

単層カーボンナノチューブの偏光依存光吸収特性

Polarization dependence of the optical absorption of single-walled carbon nanotubes

○正 村上 陽一 (東大院)

正 丸山 茂夫 (東大院)

Yoichi Murakami and Shigeo Maruyama, University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo

Polarization dependence of the optical absorption of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) is determined from the investigation of vertically aligned SWNT film for energy range 0.5 - 6 eV. It is found that UV absorption of SWNTs is made up of two peaks at 4.5 and 5.25 eV, which exhibit remarkable and different dependencies on incident light polarization. We developed an analytical pathway to determine nematic order parameter of a vertically aligned SWNT film utilizing the collinear absorption peak at 4.5 eV, and subsequently determined the bare (i.e. intrinsic) optical absorption cross-sections of SWNTs for both parallel and perpendicular light polarizations.

Key Words: Carbon Nanotubes, Polarization, Anisotropy, Optical Properties, Alcohol Catalytic CVD

1. 序論

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形を有する一次元材料である。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 (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すなわち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～可視光に対応している為、現在、光通信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、様々な光学応用が提案されている。また SWNT は一次元形状を有している為、その偏光依存光特性を解明・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になると期待される。

しかしながら、SWNT の偏光吸収特性については幾つか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・ゲルなどの母材中に SWNT を分散し磁場⁽¹⁾ 或いは機械的方法⁽²⁾ により配向をさせているため配向度は高くなく、また母材の紫外吸収により測定は 3.5 eV 以下の比較的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極大を有することが知られており、これが可視～赤外域に延伸して光吸収ベースラインを形成するため、SWNT の一次元形状を活用した光デバイス作成のためには、紫外部も含めた SWNT の偏光依存特性及びその物理的由来を明らかにすることが重要である。本研究は SWNT の偏光依存光吸収特性を 0.5～6.0 eV の幅広い範囲にわたり解明し、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. 実験および測定手順

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、両面光学研磨された石英基板に対し触媒担持を行う。これにアルコール CCVD 法^(6,7) により基板両面に高密度垂直配向した SWNT 膜^(8,9) を合成する。透過型電子顕微鏡による試料観察から、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明している⁽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。

偏光依存光吸収測定には分光光度計 (島津, UV-3150) を使い、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) する場合は s (p) 偏光と定義する (Fig. 1 中の模式図参照)。

ルが基板回転軸に平行 (直交) する場合は s (p) 偏光と定義する (Fig. 1 中の模式図参照)。

3. 測定結果と考察

Figure 1 に、基板片面当たり厚さ約 2.1 μm の垂直配向膜が生成された試料について $\theta = 0^\circ$ から 45° まで 7.5° 間隔で測定した光吸収スペクトルを、光路長変化 ($\cos^{-1}\theta$) で規格化した結果を示す。s 偏光の場合には θ によらず同一となり、一方 p 偏光の場合には θ に顕著に依存しているが、このような光吸収挙動は、垂直配向 SWNT 膜に対し構築された複合双極子吸収モデルにより説明することができる⁽¹⁰⁾。

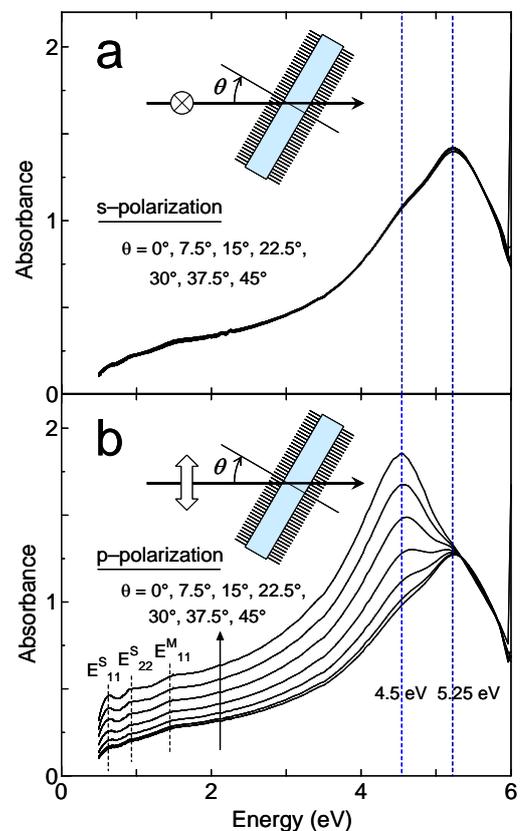


Fig. 1. Absorption spectra measured from a vertically aligned SWNT film. The incident angle θ was varied from 0° (bottom spectrum) to 45° (topmost spectrum) at a step of 7.5° . Polarizations are 's' (upper panel) and 'p' (lower panel) toward the substrate plane, as schematically described in each panel.

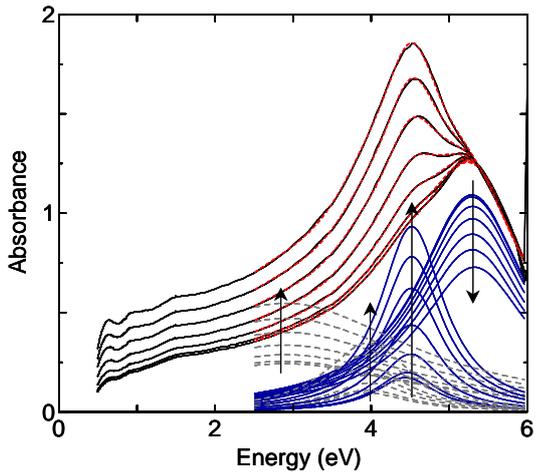


Fig. 2. Fitting of absorption spectra shown in the lower panel of Fig. 1 by four Lorentzian curves. Arrows indicate the change of each curve as θ changes from 0° to 45° . Red dotted lines (overlapping the measured spectra) represent the sum of the four curves.

Figure 1 に示す結果から、従来知られていた 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 付近の紫外吸収が非常に顕著な偏光依存性を示すことが見出された。従来の非配向 SWNT 膜を用いた光吸収或いは電子エネルギー損失分光 (EELS) の報告においても、これらのピーク成分は観察されていたが、偏光依存性の存在は知られておらず、またそれらの由来解釈は報告間で著しい不一致を示していた。

また、これら紫外吸収のピーク成分位置が SWNT の直径或いはその製法に殆ど依らないことから、これらの吸収はグラファイトの光特性に由来すると考えられる。そこで、様々な sp^2 カーボン物質 (グラファイト、 C_{60} 等) の光吸収特性との関連から、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 軸に平行方向のエネルギー損失関数の極大 $\text{Im}\{-\epsilon_{\parallel}^{-1}\}$ (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⁾。

グラファイトは 4.5 eV に著しい $\pi \rightarrow \pi^*$ バンド間吸収を有することが良く知られており⁽¹²⁾、また最近の計算からこれがブリルアンゾーン M 点での励起に対応する事が確認されている⁽¹³⁾。従って、従来 SWNT の π プラズモンであるとされてきた 4.5 eV での吸収は SWNT 軸に平行方向の $\pi \rightarrow \pi^*$ バンド間遷移と考えるのが妥当であり、5.2 eV 付近のピークが Venghaus によるグラファイトに対する電子エネルギー損失分光の結果⁽¹⁴⁾からも SWNT 軸に直交方向の π プラズモンと考えるのが妥当である。

この知見を用いて、これまで定量評価法が確立されていなかった SWNT の物理的な配向度合い、つまりオーダーパラメーター S の導出が可能となる。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(15)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チ解析結果を元に、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 のローレンツ吸収ピークの θ 依存性 (Fig. 3a) から、オーダーパラメーター S が ≈ 0.75 と計算される^(3,10)。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.

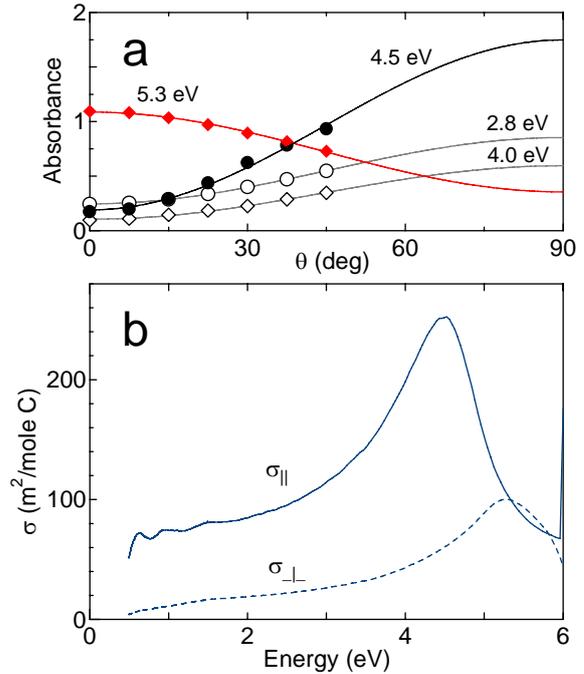


Fig. 3. (a) Dependence of each Lorentzian amplitude on θ . Curves fitted by $\sin^2\theta$ and $\cos^2\theta$ are also shown. (b) Calculated bare optical cross-sections parallel (σ_{\parallel}) and perpendicular to (σ_{\perp}) the SWNT axis.

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 π プラズモン吸収 (~ 5.2 eV) から寄与を受けていることが見出された。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. まとめ

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物理的由来を説明した。工学的な点からは、これらの偏光依存ピークを利用することにより垂直配向 SWNT 膜のオーダーパラメーター、つまり配向の度合いを簡便に定量評価する方法を見出した。

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, **43** (2005) 2664.
- (11) Y. Murakami et al., Phys. Rev. B **71** (2005) 085403.
- (12) E.A. Taft et al., Phys. Rev. **138** (1965) A197.
- (13) A.G. Marinopoulos et al., Phys. Rev. B **69** (2004) 245419.
- (14) H. Venghaus, Phys. Stat. Solidi B **71** (1975) 609.
- (15) H. Lee et al., Jpn. J. Appl. Phys. **42** (2003) 5880.