

平成 14 年度
修士論文

レーザラマン分光法による
カーボンナノチューブの評価

Characterization of carbon nano-tubes
by laser Raman spectroscopy

平成 15 年 2 月 7 日 提出

指導教員 河東田 隆 教授

高知工科大学大学院
工学研究科 基盤工学専攻
電子・光エレクトロニクスコース
1055088 寺西 正臣

目次

第1章 序章	1
1.1 はじめに	1
1.2 研究の背景	3
1.2.1 カーボンナノチューブの歴史	3
1.2.2 カーボンナノチューブの応用例	3
1.3 研究の目的	4
1.4 測定方法及び条件	4
1.5 本論文の構成	5
1.6 まとめ	5
第1章の参考文献	6
第2章 カーボンナノチューブ	7
2.1 はじめに	7
2.2 カーボンナノチューブの構造と種類	8
2.2.1 カイラルベクトル、カイラル角（螺旋度）	8
2.2.2 並進ベクトル	9
2.2.3 カーボンナノチューブの種類	10
2.2.4 多層カーボンナノチューブ	11
2.3 カーボンナノチューブの電子物性	12
2.4 カーボンナノチューブの作製方法	13
2.4.1 アーク放電法	13
2.4.2 熱化学気相成長法	13
2.4.3 直流プラズマ気相成長法	13
2.5 精製処理	14
2.6 化学修飾	14
2.7 まとめ	15
第2章の参考文献	16
第3章 レーザラマン分光法	17
3.1 はじめに	17
3.2 ラマン分光法	17
3.3 ラマン散乱の基礎理論	19
3.4 ラマン散乱の応用	21

3.5	結晶の対称性とラマン散乱	24
3.6	カーボン材料のラマンスペクトル	25
3.7	カーボンナノチューブの振動モード	28
3.8	測定系	30
3.9	まとめ	31
	第3章の参考文献	32
第4章	後方散乱法での測定結果・考察	33
4.1	はじめに	33
4.2	構造の異なるカーボン材料のラマンスペクトル	34
4.2.1	結果	34
4.2.2	考察	35
4.3	精製処理による単層・多層カーボンナノチューブのラマンスペクトルの変化	36
4.3.1	高純度単層カーボンナノチューブのラマンスペクトル	36
4.3.2	多層カーボンナノチューブのラマンスペクトル	37
4.3.3	精製処理過程での表面変化の観察	38
4.3.4	精製処理過程でのラマンスペクトルの変化	40
4.3.5	精製処理過程でのX線回折のスペクトルの変化	44
4.3.6	考察	45
4.4	まとめ	47
	第4章の参考文献	48
第5章	角度に対するラマン強度の測定結果及び考察	49
5.1	はじめに	49
5.2	カーボンナノチューブの傾きとラマン強度の関係	50
5.2.1	結果	50
5.2.2	考察	54
5.3	まとめ	58
	第5章の参考文献	59
第6章	レーザの波長依存に対する測定結果及び考察	60
6.1	はじめに	60
6.2	レーザの波長によるスペクトルの変化	61
6.2.1	結果	61
6.2.2	考察	64
6.3	まとめ	65

第6章の参考文献	66
第7章 結論	67
謝辞	68
発表等	70
付録	71

第1章

序章

1.1 はじめに

今日のIT・高度情報通信社会において、半導体デバイスの重要性はますます高まってきている。この流れにより、国内はもとより世界中の企業、大学及び研究機関において半導体デバイスの開発競争が行われている。現在の開発の方法として、既知の材料で新しいデバイスを作る方法と新しい材料で作る方法が開発・研究の場で行われている。新しい材料と言っても様々である。例えば、化合物半導体である。化合物半導体は材料選択・特性の多様性があり、様々なデバイスとして開発されている。それとは違うものとして炭素系材料に代表される、ダイヤモンド（図 1.1）、カーボンナノチューブ及びフラーレン（図 1.2）などがある。この材料は電子デバイスとして突出した特性を示しながら、現在その作製や制御が困難であり、開発が急がれている。中でもカーボンナノチューブはフラーレンの研究途中で発見され、数ある電子材料の中でも最も研究開発が盛んな新しい材料の1つである。

日本の半導体業界はメモリなどの分野において、世界、特にアジア諸国の企業によって追い詰められている現実がある。そこで電子立国・日本の生命線と位置付けられているものとして、大規模集積回路（LSI）がある。

現在のLSIなどの微細加工技術は、紫外光を用いたフォトリソグラフィである。しかしその限界は近づきつつあり、電子線を用いたリソグラフィに取って代われようとしている。だが電子線リソグラフィは大きな装置で電子線を使いスキャンさせ、パターンを描画していく方法であるため、時間と費用が膨大にかかってしまう。そこで線幅が細く丈夫で、なおかつ安価で、時間もかからない直径が数十から百数十 Å のナノチューブを配線に使う方法が考え出され、2002年7月に富士通研究所により開発された [4]。

LSIの配線として利用する場合、キャリア（電子または正孔）の散乱がないバリステック伝導や銅配線で問題になっている物質移動現象（エレクトロ

マイグレーション) に対する特性を持っていないなければならない。カーボンナノチューブの場合、これらの問題を解決すると期待できるような特性を持っていると考えられている。

L S I の配線などに利用する場合には、高い信頼性、高品質が必要不可欠になってくる。そこで今現在にはない、新しい評価方法の開発が求められている。

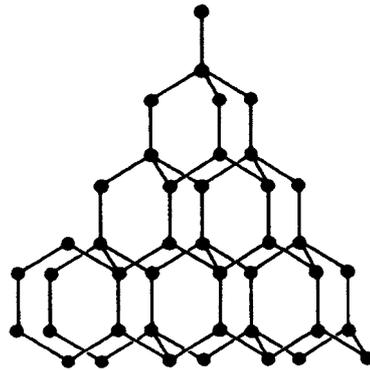


図 1.1 ダイヤモンドの結晶構造 [1] より引用

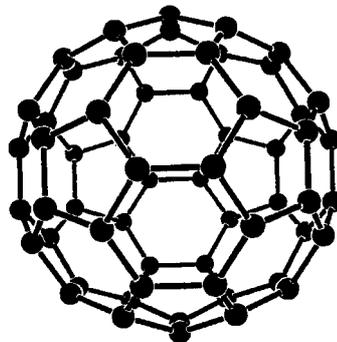


図 1.2 C_{60} の原子模型 [1] より引用

1.2 研究の背景

1.2.1 カーボンナノチューブの歴史

炭素は、炭や煤という形でどこでも見ることのできる身近な元素である。1980年代前半までは、グラファイトやダイヤモンド以外に、これ以上に炭素原子だけで結晶として構成されるものはないであろうと考えられていたが、まずはじめにサッカーボール形分子のフラーレン (C_{60}) が1985年に発見された (この時はまだ仮説の段階であった) [2]。この発見で、英国 Sussex 大学の H. W. Kroto、米国 Rice 大学の R. E. Smalley らは1996年のノーベル化学賞を受賞する。彼らは、黒鉛を使ってのレーザー蒸着実験を行っている最中に、炭素プラズマが冷却され生ずる炭素クラスターの中に C_{60} 、 C_{70} が数多く生成していることを発見した。しかし、このことは1970年に豊橋技術大学の大澤映二により既に予測されていた。

フラーレンはその特異な分子構造とその多様性で、元々化学分野の材料であった。ところが、フラーレンが超伝導物質であると分かると、固体物理研究者が盛んに研究を行うようになった。その後、日本電気株式会社 (NEC) の飯島澄男は、アーク放電法の放電用炭素電極の負極の表面に付着していた煤を透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察し、大発見となる針状結晶を発見する。この針状結晶は炭素で構成され、ナノメートルサイズの極めて細い管状の形をしていた。これがナノチューブの発見である。

1.2.2 カーボンナノチューブの応用例

カーボンナノチューブの応用として

- ・ 複合材料 材料の強化
- ・ 電子材料 電池の電極、電気二重層コンデンサー (スーパーキャパシター)
- ・ 電子源 電界放出電子源、フラットパネルディスプレイ等
- ・ ナノテク 走査トンネル顕微鏡 (STM) ・
原子間力顕微鏡 (AFM) の探針等
- ・ バイオ バイオセンサー、DNAチップ、注射針等
- ・ 医薬 カプセル等
- ・ エネルギー 水素貯蔵等
- ・ 化学 触媒、有機化学の原料等

が挙げられる [3]。この他にも外壁に埋め込まれ、シンフォニーホールなどへ

の電波をカットするために利用されている。これらのことから電機業界だけではなく、建築、自動車、化学、バイオ等の業界で幅広く研究が行われていることが分かる。

1.3 研究の目的

本研究の目的は、カーボンナノチューブの構造的評価として、既にあるレーザラマン分光法を評価法として確立することと、レーザラマン分光法を用いたカーボンナノチューブにおいては新しい評価手法を提案し、これを用いて評価することである。

この目的の背景として、現在ラマン分光法でナノチューブを評価した報告はまだまだ少ないことがある。ラマン分光法がナノチューブの評価に使える可能性を検討し、同時に評価を行う。

もう一方の目的として、本研究では角度依存特性及び、レーザの波長依存特性を提案する。これは前述したがカーボンナノチューブの評価方法として新しいものが求められていることが目的の背景となっている。

1.4 測定方法及び条件

本研究は、顕微ラマン分光装置 (Renishaw System 1000) を用いて測定を行った。この測定装置については第3章で述べる。評価方法として新しく考えたこととして、試料を傾け配向依存特性を測定することと、レーザの波長を変え測定することの2つの手法がある。配向依存特性の測定にはゴニオステージを用いた。測定条件については以下の通りである。

- 励起光源 Ar⁺ レーザ 514.5 nm (2.41 eV)、476.5 nm (2.60 eV)
- レーザ径 0.4 μm 、1 μm 、2 μm 、6 μm
- 空間分解能 平面空間 1 μm 、深さ方向 2 μm
- 測定温度 室温
- 測定角度 0°、5°、10°、15°、20°、25°、30°、35°、40°、45°、90°

またスーパーノッチフィルター及びネクストフィルターを使い、低波数領域 ($\sim 500 \text{ cm}^{-1}$) の測定を可能にした。測定角度において、45°から90°の間に

測定ポイントがないが、これは測定装置とゴニオステージの構造上の問題である。

1.5 本論文の構成

本論文では、まず本章で本研究の背景や目的について述べてきた。ついで第2章ではカーボンナノチューブの分子構造を述べ、第3章でレーザラマン分光法の評価について述べる。そして第4章ではラマン分光法での測定結果、考察を述べる。第5章では新しい手法での評価結果及び考察を述べ、最後に第6章で本論文の総括を述べる。

1.6 まとめ

以上、研究の背景及び、目的を中心にして述べてきた。研究の背景からもカーボンナノチューブがどれだけ高い期待が寄せられているかが分かる。本研究が行えるようになったのは、ひとえにカーボンナノチューブの作製技術の向上の賜物である。しかしながら作製あつての評価、評価あつての作製である。互いに言えるが、評価なくしては今日の作製技術はなかったものとする。よって本研究の目的は、未来の作製技術の踏み台を作ることになればと願う。

第 1 章の参考文献

- [1] 「カーボンナノチューブの基礎」、齋藤弥八、坂東俊治、コロナ社 (1998)
- [2] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smally, *Nature* **318**, 162 (1985)
- [3] 応用物理 第 69 巻 第 1 号 (2000)
- [4] Y. Awano, *et. al*, International conference on the Science and Application of Nanotubes, NT02 (2002)

第2章

カーボンナノチューブ

2.1 はじめに

カーボンナノチューブは、グラファイトの層（グラフェンシート）（図 2.1）が巻いた状態のナノスケールの物質である。その巻き方により、様々な螺旋度や直径を持つチューブができる。またそれは、半導体的にも金属的にも変化することが分かっている。本章では先ず、2.2 でカーボンナノチューブの種類を述べ、その後にカーボンナノチューブの分子構造、電子物性について述べる。2.4 で作製方法について、最後に精製処理、化学修飾について述べる。

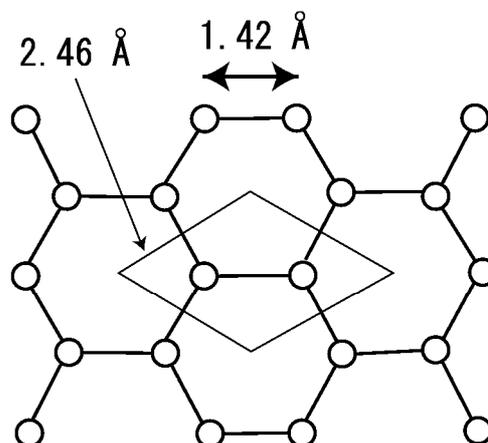


図 2.1 グラフェンシートの構造

2.2 カーボンナノチューブの構造と種類

2.2.1 カイラルベクトル、カイラル角（螺旋度）

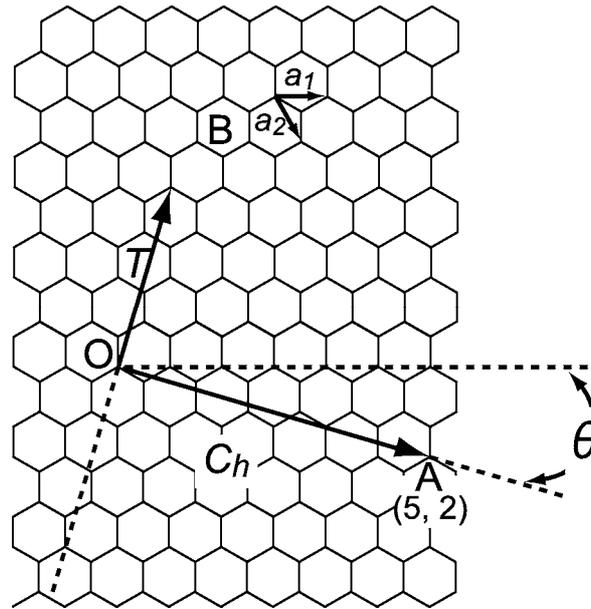


図 2.2 単層ナノチューブを平面に展開したグラフェン。

$$\mathbf{C}_h = 5\mathbf{a}_1 + 2\mathbf{a}_2 = (5, 2), \quad \mathbf{T} = 3\mathbf{a}_1 - 4\mathbf{a}_2.$$

カーボンナノチューブの構造を理解する上で必要不可欠なカイラルベクトルとカイラル角を述べる。グラフェン（単原子層のグラファイト）を巻いて形成しているチューブの構造は、直径、カイラル角 θ （chiral angle, 図 2.2）及び螺旋方向（右巻きか、左巻き）の 3 つのパラメータで表される。しかし、主な物理的性質は、直径とカイラル角の 2 つパラメータによるところが大きい。よって以下では、螺旋方向は無視をすることにする。単層ナノチューブはカイラルベクトル \mathbf{C}_h （chiral vector）で、直径とカイラル角を一義的に指定することが出来る [2][3][4][5]。カイラルベクトル \mathbf{C}_h は、チューブを形成するグラフェンを平面に展開し、重なる点を結ぶベクトルのことである。図 2.2 では、点 O から点 A へ向かうベクトルがカイラルベクトルとなる。カイラルベクトルは、基本ベクトル \mathbf{a}_1 と \mathbf{a}_2 を用いて、次の様に表すことができる。

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \quad (2.1)$$

これを簡単にした、 (n, m) という表記方法が良く使われる。ここでの n, m は整数である。

上にカイラルベクトルを用いて、一義的に直径やカイラル角を指定できると説明した。これは式 2.1 より求めることができる。

$$|\mathbf{C}_h| = L = \frac{d_t}{\pi} \quad (2.2)$$

よって、図 2.2 の $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ の大きさを求めると、 $|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = \sqrt{3}a_{c-c}$ となり、これを式 2.2 と計算すると

$$d_t = \frac{\sqrt{3}a_{c-c}}{\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + nm} \quad (2.3)$$

$$\theta = \tan^{-1} \left(-\frac{\sqrt{3}m}{2n+m} \right) \quad \left(|\theta| \leq \frac{\pi}{6} \right) \quad (2.4)$$

ここでの a_{c-c} は炭素原子の最近接距離であり、その値は 1.42\AA である。後で述べるカイラルベクトル $\mathbf{C}_h = (n, 0)$ の *zigzag* 型のカイラル角は ± 30 度、 (n, n) の *arm-chair* 型のもものは 0 度である。

2.2.2 並進ベクトル

図 2.2 において、点 O からカイラルベクトル \mathbf{C}_h に垂直に線を伸ばしていき、最初に点 O と等価になる点を点 B とする。また、このベクトル \mathbf{OB} をベクトル \mathbf{T} とする。これを並進ベクトルと呼ぶ。並進ベクトル \mathbf{T} は $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ を用いて表され、

$$\mathbf{T} = t_1\mathbf{a}_1 + t_2\mathbf{a}_2 = (t_1, t_2) \quad (\text{ただし } t_1, t_2 \text{ はともに素である}) \quad (2.5)$$

となる。 t_1, t_2 は \mathbf{C}_h と \mathbf{T} の内積から求められ、次のように書ける。

$$t_1 = \frac{2m+n}{d_R}, \quad t_2 = -\frac{2n+m}{d_R} \quad (2.6)$$

ここで d_R は、 $(2m+n)$ と $(2n+m)$ の最大公約数である。

チューブのユニットセルは、 \mathbf{C}_h と \mathbf{T} が作る平行四辺形である。ナノチューブの側面は全て六員環になっており、ユニットセル内の六員環の数 N は、平行四辺形の面積を六員環 1 個の面積 $|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|$ で割ることにより求められ次のようになる。

$$N = \frac{2(n^2 + m^2 + nm)}{d_R} \quad (2.7)$$

これにより、六員環 1 個は炭素原子 2 個で構成されているから、チューブのユニットセル炭素原子の数は $2N$ となる。

2.2.3 カーボンナノチューブの種類

前節で述べたカイラルベクトルの違いにより、カーボンナノチューブはアームチェア型 (arm-chair, 肘掛け椅子) 型、ジグザグ (zigzag) 型、カイラル (chiral) 型の 3 タイプに分類される (図 2.3)。これらの名前の由来はチューブの円周に沿った原子間結合の幾何学的特徴によるものである。表 2.1 はカイラルベクトルと構造の関係を表したものである。詳しくは 2.4 章で述べる。

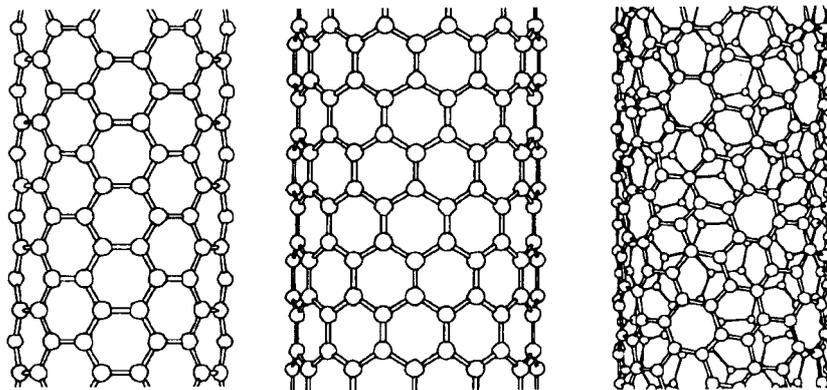


図 2.3 カーボンナノチューブの種類 (アームチェア型 (左)、ジグザグ型 (真中)、カイラル型 (右)) [2] より引用

表 2.1 カーボンナノチューブの構造とカイラルベクトルの関係

(n, n)	$(n, 0)$	(n, m) , ただし $n \neq m$
アームチェア型	ジグザグ型	カイラル型
金属	金属と半導体	金属と半導体

2.2.4 多層カーボンナノチューブ

カーボンナノチューブの構造は、内部に真空の空洞を持つという特徴がある。内部に小さな直径を持つチューブが内包されるということがある。これが多層カーボンナノチューブで、最初に発見されたものもそれであった [6]。基本的に2から数10のグラフェンが内包し、直径は数 nm から数10 nm の範囲である。

多層カーボンナノチューブ構造は、グラファイトの層構造と同様に考えられる。一般的な AB stack 構造の場合、グラファイトの層間隔は 3.354 \AA になる (図 2.4)。しかし、その構造にずれが生じている場合 (Turbostratic 構造) は、層間隔が広がり 3.4 \AA 以上にもなる。カーボンナノチューブでは、層構造が AB stack 構造ではなく、Turbostratic 構造が主であると考えられる。また計算でも層間隔は 3.4 \AA の時が構造のエネルギー上、安定であると報告されている [7]。

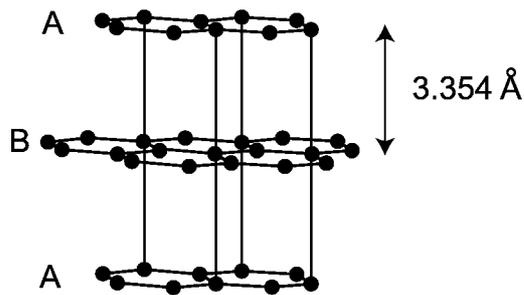


図 2.4 AB stack 構造のグラファイト

2.4 カーボンナノチューブの作製方法

2.4.1 アーク放電法

アーク放電法とは、炭素をアーク放電で蒸発させ、生成物を得る方法である。2本のグラファイト電極を接触または、電極間にアーク放電させ、チャンバーや陰極に付着し生成したものを回収する。しかし、この回収場所により生成物が異なるという特徴がある。

カーボンナノチューブの場合、成長を促すために触媒金属を使うため、陽極電極に触媒金属を含有したものが使われることが多い。触媒金属には主に鉄族（鉄、コバルト、ニッケル）が用いられるが、その他に白金族、希土類なども使われている [2]。

2.4.2 熱化学気相成長法

化学気相成長法（CVD）の1種である熱CVD (thermal chemical vapor deposition) は原料ガスを熱的に分解し、基板上に堆積させる方法である。そのため非常に広範囲かつ多様な物質の成膜ができる。またプラズマや光励起よりも安価であるため、最も広く使われている方法である。成膜温度範囲は基本的に200℃から900℃である。よって大口径のウェハーやデバイスによっては、成膜する際、上限温度の制約があるので熱CVDが適さない場合がある [9]。

2.4.3 直流プラズマ気相成長法

プラズマ気相成長法 (plasma chemical deposition) の中でも直流電圧を用いてプラズマを形成させる方法である。主に半導体のプロセスの中では、直流グロー放電を利用することが多い。グロー放電とは放電電流を徐々に上昇させ、電圧が定常になった放電のことを指す。

一般的には真空中にある2つの電極間にガスを導入し、電極間に数百ボルト以上の電流電圧を印加する。そうすることで自然に発生した正イオンが、電界で加速されてカソード（陰極）に衝突し、2次電子を放出させる。放出された2次電子によって、ガス分子を次々にイオン化することにより、グロー放電が起き、陰極に置かれた基板へ堆積していくことになる [10][11]。

2.5 精製処理

カーボンナノチューブをアーク放電法やレーザ蒸着法を用いて作製すると、副生成物が必ず生成される。これを取り除くために精製処理という工程が必要になってくる。ここで副生成物とは、非晶質カーボン粒子、フラーレン類、及び金属ナノ粒子を指す。

カーボンナノチューブの精製の工程は、「作製 → 有機溶媒に溶かす → 硝酸、塩酸などを使用する → 精製完了」という一連の流れを通し、選択的に副生成物の除去を行う。フラーレン類は有機溶媒を用いると容易に溶け、取り除くことが可能である。しかし、その他の副生成物は有機溶媒には不溶なため、この方法では除去することはできない。よって残りの副生成物は、酸を用いて除去する。

2.6 化学修飾

本研究では導電性の制御などのため、カーボンナノチューブの化学修飾を行った。

化学修飾とは、タンパク質などの生化学分野で使われていた技術である。これは酸化還元反応における電子のやり取りを行う電極表面に、修飾分子（官能基）を固定し、新たな機能を付与することを目的に行われるものである。このような化学修飾された電極を「修飾電極」と呼ぶ。また修飾電極は表面への固定方法、及び修飾物質から、共有結合理型、高分子型、無機物型の3種類に分類できる [2]。

共有結合理型修飾電極とは、電極表面に共有結合によって電気化学的に活性な化学種を固定する方法である。修飾分子は、電極表面にカルボキシル基、水酸基などの含酸素基やアミノ基を導き、そして分子種との間にアミド、エステル、エーテルなど酸化還元反応に対し、安定な共有結合を生成することで電極表面に被覆・固定される。カーボン電極の場合では、酸化することにより表面に形成されたカルボキシル基などの含水素基をもとに、様々な分子が導入されたり、炭素表面に直接アミノ基などを導入することによっても修飾分子は固定されることが知られている。

2.7 まとめ

以上、基本的ではあるがカーボンナノチューブに関する構造的なこと、作製方法及び化学処理について述べてきた。これにより、基本的なことは理解できると思われる。これ以上に詳細な情報を求めるのなら、次の参考文献を参照して頂きたい。どれも名著であると考えている。

本章で述べてきたものは、作製技術の発展と共に測定技術の向上により理解されてきたものである。ここに述べられている事よりもこれから先、新しい技術により解明されてくることの方が多いと思う。それにより様々なデバイスが開発され、社会の利便性の向上に役立てばと期待する。

第2章の参考文献

- [1] 「カーボンナノチューブの基礎」、齋藤弥八、坂東俊治、コロナ社 (1998)
- [2] R. A. Jishi, L. Venkataraman, M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus : *Phys. Rev. B* 51, 11176 (1995)
- [3] N. Hamada, S. Sawada and A. Oshiyama : *Phys. Rev. B* 45, 6234 (1992)
- [4] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus : *Phys. Rev. Lett.* 68, 1579 (1992)
- [5] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and P. C. Eklund : *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press (1996)
- [6] S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991)
- [7] 「多層カーボンナノチューブの安定構造」、松尾竜馬、齋藤理一郎、木村忠正、第18回フラーレンシンポジウム (2000)
- [8] R. Saito *et. al.*, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2204 (1992)
- [9] 「CVDハンドブック」、化学工学会 編集、朝倉書店 (1991)
- [10] 「図解気相合成ダイヤモンド」、吉川昌範、大竹尚登、オーム社 (1995)
- [11] 「プラズマ化学ー膜形成と表面処理ー」、三澤忠則 編集、化学工業社 (1986)
- [12] 「化学ハンドブック」、鈴木周一、向山光昭、朝倉書店 (1993)

第3章

レーザラマン分光法

3.1 はじめに

現在、半導体を評価する方法は数々考え出され、実用化に至っている。そしてどれも広く、あらゆる評価法を複合して評価している。その理由は、それぞれの評価法には一長一短があり、利点・欠点をそれぞれが補い、補われて評価が行われている。そして複合的に評価していくことで、より正確な評価が行うことが出来る。逆にいえば、それら長所・短所を踏まえた上で評価方法を決定しないことには、得るべき情報が得られないことにもなりかねない。それを防ぐためには、その評価法の原理を理解することは重要である。またそれは、得た情報を正確に分析する上でも欠かすことのできないものである。

本研究においては、超格子構造の電子的、光学的特性を理解するためにレーザラマン分光法によって評価した。そこでこの章では本研究の目的やその意義を理解する上でも重要であると思われる評価方法について、その原理や特徴を簡単に説明する。

はじめにラマン分光法について述べる。続いてラマン散乱の基礎理論を述べ、次に結晶対称性について述べる。続いて、カーボン材料及びカーボンナノチューブにおけるラマン分光法について述べる。最後に本研究で使用した測定系を示す。

3.2 ラマン分光法

ある物質にある周波数を持った光を入射した場合、その散乱光の中にはその物質固有の周波数だけ変化した成分が含まれることが、1928年にカルカッタのインド化学振興協会の研究所においてインドの科学者である Chandrasekhara Venkata Raman と共同研究者の K. S. Krishnan によって発見された [1]。この効果をラマン効果と呼び、これを応用して物質の評価を行う評価法をラマン分

光法と呼ぶ。発見する5年前に、C. V. Ramanの研究グループは、日光を光源とした水の光散乱を調べており、散乱光の中に入射波長の他の波長を持ったものが存在することを確認していた。しかし、それが本当に「試料分子に起因する2次散乱光であること」、「種々の化合物や相で見られる普遍的な現象であること」、「入射光と2次散乱光の振動数の差が赤外吸収で観測されている分子振動に対応すること」、を明らかにする為研究を進めていた。初期の実験では、太陽光を望遠鏡で集光し、フィルターを通して試料に入射した。そして2次散乱光を直接、又はフィルターを通して視認するという極めてシンプルな方法がとられていたが、研究の進展、技術の発展と共に水銀灯を光源とし、散乱光のスペクトルを分光写真機で観測するようになった。1928年、この実験結果を雑誌 *Nature* にて発表した。この大発見でC. V. Ramanは1930年、ノーベル物理学賞を受賞したのである。

ラマン分光法は当初化学の分野でその有効性が確かめられ、その後、半導体の評価にも使われていった。その様々な利点ゆえに広く半導体の評価に応用されるようになった。

3.3 ラマン散乱の基礎理論

ラマン散乱についてはその古典論及び量子論における理論から応用に至るまで様々研究されており、それらは数々の書籍 [2][3] や解説記事 [4][5] などでも述べられている。ここでは古典論における結晶中でのラマン散乱の理論を簡単に説明する。

電磁気学において、光は Maxwell 方程式の周期解として得られる電磁波として表される。従って任意の電磁波は次の形の平面波の重ね合わせとして表すことが出来る。

$$E = E_0 \exp \{i(\omega t - k \cdot r)\} \quad (3.1)$$

$$H = H_0 \exp \{i(\omega t - k \cdot r)\} \quad (3.2)$$

ここで E と H は観測時間 t において観測場所 r に電磁波が作る電場と磁場を表し、 E_0 と H_0 はそれらの振幅と偏りを表すベクトル、 ω は角周波数、 k は波数ベクトルである。波数ベクトル k は平面波の進行方向を向いており、 k と電場 E 及び磁場 H とはそれぞれがお互いに直交している。また、波数ベクトルの大きさ k は、

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi\nu}{c} \quad (3.3)$$

で与えられる。ただし、このとき λ 及び ν はそれぞれ平面波の波長と周波数を表しており、 c は光速である。Maxwell 方程式から分かるように E と H とは互いに独立ではなく、式 (3.1) 及び式 (3.2) で表される電磁波は2つのベクトル k と E_0 を与えれば一意的に決定される。従ってここからは電場 E のみを考慮することにする。またベクトル E_0 を、次式のように振幅 E_0 とベクトル e の積で表す。

$$E_0 = eE_0 \quad (3.4)$$

ここでベクトル e は偏光ベクトルと呼ばれる単位ベクトルである。

結晶における光の散乱とはモード k_i 、 e_i の電磁波が結晶中の分子との相互作用によって異なるモード k_s 、 e_s の電磁波に変換される過程である。いま、結晶に光が入射した際に、この励起光によって結晶中に励起された電場 E_i は次のように表すことができる。

$$E_i = e_i E_{i0} \exp \{i(\omega_i t - k_i \cdot r)\} \quad (3.5)$$

結晶に電場がかかると結晶中の電子分布がごくわずかに変化するため、結晶内に双極子モーメントが誘起される。これを分極と呼ぶが、これは電場が十分に

弱い時は電場に比例し、分極 P は、

$$P = \alpha E_i \quad (3.6)$$

と表すことができる。ここで P 及び E_i はともにベクトルであるので、 α は 3 行 3 列の行列式となる。このとき α は分極テンソルと呼ばれ、次のように表される。

$$\alpha = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \quad (3.7)$$

しかしながら、この電子分極率テンソル α は一般には原子の瞬時的な位置に依存したものである。いま、原子の振動を基準振動 (normal vibration) で表すとき、基準振動による結晶内の μ 番目の原子の変位を基準座標 (normal coordinates) u_μ 及び適当な振幅 A_μ を用いて表すと、

$$u_\mu = A_\mu \exp \{ \pm i(\omega_\mu t - \mathbf{k}_\mu \cdot \mathbf{r}) \} \quad (3.8)$$

となり、 α の各成分 $\alpha_{\rho\sigma}$ ($\rho, \sigma = x, y, z$) は u_μ によって次のように展開される。

$$\alpha_{\rho\sigma} = \alpha_{\rho\sigma}^0 + \sum_{\mu} \alpha_{\rho\sigma, \mu}^0 u_\mu + \frac{1}{2} \sum_{\mu} \mu' \alpha_{\rho\sigma, \mu\mu'}^0 u_\mu u_{\mu'} + \dots \quad (3.9)$$

ここにおいて、 $\alpha_{\rho\sigma}^0$ は平衡位置における電子分極率テンソルの各成分の値を意味しており、 $\alpha_{\rho\sigma, \mu}^0$ 及び $\alpha_{\rho\sigma, \mu\mu'}^0$ は、

$$\alpha_{\rho\sigma, \mu}^0 = \left(\frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial u_\mu} \right)_0 \quad (3.10)$$

$$\alpha_{\rho\sigma, \mu\mu'}^0 = \left(\frac{\partial^2 \alpha_{\rho\sigma}}{\partial u_\mu \partial u_{\mu'}} \right)_0 \quad (3.11)$$

で与えられる。ここで $()_0$ は原子の平衡位置における値を取ることを意味している。式 (3.9) を式 (3.6) に代入すると分極 P は、

$$\begin{aligned} P &= \alpha^0 e_i E_{i0} \exp[i(\omega_i t - \mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r})] \\ &+ \sum_{\mu} \alpha_{\mu}^0 e_i A_{\mu} E_{i0} \exp[i\{(\omega_i \pm \omega_{\mu})t - (\mathbf{k}_i \pm \mathbf{k}_{\mu}) \cdot \mathbf{r}\}] + \dots \end{aligned} \quad (3.12)$$

と表される。このとき散乱光による電場 E_s は分極 P によって引き起こされ、これを

$$E_s = e_s E_{s0} \exp \{ i(\omega_s t - \mathbf{k}_s \cdot \mathbf{r}) \} \quad (3.13)$$

のように表したとすると、式 (3.12) の各項から散乱光の周波数成分 (ω_s) 及び波数成分 (k_s) の中に励起光の成分以外の周波数成分 ($\omega_\mu, \omega'_\mu, \dots$) 及び波数成分 (k_μ, k'_μ, \dots) が含まれていることが分かる。これをまとめると、以下のようになる。

$$\text{(第1項からの散乱光)} : \quad \omega_s = \omega_i, \quad \mathbf{k}_s = \mathbf{k}_i \quad (3.14a)$$

$$\text{(第2項からの散乱光)} : \quad \omega_s = \omega_i \pm \omega_\mu, \quad \mathbf{k}_s = \mathbf{k}_i \pm \mathbf{k}_\mu \quad (3.14b)$$

$$\text{(第3項からの散乱光)} : \omega_s = \omega_i \pm \omega_\mu \pm \omega_{\mu'}, \quad \mathbf{k}_s = \mathbf{k}_i \pm \mathbf{k}_\mu \pm \mathbf{k}_{\mu'} \quad (3.14c)$$

一般に塩化ナトリウム構造やダイヤモンド構造のように基本格子に2個の原子が含まれる構造を持つ結晶においては、フォノンが音響的 (acoustic) 分枝と光学的 (optical) 分枝に分散することが知られているが、ここにおいて μ が音響フォノンに対応したものであれば、これをブリリュアン (Brillouin) 散乱と呼び、光学フォノンに対応したものであればラマン散乱と呼ぶ。ラマン散乱に対応する場合を考えると、式 (3.14a) はエネルギー変化のない0次の散乱でレイリー (Rayleigh) 散乱と呼ばれる。そして、式 (3.14b) は励起光に1個のフォノンが作用した散乱光を示しており、1次ラマン散乱と呼ばれる。また、式 (3.14c) は2個のフォノンが関与した2次のラマン散乱を示している。同様に考えると、以下高次のラマン散乱が存在することが分かる。いま、1次のラマン散乱のうちでフォノンによって低エネルギー側にシフトした周波数成分 ($\omega_i - \omega_\mu$) を持つ散乱光をストークス (Stokes) 光と呼び、高エネルギー側にシフトした成分 ($\omega_i + \omega_\mu$) を持つ散乱光をアンチストークス (anti-Stokes) 光と呼ぶ。

3.4 ラマン散乱の応用

ラマン効果を分かりやすく示したものを図 3.1 に示す [2]。この図は物質内における励起機構である、フォノン (phonon)、プラズモン (plasmon)、ポラリトン (polariton) 及びそれらの結合モードなどによって、物質に入射した光子 (photon) が非弾性散乱を受け、その際に生じる散乱光の中に散乱要因となった励起に対応した、入射光とは異なる周波数成分が含まれるということを表している。これを直感的に理解すると、入射した光子の周波数が物質中のフォノンなどの励起機構によって、振幅変調 (amplitude modulation : AM) を受けてその側波帯が発生する現象であるといえる。そしてこのようにして生じた様々な周波数成分を分光器により分光して測定することによって、結晶の対称性、面方位、キャリア密度、不純物、表面及び界面の状態、温度、物質に印加されている応力などといった情報を得ることが出来る。これらの情報とそれに対応する励起についてまとめたものを図 3.2 に示す [2]。

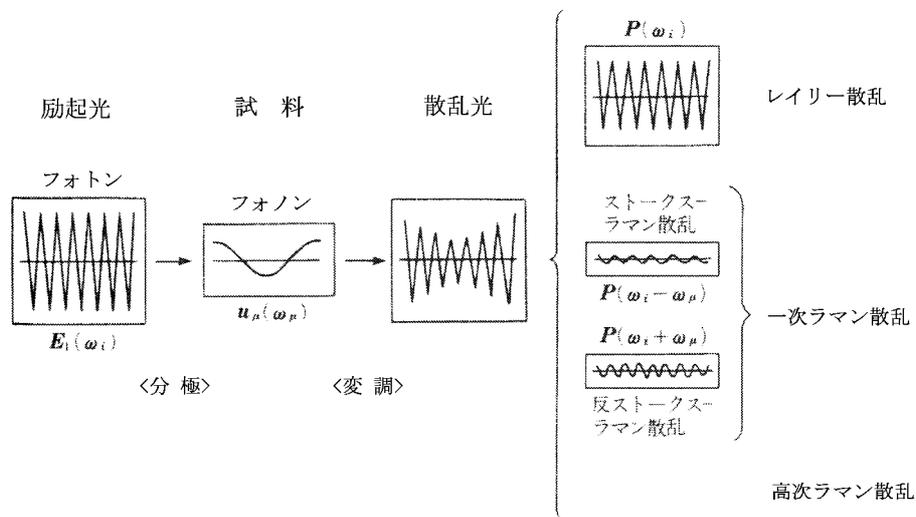


図 3.1 ラマン分光法の概念図

現在半導体の評価にラマン分光法を使う場合には光源としてレーザを使うのが一般的である。これは半導体からのラマン散乱光が微弱であるため、高出力且つ高い単色性を持った光を得ることができるレーザを用いることによって、散乱光の強度及びその波数精度を向上させることが可能なためである。このような方法を特にレーザラマン分光法と呼んでいる。本論文の場合、特に断らない限り、ラマン分光法と記述する。

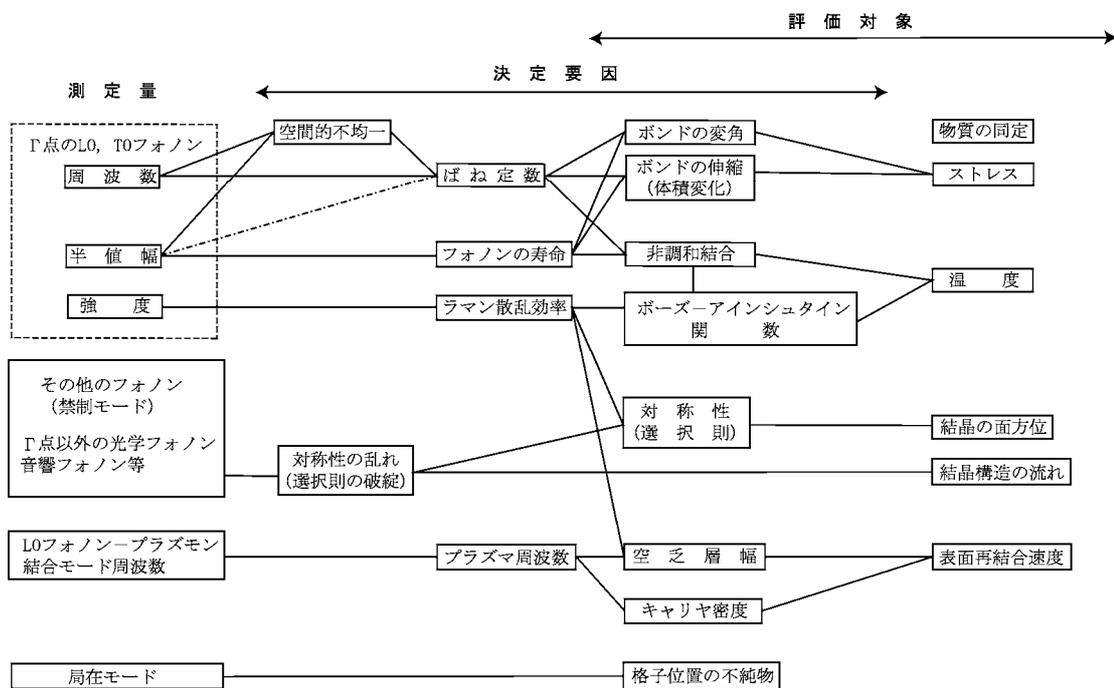


図 3.2 ラマン分光法によって測定できる量とそれらを決定している要因及び評価対象の例

ラマン分光法ではプローブとして光を用いるため様々な利点が挙げられる。次にいくつか列挙する。

- 室温、大気圧下での測定が可能である
- 非破壊、非接触の測定が可能である
- 入射光の径を変化させることによって、空間分解測定が可能である。特に顕微鏡を利用した顕微ラマン分光装置を用いることによって、 $1\mu\text{m}$ オーダーでの空間分解能が得られる
- 励起光の波長を変化させることにより、深さ方向のプロファイルをとることが可能である

ここで最後に挙げた深さ方向のプロファイルであるが、これは励起光の波長によって試料に進入する深さが異なることによって測定が可能である。

3.5 結晶の対称性とラマン散乱

一般に結晶には対称性が存在することが知られているが、それは空間群と呼ばれる群によって記述される。空間群とは、結晶における規則構造の構成単位自身内における対称操作と、構成単位を空間的に移動させて他の構成単位に重ね合わせる対称操作の組み合わせによって構成された群である。後者は並進群と呼ばれ、結晶の周期性に基づく並進対称に由来する並進対称操作の構成する群であり、前者は並進群を不変部分群としたときの空間群の因子群であり、結晶の点群と呼ばれ、これは結晶の基本的構成単位であるブラベー (Bravais) 格子の対称性を反映する群である。詳しくはラマン散乱の専門書 [3] などに説明を委ねるが、結晶におけるラマン散乱の選択則は、これら対称性に起因していることがわかっている。以下にこれを簡単に説明する。

結晶内の μ 番目の原子の変位による電子分極率テンソル α は、式 (3.8) および式 (3.9) より

$$\alpha = \alpha^0 + \sum_{\mu} \alpha_{\mu}^0 A_{\mu} \exp[\pm i(\omega_{\mu} t - \mathbf{k}_{\mu} \cdot \mathbf{r})] + \dots \quad (3.15)$$

で与えられることはすでに述べたが、この式は結晶内の周期運動する分極率の時間変化を表していることは容易に理解できよう。この式 (3.15) における第 1 項目の α^0 は原子の平衡位置における分極率テンソルであり、これはラマン散乱には寄与していない。しかしながら、第 2 項目以降は励起光およびフォノンによって励起された分極率テンソルで、ラマン散乱に関与している。そこで、ラマン散乱に寄与している第 2 項目以降の項について結晶の対称性に関して考慮すると、例えば第 2 項目において、原子の基準振動モードを示す $\exp[\pm i(\omega_{\mu} t - \mathbf{k}_{\mu} \cdot \mathbf{r})]$ という周期性を与える部分に、周期性に基づく結晶の並進対称が反映されており、結晶における原子の平衡位置 (ブラベー格子の格子点) におけるフォノンによって励起された分極率テンソルを示す α_{μ}^0 のテンソル部分に、ブラベー格子の持つ対称性が反映していることがわかる。したがって、ラマン散乱が結晶の対称性によってその選択則を持つことが理解できる。

さらに、1 次、2 次、 \dots ラマン散乱の選択則を与えるテンソル α_{μ}^0 、 $\alpha_{\mu\mu}^0$ 、 \dots をそれぞれ 1 次、2 次、 \dots ラマンテンソルと呼ぶが、これらはいま述べたように結晶の対称性およびその結晶の持つ基準振動の対称性によって決定される。事実それらは群論的に 32 種の結晶族について調べられている。

また、ラマン散乱光強度 I は、入射光および散乱光と

$$I \propto |\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{R} \cdot \mathbf{e}_s|^2 \quad (3.16)$$

の関係にある。ただし \mathbf{R} はラマンテンソルである。したがって、これがラマ

ン散乱の選択則を表していることがわかる。さらに式 (3.16) を用いると散乱光の結晶面特有の偏光方向を導くことができる。

通常、偏光を用いたラマン散乱 (偏光ラマン散乱) の実験配置は次のような記号で表す。

$$k_i(e_i e_s)k_s \quad (3.17)$$

3.6 カーボン材料のラマンスペクトル

炭素材料のラマンスペクトルを示す (図 3.3)。図 3.3 で見て分かるように、炭素材料ではラマン分光測定が有効であるのが分かる。他の手法では得るのが難しい内部構造に関する情報がラマンスペクトルから得られるからである。図 3.3 から分かるように、 1585 cm^{-1} 付近に 1 本のピークが観測される。結晶性が低下するにつれて 1355 cm^{-1} 付近に新たなピークが出現し、試料中の未組織炭素量の増加とともに相対強度が増大することが知られている。 1355 cm^{-1} の帰属は、今でもなお確実な解釈がされていない。しかし、相対強度、半値幅によって炭素材料の微細構造の評価に用いられている。

図 3.4 は本研究で 2 次のラマンピークを測定したので示しておく。

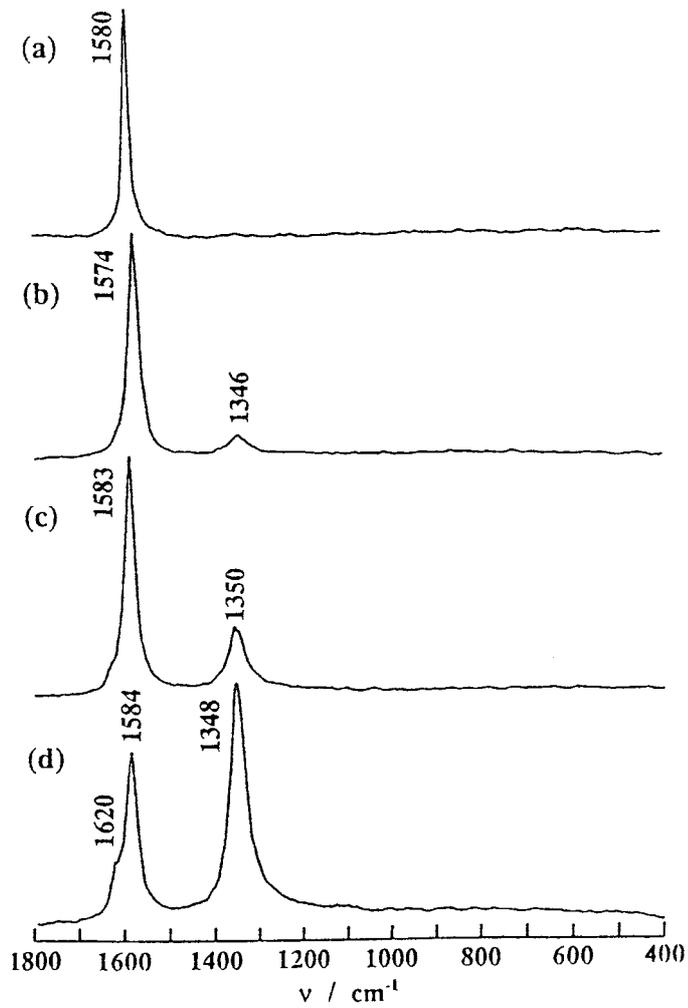


図 3.3 カーボン材料のラマンスペクトル（1次）。(a) HOPG(highly oriented pyrolytic graphite, 高配向性熱分解グラファイト)、(b) を含む沈殿物、(c) 沈殿物の外にあるナノチューブとナノパーティクル、(d) グラッシーカーボン [6] より引用

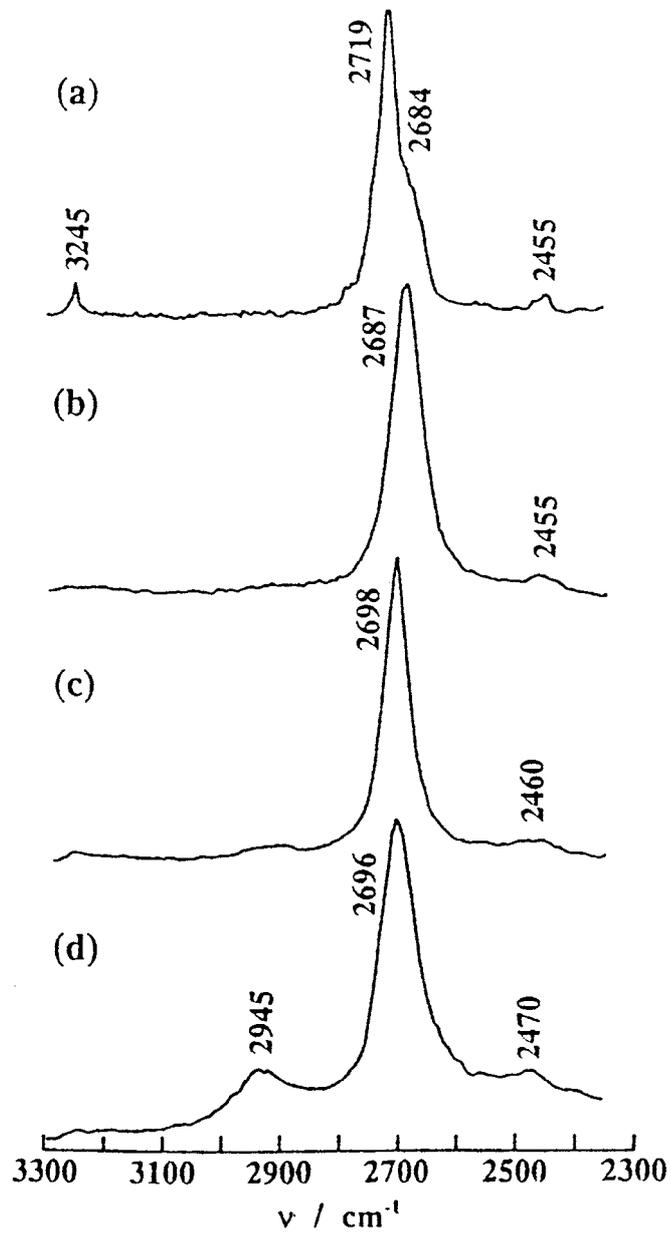


図 3.4 カーボン材料のラマンスペクトル（2次）。[6] より引用

3.7 カーボンナノチューブの振動モード

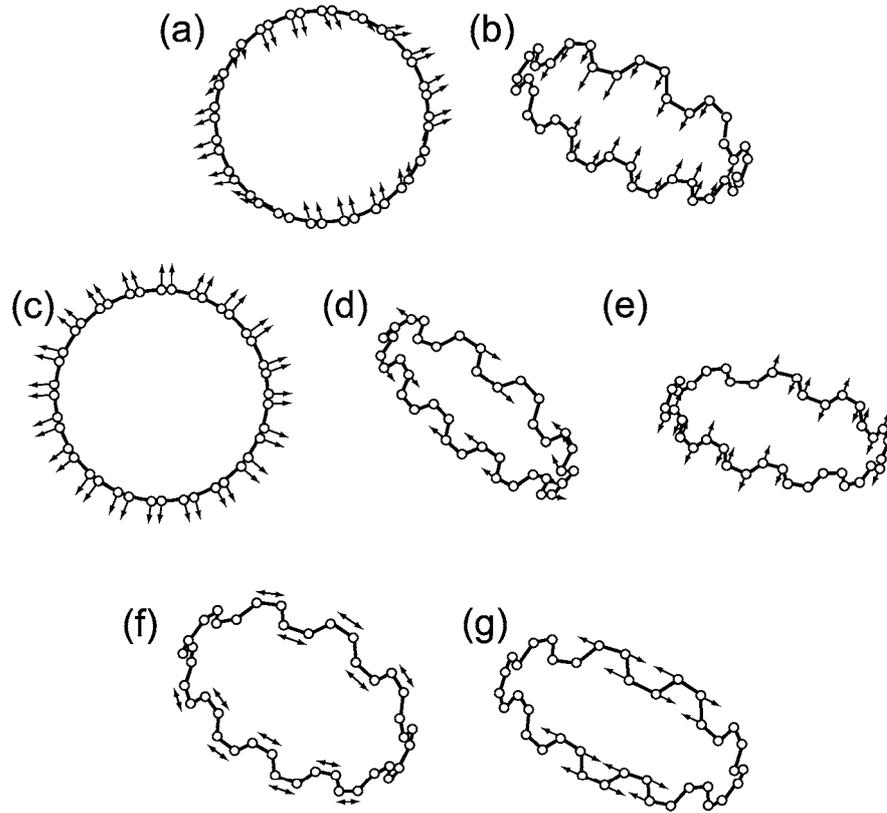


図 3.5 カーボンナノチューブ (10, 10) の振動モードと基準振動数 [7]

(a) E_{2g} : 17 cm^{-1} , (b) E_{1g} : 118 cm^{-1} , (c) A_{1g} : 165 cm^{-1} , (d) E_{2g} : 368 cm^{-1} , (e) E_{1g} : 1585 cm^{-1} , (f) A_{1g} : 1587 cm^{-1} , (g) E_{2g} : 1591 cm^{-1}

カーボンナノチューブにおいて、図 3.5 にあるような 7 種の振動モードが存在する。よってここでは、 500 cm^{-1} 以下の低波数領域と 1500 cm^{-1} 以上の高波数領域に分類することができる。

低波数領域のラマン振動モードについて述べる。低波数領域で重要な振動モードは、(c) の 165 cm^{-1} 付近に出てくる A_{1g} モードである。これは円筒形の同径方向に広がるモードであり、ブリージングモード (radial breathing type vibration modes, RBM) と呼ばれている。このモードは低波数領域の他のモー

ドよりも強く現れるという特徴がある。このピークが重要である理由として、このピークからカイラルベクトルや半径が求めることができる点である。これは理論計算から求められている [8][9][10]。

高波数領域のラマン振動モードは、高波数の E_{1g} 、 E_{2g} と A_{1g} の混合ピークは非常に強く現れ、G (graphite) バンドピークと呼ばれる。主にこのGバンドピークでグラファイト (カーボンナノチューブ) の構造的な評価を行うことが多い。またこのピークも他のピークと同様に直径に依存しているが、低波数の A_{1g} に比べ、ピークのシフト幅が狭いということと、付近にピークがあることより、そのような評価をすることはできない。

低波数と高波数の間にある中波数領域には、 1355 cm^{-1} 付近に現れるピークがある。これは理論計算においては存在しないピークであるが、必ず実験では現れてくる。今だに統合的な見解が出ていないピークである。このピークは経験的に、D (disorder) バンドと呼ばれ、グラファイト面内の乱れや、欠陥に起因しているピークではないかと言われている。

3.8 測定系

この章では本研究で用いた顕微ラマン分光装置について述べる。

この装置の構成は、レーザ、顕微鏡、ラマン分光器、制御用コンピュータに分けることができる (図 3.6)。レーザはアルゴンイオンレーザを用いた。また顕微鏡は OLYMPUS 社製 BH2-UMA の工業用光学顕微鏡に、CCDカメラを接眼部分に固定したものである。ラマン分光器は Renishaw 社製 System 1000 を用いた。

この分光器の特徴は、受光部分に CCDチップを使用したことで測定時間が短縮された点、目的によってフィルターなどの交換が可能である点、グレーティングを動かすことで長い波数範囲を測定可能な点などが挙げられる。

本研究では、このラマン分光装置に「スーパーノッチフィルター (super notch filter)」又は「ネクストフィルター (NExT filter)」という特殊なフィルターを装着させ、レイリー光の付近までの低波数領域の測定を可能にした。

スーパーノッチフィルターはレーザのレイリー光部分を 10^8 分の 1 まで減光しているため、 50 cm^{-1} からの測定が可能である。ただしこのフィルターは入射光の波長毎に合せたものが必要になるという欠点がある。

ネクストフィルターはフィルターという名前がついているが、実際は回折格子とミラーで構成されたものであり、波長毎に回折格子を調整することで測定ができる。またネクストフィルターは 10 cm^{-1} からの測定が可能である。しかし回折格子を組み合わせることでラマン光が減少し、信号強度が弱くなることにより測定時間がかかるという欠点がある。

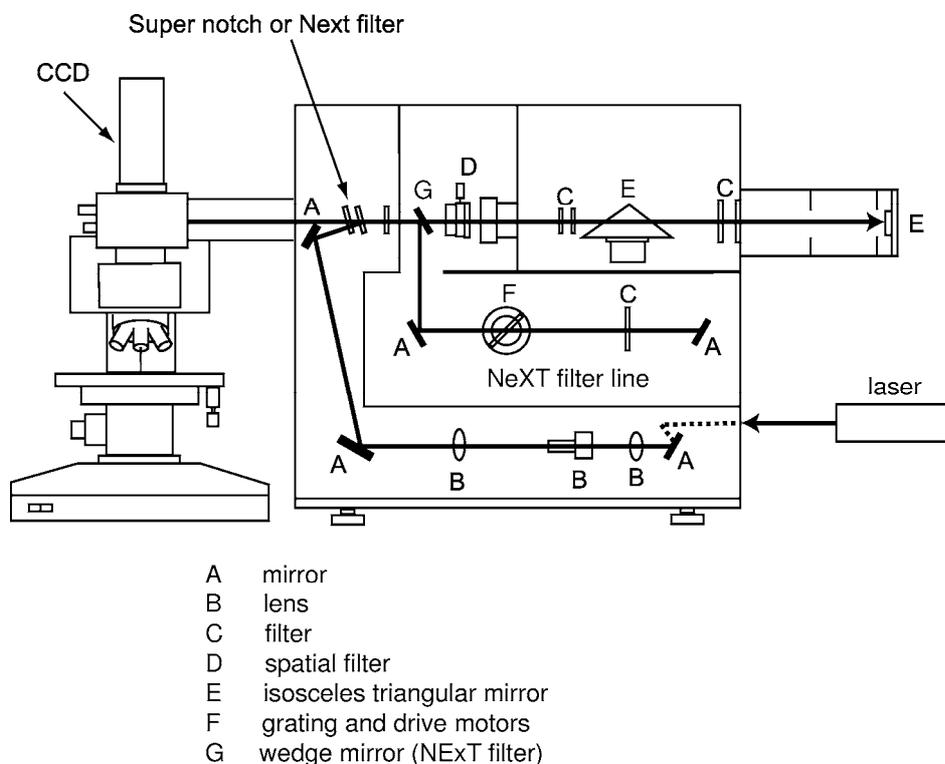


図 3.6 RENISHAW SYSTEM1000

3.9 まとめ

以上、ラマン分光法の基礎的な理論と得られる情報及び、本研究の主題であるカーボンナノチューブのラマン分光法について述べてきた。また前章と同様に、詳細なことは次の参考文献を参照して頂きたい。

C. V. Raman の発見から 75 年もの時間が過ぎていき、多くの研究者がこの評価技術の恩恵を受けてきた。その評価対象も当初は化学分野に始まり、現在では半導体での利用がなされている。本章でも述べてきたように、未来の半導体材料であるダイヤモンド（2008 年頃実用化）を始め、カーボンナノチューブ（2005 年以降実用化）にとって有効な評価手法である [11]。これまでの足跡でも分かるように、ラマン分光法はさらに発展し、その領域も広がっていく技術である。

第3章の参考文献

- [1] C. V. Raman, *Indian J. Phys.* **2**, 387(1928)
- [2] 河東田 隆, 「レーザラマン分光法による半導体評価」, 東京大学出版会, (1988)
- [3] 濱口 宏夫, 平川 暁子, 「日本分光学会測定法シリーズ 17『ラマン分光法』」 (学会出版センター)
- [4] 河東田 隆, 中村 友二, 応用物理
- [5] 中島 信一, 三石 明善, 応用物理 **53**, 588(1984)
- [6] N. Chandrabhas *et al.*, *PRAMA-J. Physics* **42**, 375 (1994)
- [7] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, “Physical Properties of Carbon Nanotubes” , Imperial College Press
- [8] P. C. Eklund, J. M. Holden and R. Al-Jishi, *Carbon* **33**, 959 (1995)
- [9] R. Al-Jishi, L. Venkataraman, M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, *Phys.Rev. B* **51**, 11176 (1995)
- [10] R. Saito, T. Takeya, T. Kimura, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, *Phys.Rev. B* **57**, 4145 (1998)
- [11] 日本経済新聞、1月15日 11面 (2003)

第4章

後方散乱法での測定結果・考察

4.1 はじめに

本章では単層ナノチューブ (Single-Wall Nanotubes, SWNT) 及び多層ナノチューブ (Multi-Wall Nanotubes, MWNT) のカーボンナノチューブのレーザラマン測定結果から、ピークの帰属、精製処理が試料に与える影響を述べる。

4.2 構造の異なるカーボン材料のラマンスペクトル

ここでは、カーボンナノチューブにおけるレーザラマン分光法の有効性を述べる。

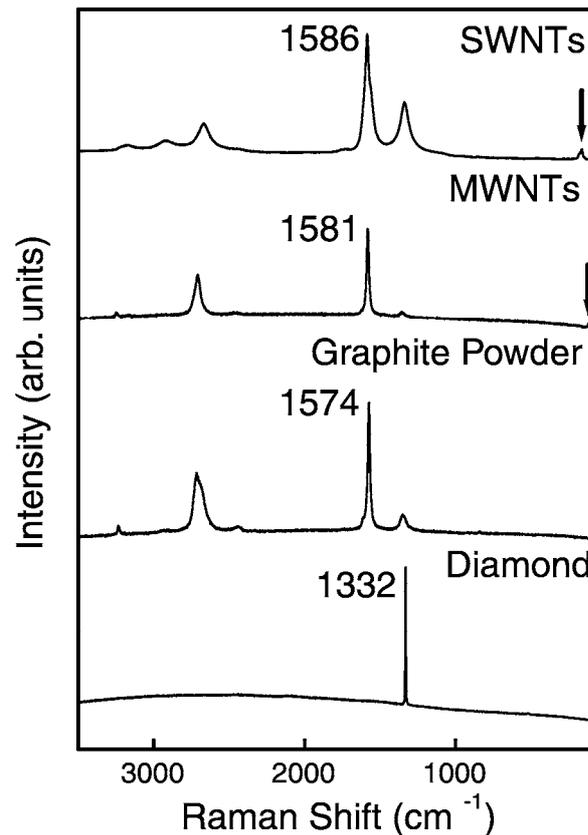


図 4.1 構造の異なるカーボン材料のラマンスペクトル。1 番上から単層カーボンナノチューブ、多層カーボンナノチューブ、グラファイト粉末、ダイヤモンド。

4.2.1 結果

図 4.1 に様々な構造の異なるカーボン材料のラマンスペクトルを示す。カーボンナノチューブでは、ブリージングモード (RBM) が小さく出ており、また G バンドも 1580 cm⁻¹ 付近にあった。またグラファイト粉末は、G バンドが

1574 cm^{-1} にピークが出ていた。ダイヤモンドは他の試料とは異なり、ダイヤモンド特有の 1332 cm^{-1} にピークが現れていた。

4.2.2 考察

このスペクトルにおいては、単層と多層のカーボンナノチューブでは違いが余りなく、100 cm^{-1} 付近のブリージングモードを同様に測定できた。3章でも述べたが、このモードはチューブが呼吸をするような振動モードである。よってこれはナノチューブ特有のピークであるが、構造上などの面から多層ではあまりブリージングモードが観察されない。しかしながら、この試料では強く観察された。本来、グラファイト粉末と多層カーボンナノチューブの違いは余りない。それはチューブ径が 10nm 程度と大きいため、ゾーンフォールディングの効果が少ないこと、また 2 層以上の重なりで構成されているため、グラファイトの振動モードと変わらない。本研究ではブリージングモードの有無と、G バンドピークの位置が少し異なっていた。しかし G バンドの位置は、チューブの直径に依存してくるので一概には言えない。ただし D バンドの 2 倍波では、グラファイト粉末の方が少し広がっていることが分かった。

同じカーボン材料でも、ダイヤモンドは他のグラファイト材料とは明らかに違い、1332 cm^{-1} に強く鋭いピークが現れた。

以上のことより、ピーク位置の違い、ピークの半値幅及び、ピークの本数から、ラマン分光法がカーボン材料の同定の有効な測定法であることが確かめられた。本研究においては、試料のグラファイト的な部分の有無を確かめることのできる評価法であることが分かった。

4.3 精製処理による単層・多層カーボンナノチューブのラマンスペクトルの変化

本節では、4.3.1及び4.3.2で精製処理の基準となるスペクトルを示し、それ以降で精製処理及び、化学修飾処理のスペクトルの変化について述べる。

4.3.1 高純度単層カーボンナノチューブのラマンスペクトル

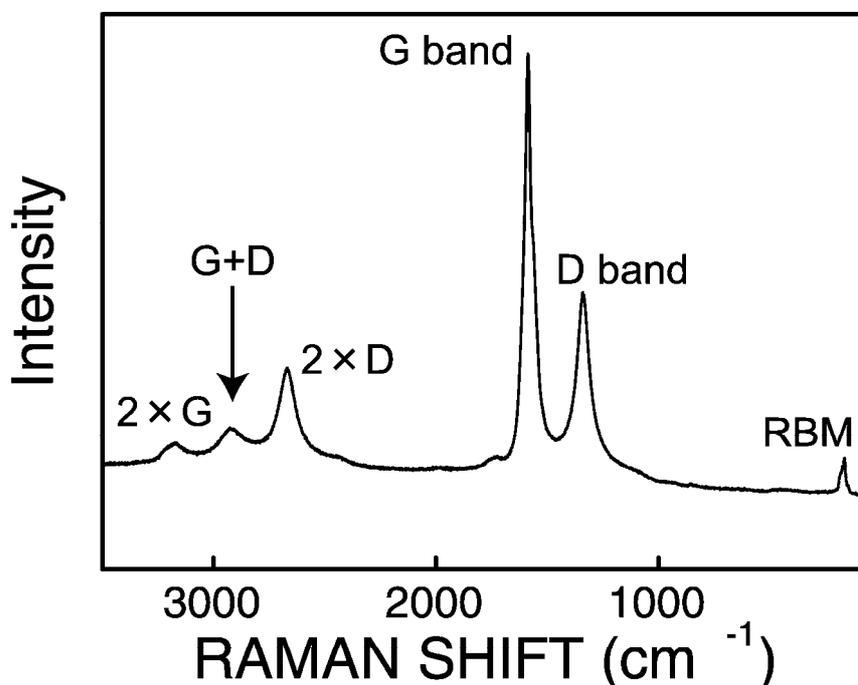


図 4.2 高純度単層カーボンナノチューブのラマンスペクトル

図 4.2は市販品である高純度単層カーボンナノチューブのラマンスペクトルである。このラマンスペクトルは、精製処理過程における目標となる資料として示す。この試料は高純度単層カーボンナノチューブを有機溶媒に分散させ、シリコン (Si) 基板の上に滴下し作製したものである。

このスペクトルには、ブリージングモードのピーク、Dバンドピーク、Gバンドピークの3本のピークとその他の混合・2倍波の3本のピークが確認できる。R値 (I_D/I_G) も0.5程度であった。

4.3.2 多層カーボンナノチューブのラマンスペクトル

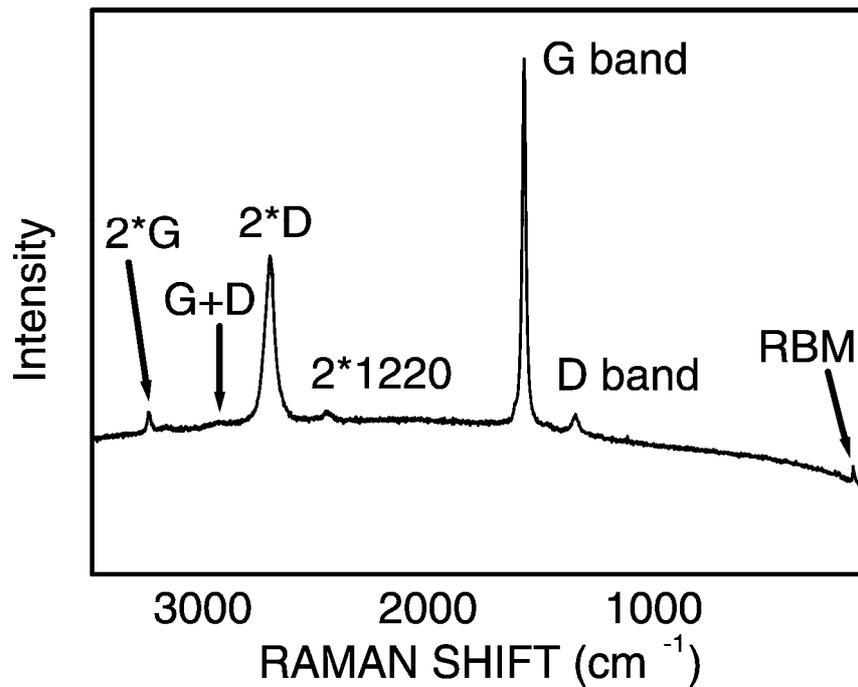


図 4.3 多層カーボンナノチューブのラマンスペクトル

図 4.3 はシリコン上にプラズマ CVD で作製した多層カーボンナノチューブのラマンスペクトルである。このラマンスペクトルは単層の時と同様に、目標となるものとして示す。

このスペクトルでも単層カーボンナノチューブと同様に、ブリージングモードのピーク、Dバンドピーク、Gバンドピークとその他の混合・2倍波のピーク 7本のピークが出ていた。

4.3.3 精製処理過程での表面変化の観察

(1) 単層カーボンナノチューブ

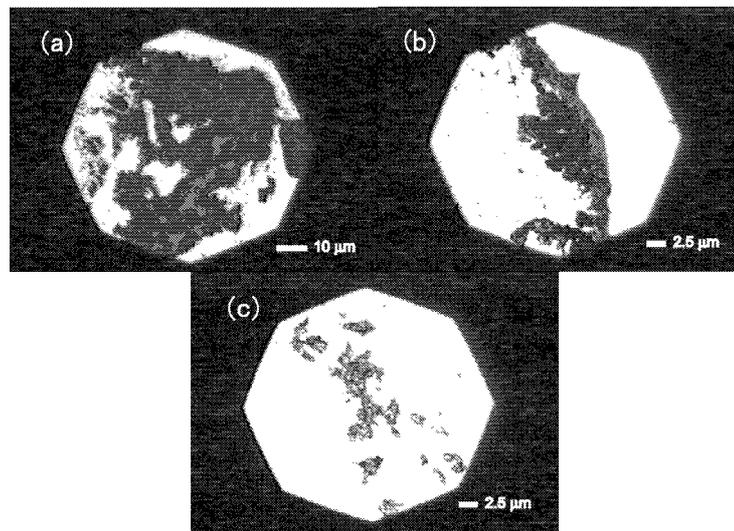


図 4.4 単層カーボンナノチューブの光学顕微鏡像。(a) 精製処理前、(b) 硝酸処理後、(c) 化学修飾後。

図 4.4 は単層カーボンナノチューブの精製処理過程の光学顕微鏡像である。この試料も有機溶媒に分散させ、カーボンナノチューブをシリコン基板上に滴下し作製した。そのため、濃い箇所と薄い箇所があるが、薄い箇所は有機溶媒の残留物が残っていると見られる。白い箇所はシリコン表面である。精製処理前後では余り変化が見られないが、化学修飾後では全体的にカーボンナノチューブが褐色に変化していた。

(2) 多層カーボンナノチューブ

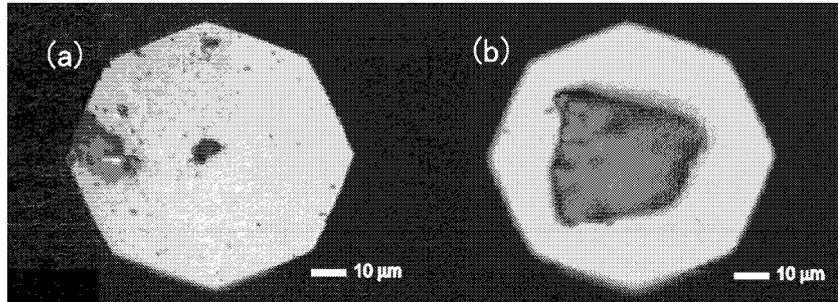


図 4.5 多層カーボンナノチューブの光学顕微鏡像。(a) 精製処理前、(b) 精製処理後。

図 4.5 は多層カーボンナノチューブの精製処理過程のものである。この試料も単層と同様に作製したものである。基本的には精製処理前後では余り変化が見られなかった。しかし処理前で分散していたものが、処理後では大きな塊状になることが分かった。

4.3.4 精製処理過程でのラマンスペクトルの変化

(1) 単層カーボンナノチューブ

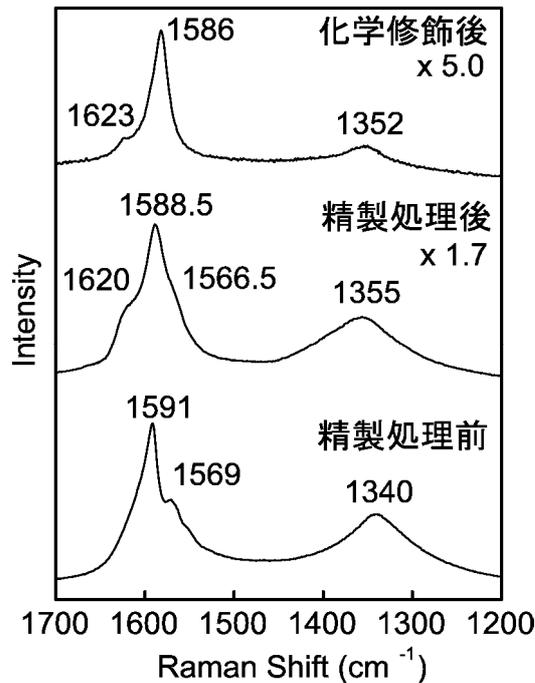


図 4.6 単層カーボンナノチューブのラマンスペクトルの変化（高波数）。数字はピークの波数。

図 4.6 のグラフは単層カーボンナノチューブ精製処理前後及び化学修飾後の高波数のラマンスペクトルの変化を表したものである。精製処理には硝酸を用いた。

精製処理前後を比較して、単層ナノチューブのラマンスペクトルは大きな変化が見られなかった。だが、精製処理を行うことで 1620 cm^{-1} のピーク (E_{2g}) が現れ、それぞれのピークがシフトすることが分かった。 1566.5 cm^{-1} にあるピークは、 E_{2g} の分散曲線がゾーンフォールディング効果により、 Γ 点に折り返されたために生じたものであると考えられる（詳細は参考文献 [1] による）。

化学修飾を行うことにより D バンドピークが小さくなり、R 値は 0.46 から 0.15 へ変化した。またピークがシフトするとともに、 1620 cm^{-1} 付近にある E_{2g} のピークが小さくなっていた。

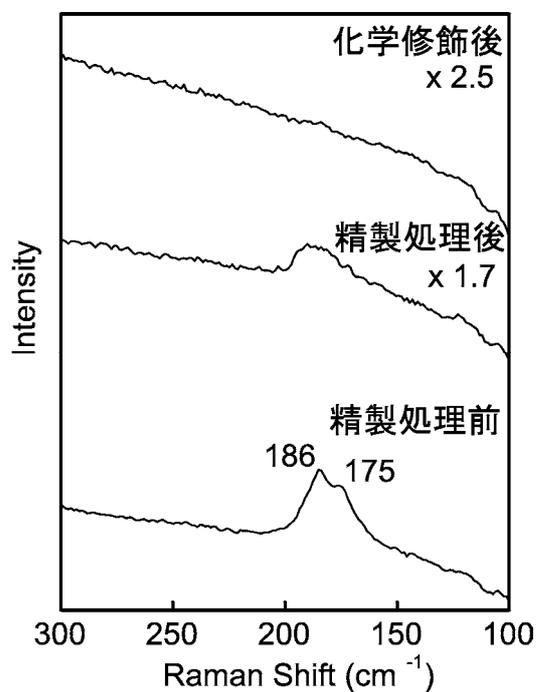


図 4.7 単層カーボンナノチューブのラマンスペクトルの変化（低波数）

低波数における変化を見るために、 $100\sim 300\text{ cm}^{-1}$ のラマンスペクトル変化を図 4.7 に示す。図にある値は上が波数、下がカイラルベクトルを示している。

精製処理前と処理後、化学修飾後の比較を行った。低波数側では変化が大きく、明らかにブリージングモードのピークが小さくなり、化学修飾後では消えてしまっていることが分かった。

(2) 多層カーボンナノチューブ

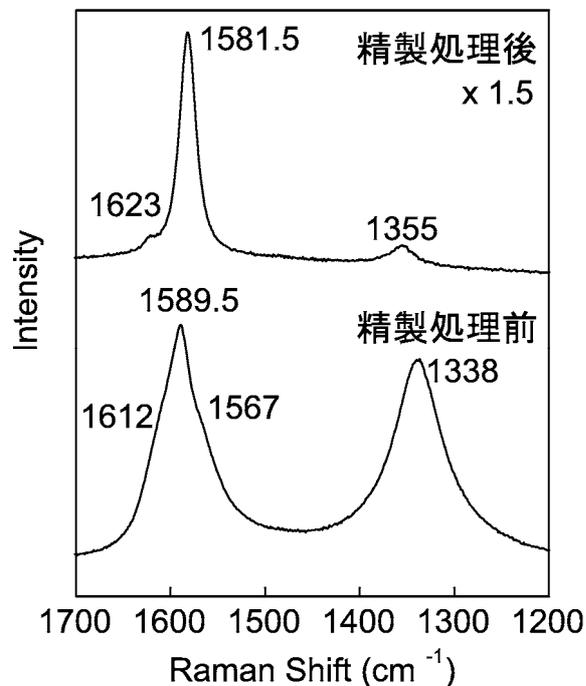


図 4.8 多層カーボンナノチューブのラマンスペクトルの変化（高波数）

図 4.8 は多層カーボンナノチューブ精製処理前後の高波数のラマンスペクトルの変化を表したものである。精製処理には、単層と同様に硝酸を用いた。数字は波数を示している。

精製処理を行うことにより、全体的にピークがシフトしていた。またDバンドピークは小さくなり、R値は 0.79 から 0.07 に減少している。Gバンドのピークも 1567 cm⁻¹ 付近及び 1612 cm⁻¹ 付近にあったピークが小さくなっていった。

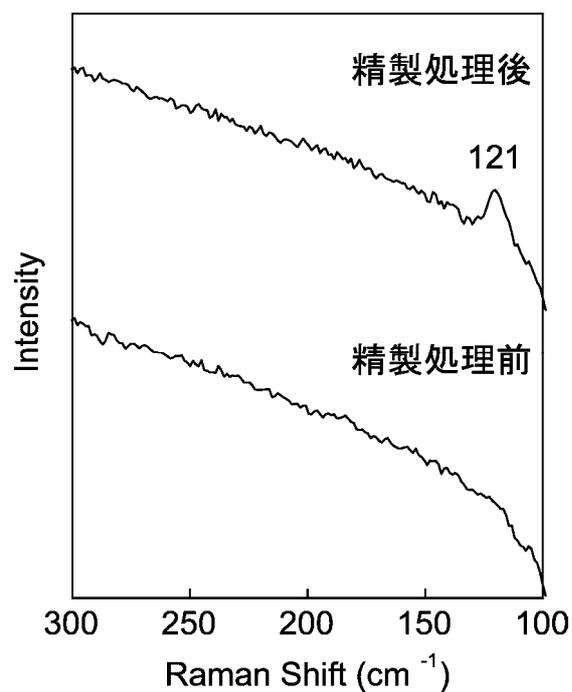


図 4.9 多層カーボンナノチューブのラマンスペクトルの変化（低波数）

図 4.9 は同じ試料、場所で低波数側を測定した結果のスペクトルである。単層の場合とは異なり、精製処理を行うことでブリージングモードが出てくることが分かった。

4.3.5 精製処理過程でのX線回折のスペクトルの変化

単層カーボンナノチューブをX線回折法を用いて評価した。図 4.10 は単層カーボンナノチューブのX線回折のスペクトルである。

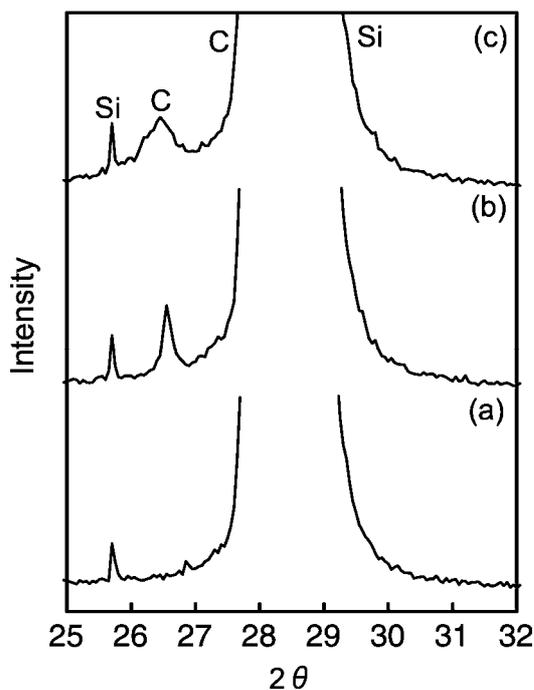


図 4.10 単層カーボンナノチューブの精製処理によるX線回折のスペクトル。
(a) 精製処理前、(b) 精製処理後、(c) 化学修飾後

単層カーボンナノチューブでは、グラファイト、シリコン及びカーボンとシリコンの混合ピークが存在していた。精製処理後と化学修飾後のグラファイトのピークを比較すると、ピークがややブロードに広がっていた。今回の試料では、精製処理前のグラファイトのピークが確認することができなかった。これはあらゆる方向にナノチューブが散乱しており、ピークが出なかったものと考えられる。

4.3.6 考察

単層・多層カーボンナノチューブの精製処理過程での表面及びスペクトルの変化から、どのような構造的変化があるのかを調べた。

精製処理の前後を比較してみると単層、多層を問わず、精製前のピークには複数の物質からなるピークが存在していることが分かった。そして精製処理を行うことによりピークの形が異なることも分かった。これは精製処理を行うことにより、副生成物が除去され、副生成物のピークが消えたことに因ると考えられる。よって、単層カーボンナノチューブの精製処理により除去されたピークを図 4.11 に示す。

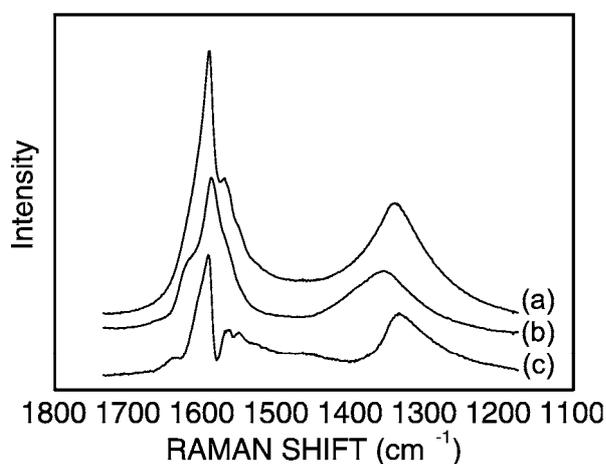


図 4.11 単層カーボンナノチューブの精製処理によるラマンスペクトル。(a) 精製処理前、(b) 精製処理後、(c) 精製処理により除去されたスペクトル

除去されたスペクトルの 1600 cm^{-1} 付近のピークは、波数から考えて、カーボン粒子及び非晶質カーボンのピークではないかと考えられる。また化学修飾により D バンドピークが小さくなっていた。これはナノチューブの完全な表面の六員環よりも、チューブのキャップや格子欠陥などの部分と結合した方が化学的に結合が容易で、化学結合により欠陥を減少させたからだと思われる。また単層の場合、精製処理前の X 線回折スペクトルのカーボンのピークが圧倒的に小さく、比べることはできなかった (図 4.10)。

次に多層カーボンナノチューブの精製処理により除去されたスペクトルを図4.12に示す。

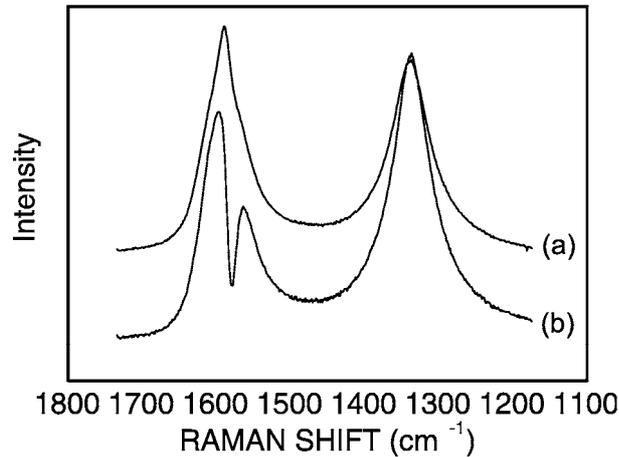


図 4.12 多層カーボンナノチューブの精製処理によるラマンスペクトル。(a) 精製処理前、(b) 精製処理により除去されたスペクトル

これもまた単層の時と同様に、副生成物の除去によるスペクトルの変化が生じたと考えられる。

多層は単層の場合とは違い、精製処理におけるDバンドピークの大きな変化があった。これは、副生成物が基本的に格子欠陥などの構造的な乱れを多く含んでいることから、Dバンドピークに変化があったと考えられる。得られた情報から、精製処理を行うことで副生成物の除去が行われたと考えられる。

次に低波数について考察する。

単層の場合、精製処理を行うことでブリージングモードが乱れた様なスペクトルに変化した(図4.7)。これは精製処理に用いた硝酸が、何らかの影響を及ぼしたものと考えられる。考えられる原因として、硝酸が化学的に不安定な五員環で構成されるキャップ層に影響を与えたと考えられる。化学修飾後のスペクトルでは、完全に見えなくなってしまった。これはナノチューブ表面に修飾分子が結合し、円筒が呼吸をするようなモードであるブリージングモードに影響を及ぼしたと思われる。側面が化学修飾されたナノチューブはブリージングモードが出ないとの報告がある [2]。

多層と単層とは結果が異なった。多層の場合、精製処理前には無かったピークが、精製処理後の低波数にピークが出現した(図4.9)。多層のブリージングモードは発見されてから日が浅く、まだまだ分からないことが多い。本研究に

おいてはどういうメカニズムなのかは分からなかったが、これについてはまだ様々な実験が必要である。

4.4 まとめ

以上、カーボン材料の評価、精製処理・化学修飾の影響の評価を行った。カーボン材料でのレーザラマン分光法の有効性を確立し、化学修飾処理において、精製処理・化学修飾を行うことでカーボンナノチューブ自体どのような変化があるかが分かった。本研究で明らかにしたことは以下の通りである。

- ① 精製処理により不純物の除去が行われ、カーボンナノチューブ自体にも影響があったことを明らかにした
- ② 化学修飾処理では、ブリージングモードが消失したことより、化学的に安定な側面にも修飾分子が結合していることを明らかにした。

以上のことから本研究の結果は、カーボンナノチューブのプロセスにおいて大変重要なデータであると思われる。

第4章の参考文献

- [1] A. Kasuya, Y. Sasaki, Y. Saito, K. Tohji and Y. Nishina, *Phys.Rev.Lett.* **78**, 4434 (1997)
- [2] E. T. Mickelson, C. B. Huffman, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, R. H. Hauge and J. L. Margrave, *Chem. Phys. Lett.*, **296**, 188 (1998)
- [3] R. Saito, *et al.*, *Phys.Rev.Lett.*, **B 57**, 4145 (1998)
- [4] R. Saito, *et al.*, *Phys.Rev.Lett.*, **B 59**, 2338 (1999)
- [5] R. Saito, *et al.*, *Phys.Rev.Lett.*, **B 61**, 2981 (2000)
- [6] R. Saito, *et al.*, *Phys.Rev.Lett.*, **B 64**, 085312 (2001)

第5章

角度に対するラマン強度の測定結果 及び考察

5.1 はじめに

本章ではカーボンナノチューブの新しい評価技法を検討したので報告する。今までは完全な後方散乱法を用いて、角度依存特性をとった例は他の材料においても報告が無い。カーボンナノチューブのユニークな構造より、ラマン分光法における配向依存特性の評価の結果及び考察を述べる。

5.2 カーボンナノチューブの傾きとラマン強度の関係

レーザラマン分光法での評価を行う場合、配向面によりスペクトルの変化が生じる。この方法はGaAsにおいても用いられており、ラマンの選択則によりピークの強度に変化が見られることが知られている。これは偏光をかけない、つまりあらゆる電界方向を持った入射光においても成立することが知られている [1]。以上のことより、カーボンナノチューブでの応用を検討し、測定を行った。

5.2.1 結果

シリコン基板に垂直配向した多層カーボンナノチューブをゴニオステージを用いて少しずつ傾け、ラマン強度の変化を観察した (図 5.1)。基板に垂直に成長していることから、カーボンナノチューブの軸方向を z 軸とし、0度の場合、レーザの入射方向は z 軸方向と並行になる。また90度の場合には、 x 軸方向からの入射になる。

図 5.2 はシリコン基板上に、メタンと水素の混合ガスによる直流プラズマCVD法を利用して作製した試料の電子顕微鏡像である。またナノチューブを垂直に成長させる方法は、ナノチューブを成長中に電界を z 軸方向に印加させることにより成膜したものである。

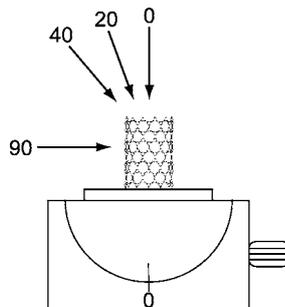


図 5.1 測定方法の概略図 (矢印はレーザの入射方向、数字はゴニオステージの角度)。

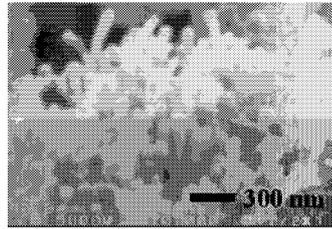


図 5.2 高配向の多層カーボンナノチューブの電子顕微鏡像
(富士通研究所より提供)

図 5.3 は高配向の多層カーボンナノチューブのピーク強度の変化を表している。角度は0 から 45 度まで 5 度ずつ測定し、基板を垂直に傾けた 90 度を測定した。45 から 90 度までは測定装置の都合により、測定することが不可能であった。測定はレーザによる熱の影響を考え、時間を空け測定を行った。またデータは信頼性を高めるために複数回測定を行い、平均をしたものである。

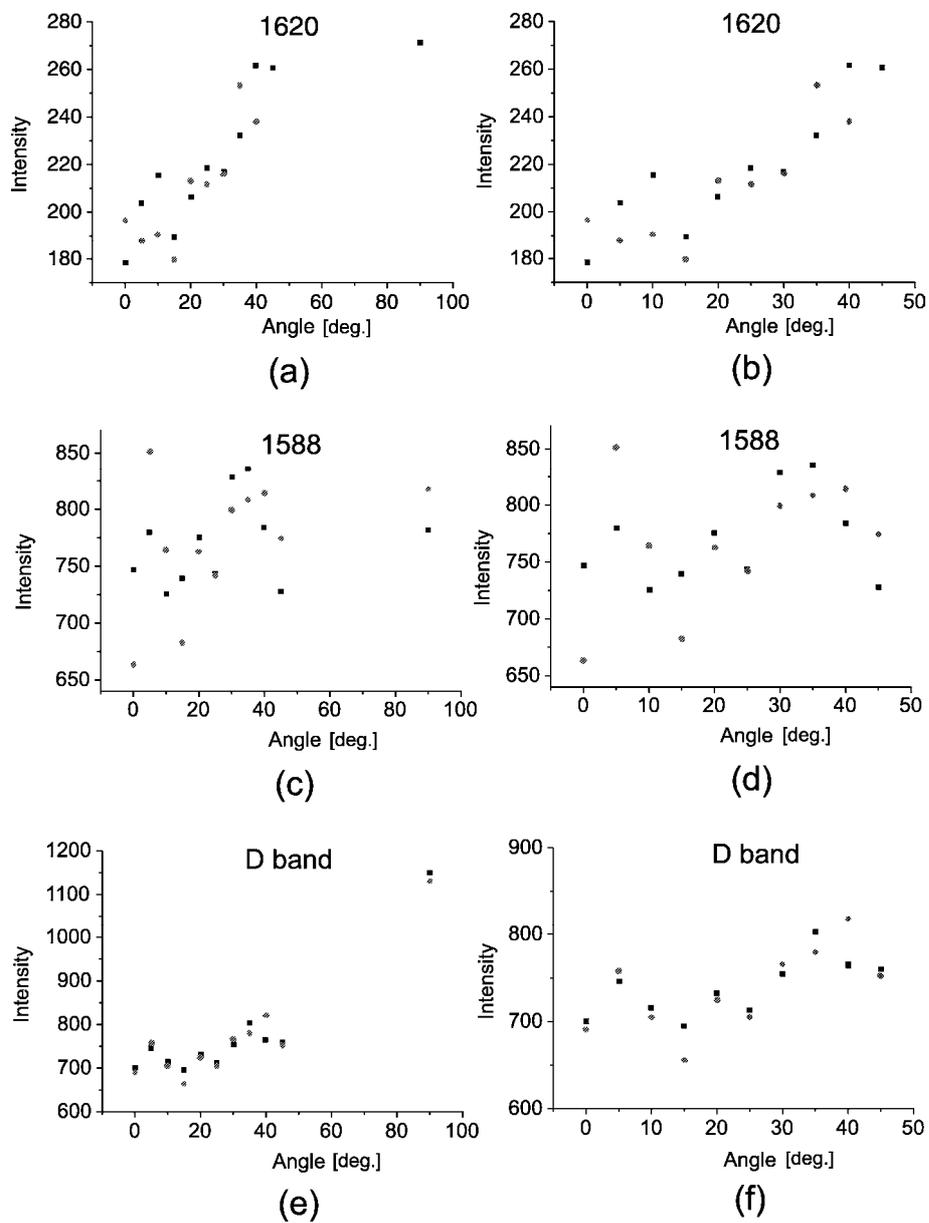


図 5.3 ゴニオステージを利用した高配向多層カーボンナノチューブのピーク強度の変化。左列が0から90度まで、右列が0から45度まで拡大したもの。数字はピークのおおよその位置。

1620 cm^{-1} 付近にあるピークは、傾斜が大きくなることにより増加していることが分かる。0 から 45 度まで増加し、90 度と同程度の強度を持っていた。G バンドピーク (1588 cm^{-1}) の場合、強度変化は大きいと同時に増減が激しかった。構造の乱れを表すとされている D バンドピーク (1355 cm^{-1}) は、0 から 45 度までゆるやかに増加し、90 度では急激に強度が強くなっていることが分かった。

この結果と新たに測定結果を加え、R 値を求めた (図 5.4)。

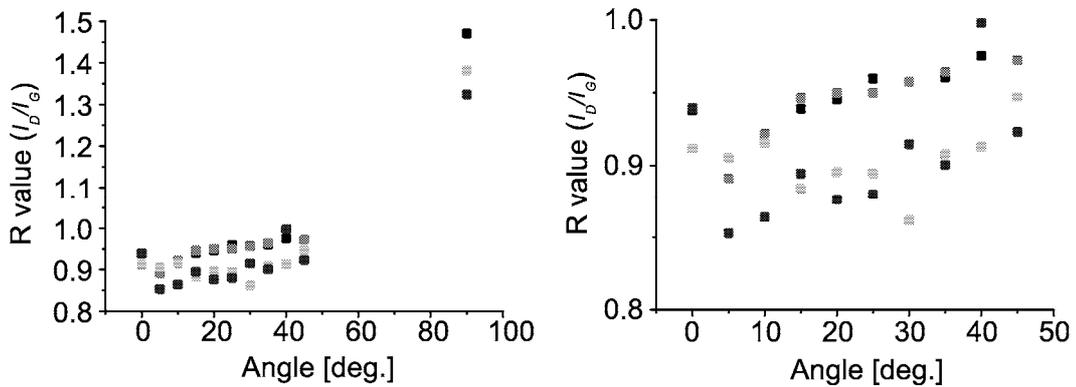


図 5.4 G バンド、D バンドの変化による相対強度 R 値の変化。

R 値は傾斜が増すと増大していく様子が分かる。また 90 度で D バンドが最大になっていたことより、R 値は最大になっていた。

5.2.2 考察

この試料は理論計算 [2] と、 E_{1g} 、 A_{1g} 及び、 E_{2g} の混合ピークの形から考えて、この多層カーボンナノチューブはアームチェア型に近いと考えられる。

図 5.5 はアームチェア型の高波数における振動モードを表したものである。これらのピークは out-of-phase での振動である。本研究では行っていないが、ここから偏光特性が測定できることが容易に想像できる。

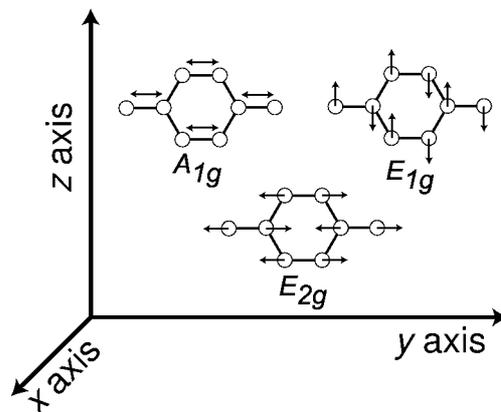


図 5.5 アームチェア型の高波数における E_{1g} 、 A_{1g} 及び、 E_{2g} の振動モード。

ここでゴニオステージによって、ラマン強度が変化するのは主に 1620 cm^{-1} と D バンドである。レーザをチューブの z 軸方向から側面方向 (x 軸方向) に変化するにつれ、ラマン強度が増していることが分かる。カーボンナノチューブは元々グラフェンを巻いたものであるから、これを展開してグラフェンとして考えられる。図 5.5 より、 1620 cm^{-1} の E_{2g} ピークは円筒方向 (y 軸方向) に面内伸縮振動である。これより電場方向を x 軸方向にすることにより強度が強くなるものと考えられる。このことは単層カーボンナノチューブ (アームチェア型) でも同様の報告されている [3][4]。しかし論文そのものの数がまだ少ない。現在、多層カーボンナノチューブでは報告があまりなく、その内容もあまり議論されていない [6]。

次に 1588 cm^{-1} の場合だが、このピークには 2 本のピークが含まれていることは前述した通りである。この 2 本のピークは E_{1g} 及び A_{1g} で、今回はピーク分離が行えなかった。これは基板のブロードなピークによる影響があるものと考えられる。図 5.5 より、個々のピークについて考えると、 A_{1g} は円筒方向の面内ストレッチ振動であることから、 A_{1g} は E_{2g} と同様に、傾斜角を大きくす

ればピーク強度が増すと推測が可能である。しかし、複合ピークの E_{1g} ピークは円筒方向ではなく、軸方向への、更に第1近接原子は逆方向の振動モードである。このことより、ゴニオステージで傾斜角を大きくすれば、ピーク強度は A_{1g} とは別の変化が起こると思われる。図 5.3 の (c) 及び (d) を見る限り、 E_{1g} 及び A_{1g} の重ね合わせのため、若干だが増減している様に見える。これに関してはもっと深く調べる必要がある。

Dバンドについて述べる。Dバンドピークの起源は様々な推論がなされている。しかし、今ひとつ決定的なものが無いということは前述した通りである。このような中、「構造の乱れに起因するピーク」という不明確な説明で済まされている。本研究において、 E_{2g} と同様に傾斜とともに強度が大きくなっていったことから、Dバンドも E_{2g} ピークと同じ様に、グラフェンの面内の振動に近いものであると推測できる。

最後にこの結果を踏まえ、次のような新しい評価方法を考案した。本研究はアームチェア型のカーボンナノチューブだったが、これがジグザグ型になると振動モードは図 5.6 に変わる。

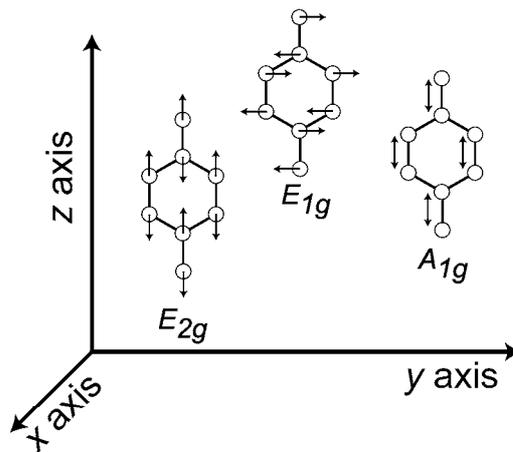


図 5.6 ジグザグ型の E_{1g} 、 A_{1g} 及び、 E_{2g} の振動モード。

これより A_{1g} は z 軸方向への振動になり、 E_{2g} もまた同様に変化していることが分かる。また E_{1g} は逆に y 軸方向への振動に変化していることが分かる。

アームチェア型の単層カーボンナノチューブの偏光特性と 0° から 30° までの配向依存特性を、同時に測定した報告があったので、図 5.7 に示す [7]。

これからアームチェア型の場合、傾斜が大きくなると増加するピークは E_{2g}^{TO} 、 A_{1g}^{TO} 及び E_{1g}^{LO} だということが分かる。

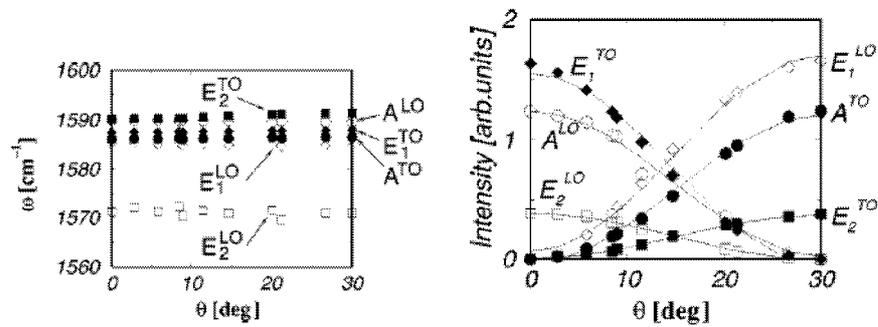


図 5.7 アームチェアー型の単層カーボンナノチューブの偏光特性と配向依存特性 [7]。左：波数変化、右：強度変化。

次にアームチェアー型とジグザグ型の偏光した振動モードを図 5.8 に示す。

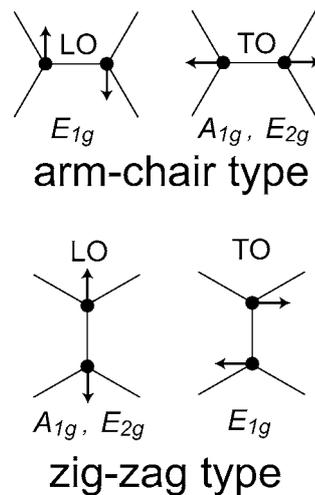


図 5.8 アームチェアー型とジグザグ型の偏光した主な振動モード [7]。

図 5.8 より、もちろんLOとTOの表示は異なるが、アームチェアー型とジグザグ型では90°回転したものだということが分かる。これよりジグザグ型の偏光特性も図 5.7 の結果に沿うことが予想される。

以上より、ジグザグ型の場合、アームチェアー型の場合と逆になり、傾斜を大きくすると E_{1g} のピーク強度が増大すると予想される。この測定手法と偏光特性を組み合わせることにより、カーボンナノチューブがどのタイプであるのか

が明らかになると考えられる。但し、この方法ではカイラル型について議論できない。しかし、カイラル型はカーボンナノチューブを作製する際、他のタイプに比べ圧倒的に少数であることより、無視することができる。

5.3 まとめ

以上、本研究において角度依存に対するラマン強度の測定結果を示した。以下が本研究で明らかになったことである。

① 配向依存特性の測定を提案し、Gバンドの変化及びDバンドの変化を明らかにした。

② 配向依存特性を測定することにより、カーボンナノチューブのタイプを識別する方法を見出した。

以上、本章の研究で見出した新しい成果である。

さらに言えば、長い間、どのような原因によるものか分からなかったDバンドピークについても、本研究結果から様々な事が分かり、ある程度いくつかの議論に絞られてくる。よって、これらの新しい手法が確立されれば、カーボンナノチューブに留まらず、他の材料においても有効な評価手段の1つになると考える。

第5章の参考文献

- [1] 河東田 隆, 「レーザラマン分光法による半導体評価」, 東京大学出版会, (1988)
- [2] R. Saito, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon nanotubes*, Imperial College Press, 197 (1998)
- [3] R. Saito, T. Takeya, T. Kimura, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, *Phys.Rev.*, **57**, 4145 (1997)
- [4] A. Jorio, *et al.*, *Phys.Rev.B*, **65**, 121402 (2002)
- [5] Kiyoshi Otsuka, Takeshi Seino, Shoji Kobayashi, Sakae Takenaka, *Chem.Lett.*, 1179 (1999)
- [6] A. M. Rao, *et. Al.*, *Phys.Rev.Lett.*, **84**, 1820 (2000)

第6章

レーザの波長依存に対する測定結果 及び考察

6.1 はじめに

本章では、レーザの波長依存特性の評価及び測定結果を述べる。

6.2 レーザの波長によるスペクトルの変化

この方法は、カーボンナノチューブがカイラルベクトルにより、ある程度の範囲内でバンドギャップの変化を持つことが、理論的にも実験的にも分かっている [1]-[7]。これより励起エネルギーを変化させることで、スペクトルに変化が生じるのではないかと検討し、評価を行った。

6.2.1 結果

図 6.1 は、多層カーボンナノチューブの波長依存によるスペクトルの変化を示したものである。レーザの波長は、アルゴンイオンレーザの 514.5 nm (2.41 eV) と 476.5 nm (2.60 eV) を使用した。測定には、精製処理を施していない単層・多層カーボンナノチューブを使用した。

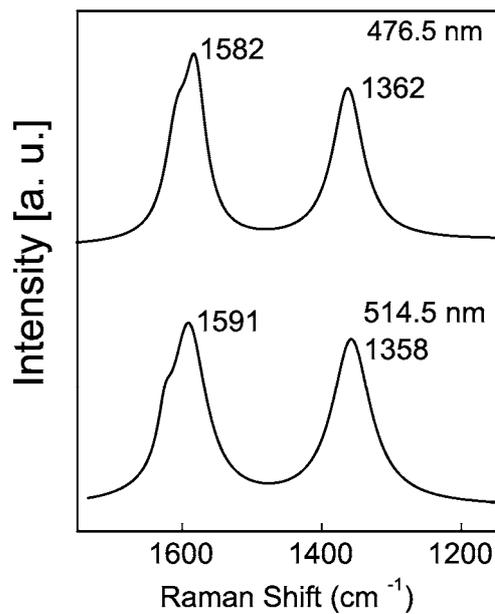


図 6.1 多層カーボンナノチューブの波長依存性

一様に波長が 476.5 nm の場合、Gバンドピークの半値幅が狭くなっていることが分かる。また全体でのピークのシフトが起っていた。

次に単層カーボンナノチューブの波長依存によるスペクトルの変化を図 6.2、3 に示す。単層カーボンナノチューブの高波数側のスペクトルでは、Dバンドピーク強度の変化が大きかった。また多層の時と同様にピークシフト及び、半値幅が狭くなっていた。

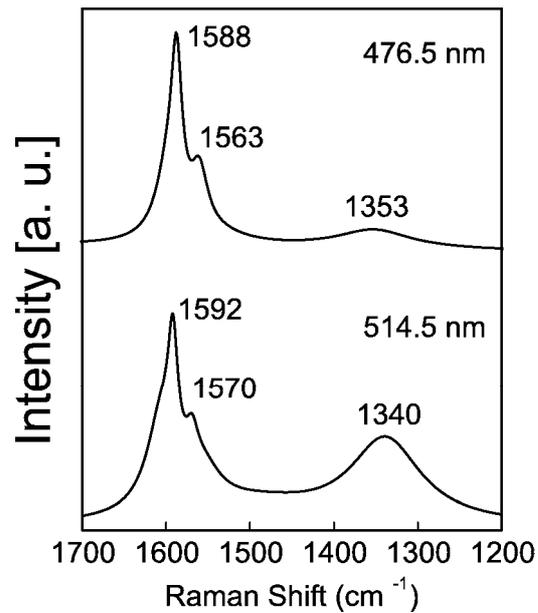


図 6.2 単層カーボンナノチューブの波長依存性（高波数）。

低波数側のスペクトルでは、ブリージングモードのピークの形に大きな変化が見られた。ピーク分離をすると、やはりピークシフトが起きていた。

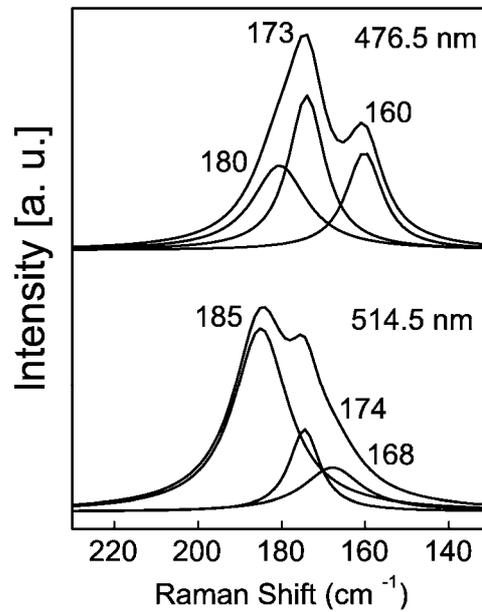


図 6.3 単層カーボンナノチューブの波長依存性（低波数）。

6.2.2 考察

図 6.1、2、3 から、レーザの波長が 514.5 nm から 476.5 nm に変えることで、ピークが全て低波数へシフトしていることが分かった。しかしこれはレーザの波長によって、ピーク自体がシフトした訳ではない。だが、このシフトはレーザの波長（エネルギー）に関係していることには違いないが、このレーザのエネルギーと、あるカイラルベクトルを持つカーボンナノチューブのバンドギャップ（又は電子遷移の振動数）が同程度になったことにより、スペクトルに隠れて出ていなかった少数のカーボンナノチューブのピーク強度が強まったと考えられる。これは「共鳴ラマン散乱」という。この共鳴ラマン散乱について説明を簡単にする。

ラマン散乱強度 S 、励起光源の強度 I 、及び励起光源の振動数 ν とする。その関係式は式 (6.1) に表す。

$$S = K(\nu - \nu_{ab})^4 |\alpha|^2 I \quad (6.1)$$

ここで K は定数、 α は分極率、 h はプランク定数である。 ν_{ab} は

$$\nu_{ab} = \frac{E_b - E_a}{h} \quad (6.2)$$

であり、元のエネルギーレベル E_a にあった分子が ν との相互作用によりエネルギーレベル E_b に遷移したときに放出される振動数 $\nu - \nu_{ab}$ の光、つまりラマンの振動数である。よってラマン強度は $|\alpha|^2$ に比例することが分かる。 α を簡単に記述すると、

$$\alpha = \frac{e^2}{m} \sum \frac{f_{ij}}{\nu_{eij}^2 - \nu} \quad (6.3)$$

となる。ここでの e 、 m は、それぞれ電子の電荷及び、電子の質量である。 f_{ij} はエネルギー準位 E_i と E_j 間の電子遷移の振動子強度、 ν_{eij} は電子遷移の振動数 ($\nu_{eij} = |E_i - E_j|/h$) である。式 (6.3) において、 $\nu_{eij} \approx \nu$ 、すなわち入射光の振動数が電子遷移の振動数に近い場合、分母が小さくなり α が急激に大きくなる。その結果、ラマン散乱強度である S が非常に強くなる。これが共鳴ラマン散乱と呼ばれるものである。強くなる強度の程度は、振動数同士の合致が前提だが、通常のラマン散乱よりおよそ 10^6 倍程度になる。

6.3 まとめ

以上、本研究においてレーザ波長依存特性の測定結果を示した。以下が本研究で明らかになったことである。

レーザ波長依存特性の測定を提案し、共鳴効果によるブリージングモードのスペクトルの変化より、少数のカイラルベクトルを持ったカーボンナノチューブの評価方法を見出した。

以上、本章の研究で見出した新しい成果である。

第6章の参考文献

- [1] A. Jorio, *et. al.*, *Phys.Rev.Lett.*, **85**, 2617 (2000)
- [2] A. Jorio, *et. al.*, *Phys.Rev.*, **B 63**, 245416 (2001)
- [3] A. Jorio, *et. al.*, *Phys.Rev.Lett.*, **86**, 1118 (2001)
- [4] R. Saito, *et. al.*, *Phys.Rev.*, **B 57**, 4145 (1998)
- [5] R. Saito, *et. al.*, *Phys.Rev.*, **B 59**, 2338 (1999)
- [6] R. Saito, *et. al.*, *Phys.Rev.*, **B 61**, 2981 (2000)
- [7] R. Saito, *et. al.*, *Phys.Rev.*, **B 64**, 085312 (2001)

第7章

結論

本研究では、レーザラマン分光法を用いてカーボンナノチューブを測定し、評価してきた。本研究の大きな目的の1つは、既存の手法を使って評価すること、もう1つは新しい評価手法を提案し、実際に評価することであった。この結果は以下に述べる。

本研究の成果

1. 精製処理により不純物の除去が行われ、カーボンナノチューブ自体にも影響があったことを明らかにした。
2. 化学修飾処理では、ブリージングモードが消失したことより、化学的に安定な側面にも修飾分子が結合していることを明らかにした。
3. 角度依存特性の測定を提案し、Gバンドの変化及びDバンドの変化を明らかにした。
4. 角度依存特性を測定することにより、カーボンナノチューブのタイプを識別する方法を見出した。
5. レーザ波長依存特性の測定を提案し、共鳴効果によるブリージングモードのスペクトルの変化より、少数のカイラルベクトルを持ったカーボンナノチューブの評価方法を見出した。

謝辞

本研究は、株式会社富士通研究所ナノテクノロジー研究センターの依頼を受けて、高知工科大学大学院工学研究科基盤工学専攻電子・光エレクトロニクスコースの河東田隆教授のもとに行われたものである。

河東田隆先生には大学3年からの4年間、多くのことを学ぶ機会をまた、大変貴重な助言と懇切丁寧な御指導を頂いたことを深く感謝いたします。そして先生には、学生生活の問題でも大変親身に相談に乗って頂きました。また私の様な学生に大切な装置を使わせて頂き、また長い目で見て頂きありがとうございました。下田ワークショップや第4回半導体界面制御国際シンポジウムという特別なイベントに参加する機会も頂きました。先生がいなければ、今の私はなかったと思っています。ここに、深く感謝申し上げます。

国際基督教大学に移られた岡野健準教授には、移られた後も御指導を頂き、勉強の仕方等教えて頂きました。今の私の礎になることを教えて頂きました。また、岡野研究室の方々にも面白い話を聞かせてくれるなど、大変お世話になりました。ここに、合わせて御礼申し上げます。

西田謙助手に大学3年からの4年間、実験の進め方や装置の使い方など、実際研究を進める上での貴重な助言を頂きました。また、装置の改造やメンテナンスも手伝って頂きました。氏の学生時代の研究の話も聞くことが出来、学生生活に役立ちました。ここに、深く感謝申し上げます。

株式会社富士通研究所ナノテクノロジー研究センターの伊藤健一氏、栗野祐二氏、川端章夫氏にサンプルの作製をして頂きました。貴重なサンプルを測定させて頂き、ありがとうございました。ここに、御礼申し上げます。

株式会社富士通研究所フォト・エレクトロニクス研究所高速ICテクノロジー研究部の原直紀氏には、学会でお会いした時に緊張を解して頂いたり、就職の面では大変お世話になりました。ここに、感謝申し上げます。

同じ研究室の修士2年の赤木敏和氏、安部智規氏、上條富士太氏、熊谷耕一氏、白川宰氏、松岡学氏、河野巧氏、修士1年の白方健氏、杉野友紀氏、日本電技株式会社に就職された間洋一郎氏には様々な面でお世話になりました。途中で別の夢を追いかける為退学された、安岡圭介氏にはともに悩みを相談し、勇気付けられました。ここに、研究室の皆様に御礼を申し上げます。

河津研究室の大橋健二氏には学部から6年間、様々な面でお世話になりました。氏の電子工作等の知識は豊富で、私にとって大変ありがたい存在でした。ここに感謝し、御礼申し上げます。

秘書の安岡文子さん、中山愛さんには色々御迷惑をおかけしたと思いますが、いつも明るく笑顔で励まして下さったことに感謝致します。本当にありがとうございました。

この研究をするにあたって色々と支え、お手伝い、励まして下さいました先生方や諸先輩方、他の研究室の一期生や後輩の皆さんに感謝すると共に御礼申し上げます。

北川麻衣さんには、私生活の面で助けて頂きました。落ち込んだ時にもいつも笑顔で励まし、常に支えて頂きました。その笑顔は私のエネルギーになりました。本当にありがとうございました。

最後になりましたが、私がここまで頑張ってきたことが出来たのは、両親と姉及び、家族、親類の皆様の支えがあったからこそと思います。特に両親には学部の頃より離れて生活をする事で心配や経済的な負担をかけました。いつもいつも迷惑ばかりかけている私ではありますが、常に私を暖かい目で見守り続けて頂いた事を感謝し、心より御礼申し上げます。本当にありがとうございました。

発表等

- (1) 第49回応用物理学関係連合講演会 講演予稿集 28p-YA-17 p.615
(2002.3 東海大学)
寺西正臣、西田謙、酒見俊之、粟井清、山本哲也、河東田隆
- (2) Journal of Applied Physics, Vol. 91, No. 8, 5155–5157 (2002)
K. Nishida, S. Hagiwara, M. Teranishi, O. Shirakawa, A. Hiraki and T. Katoda

付録

カイラリティー (n, m) から計算したブリージングモードピーク位置 (cm^{-1})

arm-chair 型		zigzag 型	
(1,1)	1826.69	(1,0)	3163.93
(2,2)	913.347	(2,0)	1581.96
(3,3)	608.898	(3,0)	1054.64
(4,4)	456.674	(4,0)	790.982
(5,5)	365.339	(5,0)	632.786
(6,6)	304.449	(6,0)	527.321
(7,7)	260.956	(7,0)	451.99
(8,8)	228.337	(8,0)	395.491
(9,9)	202.966	(9,0)	351.548
(10,10)	182.669	(10,0)	316.393
(11,11)	166.063	(11,0)	287.63
(12,12)	152.225	(12,0)	263.661
(13,13)	140.515	(13,0)	243.379
(14,14)	130.478	(14,0)	225.995
(15,15)	121.78	(15,0)	210.929
(16,16)	114.168	(16,0)	197.746
(17,17)	107.453	(17,0)	186.113
(18,18)	101.483	(18,0)	175.774
(19,19)	96.1418	(19,0)	166.523
(20,20)	91.3347	(20,0)	158.196

chiral 型

		(1,2)	1195.85	(0,3)	1054.64		
(2,1)	1195.85			(1,3)	877.516	(1,4)	690.426
(3,1)	877.516	(3,2)	725.855	(2,3)	725.855	(2,4)	597.926
(4,1)	690.426	(4,2)	597.926	(4,3)	520.147	(3,4)	520.147
(5,1)	568.258	(5,2)	506.634	(5,3)	451.99	(5,4)	405.1
(6,1)	482.495	(6,2)	438.758	(6,3)	398.617	(6,4)	362.927
(7,1)	419.073	(7,2)	386.535	(7,3)	355.97	(7,4)	328.084
(8,1)	370.31	(8,2)	345.213	(8,3)	321.248	(8,4)	298.963
(9,1)	331.67	(9,2)	311.751	(9,3)	292.505	(9,4)	274.347
(10,1)	300.307	(10,2)	284.129	(10,3)	268.361	(10,4)	253.317
(11,1)	274.347	(11,2)	260.956	(11,3)	247.818	(11,4)	235.173
(12,1)	252.509	(12,2)	241.247	(12,3)	230.142	(12,4)	219.379
(13,1)	233.884	(13,2)	224.285	(13,3)	214.781	(13,4)	205.519
(14,1)	217.814	(14,2)	209.536	(14,3)	201.316	(14,4)	193.268
(15,1)	203.807	(15,2)	196.597	(15,3)	189.419	(15,4)	182.366
(16,1)	191.49	(16,2)	185.155	(16,3)	178.836	(16,4)	172.606
(17,1)	180.575	(17,2)	174.966	(17,3)	169.361	(17,4)	163.822
(18,1)	170.836	(18,2)	165.835	(18,3)	160.832	(18,4)	155.876
(19,1)	162.093	(19,2)	157.606	(19,3)	153.113	(19,4)	148.654
(20,1)	154.2	(20,2)	150.153	(20,3)	146.097	(20,4)	142.065

chiral 型

(1,5)	568.258	(1,6)	482.495	(1,7)	419.073	(1,8)	370.31
(2,5)	506.634	(2,6)	438.758	(2,7)	386.535	(2,8)	345.213
(3,5)	451.99	(3,6)	398.617	(3,7)	355.97	(3,8)	321.248
(4,5)	405.1	(4,6)	362.927	(4,7)	328.084	(4,8)	298.963
		(5,6)	331.67	(5,7)	303.049	(5,8)	278.568
(6,5)	331.67			(6,7)	280.753	(6,8)	260.073
(7,5)	303.049	(7,6)	280.753			(7,8)	243.379
(8,5)	278.568	(8,6)	260.073	(8,7)	243.379		
(9,5)	257.477	(9,6)	241.952	(9,7)	227.745	(9,8)	214.781
(10,5)	239.17	(10,6)	225.995	(10,7)	213.798	(10,8)	202.55
(11,5)	223.166	(11,6)	211.872	(11,7)	201.316	(11,8)	191.49
(12,5)	209.078	(12,6)	199.309	(12,7)	190.102	(12,8)	181.464
(13,5)	196.597	(13,6)	188.076	(13,7)	179.99	(13,8)	172.35
(14,5)	185.473	(14,6)	177.985	(14,7)	170.836	(14,8)	164.042
(15,5)	175.503	(15,6)	168.878	(15,7)	162.52	(15,8)	156.446
(16,5)	166.523	(16,6)	160.624	(16,7)	154.938	(16,8)	149.482
(17,5)	158.395	(17,6)	153.113	(17,7)	148.002	(17,8)	143.078
(18,5)	151.006	(18,6)	146.253	(18,7)	141.637	(18,8)	137.174
(19,5)	144.263	(19,6)	139.964	(19,7)	135.777	(19,8)	131.716
(20,5)	138.085	(20,6)	134.18	(20,7)	130.367	(20,8)	126.658

chiral 型

(1,9)	331.67	(1,10)	300.307	(1,11)	274.347	(1,12)	252.509
(2,9)	311.751	(2,10)	284.129	(2,11)	260.956	(2,12)	241.247
(3,9)	292.505	(3,10)	268.361	(3,11)	247.818	(3,12)	230.142
(4,9)	274.347	(4,10)	253.317	(4,11)	235.173	(4,12)	219.379
(5,9)	257.477	(5,10)	239.17	(5,11)	223.166	(5,12)	209.078
(6,9)	241.952	(6,10)	225.995	(6,11)	211.872	(6,12)	199.309
(7,9)	227.745	(7,10)	213.798	(7,11)	201.316	(7,12)	190.102
(8,9)	214.781	(8,10)	202.55	(8,11)	191.49	(8,12)	181.464
		(9,10)	192.195	(9,11)	182.366	(9,12)	173.382
(10,9)	192.195			(10,11)	173.905	(10,12)	165.835
(11,9)	182.366	(11,10)	173.905			(11,12)	158.793
(12,9)	173.382	(12,10)	165.835	(12,11)	158.793		
(13,9)	165.156	(13,10)	158.395	(13,11)	152.049	(13,12)	146.097
(14,9)	157.606	(14,10)	151.525	(14,11)	145.786	(14,12)	140.377
(15,9)	150.663	(15,10)	145.171	(15,11)	139.964	(15,12)	135.033
(16,9)	144.263	(16,10)	139.284	(16,11)	134.544	(16,12)	130.037
(17,9)	138.349	(17,10)	133.82	(17,11)	129.491	(17,12)	125.359
(18,9)	132.872	(18,10)	128.738	(18,11)	124.773	(18,12)	120.976
(19,9)	127.79	(19,10)	124.004	(19,11)	120.362	(19,12)	116.862
(20,9)	123.063	(20,10)	119.585	(20,11)	116.23	(20,12)	112.997

chiral 型

(1,13)	233.884	(1,14)	217.814	(1,15)	203.807	(1,16)	191.49
(2,13)	224.285	(2,14)	209.536	(2,15)	196.597	(2,16)	185.155
(3,13)	214.781	(3,14)	201.316	(3,15)	189.419	(3,16)	178.836
(4,13)	205.519	(4,14)	193.268	(4,15)	182.366	(4,16)	172.606
(5,13)	196.597	(5,14)	185.473	(5,15)	175.503	(5,16)	166.523
(6,13)	188.076	(6,14)	177.985	(6,15)	168.878	(6,16)	160.624
(7,13)	179.99	(7,14)	170.836	(7,15)	162.52	(7,16)	154.938
(8,13)	172.35	(8,14)	164.042	(8,15)	156.446	(8,16)	149.482
(9,13)	165.156	(9,14)	157.606	(9,15)	150.663	(9,16)	144.263
(10,13)	158.395	(10,14)	151.525	(10,15)	145.171	(10,16)	139.284
(11,13)	152.049	(11,14)	145.786	(11,15)	139.964	(11,16)	134.544
(12,13)	146.097	(12,14)	140.377	(12,15)	135.033	(12,16)	130.037
		(13,14)	135.28	(13,15)	130.367	(13,16)	125.755
(14,13)	135.28			(14,15)	125.954	(14,16)	121.69
(15,13)	130.367	(15,14)	125.954			(15,16)	117.831
(16,13)	125.755	(16,14)	121.69	(16,15)	117.831		
(17,13)	121.42	(17,14)	117.668	(17,15)	114.094	(17,16)	110.692
(18,13)	117.344	(18,14)	113.872	(18,15)	110.557	(18,16)	107.391
(19,13)	113.505	(19,14)	110.288	(19,15)	107.206	(19,16)	104.255
(20,13)	109.888	(20,14)	106.899	(20,15)	104.029	(20,16)	101.275

chiral 型

(1,17)	180.575	(1,18)	170.836	(1,19)	162.093	(1,20)	154.2
(2,17)	174.966	(2,18)	165.835	(2,19)	157.606	(2,20)	150.153
(3,17)	169.361	(3,18)	160.832	(3,19)	153.113	(3,20)	146.097
(4,17)	163.822	(4,18)	155.876	(4,19)	148.654	(4,20)	142.065
(5,17)	158.395	(5,18)	151.006	(5,19)	144.263	(5,20)	138.085
(6,17)	153.113	(6,18)	146.253	(6,19)	139.964	(6,20)	134.18
(7,17)	148.002	(7,18)	141.637	(7,19)	135.777	(7,20)	130.367
(8,17)	143.078	(8,18)	137.174	(8,19)	131.716	(8,20)	126.658
(9,17)	138.349	(9,18)	132.872	(9,19)	127.79	(9,20)	123.063
(10,17)	133.82	(10,18)	128.738	(10,19)	124.004	(10,20)	119.585
(11,17)	129.491	(11,18)	124.773	(11,19)	120.362	(11,20)	116.23
(12,17)	125.359	(12,18)	120.976	(12,19)	116.862	(12,20)	112.997
(13,17)	121.42	(13,18)	117.344	(13,19)	113.505	(13,20)	109.888
(14,17)	117.668	(14,18)	113.872	(14,19)	110.288	(14,20)	106.899
(15,17)	114.094	(15,18)	110.557	(15,19)	107.206	(15,20)	104.029
(16,17)	110.692	(16,18)	107.391	(16,19)	104.255	(16,20)	101.275
		(17,18)	104.368	(17,19)	101.431	(17,20)	98.6322
(18,17)	104.368			(18,19)	98.7282	(18,20)	96.0975
(19,17)	101.431	(19,18)	98.7282			(19,20)	93.6664
(20,17)	98.6322	(20,18)	96.0975	(20,19)	93.6664		