

単層カーボンナノチューブの

3次非線形感受率の直径依存性

甲南大院自然科学¹, 甲南大量子ナノ研², 首都大東京³,

産総研ナノテク⁴, 情通機構未来 ICT⁵

清原由美江¹, 市田正夫^{1,2}, 宮田耕充^{3,4}, 片浦弘道⁴, 齋藤伸吾⁵, 安藤弘明^{1,2}

Diameter dependence of third-order nonlinear optical susceptibilities in single-walled carbon nanotubes

Konan Univ.¹, Konan Univ. QNL², Tokyo Metropolitan Univ.³, AIST⁴, NiCT⁵

Y. Kiyohara¹, M. Ichida^{1,2}, Y. Miyata^{3,4}, H. Kataura⁴, S. Saito⁵, H. Ando^{1,2}

We have measured third-order nonlinear susceptibility ($\chi^{(3)}$) of semiconducting single-walled carbon nanotubes (SWNTs) by Z-scan method. The imaginary part of $\chi^{(3)}$ value ($\text{Im } \chi^{(3)}$) resonantly enhances to the absorption (α) peak of the exciton transition in semiconducting SWNTs. The figure of merit ($\text{Im } \chi^{(3)}/\alpha$) increase with increasing tube diameter. This results can be explained by the excitonic enhancement of nonlinearity.

1. はじめに

単層カーボンナノチューブは、1次元電子系かつ π 電子共有系であることから、大きな光学非線形性を持つことが期待されている。これまでの単層カーボンナノチューブの虚部の3次非線形感受率

($\text{Im } \chi^{(3)}$)の測定から、 $\text{Im } \chi^{(3)}$ は吸収帯のピーク付近で共鳴的に増大することがわかっていて、また励起子効果が強く現れるため、半導体第1遷移吸収帯(S_1 吸収帯)では、半導体第2遷移吸収帯(S_2 吸収帯)や金属部分の吸収帯(M_1 吸収帯)より、 $\text{Im } \chi^{(3)}$ は約1桁大きくなる[1]。一方、 $\chi^{(3)}$ の値はチューブの直径に依存するという理論的予測[2]があるが、実験的にはまだよくわかっていない。

ナノチューブの吸収スペクトルに現れ

る吸収帯は、チューブ径に依存して変化する。従って測定波長を変えることにより非線形感受率の直径依存を調べることができる。本研究では、異なる平均チューブ直径を持つ試料を混合し、広い直径分布範囲を持った「混合試料」を用いて、非線形感受率の測定を行った。混合試料では広い直径分布範囲の測定が可能である。また広い波長範囲で吸収がほぼ一定となるため、実験条件をほとんど変えずに、一つの試料で精度よく測定することができる。実験ではZ-scan法で単層カーボンナノチューブの $\text{Im } \chi^{(3)}$ の測定を行い、その直径依存性について調べた。

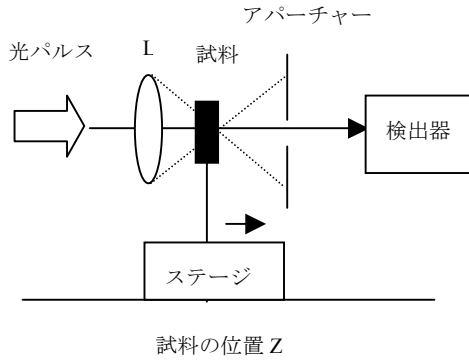


図 1 実験装置の概念図

2. 実験方法

平均チューブ直径 1.35nm, 1.15nm, 1.04nm の試料を混合し、石英基板上で薄膜化させた試料を用意した。

3 次非線形感受率の測定には Z-scan 法 [3] を用いた。Z-scan 法とは試料の位置 Z を動かす(scan させる)方法である。図 1 に実験装置の概念図を示す。レーザーから出た光パルスは、レンズ、試料、アパーチャー、の順に通り、その透過光を検出している。試料は、レンズで光がしぼられているため、単位面積あたりの光強度が異なるところを動く。アパーチャーを開けて測定(open 配置)すると $\text{Im } \chi^{(3)}$ に関係する量である非線形吸収率 β を、閉めて測定 (closed 配置) すると $\text{Re } \chi^{(3)}$ に関係する量である非線形屈折率 γ を求めることができる。励起レーザーには、パルス幅 150fs で広い波長範囲が出力できる OPA を用いた。また $\text{Re } \chi^{(3)}$ の値がすでに報告されている CS_2 との相対測定によって、ナノチューブの $\text{Im } \chi^{(3)}$ を求めた。

3. 実験結果と考察

図 2 は試料の吸収スペクトルである。図中の破線、一点鎖線、点線はそれぞれ

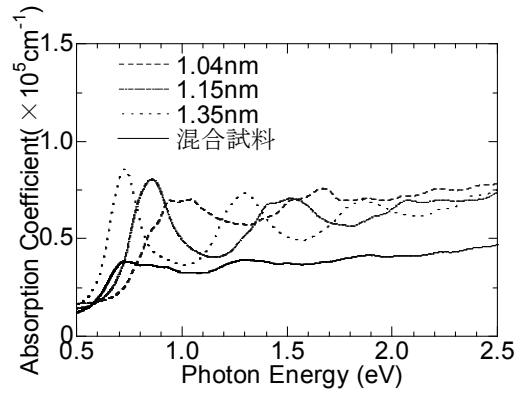


図 2 試料の吸収スペクトル

平均チューブ直径が 1.35nm, 1.15nm, 1.04nm である。これらの試料を混合させたものが混合試料で、図中実線で示している。混合試料の S_1 吸収帯は 0.6~1.1eV、 S_2 吸収帯は 1.1~1.6eV に観測できる。この S_1 吸収帯のエネルギー範囲は、チューブ直径 1.6~0.9nm に相当する。1 つの試料中に広い直径分布範囲を持つので、より正確に直径依存性を測定することができる。図 3(a)および(b)に、光子エネルギー 0.89eV で測定した、アパーチャー open 配置でのナノチューブ 混合試料 と、アパーチャー closed 配置での CS_2 の測定結果を示す。どちらの図も縦軸は規格化透過率、横軸は試料の位置 Z である。図 3(a) では単位面積あたりの光強度が最大になる $Z=0$ でナノチューブの非線形な吸収減少に対応した透過率の増大が見られる。このとき透過率は

$$T(z) = 1 - \frac{\Delta\Phi_0^{\text{Im}}}{2\sqrt{2}(1 + (z/z_0)^2)} \quad (1)$$

$$\Delta\Phi_0^{\text{Im}} = \beta I_0 L_{\text{eff}} \quad (2)$$

$$z_0 = \frac{\pi w_0^2}{\lambda} \quad (3)$$

$$L_{eff} = (1 - e^{-\alpha_0 L}) / \alpha_0 \quad (4)$$

と表わすことができる。ここで、 α_0 は線形吸収係数、 L は試料の厚さ、 w_0 はビーム直径である。これらの式を使ってフィッティングするとパラメータ $\Delta\Phi^{Im}$ から、非線形吸収係数 β を求めることができる。また β (MKS)と $Im\chi^{(3)}$ (cgs)の間には

$$Im\chi^{(3)} (\text{esu}) = \frac{cn_0^2\lambda}{480\pi^3} \beta (\text{m}^2/\text{W}) \quad (5)$$

の関係があり、 $Im\chi^{(3)}$ を求めることができる。しかし本研究ではより精度よく測定するために、 CS_2 との相対測定を行った[4]。

図 3-(b)に示すように、 CS_2 は屈折率が減少するため、見かけ上透過率は $Z < 0$ の部分で減少し、 $Z > 0$ では増加する。Closed 配置の透過率は、

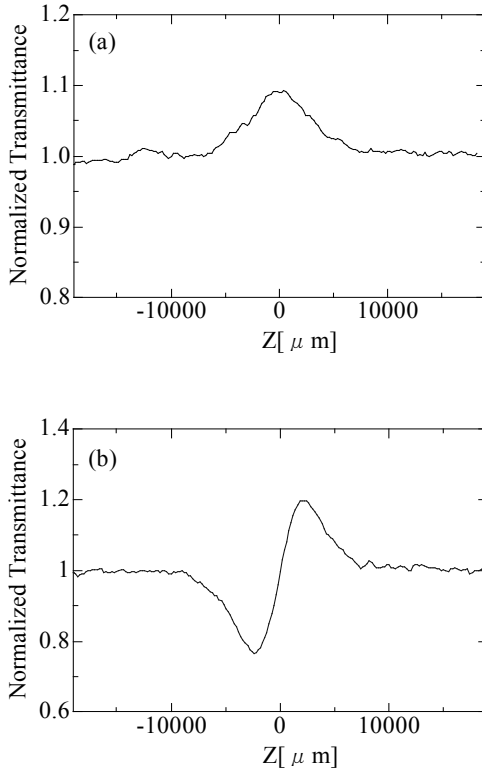


図 4 0.89eV のときの透過率
(a) open 配置、ナノチューブ
(b) closed 配置、 CS_2

$$T(z) = 1 - \frac{4\Delta\Phi_0^{Re}(z/z_0)}{\left[1 + (z/z_0)^2\right]\left[9 + (z/z_0)^2\right]} \quad (6)$$

$$\Delta\Phi_0^{Re} = \frac{2\pi}{\lambda} \gamma I_0 L_{eff} \quad (7)$$

と表され、また γ と $Re\chi^{(3)}$ の間には

$$Re\chi^{(3)} (\text{esu}) = \frac{cn_0^2\lambda}{120\pi^2} \gamma (\text{m}^2/\text{W}) \quad (8)$$

の関係がある。これらの式を使ってフィッティングすると、パラメータ $\Delta\Phi^{Re}$ から非線形屈折率 γ が、 γ から $Re\chi^{(3)}$ が実験結果から求まる。

しかし CS_2 については $Re\chi^{(3)}$ の値はわかっているので、これらの式を用いて、同一条件で測定したチューブの $Im\chi^{(3)}$ を

$$Im\chi_{SWNT}^{(3)} = \left(\frac{\Delta\Phi_{0,SWNT}^{Im}}{2\Delta\Phi_{0,CS_2}^{Re}} \right) \left(\frac{L_{CS_2}}{L_{eff,SWNT}} \right) \left(\frac{n_{0,SWNT}^2}{n_{0,CS_2}^2} \right) \left(\frac{I_{0,CS_2}}{I_{0,SWNT}} \right) \times Re\chi_{CS_2}^{(3)} \quad (9)$$

のように求めた。ここで $\Delta\Phi$ はチューブと CS_2 のフィッティングパラメータ、 L は試料の厚さ、 n_0 は屈折率、 I_0 は光強度である。 CS_2 の $Re\chi^{(3)}$ の値はすでに報告されている -29×10^{-14} [esu]という値を用いた[4]。図 3(a)(b)から求まる 0.89eV でのナノチューブ混合試料の $Im\chi^{(3)}$ の値は -2.1×10^{-8} [esu]である。

混合試料の $Im\chi^{(3)}$ (黒丸)を広いエネルギー範囲で測定した結果を図 4 中の黒丸で示す。図中の実線は、試料の吸収スペクトルである。吸収のピーク付近である 0.7eV で、 $Im\chi^{(3)}$ も共鳴的に増大しその値は -6.1×10^{-8} であった。

吸収係数がチューブの濃度に比例すると仮定すると、 $\chi^{(3)}/\alpha$ はチューブ 1 本当りの $\chi^{(3)}$ に比例する量と見なすことができる。また、測定光子エネルギーはチ

チューブ直径と対応付けることができる[5]。図5は横軸をチューブ直径、縦軸を $\text{Im } \chi^{(3)}/\alpha$ でプロットし、直径依存性を示したものである。直径が大きくなるほど、 $\text{Im } \chi^{(3)}/\alpha$ の値も大きくなる傾向にある。最小二乗法でフィッティングすると、およそ直径の6乗となった。 $\text{Im } \chi^{(3)}$ の直径依存性の理論的予測は直径の4乗であり[1]、実験結果はこれよりも強い。

直径依存性の起源を、単純な二準位系 $\chi^{(3)}/\alpha \propto \mu^2 T_1 T_2$ (10) のように記述できる。ここで、 μ は双極子モーメント、 T_1 は寿命、 T_2 は位相緩和時間である。 S_1 吸収帯では T_1 は直径 d に

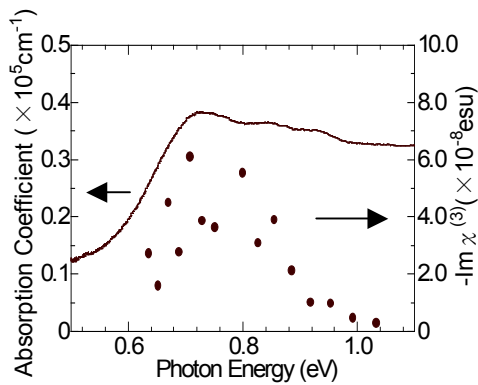


図4 $\text{Im } \chi^{(3)}$ のエネルギー依存性

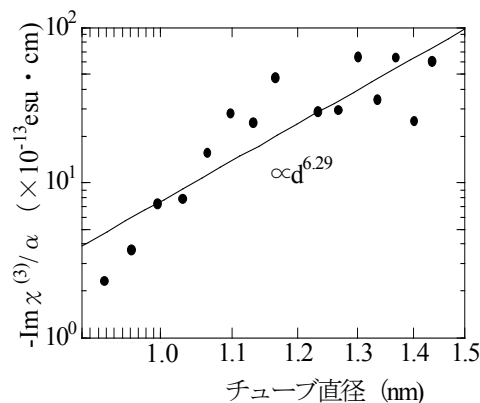


図5 チューブ直径と $\text{Im } \chi^{(3)}/\alpha$ の関係

依存し、直径の大きなチューブほど緩和時間が長いことが報告されており[6]、 T_1 はおよそ直径 d に比例している。 T_2 には T_1 と同様の直径依存性があると仮定すると、本研究での $\chi^{(3)}/\alpha$ の実験結果から μ は d^2 に比例することになる。つまり直径 d が大きくなれば μ も大きくなる。双極子モーメント μ を励起子の拡がりとは仮定するなら、これは直径が大きくなれば励起子の拡がりが大きくなることを示唆している。

4 まとめ

Z-scan 法を用いて3次非線形感受率 $\text{Im } \chi^{(3)}$ の測定を行い、 $\text{Im } \chi^{(3)}/\alpha$ の直径依存性について調べた。試料には平均チューブ直径の異なる3つの試料を混合させた混合試料を用いた。混合試料は吸収が大体一定となるため測定条件をほとんど変えずに実験できる。また一つの試料中で広い直径分布範囲を持つことから、正確に直径依存性を調べることができる。測定結果はチューブ直径 d が大きくなると $\text{Im } \chi^{(3)}/\alpha$ も大きくなる傾向があった。

<参考文献>

- [1] M. Ichida *et al.*, proc. of ICPS06, TuA3k. 2 (2006)
- [2] V.I. A. Margulis *et al.*, Physica B **245**, 173 (1998).
- [3] M. Sheik-Bahae *et al.*, IEEE J. Quantum Electron. **26**, 760 (1990)
- [4] A. Maeda *et al.*, Phys. Rev. Lett., **94**, 047404 (2005)
- [5] M. Ichida *et al.*, Phys. Rev. B **65**, 241407 (2002)
- [6] M. Ichida *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **73**, 3479 (2004)