

液体ヘリウム中でのナノ物質創製実験

重松利信**, 川崎仁晴***, 西元琢郎****, 渡辺謙一郎****, 大島多美子***, 須田義昭***

A Novel Experiment of Creative Carbon Nano Materials in liquid Helium

T.Shigematsu**, H.Kawasaki***, T.Nishimoto*****, K.Watanabe*****, T.Ohshima*** and Y.Suda***

Abstract

Since carbon nanotube is discovered by Iijima et al. in 1991, the basic research and applied research have been actively done by a lot of researchers. Recently various effective generation conditions are proposed. However, the generation process has not been clarified still enough. Then, we are trying the CNT generation under the low temperature environment for the search the clarification of the formation mechanism and new carbon cluster shape. The experimental apparatus is helium evaporation cryostat made of the glass. Experimental cell is a movibility type for it is possible to experiment on the liquid and in the liquid. The generation method of CNT adopted the arc electrical discharge method and the laser evaporation method. The confirmation of CNT takes out the fiber mesh for the product collection set up under the experiment cell at each experiment, and observes SEM. To our regret, at present clear CNT cannot be detected. However, it is thought that the possibility being formed for some carbon products is high because the spectrum of the carbon ion can be observed from the spectrum measurement.

I. INTRODUCTION

1996年のノーベル化学賞は“Fullerene (C_{60})の発見”で H.W.Kroto, R.E.Smallley, R.F.Curl が受賞した。彼らは宇宙空間だけで存在できる特殊な分子の探索実験の最中、真空状態でグラファイトにレーザービームを当てたところ、炭素数個から数十個の断片 (cluster) に碎け散り、その断片の中から、炭素原子が60個のサッカーボール状の cluster を発見したのである¹⁾ (図1参照)。1985年の出来事である。この実験を皮切りに C_{70} の発見²⁾ や金属ドープした C_{60} 薄膜の超伝導特性の観測²⁾ など数多くの科学的発展を見せたが、取り分け1991年の飯島によるカーボンナノチューブの発見³⁾ (図2参照) はセンセーショナルな出来事であった。チューブ状の物が出来ると産業用途が格段に広がるからである。事実、現在走査型プローブ顕微鏡への利用がなされており、原子や分子を人の意図するように動かす

ことが可能となっている⁴⁾。

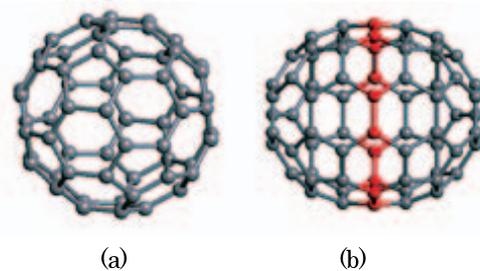


図1：初期に見発見されたカーボンクラスター
(a)が C_{60} で(b)が C_{70}

また、カーボンナノチューブ (CNT) の特性に関する研究も盛んに行われ、電子状態や電気的特性などが明らかにされている⁵⁾。生成方法に関しても、安定して大量に合成できる有効な方法として Contact Arc 法⁶⁾ や Laser Ablation 法⁷⁾、Chemical Vapor Deposition 法⁸⁾ などが提唱されている。

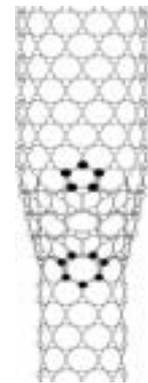


図2：カーボンナノチューブの模式図

* 原稿受付 平成18年10月12日

** 佐世保工業高等専門学校・電子制御工学科

*** 佐世保工業高等専門学校・電気電子工学科

**** 佐世保工業高等専門学校・専攻科

ところが、カーボンナノチューブと呼ばれる円筒状 π 電子ネットワークを持つかご状炭素ナノ物質が“なぜ生成されるのか”“どうして特定の形に合成されるのか”は未だ十分な解明には至っていない。

そこで我々は結合のエネルギーをコントロールでき、且つ CNT の生成・成長過程の観測が容易な低温領域で CNT を生成することにより

- ① 生成過程を明らかにする。
- ② 基本的な形の CNT 合成を試みる。

これが本研究の主題である。

II. ESTIMATE OF CNT CREATION

II-1. Estimate of kinetic energy in liquid Helium

アーク放電でカーボンに与えられるエネルギーと液体ヘリウムに与えられるエネルギーの比率は 2 対 8 程度であることが分かっている⁹⁾。そこで、放出されたカーボンの energy loss の process を議論する。

放出直後は速度が速いため、相対論的効果を考慮した Ionization loss によって energy を失うと考えられる。その過程は Bethe-Bloch formula として以下のように表される。

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi z^2 e^4}{mV^2} nZ \left[\ln \frac{2mV^2}{I} - \ln \left\{ 1 - \left(\frac{V}{c} \right)^2 \right\} - \left(\frac{V}{c} \right)^2 \right]$$

ここで、 ze 、 V 、 m はカーボン原子の電荷、速度および核外電子の質量であり、 1cm^3 あたりの原子数を n とし、原子の平均電離電圧を I とした。この過程においてはヘリウム原子の Ionization potential, 24.6eV ¹⁰⁾ まで energy loss をするので、走行距離は約 $40\mu\text{m}$ と算出される。

次の energy loss process は、原子を hard core と考えた場合の Elastic scattering である。

$$-\frac{dE}{dx} = \left(\frac{N_A \rho}{4} \right)^{\frac{1}{3}} \left[\left(1 - \frac{m_{He}}{m_c} \right) \left(1 + \frac{m_{He}}{m_c} \right)^{-1} \right]^2$$

ここで N_A は Avogadro constant、 ρ はヘリウムの密度、 m_c 、 m_{He} はカーボンとヘリウムの質量である。この式に従う Elastic scattering では走行距離は $0.6\mu\text{m}$ と算出される。

一方、放出されたカーボンの密度は 0.126g/mole なので mean free path は $200\mu\text{m}$ と算出でき、カーボン同

士は液体ヘリウム温度になじんだ後に会合確率が高いことから、本研究の優位性が判る。

II-2. Possibility of CNT creation

次に、カーボン同士の挙動を議論する。出会ったカーボン同士が結合するか散乱されるかは、お互いの持っている energy が結合の際に必要な Activation Energy より高いか低いかによって決定される。液体ヘリウム温度における Activation Energy は Arrhenius equation によって以下のように表すことができる。

$$E_{activation} = k_B T^2 \frac{d}{dt} \left(\ln \frac{k}{A} \right)$$

$$k = \frac{k_B T}{h} K$$

ここで k は反応速度定数、 A は頻度因子であり、 K は始状態と遷移状態との間の仮想的な平衡定数である。さて、これら定数はカーボンの場合は以下のように求められている。

$$100 \text{ kJ/mole} \leq \frac{k}{A} \leq 500 \text{ kJ/mole}$$

従って、 4.2K における $E_{activation}$ は次のように計算される。

$$2.4\text{K} \leq E_{activation}(T = 4.2\text{K}) \leq 11.8\text{K}$$

これらの結果から、 4.2K の energy を持つカーボン原子は Cluster を創り得ることが解り、十分に実験的検証の価値がある。

ただし、低温での放電実験の場合、高温の場合に比べて蒸発するカーボンの総量は 1 桁から 2 桁小さいこと、および 4.2K の energy を持つカーボンが、すべて結合できるわけではないこと、のためにこれまでの CNT 合成法よりは 10 分の1から 100 分の1の生成効率になると予測される。

III. EXPERIMENTAL SETUP

CNT 創製実験は Contact Arc 法と Laser Ablation 法とを計画し、その実験に合わせた装置を設計・製作した。図3に実験装置の概略を示す。実験装置は二重管構造を持ち、寒剤の蒸発を抑えるために銀鏡反応で内壁を銀メッキした液体窒素 dower と液体ヘリウム dower からなる evaporation cryostat を用いる。Top plate は quick coupling 方式で実験セルを取り外せる様に工夫をして

液体ヘリウム中でのナノ物質創製実験



図 3: 本実験用に建設した ^4He evaporation crumstat

いる。

さて、液体ヘリウム中での絶縁破壊電圧は Gap 1mm で 20kV 程度¹¹⁾であり、真空中の場合の約 2 割¹²⁾の電圧で放電するため、アーク放電法の場合には、より慎重に放電用電極棒を接近させる必要がある。そこで、ベローズと絶縁体を用いた、ゆっくりとした電極棒の稼動システムを構築した。



図 4: Contact Arc 実験用セル



図 5: Laser Ablation 実験用セル

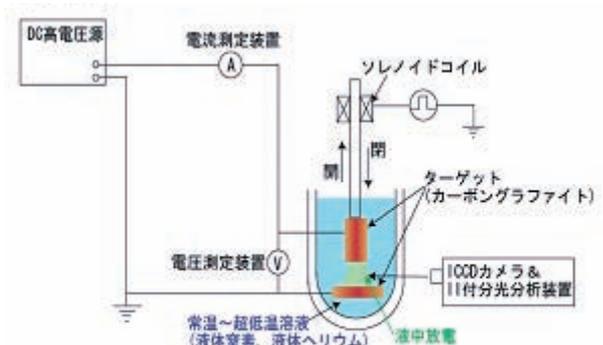


図 5: Contact Arc法でのCNT 創製実験のシステム概略図

CNT の確認は創製実験と同時に進行分光測定による確認と、実験後に実験セルの下部に設置したコレクターを回収し、SEM 観察によって行う。

Contact Arc 法で用いる実験セルを図 4 に、Laser Ablation 法で用いる実験セルを図 5 に示す。Contact Arc 法の実験セルでは上部カーボンロッドが上下し、放電する仕組みになっている。

図 5、図 6 にそれぞれの実験における装置のシステムの概略を示す。

Laser Ablation 法は室温に設置した Laser で液体中のターゲットを直接過熱する方法である。今回の実験では Laser 光源として波長 532nm の YAG-Laser を用いた。

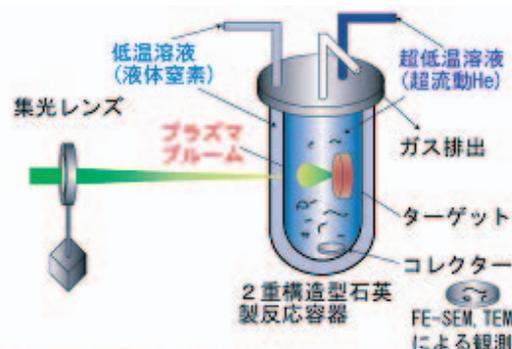


図 6: Laser Ablation 法での CNT 創製実験のシステム概略図

IV. EXPERIMENTAL RESULTS

IV-1. Experiment of Contact Arc method

CNT 創製実験は液体窒素温度、液体ヘリウム温度で行った。図 7 に液体窒素中での実験の代表的な分光測定結果を示す。

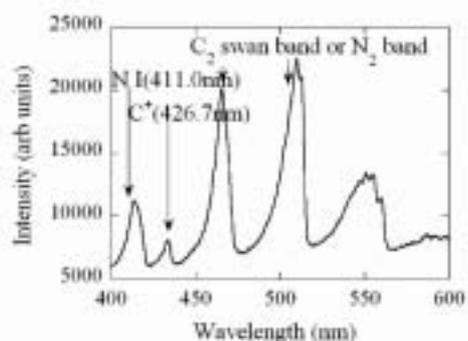


図 7: 液体窒素中の放電実験での分光測定結果。カーボンの蒸発、cluster の結合光が観測された。

426.7nm 付近にカーボンイオンの蒸発光が観測でき、波長 470nm 以降に C_2 swan band が観測できている。このことから、carbon cluster が生成されていることがわかる。図 8 は実験における生成物の SEM 写真である。

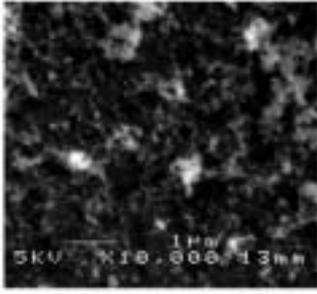


図8：液体窒素中の放電実験での生成物のSEM写真。残念ながら明らかなCNTは発見できなかった。

分光測定から確かに carbon cluster は生成されているが、残念ながら、SEM 写真では明らかな CNT は発見できなかった。

さて、図9、図10に液体ヘリウム中での実験における分光測定結果、およびSEM写真を示す。

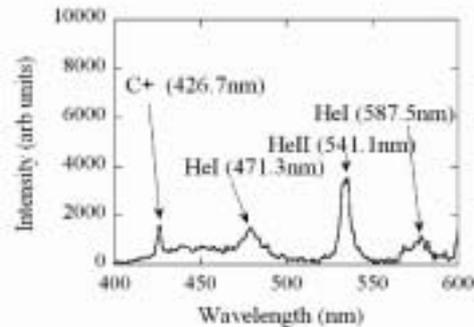


図9：液体ヘリウム中の放電実験での分光測定結果。カーボンの蒸発光が確認できる。

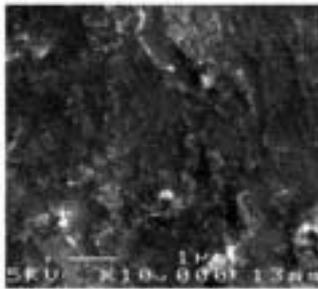


図10：液体ヘリウム中の放電実験でのSEM写真。明らかなCNTは発見できなかった。

液体窒素中の放電実験と違い、カーボンの蒸発光は観測できるが、結合光は観測できていない。これはII-1で議論した様に液体ヘリウム中の放電実験では、放電により蒸発するカーボンは、液体窒素中での実験より少ないために、結合光の光も弱く観測に掛からなかった為であると思われる。また、図10に見られるように、

SEM 観察では幾分かの carbon cluster は観測できるが、CNT は未だ発見できていない。これは液体窒素中での実験同様にコレクターが不完全であったためだと思われる、本実験環境下で CNT が生成されるか、されないかの議論が出来る段階には至っていない。

IV-2. Experiment of Laser Ablation method

Laser Ablation 法での実験では、スリットから Laser を打ち込むため、幾分かガラス表面での反射がある。YAG の出力 power を $4.2\text{J}/\text{cm}^2$ にして実験を行ったが、強度が弱く同時に測定を計画していた分光測定は取りやめ、生成物の観察だけに注力した。

残念ながら、実験後のSEM観察では図10と同様の観測結果となり、生成物を観測することは出来なかった。しかしながら、ターゲット表面にはカーボンの蒸発痕が観測できることから、何らかの carbon-cluster は生成されていると考えている。

V. CONCLUSION

- 我々は世界ではじめて液体ヘリウム中でのカーボンナノ物質の創製実験を行った。
- 液体窒素中での実験ではカーボンの蒸発光とカーボンの結合光が観測できていることから、carbon-cluster は生成できている。
- 液体ヘリウム中での実験ではカーボンの蒸発光及び蒸発痕が観測できているが、結合光は観測できていない。これは生成量の少なさが原因と考えられる。
- 液体窒素、液体ヘリウム中での実験から、どちらの実験においても生成物の中からは CNT を見つけ出すには至っていない。しかしながら、液体ヘリウム中においても、何らかの carbon-cluster が生成されている可能性が高いと思われる。
- 今後、コレクターの方式を再考し、効率が良く、液中で十分に効果のあるコレクターを開発することによって、CNT の初観測につなげる。

REFERENCES

- 1) H.W.Kroto, J.R.Heath, S.C.O'Brien, R.F.Curl and Smaley, Nature, **318**, 162 (1985)
- 2) A.F.Hebard, ナリテイ, **8(5)**, 5 (1993)
- 3) S.Iijima, Nature, **354**, 56, (1991)
- 4) S.Akita et al, Appl. Phys. Lett., **74**, 1691, (2001)
- 5) M.S.Dresselhaus et al., Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, Academic Press, New York, NY,

液体ヘリウム中でのナノ物質創製実験

- San Diego, CA (1996)
- 6) J.Kong et al., Phys. Rev. Lett. **87**, 106801 (2001)
 - 7) 篠原久典等, フラーレンの化学と物理, 名古屋大学出版, (1997)
 - 8) 日経サイエンス, **26**, 8月号 (2002)
 - 9) 重松利信等, 第74回2006年春季 低温工学・超電導学会論文集, 148 (2006)
 - 10) R.C.Weast, Ed., Handbook of Chemistry and Physics, 55th ed. (1974-1975), B.63
 - 11) M.Hara et al., Cryogenics, **29(4)**, 448 (1989)
 - 12) M.Hara et al., IEEE Trans. Elec. Insul., **RI-23(4)**, 769 (1988)