

鉄内包カーボンナノチューブの生成と 磁気特性制御



平成 24 年度

三重大学大学院 工学研究科

博士前期課程 電気電子工学専攻

量子エレクトロニクス研究室

長田 篤

目次

第1章 序論.....	4
1-1 カーボンナノチューブ(CNT)	4
1-2 CNTの合成方法.....	5
1-2-1 TCVD法	5
1-2-2 PECVD法.....	6
1-2-3 MOCVD法	6
1-3 強磁性金属内包CNT	7
1-4 強磁性金属内包CNTの応用.....	7
1-4-1 垂直磁気記録媒体への応用.....	7
1-4-2 磁気ハイパーサーミアへの応用.....	8
1-5 本研究の目的.....	9
第2章 理論.....	11
2-1 CVD法による薄膜形成メカニズム	11
2-2 CNTの成長メカニズム	13
2-3 CNT内への強磁性金属の内包	16
2-4 強磁性体の磁化と反磁界	19
2-5 強磁性体の磁気異方性.....	22
第3章 実験方法	24
3-1 MOCVD装置	24
3-2 基板の作製	27
3-3 触媒薄膜の形成	27
3-3-1 スパッタリング法	27
3-3-2 真空蒸着法.....	29
3-4 MOCVD法によるCNT成長	30
3-5 CNTの評価方法.....	31
3-5-1 走査型電子顕微鏡(SEM)による観察.....	31

3-5-2	透過型電子顕微鏡(TEM)による観察.....	32
3-5-3	制限視野電子線回折(SAED)による内包金属の構造解析.....	34
3-5-4	振動試料型磁力計(VSM)による磁気特性の測定.....	38
第4章	鉄内包 CNT の成長特性.....	40
4-1	Fe 触媒層による影響.....	40
4-1-1	触媒成膜法による影響.....	40
4-1-2	触媒酸化処理による影響.....	47
4-1-3	触媒膜厚による影響.....	51
4-2	CVD 温度依存性.....	53
4-3	フェロセン導入量依存性.....	58
4-3-1	フェロセン昇華温度による導入量制御.....	58
4-3-2	Ar 流量による導入量制御.....	62
4-4	鉄内包 CNT の成長形態に関する考察.....	68
4-4-1	CNT 内包金属に与える影響.....	68
4-4-2	CNT および内包金属の形状に与える影響.....	70
第5章	鉄内包 CNT の磁気特性.....	71
5-1	Fe 触媒層による影響.....	71
5-1-1	触媒成膜法による影響.....	71
5-1-2	触媒酸化処理による影響.....	73
5-1-3	触媒膜厚による影響.....	74
5-2	CVD 温度依存性.....	76
5-3	フェロセン導入量依存性.....	78
5-3-1	フェロセン昇華温度による導入量制御.....	78
5-3-2	Ar 流量による導入量制御.....	80
5-4	鉄内包 CNT の磁気特性に関する考察.....	82
5-4-1	Fe 内包形態の影響.....	82
5-4-2	CNT 配向性の影響.....	83

5-4-3 CNT 内包物の組成の影響.....	84
第6章 結論.....	85
参考文献.....	87
謝辞.....	90

第 1 章 序論

1-1 カーボンナノチューブ(CNT)

カーボンナノチューブ(Carbon Nanotube : CNT)は、1991年に飯島によりアーク放電法でフラーレンを作製したあとの炭素電極堆積物の中から電子顕微鏡により発見されたもので[1],「グラファイト六角網平面を筒状に丸めて形成される欠陥のない“単層”あるいはそれらが入れ子状に積層した二層, 三層タイプさらに多層の一次元繊維状物質」と定義される[2]。

CNT の直径は単層カーボンナノチューブ(Single-Walled Carbon Nanotube : SWNT)で 0.4~2 nm, 多層カーボンナノチューブ(Multi-Walled Carbon Nanotube : MWNT)では 4~100 nm 程度でありながら, 長さは数 μm ~数十 μm にも及ぶためそのアスペクト比は高く, また構造完全性が極めて高い。CNT は炭素原子のみで構成されているのにもかかわらず, 個々のチューブのカイラリティの違いにより金属的または半導体的な電気的特性を示す。また CNT はグラフェンと同じ sp^2 混成軌道の骨格を持つが, 円筒構造を持つことによって機械的に強靱, 化学的に安定といったグラフェンには見られない特徴を示し, また熱伝導性や電気伝導性にも優れている。このように CNT は優れた物理的, 化学的な特長があることから, 走査プローブ顕微鏡の探針や電界放出型ディスプレイ(FED), 電界効果トランジスタ, 次世代 LSI のビア配線などといった様々な分野へ応用可能であると考えられており, これまで数多くの研究がなされてきた[3-7]。これらの応用分野では, それぞれ必要とされる CNT の特性は異なっている。そのため, それぞれの応用分野に対しどのような構造, 特性を持つ CNT が必要であるかを見定める必要がある。

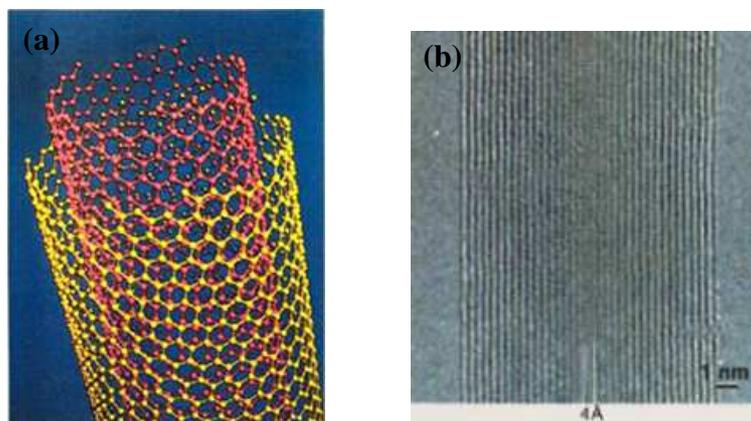


図 1-1-1 (a) 2 層 CNT のモデル図と (b) 多層 CNT の TEM 像[8]

1-2 CNTの合成方法

CNTの合成方法についても、これまで数多くの研究がなされてきた。CNTの代表的な合成法としては、アーク放電法やレーザー蒸発法、プラズマCVD(PECVD)法、そして熱化学気相成長(Thermal Chemical Vapor Deposition: TCVD)法が挙げられる。CVD法については、CNT合成の際に触媒金属が用いられることが多いため、特に触媒化学気相成長(Catalytic Chemical Vapor Deposition: CCVD)法と呼ばれる。またTCVD法から派生した方法として、メタロセンを炭素源に用いる有機金属気相成長(Metal Organic Chemical Vapor Deposition: MOCVD)法がある。このMOCVD法では、CNTの空洞部の大部分にフラーレンや金属ナノワイヤを内包することも可能である。

これらの合成法では、それぞれCNTの成長メカニズムは異なっており、また成長するCNTの結晶性、収率なども異なっている。そのため、前述のCNTの応用に際しては、その応用に適したCNTが得られるような合成法を選択する必要がある。以上の理由により、CNTの合成法の研究は現在最も興味深い分野の一つとなっており、研究が活発に行われてきた。

以下では、CNT合成法に用いられる各種CVD法について、概要を示す。

1-2-1 TCVD法

TCVD法はメタン(CH_4)、アセチレン(C_2H_2)、一酸化炭素(CO)などの炭素含有ガスを気相中で熱分解して、Fe、Ni、Fe-Moなどの触媒の作用によりCNTを合成する方法である。TCVD法では触媒金属が必要不可欠となるが、レーザーアブレーション法やアーク放電法に比べて、比較的低温でCNTの合成が可能であり、また装置をスケールアップしやすく、低コストで大量合成が可能であるといった利点がある。またCNTをSiなどの固体基板上へ直接成長させることが可能であり、シャドウマスクを用いて基板表面に金属触媒をパターンニングすることで必要な場所にCNTを選択的に成長させることも可能である。このような利点から、FEDなどの電子デバイスへの応用に有力な合成法として注目されている。しかし、TCVD法で合成されたCNTの質は他の合成法によるものと比較すると劣っており、CNTとともにアモルファスカーボンなどの副生成物が存在するケースが多いといった問題もある。TCVD法において反応に用いる触媒は活発に研究されている。TCVD法においては一般的に触媒として遷移金属であるFeやCo、Niが用いられるが、AlやMoを下地層として用いることで助触媒の作用を示し、触媒活性を高めることがわかっている[9,10]。

1-2-2 PECVD 法

CVD 法における反応系の活性化エネルギー源に電気的エネルギーを用いる手法として PE(Plasma Enhanced)CVD 法がある。PECVD 法においても、CNT 成長に触媒が必要となる点は TCVD 法と共通している。PECVD 法ではキャリアガスがプラズマ中で電子衝撃により励起され、イオン化あるいは解離し、励起分子、原子、ラジカル、各種分子、原子イオンを生成する[11]。これらが原料ガスの分解を促進し、発生した炭素イオンが触媒となる金属微粒子に大量に入射することで触媒金属内に炭素が固溶する。触媒金属の炭素固溶限を超えると、触媒金属微粒子から炭素がグラファイトとなって析出することで CNT が形成される[12]。この方法では、一般的に熱分解により CVD を行う TCVD 法に比べ、低温度での CNT 成長が可能である。また、基板を数百ボルトの負電位にし、ここにプラズマ中で発生させたイオンを積極的に基板表面に入射させることにより CNT を合成する方法もある。この合成法では CNT は内側のグラファイト層部分に竹の節のようなバンブー構造を持ち、CNT 成長後の CNT 先端部分は触媒金属微粒子で閉じられたような構造となることが知られている。

1-2-3 MOCVD 法

上記では触媒金属をあらかじめ基板に直接堆積させておく合成法について述べたが、一方で触媒となる金属を炭素源ガスと共に気相から供給する方法もある。このような気相輸送触媒には、鉄(II)フタロシアニンや、フェロセン・コバルトセンといったメタロセンが用いられる。このような有機金属原料を炭素源として用いた CVD 法を MO(Metal Organic)CVD 法という。有機金属原料は常温では液体・固体であるが、飽和蒸気圧が高い性質を利用して恒温槽で一定温度に保った原料中に H₂ や Ar といったキャリアガスを流すことで、CNT 成長に十分な量の原料ガスを成長基板に安定して供給することができる。

メタロセンを炭素源として用いた場合、昇華温度を設定することによって、一定のキャリアガスの流れにおいてメタロセンの濃度を制御できる。メタロセンは化学式 Me(C₅H₅)₂ で表され、高温(500°C~)で熱分解させることにより以下に示すような熱分解反応が起こる[13]。



この際生成された金属原子が基板の上にたどり着くことで CNT 成長のための触媒となり得るが、その他にも CNT の空隙部に充填されることや、直径数 nm のナノ粒子となって CNT の外殻部を修飾するなど様々な形態を示すことが報告されている[14]。

1-3 強磁性金属内包 CNT

強磁性金属内包 CNT は CNT の空洞部に Fe やその合金等の強磁性金属が内包された構造を持っている。強磁性金属内包 CNT の合成法としては、熱処理により CNT 先端を開き、毛細管現象を利用して CNT 空洞内に強磁性金属を内包させる Capillary Filling 法[15]や、1-2-3 項で述べた MOCVD 法がある。CNT に内包された強磁性金属は、CNT の形状を反映し高アスペクト比形状となるため、長軸方向への磁気異方性を持つといったような特異な磁気特性を示す。また、通常ナノサイズの磁性体は外気の影響を大きく受けることで磁化が容易に消滅してしまうが、強磁性金属内包 CNT においては CNT のグラファイト層が保護層としてはたらくことにより高耐候性を示すといった特徴も持つ。これらのことから強磁性金属内包 CNT は様々な分野へ応用可能であると考えられており、各種応用に向けた研究が活発に行われている。次項に強磁性金属内包 CNT の応用について、その具体例を述べる。

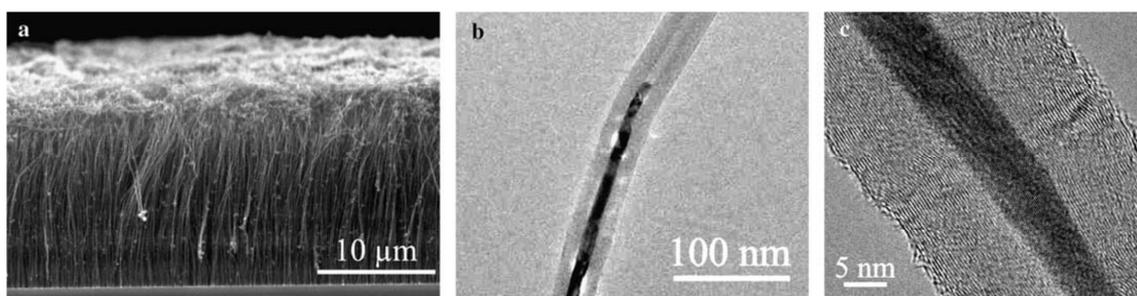


図 1-3-1 MOCVD 法により合成された鉄内包 CNT[10]

1-4 強磁性金属内包 CNT の応用

1-4-1 垂直磁気記録媒体への応用

ナノワイヤや内包型ナノチューブのようなナノ構造化した磁性材料は、高密度磁気記録媒体への応用が有望である。特に高いアスペクト比を持った単一の強磁性金属ナノワイヤは、軸方向に対する磁場を印加した際に、明確で安定した磁気スイッチング状態を示すため、磁気記録材料として用いるのに有利である。この金属ナノワイヤを作製する手段として、1-2-3 項で述べた MOCVD 法が挙げられる。この方法で CNT を成長させると、グラファイト層で覆われた比較的均一な磁性金属ナノワイヤを形成することができる。さらに CNT が基板に対して垂直に成長することにより垂直磁気記録媒体に適した磁気異方性を持たせることが出来る。また、ナノワイヤがグラファイト層で覆われているため、機械的強度があり、ナノワイヤの耐候性も良くなる。このようなことから、垂

直磁気記録媒体への応用には MOCVD 法が有効であると言える。

従来の水平磁気記録の場合には、隣り合うビット間に反発力が生じるため熱揺らぎ現象が生じやすいが、垂直磁気記録ではビット間に磁力による吸引力が働くため、記録密度が増すにつれて記録されたビットは安定する。CNT の長さや直径、単位面積当たりの密度は CVD 時のパラメータにより広範囲に渡り変化する。そのため、CVD 条件の最適化を行うことで数十 Gb/in²、あるいは数 Tb/in² の記録密度が達成できることが期待されている[16]。

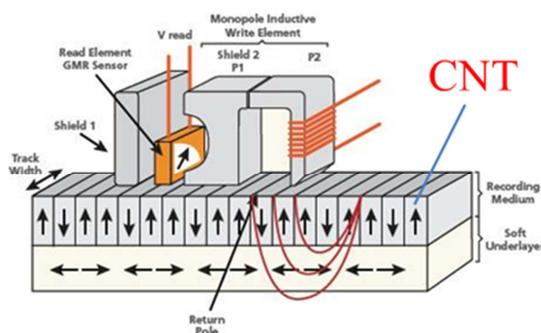


図 1-4-1 垂直磁気記録媒体への応用[17]

1-4-2 磁気ハイパーサーミアへの応用

強磁性金属内包 CNT の応用は医療分野への応用にも期待される。磁気ナノ粒子を用いた癌の温熱療法、いわゆる磁気ハイパーサーミアは新たな治療法として大きな可能性を持っている。現在、この分野の研究の大半が、人体への影響が小さくなるよう改善された Fe₃O₄(マグネタイト)や γ-Fe₂O₃(マグヘマイト、磁赤鉄鉱)に重点を置いている[18-20]。純粋な金属鉄は酸化鉄と比べて飽和磁化が高いという利点があるが、生物環境下では容易に酸化され磁気特性が変化してしまうことがその応用を妨げている。CNT に鉄を内包した鉄内包 CNT は、グラファイト層が保護層としてはたらくことにより内包金属に対し高耐候性を示すといった特徴がある。このため生物環境下であっても磁気特性を維持できるため、鉄内包 CNT は磁気ハイパーサーミアへの応用に有効であると考えられる。

磁気ハイパーサーミアとは、ヒステリシス損や渦電流によって発生した熱を利用し、その熱量を制御することで周囲の細胞を傷つけることなく癌細胞だけを死滅させる、癌治療法の一つである。磁性微粒子を交番磁場中に置いた際のヒステリシス損による発熱性能は次式で与えられる[21]。

$$P = \mu_0 f \oint H dM \quad (1-2)$$

ここで、 P は熱量、 f は周波数、 H は磁場の大きさ、 M は磁化の大きさである。

ここで、過剰な渦電流 (f^2 に比例) が発生するとヒト組織を直接的に加熱してしまうことに留意する必要がある。従って、磁性微粒子内に発生する渦電流を必要最小限に抑えることが重要であり、これはハイパーサーミア治療を安全に実施するための磁場強度や周波数には上限があることを示している。

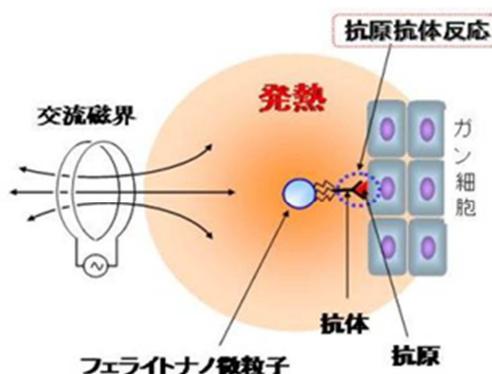


図 1-4-2 磁気ハイパーサーミアへの応用[22]

1-5 本研究の目的

前述のメタロセンの一種である、フェロセン[$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$]を炭素源として用いた MOCVD 法を行うことにより、CNT 空洞部に Fe を内包した鉄内包 CNT を生成することができる。このとき Fe は、CNT の形状を反映した高アスペクト比を有する Fe ナノワイヤとして CNT に内包される。内包された Fe ナノワイヤはその高アスペクト比形状に起因する長軸方向への形状磁気異方性を持つため、バルクの純鉄では観られない大きな保磁力を示す[23]。また、CNT のグラファイト層が保護層としてはたらくことにより、内包された Fe は高耐候性を示すといった特徴がある。これらのことから、鉄内包 CNT は前項で述べたような応用に適していると考えられる。しかし、それぞれ必要とされる磁気特性は異なるため、それらの分野への応用の実現のためには鉄内包 CNT の磁気特性を任意に制御可能であることが望まれる。

例えば高密度垂直磁気記録媒体では、熱揺らぎ等による磁化の反転防止や書き込みといった観点から、3~4 kOe の保磁力を持つ磁性材料が最適とされている[24]。また磁気ハイパーサーミアにおいては上述したように使用可能な周波数に上限があり、その周波数は 200 kHz 以下、また磁界 H と周波数 f の積が 6×10^6 OeHz 以下であることが推奨されている[25,26]。これらを考慮すると磁気ハイパーサーミアに用いる磁性材料の保磁力は数十~数百 Oe であることが望ましい。現在様々な材料の磁性微粒子を作成し、所望の磁気特性を得るための研究は活発に行われているが、安価で入手しやすい磁性材料である Fe のみを用いて磁気特性

を目的に応じて制御することができれば、その工業的応用は広がり、高付加価値磁性材料となり得る。そこで本研究では、フェロセンを用いた MOCVD 法において、各種成長条件を変えることで鉄内包 CNT の磁気特性を制御できないかと考えた。

ここで、本研究では特に保磁力の制御について着目することにした。これまでに行われてきた鉄内包 CNT の保磁力の研究として、フェロセンを用いた LS(Liquid Source)CVD 法により 1.8 kOe の保磁力が得られたという報告がされている[27]。しかし、高保磁力が得られた要因については内包されたナノワイヤのアスペクト比の向上としかされておらず、定量的な評価は行われていない。また、CVD 時間やフェロセン導入量により CNT 成長量や CNT 直径が変化したとなっているが、それらが保磁力に与える影響については明らかになっていない。その他にも、CVD 温度により鉄内包 CNT の保磁力が変化したという報告もされている[28]。しかし、保磁力が変化した原因については詳細に検討されておらず、鉄内包 CNT の保磁力の制御法はまだ確立されていない。このように、CNT 研究が飽和状態になった感がある現在においても、鉄内包 CNT の成長制御と磁気特性制御については、ほとんど指針が無いのが現状である。以上のことから、鉄内包 CNT の保磁力の制御を実現するためには CNT 成長形態（成長量、直径、充填率など）や内包金属の形状および結晶構造が保磁力に与える影響を解明する必要があると言える。

そこで本研究では、鉄内包 CNT の保磁力の制御を目的とし、フェロセンを用いた MOCVD 法において各種成長条件が CNT 成長形態および内包金属の形状や結晶構造に与える影響を明らかにし、それらと保磁力の関係の解明を試みた。具体的な研究項目は以下のとおりである。

1. Fe 触媒層の影響
 - ① 触媒成膜法による影響
 - ② 触媒酸化処理による影響
 - ③ 触媒膜厚の影響
2. CVD 温度の影響
3. フェロセン導入量の影響
 - ① フェロセン昇華温度による導入量制御
 - ② Ar 流量による導入量制御

上記の各条件で生成した鉄内包 CNT について、それぞれ CNT 成長形態や内包物の形状および結晶構造の評価を行い、それらが保磁力に与える影響について詳細に調べた。

第2章 理論

2-1 CVD法による薄膜形成メカニズム

CVD法はガス状原料の供給とその化学反応を制御して、所望の薄膜や微粒子などを形成する方法である。またCVD法が化学的作用を利用しているのに対して、蒸発による気化や固相への凝集などの物理的作用を利用するものを物理気相成長(Physical Vapor Deposition ;PVD)と呼ぶ。真空蒸着やスパッタリングがその代表例である。CVD法においては、(1)反応物質は、常温あるいは少なくとも反応温度で気相であること、(2)生成物質の一つは薄膜を形成する物質と同一の組成を持ち、かつ反応温度で固相であること、(3)残りの反応物質は反応温度から室温で気相であること、の3つの条件を満足しなければならない。

ここで、CVD法による薄膜形成過程を、順を追って考えると以下のような5つの素過程としてとらえることができる[29]。

- (i) 反応ガス(あるいは反応前駆体)の基板表面への輸送(気相拡散)
- (ii) 基板表面への吸着、表面拡散
- (iii) 表面反応、核形成
- (iv) 反応生成物の脱離
- (v) 脱離反応生成物の外方拡散(気相拡散)

図2-1に上記の一連の反応の模式図を示す。真空蒸着やスパッタリングに代表されるPVDでは、平均自由行程が十分長いため、原料は他の分子と衝突することなく基板に到達する。これに対し、一般的なCVD条件では圧力が高く、原料は基板表面に拡散供給されている場合が多い。この場合、基板表面付近には一連の素過程の進行によってガス滞留層が形成される。気相拡散の状態を反映してガス滞留層が形成されるため、一般にガス圧力およびガス流速が高い場合にはその厚さは小さくなる。シリコンエピタキシャル成長の一般的な条件下では、その厚さは数mm～数cmである。

上記の反応素過程のうち、もっとも遅い過程がCVDプロセスを律速する。表面反応速度が十分に高く、(i)が律速過程である場合を供給律速と呼び、(iii)が律速過程である場合を反応律速と呼ぶ。供給律速過程においては、膜の成長は基板温度に依存せず原料の供給量によって支配される。これに対し、反応律速過程では、膜の成長は原料ガスの分解反応などの化学過程によって支配される。膜の均一性を問題とする場合は、反応律速の条件を選択する場合が多い。反応

律速過程において、膜の成長は原料の輸送過程に敏感でなくなるため、基板温度を精密に制御し、原料ガスを十分に供給すれば、大面積で均一な膜形成が可能となる。また、一般に CVD では、基板付近のガス滞留層への原料ガスの拡散が膜の成長を支配すると考えられている。ガスの拡散係数はガス圧力に反比例するため、ガス圧力を減少させることで原料ガスの効率的な供給が可能になる。以上のことから、表面反応律速の条件下においてガス圧を減少させることにより、均一性の良い膜形成が可能となる。さらに、ガスの対流が抑制されるため、CVD による膜形成においては一般にガス圧力が低いほど有利である。一方、高圧力（～大気圧）で CVD が行われることもしばしばあり、CNT 成長においても大気圧もしくはそれに近い圧力下で行われるプロセスが多い。この場合は、ガス滞留層の厚みが増大し、ガスの対流や乱流の発生による影響を受ける可能性があることを留意する必要がある。

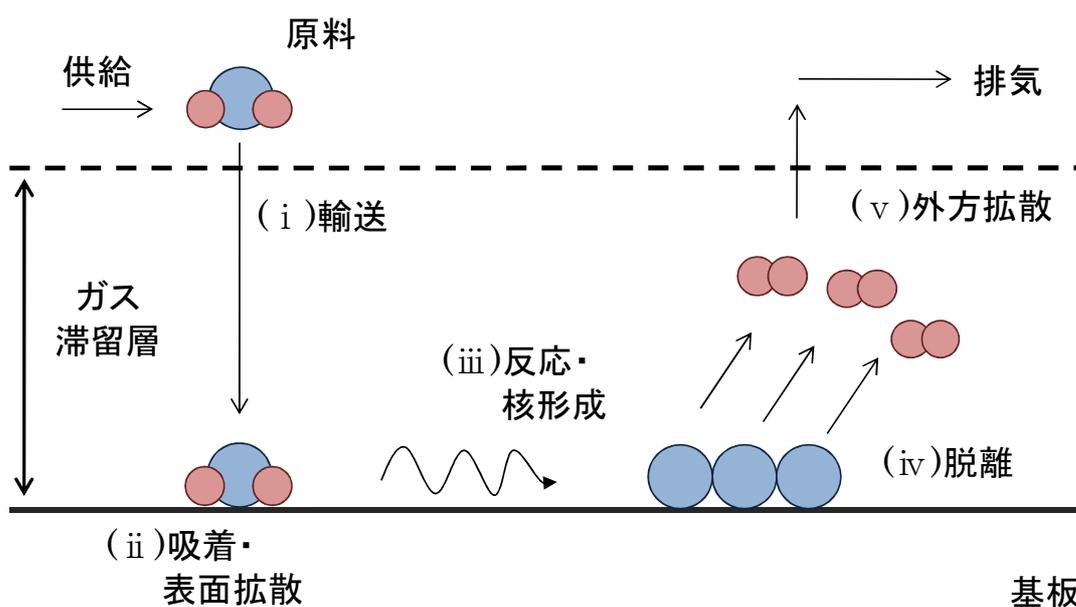


図 2-1 CVD 法による薄膜形成過程

2-2 CNTの成長メカニズム

CNTの成長メカニズムについては多くのモデルが提案されている。単層カーボンナノチューブ(Single-Walled Carbon Nanotube ;SWNT)の生成に関して Smalley らが提案した「スクーターモデル」[30]は、金属原子がチューブ成長端を駆け回り(scoot), チューブ先端を開いた状態に維持したまま成長するという機構である。金属原子が開いたチューブ先端の円周上(すなわち, グラフェンの端)を駆け回る(拡散する)ために乗り越えなければならないエネルギー障壁が十分小さければ, 金属原子が走り回ることは可能で, 炭素のネットワーク構造を再構成する触媒として十分働くと予想される。つまり, 炭素原子が開いた先端に組み込まれるとき, エネルギー的に不利な構造(五員環)ができて, 金属原子がこれをただちに安定構造(六員環)に焼き戻してしまい, 真っ直ぐで開いたチューブを維持し続ける。やがて金属原子が活性を失うと, 五員環によりチューブ先端が閉じられ, 成長が終わる。

一方, CCVD 法における CNT の成長メカニズムに関しては, 図 2-2 に示す「ヤムルカモデル」が有名である。ヤムルカとは, ユダヤ人男子が礼拝などでかぶる小さな帽子のことで, CNT の初期形成グラファイト層をこのヤムルカに例えて説明している。このヤムルカモデルにおいては, SWNT と同程度の直径(約 1 nm)を持つ金属ナノ微粒子がまず生成されることが前提である。

まず, 金属ナノ微粒子に炭素蒸気が当たり, 炭素が表面拡散あるいは内部拡散により微粒子表面に半球状キャップが形成される。このキャップの内側に二つ目のキャップの生成も起こり得る。第二のキャップが形成されると, 最初のキャップは押し上げられ, キャップと金属微粒子の間に円筒が形成される。この円筒の触媒微粒子に接触している部分は開いた状態を維持し, その端の部分に炭素が供給され CNT が成長していく。二つ目以降のキャップは, 曲率半径が小さくなることによる歪みエネルギーの増大のために, その生成が制限される。つまり, 触媒微粒子が小さければ最初に形成されるキャップの内側にはキャップは形成されず, SWNT となり(図 2-2-1 (a)), 触媒微粒子が大きければ多層カーボンナノチューブ(Multi-Walled Carbon Nanotube ; MWNT)が生成される(図 2-2-2 (b))。

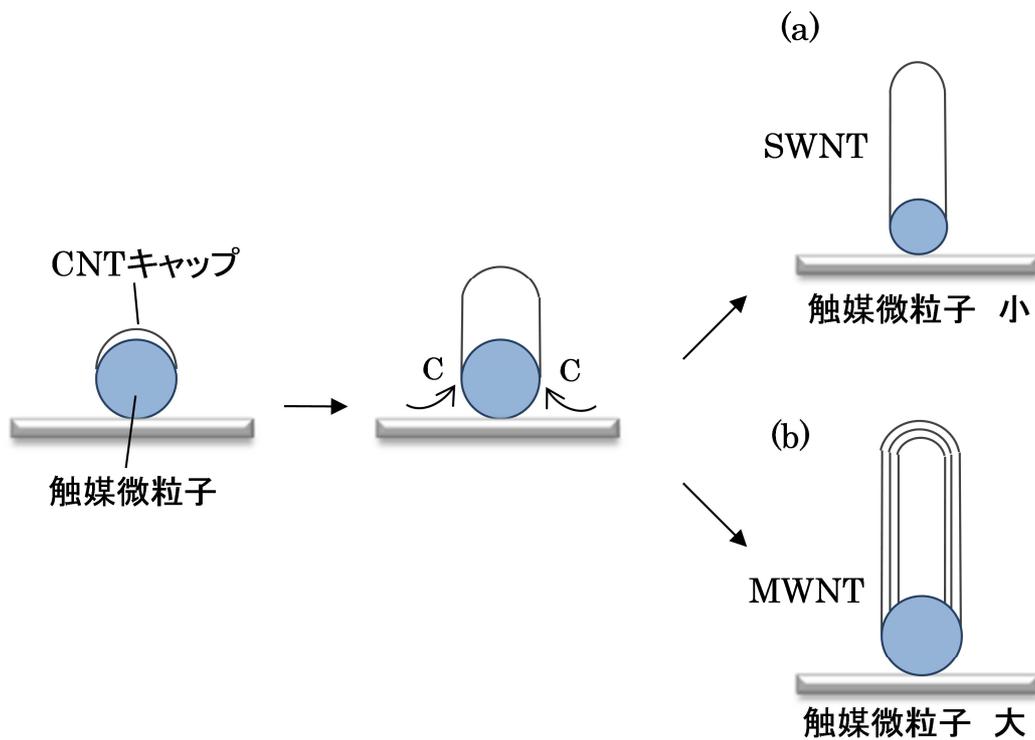


図 2-2-1 CNT 成長におけるヤムルカモデル

また、CVD における触媒微粒子からの CNT の成長についてその場観察を行った報告もされている[31]。図 2-2-2 および図 2-2-3 に示したのはそれぞれ、報告されている SWCNT および MWCNT の成長過程のその場観察結果である。SWCNT の場合、直径 1.5 nm 程度のナノ粒子触媒の表面上で形成された半球状のグラフェンを持ち上げながら成長する様子が観察され、またこのナノ粒子触媒は Fe_3C であることが報告されている。MWCNT の場合についても同様に、直径の大きい Fe_3C ナノ粒子触媒から半球状グラフェンを持ち上げるように成長する様子が観察されており、先に述べたヤムルカモデルを裏付ける結果となっている。

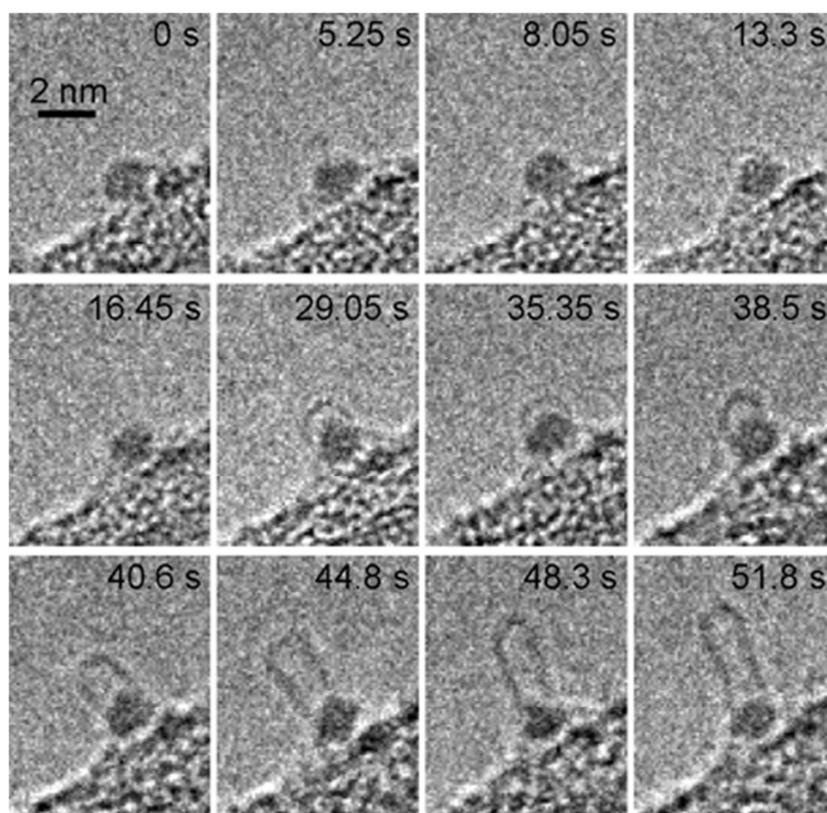


図 2-2-2 SWCNT 成長過程のその場観察[31]

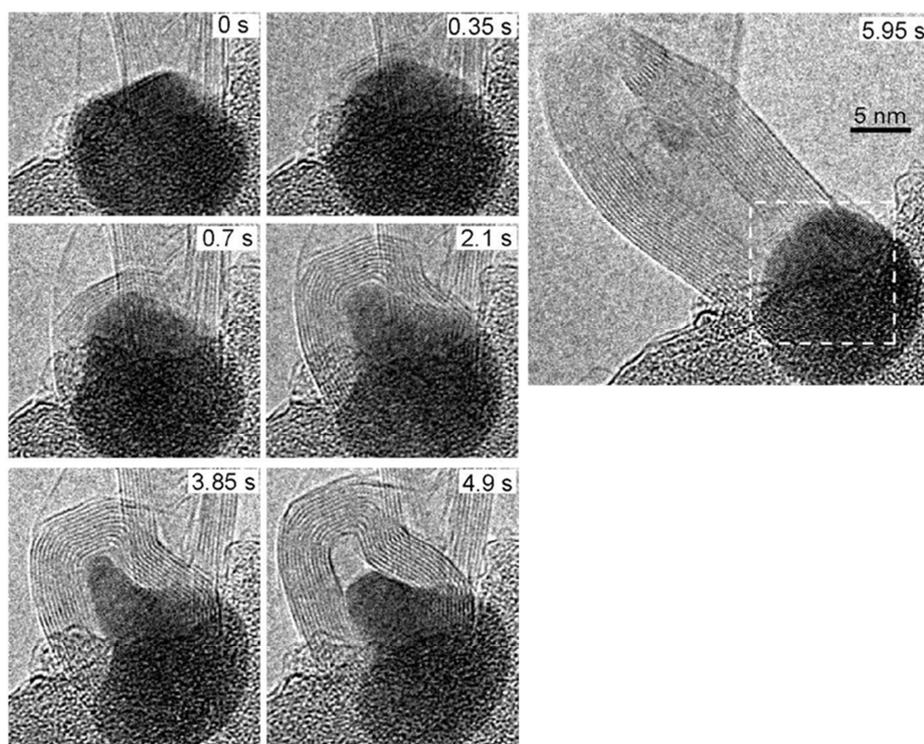


図 2-2-3 MWCNT 成長過程のその場観察[31]

2-3 CNT 内への強磁性金属の内包

1-3項で述べたように, 強磁性金属内包 CNT の合成方法には, **Capillary filling** 法や **MOCVD** 法がある。しかし, **MOCVD** 法における CNT への金属内包メカニズムについてはまだ十分に解明されておらず, 様々な成長モデルが提案されている。その中で **Deck** ら[32]や **Zhang** ら[33]はスクーターモデルと同様に, 開口 CNT の成長モデルを提案している。このモデルを図 2-3-1 および図 2-3-2 に示す。このモデルでは, まず成長の初期段階としては炭素源が気相中で熱分解され, 各原子に分解される。すると凝集した金属微粒子が気相中で形成されて炭素を取り込み, 飽和した後に析出し始め, CNT 成長の核(**embryo**)が形成される(図 2-3-1(a))。それが基板に到達し, 先端を開口したまま支えあうようにして基板に対し垂直に成長する(図 2-3-1(b))。次に, 成長途中の CNT に新たな **embryo** が開口部へ落ちてきて結合する。すると CNT 殻が形成されていくと同時に, 空洞部に金属原子が次々と堆積され, 金属ナノワイヤが形成される (図 2-3-2)。しかし CNT の成長速度が金属ナノワイヤの成長よりも早いため, 次第にナノワイヤまで到達できる金属原子が少なくなり空隙部が拡大し, ナノワイヤの成長が止まる。その後新たな **embryo** が結合することで同様の現象を繰り返す, というものである。このとき, 新たに結合する **embryo** の大きさや向きによって CNT 成長形態が異なる(図 2-3-3)。**embryo** がもとの CNT の直径よりも小さいとき(図 2-3-3(a),(d)), **embryo** が CNT に包み込まれるように結合し CNT 成長が継続する。このとき, 新しい CNT の内径はもとの CNT の内径よりも大きくなる。次に, **embryo** がもとの CNT の直径よりも大きい時(図 2-3-3(b),(e)), **embryo** はひずみエネルギーが最小になるようにもとの CNT と結合しようとする。しかし, 大きな直径を持つ新しい CNT がもとの CNT の成長を終結させ, その後大きな直径を持つ CNT の成長が継続する。最後に, **embryo** がもとの CNT 軸方向と異なる角度で結合したとき(図 2-3-3(c),(f)), **embryo** が小さい場合は, もとの CNT のグラファイト層による力が支配的になるため, もとの方向への CNT 成長が継続する。しかし, 大きな **embryo** が異なる角度で結合した場合は CNT の成長方向が変化する。

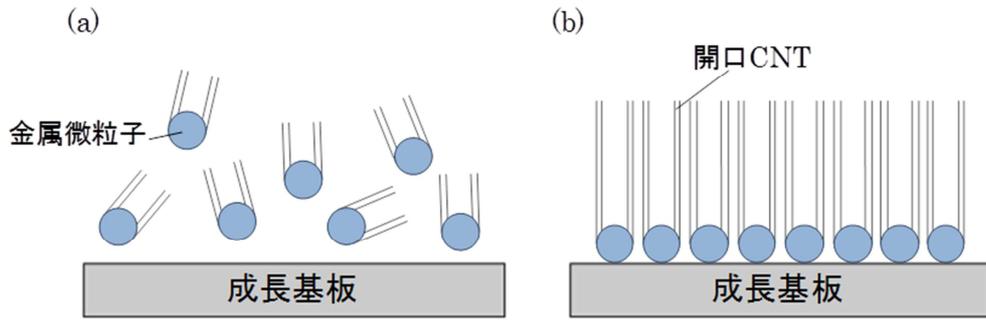


図 2-3-1 MOCVD 法における CNT 成長の初期段階

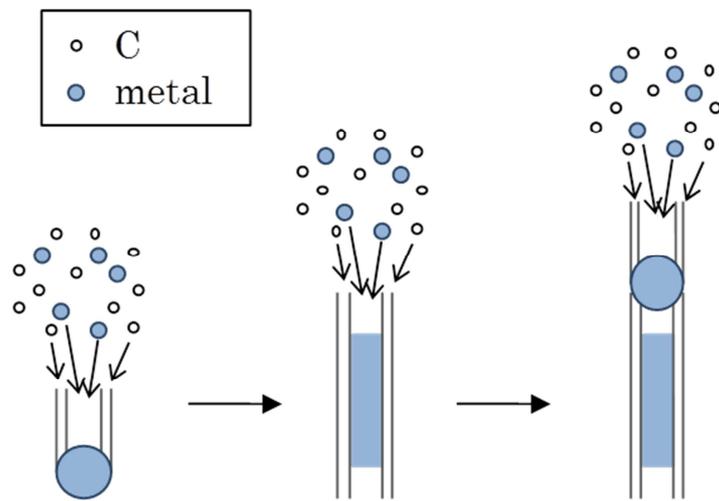


図 2-3-2 金属ナノワイヤの形成モデル

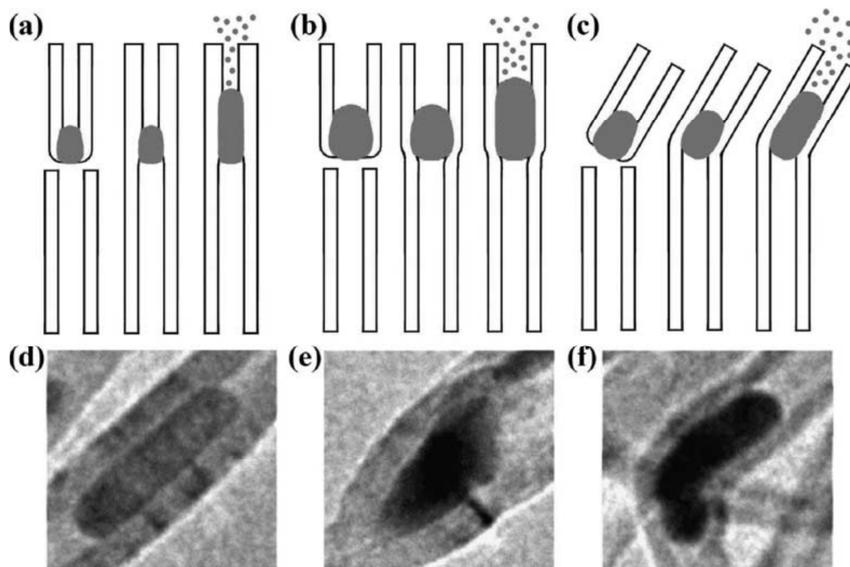


図 2-3-3 金属内包 CNT の成長モデル[32]

また上で述べた成長モデルとは別に、Kunadian ら[34]によって図 2-3-4 に示すような成長モデルも提案されている。このモデルでは、基板上的触媒微粒子から CNT 成長と触媒金属の内包が起こる根元成長と、CNT 先端部に露出した触媒微粒子から CNT 成長と触媒金属の内包が起こる先端成長が同時に起きているというものである。基板上で形成された触媒微粒子が 2 つに分裂することで、根元成長と先端成長が同時に起こるとされており、また CNT 先端部にある触媒微粒子が分裂することで CNT に枝分かれが生じることも報告されている。

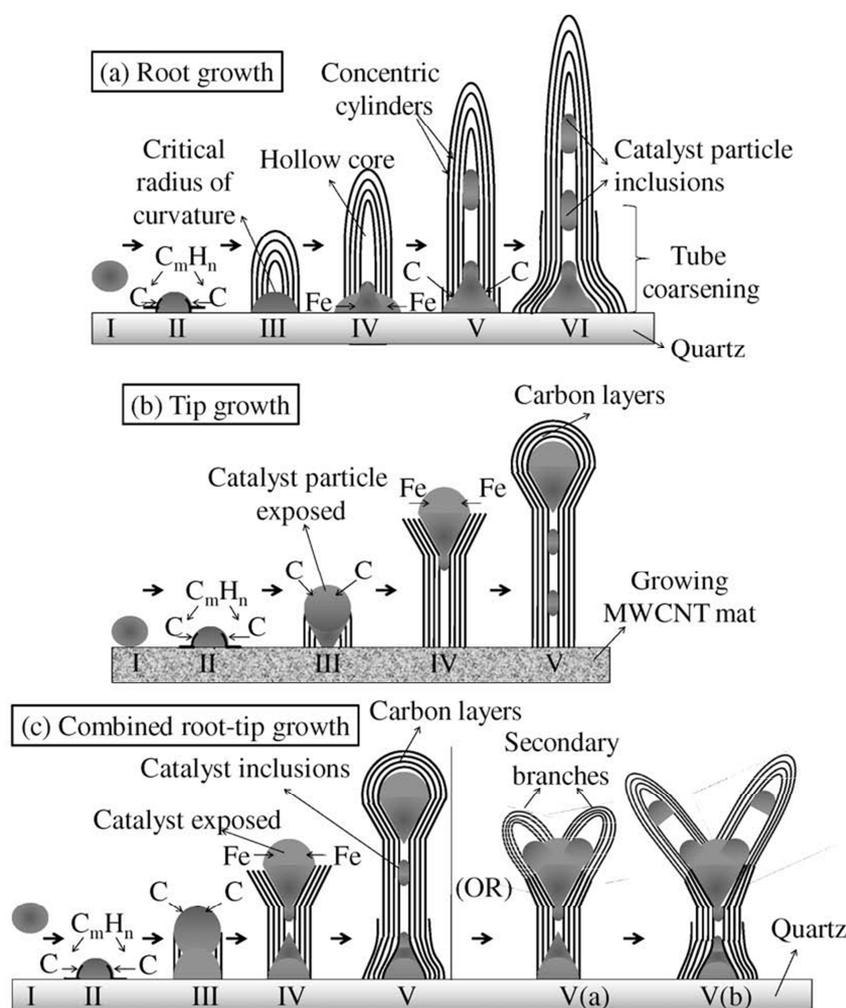


図 2-3-4 鉄内包 CNT の根本-先端成長モデル[34]

2-4 強磁性体の磁化と反磁界

強磁性体は外部磁界によって強く磁化する物質であり、その比磁化率は $10^2 \sim 10^6$ と大きい。一般に強磁性体は磁界 H によって磁化 I が複雑に変化する。その時の磁化の変化の様子は図 2-4-1 のヒステリシス曲線によって示される。

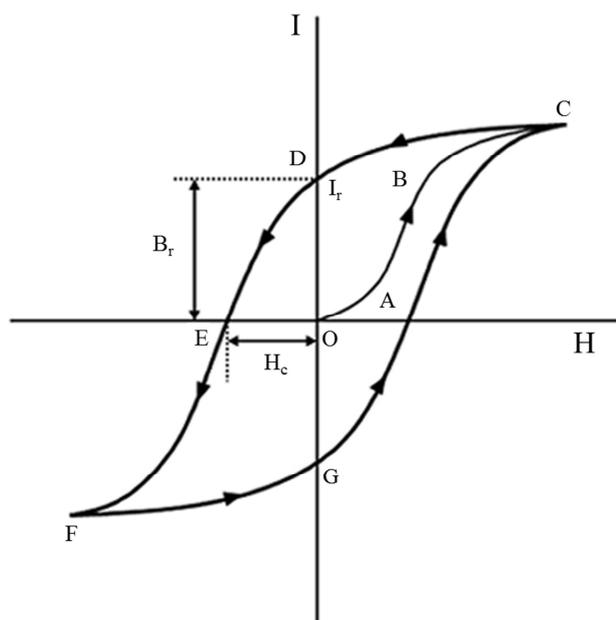


図 2-4-1 ヒステリシス曲線

まず磁界 H が 0 で磁化 I が 0 の状態（消磁状態）から始まって H を正方向に増加させると、磁化は $OABC$ のように増加し、ある値で飽和に達する。このときの磁化を飽和磁化 I_s という。次に飽和 C の状態から H を負方向に減少させると I は徐々に減少するが、 $CBAO$ のようには戻らず、 CD のように減少する。このとき、磁界 H が 0 であるにもかかわらず磁化が残っている状態となる。この OD に相当する磁化 (I_r) を残留磁化という。さらに H を負方向に減らしていくと I はさらに減少し、ある磁界 OE で磁化 I は 0 となる。この磁界 OE の値 (H_c) を保磁力とよび、この値は磁化の向きを反転させるために必要な磁界の強さを表す。さらに H を減少させると EF と変化し、負方向に飽和する。その後 H を再び正方向に増やすと、 I は FGC と変化する。この $CDEFGC$ の一周の曲線をヒステリシス曲線とよぶ。

強磁性体の飽和磁化の値は $1 \sim 2$ T 程度であるが、保磁力はその物質によって大きく異なる。鉄心材料として用いられるパーマロイやケイ素鋼では CGS 単位系で 0.1 Oe 程度であるが、永久磁石材料であるアルニコや Ba-フェライトでは

600~2500 Oe である。したがって透磁率も物質によって大きく異なり、比透磁率の値で $10 \sim 10^5$ と大きく分布している。

強磁性体の磁化しやすさは、その磁性体の形状にも大きく依存する。有限の大きさを持つ強磁性体を外部磁界中で磁化させたとき、磁化によって強磁性体内部両端に磁極が生じ、それにより外部磁界と逆向きの磁界を生じる (図 2-4-2)。この逆向きの磁界を反磁界とよび、その大きさ H_d は真空の透磁率を μ_0 とすると、

$$H_d = N \frac{I}{\mu_0} \quad (2-2)$$

で表される。ここで N を反磁界係数とよび、これは磁性体の形状のみに依存する係数である。この反磁界係数が大きいと反磁界の影響を大きく受けるため、実際に磁性体内部に作用している磁界 (有効磁界) が小さくなる。

最も簡単な例として、無限に広い平面版の磁性体を厚さ方向に磁化した場合 (図 2-4-3) について計算する。磁化の強さを I とすると、磁極の表面密度は $\pm I$ [Wb/m^2] である。ここでガウスの法則を用いると、 m [Wb] の強さの磁極を含む閉曲面について、

$$\iint H_n dS = \frac{m}{\mu_0} \quad (2-3)$$

という関係が成り立つ。図 2-4-3 中の点線で表した 2 つの閉曲面についてそれぞれこの法則を用いると、プラスの磁極がつくる磁界の大きさは、

$$H_+ = \frac{I}{2\mu_0} \quad (2-4)$$

となり、同様にマイナスの磁極がつくる磁界の大きさは、

$$H_- = \frac{I}{2\mu_0} \quad (2-5)$$

となる。したがって、磁性体内部に発生する反磁界の大きさは、

$$H_d = H_+ + H_- = \frac{I}{\mu_0} \quad (2-6)$$

となり、この場合の反磁界係数 N は、

$$N = 1 \quad (2-7)$$

である。

次に無限に広い平面版を平面に沿って磁化するときを考えると、磁性体内部に発生する磁極が無限遠方に離れるため、反磁界は 0 である。したがって、

$$N = 0 \quad (2-8)$$

となる。このように同じ形状の磁性体でも磁化の方向によって反磁界係数の値は異なる。

上述の例では容易に反磁界係数の計算ができたが、一般に不規則な形状の磁性体を磁化すると、反磁界の分布は一様ではなくなるため、反磁界係数を簡単に定義することはできない。そこで、ここでは円柱棒形状の磁性体におけるアスペクト比による反磁界係数の値を実験的に求めたもの[35]を表 2-1 に示す。

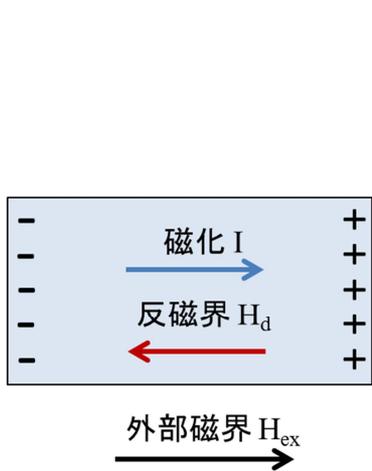


図 2-4-2 磁性体の磁化と反磁界

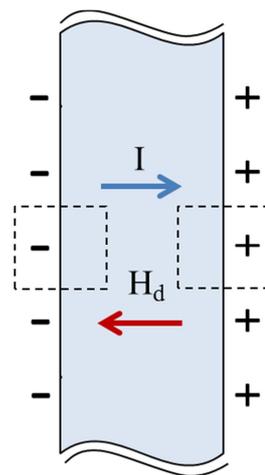


図 2-4-3 板の垂直磁化による反磁界

表 2-1 円柱棒の長軸方向の反磁界係数

アスペクト比	反磁界係数
1	0.27
15	0.00898
20	0.00617
30	0.00349
50	0.00129

2-5 強磁性体の磁気異方性

磁性体の磁化特性を測定すると、その特性は測定方向により異なる。これを磁気異方性と呼ぶ。磁気異方性は様々な原因により発生する。例えば、単結晶材料の磁化特性を測定すればその結晶軸方向に対する観測方向により特性が変化し、また棒状試料や板状試料ではその形状に起因して磁化特性の異方性が現れる。これらは磁化の方向によってエネルギー状態が変化することに起因している。このエネルギーを異方性エネルギーと呼び、磁化はエネルギーが最も低い方向に向く。この方向を磁化容易軸と呼び、それに対しエネルギーが最も高く磁化が向き難い方向を磁化困難軸と呼ぶ。磁気異方性はその発生原因によっていくつか分類されるが、そのうち重要なものについて以下に述べる。

結晶磁気異方性

磁気モーメントが結晶軸に対して方向を変えると、結晶の対称性を反映しエネルギーが変化し異方性を生じる。これが結晶磁気異方性である。ここでは立方晶の場合を例に挙げて異方性エネルギーを考える。

図 2-5-1 に示すように、磁化の方向余弦を $(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$ とし、これらを変数として異方性エネルギーを表現する。この場合立方晶であるので、結晶の対称性を満たさなければならず、磁化の方向が逆転してもエネルギーは変化しないはずであるから、 α の奇数次項は 0 となり、さらに α^2 の項も $\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2 = 1$ の関係から定数項となる。結局、この場合の結晶磁気異方性エネルギー E_a は

$$E_a = K_1(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2 \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \dots \quad (2-9)$$

となる。ここで K_1, K_2 を異方性定数という。(2-9)式より、[100]方向の結晶磁気異方性エネルギー E_a は 0, [110]方向では $K_1/4$, [111]方向では $K_1/3 + K_2/27$ となる。ここで Fe を例に考えると、Fe の場合室温において $K_1 = 4.72 \times 10^4 \text{ J/m}^3$, $K_2 = -0.075 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ となる。結晶磁気異方性エネルギー E_a が小さい方向には磁化し易く、それに対し大きい方向には磁化しづらいことから、Fe の場合 [100]方向が磁化容易軸、[111]方向が磁化困難軸となることがわかる。

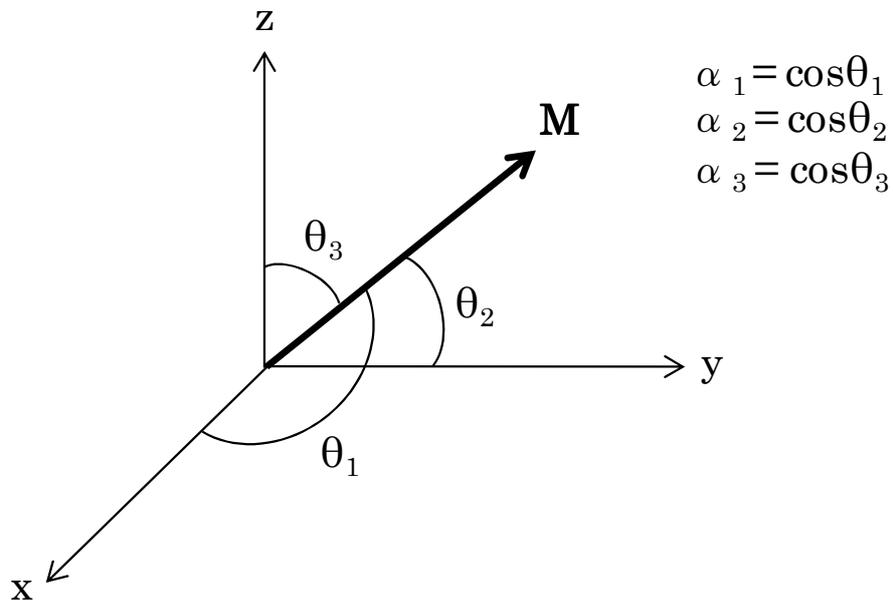


図 2-5-1 磁化 \mathbf{M} の方向と方向余弦

形状磁気異方性

結晶磁気異方性と同様に材料の形状によっても磁化の向き易い方向と磁化の向き難い方向とが生じる。これは 2-4 項で述べたように、試料が等方的形状でない場合に方向によって反磁界係数が異なるために現れるものである。前述したように円柱棒形状の磁性体を考えると、長軸方向の反磁界係数は小さいため反磁界に受ける影響は小さく、磁性体にはたらく有効な磁場は大きくなる。それに対し、短軸方向では反磁界係数が大きくなるため、磁性体にはたらく有効な磁場は小さくなる。そのため、磁性体の形状により磁化のしやすさは異なり、CNT に内包された金属の場合を考えると、長軸方向が磁化容易軸、短軸方向が磁化困難軸となる。

第3章 実験方法

本研究では、強磁性金属を内包した CNT を合成することが重要である。そのため、様々な CVD 条件および基板条件のもとで CNT 合成を試み、強磁性金属内包 CNT の成長に適した条件を調査した。次に成長した CNT について各条件別に評価し、さらに内包金属の結晶構造・形状などが磁気特性に与える影響を分析、考察した。

簡単な実験の流れを以下に示す。

・CNT 合成

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

・CNT 評価

1. CNT の成長形態評価
2. CNT 直径および内包金属の形態評価
3. CNT 内包金属の結晶構造解析
4. CNT 内包金属の組成解析
5. CNT の磁気特性の評価

本章では、これらの実験方法の詳細および実験で使用した機器の概要を示す。

3-1 MOCVD 装置

本研究で用いた MOCVD 装置の概略図を図 3-1-1 に、構成部品一覧を表 3-1 に示す。本装置はホットウォール型の CVD 法を採用しており、Ar ボンベおよびフェロセンリザーバーからなるガス導入系と、石英管リアクタおよび電気炉からなる反応系、ロータリーポンプからなる排気系によって構成されている。常温で固体のフェロセン (Ferrocene: 純度 95% ナカライテスク社) を Ar で満たしたフェロセンリザーバー内で加熱することで昇華させ、炭素源ガスとして用いた。フェロセンは鉄(II)イオンにシクロペンタジエニルアニオン ($C_5H_5^-$) が 2 個配位結合した金属錯体である。フェロセンは通常 100°C 程度で昇華する物質であり、減圧下で加熱することで容易に昇華させることも可能である。フェロセンの構造図および昇華温度と蒸気圧との関係[36]を図 3-1-2 に示す。

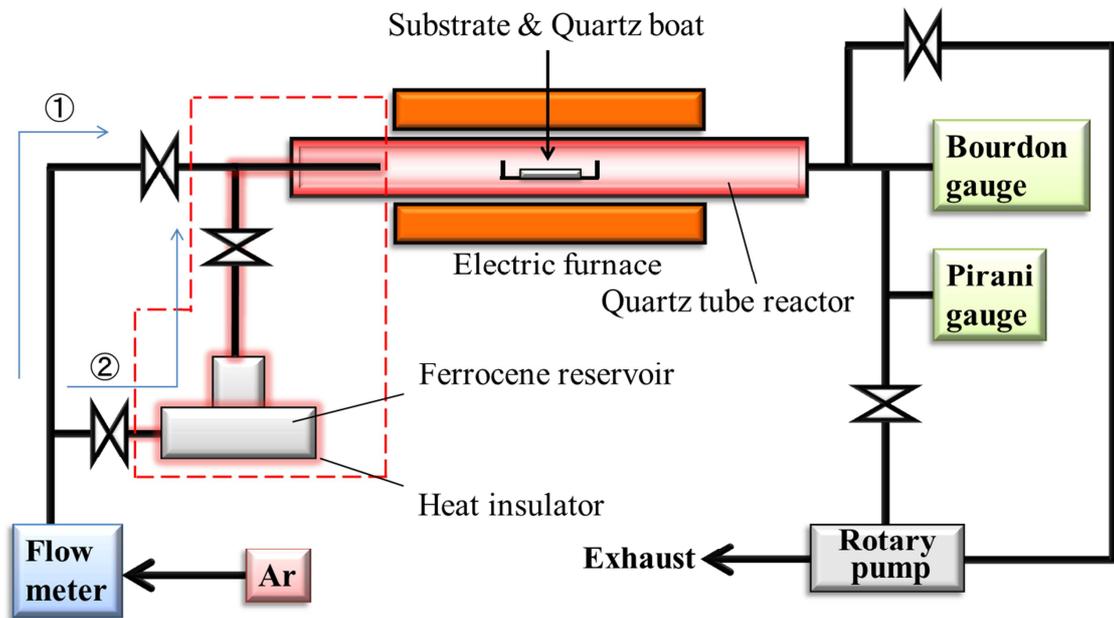


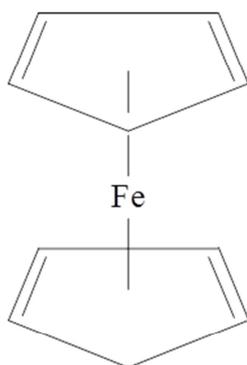
図 3-1-1 MOCVD 装置の概略図

原料ガスに有機金属固体を用いる場合、電気炉を 2 つ用意し、一方を有機金属固体の昇華用、もう一方を基板との反応用として用いることが一般的であるが、この方法では装置が複雑になり、また昇華したガスの量を制御することが難しい。そこで本装置では、有機金属を 2 つのバルブで閉じられたリザーバー内で加熱し、一定量昇華させた後に Ar ガスで押し流す方式を採用している。これは本装置の最大の特徴であり、基板を昇温する際は①の流路、フェロセンガスをリアクタ内に導入する際には②の流路と必要に応じて Ar ガスの流路を切り替えることで、フェロセンガスを効率よく輸送できるようになっている。さらに、電気炉の数が減ることでコストの削減効果も見込める。リザーバーの加熱にはリボンヒーターを用い、その上からアルミホイルで隙間なく覆うことで温度のムラを無くすと同時に保温効果を得ることができる。CNT の成長温度はリアクタの一方から挿入した熱電対により測定を行う。リアクタ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する。

表 3-1 MOCVD 装置構成部品一覧

部品名	製造元	形式
ロータリーポンプ	ULVAC	VLH-US
電気炉	ISUZU	EKRO-BK
温度調節器	SHIMADEN	SR91
ピラニーゲージ	ULVAC	GP-1S
流量計	KOFLOC	RK-1250
スライダック	TOKYO RIKO	RSA-10

化学式 : $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$



Experimental Date on Vapor Pressure of Ferrocene

T/K	p/Pa	$\Delta p/\text{Pa}$	T/K	p/Pa	$\Delta p/\text{Pa}$	T/K	p/Pa	$\Delta p/\text{Pa}$
288.16	0.357	0.008	305.16	1.951	-0.023	333.03	22.28	-0.05
288.17	0.341	-0.008	305.19	1.968	-0.011	333.04	22.34	-0.01
288.18	0.356	0.006	308.15	2.613	-0.007	333.04	22.27	-0.08
290.67	0.450	-0.007	308.16	2.641	0.018	338.02	33.25	0.33
290.67	0.454	-0.003	308.16	2.614	-0.009	338.02	33.27	0.35
290.68	0.456	-0.001	313.15	4.171	0.017	343.01	47.85	-0.08
293.18	0.597	0.002	313.17	4.156	-0.005	343.01	47.86	-0.07
293.20	0.595	-0.001	318.09	6.401	-0.046	343.01	47.68	-0.25
295.68	0.779	0.008	318.15	6.504	0.023	348.08	69.42	0.07
295.69	0.774	0.002	323.07	9.955	0.062	348.09	69.43	0.03
298.17	0.991	-0.003	323.08	9.948	0.047	353.06	97.48	-1.08
298.17	0.991	-0.003	323.08	9.948	0.047	353.07	98.19	-0.43
298.20	1.006	0.010	328.05	15.01	0.04	353.08	98.08	-0.61
300.71	1.296	0.016	328.05	15.19	0.22	355.93	120.8	0.7
303.14	1.613	-0.011	328.05	14.95	-0.02	356.05	121.2	0.1
303.15	1.661	0.035	328.06	14.89	-0.09	356.06	121.2	0.0
303.15	1.616	-0.010	328.06	14.85	-0.13			

図 3-1-2 フェロセンの構造図と温度/蒸気圧の関係[36]

3-2 基板の作製

本研究では、基板として酸化Si層形成したn-Si(100)waferを10 mm×10 mm×0.7 mm^tに切断したものを使用した。このSi基板をアセトン（純度99.7%）中に浸し、5分間超音波洗浄を行ったのちに一度アセトンを廃棄し、その後再び同アセトンを用いて10分間超音波洗浄を行った。その後更にメタノール（純度99.8%）を用いて再度10分間超音波洗浄を行った。

3-3 触媒薄膜の形成

本研究では、Si基板にFe薄膜を形成したものをCNT成長用基板とした。これは、基板に形成したFeがCNT内に内包されることを期待するとともに、これがCNTの成長の触媒として作用しCNTの成長が促進されることを期待したものである。FeはCNT成長のための活性触媒となり得ることがよく知られており、また本研究では前述のフェロセンをいるため、触媒としてFeを用いることにした。あらかじめ基板上に触媒薄膜を形成しておくことにより、CNT成長が促進されると期待される。

これらの薄膜形成には、RFマグネトロンスパッタリング法または真空蒸着法を用いた。以下にスパッタリング法および真空蒸着法の原理と成膜方法を示す。

3-3-1 スパッタリング法

原理

スパッタリングとは、数十eV以上の運動エネルギーをもったイオンビームを固体表面に照射したとき、固体表面近傍の原子が入射イオンのもつエネルギーの一部を得て真空中に放出される現象である（図3-3-1）。この現象を用いたスパッタリング法では、主にAr⁺などの不活性ガスイオンをターゲットに照射し、スパッタリングされた原子・分子を基板表面に付着させる方法である。この方法の特徴としては、ターゲット材料とほぼ同じ組成の薄膜が得られること、スパッタリング時に任意のガスを添加することにより、任意の組成の化合物薄膜形成が比較的容易であること、基板に到着する粒子のもつ運動エネルギーが大きいことにより基板と薄膜の間の付着力が高くなることが挙げられる。

本研究で用いたマグネトロンスパッタリング法では、ターゲット裏面に磁石を装着することでターゲット表面中心から周辺に至る平行な漏洩磁界を発生させ、その磁界中で電子をサイクロイド運動させる。この影響で電子の寿命が長くなるため、低い圧力でも大電流密度放電が可能となり、スパッタリングの速度を飛躍的に大きくすることができる。さらに、電子衝撃による基板の温度上

昇を抑えられることから、低温・高速スパッタリング法とも呼ばれている。マグネトロンスパッタリング装置の基本構造を図 3-3-2 に示す。

成膜方法

本研究では、RF(Radio Frequency)マグネトロンスパッタ装置 ES-230(Eiko 製)を使用した。本装置は放電の励起源に高周波電源(放電周波数;13.56MHz)を使用している。成膜方法は以下のとおりである。装置に基板を挿入し、ベース圧力が 4.0×10^{-4} Pa 以下になるまで真空排気を行った後、Ar を流量 15 sccm で流入し、 8.4×10^{-1} Pa の固定条件下で行った。なお、ターゲットの表面をクリーニングするため、スパッタリング開始直後から 2 分間は基板とターゲットの間のシャッターを閉じ、プレ放電を行った。事前に長時間のスパッタリングにより基板に堆積させた薄膜の膜厚を触針式段差計により測定することでスパッタリングレートを算出し、これをもとに放電時間を決定することで膜厚を制御している。

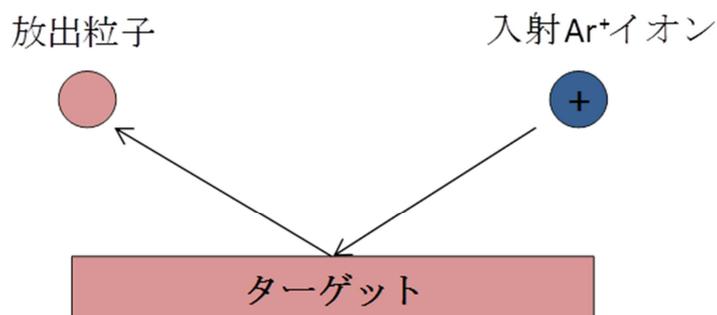


図 3-3-1 スパッタリングの原理

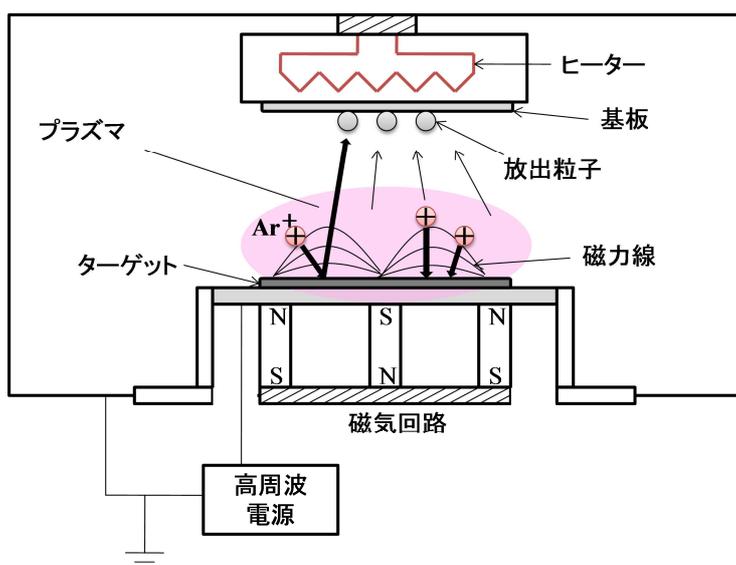


図 3-3-2 RF マグネトロンスパッタリング装置の概略図

3-3-2 真空蒸着法

原理

真空蒸着法とは薄膜形成法の一つで、金属等を加熱し気化または蒸発させることで基板表面に薄膜を形成するものである。スパッタリング法では基板に入射する粒子のエネルギーが大きいのにに対し、真空蒸着法では $0.1\sim 1\text{ eV}$ と非常に小さい。そのため、膜中への粒子打ち込みによる欠陥の生成が少なく、結晶性の良い薄膜の成膜が可能といった利点がある。真空蒸着法はその加熱法により、抵抗加熱法や電子ビーム加熱法、高周波加熱法などに分類されるが、本研究では比較的簡便な装置構成で薄膜を形成できる抵抗加熱法を用いた。抵抗加熱法はタングステン等の融点の高いフィラメントを通電し、その時発生するジュール熱により目的の材料を蒸発させ薄膜を形成する手法で、融点が概ね $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下の材料であればほぼ蒸着を行うことが可能である。

成膜方法

真空蒸着装置は ULVAC 製の EBH-6 を用いた。図 3-3-3 にその構成図を示す。加熱用のフィラメントにはタングステンを用いた。蒸着源を巻いたフィラメントおよび基板を導入後、チャンバー内を $1.0\times 10^{-4}\text{ Pa}$ 以下になるまで真空排気した。その後フィラメントに通電し蒸着を行った。蒸着中、基板上に堆積した膜厚は水晶発振式膜厚計を用いて測定し、蒸発源と基板の間に設置されたシャッターにより膜厚を制御した。

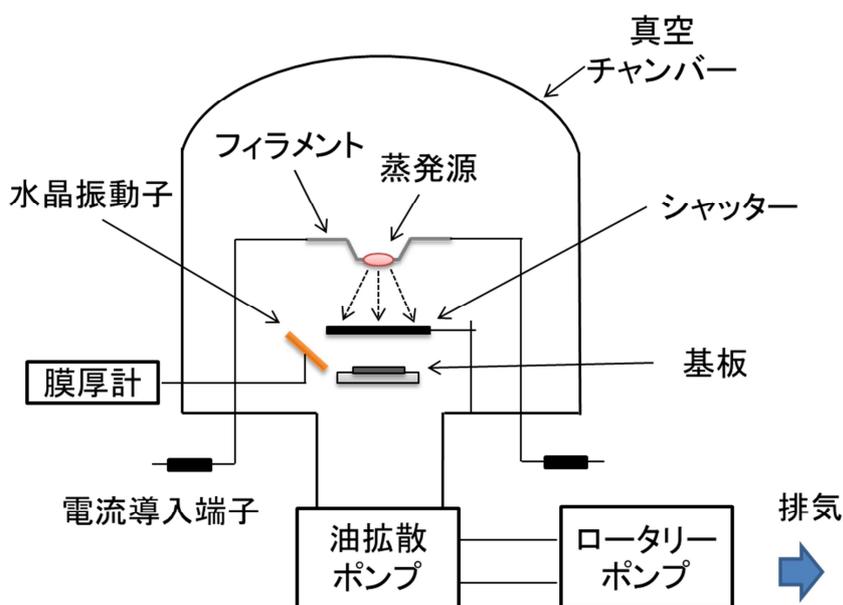


図 3-3-3 真空蒸着装置の構成図

3-4 MOCVD 法による CNT 成長

3-1 項で述べた MOCVD 装置を用い、CNT の成長を行った。このときのプロセスタイミングチャートの例を図 3-4 に示す。なお、成長条件の詳細は第 4 章で述べる。

CVD の手順は以下のとおりである。まずフェロセン 100 mg をリザーバー内に、基板をリアクタ内にそれぞれ導入する。その後残留ガスや不純物の影響を抑えるためにロータリーポンプを用いてリアクタおよびリザーバーを 2 Pa 程度まで真空排気し、図 3-1 の②の流路で Ar を大気圧まで導入する。この工程を 2 回繰り返した後管内を Ar 雰囲気置換し、Ar をリザーバー内に封入したまま、リボンヒーターにより所定の昇華温度 (120~150 °C) まで加熱する。この際、リザーバー内の飽和蒸気圧を一定に保つために 1.5 時間の待ち時間を要する。EXHAUST バルブを開いてリアクタ内でのガスの流れをフロー状態にし、①の流路で Ar を 120sccm 導入しながら、電気炉を用いてリアクタ内を升温する。リアクタ内が CVD 温度 (650~900 °C) まで達したら流路を②に切り替え、キャリアガスとして Ar を流量 60~240 sccm で流し、フェロセンを導入する。10 分間 CVD を行った後、再び流路を①に切り替え、フェロセンの導入を終了する。その後、Ar を流量 250 sccm で導入しながらリアクタ内を冷却し、リアクタ内の温度が 80 °C 以下になってから基板を取り出す。

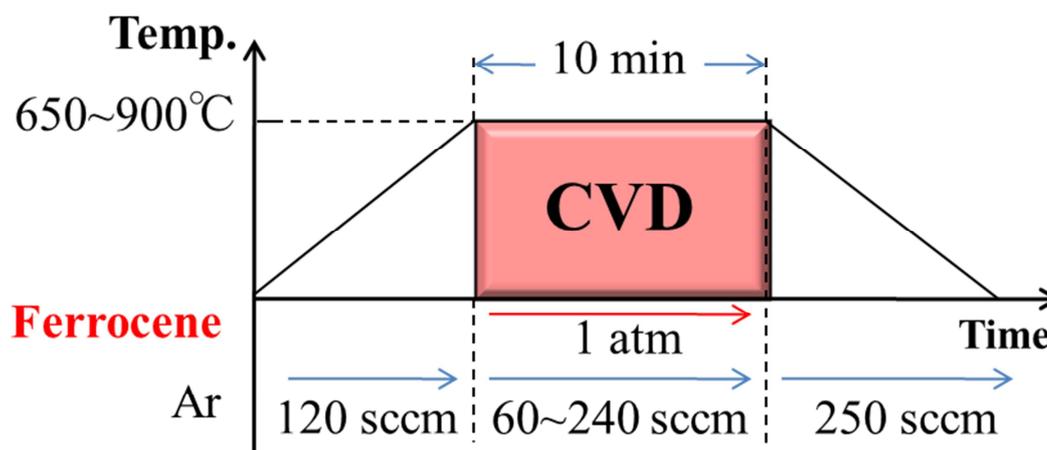


図 3-4 CVD 法による CNT 成長プロセスタイミングチャート

3-5 CNT の評価方法

MOCVD 法により成長させた CNT の成長形態および構造は、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) 観察により評価した。CNT 内包金属の結晶構造の解析には制限視野電子線回折 (Selected Area Electron Diffraction; SAED) 像の撮影が可能な TEM を用いた。生成した CNT の磁気特性の評価には振動試料型磁力計 (Vibrating Sample Magnetometer; VSM) を使用した。各装置の原理及び測定方法を以下に述べる。

3-5-1 走査型電子顕微鏡(SEM)による観察

原理

SEM は、試料に細い電子線 (電子プローブ) を照射したときに発生する二次電子や反射電子をそれぞれの検出器を用いて取り出し、ディスプレイ上に像を形成して、主として試料の表面形態を観察する装置である。同時に電子プローブの照射点から発生する特性 X 線を利用して、照射点近傍の元素分析を行うことも可能である。光学顕微鏡と比べて焦点深度が 100 倍程度深いため、凹凸の大きな試料の観察に適しており、立体的な像を得ることができる。また、像のコントラストの成因が比較的単純であり、観察像の解釈が容易である。TEM と異なり、試料が薄膜である必要がないため、バルクや繊維状など様々な形状の試料を観察することができる。

SEM 装置の概略図を図 3-5-1 に示す。電子銃から放出された電子ビームは、電子レンズによって集束され試料に照射される。この集束電子ビームを試料表面上で走査させ、発生した二次電子の放出量を走査位置と同期させて検出記録し、像を形成する。電子の加速電圧や試料の状態によって条件は変化するが、表面から 10 nm 程度まで電子が入射し、その際に試料表面から放出される二次電子を内部の検出器によって検出する。また、二次電子は試料表面 10 nm 以内の領域からも放出されるため、試料の表面だけでなく、表面近傍の内部情報も含んでいる。そのため加速電圧を高くしすぎると、内部情報が強く出すぎて、表面形状観察の像がぼやけてしまう場合がある。加速電圧を数 kV 以下にして観察を行うと微細構造がはっきりと観察でき、試料のチャージアップなども抑えることができるが、それと同時に分解能も低下するため、試料に応じて最適な加速電圧で観察することが必要である。

観察方法

SEMは日立製作所製のS-4000を使用した。観察時の加速電圧は25kVである。試料台には45°の角度を持つアルミ製の斜め試料台を用いた。試料台への固定は導電性樹脂ペースト(D-550 藤倉化成株式会社)を用いた。SEMによる観察は、基板表面に対し斜め45°上方からの俯瞰観察、真横方向からの断面観察を行った。

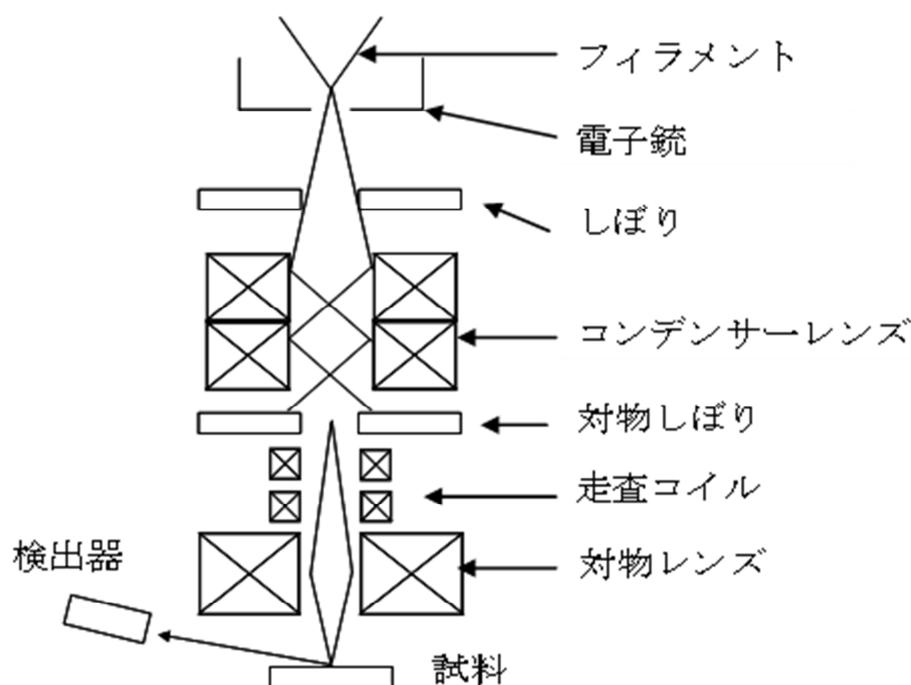


図 3-5-1 SEM 装置の構成

3-5-2 透過型電子顕微鏡(TEM)による観察

原理

透過型電子顕微鏡(TEM)の基本原理は光学顕微鏡と同じである。光学顕微鏡における「光」に代わり「電子」を、「光学レンズ」に代わり「磁場レンズ」を用いている。TEMの特徴は、薄膜試料に電子線を透過させ、その際に試料中で原子により散乱・回折された電子を透過電頭像として得ることにより、主に物質の内部構造を観察できることである。TEMの構成を図3-5-2に示す。電子銃で発生させた電子線は集束レンズと集束しぼりを通る。その後電子線が試料に当たり、対物しぼり、対物レンズ、中間レンズ、投影レンズを経て蛍光板に到達し、電子顕微鏡像が映し出される。蛍光板の下にはカメラ室があり、写真フィルムが置かれている。シャッターを兼ねた蛍光板を上げ、フィルムに直接電

子線を当てて投影する。また、対物しぼりを抜いて制限視野しぼりを使用することで、制限された領域から電子回折パターンを得ることができるため、結晶構造の解析を行う上で非常に有効である。

観察方法

本研究では、CNTの形状や直径などの構造の評価に加速電圧 80 kV の日本電子製 JEM-1011M を使用した。TEM は通常、像の撮影に感光性の写真フィルムを用いているのに対し、この装置では像の撮影にデジタルカメラを使用していることが特徴として挙げられる。TEM 観察用の試料は以下のような手順で作製した。

まず、CNT を成長させた基板をエタノールに浸し、数分間超音波分散を行い、CNT を Si 基板から剥離する。これにより CNT がエタノール中に分散され、エタノールは黒い懸濁液となる。また、超音波分散により CNT が Si 基板から剥離しない場合は基板表面をスパチュラーで擦って剥離させる。この液をスポイトで吸い上げ、ホットプレート上で加熱しながら、濾紙上にのせた電子顕微鏡用グリッド(マイクログリッド普及品 日新 EM 製)に適量滴下し、エタノールを完全に揮発させて観察用試料とした。

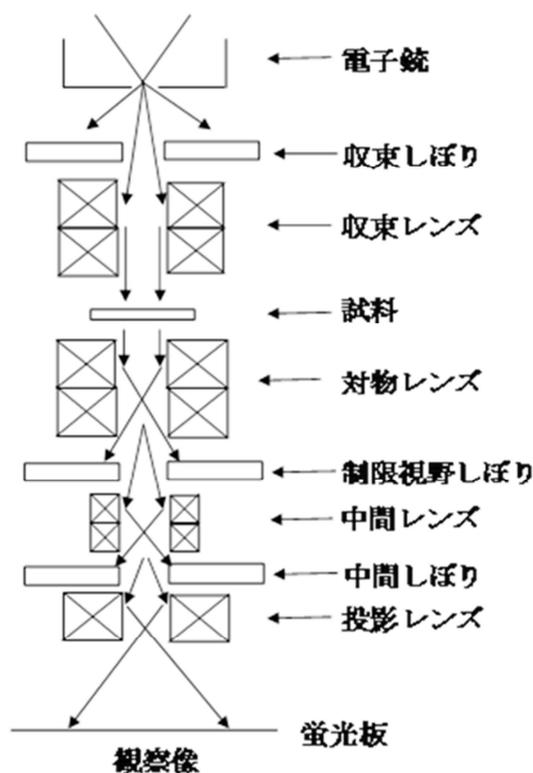


図 3-5-2 TEM 装置の概略図

3-5-3 制限視野電子線回折(SAED)による内包金属の構造解析

原理

一般に、結晶には原子配列に規則性があるため、結晶に入射した電子が特定の方向に進行する回折波が発生する。これは隣り合った格子面で散乱された電子波の光路差が波長の整数倍となるような方向に生じる。したがって、電子の波長を λ 、回折角を θ とすると、次のブラッグ反射の式と呼ばれる回折条件が成り立つ。

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3-1)$$

ここで n 、 d はそれぞれ正の整数、格子面間隔である。入射電子線がこの格子面でブラッグ反射される様子を図 3-5-3 に示す。試料を透過して入射電子線の方角に進む電子波を透過波、格子面で回折された電子波を回折波と呼ぶ。結晶から十分離れた位置では、異なった格子面の回折波が点状に映し出される。これが電子線回折像である。

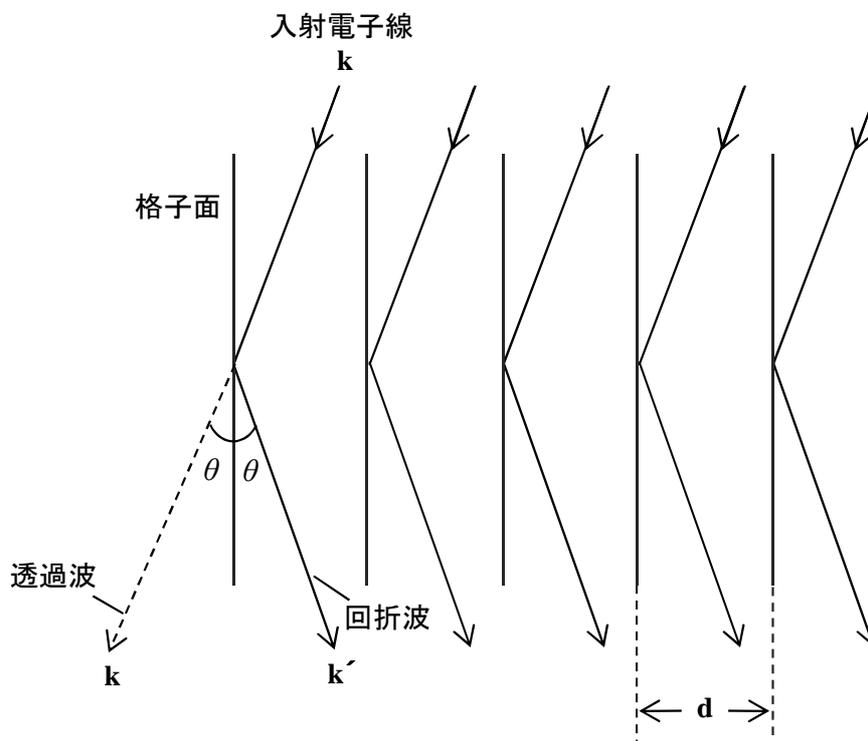


図 3-5-3 ブラッグの反射の原理

以下に回折像による構造の特定の手順を示す[37]。

(1) カメラ定数($L \cdot \lambda$)の測定

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

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

という関係が成り立つ。この $L \cdot \lambda$ は試料の物理的性質には関係の無い装置定数で、カメラ定数と呼ばれる。この値とフィルム上で測定した R を用いることで d を求めることができる。従って、面間隔の分かっている標準試料 (Au, Al など) を用いてカメラ定数を求めておけば、透過波点からある回折波点までの距離 R を測ることで、未知の試料についてその回折波の面間隔の値を計算できる。本研究では Au 薄膜を標準試料として用い、カメラ定数を算出した。本研究で使用した Au 薄膜からの回折像を図 3-5-4 に、面間隔と面指数の対応表を表 3-5 に示す。Au 薄膜は多結晶であり、様々な方位からの回折スポットが重なり合い、リング状になって現れる (デバイリング)。得られたリングは一番内側からそれぞれ (111) 面, (200) 面, (220) 面に起因する回折波となっている。本研究では測定誤差を減らすため 3 本のリングからカメラ定数の平均値を算出し、その値を用いた。なお、面間隔に対する指数付けには JCPDS カードを用いた。

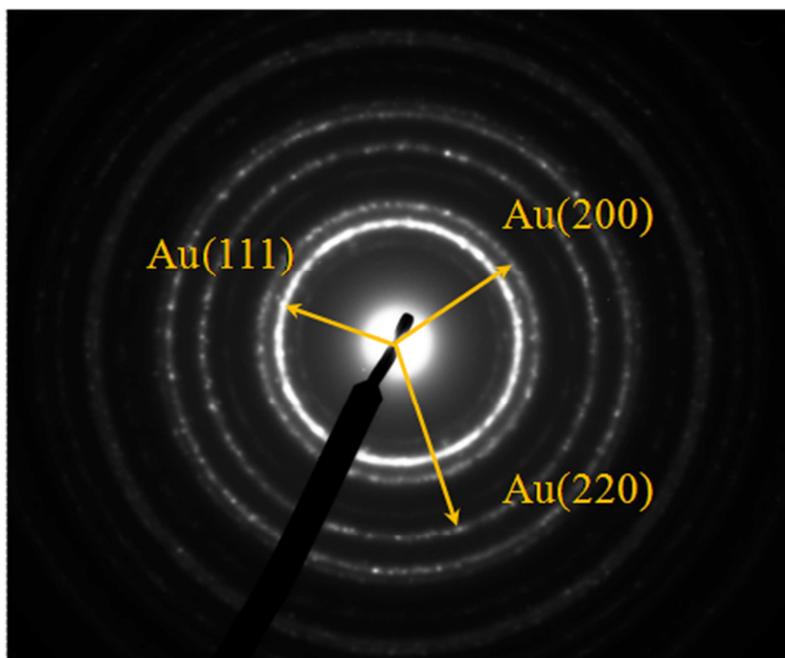


図 3-5-4 Au 多結晶試料から得られた SAED 像

表 3-5 Au 薄膜の面指数と面間隔

試料名	結晶構造	格子定数[Å]	面指数(hkl)	面間隔[Å]
Au	fcc	a = 4.0486	(111)	2.355
			(200)	2.039
			(220)	1.442

(2) 面間隔とスポット間角度の測定

カメラ定数を求めたら、次に実際に試料から得られた回折像から R を測定する。図 3-5-5 に単結晶試料から得られる回折像の模式図を示す。得られた回折像の中から、図のように原点を含み平行四辺形の描けるスポット(O, A, B, C)を選択し、 $\overline{OA} = R_A$, $\overline{OB} = R_B$, $\overline{OC} = R_C$, φ_1 , φ_2 を測定する。ここで測定した各 R の値と先に求めたカメラ定数を式(3-2)に代入することで各面間隔が求まる。

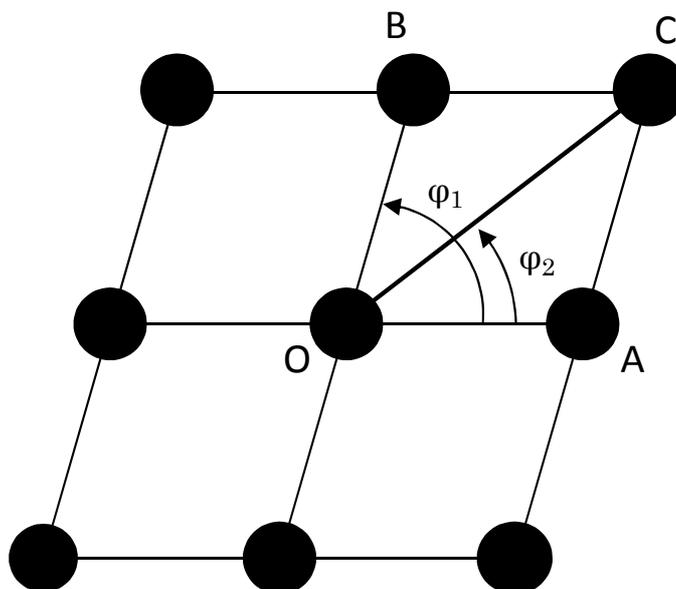


図 3-5-5 単結晶からの回折像の模式図

(3) 指数の選択

フィルムの伸縮，読み取り誤差等を考慮し，±5%の誤差を含めて d の範囲を求め。次にこれらの逆格子ベクトルが

$$\vec{OC} = \vec{OA} + \vec{OB} \quad (3-3)$$

すなわち，

$$[h_3k_3l_3] = [h_1k_1l_1] + [h_2k_2l_2] \quad (3-3')$$

を満足するように指数付けを行う。この際，

(i). bcc 構造でかつ $h + k + l$ が奇数の場合

(ii). fcc 構造でかつ hkl が偶奇混合の場合

には，スポットが現れないという消滅則を考慮する必要がある。

(4) 指数の確認

A, B, C の指数が決まったら，2面のなす角 φ_1 と φ_2 を計算し，実測値と一致するかどうかをチェックする。面間隔 d_1 ($h_1k_1l_1$) の面と面間隔 d_2 ($h_2k_2l_2$) の面との間の角 φ は以下の計算から求まる。ここでは代表例として，立方晶，六方晶，斜方晶の式をそれぞれ示す。

$$\text{立方晶：} \quad \cos\varphi = \frac{h_1h_2 + k_1k_2 + l_1l_2}{\sqrt{(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)}} \quad (3-4)$$

$$\text{六方晶：} \quad \cos\varphi = \frac{h_1h_2 + k_1k_2 + \frac{1}{2}(h_1k_2 + h_2k_1) + \frac{3a^2}{4c^2}l_1l_2}{\sqrt{\left(h_1^2 + k_1^2 + h_1k_1 + \frac{3a^2}{4c^2}l_1^2\right)\left(h_2^2 + k_2^2 + h_2k_2 + \frac{3a^2}{4c^2}l_2^2\right)}} \quad (3-5)$$

$$\text{斜方晶：} \quad \cos\varphi = \frac{\frac{h_1h_2}{a^2} + \frac{k_1k_2}{b^2} + \frac{l_1l_2}{c^2}}{\sqrt{\left(\frac{h_1^2}{a^2} + \frac{k_1^2}{b^2} + \frac{l_1^2}{c^2}\right)\left(\frac{h_2^2}{a^2} + \frac{k_2^2}{b^2} + \frac{l_2^2}{c^2}\right)}} \quad (3-6)$$

ここで， a , b , c はそれぞれ格子定数であり，結晶の単位格子を形作る辺の長さである。もし計算結果が実測値と異なった場合は面間隔の等しい等価な指数に置き換えて再び計算を行う。

(5) 入射方位[UVW]の計算

入射方位は全ての晶系に対して、次式により求めることが出来る。

$$\begin{aligned}U &= k_1l_2 - k_2l_1 \\V &= l_1h_2 - l_2h_1 \\W &= h_1k_2 - h_2k_1\end{aligned}\tag{3-7}$$

以上が指数付けの一連の流れである。本研究では予め予想される物質の JCPDS カードを用意し、最適であると考えられる面指数を選択、内包金属の構造を決定した。

3-5-4 振動試料型磁力計(VSM)による磁気特性の測定

原理

VSM は電磁石による磁場中で試料を振動させ、試料からの磁束の振動を検出するという簡単な原理を用いている。VSM は 10^{-5} emu 程度のノイズレベルで $10^{-3} \sim 10^2$ emu/フルスケールの測定範囲で使用できるため、磁化の大小にかかわらず広範囲にわたって測定ができる。また磁場がゼロでも磁化測定が可能であるため残留磁化の測定ができ、また測定時間が短いという特長がある。

VSM の装置構成図を図 3-5-6 に示す。測定方法は以下のとおりである。まず試料棒に試料を取り付け、モータの回転運動を用いて振動と振幅が一定な単振動を発生させる。この振幅は制御部により検出され、加振機の電力増幅部に負帰還することにより 0.1~0.2 mm 程度の振動と 80 Hz 程度の低周波に制御される。次に電磁石により交流磁界を発生させると、試料が磁化し、磁束が時間的に変化する。その際生じた交流誘導起電力を同期検波回路に入力し、加振周波数と同じ周波数成分を持つ信号のみを検出し、磁気モーメントに比例する直流電流として検出する。

測定方法

本研究では磁気特性の測定に VSM(東英工業(株) VSM-5 型)を使用した。CNT を成長させた基板を 5 mm×5 mm に切断し、両面テープで試料棒に固定した。最大印加磁場は 10 kOe とし、面直方向および面内方向について磁気特性の測定を行った。また測定は室温において行った。なお、面直方向および面内方向の定義は図 3-5-7 に示すとおりである。

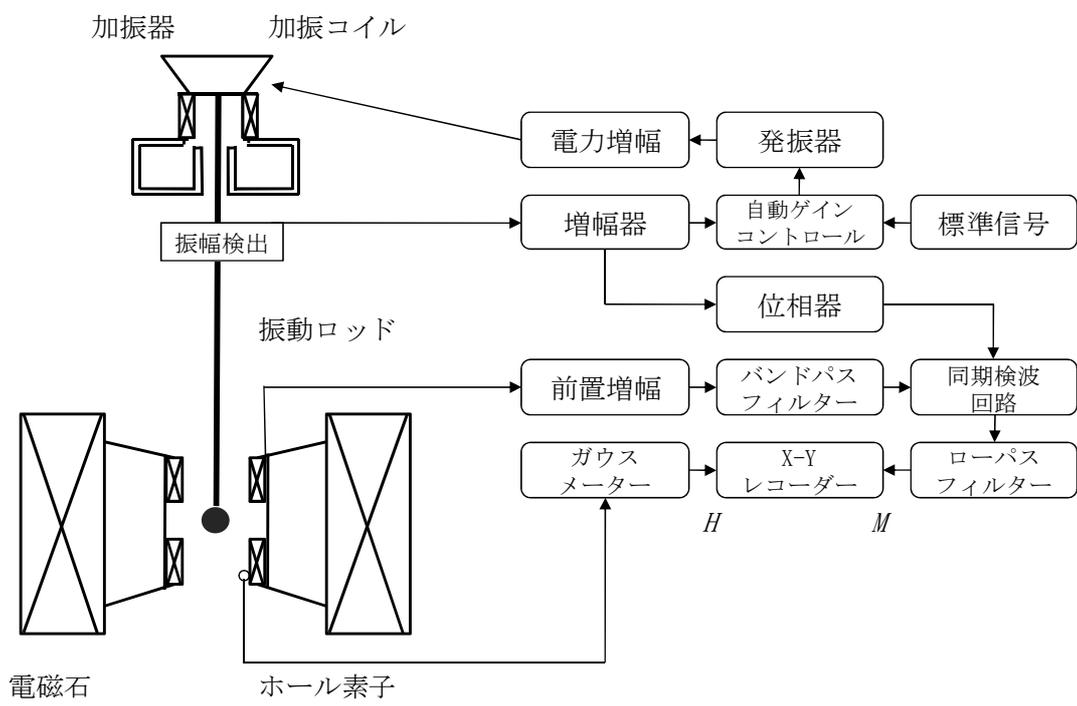


図 3-5-6 VSM の構成図

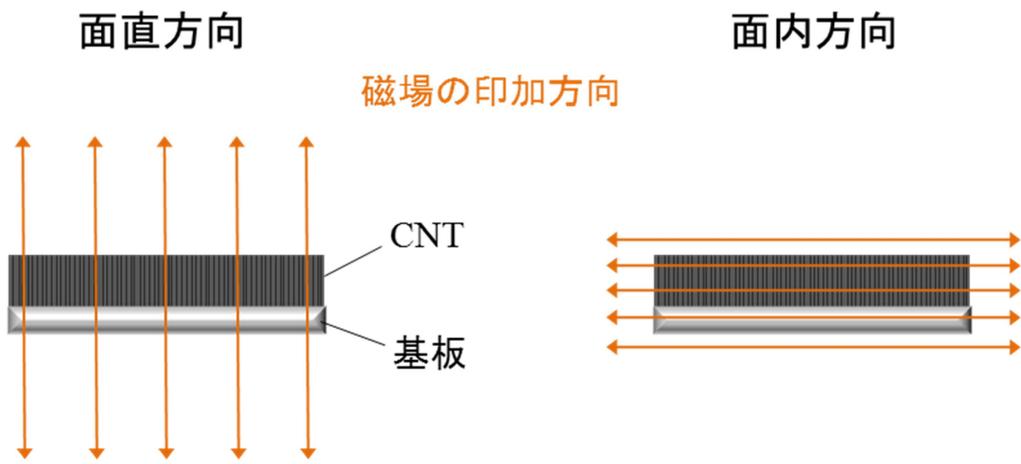


図 3-5-7 基板に対する磁場の印加方向

第4章 鉄内包 CNT の成長特性

MOCVD 法によって鉄内包 CNT を生成するにあたり、まずは CNT の成長に適した条件を明らかにする必要がある。過去に本研究室の松井が、触媒金属薄膜に Fe 2.0 nm を用い、CVD 条件を CVD 温度 785 °C、フェロセン昇華温度 150 °C、Ar 流量 120 sccm、成長時間 10 min とすることで鉄内包 CNT の成長がみられたと報告している[38]。本研究ではこれを基本条件としているため、各項において特に指定しない限りパラメータとして変化させる条件以外は表 4-1 に示す基本条件で実験を行う。

表 4-1 本研究における CVD 基本条件

触媒金属 (膜厚)	CVD 温度	フェロセン昇華温度	Ar 流量	成長時間
Fe(2.0 nm)	785 °C	150 °C	120 sccm	10 min

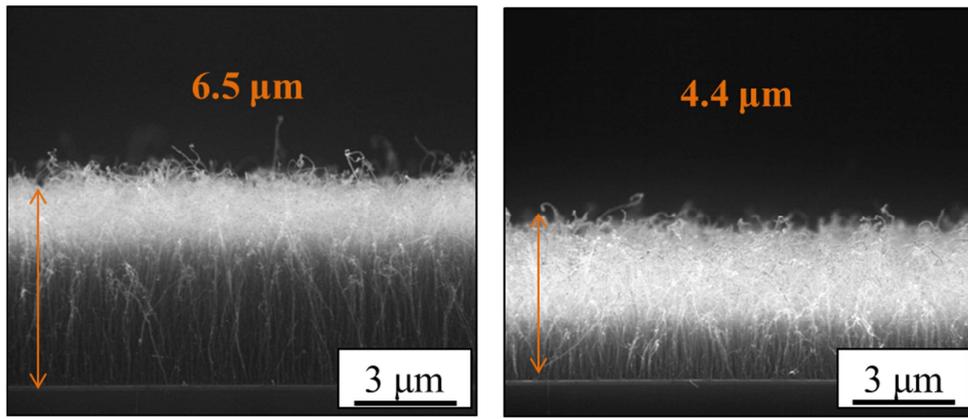
4-1 Fe 触媒層による影響

鉄内包 CNT の生成において、Fe 触媒層の状態は CNT 成長に影響を与える最も重要なパラメータの一つである。中でも触媒成膜法による影響、触媒酸化処理による影響、触媒膜厚による影響について調べた。

4-1-1 触媒成膜法による影響

本項ではスパッタリング法もしくは真空蒸着法を用いて Fe 触媒層を成膜した。成膜の際に基板に入射する粒子のエネルギーを見ると、真空蒸着法の場合は 0.1 eV 程度であるのに対し、スパッタリング法の場合は数十 eV であるため、基板への付着力も大きくなる。このように成膜法によって、形成される触媒薄膜の膜質が異なるため、このような違いが CNT 成長に影響を与える可能性が考えられる。

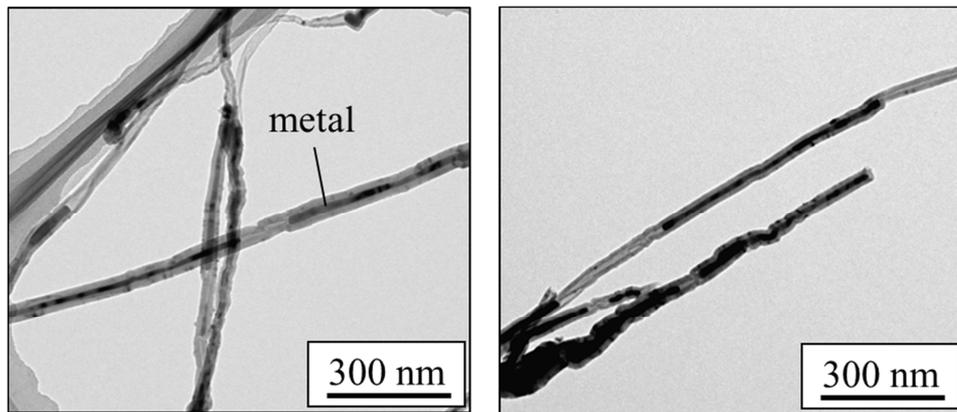
図 4-1-1 および図 4-1-2 に Fe 触媒の成膜法を変えて生成した CNT の SEM 像および TEM 像を示す。



(a) スパッタリング法

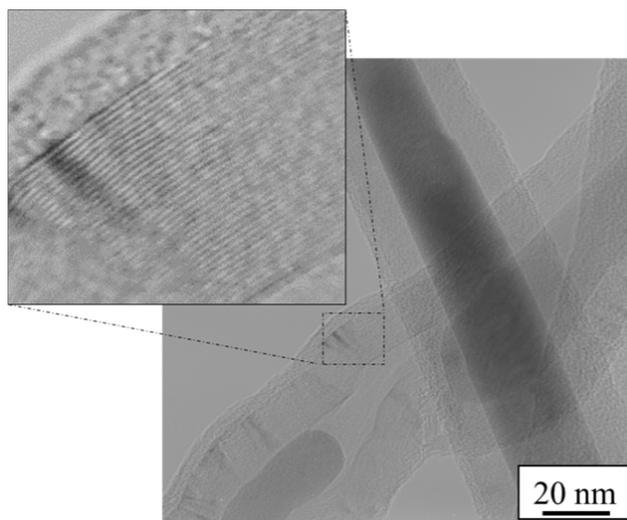
(b) 真空蒸着法

図 4-1-1 Fe 触媒の成膜法を変えて生成した CNT の SEM 像



(a) スパッタリング法

(b) 真空蒸着法



(c) 高倍図

図 4-1-2 Fe 触媒の成膜法を変えて生成した CNT の TEM 像

図 4-1-1 および図 4-1-2 より、どちらの条件についても基板に対して垂直に配向し、内部に金属を内包した CNT の成長が確認された。また図 4-1-2(c)からはグラファイト層の存在が確認され、これよりこの CNT は多層 CNT であることが確認された。次に各条件について、CNT 膜厚 (SEM 像において基板表面から CNT 先端までの厚さ) をまとめたグラフを図 4-1-3 に示す。図 4-1-3 において、プロットはそれぞれの条件での平均値、エラーバーはその値のばらつきを表している。これよりスパッタリング法を用いた場合は CNT 膜厚の平均値が $6.3 \mu\text{m}$ であるのに対し、真空蒸着法を用いた場合では $3.8 \mu\text{m}$ となっており、Fe 触媒成膜法によって違いが見られた。

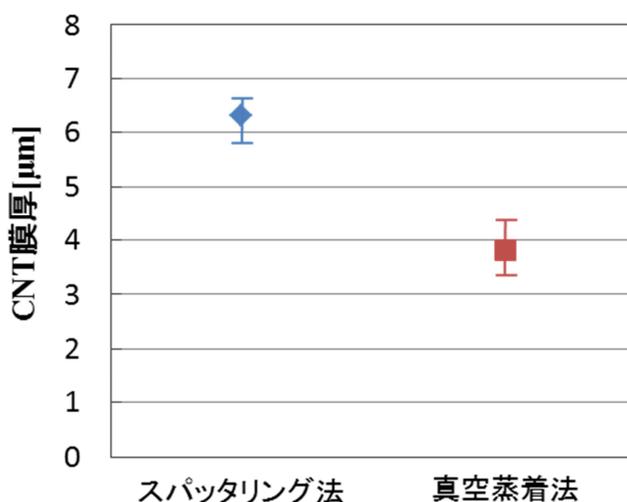


図 4-1-3 Fe 触媒成膜法による CNT 膜厚の変化

次に、TEM 像より求めた CNT の直径分布および CNT 長さ方向に対する内包金属の充填率、内包金属のアスペクト比のグラフを図 4-1-4 に示す。これより、CNT 外径及び内径は、スパッタリング法を用いた場合ではそれぞれ 30.6 nm と 10.8 nm であったのに対し、真空蒸着法を用いた場合ではそれぞれ 34.1 nm と 12.2 nm となっており、真空蒸着法を用いた場合の方が若干大きくなるという結果となった。しかし、金属充填率はそれぞれ 57.3% 、 55.1% となっており、また内包金属アスペクト比についてもそれぞれ 25.8 と 26.7 と両者に大きな違いは見られなかった。

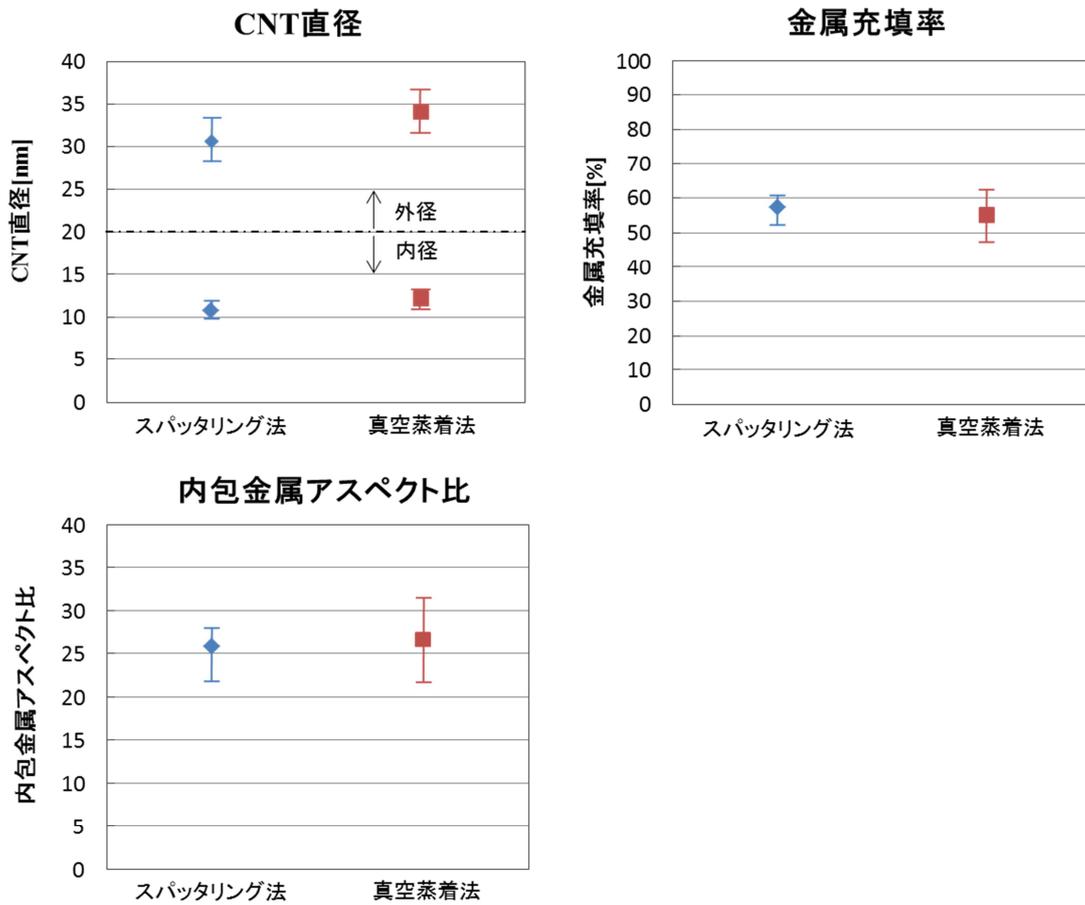


図 4-1-4 Fe 触媒成膜法を変えたときの CNT 形状比較

次に CNT 内包物の結晶構造を知るために SAED による観察を行った。まずは広い範囲での分析を行うために、CNT 集合体から得られたリング状回折パターンの評価を行った。図 4-1-5 に CNT 集合体の代表的な TEM 像を、図 4-1-6 にそれより得られたリング状回折パターンを示す。また、各面指数に対する面間隔の値を表 4-1-1 に示す。

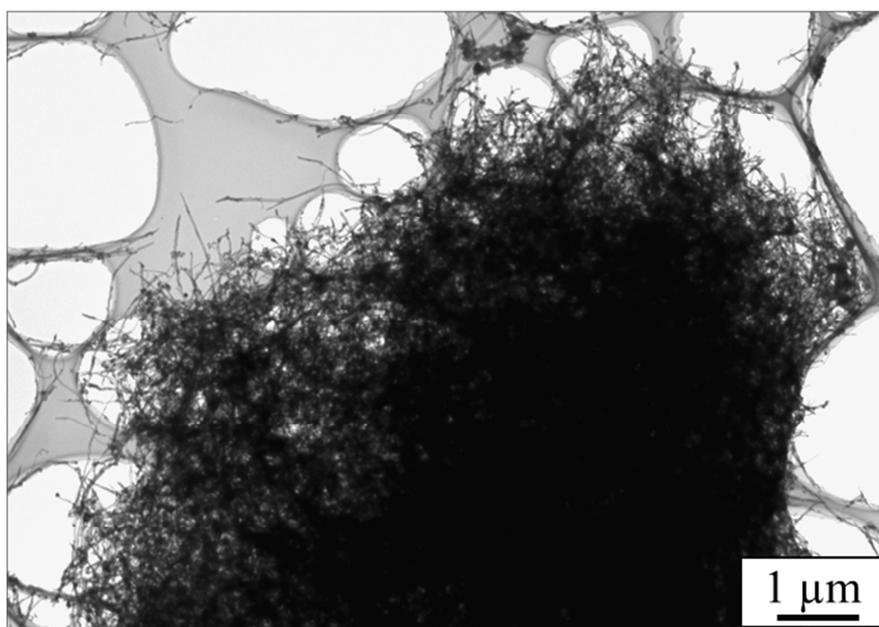


図 4-1-5 CNT 集合体の TEM 像

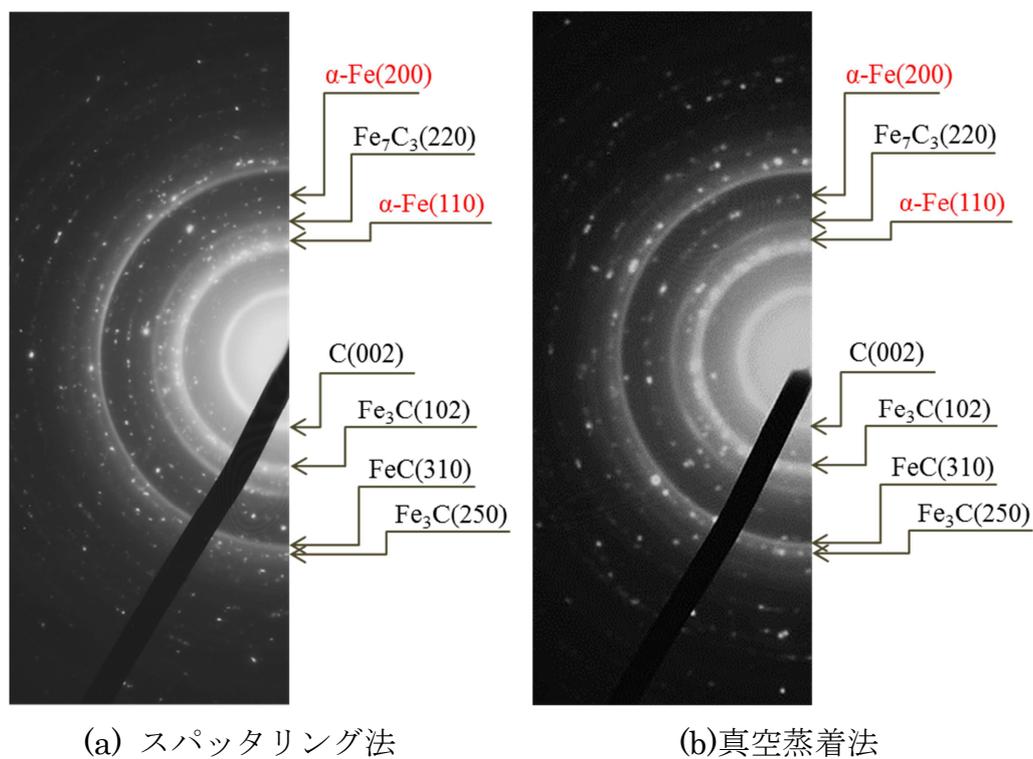


図 4-1-6 CNT 集合体から得られたリング状回折パターン

4-1-1 各面指数に対する面間隔の値

指数(hkl)	面間隔[Å]
C(002)	3.348
Fe ₃ C(102)	2.068
α-Fe(110)	2.027
Fe ₇ C ₃ (220)	1.720
α-Fe(200)	1.433
FeC(310)	1.240
Fe ₃ C(250)	1.192

この SAED 像を解析した結果、α-Fe やその他にも Fe₃C (セメンタイト), FeC といった炭化物に起因する回折が見られた。Fe は容易に炭化物を形成するため、内包される過程で Fe が C を取り込むことで炭化物が形成されたものと考えられる。図 4-1-6 の 2 つの回折パターンを比較すると、どちらの条件についても同様の回折パターンが観察された。しかし、α-Fe(200)に起因するとみられる回折パターンに着目すると、真空蒸着法を用いた場合の方がピーク強度が強くなっていることがわかる。このことから Fe 触媒成膜法によって CNT 内に内包される α-Fe の割合が変化する可能性が考えられる。そこで次に、CNT 集合体ではなく 1 本の CNT について SAED 像撮影し、詳細に評価を行った。図 4-1-7 に無作為に選択した 1 本の CNT から得られた代表的な SAED 像を示す。また SAED 像から見積もった面指数および面間隔を表 4-1-2 に示す。

表 4-1-2 SAED 像から見積もられた面指数および面間隔

	(hkl)	面間隔[Å]	JCPDS 値[Å]	面間角度[°]	計算値[°]	入射方位
(a)	A(110)	2.030	2.027	∠AB = 90	∠AB = 90.0	(1-10)
	B(002)	1.411	1.433	∠AC = 55	∠AC = 54.7	
	C(112)	1.163	1.170			
(b)	A(201)	2.161	2.217	∠AB = 40.5	∠AB = 39.9	(13-2)
	B(112)	1.896	1.977	∠AC = 21.5	∠AC = 21.2	
	C(313)	1.068	1.112			

図 4-1-7 よりどちらの SAED 像もスポット状の回折像となっており、これは内包されている金属が単結晶構造であることを示している。それぞれの SAED 像を解析したところ、(a)の SAED 像からは α -Fe の(110), (002), (112)面に対応する回折パターンが見られ、これにより内包金属は α -Fe であることがわかった。また(b)の SAED 像からは、セメンタイトの(201), (112), (313)面に対応する回折パターンが見られ、これにより内包金属はセメンタイトであることがわかった。同様にして、スパッタリング法を用いた場合と真空蒸着法を用いた場合の両方について複数の CNT の解析を行った。その結果を表 4-1-3 に示す。これより、観察数に対する α -Fe の割合はスパッタリング法の場合 58 %であったのに対し、真空蒸着法の場合は 71 %となっており、真空蒸着法を用いた場合の方が α -Fe が内包される割合が若干高くなる結果となった。

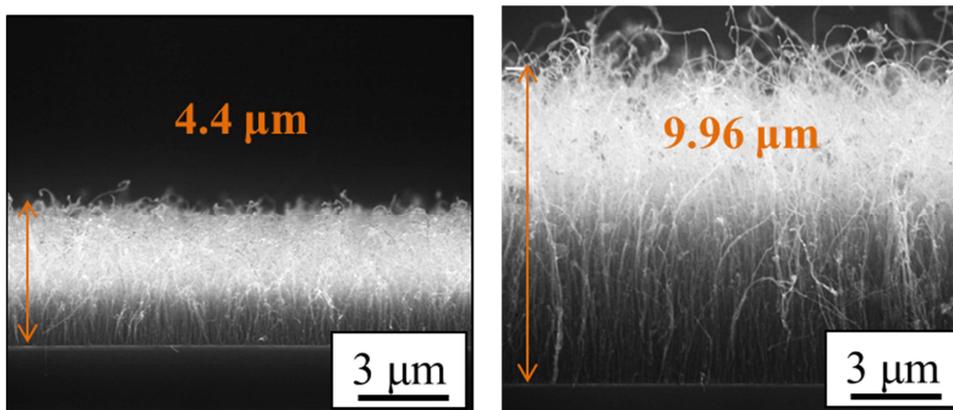
表 4-1-3 Fe 触媒成膜法を変えたときの CNT 内包物解析結果比較

Fe 触媒成膜法	観察数	α -Fe	Fe 炭化物
スパッタリング	17	10	7
真空蒸着	14	10	4

4-1-2 触媒酸化処理による影響

ここでは Fe 触媒層に酸化処理を施したときに CNT 成長に与える影響を調べた。酸化処理は Fe 触媒層を成膜後、大気中において 400°C, 1 h の条件で行った。また、本項以降の実験については真空蒸着法によって Fe 触媒層を成膜した基板を用いた。

図 4-1-8 に触媒酸化をしていない場合とした場合それぞれについて得られた CNT の SEM 像を、また図 4-1-9 に CNT 膜厚の値をまとめたグラフを示す。図 4-1-8 の SEM 像より基板に対して垂直に配向した CNT の成長が確認された。また、図 4-1-9 より触媒酸化をすることで CNT 膜厚が約 2~3 倍に増加しており、Fe 触媒に酸化処理を施すことで CNT 成長量が増加する結果が得られた。また、TEM 観察を行った結果、どちらの条件についても CNT 内への金属の内包が確認された。



(a) 触媒酸化なし (b) 触媒酸化あり

図 4-1-8 生成した CNT の SEM 像

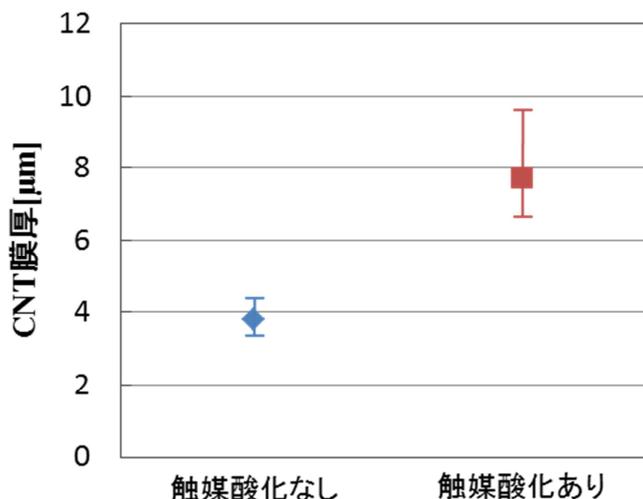


図 4-1-9 Fe 触媒酸化処理の有無による CNT 膜厚の変化

以上のような結果が得られた原因としては、Fe 触媒に酸化処理を施すことで Fe の酸化状態が変化したことが考えられる。Fe は大気中で容易に酸化し、自然酸化膜 (FeO) を形成するが、酸化処理を施すことでその酸化状態が Fe₂O₃ に変化することが報告されている [39]。CNT の成長過程において Fe 触媒の還元は重要な役割を担っているが、Fe₂O₃ は FeO より還元されやすいという性質を持っている。図 4-1-10 の CNT 成長モデルに示すように、酸化処理をしない場合は Fe 触媒層の表面が FeO で覆われており、それが還元反応を妨げていると考えられる。それに対し、酸化処理をした場合は Fe 触媒層の酸化状態が Fe₂O₃ に変化するため、還元反応が促進される。その結果触媒活性が高まり、CNT 成長速度が大きくなったと考えられる。

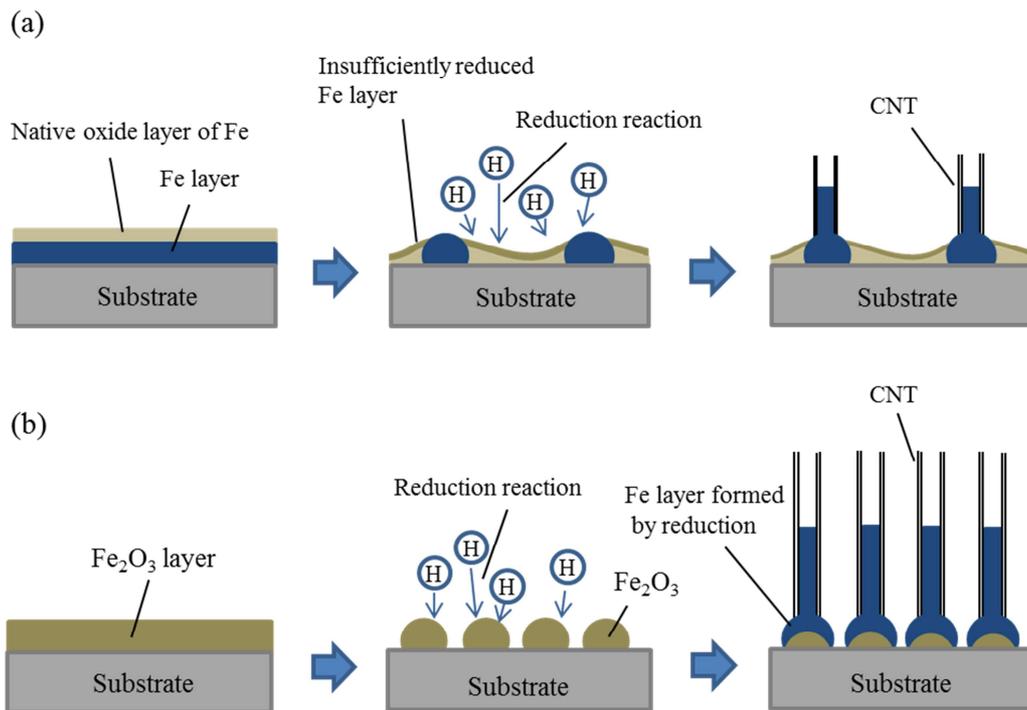


図 4-1-10 CNT 成長における Fe 触媒酸化の影響
(a) 触媒酸化なし, (b) 触媒酸化あり

次に TEM 像より求めた CNT 形状比較のグラフを図 4-1-11 に示す。これより、Fe 触媒酸化処理をしていない場合とした場合について、それぞれ CNT 外径は 34.1 nm と 35.3 nm, CNT 内径は 12.2 nm と 11.9 nm, また金属充填率は 55.1 % と 56.1 % となっており、違いはほとんど見られなかった。また内包金属アスペクト比についても同様に違いは見られず、どちらの条件についても 20 以上の高アスペクト比を有するナノワイヤの内包が確認された。

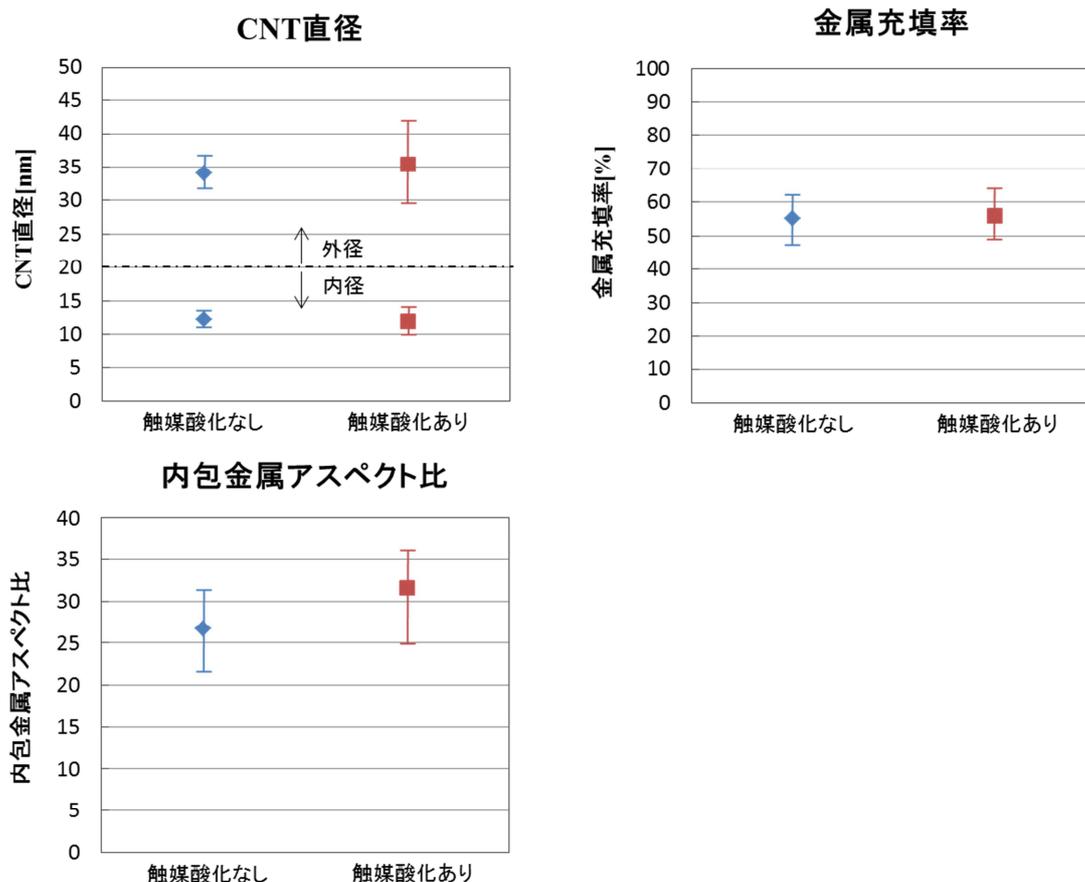


図 4-1-11 Fe 触媒酸化処理の有無による CNT 形状比較

次に CNT 内包物の結晶構造を知るために SAED 像による評価を行った。4-1-1 項と同様に無作為に選択した 1 本の CNT から得られた SAED 像の解析を行った結果を表 4-1-4 に示す。これより、触媒酸化なしの条件については観察した CNT のうち 71 % の CNT に α -Fe が内包されていたのに対し、触媒酸化ありの条件では 50 % と低くなっており、Fe 炭化物が内包される割合が高くなっていることが確認された。これは、前述したように Fe 触媒に酸化処理を施すことで触媒活性が高まると考えられるが、触媒活性が高まった結果、Fe が炭素を取り込みやすくなったため CNT 内に Fe 炭化物が多く内包される結果となったと考えられる。

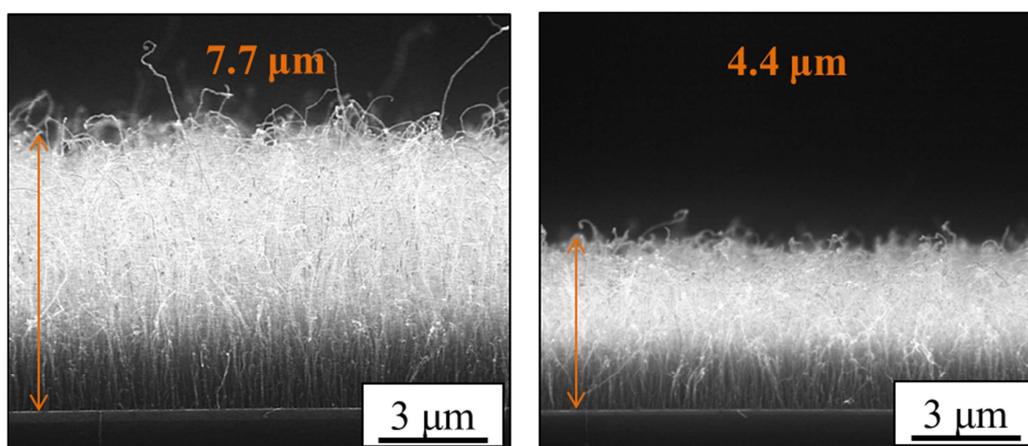
表 4-1-4 Fe 触媒酸化処理の有無による内包物解析結果比較

	観察数	α -Fe	Fe 炭化物
触媒酸化なし	14	10	4
触媒酸化あり	6	3	3

4-1-3 触媒膜厚による影響

ここでは Fe 触媒層の膜厚が CNT 成長に与える影響について調べた。真空蒸着法により Fe 触媒層 1.0 nm と 2.0 nm を成膜した基板を用いて鉄内包 CNT を生成し、その成長形態の評価を行った。

図 4-1-12 に Fe 触媒膜厚を変えて生成した CNT の SEM 像を、図 4-1-13 に各条件における CNT 膜厚の値をまとめたグラフを示す。これより、どちらの条件についても基板に対し垂直に配向した CNT の成長が確認され、また Fe 触媒膜厚が少ない条件で CNT 膜厚が増加する結果が得られた。



(a) Fe(1.0 nm)

(b) Fe(2.0 nm)

図 4-1-12 Fe 触媒膜厚を変えて生成した CNT の SEM 像

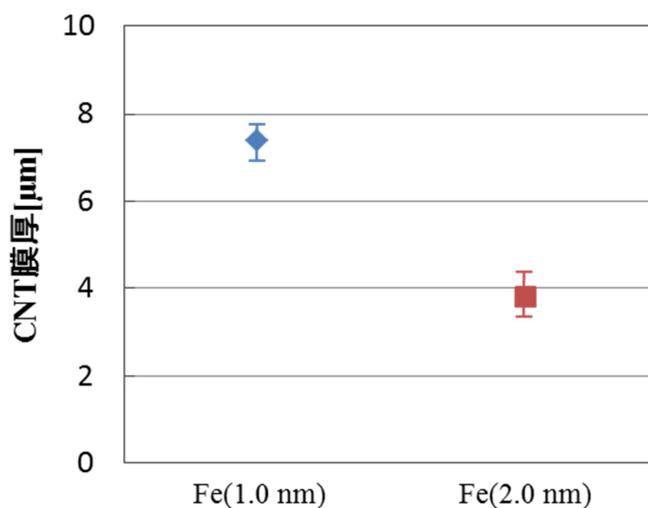


図 4-1-13 Fe 触媒膜厚を変えたときの CNT 膜厚の変化

次に TEM 観察を行った結果、どちらの条件についても CNT 内への金属の内包が確認された。図 4-1-14 に TEM 像より求めた CNT 形状比較のグラフを示す。

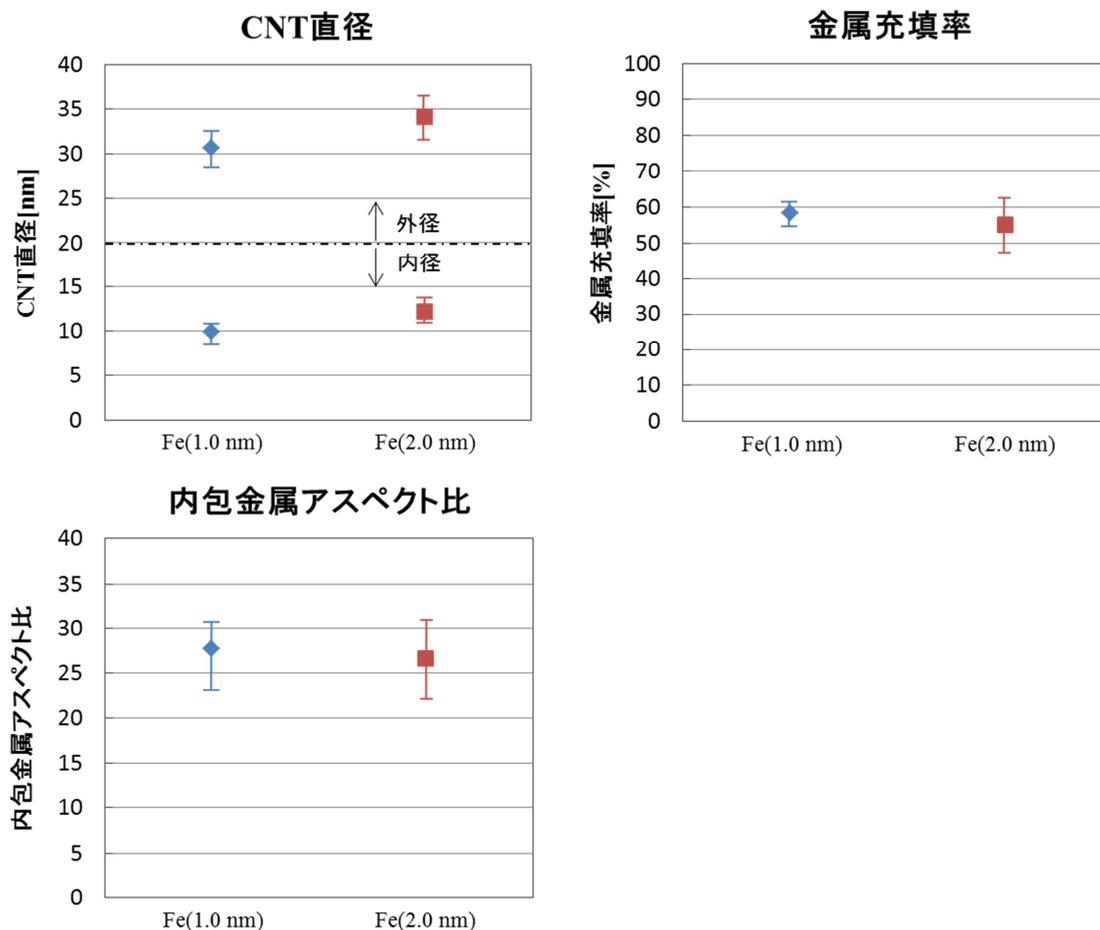


図 4-1-14 Fe 触媒膜厚を変えたときの CNT 形状比較

図 4-1-14 より、CNT 外径および内径は Fe(1.0 nm)の条件でそれぞれ 30.6 nm と 9.9 nm、Fe(2.0 nm)の条件ではそれぞれ 34.1 nm と 12.2 nm となっており、Fe(1.0 nm)の条件の方が CNT 外径、内径ともに小さくなる結果となった。また、金属充填率についてはそれぞれ 58.3%と 55.1%、内包金属アスペクト比はそれぞれ 27.7と 26.7となっており、Fe 触媒膜厚の違いによる変化は見られなかった。

以上のように Fe 触媒膜厚を減らすことで CNT 直径が減少し、CNT 膜厚の増加することが確認された。これは、Fe 触媒膜厚が減少したことで Fe が微粒子化する際に凝集しやすくなり、微粒子のサイズが小さくなったことが原因であると考えられる。また、微粒子のサイズが小さくなり表面積が大きくなったことで還元作用の促進、触媒活性の増加が起これり CNT 成長量の増加が見られたと考えられる。

4-2 CVD 温度依存性

CVD法を用いたCNTの生成においてCVD温度は非常に重要なパラメータとなる。ここではCVD温度を650~900℃に変化させてCVDを行い、CNT成長に与える影響について調べた。フェロセンは500℃以上で鉄および炭素の微粒子、その他の炭化水素に分解する[13]ことが報告されていることから、本研究においてCVD中はリアクタ内でフェロセンの熱分解が起こると考えられる。

図4-2-1にCVD温度を変えて生成したCNTのSEM像を、図4-2-2にその時のCNT膜厚をまとめたグラフを示す。これより、CVD温度によってCNT膜厚およびCNTの垂直配向性が変化しており、CVD温度の高い条件ではCNT膜厚、垂直配向性ともに低いことがわかる。CVD温度900℃の条件ではCNTの成長は見られなかった。また、CVD温度650℃の条件ではCNT膜厚が増加しているものの、アモルファスカーボンと考えられる生成物が多く見られた。これは650℃ではフェロセンが完全に熱分解されなかったことによると考えられる。

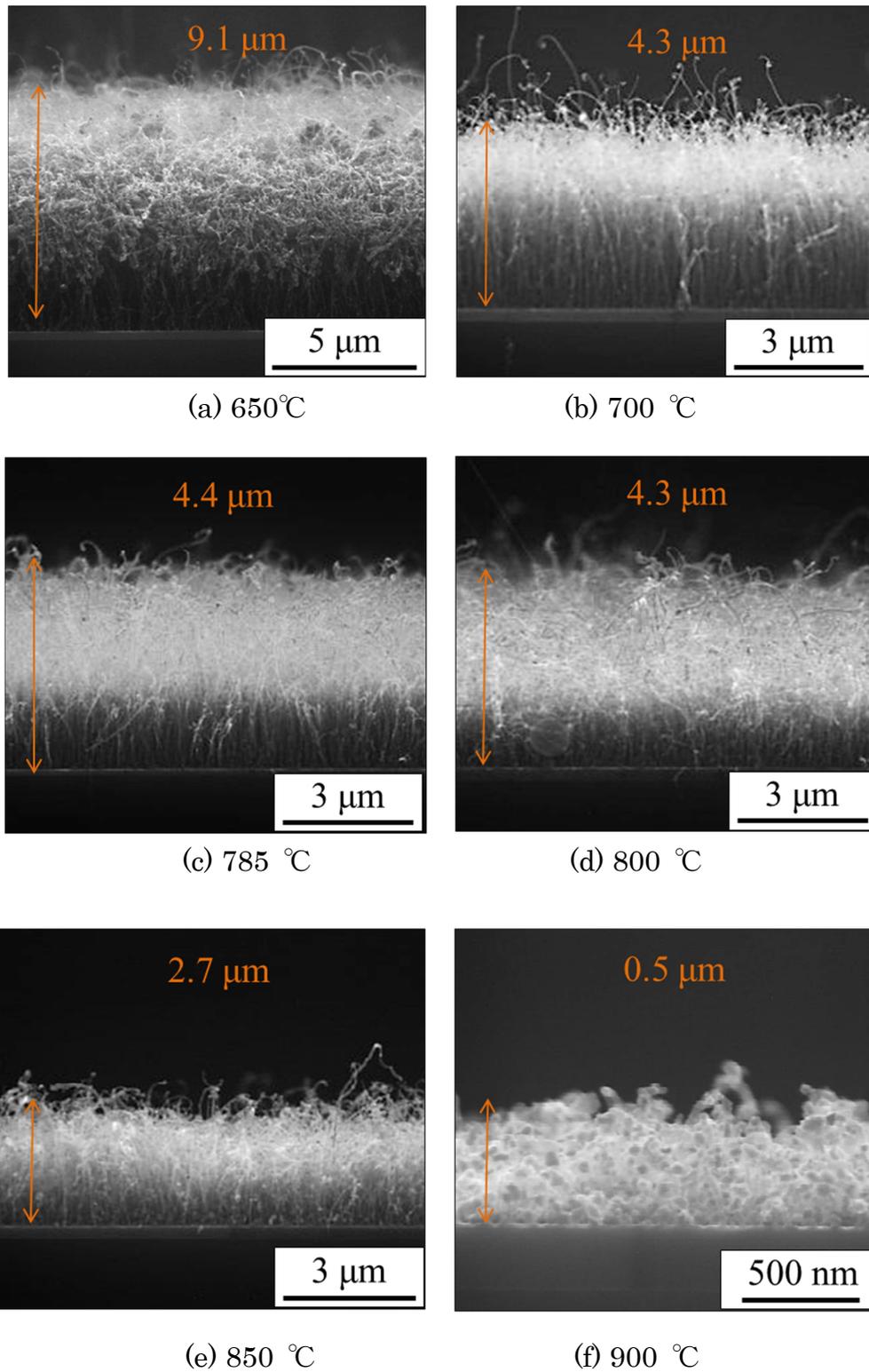


図 4-2-1 CVD 温度を変えて生成した CNT の SEM 像

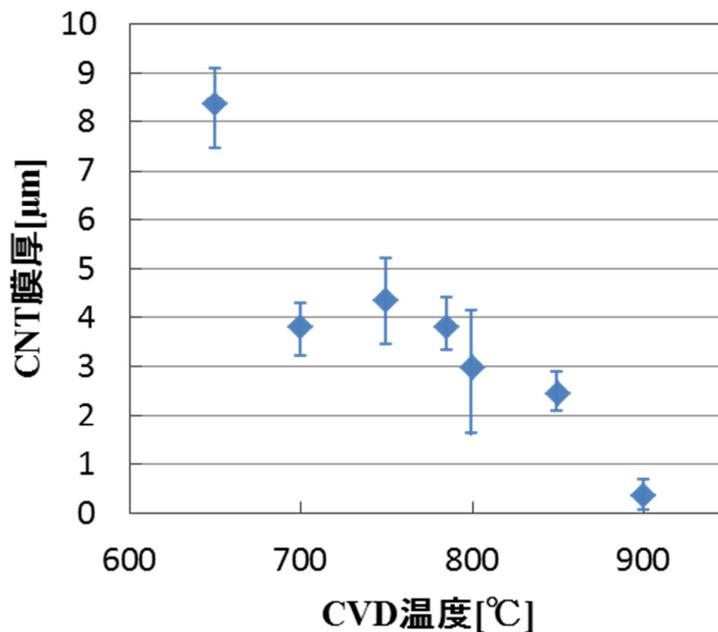
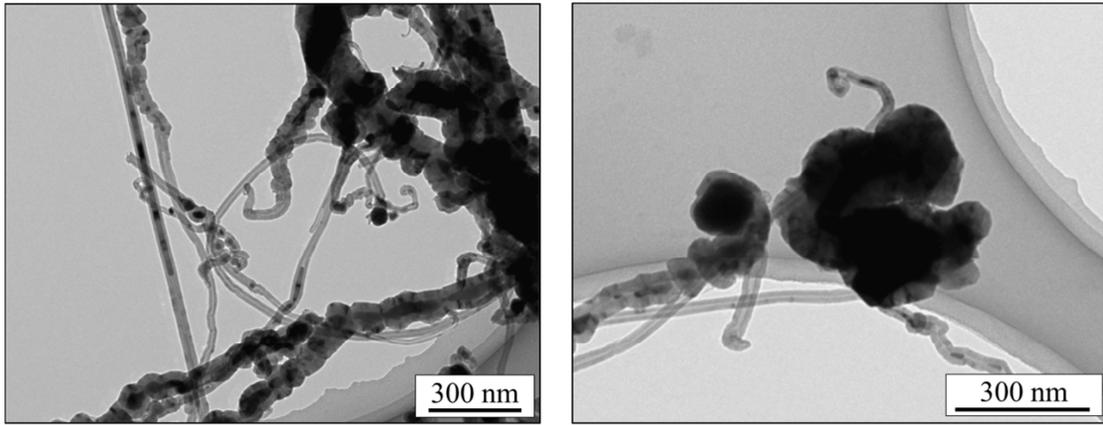


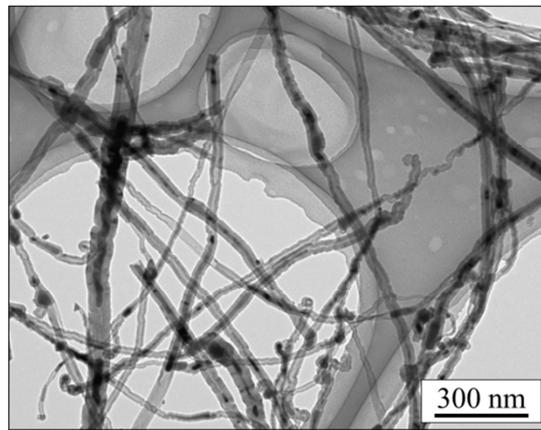
図 4-2-2 CVD 温度による CNT 膜厚の変化

図 4-2-3 に、CVD 温度を変化させたときの TEM 観察結果を示す。TEM 像より、CNT 内にナノワイヤが内包されていることが確認された。しかし図 4-2-3 (a), (b)に示すように、CVD 温度 650 °C の条件においてはナノワイヤ状の Fe を内包した CNT の他に、粒子状の Fe やバルク状の Fe を内包した CNT も多く見られ、CVD 温度により鉄内包 CNT の成長形態が異なることが確認された。そこで TEM 像から、各条件において全ての CNT に対してナノワイヤ状の Fe を内包した CNT がどの程度の割合で存在するのかを調べた。その結果を図 4-2-4 に示す。これよりナノワイヤを内包した CNT の割合は CVD 温度によって変化していることがわかる。その割合は CVD 温度 785 °C の条件において 92 % と最大となり、そこから CVD 温度が変わるとナノワイヤを内包した CNT の割合が減少している。このことから、CVD 温度によって CNT 内への Fe の内包形態（ナノワイヤ状、粒子状、バルク状）が変化することが確認された。



(a) 650 °C

(b) 650 °C



(c) 785 °C

図 4-2-3 CVD 温度を変えて生成した CNT の TEM 像

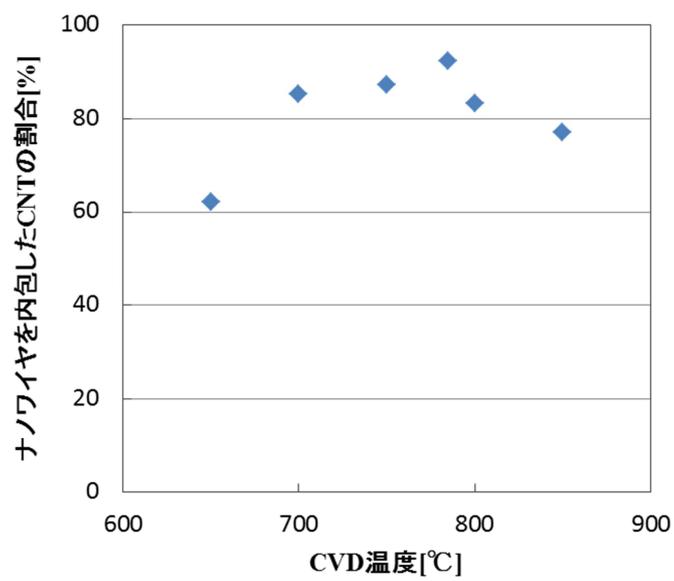


図 4-2-4 全 CNT に対するナノワイヤを内包した CNT の割合

次に TEM 像より求めた CNT 形状比較のグラフを図 4-2-5 に示す。ここではナノワイヤ状の Fe を内包した CNT についてのみ評価を行った。これより, CNT 直径および金属充填率については CVD 温度による大きな違いは見られず, ほぼ一定となっていることがわかる。また内包金属のアスペクト比については CVD 温度が高い条件で低くなる傾向が見られたものの, いずれの条件においても高アスペクト比を有するナノワイヤの内包が確認された。

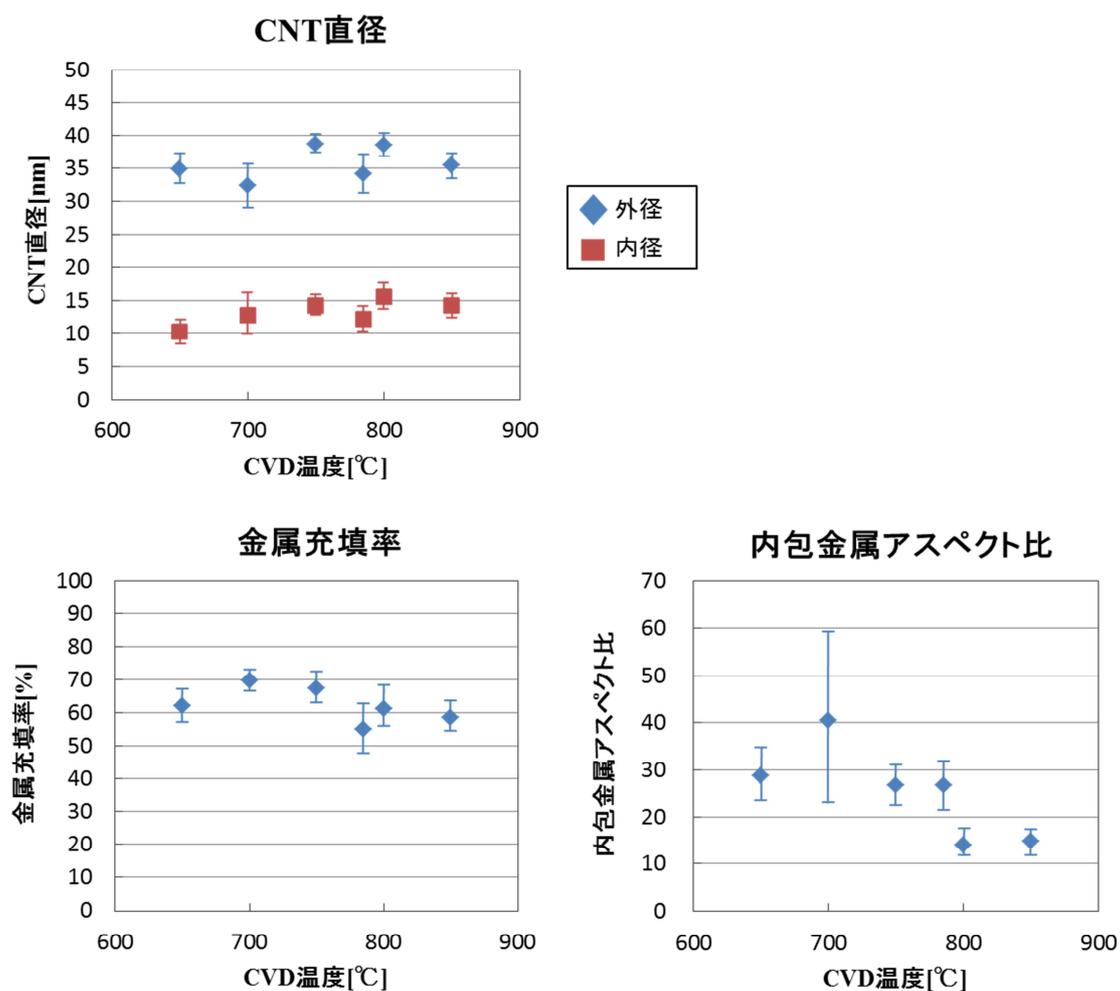


図 4-2-5 CVD 温度を変えたときの CNT 形状比較

4-3 フェロセン導入量依存性

本研究での CNT 生成において、炭素源および鉄源として用いているフェロセンの導入量は非常に重要なパラメータである。ここではフェロセンの昇華温度によりフェロセン導入量を制御した場合、または Ar 流量によりフェロセンの導入量を制御した場合について、フェロセン導入量が CNT 成長に与える影響を調べた。

4-3-1 フェロセン昇華温度による導入量制御

本項ではフェロセンの昇華温度によりフェロセンの導入量を制御した。フェロセンはリザーバ内で加熱し昇華させるが、その時の昇華温度と蒸気圧の関係は図 4-3-1 に示すようになる[36]。このことからフェロセンの昇華温度を変えることによりフェロセン導入量の制御が可能である。

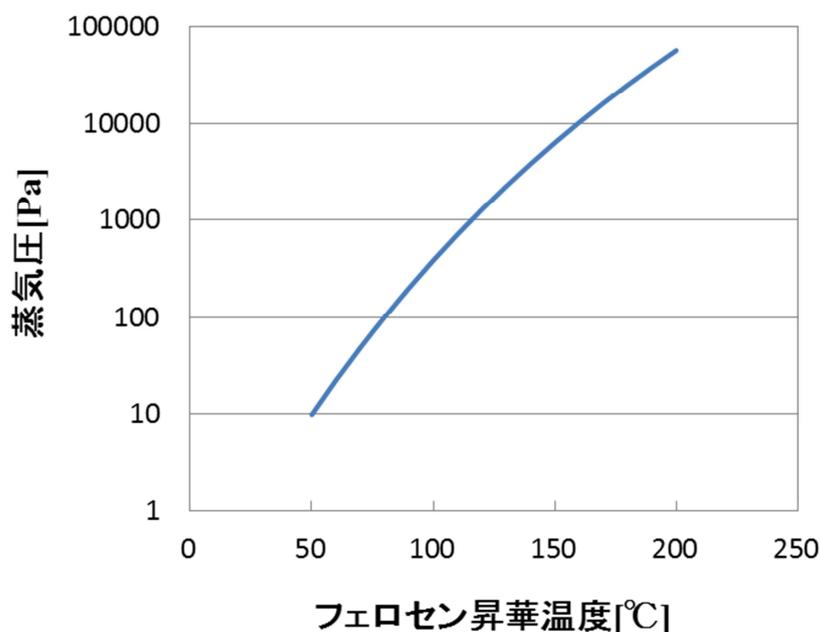
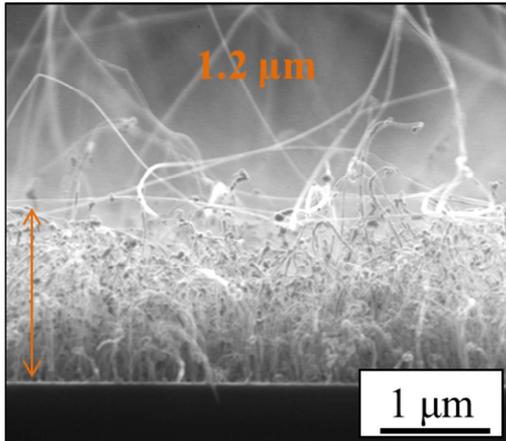
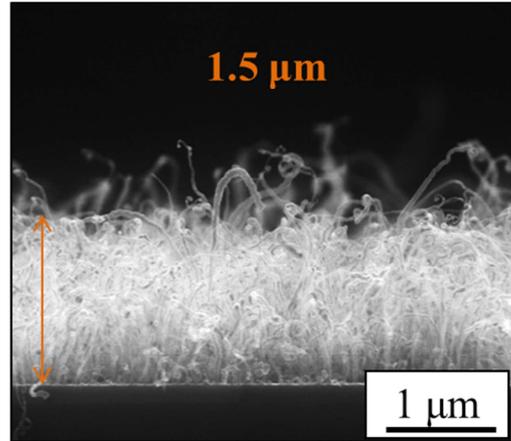


図 4-3-1 フェロセン昇華温度と蒸気圧の関係[36]

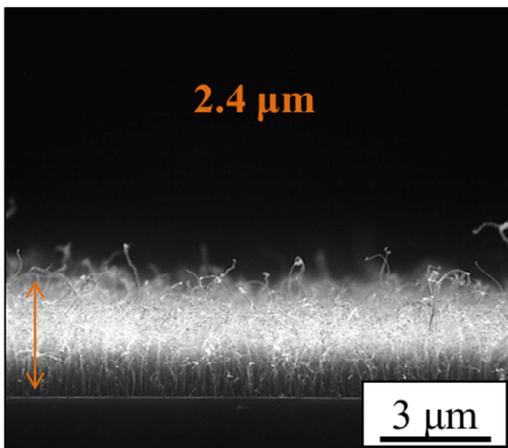
図 4-3-2 にフェロセン昇華温度を変えて生成した CNT の SEM 像を、図 4-3-3 にその時の CNT 膜厚をまとめたグラフを示す。フェロセン昇華温度が高くなるとフェロセン導入量も増加すると考えられるが、フェロセン導入量の増加に伴い CNT 膜厚が増加し、垂直配向性が向上していることが確認できる。また、図 4-3-2 (e)に示したように、フェロセン昇華温度 120 °C の条件においてその他の CNT とは異なった形態の CNT の成長が見られた。



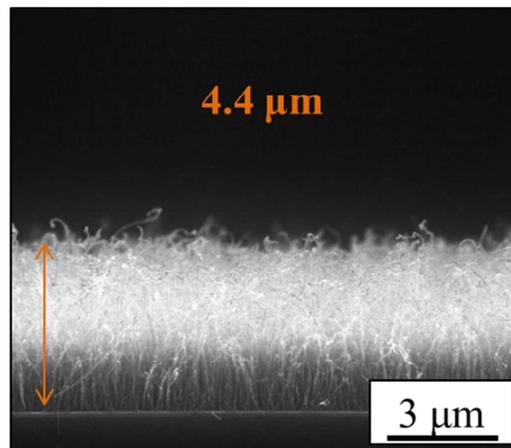
(a) 120 °C



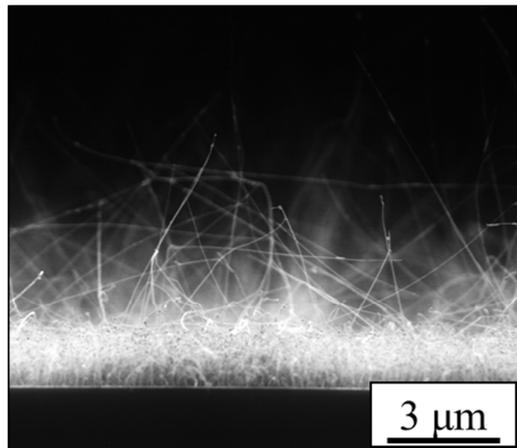
(b) 125 °C



(c) 135 °C



(d) 150 °C



(e) 120 °C

図 4-3-2 フェロセン昇華温度を変えて生成した CNT の SEM 像

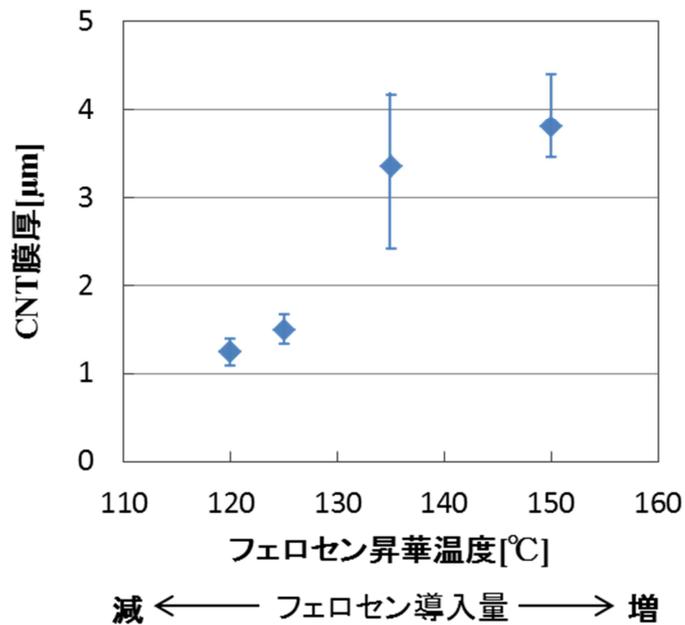


図 4-3-3 フェロセン昇華温度による CNT 膜厚の変化

TEM 観察を行った結果，全ての条件において CNT 内部にナノワイヤの内包が確認された。4-2 項と同様にナノワイヤを内包した CNT の割合を調べたところ，フェロセン昇華温度 120 °C の条件では 87 %，フェロセン昇華温度 150 °C の条件では 92 % となり，フェロセン昇華温度による違いは見られなかった。また，図 4-3-4 の TEM 像に示すように，フェロセン昇華温度 120 °C の条件では非常に直線的な形態を有する CNT の成長が確認され，さらに途中で外側の層が消失しているような箇所も見られた。このことからフェロセンの導入量が CNT 成長形態に影響を与えることが示唆される。

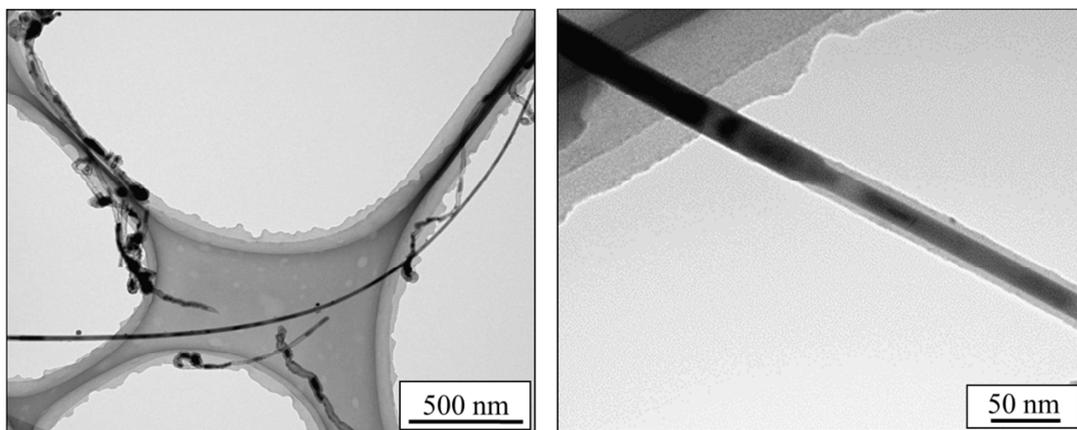


図 4-3-4 フェロセン昇華温度 120 °C で得られた CNT の TEM 像

続いて TEM 観察より求めた CNT 形状比較のグラフを図 4-3-5 に示す。これより CNT 外径および内径はそれぞれ 28~37 nm と 10~15 nm，また金属充填率は 49~64 % に分布しており，フェロセン導入量による違いはほとんど見られなかった。また内包金属のアスペクト比はフェロセン導入量の増加に伴い高くなっており，15 以上の高アスペクト比を有するナノワイヤの内包が確認された。

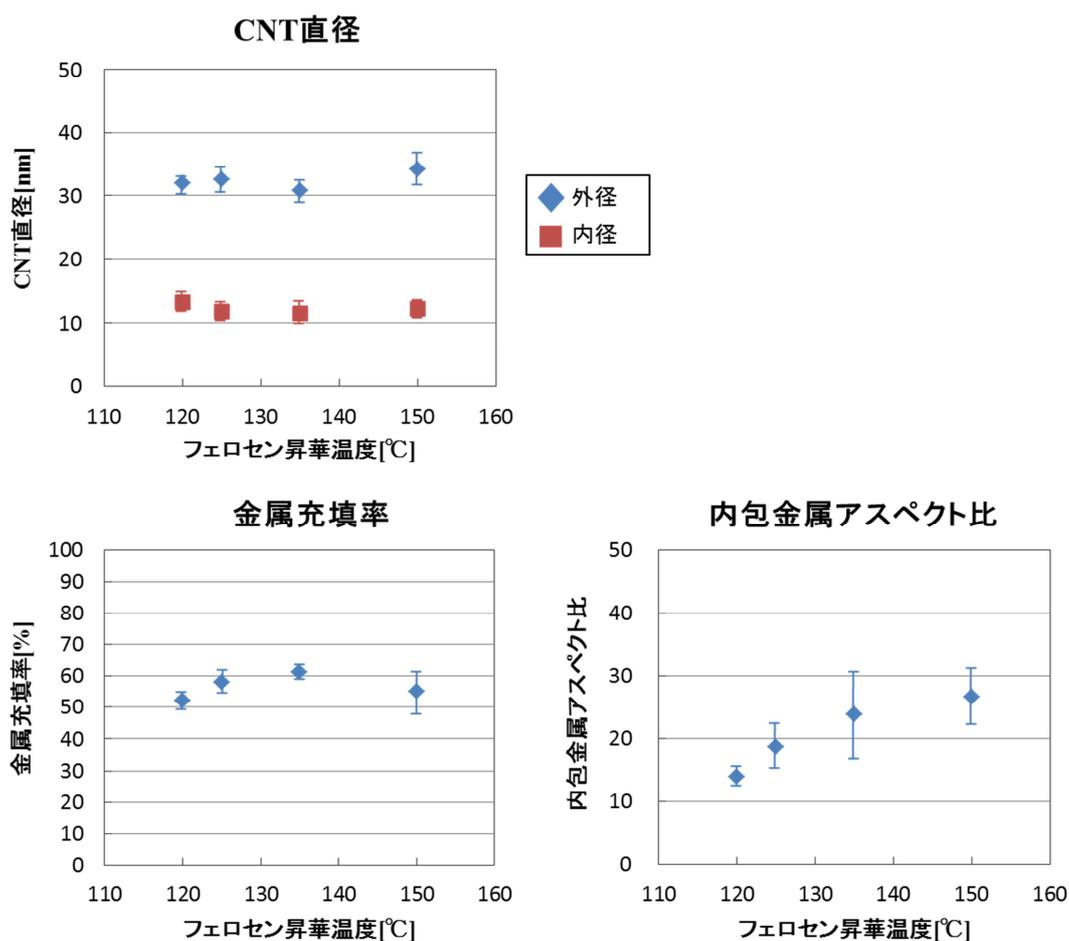


図 4-3-5 フェロセン昇華温度による CNT 形状比較

次に、CNT 内包物の結晶構造を知るために SAED による解析を行った。フェロセン昇華温度 120 °C、135 °C、150 °C の各条件について複数の CNT を評価した結果を表 4-3-1 に示す。これより、フェロセン導入量が少ないフェロセン昇華温度 120 °C の条件においては、観察した CNT 全てに Fe₃C 等の Fe 炭化物が内包されており、α-Fe の内包は確認されなかった。しかし、フェロセン導入量の増加に伴い α-Fe が内包される割合が高くなっており、最もフェロセン導入量の多い昇華温度 150 °C の条件では約 7 割の CNT に α-Fe の内包が確認された。このことからフェロセン導入量によって CNT 内に α-Fe が内包される割合が変化することが示唆された。

表 4-3-1 フェロセン昇華温度を変えたときの CNT 内包物解析結果

フェロセン昇華温度	観察数	α-Fe	Fe 炭化物
120 °C	10	0	10
135 °C	10	5	5
150 °C	14	10	4

4-3-2 Ar 流量による導入量制御

4-3-1 項ではフェロセン昇華温度によりフェロセン導入量の制御をおこなったが、本項では Ar 流量によりフェロセン導入量を制御し、CNT 成長に与える影響を調べた。本研究では Ar をキャリアガスとして用いてフェロセンの導入を行っているため、Ar 流量の増加とともにフェロセン導入量も増加すると考えられる。なお、ここではフェロセン昇華温度を 120 °C として実験を行った。

図 4-3-6 に Ar 流量を変えて生成した CNT の SEM 像を、図 4-3-7 にそのときの CNT 膜厚をまとめたグラフを示す。これより Ar 流量 110 sccm の条件では CNT の成長はほとんど見られなかったが、Ar 流量の増加すなわちフェロセン導入量の増加に伴い CNT 膜厚の増加および配向性の向上がみられ、4-3-1 項と同様の結果が得られた。

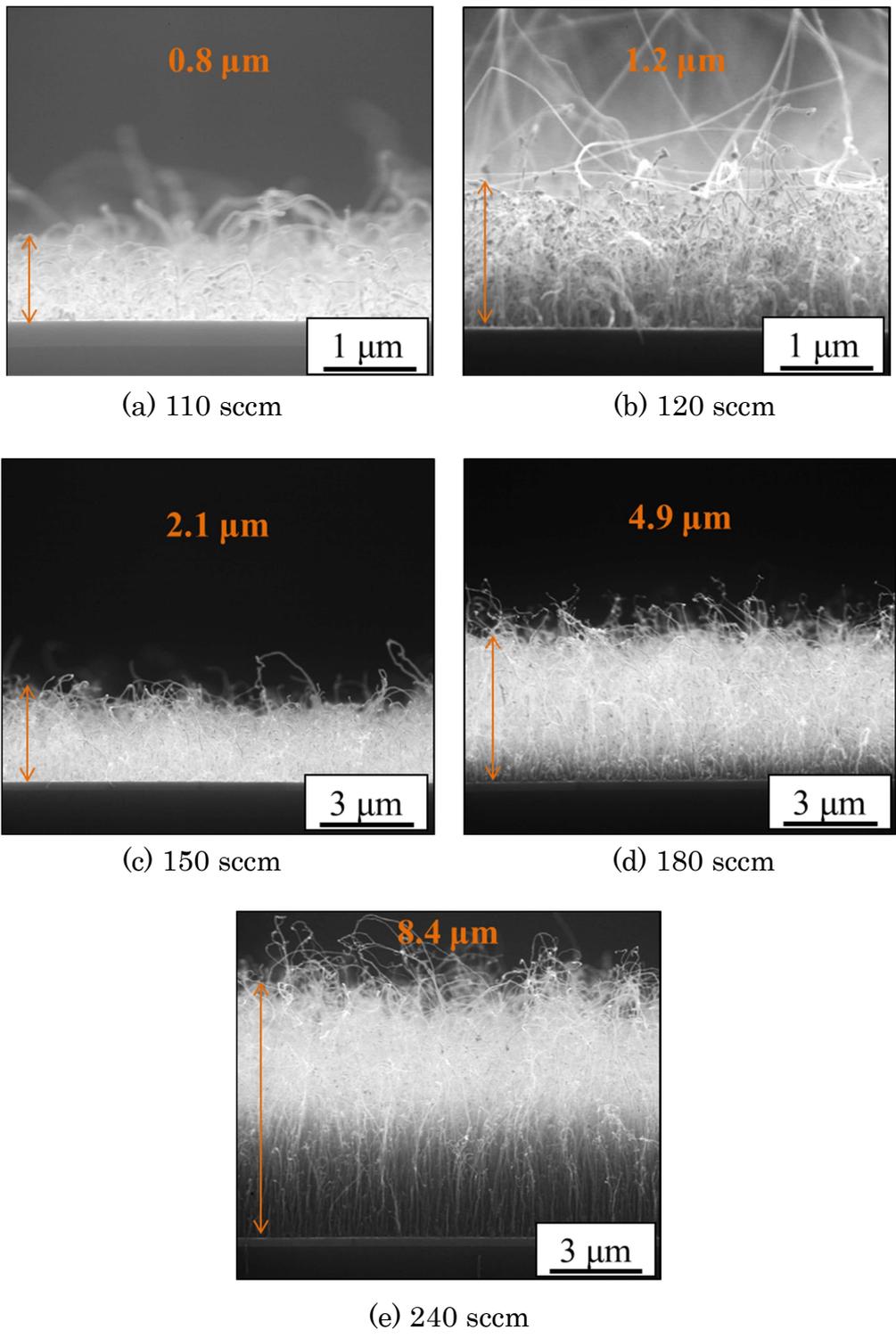


図 4-3-6 Ar 流量を変えて生成した CNT の SEM 像

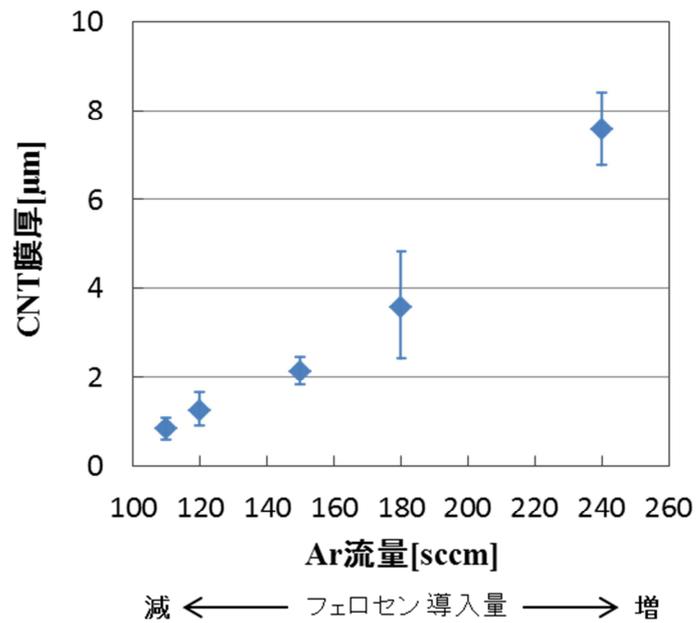


図 4-3-7 Ar 流量による CNT 膜厚の変化

TEM 観察より求めた CNT 形状比較のグラフを図 4-3-8 に示す。これより、CNT 外径と内径はそれぞれ 32~41 nm と 11~15 nm、また金属充填率は 52~62 % で分布しており、4-3-1 項と同様の結果となった。また内包金属アスペクト比については Ar 流量との相関性は見られなかったが、いずれの条件においても 15 以上の高アスペクト比を有するナノワイヤの内包が確認された。

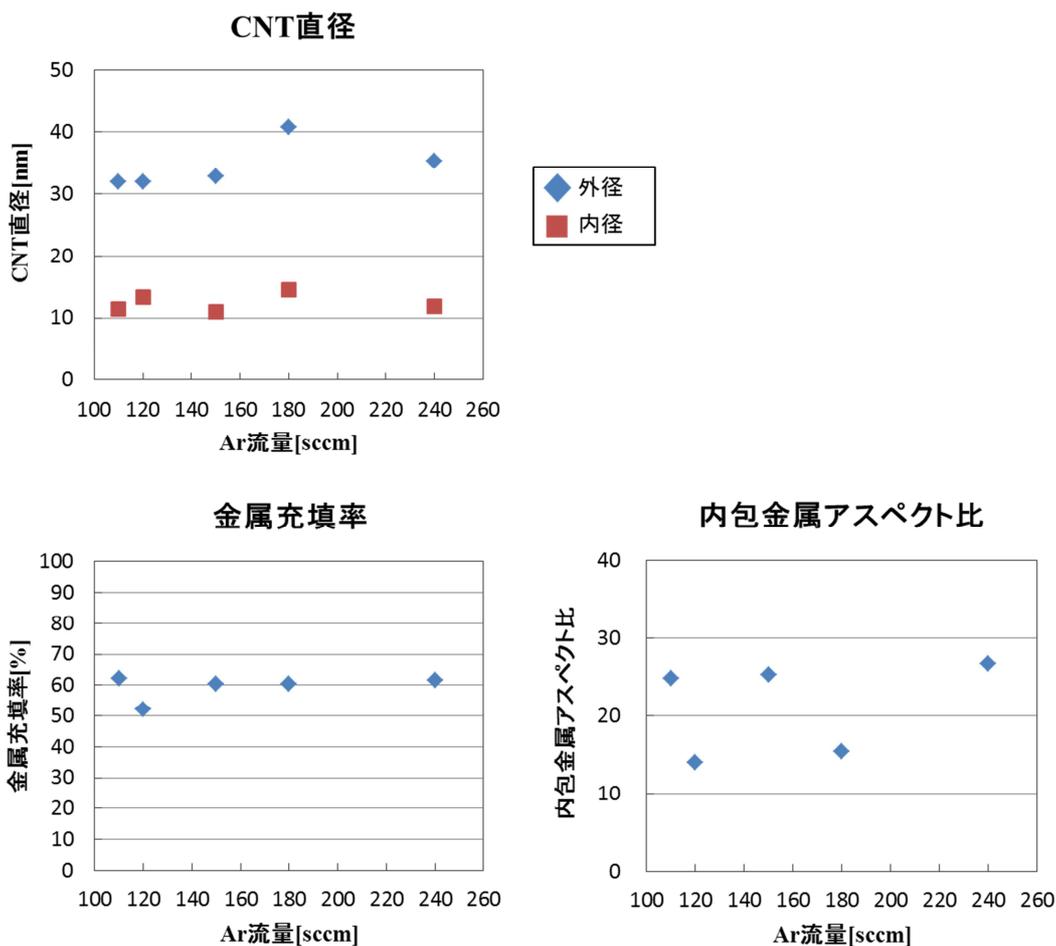


図 4-3-8 Ar 流量を変えたときの CNT 形状比較

続いて CNT 内包物の結晶構造を知るために SAED による評価を行った。Ar 流量 120 sccm および 240 sccm の条件について調べた結果を表 4-3-2 に示す。これより、フェロセン導入量の少ない Ar 流量 120 sccm の条件では CNT 内に Fe 炭化物が内包されており α -Fe の内包は確認されなかったが、フェロセン導入量の多い Ar 流量 240 sccm の条件では観察した CNT の半数に α -Fe の内包が確認された。これは 4-3-1 項で述べたフェロセン昇華温度によってフェロセン導入量を制御した場合と同様の結果となっており、このことからフェロセン導入量によって CNT 内へ α -Fe が内包される割合が変化することが確認された。

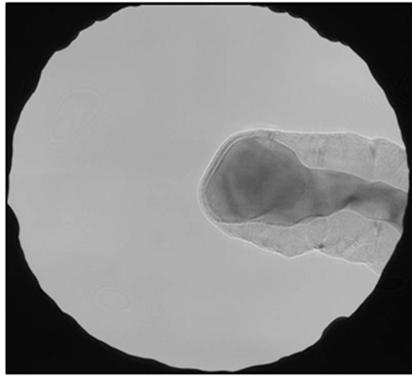
表 4-3-2 Ar 流量を変えたときの CNT 内包物解析結果

Ar 流量	観察数	α -Fe	Fe 炭化物
120 sccm	10	0	10
240 sccm	6	3	3

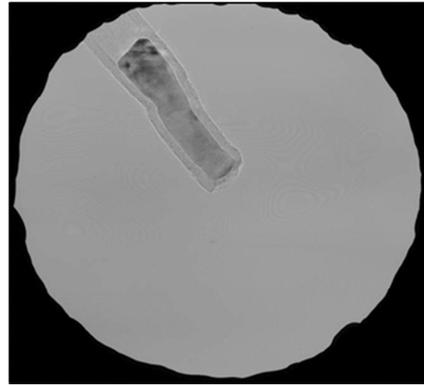
次に、ここでは CNT の根元部と先端部について内包物の評価を行った。図 4-3-9 に CNT 根元部および開口部それぞれについて SAED による内包物の解析を行った結果を示す。また SAED 像から見積もった面指数および面間隔を表 4-3-3 に示す。図 4-3-9(a) の TEM 像からは CNT 成長の核となる触媒微粒子が見られ、また反対側の終端は開口していたため、ここに示した部分は CNT の根元部であると考えられる。解析を行った結果、 Fe_3C の(210), (122), (332)面に起因する回折パターンがみられ、このことから内包物は Fe_3C であることがわかった。また、図 4-3-9(b) の TEM 像は先端が開口しており、開口成長した CNT の先端部であると考えられる。解析を行った結果、 $\alpha\text{-Fe}$ の(110), (200), (310)面に起因する回折パターンがみられ、このことから内包物は $\alpha\text{-Fe}$ であることがわかった。以上のように CNT 根元部では Fe_3C が、CNT 先端部では $\alpha\text{-Fe}$ の内包が確認され、場所によって内包物の組成が変化する可能性を示唆する結果となった。

表 4-3-3 SAED 像から見積もられた面指数および面間隔

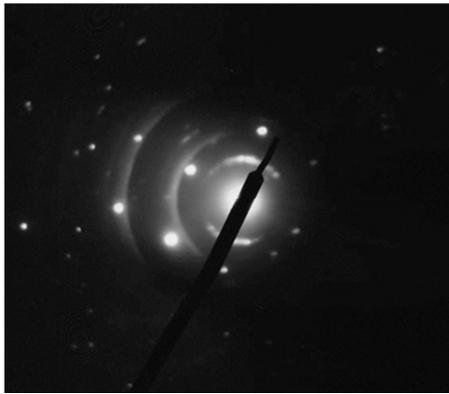
	(hkl)	面間隔[Å]	JCPDS 値[Å]	面間角度[°]	計算値[°]	入射方位
(a)	A(210)	2.403	2.382	$\angle \text{AB} = 59.5$	$\angle \text{AB} = 59.4$	(2-43)
	B(122)	1.830	1.763	$\angle \text{AC} = 34.5$	$\angle \text{AC} = 34.6$	
	C(332)	1.196	1.162			
(b)	A(110)	2.035	2.027	$\angle \text{AB} = 45.1$	$\angle \text{AB} = 45.0$	(00-2)
	B(200)	1.424	1.433	$\angle \text{AC} = 26.8$	$\angle \text{AC} = 26.6$	
	C(310)	0.900	0.906			



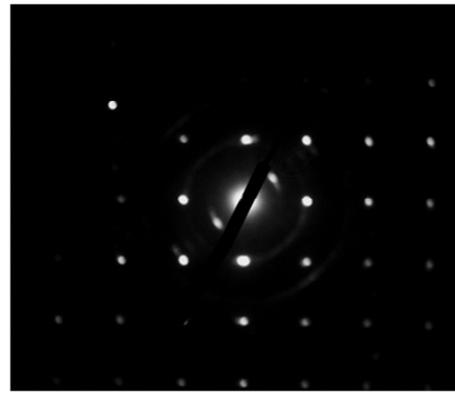
(a) TEM 像



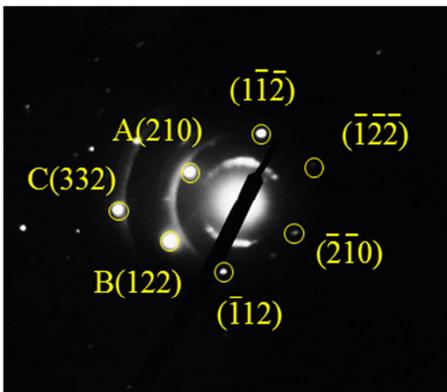
(b) TEM 像



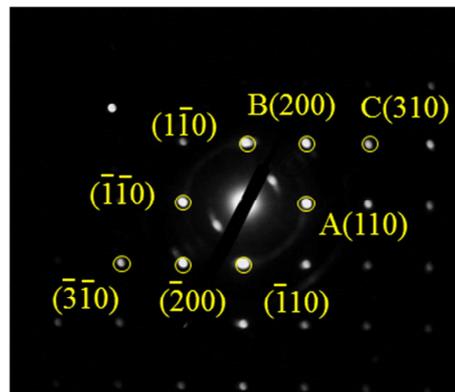
(a) SAED 像



(b) SAED 像



(a) SAED 像 (指数付け)



(b) SAED 像 (指数付け)

図 4-3-9 内包物解析結果 (a) CNT 根元部, (b) CNT 先端部

4-4 鉄内包 CNT の成長形態に関する考察

本項ではこれまでに得られた結果をもとに、各種 CNT 成長条件が「CNT 内包金属に与える影響」、「CNT の形状に与える影響」について考察する。

4-4-1 CNT 内包金属に与える影響

2-3 項で述べたように、鉄内包 CNT の成長メカニズムについては様々なモデルが提唱されているが、これまでに得られた結果から本研究では図 4-4-1 に示すように、CNT 根元からの内包と、CNT 先端部からの内包が同時に起こっていると考えられる。このモデルでは、まず Si 基板に成膜された触媒層が微粒子化することで CNT 成長の核となり、CNT の成長が起こる。その後フェロセンの熱分解により Fe と C が CNT 根元部と先端部に供給され、CNT およびナノワイヤの成長が同時に起こると考えられる。2-2 項で述べたように、CNT 成長のその場観察の結果、 Fe_3C 微粒子からの CNT の根元成長が確認され、また成長の間 Fe_3C 微粒子の格子縞の向きが変化する様子が報告されている[31]。これは、炭素原子が Fe_3C 微粒子内部を容易に拡散して CNT に供給されている可能性を示唆する結果となっている。このことから本研究において、CNT の根元に供給された Fe および C は触媒微粒子内部を拡散し CNT の成長および Fe_3C の内包に寄与していると考えられる。また、CNT 先端部においても上部から供給された Fe と C が Fe_3C 微粒子を形成することで新たな CNT 成長核となり、CNT の成長が起こると考えられるが、このとき CNT の成長には直接寄与しない Fe も存在し、その Fe が CNT 開口部から内包される可能性が考えられる。

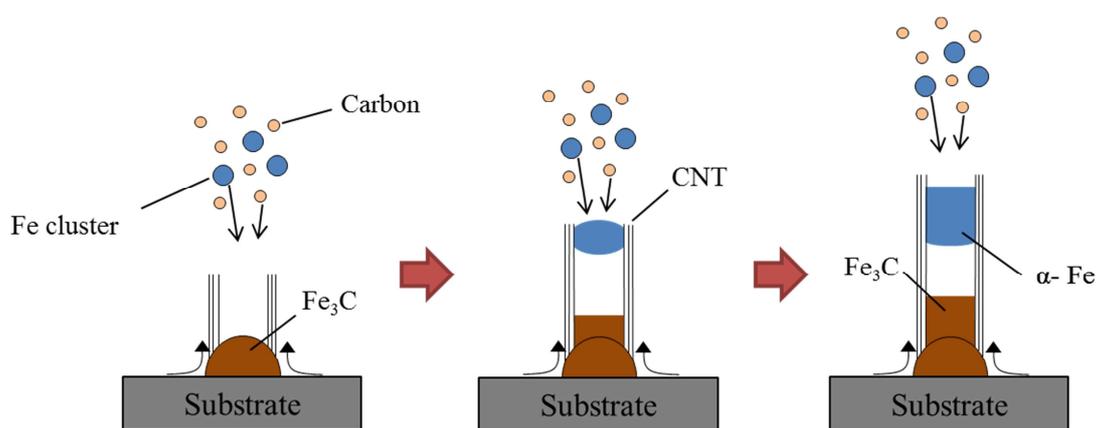


図 4-4-1 鉄内包 CNT 成長モデル

本研究では、4-1-1項（触媒成膜法による影響）および4-1-2項（触媒酸化処理による影響）の結果より、触媒薄膜の活性度が高い条件では Fe_3C が多く内包される傾向があることが判った [(i) 触媒活性が異なり、フェロセン導入量が同じ場合]。また、4-3項のフェロセン導入量依存性の結果より、触媒薄膜の活性度が同等の場合はフェロセン導入量の多い条件では $\alpha\text{-Fe}$ が多く内包される結果が得られた [(ii) フェロセン導入量が異なり、触媒活性が同じ場合]。ここでは、上記(i), (ii) についてそれぞれ考察する。

(i) 触媒活性が異なり、フェロセン導入量が同じ場合

前述したように触媒活性が高い条件下では鉄炭化物が多く内包される。これは、触媒活性が高まったことでCNT根元の触媒微粒子からの成長が活発になり、先端成長よりも根元成長が支配的になったためであると考えられる。根元部においては、フェロセンが分解して生成された炭素原子が高い濃度で固溶した鉄炭化物が存在する。触媒活性が高い条件下では、この鉄炭化物からのCNT生成が活発になるのみならず、この鉄炭化物そのもののCNT空洞内への内包が促進される。その結果として、CNT空洞内へ鉄炭化物が内包される割合が多くなると考えられる。

(ii) フェロセン導入量が異なり、触媒活性が同じ場合

この場合、Fe触媒層の触媒活性は同じであると考えられるため、CNT根元成長の成長速度および鉄炭化物の内包には変化が生じないと考えられる。しかし、フェロセン導入量の増加によって、CNT先端部に供給されるFeの量が増加すると、CNT成長に直接寄与しないFeが増加し、その結果 $\alpha\text{-Fe}$ が内包される割合が増加すると考えられる。この場合、CNT成長反応がフェロセン供給量に対し、供給律速状態が保たれていることが前提となる。4-3-2項のAr流量による導入量制御の実験結果から、CNT膜厚はAr流量（＝フェロセン流量）の増加に対し単調に増加していることから、CNT成長反応はこの成長温度（785℃）において供給律速状態であると考えられる。興味深い点は、図4-3-8で見られるようにCNT膜厚が増加しても内包されるFeナノワイヤのCNT内への充填率にはほとんど変化が見られないことであり、これは供給されたフェロセンは全て $\alpha\text{-Fe}$ または鉄炭化物の内包もしくはCNTの成長に寄与していることを示唆している。

4-4-2 CNT および内包金属の形状に与える影響

本研究において、CNT の直径に変化が見られたのは、4-1 項で述べた Fe 触媒層の条件を変えたときのみであり、CVD 温度やフェロセン導入量を変えても CNT 直径の変化は見られなかった。前述したように本研究においては、基板上の触媒微粒子から成長した CNT の先端部に Fe および C が供給され、それが新たな CNT 成長核となって CNT の成長が起こると考えられる。CNT の直径が変化しなかったという結果から、このとき CNT 先端部で新たに形成される CNT 成長核は、元の CNT の直径を反映したものになると考えられる。つまり、CNT の直径は、CVD 温度やフェロセン導入量によらず、基板上の触媒微粒子の大きさによって決定されると考えられる。ここで、図 4-4-2 に基板上の触媒微粒子の SEM 像を示す。この SEM 像は、真空蒸着法により Fe(2.0 nm) を成膜後、Ar 雰囲気下で 785 °C まで加熱した基板から得られたものである。これより、中には完全に微粒子化していないものも見られるが、微粒子化しているものについてはその直径はおおよそ 30~50 nm で分布していることがわかる。このことから、本研究で得られた CNT の直径は基板上の触媒微粒子のサイズを反映していると考えられる。以上のことから、CNT の直径を制御するには、触媒層の厚さを変えるなどして、基板上の触媒微粒子のサイズを制御することが有効であると言える。

また、本研究において CNT への金属充填率は一貫して 60%前後の値となった。前述したように供給されたフェロセンは全て CNT またはナノワイヤの成長に寄与すると考えられるため、今回得られた金属充填率はフェロセン[Fe(C₅H₅)₂] の Fe と C の組成比(Fe : C = 1 : 10)によるものであると考えられる。このことから、金属充填率を制御するためには原料ガスの組成比を変えることが有効であることが示唆される。

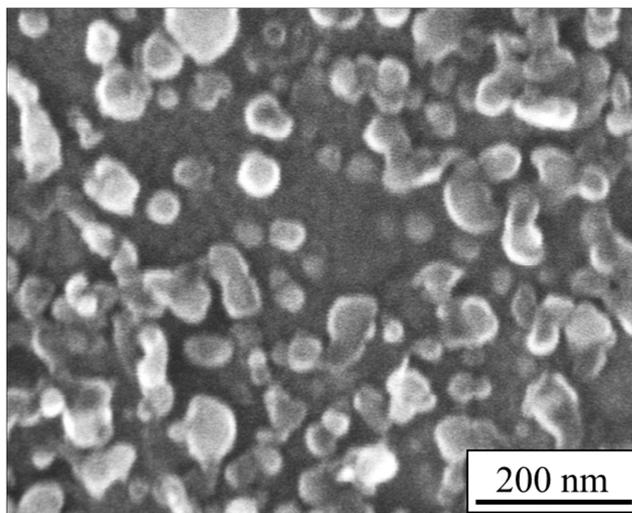


図 4-4-2 基板上の触媒微粒子の SEM 像

第5章 鉄内包 CNT の磁気特性

第4章では各種成長条件が CNT 成長に与える影響について調べた。第5章ではそれぞれの条件で生成した鉄内包 CNT の磁気特性の測定を行い、CNT の成長形態や CNT 内包物の結晶構造が鉄内包 CNT の保磁力に与える影響について詳細に調べた。

5-1 Fe 触媒層による影響

5-1-1 触媒成膜法による影響

4-1-1 項で示した、成膜法の違いによる鉄内包 CNT 成長形態の違いが磁気特性に与える影響を調べた。図 5-1-1 に室温において得られた磁化曲線を示す。ここで基板に対し面内に磁場を印加したものを青線で、面直方向に磁場を印加したものを赤線で示している。これより、どちらの条件においても明瞭なヒステリシスが確認でき、また基板面直方向への磁気異方性を示していることがわかる。CNT に内包されたナノワイヤは CNT の軸方向に対して細長い形状となるが、2-4 項で述べたようにこのような形状の磁性体は長軸方向の反磁界の影響が小さくなるため大きな保磁力を示す。このことから図 5-1-1 において明瞭な磁気異方性がみられたのは、CNT の垂直配向性および内包金属の形状が反映されているためであると考えられる。

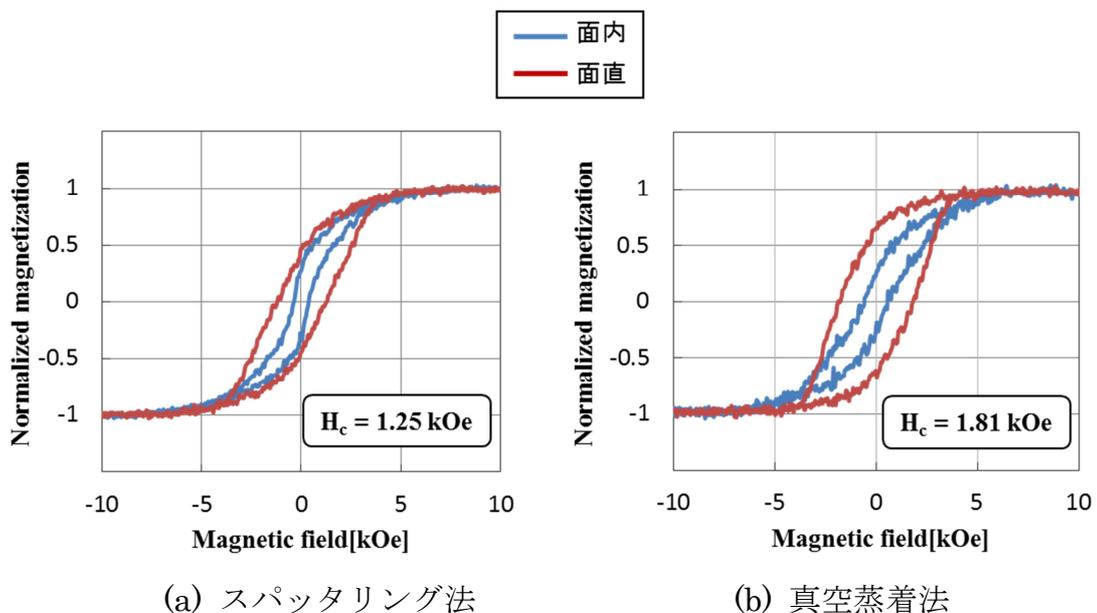


図 5-1-1 Fe 触媒成膜法を変えて生成した鉄内包 CNT の磁化曲線

次に各条件について複数サンプルの測定を行い、そこから読み取った保磁力の値をまとめたグラフを図 5-1-2 に示す。これより、多少のばらつきはあるものの保磁力の平均値はスパッタリング法の場合 1.42 kOe、真空蒸着法の場合 1.60kOe となり、真空蒸着法を用いた場合の方が高くなる傾向が見られた。また、真空蒸着法を用いた場合において最大で 1.81 kOe の高い保磁力が得られた。

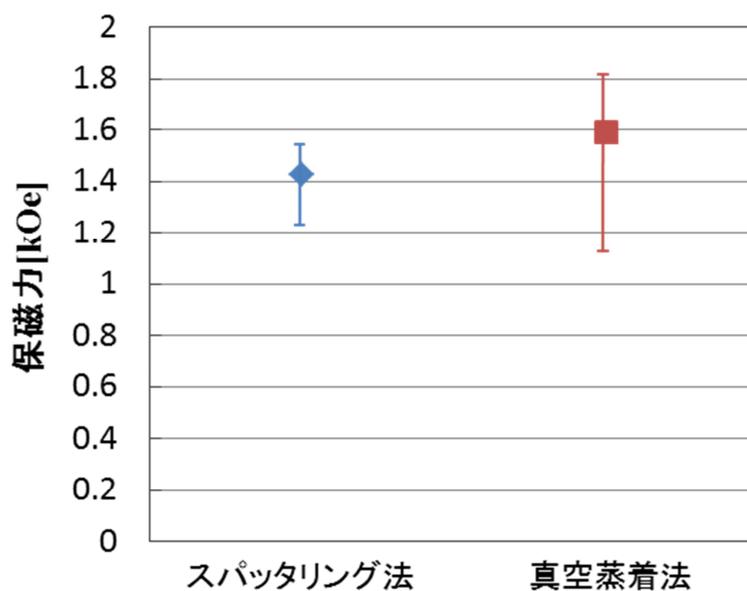


図 5-1-2 Fe 触媒成膜法による保磁力の変化

5-1-2 触媒酸化処理による影響

4-1-2 項で示した, Fe 触媒の酸化処理の有無による鉄内包 CNT 成長形態の違いが磁気特性に与える影響について調べた。Fe 触媒の酸化処理を施した条件とそうでない条件において生成した鉄内包 CNT から得られた磁化曲線を図 5-1-3 に, またこれらの磁化曲線から基板面直方向の保磁力を読み取りまとめたグラフを図 5-1-4 に示す。図 5-1-3 の磁化曲線より, どちらの条件についても明瞭なヒステリシスが確認され, また基板面直方向への磁気異方性を示すことがわかる。次に図 5-1-4 より, CNT 成長量の多かった Fe 触媒に酸化処理を施した条件において保磁力が減少していることがわかる。さらに, 酸化処理を施した条件において保磁力のバラつきが減少していることが確認できる。これは 4-1-2 項で述べたように, 酸化処理を施すことで Fe 触媒微粒子の状態が均一化され, 内包物の結晶状態が一様になったためサンプル間のバラつきが減少したと考えられる。

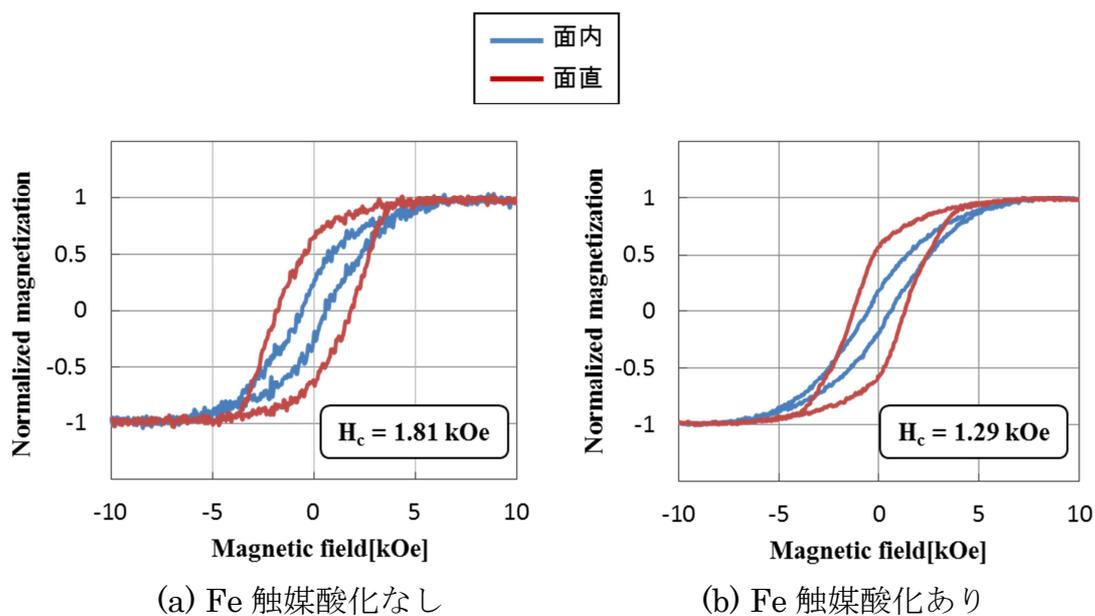


図 5-1-3 鉄内包 CNT の磁化曲線

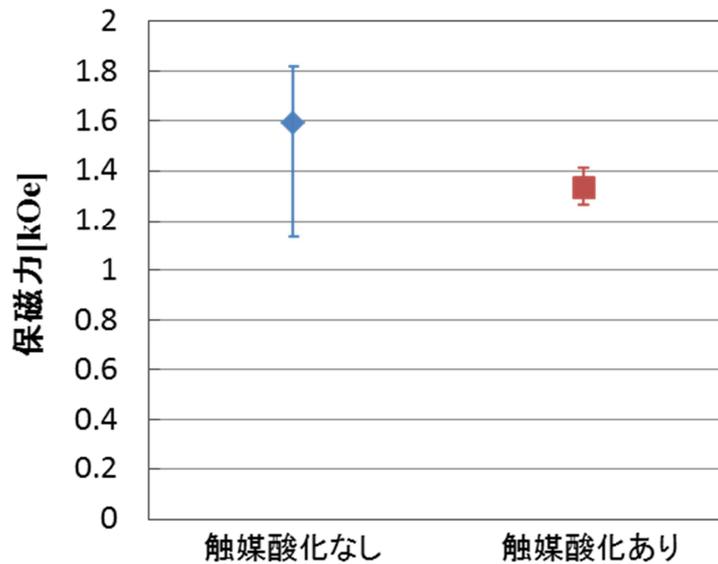


図 5-1-4 Fe 触媒酸化処理の有無による保磁力の変化

5-1-3 触媒膜厚による影響

4-1-3 項で示した, Fe 触媒膜厚による鉄内包 CNT の成長形態の違いが磁気特性に与える影響について調べた。図 5-1-5 に Fe 触媒膜厚を変えて生成した鉄内包 CNT から得られた磁化曲線を, 図 5-1-6 に磁化曲線から基板面直方向の保磁力の値を読み取り, まとめたグラフを示す。どちらの条件についてもこれまでと同様に, 明瞭なヒステリシスがみられ, 基板面直方向に磁気異方性を示すことが確認できる。また図 5-1-6 より, 面直方向の保磁力は Fe 触媒膜厚によらずほぼ同程度の値を示すことが確認できる。さらに 4-1-3 項では, Fe 触媒膜厚を変えることで CNT の直径が変化することが確認された。これらの結果から, Fe 触媒膜厚を変えることで同程度の保磁力を示す直径の異なる鉄内包 CNT の生成が可能であることがわかった。

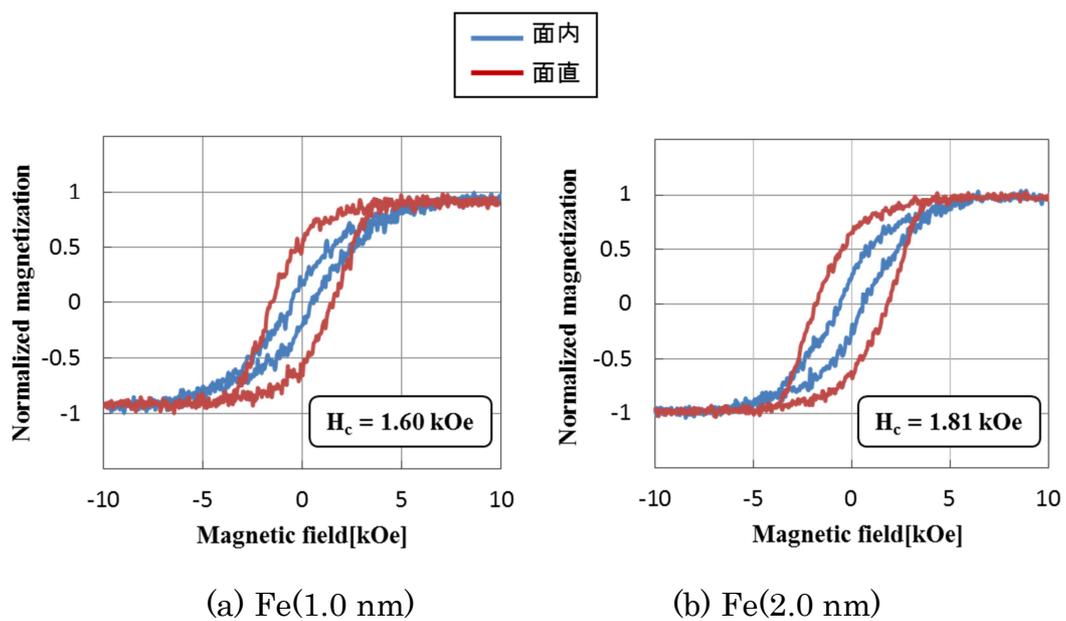


図 5-1-5 Fe 触媒膜厚を変えて生成した鉄内包 CNT の磁化曲線

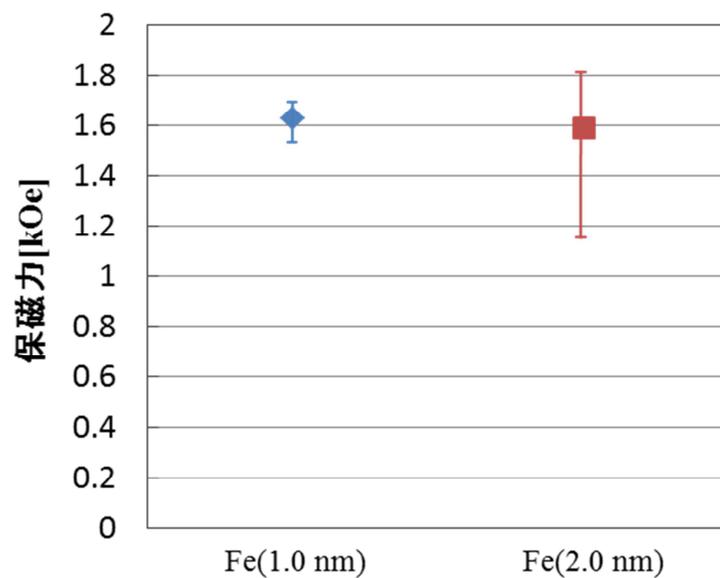


図 5-1-6 Fe 触媒膜厚による保磁力の変化

5-2 CVD 温度依存性

4-2 項で述べた CNT 成長の CVD 温度依存性について、これが鉄内包 CNT の磁気特性に与える影響について調べた。図 5-2-1 に CVD 温度を変えて生成した鉄内包 CNT から得られた磁化曲線を、図 5-2-2 に磁化曲線から基板面直方向の保磁力の値を読み取り、まとめたグラフを示す。図 5-2-1 より、CVD 温度 650~800 °C の条件では基板面直方向への磁気異方性が見られたが、CVD 温度 850 °C 以上の条件では異方性は確認されず、特に CVD 温度 900 °C の条件では保磁力も非常に低くなった。これは図 4-2-1 の SEM 像に示したように、CVD 温度 900 °C の条件では CNT の成長が確認されなかったためであると考えられる。また図 5-2-2 より、CVD 温度によって保磁力が変化していることが確認できる。CVD 温度 785 °C の条件において保磁力が最大となり、そこから CVD 温度の変化に伴い保磁力が減少する結果となった。4-2 項で CVD 温度が Fe の内包形態に与える影響について述べたが、本項で確認された保磁力の変化には、図 4-2-4 に示した全 CNT に対するナノワイヤを内包した CNT の割合の変化と相関がみられる。この結果から、Fe の内包形態が保磁力に影響を与えていることが考えられる。

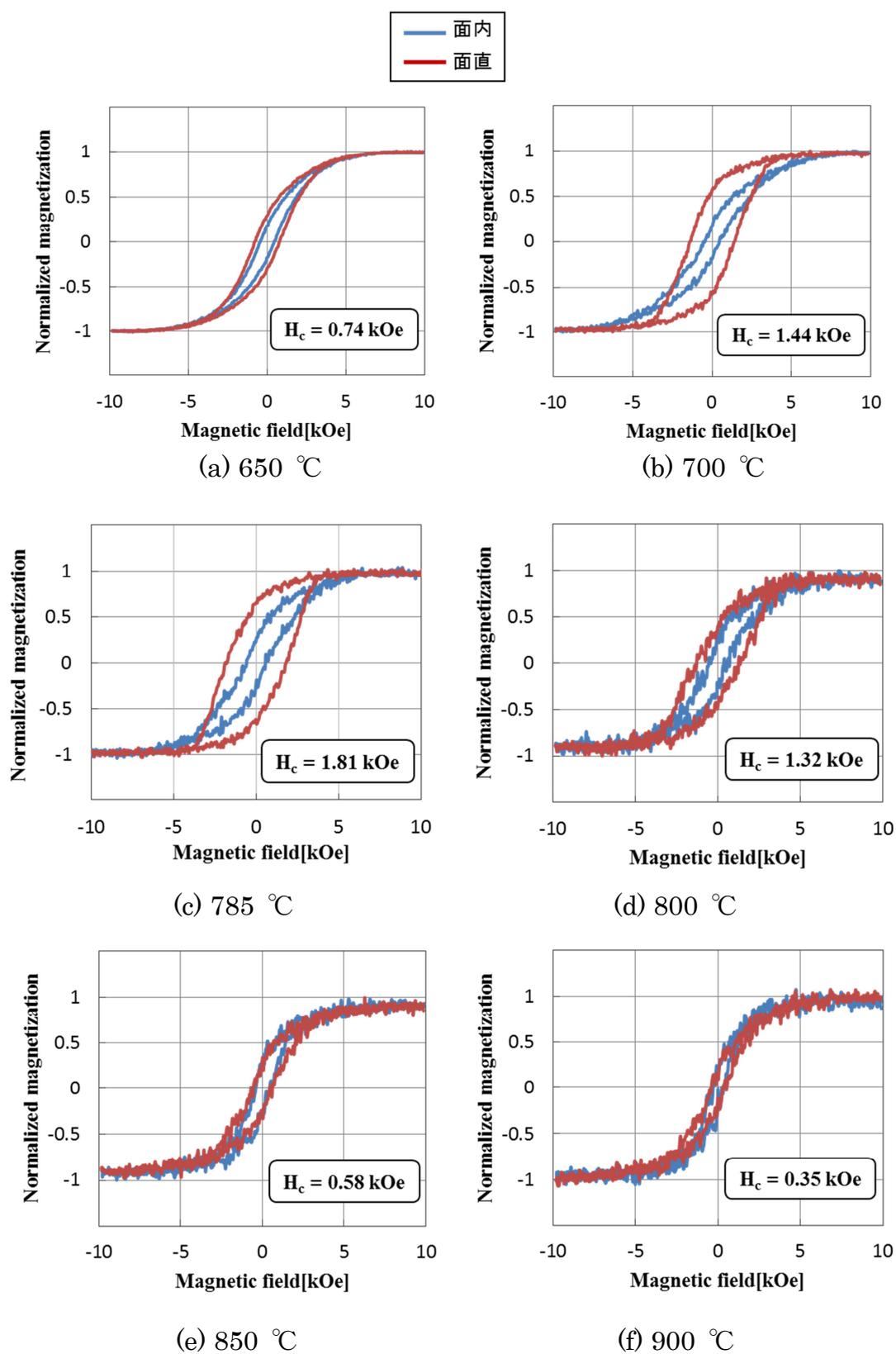


図 5-2-1 CVD 温度を変えて生成した鉄内包 CNT の磁化曲線

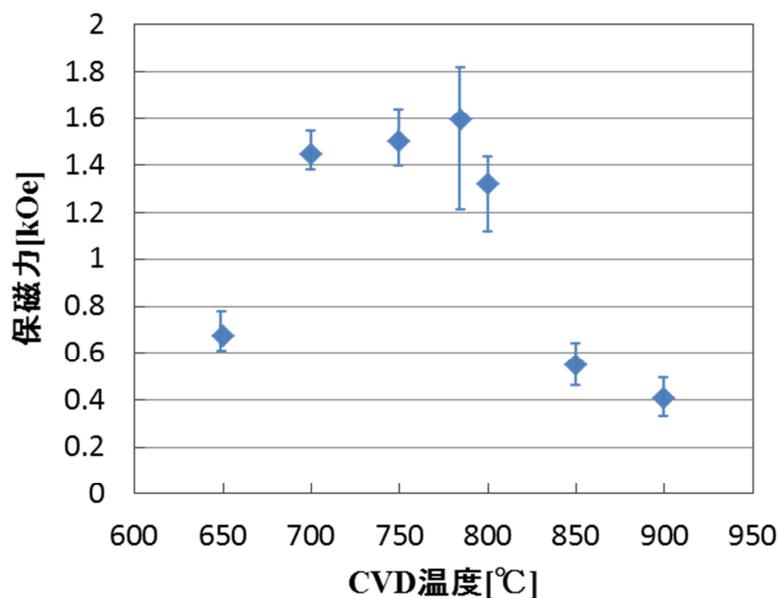


図 5-2-2 CVD 温度による保磁力の変化

5-3 フェロセン導入量依存性

5-3-1 フェロセン昇華温度による導入量制御

4-3-1 項で述べた、フェロセン昇華温度によりフェロセンの導入量を制御した場合について磁気特性の評価を行った。図 5-3-1 にフェロセン昇華温度を変えて生成した鉄内包 CNT から得られた磁化曲線を、図 5-3-2 に磁化曲線から基板面直方向の保磁力の値を読み取り、まとめたグラフを示す。フェロセン昇華温度が高くなるとフェロセン導入量も増加すると考えられるが、図 5-3-1 よりフェロセン導入量の増加に伴い基板面直方向への磁気異方性が顕著に現れることが確認できる。また、図 5-3-2 からフェロセン導入量による保磁力の変化がみられ、フェロセン導入量の増加に伴い保磁力も高くなる結果が得られた。

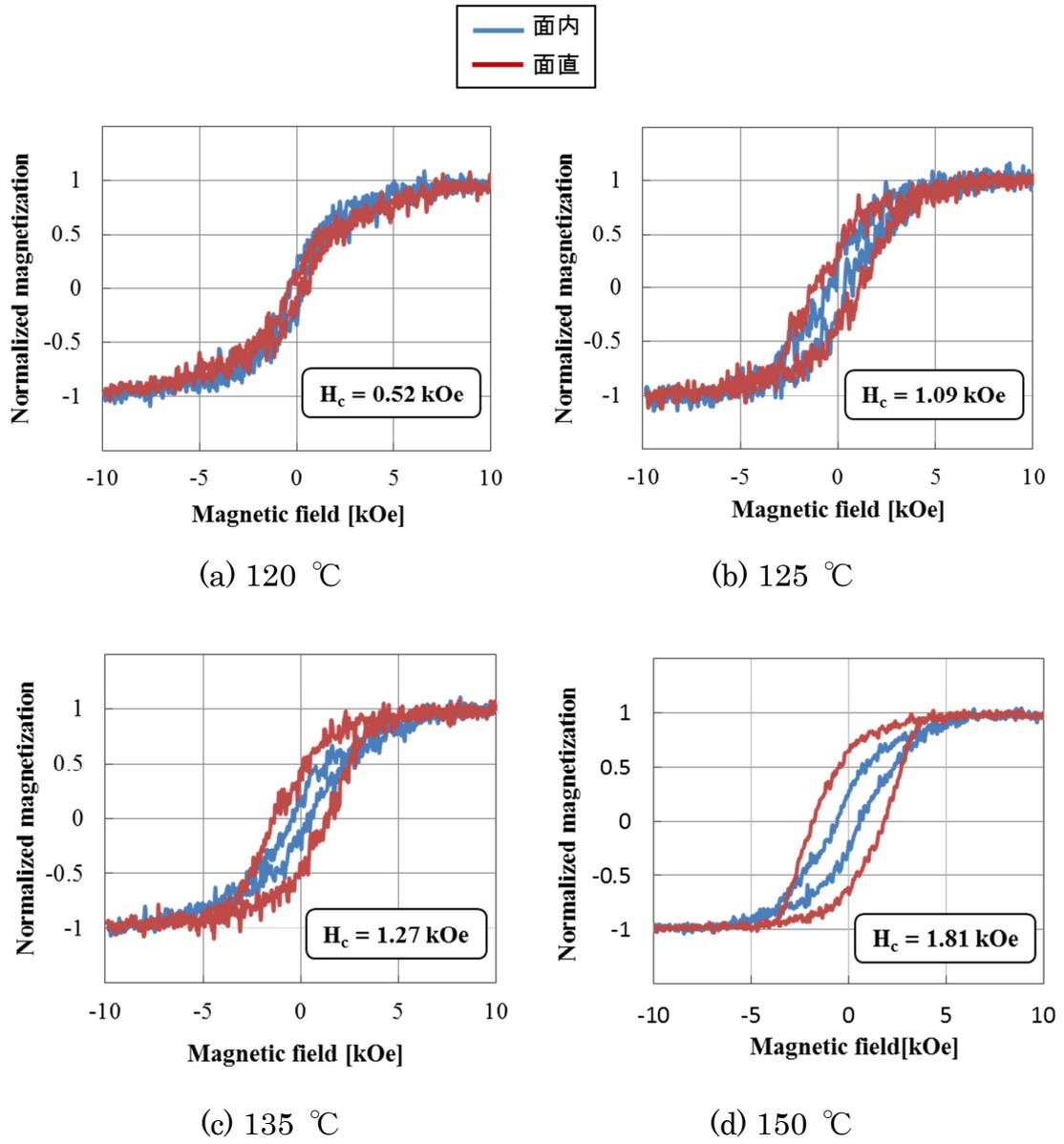


図 5-3-1 フェロセン昇華温度を変えて生成した鉄内包 CNT の磁化曲線

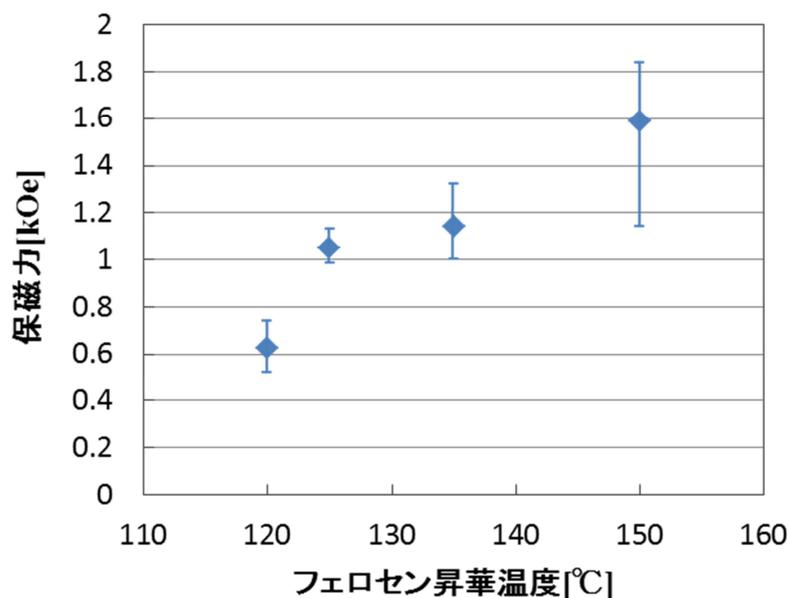
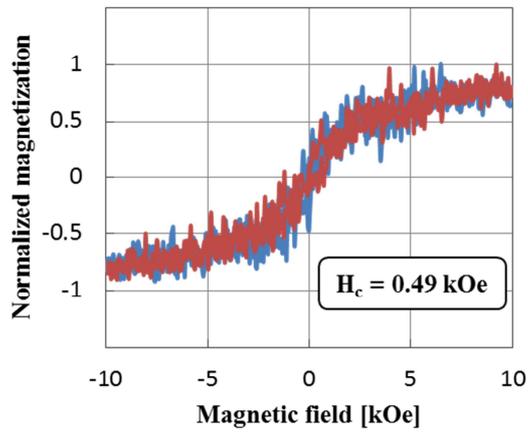


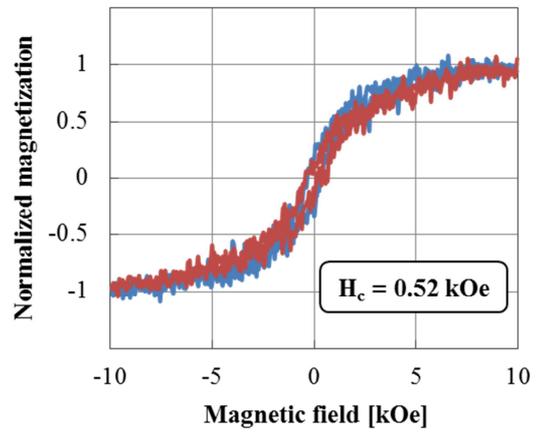
図 5-3-2 フェロセン昇華温度による保磁力の変化

5-3-2 Ar 流量による導入量制御

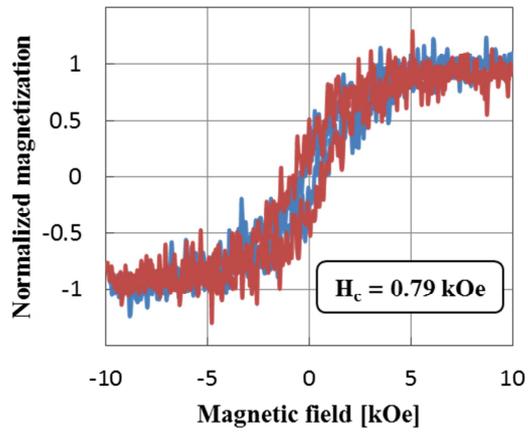
4-3-2 項で述べた，Ar 流量によりフェロセン導入量を制御した場合について磁気特性の評価を行った。図 5-3-3 に Ar 流量を変えて生成した鉄内包 CNT から得られた磁化曲線を，図 5-3-4 に磁化曲線から基板面直方向の保磁力を読み取り，まとめたグラフを示す。図 5-3-3 より，Ar 流量の増加すなわちフェロセン導入量の増加に伴い基板面直方向への磁気異方性が顕著に現れていることが確認できる。また図 5-3-4 より，フェロセン導入量の増加に伴い保磁力が高くなることが確認され，5-3-1 項で述べたフェロセン昇華温度により導入量を制御した場合と同様の結果が得られた。



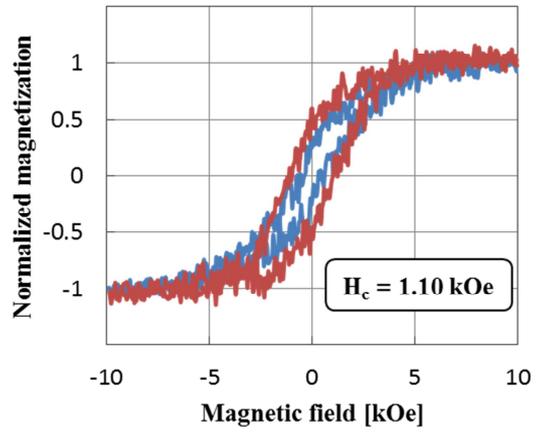
(a) 110 sccm



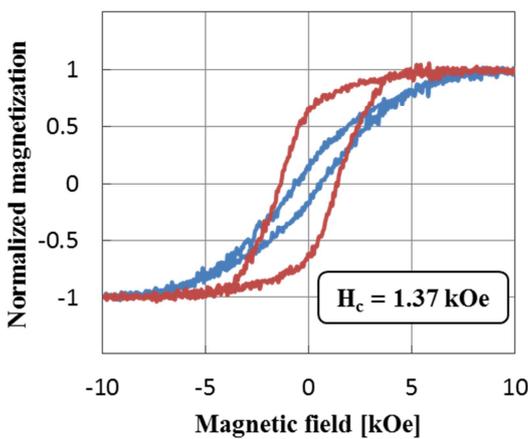
(b) 120 sccm



(c) 150 sccm



(d) 180 sccm



(e) 240 sccm

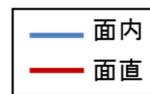


図 5-3-3 Ar 流量を変えて生成した鉄内包 CNT の磁化曲線

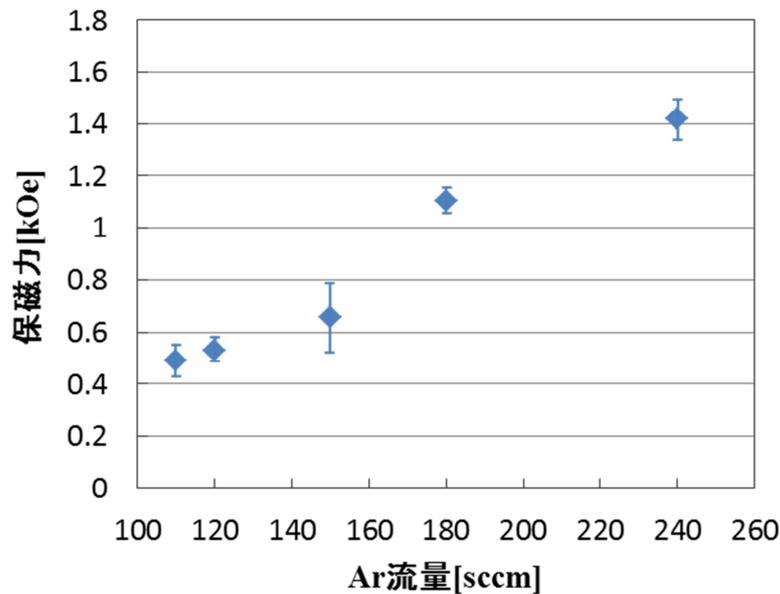


図 5-3-4 Ar 流量による保磁力の変化

5-4 鉄内包 CNT の磁気特性に関する考察

本項ではこれまでに得られた結果をもとに、「Fe の内包形態」、「CNT 配向性」、「CNT 内包物の組成」の 3 つの観点から、それぞれが鉄内包 CNT の磁気特性に与える影響について考察する。

5-4-1 Fe 内包形態の影響

鉄内包 CNT の保磁力を評価するにあたって、2-4 項で述べたように反磁界の影響を考慮する必要がある。反磁界の大きさは磁性体の形状によって決まる反磁界係数に比例し、円柱棒形状の磁性体において反磁界係数はそのアスペクト比によって表 2-1 に示したように変化する。4-2 項で述べたように、CVD 温度によって CNT 内への Fe の内包形態が変化し、温度条件によっては粒子状の Fe が多く内包されることが明らかになった。このような粒子状の Fe はアスペクト比が小さくなるため、反磁界による影響が大きくなり、その保磁力は小さくなる。そのため、5-2 項で述べたように、ナノワイヤの内包形態が不十分な条件において保磁力の低下がみられたと考えられる。

しかしその一方、今回行った CVD 温度依存性の実験 (4-2 項および 5-2 項) 以外の実験においては、ナノワイヤの内包形態に大きな変化は見られず、また 15 以上の高アスペクト比を有するナノワイヤの内包が確認された。表 2-1 に示したように、このようなアスペクト比の高い領域ではその反磁界係数は小さく、またその差もほとんどない。このことから内包されたナノワイヤのアスペクト

比の違いによる反磁界の影響は無視できるほど小さいため、本研究でみられた程度のアスペクト比の違いでは保磁力に大きな差が出るとは考えづらく、内包された個々のナノワイヤに着目すれば、その保磁力は同程度であると考えられる。しかしそれにもかかわらず、ここまで述べてきたように成長条件により保磁力が変化することが確認された。このことから、鉄内包 CNT の保磁力には、Fe の内包形態（アスペクト比）だけでなく、その他の要因も大きく影響していることが考えられる。

5-4-2 CNT 配向性の影響

5-3 項で述べたフェロセン導入量依存性の実験においては、導入量の増加による CNT の配向性の向上がみられ、それに伴い保磁力が増加する結果が得られた。このことから CNT の配向性が保磁力に影響している可能性が考えられる。本研究において、磁気特性の測定は 1 本の CNT ではなく、Si 基板上に CNT が密集した CNT 膜の状態で行っている。このとき測定結果として得られる磁化曲線は、各々の CNT の磁化曲線を重ね合わせたものとなるため、CNT がどのような向きで成長しているかが重要になる。前述したように CNT に内包されたナノワイヤは長軸方向が磁化容易軸となる。図 5-4-1 (a) に示すように、CNT の配向性が良い場合は磁化容易軸の向きが揃うため、全体として測定磁場印加方向に対する保磁力は高くなる。それに対し、図 5-4-1 (b) のように CNT の配向性が悪い場合、磁化容易軸が測定磁場印加方向を向いていない CNT は保磁力が低くなるため、その重ね合わせで得られる全体の保磁力も低下する。このことから、各々の CNT の保磁力は同程度であっても、その配向性の良し悪しによって CNT 膜としての保磁力は変化するため、5-3 項で述べたような結果が得られたと考えられる。

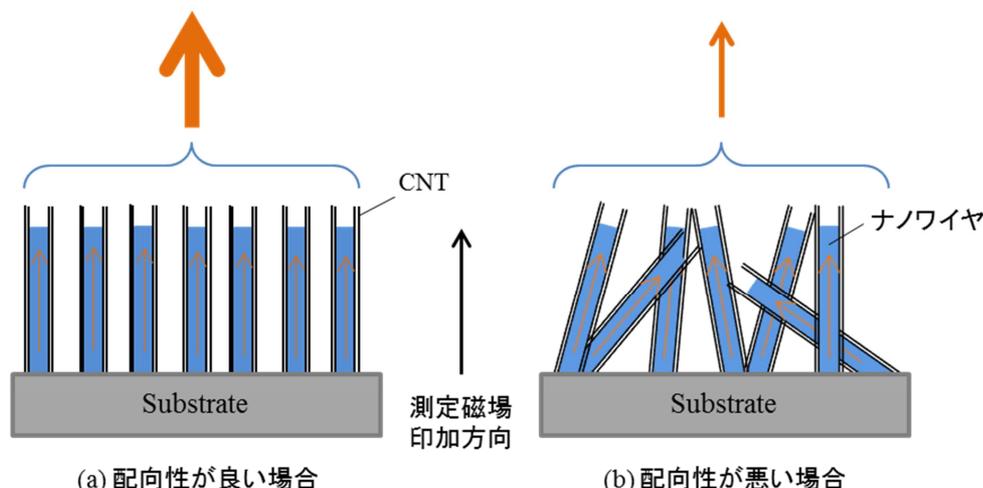


図 5-4-1 鉄内包 CNT の磁気特性における CNT 配向性の影響

5-4-3 CNT 内包物の組成の影響

5-4-2 項では、CNT の配向性が保磁力に与える影響について述べた。しかし、5-1 項で示した Fe 触媒層による影響の結果を見ると、同程度の配向性を示す鉄内包 CNT においても保磁力が変化するという結果が得られた。このことから、CNT の配向性の他にも保磁力に影響を与える要因があると思われるが、そこで考えられるのが CNT 内包物の組成の影響である。

4 章において CNT 内包物の解析を行ったところ、成長条件により CNT に内包される α -Fe もしくは Fe_3C などの Fe 炭化物の割合が変化することが明らかになった。4-1-2 項および 5-1-2 項で述べたように、Fe 触媒酸化処理の有無によって CNT の配向性に違いはみられなかったが、 α -Fe が多く内包された Fe 触媒酸化なしの条件において高い保磁力が得られ、 Fe_3C 等の Fe 炭化物が多く内包された Fe 触媒酸化ありの条件において保磁力の低下が見られた。高い保磁力を示す α -Fe ナノワイヤと比較すると、CNT に内包された Fe_3C ナノワイヤの保磁力は約 400 Oe と低いことが報告されている[40]ことから、このような保磁力の変化には CNT 内包物の組成が影響していると考えられる。また、4-3 項および 5-3 項で述べたフェロセン導入量依存性の実験においても、導入量の多い条件で α -Fe 内包率の増加が見られ、それに伴う保磁力の増加が確認された。この結果からも CNT 内包物の組成が保磁力に影響を与えていると言える。

以上に述べてきたように、鉄内包 CNT の保磁力には「Fe の内包形態」、「CNT の配向性」、「CNT 内包物の組成」が影響していると考えられる。本研究では、室温において最大で 1.81 kOe の非常に高い保磁力が得られたが、この高保磁力は配向性の良い CNT 成長と、CNT 内への高アスペクト比を有する α -Fe ナノワイヤの内包の 2 つの条件が満たされることにより得られた結果であると考えられる。

第6章 結論

本研究では、鉄内包 CNT の保磁力の制御を目的とし、フェロセンを炭素源として用いた MOCVD 法において、各種成長条件が鉄内包 CNT の成長形態および内包金属の形状や結晶構造に与える影響を明らかにし、それらと保磁力の関係の解明を試みた。本研究の結論を以下に述べる。

1. 鉄内包 CNT の成長特性

- ◆ フェロセンを用いた MOCVD によって、基板に対して垂直に配向した CNT の成長が確認された。内包されたナノワイヤは 15 以上の高いアスペクト比を有しており、SAED による解析の結果、 α -Fe もしくは Fe_3C などの Fe 炭化物であることが確認された。
- ◆ Fe 触媒層の状態によって触媒薄膜の活性度に違いがみられ、触媒活性が高い条件では CNT 成長量の増加がみられた。また、CNT 直径は Fe 触媒層の状態によって決定され、CVD 温度やフェロセン導入量にはよらないことがわかった。
- ◆ CVD 温度によって CNT への Fe 内包形態（ナノワイヤ状、粒子状）が変化することが確認され、CVD 温度 785 °C の条件において、ナノワイヤを内包した CNT の割合が最も高くなる結果となった。
- ◆ 成長条件によって CNT 内に α -Fe または Fe_3C などの鉄炭化物が内包される割合が変化し、触媒活性の高い条件では鉄炭化物が多く内包され、フェロセン導入量の多い条件では α -Fe が多く内包される結果となった。
 - 触媒活性が高い場合
触媒活性が高まったことで、根元部の触媒微粒子からの CNT 成長とそれに伴う鉄炭化物の内包が活発になったため、鉄炭化物が CNT 空洞内に内包される割合が多くなったと考えられる。
 - フェロセン導入量が多い場合
フェロセン導入量が増加したことで、CNT 先端部へ供給される CNT 成長には直接寄与しない Fe の量が増加したため、 α -Fe が内包される割合が高くなったと考えられる。

2. 鉄内包 CNT の磁気特性

- ◆ 磁気特性の測定を行ったところ、基板面直方向に対する磁気異方性が確認された。これは、CNT の垂直配向成長および内包金属の形状を反映したものである。
- ◆ CVD 温度によって保磁力が変化し、ナノワイヤの内包が不十分である条件において保磁力の低下がみられた。これは不十分なナノワイヤの内包によるアスペクト比の低下によって反磁界の影響が大きくなったことが原因であると考えられる。
- ◆ フェロセン導入量を増加したところ、CNT 配向性の向上および α -Fe 内包率の増加に伴う保磁力の増加が確認された。またいずれにおいてもアスペクト比 15 以上のナノワイヤが内包されていたため、アスペクト比の違いによる反磁界の影響は小さい。このことより CNT の配向性および内包金属の組成が保磁力に影響していると考えられる。
- ◆ 本研究では室温において最大で 1.81 kOe の非常に高い保磁力が得られた。これは上に述べたように、配向性の良い CNT 成長と、高アスペクト比を有する α -Fe ナノワイヤの内包の 2 つの条件が満たされたことにより得られた結果であると考えられる。

以上の結果より、フェロセンを用いた MOCVD 法において、成長条件によって鉄内包 CNT の成長形態や内包金属の形状および結晶構造が変化し、それに伴い保磁力が変化することが確認された。特にフェロセン導入量を制御した場合において、保磁力の連続的な変化が見られた。このことから、鉄内包 CNT の保磁力を制御するためには、原料であるフェロセンの導入量を制御することが有効であることが明らかになった。

参考文献

- [1] S. Iijima, *Nature*, **354** (1991) 56
- [2] 遠藤守信, 飯島澄男(監), ナノカーボンハンドブック, NTS(2007)
- [3] 田中一義, 中山吉萬, 矢田静邦, 村上裕彦, 谷垣勝己, 曾根田靖, 遠藤守信, 吉村昌弘, Yury Gogotsi, Joseph A. Libera, 滝川浩史, 湯田坂雅子, 大島悟, 片桐進 (編), *カーボンナノチューブの基礎と工業化の最前線*, NTS (2002)
- [4] U. Hubler, P. Jess, H.P. Lang, H.-J. Güntherodt, J.-P. Salvetat, L. Forró, *Carbon*, **36** (1998) 697
- [5] Jung JE, Jin YW, Choi JH, et al., *PHYSICA B-CONDENSED MATTER*, **323** (2002) 71
- [6] Jingqi Li, Qing Zhang, Dajiang Yang, Jingze Tian, *Carbon*, **42** (2004) 2263
- [7] Awano Y, *IEICE TRANSACTIONS ON ELECTRONICS*, **11** (2006) 1499
- [8] 「名城大学工学部材料機能工学」 <<http://www.rz.meijo-u.ac.jp/material/carbon.html>> (2013/2/9)
- [9] R. Y. Zhang, I. Amlani, J. Baker, J. Tresek, R. K. Tsui, *Nanoletters*, **3** (2003) 731
- [10] H. Yoshida, T. Shimizu, T. Uchiyama, H. Kohno, Y. Homma, S. Takeda, *Nanoletters*, **9** (2009) 3810
- [11] 白藤立, *プラズマ CVD による薄膜の成膜技術*
- [12] 久田大二郎, 三重大学大学院工学研究科物理工学専攻修士論文 (2010)
- [13] A. Leonhardt, S Hampel, C. Muller, I. Monch, R. Koseva, M. Ritschel, D. Elefant, K. Biedermann, B. Buchner, *Chem. Vap. Deposition*, **12** (2006) 380
- [14] Qingfeng Liu, Zhi-Gang Chen, Bilu Liu, Wencai Ren, Feng Li, Hongtao, Cong and Hui-Ming Cheng, *Carbon*, **46** (2008) 1892
- [15] P. M. Ajayan, S. Iijima, *Nature*, **361** (1993) 333
- [16] C. Müller, D. Elefant, A. Leonhardt, and B. Büchner, *J.Appl.Phys.*, **103** (2008) 034302
- [17] *2005, Hitachi Global Storage Technologies*
- [18] R. Hergt, S. Dutz, R. Müller, M. Zeisberger, *J.Phys.Condens.Matter* **18** (2006) S2919
- [19] R. Hergt, R. Hiergeist, I. Hilger, W. A. Kaiser, Y. Lapatnikov, S. Margel, U.

- Richter, *J.Magn.Magn.Mater.* **270** (2004)345
- [20] A. Jordan, R. Scholz, P. Wust, H. Schirra, T. Schiestel, H. Schmidt, R. Felix, *J.Magn.Magn.Mater.* **194** (1999) 185
- [21] Y.Krupskaya, C.Mahn, A.Parameswaran, A.Taylor, K.Kr'amer, S.Hampel, A.Leonhardt, *J.Magn.Magn.Mater.*, **321** (2009) 4067
- [22] *Tokyo Institute of Technology, The Laboratory of Dr.HANDA, HIROSHI*
- [23] Y. Fujiwara, H. Takegawa, H. Sato, K. Maeda, Y. Saito, T. Kobayashi, S. Shiomi, *J. Appl. Phys.* **95**, (2004) 7118
- [24] C. P. Luo, S. H. Liou, and D. J. Sellmyer, *J. Appl. Phys.*, **87** (2000) 6941
- [25] WJ Atkinson, IA Brezovich, DP Chakraborty, *IEEE EMBS*, **1** (1984) 70
- [26] Ian Baker, Qi Zeng, Weidong Li, and Charles R. Sullivan, *J.Appl.Phys.*, **99** (2006) 08H106
- [27] Hampel, S. Leonhardt, A. Selbmann, D. Biedermann, K. Elefant, D. M'uller, C. Gemming, T. B'uchner, B. *Carbon* **44** (2006) 2316
- [28] F.C. Dillon, A. Bajpai, A. Koo's, S. Downes, Z. Aslam, N. Grobert, *Carbon*, **50** (2012) 3674
- [29] 金原粲(監)白木靖寛/吉田貞史(編), *薄膜工学*; 丸善株式会社, (2003).
- [30] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer, R. E. Smalley, *Science*, **273** (1996) 483
- [31] H. Yoshida, S. Takeda, T. Uchiyama, H. Kohno, Y. Homma, *Nanoletters*, **8** (2008) 2082
- [32] Christian P. Deck, Kenneth Vecchio, *Carbon*, **43** (2005) 2608
- [33] Xianfeng Zhang, Anyuan Cao, Bingqing Wei, Yanhui Li, Jinquan Wei, Cailu Xu, Dehai Wu, *Chem.Phys.Lett.*, **362** (2002) 285
- [34] Kunadian, I. Andrews, R. Qiana, D. Meng'uc, M.P. *Carbon*, **47** (2009) 384
- [35] *Bozorth R.M., Chapin, D.M., J.Appl.Phys.*, **13** (1942) 320
- [36] M. Monte, L. Santos, M. Fulem, J. Fonseca, C. Sousa, *J. Chem. Eng. Data.* **51** (2006) 757
- [37] 田中通義, 寺内正巳, 津田建治 (著), 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)
- [38] 松井悠祐, 三重大学大学院工学研究科電気電子工学専攻修士論文 (2011)
- [39] H. Sato, Y. Hori, Y. Saito, *J. Appl. Phys.*, **100** (2006) 104321
- [40] J. Qiu, Q. Li, Z. Wang, Y. Sun, H. Zhang, *Carbon*, **44** (2006) 2565
- [41] U. Weissker, S. Hampel, A. Leonhardt, B. Buchner, *Materials*, **3** (2010) 4387
- [42] A. Leonhardt, M. Ritschel, D. Elefant, N. Mattern, K. Biedermann, S.

- Hampel, Ch. Müller, T. Gemming, B. Büchner, *J. Appl. Phys.*, 98 (2005) 074315
- [43] C. Muller, A. Leonhardt, M. C. Kutz, B. Büchner, *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 2736
- [44] F Wolny, U. Weissker, T. Mühl, A. Leonhardt, S. Menzel, A. Winkler, B. Büchner, *J. Appl. Phys.*, 104 (2008) 064908
- [45] 近角聡信, *磁性体の物理 上*, 裳華房 (1978)
- [46] 高梨弘毅 (著), *磁気工学入門-磁気の初歩と単位の理解のために*, 共立出版 (2008)
- [47] 増田宏, *日本応用磁気学会誌*, **26** (2002) 745
- [48] 技術情報学会編, 「カーボンナノチューブの合成・評価, 実用化とナノ分散・配合制御技術」 (2005)

謝辞

本研究の遂行にあたり、お忙しい中、丁寧な御指導と大変貴重な御助言を賜った佐藤英樹准教授には深く感謝致します。また、本研究の遂行するにあたり、終始熱心なご指導と数多くの貴重なご助言を賜り、本論文の査読をして頂いた物理工学専攻の藤原裕司准教授に深く感謝致します。また、分子素材工学専攻の小塩明助教授には本論文を査読して頂いたことを深く感謝致します。

平成 22 年度修了生の松井悠祐さん、金山久倫さん、平成 23 年度修了生の澤口大樹さん、春木一夫さん、渡辺将章さんには研究に関する知識や取り組み方など様々な指導をして頂き、また公私にわたり非常にお世話になりました。深く感謝致します。また、同研究グループの嶋中康太君、大原一馬君、前坂考哉君、横内教人君、また久保中伸雄君ならびに B4 の方々には、研究に関する多くの意見を頂き、また有意義な研究生生活を送る上で公私にわたって多大なサポートをして頂きました。心より感謝致します。