

계면활성제를 이용한 단층 탄소나노튜브 분리에 따른 라만과 Photoluminescence 연구

박준 · 성맹제*

중앙대학교 자연과학대 물리학과, 서울 156-756

(2008년 3월 12일 받음)

고립된 탄소나노튜브를 얻기 위해 계면활성제 Sodium Dodecyl Sulfate(SDS) 수용액에 단층 탄소나노튜브 분말을 넣어 초음파 처리를 하는 과정 중에 발생하는 물성 변화를 라만과 Photoluminescence를 통하여 연구하였다. 단층 탄소나노튜브(SWCNT) radial breathing mode(RBM)의 라만신호 세기의 변화는 SWCNT의 chirality에 따라 서로 다른 경향성을 보이고 초음파 처리 시간에 영향을 받음을 확인하였다. 또한 동일한 농도의 계면활성제에 담긴 SWCNT의 농도가 커지면 G-band 라만 진동수가 작아지면서 Photoluminescence 세기가 증가하는 현상을 관측하였다.

주제어: 계면활성제, 탄소나노튜브, 초음파처리, 라만, Photoluminescence

I. 서론

탄소나노튜브는 매우 뛰어난 전기적, 역학적 성질 때문에 다양한 산업분야에서 기존의 소재를 대체할 수 있는 차세대 물질로 대두되고 있는 물질이다. 특히 고립된 탄소나노튜브의 크기는 직경이 수 나노미터에 이르기 때문에 전자 소자[1-3], 바이오센서[6-10]와 같은 응용분야에서 널리 연구되고 있다. 그러나 탄소나노튜브는 그 자체로 소수성을 갖기 때문에 물에 잘 녹지 않으며 그 결과로 고립된 탄소나노튜브를 얻는 것이 매우 어렵다. 고립된 탄소나노튜브를 얻기 위한 여러 가지 방법들이 최근에 많이 연구되고 있다[11-16]. Smalley 그룹에서 처음으로 계면활성제를 이용하여 고립된 단층 탄소나노튜브의 광 특성을 연구하였고[11], Zheng 그룹은 고립된 탄소나노튜브를 제작하기 위해 DNA를 사용하였으며[12], Kane 그룹의 경우에는 단백질을 이용한 고립된 탄소나노튜브의 제작에 대한 연구 결과를 발표하였고[13], Lefebvre 그룹의 경우에는 산화실리콘 기둥위에 탄소나노튜브를 성장시켜 광특성을 연구하였다[14-16]. 그 중에서도 고립된 탄소나노튜브를 얻기 위하여 가장 널리 사용되는 방법은 계면활성제를 이용하는 방법이다. 이미 여러 연구 그룹에서 다양한 계면활성제를 사용하여 고립된 탄소나노튜브에 대한 연구를 진행하고 있으나[17] 초음파 처리조건의 변화에 따른 고립된 탄소나노

튜브의 광학적 특성에 대한 체계적인 연구결과는 아직까지 발표되지 않았다. 본 논문에서는 체계적인 초음파 처리 조건의 변화를 통하여 생성된 고립된 탄소나노튜브 시료에 대하여 라만분광 및 Photoluminescence(PL) 실험을 수행함으로써 고립된 탄소나노튜브를 얻기 위한 최적화된 시료 제작 조건을 탐색하고 탄소나노튜브 G-band 라만진동수와 PL 세기 사이의 상관관계에 대하여 연구하였다.

II. 실험방법

실험에 사용된 단층 탄소나노튜브는 미국 Carbon Nanotechnology Inc.(CNI)사 제품이며, bundling 되어있는 단층 탄소나노튜브를 분리하기 위해 Sigma-Aldrich사의 Sodium dodecyl sulfate(SDS) 10% 수용액을 1wt%로 희석하여 사용하였다. 초음파 처리 장치는 미국 Sonics & Materials Inc.사의 VCX-750 모델을 사용하였고 모든 시료에 동일하게 540W의 파워에서 초음파 처리하였다. 라만 및 PL 실험을 위하여 제작된 시료는 석영 큐벳(cuvette)에 담아서 측정하였다.

라만 및 PL 실험은 상온에서 수행하였다. 라만 실험에서는 514.5nm 아르곤 이온 레이저를 시료에 입사시키고 시료에서 산란된 빛을 holographic edge 필터를 거쳐 SPEX

* [전자우편] mseong@cau.ac.kr

사의 TRIX550을 이용해 분광하였다. 분광된 빛은 액체질소로 냉각된 Charge Coupled Device 검출기에 수집되었으며 여기에서 얻어진 스펙트럼의 정확도는 $\sim 1\text{cm}^{-1}$ 정도이다. PL 실험에서도 라만 실험과 마찬가지로 514.5nm 아르곤 이온 레이저를 광원으로 사용하였고, 액체질소로 냉각된 CCD를 통하여 1.15eV에서 1.55eV 사이의 영역에서 나타나는 신호를 수집하였다.

III. 실험결과 및 고찰

모든 시료는 1wt% SDS 수용액에 각각 다른 농도의 단층 탄소나노튜브(SWCNT)를 넣고 540W의 파워로 초음파 처리를 하였다. 제작된 시료는 SWCNT의 농도에 따라 크게 세 개의 그룹으로 분류하였다. A, B, C그룹 시료에는 1wt% SDS 수용액에 SWCNT를 각각 10mg, 5mg, 1mg씩을 넣었으며 초음파 처리 시간에 따른 시료번호는 [표 1]과 같다.

[그림 1]은 1wt% SDS 계면활성제 수용액에 단층 탄소나노튜브의 농도가 각각 10mg(A1, A6)인 시료와 5mg(B1, B6)인 시료의 radial breathing mode (RBM) 라만 스펙트럼이다. 그림에서 볼 수 있듯이 A그룹 시료와 B그룹 시료는 RBM 피크 숫자에서부터 큰 차이를 보인다. A그룹과 B그룹 모두 206cm^{-1} , 248cm^{-1} , 263cm^{-1} , 273cm^{-1} 에서 피크가 나타나지만 187cm^{-1} 에서 나타나는 피크는 단층 탄소나노튜브의 농도가 상대적으로 큰 A그룹 시료에서만 관측된다. 이와는 반대로 206cm^{-1} 에서 관측되는 피크의 라만 세기는 단층 탄소나노튜브의 농도가 상대적으로 작은 B그룹 시료에서 증가하는 것을 관측할 수 있다. 이러한 경향성은 3시간동안 초음파 처리한 시료의 라만 스펙트럼([그림 1]의 오른쪽 패널)에서 더욱 확연히 나타난다. 248cm^{-1} ,

Table 1. Sample numbers classified according to the ultrasonication time and the CNT amount in the 1wt% SDS solution (H: hour).

	0.5H	1H	1.5H	2H	2.5H	3H
CNT 10mg	A1	A2		A4		A6
CNT 5mg	B1	B2	B3	B4	B5	B6
CNT 1mg	C1	C2	C3	C4	C5	C6

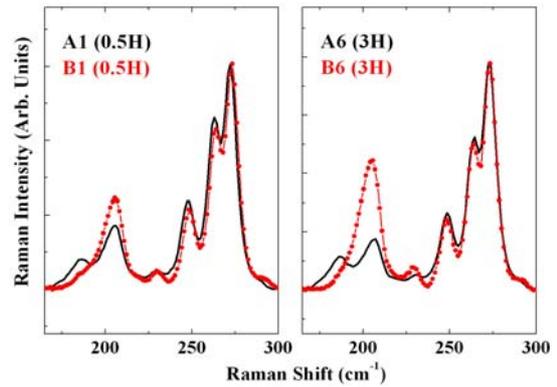


Fig. 1. RBM Raman spectra of A1, B1, A6, and B6 samples. The Raman intensities are normalized with respect to the 273cm^{-1} peak intensity. Black solid lines are for A1 and A6 whereas red dotted lines are for B1 and B6.

263cm^{-1} , 273cm^{-1} 에서 관측된 라만 피크는 모두 금속 탄소나노튜브의 RBM이고 187cm^{-1} , 206cm^{-1} 에서 관측된 라만 피크는 모두 반도체 탄소나노튜브의 RBM이다[18]. [그림 1]에서 관측된 이러한 결과는 반도체 탄소나노튜브의 초음파 처리 과정에서 탄소나노튜브의 chirality의 역할이 중요하다는 사실을 암시한다고 볼 수 있다.

[그림 1]에서 볼 수 있듯이 동일한 초음파 처리 시간에 대하여 1wt% SDS 수용액 속에 들어가는 탄소나노튜브의 농도 변화에 따른 금속 탄소나노튜브 RBM 스펙트럼 변화는 거의 관측되지 않았다. 하지만 1wt% SDS 수용액 속에 들어가는 탄소나노튜브의 농도가 같은 경우 초음파 처리 시간의 변화에 따른 미세한 변화가 금속 탄소나노튜브 RBM 스펙트럼에서 관측되었으며 그 결과는 [그림 2]에서 볼 수 있다. [그림 2]의 오른쪽은 B그룹 시료 중에서 30분

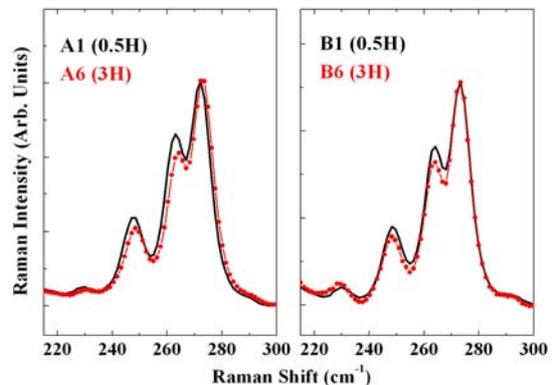


Fig. 2. RBM Raman spectrum change in metallic CNTs as the ultrasonication time increases.

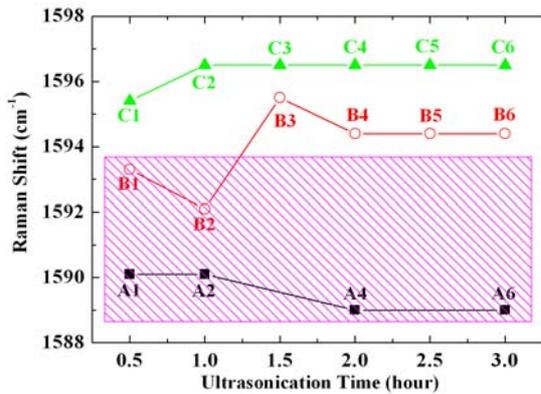


Fig. 3. G-band Raman frequency changes as a function of ultrasonication time.

과 3시간동안 초음파 처리한 시료의 RBM 스펙트럼이며, 왼쪽은 같은 초음파 처리 조건으로 제작된 A그룹 시료의 RBM 스펙트럼이다. 각 스펙트럼들을 273cm^{-1} 에서 관측된 금속 탄소나노튜브 RBM 피크를 기준으로 규격화 하면 초음파 처리 시간이 증가하면서 248cm^{-1} 와 263cm^{-1} 의 라만 피크 세기가 미세하게나마 줄어드는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 금속 탄소나노튜브의 초음파 처리 과정에서도 탄소나노튜브의 chirality가 미세하나마 일정 정도의 역할을 하고 있다는 사실을 암시한다.

[그림 3]에서 보는 것과 같이 다양한 초음파 처리 조건에서 제작된 탄소나노튜브시료의 G-band 라만 진동수는 1wt% SDS 수용액 속에 들어간 탄소나노튜브의 농도와 초음파 처리 시간에 따라 다양한 분포를 보여준다. 탄소나노튜브의 농도가 가장 큰 A그룹 시료의 경우 평균 G-band 라만 진동수는 대략 $\sim 1590\text{cm}^{-1}$ 이고, 탄소나노튜브의 농도가 가장 작은 C그룹 시료의 평균 G-band 라만 진동수는 대략 $\sim 1596\text{cm}^{-1}$ 로 $\sim 6\text{cm}^{-1}$ 정도의 차이를 보인다. 즉, 1wt% SDS 수용액에서 단위 SDS 분자당 반응할 수 있는 탄소나노튜브의 양이 많을수록 초음파 처리된 탄소나노튜브 시료의 G-band 라만 진동수가 작아지는 현상을 관측할 수 있다.

탄소나노튜브 G-band 라만 진동수 변화와 PL 신호와의 상관관계를 조사한 결과[그림 3]의 빗금 친 박스 안에 포함된 시료에서는 탄소나노튜브의 PL 신호가 관측되는데 반하여 나머지 시료에서는 PL 신호가 관측되지 않았다, 이는 G-band 라만 진동수가 $\sim 1594\text{cm}^{-1}$ 보다 작은 시료의 경우에만 탄소나노튜브 PL 신호를 관측할 수 있음을 의미한다. 특히 [그림 4]에서 볼 수 있듯이 B그룹 시료 가운데 PL 스펙트럼이 관측되는 B1, B2의 G-band 라만 진동수는 각각 1593cm^{-1} 와 1592cm^{-1} 로 상대적으로 긴 시간동안 초음파 처리된 나머지 B3-B6 시료의 G-band 라만 진동수 평균치인 $\sim 1595\text{cm}^{-1}$ 에 비하여 2-3 cm^{-1} 정도 작은 라만 진동수를 갖는다. 이 사실은 초음파 처리 시간이 길수록 PL 신호의 세기가 증가하는 것이 아니라 SDS와 탄소나노튜브의 상대적 농도에 따라 강한 PL 신호를 얻기 위한 최적화된 초음파 처리 시간이 다를 수 있음을 의미한다.

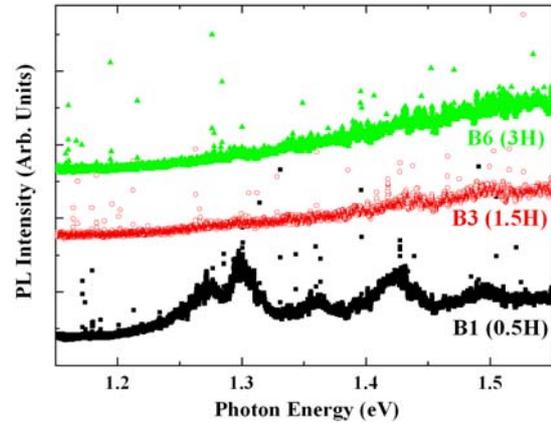


Fig. 4. Room temperature PL spectra of B1, B3, and B6.

[그림 3]에서 알 수 있듯이 일정한 농도의 SDS 수용액에 들어가는 탄소나노튜브의 농도가 증가할수록 탄소나노튜브 G-band 라만 진동수는 감소하는 경향을 보인다. 또한 탄소나노튜브의 G-band 라만 진동수가 감소하면서 PL 신호의 세기가 증가하는 현상을 관측하였으며 이러한 현상은 [그림 5]에 잘 나타나 있다. [그림 5]에서는 G-band 라만 진동수가 각각 1590cm^{-1} (A1), 1593cm^{-1} (B1), 1595cm^{-1}

펙트럼이 관측되는 B1, B2의 G-band 라만 진동수는 각각 1593cm^{-1} 와 1592cm^{-1} 로 상대적으로 긴 시간동안 초음파 처리된 나머지 B3-B6 시료의 G-band 라만 진동수 평균치인 $\sim 1595\text{cm}^{-1}$ 에 비하여 2-3 cm^{-1} 정도 작은 라만 진동수를 갖는다. 이 사실은 초음파 처리 시간이 길수록 PL 신호의 세기가 증가하는 것이 아니라 SDS와 탄소나노튜브의 상대적 농도에 따라 강한 PL 신호를 얻기 위한 최적화된 초음파 처리 시간이 다를 수 있음을 의미한다.

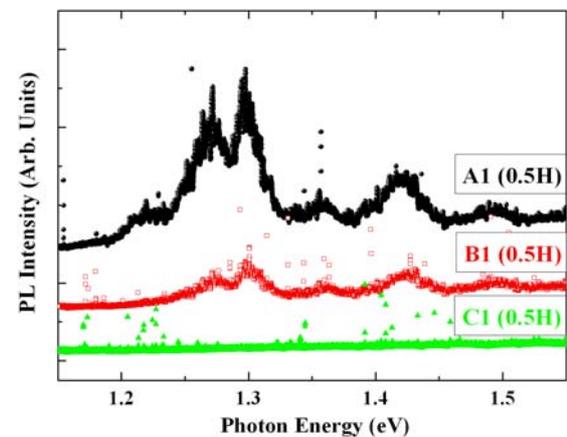


Fig. 5. Room temperature PL spectra of A1, B1, and C1.

(C1)인 세 개의 시료에 대한 PL 스펙트럼을 보여주고 있다. 이 시료들은 1wt% SDS 수용액에 넣은 탄소나노튜브의 농도만 다를 뿐 모두 30분 동안 초음파 처리되었다.

탄소나노튜브의 PL 신호는 고립된 탄소나노튜브에서만 관측되는 것으로 알려져 있다[11]. 이는 탄소나노튜브의 PL 신호의 세기는 시료에 존재하는 고립된 탄소나노튜브의 양과 직접적으로 비례한다는 것을 의미한다. 따라서 1wt% SDS 수용액에 투입되는 탄소나노튜브의 농도를 증가시킬수록 고립된 탄소나노튜브 시료를 효율적으로 제작할 수 있다는 결론을 내릴 수 있다.

IV. 결 론

고립된 탄소나노튜브를 얻기 위해 계면활성제 SDS 수용액에 단층 탄소나노튜브 분말을 넣어 초음파 처리를 하는 과정 중에 발생하는 물성 변화를 라만과 PL을 이용하여 연구하였다. 탄소나노튜브 RBM 라만 측정을 분석하여 반도체 탄소나노튜브의 초음파 처리 과정에서 chirality의 역할이 중요하다는 사실을 관측하였으며, G-band 라만 진동수 변화와 PL 스펙트럼 측정을 통하여 고립된 탄소나노튜브 시료 제작의 최적화 조건을 확인할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2006년도 중앙대학교 학술연구비(일반연구비) 지원에 의한 것임.

참고문헌

- [1] A. Javey, J. Guo, Q. Wang, M. Lundstrom, H. Dai, *Nature* **424**, 654 (2003).
- [2] M. S. Fuhrer, J. Nygård, L. Shih, M. Forero, Y. Yoon, M. S. C. Mazzoni, H. J. Choi, J. Ihm, S. G. Louie, A. Zettl, P. L. McEuen, *Science* **288**, 494 (2000).
- [3] P. Qi, A. Javey, M. Rolandi, Q. Wang, E. Yenilmez, H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 11774 (2004).
- [4] S. Y. Lee, D. H. Ryu, J. Y. Hong, M. H. Yeom, J. H. Yang, W. C. Choi, M. H. Kwon, and C.-Y. Park, *J. Kor. Vac. Soc.* **16**, 291 (2007).
- [5] W. Song, W. C. Choi, C. Jeon, D. H. Ryu, S. Y. Lee, Y. S. Shin, and C.-Y. Park, *J. Kor. Vac. Soc.* **16**, 377 (2007).
- [6] J. Hahm, C. M. Lieber, *Nano Lett.* **4**, 51 (2004).
- [7] R. J. Chen, S. Bangsaruntip, K. A. Drouvalakis, N. W. S. Kam, M. Shim, Y. Li, W. Kim, P. J. Utz, H. Dai, *Pro. Nat. Aca. Sci. USA* **100**, 4984 (2003).
- [8] J. J. Goodinf, R. Wibowo, J. Liu, W. Yang, D. Losic, S. Orbons, F. J. Mearns, J. G. Shapter, D. B. Hibbert, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 9006 (2003).
- [9] J. Li, H. T. Ng, A. Cassell, W. Fan, H. Chen, Q. Ye, J. Kehne, J. Han, M. Meyyappan, *Nano Lett.* **3**, 597 (2003).
- [10] Y. Lin, F. Lu, Y. Tu, Z. Ren, *Nano Lett.* **4**, 191 (2004).
- [11] 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, R. E. Smalley, *Science* **297**, 593 (2002).
- [12] M. Zheng, A. Jagota, E. D. Semke, B. A. Diner, R. S. Mclean, S. R. Lustig, R. E. Richardson, N. G. Tassi, *Nature Materials* **2**, 338 (2003).
- [13] S. S. Karajanagi, H. Yang, P. Asuri, E. Sellitto, Jonathan S. Dordick, R. S. Kane, *Langmuir* **22**, 1392 (2006).
- [14] J. Lefebvre, P. Finnie, Y. Homma, *Phys. Rev. B* **70**, 045419 (2004).
- [15] J. Lefebvre, J. M. Fraser, P. Finnie, Y. Homma, *Phys. Rev. B* **69**, 075403 (2004).
- [16] J. Lefebvre, J. M. Fraser, Y. Homma, P. Finnie, *Appl. Phys. A* **78**, 1107 (2004).
- [17] V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, R. H. Hauge, R. E. Smalley, *Nano Lett.* **3**, 1379 (2003).
- [18] J. Maultzsch, H. Telg, S. Reich, C. Thomson, *Phys. Rev. B* **72**, 205438 (2005).

Raman and Photoluminescence Study of Single-Walled Carbon Nanotubes Dispersed in Sodium Dodecyl Sulfate Aqueous Solution Using Ultrasonication

June Park and Maeng-Je Seong*

Department of Physics, Chung-Ang University, Seoul 156-756

(Received March 12 2008)

We have studied, using Raman and photoluminescence (PL) spectroscopy, material property changes of single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) dispersed in sodium dodecyl sulfate(SDS) aqueous solution by ultrasonication. Radial breathing mode Raman intensities of the dispersed SWCNTs shows different behavior depending on their chiralities as the sonication time increases. As the amount of SWCNTs dispersed in 1wt% SDS solution increases, both a downshift of the G-band Raman frequency and an enhancement in the PL intensity were observed.

Keywords: Surfactant, Carbon Nanotubes, Ultrasonication, Raman, Photoluminescence

* [E-mail] mseong@cau.ac.kr