

## 光吸収分光法による単層カーボンナノチューブの評価手法開発 1

○齋藤 毅, 大森滋和, Bikau Shukla, 湯村守雄, 飯島澄男  
(産総研ナノチューブ応用研究センター)

【序】単層カーボンナノチューブ (SWCNT) において、その直径と近赤外領域の許容な光学遷移に相関関係があることや、半導体型と金属型でそれぞれ特性吸収帯を有することから、SWCNT の有効な評価手法として光吸収分光法がこれまでたびたび用いられてきた。特に直径評価に関しては、上記の定量的な相関関係は理論的にも古くから調べられてきたことから特に有効であると考えられるが、これまで広い直径範囲で様々な制御された SWCNT が得られにくかったことや、直径制御性も低かったことから、十分に検証されるには至っていなかった。近年、我々は主に 2 種類の炭素源の精密な制御による SWCNT の直径制御合成法として改良直噴熱分解合成法 (eDIPS 法) の開発を行ない、直径 1 ~ 2 nm 程度の直径範囲で様々な直径の SWCNT を作り分けることができるようになってきた<sup>1)</sup>。そこで本研究では、eDIPS 法で合成した様々な直径の SWCNT に関して光物性の基礎特性である光吸収特性を紫外～赤外の広いエネルギー範囲にわたって検討し、それぞれの電子遷移ピーク位置と直径との相関関係を明らかにして直径評価のための指針を得ることを目的とし、さらに紫外領域の吸収についても検討を行った。

【実験】eDIPS 法において異なる条件で合成した 5 種類の SWCNT (A-E) に関して、平均直径を得るために透過電子顕微鏡 (TEM) 観察を行った (JEOL, JEM1010F)。得られた直径のヒストグラムを図 1 に示す。ガウス型曲線によるカーブフィッティングを行い、このピーク位置を平均直径と定義すると、これらの SWCNT 試料は平均直径が 1.2-1.8 nm の範囲におよそ 0.1-0.2 nm 間隔で異なっていることが示された。

光吸収スペクトル測定用の SWCNT 分散液および SWCNT 薄膜試料は以下のように調製した。1 mg の SWCNT を濃度 1 wt% のコール酸ナトリウム (SC) もしくはカルボキシメチルセルロースナトリウム塩 (CMC) の重水溶液 20 g に加え、超音波ホモジナイザー (SONICS VCX500) を用いて分散した。分散条件は出力 200 W でオン 1 秒 オフ 2 秒のパルスで 30 分間超音波照射した。それぞれの分散液は 127600 × g で 2.5 時間遠心分離 (日立工機、CP 100MX、P56ST スウィングローター) を行って上澄みを分取した。SC で分散した上澄み液を分散液試料として使用した。また、CMC を用いて分散した上澄み液をガラス基板上にキャスト成膜して薄膜試料を得た。

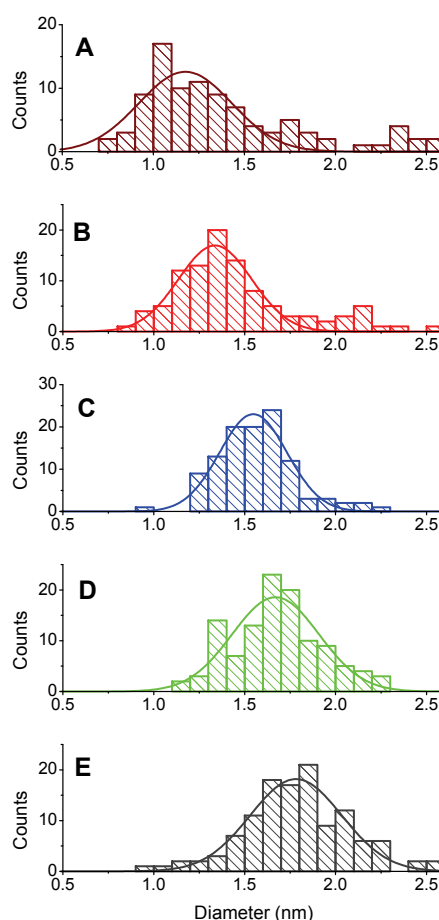


図 1. eDIPS 法で合成した SWCNT 試料 (A-E) の直径ヒストグラム。

【結果と考察】平均直径の異なる SWCNT (A-E) の分散液試料と薄膜試料の光吸収スペクトルを図2および図3にそれぞれ示す。直径が細くなるに従って (E→A) フェルミ準位近傍の van Hove 特異点間の各種電子遷移が高エネルギー側に観測されることを確認した。薄膜試料の光吸収スペクトルから得た各種電子遷移のピーク位置をそれぞれの平均直径の逆数に対してプロットしたものを図4に示す。各種電子遷移エネルギーと直径の逆数との間に明瞭な比例関係がみられ、この結果から下記の相関関係式を得た<sup>2)</sup>。

$$E(S_{11}) = 0.962 / d_m \quad (1)$$

$$E(S_{22}) = 1.73 / d_m \quad (2)$$

$$E(M_{11}) = 2.60 / d_m \quad (3)$$

これらの式を用いることによって、従来から用いられてきたラマン分光法と同様か、それよりも比較的広い直径範囲で光吸収分光法によって直径を評価することが可能であると考えられる。

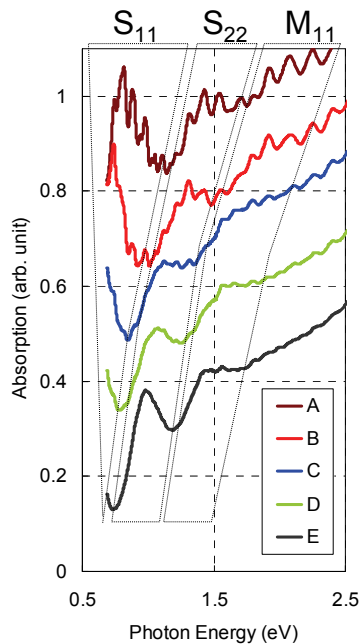


図2. 分散液試料の光吸収スペクトル。

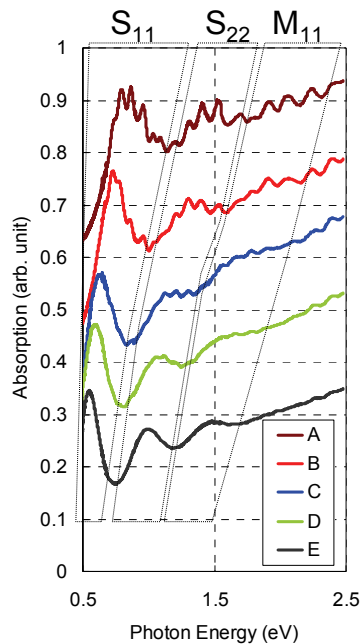


図3. 薄膜試料の光吸収スペクトル。

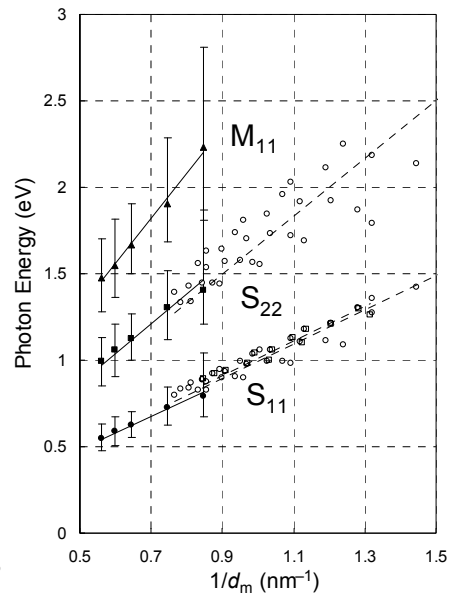


図4. 直径と電子遷移ピーク位置との相関関係。

更に、紫外領域に見られる吸収ピークにも、直径によって s 性が異なることに由来する考えられるピークシフトを確認した。本発表ではこれらの結果に関しても議論する。

## Reference

- (1) T. Saito, S. Ohshima, T. Okazaki, S. Ohmori, M. Yumura, and S. Iijima, *J. Nanosci. Nanotech.* **8**(2008)6153.
- (2) T. Saito, S. Ohmori, B. Shukla, M. Yumura, and S. Iijima, *Appl. Phys. Express*, **2**(2009)095006.