

カーボンナノチューブメタ材料のテラヘルツ応答

古田寛 Adam Pander, 中嶋誠

高知工科大学、大阪大学レーザー科学研究所

はじめに

カーボンナノチューブ (CNT) は、グラフェンシートによる同心円筒状構造の炭素同素体で、軸方向への電流耐性や熱伝導性に優れる。CNT が基板上に高密度垂直配向成長した CNT フォレストの構造異方性を表す面白い特徴として、CNT 軸方向からの入射光に対し幅広い波長での光学・電磁場吸収に優れ、紫外から赤外領域で光吸収率が 0.98 - 0.99 と黒体に最も近い材料として応用に期待が寄せられている。Titova らは基板に水平配向配置した CNT にフェムト秒パルスレーザーを照射し、CNT 軸方向に偏光したテラヘルツ波放出を報告し、CNT の一次元性異方性、非線形光学特性は、新機能を発現するメタ材料の構成要素として非常に有望である。

熱エネルギー回生に、メタサーフェスを利用する場合には、吸収効率を挙げなければならない課題があり、CNT フォレスト黒体は吸収率の高さからナノロッドメタ材料電極材料として有望な材料と言える。我々は、CNT フォレストをメタ材料形状にパターンニングした CNT メタ材料を作製[1]し、スプリットリング型レゾネータ (SRR) 電極構造で、SRR 形状により光反射が減少する現象を見出し、SRR 容量結合による CNT での光吸収増大と説明した[1]。また、霜柱状 CNT フォレストをフィッシュネット穴あけ加工することで、赤外反射、透過率がともに大きく減少し、フィッシュネット形状の炭素導電膜電極構造体により、入射電磁波が高効率に吸収され、赤外光の高効率吸収が起きていると結論した[2]。熱エネルギー回生用電極への応用に向けては、特定波長の電磁波に反応するメタ材料電極が必要であり、CNT 成長密度および配向性を制御する課題がある。

本研究では、CNT フォレストについて、テラヘルツ吸収・赤外線・可視光の光学特性を明らかにすることで、CNT フォレストを用いた熱材料の基礎特性を明らかにすることを研究の目的とした。

方法

配向性が異なり高さを 20 μm にそろえた CNT フォレストを合成した。断面 SEM 観察により配向性を評価し、積分球を用いて UV/VIS 全反射スペクトルを評価した[1]。CNT を完全導体と仮定し、CNT 配向性の異なる CNT フォレストをモデル化し、FDTD

計算プログラム MEEP を用いて、反射率・透過率を計算し実験結果と比較した。

結果と考察

図 1 に、断面 SEM 像を示す。図中(d, f, h)は配向性が高く、その他は配向性が低かった。UV/VIS 全反射スペクトルと比較すると、配向性の低い試料は可視域長波長領域での反射率が高く、配向性の高い試料は紫外から可視に至る全領域で反射率が高くなった。

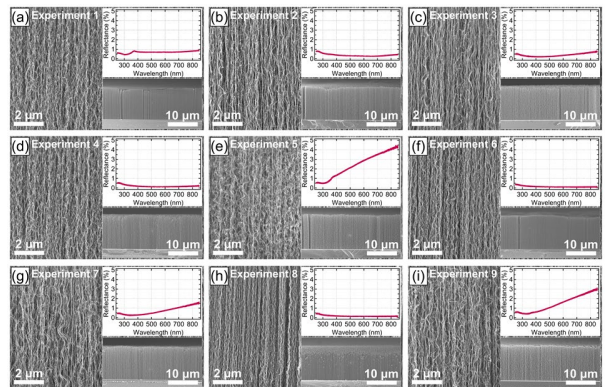


図 1. 高さ20 μm に調整し合成したCNTフォレストの断面SEM像と紫外可視全反射率スペクトル[1]

図 2 に、カーボンナノチューブを導体とし、入射光電界方向 E_z に対する配向性(軸の配向方向 x, y, z をそれぞれ A_x, A_y, A_z と表す)を(a) $E_z \perp A_x$ (b) $E_z \perp A_y$ (c) $E_z \parallel A_z$ としたときの、透過率、反射率、吸収率スペクトルを示す。垂直配向CNTは(a) $E_z \perp A_x$ に対応し、短波長から長波長に至るまで、反射率の低いCNTフォレストの特徴をよく表した反射スペクトルが得られた。高い配向性を持つCNTフォレストは高い吸収率、低い反射率を持つことが知られている。どの配向性でも吸収率が低く得られているのは、CNTの導電性を理想的な導体と仮定し計算しているためである。(a)の垂直配向CNTフォレストでの低い反射率が、CNTの軸への光の反射が、基板方向に向かって進み、反射することができないことをよく表している。そして、(c)の入射光とCNT軸方向が平行して配置されているケースについて、100nm以上の長波長において、反射率が上がっており、入射光の振動電界に、CNT軸上の電子が追従するプラズモンによる反射であると考えた。低い配向率を持つCNTフォレストについて、長波長側で

反射率が上がる計算結果が、図1に示した全反射率の、低配向CNTフォレストが示した、長波長領域での高い反射率スペクトルをよく説明した。CNTフォレスト内には様々な配向性を持つCNTが含まれており、低い配向性のCNTフォレストには、基板に平行な、つまり入射電界と平行なCNTの成分が多く含まれているため、低配向CNTの長波長領域での反射率の上昇をもたらされたと考えた。

M. Nakajima, and H. Furuta, “Optical reflectance of patterned frost column-like CNT forest for metamaterial applications”, *Diam. Relat. Mater.* 83 (2018) 196-203.

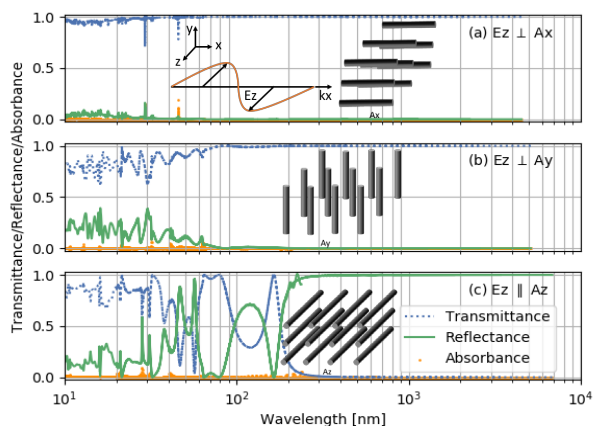


図2. 配向性の異なる CNT フォレストの透過/反射/吸収率スペクトル (a) $E_z \perp A_x$ (b) $E_z \perp A_y$ (c) $E_z // A_z$

まとめ

高さをそろえ配向性の異なるCNTフォレストの全反射率を測定し、基板に対し垂直に配向した高配向CNTは、紫外から可視にわたり低い反射率が得られ、低い配向性のCNTフォレストは長波長領域での反射率の上昇を測定した。FDTD計算により、垂直配向CNTフォレストでは、反射光の方向が基板方向に限定されるため反射率が低く、基板に平行方向に配向した(ランダムCNT)フォレストでは、CNT軸上でのプラズモン形成により、長波長領域での反射率が上昇したと結論した。

謝辞

高知工科大学大学院基盤工学コースを卒業された宮地弘樹氏には実験に尽力いただいたので深く感謝申し上げます。本研究の一部は大阪大学レーザー学研究所共同利用研究 2018-B2FURUTA の支援を受けて行ったので深く感謝申し上げます。本研究の一部は科研費基盤 C(JP 17K06205) の支援を受けた。

引用文献

- [1] A. Pander, K. Ishimoto, A. Hatta, and H. Furuta, “Significant decrease in the reflectance of thin CNT forest films tuned by the Taguchi method”, *Vacuum* 154 (2018) 285-295.
- [2] H. Miyaji, A. Pander, K. Takano, H. Kohno, A. Hatta,