多層カーボンナノチューブへのホウ素ドーブ

菱山幸宥*, 小林陽平*, 鏑木 裕*, Jacek Przepiorski**, 山田能生***, 羽鳥浩章***

(平成14年7月12日受理, 平成14年10月29日採択)

Boron Doping to Multiwall Carbon Nanotube

Yoshihiro Hishiyama**, Yohei Kobayashi*, Yutaka Kaburagi*, Jacek Przepiorski**,
Yoshio Yamada*** and Hiroaki Hatori***

Boron doping to carbon nanotube was carried out on pressed samples of multiwall carbon nanotube (MWCNT) prepared by a CVD method. As-prepared sample was pressed as disks of 20mm in diameter with an apparent density of $0.72\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. The disks were heat-treated at 3000°C to remove iron impurity. From the heat-treated disks, samples with sizes about $1.5\times 1.5\times 6\text{mm}^3$ were cut. Boron doping was carried out by heating the sample to 2300°C in a crucible made of a commercially available artificial graphite contained 10wt% born. We employed 1hr heat treatment as a unit of doping treatment, and carried out doing of 1 to 3 times for the samples. Boron concentrations of the boron-doped samples were determined by an EPMA technique. Structural characterization of the doped samples was made with X-ray diffraction and Raman spectroscopy measurements and SEM observation. The characterization revealed that almost of born doped samples were consisted of MWCNT's contained boron, small thin boron-contained crystallites with graphite structure and B_2C small crystals. Effect of boron doping was examined by the measurements of electrical resistivity at liquid nitrogen and room temperatures and magnetic susceptibility at 5 and 300K as a function of boron concentration for the boron-doped samples.

KEYWORDS : Carbon nanotube, Raman spectroscopy, X-ray diffraction, Electrical resistivity, Magnetic susceptibility

1. はじめに

カーボンナノチューブの発見以来¹⁾, 多数の単層ナノチューブや多層ナノチューブ, またそれぞれの形態や凝集状態などが異なった種々のチューブが見出され, その構造, 物性など基礎的特性に関する研究が盛んに行われている。特にカーボンナノチューブは, 例えば単層カーボンナノチューブの場合はそのカイラリティーによって半導性から導電性への変化が可能であることが理論的に解明され²⁾, 興味をもたれている。しかし, 現在のところナノチューブの構造から電子物性を制御することは実験的には大変困難である。

これに対してグラファイトなどでは, 構成炭素の一部をホウ素原子に置換することは可能で, 著者らはホウ素置換グラファイトの電子物性などの変化に関する研究を行ってきた³⁾。筆者らの研究では, 芳香族ポリイミドKaptonから調製した高

配向性高品位グラファイトフィルムを市販の10wt%のホウ素を含有する人造グラファイト板の間に挟み, $2350\sim 2500^\circ\text{C}$ の温度に加熱処理することによってホウ素ドーブを行った。その結果, ホウ素ドーブすることによってホウ素原子がグラファイト格子の炭素原子と置換し, 格子定数 a_0 が増加し, c_0 が減少し, 0.4at%程度のホウ素ドーブによってフェルミ準位が下部 π バンドの頂上から深く押し下げられ, キャリヤー構成が正孔単独になることがわかった。ホウ素ドーブ試料はX線的には無限大寸法の結晶粒からなる高配向性の多結晶体で, ホウ素ドーブによる原グラファイトフィルムの高配向性の乱れは高ホウ素濃度試料に対して見られる程度であった。しかし, このホウ素ドーブによる結晶性の乱れはラマン散乱から見ると非常に大きく, 0.4at%程度のホウ素ドーブはGバンドに対する相対強度の比較的大きいDバンドを生ぜしめる。Dバンドの相対強度は2.2at%のホウ素を含有する高濃度試料では極

✦ Corresponding Author, E-mail: yhishiya@eng.musashi-tech.ac.jp

* 武蔵工業大学工学部エネルギー基礎工学科: 〒158-8557 東京都世田谷区玉堤1-28-1

* Department of Energy Science and Engineering, Faculty of Engineering, Musashi Institute of Technology: 1-28-1 Tamazutsumi, Setagaya-ku, Tokyo 158-8557, Japan

** Technical University of Szczecin, ul. Pulaskiego 10, 70-322 Szczecin, Poland

*** 産業技術総合研究所エネルギー利用研究部門: 〒305-8569 茨城県つくば市小野川16-1

*** Institute for Energy Utilization, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology: 16-1 Onogawa, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-8569, Japan

めて大きくなる。この乱れに関連した現象として電子物性においては弱局在効果が見られた。この弱局在効果は低温で観測される量子効果で、磁場の平方根に比例する負磁気抵抗と絶対温度の平方根に比例する電気抵抗率がその特性である。

この研究で用いたホウ素ドーブの手法は1種の拡散法で、多少の改良を加えれば多層カーボンナノチューブ (Multi-wall carbon nanotube, MWCNTと略記する) に適用可能で、MWCNTにおいてもホウ素置換が期待でき、電子物性の応用面における可能性が開けてくると考えられる。すでにこれまでにナノチューブへのホウ素、あるいはホウ素/窒素をドーブする研究はいくつか行われてきている^{(4)~(8)}。これらの研究では、電極の一方にBN⁽⁴⁾やBC₄N材⁽⁵⁾を用いてアーク放電を行って合成する方法、アセチレン/ジボラン混合ガスの熱分解で合成する方法⁽⁶⁾、ナノチューブを高温でB₂O₃の蒸気と接触させてドーブさせる方法^{(7),(8)}などが行われているが、ドーブ量が非常に少なかったり、ドーブしたホウ素の不均一性や制御の困難性において問題点がある。そこで著者らは、上記グラファイトへのホウ素置換法をMWCNTに適用してホウ素ドーブを試み、ドーピングによる効果を構造と物性の面から考察した。

2. 実験

2.1 試料

本実験で用いたMWCNTは、酸化鉄を触媒としてベンゼンの気相熱分解によって合成したものを用いた。すなわち、アルミナに硝酸鉄を分散させ、これを焼成して調製した酸化鉄担持アルミナ粒子をセラミックボートに入れ、石英反応管に設置して900℃で水素：ベンゼン=9：1混合ガスを流通させながら触媒上でナノチューブを析出させた。得られたナノチューブを超音波によってエタノールに分散させて採取したものである。

透過電子顕微鏡の観察から、このナノチューブ (MWCNT) はストレートな同軸炭素円筒網面ではなく、比較的一様な部分もあるが、MWCNTが絡み合った集合体である。比較的一様な部分の直径は~9~13nm、内径は~2~6nm、隣接炭素円筒面間の間隔は~0.34nmの程度であり、同軸円筒を形成する層の数は10~14であることがわかった。MWCNTの先端には殻があり、殻の中には長球状の金属微粒子が納まっている。蛍光X線分析の結果、金属微粒子は鉄微粒子と同定された。

本報におけるMWCNTの構造の検討はX線回折とRaman分光と走査電子顕微鏡観察とによって行い、物性の検討は電気抵抗率、磁気抵抗および磁化率の測定によって行うこととした。これらの物性測定のためには試料は成型体でなければならない。得られたMWCNT (as-prepared試料) は、粉末状ではあるが、加圧成型が可能である。よって、MWCNTは直径20mmφ、厚さ2mm、かさ密度0.72g・cm⁻³の円板に加圧成形した。

加圧成形体には鉄微粒子が含まれているから、磁化率測定のためにはこれを除去する必要がある。鉄微粒子は、加圧成

Table 1 Results on fluorescence X-ray analysis for MWCNT sample pressed at room temperature and then heat-treated at 900℃ and its 3000℃-treated samples.

Sample	C (wt%)	Al (wt%)	S (wt%)	Fe (wt%)	Mo (wt%)
900℃-treated	97.17	2.15	0.04	0.62	0.02
A	100.00	0.00	0.00	0.00	trace
B	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00

形体を3000℃に加熱すれば除去することができる。そこで、加圧成形体は3000℃で加熱処理し、熱処理体をホウ素ドーブ用試料とした。加圧成形体を直接3000℃に加熱すると、破壊する恐れがあるので、900℃に予備加熱しておき、さらに3000℃に加熱する2段階加熱方式を採用した。900℃までの加熱処理は、赤外線イメージ炉を用い、試料を窒素気流中で900℃まで40℃/hrの昇温速度で昇温し、900℃に1時間保持した後、炉冷することによって行った。3000℃での熱処理は、黒鉛抵抗炉を用いて行った。熱処理用試料は、900℃処理試料をダイヤモンド回転刃を用いて2つに切断した切断片である。切断片試料は2枚の高純度黒鉛板の間に挟み、周囲を炭素燃糸で縛り、これを炉中に収納し、アルゴン気流中3000℃で熱処理した。3000℃までの昇温速度は40℃/min、3000℃における保持時間は5, 22, 30分の3通りとした。熱処理試料は熱処理時間の順にA, B, Cと記す。

900℃処理試料および試料A, B, Cに対しては、鉄ならびにそのほかの不純物の含有量を調べるために蛍光X線分析を行った。分析結果をTable 1に示す。900℃処理試料の結果はその1例であるが、900℃処理試料には、この程度の不純物が含有されていると判断する。3000℃処理試料Aには、Moが不純物として痕跡的 (0.01wt%以下) に検出されたものの、試料B, Cには蛍光X線分析の精度の範囲では他元素は検出できなかった。

2.2 ホウ素ドーブ

熱処理試料A, B, Cのホウ素ドーブは、拡散法によって行った。すなわち、ホウ素含有黒鉛片に熱処理試料を接触させた状態で、高温処理することにより熱処理試料にホウ素を拡散させる方法によった。高温処理には、ホウ素ドーブ専用の黒鉛抵抗炉を用いた。

試料A, B, Cそれぞれから、寸法1.5×1.5×6mm³の試片を切り出し、試料自体の物性測定用試片およびホウ素ドーブ用試片とした。ホウ素拡散源は市販の10重量%ホウ素含有の黒鉛ブロック (東洋炭素㈱GB110) から作製した坩堝で、この中にホウ素ドーブ用試片を収納し、坩堝をアルゴン気流中で2300℃に1時間保持することによって1回のドーブ処理とし、処理の回数を1~3回としてホウ素ドーブ処理を行った。処理回数の増加は処理時間の増加に対応するが、連続した長時間処理を避けたのは、1回の熱処理における坩堝から黒鉛発熱体へのホウ素拡散が同程度に行われることを想定したからであ

Table 2 Treatment time at 3000°C before boron doping HTt and number of boron doping sequences n_B and boron concentration determined by electron probe microanalysis (at% boron) for boron-doped samples. Original samples for boron doping are MWCNT samples pressed at room temperature and then heat-treated at 3000°C. 1 boron doping sequence is heat treatment at 2300°C for 1hr.

Sample	HTt (min)	n_B	at% boron
A-B2	5	2	0.87
B-B1	22	1	0.73
B-B2	22	2	0.90
C-B1	30	1	0.72
C-B2	30	2	0.61
C-B3	30	3	1.06

る。したがって、処理回数の高い試料においてはホウ素濃度がより高くなることが期待できる。

以下において、ドーピング処理試料は試料記号A, B, Cそれぞれの後に-Bをつけ、さらにドーピング回数をつけることによって表わす。Table 2にはドーピング処理試料のドーピング処理前の3000°C処理における処理時間HTt, ドーピング処理回数 n_B を示した。

各ホウ素ドーピング試料のホウ素濃度 (x_B : at% boron) をEPMA装置JXA8200を用いて求めた。結果をTable 2に示す。試料C-B1とC-B2の x_B の値と n_B との間に逆転が見られるが、 x_B は n_B とともに増加しており、試料A, B, Cには0.61~1.06at%の範囲でホウ素ドーピングすることができた。

2.3 測定

2.3.1 ラマンスペクトル

ラマンスペクトルは炭素材料の構造の乱れを敏感に反映するから、ホウ素ドーピングによって導入される構造の乱れにも敏感であると考えられる。そこで1次および2次ラマンスペクトルをas-prepared試料, 900°C処理試料およびホウ素ドーピング試料に対し、空気中、室温で測定した。試料内部の構造知見が得られるよう、試料端部を破断し、破断面に対してラマンスペクトルを測定した。用いた装置はJOBIN YBON RAMANOR T-6400で、入射レーザー光の波長は514.5nmで、レーザー光のビーム径は10 μ mとした。本装置では試料のレーザー光照射面の面積1 μ m²をディスプレイ上に1cm²程度の拡大像として表示することができるので、この程度の倍率で照射面にはMWCNTのみが含まれるようにした。散乱光は照射面から数十nmより深いところからは検出し得ないので、本実験から得られる知見はほぼMWCNTからのものとしてすることができる。ただし、as-prepared試料および900°C処理試料はレーザー光照射によってダメージを受けるので、レーザー光のパワーを通常測定におけるよりも約1/100に落として測定した。測定の振動数域は、as-prepared試料および900°C処理試料の場合は800~3500cm⁻¹, 3000°C処理試料およびホウ素ドーピング試料の場合は1150~3500cm⁻¹とした。

2.3.2 電気抵抗率, 磁気抵抗

電気抵抗率 ρ および磁気抵抗 $\Delta\rho/\rho_0$ は直流4端子法によって室温および液体窒素温度において測定した。導線には0.05mm ϕ の金線を用い、金線と試料との接続は金ペイントによった。 ρ はすべての試料に対して室温および液体窒素温度において測定した。 $\Delta\rho/\rho_0$ は1Tまでの磁場を加えて測定したが、室温および液体窒素温度においては検出できなかった。

2.3.3 磁化率

磁化率はスクイッド磁束計MPMS 5Sを用い、試料B, B-B1およびB-B2に対し、温度5Kおよび300Kにおいて0~ $\pm$ 5Tの磁場領域における磁化の測定によって検討した。

2.3.4 X線回折

X線回折測定はas-prepared試料, 900°C処理試料の粉末試料に対しCu K α 線を用いて行った。使用装置はX線ディフラクトメーターRigaku RINT 2000である。3000°C処理試料A, B, C およびそれらのホウ素ドーピング処理試料すべてに対しては、物性測定後これらを粉末にして測定を行った。外部標準として高純度Si粉末を用いた。

2.3.5 走査電子顕微鏡観察

900°C処理試料, 3000°C処理試料A, B, C およびそれらのホウ素処理試料の破断面を電界放出走査顕微鏡 (FESEM) で観察した。また、as-prepared試料の粉末試料についても観察した。用いたFESEMはHitachi S-4100で、観察のための前処理は行わなかった。また、1次電子ビームの加速電圧は4.0kVとして観察を行った。熱処理後およびホウ素ドーピング後のMWCNTの形態変化を検討するために、as-prepared試料, 3000°C処理試料B, ホウ素ドーピング処理試料A-B2およびB-B1を高分解能セミアンレンズ型FESEM, JEOL JSM 6700Fによって観察した。その際、試料には親水処理を施し、研磨したガラス状炭素試料台上に分散させた後観察した。観察のための1次電子ビームの加速電圧は5.0kVとした。

3. 結果と考察

3.1 X線回折

3.1.1 未ドーピング試料

as-prepared試料, 900°C処理試料, および3000°C処理試料A, B, CのX線回折パターンをFig.1に示す。

Fig.1 (a) に示すように、as-prepared試料および900°C処理試料の回折パターンはMWCNTとナノボールからなる系の回折パターンに類似している⁹⁾。両試料の回折線に原子散乱因子およびローレンツ偏光因子に対する補正を施し、002線から平均面間隔 d_{002} および平均結晶子厚み L_c を求めた結果をTable 3に表示する。両試料に対して得られたこれらの値はそれぞれまったく同等であった。得られた d_{002} の値はMWCNTの同心円筒網面間の間隔に対応し、 L_c の値は入射X線に対するコヒーレントな円筒網面間の平均距離に対応する。なお、11回折線から求めた両試料の格子定数 a_0 と格子寸法 L_a の値はそれぞれ、

Fig.1 X-ray diffraction patterns of samples. (a) as-prepared and 900°C-treated samples, (b) 3000°C-treated samples A, B and C.

0.243nm, 3.4nmで、 L_c は入射X線に対してコヒーレントな炭素六方網面の平均寸法に相当する。

3000°C処理試料の場合、試料AおよびBの場合、002回折線はブロードな回折線とその回折線のピークよりも高角側にピークをもつ鋭い回折線からなっている。また、試料Cにおいても002回折線は微弱な鋭い回折線がブロードな回折線に重なった形になっている。一方、A、B、Cにおける002回折線の線幅

Table 3 Type of crystallite, average interlayer spacing d_{002} determined from 002 line and average crystallite thickness L_c along radial direction of MWCNT for as-prepared, 900°C-treated and 3000°C-treated MWCNT samples (A, B and C).

Sample	Crystallite	d_{002} (nm)	L_c (nm)
As-prepared	Turbostratic	0.3445	2.8
900°C-treated	Turbostratic	0.3445	2.8
3000°C-treated A	Turbostratic	0.3538	3.5
	Turbostratic	0.3399	9.7
3000°C-treated B	Turbostratic	0.3494	3.9
	Graphitic	0.3370	26.9
3000°C-treated C	Turbostratic	0.3531	3.3
	Turbostratic	0.3398	9.4

は、総体的にas-prepared試料および900°C処理試料の線幅より狭いが、奇妙なことにブロードなピークのピーク位置は3000°C処理前よりも低角側にシフトしている。002回折線の場合はブロードなピークと鋭いピークに分離することができるが、10回折線や11回折線の場合は回折強度が微弱なことから、それぞれを002回折線の鋭いピークに対応するピークとブロードなピークに対応するピークに分離することはできない。

得られた回折線に原子散乱因子およびローレンツ偏光因子に対する補正を施した回折パターンを解析ソフトGRAMS/32 AI version 6によってピーク分離を行うことによって求めた d_{002} 、 L_c の値をTable 3に示す。 d_{002} の値や10、11回折線プロファイルを参照すると、鋭い002線を示す領域の結晶性は低く、試料B内の領域が黒鉛化度の低い黒鉛構造をとっているもののAおよびC内のこの領域は乱層構造をとっている。 L_c 値が個々のMWCNTの直径と同程度あるいはそれ以上であることから、この領域は高温処理によって生じたMWCNT以外の領域とすることができよう。

3.1.2 ホウ素ドーブ試料

Fig.2にホウ素ドーブ試料の回折パターンを示す。

試料Aにおける鋭い002回折線のピーク強度はホウ素ドーブによってやや増加し、ピーク位置はやや高角側にシフトする(Fig.2 (a))。また、ホウ素化合物による微弱なピークが星印の位置に測定される。よって試料A-B2には微量のホウ素化合物、おそらくB₄C微粒子が生成し、MWCN中に混在していると考えられる。

試料Bにおいては、ホウ素ドーブによって鋭い002回折線の強度は増し、明瞭な101回折線と微弱ではあるが112回折線が出現する(Fig.2 (b))。これらの回折線は鋭い002回折線を示す領域に関連させることができ、その領域は黒鉛構造をもつ領域(G領域)とすることができる。試料B-B1においては、少量ではあるがB₄C微粒子も生成していることがわかる。B₄C微粒子の数は、さらなるホウ素ドーブによる関連回折線のピーク強度の増加から増加すると考えられる。しかし、B-B2における002回折線の鋭い回折線のブロードな回折線に対する強度比はホウ素ドーブ回数の増加によってむしろ減少してい

Fig.2 X-ray diffraction patterns of 3000°C-treated and boron-doped samples. (a) samples A and A-B2, (b) samples B, B-B1 and B-B2, and (c) samples C, C-B1, C-B2 and C-B3. The asterisk in the figure indicates the diffraction line due to other than carbon and graphite crystals.

Table 4 Type of crystallite, average interlayer spacing d_{002} determined from 002 line and average crystallite thickness L_c along radial direction.

Sample	Crystallite	d_{002} (nm)	L_c (nm)
A-B2	Turbostratic	0.3491	3.5
	Graphitic	0.3364	18.6
B-B1	Turbostratic	0.3471	4.1
	Graphitic	0.3356	44.4
B-B2	Turbostratic	0.3471	4.1
	Graphitic	0.3356	36.0
C-B1	Turbostratic	0.3494	3.4
	Graphitic	0.3365	21.9
C-B2	Turbostratic	0.3503	3.4
	Graphitic	0.3365	31.4
C-B3	Turbostratic	0.3491	3.4
	Graphitic	0.3356	44.7

る。このことは、G領域が平板状粒子であれば、試料をX線回折実験用試料ホルダーに充填したときに生ずる充填の選択的配向によるとすることができる。

試料Cにおいては、ホウ素ドーピングの回数とともに002回折線の鋭いピークの強度とB₄C微粒子に関連する回折線の強度が増加していることがわかる (Fig.2 (c))。

Fig.2の002回折線に原子散乱因子とローレンツ偏光因子に対する補正を施し、解析ソフトGRAMS/32 AI version 6を用いてピーク分離を行うことによって求めた各試料の d_{002} および L_c の値をTable 4に示す。また、 d_{002} 対 x_B プロットをFig.3に示す。Fig.3は、MWCNTが3000°C処理によって d_{002} の大小によって区別される2つの領域に分けられ、いずれにおいても d_{002} が x_B とともに減少することを示す。 d_{002} の小さな領域における L_c の値

Fig.3 Average interlayer spacing d_{002} plotted as a function of boron concentration x_B for as-prepared, 900°C-treated, 3000°C-treated, boron-doped samples.

はMWCNTの直径よりも大きいから、この領域は結晶性の高い薄片状G領域と考えられ、もう1つはMWCNTそのものとしてすることができる。炭素および黒鉛へのホウ素ドーピングの効果が、結晶成長の促進とホウ素原子が炭素原子と置換することによる d_{002} 値の減少であることを考慮すると¹⁰⁾、2つの領域における x_B に対する d_{002} の減少は、出発試料A, B, Cの個性が反映されているものの、薄板状G領域のみならずMWCNTにおいても少量の炭素原子がホウ素原子によって置換されたことを示す。

3.2 走査電子顕微鏡観察

FESEMによる観察例をFig.4に示す。Fig.4 (a) はas-prepared試料の観察結果を示し、Fig.4 (b), (c), (d) はそれぞれ3000°C処理試料、試料C-B1およびC-B3に対する観察結果を示す。Fig.4 (c) および (d) では絡み合ったMWCNFの中にB₄C微小結晶粒子の介在が見られる。

セミインレンズ型FESEMによる観察結果をFig.5に示す。Fig.5 (a) はas-prepared試料の形態観察結果を示し、Fig.5 (b), (c), (d) はそれぞれ3000°C処理試料、ホウ素ドーピング試料A-B2およびB-B1の形態観察結果を示す。MWCNTの形態は3000°C処理、ホウ素ドーピング処理によってほとんど変化しないことがわかる。一方、Fig.5 (c) はホウ素ドーピング処理によって

Fig.4 Examples of SEM micrographs for as-prepared, 3000°C-treated and boron-doped samples. (a) as-prepared sample, (b) sample C, (c) sample C-B1 and (d) sample C-B3.

Fig.5 Examples of high resolution SEM micrographs for as-prepared, 3000°C-treated and boron-doped samples. (a) as-prepared sample, (b) sample B, (c) sample A-B2 and (d) sample B-B1. In each micrograph, the horizontal line for magnification indicates 100nm.

薄片状微結晶が生成したことを示す。ただし、薄片状微結晶は、量的にはこの視野に見られるほど多く存在しないことを記しておく。

X線回折実験の結果と走査電子顕微鏡観察結果から、本報のホウ素ドーピング処理MWCNTは少量のホウ素原子が炭素原子と置換したMWCNTと少量のホウ素原子が炭素原子と置換した黒鉛構造をもつ薄片状微結晶とB₄C微粒子からなるとすることができる。

3.3 ラマンスペクトル

3.3.1 未ドーピング試料

As-prepared試料および900°C処理試料のラマンスペクトルはほとんど変わらない。両試料のラマンスペクトルをFig.6 (a) に示す。すでに2.2において記したように、as-prepared試料および900°C処理試料はレーザー光照射によってダメージを受けるので、レーザー光のパワーを通常測定におけるよりも約1/100に落として測定したから、スペクトルは高雑音のスペクトルとして得られた。測定されたラマンバンドは1次スペクトルにおけるDバンドとGバンド、2次スペクトル (1次スペクトルの倍音または複合音) における2DバンドとD+Gバンドである。Gバンドは黒鉛型積層における炭素原子のラマン活性振動 (E_{2g}モード) に由来し、乱層構造をもつ炭素においても測定される。Dバンドは試料結晶の不完全性に由来する。単結晶黒鉛の1次スペクトルにはDバンドは出現しない。2Dバンドも単結晶黒鉛においてダブルレットとして観測されるバンドで、結晶化度の低下に従いシングレットとして観測される。D+Gバンドは試料結晶の不完全性に由来するバンドであるので単結晶黒鉛においては観測されない。したがって、D、2DおよびD+GバンドのGバンドに対する相対強度は結晶完全性を検討する上で重要な因子となっている。

3000°C処理試料A、B、CのラマンスペクトルをFig.6 (b), (c), (d) に示す。3000°C処理前に1より大きかったDバンドのGバンドに対する相対強度は3000°C処理によって著しく減少し、2Dバンドの相対強度は増加し、D+Gバンドの相対強度は減少した。このことは炭素六角網面の連結性が熱処理によって著しく改善されたことを示す。

3.3.2 ホウ素ドーピング試料

ホウ素10wt%含有黒鉛ブロックGB110がB₄C結晶子を含むことはX線回折実験によってわかったが、そのラマンスペクトルはB₄C結晶子の影響をまったく受けないこともラマンスペクトル測定によって確かめることができた。

ホウ素ドーピング試料に対するラマンスペクトルの測定結果をFig.6 (b), (c), (d) に示す。ホウ素ドーピング試料では、DおよびD+Gバンドの相対強度は未ドーピング試料A、B、Cにおける相対強度よりも高く現れている。特に、試料A-B2、B-B2、C-B1、C-B2においては、Dバンドの相対強度は1を超える。このような振る舞いはMWCNTの炭素原子と置換したホウ素原子と、3000°C処理あるいはホウ素ドーピング処理中に生成したと考えら

Fig.6 Raman spectra with relative intensity to G band for as-prepared, 900°C-treated, 3000°C-treated and boron-doped samples. (a) as-prepared and 900°C-treated samples, (b) samples A and A-B2, (c) samples B and B-B1 and -B2, (d) samples C, C-B1, C-B2 and C-B3.

Table 5 Raman frequency at peak position ν , relative intensity to G band I/I_G and full width at half maximum intensity $W_{1/2}$ for 3000°C-treated MWCNT samples (A, B and C) and their boron doped samples. B after A-, B- and C- indicates boron doping and number 1 or 2 or 3 represents doping time in hr.

Sample	D band			G band		2D band			D+G band		
	ν (cm ⁻¹)	I/I_G	$W_{1/2}$ (cm ⁻¹)	ν (cm ⁻¹)	$W_{1/2}$ (cm ⁻¹)	ν (cm ⁻¹)	I/I_G	$W_{1/2}$ (cm ⁻¹)	ν (cm ⁻¹)	I/I_G	$W_{1/2}$ (cm ⁻¹)
As-prepared	1355	1.38	73	1594	78	2700	0.270	120	2955	0.105	213
900°C	1356	1.39	74	1595	79	2701	0.273	119	2955	0.117	258
A	1359	0.201	62	1583	38	2707	0.700	67	2950	0.025	78
A-B2	1363	1.110	53	1596	58	2708	0.416	93	2950	0.092	94
B	1358	0.237	45	1584	39	2707	0.789	66	2952	0.034	80
B-B1	1365	0.826	53	1594	43	2706	0.290	102	2951	0.078	93
B-B2	1365	0.989	52	1594	48	2708	0.337	99	2952	0.087	96
C	1357	0.267	48	1582	37	2705	0.678	65	2949	0.036	79
C-B1	1360	1.225	55	1590	55	2704	0.418	94	2946	0.101	92
C-B2	1360	1.069	53	1590	55	2703	0.394	93	2943	0.087	91
C-B3	1363	0.890	56	1590	48	2706	0.326	100	2948	0.088	99

れる黒鉛構造をもつ薄片状微結晶において炭素原子と置換したホウ素原子によると考えられる。後者の前者に対する量的割合は低いとすると、後者によるDおよびD+Gバンドへの寄

与は量的には小さいものと考えられる。

解析ソフトGRAMS/32 AI version 6によるFig.6のスペクトルの解析結果をTable 5に表示する。得られた各バンドのラマン

Fig.7 Raman frequency at peak position plotted as a function of boron concentration x_B . (a) D and G bands, and (b) 2D and D+G bands.

Fig.8 Full width at half maximum intensity $W_{1/2}$ plotted as a function of x_B . (a) D band, (b) G band, (c) 2D band and (d) D+G band.

Fig.9 Relative intensity to G band plotted as a function of x_B .
(a) D band, (b) 2D band and (c) D+G band.

振動数、半値幅ならびに相対強度をFig.7～Fig.9にホウ素濃度 x_B に対してプロットする。プロットの結果は次のとおりである。

- (1) D, G, 2DおよびD+Gバンドのラマン振動数は x_B とともに緩やかに増加する。
- (2) Dバンドの半値幅には3000℃処理試料におけるばらつきがあるにもかかわらず、各ドーブ試料は半値幅が x_B とともに増すほぼ統一した挙動を示す。
- (3) Gバンドの半値幅はホウ素ドーブによって増すが、その x_B に対する変化は出発試料によってまちまちである。
- (4) 2Dバンドの半値幅については、各試料は x_B とともに増すほぼ統一した挙動を示す。
- (5) D+Gバンドの半値幅は x_B とともに増す1本の直線上にのる。
- (6) Dバンドの相対強度はホウ素ドーブによって著しく増す

が、ドーブ試料における x_B に対する変化には規則性が見られない。

- (7) 2Dバンドの相対強度はホウ素ドーブによって著しく減少するが、ドーブ試料における x_B に対する変化には規則性が見られない。

- (8) D+Gバンドの相対強度はホウ素ドーブによって増すが、ドーブ試料における相対強度は x_B に対してほとんど変化しない。

ところで、易黒鉛化性炭素として知られているベンゼン系気相成長炭素繊維においては、DバンドとGバンドで半値幅は熱処理温度とともに減少することが知られている¹¹⁾。また、片桐はGバンドの半値幅は黒鉛化度、すなわち、ローカルな黒鉛構造の完全性を反映するパラメーターであることを提案している¹²⁾。ホウ素ドーブは1種の逆黒鉛化であるが、これらの関係との対応はDバンドにおける半値幅のみである。ホウ素ドーブ試料がラマン散乱に対して2相系になっていることがその要因の1つとなっているとも考えられる。

3.4 電気抵抗率

Fig.10に液体窒素温度(77K)および室温(300K)における試料の電気抵抗率 ρ をホウ素濃度 x_B に対してプロットした。 ρ はホウ素ドーブによって著しく減少し、極小値を経て増加する。減少の傾向はホウ素ドーブグラファイルの場合と同様である¹³⁾。 ρ の主要な変化が置換ホウ素をもつMWCNTによるとすると、その変化は次のように説明することができる。すなわち、MWCNTのエネルギーバンドがquasi-two-dimensional graphite (QTDG)のバンドモデルによって表すことができ¹⁴⁾、バンド形状がホウ素ドーブによって変わらないとすると(ridged band)、フェルミ準位はホウ素ドーブによって価電子バンドの頂上から押し下げられ、正孔による電気伝導が行われる。この場合、電気抵抗率は次のように表すことができる。

$$\rho = 1/n_h e \mu_h \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 n_h は正孔濃度、 e は電気素量、 μ_h は正孔の移動度である。(1)式において、 n_h はMWCNTの層面内の炭素原子と置換したホウ素原子の濃度に対応しホウ素濃度の増加とともに増加する。 μ_h は正孔の有効質量を m_h 、緩和時間を τ_h とすると、

$$\mu_h = \frac{e \tau_h}{m_h} \dots\dots\dots (2)$$

と表すことができる。 τ_h は置換したホウ素原子の濃度が増加すると減少するから、 μ_h はホウ素濃度の増加とともに減少することになる。また、試料中に混在するB₄C微結晶粒子は絶縁体であるからこれも τ_h を下げる要因となっている。よって、 ρ はホウ素ドーブによる n_h の増加率が、 μ_h の減少率に勝れば減少し、逆であれば増加することになる。よって、試料C-B3における ρ の増加はC-B3において生成したB₄C微結晶粒子の量の増加による μ_h の減少率が n_h の増加率に勝ったからと説明できる。

Fig.11に電気抵抗率 ρ_{300K}/ρ_{77K} を x_B に対してプロットした。

Fig.10 Electrical resistivities measured at 77 and 300K plotted as a function of x_B .

Fig.11 Resistivity ratio ρ_{300K}/ρ_{77K} for samples plotted as a function of x_B .

MWCNTの ρ の温度変化はホウ素ドーブすることによって弱められる。しかし、変化の過程は2種類に分けられる。出発試料A, Bの場合、電気抵抗率の温度変化はより金属的になるが、出発試料Cの場合は ρ_{300K}/ρ_{77K} は x_B に対してほとんど変化しない。これらの変化の差異に対する由来は本実験からは定かにならない。

3.5 磁化率

MWCNTの磁化率は反磁性でその異方性は非常に大きい。MWCNTの軸に沿っての磁化率は黒鉛の層面に沿っての磁化率と同程度であるのに対し、垂直な方向では、軸に沿っての磁化率よりもはるかに大きく、QTDGのバンドモデルによって説明することができる¹⁴⁾。

MWCNTの軸に平行に磁場を加えたときの磁化率はQTDGの炭素層面に平行に磁場を加えたときの磁化率に一致し、そ

の値は閉殻電子のラーモア反磁性磁化率

$$\chi_a = -0.5 \times 10^{-6} \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$$

に等しい。MWCNTの最も高い反磁性磁化率はその軸に垂直に磁場を加えたときに得られる。これを $\chi_\perp$ で表し、炭素六方網面に垂直に磁場を加えたときの磁化率を χ_3 とすると

$$\chi_\perp = (\chi_3 + \chi_a)/2$$

の関係がある。磁化率の差 $\chi_3 - \chi_a$ は空の価電子帯と伝導帯の接触点付近に位置するフェルミ準位 E_F と温度に敏感であり、MWCNTが試料中で絡み合っていることによる方向平均化により

$$\chi_3 - \chi_a = 3 \langle \chi - \chi_a \rangle$$

となる。記号 $\langle \rangle$ は方向平均化を表す。QTDGバンドモデルによると、 $\chi_3 - \chi_a$ は次のようになる¹⁴⁾。

$$\chi_3 - \chi_a = -\frac{5.45 \times 10^{-3} \gamma_0^2}{(T + \delta)(2 + \exp[\eta] + \exp[-\eta])} \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1} \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 $\gamma_0 = 3 \text{ eV}$ は2次元バンドパラメーターであり、 T は格子温度、 δ は格子欠陥によるキャリアの非熱的散乱に対して取り入れたパラメーター、 η は

$$\eta = \frac{E_F}{k_B(T + \delta)}$$

と定義され、電荷の中性条件

$$F_1(\eta) - F_1(-\eta) = \frac{\eta_0^2}{2}$$

によって決められる。 k_B はボルツマン定数である。ここで $F_1(\eta)$ は1次フェルミ積分を表し、

$$\eta_0 = \frac{T_0}{T + \delta}$$

であり、 T_0 は縮退キャリア系のフェルミエネルギーを E_{F0} とするとこれと $E_{F0} = k_B T_0$ の関係にある。

MWCNTの炭素原子がホウ素原子によって置換され、フェルミ準位が大きく押し下げられると、接触点付近のバンド構造の寄与はなくなり、(3)式は、一定温度において $\chi_3 - \chi_a$ が置換したホウ素濃度 x_B に対して著しく減少することを示す。

Fig.12は試料B, B-B1, -B2の5Kおよび300Kにおける反磁性磁化率の x_B 依存を示す。測定されたそれぞれの磁化率は極めて等方的で、加えた磁場の方向によらない。この等方性は上に記した個々のMWCNT同士の絡み合いに基づく方向平均化による。試料Bの反磁性磁化率は大きく、ホウ素ドーブによって著しく減少する。試料Bの磁化率の3倍がその全磁化率に対応し、その値は文献14の結果に近く、磁化率の温度変化の方向も妥当なものであることがわかる。この大きな反磁性磁化率はホウ素ドーブによって減少し、単結晶黒鉛の層面に平行に磁場を加えたときの磁化率の値と同程度になり、置換したホウ素原子の濃度にほとんど依存しなくなる。なお、各試料に対して測定した結果にはキュリー常磁性成分が含まれている。ホウ素ドーブ試料B-B1, B-B2において、反磁性磁化率が低温で小さくなるのはこの事情の現れである。

Fig.12 Magnetic susceptibilities measured at 5 and 300K plotted as function of x_B for samples B, B-B1 and B-B2.

4. おわりに

MWCNTの加圧成形体にホウ素をドーピングした。X線回折実験とラマンスペクトルの測定から、ホウ素原子が、MWCNTの炭素原子と置換したことが示された。液体窒素温度および室温における電気抵抗率のホウ素濃度 x_B に対するプロットならびに室温および液体窒素温度における抵抗率の比の x_B プロットはホウ素原子の炭素原子との置換を示し、磁化率の測定もこの置換を裏付ける結果を示した。

謝 辞

本研究の一部は、新エネルギー産業技術開発機構新規産業創造型提案公募事業（99代10-009-3）の援助によるものです。ここに謝意を表します。また、走査電子顕微鏡観察には武蔵工業大学工学部機器分析室 吉田 明助教授、日本電子ハイテク(株) 服部 隆氏、矢島恵介氏にご協力いただきました。記して感謝いたします。

文 献

- 1) S. Iijima, *Nature* **354** (1991) 56-58.
- 2) M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and O. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes* (1996) Academic Press.
- 3) Y. Hishiyama, H. Irumano, Y. Kaburagi and Y. Soneda, *Phys. Rev.* **63** (2001) 245406.
- 4) Z. Weng-Sieh, K. Cherrey, N. G. Chopra, X. Blase, Y. Miyamoto, A. Rubio, M. L. Cohen, S. G. Louie, A. Zettl and R. Gronsky, *Phys. Rev. B* **51** (1995) 11229-11232.
- 5) P. Redlich, J. Loeffler, P. M. Ajayan, J. Bill, F. Aldinger, M. Ruhle, *Chem. Phys. Lett.* **260** (1996) 465-470.
- 6) B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, K. R. Harikumar, J. -P. Zhang, A. K. Cheetham and C. N. R. Rao, *Chem. Phys. Lett.* **300** (1999) 473-477.
- 7) W. Han, Y. Bando, K. Kurashima and T. Sato, *Chem. Phys. Lett.* **299** (1999) 368-373.
- 8) D. Golberg, Y. Bando, W. Han, K. Kurashima and T. Sato, *Chem. Phys. Lett.* **308** (1999) 337-342.
- 9) S. Bando, *J. Appl. Phys.* **80** (1996) 1020-1027.
- 10) Y. Hishiyama and M. Inagaki, *Carbon* **39** (2001) 137-158.
- 11) T. C. Chieu, M. S. Dresselhaus and M. Endo, *Phys. Rev.* **26** (1982) 4867-5877.
- 12) G. Katagiri, *TANSO* **1996** [No.175] 304-313 [in Japanese].
- 13) Y. Hishiyama, M. Matsutani, M. Suzuki, Y. Kaburagi and K. Sugihara, *J. Mater. Res.* **17** (2002) 75-82.
- 14) A. S. Kotosonov, *JETP Lett.* **70** (1999) 476-480.