

論文内容の要旨

論文題目 一次元電子系における超高速非線形光学応答の研究

氏名 前田 充史

● 背景と目的

近年、光通信の発達に伴い、光で光を高速に制御することが求められている。これを実現するためには、微弱な光の照射によって吸収係数や屈折率が大きく変化し、また光学応答の速い物質が不可欠である。すなわち、三次非線形感受率 $\chi^{(3)}$ が大きく、なおかつ光励起状態の寿命 T_1 が短い物質が必要とされる。

一般に一次元電子系では、強い励起子効果のため、光学遷移の振動子強度が狭いエネルギー領域に集中し、増強される。これを利用すれば、大きな非線形光学応答が得られる。その利用方法として、以下の二つの方法が考えられている。一つは、光学ギャップに共鳴する光を入射し、図1(a)のように、線形吸収で観測される奇の対称性を持つ励起状態 $|\text{odd}\rangle$ を介した光学過程を用いる方法である。もう一つは、光学ギャップの半分のエネルギーを持つ光を入射し、図1(b)のように、線形吸収では観測されない偶の対称性を持つ励起状態 $|\text{even}\rangle$ を介した過程を用いる方法である。後者は一重共鳴のため、三重共鳴である前者に比べて得られる $\chi^{(3)}$ は小さいものの、入射光エネルギーが透明領域にあたり、光路長を稼ぐことで光と物質の相互作用を大きく出来る。

これまで共役系ポリマーが全光型スイッチング材料として期待され、上述のような非線形

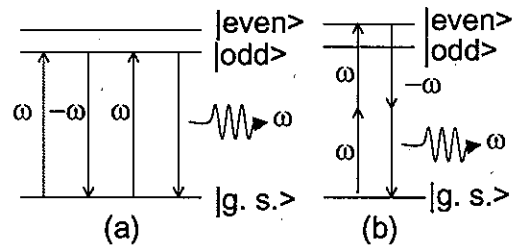


図1 三次の非線形光学過程

光学応答が盛んに研究された。その結果、従来の半導体に比べて大きな応答を示すことが明らかとなった。しかし、 $\chi^{(3)}$ の大きさがまだ充分でないことなどから、実用化には至っていない。全光型スイッチングを実用化するためには、新たな一次元系物質の探索が求められる。

本研究では、従来とは異なる、以下の二種類の一次元系物質における非線形光学応答に注目した。

1) 単層カーボンナノチューブ

近年新しい機能性材料として、単層カーボンナノチューブ (SWNT: single-walled carbon nanotubes、例えば図2(a)) が注目されている。SWNTには、半導体としての性質を持つ半導体チューブと、金属としての性質を持つ金属チューブが存在する。これらは通常試料中に混在しており、さらには、強いファンデルワールス

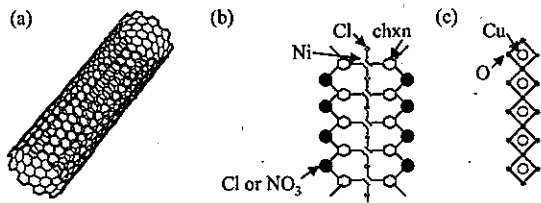


図2 分子構造の模式図 ((a)SWNT(b)塩素架橋ニッケル錯体(c)一次元銅酸化物)。

力によりバンドルを形成している。

最近、このような試料において、半導体チューブのバンドギャップ近傍での $\text{Im}\chi^{(3)}$ が巨大であり、なおかつ T_1 が約 1ps であることが明らかとなった。このバンドギャップが通信波長帯 (0.8 eV) に近いこともあり、図 1(a) の光学過程を利用した非線形光学材料として、期待が高まっている。

ところが今のところ、その $\chi^{(3)}$ や T_1 の起源は明らかではない。そこで本研究では、平均直径が 1.4nm の SWNT の薄膜試料について、パルス幅 130fs のレーザーを用い、透過型ポンププローブ測定を行った。これにより、光照射による吸収変化 $\Delta\alpha$ ($\propto \text{Im}\chi^{(3)}$) の大きさと緩和ダイナミクスについて、プローブ光波長依存性を調べた。その結果から、SWNT の非線形光学応答の起源、および、光励起状態の緩和機構を明らかにすることを目指した。

2) 一次元モット絶縁体

最近、図 2(b)(c) のような塩素架橋ニッケル錯体 ($[\text{Ni}(\text{chxn})_2\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Ni}(\text{chxn})_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 、以下それぞれ NCN、NCC と略す) や一次元銅酸化物 (Sr_2CuO_3 , Ca_2CuO_3 、以下それぞれ SCO、CCO と略す) について、電場変調反射分光測定が行われた。その結果、これら全てにおいて $|\text{odd}\rangle$ と $|\text{even}\rangle$ がほぼ縮退し、それゆえ両励起状態間の双極子モーメント $\langle \text{even} | x | \text{odd} \rangle$ が非常に大きいことが明らかとなった。図 1(b) の過程による $\chi^{(3)}$ は、この $|\langle \text{even} | x | \text{odd} \rangle|$ の 2 乗に比例するため、この系で増強されていることが予想される。さらに、SCO の T_1 が 1ps 程度であることが、ポンププローブ測定の結果から示唆されている。これらの物質は、電子相関に由来するギャップを持つ、典型的な一次元モット絶縁体である。以上の背景から、一次元モット絶縁体が、非線形光学材料として期待されている。

これらの物質系では、鎖間のイオンの置換により一次元鎖方向の原子間隔を変化させることで、励起子効果の大きさを制御出来る。NCN、NCC、SCO には有限の励起子効果が存在するのに対して、CCO の励起子効果は無視できる程度に小さいことが、光伝導の励起スペクトルから明らかとなっている。このような励起子効果の違いは ϵ_2 スペクトルには現れておらず、

$\chi^{(3)}$ に与える影響について興味を持たれる。

そこで本研究では、パルス幅 130fs のレーザーを用い、SCO と CCO について Z スキャン測定を、NCN と NCC について透過型ポンププローブ測定を行い、二光子吸収領域での $\text{Im}\chi^{(3)}$ スペクトル (二光子吸収スペクトル) を求めた。これらを比較することで、この系での励起子効果と二光子吸収との関係を調べた。

さらに NCN については、パルス幅 20fs のレーザーを用いて反射型ポンププローブ測定を行い、反射率変化 $\Delta R/R$ の緩和ダイナミクスと励起エネルギーの関係を調べた。その結果から、光励起状態の緩和機構についての知見を得ることを目指した。

● 結果と考察

1) 単層カーボンナノチューブ

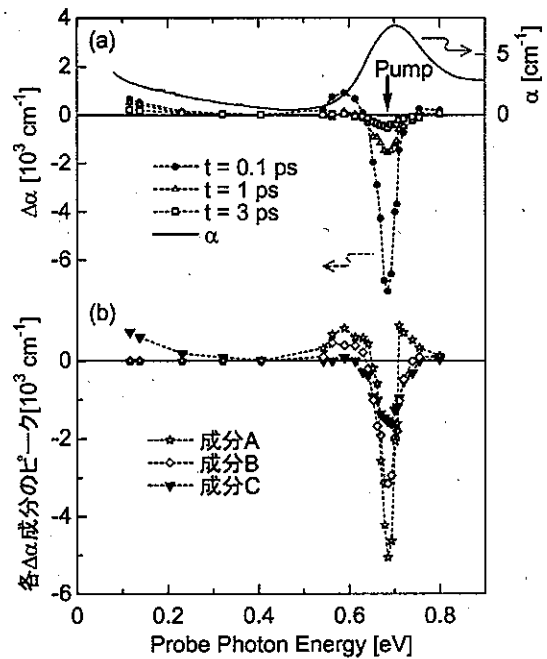


図3 (a)ポンププローブ測定で得られた、 $\Delta\alpha$ スペクトルの遅延時間依存性 (励起強度は約 $1\mu\text{J}/\text{cm}^2$)。 (b)成分 A~C の大きさのスペクトル。

図 3(a) に、ポンププローブ測定で得られた、 $\Delta\alpha$ スペクトルと遅延時間 t の関係を示す。励起エネルギーは、0.685eV である。各プローブ波長で得られた $\Delta\alpha$ の緩和ダイナミクスを解析したところ、全て、瞬時応答を示す成分 A、時定数 0.37ps で指数関数的に緩和する成分 B、時定数 2.6ps で指数関数的に緩和する成分 C の和で再現することが分かった。例として、0.685eV のプローブ光で得られた結果の解析を、図 4 に示す。これらの解析で得られた各成分の大きさのスペクトルは、図 3(b) のようにな

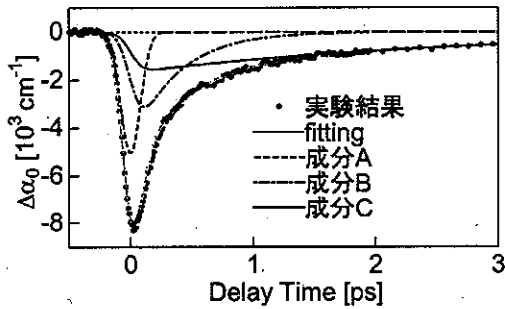


図4 ポンププローブ測定による $\Delta\alpha$ の緩和ダイナミクスと、その解析。ポンプ光とプローブ光は、共に0.685eV。

った。

成分Aのスペクトルは、バンドギャップ付近で $+-+$ と振動する構造を持つ。これは、吸収ピークが光照射により分裂したことを意味する。瞬時応答であることも考慮すると、この応答は光シュタルク効果によるものと考えられる。今、応用上重要な、縮退共鳴配置(図4)で観測される遅延時間0での $\Delta\alpha$ のうち、64%をこの成分が占めている。よって、光シュタルク効果こそが非線形光学応答の主な起源であると結論付けられる。

成分Cには、低エネルギー領域でドルーデ様の構造が見られる。よって、この成分は自由キャリアの緩和を表すものと考えられる。これに対し、成分Bでは、低エネルギー領域に構造が見られない。光シュタルク効果の存在も考慮すると、この成分は励起子の緩和を表すものと考えられる。

また、最近他のグループによって、孤立したSWNTの T_1 が10ps以上であることが報告された。このことから、本研究で観測した0.37ps及び2.6psという緩和の時定数は、それぞれ半導体チューブ中の励起子と自由キャリアが、同じバンド内存在する金属チューブに移動する時定数を表しているものと考えられる。すなわち、この系の T_1 は、電荷あるいはエネルギーの移動の時定数に支配されていると解釈できる。

2) 一次元モット絶縁体

図5に、一次元モット絶縁体の二光子吸収スペクトルを、 ϵ_2 のスペクトルと共に示す。 ϵ_2 ピークは $|\text{odd}\rangle$ を、二光子吸収ピークは $|\text{even}\rangle$ を反映しているものと考えられる。

NCN、NCC、SCOの二光子吸収ピークは ϵ_2 と同様に鋭く、その線幅は350meV以下である。これに対し、CCOの二光子吸収ピークでは線幅が非常に大きく、1.2eV以上にも亘る。また、CCOの $\text{Im}\chi^{(3)}$ の最大値は、SCOの約1/10である。上述のように、CCOの励起子効果は極端に小さい。そのため、二光子吸収のピークの線幅が広がったと考えられ、このこ

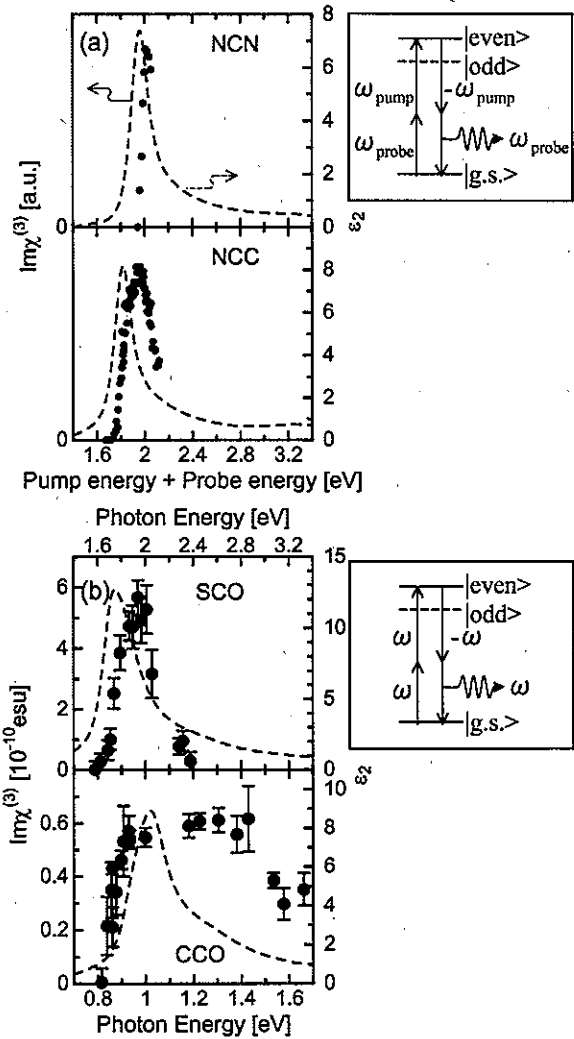


図5 (a) 塩素架橋ニッケル錯体の、 ϵ_2 スペクトル(破線)と、ポンププローブ測定による $\text{Im}\chi^{(3)}$ スペクトル(●)。(b) 一次元銅酸化物の、 ϵ_2 スペクトルと、Zスキャン測定による $\text{Im}\chi^{(3)}$ スペクトル。 $\text{Im}\chi^{(3)}$ は下軸に対してプロットし、 ϵ_2 は上軸に対してプロットした。またグラフの右側には、それぞれの測定法で観測される二光子吸収の光学過程を示した。

とが $\text{Im}\chi^{(3)}$ を抑制したものと解釈できる。このように、二光子吸収を増強するためには、有限の励起子効果が必要であることが分かった。

図6に、NCNについてのポンププローブ測定で得られた、 $\Delta R/R$ の緩和ダイナミクス(1.85eV励起(b)と2.38eV励起(c))を示す。プローブ光は、1.97eVである。1.85eV励起の結果を解析したところ、指数関数的に緩和する成分2つ(成分A、B)と一定値成分を仮定した関数

$$k_A e^{-t/\tau_A} + k_B e^{-t/\tau_B} + k$$

で再現されることが分かった($\tau_A = 33$ fs、 $\tau_B = 1.3$ ps)。これに対して、2.38eV励起の場合は、緩和に数10psかかっており、この関数で再現できない。過去に測定された光伝導(図6(a))からは、2.38eVで励起した際には多くの自由

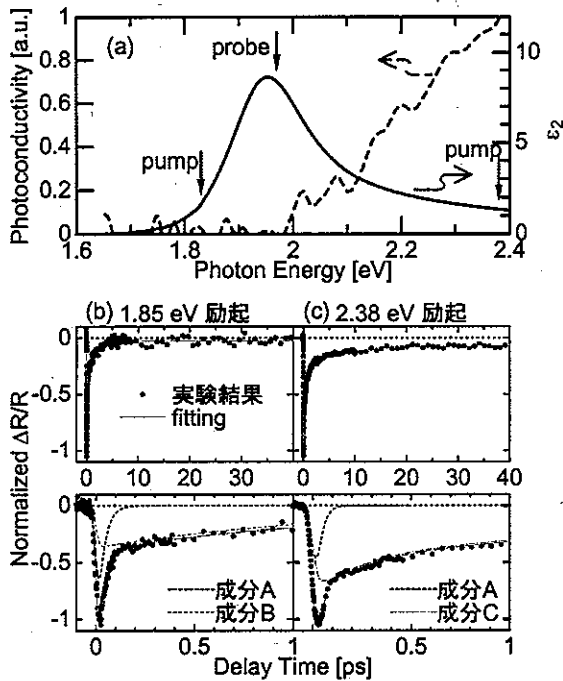


図 6 (a)NCN の光伝導の励起スペクトル (破線) と ϵ_2 (実線)。 (b)(c) $\Delta R/R$ の緩和ダイナミクス。

キャリアが生成されることが示唆される。そこで、これについては、

$$k_A e^{-t/\tau_A} + k_C \operatorname{erf}\left(\sqrt{\tau_C/t}\right) + k$$

という関数を用いた。ここで第二項 (成分 C) は、一次元鎖上で電子と正孔がランダムウォークを経て対消滅することを仮定した関数である。その結果、図 6(c) のように再現することが出来た ($\tau_A = 26$ fs, $\tau_C = 180$ fs)。このことから、成分 C は自由キャリアによる吸収飽和に起因しており、自由キャリアが対消滅する過程を反映しているものと考えられる。これに対し成分 B は、光伝導が現れない波長領域で励起しているにもかかわらず観測されている。よって、これは励起子による吸収飽和に起因しており、励起子が時定数 1.3 ps 緩和する過程を反映しているものと考えられる。なお、成分 A については、その緩和時間が約 30 fs と非常に短いため、光シュタルク効果のようなコヒーレント応答である可能性が考えられる。

以上より、この系において、励起子が 1.3 ps で緩和するのに対して、自由キャリアは数 10 ps かけて緩和することが明らかとなった。よって、この系の高速緩和において、励起子効果は重要な役割を果たしていると言える。