

単層カーボンナノチューブのラマン及び PL 同時測定

村上俊也^A, 木曾田賢治^B, 西尾弘司^A, 一色俊之^A, 播磨弘^A

京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科^A

和歌山大学教育学部^B

Simultaneous observation of Raman and PL spectra from single-walled carbon nanotubes

Toshiya Murakami^A, Kenji Kisoda^B, Koji Nishio^A, Toshiyuki Isshiki^A, and Hiroshi Harima^A

Department of Electronics and Information Science, Kyoto Institute of Technology, Kyoto^A

Physics Department, Wakayama University, Wakayama^B

We have performed simultaneous Raman and photoluminescence (PL) measurements on dispersed single-walled carbon nanotubes (SWNT). The Raman and PL simultaneous observation enables us to carry out the in-situ observation in changing environment around samples. We observed the aggregation process of SWNT using Raman scattering and PL measurement simultaneously. We found that Raman and PL spectra changed with the time elapsed during aggregation. PL peak shifted by 10-20 meV and G band shifted by 2 cm^{-1} derived from the aggregation of SWNT, while RBM spectra did not shift. Our system has advantages for measuring environmental effect of SWNT because the effect is important for the SWNT character.

1. はじめに

単層カーボンナノチューブ(SWNT)のデバイス応用へ向けて、カイラリティーの制御が必要であると共に、詳細な評価手段の確立が必須である.[1] ラマン散乱とフォトルミネッセンス(PL)は SWNT の直径分布、カイラリティー分布、純度の評価が可能なことに加えて、電子やフォノンの状態の情報を含んでいるため、これらの測定は SWNT の性質を評価する手法として非常に有用である. SWNT の特性は周囲の環境に影響され、気体種や液体種などに依存してバンドギャップがわずかに変化することが報告されている.[2-4] 本研究では、SWNT 試料の同じ場所からのラマンスペクトルと PL スペクトルを同時に測定する手法(ラマン及び PL 同時測定法)の確立を行った. この測定手法は SWNT 回りの環境変化に伴う SWNT の物性変化のその場観察が可能である. ここでは、ラマン及び PL 同時測定法を用いて SWNT 分散溶液の乾燥過程(つまり SWNT の凝集過程)[5]に伴うスペクトルの変化を評価する.

2. 実験

SWNTは炭素源にエタノールを用いたCVD法によって作製した. 触媒にCoとFe, 担持体にMgO粒子を用いた. CoやFeは触媒と担持体の重量の合計の2.5wt%にした. SWNTの成長条件は850°Cで30分間行った. 作製後のSWNTの直径分布は、透過型電子顕微鏡観察やラマン

散乱分光法による評価から0.75-1.5 nmである.[5] 作製直後のSWNTはバンドルを形成しているため、PL測定を可能にするために以下のような手順でSWNTの孤立分散溶液を作製した。作製直後のSWNTをSDS1 wt%の水溶液に分散させ、超遠心分離(200,000g, 30分)することで、上澄み液中に孤立SWNTが得られる.[6] 本論文内ではこの溶液をSWNT分散溶液と記述する。作製したSWNT分散溶液は図1に示すPLマッピングにより発光を確認し、図中に示したように8種類のカラリティーを観測した.[7] ラマン及びPL同時測定システムの模式図を図2に示す。ラマンスペクトルとPLスペクトルは、それぞれ液体窒素冷却CCDを搭載した二段分光器と液体窒素冷却InGaAs検出器を搭載した単段分光器を用いて測定した。入射光と散乱光は、顕微鏡対物レンズで集光し、後方散乱された光をハーフミラーで光路を2方向に分けた後、それぞれの分光器へ導いた。励起波長は647.1 nm (1.9 eV)を用いた。この波長では図1から分かるよう、(7, 5)と(7, 6)という指数をもつSWNTを選択的に励起できる。SWNTの凝集過程の観察は、SWNT分散溶液1 μ lをSi基板上に垂らし、溶液が完全に乾燥するまで滴下後から20秒間隔で連続的にラマン及びPLスペクトルを収集した。SWNTのラマンスペクトルはラジアルブリージングモード(RBM)とGバンドを評価した。

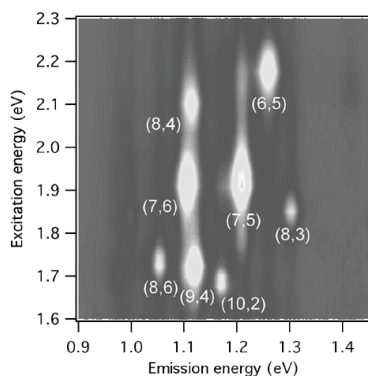


図1 PL マッピング

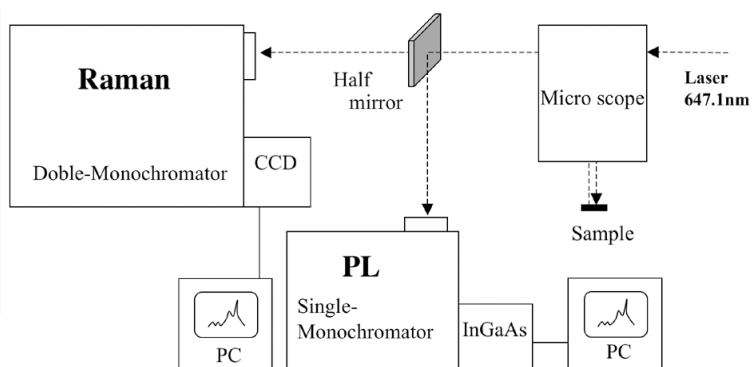


図2 ラマン及びPL 同時測定装置

3. 結果と考察

図3にラマン及びPL同時測定によって収集した(a)RBMと(b)PLのスペクトルを抜粋して示した。RBMはそれぞれ 264 cm^{-1} と 282 cm^{-1} 付近に観測され、PLのピークは 1.10 eV 付近、と 1.21 eV 付近に観測した。RBMの振動数並びにPLのピークエネルギーから、これらはそれぞれ(7, 6)と(7, 5)のSWNTと帰属できる。図4に(7, 5)のSWNTの凝集過程における(a)RBM及び(b)PLピークの中心値(上)、半値幅(FWHM)(中)、強度(下)の時間変化を示した。双方の強度は、溶液の乾燥に伴う孤立SWNTの密度増加のため200秒付近で増大し、280秒付近ではSWNTの凝集または基板との接着による影響[8]のため強度低下した。凝集過程において、RBMの中心周波数はほとんど変化せず($<1 \text{ cm}^{-1}$)、半値幅はわずかに($<2 \text{ cm}^{-1}$)大きくなった。PLのピークエネルギーは10-20 meV程度減少した。一方、半値幅は40 meV程度増加した。過去の報告を参考にしてSWNTのバンドル化に伴うバンドギャップの変化[9]と比較すると、我々の測定値より1桁くらい大きかった。また、バンドル化に伴うRBMの周波

数の変化は種々の報告例があり、互いに一致しないが, Rao ら[9]はバンドルでは 10 cm^{-1} 程度低波数シフトすると報告しており, O'Connell ら[10]や Izard ら[11]は孤立化の前後でほとんど変化しないことを報告している. 我々の結果では, SWNT の凝集による RBM 周波数の変化は, ほとんど無いか小さい ($< 1 \text{ cm}^{-1}$) ことを示している. SWNT 分散溶液の乾燥後においても SWNT の発光が観測されることから示唆されるように, 乾燥後(凝集後)の SWNT は溶液の時と同様に孤立分散状態を保っていると考えられる. 同様に G バンドと PL スペクトルの同時測定の結果を図 5, 6 に示す. G バンドの変化は RBM とは異なり, SWNT の凝集過程で, 周波数は 2 cm^{-1} 程度の高波数側にシフト, 半値幅は 10 cm^{-1} 程度大きくなることがわかった.

SWNT の PL エネルギーは用いる界面活性剤の種類や, 溶媒によって変化することや,[2] SWNT 分散溶液と孤立架橋 SWNT においても異なることが知られている.[4] このような環境効果はカイラリティー依存性があり, まだ完全には理解できていない. ラマン散乱分光法や PL 法などの光学測定法は環境効果に伴う SWNT の物性変化を観測することが可能であるので, 環境変化の過程をその場観測できるラマン及び PL 同時測定法は, SWNT の物性変化の解明において重要な測定手法になると期待できる.

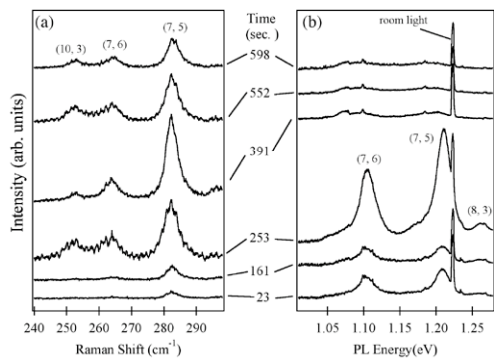


図 3 (a)RBM と (b)PL の同時測定

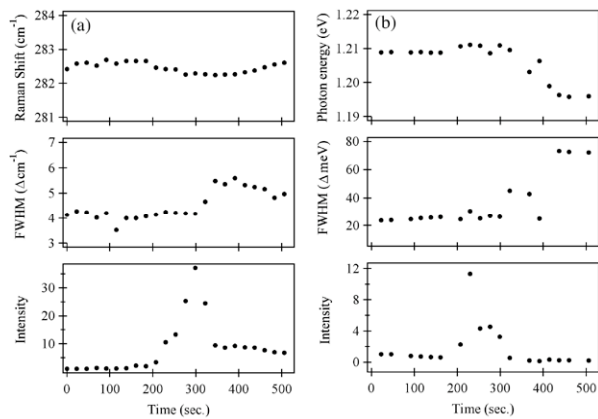


図 4 (a)RBM と (b)PL の(7,5)SWNT の
スペクトル解析

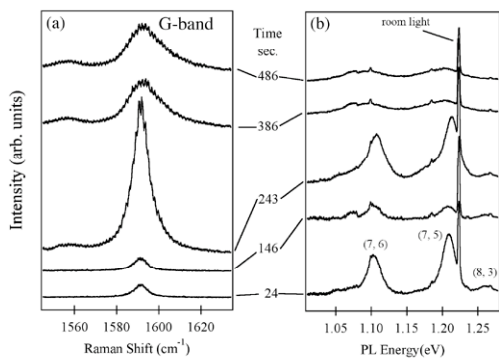


図 5 (a) G バンドと (b)PL の同時測定結果

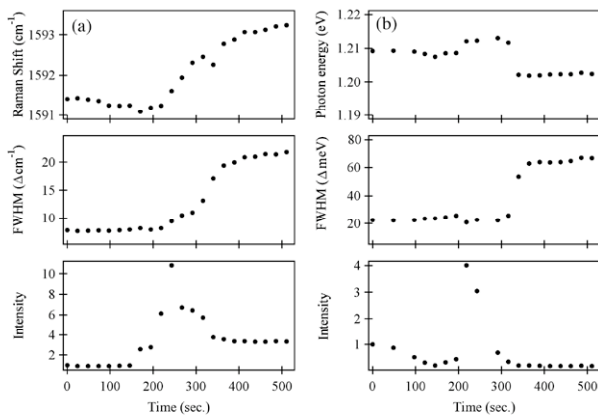


図 6 (a)G バンドと (b)PL のスペクトル解析

4. まとめ

SWNT 試料の同じ場所からのラマンスペクトルと PL スペクトルを同時に測定する“ラマン及び PL 同時測定法”の確立を行った。この測定手法は SWNT 回りの環境変化に伴う SWNT の物性変化をその場観測可能である。SWNT の凝集過程をラマン及び PL 同時測定法を使って評価した。ラマンと PL のスペクトルの変化は同時に起こり、SWNT の密度の増加により PL 及びラマン強度が増大した。SWNT の凝集に伴い、PL ピークの低エネルギーシフト(10-20meV)や G バンドの高波数シフト(2 cm^{-1})を観察した。一方で RBM はシフトしなかった。このように、ラマン及び PL 同時測定法は、SWNT の物性変化のその場観測法として期待できる。

謝辞

PL マッピング測定に関して、株式会社島津製作所の NIR-PL System を使用した。本装置の利用に便宜をはかって頂きました森口、木下、橋本三氏に感謝致します。

参考文献

- [1] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. Avouis: *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications* (Springer, Berlin, 2001)
- [2] V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, R. H. Hauge, R. E. Smalley, J. Schmidt, and Y. Talmon, *Nano Lett.* **3**, 1379 (2003)
- [3] J. Lefebvre, J. M. Fraser, Y. Homma, and P. Finnie, *Appl. Phys. A* **78**, 1107 (2004)
- [4] Y. Ohno, S. Iwasaki, Y. Murakami, S. Kishimoto, S. Maruyama, and T. Mizutani, *Phys. Rev. B* **73**, 235427 (2006)
- [5] T. Murakami, K. Kisoda, T. Tokuda, K. Matsumoto, and H. Harima, *Diamond and Related Materials* **16**, 1192 (2007)
- [6] M. J. O'Connell, S. M. Bachilo, C. B. Huffman, V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, K. L. Rialon, P. J. Boul, W. H. Noon, C. Kittrell, J. Ma, R. H. Hauge, R. B. Weisman, and R. E. Smalley, *Science* **297**, 593 (2002)
- [7] S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley, and R. B. Weisman, *Science* **298**, 2361 (2002)
- [8] Y. Zhang, J. Zhang, H. Son, J. Kong, and Z. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 17156 (2005)
- [9] A. M. Rao, J. Chen, E. Richter, U. Schlecht, P. C. Eklund, R. C. Haddon, U. D. Venkateswaran, Y. -K. Kwon, and D. Tomanek, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 3895 (2001)
- [10] M. O'Connell, S. Sivaram, and S. K. Doorn, *Phys. Rhys. Rev. B* **69**, 235415 (2004)
- [11] N. Izard, D. Riehl, and E. Anglaret, *Phys. Rev. B* **71**, 195417 (2004)