

単層カーボンナノチューブのナノリング起源カイラリティ制御成長 Chirality-Controlled Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes Using Nanorings

東北大未来科学技術¹, 東北大学際科学², 東北大理³

○島山 力三¹, 上野 裕^{2,3}, 権 根相³, 美齊津 文典³

Tohoku Univ. NICHC¹, Tohoku Univ. FRIIS², Tohoku Univ. GSS³

○Rikizo Hatakeyama¹, Hiroshi Ueno^{2,3}, Eunsang Kwon³, Fuminori Misaizu³

E-mail: rikizo.hatakeyama.b1@tohoku.ac.jp

単層カーボンナノチューブ(SWNT)の側壁構造を指すカイラリティ(n, m)の制御は、その発見当初以来の究極課題である。それへのアプローチの1つである炭素分子を前駆体として用いる手法では、成長温度が高温(≤ 900 °C)であるため成長途中で(n, m)が変化するので、低温化プロセスが希求されてきた[1]。そこで筆者等は SWNT の最小構成単位分子のカーボンナノリング(CNRs: シクロパラフェニレン[n]CPPs, $n=6\sim 12$) [2]に対して[Fig. 1(a)], 低温化を期待できるプラズマプロセス(PPC)を駆使した結果、成長促進炭素源の堆積(CVD)と成長阻害物質のエッチング(ETC)間の平衡状態を維持する臨界温度での PPC により、SWNT カイラリティ制御の可能性を見出した。

実験装置では、 C_2H_5OH/H_2 混合 RF 放電プラズマ円柱の中央付近に CPP スピンコートした SWNT 成長基板を囲んだ電気炉を配備しており、最初に H_2 主体プラズマを照射して基板温度(T_{sub})の関数として ETC 効果を調べた。その結果、 $T_{sub}=350$ °Cと 700 °Cの間では完全な ETC が発生し、2つの臨界温度の存在が判明した。この低温側の臨界温度 350 °Cにおいて C_2H_5OH 主体(12% H_2)の PPC を施すと、CVD と ETC 間平衡に起因した SWNT の成長の兆候と完全成長の2形態が観測された。前者ではラマンスペクトルの高波数帯ではアモルファスカーボン(AC)の特性を示すが、低波数(RBM)帯では極小のピークが存在し(ω_{LAR})[Fig. 1(b)挿入図]、成長途中で AC で覆われたものと考えられ、幼虫の SWNT (larvi-SWNT)と言える。この ω_{LAR} から SWNT の直径 d を算出することができ、それを前駆体分子 $n=6\sim 12$ の CPPs と比較すると、Fig. 1(b)に示すように良く一致する。

後者の完全な単一カイラリティ SWNT 成長形態は、 $n=10$ と 12 の CPPs の場合でのみ観測された。これらのラマンスペクトルにおいて、CPPs の直径と等しい直径を与える RBM の振幅が高波数帯の G-band と D-band に比べて極めて大きいことと、G-band の微細構造から Metallic SWNTs と断定できる[Fig. 1(c)。又、中間波数帯の 860 cm^{-1} ピークの存在から Armchair 型への帰属が予想されるが、最近の文献によると更なる議論が必要である[3]。総じて本研究において、従来最低温の 350 °C下で、near (10,10)と(12,12) Metallic SWNTs の単一カイラリティ成長を初めて実現した。

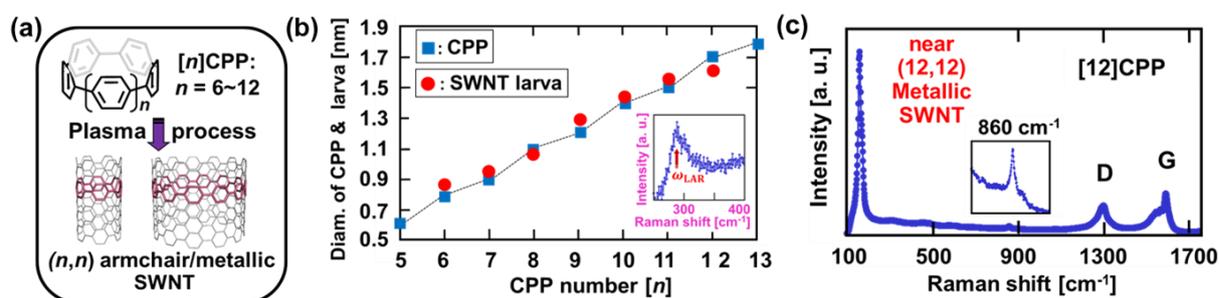


Fig. 1 (a) Structure of armchair [n]CPP and goal to reach for the growth. (b) Comparison of diameters between CPPs and larvi-SWNTs. Inset: example of Raman spectrum of larvi-SWNT in low-frequency region. (c) Growth of single-chirality SWNT at $T_{sub}=350$ °C: Raman spectrum for the case of [12]CPP.

[1] B. Liu, F. Wu, H. Gui, M. Zheng, and C. Zhou: ACS Nano **11**, 31 (2017).

[2] Y. Li, H. Kono, T. Maekawa, Y. Segawa, A. Yagi, and K. Itami: Acc. Mater. Res. **2**, 681 (2021).

[3] R. Hatakeyama, H. Ueno, E. Kwon, and F. Misaizu: Appl. Phys. Express **17**, 096003 (2024).