

# 金属型 CNT におけるコヒーレントフォノンのフェルミエネルギー依存性

佐藤健次<sup>A</sup>、田原佳祐<sup>A</sup>、南康夫<sup>A</sup>、片山郁文<sup>A</sup>、武田淳<sup>A</sup>、柳和宏<sup>B</sup>、北島正弘<sup>A, C, D</sup>

横浜国立大学大学院工学研究院物理情報工学専攻<sup>A</sup>

首都大学東京理工学研究科物理学専攻<sup>B</sup>

防衛大学校理工学部応用科学群応用物理学科<sup>C</sup>

ルクスレイ株式会社<sup>D</sup>

## Fermi Energy Dependence of Coherent Phonons in Metallic Carbon Nanotubes

K. Sato<sup>A</sup>, K. Tahara<sup>A</sup>, Y. Minami<sup>A</sup>, I. Katayama<sup>A</sup>, J. Takeda<sup>A</sup>, K. Yanagi<sup>B</sup>, and M. Kitajima<sup>A, C, D</sup>

*Department of Physics, Yokohama National University<sup>A</sup>*

*Department of Physics, Tokyo Metropolitan University<sup>B</sup>*

*Department of Applied Physics, National Defense Academy<sup>C</sup>*

*LxRay Co.LTd.<sup>D</sup>*

We have studied Fermi energy dependence of coherent G-mode in electro-chemically doped metallic single-walled carbon nanotubes (CNT) using pump-probe spectroscopy with a 7.5 fs pulsed laser. The line shape and frequency of the coherent G-modes in metallic CNTs are sensitive as a function of gate voltage. Furthermore, the G-mode frequency was hardened as a function of a delay time. This frequency shift was decreased with increasing the gate voltage. In order to investigate the origin of this frequency shift, we measured pump power dependence of G-mode in CNT. The G-mode frequency was softened with increasing the pump power within 0.3ps. These results are discussed based on the difference of dephasing time between  $G^+$ -mode and  $G^-$ -mode.

### 1. はじめに

カーボンナノチューブ(CNT)はグラフェンシートを円筒状に丸めた擬一次元物質である。その低次元性に由来する特異なキャリア輸送特性から新規電子材料への応用が期待される。特に、金属型カーボンナノチューブ中の電子は質量ゼロのディラック電子として振る舞い、強い電子・格子相互作用を示すことからその

ダイナミクスは興味深く、ラマン分光法による研究が広く行われてきた[1-2]。近年 CNT の固有モードである G モードの強度や周波数のゲート電圧依存性が報告され[3-5]、活発に議論されている。しかし、時間領域におけるふるまいはわかっていない。CNT の物性や電子デバイスとしての特性を明らかにするためには電子・格子相互作用のダイナミクスの理

解が必須である。

そこで、本研究ではコヒーレントフォノン分光法における金属型 CNT のフェルミエネルギー依存性を観測することで、光励起キャリアの緩和過程や電子・格子相互作用の変化を調べた。その結果、コヒーレントフォノンにおいても G モードの強度や周波数にフェルミエネルギー依存性が観測された。また、周波数が時間変化と共に高周波数側にシフトし、ゲート電圧によりそのシフト量はゲート電圧に依存して変化した。さらに、励起強度依存性の測定から、原点付近の変化が光励起キャリアとの相互作用に由来するものと考えられることがわかった。

## 2. 試料と実験方法

試料原料として名城ナノカーボン社製の CNT を用いた。密度勾配遠心分離法[6]により直径約 1.4nm の金属型を抽出し、有機溶媒に分散したものをガラス基板上に塗付させた。励起光源としてパルス幅 7.5fs、平均出力 400mW、中心波長 800nm、繰り返し周波数 80MHz の Ti:Sapphire ML レーザーを使用した。透過型のポンプ・プローブ分光法によりコヒーレントフォノンの発生と検出を行った。ポンプ光とプローブ光のスポット径がサンプル上で約 10 $\mu$ m となるように集光した。フェルミエネルギー依存性の測定においてポンプ光の強度は 20mW、プローブ光の強度は 6mW である。プローブ光の透過率変化を EO サンプルング法により測定した。CNT のフェルミ面を制御する手法として電圧印加法が知られているが、本研究ではイオン液体を用いた電気

化学ドーピング法を採用した[7]。イオン液体として電位窓の広い TMPA-TFSI を採用した。

## 3. 実験結果と考察

図 1 に電圧印加前のイオン液体中における金属型 CNT の過渡透過率変化を示す。挿入図は原点付近の拡大図である。時間原点において電子応答に伴う鋭いスパイク状の信号とそれに重なってフォノンの振動が観測された。図 1 の振動成分をフーリエ変換したものが図 2 である。CNT 固有の振動モードである RBM(5.14THz)、M (22.2THz)、D (40.0THz)、および G (47.7THz) の各モードの存在を確認

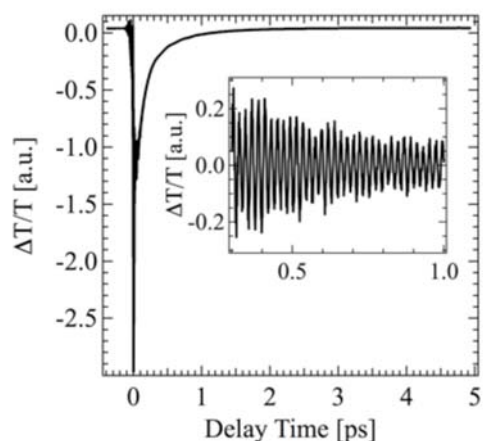


図 1. 金属型 CNT の過渡透過率変化。

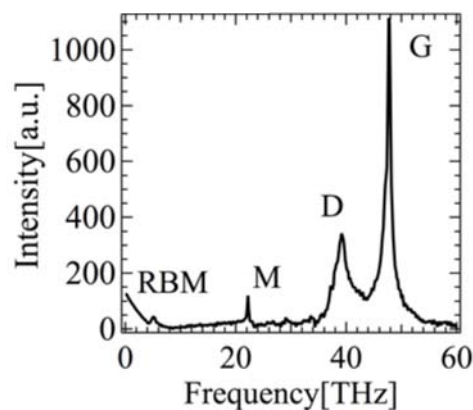


図.2 図 1 のフーリエスペクトル

できる。これにより、チャープ分散性の高いイオン液体中でも高周波コヒーレントフォノンの測定が可能であることが示された。

図 3 は電圧印加下で測定された過渡透過率変化を示す。印加電圧を増加させると、D モードのスペクトルは変化しないが、G モードフォノンの強度が減少する。一般的に金属型 CNT の G モードは  $G^-$  モードと  $G^+$  モードの二つに分裂して観測されることが知られている [8]。特に  $G^-$  モードはフェルミ面がディラック点近傍にあるとき強い電子・格子相互作用の結果生じる Kohn 異常の発現により強度変化、周波数変化が起こることが報告されている [3]。

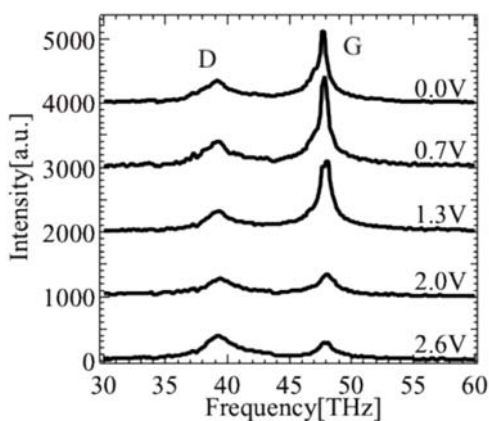


図 3. 電圧を印加した金属型 CNT のコヒーレントフーリエスペクトル。

そこで、以降では G モードに着目し、電圧の周波数への影響及び周波数の時間変動について解析した。そのため、過渡透過率変化に対して窓幅 0.3 ps の時間分解フーリエ変換を行った。図 4 は得られた G モード周波数の時間変化を表したものである。まず、電圧印加なし (0.0V) では、G モード周波数は時間の経過

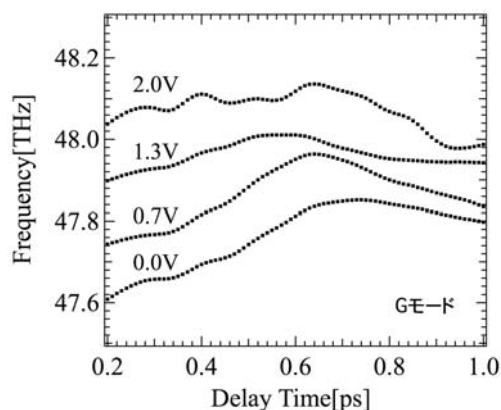


図 4. コヒーレント G モード周波数の時間変化の印加電圧依存性。

と共に高周波数側にシフトしている。次に、時間原点付近に着目すると、印加電圧が増加するにつれ G モードの周波数は全体的に高周波数側にシフトしていくことがわかる。これはラマン分光の結果と一致している [2]。また、電圧印加量が増えると、時間経過に伴う周波数シフト量は減少する傾向にあることがわかった。

この高周波シフトの起源の一つとして電子励起とフォノンとのカップリングが考えられる。そこで、0.0V における G モードの励起強度依存性を測定しその時間変化を解析した (図 5)。時間原点付近では励起強度の増加に伴い周波数は低周波数側にシフトしていくことがわかった。これは電子と格子の結合が弱くなっていくことを意味している。また、0.3ps 以降では周波数は励起強度に依存しなくなる。これにより、光励起による電子・格子相互作用の変化が極めて短い時間の内に発生していることがわかった。

0.3 ps 以降の時間経過に伴うシフト量の減少を以下のように考察した。

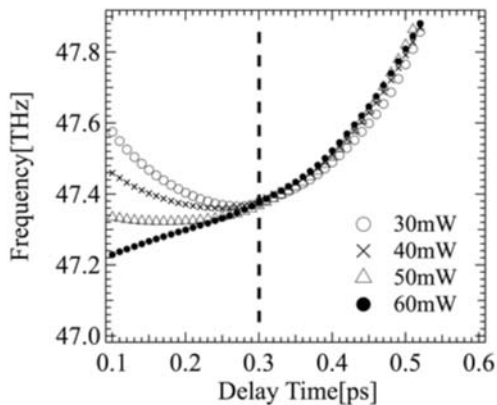


図 5. コヒーレント G モード周波数の時間変化の励起強度依存性。

本来、G モードは  $G^+$  と  $G^-$  の二つのモードが重ね合わさって現れる(図 6)。このとき、フォノンの緩和時間は  $G^-$  モードの方が短い。そのため、時間の経過に伴い  $G^-$  モードは緩和し、 $G^+$  モードの挙動が支配的になり、高周波数側にシフトすると考えられる。そして、印加電圧が上昇することでこの傾向が顕著に現れシフト量が小さくなると考えられる。つまり、 $G^+$  と  $G^-$  モードの緩和時間の違いが G モードの周波数シフトの原因になっていると考えられる。

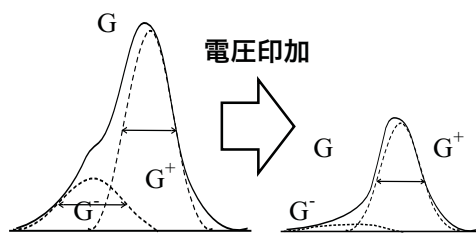


図 6. G モード周波数の時間変化とその電圧印加によるスペクトル形状の変化の概念図。時間経過と電圧印加により  $G^+$  モードの挙動が支配的になる。

#### 4. まとめ

金属型 CNT におけるコヒーレント G モードフォノンのフェルミエネルギー依存性を観測した。その結果、G モードフォノン周波数が時間の変化と共に高周波シフトし、印加電圧の増加に伴いシフト量が減少することを見いだした。また、励起強度依存性を測定することで、G モードフォノンの周波数シフトが時間原点付近では光励起キャリアとの相互作用に由来し、時間の経過と共に  $G^+$  と  $G^-$  モードの緩和時間の違いによるものであることを見いだした。

#### 参考文献

- [1] A. C. Ferrari *et al.* PRL **97** 187401 (2006).
- [2] M. S. Dresselhaus *et al.* Carbon **40** 2043 (2002).
- [3] H. Farhat *et al.* PRL **99**, 145506 (2007).
- [4] K. Sasaki *et al.* PRB **77**, 245441 (2008).
- [5] J. S. Park *et al.* PRB **80**, 081402 (2009).
- [6] K. Yanagi *et al.* APEX **1**, 034003 (2008).
- [7] K. Yanagi *et al.* Adv. Mater. **23**, 2811 (2011).
- [8] K. Kato *et al.* APL **97**, 121910 (2010).