

Fig. 2 Raman spectra of HA-SWNTs.

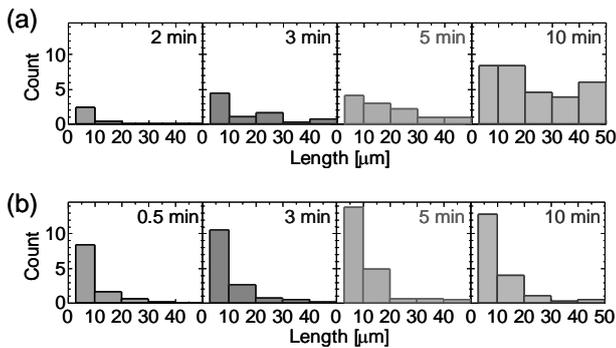


Fig. 3 Length distributions of SWNTs grown at (a) 60 Pa and (b) 1300 Pa.

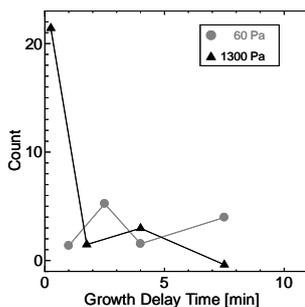


Fig. 4 Growth delay time distributions of SWNTs.

レーザー波長 488 nm で測定したラマンスペクトルを Fig. 2 に示す。また、図中の左上に低波数域の拡大図を示す。水晶基板に由来するピークとともに、SWNT に特有のピークである G-band および RBM が観察されたことから、合成された物質が SWNT であることが確認された。

各サンプルについて、触媒領域に囲まれた部分の水平配向 SWNT の長さ分布を測定した。面積 $500 \mu\text{m}^2$ あたりの水平配向 SWNT の長さ分布の時間変化を Fig. 3 に示す。高压では短時間で多数の SWNT が成長し、その後の変化は小さかった。一方で低压では短時間では SWNT の量は少ないが、徐々に SWNT の数および長さが増加した。

SWNT の成長において、炭素源を導入してから SWNT が成長開始するまでにある程度の成長遅延時間⁷⁾が存在することが知られている。今回は、一定長さ以上の水平配向 SWNT の本数について各合成時間での差分を取ることで SWNT の成長遅延時間を決定した。得られた成長遅延時間の分布を Fig. 3 に示す。高压では成長遅延時間が短い SWNT が支配的であるが、低压では全体的に成長遅延時間が長くなり、成長遅延時間の分布が広いことが分かった。

ここで、成長遅延時間の分布の増大は、隣接する SWNT が同時に成長開始する確率の減少を意味する。隣接する複数の SWNT が同時に成長開始すると SWNT 同士が絡み合いバンドル化が起こる。多数の SWNT によるバンドルは基板との相互作用の影響を低下させて配向成長が起こらず、更に触媒領域中でランダムな方向に成長することで周囲の SWNT の成長を阻害すると考えられる。このことから、炭素源供給

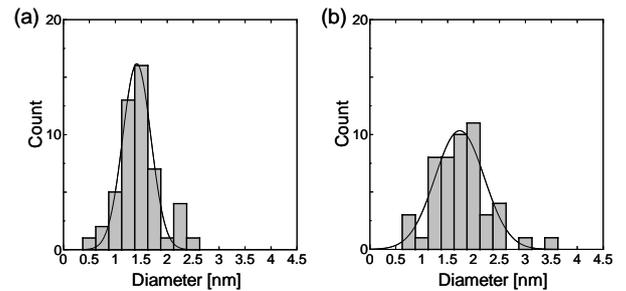


Fig. 5 Diameter distributions of SWNTs grown at (a) 60 Pa and (b) 1300 Pa.

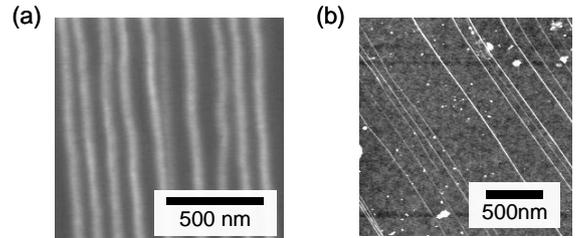


Fig. 6 High magnification (a) SEM and (b) AFM images of HA-SWNTs grown at 60 Pa.

速度の減少による水平配向 SWNT の密度増加は、成長遅延時間の延長によるバンドル化の抑制が原因であるといえる。

基板上での SWNT の配向性は SWNT の直径に依存することが報告されており⁸⁾、配向性の悪化が密度に影響を及ぼす可能性が考えられる。そこで、低压・高压の各条件において合成時間 10 min で合成された SWNT の直径を AFM により測定した。各サンプルで 50 本の SWNT を測定して得られた直径分布を Fig. 5 に示す。平均直径は低压条件において 1.47 nm、高压条件において 1.76 nm であった。ただし、AFM で測定された直径は、バンドル化した SWNT の情報を含み、実際より大きく見積もられている可能性がある。いずれにせよ、今回の各平均直径は先行研究で配向成長の悪化が報告された 2 nm 程度以下であり、直径による SWNT の配向性悪化と密度の低下は生じていないと考えられる。

最後に、低压条件で合成時間 10 min において合成された水平配向 SWNT を SEM, AFM により高倍率で観察した。得られた SEM および AFM 像を Fig. 6 に示す。これらの像では SWNT の密度は 10 本/ μm 程度である。また、AFM 像中での最隣接する 2 本の SWNT 間の距離から、局所的な SWNT 密度は 60 本/ μm 以上となった。この値は先行研究¹⁾の結果と同程度であり、今後、水晶基板の表面処理の最適化を行うことで更なる密度向上が可能だと考えられる。

4. 結論

水晶基板上でアルコール CVD 法により SWNT を合成し、水平配向 SWNT の成長の時間変化を観察した。炭素源供給速度が低い条件では SWNT の成長開始時間が遅延し、成長開始時間の分布が広がるという結果が得られた。炭素源供給速度を下げることで最終的に得られる水平配向 SWNT の密度が向上するが、多数の SWNT の同時成長によるバンドル化を防ぐことが水平配向 SWNT の高密度合成を可能にすると考えられる。

参考文献

- (1) C. Kocabas *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 17879.
- (2) S. J. Kang *et al.*, *Nat. Nanotechnol.*, 2 (2007) 230.
- (3) N. Patil *et al.*, *IEEE Trans. Nanotechnol.*, 8 (2009) 37.
- (4) S. Chiashi *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, in press.
- (5) S. Maruyama *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, 360 (2002) 229.
- (6) L. Jiao *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (2008) 12612.
- (7) M. Lin *et al.*, *Nano Lett.*, 6 (2006) 449.
- (8) X. Liu *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 112 (2008) 15929.