

ナノカーボンの共鳴ラマン分光

齋藤理一郎*

(平成14年8月2日受理, 平成14年9月26日採択)

Resonant-Raman Spectroscopy of Nano-Carbon

Riichiro Saito*

Carbon nanotubes and nano-graphite are called as nano-carbons made of graphene skeleton. Resonant Raman spectroscopy is a powerful tool to investigate the special electronic and phonon structures of nano-carbons. Although Raman spectroscopy has been used for characterizing carbon materials for long years, the origin of some weak Raman spectra is not always clearly understood. The recent progress of Raman spectroscopy has provided a new concept such as double resonance Raman theory for the undefined spectra observed not only in nano-carbon but also in conventional carbon materials. Especially single nanotube spectroscopy becomes a standard technique in which we measure with no-contact, at room-temperature and ambient pressure.

KEYWORDS : Carbon nanotube, Resonant Raman spectroscopy, Semiconductor devices, Single nanotube spectroscopy, Double resonance Raman

1. 最近のカーボンナノチューブの話題

最近のナノチューブ^{1),2)}の研究では, ナノチューブ1本を取り出して半導体デバイスなどに応用する研究が盛んに行われている。ナノチューブを用いた電界効果トランジスタが作られ, それを用いた回路幅1nmの論理回路(AND, NOR, Memory)を作成したという報告が2001年のトピックとなった³⁾。直径が1nmのカーボンナノチューブを『見よう』とすると, 走査プローブ顕微鏡(用語注: scanning probe microscope SPM, 走査トンネル顕微鏡 STM(scanning tunneling microscope), 原子間力顕微鏡 AFM(atomic force microscope)などのtipを操作することによって原子像を得る装置の総称名)のような原子を見る道具が必要である。しかし特殊な顕微鏡を使う測定は経験と時間がかかり応用上問題である。一方ナノチューブ1本が一次元の結晶であることを利用すれば, 共鳴ラマン効果で固体構造を同定できる。われわれは, たった1本のナノチューブの共鳴ラマンスペクトルを観測することに成功し, 電子状態の量子効果と格子振動の解析によって, ナノチューブの構造を同定することに成功した⁴⁾。従来ラマン分光は, 多様な炭素材料を調べる上でよく使う手法である。本稿ではわれわれの最新の研究紹介から共鳴ラマン分光に関するナノカーボンの新しい知見を報告する。

カーボンナノチューブは直径が約1nm, 長さが約1 μ mの超

微細な円筒構造の物質である(Fig.1)¹⁾。円筒の中心部は真空である。カーボンナノチューブはSi半導体の微細構造よりも約100分の1ぐらい細く, 次世代半導体の有望材料である。また螺旋度と呼ばれるナノチューブの立体構造の多様性によって, その電子構造が金属にも半導体にもなり得るという他に類をみない性質をもつ。そのほかにも実に多くの応用が提案

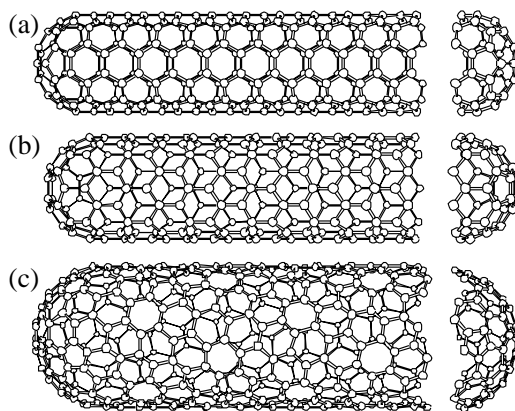


Fig.1 Single wall carbon nanotubes. The ends of nanotubes are capped by the fullerene hemispheres. (a) armchair nanotube, (b) zigzag nanotube, and (c) chiral nanotube.

* Corresponding Author, E-mail: rsaito@ee.uec.ac.jp

電気通信大学電子工学科: 〒182-8585 東京都調布市調布ヶ丘1-5-1, 及びCREST, JST
University of Electro-Communications: 1-5-1 Chofugaoka, Chofu, Tokyo 182-8585, Japan

され、そのほとんどが無類の性能を示したことは、新しい時代への大きな変化を感じさせる。ナノチューブの基礎や展望の話は今回は基本文献に譲り、本稿ではまず共鳴ラマン分光を理解するのに必要な基礎知識に触れ、次に主にナノチューブの共鳴ラマン分光の理論について述べる。

2. ナノチューブの立体構造と分類

2, 3章でナノチューブの立体構造と電子状態を解説する。既知の読者は4章共鳴ラマン分光へ飛ぶことができる。

ナノチューブは直径の1000倍以上の長さをもつ円筒面であり一次元固体と考えられる。ナノチューブを構成する円筒面は黒鉛(グラファイト)の六方格子面である。ナノチューブの大きな特徴は、六方格子面が任意の螺旋構造をもつことである。円筒面の一部を展開図上(Fig.2)で表すと長方形(OAB'B)になるが、OAを赤道に相当する辺に、OBを円筒軸方向にとることができる。OBとAB'をつなぐと円筒面ができる。ここでOBとAB'は格子上的平行線であり格子とは等価な点で交わるので、OBとAB'と格子との切口が2つの線の向きによらず同じ形になることを利用した。赤道方向の辺OAを六方格子の基本格子ベクトル a_1, a_2 で分解すると、 $OA = na_1 + ma_2$ (n, m)のように2つの整数(n, m)で1つのナノチューブの立体構造を表すことができる(Fig.2)。Fig.2は(4, 2)のナノチューブである。このように(n, m)を定めるとOAに垂直なOB

の辺も一意($4, -5$)に決まり、一次元の単位胞を作る。この2つの整数(n, m)のことを螺旋度と呼ぶ¹⁾²⁾。

話を進める上で必要なことは、『ナノチューブの立体構造は(n, m)で決まる』ということである。構造に関する量は公式になっている(Table 1)。OAを π で割れば直径 d が求まり、ナノチューブ軸方向の周期 $OB = T$ も、 n, m の関数として求まる。ナノチューブの物性も螺旋度(n, m)に依存する。

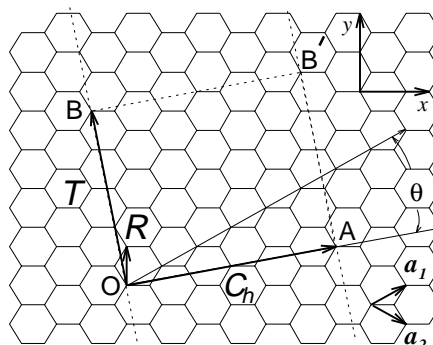


Fig.2 The unrolled honeycomb lattice of a nanotube. OA is the equator of a nanotube and OB corresponds to the translational vector of the one dimensional material. By connecting OB to AB', we can make a cylindrical shape. OAB'B is a unit cell of the nanotube. Figure corresponds to (4, 2) chiral nanotube and there are $N = 28$ hexagons in the unit cell.

Table 1 Parameters for Carbon Nanotubes.^{a)}

symbol	name	formula	value
a	length of unit vector	$a = \sqrt{3} a_{C-C} = 2.49 \text{ \AA}$	$a_{C-C} = 1.44 \text{ \AA}$
a_1, a_2	unit vectors	$\left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}\right)a, \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2}\right)a$	x, y coordinate
b_1, b_2	reciprocal lattice vectors	$\left(\frac{1}{\sqrt{3}}, 1\right)\frac{2\pi}{a}, \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, -1\right)\frac{2\pi}{a}$	k_x, k_y coordinate
C_h	chiral vector	$C_h = na_1 + ma_2 \equiv (n, m) \ (0 \leq m \leq n)$	
L	length of C_h	$L = C_h = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}$	
d_t	diameter	$d_t = L/\pi$	
θ	chiral angle	$\sin \theta = \frac{\sqrt{3}m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}$ $\cos \theta = \frac{2n+m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}$	$0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{6}$ $\tan \theta = \frac{\sqrt{3}m}{2n+m}$
d	$\text{gcd}(n, m)^b$		
d_R	$\text{gcd}(2n+m, 2m+n)^b$	$d_R = \begin{cases} d & \text{if } (n-m) \text{ is not multiple of } 3d \\ 3d & \text{if } (n-m) \text{ is multiple of } 3d \end{cases}$	
\mathbf{T}	translational vector	$\mathbf{T} = t_1 a_1 + t_2 a_2 \equiv (t_1, t_2)$ $t_1 = \frac{2m+n}{d_R}, t_2 = -\frac{2n+m}{d_R}$	$\text{gcd}(t_1, t_2) = 1^b$
T	length of \mathbf{T}	$T = \mathbf{T} = \frac{\sqrt{3}L}{d_R}$	
N	Number of hexagons in the nanotube unit cell	$N = \frac{2(n^2 + m^2 + nm)}{d_R}$	

a) In this table $n, m, t_1, t_2, \pi, \theta$ are integers and d, d_R, N and M are integer functions of these integers.

b) $\text{gcd}(n, m)$ denotes the greatest common divisor of the two integers n and m .

3. 電子状態：金属が半導体であること

ナノチューブの電子状態は、螺旋度によらず赤道方向に周期境界条件をもつ。したがってナノチューブの赤道方向の波数は離散的であり、有限個(N 個)である。(注：赤道方向の電子の波は、一周の長さを L とすると L/n ($n=1, \dots, N$)の波長をもつ。したがって(波数) $= 2\pi/(\text{波長})$ は k 空間で等間隔($2\pi/d$, $n=1, \dots, N$, d は直径)に存在する。)ここで、 N は単位胞(OAB'B)の中の六角形の数である(Table 1)。Fig.2の場合には $N=28$ になる。一方軸方向の波数は連続的である($-\pi/T < k < \pi/T$, T は軸方向の周期, Fig.2のOB)。ナノチューブの N 個の一次元エネルギーバンドは、二次元グラファイトのエネルギー分散関係を、赤道方向に相当する波数方向を離散化して得られる。

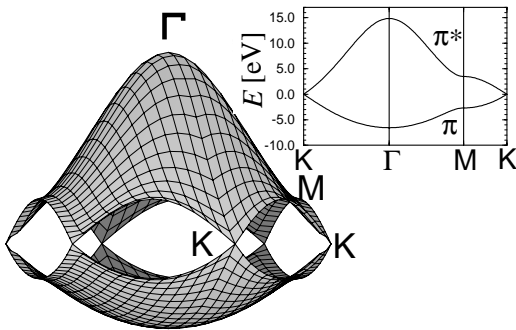


Fig.3 Three dimensional plot of valence (π) and conduction (π^*) energy bands of two dimensional graphite. At the K points of two dimensional Brillouin zone, the π and π^* bands touch to each other. Thus two dimensional graphite is a zero-gap semiconductor.

二次元グラファイトの電子状態は非常に特殊で、価電子帯(π バンド)と伝導帯(π^* バンド)と接するゼロギャップ半導体である。しかも2つのエネルギーバンドが接する点は、六角形のブリルアン領域の角のK点だけである(Fig.3)。この二次元グラファイトの電子状態を離散化することは、二次元エネルギーバンドを等間隔に切ることに対応するが、切口(一次元!)がK点を通る場合と通らない場合が考えられる。K点を通る場合が金属で、通らない場合はギャップのある半導体ナノチューブになる。Fig.4に(上)常に金属のアームチェアナノチューブ、半導体の場合の(中)カイラルおよび(下)ジグザグナノチューブの電子の状態密度(用語注：固体の連続した状態があるエネルギーでどれくらい存在するかを表した量、通常 $D(E)$ またはDOSと書かれる)を示す。

金属ナノチューブの場合、フェルミエネルギー(Fig.4で $E=0$)での状態密度が有限であることが重要である。すなわち二次元グラファイトはフェルミエネルギーでエネルギー分散関係は k に比例($E \propto |k|$, 線形分散)し、状態密度($D(E) \propto |E|$)はフェルミエネルギーで0になる。ところが話をナノチューブにすると、同じ線形分散でも一次元の場合は状態密度がフェルミエネルギーで有限になる(Fig.4上)。このようにナノチューブが金属であるためには、一次元性が本質的である。一方半導体の場合には、フェルミエネルギーでエネルギーギャップが生じる。計算によると螺旋度(n, m)で $n-m$ が3の倍数のときは金属で、3の倍数でない場合には半導体である。例えば(6, 6), (12, 0), (10, 10)は金属であり、(8, 3), (11, 0), (11, 4)は半導体である。半導体の場合には、エネルギーギャップの大きさ(0~1eV)は半径に反比例する¹⁾。ナノチューブのエネルギーギャップと半径の関係は、われわれなどによって1991年に理論的に予想し²⁾、1998年にWildoerが走査トンネ

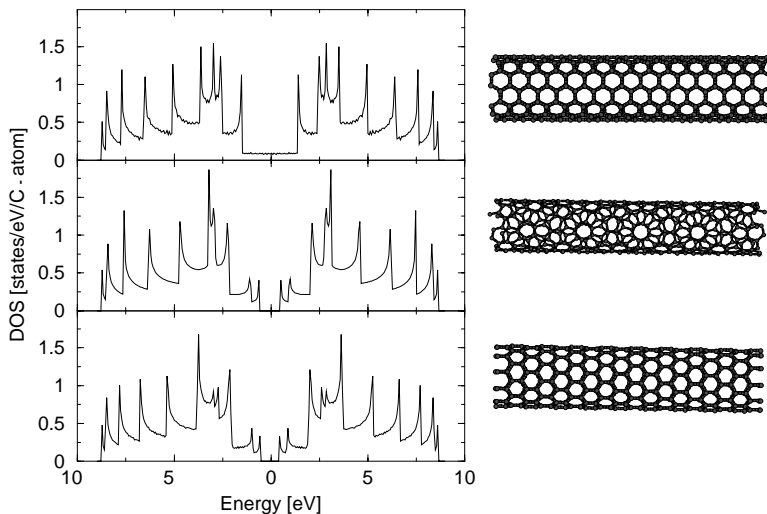


Fig.4 Electronic density of states for (up) a metallic armchair nanotube, (middle) a semiconducting chiral nanotube, and (bottom) a semiconducting zigzag nanotube. The right figures show corresponding lattice structures.

ル顕微鏡/分光(STM/STS)で実証した⁶⁾。

N 個の一次元のエネルギーバンドのバンド端では、状態密度が $1/\sqrt{E-E_0}$ で発散するファンホープ特異性(用語注:物質の次元性によって、状態密度の値や傾きが発散する特異性のことをファンホープ特異性と呼び、発散を起こすエネルギーのことをファンホープ特異点と呼ぶ。一次元では $1/\sqrt{E}$ 、二次元ではバンド端で不連続な変化($\theta(E)$, 階段関数, 微分が発散), バンド中央で対数発散($\log|E|$), 三次元ではバンド端で \sqrt{E} , バンド中央で $1/\sqrt{E}$ の特異性がある。低次元物質の次元を調べるときによくこの言葉が使われる)をもつ。したがってナノチューブの状態密度は、ファンホープ特異点となるエネルギーがエネルギーバンドのいたるところにある(Fig.4)。この特異点の間で光吸収が起きると、分子の吸収のようなシャープな吸収スペクトルが得られる。光の選択則を考慮すると、フェルミエネルギーを中心にして対称な特異点 $\pm E_{ii}$ 間で光吸収が起きる。この場合、光の偏光方向はナノチューブ軸に平行である。直角な場合には別の選択則 $-E_i, E_{i\pm 1}$ になる。平行な場合のエネルギー差を以下 E_{ii} と記し、金属的なナノチューブの E_{ii} を E_{ii}^M , 半導体ナノチューブの E_{ii} を E_{ii}^S と記す。 E_{ii} と入射光エネルギーが等しいとき、共鳴ラマン効果が得られる。この原理を利用して、われわれは1本のナノチューブの測定に成功した⁴⁾。

4. ナノチューブの共鳴ラマン効果

ラマン効果とは、光と物質との相互作用でフォノン(格子振動)を放出(Stokes)または吸収(Anti-Stokes)する効果であり、散乱光のエネルギーシフトからフォノンのエネルギーを調べ、物質の構造を解析する手段である。特に入射光(または散乱光)のエネルギーが物質の光吸収(放出)に相当するエネルギーの場合には、ラマン強度が非共鳴の場合に比べ1000倍

程度大きくなる。これを共鳴ラマン効果(resonance Raman effect)と呼ぶ。(注:さらに、表面に金属微粒子コロイドを塗布すると、金属微粒子に接したナノチューブのラマン強度が非常に(10の10乗ともいわれている)大きくなる表面増強ラマン分光(surface enhanced Raman spectroscopy, SERS)などが知られている。)

前章で説明したようにナノチューブの電子状態密度は、ファンホープ特異性があり、選択則によりフェルミエネルギーで対称な特異点間の吸収強度が強い。このエネルギー差 E_{ii} がナノチューブの (n, m) の値によって異なることを利用して、いろいろな (n, m) の値が混在したナノチューブの束に光を当てても、選択的に共鳴するナノチューブのラマンスペクトルだけを得ることができる。レーザーの波長をたくさん用意すると多くのナノチューブのスペクトルを得ることができる⁷⁾。1998年に片浦は、この遷移エネルギーの E_{ii} 値をいろいろな (n, m) の値に関して、直径 d_i の関数としてプロットした(Fig.5(a))⁸⁾。それぞれの点が (n, m) の $E_{11}^S, E_{22}^S, E_{11}^M, E_{33}^S, \dots$ である(S :半導体, M :金属チューブ)。1つの (n, m) に対し E_{ii} の値はおおよそ半径の逆数に比例した線上に現れる。したがって、例えばFig.5(a)で1.58eVのレーザー光に対して、1.0nmの直径のナノチューブであれば、 E_{22}^S で半導体ナノチューブのみ共鳴するということが、このグラフから読み取れる。1.4nmの直径の金属ナノチューブであれば1.9eVのレーザー光に共鳴する。Fig.5(b)の3本のスペクトルはSi基板上に分散したナノチューブのマイクロラマン分光スペクトルを3カ所で測定した結果である⁴⁾。ナノチューブの直径が振動するモード(radial breathing mode, RBM)を測定した。310 cm^{-1} のモードはSi基板の非共鳴のピークであり、共鳴したナノチューブのピークはそれに匹敵する。RBMの周波数は半径に反比例 $\omega_{\text{RBM}} = 248/d_i$ [cm^{-1}] するので、半径の大きさ d_i [nm] と共鳴

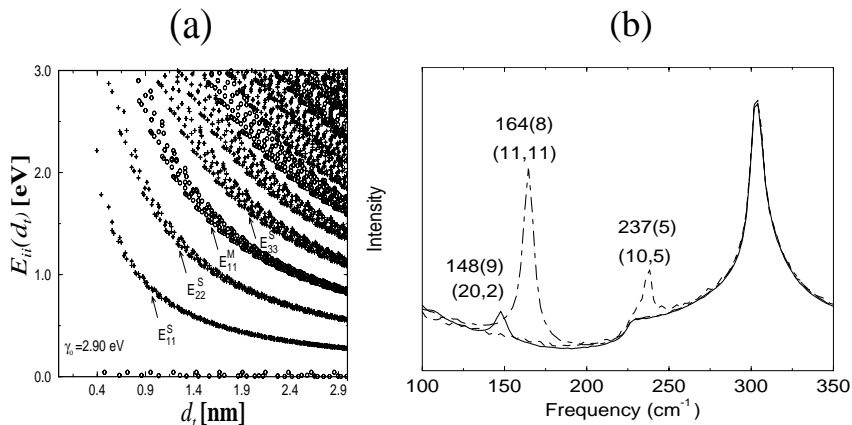


Fig.5 (a) The values of E_{ii} are plotted for possible (n, m) values as a function of the diameter d_i . (Kataura's plot). S : Semiconducting, M : Metallic nanotubes. (b) Three Raman spectra of radial breathing modes for three single wall carbon nanotubes observed at three different locations. Assigned (n, m) values are listed. The mode at 310 cm^{-1} are non-resonance mode of the Si substrate which can be used for calibration of the intensity.

を満たす条件から (n, m) の同定が可能である⁴⁾。

非常に有用なのは、同じ半径の金属ナノチューブと半導体ナノチューブで共鳴エネルギーがまったく異なることである。Fig.5でもわかるように、同じ半径のところをエネルギーの低いほうからみていくと、半導体ナノチューブの E_{11}^S , E_{22}^S 、ついで金属ナノチューブの E_{11}^M 、その次に再び半導体ナノチューブの E_{33}^S , E_{44}^S 、ついで金属ナノチューブの E_{22}^M が現れる⁹⁾。これらは上で示した離散的端数の切口がK点の付近のどこを通るかによって決まるものである。したがって共鳴ラマン分光では、半導体ナノチューブと金属ナノチューブのスペクトルを分離して観測できる¹⁰⁾。実験的には、金属(半導体)ナノチューブであることは 1550cm^{-1} 付近に現れる非対称なスペクトルである Breit-Wigner-Fano (BWF) バンドが現れる(現れない)ことで確認できる¹¹⁾。

5. 共鳴条件と共鳴プロセス

光の吸収に共鳴してラマン強度が大きくなるのが共鳴ラマン効果である。この共鳴条件は同じエネルギー準位に対し、(1)入射光で共鳴する場合と(2)散乱光で共鳴する場合の2つの場合がある。

Fig.6に共鳴ラマンの2つの共鳴条件を示した。図中の交差する直線は、グラファイトのブリルアン領域のK点の回りの電子状態のエネルギー分散関係を表し、交差点がK点でフェルミエネルギーになる。3eV以下の光に対しては、ほぼK点の周りで光吸収が起きる。電子のエネルギー分散上に中間状態がある場合を黒い丸で表現した。これが共鳴状態に対応する。入射光共鳴(a1)の場合には、光が励起状態に吸収(共鳴)し、フォノンを放出しフォノンのエネルギー E_{ph} だけエネルギーが小さくなった光を放出する(ラマン散乱)。ここでフォノンを放出した後の中間状態は電子のエネルギー準位ではない(バーチャル準位、図中白丸)。光の散乱のような短い時間で発生する過程では、固有状態としての励起状態は必ずしも必要が

ない(用語注: 振り子の振動で外部から固有振動数以外の力を加えると外部振動数で強制振動が起きると同じ原理。固有振動数に近いと共鳴が起こる。励起状態がまったくなければ非共鳴(non-resonance)ラマンであり、励起状態に近い場合には準共鳴(near resonance)ラマンになる。励起状態のエネルギーに一致する場合には、厳密共鳴(rigorous resonance)ラマンという。)。一方散乱光共鳴(a2)の場合には光を吸収し、フォノンを放出し励起状態に遷移し(共鳴)光を励起状態から放出する。入射光共鳴に比べて散乱光共鳴の共鳴エネルギーは、Stokes(Anti-Stokes)shiftの場合に、フォノンのエネルギーだけ大きく(小さく)なる。

したがって、もしあるレーザー光でStokesとAnti-Stokesの共鳴ラマンスペクトルが同時に観測される場合には入射光共鳴である。逆にどちらか片方しか見られない場合が散乱光共鳴である。入射光共鳴と散乱光共鳴の共鳴エネルギーの差はフォノンのエネルギーであるので、StokesとAnti-Stokesの2つの場合での共鳴エネルギーの差は等しい。一般に非共鳴のラマン分光の場合のAnti-Stokesの散乱光強度は、Stokesの強度に比べて小さい。これはフォノンが励起されている確率 $\exp(-E_{ph}/k_B T)$ 分だけAnti-Stokesが小さくなることによる。したがって非共鳴なラマン分光でかつ低温ではAnti-Stokesはほとんど見えない。しかし共鳴ラマン分光の場合には必ずしもそうならない。同じ光のエネルギーに対しAnti-Stokesのほうがより共鳴条件に近い場合には、Anti-Stokesの強度がStokesの強度より大きくなることも起こる¹²⁾。

さらに観測されるフォノンが2種類以上ある場合には、それぞれの散乱光共鳴エネルギーは $E_{laser} - E_{ph1}$, $E_{laser} - E_{ph2}$ で値が異なる。したがって、1つの入射エネルギーで同時に2つ以上のフォノンの共鳴ラマンで観測できるなら、それは入射光共鳴であり、1つしか観測できないのなら散乱光共鳴であると推定できる。実際にナノチューブの場合には、低周波数($100 \sim 200\text{cm}^{-1}$)側にRBMモード、 1590cm^{-1} にGバンドがあり、2つ

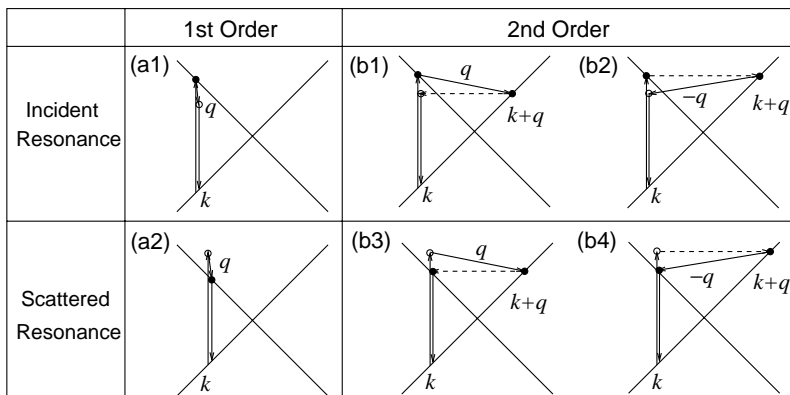


Fig.6 (a) First order resonant Raman and (b) double resonance Raman processes. (up) incident light resonance and (down) scattered light resonance. Solid dots are resonance energy states.

のフォノンのエネルギー差が0.15eVぐらになる。ナノチューブのファンホープ特異点に共鳴するエネルギー幅はわずかに10meV程度である¹³⁾。したがって1種類のレーザー光で1本のナノチューブのRBMとGバンドを同時に観測できるのは入射光共鳴条件のみである。共鳴条件をより正しく理解するためには、波長可変な光源(可変波長レーザー, 自由電子レーザー)が必要であり、この実験が今後の課題である。

6. 二重共鳴ラマン分光とD-バンド

以上の話は、光の(フォノンとの)散乱が1回起こる一次ラマン過程である。固体の一次ラマン過程では、電子とホールとの再結合によって発光過程を与えるために入射光の電子の波数 k の状態に再び戻らないといけない。したがって関与できるフォノンの波数 q は、ほぼ0(zone center phonon)である。したがって波数空間の単位胞である、ブリルアン領域の中心の Γ 点のフォノンだけがラマン分光で観測されるというのが、固体物理の教科書に書いてある記述である。

しかし光の散乱が2回以上起きる高次のラマン過程では、 $q=0$ を満たす必要がなく、散乱する q ベクトルの和が0であればよい。したがって高次のラマン過程では、 $q=0$ のフォノンを観測できる。具体的な例として、同じフォノンを2回放出(吸収)するオーバートーン(倍音)モード、2つの異なるフォノンを放出するコンビネーション(結合)モードがあり、それぞれ $2E_{ph}$, $E_{ph1} + E_{ph2}$ のラマンシフトがある。この場合にはフォノンの波数は q と $-q$ を取ればよい。一般に1つの光量子に対して1個のフォノンを放出するラマン散乱断面積(確率)は小さい。したがって2回放出する確率はその積になるので、非常に小さくなるはずであるが、 q が0である条件がとれること、また以下に述べる二重共鳴(double resonance)効果によって、共鳴ラマン強度として二次のラマン過程が一次のラマン過程に匹敵する場合があります。これの代表的な例が欠陥に依存して現れるDバンド(1350cm^{-1})とその倍音であるG'バンド(2700cm^{-1})である。

Fig.6(b)にDバンドに対する二重共鳴ラマンの4つの過程を示した。すべて(i)光を k で吸収し、(ii)波数 q で $k+q$ の状態に散乱し、(iii)波数 $-q$ で k の状態に戻り、(iv) k で再結合し、散乱光を放出する過程である。ここで散乱する場合として、フォノンを出す場合(実線, エネルギーの変化がある)と弾性散乱(点線, エネルギー変化なし)がそれぞれ1回ずつ計2回起きる場合を考えている。実験のラマンシフトを観測する限りはフォノンを1回放出する場合と同じように見える。ここで弾性散乱は、格子の欠陥で多く発生すると考えられる(Dバンドの強度が欠陥の多い炭素材料で大きいことに対応)。1つの連続するプロセスで共鳴状態が2つ起これば、共鳴による効果が2重になるので、強度が一次のラマン散乱と同程度になるといえる。二重共鳴ラマンの原理である。このためには $k+q$ の状態は常に共鳴しなければならない(Fig.6(b))。2つめの

共鳴条件として入射光共鳴($b1, b2$)と散乱光共鳴($b3, b4$)で2通りがあり、さらに弾性散乱が先($b2, b4$)または後($b1, b3$)で2通りで合計4通りの場合がある。倍音モード(G'バンド)の場合には、 q と $-q$ でフォノン散乱が起こるので Fig.6の($b1$)と($b4$)のみ可能である。

このグラフィットでの二重共鳴ラマン分光で特徴的なことは、入射する光のエネルギーを増加させると、 k の状態がK点から離れ、二重共鳴ラマンに必要な q が大きくなることである。したがってレーザーのエネルギーを変えると異なる q のフォノンを観測することになり、フォノンに分散関係がある場合には、ラマンシフトの周波数がレーザーのエネルギーに依存することが説明できる。Dバンドの場合には実験でレーザーの光を1eV増加させると、 53cm^{-1} ラマン周波数がずれること(分散, dispersive)が知られていて、このことは二重共鳴ラマンの原理で説明できる^{14), 15)}。

最初に光が吸収される k ベクトルはK点の回りのエネルギー等高線(ほぼ円)上にある。フォノンのエネルギーは光のエネルギーに比べて小さいので、散乱後の $k+q$ ベクトルもだいたい同じエネルギー等高線上にあると考えてよい。ただし、同じエネルギーをもつ等高線はK点のほかにも等価でないK'点にもあり、散乱するフォノンの q の値として、同じK点(K-KまたはK'-K')上を散乱する谷内散乱(intravalley scattering)のほかにも別のK点(K-K'またはK'-K)谷間散乱(intervalley scattering)がある¹⁵⁾。これに対応する q のベクトルを Γ 点から測ると、谷内(間)散乱は Γ 点(K点)付近のフォノンになる。Dバンドの周波数にフォノン分散関係があるものは、谷間散乱

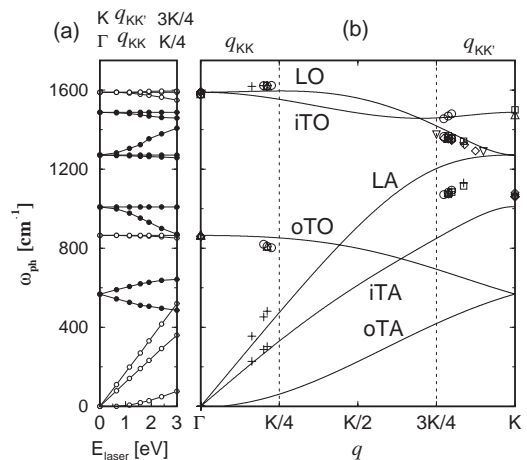


Fig.7 (a) Calculated Raman frequencies for the double resonance condition as a function of E_{laser} (bottom axis) and q vector along Γ - K (top axis). Solid and open circles correspond to phonon modes around the K and Γ points, respectively. (b) The 6 graphite phonon dispersion curves (lines) and experimental Raman observations (symbols) placed according to the double resonance theory¹⁵⁾.

Table 2 Raman Mode frequencies of carbon materials.

Name	ω [cm^{-1}]	Resonance ¹⁾	$d\omega/dE_{\text{laser}}$ ²⁾	Notes
iTA	288	DR1	129	TA mode, intravalley scattering($q = 2k$)
LA	453	DR1	216	LA 音 mode, intravalley scattering($q = 2k$)
RBM	248/ d_i	SR	0	Nanotube only, vibration of radius
M	860	DR1	0	ω TO mode, intravalley scattering($q = 0$)
M	865	DR1	13	ω TO mode, intravalley scattering($q = 2k$)
D	1350	DR1	53	LO mode, intervalley scattering($q = 2k$)
LO	1450	DR1	0	LO mode, intervalley scattering($q = 0$)
BWF	1550	SR	0	Plasmon mode, only metallic carbon
G	1590	SR	0	Raman active mode of graphite
2M	1750	DR2	26	overtone of M mode
TOLA	1950	DR2	230	combinational mode of TO and LA
G'	2700	DR2	106	overtone of D mode
2LO	2900	DR2	0	overtone of LO mode
2G	3180	DR2	0	overtone of G mode

1)SR : 1st order Raman, DR1 : 1 phonon double resonance Raman, DR2 : 2 phonons, double resonance Raman

2)The change of phonon frequency in cm^{-1} by changing the laser energy by 1eV.

なのでK点付近のフォノンがDバンドに関係していることがわかり、分散関係もうまく説明ができる¹⁵⁾。

この二重共鳴理論が正しいことを示すものとして、理論をほかのフォノン分散関係に適用して、グラファイトや関連の炭素材料において昔からその存在が知られていた弱いラマンピークを同定することに成功した(Fig.7)。K点から測って $q=0$ または $2k$ の関係^{15),16)} で実験で観測されるピークをプロットすると、すべてグラファイトのフォノン分散関係上に乗ることがわかった¹⁵⁾。このことを逆に利用すると、ラマン分光法でフォノン分散関係を求めることができる。従来フォノン分散関係は、中性子非弾性散乱や角度分解電子線損失分光法などで測定されてきたが、(1)大きな単結晶が必要であること、(2)ブリルアン領域境界では実験的精度が得られないことなどの欠点があった。二重共鳴ラマン分光スペクトルを使う方法は(a)欠陥がある小結晶($1\mu\text{m}$)でよいこと、(b)K点を含む境界で正しい情報が得られるなど相補的な特徴がある。

さらにStokesとAnti-Stokesの二重共鳴ラマンピークを比較するとわずかな周波数のずれがあることや、オーバートーンモードの周波数も元の周波数の正確に2倍ではないことなども二重共鳴ラマンの理論を用いて説明できる¹⁶⁾。従来の炭素材料で観測されたラマンピークの同定の結果をTable 2に示す。今後炭素材料の微弱なラマンスペクトルに注目していたければ幸いである。

7. まとめ

ナノチューブの状態密度の特異性を利用して、共鳴ラマン分光は1本のナノチューブから選択的に信号を取り出すことに成功した。これを用いてナノチューブの電子状態と振動構造を定量的に解析することができる。また二重共鳴ラマン分光法がグラファイトやナノチューブの多くのスペクトルを説明した。

謝 辞

本研究は、電通大 A. Grueneis, MIT G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, UFMG, UFC(ブラジル)のA. Jorio, A. G. Souza Filho, M. A. Pimenta, ほか多くの人と共同研究の成果である。本稿に関する研究の一部は、文部科学省科学研究費(No.13440091)による成果である。

文 献

- 1) ナノチューブの教科書として(a)R. Saito, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (1998)Imperial College Press, London, (b)M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes* (1995) Academic Press, New York, (c)齋藤弥八, 坂東俊治, *カーボンナノチューブの基礎* (1998)コロナ社, などがあ
- 2) 最近のナノチューブの特集号として(a)特集 : カーボンナノチューブ - 期待される材料開発, *機能材料* 5月号 (2001) <http://www.cmcbooks.co.jp>, (b)カーボンナノチューブ - ナノデバイスへの挑戦, *化学フロンティア2* (田中一義 編), 化学関連中心解説特集号 (2001)化学同人, (c)信学技報, ED2000-274-281 (2001)電気情報通信学会, などがあ
- 3) A. Bachtold, P. Hadley, T. Nakanishi and C. Dekker, *Science* **294** (2001)1317.
- 4) A. Jorio, R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001)1118.
- 5) R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.* **60** (1992)2204.
- 6) J. W. G. Wildöer, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley and C. Dekker, *Nature* (London)**391** (1998)59.
- 7) A. M. Rao, E. Richter, S. Bandow, B. Chase, P. C. Eklund, K. W. Williams, S. Fang, K. R. Subbaswamy, M. Menon, A. Thess, R. E. Smalley, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, *Science* **275** (1997)187.
- 8) H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezumi, S.

- Suzuki, Y. Ohtsuka and Y. Achiba, *Synt. Met.* **103** (1999) 2555.
- 9) R. Saito, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **61** (2000) 2981.
- 10) M. A. Pimenta, A. Marucci, S. D. M. Brown, M. J. Matthews, A. M. Rao, P. C. Eklund, R. E. Smalley, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, *J. Mater. Research* **13** (1998) 2396.
- 11) S. D. M. Brown, A. Jorio, P. Corio, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito and K. Kneipp, *Phys. Rev. B* **63** (2001) 155414.
- 12) A. G. Souza Filho, A. Jorio, J. H. Hafner, C. M. Lieber, R. Saito, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **63** (2001) 241404R.
- 13) A. Jorio, A. G. Souza Filho, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, F. M. Martinaga, M. S. S. Dantas and M. A. Pimenta, *Phys. Rev. B* **63** (2001) 245416.
- 14) C. Thomsen and S. Reich, *Phys. Rev. Lett.* **85** (2000) 5214.
- 15) R. Saito, A. Jorio, A. G. Souza Filho, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus and M. A. Pimenta, *Phys. Rev. Lett.* **88** (2002) 027401.
- 16) L. G. Cançado, M. A. Pimenta, R. Saito, A. Jorio, L. O. Ladeira, A. Grüneis, A. G. Souza Filho, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **66** (2002) 035415.