

固液界面アーク放電法による
金属内包カーボンナノチューブの創成に関する研究

平成 27 年 7 月

日本大学大学院理工学研究科博士後期課程

電気工学専攻

相 良 拓 也

目次

第一章 序論	1
1.1. 本研究の背景.....	1
1.2. 本研究の目的.....	3
1.3. 本論文の構成.....	4
第一章の参考文献.....	5
第二章 固液界面アーク放電とカーボンナノチューブについて	7
2.1. はじめに.....	7
2.2. 固液界面アーク放電.....	8
2.2.1. 固液界面アーク放電の装置.....	8
2.2.2. 放電現象の機構.....	11
2.2.3. 放電の発光スペクトル測定と温度推定.....	25
2.3. カーボンナノチューブについて.....	32
2.3.1. CNTの構造.....	32
2.4. まとめ.....	34
第二章の参考文献.....	35
第三章 Ni内包カーボンナノチューブ	36
3.1. はじめに.....	36
3.2. Niメッシュ上のCNTの観察とアーク放電による損傷.....	36
3.3. Ni内包CNTの観察と分析及び成長機構.....	38
3.3.1. Ni内包CNTの構造及び元素分析.....	38
3.3.2. Ni内包CNTの成長に関する電流依存性.....	45
3.3.3. Ni内包CNTの成長に関する加熱時間依存性.....	50
3.4. 顕微ラマン分光法によるNi内包CNTの結晶化度の評価.....	54
3.5. まとめ.....	56
第三章の参考文献.....	57
第四章 固相分離合金内包カーボンナノチューブ	59
4.1. はじめに.....	59
4.2. ステンレス合金内包カーボンナノ構造体の創成.....	59
4.2.1. 実験条件とアーク放電の発光スペクトル.....	59
4.2.2. ステンレス合金内包カーボンナノ構造体の観察及び分析.....	64
4.3. ステンレス合金内包CNTの創成.....	68

4.3.1. アーク放電の発光スペクトル.....	68
4.3.2. ステンレス合金内包 CNT の観察及び元素分析.....	70
4.4. まとめ.....	77
第四章の参考文献.....	77
第五章 銅ニッケル合金内包カーボンナノチューブ.....	78
5.1. はじめに.....	78
5.2. Ni-Cu 合金内包カーボンナノマイクロチューブの創成.....	78
5.2.1. 実験条件とアーク放電の発光スペクトル.....	78
5.2.2. 光学顕微鏡と電子顕微鏡による CNMT の形態と構造観察.....	82
5.2.3. Ni-Cu 合金内包 CNMT の成長に関する電流依存性.....	88
5.3. Ni-Cu 合金内包 CNMT の電気的特性.....	89
5.4. まとめ.....	93
第五章の参考文献.....	93
第六章 総論.....	95
謝辞.....	98

第一章 序論

1.1. 本研究の背景

カーボンナノチューブ(Carbon Nanotube, CNT)は, 1991年に飯島らによって炭素棒を電極としたアーク放電法を用いて生成され, その構造が明らかにされた[1.1]. CNTはグラフェンを円筒状に丸めた構造を持ち, 中空構造になっている. この中空の部分には様々な物質が内包されることから, 内包CNTに関する研究が現在も活発に続いている.

金属内包CNTは, 1993年に多層CNT(Multi-Walled Carbon Nanotube, MWCNT)に鉛を内包できることが報告された後, 多くの内包CNTの生成が試みられている[1.2-1.3]. 内包CNTの応用は幅広く, 輸送やピペットとしての応用を目指して有機物の内包[1.4], 新エネルギーを目的とした水素貯蔵[1.5], 単結晶金属の内包は酸素による酸化を防ぐ保護膜として利用されるほか, 中空内部が数十GPaという特殊な高圧環境を利用した新規物性材料の創造が模索されている[1.6].

特に単結晶金属を内包させたCNTは, 内包した金属の磁気特性や電界放出特性などを失わせることなく保つことが期待される. また, CNTの生成を促進する触媒は強磁性金属である鉄(Fe), コバルト(Co), ニッケル(Ni)が主に用いられる. これらのことから, 強磁性金属内包CNTが盛んに研究され磁気記憶素子や磁気力顕微鏡(Magnetic Force Microscope, MFM)用の探針としての応用が期待されている[1.7].

CNTの生成法には表1.1にまとめたように様々な手法があり[1.10-1.20], 大別して熱分解法, アーク放電法, レーザ蒸発法が主な手法となっている. 熱分解法によるCNTの大量合成の手法の一つに固液界面接触分解法がある[1.8]. この手法は有機溶媒中で触媒金属を堆積させたシリコン(Si)基板を通

電加熱することで Si 基板上に CNT を大量生成することができる。

金属内包 CNT の生成法に、アーク放電法や熱化学気相成長法等の自己形成によるものと、毛管現象を用いた空の CNT への注入によるものがある。これらの研究結果から Vapor-Liquid-Solid(VLS)成長機構と電界張力によって金属内包 CNT が形成されることや、内包させる金属の表面張力が 0.1 ~ 0.2 N/m 以下の場合に外部からの注入が可能であることが示されている [1.9]。

表 1.1 CNT の生成法各種

	生成法名	生成物	触媒金属	備考	文献
熱分解法	HiPco法	SWCNT	Fe	一酸化炭素ガスを利用	[1.10]
	CoMoCAT法	SWCNT	Co, Mo	市販されているSWCNTの合成法	[1.11]
	ACCVD法	SWCNT	Fe, Co	原料がエタノールと取扱が簡便	[1.12]
	CoMoCAT法 +ACCVD法	SWCNT	Co, Mo	コンビナトリアル法による 触媒金属の膜厚に傾斜をつけた	[1.13]
	プラズマCVD	MWCNT	Fe	MWCNTの配向成長	[1.14]
			Fe, Co, Ni	表面拡散機構についての詳説	[1.15]
	LSCVD&SSCVD	filled MWCNT	Fe, Co, Ni	有機金属錯体を用いた金属内包CNT	[1.16]
MPCVD	filled MWCNT	Co, Ni	マイクロ波プラズマによる 直線的で直径の細い金属内包CNT	[1.17]	
アーク放電法	He, Ar, H ₂ ガス中 アーク法	MWCNT SWCNT	Fe, Co, Ni	通常のアーク放電法	[1.1] [1.18]
			Pb	鉛内包CNT	[1.2]
	Heガス中 アーク法	filled MWCNT	Cr, Fe, Co, Ni, Pd, Gd, Dy, Yb	Cr, Fe, Co, Ni, Pd, Gd, Dy, Yb内包CNT	[1.3]
レーザー蒸発法	加熱炉レーザー 蒸発法	SWCNT	Rh/Pd	アームチェア型のSWCNT	[1.19]
	高圧下レーザー アブレーション法	filled MWCNT	Cu	0.9MPa, Ar gas, 完全内包CNT	[1.20]

HiPco 法 : High-Pressure CO Conversion Method

CoMoCAT 法 : Cobalt-Molybdenum Catalyst Method

Alcohol Catalyst, Liquid Source, Solid Source, Microwave Plasma Chemical

Vapor Deposition

1.2. 本研究の目的

CNT は炭素原子のみで出来た直径 0.4nm から数十 nm, 長さが数百 nm から数 μ m という高アスペクト比の円筒形の構造を持つチューブである。優れた導電性, 熱伝導性をもち, 引っ張り強度は鋼鉄の 20 倍で重さはアルミニウムの半分という特徴がある。これらの特徴を活かして走査プローブ顕微鏡 (Scanning Probe Microscope, SPM) の探針, ナノピンセット, 大規模集積回路の配線などへの利用が期待されている。さらに CNT の中空部分に異物(フラーレン)やガスを内包した CNT も確認されている。特に CNT 生成に必要な触媒となる強磁性金属を内包した CNT の応用はすでに着手され, 強磁性体金属微粒子を CNT に内包させたものは 7.6nm の空間分解能を示している [1.7]。CNT に強磁性体膜を製膜した MFM 用の探針の場合は膜厚の分だけ曲率半径が大きくなってしまうため, 10nm 程度の空間分解能となってしまう [1.21]。この MFM の空間分解能の向上を目指す場合, 探針の先端部分の曲率半径は小さくしなければならず, 強磁性金属を CNT に内包させなければならない。内包された強磁性金属材料の形状は, CNT の円筒軸方向に 1 次元的な構造となり, 磁化容易軸が形状に依存する形状磁気異方性を持つことが期待される。この異方性を持つと, 強磁性体金属は一つの方向に磁化し易くなり, 容易に磁化が変化しなくなる。すなわち高い保磁力をもつようになる。このような性質があると, ナノサイズになった場合でも強磁性を失わずに磁化することが可能となる。

本研究は, この強磁性金属を内包した CNT を MFM の探針やデバイスへ応用することに着目し, 切断や接合などの加工が容易になるような直線的で, 細く, 長い CNT への金属内包およびその構造制御を目的としている。

蒲生西谷らが発明した「固液界面接触分解法」というエタノール液体中で

の通電加熱による熱分解反応によって CNT を生成する手法[1.8]に，透過電子顕微鏡用の観察メッシュを電極の陰極側に設置したところ，アーク放電にみられる陰極点がメッシュに確認され，さらにメッシュの一部が融けて CNT に内包されることを見出した．そこで本研究では，この陰極点について検討し，強磁性金属である Ni，強磁性体金属を含んだステンレス合金(SUS304)および銅ニッケル(Ni-Cu)を内包した CNT の創成と構造解析，成長機構解明についての研究を行った．

1.3. 本論文の構成

本論文は第二章において，固液界面アーク放電という現象について論じ，カーボンナノチューブの一般的な特徴を述べる．固液界面アーク放電法の装置における細く，長く直線的な CNT を創成するための工夫と電圧-電流特性，放電現象の機構と発光スペクトルから温度推定を行った．

第三章において，MFM プロブなどに用いるために，直線的で高い形状磁気異方性を有する強磁性金属の Ni を，結晶性を維持したまま内包する CNT の創成と構造解析について述べる．

第四章において，磁気デバイスなどへ応用するために磁区構造の制御を可能とする，場所的に合金の結晶相が異なった分布を示す固相分離合金を内包した CNT の創成について述べる．また，固相分離に重要な系の合金について論じる．

第五章において，強磁性の Ni と反磁性な高導電率金属の Cu を固相分離させずに合金のままで内包し，非常に長いカーボンナノ/マイクロチューブを創成した．このときの結晶構造や電気的特性を測定した．

第六章において，各章についての総論を述べる．

第一章の参考文献

- [1.1]S. Iijima, Nature, 354 (1991) 56-58
- [1.2]P. M. Ajayan and S. Iijima, Nature, 361 (1993) 333-334
- [1.3]C. Guerret-Plécourt, Y. Le Bouar, A. Loiseau and H. Pascard, Nature, 372 (1994) 761-765
- [1.4]Y. Fujita, S. Bandow, S. Iijima, Chemical Physics Letters, 413 (2005) 410-414
- [1.5]S. Lee, K. H. An, Y. H. Lee, G. Seifert, and T. Frauenheim, Journal of American Chemical Society, 123 (2001) 5059-5063
- [1.6]L. Sun, F. Banhart, A. V. Krasheninnikov, J. A. Rodriguez-Manzo, M. Terrones, P. M. Ajayan, Science, 312 (2006) 1199-1202
- [1.7]K. Tanaka, M. Yoshimura, and K. Ueda, Journal of Nanomaterials., 2009 (2009) 147204-1-4
- [1.8]M. N. Gamo, T. Shibasaki, H. Gamo, K. Nakagawa, T. Ando, Japanese Journal of Applied Physics 46, 9B (2007) 6329-6334
- [1.9]T. W. Ebbesen, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 57 (1996) 6-8
- [1.10]P. Nikolaev, M. J Bronikowski, R.K. Bradley, F. Rohmund, D. T Colbert, K. A Smith, R. E Smalley, Chemical Physics Letters, 313 (1999) 91-97
- [1.11]B. Kitiyanan, W.E. Alvarez, J.H. Harwell, D.E. Resasco, Chemical Physics Letters, 317 (2000) 497-503
- [1.12]S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi, M. Kohno, Chemical Physics Letters, 360 (2002) 229-234
- [1.13]H. Sugime, S. Noda, Carbon, 47 (2009) 234-241
- [1.14]Z. F. Ren, Z. P. Huang, J. W. Xu, J. H. Wang, P. Bush, M. P. Siegal and P. N.

Provencio, *Science*, 282, 6 (1998) 1105-1107

- [1.15] S. Hofmann, G. Csa'nyi, A. C. Ferrari, M. C. Payne, J. Robertson¹, *Physics Review Letters*, 95 (2005) 036101-1-4
- [1.16] U. Weissker, S. Hampel, A. Leonhardt, B. Büchner, *Materials*, 3 (2010) 4387-4427
- [1.17] P. K. Tyagi, A. Misra, M. K. Singh, D. S. Misra, J. Ghatak, P. V. Satyam, F. Le Normand, *Applied Physics Letters*, 86 (2005) 253110-1-3
- [1.18] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature*, 363 (1993) 603-605
- [1.19] H. Kataura, A. Kimura, Y. Ohtsuka, S. Suzuki, Y. Maniwa, T. Hanyu and Y. Achiba, *Japanese Journal of Applied Physics*, 37 (1998) L616-L618
- [1.20] F. Kokai, T. Shimazu, K. Adachi, A. Koshio and Y. Takahashi, *Applied Physics A*, 97 (2009) 55-62
- [1.21] H. Kuramochi, H. Akinaga, Y. Semba, M. Kijima, T. Uzumaki, M. Yasutake, A. Tanaka, H. Yokoyama, *Japanese Journal of Applied Physics*, 44 (2005) 2077-2080

第二章 固液界面アーク放電とカーボンナノチューブについて

2.1. はじめに

CNT の生成は一般的に 2 つの炭素棒電極を対向させて不活性ガス及び水素ガス中においてアーク放電を発生させ行っているが、アーク放電が気相中では不安定であることや、炭素棒電極から噴出した煤中に CNT が生成しているためガス中に拡散し回収が困難であるなどの課題がある。

アーク放電の不安定性の改善には、器壁安定化、気流安定化、電極安定化法の 3 つが挙げられる [2.1]. 本研究で用いた固液界面アーク放電法は絶縁体であるエタノール液体中でアーク放電を発生させるため、Si 基板の冷却が生じ器壁安定化の効果が得られる。加えてエタノールを前駆体として、触媒金属の箔やメッシュの尖端部分に限定して創成が可能であることから、回収も容易になることが期待される。

本章では、本論文全体の実験を担う固液界面アーク放電法の詳細とその放電現象の機構について述べる。アーク放電の機構を知ることは、生成される CNT や金属内包 CNT の生成機構を考察するうえで重要である。アーク放電の陰極点の電流密度や陰極降下電圧を測定し、電極表面に印加される電界強度と、電極表面に形成される空間電荷電界の厚みを求める。また、陰極点の発光スペクトルの測定方法から温度の算出について述べ、Saha の式から電離分子の個数の妥当性について検討する。

次に、CNT の形態や物性について述べ、一般的な生成機構についても触れる。金属内包 CNT については他の研究の生成方法等を紹介し、本研究との異なる点について議論する。

2.2. 固液界面アーク放電

2.2.1. 固液界面アーク放電の装置

固液界面アーク放電の実験装置の概略図が図 2.1 である。装置は、直流電流源(TAKASAGO, ZX-H1600A)、ステンレス合金(JIS, SUS304)製の電極、石英ガラス容器、ケイ酸カルシウム製の天板、シリコン(Si)基板(10mm×40mm×0.525mm, n 型, 1-10 Ω・cm)、金属メッシュまたは金属箔、エタノール溶液(99.5%)で構成される。金属メッシュまたは金属箔は図 2.2 のように直径 3mm の円形をしている。実験時には扇形に加工し、尖端部分に電流が集中するようにする。実験は図のように直流電流源に接続された電極と Si 基板の間に金属メッシュまたは金属箔を挟み閉回路を構成する。この回路を石英ガラス容器に満たされたエタノール溶液に潜水させ、直流電流を通電する事で Si 基板を固定している陰極と陽極間でアーク放電を発生させる。この時、陰極側に設置された金属メッシュまたは金属箔の尖端部分でアーク放電の陰極点が生じる。この陰極点の発生した箇所です金属内包 CNT が創成される。

図 2.3 に装置の詳細図を示す。アーク放電を発生させる Si 基板は SUS304 製の釘と超耐熱セラミック板の間に固定した。図 2.4 は実際の装置の写真である。

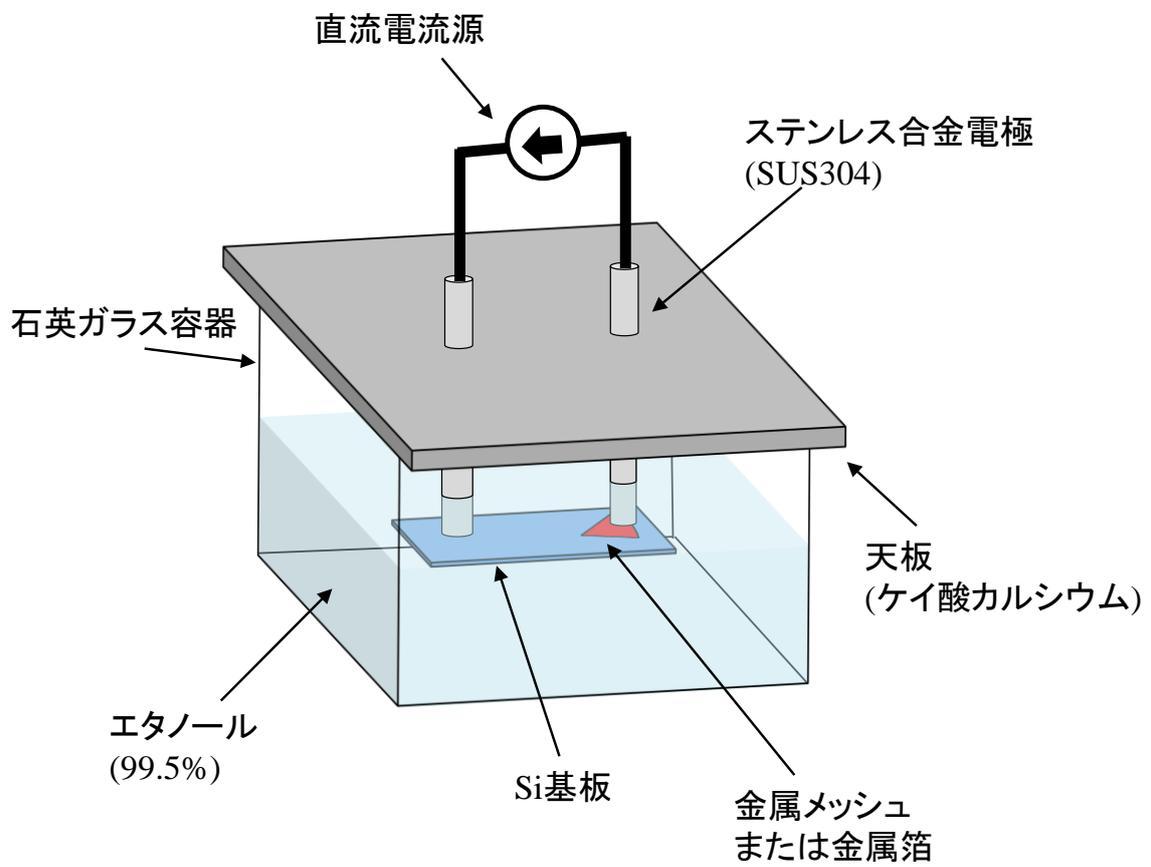


図 2.1 固液界面アーク放電法の実験概要図

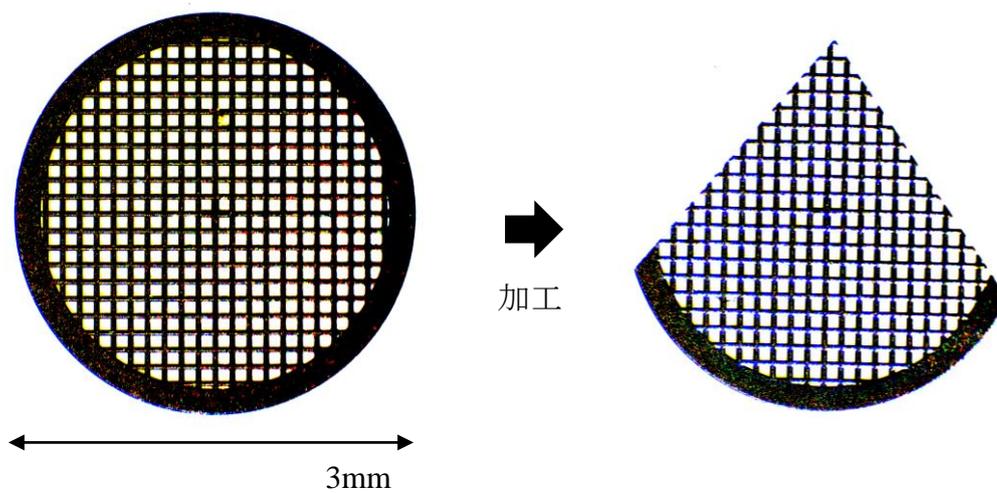


図 2.2 金属メッシュとその加工

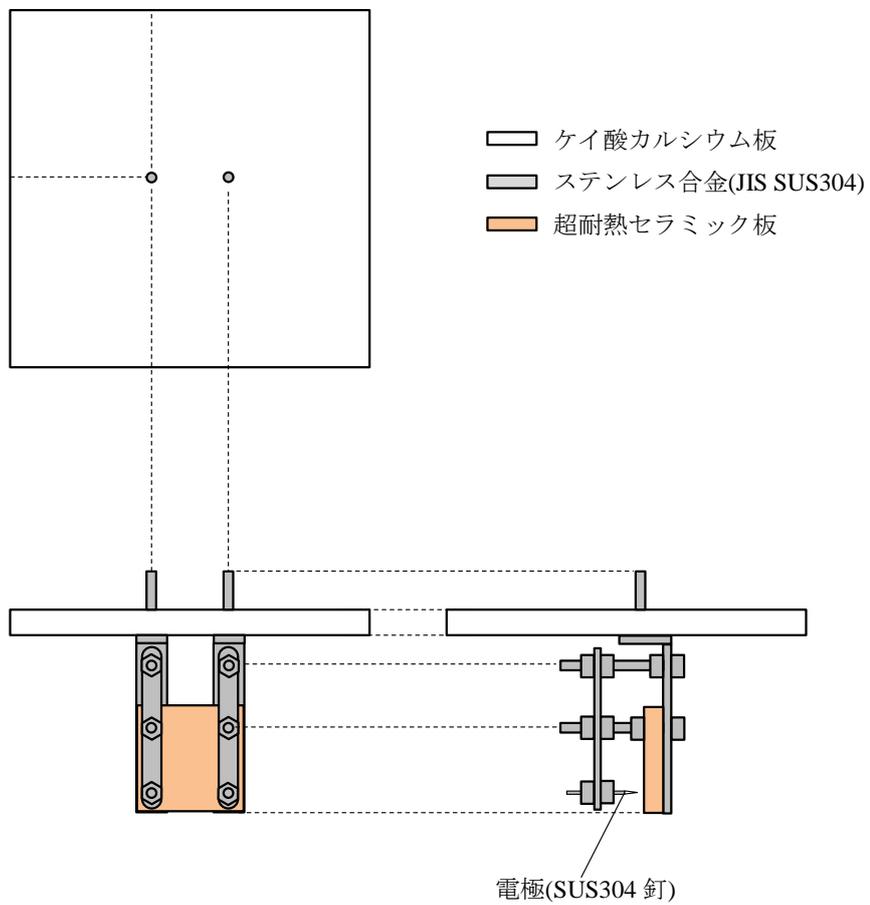


図 2.3 装置の詳細図

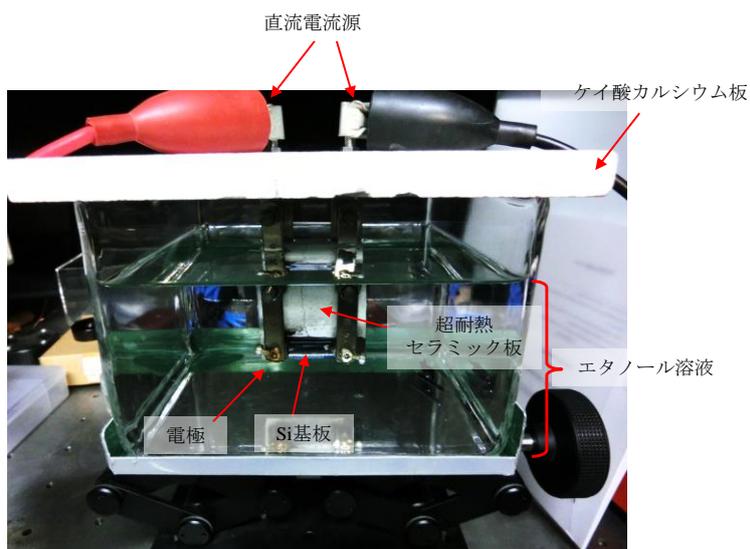


図 2.4 装置の写真

2.2.2 放電現象の機構

図 2.5 はニッケル(Ni)メッシュを用いて、アーク放電が安定し、一定な目標電流値 $I_{ac}=4.5A$ (図中赤破線部分)まで $0.1A/s$ で増加させたときの電流と電圧の時間特性である。このグラフより $V-I$ 特性を求めたグラフを図 2.6 に示す。図 2.6 に示すように、はじめ電圧が $200V$ に達するまでは電流は全く流れておらず、絶縁状態であった。これは Si 基板の自然酸化膜と Ni メッシュ表面の酸化の絶縁層によるものと思われる。電圧が上昇し通電するようになったとき電流 $I=0\sim 0.2A$ の範囲では電圧に比例するオームの法則に従っている。次いで、電流が飽和した後、 $I=0.3\sim 0.6A$ では増加特性になっており、 $dV/dI>0$ の暗流領域であることを示している。 $I=0.6A$ を境として $dV/dI<0$ の負性抵抗成分へと急変し、火花放電の特徴を示している。 $I=0.6A$ 以上ではグロー放電・遷移領域と考えられ、 $V=250V$ 、 $I=0.7A$ 付近において電圧と電流波形に振動現象が確認されている。また $I=0.8A$ 以上では垂下特性を経て水平特性へと移行し、アーク放電特有の $V-I$ 特性となっている。

図 2.7 は通電時の電極間を写真観測した一例であり、図(a)から(e)にかけて、電流値を小から大に変化させた時の放電形態の変化を表している。図(a)は実験開始前の実験系の位置関係を示している。図(b)は通電開始直後の様子である。通電によるジュール熱の発生に伴い陰極側でエタノールが気化した気泡領域が形成される。この気泡領域はやがて陽極側へ進展し、図(c)のように陰極と陽極間で安定する。この時に陰極側の金属メッシュでは $0.5A$ 以上、 $3A$ 未満の早い通電電流で陰極点と陽極点が観察される。通電電流値が $3A$ を超えると、図(d)のように Si 基板上に陽光柱が目視できるようになる。この時陽光柱はエタノール溶液の対流によって弧(Arc)状になる。図(e)のように電流を大きくした場合においても、このアーク放電は安定して放電が持続する。

図(f)は陽光柱と陰極点，陽極点が見易いように暗室で撮影した写真である．
器壁安定化アークと同様，エッジ効果で安定している様子が分かる．

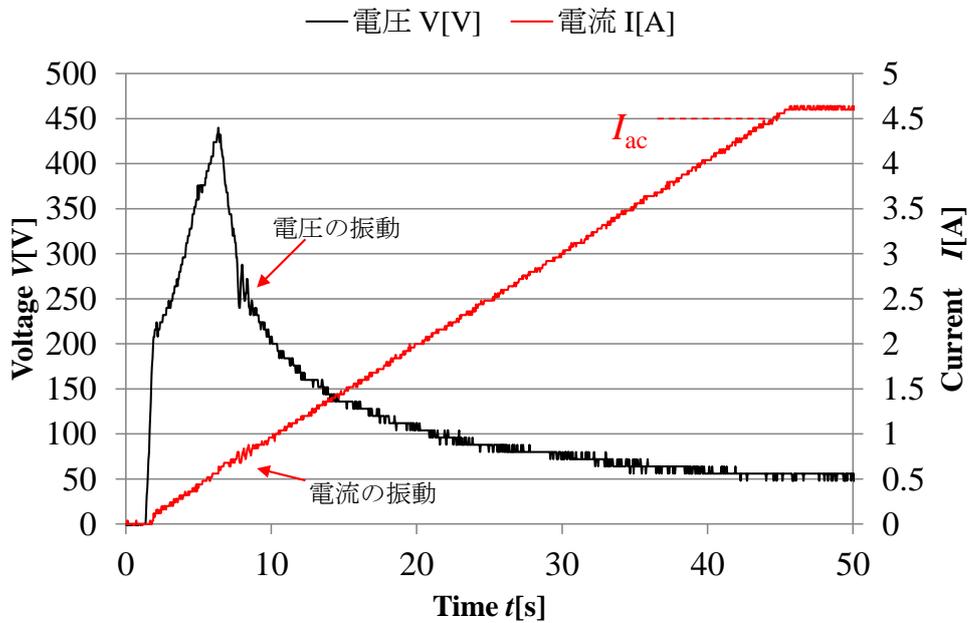


図 2.5 固液界面アーク放電の電圧電流の時間特性

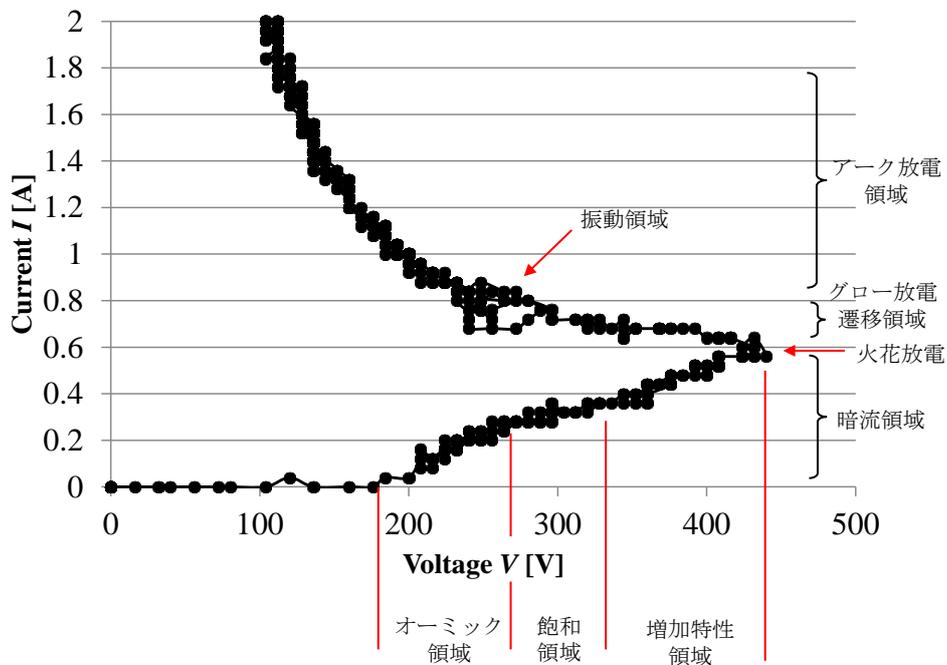


図 2.6 固液界面アーク放電の V - I 特性

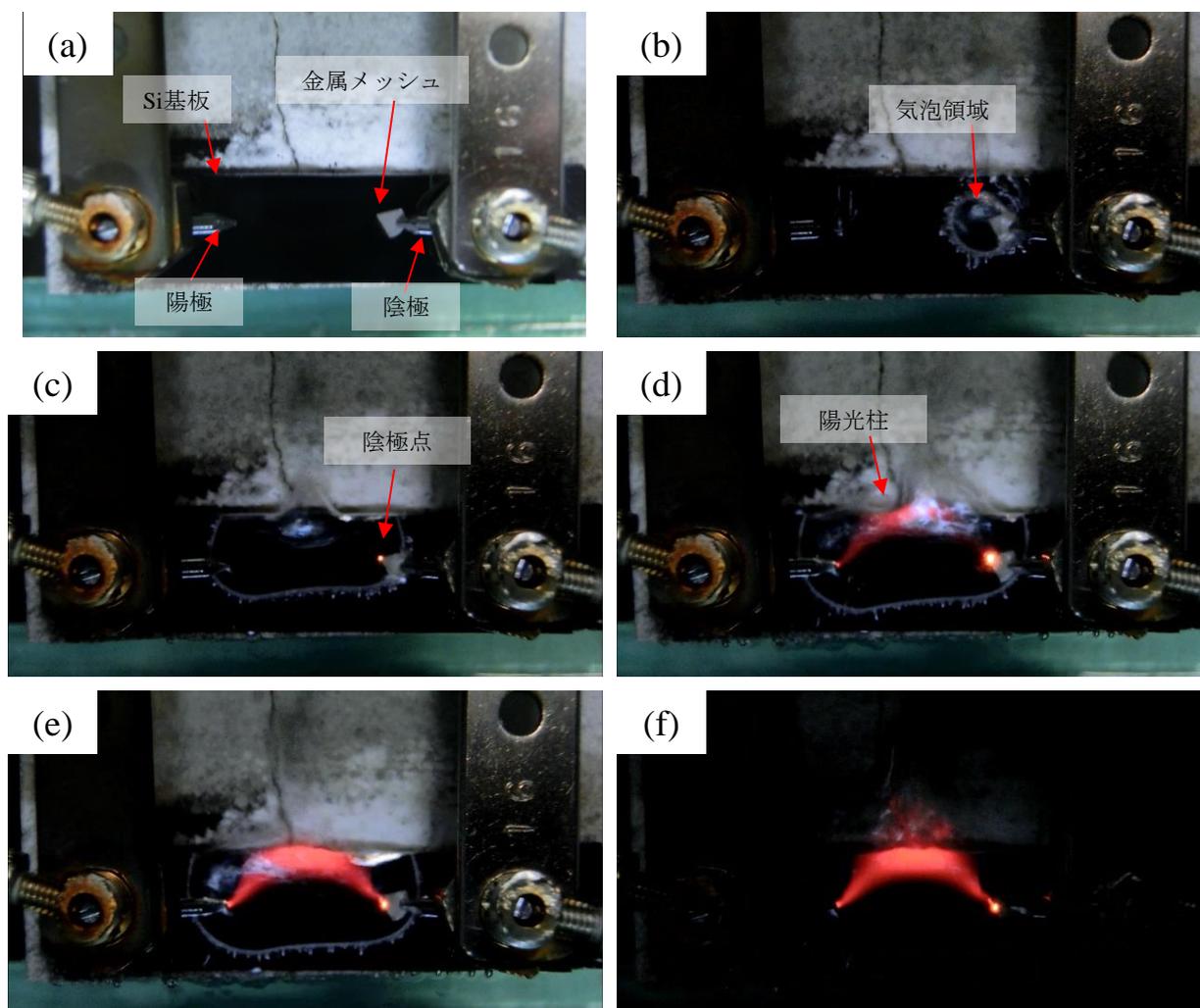


図 2.7 固液界面アーク放電の実験の様子
 (a)実験開始前, (b)3.5s(0.3A), (c)6.7s(0.6A)
 (d)35.2s(3.5A), (e)43.1s(4.3A), (f)45.0s(4.5A)

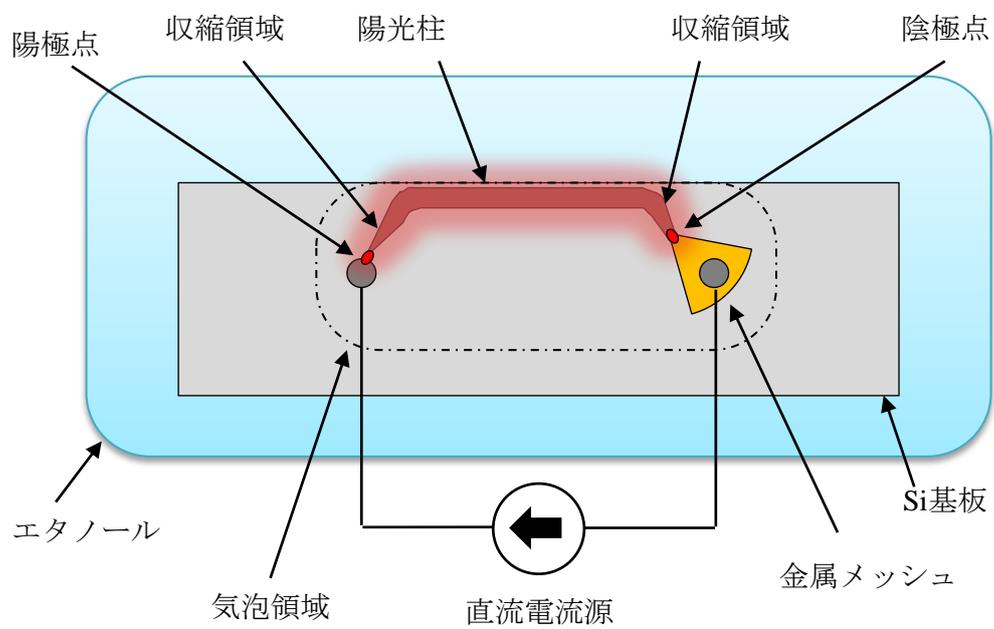
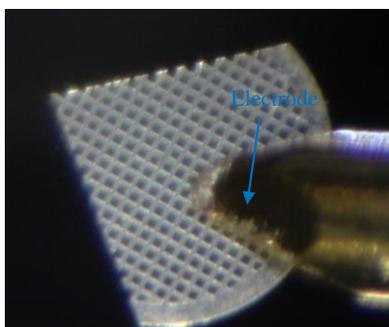
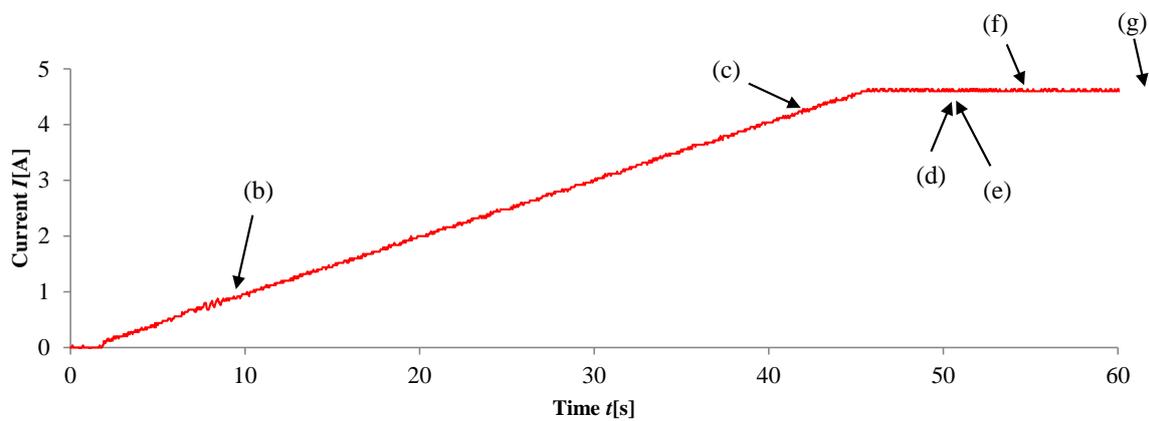


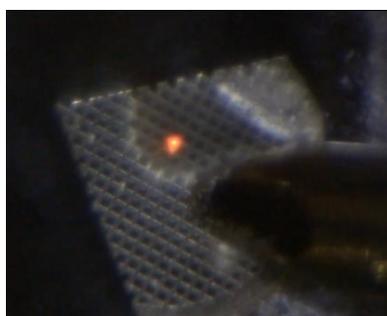
図 2.8 固液界面アーク放電の放電形態の概念図

この放電形態を概念図として表したものが図 2.8 である。アーク放電を発生させたとき、Si 基板に気泡領域が生じる。その内側の陽極と陰極(金属メッシュの尖端)で陽極点と陰極点が確認される。陽極と陰極の間には収縮領域を両極に持った陽光柱が発生する。これらの中で、金属内包 CNT の生成に最も重要な役割を持つのが金属メッシュ尖端で発生する陰極点である。故に、この陰極点の特徴に関して他の研究と比較する。

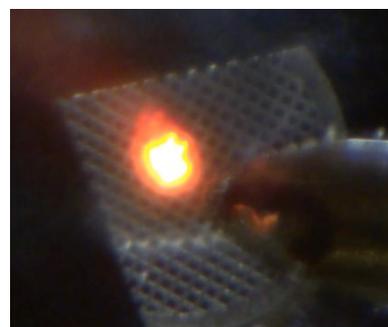
図 2.9 にアーク放電が安定する電流 $I_{ac}=4.5$ A としたときの金属メッシュ尖端部分に発生した陰極点を撮影した写真を示す。4.5 A に到達するまでは 0.1 A/s の電流上昇速度で通電を行っている。図(a)は実験開始前の金属メッシュの様子である。図(b)は実験開始から 9 秒後すなわち 0.9 A 通電の様子である。通電によるジュール熱によって金属メッシュの一部が熱放射を発生し、エタノールが気化し、気泡の領域を形成している。このときの電流波形には振動現象が観測されており、アーク放電へ遷移する際の加熱と熱放射や気化による冷却が不安定に繰り返されているものと考えられる。特にメッシュや箔を用いたため、熱容量が小さくなり、振動現象が明確になったものと考えている。図(c)は 4.2 A 通電時の様子である。気泡の領域が広がり、熱放射の部分が陰極点に変化している。この陰極点は金属メッシュの融点よりも高い温度となっているため、金属メッシュの金属蒸気と熱電界放出電子によって形成される。金属メッシュの格子が損傷すると、陰極点は次の格子へと遷移してゆく。図(d)~(g)がその遷移の様子である。金属メッシュの格子が損傷するたびに陰極点が移動していることが分かる。金属内包 CNT はこの損傷した部分の周囲に形成され残留したものである。



(a) 0 s (0 A)



(b) 9.0 s (0.9 A)



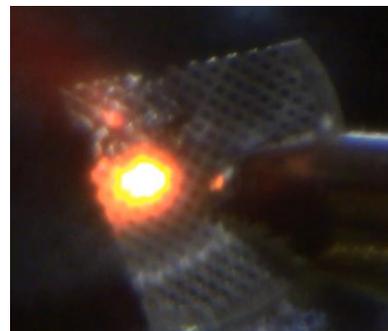
(c) 42.3 s (4.2 A)



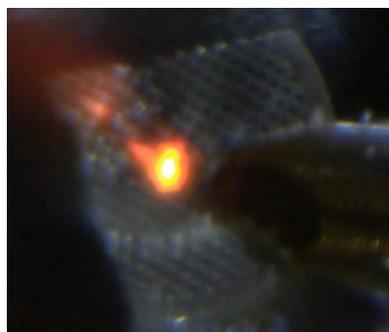
(d) 50.2 s (4.5 A)



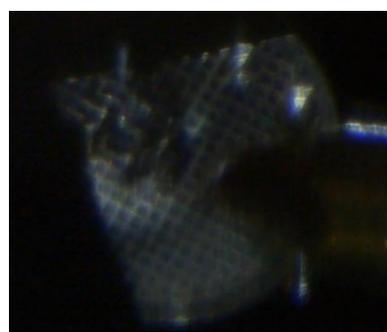
(e) 50.3 s (4.5 A)



(f) 55.1 s (4.5 A)



(g) 63.6 s (4.5 A)



(h) Current stopped

図 2.9 固液界面アーク放電の陰極点の遷移

以上,陰極点の発生の様子を述べた.図 2.10 にハイスピードカメラ(nac Image Technology Inc.製 MEMRECAM HX-3)を用いて陰極点の移動を捉えた結果を示す. 2000 fps(frames per second)のフレームレートで撮影を行った. 図中の(a)から(b)にかけて1フレームでおよそ220 μm 移動しており,その速度は44 cm/sとなる.水銀(Hg),アルミニウム(Al)及び銅(Cu)などの低融点材料を電極に用いた電界放出型の陰極点は陰極表面を $10^3\sim 10^4$ cm/sの速度で移動することが知られている[2.1].また,炭素(C)やタングステン(W)等の高融点材料を電極に用いた熱電子放出型では陰極点は移動できず,間隙長が消耗により広がるとアーク放電が消弧してしまう.よって本研究で用いたNiやSUSメッシュ電極は両者の中間である熱電界放出型の特徴を示している.

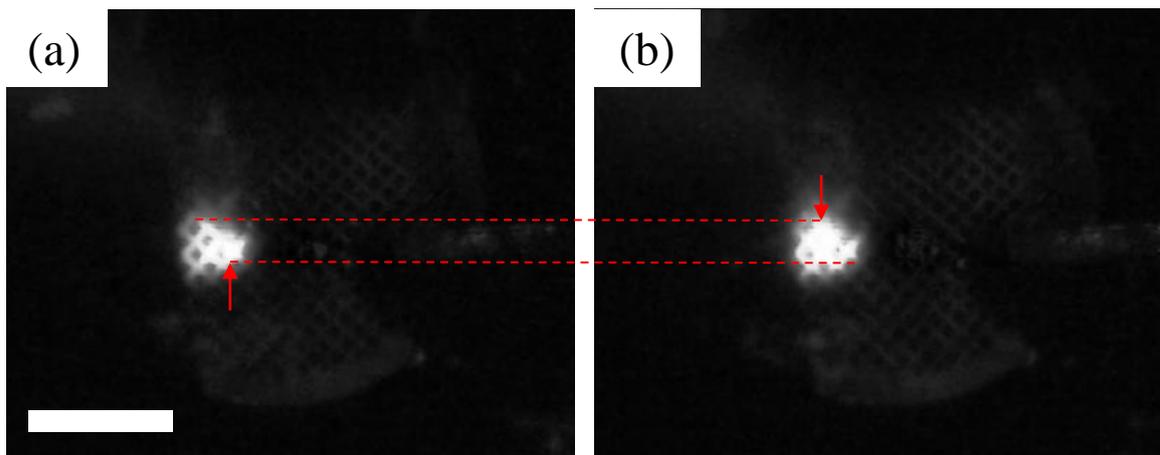


図 2.10 陰極点の移動速度の観察(Scale bar:1mm)

陰極点と陽光柱の間には，収縮領域と電離領域，空間電荷領域の3つの領域が存在し，これらを合わせて陰極降下領域と呼ぶ．この領域はアーク放電の維持に不可欠であり，その役割は陽光柱に必要な多量の電子を供給する事である．陰極降下領域について詳細な構成を示したのが図 2.11 である [2.1]．

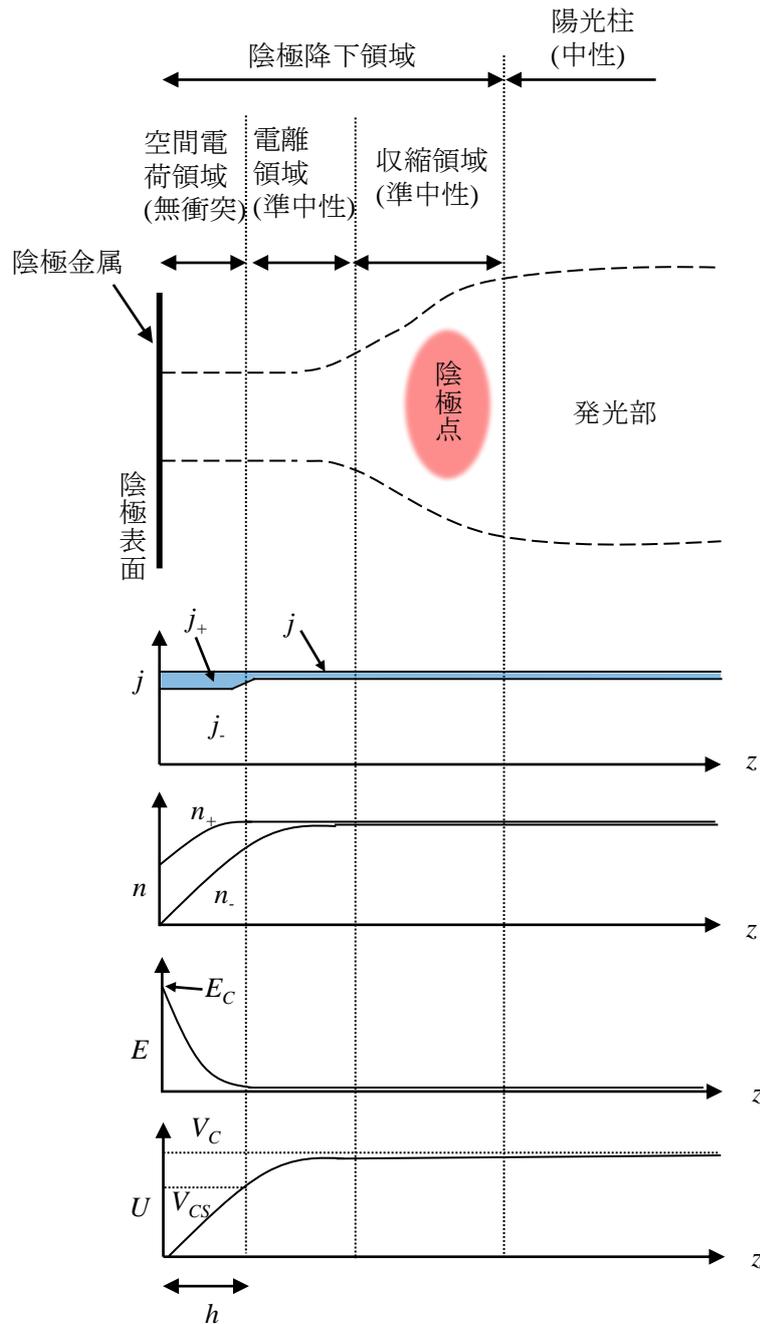


図 2.11 陰極降下領域の構成と各部の電流密度 j ，荷電粒子密度 n ，電界 E ，電位 U の分布の図

陰極点は高温，高電界によって多量の電子を放出する．空間電荷領域は高電界を形成し，電子と正イオンにエネルギーを与える事と陰極点からの電子放出を促す．陰極点に向かって加速された正イオンは陰極に衝突し，運動エネルギーを失うかわりに陰極の加熱を実現する．一方電子は電離領域に突入し，電離をさらに引き起こして電子増殖をする．広い断面の陽光柱と狭い陰極点を結ぶくびれた放電路が収縮領域である．

図中の各部の電流密度 j ，荷電粒子数密度 n ，電界 E ，電位 U の分布の変位は，ほぼ空間電荷領域においてみられる．この変位の測定と陰極材料の特性から空間電荷領域の特性を知ることができる．測定が可能な特性は電流密度 j と電位 U である．これらの値を用いて陰極表面の空間電荷電界 E_c と空間電荷領域の厚み h を求めていき，一般的なアーク放電と比較を行う．

図 2.12 は Si 基板上の電位分布を探針法によって測定した結果である．図中の赤い三角が針状プローブによる測定点である．測定の結果プローブ電圧は陰極部分では零にはならない特性となった．この陰極の位置での電圧が陰極降下電圧 V_c である． V_c に違いの出やすい通電電流値 $I_{ac}=3\text{ A}$ と $I_{ac}=8\text{ A}$ を比較の対象とした．この時， $V_c(3\text{ A})=20\text{ V}$ ， $V_c(8\text{ A})=5\text{ V}$ となった． V_c は主に図 2.11 における空間電荷領域で発生し，その厚さは電子の平均自由行程程度であるとされているが，領域が狭いため直接測定は難しく，計算によって算出した．

次に、電流密度の推定として図 2.13 のように金属メッシュの格子一つ当たりの断面積を求め、通電電流がこの断面積のみを通過すると仮定して求める事にする。断面積は約 $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$ であるため、3 A と 8 A の通電電流値の場合、それぞれ $3 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ と $8 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ となる。

ここで、電子電流の割合の値を S とし、図 2.11 に示したように、座標系の原点を陰極として陽極方向に z 軸をとり、空間電荷領域の境界を $z=h$ とする。 $z=0 \sim h$ で無衝突で、境界条件は $z=0$ のとき $U=0, E=E_C, z=h$ のとき $E=0, U=V_{CS}$ とする。空間電荷領域は無衝突であるから、電流密度は次のように表される。

$$j_- = Sj = n_- e v_- \dots \dots \dots (2.1)$$

$$j_+ = (1 - S)j = n_+ e v_+ \dots \dots \dots (2.2)$$

$$j = j_- + j_+ = \text{一定} \dots \dots \dots (2.3)$$

$z=0$ と h で、電子と正イオンがそれぞれ初速度零で出発すると仮定すると、

$$v_- = \sqrt{\frac{2eU}{m_-}} \dots \dots \dots (2.4)$$

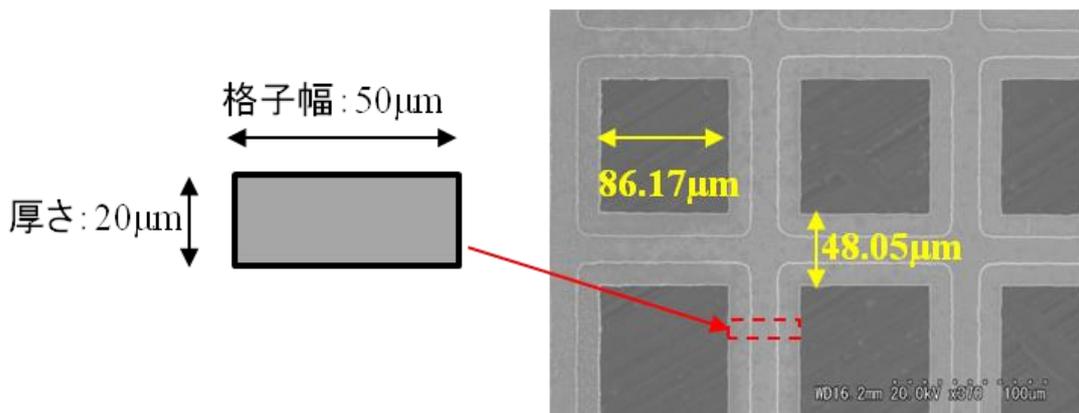


図 2.13 金属メッシュの寸法

$$v_+ = \sqrt{\frac{2e(V_{CS} - U)}{m_+}} \dots \dots \dots (2.5)$$

この時、空間電荷領域のポアソンの式は

$$\frac{d^2U}{dz^2} = -\frac{e}{\epsilon_0}(n_+ - n_-) = \frac{j}{\epsilon_0\sqrt{2e}} \left\{ \frac{S\sqrt{m_-}}{\sqrt{U}} - \frac{(1-S)\sqrt{m_+}}{\sqrt{V_{CS}-U}} \right\} \dots \dots \dots (2.6)$$

ここで

$$\frac{d^2U}{dz^2} = \frac{1}{2} \frac{dE^2}{dU} \dots \dots \dots (2.7)$$

の関係があるので、境界条件を考慮して(2.7)式を積分すると E_C は次のようになる。

$$E_C^2 = \frac{4j}{\epsilon_0\sqrt{2e}} \{ (1-S)\sqrt{m_+} - S\sqrt{m_-} \} \sqrt{V_{CS}} \dots \dots \dots (2.8)$$

これを Mckeown の式という [2.2]。また h は次式で与えられる。

$$h = \left(\frac{\epsilon_0\sqrt{2e}}{4j} \right)^{\frac{1}{2}} \int_0^{V_{CS}} \frac{dU}{\{ (1-S)\sqrt{(V_{CS}-U)m_+} + S(\sqrt{U} - \sqrt{V_{CS}})\sqrt{m_-} \}^{\frac{1}{2}}} \dots \dots \dots (2.9)$$

但し ϵ_0 は真空の誘電率、 e は素電荷、 m と m_+ はそれぞれ電子と陰極材料の原子の質量である。

また、金属イオンが陰極に衝突するとき放出するエネルギーは陰極降下によって加速された運動エネルギー V_C とイオンの中和過程のエネルギー $(I_i - \phi)$ の和である。このエネルギーがフェルミ準位にある電子の放出に消費され、放出電子の運動エネルギーが零で、放射損と熱伝導損を無視すると、エネルギー平衡式は次式の通りである。

$$j_- \phi = j_+(V_C + I_i - \phi) \dots \dots \dots (2.10)$$

この式より空間電荷領域における S の値は次式のようにになる。

$$S = \frac{j_-}{j_- + j_+} = \frac{I_i + V_c - \phi}{I_i + V_c} \dots\dots\dots (2.11)$$

ここで I_i は第一イオン化エネルギーである。陰極材料が Ni の場合 $\phi=4.7$ eV, $I_i=7.64$ eV であるから, $S(3A)$ と $S(8A)$ は $V_c(3A)$ と $V_c(8A)$ の値を用いて, それぞれ $S(3A)=0.83$, $S(8A)=0.64$ となる。

式(2.8)に各値を代入し, 電子電流の割合 S に対する空間電荷電界 E_c は図 2.14 のようになる。 $j=3.0 \times 10^5$ A/cm² の時は $S(3A)=0.83$ (青破線)の値から約 7.5×10^6 V/cm, $j = 8.0 \times 10^5$ A/cm² の時は $S(8A)=0.64$ (赤破線)の値から 1.25×10^7 V/cm の電界が空間電荷領域に印加されている。この値は, T.H. Lee らの熱電界放出形のアーク放電における値 $1.5 \sim 2.5 \times 10^7$ V/cm とよく一致している [2.3]。

また, 同様に式(2.9)より空間電荷領域 h の値は $j=3.0 \times 10^5$ A/cm² では $h=35$ nm, $j=8.0 \times 10^5$ A/cm² では $h=5$ nm と見積られた。陰極点がエタノールの気泡に包まれているとし, 大気圧中におけるエタノール分子の平均自由行程 λ は次式より

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p} = 45 \text{ [nm]} \dots\dots\dots (2.12)$$

となる。ただし k はボルツマン定数, T は気体の温度, d は分子の径(ここではエタノールの径 $d=0.45$ nm), p は圧力である。よって平均自由行程とほぼ同程度の値が得られた。

空間電荷領域は無衝突領域であるので, C⁺などの正イオンが金属メッシュ表面に供給される領域であると考えられる。

この空間電荷領域に印加された高電界は非常に大きいクーロン力を、陰極表面に加えることになるため直線的な CNT の成長に寄与していると考えられる。

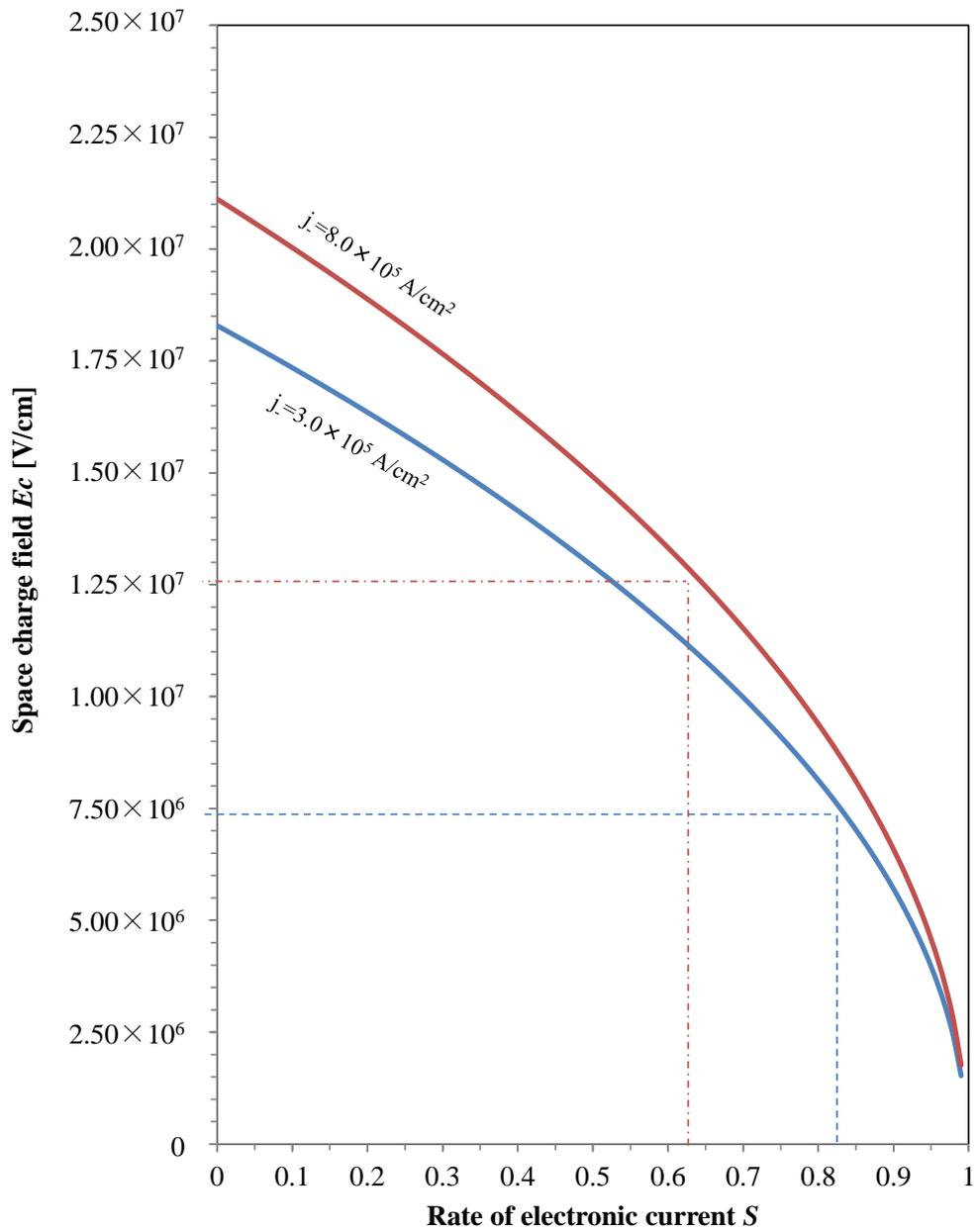


図 2.14 空間電荷電界 E_c の算出

2.2.3. 放電の発光スペクトル測定と温度推定

固液界面アーク放電の陰極点の特徴を知るために、陰極点の発生した箇所について可視域の分光スペクトルの測定を実験時に行った。分光器はポリクロメータのマルチチャンネル CCD(Charge Coupled Device)分光器(StellarNet, UVN-SR-EPP2000, 光ファイバ; コア径 600 μm)を使用している。

図 2.15 は発光スペクトル測定の装置系の概要図である。測定したい範囲のスポット(約 3 mm)から発せられる光を集光レンズによって平行光にし、光ファイバのニューメリカル・アパーチャが 0.22 であるため、その角度の入射光に適したコリメートレンズを介して、光ファイバに光を取り込み、発光スペクトルを測定した。

発光スペクトルは 400 nm から 1100 nm の可視及び近赤外の領域について測定しており、検出部の CCD センサが持つ各波長に対する感度を考慮し、標準光源を用いて感度補正を行った。感度補正のための分光感度は 1753 K の熱放射を発すると分かっている標準光源を用いて、CCD 分光器による測定値をプランクの放射則から求めた理論値で除することで算出した。

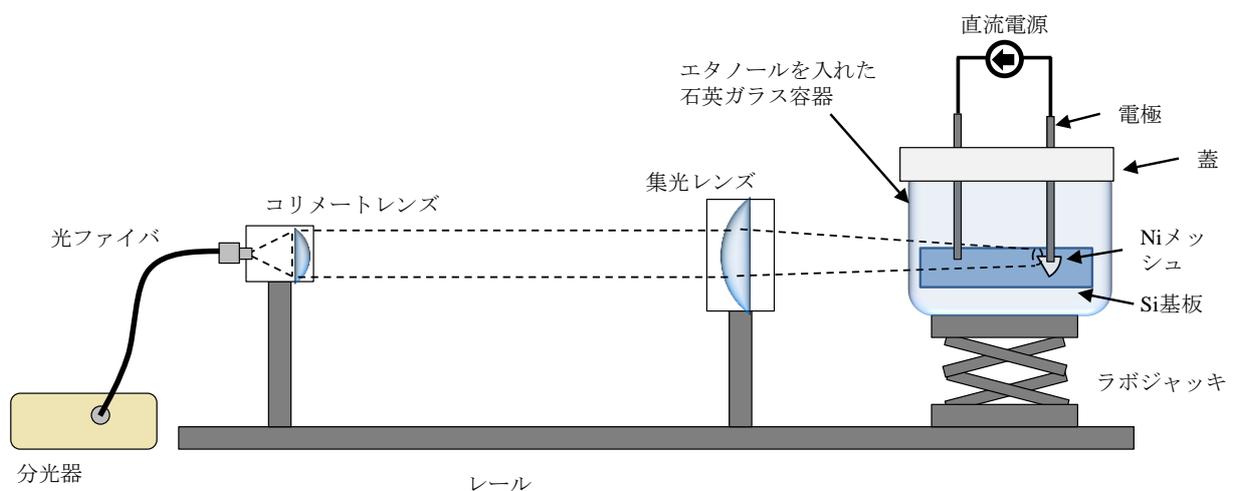


図 2.15 発光スペクトル測定の概要図

図 2.16 は感度補正用標準光源のスペクトル測定の結果である。図中の黒の実線が標準光源からの熱放射の測定値を示し、赤い実線が式(2.13)のプランクの放射則に 1753 K を当てはめた理論値を示しており、緑の実線が測定値を理論値で除したことで得られた分光感度である。各グラフは比較のために規格化した値で表示した。

$$I_n(\lambda, T) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1} \dots\dots\dots (2.13)$$

ただし I_n : 単位波長あたりに換算した放射の輝度 $W / m^2 sr$, h : プランク定数 ($= 6.63 \times 10^{-34}$) $J \cdot s$, c : 光速 ($= 3.00 \times 10^8$) m / s , λ : 波長 m , k : ボルツマン定数 ($= 1.38 \times 10^{-23}$) J / K , T : 温度 K である。

実際の実験の場合、エタノールによる発光スペクトルの吸収を考慮しなければならないので、測定した発光スペクトルにエタノールの透過率を除す必要がある。本実験で使用している石英ガラス容器は容器壁から陰極点発生箇所までの光路長が約 6 cm であるから、Lambert-Beer 則を用いて補正を行う。実験で測定する透過率は $T_r\%$ で、そのとき吸光度 A は

$$A = \log_{10} \frac{100}{T_r} \dots\dots\dots (2.14)$$

また、Lambert-Beer 則より吸光度 A は

$$A = \epsilon cd \dots\dots\dots (2.15)$$

の関係がある。ここに ϵ はモル吸光係数、 c はモル濃度 mol/l , d は光路長 cm である。 ϵ と c はエタノール固有の定数なので光路長 d のみが透過率の補正に関わってくる。透過率補正は $1 \times 1 \times 4$ cm の石英セルでエタノール溶液の透過率を測り、光路長 1 cm の吸光度を式(2.14)より求める。得られた吸光度に式(2.15)を用いて実際の実験の光路長 ($d = 6$ cm) を用いて吸光度を算出し、

再び式(2.14)を用いて Lambert-Beer 則を適用した透過率を求め、固液界面アーク放電の陰極点の発光スペクトルに適用する。図 2.17 は光路長 1 cm の石英セルで測定した透過率のスペクトルと光路長 6 cm の場合の Lambert-Beer 則を考慮した透過率のスペクトルである。

Lambert-Beer 則を適用し、分光感度を考慮した陰極点の発光スペクトルを測定した典型的な結果が図 2.18 である。非線形最小二乗法によりプランクの放射則をフィッティングすると、1712 K であることが見積もられている。この手法で、陰極点の発光が見られた電流値毎に推定される最大の温度は図 2.19 の通りである。

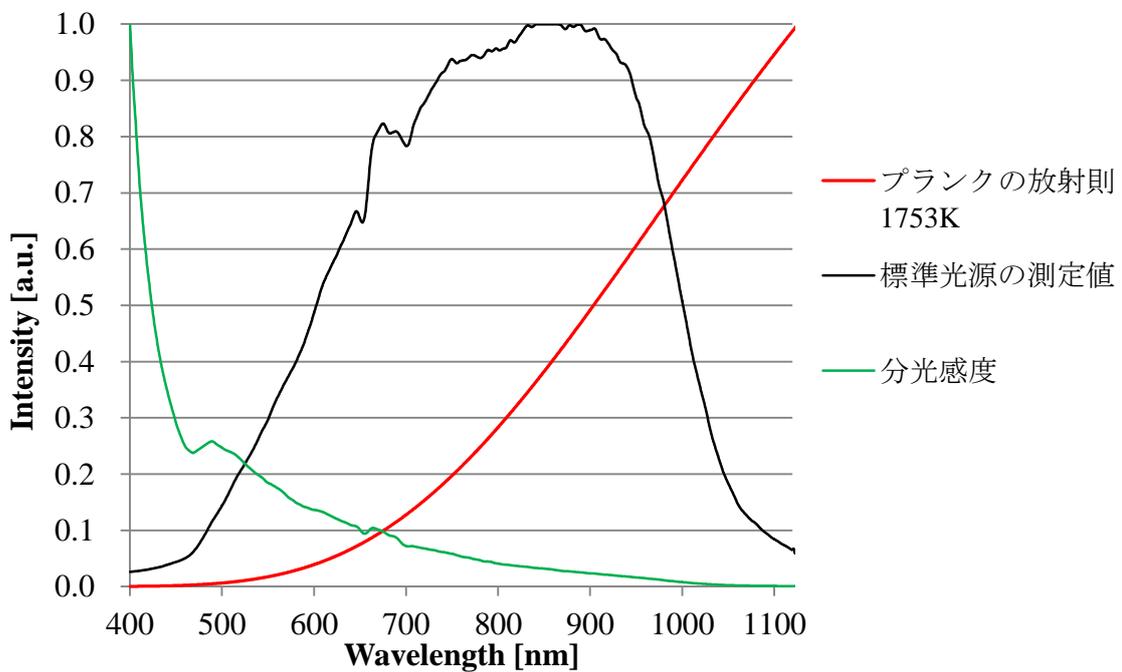


図 2.16 CCD 分光器の分光感度補正

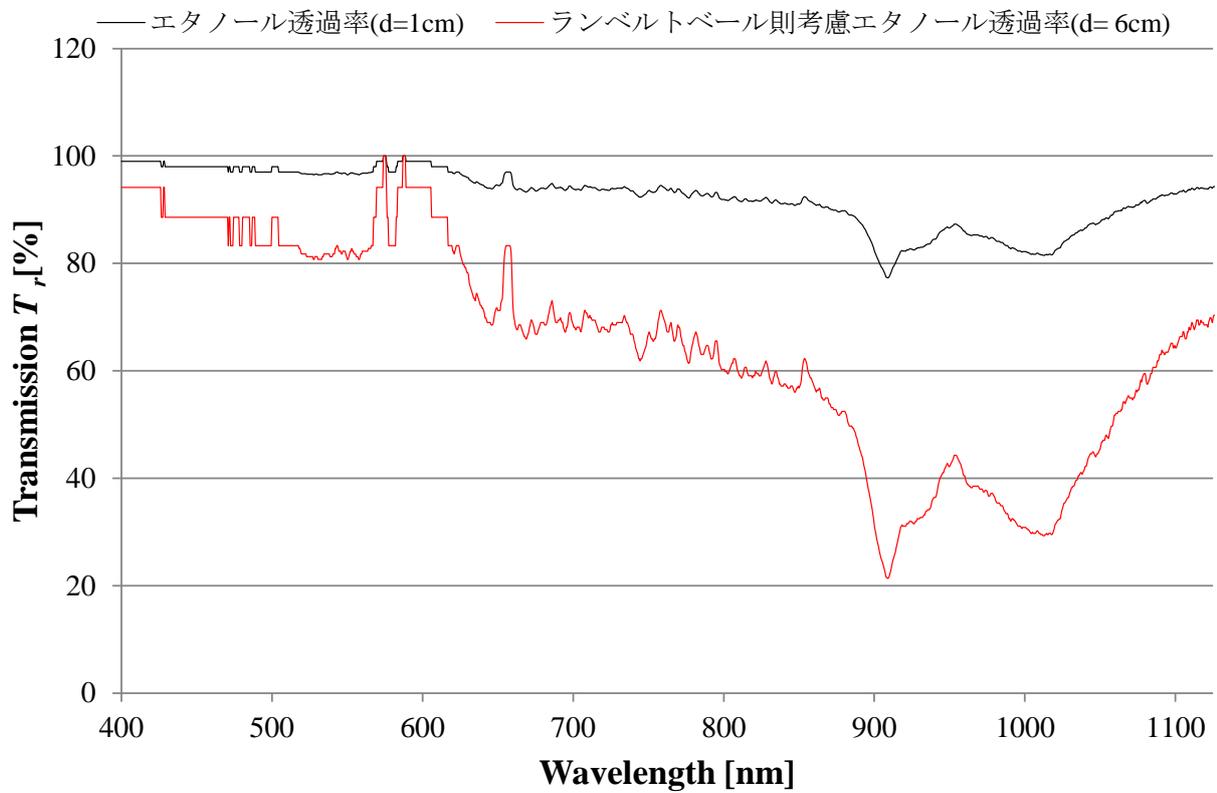


図 2.17 Lambert-Beer 則による透過率補正

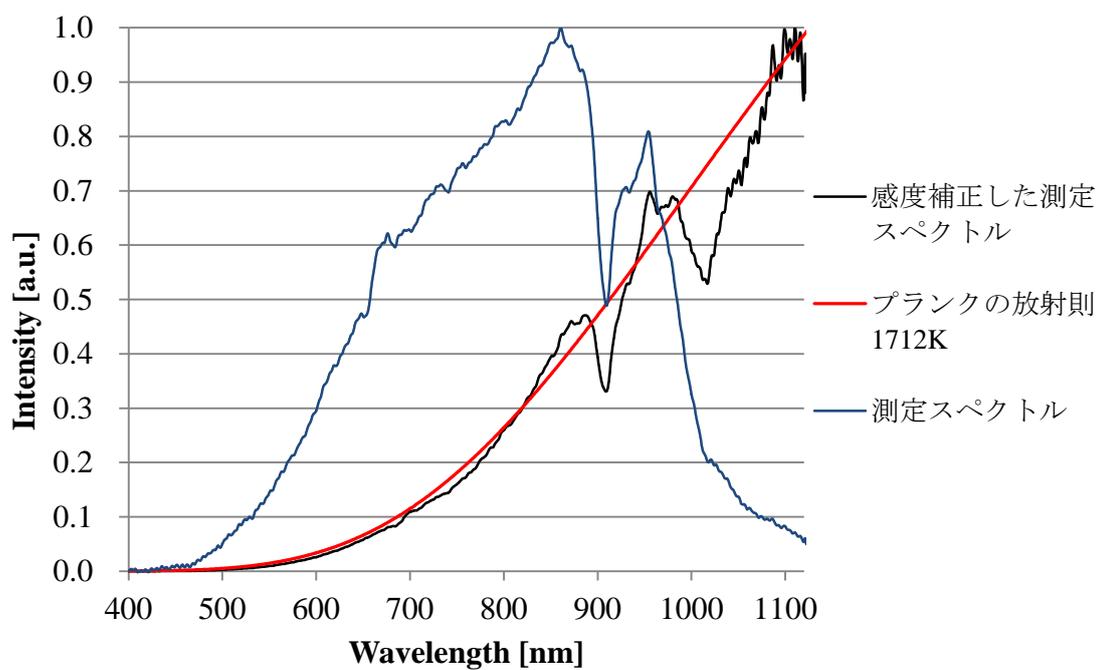


図 2.18 陰極点の発光スペクトルより温度の推定算出

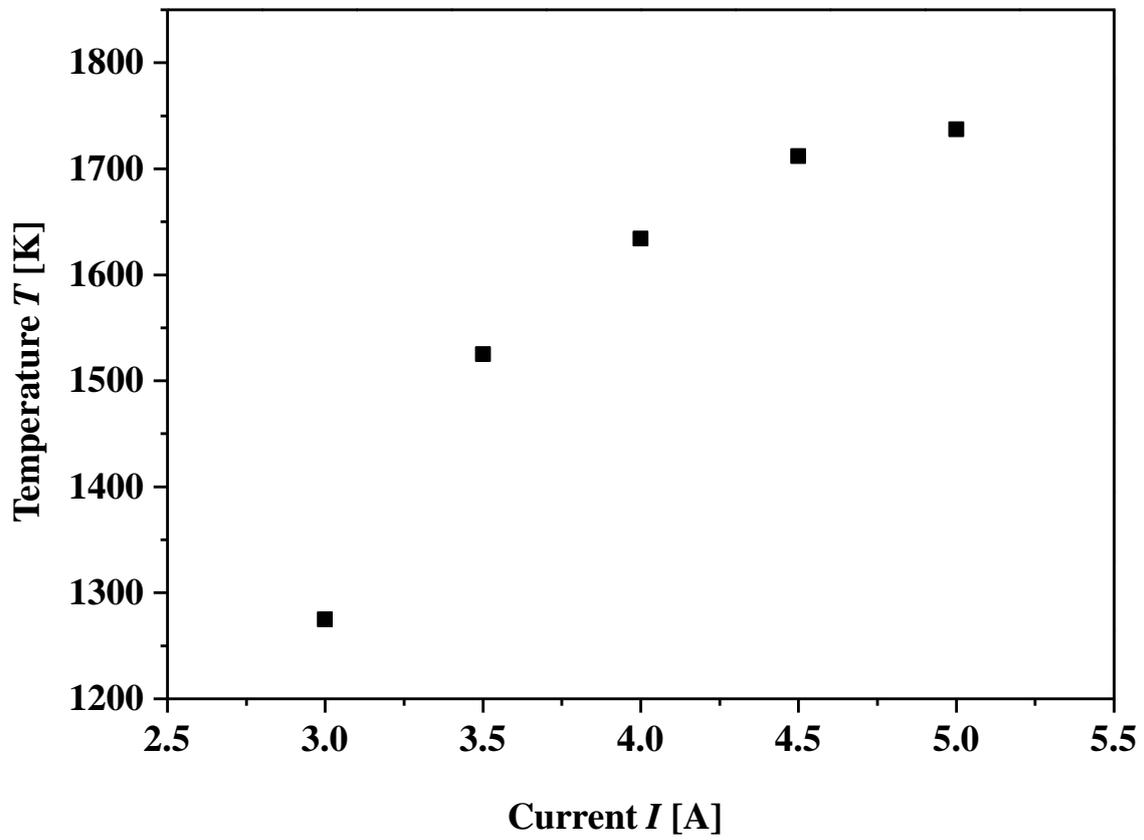


図 2.19 金属メッシュ(Ni)の電流値に対する陰極点の温度

図 2.19 より，陰極点の温度が求まった．陰極点を黒体近似してプランクの放射則から温度を算出することは熱平衡状態と仮定したということである．熱平衡状態であるので，電子温度，イオン温度及び格子温度がすべて等しいということである．このような状態を熱電離状態と呼ぶ．このことから熱電離における中性粒子密度と荷電粒子密度の割合を Saha の式を用いて計算することが可能である．Saha の式は次の通りである [2.4]．

$$\frac{n_e^2}{n_g} = 2 \cdot \left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{qV_i}{kT}\right)$$

$$\approx 4.83 \times 10^{21} \cdot T^{\frac{3}{2}} \cdot \exp\left(-11600 \frac{V_i}{T}\right) [\text{m}^{-3}] \dots \dots \dots (2.16)$$

ただし， m_e は電子の質量 ($=9.11 \times 10^{-29}$ kg)， k はボルツマン定数 ($=1.38 \times 10^{-23}$ J/K)， h はプランク定数 (6.63×10^{-34} J·s)， q は電荷素量 ($=1.60 \times 10^{-19}$ C)， V_i は電離電圧 (eV) である．

式 (2.16) を用いて電離イオン密度を計算した結果を対数表示で表したのが図 2.20 である．電離・イオン化を推定する原子，分子は Ni, Fe, Cr などの金属メッシュの材料と炭素原子 C，エタノールの H 基が一つ外れたイオン化エタノール，エタノールの OH 基が外れたイオン化エチレン，他不純物として含まれると考えられるメチレンとメタンについて計算を行った．

図中に記された青い領域が図 2.19 の測定温度範囲である．金属原子に関しては 2.2.2 で述べた熱電界放出によって金属蒸気化した原子を対象としている．Cr 原子蒸気と H 基が解離したイオン化エタノール ($\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$) の場合，最も低い温度である 1250 K 程度で電離イオンが存在

することになる．また，1500 K 付近では Fe と Ni 原子蒸気も電離イオン化が生じている他，OH 基が解離したイオン化エチレン(C₂H₅)の場合も 1600 K より電離イオンが発生している．これらの正イオンが空間電荷電界の電界を受けて加速され，陰極表面へと衝突する．そのやりとりによって陰極表面は加熱され，さらに電子・イオン放出が促される．従ってアーク放電時の直接的な熱解離によって放電空間に存在するイオン化した炭素は約 10^8m^{-3} 以下と少なく，熔融した電極金属が凝固する際に析出する炭素が優先して CNT を成長させるものと思われる．

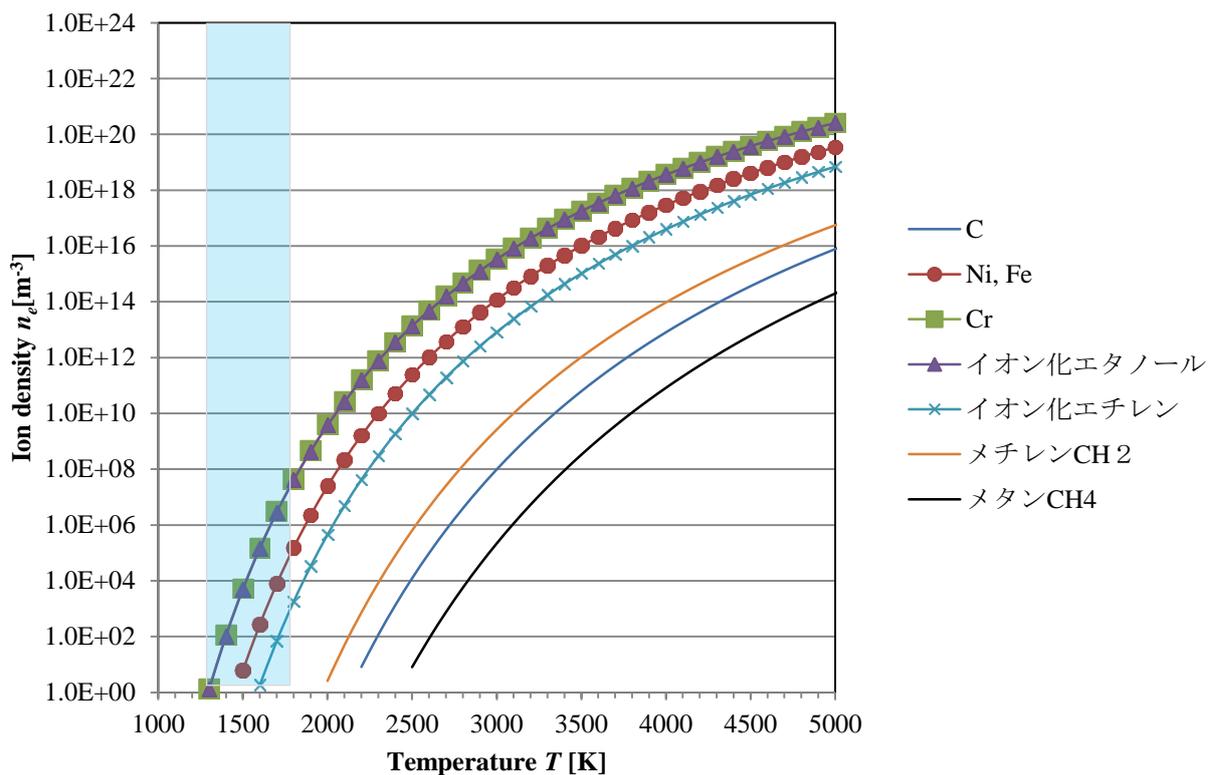


図 2.20 Saha の式による電離イオン密度の計算

2.3. カーボンナノチューブについて

2.3.1. CNT の構造

CNT の構造は、六員環を形成した炭素原子が面状に並んで作られる炭素六角網面(あるいはグラフェン)を丸めた管である。この管の直径は網面の丸め方によって変わり、丸め方は 3 つの型に大別される。図 2.21 のようなグラフェンシートにおいて、2 次元六角格子の基本並進ベクトル a_1 と a_2 を使って、カイラルベクトル C_h を表現すると次式のようにになる。

$$C_h = na_1 + ma_2 \equiv (n, m) \cdots \cdots (2.17)$$

ここで、 n と m は整数である。この二つの整数の組をカイラル指数と呼び CNT の構造を表すのに使用される。カイラル指数を用いると、CNT の直径や螺旋構造の度合いを表すカイラル角を求めることができる。

$$d_t = \frac{a\sqrt{n^2 + nm + m^2}}{\pi} \cdots \cdots (2.18)$$

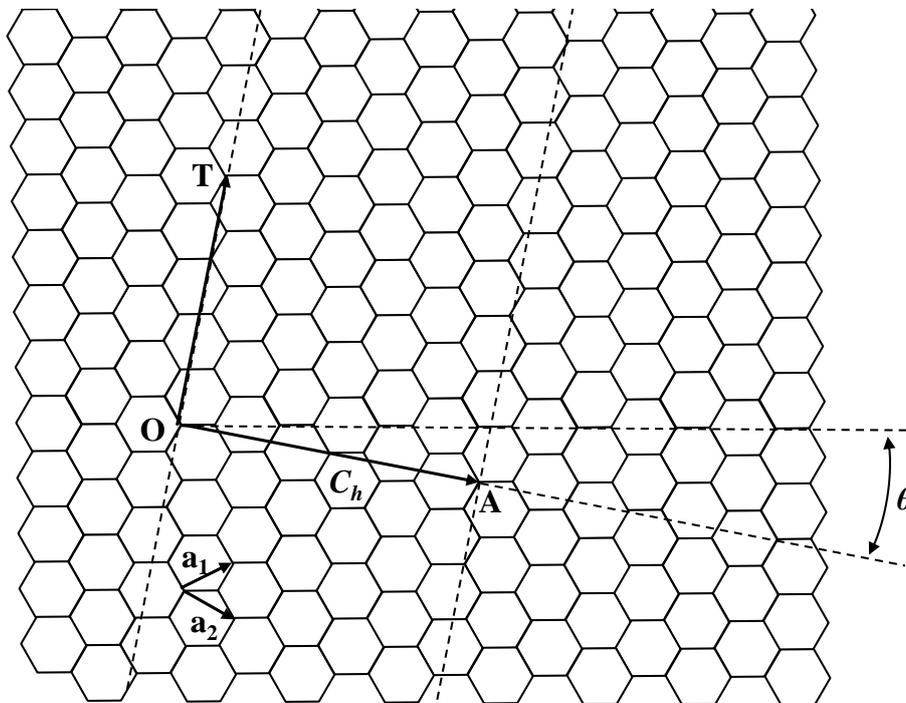


図 2.21 グラフェンシートとカイラルベクトル

$$\theta = \cos^{-1} \left(\frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + nm + m^2}} \right) \quad \left(|\theta| \leq \frac{\pi}{6} \right) \dots \dots \dots (2.19)$$

ただし $a = 0.142 \text{ nm}$ である.

T は CNT の軸方向についての基本並進ベクトルである. T はカイラル指数 (n, m) を用いて

$$T = \frac{\{(2m + n)a_1 - (2n + m)a_2\}}{d_R} \dots \dots \dots (2.20)$$

また, ベクトル T の長さ $|T|$ は

$$|T| = \frac{3a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{d_R} \dots \dots \dots (2.21)$$

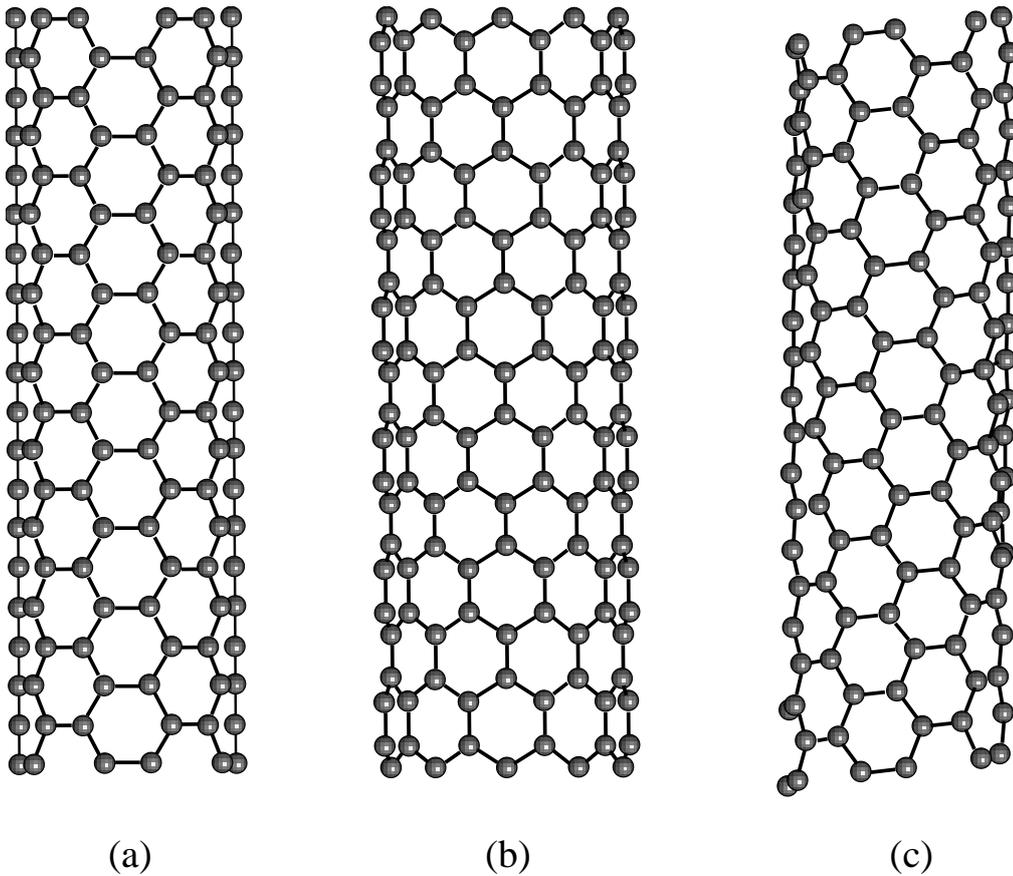


図 2.22 各型の CNT (a)アームチェア型, (b)ジグザグ型, (c)カイラル型

である．ここで d_R は n と m の最大公約数 d を用いて次のように定義される [2.5]．

$$d_R = \begin{cases} d: n-m \text{ が } 3d \text{ の倍数ではない} \\ 3d: n-m \text{ が } 3d \text{ の倍数である} \end{cases}$$

すなわちカイラル指数によって CNT の構造や周期性が決定される．

3 つの型は $n=m$ の時のアームチェア型， $m=0$ の時のジグザグ型，それ以外のカイラル指数は螺旋構造を持ったカイラル型と分けられる．図 2.22 に各型の CNT の図を示す．

グラフェンが円筒構造をとることで CNT になることを述べた．1 枚のグラフェンのみが円筒構造を持った場合，その CNT を単層 CNT (Single-Walled CNT, SWCNT) と呼ぶ．複数枚のグラフェンが入れ子状に円筒構造を持った CNT を多層 CNT (Multi-Walled CNT, MWCNT) と呼ぶ．MWCNT はカイラル指数の異なる SWCNT の重なったものであり，その特性はグラファイトに近くなる．

2.4. まとめ

固液界面アーク放電法とカーボンナノチューブについて述べた．固液界面アーク放電法については，装置の構成について紹介し，陰極点の放電現象について検討考察を行った． $V-I$ 特性には絶縁状態からオーミック領域，飽和領域，増加特性領域といった暗流領域が表れた．更に，火花放電を経てグロー放電・遷移領域へと移行し，振動領域からアーク放電に至っている．振動領域やアーク放電時には陰極点が観測され，陰極点近傍の空間電荷層には $E_C=7.5 \times 10^6$ V/cm から $E_C=1.25 \times 10^7$ V/cm 程度の空間電荷電界が印加されていると計算された．また，空間電荷領域 h は 5 nm から 35 nm 程度であると

見積もられ，エタノール気体中における平均自由行程 $\lambda = 45 \text{ nm}$ と近い値を示した．

放電の発光スペクトルからは，プランクの放射則より発光部分の温度をもとめ，約 1270 K ($I_{ac} = 3.0 \text{ A}$ 時) から約 1730 K ($I_{ac} = 5.0 \text{ A}$ 時) の温度領域であることを明らかにした．この温度領域に関して各金属蒸気とエタノール分子について Saha の式より熱電離度を計算したところ， $1.0 \times 10^8 \text{ m}^{-3}$ 程度と少ないため CNT の成長は溶融した触媒金属より炭素原子が析出することで進むものと推察される．

CNT については，グラフェンシートが円筒構造を持つときに 3 つの型 (アームチェア型，ジグザグ型，カイラル型) をとることを述べた．

第二章の参考文献

[2.1] 原 雅則，酒井 洋輔，気体放電論 (2011) pp.273-286

[2.2] S. S. Mckeown, Physical Review, 34 (1929) 611-614

[2.3] T. H. Lee, A. Greenwood, Journal of Applied Physics, 32 (1961)
916-923

[2.4] 升谷 孝也，中田 順治，高電圧工学 (1980) p.12

[2.5] R. A. Jishi, L. Venkataraman, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus,
Physical Review B, 51 (1995) 11176-11179

第三章 Ni 内包カーボンナノチューブ

3.1. はじめに

本章では，Ni メッシュの先端部に局所的なアーク放電を発生させて，Ni 内包 CNT を創成した結果について述べる [3.1]. Ni は強磁性金属の一つであり，CNT のような一次元構造内に内包させることで，形状磁気異方性より磁性を失わせずに応用することが可能なのではないかと考え生成を行った．加えて CNT の生成の触媒効果が極めて大きく，透過電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope, TEM) 用のメッシュに直接生成すれば，生成後そのまま観察が可能である．メッシュ状の形状を用いることで，アーク放電によりスパッタが生じてもメッシュであるために放電経路が変わり CNT が残りやすくなるという利点がある．

3.2. Ni メッシュ上の CNT の観察とアーク放電による損傷

固液界面アーク放電の実験後の Ni メッシュは図 3.1 のようにアーク放電が発生した箇所において，高温になるため溶出や，飛散が生じ欠損している．図は走査電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) に付属したエネルギー分散型 X 線分光法 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDX) によって元素分析マッピングを行った結果の一例であり，赤色が Ni，黄色が C を表している．アーク放電発生により Ni が溶射した近傍において C の堆積が生じていることが窺える．C の堆積した部分を SEM によって高倍率観察を行ったものが右図である．図中には繊維状の生成物が確認され，これが CNT であると考えられるため，後に TEM 観察を行っている．

図 3.2 は損傷した Ni メッシュの損傷個所を復元し，メッシュの断面積を表した図である．アーク放電は第二章でも述べた様に，実験開始直後の小さ

な電流の時点でメッシュの外周より始まり，目標電流値になる時点でメッシュの中心部へと進展していき損傷を引き起こす．実験条件は目標に到達した電流値： I_{ac} と，これを一定に保った時間： t_c を指している．図よりメッシュの1格子の断面積は約 $10^3 \mu\text{m}^2 (= 10^{-5} \text{cm}^2)$ であるから，例えば 0.5 A の電流が1格子に流れた場合，最低で $5 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ もの電流密度に到達し，この値は十分にアーク放電電流の数値であると言える [3.2].

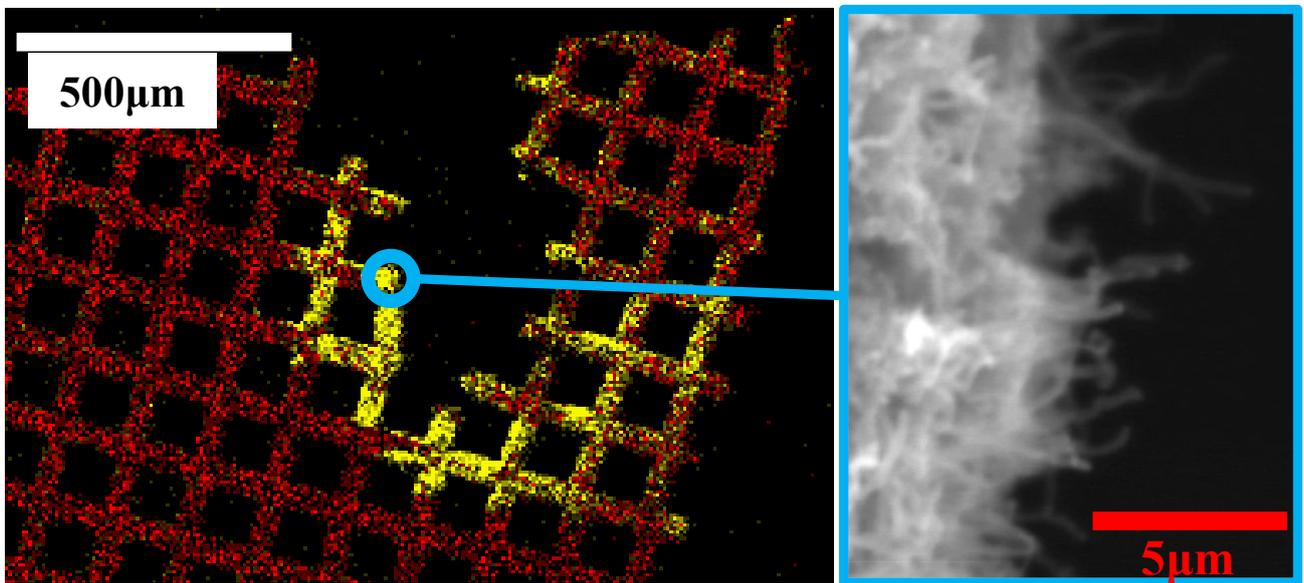


図 3.1 固液界面アーク放電法の実験後の Ni メッシュの SEM 画像

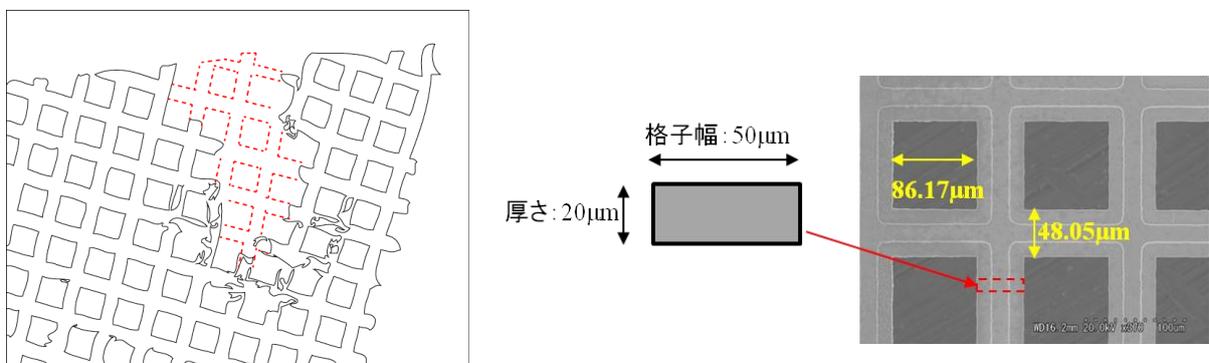


図 3.2 Ni メッシュの復元図と SEM 画像及び 1 格子の断面積

3.3. Ni 内包 CNT の観察と分析及び成長機構

3.3.1. Ni 内包 CNT の構造及び元素分析

実験後のメッシュは TEM によって直接観察が可能である．図 3.3 (a)は代表的な Ni 内包 CNT の TEM 像である．内包された Ni の直径は約 10 nm，長さは約 170 nm であり，その直径に対する長さの比率であるアスペクト比は約 17 である．強磁性体のナノ微粒子において，形状磁気異方性の高いものほど磁気異方性も高いことが報告されている [3.3]．図 3.3(b)は Ni 内包 CNT の先端部分の，図 3.3(c)は根元部分の高倍率像である．Ni 内包 CNT のグラ

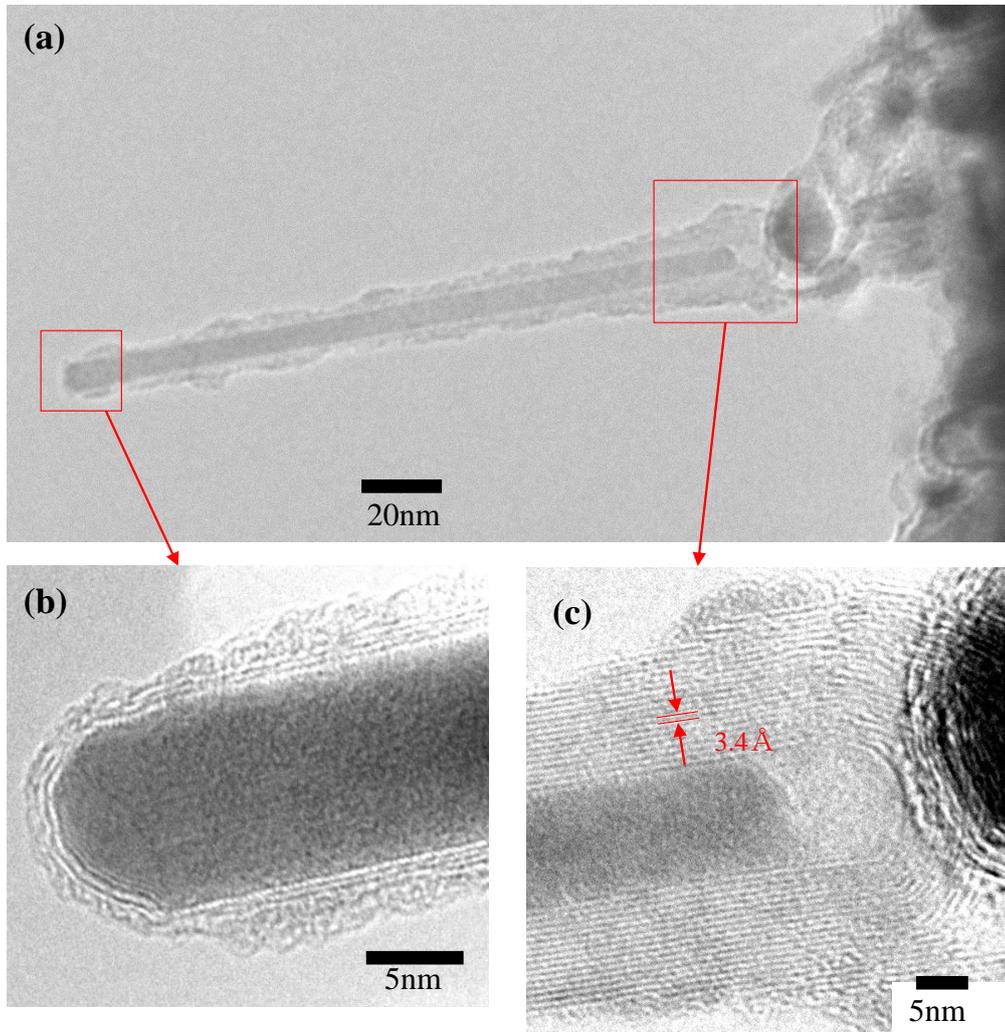


図 3.3 Ni 内包 CNT の TEM 像 (a) 全体像，
(b) 先端部の高倍率像，(c) 根元部の高倍率像

フェン層数は根元部分では約 20 層となっているが、先端部分へ向かうにつれてグラフェン層数が約 4 から 1 層へと減少し、全体像の形態は針状であることが本研究における Ni 内包 CNT の特徴である。また、その外側にはアモルファス状の物質が取り囲んでいる。

CNT の中空部分に内包されたものを定性的に評価するため、TEM に付属している EDX を用いて元素分析を行った結果を図 3.4 に示す。内包物から放射される X 線は Ni の K_{α} 、 $K_{\beta 1}$ 、 L_{α} 線であり、それぞれ誤差は 5% 以内に収まっていることから Ni の内包が確認された。また、微量ながら O の K_{α} 線も検出されており、内包された Ni の一部が酸化している可能性がある。

次に、内包された Ni の結晶構造を知るために、TEM の分析モードを使い、TEM の電子銃から出る電子線をナノサイズまで集束させて結晶回折のパターンを得るナノビーム電子回折法を利用し解析を行った。図 3.5 はその結果で、電子ビームは図 3.5(a) の○の部分に照射している。同図 (b) は結晶回折パターンある。

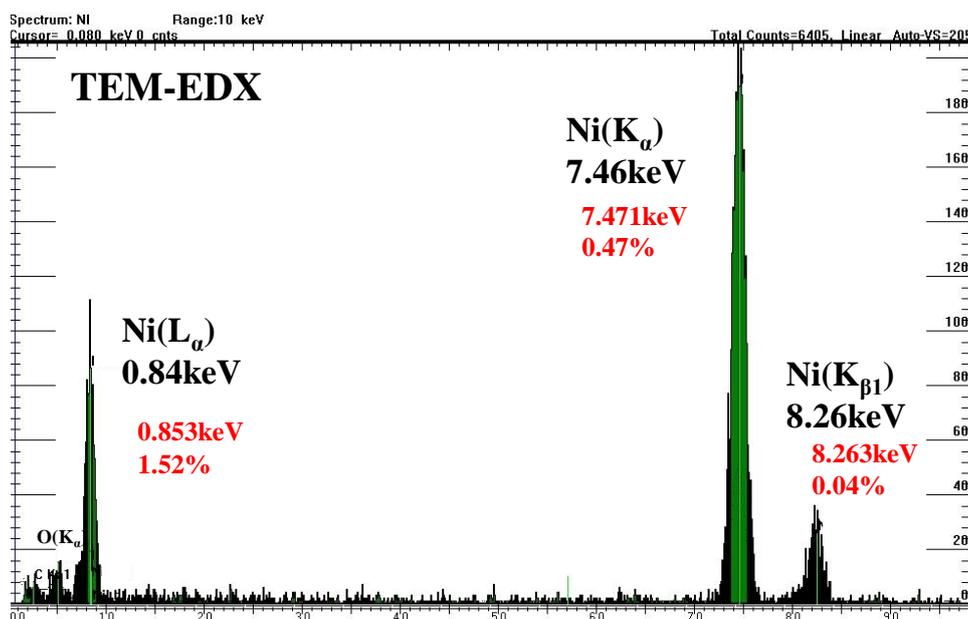


図 3.4 CNT 中空部分に内包された金属の EDX 元素分析結果

Ni 内包 CNT の長軸方向に面心立方格子 (face-centered cubic, fcc) の Ni の (002) 面が配向しており, 表 3.1 に示すような格子間隔が得られている. 表 3.1 には fcc-Ni の格子定数とナノビーム電子回折で得られた格子間隔を比較しており, 殆どの回折点において誤差率が 5% 以内に収まっている. また, 電子線の入射方向は図 3.6 のように [110] 方向入射であり, 結果として図中の赤丸のように電子回折パターンが得られた. 故に Ni の成長方向は $\langle 100 \rangle$ 配向である. ただしすべての Ni 内包 CNT が $\langle 100 \rangle$ 配向で成長するわけではない.

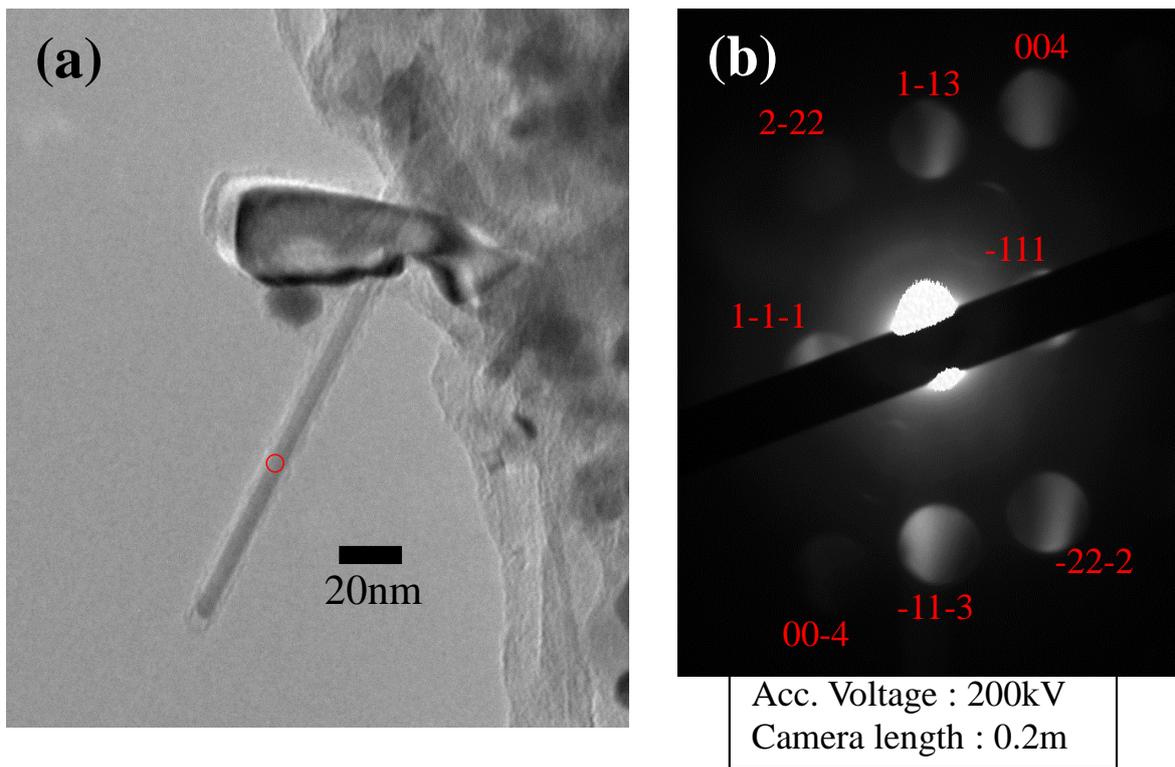
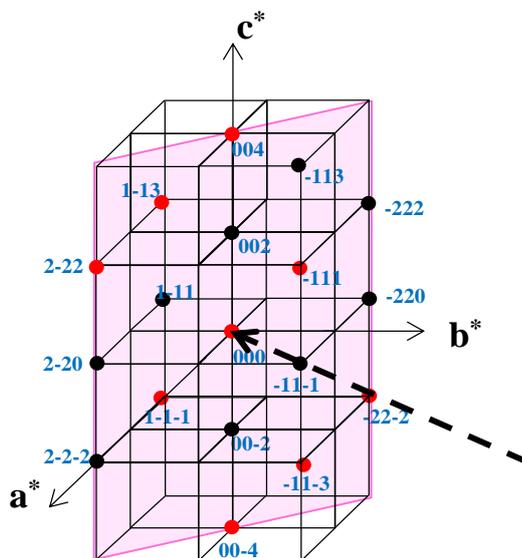


図 3.5 ナノビーム電子回折による内包された Ni の結晶構造解析

表 3.1 ナノビーム電子回折によって得られた格子間隔と理論値

h k l	格子間隔 $d[\text{\AA}]$	理論値 d'	誤差 $ e [\%]$
-1 1 1	1.95	2.034	4.13
0 0 2	1.72	1.762	2.38
1 -1 3	1.13	1.062	6.40
0 0 4	0.90	0.881	2.16

[110]方向入射



逆空間格子図

図 3.6 電子線の入射方向

内包した Ni の結晶構造が分かると、CNT のカイラリティの予測が可能となる [3.4]. Ni の fcc 構造の (111) 面は 2.034 \AA の格子間隔を持つが、これをグラフェンの六員環の穴に Ni 原子を当てはめると図 3.7 のようになる. 図 (a) がジグザグ型のカイラリティを持つ場合、図 (b) がアームチェア型のカイラリティを持った場合の CNT が持つグラフェンの六員環に Ni の (111) 面を当てはめた概要図である. Ni の (111) 面が CNT の軸方向に対して横向きに TEM で観察された場合はジグザグ型、縦向きに観察された場合はアームチェア型、斜め向きに観察された場合は CNT の軸方向からの角度のカイラル角を持ったカイラル型 CNT と判断されることになる.

例として図 3.8 にジグザグ型とアームチェア型の Ni 内包 CNT の TEM 像を示す. 実験条件は $I_{ac}=4.5 \text{ A}$, $t_c=60 \text{ s}$ である. 図 (a) は Ni の (111) 面に近い 2.01 \AA の格子間隔を CNT 軸方向に直角に持った Ni 内包 CNT であり、ジグザグ型であることを示している. 図 (b) は 2.11 \AA の格子間隔を CNT の軸方向に平行に持っており、アームチェア型の CNT である.

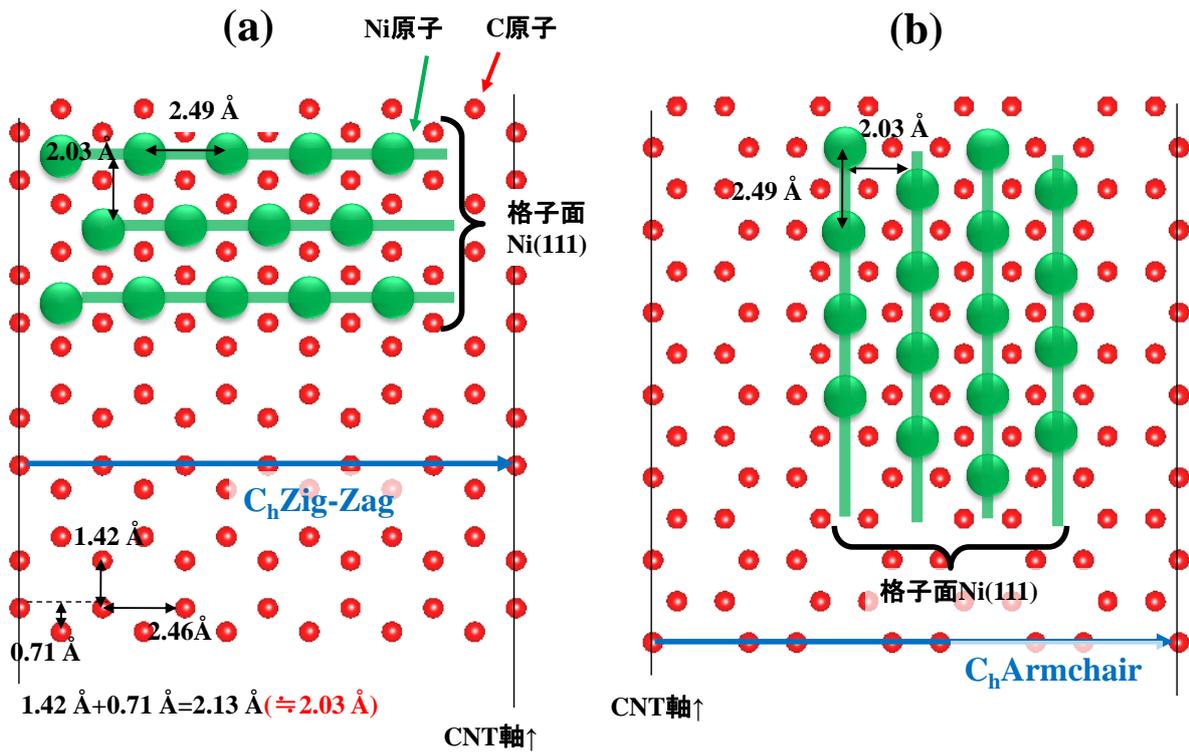


図 3.7 Ni の(111)格子面を利用したカイラリティの判別
 (a)ジグザグ型, (b)アームチェア型

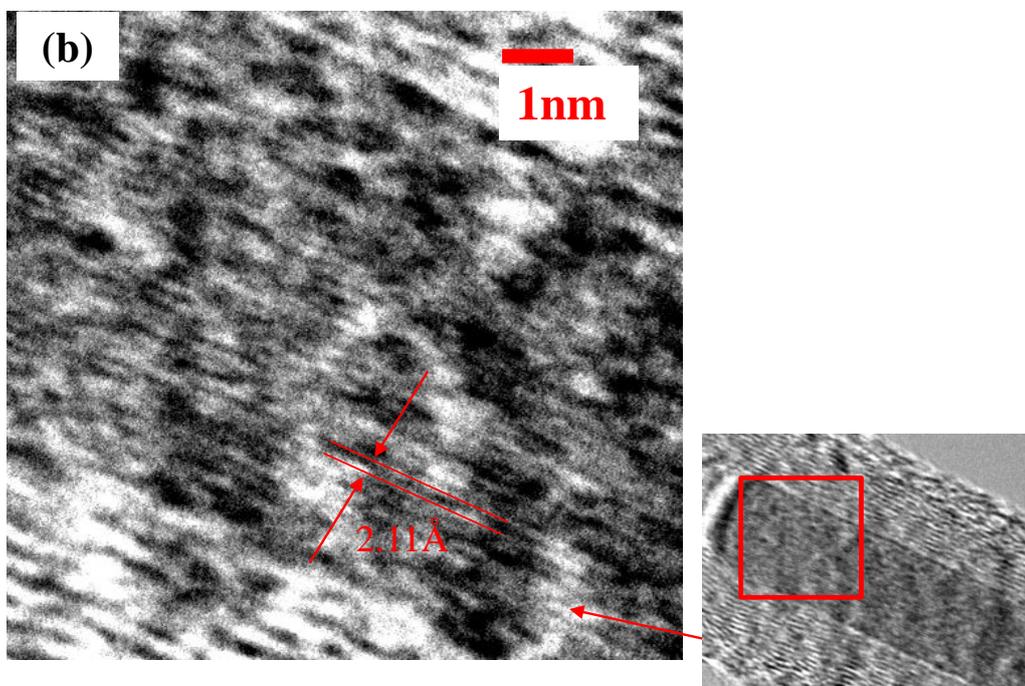
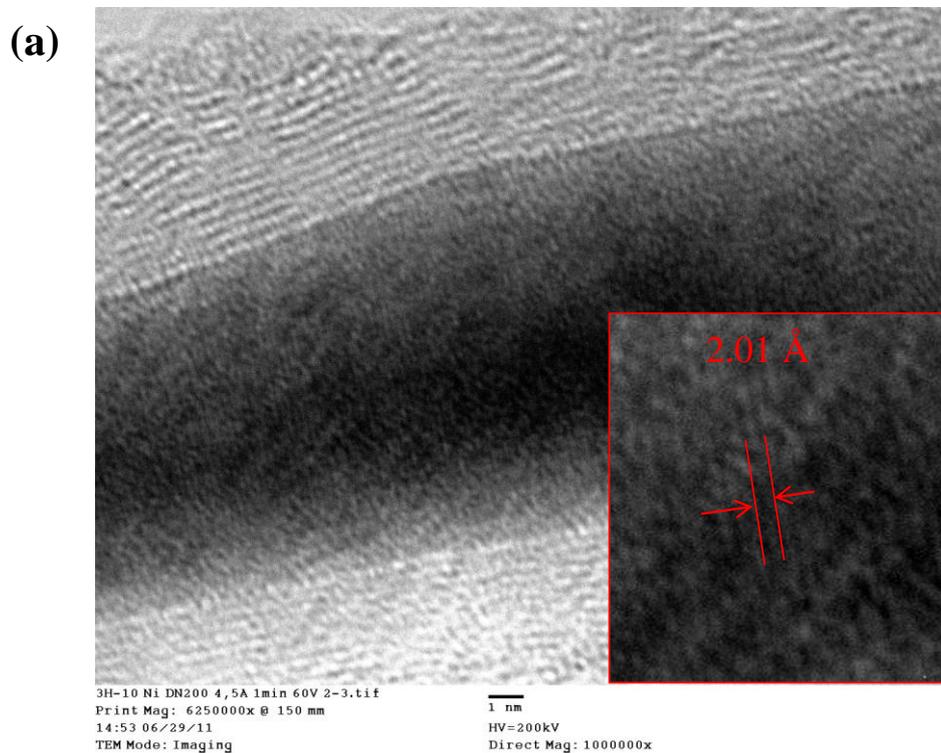


図 3.8 Ni 内包 CNT のカイラリティの判別例の TEM 像
 (a)ジグザグ型, (b)アームチェア型

3.3.2. Ni 内包 CNT の成長に関する電流依存性

$t_c=60\text{s}$ 一定として I_{ac} を 1.0 A から 5.0 A まで変化させた際の Ni 内包 CNT の TEM 像を図 3.9 に示す. このときの温度は第 2 章の図 2.19 に示したように $I_{ac}=3\text{A}$ で $T(I_{ac}=3\text{A})=1270\text{K}$ から $I_{ac}=5\text{A}$ の $T(I_{ac}=5\text{A})=1730\text{K}$ が測定されている. 各条件で得られた生成物について以下に述べる. まず図 3.9(a)の $I_{ac}=1.0\text{A}$ では Ni 内包 CNT は生成されず, Ni のナノ粒子とアモルファスカーボンの堆積が見られた. これはアーク放電の温度が低いか電極間に印加された電圧が 200 V 程度と高く, イオンや電子の衝突が激しすぎたため CNT の成長に適さない条件であったと考えられる. $I_{ac}=2.5\text{A}$ の加熱においては, 図 3.9(b) のような Ni 内包 CNT が形成はされたものの, CNT の結晶性は悪く, 内包した Ni も不均質であった. $I_{ac}=2.5\text{A}$ 付近の電極間電圧は比較的低電圧となっており 100 V 程度になったため, Ni ナノ粒子形成やグラファイト層の破壊の進行が抑えられ, 1次元の形態をとるようになったと考えられる. $I_{ac}=3.0\text{A}$ 加熱より, Ni メッシュ上に図 3.9(c)のように直線的に Ni が内包され, 根元部分から先端部分にかけて CNT のグラフェン層が減る構造をとるようになる. $I_{ac}=4.0\text{A}$ 加熱では電流値の増加に伴う加熱温度の上昇(1650K 程度)が寄与し, Ni から CNT が析出され, 図 3.9(d)のようなよりアスペクト比の大きい Ni 内包 CNT が生成される. $I_{ac}=4.5\text{A}$ の加熱において, 図 3.9(e)のような最も安定に直線的で高アスペクト比な Ni 内包 CNT が生成された. $I_{ac}=5.0\text{A}$ 以降の大電流の加熱では, 図 3.9(f) のように屈曲した Ni 内包 CNT が多く見られたため, 統計データの取得が困難となった. $T(I_{ac}=5\text{A})=1730\text{K}$ は Ni の融点以上であり, 融射により CNT が空間へ放出されたと考えられる. 故に大電流での加熱でも Ni 内包 CNT はより直径が大きく, 長さの長いものは得られるが, 安定して観察される生成数は減少してしまう. これはアーク放電

による Ni メッシュの損傷箇所が広がり，生成された Ni 内包 CNT も一緒に消失してしまう事も関係している．更に Ni は CNT の先端側に内包され，根部部分が中空になる事例が多く観察された．これは擬似液体モデルにおいて，液体から固体に変化する際に体積が収縮するという現象によるものと考えられる．

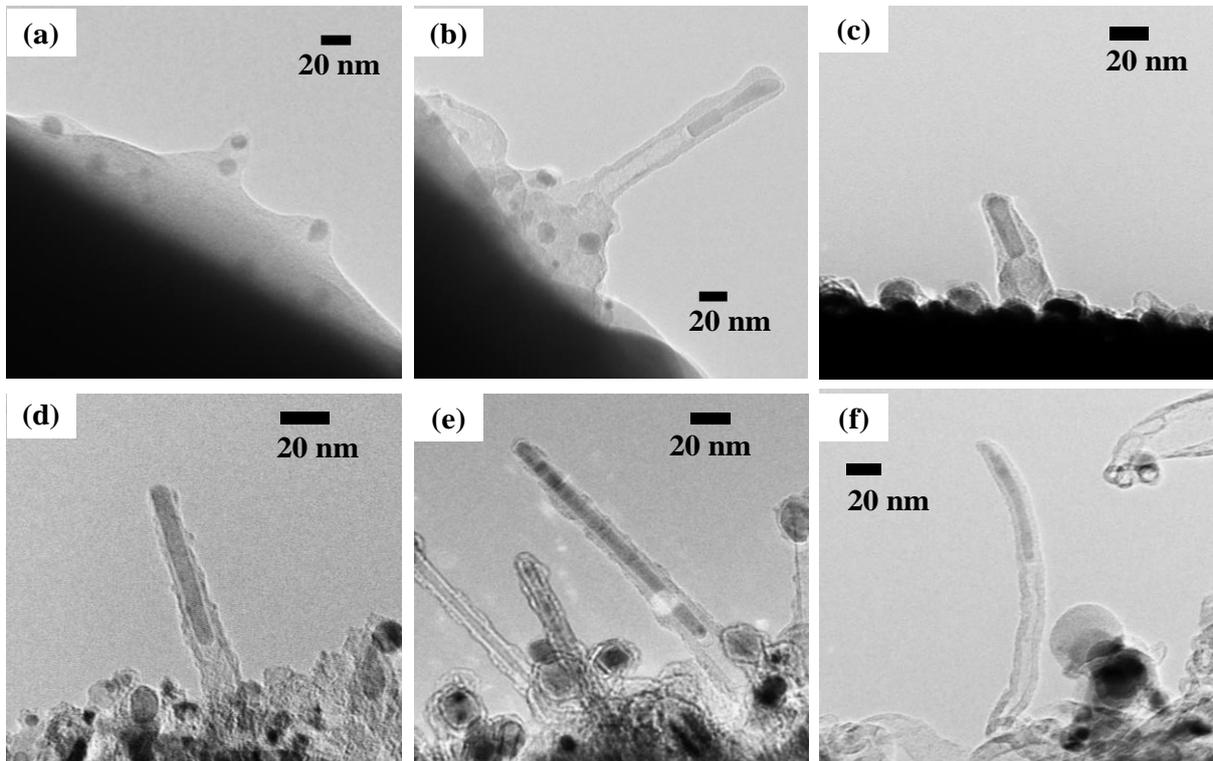


図 3.9 電流値の条件を変化させて得られた Ni 内包 CNT
(a) $I_{ac}=1.0$ A 加熱，(b) $I_{ac}=2.5$ A 加熱，(c) $I_{ac}=3.0$ A 加熱，
(d) $I_{ac}=4.0$ A 加熱，(e) $I_{ac}=4.5$ A 加熱，(f) $I_{ac}=5.0$ A 加熱

図 3.10 に各条件での実験で観察された直線的な Ni 内包 CNT の Ni の長さ
と直径の箱ひげ図の統計データを示す。内包された Ni の直径は電流値が大
きくなるにつれて約 20 nm を中央値として、約 5 nm 程度まで小さくなって
いる。また、内包された Ni の長さは $I_{ac}=3.0$ A の加熱において約 25 nm の中
央値を持ち、 $I_{ac}=4.5$ A の加熱までは約 120 nm の中央値まで大きくなるが、
 $I_{ac}=5.0$ A の加熱においては約 75 nm の中央値と短くなっている。

図 3.11 は磁気力顕微鏡などの性能向上に重要である Ni 内包 CNT の内包さ
れた Ni のアスペクト比とその生成数を各実験条件毎に表したものである。
内包された Ni のアスペクト比は $I_{ac}=4.5$ A の加熱において最大を示し、実験
条件の電流値が大きくなるにつれて、より多い生成数が高いアスペクト比へ
と推移していることが確認される。

上記のことから、実験条件は $I_{ac}=4.5$ A の加熱が直線的で高アスペクト比
な Ni 内包 CNT を創成するのに適していることが示された。

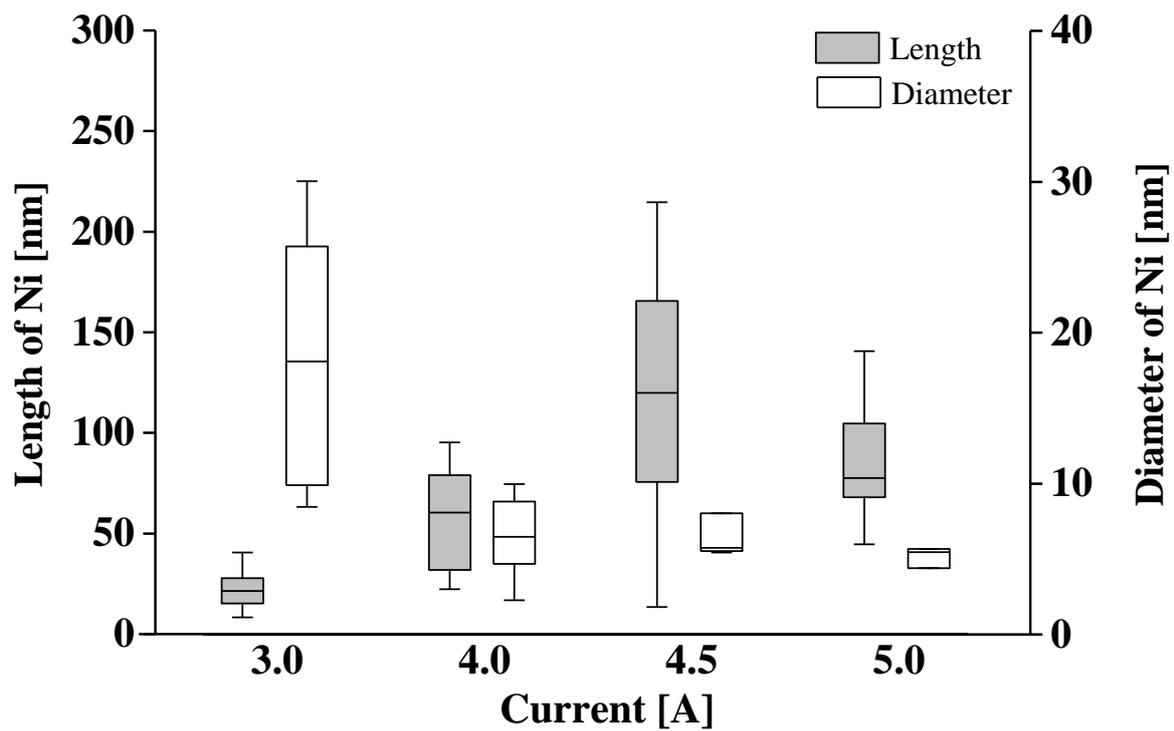


図 3.10 直線的な Ni 内包 CNT の内包された Ni の長さ
と直径の箱ひげ図

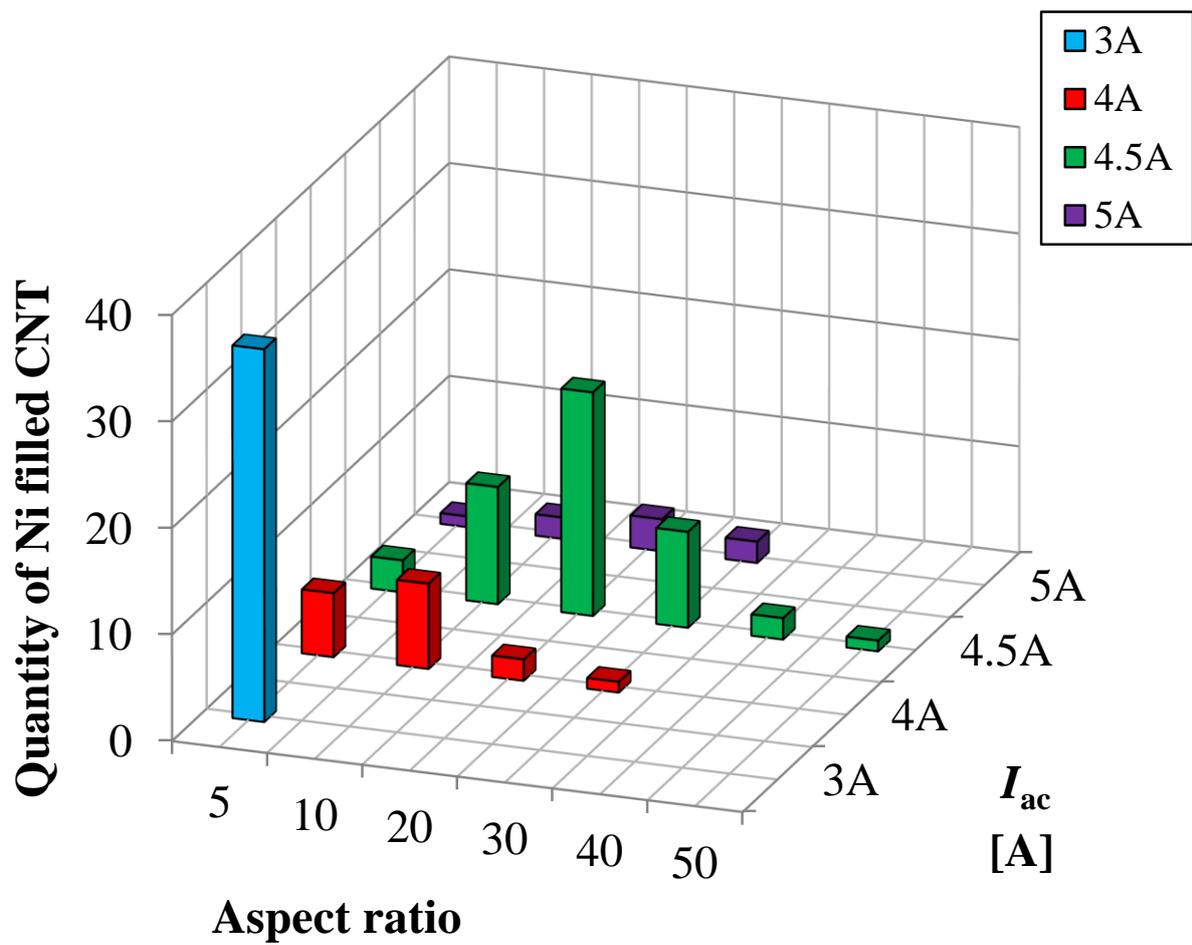


図 3.11 直線的な Ni 内包 CNT のアスペクト比と生成数の統計

3.3.3. Ni 内包 CNT の成長に関する加熱時間依存性

Ni 内包 CNT がいつ成長するのか知る必要があるので，実験条件のうち加熱時間を変更することに着目した．これまでの実験は経験則上，目標電流値に到達した後に $t_c=60s$ の間通電し加熱を行うものとしていた．そこで，前節 3.3.2 において最適な実験条件の電流値である $I_{ac}=4.5 A$ を用いて，図 3.12 のように加熱時間を $t_c=1s$ と $30s$ に変更して実験を行い，TEM により Ni メッシュ上の生成物を確認した．

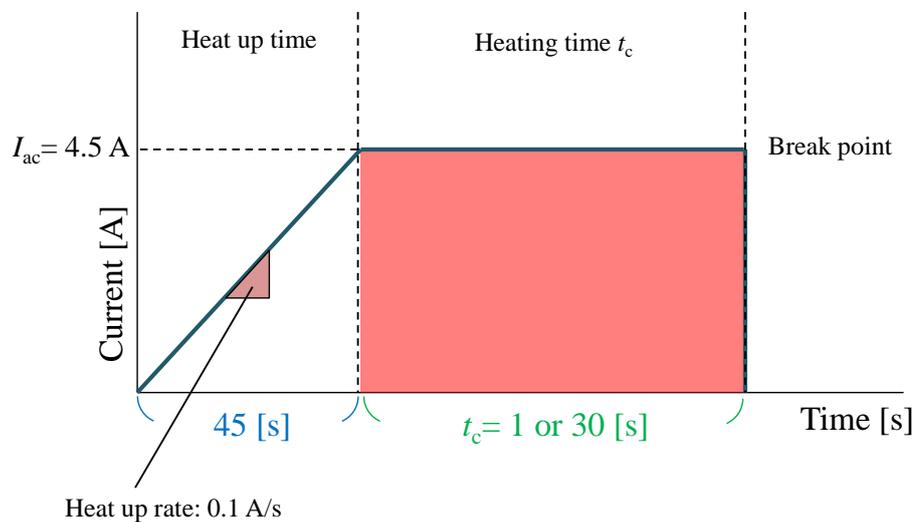


図 3.12 加熱時間の条件変更の図

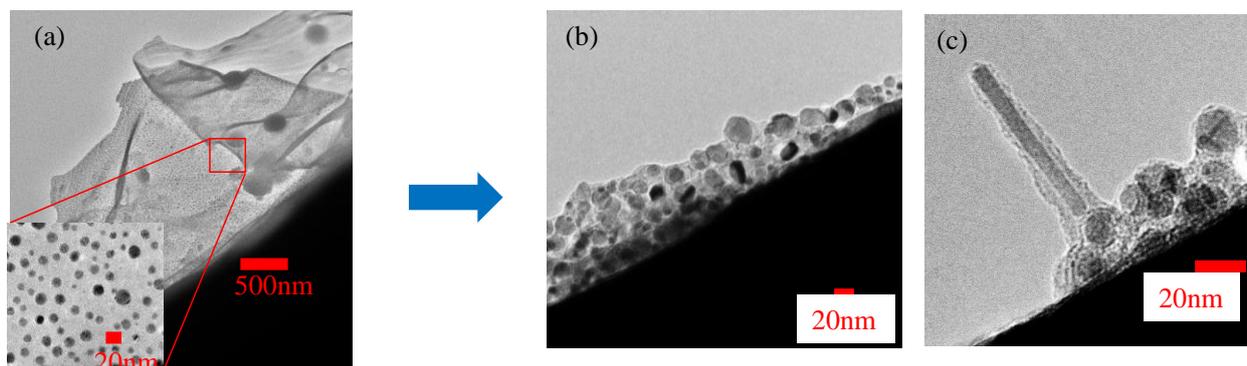


図 3.13 加熱時間変更後の Ni メッシュ上の生成物の TEM 像
(a) $t_c=1s$ の加熱，(b)及び(c) $t_c=30s$ の加熱

図 3.13 はその結果である．加熱時間を変更して著しく変化したものは，Ni メッシュ上に放出された Ni ナノ粒子膜の形態である．図 3.13(a)の $t_c=1s$ 加熱では，小電流での実験の結果のように Ni のナノ粒子(粒径は約 20 nm 程度)の形成が著しかった．また， $t_c=30s$ 加熱の場合には多くは図(b)のように $t_c=1s$ 加熱の場合よりも Ni ナノ粒子膜の凝集が進み，約 40 nm 程度の比較的粒径の大きなものや，少数ではあるが図(c)のような直線的な Ni 内包 CNT の創成も確認された．

図 3.13(b)の Ni ナノ粒子の一つを高倍率観察を行ったものが図 3.14(a)である．図 3.14(b)には図(a)の Ni ナノ粒子をモデル化したものを示す．この Ni ナノ粒子の特徴は，粒子が外気(エタノール)に触れている側は非晶質のアモルファスカーボンで覆われ，Ni メッシュ側の粒子根元部分はグラファイト層で覆われているという点である．通常 CNT の生成機構としては表面拡散

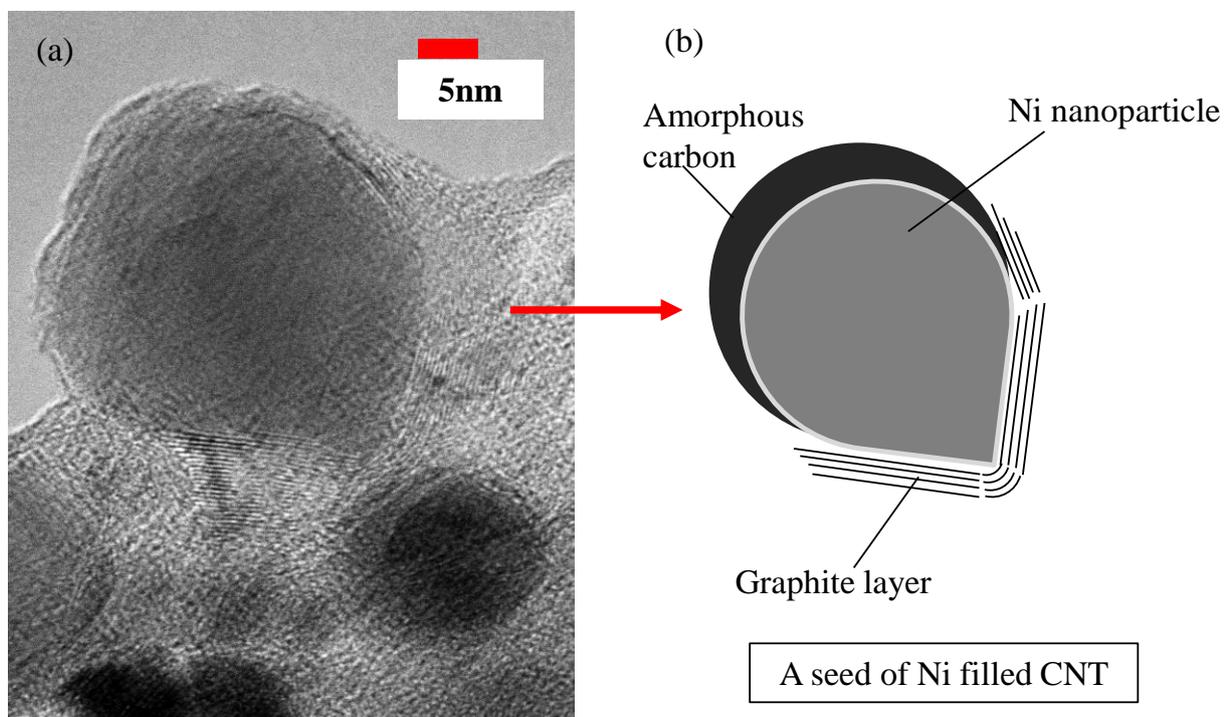


図 3.14 30 秒間加熱で生成された Ni ナノ粒子の TEM 像

機構 [3.5] と Vapor-Liquid-Solid (VLS) 機構 [3.6] があり，触媒金属粒子が熱エネルギーを得ることで，触媒金属内或いは表面を炭素原子が固溶，拡散し表面構造異方性に基づく触媒効果によってグラフェンが円筒状に丸まった CNT 壁の析出すなわち CNT が生成される．いずれの機構においても粒子表面に接している CNT 壁が最も新しい析出物ということになる．

このことから，図 3.15 のような Ni 内包 CNT の生成機構を考えるとする．まずアーク放電が始まり，始めの段階ではイオンや電子が Ni メッシュに衝突し，図 3.15(a) のような Ni ナノ粒子が生成される．アーク放電によって Ni メッシュより放出された Ni ナノ粒子はジュール熱で気泡になっているエタノール(図中の白色部分)に捕捉され，数 nm \sim μ m 程度溶出飛散し粒子の持つ熱とエタノール溶液(図中の青色部分)と Ni メッシュ(図中の灰色部分)の界面で生じている急峻な温度差によって図 3.15(a) のようなアモルファスカーボンとグラフェン被膜の Ni ナノ粒子となる．アーク放電による加熱が進行すると，気体のエタノールは Ni メッシュから離れた範囲まで拡がり，Ni ナノ粒子のアモルファスカーボン側より，C 原子が熱によって固溶拡散し Ni ナノ粒子の Ni メッシュ側では，Ni メッシュ上のナノ界面近傍の高温によってグラフェンの析出が促進され図 3.15(b) のような低アスペクト比の Ni ナノ粒子になる．この時，アーク放電に寄与する電流値の大きさによって，エタノールと Ni メッシュの境界面の温度が大きくなるので，電流値が大きくなった場合は図 3.15(c) のようにグラフェン層の層数が増えることになる．この時，電界強度は電流が大きくなると低下し Ni ナノ粒子形成よりもグラフェン層の析出が優位となる．またグラフェン層の析出は Ni ナノ粒子の表面すなわち CNT の内面から起こるので，高温に加えナノ粒子の形状効果による融点の低下 [3.7] から Ni ナノ粒子は擬似液体状態となる．Ni 内包 CNT が直線性を

もって成長するには以下の 2 つの要因が挙げられる。1 つは CNT の数 GPa もの内壁圧[3.8]によって軸方向に伸びることになる。もう 1 つは空間電荷電界による電界張力が作用する事である [3.9].

さらに電流値が大きくなることで加熱温度が高くなり Ni ナノ粒子への C の固溶拡散が進展し、液体と固体界面での急峻な温度変化が広がると、図(c)のように直線的で高アスペクト比な Ni を内包した CNT が創成され、形態も針状のようになる。この時、エッジ効果が表れるので、先鋭な CNT ほど大きな電界張力が作用し、より引き伸ばされると考えられる。

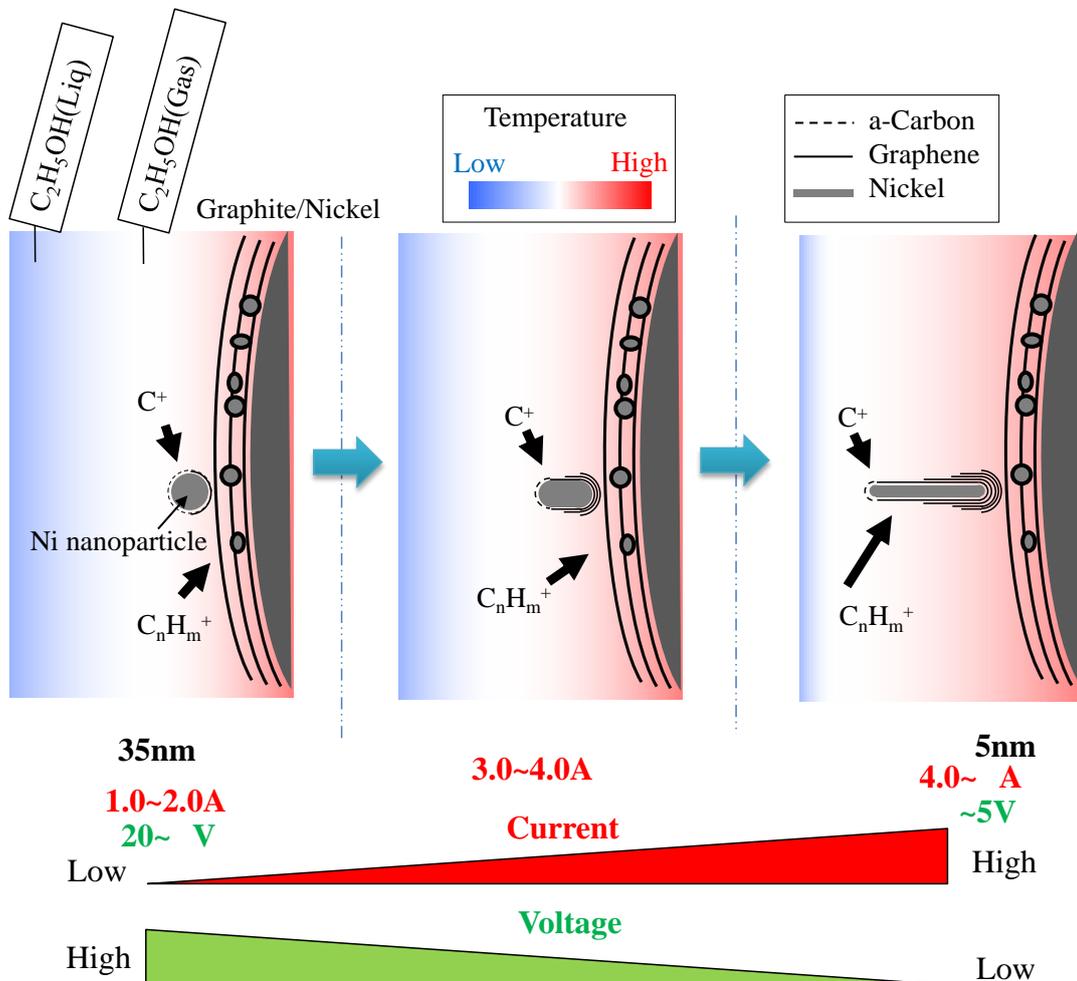


図 3.15 Ni 内包 CNT の生成機構

3.4. 顕微ラマン分光法による Ni 内包 CNT の結晶化度の評価

顕微レーザーラマン分光法を用いて、マイクロメートル単位の領域のグラフィットの結晶化度の評価を行った。図 3.16 に測定した箇所を示すための SEM 像を示す。図(I)の各箇所は(a)Ni 内包 CNT の生成が確認された箇所、(b)Ni 内包 CNT は確認されなかったがアーク放電の陰極点の近傍部分、(c)加熱がされていない箇所の三点である。図(II)は(a)の箇所に Ni 内包 CNT が存在することを示す SEM 像と TEM 像である。

図 3.17 は図 3.16 で述べた箇所のラマンスペクトルである。CNT の結晶化度を評価するために、 1580 cm^{-1} 付近の G ピークと 1350 cm^{-1} 付近の D ピークの比を取った G/D 比を(a)と(b)について算出した。(c)については CNT の存在自体が確認されなかったため、G/D 比の算出は行っていない。G/D 比の値を

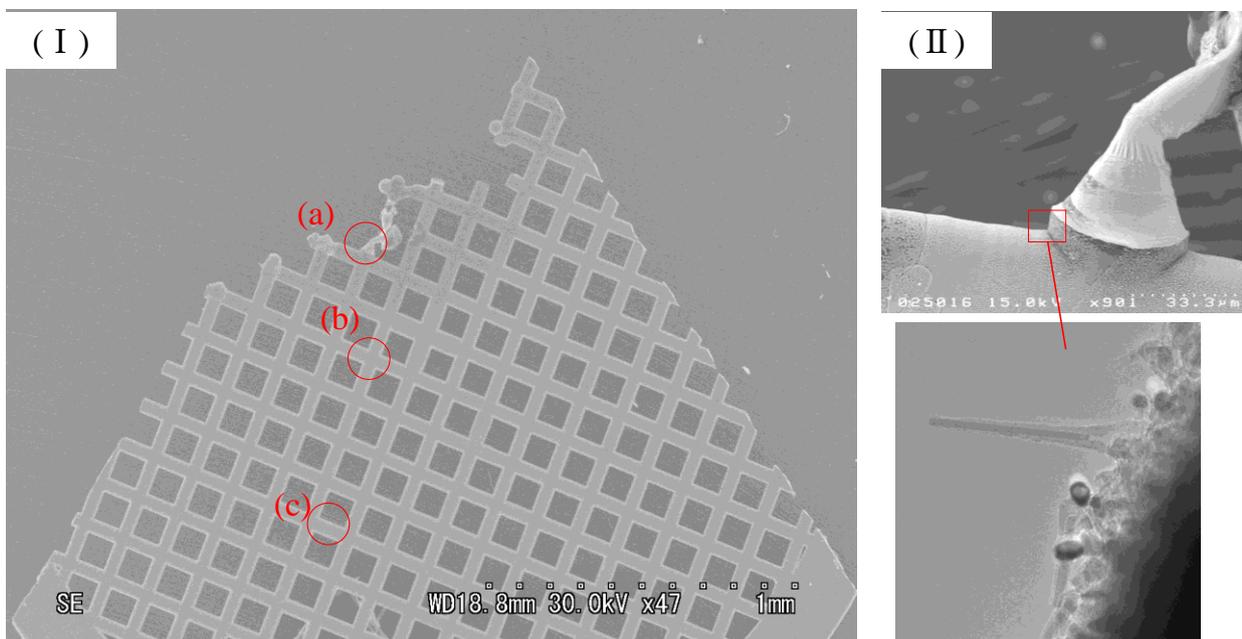


図 3.16 顕微ラマン分光による Ni メッシュ各点における CNT の結晶化度の評価
(I) Ni メッシュ全体の SEM 像, (II) (a) 部分の SEM 像とその Ni 内包 CNT の TEM 像

比較すると Ni 内包 CNT の存在する箇所の G/D 比は 13.61 と Ni 内包 CNT の存在しない箇所の G/D 比 8.60 よりも大きく，Ni 内包 CNT の CNT 構造の結晶化度は高いと言える．

ここに，各ピークの特徴について述べる．G ピーク (1580cm^{-1}) はグラファイト構造が持つ六員環の面内伸縮を表し，D ピーク (1350cm^{-1}) はグラファイト構造の結晶構造の結晶性を表しており，グラファイトの結晶サイズが小さいほど大きくなる．それぞれの構造がレーザーによって励起されるほど検出さ

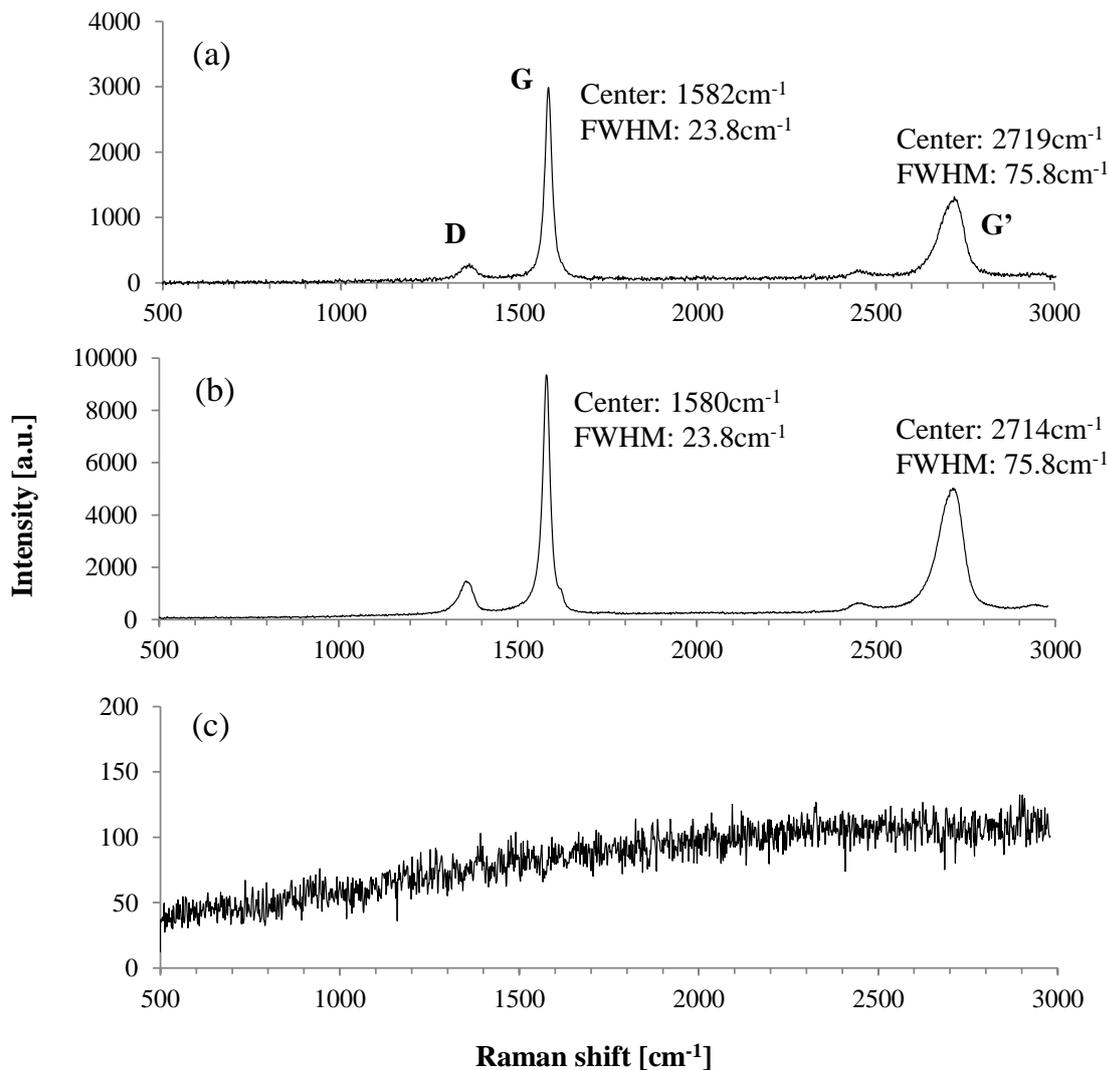


図 3.17 顕微ラマン分光による Ni メッシュ各点におけるラマンスペクトル
(a) Ni 内包 CNT の生成箇所，(b) 陰極点の近傍部，(c) 非加熱の箇所

れる強度は大きくなるので、半値幅も小さくなる。2700 cm^{-1} 付近は 2D もしくは G' ピークと呼ばれ D ピークの倍音もしくは G ピークの半値のスペクトルである。完全な構造を有するグラファイトの結晶構造 (D^4_{6h}) による因子群解析からラマン活性な 2E_{2g} の振動モードが示され、HOPG において 1583cm^{-1} で半値幅は 14cm^{-1} であることが知られている [3.10]。また、MWCNT では 1582cm^{-1} に半値幅 28cm^{-1} であるとされている [3.11]。これと比較すると得られたラマンピーク波長は MWCNT であることや、半値幅が 23.8cm^{-1} と比較的狭いこと、G/D 比が高いことから結晶性は比較的良好であると考えられる。

3.5. まとめ

固液界面アーク放電によって直線的な Ni 内包 CNT の創成を行った。アーク放電によって損傷した Ni メッシュを SEM 観察によって CNT 創成箇所を探し、TEM 観察によって高倍率観察を行った。結果として内包された金属が Ni であることを EDX により同定し、ナノビーム電子回折によって fcc の単結晶であることを示した。また、fcc の (111) 面より CNT のカイラル型の判定が可能であることも述べた。

創成された Ni 内包 CNT の電流依存性に関して統計をとったところ、アーク電流を $I_{ac}=3.0\text{A}$ から 5.0A にすることで直径を 5nm から 20nm に、長さを 25nm から 120nm に変化させることが可能であると判明し、 $I_{ac}=4.5\text{A}$ において最大アスペクト比が 50 であることを示した。

アーク放電による加熱時間を $t_c=1\text{s}$ と 30s に変えて実験を行ったところ、 $t_c=1\text{s}$ ではアモルファスカーボンに覆われた Ni 微粒子が、 $t_c=30\text{s}$ では粒径 40nm 程度の Ni 微粒子が根本部分のみグラファイトに覆われて堆積していた。これより Ni 内包 CNT の成長機構として、CNT の内壁圧による軸方向への伸

長と VLS 及び表面拡散機構が組み合わさること，空間電荷電界による電界張力による伸長作用の 2 つが関わっていると考察した。

顕微ラマン分光法より，Ni 内包 CNT の生成箇所とその近傍のラマンスペクトルを比較した。半値幅に違いは無かったものの CNT が生成している箇所の方が G/D 比が高く，グラファイト構造の結晶性が良好であると判明した。

第三章の参考文献

- [3.1] T. Sagara, S. Kurumi, K. Suzuki, *Applied Surface Science*, 292 (2014) 39-43
- [3.2] 原 雅則, 酒井 洋輔, 気体放電論 (2011) p.264
- [3.3] ナノスケール磁性体の機能調査専門委員会, ナノ構造磁性体 - 物性・機能・設計 - (2010) pp.47-49
- [3.4] P. K. Tyagi, A. Misra, M. K. Singh, D. S. Misra, J. Ghatak, P. V. Satyam, F. Le Normand, *Applied Physics Letters*, 86 (2005) 253110-1-3
- [3.5] S. Hofmann, G. Csa'nyi, A. C. Ferrari, M. C. Payne, J. Robertson¹, *Physics Review Letters*, 95 (2005) 036101-1-4
- [3.6] R. S. Wagner and W. C. Ellis, *Applied Physics Letters*, 4 (1964) 5-6
- [3.7] M. Schmidt, R. Kusche, B. von Issendorff, H. Haberland, *Nature*, 393 (1998) 238-240
- [3.8] L. Sun, F. Banhart, A. V. Krasheninnikov, J. A. Rodriguez-Manzo, M. Terrones, P. M. Ajayan, *Science*, 312 (2006) 1199-1202
- [3.9] Y. Saito, T. Yoshikawa, M. Inagaki, M. Tomita, T. Hayashi, *Chemical Physics Letters*, 204, 3.4 (1993) 277-282
- [3.10] P. Tan, S. Zhang, K. T. Yue, F. Huang, Z. Shi, X. Zhou, Z. Gu, *Journal of*

Raman Spectroscopy, 28 (1997) 369-372

[3.11] 齋藤 弥八, 坂東 俊治, カーボンナノチューブの基礎 (1998) p.125

第四章 固相分離合金内包カーボンナノチューブ

4.1. はじめに

本章では，単体金属から合金金属のメッシュに変更して局所アーク放電の実験を行った．合金金属には強磁性体の鉄(Fe)とニッケル(Ni)に加えて反強磁性体であるクロム(Cr)を含んでいるステンレスを用いた．反強磁性体はトンネル磁気抵抗効果(Tunnel Magneto Resistance, TMR)素子においては磁性層のピニングに応用されており，合金内包 CNT においても磁区構造の異なる材料について検討した．

4.2. ステンレス合金内包カーボンナノ構造体の創成

4.2.1. 実験条件とアーク放電の発光スペクトル

ステンレス合金内包 CNT は第二章 2.2.1 で述べた金属メッシュを，ステンレス合金メッシュとし，その上へ固液界面アーク放電法により直接成長をさせている．ステンレス合金の材質は SUS304 (Cr 18%, Ni 8%, Other 2%, Fe balance)である．生成条件は，図 4.1 のようにアーク放電へ移行後の $I_{ac}=3.0$ A の一定で行った．一般に SUS304 の融点は 1573 K 程度と，Ni の融点である 1773 K よりも低いため，最も Ni 内包 CNT の生成が良好であった $I_{ac}=4.5$ A よりも小さな $I_{ac}=3.0$ A の電流値を選択しアーク放電を発生させた．

図 4.2 にはステンレス合金メッシュを用いて行った実験の Si 基板の電極間の V - I 特性を示す．絶縁領域は 0~50V となっており，オーミック領域，飽和領域，増加特性領域の暗流領域を経て火花放電からグロー放電・遷移領域，振動領域，アーク放電領域へと移行している． $dV/dI>0$ から $dV/dI<0$ へ転移する電流は $I_t=0.5$ A となりその時の電圧は $V_t=450$ V となった． I_t は Ni よりも SUS の方が小さくなり， V_t は上昇している．

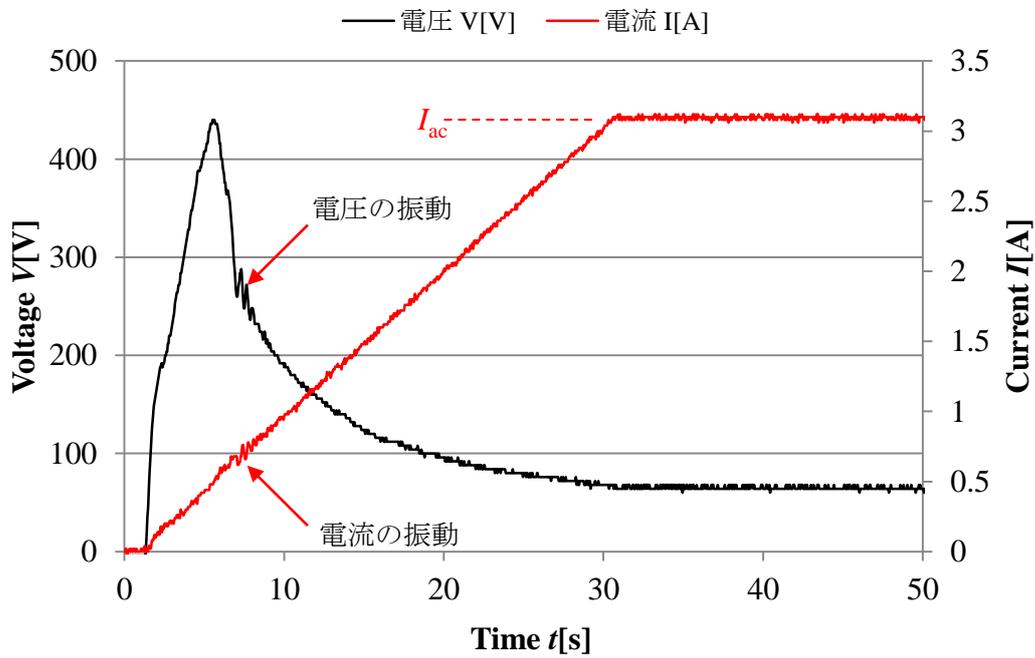


図 4.1 ステンレス合金内包 CNT の生成条件

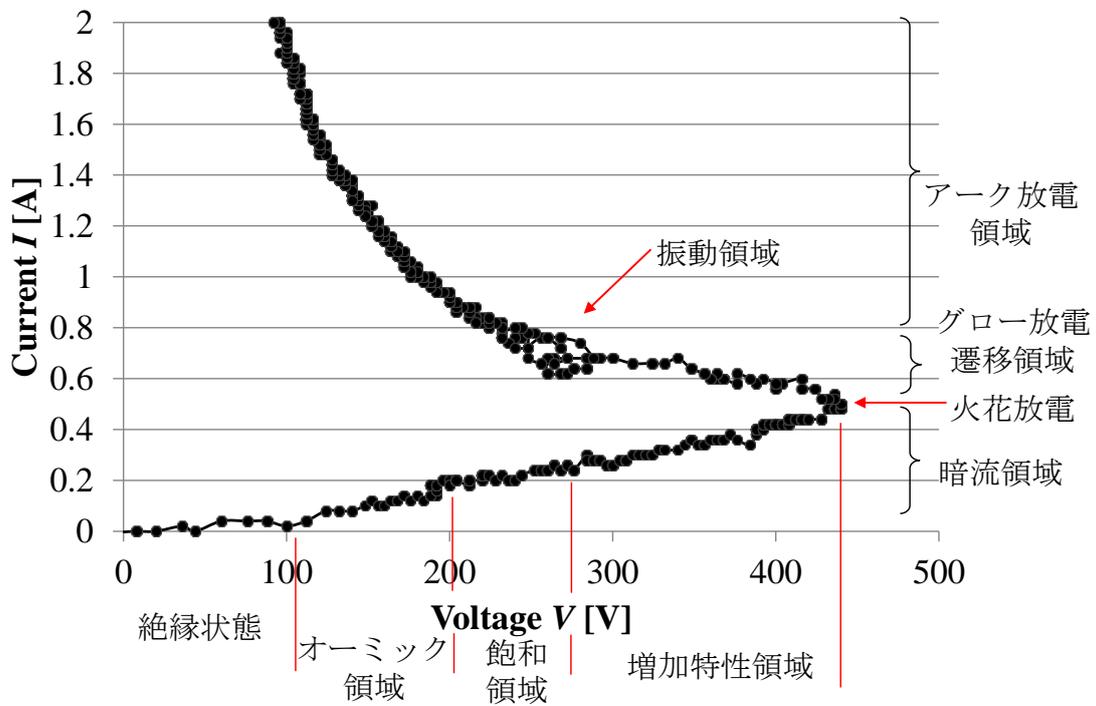


図 4.2 ステンレス合金内包 CNT の実験時の V - I 特性

上記の条件下において、図 2.1 から図 4.3 のような分光器を加えた装置構成に変更することでアーク放電発生箇所の陰極点における発光スペクトルの取得に成功した。

典型的な発光スペクトルのデータを図 4.4 に示す。発光スペクトルはほとんどの実験を通して連続スペクトルであった。分光感度補正のされた CCD マルチチャンネル分光器を用いてプランクの放射則を適用して発光スペクトルより温度の算出を行ったところ、最低の温度は 1450 K で最高の温度は 1753 K となった。この温度はステンレス合金メッシュの融点をはるかに上回る温度である。そのため、実験時において稀にはあるが図 4.5 のような線スペクトルが取得される場合もあった。線スペクトルが確認されるときは図の挿入写真のように青白い発光が一瞬だけ確認される。このような線スペクトルは Ni メッシュでの実験においては観測されなかった。確認された線スペクトルは Fe I: 380.1 nm, Fe I: 404.4 nm, Cr I: 520.8 nm, C II: 589.4 nm となっている。Cr の発光強度が比較的大きいことや、イオン化エネルギーが他の元素と比して 6.76eV と低いことから、Cr のイオン化によってステンレス合金がプラズマ化されたと考えられる。このうち C II のピークがカーボンナノ構造体の CNT 構造の創成を担っていることが液中アーク放電法の研究において報告されている [4.1-4.2]。Fe の線スペクトルが二箇所で見られたため二線強度比法 [4.3] よりプラズマの温度を算出すると、3066K となった。この温度はステンレス合金の母材の沸点 (Fe:3136K, Ni:3163K, Cr:2955K) に匹敵する温度である。

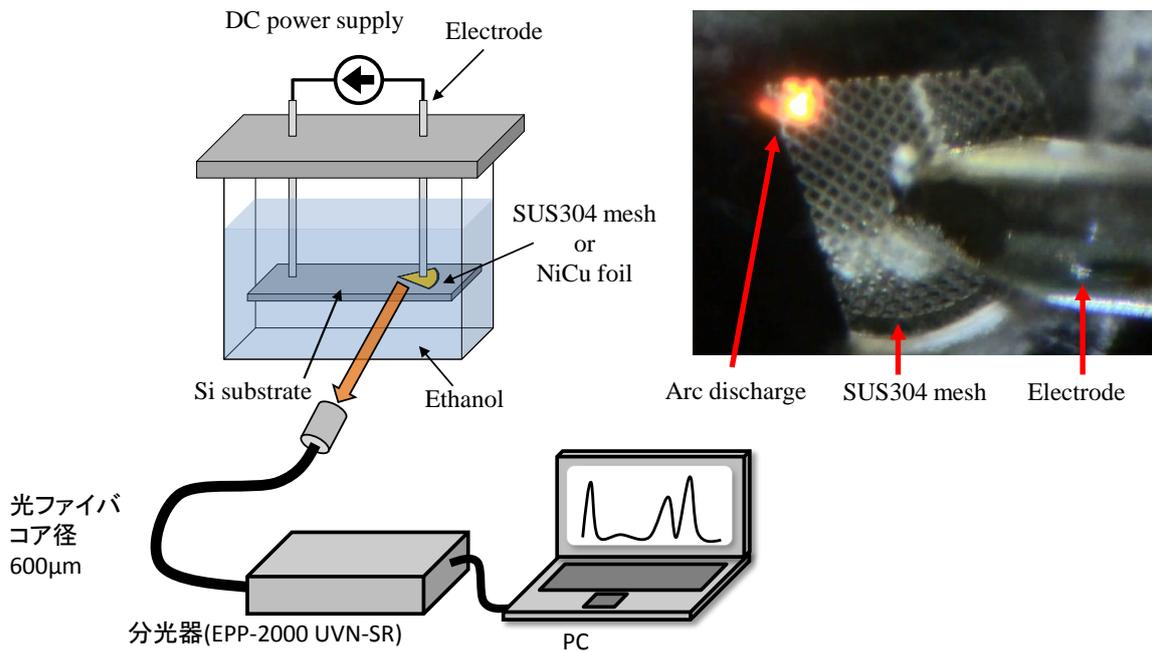


図 4.3 ステンレス合金メッシュのアーカ放電の装置図と実験の様子の写真

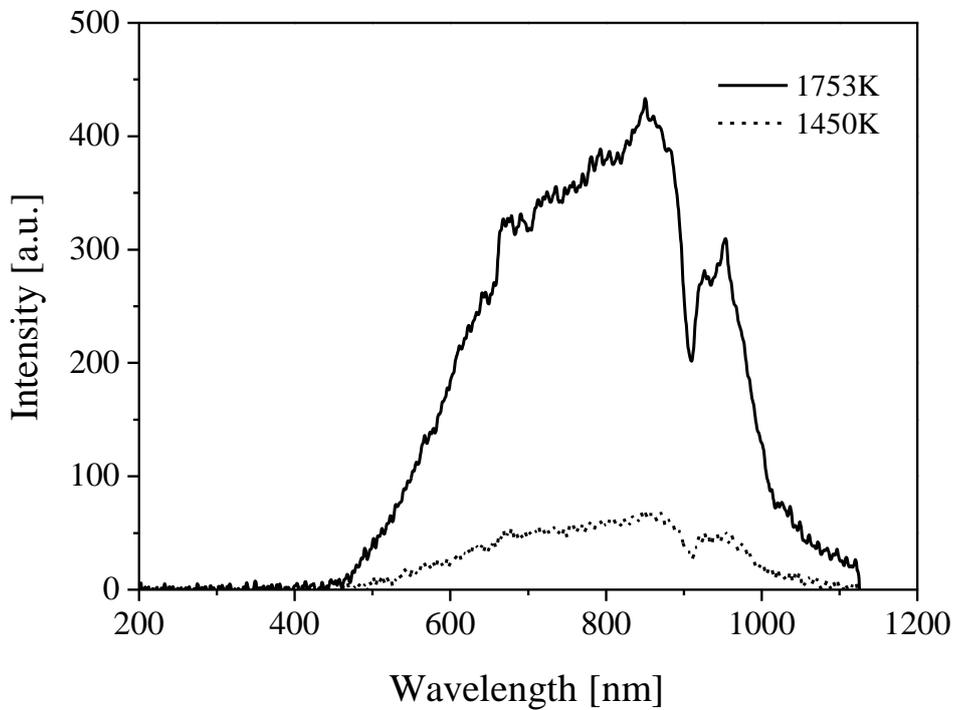


図 4.4 ステンレス合金メッシュのアーカ放電の典型的な発光スペクトル

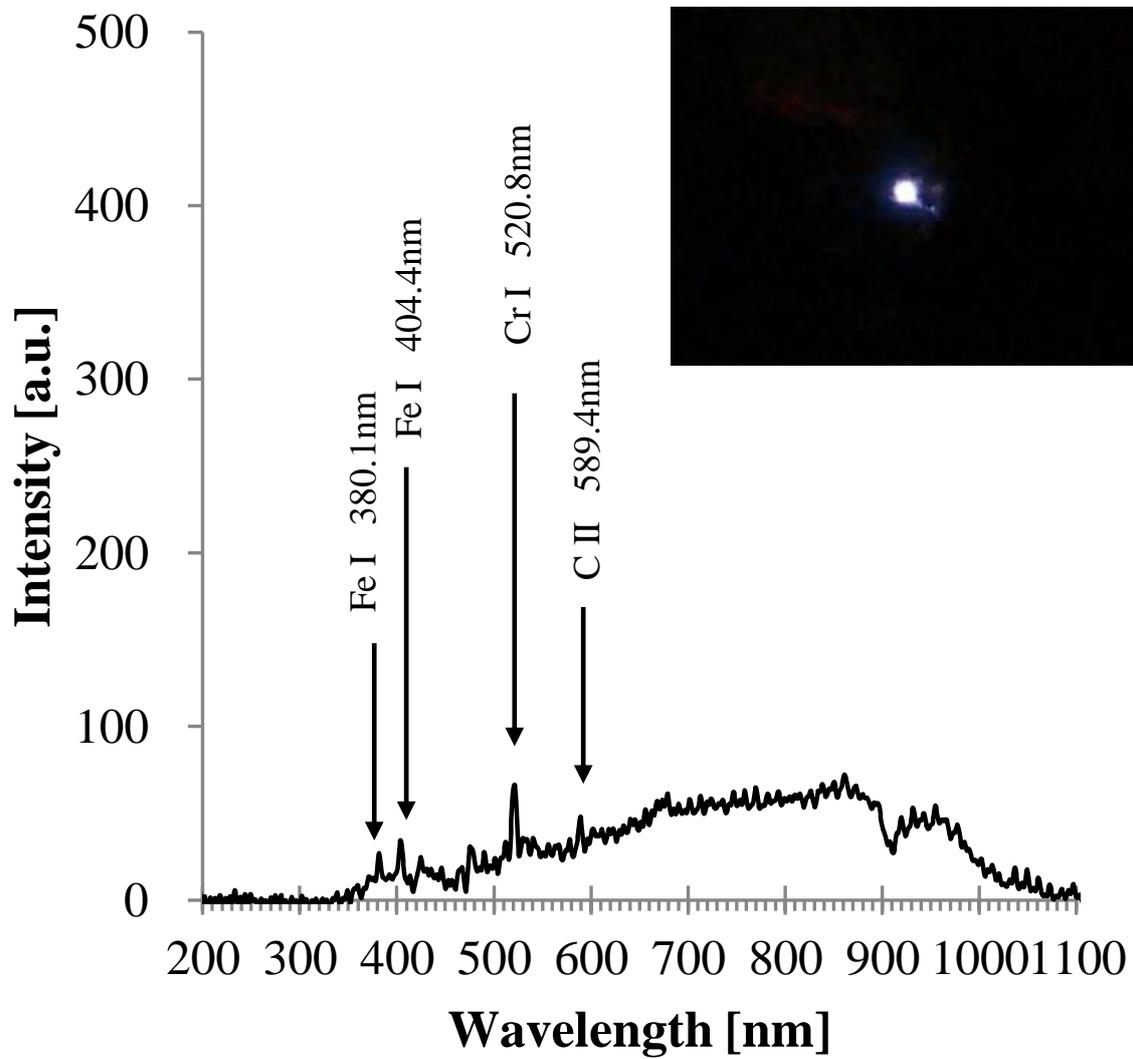


図 4.5 ステンレス合金メッシュのアーク放電の線スペクトル

4.2.2. ステンレス合金内包カーボンナノ構造体の観察及び分析

ステンレス合金メッシュ上に直接成長させた試料を TEM によって、各相毎に高分解能観察及びナノビーム電子回折による結晶構造解析、EDX による元素分析を行った。

図 4.6 の TEM 像から内包されたステンレス合金は A, B, C の 3 つのコントラストをもった相に分離していることが分かる。図中に挿入された図は四角部分の高倍率像で、CNT の根元部分の外側の層になった部分が CNT のグラフェン層で、黒い部分が内包されたステンレス金属である。CNT のグラフェンの層間距離は 0.361 nm とグラファイトの格子定数 0.354 nm よりも 2 % 程度広がっていた。CNT の直径は先端部分が約 20nm、根元部分が約 32nm となっていて、長さは約 54nm であった。また内包されたステンレス合金は先端部 A の直径が約 18nm で長さは約 23nm、中央部 B の直径が約 15nm で長さは約 19nm、根元部 C は直径が約 21nm で長さは約 32nm であることが確認できた。先端部 A の部分には CNT のグラフェン層は確認されず、ほぼ空気に晒されている。この様に複雑な構造をしているためステンレス合金固相分離内包カーボンナノ構造体 (Stainless Alloy with Solid Phase Separation filled Carbon Nano-structure, SASPS-CNS) と称する [4.4]。

図 4.7 の 1 列目は図 4.6 の A, B, C 部分を拡大した TEM 像である。SASPS-CNS の各部分の結晶性を知るためにそれぞれの部分を電子線回折を行った結果が図 4.7 の 2 列目である。この結果より A の回折像では約 3Å 程度の格子間距離をもっていたことから、立方晶系の $\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ であることが分かった。B の回折像は A と同様の格子間距離を示していたが、図から分かるように単結晶ではなく多結晶となっていた。C の回折像は解析の結果、体心立方格子 (body-centered cubic, bcc) の $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x$ であった。B 部分はグラフェ

ンに包まれているにも関わらず酸化してしまったのは、A部分から酸素の拡散が起こったと思われる。

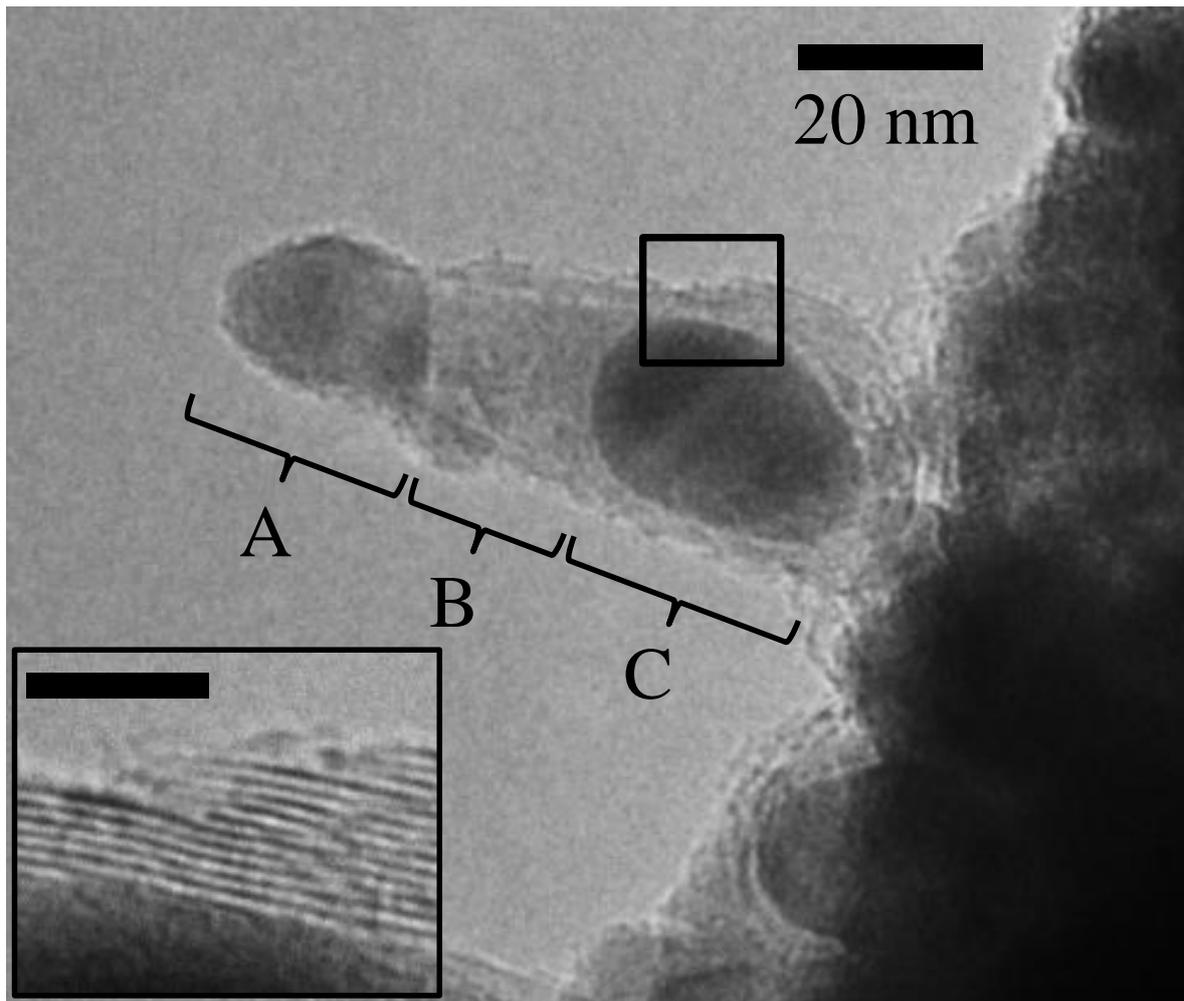


図 4.6 SASPS-CNS の TEM 像とその高倍率像(スケールバーは 5 nm)

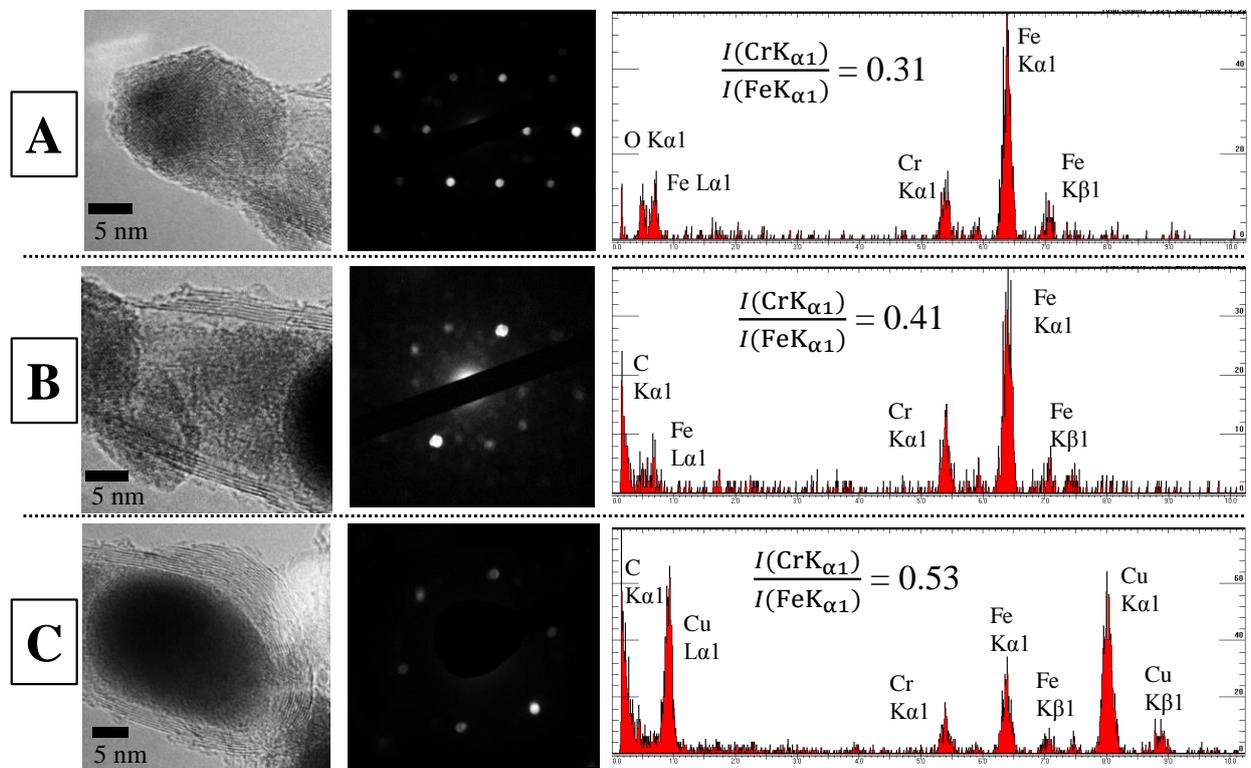


図 4.7 SASPS-CNS の各相の TEM 像とそのナノビーム電子回折パターンと EDX 元素分析スペクトル

図中の 3 列目は、左端の SASPS-CNT の先端部 A と中央部 B 及び根元部 C の EDX の定性分析結果である。根元部 C のスペクトルには銅のピークが含まれているが、これは TEM の試料ホルダーからのピークである。まず、高エネルギー側のピークであるが、得られた合金内包 CNT は十分薄く薄膜近似されていると考え、試料の蛍光や吸収を無視するとき、ある元素 X, Y の濃度比は Cliff-Lorimer の式より

$$\frac{C_X}{C_Y} = k_{XY} \frac{I_X}{I_Y} \dots \dots \dots (4.1)$$

C_X , C_Y は元素 X, Y の濃度, k_{XY} は装置や実験条件によって決まる定数で、ここでは同一の条件での測定なので一定とする。 I_X , I_Y は EDX のピークの強度である。(1)式を用いて、鉄とクロムの $K_{\alpha 1}$ 線のピーク強度の比 I_{Cr}/I_{Fe} を求めるとそれぞれ A: 0.31, B: 0.41, C: 0.53 となり、根元部の合金は鉄とクロムの濃度が近づいている。ステンレス合金メッシュの試験成績表から化学成分比を見てみると濃度比は 0.25 であることから先端部にはステンレス合金が存在することが期待されるが、低エネルギー側のスペクトルのピークを先端部 A から根元部 C までのものと比較すると、A から C に向うにつれて、酸素原子のピークは減少していることから先端部の合金は酸化している可能性がある。また、先端部分が酸化してしまったため、CNT の析出がしなかったため先端部の炭素原子のピークが小さいとも考えられる。

4.3. ステンレス合金内包 CNT の創成

4.3.1 アーク放電の発光スペクトル

図 4.3 に示した SASPS-CNS と同じ装置で、同じ実験 ($I = 3.0A$, 加熱時間 60s) を行った際に線スペクトルが異なる場合、SASPS-CNS はアスペクト比が向上し、SASPS-CNT に成長する。その発光スペクトルが図 4.8 である。

図 4.8 の (a) はアーク放電の連続スペクトルであり、プランクの放射則を適用すると約 1770 K の温度であった。図 (b) は線スペクトルであり図 4.5 の線スペクトルとは強度がかなり異なっているほか、各線種の線スペクトルの数が増している。特に、新たに発生した Cr I: 359.5, 427 nm と C I: 477 nm は Cr 原子の溶出飛散、CNT 構造の成長促進を担ったため、同一条件の実験で CNS 構造と CNT 構造の差が出たと考えられる。この線スペクトルの場合にも二線強度比法を用いてプラズマの温度の算出を行った。図 4.5 の結果と比較するため、Fe I の 2 線を利用したところ、6645K という非常に高い温度になった。この温度の場合、確実にステンレス合金メッシュは金属蒸気化し、CNT に内包する合金を供給することが可能となる。

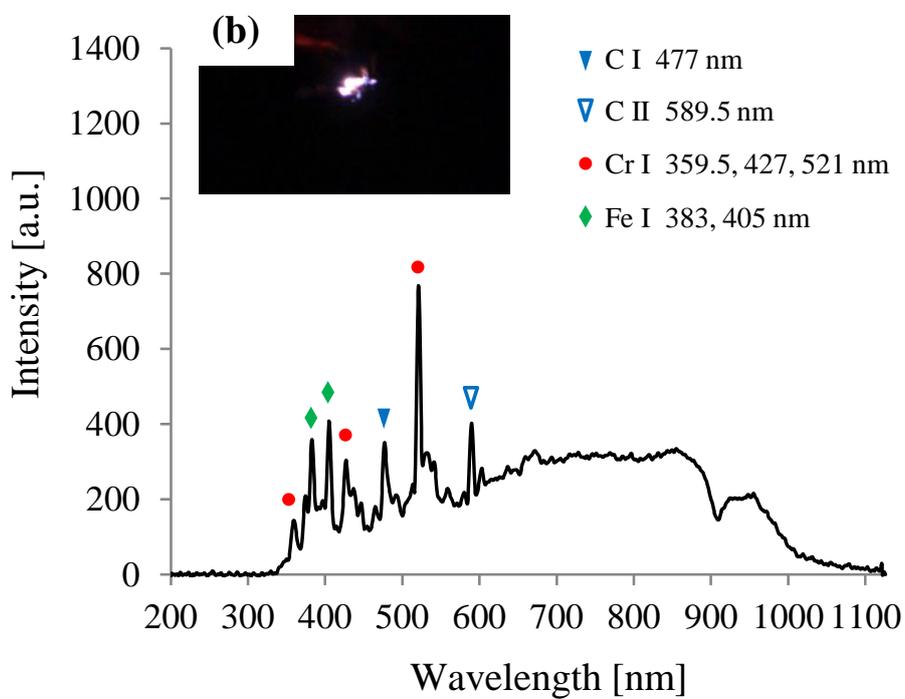
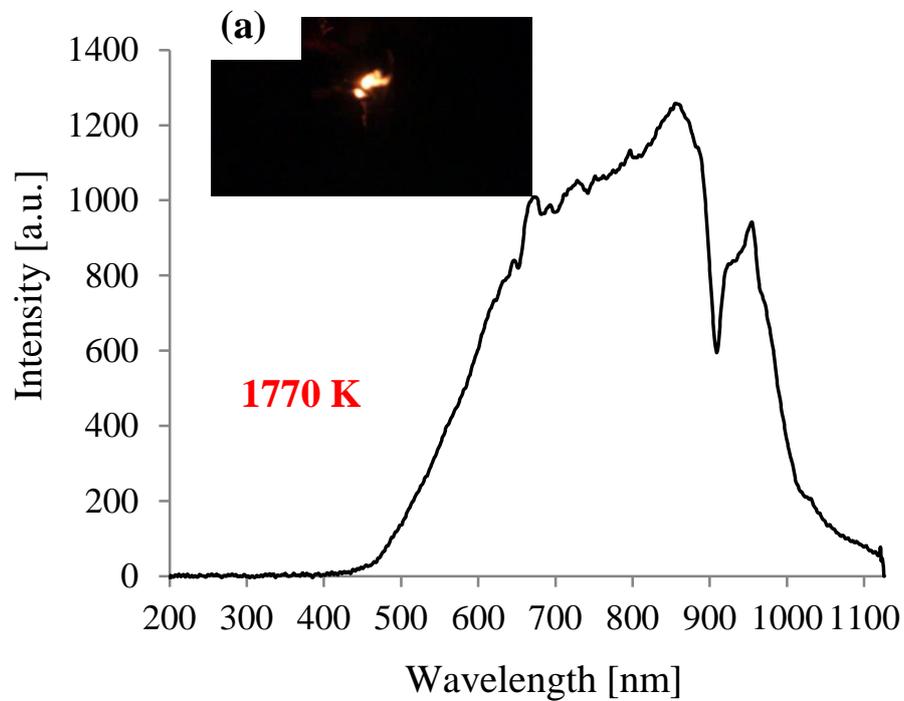


図 4.8 アーク放電の発光スペクトル
(a)連続スペクトル, (b)線スペクトル

4.3.2 ステンレス合金内包 CNT の観察及び元素分析

4.2.節の実験と同じ条件で他のメッシュに形成された SASPS-CNT が図 4.9 である。図(a)において、I から IV まで印がついている SASPS-CNT は 4 つの部分の両端で結晶の相界面を形成している [4.5]。その詳細を示しているのが図(b)及び(c)である。図(b)においては 3 か所の界面が存在し、先端部分とその隣はアモルファス、根元に向かって II と III の部分は単結晶構造を持っている。図(c)ではさらに根元部分の観察が行われ、2 か所の界面が確認された。III の部分は単結晶構造を持つが、IV の部分は III に接する部分がアモルファス化し、根元に向かうにつれて結晶構造が変化し最終的に単結晶構造を持っていた。

この結晶構造を解析するには電子回折が有用ではあるが、ナノビーム電子回折はビームの収束によるダメージの影響が大きいため、結晶構造の同定は難しい。そこで、暗視野観察を行うことで、SASPS-CNT の内包された合金が固相分離を生じていることを証明する。図 4.10 が評価対象の SASPS-CNT である。

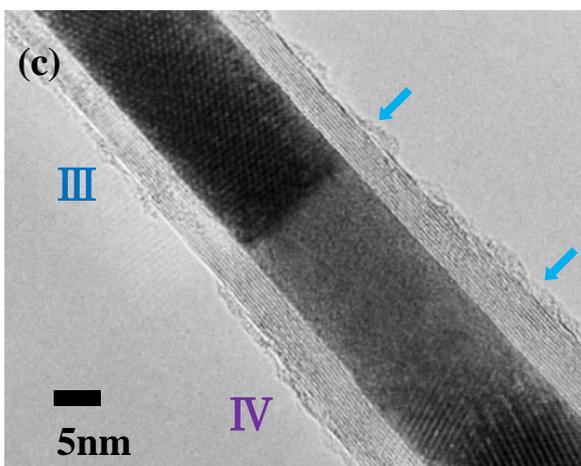
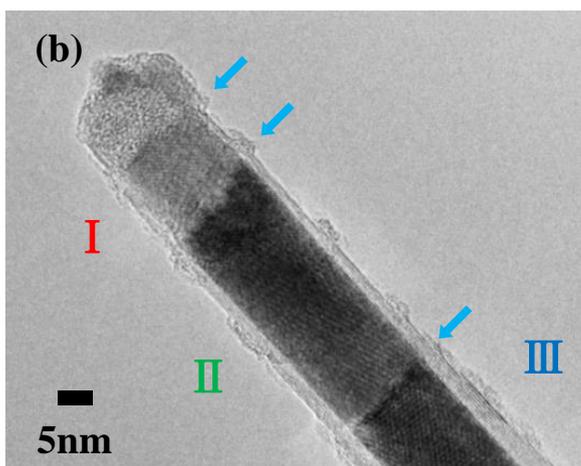
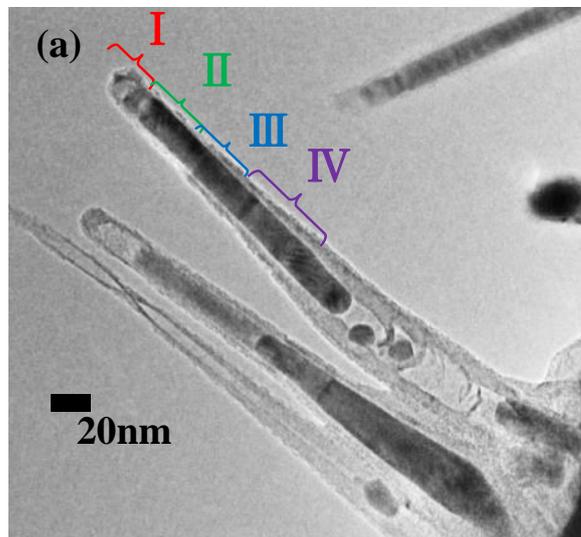


図 4.9 SASPS-CNT の TEM 像 (a)低倍率像, (b)先端部分の高倍率像, (c)根本部分の高倍率像

暗視野観察を行うにあたり，図 4.10 の SASPS-CNT の制限視野電子線回折をとる．図 4.11 の (a) が制限視野電子回折のパターンである．図 (a) において各 2 か所の部分に TEM の対物可動絞りを挿入し，暗視野観察を行ったものが図 (b) と (c) である．対物可動絞りを入れる箇所によって内包された合金部分のコントラストが破線で比較したところ異なっていることから，合金の結晶構造は先端部分や根元付近で異なっていることが分かる．

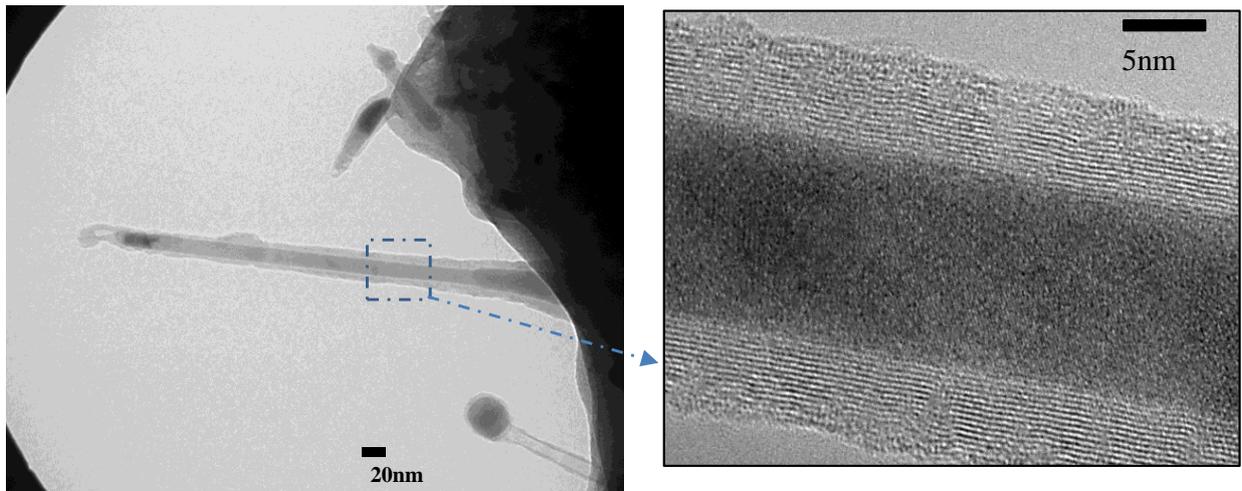


図 4.10 暗視野観察のための SASPS-CNT の TEM 像

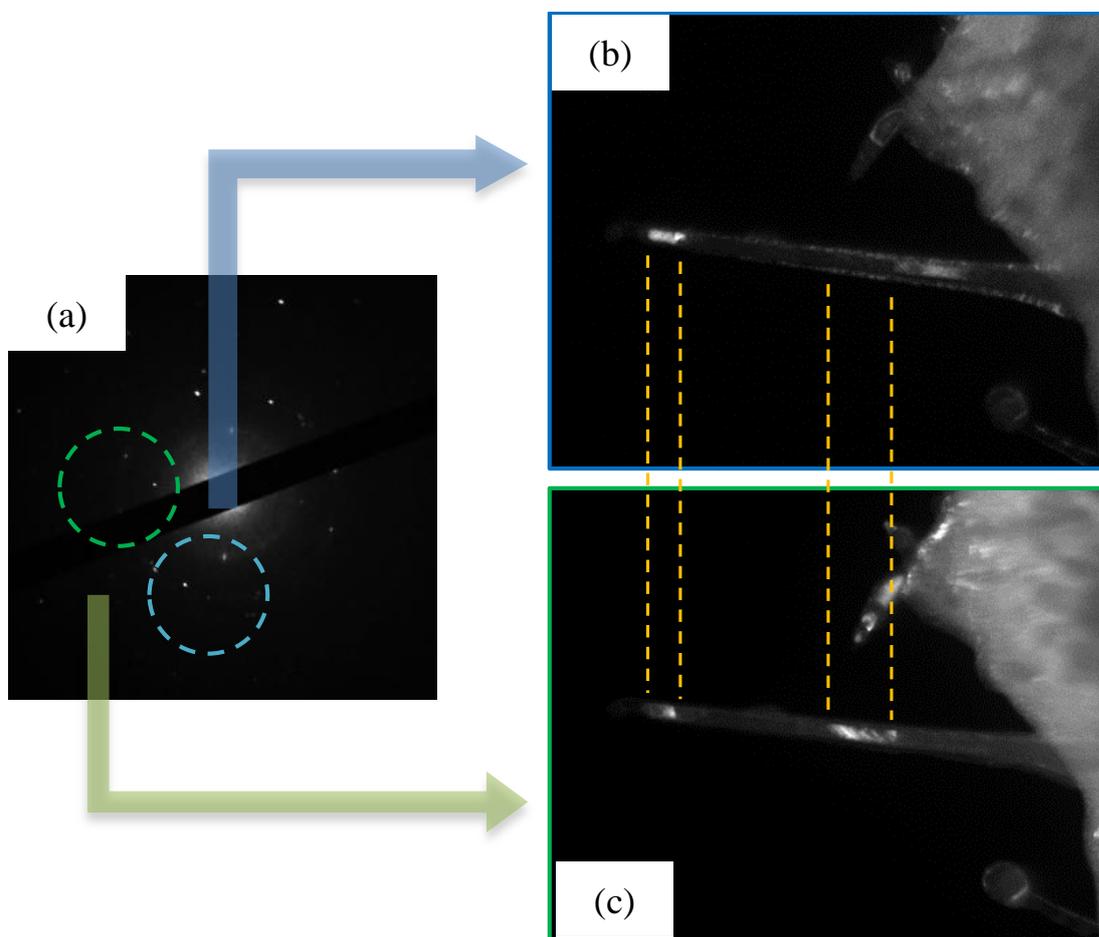


図 4.11 SASPS-CNT の (a)制限視野電子回折と (b)(c)暗視野観察

内包されたステンレス合金が固相分離を起こし、各部分で結晶構造が異なることから、合金を構成する組成比が変化しているのではと考え、走査透過電子顕微鏡(Scanning Transmission Electron Microscope, STEM)に装備されたEDXを用いて高分解能EDXマッピングを行った。EDXマッピング結果が図4.12である。図(a)は暗視野TEM像を表しており、明視野TEM像とはコントラストが反転されて写っている。図(b)がC, (c)がSi, (d)がFe, (e)がNi, (f)がCrを表している。ステンレス合金を覆っているCNTはCだけでなく、アーク放電の熱によって蒸着されたSiも存在していた。また内包された合金

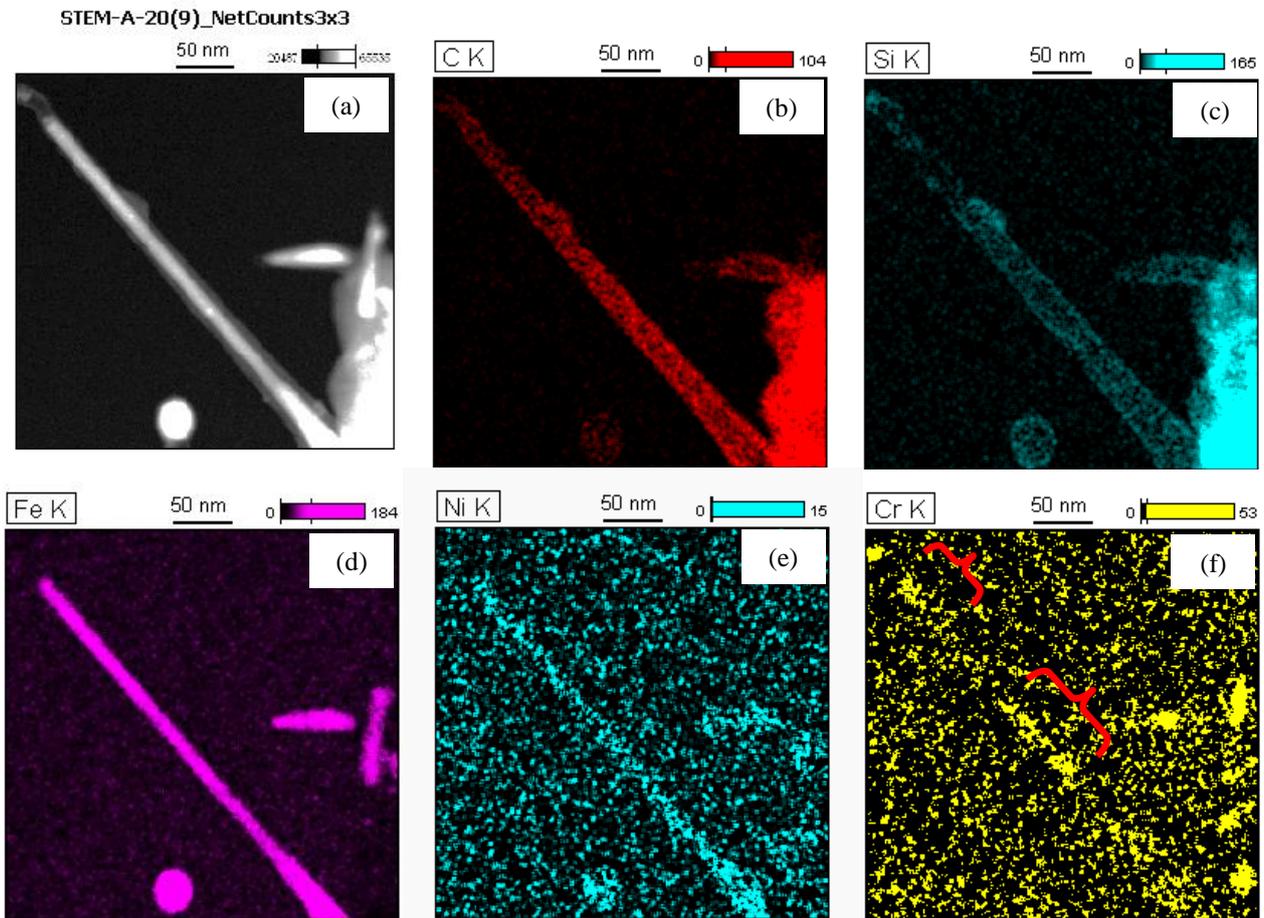


図 4.12 SASPS-CNT の EDX マッピング元素分析
 (a)暗視野 TEM 像, (b)C 原子, (c)Si 原子, (d)Fe 原子, (e)Ni 原子,
 (f)Cr 原子

は Fe と Ni が均質に内包されたが，Cr に関しては図 (f) 中にある赤い印の部分で偏析が確認された．この部分はちょうど図 4.11 で述べた結晶構造が変化した部分であり，Cr の共晶反応による偏析が結晶の固相分離を担っていることの仮説について述べる．

今回使用したステンレス合金は JIS 規格の SUS304 であり，Fe，Cr，Ni の 3 つの金属を主成分としている．図 4.13 は 3 つの金属の 923 K における 2 元系と 3 元系合金状態図を合わせて表示したものである [4.6]．中心にある三角形の状態図は 3 元系合金状態図と呼ばれ，各頂点の成分を 100% としたとき，その対辺を 0% として各成分を含んだ合金を表す状態図である．三角形の各辺から外側に描かれているそれぞれのグラフを 2 元系合金状態図といい，2 成分の質量パーセント濃度 (wt%) と温度によって決まる相状態を表している．図 4.4 と図 4.8 からステンレス合金メッシュの加熱温度は 1753 K ~ 1770 K と推定されており，これを 2 元系合金状態図に赤線を引いた．また，3 元系合金状態図において SUS304 は各成分の濃度の交点となり，黄色の丸の印がついた位置に相当する．この SUS304 に相当する箇所より鉛直に各辺及び (a) から (c) の 2 元系合金状態図の相状態をみる．まず (a) において 1770 K の温度の時 Cr の α 相と Cr と Ni の液体が存在している．1770 K から温度が下がっていくと， α 相の Cr の析出が進み，融点が下がりつつ Cr の偏析が生じる．さらに温度が下がると図の右側にあるように Ni の γ 相の析出が生じる．その後，温度がさらに下がると， α 相の Cr と γ 相の Ni の結晶と，その合金の三種類の結晶相となる．この Cr と Ni の合金の関係を共晶系合金といい，Cr と Ni の濃度によって結晶構造や相状態が変化してしまう合金であり，このことが今回の固相分離の要因であると考えられる．これに対して (b) と (c) の状態図ではどちらも共晶系合金ではなく，この温度領域では濃度の変化によ

って相状態の変化は見られない。よって、固相分離には Cr と Ni の合金系が重要であると考えられる。

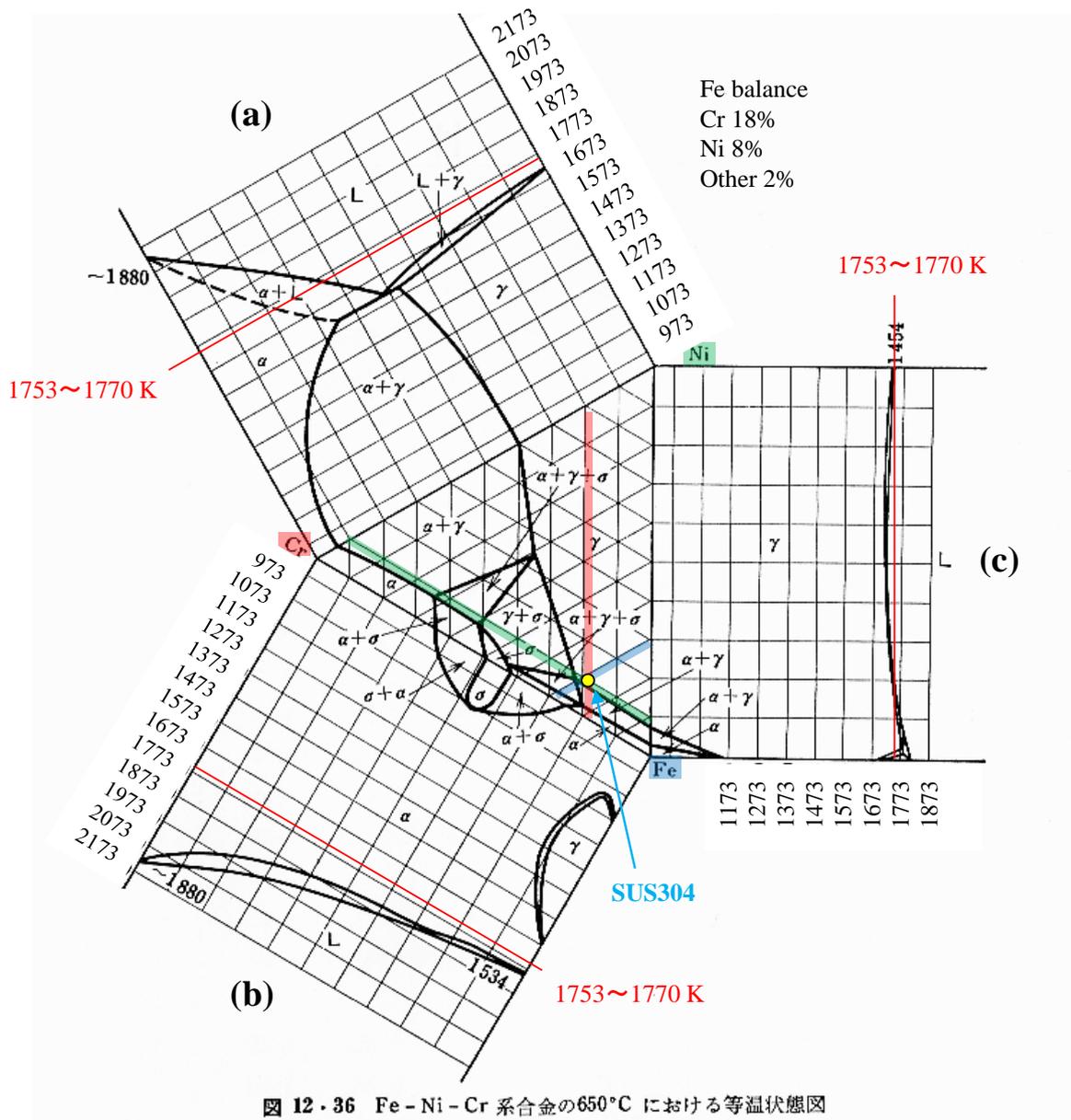


図 12・36 Fe-Ni-Cr 系合金の650°C における等温状態図

図 4.13 Fe-Cr-Ni 3 元系合金状態図と各組み合わせの 2 元系合金状態図 [4.6]

4.4. まとめ

SASPS-CNS と SASPS-CNT の創成について述べた。どちらの場合もアーク放電の発光スペクトルにおいて連続スペクトルと線スペクトルが確認された。連続スペクトルから 1450~1770K の融点程度の温度領域を持つこと、線スペクトルの内 Fe I 線種から 6645K の沸点以上の温度を有することが判明した。この線スペクトルは Cr のイオン化エネルギーが他の元素より小さいことから、Cr のイオン化によって引き起こされたと考えられる。SASPS-CNS は 3 つの相を持ち、Fe と Cr の酸化物と合金に分かれていた。SASPS-CNT の場合も同様に 4 つの相に分離されており、直線的な構造を持っていた。SASPS-CNT の場合、EDX 元素分析より、Cr が固相分離の要因として Fe-Cr-Ni の合金状態図に着目したところ、Ni と Cr の共晶系によって偏析が生じたのではないかと考えられた。

第四章の参考文献

- [4.1]N.Sano, J. Nakano, T. Kanki, Carbon 42 (2004) 686-688
- [4.2]P. Muthakarn, N. Sano, T. Charinpanitkul, W. Tanthapanichakoon, T. Kanki, Journal of Physical Chemistry B, 110 (2006) 18299-18306
- [4.3]J. A. Smit, Physica, 12 (1946) 683-700
- [4.4]T. Sagara, S. Kurumi, K. Suzuki, The Physical Society of Japan Conference Proceedings, 1 (2014) 012070-1-5
- [4.5]相良 拓也, 胡桃 聡, 松田 健一, 鈴木 薫, 第 75 回応用物理学会学術講演会, 16p-P7-6 (2013) p. 17-006
- [4.6]横山 亨, 図解 合金状態図読本, (1974) p.195

第五章 銅ニッケル合金内包カーボンナノチューブ

5.1. はじめに

本章では，前章でのべた共晶反応による固相分離の影響を避けるために，固溶合金 Ni-Cu を用いた．その成分には強磁性金属の Ni と反磁性で高導電率な金属の Cu による合金を内包する CNT の生成と構造の解析について検討した．また，アーク放電電流 I_{ac} の値に対する直径と長さや生成数に関して統計データも示す．Cu 内包 CNT は非常に長く成長することが知られており，数百 nm から数 μm にもなるため，カーボンナノ/マイクロチューブ (Carbon Nano/Micro-tube, CNMT) と呼ばれている [5.1-5.2]．これをプローブなどに用いれば切断や接合及び電極形成などの加工が容易になることが期待される [5.3]．

5.2. Ni-Cu 合金内包カーボンナノ/マイクロチューブの創成

5.2.1. 実験条件とアーク放電の発光スペクトル

Ni-Cu 合金内包 CNMT の創成には Ni-Cu 合金箔 (Ni; 42 ~48%, Mn; 0.5 ~2.5%, Cu; balance, 20 μm thickness) を使用した．直接 TEM 観察を可能とするために 3 mm 径の円型に割り貫き，電流を箔の一部分に集中させるために鋭角を持った扇形にカットした．

図 5.1 に実験条件の図を示す．これまでと同様，目標電流値に到達してから加熱時間を設けている．今回は $I_{ac}=6 \sim 8 \text{ A}$ について $t_c=60$ 秒間での生成の実験を行った結果について述べる．図 5.2 には Ni-Cu 合金箔を用いた時の実験の電極間の V-I 特性を示す．絶縁領域が 0~200V の間となっており，暗流領域におけるオーミック性や飽和は不明瞭であった． $dV/dI > 0$ から $dV/dI < 0$ へ転移する火花放電時の電流と電圧はおおよそ Ni メッシュの場合と同様であ

った．また，グロー放電・遷移領域とアーク放電領域の間において電圧と電流の振動が生じる振動領域は Ni メッシュや SUS メッシュの場合と比して広がっていた．これは低融点金属である Cu が合金内に含まれているため，電界放射型の陰極点を形成し，その陰極点の移動によって振動現象がより顕著なものになったものと考えられる．

これまでの章と同様に発光スペクトルから加熱温度の算出も行った．図 5.3 に代表的な発光スペクトルを示す．このスペクトルは 7 A 通電時のもので最高温度 1880 K を示している．発光スペクトルは連続スペクトルとなっており，Ni メッシュでの実験と類似している．

更に，時間分解分光法により数十 ms ごとの $I_{ac}=6 \sim 8$ A 通電加熱温度の測定結果を図 5.4 に示す．これより各々， $I_{ac}=6$ A で 1500~1600 K， $I_{ac}=7$ A で約 1600 K， $I_{ac}=8$ A で 1600~1800 K の温度範囲を示した．

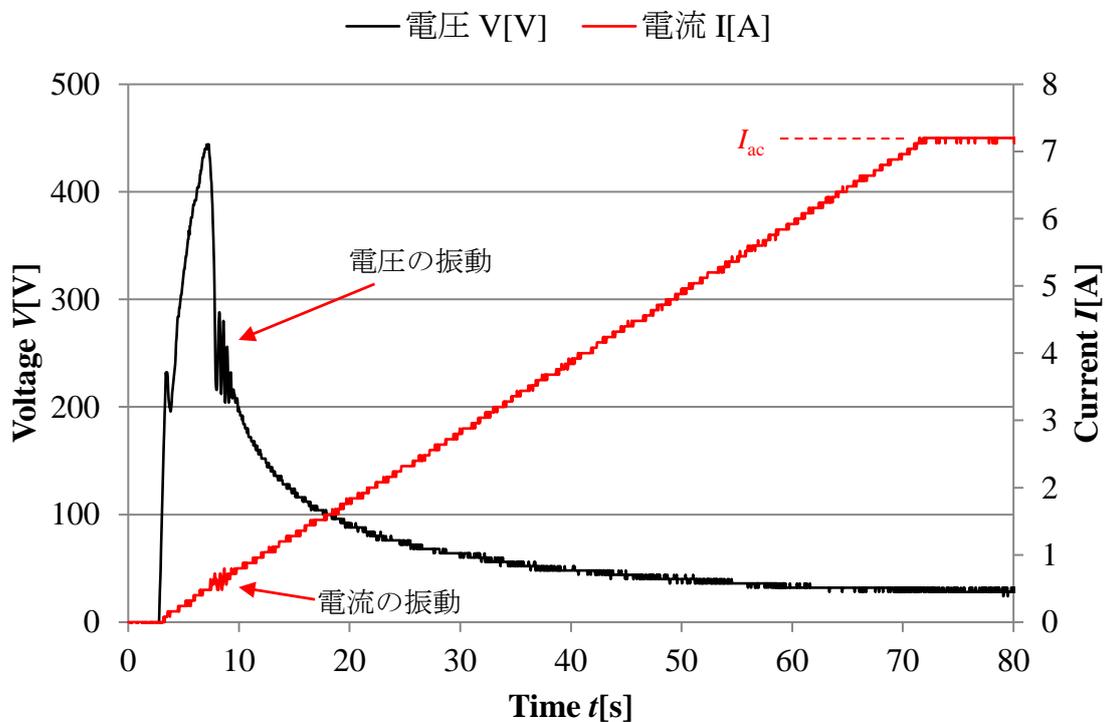


図 5.1 実験条件図

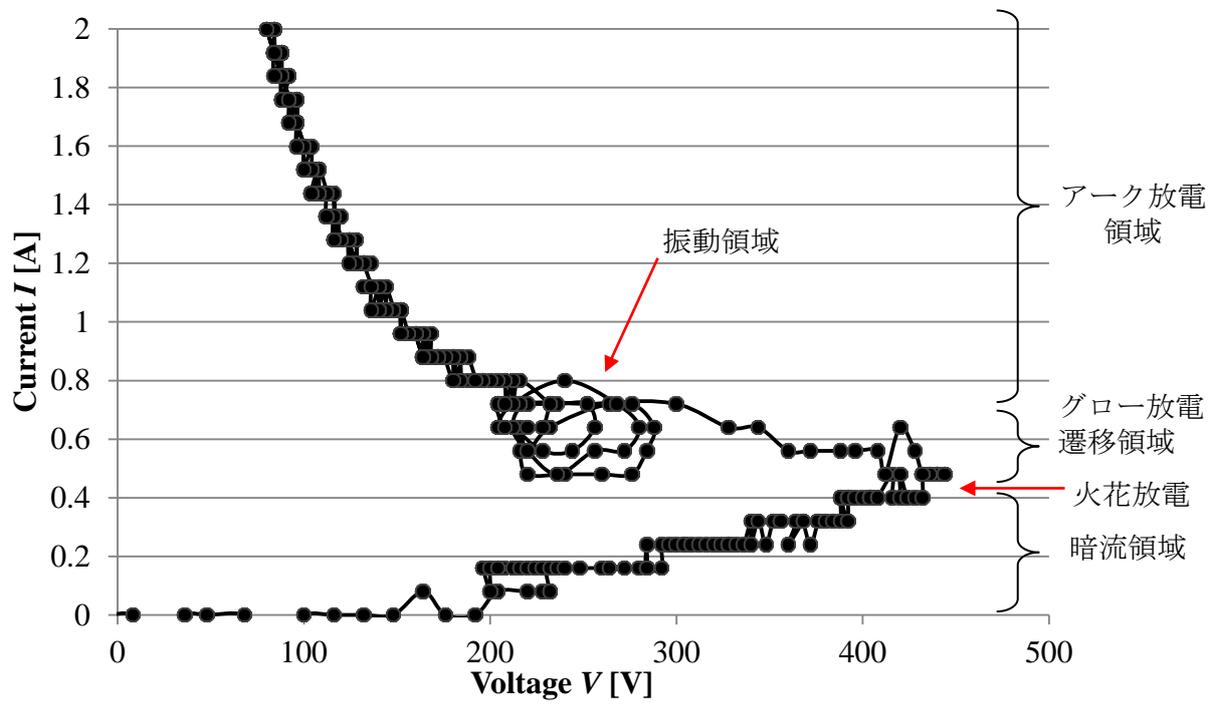


図 5.2 Ni-Cu 合金内包 CNMT の実験時の V - I 特性

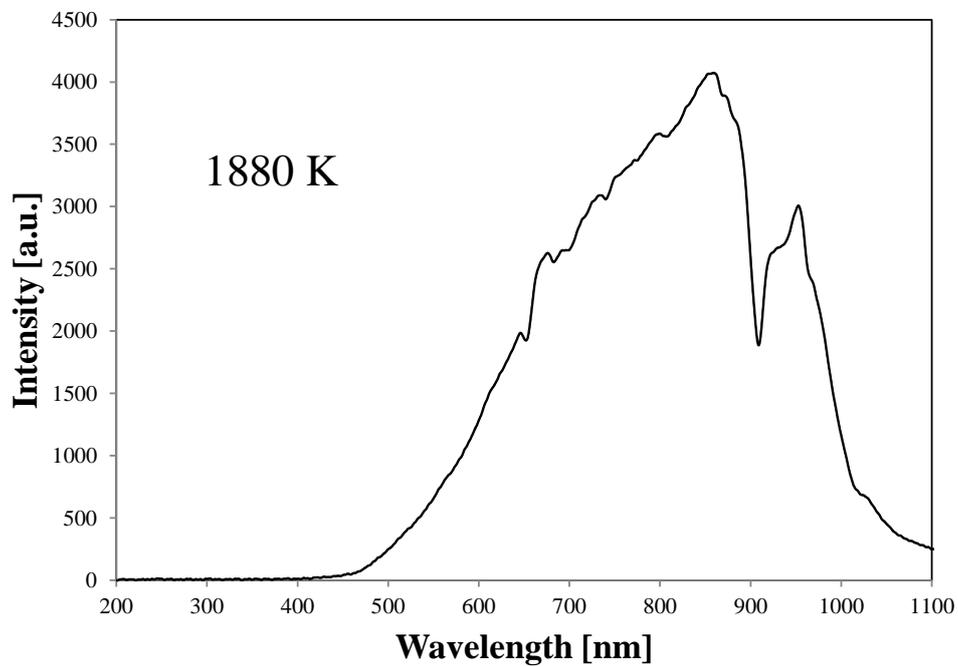


図 5.3 発光スペクトルの代表データ
7 A 通電加熱

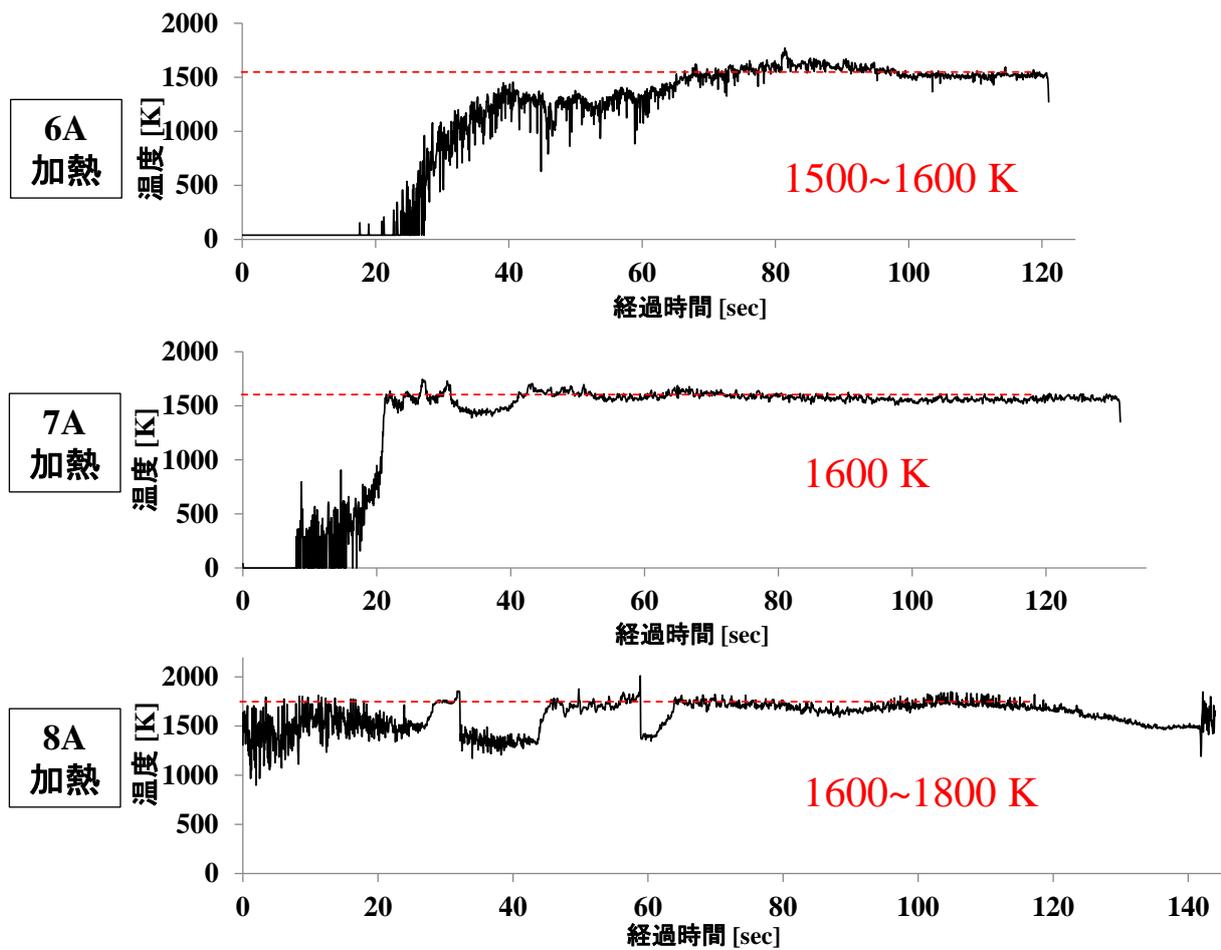


図 5.4 各条件における経過時間に対する加熱温度

5.2.2. 光学顕微鏡と電子顕微鏡による CNMT の形態と構造観察

光学顕微鏡により Ni-Cu 合金箔を観察した画像が図 5.5 である。箔の先端部分を拡大した画像に毛羽立った箇所 Ni-Cu 合金内包 CNMT が生成されている。光学顕微鏡で観察が可能となると、高価な設備を不要とした移植などのハンドリング操作が期待できる。図 5.6 には図 5.5 と同等の倍率で同じ箇所を SEM で観察した画像を示す。図 5.6 で毛羽立って見えた箇所を拡大した左図より繊維状の生成物が存在することが分かる。この中で白いコントラストの部分が Ni-Cu 合金が存在する箇所であり、黒いコントラストの強い部分は物質が存在しないため、部分的に Ni-Cu を内包する中空のものや完全内包するものの 2 種類存在することが分かる。また、先端には球体を持ち、小海らの報告している Cu 内包 CNT と形態が良く似ている [5.4]。一方で直線性が失われているものもあり、直径数百 nm、長さ数 μm と Ni 内包 CNT の 10 倍近くのスケールを有することから、ナノ/マイクロチューブと呼ぶ。Ni と Cu の原子半径はそれぞれ 1.25\AA と 1.28\AA であり、どちらも面心立方格子構造をとるため、結晶格子の差は僅かであるが歪みが存在する。Ni-Cu は全率固溶体であるが、固液界面アーク放電のような高温状態にさらされた場合、高温液体として Cu と Ni の絶対粘性度の差が発生してしまう。この物質のねばりの度合いである絶対粘性度 η は $\eta(\text{Cu}:1823\text{K})=2.46 \times 10^2 \text{ g/cm}\cdot\text{s}$ 、 $\eta(\text{Ni}:1823\text{K})=4.10 \times 10^2 \text{ g/cm}\cdot\text{s}$ と Ni が Cu よりおよそ 2 倍程度大きいため、Ni-Cu は陰極降下電界による引張張力によって Ni 単体よりも流動し易い。これによって CNMT の先端部分に多量の Ni-Cu が流入する事で Ni 内包 CNT の場合よりも直径が大きく、長い CNMT が創成され先端部分に球体を持つようになるものと考えられる。

この繊維状の形成物を，SEM-EDX を用いて元素分析を行った．図 5.7 が SEM-EDX による EDX 元素マッピングである．図(a)が二次電子像で通常の SEM 像，(b)は Cu を，(c)は合金を包んでいる C を，(d)は Ni を表している．SEM 像で白いコントラストの部分と Cu 及び Ni の像が重なるようになり，繊維状の形成物の存在する部分に C が重なっていることから，中空構造をもった繊維状の内部に Ni-Cu 合金が内包しているということが言える．ゆえに，この形成物は Ni-Cu 合金内包 CNMT である．

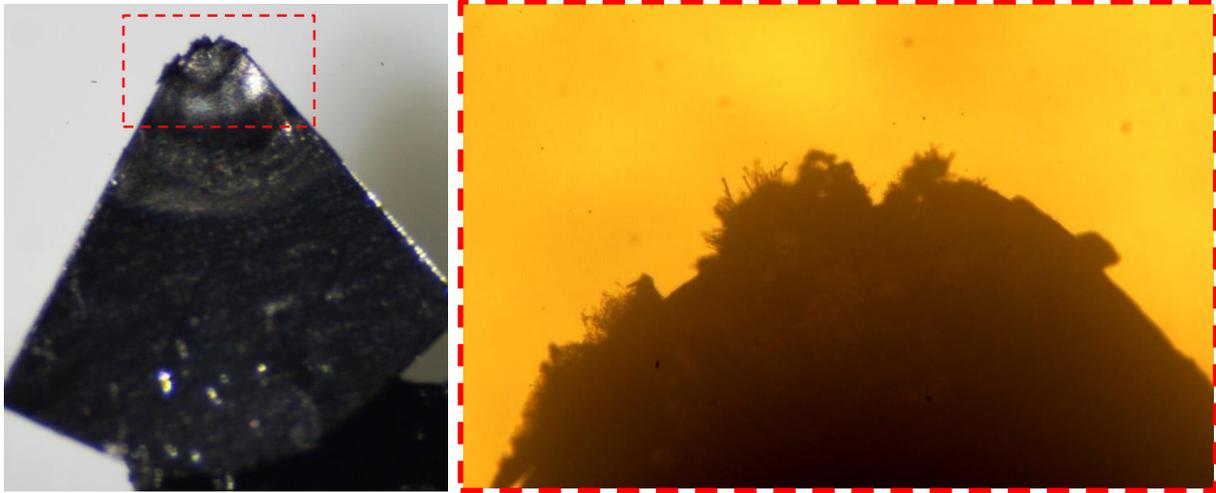


図 5.5 光学顕微鏡による Ni-Cu 合金箔の観察

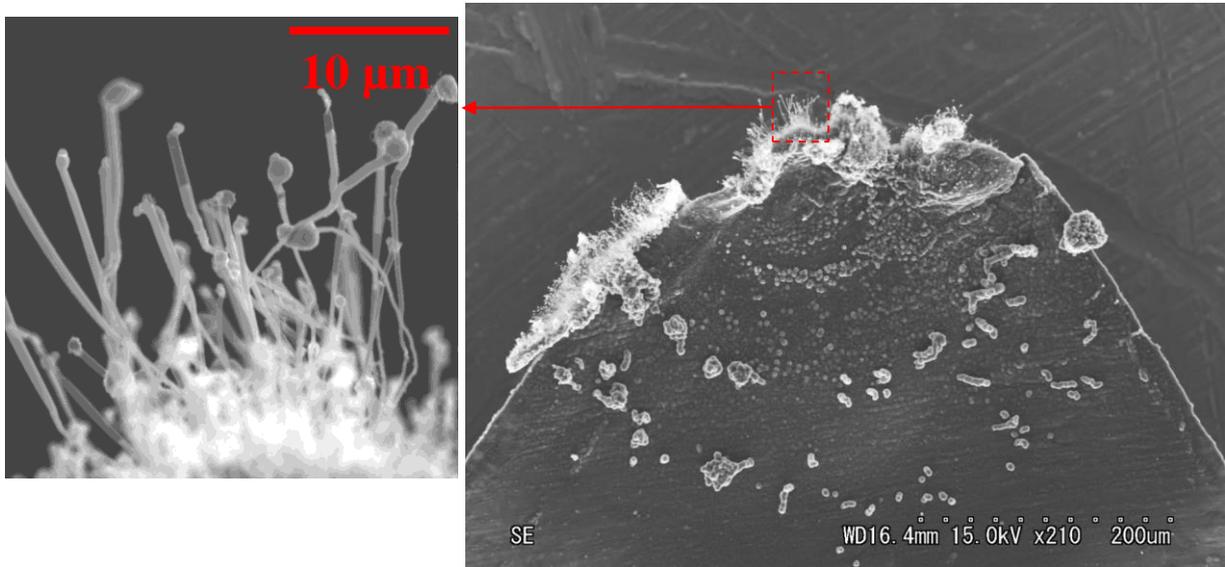


図 5.6 SEM による Ni-Cu 合金箔の観察と繊維状の生成物

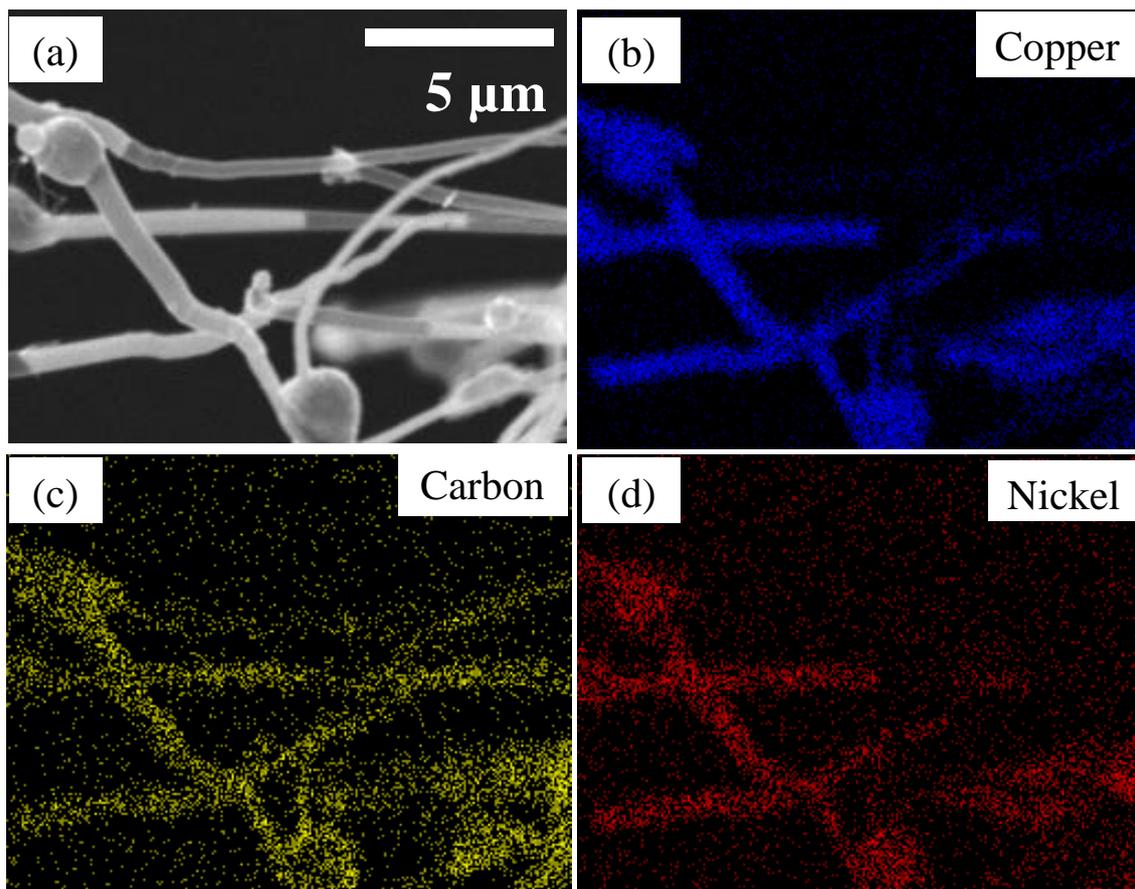


図 5.7 SEM-EDX による Ni-Cu 合金内包 CNMT の元素分析

次に，この Ni-Cu 合金内包 CNMT の構造を知るために TEM 観察と制限視野電子回折を行った結果が図 5.8 である．左図が TEM 像で，右図がその制限視野電子回折である．TEM 像にて黒いコントラストの強い部分は Ni-Cu 合金部分である．その径は 106.58 nm 程度であり，CNMT の厚さ 27.28 nm に包まれ全体の外径は 133.86 nm になっている．グラファイトの層間距離が 0.34nm なので CNMT の層数は約 40 層である．これまでに得られている内包 CNT よりは構造が僅かに歪んでいることから，最外殻のグラフェン層にも剥がれが見られた．

この内包された Ni-Cu の結晶構造は右図に示すように単結晶の回折パターンを示した．各輝点に a~g, G1 と G2 の記号に対応する格子間隔をまとめたものが表 5.1 である．Ni の格子定数が 3.524 Å であるのに対し，Cu の格子定数は 3.614 Å であるため，どの輝点も fcc 構造の Cu もしくは Ni と同定されるため，置換型合金であることが電子回折像から分かる．G1 はグラファイト(002)面を G2 は(004)面を表している．電子線による中心のスポット付近

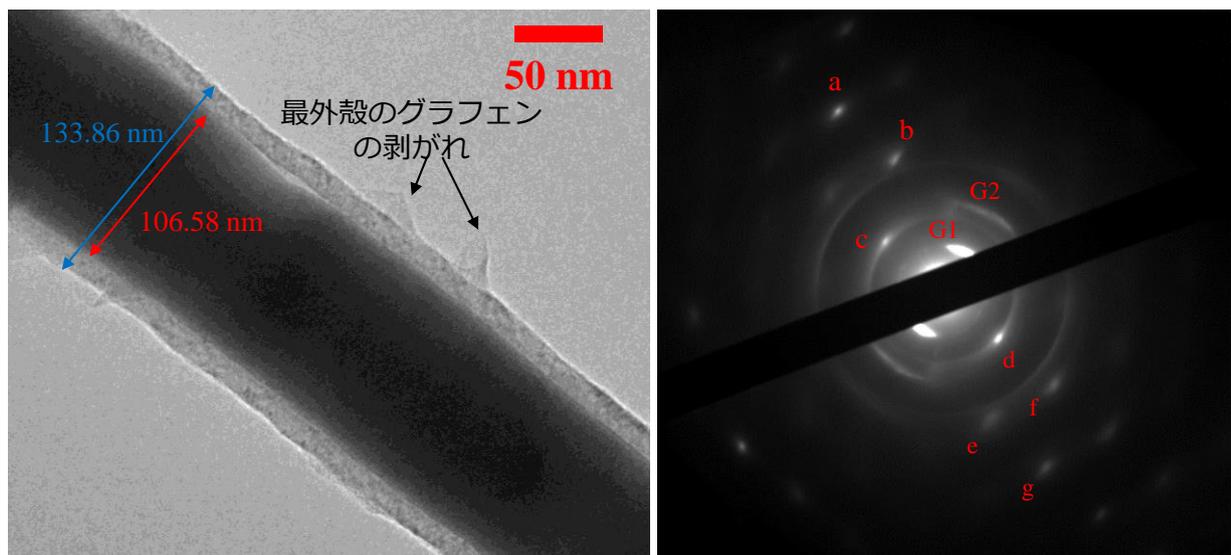


図 5.8 TEM による Ni-Cu 合金内包 CNMT の観察と制限視野電子回折

に多結晶構造を表すデバイリングが c と d 及び e の位置にあるため Ni-Cu 合金は(111)面と(311)面の単結晶と多結晶を有する構造をしている。また Ni-Cu 合金内包 CNMT の軸方向に(111)面が配向しており、これは CNMT の内壁にも(111)面が接する事になる。このことが表すのは、(111)面が CNMT 内壁に接していることで、CNT 形成に関して触媒の表面構造依存性の大きさが作用し、CNT 形成を促したため、このように長い CNMT の形成が起こったと考えられる [5.5].

表 5.1 制限視野電子回折の回折スポットの同定

記号	格子間距離 [Å]	面方位	Ni (fcc) [Å]	Cu (fcc) [Å]
a	0.729	420	0.788	0.808
b	1.081	311	1.062	1.090
c	2.025	111	2.034	2.087
d	2.021	111	2.034	2.087
e	1.081	311	1.062	1.090
f	1.031	222	1.017	1.044
g	0.731	420	0.788	0.808
G1	3.407	002(Graphite: 3.354)		
G2	1.725	004(Graphite:1.677)		

5.2.3. Ni-Cu 合金内包 CNMT の成長に関する電流依存性

各条件での直径及び長さに対する生成頻度の統計グラフを図 5.9 に示す。電流の増加に伴い、直径と長さは大きくなり、その生成頻度も向上している。直径は 6 A の場合が 20~220 nm (外れ値 320 nm) の幅をもち、7 A は 80~260 nm、8 A は 120~540 nm の幅を持っていた。長さは 6 A が 2~14 μm 、7 A が 2~17 μm 、8 A が 2~17 μm (外れ値 27 μm) の幅を持っていた。

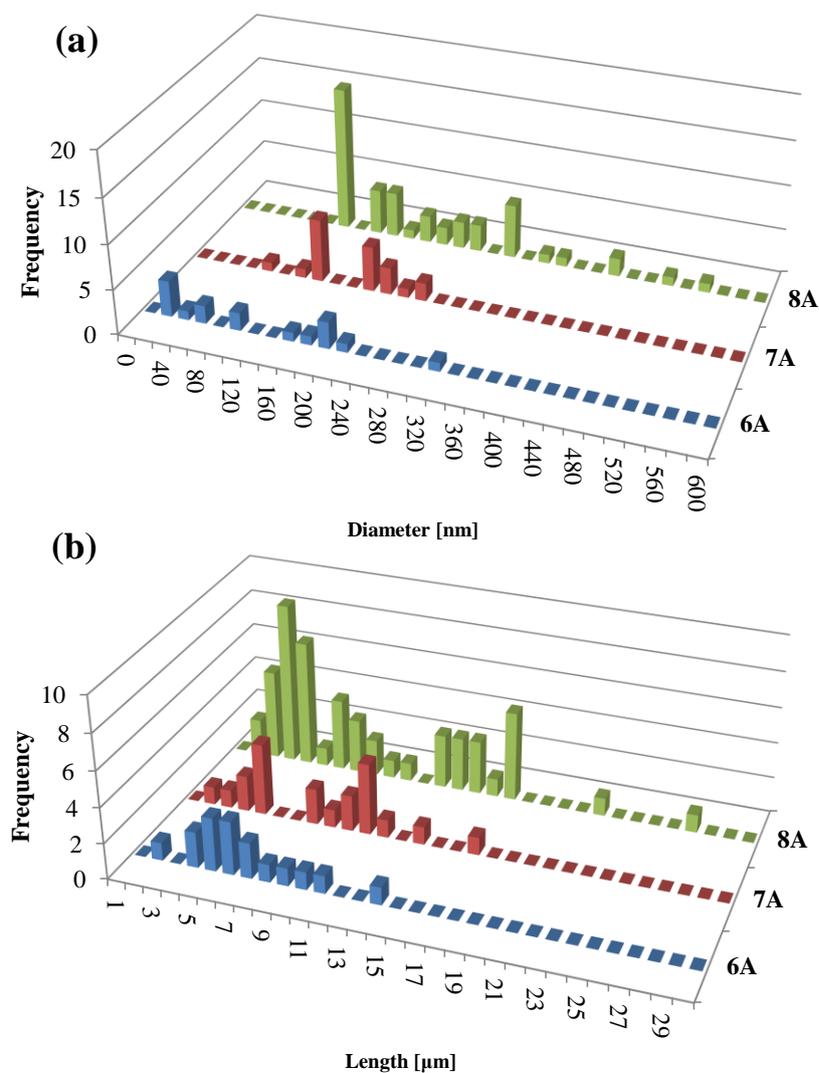


図 5.9 Ni-Cu 合金内包 CNMT の直径(a)・長さ(b)に対する生成頻度統計

5.3. Ni-Cu 合金内包 CNMT の電気的特性

孤立した CNT の電気伝導特性については数多くの研究がなされているが [5.6-7], 金属内包 CNT の特性についてあまり報告がない. これは内包した CNT を単体で選択的に成長させることできない事と, 移植操作が非常に難しい事に起因している. 主に金属を内包した CNT は電気的特性よりも, エレクトロマイグレーションによる内包物輸送の方に注目が集められている [5.3].

今回の研究で得られた Ni-Cu 合金内包 CNMT は上記にある文献と比して内包物が異なるだけでなく直径, 長さが大きく, これまでに見られない形成物として測定を行う意義がある. 故に, Ni-Cu 合金内包 CNMT の半分内包の物と完全内包の物について比較を行った [5.8].

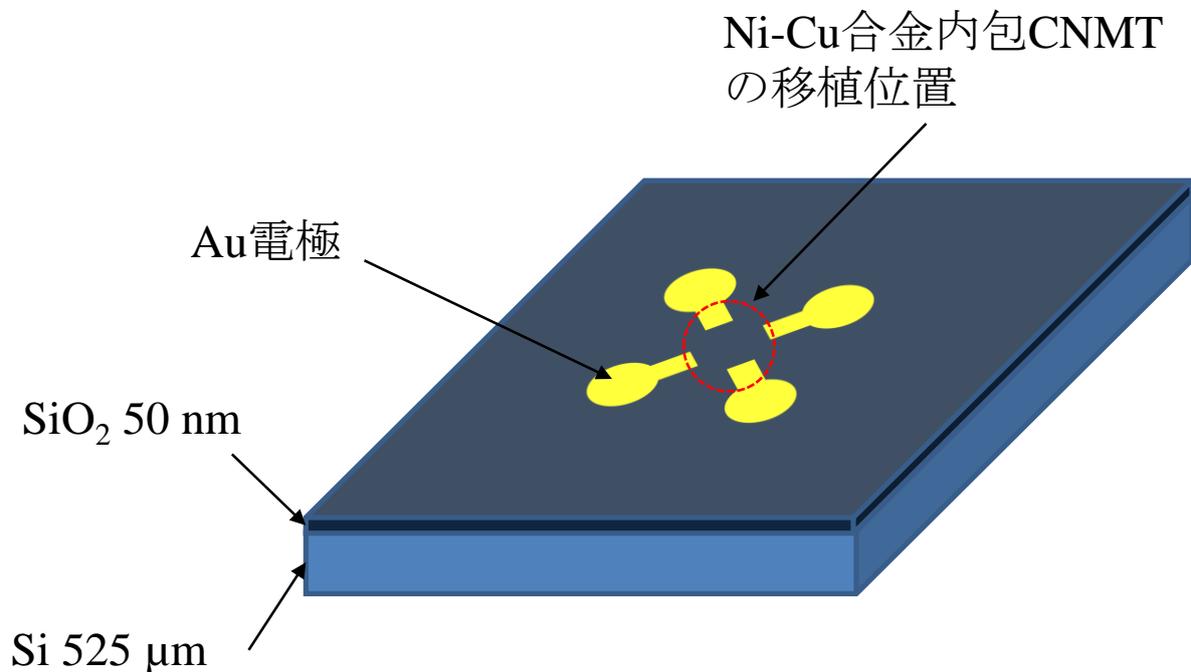


図 5.10 Ni-Cu 合金内包 CNMT 移植用の基板

Ni-Cu 合金内包 CNMT を移植するための基板を図 5.10 に示す．この基板は Si 基板を熱酸化法によって SiO_2 の絶縁層の膜を約 50nm 成膜したものに，フォトリソグラフィーを用いて Au 電極を形成したものである．Ni-Cu 合金内包 CNMT の移植は，Au 電極の対向部分には間隙があり，そこに Ni-Cu 合金内包 CNMT が成長した Ni-Cu 箔の尖端部分を擦り付けることで移植した．

移植後の Ni-Cu 合金内包 CNMT は SEM 観察によって位置を割り出し，集束イオンビーム (Focused Ion Beam, FIB) 法によって Pt 電極を形成し，基板上の Au 電極に接続させた．図 5.11 は Ni-Cu 合金を半分内包した CNMT の 2 次電子 (Secondary Electron) 像である．(a) は Pt 電極形成後の Ni-Cu 合金内包 CNMT を，(b) は Pt 電極形成前の SE 像である．(c) はこの試料の簡単な模型図である．図 5.12 は Ni-Cu 合金を完全に内包した CNMT の SE 像である．各図は図 5.11 のときと同様である．

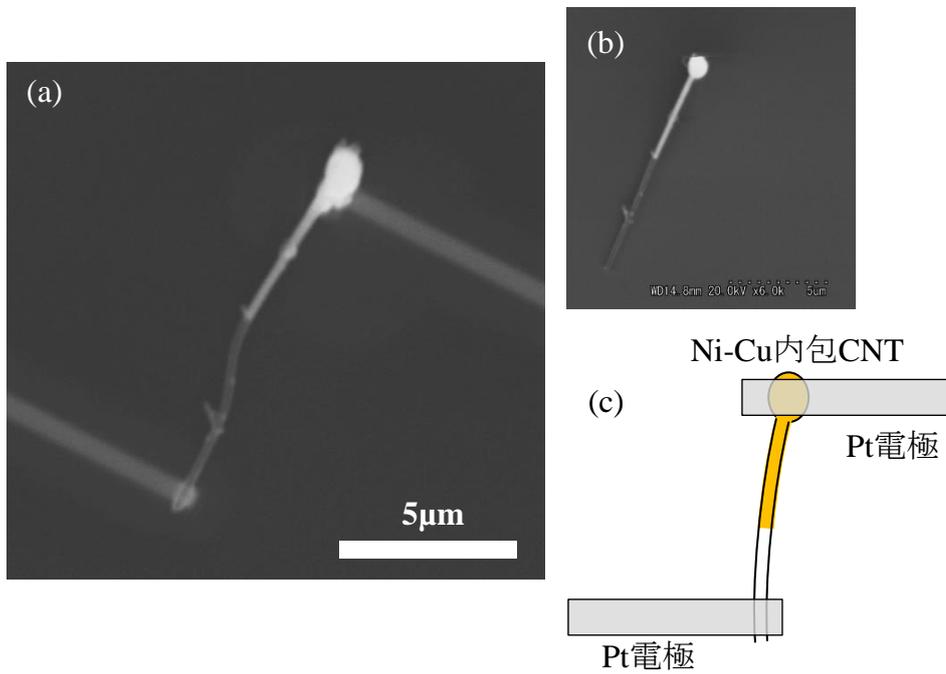


図 5.11 Ni-Cu 合金を半分内包した CNMT への Pt 電極形成
(a)電極形成後, (b)電極形成前の SE 像, (c)電極形成の模型図

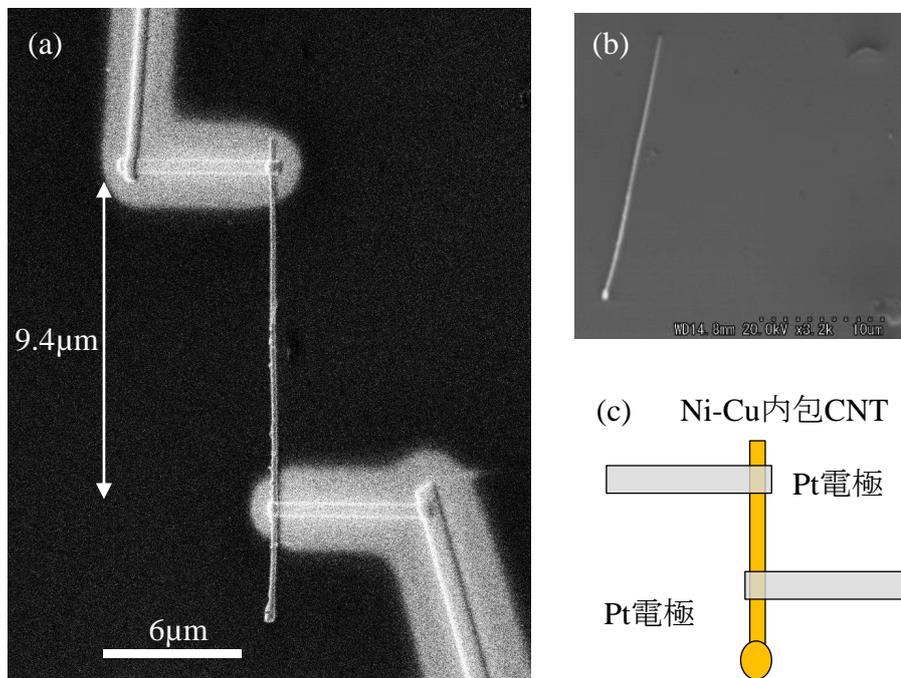


図 5.12 Ni-Cu 合金を完全内包した CNMT への Pt 電極形成
(a)電極形成後, (b)電極形成前の SE 像, (c)電極形成の模型図

これらの試料について制限電圧 3V，制限電流 5 μ A で測定を行った結果が図 5.13 と図 5.14 である．明らかな特性の変化として，半分内包の CNMT はオーミックな特性を，完全内包の CNMT は絶縁性を示した点である．

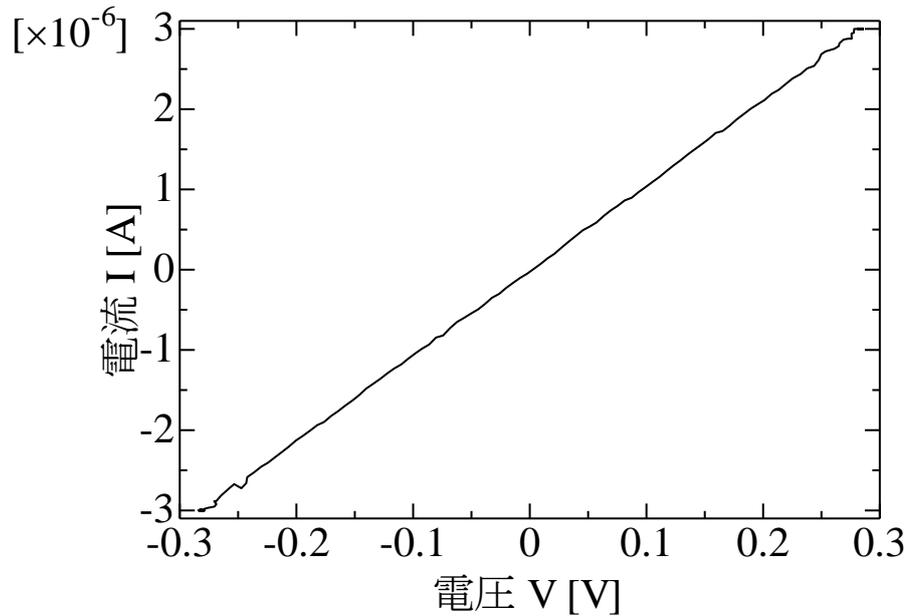


図 5.13 Ni-Cu 合金を半分内包した CNMT の V - I 特性

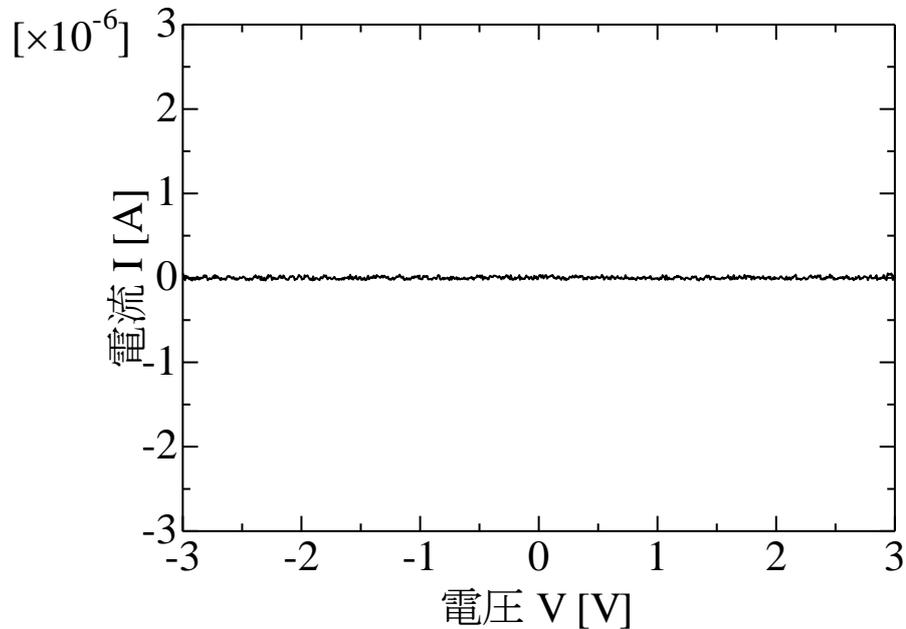


図 5.14 Ni-Cu 合金を完全内包した CNMT の V - I 特性

制限電圧以上の電圧で実験を行うと SiO₂ 絶縁膜の方が絶縁破壊を起こしてしまうため、完全内包 CNMT の絶縁性能は未知である。半分内包 CNMT の特性に関しては、電気伝導度が 0.1 μ S となっていた。半分内包 CNMT のオーミック特性に関しては、電気伝導度のみに着目すると文献値 ($1 \times 10^6 \Omega = 1 \mu S$) に近くなっているため [5.7], CNMT が電気伝導を担っていると考えられる。完全内包 CNMT の絶縁特性に関しては、*V-I* 特性のみからはその性質を述べることはできないが、内包金属が CNMT の電気伝導に影響する場合、Ni-Cu ナノワイヤーが絶縁性を持ったということになる。

5.4. まとめ

Ni-Cu 合金内包 CNMT の創成について述べた後、電気的特性の測定を行った。Ni-Cu 合金内包 CNMT は直径が 20~540nm、長さが 2~17 μ m と比較的大きなサイズで成長した。内包された Ni-Cu 合金は fcc の単結晶と一部の多結晶構造を有しており、(111)面が CNMT 軸方向に配向していた。1本の Ni-Cu 合金内包 CNMT について電気的特性を測定したところ、半分内包 CNMT ではオーミック特性を、完全内包 CNMT では絶縁特性を得た。

第五章の参考文献

- [5.1]相良 拓也, 大平 悠, 保坂 将志, 胡桃 聡, 松田 健一, 鈴木 薫, 2013 年放電学会年次大会講演論文集, C-1-4 (2013) pp. 35-36
- [5.2]W. Yuqin, Y. Ruihua, Q. Jing, Y. Lina, F. Jiajia, W. Hongbo, G. Weidong, K. Frank, *Advanced Science Letters*, 10 (2012) 632-634
- [5.3]Q. Liu, R. Zou, Y. Bando, D. Golberg, J. Hu, *Progress in Material Science*, 70 (2015) 1-49

- [5.4]F. Kokai, T. Shimazu, K. Adachi, A. Koshio, Y. Takahashi, *Applied Physics A*, 97 (2009) 55-62
- [5.5]Y. Shibuta, *Diamond and Related Materials*, Vol. 20, 3 (2011) 334–338
- [5.6]P.G. Collins, Ph. Avouris, *Applied Physics A*, 74 (2002) 329-332
- [5.7]A. Yu. Kasumov, H. Bouchiat, B. Reulet, O. Stephan, I. I. Khodos,
Yu. B. Gorbatov, C. Colliex, *Europhysics Letters*, 43, 1 (1998) 89-94
- [5.8]相良 拓也, 保坂 将志, 胡桃 聡, 鈴木 薫, 平成 26 年度日本大学工学
学部学術講演会論文集, L-46, (2014) pp. 991-992

第六章 総論

本研究では，固液界面アーク放電法という手法において，陰極点に着目した放電現象について述べ，その放電によって創成された金属内包 CNT の特徴について明らかにした．内包させる金属には強磁性体である Fe や Ni を含んだ Ni，SUS304，Ni-Cu の 3 種であり，形状磁気異方性を持つように直線的で結晶性の高く，細く，長い CNT の成長を目指した．

第一章において，金属内包 CNT の創成の背景についてまとめ，強磁性金属を内包した CNT の応用と研究目的に関して言及した．

第二章では，固液界面アーク放電について陰極点を中心に放電現象の検討を行った． $V-I$ 特性において暗流領域から火花放電へ，更にグロー放電・遷移領域とアーク放電の間における電圧-電流の振動領域や，その際の陰極点の発光や電位及びスペクトルの関係について述べた．同時に Mckeown の式から空間電荷電界と空間電荷層の厚みを算出した．また，分光器によって陰極点の発光スペクトルから，温度を算出し，Saha の式によって単位体積中の電離度についても求め，金属内包 CNT の生成される温度領域が 1270~1730K であることを示した．

第三章では，Ni 内包 CNT の創成に関して述べた．Ni 内包 CNT は直線的に成長し，Ni 単体を fcc 構造の単結晶で内包していた．アーク電流によって CNT の直径や長さ及びアスペクト比の制御が可能であり， $I_{ac}=3.0A$ から 5.0A に変化させることで，直径を 5~20nm に，長さを 25~120nm に，アスペクト比を 5~50 まで変化させることが可能である．また加熱時間を変化させることで，Ni メッシュ表面に堆積した Ni 微粒子や Ni 内包 CNT の成長度合いから，成長機構を見出した．顕微ラマンの評価では HOPG や MWCNT の文献値と比較して，MWCNT に類似するラマンスペクトルを得た．

第四章では SUS304 を内包した CNT の創成について述べた。SUS304 を内包した形成物は 2 種類が見いだされ、それぞれ SASPS-CNS と SASPS-CNT と呼んだ。SUS304 での実験で特徴であったのがアーク放電の発光スペクトルが連続スペクトルの他に線スペクトルを発していた点である。線スペクトルの発光強度より二線強度比法からアーク放電の温度は SASPS-CNS の実験では 3066K となり、SASPS-CNT の実験では 6645K を示した。SASPS-CNS は 3 つの相に分かれており、それぞれ Fe と Cr の合金の酸化物の単結晶、Fe と Cr の合金の酸化物の多結晶、Fe と Cr の合金の単結晶構造を持っていた。SASPS-CNT の場合、直線的な形態の他、4 つの相を持っていた。EDX 元素分析によって Cr の偏析が確認され、合金状態図より考察するに Ni と Cr の共晶系が固相分離の要因ではないかと結論付けた。

第五章では Ni-Cu 合金内包 CNMT の創成に関して述べた。Ni-Cu 合金内包 CNMT は成長の際に、他の金属での実験と比較して $V-I$ 特性の振動領域が非常に広がっていた。低融点金属である Cu が加わったことで電界放射型のアーク放電の成分が増え、陰極点の移動が大きくなったため大量創成を実現した。Ni-Cu 合金内包 CNMT は、その直径と長さが Ni 内包 CNT の 10 倍近く、直径は 20~540nm、長さは 2~17 μm と非常に細くて長い CNT が創成できた。内包された Ni-Cu 合金は fcc 構造の単結晶と一部の多結晶構造となっていた。この Ni-Cu 合金内包 CNMT の 1 本の $V-I$ 特性を測定した結果、Ni-Cu 合金を半分だけ内包した CNMT はオーミック特性を、完全内包した CNMT は絶縁特性を示した。

各章における重要な要素の特徴をまとめると次の通りである。

【固液界面アーク放電】

- ・エタノール液体中での安定したアーク放電の発生が可能。

- ・放電形態が移行する際に電圧-電流の振動現象や陰極点が発生することを明らかにした。

- ・陰極点の空間電荷電界や空間電荷層の厚みを計算し、金属内包 CNT の生成温度領域を明らかにした。

【Ni 内包 CNT】

- ・直線的で単結晶構造の Ni を内包させることが可能。
- ・アーク放電の電流値によって伸長制御が可能。

【SUS 合金内包 CNT】

- ・直線性を有しながら SUS 合金が 3~4 相に固相分離しつつ内包させることが可能。
- ・固相分離には共晶合金系の合金が適していることを明らかにした。

【Ni-Cu 合金内包 CNMT】

- ・マイクロメートルの長さの Ni-Cu 合金内包 CNMT の大量創成に成功した。
- ・1本の $V-I$ 特性の測定に成功し、2種類の新奇な特性を測定した。

以上の特徴を持った3種類の金属内包 CNT は、精密なマニピュレーションによって移植が実現できれば Ni 内包 CNT は MFM 用の探針や、大スピンドル注入用の探針への応用が可能となる。SUS304 や Ni-Cu を内包した CNT ならば、メゾスコピックな系の拡散領域における磁界が電気伝導に影響する磁気抵抗デバイスやナノピペットのような接合・切断加工を担う探針が作製可能であり、今後のナノ測定・加工技術などに貢献することを期待している。

謝辞

本研究に着手する機会を与えて頂き、真摯に懇切丁寧な指導とご鞭撻を賜りました日本大学理工学部電気工学科 鈴木 薫 教授に心より感謝致します。

研究を遂行するうえで、日頃より様々な機器の提供や基本的な助言を下された日本大学理工学部電気工学科 胡桃 聡 助手に深く感謝致します。

本論文を完成させるにあたって、有益なご助言を下された日本大学理工学部電気工学科 小野 隆 教授，日本大学理工学部電子工学科 山本 寛 学部長，日本大学理工学部電気工学科 松田 健一 准教授に心より感謝の意を表します。

試料作製の相談や実施を賜りました皆藤 孝 氏に感謝の意を表します。試料の観察にあたり、装置をお貸し頂いた日本大学理工学部理工学研究所先端材料科学センターならびに材料創造研究センターの皆様にも感謝致します。

本研究（の一部）は、文部科学省の支援を受けた東京大学先端ナノ計測ハブ拠点において実施されました。

放電レーザー工学研究室の学生の皆様にも感謝致します。

長年、学生生活を支えてくれた父と母に心より感謝致します。

