

第8章 ナノ材料

1節 カーボンナノチューブ

1. さまざまなカーボンナノチューブ

1993年に NEC の飯島ら¹⁾によって発見された単層カーボンナノチューブ(Single-Walled Carbon Nanotubes, SWNTs)は、図 1(a)のように炭素原子が筒状に配列した直径約 1nm 長さは数 μm から数百 μm 以上の炭素材料である。一方、Fig. 1(c)に示すようにナノチューブが入れ子状となった多層構造を多層カーボンナノチューブ(MWNTs)²⁾と呼ぶ。MWNTs は、従来から工業材料として用いられてきた炭素繊維の究極の形であり、数十 nm 程度から数十 nm までの直径の材料が生成されている。Fig. 1(b)は SWNTs がファンデルワールス力によってバンドル(束)となった構造、Fig. 1(d)は、SWNT の内部にフラーレン C_{60} がつまったピーポッドとよばれる構造である。特に、カーボンナノチューブの基本となる SWNTs は、その直径と巻き方によって金属や半導体になるなどの電気的特性、極めて強靱な機械的特性、ダイヤモンドを超える熱伝導特性などが期待され、Smalley ら³⁾によるレーザーオープン法やアーク放電法⁴⁾による選択的 SWNT 多量合成法が報告されて以来、ナノテクノロジーの代表的な新素材として注目を浴びている。

SWNT の直径と巻き方の幾何学形状はカイラル指数(n, m)によってユニークに決定され⁵⁻⁷⁾、カイラル指数によって金属や半導体になるなどの、電気的、光学的、機械的、化学的に特異な物性を示し⁵⁻⁸⁾、例えば、電子素子、平面型ディスプレイなどのための電界放出電子源、光学素子、走査型プローブ顕微鏡の探針、熱伝導素子、高強度複合材料、導電性複合材料などとして利用するための応用研究が活発に行われている^{9,10)}。

現在では、個々の SWNT の幾何学形状やカイラリティまで STM^{11,12)}、共鳴顕微ラマン¹³⁾、近赤外蛍光分光¹⁴⁾によって測定できるようになり、レーザーオープン法やアーク放電法に加えて、炭化水素、一酸化炭素やアルコールを炭素原料とした触媒 CVD 法¹⁵⁾(Catalytic chemical vapor deposition, CCVD)によって、より大量で安価な合成が可能となりつつある。本節では SWNT の幾何学形状と特異な電子状態、共鳴ラマン散乱について簡単に触れた後、レーザーオープン法、アーク放電法と CCVD 法による SWNT 生成の現状を紹介する。また、アルコールを炭素源としたアルコール CCVD 法によって合成される SWNT を例にとり、透過型電子顕微鏡(TEM)、走査電子顕微鏡(SEM)、熱重量分析による評価、SWNT の生成メカニズムについて概説する。最後に、吸収分光や赤外蛍光分光によるカイラリティ分布の見積もりと基板に垂直に配向した SWNT 膜の合成と光学特性についても議論する。

2. 単層カーボンナノチューブの幾何学構造と電子状態

SWNT の幾何学構造は、図 2 に示すようにグラファイト一層(グラフェン)の一部を切り出して丸めることで作ることができる。ここで、六方格子の基本格子ベクトル \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 を用いて定義されるカイラルベクトル

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$$

あるいは、カイラル指数(n, m)を決めれば、SWNT の幾何学構造がユニークに決定できる。カイラルベクトルの長さ

$$C_h = \sqrt{3}a_{c-c}\sqrt{n^2 + nm + m^2}$$

がチューブ円周の長さとなり，チューブ直径 d_t は，

$$d_t = \frac{C_h}{\pi} = \frac{\sqrt{3}a_{c-c}}{\pi}\sqrt{n^2 + nm + m^2}$$

で表される．ここで， a_{c-c} は炭素原子間距離(約 0.144 nm)である．

カイラル指数のとりかたは対称性から n, m とともに正として $n \geq m$ の場合を考えれば十分で，図 3 に示すような様々な (n, m) に対応する幾何学構造の SWNT が考えられる^{5,6)}．

SWNT の電子状態密度関数(eDOS)は，グラフェンの 2 次元分散関係

$$E_{g2D} = \gamma_0 \sqrt{1 + 4\cos\frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cos\frac{k_y a}{2} + 4\cos^2\frac{k_y a}{2}}$$

(重なり積分を無視して π バンドと π^* バンドが対称となる線形近似をしたもの， γ_0 : 最近接炭素の相互作用， $a = \sqrt{3}a_{c-c}$: 格子定数， k_x, k_y : 波数ベクトルの x, y 方向成分) を基礎として，SWNT の幾何学構造となるための周方向の周期境界条件と軸方向の周期性を考えることで見積もられ，図 4 に示すように，周方向の周期境界条件に起因する van Hove 特異点と呼ばれる鋭いピーク(発散)が現れる⁵⁻⁷⁾．ちなみに，カイラル指数 (n, m) の $(n-m)/3$ が整数であると金属で，それ以外は半導体となることが良く知られている¹⁶⁾．正確にはアームチェア $(n=m)$ だけが金属で， $(n-m)/3$ が整数かつ $n \neq m$ の場合はゼロバンドギャップ半導体となる¹⁷⁾．

電子状態密度の鋭いピークのため，伝導帯と価電子帯の特異点同士のエネルギーギャップ(図 4 の E_{11} , E_{22} など)と共鳴する励起光によって極めて選択的な吸収，蛍光や共鳴ラマンが得られる．利用した励起光との共鳴条件が SWNT の直径とカイラル指数に強く依存することになり，すべてのカイラル指数の SWNT に対して，ナノチューブ直径を横軸に，エネルギーギャップを縦軸にプロットした Kataura プロット¹⁸⁾が共鳴ラマン散乱の解釈の上で非常に便利である．図 5 は， $\gamma_0 = 2.9$ eV, $a_{cc} = 0.144$ nm とした場合^{13,19)}の kataura プロットである．ここで，白丸は金属ナノチューブ，黒丸は半導体ナノチューブを表す．直径に対する最小エネルギーギャップの変化 $E_{11}(d_t)$ は，大雑把には，金属 SWNT と半導体 SWNT に対してそれぞれ，

$$E_{11}^M(d_t) = 6a_{cc}\gamma_0/d_t, \quad E_{11}^S(d_t) = 2a_{cc}\gamma_0/d_t$$

と表せ，金属 SWNT では， $E_{11}^M(d_t)$, $2E_{11}^M(d_t)$, $3E_{11}^M(d_t)$... で，半導体 SWNT では， $E_{11}^S(d_t)$, $2E_{11}^S(d_t)$, $4E_{11}^S(d_t)$, $5E_{11}^S(d_t)$, $7E_{11}^S(d_t)$... で励起光と共鳴するが，実際にはカイラル指数に依存して，Trigonal warping 効果によって¹⁹⁾，相当な幅を持つ．著者の Web ページに(40,40)までの全てのカイラリティに対する 1 次元電子状態密度とズームすることでカイラリティの確認が可能な Kataura プロットを掲載している²⁰⁾．実際には，曲率の影響でカイラリティごとの幾何学構造の補正が必要で，正確な Kataura プロットの作成は研究途上である．

3. 単層カーボンナノチューブの共鳴ラマン散乱

SWNT の評価法としては，電顕観察に加えて，図 6 に測定例を示した共鳴ラマン分光が極めて

有力である²¹⁾。図6の1590 cm⁻¹付近に見られるラマンピークはグラファイト由来のGバンド(炭素原子の格子面内振動による)であり, SWNTの場合には筒状に閉じた構造をとるためにゾーンフォールディングによって様々なモードに分裂する^{5,22)}。また, 1350 cm⁻¹付近に見られるブロードなピークはDバンドと呼ばれ, アモルファスカーボンなどによるものと欠陥を有するナノチューブの二重共鳴に起因するものが含まれる²³⁾。SWNTに特徴的なのが100~350 cm⁻¹付近に見られるラジアルブリージングモード(RBM)と呼ばれるピークであり, チューブ直径が全対称的に伸縮する振動モードA_{1g}に対応し, そのラマンシフト量はおよそナノチューブの直径に反比例する。つまり, SWNTの直径d_t(nm)とラマンシフトν(cm⁻¹)とのほぼ反比例の関係式からSWNTの直径を見積もることが可能である。最初に提案された関係式²⁴⁾, d_t = 223.75/ν, SWNTsがバンドルとなることによるブルーシフトを陽的に表現した関係式²⁵⁾ d_t = 232/(ν-6.5), 近赤外蛍光との比較で提案された関係式¹⁴⁾ d_t = 223.5/(ν-12.5), TEM, X線回折や単独のSWNTの顕微ラマン分光などによる検証でよく合うといわれている関係式^{13,19)} d_t = 248/νが知られているが, 本節では最後の関係式を用いる。

実験的に観察されるのは共鳴ラマン散乱である。図4に例を示したようなvan Hove特異点による電子状態密度の鋭いピークのため, 図5のKatauraプロットとの比較が, 共鳴ラマン散乱の解釈の上で非常に有効である。

図7には, 後述のアルコールCCVD法²⁶⁻²⁸⁾で生成されたSWNTのRBMを, ライス大学でHiPco法^{29,30)}によって生成されたもの(Batch #HPR113.4, 反応圧力30気圧, 反応温度950°C, 触媒はFe(CO)₅を1ppm)と比較して示す。SWNTの共鳴条件と対応させるために, 図7上部に横軸をラマンシフトに比例させたKatauraプロット(γ₀ = 2.9 eV, a_{cc} = 0.144 nm)を示した。励起レーザーのエネルギーの±0.1 eV程度の範囲のSWNTが共鳴すると考えると, 波長を3通り(488 nm, 514.5 nm, 633 nm)に変えたときの, RBMの波形の差異がおよそ理解できる。例えば, 488 nmで励起した場合200cm⁻¹近傍のラマンピークは半導体SWNTにより, 240~300 cm⁻¹のピークは金属SWNTによることがわかる。なお, 金属SWNTのバンドルがある場合には, 図6(b)のようにDバンドの近くに特有のBreit-Wigner-Fano(BWF)と呼ばれる^{18,21)}ピークが観察される。

4. 単層カーボンナノチューブの合成

Smalleyら³⁾が初めてSWNTの多量合成に成功したレーザーオープン法は, 現在でも, 最も欠陥が少ないSWNTが生成できる手法の一つとして用いられている。電気炉を貫く石英管のなかにNi/Coなどの金属触媒を添加した黒鉛材料をおき, これを1200°C程度に加熱し, 500 Torr程度のアルゴンガスをゆっくりと流しながらパルスレーザーを集光させて炭素材料を蒸発させるという極めて簡単な原理である。この手法はもともとフラーレンや金属内包フラーレンの高効率合成のために設計されたものであり, これらの合成法の違いは, 原料となる炭素材料に1 at. %程度の金属触媒を加えるか否かのみである。純粋な黒鉛材料を用いればフラーレンが生成され, LaやScなどの遷移金属を加えれば金属内包フラーレンが相当量生成され, Ni/Coなどの金属を加えるとSWNTが生成される。

レーザーオープン法では, 生成物中のSWNTの収率を60%近くまで高効率合成することが可能であるが³⁾, アモルファスカーボン, 炭素ナノ粒子, フラーレン, 金属微粒子が相当量含まれる。

これらを取り除くためには、450 °C程度の大気中で酸化させる処理や過酸化水素、硝酸、塩酸、硫酸などと超音波分散濾過を組み合わせた処理などの精製方法が種々工夫されている。これらの処理によって高純度のSWNTが得られるが、SWNT自体へのダメージが新たな問題として生じる。

アーク放電法⁴⁾の場合も、フラーレン生成用の装置がほぼそのまま用いられている。真空容器内を500 Torr程度のヘリウムガスで満たして、その中で対向する炭素電極間にアーク放電を起こさせる方法である。この場合も純粋な炭素電極を用いればフラーレンが合成され、Ni/Yなどの金属を数at.%加えるとSWNTが生成される。なお、最初に飯島²⁾が発見したMWNTは、純粋な炭素を用いたフラーレン生成条件で陰極の堆積物中に生成されたものであった。

レーザーオープン法とアーク放電法の最大の差異は、炭素や触媒を蒸発させる加熱がパルス状であるか定常的であるかにあり、フラーレン生成でもSWNT生成でも、パルスレーザー法では電気炉による高温加熱が必須で、アルゴンを緩衝ガスとするのが最適である。一方、アーク放電では補助的な保温は必要なく、ヘリウムが最適な緩衝ガスである。また、パルス幅の長い高出力CO₂レーザー³¹⁾を用いるとアーク放電に近い条件、パルスアーク放電³²⁾を用いるとレーザーオープン法と同様な条件が最適となる。

レーザーオープン法やアーク放電法よりも大量かつ安価にSWNTを生成することができる可能性があることから、近年、CVD法による単層ナノチューブの生成方法が注目されている。MWNTについては、気相成長炭素繊維(Vapor-grown carbon fiber, VGCF)³³⁾の製法として実用化された方法の拡張で、フェロセンなどを熱分解して得られる金属微粒子を触媒としたベンゼンの水素雰囲気下での熱分解(1000°C~1300°C)による大量合成法とともに、シリコン基板上での鉄触媒によるエチレンの分解を用いて方向とサイズを揃えた生成法などが実現しているが³⁴⁾、SWNTについてはCCVDによる生成は難しかった。

Smalleyら¹⁵⁾が、COを炭素源とした触媒反応によってSWNTも生成できることを示唆し、その後、メタン、エチレン、アセチレン、ベンゼンなどの炭化水素の触媒分解によるSWNT生成が精力的に試みられている^{29,30,35-41)}。ここで、SWNT生成のキーとなるのは金属触媒の微粒子化であり、アルミナ、シリカ、MgOやゼオライトにFe/Co、Ni/Co、Mo/Coなどの金属や合金を担持させ、これらの粉末を用いることで数nm程度の金属微粒子が実現でき、炭素源とこれらの触媒の組み合わせによって、次第に高純度のSWNT生成が可能となってきた。炭素源としてはメタンやアセチレンなどの炭化水素を用いるのが一般的であったが、一酸化炭素の不均質化反応(Disproportional Reaction)を利用したHiPco(High Pressure CO)法^{29,30)}やアルコールを炭素源に用いたACCVD(Alcohol CCVD)法^{26,27)}のように有酸素分子を炭素源に用いるとアモルファスをほとんど含まないSWNTの生成が可能である。高温・高圧のCOの取り扱いの困難にもかかわらず、HiPco法はすでにパイロットプラントレベルの大量合成を実現しているが、生成直後のサンプルに40重量%程度の鉄微粒子を含むという問題がある。本説では、金属微粒子、多層ナノチューブ、アモルファスカーボンなどを含まない高純度合成が可能なACCVD法^{26,27)}を例題に合成の詳細を記述する。

5. アルコールCCVD法による合成

5-1. 触媒担持とCVD合成方法

CVD 合成の触媒には、名大で開発された触媒担持法^{42,43})に従い、耐熱性の USY ゼオライトに Fe/Co を担持したものをを用いる。炭素源としてアルコールを用いると、高純度の SWNT が低温でしかも簡単な実験装置で実現できる^{26,27})。具体的には、Fe/Co 触媒金属 (担体に対する金属重量比各 2.5 %) を耐熱性の USY ゼオライト (HSZ-390HUA) 上に微粒子として担持させるため、酢酸鉄 (II) ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Fe}$) 及び酢酸コバルト 4 水和物 ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) を USY ゼオライトとともにエタノール (ゼオライト 1 g に対して 40 ml) 中で 10 分間超音波分散させたのち、80 °C の乾燥器中で 1 時間乾燥し、再び 10 分間超音波分散し、80 °C の乾燥器中で 24 時間以上乾燥させる。

アルコールを用いた CCVD 法実験装置の概略を図 8 に示す。もともとはレーザーオープン法の装置のレーザー導入部にアルコール蒸気導入部を取り付けただけの極めて簡単なものである。触媒を石英ボートにのせた状態で石英管 (直径 27 mm) の中に入れ、電気炉の中央部に挿入する。次に、アルゴンガスあるいは 3% 水素を含むアルゴンガスを流量 200 sccm 以上に保って流しながら、電気炉温度を設定反応温度 (典型的には 800°C) まで上昇させ、温度上昇完了後、アルゴンガスの供給を止め、油回転真空ポンプ (あるいはドライポンプ) で石英管内を真空にし、真空ポンプをそのまま稼働させた状態で一定時間 (典型的には 10 分間)、アルコール蒸気を石英管内に流す。アルコールの圧力と流量については、アルコールを入れた水浴の温度調整によってアルコール蒸気圧を変化させることで制御する。アルコールとしてエタノールを用いて水浴を室温とすると、圧力 10 Torr, 流量約 300 sccm 程度となる。

アルコールを用いた CVD は、簡単かつ安全な実験装置で実現が可能であるために、例えば環境制御型の AFM 用チャンバー内で SWNT の合成や合成時のラマン散乱の同時測定なども可能になる⁴⁴)。この場合には、チャンバーを真空にして触媒を加熱したところで 1 Torr 程度のアルコールを導入するという極めて単純な方法である。

5-2. 電子顕微鏡観察とラマン散乱

炭素供給源としてエタノールを用い、電気炉温度 850°C, CVD 反応 1 時間の条件で作成した試料の SEM 写真および TEM 写真を図 9 および図 10 に示す。直径およそ 1 nm の SWNT がバンドルになった状態で存在しており、アモルファスカーボン、MWNT やナノパーティクルなどの副生成物が存在しないことがわかる。低倍率の TEM や SEM によって全体を見渡した観察でも、約 300 nm 程度のゼオライト粒子を蜘蛛の巣状に取り囲むように太さ約 10 nm 程度の SWNT バンドルが形成され、それ以外の副生成物が存在しない。従来知られているいずれの方法においても精製過程なしで ACCVD 法のように純粋な SWNT を生成することはできておらず、アルコールを炭素源とする CCVD が極めて有用な方法であることがわかる。

図 11 はエタノールを用いて電気炉温度を 600-900 °C に変えて生成した試料のラマンスペクトルを、レーザーオープン法によって生成した試料と比較したものである²⁶)。G バンドと D バンドの強度比、G/D 比から試料中のアモルファスカーボンに対する SWNT のおおよその収率が予測できる。600 °C の生成試料は相当 G/D 比が低い、それ以外の 700-900 °C での生成試料は高い G/D 比を示し、良質な SWNT であることが分かる。図 11A の RBM(Radial Breathing Mode)より、600 °C

から 900 °C と温度が高くなるにつれて全体のピークの分布が低いラマンシフト側に移行しており、直径の太い SWNT が生成されていることがわかる。図 11A において、Kataura plot との比較より 150~220 cm^{-1} の RBM ピークは半導体 SWNT, 230~300 cm^{-1} のピークは金属 SWNT の共鳴と対応している²⁶⁾。低温とするほどより細い金属 SWNT による共鳴ピークが優勢となっており、これと同期して図 11B に BWF ピークが観察される。

5-3. ACCVD 法による SWNT の収率

SWNTs の生成量を見積もるには、熱重量分析(TGA, Thermogravimetric Analysis)が有用である。図 12(a)には、ACCVD 法によって生成した試料および HiPco サンプルを、大気雰囲気中で 5 °C/min のレートで温度上昇させた場合の重量変化(TG)を示す²⁷⁾。なお、あらかじめ 100°C で 2 時間保持することによって水などの吸着物質を取り除いてからの測定としている。ACCVD の実験条件としては、SWNT の収率向上のために電気炉の昇温時に水素を 3% 含むアルゴンを流し、金属触媒の還元を促進している²⁷⁾。とくに HiPco サンプルで顕著に表れる 200~300°C における重量増加は、金属微粒子の酸化によるものであり、その後の 300~400°C の重量減少がアモルファスカーボンの燃焼によるものと考えられる。

図 12 (a)に示したように HiPco サンプルでは、多量に含まれる直径数 nm の鉄微粒子のために、金属酸化による重量増加が 10% 以上であるが、ACCVD サンプルの場合にはこの重量増加はわずかに認められる程度である。その後、HiPco サンプルでは 400°C 程度、ACCVD サンプルでは、500°C から 650°C の間に急峻な重量減少が見られ、これが SWNT の燃焼に対応すると考えられる。SWNT の燃焼温度は、金属微粒子の混入や SWNT の壁面の欠陥によって強く影響を受け、HiPco サンプルでは、400°C 前後で燃焼してしまうが、精製済みのレーザーオープン試料や HiPco 試料を精製・高温アニールをしたものでは、SWNT の燃焼温度が 500°C~700°C となる。これらのことから、生成直後の段階で高い燃焼温度を示す ACCVD 法による SWNT は極めて高品質であることが再確認できる。また、およそ 800°C 以上までの TG の残留物は、HiPco サンプルでは酸化鉄、ACCVD サンプルではゼオライトと酸化金属と考えられる。

5-4. ナノスケールの触媒金属と生成機構

図 13 に触媒 CVD における SWNT 生成過程の分子動力学法シミュレーションの一例を示す⁴⁵⁾。炭化水素やアルコール等の炭素源分子が、数 nm 程度の触媒金属表面で分解し、炭素原子を供給すると考える。初期段階ではすべての炭素が触媒表面から取り込まれ、金属炭素クラスター内に六員環構造を形成して金属炭素固溶体となった。金属原子数の約 2 倍の炭素が取り込まれたところで飽和し、続いて炭素が表面に析出する。その際、触媒の曲率に沿った小さなキャップ構造が出現したり、結晶化した部分の縁から析出したりした。グラファイト構造が触媒表面を覆うにつれて、触媒に取り込まれる炭素の割合が減少するが、触媒表面が残っている間は、炭素が吸収され続ける。やがて析出した炭素同士が結合し、触媒表面から浮いたキャップ構造となった、さらに炭素が取り込まれると、キャップ構造が次第に持ち上げられ、SWNT の成長がスタートした。

この場合には、キャップ構造の直径は、触媒金属の直径にほぼ一致したが、同様なシミュレーションで、より大きな金属触媒直径とした場合にも、ほぼ同じサイズの SWNT キャップが成長する様子が観察され、SWNT キャップサイズは、温度や構造安定性で第一義的に決まっているように考えられる。この熱力学的に好ましいキャップサイズにあう条件での触媒金属の形状が得られるときに SWNT の核生成と成長が促進されると考えられる。

さて、SWNT の合成には、およそその直径程度の大きさの金属微粒子を準備することが極めて重要であり、ゼオライトがこのような金属担持のために有効であることもわかる。ただし、ゼオライトの細孔に 1 nm の金属微粒子が載るといような簡単なモデルではなさそうであり、なぜゼオライトが最適に近い触媒担持能力を持つかのメカニズムは依然として明確でない。いずれにしても、実用的には、合成後にフッ酸やアルカリを用いてゼオライトを除去する方法などの開発⁴⁶⁾も進んでおり、SWNT や二層カーボンナノチューブ合成のための重要な触媒担持材となることは間違いない。

アルコール CCVD 法によって従来の炭化水素を炭素源に用いた CCVD 法と比較して低温・高純度 SWNTs 生成が可能となった原因は明確でないが、炭化水素とアルコールとの差である酸素原子が極めて重要な役割を果たしていると考えられる。金属触媒上でアルコール分子が解離してできる酸素原子が、同じく金属触媒上の炭素原子と反応して一酸化炭素あるいは二酸化炭素として脱離する反応がおこると考えられる。この場合に、金属触媒上の酸素原子は、ダングリングボンドを有する炭素原子と選択的に反応すると考えられる。図 13 のシミュレーションで示されたように、ダングリングボンドをもつ炭素原子は、その後はアモルファスカーボンに成長すると考えられ、このような酸素原子による選択的な炭素の除去反応がアルコール CCVD が比較的低温で単層カーボンナノチューブを選択的に生成するメカニズムと考えられる。

6. カイラリティ分布

単層カーボンナノチューブの蛍光発光⁴⁷⁾は、SWNTs の構造評価のための強力な測定法として現在大きな注目を集めている。励起光をスキャンした近赤外蛍光分光によって、従来不可能であったバルク試料中の半導体 SWNTs の幾何構造(カイラリティ)ごとの存在比に関する情報を与える^{14,48)}。

カイラル指数 (n,m) で表現される幾何学構造の違いにより金属や半導体となるとともに、(n,m) に応じて特有なバンド構造をもつ SWNTs の特異な電子物性^{6,7)}と関連して、これまでに様々な電子、光学デバイス応用の可能性が示唆されているが、現実に応用するためにはカイラリティのそろった SWNTs 試料を作成する技術が不可欠である。しかしながら、これまで SWNT のカイラリティ制御以前の問題として作成した SWNTs 中のカイラリティ分布を測定することすら困難であったことから、未だどのような実験条件がどのようにカイラリティ分布に影響を与えるかといった基本的な知見すら得られていないのが現状である。なお、最近では、励起レーザーの波長を様々に変えた共鳴ラマン分光によって近赤外蛍光分光と同等のカイラリティ分布測定が可能であることが示されているが^{49,50)}、実験装置は大変なものとなる。

アルコールを用いた SWNTs の高純度合成法により合成した SWNTs サンプルの近赤外蛍光分光

測定^{51,52)}を行い、SWNTsのカイラリティ分布に対して生成温度が与える影響を検討した。その結果、SWNTsのカイラリティ分布は生成温度が低くなるほど狭くなり、また直径の細いSWNTsほど、アームチェア型に近いタイプのSWNTsが優先的に合成されることが分かった。また、蛍光分光測定の結果を従来の一般的なSWNTs分析法である光吸収分光の測定結果と比較し、それらと蛍光分光の結果との間の整合性について検討した。

6-1 SWNTの孤立分散と蛍光測定

SWNTs試料はアルコールCCVD法^{26,27)}によりそれぞれ650°C、750°C、850°Cの3通りのCVD温度で合成した。合成後の試料は、10 mlのD₂O中で0.5 wt%の界面活性剤(NaDDBS)とともにホーン型超音波処理装置により1時間超音波分散したのち遠心力180,000gにて遠心処理を行い発光しないバンドル状のナノチューブを沈め、上澄みの部分に残った一本一本分散されたSWNTsを蛍光測定に使用した^{14,47,51,52)}。

蛍光測定は、1つのサンプルについて2種類の励起及び蛍光波長の範囲で行った。蛍光については測定範囲を810nm-1300nm及び1150nm-1550nmとし、それらの蛍光スペクトルを励起波長を470nm-750nm及び650nm-930nmの範囲で次々と変化させてスペクトルを測定した。測定されたそれぞれの励起波長による蛍光スペクトルについて励起光強度と検出感度の波長依存性についての校正を行い、蛍光および励起波長の関数として蛍光強度を等高線図として表現した蛍光マップを作成した。

6-2 合成温度のカイラリティ分布への影響

図14にアルコールCCVD法により650°C、750°C、850°Cの温度で合成されたSWNTsの蛍光測定結果を示す。それぞれの蛍光マップ上に存在するいくつかのピークがそれぞれのカイラリティの半導体SWNTに対応している。3通りの温度で合成されたSWNTsの蛍光測定結果の比較から、合成温度が低いほど蛍光ピーク励起、発光波長ともに小さいピークの相対蛍光強度が増加しており、ハンドギャップが相対的に大きくなる直径の細いSWNTsの存在比が増加していることが分かる。合成温度が低くなるほどSWNTsの平均直径が小さくなることはこれまでの研究^{26,51,52)}と矛盾がなく、蛍光分光の構造測定法としての妥当性を示している。図15に、図14に示した蛍光マップからそれぞれのカイラリティに対応する相対ピーク強度を取得し、それをそれぞれのSWNTsの直径とカイラル角の関数として円の面積として表現したカイラリティ分布図を示す。ここではそれぞれの蛍光ピークに対するアサインメントとして、図16に示すBachiloらによるアサインメント^{14,48)}を用いた。カイラリティ分布図を比較すると、直径が細いSWNTsほどカイラル角が30度に近い側のSWNTsの蛍光強度が大きくなっており、アームチェア型に近い構造のSWNTsの存在比が大きくなっていることが分かる。アームチェア型に近いSWNTsの存在比が直径が細い場合だけ大きくなる理由はSWNTsの初期生成核であるキャップ構造の安定性のカイラリティによる違いであると考えられる⁵²⁾。この結果は、直径が細いSWNTsを狭い直径分布で作成することが出来れば、試料中に含まれるカイラリティの種類を数種類に絞り込むことが出来る可能性を示し

ている。

6-3 光吸収との比較

図 17 に 750°C で合成した SWNTs の光吸収スペクトルと、各カイラリティに対応する蛍光測定によるピーク強度から計算した光吸収スペクトルを比較して示す。吸収スペクトルの計算では、光遷移確率を一定とし結合状態密度から誘電関数を求め⁵³⁾、蛍光測定による相対蛍光強度をナノチューブの相対存在比として用いた。ここで、結合状態密度はガウス関数で近似した。図 17 の上部には、横軸をナノチューブのバンドギャップのエネルギー、縦軸をチューブ直径としてそれらと各カイラリティのチューブの対応をプロットしたものを重ねて示した。図 17 から、蛍光測定結果からシミュレートした光吸収スペクトルは実測された吸収スペクトルとよく一致していることが確認できる。このことから、光吸収と蛍光分光の結果にはお互いに矛盾がないといえる。そこで、本研究の測定結果から、光吸収で測定された吸収ピークをそれぞれのカイラリティにアサインした。その結果、光吸収において測定された主要な吸収ピークは何れもアームチェア型に近い SWNTs に起因するものであることが確認された。光吸収測定は近赤外蛍光測定に比べて非常に一般的であるため、吸収ピークへのカイラリティのアサインメントは SWNTs 試料の直径分布などの大まかな分析に非常に有用である。

7. 基板上直接合成と垂直配向単層カーボンナノチューブ膜

従来は、SWNT を合成するためのナノスケールの金属触媒を担持するためには、シリカ、アルミナやゼオライトなどの酸化粉末やこれらの膜を用いるのが決め手であると考えられていたが、石英やシリコン基板などの平滑な基板に簡単なディップコート法で触媒金属を担持することでも、ACCV D 法の CVD 温度では凝集や基板材料との反応が起こらないことがわかり、シリコン基板や石英基板上への高純度 SWNT の合成が可能となった²⁸⁾。さらに適切な CVD 条件下において SWNT が基板から高密度に垂直配向成長すること⁵⁴⁻⁵⁶⁾も明らかとなった。それまで、基板上での垂直配向は直径が 1 桁大きく前述の数々の物性を有しない多層カーボンカーボンナノチューブ(MWNT)でのみ可能と考えられていた。本報では垂直配向 SWNT 膜の成長法、触媒形成過程、垂直配向膜の示す光学異方性、及び考えられる応用について述べる。

7-1 触媒担持及び CVD 方法

エタノール溶液に酢酸 Co、酢酸 Mo を、各金属種が 0.01 wt% となるように溶解し、シリコン或いは石英基板をこれから 4 cm/min の一定速度で引き上げた後、これを 400 °C 空气中で焼成し酢酸塩を分解する。SWNT の作成にはアルコール CCVD 法^{26,27)}を用いる。CVD 装置(図 8)に基板をセットし、Ar/H₂ (3% H₂) の混合気を流しながら 800 °C まで加熱して行く。この過程で酸化状態にあった触媒微粒子は還元され、活性を取り戻す。加熱後、CVD 直前に石英基板を取り出し、基板背面から機械研磨、アルゴンイオンミリングで削って⁵⁵⁾透過型電子顕微鏡(TEM)で基板表面を観察したのが図 18 である。左下の拡大図の格子間隔から、黒く見える点が Co 粒子に対応し、

Mo は非結晶状態にあるため像として見えない。この像から判るように、還元雰囲気下で 800 °C まで加熱しても、本方法では直径 1~2 nm の Co 触媒粒子が熱凝集することなく極めて高密度 (~ $1.0 \times 10^{17} \text{ m}^{-2}$) に担持される。Co と Mo は 1 対 1 で化合し安定な酸化化合物 CoMoO_x ($x \approx 4$) を形成することが知られ、本方法では Co と Mo のモル比が約 1.6:1 であることから、余剰 Co が SiO_2 表面の CoMoO_x 層によって安定化され、熱凝集に耐える高密度微細分散が実現することが TEM 及び X 線光電子分光より明らかになっている⁵⁵⁾。

7-2 垂直配向 SWNT 膜の形態

図 19 に石英基板表面に 10 分間の CVD により直接合成された垂直配向単層 SWNT 膜の電界放出走査型電子顕微鏡(FE-SEM)像を示す。膜断面に見える線は SWNT の束 (バンドル) に対応し、各バンドルの太さは平均で 15 nm 程度である。膜厚は 5 μm 前後で、基板全面 (25 \times 12 mm) に渡りほぼ均一であることが反射干渉スペクトル測定よりわかる。この結果は、CVD 時間を制御することで長さのほぼ揃った SWNT の一括合成が可能となったことを意味する。現在のところ 10 分以上触媒活性を保つことが容易でなく、20 μm 以上の膜厚は到達できていないが、CVD 反応中の環境制御などにより触媒活性を保つことによって、さらに厚い膜厚合成も可能と考えられる。

図 20 に as-grown 状態の膜を TEM グリッドにこすりつけて観察した TEM 像を示す。この像から、本試料は未精製に関わらず表面にアモルファスカーボンの付着が見られない極めて高純度な SWNT であることが判る。複数回の TEM 観察より、本試料は直径 0.8~3 nm、平均直径約 2.0 nm の比較的太い SWNT から成っており、MWNT などの不純物が含まれていないことを確認している。ここでは膜配向を保った断片の、膜上面に対応すると考えられる部分を観察しており、触媒の入っていない閉じた SWNT 端が見られることから、本成長は根元成長と考えられる。

7-3 垂直配向 SWNT 膜の光学異方性

本試料は SWNT が (多少の乱れをもって) 一方向に揃っていること、また透明な光学石英基板上に合成されていることから、SWNT のもつ異方的な光学特性を探求するのに非常に適している。また、その特性を解明することは、基礎的にも光学応用的にも非常に興味深いものである。

図 21 は、励起光 488 nm で、右模式図に(i~iv)として示すように膜に対する入射方向・偏光を変えて測定した垂直配向 SWNT 膜からの共鳴ラマン散乱スペクトルである。低シフト側の radial breathing mode (RBM) のラマンシフトは SWNT の直径とおおよそ反比例するとともに、金属・半導体の区別を始めとした SWNT のカイラリティ推定に用いられる極めて重要なスペクトルである。従来は測定対象試料固有の性質を反映すると考えられてきたが、図 21 から明らかのように同一試料からのラマン散乱であるにも関わらず偏光により大きく異なったスペクトル形状を示す⁵⁷⁾。このことは、SWNT 軸に平行な偏光な光と直交する偏光の光では、光吸収の選択則が異なるという性質に起因するものと考えられ、各 RBM ピークの偏光に対する性質を把握することは、ラマン散乱を SWNT のキャラクタリゼーションに用いる上で極めて重要である。

なお、図 21 中の高エネルギー部のラマン散乱は、1590 cm^{-1} 付近の G バンドと 1350 cm^{-1} 付近の

D バンドが観察されるが、本試料の場合には欠陥やアモルファスカーボンに起因すると言われる D バンドがほとんど観察されない。

図 22 に、基板片面当たり厚さ約 2.1 μm の垂直配向膜が生成された試料について $\theta = 0^\circ$ から 45° まで 7.5° 間隔で測定した光吸収スペクトルを、光路長変化 ($\cos^{-1}\theta$) で規格化した結果を示す^{58,59)}。s 偏光の場合には θ によらず同一となり、一方 p 偏光の場合には θ に顕著に依存しているが、このような光吸収挙動は、垂直配向 SWNT 膜に対し構築された複合双極子吸収モデルにより説明することができる^{58,59)}。

図 22 に示す結果から、従来知られていた 3 eV 以下のサブバンド間吸収のみならず、4.5 及び 5.2 eV 付近の紫外吸収が非常に顕著な偏光依存性を示すことが見出された。従来の非配向 SWNT 膜を用いた光吸収或いは電子エネルギー損失分光 (EELS) の報告においても、これらのピーク成分は観察されていたが、偏光依存性の存在は知られておらず、またそれらの由来解釈は報告間で著しい不一致を示していた。

また、これら紫外吸収のピーク成分位置が SWNT の直径或いはその製法に殆ど依らないことから、これらの吸収はグラファイトの光特性に由来すると考えられる。そこで、様々な sp^2 カーボン物質 (グラファイト、 C_{60} 等) の光吸収特性との関連から、4.5 及び 5.2 eV の吸収ピークがそれぞれ、c 軸に直交方向のグラファイト誘電関数虚部の極大 $\text{Im}\{\epsilon_{\perp}\}$ (SWNT 軸に平行方向) 及び c 軸に平行方向のエネルギー損失関数の極大 $\text{Im}\{-\epsilon_{\parallel}^{-1}\}$ (SWNT 軸に直交方向) に対応すると考えると、図 22 の結果及び他の sp^2 カーボン物質との相関が矛盾なく説明できることを示した⁵⁸⁾。

グラファイトは 4.5 eV に著しい $\pi \rightarrow \pi^*$ バンド間吸収を有することが良く知られており、また最近の計算からこれがブリルアンゾーン M 点での励起に対応する事が確認されている。従って、従来 SWNT の π プラズモンであるとされてきた 4.5 eV での吸収は SWNT 軸に平行方向の $\pi \rightarrow \pi^*$ バンド間遷移と考えるのが妥当であり、5.2 eV 付近のピークが SWNT 軸に直交方向の π プラズモンと考えるのが妥当である。

光吸収には偏光依存性が存在することから、従来のランダム SWNT 膜に光学異方特性を加えた偏光依存デバイスなどの応用が期待される。実際、石英基板上に直接合成されたランダム SWNT 膜を可飽和吸収素子として用いて、光通信帯の 1.55 μm において周波数 50 MHz、パルス半値幅 0.9 ps で連続パルスレーザー発振が実現した⁶⁰⁾。さらに最近、本報で紹介した石英基板上垂直配向膜を用い、可飽和吸収ゲイン等の諸性質に偏光異方性を持たせ、同様なパルス光発振が可能であることがわかった。このような応用開発はまだ端緒にあり、今後も SWNT を用いた革新的なデバイス提案が期待される。

謝辞

ここで紹介した実験とシミュレーションは、東京大学の宮内雄平氏、千足昇平氏、村上陽一氏、渋田靖氏、大久保達也助教授、胡明輝氏 (現: Brookhaven National Lab.)、九州大学の河野正道助教授によるものである。FE-SEM や TEM 観察で東京大学の菅原孝氏、綱川英男氏にお世話になった。また、HiPco 試料はライス大学の Richard E. Smalley 教授より提供された。ここに深く感謝致します。なお、著者の恩師である Richard E. Smalley 教授は、フラーレン・ナノチューブ・ナノ

テクノロジーの研究をリードし続け、2005年10月28日に62歳の生涯を閉じた。謹んで追悼と感謝を申し上げます。

参考文献

- 1) S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature*, **363**, 603 (1993).
- 2) S. Iijima, *Nature*, **354**, 56 (1991).
- 3) A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tománek, J. E. Fischer, R. E. Smalley, *Science*, **273**, 483 (1996).
- 4) C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. L. de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J. E. Fisher, *Nature*, **388**, 756 (1997).
- 5) M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press (1996).
- 6) R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press (1998).
- 7) 齋藤理一郎・篠原久典編, *カーボンナノチューブの基礎と応用*, 培風館, 2004.
- 8) M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Avouris (Ed.), *Carbon Nanotubes, Synthesis, Structure, Properties and Applications*, Springer-Verlag, Berlin (2001).
- 9) 田中一義 (編), *カーボンナノチューブ-ナノデバイスへの挑戦*, 化学同人 (2001).
- 10) E. Osawa (Ed.), *Perspectives of Fullerene Nanotechnology*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (2002).
- 11) J. W. G. Wildöer, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, C. Dekker, *Nature*, **391**, 59 (1998).
- 12) T. W. Odom, J.-L. Huang, P. Kim, C. M. Lieber, *Nature*, **391**, 62 (1998).
- 13) A. Jorio, R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 1118 (2001).
- 14) S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley, R. B. Weisman, *Science*, **298**, 2361 (2002).
- 15) H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **260**, 471 (1996).
- 16) R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 2204 (1992).
- 17) M. Ouyang, J.-L. Huang, C. L. Cheung, C. M. Lieber, *Science*, **292**, 702 (2001).
- 18) H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezumi, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, Y. Achiba, *Synth. Metals*, **103**, 2555 (1999).
- 19) R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B*, **61**, 2981 (2000).
- 20) S. Maruyama, <http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~maruyama/kataura/kataura.html>.
- 21) A. M. Rao, E. Richter, S. Bandow, B. Chase, P. C. Eklund, K. A. Williams, S. Fang, K. R. Subbaswamy, M. Menon, A. Thess, R. E. Smalley, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Science*, **275**, 187 (1997).
- 22) M. S. Dresselhaus and P. C. Eklund, *Adv. Phys.*, **49**, 705 (2000).
- 23) R. Saito, A. Grueneis, L. G. Cancado, M. A. Pimenta, A. Jorio, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, A. G.

- Souza Filho, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **387**, 287 (2002).
- 24) S. Bandow, S. Asaka, Y. Saito, A.M. Rao, L. Grigorian, E., Richter, P.C. Eklund, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 3779 (1998).
- 25) L. Alvarez, A. Righi, T. Guillard, S. Rols, E. Anglaret, D. Laplaze, J-L. Sauvajol, *Chem. Phys. Lett.*, **136**, 186 (2000).
- 26) S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi, M. Kohno, *Chem. Phys. Lett.*, **360**, 229 (2002).
- 27) Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi, S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.*, **374**, 53 (2003).
- 28) Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi, S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.*, **377**, 49 (2003).
- 29) P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **313**, 91 (1999).
- 30) M. J. Bronikowski, P. A. Willis, D. T. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **19**, 1800 (2001).
- 31) F. Kokai, K. Takahashi, D. Kasuya, T. Ichihashi, M. Yudasaka, S. Iijima, *Chem. Phys. Lett.*, **332**, 449 (2000).
- 32) T. Sugai, H. Omote, S. Bandow, N. Tanaka, H. Shinohara, *J. Chem. Phys.*, **112**, 6000 (2000).
- 33) M. Endo, K. Takeuchi, K. Kobori, K. Takahashi, H. W. Kroto, A. Sarkar, *Carbon*, **33**, 873 (1995).
- 34) S. Fan, M. G. Chapline, N. R. Franklin, T. W. Tombler, A. M. Cassell, H. Dai, *Science*, **283**, 512 (1999).
- 35) J. H. Hafner, M. J. Bronikowski, B. R. Azamian, P. Nikolaev, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **296**, 195 (1998).
- 36) H.M. Cheng, F. Li, X. Sun, S.D.M. Brown, M.A. Pimenta, A. Marucci, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Chem. Phys. Lett.*, **289**, 602 (1998).
- 37) Y. Li, W. Kim, Y. Zhang, M. Rolandi, D. Wang, H. Dai, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 11424 (2001).
- 38) J.-F. Colomer, J.-M. Benoit, C. Stephan, S. Lefrant, G. Van Tendeloo, J. B. Nagy, *Chem. Phys. Lett.*, **345**, 11 (2001).
- 39) S. Tang, Z. Zhong, Z. Xiong, L. Sun, L. Liu, J. Lin, Z. X. Shen, K. L. Tan, *Chem. Phys. Lett.*, **350**, 19 (2001).
- 40) W. E. Alvarez, B. Kitiyanan, A. Borgna, D. E. Resasco, *Carbon*, **39**, 547 (2001).
- 41) B. Zheng, Y. Li, J. Liu, *Appl. Phys. A*, **74**, 345 (2002).
- 42) K. Mukhopadhyay, A. Koshio, N. Tanaka, H. Shinohara, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, L1257 (1998).
- 43) K. Mukhopadhyay, A. Koshio, T. Sugai, N. Tanaka, H. Shinohara, Z. Konya, J. B. Nagy, *Chem. Phys. Lett.*, **303**, 117 (1999).
- 44) S. Chiashi, Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.*, 386, 89 (2004).
- 45) Y. Shibuta, S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.*, 382, 381 (2003).
- 46) H. Igarashi, H. Murakami, Y. Murakami, S. Maruyama, N. Nakashima, *Chem. Phys. Lett.*, 392, 529 (2004).
- 47) 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).

- 48) R. B. Weisman, S.M. Bachilo, *Nano Lett.* 3 (2003) 1235.
- 49) C. Fantini, A. Jorio, M. Souza, M. S. Strano, M. S. Dresselhaus, M. A. Pimenta, *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004) 147406.
- 50) H. Telg, J. Maultzsch, S. Reich, F. Hennrich, and C. Thomsen, *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004) 177401.
- 51) S. Maruyama, Y. Miyauchi, Y. Murakami and S. Chiashi, *New J. Phys.*, 5 (2003) 149.1.
- 52) Y. Miyauchi, S. Chiashi, Y. Murakami, Y. Hayashida, S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.* 387, 198 (2004).
- 53) A. Hartschuh, H.N. Pedrosa, L. Novotny, T.D. Krauss, *Science* 301, 1354 (2003).
- 54) Y. Murakami, S. Chiashi, Y. Miyauchi, M. Hu, M. Ogura, T. Okubo, S. Maruyama: *Chem. Phys. Lett.* 385, 298 (2004).
- 55) M. Hu, Y. Murakami, M. Ogura, S. Maruyama, T. Okubo, *J. Catalysis*, 225, 230 (2004).
- 56) S. Maruyama, E. Einarsson, Y. Murakami, T. Edamura, *Chem. Phys. Lett.*, 403, 320 (2005).
- 57) Y. Murakami, S. Chiashi, E. Einarsson and S. Maruyama, *Phys. Rev. B*, 71, 085403 (2005).
- 58) Y. Murakami, E. Einarsson, T. Edamura and S. Maruyama, *Phys. Rev. Lett.*, 94, 087402 (2005).
- 59) Y. Murakami, E. Einarsson, T. Edamura and S. Maruyama, *Carbon*, 43, 2664 (2005).
- 60) S. Yamashita, S. Maruyama, Y. Murakami, Y. Inoue, H. Yaguchi, M. Jablonski, and S. Y. Set, *Optics Letters*, 29, 1581 (2004).

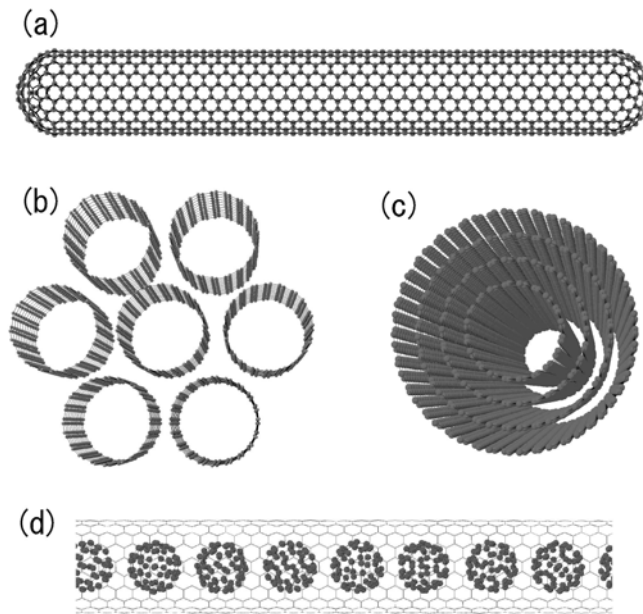


図1. カーボンナノチューブの分子構造

(a) 単層カーボンナノチューブ, (b) 単層カーボンナノチューブの束 (バンドル), (c) 多層カーボンナノチューブ, (d) ピーポッド

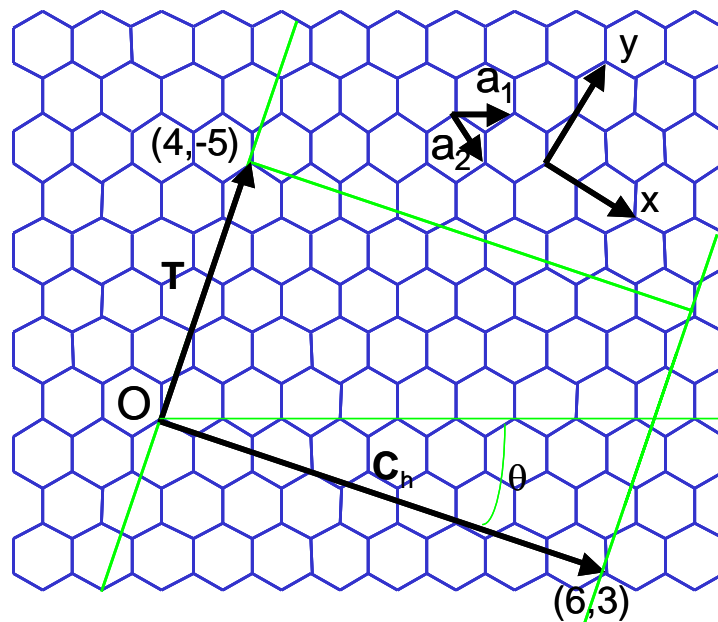


図2. カーボンナノチューブの幾何学構造

ベクトル \mathbf{T} とベクトル \mathbf{C}_h で作る平行四辺形を切り出し, \mathbf{C}_h が円周となるように丸めると SWNT の構造が作れる. 図では例として $\mathbf{C}_h = (6,3)$ としている.

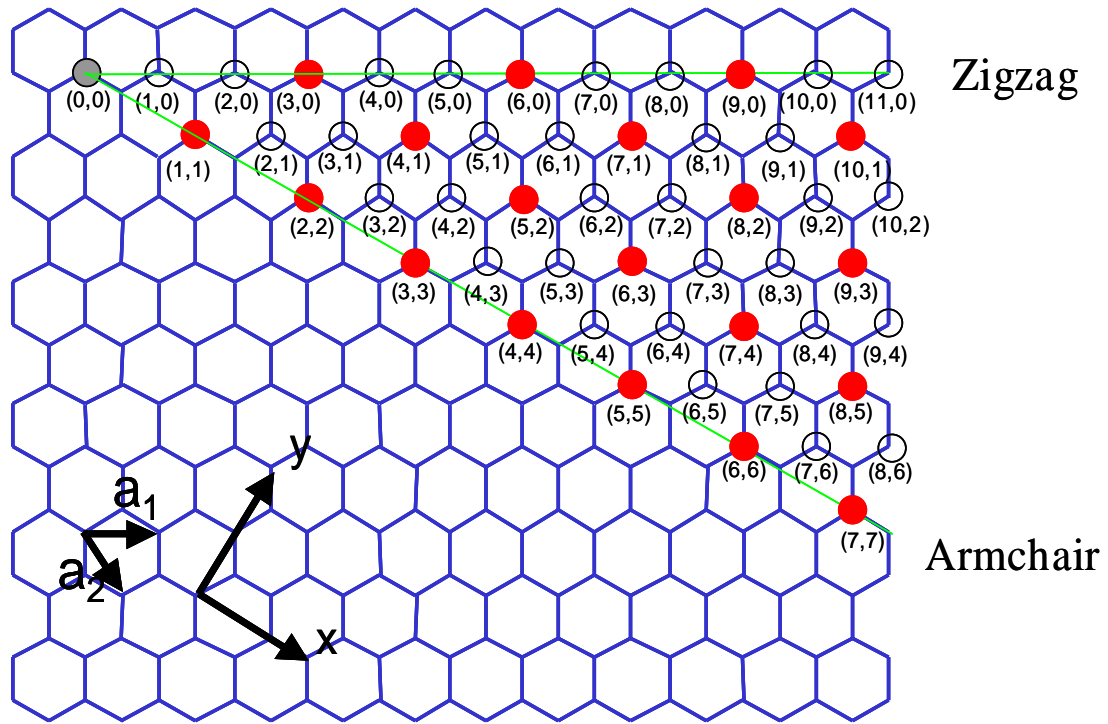


図3. カーボンナノチューブのカイラル指数

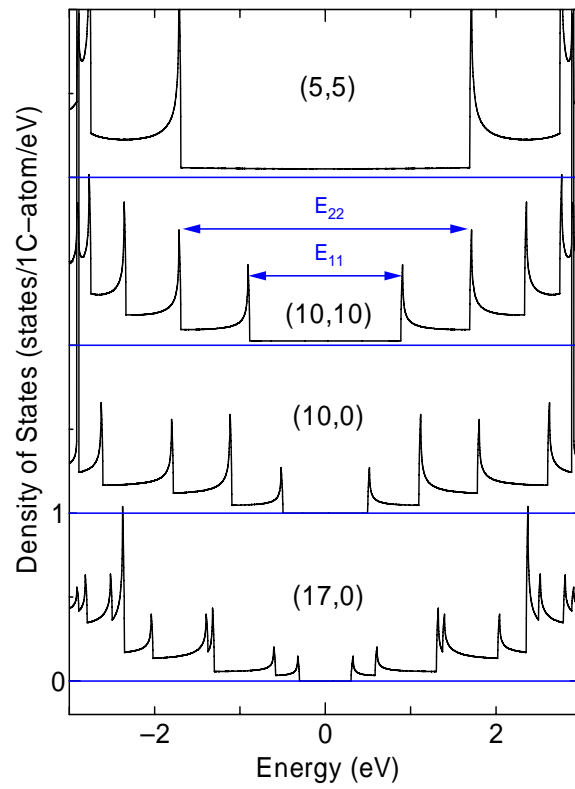


図4. SWNTの電子状態密度 eDOS の例

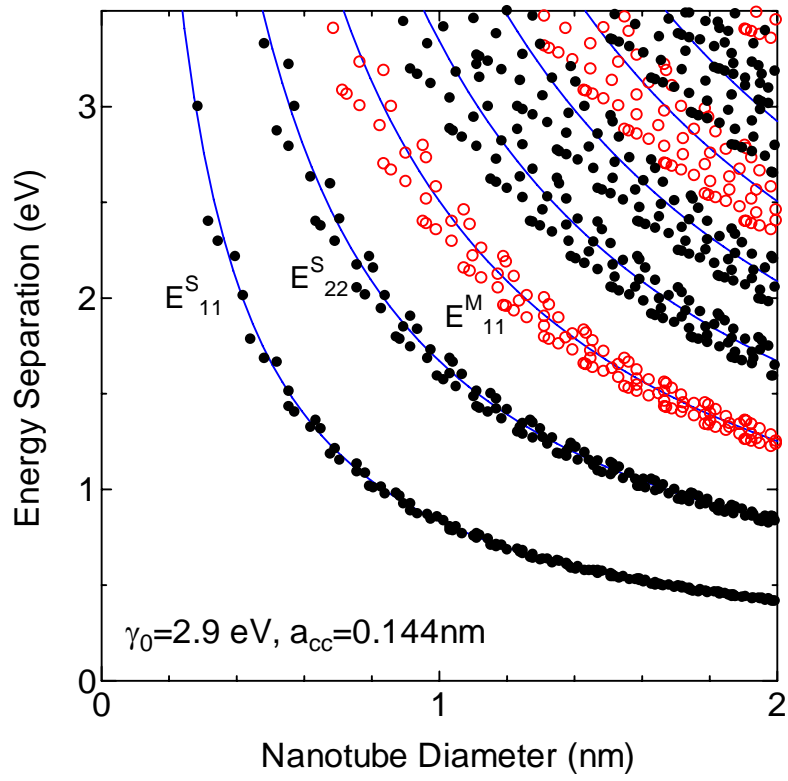


図5. SWNT 直径と共鳴エネルギー (Kataura プロット)

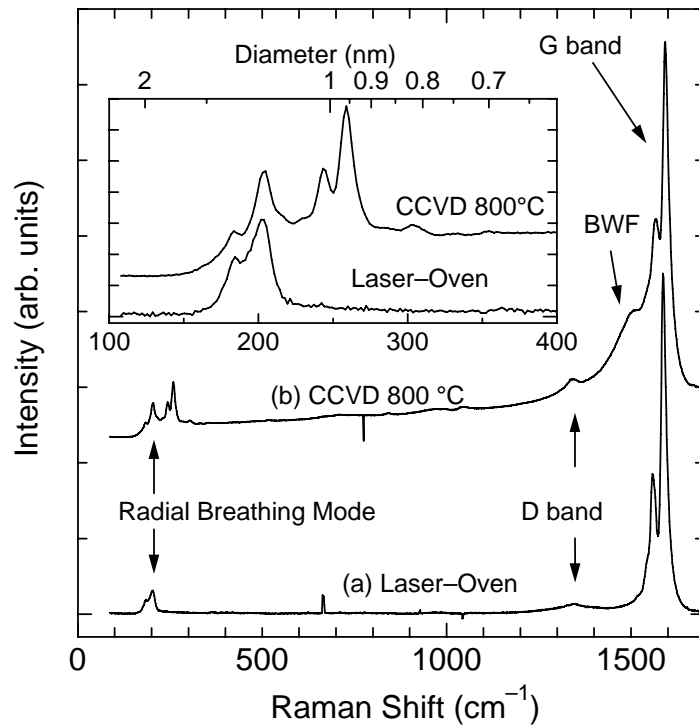


図6. SWNTs の共鳴ラマン (a) レーザーオープン法試料, (b) ACCVD 法試料

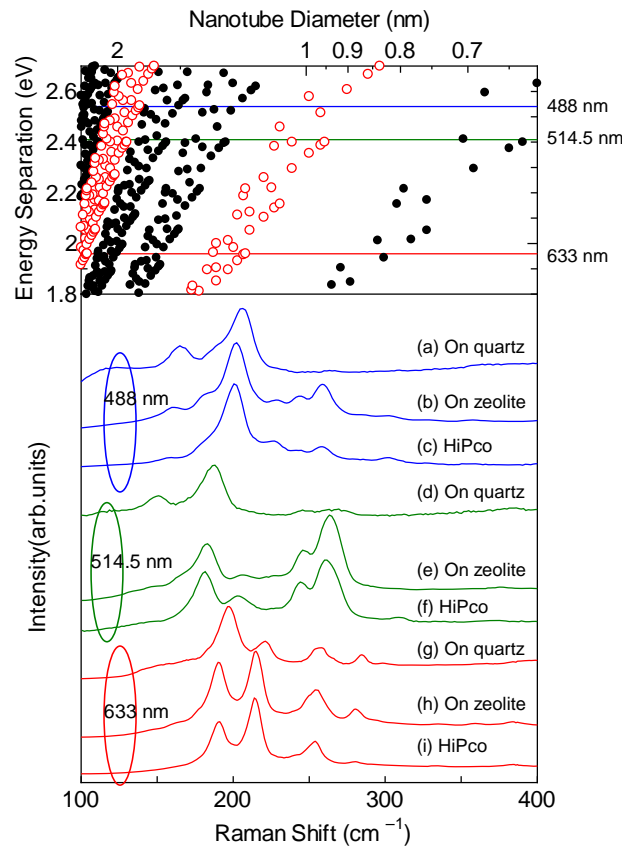


図 7. ラマン散乱の比較 (RBM)

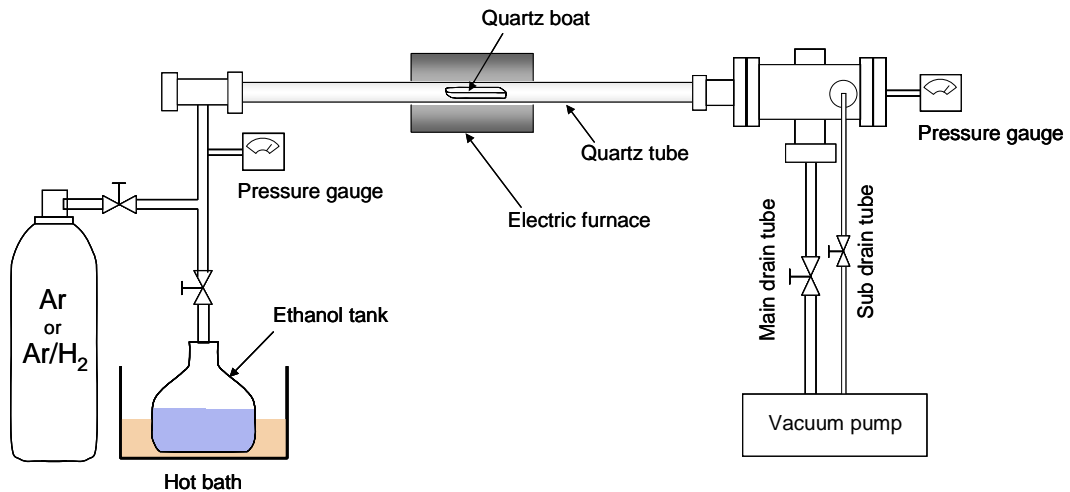


図 8. アルコールを用いた触媒 CVD(ACCVD)装置の概要

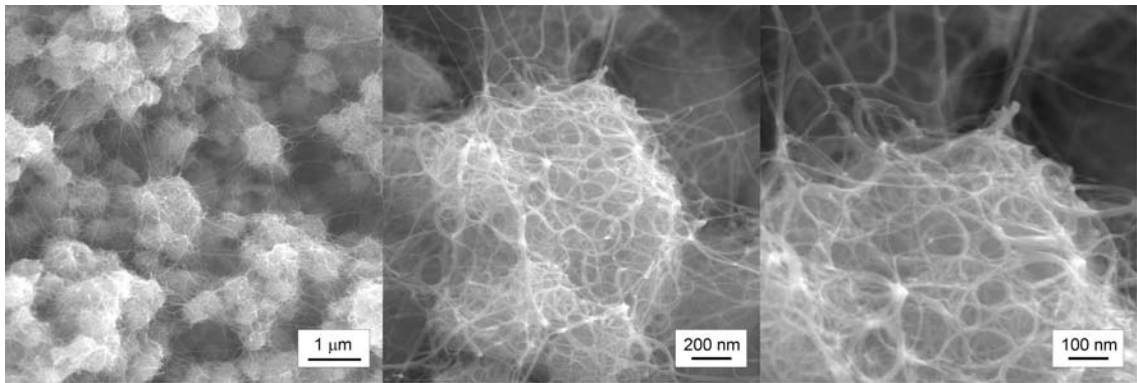


図 9. SWNTs の SEM 観察 (ゼオライト担持の ACCVD 法サンプル)

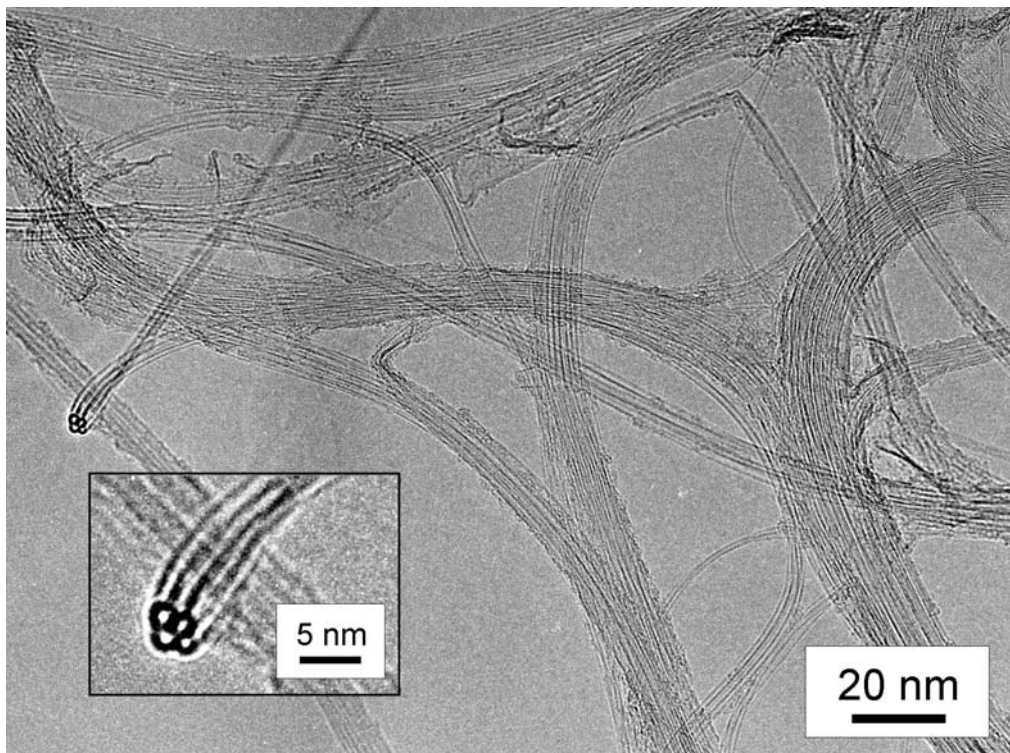


図 10. SWNTs の TEM 観察 (ゼオライト担持の ACCVD 法で合成直後のサンプル)

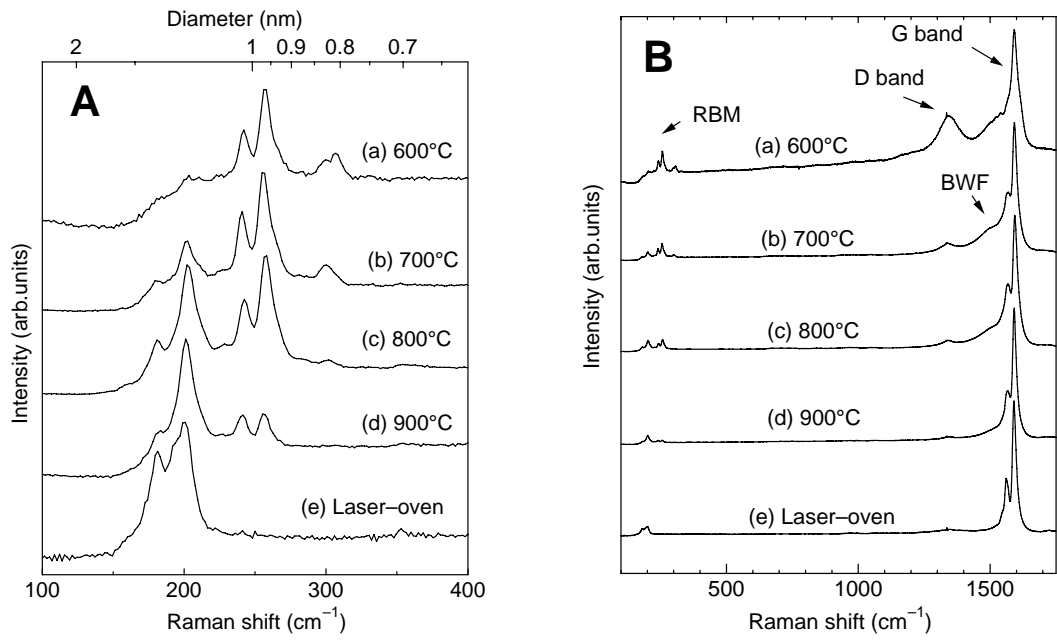


図 1 1 . エタノールを用いた CCVD で生成した試料の共鳴ラマン散乱(励起 488nm)

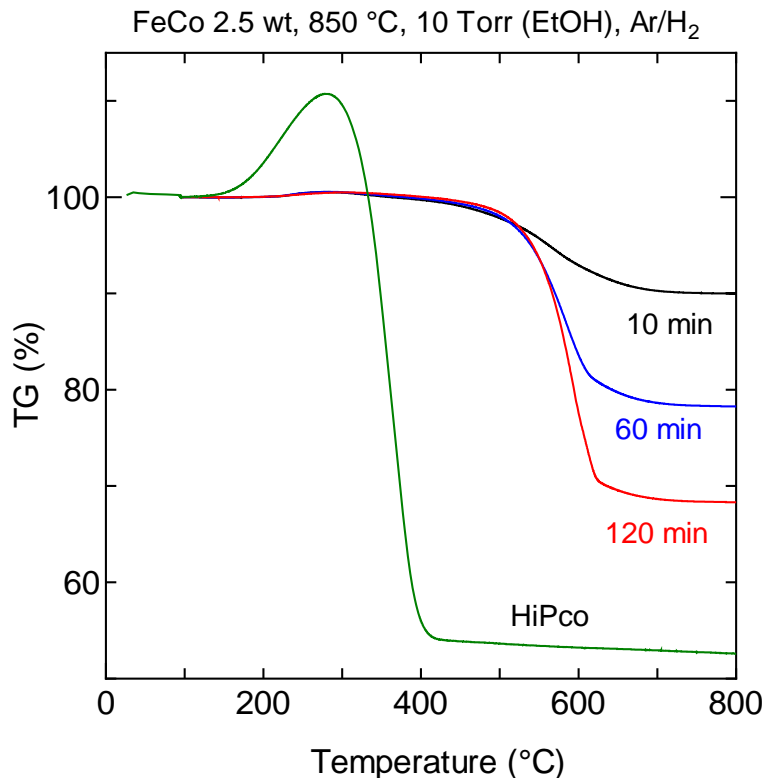


図 1 2 . SWNTs の熱重量分析(TGA)

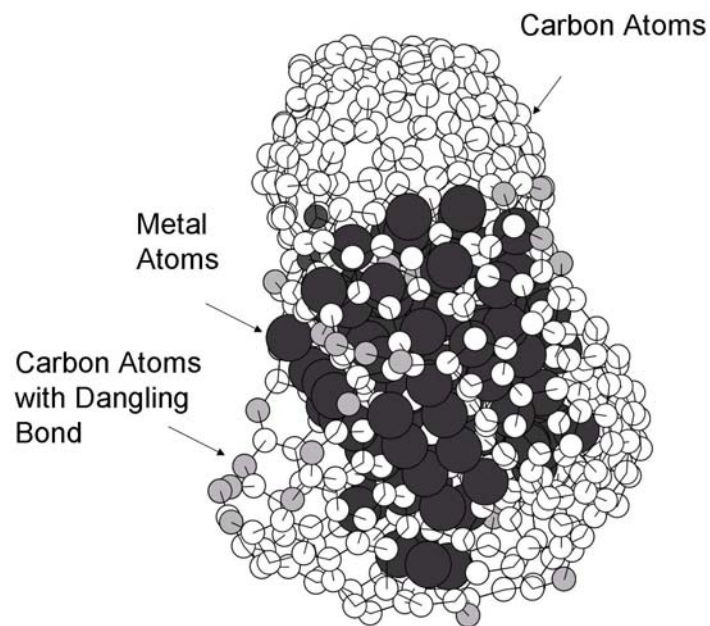


図 1 3. 金属クラスター触媒による SWNT 生成の分子動力学法シミュレーション. 黒丸が金属原子, 白丸は安定な炭素原子, グレーの丸はダングリングボンドを持つ炭素原子.

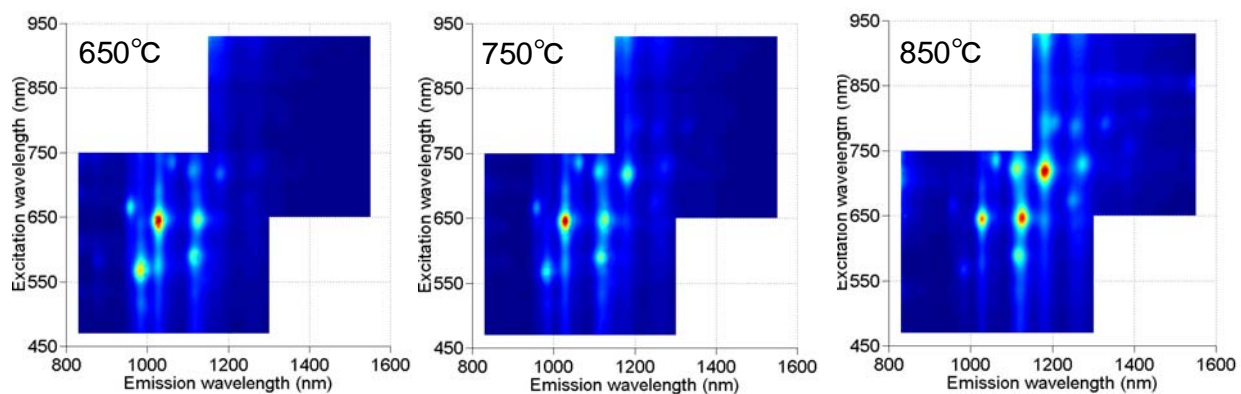


図 1 4. SWNT の蛍光マップ (ACCVD 法の CVD 温度の影響)

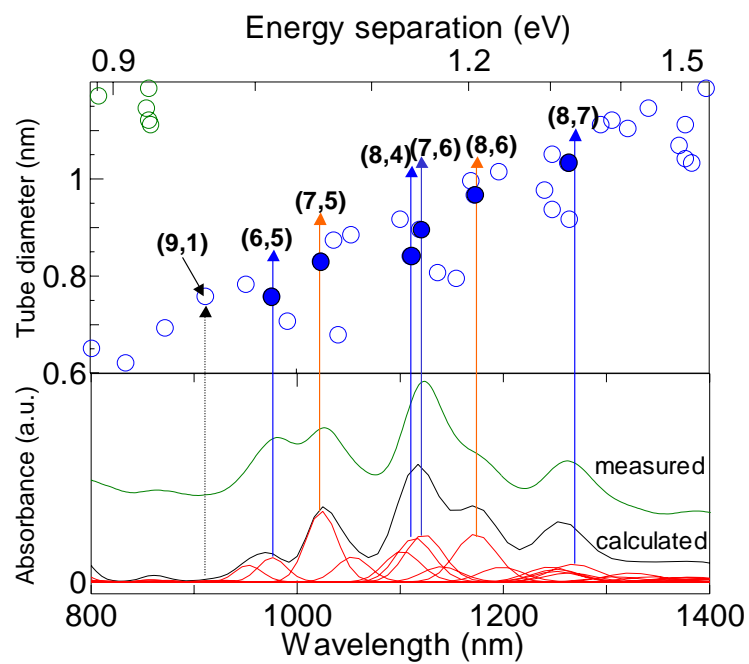


図17. 水溶液に分散したサンプルの吸収スペクトルと蛍光の強度から計算した吸収

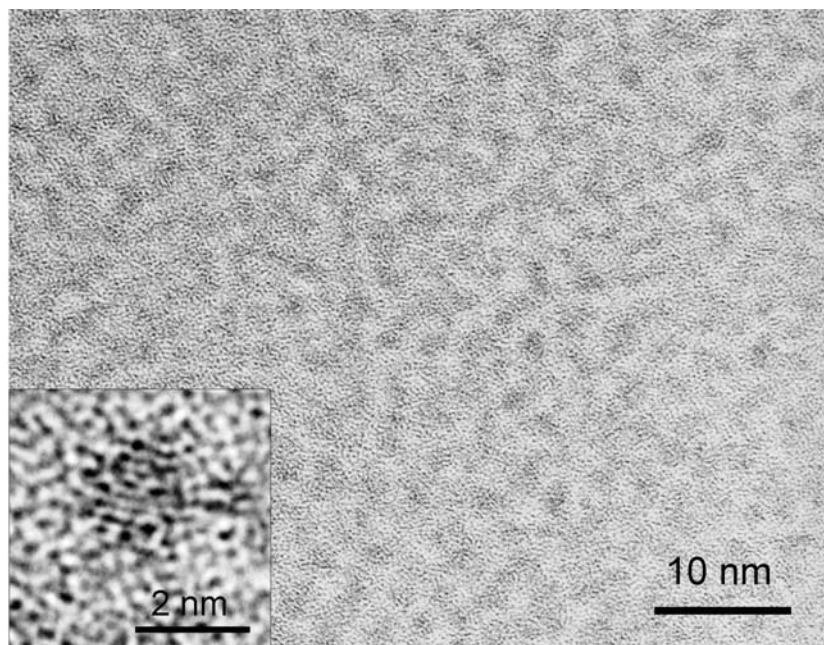


図18. 石英基板上に担持された Co-Mo 触媒の TEM 像

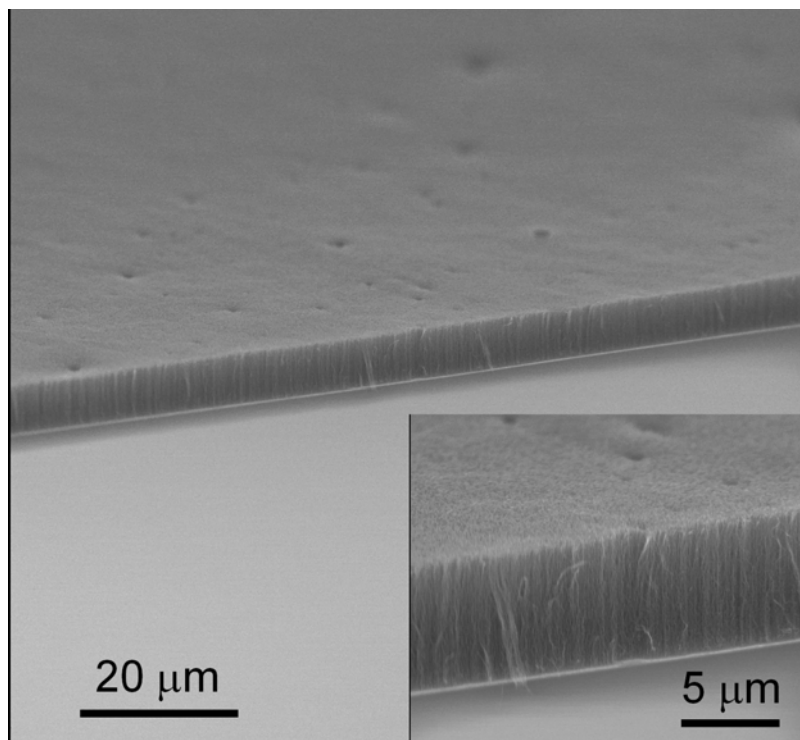


図 1 9 . 石英基板上に合成された垂直配向 SWNT の SEM 像

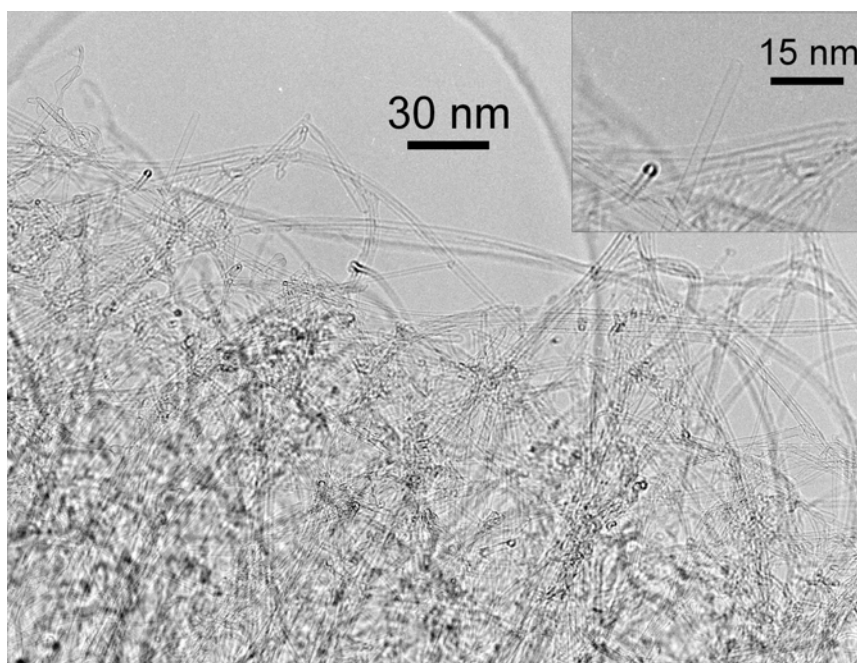


図 2 0 . 垂直配向 SWNT の TEM 像

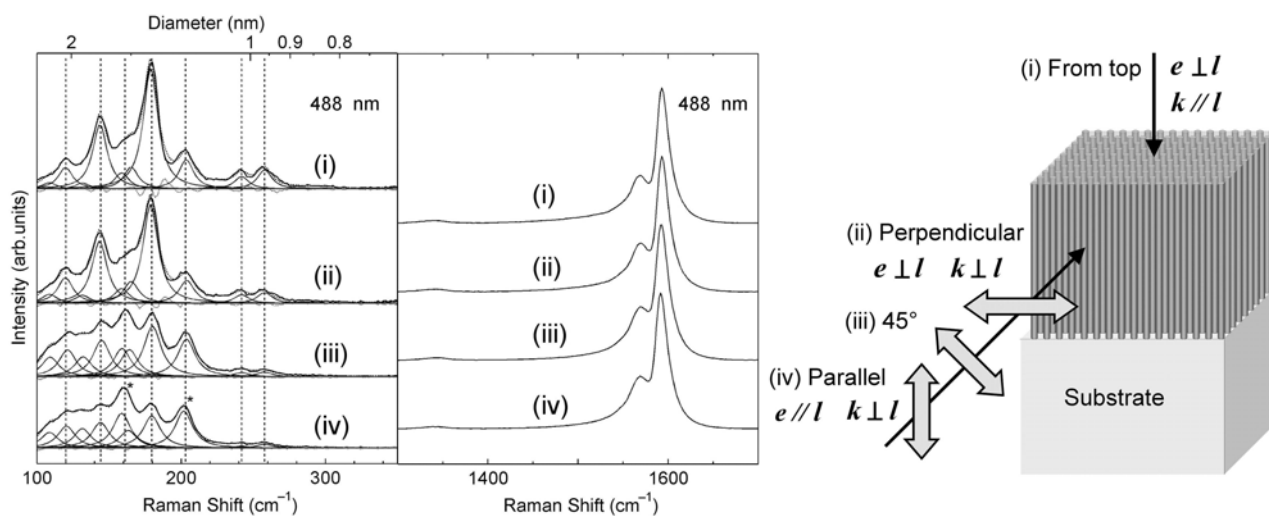


図 2.1. 垂直配向 SWNT の偏光ラマン散乱

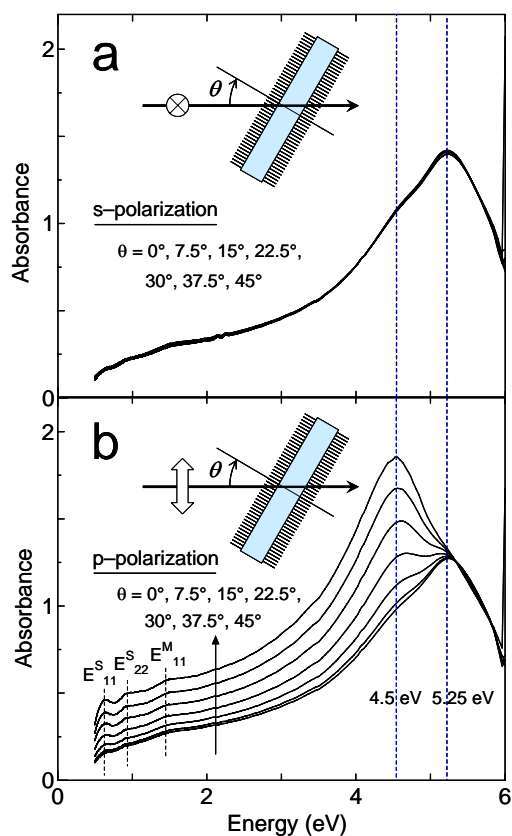


図 2.2. 垂直配向 SWNT の偏光・角度依存吸収. 入射角 θ は, 0° (b の最も下) から 45° (b の最上) まで, 7.5° おきに変化.