

学位論文

レーザー蒸発法による **Si-Ge** および **Ge-C** 一次元ナノ構造体の形成と構造解析
(Formation and Characterization of Si-Ge and Ge-C One-Dimensional Nanostructures
by Laser Vaporization)

令和元年 9月

秦野 和也

目次

第1章 序論	
1.1 ナノ構造体	2
1.2 ナノ構造体の形成法	
1.2.1 天然産出する微細構造体と人工的な微細構造形成技術	6
1.2.2 トップダウン法によるナノ構造体形成	7
1.2.3 ボトムアップ法によるナノ構造体形成	9
1.2.4 高圧ガス雰囲気中での連続発振レーザー蒸発によるナノ構造体形成	13
1.3 本論文の構成	14
1.4 参考文献	15
第2章 試料の評価解析方法	
2.1 ナノ構造体の評価解析	18
2.2 評価解析方法	
2.2.1 透過型電子顕微鏡(TEM)	19
2.2.2 走査型透過電子顕微鏡(STEM)	22
2.2.3 走査型電子顕微鏡(SEM)	24
2.2.4 エネルギー分散型 X 線分析(EDX)	26
2.2.5 粉末 X 線回折分析(XRD)	28
2.2.6 X 線光電子分光分析(XPS)	29
2.2.7 ラマン分光法	31
2.4 参考文献	32
第3章 Ge-C コアシェルナノワイヤの高圧 Ar ガス中レーザー蒸発による形成	
3.1 序論	
3.1.1 Ge 一次元ナノ構造体	34
3.1.2 本研究の目的	35
3.2 実験	
3.2.1 レーザー蒸発	36
3.2.2 評価解析方法	37
3.3 結果と考察	
3.3.1 生成物の評価解析	38
3.3.2 Ar ガス圧の影響	44
3.3.3 Ge-C コアシェルナノワイヤの成長機構	46
3.4 結論	48
3.5 参考文献	49

第4章	アモルファス SiO_x ナノチューブの Ge 触媒 Vapor-Liquid-Solid 成長と構造解析	
4.1	序論	
4.1.1	テンプレートを用いる SiO_x ナノチューブの合成	52
4.1.2	テンプレートを用いない SiO_x ナノチューブの合成	53
4.1.3	本研究の目的	55
4.2	実験	
4.2.1	レーザー蒸発	56
4.2.2	評価解析方法	57
4.3	結果と考察	
4.3.1	生成物の評価解析	58
4.3.2	Ar ガス圧が生成物に与える影響	67
4.3.3	SiO_x ナノチューブの成長機構	70
4.3.4	SiO_x ナノチューブ成長機構と SiO_x ナノワイヤ成長機構の比較	72
4.3.5	SiO_x ナノチューブ成長の持続時間	76
4.4	結論	77
4.5	参考文献	78
	謝辞	80

Abstract

本研究では、Ge-グラファイト混合ターゲットおよび Si-Ge 混合ターゲットへの連続発振(CW)レーザー照射による新規ナノ構造体の形成を試みた。高圧 Ar ガス中での Ge-グラファイトターゲットへの CW レーザー照射により、結晶性 Ge がカーボンで被覆された Ge-C コアシェルナノワイヤー(NW)の形成に成功した。Ge 含有量 Ge 95 原子量%の Si-Ge 混合ターゲットへのレーザー照射により、アモルファス SiO_x ナノチューブ(NT)の形成に成功した。二種類の一次元ナノ構造体の先端には Ge ナノ粒子が付着しており、形成メカニズムは Ge NP を触媒とする Vapor-liquid-solid 機構によって説明できる。

本研究で得られたナノ構造体は独自性に富む構造であり、高い価値を持つと考えられる。カーボンで被覆された結晶 Ge を内包する NW および、Si、O、Ge から構成される先端に結晶性 Ge NP を持つ SiO_x NT は、リチウムイオン電池の負極材料をはじめとする新規機能性材料として価値がある。さらに、得られた生成メカニズムに関する知見を半導体プロセスに展開することで、これらのナノ構造体を三次元半導体構造のビルディングブロックとして応用することも期待できる。

第 1 章

序論

1.1 ナノ構造体

ナノ材料とは直径、厚さ、長さなどの少なくとも1つが 100 nm 以下の粒子や一次元構造体などを指す。一般に接頭語として“ナノ”を付けて称し、対象が粒状ならばナノ粒子(NP)、ワイヤー状ならばナノワイヤー(NW)などと表記する。ナノ材料以外にナノ構造体という言葉も存在するが、両者を明確に区別しないことも多く、両者の定義もさまざまである。本論文では、**ナノ材料の中でも単体の元素または化合物から構成された特徴的な構造を持たない NP 以外の材料をナノ構造体と定義する**。つまり、バルク材料を単純に粉砕することで形成された NP はナノ構造体の定義から除外する。本論文におけるナノ構造体とは NW やナノチューブ(NT)などの一次元ナノ構造、ナノシートやナノプレートなどの二次元ナノ構造、コアシェル(中心の核と外殻で異なる材料から成る構造)NP、複数のナノ材料もしくはナノ構造体によって構成された材料(例えば、NT 表面に金属触媒を担持した触媒材料)を指す。

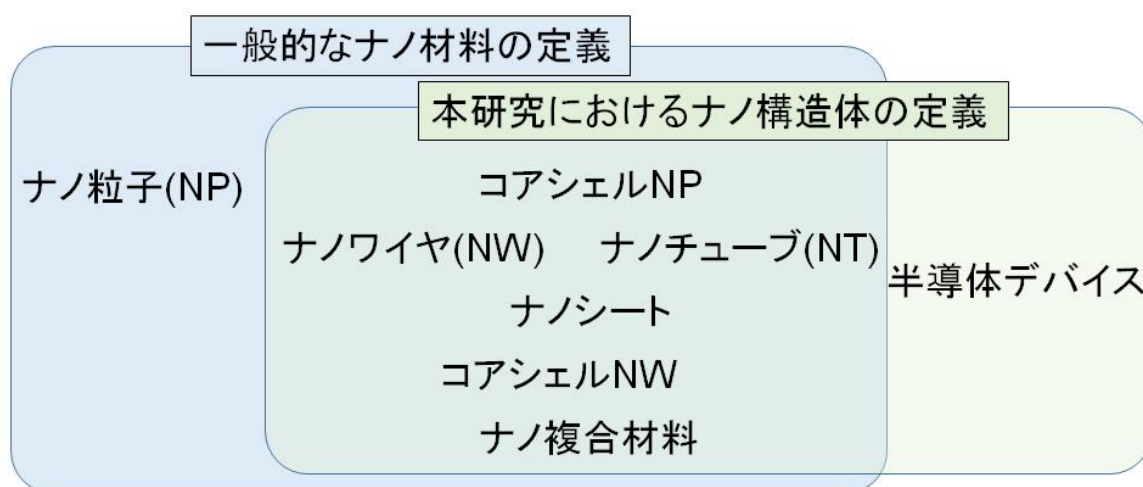


Figure 1-1. 本論文におけるナノ構造体の定義

代表的なナノ構造体としては 1990 年に飯島らによって発見されたカーボンナノチューブ(CNT)が挙げられる[1]。CNT は炭素の六員環構造によって形成された中空の一次元ナノ構造体である (Fig. 1-2, Fig. 1-3)。カーボンファイバーと異なり、全体がしなやかで強固な sp^2 結合で構成されて

いるためアルミニウムの半分程度の軽さながら鋼鉄の 20 倍の強度を持ち、銅の 1000 倍の高電流密度耐性を示す[2-3]。この特性から CNT は機械、電気、触媒化学など多くの分野において期待されている材料である。

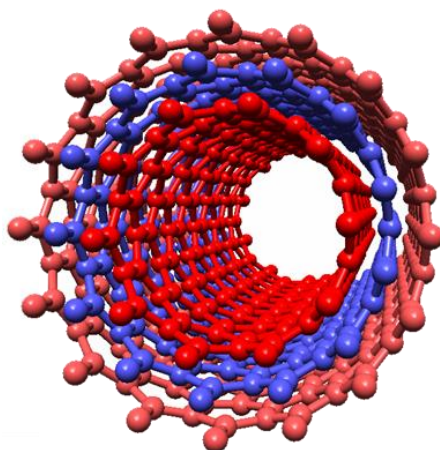


Figure 1-2. 多層 CNT の模式図 炭素六員環構造によって形成された数層のチューブから成る。

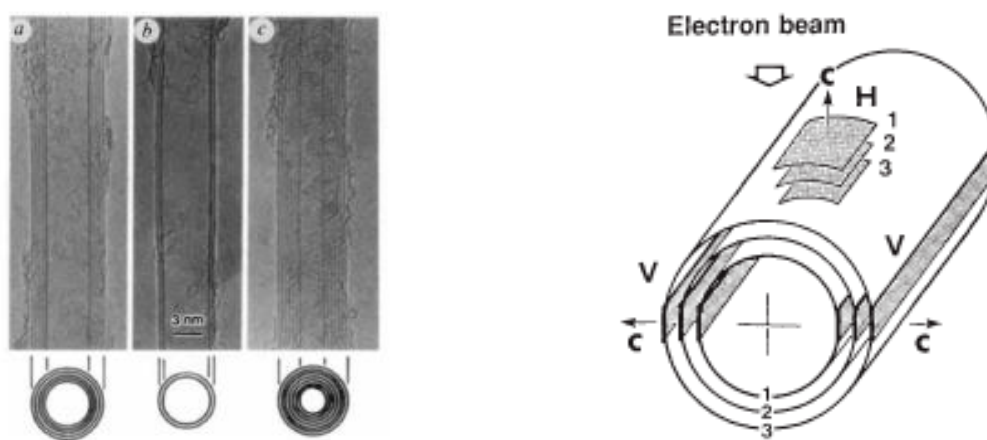


Figure 1-3. CNT の TEM 像と構造モデル[1]

CNT のように、単体の元素もしくは化合物から構成されたもの以外にも、コアシェル NW のような材料の部位ごと(この場合、シェル部分とコア部分)に異なる材料で構成されたナノ構造体も注目されている。例えば、Cu は金属中二番目に低い抵抗値を持つ優秀な電気配線材料であるが、酸化されやすく、極細の金属配線としては利用できない。しかし、銅を CNT に内包させた Cu 内包

CNT(Cu@CNT)は(Fig. 1-4)、内包されている Cu が CNT によって保護されており Cu の酸化を防ぐことができる(ナノの“被覆銅線”)。さらに、前述のように CNT は高電流密度耐性を持つことから Cu@CNT はナノ配線への応用が期待されている。

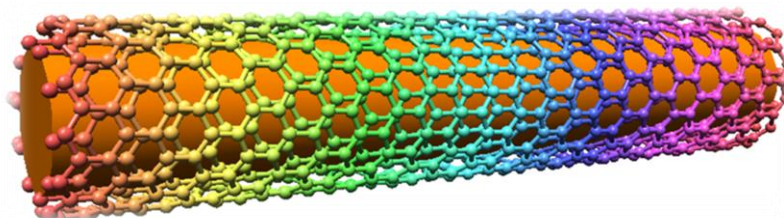


Figure 1-4. Cu@CNT の構造モデル

また、Gong ら[4]は、CNT 表面に NiO/Ni 複合粒子を付着させたナノ構造体(NiO/Ni-CNT ; Fig. 1-5)が水の電気分解による水素生成のための高効率電解触媒となることを報告した。NiO は水素発生を促進することが可能であるが、高い過電圧を持つため優秀な電解触媒にならない。彼らは NiO、Ni、CNT を組み合わせて検証し、NiO/Ni-CNT の還元効率が最も高く白金黒(Pt/C)に匹敵することを見出した。NiO と Ni の相互作用は触媒効率を向上させ、CNT 表面に NiO/Ni 粒子を付着させることは三次元構造を保持しながら効率的な電荷輸送と触媒粒子の凝集を防ぐ効果がある。

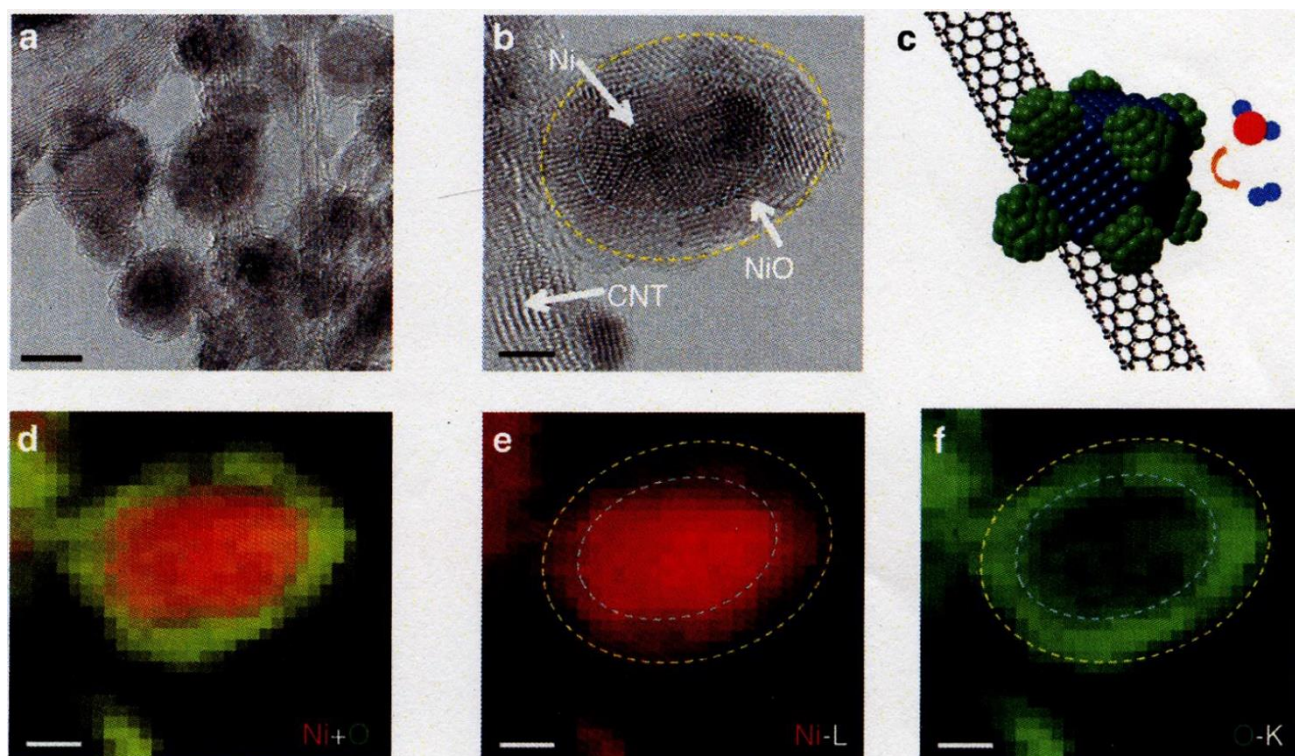


Figure 1-5. NiO/Ni-CNT の(a)低倍率 TEM 像、(b)高倍率 TEM 像、(c)構造モデル、(d-f)元素マッピング[4]

ナノ構造体は単一の材料では達成不可能な特性を、異なる性質を持つ複数のナノ材料を組み合わせることで発現可能である。2001年にアメリカのクリントン大統領がナノテクノロジーを国家的戦略研究目標 (National Nanotechnology Initiative)として掲げて以降、世界的に企業や研究機関によってナノ材料の研究が行われており、現在では製品化に至っているものも少なくない[5]。

1.2 ナノ構造体の形成法

1.2.1 天然産出する微細構造体と人工的な微細構造形成技術

微細構造材料は自然界にも少なからず存在する。2005年頃に健康被害が問題となったアスベストは天然産出する繊維状鉱石の代表例であり、一次元二酸化ケイ素(SiO_2)構造体である。ペレーの毛(Pele's hair)[6]として知られる火山噴出物は天然のガスアトマイズ法によって形成された SiO_2 を主成分とするサブミクロンワイヤーである(Fig. 1-6)。生物の分野では、生命活動によって Si が含まれる酸化鉄サブミクロンチューブ(Fig. 1-7)を合成するバクテリアなども発見されている[7]。このように、マイクロオーダーの構造体は自然界にも多く存在するが、ナノ構造体は天然にはほぼ存在しない。

ナノ構造体を形成するためには、バルクの材料をナノサイズまで微細加工するか、原料を原子/クラスターレベルまで分解してから反応系に何らかの外力(圧力・雰囲気ガス・触媒など)を作用させたり、何段階かの手順を踏んでナノ構造を少しずつ組み上げていく必要がある。この前者の手法を「トップダウン法」、後者の手法を「ボトムアップ法」と呼び、ナノ構造体の形成法はこれら二つに大別できる。



Figure 1-6. ペレーの毛[6]

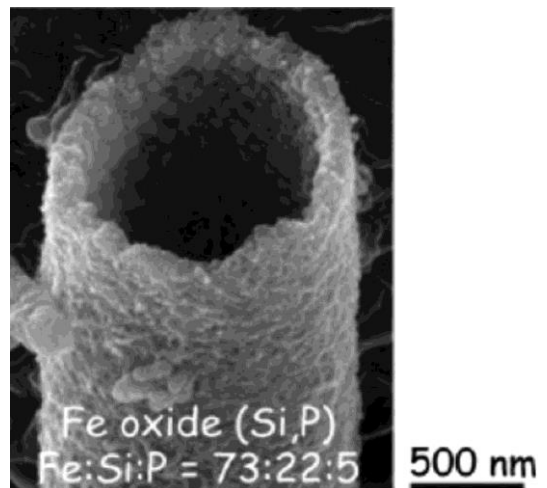


Figure 1-7. バクテリアが形成した SiO_x を含む酸化鉄マイクロチューブ[7]

1.2.2 トップダウン法によるナノ構造体形成

トップダウン法はバルク材料を切断、切削などによってナノレベルまで加工する方法である。トップダウン法によって製造される代表的なナノ構造体は半導体デバイスである。集積回路は半導体デバイスの集合体であり、半導体デバイスは成膜、リソグラフィ、エッチングを繰り返すことによって形成される。半導体デバイスは非常に高い産業的価値を持つことから多くの企業や研究機関で研究され、ここ半世紀で急速な進歩と発展を遂げた。現在の社会の豊かさは半導体製品によってもたらされていると言っても過言ではない[8]。

半導体デバイスの製造コストは集積度によって決定づけられる。これまで半導体デバイスの集積度は米インテル社の創業者のひとりであるゴードン・ムーアが1965年に提唱したムーアの法則(Moore's law)に則る形で達成されてきた。しかし、近年では二次元方向の微細化がリソグラフィの解像限界に到達しつつある。そこで、二次元方向の微細化限界を克服すべく、立体的に積み重ねた構造が考案され実現された。現在では、半導体デバイスは三次元的に非常に複雑な微細構造を有する“高度精密ナノ構造体”になっており、これらは既に三次元半導体メモリ(Samsungの3D V-NANDや東芝のBiCS FLASHTM)および三次元トランジスタ(Intelのトライゲートトランジスタ)として製品化されている。

また、三次元的に積層構造をつくることで集積度を向上させるアプローチ以外にも、既存のもの異なる材料や半導体製造プロセスを利用し、半導体デバイス自体を新規の構造とすることで(More MooreやMore than Mooreと呼ばれる)微細化限界に伴う性能限界を突破する試みも行われている[8]。その例として、GAA FET(Gate-all-around field emission transistor)がある。GAA FETはSiやGeなどの半導体NWをチャンネルとし、NWの周囲がゲートで覆われたコアシェル形状をもつ(Fig. 1-8)[9]。

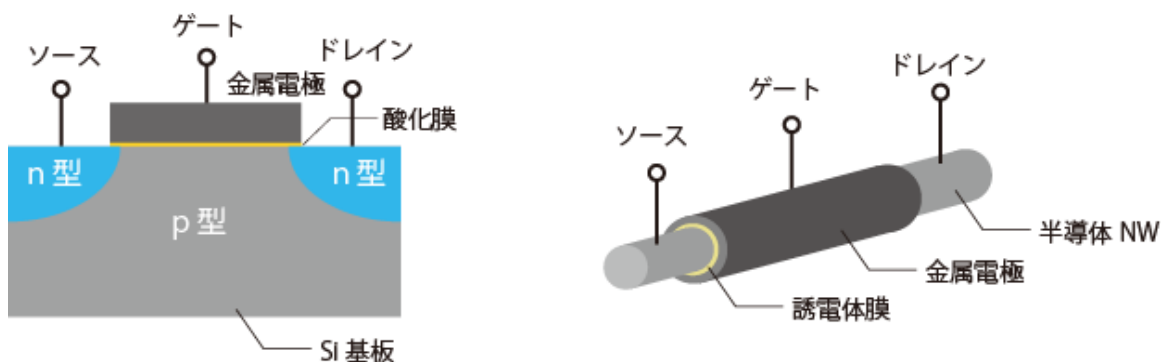


Figure 1-8. 広く普及している n 型 MOS(Metal oxide semiconductor) FET(左)と GAA FET(右)

第1章 序論

MOSFETはゲート長を短くすると短チャネル効果によってゲートの支配力が失活し、トランジスタとして機能しなくなるために微細化限界がある。これに対し、GAA FETはチャネルの周囲をゲートで覆うことにより非常に狭いゲート幅(ここではNW直径)でもゲートの支配力が保持できるため、さらに集積度を高めることができる。

今後は、半導体産業においてもボトムアップ法を用いた半導体デバイス製造技術が不可欠となると予想され、これまで以上の注目が集まると考えられる。

1.2.3 ボトムアップ法によるナノ構造体形成

金属/化合物単体 NP のような粒子状物質および自己組織化単分子膜や層状複水和物(LDH: Layered Double Hydroxide)などの分子構造や結晶構造由来の二次元ナノ構造体(ナノシート)は比較的容易にナノ材料をボトムアップ合成できる。これに対し、金属やセラミック、半導体の一次元/二次元ナノ構造体は原料の融点および沸点が非常に高く、一般に高温下での反応が必要である。真空/高圧・高温などの極限状態で原料を分解し、触媒やテンプレートを起点として形成する、もしくは物質が原子/クラスターから再構築される雰囲気をコントロールすることでナノ構造を形成できる。先の項で触れた CNT はレーザー蒸発法[10]、アーク放電法[1]、CVD 法[11]などによって合成されている。ここではナノ構造体形成に用いられるボトムアップ法の代表的な例を紹介する。

(i) レーザー蒸発法

レーザー(LASER)は、Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation (輻射の誘導放出による光増幅)の頭字語をとった言葉である。レーザー光は、自然光(白色光)や黒体放射とは異なる単色光(1種類の波長からなる光)であり、指向性および収束性に優れている。物質に高出力のレーザー光を照射することで、光分解過程もしくは熱分解過程による分解が起こる[12]。レーザー蒸発法は閉じられたチャンバーの外部からチャンバー窓を通してレーザー光を照射することでエネルギー供給を行うため、外乱の影響を受けにくいという利点がある。チャンバー内の環境(ガス種、ガス圧または真空度)を一定に保つことが容易であり、基礎研究分野において真価を発揮する。Smalley ら[10]は、Nd:YAG パルスレーザー(10 Hz)と混合触媒を用いることにより、70%という高い収率で単層 CNT を得ることに成功した。

(ii) アーク放電法

ボルタ電池により電流が利用できるようになったことで、1800年代に発見された放電現象がアーク放電である。アーク放電は持続放電の一種であり、コロナ放電、グロー放電の電流をさらに増加させたときに発生する気体放電の最終形態である。電極間では空間内の分子や電極の一部が連続的に電離し、高輝度なプラズマを形成する。このとき、放電の中心部は 2000 K を超える高温となる。この熱および光は古くから金属加工や電灯などに用いられてきた。アーク放電法は以前より“超微粒子”と呼ばれる材料合成のために知られていた手法[13]であるが、1990年代になってフラーレンや CNT をはじめとする炭素ナノ材料を作製する有力な方法のひとつとして注目された[3]。炭素ナノ材料の形成における一般的なアーク放電法は二つのグラファイト電極を接触させる、もしくはわずかに離れた状態で大電流を流すことでアークプラズマを発生させ、陽極側のグラファイト電極を蒸発させる手法である。蒸発したグラファイトは気相中で反応し、電極に含まれる金属触媒(Fe や Ni など)やチャンバー内の雰囲気ガス等の実験条件によって多種多様な炭素材料を形成する。実験後のチャンバー内には多量の煤が堆積し、その中に炭素ナノ材料が含まれる。アーク放電法は副生成物多いという欠点があるが、比較的結晶性が高い材料が得られるという利点がある。

(iii) 化学気相成長法

CVD 法は原料となる前駆体を反応炉内に気化させた状態で導入し、高温の基板もしくは触媒表面上で化学反応によって分解し、薄膜やナノ材料を形成する手法である。半導体産業において、重要な成膜プロセスとして活用されている。

CVD 法は加熱方式や前駆体によって分類される。前駆体に有機金属を用いた CVD 法は MOCVD 法と呼ばれ、主に化合物半導体薄膜の形成に使用される。加熱方式による分類としてホットウォール CVD プラズマ CVD 光 CVD 等があり、それらを組み合わせた手法も存在する。CNT の大量合成法として知られているスーパーグロース法も CVD 法である。スーパーグロース法は前駆体に微量の水分を含ませることで効率的に単層 CNT を形成する手法であり、2016年現在で約 100 g/h の生産速度で垂直配向された単層 CNT を合成可能である[14]。

(iv) 溶液法

溶液法(液相法とも呼ばれる)は溶媒に溶けたイオンや化学種を出発物質とし、それらの化学反応および凝集や再結晶によって NP や NW、ナノシートなどのナノ構造体を形成する手法の総称である。ここまでに紹介した3つの手法に対して、溶液法は比較的低温での合成が可能でありスケールアップも容易である。原則的に用いることのできる原料は溶媒に可溶、もしくは均一に分散されたものでなければならない[15]。液相中での緩やかな結晶成長は、構造形成の際に結晶成長が優位になり材料の晶癖の影響を受けやすい。溶液法による生成物は NP が多いが、たとえば二価の金属に二つの水酸基が結合した LDH はヨウ化カドミウム型構造をもち、自己組織化によって液中で容易にナノシートを形成できる[16]。代表的な溶液法としてゾル-ゲル法が知られている。ゾル-ゲル法は溶液のゲル化に基づいて材料を合成する手法である[17]。溶液から出発するため、均質な材料が合成できる。セラミックスやガラスの合成に利用されるほか、有機-無機ハイブリット材料や多孔質体などの微細構造を合成可能である[15]。また、有機合成的な手法(全合成)によって、炭素ナノ構造体を形成する手法も研究されている。Itami ら[18]はシクロパラフェニレン(通称:カーボンナノリング)の合成に成功した。これは CNT 全合成の起点となる分子であり、フラスコ内での CNT の連続合成が可能になるため実用化が期待されている。

ここに挙げたものは、あくまでナノ材料合成法の一例であり、ナノ材料の合成法には様々なアプローチが存在する。

ナノ材料はバルク材料に比べ、合成時に多くのケアが必要となる。その筆頭が反応系に含まれる不純物の除去である。原料にわずかでも金属不純物含まれると、金属が反応時に触媒となり意図しないナノ構造体の形成が起こる場合がある。バルク材料では無視できる量の不純物であっても、ナノ材料を合成する際には影響が無視できなくなることが多い。さらに、原料に含まれる不純物以外にも反応系内

の残留ガスに気を配る必要がある。残留ガスによる酸化反応は表面から進行するため、バルクの材料に比べて非常に大きい比表面積を有するナノ構造体は非常に速い速度で酸化されてしまう。例えば、ステンレスはバルクでは“錆びにくい”材料の代表例であるが、その性質は表面に数 nm の不動態膜が形成されることで“それ以上酸化されなくなる”ことに由来する。仮に直径 10 nm のステンレス NW を形成した場合、大気に暴露した際に表面から数 nm の深さまで酸化が進行し、酸化の影響は無視できなくなる。このように、ナノ材料においてはバルクの材料における常識が適用されない場合がある。本論文の三章で取り扱う Ge もバルクでは空気中で安定な材料であるが、ナノサイズの Ge はとても酸化されやすい。

しかし、この僅かに含まれる雰囲気ガスがナノ構造体形成に有利な働きをする場合が少なからず存在する。本論文で後述する酸化ケイ素(SiO_x)ナノ構造体の形成には、チャンバー内の残留酸素や、原料となる Si や Ge の表面に存在する自然酸化膜、ターゲット表面へ吸着したわずかな酸素ガスによって系に酸素が供給されナノ構造体が形成されている。

様々な要因が複雑に作用することで、ある特定の条件下でのみ特異なナノ構造体を得られる場合がある。しかし、その場合どの要因がナノ構造体形成に寄与したのかという判別が非常に難しい。しかしながら、レーザー蒸発法のような外乱の影響を無視でき、高い再現性が得られる手法は、真に生成メカニズムに寄与する要因を切り分けることが可能であり。実験条件と生成物の因果性・相関性を見出すことができるため、基礎検討において有利である。

1.2.4 高圧ガス雰囲気中での連続発振レーザー蒸発によるナノ構造体形成

Kokai らは[19–24]、高圧(最大 0.9 MPa)Ar ガス雰囲気中での固体ターゲットへの連続発振(CW)レーザー蒸発を利用した、ナノ材料の簡易的な形成法を開発した。閉鎖されたチャンバー内に Ar ガスを任意の圧力で充填し、石英窓を通してチャンバー内に設置したターゲットに CW レーザーを照射する。高圧ガス雰囲気下での拡散中に、ターゲットから放出されたクラスターや原子などの種が閉じ込められ、高温・高密度の反応場の形成に繋がる[25]。高圧 Ar ガス下での反応は、Ar の閉じ込め効果により高温・高密度の反応場を効率的に維持できるため反応時間が長くなる。さらに CW レーザーによるレーザー蒸発は、パルスレーザーを用いる場合と比較して比較的穏やかなエネルギー供給が可能となり、化学反応を効率的に持続可能という利点がある。この手法により、これまでに Cu[19]および SiC 内包 CNT[20]、SiO_x NW[21–23]ならびに Ge-C コアシェル NW[24]などの一次元ナノ構造体を、異種金属触媒を用いずに成長させた。

本論文の3章、4章で行ったナノ構造体形成は共に本手法を用いたものである。本手法によるナノ構造体形成はこれまでも何例か検討されており、本論文で得られた実験結果は過去の研究[19–24]との比較によりさらに詳細な生成メカニズムの検討を可能にした。

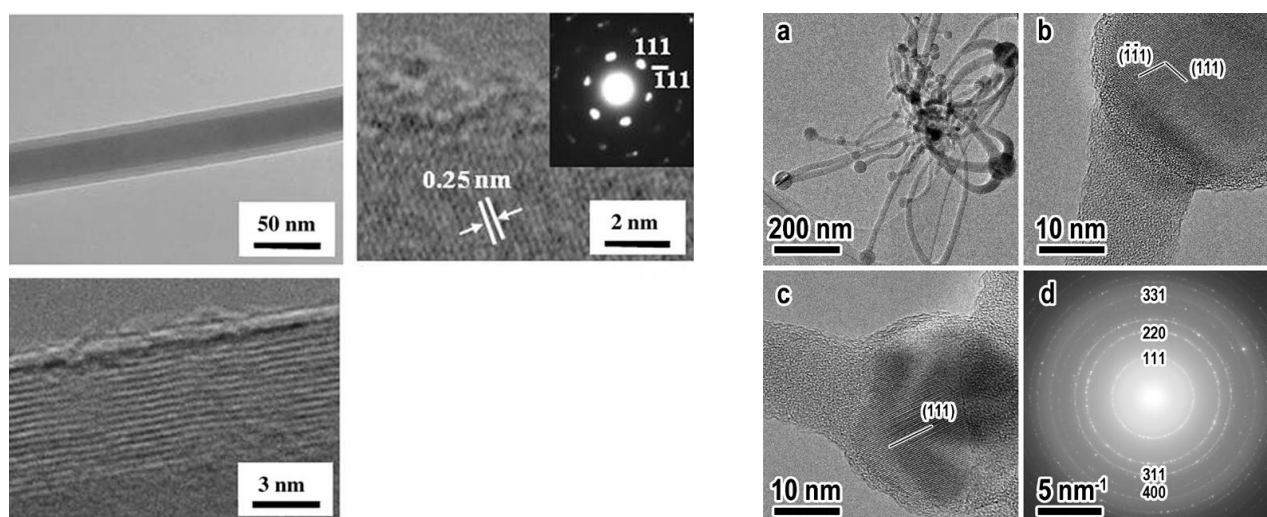


Figure 1-9. 1.2.4 項の手法により形成された SiC 内包 CNT[20](左)と SiO_x NW[22] (右)

1.3 本論文の構成

本論文での構成は以下の通りである。本章では、研究背景としてナノ構造体の概論および合成法の例を述べた。2章では、本論文の内容理解のため、ナノ構造体を評価解析する際の注意点を交えながら本論文で用いた評価解析手法の特徴について記した。3章では、高圧 Ar ガス中での Ge-グラファイトターゲットへの連続発振レーザー照射による、Ge-C コアシェル NW の形成を報告する。ターゲットの組成およびチャンバー内の Ar ガス圧を変化させることで、どのような生成物が得られるかを研究した。4章では、Si-Ge 混合ターゲットへの連続発振レーザー照射によるアモルファス SiO_x NT の形成を報告した。得られた生成物を詳細に評価し、形成メカニズムについて考察した。

1.4 参考文献

1. S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, **354**, 56–58 (1991)
2. 栗野祐二, “カーボンナノチューブの電子デバイス応用”, 『応用物理』第73巻第9号, 1212 (2004)
3. 斎藤 弥八, 坂東 俊治, “カーボンナノチューブの基礎” コロナ社 (1998)
4. M. Gong, W. Zhou, Mon-Che Tsai, J. Zhou, M. Guan, Meng-Chang Lin, B. Zhang, Y. Hu, Di-Yan Wang, J. Yang, S. J. Pennycook, Bing-Joe Hwang and H. Dai, Nanoscale nickel oxide/nickel heterostructures for active hydrogen evolution electrocatalysis. *Nat. Commun.*, **5**: 4695 (2014)
5. ME. Vance, T. Kuiken, EP. Vejerano, SP. McGinnis, MF. Hochella Jr., D. Rejeski and MS. Hull, Nanotechnology in the real world: Redeveloping the nanomaterial consumer products inventory. *Beilstein J. Nanotechnol.*, **6**, 1769–1780 (2015)
6. Pele’s hair: NASA/GSFC/Andrea Jones (Wikimedia Commons)
7. H. Hashimoto, A. Itadani, T. Kudoh, S. Fukui, Y. Kuroda, M. Seno, Y. Kusano, Y. Ikeda, Y. Benino, T. Nanba, M. Nakanishi, T. Fujii, and J. Takada, Nano–Micrometer–Architectural Acidic Silica Prepared from Iron Oxide of *Leptothrix ochracea* Origin. *Appl. Mater. Interfaces*, **5** 5194 (2013)
8. S. M. Sze and M. K. Lee, “Semiconductor Devices: Physics and Technology” Wiley, (2012)
9. N. Singh, A. Agarwal, L.K. Bera, T.Y. Liow, R. Yang, S.C. Rustagi, C.H. Tung, R. Kumar, G.Q. Lo, N. Balasubramanian, and D.-L. Kwong, High-performance fully depleted silicon nanowire (diameter /spl les/ 5 nm) gate-all-around CMOS devices. *IEEE Electr. Device L.*, **27** (5), 383–386 (2006)
10. A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, YH. Lee, SG. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tománek, J. E. Fischer, and R. E. Smalley, Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes. *Science*, **273**, 483 (1996)
11. K. Hata, DN. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, and S. Iijima, Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon nanotubes. *Science*, **306**, 1362–1364 (2004)
12. 豊田 浩一, “レーザー利用プロセス”, 『光学』第14巻第4号, 256 (1985)
13. R. Uyeda, Studies of ultrafine particles in Japan: Crystallography. Methods of preparation and technological applications. *Progress in Materials Science*, **35**(1), 1–96 (1991)
14. K. Hata, A super-growth method for single-walled carbon nanotube synthesis. *Synthesiology*, **9**(3), 165–177 (2016)
15. 作花 濟夫 “ゾル-ゲル法技術の最新動向” シーエムシー出版 (2016)
16. 黒田 一幸, 佐々木 高義 “無機ナノシートの科学と応用” シーエムシー出版 (2005)
17. C.J. Brinker and G. W. Scherer, “Sol-Gel Science” Academic Press (1990)
18. H. Takaba, H. Omachi, Y. Yamamoto, J. Bouffard, and K. Itami, Selective synthesis of [13]cycloparaphenylene. *Angew Chem Int. Ed. Engl.* **48**(33), 6112–6116 (2009)
19. F. Kokai, T. Shimazu, K. Adachi, A. Koshio, Y. Takahashi, Fabrication of completely filled carbon nanotubes with copper nanowires in a confined space. *Appl. Phys. A*, **97**, 55–62 (2009)
20. F. Kokai, K. Uchiyama, T. Shimazu, K. Adachi, A. Koshio, Fabrication of two types of one-dimensional Si-C nanostructures by laser ablation. *Appl. Phys. A*, **101**, 497–502 (2010)

21. F. Kokai, S. Inoue, H. Hidaka, K Uchiyama, Y. Takahashi, A. Koshio, Catalyst-free growth of amorphous silicon nanowires by laser ablation. *Appl. Phys. A* , **112**, 1–7 (2013)
22. K. Kobayashi, F. Kokai, N. Sakurai, H. Yasuda, Silicon-catalyzed growth of amorphous SiO_x nanowires by laser vaporization of Si and Si/SiO₂. *J. Phys. Chem. C*, **117**, 25169–25174 (2013)
23. F. Kokai, N. Sawada, K. Hatano, A. Koshio, Silicon-catalyzed growth of amorphous SiO_x nanowires by continuous-wave laser ablation of SiO in high-pressure gas. *Appl. Phys. A*, **124**, 40 (2018)
24. K. Hatano, Y. Asano, Y. Kameda, A. Koshio, F. Kokai, Formation of germanium-carbon core-shell nanowires by laser vaporization in high-pressure Ar gas without the addition of other metal catalysts. *Mater. Sci. Appl.* **8**, 838–847 (2017)
25. F. Kokai, K. Takahashi, M. Yudasaka, S. Iijima, Emission imaging spectroscopic and shadowgraphic studies on the growth dynamics of graphitic carbon particles synthesized by CO₂ laser vaporization. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 8686–8693 (1999)

第 2 章

試料の評価解析方法

2.1 ナノ構造体の評価解析

ナノ構造体を評価解析する際には注意すべき点が多数存在する。最も注意すべき点は副生成物の存在である。主生成物の収率が悪い場合、分析結果に副生成物の影響が大きく表れる。得られた分析結果が何に由来するものなのか(主生成物なのか副生成物なのか、あるいは両者の相互作用によるものなのか)を十分に検討する必要がある。主生成物が非常に高い割合で得られても、ナノ構造体の局所領域で異なる性質の材料(例えば、導体と不導体)が混在している場合、分析結果に影響を及ぼすこともある(X線光電子分光の項で述べる)。また、分析技術全般に通じるが、分析領域の空間分解能と測定感度(精度)はトレードオフの関係にあり測定領域を狭めると測定感度(精度)が下がる。局所領域から得られた情報はナノ構造体の構造解析に大いに役立つが、狭い領域から得られる情報量は非常に少なく、バックグラウンドピークや外乱・装置起因のノイズと判別ができない場合もある。よって、微細構造解析だけでなくバルクの分析法も併用し、局所領域と試料全体の分析結果を突き合わせることも重要である。

測定対象がナノ材料になると、同様の材料でもバルクの材料と異なる測定結果が得られる場合がある。例えば、本論文の3章において Ge 3d および C 1s スペクトル中のピークを Ge-C の結合として帰属している(Fig. 3-4)。本来 Ge-C は相図が存在せず化学結合を作りにくい。しかし、3章で得られた生成物(コアシェル NW)は Ge がカーボンによって完全にカプセル化されており、コアシェル界面が非常に多い。材料全体の Ge-C 界面が相対的に多くなることで、本来わずかである Ge とカーボンの相互作用が顕在化し、無視できないレベルのケミカルシフトが生じたと考えられる。また、二次元ナノ構造体のように c 軸配向性を持つものを粉末 X 線回折(XRD)測定した場合、[00l]成分の回折強度が比較的強くなる。この場合、サンプルが均一であっても局所領域の結晶性情報を反映する制限視野電子回折(SAED)解析との整合性が取れなくなる[1]。

このように、ナノ構造体の分析結果解釈はさまざまな可能性を多角的に検討する必要があり、正しい分析結果解釈および最適な分析手法の選択には分析手法および測定装置の原理原則理解が不可欠である。この章では本論文で用いた分析手法について原理と特徴を述べる。

2.2 評価解析方法

2.2.1 透過型電子顕微鏡(TEM)

透過型電子顕微鏡(TEM)は薄片試料に対して電子線を照射し、主として試料を透過してきた電子を用いて像を結像させることで試料の拡大像を得るための装置である。

その歴史は1930年代まで遡る。最古のTEMは1931年にドイツ、ベルリン工科大学のKnollとRuskaらによって開発された[2]。その後、Ruskaはその性能をさらに高め、1986年にノーベル物理学賞を受賞した。Ruskaはシーメンス社において電子顕微鏡の開発を続け、1939年に世界初の商用機を発表、1954年には現行機の原型となる高分解能型商用機(Elemiskop I)を発表した。このElemisko Iは加速電圧100kVで~1 nmの空間分解能という非常に高い性能を有していた。1990年代に入ると、TEMは0.1 nmに迫る空間分解能を成し遂げ、1990年代後半にドイツで開発された球面収差補正レンズは電子顕微鏡の空間分解能をさらに飛躍的に向上させ[3-4]、2009年には0.05 nmの分解能を達成した[5]。

TEMの最も一般的な観察法である明視野観察法は、対物絞りをを用いて試料を透過した電子線(透過波)のみを蛍光板、もしくはCCDカメラ上(最終観察面)に結像させることで行う。この時に得られた像を明視野像(BF像)と呼ぶ。試料に照射された電子線は試料との相互作用によって各種コントラストを生じる。TEM観察における主要なコントラストとして散乱吸収コントラストや回折コントラストが知られる。前者は電子が試料に衝突した時に散乱(弾性散乱)を起こすことで生じる。”散乱吸収”と呼ばれるが、実際に試料に吸収されているわけではなく、対物絞りで遮られた散乱電子が試料に吸収があるように作用するためにこの名が付いた[6]。後者はBF像において、試料の結晶性部分に生じるコントラストである。試料の持つ結晶面が回折格子の役割を担うことで、試料に入射した電子を回折させ、電子顕微鏡の後焦点面に電子回折図形を結像する。この時に、対物絞りをを用いて回折電子を遮り、電子回折図形中心の透過電子のみを最終観察面に落とすことで、最終観察面で得られる像は回折した電子の量に応じたコントラストを生じる。対物絞りを外した場合、正焦点位置に試料が存在すると回折コントラストが極小になる。この性質を利用して試料の焦点(ジャストフォー

第2章 試料の評価解析方法

カス位置)合わせを行うことができる。TEM 像におけるコントラストは様々な要因によって変化するため、都度注意して解釈しなければならない。試料が極厚もしくは電子密度が高い場合、加速電圧の大きさによっては試料を電子が貫通せず、コントラストが得られないことがある(いわゆる、黒つぶれの状態)。試料で遮られた部分が完全に黒く映し出されるため、試料の外形以外の情報を得ることが難しく、この場合は電子回折を行う際にも電子回折図形の解釈に注意が必要である。

試料が結晶である場合、試料に電子線を照射したときに得られる電子回折図形から試料の結晶構造を解析することができる。この手法は電子回折法もしくは制限視野電子回折(SAED)法と呼ばれ、制限視野内に存在する試料の対称性、規則性、結晶格子の完全性からの乱れ(ひずみ)などの結晶構造についての情報が得られる。試料を通過した電子は、対物レンズの焦点面に点として集束する。つまり、後焦点面に電子回折図形(逆空間像)を形成し、下方の像面では拡大像(実空間像)を形成する。これらの像は電子顕微鏡のレンズを切り替えることで、最終観察面に電子回折図形を表示したり、拡大像を表示したりすることができる。試料が非晶質の場合、電子回折図形はスポットやリングパターンではなく全体的にぼんやりとしたハローパターンが得られる。ハローパターンから試料の情報を得ることは困難であるが、理論的には厳密に分析を行うと近接原子の距離や個数まで調査することも可能とされている。

試料に電子線を照射した際に、透過した電子(透過波)と回折した電子(回折波)を最終観察面において干渉させることで、像を形成することもできる。具体的には試料の後焦点平面に大きな径の絞りを入れて、二つ以上の回折波を干渉させることでコントラストを生じさせる。これが高分解能電子顕微鏡法であり、得られる像は高分解能像電子顕微鏡像(HRTEM 像)と呼ばれている。この手法では試料の結晶面を視覚的に判断可能であり、結晶粒界や格子欠陥などを詳しく分析することができる。

明視野観察法は、後焦点平面に得られる電子回折図形中心の透過波を用いて BF 像を形成するため、試料の存在しない領域が明るく映し出される。これと対照的に、対物絞りで透過波を遮断し、回折波のみを用いて像を最終観察面に形成する手法を暗視野観察法という。暗視野観察法により得られる像を暗視野像(DF 像)と呼ぶ。暗視野観察法は、後焦点面に形成された任意の回折スポットを用いて結像するため、最終観察面で得られる DF 像は視野内の回折条件を満たした領域のみが映し出され

第2章 試料の評価解析方法

る。この手法は、主に結晶性試料中の格子欠陥や転移を視覚的に判別するために用いられる。ナノ構造体において、非晶質部分と結晶性部分が存在する場合、試料から得られた回折スポットを用いて暗視野像を結像すると、試料中の結晶性部位を視覚的に判別することもできる(Fig. 2-1)。そのため、暗視野観察法は局所領域における試料の構造解析にも応用可能である。

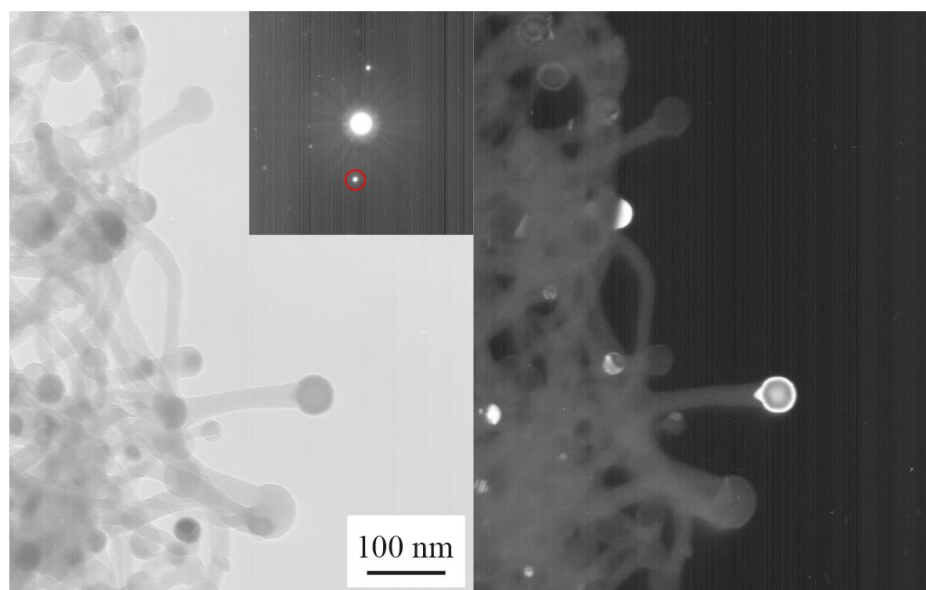


Figure 2-1. 先端に結晶性 Si 粒子をもつアモルファス SiO_x NW の BF 像と電子回折図形(左)、赤丸で囲んだ電子回折図形のスポットから結像した DF 像(右)。赤丸で囲んだスポットは Si(111)であり、NW 先端 NP が結晶性 Si 粒子であると判断できる。

2.2.2 走査型透過電子顕微鏡(STEM)

走査透過電子顕微鏡(STEM)は偏光レンズの励磁を変調させることで、極小に集束させた電子線(電子プローブ)を試料上で走査しながら透過像を得る装置である。

STEM の最大の特徴は電子エネルギー損失分光(EELS)や後述のエネルギー分散型 X 線(EDX)分析と組み合わせることで局所領域における元素マッピングや結合状態解析が可能となる点である。TEM において、単に EDX マッピングを可能にするために電子プローブを走査可能なモデルも存在するが、この項では環状検出器を備え付けることで環状暗視野像(ADF)像を取得できる STEM 機について述べる(現在はこちらが主流である)。

広義には TEM の一種であるが、STEM で得られる像は根本的に結像原理が異なる。TEM が視野全体に電子線を照射して直接的に最終観察面に像を結像するのに対し、STEM は試料上に電子プローブを絞りながら走査し、ある位置における透過電子・散乱電子を検出器で検出してコンピュータ上で像を形成する。

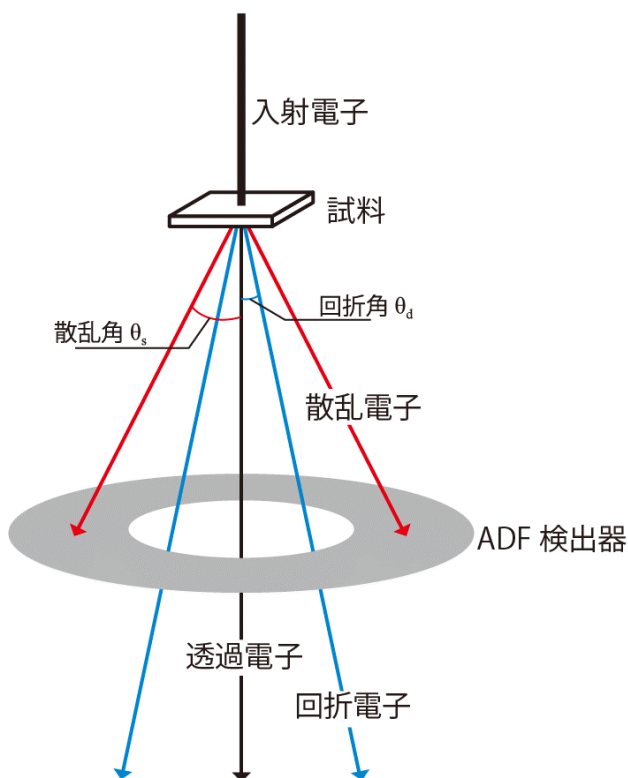


Figure 2-2. 試料を透過した電子の分類と ADF 検出器の模式図

第2章 試料の評価解析方法

試料上の原子に電子プローブが当たった際、電子は試料との相互作用により回折および散乱を起こす(Fig. 2-2)。一般に回折角(θ_d) < 散乱角(θ_s)であり、回折・散乱された電子は試料表面を頂点、透過電子(入射電子)を回転軸とした円錐状に広がる。STEMは、環状検出器(ADF検出器)で検出した電子と、ADF検出器の内側通過した電子を切り分けて検出することができ、前者を環状暗視野(ADF)像、後者をBF-STEM像と呼ぶ。BF-STEM像とTEM-BF像は事実上同じである(これを相反定理と呼ぶ)がSTEMのDF像(ADF像)とTEMのDF(TEM-DF)像は全く異なるものである。STEMのカメラ長を変化させるとADF検出器で取り込まれる電子の散乱角が変化する。比較的小さい散乱角の範囲では散乱電子だけでなく回折電子も取り込まれるため、試料の結晶化領域をイメージング(MA-ADF像やLA-ADF像と呼ばれる)することもできる。ADF像のうち特に散乱角の大きい散乱電子を取り込んだ像は原子番号の二乗でコントラストが得られ、高角度環状暗視野(HA-ADF)像と呼ばれる。結晶化領域をイメージングするという点においてはTEM-DF像は同じであるが、TEM-DF像が電子回折図形の1点(もしくはある特定の範囲)から像を形成するのに対し、ADF像は中心から一定範囲の電子を円周状に取り込んで像を形成する。

STEMが本格的に注目を浴びるようになったのは1990年のPennycookらによる構造像の研究である[7]。シェルツァーフォーカス位置で取得されたHRTEM像は結晶の静電ポテンシャルを投影したのものによく対応する(構造像もしくは結晶構造像と呼ばれる)が、そもそもHRTEM法で得られる像は電子の干渉によって得られたものであり、原子列を直視しているわけではない。これに対し、STEM像は電子プローブを用いて試料上を走査しており、試料の原子列から情報を得ることができることから原子直視像とも呼ばれる。

この項の冒頭で述べたようにSTEMには後述のEDXが付属されることが多く、電子プローブとEDXスペクトルをリンクさせることで、試料上の元素の存在分布を視覚的に判断可能な“元素マッピング”が実現できる。現状、空間分解能10 nm以下の局所領域のマッピングを行うことが可能な装置はSTEM-EDXもしくはSTEM-EELSに限られる。STEMは像観察および局所領域の元素分析の両方を都合よく行うことができるため、ナノ構造体の構造解析において不可欠な測定装置である[8]。

2.2.3 走査型電子顕微鏡(SEM)

走査型電子顕微鏡(SEM)は試料表面で電子プローブを走査することで、試料の表面構造を分析する装置である。

SEMの歴史は1935年、TEMの発明者であるドイツのKnollによって電子線を走査させて像を得る装置が開発されたところから始まる(先述のSTEMと起源を同じくする)。最古のSEMは、真空封じされたガラス管の中に電子銃と試料を封入し、試料に電子線を照射した際に試料が吸収した電流を計測することで像を形成するものであった。その後、写真フィルムに像を直接描画させるタイプや二次電子の検出にシンチレータを用いたタイプなどが発表され、現在のSEMに近いものが開発された。1965年にイギリスのCambridge Scientific Instrument社によって初の商用機であるStereo Scanが発表され、現代ではSEMは代表的な微細構造解析装置として、あらゆる分野で使用されている[8]。

試料に集束された電子線(電子プローブ)を照射すると、試料から二次電子が放出される。電子プローブを試料表面上で走査させ、検出された二次電子量をコントラストとして反映し、画像化することで試料表面を観察することができる。試料に電子線を照射すると二次電子以外にも反射電子(後方散乱電子)、オージェ電子、特性X線(蛍光X線)、カソードルミネセンス光等が放出される(Fig. 2-3)。これらの電子やX線を用途に応じて使い分けることで試料の結晶構造解析(電子後方散乱回折法など)や元素分析、定量・定性分析等が可能である。

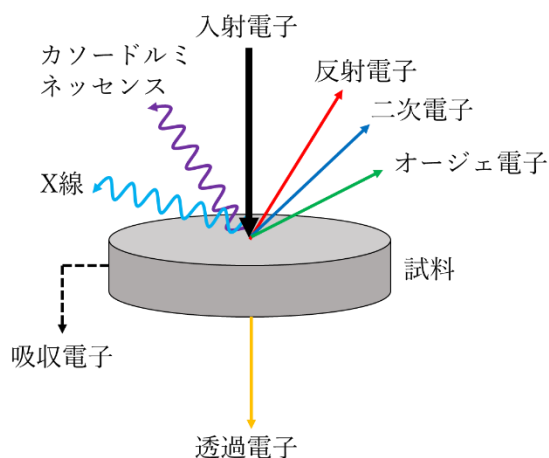


Figure 2-3. 電子線と物質の相互作用により発生する粒子や電磁波

第2章 試料の評価解析方法

SEM の空間分解能は装置のレンズ構造や電子プローブ安定性、そして加速電圧に強く依存する。加速電圧が高くなると色収差の影響を受けにくくなる等の理由から空間分解能は向上し、加速電圧を低くすると逆に空間分解能が下がる。また、SEM 観察において観察対象の試料は原則的に導電性を持たない場合は正常な観察が困難である。これは、試料表面で電荷がたまってしまう、チャージアップと呼ばれる現象が起きるためである。非導電性試料を観察する場合は、試料表面に金属(Pt やオスミウム(Os)が用いられる)もしくは炭素を蒸着するか導電性ペーストを塗布することで導電性を付与する必要がある。また、加速電圧を 1 kV 以下に抑えることでも試料のチャージアップが抑制され、表面処理を行わずに非導電性試料の観察が可能になる(空間分解能は悪くなる)。それ以外にも、チャージアップを抑えることのできる SEM 装置として、低真空度タイプの SEM も存在する。低真空度 SEM は試料室を数十～数百 Pa 以下程度の真空度での観察が可能であり、生物試料なども容易に観察できる。試料室内の残留ガスが電子線により一部電離してイオン化し、それが試料表面の帯電を中和するためにチャージアップの影響を抑制できる[9]。また、通常の SEM 観察では二次電子を検出することが多いが、低真空度 SEM においては二次電子検出器を用いることができないため反射電子を検出している。

2.2.4 エネルギー分散型 X 線分析(EDX)

エネルギー分散型 X 線分析(EDX、EDS)は特性 X 線を検出することで、物質の定性・定量分析を行う測定装置である。

2.2.3 の項でも述べたが、十分なエネルギーを持った電子が物質に衝突すると電子以外にも光(カソードルミネッセンス)や X 線などの電磁波が放出される。内殻の電子軌道に存在する電子が入射電子によってはじき出されると、空位となった内殻軌道に外殻の軌道の電子が落ちてくる。この時、外殻から落ちてくる前に持っていた電子のエネルギーと内殻の電子が持つエネルギーの差分だけ電磁波(X 線)として放出される(Fig. 2-4)。ここで生じる X 線のことを特性 X 線と呼び、特性 X 線は元素特有のエネルギーを持つことから、これを検出することで試料の定性・定量分析が可能となる。また、特性 X 線は元素ごとに決まったエネルギー(波長)を持ち、物質に電子線を照射するだけで容易に発生させることができるため、後述の XRD や XPS 等の分析機器で使用される X 線源としても用いられる。

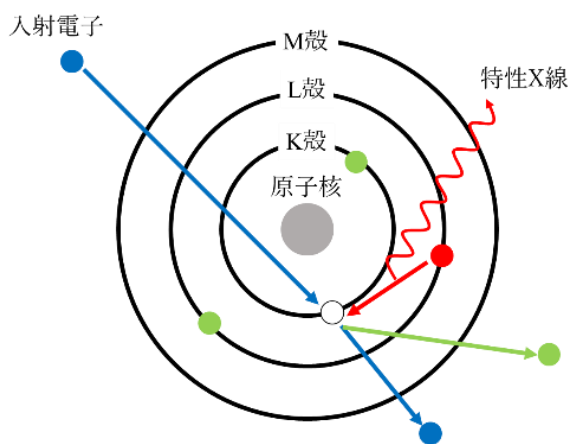


Figure 2-4. 特性 X 線の発生原理

EDX 測定を行う上で最も気を付けるべき事柄はサンプルの形状である。SEM-EDX と STEM-EDX(TEM-EDX を含む)はそれぞれ扱うことのできるサンプルの形状が異なる。SEM は比較的にどのような試料でも観察可能であることに対し、STEM で観察可能な試料は薄片化試料やマイクロ

第2章 試料の評価解析方法

グリッド上に乗せることができる微小材料に限られる。試料に電子線が入射すると、散乱により試料内部で電子線が大きく広がる。TEM を用いて行う EDX は電子線の加速電圧が高い上に、TEM 試料が基本的に極薄(<100 nm)であるため、サンプル内での電子線の広がりほぼ無視できる。これに対して SEM の場合は試料が厚く、特性 X 線は電子線照射位置よりも深い部分から発生する(加速電圧と密度に依存)。その結果、実質的な特性 X 線発生領域 >> 電子線プローブサイズとなり、EDX の空間分解能が著しく低下する。さらに、サンプルが厚い場合には試料吸収効果、原子番号効果、蛍光励起効果を考慮しなければならず(ZAF 補正と呼ばれる)、定量分析時のスペクトル解釈にも注意が必要である[8-9]。その他にも、電子顕微鏡の鏡筒やホルダーからの特性 X 線発生、エスケープピークと呼ばれるゴーストピークなど注意すべき点は数多く存在するが、EDX は総合的に見て定性・定量分析法として非常に優秀である。

2.2.5 粉末 X 線回折分析(XRD)

粉末 X 線回折(XRD)分析は試料に対してモノクロ X 線を照射し、任意の照射角度における回折 X 線の有無を検出することで試料の結晶構造を解析するための分析方法である。

原子が規則正しく配列している物質に対して特定方向から X 線を入射すると散乱および干渉により三次元空間にわたってブラッグの回折条件(式 2.1)を満たすすべての方向に X 線の回折を生じ、次のブラッグの式が成立する。

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{式 2.1})$$

ここで、 λ は X 線の波長、 d は結晶の格子間隔、 θ は X 線の入射角であり、 n は回折線の次数を表す。既知波長 λ の入射 X 線を物質に入射し、任意の回折角 θ のときの X 線強度を測定することで、XRD パターンを得ることができる。XRD 測定は、試料をガラス試料ホルダーや無反射 Si ホルダーに乗せて行う。この時、測定試料の表面が完全に平坦になるようにすり切るかプレスする必要がある。一般に試料量が多ければ多いほど回折 X 線強度が強くなり、得られる XRD パターンの SN 比がよくなる。二次元ナノ構造体のように試料が形状異方性を持つ場合、測定試料準備時の加圧によって配向する場合があります、データの解釈に注意を要する。

得られた XRD パターンを用いて定性分析を行う場合は、ICDD(The International Centre for Diffraction Data)が発行している Powder Diffraction File™ (PDF®)などのデータベースと照合することが一般的であるが、リートベルト解析などの手法を用いて未知の結晶構造を決定することも可能である。XRD パターンは前述の SAED パターンと対応しているため、ナノ構造体を解析する際に SAED と XRD 測定結果の比較により試料全体の均一性を調べることもできる。

2.2.6 X線光電子分光分析(XPS)

X線光電子分光分析(XPS)は試料に対してモノクロ X 線を照射し、光電効果によって飛び出した光電子のエネルギーおよび強度を測定することで、試料に含まれる元素の定性・定量、および化学結合状態を評価するための分析方法である。

試料に X 線を当てると外部光電効果によって電子が放出される。この時に発生した電子は光電子と呼ばれる。光電子の脱出深さは表面からごくわずかであるため、光電子を分析することで試料表面近傍の情報が得られる。この性質から XPS 分析は代表的な表面分析法として知られる。外部光電効果によって発生した光電子は真空中(装置内)に飛び出す。飛び出した光電子の軌道を、分光器内で電場を用いて曲げることで光電子を運動エネルギーごとに振り分けることができる。この時に、検出器(光電子増倍管など)まで到達した電子の個数を計測することでエネルギーと強度に関する情報を持った XPS スペクトルが得られる。光電子の運動エネルギー E_k は $E_k = h\nu - EB - \Phi$ (ν は照射した X 線のエネルギー、 EB は電子の束縛エネルギー、 Φ は検出器の仕事関数)の関係をもつため、試料にモノクロ X 線を照射すれば束縛エネルギーを求めることができる。この束縛エネルギーは元素の軌道ごとに決まった値をとるため、束縛エネルギーの値を文献と照合することで定性分析が可能となる。XPS スペクトルの大きな特徴として、ケミカルシフトが挙げられる。原子の束縛エネルギーは化学結合状態や周囲の状況(帯電など)によって変化する。このうち、化学結合状態に由来するピーク位置のずれをケミカルシフトと言い、XPS ではこのケミカルシフトの量を評価することで元素の化学結合状態を識別することが可能である。そのため XPS は Electron Spectroscopy for Chemical Analysis(ESCA)とも呼ばれる。たとえば、炭素の 1s 軌道の束縛エネルギーは 284.6 eV であるが、炭素が金属とカーバイドを形成していた場合はこれよりも低いエネルギー(約 281–283 eV)となり、炭素が酸素やハロゲンなどの電気陰性度の高い物質と結合していた場合は逆により高いエネルギーとなる[10]。このケミカルシフトの変化量は化学結合状態ごとにおおむね決まった値をとるため、ケミカルシフトの変化量を文献や標準物質と比較することで試料に含まれる元素の結合状態が同定できる。

ナノ材料の XPS 測定時に注意すべき点として、試料の不均一帯電(Differential charging)が起きやす

第2章 試料の評価解析方法

いことが挙げられる。表面の面均一性が取れている薄膜や固体表面において、この現象は起きにくい。不均一帯電は2種類以上の材料(特にどちらに電荷が偏りやすい場合)が混合している、もしくは局所領域で構成元素が異なる(導体部分と不導体部分を持つナノ構造体など)場合に起きやすい。電荷の偏りによって、本来単一であるはずのピークが2つ以上に分裂する、もしくは不導体化合物(酸化物など)のケミカルシフトが通常よりも顕著に大きくなることもあり、これを不均一帯電と呼ぶ[11]。ナノ材料を XPS 測定する場合、カーボンテープなどに接着させてプレスして測定サンプルとする方法と、試料溶媒に溶いてスラリーにしてから、サンプルと干渉しない結合ピークを持つ金属板に塗布(あるいは滴下)して乾燥させる方法がよく用いられる。これらの手法は両者共に、測定表面に微小な凹凸や起伏が生まれ、場所ごとに電荷の溜まり具合が異なるため不均一帯電が起りやすい。対処方法としては XPS の中和銃を用いる、表面のチャージを抑えるためにサンプル量をできるだけ少なくするなどの手法があるが、どの手法を用いても材料の表面均一性が悪い以上根本的な解決には至らない。不均一系サンプルの XPS スペクトルを扱う場合には、スペクトルを多方面から解釈するだけでなく、複数個の同一サンプルを測定して測定結果の整合性を確認する必要がある。

2.2.7 ラマン分光法

ラマン分光法は、試料にある波長の光を照射した際に試料によって散乱される光を測定することで、材料の定性および結合状態、ひずみなどの構造解析を行う手法である。

物質に単色光を入射すると、散乱された光の中に入射された光と異なる波長の光が含まれる。この現象をラマン効果と呼び、ラマン効果によって生じた入射光と散乱光の波数差(ラマンシフト)を横軸に、ラマン散乱強度を縦軸にプロットしたものがラマン分光法におけるラマンスペクトルである。このラマンスペクトルを文献と比較することで物質の同定ができ、ピーク情報から構造解析を行うことができる。ラマン分光法は赤外吸収分光法(IR 法)と相補的な関係にある。ラマン分光法が散乱光を利用するのに対して IR 法は赤外線物質による吸収を利用するものである。両者は全く別の分析法であるが、分子の振動エネルギーを調べるという観点において一致しており、分極率の変化を伴う分子振動はラマン活性を示し、双極子モーメントの変化を伴う分子振動は IR 活性を示す[8]という特徴がある。また、ラマン分光法は炭素材料の評価によく用いられる。グラファイトの面内振動に起因する G バンド(約 1590 cm^{-1})とグラファイトの欠陥に起因する D バンド(約 1350 cm^{-1})の比をとることで、炭素のグラファイト性評価が可能となる。

2.3 参考文献

1. 秦野 和也, “高い結晶性をもつ β -水酸化ニッケルナノシートの溶液法による合成”, 平成26年度 修士論文
2. M Knoll, E Ruska, Das Elektronenmikroskop. *Z. Phys.*, **76**, 318–339 (1932)
3. M. Haider, H. Rose, S. Uhlemann, B. Kabius, K. Urban, Towards 0.1 nm resolution with the first spherically corrected transmission electron microscope. *J. Electron Microsc.*, **47**, 395–405 (1998)
4. T. Sasaki, H. Sawada, F. Hosokawa, Y. Sato, K. Suenaga, Aberration-corrected STEM/TEM imaging at 15 kV. *Ultramicroscopy*, **145**, 50–55 (2014).
5. 阿部英司, “電子顕微鏡における収差補正技術開発の世界的動向と日本の現状”, Science & Technology Trends (2010)
6. 透過電子顕微鏡 基本用語集, <https://www.jeol.co.jp/words/emterms/>, 日本電子株式会社
7. S. J. Pennycook and P. D. Nellist, “Scanning Transmission Electron Microscopy”, Springer (2011)
8. マイクロビームアナリシスハンドブック, 日本学術振興会 マイクロビームアナリシス第141委員会編, オーム社
9. ナノテクノロジーのための走査電子顕微鏡, 日本表面化学会編, 丸善出版
10. J. Chastain and R.C. King Jr, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, ULVAC-PHI Inc. Japan, (1992)
11. X線光電子分光法(表面分析技術選書), 日本表面化学会編, 丸善出版

第3章

Ge-C コアシェルナノワイヤの高圧 Ar ガス中
レーザー蒸発による形成

3.1 序論

3.1.1 Ge 一次元ナノ構造体

一次元状半導体 NW はユニークな形状およびサイズ効果によって発現する特性から、数多く研究されている。Si は電子デバイスおよび光電子デバイス、バイオセンサなどの広範な用途において技術的に重要な材料である。様々な NW の中で特に Si NW に関する研究が盛んに行われている。また、Ge は Si よりも高いキャリア移動度と大きなボーア励起子半径を持ち、デバイス応用において優れた特性を示すことから Ge NW も同様に注目され研究されている[1]。しかし、Ge NW は酸素や空気中の水分に晒されると容易に酸化され、酸化層の厚みは 24 時間で約 4 nm に達する[2]。さらに、Ge 酸化物は化学的に不安定であることから[3]、Ge NW の酸化を防ぐために有機物を用いたコーティングやカーボンによるカプセル化等の方法が研究された[5-7]。さらに、最近ではグラファイトに代わるリチウムイオン二次電池の負極材としても Ge NW が関心を集めている。リチオ化反応を起こす Ge、Si および Sn のような金属負極材を用いると、グラファイトよりも高い充電容量が得られる[8]。しかし、これらの材料はリチウムとの合金化/脱合金化プロセス中に大きな体積変化を伴い、充放電サイクル中に構造破壊が起こる。そこで、材料を Ge NW のようなナノ構造体とすることで体積膨張による構造破壊を防ぐ試みが行われている。カーボンは Ge の酸化を防ぐだけでなく、導電パスの形成と構造安定化の役割を担うことから、カーボンによってコーティング(カプセル化)された Ge NW が研究された[9-10]。カーボンによる Ge NW のカプセル化度合いを調査していない研究もあるが[6, 9, 12]、Ge 内包多層 CNT のようにカーボンで完全にカプセル化された Ge NW の形成が強く望まれている[7]。

3.1.2 本研究の目的

我々は、これまでに異種金属触媒を加えない高圧(0.1–0.9 MPa)Ar ガス中の連続発振レーザー蒸発法を用いて、Cu 内包 CNT[11]、SiC 内包 CNT[12]、アモルファス SiO_x NW[13]等の一次元状ナノ構造の形成に成功している。このレーザー蒸発法は簡易な方法であり、高圧 Ar ガスの密閉空間内で飛び出す速度の遅い(10²–10³ cm/s)ガス種の強い相互作用[14]により、一次元状ナノ構造を一段階で成長させることができる。本研究では、Ge–グラファイト混合ターゲットのレーザー蒸発による Ge-C コアシェル複合 NW の形成を報告し、成長メカニズムを考察する。形成した複合 NW はアーク放電[15]や熱分解[5]を用いる Ge-C コアシェル NW 形成とは異なり、Ge が完全に充填されていた。副生成物として CNT のような中空のカーボン構造体は存在しない(副生成物として NP が形成される)。

3.2 実験

3.2.1 レーザー蒸発

以前の研究[11–13]と同様に、Ge–グラファイト混合ターゲットのレーザー蒸発を Ar ガス雰囲気下で行った。ターゲットの Ge 含有量が 5–100 原子量(at. %)となるように Ge 粉末(Aldrich、純度 99.99%、粒径 0.5–147 μm)とグラファイト粉末(東洋炭素、純度 99.9%、粒径約 4 μm)を混合し、加圧して円筒型ターゲット(直径 14 mm、高さ 10 mm)を成形後、ステンレス製チャンバー内に設置した。ロータリーポンプを用いて約 10^{-1} Pa まで排気して、Ar ガスで 3 回フラッシングを行った。その後、0.1–0.9 MPa の圧力で Ar ガスを充填させた。室温での Ge–グラファイトターゲットのレーザー蒸発のために連続発振 Nd:YAG レーザー(Lee Laser, Series 800, 波長 1.06 μm およびピークパワー 500 W)を使用した。レーザー光をチャンバーの石英窓を通してターゲットに集束させた。ターゲット上でのレーザースポットサイズを 2 mm、パワー密度を 18 kW/cm² となるように調整し、照射時間を 2 秒に設定した。

3.2.2 評価解析方法

1回のレーザー照射(2秒)後に得られたチャンバー内の堆積物を集めてSEM観察、TEM観察、およびラマンスペクトル測定を行った。SEM観察試料はSEMステージ($\phi 10$ mm, アルミニウム製)上にカーボンテープを貼り、その上に堆積物を乗せて軽くプレスすることで準備した。SEM観察はS-4800(Hitachi, 10 kV)を用いて行った。TEM観察試料はCuマイクログリッド上に超音波によってアセトン中に分散させた堆積物を滴下させることで準備した。TEM観察は汎用TEM(Hitachi, H-7000)を用いて加速電圧100 kVで行った。堆積物のラマンスペクトルはラマン分光計(Jobin Yvon, T-64000 M1)を使用し、Ar⁺レーザーの488 nm線による励起を用いて取得した。粉末XRD(Rigaku, Ultima IV)測定、X線源のXPS(Shimadzu, ESCA-3400)測定は20回のレーザー照射後に得られた堆積物を回収して行った。堆積物をガラス製標準試料台(20×20×1 mm³)に敷き詰めてXRD測定試料を作製した。Cu K α 線をX線源として使用し、X線源の出力を40 kV、20 mA、入射スリット1/3°、長手制限スリットを10.00 mm、受光スリット1を1/3°、受光スリット2を0.30 mm、検出モノクロメータ法を固定モノクロメータ(U4)、モノクロメータスリットを0.8 mm、ステップ幅を0.02°、スキャンスピードを4°/minに設定して3回積算で測定を行った。測定角度は20–80°の範囲で行った。堆積物をエタノール溶液に分散して作製したスラリーを6 mm四方の銀板上に滴下、乾燥させることによりXPS測定試料を作製した。XPS測定はAl K α 線を使用し、X線源の出力を10 kV、20 mAに設定して測定を行った。得られたスペクトルはC 1sスペクトルの主成分をC–C結合(284.6 eV)と見なして補正した。

3.3 結果と考察

3.3.1 生成物の評価解析

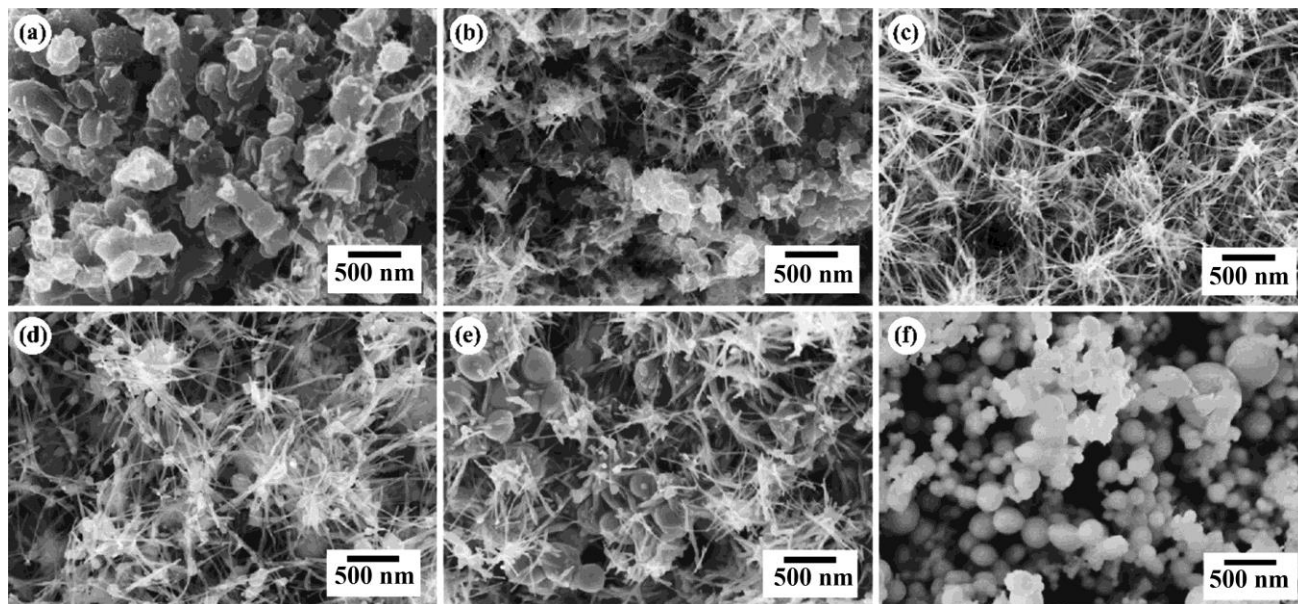


Figure 3-1. Ar ガス圧 0.1 MPa において Ge 含有量(a) 5 at. %, (b) 10 at. %, (c) 40 at. %, (d) 60 at. %, (e) 80 at. % および(f) 100 at. % のターゲットへのレーザー照射で得られた堆積物の SEM 像

Ge 含有量に依存して、異なる形態の堆積物が得られた。Fig. 3-1 は、Ge 含有量 5, 10, 40, 60, 80 および 100 at. % の場合に得られた堆積物の典型的な SEM 像である(Ar ガス圧は 0.1 MPa で一定とした)。Fig. 3-1(a) で確認できるように、Ge 含有量が低い場合には粒子が主生成物として得られる。Ge 含有量 5 at. % の場合には、過去に報告された多面体グラファイト(直径 15–500 nm)が主生成物である[16–17]。Fig. 3-1(b, c) に見られるように、Ge 含有量が増加すると堆積物は多くの NW を含むようになり、Ge 含有量約 40 at. % のときに NW 割合が最大(堆積物中の約 80%)となる。このとき、NP が副生成物として存在していた。Ge 含有量をさらに増加させると、NW 割合が減少し NP 割合が増加した(Fig. 3-1(d, e))。Ge 含有量 100 at. % の場合には、NP(直径 30–590 nm)のみが形成された(Fig. 3-1(f))。

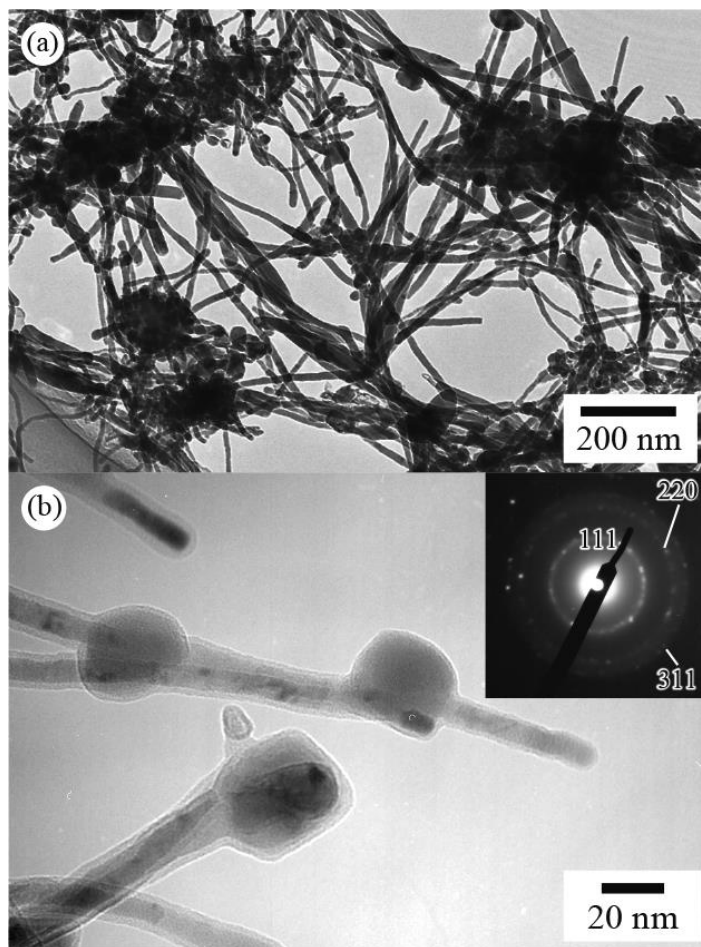


Figure 3-2. (a) Ar ガス圧 0.1 MPa, Ge 含有量 40 at. %において得られた生成物の典型的な TEM 像、(b)生成物中の NW と先端粒子、および対応する SAED パターン(挿入図)

Fig. 3-2(a) は Ge 含有量 40 at. % の場合に得られた堆積物の典型的な TEM 像である。NW(直径 8–35 nm)と NP(直径 17–100 nm)が共に確認できる。Fig. 3-2(b) は NP の付着する NW 先端部分の高倍率 TEM 像である。この像から、NW と NP が共にコア部分とシェル部分をもつコアシェル構造であるとわかる(コア直径は 6–14 nm、シェル厚さは 2–3 nm)。SAED パターン(Fig. 3-2(b)の挿入図)には、立方晶 Ge(JCPDS 4-545)の (111)、(220)および(311)に指数付けされるスポットが観察されており、結晶性 Ge の存在を示している。SEM および TEM で観察された NW の長さは最長で 1 μm であった。

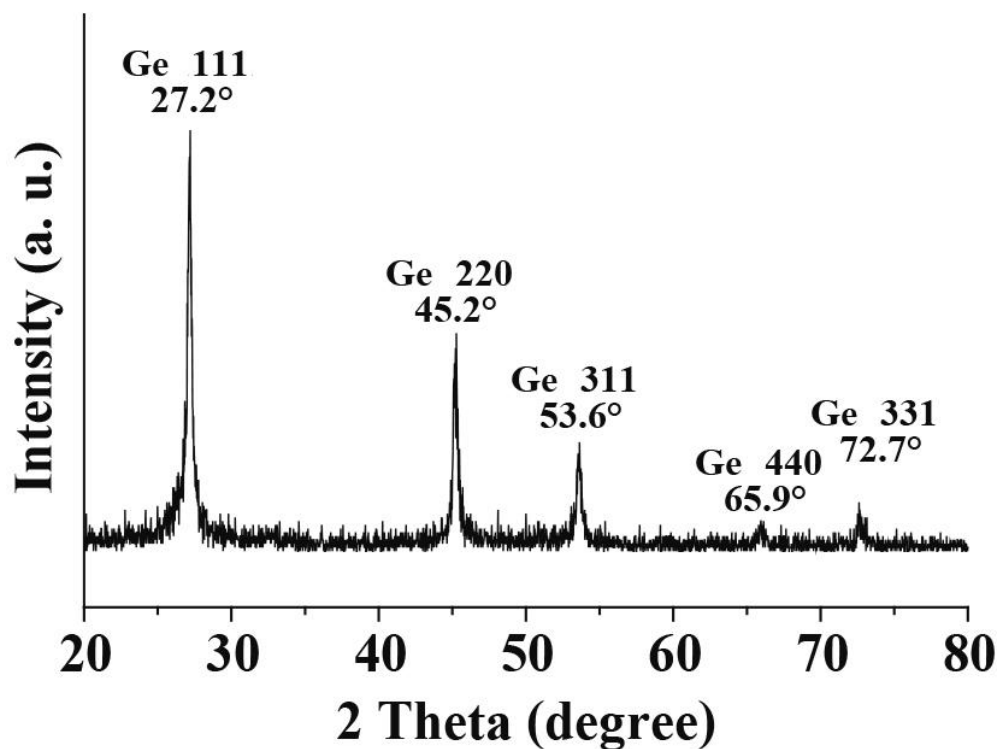


Figure 3-3. Ar ガス圧 0.1 MPa, Ge 含有量 40 at. %において得られた生成物の XRD パターン

Ge 含有量 40 at. %の場合に得られた堆積物について、XRD 測定、XPS 測定およびラマン分光解析を行った。Fig. 3-3 は堆積物の XRD パターンを示している。シャープなピークが表れており、SAED パターン(Fig. 3-2(b))と同様に立方晶 Ge 結晶の(111)、(220)、(311)、(440)および(331)に帰属できる。XPS スペクトルからは Ge, C および O 由来のスペクトルが検出された。XPS スペクトルのこれらのピーク位置は、過去の報告と非常に近かった[18-20]。

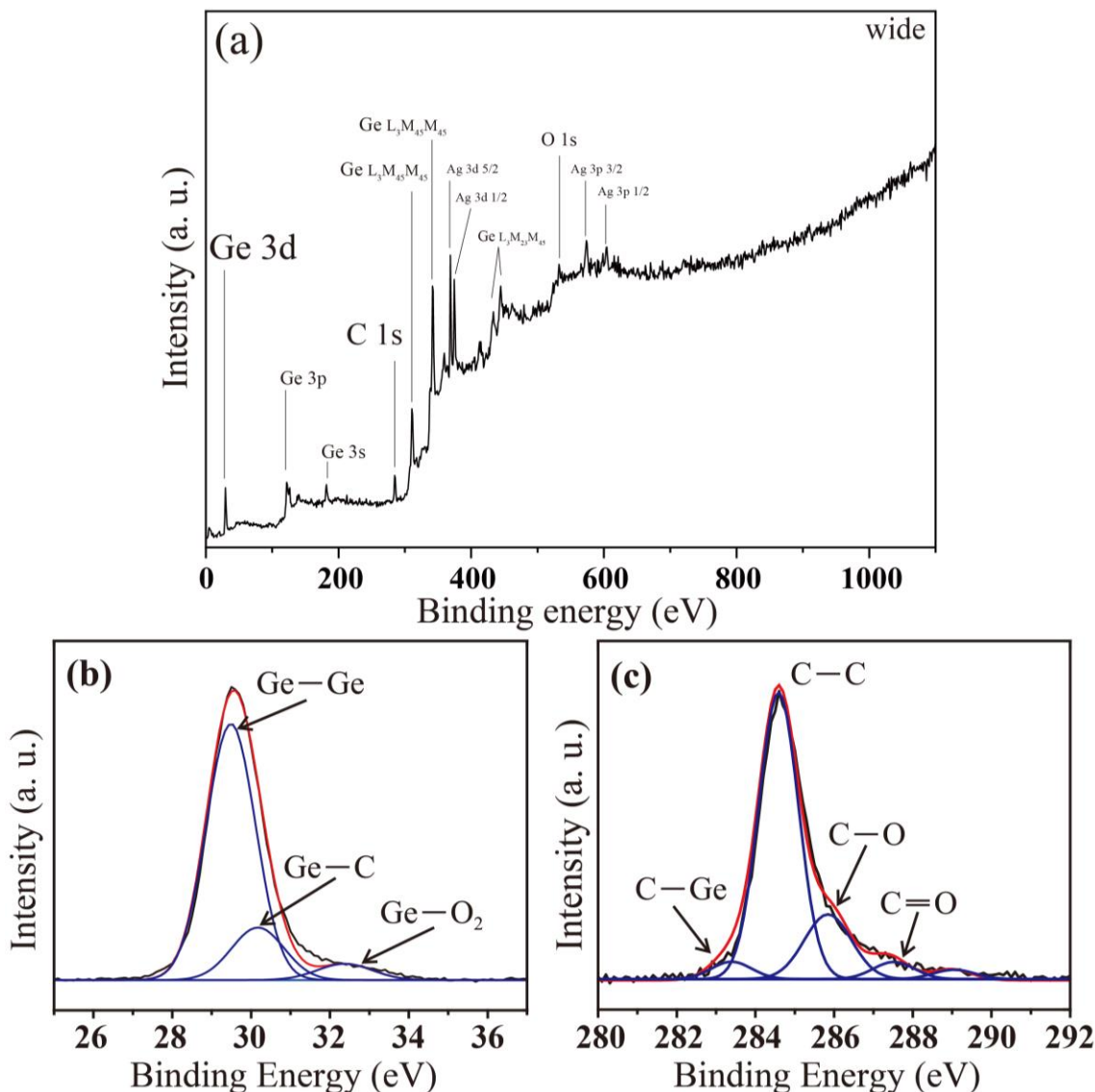


Figure 3-4. Ar ガス圧 0.1 MPa, Ge 含有量 40 at. %において得られた生成物の(a)ワイドスキャンスペクトル, (b) Ge 3d スペクトルと(c) C 1s スペクトル。O 1s スペクトルはわずかに検出されている。Ag のシャープなスペクトルは試料基板として用いた Ag 板に由来する。

Fig. 3-4 は堆積物のワイドスキャンスペクトル、Ge 3d スペクトルおよび C 1s スペクトルを示している。ワイドスキャンスペクトルからは Ge, C, O, Ag 由来のスペクトルが検出された。Ag の存在は XPS 測定試料作製時に用いた Ag 板に由来する。堆積物中の化学結合の成分を調べるため、過去の研究 [18–20]を参考に、Ge 3d および C 1s スペクトルを各成分にピーク分離した。Ge 3d スペクトルのピークの主成分(29.4 eV)は Ge–Ge 結合に帰属された。30.1 eV のピークは Ge–C 結合、32.5 eV

のピークは Ge 酸化物の結合として帰属された。金属 Ge-Ge 結合が主成分として得られており、この結果は SAED および XRD パターンと一致していた。C 1s スペクトルの低エネルギー側に存在する 283.3 eV 付近の成分は、Ge に結合した C 原子と考えられる。高エネルギー側では 285.9 eV および 287.7 eV の 2 成分はそれぞれ C-O 結合、C=O 結合として帰属された。XPS スペクトルより見積もった、O/Ge の原子数比は約 0.18 であった(Atomic sensitive factors : Ge 3d=0.3, O 1s =0.63 として計算 [24])。Ge および C 原子はそれぞれ 37% および 63% の割合で O 原子と結合していると考えられる。

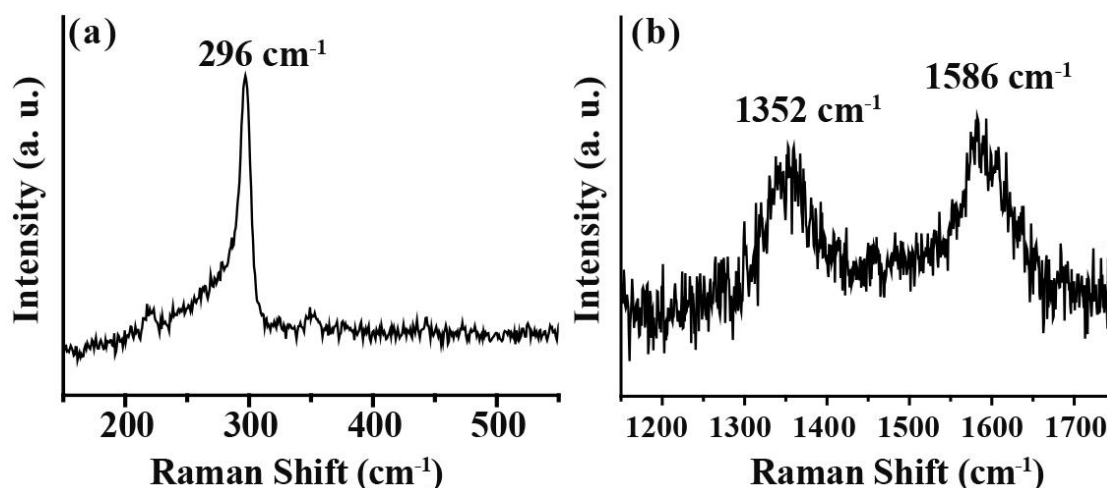


Figure 3-5. Ar ガス圧 0.1 MPa, Ge 含有量 40 at. %において得られた生成物の(a) 150–550 cm^{-1} 域および(b) 1150–1750 cm^{-1} 域のラマンスペクトル

Fig. 3-5 は異なる波数域における堆積物のラマンスペクトルを示している。低波数域では、 296 cm^{-1} にシャープなバンドが観察されており、Ge–Ge 伸縮モード(光学フォノン)に帰属される[21–22]。このバンドは低波数側に向けて裾を引いており、副生成物として存在する Ge NP のようなアモルファス Ge の存在を示唆している[21]。高波数域では半値幅 173 cm^{-1} のブロードな D バンド(欠陥密度に関係する)が 1352 cm^{-1} 、半値幅 113 cm^{-1} の G バンド(グラファイト格子の E_{2g} 振動モードに関係する)が 1586 cm^{-1} で観察されており、アモルファスカーボンの存在を示している。XRD、XPS およびラマンスペクトル、ならびに TEM 像のコントラスト(Fig. 3-2(b))から、成長した NW のコアを結晶性 Ge、シェルをアモルファスカーボンと同定した。シェル部の TEM 観察から、多層 CNT の形成を明確に示すグラフェン層の存在は確認できなかった。Ge NW は酸素や水に晒されると非常に酸化されやすいことが報告されている[2]。Ge 3d スペクトルにおいて 32.5 eV の酸化 Ge 成分(Fig. 3-4(a))の面積強度が低いことはアモルファスカーボンシェルに Ge コアの酸化抑制効果があることを示している。

3.2.2 Ar ガス圧の影響

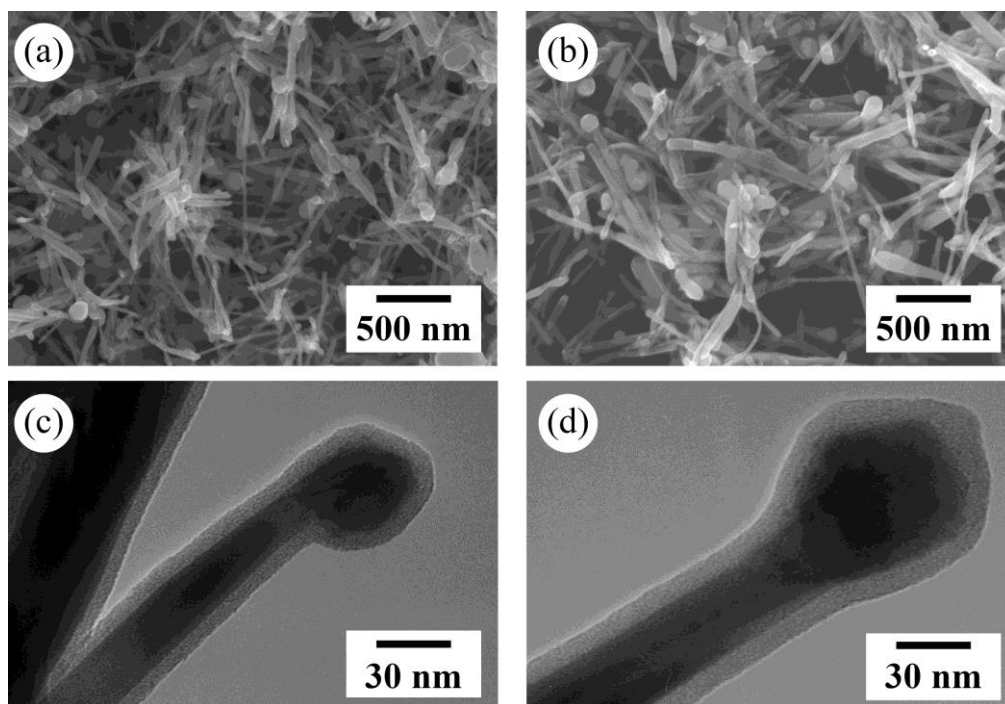


Figure 3-6. Ge 含有量 40 at.%, Ar ガス圧(a) 0.5 MPa, (b) 0.9 MPa において得られた生成物の典型的な SEM 像、および Ar ガス圧(c) 0.5 MPa, (d) 0.9 MPa で得られた生成物の典型的な TEM 像

Ar ガス圧が高い条件下では太い NW が得られた。Fig. 3-6 は、Ar ガス圧が 0.5 MPa および 0.9 MPa において得られた堆積物の典型的な SEM および TEM 像である(ターゲットの Ge 含有量は 40 at. %)。Ar ガス圧 0.5 MPa における NW の直径は 20–60 nm であり、0.9 MPa では直径 20–80 nm であった。高圧 Ar ガス条件で太い NW が成長した。高倍率 TEM 像(Fig. 3-6(c) および Fig. 3-6(d))では、Fig. 3-2(b) と同様に、NP の付着するコアシェル NW が観察された。400 本以上の NW を観察したが、多層 CNT のような中空構造は存在せず、すべて Ge コアが根元から先端まで存在していた。

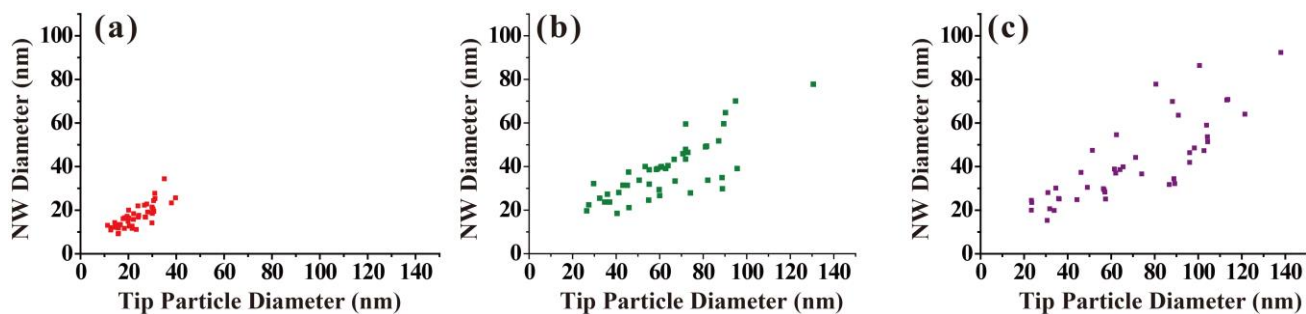


Figure 3-7. Ar ガス圧(a) 0.1, (b) 0.5 および(c) 0.9 MPa における先端 NP 直径に対する NW 直径のプロット

0.1, 0.5 および 0.9 MPa で得られた 400 本以上のサンプルについて、NW 直径および先端 NP 直径をそれぞれ測定した。Fig. 3-7 は先端 NP 直径に対する NW 直径のプロットを示している。Ar ガス圧が高い条件で成長した NW の直径は大きくなり、これは SEM および TEM 観察の結果と一致する (Fig. 3-6)。過去に報告した Si および Si/SiO₂ ターゲットを用いた SiO_x NW 成長に関する研究 [13] と同様に、NP 直径と NW 直径との間に強い相関が存在することが明らかになった。Ar ガス圧 0.1, 0.5 および 0.9 MPa における先端 NP 直径—NW 直径プロット (Fig. 3-7) の相関係数はそれぞれ 0.80, 0.78 および 0.80 であった。

3.2.3 Ge-C コアシェルナノワイヤの成長機構

NW に付着する NP の存在および NW 直径と NP 直径との強い相関から、熔融 NP が高温で NW 成長のシードとして作用したと考えられる。Dai ら[15]はアーク放電法を用いて Ge 内包 CNT を形成した。しかし、彼らが形成した Ge 内包 CNT は Ge の内包が断続的であり、Ge が充填されていない CNT が形成していた。一般的に、金属内包 CNT の形成メカニズムはカーボンの析出(中空のチューブ形成)と金属充填が同時に起こるものである[7, 11, 23]。本研究で形成した Ge-C コアシェル NW は Ge で完全に満たされているため、析出-充填のメカニズムが Ge-C NW 成長に寄与するとは考えにくい。そこで、Vapor-liquid-solid(VLS)機構による過飽和の Si が豊富な熔融 SiO_x NP からのアモルファス SiO_x NW 成長[13]と同様の成長メカニズムを提案する。温度降下と共に過飽和の熔融 Ge-C 粒子から Ge とカーボンの析出が同時に起こると考えている。本研究における重要な所見は、Ge-C コアシェル NW 成長に適したターゲット組成(Ge 約 40 at. %)の存在である。この所見から、核生成した特定範囲のサイズおよび組成を持つ Ge-C 熔融 NP が NW を成長させる核として作用すると考えた。Fig. 3-2(b), Fig. 3-6(c, d) の TEM 像で確認できるものは温度降下後の最終的な固体生成物であるが、TEM 像から見積もった先端 NP 中の Ge のカーボンに対する体積比は、先端 NP から成長した NW よりも明らかに大きい。 SiO_x NW 成長と同様に Ge が豊富な熔融 NP は NW 成長を促すことが可能であり、Ge は「触媒的役割」と「カーボンと共に析出する材料としての役割」の両方を果たすと結論づけた。残念ながら、Ge-C 系の詳細な二元相図を文献から入手できなかった[24]。通常、バルク Ge 中のカーボンの溶解度は測定困難なほどに低いため[25]、Ge-C 熔融 NP の形成はナノサイズの粒子特有の現象である可能性がある。Ar ガスによって閉じ込められた領域で起こるクラスター等の Ge およびカーボン種の衝突相互作用が、高温の複合熔融 NP を形成可能にする。熔融 NP からの Ge とカーボンの偏析によって Ge-C コアシェル NW の最終構造を形成したと推定される。ナノサイズの粒子中のカーボンに対する Ge の触媒挙動は、単層および二層 CNT の成長に関する報告がある[26]。しかしながら、Fig. 3-1(c)で観察できるように CNT のような中空カーボン構造体は Fe、Co および Ni 等の触媒を用いて成長させたものに比べ明らかに少なかった。この点において本研究で形成したコアシェル NW の成長は非常に効率的に行われていたと結論付けられる。

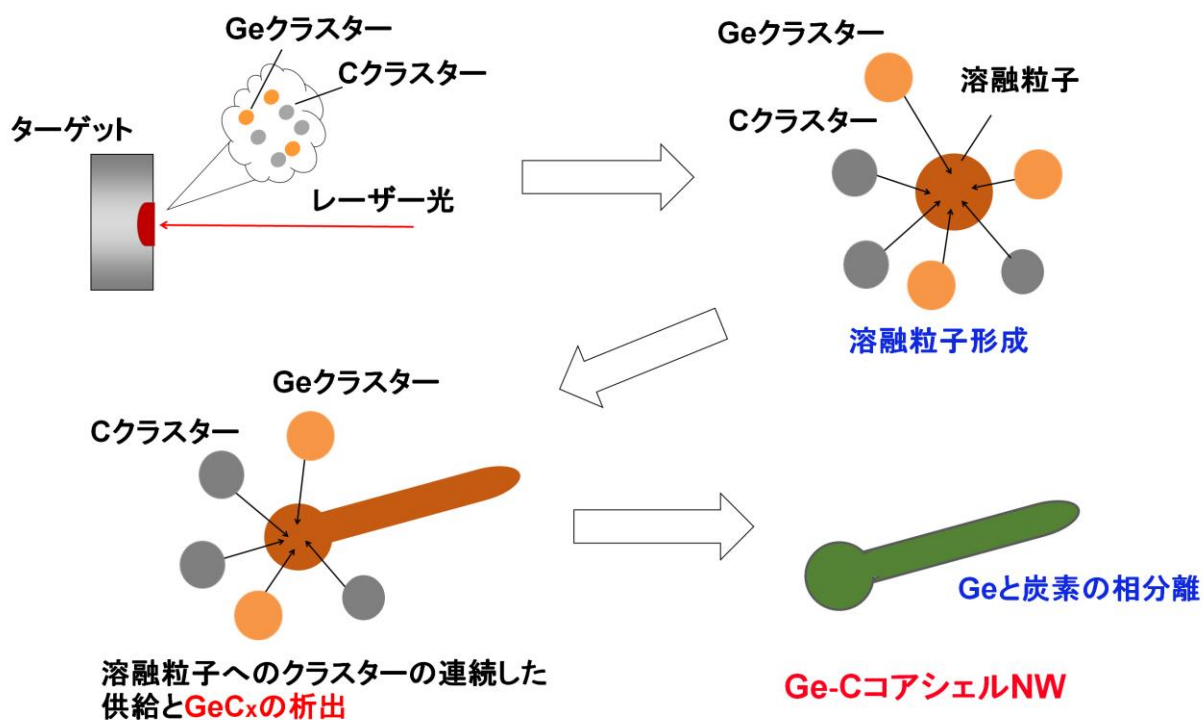


Figure 3-8. Ge-C コアシェル NW の成長機構

NW 成長には、熔融 Ge-C NP から Ge およびカーボンの連続的な異方性析出が必要である。熔融 NP は Si NW 成長中に比べて高い過飽和状態にあることが Au-Si 熔融 NP からの Si NW 成長に関する研究で報告されている[27]。Fig. 3-2 の TEM 像から観察されるように、単一の熔融 NP から 2 本以上の NW は成長しておらず、ほぼ全ての NW で継続した異方性析出が起きていた。Ge-C コアシェル NW の核となる熔融 NP の生成後に、急激な温度低下や熔融 NP への Ge およびカーボン種の供給のような高い過飽和度をもたらす現象が、レーザー蒸発後の Ar ガス中で起こらないことが原因と考えられる。

3.4 結論

高圧 Ar ガス雰囲気下の Ge-グラファイト混合ターゲットへの CW レーザー照射による、Ge-C コアシェル NW の一段階形成を報告した。ターゲット中の Ge 含有量を変化させると、多面体グラファイト、Ge NP およびコアシェル NW 等の異なる形態の生成物が形成されることを SEM および TEM 観察により確認した。生成物中の NW 割合は、ターゲット中の Ge 含有量が約 40 at. % の場合に最大であった。生成物の高倍率 TEM 像、SAED パターン、XRD パターン、XPS スペクトルおよびラマンスペクトルから、コアシェル NW が結晶性 Ge コアとアモルファスカーボンシェルを持つとわかった。XPS スペクトル中の Ge 酸化物成分の面積強度が低かったことから、カーボン層は Ge NW の酸化を抑制する働きをもつと推定される。Ar ガス圧を増加させると直径の太い Ge-C コアシェル NW が得られた。NW 成長は、Ar ガスに閉じ込められた空間内で核生成した特定範囲のサイズおよび組成の溶融 Ge-C NP が成長核として働くことで説明できる。デバイス応用のためにカーボンシエルの導電性評価が必要であり、NW の核生成および成長メカニズム解明にはさらなる研究が必要である。

3.5 参考文献

1. C. O'Regon, S. Biswas, N. Petkov, J.D. Holmes, Recent advances in the growth of germanium nanowires: synthesis growth dynamics and morphology control, *J. Mat. Chem. C*, **2**, 14–33 (2014)
2. T. Hanrath, B.A. Korgel, Chemical surface passivation of Ge nanowires, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 15466–15472 (2004)
3. N. Tabet, J. Al-Sadah, M. Salim, Growth of oxide layer germanium (011) substrate under dry and wet atmospheres, *Surf. Rev. Lett.*, **6**, 1053–1063 (1999)
4. D. Wang, Y.-L. Chang, Z. Liu, H. Dai, Oxidation resistant germanium nanowires: Bulk synthesis long chain alkanethiol functionalization and Langmuir-Blodgett assembly, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 11871–11875 (2005)
5. Y. Wu, P. Yang, Germanium/carbon core-sheath nanostructures, *App. Phys. Lett.*, **77**, 43–45 (2000)
6. E. Sutter, P. Sutter, Au-induced encapsulation of Ge nanowires in protective C shells, *Adv. Mater.*, **18**, 2583–2588 (2006)
7. A. Pandurangan, C. Morin, D. Qian, R. Andrews, M. Crocker, Single-step synthesis of germanium nanowires encapsulated within multi-walled carbon nanotubes, *Carbon*, **47**, 1708–1714 (2009)
8. L. Ji, Z. Lin, M. Alcoutlabi, X. Zhang, Recent developments in nanostructured an-ode materials for rechargeable lithium-ion batteries, *Energy & Environmental Science*, **4**, 2682–2699 (2011)
9. M. Seo, M. Park, K.T. Lee, K. Kim, J. Kim, J. Cho, High performance Ge nanowire anode sheathed with carbon for lithium rechargeable batteries, *Energy Environ. Sci.*, **4**, 425–428 (2011)
10. J. Liu, K. Song, C. Zhu, C. Chen, P.A. van Aken, J. Maier, Y. Yu, Ge/C nanowires as high-capacity and long-life anode materials for Li-ion batteries, *ACS Nano*, **8**, 7051–7059 (2014)
11. F. Kokai, T. Shimazu, K. Adachi, A. Koshio, Y. Takahashi, Fabrication of completely filled carbon nanotubes with copper nanowires in a confined space, *App. Phys. A*, **97**, 55–62 (2009)
12. F. Kokai, K. Uchiyama, T. Shimazu, A. Koshio, Fabrication of two types of one-dimensional Si-C nanostructures by laser ablation, *App. Phys. A*, **101**, 497–502 (2010)
13. K. Kobayashi, F. Kokai, N. Sakurai, H. Yasuda, Silicon-catalyzed growth of amorphous SiO_x nanowires by laser vaporization of Si and Si/SiO₂, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 25169–25174 (2013)
14. F. Kokai, K. Takahashi, M. Yudasaka, S. Iijima, Emission spectroscopic and shadowgraphic studies on the growth dynamics of graphitic carbon particles synthesized by CO₂ laser vaporization, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 8686–8693 (1999)
15. J.Y. Dai, J.M. Lauerhaas, A.A. Setlur, R.P.H. Chang, Synthesis of carbon-encapsulated nanowires using polycyclic aromatic hydrocarbon precursors, *Chem. Phys. Lett.*, **258**, 547–553 (1996)
16. F. Kokai, K. Takahashi, D. Kasuya, A. Nakayama, Y. Koga, M. Yudasaka, S. Iijima, Laser vaporization synthesis of polyhedral graphite, *App. Phys. A*, **77**, 69–71 (2003)
17. F. Kokai, N. Takakuwa, A. Koshio, K. Takahashi, Effect of silicon on the formation of graphitic polyhedral and balloon-like particles, *App. Phys. A*, **84**, 391–394 (2006)
18. D. Briggs, M.P. Seah, Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, John Wiley & Sons Chichester, 499 p (1983)

19. J. Vilcarromero, F.C. Marques, XPS study of the chemical bonding in hydrogenated amorphous germanium-carbon alloys, *App. Phys. A*, **70**, 581–585 (2000)
20. P. Nguyen, H.T. Ng, M. Meyyappan, Growth of individual vertical germanium nanowires, *Adv. Mater.*, **17**, 549–553 (2005)
21. S. Mathur, H. Shen, V. Sivakov, U. Werner, Germanium nanowires and core-shell nanostructures by chemical vapor deposition of $\text{Ge}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, *Chem. Mater.*, **16**, 2449–2456 (2004)
22. L.Z. Pei, H.S. Zhao, W. Tan, Y. Yu, Y.W. Chen, C.G. Fan, Q.-F. Zhang, Smooth germanium nanowires prepared by a hydrothermal deposition process, *Mater. Charact.*, **60**, 1400–1405 (2009,)
23. N. Demoncey, O. St-phen, N. Brun, C. Colliex, A. Loiseau, H. Pascard, Filling carbon nanotubes with metals by the arc-discharge method: the key role of sulfur, *Eur. Phys. J. B*, **4**, 147–157 (1998)
24. T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian, L. Kacprzak, *Binary Alloy Phase Diagrams Vol. 1*, The Materials Information Society ASM International, 849 p (1990)
25. R.I. Scace, G.A. Slack, Solubility of carbon in silicon and germanium, *J. Chem. Phys.*, **30**, 1551–1555 (1959)
26. D. Takagi, H. Hibino, S. Suzuki, Y. Kobayashi, Y. Homma, Carbon nanotube growth from semiconductor nanoparticles, *Nano Lett.*, **7**, 2272–2275 (2007)
27. B.J. Kim, J. Tersoff, S. Kodambaka, M.C. Reuter, E.A. Stach, F.M. Ross, Kinetics of individual nucleation events observed in nanoscale vapor-liquid-solid growth, *Science*, **322**, 1070–1073 (2008)

第4章

アモルファス酸化ケイ素ナノチューブの
Ge 触媒 Vapor-Liquid-Solid 成長と構造解析

4.1 序論

4.1.1 テンプレートを用いる SiO_x ナノチューブの合成

Nakamura と Matsui [1]がゾルゲルテンプレート法と熱処理を組み合わせることで SiO_2 NT を形成して以来、 SiO_x NT はその基礎物性ならびにセンシング、分離、触媒作用などのバイオテクノロジーおよび生物医学分野でのアプリケーションへの応用が期待され、注目を集めてきた[2]。陽極酸化アルミニウム、多層カーボン NT、界面活性剤を含む共重合体など、様々なテンプレートを用いて中空の SiO_x NT 構造を作製することが試みられてきた[2]。最近では、直径と長さを制御できる高分子 NW をテンプレートとする中空 SiO_x NT の大量合成が報告された[3]。さらに、膨潤性ミセル共重合体の新しいテンプレートが開発され、内径を自由に制御可能な NT 合成が可能となった[4]。このようなテンプレート支援プロセスでは、直径が均一で、長さや層厚が良好に制御された SiO_x NT を比較的容易に形成可能であり、副生成物も少ない利点がある。しかしながら、通常では犠牲となるテンプレートを形成し、その後に SiO_x 層を形成する。最終的にテンプレートを除去したり、時間を要する多段階のプロセスが必要である欠陥もある。

4.1.2 テンプレートを用いない SiO_x ナノチューブの合成

テンプレート法を用いない SiO₂ NT 合成法も開発されている。Wang ら[5]は、Si/SiO₂ 粉末を 1400°C で熱蒸発させ、SiO₂ NT を成長させた。この手法では Si ナノ粒子が副生成物として SiO_x NT に付着していた。Li ら[6]は、Si と In₂O₃ を熱処理することで、SiO₂ NT の一段階合成に成功した。合成された NT は長尺で、高い配向性を持っており、部分的に In を内包していた。液相の In は、NT の核形成および成長において重要な役割を果たすと考えられた。Liang ら[7]は、H₂/Ar ガス中で Si ウェハと In₂S₃ 粉末を 950°C で加熱し、In ナノロッドを内包した SiO_x NT を形成した。彼らは、Si の熱酸化と低融点の In および硫黄が支援する複合プロセスによって NT が形成されたと考察した。Hu ら[8]は、アルミナ管状炉内で Ge ターゲットのレーザーアブレーションと一酸化ケイ素(SiO)粉末の熱蒸発を組み合わせることで、SiO_x マイクロチューブおよび Ge 内包 SiO_x マイクロチューブなど、Si および Ge 酸化物から成る様々なナノ構造を形成した。Jiang ら[9]は、Si 粉末と Fe/Co/Ni 合金ナノ粒子を、Ar/H₂ ガス中で 1350°C に加熱することにより SiO_x NT を形成した。Esterina ら[10]は、Co/Pd または Pd 薄膜を成膜した熱酸化 Si 基板を 650–1050°C でアニール(N₂もしくは N₂/H₂ ガス雰囲気中)することで SiO_x NT を形成した。彼らは、残留酸素による成長中の Si NT の酸化が SiO_x NT を形成に重要であると考察した。Tsuan ら[11]は、硫化銅ナノ結晶とモノフェニルシランを超臨界トルエン(500°C、10.3 MPa)中で反応させることで SiO_x NT を形成した。彼らは少量の H₂O および O₂ の添加が NT の成長において重要な役割を果たすことを見出した。

これらの SiO_x および SiO₂ NT 成長は、In[6–7]、Ge[8]、Fe/Co/Ni[9]、Co/Pd[10]、Pd[10]、Cu[11]などの触媒による VLS 機構、vapor-solid-solid 機構および solid-phase seeding 機構によると示唆されている。これらテンプレートを用いない形成法は、テンプレートを用いる形成法よりシンプルな一段階あるいは二段階のプロセスを経るのみである。しかしながら、完全に NT 形成を制御することは困難であり、何らかの副生成物の存在により NT の収率が低下する。また、チューブ構造の成長には触媒 NP の端部におけるキャップ構造形成が不可欠であると考えられるが、sp²結合のグラフェンより構成される CNT とは異なり、SiO_x では sp³結合が支配的であり、層状のキャップ構造は形成されないと考えられる。これまでに、冷却過程での In 液滴からの SiO_x 鞘(シース)の析出[6]、溶融 Ge

液滴上の SiO_x 核の表面挙動(SiO_x と Ge 液滴との濡れ性) [8]およびシード Cu NP と析出 SiO_2 の界面形態[11]などが、 SiO_x NT 形成の要な要因であると示唆された。しかしながら、核生成機構、 SiO_x NT の直径、層厚および長さなどを決定する要因は完全には理解されていない。本研究では、従来とは異なり SiO_x NW と SiO_x NT の形成機構を比較する。それぞれの形成に寄与する要因を明確化することで NT と NW の選択形成が可能になると考えている。

4.1.3 本研究の目的

本研究では、従来のナノ構造形成プロセス[12–15]と同様に、Ge/Si ターゲットの CW レーザー蒸発を試みた。Si が 5–10 at. % 含まれる Ge ターゲットのレーザー蒸発により、最大約 30% の割合でアモルファス SiO_x NT が成長することを見出した。過去、レーザー蒸発を用いる VLS 機構により、さまざまな元素から成る NT や NW が形成されている。通常、レーザー照射用のターゲットには、NT または NW を構成する多量の元素に少量の触媒金属を添加したものが用いられる[16–17]。例えば、少量(1.2 at. %)の遷移金属を含むグラファイトターゲットからは、効率よく単層 CNT が形成される[16]。また、Fe を 10 at. % 含む Si ターゲットからは、薄い SiO_x 層で覆われた Si NW の成長が起こる[17]。今回、我々は Ar ガス圧 0.01–0.9 MPa の条件において Ge/Si ターゲットへのレーザー照射によりアモルファス SiO_x NT が成長することを見出した。この NT 成長は一般的な触媒によるナノ構造体形成と明らかに異なり、触媒に対して NT 原料が非常に少ない奇異な組成系から起こる。太さの異なる SiO_x NT は球状あるいは長球状の Ge が豊富な NP を先端に伴って成長しており、これは NT の成長が Ge 溶融 NP がシードとして関与する VLS 機構によることを示唆している。特に、本研究では、 SiO_x NT と SiO_x NW 成長における SiO_x 析出量を比較することで成長機構を考察した[12–14]。本研究の主な目的は、 SiO_x NT の核生成および成長過程を明らかにすることである。 SiO_x NT の成長機構に関するこれまでの研究[6, 8, 11]と異なり、形状とサイズの異なる溶融 NP からのキャップ構造の形成とそれに引き続く NT 成長を、シード Ge NP の溶融状態維持時間を考慮しながら、 SiO_x 析出量の観点から考察する。

4.2 実験

4.2.1 レーザー蒸発

Ge/Si ターゲットへのレーザー蒸発は以前の研究[12–15]と同様に Ar 雰囲気下で行った。ターゲットの Si 含有量が 5 at. % となるように Si 粉末(Aldrich, 純度 99%, 粒径 47 μm)と Ge 粉末(Aldrich, 純度 99.99%, 粒径 0.5–147 μm) を混合し、加圧して円筒型ターゲット(直径 14 mm、高さ 10 mm)を成形後、ステンレス製チャンバー内に設置した。ロータリーポンプを用いて約 10^{-1} Pa まで排気して、Ar ガスで 3 回フラッシングを行った。その後、0.01–0.9 MPa の圧力で Ar ガスを充填させた。室温でのレーザー蒸発のために連続発振 Nd:YAG レーザー(Lee Laser, Series 800, 波長 1.06 μm およびピークパワー 500 W)を使用した。レーザー光をチャンバーの石英窓を通してターゲットに集束させた。ターゲット上でのレーザースポットサイズを 2 mm、パワー密度を 18 kW/cm² となるように調整し、照射時間を 2 秒に設定した。

4.2.2 評価解析方法

1 回のレーザー照射(2 秒)によりレーザー蒸発させた後、チャンバー内の堆積物を集めた。アセトン溶液中に堆積物を入れ、超音波分散を行った。分散液を分取し清浄金属 Cu 板上に滴下し乾燥させることで、SEM 観察試料を作製した。SEM 観察は S-4800(Hitachi, 10 kV)を用いて行った。堆積物中の NT と NP の割合はチャンバー壁面のサンプリング箇所によってばらつきが見られた。また、NT の割合は SEM 観察箇所によってもばらつきが出てしまうため、数多くの SEM 像から評価した。SEM 試料作製と同様に堆積物をアセトンに分散させたのち、上澄みを Cu-マイクログリッドに滴下後、乾燥させることで TEM 観察試料を作製した。TEM 観察は汎用 TEM(Hitachi, H-7000, 100 kV)および収差補正原子分解能分析電子顕微鏡(JEOL, JEM-ARM200F/UHR, 200 kV)を用いて行った。EDX 測定は JEM-ARM200F に備え付けられた EDX 検出器(JEOL, JED-2300T)を用いた。堆積物のラマンスペクトルはラマン分光計(Jobin Yvon, T-64000 M1)を使用し、Ar⁺レーザーの 488 nm 線による励起を用いて測定した。XPS スペクトルは XPS 装置(ULVAC-PHI, PHI Quantera SXM)を用いて測定した。XPS 測定試料は堆積物を XPS 測定ホルダー上にカーボンテープを張り、その上に堆積物を乗せて軽くプレスすることで準備した。X 線源は Al K α 線を使用し、X 線源の出力を 25.0 W、パルスエネルギーを 112 eV に設定して測定を行った。試料の不均一帯電を防止するために中和銃を用いた。得られたスペクトルは C 1s スペクトルにおける主成分を C-C 結合(284.6 eV)と見なして補正した。

4.3 結果と考察

4.3.1 生成物の評価解析

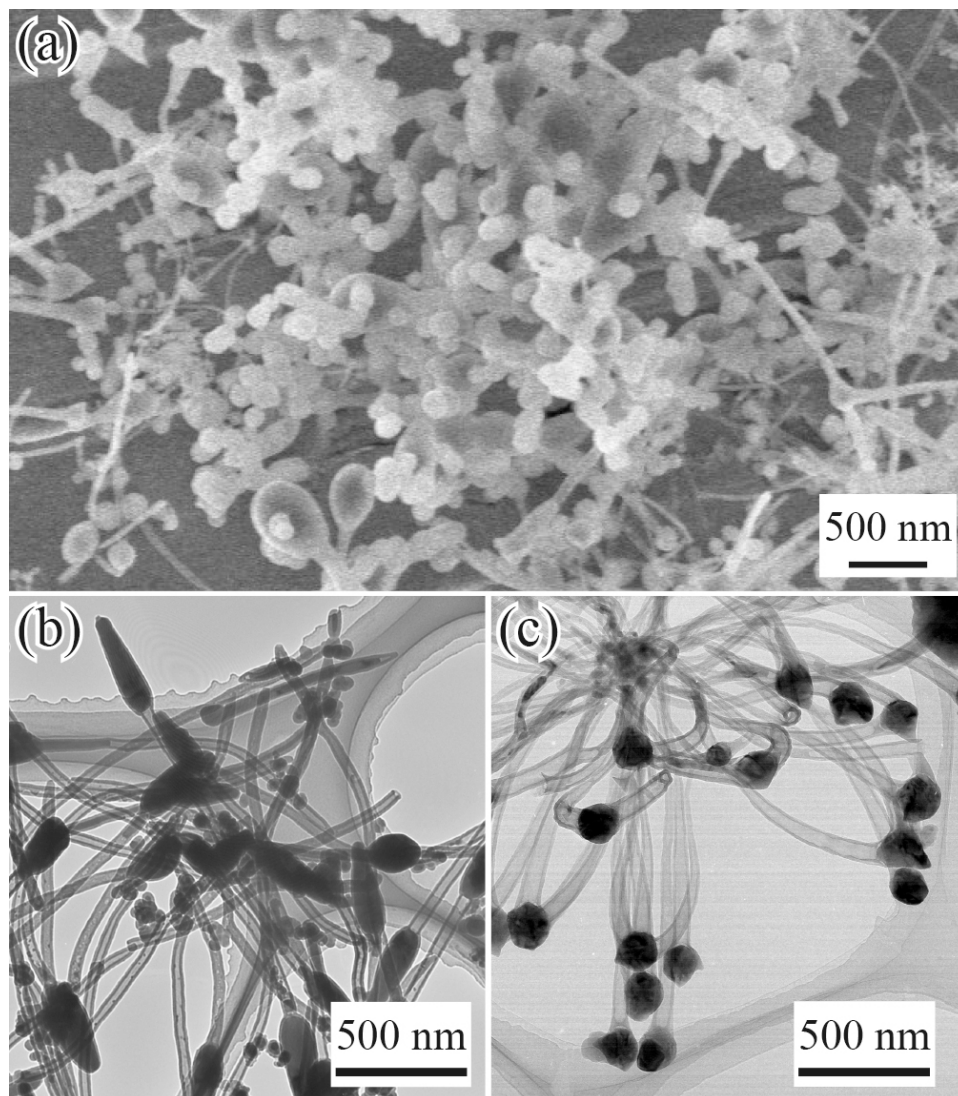


Figure 4-1. (a) Ar ガス圧 0.9 MPa で得られた生成物の典型的な SEM 像、(b, c) Ar ガス圧 0.9 MPa で得られた生成物の典型的な TEM 像。堆積物を分散させたアセトン溶液の上澄みから TEM 観察試料を作製した。粒子は分散時に堆積しやすく、相対的に TEM で観察される粒子が少なくなっている。

Fig. 4-1(a) は、Ar ガスの圧力が 0.9 MPa の場合に得られた堆積物の典型的な SEM 像である。一次元ナノ構造体と共に多くの NP(直径 40–600 nm)が観察されている。

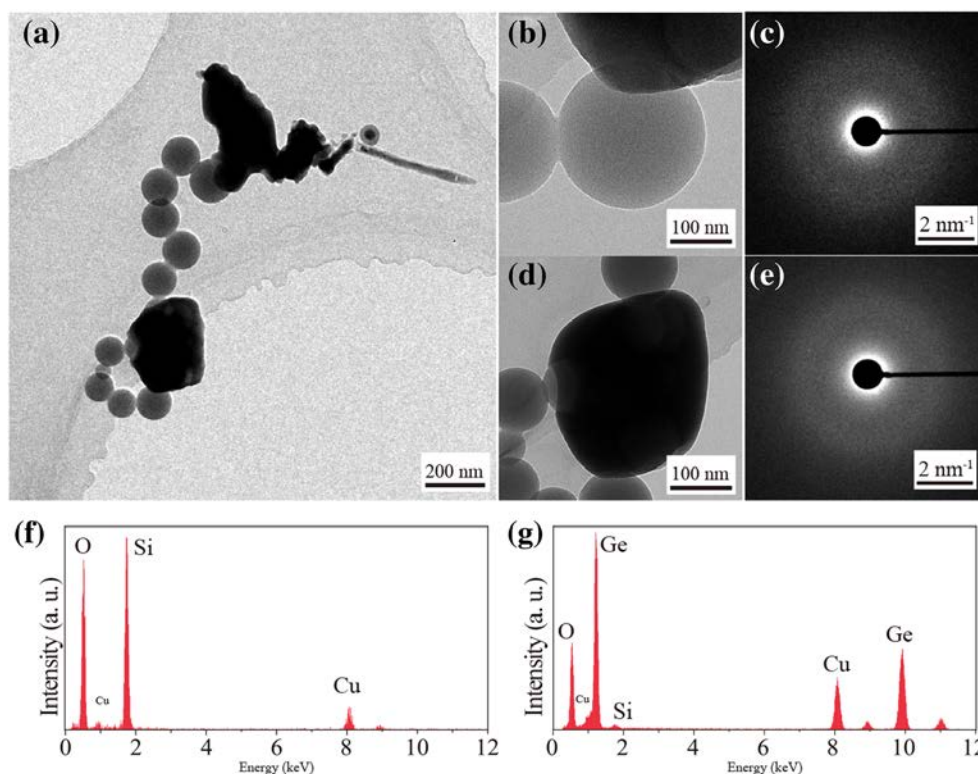


Figure 4-2. (a) 異なるコントラストを持つ二種類の NP の TEM 像、(b) 弱いコントラストを持つ NP の拡大像と (c) SAED パターン、(d) 強いコントラストを持つ NP の拡大像と (e) SAED パターン、(f) (b) に対応する弱いコントラストを持つ粒子の EDX スペクトル。(g) (d) に対応する強いコントラストを持つ粒子の EDX スペクトル。(f) の EDX スペクトルからは Si と O が検出され、(g) の EDX スペクトルからは Ge が強く検出された。Cu のピークはマイクログリッド由来のものである。

多くの NP は、TEM 像(Fig. 4-2(a, b, d))、SAED パターン(Fig. 4-2(c, e))、EDX スペクトル(Fig. 4-2(f, g))から、 SiO_x もしくは GeO_x からなるアモルファス NP であるとわかった。本研究で着目している全生成物中の一次元ナノ構造体の生成割合は雰囲気 Ar ガス圧に強く依存していた。複数枚の SEM 像から見積もった一次元ナノ構造体の生成割合は Ar ガス圧 0.9 MPa で最大(約 30%)であった。Fig. 4-1(b, c) は一次元ナノ構造体の TEM 像である。これらの TEM 像から一次元ナノ構造体は中空の NT(直径 30–80 nm)であり、先端に長球状あるいは球状の NP が付着していることもわかる。2 種類の先端 NP の直径は 70–400 nm であった。TEM 観察中に同じ形状の先端 NP を持つ NT 同士が密集する状態が多く観察される傾向があった。Ar ガス圧 0.9 MPa で得られた生成物において、二種類の先端 NP を持つ NT はほぼ同程度生成していた。

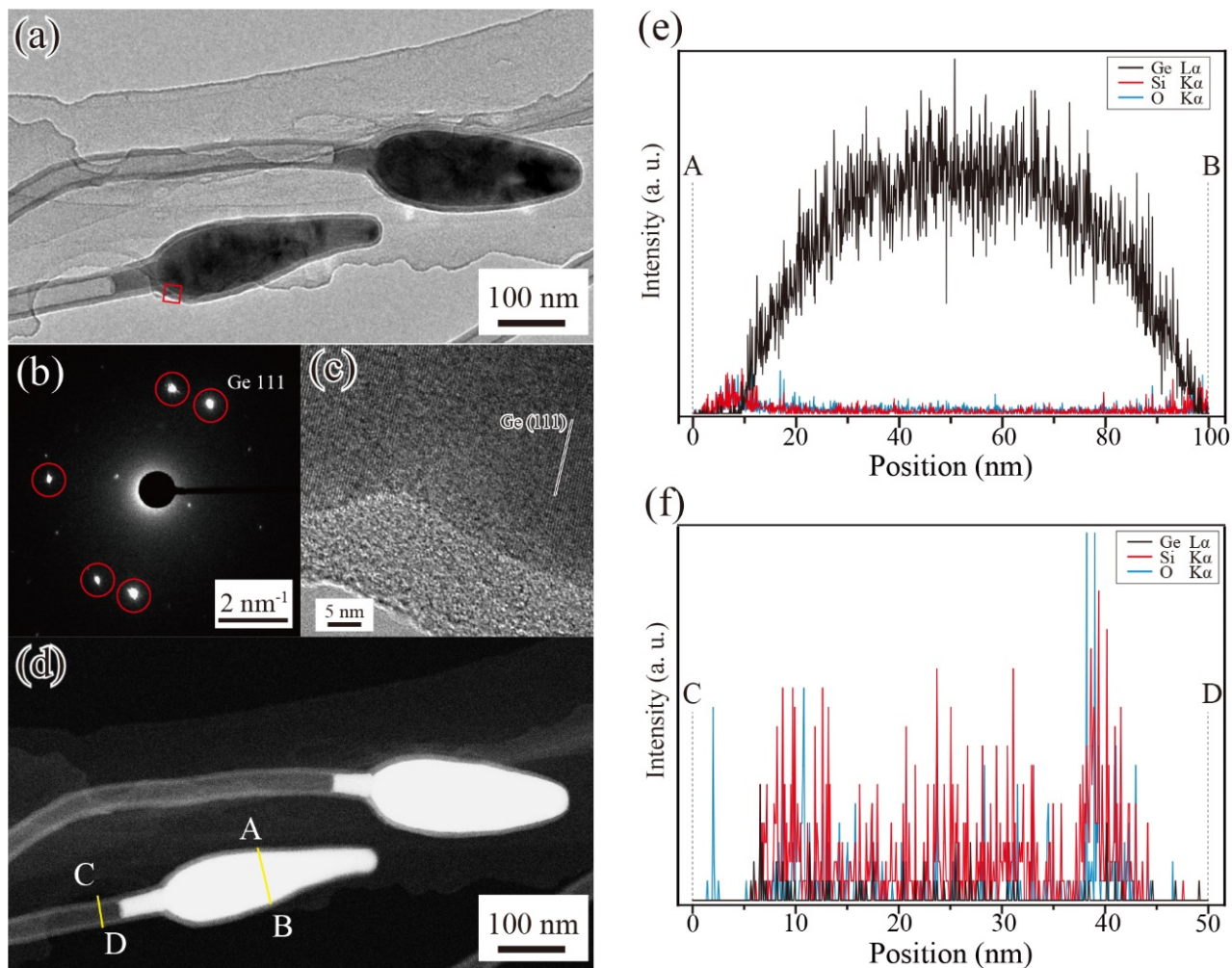


Figure 4-3. (a)先端に長球状 NP が付着する二本の NT の TEM 像、(b) (a)の下部に存在する先端 NP の SAED パターン、(c) (a)の赤枠の部分の高分解能 TEM 像、(d) (a)の視野に対応する HAADF 像、(e) 長球状先端 NP の EDX ラインスキャンプロファイル((d)内の A→B 方向)、(f) NT の EDX ラインスキャンプロファイル((d)内の C→D 方向)

Ar ガス圧 0.9 MPa で得られた NT および先端 NP を、HRTEM 像および HAADF 像を用いて解析した。Fig. 4-3(a)は高倍率の TEM 像であり、先端に長球状 NP が付着する 2 本のアモルファス NT を示す。Fig. 4-3(b) は、Fig. 4-3(a) の下部に存在する NT の先端部付近から得られた SAED パターンである。赤丸で囲った回折点はすべて Ge{111}に対応しており、先端 NP は単結晶では無く複数のグレインから成る多結晶であることがわかる。Fig. 4-3(c) は、Fig. 4-3(a) の赤い四角で囲まれた部分の HRTEM 像であり、ダイヤモンド型構造の結晶性 Ge (111) に対応する格子縞 (0.3266 nm; JCPDS :

004-0545) および Ge NP を覆うアモルファス層の存在を示す。これらは SAED パターン(Fig. 4-3 (b)) の解釈と矛盾しない。Fig. 4-3(d) は、Fig. 4-3(a) に示した NT および長球状先端 NP の HAADF 像である。強いコントラストの先端 Ge NP と、弱いコントラストの NT および NP 被覆層が見られる。HAADF 像におけるコントラストは Z コントラストと呼ばれ、原子番号の影響を強く受ける。強いコントラストが得られている先端 NP は被覆層および NT 部分よりも原子番号の大きい元素で構成されていることがわかる。Fig. 4-3(e, f) は、それぞれ先端 NP および NT における STEM-EDX ラインスキャンプロファイルを示す。先端 NP 部分では Ge L α 線が強く検出され、Si K α および O K α 線は先端 NP の縁部においてわずかに検出された。NT 部分では Si K α および O K α 線が検出され、Ge L α 線はほぼ検出されなかった。先端 NP 部分では電子ビームが先端 NP の中心に近づくほど Ge L α 線の強度が強くなり、NT 部分では NT の中心に近づくほど Si K α および O K α 線の強度が減衰した。このプロファイルの形状は一般的な NP および中空構造の NT から得られるものである。NT の EDX スペクトルから、Si に対する O の原子数比(O/Si)を求めた。NT の 3 カ所の O/Si 比の平均値は約 1.9 であり、SiO₂ の O/Si 比に近い値であった。

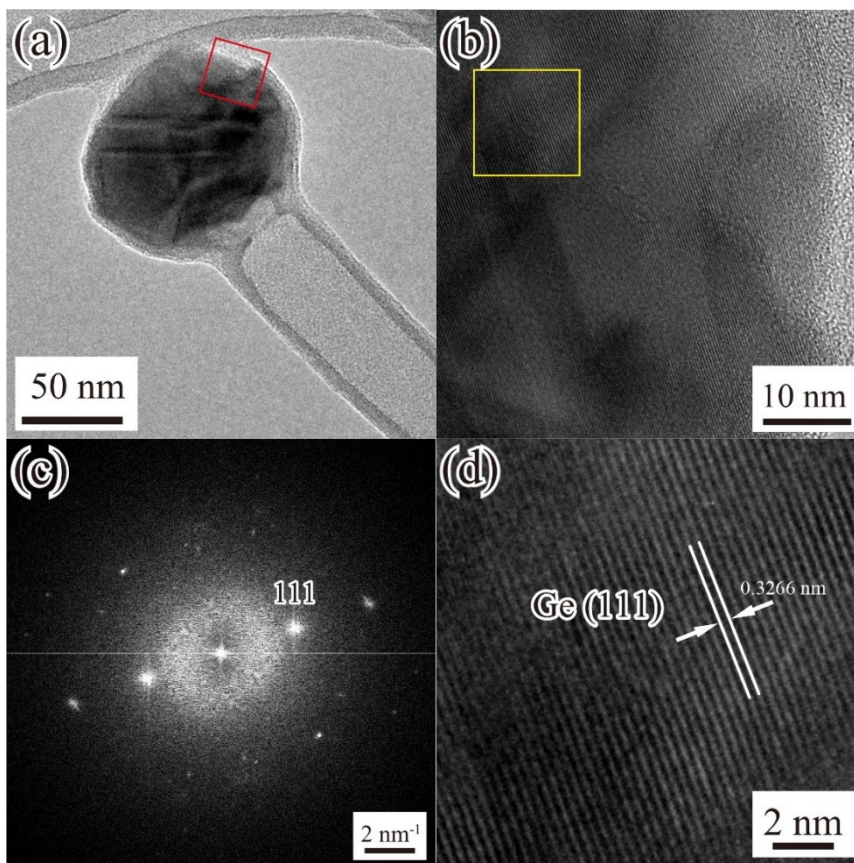


Figure 4-4. (a) 先端に球状 NP が付着する NT の TEM 像、(b) (a)赤枠部分の拡大像、(c) (b)に対応する高速フーリエ変換(FFT)パターン、(d) (b)黄色枠部分の HRTEM 像

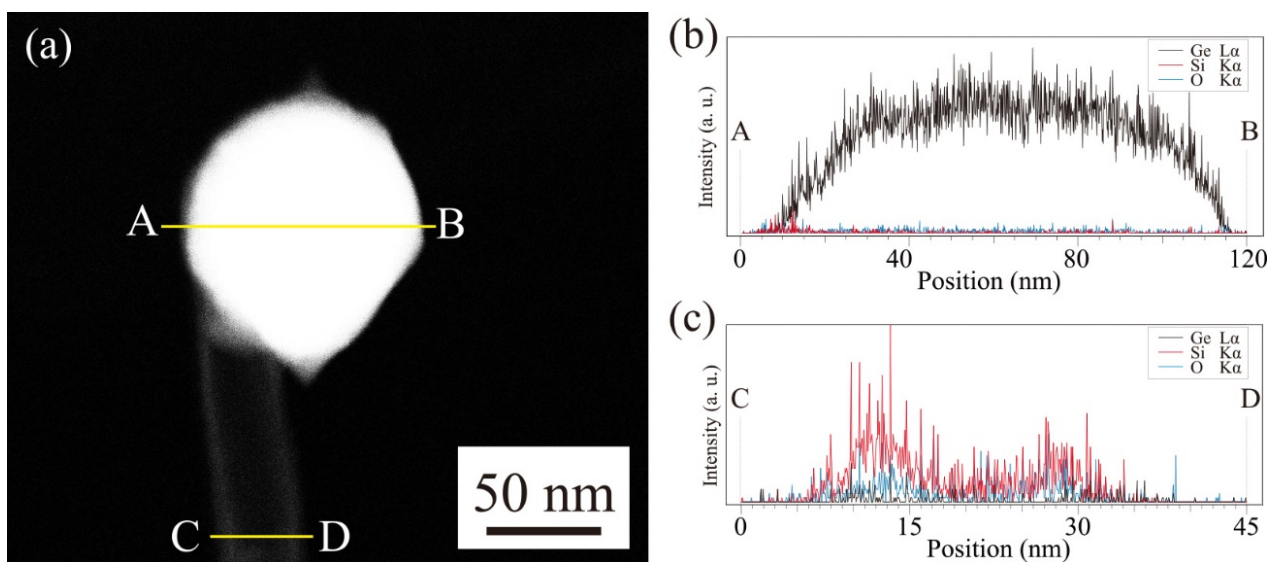


Figure 4-5. (a) 先端に球状 NP が付着する NT の HAADF-STEM 像、(b) 先端粒子部分と(c) NT 部分の EDX ラインスキャンプロファイル

球状の NP が付着する NT についても同様に TEM および STEM による構造解析を行った(Fig. 4-4, 5)。FFT パターンには結晶性 Ge 由来の周期性情報が表れており、HRTEM 像の格子面間隔(0.3266 nm)は結晶性 Ge の(111)に対応する。HAADF-STEM 像では、長球状粒子が付着する NT と同様に強いコントラストの先端 Ge NP ならびに弱いコントラストの NT および NP 被覆層が見られる。EDX ラインスキャンプロファイルにおける先端 NP および NT の Ge L α , Si K α および O K α 線の強度分布は、長球状 NP が付着する NT のものと同様に NP および NT から得られるプロファイル傾向と一致する。これらの知見は、NT がアモルファス SiO $_x$ で構成されており、先端 NP がアモルファス SiO $_x$ 層で覆われた多結晶 Ge であることを示す。

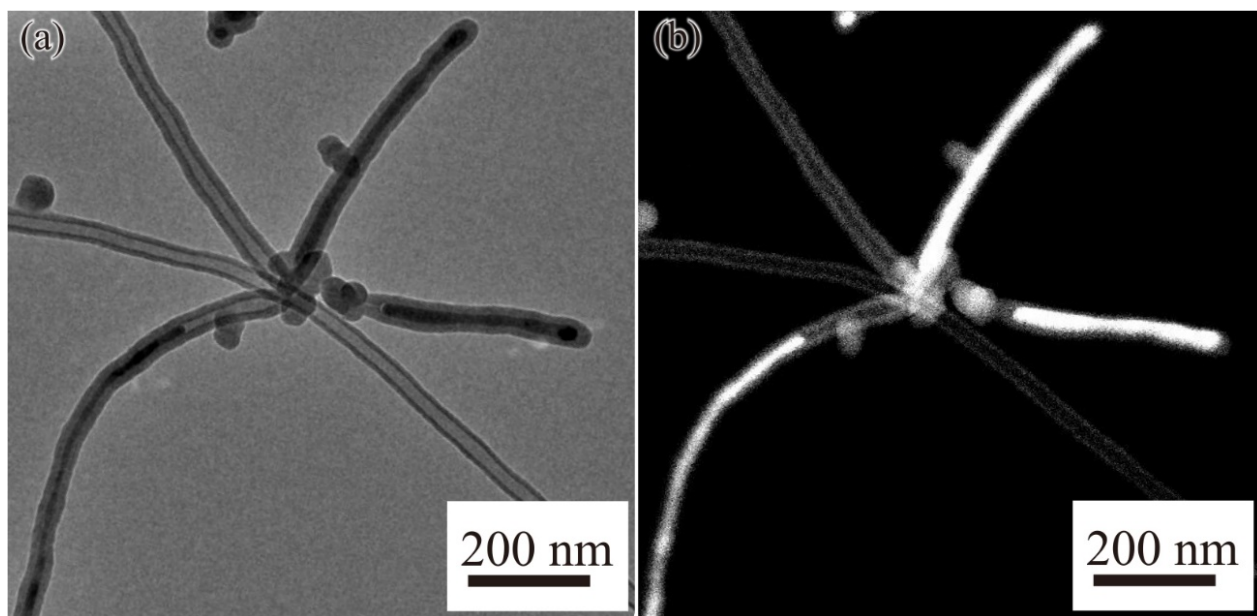


Figure 4-6. SiO $_x$ NT と共に成長したコアシェル NW の(a) TEM 像および(b) HAADF-STEM 像、HAADF 像からはコア部分から強いコントラストが得られているのに対し、シェルおよび NT からは弱いコントラストが得られている。

Fig. 4-6 に示すように、Ge コアと SiO $_x$ シェルを有するコアシェル構造の NW も形成された (Fig. 4-1(b) の上部と左側にも確認できる)。しかしながら、これらのコアシェル構造の NW の割合は全生成物中で 1-2%程度であった。

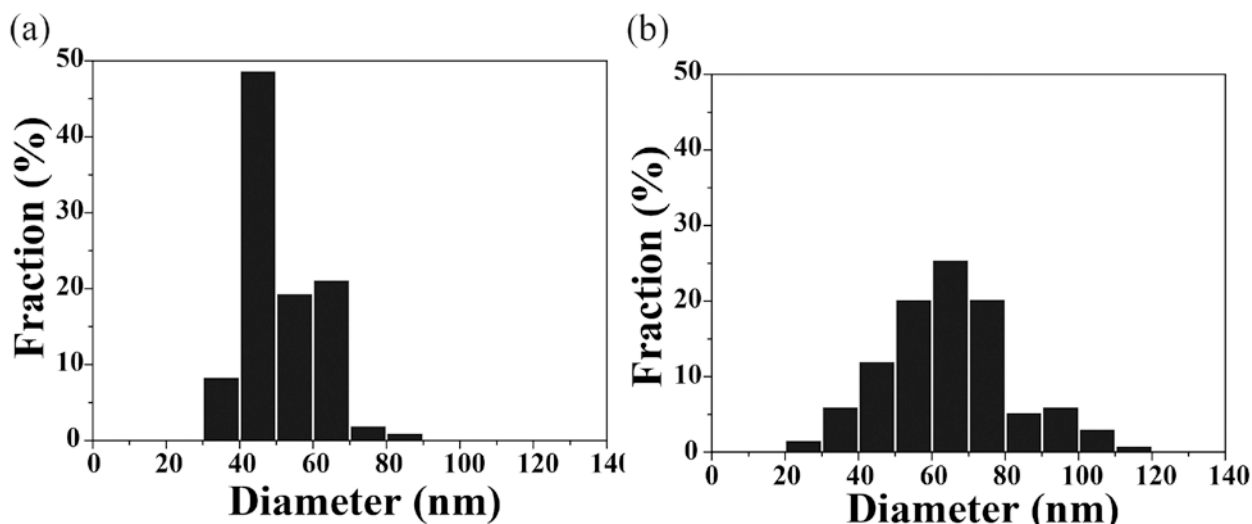


Figure 4-7. (a) 先端に長球状 NP および(b) 先端に球状 NP を持つ SiO_x NT の直径分布

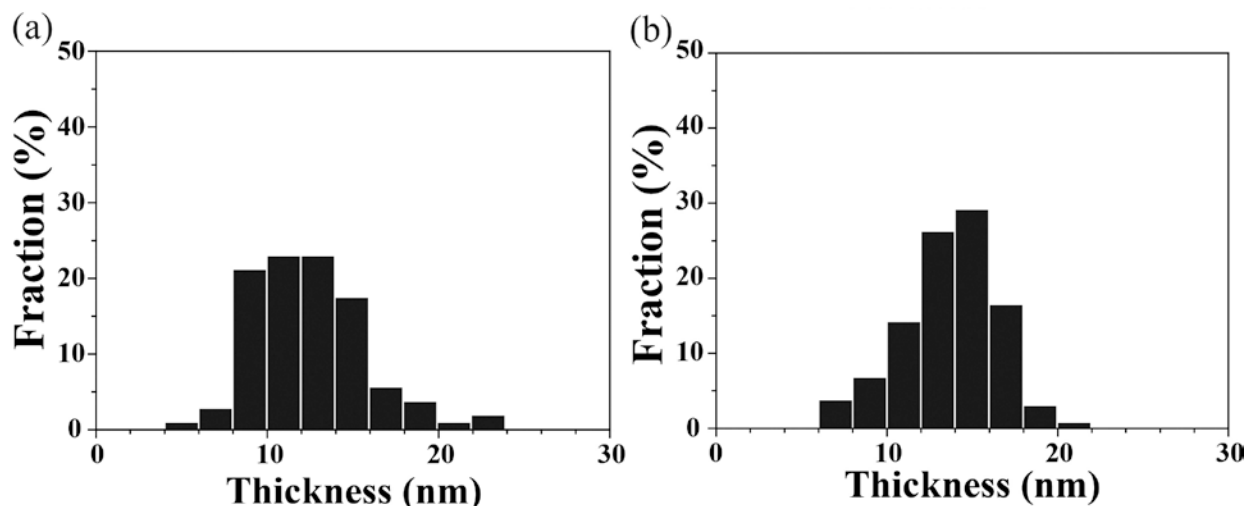


Figure 4-8. (a) 先端に長球状 NP および(b) 先端に球状 NP を持つ SiO_x NT の層厚分布

長球および球状 NP が付着する SiO_x NT のそれぞれ 100 本のサンプルについて、先端 NP から約 20 nm の距離における直径および層厚を測定した(Fig. 4-7, 8)。球状 NP が付着する NT について、直径および層厚の範囲はそれぞれ 20–120 nm および 6–22 nm であった。長球状 NP が付着する NT の直径および層厚は、球状 NP が付着する NT に比べて小さい傾向が見られた。平均直径および層厚は、長球状 NP が付着する NT について、51.6 および 12.6 nm、球状 NP が付着する NT について、64.1 および 13.7 nm であった。

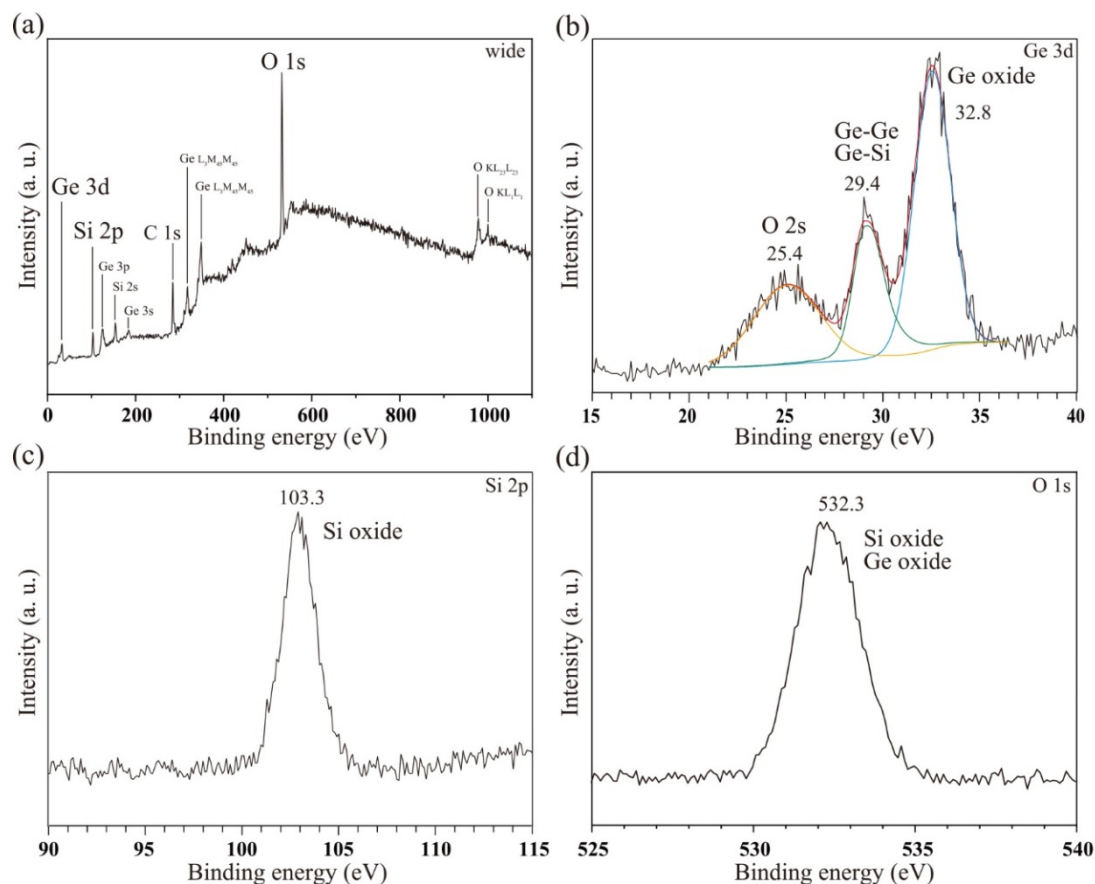


Figure 4-9. Ar ガス圧 0.9 MPa で得られた生成物の XPS スペクトル、(a) ワイドスキャン、(b) Ge 3d、(c) Si 2p および(d) O 1s

Ar ガス圧 0.9 MPa で得られた堆積物の XPS およびラマンスペクトル測定も行った(Fig. 4-9, 10)。XPS のワイドスキャンスペクトル(Fig. 4-9(a))では、Ge 3d, Si 2p, C 1s, O 1s 等に相当するピークが見られる。Fig. 4-9(b) の Ge 3d スペクトルにおける 29.4 eV のピークは金属 Ge と Ge-Si 結合成分(ケミカルシフトがわずかであり、ピークが区別できない)、32.8 eV のピークは Ge 酸化物として帰属される[18]。29.4 eV のピークと重なる O 2s ピークは、SiO_x を含むサンプルにおいて検出されることが報告されている[19]。Fig. 4-9(c)の Si 2p スペクトルにおける主ピークは 103.3 eV であり、これは SiO_x に帰属される[20]。532.3 eV に存在するブロードな(半値幅 2.3 eV)O 1s ピークは(Fig. 4-9(d)、O-Ge 結合(約 531.9 eV)および O-Si 結合(約 532.6 eV)の 2 成分から成ると考えられる[21-22]。これらの結果から生成物中に Ge 金属、Ge および Si 酸化物が存在することが確認された。

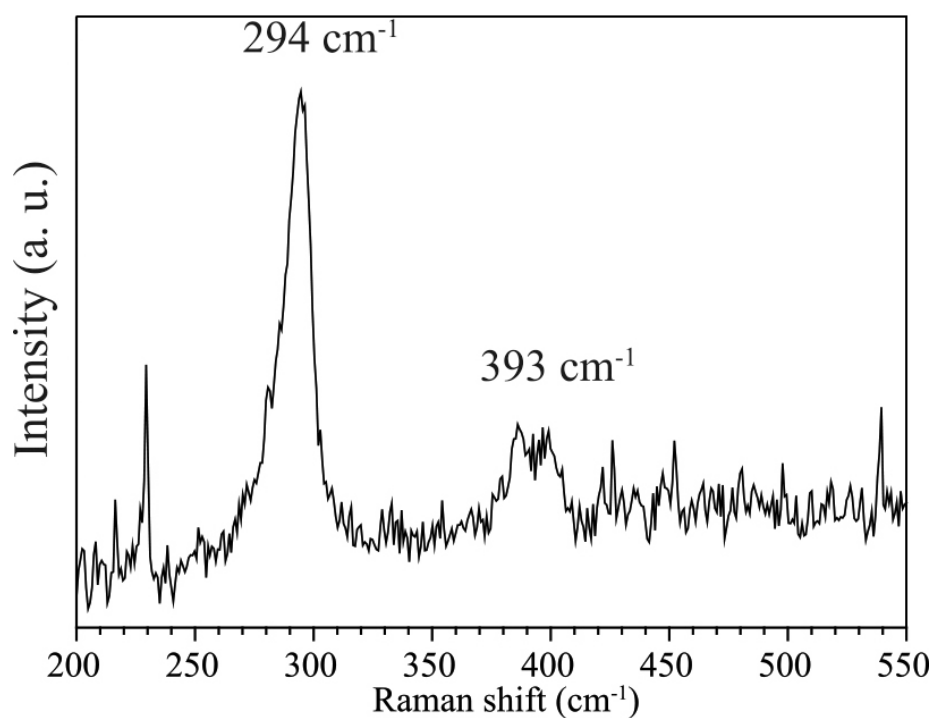


Figure 4-10. Ar ガス圧 0.9 MPa で得られた生成物のラマンスペクトル

結晶性 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ の合金[23] および NW[24]のラマンスペクトルに見られるように、堆積物のラマンスペクトル(Fig. 4-10)には、Ge-Ge モードに起因する 294 cm^{-1} の強いバンドおよび Ge-Si モードに起因する 393 cm^{-1} の弱いバンドが確認できる。本研究で観測された2つのバンドは、おそらく結晶性 Ge NP と先端 NP 中の Ge と SiO_x との界面に起因する。XPS およびラマンスペクトルの解析結果は、SEM および TEM に基づく生成物の解析結果と一致する。

4.3.2 Ar ガス圧が生成物に与える影響

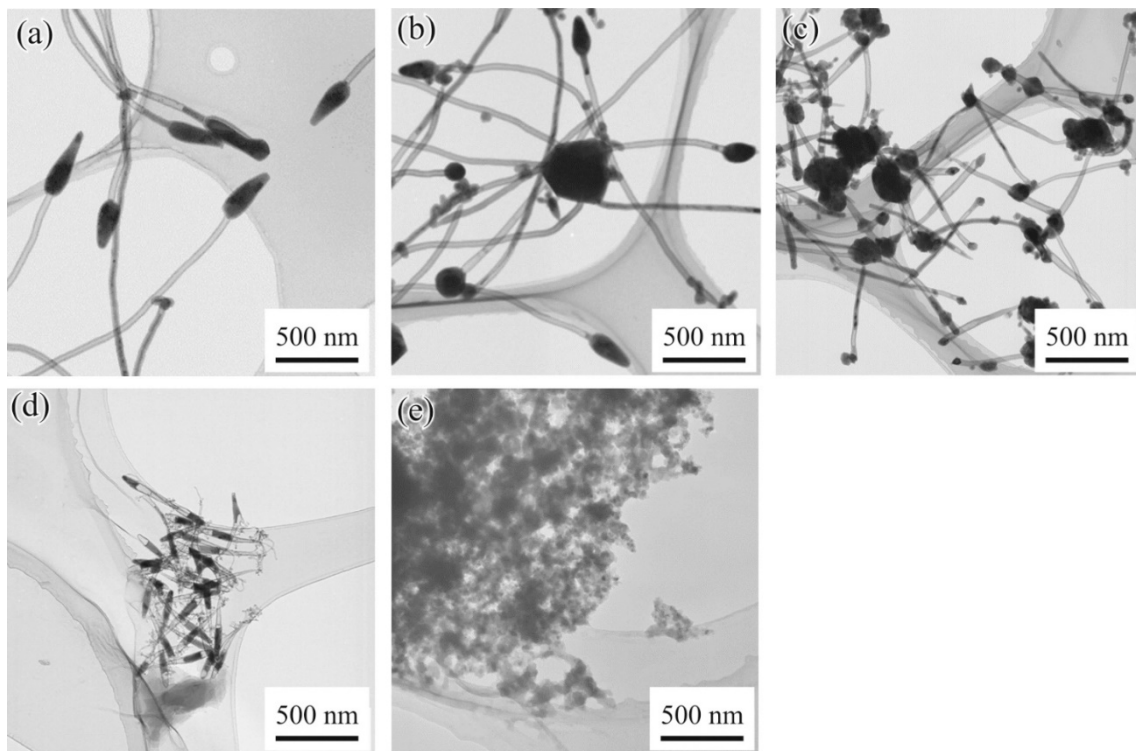


Figure 4-11. Ar ガス圧(a)0.5, (b) 0.1, (c) 0.05, (d) 0.03 および(e) 0.01 MPa で得られた生成物の典型的な TEM 像

雰囲気 Ar ガス圧は SiO_x NT の成長挙動に大きな影響を与える。Fig. 4-11 は、Ar ガス圧 0.5, 0.1, 0.05, 0.03 および 0.01 MPa で得られた生成物の TEM 像である。Fig. 4-11(a-d) に見られるように、Ar ガス圧の低下に伴い、NT は細く短くなり、付着する先端 NP 直径が小さくなる傾向があった。また、NT の生成割合は、0.5 MPa で約 20%、0.1 MPa で約 10%、0.05 MPa で約 3%、0.03 MPa で約 1%に減少した。Fig. 4-11(e) の TEM 像のように、0.01 MPa では微小な NP の凝集体のみが観察され NT は存在しなかった。これらの結果は、NT の成長および太さに対して Ar ガス圧が大きく影響することを示す。

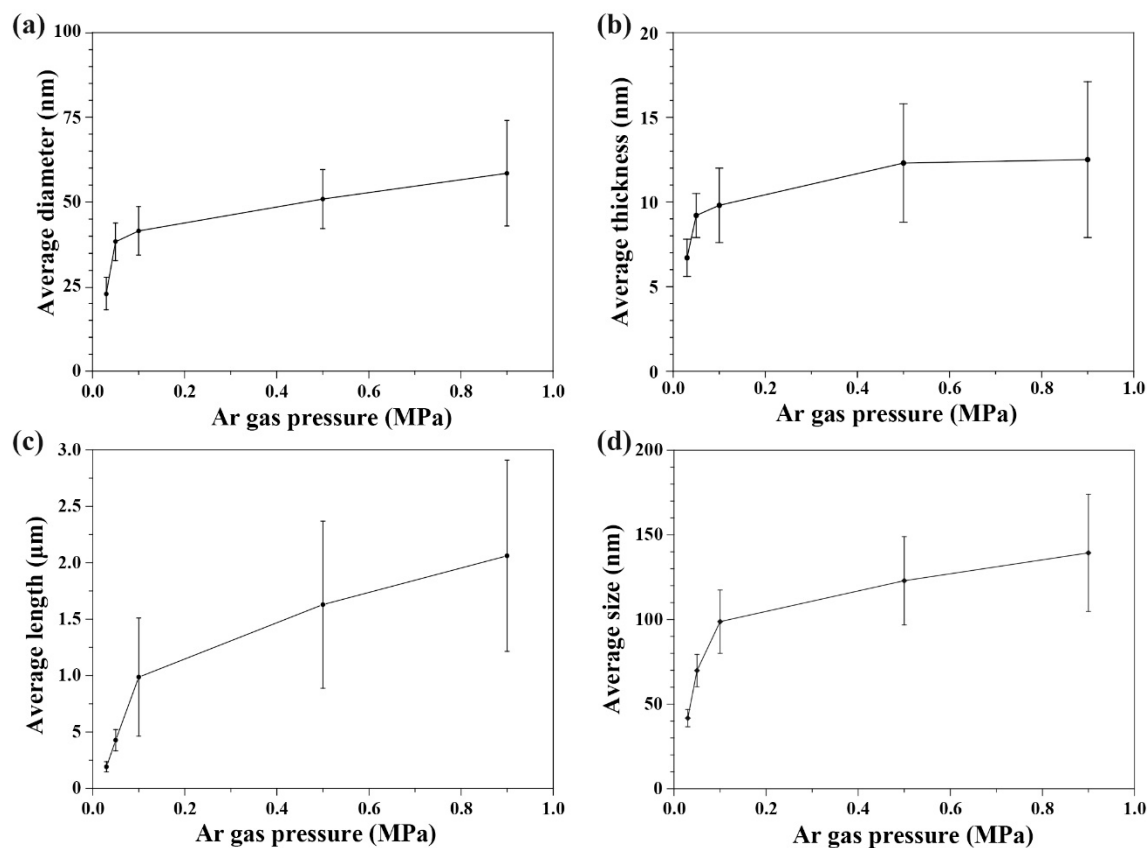


Figure 4-12. SiO_x NT の(a)平均直径、(b)平均層厚、(c)平均長さおよび(d)平均先端 NP 直径のガス圧依存性。標本数は 0.9 MPa の条件が 100 本でその他のガス圧では 30 本。プロット内のエラーバーは標準誤差を示す。先端 NP の NT の成長方向に直交する長さを直径と定義した(長球状 NP においては楕円の短径が直径となる)。

Fig. 4-12 は、Ar ガス圧が 0.03, 0.05, 0.1, 0.5 および 0.9 MPa で得られた SiO_x NT の平均直径、平均層厚、平均長さ、平均先端 NP 直径をプロットしたものである。Ar ガスの圧力を 0.9 から 0.03 MPa まで減少させると、平均直径は 57.9 nm から 22.9 nm に、平均層厚は 13.2 nm から 6.7 nm に、平均長さは 2.1 μm から 0.2 μm に、平均先端 NP 直径は 139.0 nm から 41.7 nm にまで減少した。これら 4 つのプロットは非常によく似た概形であり、SiO_x NT の直径、層厚、長さおよび先端 NP 直径の間に強い相関性があることを示す。

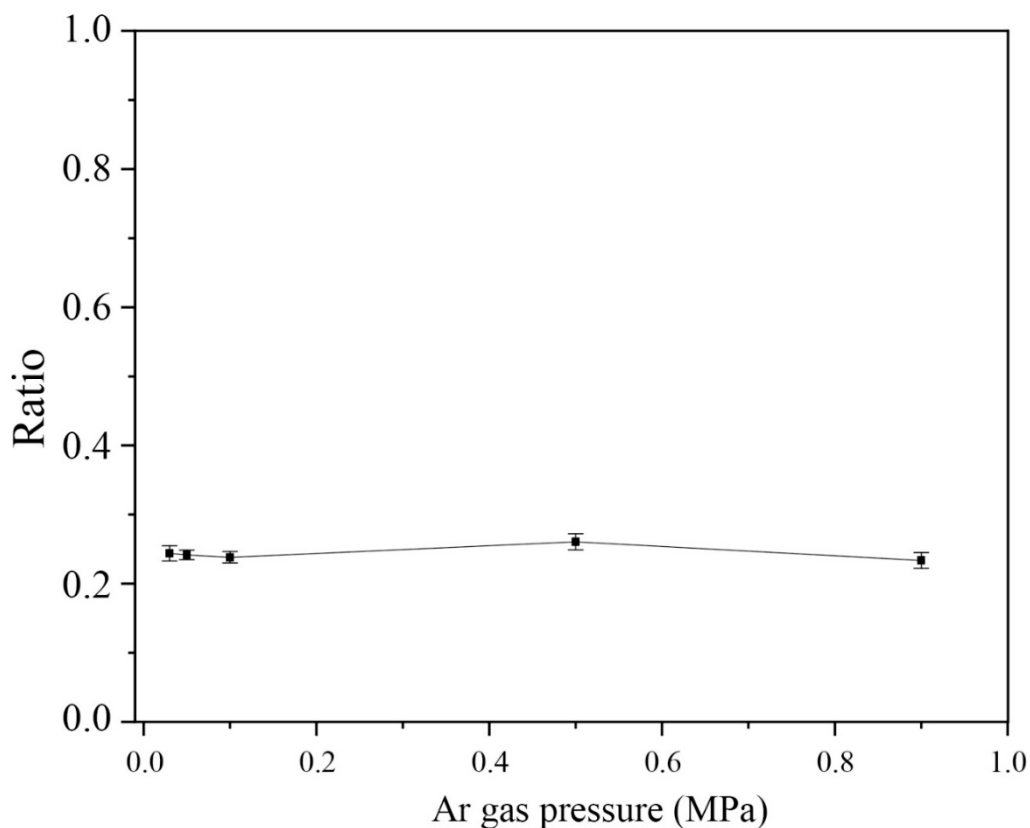


Figure 4-13. 各 Ar ガス圧における SiO_x NT 直径に対する層厚の比率。標本数は Fig. 4-12 と共通。

興味深いことに 0.03–0.9 MPa で得られた生成物の平均直径に対する平均層厚の比率はほぼ一定(約 24%)であった(Fig. 4-13)。4.3.4 で後述するが、この強い相関はおそらく、 SiO_x NT を成長させるシードとしての先端 Ge NP の役割およびシードからの SiO_x の析出量などの要因によるものと考えられる。さらに、低 Ar ガス圧条件下(0.03–0.1 MPa)では Fig. 4-12(a–d)の平均値が大きく変化した。この挙動は高ガス圧条件下における Ge/Si ターゲットからの Ge および Si 種放出量の減少と関連付けられる。例えば、ポリマーフィルムのレーザー照射によるエッチング量は高圧ガス(He および N_2 ガス 15 MPa)雰囲気中で低下することが報告されている[25]。Ge/Si ターゲットにも同様の傾向が見られ、実際に Ar ガス圧の増加に伴い、レーザー照射後のターゲットのクレーター深さも減少した。レーザー光を一回照射した後のターゲット(元の重量は 3 g)の損失重量の測定結果は、0.1, 0.5 および 0.9 MPa に対して約 0.59, 0.56 および 0.52 g であった。

4.3.3 SiO_x ナノチューブの成長機構

SiO_x NT の成長過程について議論する。Ge が SiO_x 層で覆われた先端 NP の存在と、NT 直径、層厚、長さ、先端 NP 直径との強い相関関係は、SiO_x NT 成長が溶融 Ge NP がシードとして働く VLS 機構で起こることが示唆される。Hu ら[8]は、Si 基板上での Ge 触媒作用による中空 SiO_x NT(直径 80–150 nm および層厚 40 nm)および Ge 充填 SiO_x NT の形成を報告した。高温炉内における 4 時間に及ぶ Ge ターゲットのレーザー蒸発と SiO 粉末の熱蒸発を組み合わせた Hu らの成長方法とは異なり、我々は室温下の Ar 雰囲気中で Si を 5 at. % 含む Ge ターゲットに対する 2 秒間の CW レーザー照射で SiO_x NT 成長させた。この成長は過去に報告された Co/Ni 添加グラファイトターゲットへのレーザー蒸発によるカーボンナノホーンおよび CNT 成長と同様に、気相中で起こると考えられる(シャドウグラフおよびエミッションイメージングによる成長挙動の研究) [26–27]。NT 成長における重要な段階は、CW レーザー照射後のターゲットから放出される Ge および Si 原子ならびにクラスター等によって Ge リッチ溶融 NP が形成されることであると考えられる。O 原子源については、ステンレスチャンバー内の残留 O₂ や H₂O (ターゲット表面に吸着したガスも含む)、Ar ガス中の O₂ あるいは Si および Ge 粉末の表面自然酸化層等、いくつかの由来が考えられる[13]。

雰囲気 Ar ガスによるターゲットからの放出種や成長中のクラスター、溶融 Ge NP に対する閉じ込めの度合いは Ar ガス圧に依存し、溶融 Ge NP のサイズにも強く影響する。Fig. 4-12(d)は Ar ガス圧の増加(0.03 MPa から 0.9 MPa まで)に伴い、溶融 Ge NP のサイズが増加したことを示す。Ar ガスによる閉じ込めはクラスターおよび/または NP の衝突加熱を引き起こし、運動エネルギーは効率的に熱エネルギーへ変換される。その結果、成長中のクラスターおよび溶媒 NP の冷却が抑制され、長時間にわたって高温・高密度の反応場を保持することが可能となる[26–27]。低い Ar ガス圧下で急速な温度低下が起こることがグラファイトのレーザー蒸発時の黒体放射温度測定から推測されている[26]。

冷却後の最終生成物として観察される長球および球状の結晶性 Ge NP の形成は、Ge 結晶化時の異なる温度勾配によると推定される。先端に長球状 NP が付着する NT の割合は Ar ガス圧の減少と共に増加するため、先端に長球状 NP が付着する NT は急激な温度低下によって形成されたと考えられ

る。Masuda ら[28]は Ge 微小液滴の固体化挙動を報告している。Pulsated orifice-ejection 法によって放出温度 1220 K でレモン状(本論文における長球状粒子)Ge 結晶が、放出温度 1370 K ではグレープフルーツ状(本論文における球状粒子) Ge 結晶が成長(共に大きさは 200–500 μm)することを見出し、それらの形成機構を異なる結晶化挙動を用いて説明した。低い Ar ガス圧においては、急激な温度降下により Ge 溶融 NP が高温域に滞在可能な時間が短くなるため、低い温度の Pulsated orifice-ejection 法で得られた生成物(レモン状 Ge 結晶)と類似した形状の先端 Ge NP が形成したと考えられる。

また、CNT の成長中の Ni シードで観察されたように、高温での SiO_x NT の成長中に溶融 Ge NP が形状変化する可能性がある[29]。本研究で観察された SiO_x NT 直径と先端 NP 形状(Fig. 4-1b, 1c, 3a, 4a, 11(a-d))の違いから、長球状および球状に近い溶融 Ge NP は SiO_x NT 成長に寄与すると考えられる。また、詳細は不明であるが過去に報告された Si NW の成長触媒として機能した異種金属粒子と同様に、溶融 NP の形状はその表面張力の影響を受けている[30]。NT 成長は、溶融 Ge NP への Si および O 種の供給、NP 内および/あるいは NP 上での供給種の拡散、ならびに SiO_x の過飽和による NP からの SiO_x の析出を通じて起こると考えられる。Ge–O(657.6 kJ/mol)、Ge–Si(297 kJ/mol)および Si–Si(310 kJ/mol)の結合エネルギーと比較して、Si–O の結合エネルギーは十分に大きいことから(799.6 kJ/mol)[31]、溶融 Ge NP の端部から固体の SiO_x が優先的に析出すると考えられる。Ge NP が溶融状態を維持可能な高温が続く限り SiO_x の析出も続く。

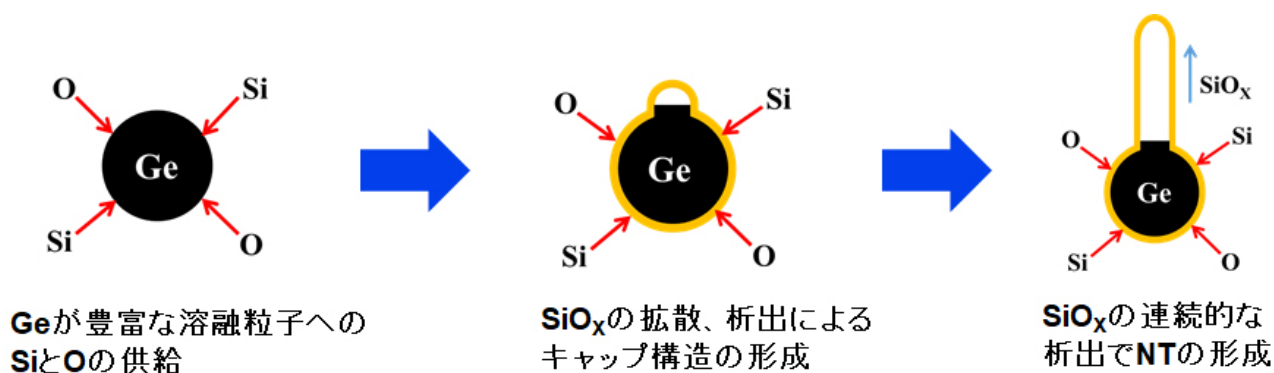


Figure 4-14. SiO_x NT の成長機構

4.3.4 SiO_x ナノチューブ成長機構と SiO_x ナノワイヤ成長機構の比較

中空の SiO_x NT 成長では、熔融 Ge NP 上でのキャップ構造の形成は不可欠であると考えられる。直径と層厚の異なる NT の成長(Fig. 4-7, 8, 12(a, b))は、0.03–0.9 MPa の Ar 雰囲気中で、サイズの異なるキャップ構造が形成されることから起こると考えられる。このキャップ構造はどのようにして形成されるのだろうか。そこで、高圧 CW レーザー蒸発法で合成した SiO_x NT と SiO_x NW における SiO_x 析出プロセスの比較を試みた。なお、先端に Si NP が付着する最長 4 μm のアモルファス SiO_x NW(O/Si 比は 0.8–2.0)は、Ar ガス圧 0.1, 0.5 および 0.9 MPa 雰囲気下で Si および Si 酸化物ターゲットへのレーザー照射により形成されたものである[12–14]。NT および NW 成長に対する Ge および Si 熔融 NP の触媒活性自体は異なると考えられるが、NT または NW 成長をもたらす重要な側面が含まれていると推定している。

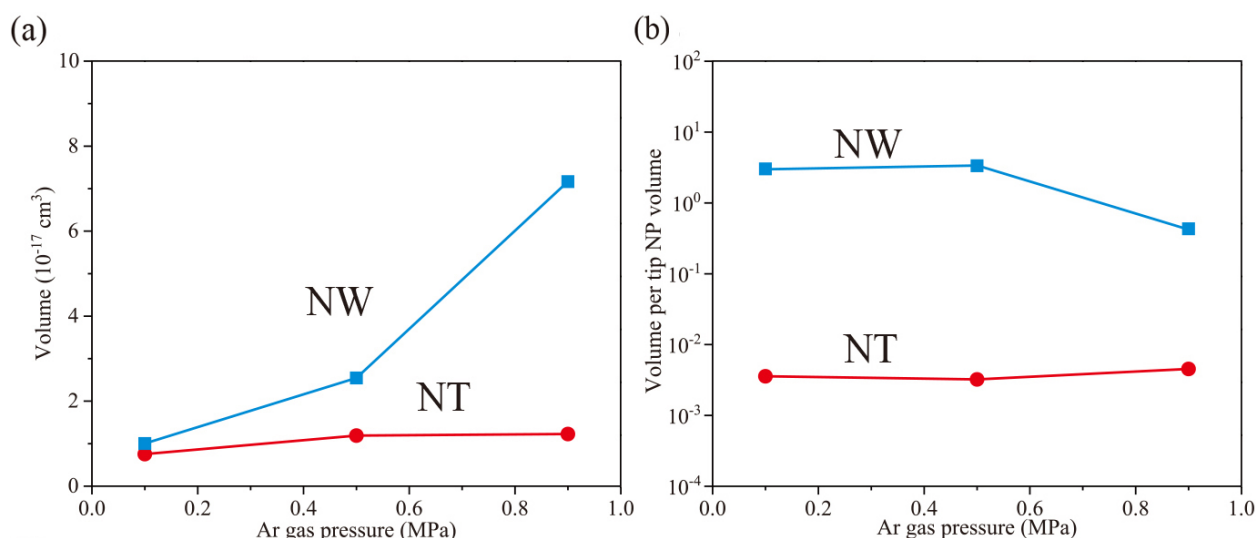


Figure 4-15. (a) Ar ガス圧 0.1, 0.5 および 0.9 MPa における長さ 100 nm 当たりの SiO_x NT および NW 体積の計算値をプロットしたもの、(b) (a)のプロットを先端粒子体積で割ることで規格化したもの。NT の平均直径と層厚は Fig. 4-12(a, b)の値を用いた。NW の平均直径は過去の研究の値を用いた[12]。SiO_x NT および先端 NP の体積を算出するために Ar ガス圧 0.1, 0.5 および 0.9 MPa の時の長球状粒子生成割合を 80, 70, 50 %とした。長球状粒子は扁平率 2/3 の回転楕円体と仮定し、短径は Fig. 4-12(d)の値(98.7, 122.9, 139.0 nm)を用いた。先端 NP 体積当たりの NW 体積の計算には Ar ガス圧 0.1, 0.5 および 0.9 MPa における先端 NP 直径を 18.5, 24.4, 68.2 nm[12]とした。

Fig. 4-15(a)は、NT の平均直径および層厚 (Fig. 4-12(a)および 12(b)) と NW の平均直径から見積もった長さ 100 nm 当たりの NT および NW 体積のプロットである。NW 体積は Ar ガス圧 0.1–0.9 MPa において $1.0 \times 10^{-17} \text{ cm}^3$ から $7.2 \times 10^{-17} \text{ cm}^3$ まで大きく増加しており、高い Ar ガス圧で直径の太い NW が成長することに対応している。これに対して、NT の体積変化は Ar ガス圧 0.1–0.9 MPa の範囲において $0.8 \times 10^{-17} \text{ cm}^3$ から $1.2 \times 10^{-17} \text{ cm}^3$ までのわずかな値であった。Ar ガス圧が増加するにつれて、直径が大きく層厚の厚い NT が成長したが(Fig. 4-12(a))。体積の増加量がわずかである理由は、NT の中空構造に由来する。Ar ガス圧 0.1–0.9 MPa において NT 体積は、NW 体積の 17–75%程度である。

NT および NW 体積に加えて、Fig. 4-15(b)に示すように、先端 NP 体積あたりの NT および NW 体積を見積もった。Ar ガス圧が変化しても、NW と NT の体積の相対量に明確な傾向は存在しない。NW と NT の体積の相対量は、それぞれ 0.43–3.0 と 3.2×10^{-3} – 4.5×10^{-3} である。異なる Ar ガス圧における体積の相対量は、成長温度、溶融 Ge NP への SiO_x の供給速度、拡散速度および Ge NP 内および/または Ge NP 上の SiO_x の過飽和度等の要因が複雑に作用し、影響を受けた可能性がある。

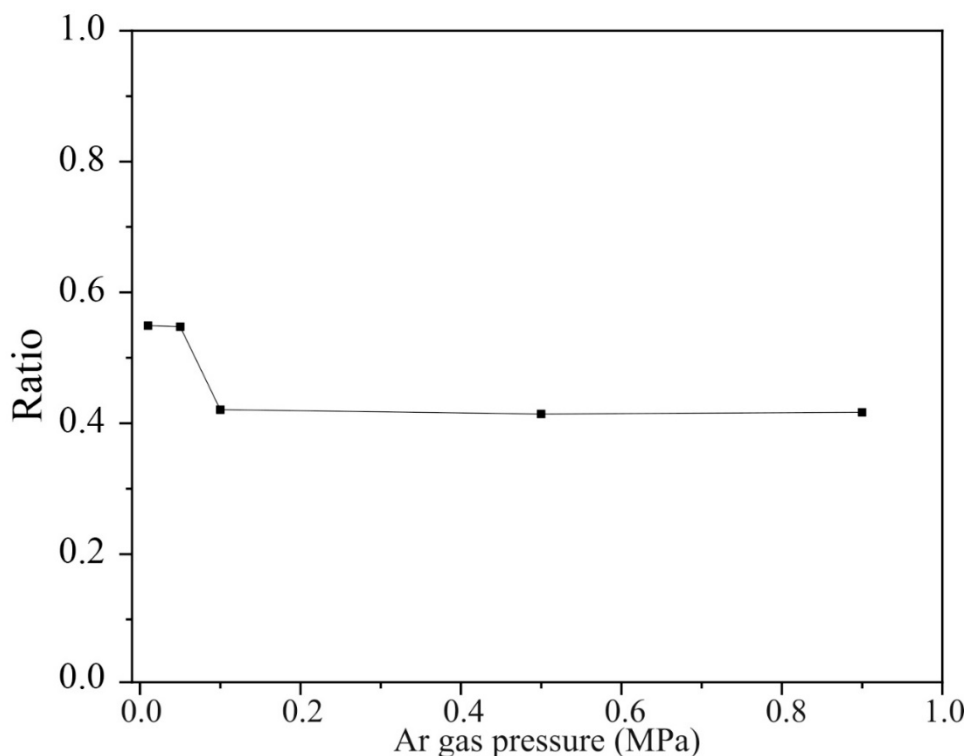


Figure 4-16. 各ガス圧における先端 NP に対する SiO_x NT 直径の比。低ガス圧条件では、 SiO_x の過飽和度が高くなるため相対的に SiO_x NT 直径/NP 直径比が増加する。

Ar ガス圧が低い場合に過飽和度は大きくなる可能性があり、結果として先端 NP に対して比較的直径の大きな NT が形成される(Fig. 4-16)。すなわち SiO_x NW 成長で示唆されるように析出量の大きな NT 成長をもたらす[14]。 SiO_x NT 成長が狭い温度範囲内で起こる場合、 SiO_x の拡散速度はほぼ一定と仮定できる。0.1, 0.5 および 0.9 MPa における NT と NW の相対的な体積は、様々な要因によって決定される。ここでは、NW と NT の体積が大きく異なることに着目する。Fig. 4-15(b) では、NT 体積は NW 体積の 1.2–10% である。従って、 SiO_x 析出量が少ない場合に NT 成長がもたらされると考えられる。溶融 Ge NP への Si および O 種の供給量が少なく、供給種が NP 内および/または NP 上において低密度で拡散することで少ない量の SiO_x 析出が起こる。また、Ge NP と Si NP との間の SiO_x の溶解度の差も、 SiO_x 析出量に関係している可能性がある。 SiO_x NT 成長は、従来とは異なる奇異な組成(Si 含有量：5–10 at. %)の Ge/Si ターゲットを使用した場合にのみで起こり、この条件においては溶融 Ge NP へ供給される Si 種の量は限られている。XPS の Si 2p スペクトル(Fig. 4-9(c))から、生成物中に存在するほぼすべての Si 原子が酸素と結合していることがわかる。ターゲット中の Si およ

び、残留した O_2 から形成される SiO_x の量は少量であるため、 SiO_x NT 成長に適した SiO_x 析出量となっている可能性がある。析出過程が一定時間継続され、最長で $3\ \mu\text{m}$ までの NT が形成される。

TEM 像(Fig. 4-1b, 1c, 3a, 4a, 11(a-d))と、Ge の表面張力の影響を受けた溶融 Ge NP の曲率から判断すると、異なる形状およびサイズの溶融 Ge NP が NT 成長における直径および層厚を決定していると考えられる(従来指摘されている曲率が NT または NW 成長の発生を直接的に支配するとは考えにくい)。残念ながら本研究では NT および NW 成長のその場観察を行うことができず、最終生成物を解析したものであるが、核形成段階での SiO_x 析出量が少ないことがキャップ構造の形成(例えば溶融 Ge NP からの SiO_x シースの分離による形成)に重要な役割を果たしていると結論する。 SiO_x 析出量が少ない条件下で、極細いワイヤー構造を避けてチューブ構造の形成を優先する理由は不明である。しかし、溶融 Ge NP 内およびまたはその上での SiO_x の低い拡散速度ならびに溶融 Ge NP の温度勾配および変形など、いくつかの要因がキャップ構造形成に寄与する可能性がある。キャップ構造の形成が起こると、 SiO_x の析出が続き、液体 Ge NP と Si NW のような固体 SiO_x NT との間の安定した界面エネルギーにより、細長い NT 構造が生じると考えられる[30]。

4.3.5 SiO_x ナノチューブ成長の持続時間

最後に、異なる圧力の Ar 雰囲気中での SiO_x NT 成長時間について議論する。NT の成長時間は長さに強く影響を与える要素である。Kokai ら[26–27] はカーボンナノホーンおよび NT の成長に関して、0.02, 0.05 および 0.1 MPa の Ar 雰囲気中における 20 ms のレーザー照射での成長中のクラスターおよび/または凝縮中の NP からの黒体放射を観測した。レーザープルームの前方に存在する成長中のクラスターおよび/または凝縮中の NP の温度を、レーザー光照射開始後の様々な時点での黒体放射を仮定することで推定した。その結果、Ar ガス圧 0.02, 0.05 および 0.1 MPa の温度低下率はそれぞれ 317, 235 および 199 K/s と推定された。0.1 MPa でのカーボンナノホーンおよび 0.05 MPa での NT の効率的な成長が起こる温度範囲を 2200–1400 および 1400–800°C と仮定することによって、ナノホーンおよび NT の成長に持続時間はそれぞれ 4.0 および 2.7 ms であると推定した。放出された Ge および Si 種の初期温度と SiO_x NT 成長に寄与する温度範囲は不明であるが、バルク Ge の融点 938.25°C と、過去の報告で SiO_x NT 成長に使用された加熱温度(950°C[7], 1350°C[9], 1400°C[5–6])に基づき、1500–500°C の成長温度範囲であると仮定する。温度低下速度を 235 および 199 K/s とすると、SiO_x NT が成長可能な時間は、0.05 および 0.1 MPa でそれぞれ 4.3 および 5.0 ms であると推定できる。0.9 MPa の圧力下では、温度低下は非常に小さいと予想される。仮に、降温速度を 50 K/s とすると NT 成長に利用可能な時間は 20.0 ms となる。過去に、非常に長尺な SiO_x NT を形成する手法として、Si と酸化インジウムの粉末を約 1400°C で 40 分間加熱する方法[6]や Ar/H₂ ガス中において Fe/Co/Ni 合金 NP と Si 粉末を 1350°C で 2 時間加熱する方法[9]が報告されている。それぞれ長さ 0.9–1.0 mm および 100 μm 以上の NT が形成されており、それらの成長時間(40 分および 2 時間)に比べて、本研究で見積もった成長時間は非常に短い(4.3–20.0 ms)。本研究では高々約 3 μm の NT 形成が起こるのみである。Si の酸化による SiO_x NT の成長過程も無視できる。

4.4 結論

Ar ガス圧を 0.01–0.9 MPa で変化させ、Ge/Si ターゲット(Si 含有率 : 5 at. %)のレーザー蒸発を行った。0.9 MPa で、多くの NP と共に一次元ナノ構造体が最大割合で生成した(全生成物中の 30%)。一次元ナノ構造体はアモルファス SiO_x NT と同定され、それらの先端には長球もしくは球状の結晶性 Ge NP が付着していた。長球状 NP が付着する NT の平均直径は 51.6 nm、平均層厚は 12.6 nm であり、球状 NP が付着する NT の平均直径は 64.1 nm、平均層厚は 13.7 nm であった。Ar ガス圧を 0.9 MPa から 0.03 MPa まで減少させると、NT の平均直径、層厚および長さは減少し、先端 NP 直径も減少した。NT の直径、層厚および長さとは先端 NP 直径との間には強い相関が存在し、高温での熔融 Ge NP が触媒の役割を果たす VLS 成長機構によって SiO_x の析出が起きると示唆された。シード Ge NP からの SiO_x 析出量を見積もり Ar ガス圧 0.1, 0.5 および 0.9 MPa で Si のレーザー蒸発によって成長させた SiO_x NW 中の SiO_x 析出量と比較した。NP 体積を一定としたときの、NW に対する NT 体積は非常に少なく 1.2–10% であった。 SiO_x 析出量が少ないことが、熔融 Ge NP からの NT 成長において重要な役割を果たすと結論した。析出量の少ない条件下でサイズや曲率の異なる過飽和状態の Ge リッチ熔融 NP から SiO_x 鞘(シース)が析出する方法など、NT の成長過程を理解するためにはさらなる研究が必要である。本研究で得られた、Si、O および Ge から成るナノ構造である NT や NP は、リチウムイオン二次電池の負極材として期待される[13–14]。さらに、得られた生成機構に関する知見を半導体プロセスに展開することで、これらのナノ構造体を三次元半導体構造のビルディングブロックとして応用することも期待できる。

4.5 参考文献

1. H. Nakamura, Y. Matsui, Silica gel nanotubes obtained by the sol-gel method. *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 117, 2651–2652 (1995)
2. X. Yang, H. Tang, K. Cao, H. Song, W. Sheng, Q. Wu, Templated-assisted one-dimensional silica nanotubes: synthesis and applications. *J. Mater. Chem.* **21**, 21, 6122–6135 (2011)
3. W. Zhang, C. Hong, C. Pan, Fabrication and characterization of silica nanotubes with controlled dimensions. *J. Mater. Chem. A* **2**, 7819–7828 (2014)
4. G. Farid, M. Kruk, Silica nanotubes with widely adjustable inner diameter and ordered silicas with ultralarge cylindrical mesopores templated by swollen micelles of mixed pluronic triblock copolymers. *Chem. Mater.* **29**, 4675–4681 (2017)
5. Z.L. Wang, R.P. Gao, J.L. Gole, J.D. Stout, Silica nanotubes and nanofiber arrays. *Adv. Mater.* **12**, 1938–1940 (2000)
6. Y. Li, Y. Bando, D. Golberg, Indium-assisted growth of aligned ultra-long silica nanotubes. *Adv. Mater.* **16**, 37–40 (2004)
7. C. Liang, Y. Shimizu, T. Sasaki, H. Umehara, N. Koshizaki, One-step growth of silica nanotubes and simultaneous filling with indium sulfide nanorods. *J. Mater. Chem.* **14**, 248–252 (2004)
8. J. Hu, Y. Jiang, X. Meng, C. Lee, S. Lee, Temperature-dependent growth of germanium oxide and silicon oxide based nanostructures, and silicon oxide microtubes. *Small* **4**, 429–438 (2005)
9. Z. Jiang, T. Xie, X.Y. Yuan, B.Y. Geng, G.S. Wu, G.Z. Wang, G.W. Meng, L.D. Zhang, Catalytic synthesis and photoluminescence of silicon oxide nanowires and nanotubes. *Appl. Phys. A* **81**, 477–479 (2005)
10. R. Esterina, X.M. Liu, C.A. Ross, A.O. Adeyeye, W.K. Choi, Synthesis of silicon oxide nanowires and nanotubes with cobalt-palladium or palladium catalysts. *J. Appl. Phys.* **112**, 24312 (2012)
11. H. Tuan, A. Ghezelbash, B.A. Korgel, Silicon nanowires and silica nanotubes seeded by copper nanoparticles in an organic solvent. *Chem. Mater.* **20**, 2306–2313 (2008)
12. F. Kokai, S. Inoue, H. Hidaka, K. Uchiyama, Y. Takahashi, A. Koshio, Catalyst-free growth of amorphous silicon nanowires by laser ablation. *Appl. Phys. A* **112**, 1–7 (2013)
13. K. Kobayashi, F. Kokai, N. Sakurai, H. Yasuda, Silicon-catalyzed growth of amorphous SiO_x nanowires by laser vaporization of Si and Si/SiO₂. *J. Phys. Chem. C* **117**, 25169–25174 (2013)
14. F. Kokai, N. Sawada, K. Hatano, A. Koshio, Silicon-catalyzed growth of amorphous SiO_x nanowires by continuous-wave laser ablation of SiO in high-pressure gas. *Appl. Phys. A* **124**, 40 (2018)
15. K. Hatano, Y. Asano, Y. Kameda, A. Koshio, F. Kokai, Formation of germanium-carbon core-shell nanowires by laser vaporization in high-pressure Ar gas without the addition of other metal catalysts. *Mater. Sci. Appl.* **8**, 838–847 (2017)
16. T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley, Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. *Chem. Phys. Lett.* **243**, 49–54 (1995)
17. A.M. Morales, C.M. Lieber, A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires. *Science* **279**, 208–211 (1998)

18. D. Briggs and M.P. Seah, *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, John Wiley & Sons, p. 499 (1988)
19. A. Terrasi, S. Scalese, R. Adorno, E. Ferlito, M. Spadafora, E. Rimini, Rapid thermal oxidation of epitaxial SiGe thin films. *Mater. Sci. Eng. B* **89**, 89, 269–273 (2002)
20. D. Briggs and M.P. Seah, *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, John Wiley & Sons, p. 488 (1988)
21. J. Chastain and R.C. King Jr, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, ULVAC-PHI Inc. Japan, (1992)
22. C.D. Wagner, D.A. Zatko, R.H. Raymond, Use of the oxygen KLL Auger lines in identification of surface chemical states by electron spectroscopy for chemical analysis. *Anal. Chem.* **52**, 1445–1451 (1980)
23. M.L. Alonso, K. Winer, Raman spectra of c-Si_{1-x}Ge_x alloys. *Phys. Rev. B* **39**, 10056–10062 (1989)
24. Q. Lu, K.W. Adu, H.R. Gutierrez, G. Chen, K.K. Lew, P. Nimmatoori, E.C. Dickey, J.M. Redwing, P.C. Eklund, Raman scattering from Si_{1-x}G_x Alloy Nanowires. *J. Phys. Chem.* **112**, 3209–3215 (2008)
25. G. Koren, U.P. Oppenheim, Laser ablation of polymers in pressurized gas ambients. *Appl. Phys. B* **42**, 41–43 (1987)
26. F. Kokai, K. Takahashi, D. Kasuya, M. Yudasaka, S. Iijima, Growth of single-walled carbon nanotubes dependent on laser power density and ambient gas pressure during room-temperature CO₂ laser vaporization. *Appl. Phys. A* **73**, 401–407 (2001)
27. F. Kokai, K. Takahashi, D. Kasuya, M. Yudasaka, S. Iijima, Growth dynamics of single-walled carbon nanotubes and nanohorn aggregates by CO₂ laser vaporization at room temperature. *Appl. Surf. Sci.* **197–198**, 650–655 (2002)
28. S. Masuda, K. Takagi, W. Dong, K. Yamanaka, A. Kawasaki, Solidification behavior of falling germanium droplets produced by pulsed orifice ejection method. *J. Crystal Growth* **310**, 2915–2922 (2008)
29. S. Hofmann, R. Sharma, C. Ducati, G. Du, C. Mattevi, C. Cepek, M. Cantoro, S. Pisana, A. Parvez, F. Cervantes-Sodi, A.C. Ferrari, R. Dunin-Borkowski, S. Lizzit, L. Petaccia, A. Goldoni, J. Robertson, In situ observations of catalyst dynamics during surface-bound carbon nanotube nucleation. *Nano. Lett.* **7**, 602–608 (2007)
30. V. Schmidt, J.V. Wittemann, S. Senz, U. Gösele, Silicon nanowires: a review on aspects of their growth and their electrical properties. *Adv. Mater.* **21**, 2681–2702 (2009)
31. D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 88th ed., CRC Press: Boca Raton, pp 9-56–9-60 (2008)

謝辞

本研究を進めるにあたり、始終多大なるご指導、適切な助言を賜った三重大学大学院工学研究科分子素材工学専攻 レーザー光化学研究室の小海 文夫 教授、小塩 明 助教に心より厚くお礼申し上げます。特に小海教授には研究のイロハから、論文執筆時の文章指導まで非常に多くのご指導をいただき、私の人生において非常に有意義な経験を積ませていただきました。本研究室の技術職員である平山かほる氏に日頃からお世話になりました、ありがとうございます。

学位論文作成にあたり、工学研究科分子素材工学専攻の久保 雅敬 教授、八尾 浩史 教授には査読ならびにご指導をいただきました、深く感謝いたします。

工学研究科機械工学専攻の高橋 裕 教授、先端科学研究支援センター電子顕微鏡部門の小川 覚氏には、透過型電子顕微鏡の操作および像解釈に関して多くのご指導をいただきました。大阪大学超高压電子顕微鏡センターの保田 英洋 センター長には電子顕微鏡利用に関して便宜を図っていただいたこと心よりお礼申し上げます。同センターの小林 慶太 助教、坂田 孝夫 特任研究員には実際に電子顕微鏡観察に当たり様々なご指導を賜りました、ありがとうございます。皆さまより授かった電子顕微鏡技術のおかげさまで博士課程学生が就職難に悩まされる中、現在の職に就くことができました。感謝の言葉もございません。

さらに、東芝メモリ(株)メモリ技術研究所の竹野 史郎 殿、伊藤 文則 グループ長殿、金野 晃之 殿には博士論文執筆へのご理解をいただきました。この場を借りてお礼申し上げます。

レーザー光化学研究室の皆さまと過ごした時間、研究内容について語り合った経験は私にとってかけがえのないものであり、皆さまのおかげで非常に有意義な 6 年間で過ごすことができました。特に、関連論文の共著者でもある亀田さん、浅野さん、平岩君、吉田君には実験およびデータ取得、実験結果に関する議論において非常に多くのご助力をいただきました。皆さまのおかげで論文が無事に受理されました。ありがとうございます。

最後に、この論文を執筆する上でご助言いただいた多くの方々、私の研究生生活を支えてくださった皆さまの益々のご発展とご活躍を祈り謝辞とさせていただきます。

令和元年 9月 吉日

秦野 和也