

多層カーボンナノチューブの
各種ガス雰囲気中での電界放出における素過程

平成 18 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

脇 俊 作

多層カーボンナノチューブの
各種ガス雰囲気中での電界放出における素過程



平成 18 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

電子材料工学研究室

脇 俊作

目次

第一章 序論	1
第二章 理論	4
2-1 電界放出顕微鏡法	4
2-2 吸着と脱離	12
2-3 カーボンナノチューブ	17
第三章 実験装置の構造および実験手順	21
3-1 カーボンナノチューブ陰極の作製	21
3-2 実験装置	23
3-3 実験手順	26
第四章 単一窒素分子の挙動観察とレーザ刺激脱離	27
4-1 実験手順	27
4-2 実験結果および考察	30
4-3 まとめ	39
第五章 酸素雰囲気中での多層カーボンナノチューブ燃焼の動的観察	40
5-1 実験手順	40
5-2 実験結果および考察	42
5-3 まとめ	47
第六章 結論	48
参考文献	49
謝辞	50

第一章 序論

電界放出陰極は、動作中に強電界 ($3\sim 7\times 10^7$ V/cm) の力による引っ張りや、放出電子により生成された残留ガスイオンの衝撃を受けており、また放出電流密度の増加に伴い発熱する。それによる陰極の先端表面の形状変化や破壊を回避するため、陰極材料には高い機械・物理的強度と融点が必要とされる。また、放出電流密度は、電子放出サイトの仕事関数や局所的な電子状態密度のわずかな変化にも敏感であり、その変化は動作雰囲気中のガス分子の吸着・表面拡散・脱離により生じる。安定な放出電流密度を得るためには化学的に不活性であることが望ましい。これらの条件を満たす陰極材料としてカーボンナノチューブ (CNT) が近年注目されている。

CNT は高融点のグラフェンシートが円筒状に丸まった構造を持ち、元々先端が尖鋭で、機械・物理的強度が高く、そして化学的に安定であるといった、電界放出陰極に必要とされる物性を有している。そのため CNT を電界放出陰極としてデバイスに応用する研究や、CNT の電界放出メカニズムを解明するための研究が盛んに行われている。デバイスへの応用研究には、電界放出ディスプレイ [2]、蛍光管 [3]、X 線源 [4, 5] などがあり、そのすべては CNT の配向膜や束を陰極として用いるものである。しかし、電界放出は個々の CNT から生じているため、単一 CNT の電界放出メカニズムを理解する必要がある。

本研究室ではこれまで、電界放出顕微鏡法 (FEM) を用いて単一 CNT の電界放出における素過程を研究してきた。2000 年に本学の村田が、多層 CNT の束を陰極として用い、これを 10^{-10} Torr 台の超高真空中で約 1300 K、1 分間の通電加熱を行った後に FEM 像を観察すると、6 個の五角形リングパターンが得られることを発見した [6, 7]。CNT 先端は 6 個の五員環が入ることで閉じた cap 構造を形成し、多層 CNT では五員環部分が多面体の頂点のように鋭く尖っている。このことから五員環部分では電界集中が起こりやすいと思われる。さらに五員環のような幾何学的欠陥が六員環のネットワーク構造に導入されることにより、フェルミレベル近傍に高い状態密度をもつ局所的な表面状態ができることが理論的に示されている [8]。これらのことから村田の得たパターンは、1 本の多層 CNT 先端に導入された 6 個の五員環からの電子放出によるものであると考えられる。また 2001 年に大下倉は、単一五員環上での単一ガス分子の吸着・脱離が FEM により観察できること、それに伴い放出電流が再現性良く、ステップ状に増加・減少すること、言い換えると ON・OFF に対応したスイッチング動作を示す (図 1-1) ことを見出した [9]。この単一ガス分子の吸着・脱離に伴うスイッチング動作は単一分子デバイスへの応用を期待させているが、この例での脱離は人為的に行われたものでなく、電子放出に伴う熱エネルギーに起因する確率事象であ

る。スイッチング動作を単一分子デバイスへ応用する上で、ガス分子の脱離を制御する方法が必要であると考えられる。さらに、大下倉は各種ガス分子が電子放出中の多層 CNT に及ぼす影響を調べた。そして、水素、窒素分子は CNT 表面との反応性が低く不活性であるのに対して、一酸化炭素、酸素分子は反応性が高く活性であることを示した[9]。特に酸素分子の CNT 表面との反応性は高く、 1×10^{-8} Torr の酸素雰囲気中では曝露時間約 10 分で五員環に損傷が見られた。この損傷は五員環を構成する炭素原子が酸素と反応、すなわち燃焼(酸化)したためと考えられる。

以上の結果から、ガス分子の吸着・脱離が CNT の電界放出特性に大きく影響することは明らかである。本研究は CNT 電界放出陰極のデバイス応用に向けて、FEMにより多層 CNTの各種ガス雰囲気中での電界放出における素過程を詳細に調べることを目的としている。四章では、放出電流のスイッチング動作を制御することで、単一分子デバイス応用への可能性を示すため、パルスレーザ照射により五員環上に吸着したガス分子を応答性良く脱離することを試みた。また、吸着を促す目的で窒素ガスを導入した実験においては、単一窒素分子の吸着・脱離だけではなく、より詳細な挙動も観察できることを示す。五章では、酸素雰囲気中で多層 CNT 先端が最外層から順次燃焼していく様子を数時間観察し、先端でのグラフェンシート 1 層の燃焼レートを見積もった。さらに外層チューブの燃焼により露出した、内層チューブ先端の五員環配置に注目して FEM 像を観察した。

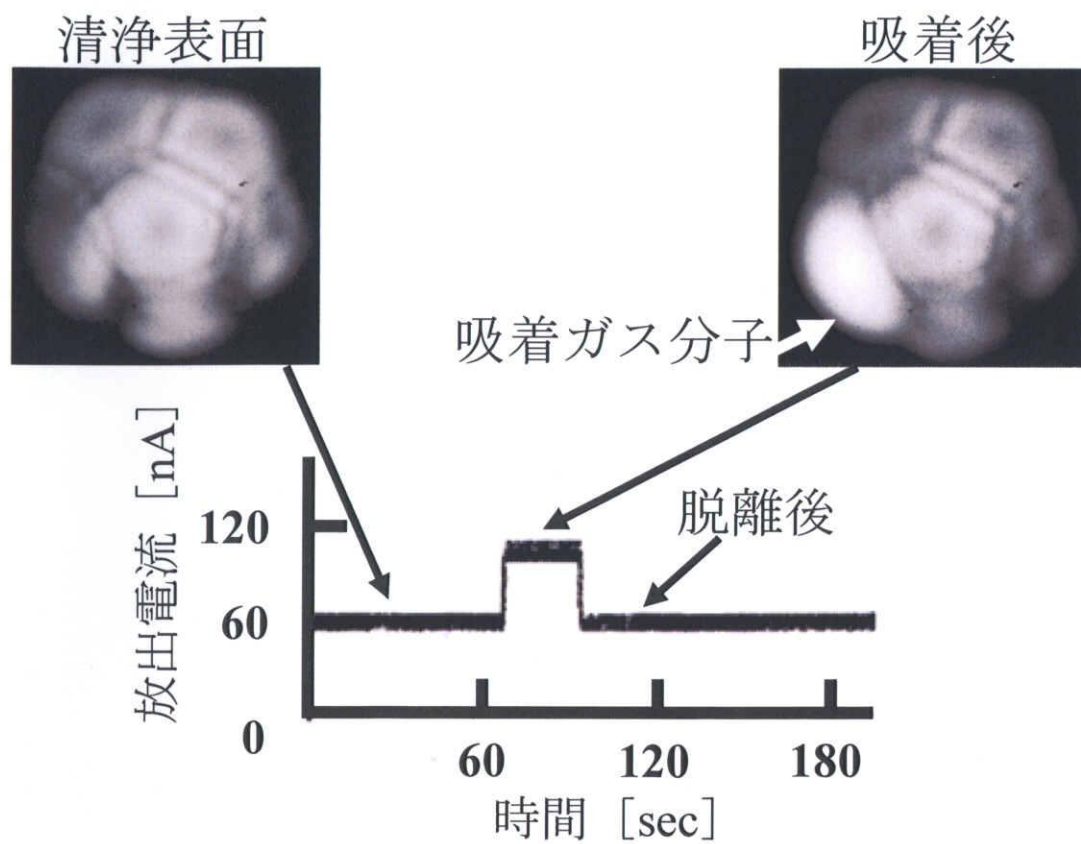


図 1-1 単一ガス分子の吸着・脱離に伴う放出電流のスイッチング動作

第二章 理論

2-1 電界放出顕微鏡法

2-1-1 電界放出の理論 —Fowler-Nordheim 方程式— [10]

強電界を印加した金属表面から真空中への電界電子放出を記述した Fowler-Nordheim (F-N) 理論は、次の 4 つの仮定に基づいている。

- ① 金属の温度は 0 K である。
- ② 金属内部では自由電子近似が成り立つ。
- ③ 金属表面は滑らかな平面である。
- ④ 真空側の表面近傍のポテンシャル障壁は鏡像力ポテンシャルと印加電界 E によるポテンシャルとの和で表される。

図 2-1 は電子の一次元ポテンシャルエネルギー $V(x)$ を、表面からの距離 x の関数として示している。ここで仕事関数 Φ は、無限に広い金属平面内のフェルミ準位にある電子を真空準位まで励起するために必要なエネルギーである。 $V(x)$ は次式のように書くことができる。

$$V(x) = V_p \quad (x < 0) \quad (2.1)$$

$$V(x) = \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0 x} - eEx \quad (x > 0) \quad (2.2)$$

ここで、 V_p は金属内部の電子がもつポテンシャルエネルギー、 e は素電荷である。また、真空準位を $V(x)=0$ とする。F-N 理論は図 2-1 中の一次元障壁を通しての電子のトンネリングに基づいている。電子の運動量の x 方向成分を p_x 、電子の質量を m_e とすると、電子の陰極表面に対して法線方向 (x 方向) のエネルギー W は

$$W = \frac{p_x^2}{2m_e} + V(x) \quad (2.3)$$

となる。ここで、電子のポテンシャル障壁の透過確率は W によってのみ決定されると仮定する。

Fowler-Nordheim の式(F-N 式)は電流密度 J 、電界強度 E 、仕事関数 Φ の間の関係を与える。金属内部から真空中へトンネルする、 $W \sim W+dW$ の範囲のエネルギーをもった電子の個数は normal energy distribution と呼ばれ次式で表される。

$$P(W)dW = N(W)D(W)dW \quad (2.4)$$

ここで $N(W)dW$ は、単位時間あたりに $W \sim W+dW$ の範囲のエネルギーをもった電子が x 軸に垂直な単位面積に入射する個数で供給関数と呼ばれる。また、 $D(W)$ は障壁の透過確率である。

F-N 式は(2.4) 式を W の全範囲について積分することにより得ることができる。

$$J = e \int_p^\infty P(W)dW \quad (2.5)$$

供給関数はフェルミ・ディラック分布関数より導かれる。

$$N(W)dW = \frac{4\pi m_e kT}{h^3} \ln \left\{ 1 + \exp \left(-\frac{W - \Phi}{kT} \right) \right\} dW \quad (2.6)$$

ただし、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 h はプランク定数である。 T が小さいときには $|(W - \Phi)/kT| \gg 1$ となり、 $W \leq \Phi$ ならば、

$$kT \ln \left\{ 1 + \exp \left(-\frac{W - \Phi}{kT} \right) \right\} = \Phi - W \quad (2.7)$$

となる。

障壁の透過確率 $D(W)$ は(2.2) 式で与えられるポテンシャルエネルギー $V(x)$ を用いてシュレディンガー方程式を解くことにより求めることができる。 $W \ll V_{\max}(x)$ のもとで WKB 近似を適用すると次の式が得られる。

$$D(W) = \exp \left\{ -\frac{4(2m_e |W|^3)^{\frac{1}{2}}}{3\hbar e E} f(y^*) \right\} \quad (2.8)$$

ここで、

$$f(y^*) = 2^{-\frac{1}{2}} \left\{ 1 + (1 - y^{*2})^{\frac{1}{2}} \right\}^{\frac{1}{2}} \left[E(k) - \left\{ 1 - (1 - y^{*2})^{\frac{1}{2}} \right\} K(k) \right] \quad (2.9)$$

$$k^2 = \frac{2(1 - y^{*2})^{\frac{1}{2}}}{1 + (1 - y^{*2})^{\frac{1}{2}}} \quad (2.10)$$

$$y^* = \frac{(e^3 E)^{\frac{1}{2}}}{|W|} \quad (2.11)$$

また $K(k)$ 、 $E(k)$ はそれぞれ第一種、第二種完全楕円積分である。障壁を通り抜けた電子はすべてフェルミ準位近傍から生じるので、(2.8) 式中の指数部を $w = \Phi$ の周りでべき級数に展開した形に書くことができる。最初の二項のみをとると、

$$D(W) = \exp \left(-c + \frac{W - \Phi}{d} \right) \quad (2.12)$$

ただし、

$$c = \frac{4(2m_e \Phi^3)^{\frac{1}{2}}}{3\hbar e E} f(y) \quad (2.13)$$

$$d = \frac{\hbar e E}{2(2m_e \Phi)^{\frac{1}{2}} t(y)} \quad (2.14)$$

$$t(y) = f(y) - \frac{2}{3} y \left\{ \frac{df(y)}{dy} \right\} \quad (2.15)$$

である。また、(2.11) 式を次のように置き換える。

$$y = \frac{(e^3 E)^{\frac{1}{2}}}{\Phi} \quad (2.16)$$

(2.6)、(2.11) 式を (2.4) 式に代入すると次の式が得られる。

$$P(W)dW = \frac{4\pi m_e(\Phi - W)}{h^3} \exp\left(-c + \frac{W - \Phi}{d}\right) dW \quad (2.17)$$

この式を (2.5) 式に代入すると、

$$J = \frac{e^3 E^2}{8\pi h \Phi t^2(y)} \exp\left\{-\frac{4(2m_e)^{\frac{1}{2}} \Phi^{\frac{3}{2}}}{3\hbar e} f(y)\right\} \quad (2.18)$$

となる。電流密度 J を A/cm^2 、電界強度 E を V/cm 、仕事関数 Φ を eV で表し、 e 、 h 、 m_e の値を代入すると次式が得られる。

$$J = 1.54 \times 10^{-6} \frac{E^2}{\Phi t^2(y)} \exp\left\{-6.83 \times 10^7 \frac{\Phi^{\frac{3}{2}}}{E} f(y)\right\} \quad (2.19)$$

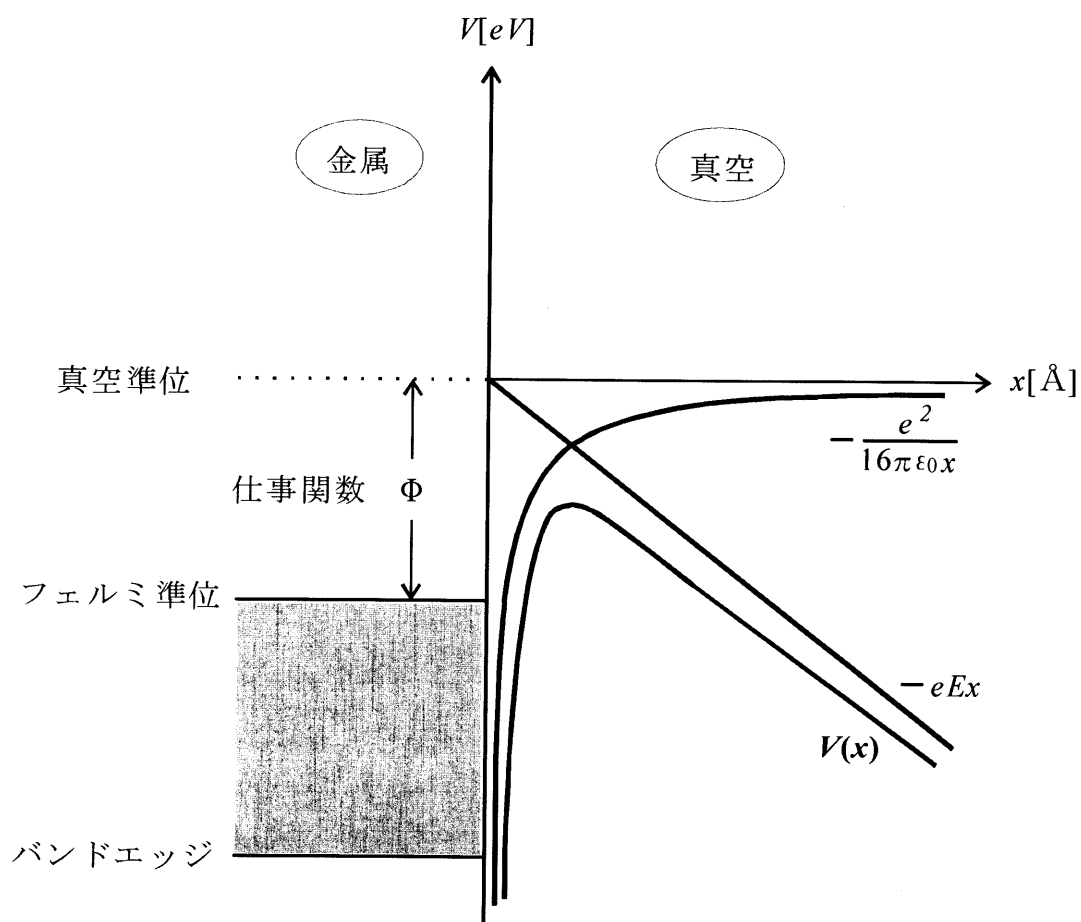


図 2-1 電圧印加時の金属表面近傍のポテンシャルエネルギー

2-1-2 電界放出顕微鏡の倍率と分解能

電界放出には、 $3\sim 7\times 10^7$ V/cm 程度の強電界が必要であり、平面においてその強電界を得るのは困難である。実際には、エッチング等で先端を針状に尖鋭化した細線を陰極として用いることで表面の電界を増強している。先端曲率半径 r の陰極に電圧 V を印加したときの陰極表面の電界は次式で与えられる。

$$E = \frac{V}{kr} \quad (2.20)$$

ここで、 V/r は陰極形状が球であるときの表面電界である。 k は形状因子 (geometric factor) と呼ばれ、実際の陰極に存在するシャンク (shank) のための補正因子であり、先端において $k\approx 5$ である。この式は、先端曲率半径が数 100 nm の尖針陰極に数 kV の電圧を印加することで電界放出に要する電界が得られることを示している。

尖針陰極に対面する陽極として蛍光板を用いることで、陰極先端の電子放出サイトの拡大像を得る方法が電界放出顕微鏡法 (Field Emission Microscopy: FEM) である。この原理を図 2-2 に示す。もし陰極と蛍光板が同心球であれば、電気力線は陰極から放射状に広がっていく。陰極表面から放出された電子の運動エネルギーは十分小さいので、電子はその電気力線に沿って放射状に加速される。蛍光板に電子が衝突すると、放出電子の密度分布を反映した明暗をもつ拡大像が得られる。陰極先端曲率の中心から蛍光板までの距離を d とすると、この像の倍率は d/r となる。陰極のシャンクは、陰極先端の電界を減少するだけでなく、電気力線を陰極の軸方向に圧縮する。そのため倍率は次式で与えられる。

$$M = \frac{d}{\beta r} \quad (2.21)$$

ここで、 β は電気力線の圧縮因子 (compression factor) と呼ばれ、一般的な陰極においては $\beta\approx 1.5$ である。

電界放出顕微鏡は、構造が簡単で容易に作製できるが、その分解能は、放出電子のもつ運動量の内、表面の法線方向に対して垂直面内の成分の統計分布と、電子の持つ不確定性により制限される。用いられる陰極からの電界放出が 2-1 節で述べた理論に従う場合、電界放出顕微鏡の分解能は次式で与えられる [11]。

$$\delta = 2.62 \times 10^{-4} \beta r^{1/2} \left(\frac{1.16}{\beta V^{1/2}} + \frac{1}{k\alpha\Phi^{1/2}} \right)^{1/2} \quad (2.22)$$

ここで、 α は 2-1 節で述べた電界放出の理論で、表面近傍の鏡像力ポテンシャルが無視されるとき 1 の値を持つ。電界放出に要する印加電圧が数 kV である先端曲率半径 100 nm の金属陰極材料では、分解能は約 2nm に制限される。

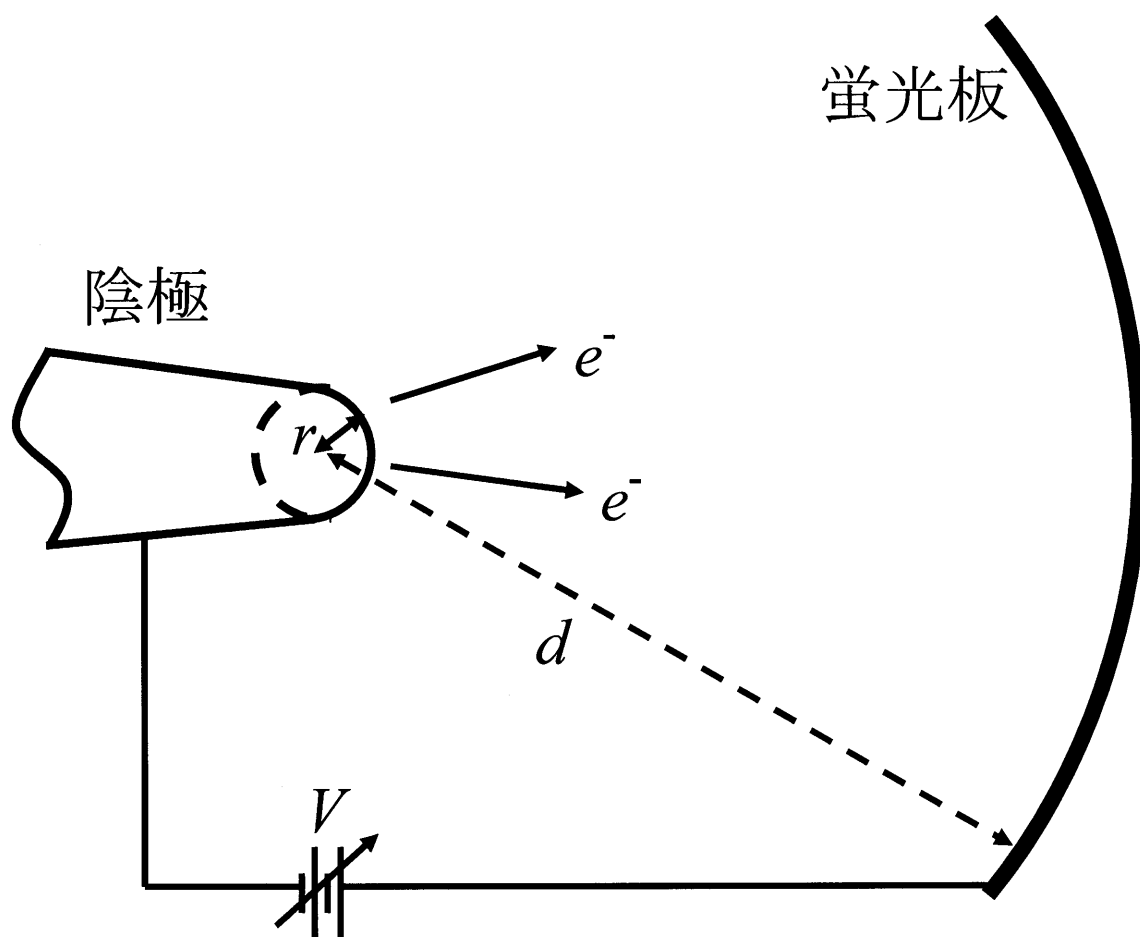


図 2-2 FEM 像形成の原理

2-2 吸着と脱離

2-2-1 物理吸着と化学吸着

気体分子・原子が固体表面へ吸着する形態は、吸着分子・原子(吸着子)と表面の間で電子の交換のない物理吸着と、電子の授受のある化学吸着に分類される[12]。本節では区別、比較して説明するが、実際の吸着では両者の吸着形態が重なっていることに注意すべきである。

物理吸着と化学吸着の比較を簡単に表 2-1 に示す。物理吸着において、吸着力はファンデルワールス型であり、その引力は表面からの距離 x の-3 乗に比例するため遠方まで及ぶが、弱い力である。図 2-3 中に、物理吸着における吸着子の典型的なポテンシャルエネルギー曲線 P を示す。気体分子が固体表面に衝突した際にその運動エネルギーを失い、結合エネルギー E_p に等しいポテンシャルの谷に落ちると平衡状態となる。ファンデルワールス力は、分子・原子内の瞬間的な電子分布の非対称性により生じる双極子モーメントと表面原子との相互作用に起因するため、すべての気体分子・原子に対して起こる。また、吸着子が極性分子である場合や、無極性分子であっても固体表面に電界が存在し、それにより分極する場合には結合エネルギーは増加する。また、吸着サイトに強電界を加えると、雰囲気ガスが双極子化して電界により表面に引き寄せられる。これを特に電界吸着という。

化学吸着は、吸着子と表面原子との量子力学的相互作用(波動関数の重なりで生じる)による化学結合であり、化学反応の一形態である。そのため、結合エネルギーは両者の反応熱に匹敵するくらい大きい。また、化学結合力はファンデルワールス力より近距離で働くので、その吸着の平衡位置は物理吸着より表面に接近している。また、化学吸着は活性化吸着と非活性化吸着に分けられる[13]。前者では、いったん物理吸着した吸着子が電子的あるいは熱エネルギーによる振動的な過程により活性化エネルギー $E_p + \varepsilon$ ($\varepsilon > 0$) をこえるエネルギーを得ることで化学吸着に移行する。後者では、化学吸着に移行するための活性化エネルギーが物理吸着の脱離に要するエネルギー(= 結合エネルギー E_p) より小さい($\varepsilon < 0$)。図 2-3 中のポテンシャルエネルギー曲線 C は非活性化吸着の例を示している。

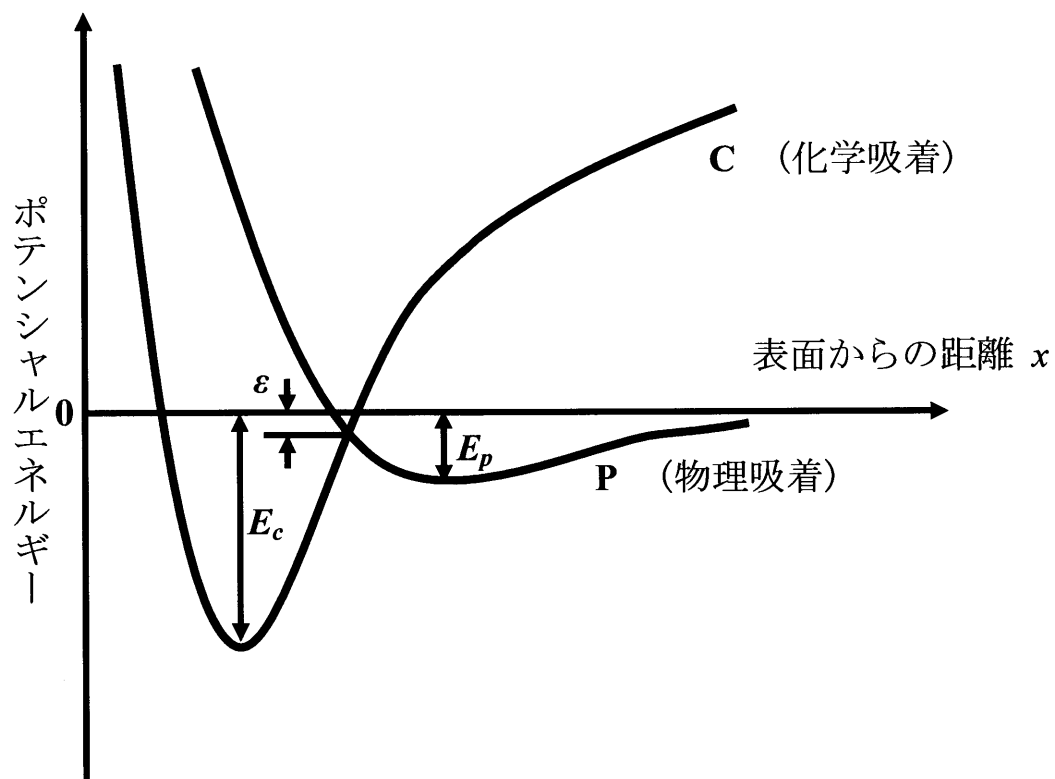


図 2-3 吸着ポテンシャルエネルギー曲線。P は物理吸着、C は化学吸着におけるポテンシャルエネルギー曲線。 ε は真空準位と物理・化学吸着における曲線の交点との差であり、P から C に移行するときの活性化エネルギーは $E_p + \varepsilon$ で表される。

表 2-1 物理吸着と化学吸着の比較

吸着特性	物理吸着	化学吸着
吸着力	ファンデルワールス力	化学結合力
選択性	なし	あり
吸着層	多原子(分子)層を形成できる	単原子(分子)層
結合エネルギー	0.043～0.43 eV/atom 以下	0.43～6.45 eV/atom 以下
吸着分子の解離	可能性なし	可能性あり

2-2-2 光刺激脱離 [14]

固体表面を低エネルギー(<数 keV)の光子で照射すると、表面近傍での原子間の結合の切断に伴い、吸着子がイオンや中性粒子となって脱離してくる。これを光刺激脱離(PSD:photon stimulated desorption)と呼ぶ。本論文では、その代表的なモデルのひとつとして Mentzel Gommer Redhead (MGR) モデルについて述べる。

図 2-4 に示すように二つの原子間に適用されたポテンシャル図を表面と吸着子に適用して吸着時のポテンシャル曲線の最小エネルギーの位置に吸着子が存在するとする。この吸着子は、共有結合(分子結合)において結合性軌道の電子をイオン化、または反結合軌道に励起することにより生じた反発力のために脱離する。励起に伴って吸着位置を変えないで断熱的に励起されることをフランク-コンドンの原理に従っているという。まず初期状態として表面原子と吸着子 A を含む系は基底状態(M+A)にあり、吸着子が表面から x_0 の位置に吸着エネルギー E_d で吸着している状態を考える。ここに光子が入射し、その系が $M+A^++e^-$ の状態に励起された場合、そのポテンシャル曲線に沿ってイオンが脱離することができる。このまま脱離すればエネルギー保存則から

$$E_k = E_{th} - E_i - E_d \quad (2.23)$$

のエネルギーを持ったイオンが脱離することになる。ここで、 E_{th} は励起されたときのポテンシャルエネルギーの増加量、 E_i は励起状態の系と真空準位との間のエネルギー差である。

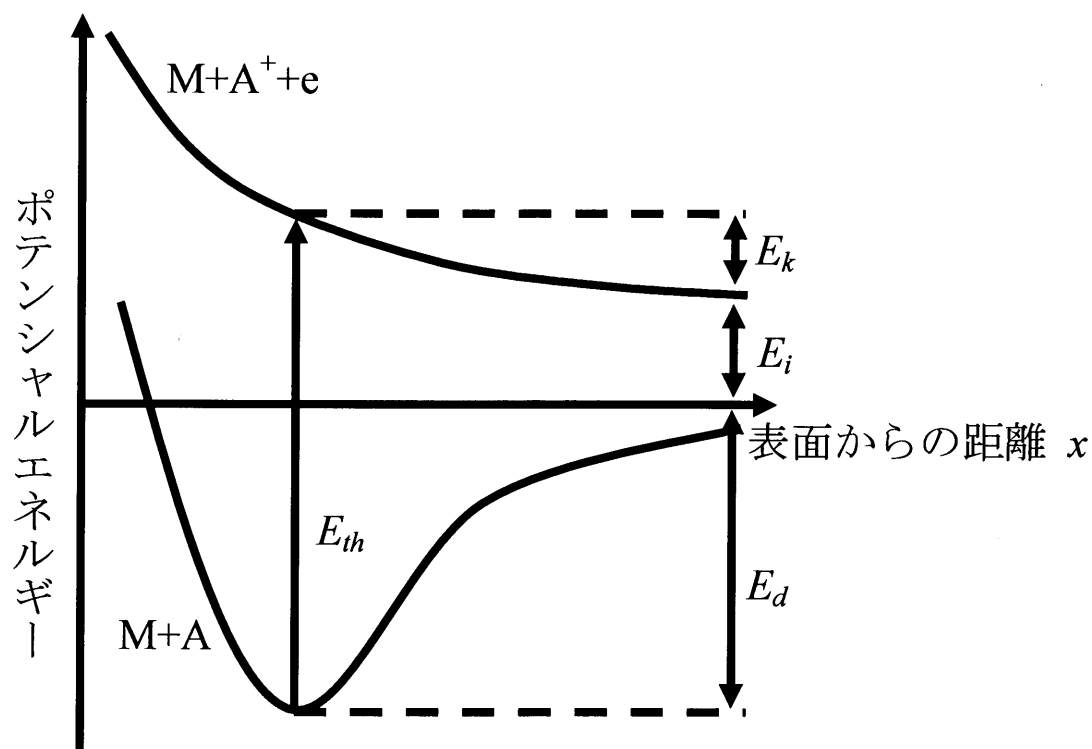


図 2-4 MGR モデルによる吸着子の脱離機構。吸着エネルギー E_d で吸着している中性分子が光子により励起され、エネルギー E_k を持ったイオンとして脱離する過程を示している。

2-3 カーボンナノチューブ

カーボンナノチューブ(CNT)は、炭素のみでできたグラフェンシートが円筒状に継ぎ目なく巻いた中空チューブであり、直径が1~50 nm、長さは数10 μm とアスペクト比が非常に大きく、先端が尖鋭である。またグラファイトが基本構造であることから化学的に安定で機械的にも強靱である。これらの特徴は、電界放出陰極材料として非常に有望であり、現在電界放出ディスプレイなどへの応用研究が盛んに行われている。

2-3-1 CNTの胴体部

CNTの原子構造はグラフェン(graphen、単原子層の二次元六員環ネット)が基本である。胴体部分は、グラフェンシートの六角格子を円筒形に丸めた構造をもつ。この構造は直径とカイラル角 θ により定義できる[15], [16]。さらに単層CNTの直径と螺旋角はカイラルベクトル(chiral vector)によって一意的に決まる。カイラルベクトル C_h は円筒軸に垂直に円筒面を一周するベクトル、すなわち円筒を平面に展開したとき(図2-5)の等価な点Oと点Aを結ぶベクトルである。

カイラルベクトル C_h は二次元六角格子の基本並進ベクトル a_1 と a_2 を用いて

$$C_h = na_1 + ma_2 \equiv (n, m) \quad (2.24)$$

と表すことができる。ここで、 n と m は整数である。チューブの直径 d_t およびカイラル角 θ は n と m を用いて

$$d_t = \frac{\sqrt{3}a_{c-c}\sqrt{n^2 + nm + m^2}}{\pi} \quad (2.25)$$

$$\theta = \tan^{-1}\left(-\frac{\sqrt{3}m}{2n+m}\right) \quad \left(|\theta| \leq \frac{\pi}{6}\right) \quad (2.26)$$

と表すことができる。ここで、 a_{c-c} は炭素原子間の最近接距離(0.142nm)である。 $n=m$ ($\theta=\pi/6$)および $m=0$ ($\theta=0$)のときに螺旋構造は現れず、それぞれアームチェア(armchair)型、ジグザグ(zigzag)型と呼ばれるチューブとなる。残りの $n \neq m \neq 0$ がカイラル(chiral)型と呼ばれる螺旋構造を持つ一般的なチューブである。これら3種類のチューブを図2-6に示す。

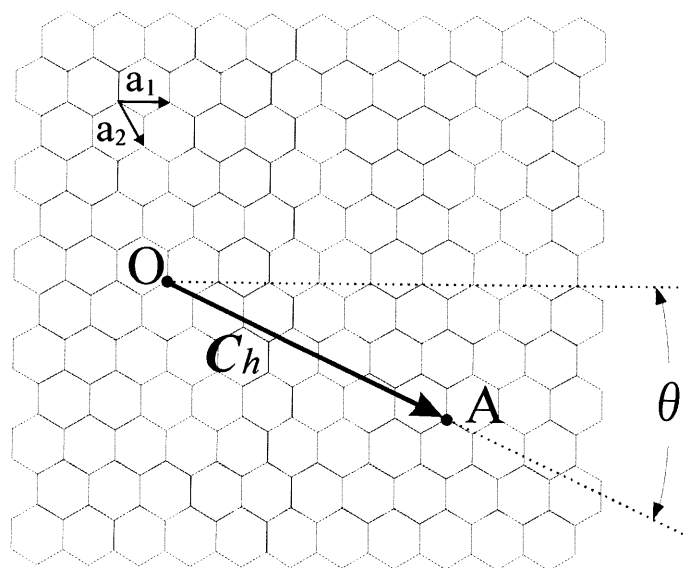


図 2-5 グラフェンシート

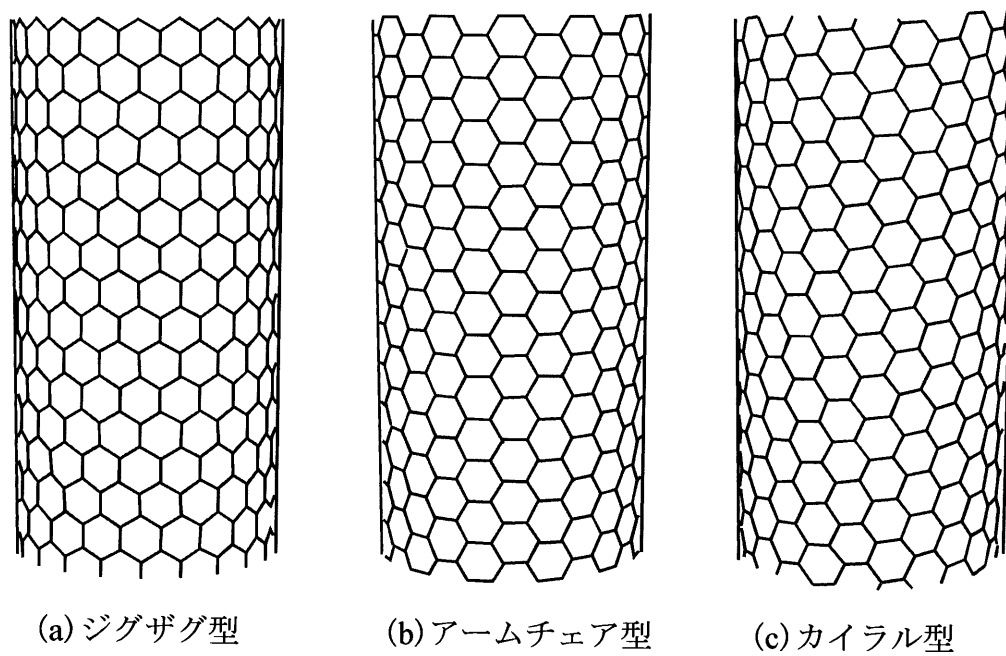


図 2-6 胴体部の三つの構造

2-3-2 CNT の先端構造

CNT の先端は、6 個の五員環を六員環ネットに導入することで閉じたキャップ構造となっている。導入される五員環の配置はCNT 毎に異なる。図2-7 (a), (b) はそれぞれ五回・六回対称の五員環配置をもったCNT の模式図であり、図2-7 (c) は、(a)に示された五回対称の五員環配置をもった多層 CNT のFEM 像を示している。多層 CNT では、先端の五員環部分が多面体の頂点のように鋭く尖っており、五員環以外の領域はほぼフラットとなっている。そのため電界放出は、電界が集中しやすい五員環から優勢的に起こる。3-1 節で述べる多層 CNT 試料の直径は10~20 nm であり、その多層 CNT の束を陰極試料として用いたとき、FEM 像は約1 kV で得られる。CNT の仕事関数がグラファイトと等しく5 eV と仮定すると、(2.22)式から期待される分解能は約1 nm 程度であり、1 辺0.142 nm の五員環を分解することは理論的に不可能である。図2-7 (c)のFEM 像は、CNT からの電界放出が従来の電界放出の理論に従わないことを示す一例である。

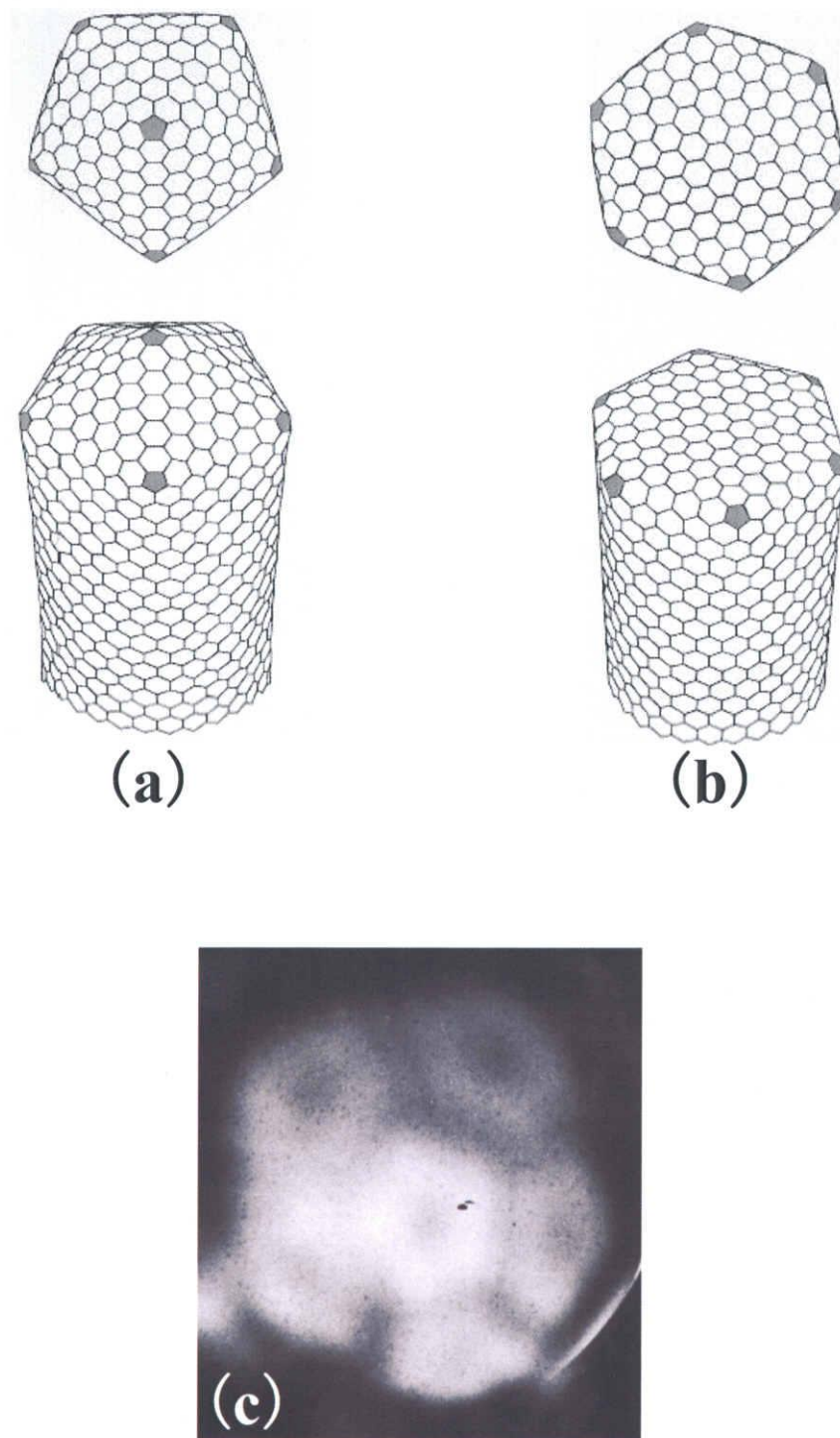


図 2-7 (a) 五回対称および(b)六回対称の五員環配置を持った多層 CNT 先端の
模式図と (c) 五回対称の五員環配置からの FEM 像

第三章 実験装置の構造および実験手順

3-1 カーボンナノチューブ陰極の作製

本研究の電界放出顕微鏡法(FEM)では、陰極試料として多層カーボンナノチューブ(CNT)の束を用いた。この試料は、ヘリウム雰囲気中のアーク放電法により作製されたものである。この方法により生成されたアーク放電装置の陰極堆積物の、芯の部分を取り出し、よくほぐすと無数の微小な塊に分離する。それぞれの塊の中に、無数の多層CNTが配向して含まれている。この微小な塊を支持台に点溶接したタングステンヘアピン(直径 0.15 mm)の先端に、導電性のペーストを用いて接着する。タングステンヘアピンは試料を支持するとともに、それに通電することで試料表面を加熱し、清浄化する役割を果たす。

このようにして作製した多層CNT陰極試料の写真、および陰極先端の走査型電子顕微鏡像(SEM)と単一多層CNT先端の透過型電子顕微鏡(TEM)像を図 3-1 に示す。SEM 像から多層CNTが直線的に配向していること、つまり結晶性が良いことが解る。また、多くの多層CNTが塊の先から突出しているため多重陰極となっている。しかし、電圧印加時には個々の多層CNT先端で電界強度は異なり、最も突出している多層CNTに最も電界が集中する。そのため、多層CNTの束を陰極試料として用いても単一多層CNTのFEM像が得られる。図 3-1 (c) 中の矢印で示した位置に五員環が導入されており、層間隔が密である場合は外層と内層とで五員環配置は同じであることが推測される。

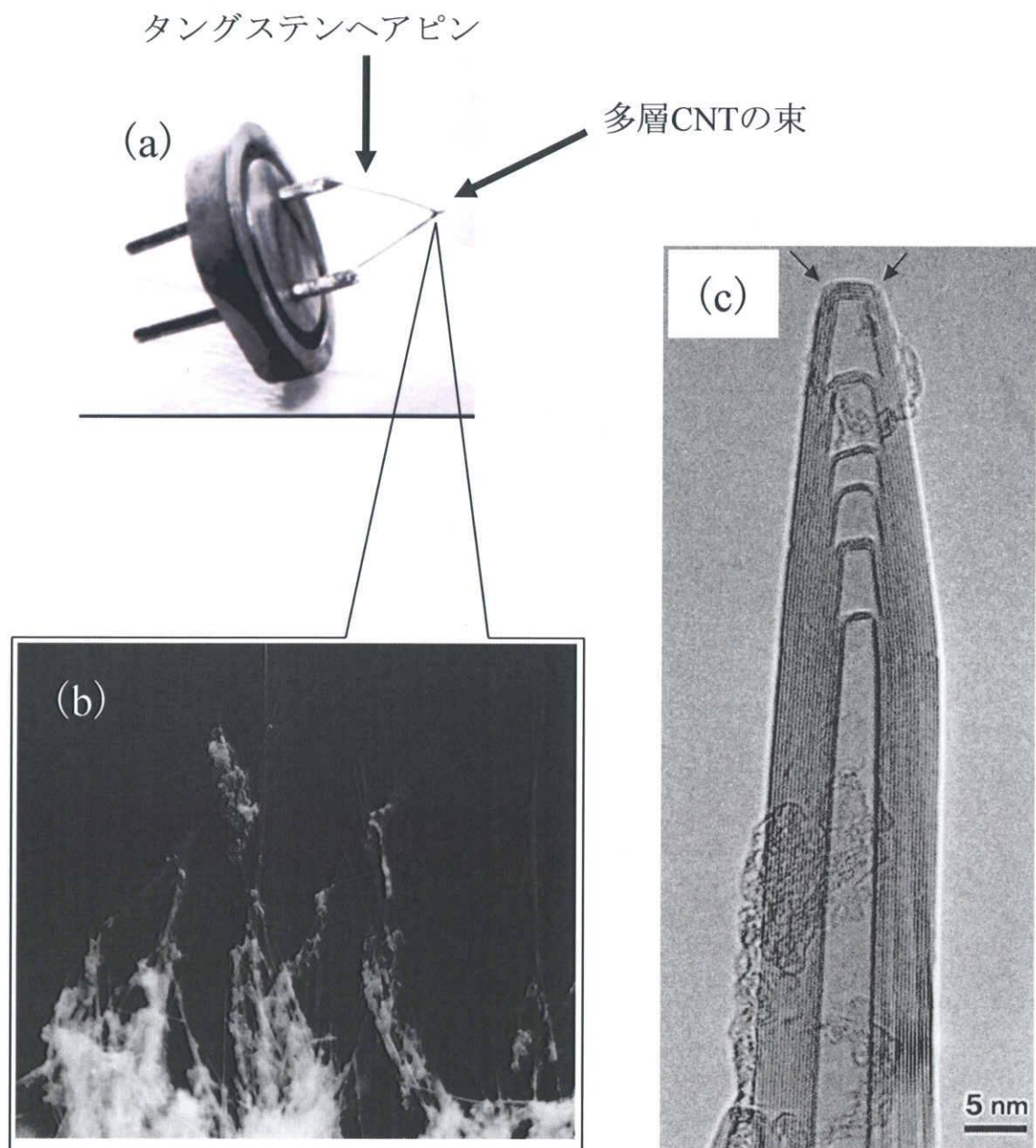


図 3-1 (a): 多層 CNT 陰極の写真。 (b): 陰極先端の走査型電子顕微鏡像。 (c): 単一多層 CNT 先端の透過型電子顕微鏡像。矢印で示す位置に五員環が導入されている。

3-2 実験装置

本研究で用いた実験装置の概略図を図 3-2 に示す。ステンレス製の真空チャンバー内の真空排気は、ターボ分子ポンプおよびスパッタイオンポンプで行っており、補助ポンプとして油回転ポンプを用いた。到達圧力は 2×10^{-10} Torr である。陰極に負の高電圧を印加するための電源は Matsusada 社製であり、通電加熱用電源は電界放出中でも陰極試料の加熱を行えるように、絶縁トランスを用いてその高圧に浮かしている。陰極に対面させた蛍光板は、直径 92 mm のガラス板に導電性を持たせるため ITO 膜をスピンコーティングし、その上に蛍光塗料を塗布したものである。蛍光板に投影された FEM 像を市販のビデオカメラを用いて撮影した。放出電流の測定は Agilent 社製の 100 MHz 二現象デジタルオシロスコープで行っており、その時間分解能は最大 5 nsec である。また、このオシロスコープはレーザのトリガ信号に同期している。各種雰囲気ガスはアネルバ製のバリアブルリークバルブを介して行っており、雰囲気ガス導入時のチャンバー内のガス分圧は、同じくアネルバ製の四重極質量分析計で測定した。また測定結果を XY レコーダに出力し、その質量数スペクトルを得た。窒素雰囲気中での実験では、窒素分子が多層 CNT 先端五員環上に吸着したことを FEM 像で確認後、人為的にその窒素分子を脱離させるために Continuum 社製 Minilite Q-Switched Nd:YAG laser の 2 倍波(波長: 532 nm、パルス幅: 4–6 ns、ビーム径: 3 mm)をエミッタの側面から照射した。出力エネルギーはアッテネータで 0–12 mJ の範囲で調整可能となっている。レーザをチャンバー内の陰極試料に照射する上で、エネルギーの減衰を最小限にするために石英ガラスを用いた。図 3-3 は石英ガラス透過前後のレーザエネルギーの測定結果を示しており、エネルギーの透過率が、全領域に渡ってほぼ一定であること、そしてグラフの傾きから 92.5 %であることが解った。

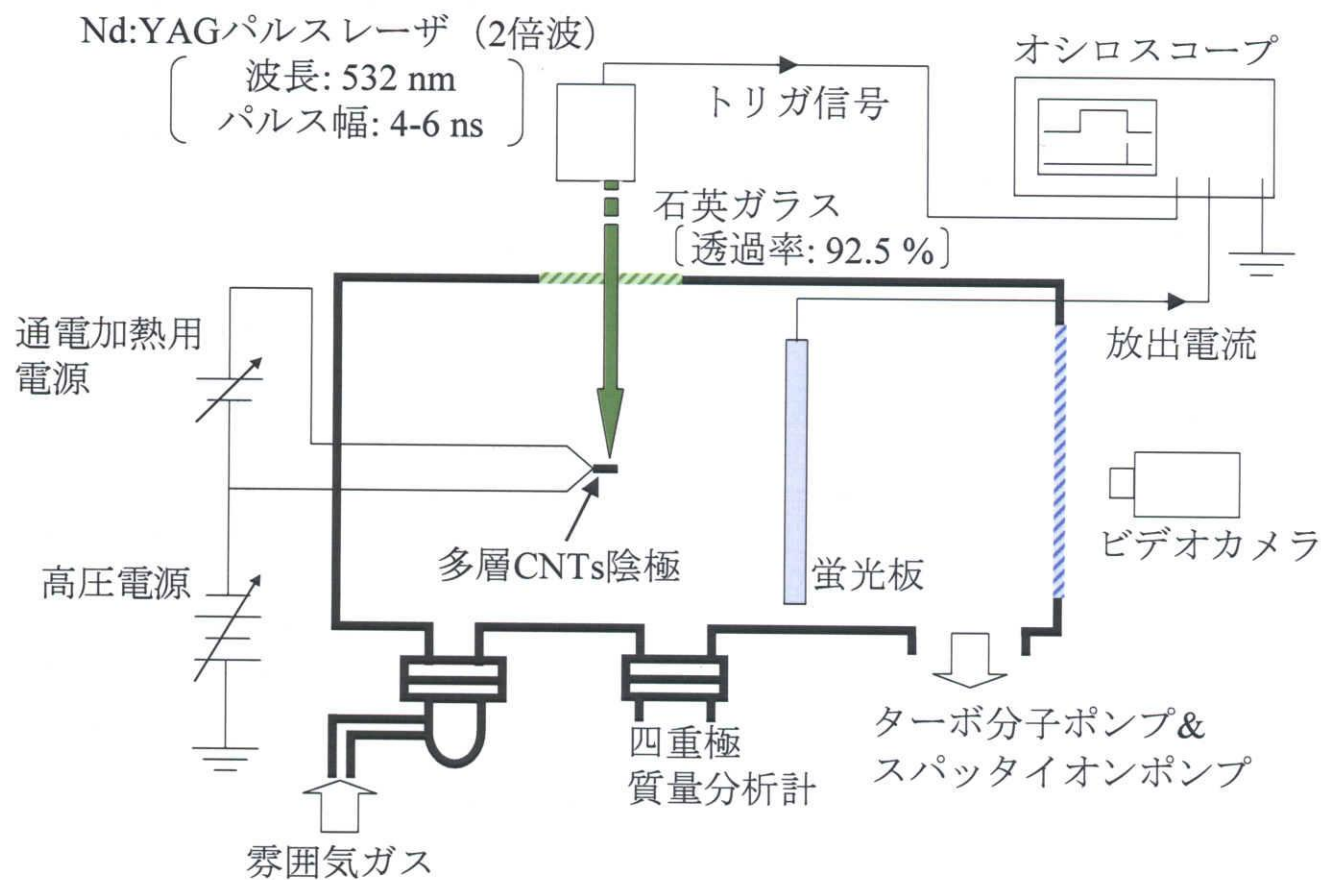


図 3-2 実験装置の概略図

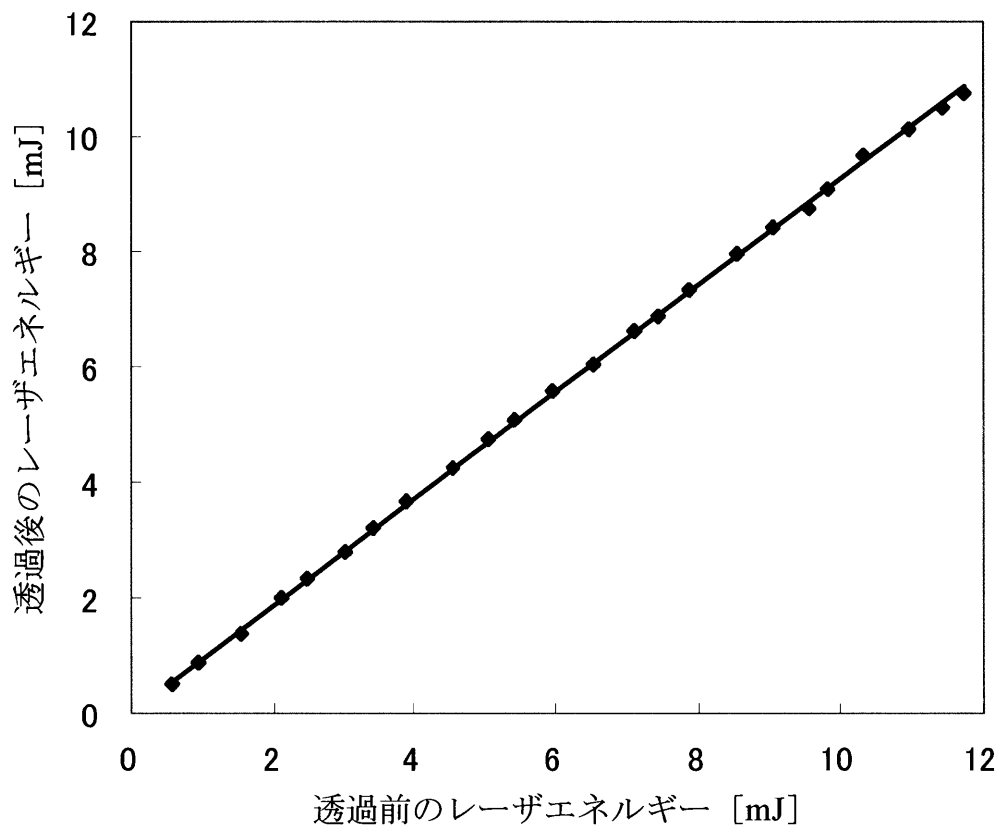


図 3-3 Nd:YAG パルスレーザー(2 倍波)に対する石英ガラスの透過率

3-3 実験手順

エミッタを装着し、ターボ分子ポンプにより 10^{-7} Torr 台まで粗排気後、チャンバー全体を 24 時間ベーキングする。ベーキング終了後、スパッタイオンリングポンプを起動して更に排気を行う。この方法で排気したチャンバー内の到達圧力は 2×10^{-10} Torr である。試料表面を清浄化するため、その超高真空中でタングステンヘアピンに約 2 A 通電することにより約 1300 K、1 分間の加熱(フラッシング)を行う。このとき、一時的に圧力が 10^{-8} Torr 程度まで悪化するので、圧力が回復するのを待つ。その後、第四章、第五章で述べる各実験を行う。

第四章 単一窒素分子の挙動観察とレーザ刺激脱離

大下倉は、多層カーボンナノチューブ(CNT)先端五員環上での単一ガス分子の吸着・脱離が電界放出顕微鏡法(FEM)により直接観察できること、およびその吸着・脱離に伴い放出電流がスイッチング動作を示すことを見出した[9]。そのスイッチング動作は単一分子デバイス実現の可能性を示しているが、そのときの脱離は電子放出に伴う熱エネルギーに起因した確率事象である。3-3 節で述べた試料の通電加熱はその確率を高め、吸着子の脱離を促す上で有効であるが、応答性の点では好ましくない。本実験は、五員環上に吸着したガス分子をパルスレーザ照射により応答性良く脱離し、放出電流のスイッチング動作を人為的に制御することで、単一分子デバイス応用の可能性を示すことを目的としている。

超高真空中での実験において残留ガス分子の吸着に伴い、図 4-1 中に示した 2 種類の輝点が観察された。図 4-1 (a)および(b)では輝点は瓢箪形であり、時より(a)と(b)の状態間においてフリップフロップ動作も観察された。図 4-1 (c)では輝点は円形で瓢箪形の輝点より明るい、つまり放出電流密度が高かった。この吸着子を同定することはできなかったが、その挙動から二原子分子であったと推定される。そのことを明確にするため、超高真空チャンバー内に窒素ガスを導入することで窒素分子の吸着を促し、窒素分子の吸着に対応する輝点の挙動を観察した。そして、窒素分子の吸着時に試料へパルスレーザを照射することで、窒素分子を応答性良く脱離することを試みた。

4-1 実験手順

この実験では 3-3 節にて述べた手順を行った後、窒素ガスをチャンバー内に導入した。窒素導入時のチャンバー内の圧力は 6×10^{-9} Torr であり、窒素と残留ガスの分圧は四重極質量分析計で測定した。測定した質量スペクトルを図 4-2 に示した。水素や水など残留ガスのピークも見られるが、窒素に起因するピークが支配的であることが分かる。これは電界放出中に吸着するガス分子が窒素である可能性が高いことを示している。窒素分子が吸着してからは、それが自発的に脱離するまでその挙動を観察、あるいは 10 秒ほど観察してからパルスレーザを照射した。

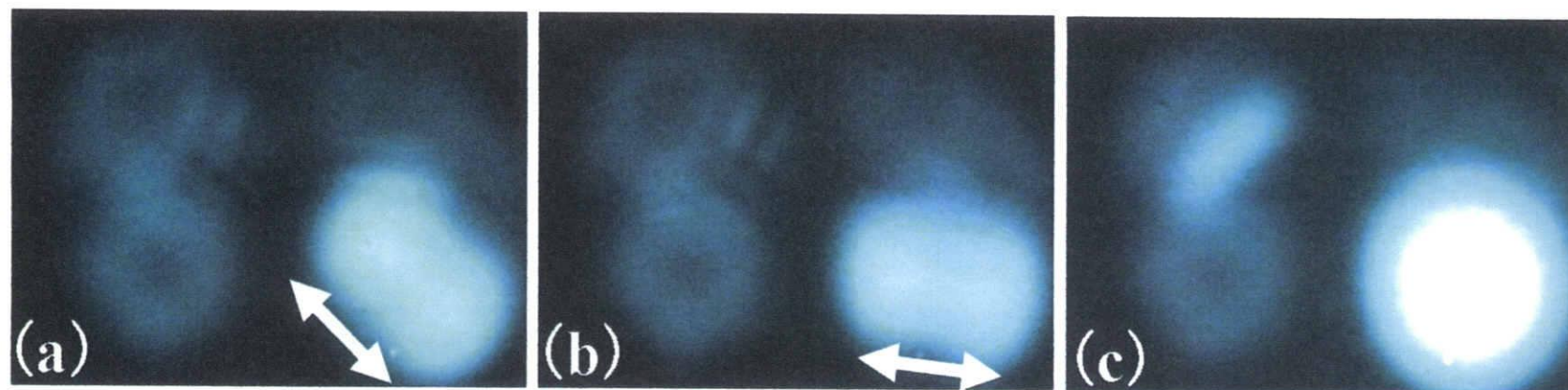


図 4-1 残留ガス分子吸着に伴い FEM 像中に現れた、(a), (b) 矢印により示した方向性を持った瓢箪形の輝点と、(c) 円形の輝点。瓢箪形の輝点より円形の輝点の方が明るい。(a)-(b) の状態間でのフリップフロップ動作も観察された。

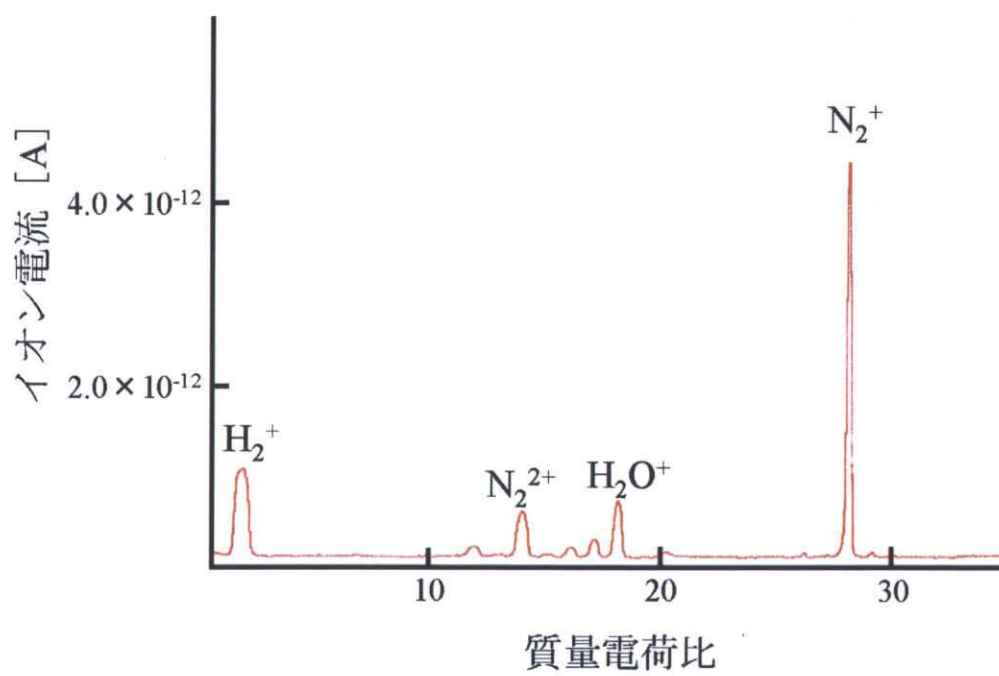


図 4-2 窒素導入時(6×10^{-9} Torr)の雰囲気ガスの質量スペクトル

4-2 実験結果および考察

4-2-1 窒素分子吸着時の FEM 像

図 4-3 および図 4-4 は窒素分子の吸着時に観察される FEM 像の典型例であり、それぞれ一本の多層 CNT からのものである。(a)および(b)では、窒素分子の吸着により現れた輝点の形状は円形であり、(c)および(d)では瓢箪形であることが分かる。この 2 種類の輝点が相互に入れ替わることも観察された。また、(c)と(d)の状態間でのフリップフロップ動作も観察された。このような輝点の挙動は、図 4-1 で示した輝点の挙動とよく一致する。さらに、(a)と(b)では円形の輝点の位置がわずかに異なっており、輝点が移動していることが分かる。この円形の輝点の単一五員環上での移動と瓢箪形の輝点のフリップフロップ動作は高頻度で起こり、また 1/30 秒のサンプリング周期で観察した限りでは離散的に見えるほど高速であった。

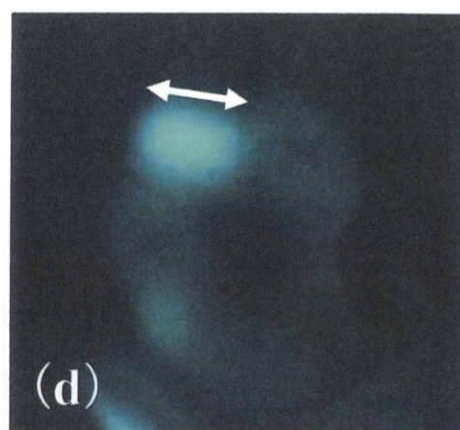
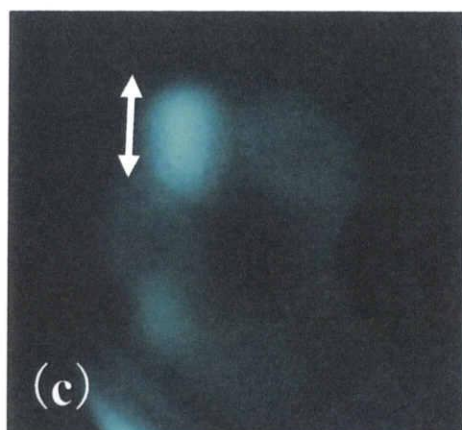
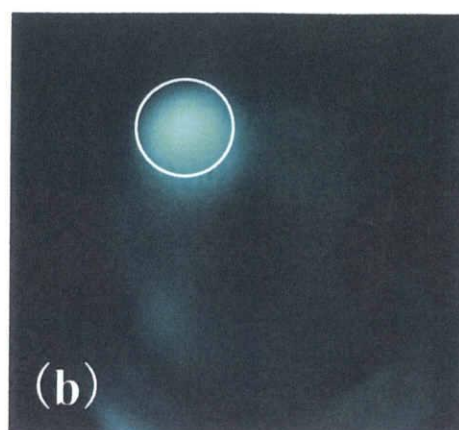
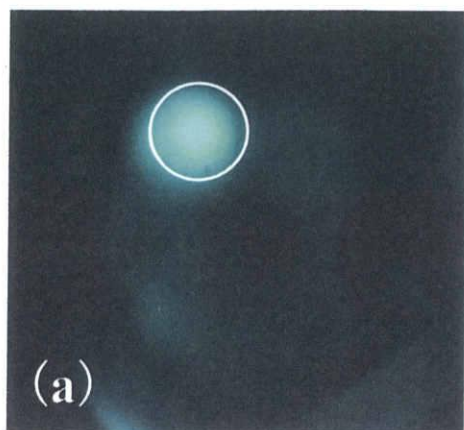


図 4-3 窒素分子吸着時の FEM 像(1)。(a)および(b)：円形の輝点。五員環上での位置がわずかに異なる。(c)および(d)：矢印で示した方向性を持った瓢箪形の輝点。(c)-(d)の状態間でフリップフロップ動作が観察された。

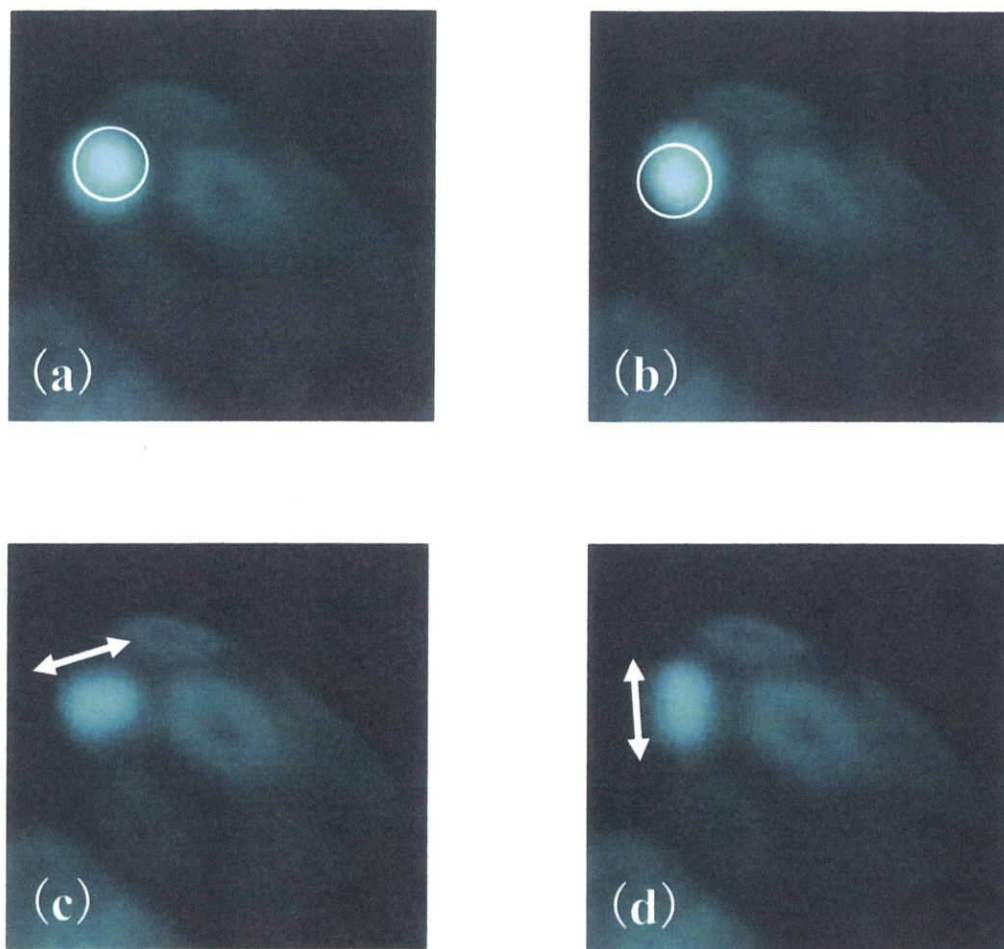


図 4-4 窒素分子吸着時の FEM 像(2)。(a)および(b)：円形の輝点。五員環上での位置がわずかに異なる。(c)および(d)：矢印で示した方向性を持った瓢箪形の輝点。(c)－(d)の状態間でフリップフロップ動作が観察された。

4-2-2 窒素分子の吸着とレーザー刺激脱離による FEM 像と放出電流の変化

図 4-5 は、印加電圧-1.25 kV で得られた一本の多層 CNT の FEM 像と放出電流の変化を示している。図 4-4 (a) は窒素分子吸着前の FEM 像を示しており、矢印で示した三個の五員環とその上に一個の輝点が見られる。輝点はおそらく五員環上の吸着子に起因するもので、数回の通電加熱でも脱離することができなかった。放出電流の測定開始から 2 秒後、窒素分子の吸着に伴い FEM 像中には円形の輝点が現れ(図 4-5 (b))、放出電流はステップ状に増加した。その吸着後、円形の輝点は五員環上を移動し、それに起因したスパイク状の放出電流変動が観測された。測定開始から 12 秒後、エネルギー密度 25 mJ/cm^2 のパルスレーザー照射と同時に窒素分子が脱離し、窒素吸着前の五員環が再現した(図 4-5 (c))。放出電流はステップ状に減少、そして安定した。この結果は、パルスレーザー照射により五員環に損傷を与えることなく窒素分子を応答性良く脱離でき、そして放出電流のスイッチング動作において ON から OFF への切り替えが可能であることを示している。また、通電加熱で脱離できなかった吸着子もレーザー照射により脱離したため、放出電流が窒素分子吸着前より減少していることが分かる。しかし、五員環は観察されなかった。おそらくその吸着子が五員環を構成する炭素原子の 1 個、あるいは数個とともに脱離したためと思われる。

図 4-6 は、図 4-5 の 5.5 から 7.0 秒までの放出電流の詳細な変化と各タイミングの FEM 像を詳細に示している。図 4-6 (a)-(c) では円形の輝点が観察され、(d)-(g) では瓢箪形の輝点とそのフリップフロップ動作が観察された。放出電流は円形の輝点のときより瓢箪形の輝点のほうが小さいことが分かる。また、瓢箪形の輝点のフリップフロップ動作に伴い、円形の輝点の移動のときと同様にスパイク状の放出電流変動が観測された。このスパイク状の放出電流変動については 4-2-4 で考察する。

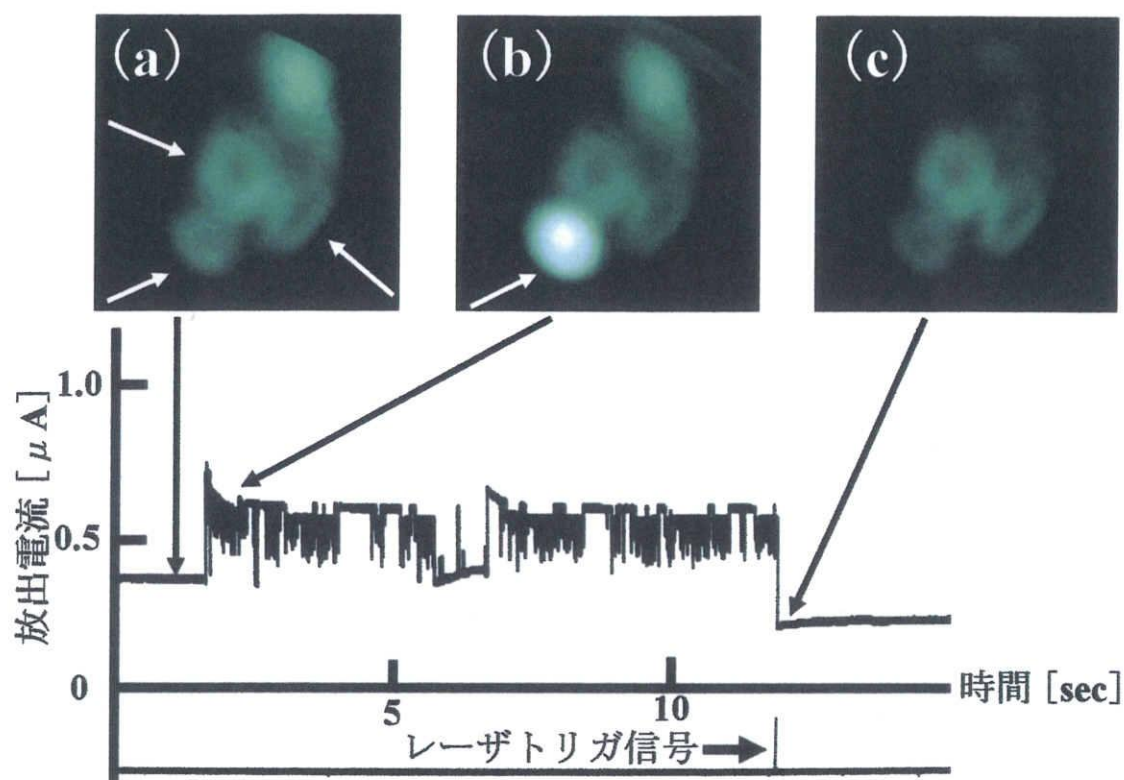


図 4-5 窒素分子の吸着とレーザー刺激脱離による FEM 像と放出電流の変化。
 (a) : 窒素分子吸着前の FEM 像。3 個の五員環と吸着子に対応する輝点が見られる。
 (b) : 窒素分子吸着後の FEM 像。矢印で示した円形の輝点が窒素分子に対応している。
 (c) : レーザ照射後の FEM 像。窒素分子および右上の吸着子は応答性良く脱離した。

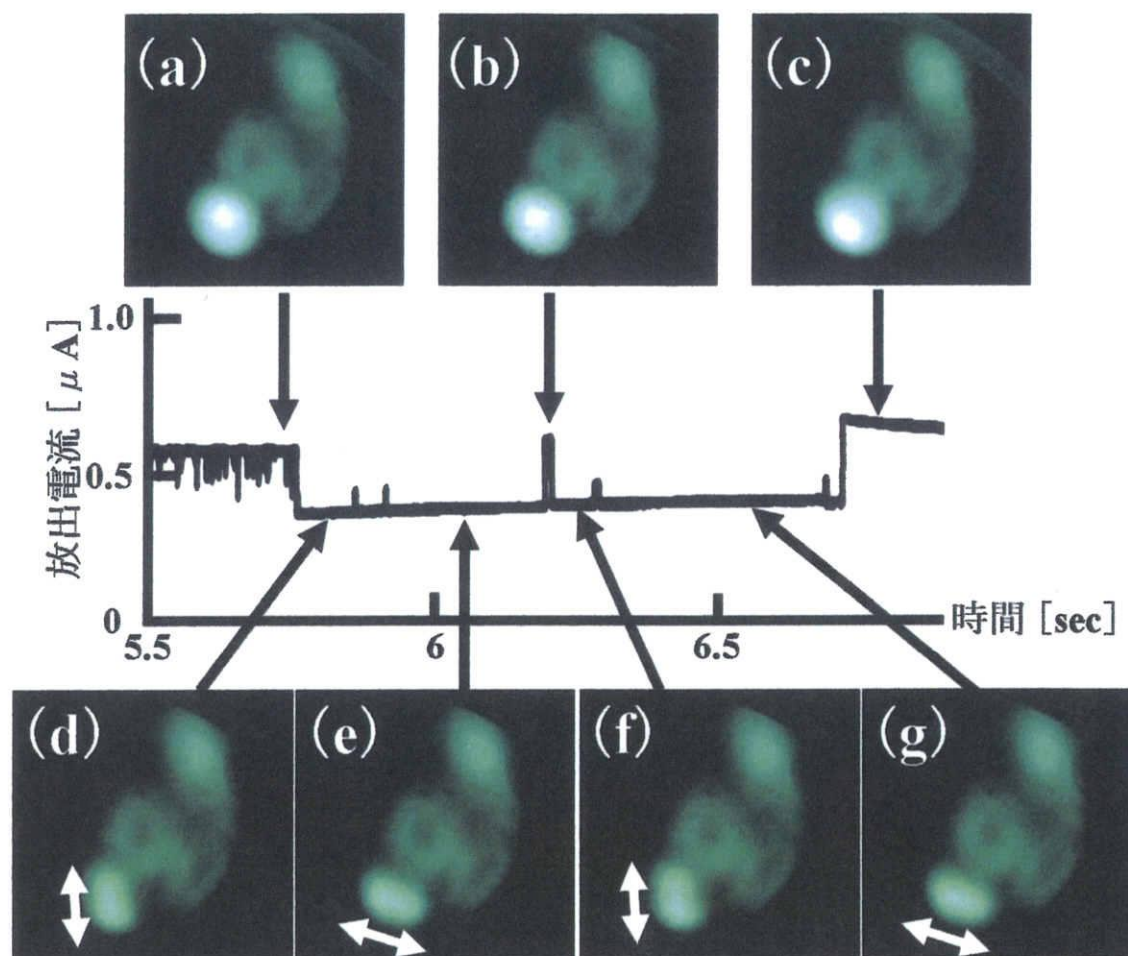


図 4-6 円形および瓢箪形の輝点とそれに対応する放出電流。(a)-(c) : 円形の輝点。(d)-(g) : 瓢箪形の輝点とそのフリップフロップ動作。

4-2-3 2種類の輝点に関する考察

前節の結果から窒素分子の吸着において、瓢箪形と円形の輝点に対応する 2 種類の吸着状態があると考えられる。それらの吸着状態についての考察を表 4-1 にまとめた。窒素分子の分子軸が、下地五員環に対して平行であるとき輝点は瓢箪形を示し、垂直であるなら円形の輝点が観察される。垂直吸着である場合、双極子モーメントが大きくなるため、CNT 表面の仕事関数が減少し放出電流が促進される。


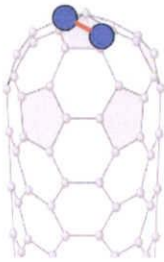


2 種類の吸着状態間において、双極子モーメントの差によって結合エネルギーにも差があると考えられる。Tsong と Müller [17]によると、電界が存在する金属表面へのガス分子の物理吸着における結合エネルギーは

$$\Delta U = \frac{1}{2} \alpha_M E^2$$

増加する。ここで $\alpha_M = p / E$ は吸着分子の分極率、 p は双極子モーメント、 E は印加電界である。したがって、窒素のような二原子分子では表面に対して垂直な吸着のほうが、平行なときより結合エネルギーは大きいと考えられる。図 4-5 に示した吸着状態間の変化がしばしば見られることから、その結合エネルギーの差は電子放出に伴う熱エネルギー程度であり、小さいと考えられる。Maiti [18]らは、水素分子に対する理論計算により垂直吸着のほうが平行吸着より結合エネルギーは大きい、水素のような非極性分子と CNT 表面との相互作用は電界放出に必要な電界中であっても弱く、室温においてはどちらの吸着状態も安定でないことを示した。このことは本研究の窒素分子についての実験結果と定性的に一致している。

2 種類の輝点の形状が、各々の吸着状態にある窒素分子の波動関数の広がりを直接的に反映しているか、あるいは窒素分子の吸着により変調された CNT 表面の電子状態密度を反映しているかは明らかでないが、FEM により単一の二原子分子である窒素の吸着状態が観察可能であるのは明らかである。

表 4-1 2種類の輝点に対応した吸着状態

輝点のタイプ	吸着状態	双極子モーメント	放出電流
 瓢箪形		小さい	小さい
 円形		大きい	大きい

4-2-4 スパイク状の放出電流変動に関する考察

本研究で観察されたステップ・スパイク状の放出電流変動(図 4-5, 4-6)は、これまでも炭素系材料(ガラス状炭素尖針)からの電子放出において観測されている[19]。ステップ状の電流変動が雰囲気ガスの吸着・脱離に起因するものであることは、大下倉により実験的に証明されており、本研究でもそのことが確認された。本研究において、スパイク状の放出電流変動が円形の輝点の移動や瓢箪形の輝点のフリップフロップ動作に同調していること解った。原子・分子の熱振動周期はフェムト秒領域であり、本研究で用いたビデオカメラのサンプリング周期(1/30 秒)を考慮すると、この輝点の動きがその熱振動に対応しているとは考えられない。円形の輝点の動きは、垂直吸着した窒素分子が吸着サイト間を遷移していることを反映していると考えられる。おそらく、平行吸着に対応する瓢箪形の輝点のフリップフロップ動作も、下地五員環上にいくつか存在する吸着サイト間の遷移を反映しており、観測されたスパイク状の放出電流変動はその遷移に起因するものであると考えられる。

吸着サイトとその数については明らかではないが、吸着サイト間の状態遷移はフェムト秒領域の速度で起こっていると考えられる。今後、吸着サイトとその数を明らかにし、状態遷移を精度良く制御できれば、多状態の単一分子デバイスへの応用が期待できる。

4-3 まとめ

第四章では、FEM による単一五員環上に吸着した単一窒素分子の挙動観察、およびパルスレーザ照射による脱離について述べた。

その結果、以下のことが解った。

- (1) 単一五員環上に吸着した窒素分子の挙動を、FEM により直接観察することができる。
- (2) パルスレーザ照射により、下地五員環に損傷を与えることなく窒素分子の脱離を促進できる。この脱離方法は、応答性の点で試料加熱より優れているため、単一分子の吸着・脱離に伴うスイッチング動作を単一分子デバイスへ応用する上で有効な方法になり得る。
- (3) 窒素分子の吸着状態は、その分子軸が下地五員環に対して平行、および垂直の二種類に大別される。また、単一五員環上に複数個の吸着サイトが存在する。
- (4) スパイク状の放出電流変動は、吸着した窒素分子が吸着サイト間を遷移することで生じる。

第五章 酸素雰囲気中での多層カーボンナノチューブ燃焼の動的観察

大下倉は、酸素分子がカーボンナノチューブ (CNT) 表面に対して活性であり、 1×10^{-8} Torr の酸素雰囲気中での多層 CNT の電界放出において、曝露時間約 10 分で酸素の吸着・脱離に伴い五員環が損傷を受けることを報告した[9]。この損傷は五員環を構成する炭素原子が酸素と反応、すなわち燃焼したことによるものと考えられる。本実験では、酸素雰囲気中での電界放出に伴い多層 CNT 先端が燃焼していく様子を数時間、電界放出顕微鏡法 (FEM) により動的に観察した。

5-1 実験手順

この実験では 3-3 節にて述べた手順を行った後、酸素ガスをチャンバー内に導入した。導入時のチャンバー内の圧力は 7×10^{-8} Torr であり、酸素と残留ガスの分圧は四重極質量分析計で測定した。測定した質量スペクトルを図 5-1 に示す。酸素に起因するピークが支配的であるが、一酸化炭素に起因するピークも酸素に次いで顕著である。この原因は、イオンポンプのゲッター面、あるいはチャンバー内壁に吸蔵されている炭素が、導入された酸素と結びつき、一酸化炭素として雰囲気中に放出されたことに起因するものと思われる。しかしながら、一酸化炭素においても試料の燃焼が促進されることが報告されているので[9]、一酸化炭素の存在は本実験に大きな影響を与えるものではない。蛍光板に投影された FEM 像は市販のビデオカメラで撮影、放出電流をオシロスコープで測定した。

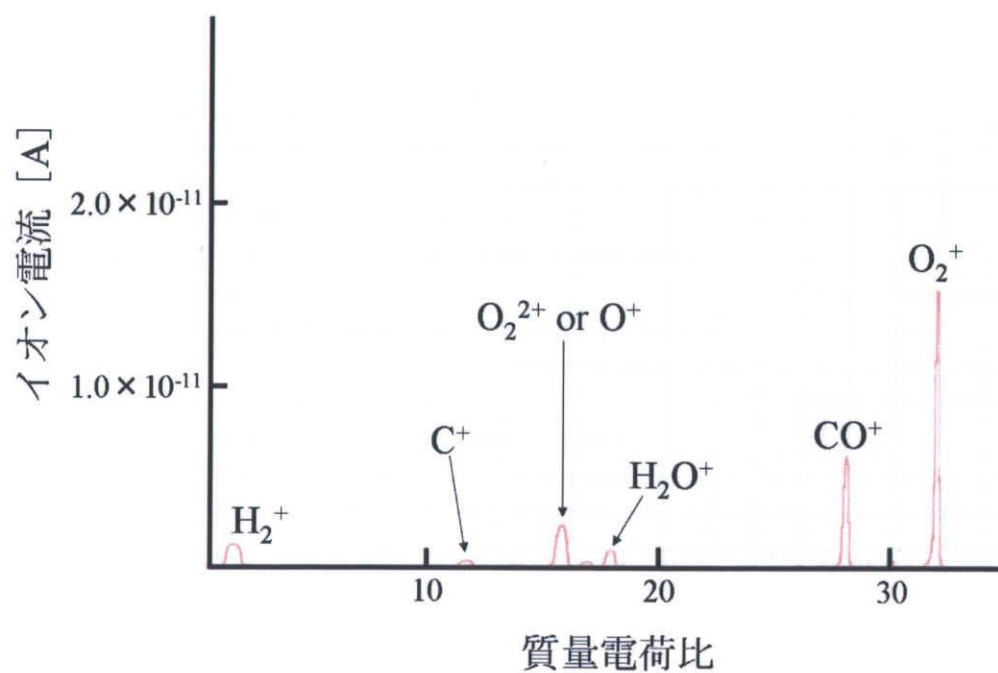


図 5-1 酸素導入時の雰囲気ガスの質量スペクトル

5-2 実験結果および考察

5-2-1 多層 CNT 先端でのグラフェンシートの燃焼と燃焼レート

図5-2 (a)は印加電圧-0.88 kVで得られた、酸素導入前の単一多層CNTのFEM像を示している。この多層CNTはおそらくすでに五員環部が損傷を受けていたため、明瞭な五員環パターンは見られなかったが、五回対称の五員環配置に起因すると思われる輝点が観察された(丸印)。 7×10^{-8} Torrの酸素雰囲気中において、図5-2 (b)中に矢印で示した酸素分子の吸着・脱離に伴った輝点の明滅が生じ、FEM像は徐々に変化していった。図5-2 (c)は観察開始から45分後のFEM像を示している。燃焼が進行したことで電子放出パターンは元の対称性を失っている。その数秒後、FEM像が急変し図5-2 (d)に示したパターンが得られた。五員環は見られていないが五回対称に配置した6個の輝点とそれらの位置は、図5-2 (a)に示した酸素導入前のパターンとよく一致する。このFEM像の変化は最外層のグラフェンシートが燃焼し、露出した第二外層から電界放出が生じたためと考えられる。

その後も多層CNT先端が1層毎に燃焼されていく様子を観察した。その結果、14層目までの燃焼が確認された。酸素導入時の圧力と各層の燃焼時間から、各層が燃焼するまでの曝露量を算出し、その結果を図5-3に示した。燃焼に要する曝露量は、11層目で大きく突出しているが、最外層および2層目において200 L前後であり、その後は減少する傾向を示し、12層目以降では50 L以下になっている。本実験は多層CNT先端のナノ領域での燃焼過程を観察している。そのため先端のグラフェンシートの燃焼に伴う多層CNTの直径や長さの減少は小さく、それによる先端表面の電界強度の変化も小さいと考えられる。そのため、曝露量が減少する要因は内層のグラフェンシートほど先端の炭素原子数が少ないためと考えられる。

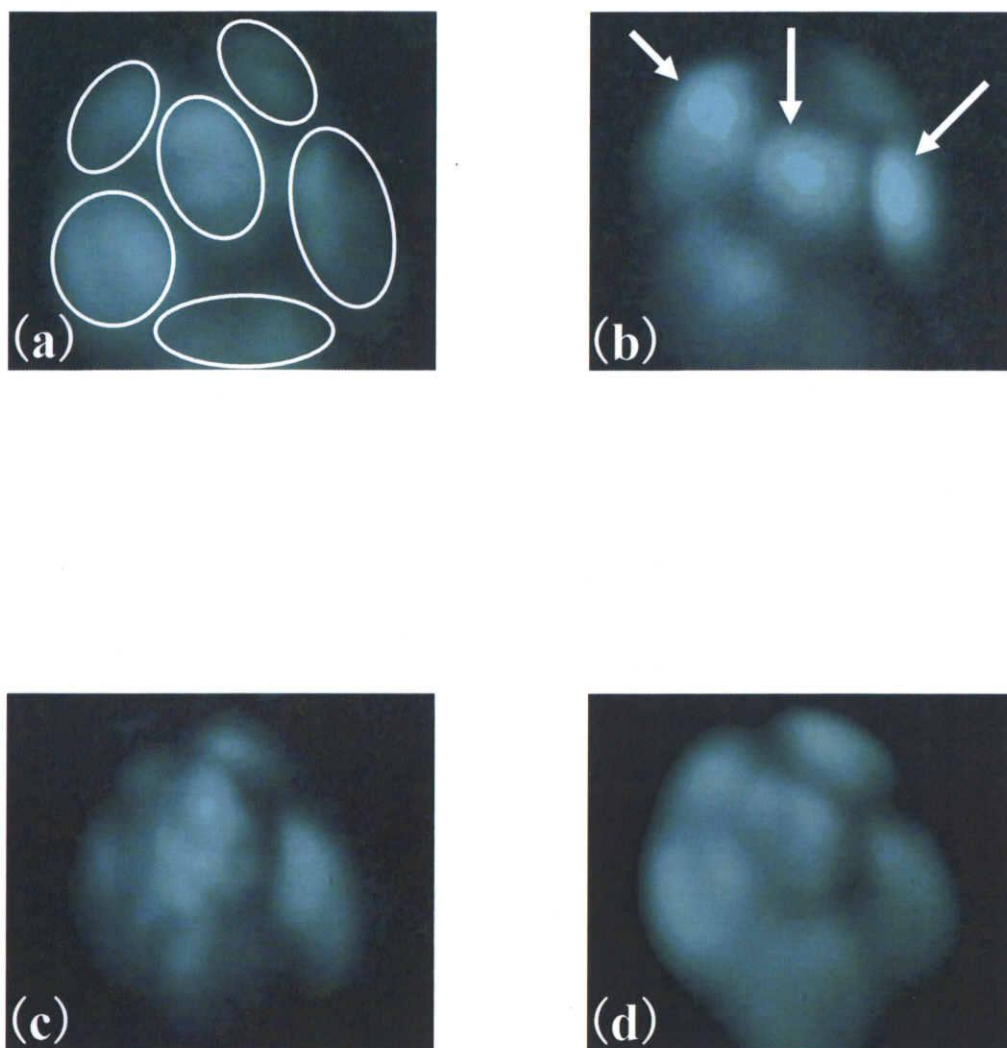


図5-2 単一多層CNTの酸素雰囲気中でのFEM像の変化。(a)：酸素導入前のFEM像。五回対称の五員環配置に起因する輝点が見られる。(b)：酸素雰囲気中での電子放出開始から5分後のFEM像。矢印で示した位置で酸素の吸着・脱離に伴う輝点の明滅が観察された。(c)：45分後のFEM像。元の対称性は見られない。(d)：(c)から数秒後のFEM像。元の対称性を再現している。

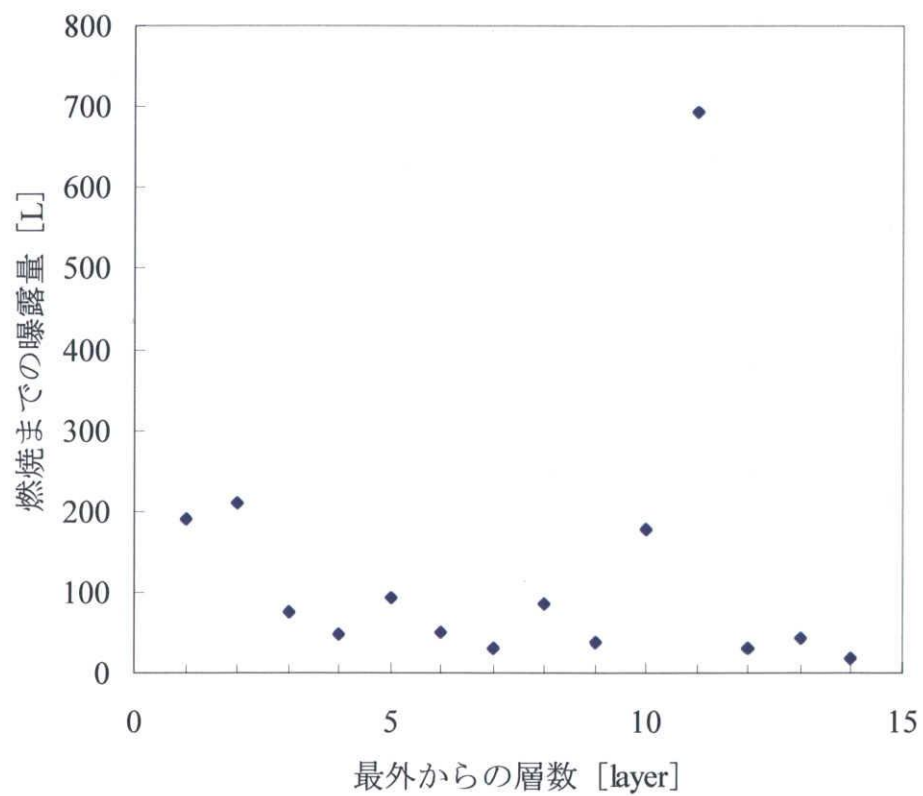


図 5-3 各層が燃焼するまでの曝露量

5-2-2 各層のFEM像

図 5-4 (a) および (b) はそれぞれ図 5-2 (a) および (d) と同一のもので、最外層および 2 層目の FEM 像である。前節で述べたように、両層間で五員環配置が大きくは異ならず、ほぼ同じであった。電子放出開始から 95 分後、2 層目が燃焼し 3 層目が露出したため、図 5-4 (c) に示した 3 層目の FEM 像が得られた。明瞭な五員環は見られないが、矢印で示した位置に 3 層目の微細構造を反映したパターンが見られる。その FEM 像からは 3 層目の五員環配置が、最外層および 2 層目と同じであるかは判断できない。図 5-4 (d) に示した 4 層目の FEM 像では、円状の配列したパターンが観察され、それは図 2-7 (b) のような六回対称の五員環配置を反映していると思われる。この五員環配置は明らかにそれまでの層とは異なっている。その後も、図 5-4 (e), (f) にそれぞれ示した 7, 10 層目の FEM 像中の矢印で示した位置に微細構造が見られ、そのパターンからそれぞれ異なる五員環配置であることが分かる。図 3-1 (c) に示した多層 CNT の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像から、層間隔が密である場合は各層の五員環配置が大きくは異ならないと推測される。本実験は、多層 CNT の各層で五員環配置が異なるという、TEM 観察でも得ることのできなかった内層の情報を明らかにした。最近の多層 CNT からの電界放出における実験的研究は、内層チューブから電界放出が生じると論じている [20]。その一方で、電界放出においてバルク内部の構造とそれに伴う電子状態の影響は大きくないことが理論計算により示されている [21]。いずれにせよ、多層 CNT 先端での内層の原子構造とそれに伴う電子状態を知ることが重要である。酸素雰囲気中での多層 CNT 先端の FEM 観察は、内層に進むにつれ微細構造を反映した FEM 像が得られにくく、また破壊的ではあるが、内層チューブ先端の電子状態を知るための有効な方法になり得る。

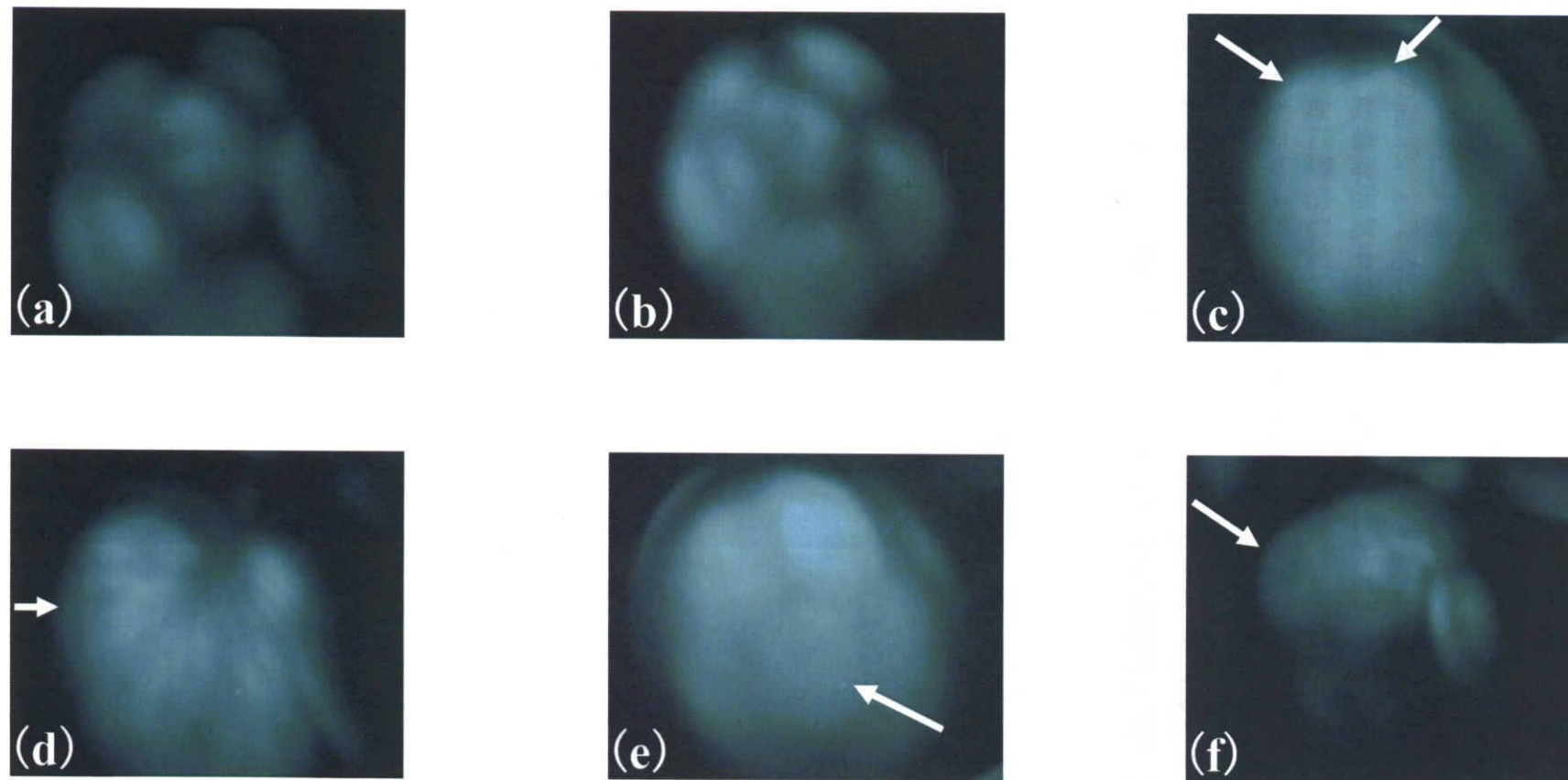


図 5-4 (a)最外層、(b)2 層目、(c)3 層目、(d)4 層目、(e)7 層目および(f)10 層目の FEM 像。明瞭な五員環は見られないが各層の微細構造を反映しており、五員環配置がそれぞれ異なっていることが解る。

5-3 まとめ

五章では、酸素雰囲気中で多層 CNT 先端が燃焼していく様子を FEM により動的に観察した。

その結果、以下のことが解った。

- (1) 酸素雰囲気中で電界放出を行うことで、多層 CNT 先端は最外層から 1 層毎に燃焼していく。
- (2) グラフェンシート 1 層を燃焼するための曝露量は、内層に進むにつれ減少する。
- (3) 各層の微細構造を反映した FEM 像から、五員環配置が各層で異なること、すなわち各層の面内方位や相対位置に規則性がないことが解った。

第六章 結論

本研究では、カーボンナノチューブ(CNT)を電界放出陰極としてデバイスに応用する上で、電界放出特性に大きな影響を与えるガス分子の吸着・脱離に注目し、電界放出顕微鏡法(FEM)により多層 CNT の各種ガス雰囲気中での電界放出における素過程を詳細に調べた。

CNT 表面に対して不活性な窒素雰囲気中の実験では、多層 CNT 先端五員環上という非常に局所的な場所に限られるが、理論的に原子レベルの分解能は望めないといわれる FEM により、単一窒素分子の吸着状態および吸着サイト間の遷移を直接観察できることを見出した。またパルスレーザ照射によりその窒素分子を応答性良く脱離し、放出電流のスイッチング動作を制御できることを示した。これらの結果は、単一ガス分子の吸着・脱離の振舞いを単一分子デバイスへ応用する可能性を示している。

CNT 電界放出陰極の寿命特性に大きく影響する酸素雰囲気中では、多層 CNT 先端が最外層から順次燃焼していく過程を動的に観察し、グラフェンシート 1 層が燃焼するための曝露量を見積もった。さらに、燃焼により露出した内層の五員環配置が外層とは異なることも解った。このことは透過型電子顕微鏡による観察でも得られなかった内層チューブ先端の情報を、FEM により得られたことを示している。

参考文献

- [1] 山本恵彦 : 「真空ナノエレクトロニクスの基礎」
- [2] W. B. Choi, D. S. Chung, J. H. Kang, H. Y. Kim, Y. W. Jin, I. T. Han, Y. H. Lee, J. E. Jung, N. S. Lee, G. S. Park and J. M. Kim : Appl. Phys. Lett. **75**, 3129 (1999)
- [3] J. M. Bonard, T. Stöckli, O. Noury and A. Châtelain : Appl. Phys. Lett. **78**, 2775 (2001)
- [4] H. Sugie, M. Tanemura, V. Filip, K. Iwata, K. Takahashi and F. Okuyama : Appl. Phys. Lett. **78**, 2578 (2001)
- [5] 川北 : 平成 17 年度修士論文
- [6] 村田 : 平成 11 年度修士論文
- [7] Y. Saito, K. Hata and T. Murata : Jpn. J. Appl. Phys. **39**, L271 (2000)
- [8] R. Tamura and M. Tsukada : Phys. Rev. B **52**, 6015 (1995)
- [9] 大下倉 : 平成 13 年度修士論文
- [10] A.G.J.van Oostrom : Validity of the Fowler-Nordheim Model for electron emission
- [11] R.Gomer : Field Emission and Field Ionization, Harvard Univ. Press (1961)
- [12] 川路紳治 : 「表面の物理」、
- [13] 河津 璋 : 応用物理Ⅲ、朝倉書店
- [14] 小間篤 : 「実験物理学講座 10 表面物性測定」丸善株式会社 (2001)
- [15] 齋藤弥八、坂東俊治 : 「カーボンナノチューブの基礎」、コロナ社 (1998)
- [16] 「カーボンナノチューブ ー期待される材料開発ー」、シーエムシー (2001)
- [17] T. T. Tsong, and E. W. Müller : Phys. Rev. Lett. **25**, 911 (1970)
- [18] A. Maiti, J. Andzelm, N. Tanpipat, and P. Allmen : Phys. Rev. Lett. **87**, 155502 (2001)
- [19] S. Yamamoto, S.Hosoki, S. Fukuhara, and S. Futamoto : Surf. Sci. **86**, 734 (1979)
- [20] C. Oshima, K. Matsuda, T. Kona, Y. Mogami and T. Yamashita : J. Vac. Sci. Technol. **B21**, 1700 (2003)
- [21] 塚田 捷 : 表面科学、**23**, 9 (2002)

謝辞

本研究の遂行にあたり、熱心な御指導と貴重な御意見を賜った三重大学大学院工学研究科の畑浩一助教授に深く感謝致します。佐藤英樹助手には度々貴重な御意見、御指導をして頂きました、深く感謝致します。梶原和夫客員教授には、研究において大変貴重な御助言を頂きました、深く感謝致します。本論文の作成にあたり有益な御意見を承った飯田和生教授に深く感謝致します。また、本研究の試料の提供など本研究の遂行にあたり多大な御協力を頂いた、名古屋大学大学院工学研究科の齋藤弥八教授に深く感謝致します。

新美治利技術職員、小林嘉技術職員ならびに堀田克則技術職員には実験装置の加工など技術面で多大な御協力を頂きました、深く感謝致します。

本論文作成および実験に御協力頂いた、当研究室学部4年の岸本芳樹君、卒業生の藤村卓也君に感謝致します。また、本研究の遂行にあたり御協力頂いた、院2年の日浅健君、院1年の鈴木篤君、永井滋一君、藪下綾介君、学部4年の平山学君に感謝致します。また、有益な大学院生活を共に過ごしてくれた当研究室の皆さんおよび卒業生に感謝致します。