

### THz 領域におけるカーボンナノチューブのプラズモン共鳴

(産総研・ナノチューブ応用\*, 単層 CNT 融合新材料研究開発機構\*\*)

○岡崎俊也<sup>\*,\*\*</sup>、森本崇宏<sup>\*\*</sup>

#### Plasmon resonance of carbon nanotubes in the THz region

(AIST,<sup>\*</sup> TASC<sup>\*\*</sup>) Toshiya Okazaki<sup>\*,\*\*</sup>, Takahiro Morimoto<sup>\*\*</sup>

#### 1. 緒言

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 での走査型トンネル分光 (STS) 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、これまで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信じられてきた [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。そこで我々は超音波処理により、直径分布を一定に保ったまま、CNT 長さのみを変化させた試料を調整し、測定をおこなった。

#### 2. 実験

測定に用いた CNT 試料は、アークプラズマジェット (Arc) 法・改良直噴熱分解合成 (e-DIPS) 法・スーパーグローブ (SG) 法・HiPCo 法によって合成されたものである。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。

#### 3. 結果および考察

図 1 は、Arc-CNT の各超音波処理時間における原子間力顕微鏡 (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まで短尺化されている。

次に、超音波処理が直径分布に及ぼす影響を共鳴ラマンおよび紫外・可視・近赤外 (UV/Vis/NIR) 吸収測定により、おこなった。ラマンスペクトルにおける呼吸モードおよびバンド間遷移に起因する吸収ピークは共に、そのピーク位置およびスペクトル形状がほとんど変化しておらず、今回もちいた超音波処理によって CNT の直径分布が変化していないことがわかった。

一方、図 2 に異なった超音波処理時間の Arc-CNT 試料から得られた FIR-THz スペクトルを示す。CNT 長さが短くなるにつれて、ピーク位置は明瞭な高波数シフトを示した。この結果は、FIR ピーク位置が CNT 長さとは密接な関連があることを示しており、チューブ長に共鳴した励起光によるプラズモン吸収 [5] で有ることを強く示唆している。本講演では、詳細な実験データと共に、様々な CNT における CNT 長と品質 (欠陥) との関連性についても報告する予定である。

#### 4. 結論

今回の一連の実験結果から、FIR-THz 領域に観測される CNT の吸収は、CNT の 1 次元プラズモン共鳴であることがわかった。なお、この成果は、独立行政法人新エネルギー産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託業務の結果得られたものです。

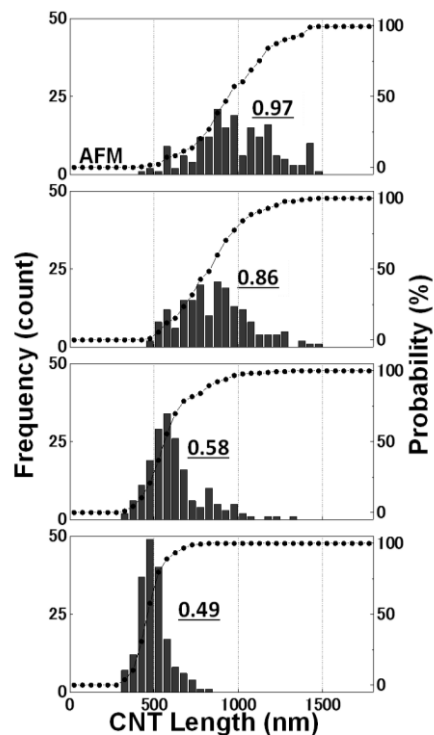


図 1. AFM 観測により算出した CNT 長さのヒストグラム. 上から超音波処理時間が 10 分、20 分、1 時間、3 時間.

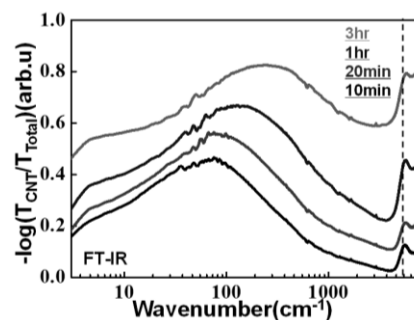


図 2. Arc-CNT 試料から得られた FIR-THz スペクトルの超音波処理時間依存性 (下から 10 分、20 分、1 時間、3 時間).

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