レーザーアブレーション法による カーボンナノチューブ作製の試み

> 高知工科大学 物質・環境システム工学科 物質工学講座 金子 洋 2001年3月

§1 序論

1-1	カーボンナノチューブとは	1
1-2	カーボンナノチューブの合成法	9
1-3	目的	12

§2 レーザーの原理概要

2-1	ファブリー・ペロー共振器	13
2-2	自然放出と誘導放出および光の吸収	17
2-3	反転分布	26
2-4	3 準位レーザーの反転分布と発振条件および発振周波数	26

§3 実験

3-1	実験装置	35
3-2	サンプル作製	37
3-3	サンプル測定	38

§4 実験結果と考察

4-1 サンプル表面観察	39
4-2 サンプル(Fe + C)の TEM 観察	4 1
4-3 サンプル(C)の TEM 観察	44
4-4 Fe 蒸着ターゲットの TEM 観察	4 6
4-5 総括	50
4-6 今後の課題	50

§5 参考文献 51

§ 6	謝辞	52

§1序論

1-1 カーボンナノチューブについて

1991 年、ヘリウムガス中直流アーク放電により炭素電極を蒸発させると、フラー レンを含んだ煤の他に、陰極先端にスラグ状の堆積物が形成され、このフラーレン 合成の過程で形成される陰極上の堆積物中に、図 1,1 のような構造をもつ多層ナノ チューブ(multiwall - nanotube MWNT)が含まれているということを、飯島 澄 男氏が発見した。そして、1993 には鉄やコバルト等の磁性金属の超微粒子をグラフ ァイトで包んだナノカプセルの合成を目的とした研究で、単層ナノチューブ (singlewall - nanotube SWNT)も発見された。

カーボンナノチューブがどのような構造をしているか、単層ナノチューブについ て書く。グラファイトの構造上の基本的特徴は、炭素原子の平らな層が平行に積み 重なっていることである(図 1.2)。おのおのの層では炭素原子同士が sp2 共有結合の みで強く結ばれ (7.4eV / atom)、規則正しい6 員環のネットワークを形成している。 炭素原子のこのような平面構造の 1 枚のシートをグラフェンという。図 1.3 はグラ フェンを c 軸方向(グラフェン面に垂直な方向)からみたものである。点 O から点 A に引かれたベクトルは、チューブの直径と螺旋角を決定するベクトルである。この ベクトルをカイラルベクトル C_h (chiral vector)という。また、点 O から点 B に引 かれたカイラルベクトルに垂直なベクトル T は、チューブの軸方向の基本並進ベク トルである。さらに、点 A から基本並進ベクトル分とった点を点 B'とする。OBB'A は長方形であり、単層ナノチューブは、この長方形の OB と AB'を重ねるように巻い てできる構造をしている。そしてこの物質は直径約 0.4nm ~ 10nm程度、長さ約 1mm し かない物質である。直径はカイラルベクトルの大きさ、螺旋度はカイラルベクトル の方向(カイラル角)できまる。

カイラルベクトルは二次元六角格子の基本並進ベクトル*a*₁と*a*₂を用いて

$$C_h = na_1 + ma_2 = (n, m)$$
(1.1)

で表わされる。ここで、n と m は整数である。チューブの直径 *d*, およびカイラル *q* は n と m を用いて

$$d_{t} = \frac{\sqrt{3}a_{c-c}\sqrt{n^{2} + nm + m^{2}}}{p}$$
(1.2)

$$\boldsymbol{q} = \tan^{-1} \left(-\frac{\sqrt{3}m}{2n+m} \right) \qquad \left(|\boldsymbol{q}| \le \frac{6}{p} \right)$$
 (1.3)

と表わすことができる。ここで、 a_{c-c} は炭素原子間の最近接距離(0.14nm)である。 そして、n=m(= /6)である(n,n)および m=0(=0)である(n,0)のときは螺旋構造は 現れず(図 1,4)、それぞれをアームチェアー(armchair)型、ジグザグ(zigzag)型と呼 び、残りの n m 0 がカイラル(chiral)型と呼ぶ。図 1,5 に示す。

基本並進ベクトル T はチューブ自体の電子構造を決定するものではないが、ナノ チューブを一次元系としてとらえ、その物性を議論する場合に重要なベクトルであ る。基本並進ベクトル T は、カイラル指数(1.1)を用いて

$$T = \frac{\{(2m+n)a_1 - (2n+m)a_2\}}{d_R}$$
(1.4)

と表わされる。ここで、 d_R は(2m+n)と(2n+m)の最大公約数である。基本並進ベクトル T の長さは、カイラルベクトルの長さ(チューブー周の長さ)l を用いて

$$\left|T\right| = \frac{\sqrt{3l}}{d_R} \tag{1.5}$$

$$l = |C_h| = \sqrt{3}a_{c-c}\sqrt{n^2 + m^2 + nm}$$
(1.6)

となり、(n,m)の組み合わせ方により、チューブ軸方向の周期姓が異なってくる。

単層ナノチューブの電子構造について書くと、まず、グラフェンは sp² 混成をし て炭素原子同士が結びついている。その電子構造は 3 個の価電子が結合 軌道を占 め、残りの残りの 1 個の電子が 電子として電気的性質を支配する。このようなカ ーボンネットワークでは、電子を 2 子収容できる結合 軌道が完全に詰まった状態 になる。また、グラフェンでは、結合 バンドの上のエネルギーバンドである反結 合 バンドとの間にエネルギーギャップがないため、零ギャップ半導体となる。こ の様子を図 1,6 に示す。しかし、グラフェンがチューブの構造をとると、チューブ 円周方向に新たな周期的境界条件が現れ、フェルミ面でバンドギャップをもつ半導 体になったり、有限の状態密度を持つ金属になったりする。

チューブ軸に垂直な面内では(1.1)のカイラルベクトルで指定される周期的境界条件は q を整数として

$$C_h \cdot k = 2\mathbf{p}q \tag{1.7}$$

によって波数 k は量子化されるが、チューブ軸方向には、(1.4)の基本並進ベクトル T で表わされる並進対称性を持つ一次元物質でとなる。したがって、ナノチューブ では、これらの周期性によりグラフェンの電子構造が変調をうけた電子構造を示す。 チューブの持つ曲率による価電子帯の結合 バンドと 結合の混成の効果は小さい。 ナノチューブの電子構造は、グラフェンの バンドのエネルギー分散 *E*(*k*_x,*k*_y)を基本 とし、チューブ軸に垂直な方向では k の量子化のためにこれが離散化し、チューブ 軸方向では連続した分散のある一次元バンドの集まりとして表わされるようになる。

図 1,7 に示す二次元グラフェンのブリユアンゾーンの結合 バンドと反結合 バンドが接する K 点 (*b*₁-*b*₂)/3を一次元バンドが横切るときは、ギャップがなく金属的になるが、横切らないときは、ギャップが開き半導体的となる。このことは周期的境界条件(1.7)を満たす波数 k が、ブリユアンゾーンの K 点を横切るときに金属的になるので、(1.7)に(1.1)と k=(*b*₁-*b*₂)/3を代入すると

$$n - m = 3q \tag{1.8}$$

が得られる。つまり、n-mが3の倍数になるとき金属的性質を示し、そうでないと き半導体的性質を示す(図 1,8)。

チューブの電気的性質は、カイラルベクトルの大きさ(チューブの直径に対応)、方向(螺旋度に対応)により周期的に変化する。もし、どのようなカイラルベクトルを持つチューブでも等確率で生成されるならば、1/3 が金属的、2/3 が半導体的性質を示すようになる。

任意のカイラル指数で、指定されてできたナノチューブの開いた両端それぞれは、 5員環が12個導入(片端6個)されて閉じている(図1,9)。

5員環が12個で6員環はいくらあってもよい。というのは、多面体に関するオイ ラーの定理から分かる。これはさまざまな多角形で空間を完全に閉じて多面体をつ くる公式である。以下のように表される。

$$F + V = E + 2 (1.9)$$

Fは多角形の数、Vは多面体の頂点の数、Eは稜の数である。これを利用して 5、 6、7角形からなる完全に閉じた多面体をつくってみる。7角形の数をs個、6角形 の数をh個、5角形の数をp個とする。

Fは多角形の総数になるので

$$F = p + h + s (1.10)$$

Vは、多面体の頂点では必ず三個の多角形の角が重なり合っているので、それぞれの多角形の角の数の合計を3で割った値になる。

$$V = \frac{(7s + 6h + 5p)}{3} \tag{1.11}$$

多面体の稜は必ず多角形の 2 つの辺が重なっているので、E は多角形の辺の数の合計を 2 で割った数になる。

$$E = \frac{(7s + 6h + 5p)}{2} \tag{1.12}$$

(1.10),(1.11),(1.12)それぞれをオイラーの定理(1.9)に代入してみると、

$$s + h + p + \frac{(7s + 6h + 5p)}{3} = \frac{(7s + 6h + 5p)}{2} + 2$$

$$p = s + 12$$
(1.13)

となり、完全に閉じた多面体をつくるには、5角形は7角形よりも12個多くなければならなく、6角形はいくらあってもよい。

s=0とすれば5角形の数は12個となる。

異なるナノチューブは、5 員環境と 7 員環境を導入すれば接合が可能である(図 1,10)。

5 員環が導入されると閉じるようになり、7 員環が導入されると開くようになり、 直径の違うチューブ同士が結合する。

また、カーボンナノチューブのその構造は、カイラル指数で一意にきまり、金属 にも半導体にもなる。接合部は通常の金属-半導体接合の特性を示すので、望みの構 造のカーボンナノチューブをつくり、つなげることができれば金属 - 半導体のナノ サイズ接合素子デバイスが作成可能になる。

カーボンナノチューブは、高強度(鋼の6分の1の質量であるにもかかわらず、 引っ張り強度はその100倍)、高電子放出能(モリブデンの約100倍)であり、 単層ナノチューブはそれ自体の密度が1.36g/cm³程度と軽く、かつ中空であるため単 位質量当り多量のガスを貯蔵できる可能性があるので水素を貯蔵(吸蔵)する物質 として利用できそうであり、金属-半導体のナノサイズ接合素子デバイス等への応 用が期待される物質である。

応用の例としての電子放出源について書くと、電子源である電子銃は、多くの電 子を真空中に放出するためにヒータで加熱し、高電圧(10kV)をかけるが、ナノチュ ーブはその先端に強い電場が生じるので、高い電圧をかけなくても 500V 程度、そし て、ヒータで加熱しなくとも電子放出が可能である。さらにナノチューブの骨格は 融点の高いグラファイトであるから、高温でも融けることがなく高い電流密度が可 能であるので、現在ナノチューブは電子放出源として応用されようとしている。





図 1.1 多層ナノチューブ

図 1.2 グラファイトの構造



図 1.3 グラフェンシート



図 1.4 カイラルベクトルのとる範囲



図 1.5 ナノチューブの種類



図 1.6 グラファイトの電子状態図



図 1.7 二次元グラフェンのブリユアンゾーン



図 1.8 カイラルベクトル(n,m)で決まるナノチューブの物性



分かり難いが、黒く塗りつぶしてあるところが5員環があるところで、 片方で6個ある

http://flex.ee.uec.ac.jp/~rsaito/Kaisetu/shinku99/node2.html

図 1.9 ナノチューブ両端の構造



http://flex.ee.uec.ac.jp/japanese/lab/forum98/s-lab/nano-tube.html

図 1.10 直径の異なるチューブ同士の接合部

1-2 カーボンナノチューブの合成法

アーク放電法

図 1,11 にある様な装置で、2本の炭素電極を軽く接触させたり、あるいは1~2 mm 程度離した状態でアークを飛ばし、物質を溶融、蒸発させたりする装置である。 この方法は炭素強化繊維やフラーレン等を合成するときに、用いられていた方法で ある。

カーボンナノチューブが初めて発見された合成法である。炭素電極間にアークを 飛ばすと、陰極上に陽極の同じ直径をもつ堆積物ができる。この陰極堆積物中にカ ーボンナノチューブが含まれていることを、1991 年飯島氏が発見した。このとき発 見されたナノチューブは、層が積層した多層ナノチューブであった。また、その2 年後、金属内包フラーレンの研究の過程で、炭化ランタンの超微粒子を内包する多 層グラファイト(ナノカプセル)の合成において、磁性金属(Fe、Co)を用いて合成して みると、層が一層の単層ナノチューブが発見された。

金属触媒(陽極に金属/炭素コンポジット棒として使う)を用いて、不活性ガス中ア ーク放電を行い蒸発させると、金属/炭素混合蒸気のおよそ半分は気相中で凝集して 煤を形成する。単層ナノチューブはこの気相で成長した煤の中に含まれる。

金属触媒について書くと、Fe を金属触媒に使った場合雰囲気ガスとして、アルゴン、メタンガスの混合ガスを用いなければならない。Ni、Co を使うと、メタンを必要とせず、純粋不活性ガスのみでよい。また、Ni は図 1.11 の陰極付近の煤の中に、Co はチャンバー煤の中に見られる。

金属触媒には鉄族金属だけでなく、白金族金属(Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt等)、 希土類金属(La、Y等)、あるいは金属単体ではなく合成金属でもよい。

アークとは電極を繋がずに、高電流(150A以上)を流すと二極間で白色ないし青白 いまぶしい光を放ちだす。このときプラズマができており、局所的に4000度以上の 高温となっている。このプラズマをアークという。

レーザー蒸発法

図 1.12 にあるように、炭素あるいは金属/炭素コンポジット棒を電気炉で 1200 度 に加熱し、不活性ガスを流しながらレーザーを照射する。レーザー蒸発法で作製し たナノチューブは直径 1.3nm を中心に分布が狭く、アームチェア型のチューブが多 く得られる。単層と多層の合成の違いは、金属触媒を炭素に入れるか入れないかだ けの違いである。 C V D 法

化学気相成長法でもナノチューブの作製が可能である。炭化水素蒸気を水素ガス とともに 1100 度で熱分解を行うことで、基板上にナノチューブが得られる。この方 法では、ナノチューブ合成のための原料を大気圧側より簡単に供給できるため、連 続運転が行いやすいという利点がある。

表面分解法

炭化シリコン(SiC)を 1700 度で加熱するとシリコンの表面にナノチューブが成長 する。

また、カーボンナノチューブをSi基板に接触させ、真空中で約900 の温度 で熱処理を施すと、接触部分のSiはカーボンナノチューブと反応し、炭化シリコ ンが生成される。接合部分の構造は、カーボンナノチューブ Si Si(A AB B)か らなるヘテロ接合になる。SiCは半導体であるから、カーボンナノチューブが金 属的であれば、この接合部にはショットキーダイオードが作られたことになる。



A:チャンパー煤 B:陰極煤 C:陰極堆積物

図1.11 アーク放電法装置

多層ナノチューブは電極に炭素棒を用いる。そしてそれは、陰極上堆積物中 に含まれる。 単層ナノチューブは電極に金属/炭素コンポジット棒を用いる。Coを触媒にす るとチャンバー煤の中、Niでは陰極煤の中にそれぞれ含まれる。



図1.12 レーザー蒸着法装置

グラファイトターゲットにレーザーを照射し、蒸発したグラファイト煤を不活 性ガス流に乗せて銅表面に付着させる。また、この銅は水冷装置とつ ながっている。 1-3 目的

カーボンナノチューブは電子放出源や水素吸蔵物質等の応用が期待されている物 質である。現在、カーボンナノチューブの合成条件は、炭素クラスターを 1000 度程 度の温度で 1 µ 秒間持続させてやることで得られることが分かっている。しかし、任 意のカイラルベクトルを持つカーボンナノチューブの合成方法は分かっていない。

本研究では、パルスレーザーを用いたレーザーアブレーション法でこのカーボン ナノチューブの作製を試みる。レーザーアブレーション法はカーボンナノチューブ を大量合成することができないので、カーボンナノチューブ作製には不向きである が、薄膜作製、デバイス作製の手段として用いられている方法であり、今後薄膜作 製、デバイス作製の主流な方法となると思われるので、この方法を用いることとし た。 §2 レーザーの原理概要

2-1ファブリー・ペロー共振器

2枚の平面反射鏡をある間隔で平行に向かい合わせると、特定の周波数の電磁波で 共振周する。このような基本的な光共振機のことを-1ファブリー・ペロー共振器と いう(図 2.1)。

図 2.1 に示すように反射面に垂直に z 軸をとり、 z=0 と z=L に反射面があるとする。 偏光の方向に x 軸をとり、反射面は完全導体であるとする。 z 方向を進む電磁 波は

$$E_x = A_x e^{iwt} \sin kz \tag{2.1}$$

と表わされる。完全導体面 z=0 と z=L では $E_x = 0$ とならなければならないので、 sin kL = 0、したがって

$$k = \frac{n\mathbf{p}}{L} \quad , \quad \mathbf{w} = \frac{nc\mathbf{p}}{L} \tag{2.2}$$

のものが許される。ここで n は整数であって、 L が光の波長に比べてずっと長いときは、n は非常に大きな数である。波長を とすれば k=2 / であるから、(2.2)は L が半波長 /2 の整数 n 倍になることを意味している。

いま L を固定して考えると、(2.2)は共振器の固有波数と固有角周波数を表わして いる。固有モードの空間関数は $\sin kz$ で表わされ、モード次数 n はモード関数の(0 z L の範囲にある)腹または節の数に等しい。時間的、空間的に任意の変化をする電 磁場は、これらの固有モードの重ね合わせによって表わされる。z=0 と z=L で 0 と なる任意の関数 f(z)が(2.2)を固有値とする固有関数(2.1)で展開される。

z=0と z=Lとが完全反射面でないときには、両面で $E \neq 0$ である。このときでも、 0<z<L の範囲の任意の電磁場を表わす関数 f(z)を展開することができ

$$f(z) = \sum_{n=0}^{\infty} \left(A_n \sin \frac{2\mathbf{p}nz}{L} + B_n \cos \frac{2\mathbf{p}nz}{L} \right)$$
(2.3)

と表わされる。この式は z=0~L の外でも L を周期として同じ関数形を繰り返す。 すなわち任意の z に対して

$$f(z) = f(z+L) \tag{2.4}$$

となっている。この場合、z=0~L の電磁波の固有モード関数は sin kz と cos kz であって、(2.3) から k=2n /L である。完全反射面の場合の固有モード(2.2) と比べると、

固有モードの間隔が2倍になっているように見えるが、固有関数が sine と cosine の2通りあるので、実質的には等価である。

不完全反射面の間の電磁場を(2.4)のように表わすことは、z=0 の面の付近と z=L の面の付近の電磁場がそれぞれ等しいという境界条件で固有モードを決めたことと 同等である。このような境界条件を周期的境界条件といい、

$$E(z=0) = E(z=L)$$
, $\frac{\partial E}{\partial z}(z=0) = \frac{\partial E}{\partial z}(z=L)$ (2.5)

で表わせる。

一般に電磁場の諸問題を調べるとき、数学的に無限大に広い空間を考えると、積分が発散したり、無限大と無限小の積が不安定になり取り扱いに困るので、観測に 関与する空間より大きい空間として x,y,z の各方向の大きさが L の立方体の中だけを 考える。このとき、立方体の面では周期的境界条件を仮定する。したがって体積 L³ の物理的対象としている空間の外に、立方格子状に同じ電磁場が繰り返されている。 L は光の波長よりもずっと長くなければならいし、原子と光の相互作用を考えると きに、原子の励起状態の寿命を t_a とすると、L ct_a でなければならない。

このような大きさをもつ立方体の中の電磁場の固有モードを考え、空間の単位体 積あたりのモード数を求めるため、完全反射面で囲まれた x,y,z の各方向の大きさが L の立方体(ファブリー・ペロー共振器のモードを 3 次元に拡張したもの)を考え る。直行座標系の単位ベクトルを $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ とすれば、任意の方向に進む平面波の波数ベ クトル \hat{k} は

$$\vec{k} = k_x \hat{x} + k_y \hat{y} + k_z \hat{z}$$
(2.6)

と表わすことができる。この波数ベクトルをもつ平面電磁場の複素振幅は

$$A \exp\left(i\mathbf{w}t - i\vec{k} \cdot \vec{r}\right) \tag{2.7}$$

書ける。ここに A は振幅の大きさと位相を表わす複素数、 は角周波数、 rは位置 ベクトル $r = x\hat{x} + y\hat{y} + z\hat{z}$ である。

固有モードは x,y,z 各方向の定在波の組み合わせで表わされる。ある方向の定在波は + $\stackrel{W}{k}$ 方向の進行波と- $\stackrel{W}{k}$ 方向の進行波の重ねあわせであるから、 $\stackrel{W}{k}$ の符号を変えても同 じモードの定在波を表わす。そこで、モード数を数えるのに n_x, n_y, n_z は正の整数だ けを考えると、x=0 と L, y=0 と L, z=0 と Lの境界条件から、(2.2)と同様に

$$k_x = \frac{\mathbf{p}}{L} n_x, \qquad k_y = \frac{\mathbf{p}}{L} n_y, \qquad k_z \frac{\mathbf{p}}{L} n_z$$
(2.8)

でなければならない、これから $k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$ を求めると

$$k^{2} = \left(\frac{\mathbf{p}}{L}\right)^{2} \left(n_{x}^{2} + n_{y}^{2} + n_{z}^{2}\right)$$
(2.9)

である。空間は真空であるとすれば、この n_x, n_y, n_z できまるモードにある光の角周 波数はw = kcで与えられ、

$$\mathbf{w}^{2} = \left(\frac{\mathbf{p}c}{L}\right)^{2} \left(n_{x}^{2} + n_{y}^{2} + n_{z}^{2}\right)$$
(2.10)

となる。図 2,2 に示すように n_x, n_y, n_z をx,y,z 方向にとる。そこで、角周波数が 0~ の範囲にある定在波のモードの数は半径 R、すなわち

$$R = \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2} = \frac{wL}{pc}$$
(2.11)

の球の中で、 n_x, n_y, n_z が正となる 1/8 の体積を求め、偏光が 2 通りあるから、さらにそれを 2 倍した数になる。それは

$$\frac{2}{8} \times \frac{4\mathbf{p}}{3} \left(\frac{\mathbf{w}L}{\mathbf{p}c}\right)^3 = \frac{\mathbf{w}^3}{3\mathbf{p}^2 c^2} L^3$$
(2.12)

である。したがって、角周波数が と +d の間にあるモード数は上式を微分する ことにより

$$\frac{\boldsymbol{w}^2}{\boldsymbol{p}^2 c^2} L^3 d\boldsymbol{w}$$
(2.13)

で与えられる。立方体の体積は L³であるから、空間の単位体積あたりのモード数、 すなわちモード密度は、角周波数 と +d の間で

$$m(\mathbf{w})d\mathbf{w} = \frac{\mathbf{w}^2}{\mathbf{p}^2 c^2} d\mathbf{w}$$
(2.14)

また、角周波数ではなく、周波数 = /2 と +d の間にあるモード密度を求める

$$m(\mathbf{n})d\mathbf{n} = \frac{8\mathbf{pn}^2}{c^3}d\mathbf{n}$$
(2.15)

が得られる。



図 2.1 ファブリー・ペロー共振器概略図



図 2.2 n_x, n_y, n_zできまる半径 R の球

2-2 自然放出と誘導放出と光の吸収

原子が2つのエネルギー準位*W_U、W_L*の間で遷移するとき、上の準位*W_U*にある原子は光を放出し、下の準位*W_L*にある原子は光を吸収する。この光の角周波数はボーアの条件

$$\boldsymbol{w} = \frac{W_U - W_L}{\eta} \tag{2.16}$$

で与えられる。原子だけでなく、分子、イオン、ラジカル、原子核等でも同様であ る。

下の準位にある原子による光の吸収は、入射光の強さに比例する。これに対して、 上の準位にある原子からの光の放出は、入射光がなくても起こり、これを自然放出 (spontaneous emission)という。1 個の原子が単位時間に自然放出する確率を A とす ると、入射光のエネルギー密度が W()であるときに上の準位の原子が光を放出する 確率は

$$p(U \to L) = A_{UL} + B_{UL} W(\mathbf{w}) \tag{2.17}$$

と表わされる。右辺の第2項は入射光の強さに比例して起こる放出であるから、誘導放出(induced emission または stimulated emission)とよばれている。下の準位にある原子が光を吸収する確率は

$$p(L \to U) = B_{LU} W(\mathbf{w}) \tag{2.18}$$

となり、上下準位がそれぞれ1つの固有状態に対応するならば、

$$B_{UL} = B_{LU} \tag{2.19}$$

である。

上の準位 g_u個の固有状態が縮重し、下の準位は g_L重に縮重しているときは、それ ぞれの固有状態の間の遷移については(2.19)の関係が成り立つので、縮重した状態を ひとまとめにして遷移確率を考えると

$$g_U B_{UL} = g_L B_{LU} \tag{2.20}$$

となる。以下とくに断らない限り、縮重していない 1 つずつの準位の間の遷移を考 えることにする。

(2.16)と(2.17)の *A_{UL}*および *B_{UL}*はそれぞれアインシュタインの A 係数および B 係数 とよばれる。上下準位を指定しなくても差し支えないときは、添字を省いて、それ ぞれ A および B と書くことにする。

いま、下の準位に N_L個の原子があるとすると、これらの原子が単位時間に吸収する光のエネルギーは

$$P_{abs} = \eta \mathbf{w} B W(\mathbf{w}) N_L \tag{2.21}$$

と表わされる。また、上の準位にある N_L個の原子から単位時間に放出される光の放 出エネルギーは

$$P_{emi} = \eta w \{ A + BW(w) \} N_U$$
(2.22)

となる。

原子が温度Tで熱平衡になっているときは、ボルツマン分布が成り立っているので

$$N_U = N_L \exp\left(-\frac{\eta w}{k_b T}\right) \tag{2.23}$$

である。黒体の熱放射では、このような原子系と光(電磁波)とが平衡状態にあるので、 熱放射のエネルギー密度 $W_{th}(\mathbf{w})$ のもとで吸収エネルギーと放出エネルギーが等しい。 そこで、 $W(\mathbf{w}) = W_{th}(\mathbf{w})$ のとき $P_{abs} = P_{emi}$ とすると(2.20)と(2.21)から

$$W_{th}(\mathbf{w}) = \frac{A}{B} \cdot \frac{N_U}{N_L - N_U}$$
(2.24)

となる。これに(2.23)を代入すれば

$$W_{th}\left(\mathbf{w}\right) = \frac{A}{B} \cdot \frac{1}{e^{\eta w/k_B T} - 1}$$
(2.25)

が得られる。

量子力学によれば、1 つのモードに n 個の光子があるとき、上の準位にある原子 から光子が放出される確率は

$$P(L \to U) = (n+1)A \tag{2.26}$$

であり、下の準位にある原子が光子を吸収する確率は

$$P(U \to L) = nA \tag{2.27}$$

である。いまモード密度を m()とすれば、角周波数が と +d の間には m()*dw* 個のモードがある。その各モードにある光子数の平均をんとするとき、光子のネネ

ルギー密度は

$$W(\mathbf{w}) = m(\mathbf{w})n\eta\mathbf{w} \tag{2.28}$$

で与えられる。これを用いて(2.26)、(2.27)を書きかえると

$$P(U \to L) = \frac{A}{m(w)\eta w} W(w) + A \qquad (2.29)$$

$$P(L \to U) = \frac{A}{m(w)\eta w} W(w)$$
(2.30)

となる。これらを(2.17)、(2.18)と比べてみると

$$B = \frac{A}{m(\mathbf{w})\eta\mathbf{w}} \tag{2.31}$$

であることがわかる。モード密度の式(2.14)を代入すれば

$$\frac{A}{B} = m(\mathbf{w})\eta\mathbf{w} = \frac{\eta\mathbf{w}^3}{\mathbf{p}^2c^3}$$
(2.32)

が得られる。これを(2.25)に代入すれば

$$W_{th}(\mathbf{w}) = \frac{\eta \mathbf{w}^{3}}{\mathbf{p}^{2} c^{3}} \cdot \frac{1}{e^{\eta \mathbf{w}/k_{B}T} - 1}$$
(2.33)

となる。この式はプランクの熱放射の式という。いくつかの温度に対する黒体放射のスペクトル分布を図 2.3 に示す。

光の吸収や誘導放出は、入射光の 1 つのモードだけで起こるのに対して、自然放 出は、スペクトル幅 d の中にある m() dw個すべてのモードに対して起こるので A=m(w)Bηwとなるのである。ηwがついているのは(2.17)、(2.18)で放出や吸収の確 率を光子数ではなく光のエネルギー密度 W()を使って表わしているからである。

熱平衡状態ではエネルギーがηw だけ上にある準位の原子数は下の準位にある原 子数の exp(-ηw/k_pT)倍である。

プランクの熱放射の式が実験値とよく一致するということは、光のエネルギーが 量子化されていることを示すだけでなく、励起原子からの光の放出には自然放出と 誘導放出とがあることをも示している。もしも A=0 ならば(2.24)、(2.25)から W_{th} = 0 となり、熱放射は存在しない。

また、アインシュタインの A 係数と B 係数それぞれの値は

$$A = \frac{16\boldsymbol{p}^{3}\boldsymbol{n}^{3}}{3\boldsymbol{e}_{0}hc^{3}} |\boldsymbol{m}_{UL}|^{2}, \qquad B_{\boldsymbol{n}} = \frac{2\boldsymbol{p}^{2}}{3\boldsymbol{e}_{0}h^{2}} |\boldsymbol{m}_{UL}|^{2}$$
(2.34)

である。B の添字 は角周波数ではなく周波数に対して入射光のエネルギー密度を 表わしていることを示し、μは遷移確率の振幅を与える双極子モーメントである。

ある温度 T で熱平衡状態にある物質に、その温度 T の黒体放射よりも強い光が入射 すると、入射光は吸収されて弱くなる。一般に吸収体は黒体ではないし、入射光の スペクトル分布も黒体放射とは異なるので、各周波数成分ごとに考える。角周波数

をもつ入射光のエネルギー密度 W()が吸収体の熱放射エネルギー密度 W_n()よ りも大きければ、吸収体が吸収する光エネルギー(2.21)が放出ネルギー(2.22)よりも 大きいので、差し引き吸収になる。いま、試料の熱放射は無視背できるものとして、 強い入射光の吸収だけを調べる。また、入射光は熱放射のような連続スペクトルを もつ光ではなく、レーザー光のようにほとんど完全な単色光であるとする。すなわ ち、吸収体の吸収スペクトル線の幅がいくら狭いとしても、光源のスペクトル幅は それよりずっと狭いとする。光源の角周波数を で表わし、中心角周波数 のまわ

りで誘導遷移係数の周波数成分を

$$B(\mathbf{w}) = Bg(\mathbf{w}) \tag{2.35}$$

で表わすことにする。アインシュタインの B 係数は、スペクトル線の幅に比べて光 源のスペクトル分布が広い場合の値であるから

$$\int_0^\infty B(\mathbf{w})d\mathbf{w} = B \tag{2.36}$$

であって、g()は規格化されたスペクトル線の形を表わす。

B()を用いると、上下の準位にそれぞれ N_U、 N_L個の原子をもつ単位体積で吸収 される光エネルギーは

$$\Delta P = \left(N_L - N_U\right) \eta w B(w) \frac{P}{c}$$
(2.37)

と表わされる。ただしPは単位面積に入射する光エネルギーである。そこで、光の 進行方向にz軸をとれば、

$$\frac{d}{dz}P(z) = -(N_L - N_U)\frac{\eta w}{c}B(w)P(z)$$
(2.38)

となる。振幅吸収定数(amplitude absorption constant)を ()とすれば

$$\frac{d}{dz}P(z) = -2\boldsymbol{a}(w)P(z) \tag{2.39}$$

であるから、(2.38)と(2.39)を比較してみると、振幅吸収定数は

$$\boldsymbol{a}(\boldsymbol{w}) = (N_L - N_U) \frac{\eta \boldsymbol{w}}{2c} B(\boldsymbol{w})$$
(2.40)

となる。これに(2.35)と(2.34)の A に $h = 2p\eta$ 、 $\mathbf{n} = \mathbf{w}/2\mathbf{p}$ を代入して周波数表示から角 周波数表示にかえて、これを(2.32)に代入して得られる $B = \mathbf{p}/3\mathbf{e}_0 \eta^2 |\mathbf{m}_{_{UL}}|^2$ を代入すれば

$$\boldsymbol{a}(\boldsymbol{w}) = (N_L - N_U) \frac{\boldsymbol{p}\boldsymbol{w}}{6\boldsymbol{e}_0 \eta c} |\boldsymbol{m}_{UL}|^2 g(\boldsymbol{w})$$
(2.41)

が得られる。

スペクトル線の形にはローレンツ(Lorentzian)形とガウス(Gaussian)形がある ローレンツ形の関数 g₁は

$$g_{L}(\boldsymbol{w}) = \frac{1}{\boldsymbol{p}} \cdot \frac{\Delta \boldsymbol{w}}{(\boldsymbol{w} - \boldsymbol{w}_{0})^{2} + (\Delta \boldsymbol{w})^{2}}$$
(2.42)

で定義される。 $w - w_0 = \pm \Delta w$ のとき、 $g_L(w)$ は、最大値 $g_L(w_0) = 1/p\Delta w$ の半分になるので、 Δw を半値半幅(half width at half maximum,略して HWHM)という。

ガウス形の関数はその半値半幅を∆wとすれば

$$g_{G}(\boldsymbol{w}) = \sqrt{\frac{\ln 2}{\Delta \boldsymbol{w}}} \cdot \frac{1}{\Delta \boldsymbol{w}} \exp\left\{-\ln 2 \cdot \left(\frac{\boldsymbol{w} - \boldsymbol{w}_{0}}{\Delta \boldsymbol{w}}\right)^{2}\right\}$$
(2.43)

で与えられる。スペクトル線の中心 $\mathbf{w} - \mathbf{w}_0 = 0$ における最大値は

$$g_G(\boldsymbol{w}_0) = \sqrt{\frac{\ln 2}{\boldsymbol{p}}} \cdot \frac{1}{\Delta \boldsymbol{w}} = \frac{0.470}{\Delta \boldsymbol{w}}$$
(2.44)

であるから、これはローレンツ形の $g_L(w_0)$ の $\sqrt{p \ln 2} = 1.476$ 倍である。同じ半値半幅 Δw をもつ $g_L(w)$ と $g_G(w)$ を図 2.4 に示す。

原子による光の吸収や誘導放出を表わすのに、原子がある断面積 をもち、この 断面積の中に入射した光が吸収され、あるいは誘導放出を起こすと考え、下の準位 にある原子の を吸収断面積、上の準位にある原子のものを誘導放出断面という。 (2.19)から、誘導放出断面積と吸収断面積とは等しいから、角周波数 の単色光に対 する断面積を共に ()で表わすことにする。そうすると単位体積の中に上の準位の 原子数が N₁₁個、下の準位の原子数が N₁個ある媒質のエネルギー吸収定数は

$$2\mathbf{a}(\mathbf{w}) = (N_L - N_U)\mathbf{s}(\mathbf{w}) \tag{2.45}$$

である。したがって、この遷移に対する原子の吸収断面積は、(2.45)を(2.41)または (2.40)と比較することによって

$$\boldsymbol{s}(\boldsymbol{w}) = \frac{\boldsymbol{p}\boldsymbol{w}}{3\boldsymbol{e}_0 \eta c} \left| \boldsymbol{m}_{UL} \right|^2 g(\boldsymbol{w}) = \frac{\eta \boldsymbol{w}}{c} B(\boldsymbol{w})$$
(2.46)

と表わされる。

なお、媒質が温度 T で熱平衡状態にあるときには、 $N_U \ge N_L \ge 0$ 間に(2.23)の関係があるので、

$$N_{L} - N_{U} = \left(1 - e^{-\eta w/k_{B}T}\right) N_{L}$$
(2.47)

である。低周波または高温で $\eta w = k_B T$ のときは

$$N_L - N_U \cong \frac{\eta W}{k_B T} N_L \tag{2.48}$$

と近似し、高周波(光)または低温で $\eta w = k_B T$ のときは

$$N_L - N_U \cong N_L \tag{2.49}$$

と近似することができる。

光の吸収や放出には、必ず分散が伴う。これを調べるために、光の振幅の大きさや エネルギーだけでなく、光の位相の変化も考える。ここでは、、多数の原子から成る 媒質を古典的振動子の集まりとみなして、その光学的性質を求める。

固有角周波数 w₀、減衰定数 をもつ振動子の振幅 x を時間の関数として表わす微分方程式は、それに働く外力を F とすれば

$$\frac{dx^2}{dt^2} + 2g\frac{dx}{xt} + w_0^2 x = \frac{F}{m}$$
(2.50)

となり、m は振動子の質量である。電荷を-e とすれば、入射光の電場が $E(\mathbf{w})e^{i\mathbf{w}}$ のとき、(2.50)は

$$\frac{d^2x}{dt^2} + 2\mathbf{g}\frac{dx}{dt} + \mathbf{w}_0^2 x = -\frac{e}{m}E(\mathbf{w})e^{i\mathbf{w}t}$$
(2.51)

となる。定常状態の解 x は

 $x = x(\mathbf{w})e^{i\mathbf{w}t} \tag{2.52}$

の形になるから、これを(2.51)に代入してみれば

$$x(\mathbf{w}) = \frac{e}{m} \cdot \frac{E(\mathbf{w})}{\mathbf{w}^2 - 2i\mathbf{g}\mathbf{w} - \mathbf{w}_0^2}$$
(2.53)

となる。減衰が小さくて のときは

$$x(\mathbf{w}) = \frac{e}{2m\mathbf{w}_0} \cdot \frac{E(\mathbf{w})}{\mathbf{w} - \mathbf{w}_0 - i\mathbf{g}}$$
(2.54)

と近似できる。

媒質の単位体積あたりの中に上の準位の原子が N_U 個、下の準位の原子数が N_L 個あるとき、この媒質の複素分極を $P(\mathbf{w})e^{i\mathbf{w}t}$ とすれば

$$P(\mathbf{w}) = -ex(\mathbf{w})(N_L - N_U)$$
(2.55)

である。媒質の複素感受率(complex susceptibility)c(w) = c'(w) - ic''(w)は

$$P(\mathbf{w}) = \mathbf{e}_0 \mathbf{c}(\mathbf{w}) E(\mathbf{w})$$
(2.56)

によって定義されるから、(2.54)と(2.55)を用いると、

$$\boldsymbol{c}(\boldsymbol{w}) = -\frac{(N_L - N_U)e^2}{2\boldsymbol{e}_0 m \boldsymbol{w}_0} \cdot \frac{1}{\boldsymbol{w} - \boldsymbol{w}_0 - i\boldsymbol{g}}$$
(2.57)

が得られる。これを実数部 c'(w)と虚数部 – c''(w)とに分け c(w) = c'(w) - ic''(w)とすると

$$\boldsymbol{c}'(\boldsymbol{w}) = -\frac{(N_L - N_U)e^2}{2\boldsymbol{e}_0 m \boldsymbol{w}_0} \cdot \frac{\boldsymbol{w} - \boldsymbol{w}_0}{(\boldsymbol{w} - \boldsymbol{w}_0)^2 + \boldsymbol{g}^2}$$
(2.58)

$$\boldsymbol{c}''(\boldsymbol{w}) = \frac{\left(N_L - N_U\right)e^2}{2\boldsymbol{e}_0 m \boldsymbol{w}_0} \cdot \frac{\boldsymbol{g}}{\left(\boldsymbol{w} - \boldsymbol{w}_0\right) + \boldsymbol{g}^2}$$
(2.59)

となる。これらを に対して図示すると、図 2.5 のようになる。

一般に複素感受率がc(w)であるとき、複素誘電率は

$$\boldsymbol{e}(\boldsymbol{w}) = \boldsymbol{e}_0 \left\{ 1 + \boldsymbol{c}(\boldsymbol{w}) \right\}$$
(2.60)

である。媒質の透磁率は m=m。とすると、複素屈折立hの実部をh'と書き

$$h = h' - ik = \sqrt{\frac{e(w)}{e_0}} = \sqrt{1 + c(w)}$$
 (2.61)

となる。複素屈折率の負の虚部 は消衰定数とよばれ、吸収定数に比例する。なぜなら、z 方向に進む平面波の振幅は exp (iwt - ikz)で表わされるが、屈折率が複素数 h' - ik で表わされる一様な媒質中では

$$k = (\mathbf{h}' - i\mathbf{k})\frac{\mathbf{w}}{c} \tag{2.62}$$

である。そこで

$$\exp\left(i\mathbf{w}t - ikz\right) = \exp\left(-\frac{\mathbf{k}\mathbf{w}}{c}z\right) \cdot \exp\left(i\mathbf{w}t - i\mathbf{h}'\frac{\mathbf{w}}{c}z\right)$$
(2.63)

となり、振幅が e^{-az}の形で減衰し、吸収定数は

$$\mathbf{a} = \frac{\mathbf{W}}{c}\mathbf{k} \tag{2.64}$$

である。|c(w)| 1のときは $k \cong 1/2 c''$ で近似できるから、(2.59)を代入すると

$$\boldsymbol{a} \cong \frac{(N_L - N_U)e^2}{4\boldsymbol{e}_0 mc} \cdot \frac{\boldsymbol{g}}{(\boldsymbol{w} - \boldsymbol{w}_0)^2 + \boldsymbol{g}^2}$$
(2.65)

となる。この式の中の e^2/m が量子論的には $2w|\mathbf{m}_{UL}|^2/3\eta$ に対応すると考えれば、 (2.41)のg()がローレンツ形(2.42)であるとした量子論的な結果と一致する。そこで 複素感受率の実部と虚部は

$$\boldsymbol{c}'(\boldsymbol{w}) = -(N_L - N_U) \frac{|\boldsymbol{m}_{UL}|^2}{3\boldsymbol{e}_0 \boldsymbol{\eta}} \cdot \frac{\boldsymbol{w} - \boldsymbol{w}_0}{(\boldsymbol{w} - \boldsymbol{w}_0)^2 + \boldsymbol{g}^2}$$
(2.66)

$$\boldsymbol{c}''(\boldsymbol{w}) = (N_L - N_U) \frac{\left|\boldsymbol{m}_{UL}\right|^2}{3\boldsymbol{e}_0} \cdot \frac{\boldsymbol{g}}{(\boldsymbol{w} - \boldsymbol{w}_0)^2 + \boldsymbol{g}^2}$$
(2.67)

と表わすことができる。

そこで古典的振動子のf倍の大きさの透過的振動子が複素感受率(2.66)と(2.67)を 与えると考えるならば

$$f\frac{e^2}{m} = \frac{2w|\mathbf{m}_{UL}|^2}{3\eta}$$
(2.68)

である。したがって

$$f = \frac{2m\mathbf{w}}{3e^2\eta} \left| \mathbf{m}_{UL} \right|^2 \tag{2.69}$$

となる。このfを振動子強度(oscillator Strength)という。

通常の媒質では原子は熱平衡状態またはそれに近い状態にあるので $N_U > N_L$ である。このときは(2.67)でc'' > 0になり、吸収定数 は正で媒質は光を吸収する。 $N_U < N_L$ という状態にすることができればc'' < 0になり、 <0 で負の吸収だから媒質は





図 2.3 黒体放射のスペクトル図

図 2.4 ローレンツ形 $g_L(w)$ とガウス形 $g_G(w)$



図 2.5 電気感受率の実部(上)と虚部(下)

2-3 反転分布

前節で述べたように、誘導放出と吸収とは、媒質の原子が上下の準位に分布する 限り同時に起こる。また、各準位の間の誘導遷移の確率は上から下への遷移と下か ら上への遷移とで等しい。普通の状態の媒質では、下の準位にある原子数の方が上 の準位にある原子数よりも多いので、差し引きでは吸収となる。適当な方法(例え ば電子線その他の放射線放射、化学反応、衝撃波)で励起して、上の準位にある原 子数 N_uを下の準位にある原子数 N_Lよりも大きくすれば、媒質に入った光は誘導放出 によって増幅される。

熱平衡状態で $N_L > N_v$ となる分布とは逆に、 $N_L < N_v$ の分布となった状態を反転分 布(inverted population)という。また、反転分布を作るためには原子を励起し、下の 準位の原子数 N_L を減らし、上の準位の原子数 N_v 増やさなければならない。これは、 下の準位から上の準位へ原子を汲み上げることだと考えれるので、ポンピング (pumping)という。

2-4 3準位レーザーの反転分布と発振条件および発振周波数

3 準位レーザー (three-level laser)作用をする原子の 3 つの準位 1,2,3 のエネルギー をそれぞれ W_1, W_2, W_3 ,原子数を N_1, N_2, N_3 ,とする。図 2.6 に示すように $W_1 > W_2 > W_3$ とすると熱平衡状態では $N_1 > N_2 > N_3$ であるが、最下準位 1 が必ずしも原子の基底状 態とは限らない。適当なエネルギーの光、電子、または他の原子などが衝突すれば、 準位 1 の原子は準位に励起される。ここでは励起過程には立ち入らないで、何らか のポンピングによって原子が準位 1 から準位 3 へ単位時間に励起される確率を で 表わす。

励起原子は一般に、励起を止めると次第に熱平衡状態に戻る。これを緩和 (relaxation)というが、個々の原子について見れば、励起を止めない時でも緩和過程 は起こっている。緩和過程には、励起状態の原子が光を放出してエネルギーの低い 状態に移る放射過程(radiative process)だけでなく、光を放出しないで、気体では分 子間の衝突、固体では原子と結晶との相互作用によって分子の運動や結晶の振動に エネルギーを与えてエネルギーの低い状態に遷移する非放射過程(non-radiativve Process)もある。緩和はこのような統計的過程によって起こるので、励起原子が単位 時間に緩和する割合の統計的平均を考え、それを緩和速度(relaxation rate)または緩 和定数(relaxation constant)という。緩和速度の逆数は励起原子の平均寿命を表わし、 それは励起原子が発する蛍光の減衰時間に等しいので蛍光寿命(fluorescence lifetime)とよばれることもある。

28

レーザー媒質の温度をTとすれば、エネルギーの低い*W_L*の準位からエネルギーの 高い*W_U*の準位に熱的に励起される単位時間の確率*g_{LU}と、その逆にW_UからW_L*に熱的 に緩和される単位時間の確率*g_{UL}との間には次のよう*な関係がある。熱平衡状態では

$$N_U \boldsymbol{g}_{UL} = N_L \boldsymbol{g}_{LU}, \qquad N_U = N_L \exp\left(-\frac{W_U - W_L}{k_B T}\right)$$
(2.70)

であるから

$$\frac{\boldsymbol{g}_{LU}}{\boldsymbol{g}_{UL}} = \exp\left(-\frac{W_U - W_L}{k_B T}\right)$$
(2.71)

である。この関係は N_U と N_L が熱平衡分布でなくても成り立つ。

これらの確率が、問題を取り扱う条件の下では一定であるとすれば、3準位原子を ポンピングしたときの各準位の原子数の時間変化を表わすレート方程式(rate equation)は

$$\frac{dN_1}{dt} = -(\Gamma + \boldsymbol{g}_{12} + \boldsymbol{g}_{13})N_1 + \boldsymbol{g}_{21}N_2 + \boldsymbol{g}_{31}N_3 \qquad (2.72)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = \boldsymbol{g}_{12}N_1 - (\boldsymbol{g}_{21} + \boldsymbol{g}_{23})N_2 + \boldsymbol{g}_{32}N_3$$
(2.73)

$$\frac{dN_3}{dt} = (\Gamma + \boldsymbol{g}_{13})N_1 \boldsymbol{g}_{23}N_2 - (\boldsymbol{g}_{31} + \boldsymbol{g}_{32})N_3$$
(2.74)

となる。ここで $N_1 + N_2 + N_3 = const = N$ であって、 N は 3 準位原子の総数を表わす。

定常状態を考えると、(2.72)~(2.74)の左辺を0とおいて、定常的にポンピングされているときの原子数分布を求めることができる。各準位の間隔が熱エネルギー k_BT よりも十分に大きいと仮定する。そうすると、(2.71)により g_{12} g_{21} , g_{13} g_{31} , g_{23} g_{32} であるから g_{12} , g_{13} および g_{23} を(2.72)~(2.74)で無視し、定常解として

$$N_{1} = \frac{\boldsymbol{g}_{21}(\boldsymbol{g}_{31} + \boldsymbol{g}_{32})}{\boldsymbol{g}_{21}(\boldsymbol{g}_{31} + \boldsymbol{g}_{32}) + (\boldsymbol{g}_{21} + \boldsymbol{g}_{32})} N$$
(2.75)

$$N_{2} = \frac{\boldsymbol{g}_{32}\Gamma}{\boldsymbol{g}_{21}(\boldsymbol{g}_{31} + \boldsymbol{g}_{32}) + (\boldsymbol{g}_{21} + \boldsymbol{g}_{32})\Gamma}N$$
(2.76)

が得られる。

そこで励起の強さが

$$\Gamma > \boldsymbol{g}_{21} \left(1 + \frac{\boldsymbol{g}_{31}}{\boldsymbol{g}_{32}} \right) \tag{2.77}$$

になれば N₁ < N₂となり、反転分布を生じる。なるべく弱い励起で反転分布を作るためには、(2.77)の条件からg₂₁が小さいほどよく、g₃₂はg₃₁に比べて大きい方がよい。 すなわい、レーザー遷移の上の準位から下の準位への緩和が遅いこと、最初に励起 される準位 3 からレーザーの上準位 2 への緩和が速いことが望ましい。

励起の強さを増すにつれて、反転分布 $\Delta N = N_2 - N_1$ がどのように増していくかを調べると、(2.75) と(2.76)から

$$\Delta N = \frac{\boldsymbol{g}_{32} \Gamma - \boldsymbol{g}_{21} (\boldsymbol{g}_{31} + \boldsymbol{g}_{32})}{\boldsymbol{g}_{21} (\boldsymbol{g}_{31} + \boldsymbol{g}_{32}) + (\boldsymbol{g}_{21} + \boldsymbol{g}_{32}) \Gamma} N$$
(2.78)

であるから図 2.7 のようになる。励起が十分に強いときの反転分布は

$$\lim_{\Gamma \to \infty} \Delta N = \frac{\boldsymbol{g}_{32} N}{\boldsymbol{g}_{21} + \boldsymbol{g}_{32}} = \frac{N}{1 + \frac{\boldsymbol{g}_{21}}{\boldsymbol{g}_{32}}}$$
(2.79)

と表わされる。したがってやはり、 g_{21} が小さく g_{32} が大きいほど大きな反転分布が得られ、それだけ強いレーザー作用が起こる。

媒質に反転分布を作ったとき、どのようにしてレーザー増幅やレーザー発振が起 こるか考える。反転分布媒質中では $N_U > N_L$ であるから(2.65)の c"の右辺の最初の因 子($N_U - N_L$)が負になるので c"が負、したがって吸収定数が負になる。 <0とする と、 e^{-az} は z とともに減少しないで増大していくので、 <0 は吸収ではなく増幅 を表わしている。エネルギー(強度)は振幅の 2 乗に比例するから、-2 を G と書け ば、 $e^{-2az} = e^{Gz}$ は長さ z の媒質によるエネルギー増幅度すなわち利得 (gain)である。 そこで G を利得定数 (gain constant)、G/2 を増幅定数 (amplification constant)とい う。

反転分布が ΔN = N₂ − N₁となっている上準位 2 と下準位 1 とをもつレーザー媒質の 利得定数は

$$G = \Delta N \frac{\eta \mathbf{w}}{c} B(\mathbf{w}) \tag{2.80}$$

または

$$G = \Delta N \boldsymbol{s}(\boldsymbol{w})$$

(2.81)

と書くことができる。

実際のレーザーに用いられる遷移では、上下の準位がそれぞれ何重かに縮重して いることが少なくない。原子に電場や磁場をかけると、準位の縮重の一部または全 部が解けて、いくつかの副準位に分かれる。上下の準位の縮重度をそれぞれ*g*₁,*g*₂と すれば、熱力学的平衡や入射光による誘導遷移確率は縮重を解いて個々の副準位に ついて考えなければならない。そこで、*g*₂重に縮重した上準位全体の原子数を*N*₂、*g*₁ 重の下準位全体の原子数を*N*₁で表わすと、熱平衡条件は個々の副準位について書く ので

$$\frac{N_2}{g_2} = \frac{N_1}{g_1} \exp\left(-\frac{\eta w}{k_B T}\right)$$
(2.82)

である。

もし $g_2 > g_1$ ならば、熱平衡でも $N_2 > N_1$ になり得るので、縮重があるときは $N_2 - N_1$ を反転分布とするのは不適当である。もちろん、縮重があっても多重の準位の中で上下各 1 準位ずつの原子数を N_1, N_2 とすれば $\Delta N = N_2 - N_1$ で差し支えない。しかしふつうは縮重しているときはg重の準位を合わせた原子数を使うことが多いので

$$\Delta N = \frac{N_2}{g_2} - \frac{N_1}{g_1}$$
(2.83)

とする。また、誘導放出と吸収では、上下それぞれの副準位の間の遷移がそれぞれ*g*₂ 重、g₁重に観測されるので、アインシュタインの B 係数は 2 - 2 節で述べたように

$$B = g_2 B_{21} = g_1 B_{12} \tag{2.84}$$

と表わされる。

ここでは、レーザー遷移の上準位2と下準位1について縮重しているときの熱平 衡分布(2.82)やB係数(2.84)を書いたが、これらは一般にすべての準位についてあて はまる式である。

(2.83)で表わされる反転分布をもち、(2.84)で表わされる B 係数をもつレーザー媒 質の利得定数は、(2.80)に(2.83)、(2.35)および(2.34)の B_nを角周波数表示した *B* = *p*/3*e*₀η²|*m*_U|²を代入し

$$G = \left(N_2 - \frac{g_2}{g_1}N_1\right) \frac{\mathbf{p}\mathbf{w}}{3\mathbf{e}_0 c \eta} |\mathbf{m}_{21}|^2 g(\mathbf{w})$$
(2.85)

または

$$G = \left(\frac{g_1}{g_2}N_2 - N_1\right) \frac{\boldsymbol{p}\boldsymbol{w}}{3\boldsymbol{e}_0 c \boldsymbol{\eta}} |\boldsymbol{m}_2|^2 g(\boldsymbol{w})$$
(2.86)

と表わされる。

反転分布媒質によるレーザー増幅は、通常の熱平衡媒質による吸収と反対の作用 である。通常の吸収では入射光が周波数と位相はそのままで減衰する。この場合の 時間を逆転してみると、はじめに弱い光が前とは逆向きに進んできて、周波数と位 相はそのままで振幅が増大していくようにみえる。これがレーザーにより増幅され る光波のようすを表わしている。

レーザー発振の条件について書くと、図 2,1 のレーザーの 2 枚の反射鏡は 2 - 1 で述 ベたファブリー・ペロー共振器としてはたらき、波動ベクトルが鏡面に垂直で周波 数が固有周波数に等しい光を閉じ込める。共振器に蓄えられた光のエネルギーをW とするとき、反射鏡やレーザー媒質などで単位時間に失われるエネルギーすなわち 損失エネルギーを *P*_Lとすれば、共振器の Q 値(スペクトル線の鋭さを表わす値)は

$$Q_c = \frac{WW}{P_L} \tag{2.87}$$

で定義される。この共振器の中で自由消滅する光の振幅減衰定数を とすれば、エ ネルギー減衰率は

$$2\mathbf{k} = -\frac{1}{W}\frac{dW}{dt} = \frac{\mathbf{w}}{Q_c} \tag{2.88}$$

である。

簡単のためひかりの強度分布は一様であるとし、レーザー媒質は共振モードの中 に一様に満たされている(l=Lとする)。共振モードの中の光のエネルギー密度の平均 を単位長さあたり U とすれば、損失エネルギーは

$$P_L = \frac{WUL}{Q_c} \tag{2.89}$$

である。一方、反転分布 N をもつレーザー媒質から誘導放出して共振モードに与

えられる光エネルギー P_Gは、(2.37)から

$$P_G = \Delta N \eta w B(w) U L \tag{2.90}$$

と表わされる。そこで損失 P_L と利得 P_G が釣り合うときの反転分布を N_{th} とすれば

$$\frac{1}{Q_c} = \Delta N_{th} \eta B(\mathbf{w}) \tag{2.91}$$

となる。

反射率 *R*₁ と *R*₂の 2 枚の反射鏡の間隔を L とした光共振器では、時間 2L/c の間に反 射で失われるエネルギーは (1 – *R*₁*R*₂)*UL*である。したがって、他の損失を無視すれば、 損失エネルギーは

$$P_{L} = \frac{c(1 - R_{1}R_{2})}{2}U \tag{2.92}$$

となる。これと(2.89)から、光共振器のQ値は

$$Q_{c} = \frac{2wL}{c(1 - R_{1}R_{2})}$$
(2.93)

と表わせることがわかる。(2.92)と(2.93)から反転分布しきい値、または定常発振の 反転分布は

$$\Delta N_{th} = \frac{c(1 - R_1 R_2)}{2\eta w B(w) L}$$
(2.94)

と表わされる。

2 枚の反射鏡の間を往復する平面光波のレーザーの発振周波数がどのようにきまる かを書く。いま、z=0 にある鏡面から+z 方向に進む平面波の複素表示を

$$E(z,t) = E_0 e^{t(wt - kz)}$$
(2.95)

と書くと、k は複素数になる。K の虚部の 2 の倍数が利得定数 G になるので、k の 実部を k_0 で表わすと、 $e = e_0 \{1 + c(w)\}$ から

$$k = k_0 + i\frac{G}{2} = \frac{\mathbf{w}}{c}\sqrt{1 + \mathbf{c}(\mathbf{w})}$$
(2.96)

である。 c(w)は媒質の複素感受率であるが、その大きさは小さいものとして近似す

れば、波長定数 k₀と利得定数 G は

$$k_0 = \frac{\mathbf{w}}{c} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \, \mathbf{c'}(\mathbf{w}) \right\}$$
(2.97)

$$G = -\frac{\mathbf{W}}{c} \mathbf{c}''(\mathbf{W}) \tag{2.98}$$

となる。反転分布媒質では *c*" < 0 であるから、G > 0 となる。 (2.95)に(2.96)を代入すれば、他の鏡面 z = L で

$$E(L,t) = E_0 e^{(1/2)GL} e^{i(t-2k_0L)}$$
(2.99)

となる。Z = 0,L にある鏡の振幅反射率を r_1, r_2 とすれば、(2.99)の波は z = L で反射されると r_2 倍になって-z 方向に進む。次に z=0 の鏡で反射されると、さらに r_1 倍になって+z 方向に進む。このとき

$$E(0,t) = r_1 r_2 E_0 e^{GL} e^{i(wt - 2k_0L)}$$
(2.100)

となる。レーザーが定常発振しているときは、これは初めに仮定した(2.95)の z = 0における値 $E_0 e^{im}$ と一致しなければならない。したがって

$$r_1 r_2 e^{GL} e^{-2ik_0 L} = 1 (2.101)$$

が定常発振の条件である。また、 r_1r_2 はフィードバック増幅器のフィードバック係数 と等しいので $r_1r_2 = \sqrt{R_1R_2}e^{iq}$ とおいて、これを用いると(2.101)の絶対値は

$$\sqrt{R_1 R_2} e^{GL} = 1 \tag{2.102}$$

また、偏角は n を整数として

$$2k_0 L = 2n\boldsymbol{p} + \boldsymbol{q} \tag{2.103}$$

となる。(2.102)の対数をとり、それに(2.98)を代入すれば、

$$\frac{\mathbf{w}}{c} \mathbf{c}''(\mathbf{w}) L = \frac{1}{2} \ln R_1 R_2 \tag{2.104}$$

と表わされる(両辺ともに負)。 R_1R_2 が1に近いとき、 $\ln R_1R_2 = R_1R_2 - 1$ と近似することができるので、光共振器の Q 値を表わす(2.93)をもちいて(2.104)を書き換えると、レーザー発振の条件は

$$-c''(w) = \frac{1}{Q_c}$$
(2.105)

という簡単な形になる。

発振周波数をきめるのは、(2.103)である。これに(2.97)を代入すれば

$$\frac{\boldsymbol{w}}{c} \{2 + \boldsymbol{c}'(\boldsymbol{w})\} L = 2n\boldsymbol{p} + \boldsymbol{q}$$
(2.106)

となる。ローレンツ形のスペクトルでは、(2.66)、(2.67)から

$$\boldsymbol{c}'(\boldsymbol{w}) = -\boldsymbol{c}''(\boldsymbol{w})\frac{\boldsymbol{w} - \boldsymbol{w}_0}{\boldsymbol{g}}$$
(2.107)

の関係がある。これと(2.105)を用いると、定常発振では

$$\boldsymbol{c}'(\boldsymbol{w}) = \frac{\boldsymbol{w} - \boldsymbol{w}_0}{\boldsymbol{g} \boldsymbol{Q}_c} \tag{2.108}$$

と書ける。そこで定常発振角周波数 は(2.106)に(2.108)を代入した

$$\frac{\mathbf{w}}{c} \left(2 + \frac{\mathbf{w} - \mathbf{w}_0}{\mathbf{g} Q_c} \right) L = 2n\mathbf{p} + \mathbf{q}$$
(2.109)

で与えられる。反射の位相差を考慮したときの共振角周波数 w_cは、(2.106)で c'=0と おいて与えられ

$$\boldsymbol{w}_{c} = \frac{c}{L} \left(n\boldsymbol{p} + \frac{\boldsymbol{p}}{2} \right)$$
(2.110)

となる。(2.109)の右辺に(2.110)を代入し、左辺の w/Q_c に(2.88)を代入して計算する

$$\frac{\boldsymbol{w} - \boldsymbol{w}_c}{\boldsymbol{k}} + \frac{\boldsymbol{w} - \boldsymbol{w}_0}{\boldsymbol{g}} = 0 \tag{2.111}$$

となる。したがってレーザーの発振角周波数は

$$\boldsymbol{w} = \frac{\boldsymbol{k}\boldsymbol{w}_0 + \boldsymbol{g}\boldsymbol{w}_c}{\boldsymbol{k} + \boldsymbol{g}} \tag{2.112}$$

となることがわかる。 は共振器の減衰定数であるから、共振曲線の半値半幅(角周

波数)に等しい。また は振動双極子の減衰定数すなわちスペクトル線の半値半幅で ある。いま、スペクトル線の鋭さを表わす Q 値を $Q_0 = \mathbf{w}_0/2\mathbf{g}$ で定義すれば、(2.112) は

$$\boldsymbol{w} = \frac{Q_0 \boldsymbol{w}_0 + Q_c \boldsymbol{w}_c}{Q_0 + Q_c}$$
(2.113)

と書くことができる。

これらの式によれば、レーザーの発振周波数は光共振器の共振周波数とレーザー遷移の周波数との中間の値になるが、Qの高い周波数の方により近い値をとる。普通のレーザーではスペクトル線のQ値よりも共振器のQ値の方が高く、Q_e > Q₀であるから、発振周波数は第1近似せは共振器の共振周波数に等しい。しかし、いくらかスペクトル線の周波数の方に引きずられている。これを周波数の引き寄せ(frequency pulling)という。

たいていのレーザーでは、1 つのモードだけでなく、多数のモードで発振する。それは、(2.110)で表わせるモードの間隔 c /L よりはスペクトル線幅 の方が広いので、いくつかのモードで小振幅利得が損失を上回るようになり、これらのモードで発振するからである。



 $\begin{array}{c}
1.0 \\
\underline{AN} \\
0.5 \\
0 \\
-0.5 \\
\end{array}$

図 2.6 3 準位レーザー遷移略図



3-1 実験装置

図 3,1 に示すように、レーザー遷移にネオジウム(Nd)をを使用し、第 2 高調波の 波長 532 n m を繰り返し周波数 10Hz でレーザーアブレーションを行う。チャンバー 内部は不活性ガスの導入ができなかったので、真空中で行うこととした。また、基 板の温度も自由に変えることができるが、室温で行った。

この方法は連続発振ではなくパルス発振のレーザーを使用する。レーザーは非常 に高いエネルギー密度を持っており、パルス発振は連続発振よりもずっと高い出力 が得られる。また、本装置は Q スイッチを使用している。これは、レーザー遷移の 上準位の寿命が比較的長い場合に使用されるもので、はじめ、レーザー共振器の Q 値を低くしておいて励起を続け、反転分布が十分に大きくなったとき、急に共振器 の Q 値を高くして、上準位に貯められていたエネルギーを短時間に取り出す。こう して発生されるパルスの出力は、通常のパルス発振の場合よりも遥かに大きくなる。 そして、このレーザー光をターゲットに照射すると、1 個の原子と数個の光子が相互 作用を起こし、瞬時にターゲット表面を剥離、蒸発させる。蒸発した原子はプラズ マ(レーザーアプレーションではプルームという)となり、ターゲット上部の基板に堆 積する。

サンプル作成条件

レーザー波長:	532nm
出力:	357 ,337mJ
ターゲット :	蒸着グラファイト
	グラファイト

- 基板: 銅
- 真空度: 5.0×10⁻⁵ Torr
- 基板温度: 室温
- 照射時間: 5,10,60,120分



図 3.1 レーザーアブレーション装置概略図

3-2 サンプル作製

ここで用いたサンプル作製のために用いた物質を以下に示す (株)ニラコ社製 品番 072751 グラファイト 30.0×100mm (株)ニラコ社製 品番 113381 銅 0.2×300×100mm (株)ニラコ社製 品番 113518 銅 1.0×60×300mm - - - - 鉄 5.0×20×20mm

サンプル作製手順は以下の通りである。

- 1. 厚さ 1.0mm の方の銅板で半径 3.0 の基板を作製。
- 2. グラファイトに Fe を蒸着
- 3. 2 で作製したものをターゲットにし、1 で作製したものを基板にして、 アブレーションを行う。

単層ナノチューブの作製には触媒が必要であるので、触媒に Fe を使用した。Fe をグラファイト表面に蒸着させ、できたものをレーザーアブレーションすることに より単層ナノチューブの作製を試みる。また、サンプルは条件を変えて 7 個作製。

ターゲットを Fe として、基盤にグラファイトを用いてグラファイトの表面に Fe を蒸着させる操作を A とし、次に、操作 A で作製した鉄状着グラファイトをターゲ ットとし、基盤に銅を用いて蒸着させる操作を B とする。以下にまとめておく。

	操作 A	操作 B
ターゲット	Fe	Fe+グラファイト
基盤	グラファイト	銅

	ii3) 操作 A	操作 B
357	120	15
357	120	60
357	180	15
337	60	5
337	60	10
337	30	5
337	30	10
TEM 知宛たすスために	計判釆早 ガラコ	マイトお トバレーザー

また、TEM 観察をするために、試料番号 、グラファイトおよびレーザー照射後 39 の鉄蒸着グラファイトをそれぞれの表面を削り、カーボンコーティングされた銅メ ッシュに乗せた。

3-3 サンプル測定

サンプルの測定には SEM(走査型電子顕微鏡)と TEM(透過型電子顕微鏡)を用いた。 SEM では試料番号 の表面観察し、TEM では試料番号 、グラファイト、鉄蒸着 グラファイトを観察した。また、試料番号 よりも堆積時間の短い試料番号 を TEM 観察した結果、カーボンコーティングされた銅メッシュ上には、まったく何もなか った。光学顕微鏡で銅メッシュを見ると、確かに堆積物が乗っているのを確認でき たが、TEM では観察することができなかった。そして、試料番号 から のものは 表面が破れてぼろぼろ(基板上の堆積物がフィルム状になって剥がれていた)になっ ていたので SEM、TEM 観察は行わなかった。

§4 実験結果と考察

4-1 サンプル表面観察

試料番号 の表面を SEM により観察を行った結果、図 4,1 に示すように、黒い下 地に白い粒が析出していた。この黒い部分の下地に観られる斜線は、基板である銅 によるものである。

元素分析を行った結果を図 4,2(黒い部分)と図 4,3(白い部分)に示す。黒い部分はほ とんど炭素で構成されていた。Cuのピークが出ているのは基板の銅による。白い部 分は鉄微粒子であった。また、この鉄の微粒子の大きさは、0.3~2µm 程度の大き さを持つ。

単層ナノチューブは金属微粒子を触媒として成長する。このとき観察される金属 微粒子のサイズは 20~50nm の大きさである。作製したサンプルで観られる鉄微粒 子はサイズが大きすぎるということである。これは、鉄を蒸着させたグラファイト を用いてレーザーアブレーションを行ったことによる。



図 4,1



図 4,2 黒い部分の元素分析結果



図 4,3 白い部分の元素分析結果

4-2 サンプル (Fe + C)の TEM 観察

試料番号 の TEM 観察の結果を示す。図 4.4 の a は観察を行ったものの全体像で ある。B はそれを 50 万倍に拡大したもので、c は 100 万倍で観たものである。写真 からはアモルファスカーボンのように観られた。電子回折像から得られた結果を以 下に示す。

図 4,4c の電子回折像は多結晶リングとアモルファスリングが重なったような形を しており、はっきりと確認できるリングは上に示したように 3 つだけであった。こ のリングから分かる面間隔は A が 3.391 、 B が 2.071 、 C が 1.179 でそれぞれ グラファイトの(0 0 2)面、(1 0 0)面および(1 1 1)面であった。



	面間隔(Å)	面指数
А	3.391	$(0 \ 0 \ 2)$
В	2.071	$(1 \ 0 \ 0)$
С	1.179	$(1 \ 1 \ 1)$

鉄をグラファイトに蒸着させて炭素薄膜をつくると、結晶性のあるグラファイト と。非晶質の炭素が含まれているという結果となった。



図4,4a 観察を行ったものの全体像

刻4,4b



4-3 サンプル (C)の TEM 観察

ターゲットにグラファイトのみを使って作製したものの TEM 観察で得られた結 果を示す。図 4,5 は 10 万倍の解像度である。電子回折像は多結晶リングを示すもの で、幾重にも重なったリングからできている。電子回折像からリングと分かるもの について A から H まで面間隔の同定を行った。以下に示す。

		面間隔(A)	面指数
A H	A	2.587	?
	В	2.226	?
	С	1.741	?
	D	1.544	(1 0 3)
	E	1.398	?
	F	1.320	(1 0 4)
内側から順にム~日とする	G	1.076	(1 1 3)
	Н	0.912	$(1 \ 1 \ 5)?$

この結果から分かることは、まず、面間隔の同定をし面指数を求めてみると、指数付けできない面間隔が含まれていたことである。グラファイトとは異なる格子間隔のカーボンや、同素体であるダイアモンドなどと照合しても、A、B、Cのものと一致するものは該当しなかった。次に分かることは、C軸方向の面指数が出ていないということである。おそらくC軸方向の乱れたグラファイト、つまりグラフェンシートはできているかもしれない、というのはX線回折でグラファイトの面間隔を測定したときに、(002)面が最も強く現れるが、この結果には含まれていなかったので。

46



4-4 Fe 蒸着ターゲットの TEM 観察

ここでは、サンプル作製のときに用いた鉄蒸着ターゲットのレーザーが照射され た部分の TEM 観察の結果を書く。図 4,6 に 10 万倍(a)と 50 万倍(b)での解像度を示 す。図 4,6a の所々に観られる竹のような節を持った構造のものが観られるが、焦点 をこれに合わせて電子線を照射したままにしておくと、ゆらゆらと揺れだすことが 確認できた。

電子回折像の強度が強く出ている部分のリングについての同定を以下に示す。



	面間隔(Å)	面指数
А	3.481	(0 0 2)
В	2.127	$(1 \ 0 \ 0)$
С	1.781	(1 0 2)
D	1.311	(1 0 4)
Е	1.204	$(1 \ 1 \ 1)$

最も強度が強く出ているリングは(002)面によるもので、X線回折で求められて いるものと一致する。この物質は多結晶グラファイトと決定できる。





<u></u>Х4.6а

また、視野を変えてみると変わった構造をもつものが観察された。図 4,6c に示すように中心に空隙をもつ環状物質である。この物質は、最も大きいは 300nm 程ありる。 リング表面はグラファイト化が進んでできた構造をとっているので、その横断面は 多角形となっている。この環状物質がこのような構造をとるのは、レーザーが照射 されると瞬時に蒸発してプラズマとなるが、ターゲット上では一部中性の炭素やイ オン化した炭素が集まって残り、炭素クラスターを形成し、それが微粒子へと成長 する。レーザー照射を止めると、炭素微粒子が冷却される。冷却過程は外側から中 心へと向かうので、グラファイト化もこれに従って進む。そして、グラファイトの 密度は 2.2g/cm³ であり、アモルファスカーボンの密度は約 1.5g/cm³ であるので、中心 が中空となる構造をとると思われる。図 4.7 にその過程を示す。また、この環状物 質から得られた電子回折像を以下に示す。



	面間隔(A)	面指数
а	2.127	(1 0 0)
b	1.994	(1 0 0)?

これから得られた結果は、回折リングが楕円になっているということである。測 定方向の違いにより、格子面間隔が最大 6%程度変わる物質である。また、この環状 物質は、炭素強化繊維を 3000 度で熱処理を行ったときに得られる、ファセット(結 晶の表面に現れる微小平坦面)を発達させた構造をとるものに非常に似ているが、こ の環状物質と同じかどうか分からない。



図 4.7 環状物質成長モデル



図4.6C 環状構造物質

4-5 総括

- 今回行ったサンプルの作製では、鉄微粒子が単層ナノチューブを成長させる
 ときの大きさになっていなかった。
- 3. 鉄を蒸着させたグラファイトをレーザーアブレーションすると、結晶性のあるグラファイトと非晶質の炭素が含まれていた。
- グラファイトのみでレーザーアブレーションすると、C軸方向の乱れたグラ ファイトが得られるという結果となった。
- 4. 鉄蒸着グラファイトのレーザーが照射されたところに見られる構造は、当然 ながら多結晶グラファイトが見られる。また、多結晶グラファイトとは別に、 環状構造をもつ物質が確認された。この環状物質は電子回折像から測定方向 で最大6%程度格子面感覚が変わる物質であった。この環状構造物質は、炭 素強化繊維を 3000 度で、熱処理をしたときに見られるものと似ているが、 この物質と同じ物質かどうか分からない。
- 5. 単層、多層ナノチューブは確認できなかった。
- 4-6 今後の課題

ナノチューブの確認ができなかったのは、炭素クラスターの温度を一定に保てな かったことが一番の原因と思われる。そして、グラファイトと金属触媒を均一に混 ぜていなかったことも、その1つと考えられる。以下に今後の課題を挙げる。

- 1. 従来の方法と同じように、不活性ガスの導入をする。
- 2. 金属触媒とグラファイトを均一に混ぜたターゲットの作製をする。
- 3. 環状構造物質の同定をする。

§5 参考文献

- 1. "レーザー物理入門"霜田光一 著 (岩波書店 1983)
- 2. "カーボンナノチューブの基礎" 斎藤 弥八・坂東 俊治 著 (コロナ 社 1998.11.13)
- 3. "Carbon Nanotubes and Related Structures" edited by Peter J.F.Harris (Cambridge University Press 1999
- 4 . "The Science and Technology of Carbon Nanotubes" edited by K.Tanaka, T.Yamabe and K.Fukui Elsevier (Elsevier Science 1999)

§6 謝辞

本研究を進めるにあたり、御指導して下さいました多くの方々に深く感謝いたし ます。特に谷脇雅文教授には、お忙しい中レーザーアブレーションの使用法、電子 回像からの格子面間隔の求め方、試料の提供および作製、TEM 観察、SEM 観察、 参考文献などすべての点で御指導いただきましたことと、TEM 観察では、貴重な時 間を自分のために費やして貰ったことを、この場を借りて心から厚く御礼申し上げ ます。そして、試料作製のために機具を御貸しして下さいました坂輪研究室の方々、 実験について助言をして下さった藤原弘助手、同研究室の方々に深く御礼申し上げ ます。