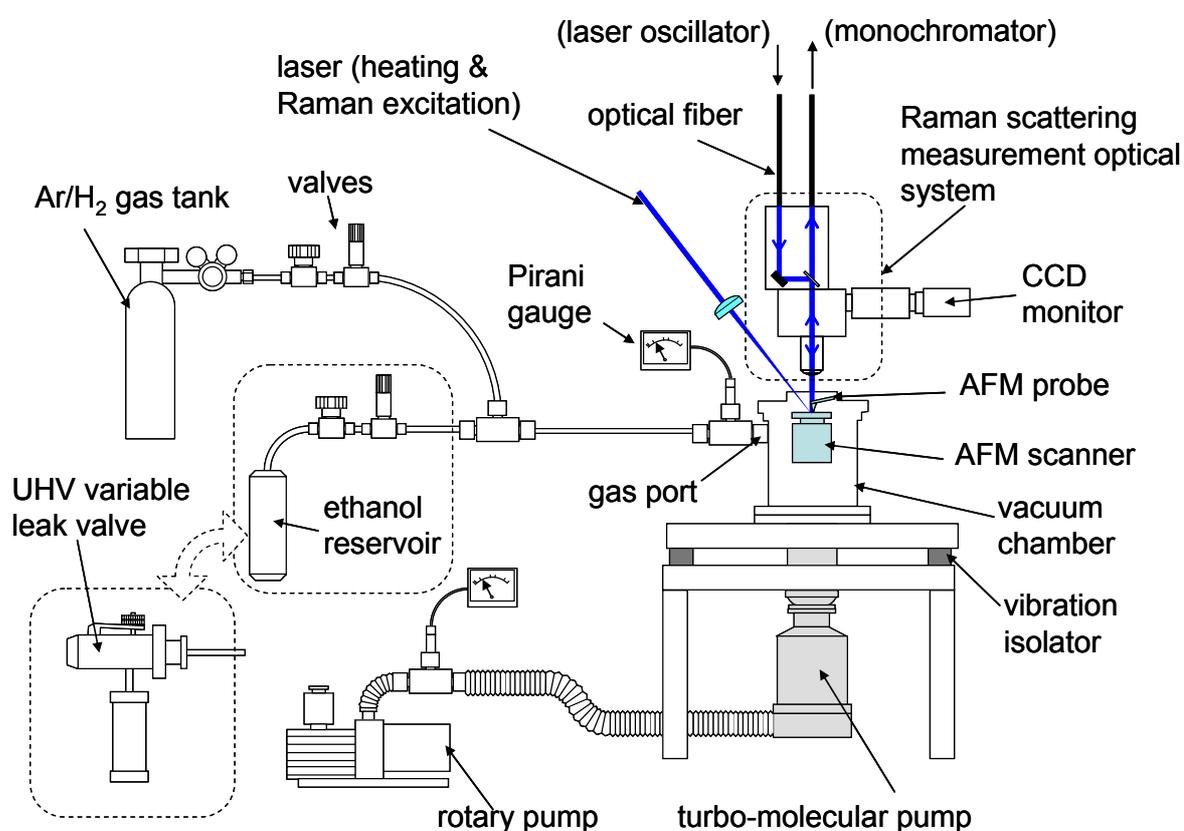


Fig. 2.1. Overall view of the environmental AFM-Raman measurement system. The AFM measurement system, which was connected with the gas lines and the vacuum pumps, was built with Raman scattering capabilities.

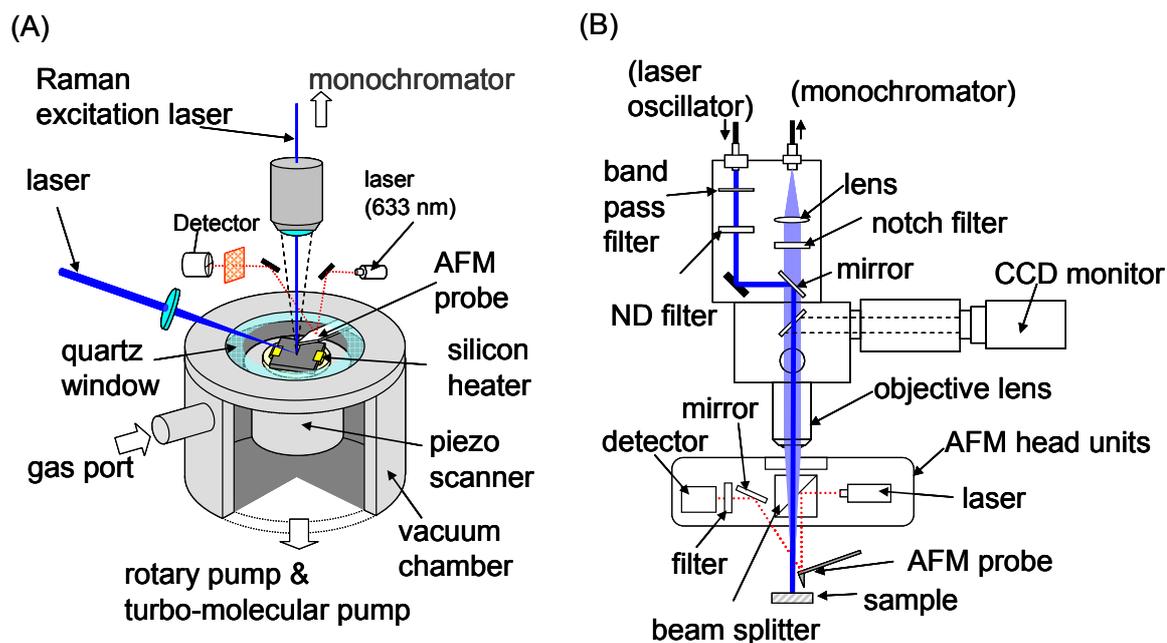


Fig. 2.2. (A) Environmental AFM-Raman measurement system and (B) its Raman measurement optical system and the AFM probe displacement detector units (AFM head units).

環境制御型 AFM 装置に組み込んだラマン散乱測定系の装置図を Fig. 2.2 に示す. Fig. 2.2(A)にあるように真空チャンバの上部にある石英窓を通じ、ラマン散乱の励起レーザーを AFM のスキャナ上にあるサンプルに対物レンズで集光し照射する. その時に生じるラマン散乱光を再び対物レンズによって集光、光ファイバーを用いて分光器へと導きスペクトルを得る. 同様に石英窓を通じレーザーを直接サンプルに照射することも可能であり、このレーザーによりサンプルのレーザー加熱を行うことができる. Fig. 2.2(B)にあるようにラマン散乱の励起レーザーはバンドパスフィルター（プラズマラインフィルター、Melles Griot）によってレーザーから発振される余計な自然放出線を除去し、散乱光に関してはレイリー光をノッチフィルター（Holographic Super Notch-Plus, HSPF-488.0-1.0, Kaiser Optical System）でカットすることで効率よくラマンスペクトルを得る. また、CCD モニターを通じてサンプル表面でレーザースポット周辺のサンプルの様子を観察することもできる.

AFM 測定時には Fig. 2.2(B)にあるようにチャンバ上部に AFM プローブ変位測定用のヘッドユニットを設置する必要がある. 既存のヘッドユニットは、ラマン励起レーザー光の透過率及び散乱光の集光効率が低く事実上ラマン散乱測定が出来なかった. そこで、ヘッドユニット内のビームスプリッターを励起レーザー及び散乱光の透過率の高いものに変更し、また散乱光を多く集めるためヘッドユニットの開口部を拡大し対物レンズまでの立体角を大きく取れるようにした. また、変位計測用のレーザー光（633 nm）ディテクター前には、ラマン励起光による影響を除去するためフィルターを設けた.

この環境制御型 AFM 装置には付属のヒーター及びクーラーがあり、サンプルの温度制御が可能であるが、正確なサンプル温度の制御が出来ないこと、及び AFM 測定系が熱的ダメージを受け高温で長時間の加熱が出来ないことから、ここでは別の方法による加熱を検討した. 一つはジュー

ル発熱を利用した通電加熱法, もう一つはレーザー照射によるレーザー加熱法である. 通電加熱法では AFM サンプル台上にステンレス製の電極を設け, 発熱体としてカンタル線 (kanthal, Cr22 %, Al5 %, Fe63 %, 体積抵抗率 $1.4 \times 10^{-6} \Omega \text{m}$, $\phi=0.4 \text{ mm}$, $L=20 \text{ mm}$) 及びシリコンウエハ ((100), $t=0.5 \text{ mm}$, N-type, Nilaco) を用いた. シリコンについては Fig. 2.3 にある熱電対 (K 型, アルメル-クロメル, $\phi=0.1 \text{ mm}$) 及び高温用接着剤 (High strength alumina adhesive, 903HP, 太陽金網株, 許容最高温度 $1650 \text{ }^\circ\text{C}$) を用いてシリコンヒーターを作成し使用した. ここでは, 通電加熱用の電圧が熱電対の温度測定に影響を与えるのを避けるため交流電圧により通電加熱を行った ($0 \sim 6 \text{ V}$, 50 Hz). 更に AFM によるサンプル表面計測を可能にするため, 通電加熱用の電極は AFM サンプル台に固定したセラミック製の断熱台上にネジで固定した. 電極及び固定用ネジは加熱時 (サンプル温度約 $900 \text{ }^\circ\text{C}$) の変形や化学変化などを避けるためステンレスを用いた.

レーザー加熱においては, CW-Ar-ion レーザー (488.0 nm , 最大出力 60 mW , 日本レーザー) をレンズ ($\phi=10 \text{ mm}$, $f=25 \text{ mm}$) で集光しサンプルに照射した. 加熱中のサンプル温度測定は熱電対, 放射温度計及びラマンスペクトルの温度依存性を用いた温度測定 (詳細は第 3 章を参照) を行った.

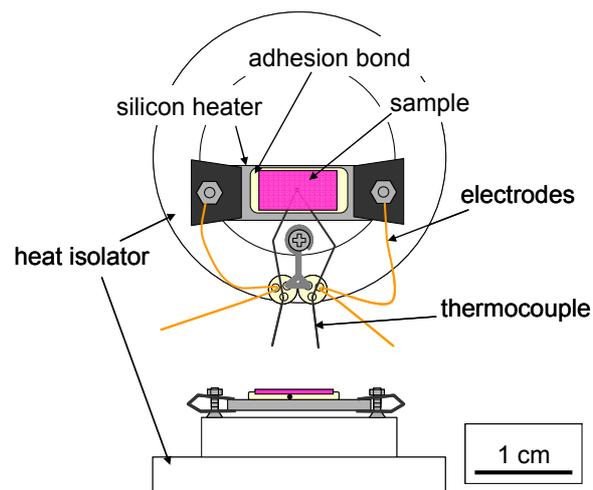


Fig. 2.3. Silicon heater on the AFM sample scanner. This silicon heater was composed with silicon (N-type), the adhesion bond for high temperature and the thermocouple.

2.3 結果と考察

2.3.1 AFM-ラマン同時測定

Fig. 2.4(A)はサンプル（シリコンウエハ）に AFM のプローブを接近させている状況の CCD モニター像である。AFM プローブの変位測定用のレーザーが赤色のスポットで、ラマン励起光が青色のスポットである。この AFM プローブ（SII Micro cantilever, SI-DF40P, $f=300$ kHz, $C=42$ N/m, 背面アルミコート付）は探針が先端に位置している為、Fig. 2.4(A)のようにラマン励起光をプローブ先端に合わせることによって AFM の測定点とラマン測定点を近づけることが可能である。

ここでは、シリコンウエハ上に SWNTs（HiPco サンプル）を分散させたものをサンプルとし、AFM 及びラマンスペクトルの同時測定を行った。AFM 測定には像全体で数分間の時間がかかるため、ここでは AFM 像を測定した後、改めて各点（ $2.5 \mu\text{m}$ おき）のラマン測定を行った。AFM 像上に各測定点で SWNTs から得られる G-band の強度に比例した半径で円を示したものが Fig. 2.4(B)である。

AFM 像では、シリコン上に高さ 100 nm 程度の塊が存在する様子が観察できる。この AFM 形状だけからこの物質が何かを特定することは不可能であるが、ラマン散乱スペクトルを測定することでこの塊から SWNTs の G-band が測定され SWNTs であることが分かる。Fig. 2.4(B)にあるように AFM 像と G-band 強度の分布を約 $3\sim 4 \mu\text{m}$ シフトさせることで、強い G-band の得られた範囲と AFM 像における SWNTs の存在する範囲を一致させることが出来た。これは AFM 像上の座標の 0 点とラマン励起レーザーの位置のずれに起因する。更に、Fig. 2.4(B)における緑色の直線上における AFM 像の断面及び、G-band の強度分布を Fig. 2.4(C)に示す。AFM 像の平面分解能は約 10 nm 程度と非常に高いが、ラマン測定の平面分解能は励起レーザースポットサイズ及び、散乱光を

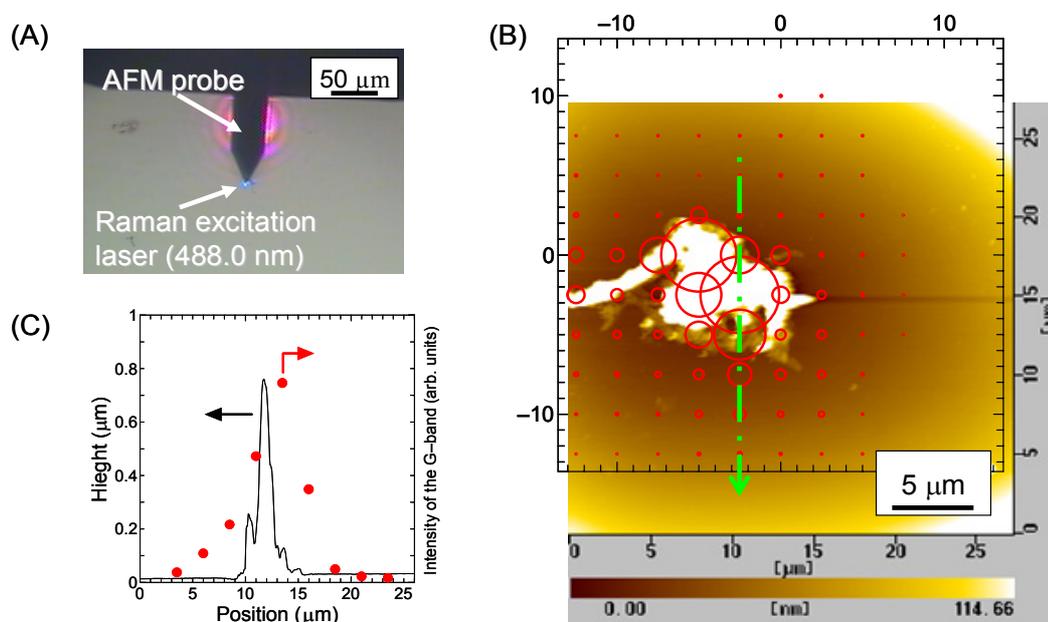


Fig. 2.4. (A) CCD monitor image of the AFM probe and Raman excitation laser spot (488.0 nm). The red laser, which was reflected on the AFM probe, is used for the detection of the AFM probe displacement. (B) AFM image of SWNTs located on the silicon substrate and the G-band intensity distribution. The red circle diameter indicated the G-band intensity at each point. (C) Cross-section profile of AFM image and the G-band intensity distribution along the green line in Fig. 2.4(B).

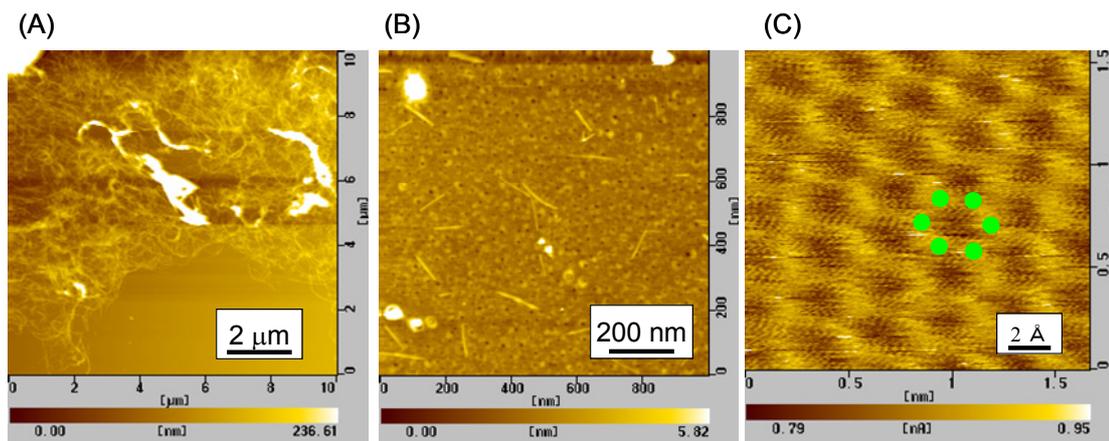


Fig. 2.5. SPM images of SWNTs (A, B) and graphite (highly oriented pyrolytic graphite, HOPG). (A) HiPco SWNTs were dispersed on the silicon substrate. (B) SWNTs were directly generated on the silicon substrates. (C) STM image showed the six-membered ring structure of HOPG.

集光する対物レンズによって決まる。Fig.2.4(C)からラマン測定の平面分解能は数 μm ほどであることが分かった。

このように AFM 像の平面分解能とラマン散乱測定の平面分解能に大きな差があることがこの AFM・ラマン測定系の問題点である。この解決方法としては、ラマン散乱において表面増強ラマン効果(surface enhanced Raman spectroscopy, SERS)を利用することが挙げられる[45-48]。これは局率の高い金属微粒子近傍で光の電場が増強される現象を利用し、金属微粒子近傍で増強された励起光によって生じる強力なラマン散乱光を測定する方法である。既に AFM のプローブを金属でコーティングすることで、その先端を励起光増強用の金属微粒子として利用することが研究されており[49-52]、この SERS をこの AFM-ラマン測定装置に応用することは困難ではない。ただし、SERS においてはその励起光波長、金属微粒子の種類及び増強させたいサンプルの組み合わせがその増強効果に大きく影響するため、今後その検討が必要である。

AFM 像ではサンプル表面の凹凸から得られる 3 次元的なイメージを捕らえることが出来るが、形状だけでサンプルを特定できない場合も多い。SPM 像の例として SWNTs 及びグラファイトの測定結果を Fig. 2.5 に示す。Fig. 2.5(A) は HiPco サンプルをシリコン上に分散させたもので、バンドル化した SWNTs が多数絡み合っている様子がわかる。Fig. 2.5(B)はシリコン表面上に直接生成した SWNTs で、孤立し長さ 200 nm 程度の短い SWNTs がシリコン表面に存在している。また、Fig. 2.5(C)はグラファイト (highly oriented pyrolytic graphite, HOPG) 表面の STM 像である。STM の分解能は Å オーダーであり、グラファイト特有の六員環構造を見て取ることが出来る。

このように、その形状が知られているものであれば AFM や STM の観察のみで物質の特定が十分であるが、形状だけからは判断が難しい場合では AFM 測定とラマン散乱分光法を組み合わせることで、サンプル特定やその物性分析を行うことが可能となる。特に、共鳴効果により強いラマン散乱を生じ、またラマンスペクトルからその多くの物性・構造の情報を得ることが出来る SWNTs においては、この AFM・ラマン同時測定装置は非常に強力な分析ツールとなる。

2.3.2 サンプル加熱法

環境制御型 AFM (SPI3800N) に付属のサンプルヒーターでは、サンプルとヒーターとの接触熱抵抗が大きく、特に高温ではサンプル温度とヒーター温度との差が大きくなってしまふ。更にそのヒーターサイズが大きく、ピエゾスキャナ及び AFM プローブが熱的ダメージを受けてしまい高温での長時間加熱が出来ない。そこで AFM 測定系へ影響を与えず高温まで加熱することの出来る加熱法を試みた。

いずれの加熱方法においても AFM サンプル台下部にあるピエゾスキャナが熱により影響を受けるのを避ける為、スキャナ上部にセラミック製の断熱台を設置し実験を行った。

2.3.2.1 カンタル線通電加熱法

AFM サンプル台上の電極にカンタル線を接続し、真空中で交流電圧をかけ加熱した。カンタル線が 1 V 程度の電圧で赤熱を始め温度が上昇したことが分かった。カンタル線は温度が変化してもあまり電気抵抗値が変化せず、高温時（最高到達温度、約 1200 °C）でも安定して電圧により温度制御が可能である。この時、ピエゾスキャナ及び AFM プローブ（サンプルと AFM プローブ間の距離は約 10 mm）はカンタル線の発熱による影響はなかった。サンプルをカンタル線表面に分布させることで、サンプル温度を制御することが出来るが、使用したカンタル線が細い（ $\phi = 0.4$ mm）ことから熱電対によるカンタル線表面の温度計測が出来ない。更にカンタル線の表面は凹凸が激しく AFM で測定することができない為、AFM 用サンプルの温度を制御する方法としてカンタル線を用いることは、高温まで加熱可能であり非常に簡便な方法ではあるが、あまり適していないと言える。

2.3.2.2 シリコンヒーター通電加熱法

次に自作したシリコンヒーターによる加熱を行った。高温用接着剤は熱伝導率が高くシリコンの熱膨張率（シリコンの熱膨張率 $2.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ）と比較的近いもの（接着剤の熱伝導率 4.56 W/m K 、熱膨張率 $4.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ）を選んだ。加熱時における接着剤からのガス放出を避けるため、予め大気中またはアルゴンガス雰囲気中で所定の温度までの加熱を行い使用した。シリコンヒーターの概略図を Fig. 2.3 に示す。

カンタル線通電加熱と同様の AFM スキャナ上の電極を用い、シリコンヒーターをスキャナに固定することで、シリコンヒーター表面を AFM にて観察することが可能である。電圧を徐々に上げていくとシリコンの電気抵抗値は減少し、それに伴い温度の急上昇が起き不安定

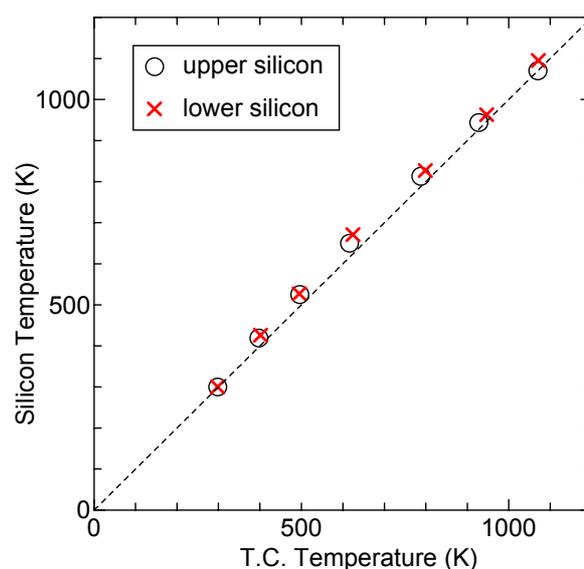


Fig. 2.6. Relationship between the thermo couple temperature and the temperature of the silicon surface (the upper and lower silicon) of the silicon heater. The silicon surface temperature was calculated from the Raman shift of the silicon Raman peak.

になる。また、シリコン表面には自然酸化膜が形成されており、これが電極との電気抵抗になる。しかし自然酸化膜厚さは数 nm であり、通電加熱中高温になると酸化膜層が失われ、接触抵抗が減少する。この自然酸化膜層もシリコンの通電加熱による温度制御の不安定性の原因となる。

特徴としては、目的の温度に達する時間が早く（約 10 秒）、高真空中でも使用が可能な点である。シリコンの融点は 1410 °C と高く安定であり、また MEMS (micro electro mechanical system) 技術を用いれば小型化も容易であり、狭い空間での有効な加熱法と言える。

加熱はサンプルをシリコンヒーターに直接接着剤で接着するか、粉体であればシリコン表面に直接分散させて行った。接着の場合は、シリコンとサンプルとの熱膨張率との差が大きいと、加熱中に亀裂が入り破損する場合あり注意する必要がある（例：石英ガラスの熱膨張率： $0.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ）が、加熱できるサンプルの種類に制限はない。

加熱されたシリコンヒーターはその熱伝導率が高い（室温において 120 W/m K, 800 °C 付近で約 30 W/m K）ことから、表面はほぼ一定温度となる。シリコンヒーターとサンプルの間の接触熱抵抗を見積もることは難しいが、サンプル表面と周辺環境（真空）間の熱放射における熱抵抗より十分小さいため、シリコンヒーター温度とサンプル温度とはほぼ等しくなっていると考えられる。

更に、シリコンヒーター温度は熱電対での測定の他に、シリコンのラマン散乱測定による測定（3.3.1 章 参照）も可能である。熱電対ではサンプルとの接触熱抵抗を完全に排除することは困難であるが、ラマン散乱スペクトル測定による温度計測法を用いれば、非接触非破壊でシリコンヒーター表面の温度計測が可能である。Fig. 2.6 に熱電対温度とラマン散乱スペクトル測定で計測したシリコンヒーターの温度（上面及び下面のシリコン）の関係を示す。上下面のシリコンには殆ど温度差がないことが分かり、更にその温度は熱電対が示す温度とも一致している。ラマン散乱測定による温度計測法については第 3 章にてその詳細を述べる。

2.3.2.3 レーザー照射加熱法

レーザー照射によるサンプル加熱を行った。使用した Ar-ion レーザーの最大出力が 50 mW 程度と大きくないため、例えばシリコンのような熱伝導率の高い物質では、スポット領域から逃げる熱流束が大きく局所的な加熱をすることは難しい。しかし、ここでは応用性の高さを考えシリコンを加熱ターゲットとし、局所的な加熱ではなくサンプルサイズを小さくすることによりレーザー照射による高温加熱を試みた。

サンプルはシリコンを約 150x150x200 nm にカットしたものを使用した。このシリコンに真空中でレーザー照射による加熱をし、同時にレ

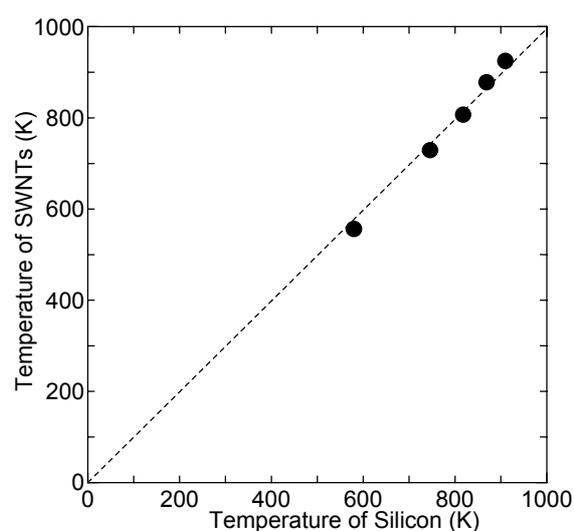


Fig. 2.7. Temperature of SWNTs on the silicon substrate and the silicon heated by the laser heating technique.

レーザー照射によって生じたラマン散乱光を測定することで、その時のサンプル温度を求めた。レーザー加熱法では、レーザー光照射により瞬間的にサンプルを加熱することが出来ること、またサンプルの熱伝導率が高くなければ局所加熱も可能であることが特徴である。しかし、シリコンのような高い熱伝導率や、加熱用レーザー光に対する高い反射率、また低い吸収係数などを有する物質の加熱は難しい。更に、レーザースポット内（直径数 100 μm ）の温度を測るには、ラマン散乱スペクトル測定による温度計測が出来ることが必要であり、この点でもレーザー加熱法が適応できる物質は限られる。だが、熱伝導率が高い物質でもより高出力のレーザー光を集光することで局所加熱は可能であり、更に超高真空条件でも使用できることからレーザー加熱法の応用範囲は広いと言える。

Fig. 2.7 にシリコン基板上に分散させた SWNTs (HiPco) をレーザー加熱法によって加熱したときの SWNTs 及びシリコンの温度を示す。SWNTs は G-band のラマンシフト (3.3.2.1 章 参照) から、シリコンは室温の時 520 cm^{-1} に現れるラマンピークのラマンシフトからそれぞれの温度依存性 (3.3.1 章 参照) より求めた。明らかに SWNTs とその下地となるシリコンとは同じ温度となっていることが分かり、シリコン表面に存在する SWNTs の温度をこのレーザー加熱法によって制御できることが示された。

2.3.3 サンプル温度測定法

サンプル温度制御を行う際には、加熱法と同時に条件に適した温度計測法が必要になる。ここでは、3 種類の温度計測法について検討した。

熱電対による温度計測

熱電対による温度計測は、許容温度範囲が広く（最大 $1000\sim 3000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）、応答が速く（数 ms）また測定の精度 ($0.1\sim 0.001\text{ }^{\circ}\text{C}$) も高いことが特徴である。このため、一般に広く温度計測に用いられているが、サンプルの表面に熱電対を固定しなければならず、サンプルとの接触熱抵抗を低減させることが問題になる。また、熱容量が小さいサンプルに対しては、熱電対を接触させることによる影響が大きく正確な温度測定が出来ない。更に、表面に電位差が生じているサンプルや、電磁場が生じている環境下では測定が出来ないという欠点もある。

放射温度計による温度計測

非接触温度計測に多く用いられるのが放射温度計である。表面からの熱放射エネルギーを計測し温度に変換するため応答も速く（約 0.1 s ）、サンプルに電圧が印加されている場合や電磁波環境でも測定できる非常に簡単な測定方法である。しかし、サンプルの熱放射の特性（放射率 ϵ の波長依存性や温度依存性）、や表面状態（凹凸や酸化状態など）によって大きく測定値が変化し、測定精度は必ずしも高いとは言えない（約 $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）。また、サンプルによって測定出来る波長、測定可能な温度範囲が限られることにも注意する必要がある。更に、非接触測定が可能であるがサンプルと計測プローブとの間にガラス窓やガスが存在する場合や、サンプルサイズが小さい場合も測定値に影響を及ぼす。

ラマン散乱スペクトルによる温度計測

ラマン散乱スペクトルにはサンプル温度依存性があることが知られており、その温度依存性を利用した温度測定が可能である。ラマン散乱スペクトル測定は非接触であり、励起レーザー光を絞り込めば（数 μm 程度）小さなサンプルでも測定が可能な優れた温度測定法である。欠点としては、サンプルのラマン散乱強度が弱いと長時間の測定が必要になるため時間分解能が低下すること、また測定サンプルがラマン散乱を生じ、かつそのラマンスペクトル温度依存性が明らかになっている必要があること、更にそのスペクトル範囲及び温度範囲で他の強いシグナル（励起光の反射光、サンプルからの輻射、蛍光発光など）が生じないことが挙げられる。ここで、ラマン散乱スペクトルによる温度測定精度は、スペクトルの分解能、測定誤差、及びその温度依存性の精度などによって決まる。

分光器のディテクタとしてマルチチャンネルディテクタを用いた場合、スペクトルは連続的に測定することが出来ない（本実験で用いた分光器は 1024 チャンネルのマルチチャンネルディテクタで、励起波長 488 nm、回折格子 1200 mm^{-1} を用いた場合、測定波数幅は約 1650 cm^{-1} となり、測定データ間隔は約 1.6 cm^{-1} ）。ラマン散乱ピークの形状はローレンツ関数とガウス関数の中間的な voigt 関数で表現されるが複雑な式になる為、ここではラマン散乱ピークをローレンツ関数、

$$f(\omega_0) = L_0 \frac{r^2}{(\omega - \omega_0)^2 + r^2} \quad (2.1)$$

により近似し分析を行う。ここで L_0 はピーク強度、 ω_0 はピーク位置（ラマンシフト）、 r はローレンツ関数の半値幅である。ラマン散乱スペクトルには測定環境の影響（明かりなど）、CCD ディテクタの熱雑音や分光器内の迷光によるノイズが生じる。よって、サンプル温度は一定であっても、そのラマンシフトやピーク幅は変動することになり、これがラマン散乱による温度測定誤差の要因となる。

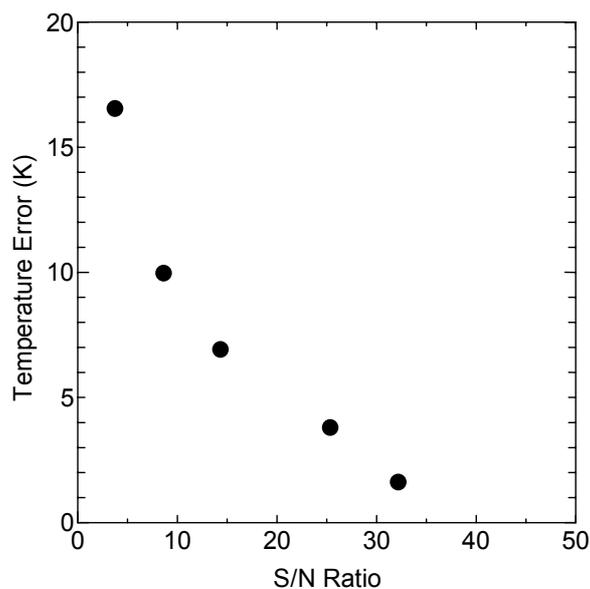


Fig. 2.8. Temperature measurement error of silicon temperature using the temperature dependence of the Raman shift.

励起光として 488.0 nm (CW-Ar-ion レーザー) を用い、シリコンのラマンピーク（室温においてラマンシフトは 520 cm^{-1} 、ピーク幅は約 4 cm^{-1} ）のラマンシフトシフトの温度依存性（3.3.1 章参照）からその温度を算出した。この時の、ラマン散乱スペクトルの S/N 比と温度測定誤差を Fig. 2.8 に示す。スペクトルにおける S/N 比が高いとこの測定誤差は小さくなっていることから、測定の時間を長くすることで温度測定誤差を下げる事が出来る事が分かる。当然、レーザーパワーを上げることで S/N 比を高める事は出来るが、サンプル温度が変化してしまい温度測定として有効でなくなってしまう。

2.3.4 加熱時におけるサンプルのエネルギー授受

2.3.4.1 真空中におけるレーザー加熱

ここでは実際にシリコンをレーザー照射によって加熱した場合のシリコンにおけるエネルギー収支について考察する。

シリコンに照射されたレーザー光は表面にて吸収され熱に変換された後、その熱はシリコン内を熱伝導によって拡散していく。そして熱エネルギーは周辺環境（真空）への熱放射及び底面における接触熱伝導を通じ失われていくことになる。

s 偏光及び p 偏光の反射率 R_s , R_p は[53, 54],

$$R_s = \left| \frac{\sin(\theta_2 - \theta_1)}{\sin(\theta_2 + \theta_1)} \right|^2 \quad (2.2)$$

$$R_p = \left| \frac{\tan(\theta_2 - \theta_1)}{\tan(\theta_2 + \theta_1)} \right|^2 \quad (2.3)$$

と表現される。ここで、 θ_1 は入射角、 θ_2 は屈折角であり、スネルの法則、

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \quad (2.4)$$

によって与えられる。但し、 n は屈折率であり物質や入射光の波長に依存する。通常シリコンは大気中で容易に酸化され、表面に自然酸化膜層を持つ。この酸化膜層が厚い場合、表面での多重反射効果[15]が見られる。酸化膜厚を d 、空気-酸化膜境界面及びシリコン酸化膜-シリコン境界面での反射率を r_{01} , r_{12} とし、垂直入射させた場合の酸化膜の多重反射を考慮した反射光の複素振幅 R は、

$$R = \frac{r_{01} + r_{12} \exp(-i2\delta)}{1 + r_{01}r_{12} \exp(-i2\delta)} \quad (2.5)$$

となる。但し、 δ は $\delta = 2\pi dn/\lambda$ (λ は酸化膜内での波長) とする。実際にレーザー光 (488.0 nm) に対する自然酸化膜を持つシリコン及び熱酸化膜付 (280 nm) シリコンの反射率測定結果を Fig. 2.9 に示す。自然酸化膜を持つシリコンは、S 偏光、P 偏光のいずれもほぼ理論式(2.2)及び式(2.3)通りの偏光特性及び入射角依存性を示している(a, b)。一方、酸化膜付 (280 nm) シリコンの場合は、入射角 0° の値が式(2.5)の値と一致し、酸化膜による多重反射の効果が現れていることが分かった。

入射した光はシリコン内部へと透過して行きシリコンによる吸収を受ける。光を吸収した

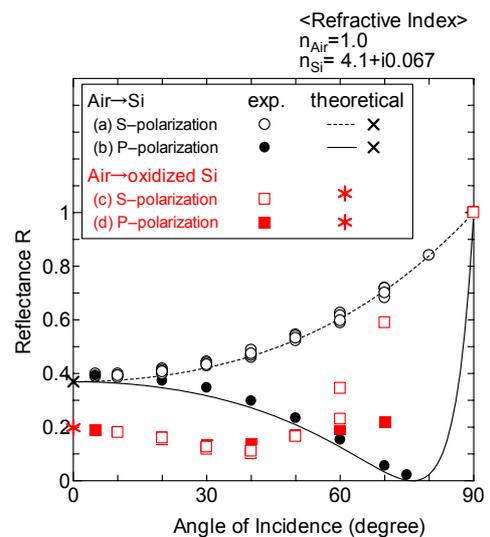


Fig. 2.9. Reflectance incident angle dependence of (a, b) silicon surface and (c, d) the silicon with the oxide layer (the oxide layer thickness is 280 nm).

シリコンには励起状態が生じ、励起状態（ポラリトン）において格子振動との電子-格子相互作用[54]により、熱エネルギーが発生する。ここで吸収係数 α は

$$I = I_0 \exp(-\alpha Z) \quad (2.6)$$

で定義され、シリコンの吸収係数は波長 488.0 nm に対し室温で約 $1.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ 、600 °C で $7.4 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ である。吸収係数の逆数は、入射された光のおよそ 63 % を吸収するのに必要な厚さを意味し、使用したシリコンは厚さ 200 μm であることから、入射された光のほぼ全てがシリコンによって吸収され、吸収された光エネルギーはシリコン表層面において全てが熱エネルギーとなる。

シリコン表面で生じた熱エネルギーが拡散していくことによって、シリコン全体の温度が上昇していく。この時シリコン表面から失われる熱エネルギーとして熱放射[55]を考える。黒体の熱放射 $E_B(\lambda)$ はプランクの式

$$E_B(T, \lambda) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5 \left(\exp\left(\frac{hc}{k_B T \lambda}\right) - 1 \right)} \quad (2.7)$$

で与えられる。但し、 h はプランク定数 ($h = 6.6231 \times 10^{-34} \text{ Js}$)、 c は光速 ($c = 2.99792458 \times 10^8 \text{ m/s}$)、 k_B はボルツマン定数 ($k_B = 1.380 \times 10^{-23} \text{ J/K}$) とする。熱放射によるエネルギーの損失を考える場合は、この式を全波長領域で積分した結果得られるステファン-ボルツマンの式、

$$E_B(T) = \int_0^\infty E_B(\lambda) d\lambda = \sigma T^4 \quad (2.8)$$

を用いればよい。ここで σ はステファン-ボルツマン定数 ($\sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \text{ K}^4$) である。黒体以外の物質での輻射では、

$$E(T) = \varepsilon \sigma T^4 \quad (2.9)$$

と、射出率 ε を用いて表現できる。シリコンの場合、この射出率が波長及び温度によって大きく変化する[56]ため、ここでは波長としてウィーンの変位則

$$\lambda_{MAX} T = 2897.6 \quad (2.10)$$

から求まる波長 λ_{MAX} (μm) を用い、ref. 56 から射出率 ε を求め使用した。

Fig. 2.10 に数値計算によって求めたシリコンの温度分布を示す。モデルは直径 800 μm 、高さ 200 μm 、物性値（反射率、熱伝導率、比熱、放射率）はシリコンのものを採用し、レーザー光の波長は 488.0 nm とした。境界条件は真空への熱放射のみを考慮している。Fig. 2.10 によるとスポットで温度が高くなり、半径方向及び深さ方向に遠ざかるに従い温度が低下する温度分布を示しているが、レーザースポットと外周との温度差は 1 °C 以下と全体としてほぼ均一な温度になることが分かる。

より高いレーザーパワーでの加熱をした場合

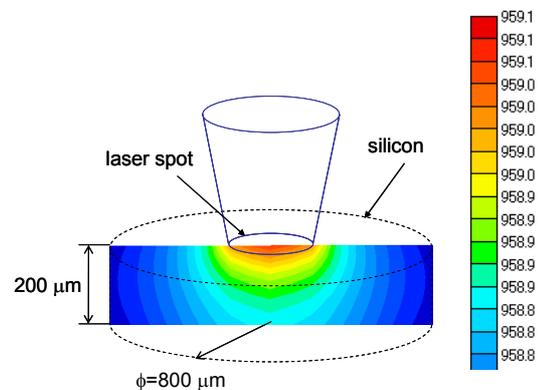


Fig. 2.10. Calculated temperature distribution of the silicon surface caused by laser heating (13.0 mW).

は、温度差が生じシリコンはスポット的に加熱されることになり、またレーザースポット部が熱膨張することにより圧縮応力がスポット内で生じる。この場合にシリコンのラマンシフトによる温度測定を行うと[57, 58], スポット内は温度が上昇することによるラマンシフトのダウンシフトの他に、ラマンシフトの圧力依存性に従い[59, 60], 圧縮応力によるアップシフトが生じ、結果としてラマンシフトから温度を求めることが出来なくなることには注意する必要がある。

2.3.4.2 ガス雰囲気中におけるレーザー加熱

チャンバ内のガスの流れ

加熱中のサンプル表面から雰囲気ガスによる熱伝達効果を考える。ここでは、AFM 内での CVD 反応実験を想定し、レーザー加熱時におけるエタノールガス (0.1 Torr 程度) の影響を見積もる。

CVD ガスは真空ポンプによって排気された真空チャンバへ導かれる。その時の標準状態 (0 °C, 1 atm) でのロータリーポンプのガス排気体積流量速度 V_p (sccm) は、ロータリーポンプの排気速度 S_p (l/min) 及び排気口圧力 P_p (Torr), 排気口温度 T_p (K) で、

$$V_p = S_p \times \frac{P_p}{760} \times \frac{273.15}{T_p} \times 10^3 \quad (2.11)$$

となる。

一方、CVD ガス (分子量 M) をチャンバに導入した場合、CVD ガスの消費速度 m_{gas} (kg/min) から求まる CVD ガス体積流量速度 V_{gas} (sccm) は、気体定数 $R=8.314$ (J/K mol) を用いて、

$$V_{gas} = \frac{m_{gas} \times 10^3}{M} \frac{R \times 273.15}{101325} \times 10^6 \quad (2.12)$$

と現される。定常状態の時、ロータリーポンプの排気体積流量速度 V_p と CVD ガスの体積流量速度 V_{gas} は等しくなる。また、CVD ガスのチャンバ内 (圧力 P_c (Torr), 温度 T_c (K)) でのガス流速 v_{gas} (m/min) は、チャンバ断面積 A_c (m²) から

$$v_{gas} = \frac{V_{gas} \times 10^{-6}}{A_c} \frac{760}{P_c} \frac{T_c}{273.15} \quad (2.13)$$

となる。実際に、エタノール (分子量 $M=46$) を CVD ガス ($P_c=0.1$ Torr, $T_c=300$ K) として用いた場合のガス流速 v_{gas} は約 1.0 m/min となる。但し、エタノール消費速度 $m_{gas}=5.0 \times 10^{-6}$ kg/min, チャンバ断面積 $A_c=177 \times 10^{-4}$ m² とした。

本実験において圧力測定に用いたピラニー真空計はガス種類によってその感度が異なる[61]。ピラニー真空計は測定部にある白金線からのガスの熱伝導による熱流束の大きさから圧力を求める。ピラニー真空計の測定領域 (1~数 10 Pa) において k をボルツマン定数, σ はガス分子の散乱断面積とすると温度 T K のガスの平均自由行程 λ

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}P\sigma} \quad (2.14)$$

は、ピラニーの測定部にある白金線 ($\phi=25$ μ m 程度) より十分長く、ガスの熱伝導は次の自由分子熱伝導率 Λ で記述されることになる。自由分子熱伝導率 Λ (m/K s) は、

$$\Lambda = \frac{1}{2} \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1} \sqrt{\frac{k}{2\pi T}} \quad (2.16)$$

と表現される．ここで $\gamma=C_p/C_v$ はガスの比熱比である．例として，エタノールガス（分子量 $M=46$ ，定圧比熱 $C_p=1670$ J/kg K，定積比熱 $C_v=1478$ J/kg K， $\gamma=1.13$ ），窒素ガス（ $M=28$ ， $C_p=1034$ J/kg K， $C_v=736$ J/kg K， $\gamma=1.4$ ），アルゴンガス（ $M=40$ ， $C_p=523$ J/kg K， $C_v=313$ J/kg K， $\gamma=1.67$ ）[62]の自由分子熱伝導は室温にて，それぞれ $\Lambda_{\text{etanol}}=2.6$ ， $\Lambda_{\text{N}_2}=1.2$ ， $\Lambda_{\text{Ar}}=0.69$ となり異なる値を示す．また，ピラニー圧力計は乾燥空気では校正されている．

ガス流による熱伝達効果

次に，チャンバ内ガス流の熱伝達によるサンプル温度変化を考える．チャンバ内のレイノルズ数 Re は小さくガス流は層流であると仮定し，サンプル（代表長さ L (m)）に対して，平行平板に対する強制対流熱伝達を考える[55]．

平均ヌッセルト数 $Nu_m = \frac{h_m L}{\lambda}$ は，プラントル数 Pr (>0.6) により，

$$Nu_m = 0.664 \times Pr^{1/3} \times Re_L^{1/2} \quad (2.17)$$

と表現される．但し， h_m ($W/m^2 K$) は平均熱伝達率，平均レイノルズ数 Re_L は $Re_L = \frac{U_\infty L}{\nu}$ ，代表流速 U_∞ ，動粘性係数 $\nu=\mu/\rho$ (m^2/s) とする（粘性係数 μ (Pa s)，密度 ρ (kg/m^3))．これにより，熱伝達によりサンプルからの熱流束 q_{HT} (W/m^2) は，

$$q_{HT} = h_m \times (T_\infty - T_s) \quad (2.18)$$

となる．

一方，分子の平均自由行程がサンプルサイズより大きい場合は，式(2.16)に与えられる自由分子熱伝導を考えなければならない．この時，サンプルからの熱流束 q_{HT}' (W/m^2) は，

$$q_{HT}' = \alpha \Lambda P (T_s - T_\infty) \quad (2.19)$$

となり，ここで α は適応係数， P (Pa) は圧力である．

2.3.4.3 シリコンヒーター加熱における AFM 測定系への影響

AFM ピエゾスキャナ上でサンプルを高温加熱する場合に注意しなければならないことは、AFM 測定系に与える熱的ダメージである。レーザー光による加熱の場合、そのエネルギーは数 10 mW と小さく殆ど影響はないが、シリコンヒーター加熱の場合は数 W 程度であり影響は小さくない。ここでは、シリコンヒーター加熱時における AFM プロブへの影響を検討した。AFM プロブはシリコン製であることからラマンスペクトルによる温度測定法を用いて温度を測定し、同時に AFM プロブの加振周波数と振動振幅の関係 (Q カーブ) を測定することにより、温度による共鳴周波数の変化も調べた。

シリコンヒーターで生じた熱は環境への熱放射、電極を通じた熱伝導及びガス雰囲気中ではガスによる熱伝達により散逸していく。従ってピエゾスキャナは電極・断熱台を通じた熱伝導及びガス雰囲気中ではガスの熱伝達によって、また AFM プロブはシリコンヒーターからの熱放射、及びガス雰囲気中ではガスの熱伝達により加熱される。

真空時におけるシリコンヒーターと AFM プロブの各温度、及び AFM プロブの共振周波数の関係を Fig. 2.11 に示す。シリコンヒーター温度を上げていくに従い、AFM プロブ温度が上昇し、更に AFM プロブの共振周波数の低下が見られた。この共振周波数の変化は温度上昇によるシリコンの弾性率の低下が原因である。AFM 測定 (タッピング AFM 測定) では、電気的に振動させている AFM プロブがサンプル表面に接近した時の振幅の変化からプロブとサンプル表面との距離を検知する。Fig. 2.11 にあるように、AFM プロブ自体の温度が数 10 °C 程度しか変化してないにも関わらず共振周波数が大きく変化することが分かった。この AFM プロブの共振周波数は約 300 kHz で、その共振点での共鳴幅は約 200 Hz であることから、サンプル温度が AFM 測定に大きく影響すると考えられる。更に、ガス雰囲気中ではより AFM 測定系への熱の伝わりが増加し熱的なダメージを受けることも予想され、サンプル加熱中での AFM 測定は非常に難しい。

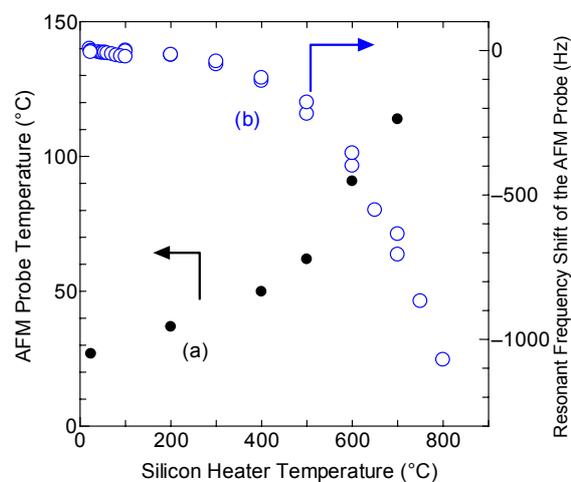


Fig. 2.11. Relationship among the silicon heater temperature, (a) the AFM probe temperature and (b) the resonant frequency of the AFM probe.

2.4 結論

環境制御型 AFM 装置にラマン散乱スペクトル測定システムを組み込むことに成功し、AFM 及びラマンスペクトルの同時測定を可能にした。AFM 測定によるナノ-マイクロレベルの 3 次元形状観察と、ラマン散乱測定により得られる組成や物性情報を組み合わせることで、SWNTs サンプルに限らずナノ-マイクロサイズの物質の分析観察における非常に強力なツールであると言える。この AFM 及びラマン散乱同時測定システムの現時点での問題点としては、AFM 像の平面分解能（数 10 nm）とラマン散乱測定の平面分解能（数 μm ）に大きな差があることである。しかし、今後先端を金属コートした AFM プロブによる表面増強ラマン（SERS）効果を用いることで、ラマン測定における平面分解能を向上させることは可能であると考えられる。

また、既製の環境制御システムの欠点を補うため、新たなサンプル温度制御システムを設計開発した。通電加熱法を利用し設計した小型のシリコンヒーターやレーザー照射法による加熱を行うことで AFM やラマンスペクトル測定への影響を避けつつ、室温から 1000 K までのサンプル加熱に成功し、更に熱電対やラマン散乱分光による温度測定により温度制御が可能となった。これらを利用することで AFM のサンプル台上でのサンプルへの加熱処理や CVD などの化学反応が可能となる。ここで用いたシリコンヒーターは MEMS 技術などを用いることでより小型にすることは容易である。またレーザー加熱法は加熱できるサンプルに制限はあるが、超高真空環境下でも加熱することが可能であり、AFM 装置内だけでなく様々な環境・装置への応用が期待できる。また、ラマンスペクトル測定による温度計測は測定可能な物質に限られるものの、非接触計測が可能であり熱電対による温度計測が困難な非常に小さなサンプルや超高真空中に置かれたサンプルなどにも用いることが出来る。

第三章 ラマン散乱スペクトルの温度依存性

3.1 序論

ラマン散乱スペクトル測定は SWNTs の物性研究・サンプル評価などにおいて広く用いられている非常に重要な分析手法であり、SWNTs のラマンスペクトル（G-band, D-band 及び RBM ピークなど）は、そのサンプル依存性（直径は構造など）や共鳴ラマン効果などについて多くの研究がなされている[17].

ラマン散乱は物質中の格子振動や共鳴ラマンの場合は電子状態に由来する現象である為、ラマンスペクトルはサンプルの置かれている環境条件（温度や応力など）に影響を受ける。一般にラマン散乱測定では、その励起光としてレーザー光が用いられることが多い。更にマイクロラマン分光装置では、レーザー光をレンズにより集光し照射する為、レーザー照射によってサンプルが加熱されやすく、それによりダメージ（酸化）を受けてしまう場合も多い。特に可視光領域の光をよく吸収する SWNTs サンプルの場合、励起レーザーの照射により容易にサンプル温度が上昇してしまいうため、ラマンスペクトルの温度依存性が現れやすい。

SWNTs だけでなく、これまでグラファイト（highly oriented pyrolytic graphite, HOPG）[63]や、MWNTs[64]などの炭素物質の温度依存性については研究がなされてきた。SWNTs についてもいくつかの報告がなされているが[65-70]、その測定温度範囲が狭いことや、温度制御法に疑問が残るものがある。ここでは SWNTs サンプル温度を広範囲で変えながら、更に励起レーザー波長を変えつつラマン散乱スペクトルを測定することで、その温度依存性及びその時の共鳴ラマン効果について考察した。特に RBM ピークの温度依存性については、強い共鳴ラマン効果を受けており、その温度による変化は非常に興味深い。一般にラマン散乱スペクトルの温度依存性についての研究は様々な散乱の影響を下げられるため温度を低温に下げることが多い。しかし、SWNTs の場合、真空条件下では非常に熱的に安定である為、ここではサンプル温度を特に室温以上の高温まで上げていくことでその温度依存性を検討していった。

まず、ラマンスペクトルの温度依存性が明らかになっているシリコン[57, 71-75]について予備実験としてその温度依存性を測定し結果を比較した。測定方法や温度制御方法について検討し、その後 SWNTs についての測定を行った。また、これらの結果から SWNTs のラマンスペクトル測定による温度計測技術についての検討を行った。

3.2 実験

環境制御型 AFM-ラマン測定装置内で、前述したシリコンヒーター及びレーザー加熱法を用いサンプル温度を変えながらラマン散乱スペクトルを測定し、その温度依存性を調べた。

シリコンのラマン散乱スペクトルの温度による変化はすでに明らかになっている[57]。そこで本実験で用いた測定方法や温度制御法について検討する為の予備実験としてシリコンの温度依存性を調べた。シリコンヒーター自身をサンプルとして用い、真空中 ($\sim 10^{-7}$ Torr) で CW-Ar-ion レーザー (日本レーザー, 波長 488.0 nm, 出力 2 mW, スポット直径約 100 μm) によりラマンスペクトルを測定した。またこの時シリコンヒーターの温度は熱電対により測定した。ラマン散乱スペクトルはモノクロメーター (500IS, Chromex) 及び CCD (DV401, ANDOR) を使用し後方散乱により測定した。モノクロメーターには 3 種類の回折格子 (刻線数 (及びそのブレイズ波長) は 1200 mm^{-1} (500 nm), 1800 mm^{-1} (400 nm) 及び 2400 (400 nm) mm^{-1}) を用いた。

次に SWNTs の温度を変えながらラマン散乱スペクトルを測定した。SWNTs サンプルはレーザーオープン法[5], ゼオライトに担持した Fe/Co を触媒とした ACCVD 法[12], シリコン基板に担持した Mo/Co を触媒とした ACCVD 法[76]そして HiPco 法 (batch #HPR113.4, Rice University) [11] により生成されたものの 4 種類を使用した。粉末状のサンプルはエタノール中に超音波分散した後シリコンヒーター上に滴下, 乾燥させることでシリコンヒーター表面に分散させた。また, 基板上に生成した SWNTs の場合は, 直接シリコンヒーター表面に高温用接着剤で接着した。真空チャンバはターボ分子ポンプ (排気量 270 l/s) 及びロータリーポンプ (排気量 250 l/min) により真空 (約 10^{-7} Torr) に保ち測定を行い, 励起レーザーは 3 波長 (CW-Ar-ion レーザー, 出力波長 488.0 nm 及び 514.5 nm, 日本レーザー) (CW-He-Ne レーザー, 出力波長 632.8 nm, JDS Uniphase) を用い後方散乱により測定を行った。また, 低温度領域での測定は液体ヘリウム冷凍機により温度制御を行い 488.0 nm (INNOVA70 イオンレーザー, Coherent) を励起光とし, ダブルモノクロメーター (CT-1000D 型, 1800 mm^{-1} , 日本分光工業) を用いた。この時, 入射光は入射角 45° , 散乱角 45° にてマクロラマンシステムにて測定した。

更に, レーザー加熱法による温度制御を行いながら SWNTs のラマン散乱スペクトルを測定した。HiPco サンプルをシリコン上に分散させ, レーザー (CW-Ar-ion レーザー (波長 488.0 nm, 最大出力 50 mW, スポットサイズ約 300 μm)) を照射し, レーザーパワーを変えることでサンプル温度を制御しながらラマン散乱スペクトルを測定した。その時のサンプル温度は基板であるシリコンのラマンピーク (室温にて 521 cm^{-1}) のラマンシフトから算出した。入射レーザーは入射角約 45° , 散乱光は 0° にて測定した。

また, シリコンやここで得られた SWNTs のラマン散乱スペクトルの温度依存性の結果を元にラマン散乱測定による温度計測を行った。

3.3 結果と考察

3.3.1 シリコンラマン散乱スペクトルの温度依存性

シリコンのラマンスペクトルは 520 cm^{-1} 付近の鋭いピーク($\Gamma_{25'}$ モード), その2倍波にあたる 900 cm^{-1} 付近のブロードなピーク($2\Gamma_{25'}$), そして X_3 モードのピーク(152 cm^{-1})の2倍波である 300 cm^{-1} 付近の比較的鋭いピーク($2X_3$ モード)など複数のピークから構成される[78, 79]. シリコンのラマンスペクトルの温度依存性は既に明らかになっており[57], ここでは実際にシリコンの温度を変えながらラマンスペクトルを測定し, 測定結果と ref. 57 との比較を行った.

自作のシリコンヒーターを用い, シリコンヒーター自身をサンプルとしてその温度を変えながらラマンスペクトルを測定した. シリコンヒーターの下面シリコンにおいてジュール発熱により生じた熱は, 接着剤を通じ上部のシリコンへ熱伝導で伝わり, シリコンヒーター全体の温度が上昇する. 熱は, 電極接点を通じた熱伝導, 周辺環境への熱放射によって失われていく. また, シリコンの熱伝導率(室温付近にて 120 W/m K)が高いことからシリコンヒーターはほぼ均一の温度になっていると考えられる.

室温において 520 cm^{-1} に現れるピークの温度を変えて真空中にて測定したスペクトルを Fig. 3.1 に示す. 温度が上がるにつれラマンシフトがダウンシフト(ピークの低波数側への移動)し, ピーク幅が増加, そして強度が減少していく一般的なラマン散乱の温度依存性が明らかに現れている. 各スペクトルをローレンツ関数で近似し, 各スペクトルのラマンシフト, 強度及びピーク幅

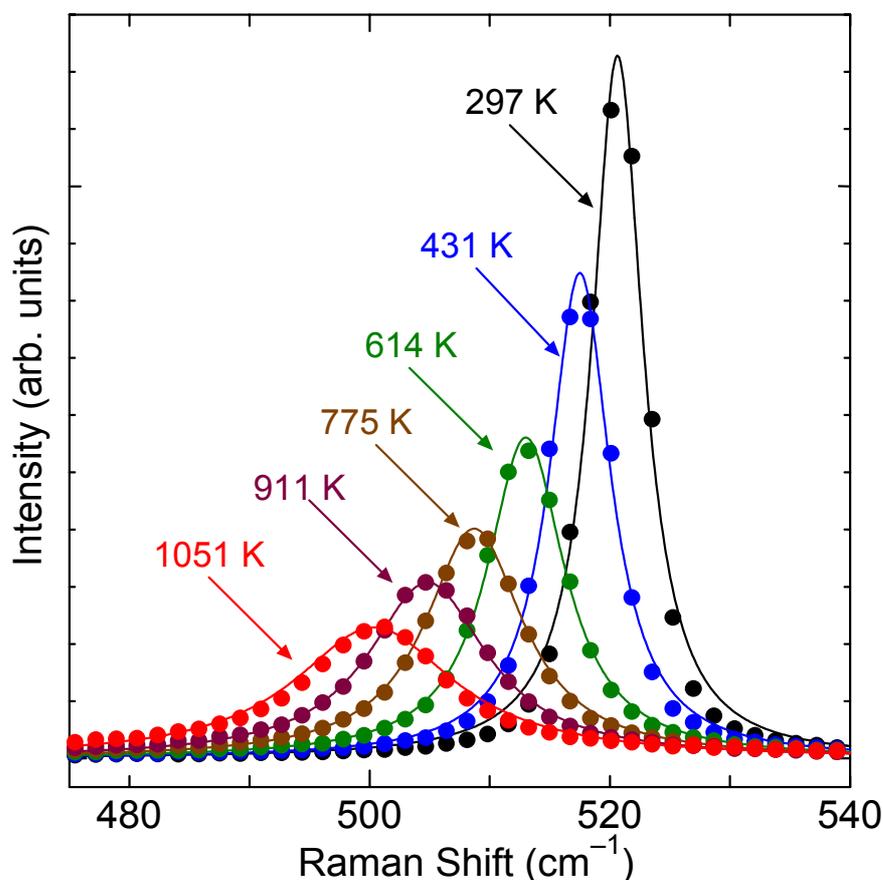


Fig. 3.1. Raman scattering from silicon at various temperatures. The experimental data (dots) were fitted with Lorentz function.

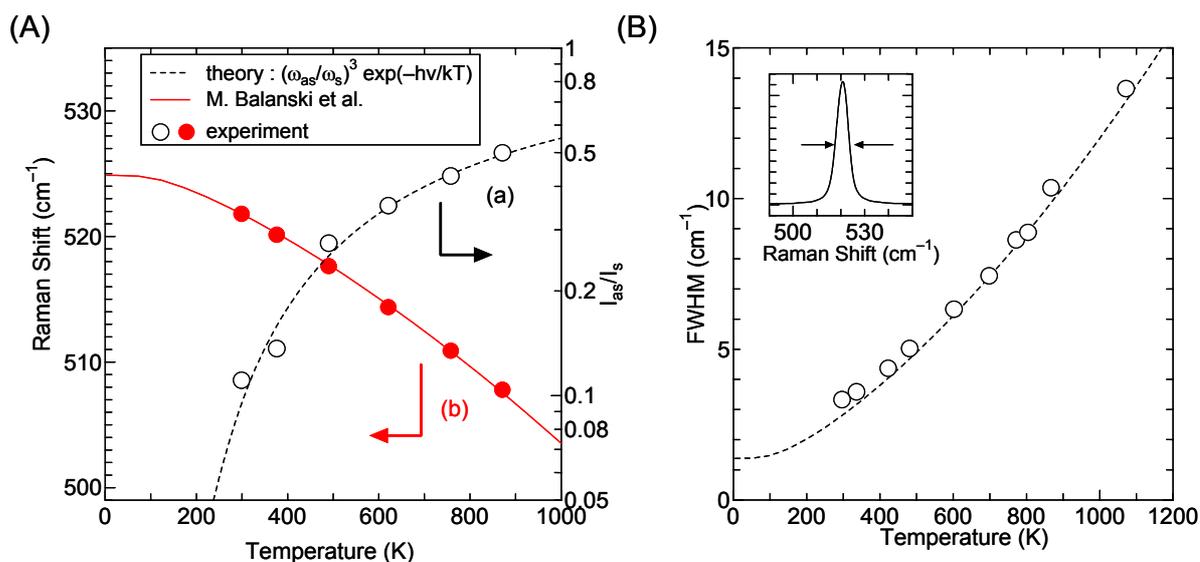


Fig. 3.2. (A) Temperature dependence of (a) the intensity ratio anti-stokes and stokes scattering and (b) Raman shift of silicon Raman peak (at 521 cm⁻¹ at room temperature). (B) Temperature dependence of the peak width of the silicon peak.

を求めた。

シリコンのアンチストークスとストークス散乱ピークの強度比(a)及びラマンシフト(b)の温度による変化を Fig. 3.2(A)に示す. この時のシリコン温度は, シリコンヒーターに接着した熱電対による計測値である. アンチストークス散乱とストークス散乱の強度比は理論式(1.27)で表され, Fig. 3.2(A)において破線で示した. ここでの測定結果は理論値とよい一致を示していることが分かり, 熱電対によりシリコン温度が正確に計測されていることが確認できた. 同時にこのピークラマンシフトの温度における変化についても ref. 57 との結果 (Fig. 3.2(A)における実線) と一致する結果が得られた. ref. 57 において, ラマンシフトの温度変化は次の経験式,

$$\begin{aligned} \omega(T) &= \omega_0 + \Delta(T) \\ &= \omega_0 + C \left(1 + \frac{2}{e^x - 1} \right) + D \left(1 + \frac{3}{e^y - 1} + 1 + \frac{3}{(e^y - 1)^2} \right) \end{aligned} \quad (3.1)$$

によって表現される. ここで, $\omega_0=528$, $C=-2.97$, $D=-0.174$, $e^x = \exp(\hbar\omega_0/2kT)$, $e^y = \exp(\hbar\omega_0/3kT)$ とする. 第二項は3つのフォノンによる散乱を, 第三項は4つのフォノンによる散乱を表している[71]. ここで, 3つのフォノンによる散乱とは, 1つのフォノン (振動数 ω , 運動量 q) が2つのフォノン (ω' , q' 及び ω'' , q'') に別れる, または2つのフォノンが結合して1つのフォノンを生じる現象である. この時, エネルギー保存則 $\omega=\omega'+\omega''$, 及び運動量保存則 $q=q'+q''$ が満たされなければならない. 式(3.1)では, 1つの光学フォノン (ω , $q=0$) と2つの同じエネルギーを持つフォノン ($\omega'=\omega''=1/2\omega$, $q'=-q''$) のみの散乱を仮定し計算されている. 低温度では第二項の3フォノン散乱による効果が大きく, 温度が高くなるに従い4フォノン散乱 (第三項) による効果が強くなっていく. 一方, 0 K 付近ではラマンシフトの温度変化 ($\partial\omega/\partial T$) は0に近づいていき, 極低温ではフォノンが調和振動に近づくことを表されている.

ピークの幅の温度変化を Fig. 3.2(B)に示す。ここでは、半値幅 (full width at half maximum, FWHM) をピーク幅としてプロットした。半値幅についても式(3.1)のように、3 フォノン散乱及び 4 フォノン散乱の二つの効果によって表現され、温度が上がるに従い半値幅の増加は大きくなっていく。半値幅は分光器の分解能など測定系によって大きく影響を受けてしまい、特に半値幅の小さい室温付近での測定は難しいが、ここでも ref. 57 で得られている結果とよい一致を示した。温度と共に幅が増加し、より高温領域では幅の増加が大きくなり、4 フォノンの散乱の効果が現れている。一方 0 K におけるピークの半値幅はフォノンの散乱以外の散乱が存在する為 0 にはならず有限の幅を持つことになる。

以上のように、300 から 1000 K と広範囲に渡る温度領域においてシリコンラマンピークにおけるラマンシフト、アンチストークス・ストークス散乱強度比及びピーク幅の測定結果が理論値及び ref. 57 での結果と一致したことから、ここで用いた熱電対によるシリコンの温度計測及びその制御法、またラマン散乱スペクトル測定法が有効であることが確認された。

先に述べたように一般的にラマン散乱スペクトルからサンプル温度 (格子温度) を求めるには、アンチストークス及びストークス散乱の両方を測定しその強度比を求めることになる。しかし、アンチストークス散乱は式(1.27)を見ても分かるように、室温付近では非常に弱く、また G-band のような高波数のピークでは測定できないほど弱いものとなる。その為、測定にある程度の長い時間が必要になり実用的ではない。また、半値幅を正確に測定するためには、測定系の分解能が重要となり、更に高い S/N 比を持つスペクトルの測定が必要になる。そこで、以下ではシリコンのラマンピーク (室温で 520 cm^{-1}) のラマンシフトと温度の関係 (Fig. 3.2(A)の(b)) を利用し、ラマンシフトから求まる温度をシリコン温度と見なす。ラマンシフトであれば、短時間の測定による S/N の余り良くないスペクトルでも測定可能である。

次に、サンプル温度と (ストークス) 散乱強度の関係を Fig. 3.3 に示す。各温度での散乱光強度を励起光強度で割ったものをプロットした。点線の曲線はサンプル温度を T K として、

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{T}{B}\right) = I_0 \exp\left(-\frac{T}{491}\right) \quad (3.2)$$

を用いてデータを近似した。アンチストークス散乱とストークス散乱の強度比では、そのフォノンの占有数と散乱光の周波数依存性を考慮すれば十分であったが、ラマン散乱の強度を考える場合は、フォノンの占有数、ラマンテンソル、励起光及び散乱光における反射率、吸収係数、屈折率、また非調和効果など多くの要素から決まり、更にそれらは温度により変化するため非常に複

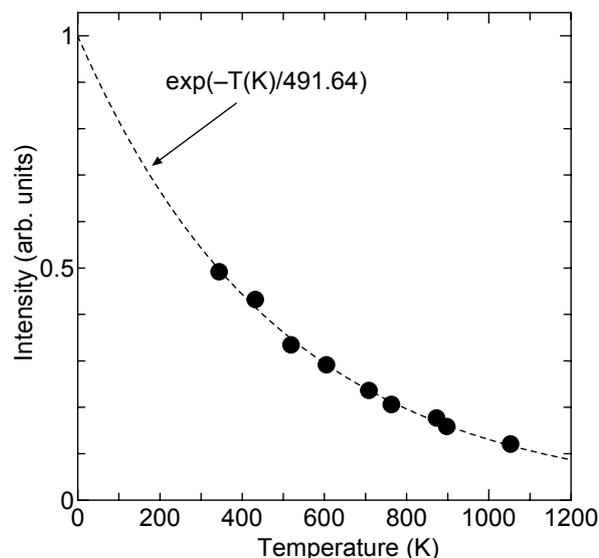


Fig. 3.3. Temperature dependence of the intensity of the silicon Raman peak (at 520 cm^{-1} at room temperature). The data were fitted with the exponential curve.

雑になる[72]. しかし, ここでは単純に温度とラマン散乱強度の関係を式(3.2)で表現した.

Fig. 3.4 にレーザーパワーを変えて空気中に測定したシリコン (サンプルサイズは $10 \times 10 \text{ mm}$) のラマンスペクトルを示す. ここでは, 励起レーザー強度で散乱強度を規格化している. 明らかに, レーザーパワーを変化させても, そのラマンシフト, ピーク幅及びその相対強度は全く変化していないことが確認できる. シリコンはその熱伝導率が高いため, 数 10 mW のレーザーでは出力が小さくスポット的に加熱されることはない. ここで用いたレーザーパワーの範囲では, ラマンスペクトルからレーザーによる加熱の影響を見て取ることはできないが, サンプルが真空中に置かれた場合や, サンプルが小さい場合はサンプル全体の温度が上昇しスペクトルに温度依存性が現れてくる.

より高出力のレーザーを用いたラマン散乱測定では, レーザースポットが局所的に加熱され, サンプルに温度分布と同時に熱膨張による応力分布が生じる[50]. スポット内は周辺部より温度が高くなるため圧縮応力が生じ, この時ラマンスペクトルは温度依存性と同時に圧力依存性の影響を受ける[51, 52]. 温度上昇によりラマンシフトがダウンシフトする一方, 圧縮応力によるラマンシフトのアップシフトが生じ結果としてシフトの変化は相殺されラマンシフトの温度依存性は明確ではなくなる. また, ピーク幅には圧力依存性はないことが知られている.

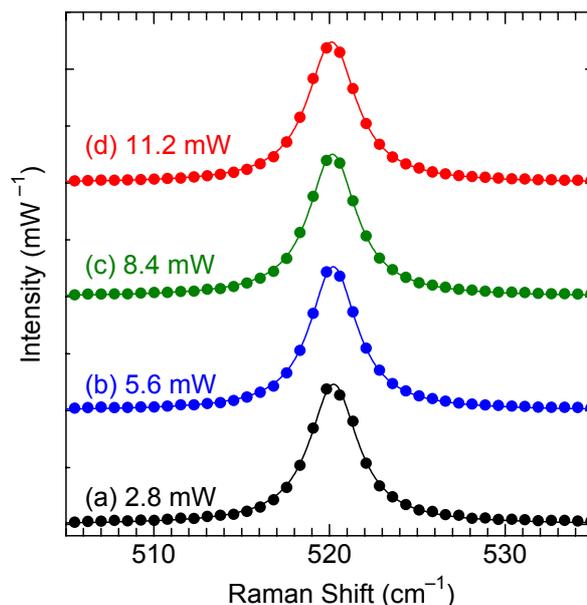


Fig. 3.4. Silicon Raman peak measured with the various excitation laser powers.

3.3.2 SWNTs のラマン散乱スペクトルの温度依存性

3.3.2.1 G-band スペクトル

測定条件によっても異なるが、SWNTs はラマン励起光の吸収が大きく加熱されやすいためラマン散乱スペクトルに温度依存性の影響が現れやすい。その為、SWNTs サンプルのラマン散乱スペクトルによる分析において、その温度依存性を考慮することは非常に重要である。ここでは、SWNTs の燃焼温度（約 500 °C）以上の温度まで SWNTs 温度を変化させラマン散乱スペクトル測定を行うため、その測定は真空中（ $\sim 10^{-7}$ Torr）で行った。真空中では、通常の大気中での測定とは異なり空気の熱伝達による冷却効果がなく、励起光照射によって SWNTs の温度がより上昇しやすくなる。そこでレーザー照射による影響を排除する為に、レーザーパワーを十分下げ測定を行った。この時のレーザーパワー密度は、SWNTs サンプルによっても異なるが、およそ 10^4 W/cm² であった。

サンプル温度を変えながら HiPco サンプルのラマンスペクトルを測定した結果を Fig. 3.5 に示す。励起レーザー波長を 488.0 nm とし、エタノールで分散した HiPco サンプルをシリコンヒーター表面に滴下乾燥させ測定した。この時、サンプル温度はシリコンヒーターの熱電対の温度（及びシリコンのラマンスペクトルのラマンシフトから求まる温度）とした。SWNTs の G-band ラマンスペクトルもシリコンと同様で、その温度が上昇するとラマンシフトがダウンシフトし、ピーク幅が増加、更にその強度が減少することが分かった。この時、下面のシリコンヒーターと SWNTs との間の接触熱抵抗は、SWNTs と周辺環境（真空）との放射における熱抵抗より遥かに小さく、よって SWNTs 温度はほぼ下地のシリコンヒーター温度と等しいと考えられる。

G-band スペクトルはサンプルの種類や励起光波長によって共鳴ラマン効果により大きく変化する[18]。G-band はいくつかのピークによって構成されている為、その温度依存性は Fig. 3.5 にあるスペクトルを見ただけでは分かりにくい。そこで、G-band を対称性に基づいた 6 つのピークに分解する[29]ことで各ピークについて考察していく。

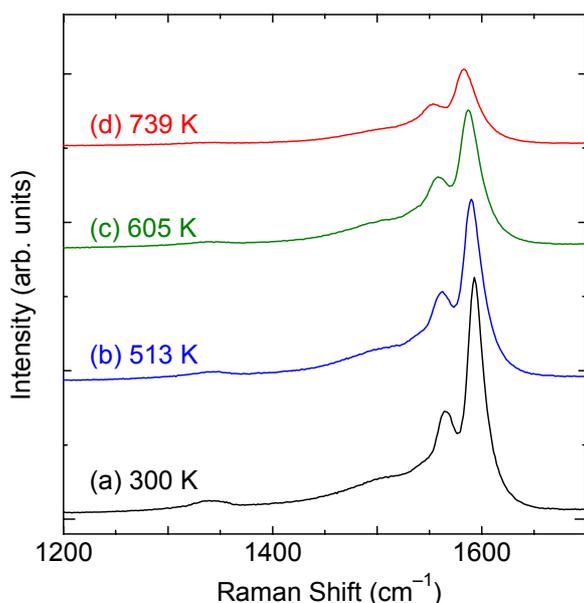


Fig. 3.5. G-band Raman spectra from HiPco SWNTs samples measured at various temperatures (the excitation laser wavelength was 488.0 nm).

く。

4 種類の異なる方法で生成された SWNTs サンプルについて 3 種類の波長の励起レーザー（488.0, 514.5 及び 632.8 nm）を用い温度を変えながら（4~1000 K）ラマンスペクトルを測定した。粉末状の SWNTs（HiPco サンプル、レーザーオープン法による SWNTs 及びゼオライトに担持した Fe/Co を触媒として用いた ACCVD 法の SWNTs）の場合はシリコンヒーター表面にエタノールで分散させた。一方、シリコン基板上に直接 ACCVD 法で合成された SWNTs の場合はシリコンヒーターに高温用接着剤で直接貼り付けた。測定はシリコンヒーターで温度を制御しながら真空中で行った。また

SWNTs 温度はシリコンヒーター温度と等しいとしている。

各サンプルの G^+ ピークのラマンシフトとその時の温度についてまとめたものが Fig. 3.6 である。HiPco サンプルにおいて 3 種類の励起光（波長 488.0, 514.5 及び 632.8 nm）を用いた。室温において、HiPco サンプルの G^+ ピークのラマンシフトは励起波長に依らず、更に温度を変化させても Fig. 3.6 にあるようにそれらのラマンシフトの温度変化はほぼ同一であった。このことから、 G^+ ピークのラマンシフトは励起波長に依らず同じ温度依存性を示すことが分かる。一方、室温における G^+ ピークのラマンシフトは SWNTs サンプルによって異なることが知られており、ここで測定した 4 種類の SWNTs サンプルにおいても $1591\sim 1594\text{ cm}^{-1}$ の範囲でラマンシフトに違いが見られる。しかし、これらの温度依存性も Fig. 3.6 にあるようにほぼ同一なものであった。

これより、 G^+ ピークのラマンシフトの温度依存性は励起光波長及びサンプル種類（直径、カイラリティ分布、バンドル構造の違いなど）に依存しないことが分かった。高温になるにつれ、その単位温度当りのダウンシフト量は増加していく。これは、シリコンのラマンピークの場合と同様、高温ではフォノンの散乱が多くなりポテンシャルにおける非調和項の影響が大きくなるためと考えられる。また、0 K 近くでは、その傾き (dw/dt) はほぼ 0 となっており、これもシリコンの場合と同様に低温度領域では振動が調和振動とみなすことが出来ることを意味している。

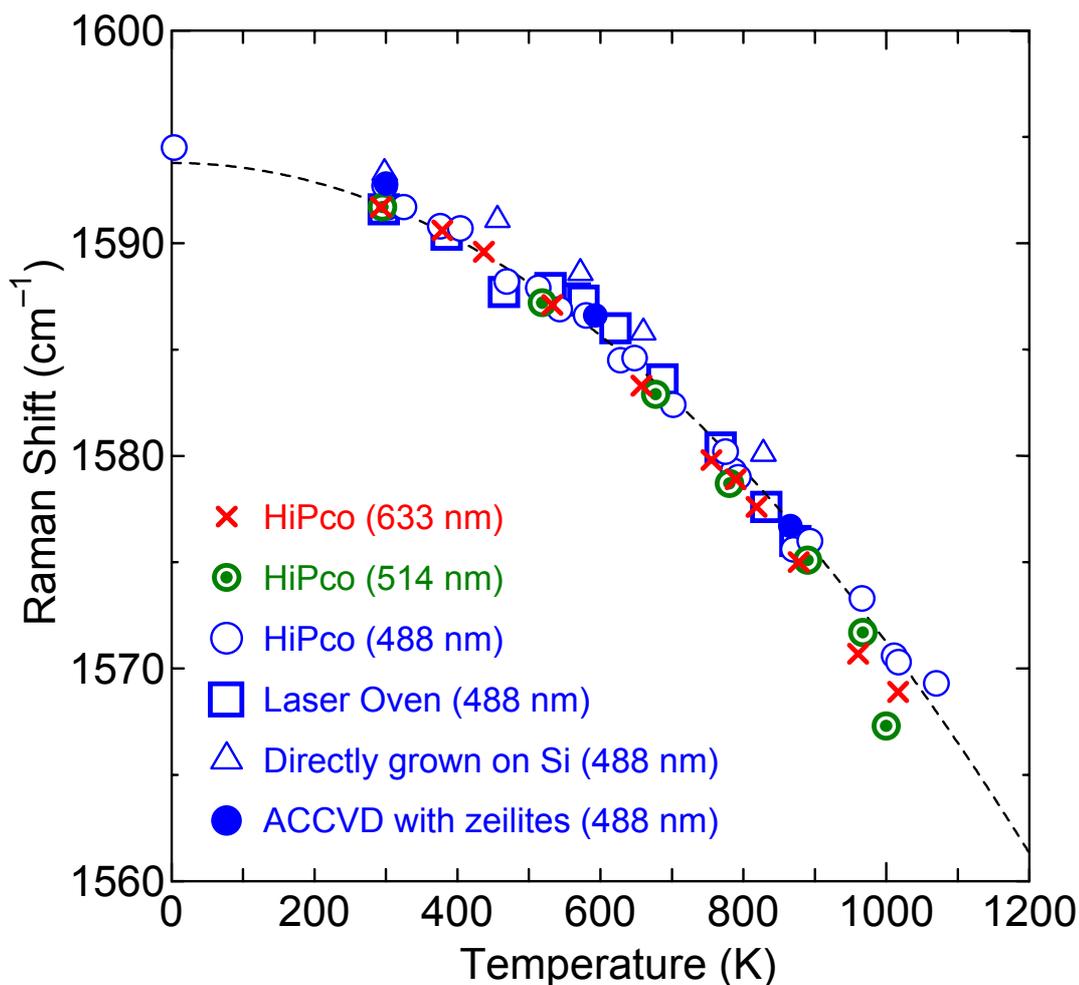


Fig. 3.6. Temperature dependence of Raman shift of the G^+ peak. Four kinds of SWNTs samples were measured with three laser wavelengths (488.0, 514.5 and 632.8 nm).

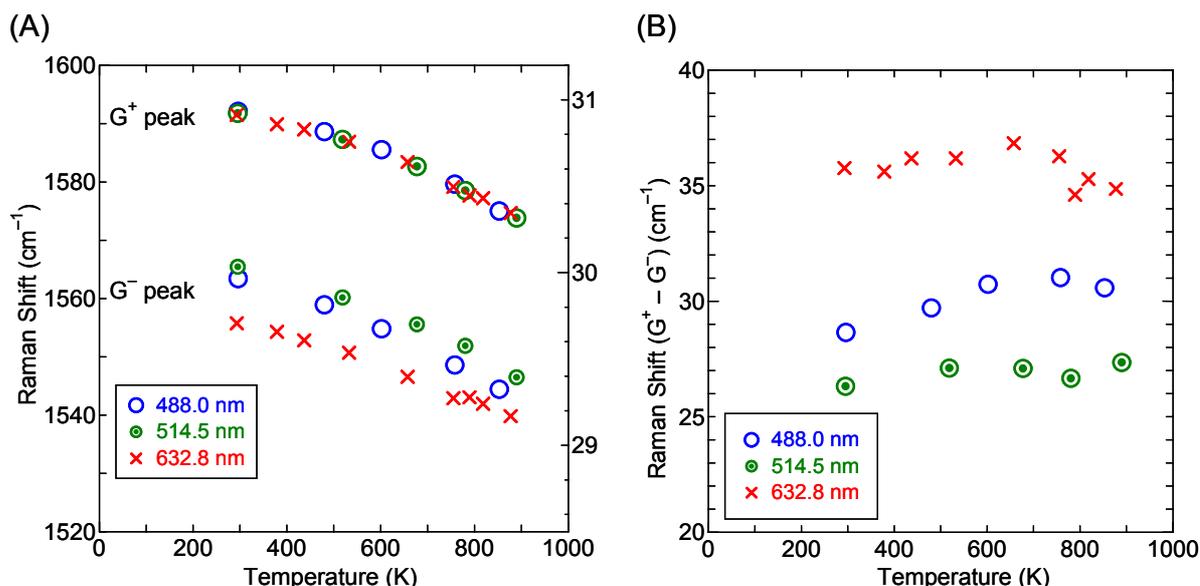


Fig. 3.7. (A) Temperature dependence of Raman shift of G⁺ and G⁻ peak from HiPco samples (excitation laser wavelength: 488.0, 514.5 and 632.8 nm). (B) The temperature dependence of the gap of G⁺ and G⁻ peaks' Raman shift.

3種類の励起レーザー（488.0, 514.5及び632.8 nm）で測定した HiPco サンプルにおける G⁺ピーク及び G⁻ピークのラマンシフトと温度の関係を Fig. 3.7 に示す. Fig. 3.7(A)にあるように G⁻ピークも G⁺ピークと同様、温度が上がると伴にラマンシフトがダウンシフトしている.

室温での測定において、G⁺ピークのラマンシフトは直径依存性を殆ど持たないが、G⁻ピークのラマンシフトは強い直径依存性を持つ為、同一 SWNTs サンプルでも励起光波長が異なると共鳴する半導体性 SWNTs の直径分布が変わり G⁻ピークのラマンシフトは変化する[29]. G⁺ピーク及び G⁻ピークのラマンシフトの差の温度変化を示したのが Fig. 3.7(B)である. G⁺ピークと G⁻ピークのラマンシフトの間隔は 632.8 nm で励起した場合は殆ど変っていないが、488.0 及び 514.5 nm で励起した場合は温度が上がると徐々にその差が大きくなっていく。このラマンシフト差の温度変化は、温度によって式(1.29)における定数 C が変わった可能性や温度によって共鳴している半導体性 SWNTs の直径分布が変化した可能性などが原因として考えられる。室温において定数 C は励起波長に依らないことを考えると、励起波長による G⁺ピーク及び G⁻ピークのラマンシフト差の温度変化の違いは励起される半導体性 SWNTs の直径分布が温度で変化している可能性が高い。これに従うと、488.0 及び 514.5 nm において温度が上がるとともに G⁺ピークと G⁻ピークのラマンシフトの差が大きくなるのは、直径の細い半導体性 SWNTs が高温でより多く共鳴するようになるからと考えられ、温度によって共鳴する SWNTs が変化することが示唆される。

次に G-band の 6 つのピーク[29]の温度依存性について考察する。488.0 nm を励起光として測定した HiPco サンプルの G-band を分解し、それぞれのピークのラマンシフト(A)及びピーク幅(B)の温度変化を Fig. 3.8 に示す。ここで、ラベル“BWF”は金属性 SWNTs に特有な非対称性ピークであり、そのラマンシフトは式(1.28)における ω_{BWF} を採用した。またラベル“metal”は金属性 SWNTs 由来のもう一つのピークである。ラベル“G⁺”及び“G⁻”は半導体性 SWNTs の A+E₁ 対称振動に対応するピーク、ラベル“E₂⁺”及び“E₂⁻”は半導体性 SWNTs の E₂ 対称振動に対応するピークで

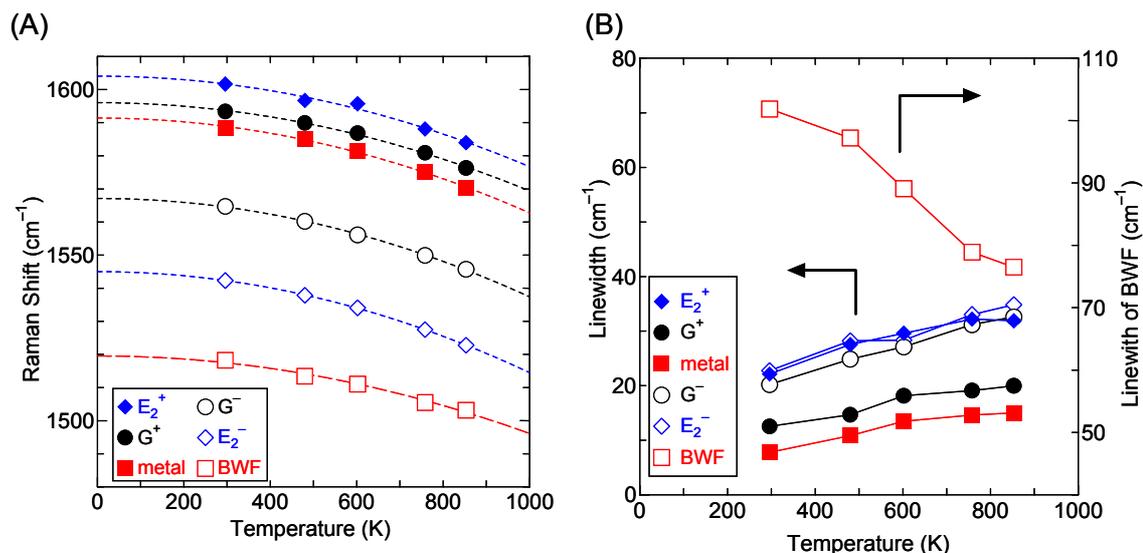


Fig. 3.8. (A) Temperature dependence of Raman shift of the G-band peaks. Each label was described in the text. (B) The temperature dependence in the peak width of the G-band peaks.

ある。Fig. 3.8(A)によると G-band の各ピークは先に述べた G⁺及びG⁻ピークのラマンシフトのように若干の違いはあるものの、温度上昇と伴にほぼ同様にダウンシフトしていくことが分かる。

Fig. 3.8(B)に G-band の各ピーク幅と温度の関係を示す。室温での各ピークのピーク幅に違いが見られるが、それらは同様に温度上昇と伴に単調に増加していく。つまり G-band は複数のピークから構成されているが、温度上昇と伴に一律にダウンシフトすると同時に、ピーク幅も一律に増加していくことで、G-band ピーク全体として変化しているということが分かった。

一方、BWF ピークのピーク幅は、温度が上がると減少していることが Fig. 3.8(B)より分かる。ここで BWF ピークのピーク幅としては式(1.28)の Γ の値を用いた。BWF ピークに関しては、太い直径の SWNTs では ω_{BWF} がアップシフトし、 q 及び Γ の値が増加する SWNTs 直径依存性[31]や、バンドルの本数が少ないと BWF ピーク強度が減少するというバンドルの太さ依存性が報告されている[32]。更にその温度依存性についての報告もされ[66]、温度が上昇するに従い Γ の値は減少したここでの測定結果(Fig. 3.8(B))と一致している。さらに BWF ピークのパラメータ (Γ , ω_{BWF} 及び q)についての温度依存性を Fig. 3.9 に示す。ここでは、488.0 nm を励起光とし HiPco サンプルの G-band を測定した。ピーク幅 Γ は先に述べたように温度上昇に従い減少し、 ω_{BWF} もダウンシフトしている。また BWF ピークの非対称性を表す $1/|q|$ の値も減少していることが分かる。 $1/|q|$ の値が減少しているということは BWF ピークの由来であるフォノンと金属的な連続電子準位とのカップリングが弱まっていることを意味する。BWF

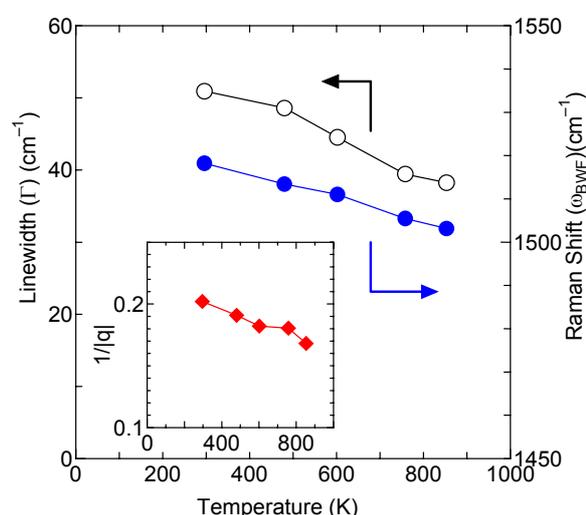


Fig. 3.9. Temperature dependence of the linewidth (Γ), Raman shift (ω_{BWF}) and $1/|q|$ value. The sample was HiPco SWNTs and the spectra were measured with 488.0 nm.

ピークは SWNTs が太いバンドルを形成していないと現れないことから、温度上昇と共にバンドルにおける SWNTs 間距離の増加などによる影響でカップリングが弱まり、バンドル構造がラマンスペクトルに与える効果の低下が生じていると推測できる。

G^+ ピークの強度についての温度依存性を Fig. 3.10 に示す。明らかに温度が上がるに従いラマン散乱強度が減少していく様子が分かる。ここでは各サンプルのデータを、

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{T}{B}\right) = I_0 \exp\left(-\frac{T}{430}\right) \quad (3.3)$$

で近似し、0 K での強度で規格化している。ここまで見てきたように SWNTs の場合、温度変化により共鳴条件が変わり、共鳴している SWNTs のカイラリティが変化してしまう。よって強度の温度変化はシリコンの場合のような単純な変化ではないが、Fig. 3.10 を見ても分かるように、各サンプルともおおよそ同様な温度依存性を示していると言うことが出来る。ラマン散乱スペクトル測定の際、短時間の計測で S/N の高いスペクトルを得るのに最も簡単な方法は励起光パワーを上げることである。しかし、SWNTs は励起光（可視光領域）をよく吸収するためその温度は容易に数 100 °C 程度上昇し、そのスペクトルはその温度依存性に従い変化してしまう。その為、ピーク幅の増加により、スペクトルの微小な構造が分かりにくくなるばかりでなく、サンプル温度が測定毎に異なることになりラマンシフトやピーク幅の議論が困難になる。また、例えばレーザー強度を 2 倍にしても、温度上昇効果によりそのラマン散乱強度は 2 倍にならない。これら温度依存性を十分考慮したものであればよいが、一般にラマンスペクトルを測定する場合は、十分に低いレーザーパワーによる励起を行い、サンプルが温度上昇していないことをスペクトルから確認するなど注意を払う必要がある。

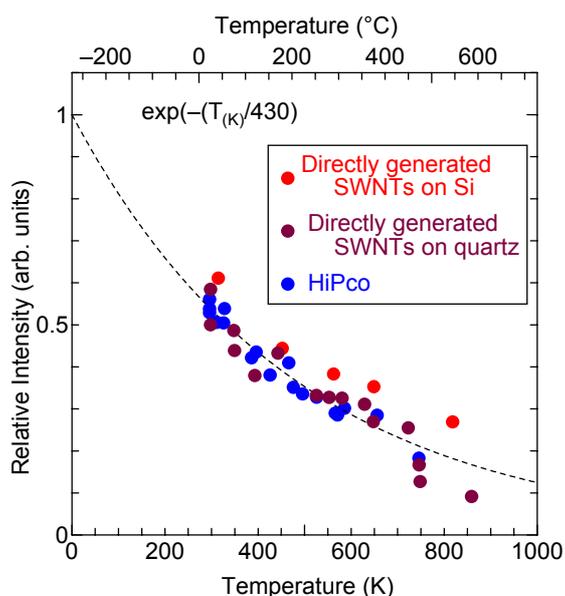


Fig. 3.10. Temperature dependence of the G^+ peak intensity. In each samples, their intensity were normalized at 0 K.

3.3.2.2 D-band ピーク

D-band ピークはグラファイト構造内の欠陥に由来するピークであり、欠陥の多い SWNTs やグラファイト、また MWNTs やアモルファスカーボンなどに見られる。D-band のラマンシフトは励起光の波長に依存し、これはラマン散乱の二重共鳴効果によって説明される[22]。また D-band ラマンシフトの励起光依存性 ($\partial\omega_D/\partial E$) はおよそ $53 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ であることが知られている。Fig. 3.11 に 3 つの励起波長レーザーにより測定した HiPco サンプルの D-band のラマンシフトにおける温度依存性(a)及び D-band ラマンシフトの励起光エネルギー依存性 ($\partial\omega_D/\partial E$) (b)を示す。D-band も他のラマンスペクトルと同様に温度が上昇すると、ラマンシフトはダウンシフトし、ピーク幅が増加する。D-band のラマンシフトの温度変化は二重共鳴に従い考えると、電子状態の DOS (eDOS) における K 点周りのエネルギー分散の変化及び、フォノンの分散関係における K 点周りのフォノン分散の変化の 2 つ要因が考えられる。2 次元グラファイトの eDOS における K 点付近のエネルギー分散関係は線形の分散関係があるため、エネルギーの高い励起光を吸収する場合は励起される電子の波数 k が大きくなる。二重共鳴現象では、フォノンの分散関係における K 点から $q=2k$ の運動量を持つフォノンがラマン散乱に関与することで共鳴する。K 点周りでのフォノン分散関係も波数 k が大きくなるにしたがい周波数 ω が大きくなる為、D-band のラマンシフトが励起光のエネルギーに依存することになる。ここで、Fig. 3.11 にある D-band のラマンシフトから各温度での $\partial\omega_D/\partial E$ の値を示したのが(b)である。室温にておよそ $54 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ であり、その値はわずかではあるが温度上昇と共に増加していくことが分かった。サンプルの温度が上がることで、eDOS における K 点周りの分散関係及びフォノンの K 点周りの分散関係のそれぞれ (又はどちらか一方) が変化し、結果として $\partial\omega_D/\partial E$ の値が増加したと説明できる。実際、温度が変化することで、電子状態のエネルギー分散及びフォノンのエネルギー分散がどのように変化するかまでは、この結果だけでは判断できないが、いずれにしてもこのように温度による電子又はフォノンのエネルギー分散の変化がラマンスペクトルに影響を与えることが分かる。

D-band も G-band と同様にその強度の温度依存性がある。カーボン物質のグラファイト化の評価に用いられる G/D 比の温度変化を Fig. 3.12 に示す。励起光による共鳴効果の違いにより室温において G/D 比は同じサンプルでも変化する。しかしサンプルの温度が変化してもその値は殆ど変化しなかった。つまり、G/D 比によってグラファイト化の評価をする場合は、励起光によるサンプル温度が上昇してもその G/D 比は変わらないことが分かる。この測定は真空で行っているため、高温時の SWNTs の酸化等のダメージは全くない。大気中での測定の場合は、温度上昇により SWNTs が酸化またはダメージを受け構造欠陥を生じその結果 D-band 強度が

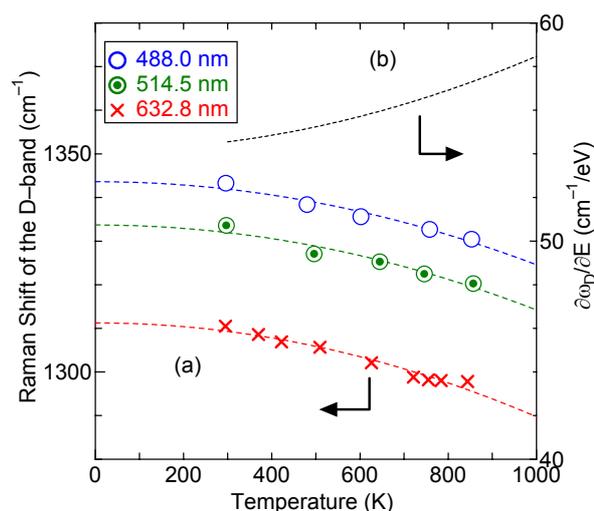


Fig. 3.11. (a) Temperature dependence of Raman shift of the D-band. SWNTs sample was HiPco and the excitation laser wavelength were 488.0, 514.5 and 632.8 nm. (b) the temperature dependence of the $\partial\omega_D/\partial E$ value.

増加することがある。一方、D-band はアモルファスカーボンからも生じる。アモルファスカーボンは SWNTs より燃焼温度が低いため、レーザーによる加熱で酸化（焼失）する場合は D-band 強度が減少することになる。G/D 比を用いた議論においてその測定法に十分注意する必要があると言える。

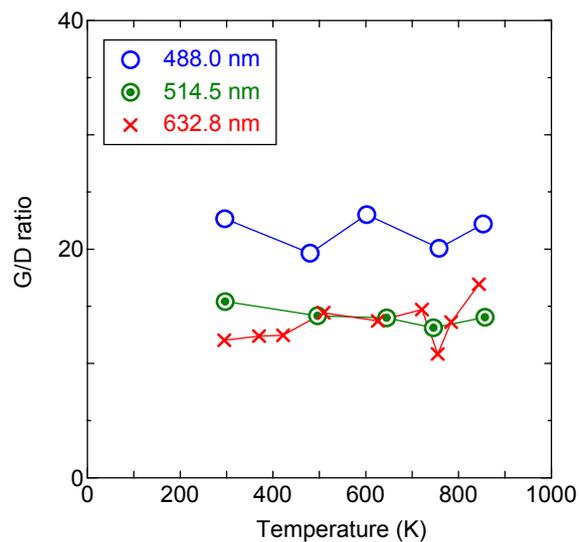


Fig. 3.12. Temperature dependence of the G/D intensity ratio (HiPco SWNT sample). Raman scattering spectra were measured with 488.0, 514.5 and 632.8 nm.

3.3.2.3 RBM ピーク

RBM ピークのラマンシフト及びピーク幅温度依存性

Fig. 3.13 に HiPco サンプルの RBM ピークのスペクトルを示す。測定は励起光波長 488.0, 514.5 及び 632.8 nm を用い室温 (300 K) にて行った。RBM ピークは $100\sim 400\text{ cm}^{-1}$ の範囲にわたり多数のピークの重ね合わせとして測定されるため、ここでは各ピークをローレンツ型と仮定し分解し分析を行った。RBM ピークは非常に強い共鳴ラマン効果の結果現れるピークであり、どのカイラリティの SWNTs がどの励起光で励起されるかは Kataura plot [23] で表現される。ここでは Fig. 1.10 にある実験的に求められ作成された Kataura plot[24-27] (“empirical Kataura plot”) を元に考察を行

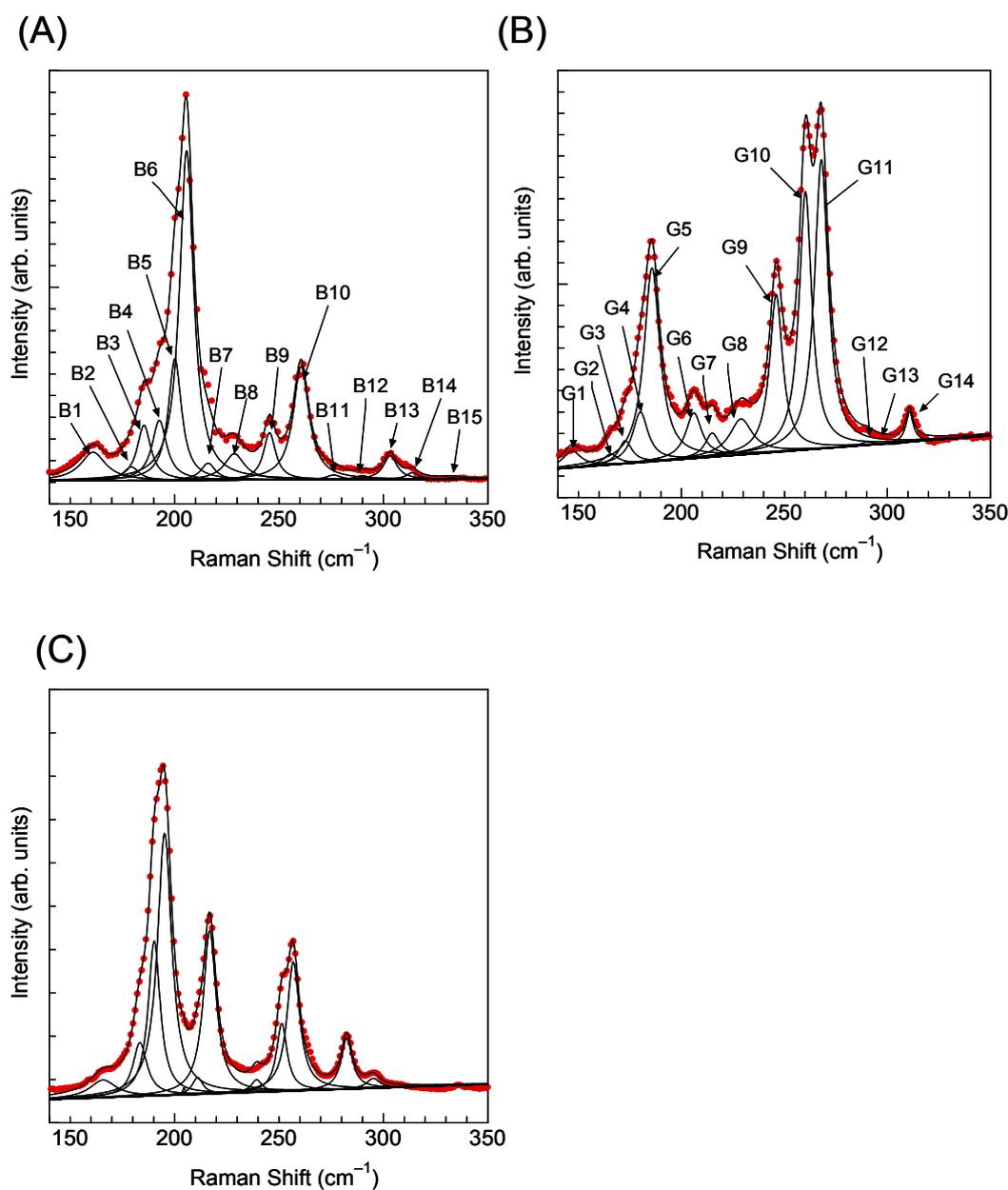


Fig. 3.13. RBM peaks from HiPco SWNTs measured at 300 K, with (A) 488.0 nm, (B) 514.5 nm and (C) 632.8 nm. The spectrum was decomposed with Lorentzian curves.

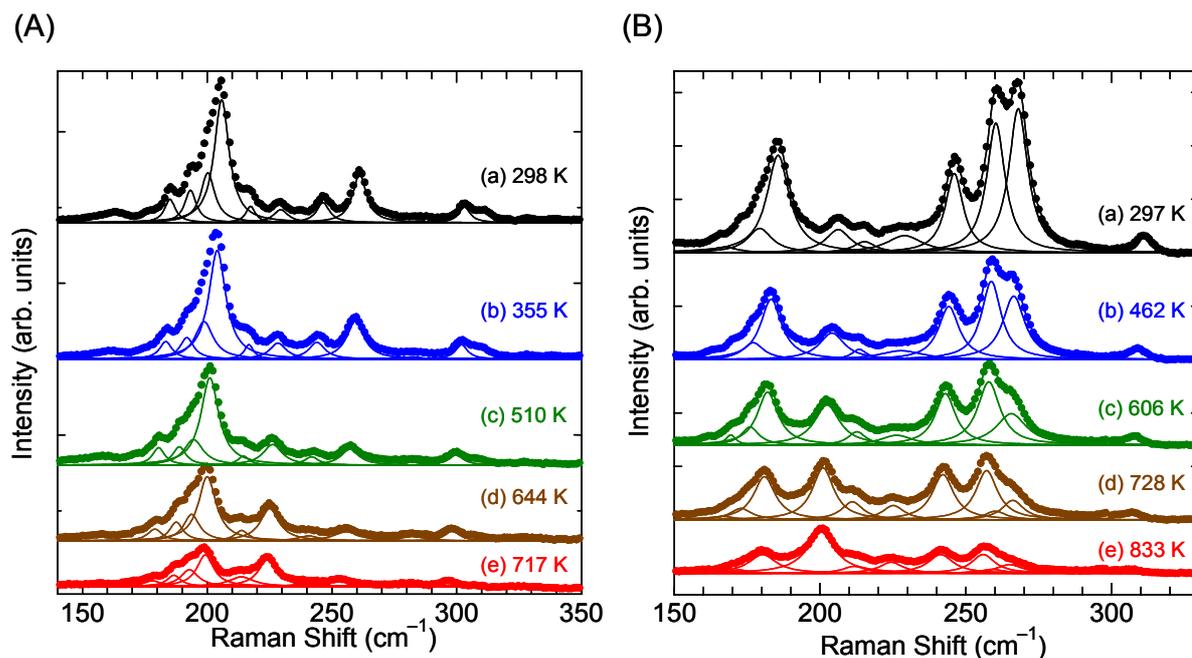


Fig. 3.14. RBM peaks from HiPco SWNTs measured with 488.0 and 514.5 nm excitation laser at the various temperatures (300~850 K) .

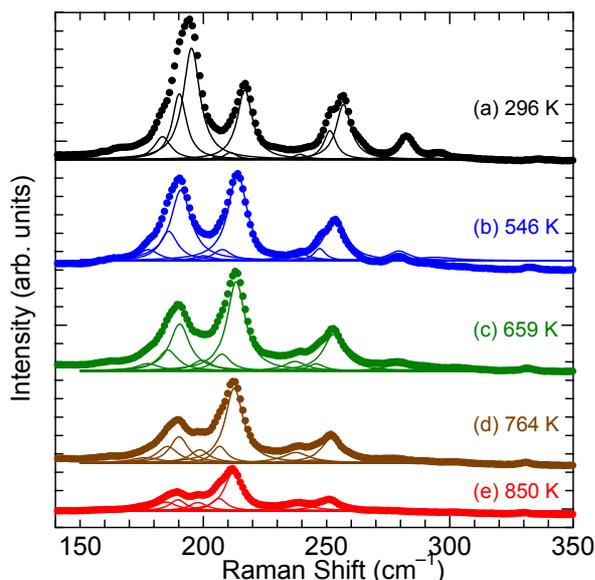


Fig. 3.15. RBM peaks from HiPco SWNTs measured with 632.8 nm excitation laser at the various temperatures (300~850 K).

った. この empirical Kataura plot は界面活性剤などによって液体中に孤立分散された SWNTs の RBM ピークのデータから作成されたものであるため, 孤立とバンドル構造の影響の違い, 界面活性剤による効果などに注意する必要がある. ここで, RBM ピークの共鳴エネルギーの許容幅 Γ は $\Gamma=0.1$ eV[80]とした. 632.8 nm で励起した場合は, empirical Kataura plot (Fig. 1.10) を見ても分かるように非常に狭い範囲に多くの RBM ピークが励起され得るため, 各 RBM ピークを分解することが難しい. よって以下では 488.0 及び 514.5 nm で励起した RBM ピークを中心に考察を行う.

次に, シリコンヒーターを用いて HiPco サンプルの温度 (300~900 K) を変えながらラマンス

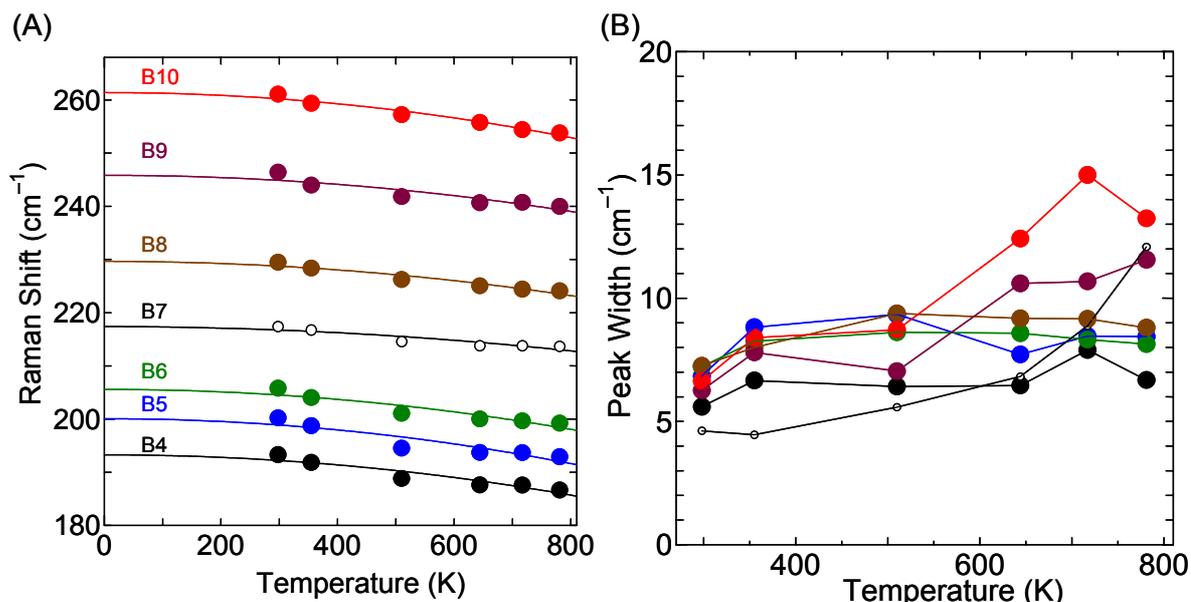


Fig. 3.16. Temperature dependence of (A) Raman shift and (B) peak width of RBM peaks.

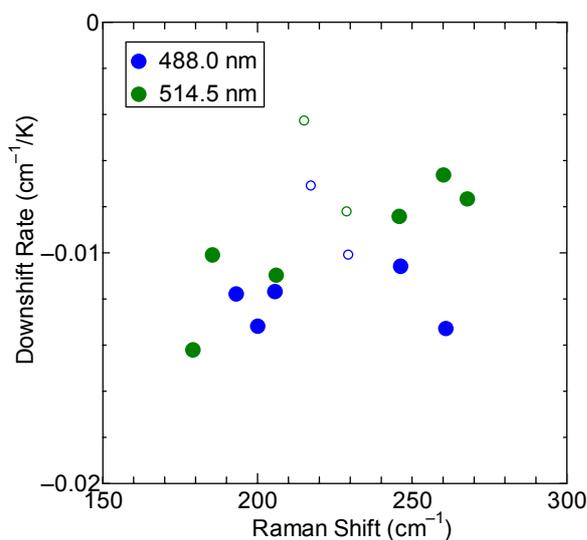


Fig. 3.17. Downshift rate of the temperature dependence of Raman shift (RBM peaks).

ペクトルの測定を行った。測定は3種類のレーザー488.0, 514.5及び632.8 nmで励起し、RBMピークについてもG-bandと同様レーザーによる加熱やダメージを避けるため低レーザーパワー密度(約 10^4 W/cm²)で真空中($\sim 10^{-7}$ Torr)にて行った。各励起レーザーによるRBMピークの温度による変化をFig. 3.14及びFig. 3.15に示す。ここでは、レーザースポット位置、対物レンズのフォーカス、レーザーパワー及び測定時間などを全く変化させず、シリコンヒーター温度だけを変化させて測定を行ったので、各励起光におけるスペクトルの強度の比較を行うことが可能である。いずれのRBMピークも温度と共にラマンシフト、ピーク幅及びその強度が変化している様子が分かる。

Fig. 3.16に488.0 nmで測定したRBMピークの各ラマンシフト(A)及びピーク幅(B)の温度変化を示す。RBMピークもシリコンやG-bandピークと同様温度が上がるとラマンシフトがダウンシフト

トしてることが分かった。半値幅と温度の関係はシリコンや G-band の結果ほど明確ではないが、温度上昇に従い半値幅の増加が見られる。これらの結果からこれら RBM ピークのラマンシフト及び半値幅については通常温度依存性を持っていることが分かる。RBM ピークも 2 次関数的にラマンシフトが変化すると予想されるが、ここではデータ点数が少なく、また各ピークのラマンシフトの値の誤差（ローレンツ関数による分解における誤差）があるためここでは 1 次関数で近似し、ラマンシフトの温度変化量を Fig. 3.17 に示した。ピーク毎の差はあるがいずれのピークも $-0.01 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ 前後の変化率を示している。この変化率はこれまでの RBM のラマンシフト温度依存性の結果 ($-0.005 \sim -0.015 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$) [65, 67-68] と同程度となっている。

以上のように G-band と同様に RBM ピークも温度依存性を持つことが分かり、これらの温度依存性により、RBM ピークスペクトルはその測定条件によってラマンシフト、ピーク幅が変化してしまうことに注意する必要がある。

RBM ピークの強度温度依存性

次にサンプル温度と室温でのピーク強度を基準とした RBM ピーク相対強度の関係を Fig. 3.18 に示す. 一般的にラマン散乱はサンプル温度が上昇するとフォノンによる散乱が強くなり散乱強度が増加する. Fig. 3.18 においても殆どの RBM ピークについては温度が上がるとその強度が一様に減少し一般的なラマン散乱強度の温度依存性を示していることが分かるが, 励起光 488.0 nm におけるピーク B7, B8, B11, B12, B15 及び励起光 514.5 nm におけるピーク G6, G7, G8, G12, G13 は明らかに強度が増加している. これらの RBM ピークはいずれも室温時に非常に弱い (または殆ど現れない) ピークであり, このような特異的な強度温度依存性は非常に興味深い.

SWNTs の電子状態密度は温度によって変化するとされる[80]. Ref. 80 によると温度が上昇した場合, 半導体性 SWNTs のうち S1 タイプ (カイラリティ(n, m)において, $(2n+m) \bmod =1$) の SWNTs の遷移エネルギー E_{ii} は減少し, 逆に S2 タイプ ($(2n+m) \bmod =2$) の SWNTs の遷移エネルギー E_{ii} は増加する. しかし, 特異な強度温度依存性を示すピークについては empirical Kataura plot (Fig.

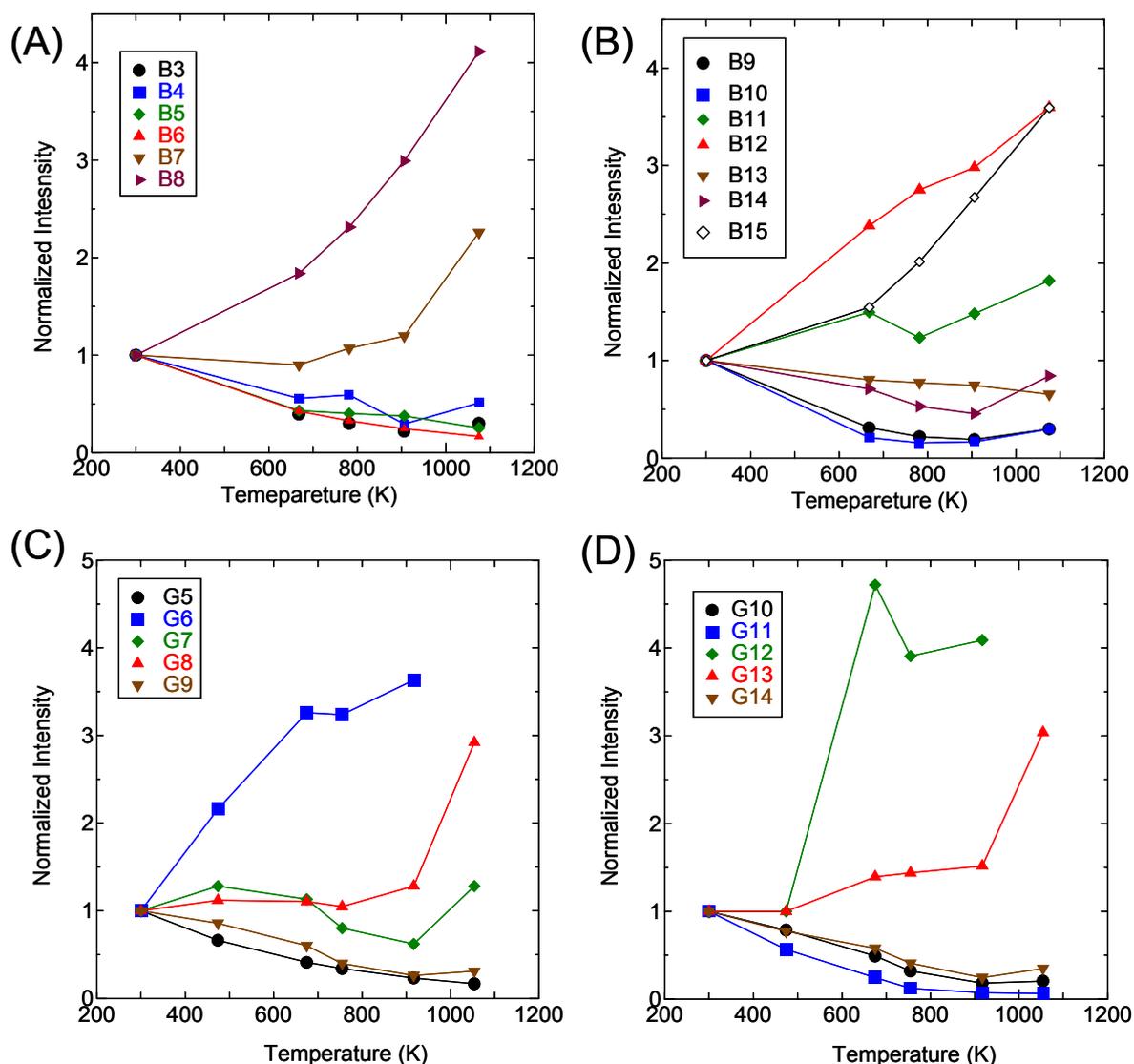


Fig. 3.18. Temperature dependence of Raman intensity (relative integrated intensity) of RBM peaks (excitation laser wavelengths were (A, B) 488.0 and (C, D) 514.5 nm). SWNTs were HiPco samples.

1.10) に対応するプロットがいずれも存在せず, そのカイラリティが特定できないため結果の比較が出来ない.

また, これらのピークが RBM ピークではないという可能性も否定できないが, 先に述べたよ

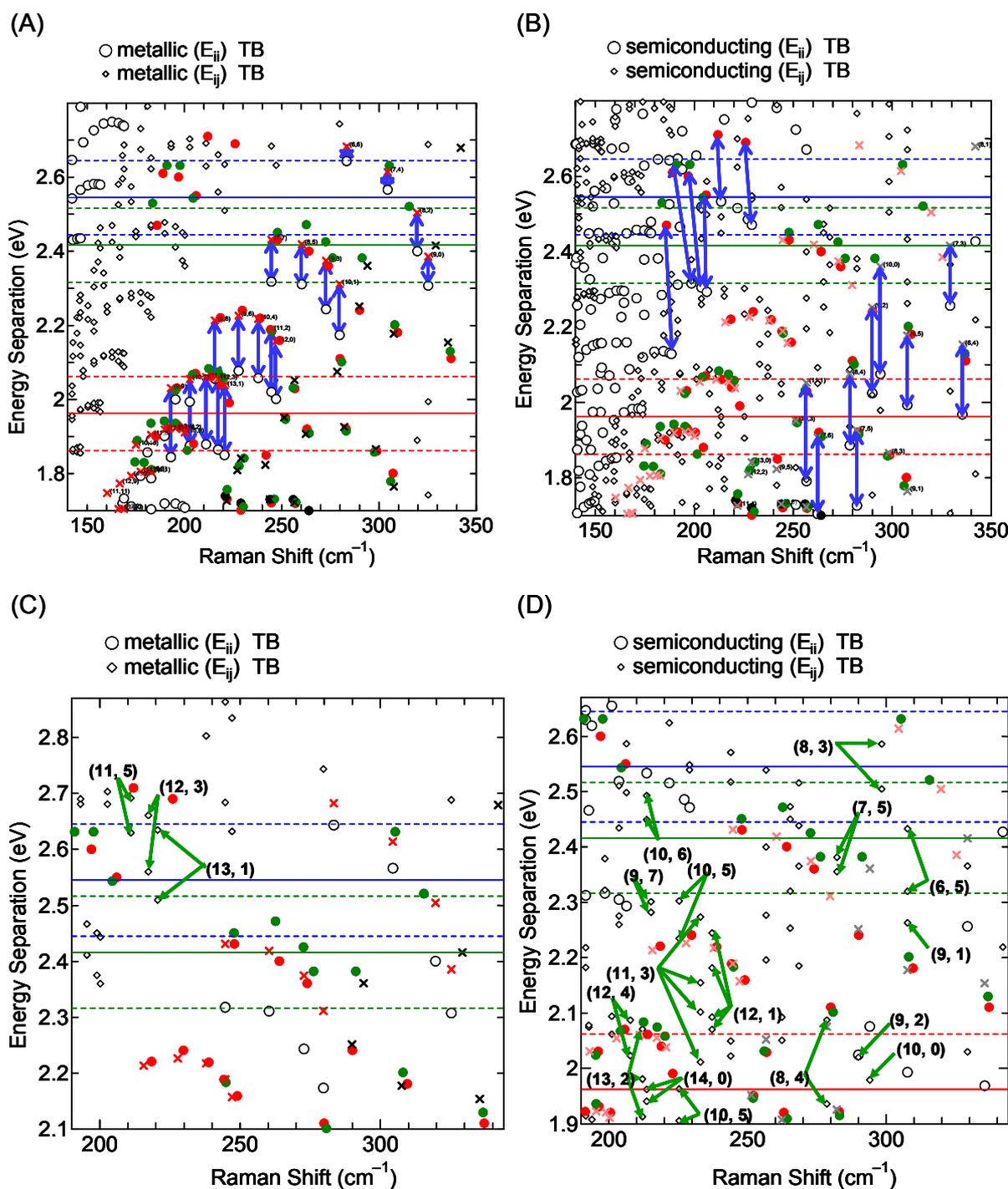


Fig. 3.19. Katura plots calculated with tight-binding approximation. (A, C) Metallic SWNTs and (B, D) semiconducting SWNTs. The open circles indicate E_{ij} energy transition and they could correspond to the empirical Katura plots (the filled circles). Their correspondences were showed with the blue arrows in (A, B). The open squares indicate E_{ij} energy transition and some of them were labeled with chiral index (n, m) in (C, D).

うにラマンシフト及びピーク幅についての温度依存性は、他の RBM ピークと違う点は見られない。更に、 C^{13} エタノールから生成した C^{13} のみからなる SWNTs のラマンスペクトルにおいて、G-band, D-band 及び RBM ピークはその同位体シフトに従いラマンシフトが $(12/13)^{0.5}$ だけシフトすることが分かっている[81]。このサンプルにおいてピーク “B8” が観測されており、ここでも他の RBM ピークと同様の同位体シフトを起こしていた。以上のことより、これら特異な温度強度依存性を示すピークは RBM ピークであると結論する。

Empirical Kataura plot (Fig. 1.10) に存在しない RBM ピークがスペクトルに現れた原因として考えられるのが $E_{ij}(i \neq j)$ 遷移エネルギーの励起による共鳴効果である[28]。SWNTs の軸方向に垂直な

Table 3.1 Chirality assignment of the RBM peaks measured with 488.0 and 514.5 nm excitation lasers. In (n, m) column, “(-, -)” indicates the RBM peak was out of “empirical Kataura plot” Raman shift range, and “(* *)” indicates that the RBM peak couldn't be assigned by using the empirical Kataura plot.

488.0 nm				514.5 nm			
RBM peak	cm ⁻¹	(n, m) Empirical	(n, m) TB cal.	RBM peak	cm ⁻¹	(n, m) Empirical	(n, m) TB cal.
				G1	145	(-, -)	
B1	161	(-, -)					
				G2	167	(-, -)	
				G3	172	(-, -)	
B2	177	(-, -)		G4	179	(-, -)	
B3	185	(15, 2)		G5	185	(15, 2)	
B4	192	(11, 7)					
B5	200	(12, 5)					
B6	205	(14, 1)		G6	206	(* *)	(12, 4)
B7	216	(* *)	(9, 7)	G7	215	(* *)	(9, 7)
B8	228	(* *)	(10, 5), (11, 3)	G8	229	(* *)	(10, 5), (11, 3)
B9	245	(7, 7)		G9	246	(7, 7)	
B10	260	(8, 5)		G10	260	(8, 5)	
				G11	267	(9, 3)	
B11	272	(* *)	(8, 4)				
B12	290	(* *)	(9, 2)	G12	290	(* *)	(9, 2)
				G13	300	(* *)	(8, 3)
B13	303	(7, 4)					
B14	315	(8, 2)		G14	311	(8, 2)	
B15	332	(9, 0)					

偏光を持つ光の吸収 (E_{ij} の遷移) は, SWNTs の軸方向の偏光を持つ光吸収 (E_{ii} の遷移) に比べて弱い, 近傍に E_{ii} の励起による RBM ピークがないため観測されたと考えることができる. そこで, タイトバインディング (TB) 近似計算により作成した E_{ii} 及び E_{ij} 遷移を考慮した Kataura plot を Fig. 3.19 に示す. 各プロットに対するラマンシフトは, そのカイラリティから算出した直径 (式 (1.2)) を元に, 直径とラマンシフトの関係式から求めている[19-21].

タイトバインディング近似計算から得られる Kataura plot と empirical Kataura plot では, ラマンシフトは比較的一致するが, 一般的にエネルギーの値には違いが見られる. Fig. 3.19(A, B)において, E_{ii} 遷移のプロットについてタイトバインディング計算結果 (白抜き丸 (○)) と empirical Kataura plot (緑, 橙及び黒丸) とを比較すると, 低エネルギーに行くほどその差が比較的大きくなる傾向があるが, 全体として約 0.2 eV ほどタイトバインディング計算結果の方が小さいことが分かる. このことを考慮して, empirical Kataura plot にプロットが存在しなかった特異な温度依存性を示す RBM ピークに対応し得る E_{ij} 遷移に対するプロットを示したものが Fig. 3.19(C, D) である. E_{ii} のみではプロットがなかった範囲に E_{ij} 遷移に対応するプロットが存在するようになり, これらのいずれかと特異な強度温度依存性を示すピークに対応させることが出来る. この結果のみで特異な強度温度依存性を示す RBM ピークのカイラリティ (n, m) を断定することは難しいが, 推測される RBM ピークのカイラリティを Table 3.1 に示す. このように, E_{ij} 遷移による共鳴を考慮することで特異な強度温度依存性を示す RBM ピークに対しカイラリティを割り当てることが可能である.

Table 3.1 によると, 特異な強度温度依存性を示した RBM ピークはいずれも半導体性 SWNTs であると推測され, しかも比較的直径の細いものが多かった. よって, 488.0 及び 514.5 nm で励起した場合, SWNTs 温度が高くなると共鳴する半導体性 SWNTs における直径分布が直径の細いものになっていくことになる. G-band 及び RBM ピークはいずれも強い共鳴ラマン効果により現れるシグナルであるが, 共鳴ラマン効果は励起光または散乱光で起きるため, 必ずしも RBM ピークにおける共鳴効果の変化と G-band 強度の変化は一致しない. しかし高温で細い半導体性 SWNTs が多く共鳴するようになるというここでの結果は, 温度が上昇して G ピークのラマンシフトが低波数側にシフトした結果 (Fig. 3.7(B)) と一致する.

ラマン共鳴効果の温度依存性の原因としては, 励起光 (及び散乱光) に対する SWNTs の光学特性 (反射率, 吸収係数, 屈折率など) の変化や SWNTs の電子構造 (eDOS) の変化が考えられる. しかし, SWNTs がカイラリティにより光学特性 (及びその温度依存性) が大きく異なるとは考え難いため, 特異な強度温度依存性を示す RBM ピークを光学特性の温度変化で説明することは難しい. そこで, ここでは温度

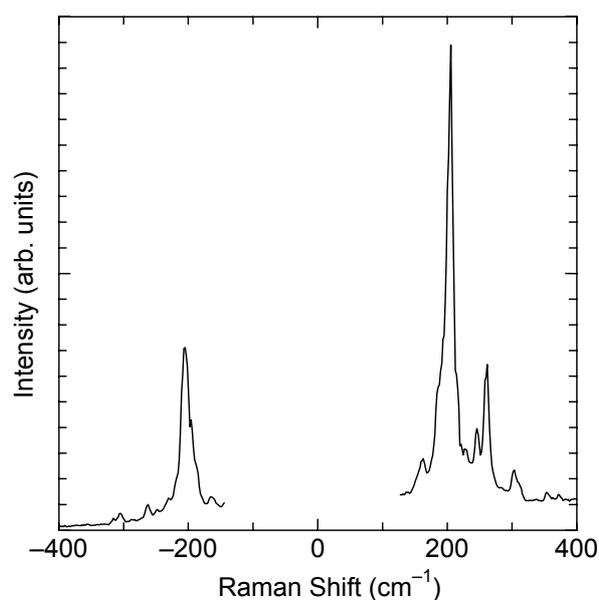


Fig. 3.20. Stokes and anti-Stokes Raman scattering from HiPco SWNTs measured with 488.0 nm excitation laser at 300 K. The Rayleigh scattering around 0 cm^{-1} was removed from the spectrum.

による SWNTs の eDOS の温度変化について考察する。

Fig. 3.20 に室温での HiPco サンプルのアンチストークス及びストークスのラマンスペクトル ($-400 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$) を示す。但し、 0 cm^{-1} 付近の励起光のレイリー散乱はスペクトルから省いている。測定は、ダイクロイックミラーの代わりにビームスプリッター (50 %透過, 偏光による吸収特性なし) を用いた。HiPco サンプルをシリコン上に分散させ、レーザー加熱法による温度制御をし、加熱レーザー照射 (488.0 nm) によって生じたラマン散乱を測定し、測定は真空中で行った。高温でのスペクトル測定はその散乱強度が低下する上さらにアンチストークス散乱強度は弱いため、高い S/N のスペクトルを得るには長時間の測定を要する。しかし、レーザー加熱法の場合、レーザーパワーを上げることで温度を上昇させているので、高温時の測定においては加熱と同時に S/N も向上させることができ非常に有効な方法である。シリコン上に SWNTs を分散させることで、シリコンのラマンシフトからその温度を求め、更にシリコンと SWNTs の温度は等しくなっていると仮定する。

一般にアンチストークスとストークス散乱スペクトルの強度比は式(1.27)の関係がある。しかし、SWNTs の RBM ピークは強い共鳴ラマン効果によりその強度は増強されるため両者の共鳴効果に差があり、強度比を式(1.27)で表すことができない。共鳴効果は励起光のエネルギー (E_{laser})、遷移エネルギー (E) によって、

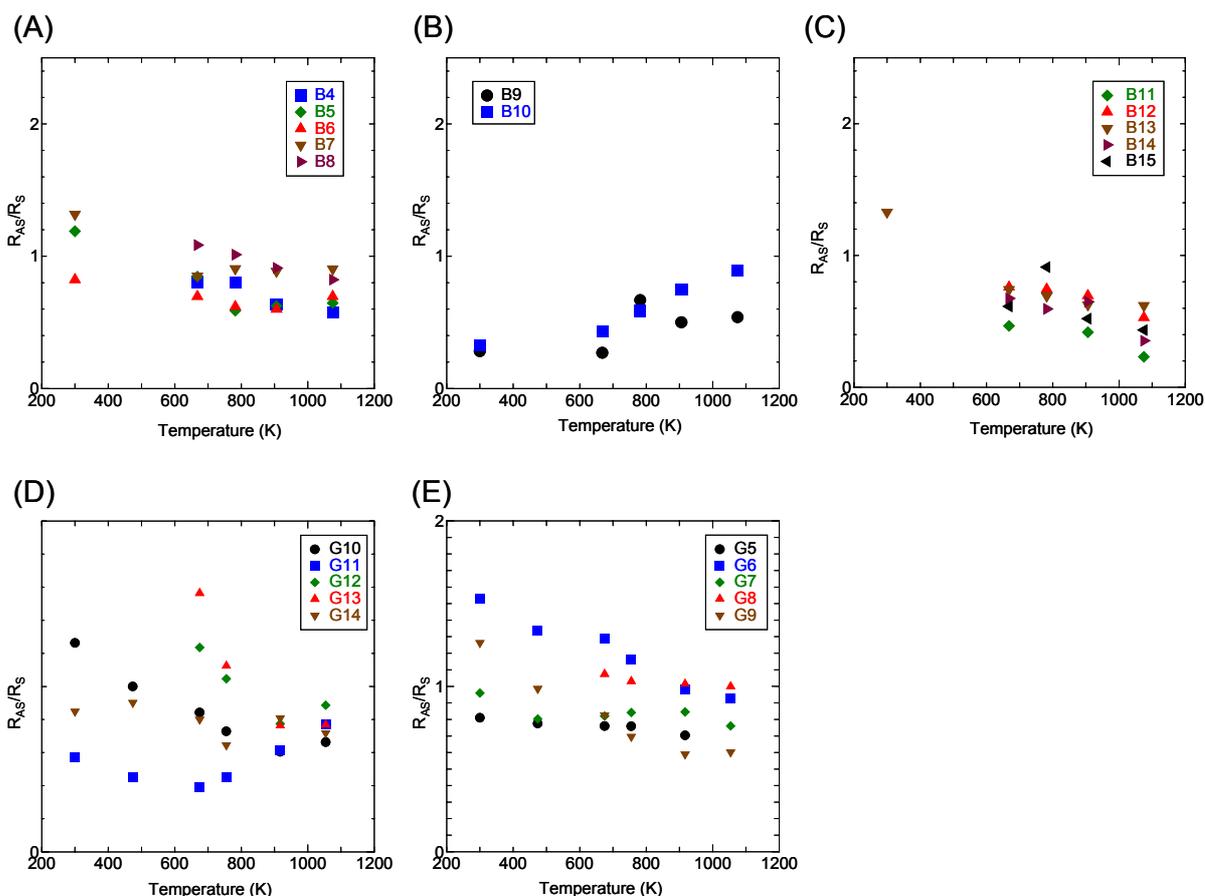


Fig. 3.21. Temperature dependence of the resonant effect ratio between anti-Stokes and Stokes Raman scattering of RBM peaks. RBM peaks were measured with (A-C) 488.0 nm and (D, E) 514.5 nm excitation laser.

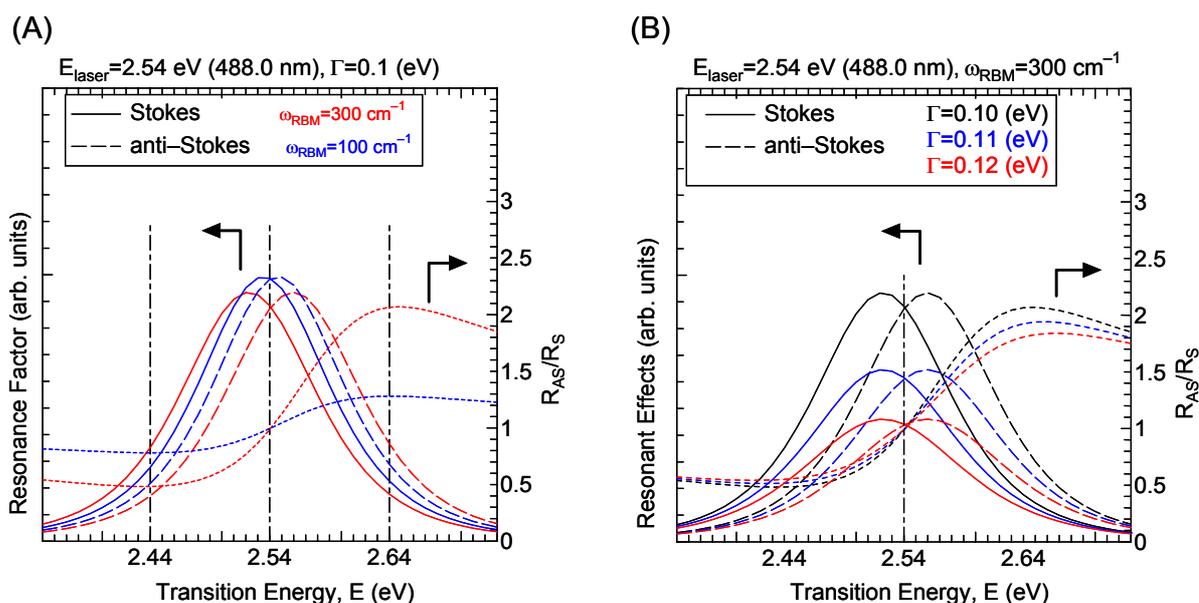


Fig. 3.22. Resonant effect in RBM peaks and the resonant effect ratio between the anti-Stokes and Stokes scattering. (A) The transition energy dependence in the RBM peaks ($\omega_{\text{RBM}}=100, 300 \text{ cm}^{-1}$) with 488.0 nm excitation laser ($E_{\text{laser}}=2.54 \text{ eV}$). (B) The resonant window dependence with 488.0 nm excitation laser in RBM peak ($\omega_{\text{RBM}}=300 \text{ cm}^{-1}$).

$$I(E_{\text{laser}}) \propto \left| \frac{1}{(E_{\text{laser}} - E - i\Gamma)(E_{\text{laser}} \pm E_{\text{ph}} - E - i\Gamma)} \right|^2 \quad (3.4)$$

と表される[82, 83]. ここで, E_{ph} はフォノンのエネルギー, Γ はこの共鳴におけるエネルギー幅である. そこで, アンチストークス及びストークス散乱の強度比をその温度依存性を考慮して,

$$\frac{I_{\text{AS}}}{I_{\text{S}}} = \frac{R_{\text{AS}}}{R_{\text{S}}} \left(\frac{\omega_{\text{AS}}}{\omega_{\text{S}}} \right)^3 \exp\left(-\frac{h\omega}{k_{\text{B}}T}\right) \quad (3.5)$$

と表現する. ここで, $R_{\text{AS}}/R_{\text{S}}$ はアンチストークス, ストークス散乱における共鳴効果比とし, 式(3.4)をアンチストークス及びストークスにそれぞれ適応する. Fig. 3.21 に 488.0 nm と 514.5 nm で測定された RBM ピーク (HiPco サンプル) の $R_{\text{AS}}/R_{\text{S}}$ 値の温度変化を示す. 多くの RBM ピークは温度上昇とともに $R_{\text{AS}}/R_{\text{S}}$ 値が減少しているが, Fig. 3.21(B)におけるピーク B9 と B10, 及び Fig. 3.21(E)におけるピーク G11 は増加傾向を示している. $R_{\text{AS}}/R_{\text{S}}$ 値の変化の原因としては, 式(3.4)における E と Γ の変化が考えられる. 式(3.4)に基づき, RBM ピークにおける励起光エネルギー (E_{laser}) が一定の場合の遷移エネルギー (E) による共鳴効果の変化を Fig. 3.22(A)に示す. ここでは励起光を 488.0 nm (2.54 eV) とし, RBM ピークのラマンシフトは 100 及び 300 cm^{-1} とした. また, 共鳴の幅 Γ を $\Gamma=0.1 \text{ eV}$ とした[80]. Fig. 3.22(A)によるとアンチストークス, ストークス散乱のそれぞれの共鳴効果は遷移エネルギー E が E_{laser} に近いほど強く, $R_{\text{AS}}/R_{\text{S}}$ の値は共鳴の許容幅 ($E_{\text{laser}} \pm \Gamma$) において, 遷移エネルギーの増加と共に増加することがわかる. また, $R_{\text{AS}}/R_{\text{S}}$ の値は高波数の RBM ピークになるほど大きく変化する.

一方, Γ の値を変化させた場合の共鳴効果の変化が Fig. 3.22(B)である. Γ の値が大きくなると, 励起光エネルギー (E_{laser}) より小さな遷移エネルギー E では $R_{\text{AS}}/R_{\text{S}}$ が増加し, 逆に大きな遷移エ

エネルギーEでは減少することが分かる。

Γ 値が温度によって大きく変化しないと仮定した場合、散乱強度変化及び R_{AS}/R_S 値の変化は遷移エネルギーEの変化 (E と E_{laser} の差の変化) に対応する。Fig. 3.21 の結果を元に各 RBM ピークの E_{ii} (または E_{ij}) の値を empirical Kataura plot 上に作成したのが Fig. 3.23 である。室温における R_{AS}/R_S 値から算出した励起光エネルギーと遷移エネルギーの大小関係をプロットし、更にその温度変化の大きさ及びその方向を矢印によって表現した。Empirical Kataura plot との対応が付くピークに関しては、empirical Kataura plot での E_{ii} の値と R_{AS}/R_S 値から求めた遷移エネルギー値とは比較的良い一致を示していることが分かる。また、いずれのピークについても R_{AS}/R_S 値の変化量に差はあるものの励起光のエネルギー値に近づくように変化しているように見え、温度が上がることによって散乱強度が増加した RBM ピークについて特別な R_{AS}/R_S 値の変化 (急激な R_{AS}/R_S 値の変化など) を示していないことが分かった。更に、ピーク B9 と G9 及び B10 と G10 は同一のカ

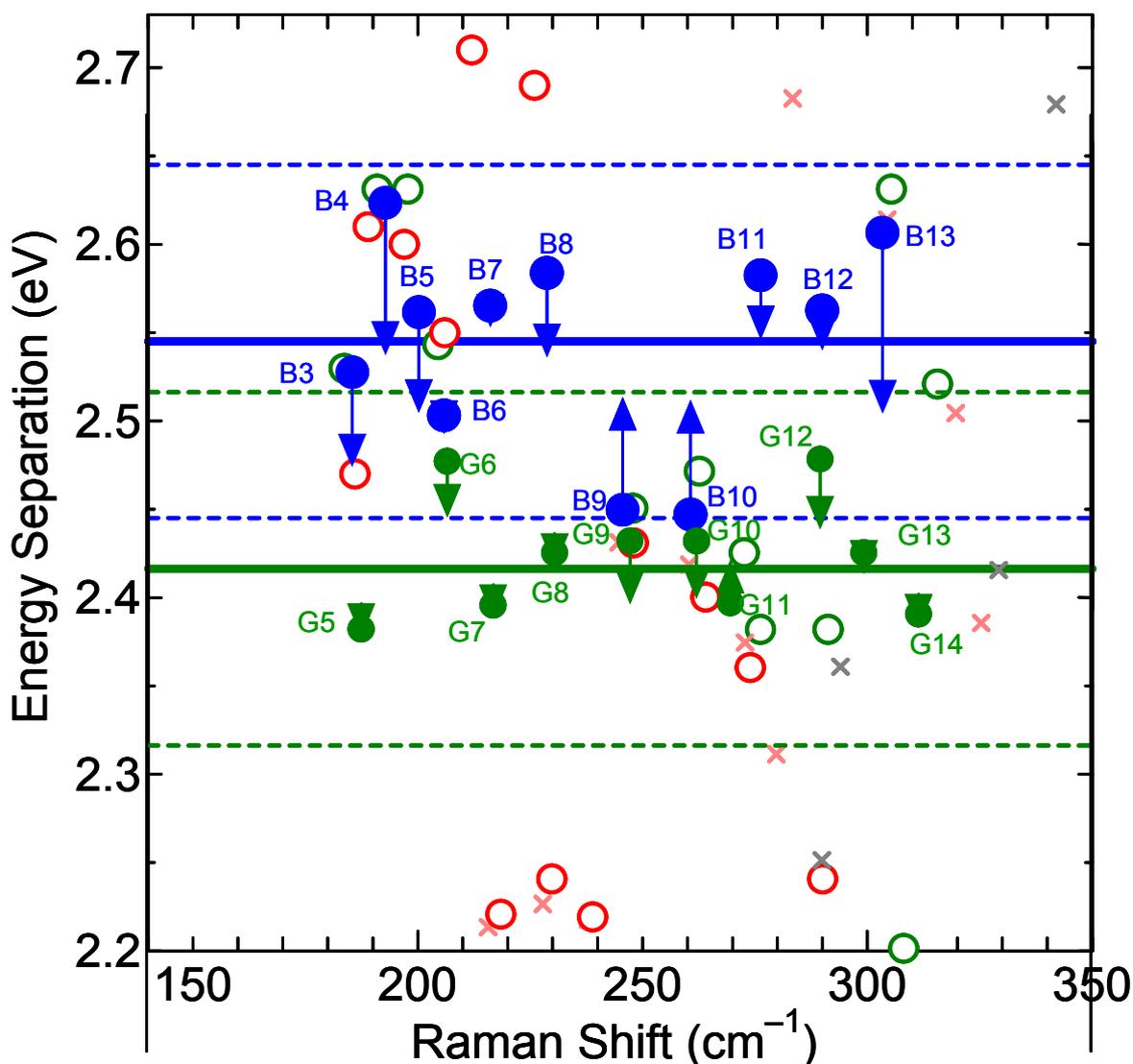


Fig. 3.23. Experimental Kataura plot expanded around 2 laser energy range (2.2~2.8 eV). The arrow with each plot indicate the transition energy shift caused by the sample temperature raise.

イラリティであると考えられるのだが、それらの R_{AS}/R_S 値の変化は励起光によって反対になっている。このように、遷移エネルギー E の値の変化だけでは R_{AS}/R_S 値の変化や特異な強度の温度依存性を説明することが出来ないことが分かった。

次に Γ 値の変化に注目する。Fig. 3.22(B)において、温度が上がることで Γ 値が増加すると仮定すると、 $E > E_{laser}$ の場合に R_{AS}/R_S 値が減少し、逆に $E < E_{laser}$ の場合 R_{AS}/R_S 値が増加するため、励起光の違いにより R_{AS}/R_S 値の変化が異なることを説明できる。また、Fig. 3.21 において R_{AS}/R_S 値が全体的に一定値に収束しているように見えるが、これは Γ 値の増加により R_{AS}/R_S 値の E による変化が小さくなっていくことと一致する。温度上昇によって遷移エネルギー E が変化することは ref. 80 に報告されているが、ここでは E_{ij} の変化よりも Γ 値の増加の方が R_{AS}/R_S 値の変化に対して大きな効果を持つことが分かった。

サンプル温度上昇に伴う Γ 値の増加を考えることによって、各 RBM ピークの R_{AS}/R_S 値の変化を理解することが出来たが、eDOS の変化（遷移エネルギー E や共鳴幅 Γ の変化）によって特異な強度依存性を示す RBM ピークを説明することが出来なかった。 E_{ij} ($i \neq j$) の遷移エネルギーの吸収は SWNTs の軸方向に対し垂直な偏光を持つ光に対して生じる（垂直励起）が、SWNTs がバンドル構造や表面に他の物質が存在する場合その反電場効果[84]により垂直励起は起きないとされる。これに従うならば、温度が上昇することでバンドル構造による反電場効果が弱まっていき、垂直励起が強まった結果、特異な強度依存性を示す RBM ピークが出現し、その強度が増加していったと考えることは可能である。また、BWF ピークにおいても、SWNTs の温度が上昇することによる BWF ピークへのバンドル効果が弱まっている結果を得ている。このことから、反電場効果であるかどうかは断定できないが、温度変化によって電子構造の変化だけではなくバンドル構造がラマン散乱スペクトルに与える影響が低減され、特異な強度温度依存性を生じさせていると推測する。

3.3.3 ラマン散乱スペクトルによる温度測定

限られた狭い空間でサンプル温度制御する場合、周辺装置部品への熱ダメージによる損傷を防ぐため、サンプルだけでなく周辺装置の温度計測も重要になる。ラマン散乱スペクトルによる温度測定法は、ラマン散乱スペクトル測定が非接触非破壊測定であり、励起レーザー光を絞り込めば（数 μm 程度）小さなサンプルでも測定が可能であることが優れた点である。欠点としては、サンプルのラマン散乱強度が弱いと長時間測定が必要になるため時間分解能が低下すること、またそのサンプルのラマンスペクトル温度依存性が既知でなければならないこと、更に、そのスペクトル範囲で測定を妨げる強いシグナル（レイリー散乱、黒体輻射、蛍光発光など）がないことなどがあげられる。

一般的にはラマン散乱測定によりサンプル温度を測定するにはストークス散乱だけでなくアンチストークス散乱の測定が必要になるが、アンチストークス散乱強度は弱く長時間の測定が必要になってしまう。しかし、そのラマンスペクトルの温度依存性が明らかになっている物質に対してはアンチストークス・ストークス散乱強度比から求めるのではなく、そのラマンシフト、半値幅の温度依存性から温度を求めることができる。ただし、半値幅の測定は測定装置がピークの半値幅に対して十分高い分解能を有している必要があるため、ラマンシフトの測定の方が有用である。

ここでは、シリコンのラマンピーク（室温にて 521 cm^{-1} ）及び SWNTs の G-band の温度依存性を利用した温度計測例を挙げる。

レーザー照射による SWNTs 温度分布測定

集光したレーザー光による加熱はそのスポット内で温度分布が生じる。特に、基板の上に垂直配向した SWNTs のサンプル[77]に対してレーザー加熱した場合、どのような温度分布が生じるかはその熱伝導率に関わる問題でもあり興味深い。ここでは、石英基板上に垂直配向した SWNTs にレーザー光を垂直に入射した場合に生じる平面内の温度分布を、G-band ラマンシフトの温度依存性を利用して求めた。

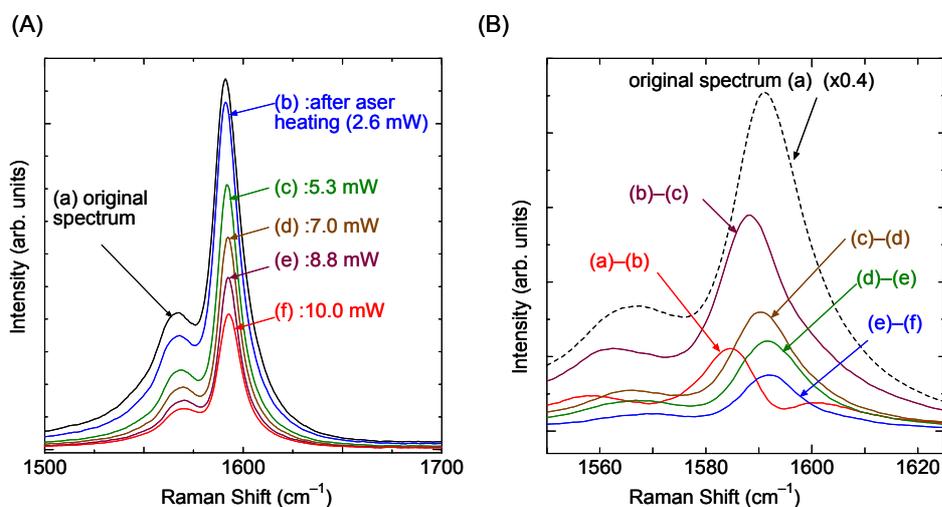


Fig. 3.24. (A) G-band spectra after each laser irradiation. The decrease of the G-band intensity indicates the SWNTs were burned by laser burning. (B) Differential of the G-band spectra in Fig. 3.24(A).

石英基板に垂直に生成した長さ約 $1\ \mu\text{m}$ 程度の SWNTs サンプルを用い、大気中において顕微ラマン散乱測定装置にて実験を行った。実験は、ラマン測定とレーザー加熱を交互に行い、加熱によるスペクトルの変化を調べた。ラマン測定の励起レーザーと加熱用のレーザーは同じ $488.0\ \text{nm}$ の CW-Ar レーザーを用い、ラマン測定時にはレーザーパワーを $1.3\ \text{mW}$ と一定にし、レーザー加熱では $2.6, 5.3, 7.0, 8.8, 10.0\ \text{mW}$ とレーザーパワーを増加させていった。レーザースポット内のレーザー強度はガウス分布を持ち、更にスポット外への熱伝導が生じるため、レーザースポット内では中心から外に向かって温度が低下する温度分布が生じる。よって、レーザーパワーを上げていくと、スポット中心から外に向かって順に SWNTs が燃焼温度に達し、消失していくことになる。最終的に顕微鏡観察により直径 $6\ \mu\text{m}$ 円形に SWNTs が消失していることが分かった。

Fig. 3.24 にレーザー加熱による G-band の変化(A)及び、それぞれのシグナルの差(B)を示す。Fig. 3.24(A)において、スペクトル(a)は始めに $1.3\ \text{mW}$ の励起レーザーで測定した G-band であり、スペクトル(b)~(f)はそれぞれ $2.6, 5.3, 7.0, 8.8, 10.0\ \text{mW}$ のレーザー加熱を行った後に測定したスペクトルである。レーザー加熱の強度を上げていくことによって加熱後測定される G-band 強度が減少していき、この減少分はレーザースポットの中心から燃焼していった SWNTs からのラマン散乱に対応する。つまり、Fig. 3.24(B)におけるスペクトル(a)-(b)は $2.6\ \text{mW}$ でのレーザー加熱で消失した SWNTs からのラマン散乱に対応し、スペクトル(b)-(c)はその外側のエリアの SWNTs からのラマン散乱にあたる。SWNTs が燃焼していった様子の概念図を Fig. 3.25(A)に、また石英基板上に垂直配向した SWNTs の SEM 像を Fig. 3.25(B)に示す。スポットの中心近くに存在していた SWNTs からの G-band のラマンシフトは Fig. 3.24(B)で分かるように低波数側に現れ、更にスポットの外側に行くに従い高波数側にシフトしていく。このことから G-band ラマンシフトの温度依存性より、スポット中心温度が高く外側に行くに従い温度が下がっていることが確認できる。但し、この温度分布はレーザー加熱時ではなくラマンスペクトル測定時における励起レーザー ($1.3\ \text{mW}$) によって生じたものであることに注意する。

Fig. 3.25(A)におけるそれぞれのエリアの温度を G-band のラマンシフトから求め、更に G-band 強度量からその時消失した SWNTs の量 (各エリアの面積) を算出した。但し、G-band 強度の温度依存性を考慮し、更に最終的に消失した SWNTs の範囲は直径 $6\ \mu\text{m}$ とした。その結果を Fig. 3.26 に示す。ここでは、SWNTs が消失したことによる温度分布の変化は無視した。

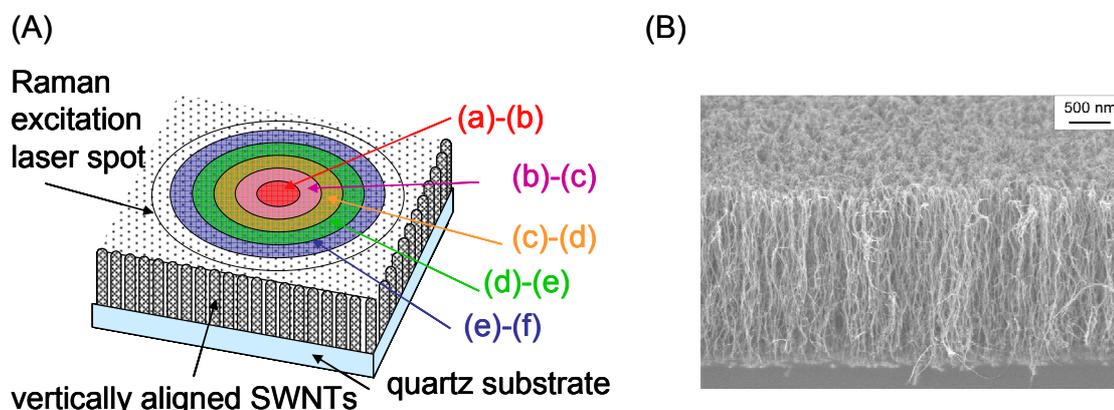


Fig. 3.25. (A) Schematic diagram of the laser heating SWNTs sample. (B) SEM image of the vertically aligned SWNTs on the quartz substrates.

Fig. 3.26 にあるように、レーザースポットの中心から外へ向かって温度が減少していく温度分布が明らかになった。温度分布をガウス分布と仮定すると (Fig. 3.26 における実線)、レーザースポット中心温度は約 400 °C となり、SWNTs の燃焼温度 (500 °C 前後) より若干低かった。1.3 mW 以上のレーザーパワーでの照射によって、スポット中心部が SWNTs 燃焼温度に達し消失していった結果と一致する。

このように、レーザー加熱によりレーザースポットの中心から順々に SWNTs を焼くことによって生じるラマンスペクトル (G-band) の変化から、G-band のラマンシフト及び強度の温度依存性を用い、ラマン励起レーザー照射時に生じている温度分布を求めることが出来た。

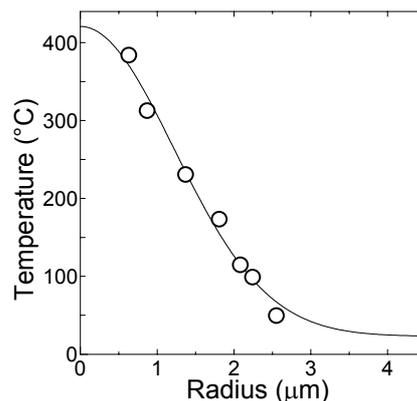


Fig. 3.26. Temperature distribution of vertically aligned SWNTs on the quartz substrates caused by the Raman excitation laser irradiation (1.3 mW).

シリコン AFM プロブの温度計測

本実験装置は AFM サンプル台上でのサンプル加熱が可能であるが、その際 AFM プロブや AFM ピエゾスキャナなどの周辺部品の上昇温度を把握することは非常に重要である。ここでは、シリコンヒーターの温度を変えながら、その時の AFM プロブ (50x100 μm) の温度変化をラマンスペクトル測定により行った。AFM プロブは窒化シリコンコーティングされたシリコンからなり、通常のシリコンのラマンスペクトルを計測することができるため、AFM プロブ背面にラマン励起レーザー (488.0 nm) を照射しそのラマンシフトから温度を計測した。Fig. 2.11 で示したように、AFM プロブからのラマンスペクトルからその温度を計測することに成功した。ラマン散乱スペクトルを用いれば AFM プロブという小さな部品の温度を計測することも容易であり、ラマン散乱による温度計測が非常に有効な手法であることが示されたと言える。

SWNTs 塗布面の温度分布計測

ラマンスペクトルによる温度計測法は有効な温度計測手段であるが、必ずしも温度測定対象がラマン散乱を生じる訳ではなく、ラマン散乱を起こすとしてもサンプル毎にその温度依存性を調べる必要がありそれは容易なことではない。その際には、測定サンプル表面上に SWNTs を分散させ、この SWNTs の温度を測定することで間接的に測定面の温度分布を計測することができる。SWNTs のラマン散乱は、非常に強い共鳴ラマン効果によりその量が少なくても十分な S/N のスペクトルを得ることができる。更に真空中では原理的には SWNTs の蒸発温度までの温度範囲で温度測定が可能であり、大気中でも 500 °C 前後まで酸化 (焼失) せず安定に存在するため、高範囲での温度測定で可能である。また、この時に測定される温度分布の平面分解能はレーザースポット径 (数 μm 程度) で決まる。

3.4 結論

温度を変えながらシリコンのラマン散乱スペクトルを測定し、そのラマン散乱スペクトルの温度依存性を測定した。測定結果はこれまでに報告されている結果と良い一致を示し、ここで用いた温度制御及びラマン測定法が十分信頼のあるものであることを確認した。

これらの方法を用いて、SWNTs のラマン散乱スペクトルの温度依存性を 4~1000 K の広範囲に渡って測定することに成功し G-band, RBM ピーク及び D-band についての温度依存性を明らかにした。G-band における G^+ ピークのラマンシフトの温度変化はサンプル種類、励起光波長によらずほぼ一定であることが分かり、G-band を構成する複数のピークに関しても、一様なダウンシフト及びピーク幅の増加が見られた。一方、金属性 SWNTs の G-band の一つである BWF ピークに関しては温度が上がると、そのピーク幅が減少し、その非対称性が低下するという特徴が現れた。

D-band に関しては、そのラマンシフトは温度と共にダウンシフトし、また G/D 比に温度依存性がないことや、そのラマンシフトの励起光波長依存性が温度によって変化していくことが分かった。

RBM ピークは SWNTs 温度が上がると、ラマンシフトのダウンシフト、ピーク幅の増加という一般的な温度依存性を示した。殆ど RBM ピークでは、SWNTs の温度が上昇することによって強度が減少する一般的な温度依存性が現れたが、共鳴条件が変化し散乱強度が逆に増加する RBM ピークが存在することが分かった。この特異な強度温度依存性を示す RBM ピークは、孤立分散させた SWNTs からは観測されないものであり、おそらく SWNT の軸方向に垂直な偏光を持つ光の吸収 (E_{ij} 遷移エネルギーによる励起) の共鳴ラマン効果によって出現したと考えられる。しかし、この特異な強度温度依存性は SWNTs の電子構造 (遷移エネルギーや共鳴幅 Γ) の変化だけでは説明できなく、バンドル構造の影響の変化 (それに伴う反電場効果の変化) などによるものであると推測できる。

SWNTs の G-band の温度依存性 (特にそのラマンシフト) を応用することで、ラマンスペクトル測定により SWNTs の温度が計測可能であることを示すことができた。このラマン散乱測定による温度計測技術は大気中ではもちろん高真空や特殊な環境下においても行うことができ、更に非接触非破壊で広い温度領域に渡る温度計測を可能にするものである。

第四章 SWNTs 生成プロセスにおける
AFM・ラマン観察

4.1 序論

SWNTs は現在もなお、高品質高純度大量合成法や、方向・位置や直径といった構造を制御した生成法などその生成方法に関する研究が多くなされている。SWNTs 生成法として様々な手法がこれまで試みられてきたが[4-6, 11], いずれも反応中に起きている現象は複雑であり, SWNTs の成長メカニズムは不明な点が多い。その為, 生成条件とその時の生成物との関係を明らかにするには, 実験とその結果の分析・比較を試行錯誤的に行わなければならない。

生成中の反応場を直接観察・分析する“その場観察”という手法は反応メカニズム解明の 1 つの方法である。しかし, SWNTs の合成の場合, 高温・高圧と言った条件を必要とするものが多く, 反応系をその場観察することは難しい。しかし, レーザーオープン法における蒸発した炭素原子からの蛍光発光や散乱光のその場測定や[37, 38], 環境制御型 TEM 内で CVD 法による MWNTs の成長の様子とその場観などが行われている[85]。SWNTs についても TEM 内で合成され[39], 更なる環境制御型 TEM 内その場成長観察による成長のメカニズム解明が期待される場所である。

また SWNTs 生成に欠かすことのできない触媒金属と炭素ガスとの初期的反応は, 高分解能の質量分析器 (Fourier transfer ion cyclotron resonance, FT-ICR) を用い分析がなされている[86]。金属触媒クラスタ上で炭素ガスが脱水素反応・脱水反応を起こしながら分解されていく様子や, その反応性が触媒金属の種類やクラスタサイズに依存することなどが明らかになっている。しかし, ここで分析されている触媒金属クラスタは多くても 30 量体(直径は数 Å)程度であり, 実際の SWNTs 合成に用いられている触媒金属(直径数 nm)よりサイズが小さく, これらの反応は実際の SWNTs 合成における金属触媒表面の局所的な極初期の反応でしかない。更に, FT-ICR 装置内では室温での反応に限られてしまう。

同時に, 生成メカニズムへのアプローチは数値計算によっても行われている。古典的分子動力学 (classical molecular dynamics, classical MD) シミュレーション[40]や第一原理分子動力学シミュレーション[41]を用いて, SWNTs の成長開始段階の様子を原子レベルで解明しようと試みである。触媒金属において炭素原子のネットワーク構造が構築され, さらに SWNTs へと成長していく様子がシミュレーションによって示されている。しかし, 計算負荷の問題で実際計算できるのは数 ns 程度と, 実際の成長時間スケールから見ると極めて短時間であり SWNTs の成長メカニズムを解明するにはより長時間の計算が必要となる。

このように, 様々な手法・様々な時間空間的スケールでの成長メカニズム解明に関する研究がなされているが, やはり反応系における実時間スケールでの変化の分析・観測は非常に重要性が高い。これまでに ACCVD 法[12, 13]を用いることで, 低圧のアルコールガスで比較的低温度 (550 ~ 950 °C) で高品質な SWNTs を生成することが出来ることが分かった。ACCVD 法において必要な CVD 条件は SWNTs 合成条件としてはかなり穏やかなもので, しかも比較的反応性の低いエタノールを炭素源として使用することが出来る。そこで ACCVD 法における SWNTs 生成系をその場観察することで SWNTs 成長過程に関する知見を得ることを目的とする。

SWNTs 成長をその場観察を行うためには, 分析装置内で SWNTs を合成する必要がある。ACCVD 法での SWNTs 生成条件は比較的穏やかなものと言えるが, 触媒金属微粒子をエタノールガス中で 800 °C 前後まで加熱する必要がある。これまで用いられてきた触媒金属の加熱方法としては, ア

ーク放電[4], レーザーオープン法[5], また CVD 法では電気炉, プラズマ[87], ホットフィラメント[88]を用いる方法などいずれも大掛かりな加熱システムを必要としていた. このような加熱法では, 分析結果に影響を及ぼすばかりでなく, 測定システムが損傷しかねない.

ここでは, 本研究でこれまでに開発した環境制御型 AFM-ラマン散乱分光測定装置内[44]にて ACCVD 法を用いた SWNTs 合成を目指す. この実験装置内での SWNTs 合成が可能となれば, SWNTs 合成をしながら AFM 及びラマンスペクトルの観察が可能になり, SWNTs の成長の様子を分析することが出来る. また, 実験後サンプルを装置から取り出すことなく分析を行うことが出来ることから, 合成と測定の環境の違いによるサンプルへの影響[89]を完全に排除できることも大きなこの装置の利点となる.

4.2 実験

これまでに開発した環境制御型 AFM-ラマン分光測定装置を用い、SWNTs を AFM サンプル台上で生成する。生成方法は ACCVD 法を用いた[12, 13, 76]。CVD におけるサンプルの加熱方法はカンタル線ヒーター、シリコンヒーターまたはレーザー加熱法を用い、サンプル温度測定は熱電対またはラマン散乱スペクトルによる温度測定法を用いた。

SWNTs 生成に必要な不可欠な金属触媒はゼオライトに担持した Fe/Co 微粒子[12]、及び dip-coat 法を用いてシリコン表面に担持した Co/Mo を用いた[76]。Fe/Co を予め担持したゼオライト粉末をエタノール中で超音波分散させ、ヒーター（カンタル線またはシリコンヒーター）表面に滴下乾燥させ分散させた。レーザー加熱法の場合には、シリコン基板（10x10 mm）上に同じくエタノールに分散させ滴下乾燥させ用いた。

Co/Mo 微粒子触媒は、酢酸コバルト・酢酸モリブデンエタノール溶液（各 0.01 wt%）とシリコンウエハ（厚さ 0.2 μm ）を用い dip-coat 法により担持し作成した。ここでは、SWNTs の生成効率を上げるため、基板となるシリコンとして酸化膜付（酸化膜厚さ 280 nm）シリコンを用いた。表面に酸化膜層があることによって、加熱時に触媒金属とシリコンとが反応しシリサイドが形成され金属触媒の活性を失うことを避けることができる為である。シリコンヒーターによる加熱法での CVD では、担持したシリコンを直接シリコンヒーター表面に高温用接着剤で直接接着した。接着後は CVD 中に SWNTs 成長の妨げとなりうるような接着剤からのガスの放出を避けるため、予め CVD 温度まで Ar ガス流中で加熱してから CVD 合成を行った。また、レーザー加熱法に用いる場合は Co/Mo を担持したシリコンを約 200x200 μm のサイズにカットし用いた。CVD 中のサンプル温度は熱電対又はシリコンのラマン測定による温度計測から求めた。

CVD において水分子が SWNTs の生成に大きな影響を与えることが報告された[90]。しかし、その制御は難しいため本実験では、SWNTs の炭素源として脱水したエタノール（純度 99.5 %、和光純薬）を用いた。エタノール溜め内には脱水用のモレキュラーシーブ（Molecular sieve 3A 1/16、質量当り 20 %の水を吸着、関東化学株式会社）をエタノール 100 g 当り約 5 g 入れさらに脱水し水の影響を排除して CVD を行った。

以上のように金属触媒を準備し、サンプルを装置内にセットした後、ロータリーポンプにより大気を排気し（背圧約 0.01~0.02 Torr）、CVD を行った。CVD 条件はエタノールガス圧 0.1~1 Torr、温度は 800 $^{\circ}\text{C}$ 前後、時間は数 10 秒~数時間程度で行った。

ラマンスペクトルは励起レーザーとして CW-Ar-ion レーザー（488.0 nm）を用い、その場ラマン測定においては、1 秒毎にスペクトルを測定した。また AFM 測定は、サンプル温度が高いと AFM プロブがダメージを受けてしまいスキャンが出来ないため、常にサンプルを室温に戻した状態で行い、CVD 中は AFM ステージを最低レベルまで下げ AFM プロブから離れた（その際のプローブとサンプル間距離は約 10 mm）。

実験後のサンプル評価として、環境制御型 AFM-ラマン分光測定装置から取り出した後、SEM（Hitachi S-4000 及び Hitachi S-900）や TEM（JEM2000FX、加速電圧 120 kV）による観察を行った。

4.3 結果と考察

4.3.1 AFM サンプルステージ上での SWNTs 合成

SWNTs の ACCVD 法による生成において、最も重要となる触媒金属の加熱法について以下のように検討し、SWNTs 合成を試みた。

4.3.1.1 カンタル線通電加熱による CVD 合成

通常の SWNTs の CVD 生成では、電気炉やプラズマ、ホットフィラメントなどにより触媒金属微粒子及び炭素源となるガス全体を加熱し行う。しかし、AFM の真空チャンバー全体を CVD 温度 (800 °C) に加熱することは、ピエゾスキャナ、AFM プロブ及びその他電気配線が損傷してしまい許されない。AFM サンプル台上で SWNTs を生成するためには、触媒金属のみを CVD 温度に加熱し、そこに室温のエタノールガスを導入することで SWNTs が生成されるかどうか重要な問題となる。まずは簡便な加熱方法として、AFM スキャナ上でカンタル線の通電加熱法を用いた SWNTs 合成を試みた。表面にゼオライト (Fe/Co) を付着させたカンタル線を AFM サンプル台上の電極に固定し、真空中で通電加熱した。その後エタノールを約 1.0 Torr まで導入し 5 分間 CVD を行った。エタノールガス圧が上がると AFM のスキャナや他の部品への熱の伝わりが大きくなり損傷する可能性があり、この AFM-ラマン測定装置内ではサンプル加熱中でのガス圧を最大 1.0 Torr とした。

この CVD の結果得られたサンプルのラマンスペクトルを Fig. 4.1 に示す。ゼオライトは CVD 後、乳白色から黒色へと変化し、このように SWNTs に特有な G-band を検出することができた。このラマンスペクトルにおいて、D-band の強度が弱く、また RBM ピークも得られていることから、高品質な SWNTs が生成されたことが分かる。

この実験結果から、SWNTs の ACCVD 合成には、

1. 炭素源となるエタノールを直接加熱する必要はないこと (装置全体の炭素源ガスを直接加熱する為の電気炉やプラズマ、ホットフィラメントなどは用いなくてもよいこと)
2. CVD 前に触媒を活性化させるため触媒を Ar 中又は Ar/H₂ 中で加熱 (還元) していたが [12, 13, 76], これは必要不可欠なものではないこと
3. 今まで ACCVD 法の生成では約 10 Torr のエタノールガスにより CVD をしていたが、1.0 Torr (またはそれ以下) の低圧のエタノールガスでも SWNTs が合成されること
4. これらの CVD 条件下でも、(D-band 強度が小さい) 欠陥の少ない高品質な SWNTs が合成されること

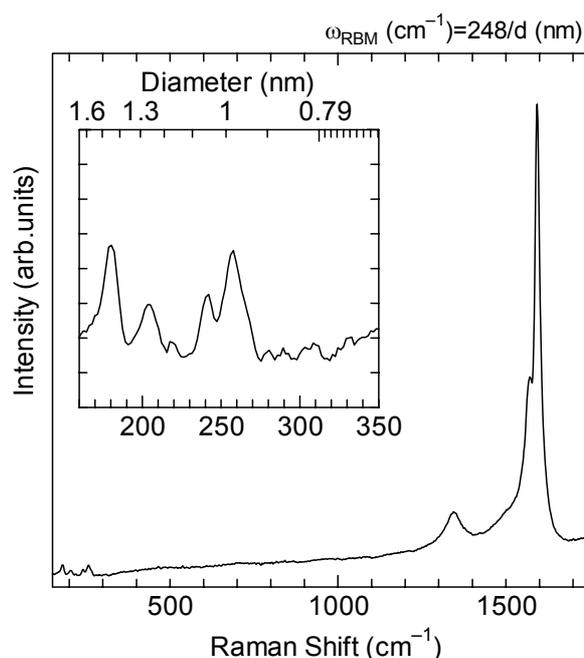


Fig. 4.1. Raman scattering from SWNTs generated on the AFM stage with the Kanthal heater.

が分かった。つまり、触媒金属の温度を CVD 温度に保ち、真空中で低圧のエタノールガスを導入することさえ出来れば ACCVD 法による SWNTs 合成が可能となる。これまで使用していた CVD 装置では[12, 13, 76], シール等に問題があり常にリーク (大気 (酸素ガス) の装置内への流入) の問題があった。一方, 本実験装置のリーク速度はおおよそ 10^{-6} Pa m³/sec と中程度の真空レベルを保つことが出来る為に, 触媒を還元することや高い CVD 圧力を必要とせずに SWNTs 合成が行えたと考えられる。このことは, この AFM-ラマン測定装置だけでなく, 他の分析装置内 (SEM や TEM など) 内でも同様に高品質な SWNTs の合成が可能であることを意味し, 非常に重要な結果である。

ここで用いたカンタル線による通電加熱法では, カンタル線表面のゼオライトの温度を見積もることが難しい。また, カンタル線表面は凹凸が激しく AFM 観察は不可能である。よって以下ではより SWNTs の成長の様子が観察できる生成法を試みた。

4.3.1.2 シリコンヒーターによる CVD 合成 ゼオライトに担持した Fe/Co 金属触媒による生成

Fe/Co を担持したゼオライトをシリコンヒーター表面に分散し CVD を行った。ゼオライトは熱伝導率が低く (約 1 W/m K) また, ゼオライト同士の接触熱抵抗も大きいと考えられる。そこで, ここではゼオライトをシリコン上に疎らに分散させることで, シリコンヒーターとゼオライトの温度差が生じないようにした。CVD 中に 1 秒毎にサンプルのラマンスペクトルを測定し, その時間変化を Fig. 4.2(A)に示す。

ラマンスペクトル測定開始後, シリコンヒーターによるゼオライトの加熱を始め (開始 1 分後), 更にその後エタノールガス (1.0 Tor) を導入した (開始 6 分後)。ヒーター加熱前のスペクトル (Fig.

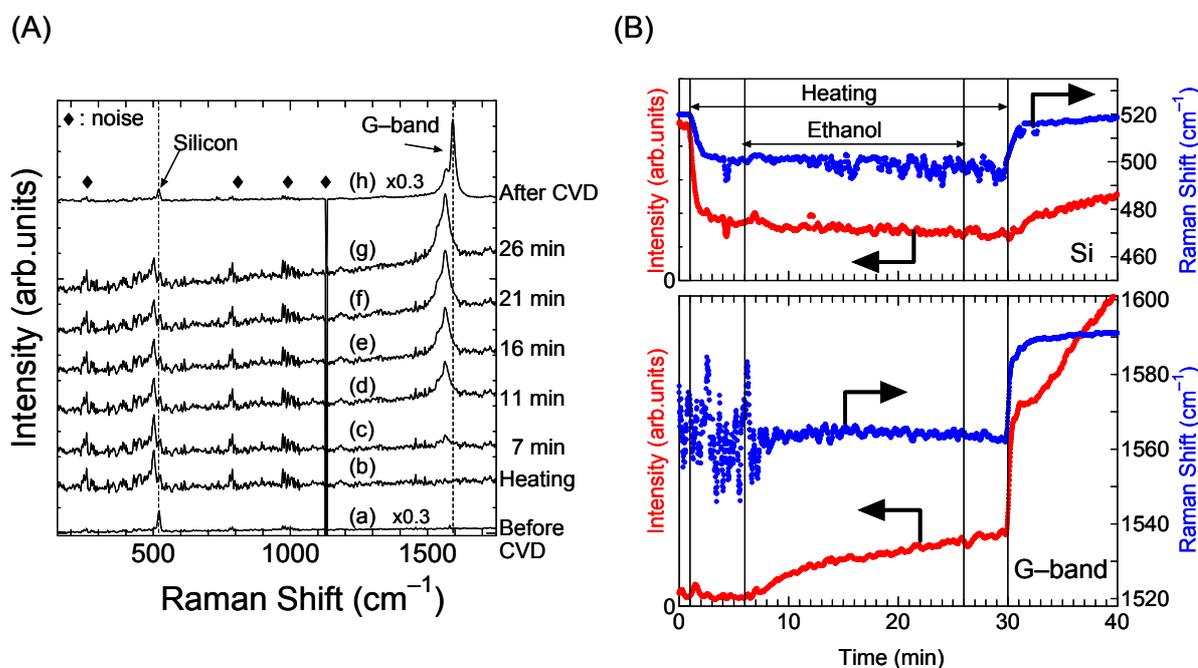


Fig. 4.2. In-situ Raman scattering measurement of SWNT sample during the CVD process. (A) Snapshots of in-situ Raman scattering spectra from the SWNTs sample. (B) Transition of the intensity (left axis) and Raman shift (the right axis) of the G-band (the lower frame) and the silicon peak (the upper frame).

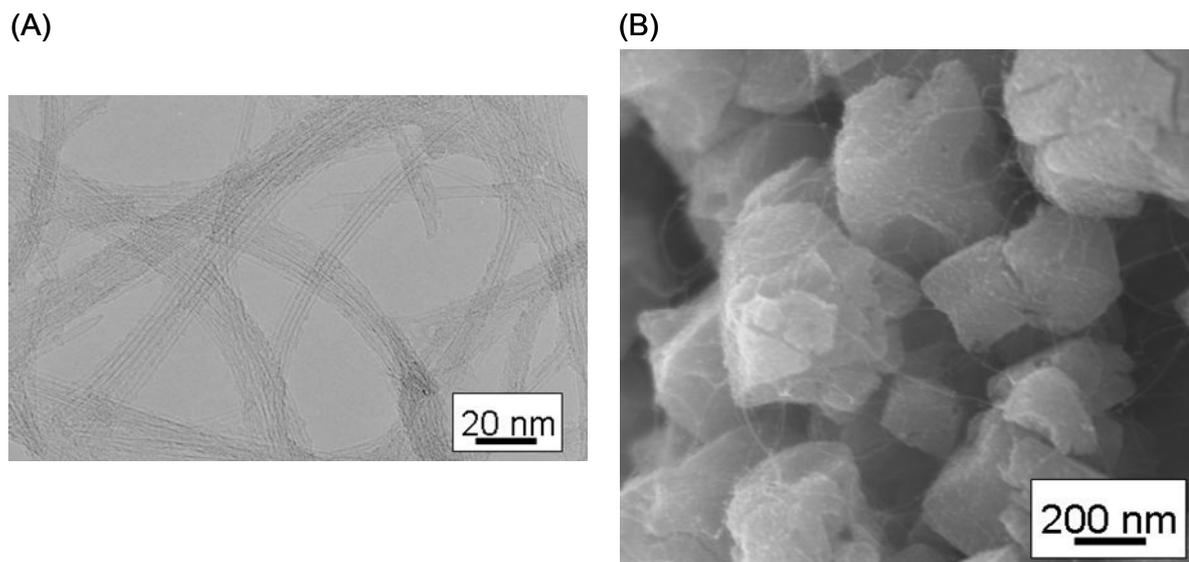


Fig. 4.3. (A) TEM image and (B) SEM image of SWNTs generated on the AFM sample stage with zeolite particles (Fe/Co).

4.2(A)におけるスペクトル(a)ではシリコンピークが 520 cm^{-1} に現れているだけである。加熱後のスペクトル (Fig. 4.2(A)におけるスペクトル(b)) では、シリコンのピークが低波数側にダウンシフトし、その強度は減少、半値幅が増加している。これはシリコンのラマンスペクトルの温度依存性によるものである。この時シリコンラマンシフトから得られるシリコンの温度は約 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ である。ラマンスペクトル測定開始 6 分後にエタノールガス (1.0 Torr) を導入すると、その後 G-band が出現しその強度が増加していった (Fig. 4.2(A)におけるスペクトル(c-g))。この時の G-band のラマンシフトから求まる温度は約 $810\text{ }^{\circ}\text{C}$ であり、CVD 中におけるシリコンとゼオライト上に生成し始めた SWNTs との間に温度差は生じていないことが分かる。このことからラマン励起レーザー (2 mW , スポット直径約 $100\text{ }\mu\text{m}$, パワー密度約 10^{-3} W/cm^2) によって局所的にゼオライトが加熱されていることはなく、レーザースポット内においてもシリコンヒーター表面とゼオライトが同じ温度になっていることが分かる。

その場ラマン散乱スペクトル測定で得られた、シリコン及び G-band の強度とラマンシフトの時間変化をまとめたものを Fig. 4.2(B) に示す。シリコンヒーターによる加熱中 ($1\sim 30$ 分) はシリコンのラマンシフトはダウンシフトし、その強度が下がりラマン散乱の温度依存性が現れている。一方、G-band はエタノール導入 (6 分) 後に出現し、強度は時間と共に増加していった。シリコン及び G-band のラマンシフトが一定であることから、CVD 中におけるサンプル温度も一定に保たれていることが分かる。よって、ここで見られる G-band 強度の増加はラマン散乱強度の温度依存性によるものではなく SWNTs の成長 (SWNTs 量の増加) を意味する。CVD 開始 30 後に加熱を止めると、シリコンヒーター温度は一気に低下し、ラマン散乱の温度依存性によりシリコン及び G-band のラマンシフトはアップシフトし、その強度は増加している。

CVD 終了後に実験装置からこのサンプルを取り出し、TEM 及び SEM によって観察した結果を Fig. 4.3 に示す。Fig. 4.3(A)にある TEM 像では SWNTs の微細な構造を観察することが出来、数 10 本程度の SWNTs が集まりバンドル構造を取っていることが分かる。また、TEM 像において SWNTs

の壁面が鮮明に現れていることから、これらの SWNTs が欠陥の少ない高品質な SWNTs であると言えることが出来る。これらの結果は、Fig. 4.2(A)に示した CVD 後室温にて測定したラマンスペクトル(スペクトル(h))における欠陥の存在を示す D-band が小さいことと一致する。また Fig. 4.3(B)にある SEM 像では、多数のゼオライト粒子の表面に SWNTs が生成されている様子が見て取れる。

以上のようにシリコンヒーター加熱による SWNTs の合成に成功し、更に CVD プロセス全体を通じ SWNTs の生成の様子をラマンスペクトル測定により観察することができた。また、この実験装置が有効な分析ツールであることも同時に示されたと言える。

シリコン基板に直接担持した Co/Mo 金属触媒による生成

触媒としてシリコン基板上に直接担持した Co/Mo 金属微粒子を用い、AFM ステージ上のシリコンヒーターによって CVD を行った。エタノール圧は 1.0 Torr, CVD 中のサンプル温度はシリコンヒーター付属の熱電対での計測で約 800 °Cであった。90 分間の CVD 後測定したサンプルの AFM 像及びラマン散乱スペクトルを Fig. 4.4 に示す。Fig. 4.4(A)にある AFM 像では、平坦なシリコン表面上に疎らに SWNTs が合成され存在している様子が分かる。Fig. 4.4(A)内の直線における断面図を Fig. 4.4(B)に示す。シリコン表面の凹凸は数 Å 程度であるのに対し、SWNTs では高さ 1 ~2 nm の断面が現れており、この高さが SWNTs の直径に対応する。Fig. 4.4(C)にあるこのサンプルのラマンスペクトルにおいて、520 及び 300 cm^{-1} の鋭いピークと 900 cm^{-1} にあるブロードなピ

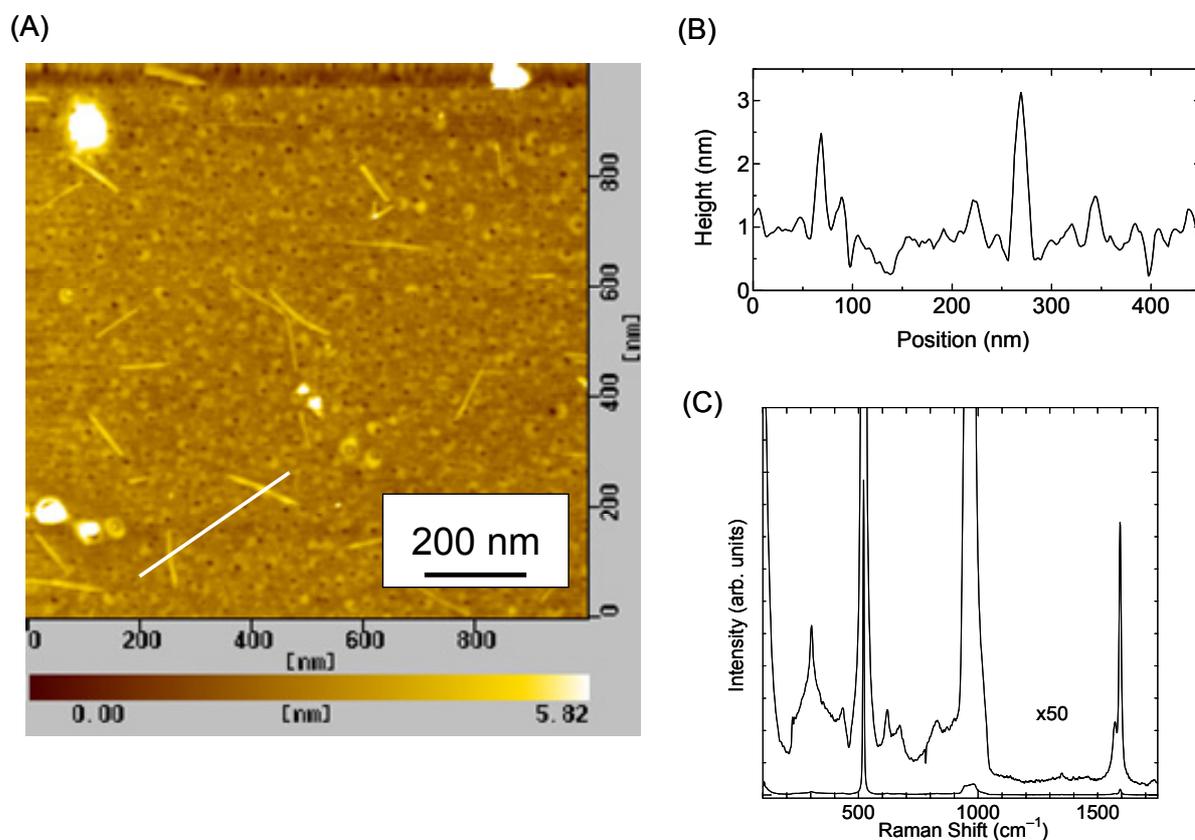


Fig. 4.4. (A) AFM image and (B) Raman scattering spectrum of SWNTs generated on the AFM sample stage with using the silicon heater. Co/Mo metal particles directly loaded on the silicon surface were used as catalyst.

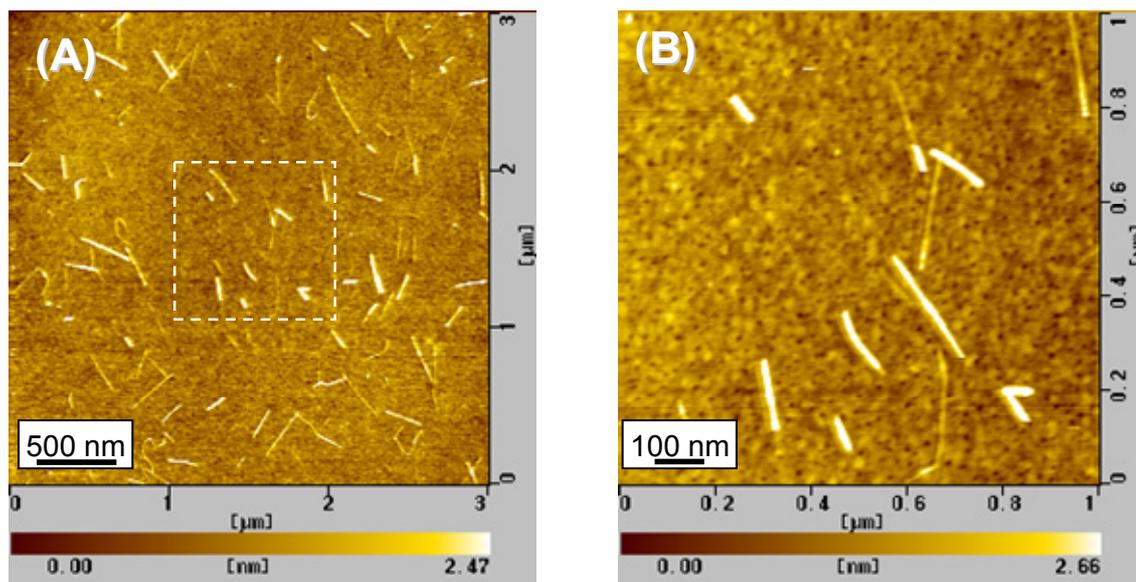


Fig. 4.5. (A) AFM images of SWNTs directly generated on the silicon substrate using the silicon heater and (B) the enlarged image.

ークは基板のシリコンからのラマンスペクトルである。これらシリコンのシグナルよりかなり強度は弱い 1593 cm^{-1} に G-band が現れており SWNTs が生成されていることが分かる。SWNTs 量が少なく、シリコンのラマンピークと重なるため、RBM ピークを測定することは出来なかったが、D-band の強度は非常に弱く、量は少ないものの高品質な SWNTs が生成されたことが分かった。

より広範囲で AFM 測定を行った結果を Fig. 4.5(A)に、その拡大を Fig. 4.5(B)示す。この AFM 像より、各 SWNTs の長さ及びその直径を求めた。この時、各 SWNTs はバンドル構造ではなく全て孤立しているとした。その結果、 $1\text{ }\mu\text{m}^2$ 当たり約 10 本の SWNTs が存在し、その長さは 70~430 nm (平均 230 nm)、直径 0.8~2.8 nm (平均 1.67 nm) であった。

以上のように、シリコン表面に直接担持された金属触媒 (Co/Mo) においてもシリコンヒーターのみの加熱によって ACCVD 法でアモルファスカーボンや MWNTs といった副生成物は殆ど生成されず、高品質な SWNTs が生成されることが分かった。シリコンヒーターは簡単な通電加熱法を利用しており、MEMS 等の技術により小型にすることも可能であるため、更に狭い限られた空間内でも同様に SWNTs を生成することができると言える。また、AFM サンプル台上でシリコン表面に SWNTs を合成するこの技術により、SWNTs の成長の様子を AFM 観察することが出来るようになった。

4.3.1.3 レーザー加熱による CVD 合成

ゼオライトに担持した Fe/Co 金属触媒による生成

ゼオライトに担持した Fe/Co 金属微粒子を触媒としたレーザー加熱法による CVD 合成を行った。シリコンヒーターでの加熱でも AFM 測定系への熱的ダメージは殆ど無かったが、レーザーを用いた局所加熱であれば、測定系への影響は無視できるほど抑えることができ、より効率の良い触媒金属加熱法となり得る。

ゼオライト自体の熱伝導率は低く (約 1.0 W/m K), ゼオライト同士の接触熱抵抗も大きいいため、室温に保たれているシリコン基盤上に Fe/Co を予め担持したゼオライトを分散させ、レーザーを照射することによりレーザースポット内のゼオライトのみを加熱することが可能である。エタノールガス中 (0.1 Torr) でレーザー (約 10 mW) を 3 分間照射した時のゼオライトの様子 (CCD モニター像) を Fig. 4.6 に示す。レーザー照射前 (Fig. 4.6(A)) では、シリコン表面一面にゼオライトが分散されており、そこにレーザーを照射した様子が Fig. 4.6(B) である。但し、レーザー光は非常に強力なため、ここでは出力を ND フィルターで減少させ CCD モニターによる観察を行っている。よって、Fig. 4.6(B) に見られるレーザースポットのサイズと実際のレーザースポットは必ずしも一致しない。Fig. 4.6(C) が、レーザー照射後のゼオライト表面である。明らかにレーザーが照射された部分のゼオライトが元の乳白色から黒色へと変化していることが分かる。

黒色になった部分からのラマンスペクトルを Fig. 4.7 に示す。ここでは、ラマン励起レーザーを対物レンズにより集光し、黒色に変化したスポットの中心部(a)及び端部(b)のそれぞれの部分で測

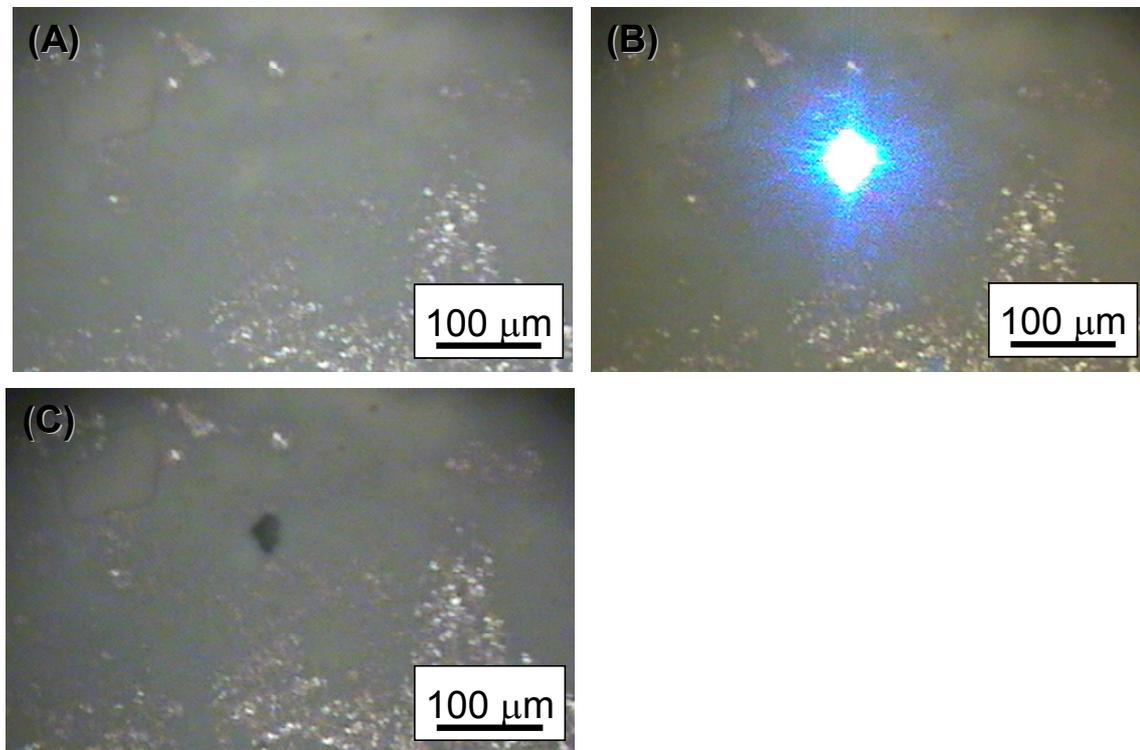


Fig. 4.6. CCD monitor images of the laser heating CVD sample surface. (A) before CVD. The zeolite particles with Fe/Co metal catalyst were dispersed on the silicon substrate. (B) The zeolite particles were irradiated by CW-Ar ion laser (488.0 nm). (C) After the irradiation of laser, zeolite particles inside the laser spot turned to be black.

定を行った。中心部及び端部において、SWNTs が生成されていることが G-band 及び RBM ピークの存在より分かる。スペクトル(a)と(b)を比較すると、(a)の方が G/D 比が高く、欠陥が少ない SWNTs が生成され、更に RBM ピークでは(b)の方が細い SWNTs が多く生成されている。ゼオライトに担持された Fe/Co 触媒において、CVD 温度が低い場合に直径が細い SWNTs が生成されることから[12]、レーザースポットの中心部の方がより温度が高かったことがこれらより確かめられる。RBM ピーク分布より中心部及び端部での CVD 温度はおよそ 800 及び 600 °C と見積もることができ、この CVD 温度の違いは中心部で高い G/D 比の SWNTs が生成されていることとも一致する。

以上のように、室温に保たれたシリコン上に分散されたゼオライト (Fe/Co 触媒) を用いて

レーザー加熱法によって SWNTs を合成することに成功した。レーザースポット内に生じた温度分布により生成される (G/D 比により表される) SWNTs の質や直径分布が異なってしまうが、局所的な加熱であるため全く周辺の AFM 測定系に影響を与えることなく CVD を行うことができる。また、レーザー加熱は数秒で目的温度まで加熱可能であることも特徴である。

シリコン基板に直接担持した Co/Mo 金属触媒による生成

シリコンは高い熱伝導率 (室温にて約 120 W/m K) を持つため、数 10 mW の出力のレーザーによりレーザースポット内だけを CVD 温度 (800 °C 前後) まで加熱することは難しい。ここでは、シリコンを長さ数 100 μm 程度のサイズにカットすることで、このシリコン全体を加熱することを試みた。予め Co/Mo 金属を担持した酸化膜付シリコンを一边が数 100 μm 程度になるようにカットし、AFM サンプル台上にセットした。サンプルの CCD 像を Fig. 4.8(A) に示す。加熱用のレーザーのスポットが数 100 μm であり、レーザースポットとシリコンサンプルの大きさは同程度となる。AFM チャンバーを真空排気した後、レーザー (30 mW) を照射しエタノールガス (0.1 Torr) を導入した。エタノールガスを 5 分間流し、エタノールガスを止め完全にエタノールガスが排気された後レーザー照射を停止した。レーザー照射時のサンプル温度はその時のシリコンのラマンシ

フトより約 830 °C であった。その後、測定したラマンスペクトルを Fig. 4.8(B) に示す。CVD 後サンプル表面上で 10 数箇所ラマンスペクトル測定を行ったが、スペクトルは G-band 強度、G/D 比及び RBM ピーク分布などについて測定箇所によらずほぼ同じものが得られ、その一つが Fig. 4.8(B) である。SWNTs に特有の G-band 及び RBM ピークが観測されており、D-band も比較的小さ

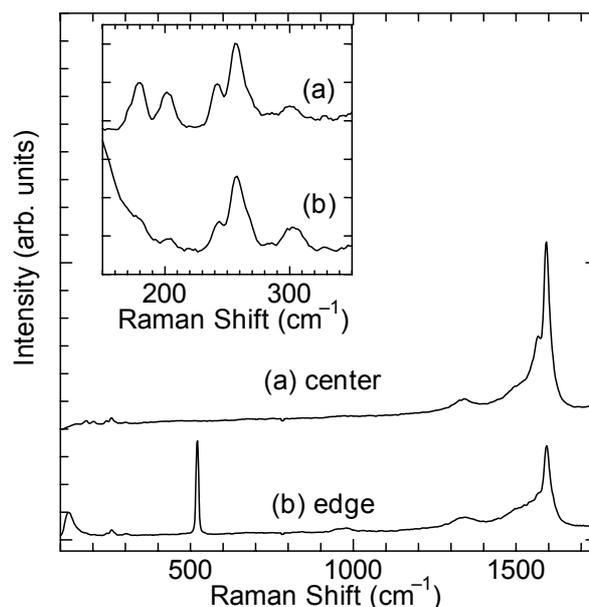


Fig. 4.7. Raman scattering from SWNTs generated by laser heating technique, from Fe/Co supported by zeolite particles. Spectra (a) and (b) were measured at the center of the heating laser spot and at its edge, respectively.

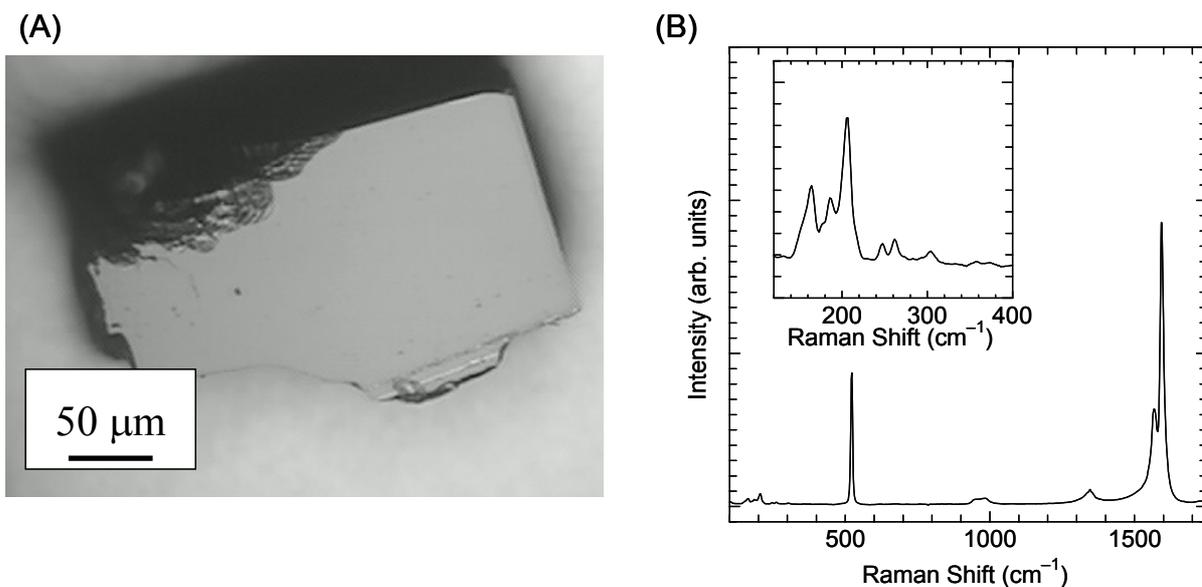


Fig. 4.8. (A) CCD monitor image of the piece of the silicon. (B) Raman scattering from SWNTs generated from Co/Mo catalyst directly loaded on the silicon substrate by using laser heating technique.

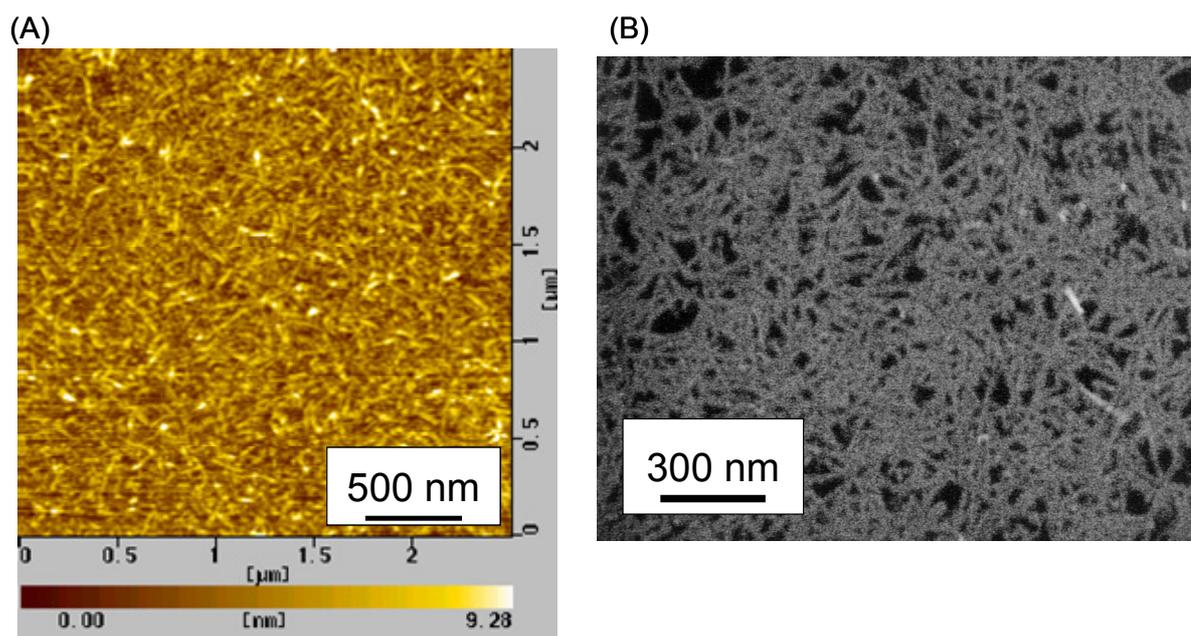


Fig. 4.9. (A) AFM image and (B) SEM image of SWNTs from Co/Mo metal particles directly loaded on the silicon substrate by using laser heating technique.

く、また基板となっているシリコンからのピークと比較して強い G-band が測定されていることから、大量の SWNTs がシリコン表面全体に合成されていることが分かる。更にサンプルを AFM 及び SEM によって観察した。Fig. 4.9 に(A)AFM 像及び(B)SEM 像を示す。この AFM 像は CVD 終了後サンプルを取り出すことなく、AFM チャンバを真空に保ったまま測定したものであり、AFM 像ではシリコン表面上に SWNTs が一面に覆うように生成されている様子が観察された。これは、シリコンのラマンピークより強い G-band が観測されたラマン測定の結果とも一致する。AFM 観察ではその測定に時間がかかる（1 画像で数分）上、観察範囲の移動が遅くまた低倍率によるサ

サンプル全体の観察が難しい。しかし、SEM 観察では観察範囲の速い移動や低倍率での観察が可能であり、サンプル表面いずれの場所でも Fig. 4.9(B)にあるように SWNTs が生成されていることが確認できた。このことから熱伝導率の高いシリコンサンプルはレーザー加熱によって一様に加熱されていることが確かめられる。

シリコンは熱伝導率が高いため局所的なレーザー加熱は難しいが、そのサイズを小さくすることで 50 mW 程度の出力のレーザー照射により CVD 温度までの加熱に成功し、SWNTs の CVD 合成することができた。この生成方法を用いれば、レーザーを照射したシリコンサンプルのみが加熱され、周辺の AFM 測定系には全く熱的問題はない。レーザー加熱による SWNTs の CVD 合成法は、目的の温度への到達時間が短く（数秒）、超高真空のような環境下でも問題なく加熱することができ、環境制御型の TEM や SEM と行った分析・観察装置内への応用も可能だと考える。

4.3.2 SWNTs の CVD 合成時におけるその場ラマンスペクトル及び AFM 測定

ここでは、CVD 中におけるその場ラマン散乱スペクトル及び AFM 測定の結果を検討する。AFM プロブが熱的に弱いことから AFM 測定は常にサンプル温度を室温に下げ行ったため、その AFM 像は CVD 環境からの影響を受けてはいないが、CVD 温度中で測定されたラマンスペクトルは強く温度依存性の影響を受けているため、その解釈には注意しなければならない。

4.3.2.1 CVD プロセス中におけるその場ラマンスペクトル測定

サンプル温度、エタノール圧、及びサンプルが変化する CVD プロセス全体を通じ測定したラマンスペクトルを解釈する際、ラマンスペクトルの温度依存性を考慮することが非常に重要である。Fig. 4.10(A)に触媒としてシリコン上に担持した Co/Mo を用い、レーザー加熱法によって生成した場合のその場ラマン散乱スペクトルを示す。加熱用レーザーを照射したことによって生じるラマン散乱を測定し、スペクトルは 1 秒毎に測定した。真空中でのレーザー加熱時のスペクトル (Fig. 4.10(A)におけるスペクトル(a)) において、室温では 521 cm^{-1} に現れるシリコンのピークがレーザー加熱によって約 500 cm^{-1} にダウンシフトしており、シリコンのラマンシフト温度依存性からこの時のシリコン温度は約 $830\text{ }^{\circ}\text{C}$ であることが分かる。1 分後にエタノールガス (0.1 Torr) を導入するとその後約 30 秒したのち G-band が現れ始めた。実験開始 2 分後のスペクトル (Fig. 4.10(A)におけるスペクトル(b)) にあるように G-band のラマンシフトは約 1570 cm^{-1} であり、ここでも G-band のラマンシフト温度依存性が現れている。この G-band は時間と共にその強度を増していく (Fig. 4.10(A)におけるスペクトル(b)-(e))。この時測定したラマンスペクトルの(a)G-band の強度、(b)シリコンのラマン散乱強度及び(c)シリコンのラマンシフトから求めた温度の時間変化を示したグラフが Fig. 4.10(B)である。ただし、シリコン及び G-band 強度は強度の温度依存性を考慮し強度補正を行っている。シリコン強度 ((b)) は CVD プロセスを通じほぼ一定であるのに対し、G-band

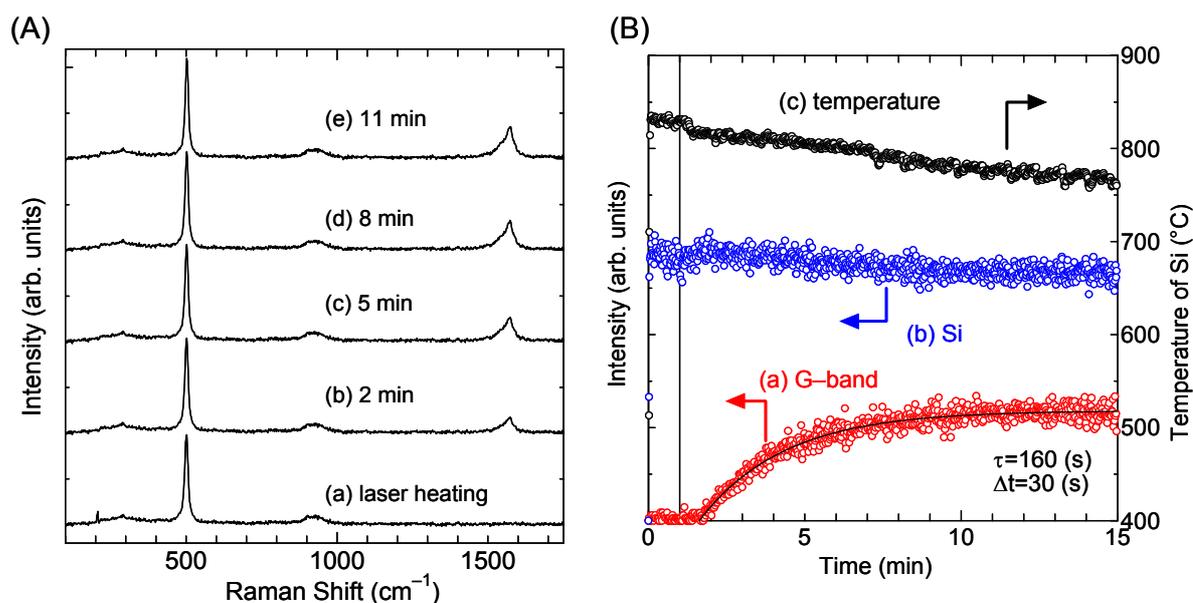


Fig. 4.10. (A) Snapshots of in-situ Raman scattering from SWNTs sample with using laser heating technique, with ACCVD method. (B) Intensity of the (a) G-band and (b) silicon peaks and (c) the temperature during the laser heating CVD.

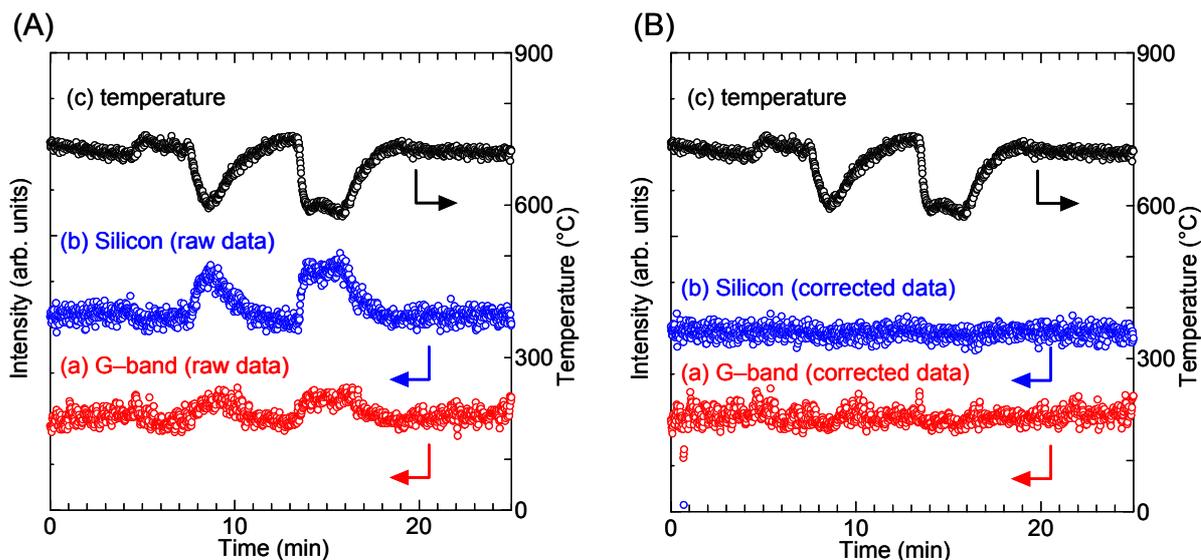


Fig. 4.11. (A) Raman intensity of the G-band and silicon peak (measurement value). (B) The corrected Raman intensity according to their Raman intensity temperature dependence.

(a) は実験開始約 1 分 30 秒後に出現し強度が時間と共に増加していった。またシリコンのラマンシフトから求めた温度は真空加熱時 (0~1 分) では約 830 °C であるが、エタノールガスを導入するとその熱伝導効果により約 15 °C 程温度が急激に下がっている様子が分かる。

この実験結果では CVD 中サンプル温度がほぼ一定に保たれているため、ラマン散乱強度の温度依存性は顕著ではないが、ガス圧の変動によって熱伝達率が変化した結果、サンプル温度が一定に保たれなかった場合の測定結果を Fig. 4.11 に示す。触媒はシリコン上に担持した Co/Mo を用い、レーザー加熱法により CVD を行い、SWNTs の成長が完全に止まった後のサンプルについて測定したもので、エタノールガス圧の変動がサンプル温度の変動として現れている。ラマン散乱強度の温度補正を行っていない Fig. 4.11(A) ではサンプルの温度変動に伴いシリコン及び G-band の強度が大きく変化している。一方、ラマン散乱強度の温度補正を行ったものが Fig. 4.11(B) であり、シリコン及び G-band の強度がほぼ一定となっており、シリコン及び SWNTs の量に変動がないことが示された。このように CVD において、温度変化 (エタノール圧の変動、SWNTs 生成に伴うサンプル表面形態の変化など) が生じてても、ラマン強度の温度依存性を考慮することによって物質の変化をラマン強度から見積もることが可能となる。

また、CVD 中ではチャンパー内にエタノールガス (0.1~1 Torr 程度) が存在している。エタノールもラマン散乱を生じる事が知られており、Fig. 4.12 に室温で測定したエタノールの液体状態でのラマンスペクトルを示す。たくさんのピークが測定され、それぞれのピークが O-H, C-H などの結合の振動に対応する。エタノールのラマンスペクトルはシリコンや SWNTs ほど強いラマン散乱を生じず、また CVD 中のチャンパー内では希薄であるためエタノールからのシグナルは測定には全く関与してこなかった。

また、サンプルが高温になると強く熱放射を起こすようになり [55] スペクトルに影響を与える。ここでは、可視光を励起光としてラマン測定を行っているため、ラマン散乱光も可視光領域となる。室温付近での可視光領域において黒体放射は非常に弱い、高温になると影響が現れてくる。

可視光の励起レーザーでラマンスペクトルを $100\sim$ 数 1000 cm^{-1} の領域で測定した場合、現れる黒体輻射スペクトルはほぼ直線的な右上がりのスペクトルになるが、CVD は高くても 1000 K 程度であり実際のスペクトルへの影響は強くない。しかし、熱伝導率の低いゼオライト（熱伝導率 1 W/m K ）程度をレーザー加熱した場合、短時間局所的に高温となり強い輻射スペクトルが現れてくることがある。

このように、その場ラマン散乱測定はその特殊な環境条件（温度、ガスなど）がスペクトルに与える効果を十分考慮し結果の分析・考察をすることで、通常の SWNTs 合成装置では知ることの出来ない CVD 合成中のサンプルに関する情報を得ることができる。

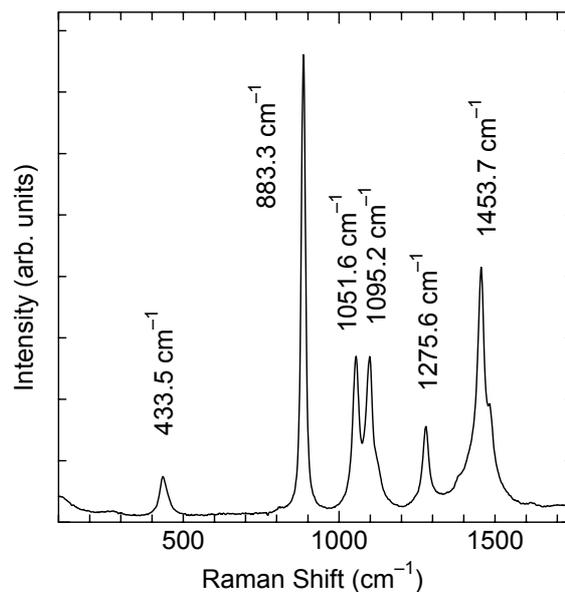


Fig. 4.12. Raman scattering from ethanol (liquid) at 300 K .

4.3.2.2 SWNTs 成長の AFM 観察及びその場ラマン散乱測定による分析

ここでは、触媒としてシリコン（酸化膜厚さ 280 nm）に担持した Co/Mo 金属微粒子及びゼオライトに担持した Fe/Co 金属触媒微粒子を用い、CVD プロセス全体を通じその場 AFM 測定及びラマン測定を行った結果について考察する。AFM 測定はサンプル温度を室温まで下げ行ったが、それ以外の条件は CVD 実験条件（真空またはエタノールガス雰囲気）に保ったままその場測定を行っている。

シリコン基板上の触媒金属

始めに、CVD におけるシリコン基板上に担持した Co/Mo 微粒子について調べた。Fig. 4.13 に Co/Mo 金属を担持する前（スペクトル(a)）及び担持後（スペクトル(b)）のサンプルのラマンスペクトルを示す。200~1100 cm^{-1} にある強いピークは下地のシリコンからのラマンスペクトルであり、1350 cm^{-1} 付近の非常に弱いピークはおそらく 520 cm^{-1} のピークの 3 次ピークであると思われる。Fig. 4.13 にあるように担持前後のラマンスペクトルでは、全く差が見られなかった。担持させた触媒金属に関するラマンスペクトルによる分析[91]の報告もあるが、ここでは担持させた金属の量が少なかったため、金属触媒微粒子由来のスペクトルを得ることは出来なかったと考えられる。

Fig. 4.14(A)に担持されたシリコン表面の AFM 像、Fig. 4.14(B)にそれをレーザー加熱（約 830 $^{\circ}\text{C}$ ）した後の AFM 像そして Fig. 4.14(C)にそれぞれの AFM 像の断面図を示す。Co/Mo を担持する前のシリコン表面は完全に平ら（0.1 nm レベルの凹凸）であるが、加熱前の AFM 像ではシリコン表面に一面に小さな凹凸の構造があり、これらの凹凸構造が Co/Mo 金属微粒子だと分かる。レーザー照射によって一度加熱し（約 830 $^{\circ}\text{C}$ ）、室温まで冷却させた後のサンプル表面の AFM 像（Fig. 4.14(B)）では加熱前（Fig. 4.14(A)）と比較しても、加熱による大きな変化を AFM 観察にて見ることはできず、また断面図（Fig. 4.14(C)）による比較をしても大きな違いは見られなかった。コバルト及びモリブデンの単体の融点は、約 1500 $^{\circ}\text{C}$ 、2620 $^{\circ}\text{C}$ と非常に高い。金属が微粒子化、合金化することでその融点が変わることもあるが、ここでの加熱温度では全く変化していなかった。

Co/Mo を担持したシリコン表面を高倍率で AFM 観察した結果を Fig. 4.15(A)に、その断面図を Fig. 4.15(B)に示す。低倍率では細かな凹凸にしか見えなかったが、高倍率での AFM 観察によって球状の微粒子が表面を覆っている様子が分かり、これらが担持された金属触媒であると考えられる。Fig. 4.15(B)にある断面図からこれらの微粒子は高さが 1 nm 程度、幅が 30 nm 前後であることが分かった。AFM 観察では、高さ方向の分解能は非常に高い（約 0.1 nm）が、

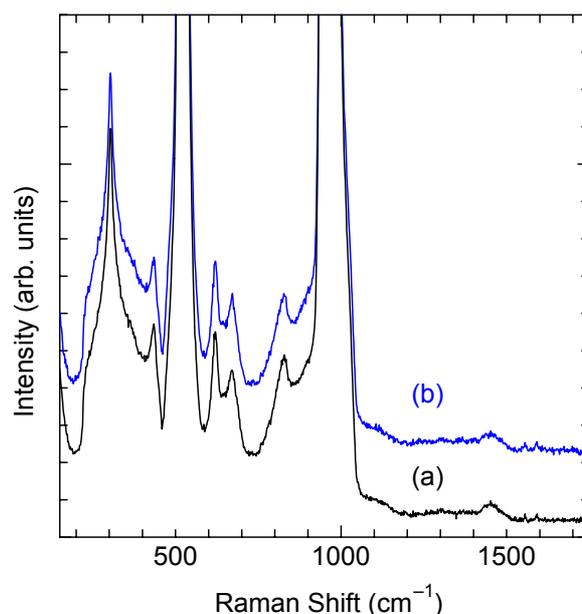


Fig. 4.13. Raman scattering from (a) bare silicon (with oxide laser 280 nm) and (b) silicon loaded with Co/Mo metal particles.

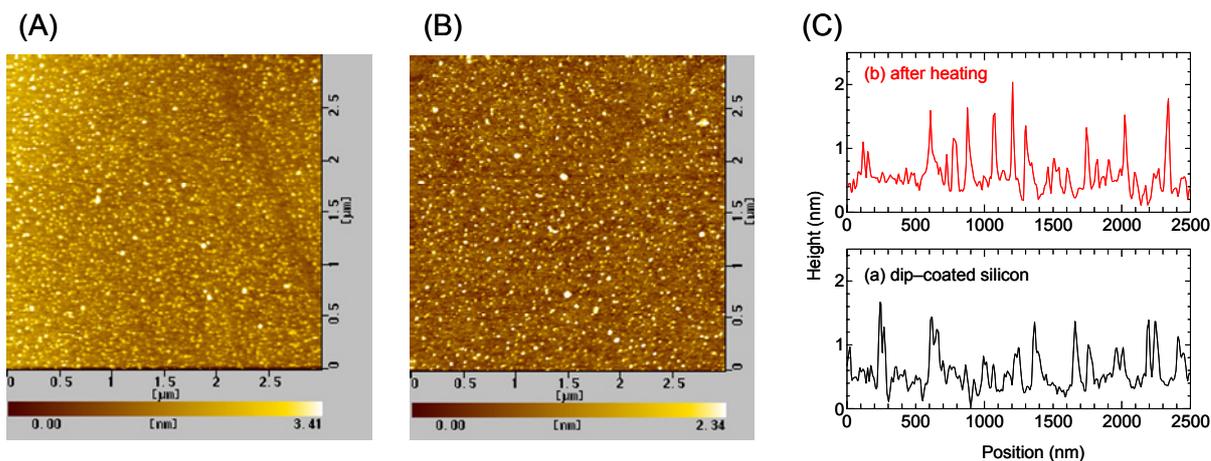


Fig. 4.14. AFM images of the dip-coated silicon surface, (A) before laser heating and (B) after laser heating (about 830 °C). (C) Cross-sectional profiles of the AFM images.

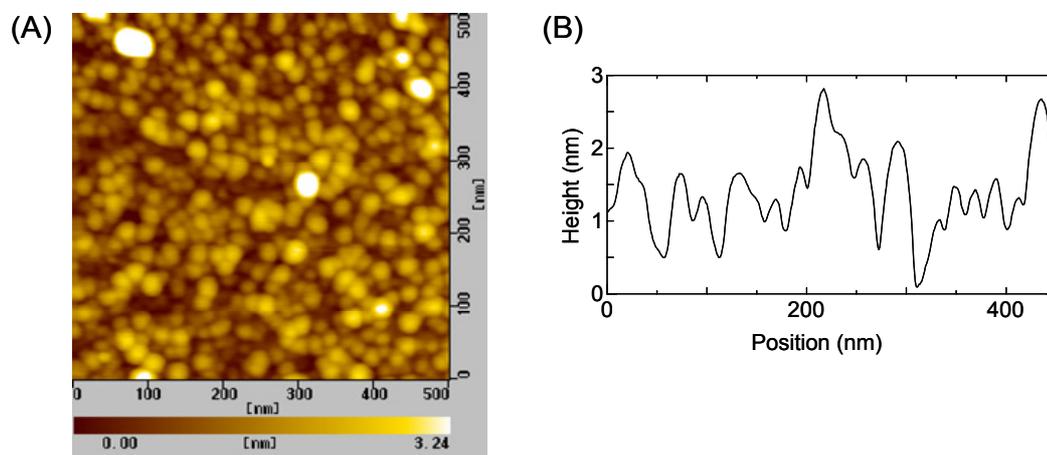


Fig. 4.15. (A) Enlarged AFM image of the dip-coated silicon substrate and (B) its cross-sectional profile.

平面分解能は数 10 nm 程度に過ぎない。よってシリコン表面での触媒金属の形状は、この AFM 像の平面分解能以下の構造を持っている可能性も高い。Ref. 77 によると TEM 観察によって、1~2 nm 程度の微粒子が観測されている。TEM 観察結果と AFM 観察結果との比較は難しいが、AFM で見られた球状の微粒子表面に 1~2 nm 程度の Co 微粒子が分布していると推測される。

異なる触媒金属による SWNTs 生成の比較

次に使用した 2 種類の触媒金属について比較を行った。まず、ゼオライトを用いたその場ラマン散乱測定の結果を Fig. 4.16(A)に示す。CVD 条件はエタノール圧 1.0 Torr である。ここではこの測定範囲内でサンプル温度は変化していない為、G-band 強度の温度依存性に基づく強度補正は行っていない。エタノールガスを導入した時刻を 0 分とし、CVD 初期における G-band 強度の時間変化を見ると、CVD 温度には依らずエタノールガス導入後いずれも成長開始までの待機時間（約 30 秒）後に G-band が出現し、その強度は急激に増加している。更に開始約 4 分後 G-band 強度の増加が緩やかになり、その後は時間に比例して増加して行く傾向が見られる。ゼオライトに担持した Fe/Co 触媒の場合、CVD 温度が高い方が生成される SWNTs の直径分布において太いものが多くなる SWNTs 直径の CVD 温度依存性を持つ。ここでの実験でもスペクトル(a)で得られたサンプル（CVD 温度が 900 °C）の方がスペクトル(b)で得られたサンプル（CVD 温度が 800 °C）より太い SWNTs が多く、ref. 12 と一致していた。

ゼオライトに担持した Fe/Co 触媒を用いた ACCVD 法による SWNTs 生成において、CVD 時間と生成される SWNTs 量の関係が TGA により分析されている[13]。これは異なる CVD 時間の CVD 生成実験を繰り返し行い、その時に得られた SWNTs 量を TGA 分析で計測したものである。この時の CVD 条件はエタノール圧が 5~10Torr、CVD 時間が最大 300 分であり、結果 CVD 時間と SWNTs 生成量はほぼ比例関係にあることが知られている。TGA 分析では、ある程度の SWNTs 生成量がないとその質量計測に誤差が大きくなるため、短時間の CVD 実験で生成される SWNTs 量を見積もることは難しい。しかし、Fig. 4.16(A)の結果より、CVD におけるゼオライトに担持された Fe/Co 触媒による SWNTs 生成の様子を理解することが出来る。CVD 温度でエタノールガスと反応し始めた触媒は、待機時間（約 30 秒）後 SWNTs の成長を開始し、その開始直後の SWNTs

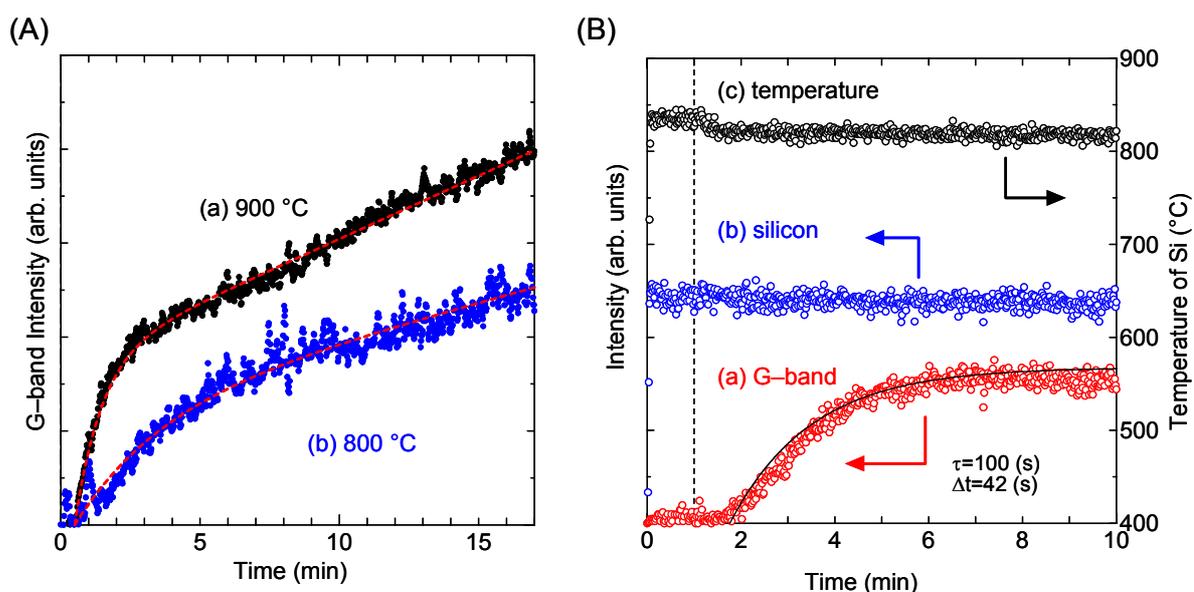


Fig. 4.16. (A) G-band intensity from Fe/Co catalyst supported by zeolite particles. (B) Intensity of (a) the G-band and (b) silicon Raman peaks during the CVD process. (c) The temperature was calculated from Raman shift of the silicon peak.

生成速度は非常に速い。そして次第に成長速度は遅くなっていくが、成長が止まることなく SWNTs 生成は持続され、結果として時間にほぼ比例した SWNTs が生成されることになる。これは、ref. 13 の結果とも一致する。

一方、シリコン基板表面に担持した Co/Mo 触媒によって生成された SWNTs 強度の CVD における時間変化を Fig. 4.16(B)に示す。サンプル温度(c)はシリコンのラマンシフトからその温度依存性より算出したもので、G-band(a)及びシリコン(b)のラマンピーク強度は、その温度に従い温度依存性により補正をし、この強度がサンプル量に対応する。G-band 強度はゼオライトに担持した Fe/Co 触媒の場合と同様に、(ラマン測定開始 1 分後) エタノールをチャンバー内に導入した後、待機時間(約 40 秒)を経て出現する。CVD のエタノール圧が CVD 時の圧力 (0.1 Torr) に達するまでには 8 秒ほどかかっていた。その時の温度変化を見てみると、エタノール圧が上がることによる熱伝達効果によりサンプル温度が 15~20 °C ほど低下する。ここでは、その温度エタノール導入後 15 秒間で温度が約 20 °C 低下し安定になった。つまり、エタノールは少なくとも 15 秒後にはチャンバー内に到達しており、G-band が出現するまでの時間(エタノール導入後約 42 秒)との差が存在する。この G-band 出現までの待機時間の存在はゼオライトに担持された Fe/Co 触媒においても見られ、SWNTs 生成開始前における重要なものであると考えられる。また、ゼオライトに担持した Fe/Co 触媒では、SWNTs の生成が止まることがなかったが、Co/Mo 触媒の場合は G-band 強度の増加がエタノールガス導入後 10 分程経つと見られなくなる特徴があった。

SWNTs の生成メカニズム

2 種類の触媒に共通して SWNTs の G-band が出現するまでの待機時間及び触媒の活性時間が存在することが分かった。そこで待機時間及び触媒活性時間を中心に SWNTs の生成メカニズムについて検討していく。

シリコン基板に担持した Co/Mo 微粒子を触媒とし、レーザー加熱法を用いて CVD 温度 (800 °C) に保った状態でエタノールガス (圧力 0.1 Torr, 流速約 6 cm/s) を入れた。その 20 秒後レーザー加熱をストップしサンプルを急冷却することで CVD を停止させ、その後エタノールガスを排気した。この時得られたサンプルの AFM 像及びラマンスペクトルを Fig. 4.17 に示す。AFM 観察ではシリコン表面は殆ど変化しておらず Fig. 4.17(A) の点線円で示した中にあるような SWNTらしき構造があったが、他の観察領域で SWNTs を見つけることは出来なかった。Fig. 4.17(B)にあるこのサンプルのラマンスペクトルでは、非常に小さいが G-band を測定することが出来た。これを 100 倍に拡大したものと、0.1 Torr (流速約 6 cm/s) のエタノールで 50 分間 CVD したもの (Fig. 4.17(B)におけるスペクトル(b)) を比較すると、スペクトル(a)の方が、D-band が大きいことが分かるが G-band の形状には殆ど差が見られなかった。なお、スペクトル(a)における G-band と D-band の間にあるブロードなピークは下地のシリコンのラマンスペクトルである。その場ラマン測定において待機時間内で全く G-band が測定されず、その後急激に強度が増加した測定結果は、例えば SWNTs はある長さに成長するまで G-band を出さない可能性や、SWNTs のバンドル化などによる構造変化が原因で G-band 強度が急激に強まった可能性なども考えられた。しかし、スペクトル(a)の G-band の形状が長時間 CVD したも (スペクトル(b)) のと差がなく、更に AFM 観察でも全く

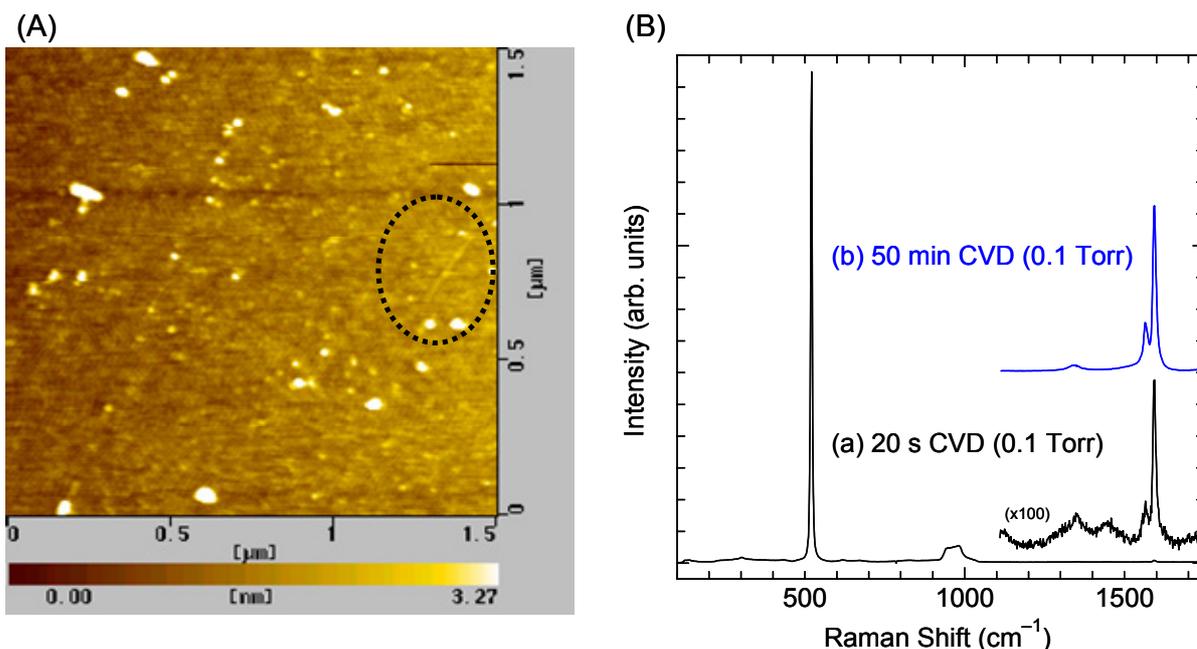


Fig. 4.17. (A) AFM image of the sample after 20 s CVD (The ethanol pressure was 0.1 Torr). The dot circle indicated SWNT like structure on the silicon surface. (B) Raman scattering of the sample and (b) SWNTs generated from Co/Mo catalyst (50 min, 0.1 Torr).

SWNTs を見つけることが出来なかったということから、待機時間内では単に SWNTs が殆ど生成されていないため G-band が殆ど測定されなかったということが確認できた。

次にエタノール 0.1 Torr, ガス流速約 6 cm/s, サンプル温度約 830~840 °C で 1 分間だけ CVD した結果を Fig. 4.18 に示す. チャンバー内のエタノールガス圧をバルブの調節により瞬間的に制御することは難しいのでここでも、エタノールガス導入 1 分後にレーザー加熱をやめサンプルを急冷却することで CVD 反応を 1 分間のみで停止させた. つまり、レーザー照射停止

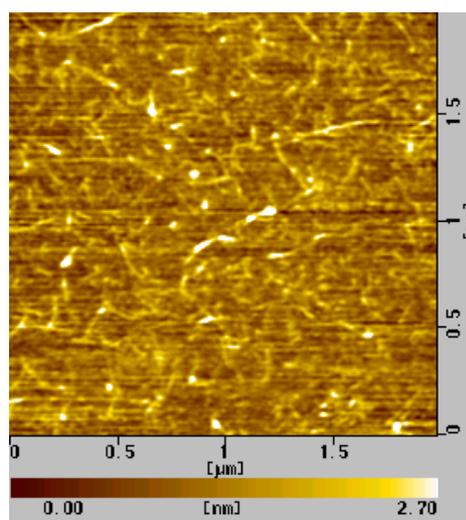


Fig. 4.18. AFM image of the sample surface after CVD (0.1 Torr, 1.0 min).

後サンプルはエタノールガス雰囲気中で CVD 温度 (約 800 °C) から室温まで数秒間のうちに冷えていくことになる. AFM 像において、シリコンの表面にすでに多くの SWNTs が生成されている様子が分かる. この CVD 条件では待機時間は約 30~40 秒であり、待機時間の後 SWNTs が急激に成長したことが AFM 観察でも明らかとなった. その後再び CVD (エタノール圧 0.1 Torr) をその場ラマン測定をしながら行ったが、G-band 強度は若干強くなったものの強度の増加はあまり大きくなかった. これは、AFM 測定前に行ったエタノール中で冷却の影響により、SWNTs 生成触媒としての活性が失われてしまったと考えられる. 以上の結果より触媒金属が CVD 温度下でエタノールガスと反応を始め、待機時間を経て SWNTs 生成を開始していることが確認された. また CVD 開始後の待機時間を経て急激に G-band 強度が増加する事実から、多くの SWNTs 生成に関与

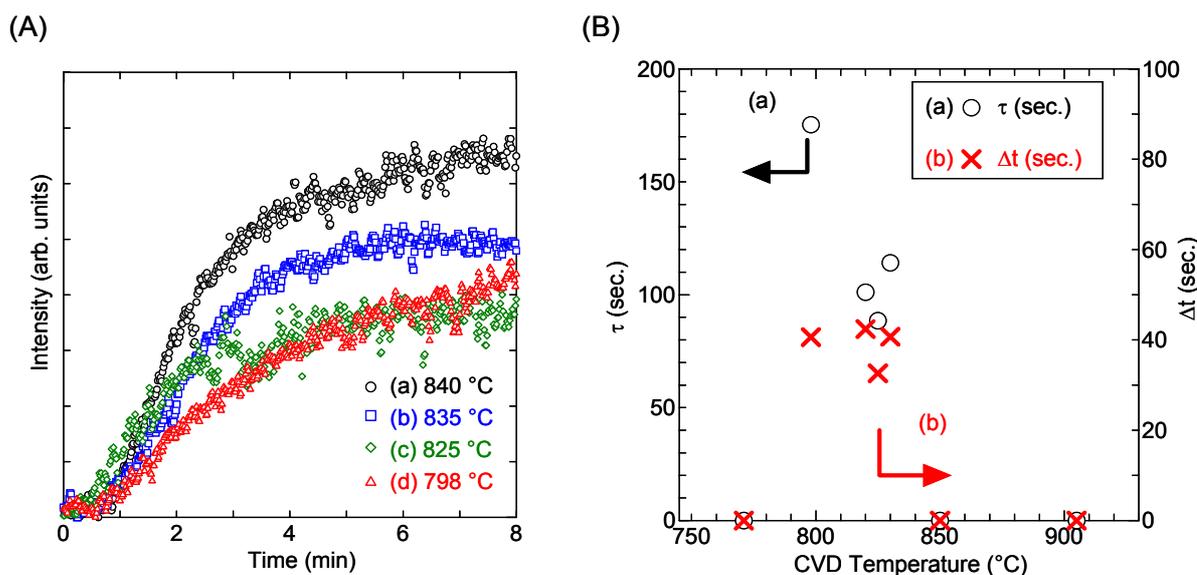


Fig. 4.19. (A) Transition of the G-band intensity with the different CVD temperatures. The ethanol gas pressure was 0.1 Torr, and the gas velocity was 6 cm/s. (B) Relationship between the CVD temperature and the value of τ and Δt in the G-band growth curve equation.

する触媒金属が同じ待機時間を持っていると考えられる。

Co/Mo を担持した石英基板上に SWNTs を生成し、CVD 中そのサンプルの光の透過率の変化から SWNTs の成長（垂直配向した SWNTs 膜厚）を観測した結果[92]でも、その吸収の増加が停止することが知られている。光吸収量と垂直配向した SWNTs 膜厚（つまり SWNTs 長さ）はおおよそ比例の関係があるので吸収量の増加の停止は SWNTs の成長停止を意味し、その場ラマン測定で得られている結果と一致している。G-band 強度を次式[92],

$$I_G(t) = I_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{t - \Delta t}{\tau}\right) \right] \quad (4.1)$$

で近似する。ただしエタノールガスをチャンバーに導入してからの時間を t (秒) とし、 Δt (秒) を待機時間、 τ (秒) を曲線の緩和時間とする。Fig. 4.19 にいくつかの実験から得られた CVD 温度と、式(4.1)における Δt 及び τ の値の関係を示す。CVD 条件は温度を 770~900 °C の範囲で変化させ、エタノールガス圧は 0.1 Torr, ガス流速は 6 cm/s と一定とした。但し、Fig. 4.19(B)において SWNTs が生成されなかった場合は Δt 及び τ を 0 としてプロットしている。CVD 実験は約 770~900 °C の温度範囲で行ったが、Fig. 4.19(B)を見ても分かるように SWNTs が合成された CVD 温度範囲はおよそ 800~830 °C 前後であった。ゼオライトに担持された Fe/Co 金属触媒の場合は、SWNTs の生成温度範囲が 550~900 °C [12] と広く大きな違いが見られる。また、 Δt の値はいずれも 30~40 秒の範囲であり、SWNTs が合成された CVD 温度の範囲で差がない。また、 τ の値もこの温度範囲で 100~200 秒と CVD 温度による大きな違いは見られなかったことから、 Δt 及び τ は CVD 温度にあまり強い依存性を持っていないことが分かった。

待機時間 Δt 及び触媒活性時間 τ について Ref. 92 と本研究で行った実験結果とを比較する。Ref. 92 によると、CVD 条件がエタノール圧 10 Torr, CVD 温度が 800 °C の場合、 τ は 200~400 秒、

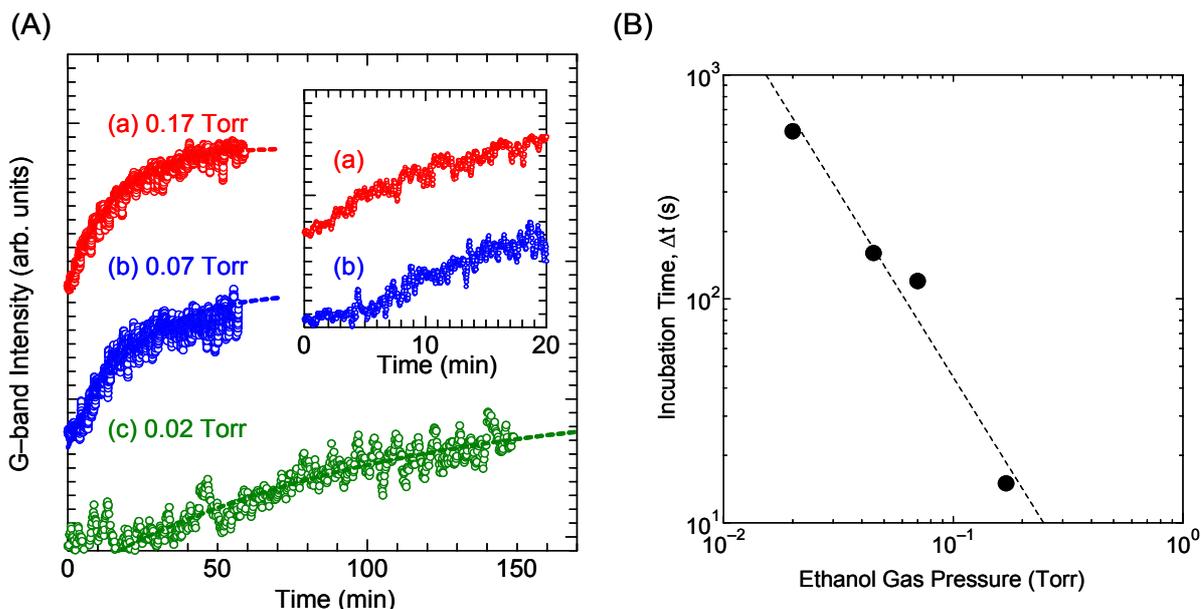


Fig. 4.20. (A) Transition of the G-band intensity with the different ethanol gas pressures. The CVD temperature was about 800 °C and the ethanol gas velocity was about 2 cm/s. (B) Relationship between the ethanol gas pressure and the incubation time (Δt).

Δt は約 5 秒である。但し、この実験においてサンプルはアルゴン・水素混合ガス（水素濃度 3 %）中に置かれて CVD 温度までの加熱される点が本実験とは異なる。水素の還元作用によって触媒の SWNTs 生成能力を高めるために行っているものである。本研究でも何度か SWNTs の CVD 合成前に Ar/H₂ 還元を行ったがいずれの場合も、触媒の活性化が確認できずむしろ SWNTs の合成は低下した。これは、Ar/H₂ ガスラインの不純物の影響が還元効果よりも高かった可能性や、逆に殆どリークのない本実験装置内ではこの Ar/H₂ による還元が強すぎ触媒の安定性が低下し、基板のシリコンや隣接する他の触媒との反応が起きることで SWNTs 合成触媒としての失活が生じた可能性が考えられる。

次に、CVD におけるエタノール圧力について考える。エタノール圧の制御を厳密にする為、超高真空用のバリアブルリークバルブを用いた。CVD 温度を 800 °C 前後とし、エタノール流速を 2 cm/s と一定としたまま、圧力を 0.02~0.2 Torr まで変え CVD 合成を行った。その時の G-band 強度変化を Fig. 4.20(A) に、待機時間と圧力の関係を Fig. 4.20(B) に示す。いずれの実験条件でも待機時間が存在し、また成長の停止が見られ式(4.1)による近似が可能であった。エタノール圧 0.02 Torr まで低下しても SWNTs は生成されることが分かり、この時待機時間はエタノール圧減少に伴って長くなっていくことが示されている。ガス分子の入射頻度 ν molecules/m² s は[53],

$$\nu = \frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}} \tag{4.2}$$

と表される。但し P は圧力 (Pa), m は分子質量 (kg), T は温度 (K) とする。これから分かるように圧力に比例してガス分子が触媒に衝突する頻度が低下する。Fig. 4.20(B) より待機時間 (Δt) は圧力のおよそ -1.6 乗であり、これをほぼ反比例とみなすと SWNTs が成長を開始するまでにある一定量のエタノールガス分子が触媒に衝突し反応を起こす必要があると言える。これは待機時間が CVD 温度に強く依存しなかった結果とも一致するものである。

更にエタノールガス流速が与える影響も調べた。Fig. 4.21 に流速を変えた場合のその場ラマン測定による G-band 強度変化を示す。エタノールガス流速は、サンプル周りのガスの流れ、温度分布に影響を与える。CVD 中のエタノールガスの流れは層流であるが、本実験装置内は非常に複雑な形状の為、CVD へのガス流速の影響を考察することは難しい。ここでは、流速が下がることによって、待機時間 (Δt)、成長緩和時間 (τ) が増加する現象が見られた。

また、Mo/Co 触媒においてシリコンヒーター加熱によって生成された SWNTs の AFM 像 (Fig. 4.4(A)) とレーザー加熱によるもの (Fig. 4.9(A)) を比較すると、明らかに生成量がシリコンヒーター加熱による CVD をした方が少ない。これは、ここで用いたシリコンヒーター加熱がレーザー加熱より安定性が低いことが原因として考えられる。シリコンの電気抵抗は温度が上がると減少するため、シリコンヒーターにかけている電圧が一定でもエタノールガスによる熱伝達効果によりその温度は不安定になる。Fig. 4.19(B)によると CVD 温度の許容範囲は $800\sim 830\text{ }^{\circ}\text{C}$ と非常に狭い。よって CVD 中に温度の揺らぎが生じた場合 SWNTs の成長が阻害され、シリコンヒーター加熱では SWNTs の長さは短く、その量も非常に少ないものとなっていると言える。

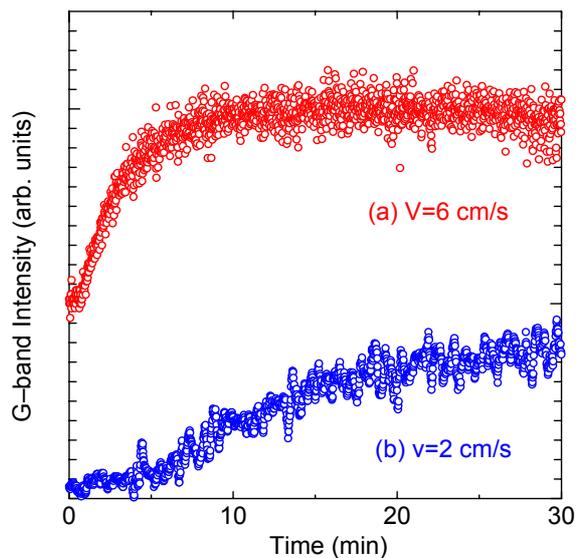


Fig. 4.21. Transition of the G-band intensity with the different ethanol gas velocities.

4.3.2.3 レーザーCVD 中におけるサンプルの温度変化

ゼオライトに担持した Fe/Co 触媒を用いた場合、シリコンヒーター加熱では時間と共に SWNTs は成長し続け、その場ラマン測定では G-band 強度が増加し続けることになる。ここではレーザー加熱法でシリコン基板に分散させたゼオライト (Fe/Co 担持) を用いて CVD 合成を行った。エタノールガス (0.1 Torr) 雰囲気中でラマン測定開始し、その 1 分後にレーザーを照射し CVD 合成を行った時のその場ラマンスペクトル測定の結果を Fig. 4.22 に示す。Fig. 4.22 にあるように SWNTs の合成が進むに従い G-band のラマンシフトから求められる SWNTs 温度が低下していき、この時 SWNTs が生成されなくなることが分かった。シリコン基板に堆積させたゼオライト層をレーザー加熱した場合のレーザースポット内の温度は、レーザー出力 (及びそのスポットサイズ) とゼオライト層の熱伝導率、ゼオライト層厚さによって決まる。ゼオライト自身の熱伝導率は約 1 W/m K であり、ゼオライト層を直径 500 nm の多孔質の集まりとみなし、その全体としての熱伝導率を求めると[93]、ゼオライト自身の熱伝導率の約 $1/10$ になり、およそ 0.1 W/m K となる。この時、ゼオライト層の熱伝導率はゼオライトの直径、ゼオライト同士が接触している割合やゼオライト間の距離などによって決まる。CVD による SWNTs 合成が進むにつれゼオライトは SWNTs のバンドルによって覆われゼオライト同士が SWNTs によって熱的に連結されることになるため、ゼオライト層全体としての熱伝導率が高まる。よって、SWNTs が生成されるほどレーザースポット内の温度低下が生じ、結果として SWNTs の成長が止まり、低温での CVD となるためアモルファスカーボン、MWNTs または欠陥の多い SWNTs が生成されるため D-band の増加を生じることになる。

レーザー加熱による CVD は非常に簡便に行うことが出来る上、局所的に SWNTs が可能になる。しかし、以上のような注意をしなければ高品質な SWNTs 合成は難しい[94]。

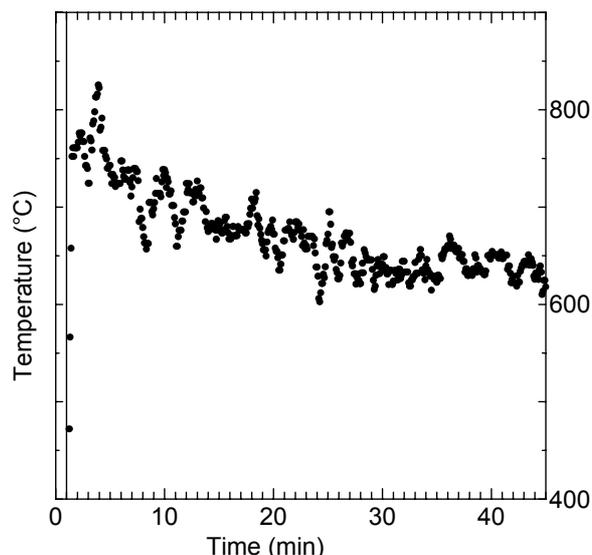


Fig. 4.22. Temperature of SWNTs during the laser heating CVD with Fe/Co catalyst supported by zeolite.

4.4 結論

環境制御型 AFM-ラマン散乱測定装置内における AFM サンプル台上で ACCVD 法を用い高品質な SWNTs を生成し、CVD プロセス全体を通じた AFM 及びその場ラマンスペクトル測定を行うことに成功した。その場ラマンスペクトル測定では、SWNTs が成長していく様子をその G-band の強度変化から観察した。その結果、SWNTs は CVD 合成開始後、成長し始めるまでに待機時間があり、その後急激に成長していく様子が明らかとなった。AFM 観察においても、待機時間内には殆ど SWNTs が生成されておらず、待機時間後表面に多数の SWNTs が生成される様子を確認できた。この待機時間は、CVD 温度に関わらず一定で、圧力が高い程短くなる（反比例の関係）ことが分かった。このことから、金属触媒はある一定量のエタノール分子と反応を経た後 SWNTs の生成を開始すると言える。また、金属触媒の種類によっても SWNTs の成長の様子が異なることが分かった。ゼオライトに担持した Fe/Co 金属触媒の場合は、待機時間・急激な成長の後、成長の速度は減少するが停止することはなく時間と共に生成が進む。一方、シリコンに担持した Co/Mo 金属触媒の場合は成長が停止してしまう。この時の SWNTs の成長停止までの時間 (τ) は CVD 温度には依らず、エタノール圧力及びエタノール流速に依存することが分かった。

これまで合成中の SWNTs を直接観察することが困難であったが、ここで開発した狭い空間内で高品質な SWNTs を生成する技術は、特にレーザー加熱法は超高真空環境であっても全く問題はなく、SEM や TEM と行った他の分析装置内への応用の可能性は非常に高い。従来は、実験条件と生成物との関係を比較し、実験を試行錯誤的に繰り返さなければならなかった面が大きかったが、この AFM 装置だけでなく他の分析・観察装置へ応用されれば、SWNTs の成長メカニズム解明への大きな手がかりを得ていくことが可能と考えられる。

第五章 結論

結論

環境制御型 AFM-ラマンスペクトル測定装置の開発に成功した。この装置を用いることで、サンプルの AFM 及びラマンスペクトルの同時計測や、サンプル温度の制御 (300~1000 K) や雰囲気 (ガス種類やその圧力) 制御が可能となった。AFM とラマンスペクトルの同時計測では、AFM の平面分解能 (約 10 nm) とラマン測定 of 平面分解能 (約 1 μm) と大きく差があるが、AFM の表面形状観察とラマンスペクトルによる物性計測を組み合わせることで、SWNTs サンプルに限らず様々なサンプルに対する強力な分析ツールであると言える。

特に温度制御に関しては、自作したシリコンヒーター及びレーザー照射による加熱を用いることで、AFM 測定系に全く熱的損傷を与えることなく、AFM スキャナ上のサンプルを高温度までの加熱に成功した。更に SWNTs のラマン散乱スペクトル (G-band, D-band 及び RBM ピーク) の温度依存性を明らかにすることが出来た。特に RBM ピークに関しては、その共鳴効果が温度によって大きく変化することが分かった。

ここで開発した環境制御型 AFM-ラマンスペクトル測定装置を用いて、AFM スキャナ上での SWNTs 合成を行った。ACCVD法を用い、シリコンヒーター及びレーザー加熱法による加熱で CVD 温度までサンプルを加熱することで、高品質な SWNTs を生成することに成功した。更にこの SWNTs 生成技術を応用して、SWNTs を CVD 合成しながらラマンスペクトル及び AFM 測定を行った。サンプル温度が高いと AFM プローブがダメージを受け測定が出来ない為、AFM 測定時はサンプル温度を室温まで下げ行ったが、その他のサンプル環境条件は CVD 生成時のまま行うことが出来る。その場ラマン測定では、下地のシリコン基板からのラマンシグナルの温度依存性を利用することで、CVD 中のサンプル温度を測定出来ただけでなく、SWNTs からのラマンシグナル (G-band) 強度の時間変化を計測出来た。この G-band 強度変化から SWNTs 量を見積もることで、CVD 開始直後の待機時間を経た後 SWNTs は急激に成長を開始することが分かった。用いる触媒によって SWNTs 成長の様子は異なり、ゼオライトに担持した Fe/Co 触媒の場合は、SWNTs 成長は停止しないのに対し、シリコンに担持した Co/Mo 触媒の場合は成長速度が次第に減少し停止してしまう。これら待機時間や成長停止までの時間は、特にエタノールの圧力や流速に強く依存して変化することが明らかとなった。

謝辞

本研究を進めていくにあたり、多くの方からご指導、ご協力を頂きました。ここに、謹んで感謝の意を表します。

東京大学大学院工学系研究科機械工学専攻の丸山茂夫教授には学士、修士そして博士課程と長きに渡り研究だけでなく学生生活に渡りご指導頂きました。深く感謝致します。

また、庄司正弘教授（現産業技術総合研究所）には広く研究についてのご指導をいただきました。併せて深く感謝致します。

また、井上満助手、渡辺誠技術専門職員には日頃から研究や研究生活を通じ多くの面でご助力頂きました。深く感謝致します。

河野正道助教授（現九州大学）には、学士課程でご指導をきっかけに今日に至るまでお世話になりました。感謝致します。

庄司・丸山研究室の先輩方、学生諸氏ならびに分子系研究会参加者の方々には、貴重な議論、アドバイスを頂いたことを感謝致します。

なお、平成15年4月より、日本学術振興会から研究奨励金の給付を受けました。

文献

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, "C60: Buckminsterfullerene," *Nature*, vol. 318, pp. 162-163, 1985.
- [2] S. Iijima, "Helical microtubes of graphitic carbon," *Nature*, vol. 354, pp. 56-58, 1991.
- [3] S. Iijima, T. Ichihara, "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter," *Nature*, vo.363, no. 6430, pp. 603-605, 1993.
- [4] C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamyde la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Leek, J. E. Fischer, "Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique," *Nature*, vol. 388, pp. 756-758, 1997.
- [5] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. J. Dai, P. Petit, J. Robert, C. H. Xu, Y.H. Lee, S. G. Kim, A.G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer, R. E. Smalley, "Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes", *Science*, vol. 273, pp. 483-487, 1996.
- [6] H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley, "Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide," *Chemical Physics Letters*, vol. 260, pp. 471-475, 1996.
- [7] R. Krupke, F. Hennrich, H. v. Lohneysen, M. M. Kappes, "Separation of metallic from semiconducting single-walled carbon nanotubes," *Science*, vol. 301, pp. 344-347, 2003.
- [8] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, "Physical Properties of Carbon Nanotubes", Imperial College Press 1998.
- [9] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, "Carbon Nanotubes Synthesis, Structure, Properties, and Application", Springer 2001.
- [10] G. D. Mahan, G. S. Jeon, "Flexure modes in carbon nanotubes," vol. 70, pp. 075405, 2004
- [11] P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K.A. Smith, R. E. Smalley, "Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide", *Chemical Physics Letters*, vol. 313, pp. 91-97, 1999.
- [12] S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi, M. Kohno, "Low-temperature synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes from alcohol," *Chemical Physics Letters*, vol. 360, pp. 229-234, 2002.
- [13] Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi, S. Maruyama, "Characterization of single-walled carbon nanotubes catalytically synthesized from alcohol," *Chemical Physics Letters*, vol. 374, pp. 53-58, 2003.
- [14] ラマン「ラマン分光法」テキスト.
- [15] 大成誠之助, 固体スペクトロスコピー, 裳華房 1994.
- [16] <http://www.chemistry.ohio-state.edu/~rmccreer/standards.html>
- [17] A. M. Rao, E. Richter, S. Bandow, B. Chase, P. C. Eklund, K.A. Williams, S. Fang, K. R. Subbaswamy, M. Menon, A. Thess, R. E. Smalley, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus,

- “Diameter-selective Raman scattering from vibrational modes in carbon nanotubes,” *Science*, vol. 275, pp. 187-191, 1997.
- [18] M. A. Pimenta, A. Marucci, S. D. M. Brown, M. J. Matthews, A. M. Rao, P. C. Eklund, R. E. Smalley, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, “Resonant Raman effects in single-wall carbon nanotubes,” *Journal of Materials Research*, vol. 13, no. 9, pp. 2396-2404, 1998.
- [19] A. Jorio, R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, “Structural (n, m) determination of isolated single-wall carbon nanotubes by resonant Raman scattering,” *Physical Review Letters*, vol. 86, no. 6, pp. 1118-1121, 2001.
- [20] L. Alvarez, A. Righi, T. Guillard, S. Rols, E. Anglaret, D. Laplaze, J.-L. Sauvajol, “Resonant Raman study of the structure and electronic properties of single-wall carbon nanotubes,” *Chemical Physics Letters*, vol. 316, pp. 186-190, 2000.
- [21] S. Bandow, S. Asaka, Y. Saito, A. M. Rao, L. Grigorian, E. Richter, P. C. Eklund, “Effect of the growth temperature on the diameter distribution and chirality of single-wall carbon nanotubes,” *Physical Review Letters*, vol. 80, no. 17, pp. 3779-3782, 1998.
- [22] R. Saito, A. Jorio, A. G. Souza Filho, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, M. A. Pimenta, “Probing phonon dispersions of graphite by double resonance Raman scattering,” *Physical Review B*, vol. 88, no. 2, pp. 027401-027404, 2002.
- [23] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, Y. Achiba, “Optical properties of single-wall carbon nanotubes,” *Synthetic Metals*, vol. 103, pp. 2555-2558, 1999.
- [24] S. K. Doorn, D. A. Heller, P. W. Barone, M. L. Usrey, M. S. Strano, “Resonant Raman excitation profiles of individually dispersed single walled carbon nanotubes in solution,” *Applied Physics A*, vol. 78, no. 8, pp. 1147-1155, 2004.
- [25] A. Jorio, C. Fantini, M.A. Pimenta, R. B. Capaz, Ge. G. Samsonidze, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, J. Jiang, N. Kobayashi, A. Gruneis, R. Saito, “Resonance Raman spectroscopy (n, m)-dependent effects in small-diameter single-wall carbon nanotubes,” *Physical Review B*, vol. 71, no. 7, pp. 075401-075411, 2005.
- [26] H. Telg, J. Maultzsch, S. Reich, F. Hennrich, C. Thomsen, “Chirality distribution and transition energy of carbon nanotubes,” *Physical Review Letters*, vol. 93, no. 17, pp. 177401-177404, 2004.
- [27] M. S. Strano, “Probing chiral selective reactions using a revised Kataura plot for the interpretation of single-walled carbon nanotube spectroscopy,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 125, no. 51, pp.16148-16153, 2003.
- [28] A. Gruneis, R. Satio, J. Jiang, Ge. G. Samsonidze, M. A. Pimenta, A. Jorio, A. G. Souza Filho, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, “Resonant Raman spectra of carbon nanotube bundles observed by perpendicularly polarized light,” *Chemical Physics Letters*, vol. 387, pp. 301-306, 2004.
- [29] A. Jorio, A. G. Souza Filho, G. Dresselhaus, A. K. Swan, M. S. Unlu, B. B. Goldberg, M. A. Pimenta, J. H. Hafner, C. M. Lieber, R. Saito, “G-band resonant Raman study of 62 isolated single-wall carbon nanotubes,” *Physical Review B*, vol. 65, no. 15, pp.155412-155420, 2002.

- [30] M. A. Pimenta, A. Marucci, S. A. Emedocles, M. G. Bawendi, E. B. Hanlon, A. M. Rao, P. C. Eklund, R. E. Smalley, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, "Raman modes of metallic carbon nanotubes," *Physical Review B*, vol. 58, no. 24, pp. R16016-R16019, 1998.
- [31] S. D. M. Brown, A. Jorio, P. Corio, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, K. Kneipp, "Origin of the Breit-Wigner-Fano lineshape of the tangential G-band feature of metallic carbon nanotubes," *Physical Review B*, vol. 63, no. 15, pp. 155414-155421, 2001.
- [32] C. Jiang, K. Kempa, J. Zhao, U. Schlecht, T. Basche, M. Burghard, A. Mews, "Strong enhancements of the Breit-Wigner-Fano Raman line in carbon nanotube bundles caused by plasmon band formation," *Physical Review B*, vol. 66, no. 16, pp. 161404-161407, 2002.
- [33] N. Bendiab, R. Almairac, M. Paillet, J. L. Sauvajol, "About the profile of the tangential modes in single-wall carbon nanotube bundles," *Chemical Physics Letters*, vol. 372, pp. 210-215, 2003.
- [34] 西川 治, 走査型プローブ顕微鏡 STM から SPM へ, 丸善株式会社 1998.
- [35] 森田 清三, 走査型プローブ顕微鏡 基礎と未来予想, 丸善株式会社 2000.
- [36] S. Suzuki, D. Takagi, Y. Homma, Y. Kobayashi, "Selective Removal of Carbon Nanotubes Utilizing Low-Acceleration-Voltage Electron Irradiation Damage," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 44, no. 4, pp. L131-L135, 2005.
- [37] S. Arepalli, P. Nikolaev, W. Holmes, C. D. Scott, "Diagnostics of laser-produced plume under carbon nanotube growth condition," *Applied Physics A*, vol. 69, pp. 1-9, 1999.
- [38] A. A. Puretzky, H. Schittenhelm, X. Fan, M. J. Lance, L. F. Allard Jr., D. B. Geohegan, "Investigation of single-wall carbon nanotube growth by time-restricted laser vaporization," *Physical Review B*, vol. 65, pp. 245425-245433, 2002.
- [39] R. Sharma, Z. Lqbal, "In situ observations of carbon nanotube formation using environmental transmission electron microscopy," *Applied Physics Letters*, vol. 84, no. 6, pp. 990-992, 2004.
- [40] Y. Shibuta, S. Maruyama, "Molecular dynamics simulation of formation process of single-walled carbon nanotubes by CCVD method," *Chemical Physics Letters*, vol. 382, pp. 381386, 2003.
- [41] J. Y. Raty, F. Gygi, G. Galli, "Growth of carbon nanotubes on metal nanoparticles: A microscopic mechanism from Ab initio molecular dynamics simulations," *Physical Review Letters*, vol. 95, no. 9, pp. 096103-096106, 2005.
- [42] M. J. O'Connell, S. M. BACHILO, C. B. Huffman, V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, K. L. Rialon, P. J. Boul, W. H. Noon, C. Kittrella, J. Ma, R. H. Hauge, R. B. Weisman, R. E. Smalley, "Band gap fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes," *Science*, vol. 297, pp. 593-596, 2002.
- [43] S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley, R. B. Weisman, "Structure-assigned optical spectra of single-walled carbon nanotubes," *Science*, vol. 298, pp. 2361-2366, 2002.
- [44] S. Chiashi, Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Maruyama, "Cold wall CVD generation of single-walled carbon nanotubes and in situ Raman scattering measurements of the growth stage," *Chemical*

- Physics Letters, vol. 386, issue 1-3, pp. 89-94, 2004.
- [45] 櫛田 孝司, 光物性物理学, 朝倉書店 1991.
- [46] 小林 浩一, 光物性入門, 裳華房, 1997.
- [47] 庄司 正弘, 東京大学機械工学 6 伝熱工学, 東京大学出版会, 1995.
- [48] T. Sato, "Spectral emissivity of silicon," Japanese Journal of Applied Physics, vol. 6, no. 3, pp. 339-347, 1967.
- [49] M. Balkanski, R. F. Wallis and E. Haro, "Anharmonic effects in light scattering due to optical phonons in silicon," Physical Review B, vol. 28, no. 4, pp. 1928-1934, 1983.
- [50] S. Kouteva-Arguirova, Tz. Arguirov, D. Wolfframm, J. Reif, "Influence of local heating on micro-Raman spectroscopy of silicon," Journal of Applied Physics, vol. 94, no. 8, pp. 4946-4949, 2005.
- [51] B. A. Weinstein, G. J. Piermarini, "Raman scattering and phonon dispersion in Si and GaP at very high pressure," Physical Review B, vol. 12, no. 4, pp. 1172-1186, 1975.
- [52] E. Anastassakis, A. Pinczuk, E. Burstein, "Effect of static uniaxial stress on the Raman spectrum of silicon," Solid State Communications, vol. 8, issue 2, pp. 133-138, 1970.
- [53] 日本真空技術株式会社編, 真空ハンドブック, オーム社
- [54] 技術資料 流体の熱物性値集 日本機械学会, 丸善.
- [55] R. M. Stochle, Y. D. Suh, V. Deckert, R. Zenobi, "Nanoscale chemical analysis by tip-enhanced Raman spectroscopy," Chemical Physics Letters, vol. 318, pp. 131-136, 2000.
- [56] M. S. Andaerson, "Locally enhanced Raman spectroscopy with an atomic force microscope," Applied Physics Letters, vol. 76, no. 21, pp. 3130-3132, 2000.
- [57] W. X. Sun, Z. X. Shen, "A practical nanoscopic Raman imaging technique realized by near-field enhancement," Mater. Phys. Mech., vol. 4, pp. 17-21, 2001.
- [58] B. Pettinger, G. Picardi, R. Schuster, G. Ertl, "Surface-enhanced and STM-tip-enhanced Raman spectroscopy at metal surface," Single Molecules, vol. 5, pp. 285-294, 2002.
- [59] J. Azoulay, A. Debarre, A. Richard, P. Tchenio, S. Bandow, S. Iijima, "Polarised Raman spectroscopy on a single class of single-wall nanotubes by nano surface-enhanced scattering," Chemical Physics Letters, vol. 331, pp. 347-353, 2000.
- [60] S. Lefrant, I. Baltog, M. Baibarac, J. Y. Mevellec, O. Chauvet, "SERS studies on single-walled carbon nanotubes submitted to chemical transformation with sulfuric acid," Carbon, vol. 40, pp. 2201-2211, 2002.
- [61] X. Zhang, W. Zhang, L. Liu, Z. X. Shen, "Surface-enhanced Raman of Z-vibration mode in single-walled and multi-walled carbon nanotube," Chemical Physics Letters, vol. 372, pp. 497-502, 2003.
- [62] N. Hayazawa, T. Yano, H. Watanabe, Y. Inouye, S. Kawata, "Detection of an individual near-field Raman spectroscopy," Chemical Physics Letters, vol. 376, pp. 174-180, 2003.
- [63] P. H. Tan, Y. M. Deng, Q. Zhao, W. C. Cheng, "The intrinsic temperature effects of the Raman

- spectra of graphite,” *Applied Physics Letters*, vol. 74, no. 13, pp. 1818-1820, 1999.
- [64] F. Huang, K. T. Yue, P. Tan S. L. Zhang, Z. Shi, X. Zhou, Z. Gu, “Temperature dependence of the Raman spectra of carbon nanotubes,” *Journal of Applied Physics*, vol. 84, no. 7, pp. 4022-4024, 1998.
- [65] Z. Zhou, L. Ci, L. L. Song, X. Yan, D. Liu, H. Yuan, Y. Gao, J. Wang, L. Lui, W. Zhou, S. Xie, Y. Du, and Y. Mo, “The intrinsic temperature effect of Raman spectra of double-walled carbon nanotubes,” *Chemical Physics Letters*, vol. 396, pp. 372-376, 2004.
- [66] T. Uchida, M. Tachibana, S. Kurita, K. Kojima, “Temperature dependence of the Breit-Wigner-Fano Raman line in single-wall carbon nanotube bundles,” *Chemical Physics Letters*, vol. 400, pp. 341-346, 2004.
- [67] H. D. Li, K. T. Yue, Y. Zhan, X. Zhou, Z. J. Shi, Z. N. Gu, B. B. Liu, R. S. Yang, H. B. Yang, G. T. Zou, Y. Zhang, S. Iijima, “,” *Applied Physics Letters*, vol. 76, pp. 2053-2055, 2000.
- [68] N. R. Raravikar, P. Keblinski, A. M. Rao, M. S. Dresselhaus, L. S. Schadler, P. M. Ajayan, “Temperature dependence of radial breathing mode Raman frequency of single-walled carbon nanotubes,” *Physics Review B*, vol. 66, no. 23, pp. 235424-235432, 2002.
- [69] A. Jorio, C. Fantini, M. S. S. Dantas, M. A. Pimenta, A. G. Souza Filho, Ge. G. Samsonidze, V. W. Brar, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, A. K. Swan, M. S. Unlu, B. B. Goldberg, R. Saito, “Linewidth of the Raman features of individual single-wall carbon nanotubes,” *Physical Review B*, vol. 66, no. 11, pp. 115411-115418, 2002.
- [70] M. N. Iliev, A. P. Litvinchuk, S. Arepalli, P. Nikolaev, C. D. Scott, “Fine structure of the low-frequency Raman phonon bands of single-wall carbon nanotubes,” *Chemical Physics Letters*, vol. 316, pp. 217-221, 2000.
- [71] T. R. Hart, R. L. Aggarwal, B. Lax, “Temperature dependence of Raman scattering in Silicon,” *Physical Review B*, vol. 1, no. 2, pp. 638-642, 1970.
- [72] A. Compaan and H. J. Trodahl, “Resonance Raman scattering in Si at elevated temperatures,” vol. 29, no. 2, pp. 793-801, 1984.
- [73] A. Compaan, M. C. Lee, G. J. Trott, “Phonon populations by nanosecond-pulsed Raman scattering in Si,” *Physical Review B*, vol. 32, no. 10, pp. 6731-6741, 1985.
- [74] J. Menendez and M. Cardona, “Temperature dependence of the first-order Raman scattering by phonons in Si, Ge, and α -Sn: Anharmonic effects,” *Physical Review B*, vol. 29, no. 4, pp. 2051-2059, 1984.
- [75] R. Tsu and J. G. Hernandez, “Temperature dependence of silicon Raman lines,” *Applied Physics Letters*, vol. 41, no. 11, pp. 1016-1018, 1982.
- [76] Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi, S. Maruyama, “Direct synthesis of high-quality single-walled carbon nanotubes on silicon and quartz substrates,” *Chemical Physics Letters*, vol. 377, pp. 49-54, 2003.
- [77] Y. Murakami, S. Chiashi, Y. Miyauchi, M. Hu, M. Ogura, T. Okubo, S. Maruyama, “Growth of

- vertically aligned single-walled carbon nanotube films on quartz substrates and their optical anisotropy,” *Chemical Physics Letters*, vol. 385, pp. 298-303, 2004.
- [78] Paul A. Temple, and C. E. Hathaway, “Multiphonon Raman Spectrum of Silicon,” *Physical Review B*, vol. 7, no. 8, pp.3685-3697, 1973.
- [79] J. B. Renucci, R. N. Tyte and M. Cardona, “Resonant Raman scattering in silicon,” *Physical Review B*, vol. 11, no. 10, pp. 3885-3895, 1975.
- [80] C. Fantini, A. Jorio, M. Souza, M. S. Strano, M. S. Dresselhaus, M. A. Pimenta, “Optical Transition energies for carbon nanotubes from resonant Raman spectroscopy: Environment and temperature effects,” *Physical Review Letters*, vol. 93, no. 14, pp. 147406-147409, 2004.
- [81] Y. Miyauchi, S. Maruyama, “Identification of excitonic phonon sideband by photoluminescence spectroscopy of single-walled carbon nanotube,” *Physical Review Letters*, 2005, submitted (comd-mat/0508232).
- [82] A. Jorio, A. G. Filho, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, F. M. Martinaga, M. S. S. Dantas, M. A. Pimenta, “Joint density of electronic state for one isolated single-wall carbon nanotubes studied by resonant Raman scattering,” *Physical Review B*, vol. 63, no. 24, pp. 245416-24419, 2001.
- [83] A. G. Souza Filho, A. Jorio, J. H. Hafner, C. M. Lieber, R. Saito, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, “Electronic transition energy E_{ii} for an isolated (n, m) single-wall carbon nanotube obtained by anti-Stokes/Stokes resonant Raman intensity ratio,” *Physical Review B*, vol. 63, no. 24, pp. 241404-241407, 2001.
- [84] H. Ajiki, T. Ando, “Aharonov-Bohm effect in carbon nanotubes,” *Physica B*, vol. 201, pp. 349-352, 1994.
- [85] S. Helveg, C. Lopez-Cartes, J. Sehested, P. L. Hansen, B. S. Clausen, J. R. Rostrup-Nielsen, F. Abild-Pedersen, J. K. Nørskov, “Atomic-scale imaging of carbon nanofibre growth,” *Nature*, vol. 427, pp. 426-429, 2004.
- [86] S. Inoue, S. Maruyama, “Chemical reaction of transition metal cluster (Fe, Co, Ni) with ethanol by using FT-ICR mass spectrometer,” *Journal of Chemical Physics*, 2005, submitted.
- [87] T. kato, G. H. Jeong, T. Hiratta, R. Hatakeyama, K. Tohji, K. Motomiya, “Single-walled carbon nanotubes produced by plasma-enhanced chemical vapor deposition,” *Chemical Physics Letters*, vol. 381, pp. 422-426, 2003.
- [88] T. Okazaki, H. Shinohara, “Synthesis and Characterization of single-wall carbon nanotubes by hot-filament assisted chemical vapor deposition,” *Chemical Physics Letters*, vol. 376, pp. 606-611, 2003.
- [89] Y. Murakami, S. Chiashi, E. Einarsson, S. Maruyama, “Polarization dependence of resonant Raman scattering from vertically aligned single-walled carbon nanotube films,” *Physical Review B*, vol. 71, no. 8, pp. 085403-085410, 2005.
- [90] K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, S. Iijima, “Water-assisted highly efficient

- synthesis of impurity-free single-walled carbon nanotubes,” *Science*, vol. 306, pp. 1362-1364, 2004.
- [91] J. E. Herrera, D. E. Resasco, “Loss of single-walled carbon nanotubes selectivity by disruption of the Co-Mo interaction in the catalyst,” *Journal of Catalysis*, vol. 221, pp. 354-364, 2004.
- [92] S. Maruyama, E. Einarsson, Y. Murakami, T. Edamura, “Growth Process of Vertically Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes,” *Chemical Physics Letters*, vol. 403, pp. 320-323, 2005.
- [93] D. Kunii, J. M. Smith, “Heat transfer characteristics of porous rocks,” *AIChE Journal*, vol. 6, no. 1, pp. 77-78, 1960.
- [94] Y. Fujiwara, K. Maehashi, Y. Ohno, K. Inoue, K. Matsumoto, “Position-controlled growth of single-walled carbon nanotubes by laser-irradiated chemical vapor deposition,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 44, no. 4A, pp. 1581-1584, 2005.