ポリマー中に分散させた単層カーボンナノチューブの

発光の温度依存性

甲南大院自然科学A, 甲南大量子ナノ研B, 首都大学東京理C, 産総研ナノテクD 迫田哲 A, 市田正夫 A,B, 宮田耕充 C,D, 片浦弘道 D, 安藤弘明 A,B

Temperature dependence of luminescence spectra in single-walled carbon nanotubes dispersed in polymers

S. Sakoda^A, M. Ichida^{A,B}, Y. Miyata^{C,D}, H. Kataura^D, and H. Ando^{A,B}

^AKonan Univ., ^BKonan Univ. QNL., ^CTokyo Metropolitan Univ., ^DAIST.

Abstract

We have investigated temperature dependence of luminescence spectra in single-walled carbon nanotubes (SWNTs) dispersed in various polymers, polyvinylalchol, gelatin, and carboxymethylcellulose. The temperature shifts of luminescence peaks energies for individual SWNTs temperature depend on the chirality and host polymers. This result suggests that the transition energies of SWNTs are determined by both temperature and pressure induced by the frozen polymers.

§1.はじめに

単層カーボンナノチューブは、通常 の薄膜試料では発光は観測されない。 しかし、界面活性剤によりミセル化し た単層カーボンナノチューブでは、半 導体チューブの第一遷移に対応した 共鳴発光が観測でき、幾つかの発光ピ ークが現れる。このピークはそれぞれ 単一の構造(カイラリティー)を持った チューブからの発光である[1]。

我々は、これまでにミセル化した単 層カーボンナノチューブをポリマー ールアルコール(PVA)、ゼラチン

に分散させた試料について発光の温 度依存性を測定し、温度上昇と共に、 発光ピークが低エネルギーシフトし、 それが電子格子相互作用に起因する ことを報告している[2]。一方ナノチュ ーブの発光はまわりの環境に強く依 存するので[3]、まわりのポリマーの種 類によっても発光が大きな影響をう けることが予想される。

本研究では、HiPco 法で作製した単 層カーボンナノチューブを、ポリビニ (Gelatin)、カルボキシルメチルセルロ ース(Na-CMC)の3種類のポリマーに 分散させ、単層カーボンナノチューブ の発光の温度依存性のポリマーによ る違いについて調べた。

§2.実験方法

実験には単層カーボンナノチュー ブを PVA、Gelatin、Na-CMC の3種 類のポリマー中に分散させた試料を 用いた。HiPco 法で作製した単層カー ボンナノチューブをミセル化したも のを PVA と混合し石英基板に垂らし 1日乾燥させた(HiPco/PVA)。同様に HiPco 法で作成した単層カーボンナ ノチューブをミセル化したものとゼ ラチン水溶液を混合し石英基板に垂 らし、1日乾燥させた(HiPco/Gelatin) [4]。HiPco法で作製した単層カーボン ナノチューブを Na-CMC と D₂O を 混ぜ、超音波処理を5時間し、遠心分 離機に 6 万 G で 5 時間処理したもの を石英基盤に垂らし、1日乾燥させた (HiPco/Na-CMC)[5]

作成した3種類の試料を用いて発光 スペクトルの温度依存性を測定した。 励起光源としてヘリウムネオンレー ザ(波長 633nm)を用い、検出器には分 光器と窒素冷却型InGaAs検出器を用 いて発光スペクトルの測定を行った。

§3.結果と考察

図 1(a)、(b)、(c)は各試料の発光ス ペクトルである。HiPco/PVAでは0.95、 1.05、1.15、1.20eVに発光ピークが

(a)HiPco/PVA



図 1(a)HiPco/PVA (b)HiPco/Geratin (c) HiPco/Na-CMC 試料の 発光スペクトルの温度依存性

観測され、これらは(7,5)、(10,2)、(12,1)、 (13,2)のカイラリティーを持つチュー ブからの発光が観測される[6]。

HiPco/Gelatin と HiPco/Na-CMC で は(7,5)、(12,1)、(13,2)のカイラリティ ーを持つチューブからの発光が観測 される。HiPco/PVAの発光スペクトル は高温になると発光強度が弱くなっ ている。破線は各温度、各試料で発光 スペクトルの形状を解析したもので ある。ガウス型関数の重ね合わせとし てスペクトル形状は再現できた。この ことは、同じ構造を持つチューブでも、 個々に異なる遷移エネルギーを持っ ていて、それが分布していることを示 している[2]。

図2(a),(b),(c)は各試料の発光ピーク エネルギーと温度との関係である。単 層カーボンナノチューブは高温にな ると発光ピークエネルギーが低エネ ルギー側にシフトするという報告が ある[2]。電子-格子相互作用が弱結合 の場合、遷移エネルギー*E*(*T*)は

 $E(T) = E(0) - \angle \coth(\hbar \,\omega / k_B T) \qquad (1)$

と表される。ここで、⊿は定数、hω は結合するフォノンのエネルギー、k_B はボルツマン定数である。単層カーボ ンナノチューブではラジアル・ブリー ジング・モード(RBM)が結合すること が報告されている[2]。図2の実線はそ れぞれのチューブにおける RBM を用 いて計算した(1)式の理論曲線である。 HiPco/Na-CMC では3個のピークエ ネルギーが共に低エネルギー側にシ



試料の発光ピークエネルギー

フトしていて(1)式で良く再現されて いる。 一方 HiPco/PVA と HiPco/Gelatin では(13,2)、(12,1)のピ ークは高エネルギー側にシフトして いる。HiPco/PVA では(7,5)、(10,2) とHiPco/Gelatinでは(7,5)のピークが 低エネルギー側にシフトしており、チ ューブによって異なっている。これら の結果は、遷移エネルギーが温度変化 だけで決まっているではないことを 示している。カーボンナノチューブに 圧力をかけると低エネルギー側にシ フトすることが報告されている[7]。低 温ではポリマーが凍結し、そのことに よりチューブに圧力がかかることが 考えられる。HiPco/PVAと HiPco/Gelatin の低温部では圧力によ りピークエネルギーがシフトしたと 考えられる。

§4.まとめ

今回単層カーボンナノチューブを PVA、Gelatin、Na-CMCの3種類の ポリマーを用いて発光スペクトルを 測定し、ポリマーの発光温度依存性に ついて調べた。各温度、各試料で測定 した発光スペクトルはガウス関数の 重ね合わせとして再現できた。発光ス ペクトルの温度依存性を調べたとこ ろ、HiPco/Na-CMC ではすべてのピ ークエネルギーが低エネルギー側に シフトしている。一方で HiPco/PVA とHiPco/Gelatinの発光スペクトルか らチューブ直径によりピークエネル ギーのシフト方向が違うことがわか った。ことから、温度変化以外に低温 でポリマーが凍結しチューブに圧力 がかかりピークエネルギーがシフト したと考えられる。

参考文献

- [1]S. M. Bachilo, Science, 298, 2361 (2002).
- [2]M. Ichida, I. Umezu, H. Kataur, M. Kimura, S. Suzuki, Y. Achib, and H. Ando, J. lumin., 112, 287 (2005).
- [3]J. Lefeberve, P. Finnie, and Y.Homma, Phys. Rev. B, 70, 045419 (2004).
- [4]Y. Kim, N. Minami, and S. Kazaoui, Appl. Phys. Lett., 86, 073103 (2005).
- [5]N. Minami, K. Miyashita, Y. Kim,S. Kazaoui and B. Nalini, Appl.Phys. Lett., 88, 093123 (2006).
- [6]M. Bachilo, S. Strano, C. Kittrell,H. Hauge, E. Smalley, R .Bruce,Science, 298, 2361, (2002).
- [7]S. Kazaoui, N. Minami, H. Yamawaki, K. Aoki, H. Kataura, and Y. Achib, Phys. Rev. B, 62, 3 (2000).