

卒業論文

レーザーオープン法による単層ナノチューブの生成

1 - 54 ページ完

平成 12 年 2 月 4 日提出

指導教官 丸山 茂夫助教授

80182 飯沼 克彦

目次

第1章 序論

1.1 カーボンナノチューブの発見

1.2 単層ナノチューブ

1.2.1 単層ナノチューブの構造

1.2.2 カイラルベクトル

1.2.3 格子ベクトル

1.2.4 触媒

1.3 多層ナノチューブ

1.4 カーボンナノチューブの応用

1.4.1 カーボンナノチューブの特徴

1.4.2 水素貯蔵

1.4.3 その他の応用例

1.4.4 実用化に向けての課題

1.5 目的

第2章 実験方法

2.1 カーボンナノチューブの生成方法

2.1.1 アーク放電法

2.1.2 レーザーオープン法

2.2 単層ナノチューブの観察方法

2.2.1 透過型電子顕微鏡(TEM)

2.2.2 走査電子顕微鏡(SEM)

2.3 単層ナノチューブの分析

2.3.1 ラマン分光法の原理

2.3.2 ラマン分光法による単層ナノチューブの分析

第3章 実験装置

3.1 レーザーオープン装置全体仕様

3.2 排気系

3.2.1 配置・器機の仕様

3.2.2 流速・流量計算

3.3 光学系

3.4 回転軸

3.4.1 配置

3.4.2 Mo ロッド

3.4.3 ぶれ止め

3.4.4 試料ホルダー

3.5 実験手順

第4章 結果と考察

4.1 試料の観察・分析

4.1.1 SEM

4.1.2 TEM

4.1.3 ラマン分光

4.2 考察

4.2.1 圧力

4.2.2 レーザー強度

4.2.3 流速

第5章 結論

5.1 結論

5.2 今後の課題

参考文献

謝辞

第 1 章序論

1.1 カーボンナノチューブの発見

炭素は変幻自在な構造・形態を見せる．炭素原子が3次元の立体構造を組めばダイヤモンドになり，2次元の平面に炭素原子が並べば，やわらかく剥離しやすいグラファイト（黒鉛とも呼ばれる）に代表される黒い炭の結晶に変わる．グラファイトは炭素原子が六角形の蜂の巣状に並んだ2次元網目構造が基本となり，この網平面が互いに平行に積み重なった結晶である．炭素の同素体としてはこの2つのみしか知られていなかったが，1985年にKroto, Smalleyらがサッカーボール型の C_{60} を発見し，その大量合成法が見出されて以降， C_{60} ， C_{70} 等のフラーレンが第3の同位体として考えられるようになった．

Heガス中で直流アーク放電により炭素電極を蒸発すると，フラーレンを含んだすすの他に，陰極先端にスラグ状の堆積物が形成される． C_{60} の大量合成法が発見された直後の1990年末から1991年にかけては，ほとんどのフラーレン研究者は C_{60} の生成に熱中していたため，陰極先端に堆積した塊にはあまり関心がなかった．しかし，飯島（NEC基礎研究所）はすすの回収後に残されていたこの堆積物に注目し，これを電子顕微鏡で調べることにより，“**多層ナノチューブ**”を発見した．

多層ナノチューブの発見から2年後の1993年には，飯島・市橋とBethuneらが1枚のグラフェンが円筒状に巻いてできた構造の“**単層ナノチューブ**”を発見した．この時も本来の目的は，鉄やコバルトなどの磁性金属の超微粒子をグラファイトで包んだ，ナノカプセルを合成するのが目的であった．このようにカーボンナノチューブの発見は偶然の産物であったといえる．

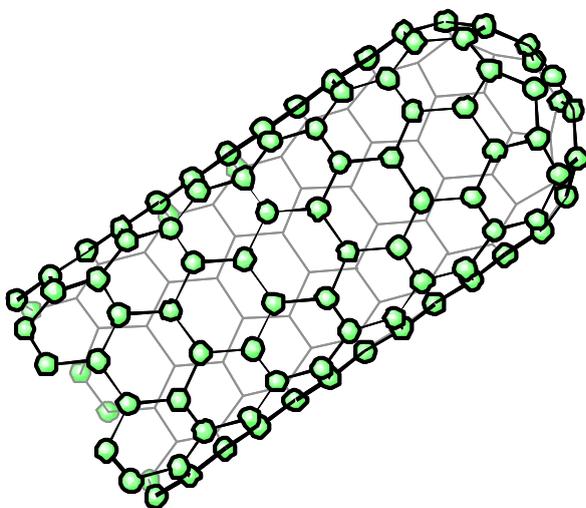


Fig.1-1 単層ナノチューブ

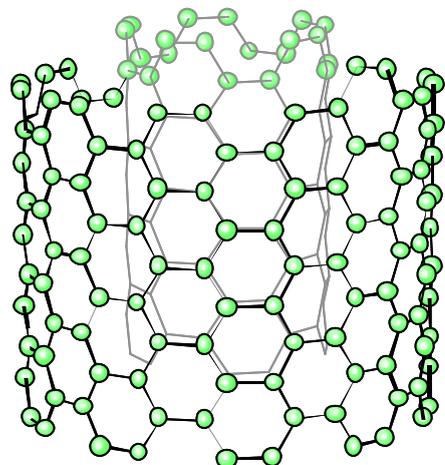


Fig.1-2 多層ナノチューブ

1.2 単層ナノチューブ

1.2.1 単層ナノチューブの構造

グラファイトの構造上の基本的特徴は、炭素原子の平らな層が平行に積み重なっていることである。おのおのの層では炭素原子が共有結合により強く結ばれ、蜂の巣状の規則正しい6員環のネットワークを形成している。炭素原子のこのような平面構造の1枚のことを“グラフェン (graphene)” という。

単層カーボンナノチューブはこのグラフェンが円筒状に丸まって、継ぎ目なく閉じた構造をしており、端は5員環が加わることで閉じている。単層ナノチューブの長さや直径は金属触媒の種類に依存し、長いものはおよそ数 μm あり、直径は典型的には1nmから3nm位までのものを得ることができる。もっとも細いものは C_{60} のそれと同程度の0.7nmである。

1.2.2 カイラルベクトル

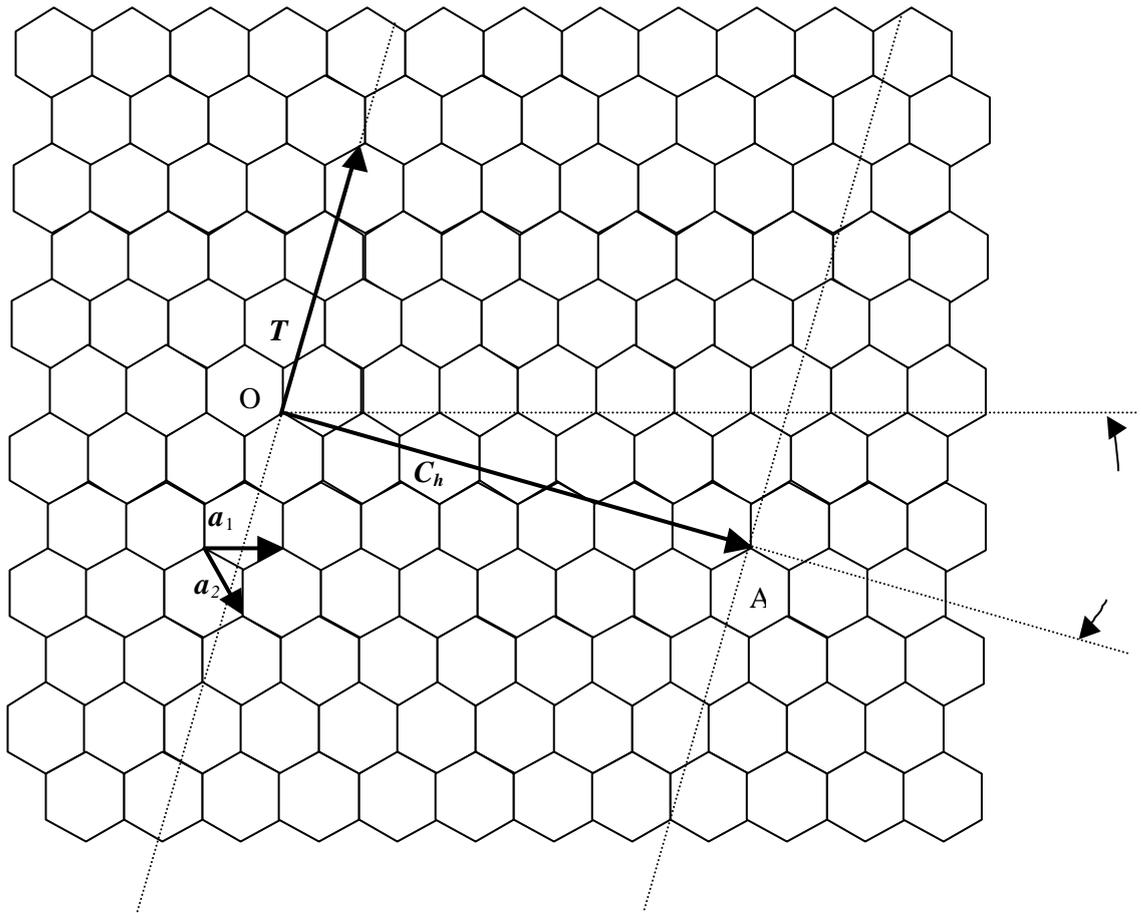


Fig.1-3 単層ナノチューブを切り開いて広げた6員環ネット

1枚のグラフェンを巻いてできるチューブの構造は直径，カイラル角（chiral angle，螺旋の角度のこと）および螺旋方向（右巻きか左巻きかの handedness）の3つのパラメーターにより完全に指定される．しかし，重要な物理的性質の多くは直径とカイラル角の2つのパラメーターのみによって決まる．単層ナノチューブの直径と螺旋角はカイラルベクトル（chiral vector）によって，一義的に指定できる．カイラルベクトル C_h は円筒軸（チューブ軸）に垂直に円筒面を一周するベクトル，すなわち，円筒を平面に展開したときの等価な点O点とA点（円筒にしたときに重なる点）を結ぶベクトルである．（Fig.1-3）

カイラルベクトル C_h は2次元六角格子の基本並進ベクトル a_1 と a_2 を用いて

$$C_h = na_1 + ma_2 \equiv (n, m) \quad (1)$$

と表すことができる．ここで， n と m は整数である．チューブの直径 d_t およびカイラル角は n と m を用いて

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

$$q = \tan^{-1}\left(-\frac{\sqrt{3}m}{2n+m}\right) \quad \left(|q| \leq \frac{p}{6}\right)$$

と表すことができる．ここで， a_{c-c} は炭素原子間の最近近接距離（0.142 nm）である． $n = m$ （ $= /6$ ）および $m = 0$ （ $= 0$ ）の時には螺旋構造は現われず，それぞれ Fig.1-4 および Fig.1-5 に示す“アームチェア - (armchair) 型”，“ジグザグ (zigzag) 型”と呼ばれるチューブとなる．それぞれの名前はチューブ円周に沿った原子間結合の幾何学的特徴に由来する．残りの $n \neq m \neq 0$ が Fig.1-6 の“カイラル (chiral) 型”と呼ばれる螺旋構造を持つ一般的なチューブである．

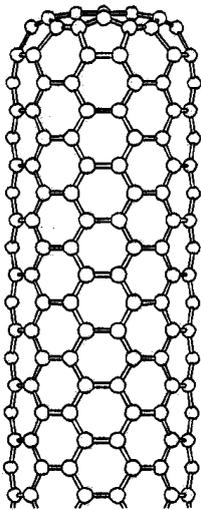


Fig.1-4
アームチェア型

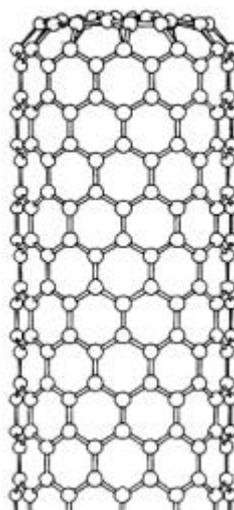


Fig.1-5
ジグザグ型

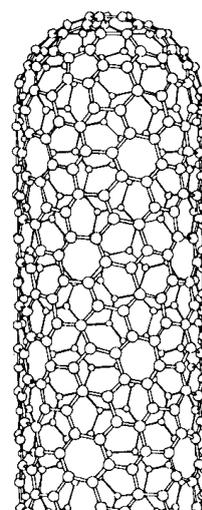


Fig.1-6
カイラル型

単層ナノチューブはその直径とカイラル角によって金属相と半導体相が入れ替わる特異な物性を持つと予測されている。カーボンナノチューブの応用を実用化するためには直径とカイラル角をそろえた試料の作成が必要である。直径に関しては、触媒金属を変えること、アーク放電法での雰囲気ガスの圧力、レーザーオープン法でガスの温度を変化させることにより、変化させられることが研究されてきている。カイラル角に関しては、いまのところこれを制御する有効な方法は見出されていないが、アームチェア型が優先的に成長するようである。

1.2.3 格子ベクトル

格子ベクトル(lattice vector) T はカーボンナノチューブの軸方向の基本並進ベクトル(basic translational vector)である。Fig.1-3 このベクトルは、カーボンナノチューブ自体の電子構造を決定するものではないが、カーボンナノチューブを1次元系としてとらえ、その物性を議論する場合に重要となるベクトルである。格子ベクトル T は、カイラル指数(n,m)を用いて次のように表される。

$$T = \frac{\{(2m+n)a_1 - (2n+m)a_2\}}{d_R} \quad (2)$$

ここで、ベクトル T の長さは、カイラルベクトルの長さ(つまり、カーボンナノチューブ一周の長さ) l をもちいれば、

$$|T| = \frac{\sqrt{3}l}{d_R}$$

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

となる。 d_R は、 n と m の最大公約数 d を用いて、次のように定義される整数である。

$$d_R = \begin{cases} d : n - m \text{ が } 3d \text{ の倍数ではないとき} \\ 3d : n - m \text{ が } 3d \text{ の倍数のとき} \end{cases}$$

つまり、Fig.1-4 に示された(5,5)アームチェア型チューブの場合、 $d_R = 3d = 15$ 、Fig.1-5 の(9,0)ジグザグ型チューブの場合、 $d_R = d = 9$ 、Fig.1-6 の(10,5)カイラルがチューブの場合、 $d_R = d = 5$

となり、 T の大きさはそれぞれ、 $\sqrt{3}a_{c-c}$ 、 $3a_{c-c}$ 、 $3\sqrt{7}a_{c-c}$ となる。つまり、(n,m)の組合せ方により、カーボンナノチューブ軸方向の周期性が異なってくる。

1.2.4 触媒

多層ナノチューブを作成するには炭素のみを蒸発・凝縮させればよいが、単層ナノチューブを作成するには触媒となる金属が必要となる。主な触媒を Table.1-1 に示す。本研究ではレーザーオープン法で Ni-Co 混合触媒を触媒として用いる。

今のところ、触媒金属の炭素に対する混合比は数原子%程度であるが、この混合比が最適なものかどうか、更に詳しく調べる必要がある。また、触媒として何が有効かということも調べられつつあるが、単層ナノチューブ成長に関するメカニズムなどはまだ分かっていない。

Table.1-1 触媒金属

金属	製法	触媒能	濃度比	
鉄族	Fe	アーク放電法	非常に強い	
	Co	アーク放電法	中程度	
	Ni	アーク放電法	弱い	
	Fe-Ni	アーク放電法	強い	Fe : Ni = 1 : 1 (重量比)
	Ni-Co	レーザーオープン法	非常に強い	Co/Ni = 0.6/0.6 (原子%)
白金族	Rh	アーク放電法	中程度	
	Ru-Pd	アーク放電法	強い	
	Rh-Pd	アーク放電法	強い	
	Rh-Pt	アーク放電法	強い	
希土類	Y	アーク放電法	中程度	
	La	アーク放電法	中程度	
	Ce	アーク放電法	中程度	
鉄族 - 希土類混合系	Ni-Y	アーク放電法	非常に強い Ni/Y = 4.2/1 (原子%) or 0.6/1.7 (原子%)	
	Ni-La	アーク放電法	強い Ni/La = 1.1/0.3 (原子%)	

1.3 多層ナノチューブ

多層ナノチューブは2から数10のグラフェンが積み重なってできたチューブで、直径は4 nmから50 nmの範囲にあり、長さは数10 nm以上ある。多層ナノチューブのTEM写真には、チューブの軸方向に平行に走る間隔0.34 nmの格子縞が中心の空洞の両側に観察される。両側の格子縞の本数は同じである。チューブの先端部分でも側面と同じ数の層がそれぞれ多面的に閉じている。6員環ネットを閉じるためには12個の5員環が必要なので、チューブの場合にはそれぞれの両端に5員環が6個ずつ存在することになる。多層ナノチューブは継ぎ目のない円筒が入れ子構造状に重なった構造であると推測されている。この同軸入れ子構造モデルは、積層数の少ないカーボンナノチューブには当てはまるであろうが、太いものでは必ずしも各層が閉じていない可能性もある。

多層ナノチューブの物性はバルクのフラフライトと大差ないが、単層ナノチューブは分子とバルクの間にある1次元物質として新しい物性が期待されている。

1.4 カーボンナノチューブの応用

1.4.1 カーボンナノチューブの特徴

カーボンナノチューブは幾何学的にも，物理・化学的にもこれまでにない特徴を備えている．主な特徴としては，

- (1) 直径がナノメートルオーダーであり，従来のファイバーに比べて細い．
- (2) 中心に空洞を持つ．その直径はチューブ外形の相当の部分占める．
- (3) ほぼ完全にグラファイト化し，原子配置の規則性が高い．すなわち，6 員環ネットワークの完全性，結晶性が高い．
- (4) 炭素は資源として豊富である．
- (5) 直径，螺旋構造の違いにより，異なる物性を持つ．
- (6) 非常に高い弾性率，チューブ軸方向への引張強さを持つ．

等があげられる．

カーボンナノチューブはこれらの特徴を利用したさまざまな応用が考えられている．

1.4.2 水素貯蔵

水素の高密度貯蔵は，燃料電池に代表されるように無公害で無尽蔵なクリーンエネルギーを供給できる源として近年注目されており，水素貯蔵材料の開発が急がれている．水素を貯蔵（吸蔵）する物質として，活性炭素繊維や水素化金属が知られているが，単位体積当り取り出せるエネルギーの量や吸蔵物質の比重を考えると十分とは言えない．例えば，活性炭素繊維は 60～20MPa の高圧化で 6～8 重量%の水素を貯蔵でき，その時に取り出せるエネルギー密度は 30～10kgH₂/m³ である．水素化金属の場合は吸蔵量およそ 2 重量%（常圧）で，エネルギー密度およそ 35kgH₂/m³ 程度である．水素燃料で自動車を走らせる場合の目標値として，6.5 重量%で 62kgH₂/m³ という数値が見積もられており，材料開発としていかにこの値に近づけられるかが当面の課題となる．

単層ナノチューブは軽く，かつ中空であるため単位質量および単位体積当り多量のガスを貯蔵することが可能である．Dillon らは，Co を触媒としてアーク放電法で作成した単層ナノチューブを用い H₂ の貯蔵量を測定した．彼らは，単層ナノチューブに 273K で 300Torr の H₂ ガスを 10 分間貯蔵させ，その後更に 133K に冷却し 3 分間貯蔵させた．H₂ の昇温脱離の実験は 5×10⁻⁸Torr の真空下，1 K/s の昇温率で行われ，脱離速度のピークがおよそ 150K に現れることを確認している．この温度自体は，活性炭素繊維とほとんど差はないが，単層ナノチューブの水素吸蔵量は 10 倍程度大きな値を示していた．

理論的な考察によると，直径 1.22 nm の単層ナノチューブ（アームチェア - 型 (9,9) チューブ）の束において，チューブの内側の空間と外側表面（またはチューブとチューブの間の

空間)に最密に貯蔵されたとすると、水素貯蔵量はおよそ 1.6 重量%、エネルギー密度はおよそ $28\text{kgH}_2/\text{m}^3$ になると見積もられている。この値は、水素化金属に匹敵する。更にチューブ直径を (10,10)、(12,12)、(15,15) と増加させれば(それぞれ直径 1.36nm、1.63nm、2.00nm)、水素吸蔵、エネルギー密度はそれぞれ(およそ 2.2 重量%、およそ $35\text{kgH}_2/\text{m}^3$)、(およそ 3.1 重量%、およそ $45\text{kgH}_2/\text{m}^3$)、(およそ 4.0 重量%、およそ $50\text{kgH}_2/\text{m}^3$) のように増加していき、前述した目標値 (6.5 重量%、 $62\text{kgH}_2/\text{m}^3$) に近づく。

1.4.3 その他の応用例

カーボンナノチューブには上で述べた水素吸蔵以外にも、Table.1-2 に示すような幅広い応用が期待されている。

Table.1-2 カーボンナノチューブの応用例

分野	応用
複合材料	樹脂の強化 伝導性複合材料 セラミックスの強化 金属の強化 C/C 複合材料
電子材料	電池の電極 電気 2 重層コンデンサー (スーパーキャパシター) 電子デバイス
電子源	電界放出型電子源 フラットパネルディスプレイ
ナノテクノロジー	走査トンネル顕微鏡の探針 ナノウィスカー、ナノロッド
バイオテクノロジー	バイオセンサー 注射針
医薬	カプセル (薬の生体内輸送と放出)
化学	触媒およびその担体 有機化学の原料 ナノケミストリー

1.4.4 実用化に向けての課題

先に述べたようなカーボンナノチューブの応用例への実用化には、まずカーボンナノチューブの高収率での生成を可能にし、大量合成法の確立が必要不可欠である。また、カーボンナノチューブは直径、単層・多層の違い、螺旋の角度 (カイラル角) など、構造が異なると物性も変わってくるので、構造を制御して、物性をそろえたカーボンナノチューブを生成しなければいけない。そのためには未だに謎の多いカーボンナノチューブの生成機構を解明していかななくてはならない。

1.5 目的

本研究の目的は以下の2つである。

・ レーザーオープン装置の製作

本研究室では、これまでフラーレンを始めとするクラスターの研究を行ってきたが、カーボンナノチューブに関しては本研究が始めての試みとなる。よって、まずはカーボンナノチューブを生成する装置を製作しなければならない。本研究ではレーザーオープン装置を製作し、単層ナノチューブの生成を目指す。そして電子顕微鏡 (SEM, TEM), ラマン分光法によって単層ナノチューブの生成を確認する。

・ 単層ナノチューブの生成機構を知る

非常に多くの分野での応用が期待されているカーボンナノチューブであるが、実用化するためにはその生成機構を解明しなくてはならない。レーザーオープン法では、温度、圧力、レーザー強度、気体流量等を互いに独立に設定することができる。本研究ではこのレーザーオープン法の特徴を生かし、温度、圧力、レーザー強度、気体流量等をパラメーターとして、生成条件と生成するカーボンナノチューブとの相関関係を調べる。

第 2 章 実験方法

2.1 カーボンナノチューブの生成方法

カーボンナノチューブの生成方法としては、**アーク放電法**と**レーザーオープン法**の2つが代表的である。これら2つの生成方法は、もともとは共に C_{60} をはじめとするフラレンの生成方法として使われていたものである。以下に、この2つの生成方法について示す。

2.1.1 アーク放電法

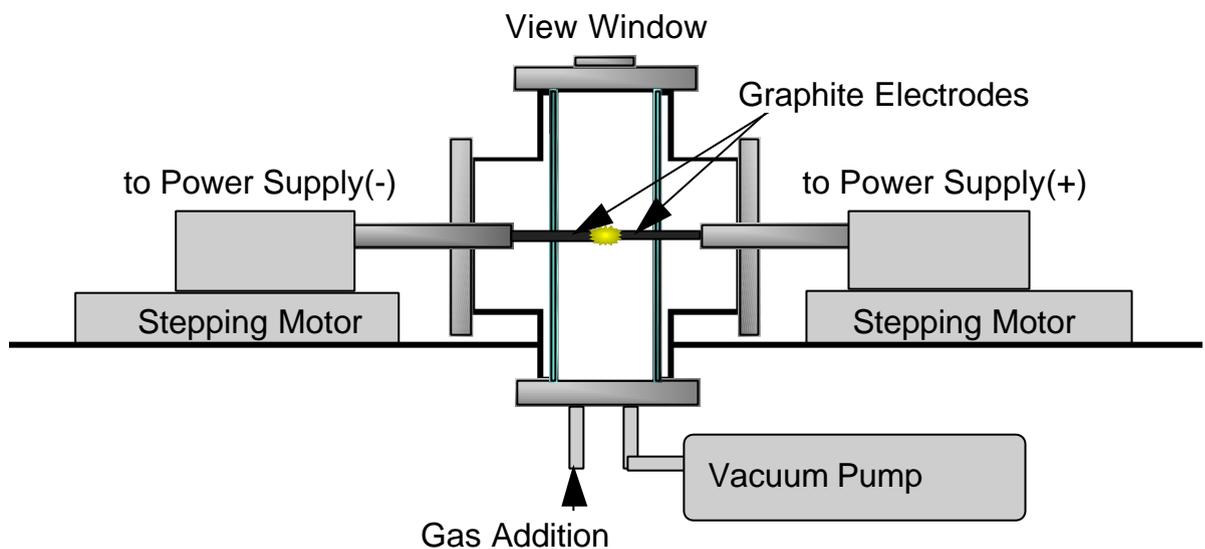


Fig.2-1 アーク放電法によるカーボンナノチューブ生成装置図

1990年に Krätshmer と Haffman らが抵抗加熱によりグラファイトを蒸発させる方法によるフラレン生成に成功すると、すぐに Smalley らによりグラム単位のフラレンが生成できる装置が紹介された。Fig.2-1 はこの装置を改良したアーク放電法による装置の例である。

原理的には、真空ポンプにより空気をのぞいた真空チャンバーに数 10 から数 100Torr の He ガスを封入して、その不活性ガス雰囲気中で 2 本の黒鉛電極を軽く接触させたり、あるいは 1~2 mm 程度離れた状態でアーク放電を行うものである。電源としては、アーク溶接機の電源をそのまま用いることができる。交流あるいは直流のどちらのモードを使用してもすすを得ることができるが、通常直流モードで使用される。直流の場合、高温になる陽極側のグラファイトが蒸発する。アーク放電により蒸発した炭素のおよそ半分は気相で凝縮し、真空チャンバー内壁にすすとなって付着する(チャンバー煤)。そのすすの中に 10~15% 程度フラレンが含まれる。残りの炭素蒸気は陰極先端に凝縮して炭素質の固い堆積物(陰極煤)を形成する。この堆積物中にカーボンナノチューブが成長する。

このようにカーボンナノチューブ生成に使用するアーク放電装置は、フラレンや金属内包フラレンの合成に用いるものと同じである。ただし、炭素のみの炭素棒を電極にした場

合は多層ナノチューブが得られる．単層ナノチューブを得るためには，単層ナノチューブの成長を促す触媒金属を含んだ炭素棒を電極(直流アークの場合，陽極)に使用しなければならない．

最も多くの稼働例のあるアーク放電法についてさえ，カーボンナノチューブ生成に関する最適条件が完全に調べられているわけではない．アーク放電法では，カーボンナノチューブの生成率に影響する実験的パラメーターとして，緩衝ガスの種類と圧力，炭素棒のギャップ長(送り速度)，放電電流，放電電圧，炭素材料のサイズと種類，触媒金属の種類と組み合わせ・混合率，緩衝ガスの流れ，反応容器のサイズと冷却特性等があり，これらをカーボンナノチューブの生成機構の理解なしに最適化するのには不可能である．しかし，アーク放電法ではカーボンナノチューブ成長空間の温度，圧力等を正確に，なおかつ独立に設定するのは難しいため，この方法で生成機構を探るのには限界がある．

2.1.2 レーザーオープン法

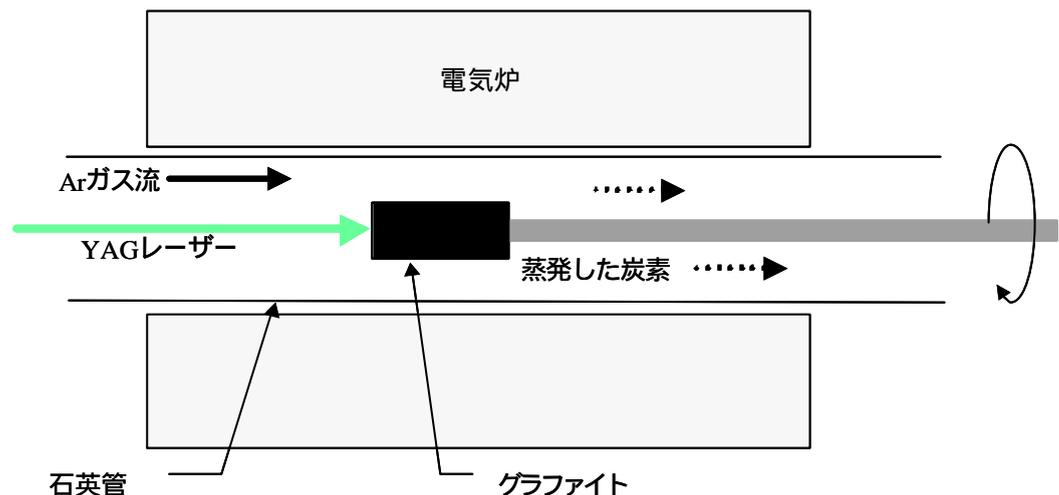


Fig.2-2 レーザーオープン法によるカーボンナノチューブ生成装置図

Smalley らは，Fig.2-2 に示す装置を用いて，1200 に加熱した Ar ガスの流れの中で，炭素のレーザー蒸発を行った．原理的には，電気炉の中に挿入した石英管の中央に，グラファイトのターゲットを置き，石英管内に Ar ガスを流す．ガスの流れの上流側からグラファイトに Nd:YAG レーザーを照射してグラファイトを蒸発させると，蒸発した炭素は Ar ガスの流れにそって流され，石英管内で凝縮する．電気炉の出口付近の冷えた石英管の内壁にはフラーレンを含んだすすが付着する．また，グラファイトをつけたロッド上にはカーボンナノチューブを含んだすすが付着する．ただし，多層ナノチューブは炭素のみのグラファイト棒を蒸発させたときに得られ，単層ナノチューブを得るためには，単層ナノチューブの成長を促す触媒金属を混合したグラファイト棒を蒸発させなければならない．また，この方法ではガスを 1000 以上に加熱しないと，フラーレンはほとんど生成しない．

アーク放電法は短時間にグラム量の多量の原料すずを生成することができるが、一般に、アーク放電法と比較するとレーザーオープン法は生成効率が高い。また、アーク放電法ではカーボンナノチューブ成長空間での温度、圧力を正確に、なおかつ独立に制御することは難しい。一方、レーザーオープン法は温度、圧力、流速、レーザー強度等を独立に設定できるため、単層ナノチューブの成長機構を知るといふ本研究の目的に適したものであると考えられる。よって、本研究ではレーザーオープン法によって単層ナノチューブを生成することとする。

2.2 単層ナノチューブの観察方法

本研究ではレーザーオープン法で生成した単層ナノチューブを電子顕微鏡(TEM, SEM)で観察する。以下に TEM, SEM の基本的な原理を簡単にまとめた。

2.2.1 透過型電子顕微鏡(TEM)

どんなに精度のよいレンズの組み合わせによる光学顕微鏡でも、その拡大能力には限界があり、それは光の波長に起因する。光学顕微鏡の分解能 d と光の波長 l との間には次の関係がある。

$$d = \frac{0.61l}{n \cdot \sin a}$$

(n はレンズの屈折率, a は入射光線の開き角, $n \cdot \sin a$ は通常 1.5 程度)

可視光の波長は短い波長でも $0.4 \mu\text{m}$ であるから、光学顕微鏡の分解能は $\sim 0.2 \mu\text{m}$ 程度が限界である。

今世紀に入って電子の発見とその波動性の認識、磁界によるレンズ作用などが電子顕微鏡の発明に結びついた。電圧 V ボルトで加速された電子は次の関係を持つ。

$$l = \frac{1.23}{\sqrt{V}}$$

これより、電圧 V ボルトで加速された電子は光より遥かに短い波長を持つと考えられ、軸対称磁場(ないし電場)で容易に集束できることから、光学顕微鏡における光を電子に代えた透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope=TEM)が完成された。

Fig.2-3 に TEM の原理を図で示した。

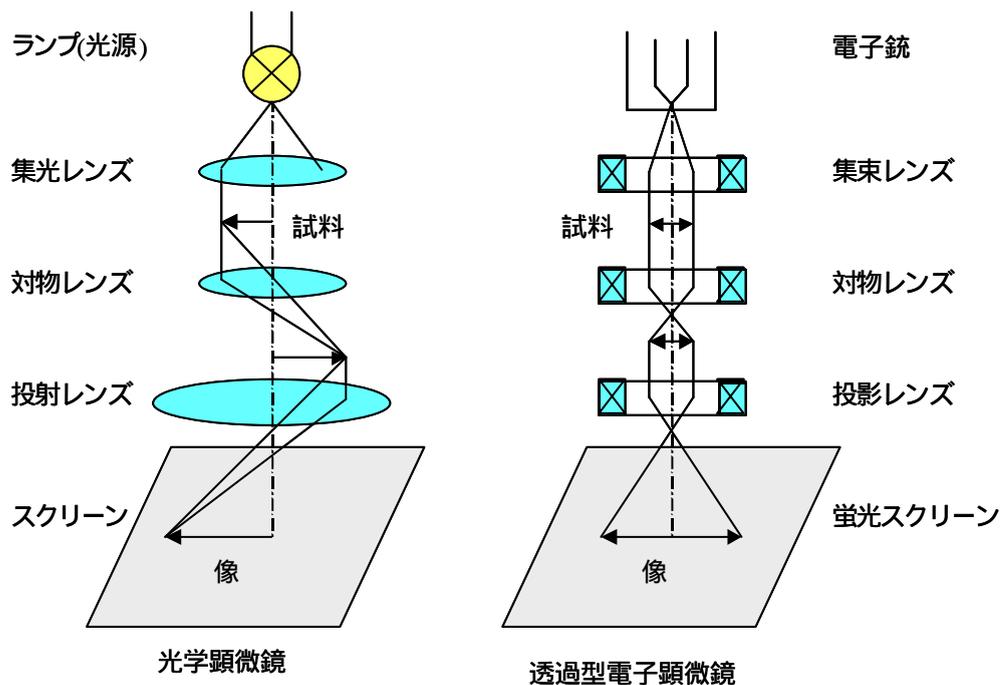


Fig.2-3 TEM の原理

光学顕微鏡では光源に電球を使っているが、TEM では光の代わりに電子ビームを用いている。電子銃から発生した電子ビームは、集束レンズを通ったあと、試料に当たる。その後、試料を通り抜けることに成功した電子が、対物レンズ、投影レンズを経て、蛍光スクリーンに到達し、像を形成する。TEMでは、光学顕微鏡のガラスレンズとは異なり、磁力で電子の動きを制御する電子レンズ(具体的には円筒状のコイル)が使用されている。

TEM では試料を通り抜けてきた電子を使って試料の内部組織や構造を観察するので、観察試料は精製し、薄片化しておかなくてはならない。本実験で生成した単層ナノチューブを観察する際には、Mo ロッドに付着したすすをメタノールに溶かし、超音波洗浄をしてよくほぐしてから、マイクログリッドにつける。試料を載せたマイクログリッドは、真空中で一晩程かけてよく乾燥させてから観察する。

TEM で単層ナノチューブを観察すると、その胴体部分は平行な一対の縞が必ず観察される。円筒状に閉じた単層ナノチューブの壁のうち、入射電子線に平行なところは、電子を強く散乱するので、その部分が黒いコントラストの縞となって観察される。

2.2.2 走査電子顕微鏡(SEM)

走査電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope=SEM)の拡大像を得る方法は、光学顕微鏡や TEM とは異なる。Fig.2-4 に示すように、細く絞った電子ビームを試料上で走査させ、同時に画像再生側では陰極線管(CRT)内の蛍光面に電子ビームを走査させ、両者の同期をとることによって像形成が行われる。この像形成メカニズムはテレビに似ている。

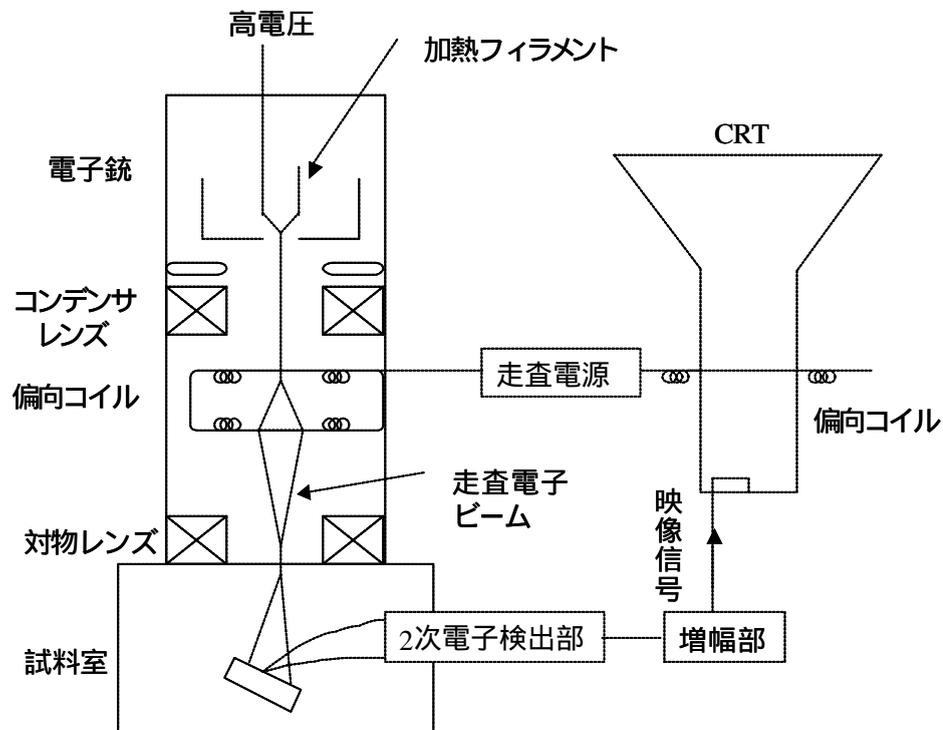


Fig.2-4 SEM の原理

試料に入射した電子は、そのエネルギーの大半を熱の発生として失うが、一部は試料構成原子を励起や電離したり、また散乱されて試料から飛び出す。SEMではいろいろな発生信号のうち主に2次電子を用い、時には反射電子も利用する。

試料内部で発生した2次電子はそのエネルギーが低いので、試料内部のごく浅いところで発生した分のみが真空中に飛び出し、検出される。試料表面には検出器側からの電界がおよんでおり、発生方向いかんにかかわらず、発生した2次電子のほぼ全部が集められる。像のコントラストは、試料から発生する2次電子が、主として試料面の凹凸に依存することによっている。SEMでは凹凸の激しい試料面であっても、ほぼ全面に焦点が合い、3次元的な像を得ることができる。

SEMの観察用試料作成は一般にTEMの場合よりも簡単であり、本実験で生成した単層ナノチューブを観察するときは、そのまま導電性のある金属テープで試料台に貼り付けて観察すればよい。

2.3 単層ナノチューブの分析

本実験で生成した単層ナノチューブはラマン分光法で分析する．以下にラマン分光法の基本的な原理と，本研究で参考にした，単層ナノチューブを分析する手法を簡単にまとめた．

2.3.1 ラマン分光法の原理

光が液体や気体を透過する際に，光の一部が散乱される．完全な結晶では，結晶内のある箇所での散乱と，それと対称性で関係づけられる箇所での散乱とが互いに打ち消し合うので，光の散乱を行わない．分子による光の散乱では，散乱された光子の大部分は入射光子と同じ振動数である．これを弾性散乱，ないしはレイリー(Rayleigh)散乱という．1923年に Smekal は，散乱光子の中には非弾性散乱のために振動数が異なるものもあるはずだと予言した．このような非弾性散乱は，1928年に Raman によって初めて観測された．

通常，非弾性的に散乱されるのは入射光の 10^6 分の 1 以下に過ぎないので，ラマン線を検出するには強力な光源を用いなくてはならない．また，散乱光周波数が元の光の周波数と $10 \sim 4000\text{cm}^{-1}$ 程度違うだけなので，入射光は十分に単色化されていなくてはならない．その点，レーザーは強力な単色光源であるので，その発達がラマン分光法の大きな進歩をもたらした．ラマン分光法の装置の例を Fig.2-5 に示す．

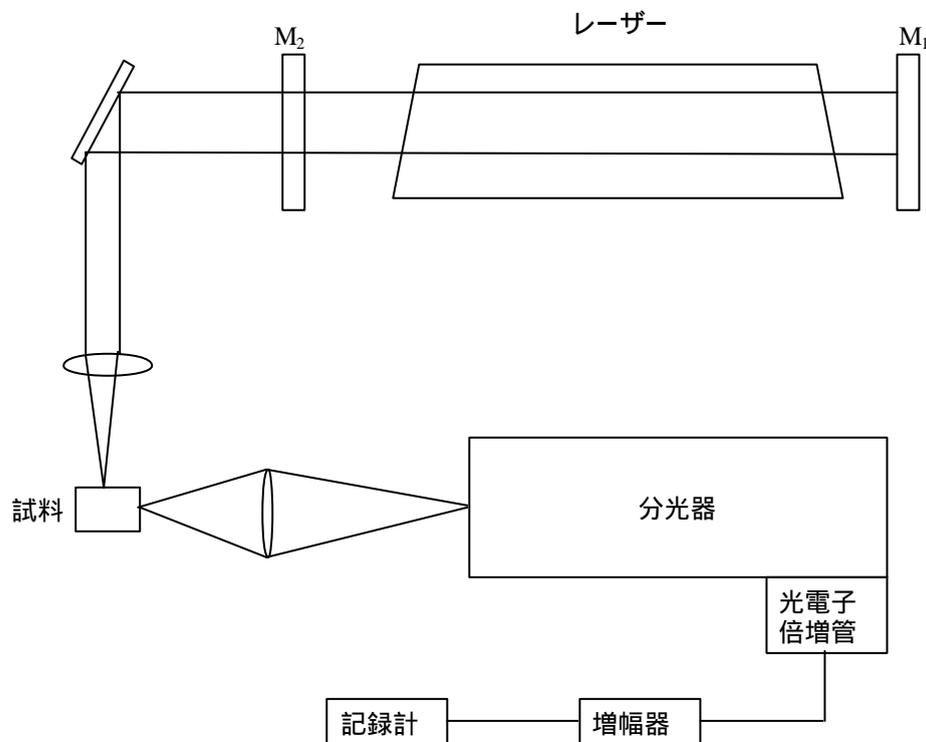


Fig.2-5 ラマン分光器の例(鏡 M_1 M_2 はレーザー発生用)

試料によって散乱された光は分光器のスリットに集光される．光電子増倍管を使って散乱光強度を波の関数として測定する．ラマン線には親線より高い周波数のものと低い周波数のものがある．低い周波数のスペクトル線をストークス(Stokes)線，高い周波数のスペクトル線を反ストークス(anti Stokes)線という．入射光がエネルギーの一部を散乱分子に与え，分子が振動ないしは回転励起される際に生じるのがストークス線である．すでに振動ないしは回転励起状態にある分子から入射光がエネルギーをもらって生じるのが反ストークス線である．すべての許容遷移についてストークス線と反ストークス線とが出現するが，高いエネルギー状態にある分子数は，ボルツマン分布によってその数が相対的に小さいので，反ストークス線は強度が低い．

ラマン線と励起線の周波数差は散乱する物質に固有のものであり，励起線の周波数には依存しない．したがって，どんな波長でもラマン効果の実験に使うことができる．

入射光と散乱光の周波数が違うことは，入射光子と散乱分子の間のエネルギー交換とみなすことができる．電子的励起状態への遷移を起こして吸収されるためにはエネルギー hn の小さい光が，基底電子状態で低い振動 - 回転準位にある分子に強制振動を誘起する．分子がエネルギー E_0 の準位からエネルギー E' の別の準位に変化すると，散乱光の周波数が n' になるが，エネルギー保存の法則によって，

$$hn + E_0 = hn' + E'$$

なる関係が成り立つ．この式を書き直すと，

$$E' - E_0 = h(n - n') = hn_{\text{ラマン}} = hc\tilde{n}_{\text{ラマン}}$$

となるが，周波数のシフトが2つの準位にエネルギー差を与えることが分かる．Fig.2-6 にレーリー散乱およびラマン散乱を分子のエネルギー準位図を用いて書き表した．

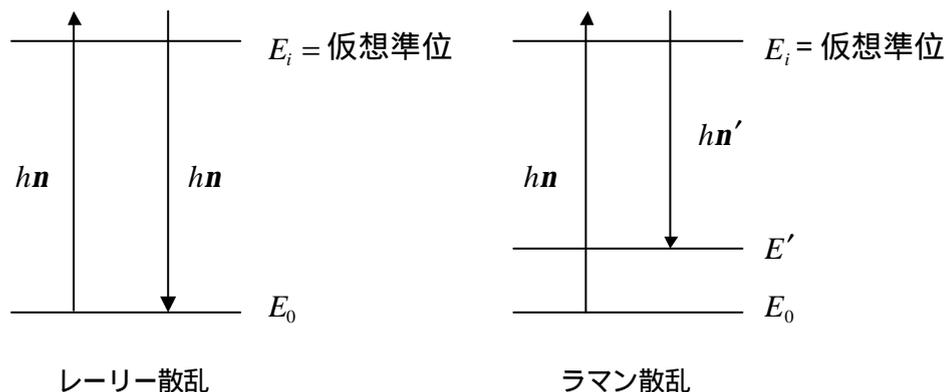


Fig.2-6 エネルギー準位図

周波数のシフト $n - n'$ をラマンシフト ($n_{\text{ラマン}}$ または $\tilde{n}_{\text{ラマン}}$) という．このシフトは，振動状態の変化に関連したものでは $100 \sim 4000 \text{cm}^{-1}$ であり，回転状態の変化に関連したものではもっと小さい値である．

ラマン効果は、電磁波の電気ベクトルによって生じた散乱分子の誘起分極に基づいている。ラマン効果のある側面は古典的に理解できる。電場 E によって分子に誘起される双極子モーメント m は、

$$\boldsymbol{\mu} = \mathbf{a}E \quad \text{または} \quad m = aE$$

と表せる。等方的分子では、ベクトル $\boldsymbol{\mu}$ と E はおなじ方向を向いており、分極率 a はスカラー量である。回転ないしは振動しつつある分子では分極率 a が一定値ではなく、ある周波数 n_k (たとえば、振動の周波数) で下記のように変化する。

$$\mathbf{a} = \mathbf{a}_0 + (\Delta\mathbf{a})\cos 2\mathbf{p}\mathbf{n}_k t$$

ここで、 \mathbf{a}_0 は平衡分極率、 $\Delta\mathbf{a}$ は分極率の最大変化である。入射する電磁波の電場は時間とともに下記のように変化するので、

$$m = aE^\circ \cos 2\mathbf{p}\mathbf{n}_0 t$$

分子の誘起双極子モーメントは次式で表される。

$$\begin{aligned} m &= [\mathbf{a}_0 + (\Delta\mathbf{a})\cos 2\mathbf{p}\mathbf{n}_k t] E^\circ \cos 2\mathbf{p}\mathbf{n}_0 t \\ &= \mathbf{a}_0 E^\circ \cos 2\mathbf{p}\mathbf{n}_0 t + \frac{1}{2} (\Delta\mathbf{a}) E^\circ [\cos 2\mathbf{p}(\mathbf{n}_0 + \mathbf{n}_k) t + \cos 2\mathbf{p}(\mathbf{n}_0 - \mathbf{n}_k) t] \end{aligned}$$

上の2番目の式は $\cos a \cdot \cos b = \frac{1}{2} [\cos(a+b) + \cos(a-b)]$ を用いて最初の式を書き換えたものである。この式の3つの項がレイリー散乱 (\mathbf{n}_0)、反ストークス線 ($\mathbf{n}_0 + \mathbf{n}_k$)、ストークス線 ($\mathbf{n}_0 - \mathbf{n}_k$) の古典的な説明を提供する。しかし、この古典的取り扱いは、ストークス線と反ストークス線とが同じ強度で出現するという誤った結果を与えている。もちろん、励起準位にある分子の存在確立に依存するので、反ストークス線は強度が低い。

2.3.2 ラマン分光法による単層ナノチューブの分析

カーボンナノチューブの格子振動の大部分は、その基本構造である6員環ネットワークの性質に支配されるため、グラファイトの基準振動が基本になっている。しかし、1.2.2項の式(1)で示したカイラルベクトル C_h 、1.2.3項の式(2)で示した格子ベクトル T で記述される新たな周期性のため、その基本的性質が変調を受けたり、円管構造をとるために新たな振動モードが現れたりする。そのひとつとして、フォノンの分散曲線が途中で折り返される現象、いわゆるゾーンフォールディングが生じ、2Dグラファイトでは光学的に許容されていなかった振動数が許容振動となる。ゾーンフォールディングの周期はカイラルベクトル C_h 、格子ベクトル T の大きさが基本になり、 $2\mathbf{p}/|T|$ 、 $2\mathbf{p}/|C_h|$ となる。特に後者のカイラルベクトルの大

きさによるゾーンフォールディングは、カーボンナノチューブの半径 $r = |C_h|/2\mathbf{p}$ に反比例した周期をとるので、ゾーンフォールディングの周期を測定することによりチューブの直径を評価することができる。

ゾーンフォールディングの効果の延長として、グラフェン面に垂直な方向に振動する並進モードに対してカーボンナノチューブに特有な振動モードを考えることができる。1枚のグラフェンを継ぎ目なく円筒形に巻き上げれば、並進モードは円筒が呼吸するようなモード、いわゆるブリージングモードと呼ばれるラマン活性な振動になる。詳しい計算によれば、ブリージングモードの振動数 w_r は、カーボンナノチューブの半径が $0.3 \leq r \leq 0.7\text{nm}$ の範囲で、

$$w_r = w_{(10,10)} \left(r_{(10,10)} / r \right)^{1.0017 \pm 0.0007} \quad (3)$$

で表されることが求められている。ここで、 $w_{(10,10)}$ 、 $r_{(10,10)}$ はそれぞれ(10,10)アームチェアー型チューブに対する振動数とカーボンナノチューブの半径であり、 $w_{(10,10)} = 165\text{cm}^{-1}$ 、 $r_{(10,10)} = 0.6785\text{nm}$ である。またブリージングモードの振動数は基本的にカイラリティー(n,m)に依存しない事がわかっている。

実験的には、ラマン分光法によりブリージングモードの振動数を測定すれば、カーボンナノチューブの直径を知ることができる。しかし、カーボンナノチューブからのラマンスペクトルは共鳴ラマンスペクトルとなるため、1種類の励起波長のみによるラマンスペクトルからの解析から直径を議論することは完全ではない。

第 3 章 実験装置

3.1 レーザーオープン装置全体仕様

本実験装置は、電気炉の中に石英管を通し、石英管の両端を真空チャンバーで閉じた構造をしている。石英管内にはグラファイト製のターゲットロッドを先端に取り付けた Mo ロッドを挿入し、常に新しいグラファイト面を蒸発させるため、ロッドはモーターで回転させておく。真空チャンバー(小)に取り付けた石英の窓から Nd:YAG レーザーを通し、ターゲットロッドに照射して炭素を蒸発させる。ターゲットロッドは炭素に触媒として Ni/Co を混合したものを使用する。実験中は管内に Ar ガスを 200~700Torr の圧力で流しておき、電気炉は 1100 以上に加熱する。

Fig.3-1 に本研究で製作したレーザーオープン装置の概略図を示す。

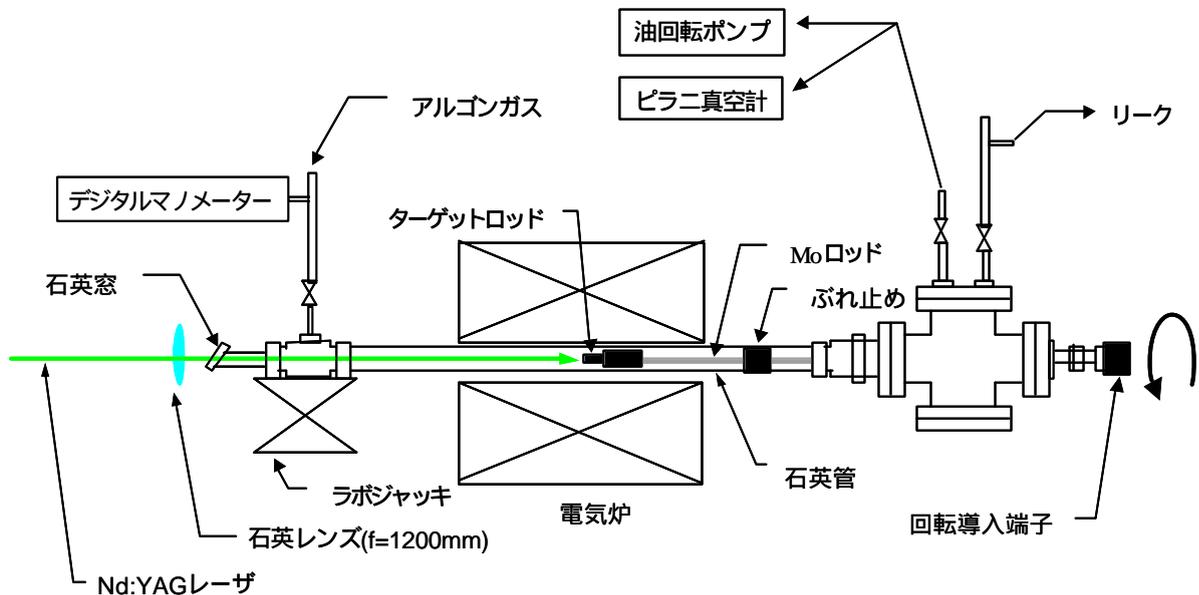


Fig.3-1 実験装置概略図

電気炉

製造元	アサヒ理化製作所
形式	セラミック電気管状炉 ARF - 30K

温度調節器

製造元	アサヒ理化製作所
形式	管状炉対応温度コントローラー AMF - C

3.2 排気系

3.2.1 配置・器機の仕様

実験装置での Ar ガスが流れる部分は Fig.3-2 に示したように真空チャンバー(小) 石英管、真空チャンバー(大)、油回転ポンプ、の順に直列に接続されており、真空チャンバー(小)側から Ar ガスを流し、油回転ポンプでガスを吸出して石英管内に Ar ガスの流れを作る。Ar ガスの出入り口バルブを閉めて油回転ポンプを作動させて真空にした場合、0.01Torr の真空が保たれるようになっている。実際の実験中には装置内の圧力は 200 ~ 700Torr に保つので、真空度はこれで十分といえる。

管内の Ar ガス圧力は入口バルブで、Ar ガス流量は出口バルブで調節する。圧力は真空チャンバー(小)に取り付けたデジタルマノメーターを見ながら調節し、流量は油回転ポンプに取り付けたピラニ真空計と油回転ポンプの能力から計算して求め、調節する。あらかじめ、目標とする流速から流量を計算し、さらにその流量からピラニ真空計で目標とする圧力を計算しておく。

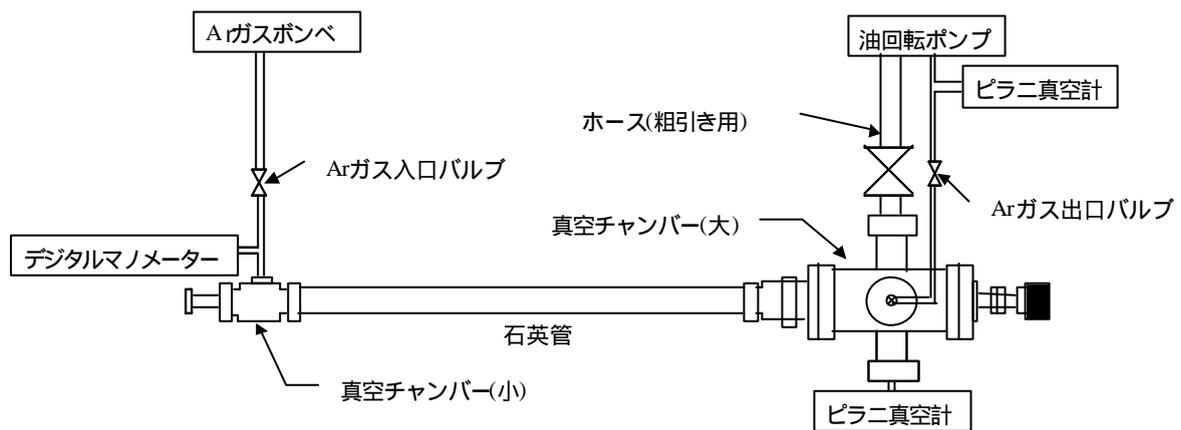


Fig.3-2 排気系配置概略図

デジタルマノメーター

製造元	COPAL ELECTRONICS
形式	PG 100

真空チャンバー(大)(小)

製造元	京和真空
-----	------

石英管

製造元	大成理化工業
形式	Q-26
内径	27.0 ± 1.0 mm
肉厚	1.8 ± 0.4 mm
長さ	1000 mm

ピラニ真空計

製造元	ULVAC
形式	GP-15

油回転ポンプ

製造元	ULVAC
形式	GLD-200
吸引能力	200 l /min

3.2.2 流速・流量計算

流速，流量の計算は次の様に行う．

石英管内において，温度 T (K)，圧力 P (Torr)のとき，目標とする流速を v (cm/s)，石英管の内径を D (cm)とすると流量 Q は，

$$Q = \frac{pD^2}{4} \times v \quad (\text{cc/s})$$

となる．これを温度 T_0 (K)，大気圧 P_0 (Torr)の標準状態での流量 Q_0 に換算すると，

$$Q_0 = \frac{pD^2}{4} \times v \times \frac{T_0}{T} \times \frac{P}{P_0} \quad (\text{sccs})$$

となる．

次に油回転ポンプの直前では，油回転ポンプは毎分 200(l)の Ar ガスを吸い込むから流量 Q' は，

$$Q' = 200 \quad (\text{l/min})$$

ピラニ真空計の示す圧力が x (Torr)のとき，これを温度 T_0 (K)，大気圧 P_0 (Torr)の標準状態での流量 Q'_0 に換算すると，

$$Q'_0 = \frac{200 \times x}{P_0} \times 1000 \times \frac{1}{60} \quad (\text{sccs})$$

となる．

$Q'_0 = Q_0$ であるから，

$$\frac{pD^2}{4} \times v \times \frac{T_0}{T} \times \frac{P}{P_0} = \frac{200 \times x}{P_0} \times 1000 \times \frac{1}{60}$$

これから x は，

$$x = \frac{pD^2}{4} \times v \times \frac{T_0}{T} \times P \times 60 \times \frac{1}{200 \times 1000} \quad (\text{Torr})$$

となる．実験ではこの x をあらかじめ計算しておき，ピラニ真空計の示す値が x となるように出口バルブで調節する．

3.3 光学系

以下のレーザーをターゲットロッドの蒸発用として使用している．

Nd : YAG レーザー

製造元	Continuum
形式	Surelite I-10

光学系の配置図を Fig.3-3 に示す．

YAG レーザーのパワーは毎回パワーメーターにより計測している．また，バーンペーパーを用いてビーム径を図り，レーザーのエネルギー密度を求めることも可能である．

YAG レーザーは台に取り付けたプリズムで一回屈折させて石英管内に入射させる．プリズムを取り付けた台を調節することでターゲットロッドに正確に YAG レーザーが照射するように十分注意してアライメントする．

真空チャンバー(小)には，石英製の窓を入射してくる YAG レーザーに対してプリユースター角になるように貼り付けてあり，入射する YAG レーザーの反射，パワーの損失を防いでいる．

石英窓の手前には焦点距離 1200 mm の石英製の集光レンズを置き，YAG レーザーを集光させている．この石英集光レンズとターゲットロッドの距離は 600 ~ 800 mm で実験を行っている．

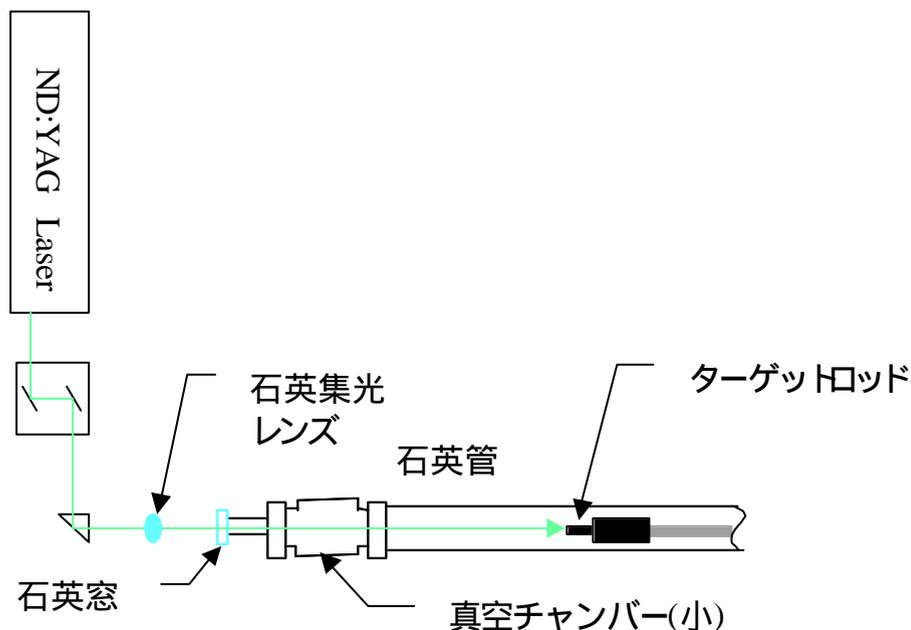


Fig.3-3 光学系配置概略図(図中 石英管，Mo ロッドは途中で省略)

3.4 回転軸

3.4.1 配置

石英管内で回転する軸に取り付けたターゲットロッド，試料ホルダー，Mo ロッド，ステンレスロッドの配置図を Fig.3-4 に示す．

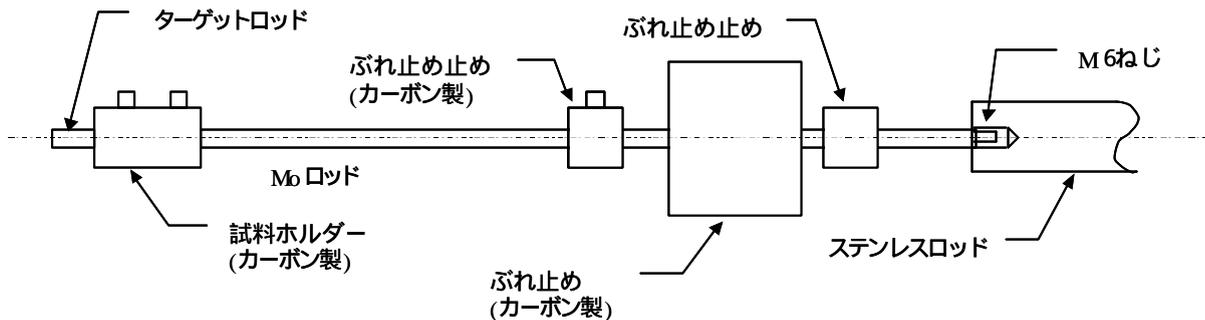


Fig.3-4 回転軸部品配置

以下のモーターを回転動力源として使用する．

スピードコントロールモーター

製造元	ORIENTAL MOTOR
形式	PSH540-401P

ステンレスロッドはチャンバー(大)の中で回転導入端子と接続されている．回転導入端子はチャンバー(大)に取り付けられ，モーターと回転導入端子とはゴムベルトで接続する．

3.4.2 Mo ロッド

本実験では電気炉を使用してターゲットロッドを 1100 以上に加熱するので，高温になる部分には Mo 製のロッドを使用する．ロッドの片方の端は M6 の雄ねじになっており，回転導入端子に接続されたステンレスロッドの先端にも雌ねじが切つてあるので，両者をねじ込んで接続する．

YAG レーザーによって蒸発させられた炭素は，Mo ロッド上にすすとなって凝縮する．このすすにカーボンナノチューブが含まれている．Mo ロッド上のすすはピンセットでかきとって集める．カーボンナノチューブを多く含んだすすは，カーボンナノチューブ同士が絡まりあって強く結びつき，ワカメのように弾力があり，ピンセットでつまんで皮をはぐように Mo ロッドから剥きとれる．また，電気炉の出口付近でも，石英管内にすすが付着するが，これは電気炉の出口付近で急激に温度が下がり，蒸発した炭素が集中的に凝縮するためであると考えられる．この付近に付着するすすにはカーボンナノチューブではなく，フラーレンが多く含まれるといわれている．

3.4.3 ぶれ止め

石英管に挿入した回転軸は非常に長いため、そのままでは先端のターゲットロッドが、回転するときに大きくぶれてしまう。そのため、先端のぶれを少なくするようにぶれ止めを自作し、装着した。Fig.3-5 にぶれ止めを図で示した。

ぶれ止めと Mo ロッドの間は Mo ロッドが滑らかに回転するように、ぶれ止めと石英管の間はぶれ止めが回転しないように設計されている。装着する位置が電気炉に近く高温になるため、材料はカーボンを選んだ。Ar ガスが流れるように、8つの通気孔をあけてある。

ぶれ止め自体が石英管内で移動しないように、ぶれ止めの前後に自作した“ぶれ止め止め”を Mo ロッドにねじ止めして装着した。やはり電気炉側は高温になるのでカーボン製とし、反対側はアルミ製とした。

ぶれ止めには8つの穴をあけてあるが、ぶれ止めを装着したことによって管内の流れに影響を与え、カーボンナノチューブの生成に何らかの影響が出ているかもしれない。管内の Ar ガス流については今後の研究材料となるだろう。

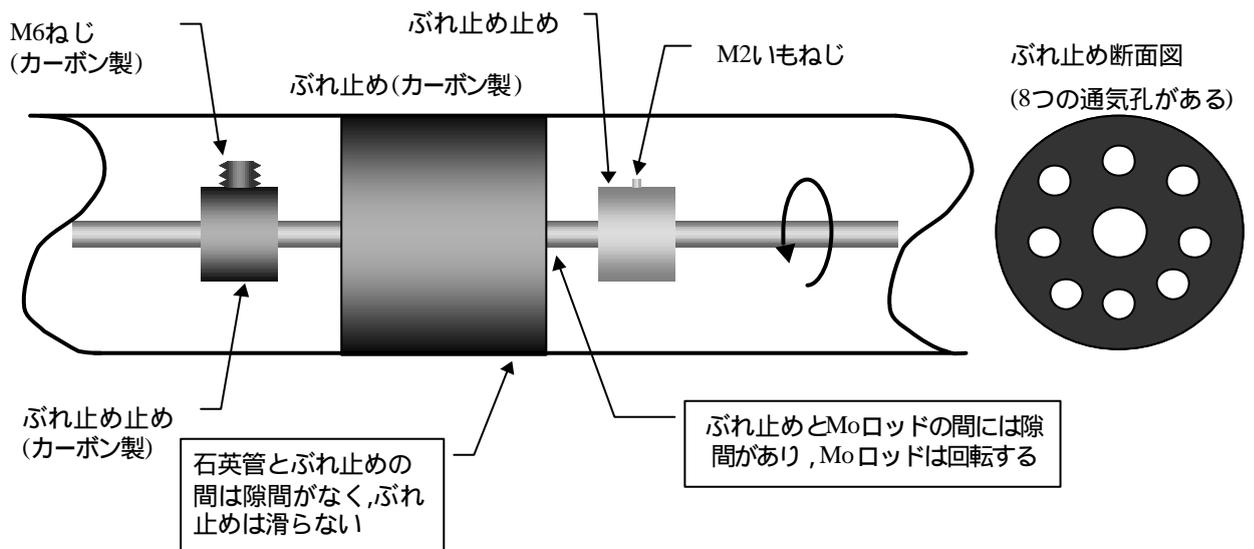


Fig.3-5 ぶれ止め

しかし、このぶれ止めを使用することでぶれ止めから先のぶれは緩和されるが、石英管自体の水平線からのずれがターゲットロッドに反映されることになってしまうので、真空チャンバー(小)を置くラボジャッキの高さを慎重に調整して、ターゲットロッドのぶれが最小になるように、実験前に必ず調整しなくてはならない。

3.4.4 試料ホルダー

本実験ではターゲットロッドとして、次の炭素棒を使用する。

炭素棒

製造元	東洋炭素
直径	6
長さ	100 mm
含有物	Ni/Co (0.6%/0.6%)

この炭素棒は触媒として Ni と Co を 0.6 原子%ずつ混合したものである。2cm 程に切って、端面をやすりでけずって、滑らかにして使用する。実験中ロッドは回転させ、常に新しいグラファイト面をレーザーで蒸発させるようにする。

Mo ロッドとターゲットロッドの接続には Fig.3-6 に示す様な自作の試料ホルダーを使用する。この部分は 1100 以上の高温になるため、試料ホルダーの材料はカーボンとした。

ターゲットロッド, Mo ロッド共に試料ホルダーにねじ止めで固定する。このねじもカーボンで自作したもので, M6 のねじ部のみからなり, ドライバーは使用せずに手でねじを締める。

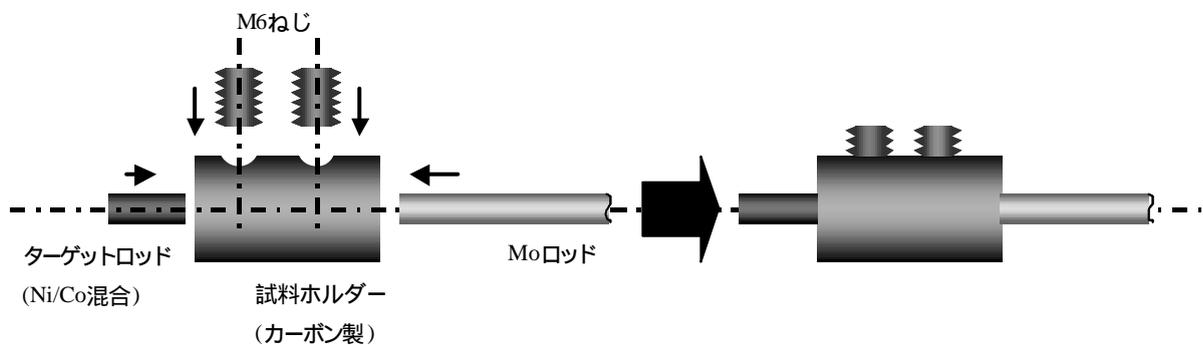


Fig.3-6 試料ホルダー

3.5 実験手順

以下に本装置を用いて単層ナノチューブを生成する実験の手順を示す。

- (1) あらかじめ流量・流速の計算をしておき、目標とするピラニ真空計の値 x を算出しておく。
- (2) Nd:YAG レーザーのスイッチを入れ、ウォームアップを開始する。ウォームアップには 30 分程度かかる。
- (3) ターゲットロッドを適当な長さに切り取り、端面をやすりで削って滑らかにし、試料ホルダーにセットする。Mo ロッドも取りつける。
- (4) Mo ロッドにぶれ止め、ぶれ止め止めをつけ、石英管内に挿入する。
- (5) 石英管の両端をそれぞれ真空チャンバー(小)、真空チャンバー(大)に接続する。
- (6) ターゲットロッドのぶれが最小になるように真空チャンバー(小)を載せたラボジャッキの高さを調節する。
- (7) 電気炉の蓋がきちんと閉まるか確認する。閉まらなければ、電気炉を載せた台の脚の長さを調節する。
- (8) 油回転ポンプのスイッチを入れ、粗引き用のホースバルブをゆっくりと開く。真空度を確認する。
- (9) 真空度を確認したら、レーザーのアライメントを行う。
- (10) 粗引き用のホースバルブを閉じ、Ar ガス出口バルブを開く。また、Ar ガスポンベのバルブ、Ar ガス入口バルブを開き、石英管内に Ar ガスを流す。
- (11) Ar ガスを石英管内に流した状態で、もう一度ターゲットロッドのぶれ、レーザーのアライメントを確認する。
- (12) 確認できたら、電気炉の蓋を閉じ、電気炉の温度調節器のスイッチを入れる。これ以降はターゲットロッドのぶれ、レーザーのアライメントの調節はできないので、機器の位置を誤って動かしてしまわないよう、十分に気をつける。
- (13) デジタルマノメーターを見ながら Ar ガス入口バルブを調節し、またピラニ真空計を見ながら Ar ガス出口バルブを調節して、それぞれ石英管内の圧力・流速が目標値になるようにする。
- (14) レーザーのパワーをパワーメーターで測定する。
- (15) 電気炉の温度が目標値まで上がったたら、モーターのスイッチを入れてターゲットロッドを回転させ、レーザーをターゲットロッドに照射する。
- (16) レーザーを照射し始めると石英管内に炭素が蒸発して石英管内の圧力が上がるので確認する。また、電気炉の出口付近で石英管内にすすが付着し始めるので確認する。これらが確認できなければ、レーザーがターゲットロッドに当たっていないか、レーザーのパワーが低すぎると考えられるので、検討する。
- (17) 石英管内の圧力、流量が安定するように Ar ガス出入口バルブを調節する。

- (18) 所定の時間レーザーを照射したら，レーザーを止め，モーターのスイッチを切る．
- (19) 電気炉の温度調節器のスイッチを切る．
- (20) まず Ar ガス出口バルブを閉じ，次に Ar ガスポンベのバルブを閉じる．そのまま，石英管内に Ar ガスを満たした状態で電気炉の温度が下がるのを待つ．
- (21) 油回転ポンプのスイッチを切る．

- (22) 十分に電気炉の温度が下がったら，まずリークバルブを開いて石英管内の Ar ガスを逃がし，次に石英管を真空チャンバー(大)(小)からはずし，Mo ロッドを取り出す．
- (23) Mo ロッドに付着したすすをよく観察し，ピンセットでかき集める．
- (24) 石英管内に付着したすすは，フラーレンの研究を行う際には回収するが，使用しなければ石英管の外壁をガスバーナーで熱して蒸発させる．
- (25) 回収した試料を電子顕微鏡(SEM，TEM)，ラマン分光法で観察・分析する．

第 4 章 結果と考察

4.1 試料の観察・分析

新しく製作したレーザーオープン装置を用いて Ni/Co を 0.6% ずつ含有した金属・炭素混合ロッドを蒸発・凝縮させ Mo ロッド上にすすを堆積させた。堆積したすすを電子顕微鏡 (SEM, TEM) で観察した。また, ラマン分光法で生成した単層ナノチューブを分析した。

4.1.1 SEM

Fig.4-1, 4-2, 4-3, 4-4 に作成した試料を SEM で観察した写真を示す。



Fig.4-1 SEM 写真(1)

Fig.4-1 の試料は以下に示す生成条件(1)で作成した .

圧力	300Tor
レーザー強度	140mJ(10Hz , スポット径 1 mm)
温度	1100
流速	2cm/s
レーザー照射時間	30min

Fig.4-2 , 4-3 , 4-4 の試料は以下に示す生成条件(2)で作成した .

圧力	600Torr
レーザー強度	290mJ(10Hz , スポット径 1 mm)
温度	1100
流速	0.84cm/s
レーザー照射時間	30min

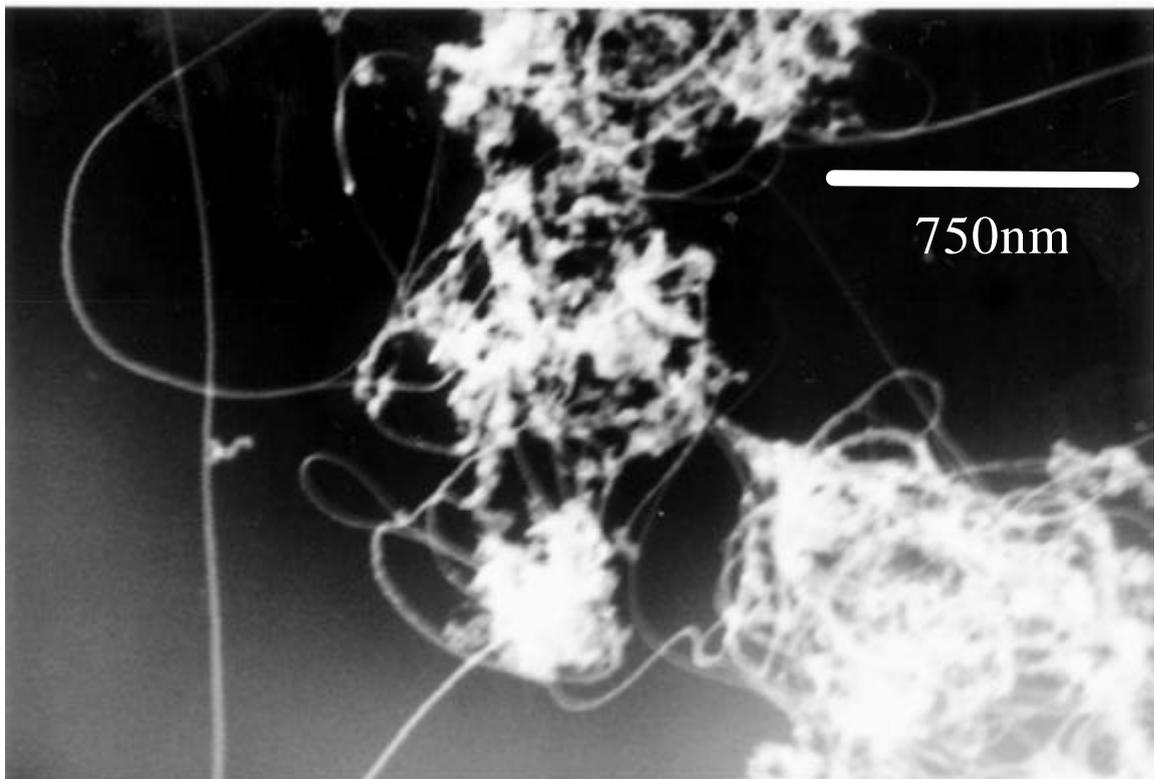


Fig.4-2 SEM 写真(2)

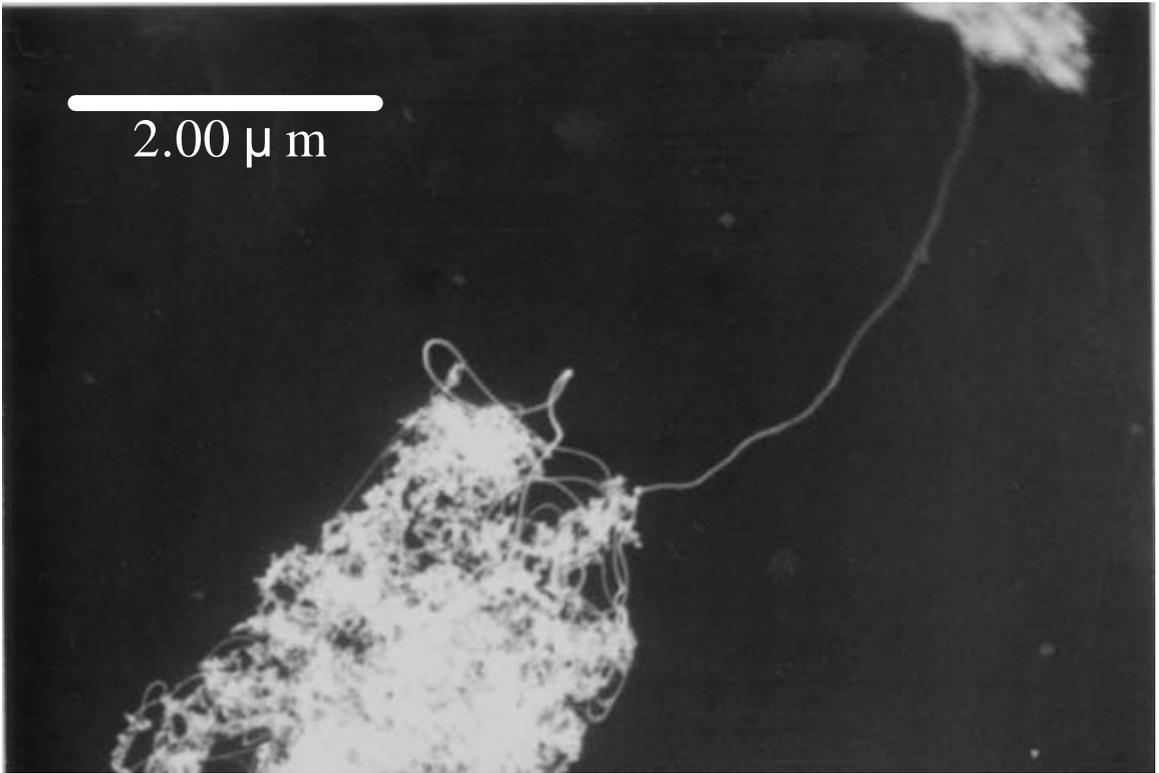


Fig.4-3 SEM 写真(3)

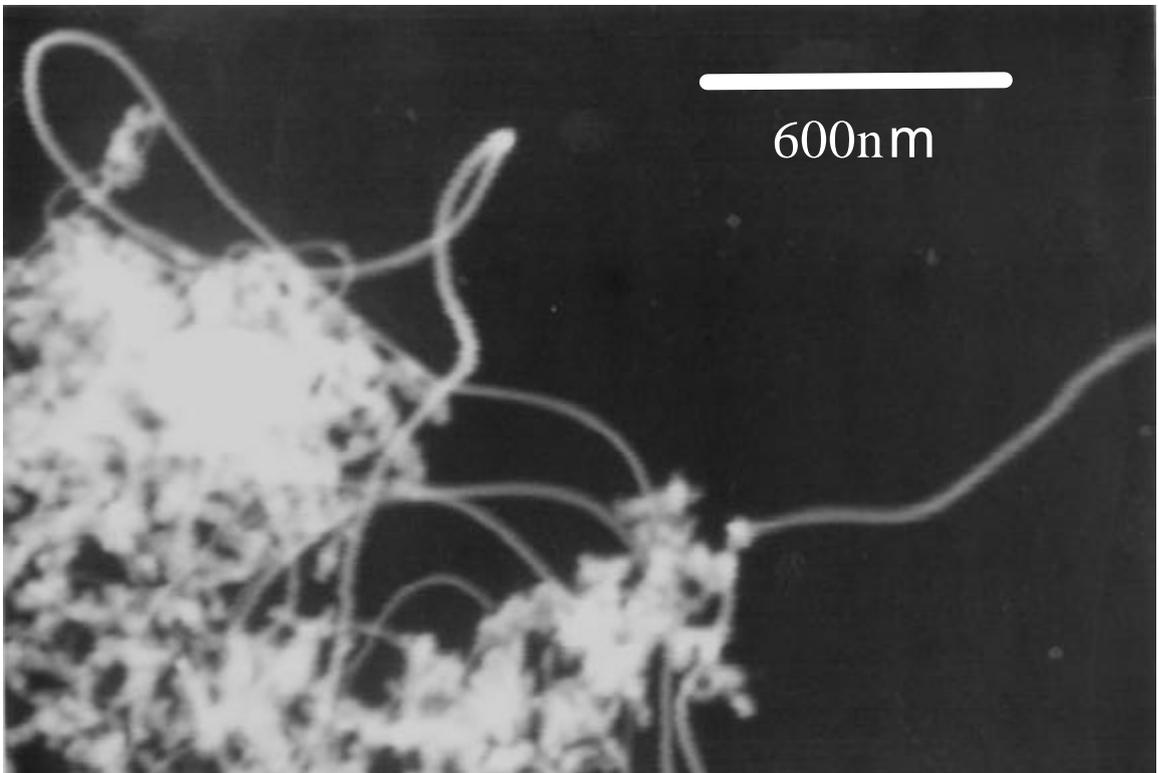


Fig.4-4 SEM 写真(4)

Fig.4-1 は 5 万倍で撮影した写真である．全体的にカーボンナノチューブ以外のナノパーティクルの割合が多い．一見カーボンナノチューブとも思われるような，単純に写真の縮尺から換算して幅 30～50nm 程の線状の物質が観察されるが，詳細な観察により表面には内部に球が入っているような凹凸が見られる．これらはカーボンナノチューブではなく，非晶質カーボンや触媒金属の粒子がカーボンナノチューブのまわりに付着したものであると考えられる．この写真ではわずかしか確認できないが，カーボンナノチューブは，単純に写真の縮尺から換算して幅 15～20nm 程に観察される，もっと細い，表面が滑らかな線状の物質の方であるとされる．こちらの線状の物質には表面の凹凸は観察されない．これは単層ナノチューブが束となって存在しているためであると考えられる．

Fig.4-2，4-3，4-4 は，Fig.4-1 とは生成条件の異なる試料を観察した結果である．それぞれ 3 万倍，1 万 5 千倍，5 万倍で撮影した．全体的に Fig.4-1 の試料よりもカーボンナノチューブの割合が多く，生成条件(2)の方が生成条件(1)よりもカーボンナノチューブの生成効率が高いと考えられる．生成条件(2)で生成した試料の写真では，いずれからもカーボンナノチューブが糸のように絡まっているのが良く分かる．カーボンナノチューブの長さはカーボンナノチューブ同士が絡まりあっているため正確には測定できないが，Fig.4-3 の絡まっていない部分から 4 μ m 以上のものが存在していることが確認できる．単純に縮尺から換算すると，直径は 20nm 程になり，これも単層ナノチューブが束になっているものと思われる．

4.1.2 TEM

Fig.4-4，Fig.4-5 に TEM を使ってすずを観察した写真を示す．それぞれ 2 万倍，20 万倍で撮影した．観察した試料は生成条件(1)で生成したもので，Fig.4-1 と Fig.4-4，Fig.4-5 は同じ試料を，同じ顕微鏡の TEM モード，SEM モードでそれぞれ撮影したものである．

Fig.4-4 では試料の全体的な様子が観察できる．カーボンナノチューブの束と思われる線が随所に観察されるが，それ以外のナノパーティクルも多く観察され，随所に観察される黒い点は触媒金属ではないかと思われる．この写真を観察する限り，収率が良いとされるレーザーオープン法で作成した試料としては，あまり良い結果とはいえない．更に収率を上げる事が可能であると考えられる．

Fig.4-5 では Fig.4-4 よりも撮影倍率を上げて撮影したものである．この写真では単層ナノチューブが束となって存在していることが確認できる．単独の単層ナノチューブも観察でき，チューブ外壁に C₆₀等のフラーレンと思われる球状の物体も観察される．単純にチューブの直径を縮尺から換算すると，約 1nm となる．また，触媒金属粒子と思われる黒い点が観察され，非晶質のカーボンも観察される．SEM モードで撮影した Fig.4-1 で観察された，太い線状の物質はこの非晶質カーボンや，触媒金属と思われる黒い点によるものであることが分かる．

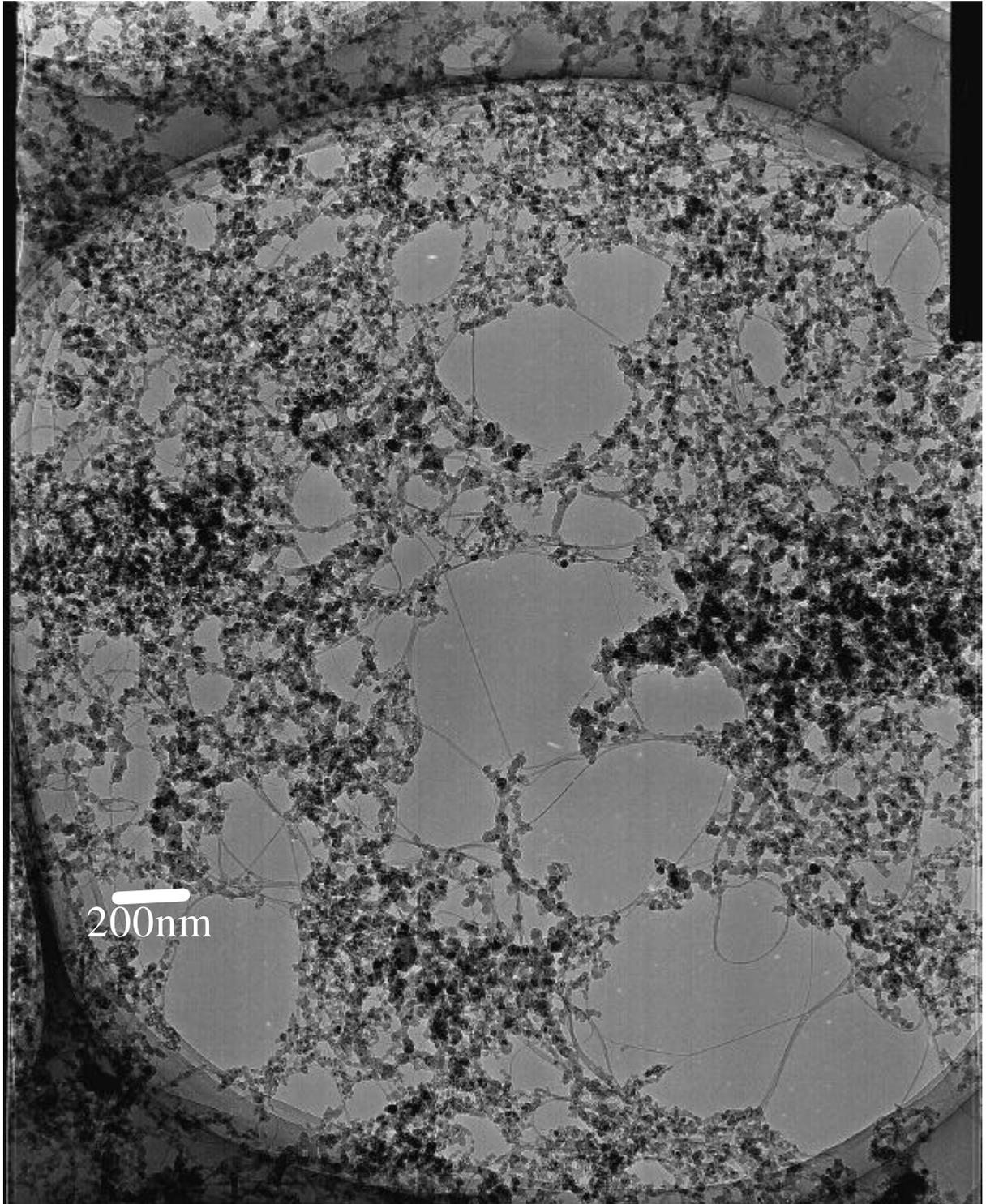


Fig.4.4 TEM 写真(1)

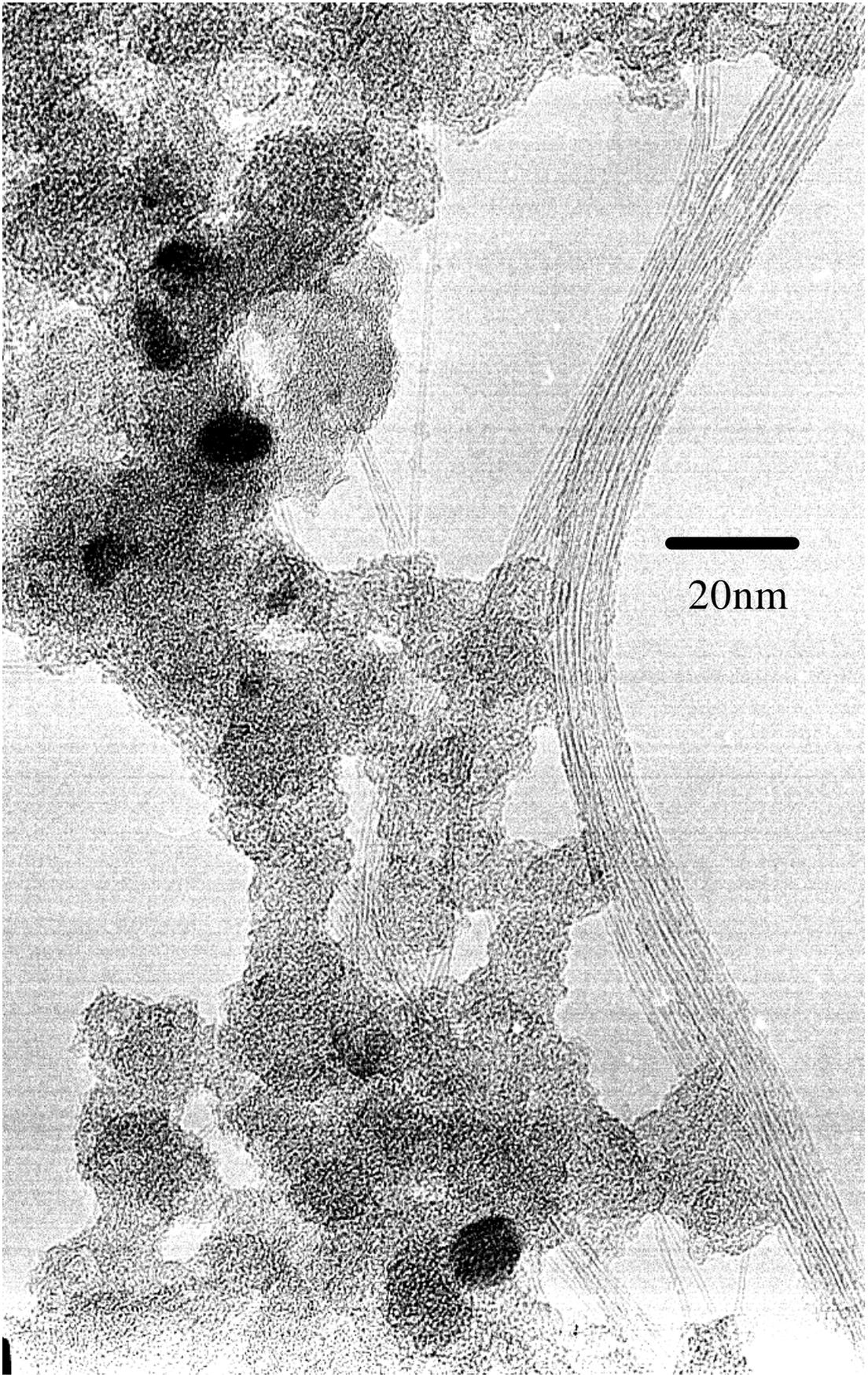


Fig.45 TEM 写真(2)

4.1.3 ラマン分光

Fig.4-6 , Fig.4-7 , Fig.4-8 , Fig.4-9 にラマン分光の結果を示す .

Fig.4-6 ,Fig.4-7 は生成条件(1)で作成した試料を励起光波長 488nm でラマンスペクトルを測定したものである .Fig.4-8 ,Fig.4-9 は生成条件(2)で作成した試料を ,励起光波長 488nm と 532nm の2種類でラマンスペクトルを測定したものである .

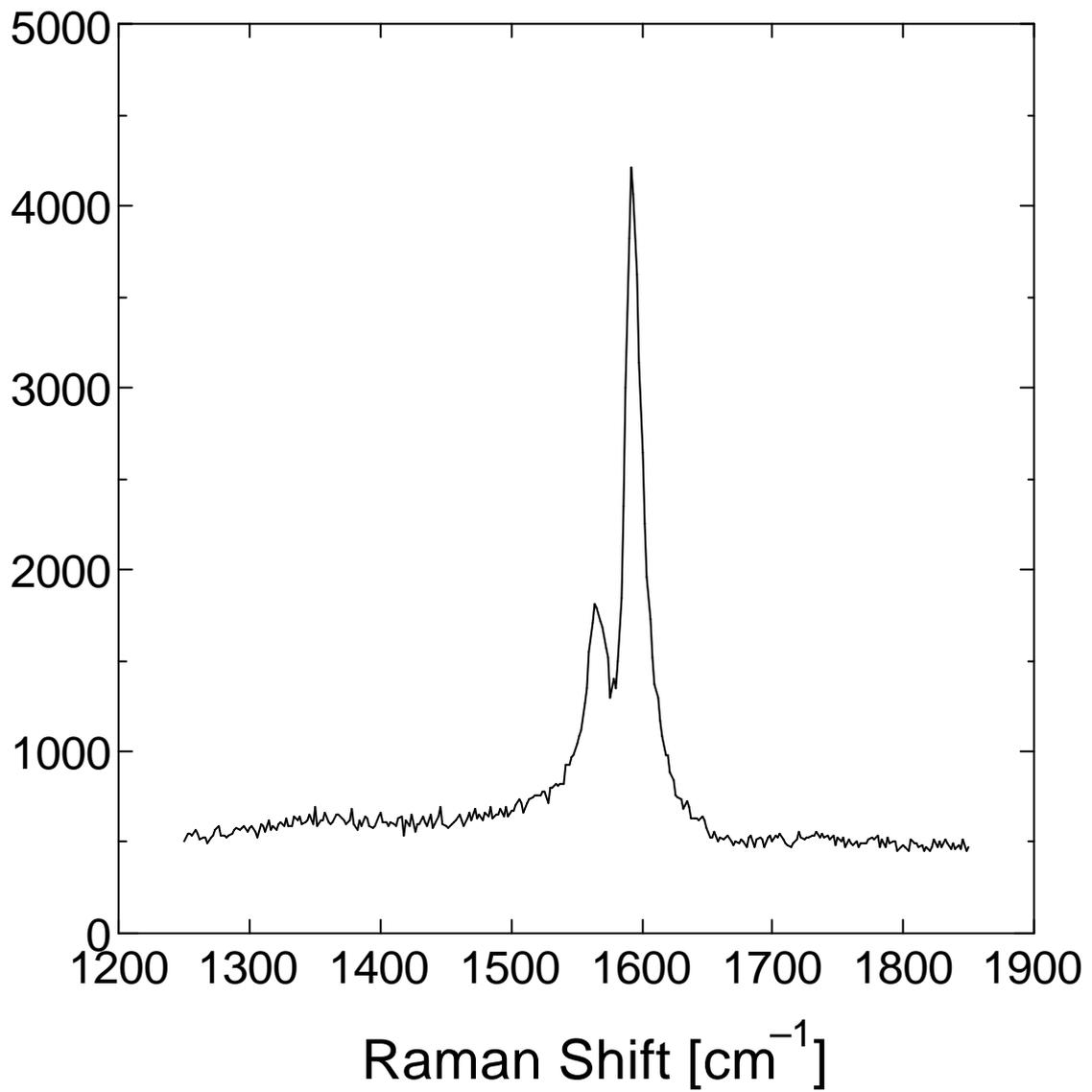


Fig.4-6 ラマン分光(1)

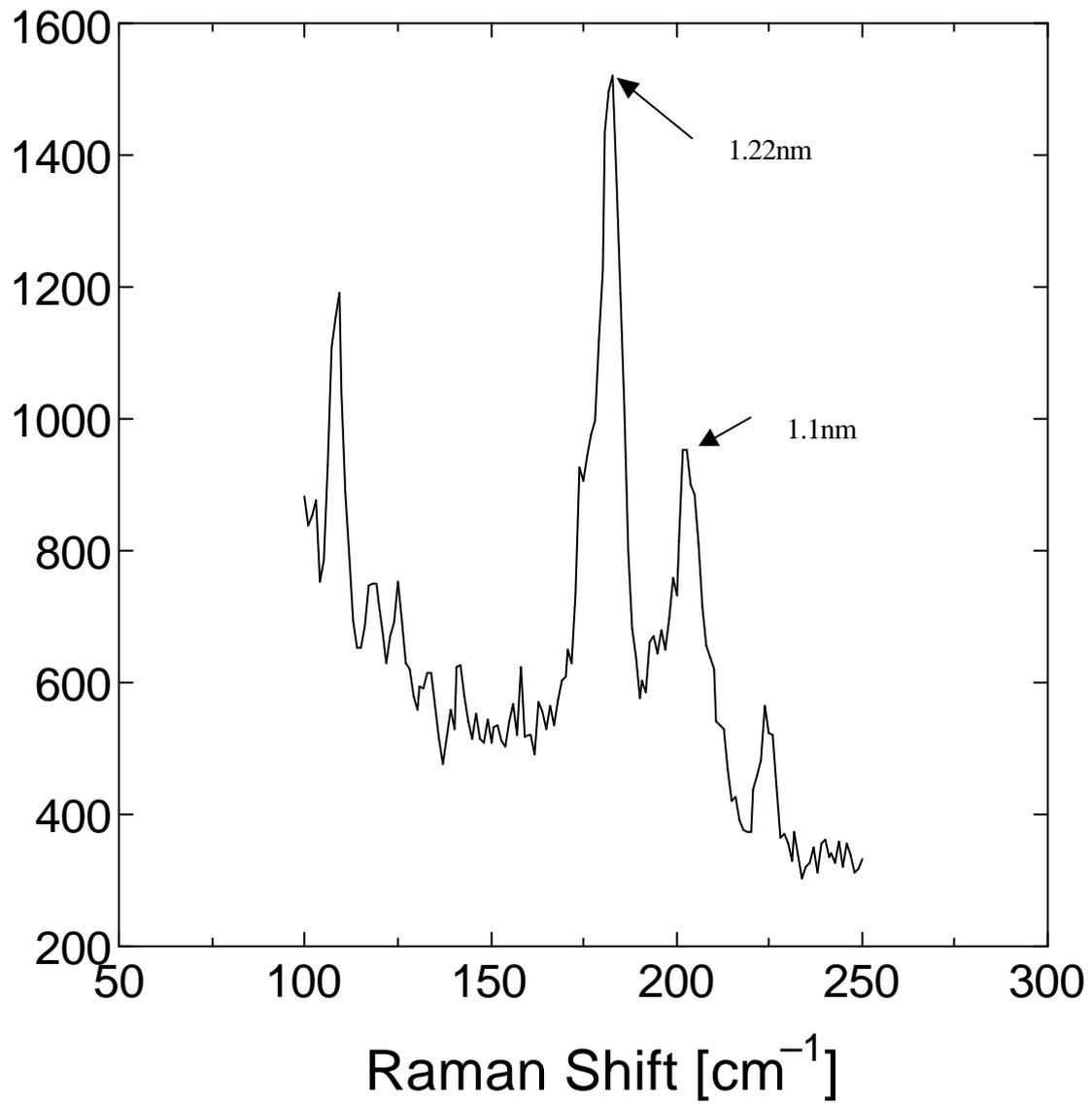


Fig.4-7 ラマン分光(2)

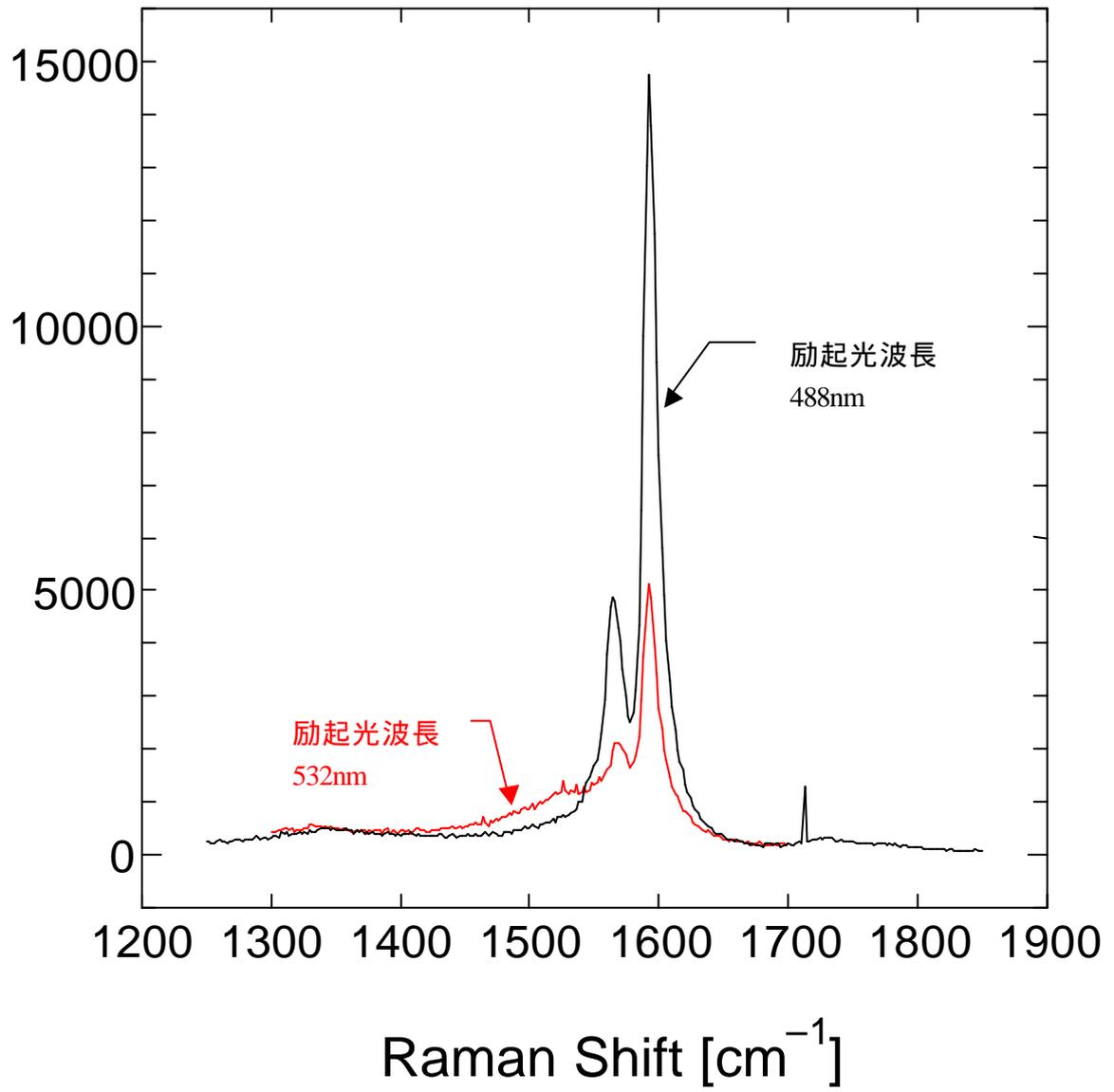


Fig.4-8 ラマン分光(3)

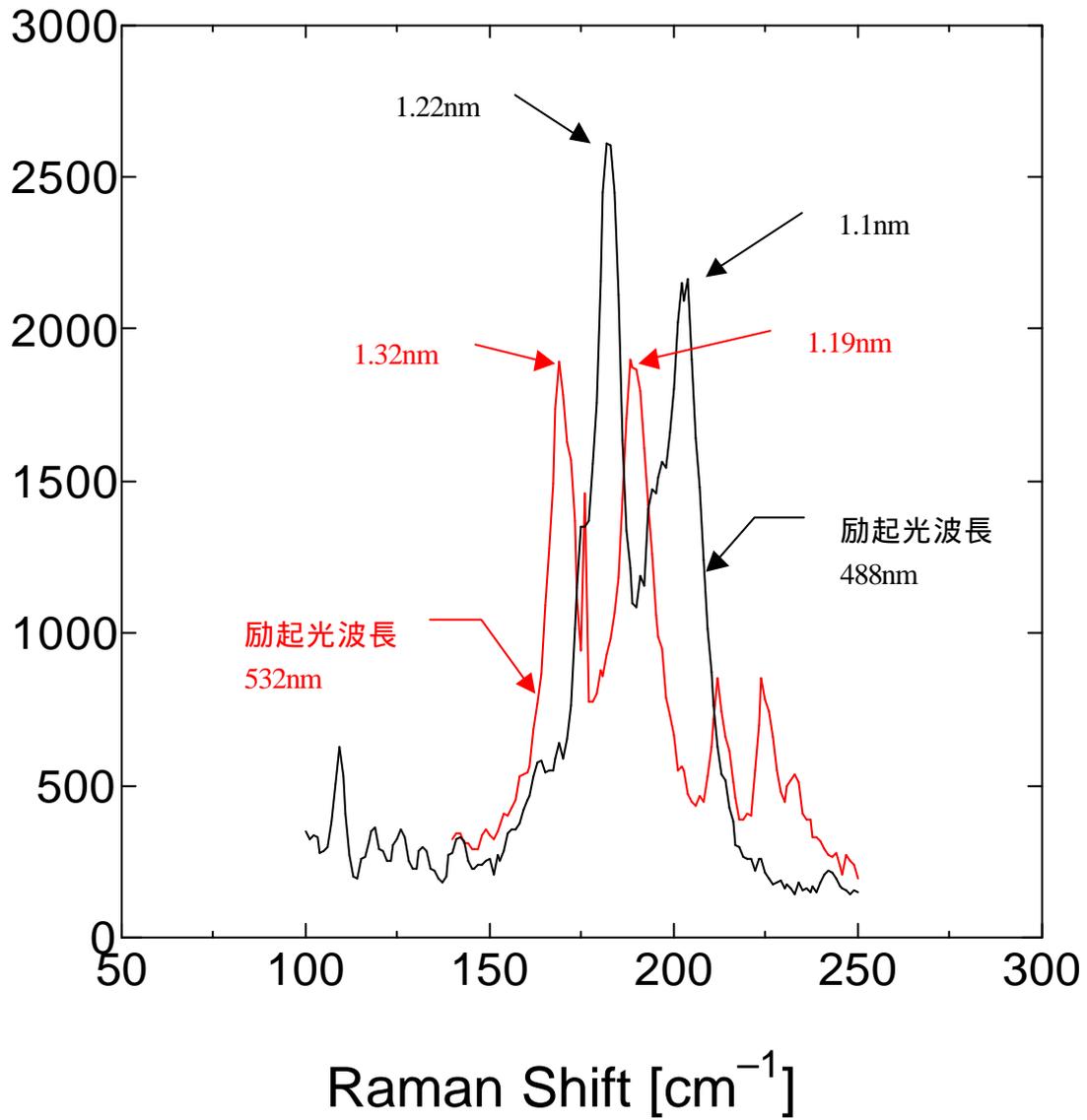


Fig.4-9 ラマン分光(4)

Fig.4-6 では 1592cm^{-1} 付近に高いピークがみられる．これはグラファイトに特徴的なフォノン分散に帰属するため，G バンド(graphite band)とよばれる．この強いピークは，結晶質の炭素が多く存在することを表している．また， 1564cm^{-1} 付近にピークがみられるが，これはグラファイトのラマンスペクトルでは現れないピークである．このピークはカーボンナノチューブが持つ，カイラルベクトル C_h および，格子ベクトル T で記述される新たな周期性のために，ゾーンフォールディングが生じたために現れると考えられている．以上のことから，この試料中には単層ナノチューブが存在すると考えることができる．理論的に 1592cm^{-1} 付近のピークは単層ナノチューブの振動モードのうち，伸縮モードに帰属されるラマンスペクトルであるとされている．

Fig.4-7 では単層ナノチューブのブリージングモードの振動に帰属するラマンスペクトルを測定した．2.3.2 項で述べたように，この振動モードの振動数は直径に反比例し，基本的にカイラリティー(n,m)には依存しない．2.3.2 項の式(3)を用いて計算すると， 183cm^{-1} 付近のピークは，直径約 1.22nm の単層ナノチューブ， 203cm^{-1} 付近のピークは直径約 1.1nm の単層ナノチューブに帰属するスペクトルであると考えられる．

Fig.4-8 では励起光波長 488nm , 532nm いずれにおいても 1592cm^{-1} 付近に G バンド , 1564cm^{-1} 付近にゾーンホールディングによると考えられるピークが現れているので，単層ナノチューブが存在すると考えられる．

1355cm^{-1} 付近に小さな盛り上がりが見られるが，これは D バンド(disorder band)と呼ばれ，グラファイト面内の乱れ，欠陥に起因している．G バンドと D バンドのラマンスペクトル強度の比 G/D が大きいほど結晶質の炭素の割合が多い，すなわち単層ナノチューブの存在する割合が多いと考えられる．Fig.4-6 より生成条件(1)の試料では $G/D=24$ ，Fig.4-8 より生成条件(2)の試料では $G/D=45$ であるから，生成条件(2)の方が生成条件(1)よりも単層ナノチューブの生成効率が高いと考えることができ，これは SEM での観察結果と一致する．

Fig.4-9 は Fig.4-7 と同様に単層ナノチューブのブリージングモードに帰属するラマンスペクトルを測定したものである．励起光波長 488nm では，同じ波長で測定した Fig.4-7 と同じ様に， 183cm^{-1} 付近と 203cm^{-1} 付近にピークが現れているので，生成条件(1)で生成した試料，生成条件(2)で生成した試

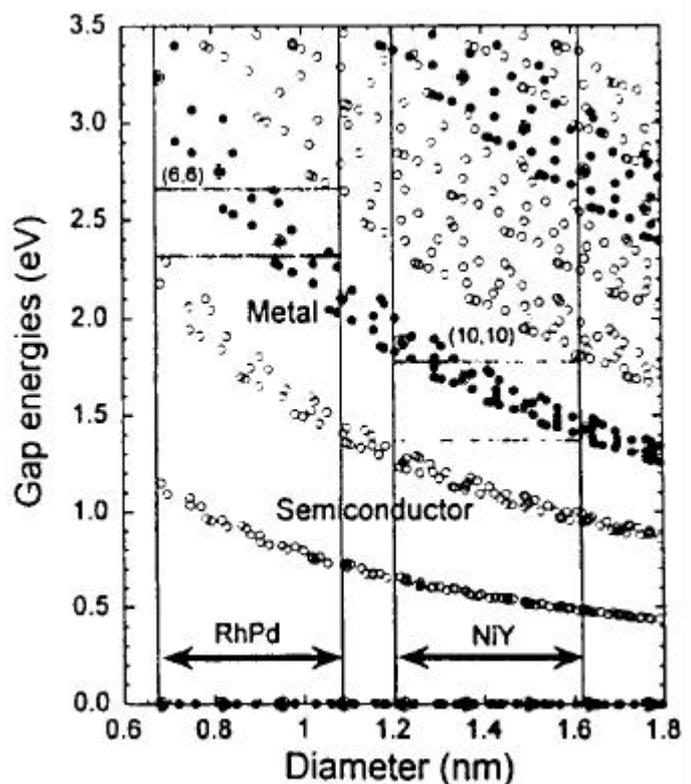


Fig.4-10 カーボンナノチューブ直径とバンドギャップエネルギー

料は、ともに同じ直径の単層ナノチューブを含んでいると考えられる。

励起光波長 532nm では、 169cm^{-1} 付近、 188cm^{-1} 付近にピークがみられる。励起光波長を大きくすると、励起光のエネルギーは小さくなる。また、単層ナノチューブのバンドギャップエネルギーは直径が大きくなるにつれて小さくなることを片浦らが理論的計算によって確かめている。Fig.4-10 に片浦らの計算結果を示した。図中の黒丸は金属的な単層ナノチューブ、白丸は半導体的単層ナノチューブ、2重丸はアームチェア型単層ナノチューブである。この結果をふまえると、励起光波長を大きくすると、対応するバンドギャップエネルギーは小さくなり、スペクトルを発する単層ナノチューブの直径は太くなると考えられる。

実際に、2.2.3 項の式(3)を用いると、 169cm^{-1} 付近のピークから直径約 1.32nm、 188cm^{-1} 付近のピークから直径約 1.19nm の単層ナノチューブが存在すると考えられる。すなわち、励起光波長 488nm の場合より太い単層ナノチューブが検出されたことになる。これは理論的計算に合った結果といえる。

4.2 考察

本研究における実際の実験では、Mo ロッドに堆積するすすの量が多くなるように実験条件を変化させていき、新しく製作した実験装置の最適条件を求めることを試みてきた。必ずしも大量のすすを堆積する条件が高収率で単層ナノチューブを生成する条件であるとは限らないが、単層ナノチューブの実用化を考えたとき、その大量生成は重要な課題であるので、単層ナノチューブを含むすすの大量合成はやはり重要なことである。以下に各実験パラメーターについての考察を示す。

4.2.1 圧力

本研究では圧力は 200 ~ 600 Torr で実験した。単層ナノチューブはアーク放電法では He ガス雰囲気中、レーザーオープン方では Ar ガス雰囲気中でなければ生成しないことから、これら希ガス分子の存在が単層ナノチューブの生成に何らかの影響を与えていると予想できる。本研究では圧力を重要なパラメーターとして扱ったが、レーザーによって蒸発した炭素原子と Ar ガス分子の混合比については考慮しなかった。この点について単層ナノチューブの生成について何らかの影響があるのか、今後の実験データの蓄積が期待される。

4.2.2 レーザー強度

本研究ではレーザー強度は 1 パルス当り 70 ~ 290 mJ (10 Hz) で実験した。この範囲では、結果的にはレーザー強度が強ければ強いほど、大量にすすを合成することができた。しかし、単層ナノチューブの成長空間中にレーザーで蒸発させられた炭素原子が多く存在すればいいのか、またはある程度の存在量を超えたら収率に悪影響を与えるのかについては確認できなかった。また、集光レンズでレーザーを集束させているが、集光レンズとターゲットロッドの距離によりレーザービームのスポット径は変化する。これによりカーボンが蒸発する点の温度や蒸発する際のカーボン粒子の大きさに影響がでることが予想できる。この点についての試行も収率を上げるためには必要と考えられる。

4.2.3 流速

流速を大きくしすぎると、Mo ロッドに堆積するすすの量は少なくなってしまい、電気炉出口付近の石英管内壁に集中してすすが付着してしまった。これはレーザーで蒸発した炭素原子が Mo ロッド上に凝縮する前に、カーボンナノチューブ成長空間をすぎてしまい、温度が急激に下がったところで集中して凝縮するためであると考えられる。カーボンナノチューブ成長空間で十分に蒸発した炭素を成長させるためには、流速は極めて重要なパラメーターであると考えられる。また、ぶれ止めを装着したことによる影響等、石英管内の Ar ガス流の形状についても後の研究材料になるであろう。

第 5 章 結論

5.1 結論

本研究では新しくレーザーオープン法による単層ナノチューブ生成装置を製作し、すすを合成した。合成したすすを電子顕微鏡 (SEM, TEM) で観察した結果、単層ナノチューブの生成を確認することができた。ラマン分光法では単層ナノチューブの振動に帰属するスペクトルのピークが検出された。

本実験装置では、およそ次に示すような実験条件であれば、単層ナノチューブを含んだすすを大量に合成することができることを確認した。

圧力	600Torr
温度	1100
レーザー強度	2.9mJ(10Hz, スポット径 1 mm)
流速	0.84cm/s
レーザー照射時間	30min

5.2 今後の課題

本実験では新しくレーザーオープン装置を製作し、単層ナノチューブを含んだすすを合成しやすい条件を求めたが、各パラメーターごとにその影響を調べることは十分に行えなかったため、今後実験を積み重ね、実験データを蓄積することが望まれる。

謝辞

この論文を執筆するに当たり、たくさんの方々のお世話になりました。研究がうまくいかず、行き詰まったときに適切な助言を下さり、最後まで指導して下さった丸山茂夫助教授に心から感謝します。コンピューター関係で深刻な困難に陥ったときに必ず救ってくれた木村先輩、井上知洋先輩ありがとうございました。御2人の説明はまるで“天声”のようで、いつも感心させられるばかりでした。格闘技好き同士ということもあり、井上修平先輩にはよく話し相手になっていただきました。毎日FTの実験で忙しい中、ありがとうございました。毎日朝早くから夜遅くまで、土曜日曜を知らないかのようにいつも研究に没頭されている崔さんからは研究者の何たるかを見せていただいた気がします。向江先輩には私たち4年生と同じ407Bで日頃から4年生各人の研究の進み具合を気にかけていただき、ありがとうございました。細田君には私のつまらないコンピューター関係の質問にいつも的確に答えてもらいました。実はとても感謝しています。いつも真面目な池田君には、私が隣の席でいつも騒いでしまってお迷惑をおかけしました。あきれずに1年間相手をしてくれてありがとう。庄司研の皆さんとはあまりお会いしませんでした。研究会の発表の時には庄司先生をはじめ、鋭い指摘をいただきました。ありがとうございました。新しい実験装置に関して秘伝のノウハウを教えてくださいました。東京都立大阿知波研究室の皆様、片浦先生に心から感謝します。

最後になりますが、本研究に関して基礎から解説していただき、不真面目な私を見捨てず、いつも寛大な心で接して下さった助手の河野さんには何から何まで、本当にお世話になりました。河野さんがいなかったら、私は何もできませんでした。本当にありがとうございました。

参考文献

- (1) K.B.Shelimov et al./Chemical Physics Letters 282 (1998) 429-434
- (2) P.Chen , X.Wu , J.lin , K.L.Tan/Science vol 285 2 July 1999 p.91-93
- (3) H.Kataura et al./Synthetic Metals 103 (1999) 2555-2558
- (4) 齋藤 弥八 , 坂東 俊治/カーボンナノチューブの基礎
- (5) 片山 幹郎/レーザーと化学
- (6) 篠原 久典 , 齋藤 弥八/フラーレンの化学と物理
- (7) R.A.Alberty 著 , 妹尾 学 , 黒田 晴雄訳/アルバーティ物理化学(下)
- (8) P.W.Atkins 著 , 千原 秀昭 , 中村 亘男訳/アトキンス物理化学(下)

以上

1 - 54 ページ完

卒業論文

平成 12 年 2 月 4 日提出

80182 飯沼克彦