

# ラマン散乱分光法による単層カーボンナノチューブ温度測定 Temperature measurements of single-walled carbon nanotubes by Raman scattering

正 千足 昇平（東大院学） 正 村上 陽一（東大院学）  
正 宮内 雄平（東大院学） 正 丸山 茂夫（東大院）

Shohei CHIASHI, Yoichi MURAKAMI, Yuhei MIYAUCHI and Shigeo MARUYAMA  
The University of Tokyo, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo

Raman scatterings from various SWNT samples were measured at a wide range of temperatures (from 4 K to about 1000 K). With increase in sample temperature, both the Raman shift and the intensity of G-band of SWNTs decreased, while the peak width increased. Through the comprehensive calibration, the temperature of SWNTs can be measured by using the temperature dependence of Raman shift and the intensity in the G-band. The temperature distribution of SWNTs induced by the Raman excitation laser was measured with this temperature measurement technique of SWNTs.

**Key Words:** Single-Walled Carbon Nanotubes, Raman Scatterings Temperature Measurement

## 1. はじめに

単層カーボンナノチューブ (single-walled carbon nanotube, SWNT) は多くの分野でその生成方法やデバイスへの応用に関して盛んに研究されている。例えば、構造によって変化する電気伝導性（金属性または半導体性）や、高い機械的強度など注目すべき数多くの物性が期待されているが、その1つとして軸方向の非常に高い熱伝導性が挙げられる。耐熱性も高く（燃焼温度約 500 °C）熱デバイス素材としての応用も研究されてきているが、単層カーボンナノチューブのサイズ（太さ数 nm, 長さ数 μm）のため、その熱物性を実験で直接測定することは現在のところ非常に困難である。

本研究では単層カーボンナノチューブ熱物性の実験的研究の第一歩として、ラマン散乱分光法を用いた単層カーボンナノチューブの温度測定を目的とする。

## 2. 実験方法

単層カーボンナノチューブサンプルの温度を変化させてラマン散乱スペクトルの測定を行った。高温条件下でのラマン測定においては、マイクロラマン散乱測定システムを設定した真空チャンバー付原子間力顕微鏡 (AFM) 装置を用いた<sup>(1)</sup>。この装置は AFM スキャナ上のサンプル温度（室温~900 °C）、サンプル雰囲気ガス及びその圧力の制御ができ、また、真空チャンバー上部の石英窓を通じ、AFM 測定と同時にラマン散乱スペクトル測定も可能である。測定に用いた単層カーボンナノチューブサンプルは、ACCVVD 法

（それぞれゼオライト<sup>(2)</sup>、シリコン及び石英<sup>(3)</sup>）に金属触媒を担持し生成）とレーザーオープン法<sup>(4)</sup>により合成したもので、及び HiPco サンプル<sup>(5)</sup>である。これらのサンプルをシリコン基板上に分散または接着し、真空中でシリコン基板を熱電対で温度測定しながら交流電加熱した。ラマン散乱スペクトル測定は、励起レーザーとして波長 488 nm の Ar レーザーを用い、スポット径は約 100 μm, 出力は 2 mW（レーザーパワー密度約 10<sup>4</sup> mW/cm<sup>2</sup>）で行った。

低温測定では真空チャンバー内でサンプルを液体ヘリウム冷凍機により冷却し、測定を行った。ラマンスペクトルは波長 488 nm の Ar レーザー（スポット径 1.5 mm, 出力 100 mW, レーザーパワー密度約 10<sup>4</sup> mW/cm<sup>2</sup>）を用い、マイクロラマン装置により測定した。

また、通常のマイクロラマン装置を用い、励起レーザーによって生じる単層カーボンナノチューブの温度分布を測定した。Ar レーザーをラマン散乱の励起（出力 1.3 mW）と、レーザー照射（出力 1.7~10 mW）による単層カーボンナノチューブの燃焼の2通りに使い、ラマンスペクトル測定とレーザー照射を交互に行った。照射レーザーパワーを段階的に上げていくと、単層カーボンナノチューブがレーザースポットの中心から燃焼していく。この時得られるスペクトルの減少分から焼失した単層カーボンナノチューブの面積及びその領域内の単層カーボンナノチューブ温度が G-band の温度依存性から分かり、レーザースポット内の半径方向の温度分布が求まる。サンプルは石英基板上に生成した垂直直向単層カーボンナノチューブ<sup>(6)</sup>を用いた。

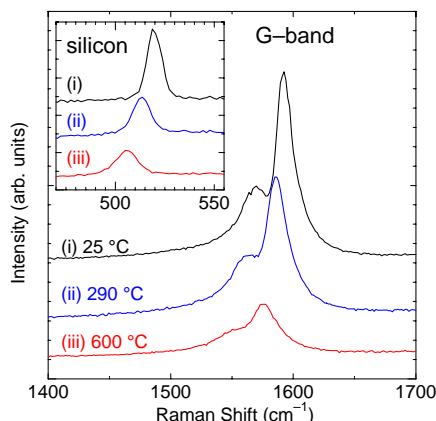


Fig. 1 Raman scatterings of SWNTs and silicon at different temperatures.

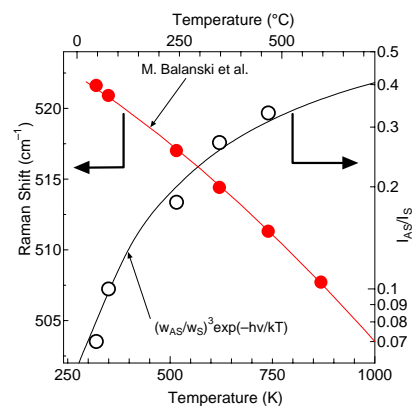


Fig. 2 Temperature dependence of Raman shift and the intensity ratio of anti-stokes and stokes scatterings by silicon.

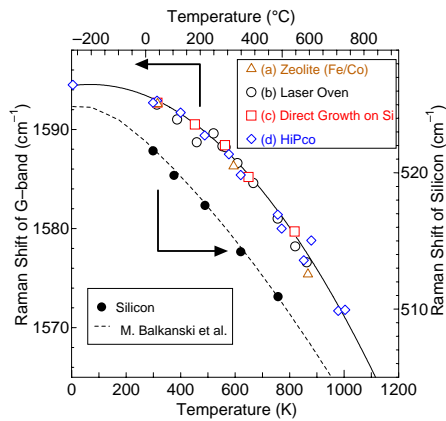


Fig. 3 Temperature dependence of the G-band in Raman shift.

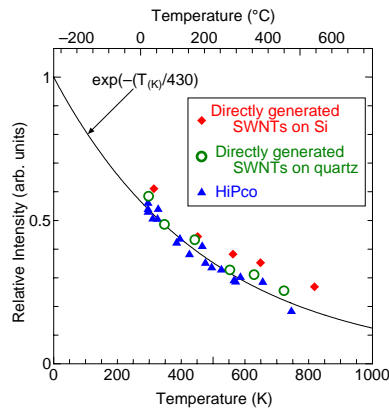


Fig. 4 Temperature dependence in the intensity of the G-band.

### 3. 結果と考察

温度を変化させたときの単層カーボンナノチューブ (ACCVD 法, ゼオライト担持) 及びシリコンのラマンスペクトルを Fig. 1 に示す. ラマンスペクトルには, 1590  $\text{cm}^{-1}$  付近に単層カーボンナノチューブに特有の分岐のある G-band と呼ばれるピークと, 520  $\text{cm}^{-1}$  付近にシリコンからのピークが現れている. 一般にラマンピークはサンプル温度が上がるに従い, ピーク位置 (ラマンシフト) は低波数側にシフトし, 強度は減少, 更にピーク幅が増加するという温度依存性を持つ. Fig. 1 にあるように, シリコン及び単層カーボンナノチューブの G-band ピークも一般的な温度依存性を持っていることが分かる.

シリコンのラマンシフト及びピーク強度比と温度の関係を Fig. 2 に示す. ラマンスペクトルにおいて, ストークス散乱ピークとアンチストークス散乱ピークの強度比は, 図中の理論式によって温度の関数で表現されるが, 実験結果はこの理論式と一致し, またラマンシフトは Balkanski らの実験結果<sup>(7)</sup>と非常によく一致した. このことから, 熱電対によるサンプル温度の測定やアンチストークス散乱の測定をしなくても, ラマンシフトの変化のみからサンプル温度を測定できると言える.

Fig. 3 に単層カーボンナノチューブの G-band のラマンシフトと温度の関係を示す. 単層カーボンナノチューブのいずれのサンプルでも, G-band はほぼ同一の温度依存性を示した. 測定中の単層カーボンナノチューブの温度はシリコンからの熱伝導と真空チャンバーへの熱放射のバランスによって決まり, この場合単層カーボンナノチューブと真空チャンバーの熱抵抗は, シリコンと単層カーボンナノチューブ間の熱抵抗と比べ非常に大きいと考えられ, ラマン測

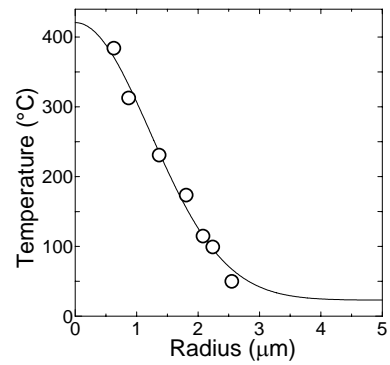


Fig. 5 Temperature distribution of SWNTs in the excitation laser spot.

定中の単層カーボンナノチューブの温度はほぼシリコン温度と等しいと考えられる. また, 低温領域での測定では, サンプルホルダーの温度と単層カーボンナノチューブの温度が等しいとした. G-band のラマンシフトにおける温度依存性は, 生成方法の違いやそれに伴うサンプル形態の違いには依らず, このことから単層カーボンナノチューブの温度が G-band のラマンシフトから求められることが分かった.

同様に, G-band 強度の温度依存性について示したのが Fig. 4 である. G-band 強度もサンプル種類に依らず, 一定の温度依存性を示している. このことから, 原理的には G-band 強度からも単層カーボンナノチューブ温度を見積もることが出来ると言える.

G-band のラマンシフト及び強度の温度依存性を利用して, マイクロラマン散乱測定における励起レーザースポット内の単層カーボンナノチューブ温度分布を測定した結果が Fig. 5 である. この時の励起レーザーパワー密度は約  $10^7 \text{ mW/cm}^2$  (スポット径 5  $\mu\text{m}$ , 出力 1.3 mW) と高く, 単層カーボンナノチューブは加熱されてしまい, 得られたラマンスペクトルの G-band のラマンシフトから平均温度を求めると約 100  $^{\circ}\text{C}$  であった. しかし, この温度分布から分かるようにレーザースポット中心では約 400  $^{\circ}\text{C}$  と高温になっている. 通常のラマン測定や, ラマンの温度依存性を用いた温度計測の際にこのような高いレーザーパワーでの励起を行うと, 単層カーボンナノチューブの燃焼やスポット内での温度差が生じ, 正しい結果を得ることが出来ないことが分かる.

### 4. 結論

単層カーボンナノチューブの G-band ラマンシフト及び強度の温度依存性を測定し, この結果から単層カーボンナノチューブ温度が求められることが分かった. また, この温度測定法を用い, レーザー照射によって生じた単層カーボンナノチューブの温度分布を測定することが出来た.

最後に低温ラマン測定では, 東京大学レーザーアライアンスの装置を用いた.

### 参考文献

- (1) Chiashi, S. et al., Chem. Phys. Lett., 386 (2004), 89.
- (2) Maruyama, S. et al., Chem. Phys. Lett., 360 (2002), 229.
- (3) Murakami, Y. et al., Chem. Phys. Lett., 377 (2003), 49.
- (4) Thess, A. et al., Science, 273 (1996), 483.
- (5) Nikolaev, P. et al., Chem. Phys. Lett., 313 (1999), 91.
- (6) Murakami, Y. et al., Chem. Phys. Lett., 385 (2004), 298.
- (7) Balkanski, M. et al., Phys. Rev. B, 28 (1983), 1928.