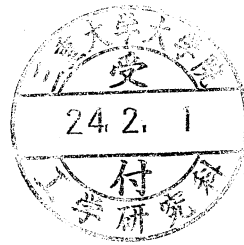


Fe / Pt 積層触媒を用いた
カーボンナノチューブの成長と
内包触媒金属の磁気特性



平成 23 年度

三重大学大学院工学研究科

博士前期課程 物理工学専攻

金子 哲也

目次

第1章 序論

1-1	カーボンナノチューブ.....	1
1-2	CNTの合成方法.....	2
1-2-1	アーク放電法.....	2
1-2-2	レーザー蒸発法.....	2
1-2-3	化学気相成長(CVD)法.....	3
1-3	TCVD法におけるCNTの成長メカニズム.....	4
1-4	FePt微粒子.....	5
1-4-1	磁性微粒子.....	5
1-4-2	FePt規則合金.....	6
1-5	磁性金属内包CNT.....	8
1-6	L1 ₀ -FePt微粒子内包CNTの応用例.....	9
1-7	本研究の目的.....	10

第2章 実験方法

2-1	試料作製.....	11
2-1-1	触媒薄膜の成膜.....	11
2-1-2	TCVD法によるCNT成長.....	13
2-2	CNTの評価方法.....	14
2-2-1	走査型電子顕微鏡(SEM)による観察.....	15
2-2-2	透過型電子顕微鏡(TEM)による観察.....	16
2-2-3	超格子反射.....	17
2-2-4	制限視野電子回折(SAED)による構造解析.....	19
2-2-5	エネルギー分散型分析装置(EDX)による組成分析.....	23
2-2-6	交番磁場勾配磁力計(AGM)による磁気特性の測定.....	24

第3章 Si基板/Fe(1 nm)/Pt(t_{Pt} nm)を用いたCNTの合成と磁気特性の評価

3-1	はじめに.....	26
3-2	SEM画像によるCNTの成長状態の評価.....	26
3-3	TEM画像によるCNTに内包された微粒子の評価.....	28

3-4	CNT に内包された触媒金属結晶構造の評価.....	31
3-5	EDX による組成分析.....	32
3-6	磁気特性の評価.....	34
3-7	考察.....	37
3-7-1	CNT 長さの Pt 膜厚依存性.....	37
3-7-2	CNT に内包された FePt 微粒子の組成.....	38
3-7-3	高保磁力成分の評価.....	39

第 4 章 触媒構成と合成条件を変化させた時の磁気特性の評価

4-1	はじめに.....	41
4-2	触媒構成依存性.....	41
4-2-1	SEM 画像による CNT の成長状態の評価.....	41
4-2-2	TEM 画像による CNT に内包された微粒子の評価.....	43
4-2-3	CNT 薄膜の磁気特性の評価.....	45
4-2-4	考察.....	49
4-2-4-1	CNT 長さの Pt 膜厚依存性.....	49
4-2-4-2	微粒子と CNT 直径の Pt 膜厚依存性.....	50
4-2-4-3	高保磁力成分の Pt 膜厚依存性.....	51
4-3	熱処理効果.....	52
4-3-1	CNT に内包された触媒金属の結晶構造.....	53
4-3-2	CNT 薄膜の磁気特性の評価.....	55
4-3-3	考察.....	57
4-3-3-1	規則度.....	57
4-3-3-2	高保磁力成分の Pt 膜厚依存性.....	58
4-4	成長温度依存性.....	59
4-4-1	SEM 画像による CNT の成長状態の評価.....	59
4-4-2	TEM 画像による CNT に内包された微粒子の評価.....	61
4-4-3	CNT 薄膜の磁気特性の評価.....	63
4-4-4	考察.....	64
4-4-4-1	CNT 長さの Pt 膜厚依存性.....	64
4-4-4-2	微粒子と CNT 直径および微粒子長さの Pt 膜厚依存性.....	65
4-4-4-3	保磁力成分の Pt 膜厚依存性.....	68

第 5 章 総括.....	69
謝辞.....	72
参考文献.....	74

第 1 章 序論

1-1 カーボンナノチューブ

カーボンナノチューブ(Carbon Nanotubes : CNTs)は、炭素原子だけからなる円筒状の物質であり、円筒面はグラフェン(グラファイトの六方格子のシート)を丸めた構造をしている。また、その先端は五員環と六員環を含んだフラーレン C_{60} の半球状の構造を持つキャップで閉じられている[1]。1991 年、飯島はアーク放電法によりフラーレンの生成の際に陰極の炭素電極に形成される堆積物の中心部分に注目したところ、グラフェンを多重に巻いた構造の多層カーボンナノチューブ(Multi-Walled Carbon Nanotube : MWCNT)を発見した[2]。その 2 年後にはグラフェンの層数が 1 層のみの単層カーボンナノチューブ(Single-Walled Carbon Nanotube : SWCNT)を発見した[3]。

CNT の特徴は直径がおおよそ数 nm ~ 100 nm の範囲の値で、長さは数 μm を超え、アスペクト比(長さ / 直径)が非常に大きいため、長さを無限大とした一次元物質と考えることができる。また、グラフェンの丸め方(直径と螺旋度)に依存して、金属的にも半導体的にもなる特異な電子的性質を示す。このような特徴を持つ CNT には様々な応用が考えられている。例えば、CNT の直径が細いことと電界を印可すると従来の材料に比べて電気力線が集中し、優れた電子放出特性を示すため電界放出型ディスプレイやシート照明向けの電子エミッタ材料への応用に期待されている[4, 5]。また、高電流密度耐性とスピン拡散長が長いことを利用したスピン電界効果トランジスタへの応用研究も行われている[1, 6]

CNT は、グラフェンと同じ化学結合である sp^2 混成軌道の骨格を持つが、円筒構造であるため CNT の重量あたりの強度が今まで存在したどの材料よりも高く、化学的に不活性、といったグラフェンにはなかった特徴を利用して、鋼鉄線にかわってプラスチックやコンクリートに混ぜて強度を強める材料ができる[1]。また、高耐久性に加えて CNT が細いことと非常に大きなアスペクト比、先鋭な先端を併せ持つことを利用して、走査プローブ顕微鏡の探針に実用化されている[1, 7]。

近年、CNT は医療分野での応用も期待されている。例えば、CNT がグラファイト質特有の化学的安定性をもつこと、末端や側壁への化学修飾が容易であり、疎水性を利用した物理吸着を用い機能性を付加できることに加え、CNT が細胞内に容易に入り込むという特徴を活かしてドラッグデリバリーシステムへの応用研究が行われている[8]。

その他の応用に次世代 LSI のビア配線や水素の吸着剤、燃料電池や二次電池の電極

などエレクトロニクスからエネルギーまで広範な分野で CNT は大きな期待を集めている[1, 4, 7]。

1-2 CNT の合成方法

CNT の合成方法としては主にアーク放電法、レーザー蒸発法、化学気相成長 (Chemical Vapor Deposition : CVD) 法の 3 つが代表的であり、今日でも多くの研究が進められている。以下にそれぞれの特徴を述べる。

1-2-1 アーク放電法 [1]

アーク放電法は、 C_{60} の最初の多量合成方法として知られている。合成プロセスとしては、数 10~数 100 Torr の He や Ar などの希ガスで満たされたチャンバーの中で、1~2 mm 程度離れた 2 本のグラファイト電極間でアーク放電を行うものである。アーク放電で昇華したグラファイトの約半分は、気相中で凝縮し、チャンバー内の壁にススとなって付着する。そのススの中にフラーレンが含まれる。残りの半分の昇華したグラファイトは陰極先端に凝縮して固い炭素質の堆積物を形成する。この堆積物の中心部分に、MWCNT が存在する。また、金属を原子数比で数%含有するグラファイト電極でアーク放電を行うことで SWCNT が成長することが確認されている。金属を含有していないグラファイト電極を用いると SWCNT が合成されないため、SWCNT の合成には金属微粒子が必要であることも実験的に報告された[3, 9]。

アーク放電法では高結晶性の CNT が得られるが、生成物に不純物が多く、CNT の合成効率が低いという問題がある。また、CNT は絡み合った状態で捕集されるので、研究に利用するためには分散させる必要がある。

1-2-2 レーザー蒸発法 [1]

レーザー蒸発法もアーク放電法と同様に C_{60} 合成用として開発された方法である[10]。合成プロセスとしては、電気炉で覆う石英管の中央にグラファイト試料を設置し、石英管内を 500Torr 程度の希ガス雰囲気下にする。電気炉で 1200°C 程度に加熱し、ガスの流れの上流からグラファイト試料に Nd : YAG レーザーを照射してグラファイトを昇華させると、昇華したグラファイトが石英管内で凝縮し、電気炉の出口付近の冷えた石英管の内壁にクモの巣状にフラーレンを含んだススと共に CNT が付着する。この方法で得られる CNT は MWCNT であり、SWCNT を成長させるには、アーク放電法と

同様グラファイト棒に触媒金属を混合させる必要がある。

貴族触媒を用いたレーザー蒸発法は SWCNT の合成効率が高く、結晶性が優れ高品質であるが、生産量が少ないという問題がある。レーザー蒸発法もアーク放電法と同様に、絡み合った状態で捕集されるので、研究に利用するためには分散させる必要がある。

1-2-3 化学気相成長(CVD)法 [1, 11]

CVD 法は様々な物質の薄膜を形成する蒸着法の一つであり、チャンバー内で加熱した基板上に目的とする薄膜の成分を含む原料ガスを供給し、基板表面や気相中の化学反応により薄膜を形成する方法であるが、この CVD 法を利用して CNT 合成をすることも可能である。CVD 法で CNT を成長させる場合には、メタン、アセチレンなどを炭素源とするが、その他に Fe、Co、Ni などの触媒金属が必要となる[12-14]。CNT の合成には触媒が必要不可欠であることから触媒化学気相成長(Catalytic Chemical Vapor Deposition : CCVD)とも呼ばれる。この方法では、炭素源の分解方法の違いにより、炭素源の分解を熱エネルギーのみで行う熱 CVD(Thermal CVD : TCVD)法とプラズマエネルギーで分解を支援するプラズマエンハンスド CVD(Plasma Enhanced CVD : PECVD)法、またその両方を組み合わせたものなど様々なものがある。TCVD 法は装置が簡便な構造をしており、装置的なスケールアップがしやすく、低コストで CNT を大量合成が可能である。しかし、典型的な TCVD 法の反応温度は、炭素源にアセチレンを利用すると 600~750 °C、エチレン、メタンでは、それぞれ、750~850 °C、850~950 °C であり高温が要求される。一方、PECVD 法は、プラズマエネルギーで炭素源の分解を促進させるので、TCVD 法よりも反応温度を低温にすることができる。しかし、PECVD 法ではメタンやアセチレンなどの炭素源を電離させ、カーボンや水素などのイオンを基板に衝突させ CNT を成長させるため、イオン衝突により基板にダメージを与えてしまう。また、反応器を大きくすると、均一なプラズマを発生させることが難しくなり、制御も複雑になるなどのプラズマに関する技術的な課題が存在している。

CVD 法で合成した CNT は、アーク放電法やレーザー蒸発法で合成した CNT よりも結晶性は劣るが、基板上に CNT を成長させることができ、成長方向も制御することができる。さらに、シャドーマスクやリソグラフィ技術を用いた触媒金属のパターニングすることにより任意な場所に CNT の選択的な成長が可能であるため、CVD 法は CNT の電子デバイス応用に有力な CNT の合成方法として注目されている[15]。

CNT の合成方法は研究の目的によって使い分ける必要がある。アーク放電法、レーザー蒸発法は装置的なスケールアップが困難で CNT の多量合成には不向きである

が、高品質の CNT を得るためや CNT の成長機構を探るなどの基礎特性の研究や少量の CNT が必要な応用に適した合成方法である。一方で、CVD 法は装置的なスケールアップが比較的容易で CNT の多量合成ができ、生産コストも低いため応用と実用化の研究開発に適した合成方法である。

1-3 TCVD 法における CNT の成長メカニズム

本研究では、CNT に磁性微粒子を内包させることを目的としているので、CNT の成長に触媒金属が必要不可欠となる CVD 法を採用し、CVD プロセスが簡便である TCVD 法により CNT を合成した。本節では TCVD 法における CNT の成長メカニズムについて述べる。

TCVD 法における CNT の成長メカニズムは、“base growth mode”であると考えられている[16, 17]。文献[16, 17]を参考にして、図 1-3-1 に成長メカニズムのモデルを示す。

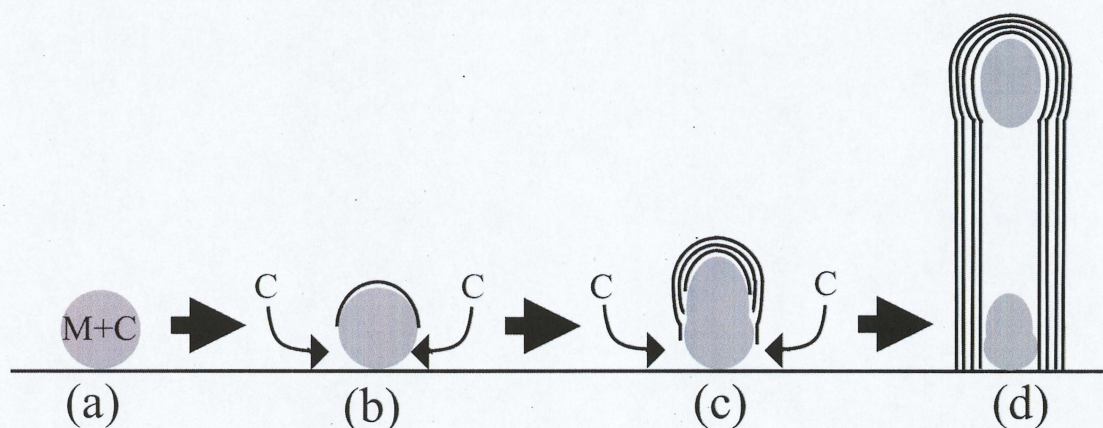


図 1-3-1 成長メカニズムのモデル

- (a) 炭素源が触媒微粒子の自由表面で分解し、バルクに拡散する。この時、触媒微粒子は液状化する[18]。図は触媒金属微粒子 M にカーボン C が固溶した状態を示している。
- (b) (a)の状態から高温を維持すると、さらに炭素が触媒微粒子に固溶する。過飽和に達すると、炭素原子が触媒微粒子の上面にグラファイト化し、初期のグラファイト層が形成される。
- (c) グラファイト層により、液状の触媒微粒子上面への炭素の供給が阻害されるため、グラファイト層に覆われていない基板に接地した触媒微粒子の周りからさらに炭素が固溶するようになる。そして、初期のグラファイト層よりさらに内

側にグラファイトが析出し、carbon shell を形成する。carbon shell のグラファイト層からチューブの拡張が起こり、基板に対して垂直方向に MWCNT の成長が始まる。成長につれて、carbon shell に液状の触媒微粒子が引っ張られ棒状になる。

- (d) 比較的大きい液状の触媒微粒子の一部がときどき分離し、carbon shell に微粒子がトラップされた状態で MWCNT が成長する。参考文献[16, 17]によると MWCNT の内側のチューブと微粒子との間の表面張力の増加、あるいは carbon shell やチューブ内部は真空のため、真空の作用により液状の触媒微粒子が引っ張られるため分離すると報告されている。

1-4 FePt 微粒子

1-4-1 磁性微粒子

磁性体は磁気デバイス、電波吸収材料、高周波デバイス、フォトニックデバイス、記録媒体などの工業分野において重要な位置を占めている。近年製品の小型化・計量化のための研究が盛んに行われており、例えば、電子機器の小型化・計量化においては機器の中で大きな体積と質量を占める磁気デバイスにおいて微小スケールの磁性材料が望まれている。このように現代技術の重要な側面である小型化・計量化において小型の磁性材料、すなわち非常に微小な磁石が求められている。

近年、ナノテクノロジーの進歩は著しく、ナノメートルサイズを有する様々な材料の研究開発が盛んに行われており、ナノオーダーの微粒子を作製できるようになってきた。その中でも、磁性微粒子は工業分野における小型化のために必要な磁石としての役割だけでなく、電気・磁気・光学などにおいて新しい特性を表す新機能性材料として注目を集めている。さらに、磁性微粒子の研究範囲は工業分野への応用だけでなく、ハイパーサーミア*、ドラッグデリバリー**や MRI(核磁気共鳴画像)造影剤***などの医療分野への応用にも広がっている[19, 20]。しかし、医療分野に FePt 微粒子を使用するにはいくつか課題がある。MRI 造影剤に応用する場合を例に挙げる。水や血液などの媒体に対する分散性を高めるために微粒子の表面に親水性の化合物を別途配位させる必要があることや胃を造影する場合には造影微粒子の酸による影響を無視できないなどがある。

*ハイパーサーミアとは治療患部に磁性微粒子を注入し、そこに高周波交流磁界を印可することで微粒子を発熱させ、通常よりも熱に弱い癌細胞を死滅させる方法である。

**ドラッグデリバリーとは適切な量の薬物を微粒子表面に付着させ、磁界によってタ

ーゲットとなる組織または細胞に薬物を輸送する手段である。

***MRI 造影剤とは MRI を行う際得られる画像のコントラストを向上させたためや特定の組織を強調して撮影するために投与される医薬品。

1-4-2 FePt 規則合金

Fe と Pt は固溶体を形成する。固溶体とは 2 種類以上の元素が互いに一様に溶け合い、均一の固相となっているものを指す。固溶体には、溶質原子（量の少ない原子）が溶媒原子（量の最も多い原子）の結晶の格子点の間隙は入り込む侵入型固溶体と、溶媒原子の結晶の格子点にある原子が、溶質原子によって置き換わる置換型固溶体がある。FePt 合金は置換型固溶体である。Fe は常温常圧では体心立方構造(body centered cubic : bcc)が安定構造で、Pt は面心立方構造(face centered cubic : fcc)であるので、FePt は組成により結晶構造が異なる。図 1-4-1 に FePt 合金の熱平衡状態図を示す。室温において、Pt 組成が約 25 at. % (Fe_3Pt)、50 at. % (FePt)、75 at. % (FePt_3)の組成付近に規則構造があり、Pt 組成が 35~55 at. % のとき結晶構造は L_{10} 構造をとる。しかし、Pt 組成が 35~55 at. % の範囲内にあっても気相合成法（スパッタリングや蒸着）[21-23] や液相合成法（液体中で化学反応を利用して粒子を合成する方法）[24, 25] で作製された FePt 薄膜や微粒子は固相の規則変態点を経ないで固相が形成されるため、A1 構造をとる。したがって、A1 構造から L_{10} 構造へ規則変態させるためには熱処理を行う必要がある[26]。A1 構造と L_{10} 構造を図 1-4-2 に示す。A1 構造は、化学的に不規則な面心立方構造を有する。 L_{10} 構造は、格子定数が $a = 3.853 \text{ \AA}$ 、 $c = 3.713 \text{ \AA}$ であり、 c/a 値が 0.964 であるような Fe 原子と Pt 原子が面心正方晶構造の(001)面を交互に占めた化学的に規則的な構造を有する。それぞれの構造の磁性に関して、A1-FePt は軟磁性を示すが、 L_{10} -FePt は c 軸方向を磁化容易方向とする非常に大きな結晶磁気異方性を持ち、硬磁性を示す。

近年、粒径を小さくしても磁性を失わない磁性微粒子が望まれており、 L_{10} -FePt 微粒子は磁性微粒子の中で注目を集めている微粒子の一つである。 L_{10} -FePt 微粒子は巨大磁気異方性($6.6 \sim 10 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$)を有し[24]、1 Tbit/inch² 以上の記録が原理的に可能であると実証され[27]、将来の高密度磁気記録媒体としての利用が期待されている[28, 29]。媒体を構成する磁性微粒子の磁気異方性定数を K_u 、微粒子の体積を V とすると、それらの積 $K_u V$ は磁化安定性の指標となる。強磁性体は微粒子サイズが小さくなると、 $K_u V$ が微粒子の体積に比例して $k_B T$ (k_B : ボルツマン定数、 T : 温度) で表される熱エネルギーと同レベルまで低下し、磁気モーメントの向きがランダムで磁気異方性が失われた状態、すなわち超常磁性になる。 $K_u V / k_B T$ は磁化の熱安定性の指標であり

熱安定化指数と呼ばれている。強磁性体の磁化が熱によって低下する程度は材料によって異なる。主な磁性材料のうち $L1_0$ -FePt は、磁気異方性定数と飽和磁化が大きく、強磁性を保持する最小安定径が小さいことが特長であり、その粒径は 2.1 nm である[30]。最小安定径が小さいほどナノ粒子に記録された磁化は熱に対して安定といえる。言い換えると $L1_0$ -FePt は、記録された磁化が熱揺らぎに対して安定である。また酸化されにくく空気中で化学的に安定なため、高密度磁気記録媒体用の優れた磁気材料とである。1 Tbit/inch² 以上の磁気記録密度を達成するためには、粒子サイズ分布が狭く、組成が均一な数 nm の $L1_0$ -FePt ナノ粒子を合成し、規則的に配列する技術を開発することがキーとなる。

また、近紫外領域で大きな磁気光学効果を示すことから光磁気材料としての応用も有望視されている[31, 32]。さらに、 $L1_0$ -FePt 微粒子は巨大磁気異方性に加え、毒性が低く、高耐候性、最小安定径が小さいことから MRI 造影剤、各種病原体などのスクリーニング材料などへの応用が期待されている[33, 34]。

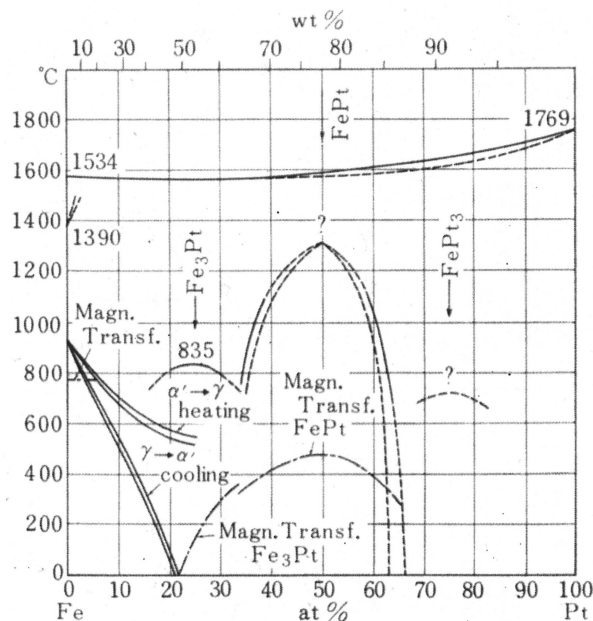


図 1-4-1 FePt 合金の熱平衡状態図[35]

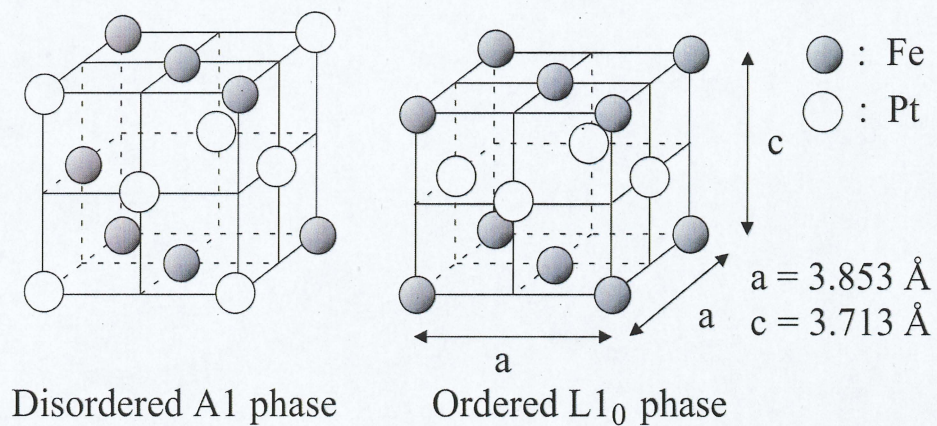


図 1-4-2 FePt の結晶構造

1-5 磁性金属内包 CNT

1-4-1 項で述べたように磁性金属微粒子は工業分野や医療分野などの広範囲にわたる応用が期待されている材料であるが、それらの応用には酸化物微粒子を用いたものが多数報告されている。例えば記録媒体には $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [36]、ハイパーサーミア、ドラッグデリバリーには Fe_3O_4 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [37, 38] などがある。しかし、酸化物微粒子は磁性金属微粒子に比べ飽和磁化が小さくなってしまい磁気特性が劣ってしまう。多分野への応用のためには様々な材料の磁性金属微粒子が必要となり、所望の磁気特性を得るために金属やその合金を用いた磁性金属微粒子が期待される。例えば、Fe やその合金の FeCo は高飽和磁化が得られ、FeNi や FePt 合金は比較的飽和磁化が大きく、それぞれ低保磁力・高透磁率や高保磁力を示す材料である。したがって、これらの磁性金属微粒子を作製することで、ハイパーサーミア、ドラッグデリバリーなどのバイオメディカルには低保磁力で飽和磁化の大きい Fe や FeCo、FeNi が利用され、高周波材料には高透磁率で損失の少ない Fe や FeNi、記録媒体には保磁力が大きく、高耐候性で熱的安定性の高い FePt が応用に期待できる。このように金属やその合金を用いる事で応用分野に適した磁気特性を満たすことができる。しかし磁性金属微粒子は体積に対して表面積の割合が大きいため反応性が高く、酸化などの腐食に弱くなってしまいう問題がある。磁性金属微粒子を応用に用いるために、酸化などの腐食から磁性金属微粒子の表面を守る保護膜で覆うような構造の材料が望ましいと考えられる。有望材料の一つとして、カーボンナノカプセルが挙げられる。磁性金属内包カーボンナノカプセルは、磁性金属微粒子表面にカーボン層の保護膜を有した構造を持つので、磁性金属微粒子を外部からの腐食から保護することに期待が持てる。しかし、カーボン

ナノカプセルは直径が数 nm から数百 nm のものが同時に合成されてしまうため[39]、粒径の制御が課題となっている。

TCVD 法により磁性金属を触媒として CNT を成長させると CNT 内部に触媒微粒子が内包されることが知られている。CNT の合成をメインに研究をしている研究者たちは、CNT に内包されている触媒微粒子を不純物とみなし、不純物のない CNT を合成するために、その除去方法についても盛んに研究をしている。しかし、我々は不純物とみなされる触媒の磁性金属にあえて着目をした。CNT と磁性金属を組み合わせた複合材料は、磁性金属微粒子が多層のグラファイト層に被覆されるため、酸化などの腐食から保護することが出来る耐候性に優れた材料であると考えられる。また、この複合材料は触媒金属の磁気特性を損なわず、内包された微粒子のサイズは比較的均一であることから上記で述べた応用に利用できると思われる。

1-6 L1₀-FePt 微粒子内包 CNT

磁性金属内包 CNT のうち巨大磁気異方性を持ち、最小安定径が小さい L1₀-FePt 微粒子と CNT を組み合わせた L1₀-FePt 微粒子内包 CNT には非常に興味が惹かれる。L1₀-FePt 微粒子は酸化されにくく高耐候性であるが、FePt の組成が変化するとその耐候性は失われていくと思われる。また、強酸や強アルカリ中などへの応用では表面の腐食が懸念される。多層のグラファイト層に FePt 微粒子が被覆させることで、気密性の高い構造をとり、FePt の組成変化による耐候性の低下や酸などによる腐食から保護することで FePt 微粒子の磁気特性を損なわれないようにすることができる。

L1₀-FePt 微粒子内包 CNT の応用の一例として、磁気力顕微鏡(Magnetic Force Microscopy : MFM)の探針が挙げられる。MFM は HDD や磁気テープ等の磁気記録媒体における磁気記録ビットの観察や電子線リソグラフィーなどの技術により作製された微細な磁性パターンの磁区構造の研究に使用される。MFM の探針には Fe 内包 CNT を利用する試みが行われており、比較的高い空間分解能が得られている[40, 41]。一方で、CNT の表面に磁性材料をコーティングした探針もある。しかし、磁性材料に Fe を利用した場合酸化してしまうことやコーティングしてあることで試料表面を傷つけやすいと報告されているため[42]、磁性金属内包 CNT を探針に利用した方がいいと思われる。MFM の分解能は探針の磁性状態に依存し、磁気記録媒体の向上により試料からの漏れ磁界が大きくなっていることや外部からの高磁界に対して、従来の探針では探針の磁気特性が変化してしまうことがある。そこで、L1₀-FePt 微粒子内包 CNT を探針に利用することで、強磁界中でも測定可能な MFM 探針が実現できる。また、L1₀-FePt 微粒子は数 nm サイズになっても磁性を失わないため、空間分解能の向

上も期待できる。

1-6 本研究の目的

工業分野や医療分野などの広範囲にわたる応用のために様々な特性をもつ磁性微粒子が報告されている。しかし、それらの微粒子には酸化物が利用されており、純金属の微粒子よりも飽和磁化が小さくなってしまい磁気特性が劣ってしまう。より高性能な微粒子を提供するために、金属やその合金を用いる必要がある。しかし、磁性金属微粒子は体積に対して表面積の割合が大きいため反応性が高く、酸化などの腐食に弱くなってしまうため、表面を保護する必要がある。

本研究ではCNTに内包された磁性金属微粒子に着目した。TCVD法で合成したCNTには触媒微粒子が内包されることが知られており、内包された触媒磁性金属微粒子はサイズが比較的均一であり、グラファイト層に被覆されるので酸化などの腐食に対して高い耐候性を示す。触媒として利用されるFeなどの磁性金属は大きい飽和磁化を示すが、合金化することでFeより高飽和磁化であるFeCo、高保磁力の $L1_0$ -FePtや低保磁力のFeNiなどのように様々な磁気特性を示すため、より有望な磁性金属微粒子の合成が可能となる。CVD法によるCNT合成の研究において、Fe、Co、Niなどの単体の金属やそれらの合金であるFeCo、FeNiをCNTに内包し磁気特性を評価した報告は比較的多い[43-46]。しかし、より広範囲に磁気特性を制御可能なFePtにおいては、内包を試みた報告はあるものの[47, 48]、その磁気特性を評価した報告は非常に少ない[49]。

本研究の目的はTCVD法を用いてCNTにFePt微粒子の内包を試み、内包された磁性微粒子の結晶構造および磁気特性を評価することである。特に組成の制御による $L1_0$ -FePt微粒子の内包を実現したい。FeとPtはそれぞれCNT合成のための触媒として使用されるため[50]、触媒にはFeとPtの2層膜を採用した。Fe/Pt積層膜は薄膜の状態ではFeとPtの原子組成比を変化させることで保磁力が変化することが報告されている[51]。したがってFeとPtの膜厚比を変えることによりその原子組成比が変化するので、保磁力が変化し磁気特性の制御が可能であると期待される。CNTの成長温度は炭素源の熱分解や触媒金属の微粒子化に大きな影響を与えるため、成長温度を変えることでCNTに内包された微粒子やCNTの直径、磁気特性の変化について検討した。

第2章 実験方法

2-1 試料作製

2-1-1 触媒薄膜の成膜

本研究では、CNTを成長させる基板として面方位(100)のn型Si(厚さ $380\pm 20\mu\text{m}$)を $10\times 15\text{mm}$ の大きさに切り出したものを使用した。基板の洗浄は超音波洗浄によって行った。洗浄時間は脱脂のためにアセトンで10分間、その後、イソプロピルアルコールで10分間とした。

CVD法ではCNTを成長させるためには、触媒となる金属薄膜が必要である。そこで、本研究では触媒金属薄膜成膜の際に、4元DC/RFマグネトロンスパッタリング装置を用いた。マグネトロンスパッタリング法とは、陰極となるターゲットから放出される二次電子を磁石の磁界によりターゲット付近に束縛し、ターゲット付近でスパッタリングガスの電離を促進させることにより、高密度のプラズマを作り出し、スパッタリング効率を高める方法である。この装置の概略図を図2-1-1-1に示す。

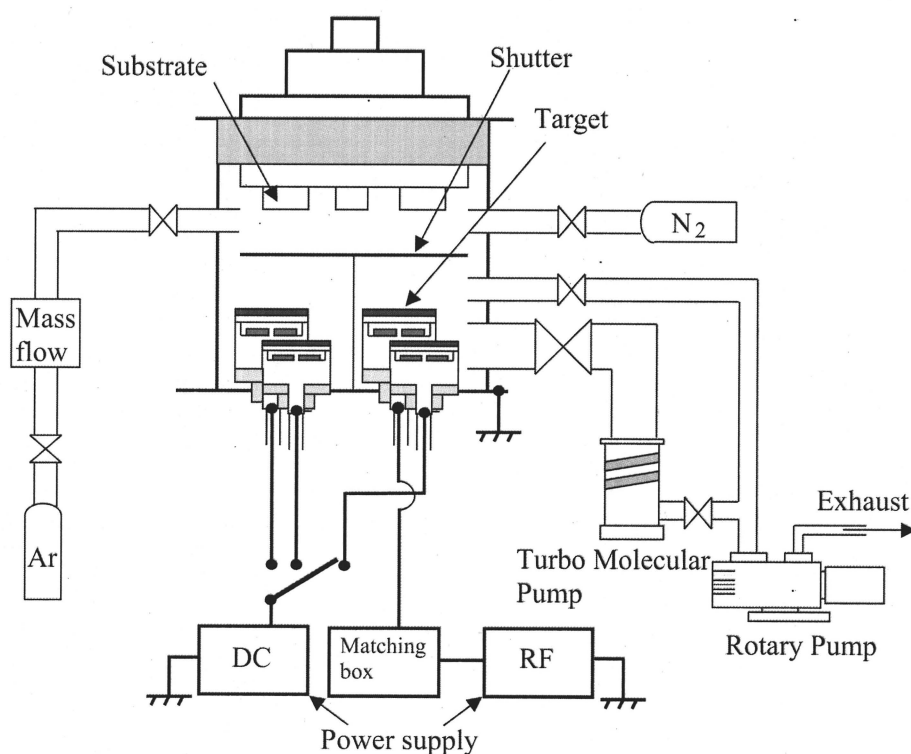


図2-1-1-1 4元DC/RFマグネトロンスパッタリング装置の概略図

この装置はマグネトロン型スパッタ源を4つ有している。またスパッタ用電源はRF 13.56 MHzの高周波電源を1つ、DC電源を1つ有している。また、基板ホルダーはステッピングモーターによって所定の位置まで移動可能である。なお真空チャンバーの排気はロータリーポンプによって5Paまで荒引きした後、ターボ分子ポンプに切り替えて行った。触媒の成膜にはあらかじめスパッタレートを測定しておき、成膜時間を変化させることで膜厚の制御をした。また、本スパッタリング装置は試料作製ごとに大気圧に戻し開ける必要があるため、ターゲットの酸化膜を取り除くためプレスパッタを10分間行った。なお、スパッタリング条件は表2-1-1に示す。

本研究では、触媒構成の違いによるCNTの直径やCNTに内包される微粒子の直径、磁気特性の変化を検討するために2種類の基板を用意した。図2-1-1-2にType A : Si基板/Fe/PtとType B : Si基板/Pt/Feの触媒構成のモデル図を示す。Type A、Type BともにFeの膜厚は1 nmで固定し、Ptの膜厚 t_{Pt} は0.5~0.9 nmとした。

表2-1-1 スパッタリング条件

Base pressure	$< 2.0 \times 10^{-4}$ Pa
Process gas	Ar : 14.0 sccm
Working Pressure	0.8 Pa
Sputtering current	Fe : 100 mA Pt : 30mA
Sputtering rate	Fe : 0.406 Å/sec Pt : 0.368 Å/sec

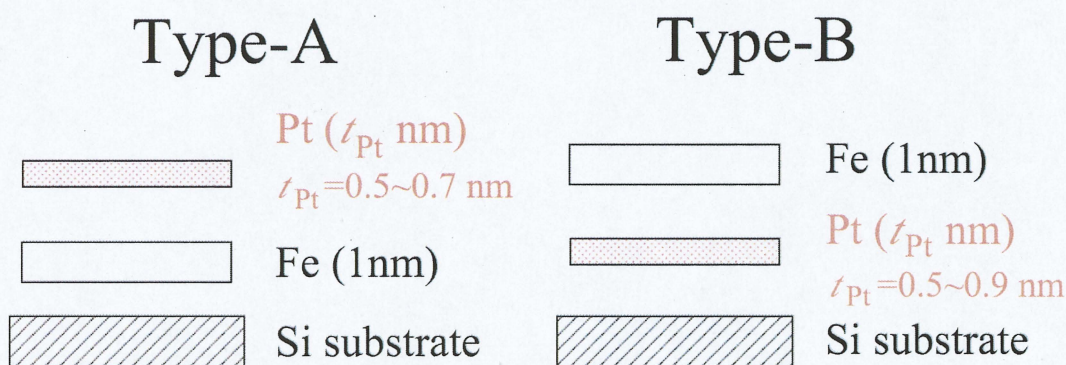


図 2-1-1-2 触媒構成

2-1-2 TCVD法によるCNT成長

図2-1-2-1に本研究で使用したTCVD装置の概略図を示す。本装置はAr、H₂、C₂H₂のガス導入系、石英管リアクター、管状電気炉、ロータリーポンプを使用した排気系で構成されている。石英管リアクター内を電気炉で加熱することにより、C₂H₂を熱分解し、CNTの生成に必要な炭素を供給する。

CNTの成長温度は石英管リアクターの一方から挿入した熱電対により測定を行った。また、Ar、H₂、C₂H₂の導入量は流量計で制御し、リアクター内の圧力はブルドンゲージとピラニーゲージを圧力領域に応じて使い分けて測定した。

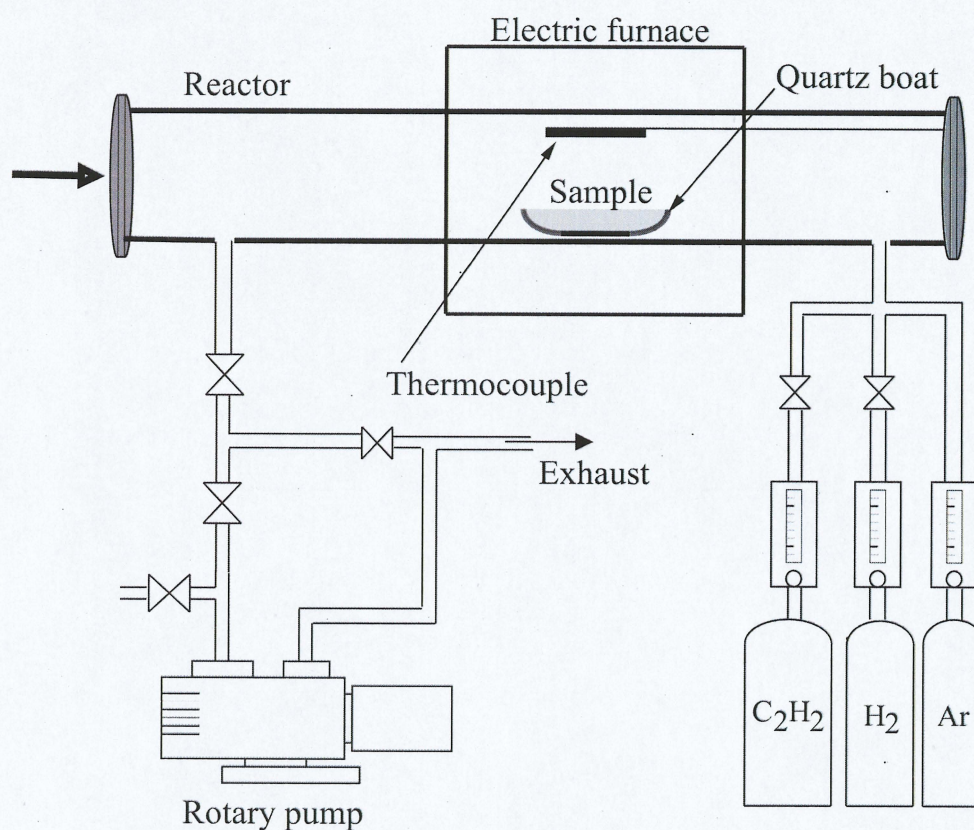


図2-1-2-1 TCVD装置の概略図

本研究での、CNT成長のプロセスタイミングチャートの例を図2-1-2-2に示す。なお、成長条件の詳細は各章の節ごとに述べる。

CNT成長の手順は以下の通りである。

- (1) 基板を石英ボートにのせリアクター内に導入する。
- (2) ロータリーポンプで管内を8 Paまで真空排気し、その後、Arを大気圧まで導入する。この工程を2回繰り返すことで、リアクター内の不純物ガスの影響を抑える。

- (3) 置換後、Arを120 sccmで導入し、電気炉を用いてリアクター内を所望の成長温度まで昇温させる。このプロセス中にFe/Pt 2層膜はFePt微粒子を形成すると考えられる[12]。
- (4) リアクター内が所望の成長温度に到達した時点で、H₂を30 sccm、C₂H₂を5 sccm導入し、CVDによるCNT成長を行う。成長時間は1分。
- (5) CVD後、H₂、C₂H₂の導入を止め、Arを250 sccmの流量で導入し管内の冷却を行う。
- (6) リアクター内の温度が80 °C以下になってから石英ボートを回収し、作製した基板を取り出す。

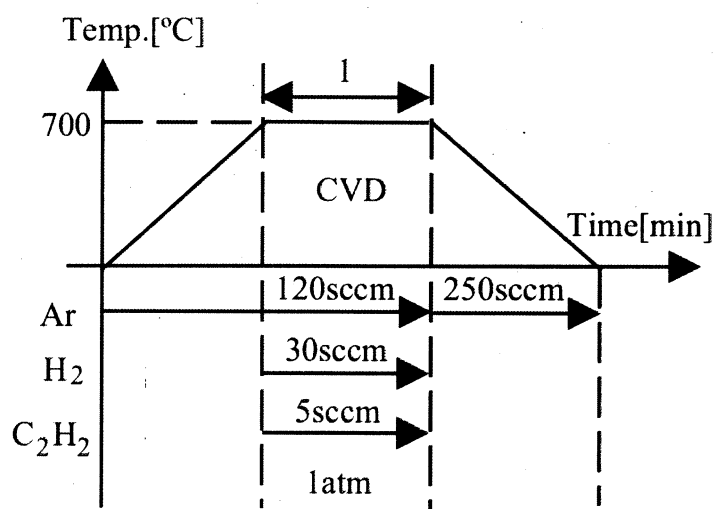


図 2-1-2-2 CVD による CNT 成長プロセスタイミングチャート

2-2 CNTの評価方法

TCVD法により合成したCNTの成長状態および構造は、走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope : SEM)および透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope : TEM)観察により評価を行った。CNTに内包された金属微粒子の結晶構造の解析には制限視野電子回折(Selected Area Electron Diffraction : SAED)像の撮影が可能なTEMを使用した。試料の組成分析にはエネルギー分散型分析装置(Energy Dispersive X-ray Microanalyzer : EDX)を用いた。CNT薄膜の磁気特性の評価には交番磁場勾配磁力計(Alternating Gradient Magnetometer : AGM)を使用した。各装置について以下に述べる。

2-2-1 走査型電子顕微鏡(SEM)による観察

本研究ではCNTの成長状態を観察するために、走査型電子顕微鏡(SEM)[52] (日立製 (S-4000))を用いた。図2-2-1-1に一般的なSEMの原理図を示す。SEMの簡単な原理を説明する。電子銃により発生した電子ビームを収束レンズによって細く絞り、さらに対物レンズによって絞る。このように絞った電子ビームを走査コイルによって試料表面上を走査する。このとき試料表面から発生する二次電子線を検出し、これを電気信号に変換しディスプレイに表示する。

本研究で断面の観察に用いる試料は、劈開して必要なサイズに加工し、基板の断面を観察した。観察時の加速電圧は20 kVで行った。CNT薄膜は基板に対して垂直方向に成長するため、断面SEM画像よりCNTの長さを見積もることができる。図2-2-1-2にCNT長さの見積もり方を示す。基板表面からCNT先端までの距離5カ所 ($t_1 \sim t_5$)を測定し、 $t_1 \sim t_5$ の平均値をCNT長さとした。

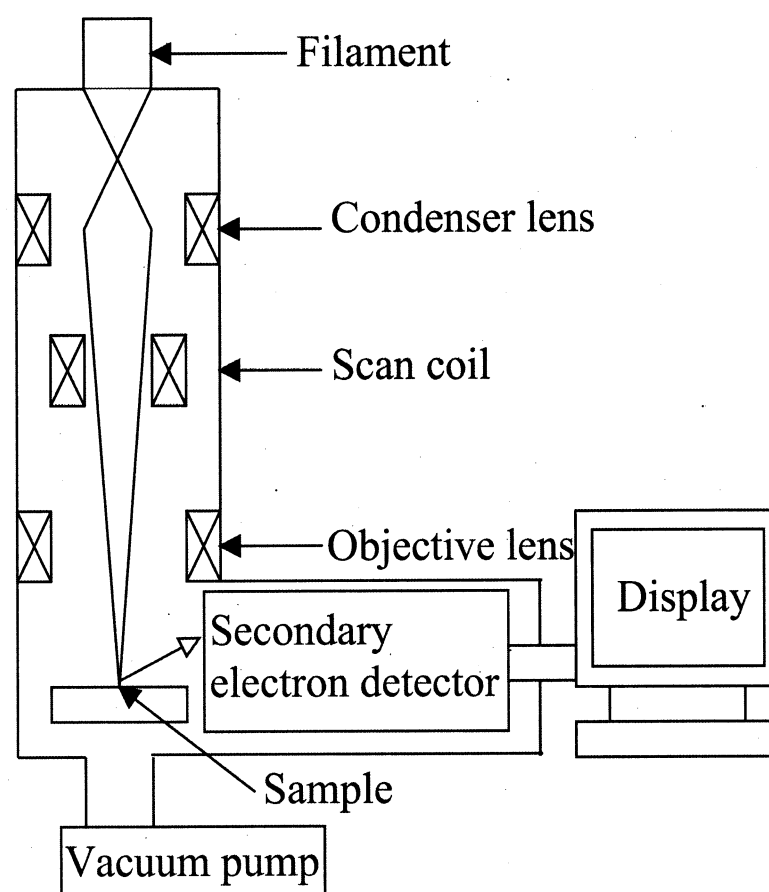


図2-2-1-1 SEMの原理図

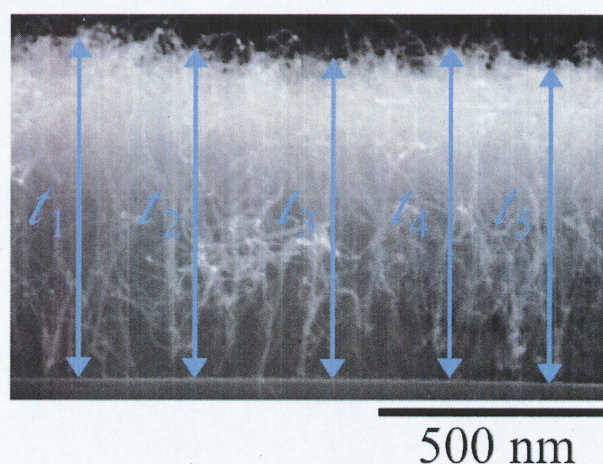


図 2-2-1-2 CNT 長さの定義

2-2-2 透過型電子顕微鏡(TEM)による観察

本研究では、CNTに内包された微粒子を観察するために、加速電圧80kVの日本電子製(JEM-1011M)の透過型電子顕微鏡(TEM)[53]と加速電圧300kVの日立製(H-9000)のTEMを用いた。図2-2-2にTEM像及び制限視野電子回折(SAED)[54]像を観察する原理図を示す。図2-2-2(a) TEM像は、試料に電子線を透過させ、対物レンズ、中間レンズ、最後に投影レンズの順に像を拡大していき、スクリーンに投影することで得られる。図2-2-2(b) SAEDでは、試料に入射する電子線の範囲を制限し、中間レンズでの拡大をしないことで、試料の面間隔や面方向に応じた回折像が得られる。したがって、SAEDを行うことで観察している試料の結晶構造の定量的な解析をすることができる。

TEMとSAEDは装置の構成は同じであるが、TEM像の観察では、透過してきた電子線の量によって内包された微粒子の形状を知るため、全ての電子線を透過させる必要はないが、SAEDでは、直径が十数 nmある金属微粒子の中を電子線が透過することで回折が起こるため、金属微粒子の中を透過させる必要がある。

本研究ではJEM-1011M を用いて80 kVの加速電圧でTEM像の観察をした後に、H-9000を用いて300 kVの加速電圧によるSAEDを行った。

TEMによるCNTの観察は、基板上に成長したCNTを基板から分離して行った。分離方法はCNTが成長した基板をエタノールに浸し、超音波洗浄によって行った。そして、この分離したCNTをマイクログリッドにスポイトで滴下し、自然乾燥させたものを試料とした。また、超音波洗浄によってCNTを無理矢理基板から分離するため、CNTが切れてしまう可能性があるため、CNTの長さについては評価しない。

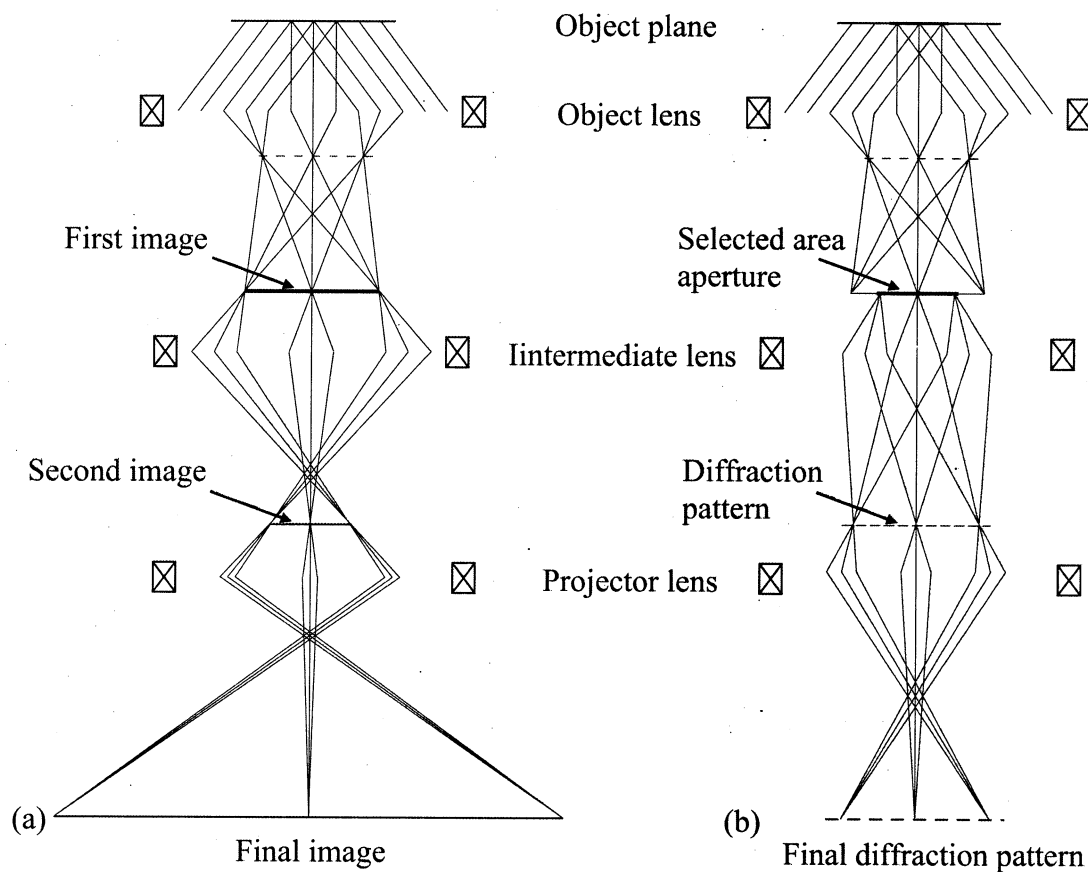


図2-2-2 (a)TEM及び(b)SAEDの原理図

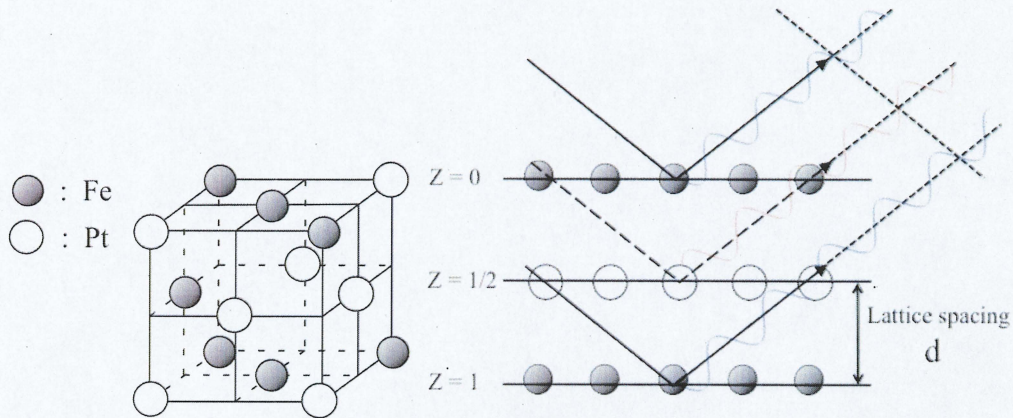
2-2-3 超格子反射 [55]

前述のようにSAEDを行うことで観察している試料の結晶構造の定量的な解析をすることができるため、本研究で対象とする $L1_0$ -FePt規則合金の構造を解析する上で電子線の回折現象の利用は極めて有効である。規則合金では、不規則配置の合金の格子が生じる回折現象(ブラック反射)に加えて、規則配置に起因する回折線が出現する。後者は超格子反射と呼ばれ、規則化の確認に用いられる。

例としてまず、A1構造のFePtの回折について考える。A1構造の結晶構造因子は、

$$F = f_{\text{FePt}} [1 + \exp\{\pi i(h+k)\} + \exp\{\pi i(k+l)\} + \exp\{\pi i(l+h)\}] \quad (2-1)$$

で与えられる。ここで f_{FePt} はFePt合金の組成平均を考慮した原子散乱因子であり、 (hkl) 面からの回折線は $F \neq 0$ で現れる。回折線が現れる条件は、 h 、 k 、 l がいずれも偶数あるいは奇数のときである。例えば (111) 面では $F = 4f_{\text{FePt}}$ となるため回折線を確認できる。しかし、偶数と奇数が混合した (001) 面では $F = 0$ となるため回折線が観測できないため消滅則となる。この (001) 面による回折線は、図2-2-3-1に示すような構造においては、不規則構造の場合 $z = 1, 0$ の面からの回折線の位相と $z = 1/2$ の面からの回折線の位相が半波長ずれるため、回折線が打ち消し合い (001) のブラッグ反射は起こらない。



Disordered A1 phase

図 2-2-3-1 A1 構造の (001) 面によるブラッグ反射の模式図

一方で、本研究で対象とする $L1_0$ 構造のFePt合金の結晶構造因子は次のように表すことが出来る。

$$F = f_{\text{Fe}}[1 + \exp\{\pi i(h+k)\}] + f_{\text{Pt}}[\exp\{\pi i(k+l)\} + \exp\{\pi i(l+h)\}] \quad (2-2)$$

ここで、 f_{Fe} 、 f_{Pt} は、それぞれFeとPtの原子散乱因子である。(2-1)式と(2-2)式を比較すると、結晶構造因子の変化がよくわかる。Fcc構造では $F = 0$ となり回折線が観測できない (001) 面は、 $L1_0$ 構造では $F = 2f_{\text{Fe}} - 2f_{\text{Pt}}$ となるため回折が確認できる。この結果は、図2-2-3-2に示すように $L1_0$ 構造では $z = 1$ の面(Fe)と $z = 1/2$ の面(Pt)で原子散乱因子の大きさが異なるためである。 $L1_0$ 構造においてもfcc構造と同様に位相は半波長ずれるが、Fe(青線)とPt(赤線)では回折強度が異なるため回折線が完全に打ち消しあわず、結果として (001) の回折線が観測できる。また、 $L1_0$ 構造となることによって (200) 、 (002) 反射などの回折線の分裂が生じる。(2-2)式よりそれぞれ $F = 2f_{\text{Fe}} + 2f_{\text{Pt}}$ となるが c 軸方向に結晶格子がひずむことから分裂が生じることがわかる。

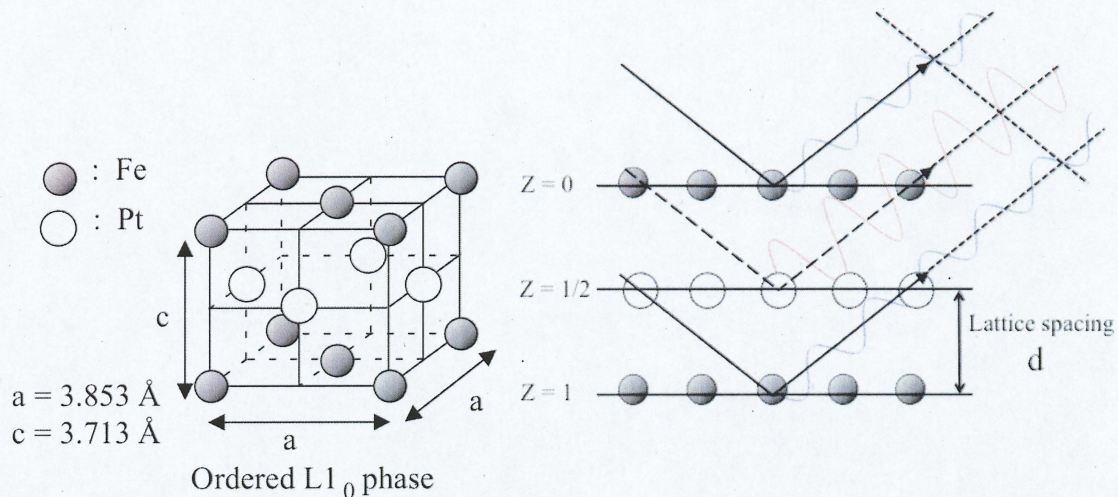


図 2-2-3-2 L1₀ 構造の(001)面によるブラッグ反射の模式図

2-2-4 制限視野電子回折(SAED)による構造解析

SAEDでは、試料中に電子線を透過させることで、電子線の入射に垂直な面から回折像が得られる。この回折像の中心からスポットあるいはリングまでの距離が面間隔に反比例する。回折像による構造の特定は以下の順序で行う[56]。

(a) カメラ定数の測定

装置の加速電圧における電子の波長 λ [m]、試料とフィルムとの距離であるカメラ長 L [m]、結晶の面間隔 d [m] および回折図形の中心からの距離 R [m] との間には、

$$L \cdot \lambda = d \cdot R \quad (2-3)$$

の関係式が成り立つ。通常 $L \cdot \lambda$ は、カメラ定数と呼ばれ、この値と R から観察した試料の面間隔を求める。カメラ定数は、加速電圧と装置によって決まる値であるが、装置の調整によって値にずれが生じる。そこで、調べたい試料の SAED 像の撮影前に面間隔が既知である標準試料(Au、Pt、Al など)の SAED 像の撮影を行い、カメラ定数を求める。本研究では Au を標準試料として、カメラ定数を求めた。図 2-2-4-1 に Au からの回折像を示す。図のように中心からリングの半径 R を測定し各面での Au の面間隔を (2-3) 式に代入してカメラ定数を求める。表 2-2-4 に本研究で SAED 像の検討に使用した Au、FePt、Fe₃PtC の面間隔を示す。なお、各面間隔は JCPDS カードに記載されている値を用いた。また、カメラ定数を求めるとき測定による誤差を減らすために、6 点の平均によってカメラ定数を決定した。

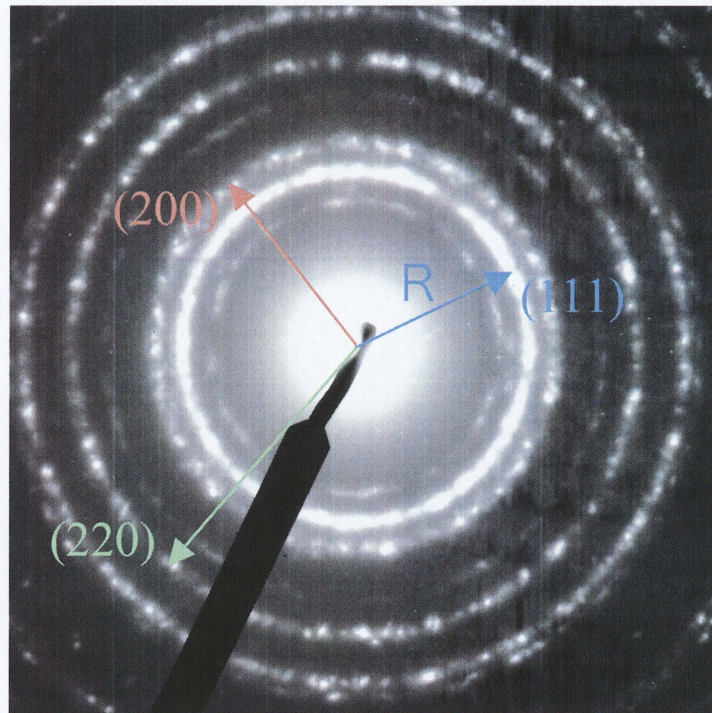


図2-2-4-1 標準試料Auからの回折像

表2-2-4 主な面指数と面間隔

	Crystal phase	Lattice constant [\AA]	Miller index (hkl)	Lattice spacing [\AA]
Au	fcc	$a=4.0786$	(111)	2.355
			(200)	2.039
			(220)	1.442
FePt	$L1_0$	$a=3.8525$	(110)	2.725
			(111)	2.197
		$c=3.7133$	(220)	1.362
			(202)	1.337
			(221)	1.280
Fe_3PtC	fcc	$a=3.86$	(200)	1.929
			(220)	1.367
			(311)	1.165
			(222)	1.114

(b) 面間隔の計算

図2-2-4-2に回折像の模式図を示す。図のように構造を知りたい試料の回折像から、 R を測定し、(2-3)式に代入することで面間隔が求められる。図のように中心のスポットから近い回折スポットから最低2つはとる。

例) 図2-2-4-2の回折像でカメラ定数 $L \cdot \lambda = 10 \times 10^{-12}$ 、 $R_1 = 0.052[\text{m}]$ 、 $R_2 = 0.073[\text{m}]$ として計算すると、

$$\text{面間隔 } d_1 = L \cdot \lambda / R_1 = 1.92 \times 10^{-10} [\text{m}]$$

$$\text{面間隔 } d_2 = L \cdot \lambda / R_2 = 1.37 \times 10^{-10} [\text{m}]$$

となる。以下のステップではこの面間隔を用いて計算例を示す。

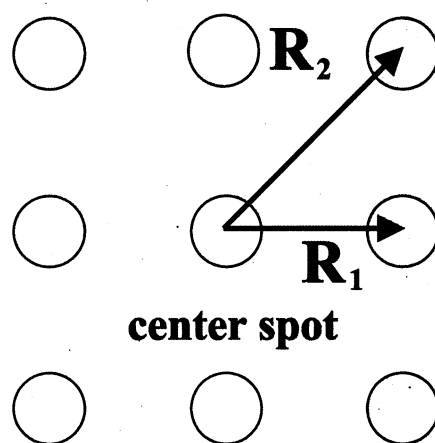


図 2-2-4-2 回折像の模式図

(c) 予想される構造での確からしい指数の選択

SAED像の指数付けは、まず、試料の組成により予想される構造での面間隔を調べ、測定した値と比較してもっともらしい構造での面指数 hkl を当てはめていく。

例) 求められた面間隔と表2-2-4を比較すると回折像はfcc構造の Fe_3PtC と予想できる。そして、面間隔から、 R_1 、 R_2 の面指数は020、220と予想できる。

(d) 指数の確認

当てはめた面指数が正しいかどうかチェックする。2つの面指数 $(h_1k_1l_1)$ と $(h_2k_2l_2)$ から2つの面と面との角度である面角 Φ を計算する。代表例として、立方晶、正方晶、六方晶の式を示す。

$$\text{立方: } \Phi = \cos^{-1} \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)}} \quad (2-4)$$

$$\text{正方: } \Phi = \cos^{-1} \frac{\frac{h_1 h_2 + k_1 k_2}{a^2} + \frac{l_1 l_2}{c^2}}{\sqrt{\left(\frac{h_1^2 + k_1^2}{a^2} + \frac{l_1^2}{c^2}\right)\left(\frac{h_2^2 + k_2^2}{a^2} + \frac{l_2^2}{c^2}\right)}} \quad (2-5)$$

$$\text{六方: } \Phi = \cos^{-1} \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + \frac{1}{2}(h_1 k_2 + h_2 k_1) + \frac{3a^2}{4c^2} l_1 l_2}{\sqrt{(h_1^2 + k_1^2 + h_1 k_1 + \frac{3a^2}{4c^2} l_1^2)(h_2^2 + k_2^2 + h_2 k_2 + \frac{3a^2}{4c^2} l_2^2)}} \quad (2-6)$$

これらの式から面角を求め、選択した2点と中心をそれぞれ結んだ角度を比較し正しいか確認する。もし合わない場合は等価な別の指数に置き換えて計算を行う。

例) fcc構造は立方晶であるため(2-4)式を用いる。式に予想した面指数を代入すると $\Phi = \cos^{-1}(0^2 + 2^2 + 0^2) / \{(0^2 + 2^2 + 0^2)(2^2 + 2^2 + 0^2)\}^{1/2} = 45^\circ$ となり、図と角度が一致しているため、面指数が正しいとわかる。

(e) 入射方位の決定

当てはめた面指数が正しい場合入射方位[uvw]は以下の式から求める事が出来る。

$$u = k_1 l_2 - k_2 l_1$$

$$v = l_1 h_2 - l_2 h_1$$

$$w = h_1 k_2 - h_2 k_1 \quad (2-7)$$

以上のように最も正しいと思われる構造と面指数を当てはめ構造を決定する。

例) それぞれに代入すると、 $u=0$ 、 $v=0$ 、 $w=1$ となり入射方向[001]が求まる。

2-2-5 エネルギー分散型分析装置(EDX)による組成分析

本研究では組成分析にエネルギー分散型分析装置(EDX) [57]を用いた。EDX は、X 線マイクロアナライザーの一種で、試料の分析対象領域に電子ビームを照射した際に発生する特性 X 線から、試料表面に含まれる元素を特定する装置である。EDX の概略図を図 2-2-5 に示す。ここで、特性 X 線とは各元素の原子核を取り巻く内殻電子の遷移によって発生する X 線で、元素に固有な幾つかの波長（エネルギー）として放出される。大きな運動エネルギーを持った加速電子が元素の内殻電子を弾き出した場合、電子がいなくなったエネルギー準位に上の準位の電子が移る。このように電子が、あるエネルギー準位から別のエネルギー準位に遷移した際、遷移した準位間に相当するエネルギーと同じ波長の電磁波が放出される。そのスペクトルは元素固有の X 線スペクトル構造を持つことになり、これが特性 X 線である。

EDX は液体窒素で冷却した Li ドープの Si 半導体による検出素子に試料からの特性 X 線が入射されると、入射した X 線のエネルギーによって電子と正孔が半導体中に発生する。半導体には電界が印可されており、電子正孔対の発生は電気パルスとして検出される。この電気パルスの数が X 線強度に比例し、電圧の大きさは X 線のエネルギーに比例することから、電気パルスを信号処理することによってスペクトルに変換できる。一般に、1 種類の元素は EDX スペクトル上に複数のピークを発生させるが、そのピークの発生位置は元素ごとに固有である。したがって、EDX スペクトル上のピークのパターンから、試料の構成元素を分析することができる。また、ピークの高さから各元素のおおよその含有量がわかる。

EDX で使用する電子ビームは、試料の分析対象領域を走査し、電子ビームが照射した位置と、その位置で検出されたある元素から発生した特性 X 線の強度を画像として表示すると、元素の分布状況を画像の濃淡でみることができ、この分析手法をマッピングという。マッピングは微小領域における元素の偏在を確認でき、それぞれ異なる元素を主成分とする多数の試料粒を分類するために行う。

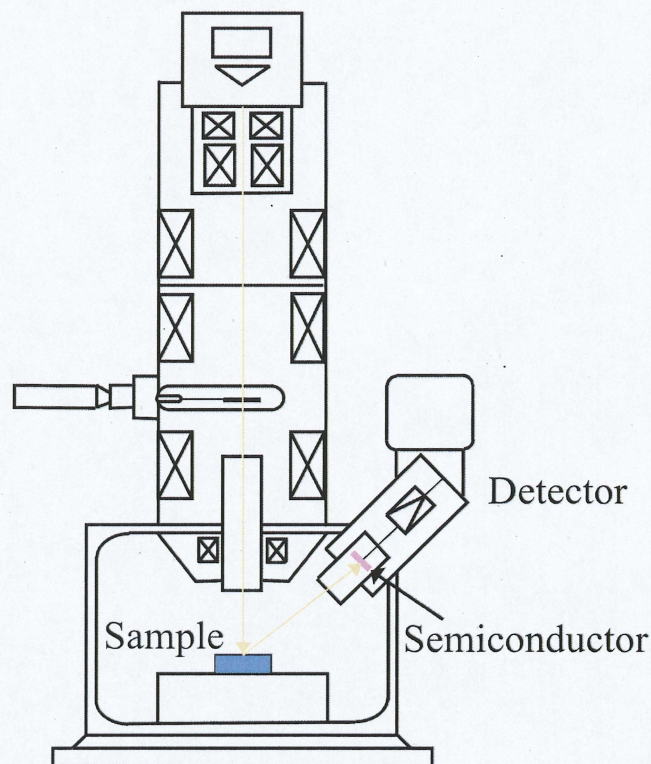


図 2-2-5 EDX の概略図

2-2-6 交番磁場勾配磁力計(AGM)による磁気特性の測定 [58]

一般に物質に磁界を印加したとき物質には磁気モーメントが誘起され、その磁気モーメントの単位体積当たりの総和を磁化という。物質の磁気モーメントを測定する装置を磁力計といい、振動試料型磁力計(Vibrating Sample Magnetometer : VSM)のように電磁誘導を利用して磁束変化を検出する測定装置と、交番磁場勾配磁力計(Alternating Gradient Magnetometer : AGM)のように外部磁界によって物質に生じる力を検出する測定装置がある。VSM は高温や低温での測定が可能であり磁性材料の温度特性を調査するのに有利である。一方 AGM は VSM に比べて測定感度が高いという特徴を持っている。

本研究で取り扱う CNT 薄膜の磁気特性の評価には、磁界感度の高い AGM を用いて測定を行った。図 2-2-6 は AGM の概略図を示しており、ポールピースに補助コイルを付加して交流的な磁場勾配を発生させている。これにより、試料には以下の式を満たすような磁気モーメントに比例した交番力が生じ加振される。

$$F_x = m_x \frac{\partial h_x}{\partial x} \quad (2-7)$$

(F_x :x 方向の力、 h_x :補助コイルによる磁場、 m_x :x 方向の磁気モーメント、)
 x 方向の磁気モーメント m_x に比例した力が生じるので、この力を測定する事により
 磁気モーメントを求めている。力の検出は試料とホルダーの共振周波数に交流磁界の
 周波数を合わせる事で大きな信号が得られ、非常に高い感度で測定できる。

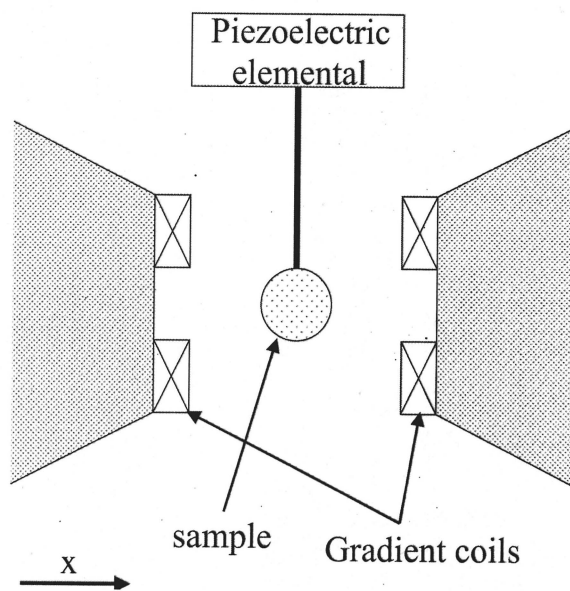


図 2-2-6 AGM 概略図

第3章 Si 基板/Fe(1 nm)/Pt(t_{Pt} nm)を用いた

CNT の合成と磁気特性の評価

3-1 はじめに

本章では、触媒構成 Si 基板/Fe(1nm)/Pt(t_{Pt} nm)を用いて TCVD 装置により CNT を合成し、成長状態や内包された微粒子の結晶構造や磁気特性について調べた。Fe と Pt の組成が 50:50 となる Fe(1 nm)/Pt(1.3 nm)の膜構成をとることで高保磁力の $L1_0$ -FePt を形成すると思われるが、Pt は CNT 成長のための触媒活性が低いため、CNT が成長しにくいと考えられる。安定に CNT を成長させるためには Pt の膜厚を必要最小限とすることがある。そこでまず、Pt の膜厚 t_{Pt} を 0.5 nm から始め、徐々に膜厚を増やしていく方針をとることにした。

CVD 条件は成長温度 700 °C、成長時間は 1 min とした。

3-2 SEM 画像による CNT の成長状態の評価

図 3-2-1 に $t_{\text{Pt}}=0.5$ nm の基板を用いて成長した CNT 薄膜の断面 SEM 画像を示す。図から CNT が基板に対して垂直方向に成長していることが確認でき、CNT 長さは約 1.1 μm と見積もられた。また、CNT 先端の拡大図において、矢印で示した部分に黒色の斑点が確認でき、CNT の先端に金属微粒子が内包されていることがわかる。

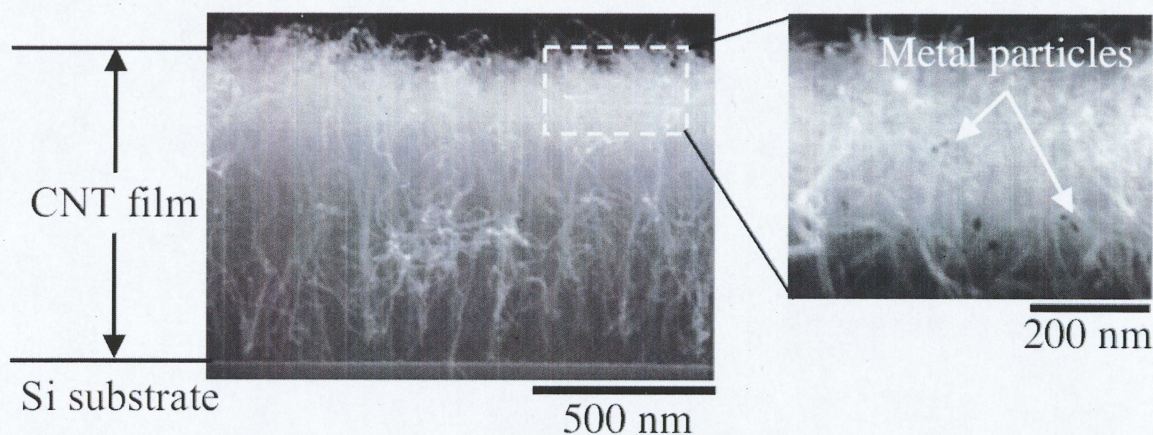
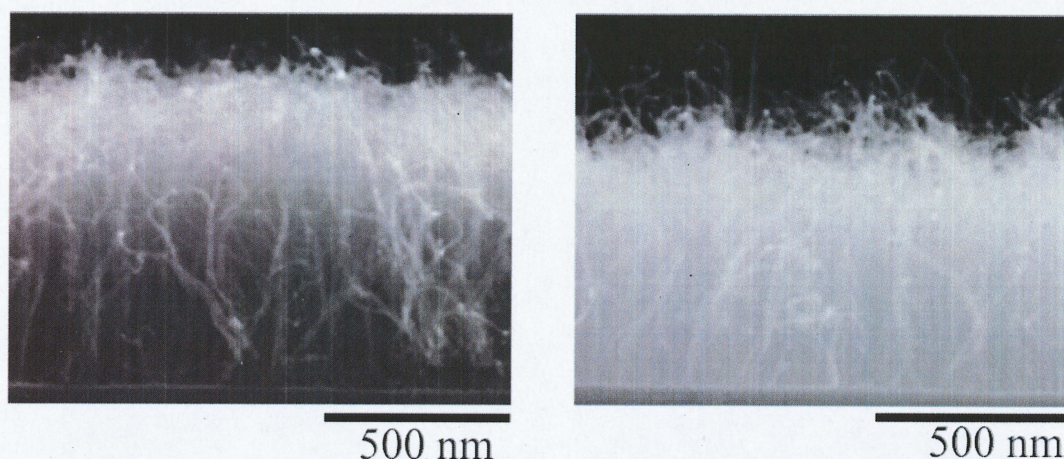


図 3-2-1 CNT 薄膜の断面 SEM 画像($t_{\text{Pt}}=0.5$ nm)

図 3-2-1 から Si 基板上に Fe を 1nm 成膜し、さらにその上に Pt を 0.5 nm 成膜した基板を用いても CNT が成長することが確認できた。Fe 1 nm と Pt 0.5 nm のときの原子組成比は Fe:Pt=72:28 であり、Fe/Pt の触媒を全て使い FePt 微粒子を形成しても $L1_0$ 構造は得られないはずである。この組成で規則化した場合形成される構造は Fe_3Pt である。

図 3-2-2 に $t_{Pt}=0.6, 0.7$ nm の試料における CNT 薄膜の断面 SEM 画像、図 3-2-3 に CNT 長さの Pt 膜厚依存性を示す。断面 SEM 画像から $t_{Pt}=0.6, 0.7$ nm においても CNT が基板に対して垂直方向に成長していることが確認でき、それぞれの CNT 長さは約 $0.85\text{ }\mu\text{m}$ 、 $0.65\text{ }\mu\text{m}$ と見積もられた。CNT 長さは t_{Pt} の増加とともに単調に減少する傾向にあることがわかる。



(a) $t_{Pt}=0.6$ nm

(b) $t_{Pt}=0.7$ nm

図 3-2-2 各 Pt 膜厚で成長した CNT 薄膜の断面 SEM 画像

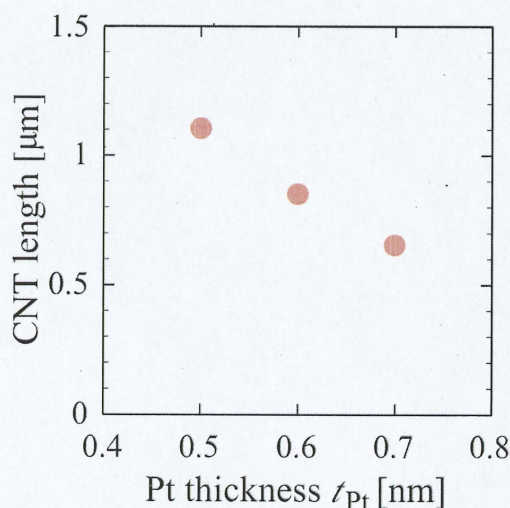


図 3-2-3 CNT 長さの Pt 膜厚依存性

3-3 TEM 画像による CNT に内包された微粒子の評価

SEM 画像から CNT の先端に金属微粒子が内包されていることが確認できたので、詳細な構造を評価するために TEM 観察を行った。図 3-3-1 に $t_{\text{Pt}}=0.6 \text{ nm}$ の試料の TEM 画像を示す。TEM 画像から CNT 先端に金属微粒子が多層のグラファイト層に内包されていることがわかる。微粒子の短径は 10nm 程度、長径は 40nm 程度であった。また、CNT の直径と内包された微粒子の短径を利用してグラファイト層の層数を見積もったところ 10 層程度であった。先端に内包された微粒子の形状は棒状や球状などの様々な形状を確認した。一方で図 3-3-2 のように、CNT の先端部分に微粒子が内包されておらず、根元部分にのみ微粒子が存在しているものも確認されており、この CNT の成長メカニズムが“base growth mode”であることが確認された。1-3 節で述べたように、TCVD 法における CNT の成長メカニズムでは、基板上の液状の触媒微粒子を核として CNT が成長し、成長の初期段階で液状の触媒微粒子の一部が分離するため先端に微粒子が内包される。したがって、図 3-3-1 のように CNT の先端部分に微粒子が存在するものと図 3-3-2 のようにと根元部分にのみ微粒子が存在する CNT もある。そこで、CNT に内包された微粒子の存在割合を評価するために、測定した TEM 画像から無作為に 90 本の CNT を選択、評価した。その結果、先端に微粒子が内包されている CNT は全体の 30%程度であることがわかった。



図 3-3-1 先端に微粒子が内包された CNT の TEM 画像

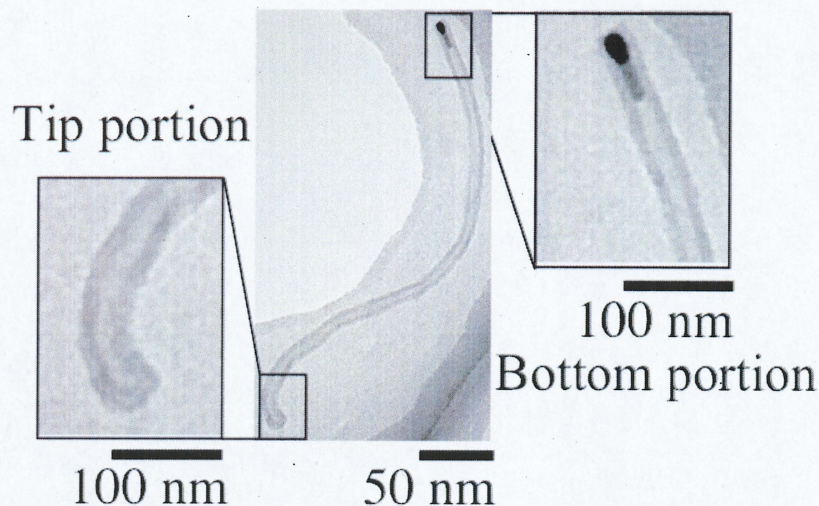


図 3-3-2 根元部分にのみ微粒子が存在する CNT の TEM 画像

TEM 観察により CNT に金属微粒子が内包されていることを確認できるので、CNT の根元や先端に内包された微粒子の直径と長さ、CNT の直径が CNT 長さと同様に t_{Pt} の増加に対して相関性が見られるか評価し、評価した。1つのサンプルにつき 30本の CNT を TEM 画像から無作為に選択した。微粒子の直径と長さ、CNT の直径の定義を図 3-3-3 に示す。図 3-3-4 に(a)微粒子直径、(b)CNT 直径および(c)微粒子長さの Pt 膜厚依存性を示す。それぞれの図には直径の平均値と 30 本の CNT の中で最大と最小の値をエラーバーとして表記した。

(a)、(b)、(c)において、 t_{Pt} の増加に対して相関性は見られず、微粒子や CNT の平均直径や微粒子の平均長さは $t_{Pt}=0.5\sim0.7$ nm においてほぼ同じであることがわかる。微粒子と CNT の平均直径はそれぞれ 8 nm、13 nm 程度であり、微粒子の平均長さは 20 nm 程度であった。また、CNT 直径を評価した際、先端に微粒子を内包している CNT と根元にのみ内包している CNT の直径を比較したところあまり差は見られずほぼ均一であった。

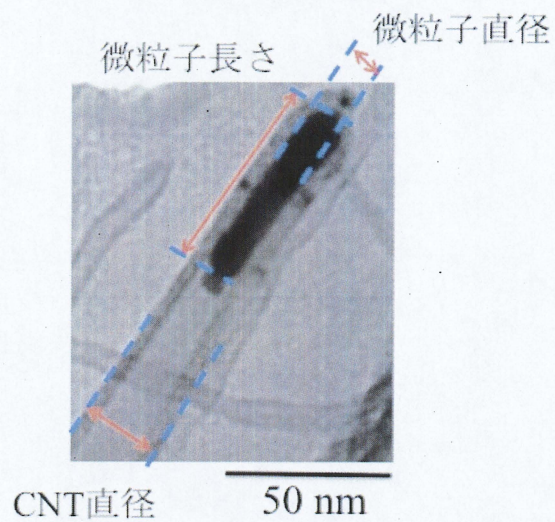


図 3-3-3 微粒子の直径と長さ、CNT の直径の定義図

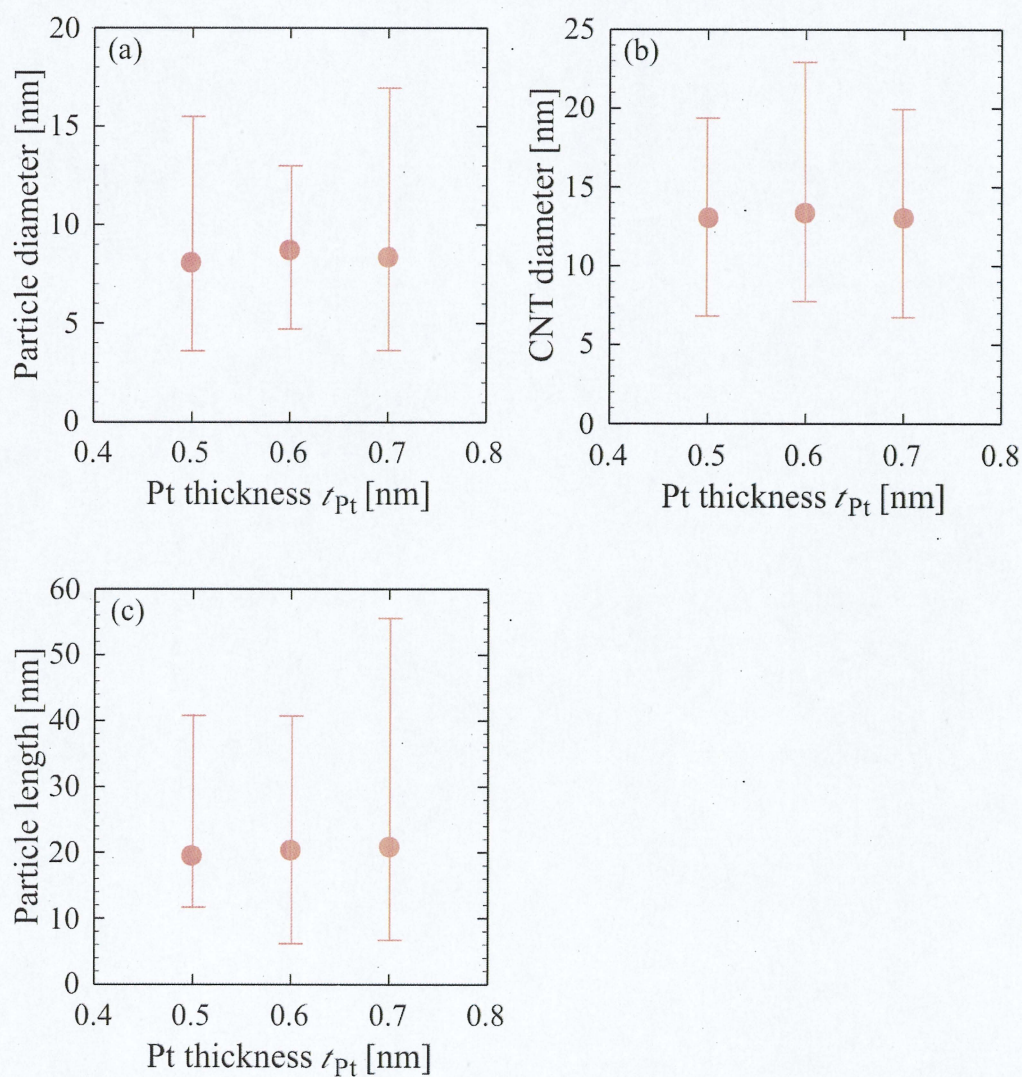
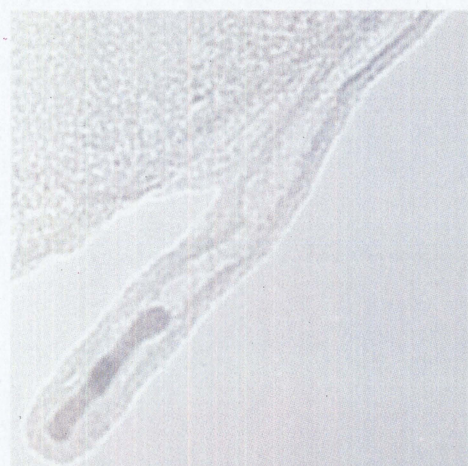


図 3-3-4 (a)微粒子直径、(b)CNT 直径および(c)微粒子長さの Pt 膜厚依存性

3-4 CNT に内包された触媒金属の結晶構造の評価

磁気特性を測定するにあたり、内包された触媒金属の結晶構造を知ることは非常に重要である。そこで、本節では CNT に内包された触媒金属の結晶構造を評価するために SAED を行った。

図 3-4-1 に $t_{Pt}=0.7$ nm の試料における CNT の TEM 画像と CNT に内包された微粒子の SAED 画像を示す。図 3-4-1 より、CNT 先端に内包された微粒子に対して SAED を行ったところ、スポット状の回折パターンが確認され、内包された微粒子が単結晶であることがわかる。この SAED 画像から面間隔を見積もり、結晶構造、電子線入射方向を見積もった。その結果を図 3-4-2 に示す。一番内側に見られる黄色の丸で囲んだスポットは C(0002)面（格子定数 $a=0.3348$ nm）からの回折である。一番外側の赤丸で囲んだ 3 つのスポットは FePt (220)面からの回折であり、薄いリングの手前にある 2 つのスポットは超格子面 FePt (110)面からの回折であり、さらに(-20-2)面からの回折も確認できた。この結果から、CNT 先端に内包された触媒金属は $L1_0$ -FePt であるこ



30 nm



た、FePt (110)、(-20-2) 面からの回折パターンを見積もると、その面間隔は 0.134 nm と比較する。この面間隔は Fe:Pt=50:50 に近似的に一致し、組成比は 65:35 であり、触媒金属粒子を形成するためには十分な原子が残っていると推定される。

図 3-4-1 CNT 先端に微粒子を内包した CNT の TEM 画像と微粒子の SAED 画像

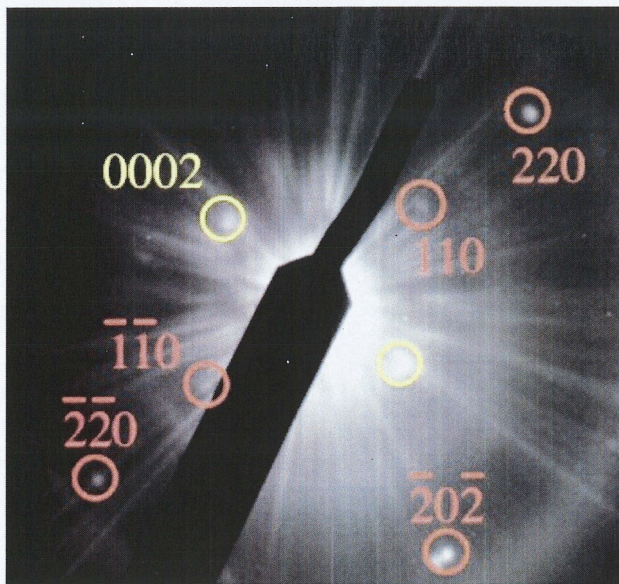


図 3-4-2 CNT に内包された微粒子の SAED 画像 $[-111]$ 入射 (指数付き)

3-5 EDX による組成分析

SAED 画像から見積もられた面間隔から CNT に内包された $L1_0$ -FeFePt 微粒子の組成が化学量論組成に近いことがわかり、Fe/Pt 積層膜の原子組成比と比較した結果、基板に触媒の Fe が残っている可能性が高い。そこで、EDX を用いて組成分析を行った。

$t_{Pt}=0.5$ nm の試料を図 3-5-1 の SEM 画像に示すように 3 つの領域に分けて EDX を行った。組成分析の結果である EDX スペクトルを図 3-5-2 に示す。図 3-5-2(a) は CNT の先端部分、(b) は中間部分、(c) 根元部分の分析を行った。図 3-5-2 (a)、(b)、(c) において Pt のピークは確認しにくい、Fe のピークは確認できるため Fe 成分の存在割合を評価した。ここで、EDX 結果の Fe のピークは FePt 合金における Fe や触媒の Fe などを全て含んだものを示すため、Fe 成分として以下に述べる。

図 3-5-2 (a)、(b)、(c) のそれぞれの Fe のピーク強度を比較すると (a):(b):(c)=1:1:2 であり、大まかに見積もると基板表面上に Fe 成分が 50 % 程残っており、残りの Fe 成分は CNT の先端または中間部分に存在していると考えることができる。

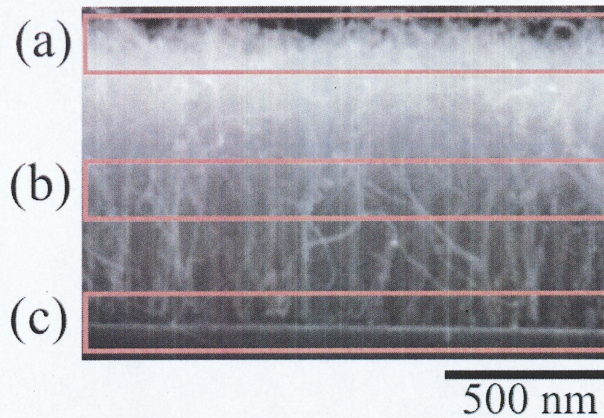


図 3-5-1 マッピング領域を示した SEM 像

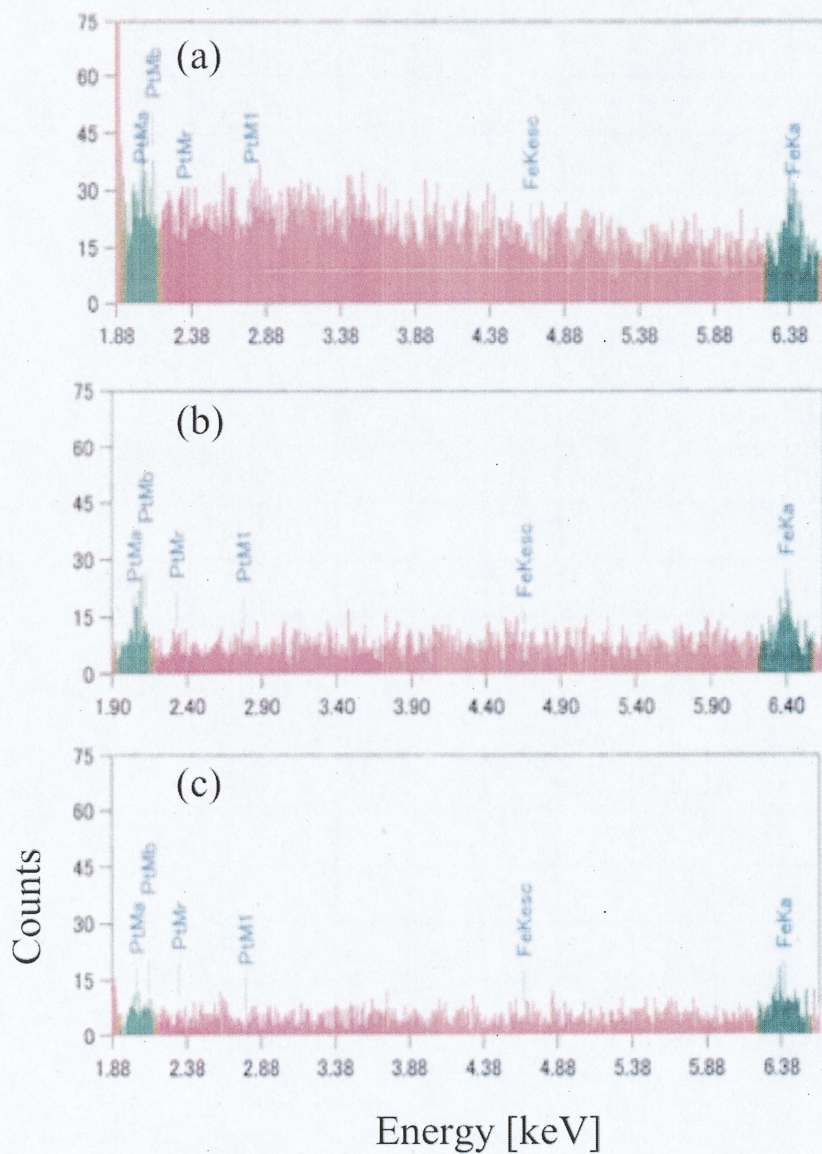


図 3-5-2 CNT 薄膜の(a)先端部分、(b)中間部分、(c)根元部分の EDX スペクトル

3-6 磁気特性の評価

前節までに CNT に触媒金属の微粒子が内包されることを確認した。また、一部の微粒子が L1₀-FePt の可能性があることも示唆された。そこで、AGM を用いて磁化曲線の測定を行い、微粒子の磁気評価を行った。

$t_{\text{Pt}}=0.5\sim0.7$ nm まで変化させた試料の磁気特性の測定結果を図 3-6-1 に示し、保磁力の Pt 膜厚依存性を図 3-6-2 に示す。本研究では CNT を基板から分離せず磁化曲線の測定を行ったため、得られた磁化曲線は CNT の先端もしくは根元の微粒子の磁気特性の平均を表すものである。図 3-6-2 から t_{Pt} の増加とともに保磁力も単調に増加していることがわかる。 $t_{\text{Pt}}=0.5\sim0.7$ nm の試料の保磁力は、それぞれ 1.1 kOe、4.6 kOe、9 kOe であった。 $t_{\text{Pt}}=0.7$ nm の時に、9 kOe の大きな保磁力が得られたのは、SAED の寄与の結果から L1₀-FePt が形成されていることが確認できたので、L1₀-FePt によるものである。また、 $t_{\text{Pt}}=0.5$ nm においても約 1.1kOe と比較的大きな保磁力が得られている。A1-FePt や A2-Fe ではこのような大きな保磁力は得られないため、 $t_{\text{Pt}}=0.5$ nm においても L1₀-FePt を形成している可能性がある。しかし、L1₀-FePt を形成する Pt 組成の範囲は 35~55 at. % であり、 $t_{\text{Pt}}=0.5$ nm の時の原子組成比は Fe:Pt=72:28 であるため Fe/Pt の触媒を全て使い FePt 微粒子を形成した場合、L1₀ 構造は形成されない。この結果については後で議論する。また、図の縦軸の磁気モーメントを各膜厚で比較すると、 t_{Pt} の増加に対して磁気モーメントが減少していることがわかる。この結果は 20 kOe の磁界の印可では、磁気モーメントが飽和していないことを示している。

図 3-6-1 の磁化曲線の形状に着目すると、全ての試料において 0 kOe 付近の磁化曲線の形状が均一な磁気特性をもつ微粒子のものと異なっており、微粒子の大きさが不均一なために様々な保磁力を持つ微粒子が存在していると予想される。そこで今回の試料には高保磁力と低保磁力の 2 種類の微粒子のみが存在していると仮定して、式(1)を利用して磁化曲線のフィッティングを行い[59]、保磁力を見積もった。

$$M(H) = \sum_j \frac{2M_j}{\pi} \tan^{-1} \left[\frac{H \pm H_{Cj}}{H_{Cj}} \tan \left(\frac{\pi S_j}{2} \right) \right] \quad (1)$$

ここで、 M_j は飽和磁気モーメント、 H_{Cj} は保磁力、 S_j は角形比でフィッティングパラメータである。式(1)により高保磁力成分と低保磁力成分の磁化曲線を描き、2つの磁化曲線を足し合わせたフィッティング後の形状が、測定した磁化曲線の形状と一致するように各パラメータの値を任意に設定することで各成分の分離が可能となる。図 3-5-3 に $t_{\text{Pt}}=0.5\sim0.7$ nm の試料においてフィッティングを行った結果を示す。測定した

磁化曲線を緑線、 $L1_0$ -FePt の特性を示す高保磁力成分を $L1_0$ -phase としたものを赤線、 $A1$ -FePt や $A2$ -Fe などの特性を示す低保磁力成分を Other-phase としたものを青線、 $L1_0$ -phase と Other-phase の磁化曲線を足し合わせたものを紫線で示した。測定した磁化曲線が飽和していないため、高磁界側ではフィッティングが完全に一致しなかったが、それぞれの成分の保磁力の寄与を定性的に評価するには十分であると思われる。また、見積もられた高保磁力成分は $L1_0$ -FePt 微粒子の保磁力の指標である。

図 3-6-4 に $t_{Pt}=0.5\sim0.7$ nm の試料の磁化曲線からフィッティングによって見積もられた保磁力の Pt 膜厚依存性を示す。低保磁力成分は t_{Pt} によらずほぼ一定の値であるが、高保磁力成分は t_{Pt} の増加に対して単調に増加している。 $t_{Pt}=0.5\sim0.7$ nm の試料の保磁力は、それぞれ 2.7、6.6、10.5 kOe と見積もられた。この保磁力の増加は、 t_{Pt} を増やすことにより CNT に内包された FePt 微粒子の組成が化学量論組成に近づいたためであると考えられる。

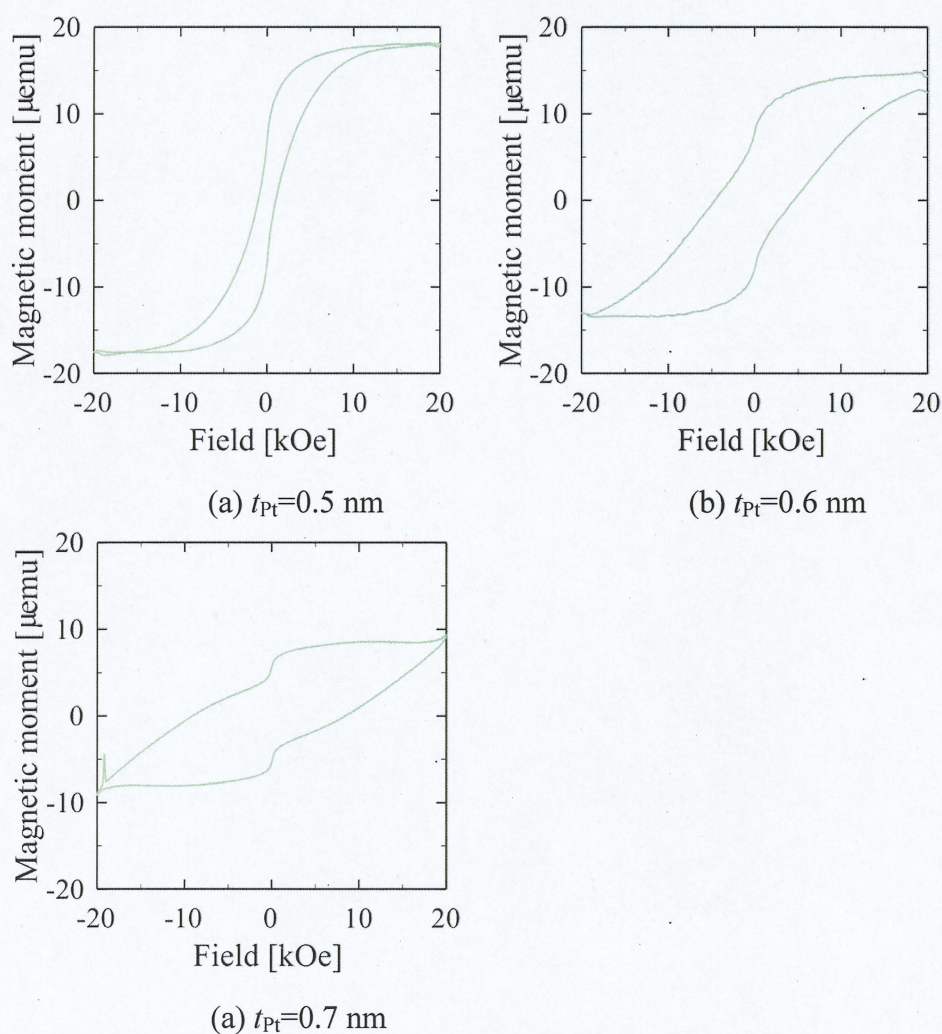


図 3-6-1 各 CNT 薄膜の磁化曲線

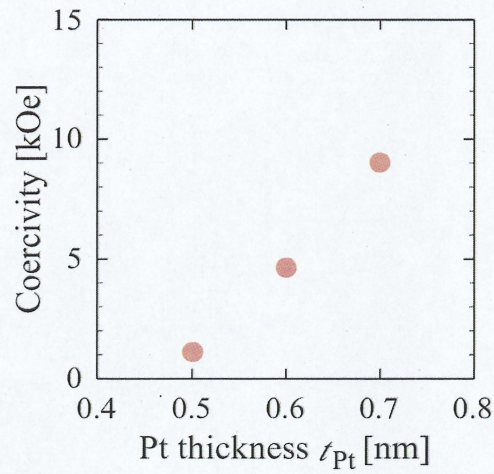


図 3-6-2 保磁力の Pt 膜厚依存性

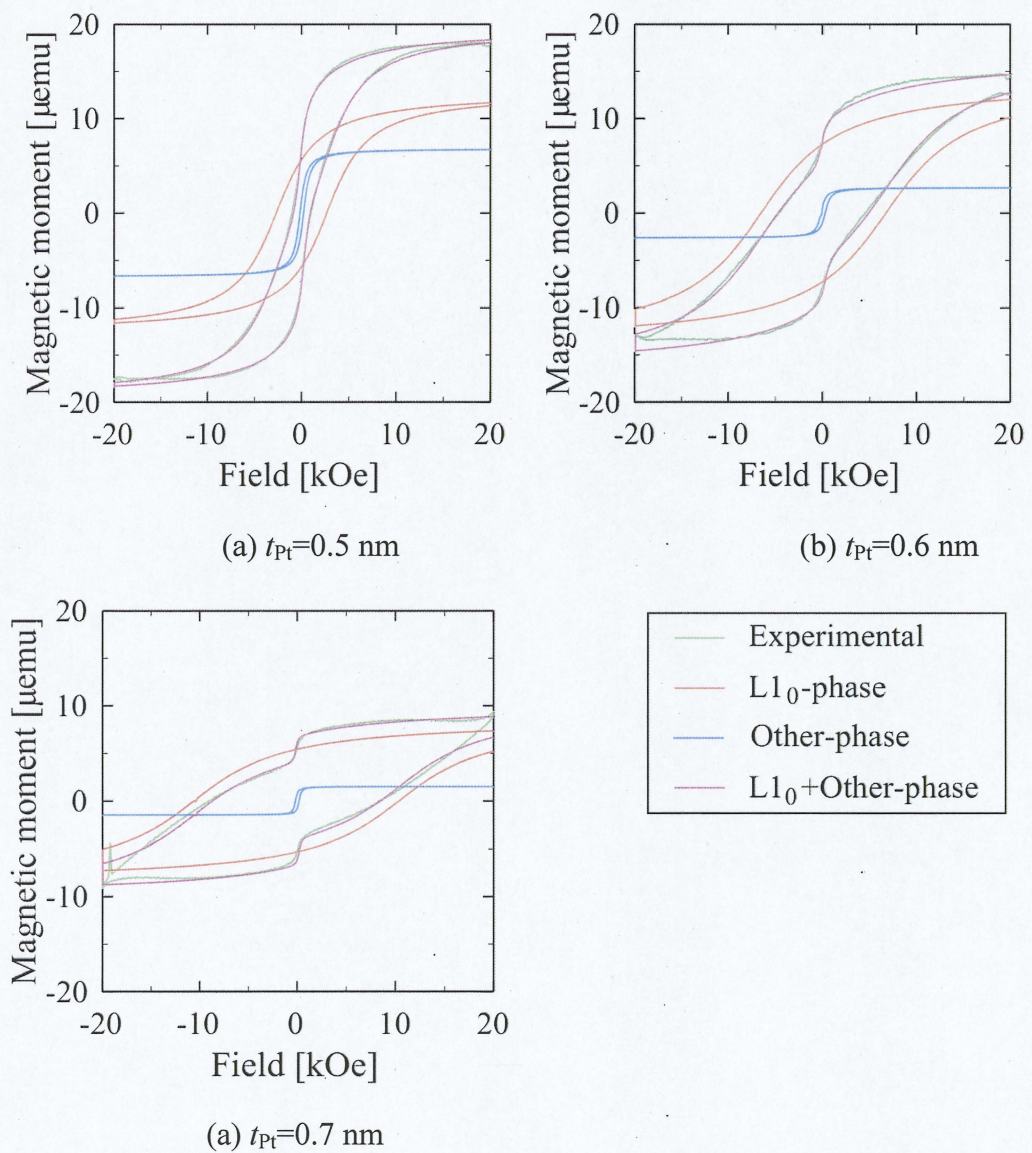


図 3-6-3 各 CNT 薄膜の磁化曲線のフィッティング

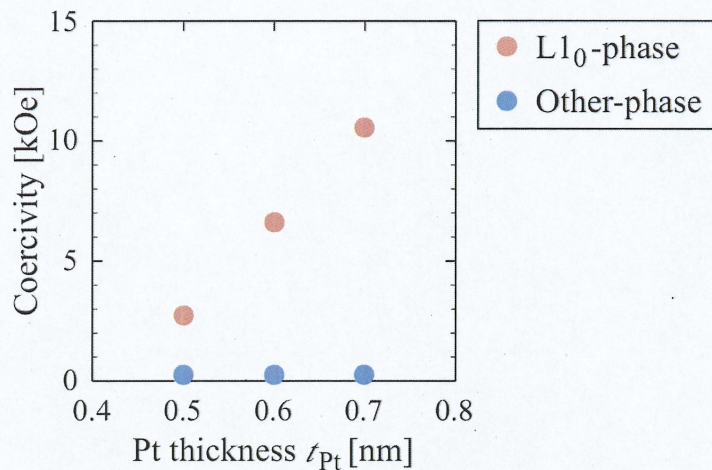


図 3-6-4 見積もられた保磁力の Pt 膜厚依存性

3-7 考察

3-7-1 CNT 長さの Pt 膜厚依存性

Si 基板/Fe(1nm)/Pt(t_{Pt} nm)を用いて CNT の合成を試みた結果、断面 SEM 画像から $t_{Pt}=0.5-0.7$ nm において CNT が基板に対して垂直方向に成長していることを確認した。CNT 長さの Pt 膜厚依存性を図 3-7-1 に示す。CNT 長さは t_{Pt} の増加とともに単調に減少する傾向にあることがわかる。CVD 時の昇温過程で Fe/Pt 積層触媒は CNT 成長の核となる FePt 微粒子を形成すると考えられる。CNT 成長には触媒となる金属の触媒活性度が非常に重要であり、Pt はその活性度が低い。したがって、Pt の膜厚を増やすことで、合成される FePt 微粒子は Pt 組成が増加していくため、触媒活性が低下していき CNT の成長レートが遅くなったのではないかと考えられる。

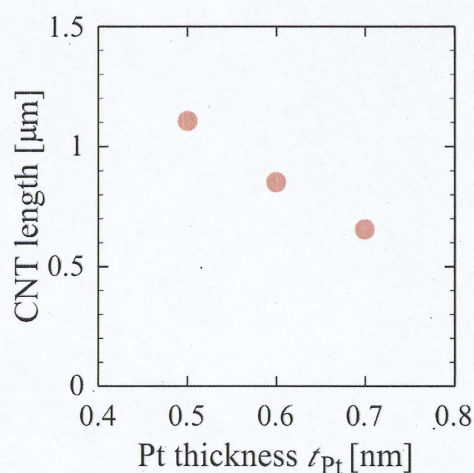


図 3-7-1 CNT 長さの Pt 膜厚依存性

3-7-2 CNT に内包された FePt 微粒子の組成

$t_{\text{Pt}}=0.7$ nm の試料を用いて CNT 先端に内包された金属微粒子の結晶構造を SAED により評価したところ、内包された微粒子は単結晶であり、超格子面 FePt(110)、(-20-2)面からの回折を確認できたので $L1_0$ -FePt であることが明らかになった。FePt(110)、(-20-2)面の見積もられた面間隔は、文献値(0.273 nm、0.134 nm)とほぼ等しく、内包された FePt 微粒子の組成が化学量論組成に近いと思われる。しかし、 $t_{\text{Pt}}=0.7$ nm の時 Fe/Pt 積層膜の原子組成比は 65:35 であることから、組成が 50:50 に近い FePt 微粒子が形成されたのは触媒の Fe が基板上に多く残ったためであると推察した。そこで、触媒の組成分析を行うために EDX を行ったところ、基板表面上に Fe 成分が多く残っていることが示唆された。Choi ら[17]は、Ni を成膜した Si 基板を用いて TCVD 法により CNT を合成したところ、基板に Ni シリサイドが形成されており、その上に Ni 微粒子を核として CNT が成長していたことを報告している。本研究では Si 基板/Fe/Pt の触媒構成をとっていることと EDX の結果より基板表面上に Fe 成分が多く残っていると示唆されたことから、CVD 時の昇温過程で Fe シリサイドが形成されていると考えられる。Fe シリサイドを形成したことにより成膜時の Fe の膜厚よりも薄い膜厚で微粒子化するので、 $t_{\text{Pt}}=0.7$ nm の試料では化学量論組成付近の FePt 微粒子が形成されたと思われる。このため、内包された微粒子の組成と Fe/Pt 積層膜の組成が異なると考えられる。

上記を参考にして本研究における CNT の成長メカニズムのモデルを図 3-7-2 に示す。

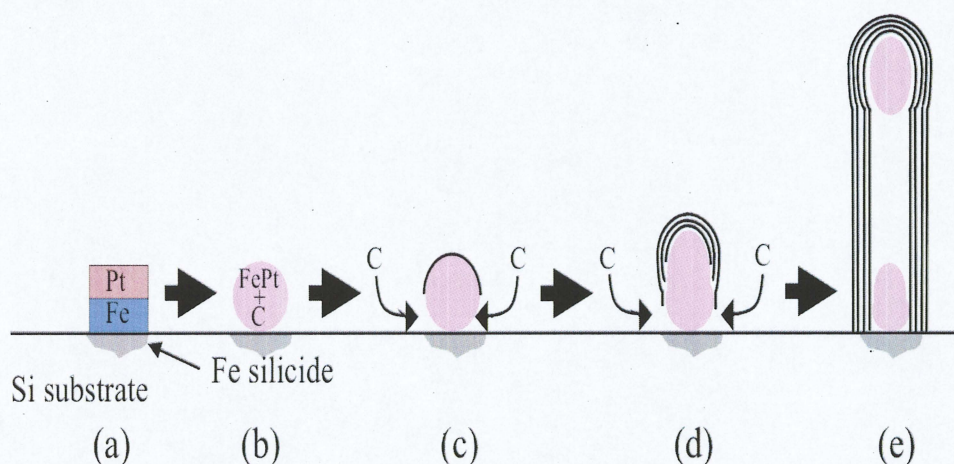


図 3-7-2 本研究における CNT の成長メカニズムのモデル

- (a) CVD 時の初期の昇温過程で、触媒の Fe の一部が Si と Fe シリサイドを形成し、Fe の膜厚が成膜時の膜厚より薄くなる。図は Si 基板に Fe シリサイドの形成とその上に Fe/Pt 積層膜があることを示している。
- (b) 昇温過程が進むにつれて、Fe/Pt 積層膜は FePt 微粒子を形成する。このとき形成される微粒子には比較的大きいものが存在する。成長温度に到達した時点で H_2 と C_2H_2 を導入すると、 C_2H_2 が FePt 微粒子の自由表面で分解し、バルクに拡散する。この時、FePt 微粒子は液状化する[18]。図は FePt にカーボン C が固溶した状態を示している。
- (c) (a)の状態から高温を維持すると、さらに炭素が FePt 微粒子に固溶する。過飽和に達すると、炭素原子が触媒微粒子の上面にグラファイト化し、初期のグラファイト層が形成される。
- (d) グラファイト層により、液状の FePt 微粒子上面への炭素の供給が阻害されるため、グラファイト層に覆われていない基板に接地した触媒微粒子の周りからさらに炭素が固溶するようになる。そして、初期のグラファイト層よりさらに内側にグラファイトが析出し、carbon shell を形成する。carbon shell のグラファイト層からチューブの拡張が起こり、基板に対して垂直方向に MWCNT の成長が始まる。成長につれて、carbon shell に液状の FePt 微粒子が引っ張られ棒状になる。
- (e) 比較的大きい液状の触媒微粒子の一部がときどき分離し、carbon shell に微粒子がトラップされた状態で MWCNT が成長する。

3-7-4 高保磁力成分の評価

得られた磁化曲線の形状から、作製した試料には様々な保磁力をもつ微粒子が存在すると予想されたので、 L_{10} -FePt 微粒子に起因する高保磁力成分と A_1 -FePt や Fe 微粒子に起因する低保磁力成分の 2 種類のみ存在すると仮定し、数値フィッティングによりそれぞれの保磁力を見積もった。その結果、図 3-7-4 に示すように高保磁力成分は t_{Pt} の増加に対して単調に保磁力が増加している。 $t_{Pt}=0.5$ nm の試料において、Fe/Pt 積層膜の原子組成比は 72:28 であり L_0 -FePt を形成しない組成であるにもかかわらず、2.7 kOe もの大きな保磁力が得られたのは、Fe シリサイドの形成の寄与によるものである。Fe シリサイドを形成することで成膜時の Fe/Pt 積層膜よりも Fe の膜厚が薄くなり、合成された FePt 微粒子の Pt の組成が L_{10} 構造の形成範囲内に収まったことにより、 L_{10} -FePt 微粒子が形成され大きな保磁力が得られたと考えられる。また、保磁力が単調に増加したのは、 t_{Pt} の増加に対して CNT に内包された FePt 微粒子の組成が

化学量論組成に近づいたためであると考えられる。したがって、 $t_{\text{Pt}}=0.5$ nm の試料では Fe の割合が多い $\text{L}_{10}\text{-FePt}$ 、 $t_{\text{Pt}}=0.7$ nm の試料では化学量論組成付近の $\text{L}_{10}\text{-FePt}$ が合成されていると考えられるので、 t_{Pt} により内包されている FePt 微粒子の組成を制御可能であると考えられる。

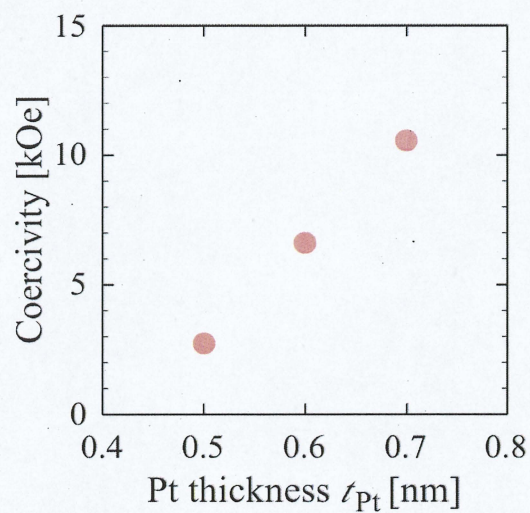


図 3-7-4 見積もられた高保磁力成分の Pt 膜厚依存性

第4章 触媒構成と合成条件を変化させた時の 磁気特性の評価

4-1 はじめに

本章では、触媒構成依存性、熱処理効果、成長温度依存性の3つの実験結果を各節で報告する。また、各節末で成長温度 700 °C、Si 基板/Fe(1nm)/Pt(t_{Pt} nm)の試料と比較を行い、その結果について考察を行う。

4-2 触媒構成依存性

本節では、Si 基板/Pt(t_{Pt} nm)/Fe(1nm)を用いて CNT を合成し、触媒構成の違いによる CNT の成長状態や構造および磁気特性の変化について評価を行った。Si 基板/Fe(1nm)/Pt(t_{Pt} nm)の試料との比較を行うので、 t_{Pt} は 0.5 nm からとした。CVD 条件は成長温度 700 °C、成長時間は 1 min とした。

4-2-1 SEM 画像による CNT の成長状態の評価

図 4-2-1-1 に $t_{\text{Pt}}=0.5$ nm の基板を用いて成長した CNT 薄膜の断面 SEM 画像を示す。図から CNT が基板に対して垂直に成長していることが確認でき、CNT 長さは約 1.3 μm と見積もられた。また、CNT 先端の拡大図において、矢印で示した部分に灰色の斑点が確認でき、CNT の先端に金属微粒子が内包されていることがわかる。

図 4-2-1-2 に $t_{\text{Pt}}=0.6\sim 0.9$ nm まで変化させた試料の CNT 薄膜の断面 SEM 画像、図 4-2-1-3 に CNT 長さの Pt 膜厚依存性を示す。 $t_{\text{Pt}}=0.6\sim 0.8$ nm までは CNT が基板に対して垂直配向していることが確認できる。図 4-2-1-2 (a)、(b)、(c)の CNT 長さはそれぞれ約 1.1 μm 、1.0 μm 、0.65 μm と見積もられた。しかし、図 4-2-1-2(d)では CNT は成長しているが、基板に対して垂直方向に成長しなかった。CNT 長さは数本突出した CNT は評価せず、CNT が密集している高さまでを CNT 長さとして評価したところ約 0.40 μm であった。CNT 長さは t_{Pt} の増加とともに単調に減少する傾向にあることがわかる。前章で述べたように Pt は CNT 成長のための触媒活性が低いため、 t_{Pt} の増加とともに CVD 時の昇温過程で形成される FePt 微粒子の Pt 組成が多くなり、CNT の成長レートが遅くなったのではないかと考えられる。

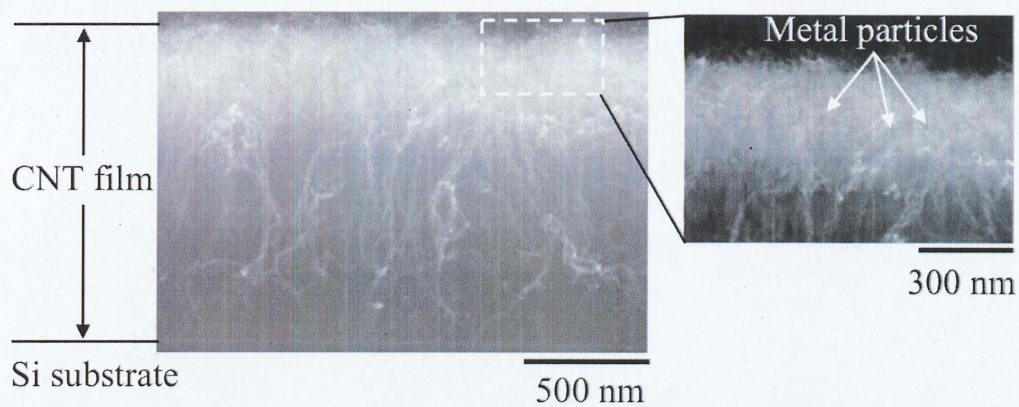
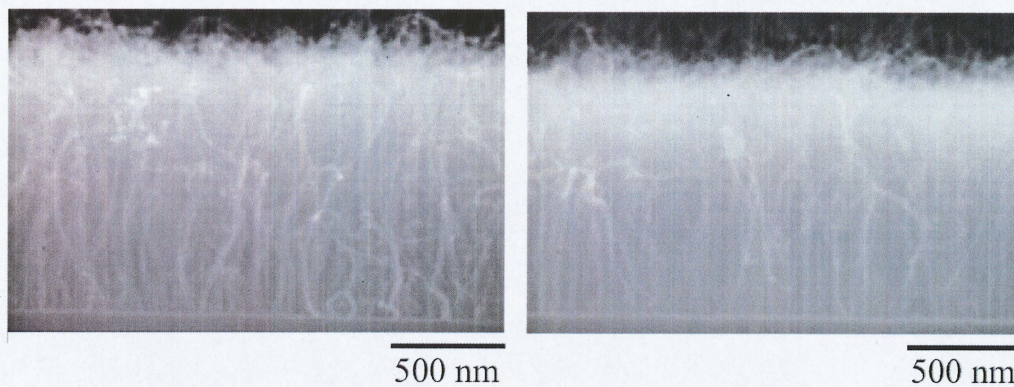
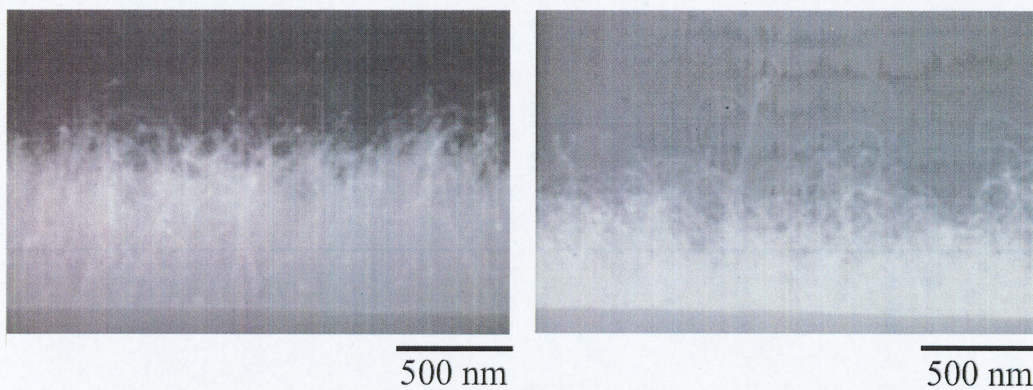


図 4-2-1-1 CNT 薄膜の断面 SEM 画像($t_{\text{Pt}}=0.5 \text{ nm}$)



(a) $t_{\text{Pt}}=0.6 \text{ nm}$

(b) $t_{\text{Pt}}=0.7 \text{ nm}$



(c) $t_{\text{Pt}}=0.8 \text{ nm}$

(d) $t_{\text{Pt}}=0.9 \text{ nm}$

図 4-2-1-2 各 Pt 膜厚で成長した CNT 薄膜の断面 SEM 画像

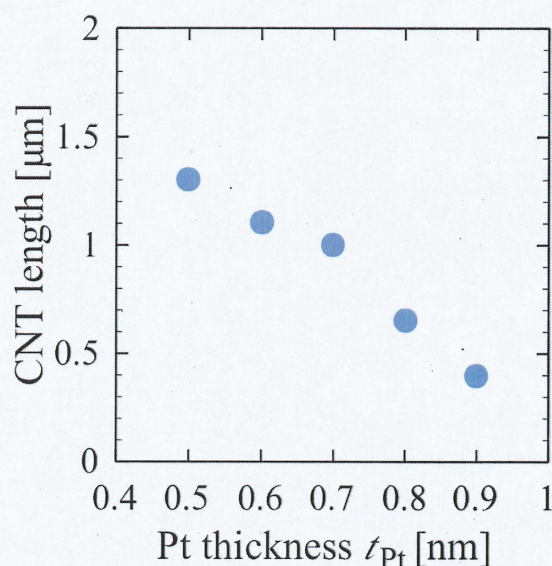


図 4-2-1-3 CNT 長さの Pt 膜厚依存性

4-2-2 TEM 画像による CNT に内包された微粒子の評価

SEM 画像から CNT 先端に金属微粒子が内包されることが確認できたので、詳細な構造を評価するために TEM 観察を行った。図 4-2-2-1 に $t_{Pt}=0.6$ nm の試料の TEM 画像を示す。SEM 画像より $t_{Pt}=0.6$ nm の試料では CNT 長さは $1.1\mu\text{m}$ と見積もったが、CNT の中には長いものもあれば短いものも存在する。図 4-2-2-1 で示した TEM 画像は見積もられた CNT 長さよりかなり短い、TCVD 法で合成した CNT の特徴を明確に現しているため典型的な TEM 画像として示す。TEM 画像から CNT 先端と根元部分に金属微粒子が多層のグラファイト層に内包されていることがわかる。図 4-2-2-1”は base growth mode”の特徴である CNT 成長の初期段階で液状の触媒金属の一部がときどき分離し、そのまま CNT が成長するため CNT の先端と根元に微粒子が残ることをよく現している。

前章と同様に、図 4-2-2-2 のように CNT の根元部分にのみ微粒子が残っているものも確認した。そこで、CNT に内包された微粒子の存在割合を評価した。測定した TEM 画像から無作為に 150 本の CNT を選択、評価した結果、先端に微粒子が内包されている CNT は全体の 25 %程度であることがわかった。残りは CNT の根元部分にのみ微粒子が存在していた。

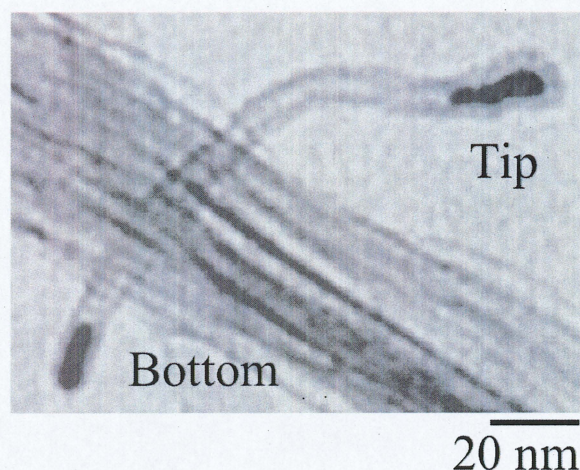


図 4-2-2-1 CNT 先端に微粒子を内包した CNT の TEM 画像

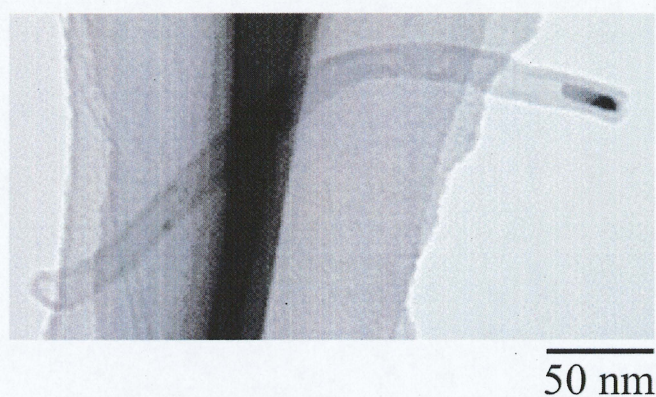


図 4-2-2-2 根元部分にのみ微粒子が存在する CNT の TEM 画像

根元や先端に内包された微粒子の直径と長さ、CNT の直径の評価を行った。1 つのサンプルにつき 30 本の CNT を TEM 画像から無作為に選択した。図 4-2-2-3 に(a)微粒子直径、(b)CNT 直径および(c)微粒子長さの Pt 膜厚依存性を示す。それぞれの図には直径の平均値と 30 本の CNT の中で最大と最小をエラーバーとして表記した。

図 4-2-2-3(a)、(b)から微粒子や CNT の直径は t_{Pt} の増加とともに減少する傾向にあり、どちらも $t_{Pt}=0.5$ nm の時平均直径の大きさが最大となり、 $t_{Pt}=0.6\sim 0.8$ nm では平均直径がほぼ同じであり、 $t_{Pt}=0.9$ nm の時最小となることから CNT 直径は微粒子の直径に依存していることがわかる。また、図 4-2-2-3(c)においては、 t_{Pt} の増加に対して相関性は見られず、微粒子長さの分布は直径の分布に比べ大きくばらつく傾向にある。

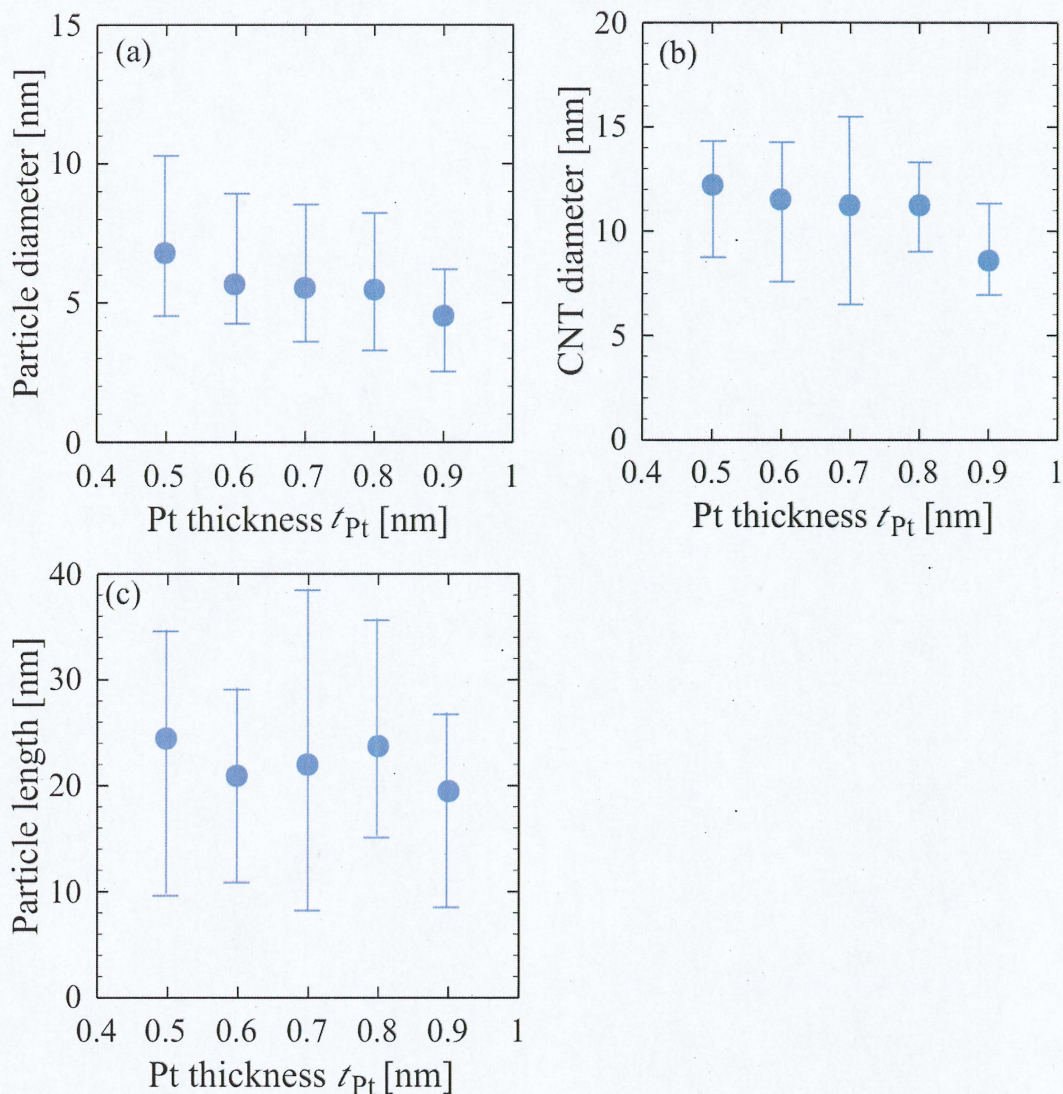


図 4-2-2-3 (a)微粒子直径、(b)CNT 直径、(c)微粒子長さの Pt 膜厚依存性

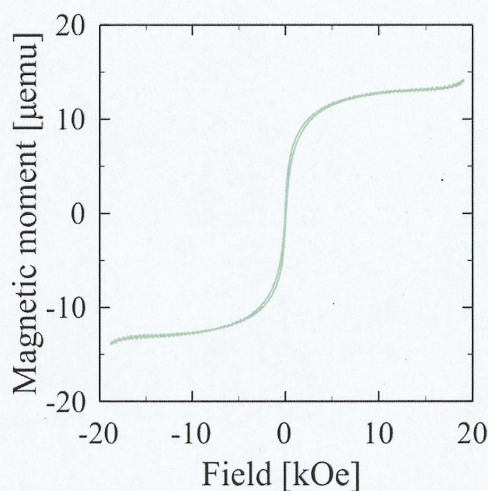
4-2-3 CNT 薄膜の磁気特性の評価

$t_{Pt}=0.5\sim 0.9$ nm まで変化させた試料の磁気特性の結果を図 4-2-3-1 に示し、保磁力の Pt 膜厚依存性を図 4-2-3-2 に示す。図 4-2-3-3 から t_{Pt} の増加とともに保磁力が増加していることがわかる。 $t_{Pt}=0.5\sim 0.9$ nm の試料の保磁力は、それぞれ 0.15 kOe、0.75 kOe、4 kOe、4.5 kOe、6.3 kOe であった。 $t_{Pt}=0.6$ nm と 0.7 nm を境にして保磁力が著しく増加していることがわかる。 $t_{Pt}=0.7$ nm において約 4 kOe と比較的大きな保磁力が得られており、Al-FePt や Fe ではこのような大きな保磁力は得られないことや、 $t_{Pt}=0.7$ nm では Pt の組成は 35 at. % であることから、 $L1_0$ -FePt が形成されていると考えられる。また、図の縦軸の磁気モーメントを各膜厚で比較すると、 t_{Pt} の増加に対して磁気モー

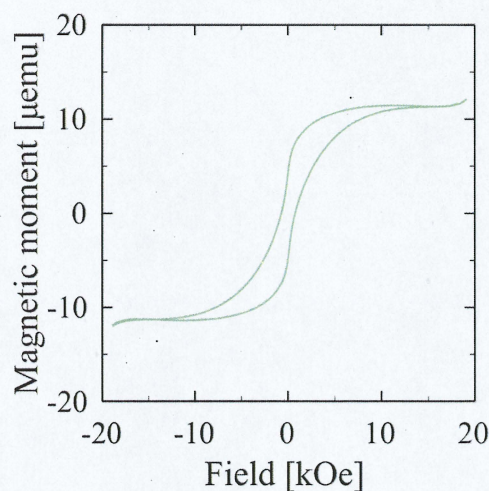
メントが減少していることがわかる。この結果は 20 kOe の磁界の印可では、磁気モーメントが飽和していないことを示している。

図 4-2-3-1 の磁化曲線の形状に着目すると、全ての試料において 0 kOe 付近の磁化曲線の形状が均一な磁気特性をもつ微粒子のものと異なっており、微粒子の大きさが不均一なために様々な保磁力を持つ微粒子が存在していると予想されるので、前章と同様に式(1)(p.34)を用いて、高保磁力成分と低保磁力成分の寄与を評価した。

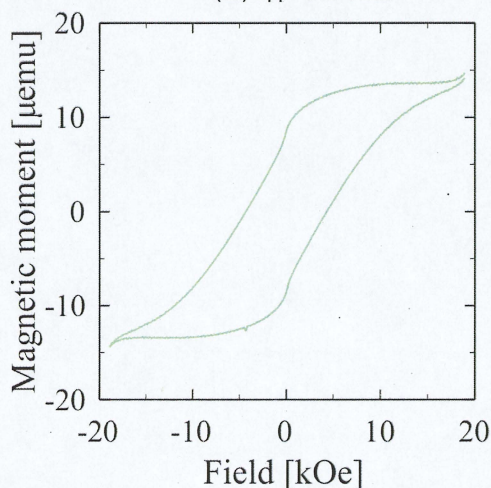
図 4-2-3-3 に $t_{\text{Pt}}=0.5\sim0.9$ nm の試料においてフィッティングを行った結果を示し、図 4-2-3-4 にフィッティングによって見積もられた保磁力の Pt 膜厚依存性を示す。 $t_{\text{Pt}}=0.5$ nm の試料には高保磁力成分はなく、低保磁力成分のみであり約 0.15 kOe であった。低保磁力成分は t_{Pt} によらずほぼ一定の値であるが、高保磁力成分は t_{Pt} の増加に対して単調に増加している。 $t_{\text{Pt}}=0.6\sim0.9$ nm の試料の保磁力は、それぞれ 2.8 kOe、6.3 kOe、8.6 kOe、11.7 kOe であった。



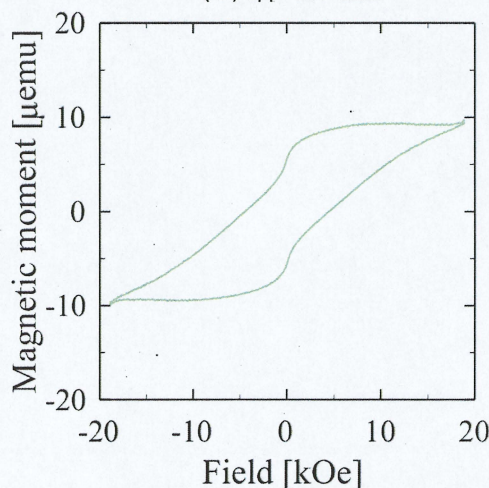
(a) $t_{\text{Pt}}=0.5$ nm



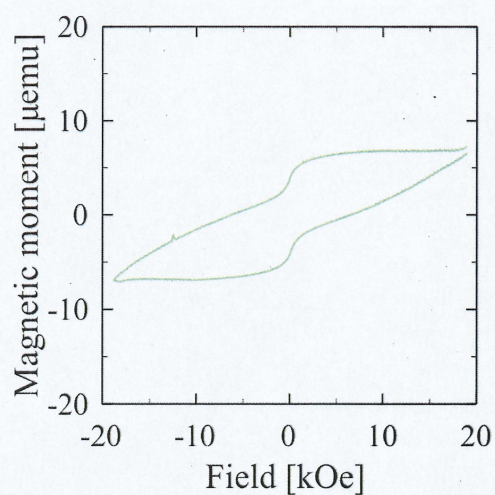
(b) $t_{\text{Pt}}=0.6$ nm



(c) $t_{\text{Pt}}=0.7$ nm



(d) $t_{\text{Pt}}=0.8$ nm



(d) $t_{\text{Pt}}=0.9$ nm

図 4-2-3-1 各 CNT 薄膜の磁化曲線

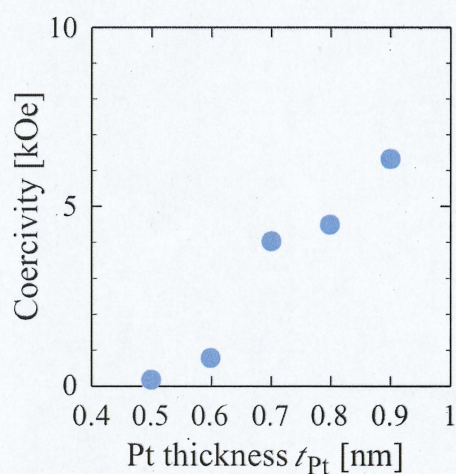
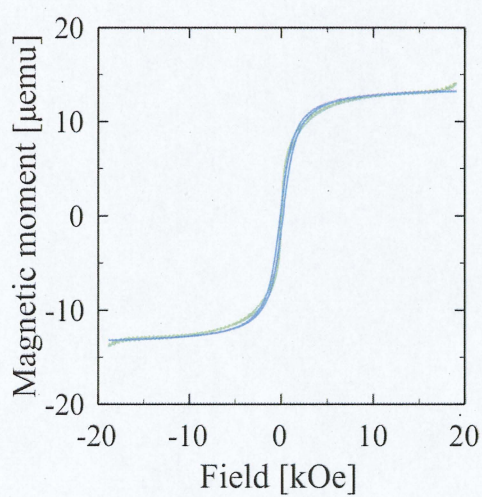
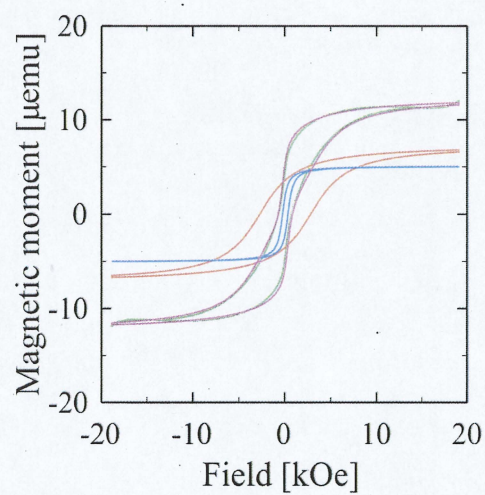


図 4-2-3-2 保磁力の Pt 膜厚依存性



(a) $t_{\text{Pt}}=0.5$ nm



(b) $t_{\text{Pt}}=0.6$ nm

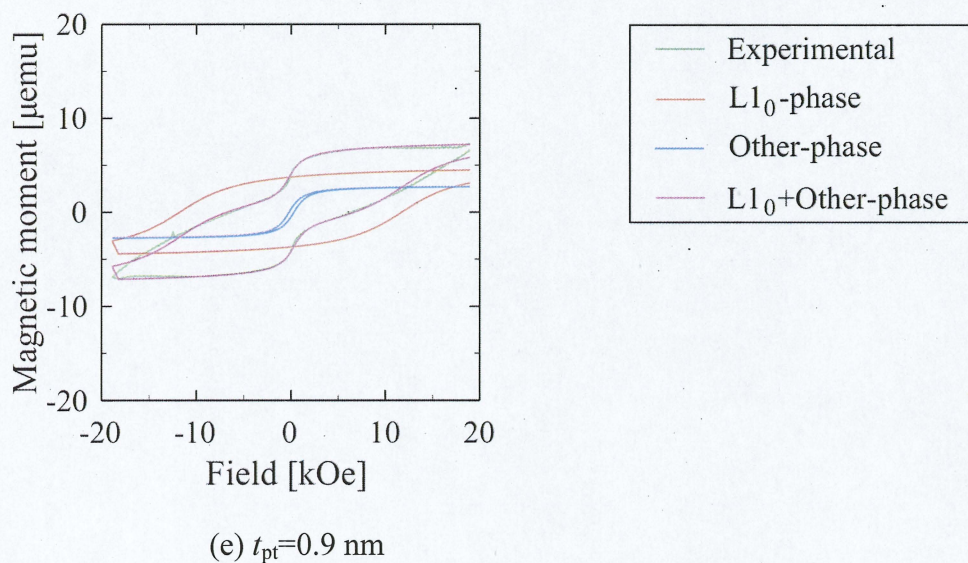
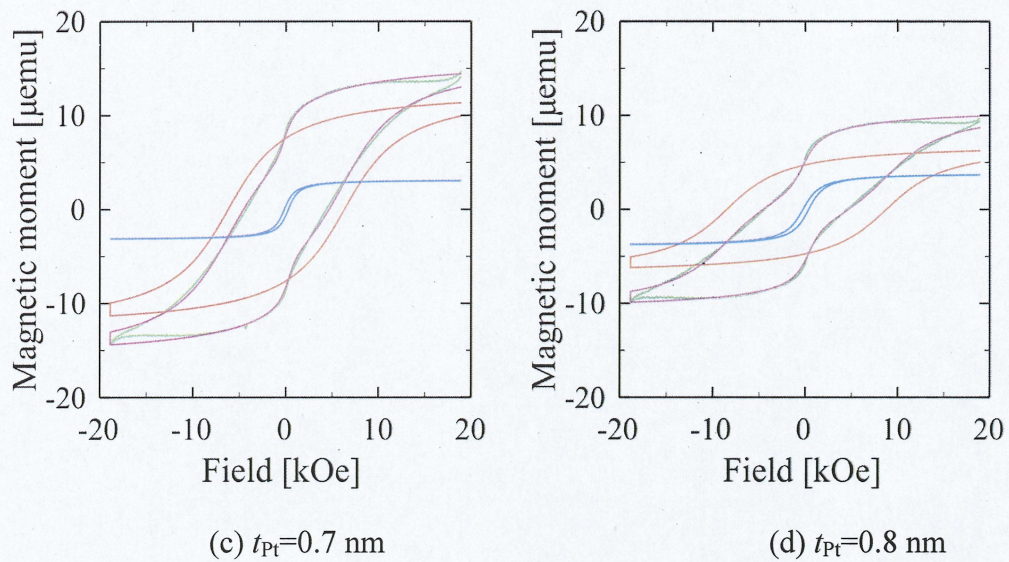


図 4-2-3-3 各 CNT 薄膜の磁化曲線のフィッティング

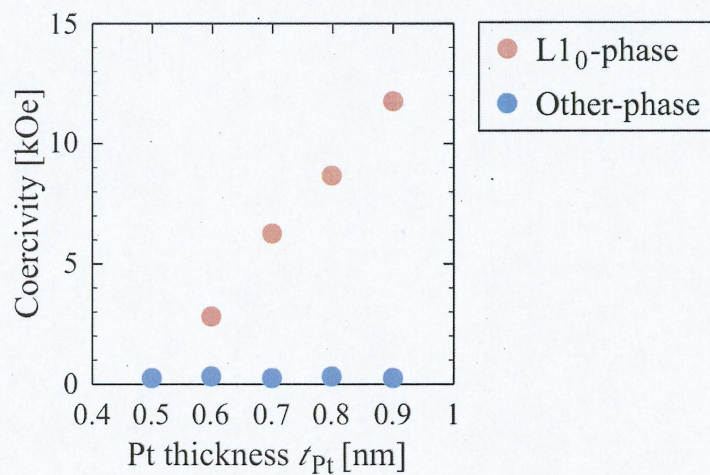


図 4-2-3-4 見積もられた保磁力の Pt 膜厚依存性

4-2-4 考察

本項では、Type-A : Si 基板/Fe(1nm)/Pt(t_{Pt} nm)と Type-B : Si 基板/Pt(t_{Pt} nm)/Fe(1nm)の実験結果を比較し、考察を行う。

4-2-4-1 CNT 長さの Pt 膜厚依存性

図 4-2-4-1 に触媒構成の違いによる CNT 長さの Pt 膜厚依存性を示す。この図から Type-A、Type-B ともに t_{Pt} が増加するにつれて CNT 長さが単調に減少していることがわかる。また、同じ膜厚で比較すると Type-A の方が短くなる傾向にあり、CNT の根元部分の FePt 組成が Type-A と Type-B では異なることを示している。CNT 成長において触媒となる金属の触媒活性度が重要であり、Pt はその活性度が低いことから、Pt の割合の多い FePt は、Fe の割合の多い FePt よりも成長レートが遅くなると考えられる。したがって、Type-B よりも Type-A の方が CNT の根元部分に Pt の割合の多い FePt 微粒子が形成されることで、CNT 成長のための触媒活性が低い Pt の影響を受けるため同じ膜厚で比較した場合 Type-B の方が短くなると考えられる。

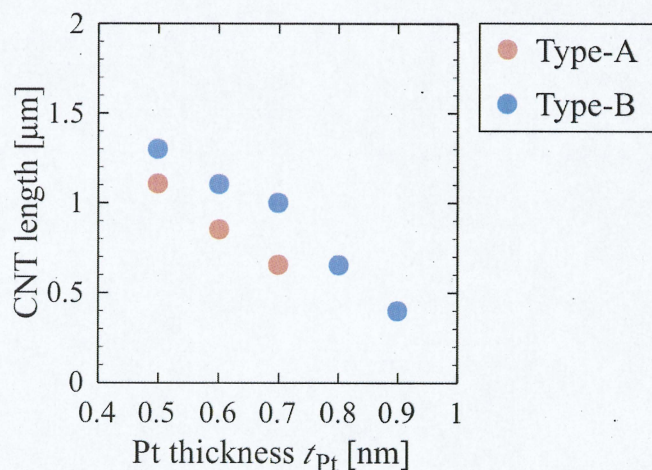


図 4-2-4-1 CNT 長さの Pt 膜厚依存性

4-2-4-2 微粒子と CNT 直径の Pt 膜厚依存性

図 4-2-4-2-1 に(a)触媒構成の違いによる微粒子直径、(b)CNT 直径およびの Pt 膜厚依存性を示す。図 4-2-4-2-1(a)、(b)において Type-A は t_{Pt} の増加に対して相関性は見られないが、Type-B では t_{Pt} の増加とともに微粒子や CNT の直径が減少する傾向にある。また、Type-A と Type-B を比較すると Type-B の方が分布が狭く、微粒子直径は小さくなっていることがわかる。一方、CNT 直径は $t_{\text{Pt}}=0.5\sim 0.7$ nm では Type-A とあまり差は見られないが $t_{\text{Pt}}=0.9$ nm では小さくなることわかる。

触媒構成を変えることで触媒微粒子の大きさに違いが現れた理由の一つとして、触媒微粒子が形成される場所が異なるためではないかと思われる。バルク Fe の融点は約 1500 °C であり、Pt の約 1800 °C と比較すると小さいことと Fe は Pt よりも CNT 成長のための触媒活性が高いことから Fe 薄膜の周りで CNT 成長の核となる触媒微粒子を形成すると思われる。つまり、図 4-2-4-2-2 に示すように Type-A では Pt の下の部分、Type-B では Pt の上の部分で CNT 成長の核となる触媒微粒子を形成することで、Type-A と Type-B では触媒微粒子の大きさに違いが現れたと思われる。

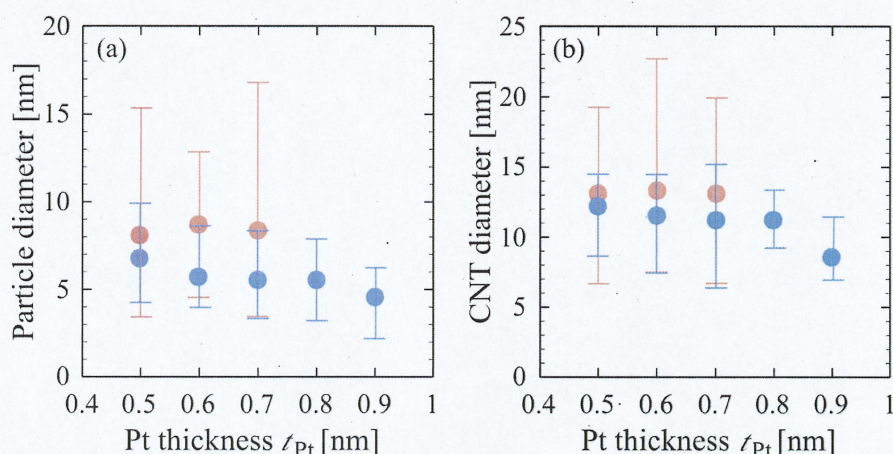


図 4-2-4-2-1 (a)微粒子直径、(b)CNT 直径の Pt 膜厚依存性

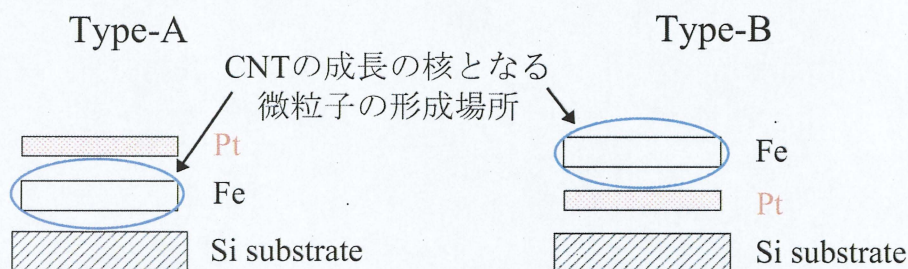


図 4-2-4-2-2 CNT 成長の核となる微粒子の形成場所を示したモデル図

4-2-4-3 高保磁力成分の Pt 膜厚依存性

図 4-2-4-3 にフィッティングにより見積もられた高保磁力成分の Pt 膜厚依存性を示す。なお、Type-B の $t_{\text{Pt}}=0.5$ nm の試料には低保磁力成分のみだったが高保磁力成分として表記した。図より t_{Pt} が増加するにつれて保磁力が単調に増加していることがわかる。前章で Type-A の $t_{\text{Pt}}=0.7$ nm の試料では化学量論組成に近い $\text{L1}_0\text{-FePt}$ 微粒子の形成を確認しており、Type-B の $t_{\text{Pt}}=0.9$ nm において Type-A の $t_{\text{Pt}}=0.7$ nm と同等の保磁力が得られているため化学量論組成付近の $\text{L1}_0\text{-FePt}$ 微粒子を形成していると思われる。また、保磁力が単調に増加しているのは、内包されている FePt 微粒子の組成が t_{Pt} の増加とともに化学量論組成に近づいたためであると考えられる。したがって、 $t_{\text{Pt}}=0.5$ nm の試料では A1-FePt や A2-Fe に起因する低保磁力が得られ、 $t_{\text{Pt}}=0.6$ nm の試料では Fe の割合が多い $\text{L1}_0\text{-FePt}$ 、 $t_{\text{Pt}}=0.9$ nm の試料では化学量論組成付近の $\text{L1}_0\text{-FePt}$ が合成されていると考えられるので、 t_{Pt} により内包されている FePt 微粒子の組成を制御可能であると考えられる。

Type-A と Type-B の保磁力を同じ膜厚で比較すると Type-B の方が保磁力が小さくなっているため内包されている FePt 微粒子の組成は異なるが、 t_{Pt} を増やしていくとほぼ同じ保磁力が得られることがわかる。Type-B では Si 基板上に Pt 薄膜があるため CVD 時の昇温過程で形成される Fe シリサイドが抑制されることで、Type-A に比べ Fe の割合の多い FePt を形成するためであると思われる。

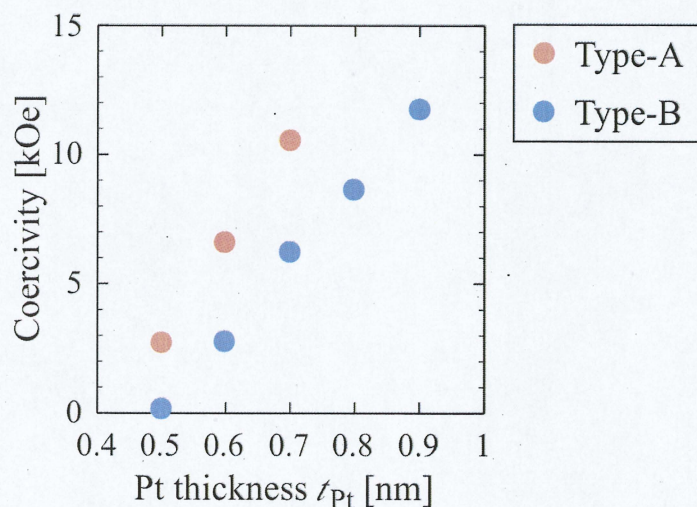


図 4-2-4-3 高保磁力成分の Pt 膜厚依存性

4-3 熱処理効果

前章や前節の試料ではCNT成長後に熱処理を行っていなかったが、成長温度700℃のCVDプロセスにおいてA1構造からL1₀構造へ規則変態させるための熱処理を行わなくても FePt 微粒子の一部は L1₀ 構造を形成していることがわかった。本節では、CNT 成長後に熱処理の行程を加えることで FePt 微粒子の結晶構造を A1 構造から L1₀ 構造への規則変態と促進させ、熱処理前の試料より大きな保磁力を得ることができると期待される。基板/Fe(1nm)/Pt(*t*_{Pt} nm)を用いて CNT を合成し、CVD 後熱処理を行い、CNT に内包された微粒子に規則度による違いがあるか結晶構造と磁気特性から評価する。

CVD と熱処理のプロセスタイミングチャートを図 4-3-1 に示す。CVD 条件は成長温度 700℃、成長時間は 1 min である。熱処理条件は、Ar 雰囲気下で 700℃、1h である。

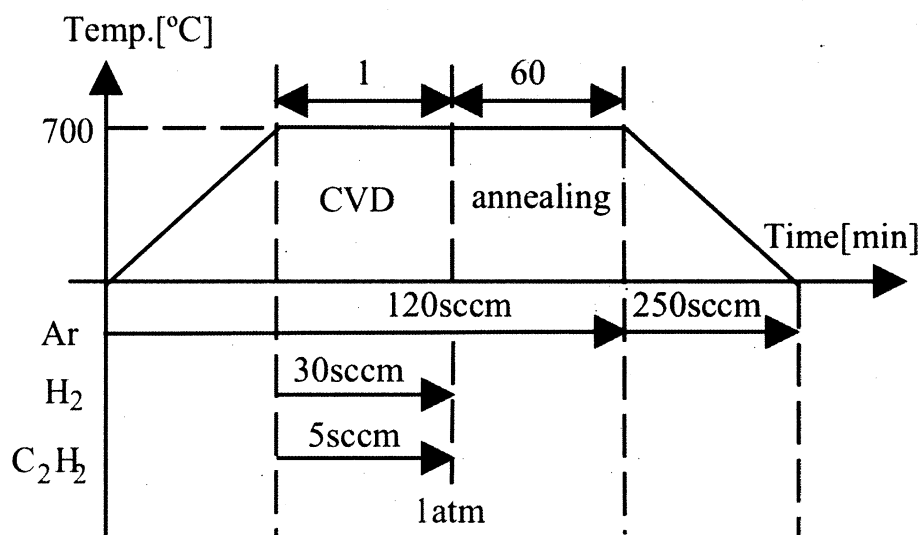


図 4-3-1 CVD と熱処理のプロセスタイミングチャート

4-3-1 CNT に内包された触媒金属の結晶構造の評価

700 °C と熱処理後の試料を比較したとき、CNT に内包された $L1_0$ -FePt の規則度に違いがあるか評価を行うために SAED を行った。図 4-3-1-1 に $t_{Pt}=0.7$ nm の試料における CNT の TEM 画像と CNT に内包された SAED 画像を示す。

図 4-3-1-1 の TEM 画像において、黒丸で囲んだ 3 つ微粒子に対して SAED を行ったところ、SAED 画像からわかるようにスポット状の回折パターンが得られた。測定した微粒子は全てこのようなスポットパターンを示したことから、TCVD 法で合成した CNT に内包される微粒子は単結晶となることがわかった。図 4-3-1-1 の SAED 画像から面間隔を見積もり、結晶構造、電子線入射方向を見積もった。その結果を図 4-3-1-2 に示す。青丸で囲んだスポットは基本面 FePt (111)、(220)面の回折を確認でき、(220)と(-2-20)の対角線状にスポットを確認することができないので、青丸は A1-FePt の面からの回折であることがわかる。赤丸で囲んだスポットは基本面 FePt (11-1) 、(-2-20)面に加えて、超格子面 FePt (110)、(22-1)面からの回折を確認できるので、赤丸は $L1_0$ -FePt の面からの回折であることがわかる。また、外側にある緑丸で囲んだスポットは Fe_3PtC の面からの回折であることがわかった。CNT の成長プロセスで、触媒微粒子に炭素が固溶する必要があるので、 Fe_3PtC を形成したと考えられる。電子線の入射方向は[1-10]であると結論づけた。FePt (110)、(111)面の面間隔はそれぞれ 0.271、0.217 nm と見積もることができ、a 軸、c 軸の格子定数は、それぞれ 0.383 nm、0.362 nm と見積もられた。

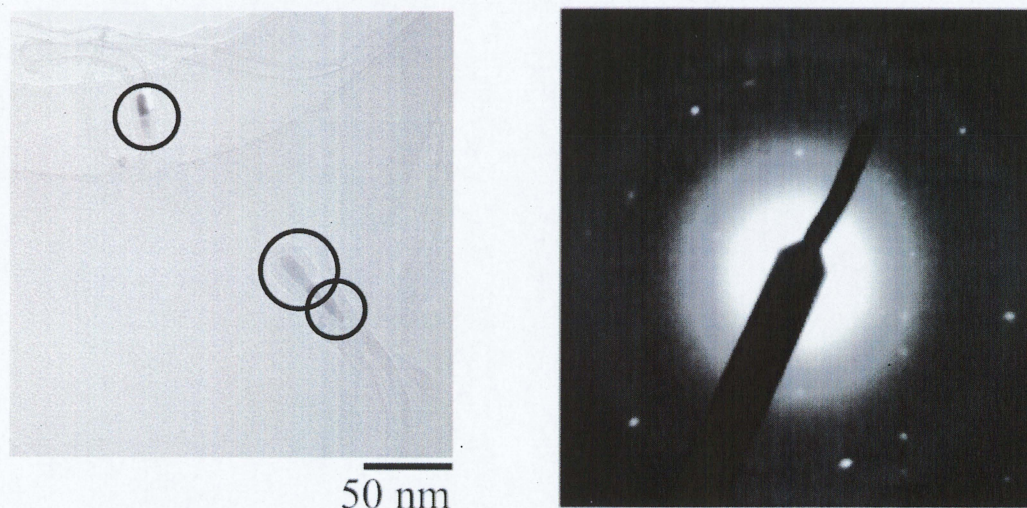


図 4-3-1-1 CNT 先端に微粒子を内包した CNT の TEM 画像と微粒子の SAED 画像

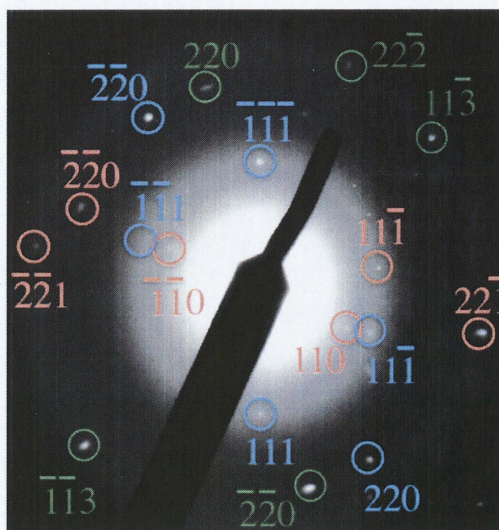


図 4-3-1-2 CNT に内包された微粒子の SAED 画像 [1-10]入射 指数付き)

4-3-2 CNT 薄膜の磁気特性の評価

$t_{\text{Pt}}=0.5\sim0.7$ nm まで変化させた試料の磁気特性の結果を図 4-3-2-1 に示し、保磁力の Pt 膜厚依存性を図 4-3-2-2 に示す。図 4-3-2-2 から t_{Pt} の増加とともに保磁力が単調に増加していることがわかる。 $t_{\text{Pt}}=0.5\sim0.7$ nm の試料の保磁力は、それぞれ 2.6 kOe、6.8 kOe、11.1 kOe であった。また、図の縦軸の磁気モーメントを各膜厚で比較すると、 t_{Pt} の増加に対して磁気モーメントが減少していることがわかる。この結果は 20 kOe の磁界の印可では、磁気モーメントが飽和していないことを示している。特に $t_{\text{Pt}}=0.7$ nm においては $t_{\text{Pt}}=0.6$ nm の半分程度の磁気モーメントしかなく、小さなマイナーループを描いていると思われる。より大きな磁界を印可することができれば、非常に大きな保磁力が得られると期待される。磁化曲線の形状に着目すると、全ての試料において 0 kOe 付近の磁化曲線の形状が均一な磁気特性をもつ微粒子のものと異なっており、微粒子の大きさが不均一なために様々な保磁力を持つ微粒子が存在していると予想されるので、前章と同様に式(1)(p.34)を用いて、高保磁力成分と低保磁力成分の寄与を評価した。図 4-3-2-3 に $t_{\text{Pt}}=0.5\sim0.7$ nm の試料においてフィッティングを行った結果を示し、図 4-3-2-4 にフィッティングによって見積もられた保磁力の Pt 膜厚依存性を示す。低保磁力成分は t_{Pt} によらずほぼ一定の値であるが、高保磁力成分は t_{Pt} の増加に対して単調に増加している。 $t_{\text{Pt}}=0.5\sim0.7$ nm の試料の保磁力は、それぞれ 5.5 kOe、9.1 kOe、12.1 kOe であった。

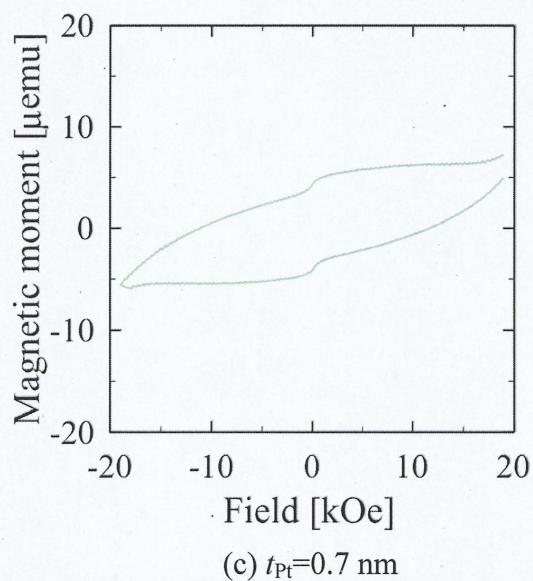
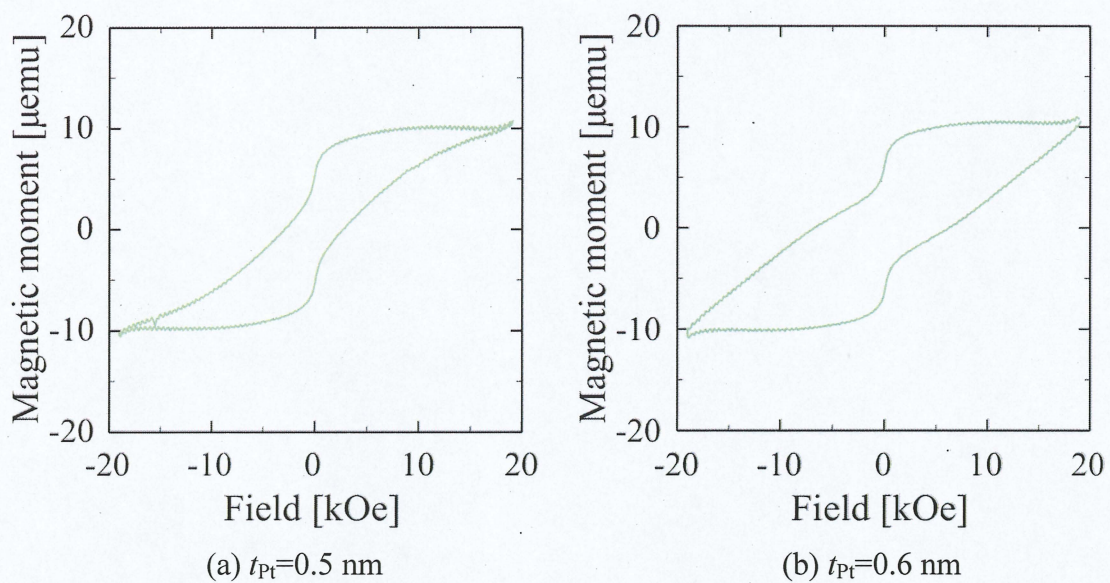


図 4-3-2-1 各 CNT 薄膜の磁化曲線

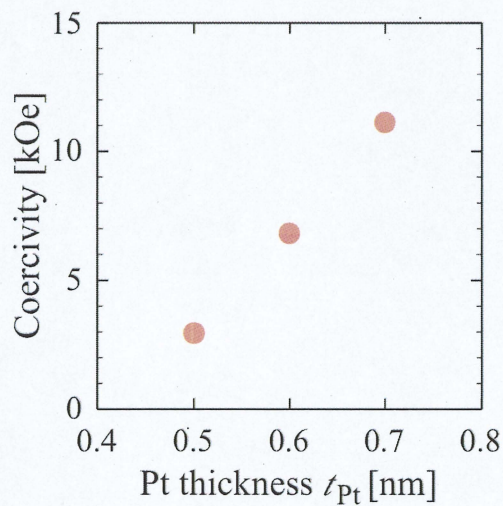


図 4-3-2-2 保磁力の Pt 膜厚依存性

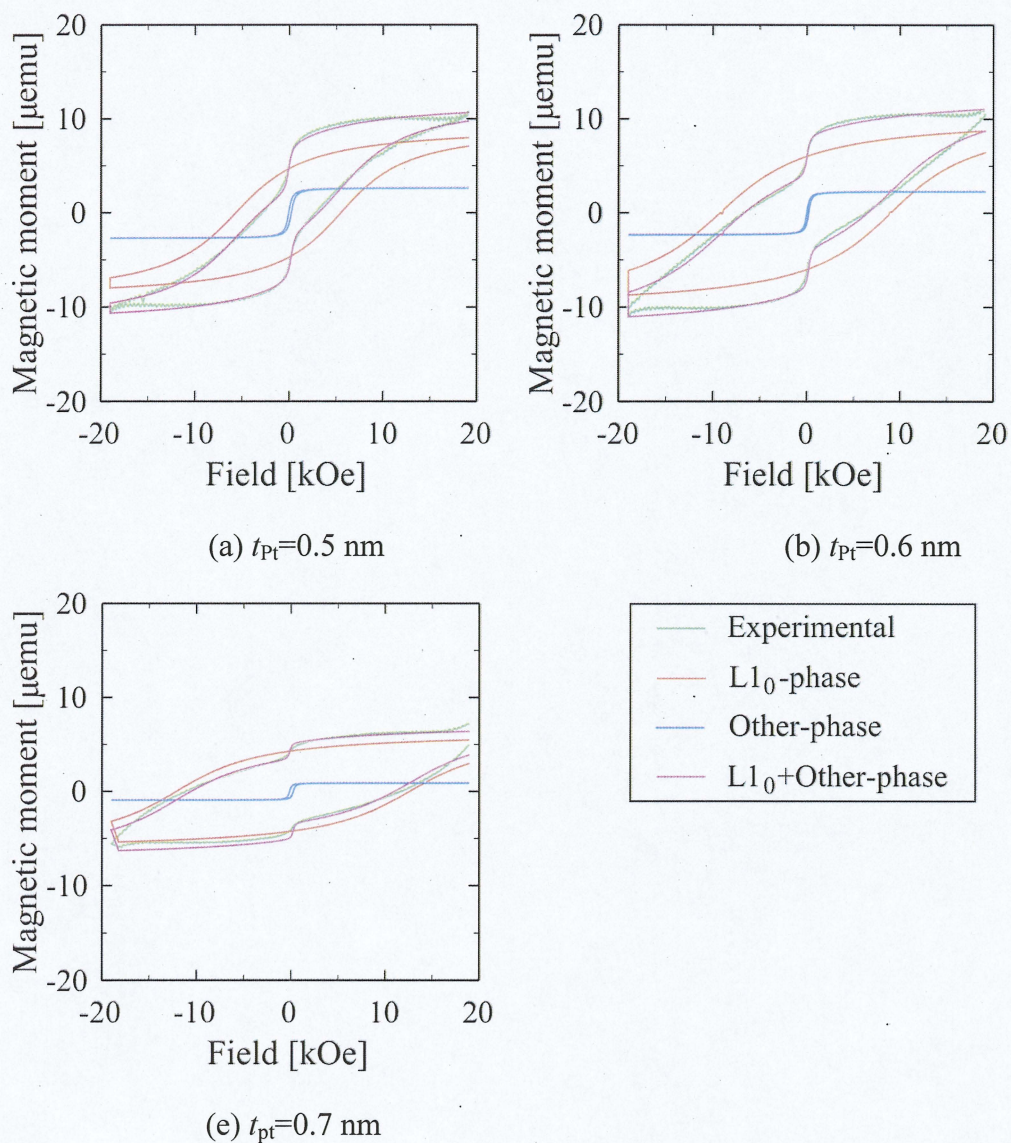


図 4-3-2-3 各 CNT 薄膜の磁化曲線のフィッティング

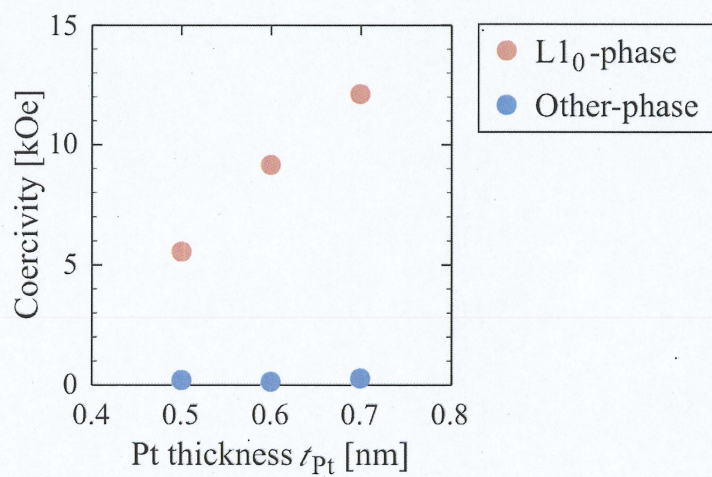


図 4-3-2-4 見積もられた保磁力の Pt 膜厚依存性

4-3-3 考察

4-3-3-1 規則度

CVD 後に熱処理を加えることで内包された FePt 微粒子の規則化が促進されると期待できるため、本項では熱処理有無により内包されている FePt 微粒子の規則度に違いがあるか検討した。規則度の評価には c/a 値を使用した[61]。 $L1_0$ 構造は規則化が進行するにつれて、合金を形成する元素の原子半径の差から c 軸方向につぶれた形状になる。 c/a 値を用いた規則度の決定法はこの現象を利用したものである。完全に規則化した c/a 値を S_f とし、規則度を求めたい試料の c/a 値を S_a とすると、規則度 s は

$$s^2 = \frac{1 - S_a}{1 - S_f}$$

(4-1)式で得られ、 s が 1 に近い程規則度が高いといえる。表 4-3-3-1 に文献値および各試料における見積もられた面間隔と格子定数 a 、 c および c/a 値を示す。 c/a 値を利用して s を見積もったところ、熱処理なしの試料(as-grown)と熱処理を行った試料(annealed)の s はそれぞれ 0.99、0.91 となりほぼ等しく、どちらも規則度が高いことがわかる。したがって、今回評価に用いた CNT に内包された微粒子は化学量論組成付近の $L1_0$ -FePt であることがわかった。しかし、磁気特性の結果から作製した試料には様々な保磁力を持つ微粒子すなわち規則度の異なる微粒子が多く存在することがわかっているため CNT に内包された微粒子 1 つだけを評価するならば c/a 値により規則度を決定する手法は適しているが、CNT に内包された全ての微粒子について評価をするならば X 線回折を利用した規則度の決定の方が適しているため[62]、今後はこの手法を用いた評価も行う必要があると考えられる。

表 4-3-3-1 文献および各試料の面間隔、格子定数、 c/a 値

	Lattice spacing [nm]	Lattice constant [nm]		c/a
		a	c	
Literature	(110) : 0.273	0.3825	0.37133	0.9639
	(111) : 0.220			
	(202) : 0.134			
As-grown	(110) : 0.275	0.389	0.375	0.965
	(202) : 0.135			
annealed	(110) : 0.271	0.383	0.371	0.970
	(111) : 0.219			

4-3-3-2 高保磁力成分の Pt 膜厚依存性

図 4-3-3-2 にフィッティングにより見積もられた高保磁力成分の Pt 膜厚依存性を示す。図からどちらも t_{Pt} の増加に対して保磁力が単調に増加していることがわかる。同じ膜で保磁力を比較すると熱処理を行った試料の方が数 kOe 大きくなっていることから、CVD 後に熱処理を行ったことで内包されている FePt 微粒子の規則化が促進されたと考えられる。また、フィッティングパラメータにおいて L1₀-phase と Other-phase の m_s 比から各成分の微粒子のおおよその存在割合がわかるので指標として評価を行った。その結果を表 4-3-3-2 に示す。全ての膜厚において、熱処理を行った試料の方が L1₀-phase の比率が大きくなっていることがわかる。したがって、熱処理を行ったことで FePt 微粒子の結晶構造が A1 構造から L1₀ 構造へ規則変態し、L1₀-phase の微粒子の割合が多くなったため、保磁力の増加につながったと思われる。

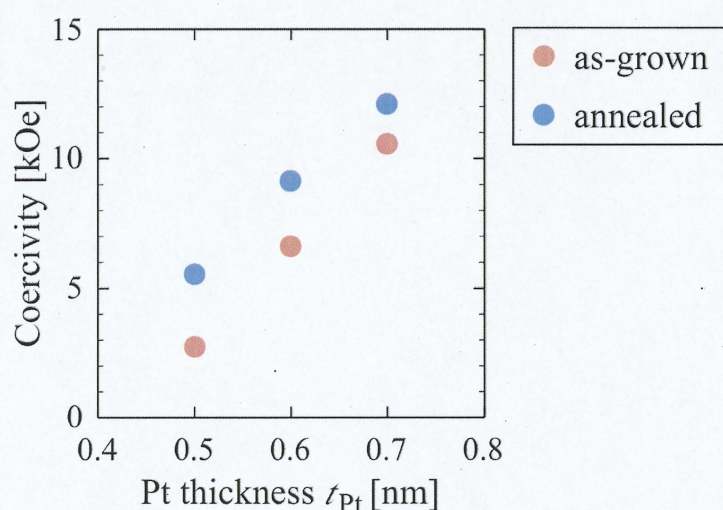


図 4-3-3-2 高保磁力成分の Pt 膜厚依存性

表 4-3-3-2 フィッティングパラメータにおける L1₀-phase と Other-phase の M_s 比

Sample	M_s ratio		
	L1 ₀ -phase : Other-phase		
	$t_{\text{Pt}}=0.5$ nm	$t_{\text{Pt}}=0.6$ nm	$t_{\text{Pt}}=0.7$ nm
as-grown	1 : 0.53	1 : 0.22	1 : 0.18
annealed	1 : 0.29	1 : 0.19	1 : 0.14

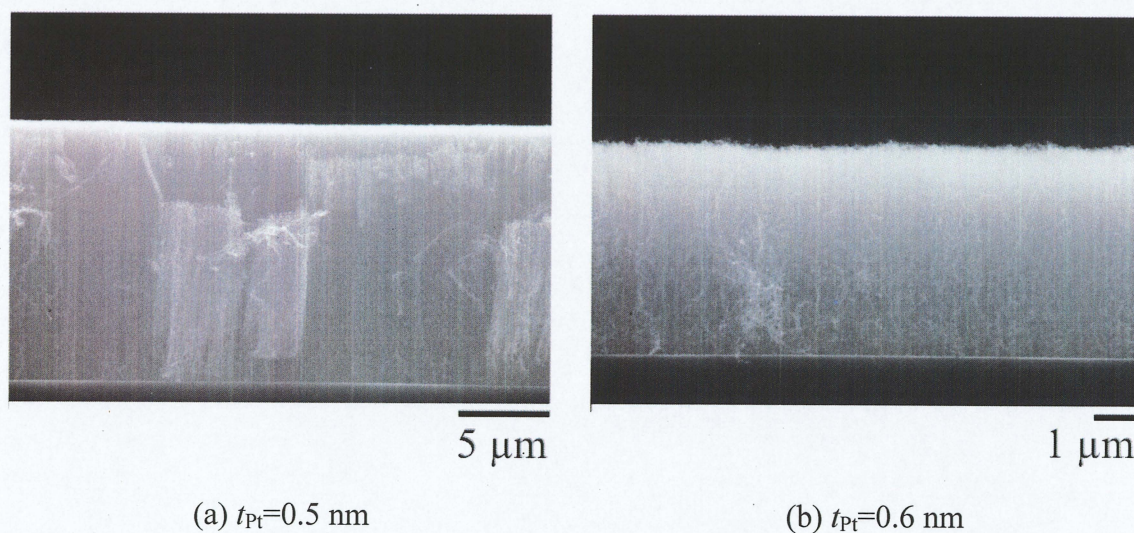
4-4 成長温度依存性

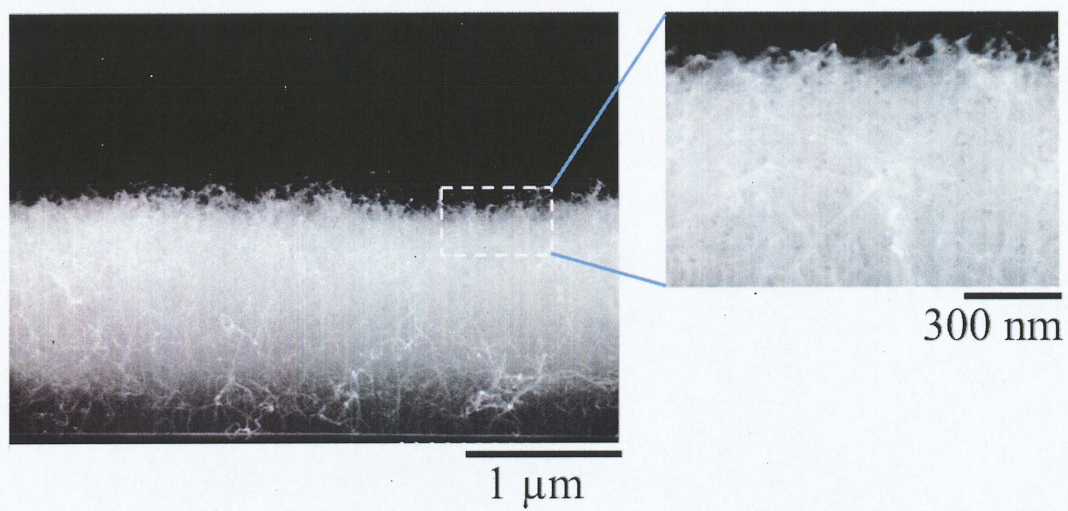
CNT の成長温度は触媒の微粒子化や炭素源の熱分解へ大きな影響を与える、CVD プロセスの中で最も重要な温度である。したがって、成長温度を変えることで触媒の微粒子化、炭素源の熱分解に変化が見られ、CNT に内包された微粒子の直径や CNT の直径の変化、CNT 長さに変化が生じると期待される。また、成長温度を上げることで FePt 微粒子の規則度が促進され、 $L1_0$ -FePt 微粒子の数が増加しより大きな保磁力が得られると思われる。そこで、本節では、基板/Fe(1nm)/Pt(t_{Pt} nm)を用いて成長温度を 800 °C に変えて CNT を合成し、CNT の成長状態や構造および CNT 薄膜の磁気特性の評価を行った。

CVD 条件は成長温度 800 °C、成長時間 1min とした。

4-4-1 SEM 画像による CNT の成長状態の評価

図 4-4-1-1 に $t_{Pt}=0.5\sim0.7$ nm まで変化させた試料の CNT 薄膜の断面 SEM 画像、図 4-4-1-2 に CNT 長さの Pt 膜厚依存性を示す。全ての試料において、CNT が基板に対して垂直方向に成長していることが確認できる。 $t_{Pt}=0.5\sim0.7$ nm の試料の CNT 長さはそれぞれ約 15.8 μm 、4.5 μm 、1.6 μm と見積もられた。図 4-4-1-2 から $t_{Pt}=0.5$ nm と 0.7 nm を境にして急激に減少する傾向にあることがわかる。また、 $t_{Pt}=0.7$ nm の試料の CNT 先端の拡大図において、CNT 先端に金属微粒子が内包されていることを示す灰色の斑点を多く確認できる。





(c) $t_{\text{Pt}}=0.7 \text{ nm}$

図 4-2-1-2 各 Pt 膜厚で成長した CNT 薄膜の断面 SEM 画像

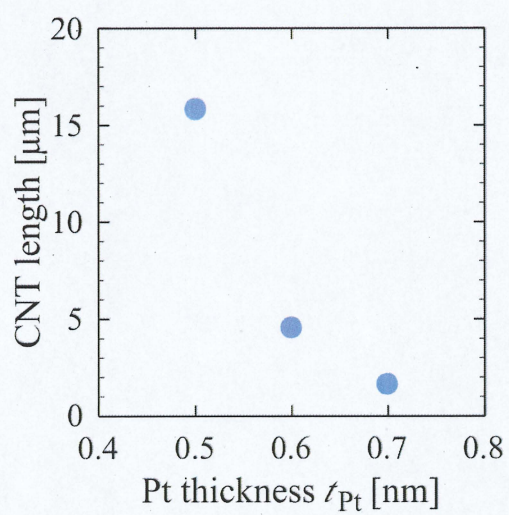


図 4-4-1-3 CNT 長さの Pt 膜厚依存性

4-4-2 TEM 画像による CNT に内包された微粒子の評価

SEM 画像から CNT 先端に金属微粒子が内包されることが確認できたので、詳細な構造を評価するために TEM 観察を行った。図 4-4-2-1 に $t_{\text{Pt}}=0.6 \text{ nm}$ の試料の TEM 画像を示す。TEM 画像から CNT 先端に金属微粒子が内包されていることがわかる。一方で、図 4-4-2-2 のように先端が膨らんだ構造の CNT が多数確認された。根元部分にのみ微粒子が存在する CNT 先端では、そのような構造をしている CNT は確認できなかった。また、図 4-4-2-2 のような CNT は 700°C の試料や Si 基板/ $\text{Pt}(t_{\text{Pt}} \text{ nm})/\text{Fe}(1\text{nm})$ の試料ではほとんど確認できなかったことから、成長温度を 800°C に変えたことで成長メカニズムが変化した可能性がある。測定した TEM 画像から無作為に 90 本の CNT を選択し、CNT に内包された微粒子の存在割合を評価したところ、先端に微粒子が内包されている CNT は全体の 60 % 程度であることがわかった。また、先端に微粒子を内包している CNT のうち 70 % が図 4-4-2-2 のような CNT に微粒子が内包されていた。

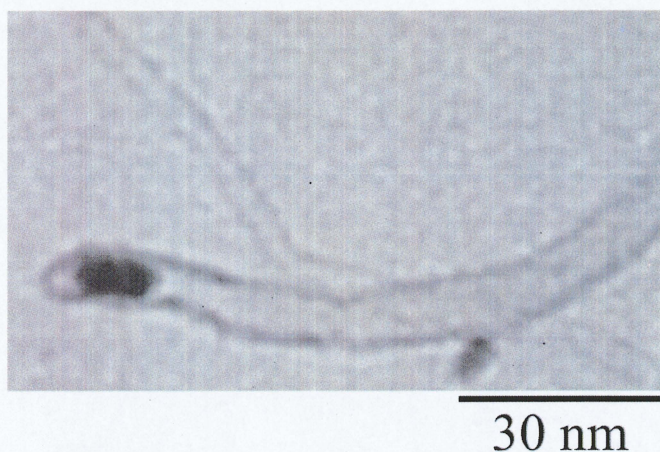


図 4-4-2-1 CNT 先端に微粒子を内包している CNT の TEM 画像

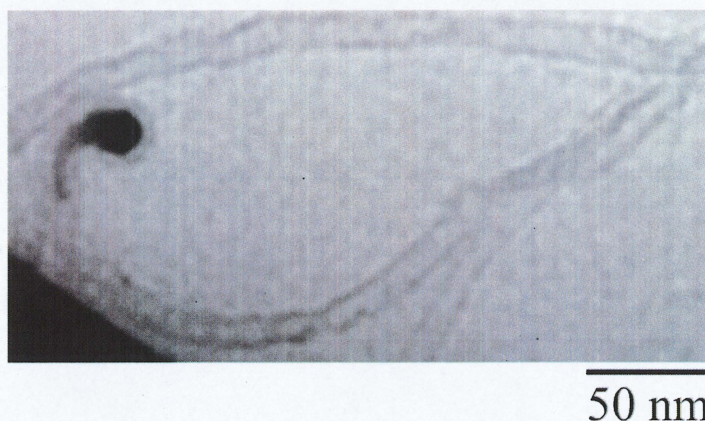


図 4-4-2-2 先端が膨らんだ構造の CNT の TEM 画像

根元や先端に内包された微粒子の直径と長さ、CNT の直径の評価を行った。1 つのサンプルにつき 30 本の CNT を TEM 画像から無作為に選択した。図 4-4-2-3 に(a)微粒子直径、(b)CNT 直径および(c)微粒子長さの Pt 膜厚依存性を示す。それぞれの図には直径の平均値と 30 本の CNT の中で最大と最小をエラーバーとして表記した。なお、図 4-4-2-2 のように先端が膨らんだ CNT 直径を見積もる際、先端部分は評価せずチューブ部分の直径を CNT 直径とした。また、微粒子直径は、微粒子の最小と最大直径を平均したものを微粒子直径とした。

図 4-4-2-3(a)は $t_{\text{Pt}}=0.5 \text{ nm}$ 、 0.6 nm は平均直径が 5 nm であるが、 $t_{\text{Pt}}=0.7 \text{ nm}$ のときに平均直径が 6.5 nm とわずかに大きくなる傾向にある。(b)は(a)と同じ傾向をとると思われたが、 $t_{\text{Pt}}=0.5\sim 0.7 \text{ nm}$ の平均直径は 8.3 nm 程度とあまり差が見られなかった。また、(c)において微粒子長さとは Pt 膜厚の変化には相関性は見られず、 $t_{\text{Pt}}=0.5\sim 0.7 \text{ nm}$ の平均直径は 16.5 nm 程度とほぼ横ばいであることがわかる。

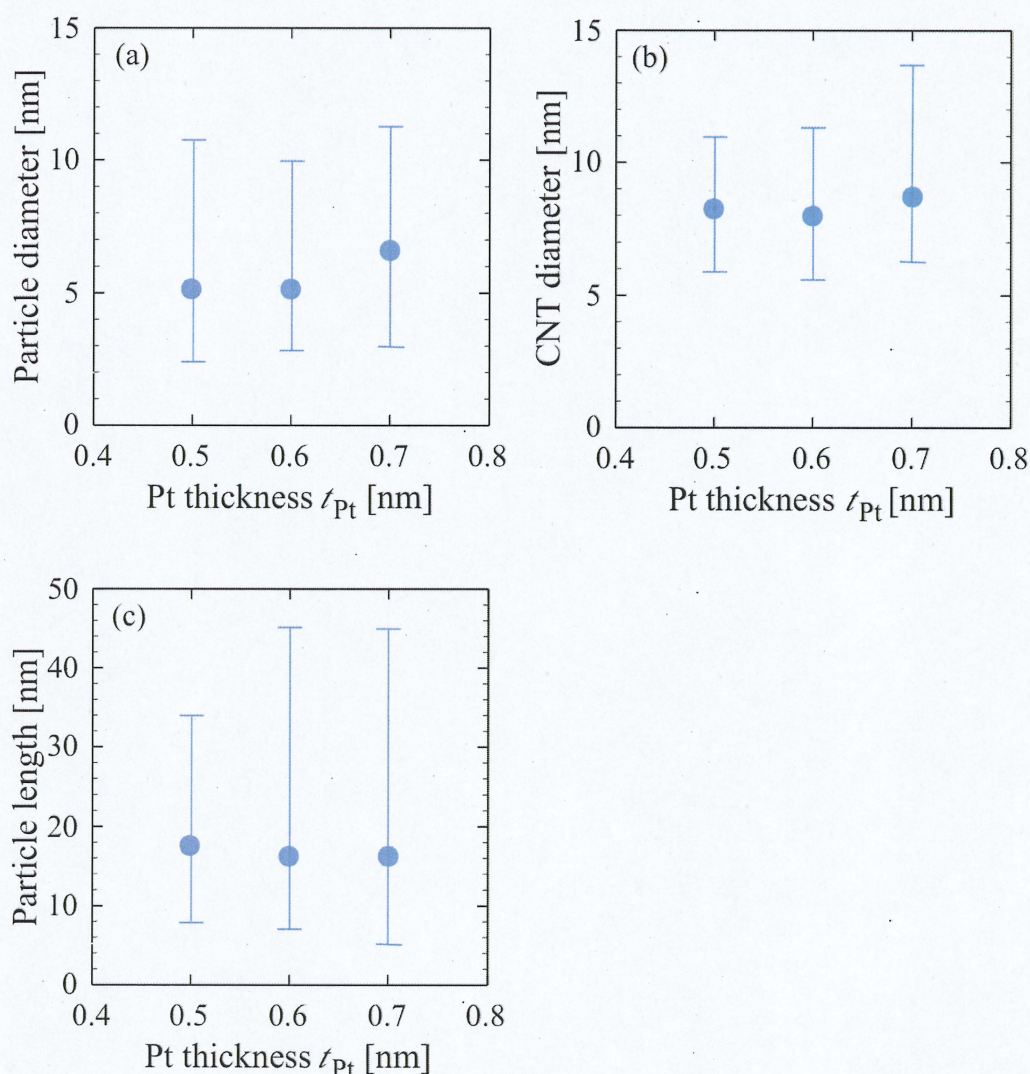


図 4-2-2-3 (a)微粒子直径、(b)CNT 直径、(c)微粒子長さの Pt 膜厚依存性

4-4-3 CNT 薄膜の磁気特性の評価

$t_{\text{Pt}}=0.5\text{nm}$ 、 0.6 nm まで変化させた試料の磁気特性の結果を図 4-4-3-1 に示し、保磁力の Pt 膜厚依存性を図 4-4-3-2 に示す。図 4-3-2-2 から t_{Pt} の増加とともに保磁力が増加していることがわかる。 $t_{\text{Pt}}=0.5$ 、 0.6 nm の試料の保磁力は、それぞれ 5.3 kOe 、 7 kOe であった。また、 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ の試料では 20 kOe の磁界を印可しても飽和しなかったため、フィッティングによる高保磁力成分と低保磁力成分の寄与を評価することができなかったが、非常に大きな保磁力が得られていると期待される。

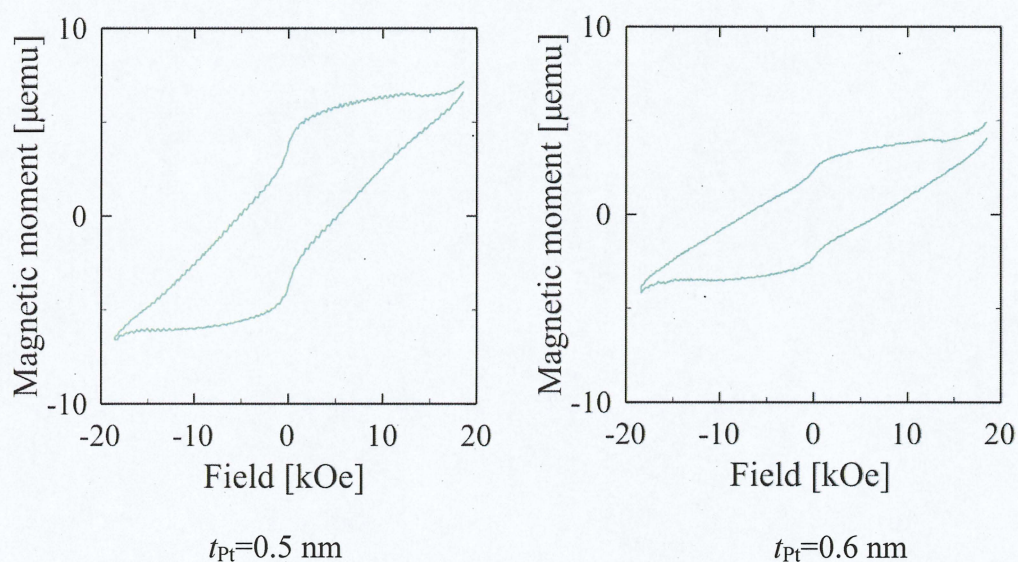


図 4-4-3-1 各 CNT 薄膜の磁化曲線

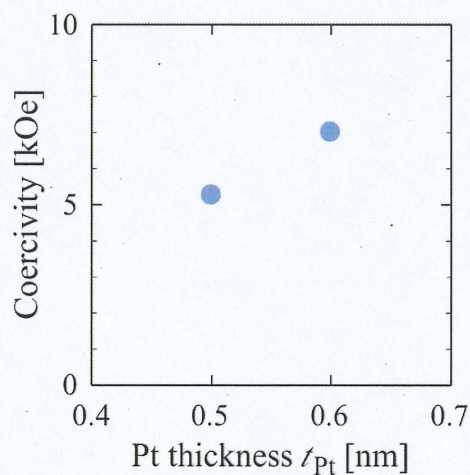


図 4-4-3-2 保磁力の Pt 膜厚依存性

4-4-4 考察

4-4-4-1 CNT 長さの Pt 膜厚依存性

図 4-4-4-1(a)に成長温度の違いによる CNT 長さの Pt 膜厚依存性、(b)に CNT 長さの CNT に内包された微粒子直径の依存性を示す。図(a)から成長温度を 700 °C から 800 °C に変えることで CNT 長さが 800 °C の試料の方が長く成長していることがわかる。この CNT 長さの差については 3 つの理由が考えられる。1 つ目は、 C_2H_2 の熱分解によるものである。 C_2H_2 は 600 °C で熱分解が生じ、高温になるにつれ活発に熱分解が起こることで触媒微粒子に多くの炭素原子が供給されるため CNT の成長レートが早くなったと思われる。2 つ目は、触媒の微粒子サイズによるものである。CNT の成長レートは触媒微粒子のサイズの増加とともに遅くなるという報告もある[63、64]。Choi ら[64]は Ni を触媒として PECVD 法を使用して CNT を合成し触媒微粒子のサイズと成長レートについて評価したところ、触媒微粒子のサイズが減少するにつれて、炭素の核散時間が短くなり結果的に成長レートが早まると結論づけている。我々の実験結果も図(b)から確認できるように 800 °C の試料の方が微粒子の直径が小さく、微粒子長さも 800 °C の方が小さい(図は 4-4-4-2 で記載する)ため、Choi らとは CNT の合成方法は異なるが微粒子サイズが小さくなったことによって成長レートが早くなった可能性もあると思われる。3 つ目は、CNT の根元部分の FePt 微粒子の組成の違いによるものである。4-2-4-1 項でも述べたように、Pt は CNT 成長のための触媒活性が低いいため、CNT の根元部分に Pt の割合の多い FePt 微粒子が形成されていると CNT の成長レートは遅くなると考えられる。したがって、800 °C の試料では 700 °C の試料よりも CNT の根元部分では Fe の割合が多い FePt 微粒子が形成されているため、CNT の成長レートが早いいため CNT 長さに差が現れたと考えられる。

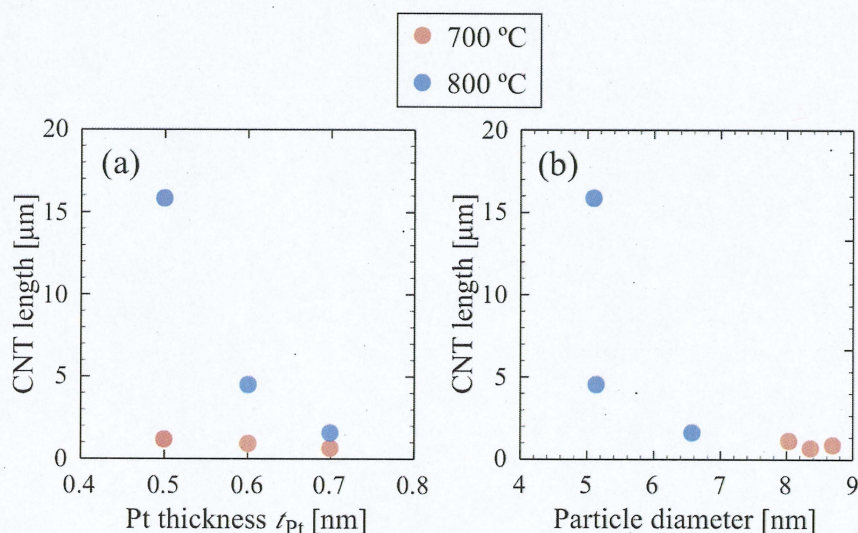


図 4-4-4-1 (a)CNT 長さの Pt 膜厚依存性、(b)CNT 長さの微粒子直径の依存性

4-4-4-2 微粒子と CNT 直径および微粒子長さの Pt 膜厚依存性

図 4-4-4-2-1 に(a)触媒構成の違いによる CNT に内包された微粒子直径、(b)CNT 直径および(c)微粒子長さの Pt 膜厚依存性を示す。図 4-2-4-2-1(a)、(b)において 800 °C の試料は 700 °C の試料よりも分布が狭くなり、直径も小さくなっていることが確認でき、(c)では分布はほぼ等しいが、微粒子長さは小さくなっていることがわかる。とくに図 4-2-4-2-1 (a)、(b)の微粒子や CNT 直径の差が大きく、成長温度を 700 °C から 800 °C に変えることで、微粒子の直径が 8 nm 程度から 5~6 nm 程度、CNT の直径は 13 nm 程度から 8 nm 程度になった。CNT の直径は基板上的微粒子の直径に依存すると報告されている[60]。成長温度を 800 °C に変えることで CVD 時の昇温過程で形成される触媒微粒子が小さくなったため CNT の直径も小さくなったと考えられる。そこで、成長温度の違いによる触媒微粒子の粒径を評価するために、CVD プロセスにおいて成長温度到達後 H_2 、 C_2H_2 を流さずに降温させた試料をそれぞれ作製し、触媒微粒子の粒径を SEM 画像により評価を行った。図 4-4-4-2-2 に微粒子の粒径評価に使用した $t_{Pt}=0.5$ nm の試料の SEM 画像を示し、図 4-4-4-2-3 に粒径分布を示す。粒径評価には SEM 画像から無作為に 200 個選択し、評価を行った。図 4-4-4-2-2 から CVD 時の昇温過程で薄膜から微粒子が形成されることを確認でき、均一に分散していることがわかる。図 4-4-4-2-3 から微粒子の粒径が 700 °C では 10~15 nm が多いが、800 °C では 15~20 nm が多いことから粒径が右にシフトしていることが確認できる。700 °C と 800 °C の試料の平均粒径はそれぞれ 13 nm、16 nm 程度となり 800 °C の試料の方が粒径がわずかに大きくなることがわかった。上記の結果から、CNT の成長の核となる触媒微粒子は 800 °C の試料の方が大きい、CNT に内包される微粒子の直径や CNT 直径は 700 °C の試料よりも小さくなることから、成長温度を変えたことにより CNT の成長メカニズムに変化が起きたと思われる。

700 °C と 800 °C の試料を比較すると CNT 先端に内包される微粒子の割合が 700 °C の試料では 30 %程度、800 °C では 60 %程度となり内包率に違いがあることがわかる。この内包率の向上は昇温過程で形成される触媒微粒子が大きくなったためであると思われる。しかし、多くの研究者は触媒微粒子の増加とともに CNT の直径も太くなると報告しており[60, 65]、成長温度 800 °C で合成した試料の結果とは異なる。800 °C の試料の CNT は 2 種類に分けることができる。図 4-4-2-1 のように CNT の先端から根元まで比較的均一な太さの CNT (CNT 先端に微粒子を内包した CNT と根元部分にのみ微粒子を内包した CNT) と先端部分が大きく膨らみかつ微粒子を内包しており、チューブ部分の直径が先端に比べ細くなる CNT が存在する。前者は先端に微粒子を内包していない CNT に多く見られることから比較的触媒微粒子が小さい時に得られ、

後者は触媒微粒子が大きい時に得られる構造ではないかと推測される。また、それぞれの CNT の直径を評価しヒストグラムで表すと、図 4-4-4-2-4(a)の先端が大きく膨らんだ CNT では CNT 直径は 6~9 nm の範囲に多くあり、図 4-4-4-2-4(b)の先端から根元まで比較的均一な太さの CNT では 6~10 nm の範囲に多くあることがわかる。CNT の平均直径はどちらも 8 nm 程度でありほぼ等しいことがわかった。したがって、700 °C の試料の直径よりも 800 °C の試料の CNT 直径が小さくなったのは、大きい触媒微粒子を核として成長した CNT の直径が触媒微粒子のサイズに依存せず、先端部分は触媒微粒子に依存して大きく膨らんだ構造をとるがチューブ部分の直径は、比較的小さい微粒子を核として成長した CNT の直径とほぼ同じ値をとるためであると考えられる。

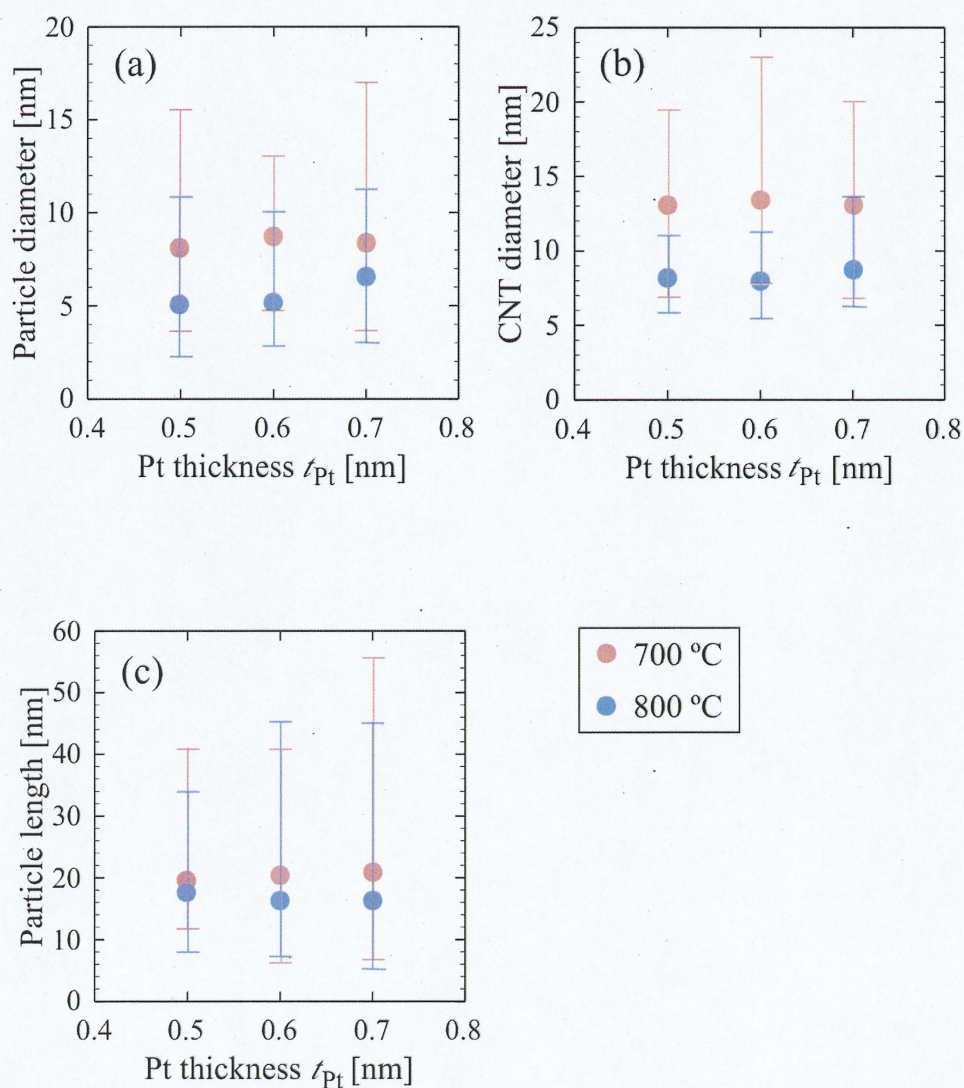
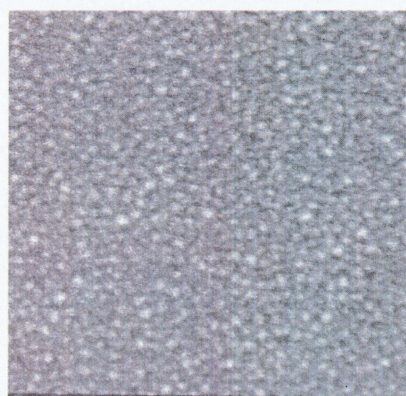
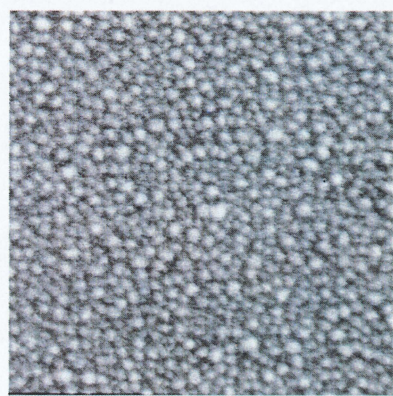


図 4-4-4-2-1 (a)微粒子直径、(b)CNT 直径および(c)微粒子長さの Pt 膜厚依存性



200 nm

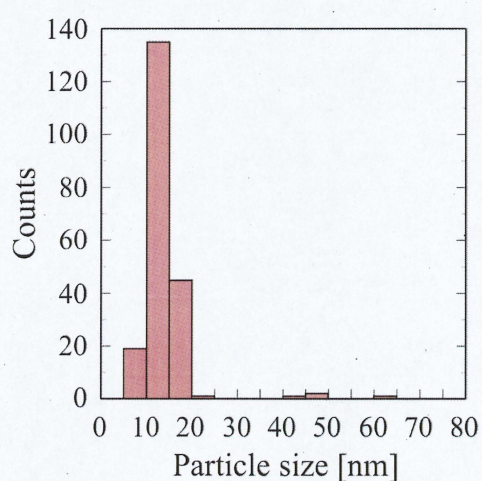
700 °C



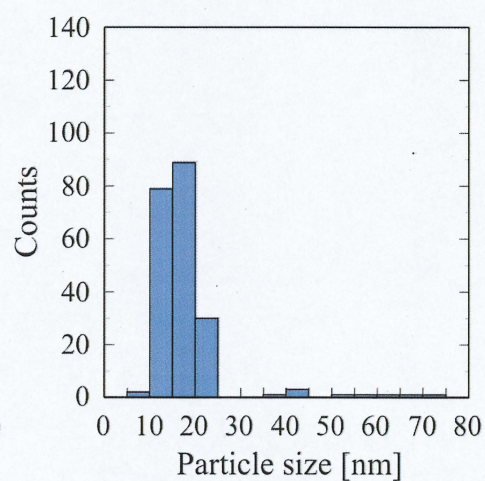
200 nm

800 °C

図 4-4-4-2-2 微粒子の粒径評価で使用した SEM 画像

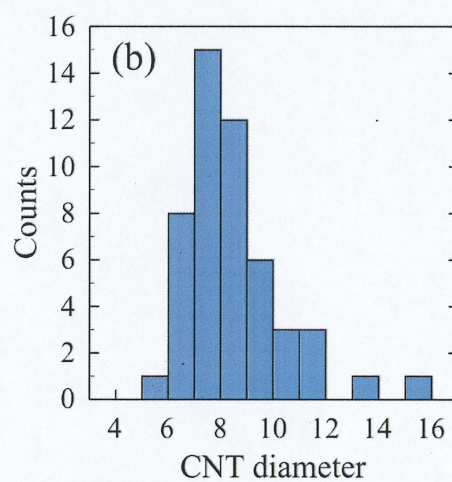
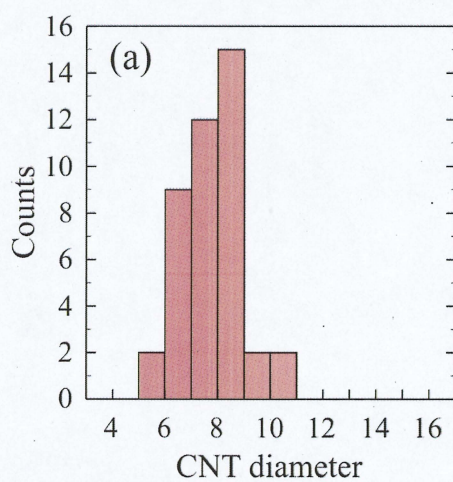


700 °C



800 °C

図 4-4-4-2-3 粒径分布



(a) 先端が膨らんだ CNT (b) 先端から根元まで比較的均一な太さの CNT

図 4-4-4-2-4 CNT 直径分布

4-4-4-3 保磁力の Pt 膜厚依存性

図 4-4-4-3 に(a)保磁力の Pt 膜厚依存性および(b)保磁力の微粒子直径の依存性を示す。図 4-4-4-3(a)から 800 °C の試料の方が 700 °C の試料よりも保磁力が大きいことがわかる。この保磁力の増加は、成長温度を 800 °C に変えたことで、内包されている FePt 微粒子の規則化が促進されたためであると考えられる。また、図 4-4-4-3(b)から 800 °C の試料では微粒子の直径が小さくなり、保磁力が大きくなっていることから単磁区構造に近づいたことによるものであるとも考えられるため、今後詳細に検討する必要がある。

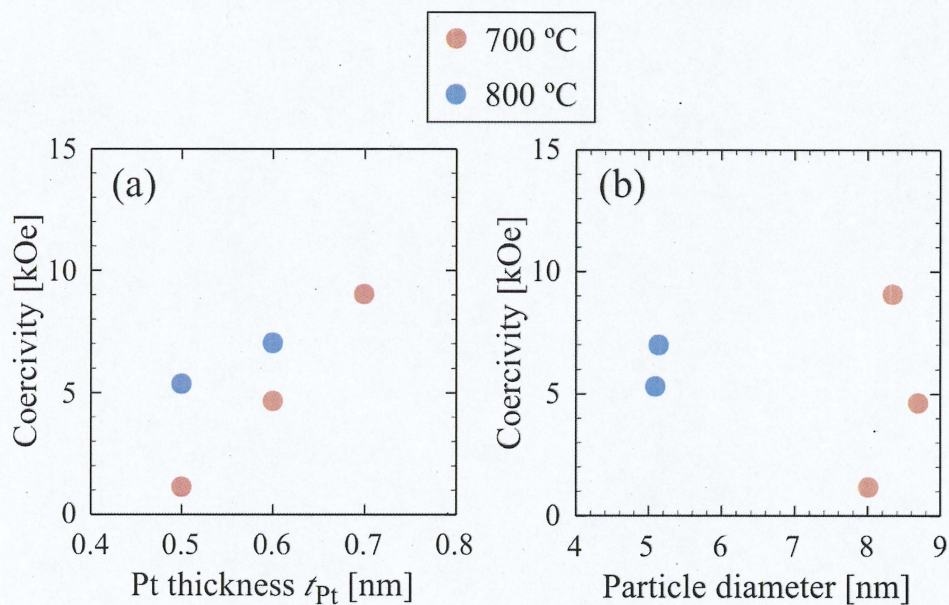


図 4-4-4-3 (a)保磁力の Pt 膜厚依存性および(b)保磁力の微粒子直径依存性

第 5 章 総括

近年、技術の発展によって、ナノレベルの微粒子が作製できるようになってきた。そのなかでも、磁性金属微粒子は様々な分野から応用が期待される材料である。しかし、磁性金属微粒子は体積に対して表面積の割合が大きいため反応性が高く、酸化などの腐食に弱くなってしまう。そこで、熱 CVD 法を用いて CNT を合成すると、グラファイトに比較的サイズの均一な金属磁性微粒子が被覆されるため耐候性のよい複合材料が得られる。熱 CVD 法で用いられる触媒金属は主に Fe、Co、Ni などの単体の金属やそれらの合金である FeCo、FeNi を CNT に内包し磁気特性を評価した報告は多い。しかし、 $L1_0$ -FePt においては、内包を試みた報告はあるものの、その磁気特性を評価した報告は非常に少ない。

本研究の目的は熱 CVD 法を用いて CNT に $L1_0$ -FePt 微粒子の内包を試み、内包された磁性微粒子の結晶構造および磁気特性を評価することである。触媒には Fe と Pt の 2 層膜を採用し、Fe/Pt 積層膜は Fe と Pt の膜厚比を変えることによりその原子組成比が変化するので、保磁力が変化し磁気特性の制御が可能であると期待される。また、触媒構成や成長条件を変えて CNT を合成し、CNT に内包された微粒子や CNT の直径、磁気特性の変化について評価を行った。

1. Si 基板/Fe(1 nm)/Pt(t_{Pt} nm)を用いた CNT の合成と内包された微粒子の構造と磁気特性

- $t_{Pt}=0.5\sim0.7$ nm において CNT が成長した。CNT 薄膜の断面 SEM 画像から CNT 長さは t_{Pt} の増加とともに単調に減少することがわかった。CNT 成長のための触媒活性が低い Pt の膜厚を増やすことで、Pt 組成が多い FePt 微粒子が形成されることで、触媒活性が低下していき CNT の成長レートが遅くなった。
- TEM 観察により CNT 先端に微粒子が内包されていることを確認した。しかし全ての微粒子が先端に内包されるのではなく、根元部分にのみ微粒子を内包している CNT も確認した。先端に微粒子を内包している CNT は全体の 30 程度であった。また、 $t_{Pt}=0.7$ nm の試料において、CNT 先端に内包された微粒子の構造を SAED により評価を行ったところ単結晶の $L1_0$ -FePt であることがわかった。しかし、見積もられた面間隔から FePt 微粒子の組成は Fe:Pt=50:50 であり、Fe/Pt 積層膜の原子組成比と異なることから基板上に Fe が残っていると予測した。
- EDX により組成分析を行ったところ、ピーク強度比から基板上に 50 %程度の Fe が残っていることが示唆され、触媒構成が Si 基板/Fe/Pt であることから、CVD 時の昇温過程で Fe シリサイドが形成されていると結論づけた。

- 得られた磁化曲線の形状から、様々な保磁力を持つ微粒子が存在すると予想されたので、高保磁力成分と低保磁力の2種類のみ微粒子が存在するとして、数値フィッティングを行ったところ、低保磁力成分は t_{Pt} にらず一定だったが、高保磁力成分は t_{Pt} の増加とともに単調に保磁力は増加し、 $t_{Pt}=0.7$ nm のとき最大 10.5 kOe と見積もられた。昇温過程で Fe シリサイドを形成することで、成膜時よりも Fe の割合の少ない Fe/Pt 積層膜から FePt 微粒子が合成され、 t_{Pt} の増加とともに FePt 微粒子の組成が化学量論組成に近づいたため保磁力が単調に増加したと考えられる。
2. 触媒構成依存性(Si 基板/Pt(t_{Pt} nm)/Fe(1 nm))
- $t_{Pt}=0.5\sim0.9$ nm において CNT が成長した。CNT 長さを比較すると Si 基板/Fe/Pt の試料の方が短くなる傾向にあった。これは Si 基板/Fe/Pt の方が Fe の割合の少ない FePt を CNT 成長の核とすることで、成長のための触媒活性の低い Pt の影響を受けるためである。
 - CNT に内包された微粒子と CNT の直径を比較すると Si 基板/Pt/Fe の試料の方が分布が狭く微粒子直径は小さくなる傾向にあった。一方 CNT の直径は $t_{Pt}=0.5\sim0.7$ nm においては Si 基板/Fe/Pt とあまり差は見られなかったが、 $t_{Pt}=0.9$ nm では 3 nm 程度小さくなった。これは触媒構成の違いにより CNT 成長の核となる微粒子が形成される場所が異なるためである。
 - 高保磁力成分は t_{Pt} の増加に対して単調に保磁力が増加した。これは、CNT に内包された FePt 微粒子の組成の変化によるものである。また、同じ膜厚で高保磁力成分を比較した場合、Si 基板/Pt/Fe の試料の方が保磁力は小さくなる傾向にあった。Si 基板/Pt/Fe では Si 基板上に Pt があるため Fe シリサイドの形成を抑制し、Fe の割合が多い FePt を形成するためであると思われる。
3. 熱処理効果(Si 基板/Fe(1 nm) /Pt(t_{Pt} nm))
- 3 本の CNT に対して SAED を行ったところ、A1-FePt、L1₀-FePt、Fe₃PtC による回折を確認した。作製した試料において微粒子の一部が L1₀-FePt を形成していることがわかった。また c/a 値を利用して熱処理を施していない試料と規則度を比較したところ、評価した微粒子の規則度はどちらも高く、ほぼ等しい値であった。
 - 高保磁力成分は t_{Pt} の増加に対して単調に保磁力が増加した。熱処理を施していない試料と同じ膜厚で比較したところ保磁力は大きくなっていた。熱処理を行ったことで FePt 微粒子の結晶構造が A1 構造から L1₀ 構造へ規則変態し、L1₀-phase の微粒子の割合が多くなったため、保磁力の増加につながったと思われる。

4. 成長温度依存性(Si 基板/Fe(1 nm) /Pt(t_{Pt} nm))

- CNT 長さを比較すると 800 °C の試料の方が長かった。成長温度を上げたことにより触媒微粒子への炭素原子の供給量が多くなったため、成長レートが早まった。また、700 °C の試料より CNT に内包された微粒子の直径が小さくなっていたので、炭素の拡散時間が短くなり成長レートが早まった可能性もある。
- TEM 画像により CNT 先端に内包された微粒子の割合を評価したところ 60 %程度であった。これは CVD 時の昇温過程で形成される触媒微粒子が大きくなったためである。
- CNT に内包された微粒子や CNT の直径を評価したところ 700 °C の試料よりも小さくなることがわかった。800 °C の試料の CNT 直径が小さくなったのは、大きい触媒微粒子を核として成長した CNT の直径が触媒微粒子のサイズに依存せず、先端部分は触媒微粒子に依存して大きく膨らんだ構造をとるがチューブ部分の直径は、比較的小さい微粒子を核として成長した CNT の直径とほぼ同じ値をとるためであると考えられる。
- 800°C の試料では 20kOe の磁界を印可しても磁化が飽和していないため、フィッティングにより保磁力を見積もる事ができなかったが、非常に大きな保磁力が得られていると期待される。成長温度を 800°C に変えたことで、FePt 微粒子の規則化が促進されたことと微粒子の直径が小さくなったため単磁区構造に近づいたため大きな保磁力が得られたと思われる。

本研究では、Fe/Pt 積層触媒を用いて熱 CVD 法により CNT を合成することで、CNT の先端に L1₀-FePt 微粒子を内包させることができた。また、 t_{Pt} を変化させることで CNT に内包される FePt 微粒子の組成を制御できるため、本研究の目的である磁気特性の制御を実現できた。また、成長温度を変えることで CNT 先端に内包される微粒子の割合が 30 %程度から 60 %程度まで向上させることができ、内包される微粒子や CNT の直径を制御できることがわかった。

謝辞

本研究を遂行するにあたって多大な御配慮、御指導を賜った三重大学大学院工学研究科教授 工学博士 小林正先生に深く感謝いたします。

本研究の遂行ならびに本論文の作製にあたって終止熱心な御指導と大変貴重な御助言を賜った三重大学大学院工学研究科准教授 工学博士 藤原裕司先生に深く感謝いたします。

本研究の遂行にあたって、丁寧な御指導及び熱 CVD 装置の調整をして頂いた三重大学大学院工学研究科准教授 工学博士 佐藤英樹先生、研究に関して多くの議論をして頂いた平成 22 年度修了生の松井悠祐さん、M1 長田篤さんに深く感謝いたします。また、熱 CVD 装置の使用方法について御指導して頂いた M2 渡辺将章さんならびに同研究室の諸氏に深く感謝いたします。

本研究の遂行ならびに学会発表に際して、数々の御指導を賜った名古屋大学教授 工学博士 岩田聡先生に深く感謝いたします。

本研究の遂行ならびに学会発表に際して、数々の御指導を賜った名古屋大学准教授 工学博士 加藤剛志先生に深く感謝いたします。

本研究の遂行ならびに学会発表に際して、数々の御指導を賜った大同大学教授 工学博士 神保睦子先生、本研究における EDX の測定に御協力頂きました石原健太さんに深く感謝いたします。

日常の実験の遂行にあたり主に装置使用に関してお世話になりました三重大学技術専門職員 前田浩二先生に深く感謝いたします。

共同研究者として数々の御協力を頂いた平成 21 年度終了生の久田大二郎さん、同年度卒業生の大島誠一郎君、B4 丹羽拓哉君、堀謙太君に深く感謝いたします。

平成 21 年度修了生の佐藤和宣さん、平成 22 年度修了生の神田圭さん、橋本有史さんには研究に関する知識や取り組み方など様々なことを教えて頂き、深く御礼申し上げます。

げます。

最後になりましたが、浦川依久君、尾崎正太郎君、北山達也君、M1 小原直人君ならびに同研究室の諸氏には研究に関する多くの意見を頂き、また有意義な研究生を送る上で、多大なサポートをして頂きました。心より感謝いたします。

参考文献

- [1] 斎藤理一郎, 篠原久典 : カーボンナノチューブの基礎と応用., 培風館 (2004).
- [2] S. Iijima : *Nature.*, **354**, 56 (1991).
- [3] S. Iijima, T. Ichihashi : *Nature.*, **363**, 603 (1993).
- [4] 斎藤弥八 : カーボンナノチューブの材料科学入門., コロナ社 (2005).
- [5] Y. Saito, S. Uemura, and K. Haguchi : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, L346 (1998).
- [6] S. Datta, and B. Dass : *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 665 (1990).
- [7] 田中一義 : カーボンナノチューブ-ナノデバイスへの挑戦, 化学同人 (2001).
- [8] C. Tripisciano, K. Kraemer, A. Taylor et al : *Chem. Phys. Lett.*, **478**, 200 (2009).
- [9] Y. Saito, N. Nakahira, S. Uemura : *J. Phys. Chem., B* **107**, 931 (2003).
- [10] A. Thess, R. Lee, R. E. Smalley, et al : *Science.*, **273**, 483 (1996).
- [11] Z. F. Ren, Z.P. Huang, J. W. Xu, et al : *Science.*, **282**, 1105 (1998).
- [12] A. Rizzo, R. Mossi, M. A. Signore et al : *Diamond. Relat. Mater.*, **17**, 1502 (2008).
- [13] S. N. Zaretsky, Y. K. Hong, D. H. Ha et al : *Chem. Phys. Lett.*, **372**, 300 (2003).
- [14] M. Jung, K. Y. Eun, J. K. Lee et al : *Diamond. Relat. Mater.*, **10**, 1235 (2001).
- [15] S. Fan, M. G. Chapline, N. R. Franklin, et al : *Science.*, **283**, 512 (1999).
- [16] V. Jourdain, H. Kanzow, M. Castignolles, et al : *Chem. Phys. Lett.*, **364**, 27 (2002).
- [17] G. S. Choi, Y. S. Cho, S. Y. Hong, et al : *J. Appl. Phys.*, **91**(6), 3847 (2002).
- [18] E.F. Kukovitsky, S.G. L'vov, N.A. Sainov : *Chem. Phys. Lett.*, **317**, 65 (2000).
- [19] Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones, et al : *J. Phys. D. : Appl. Phys.*, **36**, R167-R181 (2003).
- [20] 中西卓也, 張弘, 逢坂哲彌 : 電子情報通信学会技術研究報告 磁気記録・情報ストレージ, November 26, 13-15 (2010).
- [21] M. R. Visokay and R. Sinclair : *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 1692 (1995).
- [22] J. P. Liu, C. P. Luo, Y. Liu, et al : *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 483 (1998).
- [23] T. Shima, Y. K. Takahashi, K. Hono : *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 288 (2002).
- [24] S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, et al : *Science.*, **287**, 1989 (2000).
- [25] Z. R. Dai, S. Sun, Z. L. Wang : *Nano Lett.*, **1**, 443 (2001).
- [26] N. Zotov, R. Hiergeist, A. Savan, et al : *Thin. Solid. Films.*, **518**, 4977 (2010).
- [27] D. Weller, A. Moser, L. Folks, et al : *IEEE. Trans. Magn.*, **36**, 10 (2000).
- [28] G. W. Qin, Y. P. Ren, N. Xiao, et al : *Inter. Mater. Rev.*, **54**, 157 (2009).
- [29] J. A. Christodoulides, Y. Huang, Y. Zhang, et al : *J. Appl. Phys.*, **87**, 6938 (2000).

- [30] 田中啓太 : 東北大学大学院工学研究科修士論文 (2005).
- [31] G. Armelles, D. Weller, B. Rellimghaus, et al : IEEE. Trans. Magn., **33**, 3220 (1997).
- [32] Y. M. Hu, J. C. A. Huang, S.Y. Huang, et al : IEEE. Trans. Magn., **37**, 2417 (2001).
- [33] S. Maenosono, T. Suzuki, S. Saita : J. Magn. Magn. Mater., **320**, L79 (2008).
- [34] Y. Tanaka, S. Maenosono : J. Magn. Magn. Mater., **320**, L121 (2008).
- [35] 日本金属学会 編 : 金属データブック改訂3版., 丸善 (1993).
- [36] T. Suzuki, and T. Tanaka : J. Magn. Magn. Mater., **242**, 328 (2002).
- [37] K. Nishio, M. Ikeda, N. Gokon, et al : J. Magn. Magn. Mater., **310**, 2408 (2007).
- [38] A. Jordan, R. Scholz, P. Wust, et al : J. Magn. Magn. Mater., **194**, 185 (1999).
- [39] Y. Saito, J. Ma, J. Nakashima, et al : Z. Phys., D **40**, 170 (1997).
- [40] F. Wolny, U. Weissker, T. Mühl, et al : J. Phys. : Conf. Ser., **200**, 112011 (2010).
- [41] K. Tanaka, M. Yoshimura, and K. Ueda : J. Nanomater., **2009**, 147204 (2009).
- [42] F. Wolny, U. Weissker, T. Mühl, et al : J. Appl. Phys., **104**, 064908 (2008).
- [43] D. Hisada, Y. Fujiwara, H. Sato, et al : J. Magn. Magn. Mater., **323**, 3184 (2011).
- [44] R. Kozhuharova, M. Ritschel, D. Elefant, et al : J. Magn. Magn. Mater., **290**, 250 (2005).
- [45] N. Grobert, M. Mayne, M. Terrones, et al : Chem. Commun., 471 (2001).
- [46] M.H. Xua, W. Zhonga, X.S. Qia, et al : J. Alloys. Compd., **495**, 200 (2010).
- [47] C. T. Kuo, C. H. Lin, A. Y. Lo : Diamond. Relat. Mater., **12**, 799 (2004).
- [48] X. Wang, W. Yue, M. He, et al : Chem. Mater. **16**, 799 (2004).
- [49] F. Schäffel, C. Täschner, M. H. Rümeli, et al : Appl. Phys. Lett., **94**, 193107 (2009).
- [50] D. Takagi, Y. Homma, H. Hibino, et al : Nano. Lett., **6**, 2642 (2006).
- [51] C. Y. You, Y. K. Takahashi, K. Hono : J. Appl. Phys., **98**, 013902 (2005).
- [52] 藤井信生 : ハンディブック電子., オーム社 (1996).
- [53] 堂山昌男, 小川恵一, 北田正弘 監修, 坂公恭 著 : 結晶電子顕微鏡学-材料研究者のための-第3版., 内田老鶴圃 (2005).
- [54] K. W. Andrews, D. J. Dyson, S. R. Keown : Interpretation of Electron Diffraction Patterns 2nd edition, PLENUM PRESS (1971).
- [55] 藏裕彰 : 慶応義塾大学大学院工学研究科博士論文 (2007).
- [56] 田中通義, 寺内正己, 津田健治 : やさしい電子回折と初等結晶学電子回折図形の指数付け., 共立出版 (1997).
- [57] 日本表面科学会 編 : 表面分析技術選書 電子プローブ・マイクロアナライザー 第2刷., 丸善 (1999).
- [58] 佐藤和宣 : 三重大学大学院工学研究科修士論文 (2010)
- [59] M. B. Sterns, and Y. Cheng : J. Appl. Phys., **75**(10), 6894 (1994).

- [60] C. J. Lee, S. C. Cho, J. H. Lee et al : Chem. Phys. Lett., **341**, 245 (2001).
- [61] B. W. Roberts : Acta Metall., **2**, 597 (1954).
- [62] 高橋由紀子、大沼正人、小山敏幸ら : 第 27 回日本応用磁気学会学術講演概要集 (2003).
- [63] R. T. K. Baker : Carbon., **27**, 315 (1989).
- [64] Y. C. Choi, Y. M. Shin, Y. H. Lee et al : Appl. Phys. Lett. **76**, 2367 (2000).
- [65] Y. T. Lee, J. Park, Y. S. Choi et al : J. Phys. Chem. B., **106**, 7614 (2002).