

## 「カーボンナノチューブ・グラフェンの応用研究最前線」, NTS

### 第2章 半導体デバイス開発

#### 2.9. CNT-シリコン太陽電池, 丸山 茂夫 (東京大学/産業技術総合研究所)

太陽電池などの光電変換デバイスにおいて、半導体 SWCNT を光吸収・活性層として用いると、SWCNT の直径を変えて近赤外から可視光の広い範囲の吸収スペクトルをカバーできることに加えて多励起子生成の可能性も示唆されている。ただし、現在のところ SWCNT を光吸収・活性層として用いたデバイスにおいては実用的な変換効率(PCE)が得られていない。この前段階として、金属と半導体が混合した SWCNT のランダム膜が透明導電膜として優れた性能を有すると同時にホール輸送層(電子ブロック層)としての性能をもつことから、実用の可能性が広がっている。SWCNT 膜は容易に転写が可能であるとともにフレキシブルデバイスへの展開も容易である。また、化学的・熱的にも安定なうえ、炭素原子よりなるために、元素戦略的にも有利であり、希少元素のインジウムを用いた ITO(Indium Tin Oxide)の代替としても、次世代の太陽電池応用が期待されている。ここでは、SWCNT 膜としての SWCNT の集合体の作製法によって SWCNT の優れた特性を活かすことが求められる。また、SWCNT 膜を太陽電池デバイスと接合する界面制御技術も大きな課題となる。この節では、CNT-シリコン太陽電池において、これらの課題に向けた取り組みを議論する。また、同様の SWCNT 膜は透明電極およびホール輸送層として他の太陽電池への応用が可能であり、第2章8節の有機薄膜太陽電池に加えて有機・無機ペロブスカイトへの適用についても簡単に紹介する。

##### 2.9.1 CNT-シリコン太陽電池

単結晶シリコンの p-n 接合を用いた太陽電池がもっとも成熟した太陽電池であり、セルの変換効率としては最大 25%が報告されており、Shockley-Queisser 限界の理論効率 27%に迫っている。また、モジュールの変換効率でも 20%近くが実現している<sup>1)</sup>。ただし、単結晶シリコンの材料コストに加えて、高温における拡散ドーピングのコストも大きいことが知られている。低コストで高い変換効率を実現すべく様々な次世代の太陽電池の開発が進んでいるなかで、簡便に作成できる CNT-シリコン太陽電池の可能性が注目されている<sup>2-7)</sup>。最近の6年間で、CNT-シリコン太陽電池の変換効率は、一桁上昇している。ただし、SWCNT の化学ドーピングによって高効率を実現した CNT-シリコン太陽電池は耐久性に問題がある。良く用いられる硝酸(HNO<sub>3</sub>)ドーピングによる太陽電池は、大気中で数時間の間に変換効率が半減してしまうとの報告もある。また、CNT-シリコン太陽電池の動作原理として当初は p 型にドーピングされた CNT と n 型シリコンとの p-n 接合と考えられてきた<sup>8)</sup>。ところが、分光感度特性(IPCE スペクトル)には CNT 由来のピークが現れず<sup>3)</sup>、もっぱらシリコンが吸収・励

起子の生成を担っていることが分かる。また、高効率の CNT-シリコン太陽電池において、金属 CNT と半導体 CNT の混合物を用いていることや、CNT をグラフェンに代えたグラフェン-シリコン太陽電池でも CNT-シリコンに匹敵する変換効率が実現できることが分かっている<sup>9-11)</sup>、これらが、ショットキー接合と考えられるようになってきた<sup>11)</sup>。多くの CNT-シリコン太陽電池は大気中で作成されるために、シリコン表面と CNT の間には自然酸化膜が存在する。この酸化膜の厚さ依存の性能評価によって、p-n 接合かショットキー接合モデルが適切かが判断できると考えられる。通常のショットキー接合モデルであれば、薄い絶縁層を挟むことで、フェルミレベルのピンギングが抑制されて、変換効率の向上が期待される。一方、p-n 接合であれば、一般に絶縁層は障害となる。現在のところ、酸化膜を完全に除去することで変換効率が大幅に向上するとの報告<sup>4)</sup>もあれば、逆に変換効率が低下するとの報告もあり<sup>8)</sup>、明確な結論がでていない。実際には、ナノカーボンのドーピングレベルによって最適な酸化膜厚さが存在する場合と厚さ 0 が最適となる場合がありそうであるが、作動原理の確定にはまだ時間がかかりそうである。

本節では、SWCNT 薄膜の SWCNT の配列構造制御による大気安定な CNT-シリコン太陽電池の開発を紹介する。気相合成の SWCNT を直接フィルターペーパーに堆積するドライデポ法による高性能の透明導電膜を用いることで、比較的容易に高い変換効率を実現できる。一方、垂直配向 SWCNT に水蒸気処理を加えることで自己組織化的に形成されるマイクロハニカム構造を用いると、優れたホール取り出し能力と透明導電性を兼ね添えた薄膜が実現する。マイクロハニカム構造の形成は、水蒸気の凝縮と蒸発によって、多孔ポリマーの作成などに用いられる breath figure 法と類似の原理によると考えられる。このようなマイクロハニカム構造の SWCNT を用いた CNT-シリコン太陽電池では、ドーピングを行わずに、72%の形状因子(Fill factor, FF)が実現している。また、水蒸気処理に供する垂直配向膜の厚さを小さくするとマイクロハニカムのサイズも小さくなる。このような構造を用いることで、透明性と導電性のトレードオフを解消するような薄膜の設計も期待される。

## 2.9.2 ドライデポ法 SWCNT 薄膜による透明導電膜

Aalto 大学の Esko Kauppinen 教授のグループでは、一酸化炭素(CO)を原料ガスとした浮遊触媒気相合成によって高品質の SWCNT 合成を実現するとともに、合成された SWCNT をフィルター紙に直接堆積させるドライデポ法 (dry deposition) によって、バンドルが小さく長い SWCNT によるランダム配向 SWCNT 膜の作成に成功している<sup>12)</sup>。図 1 にその特性を示す<sup>6)</sup>。このサンプルは直径 15 cm のスケールアップ CVD 装置を用いたものであり、880 °C の CVD 反応炉内で、フェロセン蒸気の熱分解によって、鉄ナノ粒子を形成している。4 L/min で加えられた CO が鉄ナノ粒子表面で不均化反応することで SWCNT が成長する。合成された SWCNT は、反応炉下流に設置されたメンブレンフィルタに堆積される。この堆積時間を調整することで SWCNT 薄膜の透明度を制御できる。また、テフロン系のメンブレン

フィルタ上の SWCNT 薄膜は、様々な基板に押し付け、エタノールを滴下するだけで容易に転写できる。この結果、分散溶液を用いる場合に問題となる超音波分散による欠陥導入や界面活性剤の影響のない SWCNT 薄膜が形成できる。図 1(b)に示す走査型電子顕微鏡(SEM)像から、SWCNT バンドルが均一にランダムネットワークを形成していることが分かる。また、図 1(c)に示す典型的なラマン分光結果では、G/D 比が 40 以上となる。SWCNT 薄膜の透過率(波長 550 nm)が、70%, 80%, 90%の薄膜をそれぞれ、TCF70, TCF80, TCF90 と呼ぶ。これらの透過率スペクトルを図 1(d)に示す。

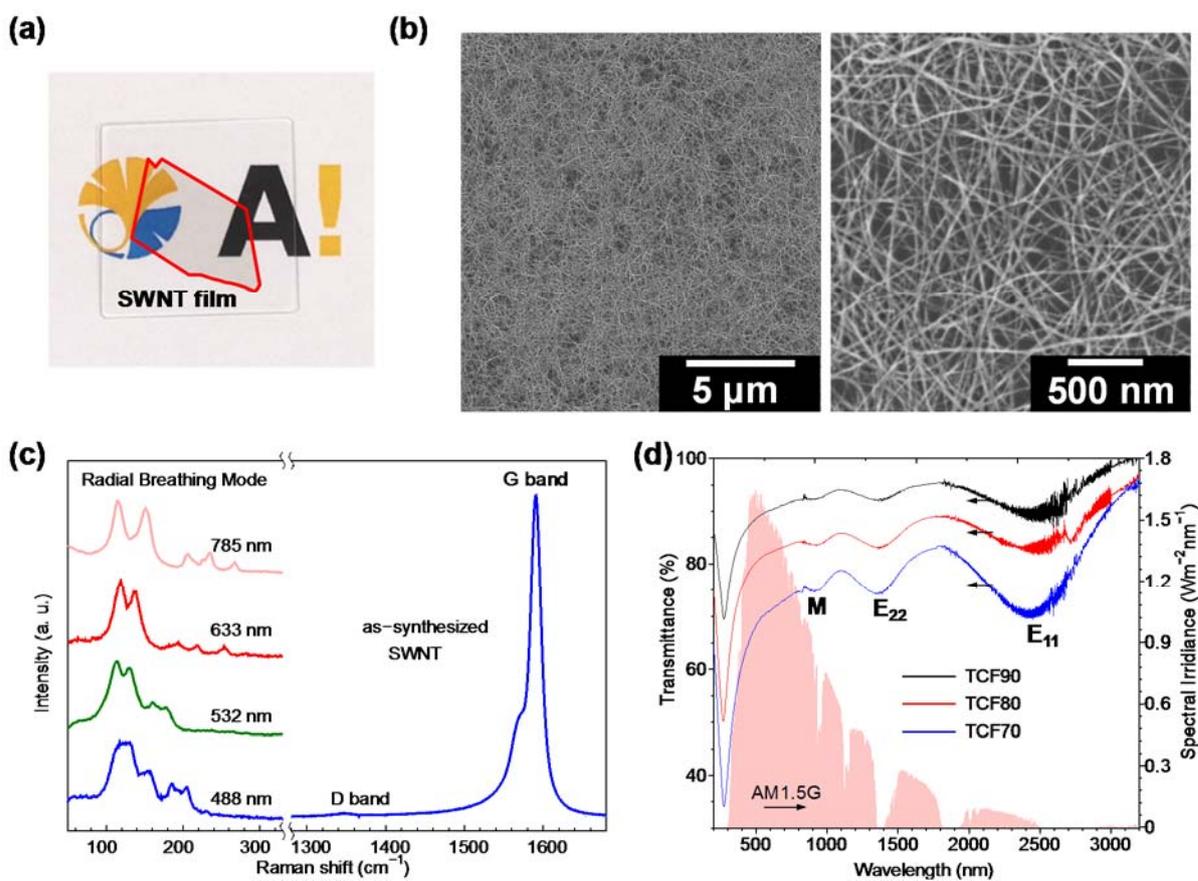


図 1. ドライデポ SWCNT 薄膜の特性<sup>6)</sup>. (a)石英基板上に堆積した SWCNT 薄膜(赤い枠線内), (b) SWCNT 薄膜の SEM 像, (c) SWCNT 薄膜のラマン散乱スペクトル. 励起光波長は、488 nm, 532 nm, 633 nm, 785 nm. 高波数部分は 488nm 励起のスペクトルのみを示す. (d) 透過率スペクトル(TCF70, TCF80, TCF90)と太陽光のスペクトル強度(AM1.5G).

### 2.9.3 マイクロハニカム SWCNT 薄膜による透明導電膜

マイクロハニカム構造 SWCNT 膜の作成例を図 2 に示す。デップコート法によって Co-Mo 触媒を酸化膜付き(100nm)シリコン基板に作成し<sup>13)</sup>、標準的なアルコール CVD 法(1.1.1.1 項参照)によって垂直配向 SWCNT が合成できる。具体的には、デップコート法によって Co-Mo ナノ粒子触媒を作製したシリコン基板あるいは石英基板を石英管に入れ、3%水素を含むアルゴンを流しながら 30 分かけて電気炉で 800 °C まで加熱する。その後、10 分間 800 °C に保持したのちに、1.3kPa のエタノール蒸気を 450 sccm で流す。石英基板を用いた場合には、レーザー吸収法による SWCNT 膜厚のリアルタイム計測も可能であり、レーザーの吸光度と SEM 像での垂直配向 SWCNT の膜厚は容易に校正できる。この合成方法で膜厚 5  $\mu\text{m}$  の垂直配向 SWCNT を酸化膜付きシリコン基板に合成した。また、この垂直配向 SWCNT は、温水に入れると容易にシリコン基板から剥離し、様々な基板への転写ができる<sup>14)</sup>。SWCNT のような低次元材料の自己組織化によって、低コストかつ高収率で様々な 3 次元構造の作成が可能である。以前から、液体の毛管力を用いたナノワイヤや多層 CNT の 3 次元構造の作成技術は良く知られていたが[17]、垂直配向 SWCNT を液体で濡らすとミリメートルスケールの塊になってしまうことが知られていた[18]。SWCNT のマイクロハニカム構造を作成するには孤立分散 SWCNT をアンモニウム脂質で修飾したものを成形するなどの特殊な方法<sup>17)</sup>が必要と考えられてきた。この場合は、分散 SWCNT の作成過程で、SWCNT に欠陥が入ったり、切断されることが問題となる。本研究では、高密度の垂直配向 SWCNT の CVD 合成後に、高温水の蒸気に曝した後に乾かすという極めて簡単な方法で図 2 に示すようなマイクロハニカム構造を実現した<sup>5)</sup>。一様な垂直配向 SWCNT(図 2(b))は、最初の水蒸気暴露によって図 2(c)に示すように、垂直配向が崩壊するとともに、マイクロハニカムのフレーム部分が残る。水蒸気暴露を繰り返すことでマイクロハニカムフレーム以外の部分の SWCNT は基板に張り付くようになり、20 回の繰り返し後には図 2(d)の形状となる。

垂直配向 SWCNT 膜に直径 1 ミリメートルの水滴を接触させる実験では、接触角 $\theta$ が、サンプルによってばらつくものの  $115^\circ \leq \theta \leq 150^\circ$  程度となり、清浄なサンプルでは、超撥水性を示す。清浄な表面での滴状凝縮の初期段階においては少なくとも 1  $\mu\text{m}$  以下の均質な液滴が表面を覆う。おそらくはこれらの微小液滴の合体時にその下の垂直配向 SWCNT を引き寄せるために、配向が乱れていくものと考えられる。垂直配向 SWCNT 膜に一応に引っ張り応力がかかりつつも膜全体の伸びは許されないので大凡膜厚程度のマイクロハニカムパターンが形成されると考えられる。また、繰り返しの蒸気暴露の際には、すでに崩壊した SWCNT 部分のが比較的濡れやすいために、滴状凝縮と合体が選択的に進み、さらに SWCNT が壁面に沿った方向に倒れていくと考えられる。

このような自己組織化によって得られるマイクロハニカム構造の拡大図を図 3(b)に示す。マイクロハニカム部分は高密度の垂直配向 SWCNT の壁であり、マイクロハニカムの中心部では、SWCNT が基板と平行方向でランダムなネットワークとなっている。

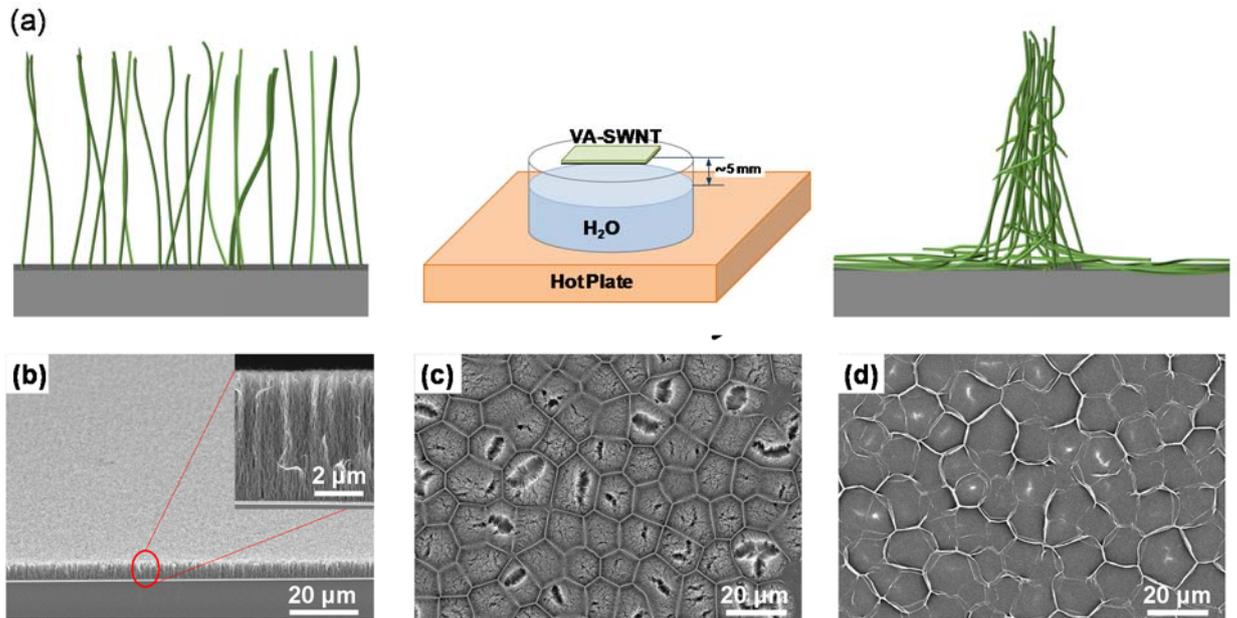


図2 垂直配向 SWCNT の水蒸気処理によるマイクロハニカム構造形成<sup>5)</sup>. (a) 水蒸気処理の概要 (b) 膜高さの一致した垂直配向 SWCNT (c) 1回だけ水蒸気を暴露したのちの SEM 像 (d) 水蒸気暴露を 20 回繰り返した後の安定なマイクロハニカム構造.

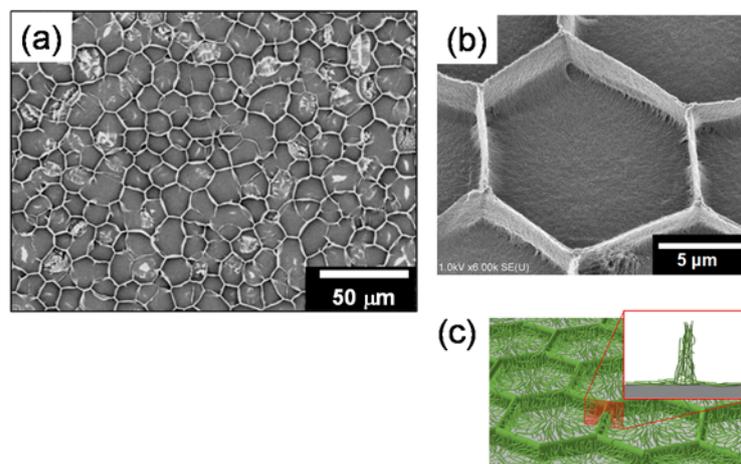


図3 マイクロハニカム構造に自己組織化した SWCNT. (a) 厚さが 5 $\mu\text{m}$  の垂直配向 SWCNT 膜に水蒸気を晒すことで形成されるマイクロハニカム構造の SEM 像, (b) マイクロハニカム構造の高解像 SEM 像, (c) SWCNT マイクロハニカム構造のイメージ図

## 2.9.4 CNT-シリコン太陽電池の作成

図4にCNT-シリコン太陽電池作成の概要を示す。n型のシリコン(抵抗率  $10 \pm 2.5 \Omega \text{ cm}$ , ドーパント濃度約  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , SUMCO)に RCA1 洗浄, 5M の NaOH による酸化膜の除去, RCA2 洗浄を行った後に, 上面に  $3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$  の物理マスクを用いて,  $200 \text{ nm}$  の  $\text{SiO}_2$  絶縁膜と  $50 \text{ nm}$  の Pt をスパッター(ULVAC-RIKO)で蒸着する。下面には,  $10 \text{ nm}$  の Ti と  $50 \text{ nm}$  の Pt を蒸着して電極とした。上面のマスク部分を取り除いて, IPA で洗浄後に SWCNT 膜を転写する。この  $3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$  部分が太陽電池としての開口部になる。この部分でのシリコンの自然酸化膜厚さは, XPS (XPS, PHI 5000 VersaProbe)の測定で見積もったところ  $6 \text{ \AA} \sim 7 \text{ \AA}$  程度である<sup>6)</sup>。実際に SWCNT 膜を転写した後の写真を図4(c)に示す。

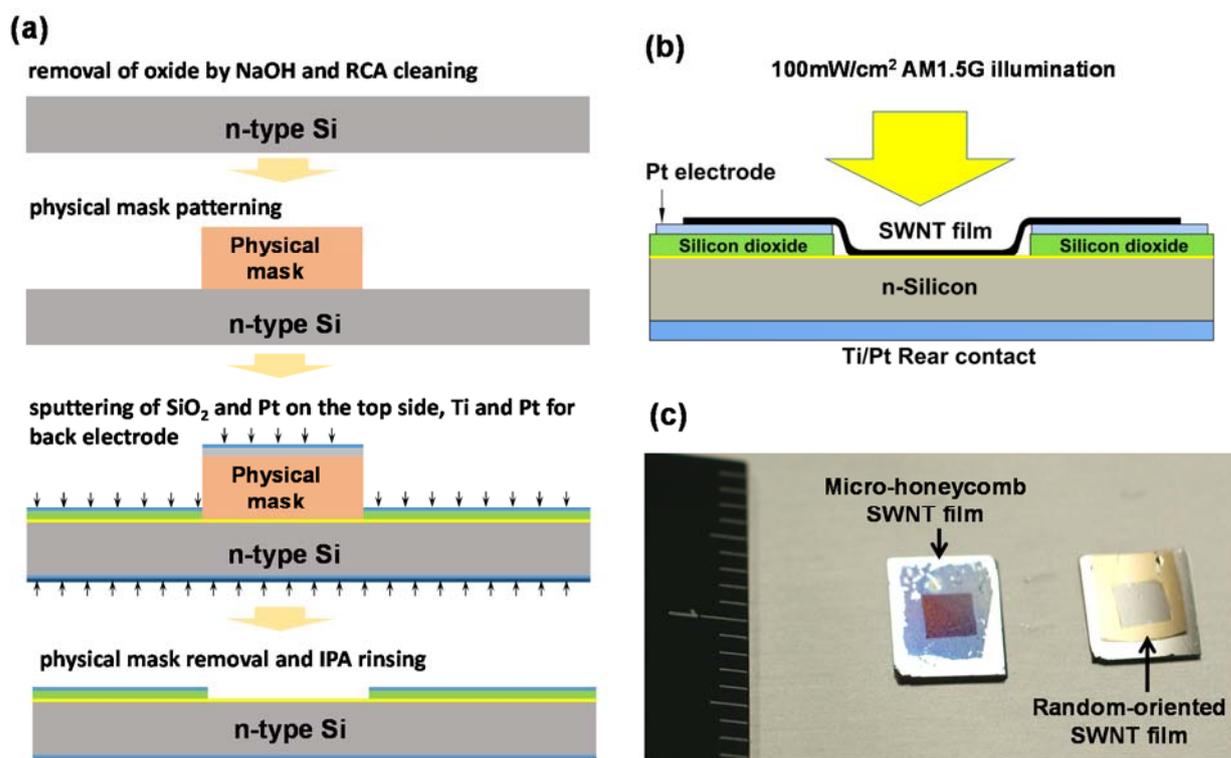


図4 (a) SWCNT-Si 太陽電池用の n 型シリコン基板への電極作成過程 (b) CNT-シリコン太陽電池の概要 (c) 実際に作成した太陽電池の写真 (マイクロハニカム SWCNT 膜とドライデポ SWCNT 膜)

## 2.9.5 ドライデポ SWCNT 膜を用いた CNT-シリコン太陽電池の評価

ドライデポ SWCNT 膜を用いた CNT-シリコン太陽電池にソーラーシミュレーター(PEC-L01, Peccell Technologies)で, AM1.5G 100 mW/cm<sup>2</sup> の照射をしたときの  $J$ - $V$  曲線を図 5(a)に示す. 波長 550 nm での透過率 90%のドライデポ膜(TCF90)を用いた場合の変換効率は, ドーピングを行わないで最大 10.1%が得られている<sup>6)</sup>. この変換効率は硝酸ドーブや金塩ドーブによる従来の SWCNT-シリコン太陽電池に匹敵する<sup>2,4,7)</sup>. ドライデポ SWCNT による優れた変換効率は, SWCNT の結晶性が高く, SWCNT 長が長いこと, シリコンとの良好な接触によると考えられる. さらに図 5(a)に示すように太陽電池の作製後に大気中で 10 カ月放置しても  $J$ - $V$  曲線から劣化は観察されない. 逆に開放電圧  $V_{oc}$  は, わずかに上昇している. これは, 酸素による SWCNT 膜の p 型の自然なドーピングが進んで Fermi 準位が下がり, 内蔵電位が増大していると考えられる<sup>18)</sup>.

PMMA を SWCNT 薄膜表面にスピコートすることで, 反射防止膜効果と若干の p 型ドーピングの効果が期待される<sup>19)</sup>. 図 5(b)に示すように, 短絡電流  $J_{sc}$  とともに開放電圧  $V_{oc}$  も上昇し, 変換効率が, 8.93 % から 11.15 %に上昇した. 大気中で 1 週間放置したのちには, わずかに変換効率が減少している.

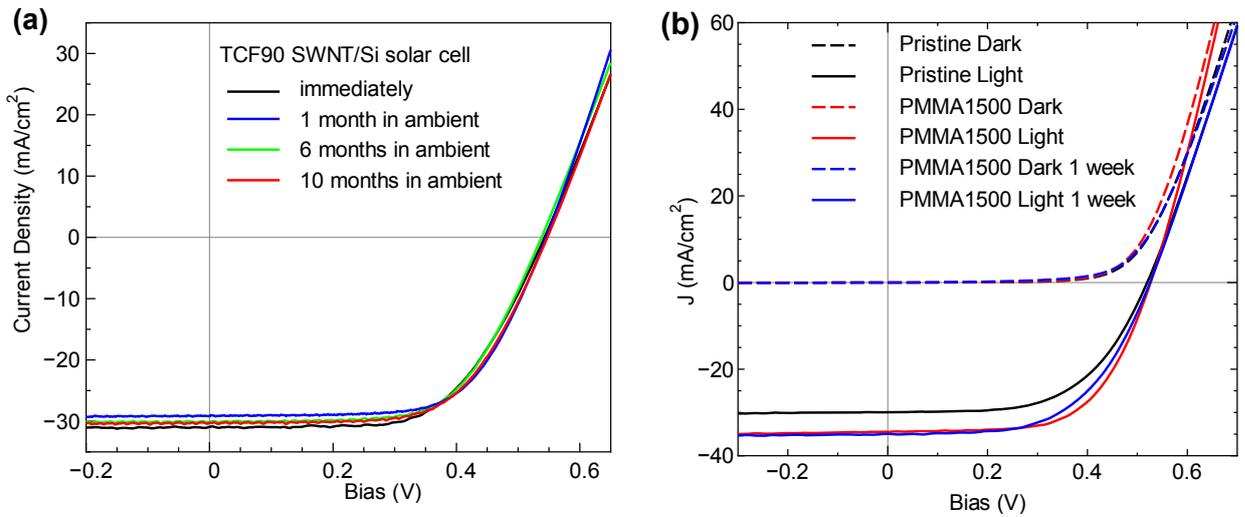


図 5 (a) 透過率 90%のドライデポ SWCNT 膜を用いた時の  $J$ - $V$  曲線の経時変化<sup>19)</sup>. (b) 透過率 90%のドライデポ SWCNT 膜の表面に PMMA コーティングを行った場合.

### 2.9.6 マイクロハニカム SWCNT 膜を用いた CNT-シリコン太陽電池の評価

マイクロハニカム SWCNT 膜を用いることで, ドーピングを行わずに, CNT-シリコン太陽電池として記録的な形状因子(fill factor)72%が実現している (図 6(a))<sup>5)</sup>. また, 暗状態の 0.3 ~ 0.5 mV で測定された理想係数(ideality factor)は, 1.71 となり, 現在までに報告された CNT-

シリコン太陽電池で最小である<sup>5)</sup> (シリコン太陽電池では、1 から 2 程度の値をとり、理想の p-n 接合では 1 となる) . 図 6 の太陽電池の作成直後の変換効率は、5.91%であり、3 週間後には、6.04%に上昇した[7]. 形状因子が大きく、理想係数が 1 に近づいているのはマイクロハニカム中心部がホールの選択的捕集を行うとともに壁部分によって低いシート抵抗が実現しているためと考えられる. さらに、ドーピングの効果を検討するために、2.4 M の硝酸を 120  $\mu\text{L}$  滴下して、ホットプレートで 50  $^{\circ}\text{C}$  に加熱して乾燥させた. この過程でのマイクロハニカム構造に変化は見られなかった. このドーピングで、変換効率は 10.02%に向上し、形状因子もわずかに大きく 73%となった. この時の J-V 曲線を図 6(a)に示す. 開放電圧と短絡電流密度は、それぞれ、0.55V と 25.01  $\text{mA}/\text{cm}^2$  に向上している. ただし、12 時間後には、変換効率が 9.29%まで減少している. 硝酸ドーブによって、600 nm から 1200 nm 部分での透過率は大幅に大きくなり、シート抵抗は 5 分の 1 に減少している<sup>5)</sup>. 硝酸による SWCNT の p ドープによって、シート抵抗が減少することは良く知られている. これと同時に、フェルミレベルが下がり、 $E_{22}$  および  $M_{11}$  の吸収が阻害されて透過率が上昇したと考えられる.

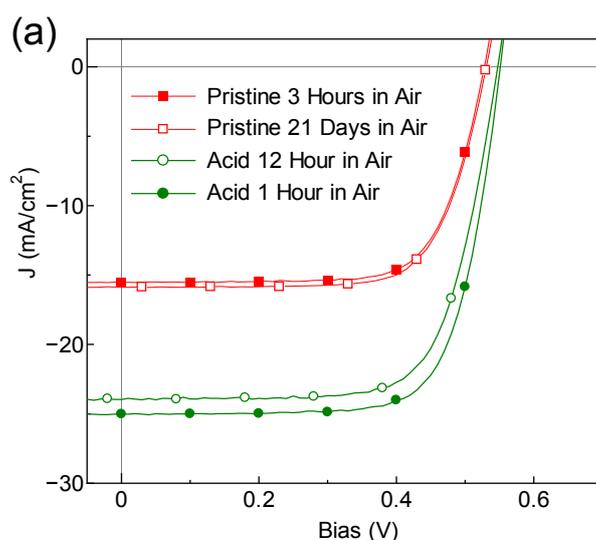


図 6 マイクロハニカム SWCNT 膜を用いた太陽電池の J-V 曲線

垂直配向 SWCNT の膜厚を変化させることでマイクロハニカム平均サイズが変化する<sup>17)</sup>. 膜厚が 5  $\mu\text{m}$  および 2.5  $\mu\text{m}$  の垂直配向 SWCNT を用いたマイクロハニカムを図 7(a)に比較した<sup>17)</sup>. 図 7 に挿入した SEM 像に示すように、マイクロハニカムのサイズはほぼ膜厚に比例して小さくなっている. これらを用いて作成した太陽電池を比較すると、変換効率は、5 $\mu\text{m}$  と 2.5 $\mu\text{m}$  でそれぞれ 6.01%と 8.05%となり、薄い垂直配向 SWCNT を用いて小さなマイ

クロハニカムとする方がより高い変換効率を示す。単純に透過率が向上したためとも考えられるが、図7からわかるように形状因子の低下は見受けられない。マイクロハニカム構造を用いることで、透過率とシート抵抗のトレードオフの関係をある程度解決できる可能性が示されている。

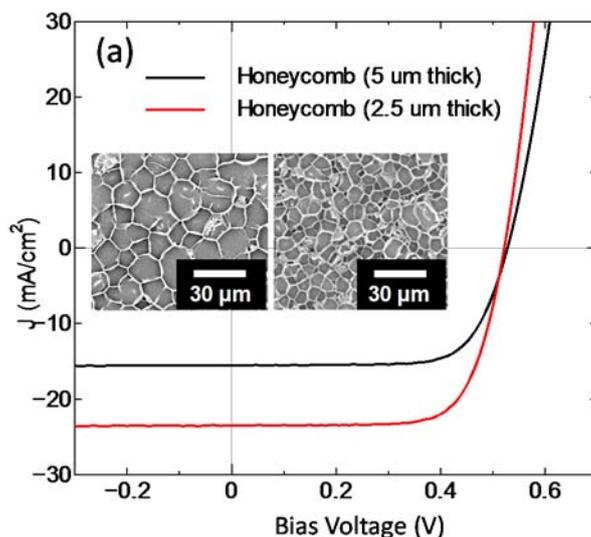


図7 厚さの異なる垂直配向 SWCNT によるマイクロハニカム SWCNT 太陽電池の比較. マイクロハニカム構造の SEM 像と J-V 曲線

### 2.9.7 その他の展開

CNT 薄膜の代わりに高品質のグラフェンを用いたグラフェン-シリコン太陽電池も CNT-シリコン太陽電池と非常に近い特性を示す<sup>17)</sup>。実際にミリメートルスケールの単結晶単層グラフェン<sup>20)</sup>を CNT 薄膜の代わりに用いるとドライデポ薄膜やマイクロハニカム薄膜と同様にドーピングを行わずに 11.37%の変換効率を実現できる<sup>17)</sup>。銅箔上に CVD 合成されたグラフェンに PMMA をスピンコートし、銅箔を塩化鉄溶液で溶解後、洗浄して太陽電池基板に転写する。PMMA 膜はアセトンで除去できるが、転写用の PMMA 膜をそのまま反射防止膜として使うことで、優れた特性が得られている。

ドーブした SWCNT 薄膜が有機薄膜太陽電池のホール輸送層（電子ブロッキング層）兼透明導電膜として、非常に有効であることは、2.8 節で議論された通りである<sup>21,22)</sup>。さらに、有機・無機ハイブリッドペロブスカイト型太陽電池においても有機薄膜太陽電池と同

様に優れたホール輸送層（電子ブロッキング層）兼透明導電膜としての応用が可能である  
23).

## 2.9.8 まとめ

ドライデポの高品質 SWCNT 薄膜, 垂直配向 SWCNT から自己組織的に作成したマイクロハニカム SWCNT 膜, さらに単結晶 CVD グラフェンを用いることによって, 大気中で安定な 10%以上の変換効率のナノカーボン-シリコン太陽電池の作成が可能となっている. さらに, 安定なドーピング技術によって, 高性能な太陽電池の開発が可能となる. これと同時に, これらのナノカーボン薄膜が透明導電膜に加えてホール輸送層（電子ブロッキング層）として優れた機能を有することが明らかとなっている. 金属 SWCNT と半導体 SWCNT の分離を行っていないにも関わらず半導体的な応用の可能性が進んでいる.

## 謝辞

この研究は, JSPS 科研費(25107002, 15H05760)及び, JST 戦略的国際共同研究プログラム (IRENA)の助成を受けたものです.

## 参考文献

- 1) M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta and E. D. Dunlop: *Prog. Photovoltaics: Res. Appl.*, **23**, 805-812 (2015).
- 2) J. Wei, Y. Jia, Q. Shu, Z. Gu, K. Wang, D. Zhuang, G. Zhang, Z. Wang, J. Luo, A. Cao and D. Wu: *Nano Lett.*, **7**, 2317–2321 (2007).
- 3) Y. Jia, A. Cao, X. Bai, Z. Li, L. Zhang, N. Guo, J. Wei, K. Wang, H. Zhu, D. Wu and P. M. Ajayan: *Nano Lett.*, **11**, 1901–1905 (2011).
- 4) Y. Jung, X. Li, N. K. Rajan, A. D. Taylor and M. A. Reed: *Nano Lett.*, **12**, 95–99 (2012).
- 5) K. Cui, T. Chiba, S. Omiya, T. Thurakitseree, P. Zhao, S. Fujii, H. Kataura, E. Einarsson, S. Chiashi and S. Maruyama: *J. Phys. Chem. Lett.*, **4**, 2571-2576 (2013).
- 6) K. Cui, A. S. Anisimov, T. Chiba, S. Fujii, H. Kataura, A. G. Nasibulin, S. Chiashi, E. I. Kauppinen and S. Maruyama: *J. Mater. Chem. A*, **2**, 11311-11318 (2014).
- 7) F. Wang, D. Kozawa, Y. Miyauchi, K. Hiraoka, S. Mouri, Y. Ohno and K. Matsuda: *Nat. Comm.*, **6**, 6305 (2015).
- 8) Y. Jia, J. Wei, K. Wang, A. Cao, Q. Shu, X. Gui, Y. Zhu, D. Zhuang, G. Zhang, B. Ma, L. Wang, W. Liu, Z. Wang, J. Luo and D. Wu: *Adv. Mater.*, **20**, 4594–4598 (2008).

- 9) X. Miao, S. Tongay, M. K. Petterson, K. Berke, A. G. Rinzler, B. R. Appleton and A. F. Hebard: *Nano Lett.*, **12**, 2745–2750 (2012).
- 10) E. Shi, H. Li, L. Yang, L. Zhang, Z. Li, P. Li, Y. Shang, S. Wu, X. Li, J. Wei, K. Wang, H. Zhu, D. Wu, Y. Fang and A. Cao: *Nano Lett.*, **13**, 1776–1781 (2013).
- 11) Y. Song, X. Li, C. Mackin, X. Zhang, W. Fang, T. Palacios, H. Zhu and J. Kong: *Nano Lett.*, **15**, 2104–2110 (2015).
- 12) A. G. Nasibulin, A. Kaskela, K. Mustonen, A. S. Anisimov, V. Ruiz, S. Kivistö, S. Rackauskas, M. Y. Timmermans, M. Pudas, B. Aitchison, M. Kauppinen, D. P. Brown, O. G. Okhotnikov and E. I. Kauppinen: *ACS Nano*, **5**, 3214–3221 (2011).
- 13) Y. Murakami, S. Chiashi, Y. Miyauchi, M. Hu, M. Ogura, T. Okubo and S. Maruyama: *Chem. Phys. Lett.*, **385**, 298–303 (2004).
- 14) Y. Murakami and S. Maruyama: *Chem. Phys. Lett.*, **422**, 575–580, (2006).
- 15) M. De Volder and A. J. Hart: *Angew. Chem., Int. Ed.*, **52**, 2412–2425 (2013).
- 16) D. N. Futaba, K. Hata, T. Yamada, T. Hiraoka, Y. Hayamizu, Y. Kakudate, O. Tanaike, H. Hatori, M. Yumura and S. Iijima: *Nature Mater.*, **5**, 987–994 (2006).
- 17) H. Takamori, T. Fujigaya, Y. Yamaguchi and N. Nakashima: *Adv. Mater.*, **19**, 2535–2539 (2007).
- 18) W. Zhou, J. Vavro, N. M. Nemes, J. E. Fischer, F. Borondics, K. Kamarás and D. B. Tanner: *Phys. Rev. B*, **71**, 205423 (2005).
- 19) K. Cui and S. Maruyama: *IEEE Nanotechnology Magazine*, **10**, 34–41 (2016).
- 20) X. Chen, P. Zhao, R. Xiang, S. Kim, J. Cha, S. Chiashi and S. Maruyama: *Carbon*, **94**, 810–815 (2015).
- 21) I. Jeon, K. Cui, T. Chiba, A. S. Anisimov, A. G. Nasibulin, E. I. Kauppinen, S. Maruyama and Y. Matsuo: *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 7982–7985, (2015).
- 22) I. Jeon, C. Delacou, A. Kaskela, E. I. Kauppinen, S. Maruyama and Y. Matsuo: *Sci. Rep.*, in press (2016).
- 23) I. Jeon, T. Chiba, C. Delacou, Y. Guo, A. Kaskela, O. Reynaud, E. I. Kauppinen, S. Maruyama and Y. Matsuo: *Nano Lett.*, **15**, 6665–6671 (2015).