

修士論文

単層カーボンナノチューブの  
触媒CVD合成と近赤外蛍光分光

1-98 ページ 完

平成 15 年 7 月 22 日提出

指導教官 丸山茂夫助教授

26194 宮内 雄平

## 目次

## 第1章 序論

1.1	単層カーボンナノチューブ	7
1.2	単層カーボンナノチューブの合成法	8
1.2.1	アーク放電法	9
1.2.2	レーザーオープン法	9
1.2.3	触媒 CVD 法	10
1.2.4	アルコール CCVD 法	11
1.2.5	HiPco 法	12
1.3	単層カーボンナノチューブの生成機構	13
1.4	単層カーボンナノチューブの構造表示法	15
1.5	理論計算に基づく単層カーボンナノチューブの電子状態	17
1.5.1	2次元グラフェンシートの電子状態	17
1.5.2	単層カーボンナノチューブの電子状態	18
1.5.3	単層カーボンナノチューブの電子状態密度	20
1.5.4	Kataura plot	21
1.6	研究の目的	22

## 第2章 分析方法

2.1	吸光分光分析法	25
2.1.1	原理	25
2.1.2	吸光度 (absorbance)	25

2.1.3	測定装置	26
2.1.4	単層カーボンナノチューブの光吸収スペクトル	26
2.2	蛍光分光分析法	28
2.2.1	原理	28
2.3	ラマン分光法	29
2.3.1	原理	29
	(i) ラマン散乱	29
	(ii) 共鳴ラマン効果	30
	(iii) 分解能	31
2.3.2	測定装置	31
2.3.3	単層カーボンナノチューブのラマン散乱	33
2.4	透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察	35
2.4.1	原理	35
2.4.2	観察方法	35

### 第3章 フラーレンからの単層カーボンナノチューブ生成

3.1	研究の背景と目的	37
3.2	実験	38
3.2.1	触媒金属の調製	38
3.2.2	実験装置	38
	(i) Ar ガス流の経路	40
	(ii) 触媒加熱部	41
	(iii) フラーレン昇華部	44
3.2.3	実験手順	46

3.2.4	実験条件	47
	(i) SWNT の生成条件の探索	47
	(ii) SWNT の最適生成条件の探索	47
	(iii) 最適生成条件でフラーレンから合成された SWNT の分析	48
3.3	結果と考察	49
3.3.1	SWNT の生成条件の探索 (実験 (i))	49
3.3.2	SWNT の最適生成条件の探索 (実験 (ii))	50
3.3.3	最適生成条件でフラーレンから合成された SWNT の分析 (実験 (iii))	52
	(i) TEM 観察	52
	(ii) ラマン分光法による分析	55
	(iii) 直径分布の狭い SWNT 合成のメカニズム	58

#### 第4章 単層カーボンナノチューブの近赤外蛍光分光

4.1	研究の背景と目的	61
4.2	実験方法	62
4.2.1	測定装置	62
4.2.2	スペクトルの補正	63
4.2.3	単層カーボンナノチューブの蛍光発光の原理	64
4.2.4	測定サンプルの作成 (単層カーボンナノチューブの孤立化)	65
4.2.5	スペクトルの測定と蛍光 3 次元マップの作成	66
4.2.6	蛍光ピークのカイラル指数へのアサインメント	68
4.2.7	カイラリティ分布図	69
4.2.8	アルコール CCVD 法による SWNT の合成	70
4.3	測定結果	71

4.3.1	アルコール CCVD 法により合成した SWNT の蛍光スペクトル	71
4.3.2	カイラリティ分布の SWNT 合成条件依存性	73
	(i) カイラリティ分布の合成温度依存性	73
	(ii) カイラリティ分布の触媒金属依存性	74
	(iii) カイラリティ分布の原料アルコール依存性	76
	(iv) 光吸収スペクトル, ラマンスペクトルとの比較	78
4.4	考察	80
4.4.1	カイラリティ分布の偏りについて	80
4.4.2	蛍光スペクトルの解釈と量子収率	84
4.4.3	SWNT のカイラリティ制御への指針	86

## 第5章 結論

5.1	結論	88
5.2	今後の課題	90

謝辞

参考文献

## 第 1 章 序論

## 1.1 単層カーボンナノチューブ

カーボンナノチューブは、1991年に飯島によりアーク放電法でフラーレンを合成する研究の過程で、黒鉛をアーク放電で蒸発させた後の陰極の堆積物中から発見された[1]。その構造は、グラファイトの一層（いわゆるグラフェンシート）を円筒状に丸めた形状をしており、炭素の壁が一層である単層カーボンナノチューブ（single-walled carbon nanotube, SWNT）と、多層のもの（Multi-Walled carbon nanotube, MWNT）に大別される。初めに発見されたのは、中空の筒が入れ子状に重なった構造をしているMWNTであり、さらに1993年に金属微粒子を混合した炭素電極を用いたアーク放電実験により、SWNTが発見された[2]。Fig.1.1に各種カーボンナノチューブの模式図を示す。SWNTは直径が1nm程度、長さが数 $\mu\text{m}$ 程度と非常に細長くそして小さい。このサイズは従来の炭素繊維よりも相当に細く、究極の炭素繊維であるとも考えられるが、その幾何構造に基づいた炭素繊維やMWNTにはないSWNTならではの特異な性質を持つことから、SWNTは現在非常に多くの応用が期待されている。例えば、その構造的特徴に加えてグラフェンシートの巻き方によって電気的性質が変化し金属もしくは半導体となることや、非常に機械的強度や熱伝導

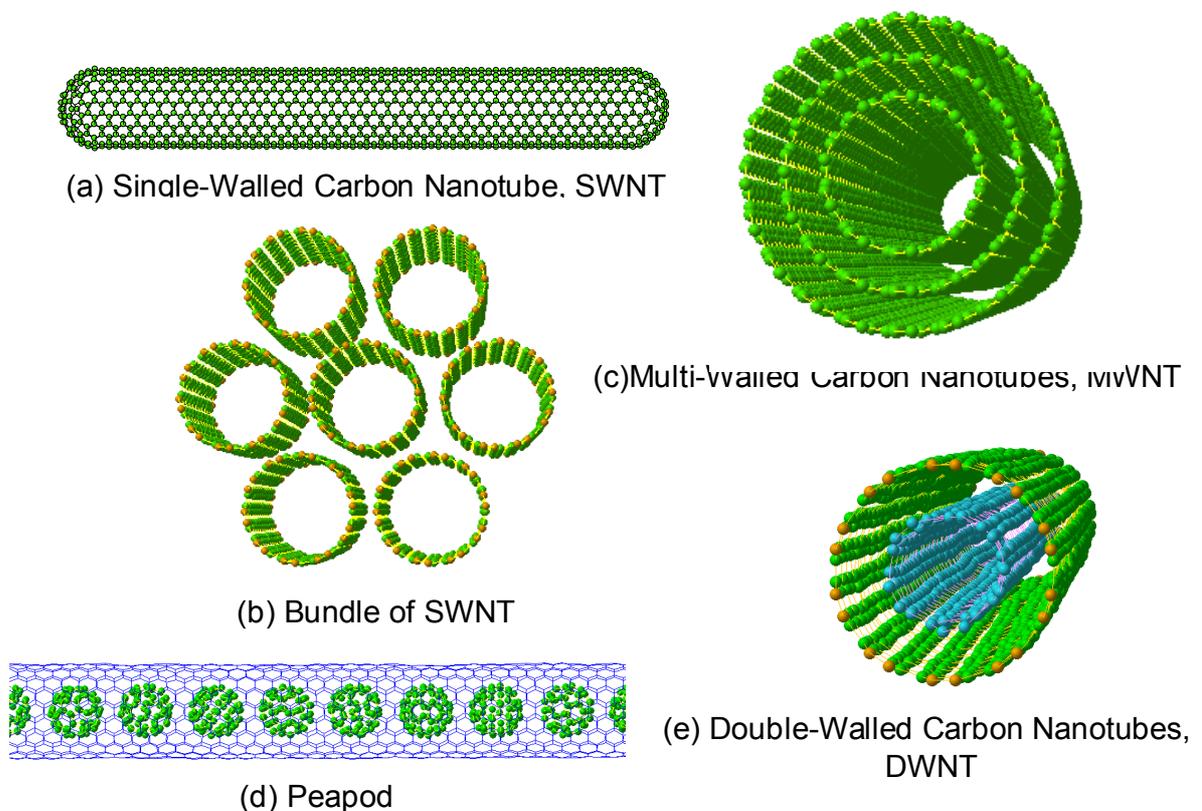


Fig.1.1 CG images of carbon nanotubes.

性が大きいといった特異な物性を生かして、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[3].

## 1.2 単層カーボンナノチューブの合成法

SWNTの代表的な合成法としては、アーク放電法[4]、レーザーオープン法[5]、そして触媒CVD法 (Catalytic chemical vapor deposition, CCVD) [6-15]が挙げられる。歴史的に初めてSWNTの合成がなされたのがアーク放電法であり、炭素の蒸発方法等に改良を加えて高純度のSWNTの大量合成を実現したのが、Smalleyらにより開発されたレーザーオープン法である。この方法は、高純度のSWNTを得ることが出来る点で優れた手法であり、レーザーオープン法を用いたSWNT合成に関する研究は数多く行われてきた。触媒CVD法に関しては、気相成長炭素繊維(Vapor-grown carbon fiber, VGCF)[16]の製造法として実用化されている方法を改良して、MWNTの合成は実現していたが、SWNTの合成は難しいと考えられていた。ところが、Smalleyら[6]がCOを炭素源とした触媒反応によってSWNTの合成も可能であることを示し、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[7-15]。ここで、SWNT生成の鍵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、相当に高い純度のSWNT生成が可能となってきている[9-11, 14, 15]。一方、VGCFと同様に、フェロセンやFe(CO)<sub>5</sub>などの有機金属液体や金属酸化物固体の溶液を反応路に気体状にして直接導入する方法でも、良質のSWNTが生成されている。特に、HiPco法と呼ばれる、高温・高圧条件下におけるCOの不均化反応 $\text{CO} + \text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ を用いたSWNT生成法は、1000°Cの高温で行うことでアモルファスカーボンをほとんど含まないSWNT生成が可能であり[12, 13]、現在COの圧力を100気圧まで高めて反応速度を向上させたプロセスでの量産の準備が進められている。

著者らは、Fe/Coをゼオライトに担持する方法[ref]の触媒CVD法において、新たにアルコールを炭素源として用いた低圧CVDにより、極めて純度の高いSWNTを比較的低温で生成可能なことを明らかとしている[17]。アルコールCCVD法と名づけられたこの手法では、従来の触媒CVD法による合成温度よりも低い温度でのSWNT合成が可能であり、アルコールとしてメタノールを用いることで、550°Cという低温でのSWNT合成も可能である。以下に、アーク放電法、レーザーオ

ーブン法, 触媒CVD法, 更にアルコールCCVD法及びHiPco法について詳細を述べる.

### 1.2.1 アーク放電法

アーク放電法で用いられる実験装置の概略を Fig. 1.2 に示す. 電極として炭素棒を用い, 二つの炭素棒間でアーク放電を発生させる. この時, 炭素棒に微量の金属 (Fe, Co, Ni, Rh, Pd, Pt, Y, La, Ce など) を含ませ, Ar や He ガス雰囲気中でアーク放電を行うとチャンバー内や陰極の炭素電極生じた煤が生じ, それらの中に単層カーボンナノチューブが得られる. アーク放電により 3000~4000 °Cに加熱された炭素及び触媒金属が蒸発し, その後チャンバー内で冷却されていく過程で金属の触媒作用により単層カーボンナノチューブが生成されると考えられる. アーク放電法による SWNT 合成では, 生成量が比較的多いが, 触媒 CVD と比べるとその原理上スケールアップは難しい.

### 1.2.2 レーザーオープン法

Fig.1.3 に, レーザーオープン法で用いられる実験装置の概略を示す. Smalley らが始めて 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 を合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,

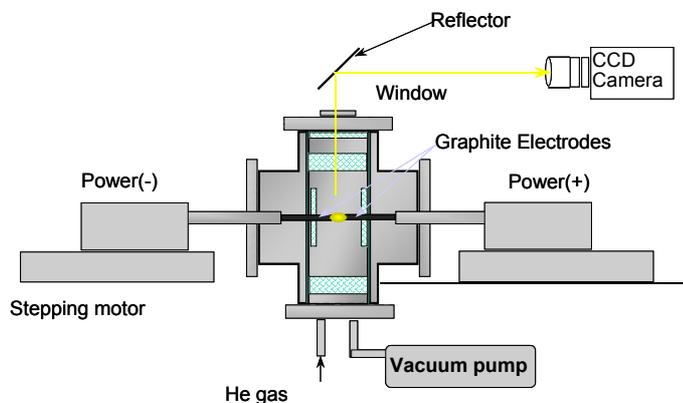


Fig.1.2 Schematic of experimental apparatus of arc-discharge technique.

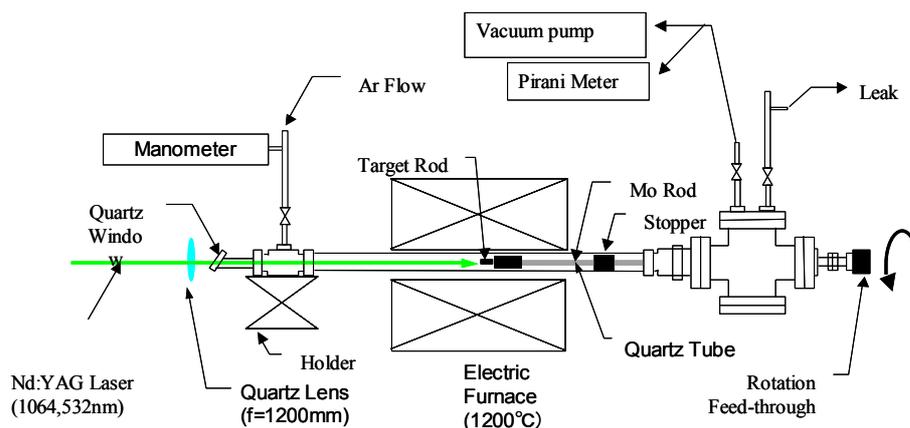


Fig.1.3 Schematic of experimental apparatus of laser-oven technique.

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。レーザーオーブン法では、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、レーザーを用いる手法であるためスケールアップは難しい。

### 1.2.3 触媒 CVD 法

一般的な触媒 CVD 法では、鉄やコバルトなどの触媒金属微粒子を加熱した反応炉中（典型的には  $900^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$ ）に何らかの方法でとどめ、そこにメタンなどの原料ガスと Ar などのキャリアガスの混合ガスを流すことで触媒と原料ガスを反応させてカーボンナノチューブを生成する。特に SWNT は金属触媒を微粒子状にしないと生成できないため、金属を微粒子状にして保つために様々な方法が考案されているが、一般的には何らかの担体（ゼオライト、MgO、アルミナなど）上に触媒金属を微粒子状態で担持（担体上に金属微粒子をのせること）するという方法が用いられている。また、最近では気化させた触媒金属化合物と原料ガス、キャリアガスを同時に反応炉に流し込むことで SWNT をするという方法も考案されている。この方法だと触媒担体が必要ないため連続的な SWNT 生成が可能であるが、生成した SWNT には数多くの触媒金属微粒子が付着しているので、それを精製によって除去する必要がある。

触媒 CVD 法の利点として、レーザーオーブン法やアーク放電法に比べて、比較的スケールアップしやすいと言う点が挙げられる。しかし、生成された SWNT の質の面ではまだ他の生成法には及ばず、また未精製の状態では生成した煤の中には MWNT や触媒金属、アモルファスカーボンな

ども SWNT とともに存在するが多い。

#### 1.2.4 アルコール CCVD 法

Fig.1.4 に、アルコール CCVD 法に用いる実験装置の一例を示す。触媒を石英ボートにのせて石英管（直径 27mm）に入れ、電気炉の中央部に挿入し、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まで昇温し、上昇させ、その後いったん真空にして、10 分～1 時間程度アルコール蒸気を導入する。触媒金属はゼオライトに担持させて微粒子化する方法に関しては Shinohara らの方法[18,19]を用いた。具体的には、触媒金属（Fe/Co 担体重量比各 2.5%）を多孔質材料である USY ゼオライト（HSZ-390HUA）上に微粒子状に分散させるため、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。炭素供給源としてエタノールを用い、電気炉温度 800°C、実験時間 10 分間の条件で作成した試料の TEM（透過型電子顕微鏡）写真を Fig.1.5 に示す。直径およそ 1nm 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 300nm 程

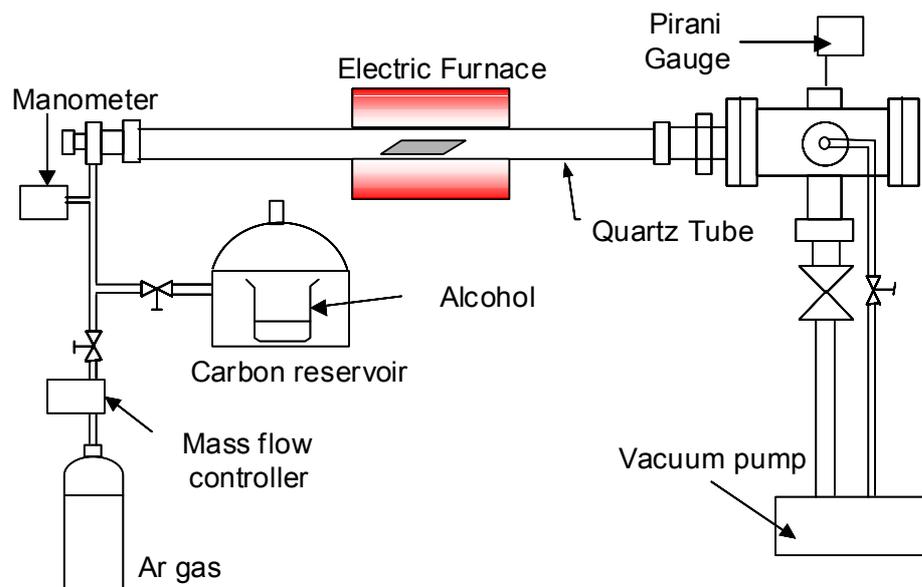


Fig.1.4 Experimental apparatus of alcohol CCVD technique.

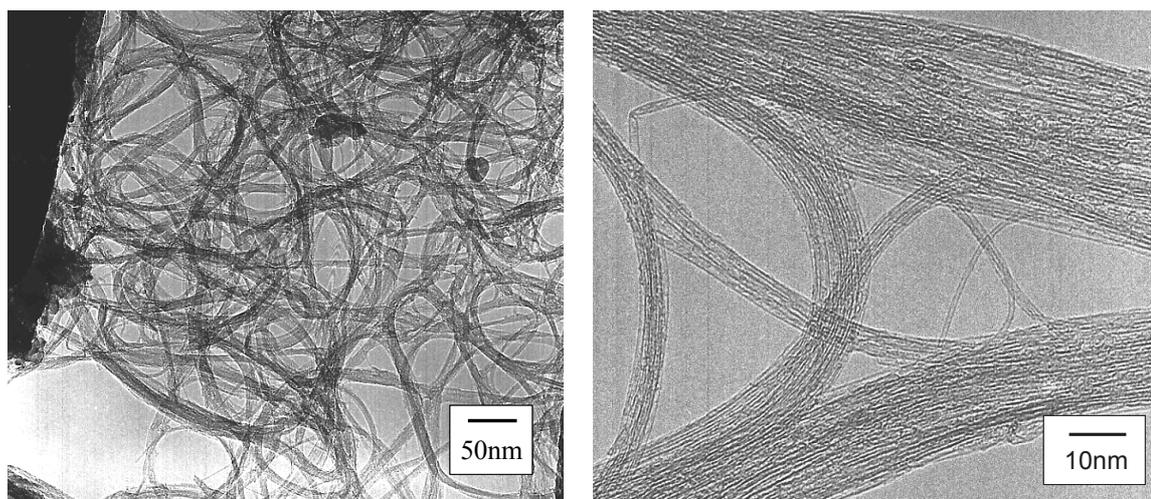


Fig.1.5 TEM images of 'as-grown' samples synthesized by alcohol CCVD technique. A: low magnification. B: High magnification.

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 10nm 程度の SWNTs バンドルが形成され、それ以外の副生成物が存在しないことがわかった[17]。従来知られている何れの方法においても精製過程なしでこのような純粋な SWNTs 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。本手法によって従来の CO や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のは、炭素源が有酸素分子であるため、触媒反応で放出される O ラジカルが、比較的低温においても SWNTs 高純度生成の妨げとなるダングリングボンドを有するアモルファスなどの炭素を効率的に除去するためと考えられる。このような低温条件での SWNTs 生成が可能となったことで、配線済みのシリコン基板上への単層ナノチューブの直接合成なども容易に可能となると考えられる。

### 1.2.5 HiPco 法

Fig.1.6 に、HiPco 法で用いられている SWNT 合成装置の概略を示す。HiPco 法はライス大学のグループにより開発された SWNT 合成法であり、SWNT の炭素源として一酸化炭素 (CO)、金属触媒供給源として  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  を用いてそれを  $1000^\circ\text{C}$  以上の高温高压条件で不均化反応  $\text{CO} + \text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$  によって SWNT を合成する。この方法の特徴として、原料ガスの反応炉内への投入方法が挙げられる。HiPco 法では反応器内に水冷式の原料ガス注入器を用いて原料ガスの温度を低く保ったまま反応容器内で急激に加熱することで、ほとんどアモルファスカーボンの生成を伴わない

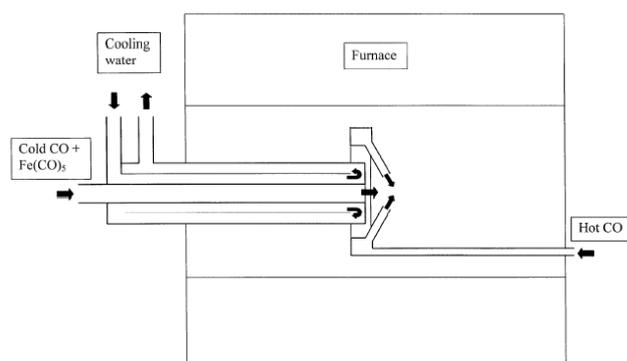


Fig.1.6 Layout of CO flow-tube reactor of HiPco process[12].

SWNT の合成を実現した。HiPco 法で合成された SWNT は現在市販されているが、その価格は 1 グラムで数万円のレベルであり更なる収率の増加と低価格化に向けて研究が進められている。また、HiPco 法で合成された SWNT には Fe 触媒の微粒子が大量に付着しており、それらの除去が難しいという問題点もある。

### 1.3 単層カーボンナノチューブの生成機構

SWNT の生成機構を解明することは、大量・高純度かつ直径やカイラリティを制御した SWNT 生成に向けて、非常に重要である。主にレーザーオープン法やアーク放電法による SWNT 生成実験によって、直径制御とメカニズム解明に向けた様々な研究が行われている。たとえば、レーザーオープン法による SWNT の直径分布は、触媒金属を Ni/Co から Rh/Pd にかえると 1.2nm から 0.8nm 程度に細くなる[20]。また、オープン温度を高くすると太くなる[21]。さらに、レーザー蒸発のプルームの発光や散乱の高速ビデオ測定によって微粒子の分布の時間発展などが測定されている[22-24]。これらの実験に基づいて様々な SWNT 成長機構モデルが提案されている。レーザーオープン法による SWNT 生成に関して最初に提案された、Smalley ら[5]の「スクーターモデル」は、1 個あるいは数個の金属原子が SWNT の先端を閉じさせないように先端に化学吸着した状態で先端を動き回り、炭素原子の付加とアニールを補助するというものである。一方、Yudasaka ら[25]によって提案された「金属粒子モデル」は、金属触媒と炭素が熔融した状態から冷却過程で金属微粒子結晶の核生成がおこり、それを核として炭素が析出する過程で SWNT が生成するというモデルである。また、Kataura ら[20]は、フラーレンなどの成長条件と SWNT の生成条件がほぼ同じであることと高次フラーレンのサイズ分布と SWNT の直径分布が強く相関することから、フラ

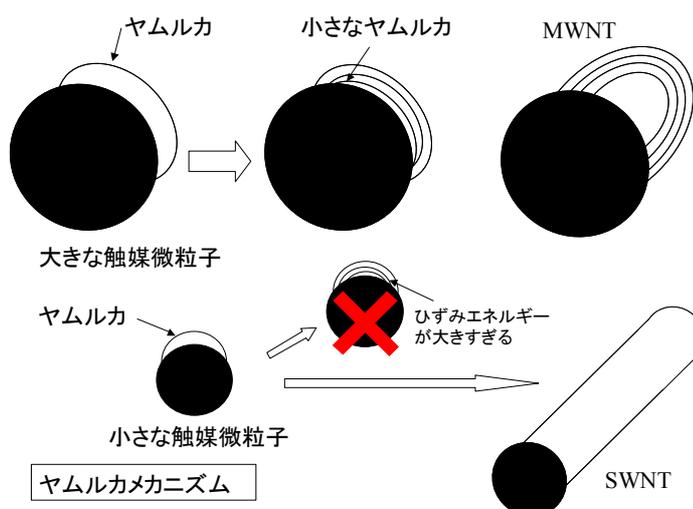


Fig.1.7 'yumulke' mechanism

ーレンの前駆体が、金属微粒子に付着することで初期核を生成するとの「フラーレンキャップモデル」を提案している。

これらのいずれのモデルにおいても、定常成長段階では SWNT の直径程度の金属・炭素混合微粒子から析出（あるいは表面拡散）した炭素が SWNT の成長に使われるという点でおおよそ一致しているが、この定常成長段階にいたるプロセスは相当に異なる。なお、触媒 CVD 法における SWNT の生成に関しては、Smalley ら[6]が提案した、'yarmulke'（ヤムルカ、ユダヤ人がかぶる縁なしの小さな帽子）メカニズム（Fig.1.7）が有名である。ヤムルカメカニズムでは、金属微粒子の表面での触媒反応で生成した炭素原子が微粒子の表面を覆うようにグラファイト構造を作ると考える。金属微粒子が大きければヤムルカ構造の下に小さなヤムルカが形成されるが、ヤムルカが小さくなりその湾曲歪みエネルギーが大きくなるとヤムルカの縁に炭素が拡散（表面あるいはバルク）してナノチューブとして成長するというものである。最初の微粒子が小さければ SWNT となり、大きければ MWNT になる。

このように、様々な SWNT 合成法に対して様々な SWNT 生成機構モデルが提案されているが、SWNT が成長している瞬間を直接観察するといったことが難しいことから、全ては合成された SWNT の状態を見て生成機構を推定するという手法に頼らざるを得ず、未だに決定的な証拠はつかめていないのが現状である。結局のところ、全ての SWNT 合成法に共通して、適当な金属触媒を数 nm 程度の大きさに保つことが SWNT 合成の鍵であり、それに何らかの方法で炭素を供給してやれば SWNT が生成するというのが現時点での各研究者の意見の一致する精一杯のところであると思われる。

### 1.4 単層カーボンナノチューブの構造表示法

SWNT はグラフェンシートを筒状にくるりと巻いた構造をしているが、その太さや巻き方は様々であり、螺旋的に巻かれたものもあればそうでないものもある。そういった様々な SWNT の構造はカイラルベクトル  $(n,m)$  というものを用いて表示する。  $n$  と  $m$  は整数であり、この 2 つの数を指定することで全てのグラフェンシートの巻き方を指定することが出来る。グラフェンシートの炭素原子の 6 員環構造を Fig.1.8 に示す。今、点 A、点 B を重ねるようにグラフェンシートをくるりと巻くと、2 次元六角格子の基本並進ベクトル  $\mathbf{a}_1 = \left( \frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{1}{2}a \right)$ ,  $\mathbf{a}_2 = \left( \frac{\sqrt{3}}{2}a, -\frac{1}{2}a \right)$  を用いて、カイラルベクトル(chiral vector)  $\mathbf{C}_h$  が、

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \equiv (n,m) \quad (1.1)$$

と表現できる。

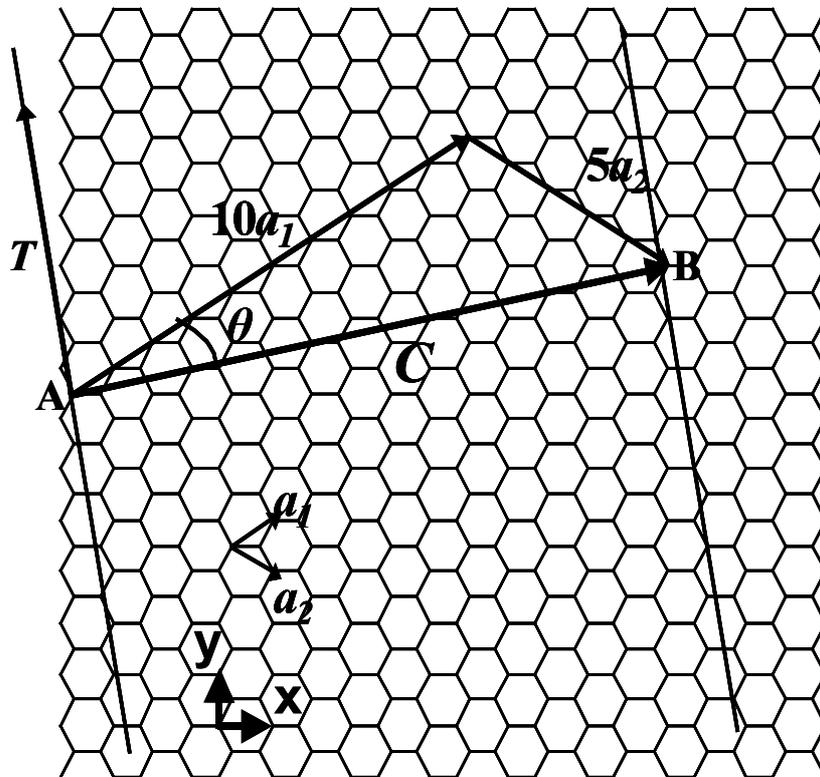


Fig.1.8 The unrolled honeycomb lattice of a SWNT (10, 5).

(但し,  $a = |a_1| = |a_2| = \sqrt{3}a_{C-C} = \sqrt{3} \times 1.42 \text{ \AA}$ )

この時得られた単層カーボンナノチューブの巻き方 (カイラリティ) を  $(n, m)$  と表現する. このカイラリティで単層カーボンナノチューブの構造は一義的に決定する. 例えば, 単層カーボンナノチューブの直径  $d_t$ , カイラル角  $\theta$ , 単層カーボンナノチューブの軸方向の基本並進ベクトルである格子ベクトル (lattice vector)  $\mathbf{T}$  はそれぞれ,

$$d_t = \frac{a\sqrt{n^2 + nm + m^2}}{\pi} \quad (1.2)$$

$$\theta = \tan^{-1}\left(-\frac{\sqrt{3}m}{2n+m}\right) \quad (|\theta| \leq \frac{\pi}{6}) \quad (1.3)$$

$$\mathbf{T} = \frac{\{(2m+n)\mathbf{a}_1 - (2n+m)\mathbf{a}_2\}}{d_R} \quad (1.4)$$

$$|\mathbf{T}| = \frac{\sqrt{3}}{d_R} |\mathbf{C}_h| \quad (1.5)$$

但し,  $d_R$  は  $n$  と  $m$  の最大公約数  $d$  を用いて

$$d_R = \begin{cases} d & \text{if } (n-m) \text{ is mutiple of } 3d \\ 3d & \text{if } (n-m) \text{ is not mutiple of } 3d \end{cases} \quad (1.6)$$

と, 表現される. また, カイラルベクトル  $\mathbf{C}_h$  と格子ベクトル  $\mathbf{T}$  で囲まれる単層カーボンナノチューブの 1 次元基本セル内に含まれる炭素原子数  $2N$  は

$$2N = 2 \frac{|\mathbf{C}_h \times \mathbf{T}|}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|} \quad (1.7)$$

となる.

カイラリティが  $(n, 0)$  ( $\theta = 0^\circ$ ) の時ジグザグ型 (zigzag),  $(n, n)$  ( $\theta = 30^\circ$ ) の時, アームチェア型 (armchair), その他の場合をカイラル型 (chiral) チューブと呼ぶ. Fig. 1.9 に 3 つのカイラリティの異なる単層カーボンナノチューブの構造を示す.

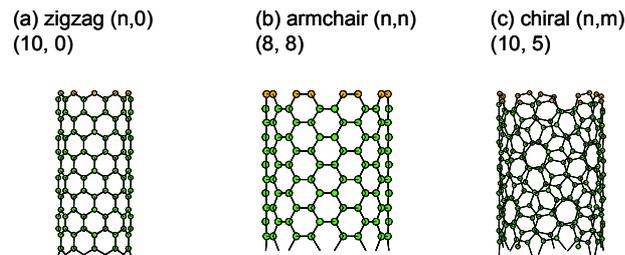


Fig. 1.9 Three chirality types of SWNTs. (a) zigzag (10, 0), (b) armchair (8, 8) and chiral (10, 5)

## 1.5 理論計算に基づく単層カーボンナノチューブの電子状態

SWNT の電子状態は, SWNT の電子デバイス応用にとって重要であるばかりでなく, SWNT の共鳴ラマン分光, 吸光分光, 蛍光分光などの分光測定におけるスペクトルの解釈などに関連しても非常に重要である. ここでは,  $\pi$  電子のみを扱う Tight-Binding 法に基づく, カイラリティー(n,m) のチューブの電子状態について説明する[26].

### 1.5.1 2次元グラフェンシートの電子状態

SWNT は, 1.4 で説明したように, グラフェンシートを円筒状に丸めた構造をしている. 従って, その電子状態はグラフェンシートの電子状態が, 円筒状に丸められることによって生じる周期境界条件によって変調されたものであると考えられる. そこでまずは, グラフェンシートの電子状態について説明する. グラファイトの2次元エネルギー分散関係は, 次の永年方程式から求められる.

$$\det[H - ES] = 0 \quad (1.8)$$

但し,

$$H = \begin{pmatrix} \varepsilon_{2p} & -\gamma_0 f(\mathbf{k}) \\ -\gamma_0 f(\mathbf{k})^* & \varepsilon_{2p} \end{pmatrix} \quad (1.9)$$

$$S = \begin{pmatrix} 1 & sf(\mathbf{k}) \\ sf(\mathbf{k})^* & 1 \end{pmatrix} \quad (1.10)$$

ここで,  $\varepsilon_{2p}$  は炭素原子のクーロン積分であり,  $\gamma_0$  は隣接炭素原子の  $\pi$  電子軌道間の共鳴積分である.  $f(\mathbf{k})$  は,

$$f(\mathbf{k}) = e^{ik_x a / \sqrt{3}} + 2e^{-ik_x a / 2\sqrt{3}} \cos \frac{k_y a}{2} \quad (1.11)$$

であり,  $a = |a_1| = |a_2| = \sqrt{3}a_{C-C}$  である. これを解くと, グラファイトの  $\pi$  バンド及び  $\pi^*$  バンドのエネルギー分散関係  $E_{\text{graphite}}^{\pm}(\mathbf{k})$  は

$$E_{\text{graphite}}^{\pm}(\mathbf{k}) = \frac{\varepsilon_{2p} \pm \gamma_0 \omega(\mathbf{k})}{1 \mp s \omega(\mathbf{k})} \quad (1.12)$$

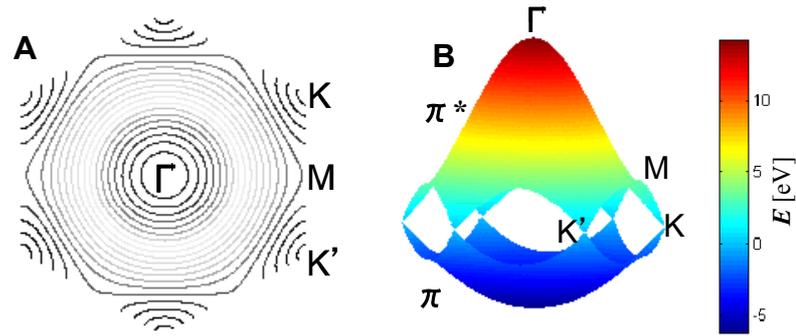


Fig.1.10 The energy dispersion relations for 2D graphite with  $\gamma_0=2.9$  eV,  $s=0.129$  and  $\varepsilon_{2p}=0$  in the hexagonal Brillouin zone. A: contour plot. B: 3D diagram.

と求まる．但し， $\omega(\mathbf{k})$ は

$$\omega(\mathbf{k}) = \sqrt{|f(\mathbf{k})|^2} = \sqrt{\left| \exp(ik_x a / \sqrt{3}) + 2 \exp(-ik_x a / 2\sqrt{3}) \cos(k_y a / 2) \right|^2} \quad (1.13)$$

である．ここで複号（±）は+が $\pi^*$ バンド，-が $\pi$ バンドに対応する．Fig.1.10に，ブリルアンゾーン内のグラフェンシートの2次元エネルギー分散 $E_{\text{graphite}}^{\pm}(\mathbf{k})$ を示す．

### 1.5.2 単層カーボンナノチューブの電子状態

単層カーボンナノチューブにおいては，グラフェンシートが円筒状に巻かれたことにより出現する周期境界条件により，グラフェンシートのブリルアンゾーン内の限られた波数ベクトルの波だけが存在を許されるようになる．どのような波数ベクトルが許されるのかはSWNTのカイラリティごとに異なり，カイラリティによって決まる許される電子の波の組み合わせが，個々のカイラル指数(n,m)のSWNTの電子状態を決定する．

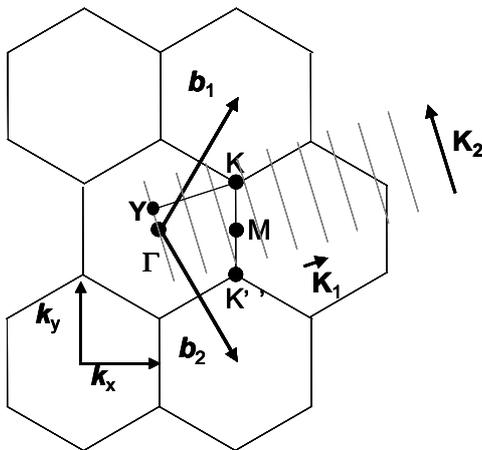


Fig. 1.11 Part of the expanded Brillouin zone of carbon nanotube.

Fig.1.11に，グラフェンシートのブリルアンゾーン（六角格子）と，SWNTのブリルアンゾーン（灰色の直線）を重ねて示す．

Fig.1.11に示したのは逆格子空間であり， $\mathbf{b}_1$ と $\mathbf{b}_2$ は

$$\mathbf{b}_1 = \left( \frac{1}{\sqrt{3}}, 1 \right) \frac{2\pi}{a}, \mathbf{b}_2 = \left( \frac{1}{\sqrt{3}}, -1 \right) \frac{2\pi}{a} \quad (1.14)$$

で，定義される逆格子ベクトルである．Fig.1.11

に示したように, SWNT 上の電子の波のとりうる波数ベクトルは, ベクトル  $\mathbf{K}_1$  と  $\mathbf{K}_2$  によって,

$$k \frac{\mathbf{K}_2}{|\mathbf{K}_2|} + \mu \mathbf{K}_1, \text{ 但し, } \left( -\frac{\pi}{T} < k < \frac{\pi}{T} \text{ かつ } \mu = 1, \dots, N \right) \quad (1.15)$$

で指定される灰色の直線で表されている  $N$  本の直線上の波数ベクトルだけである. ここで,  $T$  は (1.4) に示した SWNT の基本並進ベクトルであり,  $N$  はユニットセル中の六角形の数である.  $\mathbf{K}_1$  と  $\mathbf{K}_2$  は

$$\mathbf{K}_1 = \{(2n+m)\mathbf{b}_1 + (2m+n)\mathbf{b}_2\} / Nd_R \text{ 及び } \mathbf{K}_2 = (m\mathbf{b}_1 - n\mathbf{b}_2) / N \quad (1.16)$$

である. これらの値は, カイラル指数  $(n,m)$  によって一意に定まることから, グラフェンシートで許されていた波数ベクトルのうちその SWNT にとってどの波数ベクトルが許されるのかはそれぞれ異なることになる. SWNT のエネルギー分散関係  $E_\mu^\pm(\mathbf{k})$  は, (1.15) の波数ベクトルをグラフェンシートの分散関係  $E_{\text{graphite}}^\pm(\mathbf{k})$  の  $\mathbf{k}$  ベクトルに代入して,

$$E_\mu^\pm(\mathbf{k}) = E_{\text{graphite}}^\pm \left( k \frac{\mathbf{K}_2}{|\mathbf{K}_2|} + \mu \mathbf{K}_1 \right) \quad (1.17)$$

となる. ここで, SWNT の性質を左右する重要なポイントは, Fig.1.11 中の灰色の直線, つまりこれは SWNT 上での電子波のとりうる波数を示しているのだが, この直線が六角形のブリルアンゾーンの頂点である  $K$  点付近をどのように横切るかということである. Fig.1.12 に, カイラル指数が  $(5,5)$ ,  $(9,0)$ ,  $(8,0)$  である SWNT の 1 次元エネルギー分散関係を示す. Fig.1.12 のそれぞれの

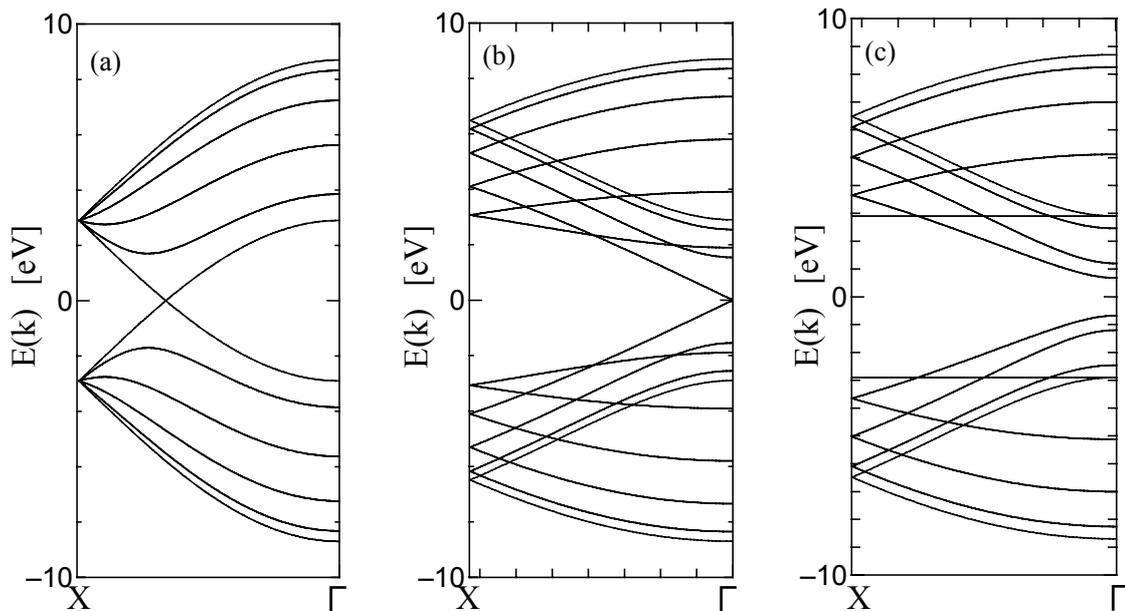


Fig.1.12 One-dimensional energy dispersion relations for (a) armchair  $(5,5)$ , (b) zigzag  $(9,0)$  (c) zigzag  $(8,0)$  SWNTs.

SWNT のエネルギー分散関係における 1 本 1 本のラインが, Fig.1.11 中の灰色の直線で表された部分のエネルギー分散に対応している. ここで, グラフェンシート of 六角形のブリルアンゾーンの頂点にあたる  $K$  点に注目すると, Fig.1.10B から分かるように  $K$  点において  $\pi$  バンドと  $\pi^*$  バンドが接していることがわかる. 従って, もしも式 (1.15) で表される直線が, ちょうどグラフェンシート of 六角形のブリルアンゾーンの  $K$  点を通るとき, SWNT のエネルギーバンドはフェルミレベルでいわゆる HOMO バンドと LUMO バンドが交差することになる. このような物質は金属であることから, Fig.1.12 に示した (5,5) 及び (9,0) のナノチューブは金属的な性質を持つことになる. それに対して, 直線が  $K$  点を通らない場合には Fig.1.12 (c) に示した (8,0) ナノチューブのようにバンドギャップが開いて半導体的になる. 結局, SWNT の物性は式 (1.15) で表される直線が  $K$  点を通るならば金属, そうでなければ半導体ということになる. ここで, Fig.1.11 に示した  $YK$  の長さは, 簡単な計算から,

$$YK = \frac{2n+m}{3} |K_1| \quad (1.18)$$

となる. 従って,  $2n+m$  が 3 の倍数になるとき,  $YK$  の長さはちょうど  $K_1$  の整数倍となり, 直線は  $K$  点を通ることになる. つまり, SWNT が金属であるか半導体であるかはカイラル指数によって決まり,  $2n+m$  が 3 の倍数になる場合には金属, そうでない場合には半導体になる. ちなみに,  $2n+m$  が 3 の倍数であることは  $n-m$  が 3 の倍数であることと等価であるから,  $n-m$  が 3 の倍数である場合に金属になるということも出来る.

### 1.5.3 単層カーボンナノチューブの電子状態密度

1.5.2 で求めた SWNT の 1 次元エネルギー分散関係から, 以下の式により, SWNT の 1 次元電子状態密度 (density of states, DOS, in units of states / C-atom/ eV) を求めることができる[26].

$$D(E) = \frac{T}{2\pi N} \sum_{\pm} \sum_{\mu=1}^N \int \frac{1}{\left| \frac{dE_{\mu}^{\pm}}{dk} \right|} \delta(E_{\mu}^{\pm}(k) - E) dE \quad (1.19)$$

式の形から, SWNT の 1 次元エネルギー分散の傾きが 0 になる場合に, DOS の発散が起こることが分かる. Fig.1.13 に, カイラル指数 (5,5), (9,0), (8,0) の SWNT の DOS を示す. DOS は, バンド構造において, あるエネルギーを持つ電子の多さを表すのに便利である. これらの DOS から, SWNT の電子状態には, 状態密度の発散が見られることが分かる. このような状態密度の発散は,

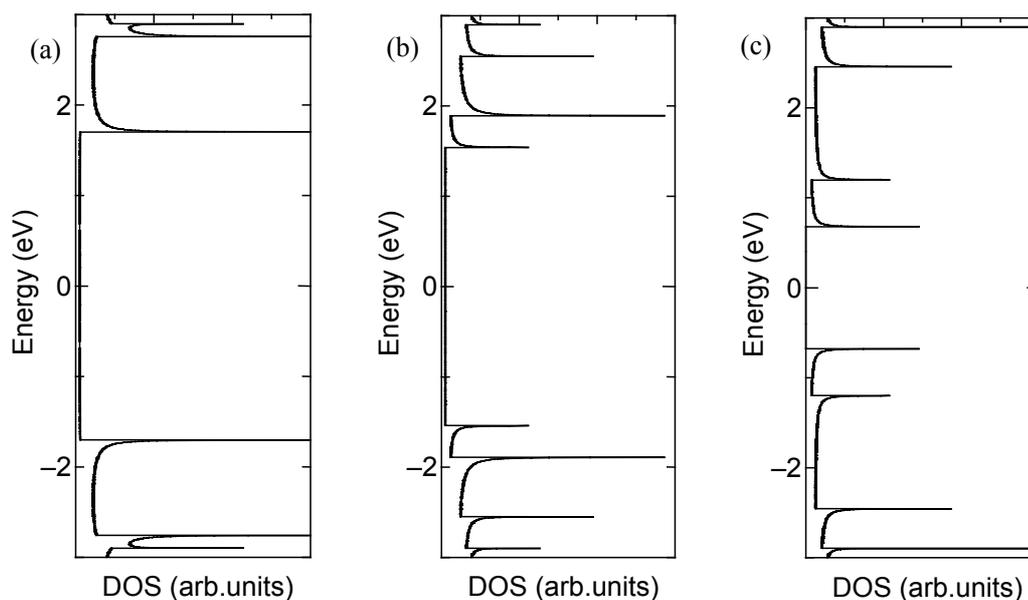


Fig.1.13 Electronic density of states for (a) armchair (5,5), (b) zigzag (9,0) (c) zigzag (8,0) SWNTs.

ヴァン・ホーフ特異点 (van-Hove singularity, vHs) と呼ばれており、DOS におけるこのような vHs ピークがグラフェンシートには見られない SWNT の DOS の特徴である。Fig.1.13 の 3 種類の SWNT の DOS を比較すると、 $n-m$  が 3 の倍数である金属 SWNT については、 $E=0$  で状態密度が 0 ではないことが分かる。それに対して、半導体である (8,0) の SWNT に関しては、 $E=0$  で状態密度が 0 であり、バンドギャップが存在することが分かる。DOS を調べることで、あるカイラリティの SWNT がどの程度のバンドギャップを持つのかを予測することが出来る。尚、実際の SWNT の電子状態では、(8,0) のような直径の細い SWNT については、SWNT の曲率の影響が大きくなりここで示したような単純な計算の枠内では正確な議論は難しい。また、アームチェア型以外の SWNT については、 $n-m$  が 3 の倍数になるようなチューブでも、パイエルス転移による結合交替によりバンドギャップが生じてしまうという議論もあることに注意が必要である[3]。

#### 1.5.4 Kataura plot

バンドギャップは SWNT の光吸収や蛍光発光、共鳴ラマン散乱における共鳴エネルギーなどに密接に関わっている。ここで、DOS の vHs ピークを表現するために、フェルミレベル側から順番に、 $\pi$  バンドと  $\pi^*$  バンドに対称に番号  $p$  を割り当てる。SWNT の光学遷移の遷移則とナノチューブ軸に対して垂直な偏光についての光学遷移の抑制効果により、SWNT の光学遷移は吸収や発光のエネルギーがその SWNT のバンドギャップ  $E_{pp}$  (番号が同じ vHs ピーク間のエネルギーギャップ

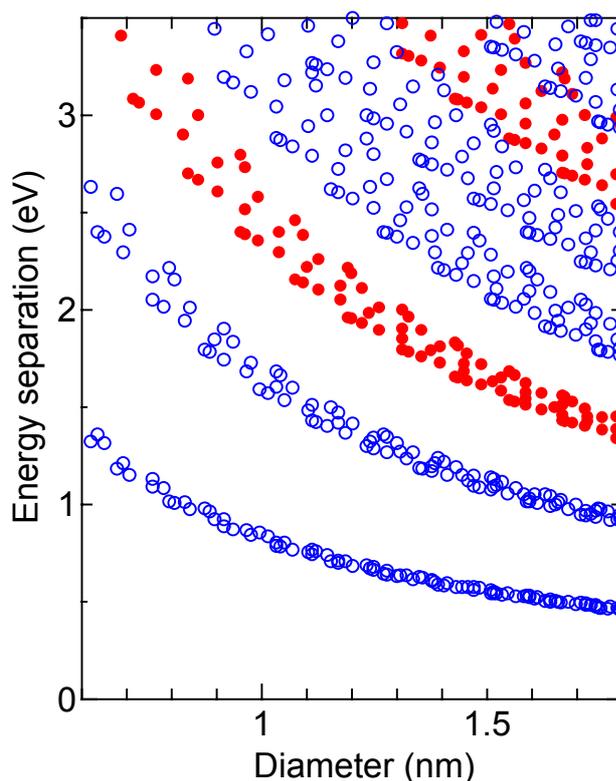


Fig.1.14 Kataura plot ( $\gamma_0=2.9$  eV)

プ) に一致する場合に極大となる[26].

Kataura ら[27]は、 $\pi$  電子に関する Tight-Binding 計算によって各カイラリティの SWNT の電子状態を計算し、DOS における vHs ピーク間の p-p 遷移のエネルギーをナノチューブ直径の関数としてプロットした図を作成した。このような図は Kataura plot と呼ばれており、SWNT の共鳴ラマン分光や光吸収測定、蛍光測定などの測定結果の解釈に非常に便利である。Fig.1.14 に、金属 SWNT のバンドギャップを赤、半導体 SWNT のバンドギャップを青で表した Kataura plot を示す。

## 1.6 研究の目的

現在、カイラリティによって金属や半導体になることや、直径に依存するバンドギャップを持つといった SWNT の特異な電氣的性質を利用した電子デバイスの実現に向けて、世界中で精力的に研究が進められている。しかし、現時点では SWNT のカイラリティを制御することは不可能であり、合成された SWNT サンプルは様々なカイラリティの SWNT の混合物である。そのため、サンプル中の SWNT の電気伝導性やバンドギャップはそれぞれのチューブによってまちまちであり、それが SWNT を用いた電子デバイスの実現に向けての大きな障壁となっている。そこで、SWNT

の構造制御の第一段階として、フラーレンを原料とした SWNT 合成を実現し、原料であるフラーレンの構造が生成物である SWNT の構造に与える影響について考察する (第 3 章). 更に, SWNT のカイラリティ制御の実現を目指して, ごく最近報告された近赤外蛍光分光法による SWNT のカイラリティ分布測定法を導入し, アルコール CCVD 法を用いて様々な生成条件で合成した SWNT のカイラリティ分布の測定を行い, SWNT のカイラリティを左右する要因について検討する (第 4 章).

## 第 2 章 分析方法

## 2.1 吸光分光分析法

### 2.1.1 原理

原子や分子はそれぞれの構造に応じた電子のエネルギー準位構造をもっている。固体はたくさんの原子が集まって出来ているが、特に結晶の場合には原子が規則正しく配置する。その結果、それぞれの原子のエネルギー準位に加えて周期的に配置しているという事情からバンド状に幅を持ったエネルギー準位の価電子帯、エネルギーバンドを生じる。それらのエネルギー準位構造は原子、分子、結晶の種類ごとにはっきりと決まっていて、原子や分子、結晶が光を吸収するのはそれぞれのエネルギーの状態が変化することに起因している。すなわち、ある2つのエネルギー状態間のエネルギー差に光のエネルギーが一致したとき、物質の状態はその光の吸収してある状態から次の状態に遷移する。これが光の吸収の基本的な仕組みである。従って、特定の波長の光を物質が吸収、放出することから、ある物質はその物質に固有の色や吸収スペクトルを持つことになる。更に、上記の理由に加えて、物質固有のスペクトルを決めるもう一つの要因がある。実際には電子はエネルギー準位間ならどこからどこへでも遷移できるわけではなく、特定の規則を満たす準位間のみ遷移が起こる。この規則のことを遷移則と呼ぶ。これらをまとめると、構造と電子配置でエネルギー準位が決まり、遷移則がエネルギー準位間の可能な遷移を決め、スペクトルが決まる、ということになる。これらの仕組みにより物質が固有の光吸収スペクトルを持つことから物質に関する情報を得るのが光吸収分光法である。

### 2.1.2 吸光度 (absorbance)

光吸収分光における定量分析は、ランベルト＝ベール (Lambert=Beer) の法則を基礎として行われる[28]。ランベルト＝ベールの法則によれば、濃度  $C$  (mol / l), 厚さ  $b$  (cm) の均一な吸収層を単色光が通過するとき、入射光の強度  $I_0$  と透過光の強度  $I$  の間には

$$A = -\log(I/I_0) = \varepsilon C b \quad (2.1)$$

の関係がある。 $I/I_0$  を透過率 (transmittance),  $A$  を吸光度 (absorbance) という。 $\varepsilon$  (mol<sup>-1</sup>/cm<sup>-1</sup>) は物質に固有な定数でモル吸収係数 (molar absorption coefficient) と呼ばれる。光吸収スペクトルは、通常この吸光度  $A$  を縦軸にとり、入射光波長もしくは入射光のエネルギーを横軸にとってプロットされる。

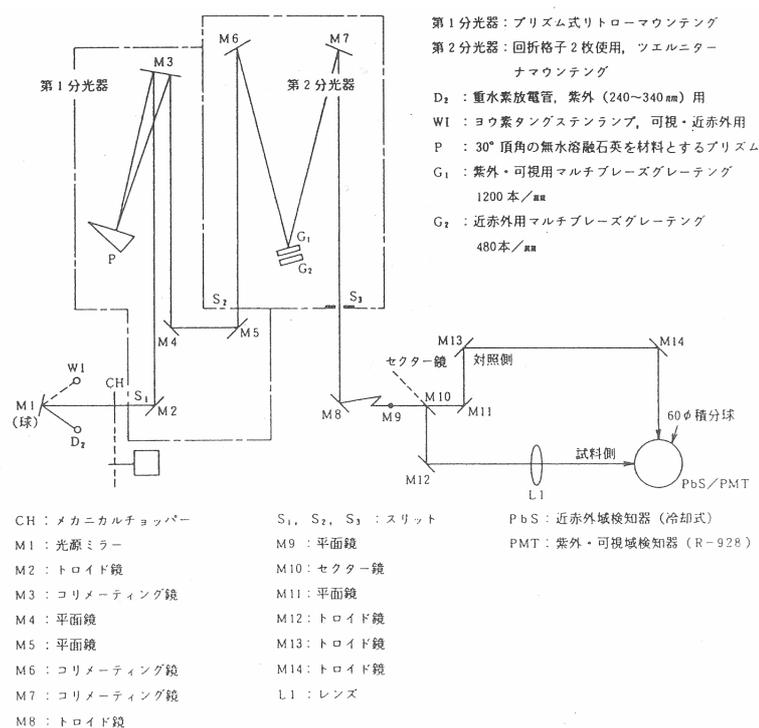


Fig.2.1 Schematic of absorption spectrophotometer [29].

### 2.1.3 測定装置

Fig.2.1 に本研究で用いる紫外, 可視, 近赤外吸収スペクトル測定用分光光度計の光学系を示す。光源からの光はダブルモノクロメータによって単色光に分光され, セクター鏡によって, 一方は試料セルを他方はリファレンスセルを通過して検出器に入射する。2つのセルを透過した光の強度比が上記の  $I/I_0$  であるからこれを計測しながらモノクロメータを走査して光の波長に対して検出器からの信号を記録し吸収スペクトルを得る。

自記分光光度計：

製造元：Hitachi

型式：U-4000

### 2.1.4 単層カーボンナノチューブの光吸収スペクトル

SWNT の光吸収スペクトルを得るためには, SWNT の光吸収測定用サンプルの作成に工夫が必要である。最初の SWNT の光吸収スペクトルは Chen ら[30]により報告された。彼らの手法は化学

修飾して可溶化した SWNT 水溶液を用いて吸光スペクトルを得るというものであった。Kataura ら[27]は、SWNT をエタノール中に超音波分散した後、エアブラシを用いて石英基板上に SWNT を吹き付けた試料の光吸収測定を行い、様々な直径分布を持つ SWNT サンプルの光吸収ピークと Tight-binding 法による SWNT のエネルギーバンド計算との比較により、SWNT の吸収ピークとバンドギャップの対応を明らかにした。最近では、O'connell ら[31]により、SDS (sodium dodecyl sulfate) の D<sub>2</sub>O 溶液中に、SWNT を超音波破碎機で分散し更に超遠心機で遠心分離をすることで、SWNT を孤立化させて SWNT のバンドギャップを反映した鋭いピークを持つ吸光スペクトル及び蛍光スペクトルの測定が可能であることが示されている。Fig.2.2 に、HiPco 法で合成された SWNT を SDS の D<sub>2</sub>O 溶液中で超音波分散した試料の光吸収スペクトルを示す。このサンプルでは遠心分離は行っていない。この SWNT サンプルの平均直径は約 1nm 程度であることが分かっており、Fig.2.3 に示した Kataura plot[27](第 1 章 1.5.4 参照)との比較により、Fig.2.2 の吸収スペクトルのうち 1eV 付近のブロードなピークは半導体 SWNT の 1 次元 vHs (van Hove singularities) による電子状態密度のピーク間の遷移 S1 によるものであることが分かる。また、1.5-2 eV に広がるピークは半導体 SWNT の 2 番目の vHs ピーク間遷移 S2 に対応しており、2.5eV 付近にはわずかであるが金属 SWNT 由来の M2 ピークが存在している。S1, S2, M2 と高エネルギーの VHS ピーク間遷移ほどブロードになっていることも、Kataura plot からの予測と矛盾しない。尚、短波長側へのバックグラウンドの緩やかな増加は電子の集団励起である  $\pi$  プラズモンに起因するものである。

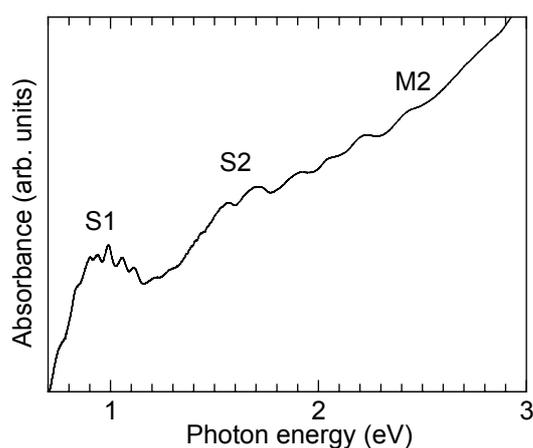


Fig.2.2 Optical absorption spectra of HiPco SWNTs in SDS-D<sub>2</sub>O suspension without centrifugation.

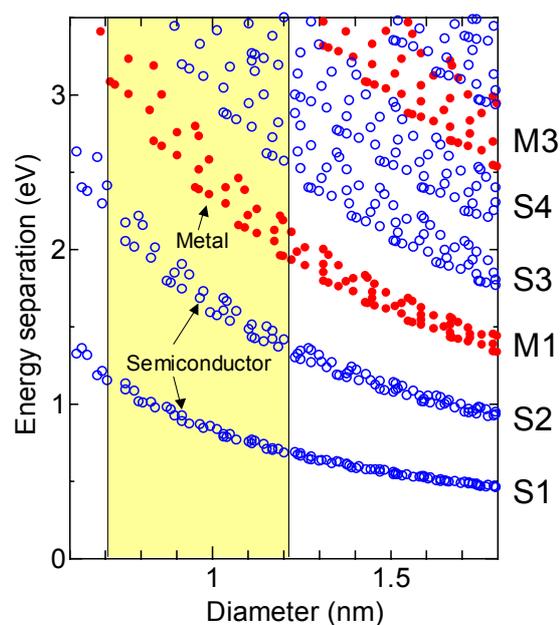


Fig. 2.3 Kataura plot (transfer energy  $\gamma = 2.9\text{eV}$ )

## 2.2 蛍光分光分析法

### 2.2.1 原理

蛍光発光も基本的には光吸収と同様に分子や結晶のエネルギー準位構造に起因する。光を吸収して基底状態から励起状態に遷移した後、分子や結晶はもう一度基底状態にもどる。このときに、内部変換のように熱エネルギーを出して緩和する場合もあれば、ある遷移確率で光を出して遷移する場合もある。この発光現象はどのエネルギー準位から遷移するかで蛍光、りん光などさまざまな種類があるが、それらのスペクトルもまた物質に固有なものであることから、吸光分析同様物質の特定などに非常に強力な情報を与える。

Fig.2.4 に、エネルギー準位および吸光と発光仮定の概念図を示す[28]。光吸収で励起状態に遷移した分子や結晶は緩和して基底状態に戻るが、特にスピンに対して許容である励起 1 重項状態から基底状態への  $S_n-S_0$  遷移による放射遷移から生じる発光を蛍光という。また、1 重項から 3 重項への項間交差を経て、三重項から一重項への緩和による発光をりん光と呼ぶ。蛍光分析法では吸光に加えて蛍光波長の情報が加わることから吸光分析法と比較して分析の選択性が高い。従って、蛍光スペクトルのピーク位置や形から化合物を同定することも可能である。SWNT の蛍光分光の詳細については、第 4 章にて説明する。

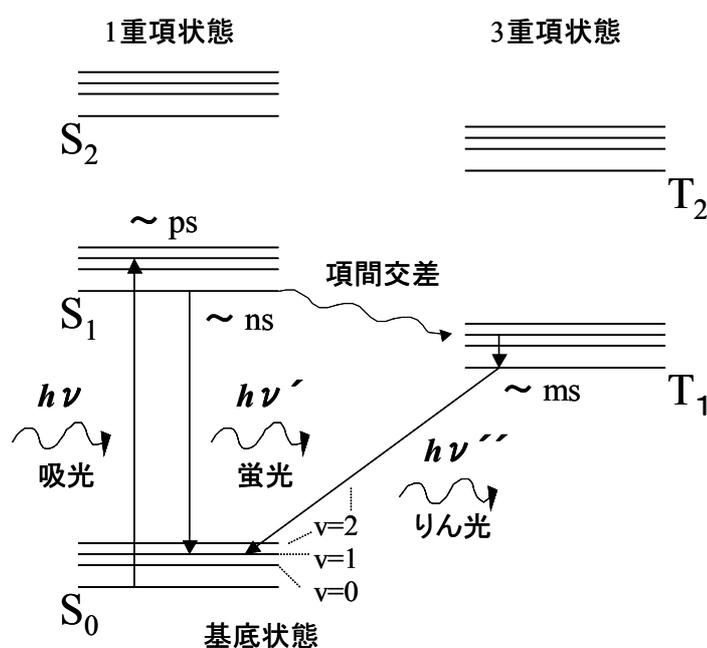


Fig.2.4 Schematic diagram of absorption and emission.

## 2.3 ラマン分光法

### 2.3.1 原理

#### (i) ラマン散乱

固体物質に光が入射した時の応答は、入射光により固体内で生じた各種素励起の誘導で説明され、素励起の結果発生する散乱光を計測することによって、その固体の物性を知ることができる。ラマン散乱光は分子の種類や形状に特有なものであり、試料内での目的の分子の存在を知ることができる。またラマン散乱光の周波数の成分から形状について情報が得られる場合あり、分子形状特定には有効である。ここでラマン分光光測定について簡単な原理を示す[32-34]。

ラマン散乱とは振動運動している分子や結晶と光が相互作用して生じる現象である。入射光を物質に照射すると、入射光のエネルギーによって分子はエネルギーを得る。分子は始状態から高エネルギー状態(仮想準位)へ励起され、すぐにエネルギーを光として放出し低エネルギー準位(終状態)に戻る。多くの場合、この始状態と終状態は同じ準位で、その時に放出する光をレイリー光と呼ぶ。一方、終状態が始状態よりエネルギー準位が高いもしくは低い場合がある。この際に散乱される光がストークスラマン光及びアンチストークスラマン光である。

次にこの現象を古典的に解釈すると以下ようになる。ラマン効果は入射光によって分子の誘起分極が起こることに基づいている。電場  $E$  によって分子に誘起される双極子モーメントは

$$\mu = \alpha E \quad (2.2)$$

のように表せる。等方的な分子では、分極率  $\alpha$  はスカラー量であるが、振動している分子では分極率  $\alpha$  は一定量ではなく分子内振動に起因し、以下のように変動する。

$$\alpha = \alpha_0 + (\Delta\alpha) \cos 2\pi\nu_k t \quad (2.3)$$

また、入射する電磁波は時間に関しての変化を伴っているので

$$\mu = \alpha E^\circ \cos 2\pi\nu_0 t \quad (2.4)$$

と表される。よって双極子モーメントは

$$\mu = [\alpha_0 + (\Delta\alpha) \cos 2\pi\nu_k t] E^\circ \cos 2\pi\nu_0 t \quad (2.5)$$

$$= \alpha_0 E^\circ \cos 2\pi\nu_0 t + \frac{1}{2} (\Delta\alpha) E^\circ [\cos 2\pi(\nu_0 + \nu_k) t + \cos 2\pi(\nu_0 - \nu_k) t] \quad (2.6)$$

と、表現される。

この式は、 $\mu$ が振動数 $\nu_0$ で変動する成分と振動数 $\nu_0 \pm \nu_R$ で変動する成分があることを示している。周期的に変動するモーメントを持つ電気双極子は、自らと等しい振動数の電磁波を放出する（電気双極子放射）。つまり物質に入射光（周波数 $\nu_0$ ）が照射された時、入射光と同じ周波数 $\nu_0$ の散乱光（レイリー散乱）と周波数の異なる散乱光（ラマン散乱）が放出される。この式において、第二項は反ストークス散乱（ $\nu_0 + \nu_R$ ）、第三項はストークス散乱（ $\nu_0 - \nu_R$ ）に対応し、ラマン散乱の成分を表している。ただし、この式ではストークス散乱光とアンチストークス散乱光の強度が同じになるが、実際はストークス散乱光の方が強い強度を持つ。散乱光の強度は、入射光とエネルギーのやり取りをする始状態にいる分子数に比例する。あるエネルギー準位に分子が存在する確率は、ボルツマン分布に従うと考えると、より低いエネルギー準位にいる分子のほうが多い。よって、分子がエネルギーの低い状態から高い状態に遷移するストークス散乱の方が、分子がエネルギーの高い状態から低い状態に遷移するアンチストークス散乱より起きる確率が高く、その為散乱強度も強くなる。ラマン測定では通常ストークス散乱光を測定し、励起光との振動数差をラマンシフト( $\text{cm}^{-1}$ )と呼ぶ。横軸にラマンシフトを、縦軸に信号強度を取ったものをラマンスペクトルという。

## (ii) 共鳴ラマン効果

ラマン散乱の散乱強度  $S$  は励起光源の強度  $I$ 、およびその振動数  $\nu_0$  を用いて

$$S = K(\nu_0 - \nu_{ab})^4 |\alpha|^2 I \quad (2.7)$$

$K$ : 比例定数

$\nu_0$ : 励起光の振動数

$I$ : 励起光の強度

と表すことが出来る。ここで、 $\nu_{ab}$  及び  $\alpha$  は、

$$\nu_{01} = \frac{E_1 - E_0}{h} \quad (2.8)$$

$$\alpha = \frac{e^2}{m} \sum \frac{f_{ij}}{\nu_{eij}^2 - \nu_0^2} \quad (2.9)$$

$E_0$ : 励起光入射前の分子のエネルギー準位

$E_1$ : 入射後のエネルギー準位

$h$ : プランク定数

$e$ : 電子の電荷

$m$  : 電子の質量

$f_{ij}$  : エネルギー準位  $E_i$  と  $E_j$  間の電子遷移の振動子強度

$\nu_{ej}$  : エネルギー準位  $E_i$  と  $E_j$  間の電子遷移の振動数

で与えられる。共鳴ラマン効果とは、入射光の振動数が電子遷移の振動数に近い場合、 $\alpha$ の分母が0に近づき、 $\alpha$ の値は非常に大きな値となることで、ラマン散乱強度が非常に強くなる現象である（通常のラマン強度の約  $10^6$  倍）。よって共鳴ラマン効果において、用いるレーザー波長に依存しスペクトルが変化することに注意する必要がある。

### (iii) 分解能

分解能を厳密に定義することは難しいが、ここでは無限に鋭いスペクトルの入射光に対して得られるスペクトルの半値幅を目安とする。機械的スリット幅  $S_m$  mm と光学的スリット幅  $S_p$   $\text{cm}^{-1}$  は分光器の線分散  $d_{\tilde{\nu}}$   $\text{cm}^{-1} \text{mm}^{-1}$  で

$$S_p = d_{\tilde{\nu}} S_m \quad (2.10)$$

と表現できる。更に線分散は、スペクトル中心波数  $\tilde{\nu}$   $\text{cm}^{-1}$  と分光器の波長線分散  $d_{\lambda}$   $\text{nm mm}^{-1}$  で、

$$d_{\tilde{\nu}} = \tilde{\nu}^2 d_{\lambda} \times 10^{-7} \quad (2.11)$$

と、表される。ツェルニー-ターナー型回折格子分光器の場合、波長線分散は、分光器のカメラ鏡焦点距離  $f$  mm, 回折格子の刻線数  $N$   $\text{mm}^{-1}$ , 回折光次数  $m$  で、

$$d_{\lambda} \sim \frac{10^6}{fNm} \quad (2.12)$$

と近似的に求まる。これらから、計算される光学的スリット幅  $S_p$   $\text{cm}^{-1}$  を分解能の目安とする。

### 2.3.2 測定装置

本研究で用いるマイクロラマン分光装置の概要を Fig.2.5 に示す。Ar レーザー及び He-Ne レーザー光をカップラーで光ファイバーに導き顕微鏡の対物レンズを通過させサンプルステージ上のサンプルに入射する。サンプル上で生じた後方散乱光は光ファイバーで分光器の入射スリットまで導かれる。マイクロラマン装置と同様、励起レーザーはバンドパスフィルターでレーザーの自然放出線を、散乱光はノッチフィルターでレイリー光を除去されている。途中にある励起レーザー光を反射させているダイクロイックミラーは少しでもラマン分光測定の効率を上げるため、レイ

リー光を十分反射しラマン散乱光を十分よく透過する特性を有するものである。そのため、バンドパスフィルター、ノッチフィルター同様、励起レーザーを変更した場合、このダイクロイックミラーも合わせて変更しなければならない。マイクロラマン分光装置では励起レーザー光はレンズで集光されているため、そのスポットサイズは最小  $1\ \mu\text{m}$  程度と小さくすることが可能であり、位置あわせも顕微鏡または CCD カメラ像で観察しながらできるため、非常に小さなサンプルでもラマン分光測定が可能である。また、散乱光を偏光フィルターに通過させることも出来るため、ラマン散乱の偏光特性の測定も可能である。

分光器：

製造元：Chromex

型式：500is 2-0419

CCD 検出器：

製造元：Andor

型式：DV401-FI

光学系：

製造元：Seki Technotron

型式：STR250

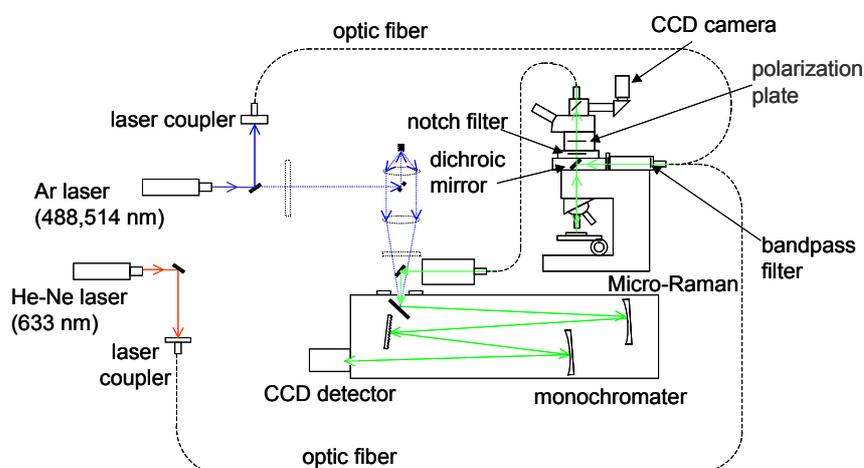


Fig.2.5 Schematic of micro-Raman spectroscope.

### 2.3.3 単層カーボンナノチューブのラマン散乱

アルコール CCVD 法によって合成した SWNT の典型的なラマンスペクトルを Fig.2.6 に示す。ラマン活性な振動モードは既約表現で  $A_{1g}$ ,  $E_{1g}$  及び  $E_{2g}$  であり, SWNT には 15 または 16 個のラマン活性モードであることが群論から知られている。SWNT のラマンスペクトルの特徴は,  $1590\text{ cm}^{-1}$  付近の G-band と呼ばれる  $A_{1g}$ ,  $E_{1g}$  及び  $E_{2g}$  振動成分が混合したピーク,  $150\sim 300\text{ cm}^{-1}$  程度の領域に現れる Radial Breathing Mode (RBM) と呼ばれる  $A_{1g}$  振動成分のピーク及び  $1350\text{ cm}^{-1}$  付近に現れる D-band の 3 つである。

$1590\text{ cm}^{-1}$  付近の G-band は結晶質の炭素の存在を示すピークであり, SWNT やグラファイトに対して現れる。G-band の低周波数側に位置する約  $1560\text{ cm}^{-1}$  付近に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が存在する。これは SWNT が円筒構造を持つ事から生じたゾーンホールディング効果によるピークである。 $1590\text{ cm}^{-1}$  付近の最も高いピークと約  $1560\text{ cm}^{-1}$  付近にピークを確認できる場合は SWNT が生成されている可能性が高い。

$1350\text{ cm}^{-1}$  付近に現れる D-band (defect band) はグラファイト面内の乱れおよび欠陥スペクトルに起因する。このピーク強度が大きい場合にはアモルファスカーボンや格子欠陥を多く持った単層カーボンナノチューブまたは多層カーボンナノチューブが存在していることを意味している。ラマン分光測定から単層カーボンナノチューブの収率を見積もる場合には G-band と D-band の強度比 (G/D 比) を用いる。G-band 及び D-band の強度から単層カーボンナノチューブの絶対量を見積もることは出来ないが, 試料中の単層カーボンナノチューブの質や純度を比較することは可

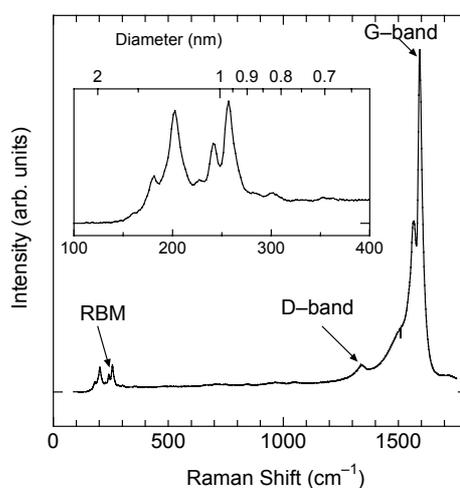


Fig. 2.6 Raman scattering of SWNTs generated from ethanol at  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

能である。

200  $\text{cm}^{-1}$  付近の RBM のピークは SWNT 特有のピークである。RBM のピークの波数は直径の逆数に比例しており、基本的にカイラリティ( $n, m$ )に依存しないことが分かっている。RBM のピークのラマンシフト値からおおよその SWNT の直径が予想可能である。これまで実験や理論計算結果から、RBM のピークのラマンシフトとそれに対応する SWNT の直径の関係式がいくつか提案されているが本研究では、ラマンシフト  $w \text{ cm}^{-1}$  と直径  $d \text{ nm}$  の関係式、

$$w(\text{cm}^{-1}) = 248/d(\text{nm}) \quad (2.13)$$

を用いて SWNT の直径を見積もることとする[34-36]。SWNT のラマンスペクトルは共鳴ラマン散乱であることから励起光波長によって現れる RBM ピークが変化することに注意が必要である。観測される RBM ピークが半導体 SWNT によるものか、金属 SWNT によるものであるのかといった解釈には、Kataura plot が便利である。参考として、Fig.2.7 に本研究で用いた 3 つの波長の異なる励起レーザーのエネルギーを Kataura-plot 上に青、緑、赤の線で示した。Kataura-plot により、そのエネルギーの励起レーザーを用いた場合に Kataura plot 上に表されている半導体及び金属 SWNT のうち、おおよそどの程度の直径の SWNT が励起されて共鳴ラマン散乱を起こすかを予測することが出来る。また、横軸を直径のかわりに式 (2.13) でラマンシフトとしてやれば、直接ラマンスペクトルと比較することが出来るため非常に便利である。

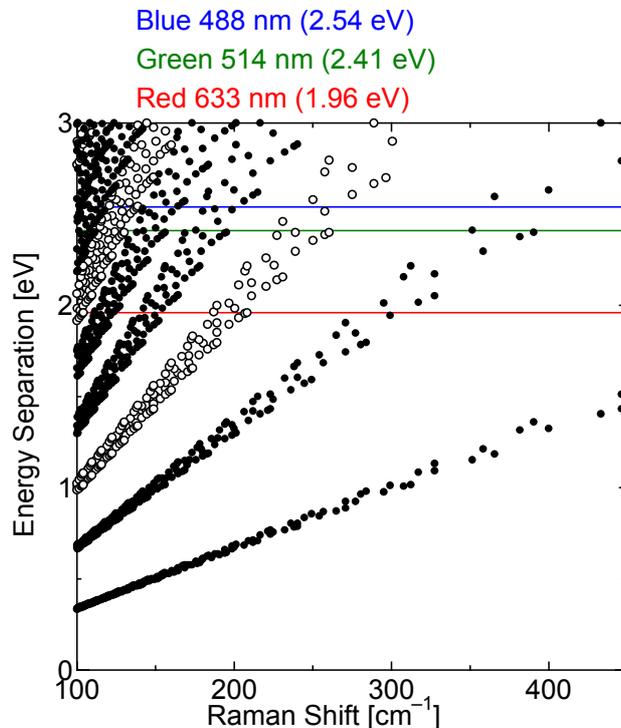


Fig.2.7 Kataura plot.

## 2.4 透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察

### 2.4.1 原理

高速に加速された電子は固体物質に衝突すると、電子と物質との間で相互作用が起き、電磁波及び二次電子が生じる。物質が薄い場合、電子の大部分は何も変化を起こさずに通り抜けてしまう（透過電子）が、その他にエネルギー不変のまま散乱される電子（弾性散乱電子）やエネルギーの一部を失って散乱される電子（非弾性散乱電子）が存在する。透過型電子顕微鏡（Transmission Electron Microscope, TEM）では電子と物質との相互作用の結果生じた透過電子、弾性散乱電子あるいはそれらの干渉波を拡大して像を得ている[37]。

電子源から出た電子は収束レンズを通った後試料に衝突する。このとき生じた透過電子や弾性散乱電子は対物レンズ、中間レンズそして投影レンズを通過し蛍光スクリーン上で像を結ぶ。電子顕微鏡で言うレンズとは光学顕微鏡などに使われるガラスレンズではなく、磁界型電子レンズのことであり、細い銅線をコイル状に巻いたものである。このコイル内の磁界を電子ビームが通過すると、フレミングの左手の法則に従う力を受け、回転・屈折する。像の回転を除けば、光学凸レンズと同じ屈折によるレンズ作用が起き、電子ビームは一点に収斂する。

### 2.4.2 観察方法

透過型電子顕微鏡（TEM）は東京大学工学部超高圧電子顕微鏡室の JEM2000EX II を使用した。サンプルはエタノールに超音波分散させた試料を TEM 用マイクログリッドに数滴滴下させ、一晚真空デシケーター内で乾燥させたものを用いた。加速電圧は 200 kV、測定倍率は数万倍から 20 万倍程度で観察、写真撮影を行った。単層カーボンナノチューブを観察するとチューブ側面が濃い 2 本の線になって写り、側面と内部に明確な濃淡が現れるので作成した試料が単層カーボンナノチューブであるのか多層カーボンナノチューブであるのかの判別が可能である。Fig. 2.8 にアルコール CCVD 法で生成した単層カーボンナノチューブの TEM 像を示す。

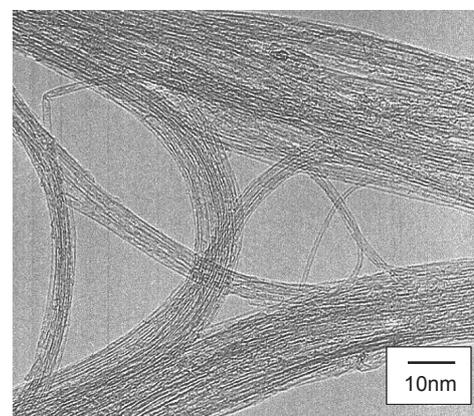


Fig. 2.8 TEM image of SWNTs.

### 第3章 フラーレンからの単層カーボンナノチューブ生成

### 3.1 研究の背景と目的

SWNT の生成機構に関して、レーザーオープン法[5]、アーク放電法[4]における SWNT の生成機構モデルについては 1 章に示したようにこれまでに徹底して研究されてきており、SWNT の成長にはナノサイズの金属微粒子の形成がキーポイントであると考えられている[25]。触媒 CVD 法による SWNT の生成に関しても、一般的に触媒金属微粒子の形成が重要であると考えられており[6]、SWNT 生成に適した触媒金属の調整法の研究が数多くなされている。一方、レーザーオープン法において、フラーレンのキャップ構造が SWNT の直径を決める重要な要因となるという独創的な SWNT 生成モデルも提案されている[20]。そこで、これらの SWNT 生成モデルから、最適に調製された触媒金属微粒子を用いてフラーレンを原料とした触媒 CVD 法を行うことで、より構造の制御された SWNT を生成することが出来る可能性があると考えられる。

これまでも、フラーレンを原料としてカーボンナノチューブを合成しようといういくつかの試みが行われてきている[38-43]。Zhang と Iijima [38] は、Ni + Co を 5 at.% 含む C60 パウダーをレーザーオープン法におけるターゲット材として用いることで SWNT 合成を行った。通常のグラファイトと触媒金属から成るターゲット材を用いたレーザーオープン法における SWNT 合成の最低温度は 850°C であったが、彼らの実験では、それを大きく下回る 400°C での SWNT の生成が報告されている。Chambell ら[39,40]は、フラーレンを原料とした触媒 CVD 法によるナノチューブの合成を試みている。しかし、彼らの研究で合成されたのは MWNT であった。フラーレンと触媒金属の多層フィルムをカーボンナノチューブの原料として用いた SWNT 合成の試みも行われている [41-43]。C60 と Ni のレイヤーを用いた実験[43]では、SWNT の単結晶が得られたという実験結果が報告されたが、この試料に関しては、その後の調査で Mo 酸化物であることが判明した[44]。結局のところ、現状ではレーザーオープン法を用いた方法[38]を除いて、ラマン分光法で十分確認できる量の SWNT をフラーレンから合成した成功例は存在しない。

このような現状の中、本研究では、触媒 CVD 法におけるフラーレンを原料とした SWNT 合成の実現を目指して、触媒金属の調製法やフラーレンの供給方法、反応装置形状や反応条件に関する検討及び実験を行った。

## 3.2 実験

### 3.2.1 触媒金属の調製

本研究では、SWNTの合成方法として、触媒CVD法を採用した。触媒CVD法においては、炭素源物質の種類、供給方法、温度、触媒金属の種類、触媒金属の調整法など様々な実験パラメータが存在する。これらのパラメータは無数に存在するが、本研究では特にフラーレンの供給方法や反応温度に注目して実験を進めるため、触媒金属の種類と調整法に関しては、著者らの開発したアルコール触媒CVD法[17,45]の場合と同様Shinoharaらの方法[18,19]を用いた。具体的には、触媒金属(Fe/Co担体重量比各2.5%)を多孔質材料であるUSYゼオライト(HSZ-390HUA)上に微粒子状に分散させるため、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1gに対して40ml)中で10分間超音波分散させたのち、80℃の乾燥器中で1時間乾燥し、再び10分間超音波分散し、80℃の乾燥器中で24時間以上乾燥させた。

### 3.2.2 実験装置

Fig. 3.1に本研究で用いた実験装置の概略図を示す。石英管の両端に真空チャンバーが取り付けられており、石英管中央部はフラーレン昇華用と触媒加熱用の2つの電気炉の中を貫いている。上流側(図左側)からはArガスを流すことができ、Arガスの流量はマスフローコントローラーで制御することが出来る。下流側(図右側)の真空チャンバーには排気のための油回転真空ポンプが取り付けられている。圧力の測定にはマンメータ及びピラニー計を用いている。フラーレン昇華部及び触媒過熱部の形状については、それぞれ予備実験を行い、それに基づいて決定した。Fig. 3.2に、フラーレン昇華部と触媒過熱部の平面図及び立体図を示す。詳細については、Arガス流路、フラーレン昇華部、触媒過熱部に分けて以下に説明する。

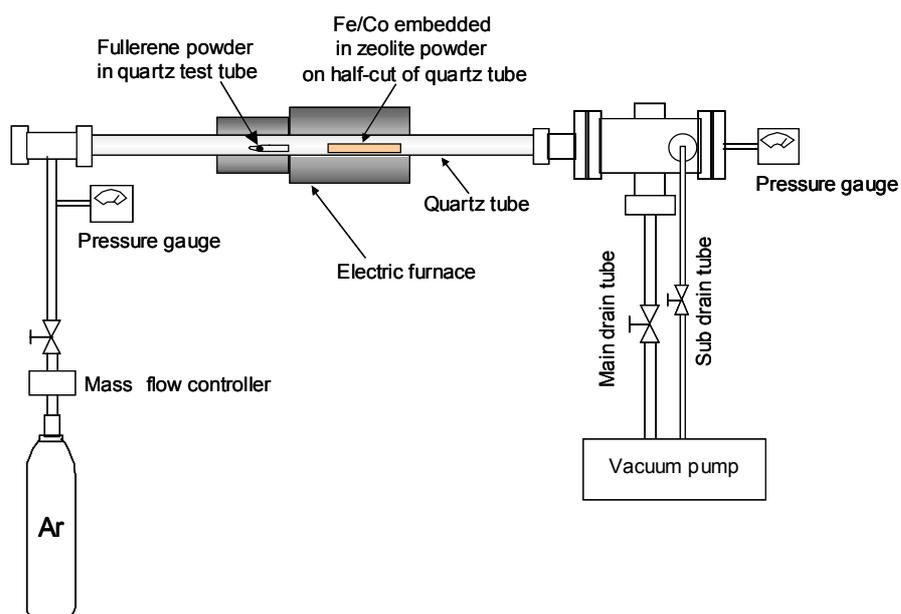


Fig.3.1 Schematic layout of experimental apparatus

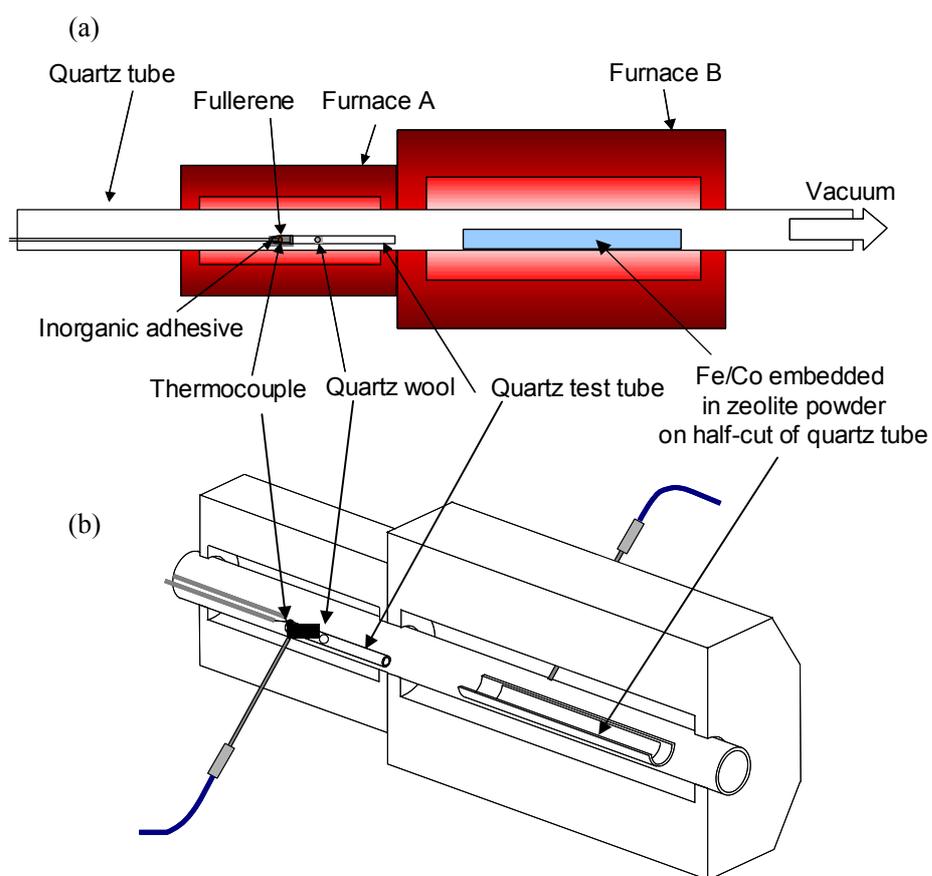


Fig.3.2 Schematic of fullerene sublimation and catalyst heating section.

(a) two-dimensional diagram. (b) cubic diagram.

## (i) Ar ガス流の経路

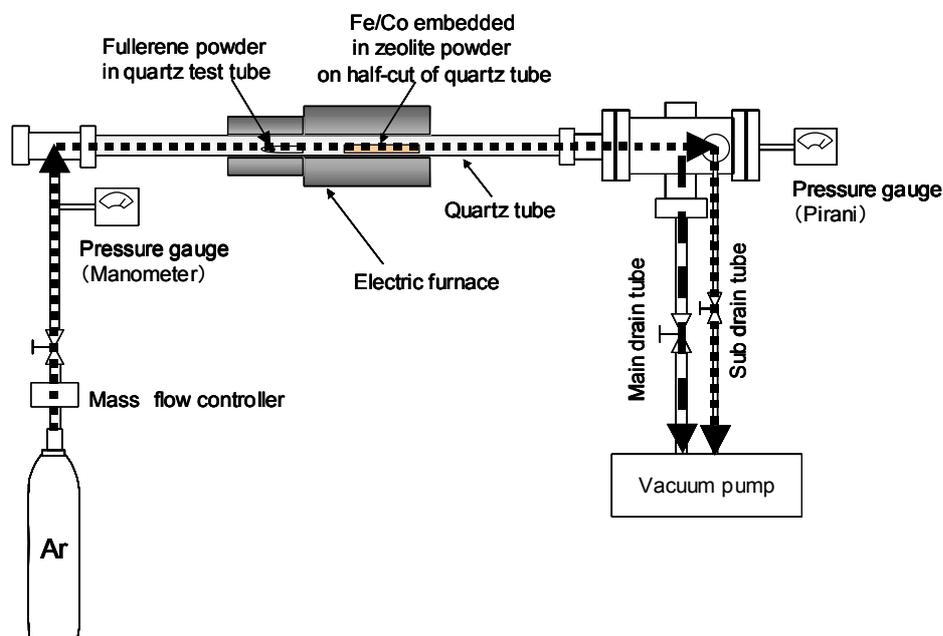


Fig.3.3 Flow pass of Ar gas

Fig.3.3 に Ar ガス流の経路を点線で示す。フラーレンを供給するまでは、Ar ガスを流しながら電気炉を両方とも昇温する。Ar ガスは真空チャンバー（小）、石英管、真空チャンバー（大）、真空ポンプという順路で排気される。電気炉 A に関しては、昇温中反応開始前にフラーレンが昇華してしまうのを防ぐため、上流側にずらした状態で昇温する。フラーレン供給までの電気炉の昇温中は、Ar ガスを一定流量で流しておく。具体的には元圧 0.17Mpa, マノメーターでの圧力 450Torr 弱を保つために吸引側の小コックの微調節で調節する。昇温が終了したら、Ar ガスを止めて、小コックを閉じ大コックを開け、真空ポンプにより速やかに排気を行う。次に、真空チャンバー（大）側の圧力がピラニー計で 0.05Torr に到達した後、小電気炉を右にずらし、フラーレンを加熱し昇華させる。

デジタルマスフローコントローラー

製造元 STEC

形式 MARK3

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  $\phi 27.0 \pm 1.0$  [mm]

肉厚  $1.8 \pm 0.4$  [mm]

長さ 1000 [mm]

ピラニー真空計：

製造元 ULVAC

形式 GP-15

真空ポンプ：

製造元 ULVAC

形式 GLD-200

吸引能力 200 [l/min]

## (ii) 触媒加熱部

Fig.3.4, Fig.3.5 に触媒加熱部の詳細を示す。触媒試料 15mg をエタノールに分散させ、それを図のような、石英管を半分に切断した形状のボートに塗付し、石英管中に図のように配置する。この触媒用石英ボートの形状は、円筒状の石英管に対してなるべく多く接触面積を稼ぐことで、接触熱抵抗の影響による実験条件のぶれを抑えることと、フラーレン蒸気の流れをなるべく乱さ

ないことを目的としている。実際、平板型の石英ボートを使用した予備実験においては同一実験条件であっても実験結果が不安定であった。石英ボートの配置位置については、電気炉内においても中央部と端部では温度勾配があるので、各実験について条件を同様にするために常に石英板を置く位置は一定とした。触媒加熱部の温度制御に関しては、石英管外部上方に K 熱電対を接触させて、その K 熱電対の測定温度に基づいて温度コントローラーによってフィードバック制御をかけている。本研究では、この熱電対の示す温度を電気炉温度とした。

電気炉（大）：

製造元 アサヒ理化製作所

形式 セラミック電气管状炉 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

超音波分散器：

製造元 ブランソン

形式 3510J-DTH

石英ボート：

製造元 木下理化工業

形式 石英板

K 熱電対：

購入元 アサヒ理化製作所

形式 環状炉用熱電対一般品

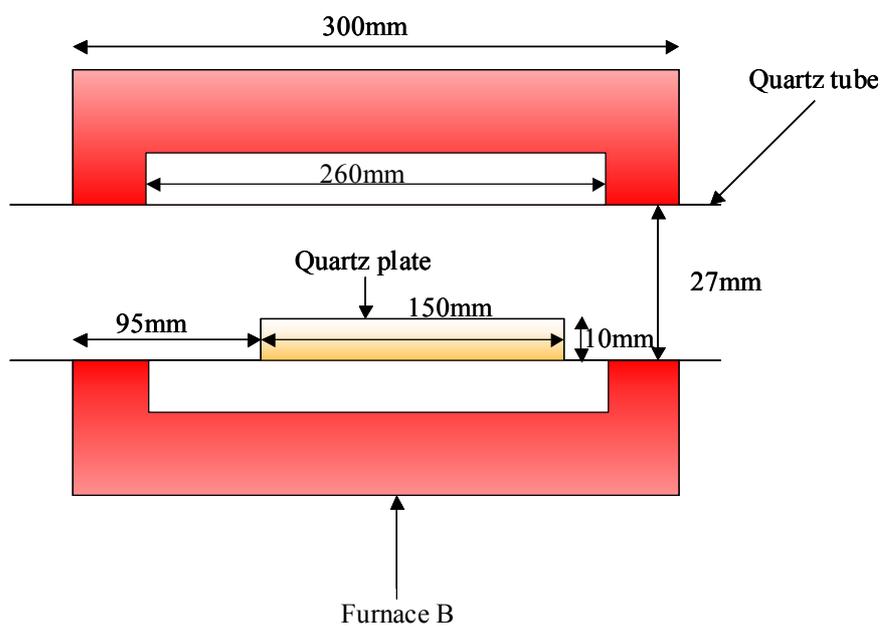


Fig.3.4 Dimension of catalyst heating section.

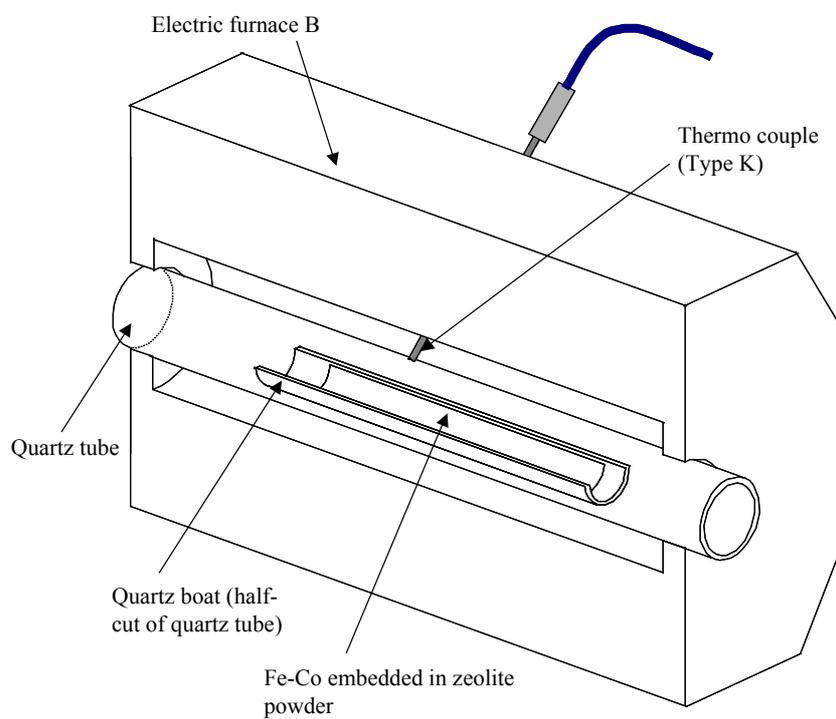


Fig. 3.5 Schematic of catalyst heating section.

## (iii) フラーレン昇華部

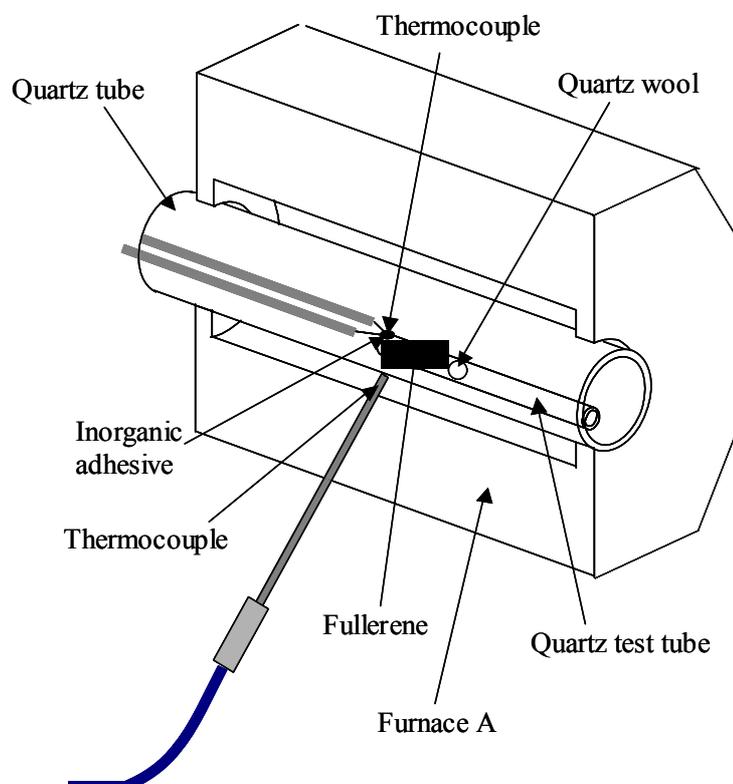


Fig. 3.6 Schematic of fullerene sublimation section.

Fig.3.6 にフラーレン昇華部の詳細を示す．フラーレン昇華用石英試験管（全長 10 mm， $\phi$ 4.5 mm）の閉端には無機接着剤によって K 熱電対が装着されている．この熱電対温度計は、アルメル線とクロメル線の先端を溶接し、それを無機接着剤で石英試験管に接着したものである．そして、デジタルマルチメーターにそれらを接続し、温度を計測した．フラーレンは石英試験管の内側にあるため、この熱電対により計測した温度は実際のフラーレンの温度とは異なっていると考えられるが、本実験では実験の再現性を確保するためにフラーレンの温度の目安としてこの熱電対による値を使用した．フラーレンの急激な温度上昇に伴う昇華によるフラーレン粉体の飛散を防止するため、石英試験管の閉端から 35 mm のところに石英ウールを入れ、昇華したフラーレン気体のみが放出されるようになっている．電気炉 A の温度制御には、電気炉の外側から差し込まれた K 熱電対を使用して、温度コントローラによるフィードバック制御を行った．電気炉 A に関して

は昇温時に上流側に位置をスライドさせてフラーレンの加熱を防ぐ必要があるため、制御用熱電対を石英管に接触させてしまうと、スライドするたびに接触の状態が微妙に変化し、それが電気炉温度の制御に影響するために実験の再現性の確保が難しい。また、熱電対を石英管に接触させた場合、電気炉をスライドさせてフラーレンを加熱する際に、十分加熱された石英管表面から急激にまだ加熱されていない石英管表面に熱電対が移動するため熱電対に非常に急激な温度変化を引き起こし、電気炉を急激に加熱させるフィードバックがかかってしまうことになる。以上の問題を解決する目的で、触媒加熱用の電気炉 B の場合と違い、電気炉 A の場合には制御用熱電対を石英管には接触させずに制御を行った。このような条件で電気炉の制御を行った場合、電気炉 A の温度として出力されるのは電気炉 B の場合の石英管表面温度とは異なり、電気炉 A の内部の空気の温度及び熱放射の影響を反映したものである。具体的には、以上の条件で電気炉 A の温度として 650℃と出力されているときの石英管表面温度は 700℃～750℃程度となる（予備実験により確認）。

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-20K-200

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

フラーレン昇華用石英試験管：

製造元 木下理化工業

形式 石英ガラス管

熱電対温度計：

製造元 シロ産業

形式 SCT-470

アルメル線：

製造元 二宮電線工業

形式 0.2K(PE)AL

クロメル線：

製造元 二宮電線工業

形式 0.2K(PE)CR

無機接着剤：

製造元 東亜合成

形式 アロンセラミック D

マルチメーター：

製造元 IWATSU

形式 VDAC 7513

### 3.2.3 実験手順

以下に本実験の基本的な手順を示す。

- ① 実験装置の全てのコックを閉めておく。
- ② 予め Fe/CO<sub>2</sub>5%wt をゼオライトに担持したものを 15mg とり、エタノールに分散し、これを半円柱型石英ボートに塗布する。
- ③ C<sub>60</sub> もしくは C<sub>70</sub> を 100mg とり、これを石英ガラス管に入れ、石英ウールをつめる。この総重量を量っておく。
- ④ これら 2 つを Fig.3.2 のように配置し、石英管両端に真空チャンバーを取り付ける。
- ⑤ 電気炉 A の位置を、Fig.3.2 の状態から 19.5cm だけ上流側にスライドさせる。
- ⑥ 油回転ポンプのスイッチを入れ、バルブ（小）をゆっくりと開き、200Torr 程度まで圧力を下げ

たのち、バルブ（大）を開いて限界まで真空を引く。

- ⑦ 真空度を確認し、圧力 0.05Torr 以下であることを確かめる。
- ⑧ 真空チャンバーのバルブ（大）を閉じ、小バルブを開けた状態で、Ar ガスを流量 200sccm 以上、圧力 300Torr で流しながら電気炉 A, B を所望の温度まで昇温する。
- ⑨ 設定温度に到達したら、Ar ガスを止め、大バルブを開け、真空度が 0.05Torr 以下に達するまで待つ。
- ⑩ 真空度が 0.05Torr 以下になったら電気炉 A を下流側（図右側）にスライドさせて、フラーレンを加熱し昇華させる（反応開始）。
- ⑪ 10 分間たった直ちに電気炉のスイッチを切り、電気炉を開け、小型扇風機によって空冷する。
- ⑫ 十分空冷した後、リークバルブをゆっくりと開き圧力を大気圧に戻して試料を取り出す。
- ⑬ フラーレンを入れた石英ガラス管の重量を測り、減少量を計算する。
- ⑭ 試料をラマン分光法、TEM などで分析・観察する。

### 3.2.4 実験条件

#### (i) SWNT の生成条件の探索

本実験では、電気炉 A の温度を 650°C、電気炉 B の温度をそれぞれ 800°C、815°C、825°C、835°C とし、それぞれ 10 分間 CVD 実験を行った。フラーレンの量は全て 100mg とした。本実験の各パラメータは、あらかじめ行った予備実験により決定した。得られた試料はラマン分光法により分析し、SWNT 生成の有無及び直径分布を見積もった。

#### (ii) SWNT の最適生成条件の探索

実験 (i) から決定した電気炉 B の最適温度の条件で、今度は C<sub>60</sub> 昇華用電気炉 A の温度を 625°C、

650°C, 725°C, 750°C, 775°Cと変化させ最適な生成条件を探索した。得られた試料はラマン分光法及びTEM観察により分析した。

### (iii) 最適生成条件でフラーレンから合成された SWNT の分析

実験 (ii) により決定した SWNT の最適生成条件において, C<sub>60</sub> または C<sub>70</sub> を用いて SWNT の合成を行った。得られた試料について, ラマン分光分析および TEM 観察を行った。

### 3.3 結果と考察

#### 3.3.1 SWNT の生成条件の探索 (実験 (i))

Fig.3.7 に、電気炉 A の温度を 650°C、電気炉 B の温度をそれぞれ 800°C、815°C、825°C、835°C とし、それぞれ 10 分間 CVD 実験を行った試料のラマンスペクトルを示す。電気炉 B を 835°C とした場合のスペクトルは、G バンド、RBM のピークともに観測されなかったため省略する。800°C、815°C、825°C の場合のラマンスペクトルでは、全ての試料について、 $250\text{cm}^{-1}$  付近の RBM のピーク (パネル A) 及び  $1590\text{cm}^{-1}$  付近の G バンドのピーク (パネル B) が観測されたことから、これらの実験条件において SWNT が生成されたことがわかる。RBM のピークから、直径分布に関してはこの温度領域ではほとんど変化がなく、直径 1nm 程度の SWNT が生成したと考えられる。電気炉 B の温度を 825°C とした場合のラマンスペクトルで RBM と G バンドのピーク強度が最も大きくなっていることから、電気炉 B の温度を 825°C とした場合に最も多くの SWNT が生成したと考えられる。従って、電気炉 A を 650°C とした場合の電気炉 B の最適温度は、825°C であると見積もった。

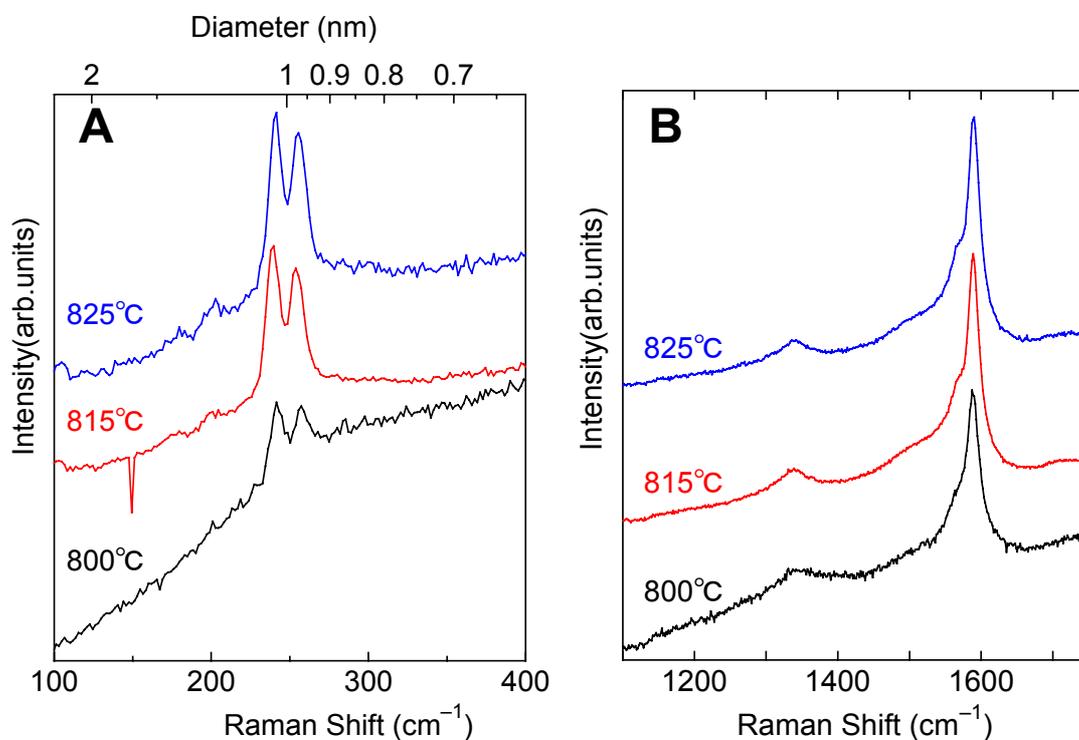


Fig.3.7 Resonant Raman scattering spectra of SWNTs synthesized from  $\text{C}_{60}$ . Panel A: low-frequency range. Panel B: high-frequency range.

### 3.3.2 SWNT の最適生成条件の探索 (実験 (ii))

電気炉 A を 650°C とした場合の電気炉 B の最適温度が 825°C であると考えられるため、次に電気炉 B の温度を 825°C 一定として、電気炉 A の温度をそれぞれ 625°C、650°C、725°C、750°C、775°C として実験を行い、得られた試料のラマンスペクトルを分析し、電気炉 A の最適温度を探索した。その結果、電気炉 A の温度を 650°C および 750°C とした場合以外の条件ではラマンスペクトルのピークが現れず、SWNT は生成されなかったと考えられる。Fig.3.8 に、電気炉 A の温度を 650°C、750°C とした場合のラマンスペクトルを示す (励起光: 488nm)。これらを比較すると、G バンド/D バンドの比率はほぼ同様であり、温度によるグラファイトの欠陥やアモルファスカーボン量に大きな違いはないと考えられる。一方、RBM のピークは同じ波数に現れていて、直径分布は同様であるが、650°C のピーク強度の方が 750°C の場合より大きいことから、SWNT の生成量としては 650°C の場合の方が高い可能性が高い。このことから、本実験のパラメータの範囲では、SWNT の最適生成条件は、電気炉 A が 650°C で、電気炉 B が 825°C という条件であると考えられる。

本実験での SWNT 生成は、上記のとおり非常に狭い温度範囲でのみ可能であった。従って、実験の再現のためには、特にフラーレン昇華用の石英試験管の温度上昇曲線を厳密に再現する必要がある。Fig.3.9 に、Fig.3.6 に示したような石英試験管に接着した熱電対で測定したフラーレン昇華用石英試験管の温度変化を、温度から推定したフラーレン蒸気圧の時間変化とともに示す。Fig.3.9 に示した昇温曲線から、電気炉内温度を 650°C (電気炉内壁温度にして 750°C 程度) に設定した電気炉 A を石英試験管上にスライドさせた後、フラーレンを入れた石英試験管が 700°C に達するまでに約 5 分の時間を要することがわかる。

フラーレンの蒸気圧の算出には、参考文献[46]に記載されている様々なフラーレン蒸気圧の計算式の係数についての算術平均から求めた以下の関係式を用いた。

$$p / \text{Torr} = 7.5 \times 10^8 \times 10^{-9500 / (T / \text{K})} \quad (1)$$

Fig.3.9 に示した蒸気圧の時間変化から、フラーレン蒸気圧がフラーレン加熱開始から約 5 分後から急激に上昇することがわかる。また、予備実験により実験開始から 7 分後にはすべてのフラーレンが昇華し切っていることが確認されており、フラーレンの昇華は比較的短時間の間に行われていると考えられる。これらのことから、フラーレンが昇華して触媒上に供給される時間は、実験時間 10 分間の内、約 2 分程度であるといえる。また、電気炉 B の下流側に析出したフラーレン

フィルムは、そのほとんどがトルエンに可溶であったことから、本実験の最適生成条件においては熱分解していないフラーレンが触媒に供給されていると考えられる。

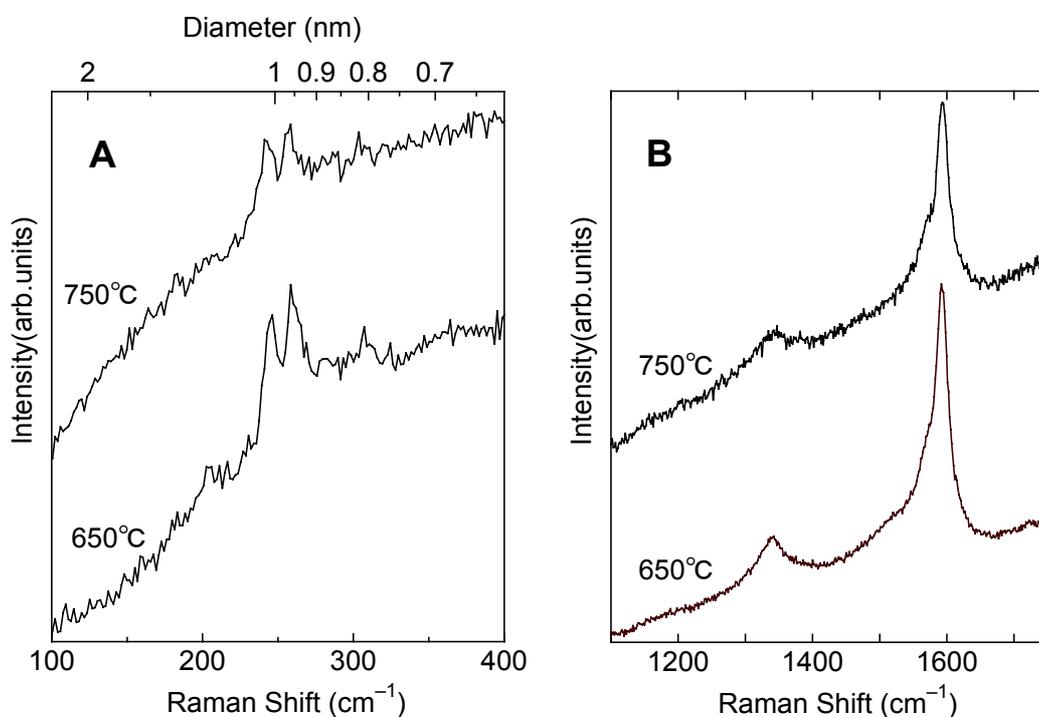


Fig.3.8 Raman spectra of SWNTs synthesized from C<sub>60</sub>. Panel A: low-frequency range. Panel B: high-frequency range.

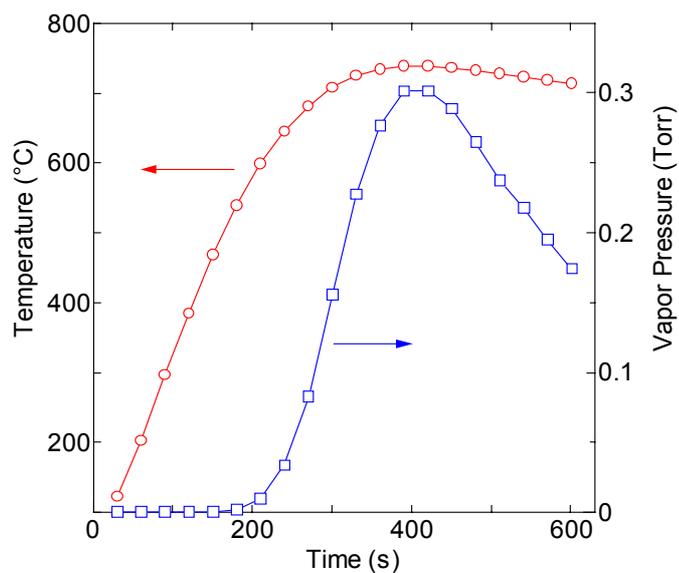


Fig. 3.9 Temperature change of the test-tube with fullerene and estimated vapor pressure of C<sub>60</sub>

### 3.3.3 最適生成条件でフラーレンから合成された SWNT の分析 (実験 (iii))

#### (i) TEM 観察

Fig.3.10 に, 上記の最適生成条件においてフラーレン  $C_{60}$  から合成した SWNT の TEM 像を示す. TEM 観察サンプルに関しては, ナノチューブの外壁に物理吸着している  $C_{60}$  を除去するために, あらかじめ室温において 10 分間トルエン中で超音波洗浄を行い, メタノール中で超音波分散後, TEM 観察用のマイクログリッド上に滴下して乾燥させた. Fig.3.10 において, 左側の塊状の物体は触媒担持用のゼオライトであり, そこから右側に伸びているのが SWNT のバンドルである. Fig.3.10 から, 合成された SWNT ははっきりと認識できる壁面をもち, バンドル中には不純物が少なく比較的質の良い SWNT が合成されているといえる.

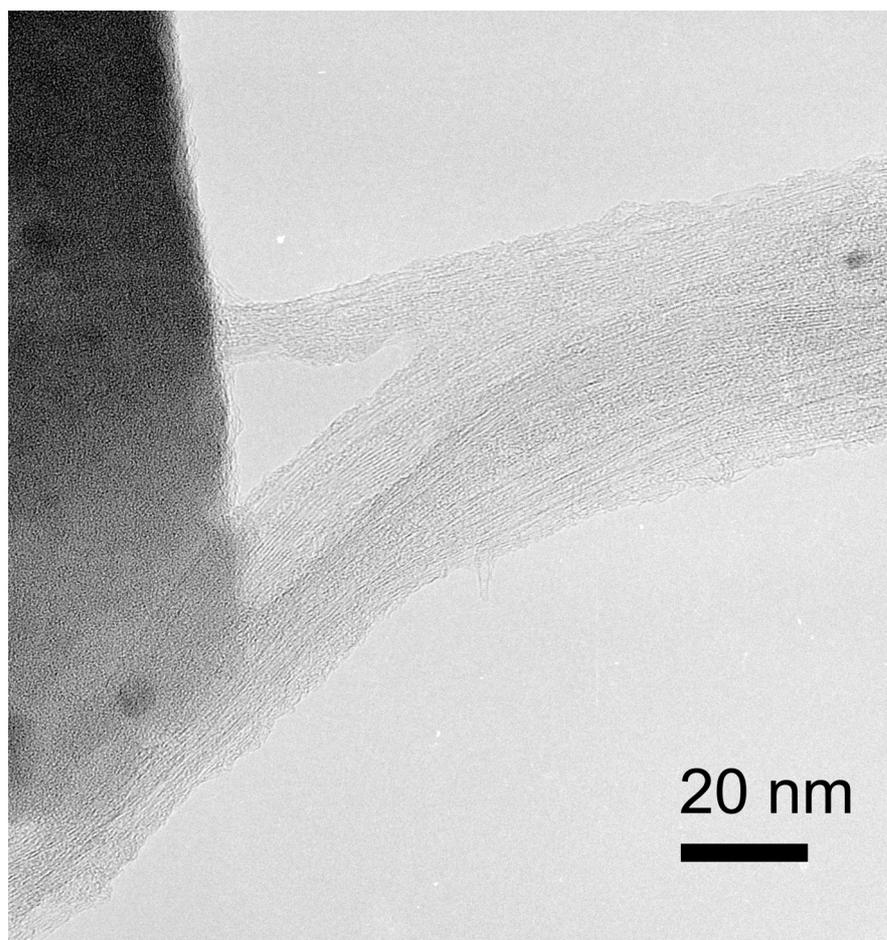


Fig.3.10 TEM (200kV) image of 'as-grown' SWNTs by catalytic decomposition of  $C_{60}$  over Fe/Co mixture embedded in zeolite at 825°C

Fig.3.11 に、SWNT のバンドルが紙面手前側に向かって直立している TEM 像を示す。この TEM 像からおおよその SWNT の直径を見積もると、1nm 程度となる。様々なスポットについて TEM 観察を行った結果、本試料中の SWNT の直径はほとんどが約 1nm 程度であった。

TEM 観察の結果、本実験においてフラーレンから合成した SWNT の合成量は、アルコール CCVD 法を用いて SWNT を合成した場合に比べて非常に少ないことが分かった。また、TEM 観察スポットによっては、多少の不完全な MWNT も観察された。このことは、本実験でのゼオライトへの触媒の担持が不均一であることが原因であり、フラーレンから SWNT を合成する場合の触媒金属の最適条件は、アルコール CCVD 法の場合と比べて狭いことを示唆していると考えられる。

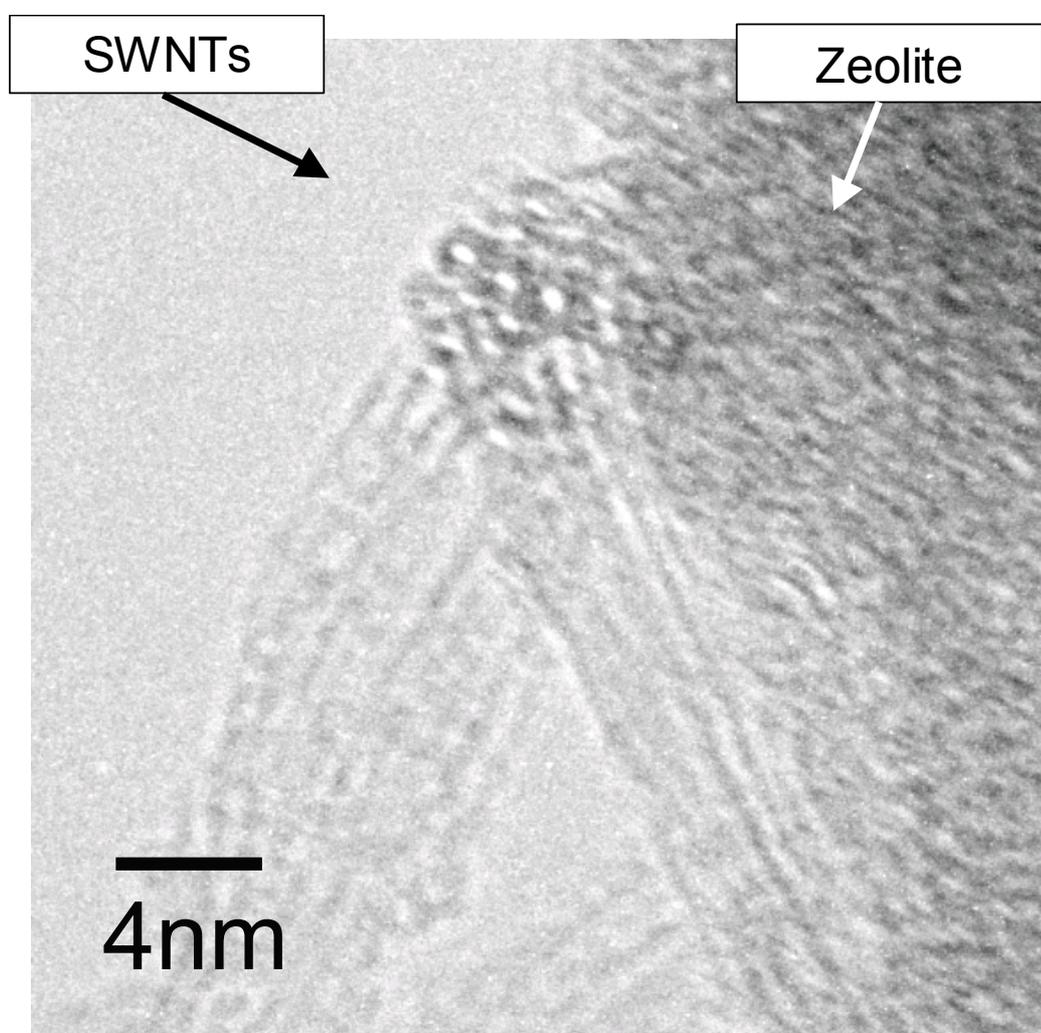


Fig.3.11 Higher magnification image of an upstanding bundle.

本実験ではフラーレンを SWNT の原料として用いていることから、DWNT やフラーレンピーポッドの生成の可能性があるが、SWNT の最適生成条件で合成した試料の TEM 観察では、それらは観察されなかった。このことは、おそらく SWNT の直径が全体的に細いため、出来た SWNT 中にフラーレンが入り込むことができないことによると考えられる。実際、SWNT 生成温度として 900°C 以上の高温を用いた予備実験においては、より太い SWNT やフラーレンピーポッドの生成を確認している。

Fig.3.12 に、SWNT の原料ガスとしてフラーレン C<sub>60</sub> に換えて C<sub>70</sub> を用いて、C<sub>60</sub> の場合とまったく同じ条件で合成した SWNT の TEM 像を示す。Fig.3.12 の画面左下側に見られるのが触媒担体のゼオライトであり、画面上側に見られるのが SWNT のバンドルである。Fig.3.12 から、C<sub>70</sub> から合成した SWNT の場合でも、C<sub>60</sub> から合成した場合とほぼ同様に SWNT 生成していることが分かる。

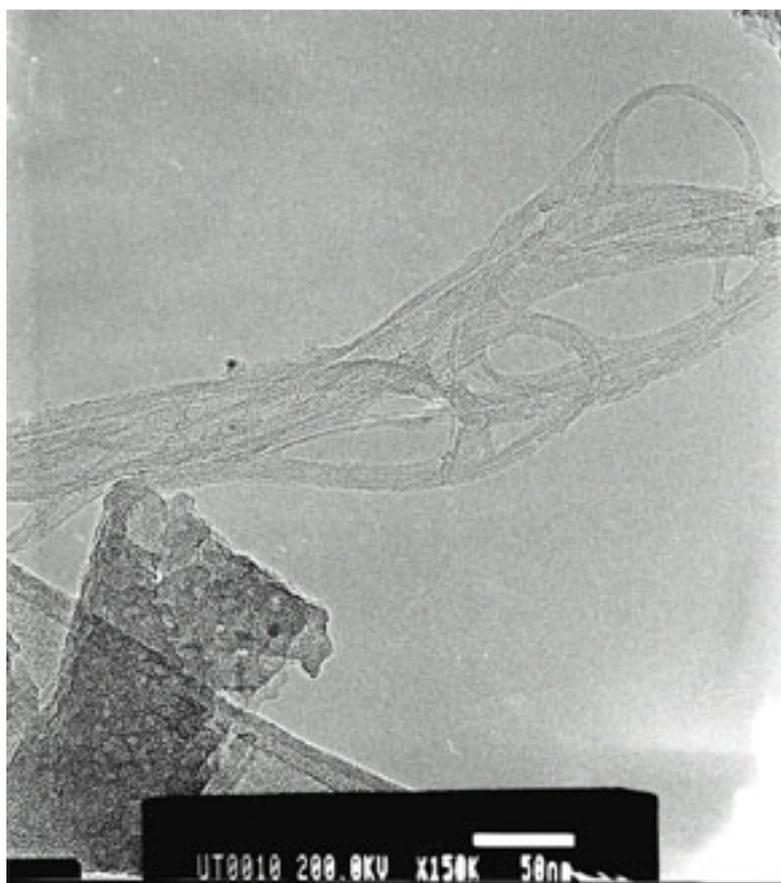


Fig.3.12 TEM (200kV) image of ‘as-grown’ SWNTs by catalytic decomposition of C<sub>70</sub> over Fe/Co mixture embedded in zeolite at 825°C

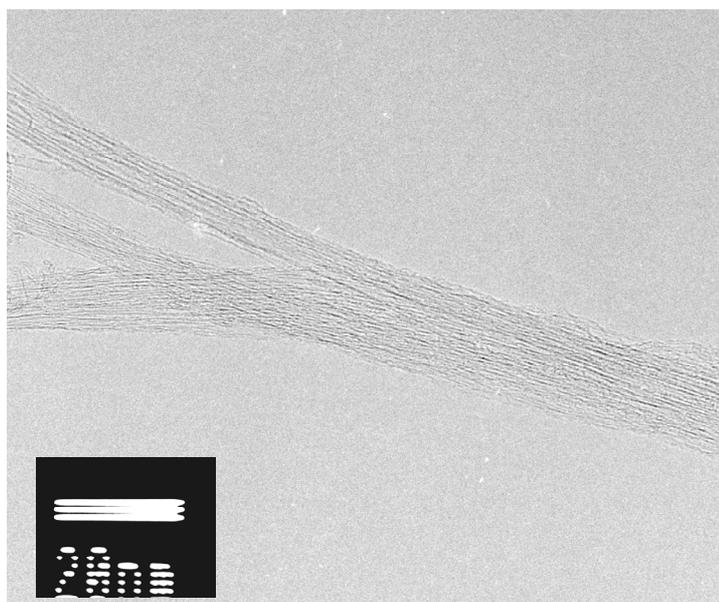


Fig.3.13 Higher magnification image of SWNTs from C<sub>70</sub>

Fig.3.13 に、Fig.3.12 に示した試料の高倍率の TEM 像を示す。Fi.3.13 から、ほとんどの SWNT は非常に直径が細く、それらの SWNT に関してはバンドルとして存在していることがわかる。また、バンドルの表面には、若干不完全な構造の炭素が付着しているが、これは、今回使用した TEM の電子線のエネルギー（200KV）がこの細さの SWNT を観察するためには大きすぎるために、TEM 観察中に電子線により破壊された SWNT の残骸であると思われる。

#### (ii) ラマン分光法による分析

Fig.3.14 に、最適合成条件で C<sub>60</sub> 及び C<sub>70</sub> から合成した SWNT サンプルのラマンスペクトルをアルコール CCVD 法により合成された SWNT のラマンスペクトルと比較して示す。アルコール CCVD 試料の生成条件は、エタノール圧力 5Torr、電気炉温度 800°C である。SWNT のラマン分光分析では、SWNT のラマン散乱が共鳴ラマン散乱であることから、励起光のエネルギーに共鳴する一部のカイラリティの SWNT のみを観察することになることに注意が必要である。そこで、生成試料中の SWNT の直径分布について検討するため、励起光として波長 488nm, 514.5nm, 633nm の 3 種類のレーザーを用いてラマン散乱を測定した。C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub> から合成した SWNT のラマンスペクトルでは、いずれの励起光においても明瞭なラジアルブリージングモード (RBM) (150-300cm<sup>-1</sup>) と G バンド (約 1590cm<sup>-1</sup>) のピークが観察された。また、フラーレンから合成した SWNT の D バンド (1350cm<sup>-1</sup>) のピークはアルコール CCVD 法による SWNT の D バンドのピークと比べて

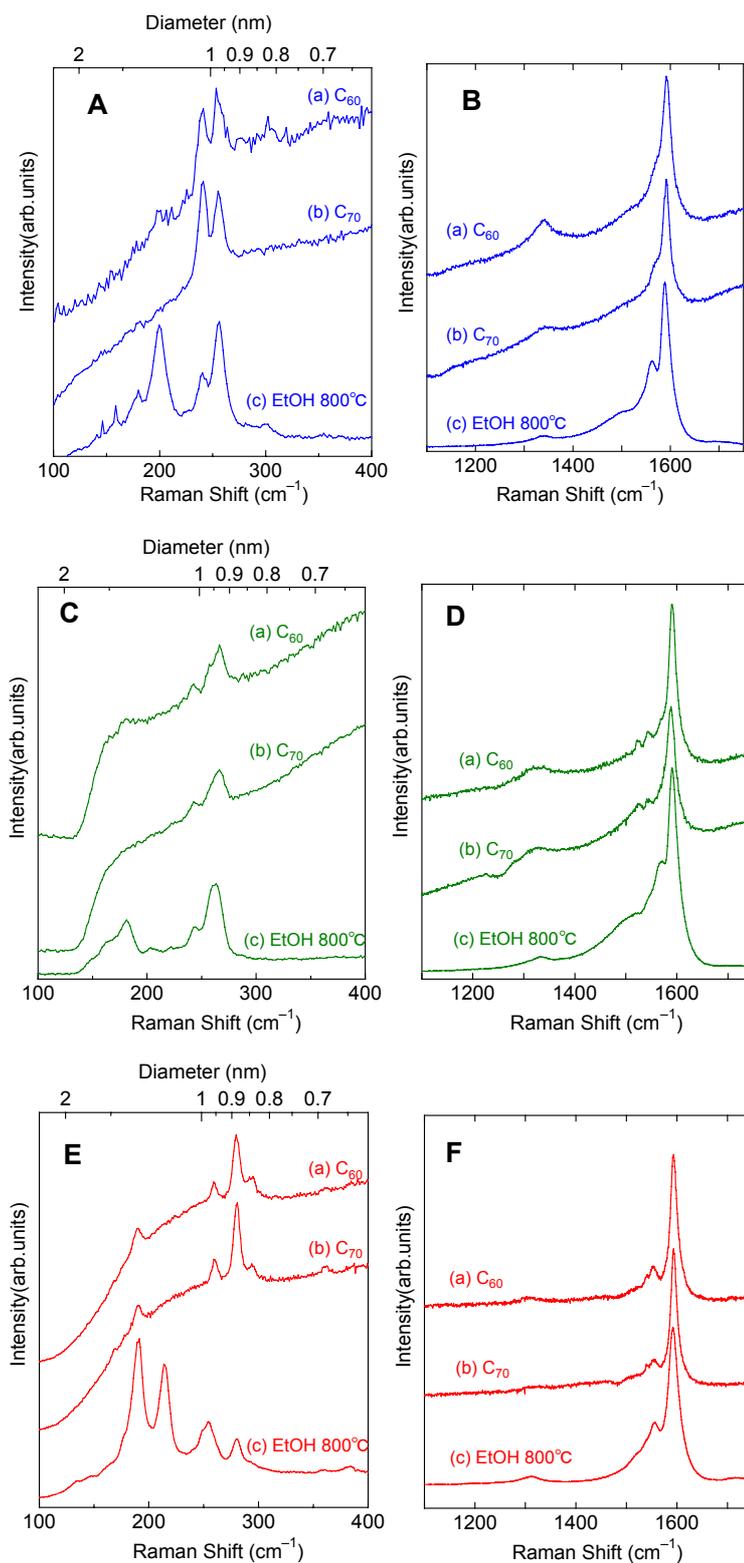


Fig.3.14 Resonant Raman scattering spectra of ‘as-grown’ SWNTs synthesized from fullerene and ethanol.

A,B: excitation at 488nm. C,D excitation at 514.5nm. E,F excitation at 633nm.

同程度に小さいことがわかる。フラーレンから合成した試料については、比較的バックグラウンドのシグナルが大きい。これはフラーレンから合成された SWNT の量がアルコールの場合に比べて少ないことに起因している。ここで、SWNT の直径  $d$  と RBM のラマンシフト  $\nu$  の関係式として、 $d/\text{nm} = 248/(\nu/\text{cm}^{-1})$  [35,36] を用いると、3 種類の励起光による RBM のラマンシフトから判断して、フラーレンから合成された SWNT の直径は主に 0.8nm から 1.1nm 程度と見積もられる。Fig.3.14 のそれぞれの RBM のスペクトル (パネル A, C, E) から、フラーレン C60 及び C70 から合成した SWNT の直径分布はアルコール CCVD 法によりエタノールから合成した SWNT の直径分布と比較して非常に狭いことが分かる。

RBM のラマンシフトの詳細な検討のために、Kataura plot [27] (第 1 章 1.5.4, 第 2 章 2.3.3 参照) と RBM のラマンシフトの比較を Fig.3.15 に示す。Fig.3.15 では、C<sub>70</sub> から合成した SWNT の RBM とエタノールから 800°C で合成した SWNT の RBM のスペクトルを、488nm, 514.5nm, 633nm の 3 種類の励起光について示した。

Fig.3.15 から、C<sub>70</sub> から合成した SWNT の RBM のピーク位置に関してはアルコール CCVD の場合と同様であり、それぞれのピークの相対強度が異なっていることが分かる。また、Kataura plot により予測される SWNT の共鳴条件と実際の SWNT の RBM のピークを比較すると、大まかには Kataura plot による予測と実際のピーク位置が対応していると言える。しかし、Fig.3.15 (f) に示した 633nm の励起光によるアスタリスク (\*) で示した 2 つのピークに関しては、Kataura plot とは明らかに対応しておらず、しかもこのピークに関しては C<sub>70</sub> から合成した SWNT の場合にはほとんど現れなかった。その原因としては、Kataura plot 自体が簡単な

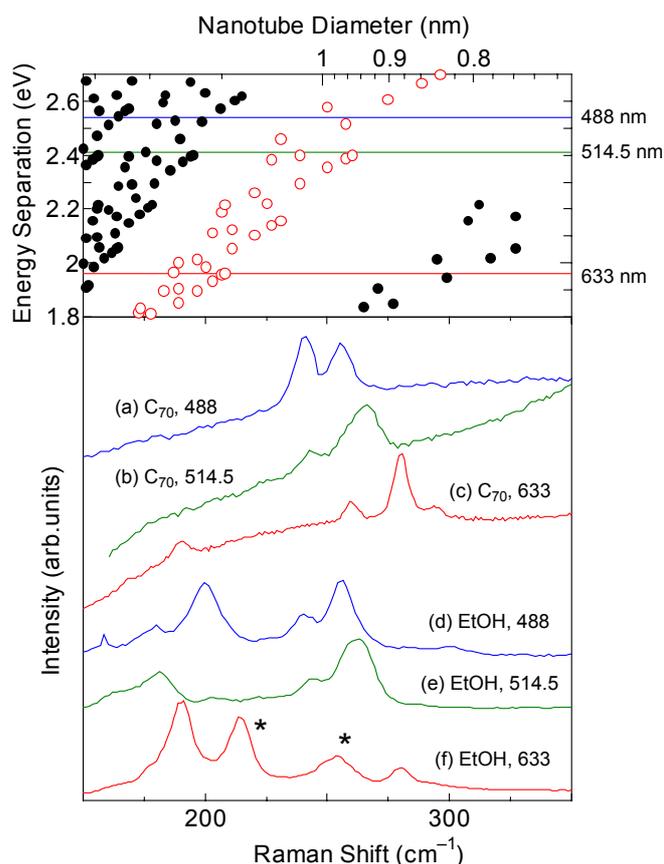


Fig.3.15 Radial breathing mode of SWNTs from fullerene and ethanol compared with the Kataura plot ( $a_{cc}=0.144$  nm,  $\nu_0=2.9$  eV), Asterisks denote the RBM peaks apparently violating the selection rule expressed by the Kataura plot.

Tight-Binding 計算の結果から作られているため厳密には実際の電子状態と合わない部分があることや、ナノチューブの軸に垂直な偏光の光によって、禁制とされている  $i$  番目の van Hove 特異点から  $i \pm 1$  番目のエネルギーレベルへの遷移[47,48]が起こることで Kataura plot に合わない SWNT が共鳴してしまうという説明が考えられるが、この現象に関しては未だ各研究者の統一見解のない状態であり、原因を突き止めるためには更なる実験と理論の進展が必要であると思われる。

Fig.3.15 (c) に示した  $C_{70}$  から合成した SWNT の 633nm の励起光での RBM のスペクトルでは、他の 2 種類の励起光の場合にはピークが見られなかった  $190\text{cm}^{-1}$  付近の領域に小さいピークが存在している。このピークに関しては、Kataura plot との比較から、非常に多くの種類の SWNT の共鳴条件がこの領域に集中していることが分かる。従って、Fig.3.15 (c) の  $190\text{cm}^{-1}$  のピークは 633nm の励起光での非常に強い共鳴条件によるものであることが予想されることから、フラーレンから合成された SWNT の直径分布は主に  $0.8\text{nm}$ - $1.1\text{nm}$  であると見積もることが出来る。

### (iii) 直径分布の狭い SWNT 合成のメカニズム

Fig.3.16 に、共同研究者による分子動力学シミュレーションの結果[49]を示す。このシミュレーションは参考文献[50,51]で示されているクラシカルポテンシャル関数に基づいたものであり、参考文献[50,51]とは異なる初期条件を用いたものである。本シミュレーションでは  $C_{60}$  分子があらかじめ準備された触媒金属微粒子に衝突する様子をシミュレートしている。尚、計算時間の短縮のために反応を加速する目的で  $2500\text{K}$  という高温でのシミュレーションであるため、シミュレーションの結果からは定量的な考察は難しい。しかし、現実の CCVD プロセスの中で、実際にどのようなことが起こっているのかを考察する為には本シミュレーションは非常に有用である。シミュレーションの結果では、多くの  $C_{60}$  分子を触媒微粒子が吸収し炭素原子が飽和状態となった後、更なる  $C_{60}$  分子の衝突により、いくつかのナノキャップ構造が触媒微粒子表面に形成された。フラーレンキャップモデルのような SWNT 生成機構から考えると、 $C_{60}$  の半球状のキャップ構造がナノチューブ生成の初期核となるならばその直径は  $0.7\text{nm}$  になると考えられる。Fig.3.16 中の ‘Cap A’ はそういっ

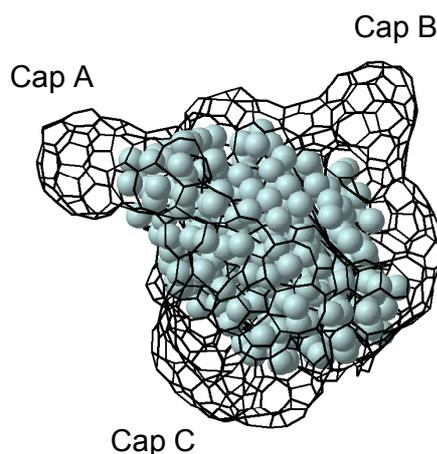


Fig.3.16 A snap shot of molecular dynamics simulation of cap formation process from  $C_{60}$ .

た場合に対応していると考えられる。しかし、‘Cap B’ 及び ‘Cap C’ の場合には、フラーレンが変形して出来たキャップ構造は、金属触媒微粒子表面で容易にその結合ネットワークを組替え、キャップ構造に使用される炭素原子の数は炭素原子の結合ネットワークのダイナミックスに強く依存するという傾向を示した。以上のシミュレーション結果から、キャップ構造の形成に使用される炭素原子の数が、30~60 個の間の値をとると仮定するとそこから生成する SWNT の直径は 0.7nm~1.2nm の間の値をとると見積もられる。実験で得られた SWNT の直径分布が 0.8nm~1.1nm であることを考えると、この見積もりは実験結果をよく表しているといえる。以上の考察から、著者らは本実験でフラーレンから合成した SWNT が狭い直径分布を示したのは、触媒金属の直径や状態の制御に加えて、炭素源分子の幾何学構造が SWNT 初期生成核の構造に影響を与えた結果であると考えられる。

## 第4章 単層カーボンナノチューブの近赤外蛍光分光

## 4.1 研究の背景と目的

合成された SWNT の分光分析には、これまで主にラマン分光法、光吸収分光法などが用いられてきた。ラマン分光法は共鳴ラマン効果や SWNT 直径に対応する RBM (radial breathing mode) のスペクトルによって非常に強力な SWNT 評価法として広く使用されている。また光吸収分光法もラマン分光法と並んで SWNT の直径分布の評価などに不可欠なツールとして用いられている。これらの分光法で得られる情報は、主に試料中の SWNT の有無や純度、直径分布であり、数多くの波長のレーザーを利用したラマンスペクトルと Kataura plot [27]との比較によりいくつかの RBM ピークをカイラリティ (n,m) と対応づける試み[36]も行われているが、バルクの SWNT サンプル中のカイラリティ分布を測定するのは困難である。一方、SWNT の合成では現在でも依然として SWNT のカイラリティの制御法は見つかっておらず、様々なカイラリティの混在は SWNT の基礎、応用研究者にとって非常に頭の痛い問題である。現在に至るまでカイラリティの制御法が開発されなかった最も大きな原因として、これまで TEM や STM, ラマン分光などを用いて 1 本の SWNT のカイラリティを測定したという報告はなされていたが、バルクサンプルに関する情報としてはその直径分布が精一杯であり、カイラリティの分布に関しては知る術がなかったことが挙げられる。こういった状況のなか、2002 年に Bachilo ら[52]は SWNT の蛍光を様々な励起光で測定し蛍光スペクトルの 3 次元マップを作成して、Tight-binding 計算とラマン分光法を用いて一つ一つの蛍光ピークをそれぞれのカイラリティの SWNT に対応づけることで、バルクサンプル中の半導体 SWNT についてのカイラリティ分布の測定が可能であることを示した。個々の SWNT 種の蛍光は、バンドギャップのエネルギーが近赤外領域にあることや、金属と半導体の入り混じったバンドルの状態では蛍光を発することなく緩和してしまうことから測定が難しく長い間なされていなかった。O'connell ら[31]は SDS の D<sub>2</sub>O 溶液中で SWNT を超音波破碎機で分散させた試料を遠心力 122,000g の超遠心機にかけて、比重の大きい SWNT のバンドルのみを沈殿させることで孤立化させた SWNT を多く含む測定サンプルを作成し、SWNT のバンドギャップ構造をはっきりと反映した吸収スペクトルと SWNT の蛍光スペクトルを測定することに初めて成功した。Bachilo ら[52]による蛍光マップの作成にもこの手法で作成された測定サンプルが用いられている。ラマン分光などと比較して、SWNT の測定法としてはこの手法はまだ未成熟な状態であると考えられるが、半導体 SWNT のみとはいえカイラリティ分布の測定手法が開発されたことは SWNT のカイラリティ制御にむけた研究にとって非常に重要である。そこで、著者らのグループでもこの新測定手法を導入し、SWNT のカイラリティ制御を目指した研究の第一段階として、アルコール CCVD 法で合

成したサンプルについての蛍光測定を行い、各種生成条件が生成した SWNT のカイラリティ分布に与える影響を調査した。尚、この蛍光測定法では、合成した SWNT サンプルを一度 SDS の  $D_2O$  溶液中に超音波分散して遠心分離するという作業が必要であることから、分散された SWNT サンプルの作成には遠心力や遠心時間などの様々なパラメータが存在する。これらのサンプル作成パラメータについては予備実験により決定した。

## 4.2 実験方法

### 4.2.1 測定装置

Fig.4.1 に本研究で使用する近赤外蛍光分光装置の概略図を示す。光源の Xe ランプからの光は励起用モノクロメータによって単色光に分光され、ビームスプリッターで 2 つの光束に分けられ、一方は励起光リファレンス用フォトダイオードへ、他方は試料に照射される。試料から放射される蛍光をもう一つのモノクロメータで分光して液体窒素で冷却した固体素子で検出し記録すると蛍光スペクトルが得られる。尚、本研究では回折格子の特性に起因するレイリー散乱の 2 次効果の影響をカットするために試料室の励起光入射部に 450nm 以下の光をカットするフィルター、試料室の発光検出側に 830nm 以下の光をカットするフィルターを用いた。

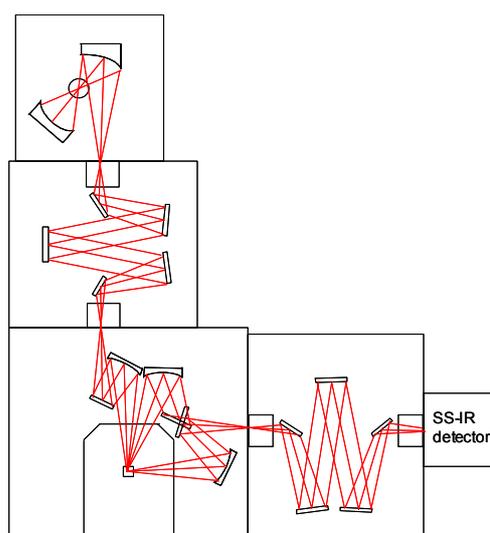


Fig.4.1 Schematic of fluorescence spectrophotometer

蛍光分光器：

製造元：Horiba J Y

型式：SPEX Fluorolog-3

液体窒素冷却 InGaAs 近赤外用ディテクター

製造元：Electro-Optical Systems Inc.

型式：IGA-020-E-LN7

短波長カットオフフィルター：

型式：KV450

赤外透過フィルター：

製造元：シグマ光機株式会社

型式：ITF-50S-83IR

#### 4.2.2 スペクトルの補正

得られたスペクトルには分光器、ディテクター、フィルターなどの様々な特性に依存するひずみが含まれている為、これらを取り除く補正関数を得られたスペクトルに掛けてやる必要がある。最終的なスペクトルの信号を  $S_t$ 、補正を掛けていない検出信号を  $S$  で表すと、 $S$  と  $S_t$  の関係は次のようになる。

$$S_t = \frac{(S - D)S_c F_m F_x}{RR_c} \quad (4.1)$$

ここで、 $D$  は固体素子ディテクターのダークカウント、 $S_c$  は装置全体の要因を含めたディテクターでの波長感度依存を補正する補正関数、 $R$  は励起光リファレンス用フォトダイオードの検出信号、 $R_c$  はリファレンス用フォトダイオードの波長依存性の補正関数、 $F_x$  は励起側のフィルターの波長依存性の補正関数、 $F_m$  は発光側のフィルターの波長依存性の補正関数である。具体的に説明すると、まず検出信号  $S$  からあらかじめ記録しておいた光の入射が 0 のときのディテクターのダークカウント  $D$  を差し引く。次に、ディテクター及び装置全体としての信号検出能の波長依存性の補正関数  $S_c$  を掛け、それを励起光リファレンス用フォトダイオードの検出信号  $R$  で割る。更に

発光検出側のフィルターの波長依存性の補正関数  $F_m$  を掛けると、ある一種類の励起光波長での蛍光測定に関しては完全に補正されたスペクトルとなり、各蛍光ピーク間の相対強度は正しいものとなる。しかし、本研究では励起光波長を細かく変化させて、蛍光ピークの強度を励起波長と発光波長の関数としてプロットするため、蛍光ピーク間の相対強度は発光波長方向だけでなく励起光波長方向にも正しい必要がある。ここまでの補正では、励起光リファレンス用フォトダイオードの感度の波長依存性を反映した各励起波長でのスペクトルの全体的な強度変化を補正していないため、これを補正するために全体を  $R_c$  で割る。ちなみに、 $1/R_c$  はフォトダイオードの感度の波長依存性の関数そのものである。すなわち、リファレンス  $R$  の感度が高い領域ほど本来の励起光強度よりも大きな値で全体を割ってしまっているため、その励起波長でのスペクトルは本来の信号よりも小さく見積もられてしまっている。そこに、 $1/R_c$  を掛け算することによってもう一度小さく見積もった分をキャンセルしているのである。最後に、励起光側の 450nm 以下の光をカットするためのフィルターによる、励起波長に依存する強度低下をキャンセルするための補正関数を掛ければ、異なる励起波長による蛍光ピークの同士の相対強度に関して正しい結果が得られる。付録にそれぞれの補正関数のグラフを示す。

#### 4.2.3 単層カーボンナノチューブの蛍光発光の原理

Fig.4.2(a)に、カイラル指数 (10, 5) で指定される SWNT の Tight-Binding 計算による電子状態密度 (electronic density of states, DOS) を示す。カイラル指数 (10, 5) のナノチューブは、Fig.4.2(a) から分かるように価電子帯と伝導電子帯の間にバンドギャップが生じており、半導体ナノチューブである。このような半導体ナノチューブは、Fig.4.2(a)中での  $v_2 \rightarrow c_2$  遷移により光を吸収し、 $c_1$  まで無輻射遷移により緩和した後、ある遷移確率で  $c_1 \rightarrow v_1$  遷移によって蛍光を発すると考えられる[52]。このような SWNT のバンド構造は個々の SWNT 種のカイラル指数 (n,m) に特有であり、光吸収波長と蛍光発光波長の組み合わせは SWNT によって一意に定まる。従って、半導体 SWNT に関しては、蛍光ピーク強度を励起光波長と蛍光発光波長の関数としてプロットすれば、各々の SWNT は各々の蛍光ピークと一対一で対応することから、サンプル中の半導体 SWNT のカイラリティ分布をそれぞれの蛍光ピークの相対強度として知ることが出来る。ただし、ここでは SWNT の量子収率のカイラリティ依存性に関する知見は今のところ得られていないことから、全ての種類の SWNT の量子収率が等しいと仮定していることに注意が必要である。一方、Fig.4.2 (b)に示したカイラル指数 (10,10) のアームチェア型ナノチューブの場合、フェルミレベルにおいて有限

の電子状態密度を持つことからこれは金属ナノチューブであり、vHs (van-Hove singularity) ピーク間の遷移による光吸収は生じるが、蛍光発光はしないと考えられる。SWNT は通常バンドルの状態で合成されるが、バンドル中には様々なカイラリティの SWNT が混在していると考えられ、当然金属的 SWNT もある確率でバンドル中に含まれていると推測される。ここで、このような SWNT バンドルに光を照射した場合、それぞれのナノチューブはそれぞれのバンドギャップに従って光を吸収するが、まず、それぞれの SWNT のバンドギャップ自体がバンドル化の影響で変調を受ける[53]。さらに、半導体ナノチューブが励起状態にあるときにバンドル中に金属ナノチューブが存在すると、半導体ナノチューブは蛍光を發せずに緩和して基底状態に戻ってしまうと考えられている[31]。そこで、SWNT を蛍光発光させるには、個々の SWNT を何とかして孤立化させる必要がある。

#### 4.2.4 測定サンプルの作成 (単層カーボンナノチューブの孤立化)

SWNT を孤立化させるために、O'connell ら[31]は SDS の D<sub>2</sub>O 溶液中で SWNT を超音波破碎機で分散させた試料を超遠心機にかけるという手法を開発した。この方法は、まず SDS と超音波破

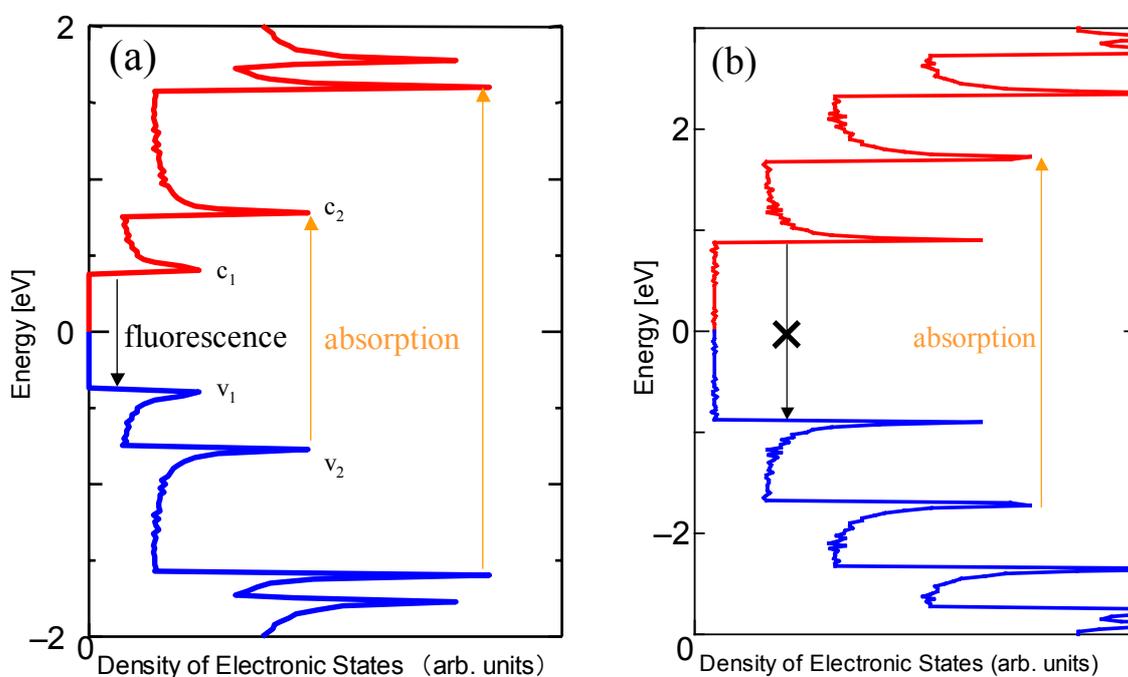


Fig.4.2 Electronic density of states (eDOS) calculated in a tight binding model for (a) semiconductor (10,5) and (b) metallic (10,10) nanotubes.

砕機によって試料中の SWNT のうちいくらかを孤立化させた後、SDS のミセルに囲まれたバンドル状の SWNT と、ミセルに囲まれた孤立 SWNT の比重の違いを利用して、バンドルのチューブだけを沈めてしまうことで測定サンプル中の孤立 SWNT の割合を飛躍的に増大させる手法である。本研究においてもこの手法を採用したが、参考文献[31]では遠心力 122,000g で 4 時間の遠心分離を行っているのに対して、本研究で使用する遠心分離機の性能上 20,627g が限界であるため、遠心力 20,627g, 遠心分離時間を 24 時間として測定を行った。以下に蛍光測定試料の作成手順を示す。なお、遠心力や遠心時間、超音波処理のエネルギー密度、処理時間については予備実験により決定した。

- ① 1wt%の SDS の D<sub>2</sub>O 溶液中に SWNT サンプルを適量（SWNT サンプルにより適宜決定，典型的には HiPco サンプルで 1mg, アルコール CCVD サンプルで 15mg 程度）入れ，10 分間程度超音波洗浄器で分散する。
- ② cup-horn 型超音波処理装置で 1 時間程度超音波処理を行う。（エネルギー密度：460W/cm<sup>2</sup>）
- ③ 超音波処理が終了したら，直ちに遠心分離装置に移し遠心力 20,627g で 24 時間の遠心処理を行う。
- ④ 遠心処理の終了後，直ちに遠心チューブの上澄みを注意深くスポイトで取り出す。

超音波処理装置：

製造元：Dr. Hielscher GmbH

型式：UP-400S

遠心機：

製造元：SIGMA

型式：2-16（ロータ：S12148）

#### 4.2.5 スペクトルの測定と蛍光 3 次元マップの作成

HiPco 法で合成された SWNT について，それぞれの励起波長に対して測定された発光スペクトルから作った蛍光の等高線マップを Fig.4.3 に示す。スペクトルの測定では，光路長さ 1cm の蛍光セルに試料を注ぎ測定を行った。サンプルの作成パラメータとしては，cup-horn 型超音波処理装

置による超音波処理をエネルギー密度  $460\text{W}/\text{cm}^2$  で 60 分間、遠心分離は遠心力  $20,627\text{g}$  で 24 時間行った。スペクトルの測定ステップは励起側と発光側ともに  $10\text{nm}$ 、測定範囲は発光側が  $810\text{nm}\sim 1550\text{nm}$ 、励起光側が  $450\text{nm}\sim 930\text{nm}$  とした。一回一回の測定では、励起光波長を固定してその励起光に対する蛍光発光のスペクトルを測定している。Fig.4.3 に示した蛍光マップは、蛍光発光強度を蛍光発光波長と励起光波長の関数としてプロットしたものである。このようなプロットは汎用行列計算可視化ソフト MATLAB を用いて作成した。Fig.4.3 において、黄色い円の内側にいくつかのピークが確認できる。これらのピークが、SWNT の  $v_2\rightarrow c_2$  励起による  $c_1\rightarrow v_1$  遷移の蛍光ピークである。画面上部左側の巨大な線状のピークは励起光自体のレイリー散乱であり、その右側のいくつかのピークは振動励起を伴う  $v_1\rightarrow c_1$  励起によるピークであると考えられる[52]。黄色い円の内側に示した SWNT の蛍光ピークは、それぞれがあるカイラル指数  $(n,m)$  で表される SWNT それぞれに 1 対 1 で対応していると考えられる。従って、サンプル中に含まれる SWNT のカイラリティ分布が変化すれば、これらの蛍光ピークの相対強度が変化することになり、これらのピークの相対強度比から、SWNT サンプル中のカイラリティ分布を知ることが出来る。

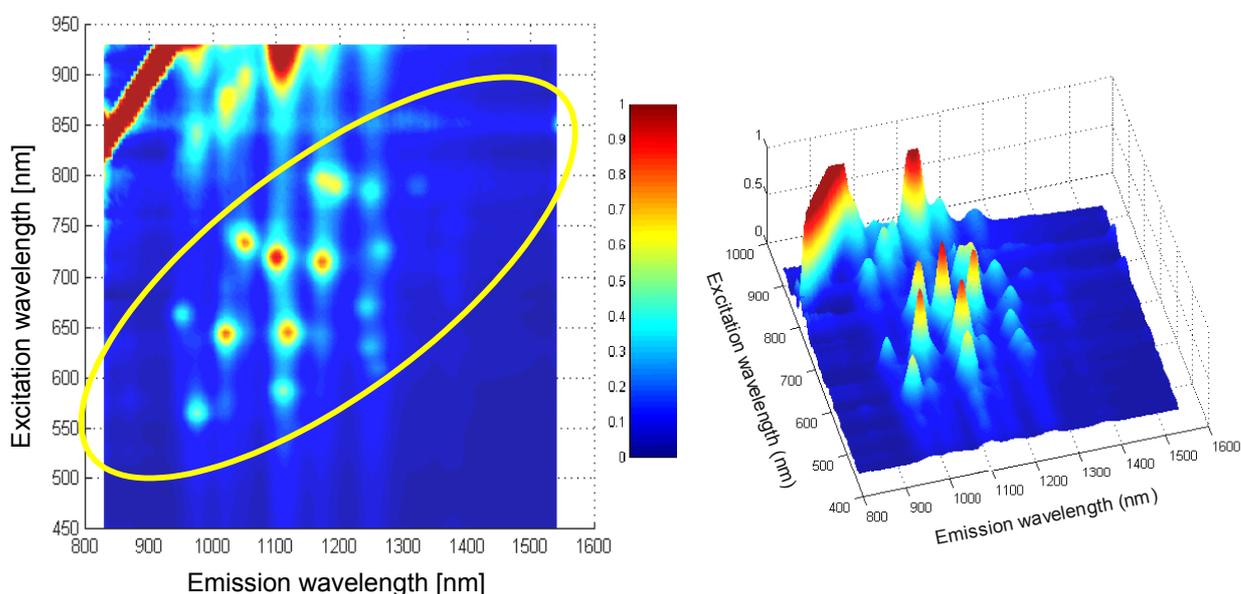


Fig.4.3 Contour plot and 3-D plot of normalized fluorescence intensity versus excitation and emission wavelength for SWNTs synthesized by HiPco process.

#### 4.2.6 蛍光ピークのカイラル指数(n,m)へのアサインメント

Bachilo ら[52]は、第三近接の炭素原子までを考慮した Tight-binding 計算[54]とラマン分光法による RBM のスペクトルを用いて、それぞれの蛍光ピークをそれぞれのカイラル指数 (n,m) を持つ半導体 SWNT に割り当てた。Table 4.1 に、それぞれの蛍光ピークのカイラル指数への割り当て[52]を示す。また、Fig.4.4 に、Fig.4.3 に示した HiPco 法で合成された SWNT の蛍光マップと、蛍光ピークのカイラル指数への割り当てを重ねて示す。Fig.4.4 から、HiPco 法で合成された SWNT に関して、Bachilo らの結果とほぼ同じ位置に蛍光ピークが観測されたことが分かる。このことから、観測された蛍光ピークは SWNT 由来のものであり、本測定においても彼らの結果をほぼ再現出来ていると考えられる。しかし、Fig.4.4 に示したスペクトルでは励起波長、発光波長が大きい側のピークに関しては有意なピークは観測できなかった。これは、この測定サンプルの作成方法についての様々なパラメータや SWNT サンプル自体の直径分布などが参考文献[52]での測定とは異なることに起因すると考えられる。

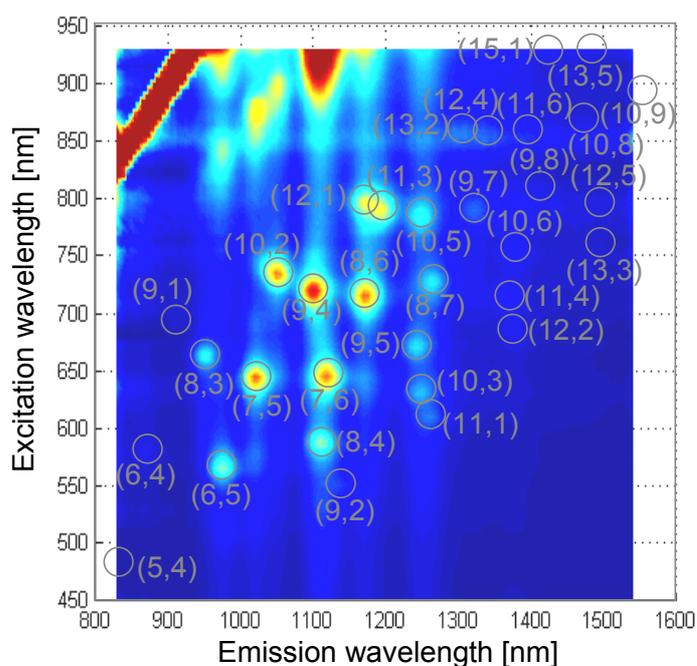


Fig.4.4 Fluorescence spectra and assignments

Emission $\lambda_{11}(\text{nm})$	Excitation $\lambda_{22}(\text{nm})$	Assignment n	m
833	483	5	4
873	581	6	4
912	693	9	1
952	663	8	3
975	567	6	5
1023	644	7	5
1053	734	10	2
1101	720	9	4
1113	587	8	4
1122	647	7	6
1139	551	9	2
1171	797	12	1
1172	716	8	6
1197	792	11	3
1244	671	9	5
1250	633	10	3
1250	786	10	5
1263	611	11	1
1267	728	8	7
1307	859	13	2
1323	790	9	7
1342	857	12	4
1372	714	11	4
1376	685	12	2
1380	756	10	6
1397	858	11	6
1414	809	9	8
1425	927	15	1
1474	868	10	8
1485	928	13	5
1496	795	12	5
1497	760	13	3
1555	892	10	9

Table.4.1 Spectral data and assignment

for SWNTs [ref]

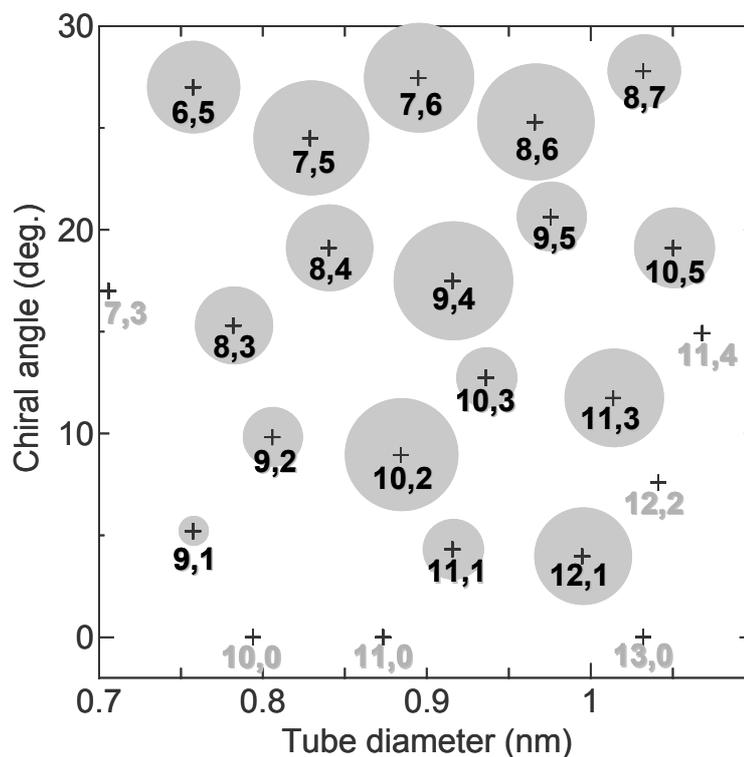


Fig.4.5 Diameter and chiral angle distribution of HiPco sample where the area of the circle at each chiral point denotes fractional intensity of each fluorescence peak.

#### 4.2.7 カイラリティ分布図

Fig.4.5 に、横軸を SWNT の直径、縦軸をカイラル角として、HiPco サンプルの各蛍光ピーク強度を円の面積で表したカイラリティ分布図を示す。このカイラリティ分布図では、全ての蛍光ピークの強度の合計に対する各蛍光ピークの強度の割合と円の面積が比例するようにプロットした。従って、全ての円の面積の合計は常に一定となる。以後、カイラリティ分布図はこの方法でプロットしたものを用いる。Fig.4.5 から、本測定サンプルは直径がおよそ 0.9nm を中心として分布していることがわかる。また、カイラル角に関しては、同程度の直径で比較するとカイラル角が 15 度以上の SWNT のピーク強度が若干大きく、カイラル角 15 度以下の SWNT のピーク強度は比較的弱いことがわかる。カイラル角に関するこのような傾向は、HiPco サンプルについての Bachilo ら[55]による蛍光測定（直径 1.1nm 以上の SWNT に関してはデータ無し）においても報告されている。

	Temperature	Catalyst	Carbon source
Sample ① (Standard ACCVD)	850°C	Fe/Co 2.5 wt% on USY zeolite	Ethanol 10Torr
Sample ②	750°C	Fe/Co 2.5 wt% on USY zeolite	Ethanol 10Torr
Sample ③	850°C	Co 5.0 wt% on USY zeolite	Ethanol 10Torr
Sample ④	850°C	Fe/Co 2.5 wt% on USY zeolite	Methanol 15Torr

Table 4.2 Experimental condition for alcohol CCVD synthesis of SWNTs.

#### 4.2.8 アルコール CCVD 法による SWNT の合成

蛍光測定を行う SWNT は、アルコール CCVD 法（第一章 1.2.4 参照）により合成した。それぞれの SWNT 試料の合成条件を Table 4.2 に示す。Sample①は、標準的なアルコール CCVD 法の合成条件で合成したサンプルであり、Sample ②~④については、それぞれ温度、触媒金属、原料ガスを、標準条件とは異なるパラメータに設定して SWNT 合成を行ったものである。尚、それぞれの CVD 時間は全て 10 分間とした。

### 4.3 測定結果

#### 4.3.1 アルコール CCVD 法により合成した SWNT の蛍光スペクトル

Fig.4.6 に、アルコール CCVD 法及び HiPco 法により合成された SWNT の蛍光 3 次元スペクトルを示す。スペクトルの測定範囲は、励起波長を 500nm から 900nm, 発光波長を 900nm から 1300nm とした。スリット幅は励起側/発光側をそれぞれ 10nm/10nm とし、測定ステップは 5nm とした。アルコール CCVD 法によるサンプルは、標準的な SWNT の合成条件（合成温度：850°C, 触媒：ゼオライト担持 Fe/Co 触媒, 炭素源：エタノール）で合成したサンプル①を用いた。主な蛍光ピ

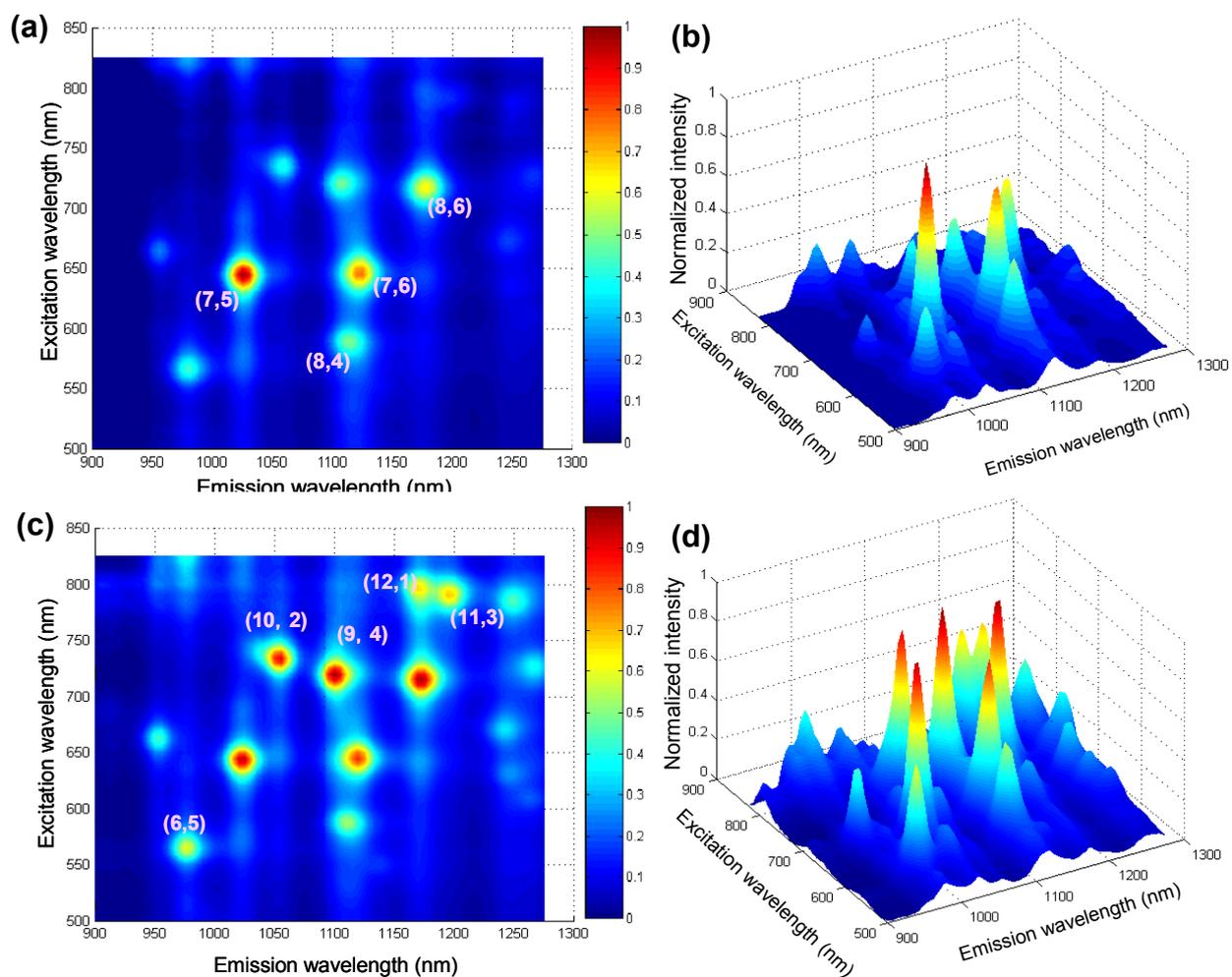


Fig.4.6 Contour plot (left) and 3-D plot (right) of fluorescence intensity versus excitation and emission wavelength for (A), (B) sample① (alcohol CCVD sample) and (C), (D) HiPco sample.

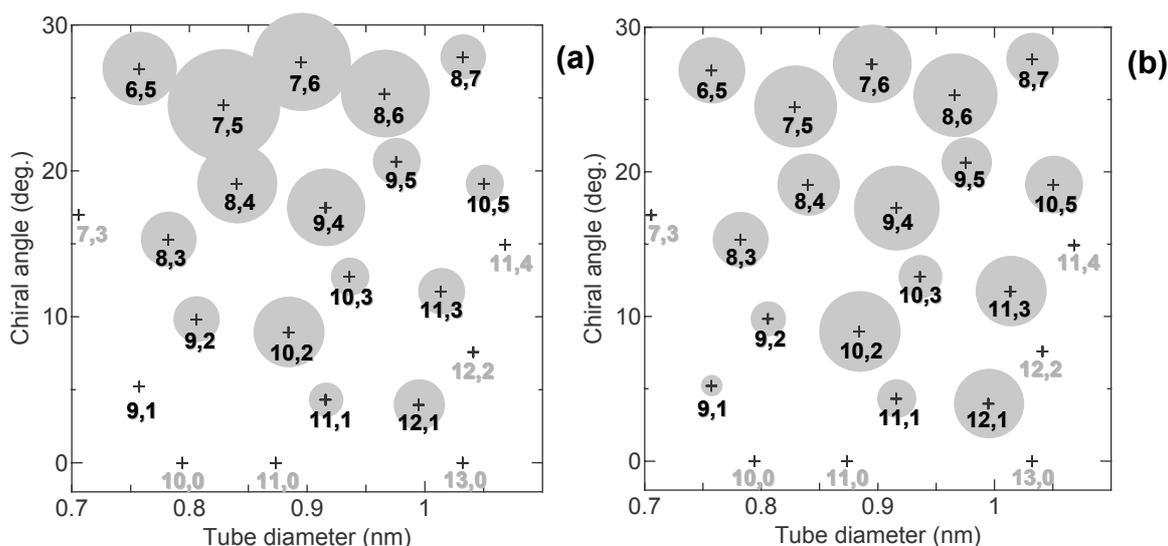


Fig.4.7 Diameter and chiral angle distribution of (a) sample① (alcohol CCVD sample) and (b) HiPco sample where the area of the circle at each chiral point denotes fractional intensity of each fluorescence peak.

ークについては、Table 4.1 に示したアサインによるカイラル指数を示した。蛍光強度については、Fig.4.6(a),(b)より、アルコール CCVD 法によって合成されたサンプルの蛍光測定でも、HiPco 法によるサンプル同様、明瞭な蛍光ピークが観測されたことが確認できる。Fig.4.6(a),(b)に示した蛍光スペクトルを Fig.4.6(c),(d)に示す HiPco サンプルと比較すると、明らかに HiPco サンプルよりもアルコール CCVD 法によるサンプルの方が、主要な蛍光ピークの数少なく、かつ HiPco サンプルよりも励起波長及び発光波長が短い側の蛍光ピーク強度が大きいことがわかる。Fig.4.7 に、サンプル①及び HiPco サンプルの相対蛍光強度を円の面積で表現し、SWNT の直径とカイラル角の関数としてプロットしたカイラリティ分布図を示す。図中の“+”印はこの直径範囲の全ての半導体 SWNT を表す点を表示したものであり、その点に対応するカイラル指数とも示した。尚、薄い灰色で書かれたカイラル指数の SWNT については、今回の測定範囲では測定できない範囲の蛍光ピークに対応している。Fig.4.7 において、サンプル①と HiPco サンプルを比較すると、HiPco サンプルは直径分布及びカイラリティの分布が比較的広く、様々な直径とカイラル角の SWNT がサンプル中に混在しているのに対して、サンプル①ではカイラル角が 30 度に近い側の SWNT の蛍光ピーク強度が大きく、サンプル中の SWNT のカイラリティ分布の偏りが HiPco サンプルよりも大きいことがわかる。特に、アルコール CCVD 法による SWNT は、カイラル指数(7,5)、(7,6)、(8,6)といったアームチェア型に近いカイラル角を持つ SWNT の蛍光ピーク強度が特出しているのに対して、HiPco 法のサンプルは、あまりカイラル角による偏りが見られないといえる。

### 4.3.2 カイラリティ分布の SWNT 合成条件依存性

合成条件の違いによる SWNT サンプルの直径分布や収率の変化についてはこれまでに数多く調査されてきたが、カイラリティ分布の変化については、これまで測定手段が無かったことから全くと言って良いほど手付かずの状態である。SWNT のカイラリティを制御する為には、まずどのような要因が、どのようにカイラリティ分布に影響を与えるのかを知る必要があることから、本研究ではアルコール CCVD 法における SWNT 合成条件のパラメータのなかで、合成温度、触媒金属、原料アルコールの種類といったパラメータに着目し、それらを変化させて合成した SWNT の蛍光スペクトルを測定した。

#### (i) カイラリティ分布の合成温度依存性

Fig.4.8, Fig.4.9 に、Table 4.2 に示したサンプル②の蛍光 3 次元マップとカイラリティ分布図を、標準的な条件で合成したサンプル（サンプル①）による SWNT のものと比較して示す。サンプル②は、アルコール CCVD 法における SWNT 合成温度を、通常の 850°C よりも 100°C 低い 750°C に設定して合成した SWNT サンプルである。Fig.4.8, Fig.4.9 に示した蛍光スペクトル及びカイラリティ分布図を比較すると、750°C で合成された SWNT サンプルの蛍光スペクトルは、850°C の場合

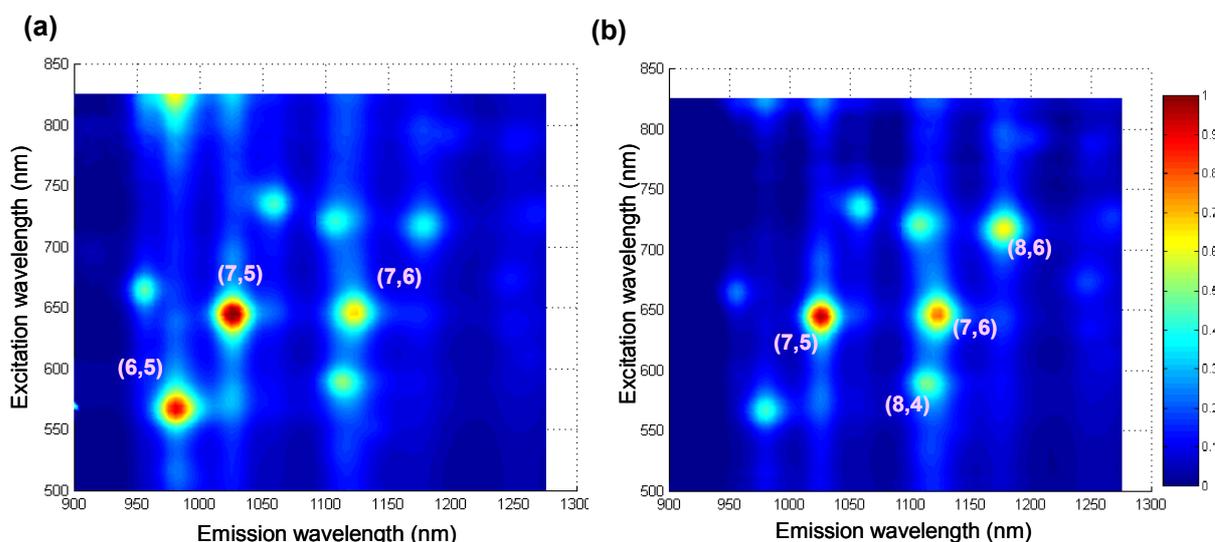


Fig.4.8 Contour plots of normalized fluorescence intensities for (a) sample② (synthesized at 750°C) and (b) sample① (synthesized at 850°C, standard sample).

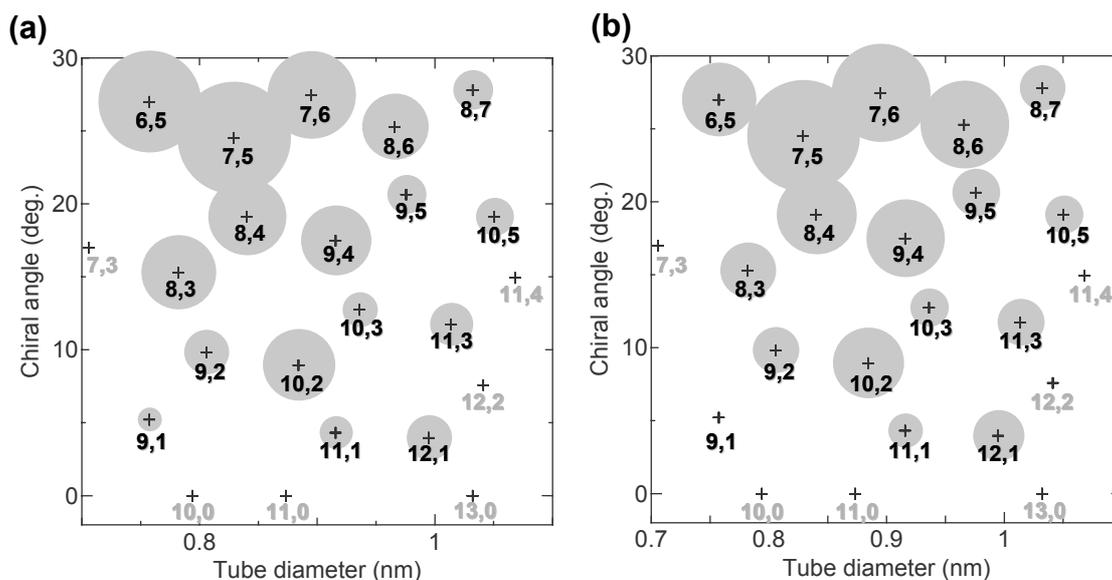


Fig.4.9 Diameter and chiral angle distribution of (a) sample② (synthesized at 750°C) and (b) sample① (synthesized at 850°C, standard sample) where the area of the circle at each chiral point denotes fractional intensity of each fluorescence peak.

よりも励起波長と発光波長が短い側の蛍光ピーク強度が大きくなり、長波長側の蛍光ピーク強度が小さくなっていることがわかる。具体的な変化としては、カイラル指数 (8,6) のピークが小さくなり、(6,5) と (8,3) のピーク強度が大きくなっている。従って、合成温度を下げたことで、直径が小さくなる方向へ直径分布がシフトしていることがわかる。また、カイラル角に関しては、850°Cの場合と同様にカイラル角が 30 度に近い側の SWNT の蛍光ピークが強く、合成温度 850°C の場合と同様、750°Cの場合にも SWNT のカイラリティ分布にはカイラル角による偏りがあるといえる。

## (ii) カイラリティ分布の触媒金属依存性

触媒 CVD 法による SWNT 合成において、どのような触媒金属を用いるかは非常に重要なパラメータであり、これまでに触媒金属の種類や組み合わせに関する非常に多くの研究が行われてきている。特に、Fe と Co, Mo と Co などの 2 種類の金属を組み合わせると、一般的に SWNT の収率が向上することが知られているが、その原因については未だに解明されたとはいえない状況である。そこで、本研究ではカイラリティ分布の観点から、1 種類の触媒金属を用いた場合と、2 種類の触媒金属を組み合わせた場合の合成される SWNT の違いを調べる目的で、Co のみを担持

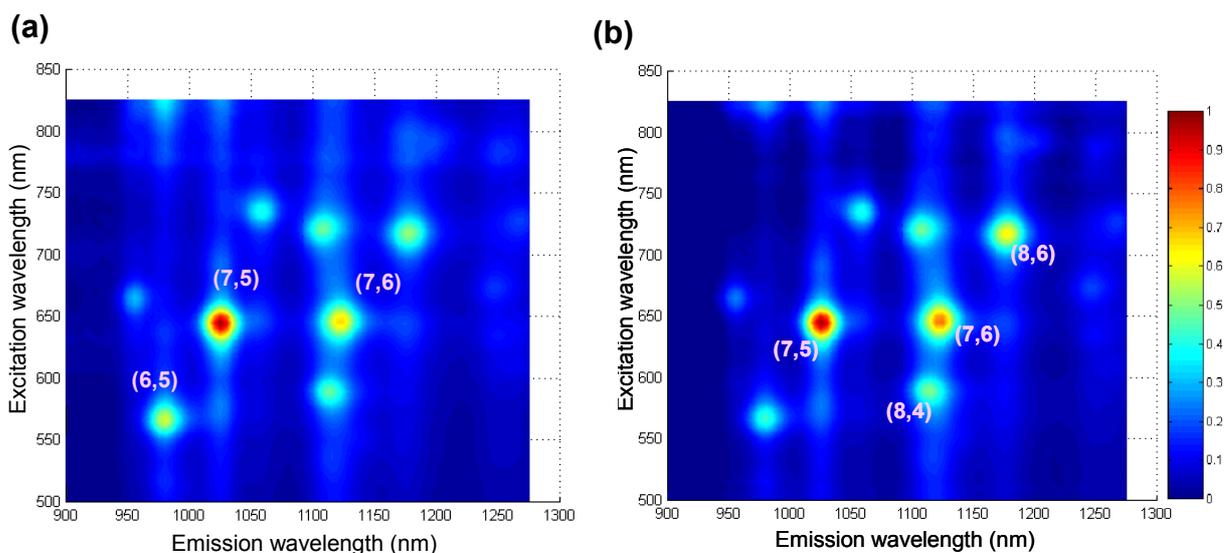


Fig.4.10 Contour plots of normalized fluorescence intensities for (a) sample③ (catalyst: Co 5wt%) and (b) sample① (Fe/Co 2.5wt%, standard sample).

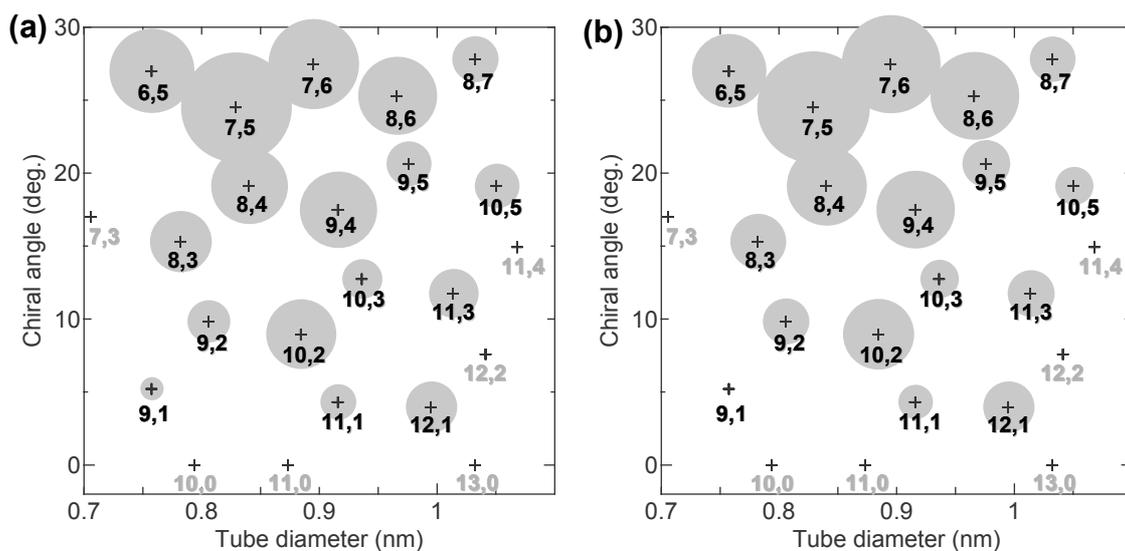


Fig.4.11 Diameter and chiral angle distribution of (a) sample③ (catalyst:Co 5wt%) and (b) sample① (Fe/Co 2.5wt%, standard sample) where the area of the circle at each chiral point denotes fractional intensity of fluorescence.

させたゼオライトを用いてアルコールCCVD法にてSWNTを合成し、蛍光スペクトルを測定した。Fig.4.10, Fig.4.11にTable 4.2に示したサンプル③の蛍光3次元マップとそのカイラリティ分布図を、標準的な条件で合成したサンプル(サンプル①)と比較して示す。サンプル③は、アルコールCCVD法で用いる触媒金属を、通常用いるFe/Co 2.5wt%担持のUSYゼオライトではなく、

Co 5wt%担持の USY ゼオライトとして SWNT 合成を行ったものである。触媒金属以外の条件については、全て通常のアルコール CCVD サンプル（サンプル①）と同様とした。Fig.4.10, Fig.4.11 から、サンプル③の蛍光スペクトルとサンプル①の蛍光スペクトルを比較すると、直径分布としてはややサンプル③の方が細くなっていることがわかる。具体的には、サンプル③の場合には、サンプル①に比べて (8,6), (7,6) のピーク相対強度が若干小さくなり、(6,5) のピーク強度が若干大きくなっている。また、サンプル③のカイラル角分布に関してはサンプル①のものとはほぼ等しく、カイラル角 30 度に近い側に偏っている。このことから、今回の測定では、カイラリティ分布の観点からは触媒金属が Co のみであるか、Fe/Co を組み合わせたものであるかの違いは、直径分布の微妙な差以外は特に無く、両者のサンプル中の各種 SWNT の分布に大きな違いは観測されなかったといえる。

### (iii) カイラリティ分布の原料アルコール依存性

アルコール CCVD 法では、原料ガスとして通常エタノールを用いるが、エタノールに替えてメタノールを原料ガスとして用いると、エタノールの場合に比べて同じ温度では合成される SWNT の直径が大きくなり、またエタノールよりも低い温度で SWNT 合成が可能である[17]。このことから、エタノールを用いた場合とメタノールを用いた場合では、SWNT 生成反応時に何らかの違いが生じていると考えられる。そこで、カイラリティ分布の観点からエタノールを用いた場合とメタノールを用いた場合の合成される SWNT の違いを明らかにすることを目的として、メタノールから合成された SWNT の蛍光スペクトルの測定を行った。Fig.4.12 に、Table 4.2 に示したサンプル④の蛍光スペクトル、Fig.4.13 にそのカイラリティ分布図を、標準的な条件で合成したサンプル（サンプル①）による SWNT のものと比較して示す。尚、本測定での蛍光ピーク強度の値の誤差は、最大のピークの蛍光強度に対して 15%である。サンプル④は、原料アルコールとしてエタノールに替えてメタノール（ガス圧力 15Torr）を用いた以外、サンプル①と同様の条件で合成したものである。メタノールを用いて合成した SWNT の蛍光スペクトル（Fig.4.12(a)）では、通常のエタノールを用いた SWNT の蛍光スペクトルと比較して、明らかに励起波長、発光波長共に長波長側の蛍光ピークの蛍光強度が大きくなっていることがわかる。Fig.4.13 のカイラリティ分布図に注目すると、メタノールから合成された SWNT の直径分布はエタノールから合成された SWNT の直径分布と比較して直径が大きくなる方向にシフトしていることがわかる。また、エタノールの場合にはカイラリティ分布がカイラル角 30 度に近い側に偏っているが、メタノールの場合には

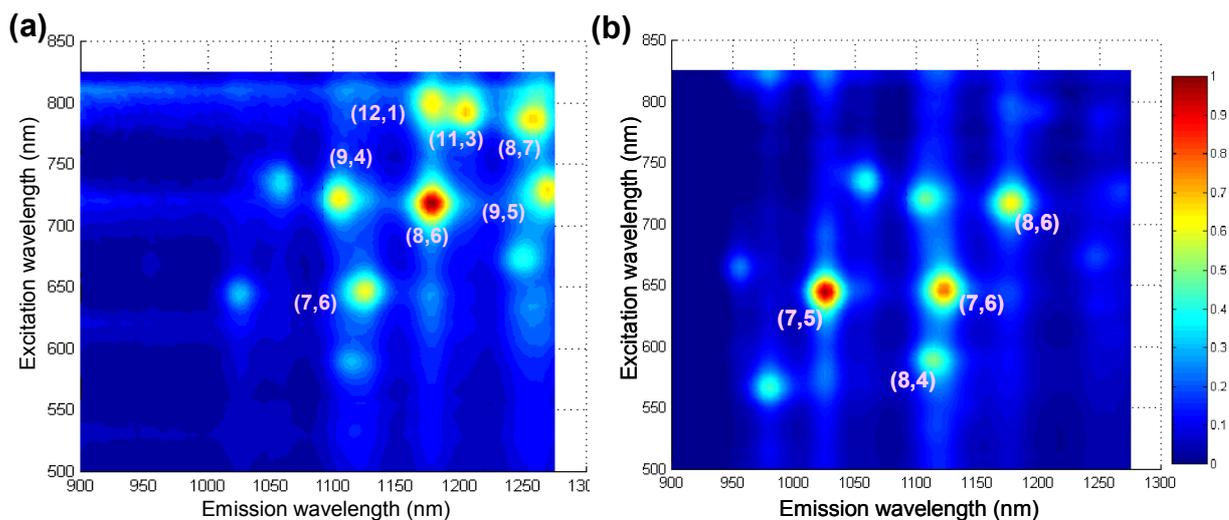


Fig.4.12 Contour plots of normalized fluorescence intensities for (a) sample④ (methanol CCVD sample) and (b) sample① (ethanol, standard sample).

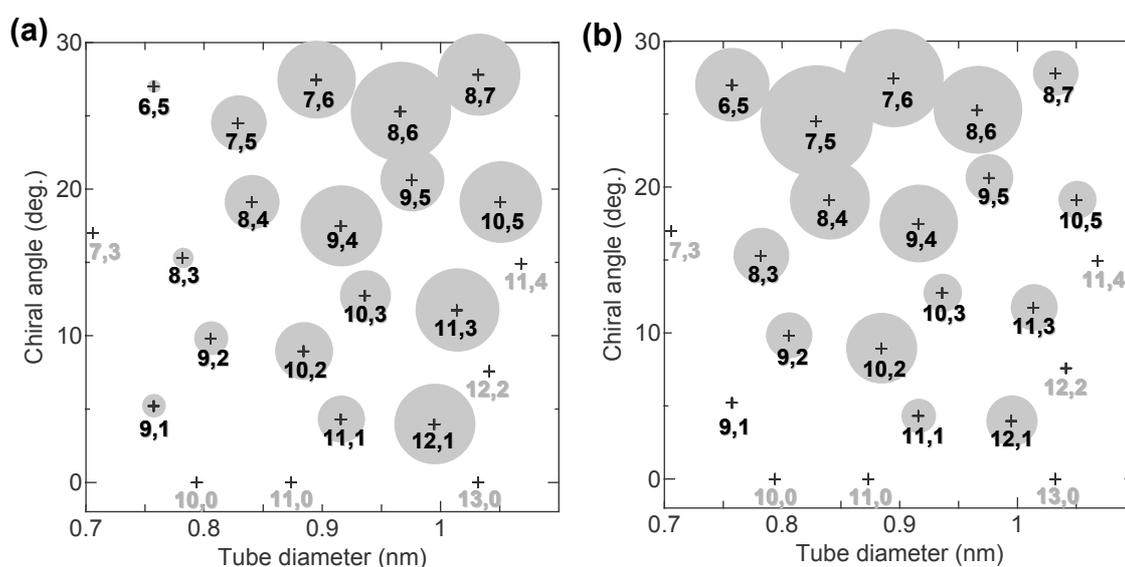


Fig.4.13 Diameter and chiral angle distribution of (a) sample③ (catalyst:Co 5wt%) and (b) sample① (Fe/Co 2.5wt%, standard sample) where the area of the circle at each chiral point denotes fractional intensity of fluorescence.

多少の偏りはあるものの、ほぼ満遍なく様々なカイラリティのSWNTが存在していることがわかる。これら2つのSWNTサンプルについては、原料ガス以外のSWNT生成パラメータは全く同等であり、使用した触媒金属も、両方ともゼオライト担持のFe/Co2.5wt%触媒である。しかし、生成されたSWNTについては、直径分布もカイラリティ分布も全く異なるものになっており、この結果は、合成されるSWNTの直径やカイラリティ分布が、原料ガスの種類の影響を強く反映する

ことを示唆していると考えられる。

(iv) 光吸収スペクトル, ラマンスペクトルとの比較

Fig.4.14, Fig.4.15 に, アルコール CCVD 法により電気炉温度 850°C 及び 750°C で合成した SWNT サンプル (サンプル①, ②) と HiPco サンプルの, ラマンスペクトルと光吸収スペクトルをそれ

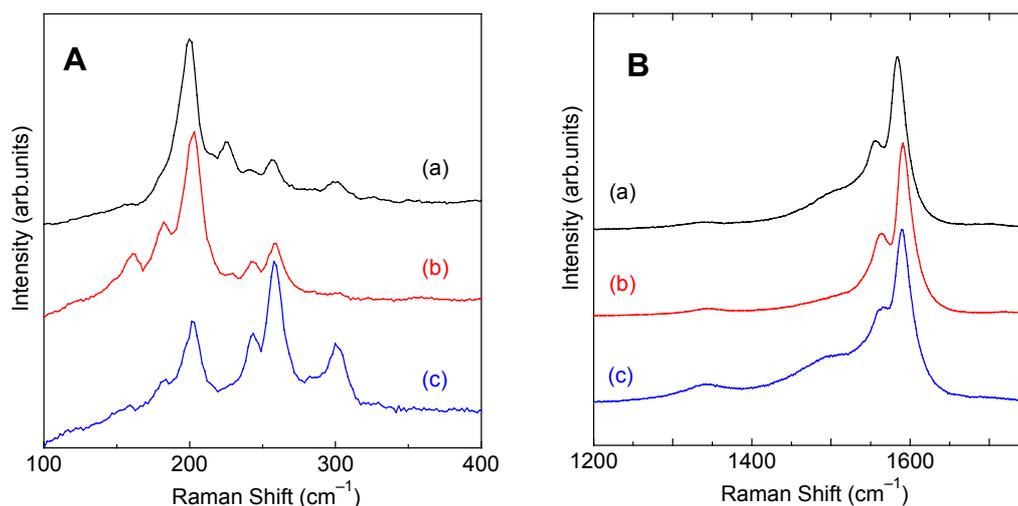


Fig.4.14 Resonant Raman scattering spectra of as-grown SWNTs for (a) HiPco sample, (b) alcohol CCVD sample synthesized at 850°C, (c) alcohol CCVD sample synthesized at 750°C. A: lower frequency range. B: higher frequency range.

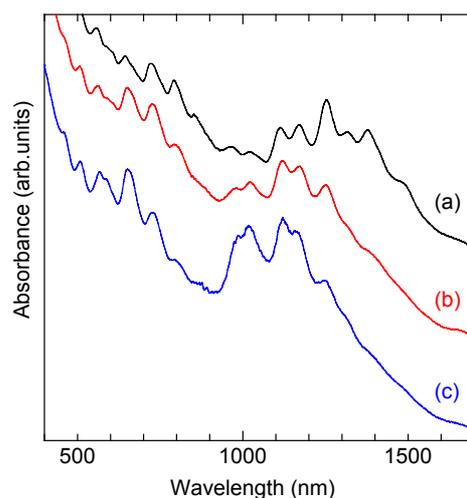


Fig.4.15 Absorption spectra for (a) HiPco sample, (b) alcohol CCVD sample synthesized at 850°C (sample①), (c) alcohol CCVD sample synthesized at 750°C (sample②).

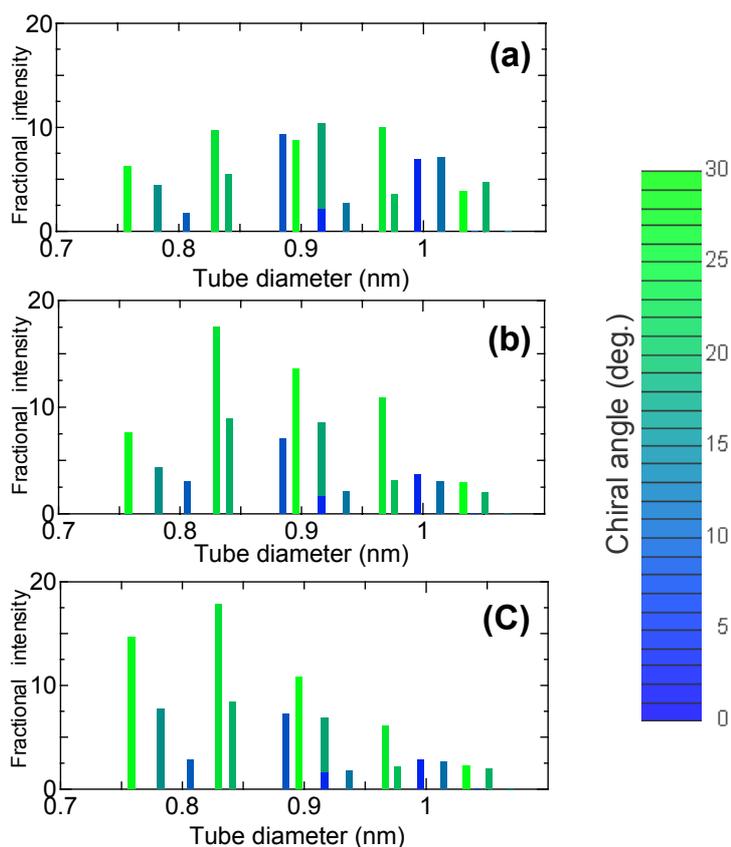


Fig.4.16 Diameter distribution of (a) HiPco sample, (b) alcohol CCVD sample synthesized at 850°C (sample①), (c) alcohol CCVD sample synthesized at 750°C (sample②)

ぞれ示す。また、サンプル①、②及び HiPco サンプルの蛍光ピーク強度を SWNT 直径の関数としてプロットしたグラフを Fig.4.16 に示す。Fig.4.16 では、それぞれの SWNT のカイラル角に関する情報は棒グラフの色として表現されている。光吸収スペクトルにおいては、SWNT の直径分布に従って、サンプル中に細い SWNT が多くなるほど 1300nm 付近の半導体 SWNT による吸収ピークの吸収波長が短波長側にシフトすることが期待される。また、ラマン分光による RBM のスペクトルでは、SWNT の RBM ピークがチューブ直径に反比例することから細い SWNT が多いほど波数の大きい RBM ピークのラマン散乱強度が大きくなることが期待できる。Fig.4.14, Fig.4.15 に示したラマンスペクトル及び光吸収スペクトルとの比較から、サンプル①、②及び HiPco サンプルによる直径分布の変化は、ラマン散乱、光吸収スペクトルにおいても本研究で測定した蛍光スペクトルにおいても定性的に同様の変化を示しており、本研究で測定された蛍光スペクトルが、明らかに SWNT サンプルの直径分布を反映していることがわかる。

## 4.4 考察

### 4.4.1 カイラリティ分布の偏りについて

本研究における一連の測定結果から、アルコール CCVD 法で合成したサンプルは、HiPco サンプルと比較して、メタノールを用いた場合を除いてカイラル角が 30 度に近いタイプの SWNT に偏ったカイラリティ分布をもつことがわかった。合成される SWNT の幾何学構造の決定には、触媒金属微粒子の結晶状態や大きさ、それに合成される SWNT 自体の構造安定性などが非常に重要であると考えられる。まず、HiPco 法とアルコール CCVD 法における触媒金属の状態の違いについては、SWNT の合成時に触媒金属が気相中にとどまった状態であるか、触媒担体に固定された状態であるかといった違いがある。アルコール CCVD 法の場合には、触媒金属は担体であるゼオライト上に固定されており、エタノールを原料として用いた場合には SWNT 生成後も触媒金属はゼオライト上にとどまったままである[17]。従って、HiPco 法の場合と違い、アルコール CCVD 法の場合には SWNT 生成時に触媒金属とゼオライトとの間に何らかの相互作用が働く可能性がある。触媒 CVD 法における触媒担体基板と触媒金属との相互作用に関しては、Hongo ら[56]によるサファイア基板上への SWNT の CVD 合成実験により、サファイア基板と Fe 触媒の相互作用によってサファイア基板の結晶面ごとに SWNT の生成量や直径分布が異なるという報告がなされている。触媒担体との相互作用が SWNT のカイラリティ分布についても影響を与える可能性は十分にあると考えられることから、今後触媒担体による SWNT のカイラリティ分布の違いについて注意深く調査する必要があると思われる。

本研究における SWNT の蛍光測定に関して、カイラリティ分布の偏りについて考える上で特に興味深いのは、メタノールを使用した場合のアルコール CCVD サンプル（サンプル④）の蛍光スペクトルである。メタノールを使用した場合のカイラリティ分布は、同じ触媒金属を用いてエタノールから合成した SWNT の蛍光スペクトルと明らかに異なり、直径の太い SWNT のみの蛍光ピークが観測された。原料ガスとしてメタノールを用いた場合に太い直径の SWNT が合成されるようになることは従来のラマン分光法による分析からも確認されていたが、今回、蛍光スペクトルの測定によって、さらにカイラリティ分布の情報を得ることが出来た。サンプル④のカイラリティ分布図に注目すると、エタノールを原料とした場合に比べて、カイラリティの分布に関する偏りがほとんど無くなっていることがわかる。カイラル角の偏りが触媒担体と触媒金属の相互作用の影響でもたらされるものだと考えると、同じ触媒金属と触媒担体を用いたにも関わらず、全く

異なるカイラリティ分布の説明は難しいように思われる。しかし、アルコール CCVD 法においてメタノールを原料ガスとして用いた場合には、少なからず触媒金属が担体であるゼオライトから外れて SWNT が触媒金属を先端として成長する“先端成長モード”で成長する可能性があることが示唆されている[57]。従って、メタノールから合成した SWNT については、ゼオライト担体から触媒金属が外れることで、触媒金属と担体との相互作用が生じなかったために SWNT のカイラル角分布の偏りが無くなったという可能性は否定できない。

一方、アルコールの種類をエタノールからメタノールにかえたことがカイラリティ分布の偏りを失った本質的な原因であるという解釈とは別の解釈も可能である。ここで、本研究で測定した各サンプルのカイラリティ分布図の右半分、つまりチューブ直径が 0.9nm 以上の SWNT に対応する蛍光ピークのカイラリティ分布に注目すると、実はこの領域の SWNT に関しては、HiPco サンプルに関してもアルコール CCVD サンプルについてもカイラル角の偏りはほとんど見られないことがわかる。例えば、直径が 1nm 付近のカイラル指数 (8,7), (10,5), (11,3), (12,1) の SWNT については、何れの蛍光ピークについてもそれぞれの蛍光強度はほぼ同じであり、ほとんどカイラル角による偏りは見られない。それに比べて、直径が 0.76nm である 2 種類の SWNT (6,5) と (9,1) については、メタノールの場合以外、どのサンプルの蛍光スペクトルにおいても、圧倒的に (6,5) に対応するピークの蛍光強度が大きくなっている。メタノールの場合は直径 0.75nm 付近にはほとんどピークが存在しないため、この 2 種類のピーク強度の比較は誤差の範囲内であり議論できない。このように、今回の測定の範囲では、チューブ直径がおおよそ 0.8nm 以下の SWNT に関してはカイラル角の偏りが確認できたが、チューブ直径が 1nm 程度の比較的太い SWNT 同士の比較では、カイラル角の偏りは確認できなかった。このことから、一般的に直径の小さい SWNT のカイラリティ分布についてはカイラル角が 30 度に近いニア-アームチェア型の SWNT が生成しやすく、直径がある程度大きいナノチューブについては、特にそのような選択性が生じない可能性があると考えられる。この仮説の立場から考えると、メタノールを用いたアルコール CCVD 法によって合成された SWNT サンプルや HiPco サンプルのカイラル角の偏りの無さと、通常アルコール CCVD 法のサンプルのカイラル角の偏りは主にそれらの SWNT サンプルの直径分布の違いによるということになる。

カイラル角が 30 度のアームチェア型の SWNT の方がより生成されやすいという議論は、SWNT 研究の初期のころからたびたび行われて来ている[58, 5, 59]。Saito らは、カーボンナノチューブ発見の翌年の論文[58]で、SWNT の初期成長核である半球状構造、すなわちフラーレンキャップが作られる際に、炭素原子の構成する 5 員環の位置がキャップ構造の中心部に来ると最も安定

となり、そのようなキャップ構造を延長した構造であるアームチェア型のナノチューブがより自然の好む形であるという予測をしている。また、レーザーオープン法（第一章 1.2.2 参照）における SWNT 収率の高さとチューブ直径の均一性を説明するために Smalley らが提案したスクーターモデル[5]においても、アームチェア型ナノチューブが優先的に生成するとしている。TEM による電子線回折の測定から、アームチェア型の SWNT が多いという報告もなされている[59]。しかし、初期の実験や観察には不明瞭な点も多く、その後 STM による SWNT 構造の直接観察などにより、一つのカイラリティが特に支配的だということは無く、SWNT サンプル中には様々なカイラリティのナノチューブが混在していることが明らかにされ[60]、現在では実際にどのカイラリティの SWNT が最も多いかということに関しての各研究者の一致した見解は存在しない。

もしも細い SWNT だけにカイラリティ分布の選択性があるとすると、どうして直径が細かい場合にのみそのような選択性は生じるのであろうか？触媒 CVD 法における SWNT の成長機構としては、第一章でも紹介した“ヤムルカモデル” [6]が有名である。この生成機構モデルでは、SWNT の初期生成核として炭素のキャップが形成され、触媒微粒子が小さい場合は SWNT として成長するというモデルである。このような成長機構で SWNT が成長すると考えると、触媒金属の結晶状態と共に、初期生成核として形成されるキャップの形状が成長する SWNT のカイラリティに影響を与える可能性が高いと考えられる。Fig.4.17 に、アルコール CCVD 法により合成された SWNT 先端構造の TEM 像[57]を示す。ここに示した SWNT の先端形状は、何れも直径が比較的太い(1nm 以上)の SWNT 先端の TEM 像の一例であるが、実際の TEM 観察で見つかる SWNT の先端形状は、フラーレン半球状のもの以外にも、円錐状のものや扁平なものなど様々である。直径の太い SWNT の初期生成核がこのような様々な形をとるのは、おそらく初期生成核のキャップ構造に多くの炭素原子が使われているために、とりうるキャップ構造の種類が非常に多いことによると考えられる。キャップ構造が初期生成核となって SWNT が成長するならば、様々な種類のキャップ構造からは様々なカイラリティの SWNT が成長することになるだろう。それに対して、初期生成

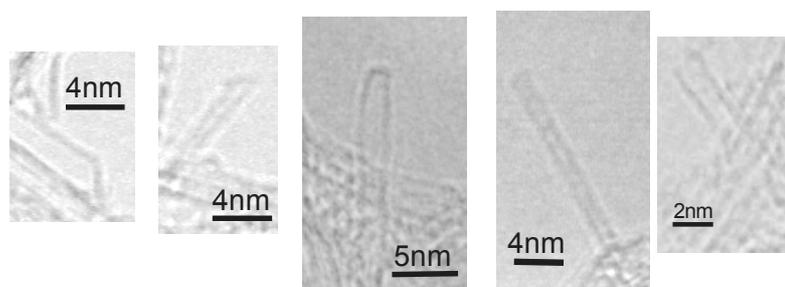


Fig.4.17 TEM images of cap structure of SWNTs synthesized by alcohol CCVD method.

核がフラーレン  $C_{60}$  程度の大きさの場合には、円錐状や扁平なキャップ構造はひずみエネルギーが大きすぎて極めて不安定であり、フラーレン半球状の形をとると考えられる。原子数が少ない場合には、そのようなフラーレン半球状のキャップがとりうる構造は、原子数が多い場合に比べて格段に少なくなる。また、原子数が少ない場合には、フラーレン半球状のキャップ構造はすばやく結合ネットワークを組替えて、最安定状態に移行することは十分可能であろう。その場合には先端のキャップ構造は最安定状態に近い構造、すなわち中央に5員環を配した構造に近づき、その結果アームチェア型に近いカイラリティのSWNTが優先的に成長することになる可能性がある。

キャップ構造以外に、細いチューブと太いチューブで状況が異なるものとして、SWNTの曲率が挙げられる。SWNTのひずみエネルギーは、一般的にナノチューブ直径に反比例することが知られているが[61]、SWNTの直径が細い場合、直径が同じSWNTでもそのカイラリティの違いの影響で、ひずみエネルギーに差が出る可能性がある。このひずみエネルギーの差について検討するために、共同研究者と共に、計算機によるシミュレーションを行った。各カイラリティのチューブに対して、長さが格子ベクトル $T$ に一致する基本長のナノチューブを周期境界条件を満たすように配置し、原子1個あたりのポテンシャルエネルギーを算出した。結合原子間距離 $a_{c-c}=1.452\text{\AA}$ とし、ポテンシャルの算出にはBrennerポテンシャル[62]を用いた。Fig.4.18は、原子1個あたりのポテンシャルを、チューブの直径に対してプロットしたものである。結果としては、2種類のSWNT(9,1)と(6,5)については、全く同じ直径でありながら1炭素原子あたり0.85meVだけ(6,5)のほうが安定であった。それに対して、直径が大きくなるにつれてそのようなカイラリティの違い

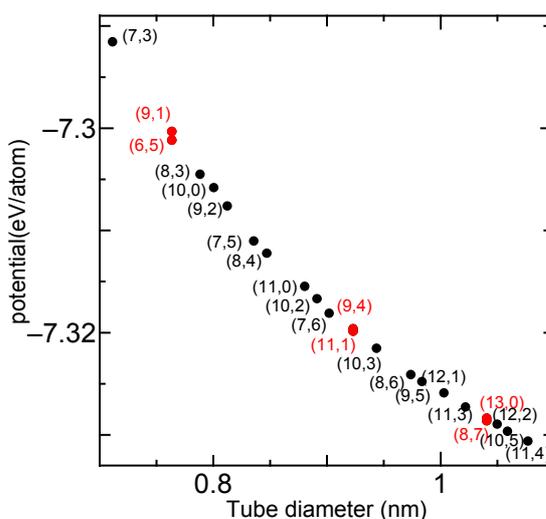


Fig.4.18 Calculated potential energy of each SWNT per one Carbon atom.

によるひずみエネルギーの差は無くなっていく傾向があることが分かった。0.85meV というエネルギー差は決して大きな値とは言えないが、実際の数万個の炭素原子からなる SWNT 全体としてみれば、そのエネルギー差は非常に大きなものとなる。このような細い SWNT に特有の現象も、カイラリティの選択性に関わっている可能性があると考えられる。

更に、ヤムルカモデルのような生成機構を考えた場合、細い SWNT は小さな触媒金属のクラスターから生成するものと思われる。触媒金属クラスターが小さい場合には触媒金属の結晶状態はクラスターが大きい場合に比べて流動的になると考えられる。従って、触媒金属の結晶状態が安定な SWNT が生成するように再配列する可能性もある。

#### 4.4.2 蛍光スペクトルの解釈と量子収率

上記のような考察をする場合に注意しなくてはならない問題として、SWNT の量子収率の問題を考えておく必要がある。これまでの考察は、SWNT の量子収率はカイラリティによらず一定であるという仮定のもとで行っている。しかし、これは現段階で SWNT の量子収率のカイラリティ依存性について何も分かっていないためにそのような仮定を置いているだけであり、実際にはカイラリティ依存性がある可能性は否定できない。従って、もし SWNT の直径が細い場合にはアームチェア型の SWNT に比べてジグザグ型の SWNT の量子収率が極端に低いということがあれば、実際のカイラリティ分布は全く一様であったとしても、本研究で得られたような蛍光スペクトルが観測される可能性がある。ここで、本研究において測定されたサンプルのカイラリティ分布図について、更に詳細な検討を行うことにする。Fig.4.19 は、HiPco サンプル、サンプル①（アルコール CCVD 法によりエタノールから 850°C で合成）、サンプル④（メタノールから生成）の 3 種類のサンプルのカイラリティ分布図について、それぞれのカイラル指数 (n,m) の蛍光ピーク強度に対応する円を、SWNT の種類ごとに 2 通りに分類したものである。水色に色づけされた円は、 $n-m$  を 3 で割った場合に余りが 1 となるチューブ、黄色く色づけされているのが  $n-m$  を 3 で割ったときの余りが 2 となるチューブに対応しており、それぞれのチューブは  $(n-m) \bmod 3=1$  のファミリー及び  $(n-m) \bmod 3=2$  のファミリーと呼ばれる。Fig.4.19 から、蛍光ピークの強度に関して、上記の直径の細いチューブについてのカイラリティの偏りのほかに、 $\bmod 3=1$  のファミリーよりも、全体的に  $\bmod 3=2$  のファミリーの蛍光ピーク強度が大きい傾向があることが確認できる。特に、メタノールから合成されたサンプル④の場合には、測定範囲内で最も直径が太い  $\bmod 3=2$  のファミリーの (12,1), (11,3), (10,5) の系列と、それより直径が細い  $\bmod 3=2$  のファミリーの (10,2), (9,4),

(8,6) の系列のピーク強度が比較的大きいものに対して、直接的には上記の二つの  $\text{mod}3=2$  の系列に挟まれている (11,1), (10,3), (9,5), (8,7) の  $\text{mod}3=1$  の系列では、軒並み蛍光強度が低くなっている。今回用いたカイラリティのアサインが正しいと仮定すると、この結果に対して、主に 2 つの解釈が可能であると思われる。一つ目の解釈は、 $\text{mod}3=1$  のカイラリティの SWNT は、 $\text{mod}3=2$  の SWNT と比較して合成されにくいという解釈であり、もう一つの解釈は、 $\text{mod}3=1$  の SWNT の量子収率が  $\text{mod}3=2$  の SWNT の量子収率よりも劣るという解釈である。今回の測定結果からだけでは、どちらの解釈がより妥当であるかといった議論は出来ないが、 $\text{mod}3=1$  の SWNT と  $\text{mod}3=2$

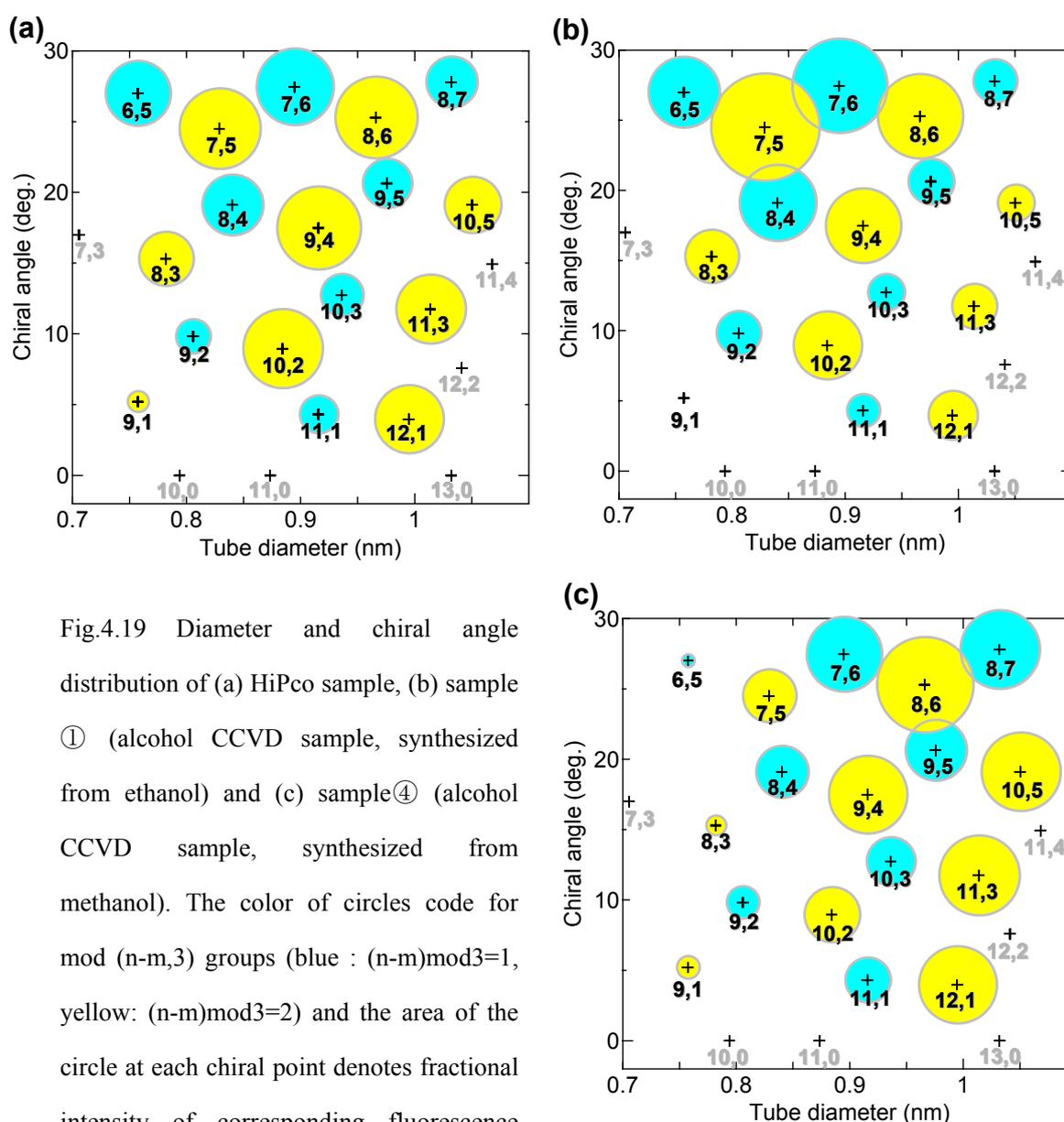


Fig.4.19 Diameter and chiral angle distribution of (a) HiPco sample, (b) sample ① (alcohol CCVD sample, synthesized from ethanol) and (c) sample ④ (alcohol CCVD sample, synthesized from methanol). The color of circles code for  $\text{mod}(n-m,3)$  groups (blue :  $(n-m) \bmod 3 = 1$ , yellow:  $(n-m) \bmod 3 = 2$ ) and the area of the circle at each chiral point denotes fractional intensity of corresponding fluorescence peak.

の SWNT では, Trigonol warping effect [35]と呼ばれる効果によりその電子状態が異なっており, 蛍光発光において,  $\text{mod}3=1$  の SWNT は発光波長/励起波長の比が大きく,  $\text{mod}3=2$  の SWNT は逆に比が小さくなり, 特にジグザグ型に近い SWNT ほどその効果が大きいことが理論的に予測されている. 従って, 物質の電子状態と密接に関わっている量子収率がこれらの SWNT ファミリー間で異なることは十分にありうると考えられる.

このように, SWNT の量子収率が SWNT のカイラリティによって異なる可能性は十分にあり, 直径の細い SWNT についてのみジグザグ型に近い SWNT の量子収率が大きく劣るといいう可能性も否定できない. 従って, 本研究で確認された細い SWNT でのカイラリティ分布の偏りの原因は, SWNT ごとの量子収率の違いであるという解釈も可能である.

#### 4.4.3 SWNT のカイラリティ制御への指針

上記の量子収率の問題や, カイラリティのアサインメントの妥当性についての検討はもちろん今後も継続して調査する必要があるが, 本研究で用いた蛍光ピークのカイラル指数へのアサインメント[52]と, SWNT の量子収率をカイラリティによらず一定とする仮定を認めれば, 本研究において, 直径の細い側の SWNT についてのみカイラリティの選択性が確認されたといえる. この仮定が正しいか否かは現時点では判断できないが, SWNT のカイラリティ制御に関してはこれまでその指針すらほとんど存在しない状態であったことを考えると, ある仮定のもとでの指針であってもその価値は大きいと考えられる. そこで, 今回の研究結果から, 次のような SWNT のカイラリティ制御への指針を提案する. それは, 非常に単純なことであるが, なるべく直径をそろえて直径の細い SWNT のみを選択的に合成するか, 直径の細い SWNT のみを選択的に分離することを目指すというものである. もしも直径が細い SWNT のみを合成するか, 取り出すことが出来れば, おそらくそのカイラリティ分布はアームチェア型 SWNT に近いものが増えると考えられる. カイラリティ制御の究極の目標はカイラル指数を指定した SWNT の合成であるが, 次善策としては, 大量に合成した SWNT の中から, 欲しい SWNT を分離するという手法も有効である. 金属 SWNT と半導体 SWNT の分離に関しては, 化学的な手法を用いて両者の分離が可能であることが示唆されており[63], 直径の細い領域で決まったカイラリティの半導体 SWNT を分離することが出来れば, かなりの精度でカイラリティとバンドギャップのそろった SWNT サンプルを手に入れることが出来るようになるだろう.

## 第 5 章 結論

## 5.1 結論

本研究では、SWNTの幾何学構造の制御の実現を目指して、触媒 CVD 法および近赤外蛍光分光法を用いた研究を行った。

第3章では、触媒 CVD 法を用いて、フラーレン C<sub>60</sub> 及び C<sub>70</sub> からの SWNT 生成を試みた。その結果、実験条件を最適化し、フラーレンの蒸気圧を注意深く制御することで、フラーレン C<sub>60</sub>、C<sub>70</sub> から直径分布の狭い SWNT を生成することに成功した。原料として使用したフラーレンの量が微量であることから、SWNT の生成量自体は少ないが、アルコールから生成した SWNT と比較して、生成された SWNT は細く、直径分布が非常に狭いことがラマン分光分析により確認された。これまで、フラーレンを原料としてカーボンナノチューブを合成するいくつかの試みが行われているが、得られたサンプルの大半は多層カーボンナノチューブ(MWNT)であった。本研究は、CCVD 法の手法を用いてラマン分光法で分析可能な量の SWNT を選択的にフラーレンから生成した初めての成功例であり、従来の触媒金属微粒子の制御による直径制御法に加えて、原料ガスの側からの SWNT の構造制御の可能性を示すものである。また、共同研究者による分子動力学シミュレーションから、フラーレン分子の一部または全ての炭素原子が SWNT 前駆体のキャップ構造を形成することが、生成される SWNT の直径分布の決定に深く関わっていると考察した。

第4章では、近赤外蛍光分光法を用いて、アルコール CCVD 法により様々な条件で合成した SWNT サンプルの蛍光測定を行い、生成条件による蛍光スペクトルの変化が、サンプル中の SWNT についてのラマン分光法及び光吸収による分析と定性的に矛盾が無いことを示した。また、触媒金属として、Co のみを使用するか Fe/Co の2元触媒を使用するかの違いによるカイラリティ分布の変化を調べたが、今回の測定ではそれらの違いは若干の直径分布の違いのみであった。原料ガスの違いによるカイラリティ分布の比較においては、エタノールを用いたアルコール CCVD 法によるサンプルとメタノールを用いた場合のサンプルでは、直径分布もカイラル角分布も大きく異なることが分かった。更に、これらの結果を詳しく分析することで、アルコール CCVD 法、HiPco 法ともに、直径の細い SWNT に関しては、同程度の直径の SWNT 同士で蛍光強度にカイラリティによる偏りがあり、カイラル角がアームチェア型に近い SWNT の蛍光強度が強く、ジグザグ型に近い SWNT の蛍光強度が弱いことが分かった。これらのカイラリティによる偏りは、直径が太い SWNT に関してはほとんど観測できなかった。この結果に対する解釈として、直径の細い SWNT についてはカイラル角がアームチェア型に近い SWNT が優先的に生成されるという解釈と、直径が細いジグザグ型に近い SWNT に関してのみ、蛍光の量子収率が劣る可能性があるという2通り

の解釈を示し、それらについて考察した。また、それぞれの蛍光ピークに割り当てられたカイラル指数  $(n,m)$  について、 $n-m$  を 3 で割った余りによるグループ分けを行うと、 $(n-m) \bmod 3=1$  ( $n-m$  を 3 で割った余りが 1 になる) のファミリーの蛍光強度が、 $(n-m) \bmod 3=2$  ( $n-m$  を 3 で割った余りが 2 になる) のファミリーの蛍光強度よりも全体として劣る傾向があることを示した。最後に、直径の細い SWNT についての蛍光強度のカイラリティによる偏りが、量子収率の違いによるものではなくアームチェア型に近い SWNT の優先的な生成の結果であると仮定した場合のカイラリティ制御に向けた指針として、直径が細い SWNT のみの合成もしくは分離を目指すことを提案した。

## 5.2 今後の課題

本研究では、触媒 CVD 法を用いてフラーレンを原料とした直径分布の狭い SWNT 合成を実現したが、生成量が少なかったために、吸光測定や蛍光測定のために十分な量の SWNT を合成することは出来なかった。今後は、実験装置の改良や生成条件の吟味などにより生成量を増やし、吸光測定や蛍光測定を行うことで、直径だけではなく、フラーレン構造が生成する SWNT のカイラリティに与える影響についての調査が必要である。

アルコール CCVD 法のサンプルについての蛍光測定においては、今後さらに様々な合成法や合成条件で合成された SWNT の蛍光測定を行うとともに、スペクトルのアサインメントや量子収率の問題についての理論、実験両面からの研究や、測定サンプル作成に伴うパラメータについての検討を行う必要がある。本研究では、蛍光測定において様々な興味深い結果を得たが、SWNT の蛍光分光自体が世界でまだ始まったばかりの未熟な技術であり、結果についての完全な理解はできなかった。今後 SWNT の蛍光測定法を、理論、実験両面から洗練されたものにしていく必要がある。本測定手法によるカイラリティ分布測定と結果の解釈が確実に行えるようになれば、SWNT のカイラリティ制御の実現に大きく近づくことになるだろう。

## 謝辞

この修士論文の研究を進めていく過程で、大変多くの方々にお世話になりました。特に、指導教官である東京大学大学院工学系研究科機械工学専攻の丸山茂夫助教授には、研究に関わる全てにおいて熱心で適切なお指導を頂きましたことを深く感謝致します。また庄司正弘教授には、研究会において貴重なご意見を頂きました。どうも有り難うございました。もしも私が庄司丸山研究室に入っていなかったら、特に研究のことなど何も分からなかった私が、博士課程に進学するほどに研究にのめりこむことは無かったことでしょう。学部から修士課程の研究生活を通じて研究の楽しさを知ることが出来たのは、先生方の適切なお指導があったからこそのことだと思います。井上満助手には、実験室設備の設計や頻繁な実験関連の発注に際して大変お世話になりました。また、渡辺誠技官には実験装置に関わる様々なご指導を頂きました。特に第3章の実験装置は、渡辺技官のご指導なくしてはありえなかったものです。渡辺美和子秘書には、学会出席の際の手続きに際して大変お世話になりました。どうも有り難うございました。研究生活に関しては、学部時代にナノチューブ研究の基礎から教えていただき、現在もお世話になりつづけている河野さん、研究の楽しさを教えていただいた小島さん、研究室配属当初から、今も共同研究者としてお世話になりつづけている千足さんに研究生活の最初に出会えたことは、大変な幸運であったと思います。また、村上さんにはその研究への情熱と厳しさから多くのものを学ばせて頂いています。皆さんどうも有り難うございました。木村博士には、いつも計算機関係の相談に快く乗っていただきました。井上修平博士には、液体窒素の管理について教えていただき、蛍光測定のことまで常に気を配っていただき大変お世話になりました。崔さんからは、夜昼無く研究に打ち込む研究に対する姿勢を学びました。渋谷さんには、いつも研究についての相談に乗っていただき、些細な質問にもきちんと耳を傾けて親身になって指導して頂きました。また、計算機関連のトラブルの度に、自分の計算機に関する能力不足をサポートして頂きました。手島さん、五十嵐君にも、計算機関連のことでずいぶんお世話になりました。この修士論文の計算機シミュレーションの部分は、渋谷さんと五十嵐君の力なくしてはありえなかったものです。皆さんには大変深く感謝しています。丸山研の同期の小川君、谷口君、庄司研の丹下君、石川君、湯浅君とは、時にわいわいふざけながら、時には真剣に研究やその他のことについて話し合いました。特に丹下君には、研究分野が異なるにもかかわらず、様々な研究上の議論を交わし、その独特の洞察力による指摘は、時にこの修士論文の研究の進展に大いに役立ちました。量子力学ゼミにおける仲間たちとの議論は、自らの量子力学に対する理解を大きく前進させてくれました。皆さんと同じ研究室

で若い時期の貴重な 2 年間（これを書いている時点ではまだ 1.5 年ですが）を楽しく過ごせたことは非常に幸運であったと思います。どうも有り難う！そして、第 3 章の実験のパートナーであった枝村君は、なかなか実験がうまくいかない時期に、まさに 24 時間耐久レースのような状況とともに実験を行ってくれました。第 3 章の結果は、枝村君なくしてはありえなかったものです。第 4 章の実験のパートナーである林田君は、まだ研究室に配属されて間もない 4 年生にも関わらず、日曜日にまで実験を行ってくれました。この論文は 2 人がいなかったら絶対にありえません。この修士論文の完成にあたって、2 人には本当に感謝しています。M1 の吉永“隊長”，庄司研究室の Surapong さん，そして卒業されていった先輩方にも，同じ研究室での研究生活において大変お世話になりました。どうも有り難うございます。最後に，ラマン分光装置に関してはセキテクノトロンの須納瀬さん，蛍光分光装置に関しては，Horiba JY の馬場さん，濱上さん，TEM 観察に関しては超高压電子顕微鏡室の綱川さん，掛川さん，伊藤さん，岩本さんに大変お世話になりました。皆さんどうも有り難うございました。

## 付録 蛍光スペクトルの補正関数

Fig.A.1 に、第4章 4.2.2 で説明した補正関数のグラフをそれぞれ示す。

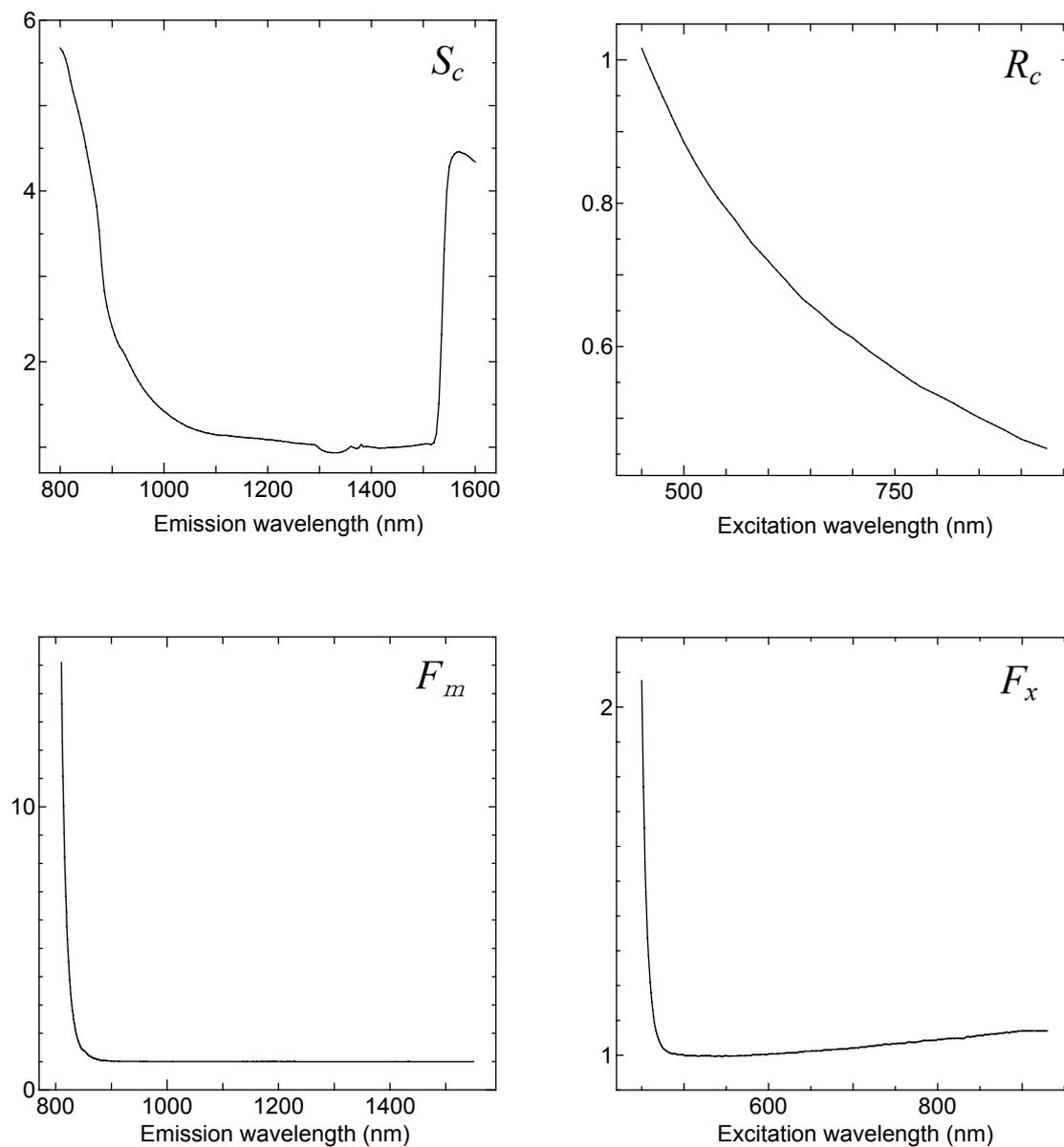


Fig.A.1 Correction functions

## 参考文献

- [1] S. Iijima, *Nature*, **352**, (1991) 56.
- [2] S. Iijima, T. Ichihara, *Nature* **363** (1993) 603.
- [3] 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).
- [4] C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. L. de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee and J. E. Fisher, *Nature*, **388** (1997) 756.
- [5] 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 and R. E. Smalley, *Science*, **273** (1996) 483.
- [6] H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert and R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **260** (1996) 471.
- [7] J. H. Hafner, M. J. Bronikowski, B. R. Azamian, P. Nikolaev, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, K. A. Smith and R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **296** (1998) 195.
- [8] H.M. Cheng, F. Li, X. Sun, S.D.M. Brown, M.A. Pimenta, A. Marucci, G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus, *Chem. Phys. Lett.*, **289** (1998) 602 .
- [9] Y. Li, W. Kim, Y. Zhang, M. Rolandi, D. Wang and H. Dai, *J. Phys. Chem. B*, **105** (2001) 11424 .
- [10] J.-F. Colomer, J.-M. Benoit, C. Stephan, S. Lefrant, G. Van Tendeloo and J. B. Nagy, *Chem. Phys. Lett.*, **345** (2001) 11.
- [11] S. Tang, Z. Zhong, Z. Xiong, L. Sun, L. Liu, J. Lin, Z. X. Shen and K. L. Tan, *Chem. Phys. Lett.*, **350** (2001) 19.
- [12] P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith and R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **313** (1999) 91.
- [13] M. J. Bronikowski, P. A. Willis, D. T. Colbert, K. A. Smith and R. E. Smalley, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **19** (2001)1800.
- [14] W. E. Alvarez, B. Kitiyanan, A. Borgna and D. E. Resasco, *Carbon*, **39** (2001) 547.
- [15] B. Zheng, Y. Li and J. Liu, *Appl. Phys. A*, **74** (2002) 345
- [16] M. Endo, K. Takeuchi, K. Kobori, K. Takahashi, H. W. Kroto and A. Sarkar, *Carbon*, **33** (1995) 873.
- [17] S. Maruyama, R. Kojima, S. Chiashi, Y. Miyauchi and M. Kohno, *Chem. Phys. Lett.*, **360**, (2002) 229.
- [18] K. Mukhopadhyay, A. Koshio, N. Tanaka, H. Shinohara, *Jpn. J. Appl. Phys.* 37 (1998) L1257.
- [19] K. Mukhopadhyay, A. Koshio, T. Sugai, N. Tanaka, H. Shinohara, Z. Konya, J. B. Nagy, *Chem. Phys.*

*Lett.* 303 (1999) 117.

- [20] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, Y. Ohtsuka, R. Sen, S. Suzuki and Y. Achiba, *Carbon*, **38** (2000)1691.
- [21] S. Bandow, S. Asaka, Y. Saito, A.M. Rao, L. Grigorian, E., Richter, P.C. Eklund, *Phys. Rev. Lett.*, **80** (1998)3779.
- [22] F. Kokai, K. Takahashi, M. Yudasaka, and S. Iijima, *J. Phys. Chem. B*, **104** (2000) 6777.
- [23] R. Sen, Y. Ohtsuka, T. Ishigaki, D. Kasuya, S. Suzuki, H. Kataura, and Y. Achiba, *Chem. Phys. Lett.* **332** (2000) 467.
- [24] C. D. Scott, S. Arepalli, P. Nikolaev and R. E. Smalley, *Appl. Phys. A*, **72** (2001) 573.
- [25] M. Yudasaka, R. Yamada, N. Sensui, T. Wilkins, T. Ichihashi, and S. Iijima, *J. Phys. Chem. B*, **103** (1999) 6224.
- [26] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Ph. Avouris (Eds.), *Carbon Nanotubes Synthesis, Structure, Properties and Applications*, Springer (2001).
- [27] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umez, S. Suzuki, Y. Ohtsuka and Y. Achiba, *Synth. Met.* **103** (1999) 2555.
- [28] 北森武彦・宮村一夫 (共著), *分析化学II 分光分析*, 丸善 (2002).
- [29] U-3500/U-4000 型自記分光光度計取扱説明書, Hitachi.Ltd. (1996).
- [30] J. Chen, M. A. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A. M. Rao, P. C. Eklund, R.C. Haddon, *Science*, **282** (1998) 95.
- [31] 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** (2002) 593.
- [32] 濱口 宏夫, 平川 暁子, “ラマン分光”, 学会出版センター 1988.
- [33] 大成 誠之助, “固体スペクトロスコピー”, 裳華房 1994.
- [34] 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** (1997) 187-191.
- [35] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **61** (2000) 2981-2990.
- [36] A. Jorio, R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001) 1118-1121.
- [37] 日本表面科学会編, *表面分析技術選書 透過型電子顕微鏡*, 丸善 (1999).

- [38] Y. Zhang, S. Iijima, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 3087.
- [39] L.P. Biró, R. Ehlich, R. Tellgmann, A. Gromov, N. Krawez, M. Tschaplyguine, M.-M. Pohl, E. Zsoldos, Z. Vértesy, Z.E. Horváth, and E.E.B. Campbell, *Chem. Phys. Lett.* 306 (1999) 155.
- [40] O.A. Nerushev, S. Dittmar, R.-E. Morjan, F. Rohmund, E.E.B. Campbell, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 4145.
- [41] E. Czerwosz, P. Dłużewski, G. Dmowska, R. Nowakowski, E. Starnawska, H. Wronka, *Appl. Surf. Sci.* 141 (1999) 350.
- [42] E. Czerwosz, P. Dłużewski, *Diamond Related Mater.* 9 (2000) 901.
- [43] R.R. Schlittler, J.W. Seo, J.K. Gimzewski, C. Durkan, M.S.M. Saifullah, M.E. Welland, *Science* 292 (2001) 1136.
- [44] M. E. Welland, C. Durkan, M. S. M. Saifullah, J. W. Seo, R. R. Schlittler, J. K. Gimzewski, *Science* 300 (2003) 1236c.
- [45] Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi, S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.* 375 (2003) 53.
- [46] R. Pankajavalli, C. Mallika, O.M. Sreedharan, M. Premila, P. Gopalan, *Thermochemica Acta* 16 (1998) 101.
- [47] R. Saito, A. Grueneis, T. Kimura, A. Jorio, A.G.S. Filho, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, M.A. Pimenta, 58th Annual Meeting JPS 58 (2003) 825.
- [48] A. Grüneis, R. Saito, Ge.G. Samsonidze, T. Kimura, M.A. Pimenta, A. Jorio, A.G.S. Filho, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* 67 (2003) 165402.
- [49] S. Maruyama, Y. Miyauchi, T. Edamura, Y. Igarashi, S. Chiashi, Y. Murakami, *Chem. Phys. Lett.* 375 (2003) 553.
- [50] Y. Shibuta, S. Maruyama, *Physica B* 323 (2002) 187.
- [51] S. Maruyama, Y. Shibuta, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 387 (2002) 87.
- [52] S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley, R. B. Weisman, *Science*, **298** (2002) 2361-2366.
- [53] S. Reich, C. Thomsen, P. Ordejon, *Phys. Rev. B* **65** (2002)155411
- [54] S. Reich, J. Maultzsch, C. Thomsen, P. Ordejo'n, *Phys. Rev. B* **66** (2002) 035412.
- [55] S. M. Bachilo, L. Balzano, J. E. Herrera, F. Pompeo, D. E. Resasco and R. B. Weisman, *J. Am. Chem. Soc. Submitted*
- [56] H. Hongo, M. Yudasaka, T. Ichihashi, F. Nihey, S. Iijima, *Chem. Phys. Lett.*,**361**,(2002) 349.
- [57] 丸山茂夫, 宮内雄平, 千足昇平, 河野正道, 日本機械学会論文集 (B編) 69 卷 680 号 (2003) 918
- [58] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.* **60** (1992) 2204.
- [59] J.M. Cowley, P. Nikolaev, A. Thess, Richard E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **265** (1997) 379.

- [60] T. W. Odom, J-L. Huang, P. Kim, C. M. Lieber, *Nature*, **391** (1998) 62.
- [61] 斎藤弥八, 坂東俊治 (共著), *カーボンナノチューブの基礎*, コロナ社, (1998)
- [62] D. W. Brenner, *Phys. Rev. B*, **42** (1990), 9458-9471.
- [63] D. Chattopadhyay, I. Galeska, and F. Papadimitrakopoulos, *J. Am. Chem. Soc.*, **125** (2003) 3370-3375.

以上

1-98 ページ 完

修士論文

平成 15 年 7 月 22 日 提出

26194 宮内 雄平