受賞記念講演

B-C-N系ナノチューブの合成

守吉 佑介^{☆1}, 清水 禎樹^{☆1}, 渡辺 隆行^{☆2}^{☆1}法政大学工学部, 〒184-8584 小金井市梶野町 3-7-2.^{☆2}東京工業大学原子炉工学研究所, 〒152-8550 目黒区大岡山 2-12-1.

Preparation and Characterization of B-C-N Nanotubes by a Rapid Quenching Method

Yusuke Moriyoshi^{☆1}, Yoshiki Shimizu^{☆1} and Takayuki Watanabe^{☆2}^{☆1}College of Engineering, Hosei University, 3-7-2 Kajinocho, Koganei, Tokyo 184-8584.^{☆2}Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama Meguro-ku, Tokyo 152-8550.

Received February 2, 2000

SYNOPSIS

B-C-N nanotubes prepared by a plasma evaporation method were characterized by a transmission-electron microscopy (TEM) and an electron-energy-loss spectroscopy (EELS). The nanotubes obtained were divided into three types of carbon-, boron nitride-, and combined nanotubes of boron nitride with carbon. However, BC_xN nanotubes of homogeneous phase could not be obtained. This indicated that a stable phase in the experimental condition was in the mixtures of carbon and boron nitride rather than in a homogeneous phase of BC_xN compounds. Also the effect of temperatures on the formation of nanotubes was studied. Resultantly it was shown that nanotubes were formed at higher temperatures than 3000 K and, on the other hand, nanocapsules were formed at lower temperatures than 3000 K. Based on the microstructural data obtained, the formation mechanisms of both nanotubes and nanocapsules were described.

KEY WORDS

B-C-N nanotube, plasma evaporation, rapid quenching, formation mechanism

1 はじめに

窒化ホウ素やB-C-N系化合物の多くは、炭素と類似の結晶構造と化学的性質を有している。この類似性から炭素ナノチューブ¹⁾と同様の方法で、窒化ホウ素やB-C-N系ナノチューブを合成しようとする試みがなされており^{2,3)}、これまでに窒化ホウ素ナノチューブの合成が行われている。しかしながら、B-C-N系ナノチューブについては、成否が相半ばする状況で、未だ明確にはなっていない。

Miyamotoら⁴⁾の理論計算によれば、 BC_2N の組成を有するB-C-N系ナノチューブは、n型にもp型半導体にもなり、その機械的性質は窒化ホウ素ナノチューブのそれを凌駕すると推定されている。B-C-N系化合物には、 BC_2N の他にも、 C_3N_4 、 BC_3 、 BCN など種々の興味ある物質の存在が知られており、それらのナノチューブの合成の可能性や物性には、大きな関心が寄せられている。そのため、これまで多くの研究者がこのナノチューブの合成に取り組んでいる。

我々も、このB-C-N系ナノチューブに注目し、合成実験と組成分析を繰り返し行ってきた¹⁰⁾。すなわち、 BC_4N 多孔体を

プラズマジェットで強制蒸発-超急冷させて、その析出物中のナノチューブを透過電子顕微鏡(TEM)や電子エネルギー損失分光法(EELS)で調べてきた。その結果、合成ナノチューブの特徴、合成における温度の影響、ナノチューブの生成機構などについて二三の興味あるデータをえている。ここでは、それらについて述べてみたい。

2 実験

B-C-Nナノチューブの合成用原料には BC_4N 多孔体を用いた。ホウ酸-窒化ホウ素-炭素の焼結体に比べ、組織が均一であり、後述のプラズマジェットの照射に対してスムーズな蒸発をするからである。

この BC_4N 多孔体の合成は、ホウ酸とサッカロースが尿素の水溶液に溶解することに基づいている¹¹⁾。1モルのホウ酸と2.2モルの尿素に、0.45モルのサッカロースを加え、乳鉢で30分間混合した。混合物をパイレックスビーカーに入れ、それを窒素気流中で徐々に加熱昇温し、150°Cで1時間保持した。さらに昇温して、220°Cで2時間保持した。この加熱過程にお

いて、混合物は透明な溶液となった。約150°Cに達すると、透明な液体は徐々に水分を失い、最終的に茶褐色の固体として固化した。冷却後、えられた固化体を粉碎し、それを10MPaで再成形した。成形物を窒素気流中で、1500°C、3時間加熱して、BC₄N多孔体を合成した。えられた多孔体の嵩密度は0.546g/cm³であった。

ナノチューブの合成装置の模式図をFig.1に示した。直流アークプラズマを25V、300Aで発生した。プラズマガスとして、Ar-N₂-H₂またはAr-H₂の混合ガスを用いた。チャンバー内圧力を100Torrに維持した。Fig.1に示すように、BC₄N多孔体を銅製の水冷銅板上の溝に固定し、それに直流アークプラズマジェットを照射して、BC₄N多孔体を蒸発させた。放射温度計で計測したプラズマジェットが多孔体に当たる部分の温度は約4000Kであった。蒸発物を水冷銅板で超急冷して凝縮させた。捕集した凝縮物中のナノチューブをTEM観察及びEELS分析で評価した。

また、ナノチューブの合成と温度の関係を調べるため、多孔体内部の温度をコンピュータシミュレーションで求めた。すなわち、プラズマジェットの当たる多孔体の表面から内部1, 2, 3mmの場所の温度を計算した。実験後、対応する位置の試料を切り出し、TEMで調べて温度とナノチューブの生成の関係を調べた。

3 B-C-N系ナノチューブの合成と組成

Fig.2に合成したナノチューブの低倍観察の写真を示す¹⁰⁾。ナノチューブは数十本から百数十本の繊維状物質が、糸屑が絡み合うように、凝集して析出する。一本の繊維の直径は5~10nm、長さはほとんどのものが500nm以上で、数μm以上に達するものもある。そのアスペクト比は70以上である。

Fig.3にナノチューブのTEM写真と対応する電子線回折図

Fig.1 A schematic illustration of apparatus for preparing nanotubes.

形を示す¹⁰⁾。本実験でえられたナノチューブはこのように多層のものがほとんどである。電子線回折図には(h0l)と(hk0)の両方の回折点が常に鏡面对称で存在する事から、円筒状であることは明白である。格子縞は軸対称に同数で、ナノチューブのC軸方向は、ナノチューブの軸に対して垂直方向である。0.34nm間隔の格子縞は、グラファイトや窒化ホウ素の(0002)面間隔に相当する。

Fig.4に二つのナノチューブの格子像と対応するEELSのデータを示す¹⁰⁾。(a)のナノチューブは、188eVと401eVの位置にK殻吸収端を持ち、ホウ素と窒素の存在を明示する。炭素が全く検出されないことから、これは窒化ホウ素のナノチューブである。他方、Fig.4(b)は、283eVの位置に炭素のK殻吸収端のピークを示す。しかし、ホウ素と窒素の吸収は全くない。従って、(b)は炭素のナノチューブである。いずれのナノチューブもπ*ピークが存在し、六方晶のグラファイト構造を有している。しかし、それぞれに組成が異なり、(a)は窒化ホウ素ナノチューブ、(b)は炭素のナノチューブである。

合成に用いた原料は、炭素、ホウ素、窒素の3成分から成る多孔体である。しかし、Fig.4に示したように、生成物は窒化ホウ素のナノチューブと炭素のナノチューブの2種類である。3成分から成るナノチューブは検出できない。この原因と

Fig.2 A low magnification TEM image of nanotubes obtained¹⁰⁾.

Fig.3 A high magnification TEM image of a nanotube and the corresponding electron diffraction pattern¹⁰⁾.

Fig.4 High magnification TEM images and the corresponding EELS data of nanotubes obtained: (a) a BN nanotube (b) a carbon nanotube¹⁰⁾.

して場所による組成変動の可能性も考えられる。そこで、1本のナノチューブに注目し、広範な場所を丹念にEELS分析した。

Fig.5にナノチューブの格子像とEELS分析の結果¹⁰⁾を示す。A, B, Cの場所には、ホウ素と窒素が検出される。炭素を示す弱いピークがあるが、詳細な分析の結果、これは雰囲気起因する汚染であることが分かり、炭素は存在しないと結論された。従って、A, B, Cの部分は窒化ホウ素のナノチューブである。これに対して、Dの部分では、ホウ素と窒素の他に炭素の鋭いピークがあり、炭素の存在が明確である。写真から明らかなように、この部分には、窒化ホウ素ナノチューブの内側に別のナノチューブがある。加速電圧200kVの電子線はこの程度の太さのナノチューブを容易に透過するので、炭素の鋭いピークは内側のナノチューブに起因する吸収であることは間違いない。すなわち、Fig.5のナノチューブは、丁度、バナナのように、皮が窒化ホウ素で、身が炭素のナノチューブになっている。導電性のナノチューブを絶縁性のナノチューブが包埋したユニークな構造の複合ナノチューブである。

Fig.6にはナノチューブのTEM写真とその分析結果¹⁰⁾を示す。AとBの部分にはホウ素と窒素が検出される。従って、この部分は窒化ホウ素のナノチューブである。これに対して、Cの場所には、炭素、ホウ素、窒素の3成分が検出される。しかし、この場合も内側にはアモルファス様の物質が存在している。炭素のピークは、このアモルファス様の物質に起因する吸収である。従って、このナノチューブもFig.5の場合と同様に、内側に炭素を包埋する窒化ホウ素ナノチューブである。

ナノチューブの合成原料には、3成分の多孔体を用いてい

る。しかし、炭素、ホウ素、窒素の3成分均一組成のナノチューブはできていない。そこで、3成分ナノチューブの合成

Fig.5 A high magnification TEM image of a nanotube obtained and the EELS data taken from various regions of the nanotube. This is a BN nanotube including a carbon nanotube inside¹⁰⁾. The probe size of electron beam using for the EELS measurements is about 1 nm.

の可能性を求めて, 更に合成実験と TEM 観察および EELS 分析を繰り返した. その結果, 本法のようなプラズマ強制蒸発

法では, 3成分の均一組成のナノチューブの合成はできない, という結論に達している. 炭素, ホウ素, 窒素の3成分の均一相よりも, 炭素, 窒化ホウ素, 炭素-窒化ホウ素複合ナノチューブの混合へ相分離する方がエネルギー的に有利になるためであろう, と考えている. Suenaga ら⁹⁾も, EELS 解析により, 同様の結果を報告している.

相分離が起こる主な原因として, (1)多孔体そのものの不均一性と (2)炭素と窒化ホウ素の物性の差が挙げられる. しかし, 前者については, 気相や液相の原料をもちいても同様の結果がえられることから, その可能性は否定される. 従って, (2)の原因が有力である. 例えば, その一つとして両者の蒸発温度の差が考えられる. 1気圧における窒化ホウ素の蒸発温度は約3000°C, 炭素のそれは約3500°Cである. そのため, プラズマ照射で多孔体を強制蒸発する際に, 分解蒸発する. 蒸気圧の低い炭素がまず先に析出し, 窒化ホウ素がその後に析出する. その結果, 炭素や窒化ホウ素のナノチューブができたり, 炭素を包埋した窒化ホウ素ナノチューブができたりする. このような現象はセラミックスでも知られている.

Fig.7(a)~(d)に, ナノチューブの先端部分の TEM 写真を示す. このように, ナノチューブの先端は, (a)尖塔状, (b), (c)左右非対称状, (d)平端状など様々である. フラーレンの研究からも明らかのように, ナノチューブの先端が閉じるためには, 6個の5員環が必要である. 図の様な先端形状の発現は,

Fig.6 A high magnification TEM image of a nanotube obtained and the EELS data taken from various regions of the nanotube. This is a BN nanotube including amorphous-like carbon inside¹⁰⁾. The probe size of electron beam using for the EELS measurements is about 1 nm.

Fig.7 TEM images of various tips of nanotubes observed¹⁰⁾ and the corresponding models illustrations of pentagons and squares distribution.

Table 1 Temperatures corresponding to each region calculated by a computer simulation.

regions	surface	1mm inside	2mm inside	3mm inside
temperatures(K)	3650K	3120K	2750K	2380K

5員環の配置の差に起因するものと考えられる。Fig.7の挿入図には、それぞれの先端形状に対応する5員環の配置を模式的に示す。平端状のナノチューブの場合、5員環の代わりに3個の4員環を導入することにより、無理なく説明することができる⁹⁾。おそらく、Fig.7(d)のものも、3個の4員環が配置して先端部が閉じているものと推測される。

以上をまとめると次のようである。プラズマ蒸発法でB-C-N系ナノチューブの合成を試みた。えられたナノチューブは炭素、窒化ホウ素、炭素を包埋した窒化ホウ素ナノチューブの3種類であった。炭素、窒素、ホウ素の3成分から成るナノチューブはえられなかった。これは3成分の均一相よりも炭素と窒化ホウ素から成る混合相の方がプロセス的に安定であることを示唆している。

4 ナノチューブの合成における温度の影響

ナノチューブはプラズマ蒸発法やレーザー蒸発法で合成される。これらの方法は簡便ではあるが、非常に速いプロセスであり、生成機構の手がかりとして利用しうるデータは、最初と最後の情報、すなわち原料と生成ナノチューブの微構造などの情報のみである。両者の間にどのような生成物が存在するのか、全く不明である。そのため、生成機構の議論も主にナノチューブの形態だけから、推測によってなされている。このため、信頼性のある生成機構の構築が難しい状況である。信頼性の高い生成機構を構築するためには、ナノチューブが一体何度で生成するのか？生成するナノチューブの形態と温度の関係は？などの手掛かりを把握することが必要である。そこで、プラズマ照射多孔体の表面と内部の温度をコンピュータシミュレーションし、温度と生成するナノチューブ

Fig.8 A SEM image of the raw material's surface irradiated with a dc arc plasma jet¹²⁾.

の関係を調べた。

多孔体表面と、そこから内部へ所定距離入った場所の温度をコンピュータシミュレーションした結果をTable 1に示した^{12,13)}。表面(3650K)から内部に入るにつれて、はじめの1mm(3120K)は急速に、2mm(2750K)と3mm(2380K)へは同じような割合で温度低下が進む。

多孔体表面から取り出した試料のSEM写真をFig.8¹²⁾に示した。繊維状物質がウニのように放射状に凝集している。そのTEM写真(Fig.9(a))¹²⁾は、繊維状物質が多層のナノチューブであることを示している。このように、プラズマが直接あたる高温部では、長さ約1μまでのナノチューブができる¹²⁻¹⁴⁾。しかしながら、EELS分析は、この場合のナノチューブは、炭素のナノチューブであり、炭素、ホウ素、窒素の3成分から成るものではないことを示している。

Fig.9 TEM images of nanotubes and nanocapsules produced on the surface irradiated by a plasma flame¹²⁾. The inset images in (a) and (b) are high magnification images corresponding to parts of A and B, respectively.

ナノチューブと共に、直径約 100nm までのナノカプセル (Fig.9(b)) も観察される。これらのナノカプセルは、観察した試料のすべてにおいて存在し、後述するように、ナノチューブの生成する温度よりも低温において生成する。これらのナノカプセルの組成も、ナノチューブ同様に炭素のナノカプセルであることが EELS 分析により判明した。

多孔体表面から 1mm 内部の部分の生成物も基本的には多孔体表面の場合と同様である。すなわち、そこから取り出した試料の TEM 写真 (Fig.10)¹²⁾ は、明らかにナノチューブとナノカプセルの存在を示している。また、EELS 分析も、炭素ナノチューブと炭素ナノカプセルの生成を示している。ここでもやはり炭素、ホウ素、窒素の 3 成分から成る均一相のナノチューブは検出されない。これらの大きさは、長さ約 500nm までのナノチューブと、直径約 50nm までのナノカプセルであり、Table 2 に示すように、表面に生成したものよりも小さい。生成するナノチューブやナノカプセルのサイズが、加熱温度に依存して成長することを示している。

表面から内部へ 2mm の部分では、もはやナノチューブは観察されず、ナノカプセルだけが観察される。3000K 以下の温度では、ナノチューブはできないのであろう。表面から 3mm 内部の領域でも同様で、やはりナノチューブは観察されず、ナノカプセルだけが観察される (Fig.11)¹²⁾。

これらの実験結果はナノチューブの生成に温度が極めて重要なかわりを持つことを示している。すなわち、ナノチューブの生成には、約 3000K 以上の温度が必要である。しかも、この温度域で安定に生成するナノチューブは炭素のナノチューブであり、炭素、ホウ素、窒素の 3 成分均一相のナノチューブはできない。3000K 以下の温度では、もはやナノチューブは生成しないと推定される。

コンピュータシミュレーションで計算した温度とナノチューブの関係を他の方法で再確認するため、電気炉加熱によるナノチューブの合成を試みた。炭素発熱体の電気炉を 3000K と 2800K の温度に設定し、そこに BC₄N 多孔体を入れ、10 分間加熱した。えられた試料を TEM 観察した。その結果、

Fig.10 TEM images of products obtained at 1mm inside region¹²⁾. Nanotubes with about 500 nm in length and nanocapsules with about 50 nm in diameter were observed. The inset image in (a) is high magnification image corresponding to part of A.

Fig.11 TEM images of nanocapsules at (a) 2 mm and (b) 3 mm inside regions¹²⁾; At these regions, no nanotubes but many nanocapsules were observed.

いずれの試料の場合も、3000K加熱の試料ではナノチューブ (Fig.12) とナノカプセルの生成を、また、2800Kではナノカプセルの生成だけを確認した。これは、コンピュータシミュレーションの結果と一致し、その結果が妥当であることを示している。したがって、ナノチューブやナノカプセルの生成が温度に依存することがわかった。

表面から2mmと3mm内部(3000K以下)では、ナノチューブはもはや生成せず、ナノカプセルだけが生成する。このような温度で生成するナノカプセルには、炭素、ホウ素、窒素の3成分から成るものが多い。これは興味深い結果である。ナノチューブの合成やナノカプセルの組成にも温度が極めて重要なことを示している。

以上まとめると、次のようである。ナノチューブは約3000K以上の温度で生成する。ナノチューブの組成は炭素である。ナノカプセルは3000K以上からそれ以下の広い温度域で生成する。高温になるほどTable 2に示すようにナノカプセルのサイズは大きくなる。3000K以下の温度で生成するナノカプセルには、炭素、ホウ素、窒素の3成分からなるものが多い。

5 ナノチューブの生成機構

前述のように、ナノチューブやナノカプセルがプラズマ照射多孔体の中に生成することは、ナノチューブやナノカプセルの前駆体が多孔体の中にすでに存在していて、それを核として、ナノチューブやナノカプセルが成長する、という仮説を支持しているように思われる。これを確かめるために、多孔体そのものを詳細にTEM観察した。

Fig.13にBC₄N多孔体原料のTEM写真を示した。多孔体中には繊維状物質が沢山存在している。高倍のTEM観察は、これら繊維状物質は、カップ状素片(以下単にカップと呼ぶ)の連なりであり、丁度、沢山の茶碗が連続的に重なり合って織

Fig.12 A TEM images of nanotubes obtained by a simply heating method using a RF induction furnace¹²⁾.

維状になっているように見える。写真から分かるように、カップは小さな多層ナノチューブとみなすことができる。カップの層間は、ナノチューブの場合と同様に、(0001)面が層状に重なっていて、その間の結合はファンデアワールス結合である。

カップ同志の重なる場所は、Fig.14の矢印で示したように、(0001)面に垂直な切断面が隣の(0001)面上に付着しているだけであり、ファンデアワールス結合よりはるかに弱い結合であると思われる。このような弱い結合は、外からの熱エネルギーの注入によって、カップが激しく格子振動すれば、容易に切断される。すなわち、プラズマの照射によって、多孔体

Fig.13 A TEM image of filament-like products included in raw materials in quantity¹²⁾.

Fig.14 A high magnification TEM image of a filament-like product. The points indicated by arrows is considered to be weaker than that of van der Waals force.

Table 2 A relationship between temperatures obtained by computer simulation and sizes in nanotubes and nanocapsules.

regions	surface	1mm inside	2mm inside	3mm inside
temperature	3650K	3120K	2750K	2380K
size of nanotubes	1 μ m	500nm	—	—
size of nanocapsules	100nm	50nm	20nm	20nm

に熱エネルギーが供給されれば, 弱い結合部が先ず切れ, その結果, 沢山のカップが生成する。

我々は, このようにして生成したカップがナノチューブやナノカプセルの前駆体になると考え, Fig.15 のようなモデルを提案した^{10,12)}. 解離蒸発したイオン, 原子, ラジカルなどがカップの円周上に吸着して, そこに格子形成をすれば, カップは開いた方向に成長し, ナノチューブができる. このモデルによると, Fig.16 のような節を持つナノチューブも, カップ状原子団の重なりが不完全な場合を考えれば, 無理なく説明できる. また, 原料中の金属などの不純物がプラズマ加熱で溶融し, 毛管現象でカップの中に入り込んだ後に, 上記と同じ様な方法でナノチューブが成長すれば, 不純物包埋のナノチューブができる¹⁴⁾.

それに対して, ナノカプセルはカップの開いた部分が, 熱振動によって互いに接触し, そこに化学結合ができれば閉じ

Fig.15 A schematic illustration of growth mechanisms of nanotubes and nanocapsules speculated on the basis of the microstructures of $BC_4N^{12)}$.

Fig.16 A high magnification TEM image of nanotube's tip having nodes (indicated by arrows).

ることになり, ナノカプセルが生成する (Fig.15). 高温で, ナノカプセルが大きく, 低温で小さい理由は, 円周方向に成長した後にカップが閉じると考えれば説明できる. 金属などの不純物を包含したナノカプセルの生成も, 不純物が毛管現象でカップに入り込んだ後に, カップが閉じればよいことになる。

6 ま と め

BC_4N 多孔体を原料として用い, プラズマ蒸発-超急冷法で, B-C-N 系ナノチューブを合成した. また, プラズマ照射多孔体の温度分布をコンピュータシミュレーションし, 温度とナノチューブやナノカプセルの関係を調べた. えられた生成物の TEM 観察と EELS 分析の結果を基に, ナノチューブとナノカプセルの生成機構について推定した.

その結果, 約 3000K 以上で, 炭素ナノチューブ, 窒化ホウ素ナノチューブ, および炭素-窒化ホウ素複合ナノチューブの同時生成を確認した. 複合ナノチューブは, 窒化ホウ素ナノチューブが炭素ナノチューブを包埋するユニークな構造であった. しかしながら, 炭素, ホウ素, 窒素 3 成分の均一組成から成るナノチューブはえられなかった. 約 3000K 以下では, ナノチューブは生成しなかった.

他方, ナノカプセルは 3000K 以上でも, それ以下でも生成し, 高温ほどサイズが大きくなることが分かった.

BC_4N 多孔体とナノチューブおよびナノカプセルの微構造の類似性, それらと温度の関係などから, ナノチューブとナノカプセルが多孔体中に存在する前駆体を基に成長する機構を推定した.

文 献

- 1) S.Iijima: "Herical microtubes of graphitic carbon", *Nature.*, 354 (1991)56-58.
- 2) O.Stephan, P.M.Ajayan, C.Collieux, Ph.Redlich, J.M.Lambert, P.Bernier and P.Lefin: "Doping Graphitic and Carbon Nanotube Structure with Boron and Nitrogen", *Science.*, 266(1994)1683-1685.
- 3) N.G.Chopra, R.J.Luyken, K.Cherry, V.H.Crespi, M.L.Cohen, S.G.Louie and A.Zettl: "Boron Nitride Nanotubes", *Science*, 269 (1995)966-967.
- 4) Z.Wend-Sieh, K.Cherry, N.G.Chopra, X.Blase, Y.Miyamoto, A.Rubio, M.L.Cohen, S.G.Louie and R.Gronsky: "Synthesis of $BxCyNz$ nanotubes", *Phys. Rev. B*, 51(1995)11229-11232.
- 5) A.Loiseau, F.Willaime, N.Demony, G.Hugh and H.Pascard: "Boron Nitride Nanotubes with Reduced Numbers of Layers Synthesized by Arc Discharge", *Phys. Rev. Lett.*, 76(1996)4737-4740.
- 6) D. Golberg, Y.Bando, M.Eremets, K.Takemura, K.Kurashima and H.Yusa: "Nanotubes in boron nitride laser heated at high pressure", *Appl. Phys. Lett.*, 14(1996)2045-2047.
- 7) M.Terrones, W.K.Hsu, H.Terrones, J.P.Zhang, S.Ramos, J.P.Hare, R.Castillo, K.Prassides, A.K.Cheetham, H.W.Kroto

- and D.R.M.Walton: "Metal particle catalysed production of nanoscale BN structures", Chem. Phys. Lett., 259(1996)568-573.
- 8) K.Suenaga, C.Coliex, N.Demony, A.Loiseau, H.Pascard and F.Willaime: "Synthesis of Nanoparticles and Nanotubes with Well-Separated Layers of Boron Nitride and Carbon", Science., 278(1997)653-655.
- 9) Y.Miyamoto, A.Rubio, M.L.Cohen and S.G.Louie: "Chiral tubules of hexagonal BC₂N", Phys. Rev. B, 50(1994)4976-4979.
- 10) Y.Shimizu, Y.Moriyoshi, S.Komatsu, T.Ikegami, T.Ishigaki and Y.Bando: "Concurrent preparation of carbon, boron nitride and composite nanotubes of carbon with boron nitride by a plasma evaporation method", Thin. Solid. Films., 316(1998)178-184.
- 11) M.Hubacek and T.Sato: "Preparation and Properties of a compound in the B-C-N System", J. Solid. State. Chem., 114 (1995)258-264.
- 12) Y.Shimizu, Y.Moriyoshi, T.Watanabe, N.Ekinaga, S Komatsu, T.Ishigaki and Y.Matsui: "The effect of temperatures on the formation of nanotubes and nano-onions in boron-carbon-nitrogen system", Trans. Mat. Res. Soc. Jap., 25(2000) in press.
- 13) 渡辺隆行, 清水禎樹, 守吉佑介: "プラズマ蒸発法によるカーボンナノチューブの生成における温度の影響", 化学工学会第32回秋会発表論文集, (2000) 出版中.
- 14) Y.Shimizu, Y.Moriyoshi and S.Komatsu: "Boron nitride nanotubes, webs, and coexisting of amorphous phase formed by the plasma jet method", Appl. Phys. Lett., 75(1999)929-931.