

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 20 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2008～2013

課題番号：20241023

研究課題名(和文)カーボンナノチューブの特異な光物性の開拓

研究課題名(英文)Exploring Optical Properties of single wall carbon Nanotubes

研究代表者

齋藤 理一郎 (SAITO, RIICHIRO)

東北大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：00178518

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 37,700,000円、(間接経費) 11,310,000円

研究成果の概要(和文)：新しい炭素物質であるカーボンナノチューブは、さまざまな立体構造を持ち、立体構造に依存して金属や半導体になるという著しい性質がある。ナノチューブの立体構造やナノチューブの構造の欠陥の評価としてラマン分光(光の散乱を用いた分光測定法)が広く用いられている。本科研費では、このラマン分光で得られる情報から、ナノチューブの性質を深く得られる方法を提案し、その理論的解析を行い5年間で約70件の論文を発表した。特にゲート電圧をかけてラマン分光や、パルスのレーザー光を用いたコヒーレントフォノン分光などの新しい方法に関しても、理論的に多くの新しい知見をもたらした。

研究成果の概要(英文)：Carbon nanotube is a roll-up graphene sheet into a cylinder. Depending on the diameter and the way to roll, we get many different structures of the nanotube. In particular, depending on the diameter or the structure of the carbon nanotube, the electronic property of a carbon nanotube shows either metallic or semiconducting. Raman spectroscopy, which measures inelastic scattering of light, is a powerful tool to measure the structure and physical properties of carbon nanotubes. In this 5 years project, we published about 70 papers in which we theoretically propose new techniques of spectroscopy such as (1) gate modulated Raman spectroscopy and (2) coherent phonon spectroscopy and (3) exciton photophysics in a strong collaboration with experimental group in the world.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ構造科学

キーワード：カーボンナノチューブ 共鳴ラマン分光 発光(PL)

## 1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブを界面活性剤で水溶化し、孤立分散したナノチューブ試料が広く使われるようになった。この試料を用いて幅広い物性研究ができるようになっていた。

- (1) 一本のナノチューブの光物性において、共鳴ラマン分光や、2次元発光分光（吸収波長を Y 軸、発光波長を X 軸にして、発光強度を色で表したスペクトル）が盛んにおこなわれるようになってきた。この結果ナノチューブの立体構造(n,m)に依存した物性が系統的に説明されてきた。
- (2) 特に光物性においては、励起子が室温で安定に存在するなど、励起子効果が重要であることが分かってきた。一方ナノチューブの対称性によって、励起子が発光可能な明励起子と、禁止遷移の暗励起子が存在することが明らかにされ、特に暗励起子の方が明励起子より低いエネルギー状態にあるため、発光効率が高くない問題が発生していた。
- (3) また、ナノチューブの大きさは、光の波長より小さいため空間分解の高い近接場を用いたラマン分光の初期の結果が報告されていたが、理論的な解析が必要であった。
- (4) さらにコヒーレントフォノン分光のようなポンププローブ分光によって、励起子とフォノンの相互作用における実時間の観測も報告があったが、理論的な研究がすすまず、実験の研究の進展には理論的な解析が望まれていた。
- (5) カーボンナノチューブと同じ六方格子で平面状の原子層である、グラフェンの研究が急速に展開され、ラマン分光などの報告の解析が急務な事項として発生した。

このように、ナノチューブやグラフェンの光物性におけるいろいろな問題を理論的に、系統的に明らかにする要請があった。

## 2. 研究の目的（申請書と同じ）

本研究の目的は、カーボンナノチューブの光励起した状態の引き起こす物性を理論的に、定量的にナノチューブの立体構造の関数として求めることである。具体的には、

- (1) 暗励起状態エネルギーの制御、
- (2) 近接場相互作用の定量化、
- (3) 欠陥準位と励起子との相互作用、
- (4) 非線形光学感受率の計算、

である。さらに、研究分野の発見、発展に併せ流動的に研究を展開していきたい。応募者の研究実績を最大限に利用し、研究期間内に大きな研究の展開を望んでいる。

## 3. 研究の方法

研究は、おもに計算機を用いた数値計算によって、定量的に下記の問題を計算するプログラム群を開発し、ナノチューブの立体構造に依存した光物性を説明することである。具体的には、

- (1) 電子状態、励起子状態、フォノン分散関係を計算するプログラム
- (2) 光と励起子の相互作用（フォノンの吸収と放出）を計算するプログラム。
- (3) 励起子とフォノンの相互作用を計算するプログラム。
- (4) 共鳴ラマン分光を計算するプログラム。
- (5) コヒーレントフォノン分光を計算するプログラム。
- (6) 近接場を計算するプログラム。
- (7) 上記のプログラムを、ナノチューブだけでなく、グラフェンでも計算できるように改良すること。

などが研究計画にあり、5年間に順番に開発し、実験結果と比較した。計算の基本になるのは、タイトバインディング法による計算方法であり、使用するパラメータは、第一原理計算の結果の波動関数やポテンシャルを用いて求めた。また、フォノン分散関係のように実験と高い精度で比較する必要のある情報は、実験結果を再現するようにパラメータをフィッティングで求めた。

## 4. 研究成果

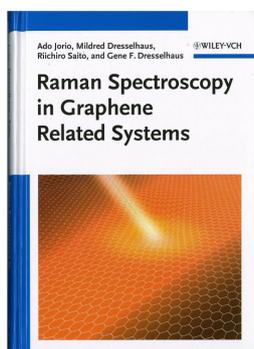
5年間にさまざまなテーマの問題を着実に取り組み、論文に発表するとともに、レビューや著書に発表した。2009年に発表した、ナノチューブのスピン軌道相互作用に関する論文（第一著者、W. Izumida）は、第19回日本物理学会論文賞を受賞した。

### (1) レビュー論文と著書

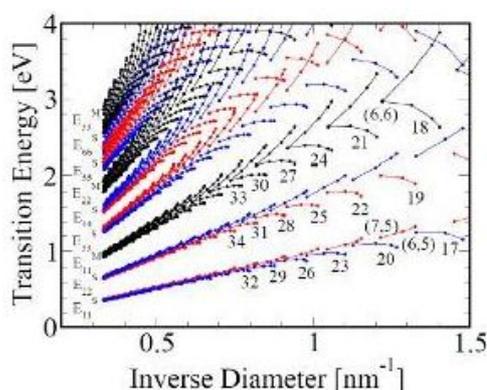
ナノチューブとグラフェンのラマン分光に関するレビュー(138頁、以下名前は第一著者 R. Saito)を Adv. in Phys. から 2011年に発表した。このほか、共著として、ラマン分光で欠陥に関するレビュー (A. G. Souza Filho)、ラマン分光による試料評価のレビュー (M. S. Dresselhaus)、今後の展開に関するレビュー (M.S. Dresselhaus)、コーン異常に関するレビュー (K. Sasaki)、コヒーレントフォノン分光に関するレビュー (実験 J. H. Kim、理論 G. Sanders 各1編) を発表した。

また著書としては、Reviewとして本の章を担当する本21編の他に、"Raman spectroscopy of graphene related system" (354頁、A. Jorio, R. Saito et al, Wiley-VCH, 2011,

右図) を出版した。日本語の教科書としては、基礎固体物性、(174 頁、齋藤理一郎、朝倉書店、2009) を出版した。前者の本は、近年 10 年のナノチューブやグラフェンのラマン分光に関する、MIT 及び UFMG (ブラジル) の共同研究の成果をまとめたものであり、この科研費の前半の成果もすべてまとめられている。



## (2) ナノチューブの励起子の物性



ナノチューブの励起子のエネルギーは、ナノチューブの外側の誘電体の誘電率によって値が変化する(環境効果と呼ぶ)。このエネルギーのシフトは、ナノチューブが金属や半導体であることの違いや、電子やホールの有効質量の値で変化するが、励起子の大きさで一つの関数にスケールすることができた。これを Exciton Kataura Plot(図)として論文に発表し、多くの研究者が利用しやすい形にまとめ Web 頁を作った。

<http://flex.phys.tohoku.ac.jp/eii/>

## (3) 金属ナノチューブのコーン異常

金属ナノチューブでは、Dirac 点付近の電子がフォノンのエネルギーを吸収して励起することができる。この励起は、電子(励起子)格子相互作用によっておきる。電子格子相互作用の値があるフォノンは、この励起によって有限の寿命を持ち、フォノンの振動数が変化しスペクトル幅が増大する。これをコーン異常と呼びフォノンの自己エネルギー計算によって求めることができる。ナノチューブのコーン異常は、電子格子相互作用の値が波数によって大きく変化することにより、立体構造に依存して、ソフト化にもハード化にも起こりうることを、有効質量近似の式を用いて解析的に示した。

## (4) 金属ナノチューブの電子ラマン分光

金属ナノチューブの場合には、光によって励起された励起子がエネルギーを失って緩和するとき、クーロン相互作用で Dirac 点付近の電子正孔対を作るプロセスが存在し、その結果、通常のフォノンのラマン散乱とは異なる、光の非弾性散乱が観測される。これを電子ラマンスペクトルと呼ぶ。MIT との共同研究で金属ナノチューブの電子ラマン分光を観測し、これを理論的に明らかにした。ここで驚くべき結果は、通常最大になるべき  $q=0$  のクーロン相互作用の直接相互作用が、グラフェンやナノチューブの励起子の場合 0 になることである。これは、グラフェンの単位胞の A と B の 2 種類の炭素原子の波動関数のもつ対称性の効果である。したがって電子ラマン分光は  $q$  が 0 でないクーロン相互作用の 2 次の効果であることを見出した。

## (5) ゲート変調ラマン分光(ナノチューブ)

(3)や(4)のような Dirac 点付近の励起を伴うラマン分光スペクトルは、試料の Fermi エネルギーを変化させて(始状態を非占有、または終状態を占有させて)励起ができなくて変化することによって変調が可能である。これをゲート変調ラマン分光と呼ぶ。コーン異常や電子ラマン分光では、ゲート変調ラマン分光法により、そのプロセスの起源が実験で正確にわかる。MIT との共同研究により、ナノチューブのゲート変調ラマン分光を行い、理論的研究で実験を再現した。

## (6) ゲート変調ラマン分光(グラフェン)

さらに、グラフェンの二重共鳴ラマン分光スペクトルの 2 つのフォノンがかかわるスペクトルに対するゲート変調ラマン分光で、通常のコーン異常とまったく異なる Fermi エネルギー依存性を示す実験が MIT の共同研究で明らかになり、理論的にその原因を調べ、MIT グループの実験結果を再現した。

## (7) コヒーレントフォノン分光の理論

米国ライス大学のグループとの共同研究でナノチューブのコヒーレントフォノン分光においていくつかの実験結果を理論的に明らかにした。コヒーレントフォノン分光では、フォノンが同一の位相で振動するが、この位相が光の励起エネルギーやナノチューブの種類に依存して、大きく変化する。これを励起子フォノンの相互作用の符号と位相の間に関係があることを見出して、これを  $(n,m)$  の関数としてプロット(次頁図)した。この図は Phys. Rev. B で注目すべき図として評価された。励起子は空間的に束縛された、状態であるのに対し、フォノンは空間的に広がっ

た状態である。束縛された励起子から、どのようにフォノンが作られるか？またどのようにフォノン状態が実現されるかを理論的に明らかにした。

#### (8) ラマン分光における、いろいろな効果

ナノチューブやグラフェンに C13 同位体を 0% から 100% 加えた時に、ラマンスペクトルがどのように変化するか、ブラジルと MIT の共同研究で、それぞれ実験と理論の論文を発表した。カイラルナノチューブは、立体構造で期待される以上にねじれた構造が安定であることを、第一原理計算で示し発表した。(2, 2) ナノチューブは、現在実験で作られる最も細いチューブであり、香港との共同研究でラマン分光の解析を行った。理論的には中国科学院の金属材料研究所と共同研究で第一原理計算から、電子状態とフォノン状態を計算し実験と比較した。グラファイト層間化合物の相転移現象をラマン分光の実時間観察で初めて観測に成功した(米国ライス大学との共同研究)。近接場分光の電場強度を計算し、ラマン分光の増強効果が最大になる条件を探索した。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

#### [雑誌論文](計 71 件)

J. H. Kim, A. R. T. Nugraha, L. G. Booshehri, E. H. Haroz, K. Sato, G. D. Sanders, K. J. Yee, Y. S. Lim, C. J. Stanton, R. Saito, J. Kono, Coherent phonons in carbon nanotubes and graphene, Chem. Phys. 査読有, 413, 55-80, (2013).  
DOI: 10.1016/j.chemphys.2012.09.017

P. T. Araujo, D. L. Mafra, K. Sato, R. Saito, J. Kong, M. S. Dresselhaus, Unraveling the interlayer-related phonon self-energy renormalization in bilayer graphene, Scientific Reports 2, 査読有, 1017-1-6, (2012).  
DOI: 10.1038/srep01017

W. Izumida, A. Vikstrom, R. Saito, Asymmetric velocities of Dirac particles and Vernier spectrum in metallic single-wall carbon nanotubes, Phys. Rev. B 85, 査読有, 165430-1-8, (2012).  
DOI: 10.1103/PhysRevB.85.165430

A. R. T. Nugraha, G. D. Sanders, K. Sato, C. J. Stanton, M. S. Dresselhaus, R. Saito, Chirality dependence of

coherent phonon amplitudes in single-wall carbon nanotubes, Phys. Rev. B. 84, 査読有, 174302-1-6, (2011).  
DOI: 10.1002/pssb.201000294

R. Saito, M. Hofmann, G. Dresselhaus, A. Jorio, M. S. Dresselhaus, Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes, Advances in Physics 60, 査読有, 413-550, (2011).  
DOI: 10.1080/00018732.2011.582251

A. R. T. Nugraha, R. Saito, K. Sato, P. T. Araujo, A. Jorio, M. S. Dresselhaus, Dielectric constant model for environmental effects on the exciton energies of single wall carbon nanotubes, Appl. Phys. Lett. 97, 査読有, 091905-1-3, (2010).  
DOI: 10.1063/1.3485293

#### [学会発表](計 188 件)

齋藤理一郎 グラフェンとカーボンナノチューブのラマン分光理論(招待講演) ”、日本物理学会第 68 回年次大会 領域 7 領域 4 合同シンポジウム、広島大学、(2013.3.26-29)

R. Saito: “Optical properties of carbon nanotubes and graphene (invited) ”, 2012 MRS Fall meeting, Hynes Convention Center, Boston, USA, (2012.11.25-30).

齋藤理一郎: “ラマン分光によるナノカーボンの分析(招待講演・チュートリアル)”、2012 年秋季第 73 回応用物理学会学術講演会、松山大学・愛媛大学、(2012.9.11).

#### [図書](計 23 件)

A. Jorio, R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus: “Raman spectroscopy of graphene related systems”, pp. 1-354, Wiley-VCH, Weinheim Germany, (2011).

齋藤理一郎、基礎固体物性 現代物理学 『基礎シリーズ』 No. 6, 174 pages, 朝倉書店(2009).

#### [産業財産権]

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

#### [その他]

ホームページ等

<http://flex.phys.tohoku.ac.jp/japanese/>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

齋藤 理一郎 (RIICHIRO, SAITO)  
東北大学・大学院理学研究科・教授  
研究者番号：00178518

(2)研究分担者 無し

(3)連携研究者 無し