

単層 CNT における遠赤外吸収特性機構の解明

(TASC¹, AIST²) 森本崇宏^{1,2}、鄭淳吉^{1,2}、岡崎俊也^{2,1}Mechanism of Far-Infrared Absorptions of Single-Walled Carbon Nanotubes
(TASC¹, AIST²) Takahiro Morimoto^{1,2}, Soon-Kil Joung^{1,2}, Toshiya Okazaki^{1,2}

カーボンナノチューブ (CNT) の光学特性は、特に低周波数帯である遠赤外 (FIR) からテラヘルツ (THz) 領域の広帯域に渡って、強い吸収特性を持つ事が以前より知られており [1]、その起源について、長い間議論が続いている。CNT はそのグラフェンシートを丸めた構造により、フェルミ面近傍において、歪みによる微細な電子構造の変化を受ける。ミニギャップと呼ばれるこの現象は、金属 CNT での STM 測定により、CNT 直径に強く依存する事が既に報告されており [2]、ちょうど FIR 領域に当たる数十 meV オーダーの大きさを持つ事から、前述の低周波数帯における吸収はミニギャップによるものであるとの主張がある [3]。一方、CNT の幾何構造、とくに長軸方向の長さに着目した議論もあり、それがアンテナ効果 [4,5] である。μm 長の CNT における基底プラズモンモードが、THz から FIR 領域に相当し、こちらは直径ではなく CNT 長さに依存するという大きな違いがある。しかし実際の測定においては、試料作製段階での超音波処理や熱・酸化処理により、CNT 試料の直径や長さ分布が変化することは広く知られており、同一試料での直径・長さ分布の変化と、FIR 吸収ピークの慎重な比較・検討が必要となる。

各測定試料は、異なる成長方法で作製された CNT それぞれについて、超音波処理時間の異なる分散液を調整し、それらを吸引濾過したのちに、高抵抗 Floating Zone (FZ) Si 基板上へ転写する事で作製した。それぞれの試料について、FT-IR、時間領域テラヘルツ分光 (THz-TDS)、Raman 分光、UV 吸収、AFM 測定を行う事で、同一試料における吸収特性変化・直径変化・長さ変化を一貫して測定している。用いた CNT の成長方法としては、アークプラズマジェット (APJ) 法・改良直噴熱分解合成 (e-DIPS) 法・スーパーグロース (SG) 法・HiPCo 法の試料を用いており、これらにおける長さ・直径分布は異なるが、FIR 吸収ピーク特性変化は成長方法によらず一定であった。

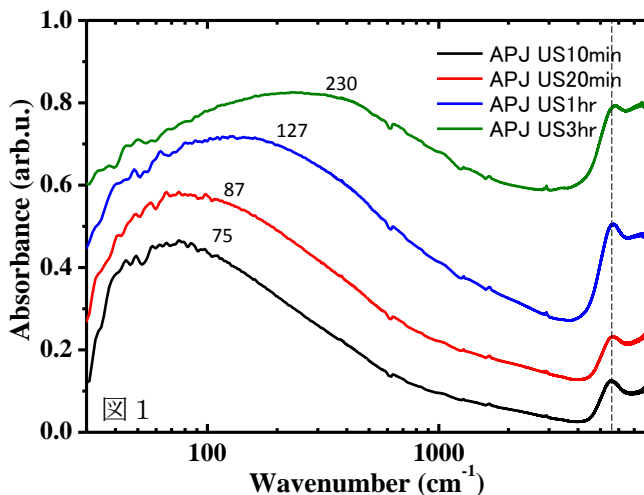
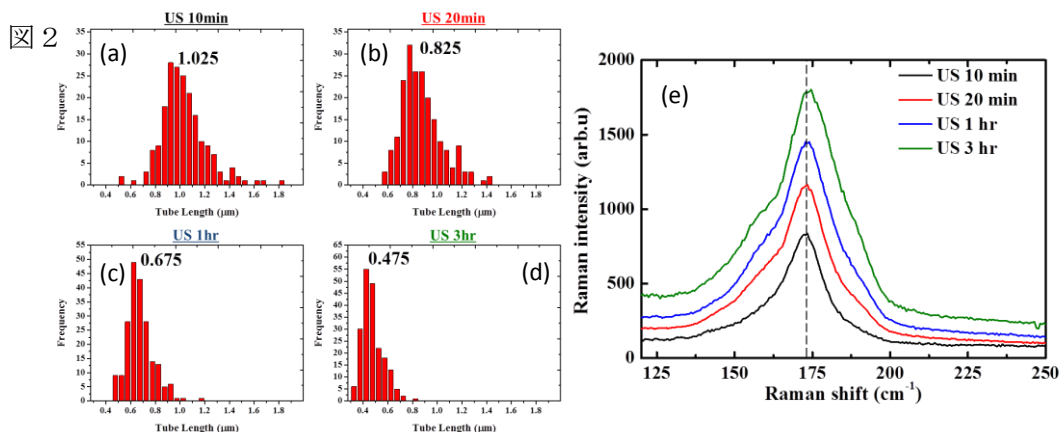
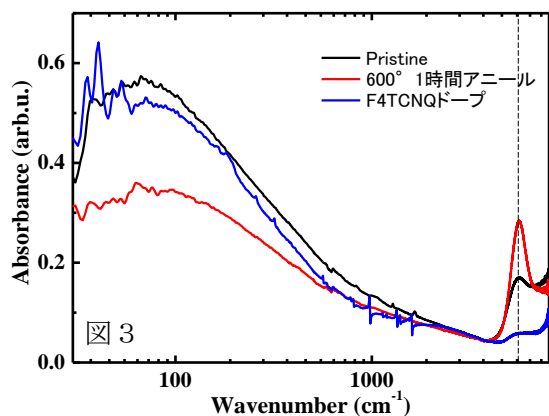


図 1 は、FT-IR・THz-TDS を用いて測定された、APJ 法 CNT の FIR 吸収スペクトルである。数 cm^{-1} ~ 1000cm^{-1} の低波数領域の広範囲にわたって、明瞭な吸収ピークが見られ、超音波処理時間を長くするにつれて、高波数側へとシフトしていることが分かる。また、高波数側 (6000cm^{-1} 付近) には半導体 CNT の S1 ピークも確認でき、そのピーク位置が不変であることから、直径分布も超音波処理で変化していない事が示唆される。



測定試料の長さ・直径分布をさらに詳細に調べるために、同一試料について AFM 測定と Raman 分光測定を行い、その結果を示したのが上図 2 である。(a)~(d) は各超音波処理時間における AFM 測定から求めた CNT 長さのヒストグラムである。初期には中央値で $1.0 \mu\text{m}$ 付近にあった長さ分布は、超音波処理による破断により徐々に短くなり、3 時間処理を行った試料では半分以下にまで短尺化されている。CNT 長さが短尺化される事で、アンテナ効果における基底プラズモンモードの共鳴周波数は、高波数側へシフトする事が予想されるが、図 1 での吸収ピークのシフトもこれと一致する結果となっている。また、図 2 (e) に示したのは、それぞれの試料での Raman 測定による RBM ピークである。励起波長 532nm で励起した RBM モードは、超音波処理後もほとんどシフトが起きておらず、先ほど示した FT-IR 測定での S1 ピークの位置の変化とも一致する。しかし、この Raman 測定の RBM ピークは、あくまで共鳴条件下での一部の CNT の RBM 変化であるため、念のため同一の試料について UV 吸収を用いた S1 ピーク位置の測定も同時に行っているが、こちらについても FT-IR・Raman 測定同様にピーク位置が変化していないことを確認している。これらの結果から FIR における CNT 吸収ピークは、試料の直径変化ではなく、CNT の長さ変化を反映したものである事が強く示唆される。



左図 3 に示したのは、APJ 試料の 600°C 1 時間アニール前後・F4TCNQ ドーピング前後それぞれの吸収特性変化である。アニールによる吸着分子の脱離により、S1 ピークは大きく回復した後、F4TCNQ による強いケミカルドーピング効果によって大きく減少する。この時 FIR における CNT 吸収ピークは、S1 ピークの減少とは反対に、大きく成長していることが分かる。これは、フェルミ面近傍におけるミニギャップ等の微細な電子構造ではなく、CNT 試料全体の導電率に強く依存していることを示唆しており、これまで述べた長さ依存するアンテナ効果であるとの解釈とも矛盾の無い結果となっている。

[1] A. Ugawa *et al.*, *PRB*, **60**, R11305, (1999). [2] Min Ouyang *et al.*, *Science*, **292**, 702, (2001). [3] C. L. Kane and E. J. Mele, *PRL*, **78**, 1932, (1997). [4] M. E. Itkis *et al.*, *Nano Lett.*, **2**, 155, (2002). [5] N. Akima *et al.*, *Adv Mater.* **18**, 1166, (2006). [6] T. Nakanishi and T. Ando, *JPSJ*, **78**, 114708, (2009).