

	すがの	まさと	
氏名	菅野	松佐登	
授与学位	博士	(工学)	
学位授与年月日	平成11年	3月25日	
学位授与の根拠法規	学位規則	第4条第1項	
研究科、専攻の名称	東北大学大学院工学研究科	(博士課程) 応用物理学専攻	
学位論文題目	炭素ナノチューブの共鳴ラマン散乱		
指導教官	粕谷	厚生	
論文審査委員	主査	東北大学教授 粕谷 厚生	東北大学教授 前田 弘
		東北大学教授 潮田 資勝	東北大学教授 岡 泰夫
		東北大学助教授 宮寄 博司	

論文内容要旨

ナノチューブは、グラファイト1層を丸めて、円筒状につなが合わせた形状の1次元物質である。本論文では、このナノチューブの最も基本的で特徴的な性質である直径に依存する振動状態及び電子状態の存在と、そのエネルギー値を共鳴ラマン散乱によって実験的に明らかにした。特に電子状態については折り返し効果によってナノチューブが直径から依存して金属的にも半導体的にも変化するという理論的な予見を本測定で明らかにした。

第1章 序論

本章では、まずナノチューブの構造的特徴、物性的特徴についてのべ、研究の背景として、炭素クラスターの研究からナノチューブの発見までの経緯、物性の理論的研究と実験的研究の現状について述べた。

ナノチューブはグラファイトと同じ炭素原子の六員環ネットワーク基本構造にもち、その物性はグラファイトの物性を出発点としてグラファイト(平面)からナノチューブ(円筒)への形状の変化を取り入れることにより予測することが出来る。

ナノチューブのブリルアン・ゾーンは、円筒対称性への変化のため、軸方向はグラファイトと同じく連続的であるが、円周方向では $1/r$ (r :チューブ半径)の間隔で離散的な状態に変わる。このため、電子状態に於いては、 $k=0, 1/r, 2/r, \dots$ の波数に相当するエネルギーでそれぞれ1次元的に発散するような状態密度となる。また、振動状態に於いても同様に、 $k=0, 1/r, 2/r, \dots$ の波数を持つグラファイトのフォノンに相当する振動モードのみが励起されるようになる。

このような系に対してラマン散乱を測定すると、グラファイトの分散関係における $k=0, 1/r, 2/r$ の波数を持つフォノンの振動モードがラマン活性となり観測可能となる。また、入射光を、電子状態密度が発散するエネルギー準位間の遷移に共鳴させれば、そのエネルギー値も求めることが出来る。

第2章 試料作成

本章では測定に用いた試料の作成及び作成した試料の評価について述べた。ナノチューブの生成には、アーク放電法を用いた。その際、触媒に相当する金属粉を2種類混合して用い、その混合比を変化させたときにナノチューブの直径や収量がどのように変化するかを透過型電子顕微鏡撮影、X線回折、ラマン散乱により調べた。その結果、2金属の混合比を変えることによって、収量と直径の均一性を最良にでき、金属の種類を変えることでその直径を変えることが出来るということが分かった。現在においては、収量は、精製を行うことによって最大90%、直径は、0.8~2nmの間で数種類、ある程度直径の揃った試料を作製することが出来るようになった。

第3章 共鳴ラマン散乱の測定

本章では共鳴ラマン測定の方法及び、その結果について述べた。

測定装置の光源としては、Ar⁺レーザ、色素レーザ、Ti-サファイアレーザの3種類を用い、454.5～850nmの範囲の励起光で測定を行った。測定系にはシングルモノクロメータ、ホログラフィックノッチフィルタ、CCD検出器の組み合わせを用い、明るく高感度な測定系を実現した。

図1に測定されたスペクトルを示す。(a), (b), (c)は、それぞれ励起波長488nm, 685nm, 748nmに於けるラマンスペクトルを示している。

まず、(a)に注目すると、グラファイトの光学モードに相当する1580cm⁻¹付近に複数に分裂したピークが観測された。また、低エネルギー側(200cm⁻¹付近)にグラファイトには無い3本のピークが観測された。

ここで、励起波長を変化させて測定を行うと、図1(a), (b), (c)に示したとおり、励起波長によって、著しくピーク強度が変化する。特に、(a)では低エネルギー側のピークが3本見えていたのに対し、(b)では189cm⁻¹のみ、(c)では172cm⁻¹のみが強調されている。さらに、(a)では観測されなかった、400cm⁻¹～1200cm⁻¹のピークが新たに観測されるようになるなど、著しい共鳴効果が観測された。

第4章 考察

この章では、測定結果の考察として、まず、観測されたピークの同定を行い、ピークのエネルギーよりチューブの直径を計算した。次に求めたピークの直径を用いて、各ピークのエネルギー値とピーク強度の励起波長依存性と、グラファイトのフォノン状態、電子状態から計算したナノチューブの振動、電子状態とを比較した。

まず、1580 cm⁻¹ 付近に数本見える強いピークは、グラファイトに於いて1本のみ観測される光学モードに相当するピークである。このように複数に分裂する理由は、グラファイトでは分散関係に於けるk=0の光学フォノンのみがラマン活性であるのに対し、ナノチューブではk=0以外にk=1/r, 2/rのフォノンもラマン活性となるためである。また、400～1070 cm⁻¹ の間に見える数本の弱いピークは、グラファイトの分散関係に於ける音響分枝、面外振動光学分枝のフォノンが新たにラマン活性となり観測可能となったピークで

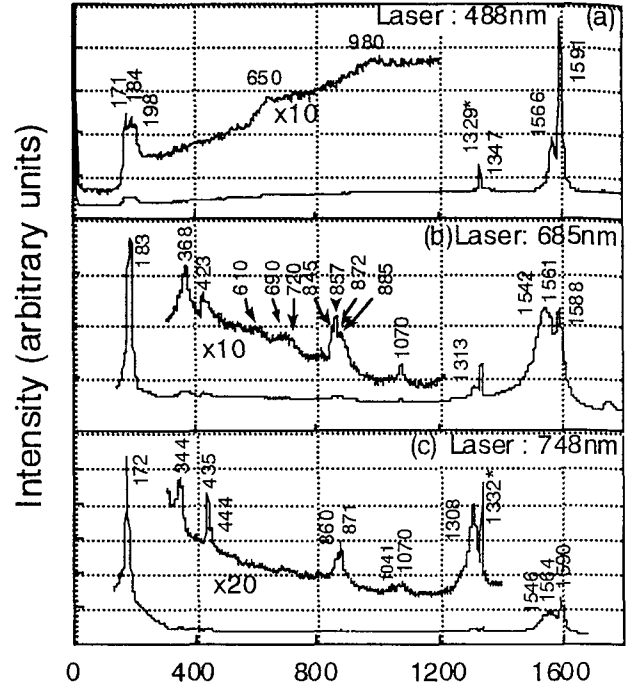


図1

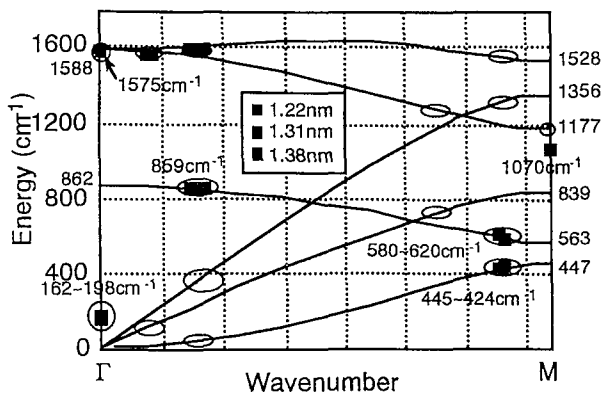


図2

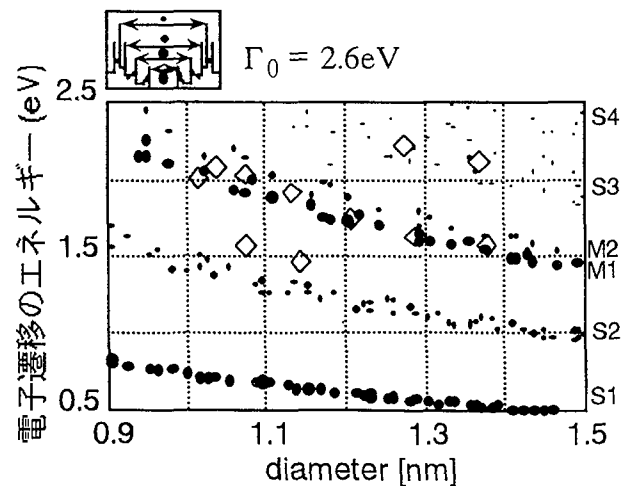


図3

ある。一方、低周波数側に数本見えるやや強いピークは、ナノチューブ特有のブリージング・モードと呼ばれる、チューブ全体が直径方向に一様に伸縮する振動モードである。このピークの周波数は、直径に反比例して変化する事が理論的に予測されている。

励起波長を変化させたときに、図 1 (a)では3本見えていブリージング・モードが(b)では 185 cm^{-1} 、(c)では 173 cm^{-1} のみが強調されているが、この結果は、もともと試料の中に数種の直径の異なるナノチューブが含まれており、その内の1種類の直径のナノチューブが共鳴効果により選択的に励起されたと解釈できる。このことから、共鳴する励起波長よりその直径のナノチューブの電子状態が求まり、またその励起波長で共鳴した各モードのピークよりその直径のナノチューブの振動エネルギーが求まる。

また、 $400\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ のピークもそれぞれ対応するブリージングモードと共に励起波長依存性によってグループ分けできる。同じ励起波長依存性を持つピークはそれぞれ同じ直径のチューブからの散乱であると解釈できる。

以上の考え方にもとづき観測された直径に依存する各モードのエネルギーをグラファイトの分散関係の上にプロットすると図 2 のようになる。図中、赤丸で示した箇所が15本のラマン活性モードの位置を示している。そのうち8本が観測された。

電子状態については、共鳴エネルギーと理論的に予測されるナノチューブの電子状態のエネルギーとを比較した。結果が図 3 である。右上の挿入図にナノチューブの状態密度が模式的に示されているが、グラファイトのエネルギー帯をナノチューブの対称性に従って Γ 点に折り返した点でそれぞれ1次元的に発散している。伝導帯と価電子帯が折り返された点のエネルギー間隔が、図中の●印で示されている。S1、M2などの記号は半導体的(S)、金属的(M)ナノチューブの1～4番目の伝導帯と荷電子帯が折り返された点のエネルギー間隔を示している。測定点(○印)の内7本は金属的な、4本は半導体的なナノチューブの電子状態のエネルギーと一致している。このように、半導体的及び金属的なナノチューブの電子状態のエネルギー位置の違いを共鳴ラマン散乱によって観測することが出来た。

第5章 結論

以上のように数種類の直径の異なるナノチューブを作成し、共鳴ラマン散乱測定を行う事によって、ナノチューブの最も基本的な性質である、直径に依存する電子状態、振動状態を定量的に解析することが出来た。特に電子状態については、直径によって金属的にも半導体的にもなる電子状態の存在を共鳴ラマン散乱によって明らかにすることが出来た。

審査結果の要旨

ナノチューブはグラファイト1層を丸めて、円筒状につなが合わせた形状の1次元物質である。本論文では、このナノチューブの最も基本的で特徴的な物性である直径に依存する振動状態及び電子状態の存在とその金属と半導体における違いを共鳴ラマンにより実験的に明らかにした。論文は5章よりなる。

第1章では、ナノチューブの説明及び、発見と歴史、物性、応用、研究の現状について概説した。第2章では、試料作製について述べた。試料は炭素電極のアーク放電法によって作製した。試料の純度と直径の均一性を高めるため、陽極にFe/Ni, Co/Ni, Gd/Ndの二種類の金属を混合し、その比を変えて直径が1.1~1.4nmの範囲で直径が揃ってしかも高純度の試料を作製することが出来た。

第3章では共鳴ラマン散乱の測定結果を示した。測定のための測定試料は、Fe/Niを1/1の比で電極に挿入して生成した試料を用いた。また、励起波長は、454.5nm~780nmの範囲で変化させて測定を行った。測定の結果、グラファイトでは1本のみ観測されるラマンピークが、ナノチューブに於いては、円筒対称性によって許容された8本の振動モードのピークを観測した。

第4章では測定結果を考察した。測定されたピークの振動エネルギー及びその直径依存性はグラファイトの分散関係がナノチューブの対称性に従って折り返される効果として説明できた。即ち、これらのピークの内、息つきモードと呼ばれる、チューブ全体が動径方向に伸縮する振動モードのエネルギーが直径に強く依存する事を確かめ、直径を0.1nm以下の精度で測定できることを示した。さらに、それらのピーク強度が励起波長に強く共鳴して増大することを見出し、その共鳴エネルギーがナノチューブ特有の電子状態のエネルギーに対応することを明らかにした。更に実験結果とナノチューブのエネルギー帯を詳細に比較したところ、観測された10本の息つきモードのピークの内、7本が金属的なナノチューブに、3本が半導体的なナノチューブに相当する事を見出し、金属的なナノチューブと半導体的なナノチューブの違いを明らかにすることが出来た。最後の第5章は結論である。

以上要するに本論文は、ナノチューブの直径に依存した振動状態及び電子状態を共鳴ラマンによって測定し、その結果をグラファイトの分散関係の折り返し効果によって定量的に説明した。その結果、金属的なナノチューブと半導体的なナノチューブを判別出来ることを明らかにしたものであり、ナノメータ物質研究の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。