

単層カーボンナノチューブにおける 合成・材料化プロセスの開発

熊本大学大学院自然科学研究科
産業創造工学専攻マテリアル工学講座
百田 寛

目 次

第1章 序論	
1.1 研究背景	2
1.2 研究目的	3
1.2.1 簡便な単層カーボンナノチューブ合成法開発の目的	4
1.2.2 単層カーボンナノチューブ磁場配向膜作製の目的	5
1.3 カーボンナノチューブについて	5
1.3.1 カーボンナノチューブの種類	5
1.3.2 カーボンナノチューブの合成方法	7
1.3.2.1 アーク放電法	7
1.3.2.2 レーザー蒸発法	8
1.3.2.3 CVD(化学気相成長)法	9
1.3.2.4 アルコール液相法	11
1.3.3 単層カーボンナノチューブの構造表記	13
1.3.4 単層カーボンナノチューブの電子構造	16
1.3.5 単層カーボンナノチューブの光吸収スペクトル	18
参考文献	22
第2章 実験方法	
2.1 単層カーボンナノチューブの簡便な合成方法の開発	26
2.1.1 カーボンナノチューブ合成装置システム	26
2.1.2 加熱体・基板	28
2.1.3 金属触媒	29
2.1.3.1 ゼオライト	29
2.1.3.2 ゼオライトへの金属触媒担持の手順	30
2.1.3.3 基板への金属触媒堆積法	31
2.1.3.4 触媒溶液の調製とディップ・コート法による触媒担持	32
2.1.4 放射温度計を用いた温度測定方法	32
2.1.4.1 放射温度計について	32

2.1.4.2	放射率について	33
2.1.4.3	セラミックヒーターにおける放射率の決定法	33
2.1.4.4	放射温度計の温度補正	34
2.2	分析方法	41
2.2.1	ラマン散乱測定	41
2.2.1.1	ラマン分光法	41
2.2.1.2	顕微ラマン散乱測定	44
2.2.1.3	カーボンナノチューブのラマンスペクトル	46
2.2.2	走査型電子顕微鏡観察	48
2.2.3	透過型電子顕微鏡観察	48
2.3	単層カーボンナノチューブ磁場配向膜の作製	49
2.3.1	単層カーボンナノチューブ試料について	49
2.3.2	単層カーボンナノチューブ分散ゼラチン液の作製	49
2.3.3	分解型試料セルの作製	50
2.3.4	単層カーボンナノチューブ磁場配向膜の作製	52
2.3.5	吸光分光法による単層カーボンナノチューブの配向性の調査	56
2.3.5.1	吸光分光分析法の原理	56
2.3.5.2	顕微吸収測定	57
2.3.5.3	偏光吸収測定	57
2.3.6	偏光ラマン散乱測定	58
2.3.7	単層カーボンナノチューブの配向評価法	59
2.3.7.1	磁場によるチューブ配向の原理	59
2.3.7.2	光学異方性による単層カーボンナノチューブの配向評価	59
	参考文献	62
第3章 単層カーボンナノチューブの簡便な合成法の開発		
3.1	基板及び触媒堆積法について	65
3.2	触媒担持ゼオライトを堆積させたセラミックヒーターを用いた実験	66
3.3	金属基板を用いた実験	71
3.3.1	ディップ・コート法により触媒を堆積させた金属基板を用いた実験	71
3.3.2	ディップ・コート法により触媒担持ゼオライトを堆積させた金属基板を用いた実験	79
3.4	シリコン基板を用いた実験	82
3.4.1	触媒担持ゼオライトを滴下したシリコン基板を用いた実験	82
3.4.2	基板から触媒の剥がれ度合いの調査	87
3.4.3	基板周囲に反応空間を設置した実験	90

(サブマリン式基板加熱法の開発)	
3.4.4 基板周囲に反応空間を設置した実験 その 2	103
(サブマリン式基板加熱法の開発 その 2)	
3.5 小括	111
参考文献	113
 第 4 章 単層カーボンナノチューブ磁場配向膜の作製	
4.1 単層カーボンナノチューブ(HiPco)磁場配向膜の作製	116
4.1.1 単層カーボンナノチューブ(HiPco)分散液の分散度について	116
4.1.2 単層カーボンナノチューブ(HiPco)磁場配向膜について	118
4.1.3 単層カーボンナノチューブ(HiPco)磁場配向膜の偏光吸収測定	120
4.1.4 単層カーボンナノチューブ(HiPco)磁場配向膜の偏光ラマン測定	123
4.1.5 単層カーボンナノチューブ(HiPco)磁場配向膜の配向度について	125
4.2 単層カーボンナノチューブ(CoMoCAT)磁場配向膜の作製	130
4.2.1 単層カーボンナノチューブ(CoMoCAT)磁場配向膜の作製条件	130
4.2.2 単層カーボンナノチューブ(CoMoCAT)分散液の分散度について	130
4.2.3 単層カーボンナノチューブ(CoMoCAT)磁場配向膜の偏光吸収測定	131
4.2.4 単層カーボンナノチューブ(CoMoCAT)磁場配向膜の配向度について	138
4.3 小括	142
参考文献	143
 第 5 章 結 論	146
 謝 辞	

第 1 章

序論

第1章 序論

1.1 研究背景

炭素は、自然科学分野のほとんどにおいて非常に重要な物質である。その構造は、様々な立体構造を持つことが知られており、鉛筆の芯や墨を形成するグラファイトと宝石等の装飾品や工業的にも幅広く用いられているダイヤモンドは同じ炭素から成る同素体ということはあまりに有名な話である。生命科学の分野でも地球上の生命体を構成するタンパク質は炭素を主要素としており、有機化学や薬学の分野で必要不可欠なベンゼン環も炭素から成る物質である。このように炭素という物質は現在、すでに我々の世界において中心的な働きをしており、資源的にも豊富に存在することから今後も益々、様々な機能性を持った新炭素材料の開発が望まれている。

このような背景から膨大な量の炭素についての研究が様々な分野で行われてきた。近年になってさらなる炭素に関する面白い発見は無いだろうと思われていた。そのような雰囲気の中で、1985年、米ライス大学の R. E. Smalley, R. F. Curl, 英サセックス大学の H. E. Kroto の3氏は非常に大きな発見をした。フラーレンの発見である。シアノヘキサトリインやシアノオクタテトラインなどの星間物質の合成を目指していた頃、レーザー蒸発クラスター分子線質量分析装置を用いて、ヘリウムガス中でグラファイトのディスクにレーザーを照射してみると、その装置内に堆積した黒いすすの中に、炭素原子 60 個からなる分子 C_{60} が多く存在することを発見し、20 個の六員環と 12 個の五員環からできた球形の分子を提唱し、その分子をバックミンスターフラーレンと名づけた[1]。その後、1990年に Kratschmer, Huffman らが 100 Torr 前後のヘリウムガスで満たされたガラス容器の中でグラファイト棒を抵抗加熱する方法で多量の C_{60} の合成に成功した[2]。その後改善が重ねられ、Haufler らによってコンタクト・アーク法と呼ばれる効率のよいフラーレンの大量合成法が考案される[3]とともにフラーレンの研究が飛躍的に発展した。 C_{60} の多量合成法が発見された直後の 1990 年末から 1991 年にかけては、ほとんどのフラーレン研究者は C_{60} の生成に熱中していた。しかし、1991 年、NEC 基礎研究所の飯島澄男氏(現 NEC 特別主

席研究員，名城大学理工学部教授，産業技術総合研究所(AIST)ナノチューブ応用研究センター（センター長）はフラーレンの合成後に，アーク放電した炭素電極の陰極側の先端に硬い堆積物が残るのに注目し，これを透過型電子顕微鏡（TEM）で観察することにより，針状・チューブ状の形態を有する多層カーボンナノチューブ（Multi-Walled Carbon Nanotube:以下 MWCNT）を初めて発見した[4][5]．

MWCNT の発見から 2 年後の 1993 年には，飯島と市橋らのグループと，IBM アルマーデン研究所の Bethune らがそれぞれ独立に 1 枚のグラフェンシート（層状物質であるグラファイトの 1 層分だけから成る物質）が円筒状に巻いてできた構造の単層カーボンナノチューブ（Single-Walled Carbon Nanotube:以下 SWCNT）を発見した[6][7]．この時も本来の目的は，コバルト原子を内包した金属内包フラーレンの合成を試みていたが，コバルト原子はフラーレンの内部に取り込まれてコバルト内包フラーレンを形成することなく，かわりにコバルトの超微粒子が SWCNT の触媒として働くことがわかった．このように SWCNT の発見は偶然の産物であったといえる．この発見を機にカーボンナノチューブの研究は一気に世界中に広まっていった．

カーボンナノチューブは，その特異な構造に起因した他の物質には無い様々な興味深い性質を持つ．それは物性物理学の分野などの基礎研究の視点からも非常に面白い現象が期待できる物質であり，また工学的な応用研究という点からも従来の物質では困難とされてきた夢のようなデバイスが開発できるのではないかという期待をもたせてくれる．実際に巻き方によって金属・半導体両方の性質を取ったり，磁場によってバンドギャップが変調したりと，従来の物質では現れることのない面白い現象が報告されている．またナノチューブを用いた超微細トランジスタ，電界ディスプレイ，燃料電池さらには医療分野においても DDS（薬物運搬システム）や遺伝子導入剤などとしても応用が検討されており，その将来展望はますます広がっている．

1.2 研究目的

特異な構造に起因した他の物質には無い優れた特性を持つため，基礎・応用の分野で大きな期待が寄せられているカーボンナノチューブではあるが，現状では実用材料として普及し，多くの人々が利用する段階まではまだ時間がかかると見られている．その理由としてカーボンナノチューブの実用化に向けて未だ 2 つの大きな課題が残っているためである．まず 1 つに，現在，SWCNT はグラム当たり数万円以上というあまりに高価な点である．高品位な SWCNT の合成方法はすでに開発されてはいるが，コスト面においてまだ改良の余地は大いに残されていると言ってよい．もう 1 つはカーボンナノチューブの構造や形態を自在に制御することができないという点である．これは合成段階で直径やグラフェンシ

ートの巻き方(カイラリティ), 長さを制御できないということに加えて, 合成後にも自由に加工し, 制御できないといった問題である. カーボンナノチューブの構造・形態制御においてその方向を一方向に揃えること(配向)は1つの大きな課題である. カーボンナノチューブはナノスケールの1次元構造を有しており, 方向に依存する性質(異方性)が非常に大きい物質であるため, その方向を一方向に配向させる技術開発は実用材料化に必要不可欠である. このように SWCNT の実用化のためには合成法開発と材料化プロセスの開発のどちらの要素も欠かすことができない. そこで本研究では, 低コスト化が期待される簡便で高品位な合成プロセスを開発することと合わせて, SWCNT の配向化プロセスの開発を行い, SWCNT の材料化プロセスを開発することを目的とする. 1.2.1 節に簡便な SWCNT 合成法の開発, 1.2.2 節に SWCNT の配向化プロセスとして SWCNT 磁場配向膜の作製について詳細に述べる.

1.2.1 簡便な単層カーボンナノチューブ合成法開発の目的

これまでカーボンナノチューブは, アーク放電法やレーザー蒸発法, CVD法などの方法で合成されてきた. これらの方法は真空環境を必要とするなどの要因のため, 装置が大掛かりとなり, 合成に要する時間も長くなり, また装置設備費用も高額になってしまう. 2002年にZhangらにより, 真空環境が不要なため, 簡便で安価なカーボンナノチューブの合成法であるアルコール液相法が提唱された[8][9]. この方法では, スパッタ法により鉄触媒を堆積させたシリコン基板をアルコール液中で通電加熱を行うことによって, 真空環境を必要とせずMWCNTの合成に成功した. 近年, 同じくアルコール液相法にて, スパッタ法によってコバルト触媒を1 nmの厚みになるように精密に制御して堆積させたシリコン基板を用いることによって, SWCNTの合成にも成功した[10]. しかし, この液相法には, 触媒と基板が合成段階で剥がれやすいという問題があるため, 基板への触媒堆積法が基板への固定力が強いスパッタ法等の蒸着法に限定されてしまうという欠点がある. SWCNT合成において最も重要な因子である触媒金属に関する条件が, 大きく限定されてしまうということは, 未だ理想のSWCNT合成法を模索している現状においてあまり好ましくない. 液相法を用いてさらなる高品位, 高純度, さらに低コスト化及び量産のための大型化を考えた場合, スパッタ法以外の優れた触媒堆積法を適用する必要に迫られるのは必然である. 現に液相ではなく気相のCVD法において, 非常に優れた触媒堆積・担持法が開発されている. 具体的には, 丸山らはゼオライトを触媒担体として用いる手法を採用することで, また村上らは触媒堆積法としてディップ・コート法を採用することで, それぞれ高純度なSWCNTの合成に成功した[11][12]. これらの基板への触媒堆積・担持法はいずれも蒸着法よりもかなり簡便な装置で済み, 低コストで済むという利点がある. そこで本研究では, 従来のアルコ

ール液相法を改良し、蒸着法以外の優れた触媒堆積・担持法が適用可能な低コスト化が期待される簡便で高品位なSWCNT合成プロセスの開発を目的とする。

1.2.2 単層カーボンナノチューブ磁場配向膜作製の目的

電子的、光学的性質を利用した実用素材として期待されている SWCNT の基礎物性の解明とデバイス等への応用を考えた場合、SWCNT が孤立分散した状態で高配向した薄膜の作製が望まれる。SWCNT の配向制御に対して、SWCNT が強い磁気異方性をもつため、磁場印加は非常に有力な実験手法である [13]。磁場配向法以外にも SWCNT の配向方法としてよく知られている手法として延伸配向法があるが、延伸配向法は分散度、配向度が良いが、マトリックス材が制限されてしまい、また膜厚が不均一という問題点がある。磁場配向法は、強力なマグネットを必要とするが、分散度も良く、マトリックス材としての選択肢も多く、膜厚も均一で優れた配向法であると言える。また光物性研究への活用等を考えた場合、膜厚が均一な膜を作製できる点は非常に好都合である。そこで我々は磁場配向法を採用し、これまでに SWCNT をゼラチンに分散させて、15 T の磁場中でゾルーゲル化させると無磁場にしてもゲル中で SWCNT の配向性が保持されることを見いだしてきた [14]。また、磁場配向 SWCNT 分散ゲルを無磁場下において乾燥させて膜(ゼツカン膜)としてもその配向性が保持されることがわかった [15]。これにより時間のかかる膜の乾燥過程中に磁場を印加する必要がなくなり、磁場発生使用時間を大幅に短縮できるため、運転時間に制限のあるハイブリッドマグネットへの適用が可能となった。しかし、これまで我々の研究において、水平方向に磁場を発生する横型マグネットを用いて実験を行ってきた。ハイブリッドマグネットは鉛直方向に磁場を発生するため、我々が従来使用していた平型セルは適用できない。そこで本研究では、ゾルーゲル後に分解できる石英セルを考案することにより、最大 28 T の強磁場を印加して配向度を高めた SWCNT 配向ゼツカン膜の作製を行い、その配向度を光学異方性等によって評価した。

1.3 カーボンナノチューブについて

1.3.1 カーボンナノチューブの種類

カーボンナノチューブは、グラフェンシートをナノメートルサイズの直径で丸めた炭素原子のみから成る円筒状の 1 次元的構造を有する物質である。1991 年に MWCNT、1993

年に SWCNT が発見されて以来、実用化を目指し理論と実験の両面で様々な研究が世界中で活発に行われている。

Fig. 1.1 に代表的なカーボンナノチューブ(a)SWCNT, (b)MWCNT, (c)2 層カーボンナノチューブ (Double-walled carbon nanotube, 以下 DWCNT), (d)バンドルチューブの模式図を示す。(b), (c), (d)に見られる円筒は、重なり合う原子構造を簡潔に表現する為の便宜的描写であり、1つ1つがナノチューブを表している。(a)に示す SWCNT は、 sp^2 混成軌道で炭素同士が強く結合した円筒状の 1 次元物質として、最も単純な原子構造である。カーボンナノチューブに関する実験的、理論的研究全般において、最適な対象物質であり、応用面でも特異な光学的、電子的特性を利用した機能性材料やデバイスへの実用化が期待されている。(b)に示す MWCNT は、木の年輪のようにグラファイトを 1 層以上巻いた原子構造をとっており、SWCNT よりも機械的強度が高く耐久性に優れている為、プラスチックに混ぜて強度を高める分散材や、鉄鋼にかわるコンクリート内の構造用材料としての利用が考えられる。(c)に示す DWCNT は、多層の耐久性と単層のしなやかさを兼ね揃え、定しきい値電圧、長寿命の両方を有する為、電界電子放出特性を活かしたエミッター材料への応用研究が進められている。(d)に示すようにカーボンナノチューブ同士は、面間の引力によって容易に“バンドル”と呼ばれる束状の凝集体を形成する。チューブがバンドルを形成すると、チューブ同士の相互作用により、1 本のナノチューブの電子状態が緩和された電子帯構造となる。カーボンナノチューブの応用を考えた時、チューブの孤立配向及びバンドル配向に関する光学的、電子的性質の解明が必要不可欠となる。

実用素材として注目される理由の 1 つとして、同一元素でありながら、金属ナノチューブと半導体ナノチューブの両方が存在する事も挙げられる。1.3.3 に詳しく述べるように、カーボンナノチューブの原子構造は、グラフェンシートを円筒状に巻いたものであり、螺旋度（カイラリティ）と呼ばれる指数(n , m)で表記される。そして電子状態は、指数(n , m)と上述した単層、多層、バンドルの何れになるかで決定される。(1.3.4 参照)

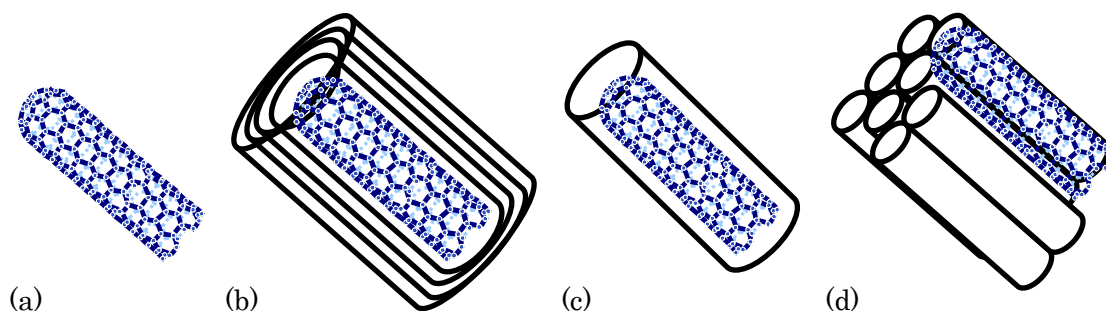


Fig. 1.1 Schematic of (a) SWCNT, (b) MWCNT, (c) DWCNT and (d) SWCNT bundle.

1.3.2 カーボンナノチューブの合成方法

カーボンナノチューブは優れた引張り強度等の優れた機械的特性，ダイヤモンドを越える熱伝導性，カイラリティによって金属と半導体の両方の性質を示す特異な電気的特性等を有するため様々な応用例が期待されているが，複合材料の原料として従来のカーボンファイバーの代替として利用するよりは，付加価値の高い電子材料やナノテクノロジーへの応用が期待されている．現在，カーボンナノチューブの工学的応用として，トランジスタ，電界放出電子源，燃料電池用触媒担持体，走査型プローブ顕微鏡探針，複合材料，医療用マイクロカテーテル，光学素子，ナノ配線などの様々な分野での応用が提案されている[16][17]．しかし，現在市販されているカーボンナノチューブはグラムあたり数万円程度の価格で販売されており，工業レベルで使用することは困難である．それゆえ，目的の長さ，太さ，さらにはカイラリティまでも制御したカーボンナノチューブを安価に高効率かつ高純度で大量合成するプロセスの確立が非常に大きな課題であるといえる．以下にこれまでのカーボンナノチューブ合成法の代表的なものを示す．すべての方法で SWCNT, MWCNT とともに合成可能であるが，本研究では特に単層カーボンナノチューブの生成に着目しているため生成条件は SWCNT の合成を主に説明する．

1.3.2.1 アーク放電法[18]

カーボンナノチューブの合成に用いられる典型的なアーク放電装置図を Fig. 1.2 に示す．アーク放電法は当初は，フラーレンの生成方法として使われていたもので，原理的には，真空ポンプにより空気を除いた真空チャンバーに数十から数百 Torr の He ガスを封入して，その不活性ガス雰囲気中で 2 本の炭素電極を軽く接触させたり，あるいは 1～2 mm 程度離れた状態でアーク放電を行うものである．電源としては，アーク溶接機の電源をそのまま用いることができる．交流あるいは直流のどちらのモードを使用しても炭素を得ることができるが，通常直流モードで使用される．直流の場合，高温になる陽極側のグラファイトが蒸発する．アーク放電により蒸発した炭素のおよそ半分は気相で凝縮し，真空チャンバー内壁に炭素となって付着する(チャンバー炭)．その炭の中に 10～15% 程度フラーレンが含まれる．残りの炭素蒸気は陰極先端に凝縮して炭素質の固い堆積物(陰極炭)を形成する．この堆積物中にカーボンナノチューブが成長する．ただし，SWCNT を得るには，SWCNT の成長を促す触媒金属を含んだ炭素棒を電極に用いる必要がある．炭素棒のみだと，MWCNT が生成する．また，触媒金属を変えることにより，SWCNT の直径を制御することが出来る．例えば，Fe-Ni 合金を用いると直径 1.0 nm くらいの細いチューブを得ることができ，La などの希土類を用いると約 2.0 nm の太いチューブを合成することができる．アーク放

電法では欠陥が少なく、品質のよいカーボンナノチューブが得られるという利点がある。しかし、合成パラメーターの制御が困難である。また生産性もあまり高くはない。

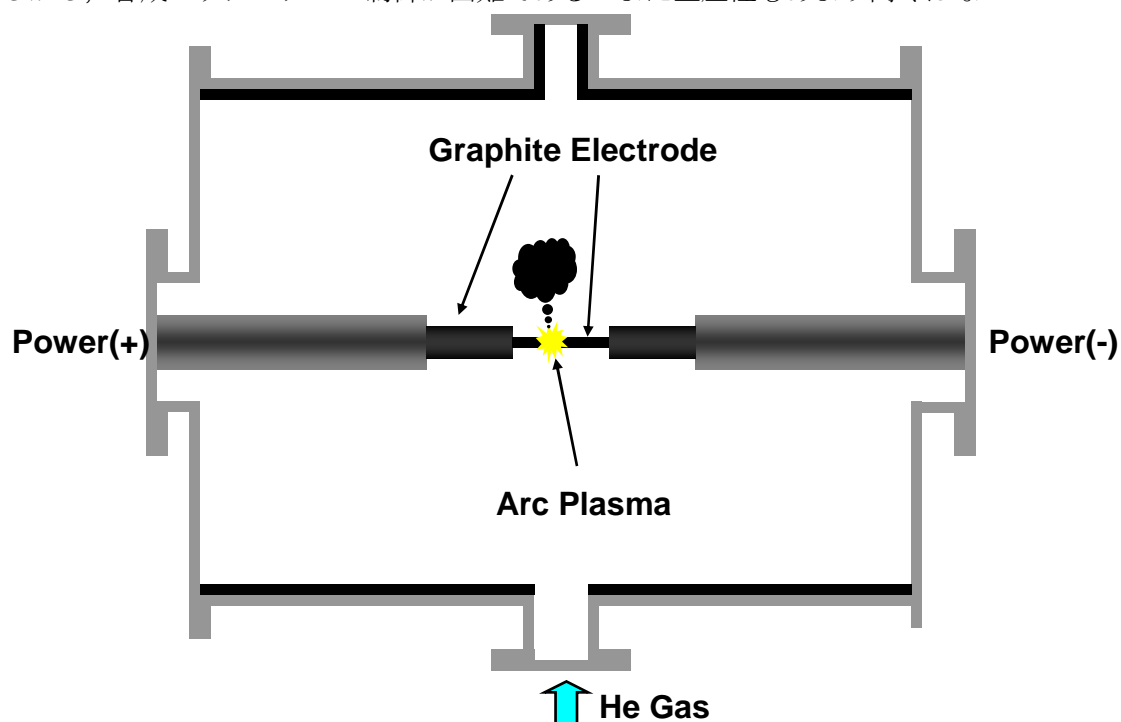


Fig. 1.2 Schematic of the arc discharge apparatus.

1.3.2.2 レーザー蒸発法 [19]

Fig. 1.3 にレーザー蒸発法の装置の概略図を示す。約 1100 °C 以上の高温に加熱した電気炉の中に挿入した石英管の中央部にグラファイトのターゲットを置き、石英管内に不活性ガス(主にアルゴンガス)を流す。ガスの流れの上流側からグラファイトに Nd-YAG レーザーを照射してグラファイトを蒸発させると、蒸発した炭素はガスの流れにそって流され、石英管内で凝縮する。電気炉の出口付近の冷えた石英管の内壁にはフラーレンを含んだ煤が付着する。また、グラファイトをつけたロッド上にはカーボンナノチューブを含んだ煤が付着する。ただし、アーク放電法の時と同様に、MWCNT は炭素のみのグラファイト棒を蒸発させたときに得られ、SWCNT は、チューブの成長を促す触媒金属を混合したグラファイト棒を蒸発させることで 50% 以上の高い収率で得られる。直径の分布は最小で 0.7 nm 程度、最大で 1.5 nm ぐらいである。触媒金属や電気炉温度を変化させると、直径分布を変化させることができる。また一般に、レーザー蒸発法で得られた SWCNT はアモルファスカーボンが少なく高純度である。しかし、レーザー蒸発法は生産性が低くスケールアップも難しいため、大量合成法には向かない。

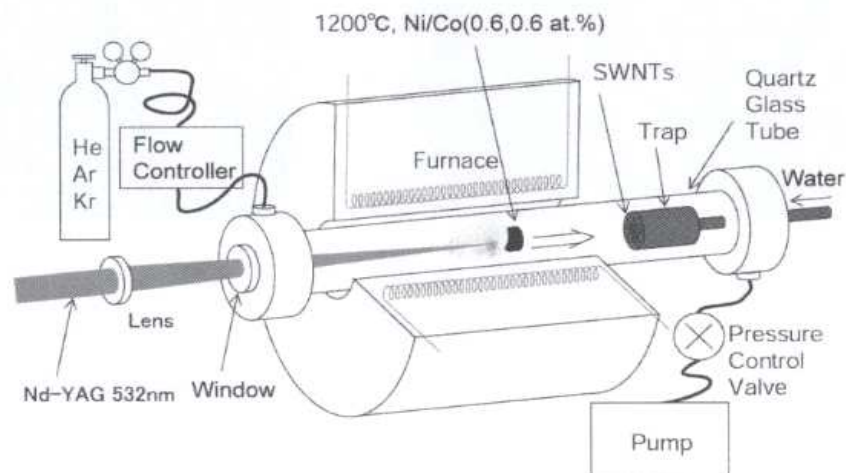


Fig. 1.3 Schematic of the laser ablation apparatus[16].

1.3.2.3 CVD(化学気相成長)法

CVD 法は、メタン、アセトン等の炭素含有ガスを熱分解して、鉄やコバルト等のナノチューブ触媒能を有する金属の作用によってカーボンナノチューブを合成する方法である。この方法ではカーボンナノチューブを基板へ直接成長させることが可能であり、また流動触媒法を用いれば大量合成も可能な方法として最近注目されている。触媒、炭素源の種類、反応温度など合成条件を制御することにより、SWCNT、及びMWCNTを合成することができる。CVD 法は、触媒金属を基板や担体表面に薄膜や微粒子として予め固定する基板成長法と、ガスとして気相から供給する流動触媒法の2つに分類できる。この2つについて説明する。

(a) 基板成長法

CVD 法で一般的に広く用いられている方法である。反応炉内の基板に触媒金属の微粒子を塗布する。その後、水素やアルゴンで希釈した炭化水素ガスを反応炉に供給し熱分解させ、触媒と反応させることでカーボンナノチューブを成長させる方法である。Fig. 1.4 に装置の概略図を示す。基板としてはシリコン、石英、多孔質シリカ、多孔質アルミナ等を用いる。触媒は従来と同じく鉄、コバルト等及びそれらの混合物を用いる。CVD 法においてはモリブデン等を添加すればカーボンナノチューブの質や選択性が向上することが知られている[20]。またCVD 法では、基板上の金属微粒子からナノチューブを生成するため、触媒金属の位置を制御することによってナノチューブの成長位置をある程度制御することも

可能である。

SWCNT を基板上に成長させるには触媒金属の粒子サイズを数 nm 程度まで微細化し、そのサイズを高温となる反応中でも保持していなければならない。そのために触媒金属をゼオライト、シリカ、酸化マグネシウム、アルミナ等の細孔に担持する方法がとられた。具体的には基板上にこれらの触媒を担持した担体を塗布して膜を成膜させている。この方法は基板成長法の中でも特に担持触媒法あるいは CCVD(catalyst-supported CVD)法と呼ばれている[21][22][23]。本実験において使用した CoMoCAT 試料も CCVD 法で作製された試料である。CoMoCAT 試料は、触媒金属であるコバルトとモリブデンを最適な比率でシリカ担体上に担持し、一酸化炭素ガスを炭素源として圧力が 1~10 atm, 合成温度 700~950 °Cにおいて合成を行なうことで合成される。この試料の特徴は、カイラリティ分布がかなり狭いことで、(6, 5)と(7, 5)で全体の約 38%を占めることが知られている[24]。他にも炭素源としてエタノール、金属触媒として Fe-Co の 2 元系触媒、反応温度は 800~900 °C, サポート材料は超安定 Y 型ゼオライトを用いた(アルコール)CCVD 法では、90%以上の収率で単層カーボンナノチューブが得られた[11]。このゼオライトをサポート基板に用いた合成方法の優れた点は、その高い合成収率だけでなく、金属触媒はゼオライトの表面近傍に反応後もトラップされていることである。このため、カーボンナノチューブの側面や先端に触媒微粒子がほとんど残存しない。また、触媒の担持に使われたゼオライトはナノチューブの生成後にフッ酸処理や高温での熱処理で、1%以下まで除去することができる[25]。

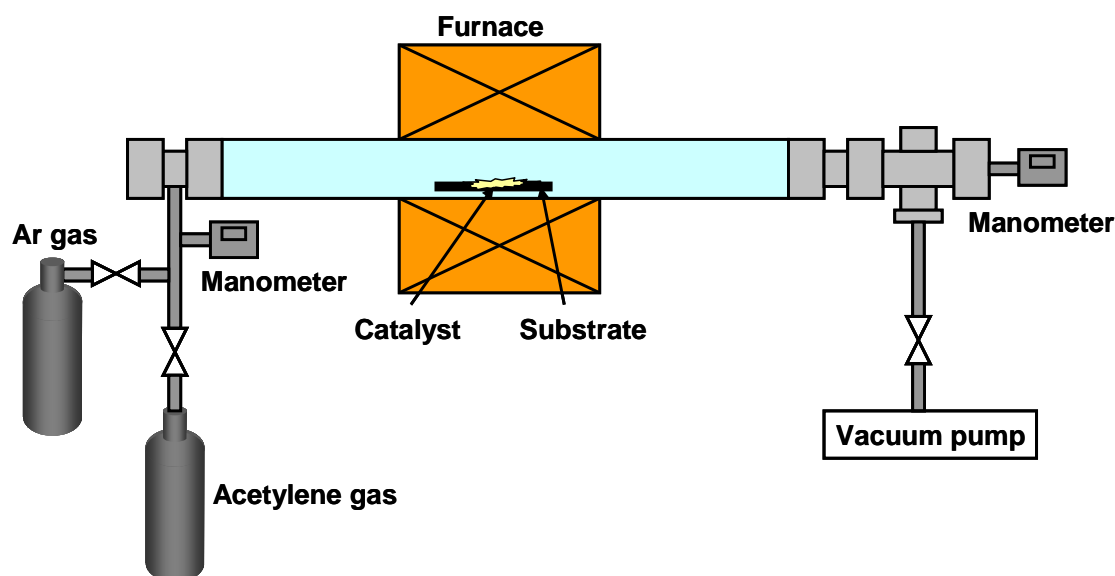


Fig. 1.4 Schematic diagram of the thermal CVD apparatus .

(b) 流動触媒法

CVD 法のもう 1 つの形態が流動触媒法である。これは触媒を気相から供給する方法であるが、この方法で代表的なものが 1996 年にフラーレンの発見でノーベル化学賞を受賞した Smalley らによって提案された HiPco(High Pressure Carbon monoxide)法である[26][27]。この合成法ではカルボニル基がついた鉄の触媒(鉄カルボニル)が高温(800~1200 °C)で熱分解したときに生成される鉄微粒子が触媒になり、高純度の単層カーボンナノチューブの合成が可能である。大量合成も可能で、高額だが市販されているため、SWCNT 実験試料としては標準的な試料である。我々も本実験において使用している。しかしながら、鉄触媒微粒子が 30%程度残存してこれらを除去するのが困難である。また原料の一酸化炭素と鉄カルボニルは毒性が極めて強いなどの問題点も抱えている。

1.3.2.4 アルコール液相法

2002 年に Zhang らにより、真空環境を必要としない、アルコール中でのカーボンナノチューブの合成法が提唱された[8][9]。この方法は、炭素源としてエタノールやメタノールなどのアルコールを使用し、有機液体中にナノチューブを成長させる基板を設置し、基板に電流を流し発熱させ、基板上にカーボンナノチューブを成形させるものである。

Fig. 1.5 に示すようにアルコール蒸気を凝縮するために、外側に水冷システムを有するガラス試験槽からなる装置を採用し、ナノチューブを成長させる基板には鉄触媒を表面上に蒸着させ、水素プラズマにより処理したシリコン基板を使用する。試験槽をアルコールで満たし、窒素ガスを試験槽に導入し、残留している空気を取り除き安全性を確保した上で、シリコン基板を通電加熱することにより、基板周辺のエタノールを分解し、基板上の金属触媒を成長核としてカーボンナノチューブを成形させる。このときの基板の表面温度は放射温度計を用いて測定する。この方法により、シリコン基板上に高配向に整列した MWCNT が得られる。この方法では、高温基板が有機液体中に沈められており、ガス層が高温基板付近で形成され液中に浸っているため、高温でアルコール蒸気と空気が混ざることには無いため、安全性が高い。さらに水冷システムを有しているため、アルコール蒸気の凝縮と試験槽の温度を沸点以下に制御することにより高い安全性が保たれている。しかし、この合成法では、基板に対する触媒の固定が弱かったり、触媒が有機液体に溶けやすかったりする場合、合成時に触媒が基板から溶出あるいは剥離してしまつて有効に機能しないという問題がある。そのため、アルコール液相法において基板への触媒堆積法は、基板への固定力が強いスパッタ法等の蒸着法に限定されている。

近年、同じくアルコール液相法にて、スパッタ法によってコバルト触媒を 1 nm の厚みに

制御して堆積させたシリコン基板を用いることによって、SWCNT の合成の報告がある[10]. その TEM 観察結果を Fig. 1.6 に示す. Fig. 1.6(a)に見られるように、アモルファスカーボンに埋もれて少量のナノチューブが確認される. さらに拡大した Fig. 1.6(a')において DWCNT あるいは SWCNT と思われる物質が確認される. 以上から少量の SWCNT と思われる物質は確認されるが、アモルファスカーボン等の不純物が多いことがわかる. またこの試料のラマンスペクトル測定結果については 2.2.1.3 で述べるため簡単にその結果を述べると、TEM 観察と同様に生成物に不純物もしくは欠陥が多く、品質及び生成量の問題があることがわかった. このように現状のアルコール液相法においては SWCNT の品質及びその生成量において大きな課題が残されている.

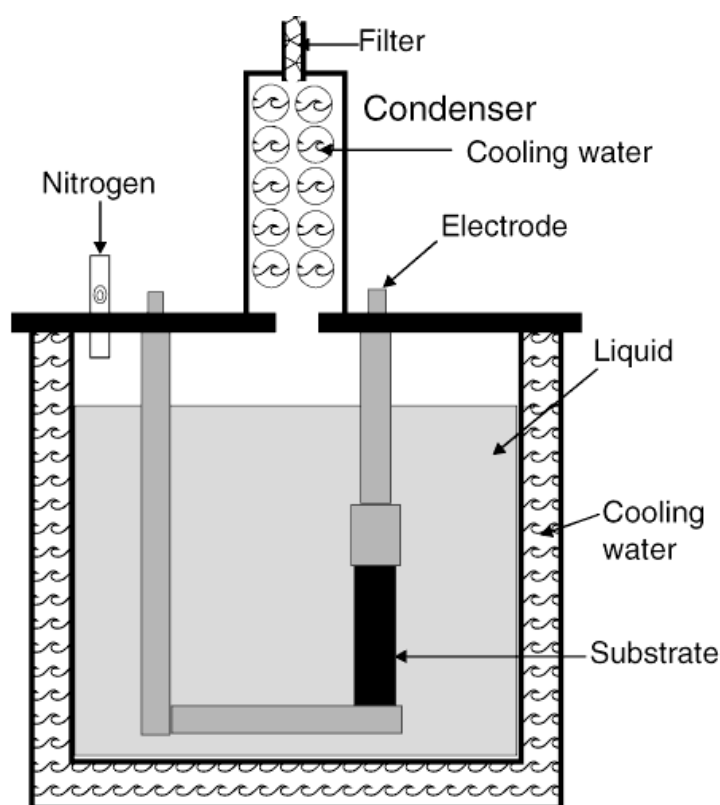


Fig. 1.5 Schematic of the chamber used to synthesize carbon nanotubes in organic liquids[8].

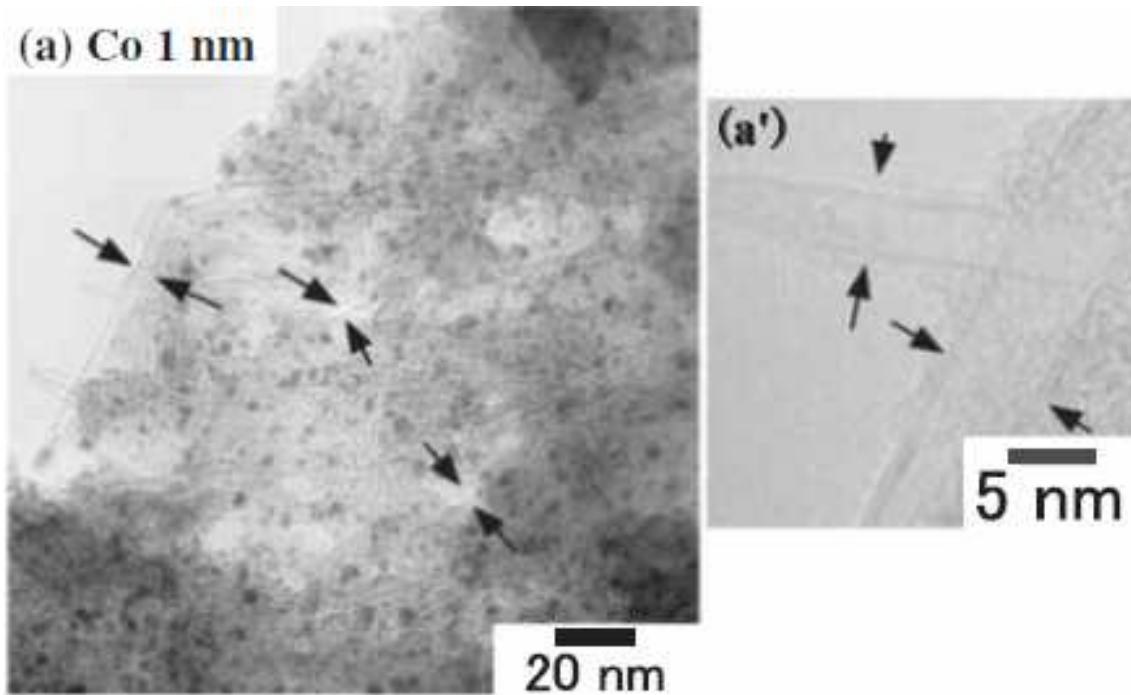


Fig. 1.6 (a)TEM images of the fibriform materials. The thickness of the Co catalyst was 1 nm. The reaction temperature was 600 °C. The growth period was 10 min. As shown in Fig. 4(a), thin tubular materials were grown embedded in the amorphous carbon thin film including small catalyst particles in the range from 2 to 3 nm in diameter. The thickness of the Co catalyst were 1 nm. The reaction temperature was 600 °C. The growth period was 10 min. Fig. 1.6 (a') is higher-magnification images[10].

1.3.3 単層カーボンナノチューブの構造表記[16]

炭素原子の六員環構造からなるグラフェンシートを Fig. 1.7 に示す. SWCNT の構造は 1 枚のグラフェンシートをナノメートルサイズで丸めた円筒状であり, この丸め方によってその物性が決定する. SWCNT の構造は, 円筒面の展開図中のベクトル \overrightarrow{OA} で指定できる.

この \overrightarrow{OA} をカイラルベクトル \mathbf{C}_h と定義し, 六方格子の基本格子ベクトル

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

を用いて,

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

(n, m は整数, $0 \leq |m| \leq n$) と表す. 展開図からチューブを作るには, O と A, B と B' をつなぐ. ここで OB と AB' が六方格子を切り取る形は合同である. 従ってつないだときの六角形は正六角形であり, 任意の (n, m) の値でナノチューブの立体構造を作る事が出来る. すなわち SWCNT の立体構造は(n, m)で一意に決まる. チューブの一周の長さ $L = |\mathbf{C}_h|$ は,

$$L \equiv |\mathbf{C}_h| = (n, m) = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm} \quad (1.2)$$

である. ここで $a = |\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2|$ は, 六方格子長(2.49 Å)であり, チューブでの炭素原子間距離 a_{c-c} (1.44 Å)の $\sqrt{3}$ 倍である. なお, ナノチューブの直径 d_t , カイラル角 θ , SWCNT 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,

$$d_t = \frac{L}{\pi} = \frac{a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{\pi} \quad (1.3)$$

$$\theta = \tan^{-1}\left(\frac{\sqrt{3}m}{2n + m}\right) (|\theta| \leq \frac{\pi}{6}) \quad (1.4)$$

$$\mathbf{T} = \{(2m + n)\mathbf{a}_1 - (2n + m)\mathbf{a}_2\}/d_R \quad (1.5)$$

$$|\mathbf{T}| = \frac{\sqrt{3}}{d_R} |\mathbf{C}_h| \quad (1.6)$$

但し, d_R は $(2n + m)$ と $(2m + n)$ の最大公約数であり, n と m の最大公約数 d を用いて

$$d_R = \begin{cases} d & \text{if } (n - m) \text{ is a multiple of } 3d \\ 3d & \text{if } (n - m) \text{ is not a multiple of } 3d \end{cases} \quad (1.7)$$

と表現される. 又, 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 SWCNT の 1 次元基本セル内に含まれる炭素原子数 $2N$ は,

$$2N = 2|\mathbf{C}_h \times \mathbf{T}|/|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2| \quad (1.8)$$

となる.

Fig. 1.8 に 3 つのタイプの SWCNT を示す. 端のキャップ構造をとったときの切口の形から, アームチェア (armchair, 肘掛け椅子) チューブ (Fig. 1.8 (a)) とジグザグ (zigzag) チューブ (Fig. 1.8 (b)) と呼ぶ. アームチェアとジグザグチューブ以外は螺旋対称性を持ち, カイラル (chiral) チューブ (Fig. 1.8 (c)) と呼ぶ. アームチェアチューブは, $n = m$

すなわち (n, n) の場合であり、ジグザグチューブは、 $m=0$ で $(n, 0)$ の場合である。六方格子の対称性を考えると一般のカイラルチューブは $0 < |m| < n$ の場合を考えればよい [16].

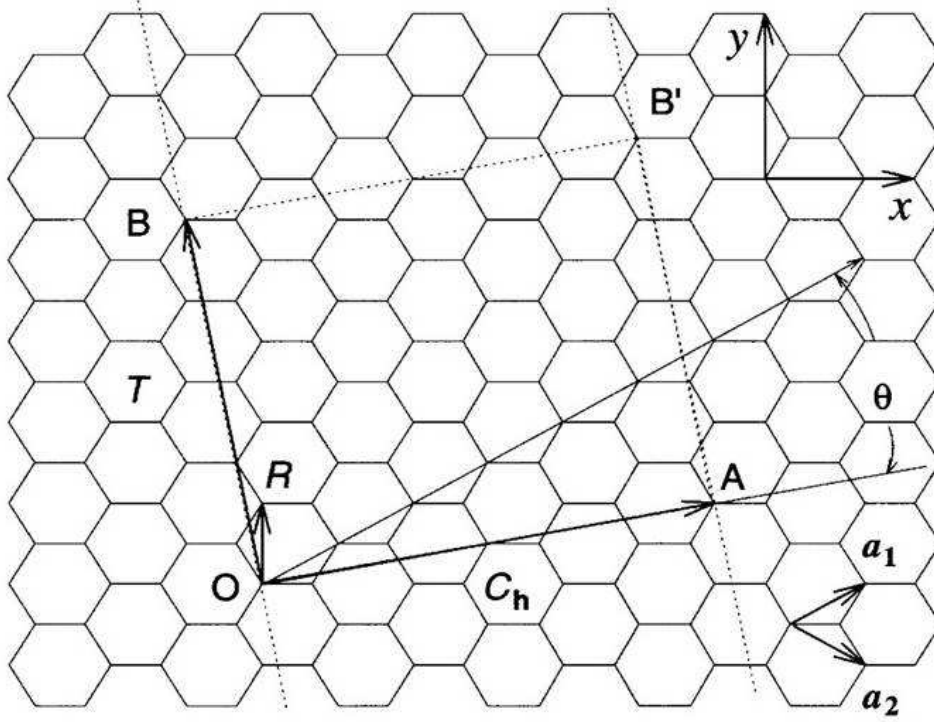


Fig. 1.7 The unrolled honeycomb lattice of a SWCNT (4, 2)[16].

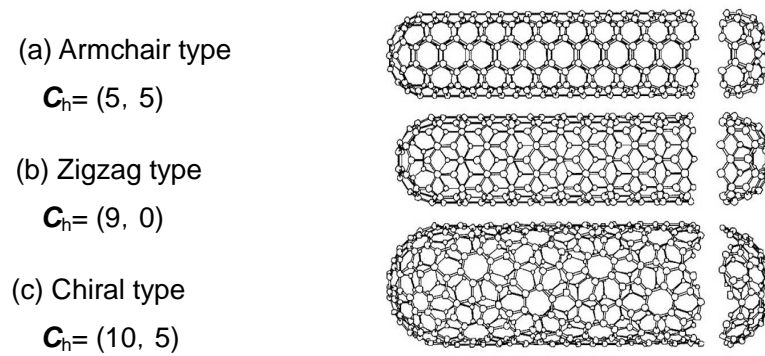


Fig. 1.8 Three chirality types of SWCNT. (a) armchair (5, 5), (b) zigzag (9, 0), (c) chiral (10, 5) [16].

1.3.4 単層カーボンナノチューブの電子構造[16]

SWCNT の電子状態の基礎的な知見は、吸光分光測定におけるスペクトルの解釈などに関して重要である。本節では、カイラリティ(n, m)のチューブの電子状態を Tight-Binding 法に基づく基礎理論を用いて説明する。

SWCNT 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、その周期境界条件を変調させたものとなるため、ブロッホの定理を考慮する必要がある。そこでまずグラフェンシートの電子構造について説明する。Fig.1.9 に Tight-binding 近似によって計算した 2 次元グラファイトのブリルアンゾーンとエネルギー分散関係を示す。グラフェンシートにおいて、物性に大きく関係するのは、フェルミ準位近傍の π バンドと π^* バンドである。これらは、グラファイトの $2p_z$ 結合に由来するので、単位格子内の 2 つの炭素原子の $2p_z$ 軌道について考える事になる。

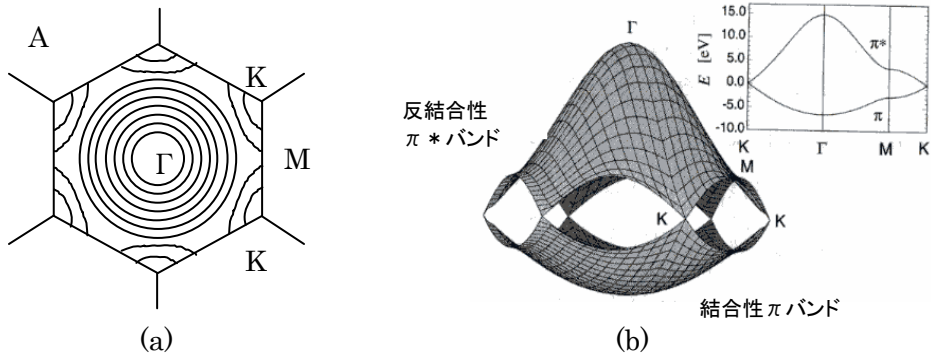


Fig.1.9 The energy dispersion relations for 2D graphite with $\gamma_0=2.9$ eV, $s = 0.129$ and $\varepsilon_{2p} = 0$ in the hexagonal Brillouin zone. (a) contour plot. (b) 3D diagram[16].

次に Fig. 1.10 にグラファイトの波数空間中で、線分 WW' で表されるナノチューブのブリルアン領域及び $\mathbf{K}_1, \mathbf{K}_2$ ベクトルを示す。Tight-binding 近似による計算の結果、 π バンド及び π^* バンドのエネルギー分散関係は、

$$E_{\text{graphite}}^{\pm}(k) = \frac{\varepsilon_{2p} \pm \gamma_0 \omega(k)}{1 \mp s \omega(k)} \quad (1.9)$$

ε_{2p} は $2p_z$ 軌道のエネルギー、 γ_0 は 2 炭素間の共鳴エネルギー、 $\omega(k)$ は

$$\omega(k) = \sqrt{|f(k)|^2} = \sqrt{|\exp(ik_x a / \sqrt{3}) + 2 \exp(-ik_x a / 2\sqrt{3}) \cos(k_y a / 2)|^2} \quad (1.10)$$

となる。ここで複合 (\pm) は + が π^* バンド、- が π バンドに対応する。

更に SWCNT の電子構造では、上述したように、円周方向に周期境界条件が生じ、 $\mathbf{k}(k_x, k_y)$ に制限がつく。SWCNT のエネルギー分散関係は、

$$E_{\mu}^{\pm}(k) = E_{\text{graphite}}^{\pm}(k) \left(k \frac{\mathbf{K}_2}{|\mathbf{K}_2|} + \mu \mathbf{K}_1 \right) \quad (1.11)$$

但し, $\left(-\frac{\pi}{T} < k < \frac{\pi}{T} \text{ かつ } \mu = 1, \dots, N \right)$ であり, \mathbf{b}_1 と \mathbf{b}_2 は

$$\mathbf{b}_1 = \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, 1 \right) \frac{2\pi}{a}, \mathbf{b}_2 = \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, -1 \right) \frac{2\pi}{a} \quad (1.12)$$

で定義される逆格子ベクトルであり, \mathbf{K}_1 と \mathbf{K}_2 は,

$$\mathbf{K}_1 = \frac{\{(2n+m)\mathbf{b}_1 + (2m+n)\mathbf{b}_2\}}{Nd_R}, \quad \mathbf{K}_2 = \frac{(m\mathbf{b}_1 - n\mathbf{b}_2)}{N} \quad (1.13)$$

と表される. この結果得られる SWCNT の電子状態密度(Density of State, DOS)には, ヴァン・ホッフ特異点と呼ばれる状態密度が非常に高い点が現れる. ベクトル $\mathbf{k}(\mathbf{K}_2/|\mathbf{K}_2|) + \mu \mathbf{K}_1$ が, K 点を通る場合(カイラリティ(n, m) において($n-m$) が 3 の倍数の場合)フェルミ準位でのエネルギーギャップが無くなり金属的電気伝導性を示し, K 点を通らない場合($n-m$ が 3 の倍数でない場合)は半導体的電気伝導性を示す. 例として Fig. 1.11 にカイラリティ(10,0)のジグザグ型の半導体 SWCNT, (10, 10)でアームチェア型の金属 SWCNT の DOS とエネルギー分散関係を示す. DOS を比較すると, 半導体 SWCNT の(10, 0)については, $E=0$ で状態密度が 0 であり, バンドギャップが存在する事がわかる. SWCNT の電気的特性はこの DOS によって説明される. それに対して金属である(10, 10)の SWCNT に関しては $E=0$ で状態密度が 0 でなくて, バンドギャップが存在しないことがわかる. DOS を調べることで, あるカイラリティの SWCNT がどの程度のバンドギャップを持つのか予測することが出来る.

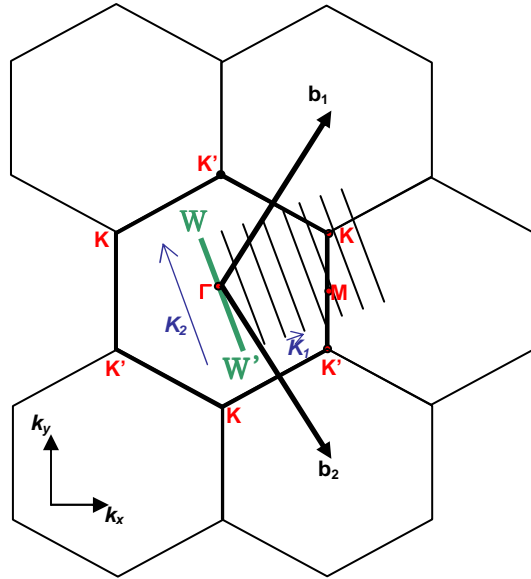


Fig. 1.10 Part of the expanded Brillouin zone of carbon nanotube.

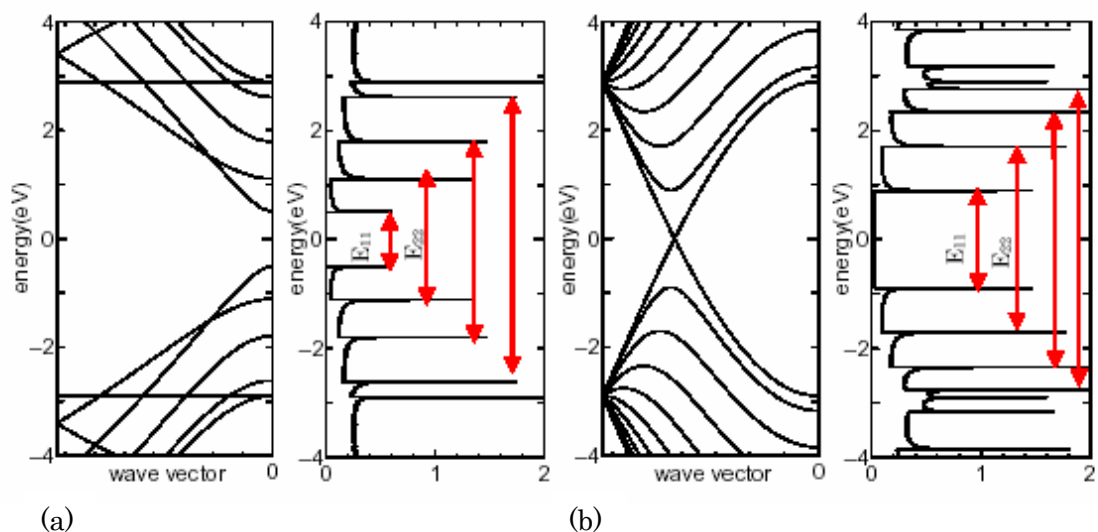


Fig. 1.11 Energy dispersion and density of states of (a) (10,0), (b) (10,10)SWCNT.

1.3.5 単層カーボンナノチューブの光吸収スペクトル

SWCNTの1次元的な構造に起因した特異な電子構造を有することを前節までに述べた。実験的にその知見を得るには、光学スペクトル測定や共鳴ラマン散乱などを用いるのが一般的である。1998年、ポリマー中にSWCNTを分散させることにより、光学測定用試料の作製に成功したChenらが最初にSWCNTの光吸収スペクトルに関する論文を発表した[28]。その後、様々な薄膜作製法が開発され、SWCNTの光学遷移に関する実験的研究は、理論的研究と相俟って進捗してきた。しかしSWCNTは容易にバンドルを形成するため、1本1本が孤立分散したSWCNTの正味の光学スペクトルを測定する事は、困難であった。2002年、O'ConnelらによりHiPco法で合成したナノチューブを、界面活性剤のドデシル硫酸ナトリウム(Sodium Dodecyl Sulfate:SDS)でミセル化し、水の中でよく攪拌することによって、孤立したチューブの吸収・発光を観測できる事が報告された[29]。Fig. 1.12(a)は、SDSでミセル化したナノチューブであり、赤い親水基と青い疎水基がSWCNTを取り囲んでいる模式図である。このようにして、SWCNTが溶媒中で孤立分散することにより、Fig. 1.12(b)に示すような、第1ヴァン・ホーブ特異点間の励起(青)、発光(赤)スペクトルが観測されることがわかった。それぞれの吸収は、半導体SWCNTの1本1本に対応しており、HiPco法によって作製された様々なカイラリティの半導体SWCNTを同時に測定していることがわかる。Fig. 1.12(c)は、SWCNTの吸収と発光の原理図であり、第2ヴァン・ホーブ特異点間 E_{22} の価電子帯 v_2 と伝導帯 c_2 間で吸収が起こり、第1ヴァン・ホーブ特異点間 E_{11} に相当する光を発光する事を示している[30]。

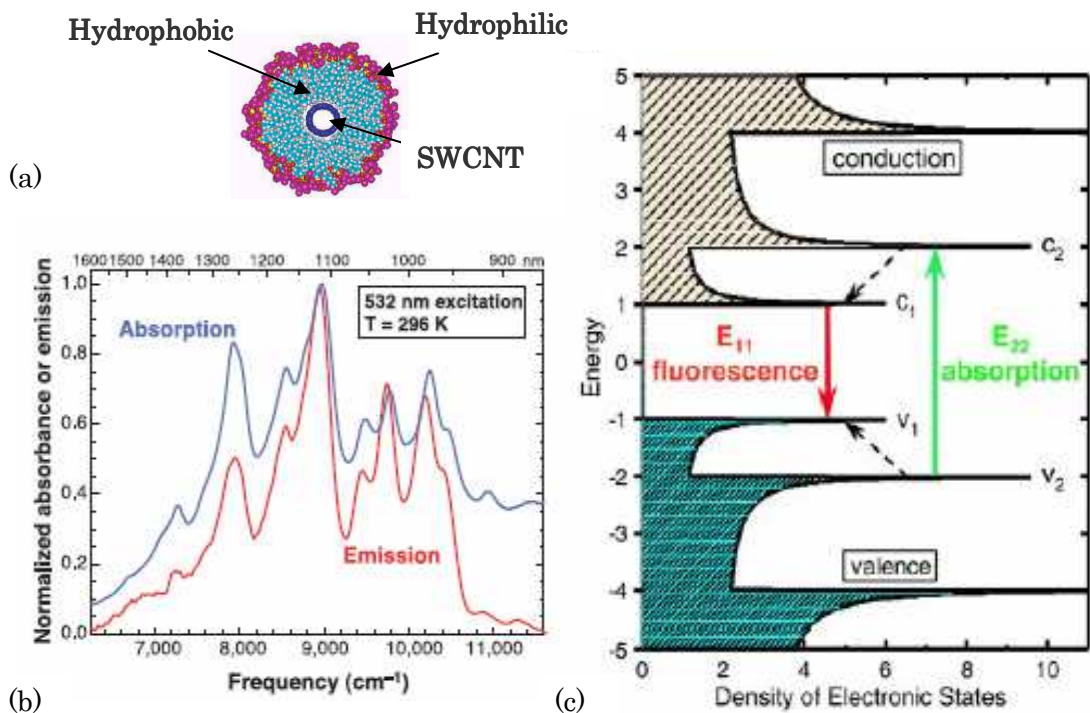


Fig. 1.12 (a) Cross-section model of an individual SWCNT in a cylindrical SDS micelle. (b) Emission spectrum (red) of individual carbon nanotubes suspended in SDS micelles in D₂O excited by 8 ns, 532 nm laser pulses, overlaid with the absorption spectrum (blue) of the sample in this region of first van Hove band gap transitions. (c) Schematic density of electronic states for a single nanotube structure. Solid arrows depict the optical excitation and emission transitions of interest; dashed arrows denote nonradiative relaxation of the electron (in the conduction band) and hole (in the valence band) before emission[30].

近赤外蛍光分光法による、カイラリティ分布測定結果を Fig. 1.13 に示す[16][31]。励起波長をスキャンして近赤外蛍光スペクトルを測定し、励起波長と発光波長の関数として蛍光強度をプロットした蛍光 3 次元マップであり、(a)はアルコール CCVD 法、(b)は HiPco 法によって作製されたサンプルである。両者とも生成後未処理のサンプルを超音波分散で界面活性剤 (SDS 1 %) を加えた D₂O 溶液に分散させ、遠心分離後に上澄みを取り、孤立した SWCNT が多いサンプルを使用している。この実験結果は、文献[30]でも同様に詳しく調査されており、生成法によって合成された SWCNT のカイラリティ分布が大きく異なることが分かる。

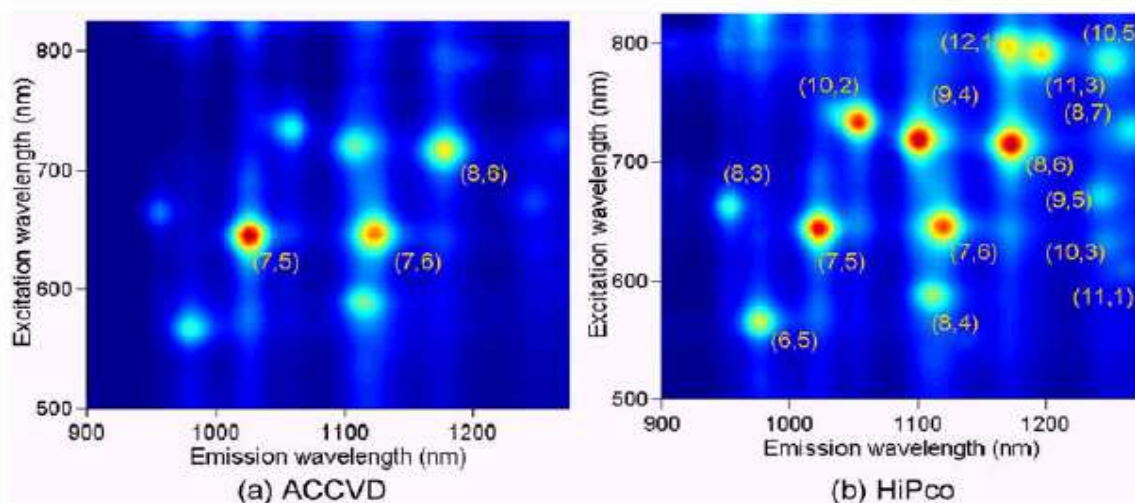
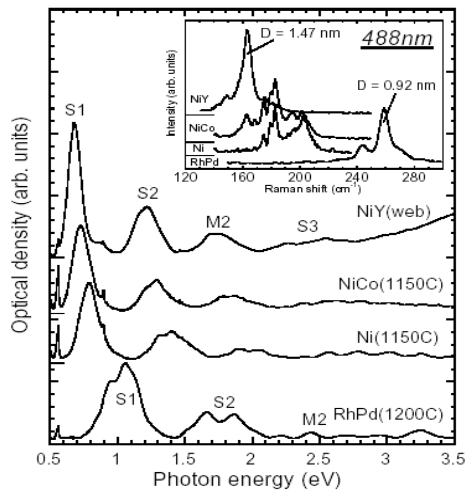
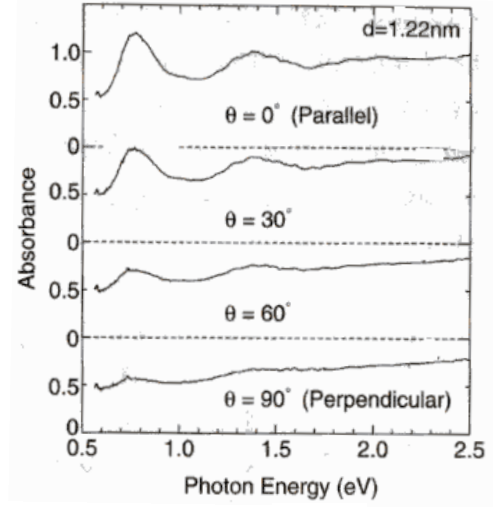


Fig. 1.13 Contour plots of fluorescence intensities for (a) ACCVD and (b) HiPco SWCNT, as a function of the wavelength of excitation and resultant emission. ACCVD SWCNT were produced on zeolite support particles under the conditions of 850 °C and 10 min for the CVD temperature and reaction time, respectively[31].

様々な直径を有する SWCNT の吸収スペクトルを Fig. 1.14.(a)に示す[32]. 挿入図はそれぞれのチューブで測定した RBM のラマンスペクトルであり、 $D(\text{nm})=248/\omega_R (\text{cm}^{-1})$ によって直径を計算している. すべてのスペクトルで, 半導体性 SWCNT の第 1 バンド吸収 S1, 第 2 バンド吸収 S2, 金属性 SWCNT の第 1 バンド吸収 M2, 第 3 バンド吸収 S3 が観測されるが, これらは上記で述べたヴァン・ホッフ特異点間の光学遷移が, それぞれスペクトルに反映されたものである. 次に, ポリマー中に配向させた直径 1.22 nm を有する SWCNT の偏光吸収スペクトルを Fig. 1.14(b)に示す. チューブの 1 次元構造に起因して, 光学スペクトルに偏光依存性が現れている事がわかる. 吸収スペクトルは, チューブの配向軸と入射光電場がなす角度 θ に依存して変化し, 吸光度はチューブ軸とプローブ光の電場が平行であるとき最大 ($\theta=0$ 度), 垂直である時最小となる. これらの吸収帯は, 同じ円周方向の量子数を持つ状態間の遷移であり, 光電場が平行な場合に光学許容となる. 従って, 電場がチューブ軸に対して角度 θ で傾いている時, その吸収の強度は電場のチューブ軸への射影 $\cos \theta$ の 2 乗に比例する. 垂直偏光の場合, 異なる角運動量をもつ電子帯間遷移が光学許容となるが, それは反電場効果により吸収が抑えられる[33]. 本研究では, 光吸収測定結果を用いて SWCNT の配向性を議論するが, 以上に述べた SWCNT の偏光特性の予備知識が重要となる.



(a)



(b)

Fig. 1.14 (a) Optical absorption spectra of four kinds of SWCNT with different diameter distributions. Background absorption due to the π plasmon was subtracted. Inset shows Raman spectra of the breathing mode, which provide a rough estimation of the diameter distribution. (b) Polarized absorption spectra of aligned SWCNT of polymer film[32].

参考文献

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley, *Nature*, **318**, 162 (1985).
- [2] W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos and D. R. Huffman, *Nature*, **347**, 354 (1990).
- [3] R. E. Haufler, Y. Chai, L. P. F. Chibante, J. J. Conceicao, C. M. Jin, L. Wang, S. Maruyama and R. E. Smalley, *Material Research Society Symposium*, **206**, 627 (1991).
- [4] S. Iijima, *Nature*, **354**, 56 (1991).
- [5] S. Iijima, T. Ichihashi and Y. Ando, *Nature*, **356**, 776 (1992).
- [6] S. Iijima and T. Ichihashi, *Nature*, **363**, 603 (1993).
- [7] D. S. Bethune, C. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez and R. Beyers, *Nature*, **363**, 605 (1993).
- [8] Y. Zhang, M. Nishitani-Gamo, C. Xiao, T. Ando, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, L408 (2002).
- [9] Y. F. Zhang, M. N. Gamo, C. Y. Xiao, T. Ando, *Physica B*, **323**, 293 (2002).
- [10] M. Nishitani-Gamo, T. Shibasaki, H. Gamo, K. Nakagawa and T. Ando, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, 6329 (2007).
- [11] S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi and M. Kohno, *Chem. Phys. Lett.*, **360**, 229 (2002).
- [12] Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi and S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.*, **377**, 49 (2003).
- [13] M. Fujiwara, E. Oki, M. Hamada and Y. Tanimoto, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 4383 (2001).

- [14] H. Yokoi et al., Meeting Abstracts of the Physical Society of Japan, **59** (2), 749 (2004).
- [15] N. Hatabori, S. Sakurai, H. Yokoi, and N. Kuroda, Abstracts of Int.Conf. on Magneto-Science, 128 (2007).
- [16] 斉藤理一郎, 篠原久典 [共編], “カーボンナノチューブの基礎と応用”, 培風館(2004).
- [17] 遠藤守信, 飯島澄男 監修, 林卓哉, 新井進, 榎本和城, 大竹尚登, 原薫, 福島孝典, 相田卓三, 後藤正男, 水野生雄, 柳澤隆, 杉本公一, 伊藤宏明, “ナノカーボンハンドブック”, エヌ・ティー・エス(2007).
- [18] C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee and J. E. Fischer, Nature, **388**, 756 (1997).
- [19] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. H. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G.E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer and R. E. Smalley, Science, **273**, 483 (1996).
- [20] W. E. Alvarez, B. Kitiyanan, A. Borgna and D. E. Resasco, Carbon, **39**, 547 (2001).
- [21] K. Mukhopadhyay, A. Koshio, N. Tanaka and H. Shinohara, Jpn. J. Appl. Phys., **37**, L1257 (1998).
- [22] K. Mukhopadhyay, A. Koshio, T. Sugai, N. Tanaka, H. Shinohara, Z. Konya and J. B. Nagy, Chem. Phys. Lett., **303**, 117 (1999).
- [23] T. Hiraoka, T. Kawakubo, J. Kimura, R. Taniguchi, A. Okamoto, T. Okazaki, T. Sugai, Y. Ozeki, M. Yoshikawa and H. Shinohara, Chem. Phys. Lett., **382**, 679 (2003).
- [24] S. M. Bachilo, L. Balzano, J. E. Herrera, F. Pompeo, D. E. Resasco and R. B. Weisman, J. Am. Chem. Soc., **125**, 11186 (2003).
- [25] H. Igarashi, H. Murakami, Y. Murakami, S. Maruyama, N. Nakamura, Chem. Phys. Lett., **392**, 529 (2004).

- [26] P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith and R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **313**, 91 (1999).
- [27] M. J. Bronikowski, P. A. Willis, D. T. Colbert, K. A. Smith and R. E. Smalley, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **19**, 1800 (2001).
- [28] J. Chen, M. A. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A. M. Rao, P. C. Eklund and R. C. Haddon, *Science*, **282**, 95 (1998).
- [29] 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 and R. E. Smally, *Science*, **297**, 593 (2002).
- [30] S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley and R. B. Weisman, *Science*, **298**, 2361 (2002).
- [31] S. Maruyama, Y. Miyauchi, Y. Murakami and S. Chiashi, *New Journal of Physics*, **5**, 149.1 (2003).
- [32] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka and Y. Achiba, *Synthetic Metals*, **103**, 2555 (1999).
- [33] H. Ajiki, T. Ando, *Physica B*, **201**, 349(1994).

第 2 章

実験方法

第2章 実験方法

2.1 単層カーボンナノチューブの簡便な合成方法の開発

2.1.1 カーボンナノチューブ合成装置システム

Fig. 2.1 に本研究に使用した実験装置の概略図を示す．本研究では，水冷システムを有するガラス試験槽に炭素源としてエタノールを入れ，そのエタノール液中で基板に通電加熱を行うことで，基板表面にカーボンナノチューブの合成を行なった．水冷システムによって，ガラス試験槽中のエタノールの温度を沸点未満に保持し，空気と混合すると爆発の危険性があるエタノールガスを液化して試験槽に戻すことができ，エタノールの過度の沸騰を防ぐことができる．また試験槽に残留している空気を取り除くために，試験槽に窒素ガスを充填させた．ナノチューブを成長させる基板の表面温度は，補正をした赤外線放射温度計を使用し，焦点を触媒表面に合わせて測定した．

以上の装置システムの基板部以外は，Zhang らの開発したアルコール液相法[1][2]で用いたものと基本的には同様のものである．基板部については，我々が独自に考案した後節の2.1.2 節において述べるセラミックヒーターを用いた．その後も実験結果を踏まえて改良を重ねて基板部の仕様を変更しているので，セラミックヒーターの改良点については，3 章において詳しく述べる．装置システムに使用した各種の部品を Table.2.1 に示す．

また数ある炭素源からエタノールを採用した理由は，まずCCVD法においてアルコール(エタノール，メタノール)を用いることでこれまでよりも低温でかつ高品質のSWCNTの合成が報告されたことが大きい．これは触媒反応で放出されるアルコール中のOH ラジカルが，比較的低温度においてもSWCNTの高純度生成の妨げになるダングリングボンドを有するアモルファスカーボンなどの炭素を効率的に除去するためであると考察されている[3]．液相法と気相法の違いはあるが基本的なSWCNT生成メカニズムは同様と思われる．またメタノールは毒性があるため安全面を考慮し，本実験ではエタノールを炭素源として採用した．

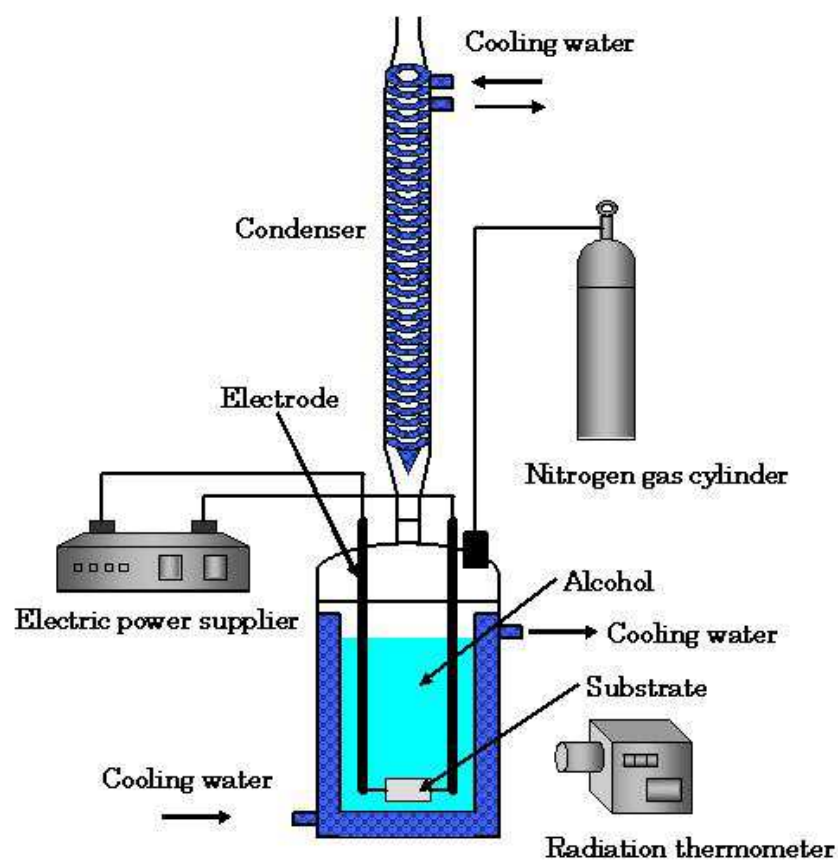


Fig. 2.1 Schematic of the experimental apparatus.

Table.2.1

部品名	製造元	形式	備考
直流電源装置	KENWOOD TMI	PU12.5-60	750 W(12.5 V, 60 A)
赤外放射温度計	TASCO	THI-900DX16	センサー : Si 測定波長 : 0.9 μ m
ジャケット付セパラル フラスコ	VIDREX	32960-05(特注)	容量(ml) : 2000 口内径 Φ (mm) : 130
セパラルカバー5ツ口	VIDREX	32800-03	口内径(mm) : 130 中管摺合 : 29/42 側管摺合 : 24/40 \times 3 15/35 \times 1
ジムロート冷却器	VIDREX	35400-04-5	外筒長(mm) : 400 摺合 : 29/42
排気管曲管	VIDREX	41020-04-1	摺合 : 24/40 枝の長さ(mm) : 30

2.1.2 加熱体・基板

触媒金属を 1 nm の厚みに細かく制御しマグネトロン・スパッタ法にて堆積させたシリコン基板を用い、アルコール液相法を採用したことによって SWCNT の合成にも成功しているグループがある[4]. 我々はスパッタ装置を用いた高度な制御を行わず、より簡便な方法としてゼオライトの小孔に触媒を担持することで触媒の粒径を制御する方法を採用することで SWCNT の合成を目指した. その触媒担持ゼオライトを基板部に使用する際の具体的な手順を以下に記す.

ナノチューブを成長させる基板を以下のように作製した. その概略図を Fig. 2.2 に示す. ヒーターはカンタル線(直径 1.0 mm, 抵抗 0.2 Ω)を, 中央部が波状になるように曲げ, カンタル線の表面をセラミックボンドでコーティングしたものを使用した. カンタル線の両側は, 補強のためにセラミックボンドで厚くコーティングし, 中央部表面が加熱されやすくするために薄くコーティングした. その中央部表面に触媒担持ゼオライトを Fig. 2.3 のようにセラミックボンドを用いて固定した. この時使用した金属触媒については 2.1.3 節で詳しく説明する. また, 本研究ではこの他にナノチューブを成長させる基板として, ディップ・コート法や[5][6], 懸濁液を滴下することにより基板表面に金属触媒を堆積させた金属の箔(ニクロム合金, 鉄クロム合金, SUS304), 及びシリコン基板を使用した. 金属箔は高抵抗のためそれ自体が加熱体となり, さらに触媒を堆積させることによってナノチューブ成長基板としても機能する. シリコン基板については 3.4 節において詳しく述べる.

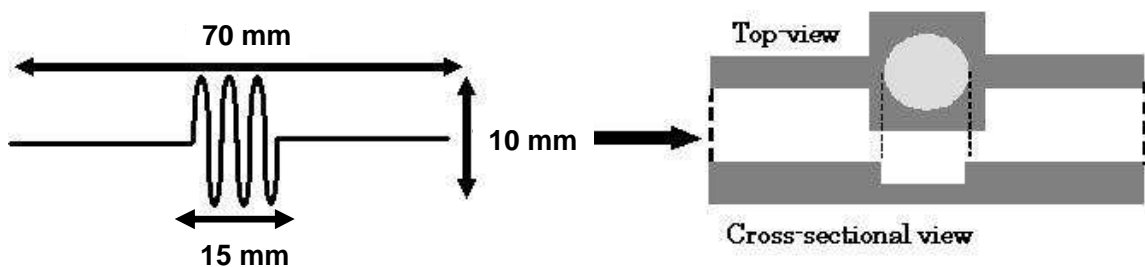


Fig. 2.2 Schematic of the heater.

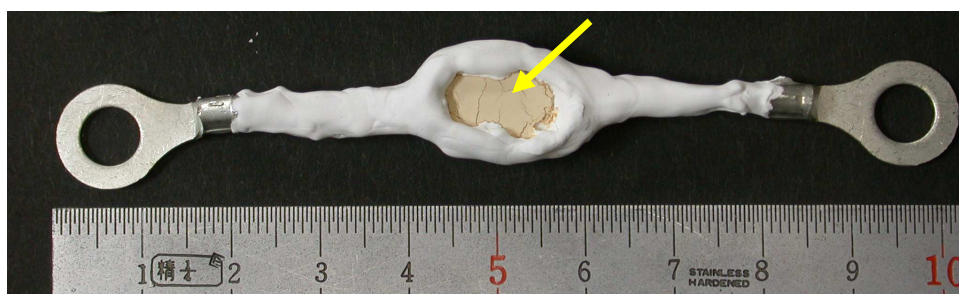


Fig. 2.3 Photograph of a heater with a coating of iron-supported zeolites (indicated by a yellow arrow).

2.1.3 金属触媒

カーボンナノチューブの生成を考えた場合、成長核となる金属触媒がどのような大きさでどのように配置しているかが非常に重要な因子である。炭素源としてアルコールを用い、ゼオライトを触媒担体として用いたアルコール CCVD 法において、高収率、高純度、高品質の SWCNT 合成が報告されている[3]。この方法はナノチューブの構造に欠陥が少なくなるほか、触媒金属微粒子が微細孔に固定されているので、反応後もナノチューブの側面や先端に残存しにくいという利点もある。本研究では、CCVD 法において最も高収率で生成できると報告されている超安定 Y 型ゼオライトを用い、これに触媒金属を 2.5 wt% ずつ担持した試料を用いた。

2.1.3.1 ゼオライト

ゼオライトとは結晶中に微細孔を持つアルミノ珪酸塩の総称であり、四面体構造をもつ $(\text{SiO}_4)_4$ および $(\text{AlO}_4)_5$ 単位（あわせて TO_4 とする）からなる基本単位が 3 次元的に結合した構造を形成する[7]。通常ゼオライトは内部に空間をもち、その入り口径が一定の値を持つことから、分子の大きさを選別する分子ふるいなどに使われている。本研究では Fig. 2.4 に示すような超安定 Y 型(USY)ゼオライトを用いた。その特徴は入り口径が 0.74 nm であり、また熱的に極めて安定な構造である。1000 °C の高温下であってもほとんど構造が壊れることがないため本研究での使用が可能である。本研究ではこの小孔を利用し、金属触媒をこの小孔レベルの大きさに固定するために用いた。ゼオライト表面上には一定間隔で細孔が存在し、その細孔の上に金属触媒を担持させた。東京大学の丸山らは、鉄・コバルトをゼオライトに担持する方法[8][9]を採用した CVD 法において高純度の SWCNT の合成に成功している[3]。

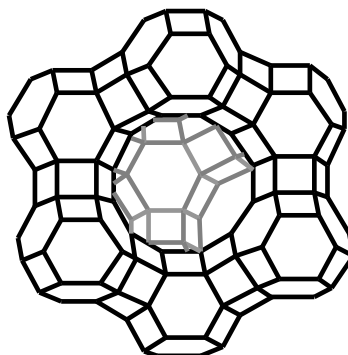


Fig. 2.4 Schematic of a structure of an ultra-stable Y-type zeolite[7].

2.1.3.2 ゼオライトへの金属触媒担持の手順

本研究では、USY ゼオライトに金属触媒 2.5wt%を担持させた試料を用いるが、触媒金属の種類、担持量、担持の手順は名古屋大学の篠原らの方法を参考にした[8][9]。使用した薬品を以下に示す。

超安定 Y 型(USY)ゼオライト

形式	HSZ-390HUA(Lot:39UA5802)
製造元	東ソー株式会社
特徴	高い $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比を持ち、優れた耐熱性を有する。 結晶サイズ - $0.3 \mu\text{m}$ 表面積 - $620 \text{ m}^2/\text{g}$ 入り口径 - 0.74 nm $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{mol/mol})$ - 750(試験値) $\text{Na}_2\text{O}(\text{wt}\%)$ - 0.01 wt%以下(試験値) 格子定数 - 24.26 \AA (試験値)

酢酸鉄(II) (3.2~3.3.1 の実験で使用)

純度	97%
形式	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Fe}$
製造元	STREM CHEMICALS

酢酸鉄(II) (3.3.2~3.3.4 の実験で使用)

純度	99.995%
形式	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Fe}$
製造元	ALDRICH

酢酸コバルト(II)四水和物 (3.2~3.3.1 の実験で使用)

純度	99%
形式	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
製造元	和光純薬工業株式会社

酢酸コバルト(II)四水和物 (3.3.2~3.3.4 の実験で使用)

純度	99.999%
形式	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
製造元	ALDRICH

作成手順

- ① ゼオライトを 24 時間, 80 °C に設定した乾燥機に入れ, 内部の水分を乾燥させる.
- ② 乾燥させた USY ゼオライトを量り取る.
- ③ 触媒金属の酢酸塩を, 金属酢酸塩中の金属成分の重量が, 量り取ったゼオライトに対して, (混合触媒の場合はそれぞれ)2.5 wt% の重量比になるように量り取る.
- ④ ゼオライトと, 金属酢酸塩をビーカーに入れ, ゼオライト 1 g に対して 40 ml の割合でエタノールを注ぎ, 軽にかき混ぜる.
- ⑤ ④で作製した懸濁液を超音波分散器で 10 分間分散させる.
- ⑥ ⑤で分散処理を行った懸濁液を 80 °C に設定した乾燥機に入れて, 1 時間乾燥させる. エタノール分を揮発させた後, 残った触媒担持ゼオライトに対してすり鉢を用いて粉末とする.
- ⑦ ⑥で得た粉末に再び④の手順と同様の分量のエタノールを注ぎ, 超音波分散器で 10 分間分散する.
- ⑧ ⑦で分散処理を行った懸濁液を再び 80 °C の乾燥機に入れて, 24 時間乾燥させ, すり鉢を用いて粉末として本実験で使用する触媒担持ゼオライトを得る.

2.1.3.3 基板への金属触媒堆積法

基板はニクロム合金, 鉄クロム合金, ステンレス鋼である SUS304 の箔, そしてシリコンを採用し, 触媒として鉄およびコバルトを用いた. 金属触媒の基板への担持法はスパッタ法, スピンコート法, 電着などの方法があるが, 本実験ではディップ・コート法および滴下法を用いた. ディップ・コート法の手順は, 東京大学の丸山らの方法を参考にした[5][6]. ディップ・コート法では, 基板上にアルミナやゼオライト等の触媒担体を必要とせず, 均一に触媒金属を微粒子の状態で堆積させることで, カーボンナノチューブを基板に直接合成することができるという利点がある. しかし, 触媒の基板への固定力は強くない. 滴下法は, 基板に均一に堆積させることは難しいが, 簡便にある程度の量を堆積できる点が優れている. なお滴下の際に基板を 100 °C に温度設定したホットプレート上に置いて基板中心位置付近に滴下を行い, エタノールの蒸発を早めて基板中心部に多く触媒が堆積するように工夫を行った.

2.1.3.4 触媒溶液の調製とディップ・コート法による触媒担持

触媒溶液はエタノールに溶かしたものをを用いる。ディップ・コート法の模式図を Fig. 2.5 に示す。手順は以下のとおりである。

- ①100 ml ビーカーにエタノールを 80 ml とる。
- ②触媒金属の酢酸塩をエタノールに加え、90 分間バスソニケーターで攪拌する。
- ③基板を電気炉によって空気中で 5 分間、500 °C に加熱し、基板に付着した埃等を焼く。
- ④触媒金属の溶液に 10 分間つける。
- ⑤基板を溶液から 4 cm/min の割合で引き上げる。
- ⑥基板を電気炉中 400 °C で 5 分間加熱し、酢酸を飛ばし、触媒金属を基板上に固定する。

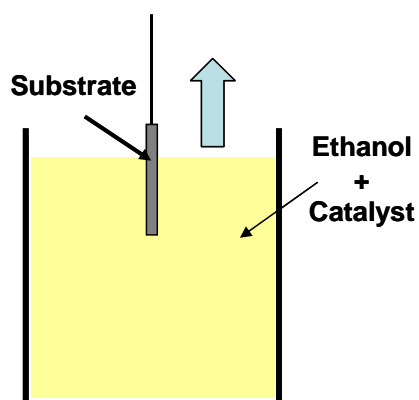


Fig. 2.5 Schematic of the dip coating method.

2.1.4 放射温度計を用いた温度測定方法

2.1.4.1 放射温度計について

温度を測定する方法には、サーミスタ、バイメタル、熱電対などの接触式と、放射温度計などの非接触式に大別され、測定原理やセンサーの種類により、更に細かく分類される。放射温度計は、物体から放射される赤外線を測ることによって、温度を計測する温度計のことをいう。非接触で測定できるため、対象物が離れた場所にあっても、動いている状態でも計測可能である。非接触なために対象物に影響を与えることなく計測できる利点があり、熱容量が小さい対象物や、高温状態や高電位状態にあつて、接触が危険な対象物の温度測定に有利である。

2.1.4.2 放射率について

黒体はその表面に入射するあらゆる波長を吸収し、反射も透過もしない理想の物体である。現実の物体では多少なりとも反射や透過などを起こす。そこで、黒体を基準とした理想的な全放射エネルギー W_λ と物体が放射するエネルギー W'_λ との比率を算出し、この比率を放射率といい、通常 ε で表される。

$$\varepsilon = \frac{W'_\lambda}{W_\lambda} \quad (2.1)$$

放射率は測定物体に関わる固有の定数であり、その物体の表面状態、形状、波長や温度によって変化する。そのため、放射温度計を使用して真の温度を測定する場合には、測定物の放射率を知る必要がある。測定物の放射率が不明な場合は、文献による調査、接触式温度計との比較、黒体スプレー、黒体テープの使用などによってその物体の放射率を求める。

本研究では、接触式温度計との比較を行い、自作したセラミックヒーターの放射率を求めた。また金属基板(ニクロム合金、鉄クロム合金、ステンレス鋼)、シリコン基板についての放射率は文献[10]を参照した。(ニクロム合金、鉄クロム合金、ステンレス鋼いずれも 0.40, シリコン基板は 0.68)

2.1.4.3 セラミックヒーターにおける放射率の決定法

本研究で使用する、セラミックヒーターの表面の放射率を調査するため、Fig. 2.6 に示すようにヒーター表面に熱電対(K タイプ、直径 0.2 mm)を埋め込み、放射温度計と熱電対でヒーターの表面温度を測定し、指示が同じになるように放射温度計の放射率を設定することでヒーター表面の放射率を求めた。熱電対を使用した温度測定では、KEITHLEY 社製マルチメーター2700 を用いた。Table.2.2 に結果を示す。ともに温度測定は昇温でおこなった。放射率を 0.11 や 0.13 と設定した場合、放射率を 0.12 に設定した以上の誤差が生じた。この結果より、セラミックヒーター表面の放射率は 0.12 とした。

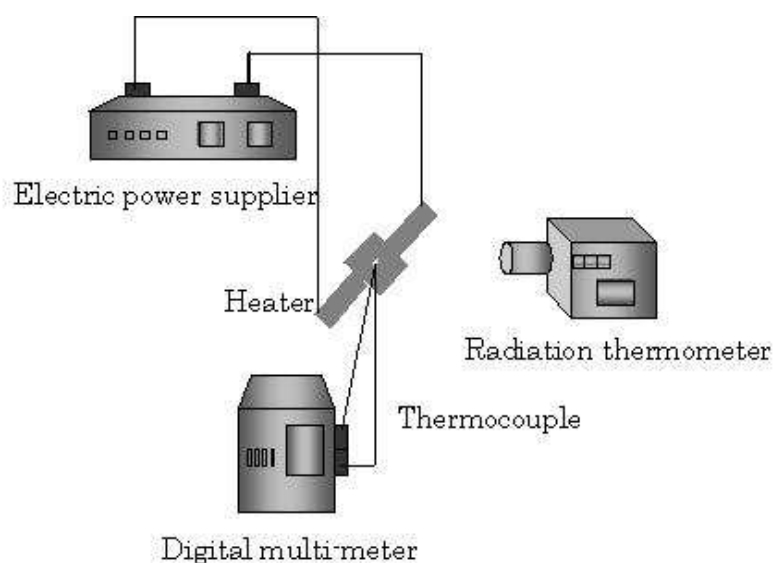


Fig. 2.6 Schematic of measurement of emissivity of ceramic heater.

Table.2.2 Measurement results of emissivity of ceramic heater.

Emissivity of heater surface	Measured temperature by Radiation thermometer (°C)	Measured temperature by thermocouple(°C)
0.12	1113	1100
0.12	1011	1000
0.12	907	900
0.12	809	800
0.12	700	700
0.12	605	600

2.1.4.4 放射温度計の温度補正

本研究では、ガラス試験槽中の基板中心部の表面温度を、水、エタノール、ガラス越しに放射温度計を用いて測定した。本研究では測定波長が 900 nm の放射温度計を使用した。Fig. 2.7, 2.8, 2.9 に純水(行路長さ 4.5 mm)、エタノール(行路長さ 4.5 mm)、ガラス(行路長さ 0.9 mm)の透過率測定結果を示す。これらの結果より、本研究で行う放射温度計を用いた温度測定では、水、エタノール、ガラスによる赤外線吸収、反射などの影響による減衰を十分に考慮しなければならないことがわかった。その減衰を考慮した放射温度計の補正方法は以下に述べる。

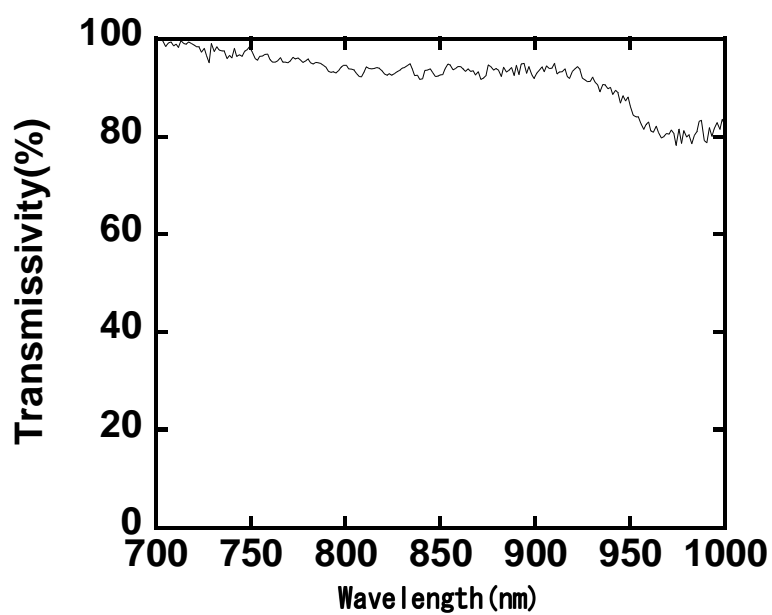


Fig. 2.7 Transmissivity of water (path length:4.5 mm).

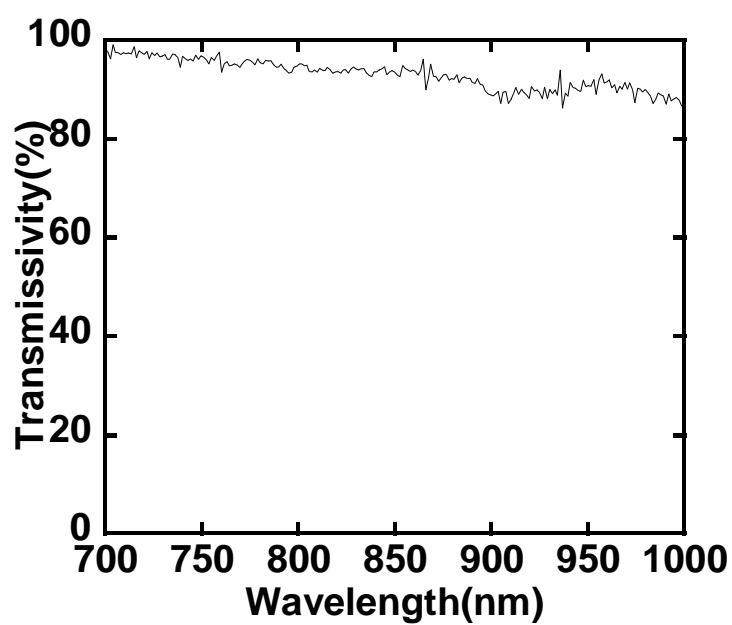


Fig. 2.8 Transmissivity of ethanol (path length:4.5 mm).

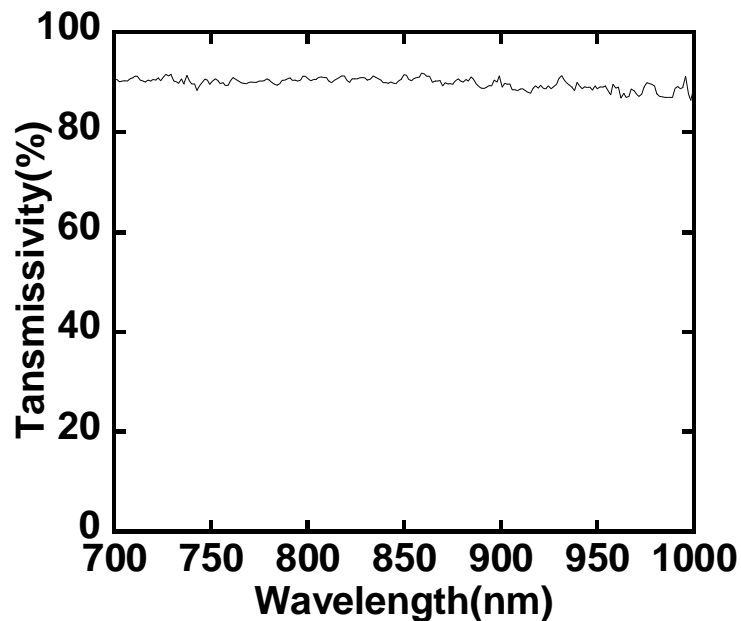


Fig. 2.9 Transmissivity of glass (path length:0.9 mm).

まず，Fig. 2.10 に示すようにエタノール中のセラミックヒーターの表面温度をアルコール，水，ガラス越しに放射温度計による温度測定と合わせて，セラミックヒーターに埋め込んだ熱電対(Kタイプ，直径 0.2 mm)による温度測定を同時に行うことで，アルコール，水，ガラスによって減衰されて表示される放射温度計の基板温度と熱電対による基板温度の差を調査し，補正することを試みた．その結果を Table.2.3 に示す．熱電対による表示温度が放射温度計の温度と比べて極端に低い結果となっているが，これは熱電対自体がエタノールにより冷却され，正確な温度を表示しなかったと考えられる．よって，エタノールによる熱電対の冷却が大きな誤差要因であると判断し，次はより細径の熱電対(K タイプ，直径 0.1 mm)を使用し，セラミックヒーターの裏側に熱電対を 20 cm 埋め込んで同様の調査を行った．Table.2.4 にその結果を示す．この場合もアルコールの冷却による影響は小さくなったが，熱電対は低い温度を表示した．

熱電対の埋め込み方により，アルコールによる減衰の影響を減らすことができたため，次にセラミックヒーターの表と裏の両側に熱電対(K タイプ，直径 0.1 mm)を 10 cm ずつ埋め込み，同様の調査を行った．Table.2.5 に結果を示す．使用した放射温度計は測定温度範囲が 500 °C 以上であるため，500 °C 以下の場合，温度は表示されない．この方法の場合，放射温度計の表示温度よりも熱電対の表示が高い温度を表示した．熱電対が高い温度を表示した原因は，熱電対をセラミックヒーターの内部に深く埋め込んでしまったために，熱電対がセラミックヒーターの表面温度ではなく，ヒーター内部の温度を測定してしまったた

めと考えられる。

上記のような温度補正方法が困難であると判断したため、新しい温度補正の方法として、Fig. 2.11 及び Fig. 2.12 に示すようにガラス試験槽を再現したセルをスライドガラスで作製し、セルにアルコールと水を満たし、セラミックヒーターを大気中で加熱させ、ヒーター表面に埋め込んだ熱電対の温度と、セル越しにヒーターの表面温度を放射温度計で測定した場合の温度の減衰を確認することで補正を試みた。

この温度補正を行う前に、セラミックヒーターの表面に熱電対を埋め込み、同じくヒーターの表面に純アルミニウム(融点 663 °C)を置き、大気中でアルミニウムが融解する温度を熱電対で読み取り、アルミニウムの融点と熱電対の表示温度の違いを調査したところ、 ± 2 °Cの誤差であったため、熱電対の大気中における信頼性を確認することができた。

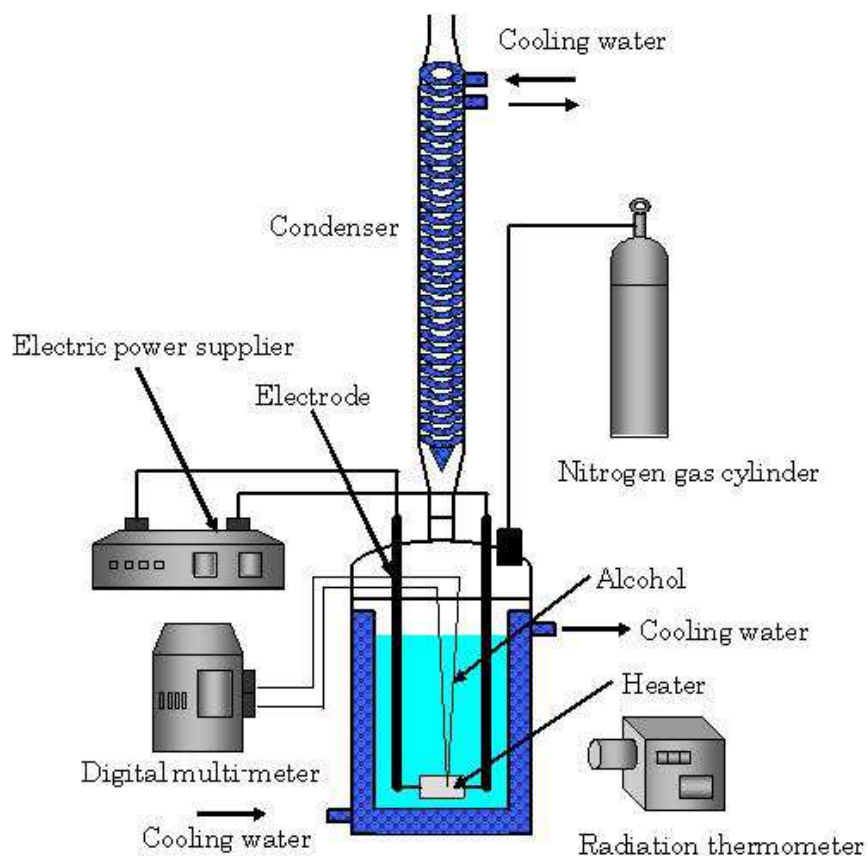


Fig. 2.10 Schematic diagram of temperature correction.

Table.2.3 Results of temperature correction.

Radiation thermometer(°C)	Thermocouple($\Phi=0.2\text{mm}$)(°C)
540	73
611	73
680	72

Table.2.4 Results of temperature correction.

Radiation thermometer(°C)	Thermocouple($\Phi=0.1\text{mm}$)(°C)
760	520
790	550
800	560
840	575
850	580
860	585
870	590
880	595
890	600

Table.2.5 Results of temperature correction.

Radiation thermometer(°C)	Thermocouple($\Phi=0.1\text{mm}$)(°C)
—	670
—	690
—	740
—	820
500	830

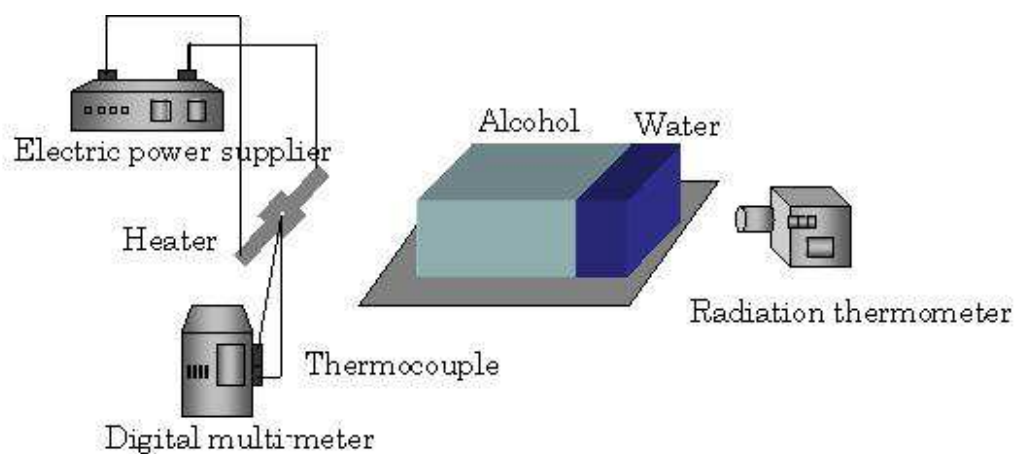


Fig. 2.11 Schematic diagram of temperature correction.

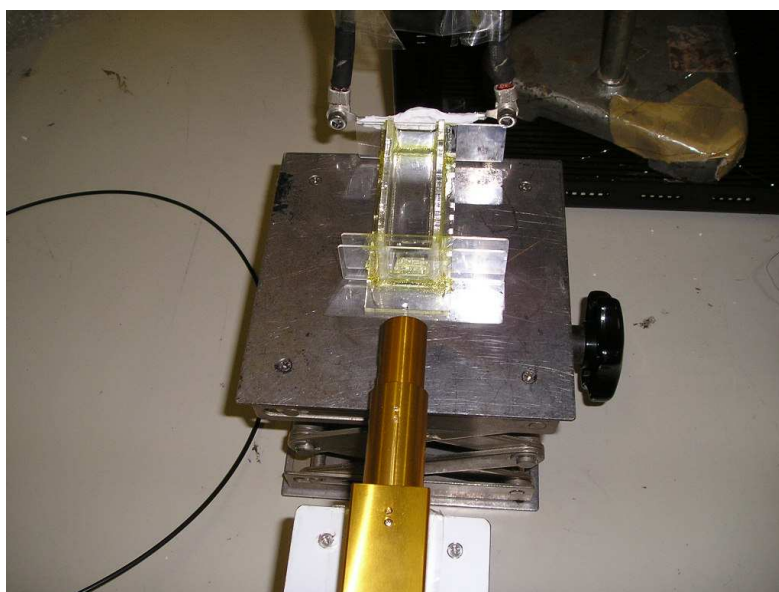


Fig. 2.12 Photograph of temperature correction.

さらに、作製したセルがガラス試験槽を再現しているかを確認するため、セラミックヒーターに電流を流し加熱させ、放射温度計を用いてヒーター表面温度を空のガラス試験槽越しに測定した場合と、空のセル越しに測定した場合の表示温度の違いを調査した。結果をTable.2.6に示す。ガラス試験槽越しによる表示温度の減衰と、セル越しによる表示温度の減衰がほぼ等しくなったため、作製したセルがガラス試験槽を再現できていると確認できた。

Table.2.6 Temperature shift by glass chamber and cell.

Temperature shift by glass chamber(°C)	Temperature shift by cell(°C)
603→581	603→ 581
650→643	650→ 635
702→691	702→ 684
750→ 736	748→ 736
799→ 782	800→ 779
847→ 830	847→ 828
901→ 882	901→ 874
952→ 933	952→ 926
998→ 978	1000→ 978
1052→ 1035	1052→ 1034
1103→ 1080	1103→ 1080

Fig. 2.13 にセルによる温度補正の結果を示す．横軸は熱電対で測定したヒーターの表面温度であり，縦軸がセル越しに放射温度計を用いて測定したヒーターの表面温度である．本研究ではこの結果より，放射温度計を使用して実験中の基板の表面温度を見積もった．

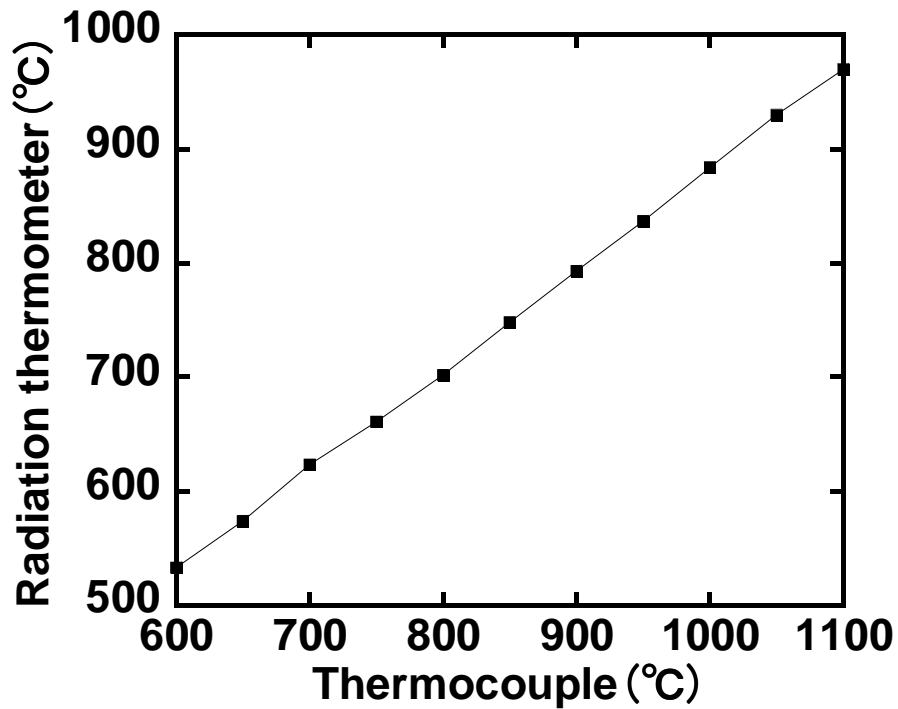


Fig. 2.13 Results of temperature correction.

2.2 分析方法

2.2.1 ラマン散乱測定

2.2.1.1 ラマン分光法[11]

固体物質の入射光に対する応答は、入射光により固体内で生じた各種の素励起の誘導で説明される。素励起の結果、生じた散乱光をラマン分光法で測定することによって、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があり、分子形状特定には有効である。ラマン分光はグラファイトやダイヤモンド、カーボンナノチューブなどの炭素材料や、半導体材料などの構造を評価するのに用いられている[12]。ラマンスペクトルは炭素材料の構造を敏感に反応することから、X線回折、透過型電子顕微鏡などとともに炭素材料の有力な評価手法となっている。以前は測定が困難であり測定に長時間を有するなどの問題があったが、測定装置において電荷結合素子 (Charge Coupled Device; CCD)検出器の高感度化、ホログラフィックノッチフィルターとシングルモノクロメータの組み合わせによる透過率向上によって著しい高感度化が達成され、質の良いスペクトルを短時間で得ることができるようになった。誰でも測定が可能な手法となりつつあり、工業材料の評価にも活発に用いられるようになってきた評価方法である。

物質にレーザー光などの単色光($E = h\nu_0$)を照射すると、元の $E = h\nu_0$ (レイリー散乱)の光の他に $E = h(\nu_0 - \nu_R)$ (ストークス線)、または $E = h(\nu_0 + \nu_R)$ (反ストークス線)の散乱光(ラマン線)が観測される。これがラマン散乱であり、ラマン散乱は、入射光子と物質との間にエネルギーの授与が行われるために起こる。授与するエネルギーはその物質の2つの準位間のエネルギー差 $h\nu_R$ に等しいので、ラマン散乱による散乱光の振動数のずれ ν_R は入射光の波長によらず、その物質のエネルギー準位に関する情報を与える。ラマン散乱光は分子の種類や形状に特有なものであり、これを解析することにより、物質の化合物の同定や組成の評価、結晶性や配向性などの構造に関する評価を行うことができる。

物質の振動エネルギー準位を Fig. 2.14 に示す。赤外吸収スペクトルでは、振動基底準位から第一励起準位への遷移が起こり、このエネルギー差に相当する振動数の赤外光の吸収が観測される。一方、振動基底状態からエネルギーの高い仮想的な準位に上がり、弾性的に散乱光が生じて基底状態に戻る場合に観測されるのがレイリー散乱光である。また、振動基底状態から非弾性的に振動の励起状態にもどる場合に観測されるのがラマン散乱のストークス線である。アンチストークス線は、振動の励起準位から振動基底状態に戻る場合に観測される。

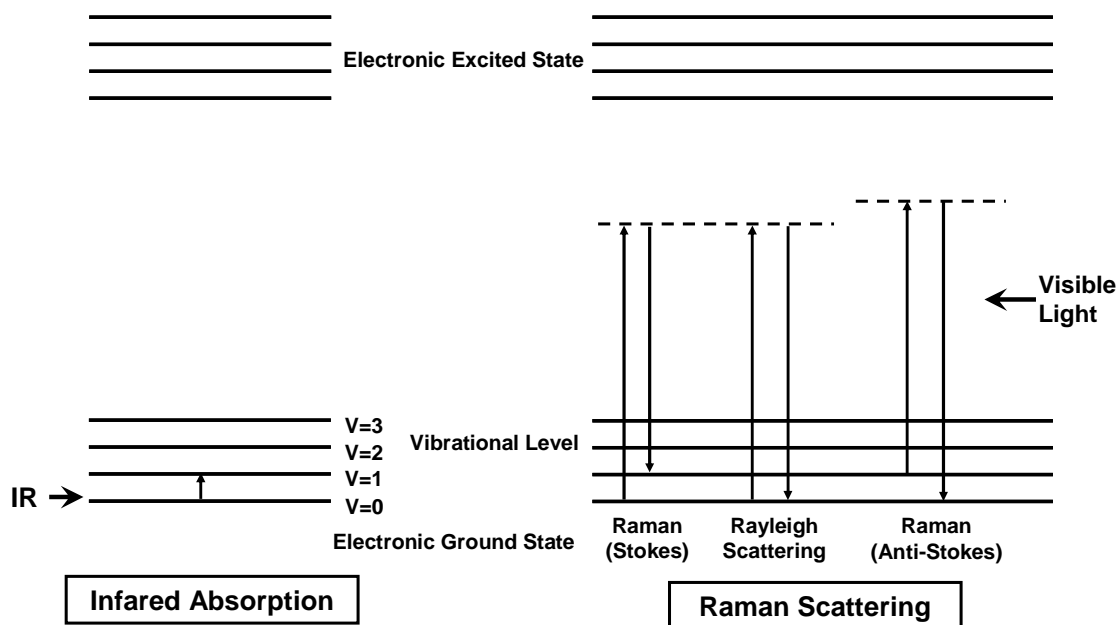


Fig. 2.14 Principle of infrared absorption and raman scattering.

ラマン散乱は，光による電磁波の電気ベクトルによって生じた分子の誘電分極に基づく．古典論に基づいてラマン散乱を考えてみる．

ある分子の位置に電場 \mathbf{E} が発生しているとき，この分子に誘起される双極子モーメント \mathbf{P} は

$$\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E} \quad (2.2)$$

と表される．このとき α を分極テンソルという．この式を成分表示すると，

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

となる．

この分子が振動数 ν_R の周期運動(回転，振動，電子の運動)をしているとすると，分極テンソルの各成分も振動数 ν_R で変化することになる．つまり

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 \cos 2\pi \nu_R t \quad (2.4)$$

と書くことができる．ここで α_0 は時間に依存しない成分， α_1 は振動数 ν_R で時間変化する成分の振幅とする．

更に

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos 2\pi \nu_0 t \quad (2.5)$$

と電場 \mathbf{E} が周波数 ν_0 で時間変化しているとする，双極子モーメント \mathbf{P} は

$$\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E} = \alpha \mathbf{E}_0 \cos 2\pi \nu_0 t = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos 2\pi \nu_0 t + (1/2) \alpha_1 \mathbf{E}_0 \cos 2\pi (\nu_0 + \nu_R) t + (1/2) \alpha_1 \mathbf{E}_0 \cos 2\pi (\nu_0 - \nu_R) t \quad (2.6)$$

となる。

この式は、 \mathbf{P} が振動数 ν_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 ν_0 ）が照射された時、入射光と同じ周波数 ν_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）が生じることがわかる。この式においては、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（ $\nu_0 - \nu_R$ ）に対応する。この式ではストークス散乱光と反ストークス散乱光の強度が同じであることを表しているが、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エネルギー準位（ E_0 ）にいる分子の個数の多さに比例する。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反ストークス散乱より、起きる確率が高く、そのため散乱強度も強くなる。

ラマン散乱の散乱強度 S は

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

ここで、 ν_{ab} および α は、

$$\nu_{ab} = \frac{E_1 - E_0}{h}, \quad \alpha = \frac{e^2}{m} \sum \frac{f_{ij}}{\nu_{ej}^2 - \nu_0^2} \quad (2.8)$$

で与えられる。このとき、

K ：比例定数

ν_0 ：励起光の振動数

I ：励起光の強度

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 間の電子遷移と振動子強度

ν_{ej} ：エネルギー準位 E_i と E_j 間の電子遷移の振動数

である。この時 $\nu_0 \approx \nu_{ej}$ という励起光が入射されると、 α の分母が急激に大きくなる。こ

の結果、ラマン散乱の強度が非常に大きくなる。この現象を共鳴ラマン散乱と呼ぶ。また、入射光子と散乱光子の偏りを種々の組み合わせで変えた偏光測定を行うと、分子や結晶の対称性に関する直接的な情報が得られる。

2.2.1.2 顕微ラマン散乱測定

実際のラマン散乱測定は、以下の顕微ラマン散乱装置システム(日本ローパー社製 RS-RIP-2000 series)を用いた。以下、構成システムを示す。

励起光源：Laser Quantum 社製 VENTUS 532 半導体レーザー

検出器：PIXIS100

分光器：Spectra pro 2300i

• Grating	600 g/mm	0.1 nm/pixel
	1200 g/mm	0.046 nm/pixel
	1800 g/mm	0.028 nm/pixel

顕微鏡：OLYMPUS BX51

顕微ラマンユニット：電動ミラーで分光器側とモニター側の切り替えを行う。

エッジフィルター：Semrock 製ロングウェーブパスエッジフィルター(LP03-532RE-25)

レーザー励起波長 532 nm の半導体レーザーを励起光源とし、シングルモノクロメータを分光器として用いる。検出には CCD マルチチャンネルを使用した。分光器の Grating は、1800 g/mm を使用し、レーザースポット径は 10 μ m 程度である。発振されたレーザーは、光ファイバーケーブルを通り、試料に照射される。測定はすべて後方散乱配置となる。装置システム写真を Fig. 2.15 に、半導体レーザー写真を Fig. 2.16 に示す。



Fig. 2.15 Photograph of micro-Raman measurement system.



Fig. 2.16 Photograph of semiconductor laser of the micro-Raman measurement system.

2.2.1.3 カーボンナノチューブのラマンスペクトル

本実験ではカーボンナノチューブの構造評価法としてラマン分光法を用いる。そこでカーボンナノチューブにおけるラマンスペクトルについて特徴的な点について述べる。

Fig. 2.17 に市販されている HiPco 法で合成された試料のラマンスペクトルを示す。1590 cm^{-1} 付近に見られるピークはグラファイトの面内伸縮振動に起因するモードであり、G-band (Graphite band) と呼ばれている。また、1350 cm^{-1} 付近に見られるピークはグラファイト面内の乱れや不純物、また不規則な結合状態の非晶質の炭素であるアモルファスカーボンなどの存在に起因するモードであり、D-band (Defect band) と呼ばれている。また、G-band と D-band の積分強度比である G/D 比及び G-band の半値幅は、グラファイト構造の完全性を評価できるため、一般的に構造評価に用いられる[12]。純良な SWCNT 試料の場合、G/D 比は 2 桁以上の大きいものとなる。ここで注意したいことは、G/D 比はグラファイト構造の完全性以外にもアモルファスカーボン等の不純物による影響等もあり単純にグラファイト構造の完全性を評価する場合は、G-band の半値幅で評価する方が良い点である。また主に SWCNT に特有なピークでチューブの直径方向の伸縮振動に対応した RBM(Radial Breathing Mode)と呼ばれるピークがあり、低波数域に観測される。RBM のピーク位置とその位置に対応する SWCNT の直径の関係式はいくつか提案されているが、本研究では、 $D = 248 / \omega_{\text{RBM}}$ (D :SWCNT の直径[nm], ω_{RBM} :RBM のピーク位置[cm^{-1}]) の関係式を用いた[13]。しかし、ナノチューブからのラマン散乱は共鳴ラマンを考慮しなくてはいけないため、1 種類の励起波長のみの結果からナノチューブの直径分布は議論できない点は注意が必要である[14][15][16]。

また 1.3.2.4 節でふれた Nishitani-Gamo らのアルコール液相法で合成された試料のラマンスペクトルを Fig. 2.18 に示す[4]。G/D 比が 1 程度であり、Fig. 2.17 と比べてかなり低く、生成物の構造欠陥が多い、もしくは生成物にアモルファスカーボン等の不純物が多いことが分かる。この結果は、他のアルコール液相法を用いた研究でもほぼ同様の結果である。アルコール液相法においてはカーボンナノチューブの品質において大きな課題が残されている。また文献[4]では、SWCNT の合成も報告しているが、SWCNT について 1.3.2.4 節の Fig. 1.6 に示した TEM 像において SWCNT もしくは DWCNT と思われる少量のチューブが確認されるのみで、RBM の観測されたデータは無く、SWCNT が存在していてもごく少量であることが推察される。このように現状のアルコール液相法においては SWCNT の品質及びその生成量において大きな課題が残されている。

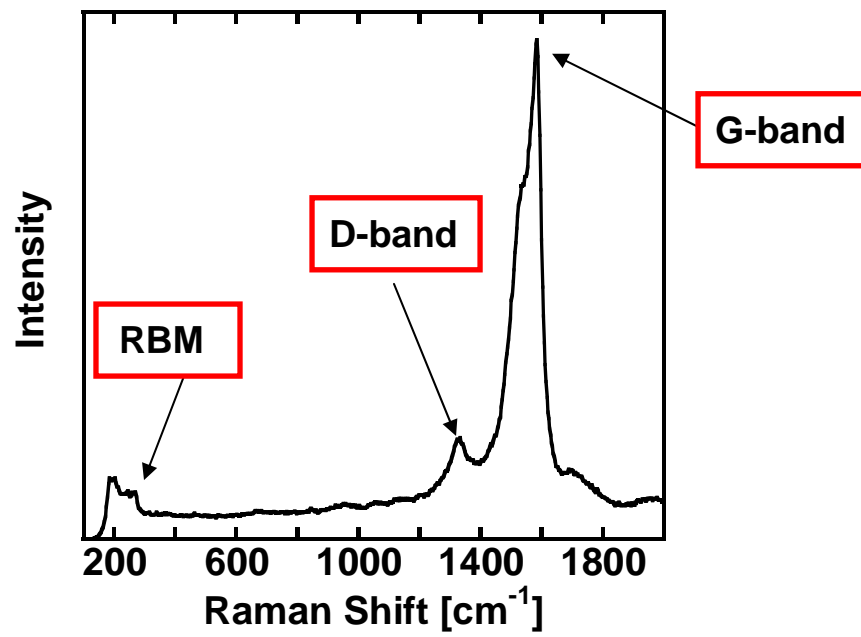


Fig. 2.17 Raman Spectrum of HiPco sample with a 532 nm diode laser for excitation.

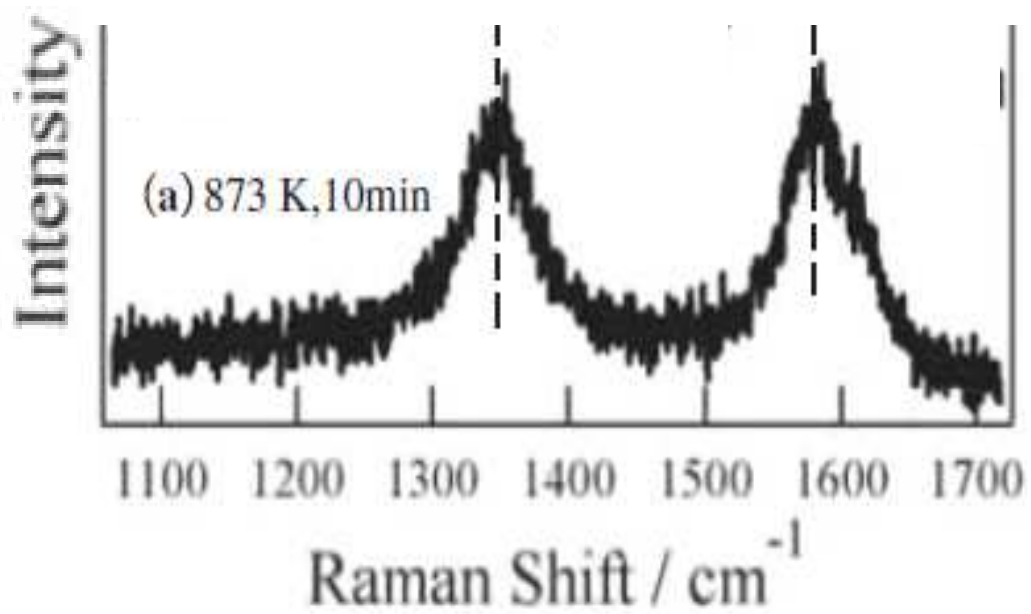


Fig. 2.18 Raman Spectrum of fibriform materials.[4]

2.2.2 走査型電子顕微鏡観察

走査型電子顕微鏡(SEM)において、試料に加速された電子線を照射させると、電子と試料の相互作用が起こり、試料から二次電子や反射電子、X線、カソードルミネッセンスなどが放出される。本研究で主に使用した日本電子データム製走査型電子顕微鏡(JSM-6100)では、二次電子像による観察を行なった。また、ナノ材料の観察のため3万倍以上の観察も必要のため、加速電圧15 kVで行った。加速電圧15 kVだと電子深度が深く、試料ごく表面の情報は得にくいということには注意が必要である。このような問題を解決するには、通常の走査型電子顕微鏡と比べて低加速電圧でも高分解が期待できる電界放射型走査電子顕微鏡(Field Emission Scanning Electron Microscope, 通称 FE-SEM)の使用が望まれる。

実際の SEM 観察の際、セラミックヒーターの中心部の生成物を観察する場合は、ヒーターを分解し、ヒーター中心部のみをカーボンテープで導通性を保つように固定した。また金属基板及びシリコン基板の場合は、合成したそのままの状態で基板をカーボンテープで固定した。いずれの場合でも合成部を合成したそのままの状態で観察を行なうことが可能であった。この点が分解能は落ちるが、SEM が透過型電子顕微鏡(TEM)より優れている点である。

2.2.3 透過型電子顕微鏡観察

透過型電子顕微鏡(TEM)において、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が、その他にエネルギー不変のまま散乱される電子やエネルギーの一部を失って散乱される電子が存在する。透過型電子顕微鏡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。試料が結晶性の場合、Bragg 反射の影響を大きく受け、回折コントラストを生じる。対物絞りにより Bragg 反射した回折電子を遮り透過波のみを結像させた像を明視野像と呼んでおり、Bragg 反射した部分が黒くそれ以外が明るい像として観察される。一方回折波のみで結像させて得られる像を暗視野像と呼ぶ[17]。

本研究では透過型電子顕微鏡(JEOL-FX2000FX, 日本電子データム)及び高分解能透過型電子顕微鏡(TECNAI F20, FEI 社)を使用し、共に加速電圧 200 kV で生成物の形態を明視野観察にて行なった。

試料作製方法を以下に述べる。生成物の量が非常に少ない場合は、使い捨て用のシリンジの先端で生成物を極少量だけ削り取り、直接マイクログリッド(応研商事社製, タイプ A, STEM150Cu)上に極少量だけ載せる。その後、グリッドにエタノールを1滴滴下し、乾燥

させる．その後さらに真空デシケーター内で十分に乾燥させた．

また生成物がある程度の量がある場合は，少量の生成物をエタノール中で超音波分散器によって分散させ，その上澄み液をマイクログリッド上に滴下し，乾燥させる．その後さらに真空デシケーター内で十分に乾燥させた．

2.3 単層カーボンナノチューブ磁場配向膜の作製

2.3.1 単層カーボンナノチューブ試料について

本研究では 2 種類の SWCNT 試料を用いて SWCNT 磁場配向膜の作製を行った．以下にその 2 種類の SWCNT 試料を示す．

(A) HiPco

HiPco 合成プロセスで作製された SWCNT を用いた[18][19]．

・ HiPco (R φ 511C) , Carbon Nanotechnologies Inc.

なお，この試料には，重量比で 26%の鉄が含まれている．

(B) CoMoCAT

CoMoCAT 合成プロセスで作製された SWCNT を用いた[20]．

・ WHI-A001 1G CoMoCAT PURIFIED SINGLE WALLED CARBON NANOTUBES (Grade:S-P95-02 DRY) , South West Nanotechnologies

2.3.2 単層カーボンナノチューブ分散ゼラチン液の作製[21]

以下に SWCNT 分散ゼラチン液の作製手順を示す．

- ① 界面活性剤として働くコール酸ナトリウム(Sodium Cholate)を重水に混ぜ，10 分間，超音波分散処理を行い，1.0 wt.%のコール酸ナトリウム水溶液を作製した．
- ② SWCNT 試料を 0.2 wt.%となるようにコール酸ナトリウム重水溶液に混ぜ，その混合液に対して 1 時間，超音波分散処理を行った．さらに氷水中で，超音波ホモジナイザー (ULTRASONIC HOMOGENIZER ; 50 W, 株式会社エスエムテーク)により 3 時間，分散処理を行った．このプロセスの目的は，バンドル化したナノチューブを引き離し，1 本 1 本分散した状態を作ることである．

- ③ 上記の分散処理後の液に微量用高速遠心機(H-1500F 1000 W, コクサン製)を用いて, 1.2×10^4 G で 15 時間, 遠心分離を行う. その遠心分離後の液の上澄みの約 70%を取り出した. これを SWCNT 分散液とした. このプロセスの目的は, ナノチューブに残留している金属触媒や分散不十分なバンドル化したナノチューブを除去することである.
- ④ 作製した SWCNT 分散液と重水を溶媒とした 8wt.%ゼラチン溶液を 1:1 の重量比で混合することで, SWCNT 分散ゼラチン液(ゾル)を作製した.

2.3.3 分解型試料セルの作製

これまで我々のグループの研究において, 水平方向に磁場を発生させて横型の配置でマグネットを使用して SWCNT 磁場配向膜の作製を行ってきた. しかし, より高磁場を印加できるハイブリッドマグネットは鉛直方向に磁場を発生する縦型マグネットのため, 我々が従来使用していた Fig. 2.19 に示すような平型セル(側面板: アクリル, 底面板: ガラス)は適用することができない. そこで本研究では, Fig. 2.20 に示すようなゾルーゲル後に分解できる石英セルを考案した. この分解可能なセルの作製法を以下に述べる.

- ① レーザー加工機を用いてアクリルのスペーサーをカットした. 加工によって生じるバリは, ヤスリを用いて除去した. その後, スペーサーをエタノール洗浄した.
- ② 上記のスペーサーとガラス基板(13 mm×13 mm×1 mm)とをペーパーボンドを用いて張り合わせた. 錘を置きボンドが固まるまで待った.
- ③ スペーサーに重ならないようにガラス基板上に 11 mm×9 mm サイズにカットしたテフロンフィルムを張った. このフィルムを使用する目的は, セルを分解する際, ガラス基板側に SWCNT ゼラチン試料が付着せず, 石英基板側に均一に SWCNT ゼラチン試料が付着することで, 均一な膜を作製することである.
- ④ 上記のものとペーパーボンドを用いて石英基板(13 mm×13 mm×1 mm)を張り合わせ, セルとした. この後, セルの側面に錘を置きボンドが固まるまで待った.

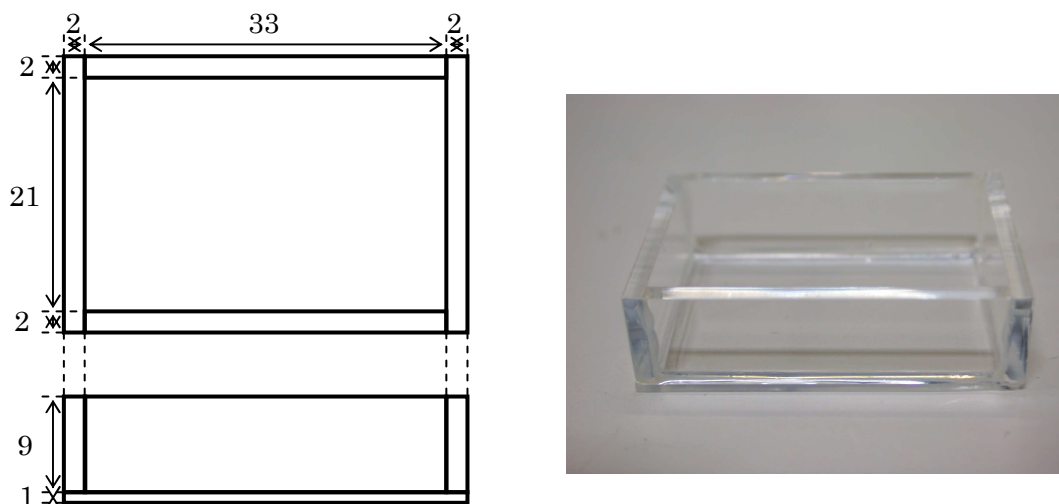


Fig. 2.19 Schematic (Left) and photograph (Right) of the conventional sample cell for a magnet with a horizontal bore.

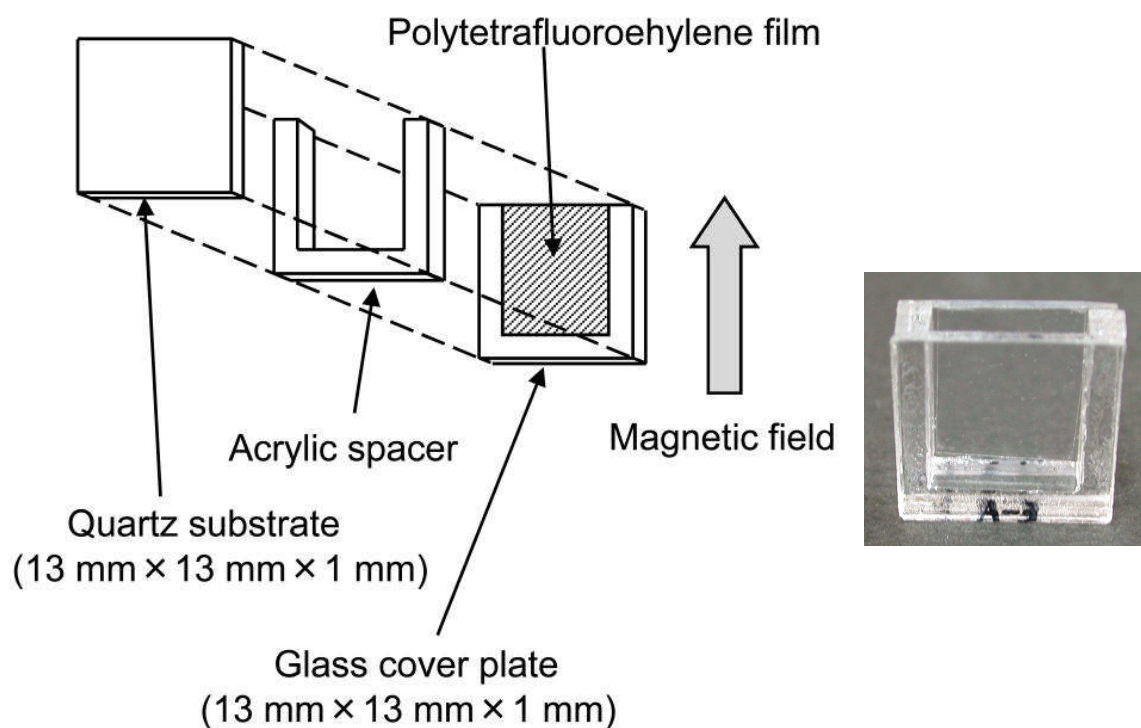


Fig. 2.20 Schematic (Left) and photograph (Right) of the disassemblable sample cell composed of a quartz substrate, an acrylic spacer, and a glass cover plate with a polytetrafluoroethylene film attached to the inner surface. These components are assembled with paper bond.

2.3.4 単層カーボンナノチューブ磁場配向膜の作製

試料への磁場印加には，物質・材料研究機構強磁共用ステーションにおいて，1999年当時，37.3 Tの定常磁場世界最高値を記録した40 T級ハイブリッドマグネットを用いた．このマグネット写真をFig. 2.21に示す．ハイブリッドマグネットとは，超伝導マグネットに水冷銅マグネットを組み入れて強磁場を発生する装置である．またこのマグネットは，鉛直室温ボアを備えており，このボア内で温度制御等が可能である．我々は，Fig. 2.22に示すようにwater bathによって温水を循環させて，その熱交換によりマグネットボア内の温度を変化させ，目的の温度に保持できるようにした．なお，このハイブリッドマグネットは15～28 Tの磁場印加に使用した．

12 T以下の磁場印加には，物質・材料研究機構強磁共用ステーション内の12 T冷凍機冷却型超伝導マグネット(大陽日酸(株)製，JMTD-12T100)を使用した．このマグネットもハイブリッドマグネットと同様に室温ボアを備えており，このボア内で温度制御等が可能である．Fig. 2.23にこの冷凍機伝導冷却12 Tマグネット写真を示す．

また，5 Tの磁場印加には，本研究室所有の10 T冷凍機冷却型超伝導マグネット(ジャパンマグネットテクノロジー社製)も使用した．Fig. 2.24にこの冷凍機伝導冷却マグネット写真を示す．このマグネットは室温ボアを縦型にも横型にもでき，ボア内で温度制御等が可能である．冷凍機冷却型マグネットとは，従来の超伝導マグネットはコイルの冷却媒体として高価な液体ヘリウムを用いるのに対して，冷凍機でコイルを冷却し真空断熱により低温状態を保持するので液体ヘリウムを必要としない．このように扱いが簡便であることもこのマグネットの利点の一つである．



Fig. 2.21 Photograph of the hybrid magnet used in this study.

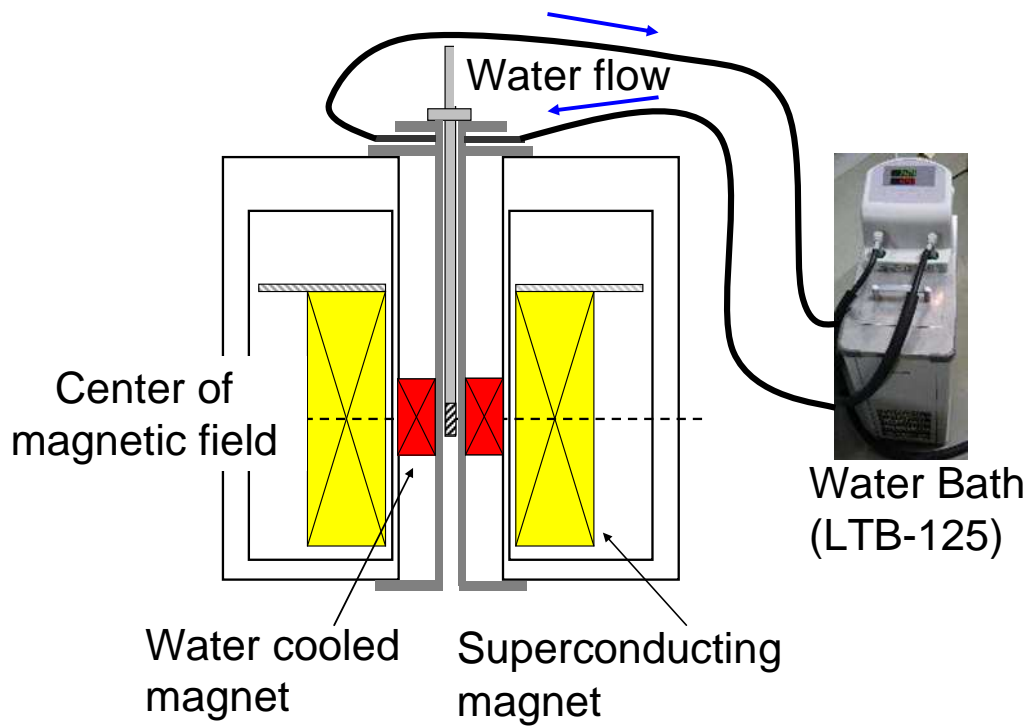


Fig. 2.22 Schematic of the experimental system consisted of hybrid magnet and a water bath.



Fig. 2.23 Photograph of the 12 T cryocooler-cooled superconducting magnet used in this study.



Fig. 2.24 Photograph of the 10 T cryocooler-cooled superconducting magnet used in this study.

また、本実験では、2.3.2 節で作製した SWCNT 分散ゼラチン液(ゾル)試料を、2.3.3 節で作製した分解型試料セルに入れて、一度ゲル化させた。その後、Fig. 2.25(a)に示すような試料ホルダーに 4 個のセルを設置した。またそのホルダーをプローブの先端に固定し、Fig 2.22 に示すように磁場中心位置に配置した。また、Fig. 2.25(b)に示すようにプローブ内部の試料ホルダー部の上方に K タイプの熱電対を配置することで、温度もモニターできるようにした。

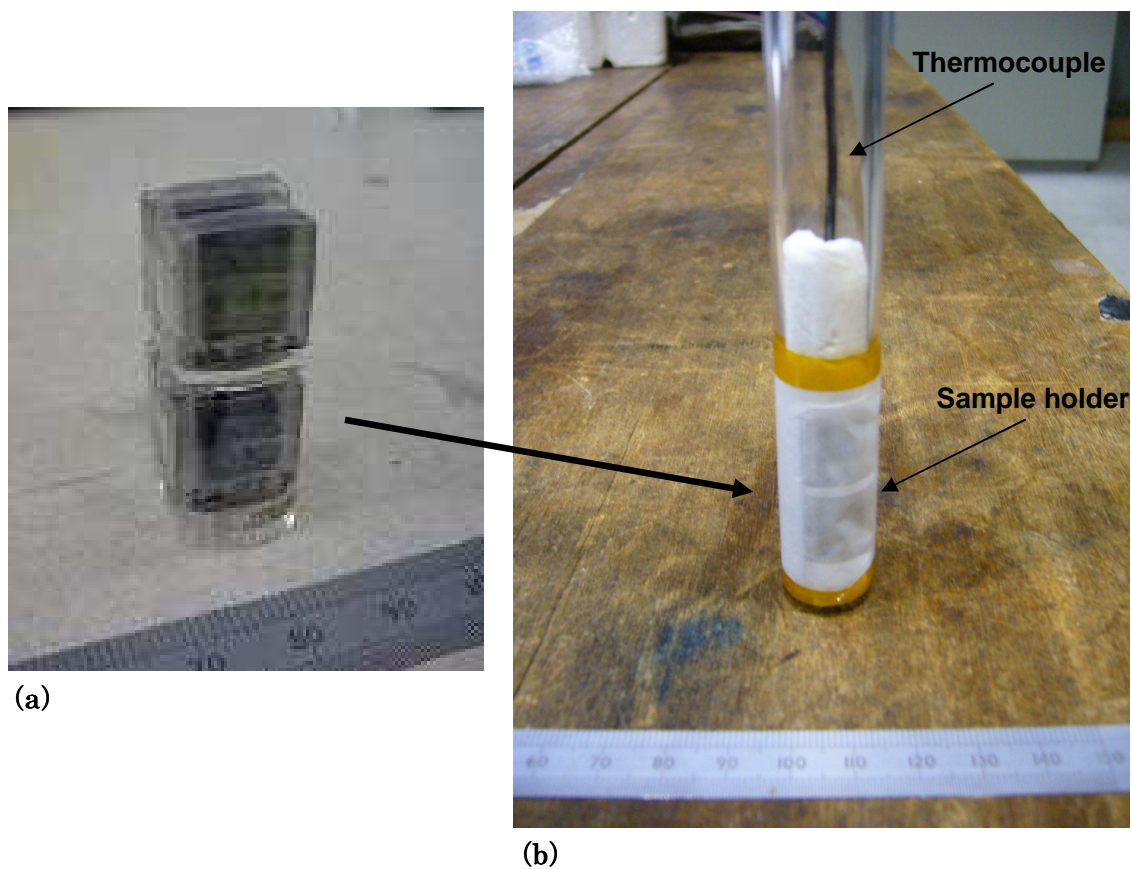


Fig. 2.25 Photograph of (a) a sample holder consisted of four newly designed detachable cells with SWCNT-gelatin composite samples and (b) a probe which the sample holder are set in.

下に、SWCNT ゼラチン液試料への磁場印加から SWCNT 配向ゼッカン膜の作製までの手順を記す。また Fig. 2.26 に SWCNT 磁場配向膜作製プロセスの模式図を示す。

- ① SWCNT ゼラチンゲル試料を磁場中心位置に一致するように設置した。
- ② SWCNT ゼラチン試料を 320 K でゾル状態にした。
- ③ 目的の磁場になってから 10 分間以上、そのままの温度で保持した。
- ④ ボア内を 283 K まで下げて、試料をゲル化させてマグネットから取り出した。
- ⑤ その後、セルのガラス基板とスペーサーの間に剃刀をいれて分解し、石英基板上に SWCNT 配向ゼラチンゾル試料を得た。その試料を 293 K 以下の温度で乾燥させることでゼッカン膜を作り、これを SWCNT 磁場配向膜とした。

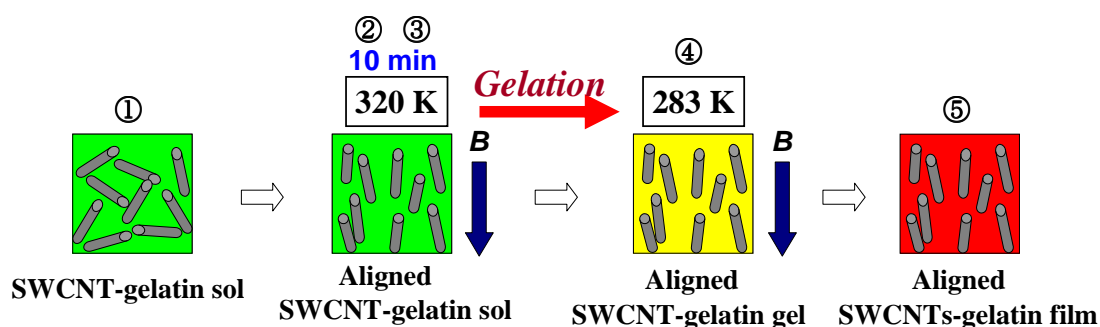


Fig. 2.26 Schematic of a procedure for fabrication of an aligned SWCNT-gelatin film.

2.3.5 吸光分光法による単層カーボンナノチューブの配向性の調査

2.3.5.1 吸光分光分析法の原理

原子や分子はそれぞれの構造に応じた電子エネルギーの準位構造を持っている。固体はたくさんの原子が集まってできているが、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を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。

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。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、

$$A = -\log(I / I_0) = \epsilon C b \quad (2.9)$$

の関係がある。 I/I_0 を透過率 (transmittance), A を吸光度 (absorbance) という。 ϵ ($\text{l/mol} \cdot \text{cm}$) 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プロットされる。

2.3.5.2 顕微吸収測定

作製した SWCNT ゼッカン膜の中心部周辺の数箇所において可視域での顕微吸収測定を行ない、膜の均一さを評価した。顕微鏡 (BHS-323, オリンパス光学) の下部の光源から光を透過させ、ピンホール ($\phi=500 \mu\text{m}$) に入射し、集光レンズによって直径 $50 \mu\text{m}$ の大きさに縮小したピンホール像を試料面に結像させる。試料を透過してしてきた光は受光用対物レンズと顕微鏡筒上部の結像レンズにより直径 0.8 mm のバンドル型石英ファイバー (G80, 藤倉電線) に集光される。光ファイバーの出射口はスリット状になっており、分光器のスリット状に集光される。分光器 (MC30ND, リツリー応用分光光学) により分光された光は CCD カメラ (PM512, Photometric) で検出し、カメラコントローラー (CE200A, Photometric) で信号出力を増幅、A/D 変換した後パーソナルコンピュータ (486-33, Supercom) のディスプレイ上に表示する。測定データはハードディスク上に記録される。この CCD カメラ分光システムはマルチチャンネル測定方法であるため、 $0.1[\text{sec}]$ 程度の短い露光時間で広い波長領域の測定が可能である。光源からの光を通すシャッターは、CCD カメラのシャッターと同期させているため、露光している時間内のみ試料にハロゲンランプ光を照射している。

2.3.5.3 偏光吸収測定

可視光領域での光吸収測定システムを Fig. 2.27 に示す。平行光束光源装置 (UI-502Q, ウシオ電機株式会社) の平行光源からの光は ND フィルターと偏光板を透過させ、マスクによってサンプル (SWCNT-ゼラチン配向ゼッカン膜) の形状に合わせて、サンプルに入射させた。その透過光を集光レンズにより集光させ、光ファイバー入射口に導き、分光器と CCD 検出器を一体化したコンパクトな分光測光装置であるマルチチャンネルアナライザー (PMA-11, 浜松フotonクス株式会社) でスペクトル測定し、パーソナルコンピュータによりデータ処理した。なお、この装置の測定波長領域は、 $300 \sim 800 \text{ nm}$ である。

作製した SWCNT ゼッカン膜の偏光吸収スペクトルは、Fig. 2.28 に示すように偏光方向

を試料作製時の印加磁場方向と偏光板の偏光軸が平行あるいは垂直に合わせて、上記の光吸収測定システムで測定した。

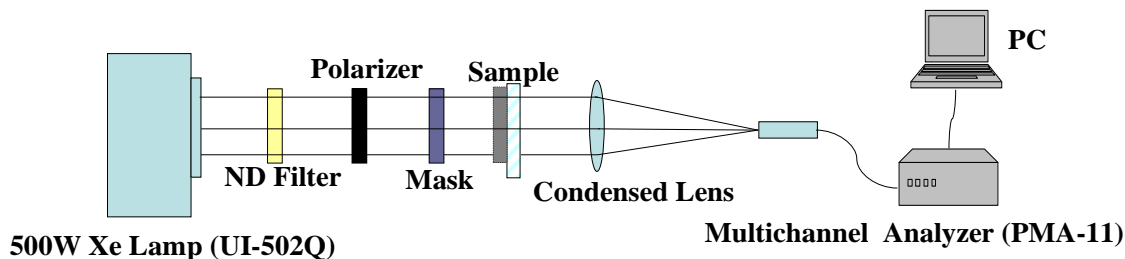


Fig. 2.27 Schematic of the measurement system for polarized optical absorption spectra of a aligned SWCNT-gelatin film.

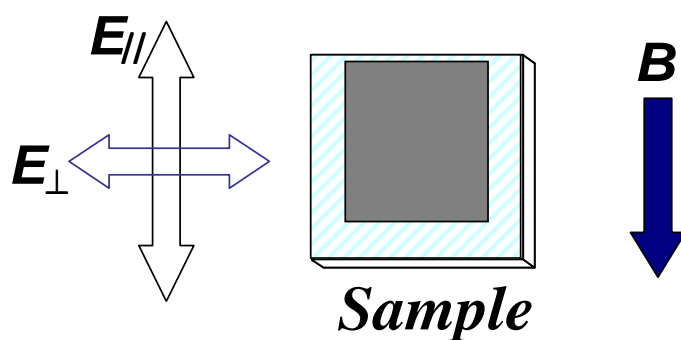


Fig. 2.28 Configuration of polarized optical absorption measurements with respect to the magnetic field (B) applied during the sol-gel transition.

2.3.6 偏光ラマン散乱測定

SWCNT ゼッカン膜の偏光ラマン測定は、2.2.1.2 節の顕微ラマン散乱装置システムを使用し、入射光と散乱光の偏光方向が平行な VV 配置で行った。具体的には試料への入射光の偏光方向と、試料作製時の印加磁場方向とを平行あるいは垂直になるようにサンプルを合わせて、測定を行った。なお、今回の測定方法の場合、サンプルを回転させるため、サンプルの散乱度合いが試料の表面状態によって変化する恐れがある。しかし今回作製した試料は表面がかなり滑らかで光沢があるほどであったため、1回の偏光測定につき3回測定を行い、あまりバラツキがなかったことから、その平均値を測定値とした。

2.3.7 単層カーボンナノチューブの配向評価法

2.3.7.1 磁場によるチューブ配向の原理

カーボンナノチューブの磁気異方性は、Fig. 2.29 に示すように金属 SWCNT ではチューブ軸方向に常磁性であり、半導体 SWCNT では反磁性である。しかし、チューブ軸の垂直方向に強い反磁性を持つために SWCNT は磁場方向に対して平行に配向する。

本実験ではこのナノチューブの磁気異方性を利用し、ナノチューブの配向試料作製を試みた。また、カーボンナノチューブの磁場配向エネルギーが

$$\Delta U = B^2 n (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}) \quad (2.10)$$

で表されることから、チューブ長が長く、太いチューブほど配向しやすいことがわかる[22]。またバンドルした状態も同様に配向しやすくなる。

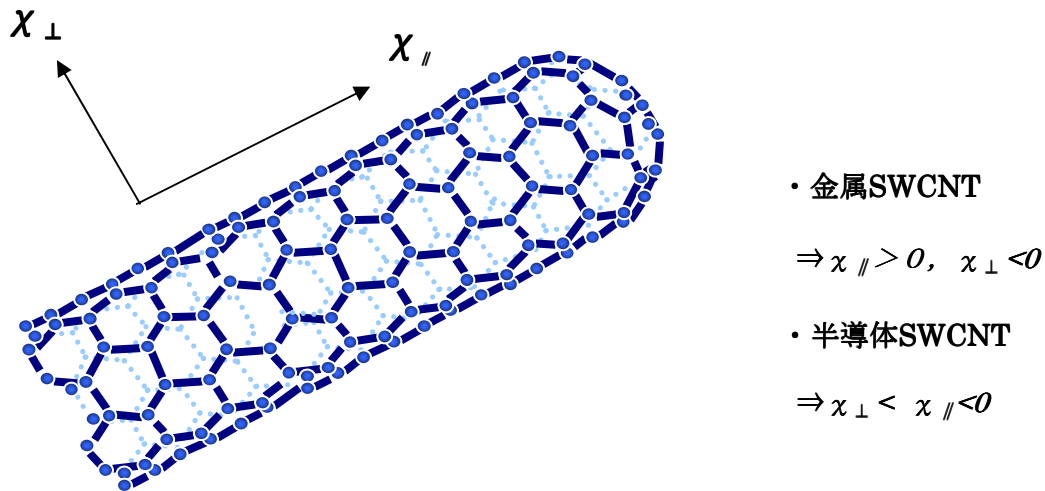


Fig. 2.29 Magnetic anisotropy of SWCNT.

2.3.7.2 光学異方性による単層カーボンナノチューブの配向評価

磁場を印加すると SWCNT が磁場方向に向くことと、偏光特性から SWCNT の軸に平行な偏光に対して光学遷移が起こり、垂直方向の偏光に対しては反電場効果によって吸収が消滅することを考えると、光吸収測定では、印加磁場方向に対して平行偏光に対する試料の吸光度(A_{\parallel})と垂直偏光に対する試料の吸光度(A_{\perp})の2種類のデータをとればよい。しかし、それらの実験データのままだでは SWCNT が実際、マトリクス中でどの程度配向しているか知ることができない。そこでどの程度 SWCNT が配向しているのかを定量的に表すために、オーダーパラメーター： S を考える。 S は

$$S = \frac{1}{2} (3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1) \quad (2.10)$$

θ : SWCNT と印加磁場方向の間の角度, また $\langle \rangle$ は平均を表すである[23].

また, 吸光度とオーダーパラメーターを関係づける光学異方性(Optical Anisotropy) α は,

$$\alpha = \frac{A_{\parallel} - A_{\perp}}{A_{\parallel} + 2A_{\perp}} = \frac{1}{2} (3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1) \quad (2.11)$$

A_{\parallel} : 印加磁場方向に対して平行偏光の吸光度

A_{\perp} : 印加磁場方向に対して垂直偏光の吸光度

と書けるため, 結局, この式によって可視域光吸収測定結果から試料中の多数の SWCNT が印加磁場方向に対して平均で何度傾いているかという具体的な配向の様子を評価することが可能となった[24]. Fig. 2.30 に基準方向 B に対して偏光の電場ベクトル E が平行な場合と垂直な場合の模式図を示す.

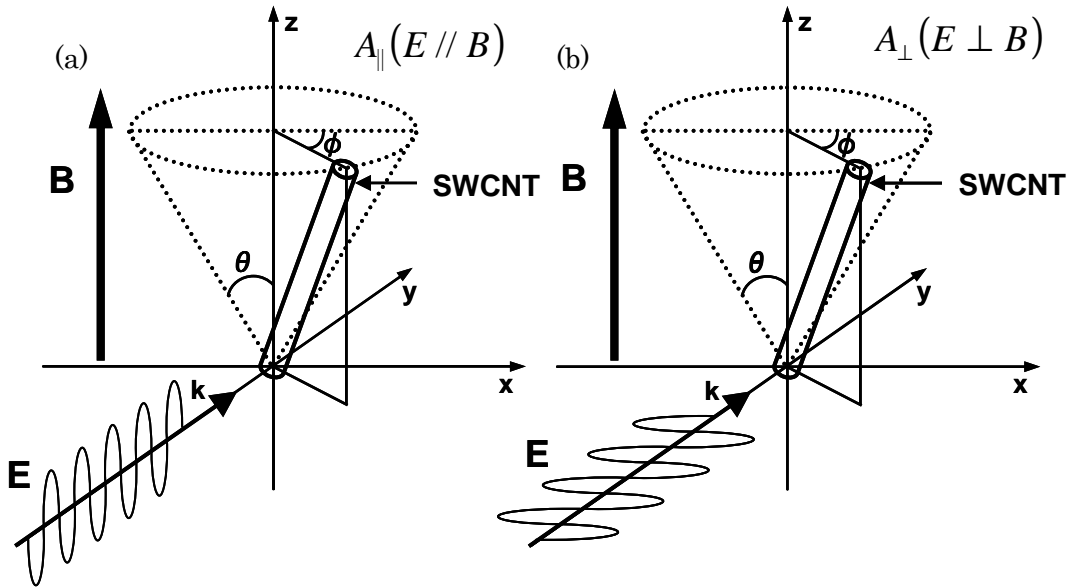


Fig. 2.30 Schematic of configurations in the cases when polarized direction E for the incident light is (a) parallel to the direction of a field B and (b) perpendicularly to the direction of a field B .

以前, 我々は, 配向度を 2 次元で議論してきたため, $\alpha = \frac{A_{\parallel} - A_{\perp}}{A_{\parallel} + A_{\perp}}$ を用いて評価してきた.

しかし, 実際は 3 次元で議論される必要があり, Fig. 2.30 のように SWCNT には自由度 ϕ が存在する. そしてこの自由度は, どのような値をとっても配向度と同じ影響しか与えない. この一定の影響より分母の α_{\perp} に係数 2 が付く形となる. このことから 3 次元の式(2.11)を導入することで, これまでより配向度をより正確に評価することが可能となった.

参考文献

- [1] Y. Zhang, M. Nishitani-Gamo, C. Xiao, T. Ando, Jpn. J. Appl. Phys., **41**, L408 (2002).
- [2] Y. F. Zhang, M. N. Gamo, C. Y. Xiao, T. Ando, Physica B, **323**, 293 (2002).
- [3] S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi and M. Kohno, Chem. Phys. Lett., **360**, 229 (2002).
- [4] M. Nishitani-Gamo, T. Shibasaki, H. Gamo, K. Nakagawa and T. Ando, Jpn. J. Appl. Phys., **46**, 6329 (2007).
- [5] Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi and S. Maruyama, Chem. Phys. Lett., **377**, 49 (2003).
- [6] Y. Murakami, S. Chiashi, Y. Miyauchi, M. Hu, M. Ogura, T. Okubo and S. Maruyama, Chem. Phys. Lett., **385**, 298 (2004).
- [7] 原伸宜・高橋浩, “ゼオライトー基礎と応用”, 講談社サイエンティフィク(1975).
- [8] K. Mukhopadhyay, A. Koshio, N. Tanaka and H. Shinohara, Jpn. J. Appl. Phys., **37**, L 1257 (1998).
- [9] K. Mukhopadhyay, A. Koshio, T. Sugai, N. Tanaka, H. Shinohara, Z. Konya and J. B. Nagy, Chem. Phys. Lett., **303**, 117 (1999).
- [10] バーン・ラッペ, “赤外線温度計”, IRCON セミナーハンドブック.
- [11] 濱口 宏夫, 平川 暁子, “ラマン分光”, 学会出版センター(1988).
- [12] 炭素材料学会 編, “最新の炭素材料実験技術”, サイペック株式会社(2001).
- [13] A. Jorio, R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, Phys. Rev. Lett., **86**, 1118 (2001).
- [14] 片浦弘道, 光学, **30 巻 2 号**, 105 (2001).

- [15] 齊藤理一郎, 炭素, **205**, 1 (2002).
- [16] 齊藤理一郎, 篠原久典 [共編], “カーボンナノチューブの基礎と応用”, 培風館(2004).
- [17] 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).
- [18] P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith and R. E. Smalley, Chem. Phys. Lett., **313**, 91 (1999).
- [19] M. J. Bronikowski, P. A. Willis, D. T. Colbert, K. A. Smith and R. E. Smalley, J. Vac. Sci. Technol. A, **19**, 1800 (2001).
- [20] S. M. Bachilo, L. Balzano, J. E. Herrera, F. Pompeo, D. E. Resasco and R. B. Weisman, J. Am. Chem. Soc., **125**, 11186 (2003).
- [21] 櫻井 翔, “高分散単層カーボンナノチューブ磁場配向膜の作製とその光学特性”, 平成 18 年度 熊本大学 卒業論文.
- [22] D. A. Walters, M. J. Casavant, X. C. Qin, C. B. Huffman, P. J. Boul, L. M. Ericson, E. H. Haroz, M. J. O’Connell, K. Smith, D. T. Colbert and R. E. Smalley, Chem. Phys. Lett., **338**, 14 (2001).
- [23] Y. Murakami, Erik Einarsson, T. Edamura and S. Maruyama, Carbon, **43**, 2664 (2005).
- [24] 中村修二, “パルス磁場を用いた単層カーボンナノチューブの磁場配向ダイナミクス”, 平成 18 年度 東京大学 修士論文.