

レーザー蒸発法による カーボンナノチューブの形成

高知工科大学大学院
工学研究科基盤工学専攻
物質・環境システム工学コース

金子 洋

2003 年 3 月

【目次】

§ 1	序論	
1.1	カーボンナノチューブについて	1
1.2	前回の問題点とこれまでの結果	2
1.3	目的	3
§ 2	実験装置の説明	
2.1	レーザー蒸発法装置	4
2.2	操作手順	4
§ 3	測定装置	
3.1	透過型電子顕微鏡	10
3.2	透過型電子顕微鏡の構造	10
3.3	結像系	
	i) 観察モード	10
	ii) 回折像モード	11
	iii) 磁界レンズの作用	11
3.4	明視野像・暗視野像	12
3.5	制限視野回折像	
	i) 制限視野電子回折法とは	12
	ii) 電子回折像	13
	iii) ブラック反射	13
	iv) 結晶構造因子	13
	v) 逆格子	14
	vi) エバルト球	14
	vii) 消滅則	15
	viii) 物質の同定	15
§ 4	実験内容	
4.1	概要	21
4.2	ターゲット	21
4.3	サンプル作製	21
4.4	サンプル評価	23
§ 5	結果と考察	
5.1	温度勾配	24
5.2	サンプル A Ni/Co 1.2at%@100sccm	24
5.3	サンプル B Ni/Co 1.2at%@200sccm	29
5.4	サンプル C Ni/Co 0.6at%@100sccm	33
5.5	サンプル C Ni/Co 0.6at%@200sccm	34
5.6	サンプル C Ni/Co 0.6at%@300sccm	40
5.7	サンプル D-②の EDX	43
§ 6	まとめ	47
§ 7	参考文献	48
§ 8	謝辞	49

§1 序論

1.1 カーボンナノチューブについて

本研究の題にしているカーボンナノチューブの構造と性質については、前回の論文に記したので、構造と性質の詳しい性質は省略し簡単に書くと、この物質の構造は円筒状の形をしており、直径がナノオーダーで長さがマイクロオーダーである。チューブは全て炭素でできており、その壁（表面）は sp^2 結合で形成されているため、六員環の炭素が並んでいる。特徴的な性質として、金属的性質と半導体的性質（絶縁体的性質）を併せ持つ物質である（卒業論文参照）。カーボンナノチューブには壁が一層のものと多層のものを区別しており、それぞれ単層カーボンナノチューブ（SWCNT）と多層カーボンナノチューブ（MWCNT）と呼ぶ。単層カーボンナノチューブを合成するためには、触媒として金属微粒子が必要不可欠である。電子デバイスとして利用するなら単層カーボンナノチューブのほうが都合良い。

カーボンナノチューブは様々な応用が期待される物質である。前回挙げたこと以外の応用例を挙げると、まず「ナノピンセット」である。これは染色体をもつかむことができるサイズ（5nm）のものである。ナノチューブが平行になるように、シリコン基材に取り付けられ、その先端は閉じたときにショートしないように数 nm の薄膜でコーティングされている。開閉の仕組みは、ナノチューブに電圧をかけたときに発生する静電気力を利用して開閉を行う。次に「小型大容量メモリ」である。これは大きさ 30nm のヒーターをもつ 1000 個以上の探針を 1cm 角のガラス基板上に配列し、媒体に接触・加熱して記録するものである。記録媒体に書き込みされた部分は導電率が変化するので、その違いをナノヒーターの探針で読み出すこともできる。このヒーターの磨耗を防ぐことが装置の寿命につながるため、このヒーターの先端にナノチューブを取り付けて微小な電子銃をつくる。先端から電子を放出することで、接触せずにヒーターの役目をする。このように、カーボンナノチューブはナノテクノロジーへの応用が期待される。

本研究で用いているカーボンナノチューブの作製手法は、前回の装置を改良して、電気炉とレーザーアブレーションを組み合わせた、いわゆるレーザー蒸発法である。この手法は単層カーボンナノチューブを初めて発見した方法として知られている。

電気炉ベース、パルス型レーザーでのレーザー蒸発法において、単層カーボンナノチューブの合成は、ガスの流量、金属触媒のサイズが効いてくる。金属触媒を小さく均一にすると、単層カーボンナノチューブの収率が高くなる（濃度が増すにつれて収率も高くなる ~2.0 at%）。また、合成は 100 m 秒以内のタイムスケールで起こる。単層カーボンナノチューブの成長に必要な圧力を得るために導入するアルゴンの代わりに、窒素ガスを使用しても成長にはなんら影響を与えない。単にキャリアーガスとして働く。レーザー照射後、

蒸発したプルームはまず始めにキャリアガスの流れに広がり、そして、向きを変え低温領域（～常温）に到達するまでに、ガスフローレートにより制御された周期に対してフロー方向に運ばれる。ガスフローの速度の増加と共にチューブの直径は小さくなる。直径の減少率は、Ar と N₂ は He とだいぶ異なり、前者の方が減少率は大きい。これは、He の熱伝導率が Ar と N₂ の 8 倍であることによる¹⁾。

単層カーボンナノチューブの合成モデルを書くと、第一段階：レーザー照射後、炭素は直ちに励起して小さなクラスターとなり、ターゲットから離れてプラズマを形成する。この領域では炭素濃度が高く雰囲気ガスの進入を防ぐ。境界付近では雰囲気ガスと衝突するチャンスを待つ。第二段階：プラズマは自身の拡大で冷却される。ここで二つの要因は高圧と高温である。前者はプラズマの拡大を妨げ、炭素同士の衝突の機会を増やす。後者はプラズマの冷却速度制御し、C-雰囲気ガスの結合よりも有利な C-C 結合 (SP²) をつくり、端にダングリングボンドをもつ籠のようなグラファイト片を形成する。また、金属触媒の中にも炭素は固溶する。第三段階：雰囲気ガスとの衝突で熱平衡までクールダウンする。籠のようなグラファイト片のダングリングボンドに炭素が固溶した金属触媒が結合し、溶けていた炭素が籠のようなグラファイト片を伸ばす。このようにして単層カーボンナノチューブが成長する。まるで、金属微粒子から単層カーボンナノチューブが生えているように見える。そして、低温領域に到達し堆積する²⁾。

1.2 前回の問題点とこれまでの結果

前回行った実験方法はレーザーアブレイション法を用いた。こういった手法が簡単に書くと、まず、真空に保ったチェンバーの中にターゲットとなる Fe を蒸着させたグラファイトと Cu 基板（ターゲットの真上）を置き、ターゲットにレーザーを照射（連続モードとパルスモードがあるがパルスモードで行った）し、ターゲットを剥離する。剥離された部分はプラズマ（プルームと呼ぶ）となり、ターゲットの真上にある基板に向かって上昇し、基板上に堆積する。この方法では本来、電子デバイスやエピタキシャル薄膜を作製するために用いられる手法である。カーボンナノチューブの作製にはターゲットを高温にする必要があるが、この方法では基板は加熱できるが、ターゲットを加熱することができない。また、チェンバー内は真空（10⁵～10⁷Torr）に保たれているため、雰囲気ガスを用いて成長に必要な圧力を得ることができなかった。

作製したサンプルからはアモルファスカーボン、カーボンブラックそして、グラファイトしか得ることができなかった。前節で書いた通り、カーボンナノチューブはターゲットを温度 1200℃に加熱し、圧力が 500Torr という条件下（このとき収率がもっともよい）で

合成できるので、実験装置の改良が必要であったので、今回はその条件を克服するために装置の改良を行った（2.1 節参照）。

1.3 実験の目的

前回の実験では温度と圧力が足りないまま作製を行ったため、目的とする単層カーボンナノチューブは得られなかった。今回は作製条件をできるだけ克服して、研究室にある装置で単層カーボンナノチューブの作製をとにかく実現することを目的とする。

§2 実験装置の説明

2-1 レーザー蒸発法装置

前章で書いたとおり前回の実験装置では、カーボンナノチューブの合成に必要な温度が不足だということと 500Torr という真空度の調節が不可能であった。これを克服するために、レーザーアブレーション法で使用した、Nd:YAG レーザーと電気炉と真空装置を組み合わせて、いわゆるレーザー蒸発法で実験を行うようにした。今回使用する真空装置は、DP（粗引き）のみを使い、RP（本引き）は使用しないようにした。この真空装置は真空を引くときに、手でわずかにバルブを開けることのできるアナログ的な調節が可能である。

また、Nd:YAG レーザーと電気炉を組み合わせると、管内に一定のガス流量でガスを流すために、新規に接合部品を作製した。この接合部の詳細設計図は図 2.1a,b,c,d,e の通りである。ガス圧の調節を行わなければならないが、真空装置の方には圧力計が無く、真空に引くときには、アナログのバルブで調節をしないといけないため、圧力の制御は流量制限装置にガスを通して調節を行うことにした。今回使用するレーザー蒸発法装置の全体図は図 2.2 の通りである。

また、この装置に使用しているレーザー導入レンズの焦点距離は 18cm なので、サンプル作製時にはステンレスロッドを使い炭素ロッドを、レーザー焦点位置（～1050℃）にあわせる必要がある。レーザー導入レンズの前にスキャナーコントローラーを設置しているが、これはレーザーの照射位置を設定するために用いられる。照射位置は一点集中とある程度面積範囲を走査させて照射することができる（図 2.3）。

2-2 操作手順

1. ステンレスロッドに炭素ロッドを取り付け石英管の中に設置する（炉心へ）
2. Nd:YAG を起動し、ターゲット（炭素ロッド）にレーザーが当るように調節する
3. スライダックで 100V の目盛りに設定し、電気炉の温度を上昇させる（～8 時間）
4. レーザー導入レンズから 18cm の位置に炭素ロッドを置く
5. 真空装置を起動し、石英管の中を真空にする
6. 流量制御装置で流量を設定し、ガスを流す
7. 4 時間レーザーを照射させたあと、ガス、真空装置の順に止め、そして、すべての電源を落とす

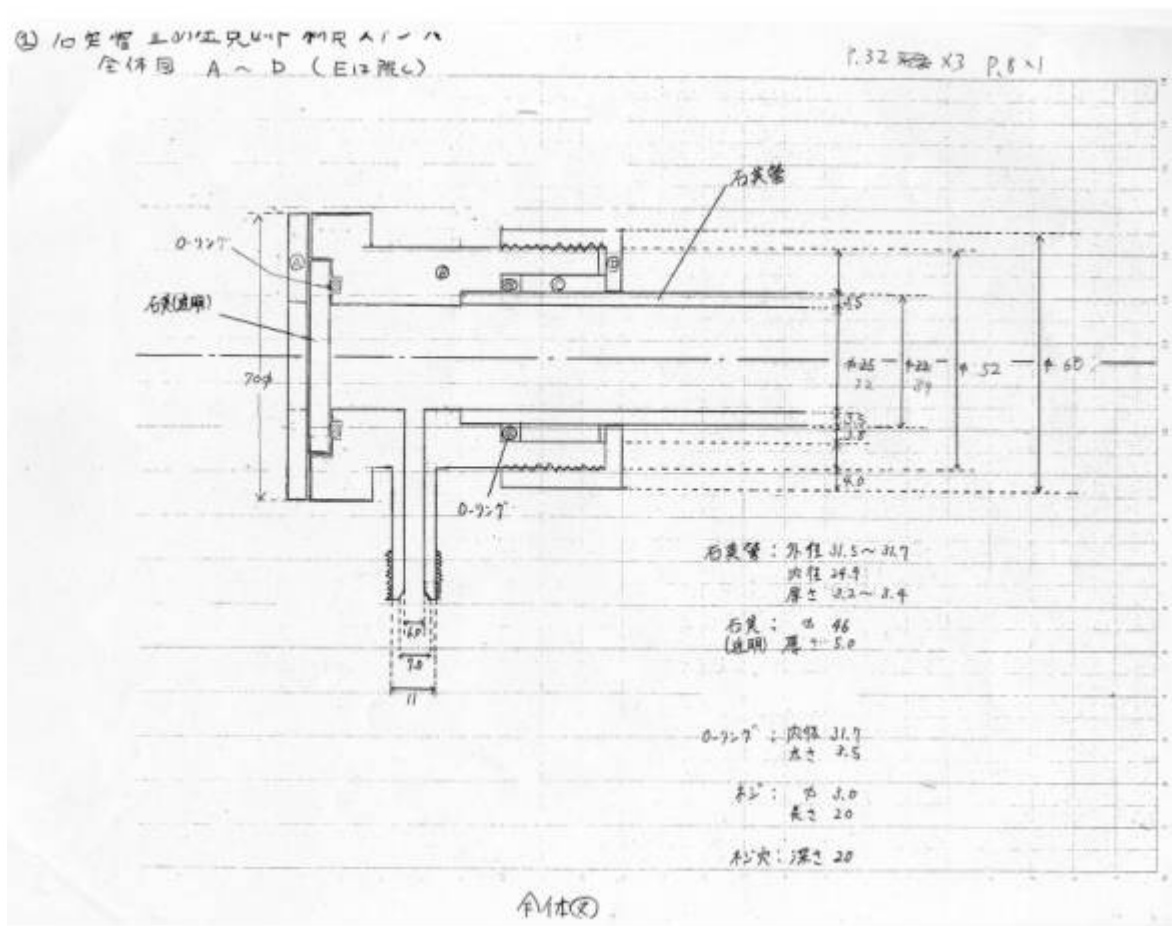


図 2.1b レーザー入射側の石英管止め金具の全体図 (A~D)

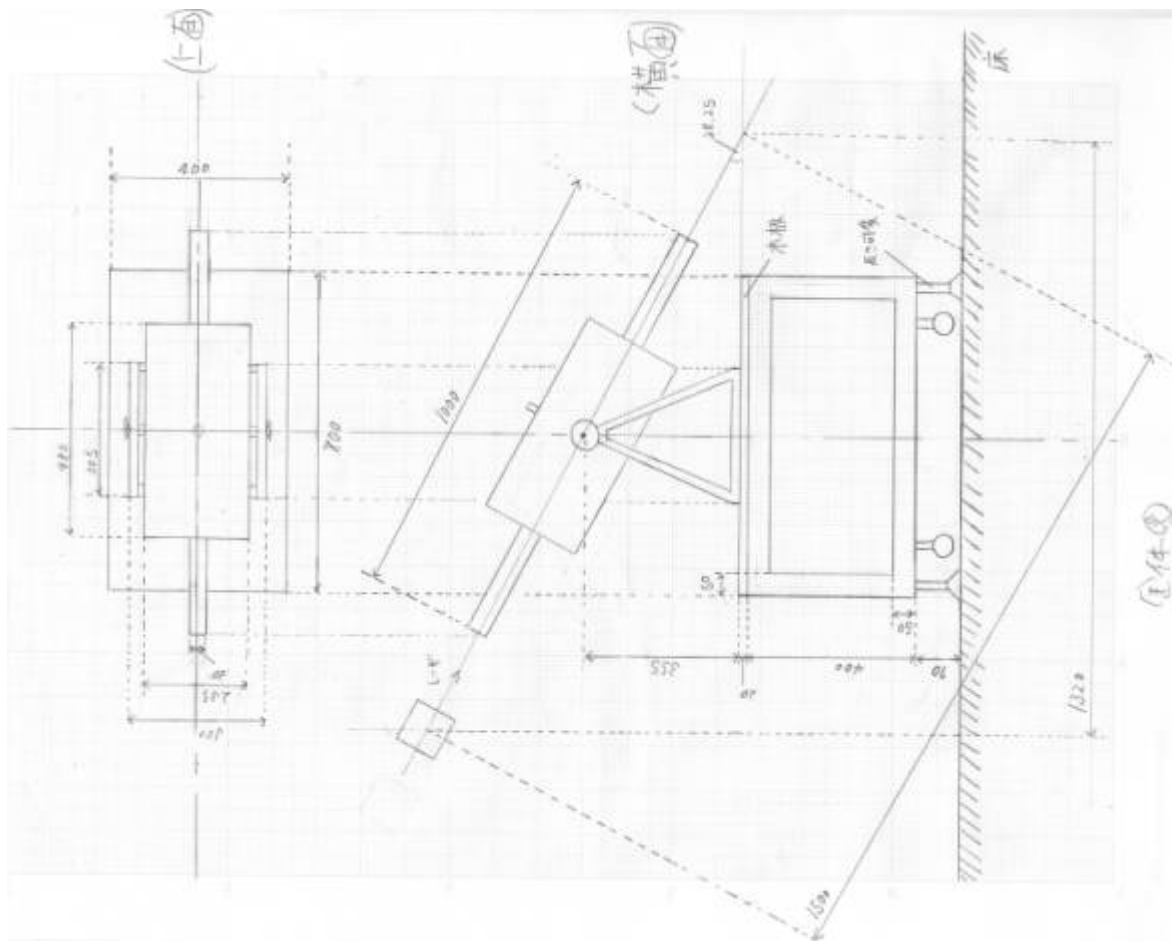
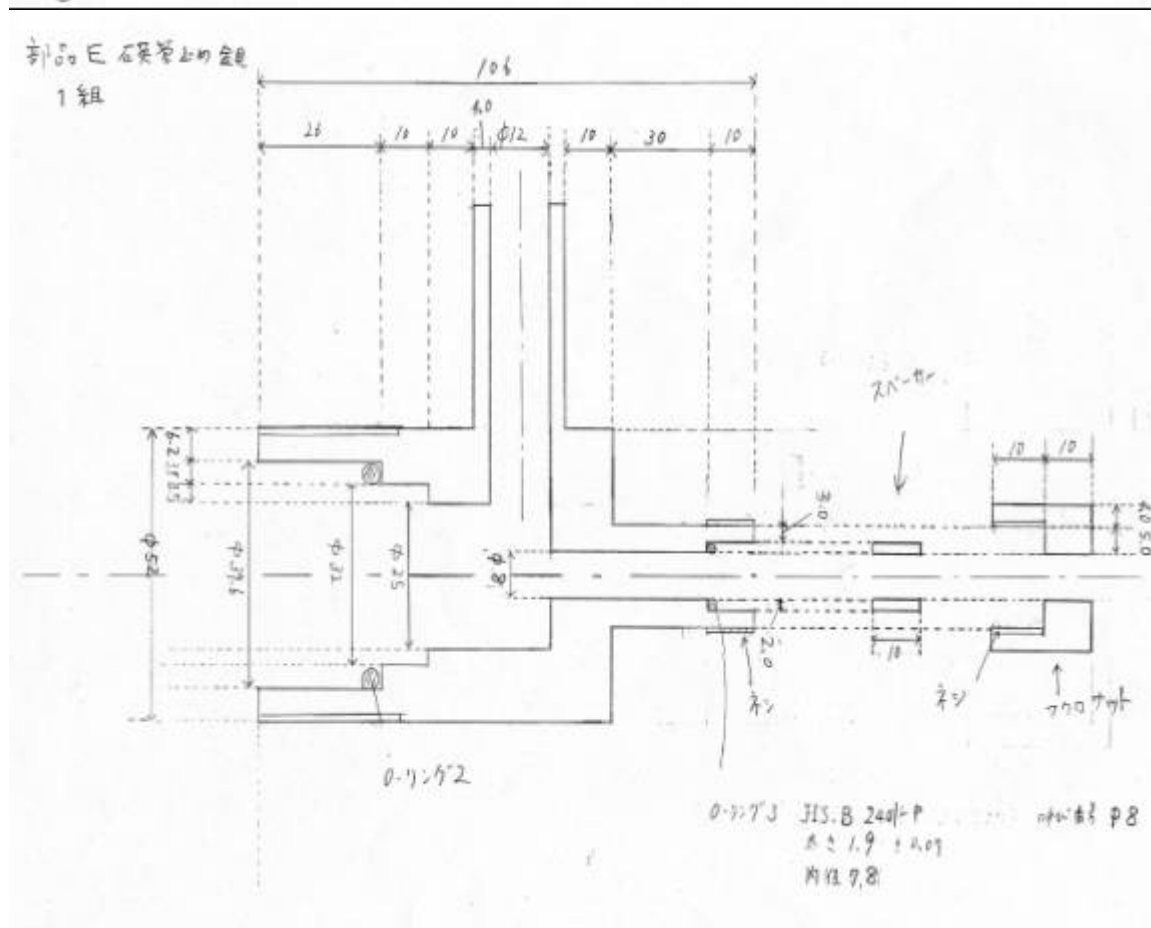
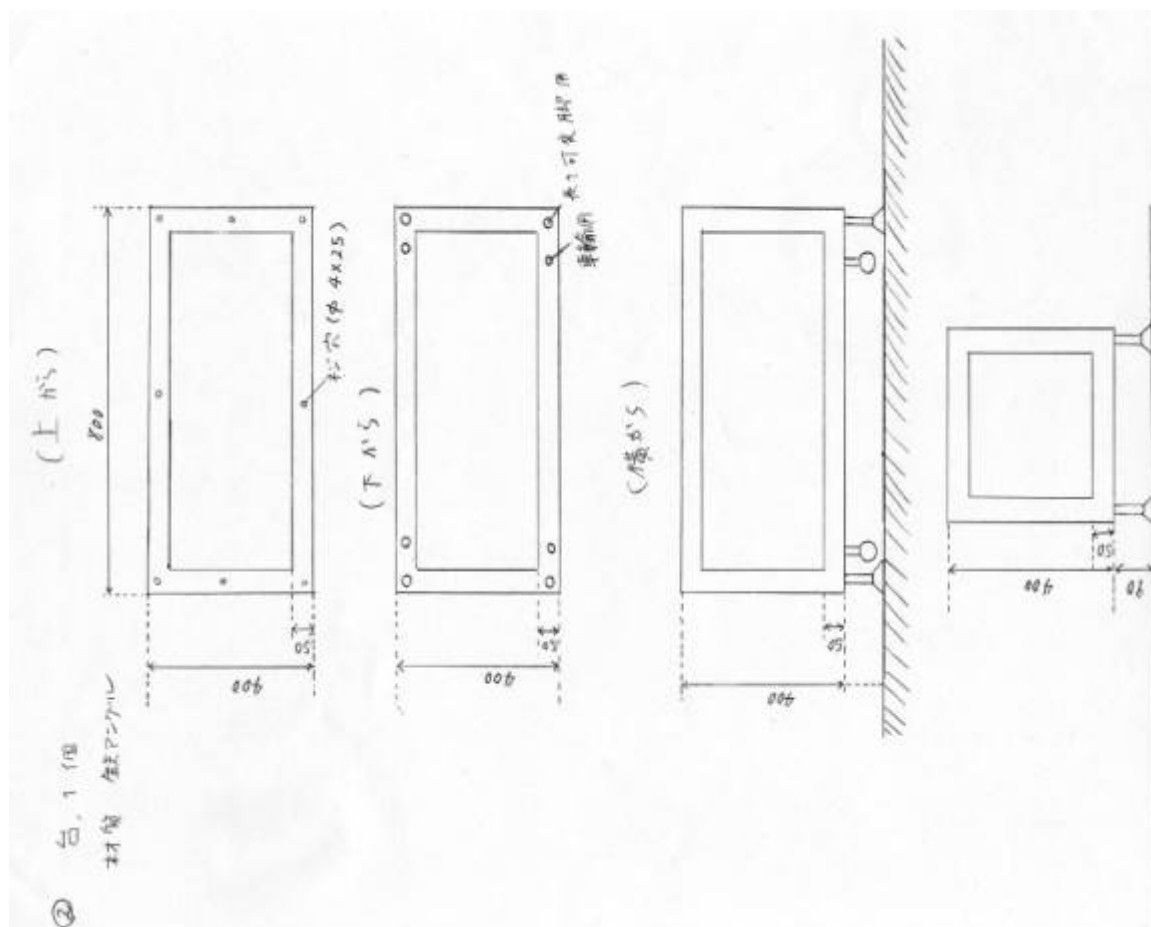


図 2.1a レーザー蒸発法装置全体の設計図 (止め金具を除く)



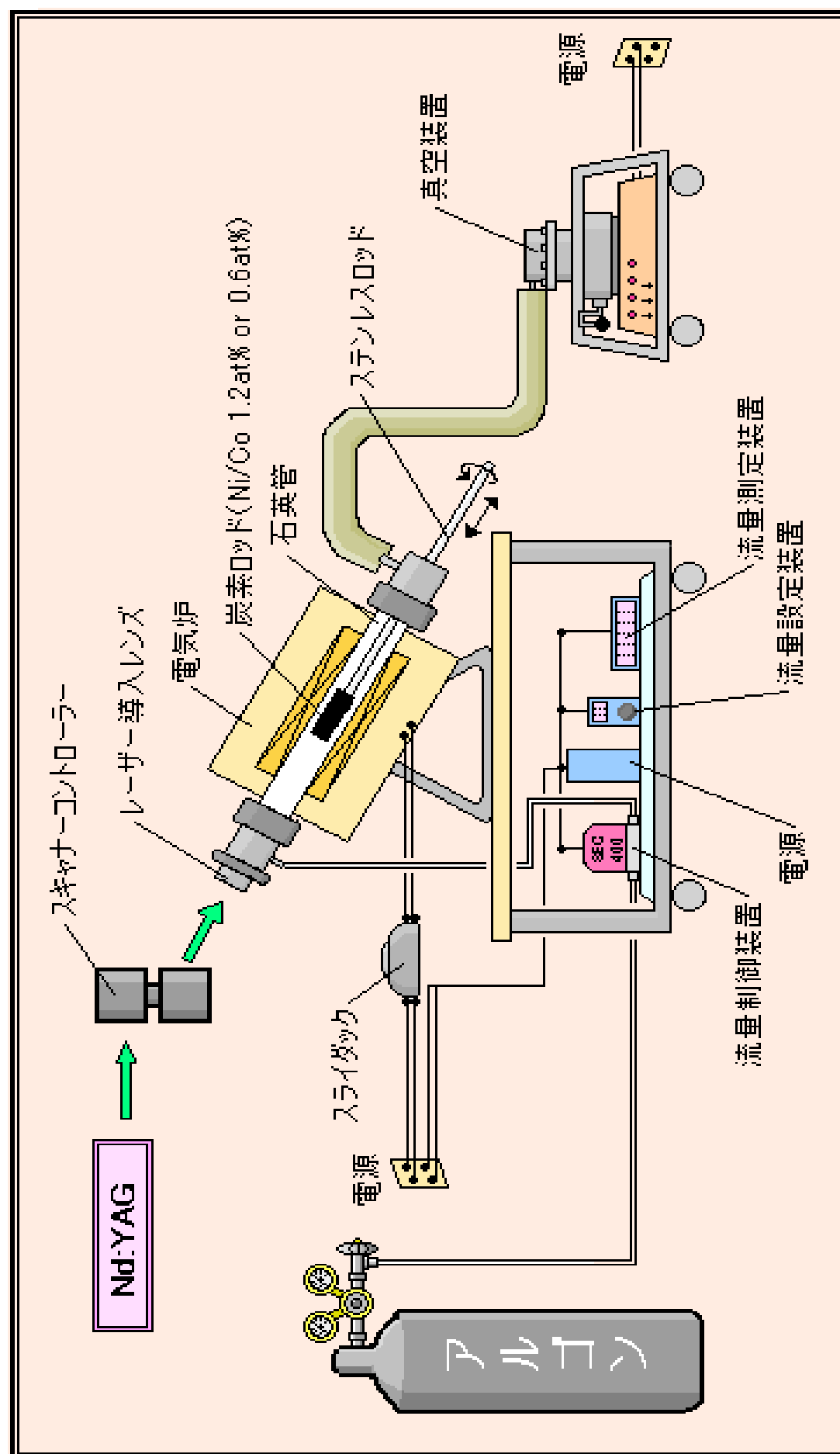


図 2.2 レーザー蒸発法装置全体図

電気炉	設定温度 1100°C (100 V)
レーザー導入レンズ	焦点距離 18 cm
炭素ロッド	レンズ焦点距離が炉心でないため、温度上昇中はロッドを炉心に置き、レーザー照射時に焦点位置まで上げる。
真空装置	研究室にある真空計では、500 Torr が測定できないため、真空装置のレバーをわずかに開けるようにして使用した。
ステンレスロッド	炭素ロッドも位置を調節するのと、固定するために使用した。 また、※ <u>途中にシリコン基板を固定した</u> 。
Nd:YAG	波長は 266 nm を用いたので、1064 nm に比べて炭素剥離量が少ないので、4 時間照射することにした。
ガス流量計	管内のガスフローレートを調節するのに使用。
スライダック	電気炉に送る電圧を調節するのに使用。

※ 炭素の堆積地点を温度の違う幾つかの場所に堆積させて、違いを見るために行ったが実際に炭素を剥離させてみた結果、シリコン基板には堆積せず。石英管の壁に堆積していた。

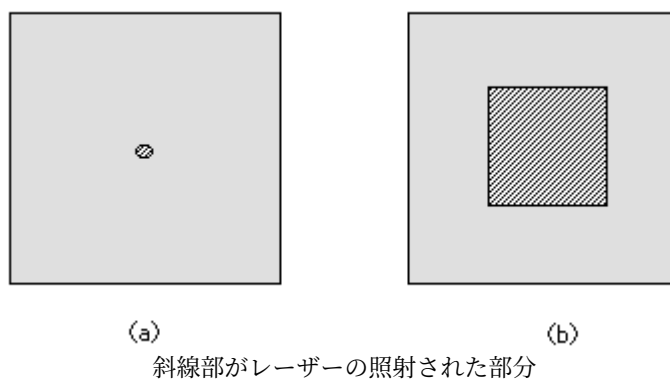


図 2.3 (a) はレーザーを一点集中させたのに対し (b) はある程度面積をもたせて照射したもの

§3 測定装置

3.1 透過型電子顕微鏡

作製したサンプルは透過電子顕微鏡（Transmission Electron Microscope、TEM）を用いて評価を行った。TEMとは簡単に説明すると、大きな電圧（～200 kV）で電子を試料にたたき込み、試料の内部を素通りしてきた電子の影絵を観察し、試料の中に何があるのかを調べる装置である。ここではTEMの構造、明視野像・暗視野像、そして、電子線回折像について説明を載せる。

3.2 透過型電子顕微鏡の構造

電子顕微鏡における情報伝達の媒体は電子ビームである。電子銃より放出された電子ビームは、試料室を通貨（一部は散乱）した後に電子レンズで拡大され、最終的にスクリーン上に像を結ぶ。電子顕微鏡から検鏡試料に関する正しい情報を得るためには、このような鏡体内にける電子ビームの伝播をきめ細かく制御しなくてはならない。

高速の電子が固体物質に衝突するとき、種々の相互作用が生じ、二次的な電子ならびに電磁波が発生する（図 3.1）。物体が非常に薄い場合には大部分の電子は何も起こさず通り抜ける（透過電子）が、一部の電子は散乱される（散乱電子）。散乱にはエネルギーを全く失わない場合（弾性散乱）と、エネルギーの一部を失う場合（非弾性散乱）とがある。TEMでは通常、透過電子、弾性散乱電子あるいはそれらの干渉が拡大されて像が結ばれる。さらに、物体の厚みによらず、入射側に生じる相互作用の産物としては（図 3.1 参照）、入射電子の衝突により物体からはじき出される電子（二次電子）、後方に散乱される電子（反射電子）、特性 X 線、オージェ電子、燐光（カソードルミネッセンス）などがあげられる。また、一部の電子はアースへ流れる（吸収電子）。このような電子あるいは電磁波の波長およびエネルギーは試料物体に特有なものであるから、これを検出し分析するならば、電子が照射された領域内の原子配列、組成、電子状態などを知ることができる。

TEMの基本的な構成要素は1950年代前半までに次のように整備された。高圧電源、電子銃、収束レンズ、資料室、結像レンズ、像観察・記録部、および、真空排気系という構成となっている（図 3.2）。性能は全体的に年々向上しているが、図 3.2にあるように基本的な構成には本質的には変化がない。

3.3 結像系

i) 観察モード 図 3.3 (a) は TEM 像の結像に際して電子波の経路を示す。試料を通過した電子および試料で散乱された電子は最初是对物レンズで、次いで中間および投影レンズで拡大され、最終的に蛍光板上に像として映し出される。

各レンズの入射電子に対する屈折作用は、幾何光学的には光学凸レンズのそれとほぼ同じである。ひとつの電子レンズの倍率はたかだか 100 倍であるら、TEM 像の高い倍率を得るためには、レンズを多段で使用する。図 3.3a において、中間レンズ物面は対物レンズの像面に、さらに、投影レンズの物面は中間レンズの像面に一致するようにフォーカスを合わせる。このようにして、最終像の倍率は最高百万倍以上に達する。

ii) 回折像モード 図 3.3a において、対物レンズの後方焦点面には常に電子回折像が生じている。したがって、この面が中間レンズの物面になるようにフォーカスを合わせるならば、最終スクリーン上に回折現象が生じる（図 3.3b）。このとき、対物レンズの像面に絞りを挿入して、視野を限定するならば、試料のねらった領域からの回折像（制限視野回折像、Selected-Area Diffraction Pattern, SAD 像）を得ることになる。

制限視野回折像と回折像は必ずしも完全には対応しないことに注意しなければならない。対物レンズの球面収差のために、制限された視野以外の領域からの回折波が回り込むからである。回り込み量は回折角およびフォーカスのずれに依存するが、例えば 200 kV TEM での対応させ得る最小の制限視野の大きさは、フォーカスを丁寧に合わせた場合でもサブ $\mu\text{m}\phi$ 程度である。この値は科し区電圧の上昇とともに小さくなる（1MV TEM の場合数百 $\text{\AA}\phi$ ）。

iii) 磁界レンズの作用 図 3.4 は磁界方電子レンズの断面図である。細かい銅線がコイル状に巻かれている。コイルは純鉄（磁気ヨーク）で被覆されているが、ポールピースの部分で口が開いた形になっている。コイルに通電すると磁界が発生する。ポールピースは円筒形で、上下の二つの部分（極）からできている。ヨークからポールピースに流れ込んだ磁束は上極と下極との間の空間部（ギャップ）から真空中にしみ出す。

電子ビームがこの磁界の中に入ると、フレミングの左手の法則に従う力を受けて回転、さらに屈折する。屈折の大きさ、方向は磁界ないの場所により異なり、一見複雑であるが、全体的には明確な規則がある。すなわち、光軸に平行に入射したビームは、磁界を通過した後にある一点（後方焦点 O）に集束する。したがって、像の回転を除けば、これは光学凸レンズと同じレンズ作用であると見なすことができる。すなわち、試料とレンズとの間の距離を a 、レンズと像の間の距離を b 、レンズの焦点距離を f とすれば次式が成り立つ。

$$\frac{1}{a} + \frac{1}{b} = \frac{1}{f} \quad (1.1)$$

これより、倍率 M は次のようになる。

$$M = \frac{b}{a} \approx \frac{b}{f} = \frac{a}{a-f} \quad (1.2)$$

したがって、高倍率を達成するためには焦点距離を小さくすること、および、試料をレンズの前方焦点に近づけること（ $a \rightarrow f$ ）が有効であるといえる。

3.4 明視野像・暗視野像

図 3.5 に対物レンズ近傍の電子線経路を示す。電子線経路は基本的に光学凸レンズの場合と同様に考えることができる。試料へ入射した電子線の大部分は、試料を通り抜けた後、図に示した経路にし従って像面に到達する。対物レンズの後方で一度収束するまでの距離が対物レンズの焦点距離 f であり、通常数 nm に設定されている。試料が結晶の場合には、一部の電子線は一定の方向に散乱される（ブラッグ反射）。これら回折波の透過波同様に対物レンズによいって収束される。一般に、ブラッグ回折を生じる面は複数存在するので、透過波を中心として対照的な位置関係にある点配列が対物レンズの後方商店面に生じることになる。これが電子線回折像の原形である（図 3.3 参照）。回折像は電子線照射領域の結晶学的情報を含んでおり、電顕像と同様に重要である。

上述したように、試料が結晶の場合、試料を通過した電子線は、透過波と回折波に分かれるが、これらを上手に選択して結像することで意味のあるコントラストを有する像を得ることができる。試料ないにおける回折条件を反映したコントラストを回折コントラストと呼ぶ。

図 3.5 の後焦点面上には対物絞りが設置されている。これは大きさの異なる小さい孔がいくつかあいている金属薄版であり、観察者はそれを後焦点面上で移動させ、透過波あるいは回折波（場合によっては両方）を任意に選択して結像に用いることができる。対物絞りに透過波のみを通して結像させた像を明視野像と呼ぶ（図 3.6a）。明視野像では試料の存在しない部分は明るく結像される。ちなみに、対物絞りを全く挿入せずに結像した場合、多数の回折波も同時に結像に寄与するため像のコントラストは弱くなるすなわち、対物絞りにより像のコントラストを増強することができる。

一方、対物絞りを移動させて、ひとつの回折波のみを入れて結像させたものは、暗視野像と呼ばれる（図 3.6b）。この場合には、ある特定の回折面からの情報をもとに結像されるので、観察像にはその回折波がもっている情報が含まれていることになる。この場合には明視野像とは異なり、試料の存在しない部分は回折波がないため暗く見える。

3.5 制限視野回折像

i) 制限視野電子回折法とは 電子顕微鏡の制限視野絞りをを使って電子顕微鏡像の調べたい部分を選んで、その場所の結晶学的情報を得ようとする方法である。結晶学的

情報とは何かというと、第一に結晶の基本的な性質である格子定数や格子の型を知って、観察している物質が何であることを決定することである。第二には結晶の不完全さを知ることである。単位胞が周期的に並んでいれば、そこから得られる回折斑点は鋭い点として観察される。しかし、格子の並び方に何らかの不完全性があると回折斑点は鋭い点でなくなったり、異なる回折斑点が現れたりする。格子の不完全の例として、積層欠陥、転位、析出物、双晶、そして、偏重構造などである。

ii) 電子回折像 TEMで試料の透過像を観察するとき、対物レンズの後焦点面に試料の回折図形ができてゐる(図 3.5 参照)。対物レンズは、試料から出てきた回折波のうち角度が同じもの(ブラッグ反射)を後焦点面で一点に集める作用をするので、X線などのようにレンズを使わない回折像よりもはるかに強度の強いシャープな回折図形を得ることができる。もし試料が結晶のような周期的配列をもつものであれば、その周期性に対応してとびとびの方向にのみ回折波が現れるので、回折図形は回折斑点(スポット)が規則正しく並んだものになる(図 3.7a)。試料が方位の異なる非常に小さな結晶の集合体(多結晶)のときには、入射方位の異なる回折図形が重なりあってリング状の回折図形が形成されることになる(図 3.7b)。もし試料がまったく周期性のないランダムな原子配列でできていれば、明瞭なスポットやリングは現れず、ぼんやりとしたハローになる(図 3.7c)。

iii) ブラッグ反射 図 3.8 は電子回折像の形成の幾何学を画いたものである。O 点に向かって入射した電子ビームは、原子で散乱される。原子がつくる格子面(hkl)の間隔を d_{hkl} とすれば、角度 2θ の方向に散乱される電子ビームは位相がそろうために強められ、回折点が生じる。電子波の波長を λ とすれば、次の関係式が成り立つ。

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (1.3)$$

ここで、 n は正の整数を表す。電子回折像の中心点 O より回折点 P までの距離をここで n は正の整数を表す。電子回折像の中心 O より回折点 P まで距離を R 、試料と写真フィルム間距離(カメラ距離と呼ぶ)を L とすれば、 θ は実際には非常に小さいものとして、

$$L \cdot \lambda = d \cdot R \quad (1.4)$$

ここで、 R は電子回折像の写真を現像して、実際に目で測定する。

iv) 結晶構造因子 結晶の単位胞から散乱される電子回折波の振幅は次の関数に比例する。

$$F_{hkl}(\theta) = \sum_j f_j(\theta) \exp(-2\pi i \vec{g} \cdot \vec{r}_j) \quad (1.5)$$

ここで、 $\vec{r}_j$ は結晶の単位胞内の原子の位置を、 $f_j(\theta)$ は j 番目の原子が電子を散乱する強さ（散乱因子）を、 $\vec{g}$ は散乱角に関するベクトル（次項で述べる逆格子ベクトルに相当する）を表す。関数 F は結晶構造に依存する値をもつので、結晶構造因子あるいは単に構造因子と呼ばれる。ブラッグ反射点の強度 $|F_{hkl}(\theta)|^2$ に比例する。

v) 逆格子 逆格子と元の格子（実格子）の間には次の関係がある：結晶の x 、 y 、 z 軸上の基本ベクトル $\vec{a}$ 、 $\vec{b}$ 、 $\vec{c}$ 、逆格子の基本ベクトル $\vec{a}^*$ 、 $\vec{b}^*$ 、 $\vec{c}^*$ とすれば、

$$\vec{a} \cdot \vec{a}^* = \vec{b} \cdot \vec{b}^* = \vec{c} \cdot \vec{c}^* = 1$$

$$\vec{a} \cdot \vec{b}^* = \vec{b} \cdot \vec{c}^* = \vec{c} \cdot \vec{a}^* = \dots = 0 \quad (1.6)$$

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})}, \quad \vec{b}^* = \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{b} \cdot (\vec{c} \times \vec{a})}, \quad \vec{c}^* = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{c} \cdot (\vec{a} \times \vec{b})} \quad (1.7a)$$

である。ここで、式 (1.7a) の書く分母は結晶の単位胞の体積 V に等しい、すなわち、

$$V = \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c}) = \vec{b} \cdot (\vec{c} \times \vec{a}) = \vec{c} \cdot (\vec{a} \times \vec{b}) \quad (1.7b)$$

$\vec{a}$ 、 $\vec{b}$ 、 $\vec{c}$ 、と $\vec{a}^*$ 、 $\vec{b}^*$ 、 $\vec{c}^*$ の関係は図 3.9（単斜晶系の場合）のようである。上述の $\vec{g}$ は逆格子内のベクトルであり、一般に次式で表される。

$$\vec{g} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad (1.8)$$

ここで、 h 、 k 、 l は逆格子における任意の点の座標を表す。

vi) エバルト球 強い回折が生じるのは、回折ベクトル $\vec{u}$ が逆格子ベクトル $\vec{g}$ に一致する（ラウエ条件）ときである（図 3.10）。まず逆格子の原点 O を決め次に $\overrightarrow{OG} = \vec{g}$ になるように逆格子点 G をとる。さらに、 $\overrightarrow{OG}$ の二等線分上の点 C を中心としては半径が $1/\lambda$ の大きさの円を描く。 $\overrightarrow{CO} = \vec{k}$ 、 $\overrightarrow{CG} = \vec{k}'$ とすれば、 $\vec{u} = \vec{k}' - \vec{k} = \vec{g}$ となり、ラウエ条件が満たされていることがわかる。本図より上述のブラッグ条件を導くこともできる。ラウエ条件とブラッグ条件は物理的には同じ意味をもつ。

vii) 消滅則 単位胞内の原子 j の座標を u_j, v_j, w_j とすれば、式 (1.5) より、

$$F_{hkl}(g) = \sum_j f_j(g) \exp\{-2\pi i(hu_j + kv_j + lw_j)\} \quad (1.9)$$

$$\vec{g} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$$

$$\vec{r}_j = u_j\vec{a} + v_j\vec{b} + w_j\vec{c} \quad \dots \quad u_j, v_j, w_j < 1$$

となる。例えば体心立方格子で考えると、基本構造の原子の位置は $\vec{r}_1 = (0,0,0)$ と

$\vec{r}_2 = \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ であるので、これを式 (1.9) に代入すると、

$$F_{hkl}(g) = f[1 + \exp\{-i\pi(h+k+l)\}] = \begin{cases} 0, & h+k+l \text{ odd} \\ 2f, & h+k+l \text{ even} \end{cases} \quad (2.0)$$

となり、 $h+k+l$ が偶数のときに回折スポットが現れる。したがって、この格子は一定の規則性をもって消滅する回折スポットを示す。

viii) 物質の同定 電子回折像を解析することにより、試料物質が何であるかを知ること、すなわち、物質を同定することができる。このために一般に行われるのは、電子回折像より求めた格子面間隔を既知の物質のそれと照らし合わせる方法である。

電子回折による物質同定のための作業手順は図 3.11 による。①解析すべき物質の回折像を撮影する、②現像した写真に映ってあるスポットの中心点から、各ブラッグ反射点までの距離 R を測る、③式 (1.4) を用いて格子面間隔 d_{hkl} を算出する。このとき、各反射点の指数 hkl がわかっていなくてもよい、④得られた一連の d_{hkl} の値と予想される既知物質についての d_{hkl} を比較する。両者が一致するならば、試料はその既知物質あるいは類縁物質（構成元素は異なる、あるいは、組成は少し異なるが、結晶構造は基本的に同じである物質）であると同定できる。既知物質の d_{hkl} の値のリストとしては JCPDS データカードを利用する。

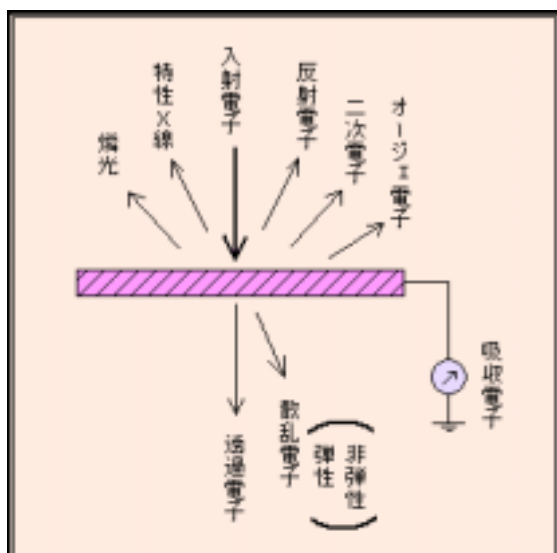


図 3.1 高速電子と固体の種々の相互作用

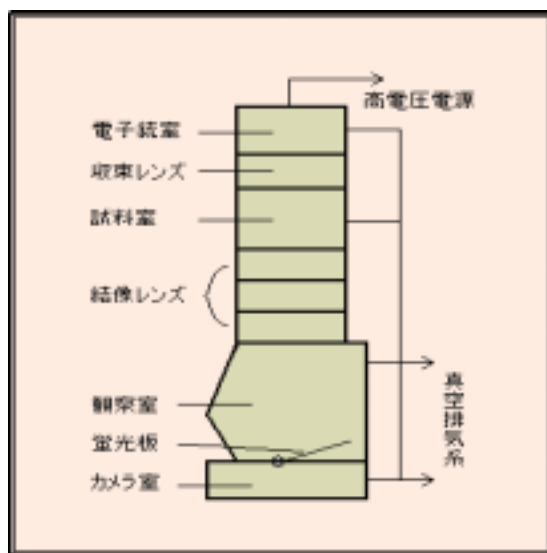


図 3.2 TEM の基本構造

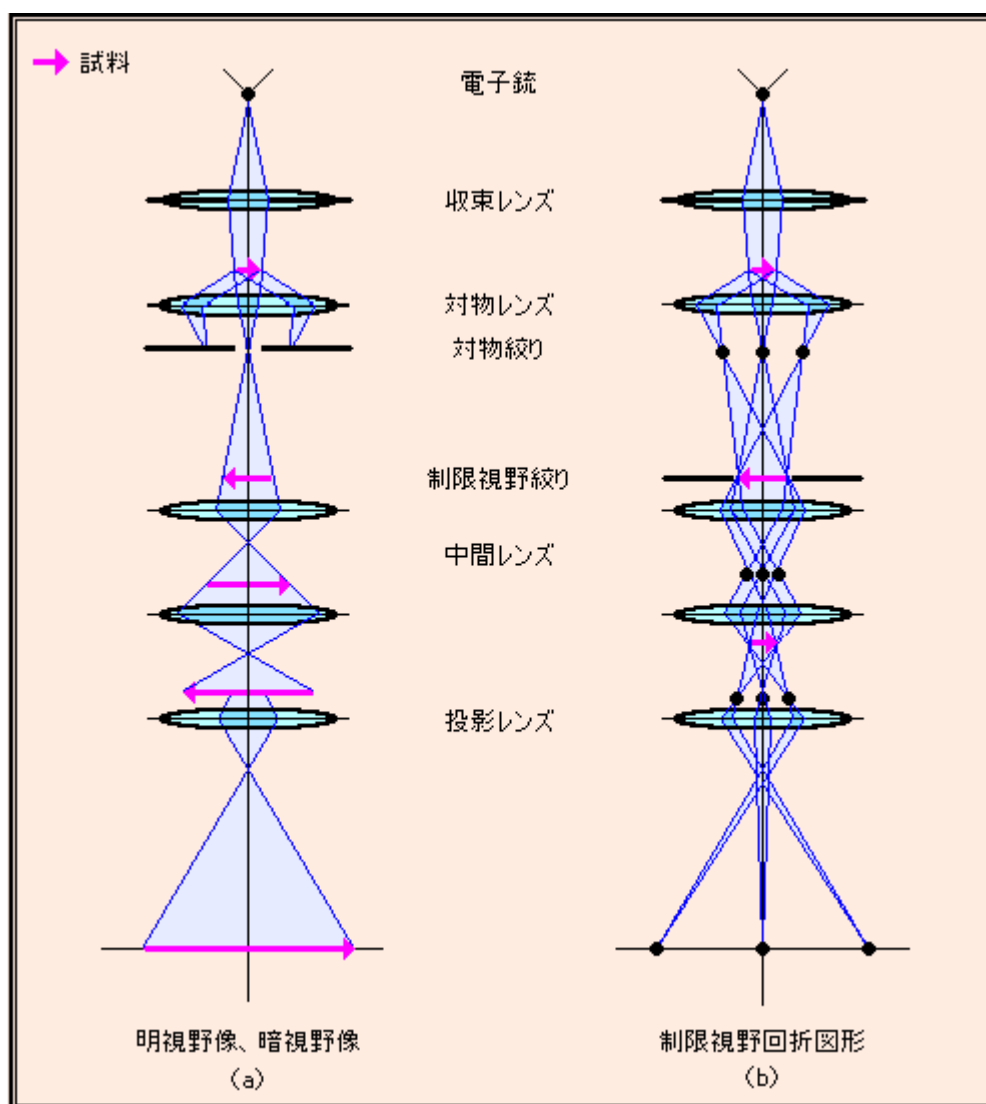


図 3.3 (a) 明視野・暗視野と (b) 制限視野回折図形の電子の光路

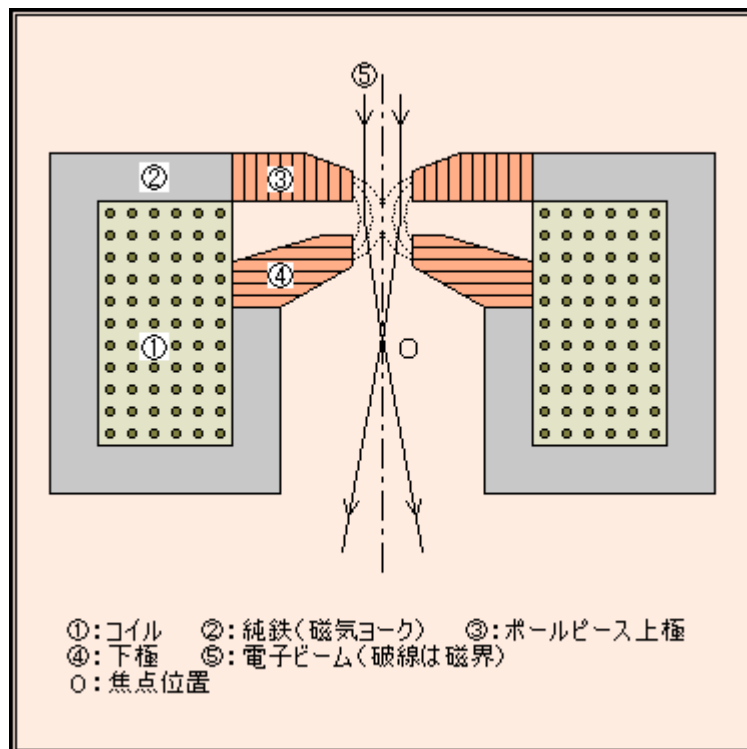


図 3.4 磁界方電子レンズの断面

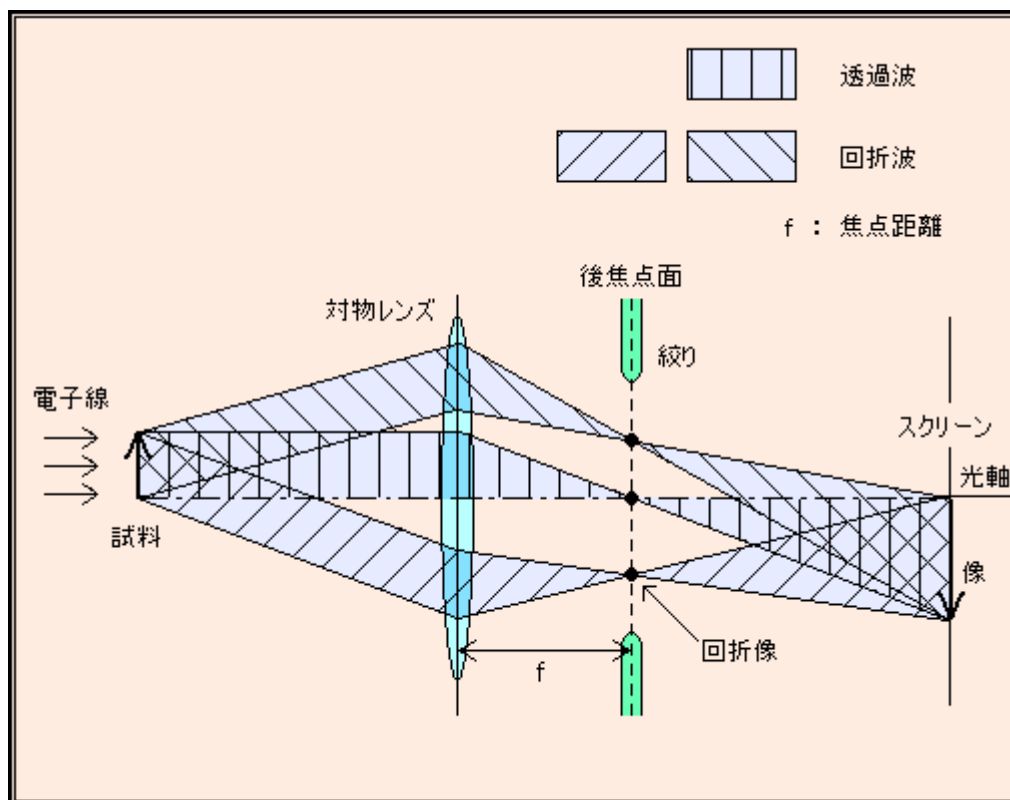


図 3.5 対物レンズ近傍の電子線経路

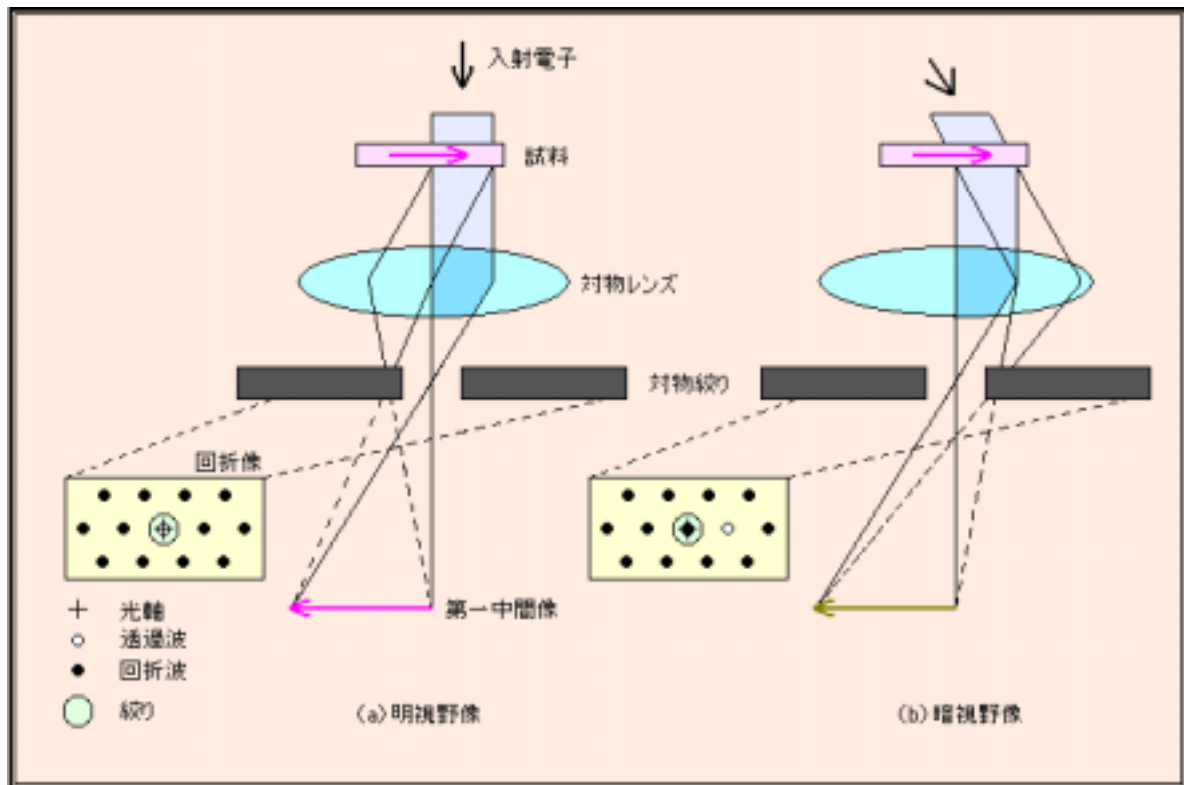


図 3.6 明視野と暗視野での電子線路

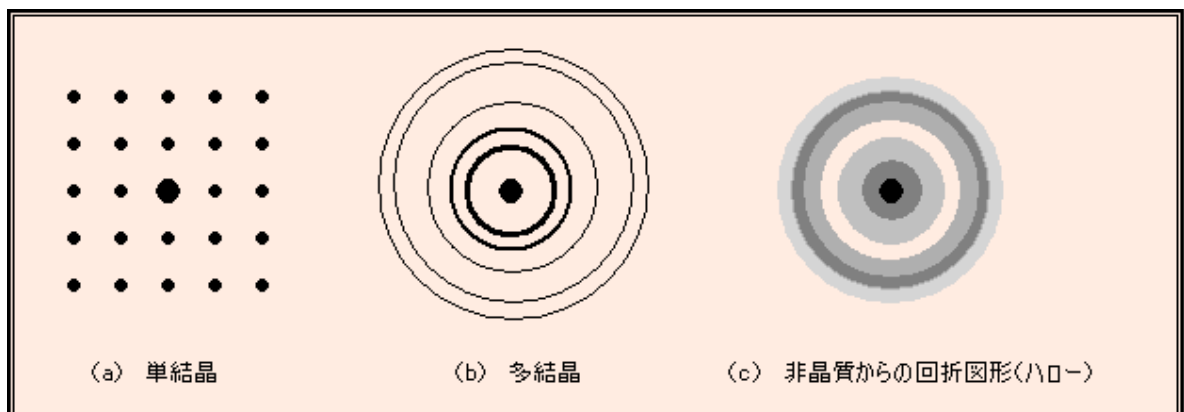


図 3.7 試料の構造の違いによる対物レンズの後焦点面の回折図形

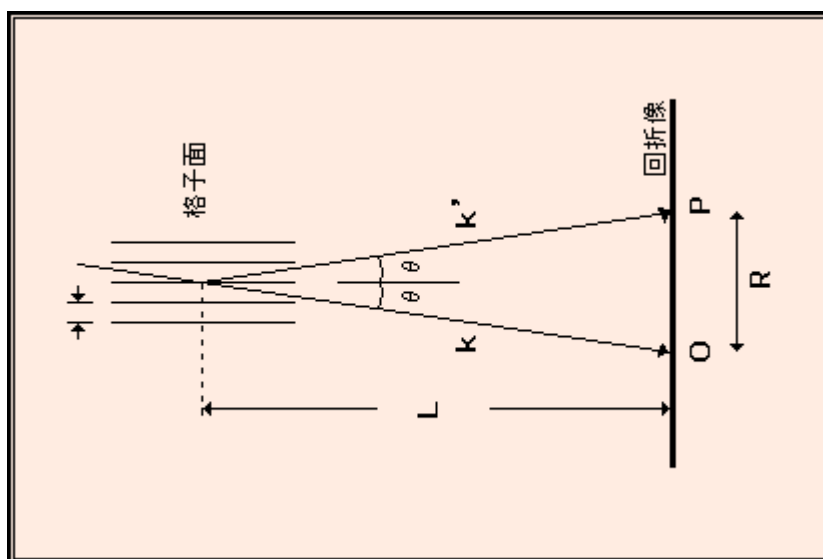


図 3.8 ブラッグ反射

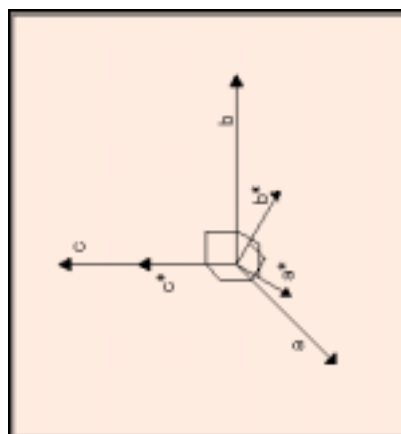


図 3.9 基本並進ベクトルと逆格子ベクトルの関係

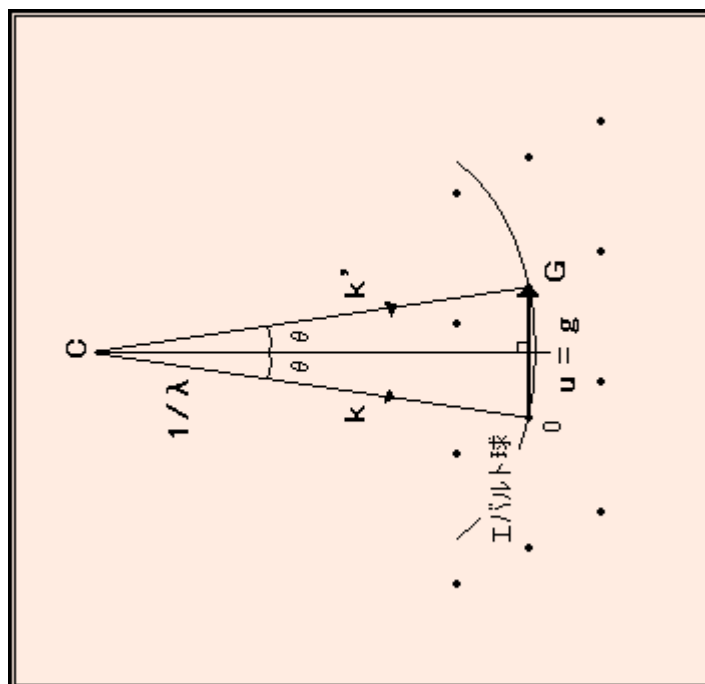


図 3.10 ラウエ条件

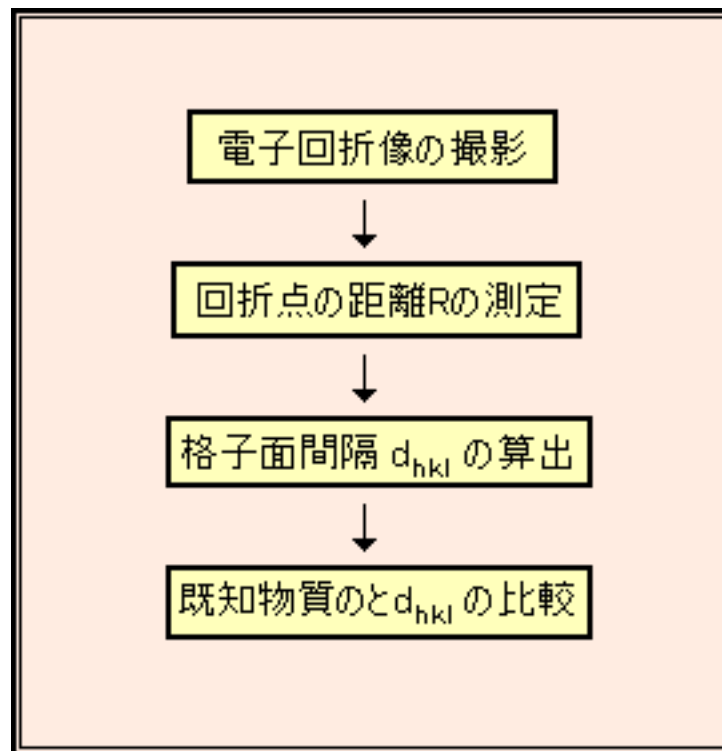


図 3.11 電子回折像の解析手順

§4 実験内容

4.1 概要

実験の流れとしてはまず、レーザー装置←→電気炉←→真空装置を繋ぐ接合部の設計から始め、そして、装置を起動させサンプル作製にとりかかった。次に作製したサンプルをTEMを使って1つずつ観察を行っていった。また、特に興味深いものについてはEDX、SEMを使ってさらに解析を行った。大まかな実験の流れを以下に簡単にまとめておく。

- ① 装置改良のために設計図から作製
- ② 炭素ロッドを石英管（内径 25mm）に入るように削る
- ③ レーザーの光軸調節
- ④ 装置を起動し、条件を変えサンプルを 5 種類作製
- ⑤ 1つのサンプルにつき 3箇所 の煤を採取し、TEM サンプルを作製
- ⑥ TEM 観察（TEM の解像度では観察が困難なサンプルについて SEM 観察）
- ⑦ 特徴的なサンプルについて EDX

4.2 ターゲット

本研究の結果の元となるターゲットには、炭素棒に触媒金属として Ni/Co を 0.6at%と 1.2at%練りこんだものを用意した。ターゲットの作製を依頼した先は（株）東洋炭素である。

4.3 サンプル作製

2.1 節で紹介したレーザー蒸発法装置を用いてサンプルの作製を行う手順の細かい部分を以下に述べる。

実験を行うときの電気炉の温度は、この装置の限界温度の 1100℃であり、Nd:YAG レーザーの出力は波長 266nm（80mJ）である。電気炉には内径 25mm、長さ 1500mm の石英管を挿し、石英管中にターゲットとなる炭素ロッド（16mm×16mm×150mm）をステンレスロッドに固定し炉心に置く（炭素ロッドには直径 8mm の穴をドリルでつくっておく）。このステンレスロッドは回転と抜き挿しが可能である。そして、電気炉の温度を 1100℃まで上昇させる。ここで、Nd:YAG レーザーと炭素ロッドの間にあるレーザー導入レンズの焦点距離は 180mm であり、炉心からレンズまで 250mm あるので、温度上昇後炉心からレンズ方向に 70mm ステンレスロッドを使用しずらす。この位置での温度は 1050℃～1090℃の範囲内である（5.1 参照）。あらかじめ、外側に出ているステンレスロッドと電気炉の外側カバーに目印をして炭素ロッド移動作業を行う。

次に、真空装置を起動させ管内の空気を排除する。このとき真空を引くために、手動のバルブを回すが、音を聞きながらわずかに真空に引く音が聞こえたら、そこでバルブを回すのをやめる。

その後 Ar ガスを流し込む。Ar ガスは流量制限装置を通り、流量設定装置で設定した流量で流れてくる。これまでの準備が整ったら、Nd:YAG レーザーを起動させ照射を行う。レーザーは時間が経過するにつれて強度が弱くなっていくので、一定時間毎に調節する必要がある。調節つまみはレーザー装置にレーザー照射口のすぐ上についてある青色のつまみで調節をする。

サンプルの作製は条件を変え 5 つ作製し、それぞれ A、B、C、D、E とする（表 4.1）。また、1 つのサンプルにつき、①石英管の前、②石英管の後ろ、そして、③炭素ロッドのレーザーの当たった場所に堆積した煤を採取した。ここで、カーボンナノチューブの作製に必要な圧力である 500Torr は、流量単位で約 50sccm に相当するが、引き手である真空装置には手動のバルブしか装備されていないため、50sccm では圧力不足の可能性を危惧して、その倍の流量で行った。また、その倍の後もさらに流量を増やしているのも同じ理由である。

本装置ではスキャナーコントローラーでレーザーの照射位置を設定しているが、サンプル A、B の作製時には故障していたのでレーザーは一点集中させ、サンプル C、D、E の作製時にはある程度の面積をもたせて照射した（図 2.3 参照）。

固定条件	
Nd:YAG	波長 266 nm (80 mJ)
照射時間	4 時間
温度	1100°C (炉心温度)
ガス	アルゴン
変更した条件	
流量	100 と 200 と 300sccm
炭素ロッド	金属触媒を 0.6 at% と 1.2at% 練り込んだもの
サンプル	
A	流量 100 sccm で金属触媒濃度 1.2at%
B	流量 200 sccm で金属触媒濃度 1.2at%
C	流量 100 sccm で金属触媒濃度 0.6at%
D	流量 200 sccm で金属触媒濃度 0.6at%
E	流量 300 sccm で金属触媒濃度 0.6at%

表 4.1 サンプル作製の条件

作製したサンプルの各場所で採取した煤（①石英管の前、②石英管の後ろ、③炭素ロッドのレーザー照射場所）は、銅メッシュ（直径 1mm 程度で、穴の開いた銅基板に炭素の膜でメッシュをつくっている）にのせておく。これを TEM サンプルとして、TEM 観察のために使用する。

また結果で述べるが、特に特徴的であったサンプル（金属触媒濃度 0.6at%-ガス流量 200sccm の②で採取した煤）については、SEM で観察を行うために、電気伝導性の有る両面テープに煤を落として SEM サンプルを作製した。

4.4 サンプル評価

サンプルの評価は主に TEM を用いた。サンプル A、B、C、D、E についてはすべて TEM での観察を行っている。また、サンプル D の②のものについては EDX で元素分析と SEM（走査型電子顕微鏡）で観察を行った。サンプル D②の評価した手順を以下にまとめておく。

- ① TEM で観察するが、できたもの 1 つ 1 つは観察できるが、全体を記録として残すには TEM の解像度だと高倍率過ぎた
- ② SEM で観察し、全体像を結果として残す
- ③ もう一度 TEM 観察を行い、このとき金属触媒の行方が気になったので EDX で元素分析を行った

§5 結果と考察

ここでは TEM 像を主にのせる。図に添付してある BF は明視野、HR は高分解能像である。

§ 5-1 石英管内部の温度勾配

電気炉の温度測定は、ガス流量を 100sccm と 200sccm でガスを流し測定を行った。測定の手順は、スライダックの電圧を 100V に設定し、温度上昇が落ち着いたところで（このとき、温度上昇のために 8 時間使った）、熱電対を用いて 3 箇所温度を測定した。用いた熱電対の素材はアルミクロムである。

サンプル作製を行うときは、熱電対を挿入することができないので、スライダックで電圧を上げたところから 8 時間置いて実験を行うことにした。

以下に測定温度を記す（表 5.1）。100sccm と 200sccm での差はほとんど無かった。カッコ内は 200sccm での測定値である。

炉心	1090°C (1091°C)
炉心から 13 cm 離れた場所	1050°C (1048°C)
炉心から 23 cm 離れた場所	510°C (509°C)

表 5.1

レーザーを照射したあと剥離した炭素は、石英管が電気炉からすぐに出たところ（23 cm の位置）に堆積していた。また、石英管の前の方にも少量であるが同じく堆積していた。温度勾配の測定結果から、電気炉から出たとたんに急激に温度が低下するのでその結果から、煤の堆積する場所は石英管が電気炉からすぐに出たところというのも納得できる。

§ 5-2 サンプル A Ni/Co 1.2at% @100sccm

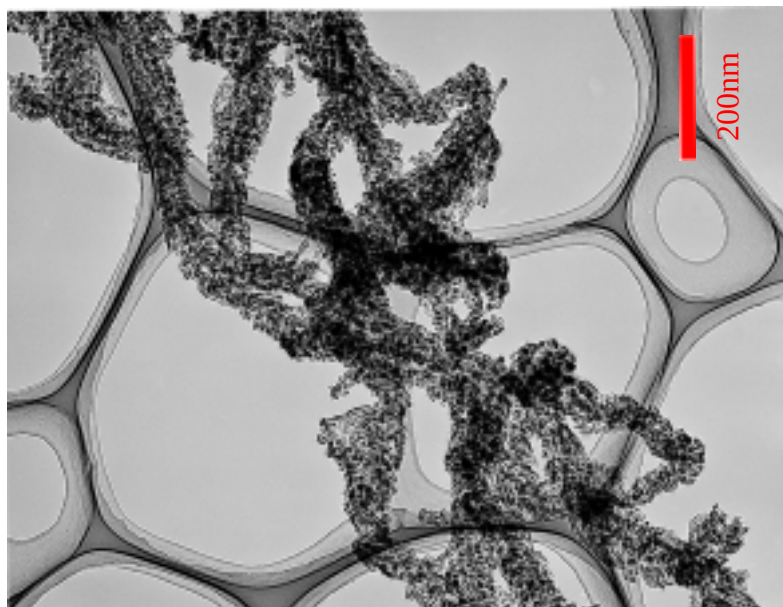
- ① 小さなアモルファスカーボンが連なって、紐のようになっていた（図 5.1a）。このような構造がどのようにしてできたかはわからない。しかし、グラファイトの層が紐のように連なっている集合体が見られたので（図 5.1b 後述）、その一部が熱処理によってアモルファスカーボンに変化したのではないかと推測する（石英管の前は電気炉を出るとすぐにレーザー導入レンズがあるのと、ガス流入口があるので、温度の高いところに煤は堆積している）。

この理由は、石英管の前は 1050°C の熱で保たれているためにそのように考えた。実際、アモルファスカーボンで囲まれた中にグラファイトの層が紐のようになって存在しているものも確認できたからである。その様子を図 5.1b に

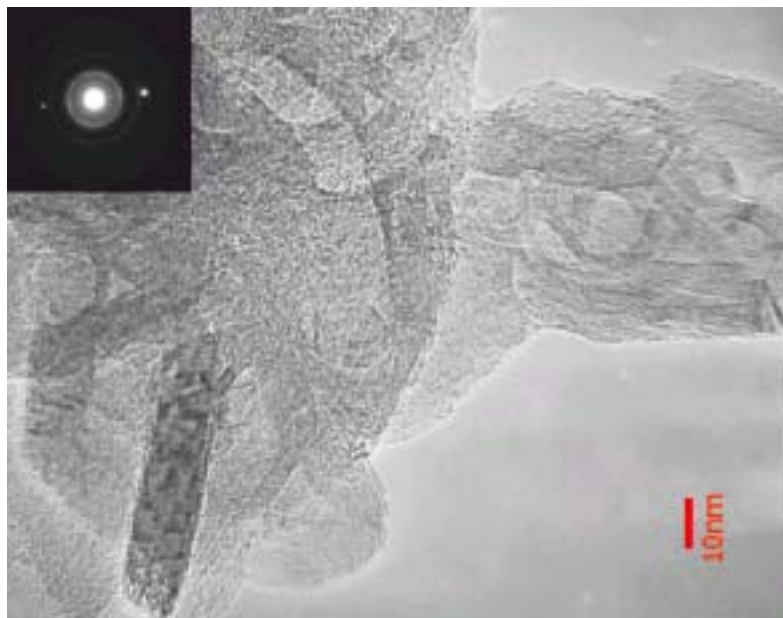
示す。枠で囲まれたところでグラファイトの層が連なっているのがわかる。また、外側はアモルファスカーボンでできている。

よく見られる構造としては、黒い粒とアモルファスカーボンの混合体であった(図 5.1c,d,e)。この黒い粒は Ni/Co の金属微粒子と考えられる（黒い粒については 5.5 の②を参照）。

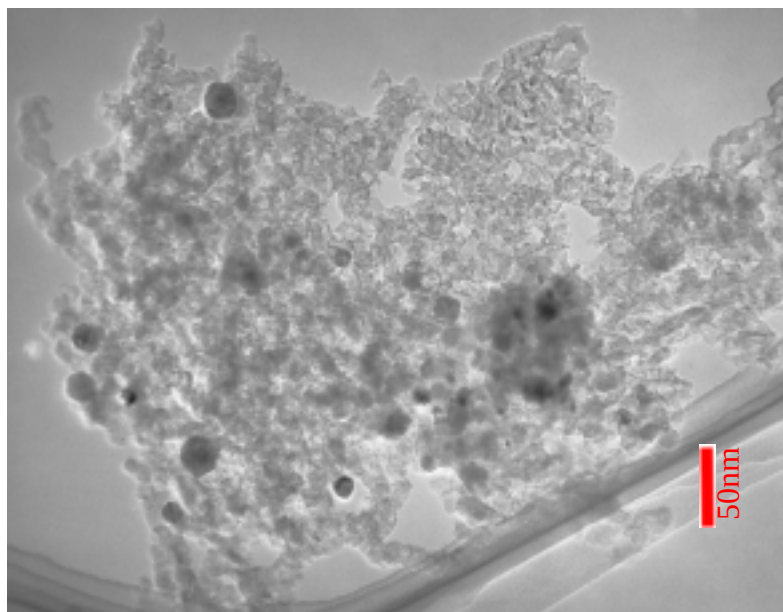
- ② 黒い粒 (Ni/Co) を含んだカーボンの塊がよく見られた。この塊の中から、単層ナノチューブとおもわれるものができており (図 5.1f,g) 直径は 7 nm 程度と大きいものであった。TEM 像の制限視野回折像にハローがあったので、このナノチューブの壁はアモルファスではないかと考えられる (図 5.1g 制限視野回折像から)。アモルファスになった理由としては、やはり、サンプル作製が終了した後、電源を落として放置していたので、石英管は熱いままの電気炉に差し込んだままであったので、熱処理によって変化したのではないかと考えた。しかし、石英管の前に堆積した煤とは温度が違い、ここの温度は温度勾配測定では 510°C (炉心温度 1050 時) である。実際にターゲット上ではナノチューブの集合体が確認できている (5.1③参照)。熱が関係ないとしたら、十分な圧力が得られていないと考えると、剥離して石英管の後ろに堆積した煤に関しては、真空装置でガスを多く引き過ぎて、ナノチューブが成長するときに十分な熱が保てていなかったのではないかと考える。そのためにナノチューブの壁質が不十分なままのものができてしまったと結論付けた。しかし、壁質がアモルファスなら、カーボンナノチューブを水素吸蔵材料として応用をするときは好都合かもしれない。というのは、水素はチューブとチューブの間に吸蔵して利用されようとしているので、壁の中に水素が入ればさらに吸蔵率が上がるのではないか。チューブ内に吸蔵できれば問題ないと思うが。
- ③ 針状結晶が確認され、ナノチューブと確認できるものは多層カーボンナノチューブを含め、単層ナノチューブの結晶が確認でき、直径は大きいもので 13 nm 程度であり、小さいもので 3nm 程度であった。炭素ロッドの温度は 1090°C に近い温度であるが、TEM 像を見る限りでは壁が壊れずに非常に質の良いチューブだと思われる。しかし、中にはチューブの構造が壊れてしまっていると思われるものも含まれていた (図 5.1h,i)。その他、よく見られるものはアモルファスカーボンであった。



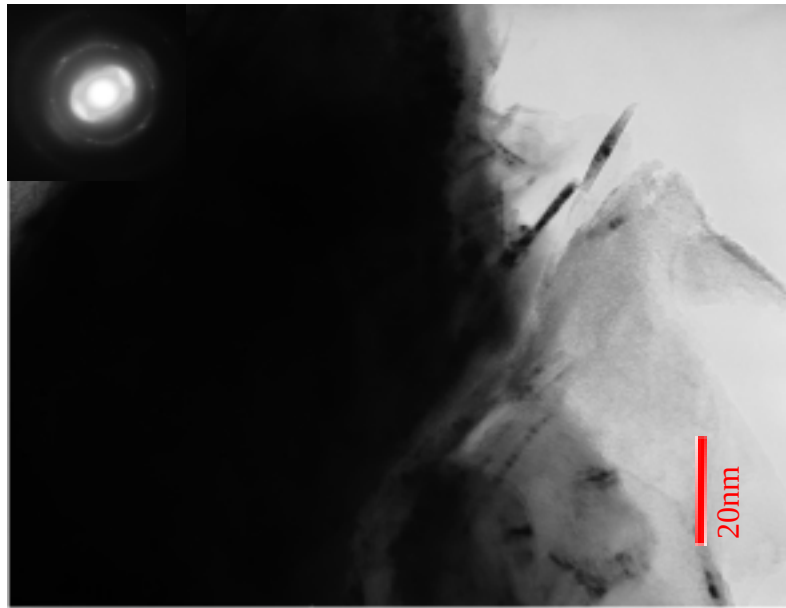
BF
 図 5.1a $\times 40\text{ k}$



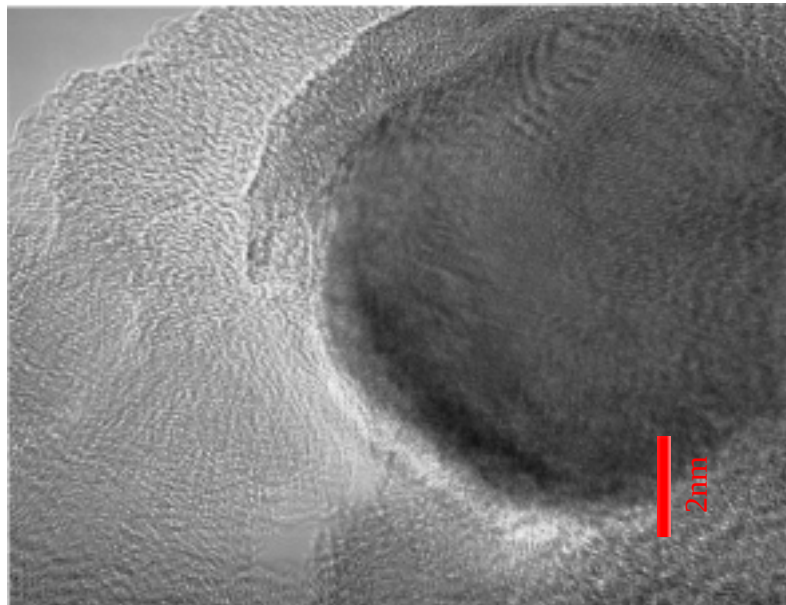
BF
 図 5.1b $\times 500\text{ k}$



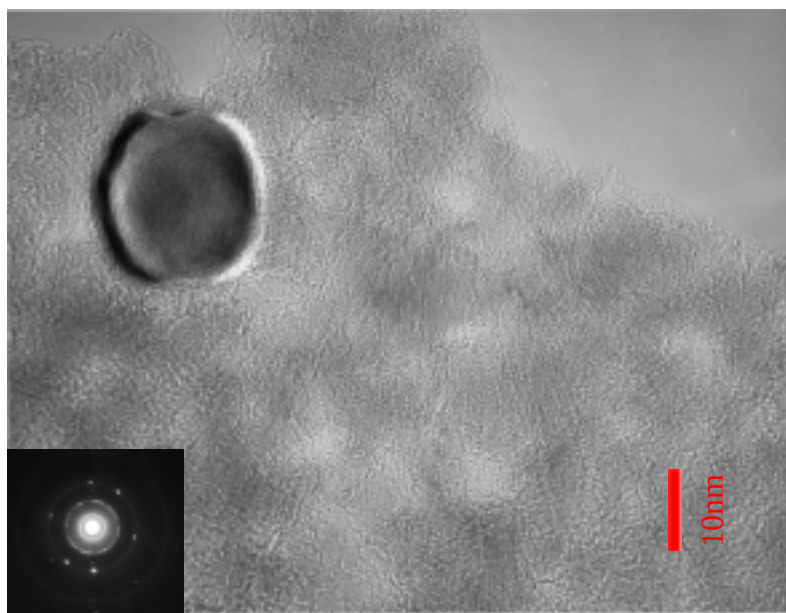
BF
 図 5.1c $\times 100\text{ k}$



BF
 図 5.1 f $\times 200k$



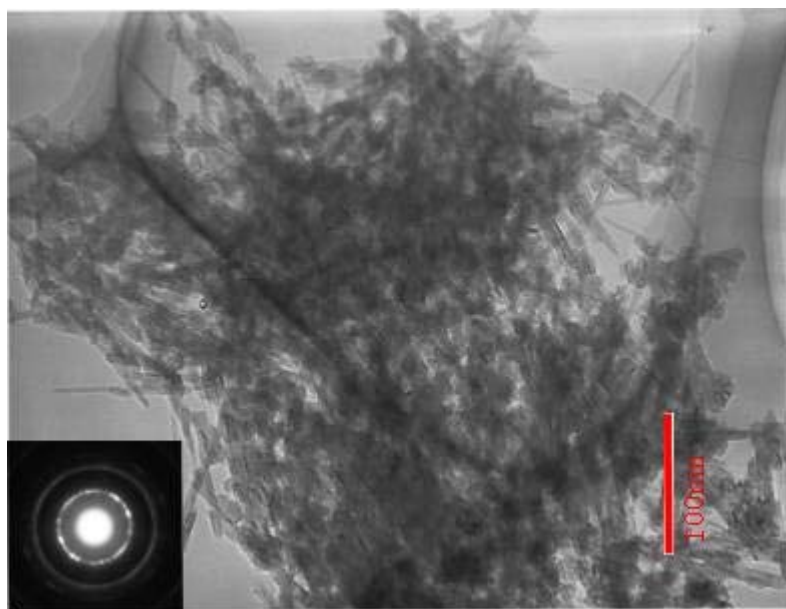
HR
 図 5.1 e $\times 1.2M$



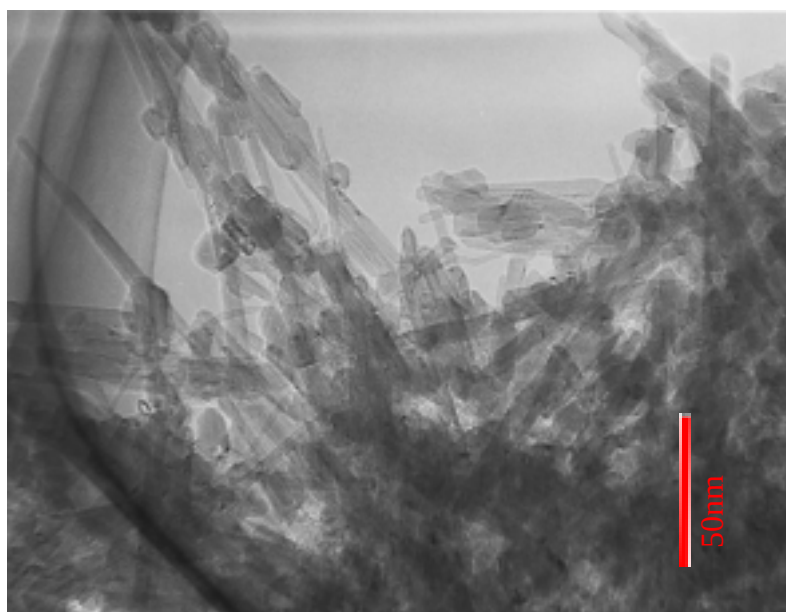
BF
 図 5.1 d $\times 500k$



BF
 図 5.1g ×500k



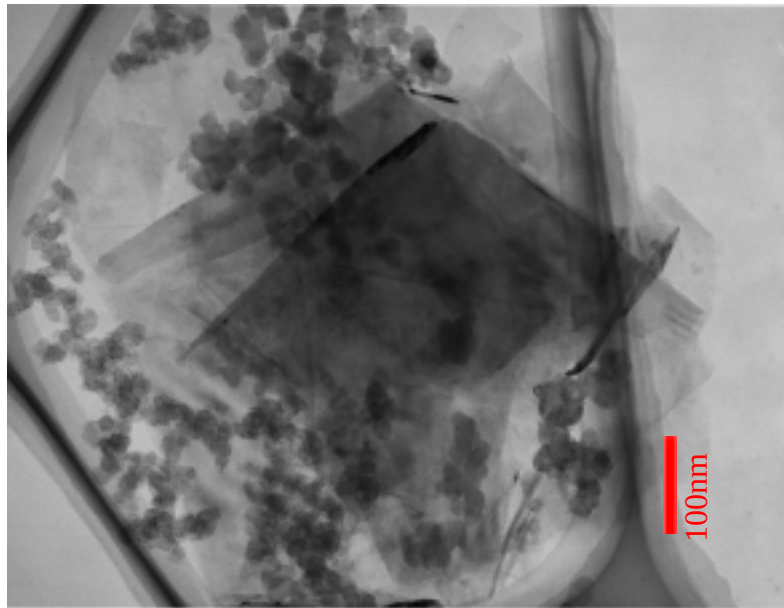
BF
 図 5.1h ×50k



BF
 図 5.1i ×100k

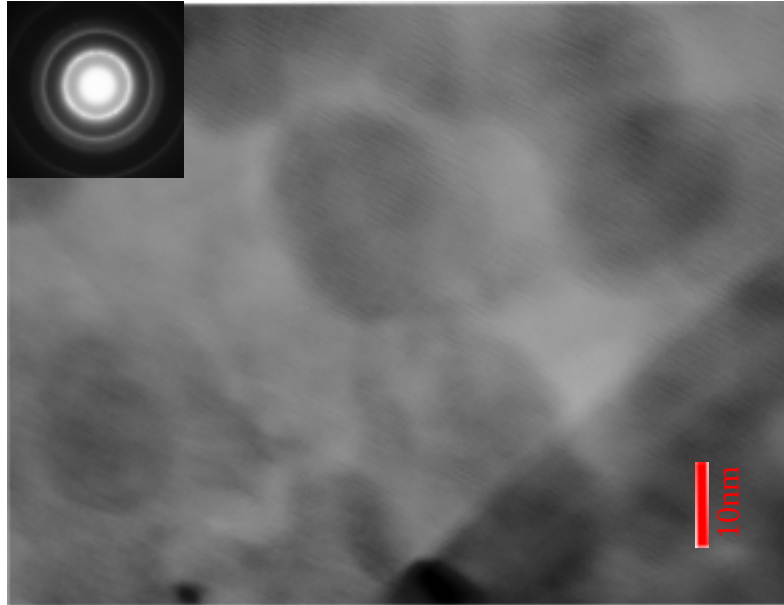
5.3 サンプル B Ni/Co 1.2at%@200sccm

- ① よく見られるものの全体図は（図 5.2a）、アモルファスカーボンの粒（クラスター）が集合しているもの（図 5.2b）と非常に薄い板状になったカーボン（図 5.2c）があった。このクラスターはカーボンナノホーンと呼ばれているものに非常に良く似た構造をしている。構造としては、球状のカーボンの表面から突起物が出てボコボコしたような構造をもっている。
板状のものは高分解能でみると、結晶になっており 0.359 nm 間隔で並んでいた。これはグラファイトの層間隔 0.34nm に近い値である。
- ② よく見られるものは、①と同様で、アモルファスカーボンの粒が集合しているものであった。特徴的であったものは、所々から針状のものが出ているものがあつたので観察してみると、壁が一枚であり針状に成長しているものがあり、これは単層カーボンナノチューブではないかと思われる。（図 5.2d,図 5.2e,f）直径は大きいもので 14 nm で、小さいもので 10 nm であった。
- ③ カーボンナノチューブかかどうかかわからないが、チューブのようになっており、くねくね曲がっていた。（図 5.2g）壁の厚さは 6nm であり、高分解能で見ると壁は 0.339 nm 間隔で並んでいた。この間隔は先ほど述べたグラファイトの層間隔にほぼ等しい。このチューブの直径は広いところで 45nm、狭いところで 20 nm であった。これは、いったん針状の構造をとっていたカーボンが、熱処理によって変化したものではないかと考える。壁のグラファイト層が熱処理（このサンプルは炉心近傍であるので、1050℃でアニールされていたと考えられる）によって、その結晶の表面に現れる微小平坦面（ファセット）を発達させて、このような構造になったと思われる。カーボンファイバーの場合、3000 度以上で熱処理を行うとみられるが、この場合半分以下の温度であるが、このサンプルの採取場所はレーザーの照射地点であるため、その熱量を獲得したと推測される。



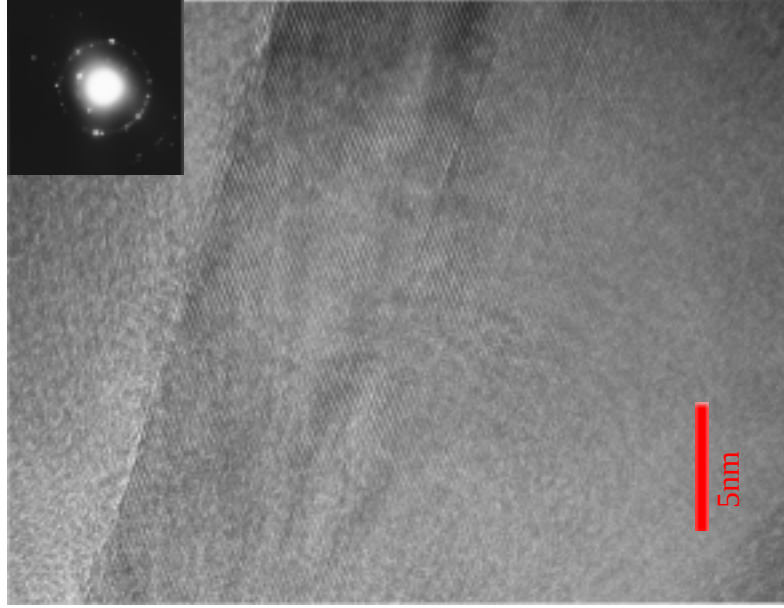
BF

☒ 5.2a × 60k



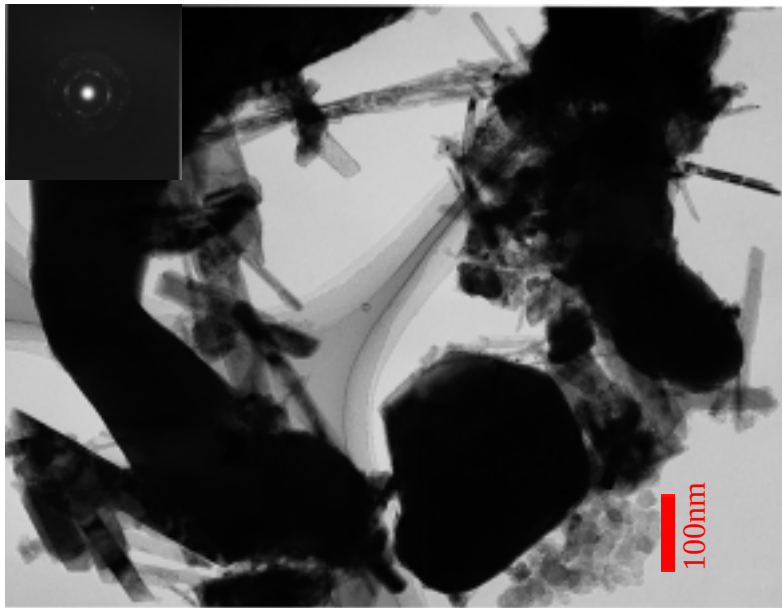
BF

☒ 5.2b × 500k



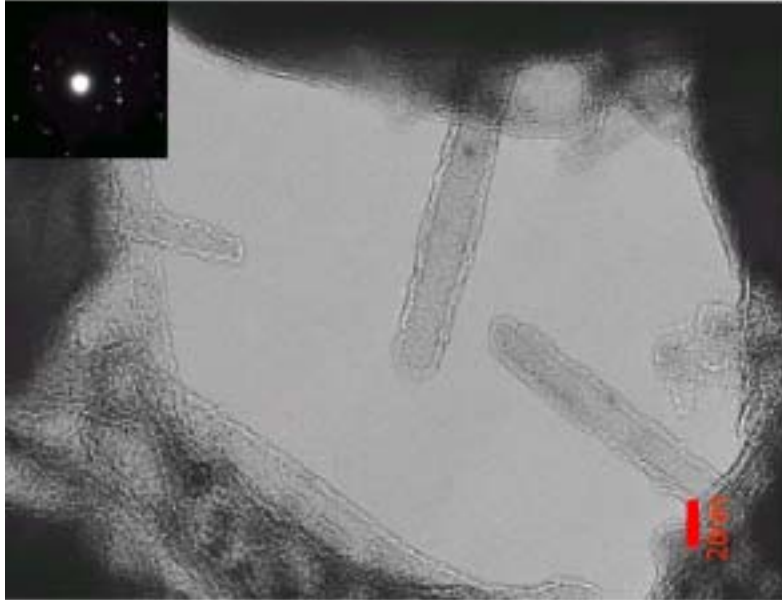
HR

☒ 5.2c × 1.5M



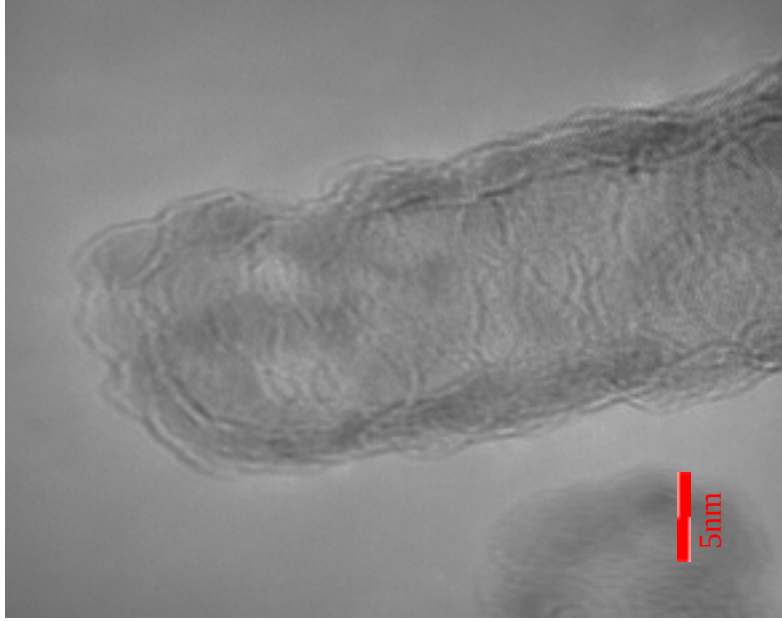
BF

図 5.2d $\times 50k$



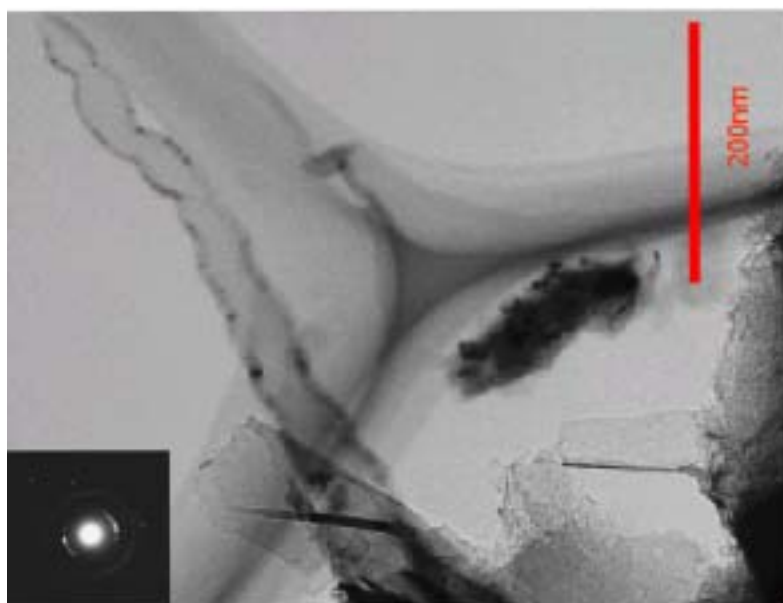
BF

図 5.2e $\times 200k$



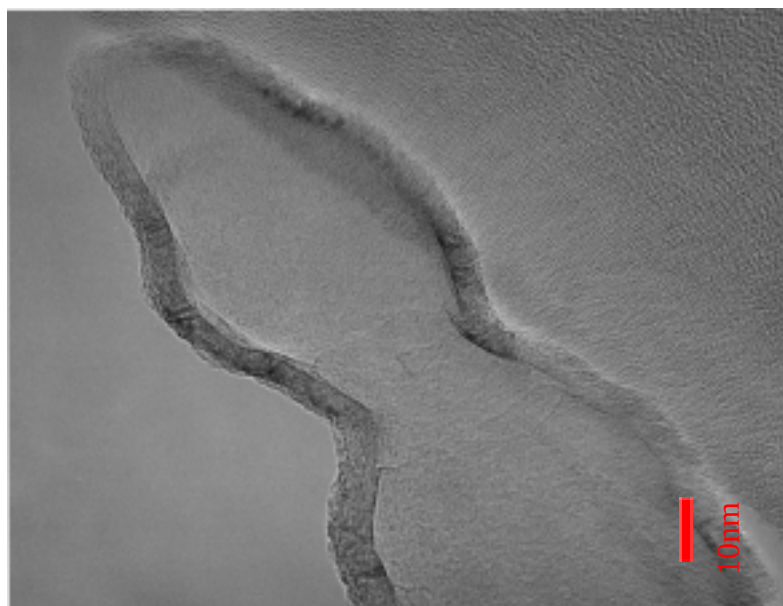
HR

図 5.2f $\times 1.5M$



BF

図 5.2g ×40k



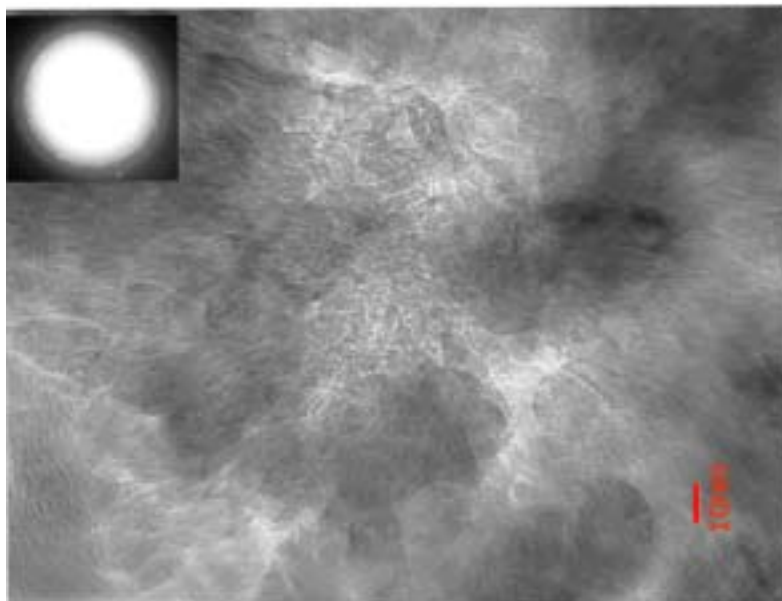
HR

図 5.2h ×500k

§ 5-4 サンプル C Ni/Co 0.6at%@100sccm

- ① アモルファスカーボンばかりで、結晶性のあるもの（単結晶、多結晶）がまったく得られなかった。
- ② ①の結果と同じ
- ③ ①の結果と同じ

このサンプルに関しては3箇所ともに同じ様子であった。なぜこのような結果になったのかその要因を探るべく、実験を振り返ってみたところ、レーザー導入レンズと石英管の間にさらにもう1つレンズをかましているのだが、実験終了後にこのレンズにひび割れしており、次の実験のためにすぐに取り換えたということがあった。果たしてこれがアモルファスカーボンばかりになった要因なのかはわからない。ひび割れから空気が進入してきたのか。3つの結果は同じなので1つだけ結果を示しておく（図 5.3）

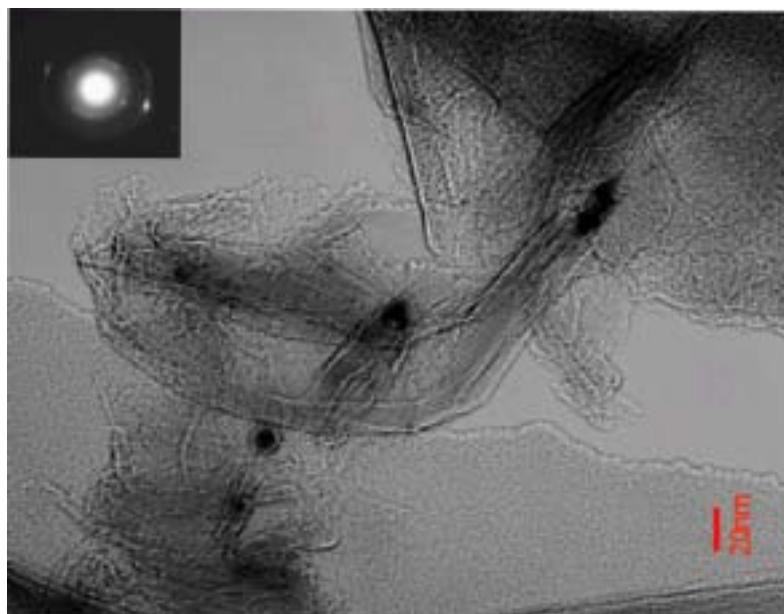


BF
図 5.3 ×500k

§ 5-5 サンプル D Ni/Co 0.6at%@200sccm

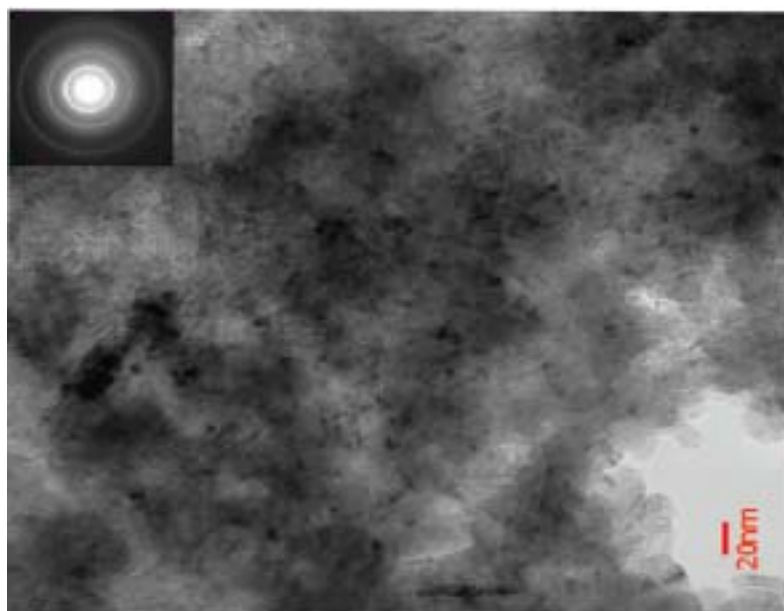
- ① アモルファスカーボンばかりでサンプル C と酷似していたが、中にはグラファイトの結晶があった（図 5.4a）。ここの地点で採取した煤にはカーボンナノチューブはまったく確認できなかった。
- ② 針状カーボンが多く見られ、直径が 50nm~1 μm であり、長さは 10~100 μm 程度あった。この様子を SEM で観察した。これらから得られる情報は、まずそのほとんどが針状カーボンであるということ、直径・長さがバラついているということである。しかし、金属触媒として練りこんだ Ni/Co の存在を確かめることができない。SEM 写真の一覧を図 5.4b に示す（2 箇所選んでそれぞれ拡大したもの）。また、TEM 観察を行った結果、その針状物質の中に Ni-Co の粒子ではないかと思われる黒い粒が等間隔に並んでいるものが見えた（図 5.4c,d）。また、結晶構造を調べるために針状カーボンの黒い粒の部分と、その部分ではないところで、それぞれ制限視野回折像を撮った。この様子を図 5.4e に示す。図 5.4e の左上には黒い粒ではない地点での制限視野回折像を、右上には黒い粒の地点での制限視野回折像をのせてある。結晶系は fcc に属する。まだ黒い粒の結晶面は同定できていないが、1 本の針状カーボンに含まれている黒い粒それぞれからの制限視野回折像は同じパターンであったので、この黒い粒はすべて同じ結晶面を向けて針状カーボンに内包されている。このことは、いったんカーボンに固溶し、飽和状態となり針状カーボンに析出してきたものと考えられる。黒い粒の正体は Ni/Co 合金と考えたが、そうではなかった（5.7 節参照）。この特徴的な構造をした針状カーボンには 3 種類の型があったので図 5.4f に示しておく。
- ③ 金属粒子とアモルファスカーボンが混ざったものができていた。中にはカーボンの結晶があり、グラファイトの多結晶ができていると思われる（図 5.4g）。

※このあとに結果の写真を示しているが、図 5.4h、図 5.4g は図 5.4a と並べてのせた。わかりにくくなるが、そうしたほうが整理よくいくためそのようにした



BF

図 5.4a × 400k



BF

図 5.4 g × 400k

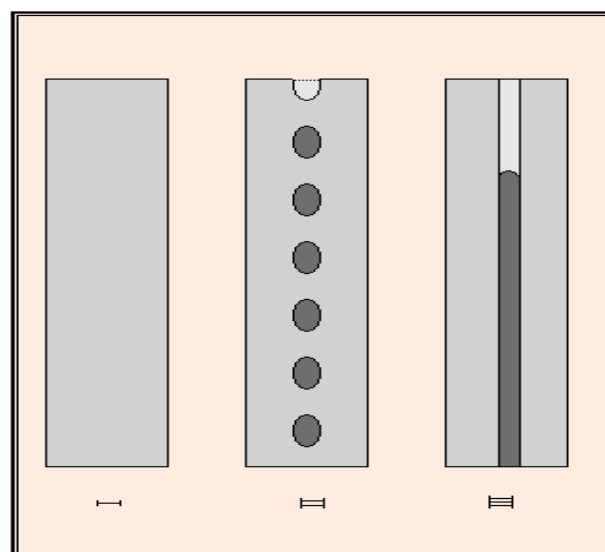
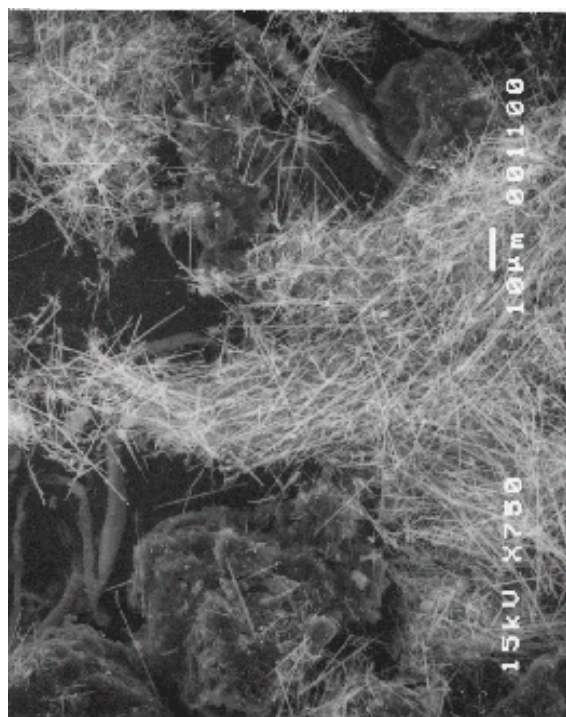
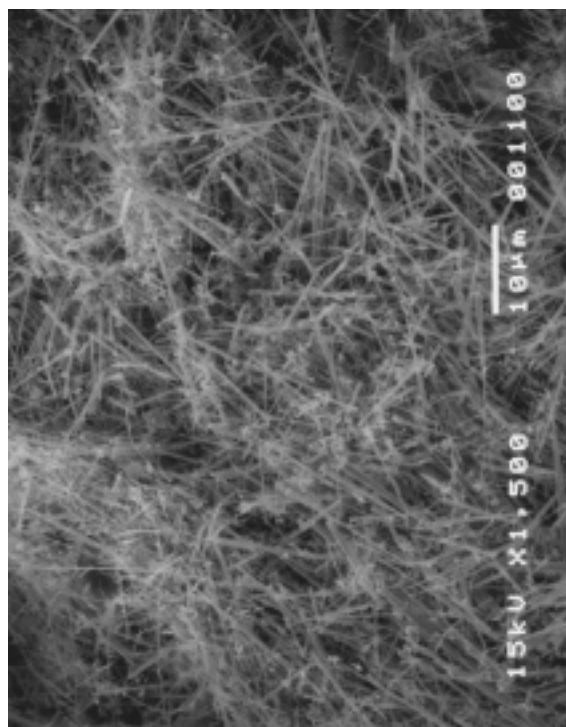


図 5.4f 針状カーボンの3つの型

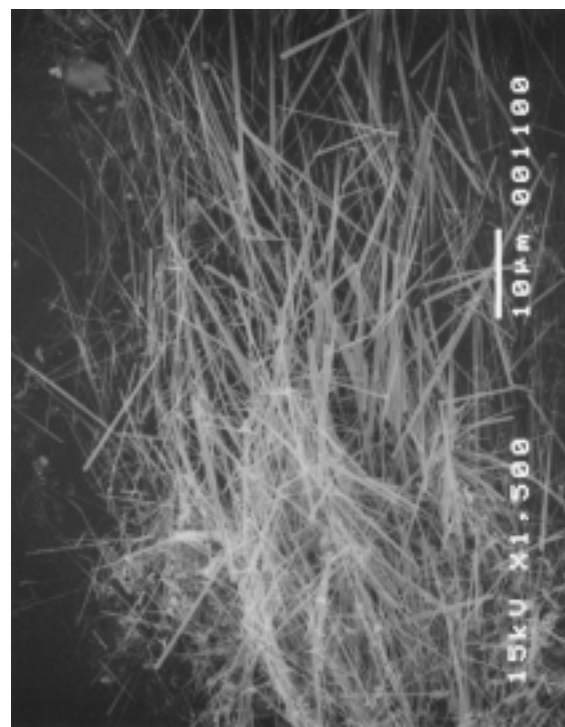
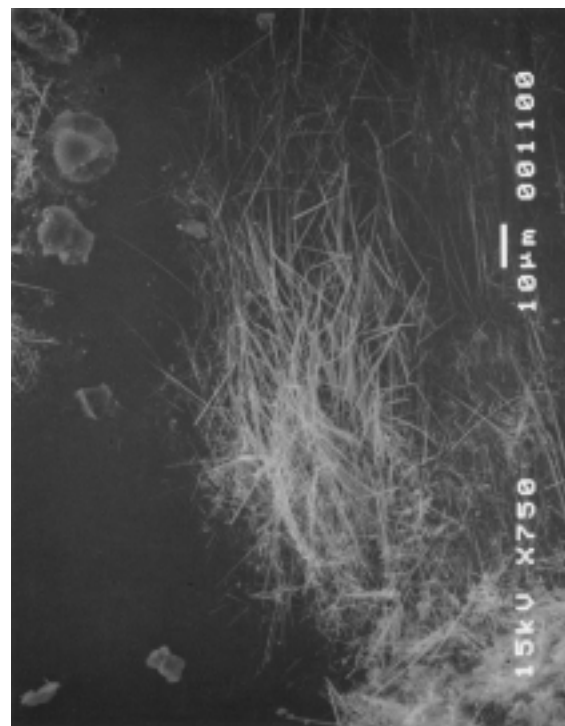
図 5.4b SEM 像一覧

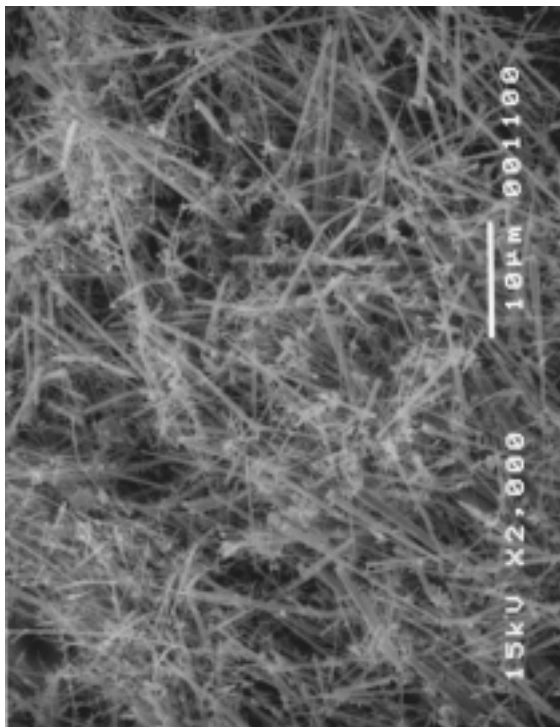


×750

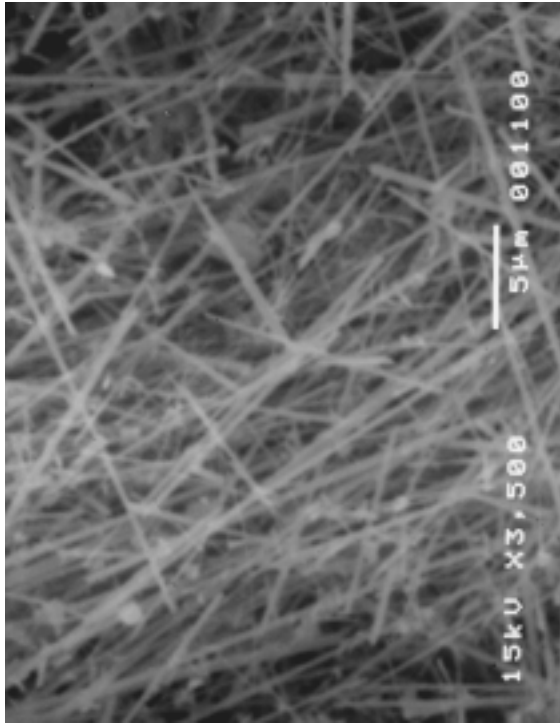


×1500

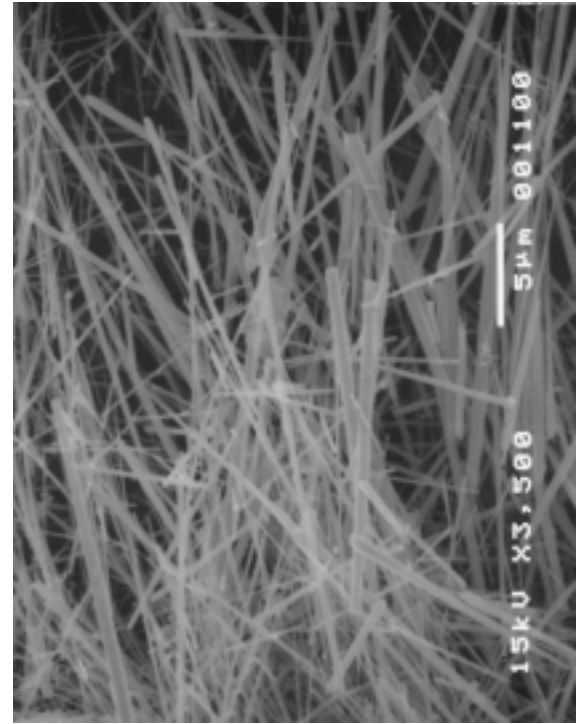
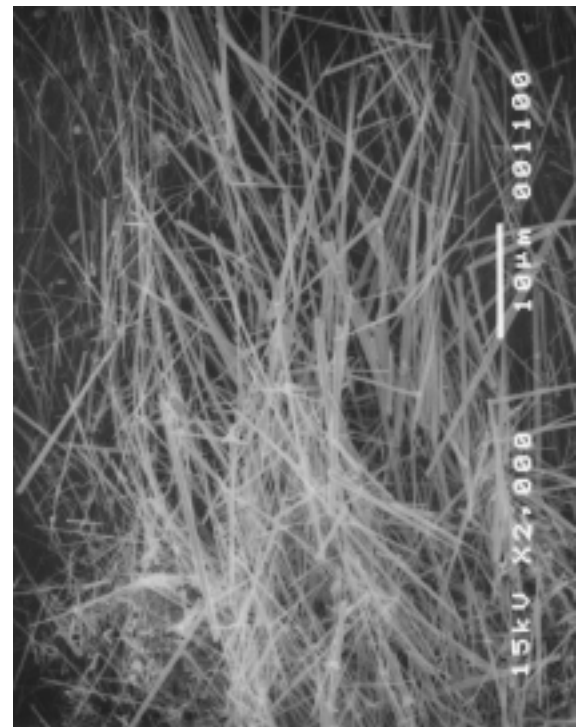


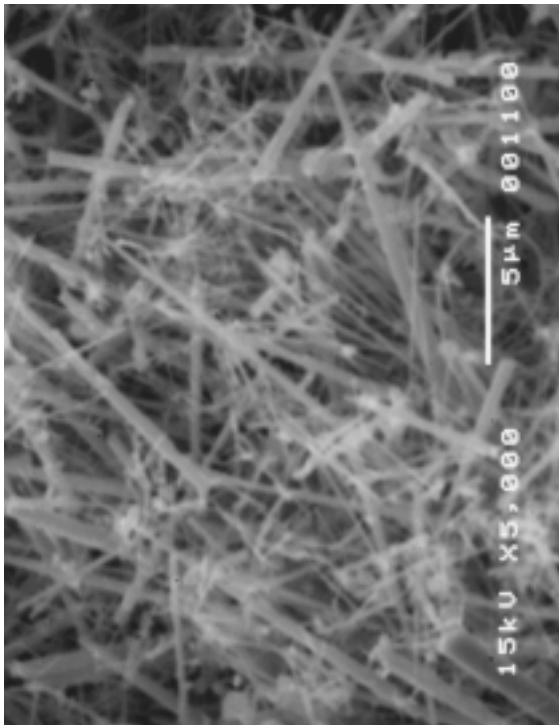


×2000

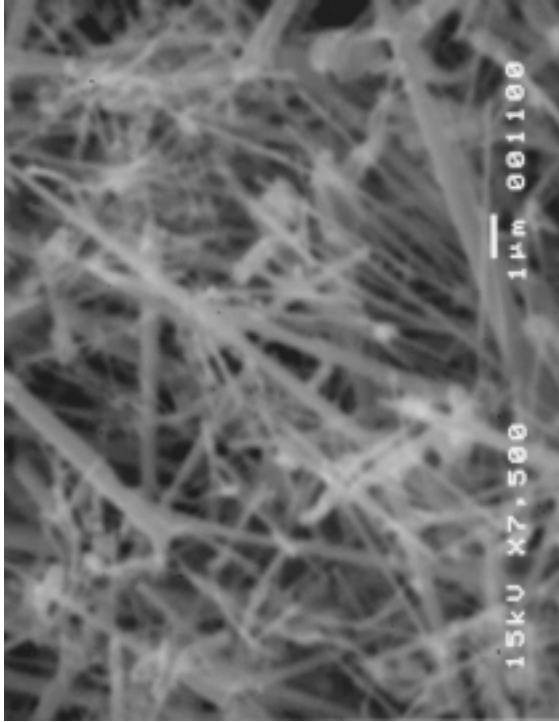


×3500

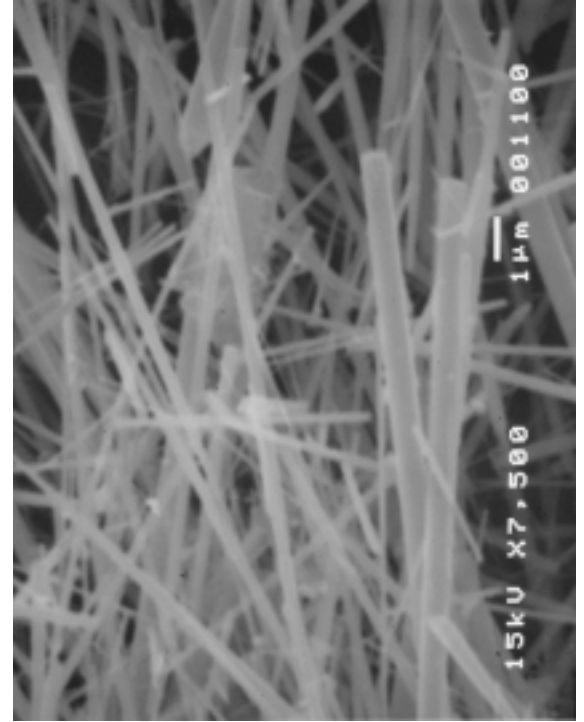
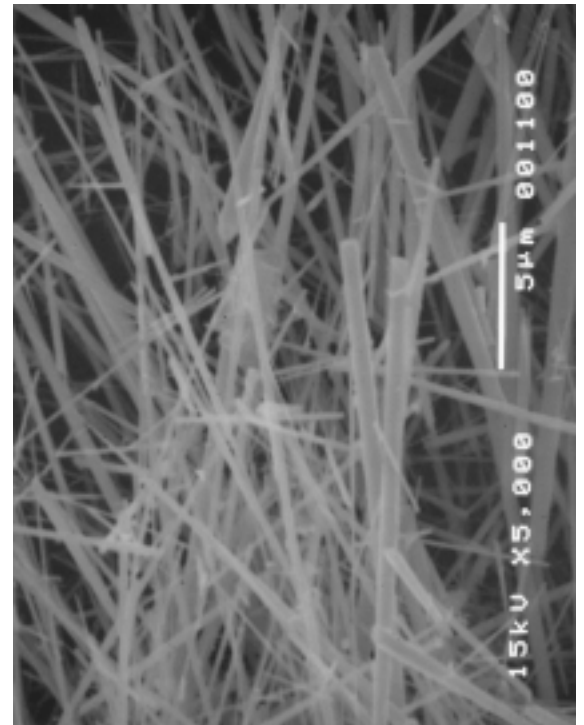


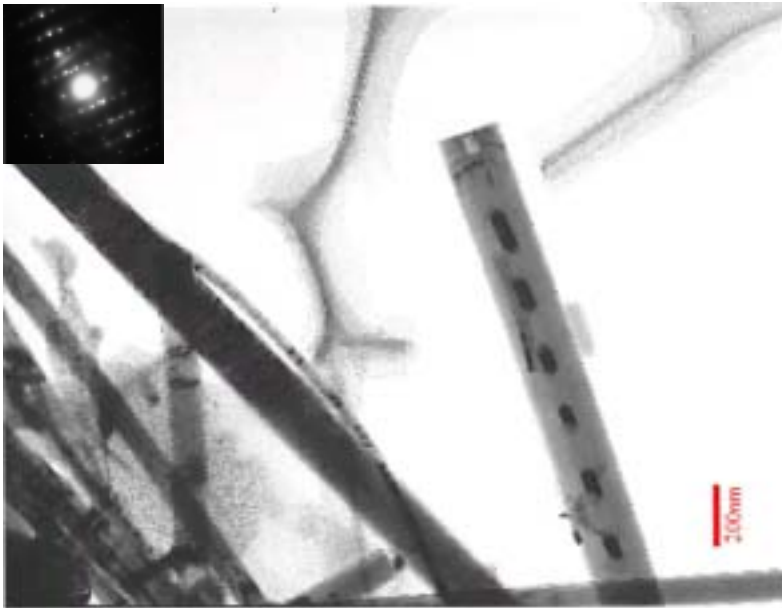


× 5000

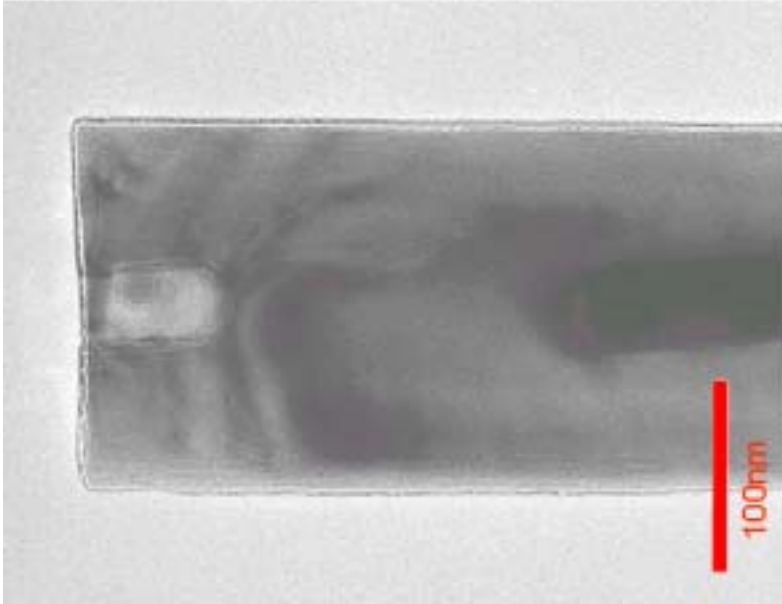


× 7500

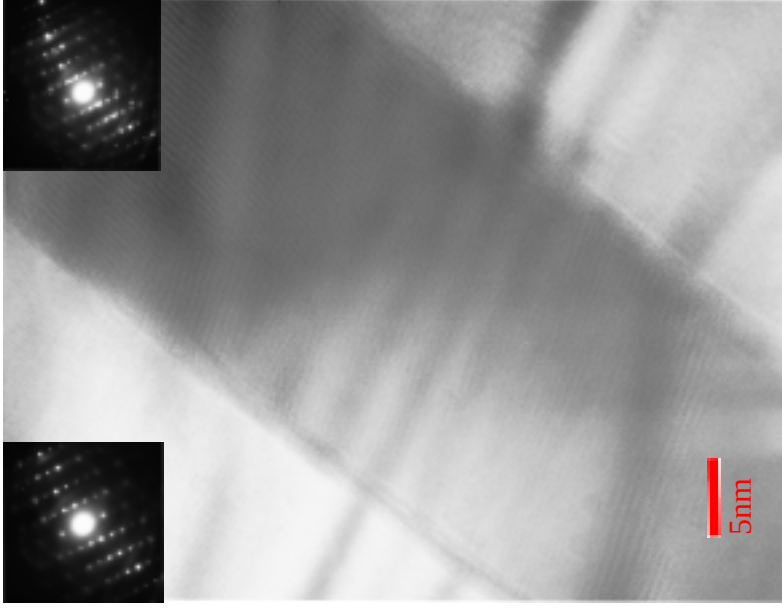




BF
 図 5.4c × 400k



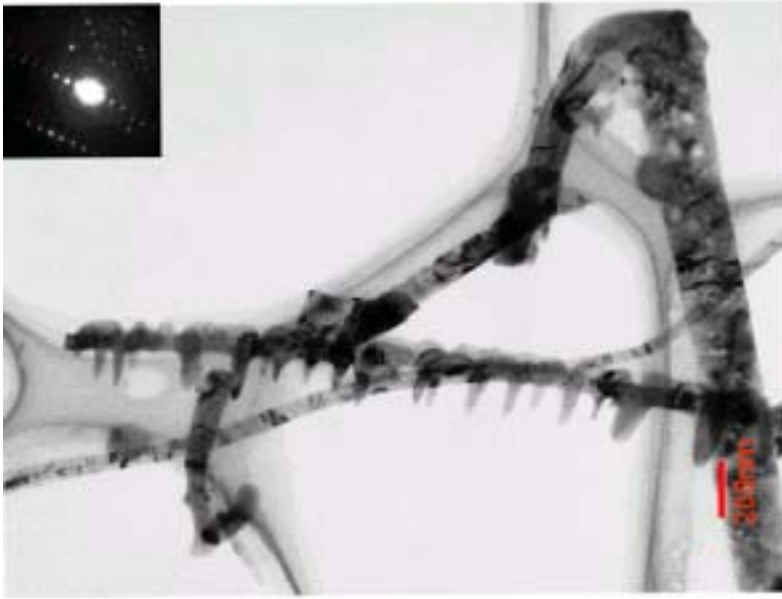
BF
 図 5.4d × 800k



HR
 図 5.4e × 1M

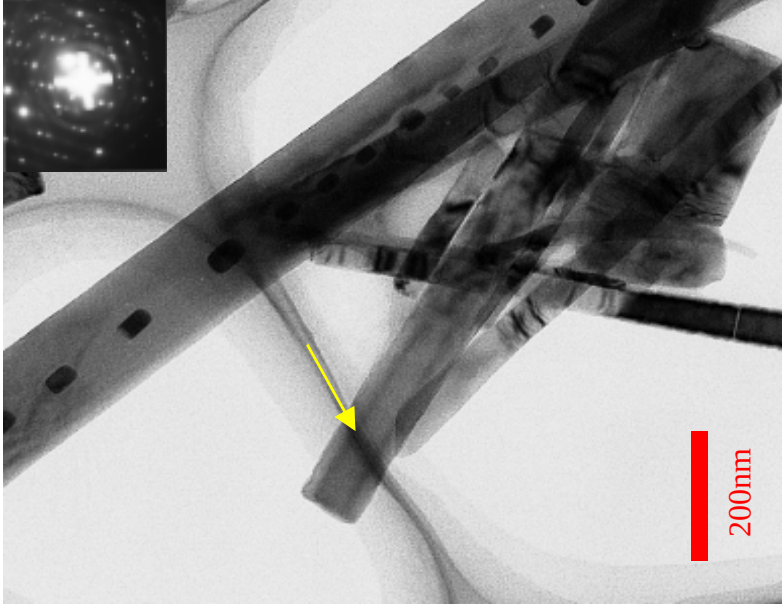
§ 5-6 サンプル E Ni/Co 0.6at%@300sccm

- ① 特異な形状を持つカーボンが確認できた（図 5.5a）。まるで魚の骨のような形状をしていた。この構造のできる過程についてはまったく想像がつかない。また、D-②でみられたような針状カーボンの含まれており、内側が中空になっていた（図 5.5b）。
- ② 針状カーボン（直径 23nm）の表面から、直径 2nm 程度のカーボンナノチューブと思われる突起物が無数に突き出していた（図 5.5 c）。その突起物の長さ（高さ）は 2～3nm 程度であった。この物質は D-②で考察したように、飽和状態を越えた金属触媒が析出していると考えて、カーボンナノチューブの成長モデルである「ウニ型成長モデル」で説明できないだろうか。つまり、針状カーボンに固溶した金属触媒が過飽和となり表面に金属微粒子が析出し、そこからナノチューブが成長したのではないか。しかし、D-②では確認できなかったのも、この考えが正しい可能性は非常に低いと思う。結局はなぜこのような構造をとっているか謎である。
- ③ 残念ながらアモルファスカーボンのみしか確認できなかった。



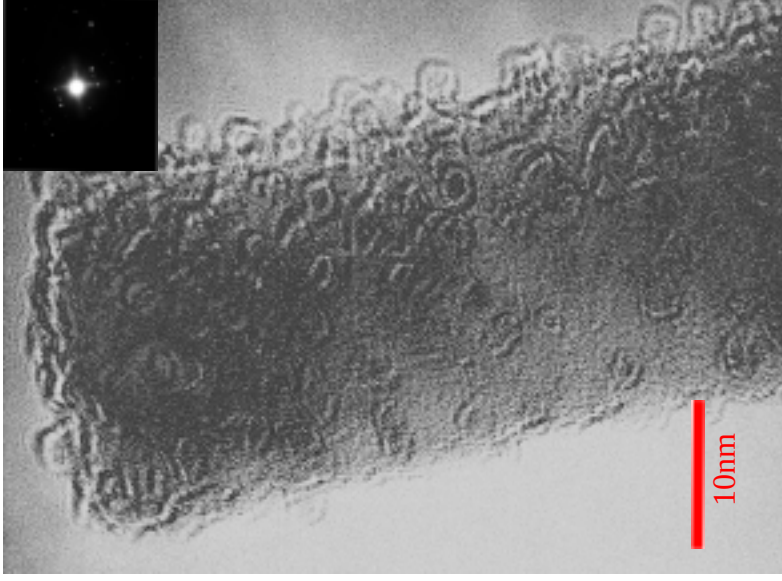
BF

Fig 5.5a × 30k



BF

Fig 5.5b × 30k



HR

Fig 5.5c × 800k

5.7 サンプル D-②の EDX

5.5 節の D-②のサンプルについての考察のなかで、黒い粒は Ni/Co の金属微粒子だと思われると考えた。ここでは黒い粒が本当に Ni/Co の金属微粒子で構成されたものかどうかを探るために、EDX を使って元素分析を行うこととした。測定した個所は、I 何も含まれていない針状カーボン、II 黒い粒が等間隔に並んだ針状カーボン、そして、III 黒い粒がつながって針状カーボンを貫いているもの（これらのイメージ図は図 5.4f 参照）。これら 3 タイプについてそれぞれ元素分析をした。電子を照射して測定を行った場所の詳細を図 5.6 に示す。

結果を述べたいと思うが、元素分析の結果をグラフに示しているが、Zn と Cu のピークが多く出ている。これはサンプルである煤をのせている銅メッシュによるものだと考えられる。したがって、このピークに関してはグラフ上には元素種を表記するが、本質的なことではないので無視することとする。加えて、1eV 付近のピークは各種遷移金属のピークが重なっているので、この部分はあまり当あてにしないこととする。

I の EDX の結果は、C、Cr、Ni、Co が含まれていた。当然 C が最も多く、Co が最も少ないということであった（図 5.7）。これから、黒い粒以外にも Ni、Co が存在していることがわかったので、この結果から言えることは、Ni も Co も針状カーボンに一樣に分布している。つまり、黒い粒がいったんカーボンに固溶して過飽和になり析出してきたという証拠になるのではないか。この針状カーボンには固溶している Ni、Co の濃度が低かったために、なにも内包されていなかったと考えられる。また、Cr の量が Ni、Co よりも 2 倍以上多かった。これは、ターゲットである炭素ロッドを支えているステンレスロッドは、高温領域にサンプル作製中常にさらされているので、蒸発を起こして（Ni 基耐熱合金でも 1100℃程度までしか耐えられない）煤の中に混入してきたのであろう。

II の EDX の結果は、I の結果とほぼ同じで違うところは黒い粒のところで、金属群の濃度（他の元素の割合に比べて）が増えたことくらいであった（図 5.8, 図 5.9）。この結果からも黒い粒はやはり析出してきたものと考えてよいだろう。また、わずかではあるが Pb が含まれていた。

III の EDX の結果は、元素分析を行ったすべての場所で Pb の存在が確認された。Pb の割合はその他の金属（Cr、Ni、Co）に比べて多かった（図 5.10, 図 5.11, 図 5.12, 図 5.13）。

この 3 タイプの元素分析から考えられるのは、Pb の濃度によってこの 3 タイプの構造をとるのではないだろうかと考えた。Pb が入ることによって、金属同士が集まりやすくなるのだろうか。ただ、本研究を通して、Pb が混入する原因となる個所が存在しない。考えられるのは、（株）東洋炭素製の炭素ロッドに元々含まれていたことが考えられる。

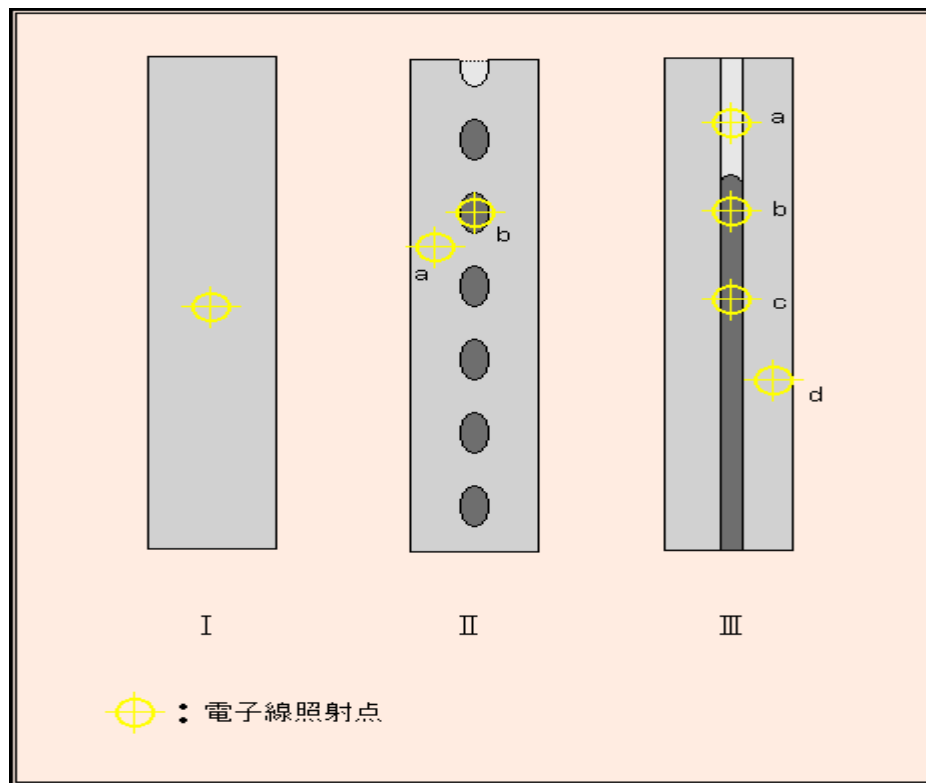
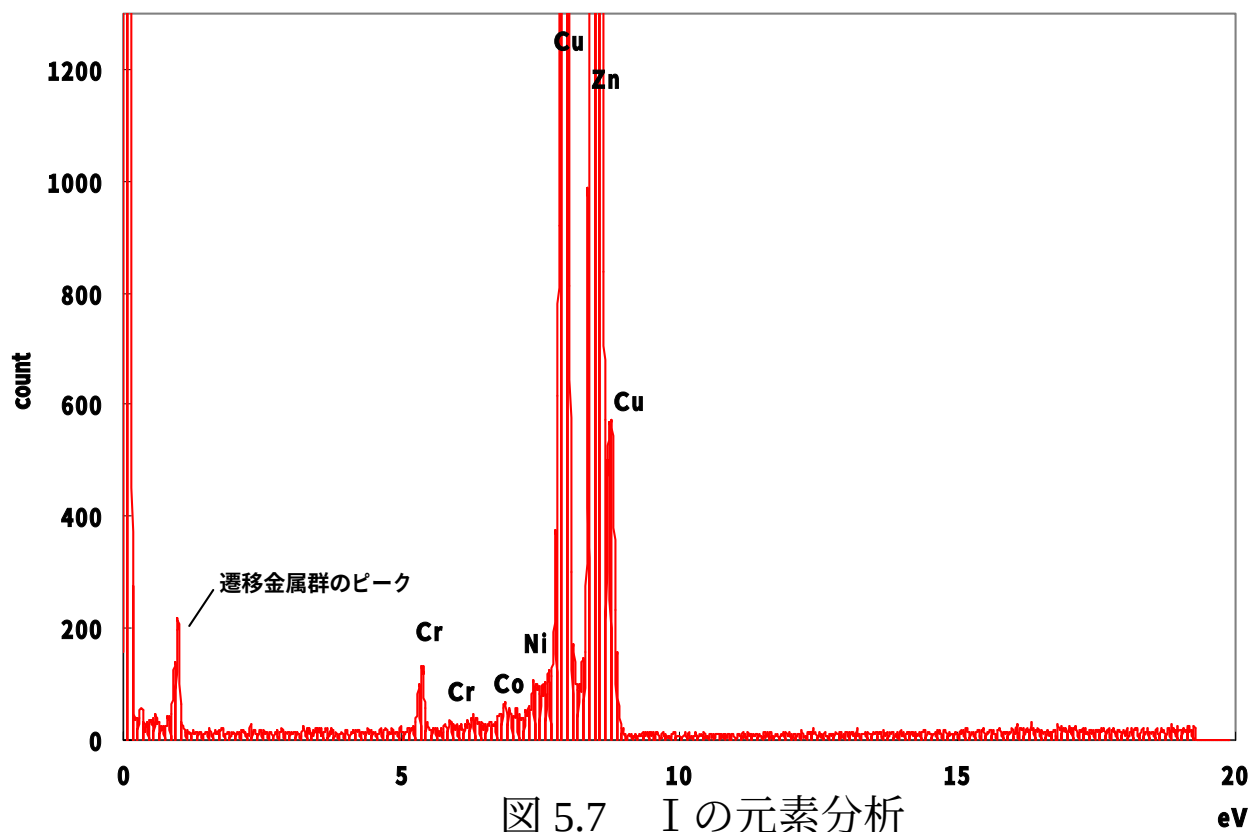


図 5.6 元素分析をした場所



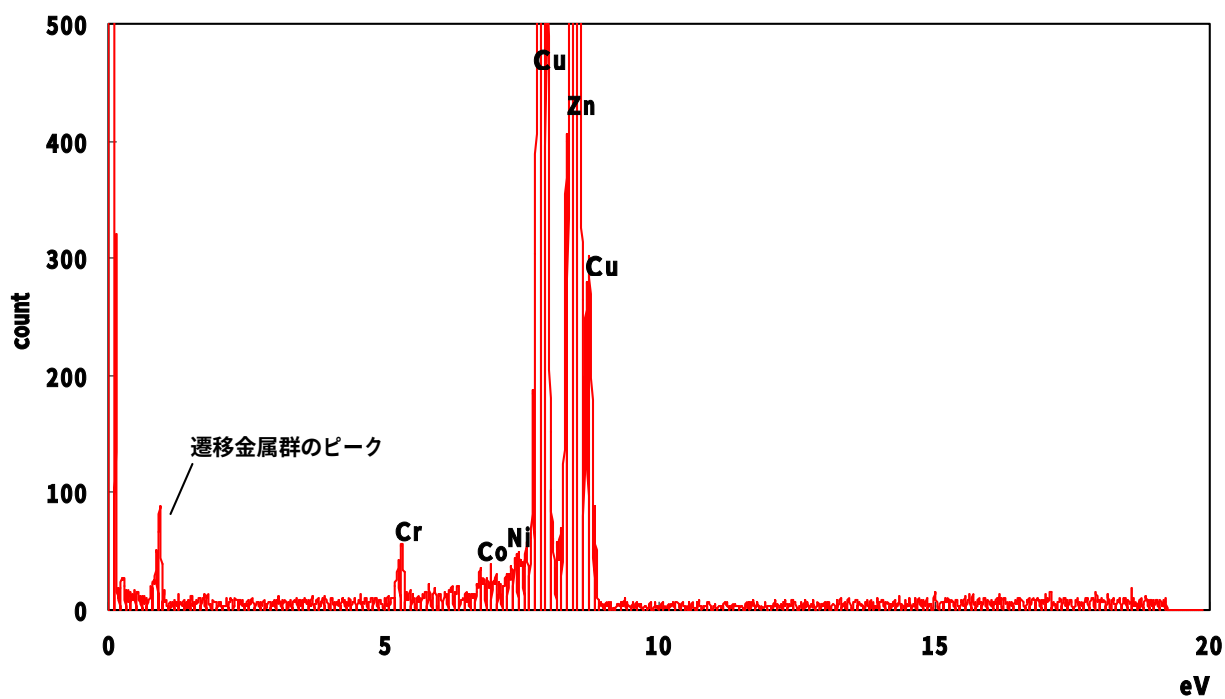


図 5.8 II-a の元素分析

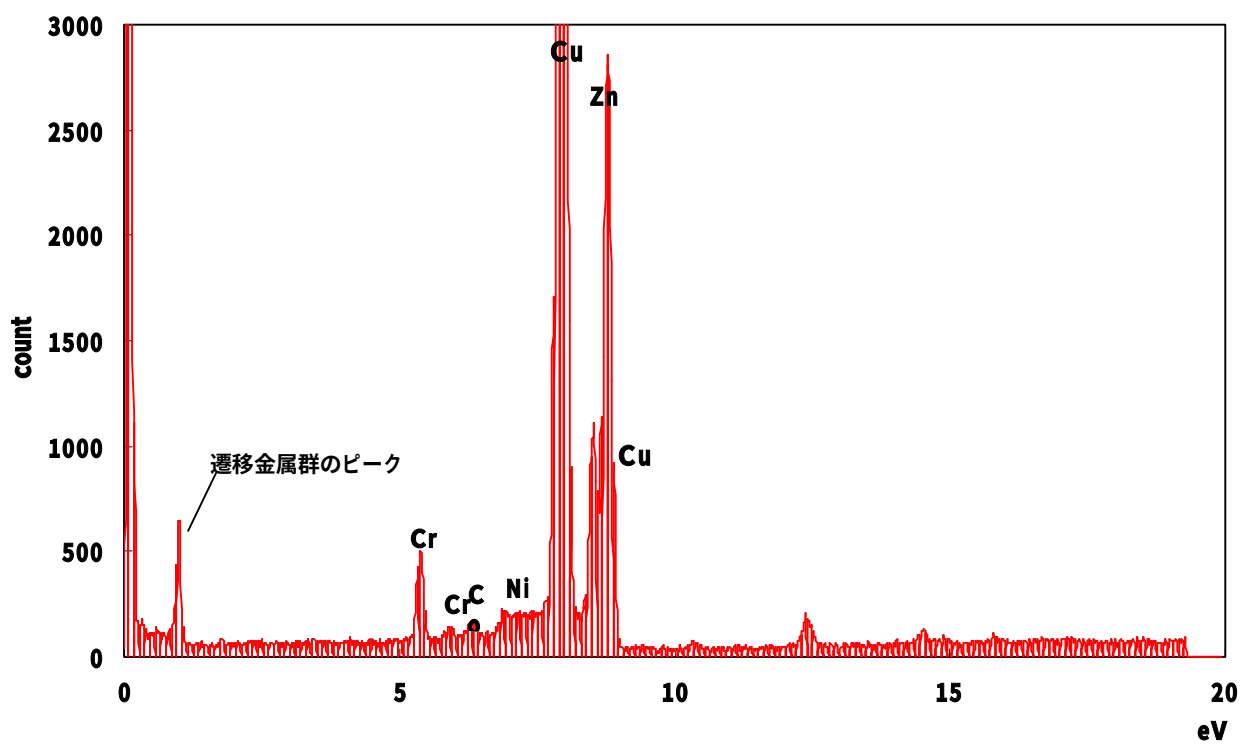


図 5.9 II-b の元素分析

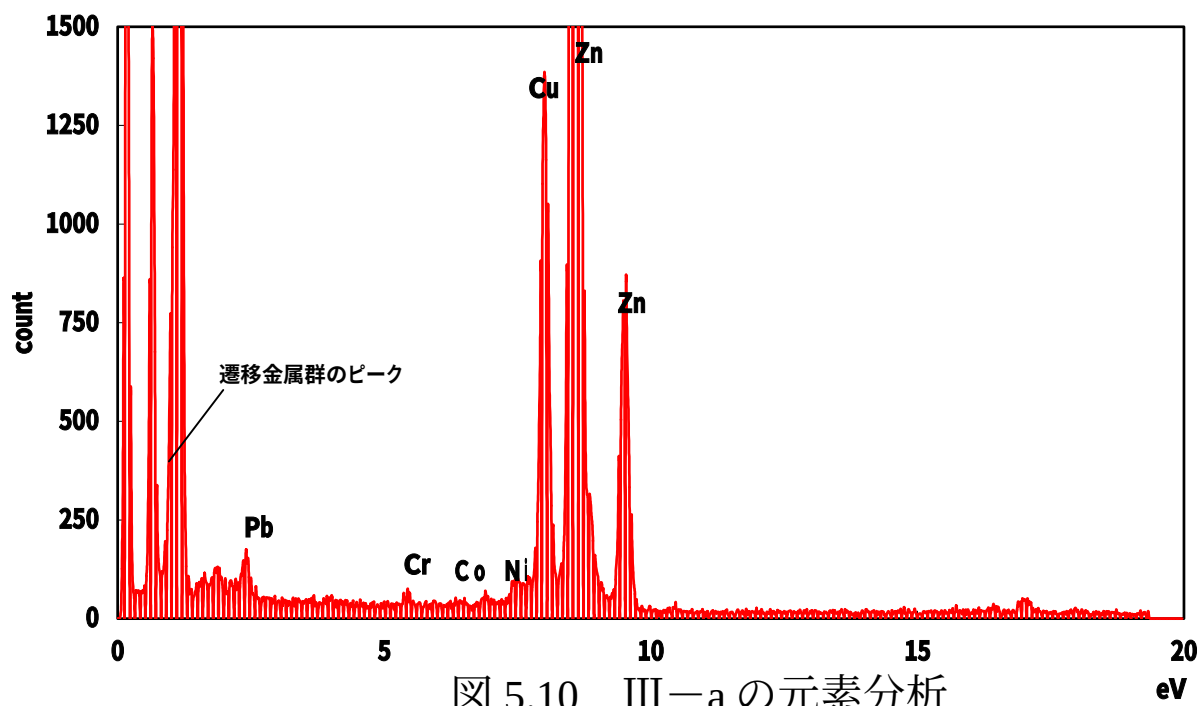


図 5.10 III-a の元素分析

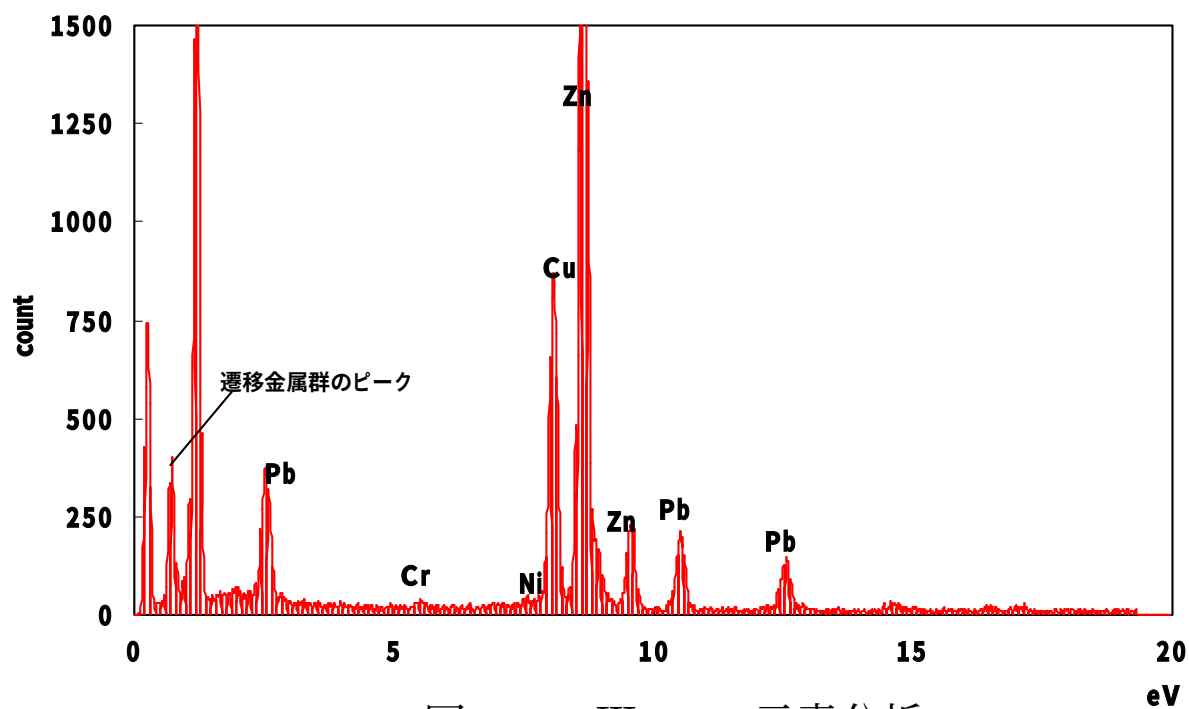


図 5.11 III-b の元素分析

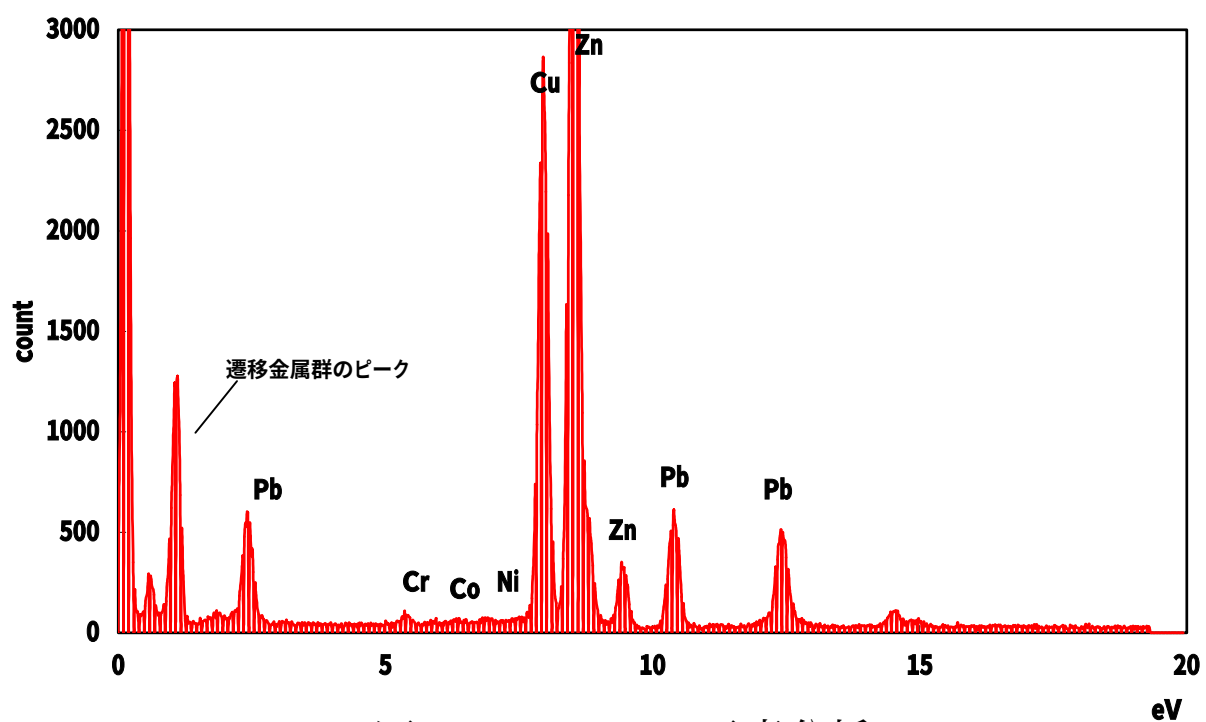


図 5.12 III-c の元素分析

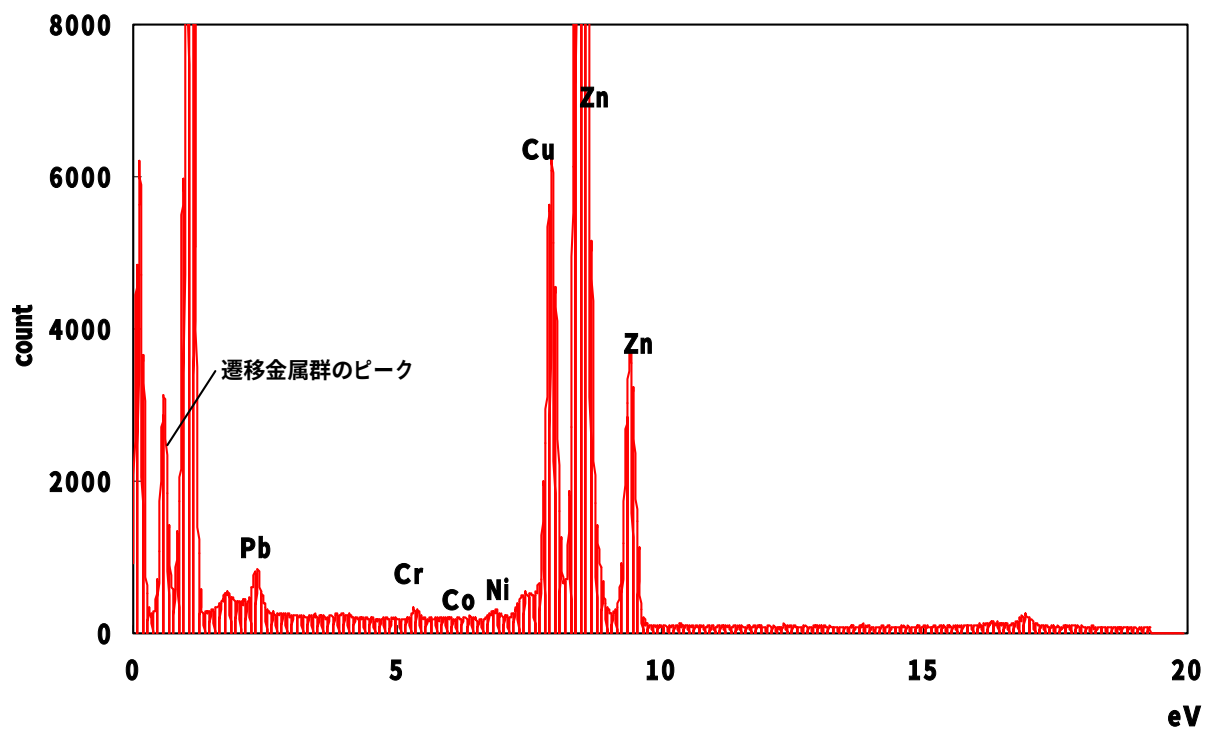


図 5.13 III-d の元素分析

§6 まとめ

今回の実験で単層カーボンナノチューブの作製をするという目的は果たした。さらに、奇妙な構造を持つ物質が確認された。ここではこれまでの実験のまとめを表にして示しておく。

ガス流量 (sccm)	金属濃度 (at%)	形成されたもの
100	1.2	針状結晶が確認されこれは単層ナノチューブであった。直径は7nm程度であった。また、針状結晶の集合体を確認でき、なかには直径が小さいもので3nmで、大きいもので13nmであった。他にはアモルファスカーボンも含まれていた。
200	1.2	単層ナノチューブが確認された。なかには非常に歪んだ構造をとるものがあった。壁の厚さは6nmであり、直径は広いところで45nm、狭いところで20nmであった。他にはカーボンクラスターの集合体と薄いシート状のグラファイトが確認できた。
100	0.6	ナノチューブは無く、アモルファス炭素と炭素クラスターのみが見られた。
200	0.6	直径が50nm～1μmで、長さは10～100μm程度の針状カーボンが確認された。金属微粒子が等間隔に内包されていたように見えたので、EDXで元素分析してみると、結果からPbが含まれており、Pbの濃度によって針状カーボンの構造が3種類あるということがわかった。チューブの直径にバラつきがあった。
300	0.6	まるで魚の骨のような形状をしている針状のカーボンと、直径23nmの針状カーボンから直径2nm、長さ2～3nmの単層カーボンナノチューブが生えている構造をしたものが確認できた。これは過飽和になった触媒金属が針状カーボンの表面に析出しそこから単層ナノチューブが成長したと思われる。

今回の実験内容では以上のような結果となった。

目的であった単層ナノチューブの作製はできたが、その収量は非常に低いものとなった。そのかわりに、3つのタイプを持つ針状カーボンが作製でき、収量はほぼ100%に近いものとなっていた。そして、金属触媒濃度が1.2at%のものでまったく見られなかった。この濃度で得られたサンプルの元素分析は行っておらず確かなことは言えないが、金属触媒濃度0.6at%の炭素ロッドで作製したサンプルにはPbが混入しており、実験装置全体を見てもPbが混入してくる個所が無かった。おそらく、0.6at%の炭素ロッドにはPbが混入していたために黒い粒が等間隔に並んだ針状カーボンが作製できたのではないだろうか。

§7 参考文献

- 1) O. Jost, A. A.Gorbunov, J.Moller, W. Pompe, A. Graff, R. Friedlein, X. Liu, M. S. Golden, J. Fink, Chem. Phys. Lett. **339**.297-304 (2001).
- 2) Y.Zhang, H.Gu, S. Iijima, Appl. Phys. Lett. **78**, 21 (2001).
- 3) A. A. Puretzky, D. B. Geohegan, X. Fan, and S. J. Pennycook Appl. Phys. Lett. **76**, 2 (2001).
- 4) W. K. Maser, E. Munoz, M. T. Martinez, A. M. Benito, G. F. de la Fuente Optical Materials **17**, 331-334 (2001).
- 5) H. M. Cheng, F. Li and G. Su, H. Y. Pan and L. L. He, X. Sun and M. S. Dresselhaus Appl. Phys. Lett. **72**, 25 (1998).
- 6) M. Zhang, M. Yudasaka, S. Iijima Chem. Phys. Lett. **336**.196-200 (2001).
- 7) Shen Zhu, Ching-Hua Su, J. C. Cochrane, S. Lehoczy, I. Muntele, D. Ila Diamond and Related Materials **10**, 1190-1194 (2001).
- 8) Rahul Sen, Y. Ohtsuka, T. Ishigaki, D. Kasuya, S. Suzuki, H. Kataura, Y. Achiba Chem. Phys. Lett. **332**.467-473 (2001).
- 9) W. K. Maser, E. Munoz, A. M. Benito, M. T. Martinez, G. F. de la Fuente, Y. Maniette, E. Anglaret, J. L. Sauvajol Chem. Phys. Lett. **292**.587-593 (1998).
- 10) E. Munoz, W. K. Maser, A. M. Benito, M. T. Martinez, G. F. de la Fuente, Y. Maniette, A. Righi, E. Anglaret, J. L. Sauvajol Carbon.**38**.1445-1451 (2000).
- 11) 斎藤 弥八 (著), 坂東 俊治 (著) 「カーボンナノチューブの基礎」 コロナ社 (1998)
- 12) K. Tanaka, T. Yamabe, K. Fukui Editors 「The Science and Technology of Carbon Nanotubes」 Elsevier (1999)
- 13) Peter J. F. Harris 「Carbon Nanotubes and Related Stryctures」 CAMBRIDGE (1999)
- 14) K. W. Andrews, etc. 「Interpretation of Electron Diffraction Pstterns」 PLENUM PRESS (1967)
- 15) 堀内繁雄 弘津禎彦 朝倉健太郎 共編 「電子顕微鏡 Q&A 先端材料解析のための手引き」 アグネ承風社 (1997)
- 16) 第 11 回電顕サマースクール実行委員会 編 「電子顕微鏡 基礎技術と応用 2000」 (有) 共栄社 (2000)
- 17) 日本表面科学会 編 「表面分析技術選書 透過型電子顕微鏡」 丸善 (1993)

§ 8 謝辞

本研究を遂行するにあたり、終始一貫して御指導、御鞭撻を賜りました高知工科大学物質環境システム工学科 谷脇雅文 教授に厚くお礼を申し上げます。

本研究を進めるにあたり、貴重なご助言を頂いた福富兀教授、坂輪光弘教授に心よりお礼を申し上げます。また、実験器具を御貸し頂いたことと、実験装置を使用させて頂きましたことも、重ねてお礼申し上げます。

実験工具を御貸し頂いた藤原弘助手に感謝の言葉を申し上げます。

同研究室の博士課程の新田さんには論文検索、報告書作成などにおいて、御指導をして頂いたことに厚くお礼を申し上げます。また、夜遅くまで実験の手伝いをしてくれた元田くんに変感謝をしています。

最後に、同研究室ならびに物質・環境システム工学コースの皆様方には研究、または研究以外でも様々な事を教えて頂き勉強になり深く感謝をしています。