

平成21年 4月30日現在

研究種目：若手研究(A)
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18684014
 研究課題名（和文） 赤外領域で動作する低次元非線形光学材料の電子状態の解明
 研究課題名（英文） Elucidation of the electronic states of low-dimensional nonlinear optical materials operating in the infrared region

研究代表者
 岸田 英夫 (KISHIDA HIDEO)
 名古屋大学・大学院工学研究科・准教授
 研究者番号：40311633

研究成果の概要：

赤外領域で動作する非線形光学材料であるカーボンナノチューブの非線形光学応答について研究した。孤立化したカーボンナノチューブのゼラチン薄膜に電場を加え、吸収スペクトル、発光スペクトルの変化を観測した。その結果、吸収スペクトルで観測される明励起子のほかに、明励起子とほとんど縮退した一光子遷移禁制準位である暗励起子が観測され、非線形光学応答に重要な寄与をあたえることが明らかになった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	14,400,000	4,320,000	18,720,000
2007年度	6,700,000	2,010,000	8,710,000
2008年度	2,200,000	660,000	2,860,000
総計	23,300,000	6,990,000	30,290,000

研究分野：光物性

科研費の分科・細目：物性 I

キーワード：カーボンナノチューブ、非線形光学、電場変調分光、励起子

1. 研究開始当初の背景

三次非線形光学の研究は可視光領域を中心に行われてきた。一方、実際の光デバイスは光ファイバーの低損失波長である赤外領域 ($0.8\text{eV}=1.55\mu\text{m}$) で動作するよう検討がすすんでいる。そのため、非線形光学材料もこの波長において動作することが強く望まれている。従来の光材料の光学ギャップは可視光領域にあり、組成などの変化によりバンドギャップを低下させただけでは、赤外領域で動作する非線形光学材料の実現は難しい。そこで、これまでとは異なる光学遷移を示す物質系における非線形光学応答とその電子

状態の解明が望まれていた。

2. 研究の目的

本研究では、低次元絶縁体の赤外領域における三次光学非線形応答と電子状態の関係を明らかにし、赤外領域で動作する新規三次非線形光学材料の設計指針を得る。赤外領域に光学ギャップを有し、その光学ギャップを精密に制御できる系はいくつかあるが、いずれも光学非線形性は、ほとんど研究されていない。本研究ではこれらの系の三次非線形感受率のスペクトル測定を行うことにより、電子励起状態（励起準位構造）および非線形性

の起源を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 物質系について

赤外領域に光学遷移を有する物質としてカーボンナノチューブを用いる。カーボンナノチューブは、グラフェン層を円筒状に巻いた形状をしており、その巻き方に応じて、金属的あるいは半導体的な電子状態となる。半導体状態においては、多くの場合、赤外領域にバンドギャップを有する。このバンドギャップはチューブの直径に応じて変化するため赤外領域で光学ギャップを変化させることができる。本研究では、このカーボンナノチューブの励起子状態を明らかにするために、電場変調スペクトルの測定を行う。通常、合成されたカーボンナノチューブは、金属チューブと半導体チューブが混在するために、この試料に電場を印加することは難しい。そこで、一本一本のチューブをミセル化により孤立化させる。具体的には、ドデシルベンゼンスルホン酸で孤立チューブのミセルを形成する。これをゼラチンに分散させ、薄膜を得る。濃度を薄くすることにより、金属チューブによる伝導の寄与が減少し、試料全体に電場を印加することが可能になった。

(2) 測定手法について

カーボンナノチューブの電子状態と非線形感受率の関係はこれまでポンププローブ分光法が主に用いられている。この手法を用いた研究を進める一方、本研究の特徴的な手法として電場変調分光法を用いた研究を進める。この手法は、比較的簡便にきわめて高い精度で広いエネルギー領域に渡るスペクトル測定が可能であり、電子状態の解明にはきわめて有効である。カーボンナノチューブに関して電場変調分光法のスペクトル測定とその詳細な解析はなされていない。カーボンナノチューブの電場効果を明らかにする意味できわめて重要な方法である。本手法は古くから知られる重要なものであるが、最近の観点から手法の紹介を図書①に記した。

本研究では、ゼラチン薄膜をITO基板上に成膜し、その上にアルミニウムを20nm程度蒸着し、その両電極間に交流電場を印加することにより、電場変調吸収スペクトルを測定した。

4. 研究成果

(1) 無配向カーボンナノチューブ薄膜の電場変調吸収スペクトル測定

単層カーボンナノチューブ (SWNT) の非線形光学応答特性と電子状態の関係を明らかにするために、孤立化したSWNTの電場変調吸収スペクトルの測定を行った。SW

NTを界面活性剤でミセル化し、ゼラチン膜中に分散させて膜状試料を作成した。吸収強度(吸光度)が約0.1程度の試料に85kV/cmの電場を印加し、0.8eVから3.5eVにおける吸収変化の測定を行った。その結果、SWNTの第一バンド間遷移吸収帯、第二バンド間遷移吸収帯の領域で吸収の増加および減少による多数の振動構造を観測した。信号強度(透過率の変化率)は第一バンド間遷移吸収帯の領域で $\sim 10^{-5}$ 、第二バンド間遷移吸収帯で $\sim 10^{-6}$ であった。精密なスペクトル解析を

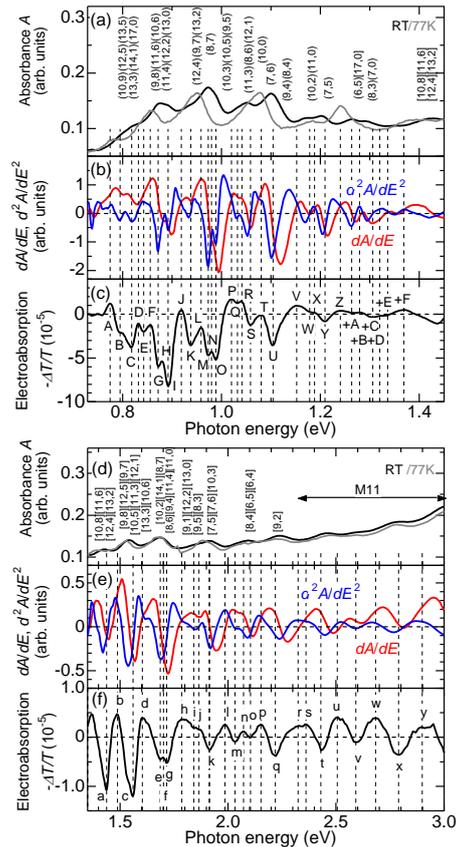


図1 カーボンナノチューブ薄膜の電場変調スペクトル

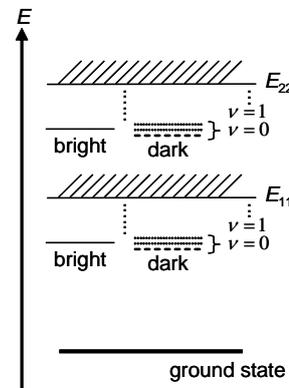


図2 カーボンナノチューブの励起子準位構造

行う目的で、ノイズを $\sim 10^{-7}$ 程度に低減しスペクトル測定およびその電場強度依存性を測定した。電場変調スペクトルは測定した全領域にわたって、電場強度によらず相似形であった。信号強度はすべての波長において電場強度の2乗に比例した。詳細なスペクトル解析の結果、観測された信号の多くは吸収スペクトルの二次微分形状で再現されることが分かった。これは、吸収スペクトルで観測される明励起子のほかに、禁制準位である暗励起子の存在を示唆している。理論的にもラセンチューブにおいては、暗励起子が二光子遷移許容であり、明励起子と電場でミキシングすることが示唆されていた。このように、電場誘起光学応答変化には暗励起子が関与していることを明らかにした。暗励起子のエネルギー位置など、カーボンナノチューブの光学応答を理解するうえで重要な情報を明らかにした。

(2) 配向薄膜による測定

カーボンナノチューブをゼラチン中に埋め込んだ複合体を用いて配向薄膜を作製した。この配向薄膜を用いて、偏光や電場の方向に依存した非線形光学応答を測定した。解析の結果、関与する電場に対する大きな遷移双極子モーメントはいずれもチューブ軸に平行であることを明らかにした。

(3) 半導体ナノチューブにおける発光の電場依存性

これまでに半導体ナノチューブに電場を印加すると、明励起子と暗励起子が混成することを電場変調吸収測定から明らかにしてきた。つぎに、電場印加による発光現象の変化を調べた。電場を印加するとスペクトル形状を保ったまま発光強度が減少した。混成により、発光可能な明励起子に、高エネルギー側に位置する発光しない暗励起子が混成することにより、振動子強度が減少し発光強度が減少したと考えられる。従来、カーボンナノチューブにおいて、明励起子の低エネルギー側に暗励起子が存在し、消光していると考えられてきたが今回の結果は暗励起子が消光する役割をしていないことを示唆している。

(4) 金属ナノチューブの電場変調

金属ナノチューブのM11領域(バンド間遷移領域)の電場変調スペクトル(EA)測定を行った。電場変調スペクトルの電場強度依存性を測定した結果、EA信号強度が電場強度の二乗に比例するピークとEA信号強度が飽和傾向を示すピークが一對になって現れた。この一對の信号は励起子状態とバンド状態にそれぞれ帰属される。二つの構造のエネルギー差は約50meV程度であり、金属励

起子の束縛エネルギーと関係していると考えられる。金属状態のナノチューブにおいても有限の束縛エネルギーを持った励起子が形成されていることを明らかにした。

(5) ゼラチン膜中の光学応答の環境効果

またゼラチン膜中に分散させたミセル化SWNTの光学特性における環境効果を明らかにする目的で、吸収・ラマンスペクトルの温度変化、圧力変化、環境ガス依存性について測定を行った。その結果、ゼラチンに含まれる水と水が励起子吸収に強く影響(ピークエネルギーのシフト)を与えることを明らかにした。これは圧力効果ではなく誘電率変化などの環境変化が励起子状態を変化させたためであると考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計11件)

① K. Mizuno, J. Ishii, H. Kishida, Y. Hayamizu, S. Yasuda, D. N. Futaba, M. Yumura, and K. Hata,

“A black body absorber from vertically aligned single walled carbon nanotubes”, Proceedings of the national academy of sciences of the United States of America, **106**, (2009) 6044-6047. 査読有.

② Y. Morita, S. Suzuki, K. Fukui, S. Nakazawa, H. Kitagawa, H. Kishida, H. Okamoto, A. Naito, A. Sekine, Y. Ohashi, M. Shiro, K. Sasaki, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, and K. Nakasuji, “Thermochromism in an organic crystal based on the coexistence of sigma- and pi-dimers”, Nature Materials **7** (2008) 48-51. 査読有.

③ Y. Takahashi, S. Imamura, H. Kishida, A. Nakamura, “Resonant enhancement of third-order optical nonlinearities in single-walled carbon nanobutes”, Journal of Luminescence **128**, (2008) 1019-1021. 査読有.

④ H. Kishida, Y. Nagasawa, S. Imamura, and A. Nakamura, “Direct observation of dark excitons in micelle-wrapped single-wall carbon nanotubes”, Physical Review Letters **100**(9) (2008) 097401-1-097401-4. 査読有.

- ⑤ 岸田英夫、長澤嘉明、中村新男、
“カーボンナノチューブの電場変調吸収スペクトルに関する離散準位モデル解析”，
豊田研究報告 **61** (2008) 181-187. 査読無.
- ⑥ K. Ikegami, K. Ono, J. Togo, T. Wakabayashi, Y. Ishige, H. Matsuzaki, H. Kishida, and H. Okamoto,
“Ultrafast photo induced melting of spin-Peierls phase in the organic charge-transfer compounds alkali-tetracyanoquinodimethane”，
Physical Review B **76**(8) (2007) 085106-1 - 085106-12. 査読有.
- ⑦ H. Arakawa, D. Kawakami, S. Takaishi, T. Kajiwara, H. Miyasaka, K. Sugiura, M. Yamashita, H. Kishida, and H. Okamoto,
“Tuning of electronic structures of quasi-one-dimensional Bromo-bridged Pd^{II}-Pd^{IV} mixed-valence complexes by substituting counter anions”，
Bulletin of the Chemical Society of Japan **80**(1) (2007) 189-191. 査読有.
- ⑧ 岸田英夫、長澤嘉明、中村新男、
“ミセル化単層カーボンナノチューブの電場変調分光” .
豊田研究報告 **60** (2007) 207-212. 査読無.
- ⑨ S. Takaishi, D. Kawakami, M. Yamashita, M. Sasaki, T. Kajiwara, H. Miyasaka, K. Sugiura, Y. Wakabayashi, H. Sawa, H. Matsuzaki, H. Kishida, H. Okamoto, H. Watanabe, H. Tanaka, K. Marumoto, H. Ito, and S. Kuroda,
“Dynamical valence fluctuation at the charge-density-wave phase boundary in iodide-bridged Pt compound [Pt(chxn)₂I]I₂”，
Journal of the American Chemical Society **128** (2006) 6420-6425. 査読有.
- ⑩ M. Ohtani, H. Kishida, K. Hirota, H. Sakurada, N. Kawamoto, Y. Murakami, K. Ueno, J. Matsuno, Y. Okimoto, T. Makino, Y. Segawa, Y. Tokura, D. Shindo, H. Okamoto, and M. Kawasaki,
“Sr₂TM₃ (TM = Ni, Co) compounds with 1D TM-O chains”，
Advanced Materials **18** (19) (2006) 2541-2544. 査読有.
- ⑪ M. Yamashita, K. Takizawa, S. Matsunaga, D. Kawakami, H. Iguchi, S. Takaishi, T. Kajiwara, F. Iwahori, T. Ishii, H.

Miyasaka, K. Sugiura, H. Matsuzaki, H. Kishida, and H. Okamoto,
“Versatile vapochromic behavior accompanied by a phase change between charge-polarization state and charge-density-wave state in a quasi-one-dimensional iodo-bridged dinuclear platinum mixed-valence compound, [NH₃(CH₂)₅NH₃]₂-[Pt₂(pop)₄I] · 4H₂O”，
Bulletin of the Chemical Society of Japan **79**(9) (2006) 1404-1406. 査読有.

[学会発表] (計 30 件)

- ① 日本物理学会第 64 回年次大会 (立教大学 (東京))，
“C₈₄ ピーポッドのフェムト秒非線形光学応答”，
細岡大介、小山剛史、岸田英夫、安坂幸師、齋藤弥八、中村新男、大嶋哲、齋藤毅 (2009. 3. 30)
- ② 日本物理学会第 64 回年次大会 (立教大学 (東京))，
“単層カーボンナノチューブの近赤外発光ダイナミクス”，
谷川将司、小山剛史、岸田英夫、中村新男 (2009. 3. 30)
- ③ 第 36 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム (名城大学 (名古屋))，
“カーボンナノチューブ黒体: 垂直配向 SWNT による高効率光吸収体”，
水野耕平、石井順太郎、岸田英夫、早水祐平、保田諭、二葉ドン、湯村守雄、畠賢治 (2009. 3. 2)
- ④ 日本物理学会秋季大会 (岩手大学 (盛岡))，
“ミセル化単層カーボンナノチューブの配向薄膜における電場変調分光 II”，
長澤嘉明，岸田英夫，中村新男 (2008. 9. 20)
- ⑤ 日本物理学会秋季大会 (岩手大学 (盛岡))，
“単層カーボンナノチューブの 3 次非線形感受率のカイラル角依存性”，
高橋佳久、岸田英夫、中村新男 (2008. 9. 20)
- ⑥ 日本物理学会秋季大会 (岩手大学 (盛岡))，
“共鳴励起下における二層カーボンナノチューブの非線形光学応答 II”，
彦坂直輝、今村禎允、高橋佳久、吾郷浩樹、小山剛史、岸田英夫、中村新男 (2008. 9. 20)
- ⑦ 日本物理学会秋季大会 (岩手大学 (盛岡))，
“フラーレンピーポッドのフェムト秒非線形光学応答”，
細岡大介、前田章亘、小山剛史、岸田英夫、安坂幸師、齋藤弥八、中村新男、大嶋哲、齋藤毅 (2008. 9. 20)

- ⑧ 29th the International Conference on The Physics of Semiconductors (Rio de Janeiro, Brazil), “Nonlinear optical response in single-walled carbon nanotubes under resonant excitation conditions”, Y. Takahashi, H. Kishida, A. Nakamura (2008. 7. 28-8. 1)
- ⑨ The 15th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL’ 08) (Lyon, France), “Third-order nonlinear optical response in double-walled carbon nanotubes”, A. Nakamura, N. Hikosaka, S. Imamura, Y. Takahashi, H. Ago, H. Kishida (2008. 7. 7-7. 11)
- ⑩ International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (Porto de Galinhas, Brazil), “Electroabsorption spectra in single wall carbon nanotubes”, H. Kishida, Y. Nagasawa, S. Imamura, A. Nakamura, (2008. 7. 10)
- ⑪ 日本物理学会第 63 年次大会(近畿大学(大阪)), “フラーレンピーポッドの圧力下におけるラマン散乱”, 劉曉峻, 前田章亘, 岸田英夫, 中村新男, 大嶋哲, 齋藤毅 (2008. 3. 25)
- ⑫ 日本物理学会第 63 年次大会(近畿大学(大阪)), “共鳴励起下における二層カーボンナノチューブの非線形光学応答”, 彦坂直輝, 今村禎允, 高橋佳久, 吾郷浩樹, 岸田英夫, 中村新男 (2008. 3. 25)
- ⑬ 日本物理学会第 63 年次大会 (近畿大学(大阪)), “ミセル化単層カーボンナノチューブの配向薄膜における電場変調分光”, 長澤嘉明, 岸田英夫, 中村新男 (2008. 3. 25)
- ⑭ 日本物理学会第 63 年次大会 (近畿大学(大阪)), “ハロゲン架橋ニッケル錯体 $[\text{Ni}(\text{chxn})_2\text{Br}]_2$ の非線形伝導”, 伊藤貴文, 岸田英夫, 中村新男, 高石慎也, 山下正廣 (2008. 3. 23)
- ⑮ 日本物理学会第 63 年次大会 (近畿大学(大阪)), “フラーレンピーポッドの圧力下におけるラマン散乱”, 劉曉峻, 前田章亘, 岸田英夫, 中村新男, 大嶋哲, 齋藤毅 (2008. 3. 25)
- ⑯ March Meeting of The American Physical Society (New Orleans, USA), “Dark excitons in single-walled carbon nanotubes investigated by electroabsorption spectroscopy”, H. Kishida, Y. Nagasawa, S. Imamura, A. Nakamura (2008. 3. 14)
- ⑰ 第 34 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム(名城大(名古屋)), “単層カーボンナノチューブの電場変調吸収スペクトル”, 岸田英夫, 長澤嘉明, 今村禎允, 中村新男 (2008. 3. 3)
- ⑱ 日本物理学会第 62 回年次大会 (北海道大学(札幌)), “低次元強相関遷移金属化合物の非線形光学応答”, 岸田英夫 (2007. 9. 21)
- ⑲ 日本物理学会 第 62 回年次大会 (北海道大学(札幌)), “ミセル化単層カーボンナノチューブの電場変調分光 II”, 岸田英夫, 長澤嘉明, 今村禎允, 中村新男 (2007. 9. 21)
- ⑳ 日本物理学会第 62 回年次大会 (北海道大学(札幌)), “K-TCNQ の非線形伝導と高電場下電流発振現象”, 伊藤貴文, 岸田英夫, 中村新男 (2007. 9. 21)
- ㉑ 日本物理学会第 62 回年次大会 (北海道大学(札幌)), “ C_{70} ピーポッドのフェムト秒非線形光学応答”, 前田章亘, 高橋佳久, 岸田英夫, 安坂幸師, 齊藤弥八, 中村新男, 大嶋哲, 齋藤毅, (2007. 9. 21)
- ㉒ 日本物理学会第 62 回年次大会 (北海道大学(札幌)), “共鳴励起下における単層カーボンナノチューブの非線形光学応答”, 高橋佳久, 前田章亘, 濱中泰, 岸田英夫, 中村新男 (2007. 9. 21)
- ㉓ 日本物理学会第 62 回年次大会 (北海道大学(札幌)), “ミセル化単層カーボンナノチューブの電場変調分光 I”, 長澤嘉明, 岸田英夫, 今村禎允, 中村新男 (2007. 9. 21)
- ㉔ 16th International Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids (Segovia, Spain),

“Resonant enhancement of third-order optical nonlinearities in single-walled carbon nanotubes”,
Y. Takahashi, S. Imamura, H. Kishida, A. Nakamura (2007. 6. 16-6. 24)

②⑤ 日本物理学会春季大会 (鹿児島大学 (鹿児島)), “ゼラチン膜中カーボンナノチューブの環境変化による応力効果”,
今村禎允、岸田英夫、中村新男 (2007. 3. 19)

②⑥ 日本物理学会春季大会 (鹿児島大学 (鹿児島)), “ミセル化単層カーボンナノチューブの圧力下におけるラマン散乱”,
劉曉峻、今村禎允、岸田英夫、中村新男 (2007. 3. 19)

②⑦ 日本物理学会春季大会 (鹿児島大学 (鹿児島)), “ゼラチン膜中カーボンナノチューブの環境変化による応力効果”,
今村禎允、岸田英夫、中村新男 (2007. 3. 19)

②⑧ 日本物理学会秋季大会 (千葉大学 (千葉)), “ミセル化単層カーボンナノチューブの低温光吸収”,
今村禎允、高橋佳久、岸田英夫、中村新男 (2006. 9. 24)

②⑨ 日本物理学会秋季大会 (千葉大学 (千葉)), “ミセル化単層カーボンナノチューブの3次光学非線形性 II”,
高橋佳久、今村禎允、濱中泰、岸田英夫、中村新男 (2006. 9. 24)

③⑩ 28th International Conference on the Physics of Semiconductors (Vienna, Austria),
“One-dimensional characteristics of third-order nonlinear optical response in single-walled carbon nanotubes”,
A. Nakamura, Y. Takahashi, S. Imamura, H. Kishida, Y. Hamanaka, (2006. 7. 24 - 7. 28)

〔図書〕 (計1件)

① 岸田英夫、岡本博、“変調分光”、光物性の基礎と応用 (光物性研究会組織委員会編) 第5章 “、pp 108-123 オプトロニクス社 (2006)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岸田 英夫 (KISHIDA HIDEO)
名古屋大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 40311633