カーボンナノチューブのコヒーレントフォノン

加藤 景子^{*1}・北島 正弘^{*2}

Coherent Phonons in Carbon Nanotubes

Keiko KATO^{*1} and Masahiro KITAJIMA^{*2}^{*1}NTT Basic Research Laboratories, Nippon Telegraph and Telephone Corporation, 3-1 Morinosato Wakamiya, Atsugi, Kanagawa 243-0198, Japan^{*2}Department of Applied Physics, School of Applied Science, National Defense Academy of Japan, Hashirimizu 1-10-20, Yokosuka, Kanagawa, 239-8686, Japan

(Received August 25, 2009, Accepted October 10, 2009)

Carbon nanotubes have potential to make breakthrough achievement in nano-electronics, photonics, and ultrafast devices. We report real-time observations of coherent phonons in aligned single-walled carbon nanotubes through the time-resolved reflectivity measurements with sub-10 fs laser pulses. In the isotropic reflectivity measurements, we observe the radial breathing modes, G and even D modes, while in the anisotropic reflectivity measurements, only the G mode appears. A complex polarization dependence of the G band phonon amplitude in the isotropic reflectivity indicates the superposition of G band phonons with different symmetries.

1. はじめに

「半導体の集積密度は、およそ18~24か月で倍増する」。1965年に提唱されたムーアの法則に牽引され、半導体デバイスは微細化の一途をたどった¹⁾。今ではその動作速度はGHzを超え、キャリアの散乱時間に迫る領域にまで到達している。結果、デバイスの大きさは原子レベルにまで到達し、従来の半導体技術の延長のみでは同法則の限界を迎える日もそう遠い将来ではなくなってきた。この問題を解決する1つの可能性として、グラフェン²⁾やカーボンナノチューブ³⁾などの炭素系材料に大きな注目が集まっている。

カーボンナノチューブ (carbon nanotube/CNT) は炭素原子からなる自然形成の量子細線で、グラファイトの層を円筒状に丸めた構造をもつ。円周方向の周期的境界条件によって量子化された電子状態は、丸め方に応じて半導体にも金属にもなるという著しい性質をもつ^{4,5)}。チューブの直径は1 nm程度で、シリコン半導体の微細構造よりも100分の1程度細い。ナノオーダーの1次元構造は、キャリアの運動方向を限定し、CNTではバリスティック伝導 (キャリアが無散乱で走行する) に近い電子輸送を可能とする⁶⁾。

ナノチューブのもうひとつの特徴に、超高速光応答が挙げられる。CNTに光を照射すると、光励起キャリアが生成される。その後、キャリア・キャリア散乱、キャリア・フォノン散乱によって励起キャリアは数百フェムト秒以内に緩和する⁷⁻⁹⁾。光応答はCNTの1次元構造を反映し、空間的に強い非等方性を示す¹⁰⁻¹⁴⁾。このようなCNTの非等方かつ超高速光過程を利用して、超高速光通信を目指した光スイッチングデバイス¹⁵⁾や超短パルスレーザ¹⁶⁻¹⁸⁾への応用研究が行われている。その実現に当たっては、CNTを光で制御するこ

とが必要となり、CNTの超高速光過程の物理や特性を正しく理解することが必要不可欠である。

CNTのキャリアやフォノンのダイナミクスは、超短パルスレーザを用いたポンプ・プローブ分光計測を通じて追跡することができる^{7-9,19)}。特にフォノンに関しては、格子振動周期の半分より短い時間幅を持つ超短パルスレーザを照射することで、位相の揃った格子振動、コヒーレントフォノン (coherent phonon) として観測できる²⁰⁻²²⁾。コヒーレントフォノンを観測することでフォノンの励起・減衰²⁰⁾のダイナミクスやフォノンの位相^{23,24)}など定常状態の観測では得られない情報がわかる。またレーザの波形整形技術を用いればフォノンの振幅を制御することも出来る^{24,25)}。

我々はサブ10フェムト秒レーザを用い、単層カーボンナノチューブの時間分解反射率の測定を行い、カーボンナノチューブのコヒーレントフォノンを観測した²²⁾。本稿では、2章でカーボンナノチューブの基本物性、3章でコヒーレントフォノンの測定原理、実験装置に触れ、4章でカーボンナノチューブのコヒーレントフォノンの観測結果とその意味するところについて述べようと思う。

2. カーボンナノチューブ

本章ではカーボンナノチューブのフォノン物性を理解するに当たり、必要な基本知識に関して述べる。2.1節で電子構造、2.2節でフォノン物性に関して説明する。

2.1 電子構造

ナノチューブを構成する円筒面はグラファイトの六格子面 (グラフェン) であり、グラフェンシートの巻き方 (chirality/螺旋度) 次第で任意の螺旋構造をもつことができる^{4,5)}。ナノチューブの電子構造はグラフェンの π バンドのエネルギー分散を基本とし、その螺旋度に応じた周期的境界条件を課すことで得られる。その結果、チューブ軸に垂直な方向では電子の波数が量子化され、CNTのエネルギー状態は離散的になる^{4,26,27)}。Fig. 1にナノチューブの電子構造と立体構造を示す²⁷⁻²⁹⁾。ナノチューブの立体構造に依存して、エネ

^{*1} NTT 物性科学基礎研究所 (〒243-0198 神奈川県厚木市森の里若宮 3-1)

E-mail: kkato@will.brl.ntt.co.jp

^{*2} 防衛大学校応用物理学科 (〒239-8686 神奈川県横須賀市走水 1-10-20)

ルギーギャップのない金属 (Fig. 1(a)), またはギャップのある半導体になるのがわかる (Fig. 1(b)).

さらに, ナノチューブの電子構造で特徴的なのは1次元物質に特有なファンホーブ特異性 (van Hove singularity) である^{4,26,27,29)}. ファンホーブ特異が起きると特異点で状態密度が発散する. Fig. 1で, 特異点に対応してCNTの状態密度がところどころですどいピークを持っているのがわかる. 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鋭い吸収スペクトルが得られる. ここで光の偏光がCNT軸に平行な場合には, フェルミ面を中心に対称な特異点の間で強い光吸収²⁶⁾が起き (antenna effect/アンテナ効果)³⁰⁾, 垂直な場合には, その吸収は抑制される (depolarization effect/偏光解消効果)³¹⁾. この2つの特異点のエネルギー差 (遷移エネルギー) は螺旋度によって異なる. 片浦はさまざまな螺旋度を持つCNTについて, 直径と遷移エネルギーの関係を示した (Kataura plot/片浦プロット)^{32,33)}. Fig. 2に片浦プロットを示す. 片浦プロットから, 大半のCNTが可視領域で吸収を持つことがわかる. また同じ直径でも金属CNTと半導体CNTで遷移エネルギーが異なることから, 励起光の波長を変えることで半導体と金属を選択的に励起す

Fig. 1 Electronic density of states for (a) a metallic nanotube and (b) a semiconducting nanotube. Data points are taken from Ref. 29. The right figures show corresponding structures.

ることができる.

2.2 フォノン

CNTの格子振動はグラファイトの基準振動が基本となっている. CNTでは円周方向に周期的境界条件が加わることから, グラファイトのフォノンの分散曲線を折り曲げる (zone folding/ゾーンフォールディング) ことでCNTのフォノンの分散曲線が得られる^{5,34)}. その結果, グラファイトでは光学的に許容されていなかった振動数が, CNTではブリルアン領域の中心である Γ 点 (フォノンの波数: $q=0$) で新たな振動モードとして許容になる (Fig. 3(a)–3(d)).

CNTのフォノン物性は, これまで主にラマン分光によって調べられてきた^{35,36)}. ラマン分光では連続レーザー光を入射光として用い, 試料からの散乱光の強度を入射光と散乱光のエネルギー差の関数で表示する. 前述のとおり, CNTは可視領域に吸収を持つので, 入射光として可視域のレーザーを用いると共鳴ラマン効果 (resonance Raman effect) が起き, ラマン強度が増強される. こうして得られた周波数領域のス

Fig. 2 The values of gap energy are plotted for possible configurations as a function of the diameter. (Kataura's plot). The plot is reproduced from Ref. 33 with permission of Optical Society of Japan.

Fig. 3 The calculated Raman mode atomic displacements, frequencies, and symmetries for those (10,10) nanotube modes. The frequencies are taken from Ref. 4.

ベクトルからフォノンのエネルギーや寿命に関する情報が得られる。

CNTのラマン分光では様々なスペクトルが観測される^{4,36}。Fig. 4にCNTのラマンスペクトルを示す。代表的なスペクトルとして、ナノチューブの直径が振動するラジアルブリージングモード (Radial Breathing Mode/RBM) (Fig. 3(a))、炭素伸縮振動に由来するGモード (Fig. 3(b)–3(d))、欠陥に由来するDモードが挙げられる。以下、各振動モードについて述べる。

2.2.1 RBM

ゾーンフォールディングによって新たに許容になった振動モードで、 $100\text{--}300\text{ cm}^{-1}$ の低周波数領域に振動数を持つ (Fig. 4の挿入図)。RBMは軸を中心として、チューブ全体の直径が伸縮振動することから全対称 (A) の対称性を持つ (Fig. 3(a))。このスペクトルが観測されれば、試料中にナノチューブが存在しているといえる。RBMの周波数はCNTの直径に反比例するので³⁷、RBMの周波数から観測しているナノチューブの直径を決定することができる。

2.2.2 G mode

炭素伸縮振動に由来するラマン活性モードで、 1585 cm^{-1} 付近にあらわれる (Fig. 4)。Gモードのスペクトルを詳しく見ると、単一のローレンツ型のスペクトルではなく、複数のスペクトルが重なり合った複雑な構造をもつ^{35,38,39}。このスペクトルの構造は、グラファイトのフォノン分散曲線を使って説明できる。ブリルアン領域の中心である Γ 点で縮退していたグラファイトの縦光学モードと横光学モードは、チューブの曲率効果によってその縮退が解かれる。その結果、CNTのGモードは G^+ と G^- の2つのスペクトルに分裂する^{40–42}。さらに、ゾーンフォールディングの結果、これら2つのモードは A , E_1 , E_2 の対称性をもつモードに分かれる (Fig. 3(b)–3(d))³⁵。Gモードの対称性に関しては2.2.5節で更に詳しく説明する。

2.2.3 D mode

1350 cm^{-1} にあらわれるラマン信号で、サンプルの結晶性と密接に関わる (Fig. 4)。Dモードは Γ 点のフォノンではなくK点近くのフォノンが関係する ($q \neq 0$)。欠陥が多いサンプルの場合はDバンドの強度が大きくなることから⁴³、

Fig. 4 Raman spectrum of single-walled carbon nanotube. Inset shows the spectrum of RBM.

DモードとGモードの相対強度を用いて試料に含まれる欠陥の量の大きな評価ができる。Dモードは、その倍音に対応して 2700 cm^{-1} 付近にラマンシグナルが観測される (G'モード)。

2.2.4 共鳴ラマン過程

本節では共鳴ラマン過程に関してさらに詳しく述べる。共鳴ラマン効果では、入射光または散乱光のいずれかがCNTの光吸収 (放出) のエネルギーに一致する。その結果、共鳴ラマン効果が起き、非常に強いラマン強度が得られる。Fig. 5に共鳴ラマンの概念図を示した⁴⁴。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点周りの電子状態のエネルギー分散関係であり、交差点がK点でフェルミエネルギーになる。可視領域の光に対しては、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が共鳴状態に対応する (黒丸)。例えば、入射光共鳴 (Fig. 5(a)) の場合には、入射光のエネルギーが励起状態に共鳴した後、フォノンを放出しフォノンのエネルギーだけエネルギーが小さくなった光を放出する。以上は、光とフォノンとの散乱が1回起こる1次ラマン過程である。1次の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、入射光の電子の波数 k の状態に再び戻らなければならない。光の波数ベクトルの大きさがフォノンのそれよりほかに大きいことから、1次ラマン過程ではフォノンの波数ベクトルが $q \sim 0$ に限られる⁴⁵。したがって観測されるフォノンはG点のフォノンになる。G点のフォノンであるRBMやGモードは1次のラマン過程によって生成される。

一方、DモードはK点回りのフォノンなので波数ベクトル q が0ではない。よって、1次のラマン過程ではその生成機構を説明することができない。そこで齋藤 (理) はDモードの生成機構として2次のラマン過程である2重共鳴ラマン過程 (double resonance) を用いて説明した (Fig. 5(c)–5(f))⁴⁴。2重共鳴ラマン過程では、(1)光を k で吸収し、(2)波数 $q \neq 0$ のフォノン (または欠陥) によって $k+q$ の状態に散乱され、(3)続いて欠陥 (またはフォノン) との散乱によってフォノン (または欠陥) とは逆向きの q で散乱され k の

Fig. 5 Schematic diagram for (a) and (b) first order resonant Raman, and (c)–(f) double resonant Raman processes proposed by Saito in Ref. 28. (up) incident light resonance and (down) scattered light resonance. Solid dots are resonance energy states.

状態に戻り、(4) k で再結合して散乱光を放出する。2回の散乱過程のうち、1回はフォノンを出し（実線、エネルギー変化あり）、もう1回は弾性散乱（点線、エネルギー変化なし）である。よって、実験で観測されるラマンシフトはフォノンを1回放出する場合と同じように見える。以上の過程では k と $k+q$ においていずれも共鳴状態を経ていることから（2重共鳴ラマン）、Dモードも1次のラマン散乱と同程度の強度で観測される。

2.2.5 偏光ラマン

フォノンの対称性は、ラマン強度の偏光解析（偏光ラマン）を行うことで同定できる。本節ではフォノンの対称性とラマン強度との関係に関して述べる。

ラマン強度 I_R は入射光の光電場を $\mathbf{e}_S$ 、散乱光の光電場を $\mathbf{e}_L$ とすると

$$I_R \propto |\mathbf{e}_S \cdot \underline{\alpha} \cdot \mathbf{e}_L|^2 \quad (1)$$

で与えられる。ここで $\underline{\alpha}$ はラマンテンソルである⁴⁵⁾。ラマンテンソルはフォノンの対称性によってその形が決まっており、全対称性 (A) のモードでは対角項が、全対称ではないモード (E_1 , E_2) では非対角項が0でない値をとる⁴⁶⁾。GモードはAだけでなく E_1 , E_2 の対称性のモードをもつことから、CNT軸に対して入射光や散乱光の偏光をうまく選べばGモードの特定の対称性を持つフォノンを選択して観測することができる。

実際、Jorioらは孤立した1本のCNTに関して偏光ラマン測定を行い、Gモードの E_1 と E_2 対称性のモードの検出することに成功した^{38,39)}。しかしながら、それらの強度はA対称性に比べると非常に弱かった。Gommansらは、複数本のCNTが束になったサンプルに対して偏光ラマン測定を行ったところ、RBM, Gモード, Dモード、いずれのモードも同じ偏光依存性を示した⁴⁷⁾。得られた結果はラマンテンソルの対角成分のみが0でないことを仮定した場合によく再現できた。ラマンテンソルに非対角成分が含まれていないということは、観測されたフォノンのモードがA対称性である事を意味する。これは、複数本のCNTが束になった試料ではCNT軸の向きが不完全で対称性の特性が検出できなかったためと考えられる。

以上をまとめると、 E_1 , E_2 対称性など全対称でないフォノ

ンのモードのラマン強度は全対称性 (A) のそれに比べると非常に弱く、ラマン分光ではRBM, Gモード, Dモード、全てのモードが同じ偏光依存性を示す傾向にある。

3. コヒーレントフォノン

ラマン分光法ではフォノンのエネルギー領域のスペクトルからキャリア・フォノン相互作用に関する知見を得ることが出来る。一方、コヒーレントフォノンではフォノンの実時間観測を通じて得られた時間領域のスペクトルからキャリア・フォノンダイナミクスに関する知見を得ることができる。

コヒーレントフォノンは通常、超短パルスレーザを用いたポンプ・プローブ法を用いて検出される^{48,49)}。この手法では、ポンプ光に対して遅延時間においてプローブ光を入射し、プローブ光の光学定数の変化を遅延時間の関数として表示する。こうして得られた時間領域のフォノンのスペクトルから、フォノンの周波数、寿命、初期位相の情報を得ることができる。また時間分解フーリエ解析を用いればキャリアやフォノンの過渡的な変化も調べる事ができる。

コヒーレントフォノンの検出には、反射、透過型ポンプ・プローブ測定法、縮退四波混合、第2高調波発生などの方法が挙げられる。ここでは、反射、透過型ポンプ・プローブ測定法によるコヒーレントフォノンの測定原理、実験装置、測定に用いた試料について以下に述べる。

3.1 原理

観測される時間領域のスペクトルは通常、3つの成分から構成される。Fig. 6(a)にグラファイトの時間分解反射率測定の結果を示す。Fig. 6(a)では(1)遅延時間0でレーザ光の自己相関成分による反射率変化が鋭い立ち上がりを見せた後、(2)励起キャリアの緩和による無振動成分に(3)コヒーレントフォノンに由来する振動成分が重畳して観測される。この振動成分 $\Delta R(t)$ はフーリエ変換で周波数領域のスペクトル $\Delta R(\omega)$ に変換することで、ラマン分光によって得られたスペクトルと直接比較することができる (Fig. 6(b))。実際、Fig. 6(b)で観測されたグラファイトのコヒーレントフォノンの周波数はラマン分光で測定される周波数 (42 cm^{-1} と 1582 cm^{-1})⁵⁰⁾ にほぼ一致する。

光学応答にフォノンの振動成分が含まれる理由は、電子系

Fig. 6 (a) Time-resolved reflectivity of graphite detected by 780-nm excitation. Inset shows the oscillatory signal of G mode. (b) Fourier transform (FT) spectrum of the oscillatory signal of Fig. 6(a). Insets show the vibration modes in graphite.

と格子系の相互作用によるものと考えられる。フォノンによって原子核の平衡位置の変移が起きると、キャリアとの相互作用を通じて電子状態が変わり、その変化がプローブ光の波長領域の分極 χ を変えるため反射率 R が変調を受ける。 Q を原子核の平衡位置の変移の一般座標とすると、コヒーレントフォノンによって生じる反射率の変化 ΔR は

$$\Delta R \sim \left(\frac{\partial R}{\partial \chi} \right) \cdot \left(\frac{\partial \chi}{\partial Q} \right) \cdot Q \sim \left(\frac{\partial R}{\partial \chi} \right) \cdot \underline{\alpha} \cdot Q: \quad (2)$$

で表される⁴⁹⁾。(2)式にラマンテンソル $\underline{\alpha}$ が含まれることから、レーザ光の偏光や反射光の検出方法によって対称性の異なるフォノンを選択的に検出することが出来る^{49,51)}。

瞬間的な励起によって位相のそろった振動をするコヒーレントフォノンはランダムな熱振動とは違い、統計的平均をとっても相殺されない。よって巨視的な物理量(分極率や反射率)において観測可能な変化を引き起こす。

3.2 実験装置

測定に用いた反射型ポンプ・プローブ型測定システムの概略を述べる^{48,52)}。光源はパルス幅10フェムト秒以下、中心波長約790 nm のチタン・サファイアレーザを用いた。レーザ光を、BBO 結晶へ集光して得られた第2高調波(中心波長395 nm, パルス幅10フェムト秒以下)をポンプ光ならびにプローブ光として用いた⁵³⁾。試料上では、ポンプ光の出力は最大40 mW, プローブ光の出力は3 mW であった。試料からの反射光は、フォトダイオードで光電流として検出した。

試料から反射光の検出方法として、等方検出法(isotropic detection)と非等方検出法(anisotropic detection)の2種類を用いた^{54,55)}。等方検出法では試料に入射する前と後のプローブ光の差(ΔR)を取る方法で、試料内部で生じた等方的な反射率の過渡変化を観測することができる。観測された過渡反射率変化には、主に等方的な空間分布をとるキャリアや全対称性のフォノンからの応答が観測される。一方、非等方検出法では試料から反射されたプローブ光は偏光ビームスプリッタによって縦偏光成分($R_{//}$)と横偏光成分($R_{\perp}$)に分離し、それらの差($\Delta R_{eo} = R_{//} - R_{\perp}$)を取る。差を取ることで、試料内部に生じた等方的な反射率成分を打ち消すことができる。そのため、等方的な反射率成分に隠れて観測することのできなかった異方的な反射率の変化を取り出すことができる。観測された反射率変化には、非等方に分布するキャリアや主に対称性の低いモードからの応答が観測される。これら2つの検出方法を使い分けることで、対称性の異なるフォノンを選択的に観測することができる。

3.3 試料

試料はレーザアブレーションによって合成した単層カーボンナノチューブ(single-walled carbon nanotube/SWCNT)を用いた。SWCNTをアルコール溶液に分散させ、分散液に石英基板を浸し、引き上げ法によって試料を作成した。このようにして作成したSWCNTは、基板を溶液から引き上げるときに界面にそって自己配列(self-assembly)が起きて軸が一方向に配列する⁵⁶⁾。実際、偏光ラマンや電子顕微鏡の観測で試料が配列していることを確認することができた。

石英基板上にCNTを配列させたのは反射光を得るのに適しているからである。溶液中に分散した試料^{21,57)}や高分子の

フィルム中に分散した試料²⁰⁾でもCNTのコヒーレントフォノンを観測することができる。

4. 単層カーボンナノチューブのコヒーレントフォノン

本章では、サブ10フェムト秒レーザを用いた超短パルスレーザによる単層カーボンナノチューブの時間分解反射率の測定結果に関して述べる²²⁾。

4.1 アンテナ効果

2.1節で述べたとおり、光の偏光がSWCNT軸に平行な場合は強い吸収が起きる(アンテナ効果)。実際、プローブ光の偏光をSWCNT軸に対して回転させながらその反射率を測定したところ、強い偏光依存性を観測することができた(Fig. 7)。 θ はSWCNT軸とレーザ偏光のなす角度である。CNTの軸に偏光が平行な場合は($\theta = 0^\circ$)吸収が大きくなるため反射率は最小となり(アンテナ効果)、垂直な場合は($\theta = 90^\circ$)、吸収が小さくなるため反射率は最大となる(偏光解消効果)^{58,59)}。測定に用いた試料でCNTの軸がそろっていることを確認することができた。

4.2 SWCNTのコヒーレントフォノンにおける等方検出と非等方検出

次にSWCNTの時間分解反射率の結果を示す。Fig. 8(a), 8(b)は等方検出法ならびに非等方検出法による測定結果である。いずれの検出法でも遅延時間0にレーザ光の自己相関成分による鋭い立ち上がりが見測された。その後、等方検出法ではキャリアによる非振動成分にフォノンの振動成分が重畳した信号が検出された(Fig. 8(a))。一方、非等方検出では等方的な反射率変化を与えるキャリアによる非振動成分が取り除かれ、フォノンによる反射率変化が観測された(Fig. 8(b))。

フォノンによる反射率の振動成分をフーリエ変換して得られたスペクトルをFig. 8(c), 8(d)に示す。等方検出で得られたスペクトル(Fig. 8(c))には、(1)300 cm⁻¹以下の低い振動成分、(2)1350 cm⁻¹、(3)1560–1580 cm⁻¹の3つの領域でピークが観測された。一方、非等方検出で得られたスペクトル(Fig. 8(d))には(3)1560–1580 cm⁻¹の最も高い振動

Fig. 7 Polarization dependence of the reflectivity. Solid circles are experimental results plotted as a function of the angle (θ) between the laser polarization and the axis of CNTs. The solid line is a fit to the $\cos(2\theta)$ function.

Fig. 8 Time-resolved reflectivity of SWCNTs taken with the (a) transient reflectivity and (b) EO sampling. The inset is the enlarged signal for the oscillatory components. FT spectrum of the time-resolved reflectivity of SWCNTs taken with the (c) transient reflectivity measurement and (d) EO sampling.

数の成分しか観測されなかった。コヒーレントフォノンで観測されたフーリエスペクトルとラマン分光で得られた周波数領域のスペクトル⁴⁾を比較すると(1)RBM, (2)Dモード, (3)Gモードと同定することが出来る。以下、各モードに関して更に詳しく説明しよう。

RBMで観測された複数のピークは、試料中に、異なる直径のSWCNTそれぞれのRBMに由来する。観測されたフォノンの周波数からCNTの直径を見積もったところ 1.0 ± 0.1 , 1.4 ± 0.2 , 1.6 ± 0.2 nmであった³⁷⁾。これらの直径のSWCNTに対し3.1 eVの光を照射したときは、片浦プロットから半導体、金属いずれのSWCNTも共鳴励起されうることがわかる³²⁾。RBMは等方検出でのみ観測されたが、これはRBMが空間的に等方な運動をする全対称モードであるためと考えられる。

DモードもRBMと同様、等方検出でのみ観測された。Dモードの起源が試料内の欠陥であることから、ランダムに分布する欠陥による振動が等方的な反射率変化を生み出したと考えられる。ラマン分光で観測されたのと同様、Dモードのコヒーレントフォノンが2次のラマン過程を経ているとすると、Dモードのコヒーレントフォノンの観測は $q \neq 0$ のフォノンでもコヒーレントフォノンが観測できることを意味する。この結果は、何がコヒーレントフォノンを“コヒーレント”たらしめているかという疑問に対する答えを提示する。これまでに“コヒーレントフォノンが観測できる”必要条件として、Kuznetsovは「 $q=0$ であること」⁶⁰⁾を、Kurzは「各フォノンが一斉にそろって運動すること」^{61,62)}を挙げており、統一した見解にいたっていなかった。コヒーレントなDモードの観測結果は「コヒーレントフォノンが観測で

Fig. 9 FT spectrum of the time-resolved reflectivity of SWCNTs when both the pump and the probe polarizations are parallel (black) or perpendicular (gray) to the axis of SWCNTs.

きる」必要条件に「 $q=0$ であること」は必ずしも含まれないことを示唆する。

他の2つのモードとは対照的に、Gモードはいずれの検出方法でも観測することができた。これはGモードが全対称(A)モードだけでなく、他の対称性(E_1 や E_2)のモードを持つためと考えられる。Gモードの対称性に関し、更に詳しく4.4節で述べる。

4.3 コヒーレントフォノンにおけるアンテナ効果

電子遷移で観測されたアンテナ効果は、ラマン強度に影響を及ぼすことが知られている^{10,47)}。実際、CNT軸に対して

ポンプ光を平行に入射した場合と垂直に入射した場合を比較すると、平行に入射したほう (Fig. 9 黒) が垂直に入射したとき (Fig. 9 灰色) より、いずれのフォノンのモードも大きな振幅を示した。以上の結果から、コヒーレントフォノン

の振幅においてもアンテナ効果が起きることがわかる。

4.4 コヒーレントフォノンの偏光依存性

コヒーレントフォノンでは RBM と G モードで異なる偏光依存性が観測された。一方、2.2.5 節で前述したとおり偏光ラマンでは、いずれのフォノンのモードも A 対称性の偏光依存性を示した。ここではコヒーレントフォノンの偏光依存性について紹介する。

Fig. 10 にポンプ光の偏光を CNT 軸に対して回転したときの過渡反射率の変化を示す。CNT 軸に対するポンプ光の偏光の角度を θ_1 とすると、RBM に由来する遅い振動はいずれの角度でも観測されたが、G モードに由来する速い振動の振幅は強い角度依存性を示し、特に $\theta_1 = \pm 30^\circ$ のときに消失した。

各モードの偏光依存性を調べるためにフーリエ解析を行った。その結果を Fig. 11(a) に示す。Fig. 11(a) から、G モードの振幅は $\theta_1 = \pm 90^\circ$ で最大となり、 $\theta_1 = \pm 30^\circ$ で最小となることがわかる。G モードと RBM の積分強度の比 (I_G/I_{RBM}) をポンプとプローブの偏光のなす角度 ($\theta_1 - \theta_2$) の関数として表示した (Fig. 11(b) の赤丸)。ここで θ_2 は CNT 軸に対するプローブの偏光の角度である。 I_G/I_{RBM} は $\theta_1 - \theta_2 = 0^\circ$ と 180° で最大値を取り、 $\theta_1 - \theta_2 = 60^\circ$ と 120° でほぼ 0 になり、 $\theta_1 - \theta_2 = 90^\circ$ で極値を取ることがわかった。比較のためにグラファイトの G モードの偏光依存性の結果も併せて表記した (Fig. 11(b) の黒丸)。観測されたグラファイトの G モードは、 E_{2g} 対称性のラマンテンソルから予想される通り $|\cos(2(\theta_1 - \theta_2))|^2$ の依存性を示した^{63,64)}。

2.2 節で述べたとおり、CNT の格子振動はグラファイトの基準振動が基本となっており、グラファイトでは光学的に許

Fig. 10 Time-resolved measurements of $\Delta R/R$ taken by rotating the polarization direction of the pump laser (red). The polarization direction of probe laser (blue) is set to be perpendicular to the axis of CNTs.

Fig. 11 (a) FT spectrum of $\Delta R/R$ in Figure 10. The color of each plot corresponds to the FT spectrum with the same color shown in Figure 10. (b) Solid red circles give the ratio of the integrated intensity of the G mode and RBM, I_G/I_{RBM} , is plotted as a function of the angle between pump and probe. The solid red line is the fitting result with $|\alpha + \beta \cos(2(\theta_1 - \theta_2))|^2$ where $\alpha/\beta = 0.5$. For comparison, solid black circles give the polarization dependence of graphite as a function of the angle between the pump and the probe. The solid black line is the fitting result for graphite with $|\cos(2(\theta_1 - \theta_2))|^2$.

Fig. 12 Polarization dependence of I_G/I_{RBM} plotted as a function of (θ_1, θ_2) where θ_1 (θ_2) is the angle of pump (probe) polarization with respect to the axis of SWCNTs. Dotted lines connect between points where I_G/I_{RBM} nearly equals zero.

容されていない振動数が CNT では Γ 点の新たな振動モードとして許容振動になる。Fig. 11 (b) でグラファイトと CNT の偏光依存性が一致しなかったことは、CNT の G モードで観測された偏光依存性に折り曲げで新たに許容となった別の対称性を持つフォノンが関与していることを示唆する。

更に詳しく SWCNT のコヒーレントフォノンの偏光依存性を調べるために、他の偏光配置で測定を行い I_G/I_{RBM} を (θ_1, θ_2) の関数として表示した (Fig. 12)。Fig. 12 から I_G/I_{RBM} はポンプ光とプローブ光のなす角度 $|\theta_1 - \theta_2|$ に強く依存していることがわかった。 $|\theta_1 - \theta_2| = 0^\circ$ または 180° 、つまりポンプとプローブ光が平行なときには I_G/I_{RBM} は最大となり、 $|\theta_1 - \theta_2| = 60^\circ$ また 120° のときには $I_G/I_{\text{RBM}} = 0$ となることがわかった。また $|\theta_1 - \theta_2| = 90^\circ$ 、つまりポンプ光とプローブ光が互いに垂直なときには極値を取ることもわかった。通常物質で観測されるコヒーレントフォノンは $\cos(2\theta)$, $\sin(2\theta)$ 、または一定 (すなわち依存性なし) などの偏光依存性を見せる^{63,64)}。すべての偏光配置を測定したわけではないが、 $|\theta_1 - \theta_2| = 60^\circ$ また 120° でフォノンの振幅が 0 になることは SWCNT の偏光依存性の特徴であるといえる。

G モードの特異な偏光依存性の起源を明らかにするために、まずは G モードのそれぞれの対称性のフォノンの偏光依存性について考える。ポンプ光が x 軸方向に伝播し、CNT の軸が z 軸に平行であるとする。CNT が C_6 対称性をもつとすると、 yz 平面 (光電場が振動する平面) のラマンテンソルは A, E_1, E_2 対称性それぞれ

$$A: \begin{pmatrix} a & 0 \\ 0 & b \end{pmatrix}, E_1: \begin{pmatrix} 0 & c \\ c & 0 \end{pmatrix}, E_2: \begin{pmatrix} d & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}: \quad (3)$$

で表される⁴⁶⁾。CNT 軸に対するポンプ光の偏光の角度を θ とすると、各対称性のフォノンの散乱強度は

$$A: |(a+b)/2 + (b-a)/2 \cdot \cos(2\theta)|^2: \quad (4-1)$$

$$E_1: |c \cdot \cos(2\theta)|^2: \quad (4-2)$$

$$E_2: |d \cdot (1 - \cos(2\theta))/2|^2: \quad (4-3)$$

で与えられる^{63,65)}。CNT の偏光ラマンの結果によると A 対称性のフォノンのラマンテンソルは $a=0$ であるので⁴⁷⁾、そのラマン散乱強度は $|b/2 \cdot (1 + \cos(2\theta))|^2$ となる。(4-1), (4-2), (4-3) から、いずれの対称性にしても単独では $\theta = 60^\circ$ または 120° で偏光依存性が最小になるのは説明できない。

そこで全ての対称性を重ね合わせた場合を考える。その場合、フォノンの散乱強度は、

$$dS/d\Omega \propto |\alpha + \beta \cos(2\theta)|^2: \quad (5)$$

で表される⁶⁵⁾。ここで α と β は b, c, d を使って与えられる。実際、実験で得られた結果 (Fig. 11 (b) の赤丸) を (5) 式でフィットすると $\alpha/\beta = 0.5$ で観測された偏光依存性を再現することが出来た。以上から、G モードのコヒーレントフォノンの偏光依存性は、異なる対称性を持つフォノンが重なり合いを起こしていることを示唆する。

SWCNT で異なる対称性を持つフォノンの重なり合わせが起きることは Reich らによって、円偏光を用いた偏光ラマンの実験結果から指摘されていた⁶⁶⁾。今回観測されたコヒーレントフォノンの偏光依存性は、対称性の異なるフォノン (Fig. 3 (b)–3 (d)) の重なり合わせを実時間で観測したことに相当する。G モードのフォノンの周波数が互いに非常に近接していることを考えると、フォノンの振幅が消失したのは、異なる対称性を持つフォノンが異なる初期位相をもって振動し、打ち消しあいが起きた結果と推測する。

5. 展 望

コヒーレントフォノンは、熱的に励起されてバラバラに運動する通常のフォノンとは異なり、位相が揃っているという特長を有する。この特長を生かし、フォノンの運動を制御することも可能である。

たとえばポンプ光として 2 つのパルス対を使って同一の振動数を持つ 2 組のコヒーレントフォノンを発生させれば、これらを干渉させることが出来る。2 つのパルス間の時間間隔を変えることでフォノンの振幅を強くしたり、打ち消したり出来る。Kim らはこの技術を用い、様々な直径をもつ CNT の試料で特定の振動数を持つ RBM を選択的に励起することに成功した^{24,25)}。この技術を用いれば、螺旋度を選択した CNT の物性研究や CNT のチューブ末端にあるキャップの開環反応^{67,68)}を誘起することが出来るであろう。

特にキャップの開環反応に関しては、CNT を利用したドラッグデリバリーに用いることが出来るのではないかと考える。抗がん剤などの薬剤を患部へ輸送する方法 (ドラッグデリバリー) として、薬剤を内包させたカーボンナノチューブを用い、更にレーザー光照射によって治療効果を高める研究が行われている^{69,70)}。この際、パルス対を用いてコヒーレントフォノンの振幅を増幅することで、低い強度で効率良くナノチューブの開環反応を誘起し、レーザーによる損傷の少ないドラッグデリバリーが期待できる。

レーザーの波形整形技術の発展に伴い、振幅、パルス幅、偏光、位相などさまざまなパラメータの任意制御が可能となっ

た．格子振動はキャリア輸送特性や構造など物質の特性を支配する．次世代のデバイス材料として注目を集めるCNTでコヒーレントフォノンを制御することは，CNTの更なる可能性を開拓するものと期待する．

6. ま と め

サブ10フェムト秒レーザを用いた時間分解反射率測定により単層カーボンナノチューブのコヒーレントフォノンを観測した．等方測定と非等方測定を用いることでRBM, Gモード，さらにはDモードのコヒーレントフォノンを選択して観測することができた．またコヒーレントフォノンで観測されたGモードの特異な偏光依存性は，異なる対称性を持つフォノンモードが，異なる初期位相を持って重なり合った結果であることを表す．

超短パルスレーザ技術の発展により，極めて短い時間で起こるコヒーレントなキャリアやフォノンのダイナミクスを実時間で観測できるようになった．レーザ波形整形技術を組み合わせることで，ナノ物質のコヒーレント制御が可能になると期待する．

謝辞

本稿は，筆者らが物質・材料研究機構に在籍中に行った結果を中心にまとめたものです．実験の解釈においては齋藤理一郎教授（東北大学）から貴重な議論をいただきました．実験にあたっては，Prof. H. Petek（University of Pittsburgh）と行いました．試料は唐博士（物質・材料研究機構）から提供を受けました．測定技術に関しては石岡博士（物質・材料研究機構）にアドバイスをいただきました．またコヒーレントフォノン全般に関して，長谷准教授（筑波大学），Prof. O. Misochko（ロシア科学アカデミー）から議論をいただきました．本稿の執筆にあたっては首藤准教授（横浜国立大学）にお世話になりました．ここに深く感謝いたします．本研究は若手研究B（20750021），基盤研究B（21310065）の支援を受けて行われました．

〔文 献〕

- 1) <http://www.intel.co.jp/jp/technology/mooreslaw/index.htm>
インテルのHPでムーアの法則とプロセッサを構成するトランジスタの数の関係が年表と共に掲載されている．
- 2) K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov: *Science*, **306** (2004) 666.
- 3) S. J. Tans, A. R. M. Verschueren and C. Dekker: *Nature*, **393** (1998) 49.
- 4) R. Saito, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus: *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (Imperial College Press, London, 1998).
- 5) Y. Saito and S. Bandow: *Introduction to Carbon Nanotubes* (CORONA Publishing Co., LTD., Tokyo, 1998) [in Japanese].
- 6) Z. Yao, C. L. Kane and C. Dekker: *Phys. Rev. Lett.*, **84** (2000) 2941.
- 7) L. Huang, H. N. Pedrosa and T. D. Krauss: *Phys. Rev. Lett.*, **93** (2004) 017403.
- 8) J.-S. Lauret, C. Voisin, G. Cassabois, C. Delalande, P. Roussignol, O. Jost and L. Capes: *Phys. Rev. Lett.*, **90** (2003) 057404.
- 9) T. Hertel, R. Fasel and G. Moos: *Appl. Phys. A*, **75** (2002) 449.
- 10) A. Jorio, et al.: *Phys. Rev. B*, **65** (2002) 121402(R).

- 11) M. Freitag, Y. Martin, J. A. Misewich, R. Martel and P. Avouris: *Nano Lett.*, **3** (2003) 1067.
- 12) Y. Murakami, E. Einarsson, T. Edamura and S. Maruyama: *Phys. Rev. Lett.*, **94** (2005) 087402.
- 13) J. A. Fagan, et al.: *Phys. Rev. Lett.*, **98** (2007) 147402.
- 14) J. Lefebvre and P. Finnie: *Phys. Rev. Lett.*, **98** (2007) 167406.
- 15) K. Kashiwagi, S. Yamashita, Y. Nasu, H. Yaguchi, C. S. Goh and S. Y. Set: *Appl. Phys. Lett.*, **89** (2006) 081125.
- 16) F. Wang, A. G. Rozhin, V. Scardaci, Z. Sun, F. Hennrich, I. H. White, W. I. Milne and A. C. Ferrari: *Nature Tech.*, **3** (2008) 738.
- 17) Y.-W. Song, S. Yamashita and S. Maruyama: *Appl. Phys. Lett.*, **92** (2008) 021115.
- 18) T. R. Shibli, K. Minoshima, H. Kataura, E. Itoga, N. Minami, S. Kazaoui, K. Miyashita, M. Tokumoto and Y. Sakakibara: *Opt. Exp.*, **13** (2005) 8025.
- 19) C. Manzoni, A. Gambetta, E. Menna, M. Meneghetti, G. Lanzani and G. Cerullo: *Phys. Rev. Lett.*, **94** (2005) 207401.
- 20) A. Gambetta, et al.: *Nature Phys.*, **2** (2006) 515.
- 21) Y.-S. Lim, K.-J. Yee, J.-H. Kim, E. H. Haroz, J. Shaver, J. Kono, S. K. Doorn, R. H. Hauge and R. E. Smalley: *Nano Lett.*, **6** (2006) 2696.
- 22) K. Kato, K. Ishioka, M. Kitajima, J. Tang, R. Saito and H. Petek: *Nano Lett.*, **8** (2008) 3102.
- 23) L. Lüer, C. Badermaier, J. Crochet, T. Hertel, D. Brida and G. Lanzani: *Phys. Rev. Lett.*, **102** (2009) 127401.
- 24) J.-H. Kim, et al.: *Phys. Rev. Lett.*, **102** (2009) 037402.
- 25) G. D. Sanders, C. J. Stanton, J.-H. Kim, K.-J. Yee, Y.-S. Lim, E. H. Haroz, L. G. Booshehri, J. Kono and R. Saito: *Phys. Rev. B*, **79** (2009) 205434.
- 26) A. M. Rao, et al.: *Science*, **275** (1997) 187.
- 27) R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus: *Appl. Phys. Lett.*, **60** (1992) 2204.
- 28) R. Saito: *TANSO*, **205** (2002) 276 [in Japanese].
- 29) R. Saito: *OYO BUTSURI*, **70** (2001) 1196 [in Japanese].
- 30) Y. Wang, et al.: *Appl. Phys. Lett.*, **85** (2004) 2607.
- 31) H. Ajiki and T. Ando: *Physica B*, **201** (1994) 349.
- 32) H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umez, S. Suzuki, Y. Ohtsuka and Y. Achiba: *Synth. Metals*, **103** (1999) 2555.
- 33) H. Kataura: *Jap. J. Optics*, **30** (2001) 105 [in Japanese].
- 34) D. Sanchez-Portal, E. Artacho, J. M. Soler, A. Rubio and P. Ordejón: *Phys. Rev. B*, **59** (1999) 12678.
- 35) R. Saito, T. Takeya, T. Kimura, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus: *Phys. Rev. B*, **57** (1998) 4145.
- 36) M. S. Dresselhaus and P. C. Eklund: *Adv. Phys.*, **49** (2000) 705.
- 37) S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kitterell, R. H. Hauge and R. E. S. R. B. Weisman: *Science*, **298** (2002) 2361.
- 38) A. Jorio, et al.: *Phys. Rev. Lett.*, **90** (2003) 107403.
- 39) A. Jorio, et al.: *Phys. Rev. Lett.*, **85** (2000) 2617.
- 40) A. Kasuya, Y. Sasaki, Y. Saito, K. Tohji and Y. Nishina: *Phys. Rev. Lett.*, **78** (1997) 4434.
- 41) A. Jorio, et al.: *Phys. Rev. B*, **65** (2002) 155412.
- 42) R. Saito, A. Jorio, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. Hunber, T. McClure, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus: *Phys. Rev. B*, **64** (2001) 085312.
- 43) E. Asari, M. Kitajima, K. G. Nakamura and T. Kawabe: *Phys. Rev. B*, **47** (1993) 11143.
- 44) R. Saito, A. Jorio, A. G. S. Filho, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus and M. A. Pimenta: *Phys. Rev. Lett.*, **88** (2002) 027401.
- 45) P. Y. Yu and M. Cardona: *Fundamentals of Semiconductors* (Springer-Verlag, Berlin, 1996).
- 46) R. Loudon: *Adv. Phys.*, **50** (2001) 813.
- 47) H. H. Gommans, J. W. Alldredge, H. Tashio, J. Park, J. Magnuson and A. G. Rinzier: *J. Appl. Phys.*, **88** (2000) 2509.
- 48) S. Nakashima, M. Hase, K. Mizoguchi and H. Harima: *J. Surf. Sci. Soc. Jpn.*, **19** (1998) 64 [in Japanese].
- 49) T. Dekorsy, G. C. Cho and H. Kurz: *Coherent Phonons in Condensed Media* (Springer-Verlag, Berlin, 2000).

- 50) P. C. Eklund, J. M. Holden and R. A. Jish: Carbon, **33** (1995) 959.
- 51) K. J. Yee, K. G. Lee, E. Oh, D. S. Kim and Y. S. Lim: Phys. Rev. Lett., **88** (2002) 105501.
- 52) M. Kitajima, M. Hase and H. Petek: J. Surf. Sci. Soc. Jpn., **26** (2005) 648 [in Japanese].
- 53) M. Hase, M. Kitajima, A. M. Constantinescu and H. Petek: Nature, **426** (2003) 51.
- 54) T. Dekorsy, H. Auer, C. Waschke, H. J. Bakker, H. G. Roskos and H. Kurz: Phys. Rev. Lett., **74** (1995) 738.
- 55) M. Hase, K. Mizoguchi, H. Harima, S. Nakashima, M. Tani, K. Sakai and M. Hangyo: Appl. Phys. Lett., **69** (1996) 2474.
- 56) H. Shimoda, S. J. Oh, H. Z. Geng, R. J. Walker, X. B. Zhang, L. E. McNeil and O. Zhou: Adv. Matt., **14** (2002) 899.
- 57) K. Makino, A. Hirano, K. Shiraki, Y. Maeda and M. Hase: Phys. Rev. B., **80** (2009) 245428.
- 58) M. Ichida, S. Mizuno, H. Kataura, Y. Achiba and A. Nakamura: Appl. Phys. A, **78** (2004) 1117.
- 59) Y. Kim, N. Minami and S. Kazoui: Appl. Phys. Lett. **86** (2005) 073103.
- 60) A. V. Kuznetsov and C. J. Stanton: Phys. Rev. Lett., **73** (1994) 3243.
- 61) W. Kutt, W. Albrecht and H. Kurz: IEEE J. Quantum Electron., **28** (1992) 2434.
- 62) R. Scholz, T. Pfeifer and H. Kurz: Phys. Rev. B, **47** (1993) 16229.
- 63) K. J. Yee, K. G. Lee, E. Oh and D. S. Kim: Phys. Rev. Lett., **88** (2002) 105501.
- 64) K. Ishioka, M. Hase, M. Kitajima, L. Wirtz, A. Rubio and H. Petek: Phys. Rev. B, **77** (2008) 121402(R).
- 65) K. J. Yee, Y. S. Lim, T. Dekorsy and D. S. Kim: Phys. Rev. Lett., **86** (2001) 1630.
- 66) S. Reich, C. Thomsen, G. S. Duesberg and S. Roth: Phys. Rev. B, **63** (2001) 041401(R).
- 67) T. Dumitrica, M. E. Garcia, H. O. Jeschke and B. I. Yakobson: Phys. Rev. B, **74** (2006) 193406.
- 68) T. Dumitrica, M. E. Garcia, H. O. Jeschke and B. I. Yakobson: Phys. Rev. Lett., **92** (2004) 117401.
- 69) N. W. S. Kam, M. O'Connell, J. A. Wisdom and H. Dai: Proc. Natl. Acad. Sci., **102** (2005) 11600.
- 70) M. Zhang, T. Murakami, K. Ajima, K. Tsuchida, A. S. D. Sandanayaka, O. Ito, S. Iijima and M. Yudasaka: Proc. Natl. Acad. Sci., **105** (2008) 14773.