

ポリジアセチレンナノファイバー/金属ナノ粒子ハイブリッド薄膜 の作製とその非線形光学特性

Fabrication of Polydiacetylene Nanofibers/Metal Nanoparticles Hybridized Thin Films and Their Nonlinear Optical Properties

東北大多元研¹, 物材機構² ○小野寺 恒信¹, 和田 康佑¹, サトー ロドリゴ²
武田 良彦², 及川 英俊¹

IMRAM, Tohoku Univ.¹, NIMS², °Tsunenobu Onodera¹, Kosuke Wada¹, Rodrigo Sato²,
Yoshihiko Takeda², Hidetoshi Oikawa¹

E-mail: Tsunenobu.onodera.a4@tohoku.ac.jp

1. 緒言

超高速・大容量の情報処理には光演算が有望であるものの、光子どうしの相互作用が極めて乏しいことから、優れた三次非線形光学材料の介在が不可欠である。これまで、ポリジアセチレン (PDA) 結晶における高い三次非線形光学感受率 $\chi^{(3)}$ とサブピコ秒オーダーの超高速緩和の発見をきっかけとして、数々の分子合成がなされてきた。しかし、性能指数の向上と引き替えに分子構造は複雑化したことから、バルク単結晶の育成しやすさと安定性が失われる傾向にあった。加えて、結晶構造相転移を伴う単結晶-単結晶トポケミカル重合によって得られる PDA 結晶には、潜在的に結晶格子歪みや格子欠損が残留することが問題視されてきた。そこで、素子化に望まれる物性値 (特に $\chi^{(3)}$) を実現するには、 $\chi^{(3)}$ を桁上げするマテリアルデザインを見直す必要がある。本研究では、PDA ナノ結晶の構造やハイブリッド化の設計指針を見直し、 $\chi^{(3)}$ の向上を目指した。

2. 実験・結果・考察

再沈法を用いて界面活性剤共存下で生成する PDA ナノ結晶ファイバー (PDA-NFs) は、対応するバルク結晶やナノ結晶と比較して、固相重合前後の結晶格子歪みが効率良く蓄積・解放されることから、励起子吸収ピークが最も先鋭化し、長波長シフトした。そのため、有効 π 共役長の伸長と光学密度の増大、加えて PDA-NFs の形状に由来する配向効果によって $\chi^{(3)}(\omega)$ の向上が期待される。一方、局在型表面プラズモン共鳴 (LSPR) による $\chi^{(3)}$ の増強も有効な手段であり、 $\chi^{(3)}(\omega)$ の向上には PDA の吸収増強が不可欠である。しかし、LSPR の発現には金属ナノ粒子自身の光吸収 (PDA に対する遮光効果) を伴わなければならない、PDA の吸収増強には金属ナノ粒子の量比の最適化が必要である。そこで、PDA-NFs 薄膜と Ag ナノ粒子層から構成される Metal-Insulator-Metal (M-I-M)型ハイブリッド薄膜を Ag ナノ粒子の量比を変えて作製することとした。 $\chi^{(3)}$ の波長分散の評価にはポンプ-プローブ法による高速過渡分光法 ($\lambda_{\text{pump}} = 400 \text{ nm}$) を用い、透過スペクトルの過渡成分から誘電関数の過渡成分を見積もり、 $\chi^{(3)}$ の波長分散に変換した (図 1)。その結果、PDA-NFs は、対応するナノ結晶だけでなくバルク結晶よりも、大きな $\chi^{(3)}$ を有することが明らかとなった。さらに、無配向 NFs 薄膜 < 配向 NFs 薄膜 < Ag ナノ粒子の量を最適化したハイブリッド NFs 薄膜の順番に $\chi^{(3)}(\omega)$ が増大したことから、「NFs の配向効果」および「LSPR の増強光電場を用いた吸収増強効果」により、PDA の三次非線形光学特性を向上することに成功した。^[1]

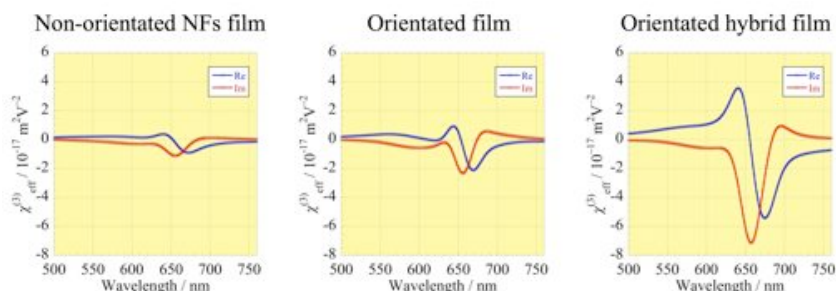


Figure 1 Wavelength dispersion of (blue) real part and (red) imaginary part of $\chi^{(3)}$ for non-orientated NFs, orientated NFs and orientated hybrid films.

Ref. 1 Kosuke Wada, Tsunenobu Onodera, Hitoshi Kasai, Rodrigo Sato, Yoshihiko Takeda, Hidetoshi Oikawa, J. Phys. Chem. C, 123, 25781–25787 (2019).