ナノカーボンの共鳴ラマン分光

電気通信大学・電子工学科 齋藤 理一郎
182-8585 東京都調布市調布ヶ丘 1-5-1

Resonant-Raman Spectroscopy of Nano-Carbon

R. Saito, Univ. of Electro-Communications
1-5-1 Chofugaoka, Chofu, Tokyo 182-8585

和文要旨

ナノチューブ、ナノグラファイトはグラフェン骨格からなる代表的なナノカーボン材料である。その特異な電子構造やフォノン (格子振動) の状態を調べる方法として、共鳴ラマン分光法が有効である。ラマン分光はグラファイト、グラファイト層間化合物など炭素材料では広く用いられてきた。炭素材料に共通に見られる微弱なスペクトルで、その同定が従来必ずしも明確でなかったものが、二重共鳴ラマンの理論で一挙に明らかになった。共鳴ラマン分光は，ナノカーボンを、非接触，大気圧かつ常温で測定する手段として標準的な手法になりつつある。

英文要旨

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等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ーが作られ，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1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。我々は，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良く使う手法である。本稿では我々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1μm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。

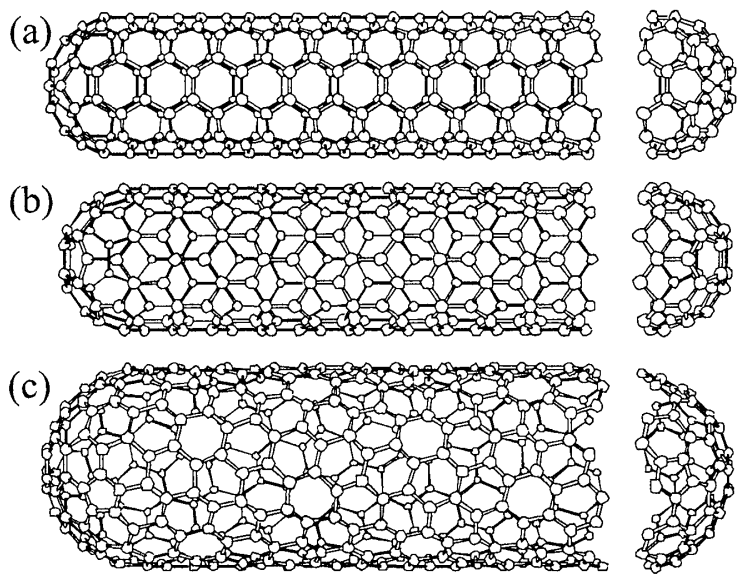

Fig. 1 Single wall carbon nanotubes. The ends of nanotubes are capped by the fullerene hemispheres. (a) armchair nanotube (b) zigzag nanotube, and (c) chiral nanotube.

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倍以上の長さを持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'は格子上の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 $= na_1 + ma_2 \equiv (n, m)$ のように2つの整数(n, m)で一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 $(4,-5)$ にきまり、1 次元の単位砲を作る。この 2 つの整数 (n,m) のことを螺旋度と呼ぶ [1, 2]。

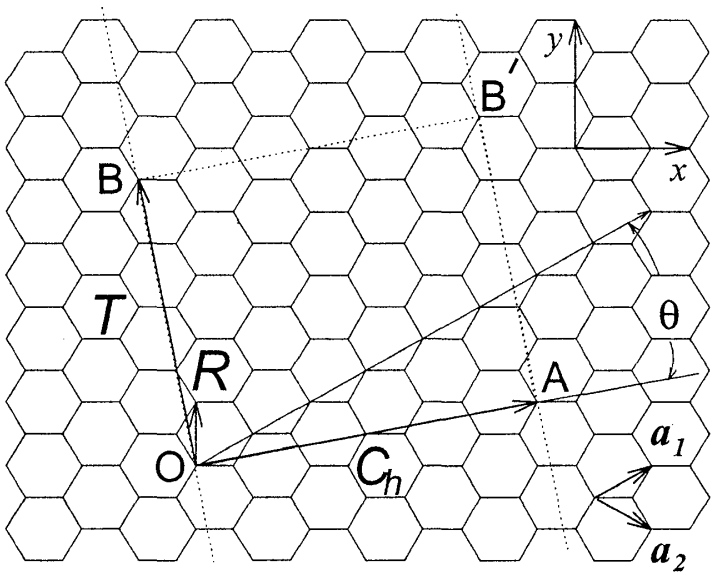

Fig. 2 The unrolled honeycomb lattice of a nanotube. OA is the equator of a nanotube and OB corresponds to the translational vector of the one dimensional material. By connecting OB to AB', we can make a cylindrical shape. OAB'B is a unit cell of the nanotube. Figure corresponds to (4,2) chiral nanotube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

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_t 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。

Table 1 Parameters for CarbonNanotubes.[a)]

symbol	name	formula	value
a	length of unit vector	$a = \sqrt{3}a_{\mathrm{C-C}} = 2.49$ Å,	$a_{\mathrm{C-C}} = 1.44$ Å
$\mathbf{a}_1$,$\mathbf{a}_2$	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
$\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$	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
$\mathbf{C}_h$	chiral vector	$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \equiv (n, m)$,	$(0 \le \lvert m\rvert \le n)$
L	length of $\mathbf{C}_h$	$L = \lvert\mathbf{C}_h\rvert = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}$	
d_t	diameter	$d_t = L/\pi$	
θ	chiral angle	$\sin\theta = \frac{\sqrt{3}m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}$	$0 \le \lvert\theta\rvert \le \frac{\pi}{6}$
		$\cos\theta = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}$,	$\tan\theta = \frac{\sqrt{3}m}{2n + m}$
d	gcd(n,m)[b)]		
d_R	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	$\mathbf{T} = t_1\mathbf{a}_1 + t_2\mathbf{a}_2 \equiv (t_1, t_2)$	$\gcd(t_1, t_2) = 1$[b)]
		$t_1 = \frac{2m + n}{d_R}$, $t_2 = -\frac{2n + m}{d_R}$	
T	length of $\mathbf{T}$	$T = \lvert\mathbf{T}\rvert = \frac{\sqrt{3}L}{d_R}$	
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, p, q are integers and d, d_R N and M are integer functions of these integers.

[b)] $\gcd(n, m)$ denotes the greatest common divisor of the two integers n and m.

3 電子状態：金属か半導体であること

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 $(n = 1, \ldots, N)$ の波長を持つ。したがって (波数) $= 2\pi/$(波長) は k 空間で等間隔 ($2n/d_t$, $n = 1, \ldots, N$, d_t は直径) に存在する) 。 ここで, N は単位砲 (OAB'B) の中の 6 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 1 次元エネルギーバンドは、2 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。

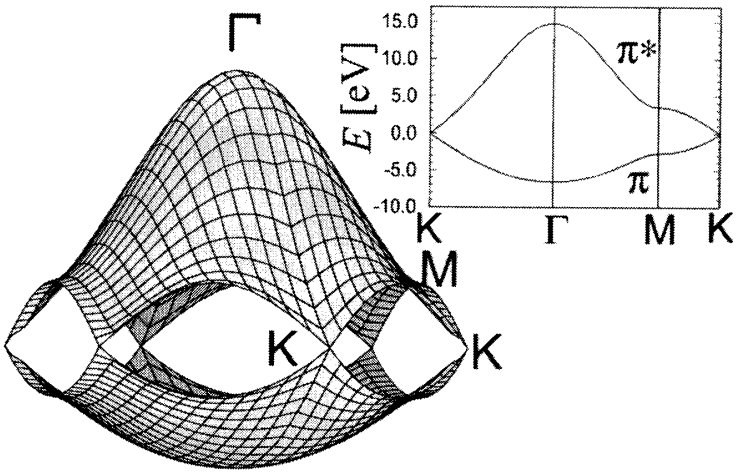

Fig. 3 Three dimensional plot of valence (π) and conduction (π^*) energy bands of two dimensional graphite. At the K points of two dimensional Brillouin zone, the π and π^* bands touch to each other. Thus two dimensional graphite is a zero-gap semiconductor.

2 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、6 角形のブリルアン領域の角の K 点だけである (Fig. 3)。この 2 次元グラファイトの電子状態を離散化することは、2 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 (1 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) カイラル及び (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ぐ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 2 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 1 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、1 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、我々等によって 1991 年に理論的に予想し [5]、1998 年に Wildoer が走査トンネル顕微鏡 / 分光 (STM/STS) で実証した [6]。

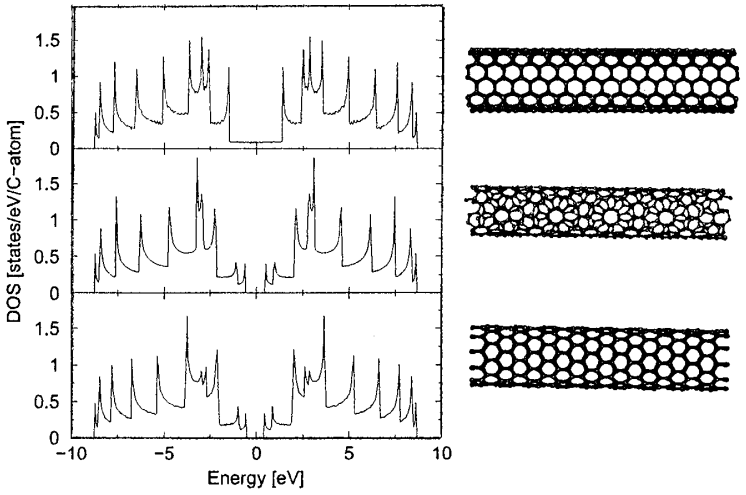

Fig. 4 Electronic density of states for (up) Metallic armchair nanotube, (middle) semiconducting chiral nanotube, and (bottom) semiconducting zigzag nanotube. The right figures show corresponding lattice structures.

N 個の 1 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ブ特異性 (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ブ特異性とよび、発散を起こすエネルギーのことをファンホーブ特異点と呼ぶ。1 次元では $1/\sqrt{E}$, 2 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 ($\log|E|$)、3 次元ではバンド端で $\sqrt{E}$、バンド中央で $1/\sqrt{E}$ がある。低次元物質の次元を調べるときに良くこの言葉が使われる。) を持つ。従ってナノチューブの状態密度は、ファンホーブ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、分子の吸収の様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 $\pm E_i$ 間で光吸収が起きる。この場合光の偏光方向が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 $-E_i \rightarrow E_{i\pm1}$ 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我々は 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) とよぶ。(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、ファンホーブ特異性があり、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あてても、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_t 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, ... である (S: 半導体 M: 金属 チューブ)。一つの (n,m) に対し E_{ii} の値はおよそ半径の逆数に比例した線上に現れる。したがってたとえばFig. 5(a) で 1.58eV のレーザ光に対して、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 個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。310cm^{-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 $\omega_{\mathrm{RBM}} = 248/d_t[\mathrm{cm}^{-1}]$ するので，半径の大きさ d_t[nm] と共鳴を満たす条件から (n,m) を同定が可能である [4]。

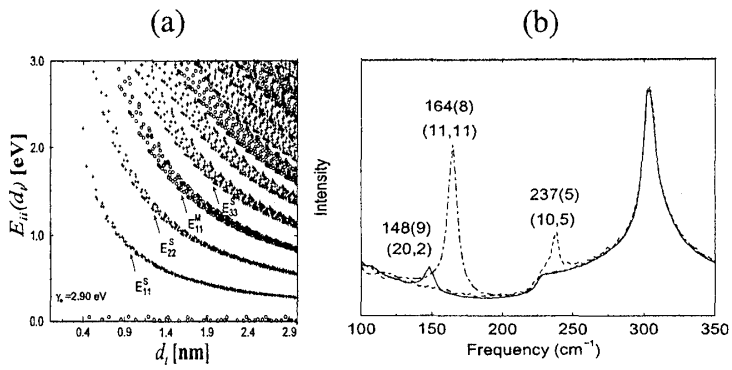

Fig. 5. (a) The values of E_{ii} are plotted for possible (n,m) values as a function of the diameter d_t. (Kataura's plot). S: Semiconducting, M: Metallic nanotubes. (b) Three Raman spectra of radial breathing modes for three single wall carbon nanotubes observed at three different locations. Assigned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

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全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。

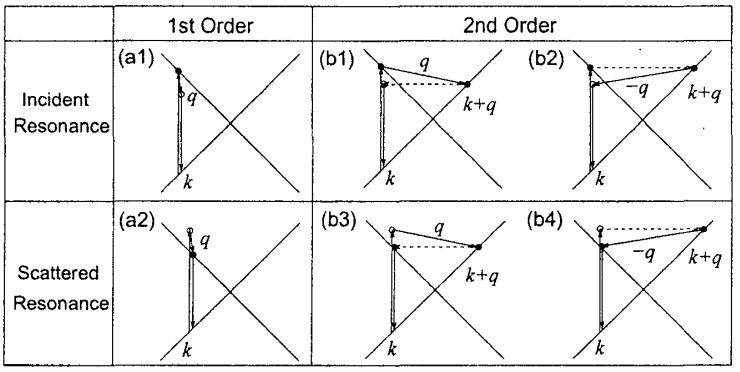

Fig. 6 (a) First order resonant Raman and (b) double resonance Raman processes. (up) incident light resonance and (down) scattered light resonance. Solid dots are resonance energy states.

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あらわし，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 点の回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あと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)。光の散乱の様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のと同じ原理。固有振動数に近いと共鳴が起る。励起状態が全く無ければ非共鳴 (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) 光が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 $\exp(-E_{\mathrm{ph}}/k_{\mathrm{B}}T)$ 分だけ Anti-Stokes が小さくなる。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 の方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 $E_{\mathrm{laser}}-E_{\mathrm{ph1}}$、$E_{\mathrm{laser}}-E_{\mathrm{ph2}}$ 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 (100-200cm^{-1}) 側に RBM モード、1590cm^{-1} に G バンドがあり、2 つのフォノンのエネルギー差が 0.15eV ぐらいになる。ナノチューブのファンホーブ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 種類のレーザ光で 一本の 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，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) 散乱が一回起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 であれば良い。したがって高次のラマン過程では $q \neq 0$ 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 $2E_{\rm ph}$，$E_{\rm ph1} + E_{\rm ph2}$ 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 $-q$ を取れば良い。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無視できない。これの代表的な例が欠陥に依存してあらわれる D バンド (1350cm^{-1}) とその倍音である G' バンド (2700cm^{-1}) である。

Fig. 図 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 回づつ計 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)。一つの連続するプロセスで共鳴状態が 2 つ起れば，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うのが，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))。二つ目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るので Fig. 6 の (b1) と (b4) のみ可能である。

このグラファイ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良い。ただし，同じエネルギーを持つ等高線は K 点の他に等価でない 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) の他に別の 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]。

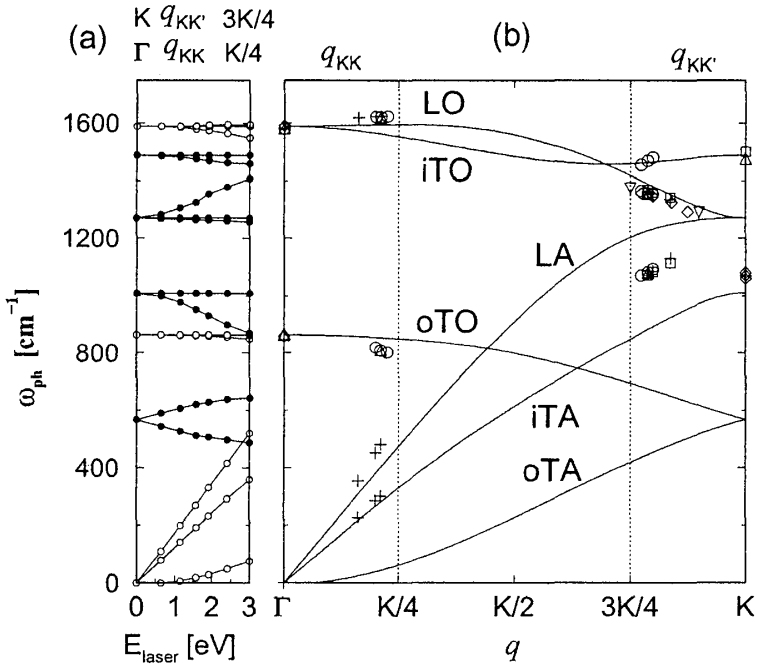

Fig. 7 (a) Calculated Raman frequencies for the double resonance condition as a function of E_{laser} (bottom axis) and q vector along Γ−K (top axis). Solid and open circles correspond to phonon modes around the K and Γ points, respectively. (b) The 6 graphite phonon dispersion curves (lines) and experimental Raman observations (symbols) placed according to the double resonance theory. [15]。

この二重共鳴理論が正しいことを示すものとして，理論を他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 (1μm) 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二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頂ければ幸である。

Table 2 Raman Mode frequencies of carbon materials

Name	$\omega[\mathrm{cm}^{-1}]$	Resonance[1)]	$d\omega/dE_{\mathrm{laser}}$ [2)]	Notes
iTA	288	DR1	129	TA mode, intravalley scattering ($q = 2k$)
LA	453	DR1	216	LA 音 mode, intravalley scattering ($q = 2k$)
RBM	$248/d_t$	SR	0	Nanotube only, vibration of radius
M	860	DR1	0	oTO mode, intravalley scattering ($q = 0$)
M	865	DR1	13	oTO 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.

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。これをもち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, 他多くの人との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。

参考文献

[1] ナノチューブの教科書として，(a) *Physical Properties of Carbon Nanotubes* R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, (Imperial College Press, London, 1998). (b) "Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes", M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and P. C. Eklund, Academic Press, New York (1995). (c) "カーボンナノチューブの基礎" 齋藤 弥八、坂東 俊治 著、コロナ社 (1998). などがある。

[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, http://www.cmcbooks.co.jp. (2001.5), (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、化学同人 (2001.1) 化学関連中心解説特集号。(c) 信学技報, ED2000-274-281, (2001.3), 電気情報通信学会、などがある。

[3] A. Bachtold, P. Hadley, T. Nakanishi, 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**, 1118 (2001).

[5] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, Appl. Phys. Lett. **60**, 2204 (1992).

[6] J. W. G. Wildöer, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, and C. Dekker, Nature (London) **391**, 59 (1998).

[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**, 187 (1997).

[8] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Uemezu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, and Y. Achiba, Synt. Met. **103**, 2555 (1999).

[9] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, Phys. Rev. B **61**, 2981 (2000).

[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**, 2396 (1998).

[11] S. D. M. Brown, A. Jorio, P. Corio, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, and K. Kneipp, Phys. Rev. B **63**, 155414 (2001).

[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**, 241404R (2001).

[13] A. Jorio, A. G. Souza Filho, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, F. M. Matinaga, M. S. S. Dantas, and M. A. Pimenta, Phys. Rev. B **63**, 245416 (2001).

[14] C. Thomsen and S. Reich, Phys. Rev. Lett. **85**, 5214 (2000).

[15] R. Saito, A. Jorio, A. G. Souza Filho, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, and M. A. Pimenta, Phys. Rev. Lett. **88**, 027401 (2002).

[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**, 035415 (2002).