

# 近接場ラマン分光法を用いた カーボンナノチューブの局所圧力効果の解析

Nanoscale pressure effects on near-field Raman scattering of carbon nanotubes

大阪大学 大学院 ○矢野隆章、市村垂生、井上康志、河田聡

Osaka university, OTaka-aki Yano, Taro Ichimura, Yasushi Inouye, and Satoshi Kawata

E-mail: yano@ap.eng.osaka-u.ac.jp

私たちはこれまでにナノメートルスケールの先端を有する金属探針に光を照射することで、探針先端に励起される局在プラズモンをナノ光源とした近接場ラマン分光法を考案し[1, 2]、カーボンナノチューブ (CNT) からのラマン散乱光を回折限界を超えた空間分解能で測定できることを示してきた[3, 4]。今回、図1に示すように、金属探針の先端でCNTに局所的に応力を印加した状態で近接場ラマン分光測定を行い、応力によりラマンバンドが変化することを見出し、その振動数とラマン散乱光強度の変化からナノメートル領域におけるCNTの圧力効果を解析したので報告する[5]。

AFM用カンチレバープローブに銀フィルムをコーティングした金属ナノ探針と、固体グリーンレーザー光 ( $\text{Nd:YVO}_4$ ,  $\lambda=532$  nm) を用いて、近接場ラマン分光測定を行った。測定試料として高さが2nm程度の孤立した一本のCNTバンドルを用いた。図2 (a) に銀ナノ探針をバンドルから離して測定したラマンスペクトルを示す。1600 $\text{cm}^{-1}$ 付近に2つの振動数成分 ( $\omega_1$  と  $\omega_2$ ) に分離したG-bandのラマン散乱が観測された。次に、銀ナノ探針をこのバンドル上の一点に接触させ、0.6nNの応力を印加した状態で近接場ラマンスペクトルを測定した結果を図2 (b) に示す。この時、 $\omega_1$  と  $\omega_2$  の振動数には変化がなかったが、銀プローブ先端での電場増強効果によりラマン散乱光強度が増大された。さらに、図2 (c)-(e) に示すように、印加応力を1.2nN, 1.8nN, 2.4nNと変化させながら近接場ラマンスペクトルを測定すると、G-bandのラマンスペクトルの形状が大きく変化した。このスペクトル変化の詳細を解析するために、印加応力を横軸に取り  $\omega_1$  と

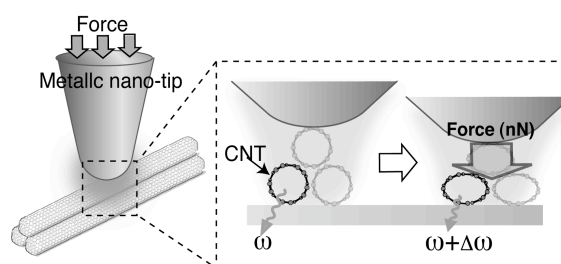


Fig.1 Schematic of near-field Raman measurement while applying the tip-force to a CNT bundle.

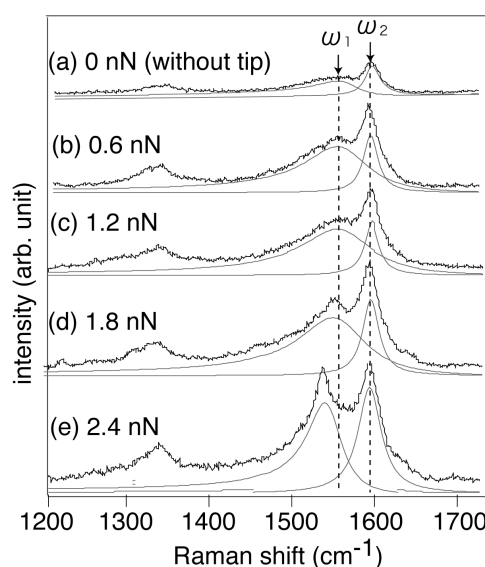


Fig.2 Near-field Raman spectra measured *in situ* while applying the tip-force up to 2.4 nN.

$\omega_2$ の振動数をそれぞれプロットしたものを図3に示す。図3より、高波数側の振動数成分 $\omega_2$ は変化しなかったのに対し、低波数側の振動数成分 $\omega_1$ は1.2nNを境に $18\text{cm}^{-1}$ だけ低波数側にシフトしていることがわかる。図4に示すように、 $\omega_1$ はCNTの円周方向の分子振動に、 $\omega_2$ はCNTの軸方向の分子振動に対応することから[6]、図3で観測された $\omega_1$ と $\omega_2$ の振動数変化の違いは振動方向の違いに起因すると考えられる。

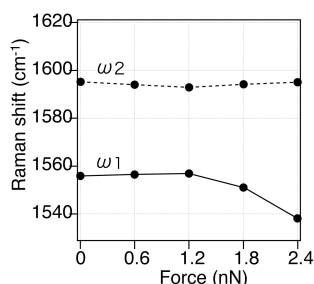


Fig.3 Force-dependence of the G-band frequencies ( $\omega_1$ ,  $\omega_2$ )

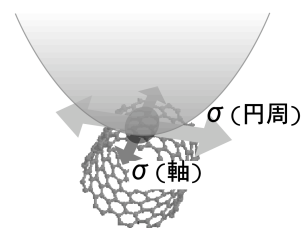


Fig.4 Shearing stress along circumferential and axial directions.

そこで、銀ナノ探針でCNTに一定の応力を印加した時にその接触面に作用するせん断応力( $\sigma$ )をヘルツの弾性接触理論[7]を用いて解析した(図4)。銀ナノ探針とCNTそれぞれのヤング率、ポアソン率、曲率半径を用いてそれぞれのせん断応力を計算した結果、円周方向のせん断応力( $\sigma_{\text{円周}}$ )が軸方向のそれ( $\sigma_{\text{軸}}$ )にくらべて1桁以上大きいことがわかった。したがって、軸方向にくらべて円周方向に大きな負荷がかかることにより、円周方向の分子構造が変調され、 $\omega_1$ の振動数が変化したと考えられる。

さらに、探針先端で応力を印加すると、 $\omega_1$ と $\omega_2$ のラマン散乱光強度は共に増大した。これは応力によりバンドル内のCNTが直径方向に歪むことで、バンドギャップエネルギーが励起エネルギー(2.33eV)に近づいたことによる共鳴ラマン効果に起因すると考えられる。上述のヘルツの弾性接触理論より、2.4nNの最大応力を印加した時、CNTバンドルは全体で直径方向に0.3nmだけ歪んでいることがわかった。この時、圧力に換算すると約2Gpaに相当することから、高压ラマン分光を擬似的に実現していると言える。当日のポスター発表では、 $100\text{cm}^{-1} \sim 300\text{cm}^{-1}$ 付近に観測されるRadial breathing modeのラマンバンドの変化についても議論したい。

#### 参考文献

- [1] Y. Inouye, K. Hayashi, N. Hayazawa, Z. Sekkat, S. Kawata, *Proc. of SPIE* **3791**, 40 (1999).
- [2] N. Hayazawa, Y. Inouye, Z. Sekkat, S. Kawata, *Opt. Commun.* **183**, 333 (2000).
- [3] N. Hayazawa, T. Yano, H. Watanabe, Y. Inouye, S. Kawata, *Chem. Phys. Lett.* **376**, 174 (2003).
- [4] T. Yano, P. Verma, S. Kawata, Y. Inouye, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 093125 (2006).
- [5] T. Yano, Y. Inouye, S. Kawata, *Nano Lett.* **6**, 1269 (2006).
- [6] S. D. M. Brown, A. Jorio, P. Corio, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, K. Kneipp, *Phys. Rev. B* **63**, 155414 (2001).
- [7] A. P. Boresi and O. M. Sidebottom, *Advanced Mechanics of Materials* (John Wiley & Sons, New York, 1985).