

半導体単層カーボンナノチューブの位相緩和時間

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

Phase relaxation times in semiconducting single-walled carbon nanotubes

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

We have investigated third-order nonlinear optical properties of bundled and isolated semiconducting single-walled carbon nanotubes (SWNTs) by means of Z-scan method, and two-beam time-resolved degenerate four-wave mixing (DFWM) method. The figures of merit $\text{Im}\chi^{(3)}/\alpha$ in both bundled and isolated SWNTs samples were found to be enhanced with increasing tube diameter. The measured $\text{Im}\chi^{(3)}/\alpha$ value in the bundled SWNTs was an order of magnitude smaller than that in the isolated SWNTs. The phase relaxation time T_2 for bundled sample were much smaller than those in the isolated sample. The phase relaxation time T_2 is considered to have a significant role in the enhancement of $\text{Im}\chi^{(3)}/\alpha$. We have also investigated the temperature and excitation intensity dependence in the phase relaxation time in order to understand the phase relaxation mechanism.

1. はじめに

単層カーボンナノチューブには、その 1 次元性を反映した大きな光学非線形性が現れる。我々は、ポンプ・プローブ分光法や Z-scan 法を用いて単層カーボンナノチューブの光学非線形性について調べている。Z-scan 法によって測定した 3 次非線形感受率の虚部 ($\text{Im}\chi^{(3)}$) には強い試料依存性や直径依存性があることがわかっている[1]。単純な 2 準位モデルでは、 $\chi^{(3)}/\alpha$ は分布緩和時間 T_1 および位相緩和時間 T_2 に比例するので、 $\chi^{(3)}/\alpha$ の試料依存性や直径依存性は、これらの緩和時間の違いによるものだと考えられる。実際、ポンプ・プローブ法で測定した T_1 は、孤立試料の方が長く、また、直径が大きいチューブほど長くなっており、性能指数

の依存性とその傾向は一致している。しかし、非線形性の測定に用いている励起レーザーパルス幅は T_1 よりも短いため、非線形性の増大に T_1 が直接関与しているとは考えにくい。一方、単層カーボンナノチューブでは位相緩和時間が直接測定された例は、ほとんど無く、その直径や温度依存性などもよくわかっておらず、非線形性への寄与も明らかではない。

本研究は単層カーボンナノチューブの 3 次光学非線形性の増大の起源を解明するため、位相緩和時間の測定を行い、その試料依存性や温度依存性などを調べた。

2. 実験方法

界面活性剤で単層カーボンナノチューブ

ブを孤立分散させたミセル化試料[2]と、ナノチューブがバンドル化している薄膜試料を用いた。また、ミセル化試料をポリマー中に分散させた試料を用いて、位相緩和時間の温度依存性を測定した。ミセル化試料と薄膜試料の吸収スペクトルを図1の実線で示す。半導体第一遷移吸収帯が0.6~1.1eVに観測できる。

3次の非線形感受率 $\chi^{(3)}$ の測定はZ-scan法で行った[3]。 $\chi^{(3)}$ の値を精度よく測定するために、二酸化炭素との相対測定を行った。位相緩和時間 T_2 の測定には2ビーム入射型時間分解四光波混合法(DFWM)を用いた[4]。励起光源には繰り返し1 kHz のチタンサファイア再生増幅器とOPAを用いた。パルス幅はZ-scan法では約150fs、DFWM法では約50fsである。

3. 結果と考察

3-1. 試料依存性

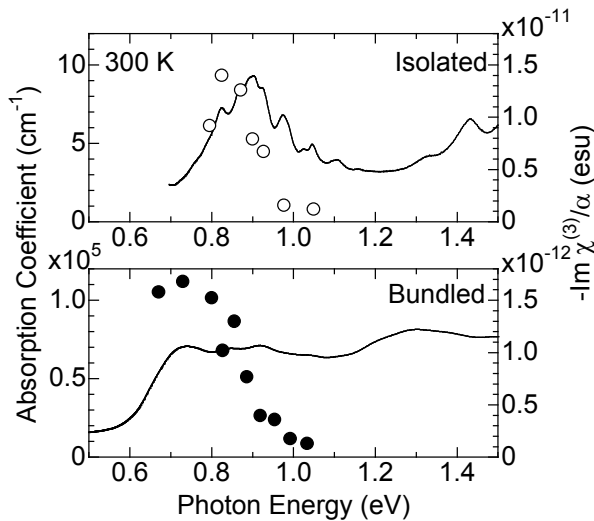


図1: ミセル化試料(Isolated)と薄膜試料(Bundled)の吸収スペクトル。○●は性能指数 $-\text{Im}\chi^{(3)}/\alpha$

図1の○および●は、Z-scan法で測定した3次非線形感受率の虚部 $\text{Im}\chi^{(3)}$ を吸収係数 α で割った、いわゆる性能指数である。ミセル化試料、薄膜試料共に、低エネルギー側で性能指数が大きくなっている。これは、直径が大きなチューブほど大きな非線形性を持っていることを示している。また、同程度の直径で性能指数を比較すると、ミセル化試料の方が薄膜試料に比べて一桁程度大きな値になっていることがわかる。これは、ミセル化することによりチューブが孤立化してチューブ間の緩和が無くなり、寿命が長くなったことがその原因と考えられる。ポンプ・プローブ法でこれらの試料の有効寿命 T_1 を測定したところ、薄膜試料では2ps程度、ミセル化試料では5ps程度であり、ミセル化試料の方が寿命は長い[5]。しかし、性能指数での増大に比べるとその比は小さく、 T_1 が非線形性の増大に直接寄与しているとは言い難い。

次に、これらの試料で位相緩和時間の測定を行った。図2に、 k_1 および k_2 方向の励起光パルスに対して $k_3=2k_2-k_1$ 、 $k_4=2k_1-k_2$ 方向に出力されるDFWM信号の時間発展を示す。横軸は励起光パルスの時間間隔である。励起光パルスの幅が位相間時間に比べて十分に短い場合には、信号は、

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

となり、指数関数的な減衰を示し、その時定数から位相緩和時間を見積もることが出来る[4]。しかし、測定された信号には指数関数的な減衰挙動は見られない。これは、位相間時間と励起光パルスの幅が同程度であるためである。

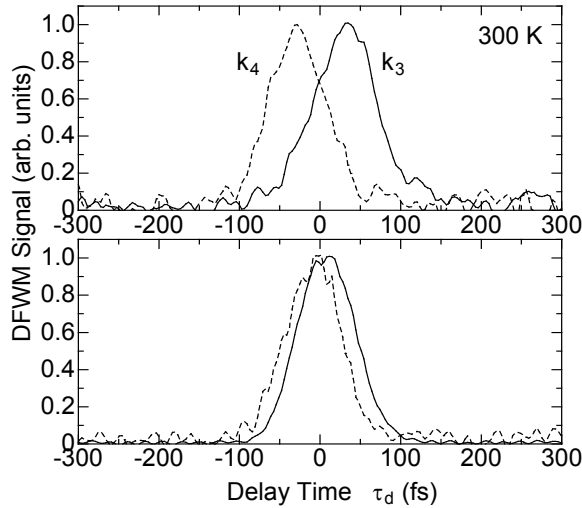


図 2: ミセル化試料(上段)および薄膜試料(下段)の k_3 および k_4 方向の DFWM 信号の信号強度の時間発展。

測定された DFWM 信号は、 k_3 方向と k_4 方向の信号のピークが時間原点からずれている。図 2 の測定結果では、ピーク間の時間間隔 τ_s はミセル化試料では 60fs、薄膜試料では 20fs である。この時間間隔 τ_s から位相緩和時間を見積もることが出来る[6]。この系が不均一広がり系だと仮定すると、ミセル化試料では位相緩和時間 T_2 は 90fs であり、薄膜試料では 20fs と見積もられる。この位相緩和時間の違いが、非線形性の性能指数の違いとして現れていると考えられる。

3-2. 励起光強度依存性

図 3(a)に位相緩和時間の励起光強度依存性を示す。どちらの試料でも励起光強度の増大と共に、位相緩和時間が短くなっていることがわかる。緩和レートをあらかわす均一幅 Γ_h と位相緩和時間 T_2 の間には、

$$\Gamma_h = \frac{2\hbar}{T_2}$$

の関係がある。図 3(b)に、均一幅の励起光強度依存性を示す。均一幅は励起光強

度に対して線形に増大している。緩和レート Γ_h は、温度、直径、励起光強度および試料に依存するとすると、

$$\Gamma_h(d, T, n_{ex}) = \Gamma_0 + \Gamma_{ex-ph}(d, T) + \Gamma_{ex}(n_{ex})$$

と書くことができる。ここで、 Γ_0 は欠陥や凝集状態など試料で決まる成分、 $\Gamma_{ex-ph}(d, T)$ は直径と温度に依存する励起子・格子相互作用による成分、 $\Gamma_{ex}(n_{ex})$ は励起子密度に依存する成分である。励起子密度は励起光強度 I_{ex} に比例するとすると、 Γ_h を計算することができる。松田らは顕微 PL による単一チューブの均一幅の励起光強度依存性を Auger 過程による励起子の緩和で説明している[7]。1次元系での Auger 過程の場合には $\Gamma_{ex}(n_{ex})$ は、

$$\Gamma_{ex}(n_{ex}) = \gamma_{Auger} n_{ex}^2$$

であらわされ、励起子密度 n_{ex} の 2 乗に依存する[8]。一方、励起子・励起子散乱の

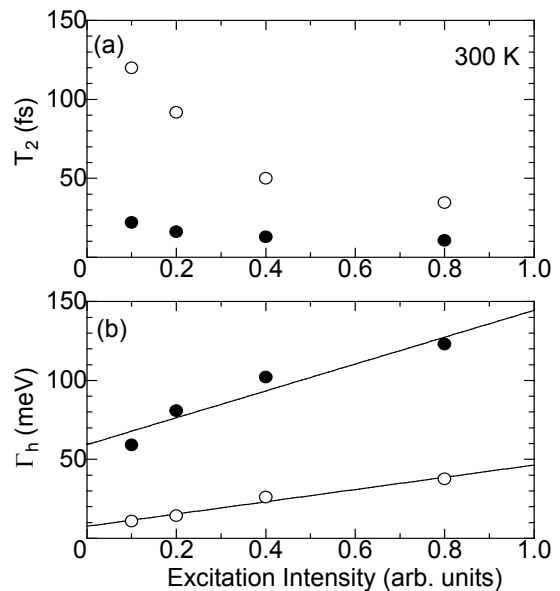


図 3: 位相間時間および均一幅の励起光強度依存性。○はミセル化試料、●は薄膜試料の結果。

場合には、

$$\Gamma_{\text{ex}}(n_{\text{ex}}) = \gamma_{\text{ex-ex}} n_{\text{ex}}$$

であり、励起子密度に比例する[9]。実験結果は図 3(b)の実線で示されるように、励起子・励起子散乱による緩和過程を支持している[10]。

3-3. 温度依存性

図 4 は、ポリマー中のミセル化ナノチューブの位相緩和時間と均一幅の温度依存性である。温度上昇とともに位相緩和時間が短くなっている。一方、均一幅は温度に対して線形に増大していることがわかる。この結果は、位相緩和時間、すなわち均一幅の温度依存性が、小さなエネルギーの音響型フォノンによる励起子のバンド内散乱によるものであることを示唆している[10]。同様の結果は、PLの測定結果から報告されている[7]。

4. まとめ

縮退四光波混合法により半導体単層カーボンナノチューブの位相緩和時間を測定した。チューブが孤立化しているミセ

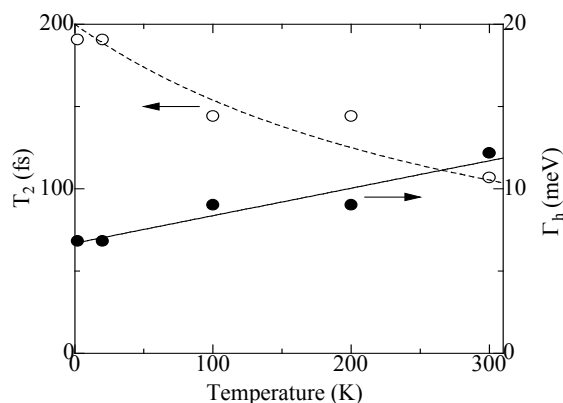


図 4: ポリマー中ミセル化チューブ試料の位相緩和時間○と均一幅●の温度依存性

ル化試料ではバンドル薄膜試料に比べて、位相緩和時間が長い。これが、ミセル化チューブでの非線形性の増大に寄与していると考えられる。位相緩和時間には励起光強度依存性があり、励起子・励起子散乱による位相緩和レートの増大が原因であると考えられる。また、位相緩和時間の温度依存性は、音響フォノンによる励起子のバンド内散乱で説明される。

<参考文献>

- [1] M. Ichida, Y. Kiyohara, N. Ueda, Y. Miyata, H. Kataura, S. Saito, and H. Ando, AIP Conf. Proc. 893, 451 (2007).
- [2] S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley, R. B. Weisman, Science 298, 2361 (2002).
- [3] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. H. Wei, D. J. Hagan, and E. W. Van Stryland, IEEE J. Quantum Electron. 26, 760 (1990).
- [4] T. Yajima and Y. Taira, J. Phys. Soc. Jpn. 47, 1620 (1979).
- [5] M. Ichida et al., unpublished.
- [6] A. M. Weiner, S. De Silvestri, and E. P. Ippen, J. Opt. Soc. Am. B 2, 654 (1985).
- [7] K. Matsuda, T. Inoue, Y. Murakami, S. Maruyama, and Y. Kanemitsu, Phys. Rev. B 77, 033406 (2008).
- [8] F. Wang, Y. Wu, M. S. Hybertsen, and T. F. Heinz, Phys. Rev. B 73, 245424 (2006).
- [9] A. Honold, L. Schultheis, J. Kuhl, and C. W. Tu, Phys. Rev. B 40, 6442 (1989).
- [10] M. Ichida, Y. Kiyohara, S. Saito, Y. Miyata, H. Kataura, and H. Ando, phys. stat. sol. (b), (2008), in press.