

ラマン分光による単層カーボンナノチューブの温度測定

Temperature measurements of single-walled carbon nanotubes by Raman scattering

伝正 *千足 昇平 (東大院学) 機正 村上 陽一 (東大院学)
機正 宮内 雄平 (東大院学) 伝正 丸山 茂夫 (東大院)

Shohei CHIASHI, Yoichi MURAKAMI, Yuhei MIYAUCHI and Shigeo MARUYAMA
Dept. of Mech. Eng., The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

Raman scattering from various SWNTs (single-walled carbon nanotubes) samples were measured with three excitation laser wavelengths (488.0, 514.5 and 632.8 nm) at various temperatures (4 ~ 1000 K). The G-band, D-band, and RBM (radial breathing mode) peaks showed clear temperature dependences: the downshift of Raman shift; the broadening of peak width; and the decrease of intensity with increase in temperature. The G^+ peak, which is the strongest peak in the G-band, showed the universal temperature dependence for 3 different excitation laser wavelengths and for various SWNTs samples. Hence, the temperature of SWNTs can be conveniently measured by Raman shift of the G^+ peak. Most of RBM peaks showed similar temperature dependence in Raman shift, peak width and intensity as the G-band peak. However intensity a RBM peaks did increase with increase in temperature.

Key Words : Single-Walled Carbon Nanotubes, Raman Scattering, temperature dependence

1. はじめに

単層カーボンナノチューブ (single-walled carbon nanotube, SWNT) は、その特異な物性についての基礎的研究のみならず、デバイスや工学的応用に向けても盛んに研究されている。単層カーボンナノチューブの多くの注目すべき特性の一つとして伝熱特性が挙げられる。軸方向に極めて高い熱伝導率を持ち、非等方的な伝熱特性が期待される。しかし、単層カーボンナノチューブが長さ数 μm 、太さ1~2 nmと非常に微細な構造であるため、まだその測定手法は確立されていない。

そこで本報では、単層カーボンナノチューブ試料の分析や物性研究に広く行われているラマン分光法を用いて実験的熱物性の第一段階として単層カーボンナノチューブの温度測定の可能性を検討した。単層カーボンナノチューブのラマンスペクトルには3つの特徴的なピーク (G-band, D-band 及び RBM ピーク) があり、これらピークについてのピーク位置 (ラマンシフト)、ピーク幅及びピーク面積強度に関して、4 K ~ 1000 K の広範囲の温度依存性を様々な手法で合成された単層カーボンナノチューブ試料について測定した。

2. 実験方法

単層カーボンナノチューブサンプルは、ACCVD 法⁽¹⁾を用いてゼオライト微粒子上に合成したもの、同様に ACCVD 法によりシリコン基板上に合成したもの、レーザーオープン法により生成したもの、及び HiPco サンプル⁽²⁾を用いた。

室温から高温時における測定は、ラマン散乱測定システムを伴う真空チャンバー付原子間力顕微鏡 (AFM) 装置⁽³⁾を用いて行った。単層カーボンナノチューブサンプルをサンプル台上に分散または貼り付け、サンプル台の温度を制御しながら (300~ 1000 K)、単層カーボンナノチューブのラマン散乱光を測定した。サンプル台としてシリコン基板を用い、シリコン基板に交流電圧で通電加熱し温度を制御した。一方低温時 (4~ 300 K) はヘリウム冷凍機を用い冷却を行った。測定中はターボ分子ポンプで真空状態にする ($<10^{-7}$ Torr) ことで、高温加熱による酸化や低温冷却による水分などの凝固によるダメージを防いだ。シリコン基板の温度は熱電対に加えて、シリコンのラマンスペクトルの温度変化⁽⁴⁾による温度測定を行った。

ラマン測定は励起レーザーとして Ar レーザー (波長 488.0, 514.5 nm) と He-Ne レーザー (632.8 nm) を使用し、高温時はマイクロラマン装置で、低温時にはマクロラマン装置にて測

定した。

3. 結果と考察

図1に室温にて励起波長 488.0 nm で測定した HiPco 単層カーボンナノチューブのラマンスペクトルを示す。1590 cm^{-1} 付近に現れる G-band は単層カーボンナノチューブ由来のスペクトルであり、振動の対称性をもとにいくつかのピークに分解することが可能である。1592 cm^{-1} 前後に現れるピークを G^+ ピーク、そのすぐ低波数側にあるピークを G^- ピーク、さらに低波数側にある幅の広いピークを BWF ピークと呼ぶ。また 1350 cm^{-1} 付近のピークはグラファイトの格子欠陥に由来する D-band ピークで、D-band 強度が弱いことが欠陥の少ない単層カーボンナノチューブであることを意味する。さらに 100~400 cm^{-1} に現れる RBM ピークは単層カーボンナノチューブの直径分布を示すピークである。このサンプル中にはおよそ 0.8~1.2 nm の様々な直径やカイラリティを持つ単層カーボンナノチューブが存在する為、図1にあるように多くのピークが重なりあっている。ここではローレンツ関数による分解をし、それぞれのピークのラマンシフト、ピーク幅を

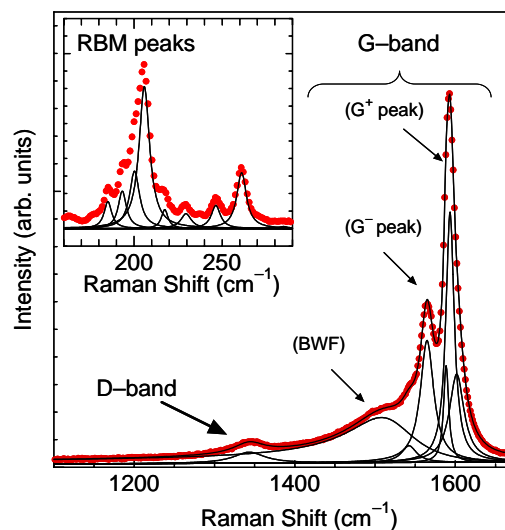


Fig. 1 Raman scattering from HiPco SWNTs measured with 488 nm excitation laser at room temperature. The G-band, the D-band and RBM peak were decomposed into Lorentzian curves and a BWF curve.

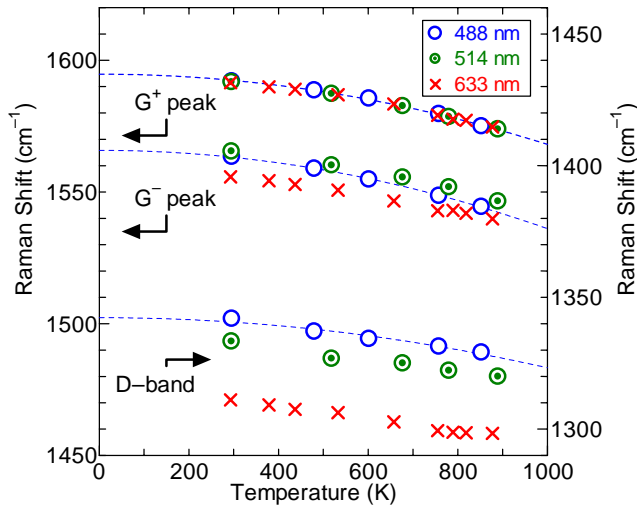


Fig 2 Temperature dependence of Raman shift in G^+ and G^- peak of G-band and D-band peak. The excitation laser wavelength were 488.0, 514.5 and 632.8 nm.

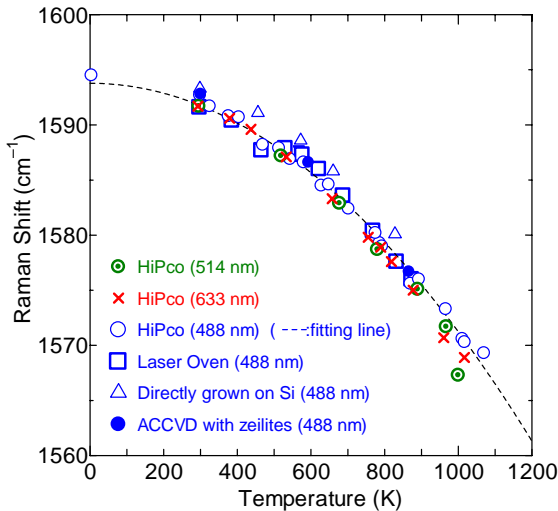


Fig. 3 Temperature dependence of G^+ Raman shift for various SWNTs samples.

求めた。

図2にG-bandの主要なピークである G^+ ピークと G^- ピーク及びD-bandピークのラマンシフトの温度依存性を示す。単層カーボンナノチューブは同一のHiPco試料を用い、励起波長を変化させた。一般にラマンスペクトルはサンプルの温度が上がるにつれ、ラマンシフトが低波数側にダウンシフトし、ピーク幅が増加、さらにピーク強度が減少するという温度依存性を持つ。図2に示すようにいずれのピーク、励起波長においても温度が上がるにつれラマンシフトのダウンシフトが見られ、特に G^+ ピークについては励起波長に依らず同じ温度依存性を示す。またD-bandのラマンシフトの変化量はG-bandよりも小さい。

図3に様々な単層カーボンナノチューブサンプルの G^+ ピークの温度依存性を示す。室温での測定において、 G^+ ピークのラマンシフトは単層カーボンナノチューブの種類によって 1592 cm^{-1} 前後でわずかに異なるが、図3に示すようにこれらの温度変化はほぼ同一である。すなわち、 G^+ ピークの温度依存性は励起波長、サンプルの種類に依らずほぼ一定であり、このことを利用し単層カーボンナノチューブの温度を G^+ ピークのラマンシフトから求めることが可能であると考えられる。

さらに、RBMピークについてもその温度依存性を調べた。図4にHiPco単層カーボンナノチューブのRBMピークスペ

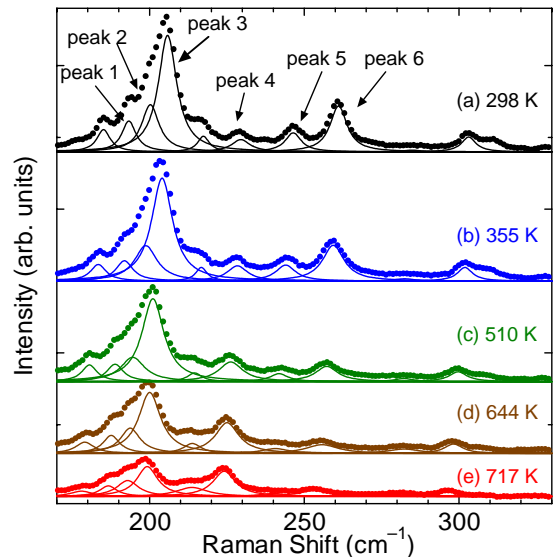


Fig. 4 RBM peaks from HiPco SWNTs at various temperatures measured with 488 nm excitation laser.

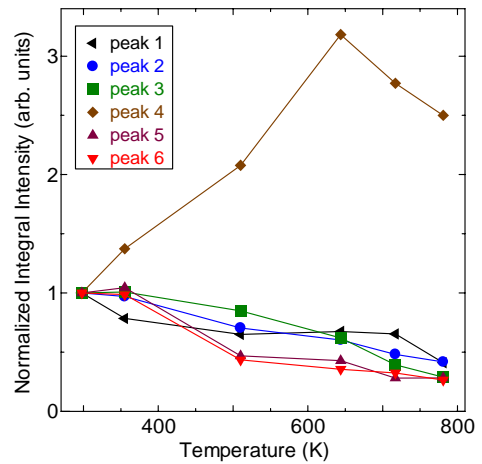


Fig. 5 Temperature dependence of peak intensity in RBM peaks.

クトルの温度変化を示す。RBMピークも温度を上げるとラマンシフトがダウンシフトし、ピーク幅が増加、ピーク強度が減少した。図5にこれらRBMピークの面積強度の温度依存性を示す。各ピークについて室温での面積強度で規格化している。他のピークは単調に減少しているが、peak4 (229 cm^{-1})については強度の増加が見られた。この興味深い現象の理由として、RBMピークは強い共鳴ラマン効果により現れるピークであるので、温度によって共鳴条件が変化しその結果その強度が増加したと考えられるが、詳細な検討は将来の課題とする。

4. 結論

単層カーボンナノチューブのラマンスペクトルの広範囲の温度依存性を明らかにした。 G^+ ピークのラマンシフトは励起波長及びサンプルに依らず同一の温度依存性を示した。このことから、 G^+ ピークのラマンシフトから単層カーボンナノチューブの温度を求めることが出来ることを明らかとした。また、RBMピークについてもその温度依存性を測定し、共鳴条件により強度が増加していくRBMピークがあることが分かった。

参考文献

- (1) Maruyama, S., et al., *Chem. Phys. Lett.*, **360** (2002) 229.
- (2) Nikolaev, P. et al., *Chem. Phys. Lett.*, **313** (1999), 91.
- (3) Chiashi, S., et al., *Chem. Phys. Lett.*, **386** (2004) 89.
- (4) Balkanski, M, et al., *Phys. Rev. B*, **28** (1983) 1928.