

機関番号：12601

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2008～2010

課題番号：20340072

研究課題名（和文）カーボンナノチューブにおける超高速コヒーレント非線形光学応答の研究

研究課題名（英文）Ultrafast coherent nonlinear optical responses in carbon nanotubes

研究代表者

岡本 博 (OKAMOTO HIROSHI)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・教授

研究者番号：40201991

研究成果の概要（和文）：半導体カーボンナノチューブの光学的性質は、強い振動子強度と大きな束縛エネルギーを持つ一次元励起子に支配されており、大きな三次光学非線形性の発現が期待される。本研究では、高度に孤立化させた半導体単層ナノチューブにフェムト秒過渡吸収分光を適用し、コヒーレント非線形光学応答のスペクトルを詳細に測定した。その結果、低次元半導体の励起子遷移近傍でしばしば観測される光シュタルク効果に加え、励起子—励起子散乱に基づく新しい機構のコヒーレント非線形光学応答を見出した。

研究成果の概要（英文）：In semiconducting carbon nanotubes, optical properties are dominated by large oscillator strength and large binding energy of one-dimensional excitons and, therefore, large third-order optical nonlinearity is expected to be observed. In this study, we have measured coherent nonlinear optical spectra by femtosecond transient absorption spectroscopy. We have found a new kind of coherent nonlinear optical responses originating from exciton-exciton scattering as well as optical Stark effects generally observed in low-dimensional semiconductors under a near-resonant excitation condition.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	9,300,000	2,790,000	12,090,000
2009年度	2,800,000	840,000	3,640,000
2010年度	2,500,000	750,000	3,250,000
総計	14,600,000	4,380,000	18,980,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 I

キーワード：カーボンナノチューブ、非線形光学応答、レーザー分光、光スイッチ、励起子

1. 研究開始当初の背景

インターネットをはじめとする最近の情報通信網の急速な発展の中で、次世代型の超高速光通信や大容量高速光記憶等を実現するための新しい光機能性材料の開拓が望まれている。その最も重要な材料の一つに、三次の非線形光学材料がある。三次の非線形光学効果を利用すると、光だけを使って光をオン・オフする光ゲート、また、光だけを使っ

て光の経路を切り替える光ルーターなど、全光型の高速度信号処理（光スイッチング）デバイスが実現できる可能性がある。そのための三次非線形光学材料に必要とされる条件は、微弱な光強度でスイッチング動作を実現するために三次の非線形感受率 $\chi^{(3)}$ が大きいこと、高繰り返しスイッチング動作を実現するために光励起状態の寿命が短いこと、通信波長帯1.55 μm でスイッチング動作が可能で

あること、良質な薄膜試料が得られることなどである。本研究では、これらの要件を満たす可能性がある新しい三次非線形光学材料として、半導体単層カーボンナノチューブに注目した。

半導体単層カーボンナノチューブの非線形光学応答に関するそれまでのほとんどの研究は、励起子や光キャリアが実励起されることによる吸収変化（いわゆる吸収飽和）に関するものであった。特に、励起子の緩和ダイナミクスに注目した吸収飽和の研究が盛んに行われてきた。しかし、超高速光スイッチングという観点からは、実励起を生じない非共鳴励起条件下でのコヒーレント非線形光学応答を利用することが不可欠であると考えられる。

我々は、このような観点から半導体単層カーボンナノチューブのコヒーレント非線形光学応答について研究を進めてきたが、本基盤研究を開始する少し前に、半導体単層カーボンナノチューブが光シュタルク効果を示す可能性を指摘した。しかし、我々が行ってきたカーボンナノチューブにおけるコヒーレント非線形光学応答の研究は、半導体ナノチューブと金属ナノチューブが混在し、束（バンドル）状になったナノチューブによるものであった。バンドル状試料では、チューブ間を励起子やキャリアが移動するため、近共鳴の条件では、励起子吸収の低エネルギー側を励起した場合でも、実励起を排除できないことがわかってきた。近共鳴の条件でのコヒーレント非線形光学応答を詳細かつ定量的に議論するためには、実励起の影響をできるだけ排除することが必要である。そのためには、各チューブを完全に孤立化した良質な試料における非線形光学応答の測定が求められていた。

2. 研究の目的

以上の背景を踏まえ、本研究では、ポリマー中に分散することにより高度に孤立化させた半導体単層カーボンナノチューブ試料を対象として、一次元励起子系に特徴的な励起子間相互作用に基づく新しい超高速コヒーレント非線形光学応答を検出し、その物理的機構を解明することを目的とした。

具体的には、ポンププローブ法によるフェムト秒過渡吸収分光を用いて、非共鳴条件下での励起子系一光子系相互作用に基づく非線形光学応答の性質、および、近共鳴条件下で励起子間相互作用が加わった場合の非線形光学応答の性質を明らかにする。さらに、共鳴条件下での測定も行い、実励起された励起子

の緩和ダイナミクスを非共鳴のそれと比較し、実励起がコヒーレント非線形光学応答に与える影響がないかを吟味する。以上の結果を総合し、半導体単層カーボンナノチューブの一次元励起子による超高速コヒーレント非線形光学応答の全体像を解明することを目指した。

3. 研究の方法

半導体単層カーボンナノチューブのコヒーレント三次非線形光学応答の検出および機構解明のために、以下の方法で研究を進めた。

- 半導体単層カーボンナノチューブを高度に孤立化させ、ポリマー中に分散した試料を作製し、線形吸収スペクトルを評価する。
- 共鳴励起のフェムト秒ポンププローブ分光を用い、実励起された励起子の緩和ダイナミクスを測定する。
- フェムト秒ポンププローブ分光法を用いて、非共鳴での励起子系一光子系相互作用に基づく光シュタルクシフト、および、近共鳴で励起子間相互作用が加わった場合のコヒーレント非線形光学応答を検出する。実励起の影響に注意して吸収変化の離調依存性を精密に測定し、観測されたコヒーレント非線形光学応答の機構を解明する。
- 半導体単層カーボンナノチューブの非線形光学応答の研究が予定通り進行した場合、二層カーボンナノチューブについても研究を行い、その光励起状態のダイナミクスの特徴を明らかにする。
- 結果を総合し、半導体カーボンナノチューブにおけるコヒーレント非線形光学応答の全容を解明し、光スイッチングデバイスへの展開の可能性を検討する。

4. 研究成果

(1) 孤立化半導体単層カーボンナノチューブの線形吸収スペクトル

本研究では、孤立化した半導体単層カーボンナノチューブを用いるが、特定のカイラリティのナノチューブの非線形光学応答を、他のナノチューブの応答と分離して検出する必要がある。そのためには、各ナノチューブの吸収がスペクトル上で明確に分離していることが望ましい。すなわち、チューブ径（カイラリティ）分布が小さく、直径が小さい単層カーボンナノチューブ試料が適している。以上から、CoMoCAT と呼ばれるカーボンナノチューブを対象として選択した。CoMoCAT

ナノチューブは、より広く研究されている試料である HiPCO 法で作製された試料やレーザーアブレーション法で作製された試料に比べカイラリティ分布が小さく、主として直径が約 8 Å と細いチューブから構成されている。

図 1(a) に、本研究で用いた試料の吸収 (Optical Density: OD) スペクトルを示す。図 1 のエネルギー領域は、チューブ直径約 8 Å の半導体単層ナノチューブの光学ギャップの領域であり、吸収スペクトルは 3 つのローレンツ関数に分解される。低エネルギー側から (7, 5), (6, 5), (8, 3) のカイラリティと対応しており、(6, 5) チューブが全体の約 60 % を占めている。励起子吸収線幅は約 30 meV であり、これまでに報告されている CoMoCAT 半導体ナノチューブとしては最も小さな吸収線幅となっている。

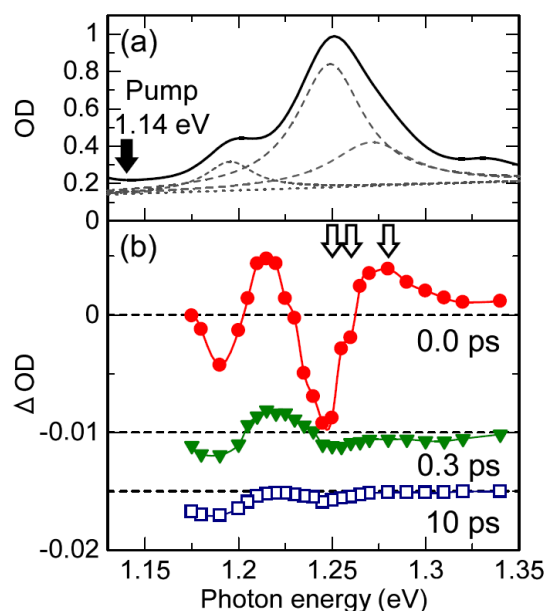


図 1 (a) CoMoCAT 半導体単層カーボンナノチューブの吸収スペクトル。破線で示した 3 つのローレンツ関数で再現される。(b) 1.14 eV で励起した場合の過渡吸収スペクトル。白抜き矢印のエネルギー位置における吸収変化の時間発展を図 2(a-c) に示した。

(2) 半導体単層カーボンナノチューブのコヒーレント非線形光学応答

コヒーレント非線形光学応答は極めて短い時間領域で生じるため、その検出には、フェムト秒ポンププローブ分光を適用することが不可欠である。また、実励起の影響を敏感に受ける可能性が高い。(実際に本研究

でもそのことが確認された。) このため、十分に弱励起の条件で測定を行う必要があり、高い測定感度を実現する必要がある。そのために、本研究では、対象とするカーボンナノチューブの励起子吸収近傍で、高精度の過渡吸収分光測定が可能となるよう、レーザーシステムと測定系の最適化を行った。また、本研究室で研究対象としているいくつかの分子結晶や遷移金属錯体において過渡応答を調べ、検出感度の向上を確認した。

図 1(b) は、CoMoCAT 半導体単層カーボンナノチューブを 1.14 eV で励起した場合の吸収変化 (ΔOD) スペクトルの時間依存性である。光励起直後に吸収が増加している領域と減少している領域が存在しているが、10 ps 後には全領域で吸収の減少に転じている。この吸収の減少は、実励起が生じたことによる吸収飽和によるものである。図 1(b) の白抜き矢印で示したエネルギー位置での吸収変化の時間発展を図 2 (a-c) に示す。この時間発展をみると、0 ps 付近に鋭いスパイク応答 (超高速の応答) がどのエネルギー位置でも共通して現れていることがわかる。これは、吸収飽和とは異なる起源をもつ応答であり、本研究で注目するコヒーレント非線形光学応答によるものと解釈される。

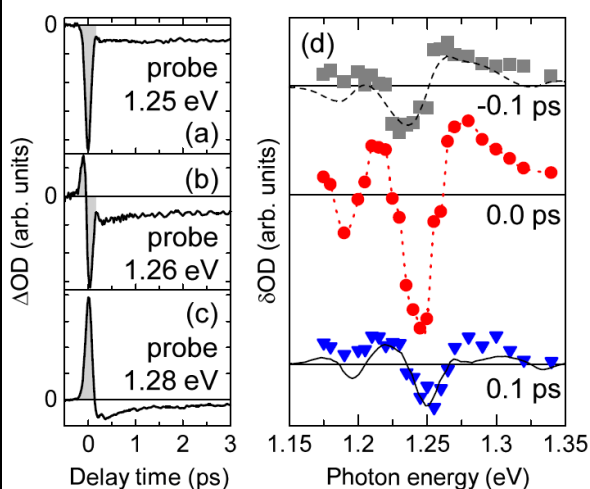


図 2 (a-c) 1.14 eV 励起による吸収変化の時間発展。(d) コヒーレント応答スペクトルの時間変化。図中黒破線は吸収スペクトルの一次微分、黒実線は二次微分である。図中赤点線は、一次微分と二次微分を足し合わせてデータを再現したものである。

スパイク応答 (ΔOD) の時間原点付近の時間依存性を図 2(d) に示した。スペクトル形状は、プローブ光の励起 (ポンプ) 光に対する遅延

時間が-0.1ps から+0.1ps までの間、すなわち、0.2 ps の間で大きく変化している。スパイク応答のスペクトル形状は、-0.1 ps では吸収スペクトルの一次微分 (図中黒破線) と一致するのに対し、0.1 ps では吸収スペクトルの二次微分 (図中実線) と良く一致している。励起後 0 ps でのスペクトル形状は、吸収スペクトルの一次微分と二次微分の足し合わせ (図中赤点線) でよく再現される。これらの結果は、超高速応答が、二つのコヒーレント非線形光学応答の重ね合わせであることを示している。

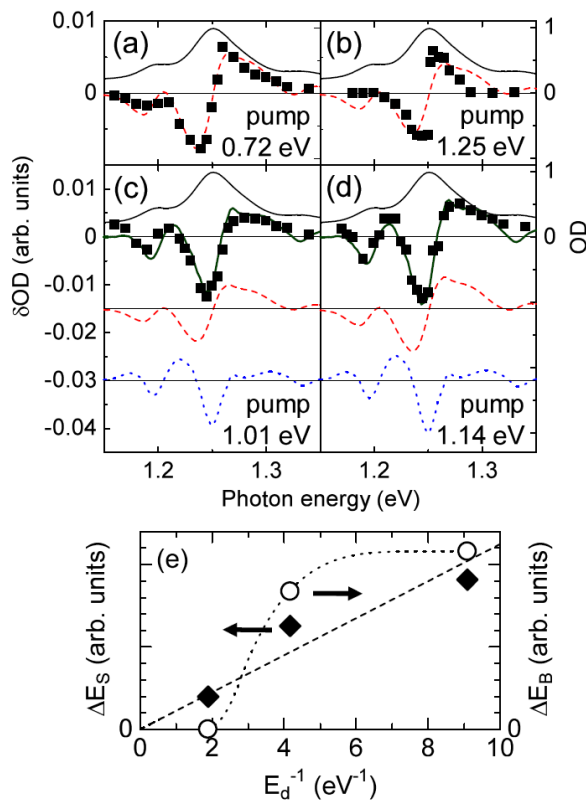


図 3 (a-d) 様々な励起光子エネルギーにおける吸収変化のスパイク応答成分。赤破線と青破線は、それぞれ、吸収スペクトルの一次微分、および、二次微分を表す。(e) 二種類のスパイク応答成分の大きさの離調依存性。 ΔE_S および ΔE_B は、それぞれ、シフト成分およびブロードニング成分を表す。横軸は離調 E_d の逆数である。

スパイク応答の離調依存性を調べるために、様々な励起光子エネルギーにおいて、吸収変化スペクトルを測定した。離調とは、励起子の吸収ピークと励起光子エネルギーの差である。時間原点での吸収変化から遅延時間 0.3 ps のそれを差し引くことによって、ス

パイク応答のスペクトルを抽出した。その結果を、図 3 の黒四角で示す。得られたスペクトルは、いずれも吸収スペクトルの一次微分 (図中赤破線)、もしくは、一次微分と二次微分 (図中青破線) の足し合わせ (図中黒実線) でほぼ再現できることがわかった。

二つのコヒーレント応答の大きさの離調依存性を、離調 E_d の逆数を横軸にとり図 3(e) に示した。 ΔE_S および ΔE_B は、それぞれ、シフト成分およびブロードニング成分を表す。両者は、全く異なる離調依存性を示しており、二つの非線形光学応答が異なる起源によるものであることを示している。一次微分形状は励起子準位のブルーシフト、二次微分形状は励起子準位のブロードニングに由来するものと考えられる。

ブルーシフトは、半導体量子井戸やバンドル状の半導体単層カーボンナノチューブで過去に観測されている光シュタルク効果 (シュタルクシフト) によるものと考えられる。図 3(e) からわかるように、シフト成分の大きさは、離調の逆数にほぼ比例している。これは、光シュタルク効果に特徴的な挙動であり、この解釈を支持している。一方、吸収ブロードニングによるスペクトル変調は、過去に報告例がない。吸収スペクトルの線幅は主に位相緩和時間で決まっており、半導体単層カーボンナノチューブでは、高強度励起下で励起子間散乱による位相緩和時間の減少に伴う線幅の増加が報告されている。本研究で観測された吸収のブロードニングを伴うコヒーレント非線形光学応答も、同様に励起子間散乱の効果によるものであると考えられる。半導体単層カーボンナノチューブにおける電子の一次元閉じ込め効果と大きな励起子結合エネルギーが、励起子間散乱確率を増大させ、それが新しいタイプのコヒーレント非線形光学応答発現の主たる要因になったものと解釈することができる。

(3) 二層カーボンナノチューブにおける超高速非線形光学応答

半導体単層カーボンナノチューブでは、上記のように超高速のコヒーレント非線形光学応答が発現するが、非共鳴励起の場合も実励起を完全になくすことはできていない。この非線形光学応答を有効に利用するには、励起子の実励起の緩和を高速化することが最も重要な課題である。本研究では、その高速化を実現する可能性がある系として二層カーボンナノチューブに注目し、フェムト秒ポンププローブ過渡吸収分光法を用いて、その光励起状態のダイナミクスを調べた。内側

チューブの最低エネルギー励起子を共鳴的に励起した場合に、その励起子が外側のチューブに高速に移動すれば、内側チューブの最低励起子において、緩和の高速化が実現できることとなる。チューブ系の細い内側チューブは、励起子効果が大きいため、非線形光学応答も相対的に大きくなるため、この二層カーボンナノチューブは超高速非線形性を実現できる格好の舞台となる可能性がある。

実際に内側チューブを共鳴励起し、外側チューブの最低励起子における吸収飽和を測定したところ、その立ち上がりは極めて高速であり、100 fs 以内で内側チューブから外側チューブへのエネルギー移動が生じることがわかった。また、チューブ系の分布を考慮して、異なるチューブ系の内側チューブを共鳴励起したところ、それに応じて、外側チューブの吸収飽和のエネルギー位置が変化した。このことは、二層チューブ内で、内側チューブから外側チューブへのエネルギー移動が起こり、二層チューブ間でのエネルギー移動は無視できることがわかった。これは、二層チューブの孤立化がほぼ完全に達成されていることを示している。このように、二層チューブを使って、超高速光スイッチングを実現できる理想的な系が実現可能であることが確認された。

(4) まとめ

孤立度が高く、カイラリティ分布の小さい半導体単層カーボンナノチューブを用いて、光学ギャップ以下のエネルギーで光励起した場合に現れるコヒーレントな三次非線形光学応答を詳細に測定した。カーボンナノチューブにおいて、我々がその可能性を指摘していた励起子-光相互作用による光シタルク効果（シフト）に加え、励起子間散乱による吸収ブロードニングの効果がコヒーレント応答として現れることが明らかとなった。この応答は、半導体量子井戸や量子細線などで観測された例はない。すなわち、この応答は、大きな励起子結合エネルギーや直径の非常に小さい量子細線といった単層カーボンナノチューブの特徴を反映したものであり、大きな励起子間散乱確率を有することに由来する現象であると理解される。以上のように、チューブを孤立化させた試料を用いることで、チューブ間相互作用を排除した半導体単層カーボンナノチューブに本質的な非線形光学応答の存在とその機構が明らかになった。さらに、二層カーボンナノチューブにおける非線形光学応答を測定し、二層チューブ間の励起状態の移動を利用して実励

起の緩和の高速化を実現できる可能性があることを示した。

このようなカーボンナノチューブのコヒーレント非線形光学応答の実験的研究は、我々の知る限り国内外を通して我々のグループ以外に行われていないのが現状である。その点から、本研究の独創性は極めて高い。特に、新たに見出されたコヒーレント非線形光学応答は、その起源が励起子-励起子散乱であり、量子閉じ込め効果が強い系でのみ重要になるものと予想される。これが、この応答がこれまで盛んに研究されてきた半導体量子井戸の励起子系では観測されていなかった理由であると考えている。すなわち、この新規コヒーレント非線形光学応答は、一次元励起子系に特有の応答であると言えることができる。本研究の成果は、カーボンナノチューブの分野だけでなく、半導体量子構造（量子井戸、量子細線、量子ドット）、共役ポリマー、遷移金属錯体等、低次元半導体の光学非線形性の研究に大きなインパクトを与えるものになると期待され、その学術的な意義は非常に大きい。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計4件）

- ① S. Tao, Y. Miyata, K. Yanagi, H. Kataura, and H. Okamoto, "Subpicosecond coherent nonlinear optical response of isolated single-walled carbon nanotubes", *Physical Review B*, **80**, 201405(R)-1-4 (2009).

〔学会発表〕（計10件）

- ① S. Tao, Y. Miyata, K. Yanagi, H. Kataura, and H. Okamoto, "Ultrafast exciton level modulation due to coherent optical nonlinearity in isolated semiconducting SWNTs", (The 37th Fullerene-Nanotubes General Symposium, Tsukuba city, September 1-3, 2009).

〔その他〕

ホームページ

<http://pete.k.u-tokyo.ac.jp/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岡本 博 (OKAMOTO HIROSHI)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・教授

研究者番号：40201991