Wed. Nov 3, 2021

Room E

Low-dimensional Material/Nanostructure/Nanomaterial (LD/NS/NM)

[1Ep01-06] LD/NS/NM

Chair:(Tokyo University of Science), (Tokyo Institute of Technology)
1:30 PM - 3:00 PM Room E (Naoshima)

[1Ep01] Design of multi-functional single-molecule devices based on molecular orbital theory
*Tatsuhiko Ohto[1], Ryo Yamada[1], Hirokazu Tada[1] （1. Graduate School of Engineering Science, Osaka University）
1:30 PM - 2:00 PM

[1Ep03] Effect of carrier gas on single-walled carbon nanotube growth from Co catalyst: in situ XAFS analysis
*Takahiro Maruyama[1], Shusaku Karasawa[1], Daiki Yamamoto[1], Kamal Prasad Sharma[1], Takahiro Maruyama[1], Shigeya Naritsuka[1] （1. Meijo University）
2:00 PM - 2:15 PM

[1Ep04] Single-walled carbon nanotube growth by alcohol catalytic CVD with Os catalyst
*Takahiro Maruyama[1], Masaya Kobayashi[1], Daiki Yamamoto[1], Kamal Sharma[1], Takahiro Saida[1], Shigeya Naritsuka[1] （1. Meijo University）
2:15 PM - 2:30 PM

[1Ep05] Near-infrared photoluminescence stability of single-walled carbon nanotubes dispersed with coconut detergent
*Kota Hirayama[1], Masaki Kitamura[1], Ryo Hamano[1], Kazuo Umemura[1] （1. Tokyo University of Science）
2:30 PM - 2:45 PM

[1Ep06] Thermal conductivity measurement of single-walled carbon nanotubes in the high temperature region
*Masaru Irita[1], Kazuki Yoshino[1], Makoto Horiguchi[1], Kazuma Nagano[1], Shintaro Momose[1], Homma Yoshikazu[1], Yamamoto Takahiro[1] （1. Tokyo university of science）
2:45 PM - 3:00 PM

Low-dimensional Material/Nanostructure/Nanomaterial (LD/NS/NM)

[1Ep01-06] LD/NS/NM

Chair:(Tokyo University of Science), (Tokyo Institute of Technology)
Wed. Nov 3, 2021 1:30 PM - 3:00 PM Room E (Naoshima)

[1Ep01] Design of multi-functional single-molecule devices based on molecular orbital theory

*Tatsuhiko Ohto[1], Ryo Yamada[1], Hirokazu Tada[1] （1. Graduate School of Engineering Science, Osaka University）

1:30 PM - 2:00 PM

[1Ep03] Effect of carrier gas on single-walled carbon nanotube growth from Co catalyst: in situ XAFS analysis

*Takahiro Maruyama[1], Shusaku Karasawa[1], Daiki Yamamoto[1], Kamal Prasad Sharma[1], Takahiro Maruyama[1], Shigeya Naritsuka[1] （1. Meijo University）

2:00 PM - 2:15 PM

[1Ep04] Single-walled carbon nanotube growth by alcohol catalytic CVD with Os catalyst

*Takahiro Maruyama[1], Masaya Kobayashi[1], Daiki Yamamoto[1], Kamal Sharma[1], Takahiro Saida[1], Shigeya Naritsuka[1] （1. Meijo University）

2:15 PM - 2:30 PM

[1Ep05] Near-infrared photoluminescence stability of single-walled carbon nanotubes dispersed with coconut detergent

*Kota Hirayama[1], Masaki Kitamura[1], Ryo Hamano[1], Kazuo Umemura[1] （1. Tokyo University of Science）

2:30 PM - 2:45 PM

[1Ep06] Thermal conductivity measurement of single-walled carbon nanotubes in the high temperature region

*Masaru Irita[1], Kazuki Yoshino[1], Makoto Horiguchi[1], Kazuma Nagano[1], Shintaro Momose[1], Homma Yoshikazu[1], Yamamoto Takahiro[1] （1. Tokyo university of science）

2:45 PM - 3:00 PM

©-

分子軌道論を活用した多機能単一分子素子の創製

○大戸 達彦[1*], 山田 亮[1], 多田 博一[1]

[1] 大阪大学大学院基礎工学研究科

Design of multi-functional single-molecule devices based on molecular orbital theory

○Tatsuhiko Ohto[1*], Ryo Yamada[1] and Hirokazu Tada[1]

[1]Graduate School of Engineering Science, Osaka University

1. はじめに

分子は、人工的に構造を設計し、量産することのできる最小の単位といえる。１つ１つの分子に電子回路としての機能を持たせようとする試みの中で、単一分子ダイオードの創製は、単一分子の電気伝導について理解を深めるための最適の例である。これまでに提案された単一分子ダイオードは、1974 年、Aviram と Ratner によるもの[1]を皮切りに、半導体のダイオード、つまり pn 接合を模倣し、ホールと電子をそれぞれ流しやすいドナー部位とアクセプター部位を連結するという設計指針に基づいたものが多かった。

しかし近年、密度汎関数法と非平衡グリーン関数法を組み合わせた第一原理計算と、金属細線を引っ張ることで分子を架橋させるブレークジャンクション法を用いた単一分子の電流-電圧曲線の測定の進展によって、分子軌道準位を介したトンネル伝導モデルに立脚すれば、ドナー・アクセプターを連結される分子設計によって必ずしも高い整流比が低い電圧で得られるわけではないことが明らかになってきた。

孤立系では離散的なエネルギー準位を持つ分子軌道は、電極の電子状態とのカップリングによって、広がりを持った混成準位を形成する。トンネル伝導においては、対向する二つの電極のフェルミ準位に挟まれたバイアス窓に存在する混成準位の状態密度の大きさに電流が比例する。このようなモデルに立脚すると、分子軌道のエネルギー準位と電極とのカップリングのうちいずれかが電圧によって変化し、電圧の方向によってその変化が異なれば整流が起こることになる。

例えば、図１のようにバイアスのない状態で偏った分子軌道を持っており、電圧に従って電子分布が変化するだけの誘電率があれば、Aviram-Ratner ダイオードのようにドナー部位とアクセプター部位を連結させなくとも整流効果を引き起こすことができる[2]。

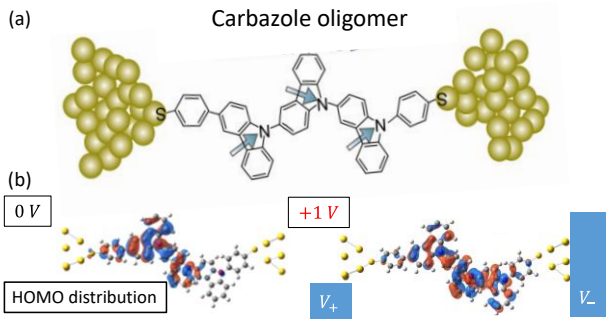

Fig. 1. 電圧によって分子軌道の偏りが変化することで整流作用を発現するカルバゾール単一分子ダイオードの(a)構造式と(b)電圧による分子軌道の変化。

また、分子内でπ共役が分断された分子を用いた場合、電圧によって分子軌道準位を上下させることで整流効果が発現する[3]。この場合、バイアスのない状態での分子軌道準位が電極のフェルミ準位近傍にあれば、100を超える大きな整流比を生み出すことが可能となる。

いずれのケースも、整流効果と同時に、電圧の増加によって電流が低下する負性微分抵抗(NDR)の発現が、分子軌道論に基づいた理論モデルによって予測される。理論計算に基づく分子合成と単一分子伝導度計測の協奏によって、複数の機能を併せ持つ単一分子素子の創製が加速されると考えられる。

文　献

1) A. Aviram and M. A. Ratner, Chem. Phys. Lett. **29**, 277 (1974).
2) R. Yamada, K. Albrecht, T. Ohto et al., Nanoscale **10**, 19818 (2018).
3) M. Handayani, H. Tanaka, S. Katayose et al., Nanoscale **11**, 22724 (2019).

*E-mail: ohto@molectronics.jp

©公益社団法人 日本表面真空学会

Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2021

Co 触媒からの単層カーボンナノチューブ生成における キャリアガスの影響：その場 XAFS 測定による分析

○丸山 隆浩[1,2*]，柄澤 周作[1]，山本大貴[1]，
カマル プラサド サラマ[2]，才田 隆広[1,2]，成塚 重弥[1]

[1]名城大学理工学部，[2]名城大学ナノマテリアル研究センター

Effect of carrier gas on single-walled carbon nanotube growth from Co catalyst: in situ XAFS analysis

○Takahiro Maruyama[1,2*], Shusaku Karasawa[1], Daiki Yamamoto[1], Kamal Prasad Sharma, Takahiro Saida[1,2] and Shigeya Naritsuka[1]

[1]Department of Applied Chemistry, Meijo University, [2]Meijo University Nanomaterial Research Center

1. はじめに

単層カーボンナノチューブ（SWCNT）は次世代のエレクトロニクス材料として期待されているが，現在の作製法の主流である化学気相成長（CVD）法においても，触媒粒子からの SWCNT 生成過程については未だ不明な点が多く，その場分析の報告も少ない。本研究では，その場 X 線吸収分光（XAFS）測定により，Co 触媒からの SWCNT 成長過程を調べ，キャリアガスによる Co 触媒粒子の化学結合状態変化と成長量との関係について考察した。

2. 実験方法

酢酸コバルト四水和物と BN 粉末を混合後，焼成したのち，ペレット成型した。本試料に対しエタノールを用いた SWCNT 成長を行い，成長過程をその場 XAFS 測定により調べた。SWCNT 成長の際，成長温度を 800℃，成長時間を 10 分，エタノール流量を 25 sccm とし，昇温中と SWCNT 成長中のキャリアガスの組み合わせを表 1 に示すように変化させ，比較した。その場 XAFS 測定は，あいちシンクロトロン光センターのビームライン BL5S1 および BL11S2 にて行い，Co K 吸収端の測定を行った。その場 XAFS 測定後の試料を，ラマン分光，TEM，および SEM により評価した。

表 1

	昇温中	成長中
1	Ar (1000 sccm)	Ar
2	Ar (970 sccm)/H_2 (30 sccm)	Ar/H_2
3	Ar (1000 sccm)/O_2 (1 sccm)	Ar

*E-mail: takamaru@meijo-u.ac.jp

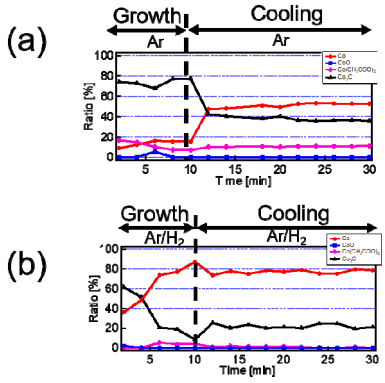

Fig. 1. Composition variation of Co catalysts during SWCNT growth with (a) Ar and (b) Ar/H_2 carrier gases.

3. 結果

Fig. 1 に，Ar および Ar/H_2 をキャリアガスに用いて SWCNT 成長を行った場合の，その場 XAFS スペクトルから算出した Co 触媒粒子の化学状態変化を示す。キャリアガスに Ar を用いた場合は，Co は炭化しているのに対し，Ar/H_2 の場合は，時間とともに金属 Co の成分が増加していることがわかる。ラマン分光測定からは，Ar を用いたほうが SWCNT の成長量が多かった。キャリアガスの成分が SWCNT 成長中の触媒の組成に影響を与え，その結果，SWCNT の成長量が変化したと考えられる。

謝辞

本研究の一部は私立大学研究ブランディング事業 “新規ナノ材料の創製による名城大ブランド構築プログラム”，科研費基盤（B），および文科省ナノテクノロジープラットフォーム事業(分子・物質合成)の支援を受けて行なった。

©公益社団法人 日本表面真空学会

Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2021

2

アルコール CVD 法による Os 触媒からの単層カーボンナノチューブ

○丸山 隆浩[1,2*]，小林 将也[1]，山本大貴[1]，
カマル プラサド サラマ[2]，才田 隆広[1,2]，成塚 重弥[1]

[1]名城大学理工学部，[2]名城大学ナノマテリアル研究センター

Single-walled carbon nanotube growth by alcohol catalytic CVD with Os catalyst

○Takahiro Maruyama[1,2*], Masaya Kobayashi[1], Daiki Yamamoto[1], Kamal Prasad Sharma, Takahiro Saida[1,2] and Shigeya Naritsuka[1]

[1]Department of Applied Chemistry, Meijo University, [2]Meijo University Nanomaterial Research Center

1. はじめに

直径 1 nm 以下の単層カーボンナノチューブ(SWCNT)はエレクトロニクス材料として有用である。我々はこれまで，Ir を触媒に用いることで，直径 1 nm 程度以下の細径の SWCNT が成長することを報告してきた[1, 2]。本研究では，Os を触媒に用いることで細径の SWCNT が垂直配向して成長することを見出したので報告する。

2. 実験方法

オスミウムコーターを用いて，粒径 1~2 nm の Os 粒子を SiO_2/Si 基板上に堆積させた。本基板を用いて，エタノールを原料にした CVD 法により SWCNT 成長を行った。作製した試料を，ラマン分光測定，SEM および TEM 観察により評価した。

3. 結果

図 1 (a)に 800℃，エタノール圧力 200 Pa 下で成長を行った試料の SEM 像を示す。TEM 観察結果も考慮すると，長さ 70 nm 程度の垂直配向した SWCNT が成長していることがわかった。生成した SWCNT に対して，４つの励起波長を用いてラマン分光測定を行った結果を図 1(b)に示す。SWCNT の Radial Breathing mode (RBM) ピークは共鳴条件を満たすとき，ピーク強度が増大するため，励起波長によるスペクトル形状が異なるが，いずれのスペクトルにおいても RBM ピークが観測された。また，G バンドピークも G^+ と G^- ピークの分裂がみられたことから，SWCNT が成長していることが確認された。さらに，RBM ピークの波数から SWCNT の直径を見積もったところ, SWCNT の大部分が直径～1 nm 以下であることがわかった。以上から，Ir と同様，Os も細径 SWCNT を高効率で生成させることができる触媒として働くことがわかった。

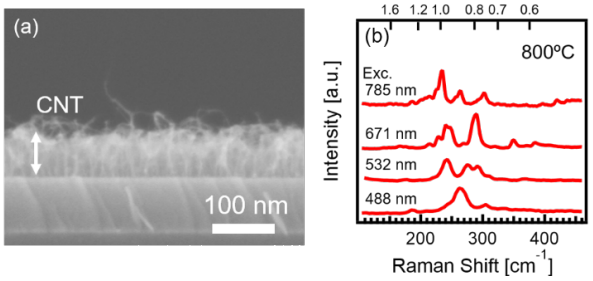

Fig. 1 (a) Cross-sectional FESEM image and (b) Raman spectra of SWCNT s grown from Os catalyst.

謝辞
本研究の一部は私立大学研究ブランディング事業“新規ナノ材料の創製による名城大ブランド構築プログラム”，科研費基盤研究（B），および文科省ナノテクノロジープラットフォーム事業(分子・物質合成)の支援を受けて行なった。

文　献

1) T. Maruyama et al. Carbon 96 (2016) 6.
2) T. Maruyama et al. Appl. Surf. Sci. 509 (2020) 145340.

*E-mail:　takamaru@meijo-u.ac.jp

©公益社団法人 日本表面真空学会

Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2021

ココナツ洗剤で分散した単層カーボンナノチューブの近赤外フォトルミネッセンス安定性

○平山 航太[1*], 北村 優樹[1], 濱野 凌[1], 梅村 和夫[1]

[1] 東京理科大学

Near-infrared photoluminescence stability of single-walled carbon nanotubes dispersed with coconut detergent

○Kota Hirayama[1*], Masaki Kitamura[1], Ryo Hamano[1] and Kazuo Umemura [1]

[1] Tokyo University of Science,

単層カーボンナノチューブ(SWNT)の水分散技術は特にバイオ応用において重要である。SWNT が単分散している場合は近赤外領域に特徴的な光学スペクトルが現れるが、一般に SWNT は水に不溶性であり水中でバンドルを形成してしまう。このため、SWNT の単分散水溶液を作製するために、SWNT 表面を水溶性のドデシル硫酸ナトリウム(SDS)などの合成界面活性剤や DNA などで被覆して可溶化する方法が多く提案されている。最近、我々は東南アジア由来の植物を原料とする天然洗剤を用いて環境に配慮した SWNT および多層カーボンナノチューブ(MWNT)の可溶化を報告したが、フォトルミネッセンス（PL）測定による分散液の光学物性評価は行わなかった。1)

本研究ではリン酸緩衝液 20mM(pH7.0)を用い、HiPco SWNT 0.5mg/mL に対して SDS を最終濃度が 1.0%、またはココナツ洗剤に含まれる界面活性剤（アルキルエーテル硫酸エステルナトリウム、アルキルベタイン）濃度が 1.0%になるよう、それぞれ加えた。プローブ型超音波器で出力 120W、振幅 60%、周波数 25kHz またはバス型超音波器で出力 100W、周波数 45kHz で 90 分間の超音波処理をした後に 15000rpm、8℃、180 分間で遠心処理し、遠心後の上澄み 70%分を SWNT 分散液とした。次に SWNT 分散液を、リン酸緩衝液または 1.0%界面活性剤を含むリン酸緩衝液で吸光度が 0.1 になるよう希釈し高速近赤外 PL 測定装置で SWNT の発光スペクトルを測定した。

その結果、いずれの SWNT 分散液にも単分散状態の SWNT が含まれることが判明し、特に(9,4),(7,6)のキラリティをもつ SWNT の PL ピークが顕著であった。

図 1 に SWNT を SDS でプローブ型超音波分散（①）、SDS でバス型超音波分散（②）、ココナツ洗剤でプローブ型超音波分散（③）、ココナツ洗剤でバス型超音波分散（④）した場合の PL スペクトル（励起波長）を示した。SDS またはココナツ洗剤を含むリン酸緩衝液で希釈した場合が図 1(a)、界面活性剤を含まないリン酸緩衝液で希釈した場合が図 1(b)である。(a)②と(b)②、(a)④と(b)④を比較すると PL 強度に大きな違いはなかったが、(a)①と(b)①、(a)③と(b)③を比較すると(a)①と(a)③の場合で PL ピークが小さかった。この結果は、SDS よりココナツ洗剤で分散した SWNT の PL ピークが安定していることを示唆している。またバス型超音波器を用いて作製した分散液の SWNT 濃度は、SDS・ココナツ洗剤ともにプローブ型を用いた場合より薄いが、単分散比率はむしろバス型のほうが高いことも PL 測定より明らかになった。

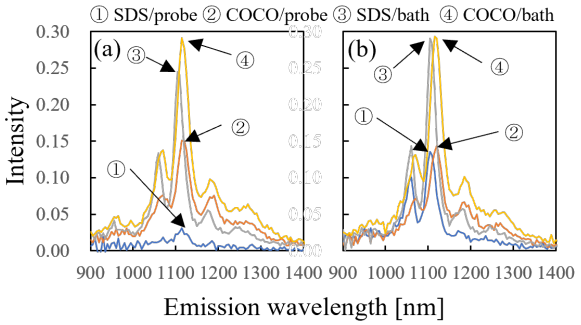

Fig. 1. (a)リン酸緩衝液、(b)1.0%界面活性剤を含むリン酸緩衝液で希釈した場合の励起波長 725 nm における PL スペクトル

文　献

1) K. Umemura, R. Hamano, H. Komatsu, T. Ikuno, and E. Siswoyo, Molecules 26, 2908 (2021).

*E-mail: mgtifffq0719@gmail.com

©公益社団法人 日本表面真空学会

Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2021

単層カーボンナノチューブの高温領域における熱伝導率測定

○入田 賢*, 吉野 数基, 堀口 真, 長野 和真, 百瀬 慎太郎, 本間 芳和, 山本 貴博

東京理科大学 理学部 物理学科

Thermal conductivity measurement of single-walled carbon nanotubes in the high temperature region

○Masaru Irita*, Kazuki Yoshino, Makoto Horiguchi, Kazuma Nagano, Shintaro Momose, Yoshikazu Homma, Takahiro Yamamoto

Tokyo University of Science

単層カーボンナノチューブ(SWCNT)は将来の配線材料として精力的に研究され，その熱伝導特性についても沢山の理論研究報告がある [1]．しかし，ナノスケールでの熱伝導を計測することは極めて難しく，また，構造の明らかな単一 SWCNT の熱伝導特性の報告は少ない．単一 SWCNT の熱伝導特性を計測することが，熱ナノテクノロジーの進展に必要である．室温で銅配線の熱伝導率 400 W/m·K であるのに対して，単一 SWCNT の熱伝導率 6600 W/m·K の値 [2]が予測されている．SWCNT の熱流は，電子ではなく，フォノンによる寄与が支配的である [3]．また，SWCNT の熱伝導率は，試料の長さ L と温度 T に依存している．SWCNT のフォノン平均自由行程 Λ は，低温(数 10 K)で数百 μm，室温で数 μm であり，L ≪ Λ を満たす際に弾道的フォノン熱伝導を示す．一方，L ≧ Λ の領域では，準弾道的フォノン熱伝導から L が長くなると共に拡散的熱伝導に移り変わっていく．拡散的熱伝導では，一定の熱伝導率に収束するとの理論がある [4]．本研究では，拡散的熱伝導(L ≒ 10 μm，T ≧ 室温)領域における単一 SWCNT の熱伝導率の計測に挑む．

本研究では，リソグラフィー技術により作製したピラー基板に，化学気相堆積法で直接合成した単一架橋 SWCNT について，熱伝導率を計測した．計測には，光ルミネセンス(PL)イメージング分光法を用い，SWCNT の温度分布を計測し，1 次元熱伝導方程式を解くことで熱伝導率を調べた [5]．図 1(a)挿入図に，ピラーに架橋した SWCNT 試料の温度分布を示す．ここでは，ピラーに架橋した SWCNT 全体にレーザーを照射加熱することで，SWCNT の温度分布を計測した．観察した温度分布では，ピラーの中央部分が 800 K で最も加熱されており，SWCNT が接触しているピラーから熱が逃げていることが観察できている．そして，計測した温度分布より，SWCNT の熱伝導率の温度変化を得た．ピラー間隔

E-mail: irita@rs.tus.ac.jp

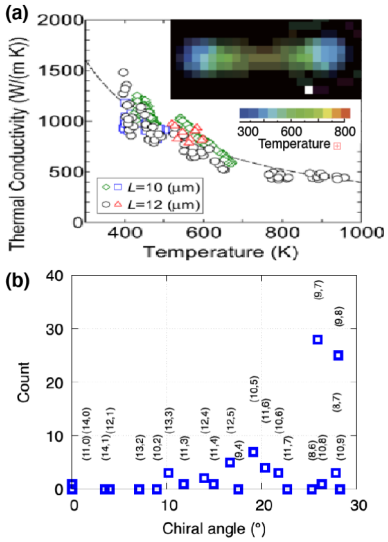

Fig. 1. ピラーに架橋した(9,8) SWCNT の(a) PL イメージングによる温度分布と熱伝導率計測結果 [5]．(b)ピラー間隔 10 μm における SWCNT カイラリティーの合成割合 [6]．

10 μm に合成できる SWCNT の割合は，図 1 (b)に示す様にニアアームチェアーSWCNT が支配的であり，(9, 7)，(9, 8) SWCNT が合成されやすい [6]．熱伝導率を計測達成できたのは(9, 8) SWCNT のみである．本研究では他のカイラリティーについて計測を試み，その傾向を明らかにすることを目指す．

本研究は，JST，CREST，JPMJCR18I5 の支援を受けたものである．

文 献

1) T Yamamoto et al., Nippon Kinzoku Gakkaishi/Journal Japan Inst. Met. 73, 583 (2009).
2) S. Berber et al., Phys. Rev. Lett., 84, 20, 4613, (2000).
3) J. Hone et al., Phys. Rev. B, 59, 4, R2514, (1999).
4) N. Mingo et al., Nano Lett., 5, 7, 1221, (2005).
5) K. Yoshino et al., ACS Omega, 3, 4, 4352, (2018).
6) M. Irita et al., Nanomaterials, 11, 9, (2021).

©公益社団法人 日本表面真空学会