

Title	Tip-pressurized Near-field Raman Spectroscopy for Nano-analysis of Carbon Nanotubes
Author(s)	矢野, 隆章
Citation	
Issue Date	
Text Version	none
URL	<a href="http://hdl.handle.net/11094/48437">http://hdl.handle.net/11094/48437</a>
DOI	
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/repo/ouka/all/>

氏名	矢野隆章
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 21156 号
学位授与年月日	平成 19 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科応用物理学専攻
学位論文名	Tip-pressurized Near-field Raman Spectroscopy for Nano-analysis of Carbon Nanotubes (探針圧力効果を用いた近接場ラマン分光法とカーボンナノチューブ分析への応用)
論文審査委員	(主査) 教授 河田 聡  (副査) 教授 岩崎 裕 教授 菅原 康弘 生命機能研究科教授 井上 康志 京都工芸繊維大学大学院工芸学研究科電子システム工学専攻教授 播磨 弘

### 論文内容の要旨

本論文は、金属探針の圧力効果を利用した近接場ラマン分光法と、それを用いたカーボンナノチューブ (CNT) のナノスケール分析に関してまとめたものである。論文は、序論、本論 5 章、および総括から構成されている。

序論では、本研究の背景、目的、意義および論文の概略について述べた。

第 1 章では、CNT の基礎物性と分光特性について述べた。とくに、共鳴ラマン分光法を用いた CNT の物性評価手法について説明した。

第 2 章では、プラズモニクスに基づく近接場ナノ光学について述べた。とくに、金属微小構造に誘起される局在表面プラズモン (LSP) の理論と、金属ナノ探針を用いた近接場顕微分光技術について述べた。

第 3 章では、金属探針を用いた近接場光学顕微鏡を作製し、CNT の近接場ラマン分光・イメージングを行った。その結果、金属探針が CNT からのラマン散乱光強度を、2000 倍程度増強することを確認した。この増強効果を利用することで、励起波長に対して非共鳴条件下にある CNT のラマン散乱光を高感度で検出することに成功した。さらに、探針下で CNT を走査することによって、光の回折限界を超えた 40 nm の空間分解能で、CNT の像を観察することに成功した。この手法を用いて種々の CNT を選択的にイメージングし、探針下の CNT の直径および電気的性質を決定した。

第 4 章では、銀ナノ探針の先端で CNT に一軸性応力を段階的に印加しながら近接場ラマンスペクトルを測定し、CNT に対する探針の局所圧力印加効果を検証した。その結果、ラマン散乱の振動数と強度が探針圧力下で変化することを見出した。弾性接触理論解析をおこなった結果、ラマン散乱の振動数変化は、チューブ形状の歪曲に起因することがわかった。また、ラマン散乱光強度の変化は、チューブ構造の歪曲に伴うバンドギャップエネルギーの変化に起因することがわかった。さらに、印加圧力に依存して、ラマン散乱光強度が可逆的あるいは不可逆的な応答を示すことを見出し、CNT のナノメートル領域における弾性特性を解析した。探針圧力効果を利用することで、圧力を用いない場合と比べて、空間分解能が 10 倍程度向上する可能性を示した。

第5章では、タッピングモードで金属探針を制御した近接場ラマン分光装置を開発した。ラマン散乱光を探針のタッピング周波数に同期し、検出するタイミングの位相を変化させながらラマン散乱光を検出することで、探針-試料間のオングストロームオーダーの距離依存性を測定する手法を提案した。探針が CNT から離れるに従いラマン散乱光強度が指数関数的に減衰することを確認し、局在表面プラズモンに由来する金属探針の近接場効果を検証した。

総括では、本研究で得られた結果をまとめて考察し、本論文の結論と今後の展望について述べた。

## 論文審査の結果の要旨

カーボンナノチューブ (CNT) は、その直径や螺旋構造、電子状態の違いによって異なる分子振動モードを有する。これらの振動モードはラマン分光法を用いることによってスペクトル分析することができる。本論文では、金属探針の圧力印加効果を用いた近接場ラマン分光法を開発し、この手法を CNT のナノスケール分析に応用している。その主な成果を要約すると次の通りである。

- (1) 先鋭化した金属探針の先端で CNT に一軸性の圧力を段階的に印加した時、CNT のラマン散乱光の振動数と光強度が変化することを見出している。圧力印加による振動数変化はチューブ形状の歪曲に起因し、光強度変化は歪曲によるバンドギャップエネルギーの変化に起因することを示している。さらに、印加圧力に依存して CNT のラマン散乱光強度が不可逆的に変化することを見出し、その強度変化から CNT の弾性特性を解析している。探針と CNT が力学的に相互作用する領域を解析し、圧力印加によって空間分解能が向上する可能性を示している。
- (2) 金属探針の先端に誘起される電場増強効果を検証し、探針下の CNT のラマン散乱光が 2000 倍以上に増幅されることを確認している。この増強効果を用いることで、励起光に対して非共鳴条件下にある一本の CNT を検出することに成功している。
- (3) 探針下で CNT を二次元走査することによって、CNT のラマン像を約 40 nm の空間分解能で観察することに成功している。この手法を用いて異なるカイラリティの CNT を選択的にイメージングし、探針下の CNT の直径および電氣的性質を決定している。その結果、バンドル構造内における個々の CNT の空間分布は一様ではなく、直径（即ち、カイラリティ）によって異なることを見出している。
- (4) タッピングモードの原子間力顕微鏡で金属探針を制御し、任意の探針-CNT 間距離におけるラマン散乱光を選択的に検出できる手法を開発している。探針が CNT から離れるに従いラマン散乱光強度が指数関数的に減衰する様子を観察し、局在表面プラズモンに由来する金属探針の近接場効果を検証している。

以上のように、本論文では、金属探針の近接効果（力学的・電磁気学的）を用いて CNT 内の局所物性を分析する手法が提案され、実際にその有用性が実験的に示されている。この研究成果は、応用物理学、特にナノ光学・ナノ分光光学に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。