

高分散単層カーボンナノチューブのラマン散乱に対する圧力効果

○ 森啓一郎・櫻井翔・ムフタールエフェンディ・横井裕之・黒田規敬
(熊本大学大学院 自然科学研究科)

1. はじめに

カーボンナノチューブが持つ優れた光学・電気・機械的特性の基礎研究および応用研究が盛んに行われている。機械的強度が軸方向に対して最も強く動径方向は柔らかいナノチューブに圧力を印加していくと、チューブの動径方向の断面積が円形から楕円形に構造変形することで電子・光学特性に劇的な影響を及ぼすことが予想される[1]。そこで、高分散させた単層カーボンナノチューブ(single-walled carbon nanotube, SWNT)の静水圧による変形に伴う物性変化についての知見を得ることを目的として、Diamond Anvil Cell(DAC)を用いた高圧下でのレーザーラマン散乱測定を行った。

2. 実験方法

高分散させた SWNTs を DAC 試料室内に封入させ圧力(～1 GPa)を印加し、レーザーラマン散乱測定を行った。

レーザーラマン散乱測定には、波長 514.5nm の Ar⁺レーザー光(Spectra-Physics stabilite2017)を光源としトリプルスペクトロメーター(Spex 社製、Triple Spectrometer)と CCD マルチチャンネル検出器からなる分光装置を用いた。測定は室温において 30mW のアルゴンレーザー光を斜入射で試料にあて、後方散乱配置でスペクトルを測定した。

DACに使用するガスケットは0.25mm厚のインコネル 625 を使い、ドリルで 0.5mm の穴を開けた。また圧力媒体には 1wt.% コール酸ナトリウム水溶液を用いて、ルビー蛍光測定によって圧力値を求めた。

3. 高分散 SWNTs について

本実験に用いた試料は High Pressure CO(HiPco)

法により製造された SWNTs(Fig.1 a)である。この試料は凝集していることからナノチューブの吸収スペクトルがブロードになる、赤外発光が観測されない、などのナノチューブ本来の特性を調査することができないので分散させる必要がある。

Fig.1(b)に超音波分散機を用いて界面活性剤のコール酸ナトリウム(1wt.%)を含む純水に高分散させた SWNTs を示す。Fig.2には Fig.1(b)の近赤外～可視領域における光吸収スペクトルを示す。

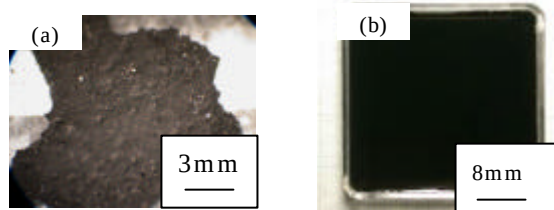


Fig.1 HiPco 法により製造された SWNTs (a)と 1wt.%のコール酸ナトリウムを含む純水に分散させた SWNTs(b)の光学顕微鏡写真

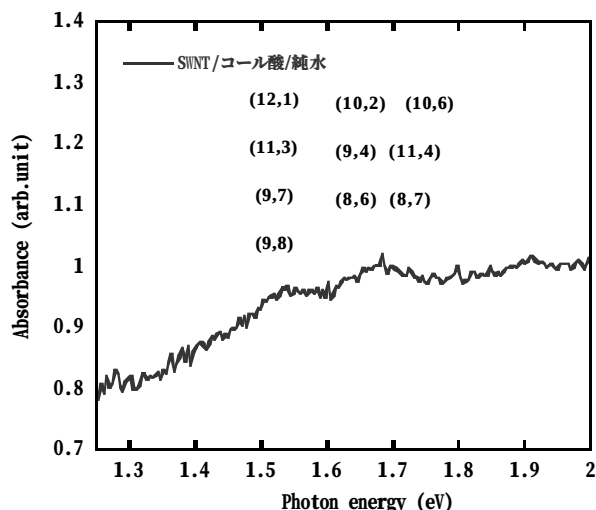


Fig.2 1wt.%のコール酸ナトリウムを含む純水に分散させた SWNTs の近赤外～可視領域における光吸収スペクトル。図中の数字はチューブのカイラリティを示す[2]。

4. 結果と考察

1wt.%のコール酸ナトリウムを含む純水に分散させた SWNTs を DAC 試料室内に封入し、印加圧力を ~ 0.79 GPa まで増加させながら、レーザーラマン散乱測定を行って得られたラマンスペクトルを Fig.3 に示す。常圧から 0.79 GPa までのすべてのラマンスペクトルに G-band が観測された。各ラマンスペクトルは強度の規格化を行っていないため、強度の圧力変化については議論できないが、さらに詳細な情報を得るためにスペクトル分解を行った。圧力を印加していくと 1590cm^{-1} 付近に見られる G^+ は高波数側にシフトしているのを確認することが出来き、ピーク位置の圧力依存性は $5.6\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ だった (Fig.4)。Sergei 等は光源のレーザー波長を 633nm にしてマイクロファイバーに SWNT を入れ SWNT を分散させ圧力をかけラマン散乱測定をして圧力依存性を求めている。このときの圧力係数は $6.4\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ だった[1]。この分散手法では、マイクロファイバーに SWNTs が完全に分散しているのか、また圧力をかけた際、静水圧がかかっているかという点に疑問が残る。本研究では、この G^+ の半値幅を見積もったところ 20cm^{-1} 前後で等しいことから静水圧状態で SWNT s が十分な圧力を受けていることが分かる。 1530cm^{-1} 付近の非対称な G-は BWF と呼ばれ金属チューブと共鳴することにより発生する。スペクトル分解を行った結果、 $7.0\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ 高波数にシフトしていたが強度が増加している傾向は見られなかった。

今後の展開として高圧力を印加できる圧力媒体を用いて分散した SWNT を作製し、高圧下におけるレーザーラマン散乱測定を行っていきたい。

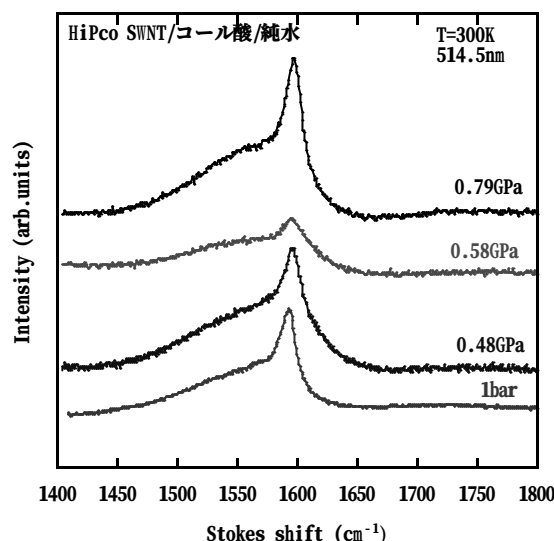


Fig.3 1 GPa までの圧力下における分散させた SWNT s のレーザーラマン散乱測定結果

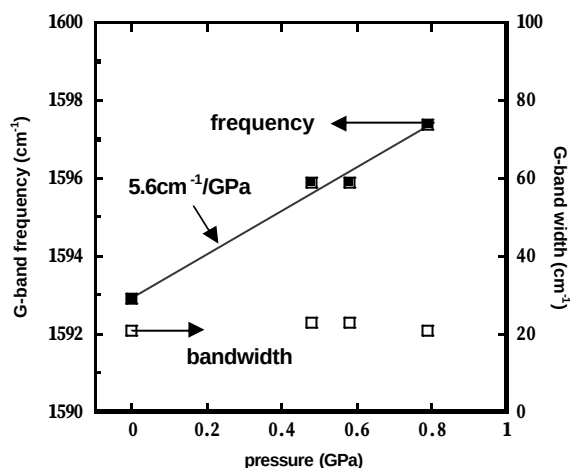


Fig.4 分散させた SWNT s における 1590cm^{-1} 付近に見られる G^+ の振動数と半値幅の圧力依存性

参考文献

- [1] Sergei Lebedkin et al., Phy. Rev. B, **73**, 094109, 2006
- [2] S. M. Bachilo, et. al., Science, **298**, 2361, 2002

問い合わせ先

熊本大学大学院自然科学研究科
極限物性学研究室 横井裕之

Tel : 090-342-3727

E-mail : yokoihr@kumamoto-u.ac.jp