

ミセル化半導体単層カーボンナノチューブの3次非線形光学応答

清原由美江^A, 市田正夫^{A,B}, 宮田耕充^{C,D}, 片浦弘道^D, 齋藤伸吾^E, 安藤弘明^{A,B}
甲南大院自然^A, 甲南大量子ナノ研^B, 首都大理工^C, 産総研ナノテク^D, 情通機構^E

Third-order nonlinear optical properties

of semiconducting single-walled carbon nanotubes in micelles

Y. Kiyohara^A, M. Ichida^{A,B}, Y. Miyata^{C,D}, H. Kataura^D, S. Saito^E, H. Ando^{A,B}
Konan Univ.^A, Konan Univ. QNL^B, Tokyo Metropolitan Univ.^C, AIST^D, NiCT^E

We have measured third-order nonlinear optical properties of semiconducting single-walled carbon nanotubes (SWNTs) in micelles by Z-scan and degenerate four wave mixing (DFWM) methods. We prepared SWNTs grown by two methods, laser-ablation (LA) and HiPco. The absolute value of figure of merit $\text{Im } \chi^{(3)}/\alpha$ increase with increasing tube diameter in both samples. Comparing the same diameter, $|\text{Im } \chi^{(3)}/\alpha|$ measured in HiPco sample is smaller than that in LA sample. These results suggest that the value of $\text{Im } \chi^{(3)}/\alpha$ depends on the population (T_1) and phase relaxation (T_2) times. The value of T_2 measured by DFWM method is estimated less than 200 fs.

1. はじめに

単層カーボンナノチューブは、その 1 次元性を反映した大きな光学非線形性が現れる。特に半導体チューブの光学遷移には励起子効果が強く現れていることが知られている。我々は、Z-scan 法を用いて半導体単層カーボンナノチューブの虚部の 3 次非線形感受率 ($\text{Im } \chi^{(3)}$) の測定を行っている[1]。異なる平均チューブ直径を持つ試料を混合して作製した薄膜試料を用い、一つの試料で広いチューブ直径範囲の $\text{Im } \chi^{(3)}/\alpha$ の直径依存性を調べた結果、チューブ直径の増加に伴い $|\text{Im } \chi^{(3)}/\alpha|$ が増大することがわかった。一方、薄膜試料よりも寿命が 1 桁程度長いミセル化試料を用いて実験を行うと、 $|\text{Im } \chi^{(3)}/\alpha|$ は薄膜試料よりも 1 桁以上大きな値となった。

このことは $\text{Im } \chi^{(3)}/\alpha$ に寿命が関わっていることを示唆している。

本研究の目的は単層カーボンナノチューブの 3 次非線形光学応答を調べ、その直径依存性の起源を解明することである。今回はミセル化して孤立化させた半導体チューブの $\text{Im } \chi^{(3)}/\alpha$ の直径依存性と位相緩和時間 (T_2) について、Z-scan 法と縮退四光波混合法 (DFWM 法) を用いて調べた。

2. 実験方法

2-1. 試料

作製方法の異なる 2 種類の単層カーボンナノチューブをミセル化したものを試料として用いた。レーザアブレーション法で作製したナノチューブ (LA 試料) と、

HiPco 法で作製したナノチューブ(HiPco 試料)を重水中でデオキシコール酸によりミセル化した。一般に HiPco 試料の方が LA 試料よりも欠陥が多いと言われている。試料の吸収スペクトルを、HiPco 試料を破線、LA 試料を実線で図 1 に示す。半導体第 1 遷移吸収帯はどちらの試料も 0.7~1.2eV の間に観測でき、これはチューブ直径 0.8~1.4nm に対応している。

2-2. Z-scan 法

Z-scan 法とは、レーザパルス光をレンズで集光し、試料の位置(z)を焦点付近で前後させることにより、試料上の単位面積当たりの光強度を変化させ、その透過光強度を試料の位置の関数として測定し、その吸収変化、屈折率変化から $\chi^{(3)}$ を測定する方法である[3]。検出器の前のアパーチャーを開けた Open 配置では、過飽和吸収効果により、焦点付近で非線形な吸収減少に対応した透過光の増大が見られる。透過光の変化量から $\text{Im } \chi^{(3)}$ を評価することが出来る。一方アパーチャーを絞った Closed 配置では、焦点付近の前後で屈折率が変化し透過光の広がり方が変化する。そのためアパーチャーを透過する光強度

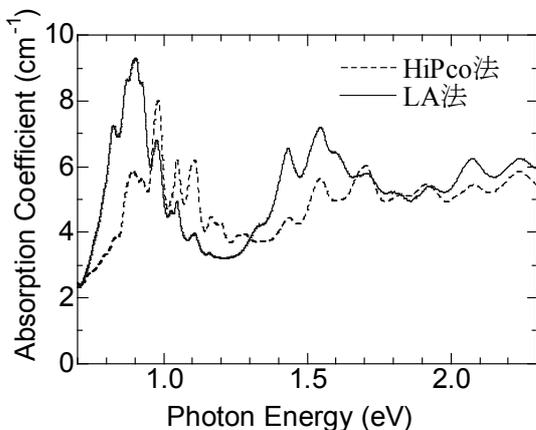


図 1 試料の吸収スペクトル

は変化する。この透過光変化から $\text{Re } \chi^{(3)}$ を求めることが出来る。今回はミセル化チューブの $\text{Im } \chi^{(3)}$ を測定するために Open 配置で実験を行った。より正確に $\text{Im } \chi^{(3)}$ を見積もるために CS_2 との相対測定を行っている。

2-3. 縮退四光波混合(DFWM)法

DFWM 法とは、同じ周波数の 2 つのパルス光を k_1 、 k_2 方向から試料に照射すると、3 次非線形効果によって $k_3=2k_1-k_2$ 、 $k_4=2k_2-k_1$ 方向に光が出力され、その信号強度を、2 つのパルスの時間差に対して測定して緩和時間を求める方法である[4]。レーザのパルス幅が T_2 に比べて十分に短い場合、信号は単一指数関数

$$I_{\text{DFWM}}(t_2 - t_1) = A \exp\left(-\frac{t_2 - t_1}{\tau}\right) \quad (1)$$

で減衰する。この時定数 τ から位相緩和時間 T_2 を見積もることが出来る。不均一拡がりの系では、

$$T_2 = 4\tau \quad (2)$$

と評価出来ることが知られている。実際の実験ではパルス幅が有限であるので、コンボリューションを行って時定数を求めた。

Z-scan 法、DFWM 法、共にチタンサファイア再生増幅器と OPA を光源として用いた。パルス幅 150 fs、繰り返し 1 kHz で波長を変えながら測定を行った。測定はすべて室温で行った。

3. 実験結果

3-1. ミセル化試料の $\text{Im } \chi^{(3)}/\alpha$ の直径依存性

吸収スペクトルがチューブの直径分布

を反映するなら、吸収スペクトルはチューブの濃度に比例するので、 $\text{Im } \chi^{(3)}/\alpha$ をチューブ 1 本あたりの非線形性と考えることができる。図 2 に $-\text{Im } \chi^{(3)}/\alpha$ の直径依存性を示す。LA 試料を○、HiPco 試料を●で示している。どちらの試料も直径の増加に伴い $|\text{Im } \chi^{(3)}/\alpha|$ は増大している。この傾向は薄膜試料と同様である[1]。また同じ直径で LA 試料と HiPco 試料を比較すると、LA 試料は HiPco 試料よりも $|\text{Im } \chi^{(3)}/\alpha|$ が大きい傾向がある。

図 3 はポンプ・プローブ分光法で測定したこれらの試料の寿命(T_1)の直径依存性である[4]。LA 試料は○、HiPco 試料は●で示している。どちらの試料も直径が

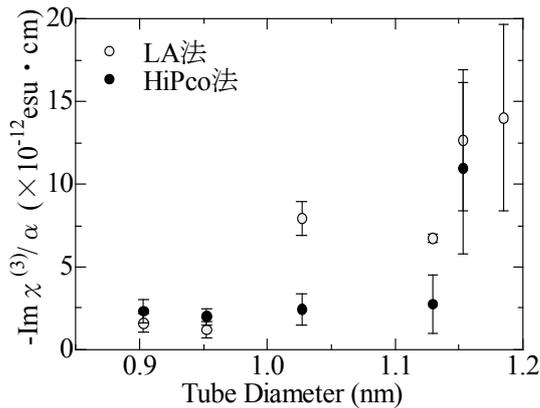


図 2 $\text{Im } \chi^{(3)}/\alpha$ の直径依存性

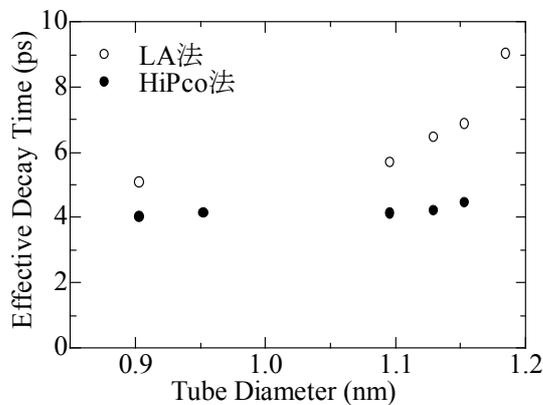


図 3 寿命の直径依存性

大きくなると T_1 が長くなる傾向がある。また、同じチューブ直径で 2 つの試料を比較すると HiPco 試料は LA 試料よりも T_1 が短くなっている。これは HiPco 試料は欠陥が多いために無輻射緩和のレートが高くなっているためと考えられる。

単純な二準位系では、励起光のパルス幅が T_1 に比べて十分に長いときには $\chi^{(3)}/\alpha$ と T_1 の間には、

$$\frac{\chi^{(3)}}{\alpha} \propto \mu^2 T_1 T_2 \quad (3)$$

の関係があり、 $\chi^{(3)}/\alpha$ は T_1 に比例する。ここで、 μ は双極子モーメント、 T_2 は位相緩和時間である。図 2 と図 3 を比較すると、 $-\text{Im } \chi^{(3)}/\alpha$ と T_1 の直径依存性の傾向は類似している。従って、(3)式の関係から $|\text{Im } \chi^{(3)}/\alpha|$ の増加は T_1 の増加が原因のように見える。しかし使用したレーザーのパルス幅は約 150 fs であり、 T_1 よりも短いため $-\text{Im } \chi^{(3)}/\alpha$ に T_1 が直接寄与しているとは考えにくく、チューブ直径の変化に伴う T_2 及び μ の変化が $-\text{Im } \chi^{(3)}/\alpha$ の直径依存性に寄与している可能性がある。

T_2 と T_1 の間には

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2T_1} + \frac{1}{T_2^*} \quad (4)$$

の関係がある。ここで T_2^* は純粋位相緩和時間である。レーザーのパルス幅を考慮すると T_1 の直径依存性は T_2 の直径依存性を反映していることが考えられる。

3-2. ミセル化試料の位相緩和時間(T_2)

$\chi^{(3)}/\alpha$ における T_2 の寄与を明らかにするために DFWM 法で T_2 を用いて測定を行った。0.78 eV で測定した DFWM 信号を図 4 (a)に示す。縦軸は信号強度、横軸は遅延時間、図の点線は k_3 方向、破線は

k_4 方向の実験結果である。位相緩和時間を反映して時刻 0 から k_3 方向と k_4 方向の信号は非対称となっているが、パルス幅が 150 fs と十分に短くないために減衰過程をほとんど見ることはできない。そこで、 T_2 を見積もるためにコンボリューションによるフィッティングを行った。その解析結果を実線で示す。フィッティングから得られる τ は 50 fs 以下であった。この結果から不均一拡がりと仮定して T_2 を求めると 200 fs 以下となる。これは 7meV 以上の均一幅に相当する。室温における単一ナノチューブの発光の線幅は直径 1.2 nm のチューブで 8 meV 程度と報告されているので[5]、測定した T_2 と対応していると考えられる。 T_2 の直径依存性を

調べるために、測定波長をかえて実験を行った。0.83 eV での例を図 4 (b) に示す。しかしながら波長を変えて測定しても、時間分解能が十分でないために、直径変化による減衰時定数の優位な差を見ることは出来ず、 T_2 の直径依存性の詳細については明らかにすることが出来なかった。

4. まとめ

ミセル化半導体単層カーボンナノチューブの $-\text{Im } \chi^{(3)}$ と T_2 の測定を Z-scan 法と DFWM 法を用いて行った。試料には LA 法、HiPco 法と作製方法の異なる 2 種類のミセル化試料を用意した。実験結果はどちらの試料も直径が大きくなると $|\text{Im } \chi^{(3)} / \alpha|$ も増大していた。また同じ直径で比較すると、LA 試料よりも HiPco 試料の方が $|\text{Im } \chi^{(3)} / \alpha|$ は小さくなる傾向があった。DFWM 法の実験結果から不均一拡がりと仮定して T_2 を求めると、現段階では T_2 は 200 fs 以下という結果になった。

参考文献

- [1] M. Ichida *et al.*, AIP Conference Proceedings 893, 451-452, (2007)
- [2] M. Sheik-Bahae *et al.*, IEEE J. Quantum Electron. 26, 760 (1990)
- [3] T. Yajima *et al.*, J. phys. Soc. Jpn. 47, 1620 (1979)
- [4] M. Ichida *et al.*, J. Lumin. in press.
- [5] T. Inoue, K. Matsuda *et al.*, Phys. Rev. B 73, 233401 (2006)

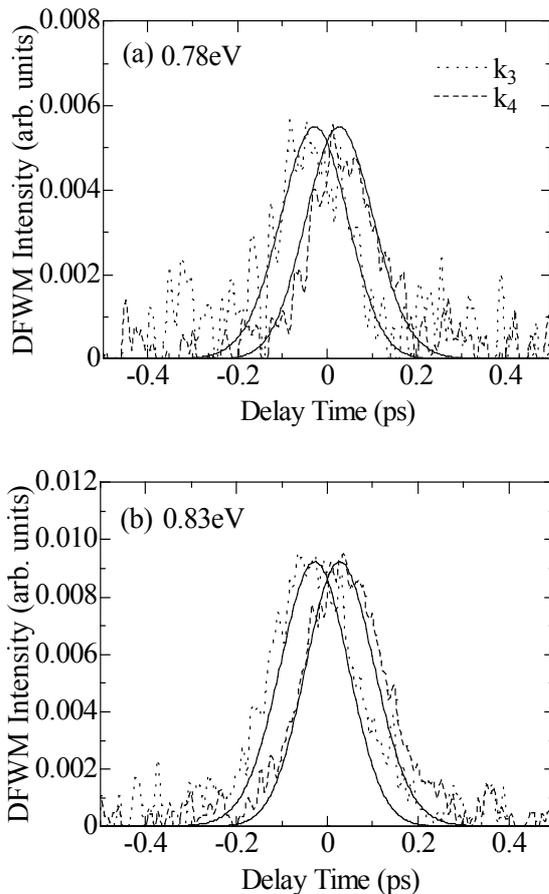


図 4 DFWM の信号の時間発展