

鉄内包カーボンナノチューブの磁気特性向上と
磁化配向制御されたシート状集合体作製

平成 28 年度

三重大学大学院 工学研究科

博士前期課程 電気電子工学専攻

量子エレクトロニクス研究室

瑞樹 永祐

目次

第1章 序論	3
1-1 本研究の概要	3
1-2 内包 CNT の合成	4
1-2-1 MOCVD 法	4
1-2-2 アーク放電法	5
1-2-3 レーザー蒸着法	6
1-3 鉄内包 CNT の特徴	7
1-4 鉄内包 CNT の応用	8
1-4-1 垂直磁気記録媒体	8
1-4-2 磁気ハイパーサーミア	9
1-4-3 MFM 探針	9
1-5 CNT の集積化	10
1-6 本研究室におけるこれまでの研究	11
1-7 本研究の目的	12
第2章 理論	14
2-1 本章の概要	14
2-2 CVD 法による一般的な CNT の成長メカニズム	14
2-3 MOCVD 法による鉄内包 CNT の成長メカニズム	15
2-4 鉄内包 CNT の磁性	19
2-4-1 強磁性体	19
2-4-2 強磁性体の磁化	19
2-4-3 磁気異方性	20
2-4-4 磁気相転移とキュリー点	24
第3章 実験方法	26
3-1 本章の概要	26
3-2 基板準備	27
3-2-1 SiO ₂ 基板作製	27
3-2-2 触媒金属層の形成	27
3-2-3 触媒金属の強制酸化	32
3-3 MOCVD 法による鉄内包 CNT 合成	32
3-3-1 CVD 装置	32
3-3-2 合成条件	33
3-4 鉄内包 CNT シートの作製	34

3-5 合成した CNT の評価方法.....	35
3-5-1 走査型電子顕微鏡(SEM).....	35
3-5-2 透過型電子顕微鏡(TEM).....	36
3-5-3 試料振動型磁力計(VSM).....	42
3-5-4 エネルギー分散型 X 線分光(EDX).....	44
3-5-5 X 線光電子分光(XPS).....	45
第 4 章 触媒形成法および触媒酸化の影響.....	48
4-1 触媒金属成膜方法が鉄内包 CNT に与える影響.....	48
4-1-1 鉄内包 CNT 成長特性.....	48
4-1-2 鉄内包 CNT 磁気特性.....	52
4-2 触媒金属酸化が鉄内包 CNT に与える影響.....	54
4-2-1 触媒酸化時間依存性.....	54
4-2-2 触媒酸化温度依存性.....	58
4-3 酸化触媒薄膜の評価.....	60
4-3-1 SEM による薄膜表面モルフォロジの観察.....	60
4-3-2 XPS による触媒金属薄膜の酸化状態評価.....	61
4-4 CNT 内包ナノワイヤの評価.....	63
4-4-1 TED 観察による内包金属の同定.....	63
4-4-2 EDX による内包ナノワイヤの原子濃度比の同定.....	64
4-4-3 M-T 測定による内包ナノワイヤ組成分析.....	66
4-5 考察.....	69
4-6-1 触媒薄膜成膜法による影響.....	69
4-6-2 触媒金属薄膜の強制酸化による影響.....	71
4-6 まとめ.....	72
第 5 章 鉄内包 CNT シートの磁化方向制御.....	74
5-1 SEM による観察結果.....	74
5-2 VSM による磁気特性評価.....	75
5-3 考察.....	78
5-4 まとめ.....	79
第 6 章 結論.....	80
参考文献.....	82
謝辞.....	89

第 1 章 序論

1-1 本研究の概要

1991 年に飯島らによって、アーク放電を用いた C_{60} フラーレン合成の過程で多層カーボンナノチューブ(MWCNT)が発見された[1]。カーボンナノチューブ(CNT)の構造はグラフェンシート(原子 1 個分の厚さを持つグラフェン)を筒状に丸めたチューブ形状をもつ。グラファイト層が 2 層以上の CNT を MWCNT, 1 層のものを単層カーボンナノチューブ(SWCNT)という。SWCNT は 1993 年, 飯島らによって存在が確認された[2]。CNT の直径は数 nm から数百 nm であり, 長さは数 μm から数 mm の高アスペクト比形状を持ち, カイラリティの違いにより, 金属や半導体にもなる非常に特異な性質をもつ。カイラリティとは, CNT を構成するグラフェンシートの丸まり方, 言い換えればグラフェンシート上で CNT 軸がどの方向に向いているかを定義するものであり, これによって CNT の電気的特性や光学的特性が決定される。また, CNT はグラフェンと同様に sp^2 混成軌道の骨格を持つが, グラフェンとは異なり円筒状の構造を有することから高い引張強度を有する。CNT は内部に円柱状の空洞を有する構造をもつため(図 1), その空洞部分に様々な物質を内包させることで, 多様な特性を付与することができる。CNT 内部には, 金属, 半導体, フラーレン(C_{60})など内包することができる。これらの内包物, 特に金属は保護層がなければ, 熱処理を施したとき, 容易に酸化してしまい, その特性が失われてしまうことが多い。内包された物質は CNT のグラファイト層が保護層として働くことで, 酸化の影響から保護される。そのため, 金属内包 CNT は工業的用途から医学応用まで様々な分野への応用が期待でき, 活発に研究が行われている。1993 年に Ajayan らが CNT 内部に Pb を内包させたと報告した[3]。現在は MOCVD 法などを用いることで, これまでに, Fe, Ni, Co, FeCo, FePt, FeNi, CoNi, Fe_3C などを内包させた CNT が報告されている[4]–[11]。

本論文では, CNT の空洞部分に強磁性体である鉄を内包させた CNT である鉄内包 CNT について, その特性向上と評価, また応用に向けた研究を行った結果を報告する。

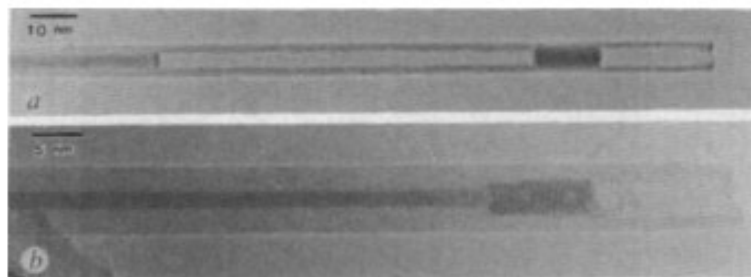


図 1 Capillarity-induced filling 法により Pb を内包した CNT[3]

1-2 内包 CNT の合成

CNT の空洞部分に金属などを内包させる方法は、主に化学気相成長(Chemical Vapor Deposition : CVD)法、アーク放電法、レーザー蒸着法が挙げられる。CVD 法は薄膜形成法のひとつで反応過程によって大別される。熱エネルギーによる分解や化学反応を利用する熱 CVD 法、原料ガスをプラズマ状態に励起させ反応させるプラズマ CVD 法などである。熱 CVD 法の場合は高温電気炉内に CNT 成長用基板を設置する。アーク放電法は、電極間に大電流を流した時に生じる気体放電現象の一種であるアーク放電現象を利用した方法で、グラファイト棒を陽極に設置し CNT は陰極側に生成される。レーザー蒸着法とは、金属触媒を混ぜたグラファイトに強いパルスレーザー(Nd:YAG)を照射すると、グラファイトと触媒金属は瞬時に蒸発し、チャンバー壁面に CNT が生成される方法である[12]。

なお、本論文で報告する鉄内包 CNT は全て有機金属化学気相成長(Metal Organic Chemical Vapor Deposition : MOCVD)法で合成している。MOCVD 法は熱 CVD 法の一つで、前駆体として有機金属を用いる熱 CVD 法である。本節では、MOCVD 法、アーク放電法、レーザー蒸着法での内包 CNT 合成について述べる。

1-2-1 MOCVD 法

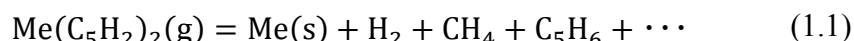
MOCVD 法は有機金属化合物を原料に用いて薄膜形成を行う方法の総称であり、主に化合物半導体薄膜の成長を行うために用いられている。CNT の合成では CNT 成長用基板にあらかじめ金属触媒層を形成した基板を用いる触媒化学気相成長(CCVD)法がよく用いられている。CCVD 法では前駆体にはメタンやアセチレン、エタノールなどの炭化水素を用いる。触媒層、前駆体、CVD パラメータ(反応温度、反応時間、ガス流量など)を適切に制御することで、CNT 層数の制御、成長量、結晶性など様々に制御することができる[13]–[15]。

CCVD 法では触媒が基板上にのみ存在するのに対して、MOCVD 法では前駆体に金属を構成元素とする金属錯体を使用するため、これが熱分解することで

金属触媒が気相からも供給される。フェロセン、ニッケロセン、コバルトセンなどのメタロセンを前駆体を用いることで、触媒と炭素源を同時に供給できるという特徴をもつ。そのためこれらの前駆体を用いた CNT 成長では、基板上に触媒薄膜を形成しなくても CNT 成長が可能となる。

メタロセンは常温では固体であるため、原料ガスとして供給するために気体状態にする必要がある。主に 2 通りの方法があり、1 つはメタロセンを加熱し昇華させる方法である[4]。メタロセンは 150℃程度で昇華し始める。また、飽和蒸気圧が低いので、減圧下ではさらに低温で昇華させることができる。もう 1 つの方法は、メタロセンが有機溶媒に溶解しやすい特性を利用し、メタロセン溶液を作成しそれをエアロゾル化し供給する方法である。この方法を用いた場合、メタロセンと有機溶媒が CNT の炭素源となる[16]。どちらの方法を用いた場合でも、不活性な Ar や N などのキャリアガスによって、基板に炭素源を供給する。

MOCVD 法ではメタロセン昇華温度を制御し、一定のキャリアガスを流すことで、気相中のメタロセン濃度を制御する。メタロセンは化学式 $\text{Me}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ であり、500℃〜で熱分解し、CNT 生成のための炭化水素と金属クラスターを排出する。熱分解式は次式で与えられる[11], [17]。



熱分解されたメタロセンの金属クラスターが基板上に到達することで、CNT 成長の核となる触媒の役割を果たすことになる。さらに、この金属クラスターが CNT の空洞部分に内包されながら成長することで金属内包 CNT が成長する。

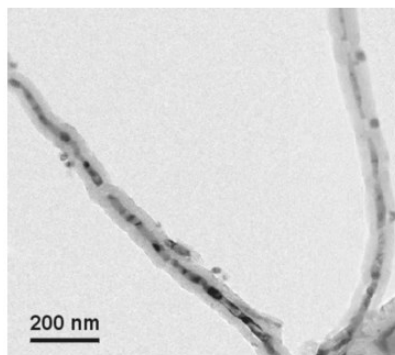


図 2 MOCVD 法で合成された鉄内包 CNT[4]

1-2-2 アーク放電法

アーク放電とは、電極間に激しい発光を伴いながら大電流が流れて生じる放電で、高温のプラズマを生成する。電極間に数百 V 程度の電圧を印加したとき、適切な電界強度と気体分子密度の条件が満たされると、気体分子が絶縁破壊してグロー放電を生じる。このときの電流密度は数 mA/cm^2 程度である。グロー放電を維持したまま電流を増加させると、陰極へのイオン衝突により高温になり

熱電子が放出され、電流密度がさらに増加する（数 A/cm^2 以上）。このときに観察される放電現象がアーク放電である。アーク放電には交流アーク放電と直流アーク放電があるが、CNT を含む炭素材料の合成には直流アーク放電を用いる場合が多い。前述のように、アーク放電により陽極自体が高温となり蒸発する。陽極に炭素ターゲットを設置しておけば、陰極または容器内に CNT やフラーレンなどが生成される。陽極の炭素ターゲット、雰囲気ガス、圧力などを制御することで、様々な炭素材料を合成することができる[1], [2], [18]–[20]。

J.Dingらは、陽極にグラファイト棒、陰極に銅粉末、1 対 1 の He/H_2 雰囲気下の 400Torr で直流アーク放電させることで、純粋な銅ナノワイヤを内包した CNT の合成を報告しており[21]、さらに小塩らは H_2 ガス雰囲気下でのアーク放電により 90%の充填率を有する銅ナノワイヤ内包 CNT の生成に成功したことを報告している[22]。S. H. Durbach らは、グラファイト棒内を銅粉末とグラファイト粉末を 1 : 5 の割合で満たした陽極とグラファイト棒の陰極を用いて、雰囲気ガスである H_2 または He の圧力を制御することで、直流アーク放電により合成された銅を内包した枝分かれた CNT やバンブー構造 CNT を報告している[19]。

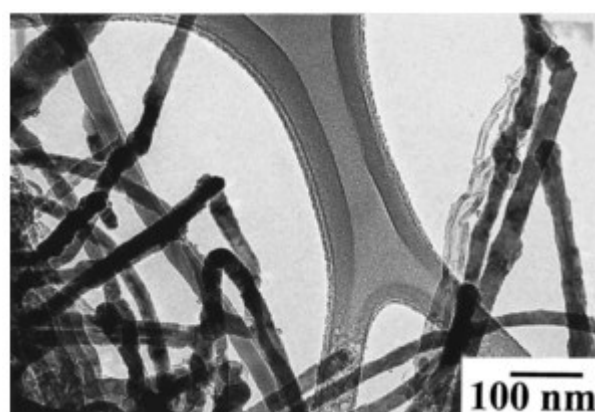


図 3 アーク放電法で合成された GaN 内包 CNT[20]

1-2-3 レーザー蒸着法

加熱されアルゴンが流された電気炉内でグラファイト棒に収束レーザー光を照射しグラファイトを蒸発させ、これを Ar ガス流の下流に設置された冷却トラップへ流すと、このトラップの周囲に CNT を含むススが形成される。このような方法で CNT を生成する方法がレーザー蒸着法である。一般的に、レーザー蒸着法で生成される CNT はアーク放電により合成される CNT と比較して、欠陥が少なく収量が多い傾向にある。レーザー蒸着法では、レーザー光の強度、希ガス圧力、反応炉温度、炭素原料ターゲットなどのパラメーターを制御する[12]。

1998 年に B.W.Smith らはハロゲン金属を触媒とした炭素材料からレーザー蒸

着法を用いて生成した SWCNT 内に C_{60} などのフラーレンが内包されていることを報告した[23]。その形がサヤエンドウに似ていることから Peapod と名付けられた。Peapod を大量合成する方法として、SWCNT とフラーレンを別々に合成し、あとで封入する方法が K.Hirahara らによって報告された[24]。

また、Kokai らは、Ar 雰囲気下で Cu を含むグラファイトターゲットをレーザー蒸着させることで、CNT の空洞部分が Cu で完全に満たされた銅内包 CNT が生成されたことを報告している[25]。

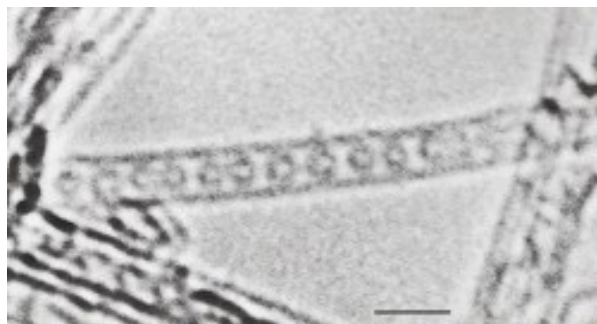


図 4 フラーレン内包 CNT(Peapod)[23]

1-3 鉄内包 CNT の特徴

空洞部分に強磁性体である鉄やセメンタイトを充填した CNT を鉄内包 CNT という。鉄内包 CNT は主に 1-2-1 項で述べた MOCVD 法により合成する。充填された鉄は CNT と同様な高アスペクト比形状を持ち、形状磁気異方性に起因するバルクの鉄には観られないような非常に高い保磁力を示す[11], [26]–[29]。また、CNT のグラファイト層が保護層として作用することで高い化学的安定性を示し、鉄ナノワイヤを酸化や他の化学的反応や影響から守る。さらに、鉄内包 CNT は炭素と鉄のみから構成されており、希少な希土類を用いていないことから、元素戦略に資する強磁性材料として注目されている。次項に鉄内包 CNT の応用について具体的な例を挙げる。

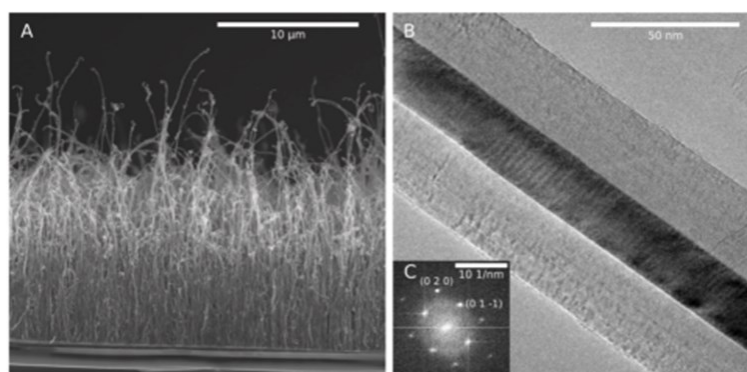


図 5 鉄内包 CNT の SEM 像と TEM 像[11]

1-4 鉄内包 CNT の応用

1-4-1 垂直磁気記録媒体

ハードディスクのような磁気記録媒体の単位面積当たりの記憶容量は磁性材料を高密度に配置することで達成される。鉄内包 CNT は非常に高いアスペクト比を有しており、高密度磁気記録媒体の材料の 1 つとして考えられている。磁気記録媒体の磁性材料には、軸方向に対して磁場を印加した際の明確な磁気スイッチング動作が求められる。高アスペクト比形状である鉄内包 CNT は長軸方向に磁化しやすく、径方向に磁化しにくい形状磁気異方性を持つため、磁気スイッチング動作に非常に有利である。また、一本の CNT 直径が数十 nm であることから、高密度化の観点からも鉄内包 CNT は有望であるといえる。さらに、鉄ナノワイヤがグラファイト層に覆われているので、酸化や他の化学的反応から鉄ナノワイヤを守り、高い化学的安定性を示す。一方、鑄造方式で作られる鉄ナノワイヤは保護層がないため、酸化から鉄ナノワイヤを守ることが大きな課題になっている。従来の水平磁気記録の場合には、隣り合うビット間に反発力が生じるため熱揺らぎ現象が生じやすいが、垂直磁気記録ではビット間に磁力による吸引力が働くため、記録密度が増すにつれて記録されたビットは安定する[30]。近年、垂直磁気記録媒体の大容量化は目覚ましく、執筆時、製品化されているもので、世界最大の 3.4 Tb/in^2 の容量を持つ HDD が Western Digital 社から発売されている[31]。この HDD は「HerlioSeal」と呼ばれるヘリウム封入技術を用いることで、8 ディスクを搭載することを可能にし HDD の大容量化に成功している。2007 年の J. H. Gao らの報告によると、鉄内包 CNT の記憶密度が数 Tb/in^2 を達成できる可能性があるとしている[32]。つまり、鉄内包 CNT とヘリウム封入技術を併せることで、さらなる垂直磁気記録媒体の大容量化できる可能性がある。

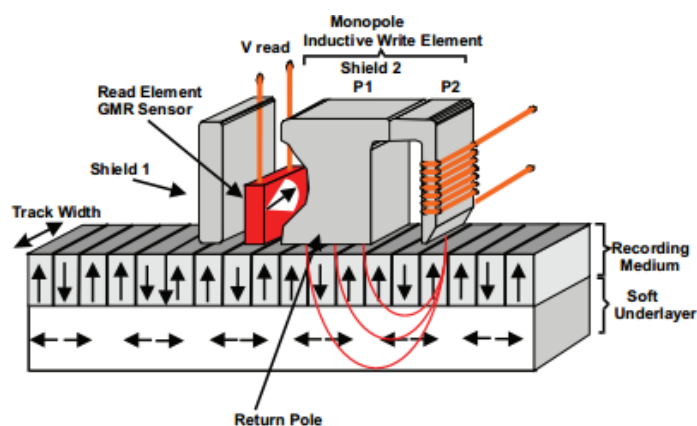


図 6 垂直磁気記録媒体[30]

1-4-2 磁気ハイパーサーミア

ナノサイズの磁性粒子はバイオメディカル応用について盛んに研究が行われている。その中の 1 つに磁気ハイパーサーミアがある。磁気ハイパーサーミアはがん治療法の一つで磁気を用いた温熱治療を指す。健康な組織を加熱した場合、血管が拡張され血流が増加するが、癌細胞の場合は 42.5°C 以上になると急速に死滅するため[33]、磁性粒子を癌細胞部分に挿入し、外部から交流磁界を印加し誘導加熱することで、選択的に癌組織のみを死滅させることができる。ナノ磁性粒子を用いることで、磁性粒子を血管や乳腺に挿入することができ、治療後に周りの組織を傷つけることなく磁性粒子を除去することができる[34]。その安全性、確実性、利便性、患者への負担が少ないことから注目を集めている[33]–[36]。

磁性ナノ粒子を癌組織に挿入する方法は、針治療の針先に磁性ナノ粒子材を用いる方法や、外部磁場で誘導する方法、直接癌細胞に注入する方法などがあるが、いずれの方法でも人体に害のある磁性材料を使うことはできない。直径が nm オーダーである鉄内包 CNT は鉄と炭素のみで構成されているため、磁気ハイパーサーミアの磁性材料として適しているといえる。鉄ナノ粒子を用いたラットでの動物実験も行われているが、鉄ナノ粒子の酸化が問題であるとされている[35]。鉄内包 CNT は内包された鉄ナノワイヤはグラファイト層によって保護されているため、純粋な金属粒子と比較して、生体環境下で酸化の影響が小さいといった利点もある[36]。交流磁界中の磁性ナノ粒子の熱損失は次式で表される[33], [34]。

$$P = \mu_0 f \oint H \, dM \quad (1.2)$$

ここで、 P は発熱量、 f は外部磁場の周波数、 H は外部磁場の大きさ、 M は磁性材料の磁化である。必要十分以上の加熱は人体にとって負担となることに注意する。本方法では、 0.1°C の精度での温度制御を要求される[34]ため、磁性ナノ粒子の均一性が重要になってくる。これはバルクの磁性体とは異なりナノ粒子の場合、その粒径により磁気特性が大きく変化するためである。

1-4-3 MFM 探針

CNT はアスペクト比、柔軟性、化学的安定性が優れているため、1990 年代から CNT を走査プローブ顕微鏡の探針に応用する研究が行われてきた[37]。強磁性金属を内包した CNT は 1 本だけでも安定した磁性ナノ材料として振舞う。1 本の内包 CNT は柔軟性に優れ、内包された強磁性金属は酸化の影響を受けにくいいため、安定した磁気特性を有する。そのため、強磁性金属内包 CNT は磁気力顕微鏡(Magnetic force microscopy : MFM)のプローブ材料として有力な候補である[11]。

MFM とは、走査プローブ顕微鏡の 1 つで、プローブと試料間に働く磁気力を

検出して微小領域の磁区構造を画像化する装置である。対象試料は主に強磁性体であり、プローブにも強磁性金属を用いる。理想的な MFM プローブとは、高残留磁化材料の細長い単ドメインの針である[38]。高いアスペクト比に起因する磁気異方性によってプローブの磁化は安定し、MFM の信号強度はプローブの残留磁化に依存する。分解能はプローブ径に依存しており、試料に対して十分に小さければ、プローブをモノポール（磁荷）とみなすことができる。CNT に強磁性金属膜をコーティングしてプローブとして利用すると、約 10nm の分解能を得られた[39]。しかし、CNT 外側に強磁性金属がある場合は酸化の影響を受けやすく、試料にダメージを与える可能性があるとは指摘されている[40]。そのため、強磁性金属を CNT 内側に内包した内包金属 CNT の方が MFM プローブに適しているといえる。F.Wolny らは、CNT 直径 100nm、鉄ナノワイヤ直径 10-20nm 長さ 500nm の鉄内包 CNT を MFM プローブに用い、プローブ先端の単一モノポールによって試料の磁気勾配を直接的に画像化できたと報告している[41]。

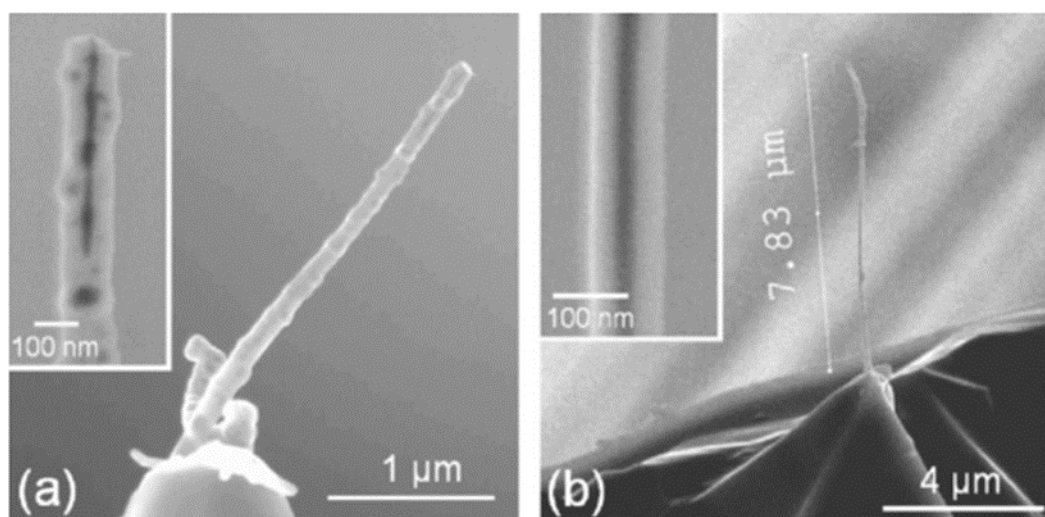


図 7-1 本の鉄内包 CNT 探針[41]

1-5 CNT の集積化

1 本の CNT を結合させシート状に成形したものをバッキーペーパーという。SWCNT や MWCNT のバッキーペーパーについての報告は多数あり[42]–[46]、変位センサー[44]やリチウムバッテリー材料[45]などへの応用が報告されている。鉄内包 CNT は成長密度と CNT 長さが MWCNT や SWCNT よりも小さいために、CNT 同士の結合力が弱く、W. Ding らが報告したような多孔質フィルムを利用した基板からの剥離[42]により、シート状の CNT 集合体を形成することは難しいと考えられる。

R.Lv らは前駆体にフェロセン-TCB 溶液, キャリアガスに Ar と H₂ を用い, 860°C で 6 時間 MOCVD することにより, 石英管から簡単に剥離できる鉄内包 CNT バッキーペーパーを直接合成できると報告している[47]。また, F.S.Boi らの報告によると, 前駆体にジクロロベンゼン-フェロセン混合物を使用し, キャリアガスに Ar を用い 990°C で 1 時間 MOCVD を行うことで, Ar 流の方向に配列した鉄内包 CNT バッキーペーパーを合成することができる[48]。

鉄内包 CNT バッキーペーパーにおいて, バッキーペーパーを構成する CNT の配向方向を任意に制御することができれば, 既存の磁性材料よりも軽量で強力かつ柔軟性に富んだフレキシブルな磁性材料を作製することができると考えられる。これは, 鉄内包 CNT が内包する鉄ナノワイヤが高アスペクト比形状に起因する長軸方向への形状磁気異方性を持ち, バルクには観られない非常に高い保磁力を有し, 薄膜状態でも高い磁気特性を持つからである。しかし, 実際に応用するためには, 単位重さあたりの飽和磁化と保磁力をさらに高める必要がある。

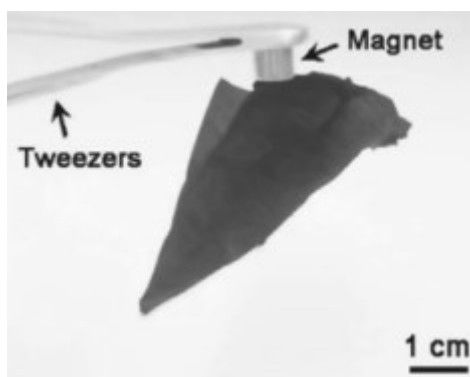


図 8 強磁性バッキーペーパー[47]

1-6 本研究室におけるこれまでの研究

本研究室では, これまでにフェロセンを前駆体に用いた MOCVD で鉄内包 CNT を合成し, 評価してきた[49]-[51]。以下に主な内容を示す。

● 鉄内包 CNT 成長条件の最適化

CVD 時間, CVD 温度, Ar 流量, および触媒層として SiO₂/Si 基板上に成膜する Fe 膜厚について最適化を行った。結果として, CVD 時間 10 min, 温度 785°C, Ar 120 sccm, Fe 膜厚 2 nm が CNT 収量および磁気特性にとって最適な条件であることがわかった。また, その条件で合成した鉄内包 CNT はバルクの鉄よりも高い保磁力を示し, 内包されるナノワイヤのアスペクト比は平均 15 以上である

ことが確認された。

- Pt 添加が磁気特性に与える影響の調査

触媒金属層に Pt を添加することで磁気特性の向上を図った。Pt(1 nm)/Fe(2 nm)/SiO₂/Si と積層化し、CVD を行い成長させた鉄内包 CNT の保磁力は Pt 添加していない鉄内包 CNT よりも高い保磁力を示した。これは、触媒金属である FePt が内包された結果であることが示唆された。基板上の触媒金属がナノワイヤとして内包されるという重要な知見を得た。

- 内包ナノワイヤの結晶構造評価

Fe 触媒上に成長した鉄内包 CNT に内包されるナノワイヤについて TED 観察により同定を行ったところ、 α -Fe、炭化鉄が単結晶または多結晶として内包されていることが明らかとなった。また、内包される結晶は α -Fe と Fe₃C が支配的であることも確認された。内包結晶が鉄内包 CNT に与える影響については、 α -Fe の存在比が多いほど高い保磁力を示すという傾向がみられた。

- 触媒金属種依存性の調査

Fe, Ni, Co, Al, Ti, Pt, Mo をそれぞれ 2 nm, SiO₂/Si 上に成膜した基板を用いて、触媒金属種依存性について調べたところ、鉄内包 CNT 成長用触媒としては Fe, または Ni が適していることが明らかになった。この結果は、あらかじめ基板上に形成する触媒金属が鉄内包 CNT 成長にとって非常に重要な役割を果たすことを示唆している。

- 繊維状集合体の形成

鉄内包 CNT を応用するにあたり、基板から自立した鉄内包 CNT が必要とされる。さらに、その自立した鉄内包 CNT は任意の方向に磁化方向制御されることが望まれる。鉄内包 CNT の剥離を試みたところ、基板上での垂直配向性を維持したままの剥離には成功した。しかし、面内方向への配向性制御には課題が残った。

他にも、触媒の形成方法や触媒の酸化状態に着目し実験を行っていたが、調査はまだまだ不十分であった。また、これまでに合成してきた鉄内包 CNT の磁気特性では実際に応用するには足りない。そのため、さらなる磁気特性の向上が必要であるといえる。次節では、これまでの研究結果をふまえて本研究の目的について述べる。

1-7 本研究の目的

1-2-1 項で述べた MOCVD法でフェロセンを原料に CVD を行くと、ある特定の条件を満たした時、鉄ナノワイヤを内包した鉄内包 CNT を合成できる。鉄内

包 CNT に内包される鉄ナノワイヤは直径が数 nm, 長さ数百 nm の高いアスペクト比を持つことから、ナノワイヤ特有の長軸方向への形状磁気異方性を示す。そのため、長軸方向に高い保磁力を有し、また同方向に磁化しやすい性質をもつ。さらに、内包された鉄ナノワイヤは周囲の CNT グラファイト層が保護層として作用することで酸化をはじめとしたその他の反応から守られる。これらの特性を持つことから、1-4 節で挙げたような様々な応用が可能であると考えられている。実際に鉄内包 CNT を応用するためには、現状報告されている磁気特性では難しいため、さらなる磁気特性の向上が必要となる。

CVD 法で成長させる CNT において、基板上の触媒金属が極めて重要な役割を果たす。これまでの研究で、MOCVD 法で合成する鉄内包 CNT は基板上にあらかじめ形成する触媒金属種に強く依存し、Fe または Ni が鉄内包 CNT にとって最適な触媒金属であることが明らかになっている[52]。しかし、その触媒金属の形成方法は真空蒸着のみであり、異なる触媒金属形成法についての研究は詳しく行われてはいない。触媒薄膜形成方法の違いが鉄内包 CNT の成長および磁気特性にあたえる影響について調べることで、鉄内包 CNT の磁気特性向上につながる知見を得られる可能性があると考えた。

また、CNT 空洞部分に充填物がない CNT 成長において、触媒金属の酸化によって成長が著しく促進されるという報告がある[53]。触媒金属の酸化が CNT 成長において重要なパラメーターであることは明らかになっているが、しかし、鉄内包 CNT での研究報告は少なく、十分に検証が行われていないのが現状である。そこで、鉄内包 CNT 成長における触媒金属酸化の影響とその磁気特性を調べる必要があると考えた。

1-5 節で述べた強磁性バッキーペーパーへの応用に向けて、任意の方向に磁化方向を持つ鉄内包 CNT シートが望まれる。すでに、面直方向に磁化容易軸をもつ鉄内包 CNT シートの作製は容易に可能である。面内方向を磁化容易軸とするためには、個々の鉄内包 CNT を面内方向に配向させる必要がある。そこで、外部磁場を印加することで鉄内包 CNT を磁場方向に配向させることを考えた。

以上より、本研究の目的を鉄内包 CNT の磁気特性向上と磁化方向制御されたシートの作製として、1.触媒金属成膜方法の影響、2.触媒金属酸化の影響、3.外部磁場印加による鉄内包 CNT シートの配向性制御についての実験を行った。

第2章 理論

2-1 本章の概要

本章では、1-2-1 項で述べた MOCVD 法で合成する鉄内包 CNT の成長メカニズムと鉄内包 CNT の磁性について述べる。

まず、CVD 法で成長する鉄を内包していない一般的な CNT の成長メカニズムについて述べ、MOCVD 法での鉄内包 CNT 成長メカニズムについて説明する。一般的な CNT については、成長メカニズムが明らかにされているが、鉄内包 CNT についてはそのメカニズムはまだ完全に明らかになってはいない[11]。なので、鉄内包 CNT の成長メカニズムについては現在までに提案されている成長モデルを紹介する。

鉄内包 CNT が有する磁気特性は内包された強磁性体である鉄に起因するものである。そのため、本章では鉄内包 CNT の磁気特性を説明するために重要な強磁性体の各種特性について述べる。

2-2 CVD 法による一般的な CNT の成長メカニズム

鉄内包 CNT の成長メカニズムを述べる前に、一般的な CNT の成長メカニズムについて説明する。

CNT の成長において、基板上の金属微粒子の触媒作用と原料として供給される炭化水素の分解が重要である。炭化水素が分解され生成された炭素が触媒微粒子に固溶し、触媒微粒子中および表面に拡散し、析出することで CNT の核が形成される。触媒微粒子に炭素が供給され続けることで CNT は軸方向に成長していく[54]。

CNT の成長形態は、先端成長(**tip-grow**)と根元成長(**base-grow**)に大別されるが、その基本的なメカニズムは同じである。先端成長の場合は CNT 成長核となる触媒粒子が CNT 先端にあり、基板に対して触媒微粒子を押し上げるように成長していく (図 9 (A))。J. Sehested らによるその場観察についての報告もある[55]。Ni 触媒微粒子への継続的な炭素供給により持続的な Ni 微粒子の形状変化を伴いながら、CNT が成長していくとしている。対して、根元成長は CNT 成長核となる触媒粒子が基板にある。先端成長と根元成長の違いは基板上の触媒微粒子と基板との結合力や CVD 条件により生じる[54]。

根元成長はさらに、閉口成長(**cap-grow**)と開口成長(**open-grow**)に分類される。前者は CNT が閉じた状態で CNT 成長が進行する(図 9 (B))。閉口成長とはヤムルカモデルによって説明されている[56]。このモデルによると、触媒微粒子への

炭素の表面拡散または内部拡散により、微粒子表面にグラファイトの半円球上のキャップが生成される。微粒子に炭素が供給され続けると、始めに生成されたキャップの内側に次のキャップが生成される。内側に生成されるキャップは曲率半径の減少によってその生成は次第に制限されていく。生成されるキャップの数はCNTの層数と等しく、その数は触媒微粒子の粒径により決定される。先端成長と同様にその場観察の様子が H. Yoshida らによって報告されており、ヤムルカモデルに一致する結果となっている[57]。

開口成長では、先端が開いた状態でCNTが成長する(図9(C))。開口成長モデルについては、「スクーターモデル」をLeeらがシミュレーションにより理論的に提案している[58]。これによると、CNTの先端を動き回る金属クラスターの作用により、CNTは開口状態が維持されたまま成長する。金属クラスターがCNTの壁に沿って拡散することで、先端に到達した炭素原子がキャップを形成するための五員環の生成を抑制することで開口成長を維持することができる。この開口成長は触媒活性が失われるまで持続することができる。

以上、これまでに提唱されている一般的なCNTの成長メカニズムについて説明したが、本研究が対象とする鉄内包CNTは、通常のCNTと比較してCNT空洞内に内包される鉄の量が著しく多いという点が大きく異なっており、従来のCNT成長メカニズムとは異なるプロセスが関与していると考えられる。次節で、これまでに提唱されている鉄内包CNT形成メカニズムについて説明する。

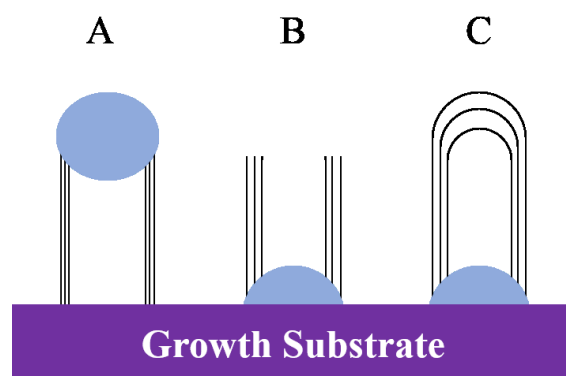


図9 (A)先端成長 (B) 開口成長 (C) 閉口成長

2-3 MOCVD 法による鉄内包CNTの成長メカニズム

鉄内包CNTの成長においては、前述の一般的なCNTの成長メカニズムと同様のプロセスでグラファイト層の形成が起こっていると考えられる。このグラファイト層の形成と同時に金属の内包と金属ナノワイヤの形成が行われている

と考えられる。しかしながら、鉄内包 CNT の成長メカニズムに関しては、一般的な CNT と比較して、まだ完全に解明されてはいない[11]。本節では MOCVD 法による鉄内包 CNT の成長メカニズム及び内包ナノワイヤの形成について、これまでに提案されているメカニズムを以下に紹介する。

Zhang らは、合成の際、鉄ナノワイヤが CNT 内に内包されながら成長するメカニズムを提案した[59]。MOCVD 法の特徴は基板上のみならず、前駆体の熱分解により気相中に触媒粒子があることである。Zhang らは、異なる 2 つの成長速度からメカニズムを説明した。

- 基板上に CNT が開口成長する(低速状態)。
- 気相中の鉄粒子が先端に落ちてくる。鉄粒子の触媒作用によって CNT は急速に成長し、鉄粒子は CNT の成長に伴って、変形する(高速状態)。
- 鉄粒子の変形が終わり、ナノワイヤが形成される (高速状態)。
- ナノワイヤの形成が終わると再び低速状態に戻り、原料が供給され続ける限り繰り返す。

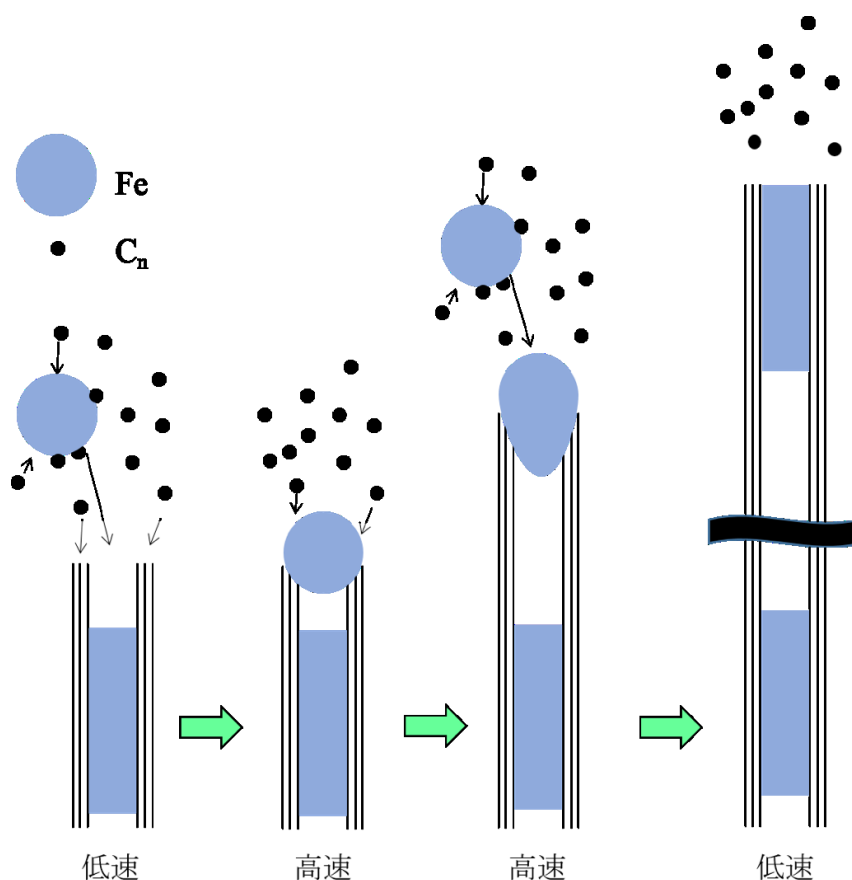


図 10 2 種類の成長速度による内包ナノワイヤの形成[59]

上で述べたように鉄ナノワイヤの充填には CNT の先端が開口成長していることが重要な役割を果たしていると言える。また、Zhang らは開口成長を前提として成長メカニズムを提案している。CNT 開口成長については、開口先端上での素早く動き回る金属クラスターの活性が重要であるとされている[58]。MOCVD 法では、気相中に金属クラスターが存在しているために、成長する CNT 先端とその金属クラスターが相互作用し開口形状を一般的な CNT と比較して維持しやすいと考えられる。しかし、このような機構が安定的であるとは考えにくく、最終的には先端が炭素もしくは金属粒子で蓋をされることになる。また、その蓋となる金属粒子は多層 CNT 直径よりも大きい径を持つ必要がある[60]。

Deck らは開口成長での鉄内包 CNT 成長と鉄ナノワイヤの形成について報告している[61]。CNT に充填される長尺の鉄ナノワイヤは、開口成長した CNT 先端から金属クラスターが入り込むことにより形成される。CNT 内径よりも小さい金属クラスターは内部に拡散し、新しいナノワイヤを形成するか、既存のナノワイヤに寄与する。Deck らの報告でも開口成長が提案されているが、Zhang らのように成長速度については言及されていない。また、Deck らによると、気相中で鉄内包 CNT の核が形成され、それが開口 CNT 先端に降り注ぐことでナノワイヤが形成される。さらに、気相中で形成された鉄内包 CNT の核が基板上に到達することで、あらかじめ基板上に触媒層を形成せずとも高い密度で CNT が成長する。

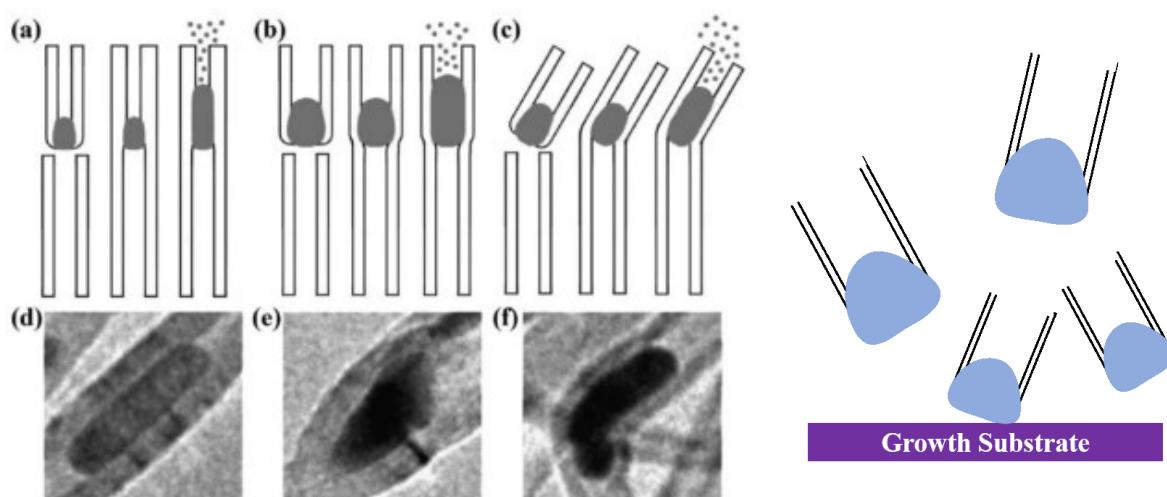


図 11 (左)内包ナノワイヤ形成モデル (右) 気相中での CNT 核の生成[61]

最後に、Kunadian による、根元成長と先端成長の組み合わせで説明された鉄内包 CNT 成長メカニズム[62]について述べる。大まかな成長の流れは以下の通りである。

- まず、基板上的触媒粒子が形成される。
- 触媒粒子に炭化水素が供給、分解され、鉄内包 CNT の核が形成される。
 - 気相中でも炭化水素は分解される。
- 活性な金属クラスターと炭素原子が CNT 核の上に堆積していく。
 - これは、基板上的触媒粒子の継続的な変化ともいえる。
- 触媒粒子がナノワイヤ状に成長していくとともに、成長が根元成長から先端成長へと変化する。
- さらに、炭素が供給され続けることで、安定な先端となるまで成長は続く。
- 先端が閉口した CNT 上に気相中の金属クラスターが堆積して、2 次成長が発生することがある。
 - 金属クラスターと CNT のぬれ性が低いために、2 次成長は先端成長となる。

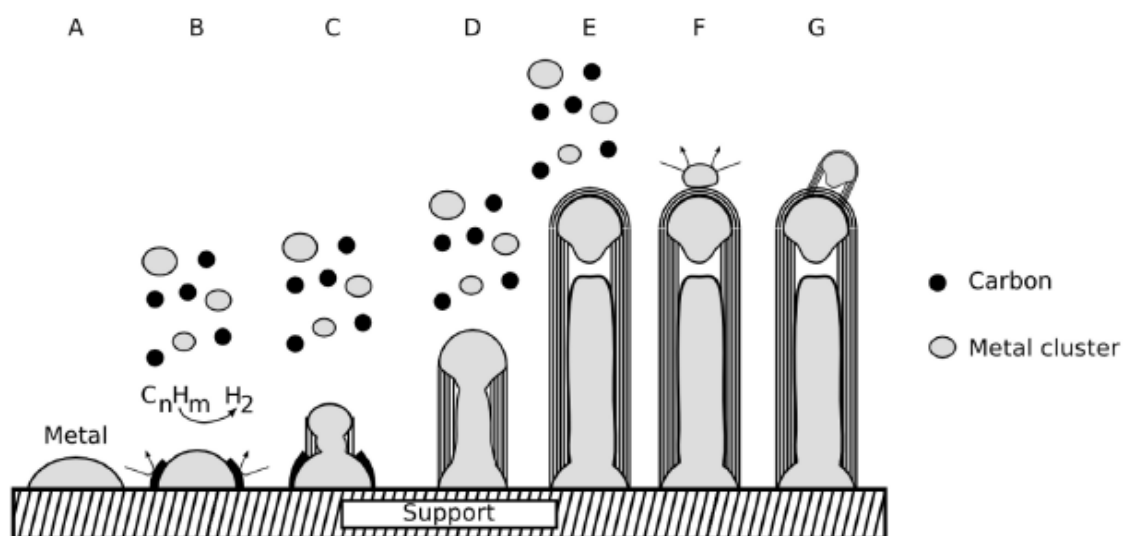


図 12 根元成長と先端成長の組み合わせモデル[11]

Kunadian の成長モデルでは、他の成長モデルと異なり、閉口 CNT での成長メカニズムを提案している。また、基板上的触媒微粒子が重要な役割を持つことが示唆されている。

2-4 鉄内包 CNT の磁性

2-4-1 強磁性体

磁界の中に物質を置いた時に、磁気モーメントを示す物質を磁性体と呼ぶ。物質が磁気モーメントを持つことを磁化といい、特に強く磁化する磁性体を強磁性体、ほんのわずかに磁化するような物質を弱磁性体という。すべての物質は、大小はあるものの磁界によって磁化するため、すべての物質は磁性体であるといえる[63]。

強磁性体とは、磁界を印加せずとも自発的に磁化を持つ物質の総称である。また、外部磁場を印加した場合は外部磁場の方向に強く磁化する。一般的に強磁性といえば、フェロ磁性の事を指すがフェリ磁性を含む場合もある。フェロ磁性とは、隣り合うスピン同士が同一方向に整列しようとする作用が強い物質の磁性で、全体として大きな磁気モーメントを持つ。代表的な物質としては、鉄、ニッケル、コバルトなどの 3d 遷移金属が挙げられる。対して、フェリ磁性とは、隣り合うスピン同士は真逆の方向に整列しているが、ある方向のスピンが逆方向のスピンより大きな磁気モーメントを持つため、全体としては磁化を発現するような物質の磁性である。フェライトであるマグネタイトが代表的である。

2-4-2 強磁性体の磁化

強磁性体は外部磁場に対する磁化の挙動の違いにより、軟質強磁性体と硬質強磁性体に分類される。軟質強磁性体は、外部磁場印加により強く磁化されるが外部磁場を除去すると磁化も消失する強磁性体である。一方、硬質強磁性体は外部磁場印加により強く磁化し、外部磁場を除去しても磁化は消失せず、磁化した状態が維持される強磁性体である。軟質強磁性と硬質強磁性では用途が異なり、前者の軟質強磁性材料は変圧器や鉄心、モーター、発電機の鉄心などに利用され、後者は永久磁石などに利用されている。鉄内包 CNT に内包される α -Fe はバルクの状態では軟磁性体であるが、後述するように高アスペクト比のナノワイヤ形状になると硬磁性を発現する。一方、セメンタイト (Fe_3C) は硬質強磁性体である。本研究では、CNT に内包される鉄が強磁性を発現することを利用し、それを目的としている。そこで、以下では硬質強磁性体の磁化過程について説明する。

硬質強磁性体に磁界 H を印加した場合、磁化の値 I は磁界 H に対して単純な比例関係になく、複雑な曲線を描き、その様子は図 13 で示される。

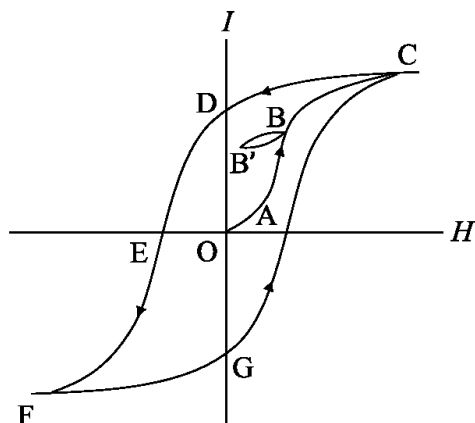


図 13 ヒステリシス曲線

まず、磁界を印加していない状態では磁化 0 の消磁状態（点 O）から始まり、磁界 H を正方向に増加させていくと、OABC の曲線を辿りながら磁化 I が増加していき、ある磁界 H で C 点に到達し、磁化は飽和する。このときの磁化を飽和磁化 I_s という。最初の OA の部分では磁化は可逆的で H を減少させれば I は再び O 点に戻るが、この範囲を越えると BB' のような小さなループを描くようになり、BAO のように O 点に戻ることはない。ここで、BB' の傾斜を可逆磁化率、OA の傾斜を初磁化率という。次に飽和状態の C から磁界 H を減少させると、磁化 I は徐々に減少していくが CBAO とは戻らずに、磁界 H が 0 になっても、OD に相当する磁化 I_r (残留磁化) を残す。さらに、磁界を負方向に増加させていくと、磁化 I はさらに減少し、ある磁界 OE で 0 になる。この時の磁界 H の値を保磁力という。そして DE を減磁曲線という。さらに、負方向に磁界 H を増加していくと EF と変化し、F で再び飽和する。そこから磁界 H を正方向に印加していくと、FGC の曲線をたどるように磁化 I は変化する。CDEFGC の一周の曲線をヒステリシス曲線という[63]。

2-4-3 磁気異方性

2-4-1 項で述べたように強磁性体はある特定の方向に磁気モーメントが整列し自発磁化を発現している。その向きによって磁性体内部のエネルギーが異なることを磁気異方性という。つまり、磁気モーメントの整列方向には内部のエネルギーが最も低く磁化しやすい方向と、エネルギーが高く磁化しにくい方向があるということになる。磁化しやすい方向を磁化容易軸、磁化しにくい方向を磁化

困難軸という。磁気異方性が生じる原因は様々あるが、鉄内包 CNT の磁性を考察する上で重要な(a)形状磁気異方性と(b)結晶磁気異方性について以下に述べる。

(a) 反磁界と形状磁気異方性

強磁性体の磁化しやすさは、透磁率とその磁性体の形状に依存する。有限の大きさを持つ強磁性体を磁界中で磁化させると、強磁性体の両端には磁化の大きさ I に応じた磁極が生じる(図 14)。この磁極は、強磁性体の内部に外部磁場と反対の方向に磁界を生じる。この反対方向の磁界を反磁界 H_d という。反磁界の強さ H_d は磁化の大きさ I と形状によって決定される反磁界係数 N に依存する。反磁界 H_d は磁極に依存し、磁極は磁化 I に比例するため、

$$H_d = N \frac{I}{\mu_0} \quad (2.1)$$

と表すことができる。ここで、 μ_0 は真空の透磁率である。反磁界係数 N は形状によってのみ決定される係数であり、例えば、細長い円柱棒を軸方向に磁化する場合は N が小さくなり(図 14 (a)), 径方向に磁化する場合は N が大きくなる(図 14 (b))。

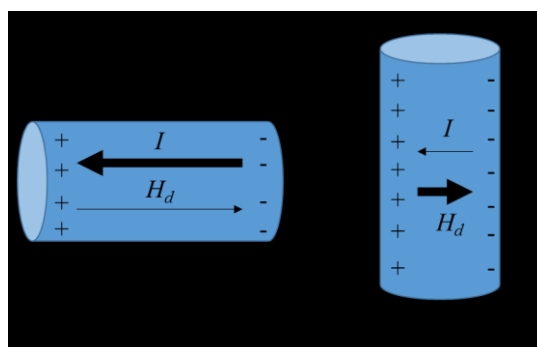


図 14 磁化による表面磁極と反磁界

実際の磁性体は、一般的に不規則な形状を持っており、反磁界の分布は一様ではなく、簡単に反磁界を定義することはできない。しかし、単純な形状の磁性体であれば、 x , y , z 方向の反磁界係数の関係式を用いることで計算することができる。

$$N_x + N_y + N_z = 1 \quad (2.2)$$

例えば、球の場合は 3 軸対称なので、 $N_x = N_y = N_z$ となり、 $N=1/3$ となる。無限に長い円柱を軸方向に磁化するときは、 z 軸方向は $N_z = 0$ となるので、 $N=1/2$ となる。無限平面に垂直に磁化するときは、面の法線方向を z 軸とすれば、 $N_x = N_y = 0$ であるので、 $N=1$ となる[63]。

円柱棒について、実験的に反磁界係数 N を求めた値を表 1 に示す[64]。ここ

で、アスペクト比とは、長さ方向と径方向の長さ比である。アスペクト比が大きくなるほど、反磁界係数が小さくなることが表 1 より分かる。また、アスペクト比がおおよそ 10 以上になると反磁界係数の影響はかなり小さくなる。

表 1 磁性体円柱棒のアスペクト比と反磁界係数 N の関係

アスペクト比	反磁界係数 N
1	0.27
2	0.14
5	0.040
10	0.0172
20	0.00617
50	0.00129

ここまで述べたように磁性体の形状によって、反磁界係数 N が変化する。形状磁気異方性はその反磁界と深く関連している。自発磁化の回転によって静磁エネルギーが変化すると磁気異方性が生じる。体積 v の強磁性体が反磁界係数 N の方向に磁化 I したときの静磁エネルギーは

$$U = \frac{1}{2\mu_0} NI^2 v \quad (2.3)$$

で与えられる。もし、試料の形が z 軸に対して軸対称の回転楕円体であり、 z 軸方向の反磁界係数を N とすれば、式(2.2)より

$$N_x = N_y = \frac{1}{2}(1 - N_z) \quad (2.4)$$

となる。自発磁化 I_s と z 軸のなす角を θ 、 xy 面内での I_s の投影が x となす角を φ とし、各成分について静磁エネルギー U の和をとると、式(2.3)、(2.4)より、

$$\begin{aligned} U &= \frac{1}{2\mu_0} I_s^2 v (N_x \sin^2 \theta \cos^2 \varphi + N_y \sin^2 \theta \cos^2 \varphi \\ &\quad + N_z \sin^2 \theta \cos^2 \varphi) \\ &= \frac{1}{4\mu_0} I_s^2 v (3N_z - 1) \cos^2 \theta + \text{const} \end{aligned} \quad (2.5)$$

となり、自発磁化の向き θ に関するエネルギーの式が導ける。自発磁化の向きに依存する内部のエネルギーを特に磁気異方性エネルギーという。式(2.8)で表されるような異方性を形状磁気異方性という。自発磁化は常に N の小さな方向に向くのがエネルギー的に安定であり、その方向が磁化容易軸となる[65]。鉄内包 CNT に内包されるような円柱棒状の強磁性体の場合は、長軸方向の反磁界係数が径方向よりも小さいため、長軸方向が磁化容易軸となり、径方向が磁化困難

軸となる。

(b) 結晶磁気異方性

強磁性体の結晶方位によって、磁化が異なるエネルギーを持つことを結晶磁気異方性という。

鉄やニッケルのような立方晶系に属する結晶について考えてみる。図 15 に示すように立方体の x, y, z 軸と自発磁化 M のそれぞれがなす角度の余弦を $(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$ とすると、これらの方向余弦の関数として磁気異方性エネルギー E_a を表すことができる。

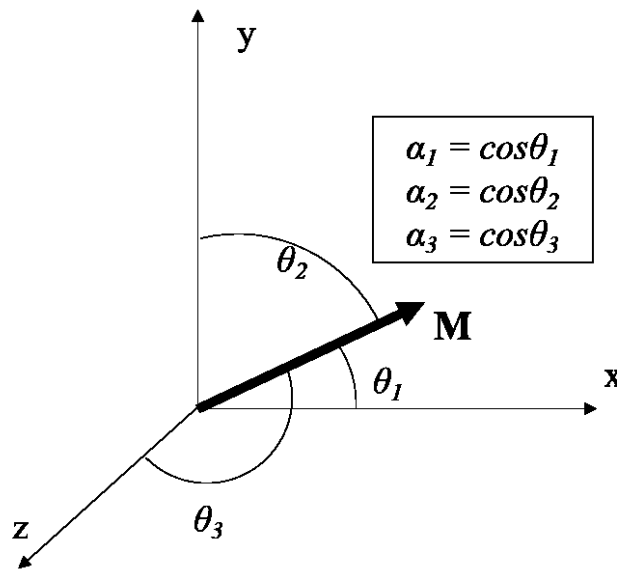


図 15 磁化 M とそれぞれの方向余弦 α

立方晶の場合は $[100]$, $[010]$, $[001]$ のように 3 つの等価な軸を持つ。磁気異方性エネルギー E_a はこれら同等の方位では同じ値をとる。そのため、異方性は $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ に関するべき級数より、簡単に表現することができる。 α_i の奇数次の項は内部磁化が向きを $+$ から $-$ へ変えたときのエネルギーが不変であるために 0 でなければならず、また α_i^2 の項は $\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 1$ の関数から定数項となり、また 4 次の項は

$$\alpha_1^4 + \alpha_2^4 + \alpha_3^4 = 1 - 2(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) \quad (2.6)$$

の関係から $\sum_{i>j} \alpha_i^2 \alpha_j^2$ の形にまとめることができる。結局、

$$E_a = K_1(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2 \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2 + K_3(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2)^2 + \dots \quad (2.7)$$

と表現できる。 K_1, K_2, K_3 は立方異方性定数という。式(2.7)と図 15 より、 $[100]$, $[111]$, $[110]$ 方向での E_a は以下の通りである。

$$\begin{aligned}
[100]: E_a &= 0 \\
[111]: E_a &= \frac{1}{3}K_1 + \frac{1}{27}K_2 + \frac{1}{9}K_3 \\
[110]: E_a &= \frac{1}{4}K_1 + \frac{1}{16}K_3
\end{aligned} \tag{2.8}$$

ここで、鉄(bcc)の場合、20°Cでの K_1, K_2 の値は

$$\begin{aligned}
K_1 &= 4.72 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3} \\
K_2 &= -0.075 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}
\end{aligned} \tag{2.9}$$

であり[66]、またニッケル(fcc)、27°Cでの K_1, K_2 の値は

$$\begin{aligned}
K_1 &= -5.7 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3} \\
K_2 &= -2.3 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}
\end{aligned} \tag{2.10}$$

である[67]ので、これより、磁化容易軸と困難軸を計算することができる。鉄のように $K_1 > 0$ の場合、 K_1 のみを考慮する。式(2.8)より、 $E_a[100] < E_a[110] < E_a[111]$ となり、鉄(bcc)の場合は[100]が磁化容易軸であり、[111]が磁化困難軸である。同様にニッケル(fcc)では、[111]が磁化容易軸であり、[100]が磁化困難軸となる[65]。

2-4-4 磁気相転移とキュリー点

2-4-1 で述べたように強磁性体は隣り合うスピン同士が同じ方向に整列することで自発磁化をもつが、外部から熱エネルギーを与えることでスピンの整列が熱ゆらぎにより乱れ、自発磁化が消滅し、強磁性体は常磁性を示すようになる。完全に磁化が消滅する温度をキュリー温度 T_c といい、その現象を磁気相転移という。強磁性体の場合、条件により 1 次転移を示したり 2 次転移を示したりする。ある温度 T_c より低い温度 T で外部磁場を負から正に変化させると、磁化 m が不連続に変化する(1 次転移)。ただし、これは理想的な状況を想定しており、実際は図 13 のように変化する[68]。温度が T_c よりも高い場合、自発磁化 I は 0 になり、外部磁場 H に対してヒステリシス特性を示さなくなる。これは熱エネルギーにより、磁気モーメントの配列が乱されることに起因する。つまり、 $T_c < T$ の温度領域では強磁性体は常磁性体となる。

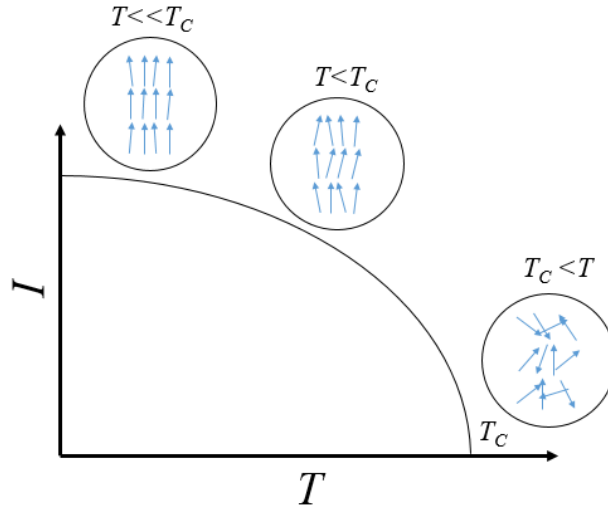


図 16 自発磁化 I の温度依存性

キュリー温度 T_C 以下の低温での自発磁化 I_T の温度依存性は

$$\frac{I_T}{I_0} = 1 - \left(\frac{T}{T_C} \right)^\alpha \quad (2.11)$$

と表される(Bloch's law)[69]。バルクの材料においては、 α は 1.5 であるがナノ粒子などのナノ材料では 1.5 よりも高い値になる[70]。ここで、 I_0 は $T=0$ での自発磁化である。自発磁化 I_T は温度の上昇の伴い、減少していく。また、キュリー温度 T_C 付近では、

$$I_T \propto (T - T_C)^\beta \quad (2.12)$$

で表され、自発磁化 I_T は $(T - T_C)^\beta$ に比例する。この β は臨界指数といわれ、物質や化合物によって異なる値をもち、強磁性体の β は 0.5 程度の値を持つ。また、実験的に求められた β は Fe が 0.34 で Ni は 0.51 である[71]。式(2.11)と式(2.12)より、ある温度 T での自発磁化 I_T は以下の式で表すことができる。

$$\frac{I_T}{I_0} = \left(1 - \left(\frac{T}{T_C} \right)^\alpha \right)^\beta \quad (2.13)$$

異なるキュリー温度 T_C^a と T_C^b を持つ複数の強磁性体 a, b から成る材料の自発磁化 I_T は、強磁性体 a, b の和となるので、

$$I_T = I_0^a \left(1 - \left(\frac{T}{T_C^a} \right)^{\alpha_1} \right)^{\beta_2} + I_0^b \left(1 - \left(\frac{T}{T_C^b} \right)^{\alpha_2} \right)^{\beta_2} \quad (2.14)$$

となる。

第3章 実験方法

3-1 本章の概要

本研究では，基板上にあらかじめ形成する様々な触媒金属薄膜上に鉄内包 CNT を合成した。また，シート状の鉄内包 CNT も作製した。本章では鉄内包 CNT 合成及び鉄内包 CNT シート作製の手順を述べ，それらの評価方法についても説明する。以下に大まかな流れを示す。

● 鉄内包 CNT の合成

1. 基板の作製
2. 触媒金属薄膜の形成
3. MOCVD による鉄内包 CNT の合成

評価項目は以下の通りである。

- ・CNT の形態観察
- ・CNT 内包ナノワイヤの結晶構造評価
- ・ナノワイヤ中の元素分析
- ・ナノワイヤの組成分析
- ・CNT の磁気特性
- ・触媒金属膜の酸化状態評価

● 鉄内包 CNT シートの作製

1. 鉄内包 CNT の合成
2. 鉄内包 CNT 溶液の作製
3. スプレー堆積法によりシートを形成
4. 樹脂を塗布し，シートを自立化

評価項目は以下の通りである。

- ・鉄内包 CNT シートの形態観察
- ・鉄内包 CNT の配向性評価

次節以降で，これらの実験方法の詳細および実験で使用した機器の概要を述べる。

3-2 基板準備

本研究で使用する鉄内包 CNT 成長用基板は、以下の手順で準備した。

1. SiO₂/Si ウェハの割断・表面洗浄
2. SiO₂ 基板への触媒金属層の形成
3. 熱処理による触媒金属層の強制酸化

以上の手順について、以下に説明する。

3-2-1 SiO₂ 基板作製

300 nm の SiO₂ 酸化膜付き SiO₂/Si ウェハを、10 mm×10 mm または 15 mm×10 mm に割断した。基板表面の油分等を取り除くために、割断した基板をアセトン(純度 99.5%)中に浸し、10 分間超音波洗浄を行った。その後、同様の方法で再度 10 分間洗浄を行った後、メタノール(純度 99.5%)中で 5 分間、超音波洗浄を行った。メタノールでの洗浄を終えたら、基板を取り出しホットプレート上の濾紙で乾燥させた。15 mm×10 mm の基板は鉄内包 CNT シートを作製する時のみ使用した。

3-2-2 触媒金属層の形成

2-3 節で述べたように鉄内包 CNT の成長には触媒金属が重要な役割を果たす。そこで本研究では、その触媒金属形成法による依存性を調べるため、Fe 及び Ni について、真空蒸着法と RF マグネトロンスパッタリング法の 2 種類の成膜方法で SiO₂ 基板上に触媒金属を成膜した。

(a) 真空蒸着法

真空蒸着法は薄膜の作製法として最も広く用いられている。この方法は比較的容易に、ガス混入の少ない薄膜を作製することができる。真空蒸着法では蒸発源と蒸着材料の酸化を防ぎ、蒸発した気体原子の平均自由行程を大きくし、さらに薄膜の品質を高めるために高真空下で行うことが重要である。真空蒸着による膜形成プロセスはいくつかの物理的段階から成り立つ[72]。

1. 蒸着材料の蒸発
2. 蒸発源から基板への原子の移動
3. 基板上への蒸発原子の付着および表面拡散
4. 基板表面での粒子の核形成、凝縮

蒸着材料を蒸発させる方法には抵抗加熱法、電子衝撃法、高周波誘導加熱法などがある。本研究では、抵抗に通電することで発生するジュール熱で蒸着材料を蒸発させる抵抗加熱法を用いた。膜の純度と形態は、真空度、蒸着速度、基板温度及び構造に影響を受ける。より高品質な膜が求められるならば、より高い真空

度が要求される。一般的に, Ag や Au といった貴金属では $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{Pa}$ 程度, 酸化しやすく活性な Al や Fe などでは 10^{-4}Pa 程度の真空が望まれる[72]。

真空中で析出する粒子の数は, 蒸発源や基板の形, および相対的配置などによることは既知の事実である。もし, 蒸発源が点状であり, 基板が平面であるなら, 単位時間あたりに析出される膜厚は距離の 2 乗とともに減少する。最大の厚さ t_0 は点源から最も近い位置で得られ, その厚さは点源と基板の距離 h および水平方向への距離 δ に依存し, 次式に従い減少する[72]。

$$\frac{t}{t_0} = \left(1 + \left(\frac{\delta}{h} \right)^2 \right)^{-\frac{3}{2}} \quad (3.1)$$

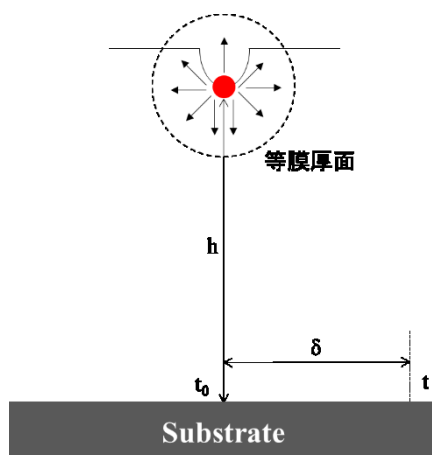


図 17 点源からの距離と膜厚の関係

本研究では, 装置に ULVAC 製 EBH-6 を用いた。蒸発源にはタングステンワイヤを用い, $\phi 0.1 \text{mm}$ の蒸着材料(Fe もしくは Ni)を巻きつけた。成膜条件は, 圧力を 3×10^{-4} 程度までロータリーポンプと油拡散ポンプで真空排気し, フィラメントー基板間を 10cm に保ち, フィラメントに通電, 加熱することで成膜した。基板に堆積する膜の厚さはフィラメントからの距離が 10cm の位置にある水晶式膜厚計によって測定した。成膜制御は電流とフィラメントー基板間のシャッターにより行った。装置の概略図を図 18 に示す。

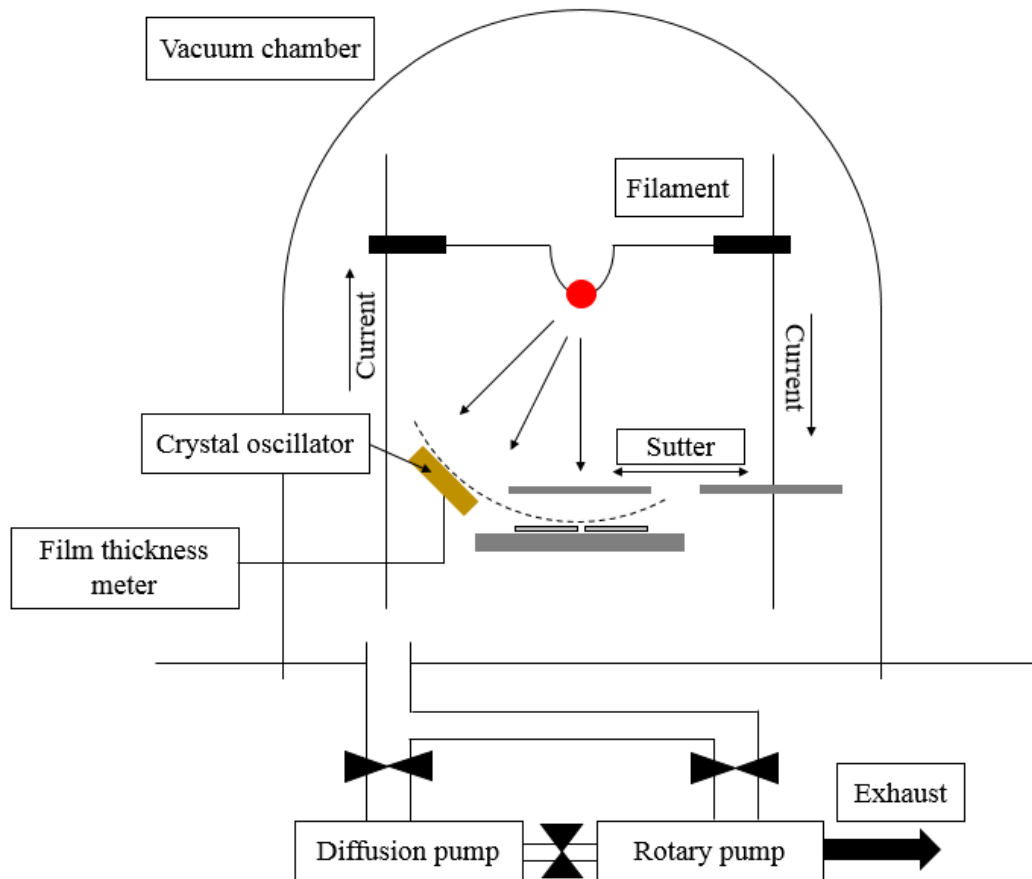


図 18 真空蒸着装置(抵抗加熱法)の概略図

(b) RF-マグネトロンスパッタリング法

スパッタリングとは、固体表面に加速されたイオン粒子を照射したときに、イオンと固体表面の原子が弾性散乱または非弾性散乱により運動量を交換して、固体表面から原子がはじき出される現象である。スパッタリング法では、蒸発源となる固体をターゲットといい、イオンをターゲットに入射させる必要があるため陰極に設置される。イオンを生成するために放電ガスを電極間でグロー放電させてプラズマ状態にする必要がある。放電ガスには主に Ar などの希ガスが用いるが、反応性スパッタリングを行う場合は O や N などの活性なガスを導入する。スパッタリング法には直流 2 極スパッタリング法、高周波スパッタリング法、マグネトロンスパッタリング法、イオンビームスパッタリング法などがある。

本研究では高周波電源を用いたマグネトロンスパッタリング法を用いた。電源に高周波（励起周波数 13.56 MHz）電源を用いることで、高周波励起によって導入ガスの圧力が比較的低压でも放電する。また、陰極（ターゲット側）側にブロッキングコンデンサが接続されており、ターゲット側に負の直流自己バイアス電圧が発生し、常にイオンが入射するようになっている。ターゲット裏面に磁石を装着してターゲット表面中心から周辺に至る平行な漏洩磁界を発生させ、ターゲット表面からスパッタリングされた二次電子はローレンツ力によって図 19 に示すような方向に閉じた軌道を描いてドリフト運動する。そのため、磁場の影響で電子の寿命が長くなり、低圧力でも大電流密度の放電が可能となり、スパッタリング速度を著しく増大させることができる。ターゲットに強磁性体を用いる場合は透磁率が高いため、ターゲット表面に漏洩磁界が出にくいので、スパッタレートの低くなる。本研究でも用いる RF-マグネトロンスパッタリング法は低温・高速で様々な物質をスパッタリングできるため広く用いられている[73]。

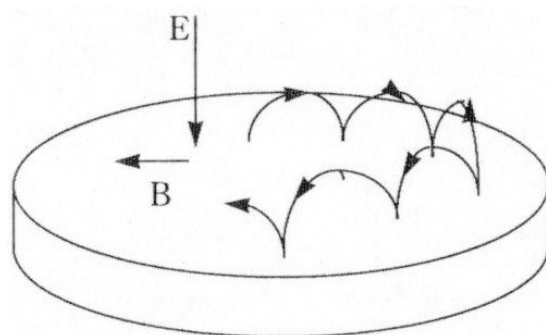


図 19 ターゲット上の電子の軌道[73]

本研究では、自作の RF-マグネトロンスパッタリング装置(図 20, 表 2)でターゲットに Fe または Ni 板を用い、スパッタを行った。放電ガスには Ar を用い、バリアブルリークバルブで導入した。成膜条件について、まず、チャンバー内を 2×10^{-3} Pa 以下まで真空排気した後、スパッタ圧力である 3 Pa まで Ar を導入した。高周波電源(13.56 MHz)から 40 W の出力で印加し、グロー放電によりプラズマを発生させた。スパッタ時間はあらかじめ行った予備実験より算出されたスパッタレート[nm/min]から決定した。

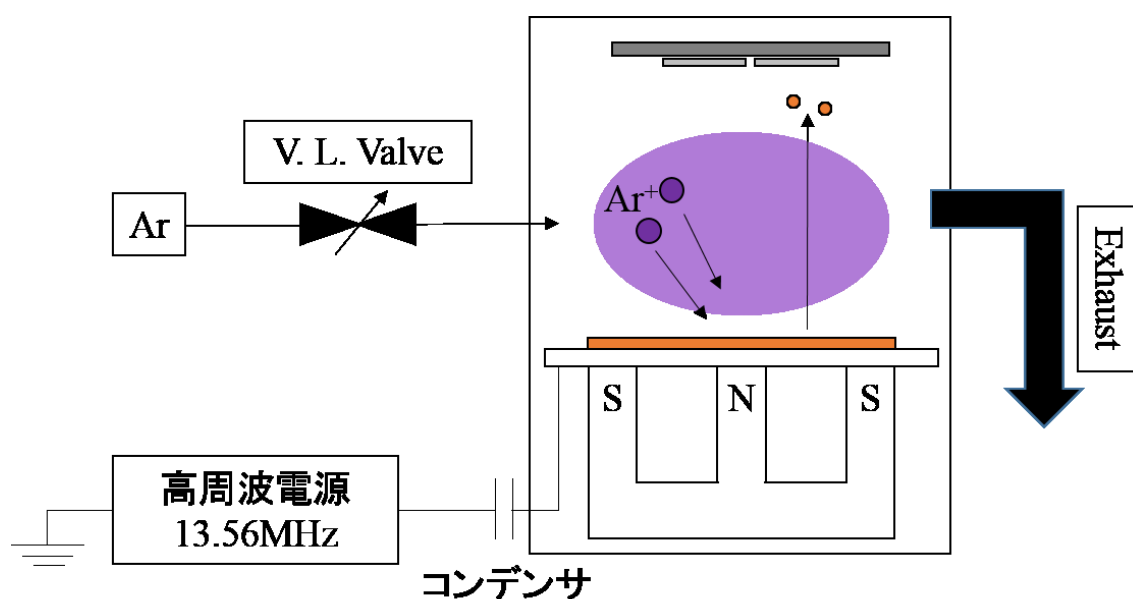


図 20 RF-マグネトロンスパッタリング装置 概略図

表 2 RF-マグネトロンスパッタリング装置構成部品

装置部品	製造元	型番
高周波電源	ADVANCED ENERGY	RFX-500
ロータリーポンプ	Edwards	E2M5
油拡散ポンプ	ANELVA	CDP 300
隔膜真空計	ULVAC	CCMT-10A
クリスタルイオンゲージ	ANELVA	M-336MX
バリアブルリークバルブ	VG	MD6

3-2-3 触媒金属の強制酸化

鉄内包 CNT における触媒金属酸化の影響を調べるために、前項(a)で述べた真空蒸着法により Fe または Ni を成膜した SiO_2 基板を強制的に酸化させた。酸化は電気炉(ISUZU 製 KRO-12K)を使用し、温度は $200\sim 600^\circ\text{C}$ 、時間は $10\sim 60\text{ min}$ 、 1 atm の大気雰囲気下で行った。詳細は 4-2 節で述べる。

3-3 MOCVD 法による鉄内包 CNT 合成

3-3-1 CVD 装置

本研究で使用した MOCVD 装置の概略図とその装置部品を図 21 と表 3 に示す。HW(ホットウォール)型 CVD 装置であり、環状電気炉と石英管からなる反応室、ロータリーポンプ(RP)からなる排気系、粉末状フェロセン $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ (ナカライテクス製 純度 95% もしくは シグマ-アルドリッチ製 純度 98%)を昇華させるためのフェロセンリザーバーとその昇華フェロセンを反応系に導入するための Ar ボンベからなる導入系より構成されている。フェロセンの昇華温度はリボンヒーターの印加電圧によって制御されており、リボンヒーターの上からアルミホイルで覆うことで温度を一定に保っている。リザーバー内を昇華フェロセンで飽和させるために、CVD 開始前に 2 時間以上リザーバーを予備加熱した。反応炉内の温度は反応室の片側(図 21 のフェロセン導入側)から挿入した K 型熱電対により基板位置の温度(CVD 温度)、もう一方の片側(図 21 の排気側)から挿入した K 型熱電対により電気炉中心の温度を測定した。ブルドン管圧力計とピラニー真空計は測定する圧力に応じて使い分けた。

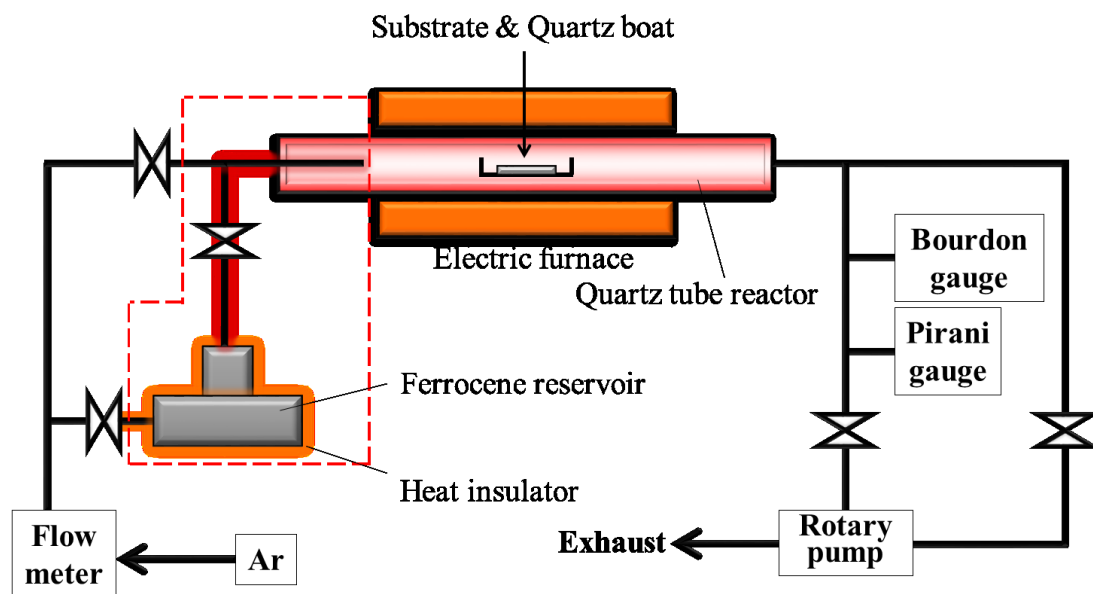


図 21 MOCVD 装置概略図

本装置の特徴は、昇温時と CVD 時で異なる Ar 流経路を用いている点にある。経路を別にする事で 2 つの電気炉をタンデムに配置する方法[6]と比較して、原料である昇華フェロセンの導入量を精密に制御することが可能である。

表 3 MOCVD 装置構成部品一覧

装置部品	製造元	型番
ロータリーポンプ	Adixen	Pascal 2010 I
ピラニー真空計	ULVAC	GR-1S
電気炉	ISUZU	EKRO-BK
温度調節器	SHIMADEN	SR91
流量計	KOFLOC	RK-1250
スライダック	TOKYO RIKOSHA	RSA-10
	Yamabishi	S-130-5, S-130-10

3-3-2 合成条件

前項に示した MOCVD 装置で、以下の手順で CNT を合成した。まず、フェロセン 1.0 g を入れたりザーバーを Ar で満たし、加熱し所定の昇華温度(150℃, 200℃)で昇華フェロセンが飽和状態になるように 2 時間以上待機する（予備加熱）。次に、CNT 成長用基板をのせた石英ボードを反応室に設置する。RP で 5 Pa 以下まで真空排気し、Ar 置換を 3 回行う。その後反応室を 785℃ まで昇温する。この昇温過程では Ar を 120 sccm 流す。785 °C に到達したところで、Ar の流路をフェロセンリザーバー側に切り替える。この状態で Ar を 120 sccm 流し、昇華フェロセンを反応系に導入して 10 分または 20 分間 CVD を行い、CNT を合成した。CVD 終了後は Ar 流路を切り替えた後、Ar を 250 sccm 流して炉内が 80 °C になるまで冷却し、石英ボードを取り出した。図 22 にプロセスタイムチャートを示す。また、それぞれの触媒条件で 4 回以上 CVD を行った。

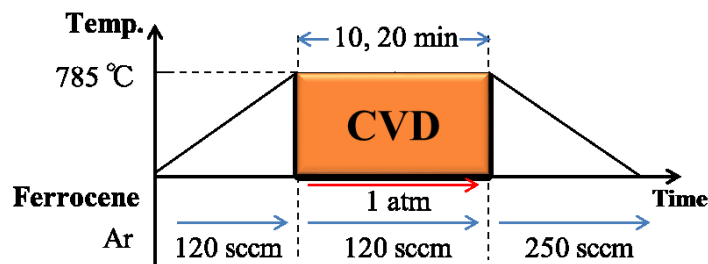


図 22 MOCVD プロセスタイムチャート

3-4 鉄内包 CNT シートの作製

鉄内包 CNT シートの作製は, 基板上に成長した CNT を有機溶媒に分散させ, これをスプレー堆積法を用い基板上に塗布, CNT を基板上に堆積させる方法を用いた。以下にその手順を示す。

1. 鉄内包 CNT の合成

3-2-2 項(a)真空蒸着で Fe を 2 nm, SiO₂ 基板(10 mm x 15 mm)上に成膜し, それを CNT 成長用基板とした。フェロセン昇華温度 150 °C, CVD 時間 10 分で前項の CVD 条件で鉄内包 CNT を合成した。

2. 鉄内包 CNT 分散液作製

上記の方法で基板上に合成した鉄内包 CNT をエタノール 20 ml を用いて数十分間超音波分散した。基板上的 CNT がほぼすべて溶媒中に分散されたことを確認し, この分散液を 2 倍に希釈し合計 40 ml のエタノールでさらに 30 分以上超音波分散を行い, 十分に分散されていることを確認して, それをスプレー堆積用の鉄内包 CNT 分散液とした。

3. スプレー堆積法による鉄内包 CNT シート作製

スプレー堆積法の概略図を図 23 に示す。ネオジム磁石(二六製作所 NK112)間にアルミ板を挟み, その上に SiO₂ 基板を設置する。ホットプレートにより, 基板をおよそ 80 °C に加熱し, 磁場方向と垂直な方向から CNT 分散液をスプレー照射し, 鉄内包 CNT シートを作製した。アルミ板の高さを変えて, 基板位置を制御することで, 磁石間の磁場を制御した。磁場はテスラメーター(F.W.BELL 社 MODEL 4048)で測定した。

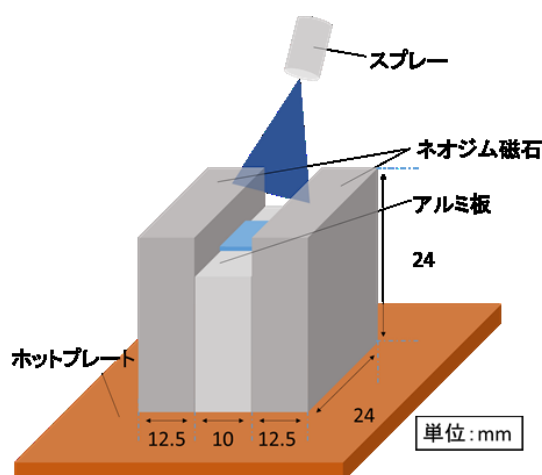


図 23 スプレー堆積法の概略図

4. 基板から剥離

SiO₂ 基板上に作製した鉄内包 CNT シートを基板から剥離は、以下の手順で行った。SiO₂ 基板上の鉄内包 CNT シートに酢酸ビニル樹脂を塗布し、24 時間以上デシケーター内で自然乾燥させる。乾燥後、ピンセットでゆっくり引き剥がすことで、SiO₂ 基板から独立した鉄内包 CNT シートを作製した。

3-5 合成した CNT の評価方法

合成した CNT, および CNT 成長に必要な触媒薄膜の評価に用いた方法は以下のとおりである。

- ・ CNT の形態観察
走査型電子顕微鏡 (SEM), 透過型電子顕微鏡 (TEM) 像
- ・ CNT 内包ナノワイヤの結晶構造評価
透過電子線回折 (TED)
- ・ ナノワイヤ中の元素分析
エネルギー分散型 X 線分光(EDX)
- ・ ナノワイヤの組成分析
試料振動型磁力計(VSM)を用いた温度特性の測定
- ・ CNT の磁気特性
試料振動型磁力計 (VSM)
- ・ 触媒金属膜の酸化状態評価
X 線光電子分光(XPS)

鉄内包 CNT シートについては、SEM による配向性の評価、VSM による磁気特性の評価を行った。

以上の評価方法の概要について、以下に列挙する。

3-5-1 走査型電子顕微鏡(SEM)

SEM は加速された電子を試料に走査する際に発生する 2 次電子または反射電子を検出し、ディスプレイ上に結像する装置である。2 次電子のエネルギーは 50eV~100eV と極めて小さく、試料中で発生した 2 次電子のほとんどは試料中で吸収されてしまい、検出されるのは試料の表面下 5~10 nm の深度で発生した電子だけである。つまり 2 次電子は表面の形状に非常に敏感であり、基板から突出した部分では 2 次電子の発生量が多く、平坦な部分では発生量が少ない。そのため、ある面内で二次電子放出量の変化を画像化することで、その表面の凹凸

を観察することができる[74]。得られる像の分解能は入射電子の加速電圧に比例して高くなるが、2次電子が試料内部の情報を含むようになり、また、チャージアップや試料への深刻なダメージが発生する可能性が高くなる。一方、加速電圧を低くすることで、より表面の微細構造を観察することができるが、同時に分解能は低下する。また、3-5-4項で詳しく述べるが、エネルギー分散型X線分光は物体に照射した際に発生する特性X線を利用しているため、SEMとEDXの両方を備えた装置もある。

本研究では、日立製 S-4000 を用いて鉄内包 CNT の形態、鉄内包 CNT シートの配向性を評価した。観察時の加速電圧は 15 kV～25 kV である。CVD 後の CNT 観察では試料台に 45°の角度を持つアルミ製の斜め試料台を用いた。試料台への基板の固定はカーボンテープで行った。斜め 45°から、鳥瞰撮影を行い基板に水平な方向から断面を撮影し、CNT 膜厚を断面 SEM 像より得た。鉄内包 CNT シートの観察は平面試料台を用いた。

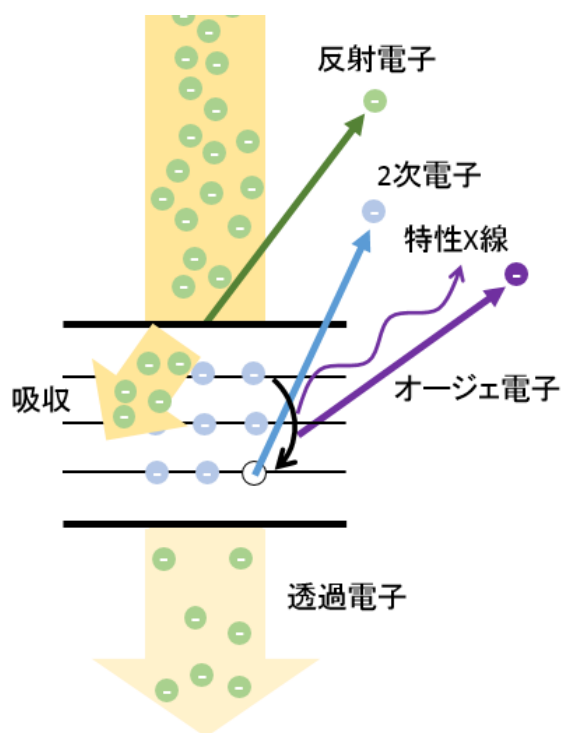


図 24 薄膜試料に電子線が入射したときの相互作用

3-5-2 透過型電子顕微鏡(TEM)

SEM が加速された電子による 2 次電子を検出していたのに対して、TEM は試料を透過する電子を観察する。観察対象の試料が十分に薄い場合、試料と電子が相互作用せずに電子が試料を透過する。その際に、試料中で原子により散乱・回

折された電子を TEM 像または透過電子線回折(TED)像として得ることができる。TEM 像からは、主に物質の内部構造を観察できる。

TEM 像には明視野像と暗視野像がある。これは散乱コントラストによるもので、試料中を電子線が透過する際に透過中の電子が試料中の原子によって散乱されることで発生するコントラストである。また、試料が結晶性を持ち、回折により電子線が散乱された場合は特に回折コントラストという。明視野像の場合は、散乱された電子は絞りによって遮られて、透過電子だけが像を形成することになるので、電子線が透過した部分は明るく、散乱された部分は暗くなる。一方で、暗視野像では、絞りの位置を調整して散乱電子のみで像を形成する。そのため、散乱された部分が明るくなり、電子線が透過した部分は暗くなる。明視野像と暗視野像は相補的な関係にあり、お互いのコントラストが逆転しているように見える[74](図 25)。

本研究では、明視野像から鉄内包 CNT の内径、外径、内包ナノワイヤ充填率、ナノワイヤアスペクト比を評価するため TEM 観察(日本電子製 JEM-1011)を行った。加速電圧は 80kV、TEM 像撮影はデジタルカメラを使用した。観察試料の準備については後述の通りである。まず、基板上に成長した CNT をエタノールで 30 分以上超音波分散することで基板から CNT を剥離し CNT 分散液を作製する。ホットプレートで加熱されて濾紙上に設置したグリッドピッチ 150 μm のマイクログリッド(応研商事製 NP-C15)に CNT 分散液を適量滴下し、エタノールを蒸発させ、TEM 観察用試料とした。

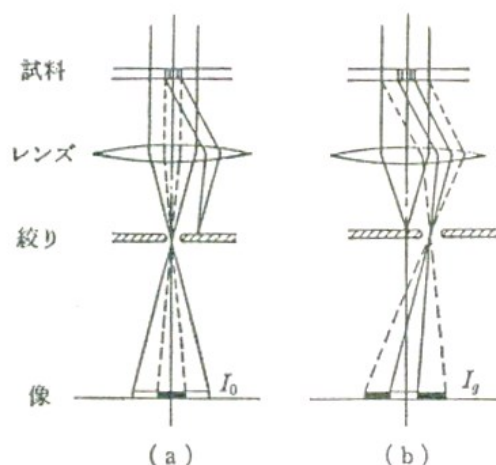


図 25 透過電子の回折によるコントラスト (a)明視野像 (b)暗視野像[74]

(a)透過電子線回折(TED)

格子面間隔 d の周期構造を持つ結晶に波長 λ の波が入射すると格子面に対して角度 θ で散乱し、散乱波が強め合う回折が起こる。この回折条件を示したものがブラッグの条件である。

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3.2)$$

ブラッグの条件が満たされたとき、格子面に電子線が入射すると、弾性散乱し、電子の進行方向が 2θ だけ変わる。この 2θ の角度で出ていった電子は対物レンズによってその後焦点面に結晶構造に応じた回折像を作る。回折像を解析することで、未知の試料を同定し、結晶構造、方位などを調べる事ができる[75]。

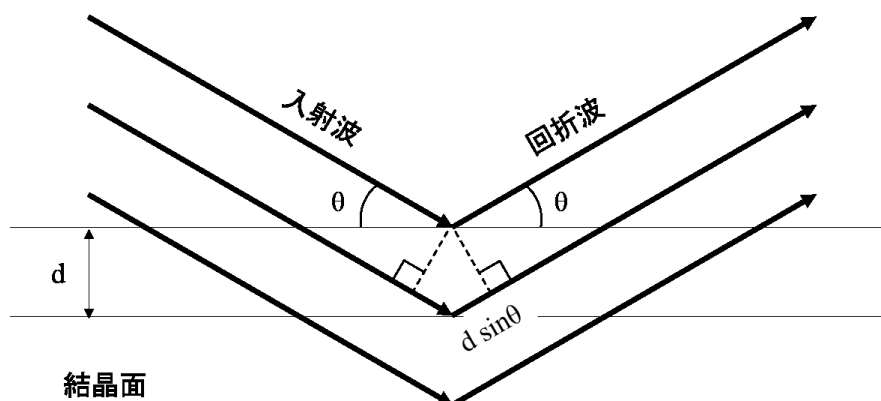


図 26 ブラッグの条件

回折条件は逆格子空間を用いた Ewald の作図法を用いて容易に求めることができる。逆格子点 P はミラー指数 hkl の格子面に対応し、逆格子面間隔 d_{hkl} の逆数に一致する。結晶に波数 $k_0 (=1/\lambda)$ の電子線が入射した場合、逆格子の点から $1/\lambda$ の位置を中心とし半径 $1/\lambda$ の円を描く。この円を Ewald 球といい、Ewald 球上の逆格子点はブラッグの条件を満たしている点である。Ewald 球を式で表すと以下のとおりである。

$$k - k_0 = g \quad (3.3)$$

ここで、 k_0 は入射電子線の波数ベクトル、 k は回折波の波数ベクトル、 g は逆格子ベクトルである。式(3.3)はラウエの条件といわれ、ブラッグの条件と等価である。ラウエの条件は逆格子空間、ブラッグの条件は実空間について示したものである[74], [75]。

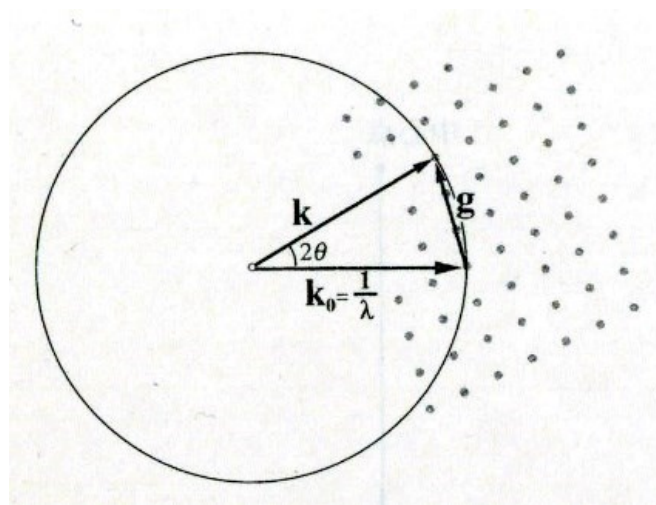


図 27 Ewald 球と逆格子点[75]

本研究では，CNT に内包されたナノワイヤを同定するために，高解像度 TEM(日立製 H-9000)を用いて TED 観察を行い，得られた TED 像から JCPDF カードを用いて結晶を同定した。観察用試料は TEM 観察と同様の方法で作製し，加速電圧 300 kV，フィルムで撮影を行った。以下に TED 像観察から結晶同定までの手順[75]を述べる。

1. カメラ定数の測定

装置の使用加速電圧における電子の波長 λ [m]，カメラ長 L [m]，結晶の面間隔 d [m] および回折図形の中心からの距離 R [m] との間には以下の関係がある。

$$L \lambda = d R \quad (3.4)$$

$L\lambda$ は装置と加速電圧に由来する定数でカメラ定数という。透過波から回折波までの距離 R から面角を計算する際にカメラ定数を用いる。Au を蒸着した標準試料の回折像を観察し，その面間隔 d からカメラ定数を求める。図 28 に Au(PDF カード番号: 00-004-0784)の回折像，表 4 にその回折像より計算したカメラ定数を示す。それぞれの面でカメラ定数を計算し，その平均を同定する際に用いるカメラ定数とした。

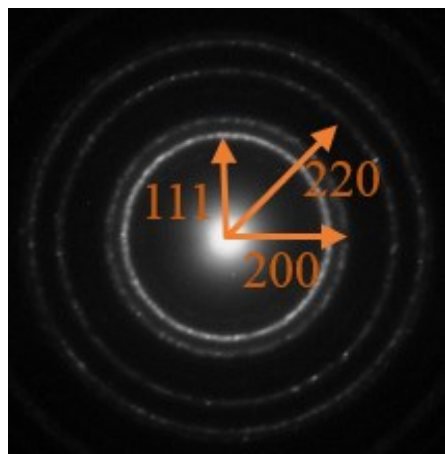


図 28 多結晶 Au 回折パターン(デバイリング)

表 4 Au の結晶間隔とカメラ定数の決定

hkl	格子面間隔 d [Å]	距離[mm]	カメラ定数[Å・mm]
111	2.355	19.5	45.923
200	2.039	23	46.897
220	1.442	33	47.586

2. 面間隔とスポット間角度の測定

TED 像から回折スポットの間隔 R を測定する。図 29 に単結晶試料から得られる回折像の模式図を示す。得られた回折像の中から、図のように原点を含み平行四辺形の描けるスポット(O, A, B, C)を選択し、 $OA = R_A$, $OB = R_B$, $OC = R_C$, φ_1 , φ_2 を測定する。ここで測定した各 R の値と先に求めたカメラ定数を式 (3.4) に代入することで各面間隔を求める。

多結晶試料の場合は、図 28 のようなデバイリングが表れる。この場合は、中心から各デバイリングまでの距離 R を測定し、同様に面間隔を求める。

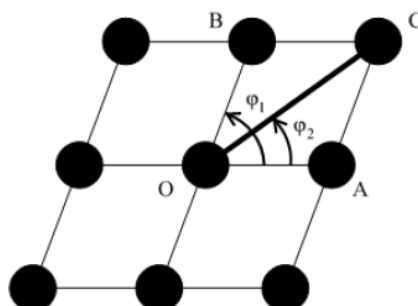


図 29 単結晶スポットの模式図[74]

3. 指数付けと消滅則

考えられる結晶の PDF カードを用意し、 d 値($\pm 5\%$)が一致し、

$$\overrightarrow{OC} = \overrightarrow{OA} + \overrightarrow{OB} \quad (3.5)$$

すなわち、 $[h_3k_3l_3] = [h_1k_1l_1] + [h_2k_2l_2]$

を満たすように各スポットおよびデバイリングに指数付けを行う。

この際、結晶構造因子に起因し、ブラッグの条件を満たしていても特定の格子面では回折強度が 0 になる禁制反射に注意する必要がある。この法則を消滅則といい、格子型(I.F.A.B,C,R)により起こるものとなせん軸、映進面により起こるものに分けられる。表 5 に消滅則の一例を示す。

表 5 結晶構造と消滅則の関係

構造	空間群	消滅則	代表的な物質
Cubic	Im3m	$h + k + l \neq$ 奇数	α -Fe
Cubic	Fm3m	hkl が偶奇混合	γ -Fe, Ni

PDF カードに記載されている指数面は全て消滅則を満たしていないため、実用上は考慮する必要はない。

また、多結晶材料の場合は、 d 値のみで同定を行う。その為、以下の手順は必要ない。

4. 指数の確認

PDF カードより決めた面($h_1k_1l_1$) と面($h_2k_2l_2$) の間の角 φ を以下の式から求める。2 面のなす角 φ_1 と φ_2 を計算し、スポットから求めた値と一致するかどうかをチェックする。もし計算結果がスポットから求めた値と異なった場合は面間隔の等しい等価な指数に置き換えて再び計算を行う。多結晶材料の場合、この手順は不要である。ここでは代表例として、立方晶、六方晶、斜方晶の式をそれぞれしめす。

立方晶

$$\varphi = \cos^{-1}\left(\frac{h_1h_2 + k_1k_2 + l_1l_2}{\sqrt{(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)}}\right) \quad (3.6)$$

六方晶

$$\varphi = \cos^{-1} \left(\frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + \frac{1}{2} (h_1 k_2 + h_2 k_1) + \frac{3a^2}{4c^2} l_1 l_2}{\sqrt{\left(h_1^2 + k_1^2 + h_1 k_1 + \frac{3a^2}{4c^2} l_1^2 \right) \left(h_2^2 + k_2^2 + h_2 k_2 + \frac{3a^2}{4c^2} l_2^2 \right)}} \right) \quad (3.7)$$

斜方晶

$$\varphi = \cos^{-1} \left(\frac{\frac{h_1 h_2}{a^2} + \frac{k_1 k_2}{b^2} + \frac{l_1 l_2}{c^2}}{\sqrt{\left(\frac{h_1^2}{a^2} + \frac{k_1^2}{b^2} + \frac{l_1^2}{c^2} \right) \left(\frac{h_2^2}{a^2} + \frac{k_2^2}{b^2} + \frac{l_2^2}{c^2} \right)}} \right) \quad (3.8)$$

ここで、 a, b, c はそれぞれの格子定数である。

5. 入射方位[UVW]の計算

回折スポットの指数が確定したら、最後に電子線の入射方位を計算する。入射方位は全ての晶系に対して、次式により求めることができる。

$$\begin{aligned} U &= k_1 l_2 - k_2 l_1 \\ V &= l_1 h_2 - l_2 h_1 \\ W &= h_1 k_2 - h_2 k_1 \end{aligned} \quad (3.9)$$

3-5-3 試料振動型磁力計(VSM)

試料の磁気モーメントを測定する方法には、試料振動型磁力計(VSM)や磁場勾配型磁力計(AGM)、SQUID(Superconducting Quantum Interference Device)などが挙げられる。VSMは直流磁場中で磁化した試料を振動させて、試料の磁化によって生じる交流信号を検出し、磁気モーメントを測定する。AGMは交流磁場によって生じる微小な応力の変化を検出することで測定し、SQUIDは超伝導現象を利用したジョセフソン接合素子を使って非常に微弱な磁気モーメントを測定することができる。

VSMは、電磁石の直流磁場により試料を磁化させ、80Hz程度で0.1~0.2mm上下に振動させる。磁化した試料の磁界によって、そのそばに置いたホール素子に振動磁化を生じさせ、その交流の誘導起電力を測定する。誘導起電力は試料の磁気モーメントに比例しているため、試料の磁気モーメントを測定することができる。VSMは 10^{-5} emu程度のノイズレベルでemu/フルスケールの測定範囲で利用できるため、磁化の大小にかかわらず広範囲にわたって測定ができる。温度測定範囲も広く、試料温度を変化させながら磁気モーメントを測定することもできる。また磁場がゼロでも磁化測定が可能であるため残留磁化の測定ができ、ま

た測定が高速という特長がある。

本研究では、東栄工業製 VSM-5 を使用し、鉄内包 CNT および鉄内包 CNT シートの磁化測定を行った。CVD 後の鉄内包 CNT は 5 mm×5 mm に切断し、試料棒にカーボンテープで固定した。基板に面直方向(Perp.)と面内方向(Para.)を測定した。鉄内包 CNT シートは作製後、切断せずにそのまま試料棒に固定した。Perp 方向と面内の磁場印加方向(Para.Y), その直交方向(Para.X)を測定した。最大印加磁場を 10 kOe に設定し、磁気ヒステリシス曲線を測定した。測定された磁化曲線からバックグラウンド(試料棒)分の磁化を差し引き、保磁力、飽和磁気モーメントの値を決定した。飽和磁気モーメントについては、CNT のグラファイト層による反磁性の寄与を考慮していない。

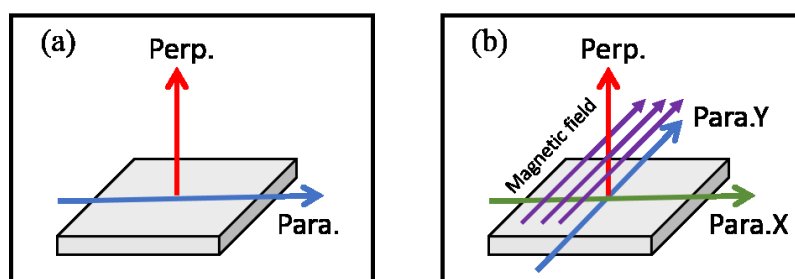


図 30 基板に対する測定方向 (a) as-grown 鉄内包 CNT (b) 鉄内包 CNT シート

・温度制御 M-T 測定

強磁性体は、2-4-4 項で述べたように、高温になると熱ゆらぎによりスピンの配列が乱れ、キュリー温度 T_c で磁気モーメントが 0 になる。キュリー温度 T_c は物質によって異なる値を持つため、試料を加熱しながら磁気モーメントを測定し、その磁気モーメントー温度(M-T)曲線を式(2.14)でカーブフィッティングすることにより、複数の物質からなる材料の相対存在量を解析的に求めることができる。

本研究では、温度範囲を 700℃ に設定し、昇温過程と降温過程の磁気モーメントを測定した。鉄内包 CNT に含まれる金属を TED の結果より α -Fe, Fe_3C の 2 つに仮定して Origin8.5 でカーブフィッティングし、相対存在量を求めた。その際に使用した各定数は以下の表 6 に示す。

表 6 キュリー温度と T=0 での磁化

	キュリー温度 T_c [°C]	T=0 での磁化[emu/g]
α -Fe	770	220
Fe_3C	217	169

3-5-4 エネルギー分散型 X 線分光(EDX)

試料に加速された電子を入射したときに発生する特性 X 線を分光することによって、元素同定、組成分析を行う測定手法をエネルギー分散型 X 線分光という。試料に電子が入射したとき、内殻の電子がフェルミエネルギーより高い準位に励起され、電子軌道内にできた空孔が外側の軌道のより高いエネルギーを持つ電子により埋められる際に、エネルギー差分として特性 X 線が放出される。高エネルギー準位にある電子が、空孔に遷移する際には軌道量子数 l の変化が ± 1 (選択則)である必要がある。図 31 に電子のエネルギー準位と特性 X 線の種類を示す。特性 X 線は空孔が形成された軌道と遷移の種類によって区別されて、 $K\alpha_1$, $L\beta_2$ などで表記される。特性 X 線は元素固有のエネルギーを持っており、これらの分光することで、そのエネルギーから元素同定が可能であり、さらにスペクトル強度分布から組成分析が可能となる[76]。試料が十分に薄い場合は、検出 X 強度 N は次式で表される[77]。

$$N = I\sigma\omega p N_0 \rho C t \Omega \varepsilon / 4\pi M \quad (3.10)$$

ここで各因子は以下に示す通りである。

I	入射電子線強度	σ	イオン化断面積	ω	蛍光収率
p	注目する特性 X 線の発生割合	N_0	アボガドロ数	C	濃度(wt%)
t	試料厚さ	Ω	検出立体角	ε	検出器効率
M	原子量	ρ	密度		

化合物 A-B における元素 A,B からの特性 X 線強度比は、式(3.10)より

$$N_A/N_B = \sigma_A \omega_A p_A \varepsilon_A M_B / \sigma_B \omega_B p_B \varepsilon_B M_A \quad (3.11)$$

で与えられ、これから A,B 元素の濃度(wt%)比 C_A/C_B は測定される特性 X 線強度比 N_A/N_B を用いて、

$$\frac{C_A}{C_B} = k_{AB} \frac{N_A}{N_B} \quad (3.12)$$

で与えられ、ここで k_{AB} は k ファクターといい、元素の濃度比は物質や装置に依存する k ファクターと特性 X 線強度より決定できる。また、原子濃度比も k ファクターを通して評価できる[76]。

本研究では、EDX 点分析によるスペクトル強度分布から CNT 内包ナノワイヤの組成分析を行った。観察試料の準備については後述の通りである。まず、基板上に成長した CNT をエタノールで 30 分以上超音波分散することで基板から CNT を剥離し CNT 分散液を作製する。ホットプレートで加熱されて濾紙上に設置したマイクログリッド(マイクログリッド普及品 日新 EM 製)に CNT 分散液を滴下し、エタノールを蒸発させた。

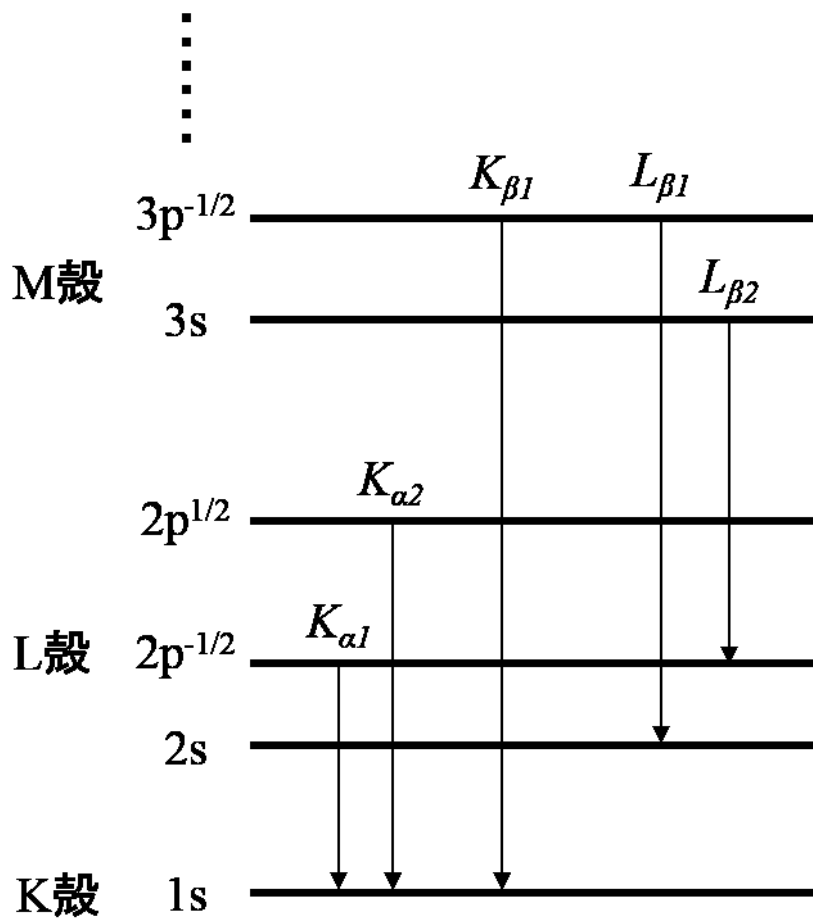


図 31 特性 X 線の種類(Siegbahn 表記)

3-5-5 X 線光電子分光(XPS)

物質に単色 X 線が照射するときに光電効果により発生する光電子のエネルギーおよび強度分布を測定する方法を XPS という。この現象は以下の式で表される。

$$E_{kin}^V = h\nu - E_b - \varphi \quad (3.13)$$

ここで E_{kin}^V は発生した光電子の運動エネルギー， $h\nu$ は入射した X 線のエネルギー， E_b は放出した電子の試料中における結合(束縛)エネルギー， φ は試料の仕事関数である。電子の運動エネルギーはフェルミレベルから測定すると物質ごとの比較が容易になるため，この場合は

$$E_{kin} = h\nu - E_b \quad (3.14)$$

となる。模式図を図 32 にしめす。

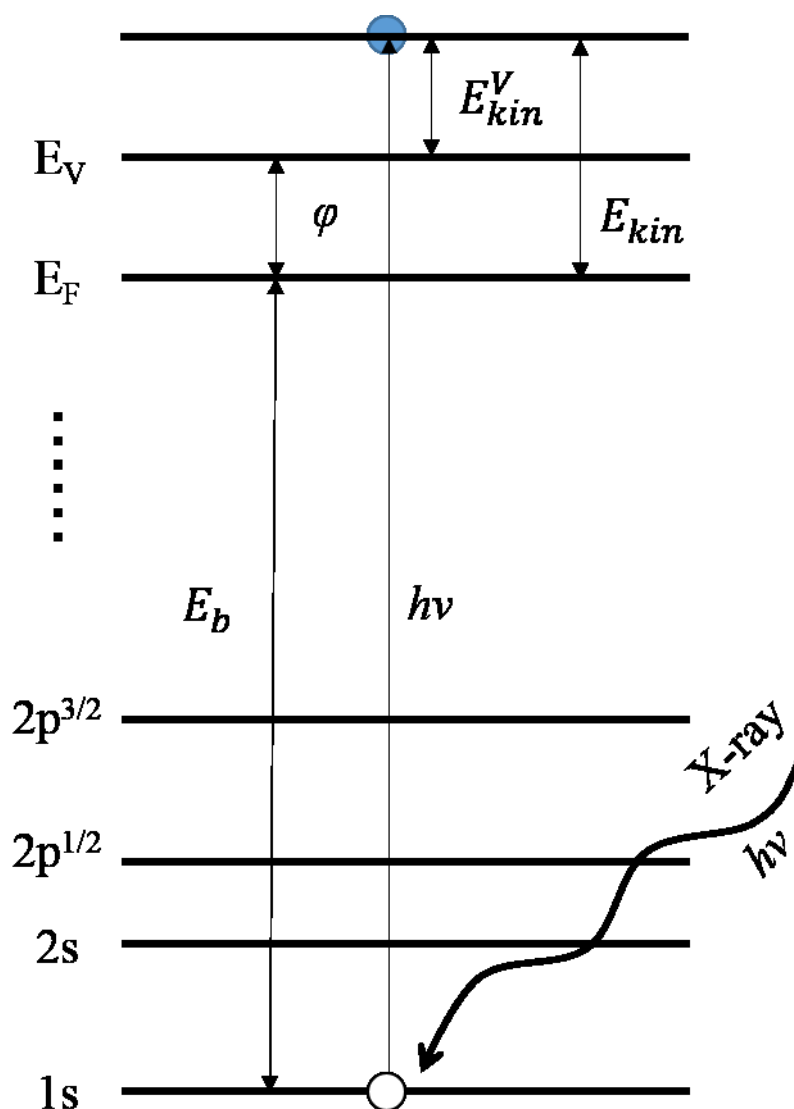


図 32 光電子放出の模式図

図 32 からわかるように、観測される電子のエネルギー分布は物質の内閣や価電子帯の情報をもつ。単色 X 線を用いる場合は $h\nu$ が一定であるため、結合エネルギー E_b が求められる。各軌道電子の結合エネルギーは元素ごとに異なるので、 E_{kin} を測定することで容易に元素の同定が可能である。また、同一元素の同一軌道の結合エネルギーは注目している原子の周りの状態・環境により、その値は微妙に変化する。この変化量を測定することにより、元素の状態分析が可能である。

XPS において試料表面から内部への元素濃度分布を調べることを深さ方向分析という。XPS を用いて深さ方向の情報を得る手段としては、試料破壊を伴うイオンスパッタリング法と非破壊の角度分解能法が一般的である。本研究では、Ar イオンスパッタリングを用いた。イオンスパッタリング法では試料表面を Ar+

などの加速イオンを用いてエッチングし、試料内部の面を深さ方向へ XPS 測定していく。具体的には測定箇所 に一定の電流密度のイオンビームを照射し、交互にエッチングとエッチング領域内の XPS スペクトルを測定する[78]。

本研究では、アルバック・ファイ社製 **Quantera SXM** を使用した。0eV~1100eV の範囲で **Survey** スキャンを行った後に、注目したい元素について、Ar イオンスパッタリングを用いて深さ方向分析を行った。

第4章 触媒形成法および触媒酸化の影響

2-3 節で述べたように、MOCVD 法で鉄内包 CNT を合成する際、あらかじめ基板上に触媒金属層を形成することが重要である。過去に、本研究室の久保中が触媒金属種依存性について調べたところ、Fe と Ni 薄膜上に成長する鉄内包 CNT が成長量および磁気特性に優れていることを報告している[51]。そのため、本研究では Fe と Ni を対象として鉄内包 CNT の磁気特性に対する触媒金属形成方法による影響と、触媒金属酸化による影響について調べた。これらの結果をそれぞれ 4-1 節および 4-2 節で述べる。続いて触媒薄膜を酸化させることによる変化を調べるために XPS 等で調べた結果を 4-3 節で示す。さらにこれらの実験で得られた鉄内包 CNT について、内包されているナノワイヤの状態を TED, EDX, および M-T 分析を用いて調べた結果を 4-4 節で述べる。最後の 4-5 節では、本研究で得られた実験結果について総合的に考察する。なお、第 3 章で述べたとおり、以下で提示する実験においては、それぞれの CVD 条件で 4 回以上 CVD を行い、得られた試料について各種特性を評価した。

4-1 触媒金属成膜方法が鉄内包 CNT に与える影響

4-1-1 CVD 条件

CNT 成長用基板として、SiO₂/Si 基板(10 mm×10 mm)上に、3-2-2 項で述べた(a) 真空蒸着法、および前章 3-2-2 項で述べた(b) RF-マグネトロンスパッタリング法でそれぞれ触媒薄膜の Fe または Ni を 2 nm 成膜したものを用意した。CVD 条件は以下の表に示すとおりである。

表 7 CVD 条件

CVD 温度	フェロセン昇華温度	Ar 流量	CVD 時間
785 [°C]	200 [°C]	120 [sccm]	10 [min]

4-1-1 鉄内包 CNT 成長特性

前項で述べた方法でそれぞれ触媒薄膜を成膜した基板に CVD を行い、CNT を合成した。SEM 観察像を図 33 に示す。以下では、Fe を真空蒸着法で成膜した基板上に成長した CNT を「Fe 蒸着」、RF マグネトロンスパッタリング法で成膜した基板上に成長した CNT を「Fe スパッタ」と記す。Ni についても同様である。

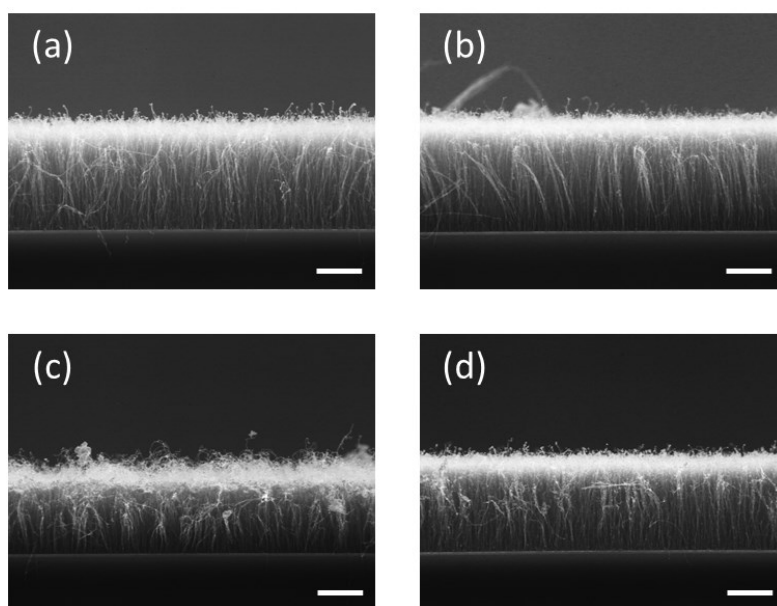


図 33 基板上に成長した CNT 断面 SEM 像
(a) Fe 蒸着 (b) Ni 蒸着 (c) Fe スパッタ (d) Ni スパッタ [スケールバー : 5 μm]

図 33 より，すべての条件で CNT が基板上に垂直配向成長していることが確認できる。この SEM 像より，基板表面から CNT 先端までの長さを CNT 膜厚と定義し，CNT 膜厚をまとめたグラフを図 34 に示す。エラーバーは複数回 CVD を行なって作製した試料についての最大値と最小値を，プロット点はそれらの平均値を示している。

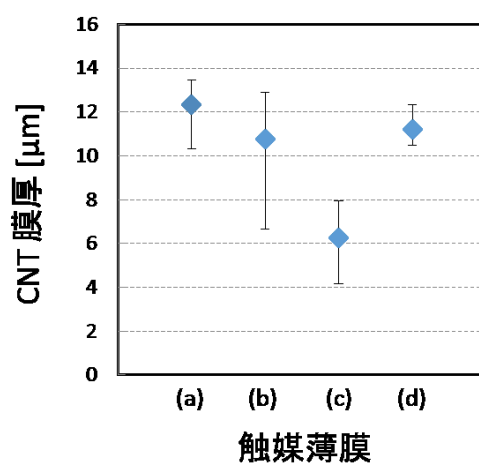


図 34 CNT 膜厚の成膜法依存性
(a) Fe 蒸着 (b) Ni 蒸着 (c) Fe スパッタ (d) Ni スパッタ

図 34 のグラフより Fe 触媒と Ni 触媒で異なる傾向が確認された。Fe 触媒に注目してみると、Fe 蒸着が Fe スパッタよりも成長量が多い。対して、Ni 触媒では Ni 蒸着の最大膜厚が Ni スパッタよりも大きい、平均膜厚は Ni スパッタの方が高い値を示している。また平均膜厚については、Fe 蒸着 が $11.6\ \mu\text{m}$ 、Ni 蒸着 が $10.8\ \mu\text{m}$ 、Ni スパッタが $11.2\ \mu\text{m}$ と同程度の値であったが、Fe スパッタのみ $6.3\ \mu\text{m}$ と他の条件よりも低い値を示した。

次に、CNT 直径やナノワイヤ充填率など形態について詳細に調べるため、TEM 観察を行った。得られた TEM 観察像を図 35 に示す。

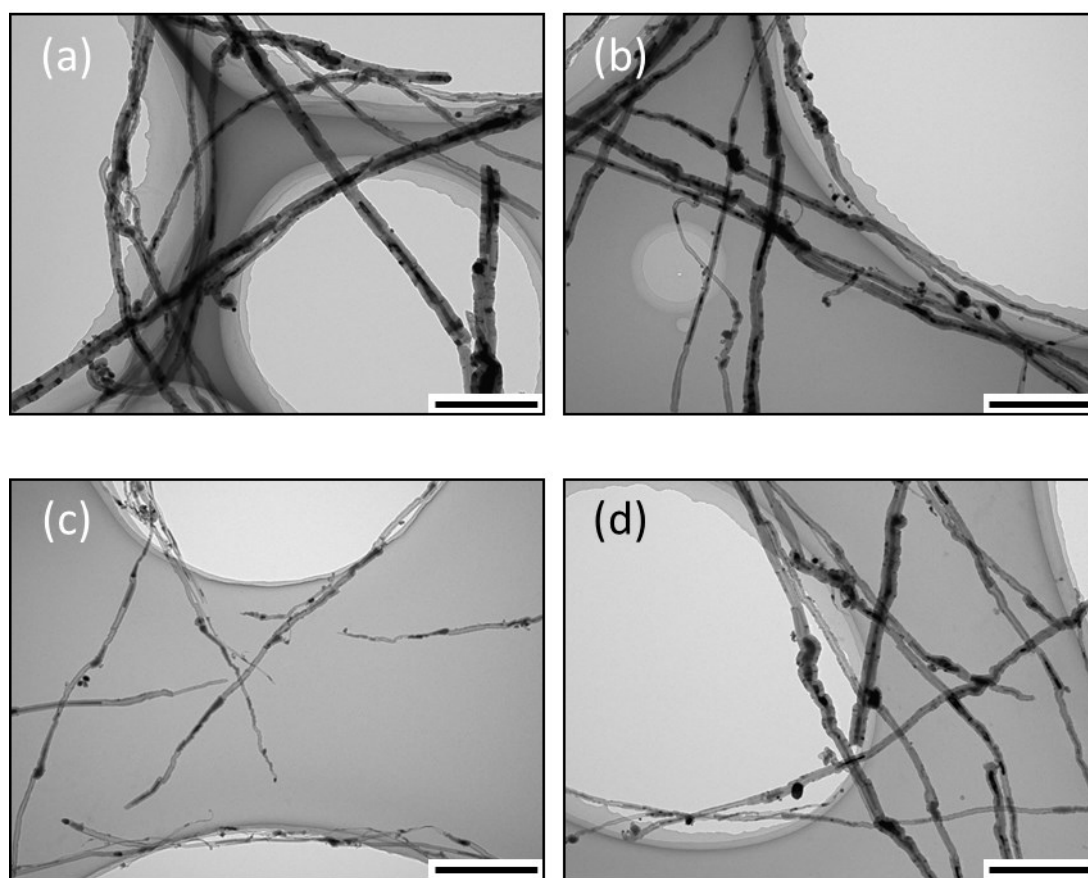
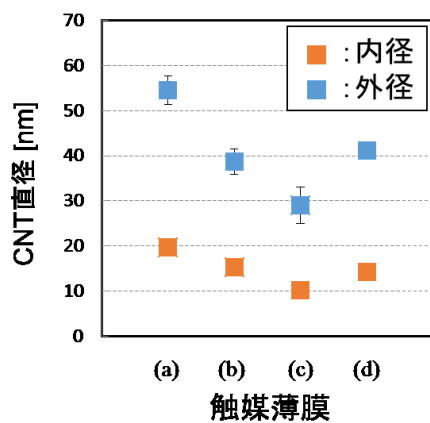
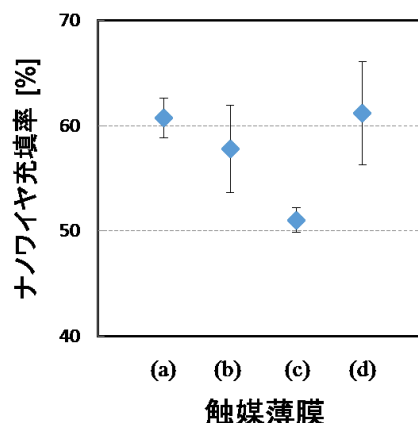


図 35 TEM 観察像 (a)Fe 蒸着 (b)Ni 蒸着 (c)Fe スパッタ (d)Ni スパッタ
[スケールバー 500 nm]

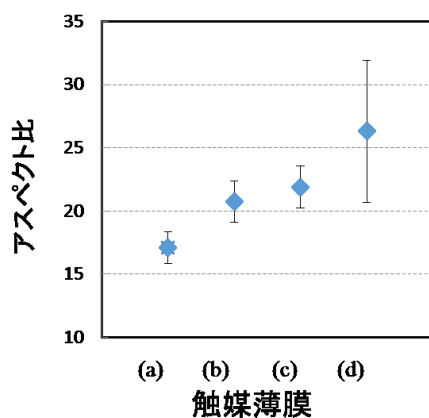
すべての条件でナノワイヤが CNT 内部の空洞部分に充填されていることを確認した。図 35 に示す TEM 観察像から得られた CNT 内径および外径，CNT 内に内包されたナノワイヤ充填率，内包ナノワイヤのアスペクト比をそれぞれ図 36 に示す。各値は図 37 に示す模式図のとおりに測定，計算した。CNT 直径は 100 本，ナノワイヤ充填率は 20 本の CNT より測定した。アスペクト比は内包ナノワイヤの長さ平均と CNT 内径の平均から算出した。



(I) CNT直径



(II) 内包ナノワイヤ充填率



(III) 内包ナノワイヤアスペクト比

図 36 CNT の形態評価

(a) Fe 蒸着 (b) Ni 蒸着 (c) Fe スパッタ (d) Ni 蒸着

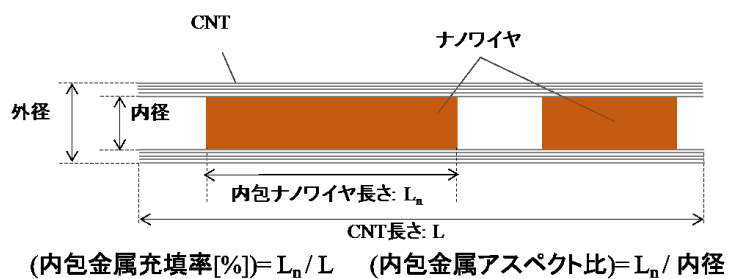


図 37 鉄内包 CNT の模式図

図 36(I)に示す CNT 直径より，Ni 触媒で比較した場合，明確な差異はなかつ

たが、Fe 触媒では Fe スパッタが低い値を示した。図 36(II)充填率も Fe スパッタが他条件と比較して低い値を示し 50%程度であった。Fe スパッタ以外の条件では 55%から 65%の値を示した。図 36(III)より、Ni スパッタのナノワイヤアスペクト比が今回行った条件で最大の値を示すことを確認した。

4-1-2 鉄内包 CNT 磁気特性

4-1 節で示した触媒金属成膜法の違いが鉄内包 CNT の磁気特性に与える影響について調べた。室温で測定した磁化曲線を図 38 に示す。図 30(a)に示すように、赤色の曲線は基板に対し垂直な方向、青色の曲線は基板に対し平行な方向の磁化曲線を示している。磁化曲線の縦軸は規格化磁化、横軸は外部磁場である。

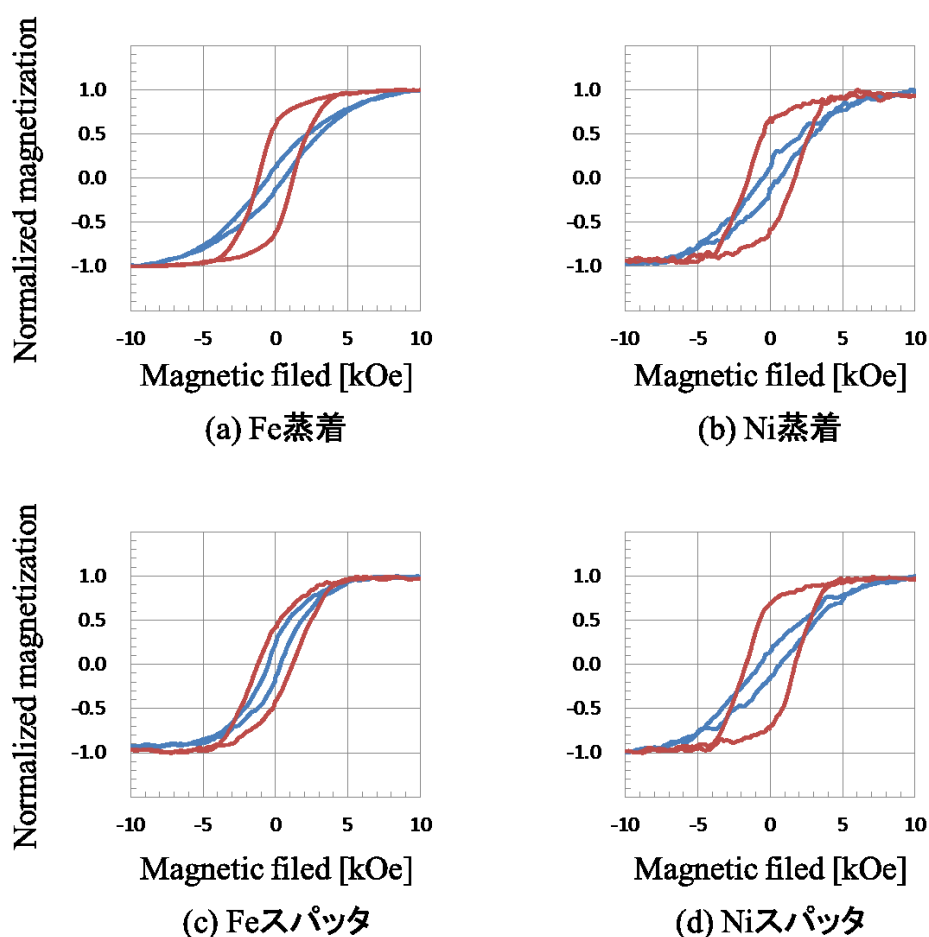


図 38 各触媒上で成長した鉄内包 CNT の磁化曲線

基板上に垂直配向成長した鉄内包 CNT は図 38 のように面直方向(Perp.)と面内方向(Para.)で明確な異方性を示し、基板垂直方向の保磁力がより高い保磁力を

示す。それぞれの磁化曲線より得られた保磁力を図 39 にまとめた。プロットはそれぞれの条件での平均値を，エラーバーは複数の試料についての最大値と最小値を示している。

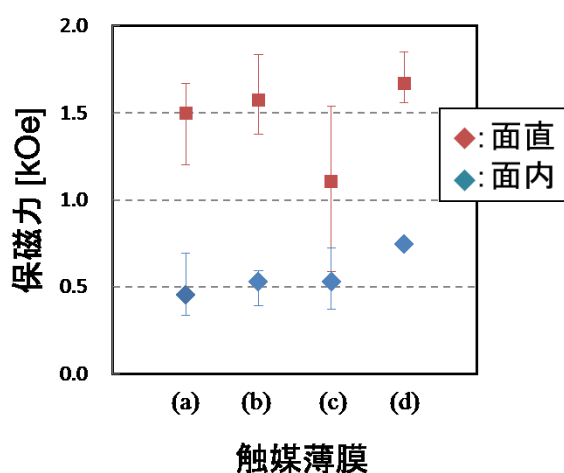


図 39 面直および面内方向の保磁力の触媒薄膜依存性
(a)Fe 蒸着 (b)Ni 蒸着 (c)Fe スパッタ (d)Ni スパッタ

図 39 の面直方向の保磁力について，Fe と Ni で異なる傾向が観られた。Fe の場合は Fe 蒸着のほうが Fe スパッタよりも高い値を示したのに対し，Ni の場合はわずかに Ni スパッタの方が高い値を示した。また，Fe と Ni で比較してみると，Ni の方が Fe よりも高い保磁力を持つ傾向が観られた。これらの条件で最大の保磁力を示したのは Ni スパッタの 1.85 kOe であり，その平均値は 1.67 kOe であった。

4-2 触媒金属酸化が鉄内包 CNT に与える影響

本節では、まず酸化処理を行う時間に対する依存性を調べるために、Fe, Ni の二種類の触媒について、一定温度で処理時間を変えて酸化させた触媒を用いて鉄内包 CNT 成長を行い、その成長特性および磁気特性を評価した結果を示す。次に、酸化温度による依存性を調べるため、種々の処理温度および処理時間で酸化させた触媒について鉄内包 CNT を成長させ、磁気特性を評価した結果を示す。

4-2-1 触媒酸化時間依存性

(a) 触媒酸化条件および CVD 条件

CNT 成長用基板として、SiO₂/Si 基板(10 mm×10 mm)上に 3-2-2 項で述べた(a)真空蒸着法で Fe または Ni を 2nm 成膜したものを用意した。その基板を表 8 に示す条件で 1 atm の大気中で酸化処理を行った後に CVD を行った。CVD 条件は表 7 に示す条件と同じである。

表 8 大気中での熱酸化処理の条件

触媒金属	酸化温度	時間 [min]
Fe	400 [°C]	0, 10, 60
Ni		0, 10, 30, 60

(b) 鉄内包 CNT 成長特性

表 8 に示した条件で酸化させた基板上に成長した鉄内包 CNT の SEM 観察像を図 40 に示す。また、SEM 像から測定した CNT 膜厚をまとめたグラフを図 41 に示す。プロットは複数の試料の平均値を、エラーバーはそれらの最大値と最小値を示す。

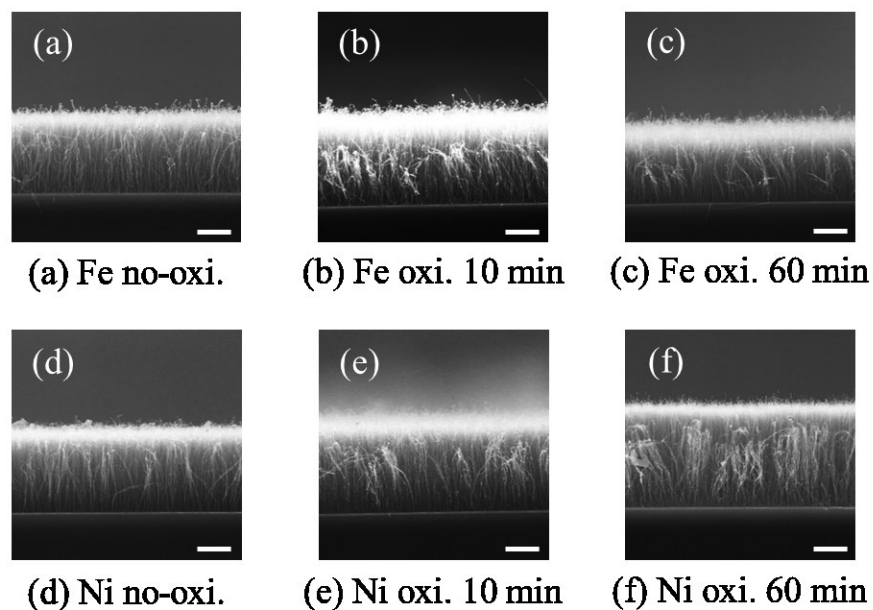


図 40 強制酸化させた基板上的鉄内包 CNT の断面 SEM 像
スケールバー：5nm

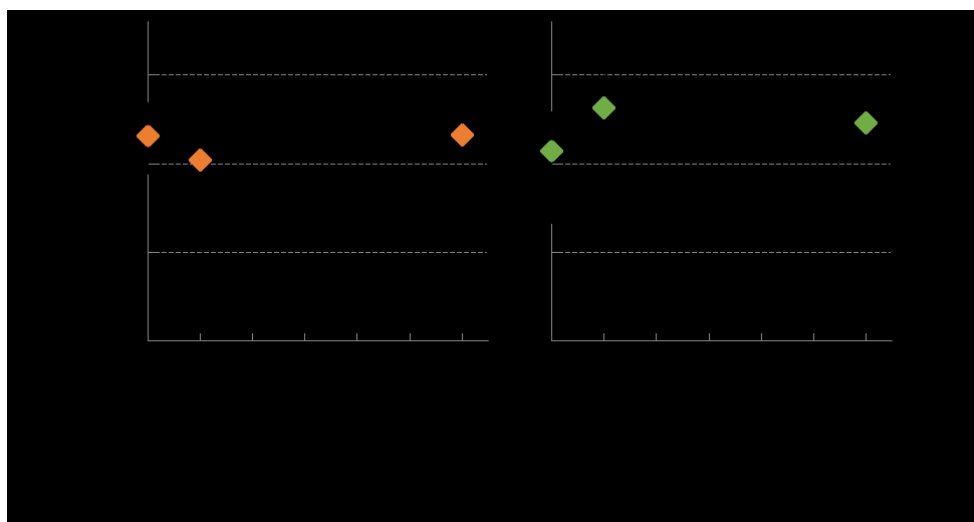


図 41 CNT 膜厚の酸化時間依存性

図 41 より，Fe 触媒，Ni 触媒いずれの場合においても平均膜厚はおよそ 10～13 μm の範囲にあり，CNT 膜厚は触媒酸化時間に対して大きく変化していない。これは，一般的な CNT とは異なる傾向である[53]。

各酸化条件の鉄内包 CNT を TEM 観察し，TEM 像より CNT の形態評価を行った。図 42 に形態評価についてまとめたグラフを示す。

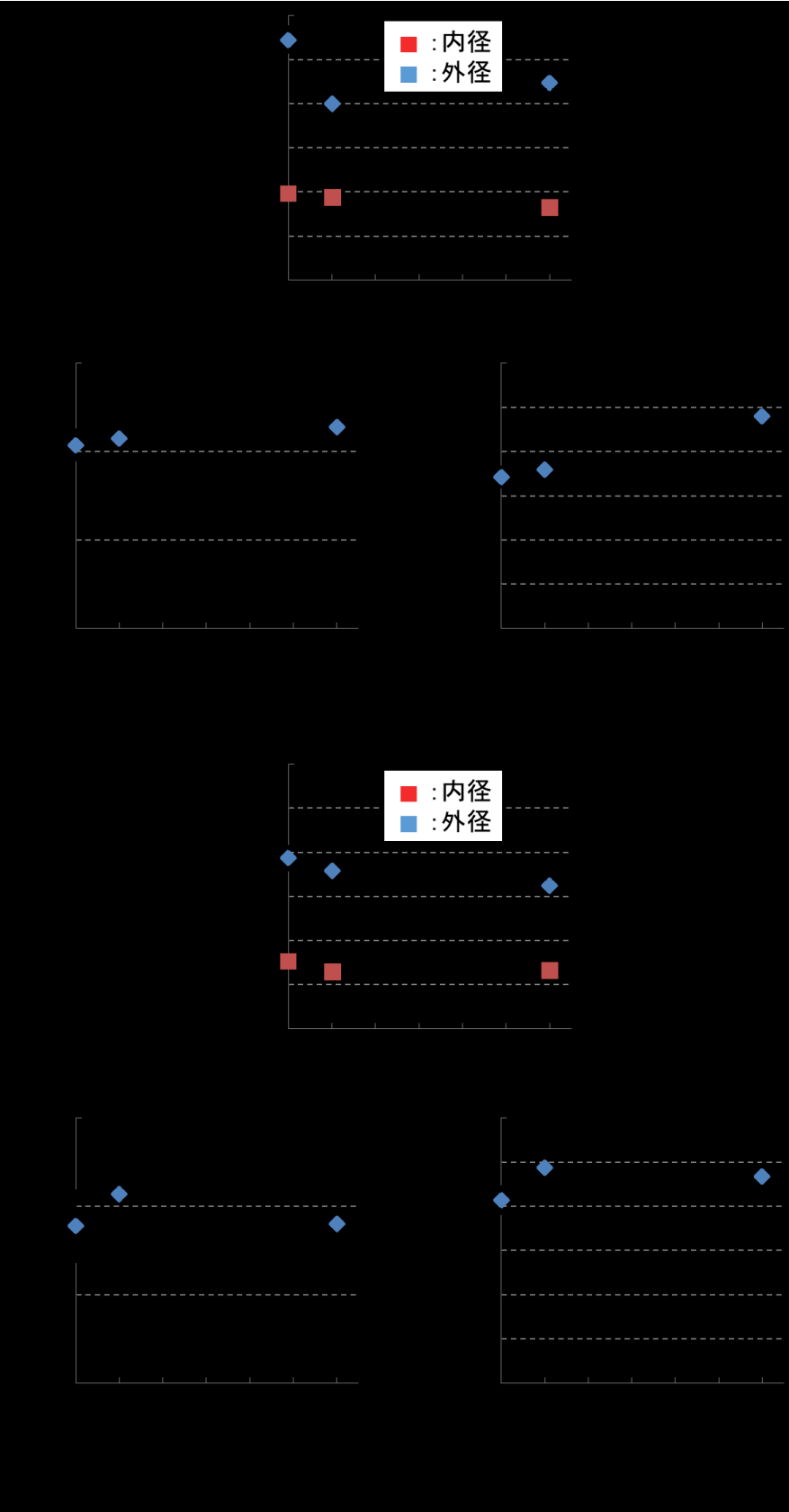


図 42 鉄内包 CNT 形態の触媒酸化依存性

まず触媒種による違いに注目する。CNT 直径（外径および内径）については，Ni 上に成長した鉄内包 CNT は Fe 上に成長した鉄内包 CNT よりも小さくなる傾向を示した。ナノワイヤ充填率については，およそ同じ値を示し 60%前後であった。ナノワイヤ長さは Fe の方が長い傾向にあり，酸化時間 60 分が 399.1 nm の最大の値を示した。アスペクト比については，すべての条件で 17 以上の値を示し，Ni 触媒の方がアスペクト比が若干大きくなる傾向が観られる。

酸化時間に注目すると，Fe 触媒，Ni 触媒両方とも，成長する鉄内包 CNT の外径と内径が小さくなる傾向が観られる。ナノワイヤ充填率およびナノワイヤ長さについては酸化時間増加による明瞭な変化は観られず，差異は観られず，アスペクト比については酸化させたものがわずかに高い値を示した。

(c) 鉄内包 CNT 磁気特性.

4-2 節で示した触媒金属の強制酸化が鉄内包 CNT の磁気特性に与える影響について調べた。酸化時間が 0 min 及び 60 min である鉄内包 CNT の磁化曲線を図 43 に示す。

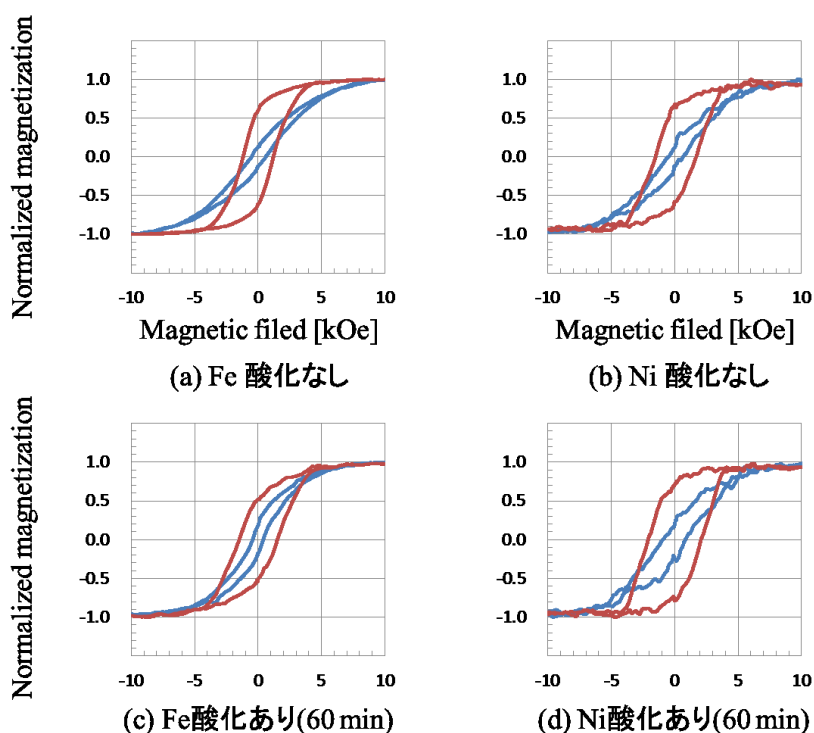


図 43 鉄内包 CNT の磁化曲線

(a) Fe 酸化なし, (b) Ni 酸化なし, (c) Fe 酸化あり (60 min), (d) Ni 酸化あり (60 min)

Ni 上に成長した鉄内包 CNT の磁化曲線は Fe と比較して、ノイズが多い。これは、飽和磁気モーメントが低いことに起因している。Ni 上の鉄内包 CNT は Fe と比較すると飽和磁気モーメントは 0.3~0.5 倍程度であると推定される。保磁力に関しては、Ni 上の鉄内包 CNT が Fe よりも高い傾向にあることが確認された。それぞれの磁化曲線より得られた基板垂直方向の保磁力を図 44 にまとめた。プロットはそれぞれの条件での複数の試料の平均値を、エラーバーはそれらの最大値と最小値を示している。

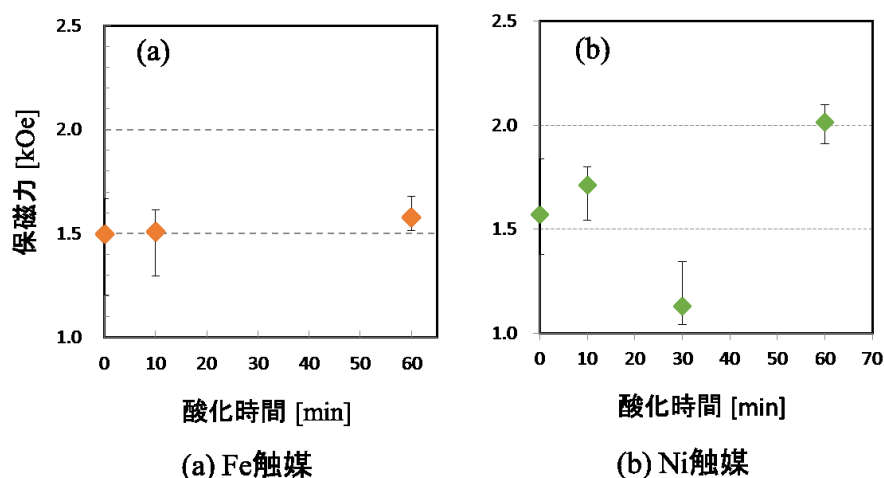


図 44 鉄内包 CNT 保磁力の触媒酸化時間依存性

図 44(a)より、Fe 触媒では Fe 酸化なしと 10 分で平均保磁力に差がないことが確認された。酸化時間 60 分の鉄内包 CNT が他の条件よりも高い値を示したが、その差は 0.1kOe 以内と僅かであった。以上より、Fe 触媒については、Fe 蒸着膜は自然酸化により、そのほとんどが酸化膜を形成していたことから、強制酸化による酸化状態の変化が少なく、鉄内包 CNT に与える影響はほとんどなかったと考えられる。対して、図 44(b)Ni 触媒では Fe 触媒とは異なる傾向が確認された。Ni 触媒上の鉄内包 CNT の保磁力は酸化時間の増加に伴い大きくなり、酸化時間 60 分で最大 2.1 kOe、平均 2.0 kOe の非常に高い保磁力を示した。この値は Ni 酸化なしの平均値と比較して、0.45 kOe の顕著な増加を示した。また、4-1-2 項と同様に、Fe 触媒と Ni 触媒で比較すると、Ni 触媒上の鉄内包 CNT の保磁力が高い傾向にあることがわかった。

4-2-2 触媒酸化温度依存性

(a) 触媒酸化条件および CVD 条件

前項の結果では、Ni 触媒において、酸化時間が進むにつれ保磁力が増加する

傾向が観られた。そこで本項では、Ni 触媒に注目し、異なる酸化温度で Ni 触媒酸化が鉄内包 CNT に与える影響についてさらに調べた。なお、本項で示す実験については、CNT の成長量を増加させることを目的として、CVD 時間は 20 分に変更した。また、前項の結果において、触媒酸化処理条件による鉄内包 CNT の形態の大きな違いは観られなかったため、本項では CNT 形態評価は行わず、磁気特性の結果のみ行った。

触媒酸化条件を表 9 に示す。200℃、400℃および 600℃の条件では、複数の酸化時間で処理を行ったものを作製した。

表 9 大気中での熱酸化処理の条件(CVD 時間 20min)

触媒金属	酸化温度 [°C]	酸化時間 [min]
Ni	200	30, 60
	300	30
	400	10, 30, 60
	500	30
	600	30, 60

CVD 条件については、CVD 時間が 20 分であることを除き、4-1 節の表 8 に示したものと同一である。それぞれの酸化条件で処理した触媒上に成長した鉄内包 CNT の磁化曲線より得られた基板垂直方向の保磁力を図 45 に示す。

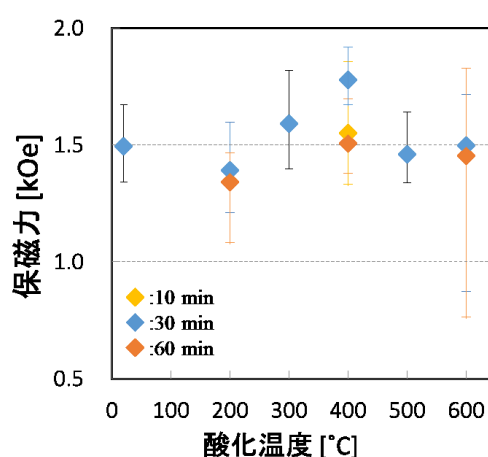


図 45 保磁力の Ni 触媒酸化温度依存性 (CVD 時間 20 分)

図 45 より、酸化時間 30 分の場合では、酸化温度 400℃ で保磁力が最大にな

る傾向があることが分かる。このときの複数試料の平均値は 1.78 kOe, 最大値は 1.92 kOe である。酸化時間 60 分の場合でも同様の傾向が観られる。このことから、保磁力は酸化温度 400°C で処理をした Ni 触媒薄膜において最大になることが確認された。

一方, 酸化温度 400°C の場合について酸化時間に対する依存性に注目すると, 30 min で保磁力が最大になっていることがわかる。これは, 前項 4-2-1 で示した結果 (酸化時間 60 分で最大) とは異なっている。これについては, CVD 時間が前項の実験 (10 分) と異なる (20 分) ことが原因である可能性がある。

以上の結果より, 前項の結果同様, Ni 触媒を酸化させることで, 保磁力が増加する傾向があることを確認した。このとき, 酸化温度が 400°C のとき, 保磁力が最大になることが分かった。一方, 酸化時間については, CVD 時間が異なると最大の保磁力を与える酸化時間が異なる結果となった。これは, CVD 条件により最適な酸化条件が異なっている可能性を示唆している。

4-3 酸化触媒薄膜の評価

4-3-1 SEM による薄膜表面モルフォロジの観察

Ni 触媒では, 強制的に酸化処理を行うことで保磁力が向上した。鉄内包 CNT は触媒金属の状態に大きく影響を受けるため, その表面状態の観察は重要であると考えられる。Ni 蒸着膜と 400°C, 60 分で強制酸化させた Ni 膜をそれぞれ, 1atm の Ar 雰囲気下で 785°C で 10 分間アニールした後, 80°C まで冷却し取り出した。これは, フェロセンを供給しない CVD 条件と同じである。

それぞれの基板の SEM 観察像を示す。

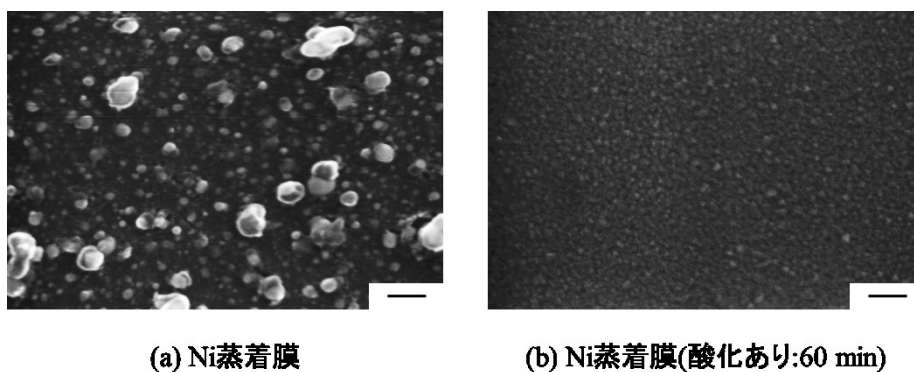


図 46 Ni 触媒 基板上微粒子の SEM 観察像
(スケールバー : 100 nm)

図 46 より, 両者を比較すると明瞭な差異が確認された。(a)は小さい微粒子

と大きい微粒子がランダムに混在しているのに対して、(b)は均一に粒径が小さい微粒子が一様に分布していることがわかった。

4-3-2 XPS による触媒金属薄膜の酸化状態評価

(a) 触媒金属成膜方法による違い

4-1 節の触媒金属成膜方法が鉄内包 CNT に与える影響について調べた結果について考察するため、4-1 節で示した Fe 蒸着膜、Fe スパッタ膜、Ni 蒸着膜、Ni スパッタ膜の各薄膜について XPS 深さ方向分析を行った。XPS の条件については、3-5-5 項で示した条件を用いた。Fe 2p および Ni 2p についての、XPS 深さ方向分析の結果を図 45 に示す。

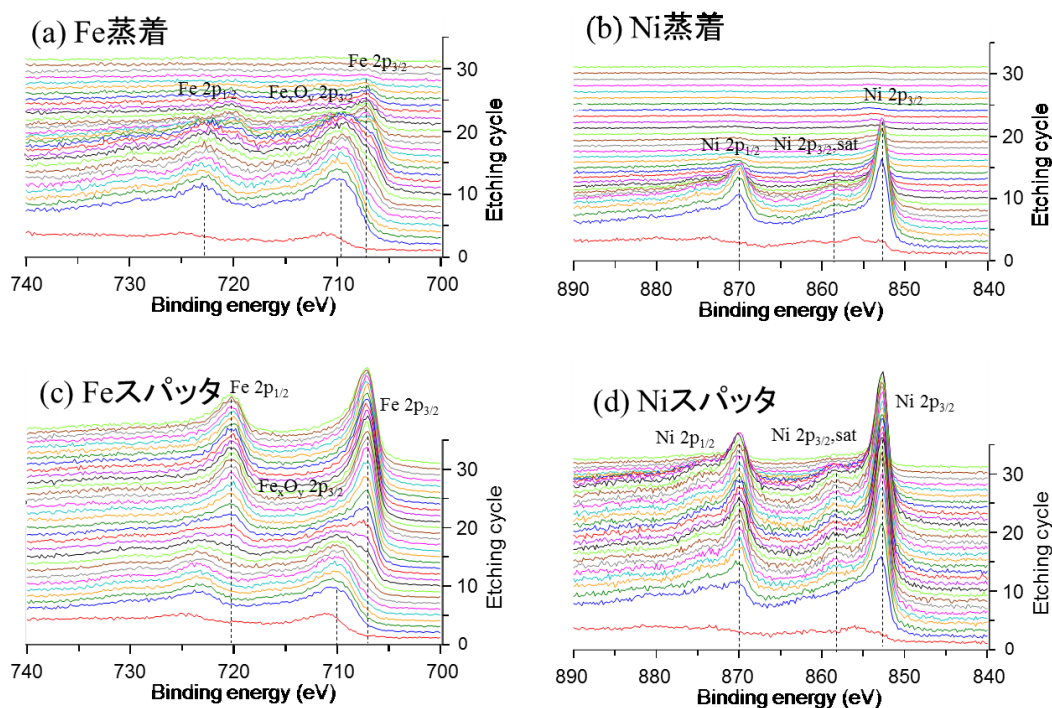


図 47 触媒金属膜 XPS 深さ方向分析

Fe 触媒において、自然酸化による触媒薄膜の酸化が確認された。また、Fe 蒸着膜と Fe スパッタ膜で酸化状態が異なった。Fe 2p_{3/2} に起因するピークは 707.4 eV であり Fe 2p_{1/2} に起因するピークは 720 eV に観られる。710 eV 付近のピークは FeO や Fe₂O₃ などの酸化鉄の 2p_{3/2} に起因するピークである。Fe 触媒薄膜の表面が自然酸化により酸化鉄に覆われていることが分かる。Fe 蒸着膜は膜のほとんどが酸化されているのに対して、Fe スパッタ膜は表面から近い部分だけが酸化されており、内部には金属鉄の層が存在していることが確認された。

Ni 触媒では、ほとんど自然酸化の影響が確認されなかった。852.7 eV のピーク

クは Ni 2p_{3/2} に起因するピークであり、Ni 2p_{1/2} に起因するピークは 870 eV に観られる。Ni 蒸着膜、Ni スパッタ膜ともに、最表面を除けば、金属ニッケルであることが確認された。

前項で示したように Fe スパッタよりも Fe 蒸着の方が高い保磁力を示した。触媒金属形成法以外の実験条件が同じであることから、酸化した触媒金属膜が鉄内包 CNT の成長用触媒として有用である可能性を示唆している。

(b) 触媒酸化処理による変化

前述の結果から、Ni 薄膜については最表面が酸化しているものの、その内部はほとんど酸化が進行しておらず、金属 Ni の状態が維持されていることが分かった。このような Ni 触媒膜に強制酸化処理を施した場合における酸化状態を XPS 深さ方向分析で調べ結果を図 46 に示す。ここでは、4-2-1 項で明瞭な保磁力の増加を示した、60 分の酸化処理を施した Ni 薄膜について XPS 深さ方向分析を行った。Ni 2p についての、XPS 深さ方向分析の結果を図 48 に示す。

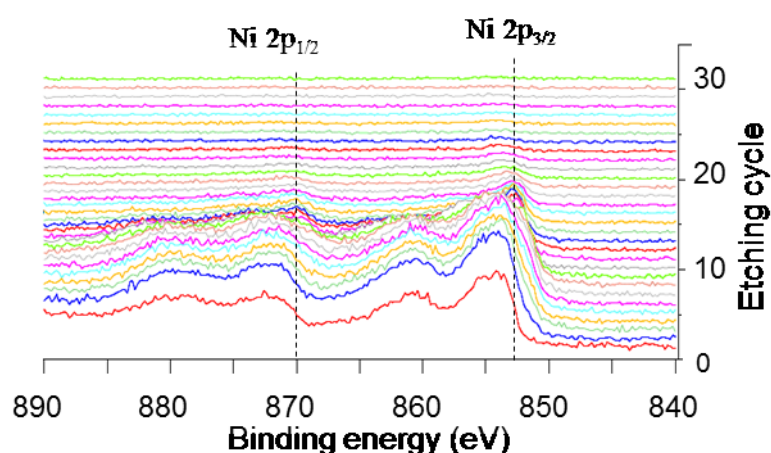


図 48 Ni 蒸着膜(酸化あり:60 min) XPS 深さ方向分析

図 48 Ni 蒸着膜(酸化あり:60 min)の Ni2p_{3/2} について、ピークが高エネルギー側にシフトしていることから、NiO が形成されていることが確認された。エッチングサイクル 15 以下の範囲では Ni2p_{3/2} ピークがすべて高エネルギー側にシフトし、854 eV 付近に位置していることから、400 °C、60 分の条件で酸化処理を行うことで Ni 蒸着膜が表層から半分くらいの厚みの範囲までが酸化され、NiO になっていたことが分かる。一方、残りの半分程度の厚みの層は酸化されず、金属 Ni 層として存在していたことも分かる。以上より触媒 Ni 薄膜の一部が酸化され NiO に変化したことで、結果的に鉄内包 CNT の保磁力が向上したと考えら

れる。

4-4 CNT 内包ナノワイヤの評価

4-4-1 TED 観察による内包金属の同定

本研究で合成した CNT に内包されるナノワイヤを形成する結晶を同定するため、3-5-2 項(a) TED 観察及び TED 像からの解析を行った。表 4 より求めたカメラ定数と測定した回折点の距離から面間隔を求め、結晶を同定した。本研究室での報告より、真空蒸着法で成膜した Fe 上に成長した CNT に内包されるナノワイヤの組成は α -Fe と Fe_3C が支配的であることが明らかになっている。そのため、本研究では比較的に高い保磁力を示した酸化 Ni 上に成長した CNT について評価した。図 49 に TEM 観察像とその TED 像を示す。また、TED 像の各回折スポットから測定した面間隔と指数を表 10 に示す。

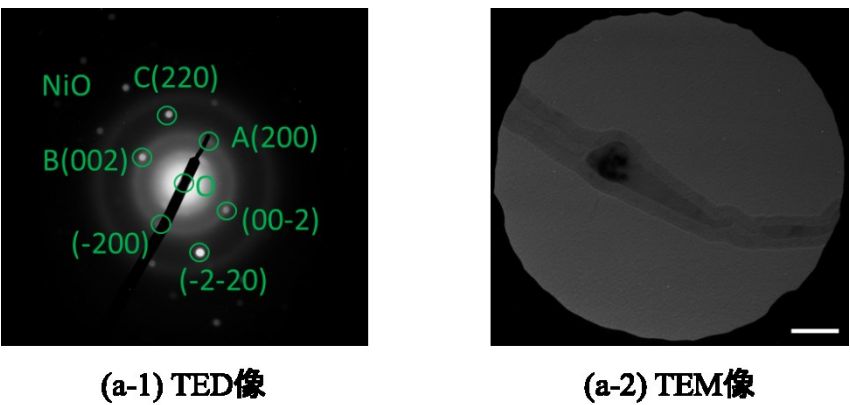


図 49 1 本の CNT を観察した TED 像と TEM 像

表 10 回折スポットから測定した面間隔(d 値)とそれに対応する結晶
PDF カード番号 NiO (01-071-1179)

結晶	面指数 (hkl)	測定値		PDF カード		入射方位 (hkl)
		d 値[Å]	面間角度	d 値[Å]	面間角度	
NiO	A(200)	1.947	$\angle\text{AOB} = 90^\circ$ $\angle\text{AOC} = 45^\circ$	2.089	$\angle\text{AOB} = 90^\circ$ $\angle\text{AOC} = 45^\circ$	(0-40)
	B(002)	1.947		2.089		
	C(220)	1.416		1.477		

図 49(a-1)から NiO(200), (002), (220)に一致するスポットを確認した。この結果は基板上にある触媒 NiO が、鉄内報 CNT 内部に内包されることを示している。(a-2)及びからわかるように、Ni ナノワイヤは CNT の中心部分に形成されて

いることがわかる。これは、2-3 節の Kunadian の成長モデル[62]を裏付けるような結果となっている。図 49 に示す TED 像からは C(グラファイト)に起因する回折も確認された。鉄内包 CNT は多層 CNT であるために、回折パターンはデバイリングとして現れている。C(グラファイト)の面指数と面間隔を表に示す。

表 11 グラファイトの面指数と対応する面間隔 PDF カード番号：00-008-0415

物質名	空間群	面指数 hkl	d 値 [Å]
Grahite	P63/mmc	002	3.370
		100	2.132
		101	2.036
		004	1.682
		103	1.541
		110	1.232

これらの結果は、基板上の任意の触媒金属と Fe の合金を CNT に内包できる可能性を示唆している。また、4-2-1 項で示したように Ni を酸化時間 60 分で強制的に酸化させた場合の保磁力が Fe 触媒の保磁力よりも高い値であったが、これはナノワイヤに Ni が内包されたことに起因する可能性があるといえる。

4-4-2 EDX による内包ナノワイヤの原子濃度比の同定

Ni 触媒上に成長した鉄内包 CNT に内包されているナノワイヤをさらに詳しく調べるために、EDX 点分析を行い、原子濃度比を評価した。評価を行った CNT は、Ni 蒸着膜（酸化なし）、Ni スパッタ膜、Ni 蒸着膜（酸化あり：60 min）の 3 種類の触媒薄膜状に成長させた鉄内包 CNT である。それぞれの TEM 暗視野像を図 50 に示す。図中の番号は表 12 の測定箇所に対応している。EDX 点分析を行い、得られた代表的なスペクトルを図 51 に示す。

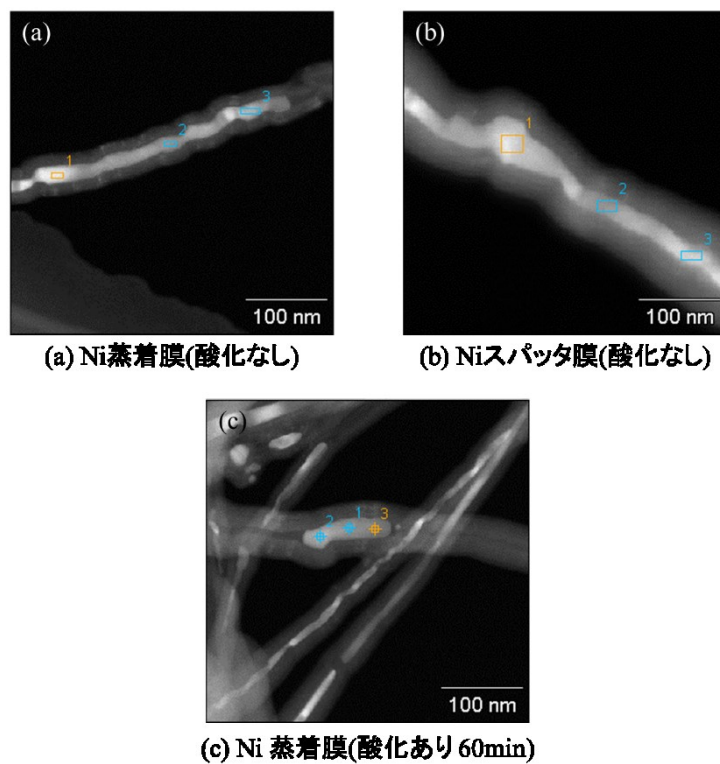


図 50 Fe@CNT の TEM 像(暗視野)と EDX 点分析箇所

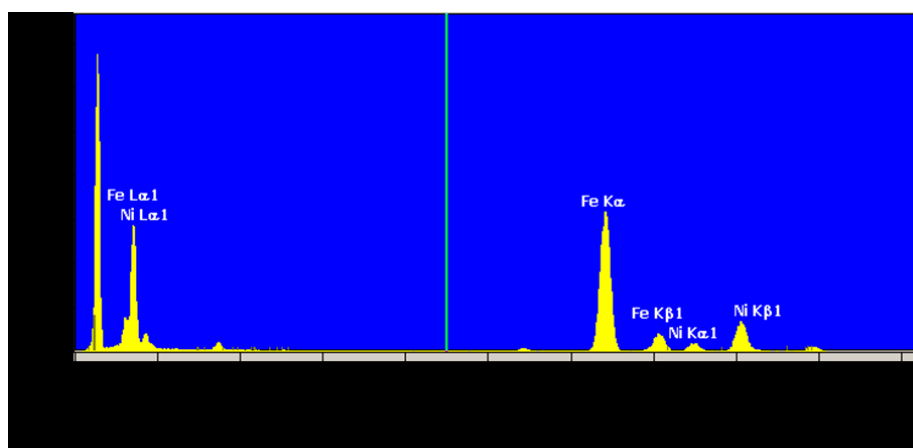


図 51 Ni 蒸着膜(酸化あり:60 min)上に成長した Fe@CNT 内包ナノワイヤの EDX スペクトル

表 12 EDX 点分析結果

触媒条件	測定箇所	原子濃度 [at%]	
		Fe-K	Ni-K
Ni 蒸着膜	1	100	0
	2	100	0
	3	100	0
Ni スパッタ膜	1	99.39	0.61
	2	99.20	0.80
	3	99.39	0.61
Ni 蒸着膜酸化あり (60 min)	1	94.93	5.07
	2	94.69	5.31
	3	94.64	5.36

EDX スペクトルより、Fe-K と Ni-K に注目して解析を行うと、表 12 に示すような原子濃度が得られた。Ni 蒸着では、Fe-K のみが検出された。Ni スパッタではわずかに Ni-K が検出された。これに対して、Ni 酸化あり(60 min)では、5 at% 程度の Ni を検知した。また、複数の箇所で~5 at% の Ni を検知した。CNT の端部以外から、Ni が検知されているため、基板上の触媒 Ni を取り込み、Fe と合金ナノワイヤを形成しながら鉄内包 CNT が成長したと考えられる。つまり、高保磁力を示した Ni 酸化あり(60 min)では、ナノワイヤが Fe と Ni の合金で形成されていたことにより、Fe ナノワイヤのみを内包した試料と比較して高い保磁力を示した可能性が示唆される。

4-4-3 M-T 測定による内包ナノワイヤ組成分析

鉄内包 CNT の内包ナノワイヤは α -Fe、 γ -Fe、Fe₃C などの鉄系金属から構成されている。その組成は成長条件によって異なるが、 α -Fe と Fe₃C で構成されることがほとんどである。前章 3-5-3 項で述べた M-T 測定を行い、式(2.14)でカーブフィッティングすることで、その相対存在量を調べた。

M-T 測定を行った試料は Fe 蒸着膜(酸化なし)、Ni 蒸着膜(酸化あり:60 min)である。前者の鉄内包 CNT の保磁力は 1.5 kOe 程度、後者は 2.0 kOe 程度である。M-T 測定の結果を図 52 に示す。オレンジ色の曲線は室温から 700°C までの昇温過程、青色の曲線は 700°C から 50°C までの降温過程をそれぞれ示している。

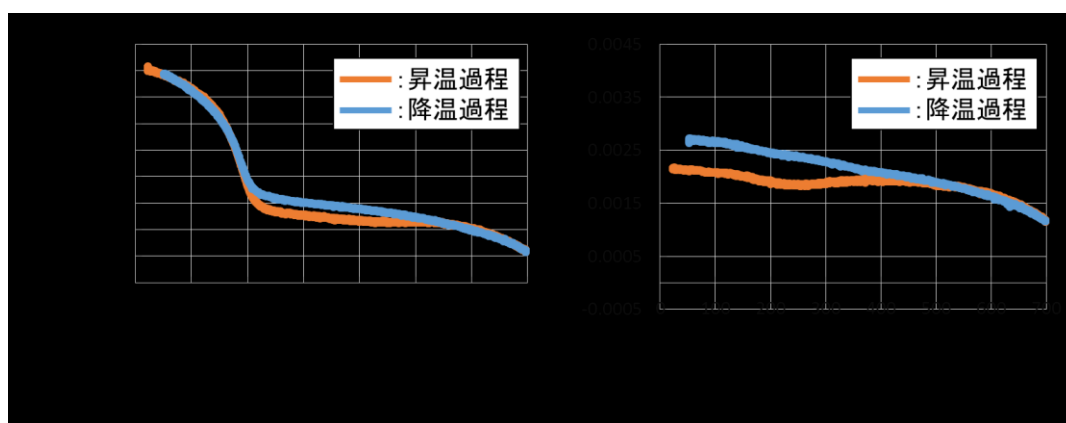


図 52 鉄内包 CNT の磁気モーメント-温度依存性

両者の M-T 曲線に明確な違いが観られた。これより、両者のナノワイヤの組成は大きく異なることが分かる。まず昇温過程に注目すると、図 52(a) Fe 蒸着膜は Fe_3C のキュリー点である 217°C 付近で大きく磁気モーメントが減少し、 600°C 付近から $\alpha\text{-Fe}$ のキュリー点である 770°C に向かって緩やかに磁気モーメントが減少している。対して、図 52(b) Ni 蒸着膜 (酸化あり : 60 min) については 217°C 付近での磁気モーメントの大きな減少は観られなかった。 770°C に向かって緩やかに磁気モーメントが減少していく点では図 52(a) Fe 蒸着膜と同様である。

降温過程については、図 52(a) Fe 蒸着膜ではおよそ $200^\circ\text{C}\sim 500^\circ\text{C}$ の範囲で昇温過程よりも高い磁気モーメントを示した。これは、昇温過程で $\gamma\text{-Fe}$ が $\alpha\text{-Fe}$ に不可逆的に相変態した可能性を示唆している[79]。図 52(b) Ni 蒸着膜 (酸化あり : 60 min) については、 217°C 付近での磁気モーメントの増加は確認されず、 600°C 付近から室温に向かって磁気モーメントがほぼ単調増加した。こちらの試料についても、図 52(a) Fe 蒸着膜と同様の相変態が起こった可能性が示唆される。これらの磁気モーメントの増加は温度特性測定前後の磁化曲線からも確認されている。

降温過程について、ナノワイヤが $\alpha\text{-Fe}$ と Fe_3C で構成されていると過程して、それぞれカーブフィッティングを行った結果を図 53 に示す。多層 CNT の反磁性の寄与は考慮していない。昇温過程については、相変態による磁気モーメント増加の影響が含まれているため、フィッティング解析から相対存在量を算出することが困難であるため行っていない。また、フィッティング曲線より解析を行った結果を表 13 に示す。

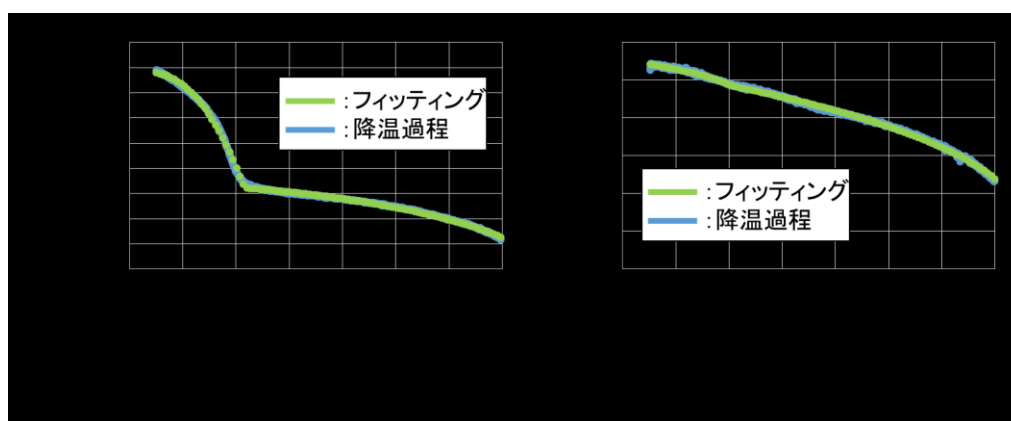


図 53 鉄内包 CNT の M-T 測定 降温過程とフィッティング曲線

表 13 鉄内包 CNT M-T 測定 フィッティング解析結果

条件	T=0 での飽和磁気モーメント		ナノワイヤ重量		相対存在量
	α -Fe [emu]	Fe_3C [emu]	α -Fe [μg]	Fe_3C [μg]	α -Fe : Fe_3C
Fe 蒸着	1.71×10^{-3}	2.23×10^{-3}	7.77	13.20	37 : 63
Ni 酸化あり (60 min)	2.70×10^{-3}	0.727×10^{-6}	12.27	0.0043	99 : 1

式(2.14)を用いてフィッティングを行ったところ, 図 53 から分かるように, 元データとよく一致している。フィッティング解析より, $T=0$ での α -Fe と Fe_3C の飽和磁気モーメントがわかった。表 6 に示すバルクでの飽和磁化[emu/g]よりそれぞれの重量を算出し, 相対存在量を決定した。Fe 蒸着の鉄内包 CNT のナノワイヤは Fe_3C がやや支配的であるのに対し, Ni 酸化あり (60 min) のナノワイヤはほぼ α -Fe であることが明らかになった。この内包ナノワイヤの組成比が鉄内包 CNT の磁気特性に影響し, Ni 酸化あり (60 min) は 2.0 kOe 程度の高保磁力を示したと考えられる。この結果は, α -Fe の相対存在量が高い鉄内包 CNT ほど高い保磁力を示すことを示唆している。

それぞれのサンプルの M-T 測定前後の磁化曲線を図 54 に示す。

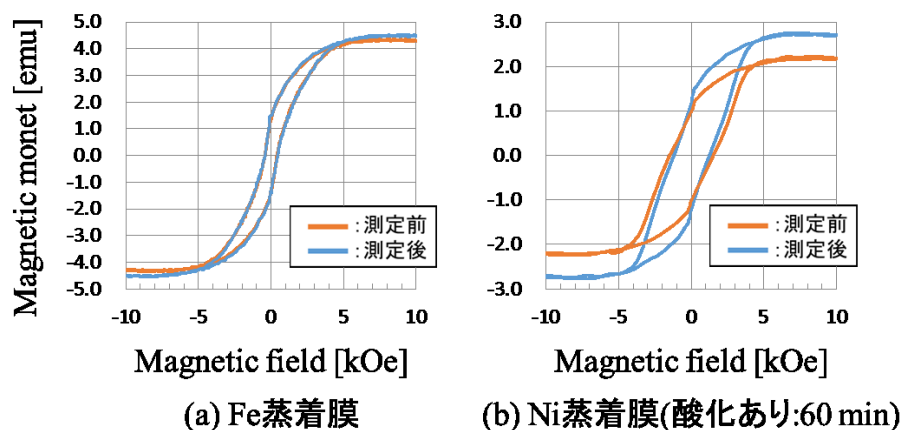


図 54 温度特性測定前後の磁化曲線

測定用のホルダーに試料基板を設置するときに、垂直配向性が失われるため、4-2-1 項で示した磁化曲線よりも、低い保磁力となっている。(a)より、測定前後で飽和磁気モーメントが 0.2×10^{-3} emu 増加していることがわかった。保磁力に変化は観られなかった。(b)より、測定前後で飽和磁化は 0.5×10^{-3} emu 増加しているのに対し、保磁力は 0.25 kOe 減少した。測定前後で保磁力に変化が確認されたということは、不可逆的な反応が測定中に起こり、ナノワイヤの相が変化した可能性を示唆している。

4-5 考察

本節では、ここまでに得られた結果より、触媒薄膜形成法と触媒薄膜の酸化が鉄内包 CNT の磁気特性に与える影響および鉄内包 CNT シートの磁気特性について考察する。

4-6-1 触媒薄膜成膜法による影響

本項では、(a)Fe 触媒について、(b)Ni 触媒について、(c)触媒種による影響について考察する。

(a)Fe 触媒について

Fe 蒸着と Fe スパッタの基板垂直方向の保磁力についてを比較すると、Fe 蒸着が高い保磁力を示した。これは、鉄内包 CNT の垂直配向性による影響だと考えられる。CNT は互いが互いを支え合う効果(crowding effect[61], [62])により、

基板に垂直に成長する。Fe 蒸着の方が Fe スパッタよりも高い CNT 膜厚を示したことから、crowding effect の影響が強かったと考えられる。

4-3-2 項の結果より、Fe 蒸着膜はそのほとんどが自然酸化膜になっていることが確認されたが、Fe スパッタ膜は金属鉄の層が存在していた。鉄を内包していない CNT 成長において、触媒金属の酸化が CNT の成長を促進させる効果があるとの報告[53]があることから、Fe 触媒の酸化状態が鉄内包 CNT の成長に寄与したといえる。

Fe 蒸着膜と Fe スパッタ膜で酸化状態が異なったのは、膜密度に起因している可能性が考えられる。一般的に、真空蒸着膜と比較してスパッタ膜の方が膜密度は高い[80]。そのため、スパッタ膜では表面だけが自然酸化されたと考えられる。

(b)Ni 触媒について

Ni 触媒については、触媒薄膜形成法による基板垂直方向の保磁力の差はほとんどなかった。これは、異なる成膜方法で作製した Ni 薄膜が同等な性質を示した為だと考えられる。本項(a)でも述べたように、膜密度に違いがあると考えられるが、Ni 触媒については鉄内包 CNT の磁気特性に影響しない結果となり、4-3-2 項の結果より、Ni 蒸着膜と Ni スパッタ膜の状態はほぼ同じであることが確認された。本項(a)でも述べたように、蒸着膜の方が酸化の影響を受けやすいと考えられるが、Ni は Fe よりも酸化物を形成しにくいために、蒸着膜とスパッタ膜の両方で最表面だけが酸化されることになったと考えられる。これは、標準生成エンタルピー($-H_{298}^0$)から説明できる。NiO の $-H_{298}^0$ は 241 kJ/mol であるのに対し、鉄の自然酸化膜である Fe_2O_3 や FeO の $-H_{298}^0$ はそれぞれ、821.3 kJ/mol と 264 kJ/mol であるので、ニッケル酸化物の方が $-H_{298}^0$ が低い[81]。そのため、Ni は Fe よりも自然酸化されにくく、NiO は Fe 酸化物よりも安定的でないといえる。

4-4 節の結果より、Ni 蒸着上の鉄内包 CNT からは Ni が検知されなかったが、Ni スパッタ上に成長した鉄内包 CNT の内包ナノワイヤからは Ni が検知された。しかし、Ni の含有量は 1 at% 以下の極微量であったために磁気特性に及ぼす影響は限定的であったと考えられる。

(c)触媒金属種による影響

基板垂直方向の保磁力に着目すると、Fe 触媒よりも、やや Ni 触媒が高い保磁力を示す傾向にあった。Fe スパッタについては、垂直配向性が他の条件と比較して明確に低いために、保磁力が低い値を示した。

内包ナノワイヤの形状磁気異方性の観点から、アスペクト比が大きくなればなるほど、反磁界の影響は小さくなり、保磁力が高くなると考えられる。しかし、10 以上のアスペクト比があれば、反磁界の影響はほとんど無視できる[64]。Fe 蒸

着のアスペクト比は平均で 17, Ni 触媒のアスペクト比は平均で 20 以上の値を示しているため, ナノワイヤのアスペクト比の影響である可能性は低い。そのため, 保磁力の違いはナノワイヤの結晶性の違いから結晶磁気異方性エネルギーが増加することで生じた可能性が高い。EDX の結果より, Ni スパッタ膜上に成長したナノワイヤはわずかに Ni が含まれていたことから, 結晶磁気異方性エネルギーは微量の Ni 触媒が内包されることで増加した可能性がある。

以上に述べたように, 触媒の酸化状態が鉄内包 CNT の磁気特性に影響し, また, Ni 触媒を用いて Ni を内包させることで保磁力が向上する可能性があることが明らかになった。

4-6-2 触媒金属薄膜の強制酸化による影響

本項では, 基板垂直方向の保磁力の顕著な増加が観られた Ni 触媒について考察する。保磁力は(a)CNT の形態(形状磁気異方性)および(b)内包ナノワイヤ(結晶磁気異方性)によって決定されるので, その点について考察する。Fe 触媒については, 酸化処理を行う前から自然酸化により酸化膜になっているため, 強制的に酸化させても触媒薄膜の状態変化は小さく, 磁気特性に影響をおよぼさなかったと考えられる。

鉄内包 CNT の保磁力は CNT の垂直配向性とナノワイヤのアスペクト比に影響を受ける。垂直配向性の違いについては, 4-2-1 項の SEM 像から判断することは難しいが, どちらの条件でも十分に垂直配向性が高いといえる。アスペクト比については, Ni 酸化あり(60 min)が高い値を示した。これは, 4-3-1 項の SEM 像より説明できる。CNT 内径の大きさは触媒微粒子径の大きさにより決まる。図 46(a)と(b)を見比べると, 明らかに(b)の方が粒径が小さく, さらに均一性が高い。そのため, Ni 酸化あり(60 min)の方がアスペクト比が高くなったと考えられる。しかし, 平均 0.45 kOe の保磁力の増加はナノワイヤのアスペクト比増加だけでは説明できない。また, アスペクト比について図 42 の値を見ると, Ni 酸化あり(60 min)のアスペクト比よりも, Ni 酸化あり(10 min) 及び Fe 酸化あり(60 min)が高い値を示している。つまり, Ni 酸化あり(60 min)の保磁力が他の鉄内包 CNT よりも高い値を示したのはナノワイヤの結晶磁気異方性に起因している可能性が高い。

ここで, Ni 酸化あり(60 min)に内包されたナノワイヤは他の条件のナノワイヤと異なる点が 2 つある。それは, 4-4 節で述べたように Ni が含まれていることおよびナノワイヤの組成比が異なることである。

M-T 測定の結果より, ナノワイヤの組成は α -Fe が支配的であることが明らかになった。ここで, α -Fe と Fe_3C の一軸磁気異方性定数を比較すると, α -Fe は $4.72 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ であり, Fe_3C は $2 \sim 4 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ である。一軸磁気異方性定数は Fe_3C

の方が高いことから、結晶磁気異方性エネルギーは Fe_3C の方が高い。そのため、ナノワイヤの組成比の違いにより保磁力の上昇を説明することは難しい。しかし、Ni 酸化あり(60 min)に内包されたナノワイヤはそのほとんどが $\alpha\text{-Fe}$ であったために、ナノワイヤ長軸方向に $\alpha\text{-Fe}$ の磁化容易軸(100)が揃いやすくなり、保磁力が増加した可能性も考えられる。

TED 観察より、Ni を含む相は NiO が確認されている。これは、基板上の NiO が CNT 成長の際に取り込まれることを示している。CNT 成長において、基板上の触媒金属が炭化水素によって還元され、酸化膜が取り除かれるという報告がある[53]。2-3 節で述べた成長モデルから、基板上の触媒金属とフェロセンの熱分解によって生成される Fe が合金を形成する可能性がわかる。Ni や FeNi ワイヤの磁気特性について調べた報告によると、Fe ナノワイヤの保磁力よりも高い保磁力を示したという報告はない[82]–[86]。例えば、A. Ramazani らの報告によるとテンプレートを用いた電気化学的方法で作られた FeNi ナノワイヤは最大で 0.8 kOe であり[82]、95 %の FeNi と 5 %の Fe_3C を内包した FeNi 内包 CNT の保磁力は 1.066 kOe であったと J. Guo らが報告している[86]。また、本研究の EDX 分析の結果より、ナノワイヤ中に 5 at%程度の Ni が含まれていることが確認されたが、このように Fe ナノワイヤ中に微量の Ni が含まれたようなナノワイヤについての報告はない。微量の Ni が内包されたことで結晶磁気異方性エネルギーが増加し、結果的に保磁力が増加した可能性は否定できない。Fe と Ni が交互に規則的に積層した構造をもつ $\text{L}_{10}\text{-FeNi}$ はバルクの状態でネオジム磁石 ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$)に匹敵する磁気特性(~ 3.5 kOe)を持つ材料として知られている[87]。さらに詳しい解析を行う必要があるが、ナノワイヤに部分的に、そのような FeNi 合金の相が存在したならば、結晶磁気異方性エネルギーが増加したことを説明できる。

以上のことより、Ni 触媒薄膜を強制的に酸化することにより、ナノワイヤの組成がほとんど $\alpha\text{-Fe}$ となり、ナノワイヤへの Ni の内包が促進された結果、 $\alpha\text{-Fe}$ の磁化容易軸がナノワイヤ長軸方向に揃いやすくなり保磁力が増加した可能性と、Ni の内包することで結晶磁気異方性エネルギーが増加し、保磁力が増加した可能性が考えられる。

4-6 まとめ

本章では、鉄内包 CNT の磁気特性向上を目的として、触媒金属の形成法および触媒金属の強制酸化の影響について調べた研究について述べた。本研究で明らかになったことは以下のとおりである。

- 1) 触媒金属の形成法による影響について調べたところ、Fe 触媒では Fe 蒸着

膜上に成長した鉄内包 CNT の保磁力が高い傾向にあった。これは、Fe 触媒の酸化状態の違いに起因する。

- 2) Ni 触媒においては、わずかに Ni スパッタ膜上に成長した鉄内包 CNT が高い保磁力を示した。成膜法の違いによる膜の酸化状態に差はなかった。
- 3) 触媒金属の強制酸化による影響について調べたところ、Fe 触媒では酸化によって保磁力は大きく変化しなかった。
- 4) Ni 触媒においては、ある酸化条件で保磁力が増加することを確認した。これは、Ni 触媒を強制酸化させることで Fe ナノワイヤへの Ni の内包が促進されたことによる効果であると考えられる。
- 5) これらの結果は、鉄内包 CNT の磁気特性向上にとって触媒金属の酸化が効果的であることを示している。

第5章 鉄内包 CNT シートの磁化方向制御

3-4 節に示したように，外部磁場を印加しながら鉄内包 CNT を基板上にスプレー堆積させる方法で鉄内包 CNT シートの作製を行い，磁化配向方向の制御を試みた。SEM 観察及び磁気特性を測定することで配向性と外部磁場の影響について調べた。またスプレー堆積時の外部磁場を 0, 110, 265, 450 mT と変化させることで，外部磁場依存性についても調べた。以下にその実験結果を示す。

5-1 SEM による観察結果

図 55 に各外部磁場で作製した鉄内包 CNT シートの SEM 観察像を示す。矢印は外部磁場の向きを表している。

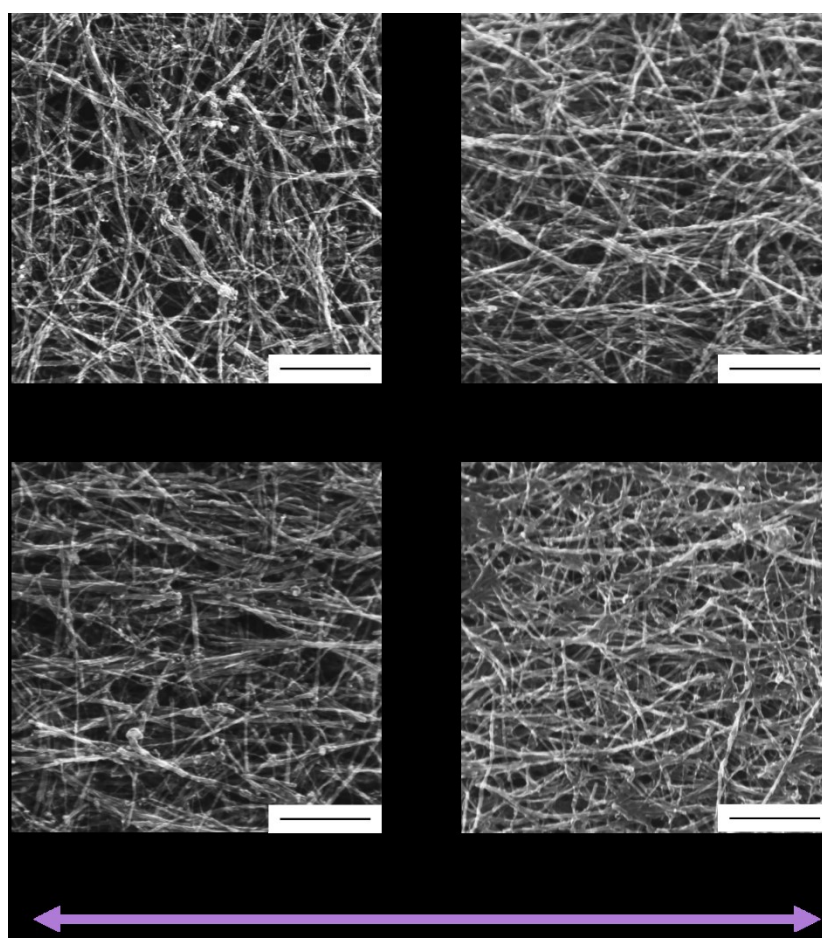


図 55 鉄内包 CNT シート SEM 観察像
[スケールバー：2 μm]

図 55(a)より，外部磁場を印加せずにスプレー堆積させた場合では，1 本 1 本の鉄内包 CNT がランダムに配向していることがわかる。一方，(b)～(d)の外部

磁場を印加した場合では、磁場方向に鉄内包 CNT が配向している様子が確認できる。しかし、外部磁場強度による明確な違いは観られなかった。

5-2 VSM による磁気特性評価

(a) 基板上の鉄内包 CNT シート

各外部磁場で基板上に作製した鉄内包 CNT シートの磁化曲線を図 56 に示す。赤色の曲線が Perp. 方向, 青色が Para.Y 方向(磁場と平行), 緑色が Para.X 方向(磁場と直交)の磁化曲線を示している。それぞれの磁化曲線から得られた保磁力を表 14 に示す。

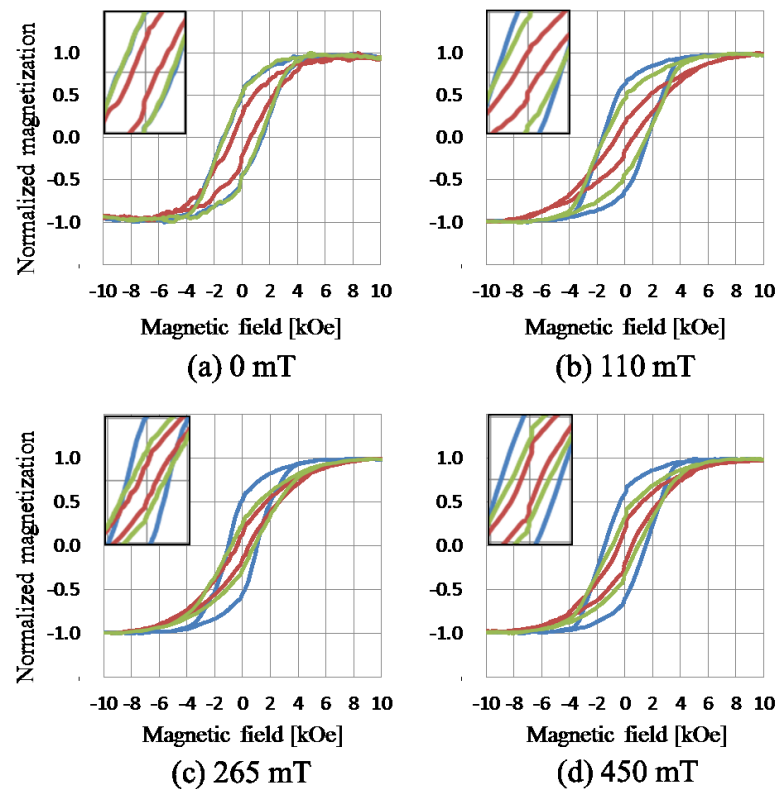


図 56 鉄内包 CNT シートの磁化曲線 (左上: ± 2 kOe の拡大図)

表 14 外部磁場と保磁力および面内保磁力比の関係

外部磁場 [mT]	Perp. [kOe]	Para.Y [kOe]	Para.X [kOe]	Para.Y/Para.X
0	0.65	1.36	1.35	1.01
110	0.64	1.62	1.51	1.08
265	0.43	1.04	0.83	1.25
450	0.49	1.25	0.82	1.53

鉄内包 CNT シートは基板に対して水平方向を向いているため、面内方向の保磁力が面直方向よりも高い値を示す。外部磁場がない場合は、Para.Y と Para.X 方向の磁化曲線はほぼ同じであるが、外部磁場が強くなるにつれて曲線の形が変化し、Para.Y 方向の磁化曲線がより高い保磁力を示した。つまり、Para.Y 方向が Para.X と比較して、磁化しやすい磁化容易方向であることを示している。これは、外部磁場を印加せずにスプレー堆積させた場合では各 CNT が基板面内でランダムに配向するのに対し、外部磁場を印加してスプレー堆積させることで各 CNT が磁場方向に配向したことによる効果であると考えられる。以上より、外部磁場中でスプレー法を用いて鉄内包 CNT を作製することで、磁場方向に磁化方向が制御できることが確認された。

鉄内包 CNT の配向性を評価する指標として、2-4-3 項の形状磁気異方性の観点から、Para.Y と Para.X の面内での保磁力の比を考慮して、Para.Y/Para.X の大きさに配向性を評価した。面内保磁力の外部磁場依存性のグラフを図 57 に示す。

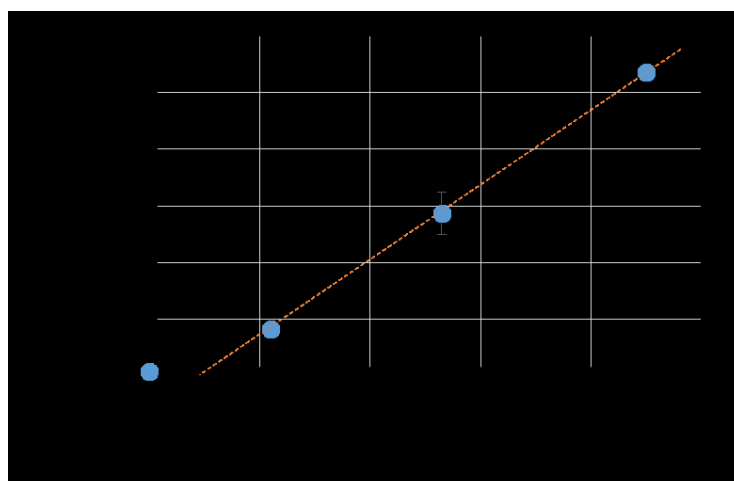


図 57 面内保磁力比の外部磁場依存性

外部磁場の増加に伴い、面内保磁力比は外部磁場に対し 1 次関数的に増加した。面内保磁力比は 450mT で最大になり、約 1.5 であった。また、図 57 中の近似直線と x 軸の交点より、鉄内包 CNT シートの面内磁気異方性が発現する外部磁場のしきい値(50 mT)があることが確認された。これは、鉄内包 CNT が外部磁場から受けるトルクを妨げるような力が作用していることを示唆している。

(b) 基板から剥離した鉄内包 CNT シートについて

基板上に作製した鉄内包 CNT シートに樹脂を塗布した後に、剥離し作製した自立した鉄内包 CNT シートの写真を図 58 に示す。鉄内包 CNT シートは面内に配向しているため、軸方向に磁化された磁石の側面に強い吸着力を示した。

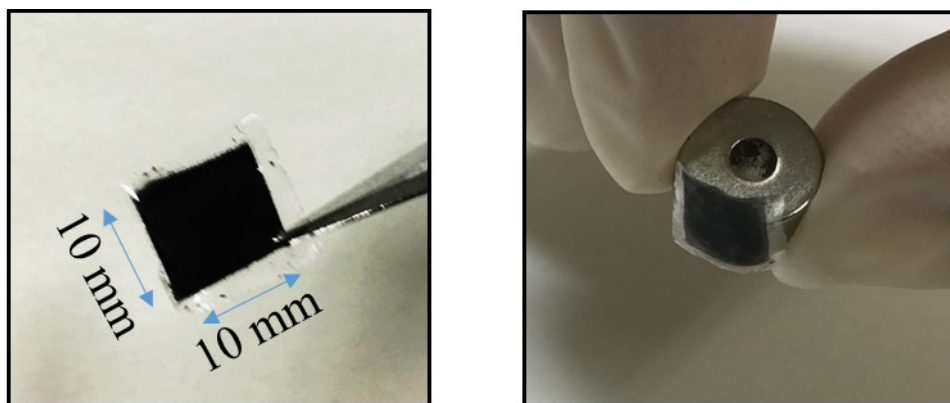


図 58 自立した磁場配向鉄内包 CNT シート

図 59 に鉄内包 CNT シートの剥離前後の磁化曲線を示す。また、それぞれの方向の保磁力、飽和磁気モーメントの値を表に示す。

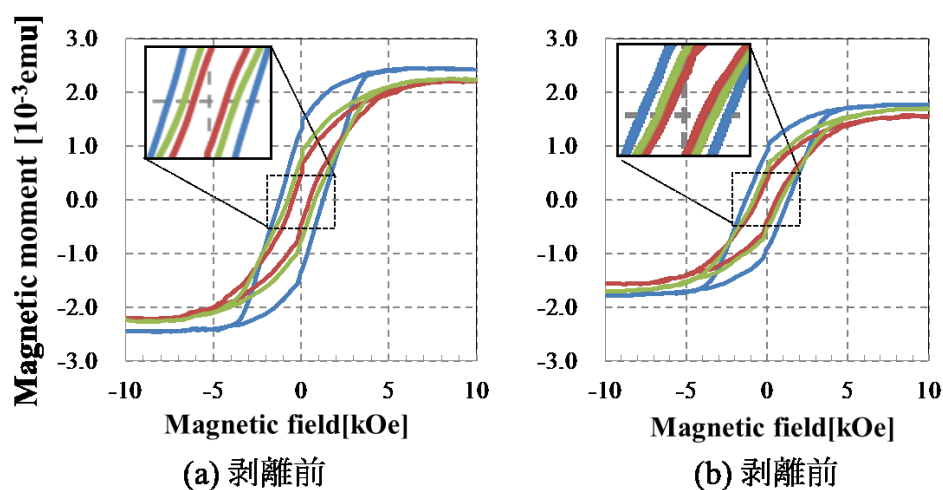


図 59 鉄内包 CNT シートの剥離前後 磁化曲線比較

表 15 鉄内包 CNT シートの剥離前後の保磁力と飽和磁気モーメント

	Perp.[kOe]	Para.Y[kOe]	Para.X[kOe]	Para.Y/ParaX	Ms [10^{-3} emu]
剥離前	0.49	1.25	0.82	1.53	2.46
剥離後	0.60	1.31	0.86	1.53	1.80

剥離前後で保磁力について比較してみると、その値にほとんど変化が観られなかった。このことから磁気特性を維持したまま、鉄内包 CNT シートを基板から剥離することができたといえる。飽和磁気モーメントに関しては、剥離後

の値が剥離前よりも低い値を示した。これは、樹脂で剥離しきれなかった鉄内包 CNT が基板上にわずかに残っているからである。

5-3 考察

本項では、鉄内包 CNT シートの磁場配向について考察する。

まず、鉄内包 CNT が磁場中で磁場方向に配向する原理について述べる。鉄内包 CNT には、主に強磁性金属である α -Fe または Fe_3C が内包されている。そのため、磁場 H 中に置かれると磁化 m で長軸方向に磁化する。長軸方向に磁化するのは、形状磁気異方性に起因する。磁化 m で磁化した鉄内包 CNT に磁場 H が作用して、次式のようなトルク F が発生し、磁場方向に回転する。

$$F = mH\sin\theta \quad (4.1)$$

ここで、 θ は磁場 H と鉄内包 CNT がなす角である。

外部磁場 H を大きくしていくにつれて、配向性が向上したのは式(4.1)式の回転トルクが大きくなったからだと考えられる。また、外部磁場 H の強度は磁化 m にも影響しており、外部磁場 H が大きくなると磁化 m もそれに伴い増加する。

今回、得られた鉄内包 CNT シートの面内保磁力比は 1.5 程度であったが、基板上に垂直配向成長した鉄内包 CNT の基板垂直方向と面内方向の保磁力の比は 2~3 であるので、鉄内包 CNT シートにはまだ配向性向上の余地があるといえる。これまでに示した結果から考えられる方法を述べる。

まず 1 つ目は、外部磁場をさらに強くすることである。これは、鉄内包 CNT の磁化が飽和する程度の強度まで強くすることに効果があると考えられるが、鉄内包 CNT の磁化が飽和磁化に達してからはその効果は薄くなると考えられる。450 mT=0.45 kOe の印加磁場はほぼ鉄内包 CNT を飽和状態にしていると 4-1-2 項、4-2-2 項及び 5-2 節の磁化曲線より考えられる。そのため、図 57 より明らかになった面内での磁気異方性発現のしきい値を低減しつつ、効率的に磁場方向に配向させる方法を考える必要がある。

しきい値が存在しているということは、なんらかの磁場配向を制限している要因があることを示しており、それは鉄内包 CNT 同士の機械的な絡まりと分子間力である可能性が高い。この磁場配向の制限要因を排除するためには、鉄内包 CNT 分散液の作製方法、スプレー堆積方法を改善する必要があると考えられる。

まず、CNT 分散液については以下の点を改善することで制限要因は低減されることが考えられる。

- 分散液にエタノールではなく、界面活性剤を用いる。
- 分散液の鉄内包 CNT 濃度を下げる。
- より短尺の鉄内包 CNT を用いる。

次に、スプレー堆積方法については、基板の加熱温度について改善の余地があると考ええる。鉄内包 CNT は分散液中で外部磁場の影響を受けて、磁場方向に回転していると考えられるので、分散液が蒸発するまでの時間を長くすることで、より鉄内包 CNT が磁場の影響を受けることができ、配向性が向上すると考えられる。

以上より、外部磁場を用いた本手法は鉄内包 CNT の磁化方向制御に有用であり、また、その結果よりさらに配向性を向上させるための指針を得ることができた。

5-4 まとめ

本章では、鉄内包 CNT シートの磁化方向制御を目的として、鉄内包 CNT シートの外部磁場による配向制御について調べた研究について述べた。本研究で明らかになったことは以下のとおりである。

- 1) 外部磁場印加の効果について調べたところ、鉄内包 CNT の配向性は外部磁場の強さに対して、1 次関数的に増加した。これは 1 本の鉄内包 CNT が外部磁場から受けるトルクが増加したことによる効果であると考えられる。
- 2) 本手法による鉄内包 CNT シート作製において、外部磁場の影響を妨げる制限要因があることがわかった。これは、鉄内包 CNT 同士の機械的な絡まりや分子間力によるものであり、鉄内包 CNT 分散液を最適化することで制限要因が低減されることが考えられる。
- 3) 基板上の鉄内包 CNT シートの磁気特性を維持したまま、剥離し、自立した鉄内包 CNT シートを作製できた。

第6章 結論

本研究では鉄内包 CNT のさらなる磁気特性向上を目的として、フェロセンを前駆体に用いた MOCVD 法において、触媒金属薄膜の形成方法に着目し、その状態が鉄内包 CNT の成長および磁気特性に与える影響について調べた。また、鉄内包 CNT シートの磁化方向を制御するため、外部磁場を用いたスプレー堆積法により鉄内包 CNT シートを作製し、その磁気特性を評価した。本研究の結論を以下に述べる。

1. 触媒薄膜成膜法による影響

- Fe 触媒においては、Fe 蒸着膜上に成長した鉄内包 CNT が高い保磁力を示した。これは、触媒金属膜のほとんどが酸化膜になっていたことに起因すると考えられる。
- Ni 触媒においては、成膜方法によって薄膜の酸化状態に変化は観られず、ほぼ同等の磁気特性を示した。また、Ni 薄膜はほとんど自然酸化されていなかった。
- Ni 触媒上に成長した鉄内包 CNT が Fe 上に成長した鉄内包 CNT よりも高い保磁力を示した。これは、Fe と Ni の固溶限の違いに起因し、鉄内包 CNT の形態が変化したためだと考えられる。
- 以上のことより、鉄内包 CNT の磁気特性は触媒薄膜の酸化状態に依存し、Ni 触媒が鉄内包 CNT の磁気特性を向上させるために適切であることが明らかとなった。

2. 触媒薄膜強制酸化による影響

- Fe 蒸着膜については、強制的に酸化させることによる保磁力の増加はなかった。これは、Fe 蒸着膜が自然酸化によりほぼ完全に酸化されていたからだと考えられる。
- Ni 蒸着膜については、適切な酸化条件で酸化させることで保磁力が向上することを確認した。400°C、60 分の条件で Ni 蒸着膜を強制的に酸化させると、保磁力は 2.1 kOe まで上昇した。これは、Ni 蒸着膜上の鉄内包 CNT と比較して、0.5 kOe 程度高い。
- Ni 触媒の酸化により保磁力が向上したのは、内包されるナノワイヤの相に FeNi 合金が存在しているためである可能性が考えられるが、さらなる調査が必要であると考えられる。
- 以上のことより、Ni 触媒薄膜を強制的に酸化処理することで、鉄内包 CNT の保磁力が向上することが明らかになった。それは、FeNi 合金が内

包されることに起因する可能性が示唆された。

3. 鉄内包 CNT シートの作製とその磁化方向制御について

- 外部磁場を印加しながら、スプレー堆積法で鉄内包 CNT シートを作製することで、磁場方向に磁化方向を持つシートの作製に成功した。
- 基板上に作製された鉄内包 CNT シートを、配向性を維持したまま、基板から剥離し自立したシートを作製した。
- しかし、その配向性は垂直配向成長した鉄内包 CNT に及ばず、まだ配向性は向上の余地があることがわかった。
- さらに配向性の向上は、鉄内包 CNT 溶液とシート作製方法の最適化により達成されることが考えられる。

以上の結果より、フェロセンを前駆体にもちいた MOCVD 法において、鉄内包 CNT は触媒金属に Ni を用い、さらに強制的に酸化させることで保磁力が向上することが明らかになった。また、面内方向に磁化方向を制御した鉄内包 CNT シートを作製することができたことから、任意の方向に磁化方向を持つ鉄内包 CNT を作製することが可能となった。

参考文献

- [1] S. Iijima, “Helical microtubes of graphitic carbon,” *Nature*, vol. 354, pp. 56–58, 1991.
- [2] S. Iijima and T. Ichihashi, “Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter,” *Nature*, vol. 363, pp. 603–605, 1993.
- [3] P. M. Ajayan and S. Iijima, “Capillarity-induced filling of carbon nanotubes,” *Nature*, vol. 361, pp. 333–334, 1993.
- [4] R. Huhle *et al.*, “Synthesis and properties of filled carbon nanotubes,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 12, pp. 790–793, 2003.
- [5] F. S. Boi *et al.*, “Tuning high magnetizations in foam-like carbon-based films completely filled with α -Fe,” *Carbon N. Y.*, vol. 101, pp. 28–36, 2016.
- [6] A. Leonhardt *et al.*, “Synthesis, Properties, and Applications of Ferromagnetic-Filled Carbon Nanotubes,” *Chem. Vap. Depos.*, vol. 12, no. 6, pp. 380–387, 2006.
- [7] R. Kozhuharova *et al.*, “(Fe_xCo_{1-x})-alloy filled vertically aligned carbon nanotubes grown by thermal chemical vapor deposition,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 290–291 PA, pp. 250–253, 2005.
- [8] Y. Fujiwara *et al.*, “Growth of FePt encapsulated carbon nanotubes by thermal chemical vapor deposition,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 32, p. 02B114, 2016.
- [9] R. Lv *et al.*, “Effect of using chlorine-containing precursors in the synthesis of FeNi-filled carbon nanotubes,” *Carbon N. Y.*, vol. 45, no. 7, pp. 1433–1438, 2007.
- [10] A. Morelos-Gómez *et al.*, “Controlling high coercivities of ferromagnetic nanowires encapsulated in carbon nanotubes,” *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 28, pp. 5906–5914, 2010.
- [11] U. Weissker, S. Hampel, A. Leonhardt, and B. Büchner, “Carbon nanotubes filled with ferromagnetic materials,” *Materials (Basel)*, vol. 3, no. 8, pp. 4387–4427, 2010.
- [12] 遠藤守信 and 飯島澄男, ナノカーボンハンドブック. 株式会社 エヌ・ティー・エス, 2007.
- [13] S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi, and M. Kohno, “Low-temperature synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes from alcohol,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 360, no. 3–4, pp. 229–234, 2002.

- [14] J.-F. Colomer *et al.*, “Large-scale synthesis of single-wall carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition (CCVD) method,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 317, no. 1–2, pp. 83–89, 2000.
- [15] A. C. Dupuis, “The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes-a review,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 50, no. 8, pp. 929–961, 2005.
- [16] M. Pinault, M. Mayne-L’Hermite, C. Reynaud, V. Pichot, P. Launois, and D. Ballutaud, “Growth of multiwalled carbon nanotubes during the initial stages of aerosol-assisted CCVD,” *Carbon N. Y.*, vol. 43, no. 14, pp. 2968–2976, 2005.
- [17] A. Bhattacharjee, A. Rooj, D. Roy, and M. Roy, “Thermal Decomposition Study of Ferrocene [(C₅H₅)₂Fe],” *J. Exp. Phys.*, vol. 2014, pp. 1–8, 2014.
- [18] D. S. Bethune *et al.*, “Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls,” *Nature*, vol. 363, no. 6430, pp. 605–607, 1993.
- [19] S. H. Durbach, R. W. Krause, M. J. Witcomb, and N. J. Coville, “Synthesis of branched carbon nanotubes using copper catalysts in a hydrogen-filled DC arc-discharger,” *Carbon N. Y.*, vol. 47, no. 3, pp. 635–644, 2009.
- [20] W. Q. Han, P. Redlich, F. Ernst, and M. Ruhle, “Synthesis of GaN-carbon composite nanotubes and GaN nanorods by arc discharge in nitrogen atmosphere,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, no. 5, pp. 652–654, 2000.
- [21] J. Ding, X. Yan, B. K. Tay, and Q. Xue, “One-step synthesis of pure Cu nanowire/carbon nanotube coaxial nanocables with different structures by arc discharge,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 72, no. 12, pp. 1519–1523, 2011.
- [22] 小塩明, 水野直樹, 亀頭大進, and 小海文夫, “金属内包カーボンナノチューブの製造方法及びそれにより製造された金属内包カーボンナノチューブ,” 2008.
- [23] B. W. Smith, M. Monthieux, and D. E. Luzzi, “Encapsulated C₆₀ in carbon nanotubes,” *Nature*, vol. 396, no. November, pp. 323–324, 1998.
- [24] K. Hirahara *et al.*, “One-Dimensional Metallofullerene Crystal Generated Inside Single-Walled Carbon Nanotubes,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, p. 5384, 2000.
- [25] F. Kokai, T. Shimazu, K. Adachi, A. Koshio, and Y. Takahashi, “Fabrication of completely filled carbon nanotubes with copper nanowires in a confined space,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 97, no. 1, pp. 55–62, 2009.
- [26] C. X. Shi and H. T. Cong, “Tuning the coercivity of Fe-filled carbon-nanotube arrays by changing the shape anisotropy of the encapsulated Fe nanoparticles,” *J. Appl. Phys.*, vol. 104, no. 3, pp. 1–5, 2008.
- [27] A. G. Osorio, L. G. Pereira, J. B. M. Da Cunha, and C. P. Bergmann, “Controlling the magnetic response of carbon nanotubes filled with iron-

- containing material,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 48, no. 10, pp. 4168–4173, 2013.
- [28] F. C. Dillon, A. Bajpai, A. Koós, S. Downes, Z. Aslam, and N. Grobert, “Tuning the magnetic properties of iron-filled carbon nanotubes,” *Carbon N. Y.*, vol. 50, no. 10, pp. 3674–3681, 2012.
- [29] Y. Fujiwara *et al.*, “Magnetic properties of carbon nanotubes grown on Fe catalyst layer by microwave plasma enhanced chemical vapor deposition,” *J. Appl. Phys.*, vol. 95, no. 11, pp. 7118–7120, 2004.
- [30] Hitachi Global Storage Technologies, “Perpendicular magnetic recording technology,” no. November, 2007.
- [31] “Ultrastar He12,” 2017. [Online]. Available: <http://www.hgst.com/products/hard-drives/ultrastar-he12>.
- [32] J. H. Gao, D. L. Sun, Q. F. Zhan, W. He, and Z. H. Cheng, “Magnetization reversal process and magnetic relaxation of self-assembled Fe₃ Pt nanowire arrays with different diameters: Experiment and micromagnetic simulations,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 75, no. 6, 2007.
- [33] Q. a Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones, and J. Dobson, “Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 36, no. 13, pp. R167–R181, 2003.
- [34] S. Obata, “Induction Heating Calculations of Nano _ Micro-magnetic Materials,” vol. 36, no. 3, pp. 161–168, 2012.
- [35] M. Johannsen *et al.*, “Magnetic fluid hyperthermia (MFH) reduces prostate cancer growth in the orthotopic Dunning R3327 rat model,” *Prostate*, vol. 64, no. 3, pp. 283–292, 2005.
- [36] Y. Krupskaya *et al.*, “Magnetic study of iron-containing carbon nanotubes: Feasibility for magnetic hyperthermia,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 321, no. 24, pp. 4067–4071, 2009.
- [37] H. Dai, J. H. Hafner, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, and R. E. Smalley, “Nanotubes as nanoprobe in scanning probe microscopy,” *Nature*, vol. 384, no. 6605, pp. 147–150, 1996.
- [38] S. Porthun, L. Abelmann, S. J. L. Vellekoop, J. C. Lodder, and H. J. Hug, “Optimization of lateral resolution in magnetic force microscopy,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 66, pp. 1185–1189, 1998.
- [39] 秋永広幸, “世界最高分解能の磁気力プローブ顕微鏡を開発,” *AIST Today*, pp. 7–9, 2004.
- [40] F. Wolny *et al.*, “Stable magnetization of iron filled carbon nanotube MFM probes in external magnetic fields,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 200, no. 11, p.

112011, 2010.

- [41] F. Wolny *et al.*, “Quantitative magnetic force microscopy on permalloy dots using an iron filled carbon nanotube probe,” *Ultramicroscopy*, vol. 111, no. 8, pp. 1360–1365, 2011.
- [42] W. Ding, S. Pengcheng, L. Changhong, W. Wei, and F. Shoushan, “Highly oriented carbon nanotube papers made of aligned carbon nanotubes,” *Nanotechnology*, vol. 19, no. 7, p. 75609, 2008.
- [43] M. Endo, H. Mramatsu, T. Hayashi, K. Y. A, T. M, and D. M, S, “‘Buckypaper’ from coaxial nanotubes,” *Nature*, vol. 433, no. 7025, p. E10; discussion E11-E12, 2005.
- [44] I. Kang, M. J. Schulz, J. H. Kim, V. Shanov, and D. Shi, “A carbon nanotube strain sensor for structural health monitoring,” *Smart Mater. Struct.*, vol. 15, no. April, pp. 737–748, 2006.
- [45] G. Q. Zhang *et al.*, “Lithium–Air Batteries Using SWNT/CNF Buckypapers as Air Electrodes,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, no. 8, p. A953, 2010.
- [46] Z. Wang, Z. Liang, B. Wang, C. Zhang, and L. Kramer, “Processing and property investigation of single-walled carbon nanotube (SWNT) buckypaper/epoxy resin matrix nanocomposites,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 35, no. 10, pp. 1225–1232, 2004.
- [47] R. Lv *et al.*, “In situ synthesis and magnetic anisotropy of ferromagnetic buckypaper,” *Carbon N. Y.*, vol. 47, no. 4, pp. 1141–1145, 2009.
- [48] F. S. Boi *et al.*, “Fabrication of cm scale buckypapers of horizontally aligned multiwalled carbon nanotubes highly filled with Fe₃C: The key roles of Cl and Ar-flow rates,” *Chem. Commun.*, vol. 52, no. 22, pp. 4195–4198, 2016.
- [49] 松井悠祐,
“強磁性金属内包カーボンナノチューブの生成及び磁気特性の評価,”
三重大学工学研究科電気電子工学専攻修士論文, 2011.
- [50] 長田篤, “鉄内包カーボンナノチューブの生成と磁気特性制御,”
三重大学工学研究科電気電子工学専攻修士論文, 2013.
- [51] 久保中伸雄,
“強磁性金属内包カーボンナノチューブの磁気特性制御と繊維状集合体形成,” 三重大学工学研究科電気電子工学専攻修士論文, 2015.
- [52] N. Kubonaka, H. Sato, and Y. Fujiwara, “Influence of Underlayer on Growth of Carbon Nanotubes Filled with Iron Nanowires,” *e-Journal Surf. Sci. Nanotechnol.*, vol. 13, no. 0, pp. 295–300, 2015.
- [53] H. Sato, Y. Hori, K. Hata, K. Seko, H. Nakahara, and Y. Saito, “Effect of catalyst

- oxidation on the growth of carbon nanotubes by thermal chemical vapor deposition,” *J. Appl. Phys.*, vol. 100, no. 10, p. 104321, 2006.
- [54] A. Gohier, C. P. Ewels, T. M. Minea, and M. A. Djouadi, “Carbon nanotube growth mechanism switches from tip- to base-growth with decreasing catalyst particle size,” *Carbon N. Y.*, vol. 46, no. 10, pp. 1331–1338, 2008.
 - [55] J. Sehested *et al.*, “Atomic-scale imaging of carbon nano bre growth ’,” *Nature*, vol. 427, no. January, pp. 5–8, 2004.
 - [56] H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, and R. E. Smalley, “Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 260, no. 3, pp. 471–475, 1996.
 - [57] H. Yoshida, S. Takeda, T. Uchiyama, H. Kohno, and Y. Homma, “Atomic-scale in-situ observation of carbon nanotube growth from solid state iron carbide nanoparticles,” *Nano Lett.*, vol. 8, no. 7, pp. 2082–2086, 2008.
 - [58] Y. H. Lee, S. G. Kim, and D. Tománek, “Catalytic Growth of Single-Wall Carbon Nanotubes : An Ab Initio Study,” pp. 2393–2396, 1997.
 - [59] X. Zhang *et al.*, “Rapid growth of well-aligned carbon nanotube arrays,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 362, no. 3–4, pp. 285–290, 2002.
 - [60] F. Ding, K. Bolton, and A. Rose, “Nucleation and Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes : A Molecular Dynamics Study,” pp. 17369–17377, 2004.
 - [61] C. P. Deck and K. Vecchio, “Growth mechanism of vapor phase CVD-grown multi-walled carbon nanotubes,” *Carbon N. Y.*, vol. 43, no. 12, pp. 2608–2617, 2005.
 - [62] I. Kunadian, R. Andrews, D. Qian, and M. Pinar Mengüç, “Growth kinetics of MWCNTs synthesized by a continuous-feed CVD method,” *Carbon N. Y.*, vol. 47, no. 2, pp. 384–395, 2009.
 - [63] 近角聡信, 強磁性体の物理(上) -物質の磁性-. 裳華房, 1978.
 - [64] R. M. Bozorth and D. M. Chapin, “Demagnetizing Factors of Rods,” *J. Appl. Phys.*, vol. 13, no. 5, p. 320, 1942.
 - [65] 近角聡信, 強磁性体の物理(下) -物質の磁性-. 裳華房, 1984.
 - [66] H. Gengnagel and U. Hormann, “Temperature Dependence of the Magnetocrystalline Energy Constants K1, K2, and K3 of Iron,” *Phys. status solidi*, vol. 29, no. 1, p. 91, 1968.
 - [67] J. J. M. Franse and G. De Vries, “The magnetocrystalline anisotropy energy of nickel,” *Physica*, vol. 39, no. 4, pp. 477–498, 1968.
 - [68] 西森秀稔, 相転移・臨界現象の統計物理学, 1st ed. 培風館, 2005.
 - [69] F. Bloch, “Zur Theorie des Ferromagnetismus,” *Zeitschrift f??r Phys.*, vol. 61,

- no. 3–4, pp. 206–219, 1930.
- [70] K. Maaz, M. Usman, S. Karim, A. Mumtaz, S. K. Hasanain, and M. F. Bertino, “Magnetic response of core-shell cobalt ferrite nanoparticles at low temperature,” *J. Appl. Phys.*, vol. 105, no. 11, 2009.
 - [71] S. Chikazumi, *Physics of Ferromagnetism*. Clarendon Press, 1997.
 - [72] 井上泰宣, 鎌田喜一郎, and 濱崎勝義, 薄膜物性入門. 内田老鶴圃, 1994.
 - [73] 白木靖寛, 吉田貞史, and 金原粲, 薄膜工学. 丸善株式会社, 2003.
 - [74] 堀内繁雄, 弘津禎彦, and 朝倉健太郎, 電子顕微鏡 Q&A - 先端材料解析のための手引. アグネ承風社, 1996.
 - [75] 田中通義, 寺内正己, and 津田健治, 電子回折と初等結晶学, 2nd ed. 共立出版株式会社, 2000.
 - [76] 進藤大輔 and 及川哲夫, 材料評価のための分析電子顕微鏡法. 共立出版株式会社, 1999.
 - [77] S.M.Allen, “Foil thickness measurements from convergent-beam diffraction patterns,” *Philos. Mag. A*, vol. 43, no. 2, p. 325, 1981.
 - [78] 日本表面科学会, X線光電子分光法. 丸善株式会社, 1998.
 - [79] 倉谷紘実,
“液相放電法で合成したFe内包カーボンナノカプセルの構造と磁気特性,”
三重大学工学研究科物理工学専攻修士論文, 2013.
 - [80] K. L. Chopra, “Growth of Sputtered vs Evaporated Metal Films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 37, no. 9, p. 3405, 1966.
 - [81] J. F. Elliott and M. Gleiser, *Thermochemistry for steelmaking*. Addison-Wesley Pub. Co., 1960.
 - [82] A. Ramazani, V. Asgari, A. H. Montazer, and M. Almasi Kashi, “Tuning magnetic fingerprints of FeNi nanowire arrays by varying length and diameter,” *Curr. Appl. Phys.*, vol. 15, no. 7, pp. 819–828, 2015.
 - [83] H. Terrones *et al.*, “Magnetism in Fe-based and carbon nanostructures: Theory and applications,” *Solid State Sci.*, vol. 8, no. 3–4 SPEC. ISS., pp. 303–320, 2006.
 - [84] J. Escrig *et al.*, “Geometry dependence of coercivity in Ni nanowire arrays,” *Nanotechnology*, vol. 19, no. 7, p. 75713, 2008.
 - [85] X. F. Han, S. Shamaila, R. Sharif, J. Y. Chen, H. R. Liu, and D. P. Liu, “Structural and magnetic properties of various ferromagnetic nanotubes,” *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 45, pp. 4619–4624, 2009.
 - [86] J. Guo *et al.*, “Enhanced saturation magnetization in buckypaper-films of thin walled carbon nanostructures filled with Fe₃C, FeCo, FeNi, CoNi,

- Co and Ni crystals: the key role of Cl,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 27, pp. 18159–18166, 2015.
- [87] A. Makino, P. Sharma, K. Sato, A. Takeuchi, Y. Zhang, and K. Takenaka, “Artificially produced rare-earth free cosmic magnet.,” *Sci. Rep.*, vol. 5, p. 16627, 2015.

謝辞

本研究の遂行にあたり，多大なご迷惑をおかけしながらも，熱心なご指導と大変貴重な御助言を賜った佐藤英樹准教授に深く感謝致します。また，VSMによる磁気特性の測定について御協力頂いた物理工学専攻藤原裕司准教授および真空蒸着装置を使用させて頂いた有機エレクトロニクス研究室の飯田和生教授に深く感謝致します。また，分子素材工学専攻の小塩明助教には本論文を査読して頂いたことを深く感謝致します。また，EDX 観察で御協力頂いた名古屋大学 未来材料・システム研究所 超高压電子顕微鏡施設の荒井重勇特任准教授に深く感謝致します。

当研究室においてはすでに卒業されました久保中さん，前田さん，松浦さんには研究に対する知識や取り組み方などはもちろん，公私にわたり非常にお世話になりましたことを深く御礼申し上げます。また，院生になってからは同期がいない2年間でしたが，M1の玉井君，原君，水嶋君に相手にしてもらい，研究に打ち込むことができました。来年は，M1の諸君が率先して佐藤研を盛り上げていくことになることを期待しています。また，飯田君，伊藤君には同じ鉄内包グループとして苦楽を共にできました。中谷君，秋吉君，神谷君，船木君とも楽しい時間を過ごせました。研究室のみんなには1年間の研究生活を共に楽しく過ごすことができたことを心より感謝しています。