

# カーボンナノチューブの光機能と光デバイスへの応用

榎 原 陽 一

## Optical Functions and Applications of Carbon Nanotubes

Youichi SAKAKIBARA

Recent research development in the optical functions and applications of carbon nanotubes is reviewed. First, with an introductory explanation on electronic structure of carbon nanotubes, the specific optical transition property of carbon nanotubes due to their quasi-one-dimensional structures is explained. Second, the relaxation properties of optically excited states are reviewed with recent luminescence and pump-probe researches. Third, saturable absorption properties at optical telecommunication wavelengths are reviewed mainly from the viewpoints of saturation intensity, recovery time and spectral change. Finally, some potential applications such as mode-locked laser, ASE suppressor and all-optical switch are reviewed.

**Key words:** carbon nanotube, optical property, optical function, nonlinear optics, saturable absorption

カーボンナノチューブは、ナノテクノロジーの代表的研究対象のひとつとして大きな注目を集めている。なかでも、電子材料としての応用は、初期のころから非常に注目されてきた。高分子に混練して導電性を与える導電性繊維や帯電防止シートのようなバルキーな材料から、電池の電極、フィールドエミッショングリスプレイの電子放出電極、さらには単電子トランジスター等のナノスケールでの電子素子まで、用途やサイズスケールも非常に幅広い。それに比べて、カーボンナノチューブの光機能材料としての応用研究は、光物性の研究も含めて、最近ようやく花開いてきたというところである。特に単層カーボンナノチューブのフォトルミネセンス、電流注入ルミネセンス、そして光通信波長帯での大きな非線形光学効果などが見出されている。

本稿では、カーボンナノチューブの構造と電子状態のあらましをまず簡単に紹介し、次に励起状態の緩和過程に関する研究動向を述べ、可飽和吸収効果を中心とした非線形光デバイスへの応用について解説する。

### 1. カーボンナノチューブの構造と電子状態

カーボンナノチューブは、グラフェンシートと呼ばれる炭素原子からなる六角網目構造が巻きついて筒状になった構造をしている。この筒状構造が幾重にも重なった多層ナノチューブと1層だけからなる単層ナノチューブに大きく分類されるが、特に単層カーボンナノチューブの電子構造は、初期から理論的研究が活発に進められてきた。それにより、六角網目構造の巻き方（キラリティー）によって、半導体的なナノチューブと金属的なナノチューブが存在し、光学的な性質も大きく異なることが予想された。そのあらましを述べよう。ナノチューブのキラリティーは、ある炭素原子が一巻きしたときにどの炭素原子と重なり合うかで定義される。図1に示すように、単位ベクトル  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ を考え、重なり合う炭素原子への並進ベクトル  $m\mathbf{a}+n\mathbf{b}$ に対する指標  $(m, n)$  でキラリティーを定義する。そうすると、図に示した角度  $30^\circ$  以内のキラリティーを考えれば、すべての対称性を尽くすことが知られている。 $(n, n)$ ,  $(n, 0)$ ,  $(n, m)$  (ただし  $n > m$ ) の形状はそれぞれ特徴があり、順にアームチェア型、ジグザグ型、キラル型と呼ば

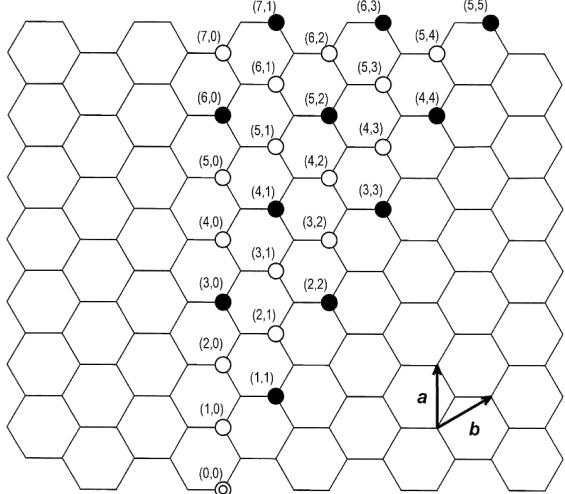


図1 カーボンナノチューブのキラリティー。グラフェンシートを(0,0)の炭素原子がどの指標の炭素原子と重なって巻くかによって決まる。○は半導体的、●は金属的である。

れる。断面に沿って外周をたどったときに、ジグザグ型では炭素原子がジグザグ配列しており、アームチェア型では肘掛け椅子の肘掛けのように配列しているために、このような名称がつけられている。(チューブの軸方向に沿って見ると、反対となる。)いずれのキラリティーでも、ナノチューブはバンド構造をもつが、準一次元的な特質を示す。また、キラリティーにより半導体的になったり、金属的になったりする興味深い特徴がある(図1の○は半導体的、●は金属的になる)。図2に、半導体的ナノチューブと金属的ナノチューブのバンド状態を模式的に示す。金属ナノチューブはバンドギャップがゼロになり、金属的になる。半導体ナノチューブでは、バンドギャップが開き、半導体的になる。このときのバンドギャップは、おおむねナノチューブの直径に反比例する。

さて、光学吸収遷移強度を考える場合には、バンド構造に加えて、状態密度および波数ベクトル保存を考慮した対状態密度を考慮する必要がある。ナノチューブは、構造の低次元性を反映してバンド構造の中に多くの極大や極小をもつので、多くの状態密度のピーク(van Hove特異点)が現れる。特に半導体ナノチューブでは、価電子バンドの上端と伝導バンドの下端に状態密度が集中し、これらのバンド間の対状態密度が非常に大きくなり、強くて鋭い光学吸収遷移をもつ。同程度の直径をもつ半導体ナノチューブと金属ナノチューブを比較すると、低エネルギー側から $S_1$ ,  $S_2$ ,  $M_1$ の順に光学吸収遷移が観測されると理論的に予想されていたが、実験的には、良質の薄膜試料の作製に成功した片浦らによってはじめて観測された<sup>1)</sup>。なお、この光学遷移は、従来は上記のように一電子近似に基づくバンド理

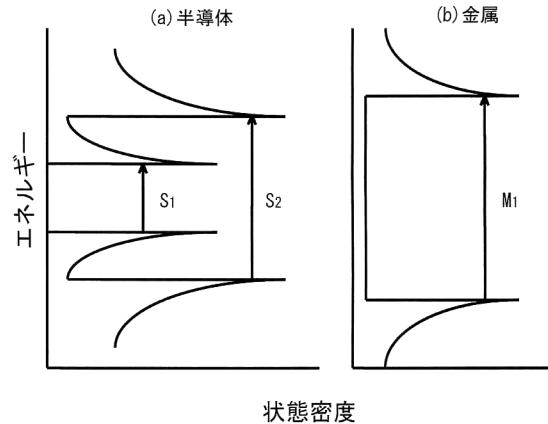


図2 ナノチューブのバンド状態の模式図。

論におけるvan Hove特異点でのバンド間遷移で説明されてきたが、最近は電子相関も考慮して、エキシトン効果も取り入れたより精度の高い理論解析も展開されている<sup>2)</sup>。

## 2. 励起状態の緩和過程の研究動向

光励起された励起状態の緩和過程は、ナノチューブの光物性を理解するうえできわめて重要である。特に、最近では、半導体単層ナノチューブからのルミネセンスが非常に注目されている。理論的には、半導体単層ナノチューブのバンド間光学遷移は直接遷移と予想されるため、この遷移に起因するルミネセンスが観測されてもおかしくなかったのであるが、従来得られていた凝集体ナノチューブからは、ルミネセンスは観測されないとされてきた。ところが、O'Connellら<sup>3)</sup>は、水溶液中に孤立分散したナノチューブから強いフォトルミネセンスを観測し、半導体単層ナノチューブは、1本の孤立した状態であればフォトルミネセンスを放出することを示した。この研究以来の進歩は早く、空気中で孤立化したナノチューブからのフォトルミネセンス<sup>4)</sup>、各キラリティーごとの発光励起スペクトルのマッピング<sup>5)</sup>、時間分解分光<sup>6)</sup>の研究もおこなわれている。また、IBMのグループ<sup>7)</sup>は、單一ナノチューブを用いた電界効果トランジスターにおいて、電流注入によるエレクトロルミネセンス発光を観測し、ナノチューブの光電子材料としての新しい可能性を示した。チタン金属により構成されるソース電極およびドレイン電極の間に橋渡しされた半導体性單一ナノチューブの側面に、絶縁層を挟んでゲート電極を設置した電界効果トランジスター構造を作製し、ゲート電圧を調節することにより、ソースおよびドレイン電極からナノチューブに電子と正孔を両側から別々に注入した場合に、エレクトロルミネセンスが観測されたというものである。ゲート電圧を調整することにより電子あるいは正孔の

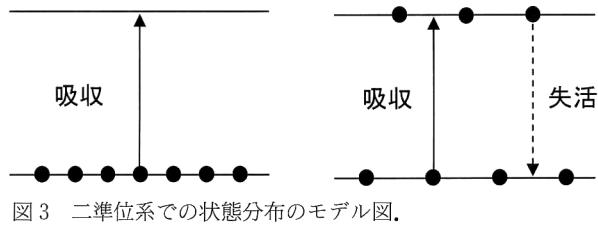


図3 二準位系での状態分布のモデル図。

みが注入される場合には、電流は流れるもののエレクトロルミネセンスは観測されないことから、電子と正孔の両方が同時に注入される場合のナノチューブ上での再結合による発光であることが確かめられている。今後は、ヘテロ接合の形成による発光効率の向上を期待したい。

ルミネセンスと並ぶ有力な研究法は、ポンププローブ分光である。市田ら<sup>8)</sup>は早くから、高エネルギーの波長で励起したときの他の波長での吸収スペクトルの変化と、その時間応答を報告している。その後も、複数のグループからの報告が続いている<sup>9-13)</sup>。ポンププローブ分光は何をポンプし何をプローブするかによりバリエーションが豊富なため、これらの成果の特徴を総括するのは難しいところがあるが、励起状態の緩和過程を知る貴重な情報を与えてくれる。

### 3. カーボンナノチューブの可飽和吸収効果

カーボンナノチューブの光（電子）機能材料としての応用が期待されるのは、バンドギャップエネルギーが比較的小さく、適当な直径の半導体ナノチューブのバンド間遷移が、長距離光通信で利用されている  $1.55\text{ }\mu\text{m}$  付近の近赤外領域に適応することが大きい。いうまでもなく、光の応用では光通信はきわめて重要であり、そこにカーボンナノチューブの新たな用途が見出されるならば、そのインパクトは非常に大きい。筆者らは、1章に述べたように、カーボンナノチューブが近赤外に強い光学吸収遷移をもつことに起因して、可飽和吸収効果という非線形光学効果を示すことを独自に見出し、その応用研究を進めている<sup>14)</sup>。可飽和吸収効果は共鳴効果を用いた非線形光学効果であり、全光スイッチをはじめとする革新的な非線形光通信デバイスを作製できることから、 $1.55\text{ }\mu\text{m}$  付近の光通信波長帯でこの効果を示す材料の研究開発が無機化合物半導体で活発に進められているが、ナノチューブという従来とはまったく異なるタイプの新たな有力な材料候補が登場したことになる。

可飽和吸収効果は、図3に示すように最も単純な二準位系を例にとれば、入射光の強度が大きくなると、光吸収遷移に関与する2準位間の状態分布の差が右図のように小さ

くなり、光吸収係数が小さくなる（吸収が飽和する）現象である。均一広がりをもつ二準位系物質では、二準位間のレート方程式を解くことにより、吸収係数  $\alpha$  が以下のように光強度  $I$  に依存して飽和することが知られている<sup>15)</sup>。

$$\alpha = \frac{\alpha_0}{1 + I/I_s} \quad (1)$$

ここで、 $I_s$  は飽和光強度と呼ばれ、吸収係数が半分になるときの光強度であるが、遷移モーメント  $\mu$ 、縦緩和時間  $T_1$ 、横緩和時間（位相緩和時間） $T_2$  とは以下の関係がある。

$$I_s \propto \frac{1}{\mu^2 T_1 T_2} \quad (2)$$

これらの式は、理想化された均一広がりをもつ二準位系物質で励起光が連続光の場合であるが、ナノチューブのような複雑な物質系でパルス光を用いる場合にも、これらの式から吸収飽和の起こりやすい物質の特徴を推測することができる。式(1)から明らかなように  $I_s$  が小さいほうがよく、そのためには式(2)から明らかなように、まず当該波長で遷移振動子強度の大きい光学吸収を示す必要がある。1章に述べたように、半導体性の单層カーボンナノチューブは、 $S_1$  吸収帯が光通信波長帯を含む近赤外波長域で大きな振動子強度をもつことから、この条件を満たしている。次に、励起状態の寿命  $T_1$  が長く、吸収スペクトルの狭い（つまり  $T_2$  が長い）物質は、吸収飽和を起こしやすいということともいえるが、こちらのパラメーターは常にこの条件を満たしていればよいというものではない。なぜならば、応用上、吸収飽和は起こりやすければよいというものではなく、用途に応じて、飽和光強度、飽和回復時間、スペクトル変化などのパラメーターがバランスよく備わっていかなければならないからである。式(1)(2)から明らかなように、これらのパラメーターは独立したものではなく相互に関係したものであり、励起状態の緩和プロセスと密接に関係したものであるが、次に、これまでの研究の状況をまとめ、筆者の考えている今後の課題を簡単に述べる。

まず、飽和光強度について、筆者らによって、单層ナノチューブを石英ガラス基板上に堆積した試料について調べられている<sup>16)</sup>。図4は、試料の近赤外吸収スペクトルである。 $1.78\text{ }\mu\text{m}$  にピークをもつ吸収帯構造を示している。（ $1.4$  および  $2.2\text{ }\mu\text{m}$  の微弱な構造は、石英基板によるものである。）この試料に対して、パルス幅  $200\text{ fs}$ 、繰り返し  $1\text{ kHz}$  のレーザー光を照射して、吸収飽和の光強度依存性を測定した結果が図5である。レーザー波長を  $1.78\text{ }\mu\text{m}$  として吸収帯の真ん中を励起した場合には、数  $\text{MW}/\text{cm}^2$  程度のパワー密度から吸収飽和が起こっていることがわかる。

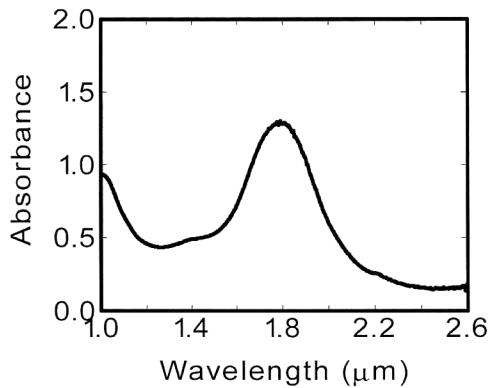


図4 ナノチューブ薄膜の近赤外吸収スペクトル。

ところが、同様のサンプルに対して励起波長を  $1.55\text{ }\mu\text{m}$  に変えて実験すると、同程度の吸光度の相対変化を得るために、約1桁大きなレーザーパワーが必要であった（図の×印）。この相違は、レーザーが吸収帯のどの部分を励起しているかの相違を反映していると考えられる。 $1.78\text{ }\mu\text{m}$  を励起した場合は、吸収帯のピーク付近を励起している。一方、 $1.55\text{ }\mu\text{m}$  を励起した場合には、吸収スペクトルにはこの波長でもかなりの吸光度があるものの、吸収帯の裾を励起していることになる。 $1.55\text{ }\mu\text{m}$  付近では、吸収飽和を起こさない別の光学吸収成分が多数重なっているために、より大きい光強度がないと大きな吸光度の減少が起こらないとするのがひとつの解釈である。もうひとつの解釈は、この吸収帯が均一広がりで構成されており、そのため吸収ピーク付近に比べて吸収帯の裾のほうでは共鳴が弱く、吸収飽和を引き起こすためにはより大きな光強度が必要であるというものである。現段階では、どちらが本当の原因かを断言することは難しく、さらに研究を進める必要がある。しかし、材料応用という観点からは、この実験結果から、吸収飽和を効率的に起こすためには、吸収帯の真ん中を励起したほうがよいということがわかる。 $1.55\text{ }\mu\text{m}$  という光通信波長での応用を考えるのであれば、ナノチューブの直徑をもう少し細くして、吸収ピークが  $1.55\text{ }\mu\text{m}$  付近にくるようにすればよいということになる。実際に、そのようなナノチューブ試料を合成し、 $1.55\text{ }\mu\text{m}$  レーザーで評価したところ、図5の試料の  $1.78\text{ }\mu\text{m}$  励起と同様の飽和光強度依存性が得られている<sup>17)</sup>。

次に、飽和回復時間 ( $T_1$  に密接に関連する) であるが、複数のグループより、凝集体ナノチューブに対していざれも  $1\text{ ps}$  以下の超高速回復が報告されている<sup>9-11)</sup>。一方、ナノチューブを孤立化分散した溶液では、 $1\text{ ps}$  前後の高速応答成分に加えて  $5\text{ }-\text{ }20\text{ ps}$  程度の応答成分も混合していくことが、Ostojic らによって報告されている<sup>12)</sup>。この現象

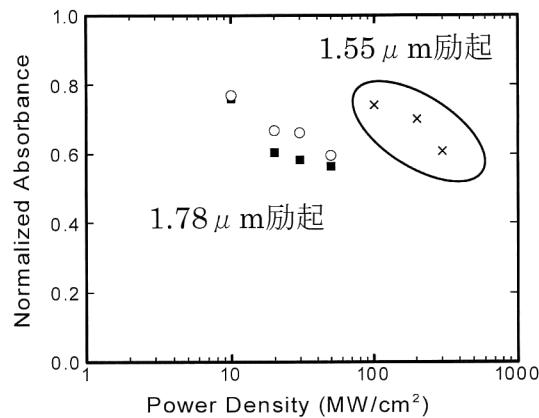


図5 吸光度の相対的な変化。入射光の強度が十分小さい場合の吸光度を1として、光強度が大きくなった場合の吸光度の減少をプロットしてある。○および×はナノチューブの内部に  $C_{60}$  が入っている場合、■は入っていない場合である。（内包  $C_{60}$  は飽和特性にほとんど影響を与えない。）

は、2章に述べたように、フォトルミネセンスは凝集したナノチューブからは観測されず、孤立化したナノチューブのみから観測されることと合わせ考えると興味深い。吸収飽和の回復過程は、励起状態から基底状態への回復過程と密接に関係している。半導体ナノチューブは直接遷移半導体にもかかわらず、凝集体ではフォトルミネセンスが観測されないということは、伝導帯の底まで緩和した電子が発光するよりもはるかに高速な非輻射過程で緩和することを意味しており、この高速非輻射過程に凝集が大きく影響することを示している。ナノチューブは精製するとチューブ間引力が大きく非常に凝集しやすいが、今後は、この凝集をいかにコントロールするかが材料工学的に重要になってこよう。応用的には、凝集体ナノチューブにおける  $1\text{ ps}$  以下の高速回復時間は、4章に紹介するフェムト秒レーザーへの利用には最適である。また、孤立ナノチューブでも  $20\text{ ps}$  以下の高速回復を示しており、 $40\text{ Gbps}$  の超高速光通信の信号周期が  $25\text{ ps}$  であることを考えると、 $40\text{ Gbps}$  あるいは  $160\text{ Gbps}$  などの将来の超高速光通信への応用に有望な特性をもっていると考えられる。

スペクトル変化に関しては、凝集体ナノチューブに対して、辰浦らのポンプ-プローブ分光の研究<sup>11)</sup>がある。それによれば、 $S_1$  吸収帯は、ポンプ光のスペクトル領域のみならず吸収帯全体がブリーチされており、スペクトルホールバーニングのような挙動は観察されていない。前述のように、凝集体ナノチューブでは強いチューブ間の相互作用があり、そのため  $T_2$  が非常に短く、均一広がりが大きくなっている可能性がある。今後、孤立分散系での研究がおこなわれ、両者の比較ができるようになることを期待する。

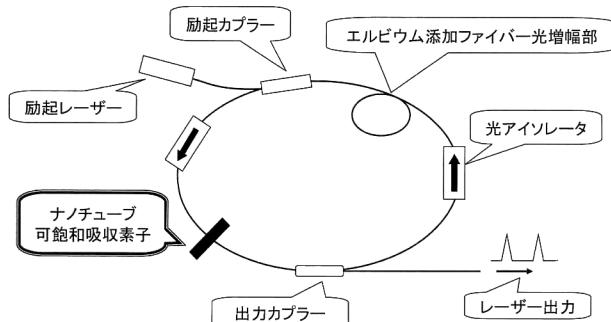


図 6 リングレーザーの構成の概略図。

#### 4. フェムト秒ファイバーレーザーへの応用

光通信波長帯で可飽和吸収体を利用した実用例としては、半導体可飽和吸収ミラーを利用したフェムト秒受動モード同期レーザーがすでにあるが、カーボンナノチューブの可飽和吸収効果は3章に述べたように1 ps以下の超高速回復を示すので、ピコ秒あるいはフェムト秒レーザー用の受動モード同期素子としての利用が期待され、(株)アルネアラボラトリ、都立大学、産業技術総合研究所の共同研究により、エルビウム添加ファイバーレーザー共振器中にナノチューブ薄膜デバイスを挿入することによる受動モード同期レーザーの発振実験がはじめて成功した<sup>18)</sup>。図6に、リング型共振器の場合の構成概略図を示す。カーボンナノチューブは、吸収帯が1.55 μm付近にくるように、産業技術総合研究所より都立大学に委託して新たに開発した直径制御技術を用いて製造し、それを薄膜化した素子を用いた。代表的なパルス発振条件は、波長1.55 μm、パルス幅1.1 ps、繰り返し6.1 MHz、平均出力0.25 mWであった。リニア型共振器中にカーボンナノチューブ可飽和吸収素子を挿入した場合も、パルス幅318 fs、繰り返し9.85 MHzの発振に成功した。

ところで、従来からある半導体可飽和吸収ミラーと比較して、ナノチューブ可飽和吸収体にどのような特徴があるか、要点を述べよう。半導体可飽和吸収ミラーは化合物半導体の多重量子井戸を用いるため、本質的に薄膜構造という構造的制約があり、通常、反射型ミラーとして利用される。一方、ナノチューブは、ナノチューブ構造自体が可飽和吸収に必要な光学遷移をもっているために、いろいろなデバイス形態が可能である。特に、透明基板に塗布することにより透過型のデバイスを容易に作製できるために、リング型共振器の製造が容易である。また、塗布デバイスは偏光依存性をもたないために、共振器中に偏波コントロール機構を入れなくてもよい。そのため、レーザー構成が簡便になり、レーザー装置のコンパクト化と低価格化に有利

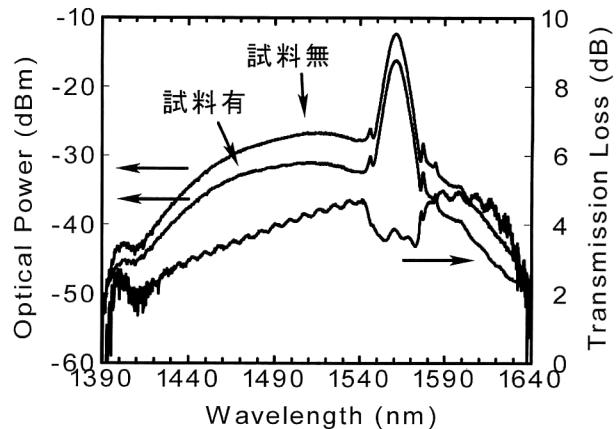


図7 損失スペクトルの変化。光路に試料を挿入した場合と挿入しなかった場合の透過光のスペクトルを測定し、損失スペクトルを計算した。

である。波長については、細いナノチューブでは、光吸収は1 μm付近から吸収帯が報告されているので、それより長い波長であれば可能性があろうが、いまのところ1.55 μm帯以外の波長の報告はない。

#### 5. ナノチューブ分散高分子薄膜によるノイズ低減素子への応用

現在の長距離光通信システムにおいては、減衰した光信号を電気信号に変換することなく、光信号のまま増幅することのできる光増幅器が広く用いられているが、これらの光増幅器では反転分布状態からの誘導放出を利用して増幅を行うため、自然放出増幅光 (amplified spontaneous emission; ASE) がノイズとして重畠してしまう。このASEノイズを低減するために、半導体可飽和吸収材料によるフィルターを開発する動きが活発である。強度の大きい信号光は透過するが、微弱なASEノイズは吸収してしまうというアイデアである。

カーボンナノチューブの可飽和吸収を利用すれば、同様のデバイスを容易に作製できる可能性があるが、光散乱が少なく薄膜成形しやすい材料がのぞましい。ナノチューブ分散高分子材料は有望な材料形態である。ところが、ナノチューブは凝集力がきわめて強く、ほとんどの溶媒に不溶であるために、高分子との共通溶媒中に分子分散して溶媒除去により均一な分散材料をつくることが困難であった。溶媒中に凝集ナノチューブをむりにサスペンションし、高分子中に混練することもおこなわれているが、ナノチューブは凝集体として不均一に分散するために、光学材料としては不適当であった。この問題を克服するために、最近開発された、界面活性剤を利用してナノチューブを水溶液中に溶解分散する方法<sup>19)</sup>を採用し、水溶性高分子であるポリビニ

ルアルコールと混合して乾燥することにより、ナノチューブが分散した薄膜試料を得ることに成功した。

この試料は、良好な可飽和吸収効果を示したので、ノイズ低減素子としての基本機能を確認する実験をおこなった<sup>20)</sup>。フェムト秒レーザー光 (IMRA Femtolite 780, model B-4-FC, 1.56 μm, pulse width 370 fs, repetition 50 MHz) と半導体 ASE 光源光 (Fujitsu model AF-8101) を光ファイバー中に混合し、薄膜に集光して透過してくる光のスペクトル変化を測定した。ASE 光のみにおける損失スペクトルに比べて、図 7 に示すようにフェムト秒パルス光を加えたときには、ピークパワーの高いパルス光領域のみで吸収飽和が起こるために、その領域での損失スペクトルが減少しており、このことから、この薄膜がノイズ低減素子としての機能をもつことが明らかになった。

## 6. 全光スイッチ

上記に比べるとやや将来的な技術であるが、可飽和吸収を利用した全光スイッチも、魅力的な応用分野である。Chen らは、ナノチューブの超高速応答が光スイッチとして有望であるとして<sup>9)</sup>、導波路デバイスの特許を出願している<sup>21)</sup>。ナノチューブをポリイミドに分散した導波路を例示しているが、その後、目立った展開は現時点までのところ見受けられない。筆者らも、彼らの方法でナノチューブをポリイミドに分散することを試みたが、ナノチューブが凝集してしまい、導波路を作製する材料としては今後相当の進歩が必要である印象である。まだまだ、材料レベルの地道な研究の積み上げが必要な段階にあるように思われる。

以上述べたように、この分野の研究は、最近急激に盛り上がってきた発展途上のものである。新しい機能や応用に注目が集まるのは当然であるが、それを支えるナノチューブ自体の製造法や精製法も着実に進歩しており、よりよい試料が得られると、これまでに報告された特性が塗り替えられる可能性もある。今後もまだまだ伸びる余地が大きいにある有望材料であると期待している。

本稿をまとめには、多くの研究者との日ごろの議論・共同研究が大きな礎となっている。特に、片浦弘道氏、徳本圓氏にはお世話になった。それ以外の方々の個別の名前をあげるのは略させていただくが、感謝の意を述べさせていただきたい。

## 文 献

- 1) H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka and Y. Achiba: "Optical properties of single-wall carbon nanotubes," *Synth. Met.*, **103** (1999) 2555–2558.
- 2) M. Ichida, S. Mizuno, Y. Saito, H. Kataura, Y. Achiba and A. Nakamura: "Coulomb effects on the fundamental optical transition in semiconducting single-walled carbon nanotubes: Divergent behavior in the small-diameter limit," *Phys. Rev. B*, **65** (2002) 241407(R).
- 3) M. J. O'Connell, S. M. Bachilo, C. B. Huffman, V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, K. L. Rialon, P. J. Boul, W. H. Noon, C. Kittrell, J. Ma, R. H. Hauge, R. B. Weisman and R. E. Smalley: "Band gap fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes," *Science*, **297** (2002) 593–596.
- 4) J. Lefebvre, Y. Homma and P. Finnie: "Bright band gap photoluminescence from unprocessed single-walled carbon nanotubes," *Phys. Rev. Lett.*, **90** (2003) 217401.
- 5) S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley and R. B. Weisman: "Structure-assigned optical spectra of single-walled carbon nanotubes," *Science*, **298** (2002) 2361–2366.
- 6) Y.-Z. Ma, J. Stenger, J. Zimmermann, S. M. Bachilo, R. E. Smalley, R. B. Weisman and G. R. Fleming: "Ultrafast carrier dynamics in single-walled carbon nanotubes probed by femtosecond spectroscopy," *J. Chem. Phys.*, **120** (2004) 3368–3373.
- 7) J. A. Misewich, R. Martel, P. Avouris, J. C. Tsang, S. Heinze and J. Tersoff: "Electrically induced optical emission from a carbon nanotube FET," *Science*, **300** (2003) 783–786.
- 8) M. Ichida, Y. Hamanaka, H. Kataura, Y. Achiba and A. Nakamura: "Ultrafast relaxation dynamics of photoexcited states in semiconducting single-walled carbon nanotubes," *Physica B*, **323** (2002) 237–238.
- 9) Y.-C. Chen, N. R. Raravikar, L. S. Schadler, P. M. Ajayan, Y.-P. Zhao, T.-M. Lu, G.-C. Wang and X.-C. Zhang: "Ultrafast optical switching properties of single-wall carbon nanotube polymer composites at 1.55 μm," *Appl. Phys. Lett.*, **81** (2002) 975–977.
- 10) J.-S. Lauret, C. Voisin, G. Cassabois, C. Delalande, Ph. Roussignol, O. Jost and L. Capes: "Ultrafast carrier dynamics in single-wall carbon nanotubes," *Phys. Rev. Lett.*, **90** (2003) 057404.
- 11) S. Tatsuura, M. Furuki, Y. Sato, I. Iwasa, M. Tian and H. Mitsu: "Semiconductor carbon nanotubes as ultrafast switching materials for optical telecommunications," *Adv. Mater.*, **15** (2003) 534–537.
- 12) G. N. Ostojic, S. Zaric, J. Kono, M. S. Strano, V. C. Moore, R. H. Hauge and R. E. Smalley: "Interband recombination dynamics in resonantly excited single-walled carbon nanotubes," *Phys. Rev. Lett.*, **92** (2004) 117402.
- 13) M. S. Arnold, J. E. Sharping, S. I. Stupp, P. Kumar and M. C. Hersam: "Band gap photobleaching in isolated single-walled carbon nanotubes," *Nano Lett.*, **3** (2003) 1549–1554.
- 14) 柳原陽一, 德本 圓, 辰浦 智, 阿知波洋次, 片浦弘道: 日本国特許特開 2003-121892 (2001 年 10 月 18 日出願)。
- 15) R. W. Boyd: *Nonlinear Optics*, 2nd ed. (Academic Press, San Diego, 2003) chap. 6.
- 16) Y. Sakakibara, S. Tatsuura, H. Kataura, M. Tokumoto and Y. Achiba: "Near-infrared saturable absorption of single-wall carbon nanotubes prepared by laser ablation method," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42** (2003) L494–L496.
- 17) A. G. Rozhin, Y. Sakakibara, M. Tokumoto, H. Kataura and Y. Achiba: "Near-infrared nonlinear optical properties of single-wall carbon nanotubes embedded in polymer film,"

- Thin Solid Films, **464-465** (2004) 368-372.
- 18) S. Y. Set, H. Yaguchi, Y. Tanaka, M. Jablonski, Y. Sakakibara, A. Rozhin, M. Tokumoto, H. Kataura, Y. Achiba and K. Kikuchi: "Mode-locked fiber lasers based on a saturable absorber incorporating carbon nanotubes," *OSA Trends in Optics and Photonics (TOPS) Vol. 86, Optical Fiber Communication Conference, Technical Digest, Postconference Edition* (Optical Society of America, Washington, DC, 2003) pd 44-46.
  - 19) B. Vigolo, A. Penicaud, C. Coulon, C. Sauder, R. Pailler, C. Journet, P. Bernier and P. Poulin: "Macroscopic fibers and ribbons of oriented carbon nanotubes," *Science*, **290** (2000) 1331-1334.
  - 20) Y. Sakakibara, A. G. Rozhin, H. Kataura, Y. Achiba and M. Tokumoto: "Carbon nanotube-polymer composite saturable absorber for ASE noise suppression in optical amplifiers," *Proc. European Conference on Optical Communication '03 (ECOC'03)*, (Rimini, Italy, 2003) Vol. 6, pp. 52-53.
  - 21) Y. Zhao, Y.-C. Chen, X.-C. Zhang, N. R. Raravikar, P. M. Ajayan, T.-M. Lu, G.-C. Wang and L. S. Schadler: US Patent 2002/0176650 A01.

(2004年6月18日受理)