

単層カーボンナノチューブの光吸収特性

Optical absorption properties of single-walled carbon nanotubes

伝正 *村上 陽一 (東大院学) エリック エイナルソン (東大院学)
枝村 理夫 (東大院学) 伝正 丸山 茂夫 (東大院)

*Yoichi MURAKAMI, Erik EINARSSON, Tadao EDAMURA and Shigeo MARUYAMA
Dept. of Mech. Eng., The Univ. of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

Anisotropic optical absorption properties of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) are determined from a vertically aligned SWNT film for energy range 0.5 - 6 eV. Absorption peaks at 4.5 and 5.25 eV are found to exhibit remarkable polarization dependence, and have relevance to optical properties of graphite that have not yet fully been elucidated in the direction parallel to the c-axis. A method for determining a nematic order parameter for an aligned SWNT film based on the collinear absorption peak at 4.5 eV is presented, followed by the determination of the optical absorption cross-section.

Key Words : Single-walled carbon nanotubes, Anisotropy, Optical property, Absorption

1. 緒言

単層カーボンナノチューブ (SWNT) は、炭素原子の sp^2 結合からなるグラフェンシートを円筒状に丸めた一次元形状を有する材料である。その電子状態はナノスケールの一次元物質に特有な電子状態密度の鋭い発散、いわゆる van Hove 特異性を示し、グラファイトには見られない離散エネルギー準位 (サブバンド) を発現する。このサブバンド間のエネルギーが赤外～可視光に対応するため、現在、光通信用の可飽和吸収素子や赤外域でのナノスケール光子エミッタ/ディテクタなど、様々な光応用が提案されている。サブバンド間エネルギーは SWNT のカイラリティ (グラフェンシートの幾何学的な巻き方) で決まり、また SWNT の直径によって大まかに制御することが可能である。さらに SWNT は従来の光デバイス材料とは異なり一次元形状を有している為、その偏光依存の光特性を理解することができれば、極めて魅力的な偏光感受デバイスとなる。

しかしながら、そのサブバンド領域或いはより高いエネルギー領域での偏光吸収に関する理論的予想がある一方、実験的研究により解明を試みた例は極めて少く、これまで二報^(1,2)ほどあるのみである。しかし、これらの報告ではポリマーなどのマトリックス中に分散し磁場⁽¹⁾或いは機械的方法⁽²⁾により SWNT の配向を行っている為、配向度は高くなく、またマトリックス中の紫外吸収に阻害されて測定は 3.5 eV 以下の低エネルギー領域に限られていた。SWNT は 5 eV 付近に顕著な光吸収ピークを持ち、これが可視～赤外域に延伸しベースラインを形成していることは従来知られていたが、その偏光依存特性および物理的な由来は殆ど未解明であった。

本研究は SWNT の偏光依存光吸収特性を、0.5～6.0 eV の幅広い範囲において解明し、さらに紫外吸収の顕著な偏光依存特性とその由来を明らかにしたものである⁽³⁾。

2. 実験及び測定手順

両面が光学研磨された石英基板に、0.01 wt% の Co/Mo 混合酢酸塩エタノール溶液を用いたディップコート触媒担持法^(4,5)により、基板表面に触媒担持を行う。これを CVD チャンバーに入れ、アルコール CCVD 法^(6,7)により、基板表面に高密度垂直配向した SWNT 膜^(8,9)を合成する。偏光依存光吸収測定には分光光度計 (島津, UV-3150) を用い、試料側光路に赤外-可視-紫外偏光子を設置した。以下では、光の基板法線方向入射を $\theta = 0^\circ$ とし、電場ベクトルが基板回転軸に平行 (直交) する場合を s (p) 偏光と定義する。

3. 結果と考察

Figure 1 の挿入図に測定に用いた試料の断面 FE-SEM 写真を示す。HR-TEM による測定から、SWNT の直径分布は平均 ~ 2.0 nm、標準偏差 ~ 0.4 nm 程度であることが判っている⁽¹⁰⁾。そのラマンスペクトルから、十分高い質⁽⁸⁾及び異方性⁽¹¹⁾を有していることが確認されている。

Figure 1 は $\theta = 0^\circ$ から 45° まで 7.5° 間隔で測定した光吸収スペクトルで、光路長変化 ($\cos^{-1}\theta$) で規格化したものである。

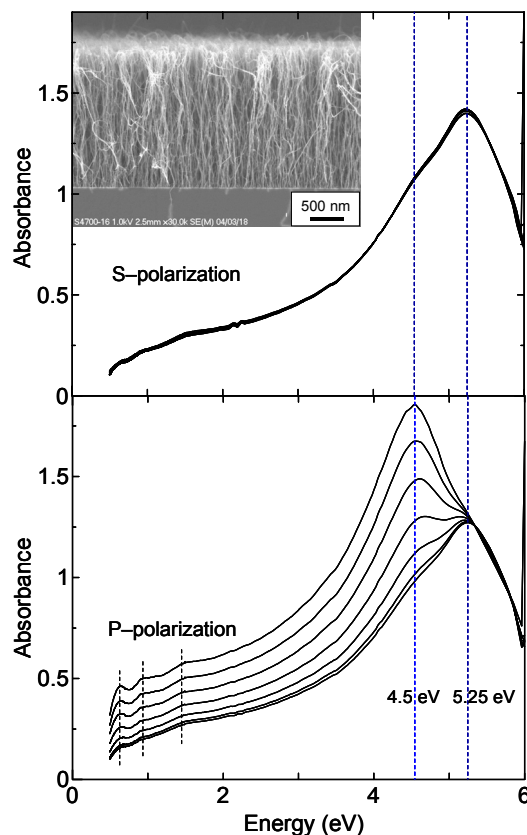


Fig. 1. Absorption spectra measured from a vertically aligned SWNT film. The incident angle θ was varied from 0° (bottom spectrum) to 45° (topmost spectrum) at a step of 7.5° . Polarizations are 's' (upper panel) and 'p' (lower panel) toward the substrate plane. Inset shows a cross-sectional FE-SEM image of the measured SWNT film.

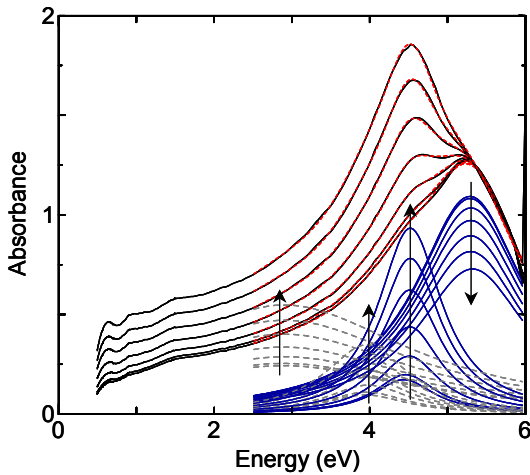


Fig. 2. Fitting of absorption spectra shown in the lower panel of Fig. 1 by four Lorentzian curves. Arrows indicate the change of each curve as θ changes from 0° to 45° . Red dotted lines represent the sum of the four curves.

s 偏光の場合には θ によらずほぼ同一となり、一方 p 偏光の場合には θ に顕著に依存しているが、これは文献(10)で複合双極子による光吸収モデルを構築し導出した通りである。

この p 偏光の結果より、3 eV 以下のサブバンド間吸収のみならず、4.5 及び 5.2 eV 付近の紫外域の光吸収構造が、非常に顕著な偏光依存性を示すことが見出された。従来の無配向 SWNT 膜を用いた光吸収或いは電子エネルギー損失分光 (EELS) の報告において、これらのピークは観察されていたが、その由来解釈は報告間で著しい不一致を示しており、またその偏光依存特性の検証も殆ど行われてこなかった。

そこで、これらのピーク位置が SWNT の直径或いは製法に殆ど依らない点に着目し、これらがグラファイトの光特性に由来すると考え、様々な sp^2 カーボン物質 (グラファイト、 C_{60} 等) の光吸収特性を調べた。その結果、4.5 及び 5.2 eV の吸収ピークがそれぞれ、 c 軸に直交方向のグラファイト誘電関数虚部の極大 $\text{Im}\{\epsilon_{\perp}\}$ (SWNT 軸に平行方向) 及び c 軸に平行方向の EELS 関数の極大 $\text{Im}\{-\epsilon_{\parallel}^{-1}\}$ (SWNT 軸に直交方向) に対応すると考えると、Fig. 1 の結果及び他の sp^2 カーボン物質との相関が矛盾なく説明できることを示した⁽³⁾。

この新たに得られた知見を用いることで、これまで定量評価法が確立されていなかった SWNT の物理的な「並びの度合い」、つまりオーダーパラメーター S の導出が可能となる。しかしここでは一次元複合双極子吸収を考えているので、軸に平行な双極子成分のみを抽出する必要がある。そこで Fig. 1 の結果を、文献(12)で示された SWNT 膜反射スペクトルに対するクラマース-クローニッヒ解析結果を元に、エネルギー位置と幅を固定した4個のローレンツ関数に分解をおこなった (Fig. 2)。最も顕著な変化を示す 4.5 eV の SWNT 軸に平行な吸収ピークの θ 依存性 (Fig. 3a) から、オーダーパラメーター $S \approx 0.75$ が求められた。さらに、得られた S と Fig. 1 から計算された各偏光ごとの SWNT の真性光吸収断面積 σ_{\parallel} および σ_{\perp} を Fig. 3b に示す。この結果から、3 eV 以下のサブバンド領域においても小さいが有意な大きさの σ_{\perp} が存在しており、これが SWNT 軸に直交する ~ 5.2 eV の π プラズモン吸収から寄与を受けていることが示された。なお Fig. 3b の σ_{\perp} の定量性については、本研究で用いた SWNT がバンドルを形成している為に、この場合には偏光解消効果が完全ではない点を考慮に入れる必要がある。

4. 結言

本研究では垂直配向した SWNT 膜を用いて 0.5 - 6 eV の広範囲で偏光依存光吸収測定を行い、SWNT の真性光吸収断面

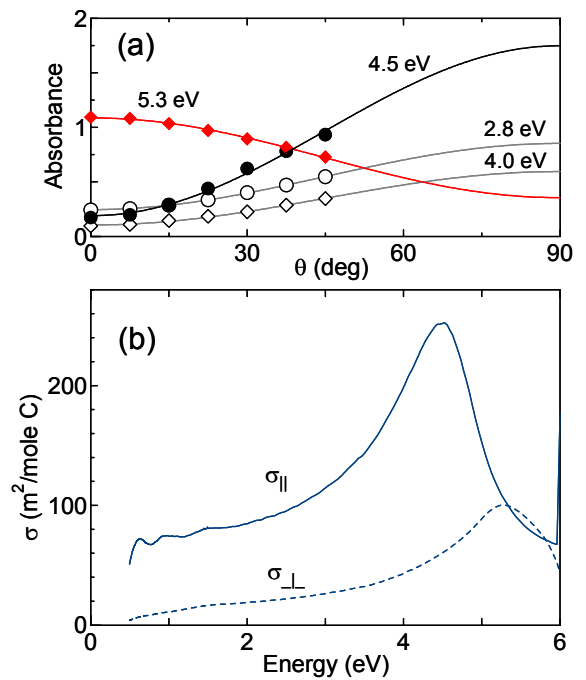


Fig. 3. (a) Dependence of each Lorentzian amplitude on θ . Curves fitted by $\sin^2\theta$ and $\cos^2\theta$ are also shown. (b) Calculated bare optical cross-sections parallel (σ_{\parallel}) and perpendicular to (σ_{\perp}) the SWNT axis.

積を偏光ごとに決定した。特に、紫外域の ~ 4.5 及び 5.2 eV 付近の顕著な偏光依存特性を見出し、グラファイト光物性との相関からその由来を説明した。

実用の点からは、これらの偏光依存ピークを利用して SWNT 膜のオーダーパラメーター、つまり「揃い具合」を簡便に定量評価が可能であることを示した。さらにこれら紫外域の光吸収ピークがグラファイトに由来していると考えられる点は、未だ (実験・理論ともに) 解明されていないグラファイトの c 軸平行方向の光物性を、SWNT を理想的なグラフェン円筒として扱うことで、単純な光透過計測によって検証するという重要な可能性を示唆している。

参考文献

- (1) M. F. Islam, et al., Phys. Rev. Lett. **93** (2004) 037404.
- (2) M. Ichida et al., Appl. Phys. A **78** (2004) 1117.
- (3) Y. Murakami et. al., Phys. Rev. Lett. **94** (2005) 087402.
- (4) Y. Murakami et. al., Chem. Phys. Lett. **377** (2003) 49.
- (5) Y. Murakami et. al., Jpn. J. Appl. Phys. **43** (2004) 1221.
- (6) S. Maruyama et. al., Chem. Phys. Lett. **360** (2002) 229.
- (7) Y. Murakami et. al., Chem. Phys. Lett. **374** (2003) 53.
- (8) Y. Murakami et. al., Chem. Phys. Lett. **385** (2004) 298.
- (9) S. Maruyama et. al., Chem. Phys. Lett. **403** (2005) 320.
- (10) Y. Murakami et. al., Carbon, submitted.
- (11) Y. Murakami et. al., Phys. Rev. B **71** (2005) 085403.
- (12) H. Lee et al., Jpn. J. Appl. Phys. **42** (2003) 5880.