最近の研究から

アーク放電法で作製した多層および 単層カーボンナノチューブ

名城大学理工学部 安藤義則

Yoshinori ANDO: Multi-Walled and Singlewall Carbon Nanotubes Produced by Arc Discharge Method

Multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) and singlewall carbon nanotubes (SWNTs) are produced by dc arc discharge evaporation. In the case of MWNTs, hydrogen arc discharge was effective to make highly crystallised ones and with the thinnest inner tubes. In Raman spectra of MWNTs, radial breathing modes corresponding to the thinnest inner tube were observed. Mass production of SWNTs by arc discharge evaporation was carried out by arc plasma jet method. Hydrogen gas or addition of 1% H_2S gas also was effective to prepare SWNTs by arc discharge.

1. はじめに

カーボンナノチューブが発見¹⁾されて今年でちょうど10年になる。当時、NECの飯島(現名城大学・理工学部教授)が筆者らの研究室の机上に放置されていた蒸発済みのカーボン電極を見て、これを高分解能電子顕微鏡(HR-TEM)で観察してもよいかと尋ねられた。もちろん、よいですよと返事したのが、後にセレンディピティーと言われるカーボンナノチューブ発見のきっかけとなった。とは言っても、飯島はそれまでいろいろのカーボンのHR-TEM観察を行ってきた。特に1980年にはカーボン膜の中に玉ねぎ構造をもつものがあり²⁾、その一番内側の球の直径は、1985年にクロトーら³⁾によって発見された C_{60} のそれとほぼ同じであることに後になって気づいた⁴⁾。しかし、皆がやろうとしているフラーレンと同じことを後追いするのではなく、異なったアプローチをしたいという彼の強い意志がセレンディピティーを生んだとも言える。

最初に発見されたカーボンナノチューブは、グラフフェンシートが筒状に巻いたものが何重にも重なった多層カーボンナノチューブ(multi-walled carbon nanotubes: MWNTs)であった。後に発見されたグラフフェンシート1枚だけが筒状に巻いた単層カーボンナノチューブ(singlewall carbon nanotubes: SWNTs)^{5),6)}とは区別される。その作製法も両者でかなり異なっている。

MWNTsの作製法としては、最初に発見された試料が黒鉛の直流アーク放電蒸発で作製されたものであり¹⁾、他に化学気相成長法(Chemical Vapor Deposition; CVD)⁷⁾あるいは炭化ケイ素単結晶の表面を高温で熱酸化させる

炭化ケイ素表面分解法^{8),9)}などがある。配向性の高いMWNTsを高収率で得るという目的では、後二者が優れているが、結晶性の高いMWNTsを得るという目的ではアーク法の方が優れていることが知られている。

一方、SWNTsも最初はアーク法で作製された^{5),6)}。ただし、蒸発原料としての炭素棒に触媒としての適当な金属の存在が不可欠であることが、MWNTsとは大きく異なる点である。また、同じ作製容器を用いても、できる場所がMWNTsとSWNTsとはまったく異なっているのも特徴的である。すなわち、MWNTsの場合には陰極堆積物の中にしか作製されないが、SWNTsの場合には蒸発装置全体にわたって、くもの巣状の煤として作製される。また、SWNTsを高収率で作製するためには、金属触媒入りの黒鉛電極のレーザー蒸発も有効であることが知られている¹⁰⁾。しかし、レーザー法の場合、収量は数十mg/h程度とそれほど多くないのが難点である。

以前に結晶学会誌には、“最近の研究から”の欄に比較的初期の段階におけるカーボンナノチューブの作製についてMWNTsを主として記述した¹¹⁾。ここでは、作製法をアーク放電法に限定して、我々の研究室で得られた結果を主にして、MWNTsとSWNTsの両方について、その作製法と作製されたカーボンナノチューブの特徴を述べる。特に、我々は高結晶性のMWNTsとSWNTsの量産化をめざして成果を得つつある。それをを用いた各種の応用が期待されるところである。

2. アーク法による MWNTs の作製

2.1 MWNTs の作製装置

アーク放電でMWNTsを作製する装置の模式図を図1

に示す。この装置は、もともとはガス蒸発法¹²⁾で炭化ケイ素の超微粉¹³⁾を大量に作製するために開発された装置で、250 Aまでのアーク電流が流せる。容器の中を油拡散ポンプで 1.0×10^{-5} Torrの高真空まで排気した後、適当な雰囲気ガスを所定の圧力まで導入する。その中で2本の黒鉛棒を電極（下側を陽極、上側を陰極）とする直流アーク放電を生じさせると、陽極が蒸発して炭素の煤が発生する。その際、雰囲気ガスを例えばヘリウムのような不活性ガスにすると、発生した炭素煤の中に C_{60} に代表されるフラーレンが含まれていることがクレッチマーらによって1990年に見出された。¹⁴⁾我々も1991年の初頭からこの装置を用いて、 C_{60} の作製を始めた。そのとき、蒸発した炭素煤の一部は直上の陰極に堆積する。その堆積物が机上に置かれているのを見て、その中に宝物があると直感したのが飯島のカーボンナノチューブの発見につながった。¹⁾それから10年、我々のところではアーク法にこだわったカーボンナノチューブ作製を続けている。

なお、図1の2本の電極は、上下を逆にして設置することも可能であるが、対流の関係もあって陰極堆積物を多く得たいMWNTs作製の場合は、図1のように下を陽極にして上の陰極に付着させるようにした方が効率的である。また、電極を水平に配置させることも可能であり、その場合も対流の効果が少し異なる程度である。逆に後述するSWNTs作製の場合は、陰極堆積物ができないほうが望ましく、そのためには陽極を上にした方が良い結果が得られる。

図1 カーボンナノチューブ作製用アーク蒸発装置。(Arc evaporation apparatus for carbon nanotube production.)

2.2 雰囲気ガスの効果

アーク蒸発を行うときの雰囲気ガスとしては、ヘリウムやアルゴンなどの不活性ガスのみならず、炭化ケイ素超微粉のストイキオメトリーを上げるのに有効だったメタンガス¹⁵⁾も用いてみた。図2および図3にヘリウムおよびメタンガス中で作製した陰極堆積物の表面中央部¹⁵⁾の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を示す。そこにファイバー状のものとして確認できるのがMWNTsである。この結果から雰囲気ガスの圧力やアーク電流によっても著しく異なるが、ヘリウムガスよりもメタンガスの方がMWNTsを作るのに向いているようにも見られる。¹⁶⁾これは、 C_{60} の場合には水素原子を含むガス雰囲気中では作製されないという常識とは明らかに異なる結果である。我々はその違いを実験的に解明するために、メタンガス中でアーク蒸発を行った後、雰囲気ガスを質量分析してみた。その結果、メタンガスが熱分解して水素ガスとアセチレンガスになっていることが確認された。¹⁷⁾すなわち、

図2 ヘリウムガス中で作製したMWNTsのSEM写真。(SEM micrographs of MWNTs produced in He gas.)

図3 メタンガス中で作製したMWNTsのSEM写真。(SEM micrographs of MWNTs produced in CH_4 gas.)

の反応が生じていると考えられる。この反応におけるモル数が反応の前後で2倍になっているが、それに対応する圧力変化が反応の前後で確認された。ヘリウムガス中蒸発の場合は、反応の前後の圧力上昇は約1.05倍で、それは雰囲気ガス温度の上昇に帰着される。それに対して、メタンガス中蒸発の場合は、反応後圧力は確実に2倍に上昇していた。したがって、純粋な水素ガスあるいはアセチレンガスの中で、同様のアーク蒸発を行ったらどうなるかを知る意味がでてきた。

2.3 水素ガス中アーク放電による MWNTs の作製

実際に雰囲気ガスの種類を変えてアーク蒸発を行って見たところ、アセチレンガス中ではメタンガスの場合とほとんど同じ結果が得られたが、純粋な水素ガス中では図4にそのSEM写真を示すようにメタンガスの場合に比して、さらに細くて長いMWNTsが得られた。もう1つ特徴的なことは、共存しているナノ粒子が大変少ないことである。このように特徴的なMWNTsが、水素ガス圧力60 Torrの雰囲気中で6 mmφの黒鉛電極に直流アーク電流50 Aを流して蒸発することによって作製できた。¹⁸⁾ 陰極堆積物の外殻は白銀色をした炭素質の非常に硬いものであるということは、他の雰囲気ガスを用いた場合と同じである。MWNTsが含まれているのはその内側の真っ黒な煤状に見える部分であることも他の場合と同じである。

純粋な水素ガス中でアーク放電を行った場合、もう1つ特徴的なことは、白銀色の陰極堆積物の外殻から更に外側の広い範囲にうっすらと黒い堆積物がついていることである。その堆積物をSEMおよびTEMで確認したところ、花びら状のグラフフェンシートが集まったものが一面にできていることがわかった。¹⁹⁾ 我々はそれを、“炭素のバラ”と呼ぶ。これは、水素ガスアーク放電を行っ

た場合、アークの炎の外側で、やや温度の低い部分にできていることがわかった。メタンガスを用いた場合も、類似のものが少しだけ得られていることが確認された。

一方、このように良質のMWNTsが作製される時間は最初のアーク放電のスタートから安定した放電が継続する約1分以内に限られるため、量を多く得ることができないのが難点である。それ以上放電を継続した場合、陰極堆積物は時間とともに増大するが、そこに含まれるナノ粒子の量と大きさも増えるため、MWNTsとしての質の低下は避けられない。質の低下を無視して、堆積物の厚みとして、5 mm以上のものを得ようとする、5分以上のアーク放電の継続が必要になる。しかも、純粋な水素ガス中でそれを行うときは、時間の経過とともに堆積物の中心部に硬い芯ができてしまうため、均質の堆積物を作製するためには水素ガスの適当な流れを準備する必要があることがわかった。

2.4 水素ガス中アーク放電で作製した MWNTs の精製

共存するナノ粒子が少ない場合は、それを除いてMWNTsを精製するのも容易である。図4のSEM写真に見られるようなMWNTsを含む陰極堆積物を石英の試料支持台の上に載せて、空気中で赤外線照射して500℃に30分加熱するだけで、図5に見られるようにナノ粒子を除去することができる。^{20),21)} 30分の赤外線加熱でこのように精製できる堆積物試料の厚さは0.1 mmのオーダーである。通常6 mmφの黒鉛電極を1分間アーク蒸発させて陰極堆積物試料を作製するので、精製物として得られるサイズは $10 \text{ mm}^2 \times 0.1 \text{ mm} = 1 \text{ mm}^3$ のオーダーである。それは、スポンジ状であり、質量にすると1 mgもない程度であるが、ピンセットで取り扱うことは可能である。次節にこのように精製された試料を用いて得られた種々の物理的特性を述べる。

図4 水素ガス中で作製したMWNTsのSEM写真。(SEM micrograph of MWNTs produced in H₂ gas.)

図5 水素ガス中で作製したMWNTsを赤外線照射で精製したSEM写真。(SEM micrograph of purified MWNTs after produced by H₂ arc.)

図6 精製したMWNTsのマット。(Mat of purified MWNTs.)

2.3の後半に記述した5 mm以上の長い堆積物の場合は、外側の殻を割ると中からMWNTsを含む煤状の部分を取り出すことができる。しかし、そこには多くのナノ粒子とともに、大きいものでは1ミクロン近い炭素の固まりも含まれていることがSEM写真で確認できる。²²⁾この場合は、上述の赤外線照射で除去することは不可能で本質的に異なった精製法の適用が必要になる。そこで、20%過酸化水素水で45時間加熱還流してアモルファス炭素を除去し、そのあとナノ粒子などの不純物を除去するため、硫酸：硝酸＝3：1の混合溶液中で24時間加熱還流した。その生成物を遠心分離して乾燥させると膜状に配列したMWNTsが得られる。そのSEM写真の一例を図6に示す。そこではナノ粒子はほとんど除去され、MWNTsが束状に集合していることがわかる。しかし、精製過程が複雑であるため、最初の堆積物からすると最終的に得られる精製物は数%である。

3. 水素ガス中アーク放電で作製したMWNTsの物理的特性

3.1 HR-TEM像

水素ガス中アーク放電で作製したMWNTsの一本一本をHR-TEMで観察すると、グラッフェンレイヤーが等間隔に配列しており、結晶性が極めて高いことがわかる。それに加えて特徴的なことは、中心の穴がヘリウムガスの中で作ったMWNTsに比べてかなり細いことである。HR-TEM観察結果では、中心の穴の直径分布は1 nmが平均で細いものではそれ以下であり、C₆₀やC₃₆の直径に対応する7 Åや5 Åのチューブも確認された。²³⁾最も細いものでは図7に示すように中心の直径4 Åのチューブも見出されている。²⁴⁾この太さはそれが閉じたときにはC₂₀でキャップされることが予想され、理論的に予測されるチューブとしても最小であることが予言されている。したがって、水素ガス中アークで作製されたMWNTsは、通常のSWNTsよりも細いチューブがその外側を何重にも同心円状等間隔のグラッフェンシートで補強された(図7の場合は17枚)機械的強度も大変強いファイバーとして

図7 中心の穴の直径4 ÅのMWNTのTEM写真。(TEM micrograph of MWNT with 4 Å inner diameter.)

得られることがわかる。

3.2 MWNTsのラマンスペクトル

図5のSEM写真に示すような精製した試料に励起波長514.5 nmのアルゴンレーザーを1ミクロン径に照射してマイクロラマン測定を行った結果、得られたスペクトルを図8aおよびbに示す。図8aは低波数領域のスペクトルで、従来のMWNTsではピークは観測されていない領域である。それに対して、図8aでは何本もの動径方向のブリージングモード(radial breathing modes; RBMs)に対応するピークが観測されている。^{22),25),26)}そのピーク位置はチューブの直径の逆数に比例することが知られている。²⁷⁾それによると、図8aに見られるピーク、388, 326, 278, 261, 225, 206, 161, 154 cm⁻¹はそれぞれ直径0.58, 0.69, 0.80, 0.86, 0.99, 1.09, 1.39, 1.45 nmの穴に対応する。試料によっては、さらに細い穴に対応するラマンスペクトルのRBMピークも得られている。例えば、437あるいは499 cm⁻¹に直径0.51および0.45 nmの穴に対応するピークも得られている。²⁶⁾また、最小の穴4 Åに対応するRBMピークも570 cm⁻¹の位置に稀に見られる。このように、RBMが観測されるということは、水素ガスアーク放電で作製したMWNTsが、1次元の量子細線としても有用であることを示唆する。

一方、図8bの高波数領域では、グラファイトと類似の強いE_{2g}モードのピークが1,583 cm⁻¹に観測される。ただし、グラファイトの場合に比し半値幅が約2倍と大き

図8 MWNTsのラマンスペクトル。(Raman spectra of MWNTs.) (a) 低波数領域, (b) 高波数領域.

いのは、このMWNTsに特徴的な結果であり、そのピーク自身が特別な構造を持つことと対応している。その左肩の弱いピーク ($1,509\text{ cm}^{-1}$) はSWNTsの場合にも見られるが、通常の不活性ガス中で作製した中心の穴の太いMWNTsでは見られていない。また、非晶質カーボンに対応すると言われる $1,346\text{ cm}^{-1}$ のピーク強度が大変弱いことは、作製されたMWNTsの結晶性が極めて高いことの裏付けでもある。さらに、この図の範囲では見られないが、 $1,850\text{ cm}^{-1}$ 近傍に従来の理論では予測されない新しいピークが見出されている。それは、ラマンスペクトルを得るための入射光のパワーが 20 mW と弱い方が強く、入射光の分極にも依存した強度変化をすることが見出された。²⁸⁾ また、作製条件としては、雰囲気ガスの水素圧力が低い方がこのピークのラマン強度は強くなる。²¹⁾ しかし、そのピークの由来はいまだ特定できてはいない。

3.3 MWNTsの電気的特性

図5のように精製したMWNTsのスポンジ状集合体の中から1本のMWNTをマイクロマニピュレータで取り出して、その電気伝導度を測定することができる。²⁹⁾ その測定を九州工大の金藤に行ってもらった結果、直径 35 nm のMWNTに電流 $100\text{ }\mu\text{A}$ を流すことができることが確認された。それは、電流密度にすると、 10^7 A/cm^2 という大きな値であることがわかる。また、個々のMWNTに対する電気抵抗の温度変化を測定したところ、図9に示すような結果が得られた。²¹⁾ すなわち、温度を液体窒素温度あるいはそれ以下まで減少させたところ、抵抗値が増大す

図9 MWNTsの電気抵抗の温度変化。(Temperature dependence of electric resistance of MWNTs.)

る場合と減少する場合の両方があることが確認された。前者は半導体的であり、後者は金属的である。SWNTsにその両方の種類のものがあることはそのカイラリティー(螺旋度)と直径に対応して理論的に予測されている。MWNTsにもその両方の種類のものが実際に存在することが実験的に確認されたわけである。

さらに、図5のスポンジ状のMWNTsそのままを用いて、片面に電極をつけて電界放出の測定をすることも可能である。³⁰⁾ 伊勢電子の上村によってその測定を行ってもらった結果、水素ガス中アーク放電で作製したMWNTsは、高輝度の電子源として使用でき、実用化の期待も高いことが明らかになった。²¹⁾ また、図6のようなマット状のMWNTsの生成物の場合も、数 mm^2 の広い範囲にわたって高輝度の電子放出が観測された。

4. アーク放電によるSWNTsの作製

アーク法に限らず、SWNTsを作製する場合には、蒸発電極として適当な金属触媒の入った黒鉛電極を用いることは不可欠の条件である。もう1つ、アーク放電でMWNTsの場合と本質的に異なるのは、MWNTsは陰極堆積物という限られた場所にだけ存在するのに対し、SWNTsは蒸発容器の中全体に、くもの巣状に存在することである。逆に、SWNTsは陰極堆積物の中には存在しないということは、特筆すべきである。

4.1 アークプラズマジェット法によるSWNTsの作製

アーク放電でSWNTsを作製するとき、MWNTsとは異なって陰極堆積物が少なくなるように工夫する必要がある。図1に示した蒸発装置の電極の極性を反転させて、上側の電極を陽極とするだけでも、対流の関係で下側の陰極に堆積する割合は低くなる。さらに、積極的に2本の電極を約 30° という鋭角に対置させることによって、蒸

発で生じたアークプラズマ流を電極の隙間から噴出させる形にして、陰極上への堆積を減らすことに成功した。この方法を我々はアークプラズマジェット法 (APJ 法) と命名した。³¹⁾ 図 10a および b に、アーク放電で 4.2 % Ni-1.0 % Y を含む黒鉛電極を蒸発させて得られた SWNTs を含む煤の収量を描いたグラフを示す。図 10a は APJ 法の結果であり、図 10b は通常の電極を鉛直に対置 (下側を陰極) させた結果である。図中の一点鎖線は陽極の蒸発速度を表し、実線は煤として得られる部分の生成速度、点線は陰極に堆積する速度を表す。SWNTs を含む煤の生成速度が高い APJ 法が通常のアーク法よりはるかに望ましいことがわかる。いずれの場合も、アーク電流の増大とともに生成速度も増大している。

APJ 法で 4.2 % Ni-1.0 % Y を含む黒鉛電極を蒸発させて、得られた煤の高分解能 SEM 像の一例を図 11 に示す。そこに見られるファイバー状のものは、SWNTs のバンドルであることは高分解能 TEM 像で確認されている。粒子状のもので白い強いコントラストを示しているのは、Ni の微粒子であることが TEM およびエネルギー分散型 (EDX) の元素分析装置を設置した SEM で確認されている。コントラストの低い粒子は、炭素のナノ粒子である。作製された場所によって、SWNTs のバンドルとナノ粒子の共存の割合は異なっている。その両方を含む煤の生成速度はかなり大きく、数分間の APJ 蒸発で 1-2 g を得ることは容易である。したがって、それを用いた応用が期待される。

4.2 水素ガス中アーク放電による SWNTs の作製

前々節で、アーク蒸発による MWNTs の作製に水素ガスが有効であることを述べたが、SWNTs の場合にも同じことが言えるかどうかを調べてみた。その結果、純粋な水素ガス中で蒸発を行った場合、SWNTs が作製できるのは、陽極に単元素の触媒金属 Fe を 0.6 % あるいは 1.2 % 混入させた黒鉛電極を用いた場合に限定されていた。その他の単元素 Ni あるいは Co を混入させた電極、あるいはそれらを混ぜた 2 元金属あるいは 3 元金属を含む黒

鉛電極を水素ガス中で蒸発させたのでは、SWNTs は作製できないことがわかった。

ところが、水素ガス 500 Torr に 1 % の H_2S ガスを添加すると、金属の触媒効果が著しく活性になり、SWNTs が作製できることがわかった。このように、イオウが添加されると触媒効果が促進されることは知られていたが、³²⁾ それが H_2S ガスという状態でも効果があることが確認されたわけである。³³⁾ 1 % の H_2S ガスを添加した場合は、鉄族の遷移金属 Fe, Co, Ni のいずれもが有効で SWNTs を作製することができ、さらにそれらを二種類ずつ混合した場合も SWNTs を作製でき、3 種類の触媒金属を混入した場合には最もよく SWNTs が作製できることがわかった。さらに、それらの SWNTs を高分解能 TEM で観察すると、図 12 に示すように SWNTs の内側にもう一枚のレイヤーが生成された 2 層カーボンナノチューブ (DWNTs) ができている場合もあることがわかった。この場合には、SWNTs の中にアモルファスの炭素がかなり多く取り込まれており、それが高温雰囲気の中に保持されることにより、第 2 の層に成長したものと思われる。

図 11 アークプラズマジェット法で作製した SWNTs の SEM 像。(SEM micrograph of SWNTs produced by arc plasma jet method.)

図 10 SWNTs を含む煤の収量の比較。(Comparison of yield of soot including SWNTs.) (a) アークプラズマジェット法, (b) 通常のアーク法。

図 12 硫化水素ガスを含む水素ガス中で作製した SWNTs と DWNTs の高分解能 TEM 像。(High resolution TEM micrograph including SWNTs and DWNTs.)

5. おわりに

アーク放電による黒鉛棒の蒸発で、多層と単層のカーボンナノチューブ (MWNTs と SWNTs) を作製する方法について述べてきた。高品質の MWNTs を作製するには、純粋な水素ガス雰囲気が必要であり、その精製も赤外線照射加熱で容易に行える。それは、中心の穴が極めて細く、それに対応するラマン散乱のブリーディングモードも観測できている。さらに、この MWNTs は特徴的な物性を示し、1次元の量子細線とみなすことができる。また、電気伝導度が高く、電界放出の輝度も高いことからその応用が望まれるところである。SWNTs についても、アークプラズマジェット法である程度、量産化できることが可能になったので、その特性を活かした応用研究も進めることができる。

謝 辞

本報告は日本学術振興会外国人特別研究員の趙 新洛博士の協力によるところ、極めて大である。高分解能 TEM 観察においては、本学材料機能工学科の飯島澄男教授、科学技術振興事業団の平原佳織さん、秦禄昌博士の協力を得た。ラマン測定に関しては、本学電気電子工学科平松美根男助教授の協力を、電気伝導度測定では九州工業大学の金藤敬一教授の協力を、電子放出の測定では伊勢電子工業の上村佐四郎氏の協力を得た。ここに、皆さんに感謝の意を表する。また、本研究の一部は、文部科学省の科学研究費補助金「特定領域研究」、「基盤研究 (A)」、「基盤研究 (B)」、「基盤研究 (C)」などいくつかの援助によって行われた。合わせて感謝の意を表する。

文 献

- 1) S. Iijima: *Nature* **354**, 56 (1991).
- 2) S. Iijima: *J. Cryst. Growth* **50**, 675 (1980).
- 3) H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley: *Nature* **318**, 162 (1985).
- 4) S. Iijima: *J. Phys. Chem.* **91**, 3466 (1987).
- 5) S. Iijima and T. Ichihashi: *Nature* **363**, 603 (1993).
- 6) D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez and R. Beyers: *Nature* **363**, 605 (1993).
- 7) M. José-Yacamán, M. Miki-Yoshida, L. Rendón and J. G. Santiesteban: *Appl. Phys. Lett.* **62**, 202 (1993).
- 8) M. Kusunoki, M. Rokkaku and T. Suzuki: *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2620 (1997).
- 9) M. Kusunoki, T. Suzuki, K. Kaneko and M. Ito: *Phil. Mag. Lett.* **79**, 153 (1999).
- 10) 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**, 483 (1996).

- 11) 安藤義則: 日本結晶学会誌 **36**, 259 (1994).
- 12) R. Uyeda: *J. Cryst. Growth* **45**, 485 (1978).
- 13) Y. Ando and M. Ohkohchi: *J. Cryst. Growth* **60**, 147 (1982).
- 14) W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos and D. R. Huffman: *Nature* **347**, 197 (1990).
- 15) Y. Ando: *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, L1342 (1993).
- 16) X. Zhao, M. Wang, M. Ohkohchi and Y. Ando: *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 4451 (1996).
- 17) M. Wang, X. Zhao, M. Ohkohchi and Y. Ando: *Fullerene Science & Technology* **4**, 1027 (1996).
- 18) X. Zhao, M. Ohkohchi, M. Wang, S. Iijima, T. Ichihashi and Y. Ando: *Carbon* **35**, 775 (1997).
- 19) Y. Ando, X. Zhao and M. Ohkohchi: *Carbon* **35**, 153 (1997).
- 20) Y. Ando, X. Zhao and M. Ohkohchi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, L61 (1998).
- 21) Y. Ando, X. Zhao, H. Kataura, Y. Achiba, K. Kaneto, M. Tsuruta, S. Uemura and S. Iijima: *Diamond Related Mater.* **9**, 847 (2000).
- 22) 安藤義則, 趙 新洛: 材料 **50**, 357 (2001).
- 23) H. Kataura, Y. Achiba, X. Zhao and Y. Ando: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **593**, 113 (2000).
- 24) L. C. Qin, X. Zhao, K. Hirahara, Y. Miyamoto, Y. Ando and S. Iijima: *Nature* **408**, 50 (2000).
- 25) X. Zhao and Y. Ando: *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 4846 (1998).
- 26) Y. Ando, X. Zhao and H. Shimoyama: *Carbon* **39**, 569 (2001).
- 27) R. Saito, T. Takeya, T. Kimura, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus: *Phys. Rev. B* **57**, 4145 (1998).
- 28) Y. Ando, X. Zhao, H. Kataura, Y. Achiba, K. Kaneto, S. Uemura and S. Iijima: *Trans. Mater. Res. Soc. Japan* **25**, 817 (2000).
- 29) K. Kaneto, M. Tsuruta, G. Sakai, X. Zhao and Y. Ando: *Synthetic Metals* **103**, 2543 (1999).
- 30) Y. Saito, S. Uemura and K. Hamaguchi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, L346 (1998).
- 31) Y. Ando, X. Zhao, K. Hirahara, K. Suenaga, S. Bandow and S. Iijima: *Chem. Phys. Letters* **323**, 580 (2000).
- 32) C. H. Kiang, W. A. Goddard III, R. Beyers, J. R. Salem and D. S. Bethune: *J. Phys. Chem.* **98**, 6612 (1994).
- 33) Y. Ando, X. Zhao, K. Hirahara and S. Iijima: "Proc. Internat. Symp. Nanonetwork Materials: Fullerenes, Nanotubes, and Related Materials (ISNM2001)", in printing (2001).

プロフィール

安藤義則 Yoshinori ANDO
 名城大学理工学部材料機能工学科
 Department of Materials Science and Engineering,
 Meijo University
 〒468-8502 名古屋市天白区塩釜口1-501
 1-501 Shiogamaguchi, Tenpaku-ku, Nagoya 468-8502, Japan
 TEL. 052-832-1151 (5280), FAX. 052-832-1170
 e-mail: yando@ccmfs.meijo-u.ac.jp
 最終学歴: 名古屋大学大学院工学研究科博士課程
 専門分野: 結晶物理学, 無機材料
 現在の研究テーマ: カーボンナノチューブの作製
 趣味: テニス, 囲碁