

令和 4 年 6 月 16 日現在

機関番号：34506

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2017～2021

課題番号：17K05504

研究課題名（和文）酸化グラフェンの非線形光学応答とその光照射効果に関する研究

研究課題名（英文）Photo irradiation effects on nonlinear optical properties in graphene oxide

研究代表者

市田 正夫 (Ichida, Masao)

甲南大学・理工学部・教授

研究者番号：30260590

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では酸化グラフェンの非線形光学応答を明らかにするために、酸化グラフェン水溶液の3次の非線形感受率⁽³⁾の測定を行った。また、光照射による非線形性や発光寿命の変化を調べた。酸化グラフェンについて、三次の非線形感受率とその性能指数を評価した結果、性能指数は低エネルギー側ほど増大した。また、光照射によって、性能指数は減少したが、エネルギー依存性は変わらなかった。これらは、発光寿命と同じ変化であり、酸化グラフェン中のグラフェン領域がナノディスクを作っているとすると、ナノベイスのサイズが大きいほど大きな非線形性を示すことを意味し、そのエネルギー依存性は寿命が支配していると考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

グラフェンはその特異な電子状態から新規デバイス材料として注目されているが、その試料の取り扱い上の問題などから、その光学特性、特に、非線形光学応答についてはほとんど研究が行われていない。それに対して酸化グラフェンは、水などの溶媒に可溶であり、その取り扱いは容易である。本研究では、酸化グラフェンの非線形光学応答とその光照射効果についての研究を行った。その結果は、酸化グラフェンに関する物性物理の立場だけでなく、デバイス材料としての応用の可能性に関する知見を得ることも出来た。

研究成果の概要（英文）：We have measured third-order nonlinear susceptibility of graphene oxides by a combination of Z-scan and saturation power density method around the absorption edge. The absolute value of imaginary part of third-order nonlinear susceptibility increases with increasing photon energy. On the other hand, the figure of merit of nonlinearity (the ratio of third-order nonlinear susceptibility to absorption coefficient) increases with decreasing photon energy. After photo irradiation to graphene oxide sample, the values of figure of merit decrease and approach that for graphene dispersion sample. These result can be explained by the decrease of lifetime in graphene nanodisc embedded in graphene oxide.

研究分野：物性物理学・光物性

キーワード：ナノカーボン 酸化グラフェン 光照射効果 非線形光学応答

1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブの発見以来、基礎的研究から応用を見据えた研究まで幅広い分野の研究が精力的になされ、新規電子デバイスや光デバイスの材料としても研究の早い段階から期待され、応用面での研究も進んでいる。申請者はこれまで主に、単層カーボンナノチューブの光学遷移とその非線形光学応答に関する研究を行ってきた。単層カーボンナノチューブ薄膜の光学遷移を精密に測定することにより、一次元励起子による光学遷移が近赤外から可視光領域の吸収スペクトルに特徴的に現れること[1,2]を明らかにした。また、フェムト秒レーザーを用いた非線形分光により、この励起子遷移が大きな非線形性を示し、緩和時間が欠陥に関係あること[3]、直径に依存した非線形性や緩和時間を示すこと[4]などを明らかにしている。これらの結果は、一次元電子系である単層カーボンナノチューブが、近赤外から可視光領域において、非線形光デバイス材料としての可能性を十分に持っていることを示している。一方、一次元系の単層カーボンナノチューブに対して、同じ電子系で二次元電子系であるグラフェンについては、主に伝導特性などの研究は数多くなされてきたが、光学特性、特に非線形光学特性については、これまであまり行われていない。グラフェンは可溶性に乏しく、取り扱いに難点があったが、酸化グラフェンは水に可溶であり、また、さまざまな化学修飾も容易で、薄膜化も比較的簡単にできる。また光照射などにより還元させることができ、酸化グラフェンからグラフェンを作ることでもでき、応用上も注目されている。

2. 研究の目的

本研究では、赤外～可視光領域で申請者が得ている単層カーボンナノチューブの線形および非線形光学応答の知見をもとに、次元性の異なる酸化グラフェンおよびナノグラフェンについて、その非線形光学特性を調べ、その起源や次元性の違いによる効果について明らかにし、酸化グラフェンおよびナノグラフェンの非線形光学デバイス材料としての可能性について検討する。また、酸化グラフェンに現れる光照射効果について、その線形・非線形光学応答について調べる。

3. 研究の方法

改良ハマーズ法で作製された酸化グラフェン水溶液を試料として用いた。紫外光から近赤外領域の吸収スペクトルは分光光度計で測定した。測定はすべて室温で行った。

酸化グラフェンへの光照射は、30Wの蛍光灯を石英セルに入れた酸化グラフェンに照射することによって行った。

発光寿命はモードロック Ti サファイアレーザー(パルス幅 1ps、繰り返し 80MHz)の2倍波(3.1eV)を励起光として発光をストリークカメラで測定しコンポリューション法により解析して求めた。

3次の非線形感受率⁽³⁾の測定は、z-scan法および吸収の飽和密度法で行った。z-scan法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⁽³⁾を測定する方法である[5]。この方法の利点は、レーザーのスポットサイズや強度を測定することなく、同じ条件で測定した参照試料との相対測定により、

⁽³⁾の絶対値が分かることと、測定中、検出器には常にほぼ同じ強度の光が入射するため、検出器や測定器の線形性を気にする必要がないことであるが、一方、酸化グラフェンのように光照射によってその光学特性が変化する場合や、均一性が乏しい試料では、焦点位置で正しい信号が得られないことがある。そこで、このような効果を避けるために、吸収強度の入射光強度

依存性から吸収飽和強度を測定し、そこから (3)を見積もる方法を用いた。

4. 研究成果

図1の実線は、光照射前の酸化グラフェンの近赤外光から紫外光領域までの吸収および発光スペクトルである。吸収は1.3eV付近から立ち上がり、高エネルギー側に向かって増加していく。一方、吸収端付近に幅の広い強い強度の発光帯が現れる。この発光帯のピークエネルギーは励起光エネルギーに依存し、また、発光寿命は発光エネルギーに依存していることが分かっている。この発光は、酸化グラフェン内のグラフェン領域がいわばナノディスクのような構造をとり、そこでの離散化した電子準位からの発光であると考えられている[6]。

図1の波線は5日間光照射した酸化グラフェンの吸収と発光スペクトルである。光照射によって、吸収は増加し、吸収端は低エネルギー側に移動している。一方発光は、光照射によって急激に減少し、そのピークはやや低エネルギー側に移動している。酸化グラフェンでは、光照射によって還元反応がおこり、グラフェン化が進行することが分かっている。この吸収と発光のスペクトルの変化は、グラフェン化が進行し、ナノディスクのサイズが大きくなったことがその原因であると考えられる。

図2は、発光の時間挙動を二つの寿命(τ_1 , τ_2)をもつ二成分の指数関数

$$I(t) = I_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + I_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right)$$

で解析し、その平均寿命を、

$$\tau = \frac{I_1 \tau_1^2 + I_2 \tau_2^2}{I_1 \tau_1 + I_2 \tau_2}$$

と定義して求めたものである。のように1.65eVで91ps、2.48eVで15psとなり高エネルギー側ほど寿命は短くなった。これは、小澤らの結果と同様である[6]。一方、光照射後はのように1.65eVで29ps、2.48eVで7psとなり、光照射によって寿命は短くなった。また、照射前と同様に高エネルギー側ほど寿命は短くなったが、照射前と比べるとエネルギー依存性はやや小さくなっている。この結果は、光照射によって、酸化グラフェンが還元されグラフェン化が進むものの、欠陥が数多く導入されることを示唆している。

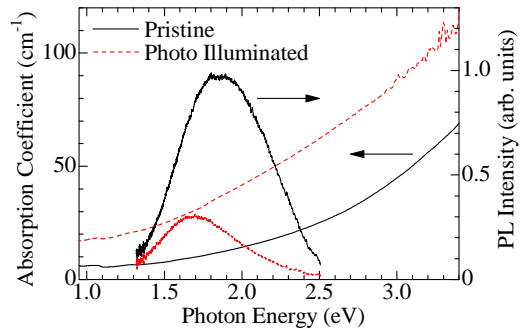


図1: 吸収・発光スペクトルの光照射効果。黒線は照射前、赤線は照射後のスペクトル。

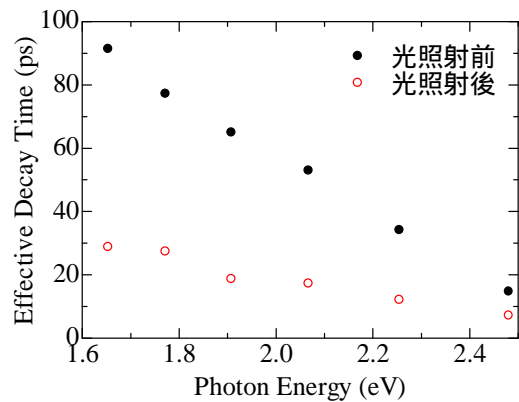


図2: 平均発光寿命の光子エネルギー依存性。●は照射前、○は照射後

これまで、我々は、単層カーボンナノチューブなので、三次の光学非線形性の評価を行う手法として、z-scan 法を用いていた。図 3 は、酸化グラフェン試料について z-scan 法を行った例である。図 3 では同一試料同一条件で連続して 5 回の測定を行った結果であるが、測定ごとにデータのばらつきがみられ、特に、焦点付近では透過光強度が大きく変化している。図 4 は、この試料の実験後の顕微鏡写真であるが、焦点位置に実験前には見られなかった、黒いスポットが現れている。これは、z-scan 測定により試料が焦点位置に来た時に、光照射効果が起こったため、吸収強度が変化したと考えられる。従って、酸化グラフェンのように光に対して反応性が高い試料では、z-scan 測定は非線形性を正しく評価することが出来ない。そこで、試料上での不均一性を少なくするためにスポットサイズを大きくし、入射レーザー光強度を光照射の影響が出ない範囲で、入射光強度を変化させ、非線形効果による吸収係数の変化を調べた。

図 5 は光照射前の酸化グラフェンの 1.91eV における吸収係数の入射光強度依存性である。入射光強度が大きくなるにしたがって、吸収係数が小さくなっている。これは、吸収飽和など、3 次の非線形性によって吸収係数が小さくなっていると考えられる。この変化を、

$$\alpha = \frac{\alpha_0}{1 + I_{in}/I_s}$$

の式で解析した。ここで α_0 は吸収スペクトルから得られる弱励起の極限での吸収係数、 I_{in} は入射光強度、 I_s は吸収飽和強度である。1.91eV における飽和強度は 2MW/cm² となった。 I_s から三次非線形間感受率の虚部 $\text{Im} \chi^{(3)}$ は

$$\text{Im} \chi^{(3)} = -\frac{cn^2 \lambda}{480\pi^3} \frac{\alpha_0}{I_s} \frac{L}{L_{eff}}$$

で求められる。ここで、 L_{eff} は、

$$L_{eff} = \frac{1 - \exp(-\alpha_0 L)}{\alpha_0}$$

である。これらから $\text{Im} \chi^{(3)}$ を見積もると、1.91eV では $-3.61 \times 10^{-12} \text{esu}$ となった。

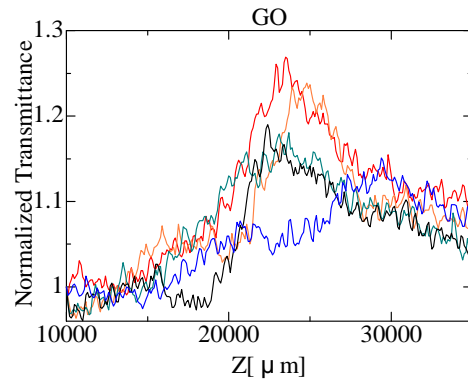


図 3: 酸化グラフェン試料における z-scan 測定の場合

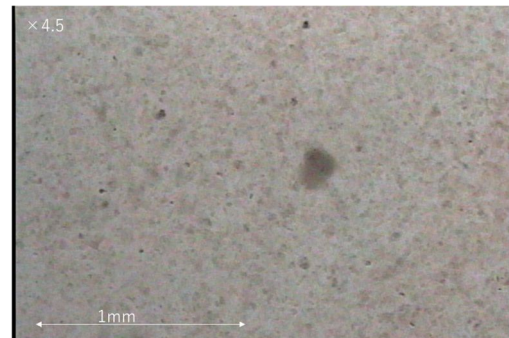


図 4: z-scan 測定後の酸化グラフェン試料の顕微鏡写真

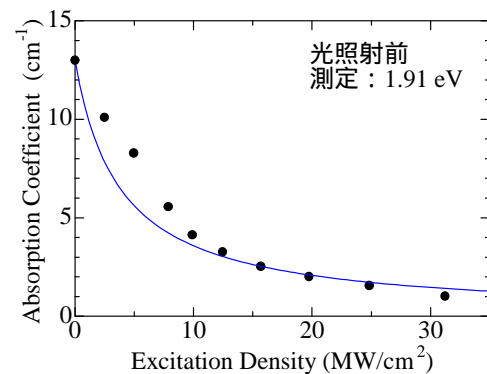


図 5: 光照射前試料の吸収係数の入射光強度依存性。実線は解析曲線。

図6は、三次の非線形感受率 $\chi^{(3)}$ を吸収係数 α で割ったいわゆる性能指数の光子エネルギー依存性である。照射後は照射前に比べて、性能指数は半分程度の値となった。また高エネルギー側ほど性能指数は小さくなった。単純な2準位モデルでは、性能指数は、遷移双極子モーメントを μ 、分布緩和及び位相緩和時間をそれぞれ T_1 、 T_2 として、

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

とあらわされる。発光寿命をここでの分布緩和だとすると、性能指数は発光寿命に比例することとなる。

図6の実験結果は、図2に示される発光寿命のエネルギー依存性を同じ傾向にあることが分かる。Nanyang 理工大のグループによる計算によれば、小さいナノディスクほど遷移双極子モーメントは大きくなっており[7]、発光寿命とは逆の依存性になっている。したがって、性能指数の直径依存性は寿命で決まっていると考えられる。

図6の $\chi^{(3)}/\alpha$ はグラフェンの分散溶液の三次非線形性の性能指数のエネルギー依存性である。照射後の酸化グラフェンの結果は、この値に近くなっている。この結果は、光還元によるナノディスクサイズの増大によるグラフェン化という解釈と矛盾しない結果である。

以上まとめると、本研究では、酸化グラフェンについて、三次の非線形感受率とその性能指数を測定し、その照射効果について調べた。性能指数は低エネルギー側ほど増大した。また、照射によって、性能指数は減少したが、エネルギー依存性は変わらなかった。これらは、発光寿命と同じ変化であり、そのエネルギー依存も同じであった。これは、酸化グラフェン中のグラフェン領域がナノディスクを作っているとすると、ナノディスクのサイズが大きいほど大きな非線形性を示すことを意味し、そのエネルギー依存性は寿命が支配していると考えられる。また、この結果は、照射による還元によるグラフェン化の進行と矛盾しないことが分かった。酸化グラフェンでは、単層カーボンナノチューブには及ばないものの大きな光学非線形性を示すが、照射による構造変化が大きく、光スイッチングデバイスなどの光デバイス材料としてはその応用は難しいが、照射によるグラフェン化とそのことによるスペクトル変化を積極的に利用することにより新たな応用が期待できる。

<参考文献>

- [1] M. Ichida *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn., 68, 3131 (1999).
- [2] M. Ichida *et al.*, Phys. Rev. B 65, 241407(R) (2002).
- [3] M. Ichida *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. 73, 3479 (2004).
- [4] M. Ichida *et al.*, J. Appl. Phys., 109, 113508 (2011).
- [5] M. Sheik-Bahae *et al.*, IEEE J. Quantum Electron. 26, 760 (1990).
- [6] D. Kozawa *et al.*, J. Phys. Chem. Lett. 5, 1754 (2014).
- [7] Xi Zhu and Haibin Su, Private communications.

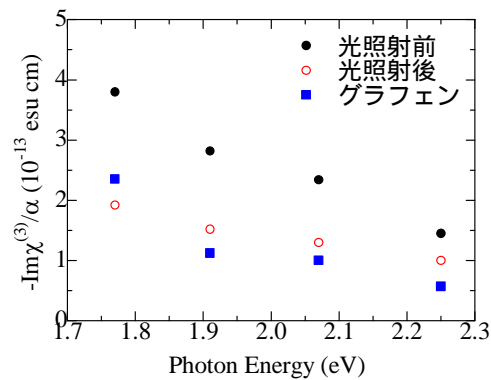


図6: 照射前(●)後(○)の酸化グラフェンおよびグラフェン(■)の三次光学非線形性の性能指数 $\chi^{(3)}/\alpha$ のエネルギー依存性。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 市田正夫, 細見勇登, 松田一成
2. 発表標題 酸化グラフェンの 三次光学非線形性
3. 学会等名 光物性研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Masao ICHIDA, Yuto HOSOMI , Kazunari MATSUDA, Hiroaki ANDO
2. 発表標題 Third-order nonlinear optical properties in photo-reduced graphene oxide
3. 学会等名 20th International Conference on the Science and Application of Nanotubes and Low-dimensional Materials (NT19) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuto Hosomi , Yusuke Minamihata , Kazunari Matsuda , Hiroaki Ando, Masao Ichida
2. 発表標題 Photo irradiation effects on luminescence dynamics in graphene oxide
3. 学会等名 NT18: International Conference on the Science and Application of Nanotubes and Low-Dimensional Materials (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 細見勇登, 南畑侑亮, 松田一成, 安藤弘明, 市田正夫
2. 発表標題 酸化グラフェンの三次非線形光学応答の光照射効果とその起源
3. 学会等名 光物性研究会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	青木 珠緒 (松本珠緒) (Aoki Tamao) (80283034)	甲南大学・理工学部・教授 (34506)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------