



Title	透過型電子顕微鏡による カーボンナノチューブ内包 ナノ結晶の 構造解析
Author(s)	佐川, 隆亮
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/51398
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

博士学位論文

透過型電子顕微鏡による
カーボンナノチューブ内包ナノ結晶の
構造解析

Structure Analysis of Nanocrystals
Encapsulated in Carbon Nanotubes
by Transmission Electron Microscopy

佐川 隆亮

Ryusuke SAGAWA

2013 年 1 月

大阪大学 大学院工学研究科
生命先端工学専攻 物質生命工学コース

*Department of Material and Life Science
Division of Advanced Science and Biotechnology
Graduate School of Engineering
Osaka University*

— 目次 —

緒論	1
第1章 カーボンナノチューブ内包物質の透過型電子顕微鏡による構造解析	6
1.1 緒言	6
1.2 カーボンナノチューブ (CNT) について	7
1.3 CNT 内包物質	10
1.3.1 気相拡散法による作製	10
1.3.2 液相法による作製	14
1.4 CNT 内包結晶の構造解析の現状	16
1.5 内包ナノ結晶の構造解析の必要性	18
1.6 本研究の目的	19
1.7 結言	20
参考文献	21
第2章 透過型電子顕微鏡の三次元結像理論と 三次元フーリエフィルタリング法	23
2.1 緒言	23
2.2 透過型電子顕微鏡 (TEM) の三次元結像理論	24
2.3 三次元フーリエフィルタリング法	28
2.4 結言	31
参考文献	32
第3章 未知の構造を持つ酸化モリブデン結晶の カーボンナノチューブへの内包	33
3.1 緒言	33
3.2 実験装置	34
3.3 CNT に内包された未知の構造を持つ酸化モリブデン結晶	35
3.3.1 試料作製方法	35
3.3.2 X 線回折パターンと試料広範囲からの電子線回折パターン	36
3.3.3 付着微粒子の除去方法	38
3.3.4 内包結晶の高分解能 TEM 観察	40

3.3.5 内包結晶の組成分析	43
3.3.6 考察	45
3.4 内包過程の解明に向けて	48
3.5 結言	51
参考文献	52
第4章 カーボンナノチューブに内包された未知の構造を持つ 酸化モリブデン結晶の三次元結晶構造解析	53
4.1 緒言	53
4.2 内包 CNT バンドル部分からの電子線回折	54
4.2.1 内包 CNT バンドル部分の電子線回折パターンから得られる 試料情報	54
4.2.2 内包 CNT バンドル部分からの電子線回折パターン取得実験	55
4.2.3 考察	57
4.3 一本の内包 CNT からの電子線回折	58
4.3.1 一本の内包 CNT からの電子線回折パターン取得方法	58
4.3.2 一本の内包 CNT からの電子線回折パターン取得実験	59
4.3.3 考察	61
4.4 CNT に内包された未知の構造を持つ酸化モリブデン結晶の 構造予想モデル	62
4.5 CNT に内包された未知の構造を持つ酸化モリブデン結晶の断面観察	63
4.5.1 断面試料作製方法	63
4.5.2 高分解能断面 TEM 観察結果	65
4.6 酸素位置決定に向けて	67
4.7 結言	70
参考文献	72
第5章 カーボンナノチューブに内包された炭化モリブデン結晶の断面観察	73
5.1 緒言	73
5.2 CNT 内包炭化モリブデン結晶	73
5.2.1 内包結晶の生成方法と構造解析	74
5.2.2 内包結晶の組成分析と結晶相の同定	76
5.3 CNT 内包炭化モリブデン結晶の断面 TEM 観察	78
5.3.1 断面観察実験	78
5.3.2 考察	78
5.4 結言	80

参考文献	81
第6章 カーボンナノチューブ内包二酸化モリブデン結晶生成過程の動的 TEM 観察	82
6.1 緒言	82
6.2 CNT 内包二酸化モリブデン結晶	83
6.2.1 電子線回折による内包結晶の構造解析	83
6.2.2 内包結晶の高分解能 TEM 観察	86
6.3 CNT 内での二酸化モリブデン結晶生成過程の動的 TEM 観察	87
6.3.1 実験方法	87
6.3.2 内包結晶生成過程の動的観察	88
6.3.3 内包結晶生成時の流体部分の濃度の見積もり	91
6.3.4 考察	95
6.4 結言	95
参考文献	96
総括	97
参考文献	101
謝辞	102
研究業績	104
発表原著論文	104
関連論文	104
国際会議報告	105
受賞	106
特許	106

緒論

物質の性質は、原子の種類とその配列によって変化する。そして、原子をナノメートルオーダーで制御できた場合の物質の振る舞いは積年の疑問であった。R. P. Feynman は「もし思い通りに原子を配列することが出来たら物質の性質はどのように変化するのだろうか。極小スケールで原子の配列を制御できるなら、物質の持つ性質の可能性を大幅に広げることができ、今までの物質とは異なった性質を得る事ができるだろう。」と述べている[1]。以来科学は進歩を続け、ついに1990年、IBM アルマデン研究所のD. M. Eigler と E. K. Schweizer が走査型トンネル顕微鏡を用いてニッケル基板上に「IBM」のドット文字を一つ一つのキセノン原子によって描き、人類が原子を個々に操作できる時代に突入したということを世界中に知らしめた[2]。その翌年の1991年にS. Iijima はカーボンナノチューブ (CNT: carbon nanotube) を発見し、大きな注目を浴びることになる[3]。CNT の発見当初は大勢の研究者がその予想される特異な電氣的、機械的物性に興味を持った。その一方で、CNT の物性よりもナノサイズの円筒形状に興味を持つ研究者も少なくはなかった。R. P. Feynman が言及していた通り、CNT に内包させることで原子をナノメートルオーダーという極小領域内に制限することができ、走査型トンネル顕微鏡などにより個々に原子を操作するよりも CNT が本来有しているナノ空間を利用する方がデバイスとして応用できる可能性が格段に高かったからである。実際に、CNT の発見から2年後の1993年にはすでにP. M. Ajayan らが多層 CNT に鉛を内包させる実験に成功しており[4]、これを皮切りに内包 CNT の研究は急速に広まっていった。しかしながら1990年代に研究が行われていた内包物質は、結晶構造がバルク状態のものと同じものしか得られていなかった。これは、当時用いられていた多層 CNT の直径が数十 nm と大きく、ナノサイズ効果が顕著に表れなかったためであると考えられる。内包 CNT の研究が進む一方で、CNT の生成方法に関する研究も盛んに行われており、化学気相成長法や高圧一酸化炭素法などの新しい製法により、直径が数 nm と極めて小さな単層 CNT の大量合成法が実現された[5,6]。これらの研究の発展に伴い、バルクとは異なる結晶面間隔を持つ CNT 内包結晶が発見されるようになった。例としてユーロピウム内包 CNT が内包によってバルクとは異なる磁化率を示すこと等が確認され、CNT 内包結晶に関する研究に拍車をかけることとなった[7-10]。CNT に内包された物質の結晶構造は、物質がナノサイズにまで小さくなったときにどのような物性を持つのかを予想する基礎的研究の観点から見ても非常に興味深く、またそれらの産業応用を考える際にもやはり内包物質の結晶構造を把握し、どのような物性を有しているのかを正しく知る必要がある。内包物質の結晶構造を知るためには透過型電子顕微鏡 (TEM: transmission electron microscope) を用いて原子の並びを直接観察するのが最も有用であり、CNT の発見や、内包結晶の格子像を観察する際にも TEM が多大なる貢献をしてきた。これは、物質の構造解析を行う際の常

套手段である X 線回折法 (XRD: X-ray diffraction) など、回折現象を利用した解析方法がナノサイズの物質である内包結晶にはうまく適用できなかったからである。しかしながら、TEM を用いて内包結晶の結晶格子像を観察することが出来ると言っても、先行研究においてなされた結晶構造解析はチューブ軸に垂直なある一方位からの TEM 観察や、マルチスライスシミュレーションのみで結晶構造を予想しているものがほとんどであり[4,9,10]、十分な構造解析ができていたとは言い難い。これは、CNT 内包物質がナノサイズの物質であるのに加えて、CNT 自身が非常に高いアスペクト比を持っており、試料マニピュレーションが極めて困難であったためである。すなわち、結晶構造解析において最も基本的な操作である、様々な方位からの観察が CNT 内包結晶においては困難になっていることが、結晶構造解析を妨げている最大の原因であるといえる。内包された物質がバルク状態と同じ結晶構造なら、内包されることで構造が変化しなかった、ということで結晶構造解析は容易になるが、バルクとは異なる新規物質が内包された場合はそのようにはいかない。内包された物質の三次元結晶構造や組成比を一から求めなければならず、ナノ領域から化学結合状態を得ることも困難であるからである。よって、CNT に内包されたナノ物質の結晶構造解析法の改善が求められている。

極小空間に閉じ込められた物質の結晶構造への関心が高まる一方で、内包 CNT をナノサイズの試験管として扱い、内包物質を外界から遮断し CNT 内で化学反応を起こすことを狙った研究も行われている。この研究は主に有機分子、特に内包させたフラーレンを中心に研究が行われてきており[11]、CNT に内包されたフラーレン分子同士を加熱や電子線照射により融合させる反応の動的観察を行う研究が行われた例がある[12,13]。これを応用して、今現在では様々な金属原子をキレートすることができる 2,2'-ビピリジンによって機能化されたフラーレンを内包させ、加熱や電子線照射により反応を起こさせることによって CNT 内部で遷移金属原子の触媒反応を観察しようとしたり[14]、選択的にグラフェンナノリボンを生成させたりする研究もおこなわれている[15]。最近ではフラーレン以外に、CNT 内部にアセチレン分子が内包されると通常環境では起こらないとされている重合反応が起こり、ポリアセチレンへと変化することがシミュレーションにより明らかにされている[16]。ちなみにこの内包 CNT 材料は、CNT とポリアセチレンの相互作用による電荷再分配により、電子状態密度のピークの一部がフェルミレベルと一致することから超伝導体的な性質を持つことが予想されている[17,18]。また、内包されている物質は CNT の六員環シートにより外界の環境から遮断されているので、環境セルなどを用いることなく通常の TEM によって CNT 内部で起きている化学反応を高コントラストでかつ高分解能で動的観察が行えることも特筆すべき点である。環境セルと比較して CNT をナノ試験管として用いることによって発生する利点は、液体—固体間の反応など高密度の物体間の化学反応を動的観察できる点にあると考えられるが、いまだかつてそのような研究を行った報告例は存在していない。

本論文は、これまでに十分に行われていなかった CNT 内包結晶の構造解析を見直し、TEM が持つ能力を最大限に利用して CNT に内包された新規ナノ結晶物質の結晶構造解析を中心

に構成されている。また最終章では、CNT に内包された結晶物質と高密度の流体との化学反応の様子を原子レベルで動的観察し、CNT のナノ試験管としての新たな利用可能性について示している。

第 1 章では、CNT 内部に結晶物質を内包させるために行われてきた先行研究を概観し、本研究の背景について述べている。まず、内包 CNT 作製のための代表的な手法について述べ、CNT 内というナノ空間に閉じ込められる効果によってバルクとは異なる構造・物性を持った物質の研究例について紹介している。そして、内包ナノ結晶の構造解析における現状を述べ、問題点を明らかにし、内包ナノ結晶の構造解析の必要性について述べている。そして内包ナノ結晶の構造解析において改善の余地があることを示し、本研究の位置づけを行っている。

第 2 章では、TEM の三次元結像理論と本研究で用いられている波面再構成法の一つである三次元フーリエフィルタリング法について述べている。まず、三次元フーリエフィルタリング法を理解するために透過型電子顕微鏡の三次元結像理論について述べている。そして、三次元フーリエフィルタリング法の原理と試料下面波動場の再構成プロセスについて述べ、フォーカスの異なる複数枚画像を用いる画像処理法によって球面収差が補正された像が得られることを理論的側面から示している。

第 3 章では、大気中加熱により酸化モリブデン結晶を CNT に内包させる現象について述べている。まず、実験に用いた装置や周辺機器について説明した後、内包 CNT 試料の作製法について述べている。そして、試料作製の段階で CNT 側壁に付着した微粒子の同定を XRD と電子線回折によって行ったことについて述べ、その微粒子の除去方法について説明している。その後、電子線回折や高分解能 TEM 像から内包結晶の面間隔に関する情報を取得し、X 線を用いた組成分析、電子状態分析を行った結果、内包結晶が今までに報告されていない、未知の構造を持つ酸化モリブデン結晶であると結論している。そして最終項で酸化モリブデン結晶がどのようにして CNT に内包されたのかについて調べている。

第 4 章では、CNT に内包された酸化モリブデン結晶の結晶構造に関してより多くの情報を得るために、TEM が持つ利点の一つである極小領域から回折パターンを取得できることを利用し内包 CNT のバンドル部分や一本の独立した内包 CNT からの電子線回折パターンを取得し、得られた回折パターンを解析することで内包結晶がチューブ内でリング状に並んだ円筒状の原子配列をした構造をしていると予想している。そしてその円筒状構造の決定的な証拠を得るために、内包結晶のチューブ軸方向からの断面観察を行い、実際に CNT 内でリング状の像コントラストを取得できた結果について述べている。

第 5 章では、CNT に内包されたサブナノ結晶物質の断面 TEM 観察が持つ可能性を示す一つの例として、CNT に内包された炭化モリブデン結晶の断面観察を行った結果について述べている。まず、円筒状構造の酸化モリブデン結晶に強い電子線を照射することによって、面間隔、面間角度が異なる別の結晶へと変化させ、電子線回折、高分解能 TEM 観察、組成

分析により変化後の結晶として最も可能性の高い物質が $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ 結晶であると推測している。その後、内包 $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ 結晶の断面観察を行い、結晶がサブナノメートルオーダーのサイズであるにもかかわらずバルク同様の並進対称性を維持しており、安定なファセットを有していたことを明らかにしている。

第 6 章では、CNT に内包された円筒状構造の酸化モリブデン結晶が真空加熱により二酸化モリブデンに変化する様子の動的観察を行っている。まず、電子線回折、高分解能 TEM 観察により真空中加熱で生成された物質の結晶構造を解析し、二酸化モリブデンの構造と良く一致していると確認している。そして、加熱ホルダーを用いた TEM 内での動的観察の結果、二酸化モリブデン結晶が生成される様子を動的に捉えた結果について述べ、最終項で生成過程の予想モデルを提案している。

最後に総括として、本論文のまとめと今後の研究課題、将来への展望について述べている。

参考文献

- [1] R. P. Feynman, *Eng. Sci.*, **23**, 22 (1960).
- [2] D. M. Eigler, and E. K. Schweizer, *Nature*, **344**, 524 (1990).
- [3] S. Iijima, *Nature*, **354**, 56 (1991).
- [4] P. M. Ajayan and S. Iijima, *Nature*, **361**, 333 (1993).
- [5] W. Z. Li, S. S. Xie, L. X. Qian, B. H. Chang, B. S. Zou, W. Y. Zhou, R. A. Zhao, and G. Wang, *Science*, **274**, 1701 (1996).
- [6] P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith, and R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **313**, 91 (1999).
- [7] Y. Maniwa, H. Kataura, M. Abe, S. Suzuki, Y. Achiba, H. Kira, and K. Matsuda, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **71**, 2863 (2002).
- [8] Y. Maniwa, H. Kaaura, M. Abe, A. Udaka, S. Suzuki, Y. Achiba, H. Kira, K. Matsuda, H. Kadowaki, and Y. Okabe, *Chem. Phys. Lett.*, **401**, 534 (2005).
- [9] R. Kitaura, D. Ogawa, K. Kobayashi, T. Saito, S. Ohshima, T. Nakamura, H. Yoshikawa, K. Awaga, and H. Shinohara, *Nano. Res.*, **1**, 152 (2008).
- [10] R. Kitaura, R. Nakanishi, T. Saito, H. Yoshikawa, K. Awaga, and H. Shinohara, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 8298 (2009).
- [11] B. W. Smith, M. Monthieux, and D. E. Luzzi, *Nature*, **396**, 323 (1998).
- [12] E. Hernandez, V. Meunier, B. W. Smith, R. Rurali, H. Terrones, M. B. Nardelli, M. Terrones, D. E. Luzzi, and J. C. Charlierr, *Nano Lett.*, **3**, 1037 (2003).
- [13] M. Koshino, Y. Niimi, E. Nakamura, H. Kataura, T. Okazaki, K. Suenaga, and S. Iijima, *Nat. Chem.*, **2**, 117 (2010).
- [14] E. Nakamura, M. Koshino, T. Saito, Y. Niimi, K. Suenaga, and Y. Matsuo, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 14151 (2011).
- [15] A. Chuvilin, E. Bichoutskaia, M. C. Gimenez-Lopez, T.W. Chamberlain, G. A. Rance, N. Kuganathan, J. Biskupek, U. Kaiser, and A. N. Khlobystov, *Nat. Mater.*, **10**, 687 (2011).
- [16] G. Kim, Y. Kim, and J. Ihm, *Chem. Phys. Lett.*, **415**, 279 (2005).
- [17] G. C. McIntosh, D. Tomanek, and Y. W. Park, *Synth. Mat.*, **135**, 729 (2003).
- [18] G. C. McIntosh, D. Tomanek, and Y. W. Park, *Phys. Rev. B*, **67**, 125419 (2003).

第 1 章

カーボンナノチューブ内包物質の 透過型電子顕微鏡による構造解析

1.1 緒言

1991年にCNTが発見されて以来,その内部に物質を内包させる試みが多数なされてきた。それは,極小空間に物質を閉じ込めることによって顕著に表れるであろう量子サイズ効果を観測するためのものや,バルク状態とは異なる構造・物性を利用して,例えば常温で超伝導を示すような,今までにない性質の材料を創造できる可能性があったからである。また,内包物質を外部擾乱から隔離しCNTをナノ試験管として内部で化学反応を起こさせることによって,通常環境では生成できないような物質を生成したり,その反応の様子をTEMで動的観察できるなど,様々な応用の可能性を秘めていたからでもある。一方で,これまで内包CNTについて多数の報告がなされてきたが,内包物質の結晶構造解析はまだ十分になされていない。なぜなら,内包CNTはナノサイズの物質であるがゆえにXRDなどの回折現象を上手く結晶構造解析に適用できず,内包CNTを多方位から観察することが困難であるからである。これらの理由から,内包物質の構造解析のほとんどは一方位からのTEM観察や,マルチスライスを用いたシミュレーションを利用した推定にとどまっているのが現状である。

本章では,まずCNTの構造・性質について述べ,物質をCNTに内包させるために行われてきた研究例について紹介する。そしてCNT内包物質の結晶構造解析における問題点とその解決策を明確にし,本論文の目的を述べる。

1.2 カーボンナノチューブ (CNT) について

1991年にIijimaによって発見された一次元筒状構造を持つCNTは、優れた電気的特性や熱伝導性、高機械的強度などの物性を有しており、基礎・応用ともに様々な分野で研究が進められている物質である[1,2]。本節では、CNT内包物質について述べる前にCNTそのものの構造や性質について説明する。

CNTはグラフェンシート（六員環構造をとる炭素原子から構成される単層膜）を丸めて円筒状にした構造をとっており、筒が同軸管状に多層になったものを多層CNT、二層のものを二層CNT、単層のものを単層CNTという。ただ単にグラフェンシートを丸めるといっても、六員環の向きはCNTのチューブ軸に対して様々な方向に取ることが出来る。以下では単層CNTに限って話を進めていく。図1-1のようにグラフェンシート上に基本並進ベクトルを $\mathbf{a}_1$ 、 $\mathbf{a}_2$ のようにとり、原点Oからある炭素原子位置Aに向かってとったベクトルを $\mathbf{C}_h$ とすると、任意の整数 m 、 n を用いて $\mathbf{C}_h = m\mathbf{a}_1 + n\mathbf{a}_2$ と表すことが出来る。

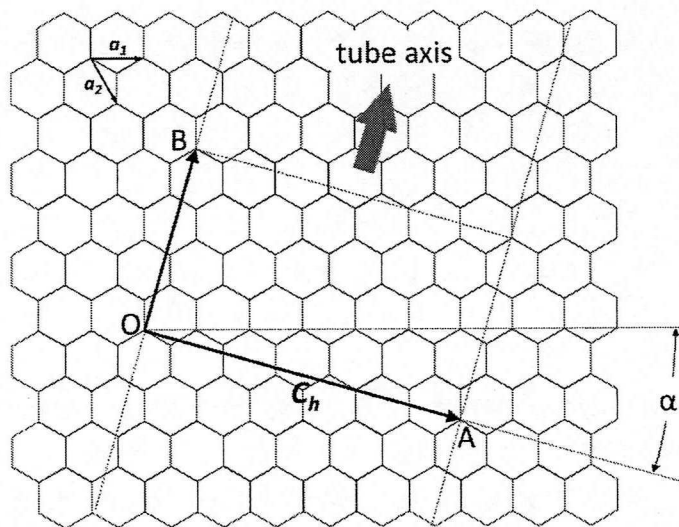


図1-1 グラフェンシート上でのカイラルベクトルの取り方。線分OAがCNTの円周になるようにグラフェンを巻き上げる。

この $\mathbf{C}_h$ をカイラルベクトルと呼ぶ。カイラルベクトル $\mathbf{C}_h$ は m 、 n の値によって決定されるので、通常 $(m, n) = (8, 12)$ などのように表記される。CNTは点Oと点Aが一致するようにグラフェンシートを巻き上げてつくられたものであり、 m 、 n の取り方によって様々な構造を持つことになる。また原点Oから $\mathbf{C}_h$ に対して垂直に伸ばした線が最初に炭素原子位置と一致する点をBとすると、OA、OBを隣り合う辺とする長方形の領域がCNTの単位胞となり、OBがチューブ軸方向と一致する。さらに、 $\mathbf{C}_h$ と $\mathbf{a}_1$ との間の角度 α をカイラル角と呼ぶ。このカイラル角 α が 0° のときのCNTを特にzigzag型、 30° のときのことをarmchair型と呼び、

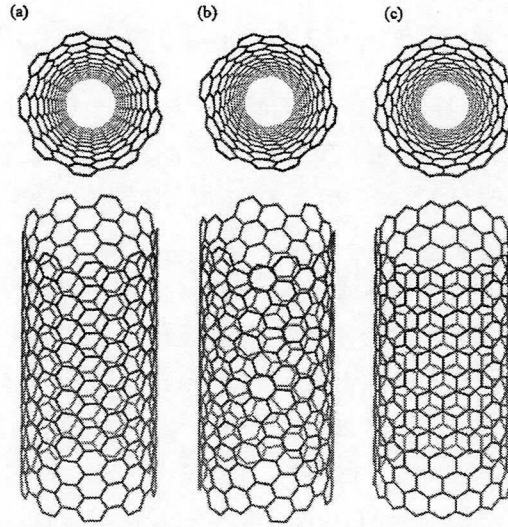


図 1-2 様々なカイラルベクトルを持つ CNT[3]. (a) (9,9)の armchair 型 CNT. (b) (12,6)の chiral 型 CNT. (c) (16,0)の zigzag 型 CNT.

それ以外のものを chiral 型と呼ぶ (図 1-2). また, $|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = a$ とすると, CNT の直径 d , カイラル角 α , はそれぞれ

$$d = a/\pi \sqrt{m^2 + n^2 + mn} \quad (1.1)$$

$$\alpha = \arccos \left(\frac{(2m + n)}{2\sqrt{m^2 + n^2 + mn}} \right) \quad (1.2)$$

となる (ただし $0 \leq \alpha \leq \pi/6$). CNT は $n-m$ が三の倍数のときに電気伝導性が金属的, それ以外のときでは半導体的になることが知られている[4]. CNT 生成時には, 生成物に様々なカイラルベクトルを持つものが含まれているが, アガロースゲルを用いた電気泳動法によって金属型 CNT と半導体型 CNT を分離する方法が報告されている[5]. またドデシル硫酸ナトリウム溶液に分散させた CNT をセファクリルゲルに吸着させる方法や[6], 遠心分離を用いた方法[7], DNA を吸着させる方法[8]などによって半導体型 CNT をカイラルベクトル別に分離する方法が発見されている. 半導体型 CNT はカイラルベクトルによってバンドギャップが異なることから, 構造分離された CNT は次世代半導体材料としての応用が期待されている.

理想的な CNT はグラフェンシートが丸められた形状をしているので, 完全な炭素六員環で形成されている. しかし実際の CNT は完全結晶ではなく, 表面の酸化や TEM 観察時の電子線損傷, 生成時の表面不完全性などが原因で格子欠陥が存在している. 格子欠陥の中で代表的なものを図 1-3(a)に示している. 図中の S, D, A で示されている部分はそれぞれ

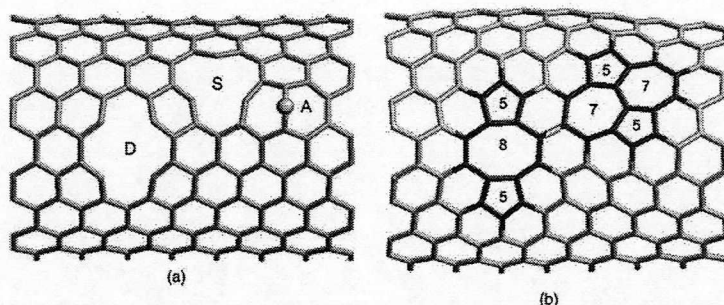


図 1-3 CNT に形成される格子欠陥のモデル図[9]. (a) A は格子間原子, S は単原子空孔, D は 2 原子空孔. (b) 空孔が炭素原子によって埋められ, 再構成した後の CNT 表面. 五員環と七員環で構成されているものを特に Stone-Wales 欠陥と呼ぶ.

単原子空孔 (single vacancy), 二原子空孔 (double vacancy), 格子間原子 (adatom) である[9]. 単原子空孔は一つの炭素原子が, 二原子空孔は二つの炭素原子が欠けている欠陥であり, 格子間原子は隣り合う炭素原子の間にさらにもう一つ余分に炭素原子が存在している状態である. 単原子空孔や二原子空孔のような欠陥部分に新たな炭素原子が出入りし再構成が行われると, 図 1-3(b)で示されるように CNT に変形が生じる. この再構成により五角形や八角形の炭素環が生成されるが, 四つの六員環が二つの五員環と二つの七員環に分かれる欠陥は特に Stone-Wales 欠陥と呼ばれ[10], CNT の塑性変形に強く関連していることが予想されている.

また CNT の格子欠陥生成は試料温度に深い関連性があることが知られている[11]. 図 1-4 に TEM 観察中に二層 CNT に生成される格子欠陥が試料温度に依存している様子を示す[12]. 図中の矢印は層間に発生した格子間原子を示しており, 試料温度が -180°C の時には観察開始から 220 秒で大量に生成した格子欠陥により内側の CNT が破壊されるほど変形しており, 27°C においても常に格子欠陥が存在しているのを確認することが出来る. しかし試料温度を 300°C にまで上昇させると格子欠陥が生成されてもすぐにそれが修復され, 長時間の観察においても CNT を破壊することなく観察することが出来る. 内側の CNT の方が損傷を受けやすいのは, 半径がより小さく六員環のひずみが大きいからであると考えられている. どの温度領域においても電子線による炭素原子の叩き出しによって受ける損傷 (knock-on damage) の頻度は同じであると考えられるが, 試料温度が高ければ高いほど CNT 表面に存在している炭素原子の移動速度が速く, よって叩き出された部分の埋め合わせが行われる確率が高く, 試料損傷が進行しにくいと考えられている. 逆に大気中での試料加熱においては大気中の酸素と反応してしまうので, 温度が高ければ高いほど格子欠陥が生成されやすくなる. これが上手く利用されている例が CNT 末端の開環処理である. CNT の末端は C_{60} フラーレンのように六員環だけでなく五員環も存在しており, 大気中加熱することによって末端のみが選択的に酸化・破壊され, 開環することができる[13,14].

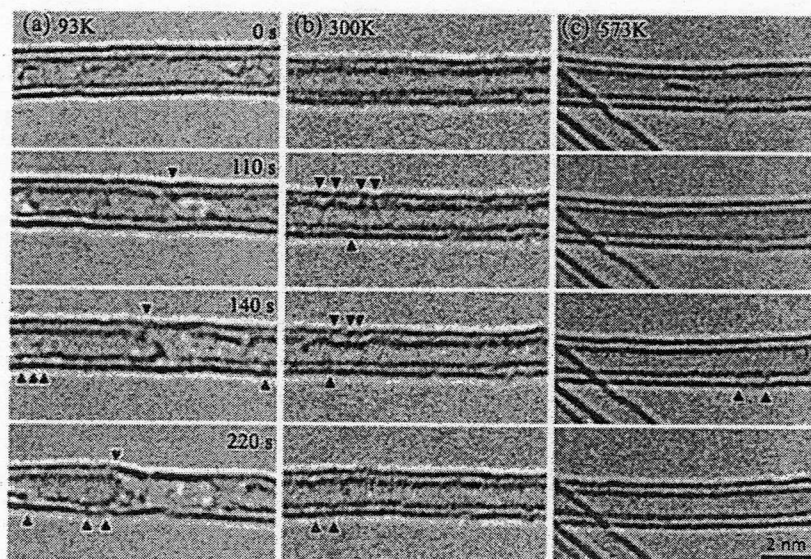


図 1-4 試料温度と二層 CNT に形成される格子欠陥の関係[12]. (a) 93 K のときはわずか 220 s で CNT が変形するほど格子欠陥が多く形成される. (b) 300 K でも格子欠陥はなくなることはなく、内側の CNT が損傷を受けている. (c) 573 K では欠陥が形成されてもすぐに炭素原子の埋め合わせによって回復する.

1.3 CNT 内包物質

CNT の発見以来、物質を内包させる試みは多数なされてきたが、どのような物質でも内包させることができるわけではない。内包現象には内包させる物質の融点・沸点や CNT との親和性・表面張力が大きく関連しており、条件を満たす物質のみを内包させることが出来る。また、物質が内包されることでバルク状態とは異なる結晶構造をとるものもあり、内包されても構造が変化しないものもあり、内包 CNT といっても一口に語ることはできない。内包 CNT を作製する方法として大きく気相拡散法と液相法とに分けられるが、本節ではこれらについて紹介し、内包された物質の構造について述べる。

1.3.1 気相拡散法による作製法

気相拡散法とは、密封された容器内に末端が開環処理された CNT と内包させる物質を閉じ込め容器を真空引きし、加熱により気化させた物質が CNT に入り込むことで内包 CNT を作製する方法である。まずは具体例としてフラーレンが内包された例について述べる。単層 CNT を大気中 750 °C で 15 分間加熱、もしくは熱王水中に浸すなどの酸化処理によって CNT 末端の開環処理を行い、単離精製された C₆₀ フラーレンとともに石英管に入れ、10⁻⁴

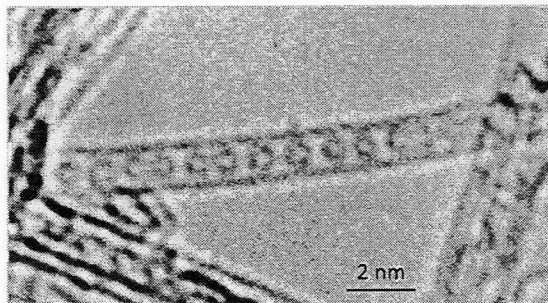


図 1-5 単層 CNT に内包された C_{60} フラーレンの TEM 像[15]. CNT 内部にフラーレンが整然と並んでいる様子が見える。

Pa まで真空引きする。その後、混合物を 650°C で数時間加熱することによって図 1-5 のようなフラーレン内包 CNT を作製することができ[15], ピーポッドと呼ばれ $C_{60}@CNT$ 表記される。気相拡散法では、気化した物質が開環された CNT の末端から内部に入る際に運動エネルギーを失う、系として発熱的な反応が起こっている。よって、物質が CNT から出ていく割合よりも侵入するものの割合が高くなり、加熱時間を長くすることで収率の良い内包 CNT を作製することができると考えられている。フラーレン内包 CNT は、CNT をナノ試験管とみだてて内部で起こる反応を動的観察する研究に良く用いられている。例えば、CNT 内部のフラーレン分子同士を電子線照射により融合させる反応の観察を行う研究が挙げられ[16], 融合がどのような段階を得て起こるのかを動的観察によって調べており (図 1-6), 電子線の加速電圧やドーズレート, 試料温度などを変化させたときの反応の起こりやすさについても検証している。

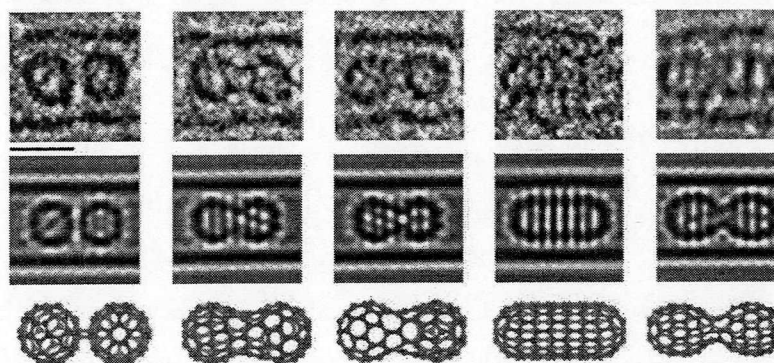


図 1-6 CNT に内包されたフラーレン同士の融合の様子[16]. 上段は高分解能 TEM 像. 中段は, 下段の構造モデルに基づいて行ったマルチスライスシミュレーション. スケールバーは 1 nm.

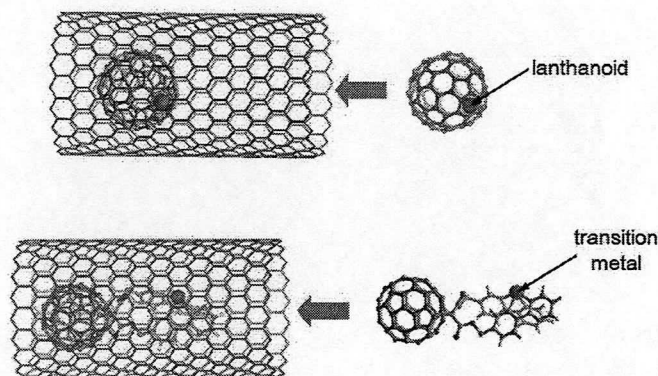


図 1-7 ランタノイド系元素を内包したフラーレン（上段）と、遷移金属をキレートした 2-2' ビピリジンによって修飾されたフラーレン（下段）[20]. 双方とも CNT に内包することができる.

フラーレンが内包されることを応用すると図 1-7 のようにランタノイド系の単原子が内包したフラーレンや、遷移金属単原子をキレートした 2-2' ビピリジンによって修飾されたフラーレンを CNT に内包させることも可能である[17-19]. 通常フラーレンは電子線や加熱によって融合し CNT 内部にさらに CNT をつくることが知られているが、このように機能化したフラーレンを用いると図 1-8 に示すように CNT 内部で選択的にグラフェンナノリボンを作製することができる[19].

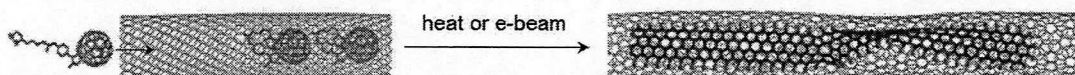


図 1-8 硫黄原子を含む有機材料によって機能化されたフラーレンを内包した CNT を加熱すると、末端が硫黄によって修飾されたグラフェンナノリボンを CNT 内に作製することが出来る[19].

このような材料はナノ試験管として応用できるだけでなく、単原子を CNT 内で安定に保持できるという理由から、電子エネルギー損失分光法 (EELS: electron energy loss spectroscopy) やエネルギー分散型 X 線分光法 (EDS: energy dispersive X-ray spectroscopy) などを用いて単原子の物性を調べる実験において理想的なサンプルとして用いられている[21,22]. なお、作製した内包 CNT には側壁に残留物が存在しているが、薄めた塩酸溶液で洗うことで容易に除去できることが知られている.

他の例としては、ユウロピウム原子を内包させた報告がある[23]. こちらもフラーレン内包 CNT と同様に、開環処理した二層 CNT とユウロピウム塊を石英管に入れ真空引きし、500°C に加熱することによってユウロピウムを昇華させ、内包させるというものである. この時の収率は 80%であった. 図 1-9(a,b)に CNT 内部で単原子ワイヤー状に並んだユウロピ

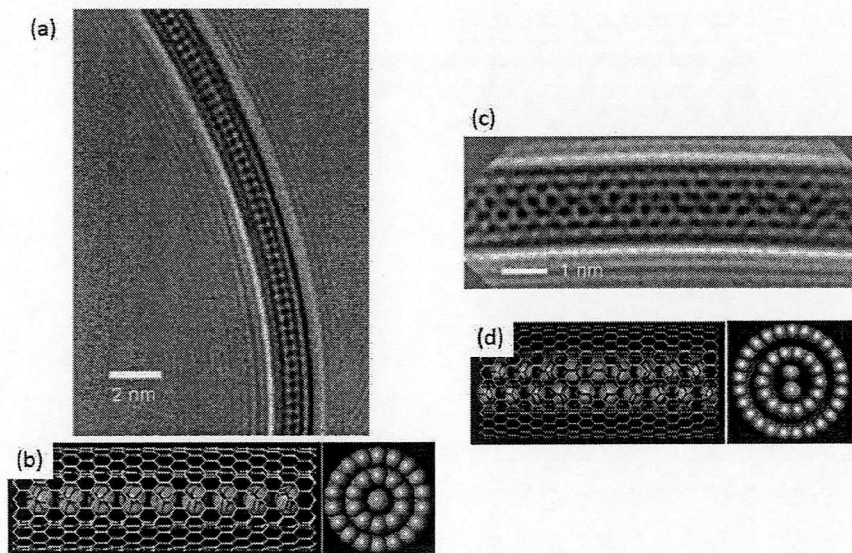


図 1-9 CNT に内包されたユウロピウム原子[23]. (a,b)単原子ユウロピウム鎖が内包された二層 CNT の TEM 像とそのモデル図. (c,d) CNT の内径が大きくなることによって変化したユウロピウムの原子配列.

ウム原子の高倍 TEM 像とそのモデル図を示している. 図 1-9(c,d)のように, 二層 CNT の内径が大きくなると内部のユウロピウム原子ワイヤーも太くなると報告されている. また, この内包されたユウロピウム原子の最近接原子間距離はバルクのものとは比べて最大で 19% も大きくなっていると計測されている. さらに, -223°C 以下での低温状態でのユウロピウム内包 CNT における磁化率が, バルクのものとは比べて最大で十倍以上も大きくなっている. この原因については, バルク状態 (BCC 構造) では互いに打ち消し合っていた 4f 軌道電子のスピンの, 原子配列がナノワイヤー状になることによって打ち消し合いがなくなり, 全体としての磁化率が増加したものであると予測されている.

気相拡散法によって水分子も CNT に内包することができ, CNT 内部で図 1-10 に示すようなリング状の結晶構造をとることが分かっておりアイスナノチューブと呼ばれている [24,25]. アイスナノチューブでは CNT の直径によってリング内の原子数が変化し, これに伴い融点が $-83 \sim 27^{\circ}\text{C}$ まで変化すると報告されている.

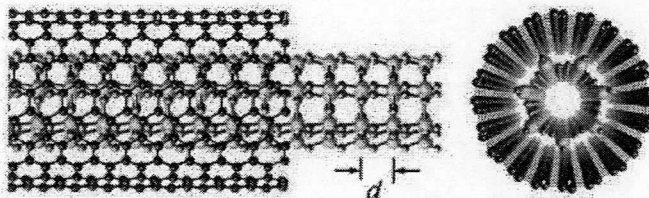


図 1-10 CNT に内包された水分子の構造モデル図[24]. CNT 内壁に沿ってリング状に水分子が配列している.

気相拡散法では物質を気化させることができればどんなものでも内包できるわけではなく、気化する温度が高すぎると内包させることはできない。なぜなら、真空中で CNT を加熱する温度が高すぎると、開環処理した末端が CNT 表面に存在している炭素原子によって修復されてしまい、閉じてしまうからである。よって気相拡散法では、真空中においてある程度低い温度で気化する物質しか内包させることはできない。この温度について正確に記した文献は存在しないが、おそらく 700 °C 前後であると考えられる。

1.3.2 液相法による作製法

液相法とは、溶解した物質に CNT を浸すなどし、接触させた状態で試料を加熱することによって、CNT 内部に直接内包させる方法である。具体例としてまずは鉛を内包させた例について述べる[26]。TEM グリッド上に分散させた多層 CNT に鉛微粒子を電子ビーム蒸着し、鉛の融点以上である 400 °C で、30 分間空气中で加熱する。すると、収率は 1% と低いものの図 1-11 のように鉛が CNT に内包されているのが TEM で確認された。

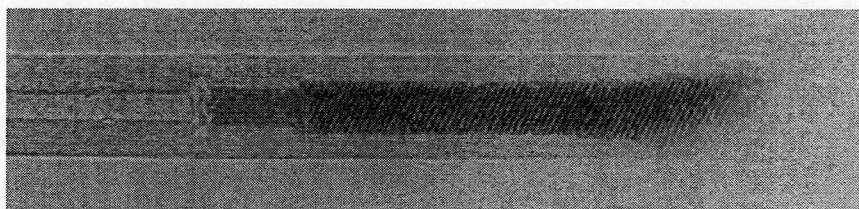


図 1-11 鉛微粒子蒸着後、大気中加熱によって多層 CNT に内包された物質[26]. 内包物の格子縞間隔は金属鉛とは違うものであった。

この報告例では、空气中加熱によって CNT の末端部分に蒸着された鉛微粒子と CNT 末端のカーボン、空气中的酸素とが互いに反応することによって末端部分が除去され、そこから溶解した鉛が毛細管現象により内部に侵入したと予想されている。この鉛を内包させた例が物質を CNT に内包させた初めての報告であるが、この時にはまだ事前に CNT の末端を開環するという作業はなされておらず、さらに末端部分に付着した鉛微粒子しか内包される状態になかったため、低い収率でしか内包 CNT が得られなかったと予想される。内

包された物質は純粋な鉛もしくは酸素とカーボンとの化合物であると考えられるが、内包結晶の TEM 像に見られた格子縞の間隔は既知のどの鉛化合物とも一致していなかったため、構造の特定には至っていない。

次に、ヨウ化カリウムを単層 CNT に内包させた例について述べる[27,28]。この例では末端を開環した CNT とヨウ化カリウム(KI)の混合物を石英管に入れ、真空引きした後、681 °C で 2 時間加熱するという方法で内包させており、収率は 30 ~ 50% であった。図 1-12(a)に示すように、内包されたヨウ化カリウム結晶は[0 0 1]方位をチューブ軸と一致させているものが多く存在しており、チューブ軸と内包結晶方位の関連性があることを示している。チューブ軸に垂直な面の格子間距離はバルクのものとほぼ同じであったが、チューブ軸に平行な方向には約 10% 広がっていた。

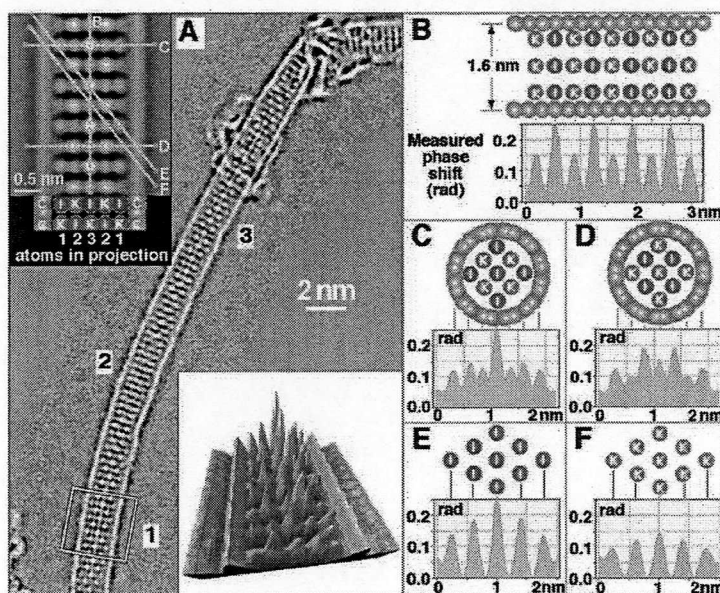


図 1-12 単層 CNT に内包されたヨウ化カリウム[28]。 (A) 球面収差補正後の位相像。 (B~F) (A)の原子ポテンシャルモデルにおける各破線上の強度プロファイル。 (A)の領域 1 の強度プロファイルと比較すると良く一致していることが分かる。

最後に、塩化エルビウムが単層 CNT に内包された例について述べる[29]。末端処理した CNT と無水塩化エルビウム (ErCl_3) を石英管に入れ、 10^{-5} Pa まで真空引きした後 800 °C で 72 時間加熱すると塩化エルビウムが約 90% の収率で内包されていた。図 1-13 に内包 CNT の TEM 像と結晶構造予想図モデルを示しているが、この構造はバルクの塩化エルビウムの構造とは異なっており、内包によって構造を変化させたと報告されている。

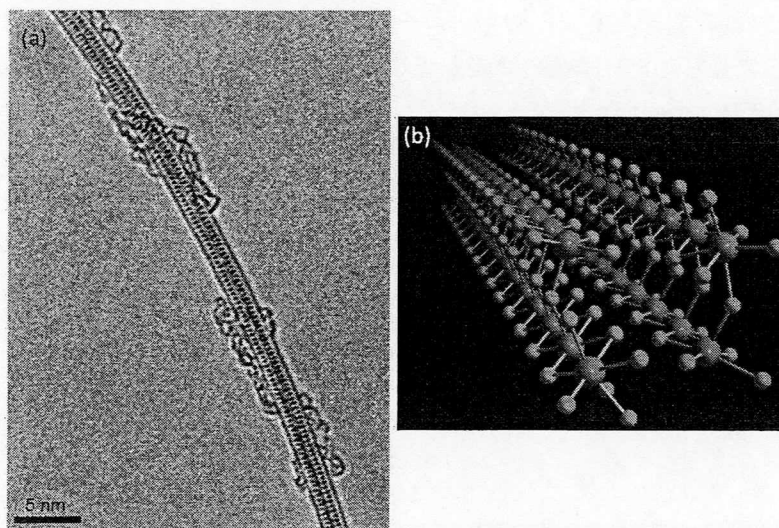


図1-13 単層CNTに内包された塩化エルビウムの(a)TEM像と(b)焼きなまし法によって求められた構造モデル図[29].

液相法により物質をCNTに内包させるには、溶解した状態で $100 \sim 200 \text{ mN m}^{-1}$ と表面張力がある程度低い遷移金属酸化物やハロゲン化物を用いないといけないと予想されている[30]。また、グラファイトとの親和性やCNTの直径、内包される前の溶解物の粒径などにも関連性があることが分かっており[31]、全ての物質が内包されるというわけではない。しかしながら、内包させた物質をCNT内で化学変化させることで内包される物質の幅を広げることが可能であると考えられる。

1.4 CNT 内包物質の結晶構造解析の現状

前節では、内包CNTの試料作製法を述べるとともに内包された物質の結晶構造について触れてきたが、それぞれの研究例において行われた結晶構造解析に注目すると、通常のバルク試料に対して行われる結晶構造解析と比べてまだまだ改善の余地があるように思われる。そこで本節ではCNT内包物質において実際に行われてきた結晶構造解析の現状について述べる。

内包物質の結晶構造を調べる際、TEMは非常に有用なツールである。なぜなら、原子分解能を有し、かつ試料の内部構造を知ることが出来るからである。他にも走査型トンネル顕微鏡や原子間力顕微鏡など原子分解能を有する顕微鏡は存在するが、試料の内部構造まで知ることとはできず、内包CNTに関する研究のほとんどにおいてTEMが用いられている。このようにTEMは内包物質の構造を見るためには必須のツールであるが、これを上手く構造解析に適用するには、少なくとも二方位からの観察が必要である。ユウロピウムが内包された研究例においては一方位からのTEM観察と、結晶構造予想モデルをもとに作製した

マルチスライスシミュレーションのみが結晶構造解析に用いられている。一方位からのみの観察では奥行き方向にどのように原子が配列しているか決定する余地はなく、少なくともその方位と直交する方向からの観察を行うことによって解析の信頼度が増す。このことは、特にバルクとは異なる未知物質の結晶構造解析を行う際には非常に重要になってくる。また実験で得られた TEM 像には、実際には格子が存在しないはずの真空領域にまで干渉縞が広がってしまっている。これは、主に TEM の対物レンズに残存している球面収差の影響が大きいと考えられるが、収差が補正され本来の原子位置を反映した TEM 像を得ることでこの問題は解決される。ヨウ化カリウムを内包させた研究例では、格子定数は若干異なっているものの基本的にバルクと同様の構造のものが内包されており、チューブ軸に垂直な二方位からの観察に加え、画像処理によって球面収差が補正された高分解能位相像を用いてカリウム原子カラムとヨウ素原子カラムが与える像コントラスト比計算 (図 1-12(B-F)) まで行っており、予想結晶モデルの信頼度は高いと考えられる。塩化エルビウムが内包された例では内包結晶はバルク状態とは異なる構造をしていたが、EDS と X 線吸収分光法 (XAS: X-ray absorption spectroscopy) によって内包されている Er が三価で組成比が ErCl_3 になっていると予想し、これを元に焼きなまし法によって結晶構造モデルを立て、一方位からの TEM 像と比較することによって解析を行っている。さらにこれと直交する方位から観察した TEM 像も併せて構造解析に用いることで、信頼度が増すと考えられる。 Er^{3+} イオンは通常六配位もしくは八配位をとるが、焼きなまし法によって導かれた構造では Er^{3+} イオンは CNT 内で五配位をとっていた。これは、Cl⁻ イオンが CNT 内部のような制限された領域内では自由に Er^{3+} イオンと結合できず、よって配位数の減少へとつながった、と考えられている。これらの研究例では、結晶構造解析には欠かすことのできない XRD や電子線回折などの回折現象を用いた解析が全く行われていない。収差が取り除かれた高分解能 TEM 像においても解像できないような細かい面間隔が測定できるなどの利点があるにも関わらず回折現象が利用されていないのは、ワイヤー状の一次元物質から得られる回折ピークがブロードで、さらにバルク結晶のように直感的に解釈できるパターンを与えないからであると予想される。最後に Maniwa らが行った氷ナノチューブの結晶構造解析であるが、こちらは TEM を一切用いず代わりに XRD を用いている。CNT 内に水分子が内包された際にどのような構造をとるのかという問題は計算機を用いたシミュレーションが先行しており、分子動力学シミュレーションにより CNT 内で多角形のリング状の構造を持つと予想されていたが[32]、実験的な証拠は得られていなかった。そこで Maniwa らはチューブ径の良く揃った純度の高い CNT を用意し、気相拡散法により水分子を内包させ、放射光を用いて試料の XRD パターンを取得した。CNT は六方格子状に配列してバンドルを組むことが知られているが、この配列に起因する回折ピーク強度が、CNT 内部に存在している水の動径方向の分子密度が試料温度により異なることを実験的に示し、シミュレーションと併せて明らかにした (図 1-14)。この実験では、リング円周方向の原子間距離は周期性が低すぎるのが原因で求めることが出来なかったが、チューブ軸方向に整列したリング間距離 (図 1-10 中の

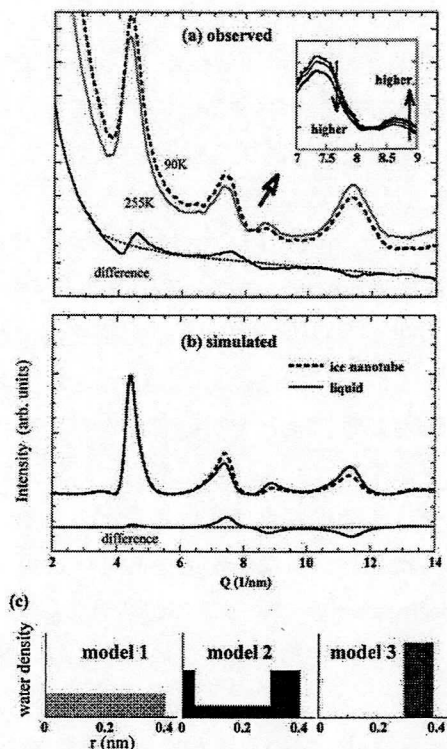


図 1-14 水分子を内包した CNT から得られた XRD パターン[24]. (a) 試料温度が 90 K のときと 255 K のときにおいて取得されたパターンとそれらの差分. (b) シミュレーションにより得られたパターン. (c) シミュレーションにおける水の動径方向の分子密度. (b)のシミュレーションにおける ice nanotube (90 K) は model 3 に, liquid (255 K) は model 2 にそれぞれ対応している. このとき, (a)と(b)における差分の形状が良い一致を示している.

距離 d) に起因する回折ピークをわずかながら検出することができた. この報告例において TEM は用いられていないが, TEM によって内包結晶の原子配列を直視することによって円周方向の原子間距離や, シミュレーション結果のようにリング間のねじれ構造を持つのを観察することが出来ると考えられる.

1.5 内包ナノ結晶の構造解析の必要性

物質が CNT 内のナノ空間に閉じ込められたとき, バルク状態とは異なる構造を示すことがあり, 物性も変化する[23-25]. 内包によって生成された新規物質は CNT のように優れた物性を有している可能性を秘めており, これらを応用することを考えるとまずはその物性を議論する必要がある. そのためには構造が決定されている必要がある. 実際に CNT の場合も, TEM により構造が決定されているからこそ理論計算により金属型や半導体型の CNT

が存在することや、優れた機械的強度を持つことなどが明らかにされた。そしてこれら理論計算により、CNT を LSI 配線やダイオード、トランジスタとして用いる研究が加速されることとなった[33]。内包 CNT も同様に、これらの応用技術にさらに付加価値を付けることのできる可能性を持っており、物質が内包されることにより CNT の直径が変化し、これに伴い半導体型 CNT のバンドギャップが変化したという報告や[34]、ポリアセチレンを内包した CNT 材料が超伝導としての性質を持つことが予測されている[35]。また、ナノサイズの物質は物性が表面やエッジの形態に大きく左右されるので[36,37]、ただ単に面間隔やその角度関係を調べ、どのような物質が内包されているかを知るだけでなく CNT との境界がどのような面で終端しているかなどを調べる必要もあり、これも TEM を用いた高分解能解析が最有力であると考えられる。

1.6 本研究の目的

これまで内包 CNT の研究が数多く行われてきたにも関わらず、内包物質の結晶構造解析は十分に行われているとは言えない。これは 1.4 節で見てきたように、主に以下の二つの大きな問題点を抱えていることが原因である。

- (i) チューブ軸に垂直な方向の周期性が乏しいので、高分解能 TEM 観察の場合は収差（主に球面収差）が原因で本来の原子位置を正しく得ることが出来ず、回折現象を用いた実験の場合は回折ピーク形状は周期性の欠如からブロードであり強度が弱く、検出することが非常に困難である。
- (ii) 多数の方位から TEM 観察できることが望ましいが、CNT はアスペクト比やヤング率が非常に高いナノメートルサイズの物質であり、試料をある軸に対して回転させることや、短く切断してチューブ軸方向から観察するための試料マニピュレーションが困難である。

そこで本研究では、これらの問題点を克服し、CNT に内包された未知物質の結晶構造解析を行うために以下のことを試みた。(i)の問題に対しては、フォーカスの異なる複数枚画像（スルーフォーカスシリーズ）を用いた画像処理法により球面収差を除去するアプローチや多極子型磁界レンズを搭載した収差補正 TEM を用いることが考えられるが[38,39]、内包 CNT は弱位相物体であるので試料下面波動場の位相像が高コントラストで取得可能である前者の方法を本論文では採用する。また、回折現象を用いた実験では試料と強く相互作用する電子線を積極的に用い、効率よくブラッグ回折波を検出できるような試料形態の選択を行う。(ii)の問題に対しては、CNT を回転させながら TEM 像を取得、画像処理を行うこ

とによって三次元構造を取得する電子線トモグラフィーが考えられるが[40], 回転軸の精度や試料保持方法, 像取得時の試料損傷などの問題がある. 一方でチューブ軸方向からの断面像から得られる情報は大きく, このことは内包 CNT の報告例の多くにおいて結晶構造予想モデルとしてチューブ軸方向から見たときの図を示していることから明らかである. よって CNT を切断し, チューブ軸方向から断面 TEM 観察を行うことにする. 以上のアプローチを持って, CNT に内包された未知物質の結晶構造解析を行うことを本論文の目的とする.

1.7 結言

本章では, 物質を CNT に内包させるための試料作製法や内包物に見られる特徴, 物性変化の例を述べた. まず, CNT の構造や性質について説明し, 大気中加熱によって内包に必須な末端を開環させる処理が可能であることを説明した. 内包 CNT 作製法については物質を気化させることで内包させる気相法と, 溶解した物質を接触させることで直接内包させる液相法について述べた. 両者とも, どのような物質でも内包させることができるわけではなく, ある条件を満たすもののみを内包させることが出来る. また, これまで行われてきた内包物の結晶構造解析について説明し, 内包 CNT の周期性の乏しさと多方位からの観察の難しさが原因で解析が不十分になっているという現状を述べた. さらに, ナノ物質の構造解析は応用を考える際には非常に重要であるということを述べたうえで, 既存の問題点を解決し, より信頼度の高い解析を行うための改善策, すなわち画像処理による球面収差が補正された高分解能位相像取得, 試料形態を工夫し電子線回折を用いることで内包物からのブラッグ回折波を効率よく検出できること, 内包 CNT を切断しチューブ軸方向からの断面 TEM 観察を行うことを提案した.

参考文献

- [1] S. Iijima, *Nature*, **354**, 56 (1991).
- [2] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 2204 (1992).
- [3] S. Hitosugi, T. Yamasaki, and H. Isobe, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 12442 (2012).
- [4] N. Hamada, S. Sawada, and A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 1579 (1992).
- [5] T. Tanaka, H. Jin, Y. Miyata, and H. Kataura, *Appl. Phys. Express*, **1**, 114001 (2008).
- [6] H. Liu, D. Nishide, T. Tanaka, and H. Kataura, *Nat. Commun.*, **2**, 309 (2011).
- [7] S. Ghosh, S. M. Bachilo, and R. B. Weisman, *Nat. Nanotechnol.*, **5**, 443 (2010).
- [8] X. Tu, S. Manohar, A. Jagota, and M. Zheng, *Nature*, **460**, 250 (2009).
- [9] A. V. Krasheninnikov and K. Nordlund, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*, **216**, 355 (2004).
- [10] A. J. Stone and D. J. Wales, *Chem. Phys. Lett.*, **128**, 5 (1986).
- [11] F. Banhart, *In-situ Electron Microscopy at High Resolution*, World Scientific Publishing (2008).
- [12] K. Urita, K. Suenaga, T. Sugai, H. Shinohara, and S. Iijima, *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 155502 (2005).
- [13] P. M. Ajayan, T. W. Ebbesen, T. Ichihashi, S. Iijima, K. Tanigaki, and H. Hiura, *Nature*, **362**, 522 (1993).
- [14] S. C. Tsang, Y. K. Chen, P. J. F. Harris, and M. L. H. Green, *Nature*, **372**, 159 (1994).
- [15] B. W. Smith, M. Monthieux, and D. E. Luzzi, *Nature*, **396**, 323 (1998).
- [16] M. Koshino, Y. Niimi, E. Nakamura, H. Kataura, T. Okazaki, K. Suenaga, and S. Iijima, *Nat. Chem.*, **2**, 117 (2010).
- [17] K. Suenaga, M. Tencé, C. Mory, C. Colliex, H. Kato, T. Okazaki, H. Shinohara, K. Hirahara, S. Bandow, and S. Iijima, *Science*, **22**, 2280 (2000).
- [18] E. Nakamura, M. Koshino, T. Saito, Y. Niimi, K. Suenaga, and Y. Matsuo, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 14151 (2011).
- [19] A. Chuvilin, E. Bichoutskaia, M. C. Gimenez-Lopez, T. W. Chamberlain, G. A. Rance, N. Kuganathan, J. Biskupek, U. Kaiser, and A. N. Khlobystov, *Nat. Mater.*, **10**, 687 (2011).
- [20] A. N. Khlobystov, *ACS Nano*, **5**, 9306 (2011).
- [21] K. Suenaga, Y. Sato, Z. Liu, H. Kataura, T. Okazaki, K. Kimoto, H. Sawada, T. Sasaki, K. Omoto, T. Tomita, T. Kaneyama, and Y. Kondo, *Nat. Chem.*, **1**, 415 (2009).
- [22] K. Suenaga, T. Okazaki, E. Okunishi, and S. Matsumura, *Nat. Photonics*, **6**, 545 (2012).
- [23] R. Kitaura, R. Nakanishi, T. Saito, H. Yoshikawa, K. Awaga, and H. Shinohara, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 8298 (2009).
- [24] Y. Maniwa, H. Kataura, M. Abe, S. Suzuki, Y. Achiba, H. Kira, and K. Matsuda, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **71**, 2863 (2002).
- [25] Y. Maniwa, H. Kataura, M. Abe, A. Udaka, S. Suzuki, Y. Achiba, H. Kira, K. Matsuda, H.

- Kadowaki, and Y. Okabe, *Chem. Phys. Lett.*, **401**, 534 (2005).
- [26] P. M. Ajayan and S. Iijima, *Nature*, **361**, 333 (1993).
- [27] J. Sloan, M. C. Novotny, S.R. Bailey, G. Brown, C. Xu, V. C. Williams, S. Friedrichs, E. Flahaut, R. L. Callender, A. P. E. York, K. S. Coleman, M. L. H. Green, R. E. Dunin-Borkowskib, and J. L. Hutchison, *Chem. Phys. Lett.*, **329**, 61 (2000).
- [28] R. R. Meyer, J. Sloan, R. E. Dunin-Borkowski, A. I. Kirkland, M. C. Novotny, S. R. Bailey, J. L. Hutchison, and M. L. H. Green, *Science*, **289**, 1324 (2000).
- [29] R. Kitaura, D. Ogawa, K. Kobayashi, T. Saito, S. Ohshima, T. Nakamura, H. Yoshikawa, K. Awaga, and H. Shinohara, *Nano. Res.*, **1**, 152 (2008).
- [30] E. Dujardin, T. W. Ebbesen, H. Hiura, and K. Tanigaki, *Science*, **265**, 1850 (1994).
- [31] D. Schebarchov and S. C. Hendy, *Nano Lett.*, **8**, 2253 (2008).
- [32] K. Koga, G. T. Gao, H. Tanaka, and X. C. Zeng, *Nature*, **412**, 802 (2001).
- [33] S. J. Tans, A. R. M. Verschueren, and C. Dekker, *Nature*, **393**, 49 (1998).
- [34] D. J. Hornbaker, S. J. Kahng, S. Misra, B. W. Smith, A. T. Johnson, E. J. Mele, D. E. Luzzi, and A. Yazdani, *Science*, **295**, 828 (2002).
- [35] G. C. McIntosh, D. Tomanek, and Y. W. Park, *Phys. Rev. B*, **67**, 125419 (2003).
- [36] M. V. Bollinger, J. V. Lauritsen, K. W. Jacobsen, J. K. Nørskov, S. Helveg, and F. Besenbacher, *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 196803 (2001).
- [37] Y. Li, Z. Zhou, S. Zhang, and Z. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 16739 (2008).
- [38] M. Haider, S. Uhlemann, E. Schwan, H. Rose, B. Kabius, and K. Urban, *Nature*, **392**, 768 (1998).
- [39] H. Sawada, T. Sasaki, F. Hosokawa, S. Yuasa, M. Terao, M. Kawazoe, T. Nakamichi, T. Kaneyama, Y. Kondo, K. Kimoto, and K. Suenaga, *Ultramicroscopy*, **110**, 958 (2010).
- [40] J. Banhart, *Advanced Tomographic Methods in Materials Research and Engineering*, Oxford Univ. Press (2008).

第2章

透過型電子顕微鏡の三次元結像理論と 三次元フーリエフィルタリング法

2.1 緒言

1936年にO. Scherzerによって証明されたように、回転対称型のレンズ系を用いるTEMにおいては対物レンズの球面収差は原理的に補正できないことが分かっている[1]。球面収差が対物レンズに残存していると、本来像に含まれるはずの空間周波数を全て伝達することが出来ず、この問題を打破するべく長年の間様々な研究が行われてきた。ただし、Scherzerの証明には6つの前提条件があり、そのうちの一つである「レンズ系の電磁場は軸対称である」という条件を崩したものが多極子型のレンズ系によって球面収差を補正する技術として近年めざましい成長を遂げた[2,3]。1990年後半以降、この技術によりTEMの分解能は飛躍的に改善されているが、伝達される分解能が極大値をとるin-focusにおいて低空間周波数が伝達されにくいという側面がある。一方で、前提条件の中には「レンズ系の電磁場は静的である」というものも含まれており、この条件を崩すことによって発展したものがフォーカスを変化させながら画像を取得し、その一連の画像群をコンピューターを用いて処理することで球面収差を補正する技術である[4-7]。この手法の中でも三次元フーリエフィルタリング法(3D-FFM: three dimensional Fourier filtering method)は試料下面波動場線形結像成分のみを抽出し、さらに振幅・位相成分を分離することができ、CNT内包結晶のような結晶周期性に乏しい材料でも試料下面波動場を忠実に再構成することが可能である[7]。

本節ではまず3D-FFMの説明の前段階として、TEMにおける物面から像空間への電子波の伝播の概念、三次元結像理論についてフーリエスペクトル解析を用いて説明し、その後3D-FFMの原理およびその波動場再構成過程について述べ、本研究で再構成された画像解釈について説明している。

2.2 透過型電子顕微鏡 (TEM) の三次元結像理論

通常, TEM における結像理論は物面から二次元像平面への結像理論を考えるが, 実際には透過波・回折波の干渉強度は三次元空間上に分布しており, フォーカスの異なる複数枚画像 (スルーフォーカスシリーズ) を撮影することでその情報を取得可能である. 本節では, 完全コヒーレント照明下における TEM の三次元結像理論について述べる[8,9].

以下では, 三次元実空間ベクトルを $\mathbf{r} = (x, y, z)$, そのフーリエ成分を $\mathbf{g} = (u, v, w)$, 電子波の波数ベクトルを $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$ とする. 入射波として単位振幅の電子波を考えると, それは以下のように表される.

$$\begin{aligned}\psi_0(\mathbf{r}) &= \exp(i2\pi\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \\ &= \exp\{i2\pi(k_x x + k_y y + k_z z)\}\end{aligned}\quad (2.1)$$

ここで, z 軸は図 2-1 のように光軸と平行になるようにとっている.

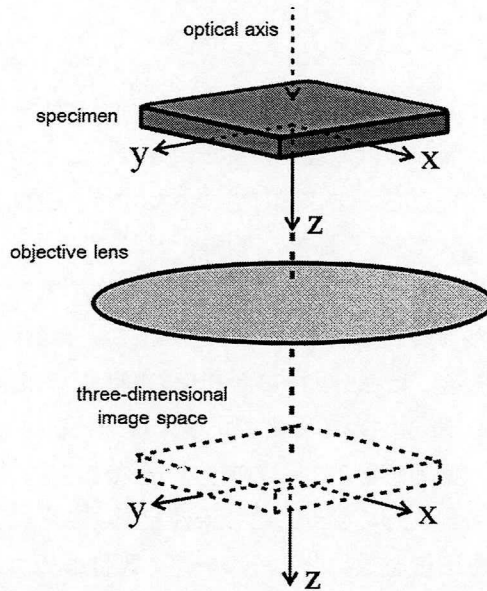


図 2-1 TEM における結像光学系. 二次元試料面から三次元像空間への電子波の伝播を考える.

試料が電子線に及ぼす変化である複素透過関数を $h(x, y)$, その二次元フーリエ変換を $H(u, v)$ とすると, 試料透過直後の波動場は

$$\begin{aligned}
 \psi_t(\mathbf{r}) &= h(x, y) \cdot \psi_0(\mathbf{r}) \\
 &= [\iiint H(u, v) \cdot \exp\{i2\pi(ux + vy + wz)\} du dv dw] \cdot \exp\{i2\pi(k_x x + k_y y + k_z z)\} \\
 &= \iiint H(u, v) \cdot \exp[i2\pi\{(k_x + u)x + (k_y + v)y + (k_z + w)z\}] du dv dw \\
 &= \iiint H(u, v) \cdot \exp\{i2\pi(\mathbf{k} + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{r}\} d\mathbf{g}
 \end{aligned} \tag{2.2}$$

となる。いま、試料による散乱の過程で電子線のエネルギー損失がない弾性散乱を考えると、透過波 $\mathbf{k}$ と回折波 $\mathbf{k} + \mathbf{g}$ のエネルギーは保存されるので λ を電子線の波長とすると

$$|\mathbf{k}| = |\mathbf{k} + \mathbf{g}| = 1/\lambda \tag{2.3}$$

の関係式が成り立つ。この関係式を満たすような $\mathbf{g}$ の領域を図示すると図2-2のようになり、運動量空間において $\mathbf{g}$ は半径 $1/\lambda$ の球殻（Ewald 球）上のみ分布していることが分かる。

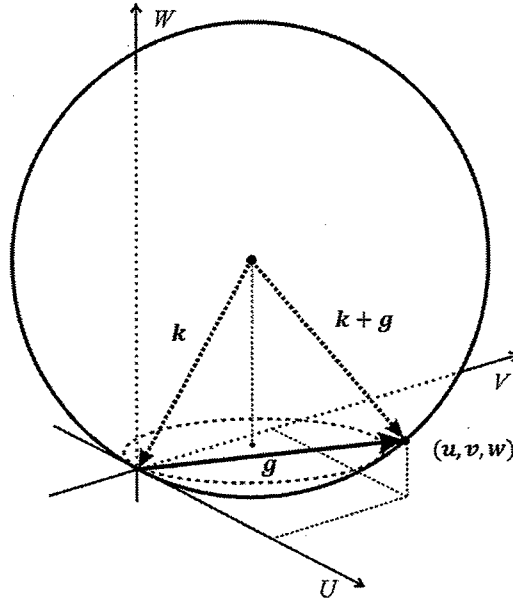


図 2-2 三次元運動量空間における $\mathbf{g}$ の分布領域。エネルギー保存則から Ewald 球殻上のみ分布している。

よって、式(2.2)の試料下方の波動場は Dirac のデルタ関数を用いて以下のように書き換えることが出来る。

$$\begin{aligned}
 \psi_t(\mathbf{r}) &= \iiint \delta(|\mathbf{k}| - |\mathbf{k} + \mathbf{g}|) \cdot H(u, v) \cdot \exp\{i2\pi(\mathbf{k} + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{r}\} d\mathbf{g} \\
 &= \exp(i2\pi\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) + \iiint_{\mathbf{g} \neq 0} \delta(|\mathbf{k}| - |\mathbf{k} + \mathbf{g}|) \cdot H(u, v) \cdot \exp\{i2\pi(\mathbf{k} + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{r}\} d\mathbf{g}
 \end{aligned} \tag{2.4}$$

二行目で $\mathbf{g} = \mathbf{0}$ と $\mathbf{g} \neq \mathbf{0}$ の項を分離しているが、これはそれぞれ透過波と回折波に対応している。

次に像空間における波動場を考える。もし対物レンズに収差がなければ式(2.4)の波動場は像空間にそのまま再現されるが、実際には様々な種類の収差がレンズに残存している状況であり、その中でも主に TEM の分解能に影響を与えているのが球面収差である。球面収差とは、レンズ中心からの距離の四乗に比例して波面に位相ずれを与える回転対称型の収差であり、その波面収差関数を $\gamma_s(k_x + u, k_y + v)$ と表すと像空間に形成される波動場は

$$\begin{aligned} \psi_i(\mathbf{r}) = & \exp(2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \cdot \exp\{-i\gamma_s(k_x, k_y)\} \\ & + \iiint_{\mathbf{g} \neq \mathbf{0}} \delta(|\mathbf{k}| - |\mathbf{k} + \mathbf{g}|) \cdot H(u, v) \cdot \exp\{i2\pi(\mathbf{k} + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{r}\} \cdot \exp\{-i\gamma_s(k_x + u, k_y + v)\} d\mathbf{g} \end{aligned} \quad (2.5)$$

となる。よって、その強度分布は複素共役関数との乗算によって以下ようになる。

$$\begin{aligned} i(\mathbf{r}) = & \psi_i(\mathbf{r}) \cdot \psi_i^*(\mathbf{r}) \\ = & i_{\text{background}}(\mathbf{r}) + i_{\text{linear}}(\mathbf{r}) + i_{\text{non-linear}}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.6)$$

ここで $i_{\text{background}}(\mathbf{r})$ は像強度のバックグラウンドを表す項であり

$$i_{\text{background}}(\mathbf{r}) = 1 + \iint_{u, v \neq 0} |H(u, v)|^2 du dv \quad (2.7)$$

と書き表される。 $i_{\text{linear}}(\mathbf{r})$ は透過波と回折波の干渉成分であり

$$\begin{aligned} i_{\text{linear}}(\mathbf{r}) = & \iiint_{\mathbf{g} \neq \mathbf{0}} \delta(|\mathbf{k}| - |\mathbf{k} + \mathbf{g}|) \cdot H^*(u, v) \cdot \exp[-i\{\gamma_s(k_x, k_y) - \gamma_s(k_x + u, k_y + v)\}] \\ & \cdot \exp(-i2\pi \mathbf{g} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{g} \\ & + \iiint_{\mathbf{g} \neq \mathbf{0}} \delta(|\mathbf{k}| - |\mathbf{k} + \mathbf{g}|) \cdot H(u, v) \cdot \exp[i\{\gamma_s(k_x, k_y) - \gamma_s(k_x + u, k_y + v)\}] \\ & \cdot \exp(i2\pi \mathbf{g} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{g} \end{aligned} \quad (2.8)$$

と書き表され、 $H(u, v)$ の線形和であるため試料構造を直接反映したコントラストを示し、線形結像成分と呼ばれる。 $i_{\text{non-linear}}(\mathbf{r})$ は回折波同士の干渉成分であり

$$\begin{aligned}
 i_{non-linear}(\mathbf{r}) = & \iiint \iiint_{\substack{\mathbf{g}_1 \neq \mathbf{g}_2 \\ \mathbf{g}_1 \neq 0 \\ \mathbf{g}_2 \neq 0}} \delta(|\mathbf{k}| - |\mathbf{k} + \mathbf{g}_1|) \cdot \delta(|\mathbf{k}| - |\mathbf{k} + \mathbf{g}_2|) \cdot H(u_1, v_1) \cdot H^*(u_2, v_2) \\
 & \cdot \exp[-i\{\gamma_s(k_x + u_1, k_y + v_1) - \gamma_s(k_x + u_2, k_y + v_2)\}] \\
 & \cdot \exp[i2\pi(\mathbf{g}_1 - \mathbf{g}_2) \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{g}_1 d\mathbf{g}_2
 \end{aligned} \tag{2.9}$$

と書き表され、異なる $H(u, v)$ 同士の乗算が含まれるため試料構造を直接反映したコントラストを示さず非線形結像成分と呼ばれる。我々が実際に観察する像にはこれら三つの成分が混在しており、像から正確な試料構造を把握するためには線形結像成分のみを分離・抽出することが望まれる。

次に各成分のフーリエスペクトルを求めることによって、それぞれが三次元フーリエ空間上でどのような領域に分布しているかを調べる。以下に、各成分を三次元フーリエ変換したものを示す。

$$I_{background}(\mathbf{g}) = \left[1 + \iint_{u,v \neq 0} |H(u, v)|^2 du dv \right] \delta(\mathbf{g}) \tag{2.10}$$

$$\begin{aligned}
 I_{linear}(\mathbf{g}) = & \delta(|\mathbf{k}| - |\mathbf{k} - \mathbf{g}|) \cdot H^*(-u, -v) \cdot \exp[-i\{\gamma_s(k_x, k_y) - \gamma_s(k_x - u, k_y - v)\}] \\
 & + \delta(|\mathbf{k}| - |\mathbf{k} + \mathbf{g}|) \cdot H(u, v) \cdot \exp[i\{\gamma_s(k_x, k_y) - \gamma_s(k_x + u, k_y + v)\}]
 \end{aligned} \tag{2.11}$$

$$\begin{aligned}
 I_{non-linear}(\mathbf{g}) = & \iiint_{\mathbf{g}' \neq 0} \delta(|\mathbf{k}| - |\mathbf{k} + \mathbf{g} + \mathbf{g}'|) \cdot \delta(|\mathbf{k}| - |\mathbf{k} + \mathbf{g}'|) \cdot H(u + u', v + v') \cdot H^*(u', v') \\
 & \cdot \exp[-i\{\gamma_s(k_x + u + u', k_y + v + v') - \gamma_s(k_x + u', k_y + v')\}] d\mathbf{g}'
 \end{aligned} \tag{2.12}$$

この式から分かる通り、線形結像成分は二種類のデルタ関数によって制限された領域のみに強度分布を持ち、これらはフーリエ空間中の原点で互いに接する半径 $1/\lambda$ の Ewald 球対上に情報が局在している（図 2-3）。一方で非線形結像成分は様々な回折波同士の組み合わせが存在するため、その強度分布はフーリエ空間中に広く分布している。

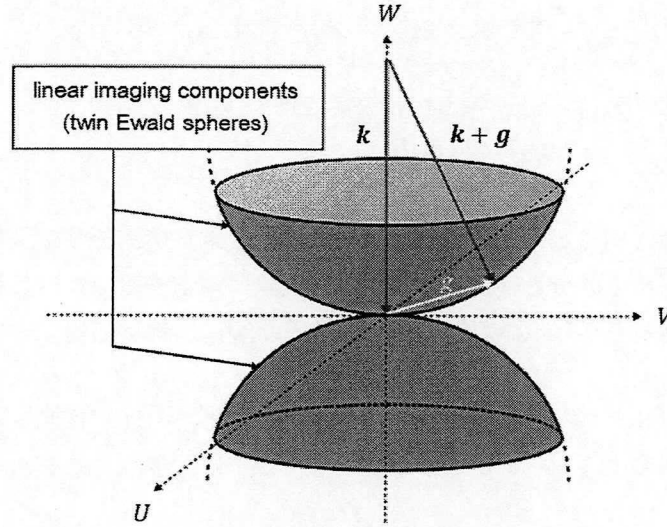


図 2-3 三次元フーリエ空間における線形結像成分の分布領域．原点で接する二つの Ewald 球殻上に分布している．

2.3 三次元フーリエフィルタリング法

前節で見たように，試料複素透過関数の線形結像成分は Ewald 球対上にもみ局在しており，この信号はバンドパスフィルターによって抽出することが可能である．しかし，それだけでは波動場は対物レンズの球面収差による位相ずれの影響を受けたままである．この位相ずれをフーリエ空間上で補正関数を乗算することによって元に戻そうとするアイデアが 3D-FFM である．本節では，3D-FFM の原理および再構成過程について述べる．

式(2.11)より，垂直照明下での線形結像成分のフーリエ成分は以下のように書ける．

$$I_{\text{linear}}(\mathbf{g}) = \delta(|\mathbf{k}| - |\mathbf{k} - \mathbf{g}|) \cdot H^*(-u, -v) \cdot \exp\{i\gamma_s(-u, -v)\} \\ + \delta(|\mathbf{k}| - |\mathbf{k} + \mathbf{g}|) \cdot H(u, v) \cdot \exp\{-i\gamma_s(u, v)\} \quad (2.13)$$

この線形結像成分の第二項目は，試料複素透過関数のフーリエ変換に球面収差による波面収差関数が乗算されているだけなので，次式で示されるようなバンドパスフィルターと位相補正関数を乗算する．

$$J(\mathbf{g}) = \delta(|\mathbf{k}| - |\mathbf{k} + \mathbf{g}|) \cdot \exp\{i\gamma_s(u, v)\} \quad (2.14)$$

すると，式(2.13)は

$$I_{\text{linear}}^{\text{filter}}(\mathbf{g}) = \delta(|\mathbf{k}| - |\mathbf{k} + \mathbf{g}|) \cdot H(u, v) \quad (2.15)$$

となり，球面収差による位相ずれの影響が取り除かれた形となる．なお，用いたバンドパスフィルターの領域内にはわずかではあるが非線形結像成分が含まれている．しかし非線形結像成分はフーリエ空間上に広く分布しており，バンドパスフィルター内に限るとその量はわずかであり，無視できると考え議論を進めることにする．最終的な試料下面波動場を得るには式(2.15)を逆フーリエ変換する必要があるが，計算を簡単にするために式中のデルタ関数を以下のように変形する．

$$\delta(|\mathbf{k}| - |\mathbf{k} + \mathbf{g}|) = \delta\left(w + 1/\lambda - \sqrt{(1/\lambda)^2 - (u^2 + v^2)}\right) \quad (2.16)$$

これを用いて式(2.15)を三次元逆フーリエ変換すると

$$\begin{aligned} I_{linear}^{filter}(\mathbf{g}) &= \iiint \delta\left(w + 1/\lambda - \sqrt{(1/\lambda)^2 - (u^2 + v^2)}\right) \cdot H(u, v) \cdot \exp(i2\pi \mathbf{g} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{g} \\ &= \iint H(u, v) \cdot \exp\left[i2\pi\left\{-1/\lambda + \sqrt{(1/\lambda)^2 - (u^2 + v^2)}\right\}z\right] \cdot \exp\{i2\pi(ux + vy)\} dudv \end{aligned} \quad (2.17)$$

と書き表すことが出来る．近軸領域では $(1/\lambda)^2 \gg u^2 + v^2$ であるので，式中の指数関数項は

$$\exp\left[i2\pi\left\{-1/\lambda + \sqrt{(1/\lambda)^2 - (u^2 + v^2)}\right\}z\right] = \exp\left[-i2\pi \frac{\lambda(u^2 + v^2)}{2}z\right] \quad (2.18)$$

と変形することができるが，これはデフォーカスさせることによる位相変化に対応する．式(2.17)において $z = 0$ の in-focus 成分のみを取り出してやることによって

$$\begin{aligned} I_{linear}^{filter}(\mathbf{g}) &= \iint H(u, v) \cdot \exp\{i2\pi(ux + vy)\} dudv \\ &= h(x, y) \end{aligned} \quad (2.19)$$

と，複素透過関数を得ることができる．図 2-4 にこの一連の過程の模式図を示している．本章では 3D-FFM の本質のみに焦点を絞って議論するために対物絞りの瞳関数の影響を考慮していなかったが，実際に我々が得る事ができるのは式(2.19)に瞳関数がコンボリューションされたものである．ここで特筆すべき点は，式(2.19)において複素透過関数がそのまま得られていることである．すなわち，完全に無収差なレンズ系を持つ TEM においても in-focus の画像一枚からでは複素透過関数の実部と虚部を別々に取り出すことは不可能であるが，3D-FFM においてはそれらの分離抽出が可能である点が優れているということである．2012

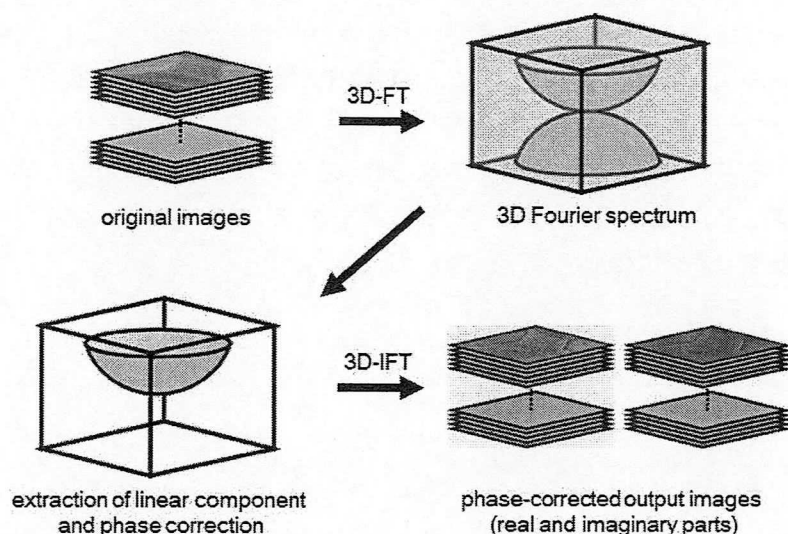


図 2-4 3D-FFM における計算過程の模式図.

年現在，球面収差補正装置が標準装備された TEM が広く普及してきているが，3D-FFM のような画像処理による複素成分分離は極めて重要な技術であることには変わりはなく，観察対象が軽元素主体のソフトマテリアルにシフトしてきている近年において低空間周波数まで高コントラストな像を得るためにはこの技術を積極的に用いていく必要がある。

最後に，3D-FFM を用いた撮影例として CNT の像を図 2-5 に示す。

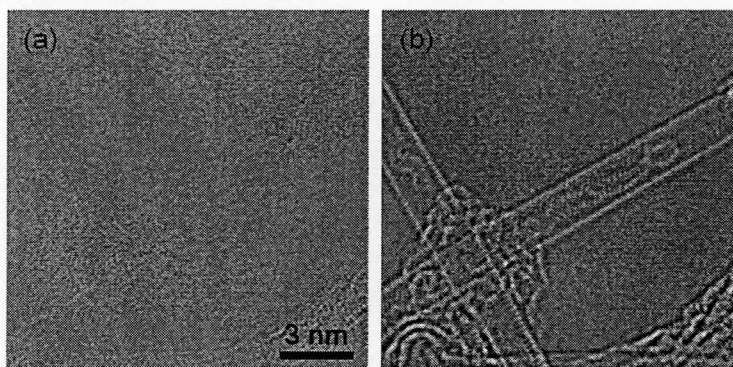


図 2-5 二本の単層 CNT が重なった視野の 3D-FFM 処理後の像。(a)振幅像。(b)位相像。

図 2-5(a)は式(2.17)における実部シリーズの in-focus 像であり，試料の振幅像に相当するが，CNT は炭素原子のみで構成された極薄試料であるがために電子線をほとんど吸収することなく，極めて低コントラストな像となっており，重元素が含まれていないことが分かる。一方図 2-5(b)は式(2.17)における虚部シリーズの in-focus 像であり試料の位相像に相当するが，CNT のエッジ部分や CNT の上面と下面の六員環格子がつくるモアレ，CNT 内部に存在しているカーボンの不純物まで鮮明に見ることが出来る。3D-FFM を用いると，CNT に

内包された結晶のような結晶の周期性が低く球面収差の影響を受けやすい薄膜試料に対しても、球面収差の影響が除去された試料下面波動場の位相像を取得することができる。

2.4 結言

本章では、TEM の三次元結像理論についてフーリエスペクトル解析を用いて説明し、試料構造を直接表す線形結像成分がフーリエ空間上で Ewald 球対上に局在していることを示した。そして線形結像成分のみを抽出するバンドパスフィルターと球面収差によって誘起された位相ずれを補正する関数をフーリエ空間上で乗算することによって、試料下面波動場を再構成できる 3D-FFM について述べた。3D-FFM では試料下面波動場の複素成分を分離・抽出することができるので、軽元素で構成される試料または極薄試料などを高コントラストで撮影することができることについても述べた。最後に 3D-FFM の撮影例を示し、実際に振幅像と位相像を分離できていることを示した。

参考文献

- [1] O. Scherzer, *Z. Phys.*, **101**, 593 (1936).
- [2] M. Haider, S. Uhlemann, E. Schwan, H. Rose, B. Kabius, and K. Urban, *Nature*, **392**, 768 (1998).
- [3] H. Sawada, T. Sasaki, F. Hosokawa, S. Yuasa, M. Terao, M. Kawazoe, T. Nakamichi, T. Kaneyama, Y. Kondo, K. Kimoto, and K. Suenaga, *Ultramicroscopy*, **110**, 958 (2010).
- [4] T. Hirayama, Q. Ru, T. Tanji, and A. Tonomura, *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 418 (1993).
- [5] T. Ikuta, *J. Electron Microsc.*, **38**, 415 (1989).
- [6] T. Ando, Y. Taniguchi, Y. Takai, Y. Kimura, R. Shimizu, and T. Ikuta, *Ultramicroscopy*, **54**, 261 (1994).
- [7] T. Kawasaki, Y. Takai, T. Ikuta, and R. Shimizu, *Ultramicroscopy*, **90**, 47 (2001).
- [8] 川崎忠寛, 大阪大学博士論文 (2001).
- [9] 野間口恒典, 大阪大学博士論文 (2007).

第 3 章

未知の構造を持つ酸化モリブデン結晶 のカーボンナノチューブへの内包

3.1 緒言

CNT 内部には様々な物質を内包させることが可能であることは第 1 章で述べた通りであるが、内包された物質がどのような結晶構造をしているのか、またどのような組成や化学結合状態を持っているのかを調べることは、バルク材料の場合とは異なり困難である。それは、内包結晶が CNT という極小空間に制限されているナノサイズの物質であることに他ならず、ナノ領域から格子面間隔や組成に関する情報を得る事が困難なためである。特に内包結晶が今までに報告されていない新規物質の場合は、ただ単に TEM で格子面間隔を調べるだけでは結晶構造を決定するに至らない。また、TEM 観察前の試料作製の段階において様々な不純物が付着する可能性があり、結晶構造解析や組成分析の際にはこれらを除去することが必要不可欠である。

本章では、大気中加熱により酸化モリブデン結晶が CNT 内部に内包された現象について述べる。まず初めに、実験に用いた TEM とその周辺機器について説明し、内包 CNT 試料の作製法について述べる。その後、試料作製の段階で CNT の側壁に付着させた微粒子の同定を XRD と電子線回折により行った結果と、内包物質の結晶構造解析と組成分析のため微粒子の除去方法について説明する。そして、付着微粒子除去後の試料の電子線回折や高分解能 TEM 像から内包結晶の面間隔に関する情報を取得し、X 線を用いた組成分析・電子状態分析を行った結果について述べる。そして最後に酸化モリブデン結晶がどのようにして CNT に内包されたのかを調べている。

3.2 実験装置

本論文内で主に用いた TEM は干渉性の優れた冷陰極電界放出型電子銃を搭載した特別仕様の HF-1000BC であり、特に断りのない場合 TEM 像や電子線回折パターンは全てこの HF-1000BC を用いて取得した。HF-1000BC は H-7600 (Hitachi High-Technologies Co. Ltd.) をもとにつくられており、高速かつ高精度な焦点位置変調を可能にするために浮遊型高压電源を搭載している[1]。その模式図を図 3-1 に示す。通常の TEM の接地電位と真の接地電位との間に変調電源が組み込まれており、100 kV を底上げする形で加速電圧を変調している。電圧の変調はファンクションジェネレーター (function generator: FG, Wave Factory; NF Corporation) の出力アンプを用いて 10 倍にする構成になっている。撮像媒体には CCD カメラ (AMT-HR; Advanced Microscopy Techniques, Corp.) とイメージングプレート (FDL UR-V; Fujifilm Corporation) を用いており、3D-FFM 像再構成のためのスルーフォーカス像の取得の際には CCD カメラ、電子線回折パターン取得や低倍率 TEM 像撮影の際には広いダイナミックレンジと広い撮像領域を有するイメージングプレートを使用している。

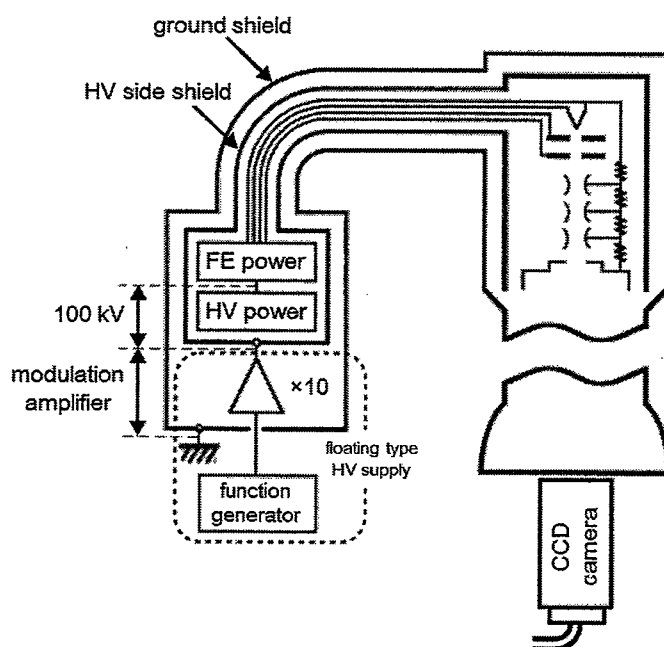


図 3-1 浮遊型高压電源を用いた焦点位置変調システムの模式図。

また、HF-1000BC には生体試料など電子線に脆弱な試料の観察のために、最終像取得までに与える余分なドーズ量を最小限にすることができるミニマルドーズシステム (minimal dose system: MDS) も組み込まれている[2]。MDS の模式図を図 3-2 に示す。試料上部に高速で電子線照射の ON/OFF を行うことが出来る静電型のビームブランカーが備え付けられて

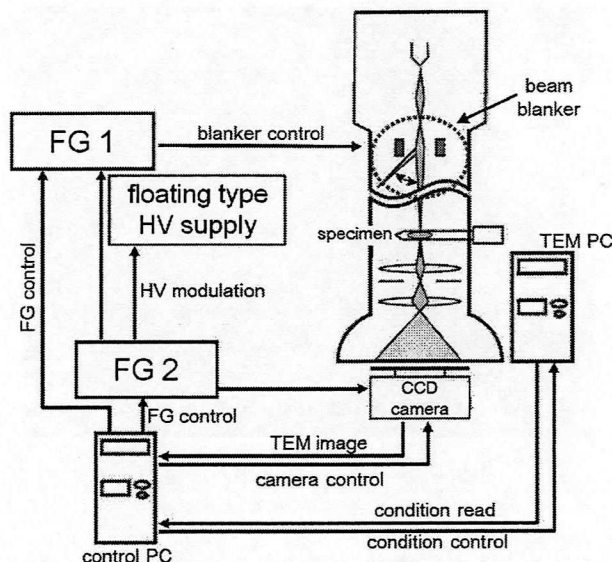


図 3-2 ミニマルドーズシステムの模式図。

おり、制御 PC から電子線照射時間に関する信号を FG1 に送ることで作動させている。また同時に制御 PC から FG2 に加速電圧変調に関する信号、CCD カメラに像取得時間に関する信号を送ることができ、これらを同期して用いることによって最小限のドーズ量でスルーフォーカスシリーズを取得することを可能にしている。

3.3 CNT に内包された未知の構造の酸化モリブデン結晶

本節では、CNT に内包された酸化モリブデン結晶についてその試料作製法について述べ、試料作製段階で CNT の側壁に付着した微粒子の構造を XRD や電子線回折を用いて決定している。また、内包物の詳細な解析にはこの付着微粒子を除去する必要があるが、この除去方法について説明する。そして、不純物除去後の試料の電子線回折や高分解能 TEM 像から面間隔に関する情報を取得し、X 線を用いた組成分析と電子状態分析を行った結果について述べ、考察する。

3.3.1 試料作製方法

実験に用いた CNT は Nikkiso Co., Ltd.社から提供された単層 CNT である。これは化学気相法によって作製されたものであり[3]、試料のほとんどは単層 CNT であるがまれに二層 CNT や多層 CNT も観察中に見られることがある。提供された際の（as-received CNT）試料は図 3-3 に示すようにファイバー状のものが複雑に絡み合った状態で存在している。CNT

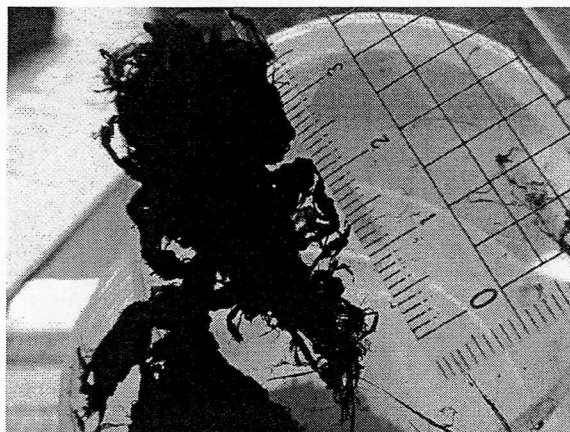


図 3-3 as-received CNT 試料の写真.

はアスベストに代表されるような繊維状物質であるので、発がん性などの健康被害をもたらす恐れがあり、取扱いには十分注意する必要がある[4]. 内包 CNT を作製するには、まず as-received CNT とすり鉢ですりつぶした α - MoO_3 粉末を混合する. その後、試料攪拌機を用いて混合物を高速振動させることによって余分な α - MoO_3 粉末をふり落とした. これを、熱電対を取り付けた通電加熱用 Ta ボート上に置き、まずは真空中 800°C で 5 分間加熱する. これにより α - MoO_3 粉末を MoO_2 微粒子に還元し、CNT 側壁に均一に蒸着させている. その後空气中 400°C で 5 分間加熱すると酸化モリブデン内包 CNT 試料を作製することが出来る. このままではまだ CNT 同士が複雑に絡み合った状態であり、TEM で観察するにはこれらをほぐしてやる必要がある. CNT 同士がバンドルを組むのは互いがファンデルワールス力により結合していることに原因があるが、イオン液体や界面活性剤を用いることでバンドルをほぐすことが可能であると知られている[5,6]. 本論文では、後述する試料の超音波照射により効率的に行われる希釈界面活性剤を用いることにする. 加熱後の試料を 0.2%に希釈した Triton-X と呼ばれる中性の界面活性剤中に投入し、10 分間の超音波照射（超音波洗浄強力型（150 W）；アズワン）を行うことによって溶液中に内包 CNT を分散させた. その後、分散溶液をピペットで抽出し、キムタオル上に置いた TEM 観察用グリッドに数滴滴下し、最後に余分な Triton-X を洗い流す目的でエタノールを数滴滴下した. 用いた TEM 観察用グリッドはニッケル 2000 メッシュ (G2000HS; Gilder Grids) であり、これはグリッド幅 $7.5\ \mu\text{m}$, グリッドピッチ $12.5\ \mu\text{m}$ のもので CNT をメッシュ上に直接保持することができ、有機分子膜から成るマイクログリッドとは異なりメッシュ上に乗った試料の高温加熱が可能である.

3.3.2 X 線回折パターンと試料広範囲からの電子線回折パターン

図 3-4(a)に作製した試料の低倍 TEM 像を示す. 薄いコントラストでロープ状に見えるものが内包 CNT であり、その側壁に微粒子が多数付着しているのが観察された. 次に、図 3-4(b)

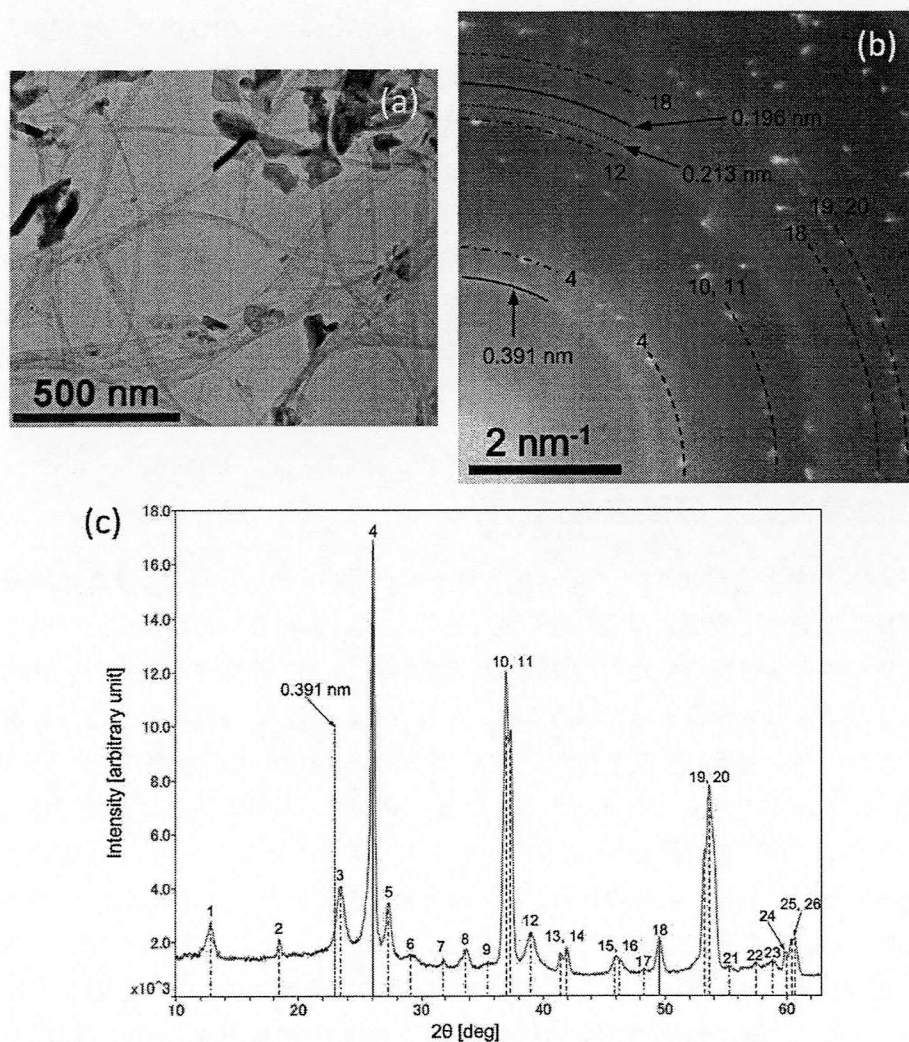


図 3-4 10 分間の超音波処理で作製した試料の構造解析. (a) 低倍 TEM 像. CNT 側壁に大量の酸化モリブデン微粒子が付着している. (b) 対応する電子線回折パターン. (c) 試料からの XRD パターン. このパターン内には 0.391 nm の面間隔由来のブラッグ反射は検出されていない.

に対応する電子線回折パターンを示す. パターン中には大きく分けて 2 種類の回折リングが見られる. 一つ目はスムーズなリングで構成されるもので, 図中で実線と点線により示している. 点線で示されたブラッグ反射は CNT が有する六員環格子由来のものであり, Miller-Bravais 指数で表すと(1 0 -1 0)系の 0.213 nm の面間隔由来のものとなる. 実線で示されたものが内包結晶由来の回折リングであり, 0.391 nm の面間隔であると測定された. またこの 2 次反射である 0.196 nm のものも表れている. 一方, パターン中でスポット状のブラッグ反射で構成されるリングは付着微粒子由来のものである. このパターンからのみでは付着微粒子が何であるのかを決定することはできなかった. 試料からの XRD パターンを取得することにした. XRD 測定には Triton-X 溶液に投入する前の試料を Si 基板上にコ

ロジオンで固めたものを用い、光源には Cu の $K\alpha$ 線を用いた。XRD は電子線回折と比較して面間隔決定精度が高く、得られた面間隔に関する情報をデータベースで検索することによって既知の物質と照合することが出来る。得られた結果を図 3-4(c)に示す。これにより、付着微粒子は MoO_2 (破線) と $\text{MoO}_3\text{-II}$ (一点鎖線) が混在したものであることが分かった [7,8]。XRD パターン中のピークに振ってある番号はそれぞれ電子線回折パターン中のリングに振ってある番号に対応している。電子線回折パターン中で内包結晶や CNT 由来のリングが一続きのスムーズなものになっている理由は、バルクの付着微粒子とは異なり CNT やその内部に存在している内包結晶は湾曲しており、格子の向きが連続的に変化しているからである。

3.3.3 付着微粒子の除去方法

CNT 側壁に付着した微粒子は、TEM 像や電子線回折パターン取得時、または組成分析などの際に解析を妨げる要因になる。特に電子線は物質との相互作用が強く、少量の不純物でもデータに大きな影響を与えるので除去が望まれる。CNT 側壁に付着した不純物の除去方法として、まず付着微粒子を化学的に除去することを試みた。 MoO_2 や MoO_3 は濃硫酸に可溶なので、試料を濃硫酸に浸すことで側壁に付着した微粒子のみが除去されると考えた。CNT は酸化により劣化することが分かっている [9]、試料を濃硫酸に数秒間浸し、すぐに大量のエタノールで洗い流した。このようにして作製したサンプルを TEM 観察してみると、付着微粒子だけでなく内包物質もきれいに除去されていた。濃硫酸によって CNT が破壊された様子は特に見られなかったが、濃硫酸に浸している間に濃硫酸が CNT の内部にまで侵入していた可能性が考えられる。化学的な処理では付着微粒子のみを除去することが出来なかったため、次に物理的に除去する方法として 0.2% の希釈 Triton-X に試料を分散させたものを 8 時間という長時間の超音波照射を行った後、一晩静置した。すると、ビーカーの底に濃い灰色の粉末が沈んでいるのを確認することができた。これは、超音波照射によって付着微粒子が CNT 側壁からふり落とされ、底に沈んだものであると考えられる。この溶液の上澄み液をピペットで抽出、TEM グリッド上に数滴滴下し、エタノールで Triton-X 溶液を洗い流したものを TEM 観察した。結果を図 3-5 に示す。図 3-5(a) は試料の低倍 TEM 像であり、図 3-4(a) と比べると付着微粒子が除去されているのが確認できる。図 3-5(b) は試料の広角度散乱暗視野走査 TEM (HAADF-STEM: high-angle annular dark-field scanning TEM) 像であり、原子番号の約 2 乗に比例する像コントラストが得られているので [10]、像中で白いコントラストを示している部分がモリブデンが含まれた内包結晶が存在している部分であると解釈できる。像取得に使用した STEM は加速電圧 300 kV の JEM-3000F (JEOL Ltd.) である。これを見ると、ロッド状に見える内包物質がかなりの収率で内包されていることが確認できる。

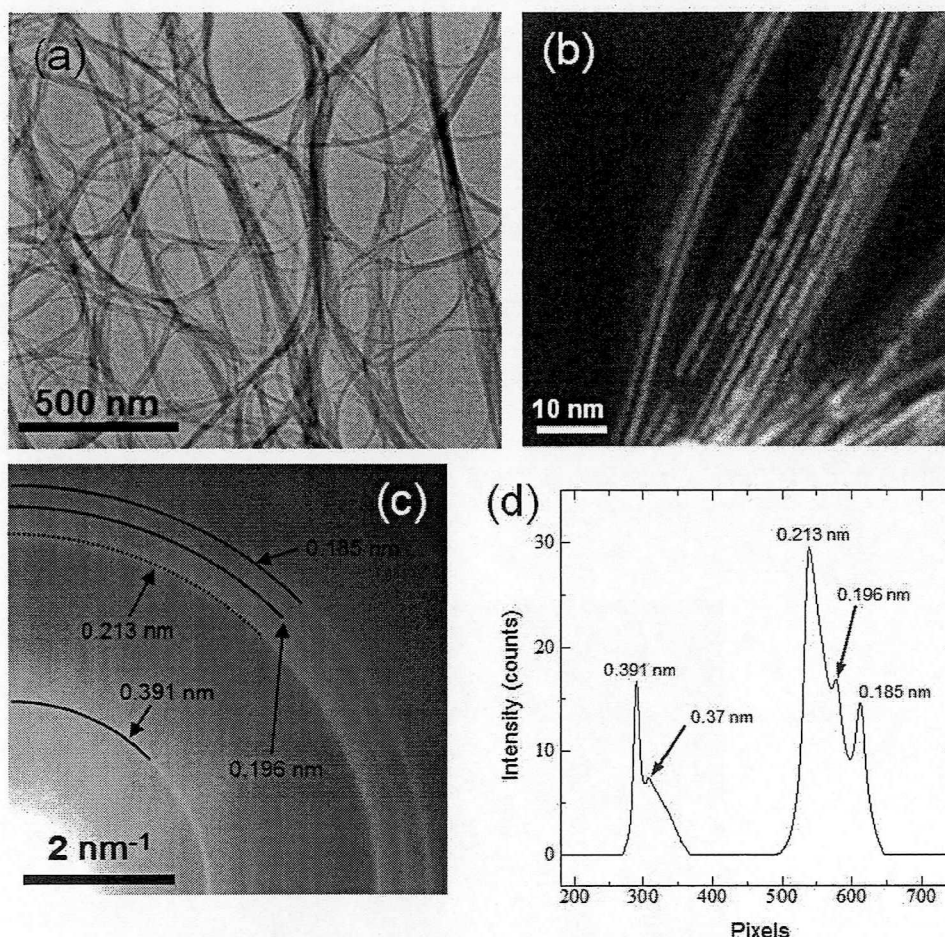


図 3-5 8 時間の超音波処理で作製した試料の構造解析. (a) 低倍 TEM 像. CNT 側壁に付着していた微粒子がきれいに除去されている. (b) HAADF-STEM 像. CNT 内の空洞の形状を反映して白くロッド状に見えているのがモリブデンを含む内包物である. (c) (a) の領域から得られた電子線回折パターン. (d) (c) のパターンの回転平均をとりバックグラウンドを除去したもの. (c) では分かり辛かった 0.37 nm の面間隔由来のピークが確認できる.

また、図 3-5(c) に試料広範囲から得られた電子線回折パターンを示す。図 3-4(b) で見られていた付着微粒子由来の回折スポットで形成されるリングが全く見られないことから上手く微粒子が除去されていることが分かる。回折パターンに表れているリングは CNT と内包結晶由来のもののみであり、点線で示したリングが CNT 由来のブラッグ反射、実線で示したものが内包結晶由来のブラッグ反射である。内包結晶由来のブラッグ反射のうち、図 3-4(b) では付着微粒子由来のスポットに隠れて見えていなかった 0.185 nm の面間隔由来のブラッグ反射を確認することができ、また図 3-5(d) に示すように回折パターンの回転平均をとりバックグラウンドを除去したものには 0.37 nm のわずかなピークが見られるが、これらは主に二層 CNT に内包されている結晶由来のものであり、次項で述べる。図 3-4(b) と比べ

ると内包結晶由来の回折リングの強度やシャープネスが特に変化していないことから、8時間という長時間の超音波照射を行ったにも関わらず内包結晶にはその影響はほとんどないことが分かる。

3.3.4 内包結晶の高分解能 TEM 観察

CNT に内包された酸化モリブデン結晶は電子線に弱く、高分解能 TEM 観察（50 万~100 万倍）をする際の電子線の収束の程度においては瞬く間に結晶がアモルファス化してしまう。結晶がアモルファス化してしまう前に像を取得するために、最終像取得までに行う視野探しやフォーカス調整にて与えてしまう余分な電子線照射量を、MDS を用いて最小限にした。図 3-6 に CNT に内包された酸化モリブデン結晶の高分解能位相像（3D-FFM 処理後）を示す。

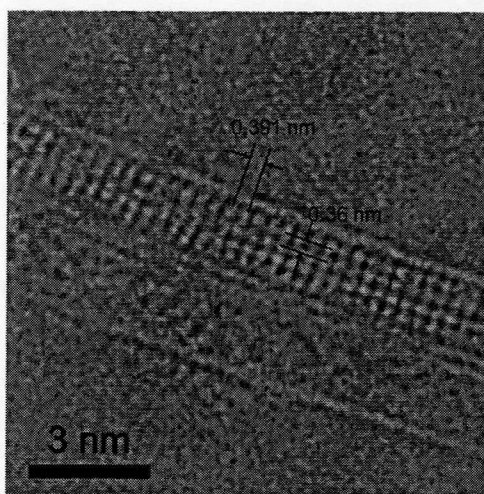


図 3-6 酸化モリブデン結晶内包 CNT の 3D-FFM 処理後の高分解能位相像。球面収差補正により結晶の右半分は良く解像されているが、結晶の左半分は電子線によるダメージでチューブ軸に平行な格子面が改造されていない部分がある。

この視野には二本の CNT があり、上部の CNT にのみ結晶が内包されている。この像から内包結晶の面間隔を測定すると、チューブ軸に垂直な周期性の高い方は 0.391 nm、チューブ軸に平行な周期性の低い方は 0.36 nm であった。MDS を用いて内包結晶の高分解能像をいくつも取得した結果、この内包結晶は 0.391 nm の面を常にチューブ軸に垂直に持つことが分かった。しかし、複数の視野を観察したにも関わらず、チューブ軸に平行な面間隔は 0.36 nm しか観察されなかった。CNT はしなやかに湾曲する材料であるが、図 3-7 に示すイメージングプレートで取得した広視野の高分解能像からも分かる通り、内包結晶も CNT と同様にしなやかに湾曲しており 0.391 nm の面もチューブ内で連続的に向きを変えて存在していた。

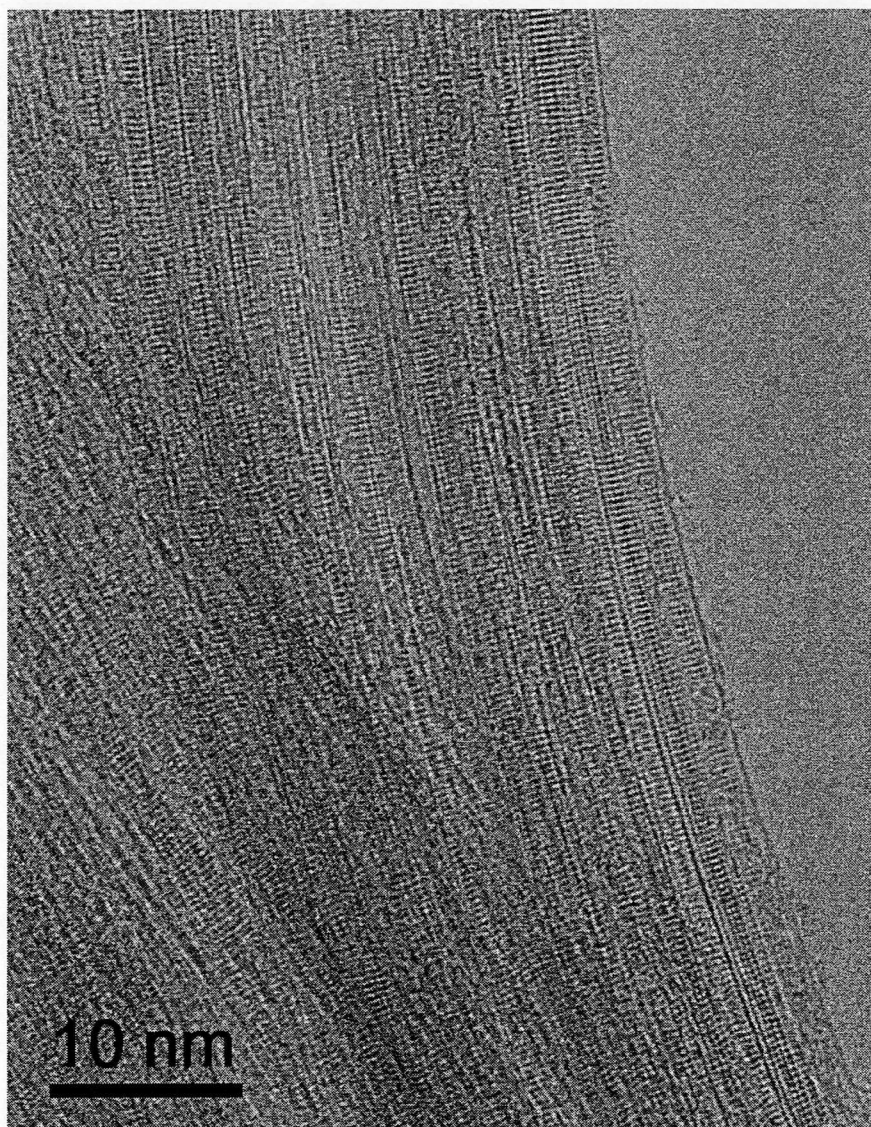


図 3-7 酸化モリブデン内包結晶の広視野の高分解能像。内包結晶の格子面の向きはチューブの湾曲に伴いチューブ内で徐々に変化している。

内包結晶が電子線照射によって結晶崩壊する一連の画像を撮影し、 0.391 nm の周期に対応するパワースペクトル中のスポット強度が $1/e$ になるような電子線量を臨界電子線量としたとき、それは約 $8.8 \times 10^5\text{ electrons nm}^{-2}$ になると測定された。また、図 3-8 に示すように、電子線による結晶崩壊中に CNT の直径が縮小する様子が頻繁に確認された。この径の縮小は以下のようにして理解することが出来る。すなわち、内包結晶が崩壊する前には内包結晶が CNT 側壁に圧力を与えることで側壁を押し広げているが、結晶が崩壊すると CNT は元の直径に戻る、と考えることが出来る。そこで、CNT の円周方向のヤング率と電子線照射前後の直径変化を元に内包結晶が与えている内圧を概算した[11]。すると、平均で約 35 GPa と非常に大きな値が得られた。しかし、TEM で観察している CNT はあくまで一方向か

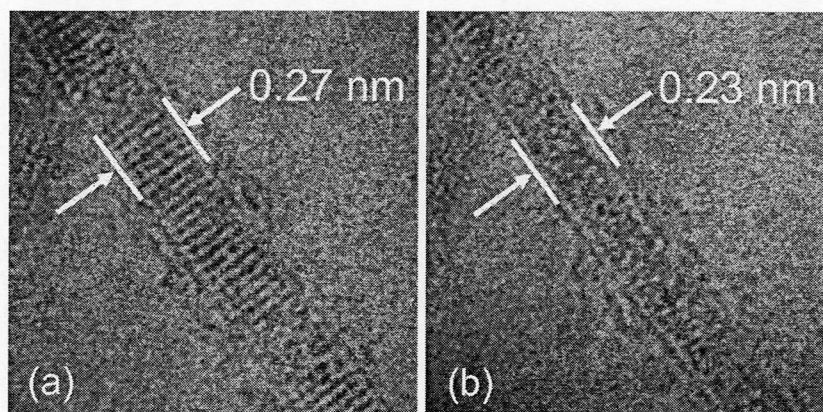


図 3-8 電子線照射による内包結晶の非晶質化に伴い CNT の径が変化する様子.

ら観察しているに過ぎず, CNT が楕円形に歪んでいることによって正しい径の測定が出来ていない可能性が十分に考えられる. よって, より正確な議論のためには CNT の断面観察を行う必要がある.

CNT の試料には不純物として二層 CNT も含まれており, 実験中に観察されることがしばしばある. 二層 CNT の内部にも結晶は内包されていたが, 単層 CNT に内包されている結晶とはまた異なる面間隔の結晶が内包されていた. 図 3-9 にその高分解能位相像の一例を示す. この内包結晶も単層 CNT に内包されている結晶と同様に電子線に弱くアモルファス化し, その臨界電子線量は約 $5.5 \times 10^6 \text{ electrons nm}^{-2}$ であった. CNT の内部には結晶構造を見取ることができるが, その結晶の内側で 0.187 nm, 外側で 0.372 nm の周期構造を持つ特異な結晶構造をとっていたが, 観察例が少ないことやこの結晶のみで構成される純粋なサンプル作製が出来ていないことから, 本論文では結晶構造を決定するまでには至っていない. 図 3-5(c)や(d)で表れていた 0.185 nm や 0.370 nm のブラッグ反射はこの二層 CNT に内包されている結晶由来のものであると考えられる.

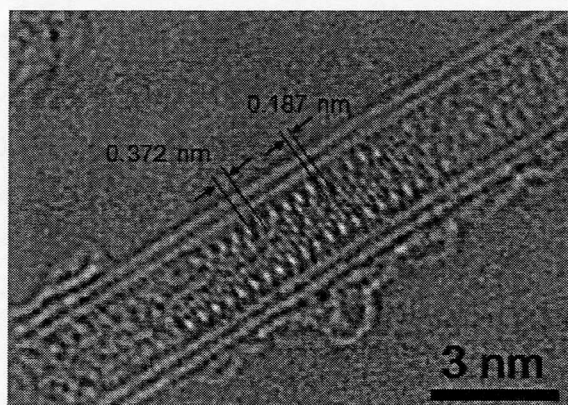


図 3-9 二層 CNT に内包されていた結晶物質. 結晶の両サイドは電子線照射により非晶質化している.

3.3.5 内包結晶の組成分析

長時間の超音波照射によって CNT 側壁に付着していた微粒子をきれいに除去することができるようになったことで、不純物の影響をなくした TEM 像や電子線回折パターンを取得することが出来るようになっただけでなく、内包物質の組成分析も可能となる。図 3-10 に試料から得られた EDS スペクトルを示す。用いた STEM は JEM-2100F (JEOL Ltd.) である。

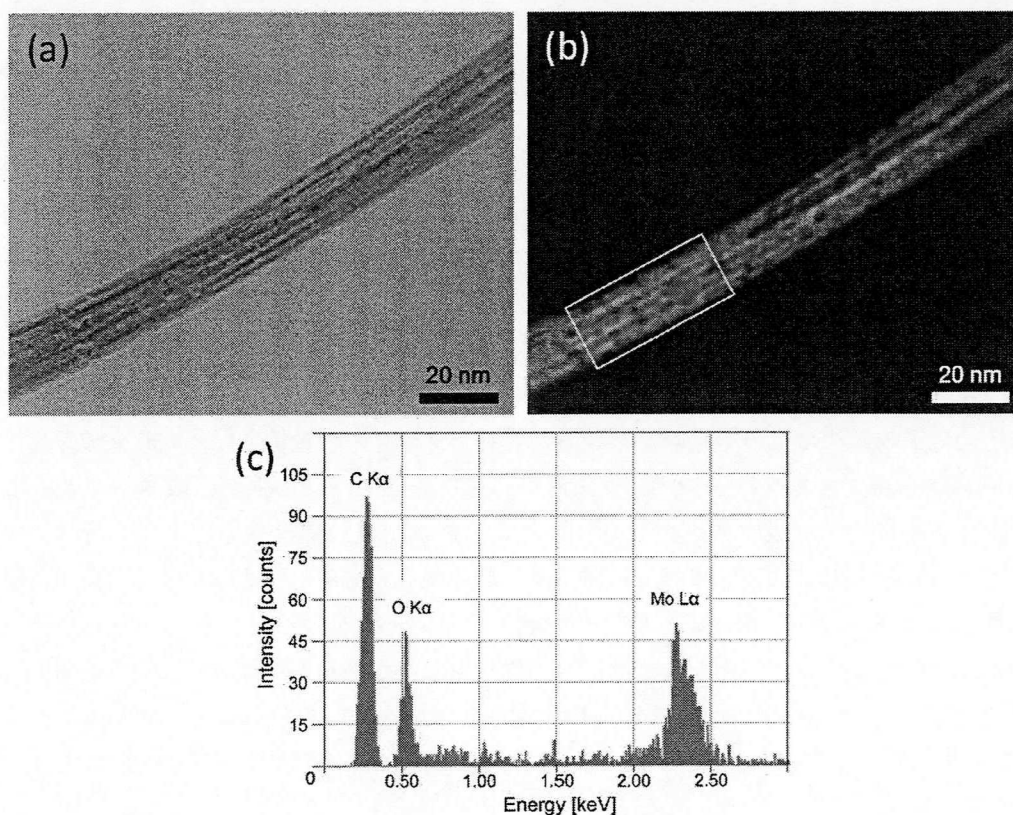


図 3-10 (a) CNT バンドル部分の BF-STEM 像. (b) (a) と同視野から取得された HAADF-STEM 像. (c) (b) の四角で囲まれた部分から得られた EDS スペクトル.

図 3-10(a) は内包 CNT バンドル部分の BF-STEM 像であり、図 3-10(b) は同時に取得された同視野の HAADF-STEM 像である。白いコントラストとして内包物質内のモリブデン原子が高収率で存在していることが確認できるが、その中でも特に内包物質が高収率で存在していると考えられる図中の四角の領域で囲まれた部分から得られた EDS スペクトルを図 3-10(c) に示す。カーボンと酸素とモリブデンのスペクトルが得られたが、カーボンの信号は CNT 由来のものとするのが妥当であり、内包物質は酸化モリブデンであると考えられる。EDS スペクトルのモリブデンと酸素のピーク強度比から内包物に含まれるモリブデンと酸素の組成比を計算すると、 O/Mo の値が 2.1 ± 0.5 と測定された。また、CNT 側壁に付着させ

た α - MoO_3 , MoO_2 微粒子から得られた EDS スペクトルからも同様に組成比を計算したが, O/Mo の値はそれぞれ 2.6 ± 0.1 , 1.9 ± 0.3 という結果が得られた. これらを標準サンプルとして補正すると, 内包物の O/Mo の値は約 2.3 と計算された. しかし, 内包物の正しい組成比を得るためには標準サンプルである微粒子の試料厚さや表面の形状を内包物と同様にしなければならず, これは CNT 内の極小空間に閉じ込められた物質の場合, 非常に困難である. また第 5 章で詳述するが, CNT 内包酸化モリブデン結晶は電子線照射により酸素が脱離することが分かっており, EDS スペクトル取得時の電子線照射により組成比が変化していることは十分に考えられる. よって今回のような極僅かな量の電子線に弱いサンプルしか用意できないような場合には, 組成比を決定することはできなかった.

しかし, 放射光を用いることで酸素とモリブデンの化学結合状態に関する情報を与える XAS 分析は行うことが出来た. XAS 分析は試料に X 線を照射しその吸収スペクトルを得るが, 光源に放射光を用いることで例えば溶液に分散させた試料の場合, その量が ppm のオーダーと非常に微量であってもスペクトルを取得することができる. 本論文では CNT 側壁に付着した微粒子除去後の試料の量は非常に微量であるので, 立命館大学が保有する放射光施設である SR センターの BL10 の放射光を用いてスペクトル取得を行った. 試料作製は 3.3.3 項で作製した不純物が除去された内包 CNT を含む希釈 Triton-X 溶液を数滴インジウム基板上に滴下し, 真空引きすることによって乾燥させた. これに軟 X 線領域の放射光を照射し, 全電子収量法によって吸収スペクトルを得た. 全電子収量法とは, X 線を照射したときに試料から発生する光電子やオージェ電子の量を取得し, この量が吸収スペクトルに比例することを利用して吸収スペクトルを得る測定法である[12]. 結果を図 3-11 に示す. スペクトルは Mo の L_3 吸収端付近のものであるが, 内包結晶から得られたスペクトルと α - MoO_3 から得られたスペクトルのピーク位置や形状とが良好一致を示している. 一方で金属 Mo や MoO_2 から得られたスペクトルとはピーク位置や形状が明らかに異なることから[13], 内包酸化モリブデンは六価であり, MoO_3 の化学結合状態を持っていることが分かった. ここで, この実験により内包物の組成比を MoO_3 と決定できたわけではないことに注意する必要がある.

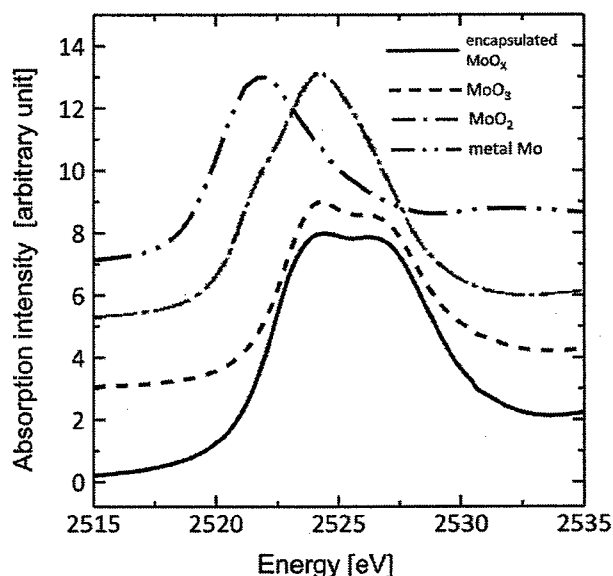


図 3-11 酸化モリブデン内包 CNT から得られた Mo L_3 吸収端付近の XAS スペクトル.

3.3.6 考察

まずは、図 3-4(b)では表れていた内包結晶由来の 0.391 nm のブラッグ反射が図 3-4(c)の XRD パターン内で表れなかった理由について考察する. 図 3-4(a)や図 3-5(b)からも分かる通り, TEM グリッド上に支持した CNT はそのチューブ軸を常に観察方向に対して垂直にして存在している. これは CNT がしなやかに曲がることのできる高いアスペクト比 ($10^4 \sim 10^5$) を持っていることに原因があり, CNT が観察方向に対して平行に立っている視野は通常ほとんど存在しないので, 通常観察では電子線はチューブ軸に対して垂直な方向のみから照射されていると考えることができる.

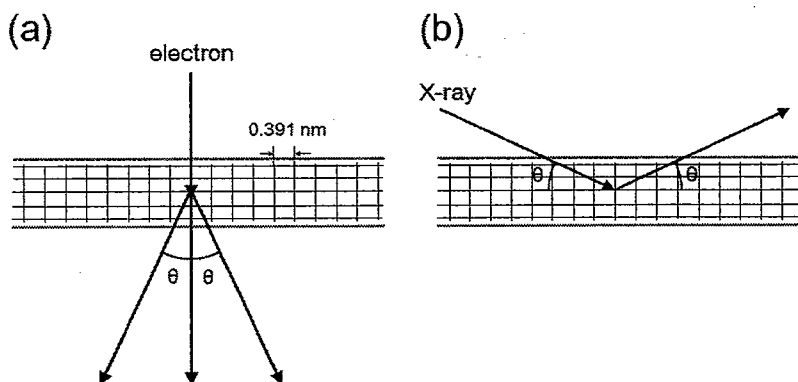


図 3-12 (a) TEM における電子線の入射方向と回折現象. (b) θ -2 θ 法における X 線の入射方向と回折現象.

よって、図 3-12(a)のようにチューブ軸に常に垂直な 0.391 nm の面は電子線に対して平行になっており、内包結晶はブラッグ条件を満たしやすい傾向にある。一方で XRD 測定時のサンプルではチューブは Si 基板表面に対して平行になっているものがほとんどであると考えられる。すると、図 3-12(b)のように θ - 2θ 法において 0.391 nm の格子面は X 線に対して平行になることはほとんどなく、ブラッグ条件を満たしにくい傾向にあると考えられる。同様に、CNT の六員環構造に起因するブラッグ反射も図 3-4(c)では見られない。

次に、図 3-5(c)の不純物除去後の試料の広範囲からの電子線回折パターンにおいて、図 3-6 の内包結晶の高分解能 TEM 像では得られているチューブ軸に平行な 0.36 nm の面間隔からのブラッグ反射が表れていない理由について考える。これは、 0.36 nm の格子面は原子列にして数層程度と周期性が低く、よってこの面からのブラッグ反射の強度は弱く、ブロードであるために回折パターン内に見ることが出来ない。一方、 0.391 nm の格子面は常にチューブ軸に垂直であり周期性が高く、この面からのブラッグ反射はシャープで強度も強い。これを模式的に表したものを図 3-13 に示す。まず、一本の内包結晶が図 3-13(a)に示すように直交する d_1 , d_2 の面間隔を持っていたとすると、これから得られる回折パターンは図 3-13(b)のように全ての回折スポットが周期性の低い方向 (u 方向) に広がりを持つストリークとなる。ただし、ここでは簡単のため一次反射のみを考えている。次に、試料広範囲から得られる回折パターンを考える。試料広範囲から電子線回折パターンを取得するということは、電子線照射範囲内に多数の内包 CNT が含まれているということであるので、図 3-13(c)のように多数（ここでは三本）の内包 CNT を考える。図のように、チューブ軸に関して常に d_1 の面が垂直な場合、得られる回折パターンは図 3-13(d)のようになる。このとき、逆空間において中心からの距離が $1/d_1$ のリング上に表れる全ての回折ストリークの向きが円周方向を向いているので、結果として d_1 由来の回折リングはシャープなものが得られる。しかし中心からの距離が $1/d_2$ や $1/d_3$ のリング上に表れている回折ストリークはどれも円周方向を向いておらず、結果としてブロードでピーク強度が弱い回折リングが得られることになる。実際には図で示しているより CNT のアスペクト比はかなり高く、 d_2 や d_3 由来の回折リングは見ることが出来ない。これとは対照的に、もし内包結晶がチューブ軸に対して配向性を持たずにランダムな方位で存在していたとすると、内包結晶が持つ全ての格子面がチューブ軸に対して垂直になり高い周期性を持つことが出来るので、全ての格子面からのブラッグ反射が検出されると考えられる。図 3-13(e)のようにチューブ軸に対して d_2 や d_3 の面も垂直であり高い周期性を持つとすると、得られる回折パターンは図 3-13(f)のようになり、どの半径のリング上にも円周方向を向いた回折ストリークが存在するので、結果として全ての面からの回折リングが得られることになる。すると、その電子線回折パターンは粉末 XRD で得られるものと根本的に同じになり、内包結晶の構造解析が容易になるであろう。ただし、同時に円周方向を向いていない回折ストリークも存在しているので、全ての回折リングは若干ブロードになるであろう。

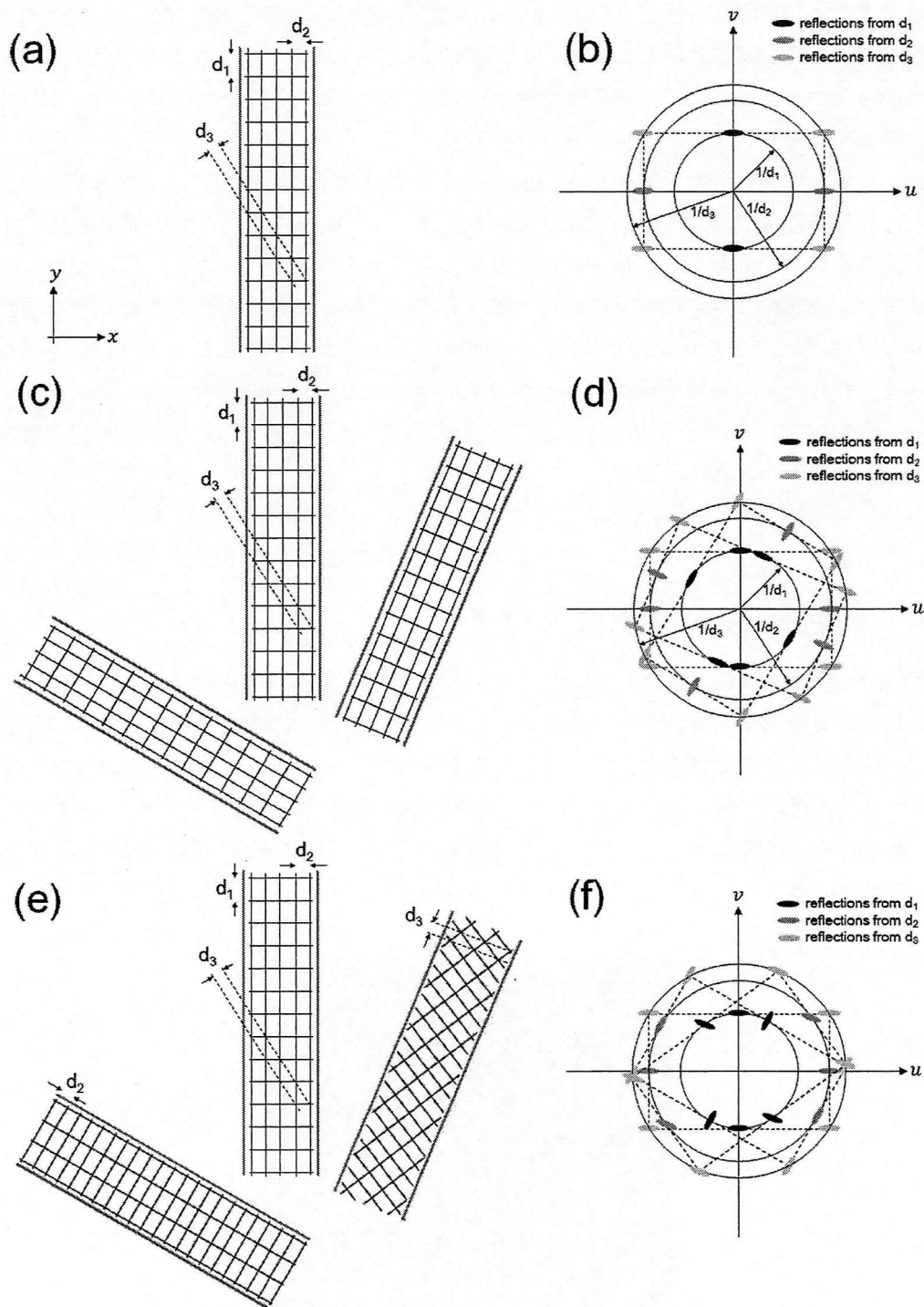


図 3-13 内包結晶から得られる電子線回折パターンの特異性の模式図. (a) 一本の内包 CNT. (b) (a)から得られる回折パターン. (c) チューブ軸に常に垂直な面間隔を持つ内包 CNT. (d) (c)から得られる回折パターン. (e) 内包結晶がチューブ軸に関して配向性を持っていない場合. (f) (e)から得られる回折パターン.

直交する 0.391 ± 0.01 nm と 0.36 ± 0.01 nm の面間隔を持ち酸素、モリブデン、炭素の組成を含んでいる可能性を考慮して X-ray Powder Diffraction File を検索したが、一致する物質は見つからなかった。よって、本研究で扱う CNT に内包された酸化モリブデンは、未知の構造を持つ酸化モリブデンということができる。

チューブ軸に垂直な面である 0.391 nm が常に観察されることは、チューブ軸が常に観察方向に対して垂直であることから理解できる。しかし、チューブ軸に平行な面間隔が 0.36 nm しか観察されなかったことは通常の内包結晶では考えることが出来ない。なぜなら、内包結晶はチューブ軸に関して様々な試料回転角を持っていると考えられ、このような場合図 1-9(a) の内包されたヨウ化カリウム結晶の TEM 像に見られるようにチューブ軸に平行な面間隔は少なくとも二種類観察されるはずである。よって、今回の内包された酸化モリブデン結晶は TEM の分解能以上の細かい面間隔を有している、もしくは通常の三次元並進対称を持たない結晶の可能性がある。

3.4 内包過程の解明に向けて

本節では、CNT 側壁に付着した酸化モリブデン微粒子がどのようにして CNT 内部に内包されたのかを解明する実験を行ったことについて述べる。この内包現象は真空中の加熱では起こらず、空気中で加熱することが必須条件である。また、第 1 章で述べた通り今まで報告されてきた内包現象には CNT 末端の開環処理が必要であったが、今回の CNT にはそのような特殊な処理は一切行っておらず、図 3-14 に示すように末端が閉じている CNT にも内包されている。

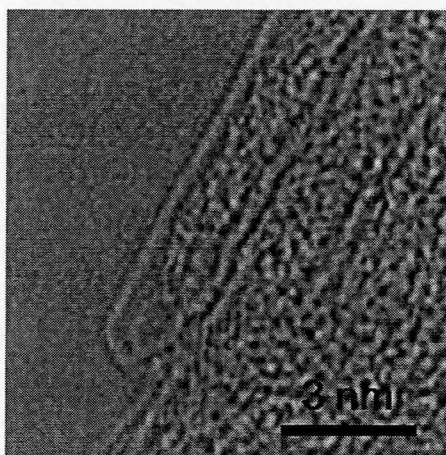


図 3-14 CNT 末端部分の高分解能位相像。この像は非晶質化後のものであるが、末端が閉じているにも関わらず酸化モリブデンが内包されている。

よって、大気中加熱により CNT 側壁に格子欠陥が生成され、その欠陥から酸化モリブデンが内包されたという仮説を立てることが出来る。まず、内包現象が起こり始める温度を知るために、CNT 側壁に MoO_2 微粒子を付着させた試料を用意しこれを大気中で加熱する温度を徐々に上昇させていったときの電子回折パターンの変化を観察した。

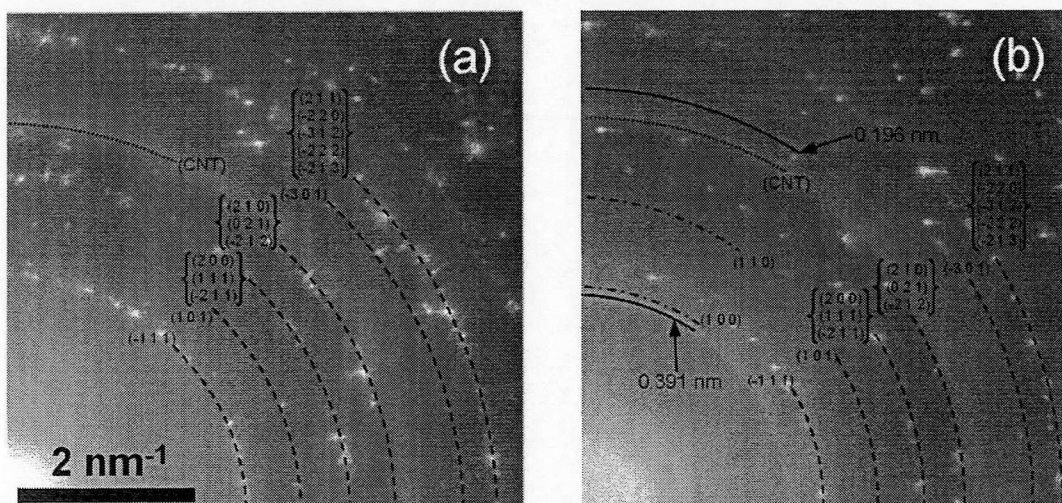


図 3-15 MoO_2 微粒子が付着した CNT を大気中で加熱した際の電子線回折パターン。
(a) 加熱温度が 300 °C 以下のとき。(b) 加熱温度が 320 °C のとき。

図 3-15(a)は加熱温度が 300 °C 以下の時のパターンであるが、付着微粒子が破線ラインで表されるように MoO_2 のみであることが分かる。しかし加熱温度が 320 °C になると図 3-15(b)のように 0.391 nm とその二次反射である 0.196 nm のリングが出現し、内包現象が始まっていることが分かる。このとき、図中一点鎖線で示すように $\text{MoO}_3\text{-II}$ のリングも若干出現しており、内包現象と $\text{MoO}_3\text{-II}$ の出現がほぼ同時期に起こっていると考えられる。内包過程を解明するには動的に TEM 観察を行うことが望ましいが、内包現象は大気中でのみ起こり、通常の TEM では動的観察は不可能である。環境 TEM を用いて 1 Pa の真空度で加熱実験を行い内包過程を動的に捉えようと実験を行ったが、内包現象は起こらなかった。そこで、大気中での加熱時間を短縮することで内包現象が終了してしまう前のサンプルを作製し、それを通常 TEM 観察する実験を行った。加熱時間を短縮していくと、加熱時間が 5 秒であっても 5 分加熱の時と同様の収率で内包されていることが明らかになったので、400 °C に加熱したボートの表面にサンプルを一秒間だけ触れさせるという方法で短時間加熱を行った。図 3-16 にこのサンプルから得られた TEM 像を示す。図 3-16(a)では、側壁に付着した酸化モリブデン微粒子が図中で示した領域にのみ存在しているのが確認でき、内包物質は非晶質の状態である。図 3-16(b)においてもバンドルの中の一つの CNT に、側壁から酸化モリブデンが内包している途中であると考えられる像が得られた。CNT 側壁に形成された格子欠陥を示唆するようなデータは得られていないが、図 3-16 は酸化モリブデンが側壁から内包

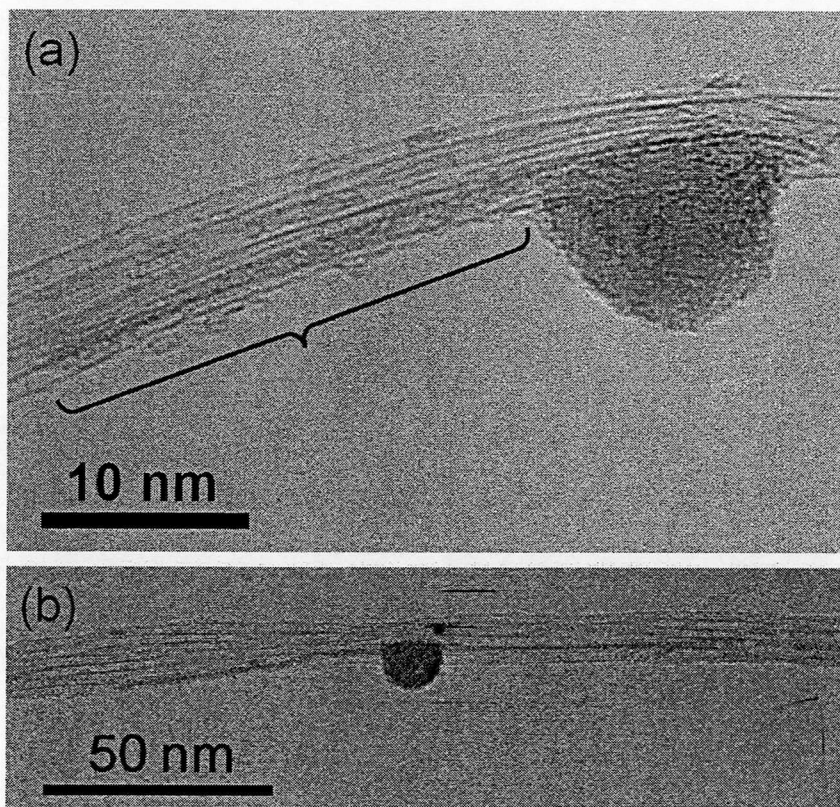


図 3-16 CNT 側壁から内包されている途中であると考えられる酸化モリブデン微粒子. (a) 図中のかっこで囲まれた部分に酸化モリブデンが内包されているのが確認できる. (b) バンドル中の一本の CNT にのみ酸化モリブデンが内包されている. 微粒子の上部が平坦になっている部分から CNT 表面の格子欠陥等を通じて侵入したと考えられる.

されているという仮説を支持するものであると考えられる.

次に内包現象のドライビングフォースに関する考察を行う. 内包現象のドライビングフォースは液相法の場合, 溶融した物質の毛細管力であると考えられており, 酸化モリブデンは CNT に内包される表面張力の条件である $100 \sim 200 \text{ mN m}^{-1}$ の条件を満たしている[14]. 図3-17に示すように CNT 生成時に不純物として生成された先細りのコーン状の物質にも酸化モリブデンが内包されていたが, コーンの先端部分のみに酸化モリブデンが位置しているのが多数観察された. これは, この位置にいる方が真空部分との接触面積を最小化することができ, 表面エネルギー的に安定な状態にあると考えられる. つまり, 酸化モリブデンもチューブ側壁に付着している状態より CNT の中に入って大気との接触面積を最小にすることで安定な状態になるので, 内包現象が起きているのではないかと考えられる.

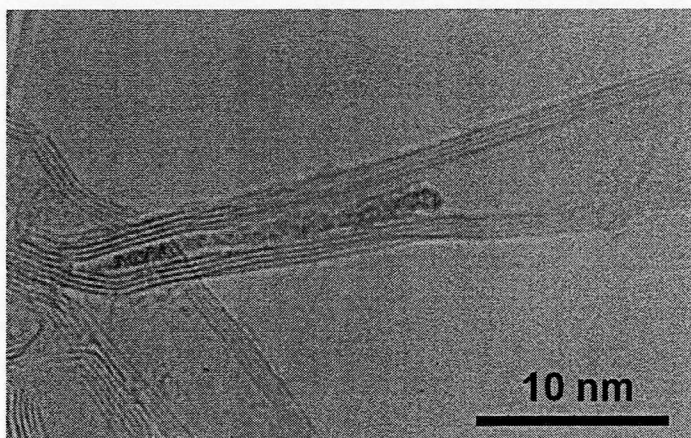


図 3-17 先細りでコーン状の CNT に内包されている酸化モリブデン．コーンの先端部分にのみ内包物は存在しているのが確認できる．

3.5 結言

本章では、まず初めに本論文で主に用いた実験装置である、3D-FFM 処理に必要なスルーフォーカスシリーズ取得を可能にする浮遊型高圧電源や試料に与える電子線量を最小限にするための MDS が搭載された TEM について述べた．次に CNT に内包された酸化モリブデン結晶の試料作製方法を述べ、電子線回折パターン、高分解能 TEM 像を示すことによって内包結晶は常にチューブ軸に垂直な 0.391 nm の結晶面とそれに直交する 0.36 nm の結晶面を持つことを示した．また、EDS, XAS による組成分析により内包結晶は MoO_3 の結合状態を持っていることが分かった．これらの結果から、内包結晶は既存の酸化モリブデン結晶ではないことが分かった．XRD パターンや電子線回折パターン内に内包結晶が有する面間隔が表れていない場合があることについて考察し、それがそれぞれの実験において試料形態が異なることに原因があると結論した．最後に、内包過程の解明に向けた実験により酸化モリブデンは CNT 側壁から内包されている可能性があることについて述べ、また内包現象のドライビングフォースは溶融した酸化モリブデンの毛細管力であると推測した．

参考文献

- [1] Y. Kimura, Y. Takai, T. Kawasaki, R. Shimizu, T. Ikuta, S. Isakozawa, Y. Sato, and M. Ichihashi, *J. Electron Microsc.*, **48**, 873 (1999).
- [2] M. Hayashida, Y. Kimura, Y. Taniguchi, M. Otsuka, and Y. Takai, *Rev. Sci. Instrum.*, **77**, 116114 (2006).
- [3] W. Z. Li, S. S. Xie, L. X. Qian, B. H. Chang, B. S. Zou, W. Y. Zhou, R. A. Zhao, and G. Wang, *Science*, **274**, 1701 (1996).
- [4] C. A. Poland, R. Duffin, I. Kinloch, A. Maynard, W. A. H. Wallace, A. Seaton, V. Stone, S. Brown, W. MacNee, and K. Donaldson, *Nat. Nanotechnol.*, **3**, 423 (2008).
- [5] T. Fukushima, A. Kosaka, Y. Ishimura, T. Yamamoto, T. Takigawa, N. Ishii, and T. Aida, *Science*, **300**, 2072 (2003).
- [6] S. Shoji, H. Suzuki, R. P. Zaccaria, Z. Sekkat, and S. Kawata, *Phys. Rev. B*, **77**, 153407 (2008).
- [7] P. Delporte, F. Meunier, C. Pham-Huu, P. Vennegues, M. J. Ledoux, and J. Guille, *Catalysis Today*, **23**, 251 (1995).
- [8] E. M. McCarron, and J. C. Calabrese, *J. Solid State Chem.*, **91**, 121 (1991).
- [9] S. C. Tsang, Y. K. Chen, P. J. F. Harris, and M. L. H. Green, *Nature*, **372**, 159 (1994).
- [10] R. F. Loane, E. J. Kirkland, and J. Silcox, *Acta Cryst. A*, **44**, 912 (1988).
- [11] J. R. Xiao, S. L. Lopatnikov, B. A. Gama, J. W. Gillespie Jr., *Mat. Sci. Eng. A*, **416**, 192 (2006).
- [12] 太田俊明, *X線吸収分光法*, アイピーシー (2002).
- [13] 有谷博文, 田中庸裕, *表面化学*, **19**, 314 (1998).
- [14] P. M. Ajayan, O. Stephan, Ph. Redlich, and C. Colliex, *Nature*, **375**, 564 (1995).

第4章

カーボンナノチューブに内包された未知の構造を持つ酸化モリブデン結晶の三次元結晶構造解析

4.1 緒言

前章では、試料広範囲から取得した電子線回折パターンや高分解能 TEM 像から CNT に内包された未知の構造を持つ酸化モリブデン結晶は、チューブ軸に垂直な 0.391 nm の格子面とチューブ軸に平行な 0.36 nm を持つということが分かった。しかしながら、内包結晶の三次元構造を知るためにはチューブ軸に平行な面間隔が少なくとも二種類は確認されていなくてはならず、今回の未知の構造を持つ酸化モリブデン結晶に関しては通常の高分解能 TEM 観察や電子線回折パターンからでは 0.36 nm の格子面間隔しか観察することが出来なかった。この原因として、二種類目の格子面が存在しているにもかかわらず TEM の情報限界を超える細かい格子面のため観察することが出来ていない可能性や、そもそも内包結晶が通常の三次元並進対称性を持たない可能性などが考えられる。

本章では、内包結晶の構造に関する情報をより多く知るために、内包 CNT バンドル部分や一本の独立した内包 CNT からの電子線回折パターン取得した結果について述べる。そして得られた電子線回折結果をもとに内包結晶の構造予想モデルを立て、このモデルが正しいかどうかを確かめるためにチューブ軸方向からの断面観察を行った結果について述べる。

4.2 内包 CNT バンドル部分からの電子線回折

電子線は X 線など他の光源とは異なり波長が数 pm と極めて短く、よって極小領域に電子線を絞り、回折パターンを取得することが出来る。前章では数 μm という広い領域からの電子線回折パターンの解析を行っていたが、電子顕微鏡の持つ利点を最大限に活用するには極小領域からの回折パターンが取得できることを積極的に活用していく必要があり、ナノ物質の構造解析を行う場合にはなおさらである。本節では内包 CNT バンドル部分からの電子線回折パターンを取得し、内包結晶のチューブ軸に平行な面間隔に関する情報取得を試みたことについて述べる。

4.2.1 内包 CNT バンドル部分の電子線回折パターンから得られる

試料情報

CNT のバンドルとは、何千本もの CNT が互いのファンデルワールス力で結合し束状になっている部分のことである。前章でみたとおり内包結晶は 0.391 nm の格子面を常に垂直に持っておりチューブ軸を回転軸として様々な試料回転角をもっていると考えられるので（図 4-1(a)）、内包 CNT バンドル部分から得られる電子線回折パターンは回転結晶法で得られる回折パターンと本質的に同等のものが得られるはずである（図 4-1(b)）。

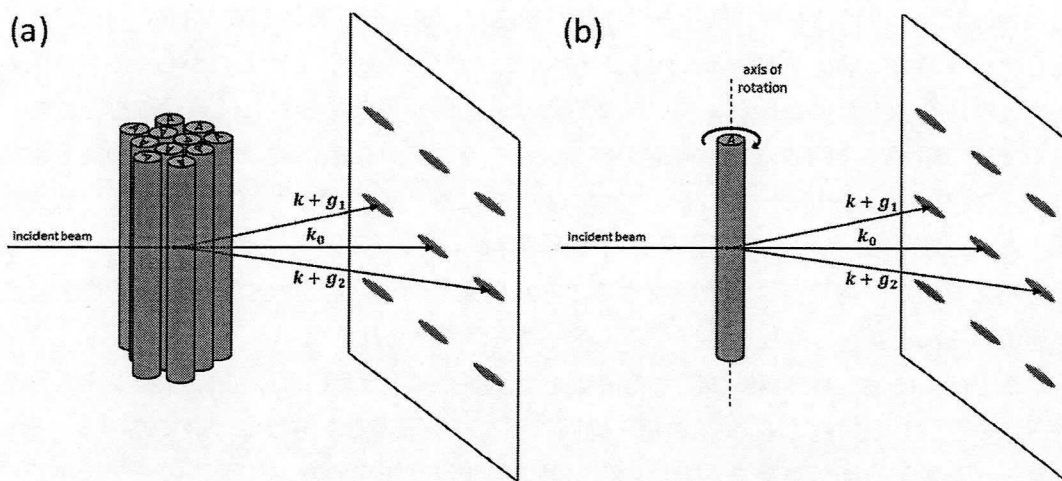


図 4-1 (a) 内包 CNT バンドル部分からの電子線回折パターン取得の模式図. (b) 一本の内包 CNT から回転結晶法によって回折パターンを取得する際の模式図.

回転結晶法とは単結晶 XRD において良く用いられる手法であり、露光時間中に入射ビームに対して垂直な軸の周りに結晶を回転させることによって回折パターンを得るものである[1]. 回転結晶法では、原理的に試料が持っている全ての結晶面からのブラッグ反射を得

ることができ、回折パターンからそれぞれの結晶面と回転軸との角度関係を直感的に知ることが出来る点で粉末法より優れているといえる。

4.2.2 内包 CNT バンドル部分からの電子線回折パターン取得実験

内包 CNT の試料には多数のバンドルが存在しているが、バンドル部分からの電子線回折パターンを取得する際に気を付けなければならないのは、それぞれ CNT のチューブ軸が良く揃ったバンドル部分を見つけなくてはならないことである。また、バンドルが湾曲していてもいけない。これらのことは回転結晶法でいうところの、回転軸をぶれさせずに、かつ入射ビームに対して垂直に合わせることに対応している。図 4-2(a)にチューブ軸が良く揃ったバンドル部分の TEM 像を示しているが、縦方向にチューブ軸が良く揃っており、付着微粒子など不純物が存在していないのが確認できる。図中の破線で囲まれた領域に電子線を照射し、50 秒の露光時間で得た回折パターンを図 4-2(b)に示す。ここでチューブ軸は図 4-2(a)と同様に縦方向である。このパターン中には矢印で示されるような横方向に若干広がったブロードなスポット状のブラッグ反射と、2つのリング状のブラッグ反射を見ることが出来る。ブロードなスポット状のブラッグ反射は内包結晶のチューブ軸に平行な面間隔の情報を含むものであるが、これは通常行われる数秒の露光時間では得ることができない。なぜなら、チューブ軸と直交する方向には周期性が低く、よってブラッグ反射強度が低くイメージングプレートで検出することができないからである。図 3-5(c)のような広範囲からの回折パターンからでも露光時間を数十秒と多くとればこれらのブラッグ反射は検出できるが、他の面間隔由来のものがつくるブラッグ反射と重なってしまうため解析に利用できない。リング状のブラッグ反射は CNT 由来のものであるが、チューブ軸が良く揃った領域から取得した回折パターンなのにも関わらずスポット状になっていない理由は、CNT が様々なカイラリティを有しているからである。すなわち、チューブ軸に対して様々な向きに六員環格子を持っているので、チューブ軸が揃っていても様々な方向にブラッグ反射が起こることである。また、リングの上部と下部はシャープであるのに対し、リングの左右の部分がブロードであるのは、上下方向に周期性が高く、左右方向で周期性が低いからである。

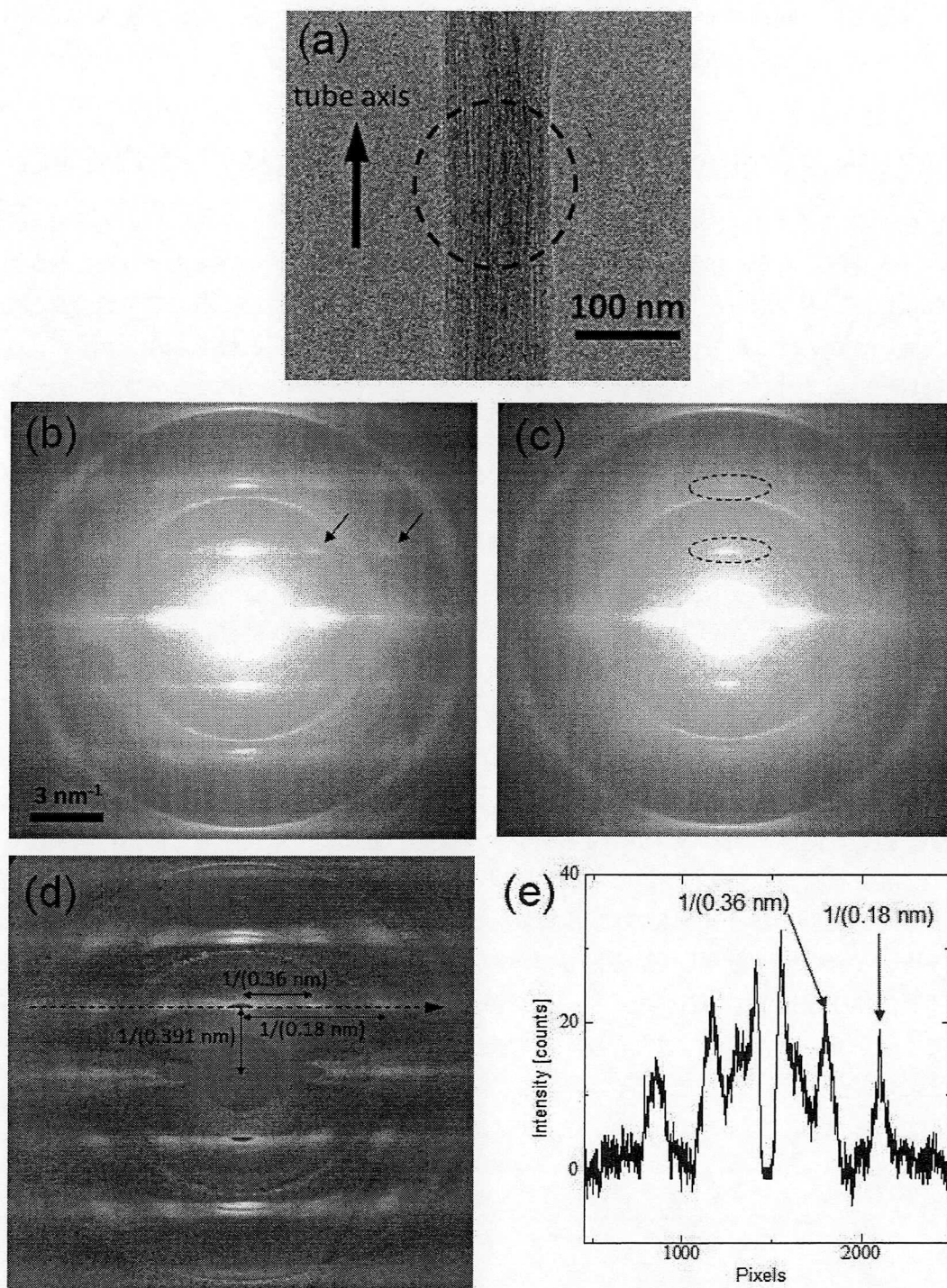


図 4-2 内包 CNT バンドル部分からの電子線回折パターン取得実験. (a) 内包 CNT バンドル部分の TEM 像. (b) (a)の破線内の領域から得られた電子線回折パターン. (c) 内包結晶がアモルファス化した後の同じ視野からの電子線回折パターン. (d) (b)の画像から(c)の画像の差分を取ったもの. (e) (d)内の破線部分の強度プロファイル.

内包結晶由来のブラッグ反射を検出することはできたがパターン中には CNT 由来のブラッグ反射が存在しており、これと重なっていることで得られていない内包結晶由来の信号が存在している可能性がある。この可能性を排除するために、内包結晶が電子線照射によってアモルファス化することを利用して次のような実験を行った。まず、CNT に対するダメージは無視できる程度のドーズ量 ($\sim 10^6$ electrons nm^{-2}) の電子線照射により内包結晶をアモルファス化させ、同じ視野から取得した回折パターンを図 4-2(c)に示す。先ほど得られていた内包結晶由来のブラッグ反射は消失し、CNT 由来のブラッグ反射のみがパターン中に残った。破線丸で示したのは、アモルファス化が完全でなかったために内包結晶の 0.391 nm とその 2 次反射がパターン中に残ってしまったものであるが、これらはチューブ軸に平行な面間隔の情報を一切含んでいないので特に問題視しない。図 4-2 の(b)と(c)を比べると、変化しているのは内包結晶由来のブラッグ反射のみであり、この二つのパターンの強度の差分を取ることによって内包結晶由来の信号のみを強調したパターンが得られると考えられる。実際に差分を取ったものを図 4-2(d)に示す。CNT からの信号はわずかに残っているものの、図 4-2(b)と比べると内包結晶由来の信号が強調されているのが分かる。図中で透過波などの一部分がグレースケールになっているのは、図 4-2 の(b)も(c)も 50 秒という長い露光時間のために信号が飽和してしまった領域があるためである。ここから内包結晶のチューブ軸に平行な面間隔由来の信号を得るためには、透過波を通りチューブ軸に垂直な線上の強度プロファイルをとればよい。しかし CNT の側壁由来の信号がその部分に重なっており、さらに飽和しているためこの部分の強度プロファイルを取ることは今回の実験においては適切ではない。そこで、内包結晶がチューブ軸に常に垂直な 0.391 nm の格子面を有していること、つまり、図 4-2(d)のパターン中には内包結晶由来の信号が上下方向に $1/(0.391 \text{ nm})$ の間隔で連続して表れている（高次のラウエゾーンが表れている）ということを利用する。図 4-2(d)中の破線部の強度プロファイルを取ったものが図 4-2(e)になる。これから、検出された主なピークは 0.36 nm と 0.18 nm であることが分かった。プロファイルの中心部分は強度がグレースケールのゼロに落ち込んでいるが、これは図 4-2(c)で示したようなチューブ軸に垂直な 0.391 nm の信号が飽和していることによるものである。

4.2.3 考察

図 4-2(d)を見ると、バンドル内の内包結晶はチューブ軸に関して様々な試料回転角を有しているにもかかわらず、その回折スポットは極めてシンプルなネットパターンで構成されていることが分かる。この結果からも、内包結晶は 0.391 nm の格子面をチューブ軸に関して常に垂直に持っていることが分かる。また、CNT は様々なカイラリティを持っているに関わらず一種類のネットパターンしか見られなかったことから、内包結晶の構造のカイラリティ依存性は存在しないと考えられる。

バンドル部分からの電子線回折パターンを取得することによって、内包結晶のチューブ

第4章 カーボンナノチューブに内包された未知の構造を持つ酸化モリブデン結晶の三次元結晶構造解析

軸に平行な面間隔は内側から 0.36 nm と 0.18 nm であること、つまり 0.36 nm の基本周期の成分しか存在しないことが分かった。この結果は、チューブ軸方向から観察したときに内包結晶が通常のバルク結晶のような三次元並進対称性を持っていない可能性を示唆している。例えば、チューブ軸方向から観察した時に内包結晶が格子定数 0.36 nm の正方格子や六方格子を持っていたとすると、チューブ軸に平行な面間隔は内側からそれぞれ 0.36 nm, 0.25 nm, 0.18 nm や 0.36 nm, 0.21 nm, 0.18 nm となり、0.36 nm と 0.18 nm の間にブラッグ反射が起こるはずであり、他の並進対称性を持つ結晶でも必ず 0.36 nm の基本周期以外のブラッグ反射を起こすはずである。よって、内包結晶はどの試料回転角であっても 0.36 nm の基本周期のブラッグ反射しか起こさない、チューブ軸に関して回転対称性を持った構造である可能性があることが分かる。これについては 4.4 節で詳述する。しかしながら、0.18 nm のブラッグ反射が 0.36 nm の 2 次反射のみで構成されているのか、または実際に内包結晶が 0.18 nm の格子面を有しているのかはこのパターンからのみでは判別することはできない。また、直径のよく揃った CNT は互いのファンデルワールス力によって六方格子的にバンドルを組むことが知られており、この周期的な配列によって消滅した内包結晶のブラッグ反射が存在する可能性もゼロではない[2,3]。これらの問題を完全に排除するには、一本の内包 CNT からの電子線回折パターンを取得する以外ない。

4.3 一本の内包 CNT からの電子線回折

前節で述べた通り、内包結晶の構造解析を行うには一本の内包 CNT からの電子線回折パターン取得が必要である。本節では、一本の内包 CNT からの電子線回折パターンを取得し、内包結晶のチューブ軸に平行な面間隔由来のブラッグ反射を調べている。

4.3.1 一本の内包 CNT からの電子線回折パターンの取得方法

一本の CNT からの回折パターンを取得するには、CNT を含む直径 100 nm 以下の小さな領域から取得しなければいけない。なぜなら、一本の CNT からのブラッグ反射強度は極めて小さく、電子線照射領域に対象物以外の物質（CNT の場合、CNT バンドル）を含むとそこからのブラッグ反射によって対象とする CNT 由来のブラッグ反射が容易に埋もれてしまうからである。ある領域のみからの電子線回折パターンを取得する際には通常では制限視野絞りをを用いるが、球面収差によるビームの回り込みを考慮すると極小領域からの回折パターン取得の際には制限視野絞りは用いることはできない。よって、コンデンサー絞りのみを用いて試料上に直径 100 nm 以下の電子線を照射することを考える。この際、より小さなコンデンサー絞りをを用いると電子線の平行度が上がり、シャープな回折パターンを得ることが出来る。

4.3.2 一本の内包 CNT からの電子線回折パターンの取得実験

今回用いたサンプルでは試料作製の際に界面活性剤を用いてバンドルをほぐすという作業を行ったが、それでも単独で存在している CNT はそう多くはなく、あったとしても図 4-3(a)のようにすぐ近くに CNT バンドルが存在しているのが普通である。そこで、図の破線丸で囲まれた直径 50 nm ほどの領域に電子線を絞ることでバンドル部分を照射領域に含まないようにして回折パターンを取得した。その一例を図 4-3(b)に示す。ここでチューブ軸は縦方向である。パターン内には横方向に伸びた多数のストリーク状の回折スポットに加えて、透過波から放射状に伸びた多数の線が見える。この放射状の線はコンデンサー絞りの縁の部分で回折した電子の影響により発生した球面波であり後焦点面より下で焦点を結ぶので、回折パターン内に試料周辺の物体の影(シャドーイメージ)を形成している(図 4-4)。通常のコンデンサー絞りをを用いた場合は、縁で発生した球面波の影響は平面波として絞りを通過したものと比べてごく僅かなものになるので、このように試料の影が顕著に現れることはない。回折スポットは内包結晶と CNT 由来のものが混在しており、どちらも周期性の低い横方向に広がりストリークを形成している。図 4-3(c)に(b)のストリークの解釈図を示す。CNT 由来の回折ストリークは六角形の頂点に存在し、実線と破線が CNT の表面と裏面からの回折ストリークを表しているが、どちらが表面か裏面かを区別することはできない。このパターンから CNT のカイラル角 α を求めることが可能であり、透過波を通りチューブ軸に垂直な赤道線と呼ばれる線からの回折ストリークの距離 d_1 , d_2 から

$$\alpha = \arctan \left\{ \frac{(2d_1 - d_2)}{\sqrt{3}d_2} \right\} \quad (4.1)$$

により求めることが出来る[4,5]。例えば図 4-3(c)の場合、 $\alpha = 19.4^\circ$ と求めることが出来た。また、図中の破線丸で囲まれたストリークは内包結晶由来のものであり、バンドルからの電子線回折実験と同様にチューブ軸に平行な面間隔は 0.36 nm と測定することが出来た。このような単独の内包 CNT からの電子線回折パターンを多数取得したが、チューブ軸に平行な面間隔由来の信号は常に 0.36 nm を示していた。しかし稀なケースとして、図 4-3(d,e)に示すようにチューブ軸に平行な面間隔由来のブラッグ反射が 1 次反射として 0.18 nm を示すようなものも取得することが出来た。

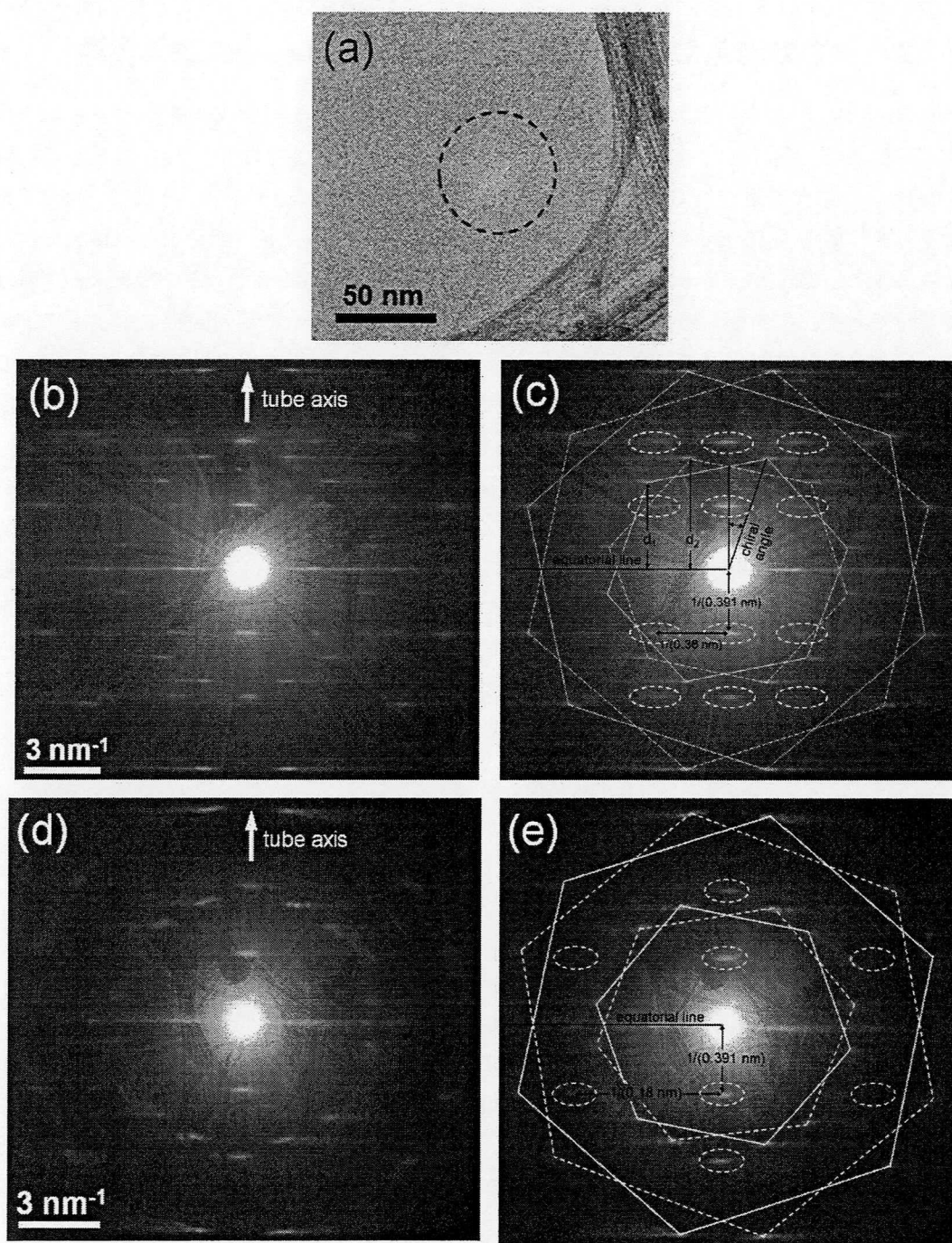


図 4-3 一本の内包 CNT からの電子線回折パターン取得実験. (a) 単独で存在している内包 CNT の例. 電子線は破線で囲まれた直径約 50 nm の領域に絞り, その中に周りの CNT バンドルを含まないようにした. (b) 一本からの内包 CNT の電子線回折パターン. (c) (b)内の回折ストリークの解釈図. (d,e) まれにチューブ軸に平行な面間隔が 0.18 nm を 1 次反射として現れるものが得られた.

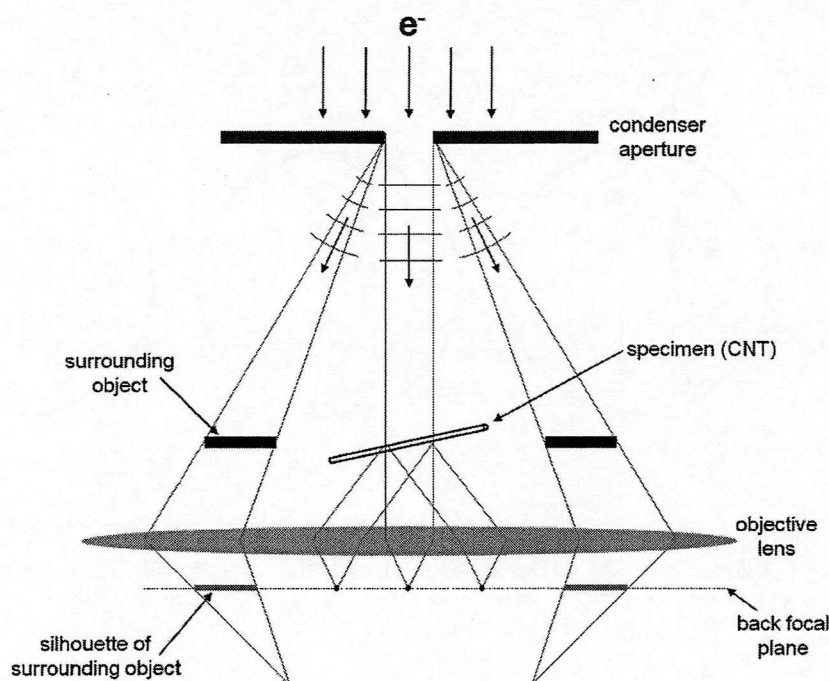


図 4-4 図 4-3 において回折パターン内に周りの試料の影が形成される様子の模式図。

4.3.3 考察

一本の内包 CNT からの電子線回折パターン取得によって 0.36 nm と 0.18 nm が 1 次反射として検出されたことから、内包結晶は実際にチューブ軸に平行な 0.36 nm と 0.18 nm の面間隔を有していることが分かり、その他の面間隔由来の反射は得られなかった。ここで、0.18 nm の反射が表れた時以外は常に 0.36 nm の反射が起こっていたということに注目する。通常の並進対称性を持つ結晶なら、晶帯軸入射の時のみブラッグ反射を起こすが、常に 0.36 nm のブラッグ反射が起きてきたことから内包結晶は並進対称性を持っていない可能性があり、これはバンドルからの電子線回折パターンから導かれた推測と一致する。また、今回のように一本一本調べても内包結晶の構造のカイラリティ依存性は特に見られなかった。

4.4 CNTに内包された未知の構造を持つ酸化モリブデン結晶の構造予想モデル

内包 CNT のバンドル部分と単独の内包 CNT からの電子線回折パターン取得により、内包結晶は通常のパルク結晶のような三次元並進対称性を有していない可能性があることを

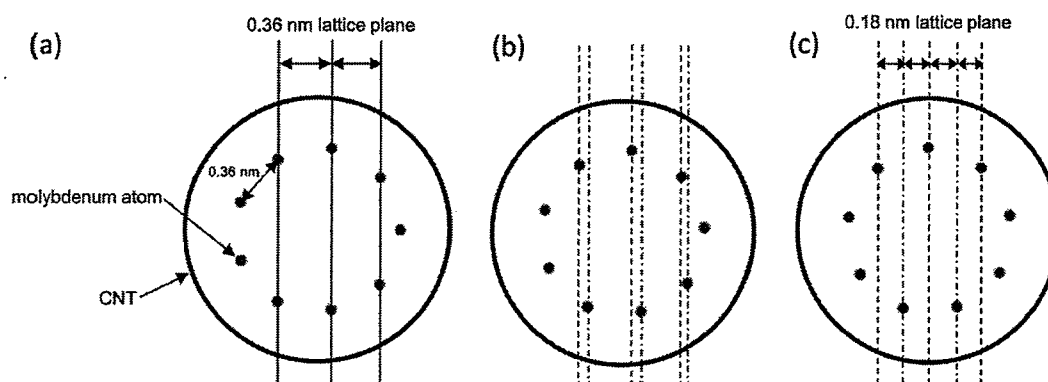


図 4-5 内包結晶の構造予想モデル. (a) リング上部と下部の原子列が電子線入射方向に対して重なるとき. (b) (a)の状態より少し構造が回転したときの原子配列. (c) (b)よりさらに回転して、上部と下部の原子列が互い違いになったときの原子配列.

前節までで述べた．特にバンドル部分から得られた非常にシンプルなネットパターンで構成されたパターンは、内包結晶内の原子はチューブ内壁に沿って円筒形に配列している可能性を示唆させる．すなわち図 4-5(a)に示すように、モリブデン原子が互いに 0.36 nm の間隔を空けながらリング状に配列しており、奥行き方向（チューブ軸方向）にリングが 0.391 nm の間隔で整列している構造モデルを提案することが出来る．ただし、ここでは散乱能が大きいモリブデン原子のみが主にブラッグ反射を起こすと仮定していることに注意したい．もし予想モデル図のようにリング状に配列しており、上方から電子線が入射したとすると、試料はチューブ軸に平行な 0.36 nm のフーリエ成分を持つことになる．もし(b)のように試料が少し回転したとしても、リング上部の原子列とリング下部の原子列が 0.36 nm のフーリエ成分を持つことに変わりはないので、依然として 0.36 nm のブラッグ反射が起こるであろう．しかし(b)からさらに試料が回転して、(c)のように上下の原子列が互い違いに配列した場合は、もはや 0.36 nm の周期性は消滅則により禁制反射となり、代わりに 0.18 nm のフーリエ成分が現れる．これが、図 4-3(d,e)に見られた 0.18 nm が 1 次反射として検出された例に対応していると考えられる．

図 4-5 ではモリブデン原子間が 0.36 nm と表されているが、上方から投影した場合にチューブ軸に平行な 0.36 nm の面間隔を形成するには厳密には原子間距離は 0.36 nm より少し広くなくてはならない．しかし、回折パターンから測定される面間隔は周期性の低いこと起因して回折スポットがブロードになり、精度良く面間隔を測定することが出来ない (0.36 ± 0.01 nm) ので、ここでは原子間距離は 0.36 nm とした．

4.5 CNTに内包された未知の構造を持つ酸化モリブデン結晶の断面観察

前節までの構造解析は基本的にチューブ軸に垂直な方向のみからの観察により得られたデータを元に行っているが、構造予想モデルのようなリング状の原子配列の決定的な証拠を得るにはチューブ軸方向からの断面観察が必要である。チューブ軸方向からの断面像から得られる情報は大きく、このことは内包 CNT の報告例の多くにおいて結晶構造予想モデルとしてチューブ軸方向から見たときの図を用いていることから明らかである。しかし 3.3.6 項でも述べたように、通常の試料作製では CNT は観察方向に対して垂直であり、断面を見ることはできない。CNT が乗った TEM グリッドを折り曲げて、その折り曲げ箇所を見ることによって部分的に断面像を与える領域を観察することもできるが、CNT は強く湾曲しており、さらにそのすぐ上下にあるフォーカス外れの CNT からのフレネル縞が断面領域に重なり、正しく解釈できる像を与えない[6]。よって、CNT を電子線が透過する程度に薄く切断することによって断面を観察する必要があるが、熱硬化樹脂に包埋した CNT をマイクロトームで切断する実験では CNT の硬度が樹脂と比べて高すぎるのが原因で CNT は折れ曲がり、切断面を得ることはできなかった[7]。よって本論文ではイオンミリングにより薄膜試料を得る手法により断面観察を試みる。本節ではまず初めに断面試料作製の方法について述べ、その後得られた断面像を示し、考察する。

4.5.1 断面試料作製方法

断面試料作製のためには、チューブ軸を観察方向に対して立てた状態のものを Si 基板に挟み込み、熱硬化樹脂で固定してから薄片化するのが好ましい。まずは市販の Si 基板（片側鏡面仕上げ、厚さ約 600 μm ）を、ガラス切りを用いて 1 mm $\times$ 1.5 mm ほどの切片に切り出す。その後図 4-6(a)に示すように希釈 Triton-X 溶液に投入する前の内包 CNT のファイバーを Si 切片上に置き、熱硬化樹脂で濡らして同じ大きさの Si 切片で挟み込む。このとき、Si 基板の鏡面側が CNT 側になるようにする。熱硬化樹脂はエポキシ樹脂系の Quetol-812（Nisshin EM Co. Ltd.）を用いた。樹脂の硬度は固めの A 液: B 液=2:8 とし、具体的な調合比は以下のようにした[8,9]。

A 液: Quetol-812 を 3.6 ml, DDSA（硬化剤: dodecyl succinic anhydride）を 5.8 ml

B 液: Quetol-812 を 20 ml, MNA（硬化剤: methyl nadic anhydride）を 17.8 ml

この A 液と B 液を混合し 30 分間攪拌したものに、DMP（加速剤: dimethyl aminomethyl phenol）を 0.7 ml 混合し、さらに 30 分攪拌する。それぞれの薬品の量は出来上がりの樹脂の硬度に

第4章 カーボンナノチューブに内包された未知の構造を持つ酸化モリブデン結晶の三次元結晶構造解析

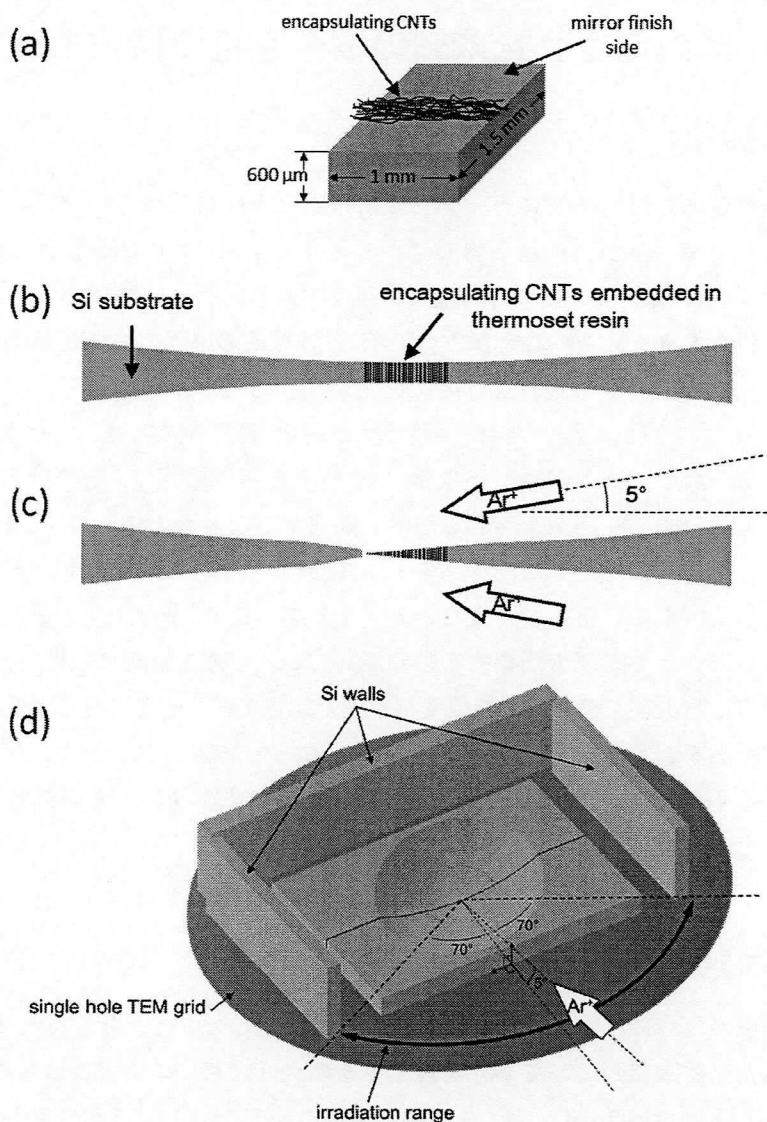


図 4-6 内包 CNT をチューブ軸方向から断面観察するための試料作製法の模式図. (a) Si 基板で挟みこむ前の CNT ファイバー. (b) ディンプルング後の断面試料. (c) Ar イオンミリングの様子断面図. (d) Ar イオンミリングの様子鳥瞰図.

シビアにきいてくるので、調合の際は注意が必要である。また樹脂は毒性があるので直接触れないように注意する。以上のようにして Si 基板に挟み込んだ内包 CNT を万力で軽く挟みながら、80 °C で 24 時間加熱することによって樹脂を硬化させる。その後、耐水ペーパーを用いて厚さ 100 ~ 150 μm まで薄片化する。次に、図 4-6(b)に示すようにディンプルグラインダー (Model 656 Dimple Grinder; Gatan Inc.) を用いて可視光が透過し始める約 20 μm まで、表裏両面から機械研磨・バフがけを行う。最後に、出来上がったものを銀ペースト (Quick Drying Silver Paint; Agar) を用いて単孔メッシュ (φ0.8 mesh; Nisshin EM Co. Ltd.) 上にマウントし、Ar イオンミリング (Model 691 Precision Ion Polishing System; Gatan Inc.) による薄

片化を行うが、この際に図 4-6(c)に示すように Si 基板の合わせ面に対して片側のみから Ar イオンを照射することにより樹脂が選択的にスパッタリングされることを防いだ。試料を回転させながら Ar イオンを照射しないと十分な切片が得られないので、図 4-6(d)のように周りに Si 基板で壁をつくることによって、回転させつつ合わせ面に対して片側のみから Ar イオンを照射した。

4.5.2 高分解能断面 TEM 観察結果

図 4-7(a)に作製した試料の低倍 TEM 像を示す。A と C で示された領域が Si 基板で、B が内包 CNT を含む熱硬化樹脂の領域である。この像において、Ar イオンは上から下の方向へ照射されている。B の領域の薄い部分を拡大すると、(b)のようになっており、CNT の断面を含む領域を見ることが出来る。この像からも分かる通り、樹脂を硬化させる前は内包 CNT のファイバー軸を観察方向に対して平行になるように配置したにも関わらずほとんどの領域において CNT は観察方向に対して垂直になっていた。この理由については不明である。しかし、わずかながらではあるが CNT の断面を含む領域を見ることができ、断面観察に成功した。図 4-8 に断面の高分解能 TEM 観察結果を示す。(a)と(b)はそれぞれ同視野の Scherzer フォーカス付近の像と 3D-FFM 処理後の位相像である。ここで、Scherzer フォーカス付近の像では原子サイトは黒いコントラストで与えられ、3D-FFM 処理後の位相像では原子サイトは白いコントラストで与えられることに注意されたい。(a)の像から、リング状のコントラストで見られる CNT 内部に黒いコントラストで与えられる内包物質を確認することができ、何も内包されていない CNT と明確に区別することが出来る。一方(b)では球面収差が取り除かれ、像の SN 比も上がっているのでより明瞭な像となっており、矢印で示された CNT 内部に原子カラム由来であると考えられるリング状に配列した五つの明点を見ることが出来る(拡大したものを右上の挿入図に示す)。隣り合う明点間の距離を測定すると平均で 0.36 nm となり、これは前節で提案した構造予想モデルと良い一致を示していたので、モリブデン原子カラムが見えているものであると考えられる。像中の他の CNT 内にもリング状のコントラストを与える内包物を見ることが出来る。これらは CNT の直径が約 1.5 nm と比較的小さなものの観察例であったが、図 4-8(c,d)に直径が約 2 nm とやや大きな CNT に内包された物質の断面観察結果を示している。こちらも(c)と(d)はそれぞれ同視野の Scherzer フォーカス付近の像と 3D-FFM 処理後の位相像であり、(d)の矢印で示された CNT 内部にリング状の物質を確認することが出来るが、このような直径の比較的大きな CNT ではリング状の構造の内部にさらに原子が存在していると思われる像が得られる傾向があった。これに関しては現在調査中であり、結晶質なのか非晶質なのかを判別することはできていない。

CNT チューブ軸方向から TEM 観察可能な断面試料を作製し、実際に断面を観察することができたが、多くの場合明瞭な原子カラムを観察することはできなかった。これには大きく分けて二つの理由が考えられる。一つ目は、Ar イオンビームによる試料ダメージが挙げ

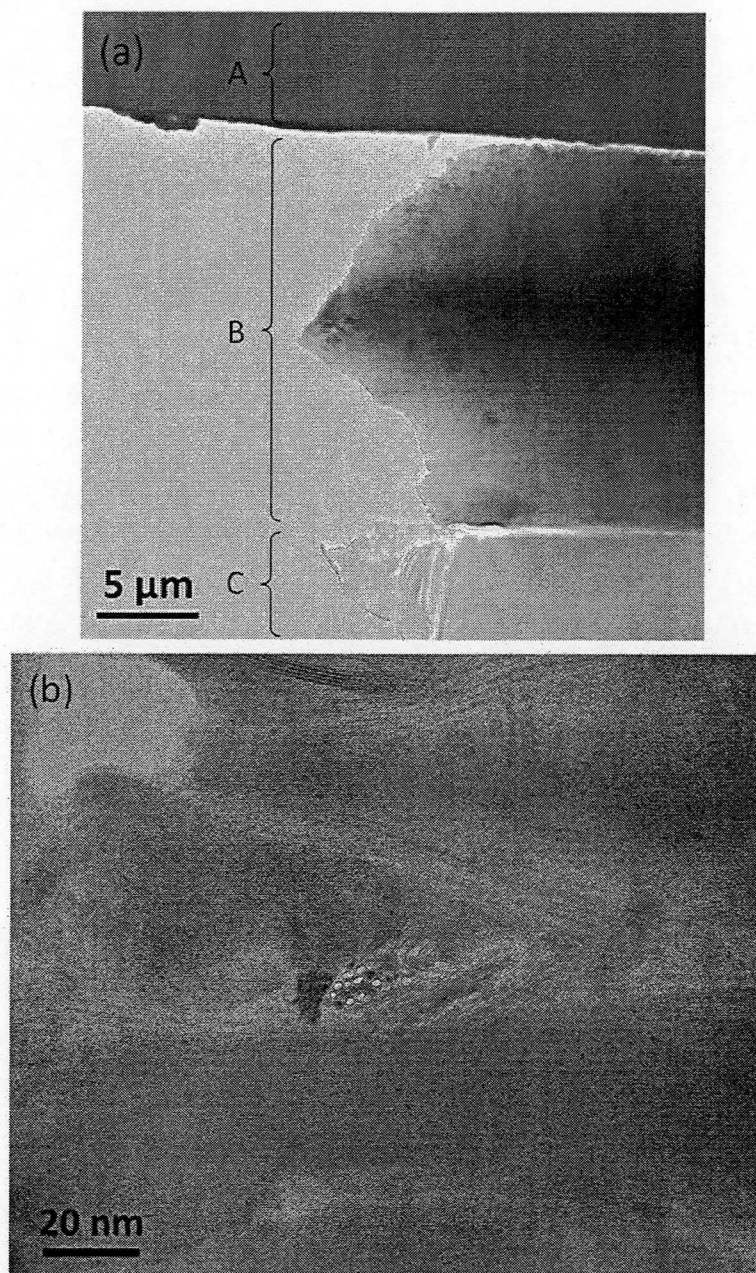


図 4-7 断面試料の低倍 TEM 像. (a) Si 基板同士の界面の様子. A: Si 基板の領域. B: 内包 CNT を含む熱硬化樹脂の領域. C: Si 基板の領域. (b) 内包 CNT の断面を含む視野の例.

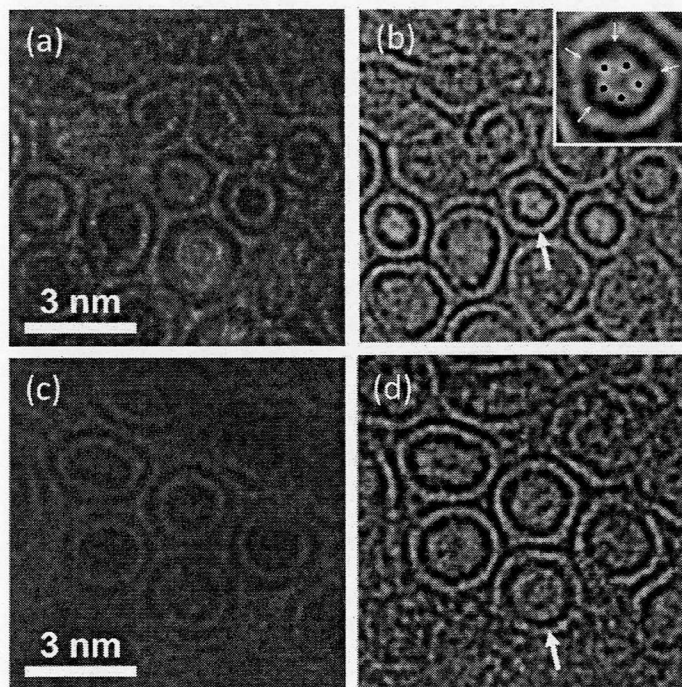


図 4-8 内包 CNT 断面の高分解能 TEM 像. (a) 直径が比較的小さい内包 CNT 断面の Scherzer フォーカス付近の像. (b) (a)と同視野から得られた 3D-FFM 処理後の位相像. (c) 直径が比較的大きい内包 CNT 断面の Scherzer フォーカス付近の像. (d) (c)と同視野から得られた 3D-FFM 処理後の位相像.

られる. 3.3.4 項で述べた通り, 内包結晶は電子線照射に対して脆弱でありアモルファス化するので, Ar イオン照射によっても内包結晶のアモルファス化が進行している可能性がある. 二つ目は, Ar イオンによる薄片化の際に試料表面に形成されるコンタミネーション層の問題である. イオンビームにより作製した薄片サンプルはその表面に少なくとも 10 nm のコンタミネーション層を形成することが知られており[10], これが像質を劣化させている可能性がある. なお, 内包 CNT 自体の奥行き方向の長さは像コントラストシミュレーションから 5~10 nm であると推定された. また, CNT 内部にリング状の物質を観察することが出来たが, これはただ単に二層 CNT の内側の層が見えているのではないかという疑問が残るかもしれない. しかし CNT とリング状物質との距離は常に 0.5 nm 以上であり, もし二層 CNT を見ているのだとしたらこの距離は 0.34 nm になるはずなので, 二層 CNT である可能性はないと言える.

4.6 酸素位置決定に向けて

局所領域からの電子線回折パターンや断面観察により内包結晶内のモリブデン原子はチ

第4章 カーボンナノチューブに内包された未知の構造を持つ酸化モリブデン結晶の三次元結晶構造解析

ューブ内でリング状の構造を取っており、3.3.5項で示したように試料のXASスペクトルからモリブデン原子は六価であることが分かっている。しかしながら、酸素原子位置に関する情報を得ることはできていない。これは、TEM像が軽元素に対して高いコントラストを与えないことに原因があり、今回のようなモリブデンと結合したナノ物質においてはなおさら酸素位置を決定することは困難である。しかし図4-8(b)の挿入図内の矢印で示されるように、断面像においてモリブデン原子カラムとCNTの内壁とを結ぶような線状のコントラストが得られることがしばしばあり、これらが酸素位置に関する情報を与えている可能性があることに注目しておく必要がある。

α - MoO_3 や β - MoO_3 , $\text{MoO}_3\text{-II}$ などのモリブデン原子が六価である三酸化モリブデンにおいて、通常酸素原子は図4-9に示すようにモリブデン原子の周りで六配位し八面体を構成しており、その八面体が隣の八面体と頂点や稜を共有することによって MoO_3 という組成になっている[11-13]。

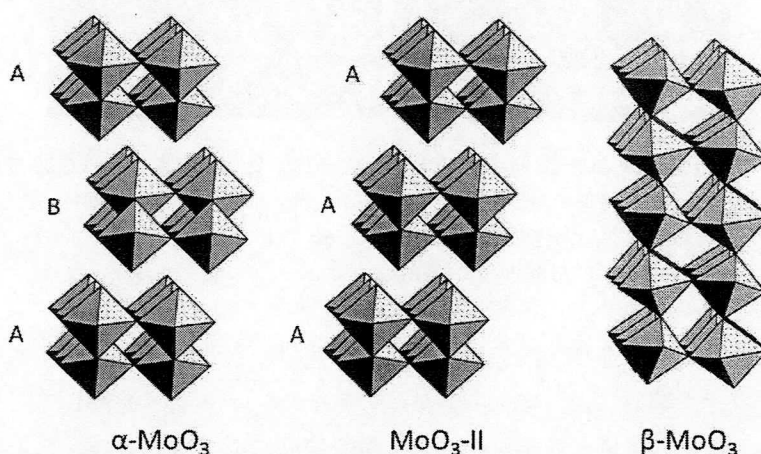


図4-9 α - MoO_3 , $\text{MoO}_3\text{-II}$, β - MoO_3 の結晶構造の模式図[11,12]. α - MoO_3 は酸素八面体同士が頂点と稜を共有したシートがABA積層構造を取っている。 $\text{MoO}_3\text{-II}$ は α - MoO_3 と同様のシートがAAA積層構造を取ったものである。 β - MoO_3 は酸素八面体同士が頂点のみを共有した構造をしている。

円筒状構造の酸化モリブデン結晶内のモリブデンは六価であるとXASにより予想されているので、既知の三酸化モリブデンのようにモリブデン原子を中心とした酸素八面体の構造を取っている可能性が考えられる[14]。図4-10に、酸素の配置まで考慮した円筒状構造の酸化モリブデン結晶の予想モデルを示す。一つ目のモデルは図4-10(a)に示されるように、同じリング内の隣り合う酸素八面体同士は稜共有で、リング間の酸素八面体同士は頂点を共有しているというものである。二つ目のモデルは図4-10(b)に示されており、こちらは図4-10(a)のモデルとは逆に同じリング内の隣り合う酸素八面体同士は頂点共有、リング間の酸素八面体同士は稜を共有しているというものである。この二つのモデルは酸化モリブデンの組成比が MoO_3 であることを仮定して作られたものであるが、リング内で隣り合う八面体

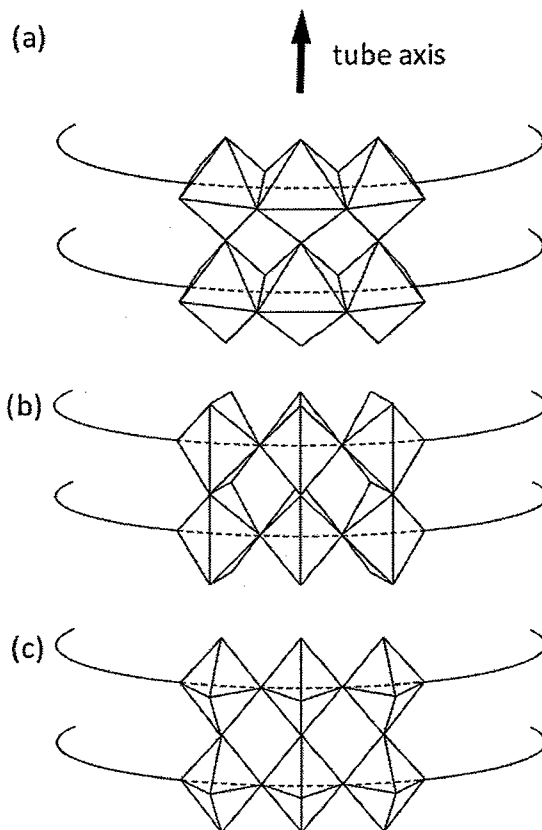


図 4-10 酸素位置まで考慮した円筒状構造の酸化モリブデン結晶の構造予想モデル図. (a) 酸素八面体が、同じリング内の隣り合うものとは稜を共有し、リング間では頂点を共有している際のモデル. (b) 隣り合うものとは頂点を共有、リング間では稜を共有している際のモデル. (c) 酸素八面体が頂点のみを共有しているモデル.

同士の距離が 0.36 nm 、リング間では 0.391 nm であることを考えると、図 4-10(a) のモデルではリング円周方向の酸素間距離が 0.36 nm 、4-10(b) のモデルではチューブ軸方向の酸素間距離が 0.391 nm と、既知の酸素八面体における酸素同士の距離（約 0.27 nm ）よりも大幅に大きくなってしまう。そこで、 $\beta\text{-MoO}_3$ のように酸素八面体が頂点のみを共有するような構造を考え、これを図 4-10(c) に示す。リングの直径が図 4-8(d) の断面像で見られたもののように十分大きければモデル図のように頂点のみを共有した八面体が並ぶ。しかし、リングの直径が図 4-8(b) で見られたもののように小さければ、リング内側の酸素原子の距離が互いに近づき、八面体の稜を共有するものが部分的に存在するようになるかもしれない。予想モデルが正しいと仮定すると、図 4-8(b) の断面の高分解能像で見られたモリブデン原子カラムと CNT 内壁を結ぶ線状のコントラストが、モリブデン原子カラムのすぐ外側に位置した酸素原子カラム由来のものであるとして説明することが出来る。ここでの議論は予想の域を出ることはないが、内包結晶の構造は図 4-10(c) が基本になっていると考えられる。また、内包物が予想モデルのような配列を取った時に XAS スペクトルが実験で得られているよう

第4章 カーボンナノチューブに内包された未知の構造を持つ酸化モリブデン結晶の三次元結晶構造解析

な形状を再現するという確証はなく、シミュレーションによりどのようなスペクトル形状になるのかを予想するのは非常に困難である。

酸素位置を決定するために考えられる手段として、まず、環状明視野法 (ABF-STEM: annular bright-field STEM) を利用することが挙げられる。ABF-STEM 法は近年、軽元素に対して高い像コントラストを与える撮影法として、リチウムや酸素、さらには水素原子カラムでさえも可視化できる手法として注目を浴びている[15-17]。また Ar イオンミリング時に試料を冷却することによって試料ダメージを軽減できる可能性もあり、これと ABF-STEM 法を用いることで酸素原子カラムを可視化することが出来るかもしれない。また酸素位置を予想する方法として、モリブデン原子が互いに 0.36 nm だけ隔ててリング状に配列しておりそのリング間の距離が 0.391 nm であることと、モリブデンが六価であることを初期条件として、焼きなまし法など分子動力学法によるシミュレーションを行うことも考えられる [18]。

CNT に内包された円筒状構造の酸化モリブデンの酸素位置が決定に至らなかった原因は言うまでもなく内包結晶が電子線照射に弱いことに原因があり、EDS スペクトル取得中に酸素原子が脱離したり、断面試料作製途中に Ar イオンによってダメージを受けた可能性があるからである。しかし、モリブデン原子がリング状に配列していることを実験的に確かめたことでナノ結晶に対する TEM の構造解析能力の高さを示すことができ、MDS が装備された顕微鏡で ABF-STEM 法を用いるなどすれば酸素位置の同定も可能であると考えられる。

4.7 結言

本章では、まず初めに内包 CNT バンドル部分からの回折パターンを取得した結果、チューブ軸に平行な面間隔が 0.36 nm の基本周期しか表れていないことについて述べ、内包結晶がチューブ軸に対して軸対称性を持っている可能性があるとして推測した。その後、一本の内包 CNT からの回折パターンを取得した結果、チューブ軸に平行な 0.36 nm のブラッグ反射が常に表れていたことを示し、これからも内包結晶が三次元並進対称性を持たない可能性があるとして推測した。そしてこれら電子線回折の結果から内包結晶の構造予想モデルとして、モリブデン原子が互いに 0.36 nm の間隔をあけてリング状に配列し、リング同士の間隔が 0.391 nm であるような円筒状の構造を提案した。リング状構造の決定的な証拠を得るために行うチューブ軸方向からの観察用の断面試料作製として、熱硬化樹脂に包埋した内包 CNT を Ar イオンミリングにより切断する方法について説明し、この手法によりチューブ軸方向からの断面観察を行った。結果、CNT 内部にリング状の構造を見ることができ、特に直径のやや小さな CNT 内では原子カラムが互いに 0.36 nm だけ離れてリング状に配列している構造を観察することができ、構造予想モデルと良い一致を示していることが分かった。

第4章 カーボンナノチューブに内包された未知の構造を持つ酸化モリブデン結晶の三次元結晶構造解析

最後に、酸素位置決定に向けた考察を行い、モリブデン周りの酸素八面体が互いの頂点を共有し、円筒状に配列した構造を有していると推測した。

参考文献

- [1] アンドレ・ギニエ, *X線結晶学の理論と実際*, DUNOD (1967).
- [2] D. Reznik, C. H. Olk, D. A. Neumann, and J. R. D. Copley, *Phys. Rev. B*, **52**, 116 (1995).
- [3] 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. Tománek, J. E. Fischer, and R. E. Smalley, *Science*, **273**, 483 (1996).
- [4] M. Gao, J. M. Zuo, R. D. Twisten, and I. Petrov, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 2703 (2003).
- [5] J. C. Meyer, M. Paillet, G.S. Duesberg, and S. Roth, *Ultramicroscopy*, **106**, 176 (2006).
- [6] B. W. Smith, M. Monthieux, and D. E. Luzzi, *Nature*, **396**, 323 (1998).
- [7] P. M. Ajayan, O. Stephan, C. Colliex, and D. Trauth, *Science*, **265**, 1212 (1994).
- [8] J. H. Luft, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, **9**, 409 (1961).
- [9] 関西電子顕微鏡応用技術研究会・編, *現場で役立つ電子顕微鏡試料作製法-試料採取から写真の実技まで*, 金芳堂 (1999).
- [10] T. Sakata, Y. Iijima, S. Maeda, and T. Sekine, *J. Surf. Anal.*, **5**, 120 (1999).
- [11] E. M. McCarron, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 336 (1986).
- [12] J. B. Parise, E. M. McCarron, R. V. Dreele, and J. A. Goldstone, *J. Solid State Chem.*, **93**, 193 (1991).
- [13] E. M. McCarron, and J. C. Calabrese, *J. Solid State Chem.*, **91**, 121 (1991).
- [14] 有谷博文, 田中庸祐, *表面科学*, **19**, 314 (1998).
- [15] S. D. Findlay, N. Shibata, H. Sawada, E. Okunishi, Y. Kondo, and Y. Ikuhara, *Ultramicroscopy*, **110**, 903 (2010).
- [16] S. D. Findlay, T. Saito, N. Shibata, Y. Sato, J. Matsuda, K. Asano, E. Akiba, T. Hirayama, and Y. Ikuhara, *Appl. Phys. Express*, **3**, 116603 (2010).
- [17] R. Ishikawa, E. Okunishi, H. Sawada, Y. Kondo, F. Hosokawa, and E. Abe, *Nat. Mater.*, **10**, 278 (2011).
- [18] S. Kirkpatrick, C. D. Gelatt, and M. P. Vecchi, *Science*, **220**, 671 (1983).

第5章

カーボンナノチューブに内包された炭化モリブデンナノ結晶の断面TEM観察

5.1 緒言

前章で見たように，CNT に内包された結晶物質の構造解析を行う際にはチューブ軸方向からの断面 TEM 観察が非常に有力な手段であり，CNT 内壁との境界面で内包結晶がどの結晶面で終端しているかなど，チューブ軸に垂直な方向からの観察だけでは知りえない構造情報を得ることが出来る可能性がある．物質はナノメートルオーダーのサイズにまで小さくなるとその界面状態が物性に大きく影響を与えるようになるので，内包結晶においても界面の構造を知ることは物性を予想し新規材料としての応用を考える上で重要である．

本章では，CNT に内包されたサブナノ結晶物質の断面 TEM 観察が持つ可能性を示す一つの例として，CNT に内包された円筒状構造の酸化モリブデン結晶 CNT に強い電子線照射を行うことによって CNT 内部に生成された炭化モリブデン結晶の高分解能断面 TEM 観察を行ったことについて述べる．

5.2 CNT 内包炭化モリブデン結晶

本節では，まず初めに CNT 内包された炭化モリブデンの生成方法を述べる．その後，電子線回折，高分解能観察による結晶構造解析と，EDS，EELS による組成分析を行い結晶相の同定を行ったことについて述べる．

5.2.1 内包結晶の生成方法と構造解析

第3章で述べたように、CNT に内包された円筒状構造の酸化モリブデン結晶は電子線に対して弱く、アモルファス化することが分かっている (図 5-1(a,b)). その後さらに電子線照射を続けると、図 5-1(c)のように CNT 内部に中空空間が生じ、アモルファス物質の体積が減少することが確認されている。これにさらに電子線を照射し続けると ($> 10^7$ electrons nm^{-2}), 図 5-1(d)のように元の酸化モリブデン結晶とは明らかに異なる面間隔・面間角度を持つ結晶が生成された。

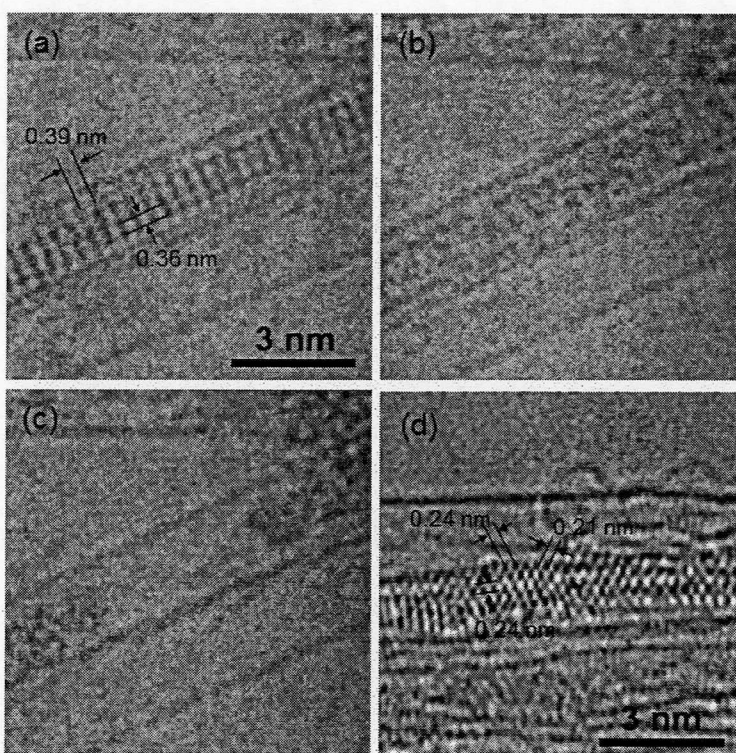


図 5-1 CNT に内包された酸化モリブデン結晶が電子線照射によって変化する様子。
(a) アモルファス化する前の CNT 内包酸化モリブデン結晶。(b) 電子線照射によってアモルファス化した酸化モリブデン。(c) さらに電子線を照射するとアモルファス物質の体積が減少する。(d) 酸化モリブデン結晶に 10^7 electrons nm^{-2} 以上の電子線を照射すると、面間隔、面間角度の異なる結晶が生成される。

このことは試料広範囲から取得した電子線回折パターンでも確認することができる。図 5-2 は電子線照射によって試料から得られた電子線回折パターンが変化する様子を表している。図 5-2(b)は図 5-2(a)の領域から得られた、CNT に内包された円筒状構造の酸化モリブデン結晶がアモルファス化する前のパターンであり、CNT の回折リングに加えて内包結晶由来の回折リングが確認できる。図 5-2(c)は電子線照射によって内包酸化モリブデン結晶をア

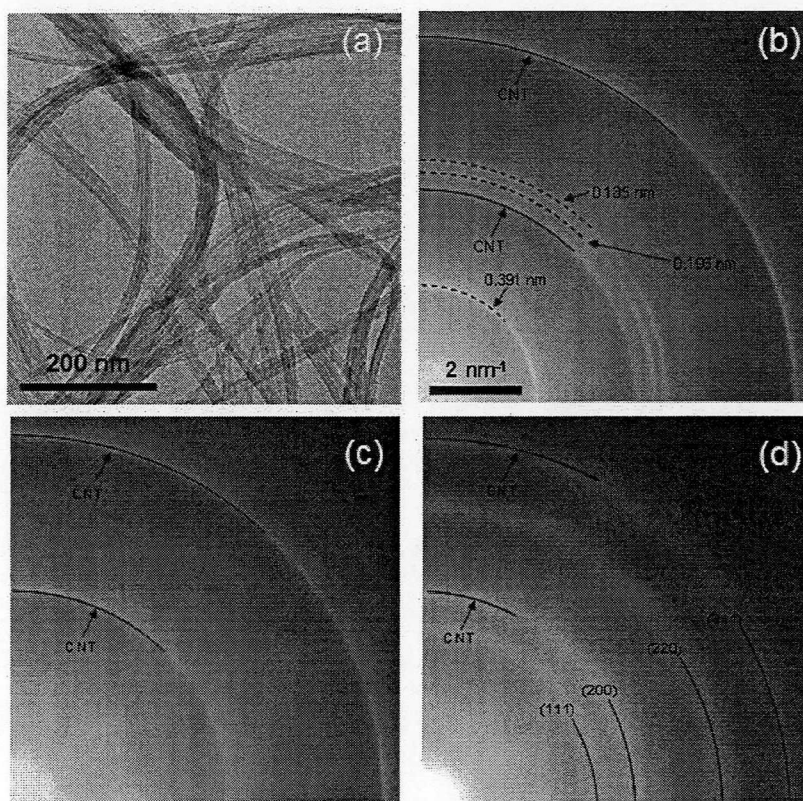


図 5-2 電子線照射による電子線回折パターンの変化. (a) 回折パターンを取得した領域の試料の低倍 TEM 像. (b) CNT 内包酸化モリブデン結晶がアモルファス化する前の回折パターン. (c) 電子線照射によって酸化モリブデン結晶をアモルファス化させた後の回折パターン. (d) $2.0 \times 10^7 \text{ electrons nm}^{-2}$ の電子線照射後の試料の回折パターン.

モルファス化させた後に同じ視野から得られたパターンであり、内包結晶由来の回折リングが消失しているのが確認できる. 図 5-2(d)はトータルで $2.0 \times 10^7 \text{ electrons nm}^{-2}$ のドーズ量を与えた後に得られた回折パターンである. 若干ブロードな回折リングが新たに生じており、面間隔を測定した結果、格子定数 0.425 nm の面心立方 (FCC: face-centered cubic) 構造を持つ物質として指数付けができた. 図 5-1(d)の格子像においても、その面間隔と面間角度関係(二つの 0.24 nm の面間角度が 69° , 0.21 nm と二つの 0.24 nm の面間角度が 56° と 55°) から、この結晶は格子定数 0.42 nm の FCC 構造のものを $[110]$ 方向から見たものであるということが確認され、電子線回折で得られている結果と良く一致していた. 電子線照射によって生成された結晶は円筒状構造の酸化モリブデン結晶とは異なり、チューブ軸に関して特定の結晶方位依存性を持っていなかった. このことは 3.3.6 項の議論より、図 5-2(d)の回折パターンにおいて全ての面からややブロードな回折リングが出現していることと対応している. また、生成された結晶はチューブ軸方向にも周期性が低く(長くても 10 nm 程度)、格子歪みを含んでいた. このことも回折リングがブロードになっている一因であると考えられる.

5.2.2 内包結晶の組成分析と結晶相の同定

図 5-3 は試料の HAADF-STEM 像と、像中の破線で囲まれた、格子像が確認される局所領域から得られた EDS スペクトルである。用いた顕微鏡は JEM-ARM200F (加速電圧 80 kV) である。

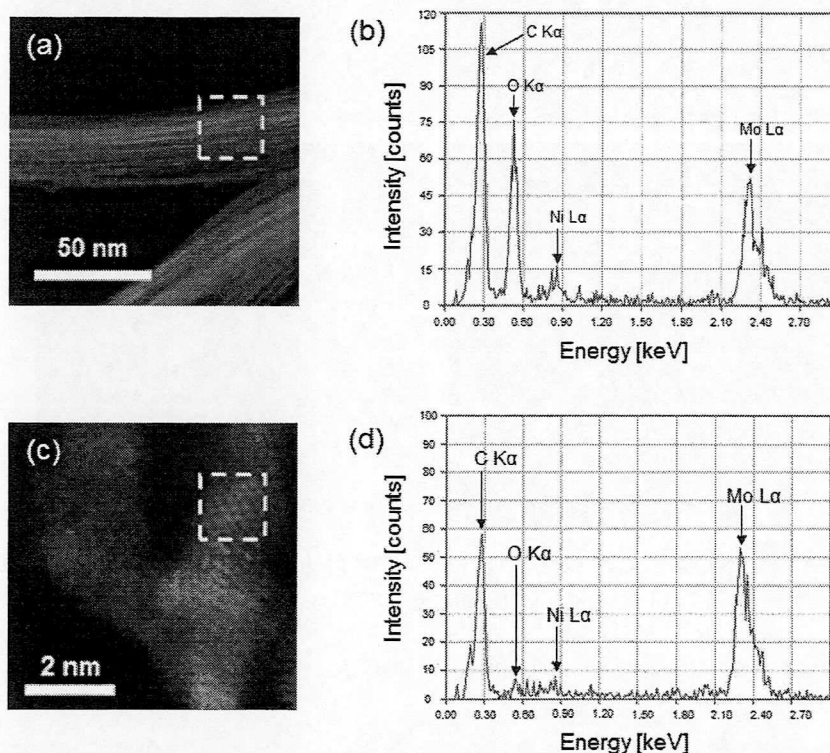


図 5-3 新しく生成された結晶の EDS 組成分析結果. (a) 強く電子線を照射する前の試料の HAADF-STEM 像. (b) (a)の破線で囲まれた領域から取得した EDS スペクトル. (c) 電子線照射によって生成された結晶の高分解能 HAADF-STEM 像. (d) (c)の破線で囲まれた領域から取得した EDS スペクトル. (b)と比べて酸素がほとんど検出されていないことが確認できる.

図 5-3(a),(b)は強く電子線を照射する前のものであるが、酸素由来の信号がピーク強度でモリブデン由来の信号と同程度まで検出されている。図 5-3(c),(d)は電子線照射後のものであり、スペクトル取得領域内の試料全てを結晶化させるためにかなりの電子線照射を行っているため、像中で CNT はほとんど破壊されてしまっている。酸素の K α 線の位置にはほんのわずかしき信号が検出されていないことが確認でき、その量はニッケルの TEM 観察用グリッド由来の信号とほぼ同等である。この微量な酸素由来の信号は、周辺に存在している、完全に変化する前の酸化モリブデン由来のものであると考えることができ、スペクトル取得領域外の内包酸化モリブデン内の酸素原子から二次的に発生した特性 X 線が検出されて

いる可能性がある。また、図 5-4 に示される EELS スペクトルからも、酸素に基づくエッジ (O-K edge: 532 eV) は確認されなかった。なお、300 eV 付近のエッジは炭素由来のものであり、400 eV 付近に表れている二つのエッジはモリブデン由来のものである。標準試料としてバルクの Mo_2C 結晶と空の CNT からの EELS スペクトルも取得されたが、これら二つのスペクトルを足し合わせたものは CNT に内包された炭化モリブデンからのスペクトルと定性的に良く一致している。

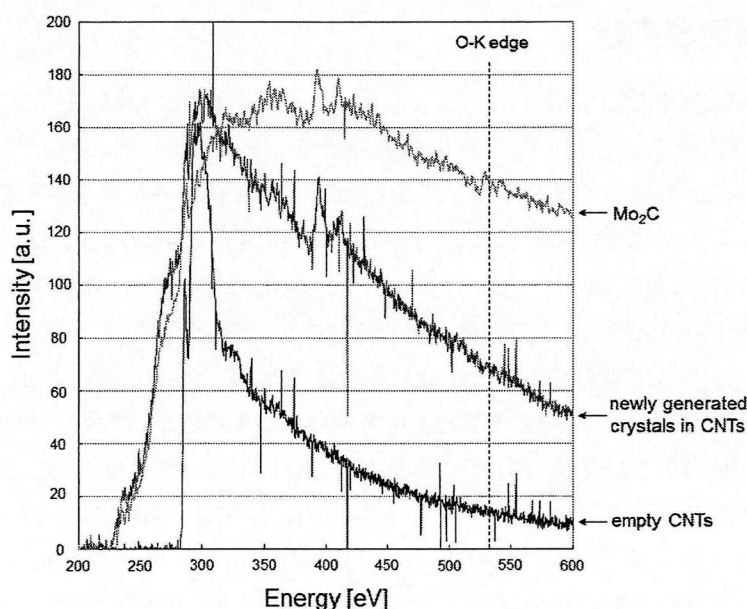


図 5-4 EELS による試料の組成分析. 新しく生成された結晶から得られた EELS スペクトルには酸素由来のエッジは見られない。

新しく生成された結晶はモリブデン、炭素、そして可能性は低いながらも酸素を含むことも考えられるので、これらの元素で構成される格子定数 0.425 ± 0.01 nm の FCC 構造を持つものを X-ray Powder Diffraction File や文献を用いて調べたところ、 $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ (NaCl 型構造, 格子定数 0.428 nm, $x \sim 0.3$) という物質が条件に当てはまり、新しく生成された結晶として $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ が最も可能性が高いということが分かった[1-4]。よって、図 5-1(c)でアモルファス化した酸化モリブデンの体積が減少していたのは酸素原子の脱ガスと解釈することができ、電子線照射後には CNT の側壁がダメージを受け変形しているのが多数見られたことから、CNT 内に残されたモリブデン原子が CNT 由来の炭素原子 (ダングリングアトムなど) と結合することにより $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ が生成されたと推測される。しかし、より確実に $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ であると決定するためには EELS スペクトルの微細構造からモリブデンと炭素の結合を示す必要があり、これは現在調査中である。

5.3 CNT 内包炭化モリブデン結晶の断面 TEM 観察

本節では，CNT 内包炭化モリブデン結晶の断面観察によりチューブ軸に垂直な方向からの観察では知ることが出来なかった，極小空間に閉じ込められたサブナノ結晶の形態を可視化できたことについて述べる．初めに断面試料の作製方法と断面観察結果について述べ，その後，得られた断面像について考察を行う．

5.3.1 断面観察実験

断面観察用の試料作製は以下のようにして行った．まず初めに，酸化モリブデン内包 CNT サンプルを熱硬化樹脂に包埋した．次に収束イオンビームマイクロサンプリング (Strata DB235; FEI Company) により薄片サンプルを作製し，これをピックアップしたものを Ar イオンミリング (Dual Mill 600; Gatan Inc.) によりさらに薄片化した．断面観察は JEM-ARM200F (加速電圧 80 kV) により行った．熱硬化樹脂包埋時には CNT の特別な方位合わせは行わず，薄片化後に CNT の断面が得られている視野を探し，そこで精密な方位合わせを行った．図 5-5 に得られた断面の高分解能 STEM 像を示す．図 5-5(a),(b) はそれぞれ内包結晶断面の BF-STEM, HAADF-STEM 像であり，CNT 内部に結晶物質を確認することができる．格子面間隔と格子面の角度関係から， α - MoC_{1-x} 内包ナノ結晶を $[1\ 1\ 0]$ 方位から観察したものであるということが分かった．この結晶は，STEM の軸合わせや結晶方位合わせの際に照射された電子線によって酸化モリブデン結晶が変化して生成されたものである．同時に取得された HAADF-STEM 像においては像コントラストが原子番号の 2 乗に比例した信号強度が得られるので，像の輝点は Mo 原子カラムを表していると考えられ，それらがはっきりと可視化されている．

5.3.2 考察

得られた断面像において特筆すべき点は，内包結晶は断面の幅がナノメートル以下の結晶であるにも関わらず，側面・底面とも $\{1\ 1\ 1\}$ 面をファセットとした 3×4 個の原子カラムで構成されるサブナノサイズの平行四辺形をしており，CNT の内壁形状を楕円形に変化させてまで形を保っていることである．他にも $[1\ 1\ 0]$ 方位とチューブ軸を一致させている内包結晶を観察することが出来たが，どれも $\{1\ 1\ 1\}$ 面をファセットとした平行四辺形であった．CNT を歪ませている平行四辺形の鋭角頂点部分の原子カラムを取り除いて部分的に $\{2\ 0\ 0\}$ 面をファセットにとることもできるにも関わらず $\{1\ 1\ 1\}$ 面のみをファセットとしていたことから， α - MoC_{1-x} ナノ結晶では $\{1\ 1\ 1\}$ ファセットが安定であると考えられる (各面の関係の模式図を図 5-5(c) に示している)．ナノ結晶のファセット形成に関して，直径が数ナノメートルの金ナノ微粒子や金ナノロッドにおいては $\{1\ 1\ 1\}$ 面が最も安定したファセットである

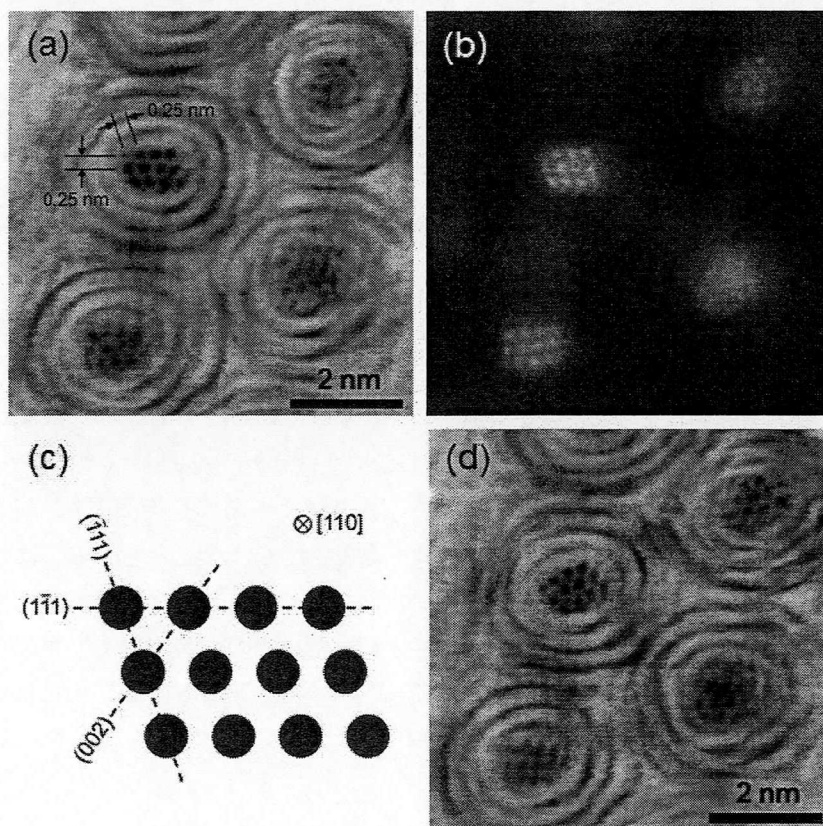


図 5-5 炭化モリブデン内包 CNT の高分解能断面観察結果. (a) BF-STEM 像. CNT 内部にサブナノサイズの結晶物質を確認することが出来る. (b) (a)と同じ視野から同時に得られた HAADF-STEM 像. 平行四辺形に配列したモリブデン原子カラムが確認できる. (c) (a),(b)の内包結晶の模式図. $\{111\}$ 面を安定なファセットとして持っている. (d) 一定時間経過後の内包結晶の BF-STEM 像. (a)と比べると内包結晶が CNT 内で回転している.

ことがシミュレーションにより明らかにされており[5-7], 溶液中の白金コロイド微粒子も $\{111\}$ 面が表面エネルギー的に最も安定であるという報告がなされている[8]. 金も白金も FCC 構造をとっており, これらの報告例は NaCl 型構造 (FCC 構造) である $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ ナノ結晶において $\{111\}$ ファセットが安定であるという推測と一致している. しかし, いずれの報告例においてもナノ結晶は十層以上の原子列で構成されており, これが今回の $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ ナノ結晶のようにわずか三〜四層の原子列から構成されている場合にもバルクと同様の構造を持ち, 安定なファセットを有していることは非常に興味深い. また, 同じ視野を観察し続けると図 5-5(d)のようにナノ結晶が CNT 内で回転することも観察され, この場合も同様に平行四辺形の形を保ったまま CNT 内壁を楕円形に変形させていた. CNT 内部で結晶が固定されていないことから, CNT と内包結晶間では化学的な結合が行われていないことを示唆している. よって, CNT は内包結晶をナノ空間に制限するためだけの役割を持ってい

ると考えられる。実際に、CNT のカイラリティーに依存して内包結晶の状態や構造が変化するという報告はなされていない。以上のことはチューブ軸に垂直な方向からの観察だけでは分からないことであり、チューブ軸に沿った方向からの断面観察により初めて明らかにすることができた。

5.4 結言

本章ではまず初めに、円筒状構造の酸化モリブデン結晶に強く電子線を照射することにより、面間隔・面間角度の異なる結晶相へ変化させたことについて述べた。次に試料広範囲の電子線回折パターンと高分解能像より、新しく生成された結晶が格子定数 0.425 nm の FCC 構造であることを確かめた。そして EDS, EELS による組成分析により、新しく生成された結晶では酸素が抜け、炭素とモリブデンで構成されていることを明らかにした。そして過去の文献と照合することによって、新しく生成された炭化モリブデン結晶として最も可能性が高い物質は $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ であることが分かった。この内包炭化モリブデン結晶のチューブ軸方向からの断面観察を行った結果、CNT 内の極小空間に閉じ込められたサブナノ結晶でもバルク結晶同様の並進対称性を維持しており、安定なファセットを有していることが明らかにされた。

参考文献

- [1] E. V. Clougherty, K. H. Lothrop, and J. A. Kafalas, *Nature*, **191**, 1194 (1961).
- [2] G. Kaye, *Nature*, **195**, 1195 (1962).
- [3] E. Rudy, St. Windisch, A. J. Stosick, and J. R. Hoffman, *Trans. Metall. Soc. AIME*, **239**, 1247 (1967).
- [4] C. Bouchy, S. B. D. Hamid, and E. G. Derouane, *Chem. Commun.* 125 (2000).
- [5] J. Diao, K. Gall, and M. L. Dunn, *Phys. Rev. B*, **70**, 075413 (2004).
- [6] Y. Wang, S. Teitei, and C. Dellago, *Nano Lett.*, **5**, 2174 (2005).
- [7] Y. Wang, S. Teitei, and C. Dellago, *J. Chem. Phys.*, **122**, 214722 (2005).
- [8] J. M. Yuk, J. Park, P. Ercius, K. Kim, D. J. Hellebusch, M. F. Crommie, J. Y. Lee, A. Zettl, A. P. Alivisatos, *Science*, **336**, 61 (2012).

第6章

カーボンナノチューブ内包二酸化モリブデン結晶生成過程の動的 TEM 観察

6.1 緒言

物質の化学反応が起こっている様子を可視化することができれば、物質生成の反応過程のダイナミクス解明に大きな知見を与える事ができるであろう。物質の反応過程を実時間性をもって原子レベルで直視するための最も有力なツールは TEM であり、CCD カメラの高感度化や差動排気型の環境 TEM の発展とともに、主に気相中の微粒子の反応の様子を動的観察する研究が進められてきた[1,2]。しかし、液相など高密度の流体との化学反応を TEM 内で観察するためには反応系を周りの真空環境から隔離し、かつ物質を限られた空間内に閉じ込めておく必要がある。そのための材料として Si_3N_4 や SiO_2 などの隔膜を組み合わせたものを反応チャンバーとして用いる試みがなされ、実際にそのチャンバー内に挿入された液相中の微粒子の成長や融合の様子がナノメートルオーダーで観察されたが、隔膜としての強度を保ちながら膜厚を数十 nm 以下の薄さにすることが困難であったため、原子分解能レベルでの解析には至らなかった[3-5]。しかし近年、炭素六員環で構成される二次元単層膜であるグラフェンを隔膜として用いる研究が盛んになってきており、原子分解能を持って液相中の物質同士の反応を動的観察することに成功している[6,7]。CNT もグラフェンと同様に隔膜としては最適な物質であると考えられ、内包されている物質があたかも真空中に単独で保持されているかの如く観察することが出来るが、現時点でどのような物質でも内包させることが出来るわけではないということがおそらくネックとなっており、CNT をナノ試験管として用いている研究報告例は比較的少ない[8-10]。しかし、CNT は反応物質を極小領域に制限しその場に固定することが可能であり、これはグラフェンなどを隔膜として用いた場合に発生する、反応チャンバー内で物質が自由に移動し回転してしまうことと

比べて大きく異なる点であり、利点であるといえる。

本章では、CNT のナノ試験管としての応用可能性を示すために、CNT に内包された円筒状構造の酸化モリブデン結晶が真空中での加熱により二酸化モリブデンに変化する様子の動的観察を行ったことについて述べる。まず、電子線回折、高分解能 TEM 観察により真空中加熱で生成された物質の結晶構造を解析し、二酸化モリブデンの構造と良く一致していることを明らかにする。その後、加熱ホルダーを用いた TEM 内での動的観察の結果、二酸化モリブデン結晶が生成される様子を動的に捉える事ができたことについて述べ、最後に生成過程の予想モデルを提案する。

6.2 CNT 内包二酸化モリブデン結晶

前章では CNT に内包された円筒状構造の酸化モリブデン結晶に強く電子線を照射すると炭化モリブデン結晶が生成されたことについて述べたが、この酸化モリブデン内包結晶を真空中で高温加熱すると面間隔・面間角度の異なるまた別の結晶が CNT 内に生成される。本節では、真空中加熱によって生成された内包結晶の高分解能 TEM 像と電子線回折パターンを取得することによって内包結晶の構造解析を行った結果について述べる。

6.2.1 電子線回折による内包結晶の構造解析

まず、第 3 章で述べたように長時間の超音波照射によって側壁に付着した微粒子を除去した、円筒状構造の酸化モリブデン結晶が内包された CNT 試料を Ni グリッド上に乗せたものを用意し、これを Ta ボード上に乗せボートの通電加熱によって試料を真空中で加熱する。加熱実験は真空蒸着装置 (JEE-4X; JEOL Ltd.) を用いて行った。この装置は油拡散ポンプによりベルジャー内を 10^{-4} Pa の真空値まで真空引きすることができ、ベルジャー内部と外部を繋ぐ電極により Ta ボートに付けた熱電対の起電力を外部から測定することができるので加熱温度を知ることが出来る。 10^{-4} Pa の真空中で 800°C 、10 分間加熱したときの試料の変化の様子を図 6-1 に示す。図 6-1(a), (b) はそれぞれ加熱前と加熱後の同視野の低倍率 TEM 像であるが、加熱によって CNT バンドル側壁に多数の微粒子が析出しているのが確認できる。図 6-2 に加熱前と加熱後の試料広範囲から得られた電子線回折パターンを示す。まず、両者で発生している回折リングのパターンが異なっていることから、加熱によって試料の結晶構造が変化していることが確認できる。また、加熱前は付着微粒子が存在しないので図 6-2(a) のパターンは CNT と内包結晶由来のスムーズな線状の回折リングのみで構成されているが、図 6-2(b) の加熱後では回折リングはそれぞれ同じ面間隔を持つスムーズな線状のものとスポット状のものの集合体で構成されていることが分かる (A や F で示されている回折リングを見ると分かりやすい)。スムーズな線状のものは内包物由来、スポット

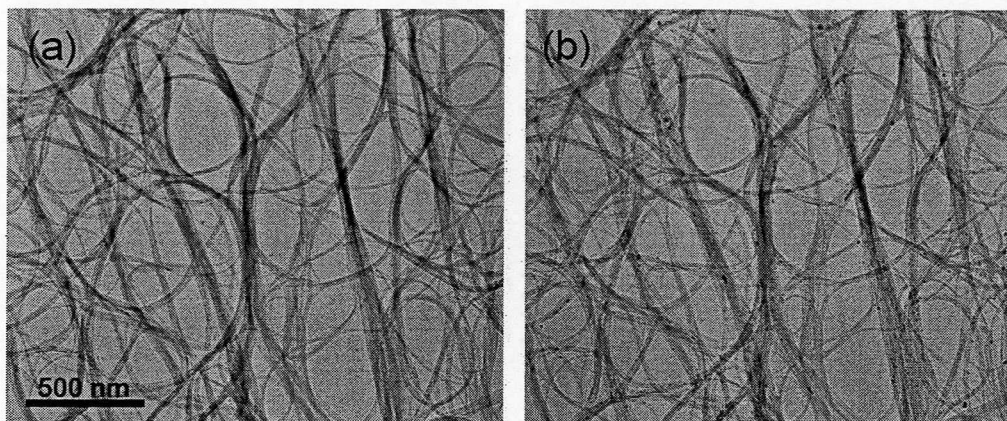


図 6-1 真空中での加熱前後での内包 CNT の外観の変化. (a)加熱前の試料の低倍 TEM 像. (b)加熱後の試料の低倍 TEM 像. CNT の側壁に微粒子が多数析出しているのが確認できる.

状のものは付着微粒子由来のシグナルと考えることが出来るので、加熱後の試料では内包物と付着微粒子は同一の物質であると考えることが出来る。二つの CNT の回折リングをスケールとして用いた場合、A ~ I の回折リングから測定された面間隔はそれぞれ表 6-1 に示される通りとなった。これらの面間隔を持ち、酸素、モリブデン、炭素の組成を含んでいる可能性を考慮して X-ray Powder Diffraction File を検索すると MoO_2 が良い一致を示しており、表 6-1 に対応する面間隔を示している[11]。 MoO_2 には複数の面間隔が非常に接近している領域があり、電子線回折で得られているブラッグ反射がどの面間隔由来であるかを一意に決定することができないものがあった。検出された内包物由来の回折リングは C のリングを除いてどれもシャープであったので、内包結晶の結晶方位はチューブ軸に関して配向性を持っていると考えられる。

次に、内包 CNT バンドル部分からの電子線回折パターンを取得した結果を図 6-3 に示す。図 6-3(a) が用いたバンドルであり、破線で囲まれた領域に電子線を照射し図 6-3(b) に示す回折パターンを取得した。パターン中でそれぞれの内包結晶由来の回折ストリークは矢印と破線丸によって示されているが、これは図 6-2(b) のものに対応している。ここで、チューブ軸に垂直な面間隔由来の信号である A, B, F, H, I とは異なり、チューブ軸に関してある傾きを持った面由来の信号である C' と C'' に注目する。パターン中で、B と C', もしくは B と C'' の回折シグナル間の角度は約 30° であり、これと面間隔の関係から、B は $(1\ 0\ 1)$ 面、C' と C'' は $(2\ 0\ 0)$ 面と $(0\ 0\ 2)$ 面、もしくは $(1\ 1\ 1)$ 面と $(1\ -1\ 1)$ 面であることが推測される。これら三つの回折シグナルに限って言えば、内包結晶の MoO_2 の $[1\ 0\ 1]$ 方位とチューブ軸が一致する傾向が強いということが分かる。C のシグナルはチューブ軸に対して 60° の角度を持っている面からのものなので、図 6-2(b) の広範囲からの電子線回折パターン上ではブロードなリングとして検出されていることが分かる。

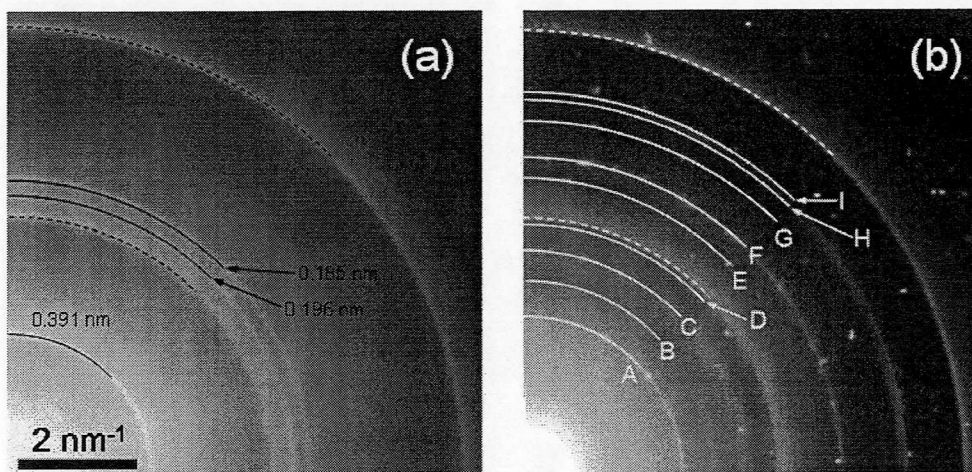


図 6-2 試料加熱前後の広範囲からの電子線回折パターンの変化. (a) 加熱前. (b) 加熱後. 内包結晶由来のスムーズなリングとスポットで構成されるリングが同一の面間隔を有している.

	measured lattice spacing	indexed hkl and corresponding lattice spacing of MoO ₂
A	0.342 nm	d ₋₁₁₁ = 0.3420 nm
B	0.286 nm	d ₁₀₁ = 0.2813 nm
C	0.247 nm	d ₂₀₀ = 0.2442 nm
		d ₁₁₁ = 0.2437 nm
		d ₋₂₁₁ = 0.2426 nm
D	0.217 nm	d ₂₁₀ = 0.2181 nm
		d ₀₂₁ = 0.2171 nm
		d ₋₂₁₂ = 0.2156 nm
E	0.183 nm	d ₋₃₀₁ = 0.1841 nm
F	0.172 nm	d ₂₁₁ = 0.1725 nm
		d ₋₂₂₀ = 0.1723 nm
		d ₋₃₁₂ = 0.1711 nm
		d ₋₂₂₂ = 0.1709 nm
		d ₋₂₁₃ = 0.1698 nm
G	0.155 nm	d ₋₃₁₀ = 0.1544 nm
		d ₀₃₁ = 0.1536 nm
		d ₀₁₃ = 0.1527 nm
H	0.142 nm	d ₂₀₂ = 0.1406 nm
I	0.139 nm	d ₋₄₀₂ = 0.1402 nm

表 6-1 図 6-2(b)における各回折リングの面間隔と, MoO₂としての指数付けの結果[11].

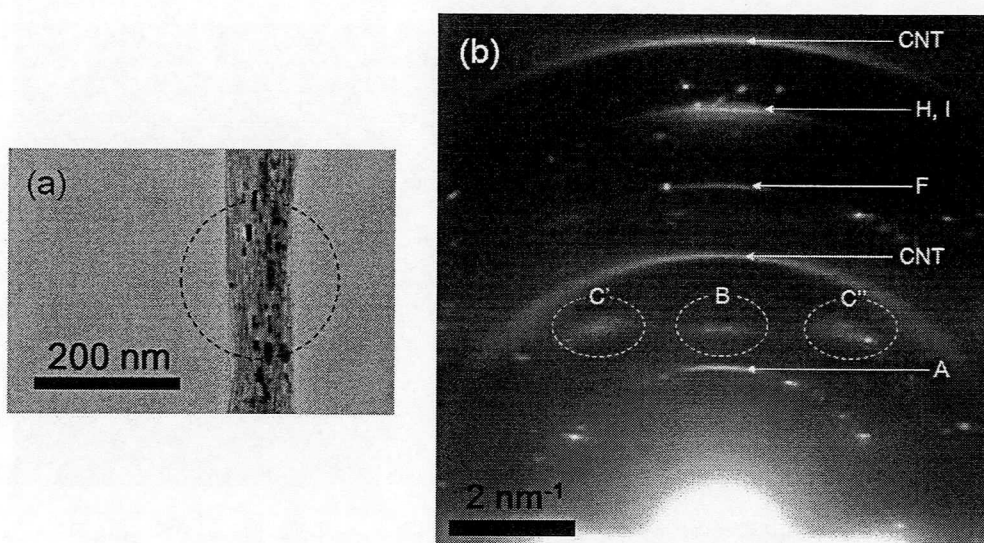


図 6-3 真空中での加熱後の内包 CNT バンドル部分からの電子線回折パターン解析.
(a) 内包 CNT バンドル部分の低倍 TEM 像. (b) (a)の破線で囲まれた領域から取得された回折パターン. 透過波から見てチューブ軸方向に強くブラッグ反射を起こしていることから、内包結晶はチューブ軸に関して方位依存性を持っていると推測することができる.

6.2.2 内包結晶の高分解能 TEM 観察

広範囲、バンドルからの電子線回折パターンより MoO_2 結晶がチューブ軸に対してどのような方位依存性で内包されているのかはある程度予想できたが、実像での高分解能観察による確認も行わなければならない. 図 6-4 に内包結晶の高分解能観察を行った例を示す. 図 6-4(a)に示す内包結晶では、チューブ軸に垂直な 0.28 nm の面と、これにそれぞれ 30° の角度で交わる二つの 0.24 nm の面を見ることが出来る. これは、それぞれ MoO_2 の $(1\ 0\ 1)$ 面と $(2\ 0\ 0)$ 面と $(0\ 0\ 2)$ 面の関係 (0.282 nm , 0.244 nm , 0.244 nm , $(1\ 0\ 1)$ 面とそれぞれ 30.4° で交わる), もしくは $(1\ 0\ 1)$ 面と $(1\ 1\ 1)$ 面と $(-1\ -1\ 1)$ 面の関係 (0.282 nm , 0.244 nm , 0.244 nm , 0.282 nm , $(1\ 0\ 1)$ 面とそれぞれ 30.1° で交わる)に良く一致していることから、 MoO_2 結晶が $[1\ 0\ 1]$ 方位をチューブ軸と一致させているものと考えられる. また、図 6-4(b)に示すようにチューブ軸に垂直な 0.34 nm の面とそれに直交する 0.35 nm の面を持つ内包結晶も良く観察された. これは MoO_2 の $(-1\ 1\ 1)$ 面と $(-1\ -1\ 1)$ 面の関係 (0.342 nm , 0.342 nm , 89.4°) の関係によく一致している. バルクの MoO_2 結晶では $(-1\ 1\ 1)$ 面も $(-1\ -1\ 1)$ 面も同じ 0.342 nm の面間隔を持つはずであるが、内包結晶においてはチューブ軸に平行な面のみが少し広がっている. このような現象は、バルクと同様の構造の結晶が内包されている内包ヨウ化カリウム結晶においても報告されている[12].

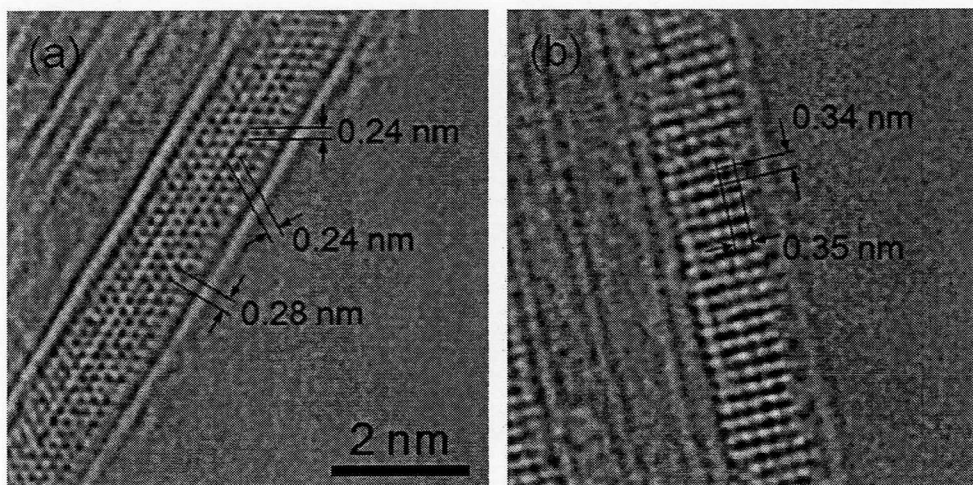


図 6-4 真空中での加熱後の内包結晶の 3D-FFM 処理後の高分解能位相像. (a) MoO_3 内包結晶が $[1\ 0\ 1]$ 方位をチューブ軸と一致させている場合. (b) MoO_3 内包結晶が $[-1\ 1\ 1]$ 系の方位をチューブ軸と一致させている場合. チューブ軸に平行な面間隔は理論値より若干広がっている.

6.3 CNT 内での二酸化モリブデン結晶生成過程の動的 TEM 観察

CNT は局所領域に物質を閉じ込めることでナノサイズの試験管として用いることができるので内包物質の化学反応を直視することができる. CNT に内包された円筒状構造の酸化モリブデン結晶は真空中での加熱によって二酸化モリブデン結晶に変化するため, TEM 内で試料加熱を行えば CNT をナノ試験管として利用し, 結晶がどのような過程を得て変化しているのかを観察することが出来る. 本節では, 加熱ホルダーを用いて二酸化モリブデン結晶生成の様子の動的 TEM 観察を行った結果, 高密度の流体と固体との間で起こる化学反応を直視するための, CNT のナノ試験管としての応用可能性を示している.

6.3.1 実験方法

真空中での加熱で内包物質の結晶相を変化させることができたので, TEM 内で加熱を行っても同様の反応が起こると考えられる. そこで, 反応の様子の動的観察を行うために, TEM 内でも試料を加熱することが出来る加熱ホルダー (HF-2014HR; Hitachi High-Technologies Co. Ltd.) を用いた実験を行った. 図 6-5 にホルダー先端の光顕写真を示す. 図の A と B で示された電極間に電流を流すことができ, 試料が乗ったグリッドやフィラメントを自作の Ta 板で挟みこむことによって通電加熱することが出来る. 電流値は加熱

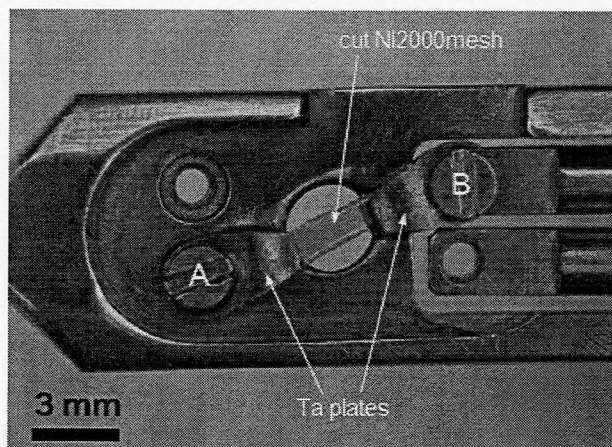


図 6-5 加熱ホルダーの光学顕微鏡写真.

ホルダー付属の外部電源によって制御することが出来る. 今回は, 酸化モリブデン内包 CNT が乗った TEM 観察用グリッド (Ni2000mesh) を精密ニッパーで細く加工したものを Ta 板に挟み込むことによってグリッドと共に内包 CNT を加熱した. なお, グリッドの中心部分は加熱に伴い大きく変形し振動がのることがあったので, 高分解能観察はグリッドの Ta 板に近い部分で行うようにした.

6.3.2 内包結晶生成過程の動的観察

TEM 内では加熱ホルダーによる加熱温度を知ることができないので, 反応温度まで達しているのかを確認するために試料広範囲からの電子線回折パターンの変化を見ることである程度の加熱温度を知ることができた. 図 6-6 に加熱に伴う電子線回折パターンの変化を示す. 図 6-6(a)は加熱前のものであり, 図 6-1(a)と同様のパターンが得られており, 黒い実線と白い破線がそれぞれ内包結晶, CNT 由来の回折リングを表している. 図 6-6(b)は Ni グリッドに流れている電流値が 241 mA のときのものであるが, 図 6-6(a)で見られていた 0.391 nm の面間隔由来のシャープな回折リングは徐々に強度が低くなり, 二つの白い一点鎖線で示される領域 (0.32 nm ~ 0.39 nm) にブロードな回折リングが出現し, 結晶質のものが減少していると推測できる. このとき, 黒い実線で示された回折リングがまだわずかに残っていたが, これは図 3-9 に示した主に二層 CNT に内包されている結晶由来のものである. さらに加熱温度を上昇させ, Ni グリッドに流れている電流値が 259 mA のときのパターンを図 6-6(c)に示す. 内包結晶のほとんどが MoO_2 に変化しており, スポット状の回折シグナルが出現していることから付着微粒子が析出していることが分かる. 真空蒸着装置内での加熱実験により, この温度は約 650 °C であることを確認している. Ni グリッドの Ta 板に近い部分を観察することによって試料ドリフトや振動の影響を最小限にすることができたが, 電流値を増大させる瞬間の大きな試料ドリフトは抑えることはできず, 温度を上昇させる

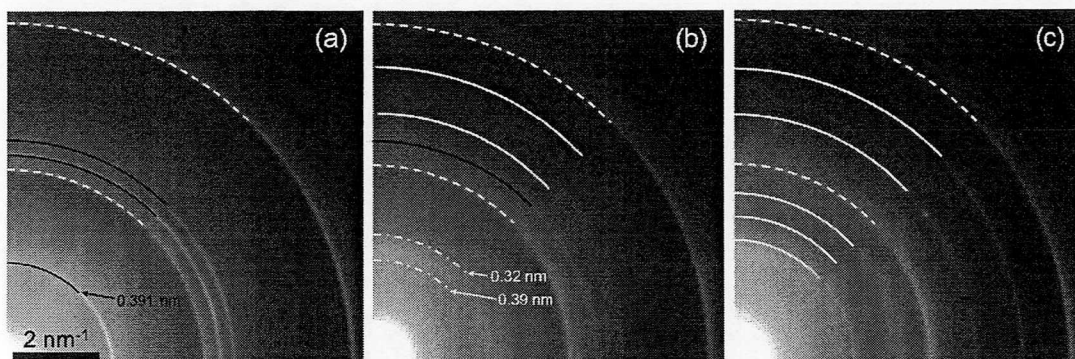


図 6-6 TEM 内での試料の加熱温度を上昇させていった際の試料広範囲からの電子線回折パターンの変化. (a) 加熱前のパターン. (b) グリッドに流れている電流値が 241 mA のときのパターン. 一点鎖線で示した領域にブロードな回折リングが見られる. また、白い実線で示される位置にわずかに MoO_2 由来のリング (図 6-2(b) の F および H, I に対応している) が存在しているのが確認できる. (c) 電流値が 259 mA のときのパターン. 図 6-2 と同様のパターンが得られていることから、内包結晶は MoO_2 へと変化したと考えられる.

瞬間の試料の高分解能観察は非常に困難であった.

そこで、試料広範囲からの回折パターンが図 6-6(c)のような状態になるまで試料を加熱し、試料ドリフトがおさまるまで待ち、まだ反応が起こっていない視野を観察すると CNT 内部で結晶が生成されていく様子を動的に捉えることが出来た. その結果を図 6-7 に示す. 図 6-7(a)において、CNT の上側のかっこで示された領域に結晶格子像を確認することができる. 図 6-7 は結晶生成の様子の動画の一部分を抜粋したものであり、(a)から(g)までで約 5.3 秒である. 図 6-7(g)には図 6-7(a)で描かれているものと同じ長さのかっこが描かれているが、この間に結晶が約 1.9 nm 成長していることが分かる. 生成途中で結晶の終端部分は形を変化させており、例えば図 6-7(a)や図 6-7(d)中の拡大図にそれぞれ示されるように、中心部分が凹んだような形状や、中心部分が膨らんだような形状に変化していた. この動画取得直後には激しく試料が振動し、動的観察ができなくなったので、グリッドに流す電流をゼロにして振動がおさまるのを待ち、同じ視野から取得した 3D-FFM 位相像を図 6-8 に示す. 像中には、チューブ軸に平行な 0.35 nm の格子縞に加えて、図 6-7 では見えていなかった 0.25 nm の格子縞を確認することが出来る. これは、結晶生成の最中に結晶がチューブ軸方向に振動していたため見えていなかった格子縞が加熱をやめた後に観察されたものであると考えられる. 0.35 nm の格子縞と 0.25 nm の格子縞の面間角度は 73° であったことから、それぞれ MoO_2 の $(-1\ 1\ 1)$ 面と $(1\ 1\ 1)$ 面 (0.342 nm と 0.244 nm, 面間角度は 68.8°)、もしくは $(-1\ 1\ 1)$ 面と $(2\ 0\ 0)$ 面 (0.342 nm と 0.244 nm, 面間角度は 69.4°) のどちらかであると考えられる. また、図 6-7(a)~(g)ではチューブ軸に垂直な 0.35 nm の格子縞は四本であったが、図 6-8 では五本になっていることが分かる. 図 6-8 中の破線矢印で示した原子列のみに他の四本には見えている 0.25 nm の格子縞が確認できないことから、動画取得直後から加熱を終了するまでの間にこの原子列が内包結晶と CNT の間に生成 (インターカーレート) したと考えられ

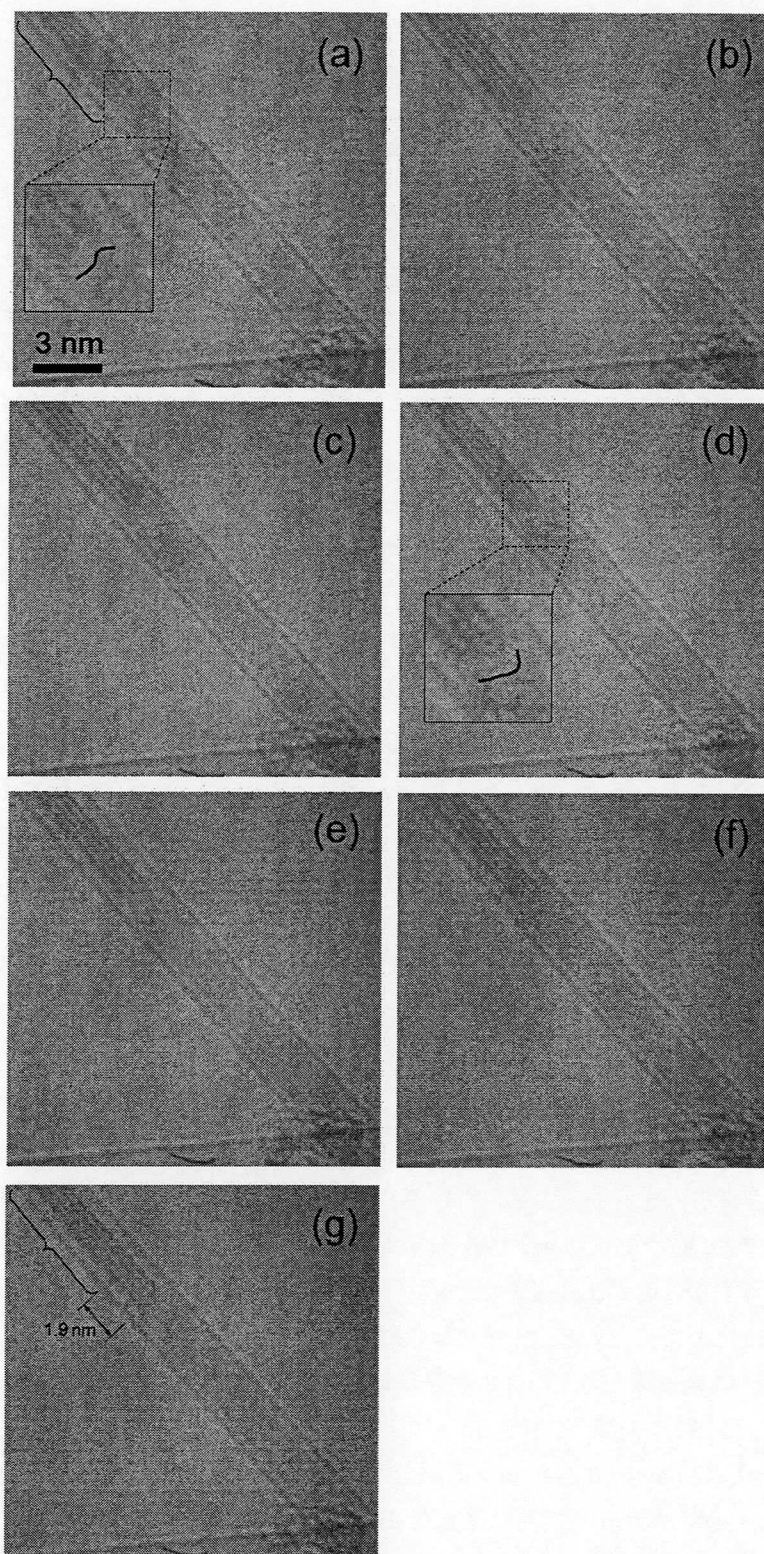


図 6-7 内包 MoO_2 結晶の生成過程の高分解能動的観察. (a)~(g) 動画の一部を抜粋したもの. (a) 0 s. (b) 1.1 s. (c) 1.9 s. (d) 2.8 s. (e) 3.6 s. (f) 4.4 s. (g) 5.3 s.

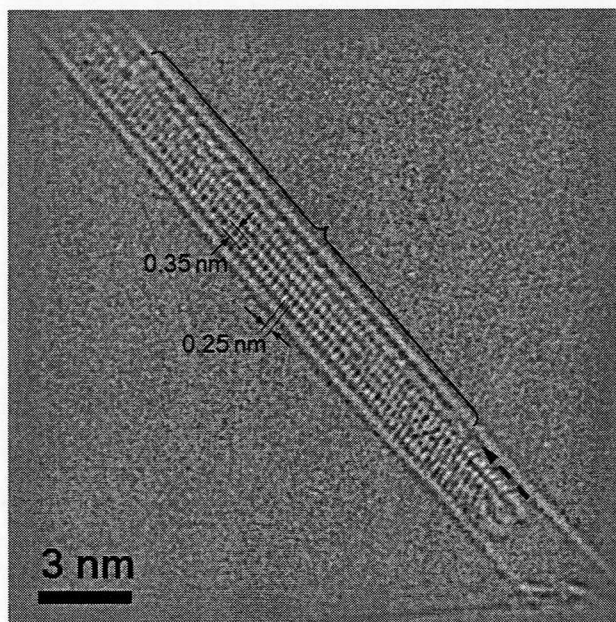


図 6-8 反応終了後，図 6-7 と同じ視野から取得した 3D-FFM 処理後の位相像。

る（図中で原子列がインターカーレートしている部分をかっこで示している）。この原子列もまた周期的な構造を有しており，その間隔は 0.51 nm と測定された。また，微粒子が CNT 側壁に析出する瞬間の動的観察も試みたが，電子線を照射している領域だけ微粒子の析出が起こらなかったなのでその瞬間を捉えることはできなかった。しかし，図 6-6 の回折パターンの変化から，内部に MoO_2 結晶が生成されるのとほぼ同時期に析出が起こっていると考えられる。

6.3.3 内包結晶生成時の流体部分の濃度の見積もり

図 6-7 において，内包結晶より下側の CNT 内部は一見何も存在していないように見えるが，真空部分と比べると若干黒いコントラストを与えているのが分かる。よって，何かしらの物体がそこには存在しているが，それは動画のフレームレート (23.63 fps) では捉えられないほどの速い変化をしているため一様のコントラストを与えており，流体であると考えられる。図 6-9 に強度プロファイルを取ることによって，CNT 内部の像コントラストを空の CNT と比較したものを示す。図 6-9(a)内の破線で囲まれた領域は強度プロファイルを取得するために用いた領域であり，図の矢印の方向の強度プロファイルをそれと直交するチューブ軸方向に積算し，平均を取ったものが図 6-9(b)である。CNT 内部の像コントラストの違いを議論するために，最小値（像コントラスト 0%）として CNT のウォールがつくる黒いコントラストを，最大値（像コントラスト 100%）として CNT ウォールのすぐ外側の白いフレネル縞を用い，真空レベルからのコントラストの落ち具合を調べた。すると，

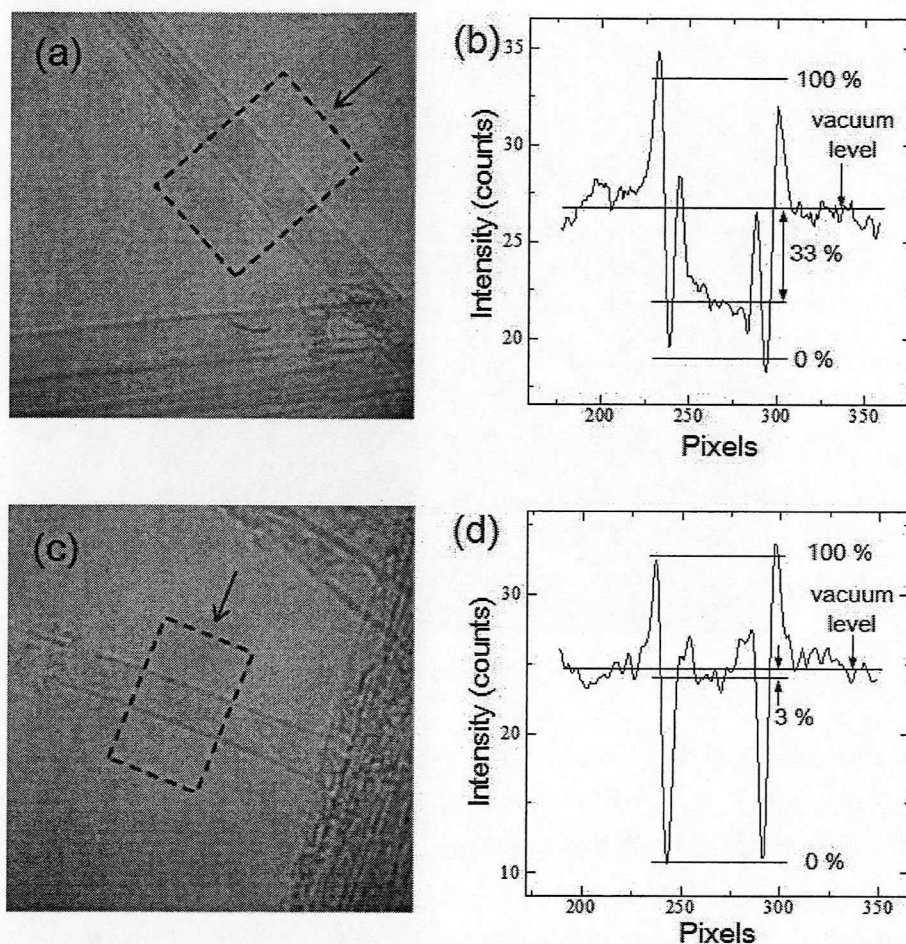


図 6-9 CNT 内部の像コントラストの比較. (a) MoO₃ 結晶生成途中の動画の一部を抜粋したもの. (b) (a)に対応する強度プロファイル. (c) 何も内包されていない CNT. (d) (c)に対応する強度プロファイル.

結晶成長中の流体部分で 33%，空の CNT で 3%であることが分かった。CNT のカイラリティやチューブ軸の傾きに起因して二つのウォールが作る黒いコントラストやフレネル縞に大きなばらつきがあり（このことは特に図 6-9(b)で顕著である），さらに電子線の照度のムラや視野中心部の CCD 焼けなどに起因して真空レベルも一定ではなくばらついているが，CNT 内部のコントラストに 10 倍近くの差があることからこれは誤差の範囲を超えており，図 6-9(a)の内包結晶より下側の部分には高速で動く物体が存在しているといえよう。

この流体の密度を概算するために，強散乱体であるモリブデン原子のみが主に像コントラストを形成していると仮定して，モリブデン原子をある密度で CNT 内部にランダムに配置した場合の CNT 内部のコントラスト計算をマルチスライス法によって行った。シミュレーションに用いた CNT は直径 2.37 nm の armchair 型のものを用い（図 6-9(a)の CNT の直径は 2.4 nm），CNT と同心円状にあり，CNT の直径より 0.6 nm 小さい直径 1.77 nm の円筒形の領域内のランダムな位置にモリブデン原子を配置し計算を行った[13]。また，像は全て

Scherzer フォーカスであるとして出力した。まず、何も内包されていない空の CNT のシミュレーション像を図 6-10(a)に示し、その強度プロファイルを図 6-10(b)に示す。シミュレーションでは試料振動や CCD のノイズなどを一切考慮していないので、実験で取得した像と比べて CNT ウォールよりかなり遠くの位置までフレネル縞が出現しているのが確認できる。この場合、図 6-9 と同様の方法で真空レベルからのコントラストの落ち具合を計算すると、2%となった。図 6-10(c)は表示している領域内に 1471 個 (1 nm^3 に 26.78 個、理想気体を仮定した場合 1000 気圧) のモリブデン原子をランダムに配置して出力した像の 10 枚の平均をとったものである。ある速度を持って動いている物体のシミュレーションは計算が非常に煩雑になるので、今回は多数枚の静止画の平均を取ることで代用を試みたが、それでもやはり CNT 内のコントラストにはアモルファス状のまだら模様が確認できる。これをチューブ軸方向に積算平均した強度プロファイルが図 6-10(d)である。この場合、CNT 内部の真空レベルからのコントラストの落ち具合は 14%であった。次に、表示している領域内に 2942 個のモリブデン原子が存在している場合のシミュレーション像とラインプロファイルを図 6-10(e),(f)にそれぞれ示す。この場合、真空レベルからの落ち具合は 31%であると計算された。真空レベルからのコントラストの落ち具合は存在している原子の密度にある程度比例すると考えられるので、実験で得られた図 6-9(a)の流体部分には 1 nm^3 に約 50 個のモリブデン原子が存在している計算になる。固体である MoO_2 の場合でも 1 nm^3 に約 30 個のモリブデン原子が存在しているので、固体より密度が高いという計算結果になってしまっているが、上述したように実験像においては電子線の照度ムラや CCD の焼けやノイズ、CNT のカイラリティやフォーカスの問題など排除できない多数の因子が存在しており、シミュレーションとの比較により精度よく流体の密度を計算できているとは言い難い。よって、「固体や液体と同程度の密度をもつ流体である」と結論するのが妥当であると考えられる。

シミュレーションではモリブデン原子のみが単体で存在していることを仮定したが、実際にはモリブデン、酸素がそれぞれ単体で存在しているのか、 MoO_2 分子として存在しているのか、それともまた別の状態で存在しているのか、今現在得られているデータから推測することはできない。これを議論するには EELS スペクトル取得により流体内の原子、分子の結合状態を調べるのが考えられるが、CNT 内部の極小領域からの EELS スペクトル取得は最新の装置を用いても困難な実験になると考えられる。

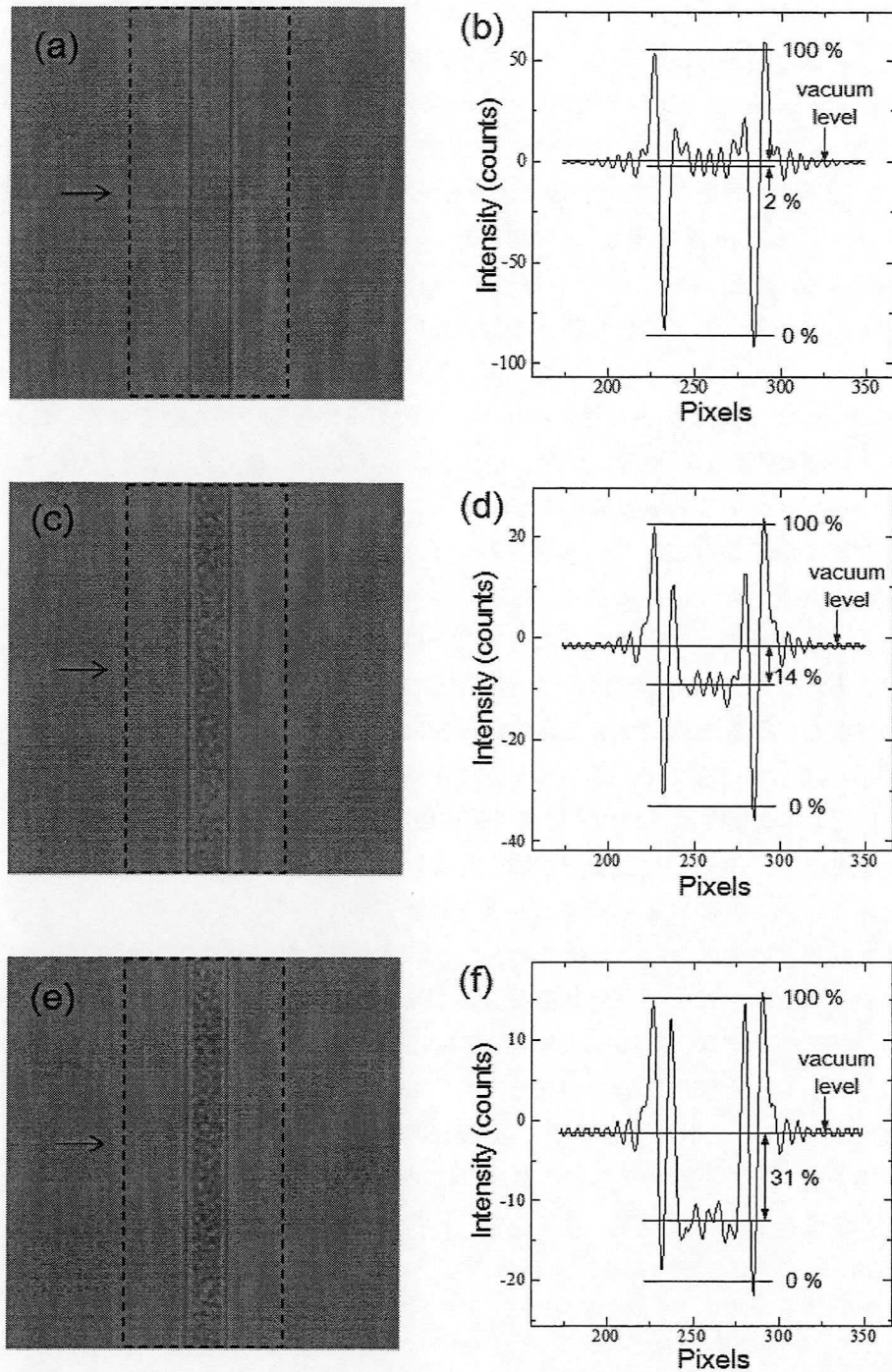


図 6-10 マルチスライス法を用いた像コントラストのシミュレーション. (a) 何も内包されていない CNT. (b) (a)に対応する強度プロファイル. (c) 視野内に 1471 個のモリブデン原子が存在している場合. (d) (c)に対応する強度プロファイル. (e) 視野内に 2942 個のモリブデン原子が存在している場合. (f) (e)に対応する強度プロファイル.

6.3.4 考察

以上の実験結果をまとめると、真空中での加熱による内包結晶の変化の様子として以下のような現象が起きていると考えられる。すなわち、真空中での加熱により 650 °C 付近で円筒状構造の酸化モリブデン結晶が結晶構造を崩し高密度の流体へと相変化し、その後、その流体を供給源としチューブ軸方向に沿って MoO_2 結晶が成長していく、というものである。内包結晶が MoO_2 になる直前まで 0.32 ~ 0.39 nm の領域にブロードな回折リングが表れていたのは、円筒状構造の酸化モリブデン結晶が結晶構造を崩す際、チューブ軸方向の面間隔（加熱前は 0.391 nm）にばらつきが発生していたからであると推測される。また、結晶が生成されている最中にはグリッドに流している電流値は一定であり、よって試料温度は一定であると考えられるにも関わらず、 MoO_2 結晶が反応している様子を観察することが出来た。 Si_3N_4 を隔膜として作製したチャンバー内に挿入された白金アセチルアセトナート溶液から白金微粒子が生成されるためには、電子線による核生成が必要であるという報告例があることから[7]、今回の実験の際にもこれと同様のことが起こっていると考えられる。すなわち、反応温度に達するまで加熱された高密度の流体に電子線を照射することによって結晶成長の核となるものが生成され、結晶の生成する様子を捉えることが出来たと考えられる。 MoO_2 結晶が生成されるとほぼ同時期に CNT 側壁に MoO_2 微粒子が析出することが分かっているが、電子線照射下の条件では析出が起こらなかったため動的観察ができず、このメカニズムについては詳細は不明である。

6.4 結言

本章では、真空中での加熱により内包されている円筒状構造の酸化モリブデン結晶が MoO_2 結晶に変化する様子の動的 TEM 観察を行ったことについて述べた。まず、広範囲、バンドル部分からの電子線回折より真空中での加熱によって生成された内包結晶の面間隔、面間角度が MoO_2 のものと良い一致を示していることを明らかにし、内包結晶がチューブ軸に関して配向性を持っていると推測した。内包結晶の高分解能 TEM 観察においても結晶構造が MoO_2 のものと良い一致を示していること、チューブ軸に対する結晶配向性を持っていることを確認した。そして、 MoO_2 内包結晶の生成過程の様子を直視するために TEM 内で試料加熱が可能な加熱ホルダーを用いて動的観察を行った。その結果、CNT 内で MoO_2 結晶がチューブ軸に沿って徐々に成長していく様子を捉えることが出来た。また、マルチスライス法を用いたシミュレーションにより内包結晶が生成している途中の流体部分の密度を概算したところ、固体と同程度の高い密度を持つ原子もしくは分子が高速で運動しているであろうと推測することができ、この流体中に電子線照射によって反応の核となるものが生成され、結晶の成長を動的観察することが出来たと推測した。

参考文献

- [1] P. L. Hansen, J. B. Wagner, S. Helveg, J. R. Rostrup-Nielsen, B. S. Clausen, and H. Topsøe, *Science*, **295**, 2053 (2002).
- [2] H. Yoshida, Y. Kuwauchi, J. R. Jinschek, K. Sun, S. Tanaka, M. Kohyama, S. Shimada, M. Haruta, and S. Takeda, *Science*, **335**, 317 (2012).
- [3] M. J. Williamson, R.M.Tromp, P.M. Vereecken, R. Hull, and F. M. Ross, *Nat. Mater.*, **2**, 532 (2003).
- [4] H. Zheng, R. K. Smith, Y. Jun, C. Kisielowski, U. Dahmen, and A. P. Alivisatos, *Science*, **324**, 1309 (2009).
- [5] J. E. Evans, K. L. Jungjohann, N. D. Browning, and I. Arslan, *Nano Lett.*, **11**, 2809 (2011).
- [6] J. M. Yuk, K. Kim, B. Alem, W. Regan, J. H. Ryu, J. Park, P. Ercius, H. M. Lee, A. P. Alivisatos, M. F. Crommie, J. Y. Lee, and A. Zettl, *Nano Lett.*, **11**, 3290 (2011).
- [7] J. M. Yuk, J. Park, P. Ercius, K. Kim, D. J. Hellebusch, M. F. Crommie, J. Y. Lee, A. Zettl, A. P. Alivisatos, *Science*, **336**, 61 (2012).
- [8] E. Hernandez, V. Meunier, B. W. Smith, R. Rurali, H. Terrones, M. B. Nardelli, M. Terrones, D. E. Luzzi, and J. C. Charlierr, *Nano Lett.*, **3**, 1037 (2003).
- [9] M. Koshino, Y. Niimi, E. Nakamura, H. Kataura, T. Okazaki, K. Suenaga, and S. Iijima, *Nat. Chem.*, **2**, 117 (2010).
- [10] Y. Miyamoto, H. Zheng, and A. Rubio, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **109**, 8861 (2012).
- [11] M. Ghedira, C. Do Dinh, M. Marezio, and J. Mercier, *J. Solid State Chem.*, **59**, 159 (1985).
- [12] J. Sloan, M. C. Novotny, S.R. Bailey, G. Brown, C. Xu, V. C. Williams, S. Friedrichs, E. Flahaut, R. L. Callender, A. P. E. York, K. S. Coleman, M. L. H. Green, R. E. Dunin-Borkowskib, and J. L. Hutchison, *Chem. Phys. Lett.*, **329**, 61 (2000).
- [13] A. N. Khlobystov, *ACS Nano*, **5**, 9306 (2011).

総括

本論文は、CNT に内包された結晶物質の構造解析を TEM を用いて行う場合において、内包結晶の構造情報を最大限に得るための試料作製方法および解析方法について検討し、CNT 内部に制限され特殊形状をしたナノ結晶から取得される電子線回折パターンを利用することやチューブ軸方向からの断面観察を行うことで、CNT に内包された未知の構造を持つ酸化モリブデン結晶がチューブ軸に関して軸対称性を持った、円筒状の原子配列を有しているのを明らかにしたものである。

以下に、各章ごとの要旨を総括する。

第1章では、CNT 内部に物質を内包させるために行われてきた先行研究について概観し、CNT に内包させる手法や、内包の結果バルク結晶とは異なる構造・物性を持った物質の研究例について紹介した。そして、CNT に内包されているナノ結晶の結晶構造解析が十分に行われていない理由は様々な方位からの観察や回折現象を上手く解析に適用できていないからであるということを明らかにし、本研究の目的を述べた。

第2章では、TEM の三次元結像理論について述べ、その後、本論文で高分解能像を取得するために用いられている波面再構成法の一つである三次元フーリエフィルタリング法について説明し、試料下面波動場の再構成プロセスについて述べた。そして、三次元フーリエフィルタリング法を用いると球面収差を除去できることを示し、CNT 内包結晶のような結晶の周期性に乏しく薄い試料の場合に積極的に利用できることについて述べた。

第3章では、大気中加熱というシンプルな処理により酸化モリブデン結晶を CNT に内包されたことについて、まず初めにその試料作製法について述べた。そして、試料作製の際に CNT 側壁に付着した微粒子は MoO_2 と $\text{MoO}_3\text{-II}$ であることを XRD、電子線回折から明らかにし、MDS を用いた高分解能 TEM 観察により、内包結晶がチューブ軸に垂直な 0.391 nm の格子面間隔とチューブ軸に平行な 0.36 nm の格子面間隔を持つことを確かめた。界面活性剤中での長時間の超音波処理によって試料作製中に付着した微粒子をきれいに除去できることを確認し、微粒子が除去された純粋な試料の EDS、XAS による組成分析の結果、内包結晶は MoO_3 の結合状態を持つ酸化モリブデンであることが分かった。内包結晶の同定のために X-ray Powder Diffraction File や文献を調べてみたが直交する 0.391 nm と 0.36 nm の面間隔を持つ酸化モリブデンは見つからず、内包結晶は未知の構造を持つ酸化モリブデンであることが分かった。また、内包過程の解明に向けた実験により酸化モリブデンは CNT 側壁から内包されている可能性があることや、内包現象のドライビングフォースが溶融した酸

化モリブデンの毛細管力であると推測した。

第4章では、CNT に内包された未知の構造を持つ酸化モリブデン結晶のチューブ軸に平行な面間隔に関する情報を得るために、内包 CNT バンドル部分からの電子線回折パターンを取得した。その結果、チューブ軸に平行な面間隔由来のブラッグ反射が 0.36 nm の基本周期しか表れていないことから、内包結晶が通常バルク結晶のように三次元並進対称性を持たず、軸対称性を持つ可能性について述べた。また、一本の内包 CNT からの電子線回折パターンにおいて、チューブ軸に平行な 0.36 nm のブラッグ反射が常に表れていたことから内包結晶が軸対称性を有している可能性があることについて述べた。これらの電子線回折実験から、未知の構造を持つ酸化モリブデン結晶においてモリブデン原子は互いに 0.36 nm の間隔をあけてリング状に配列し、チューブ軸方向に並ぶリング同士の間隔が 0.391 nm であるような円筒状の構造を有しているという予想モデルを提案した。そして、リング状構造の決定的な証拠を得るためにはチューブ軸方向からの断面観察が必要であると考え、熱硬化樹脂に包埋した内包 CNT を Ar イオンミリングによって切断することによって断面試料を作製した。高分解能断面 TEM 観察の結果、CNT 内部に原子カラムが互いに 0.36 nm だけ離れてリング状に配列している構造を観察することができ、構造予想モデルと良好一致を示していることが分かった。また、酸素原子位置まで考慮した構造予想モデルをいくつか提案し、酸素原子位置を決定するためには ABF-STEM 法による観察や分子動力学法によるシミュレーションが必要であることなど、考察を行った。

第5章では、CNT に内包されたサブナノ結晶物質の断面 TEM 観察が持つ可能性を示す一つの例として、CNT に内包された炭化モリブデン結晶の断面観察を行ったことについて述べた。炭化モリブデン結晶は円筒状構造の酸化モリブデン結晶に強い電子線を照射することによって CNT 内に生成し、電子線回折、高分解能 TEM 観察、EDS、EELS による組成分析により $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ である可能性が最も高いことを確認した。この結晶の断面観察の結果、サブナノメートルの大きさに関わらず CNT 内でバルクと同様の並進対称性を持ち、 3×4 個の原子カラムで構成される平行四辺形状の格子を組んでおり、安定な $\{111\}$ ファセットを持っているのを観察することができ、断面 TEM 観察の有用性を示した。

第6章では、CNT 内部で起こる化学反応を直視するための、CNT のナノ試験管としての応用可能性を示すために、CNT に内包された円筒状構造の酸化モリブデン結晶が真空中での加熱により二酸化モリブデンに変化する様子の動的観察を行った。電子線回折、高分解能 TEM 観察により真空中での加熱で生成された物質の結晶構造が二酸化モリブデンの構造と良く一致していることを明らかにした。そして、加熱ホルダーを用いた TEM 内での結晶の変化の動的観察の結果、CNT 内で二酸化モリブデン結晶が生成される様子を動的に捉えることが出来た。また、マルチスライス法を用いたシミュレーションにより内包結晶が生

成している途中の流体部分の密度を概算し、固体と同程度の高い密度を持つ原子もしくは分子が高速で運動しているであると考え、この流体から電子線照射によって反応の核となるものが生成され、結晶の成長を動的観察することが出来たと推測した。

最後に、今後の展望について述べる。

ムーアの法則に従いデバイスが微細化されていく今日において[1]、CNT のような理想的な物性を持ったナノ物質が次世代材料として用いられることは容易に想像できる。応用先として最も考えられるのが CNT そのものを LSI の配線やダイオード、トランジスタなどとして用いるもので現在までに多くの研究が行われており[2]、近い未来に実用化されるであろう。では、次に研究者たちが取り組もうとすることは何であろうか。それはおそらく、CNT に付加機能を持たせる研究であろう。CNT の直径やカイラリティを制御することによって金属や半導体的な性質を変えられるようになったとしてもそれだけでは制限が大きく、物質を内包させることによって広がる、多種多様な物性に期待が高まる[3-6]。そのような実用性の高い内包 CNT の内包物質の構造に関してはおそらくシミュレーションが先行すると予想されるが、内包された物質が実際にその結晶構造になっているかを確認するのは TEM の仕事であり、そのようなとき、本研究において行われたような CNT 内包ナノ結晶の構造解析法が役に立つと考えられる。

そこで、本論文で行われた CNT 内包物質の構造解析がどの範囲まで適用可能であるかを考えてみる。まず三次元並進対称性を持つ結晶の場合、チューブ軸に関して方位依存性を特に持たないものと、方位依存性を持つものとに分けることができる。前者の場合は広範囲からの電子線回折パターンを取得することによって内包結晶が有している全ての面間隔が得ることができ、バルク材料の粉末 XRD において得られる情報と本質的に同じものが得られるため構造解析は容易い。後者の場合は広範囲からの取得に加え、バンドル部分からの電子線回折パターンを取得すれば、内包結晶が持つ全ての面間隔を得ることができ、場合によっては結晶面同士の角度関係に関する情報も得られる。それでは次に、三次元並進対称性を持たない場合について考えてみる。本論文で扱った、円筒状構造の酸化モリブデン結晶のような場合は電子線回折で得られるブラッグ反射の種類が少なすぎるので、断面観察も併用することで解析を行った。この他に並進対称性を持たない構造として考えられるのは DNA のようならせん構造を持った物質であり、こちらは断面観察によってらせん構造を判断することはできないが、バンドルもしくは一本の内包 CNT からの電子線回折パターンを取得すれば、R. E. Franklin が DNA から得た XRD パターンのように「X」の形の回折パターンが得られ[7,8]、内包結晶がらせん構造を有しているのを知ることが出来るだろう。また、ナノ物質において大きく物性を左右する表面（CNT との境界面）構造に関する情報も断面観察によって容易に得ることが出来る。このことから、本論文で行った結晶構造解析法の適用範囲は広いと考えられる。しかし、本論文において酸素位置の決定が達成できなかったように、軽元素の位置を決定できない可能性がある。これはもはや TEM の性能に

関する問題であり、近年開発が進んでいる ABF-STEM 法などを利用すると解決されることが考えられる[9]。それでもナノ領域内にある水素原子のような軽元素の可視化は現在の技術を以てしても相当困難であると考えられ、そのような場合に初めて分子動力学法を用いたシミュレーションを行うべきである。組成分析に関してもまだまだ開発の余地があり、本論文でも組成や結合状態に関する情報を得ることはできたが、組成「比」は一意に求めることが出来なかった。これは CNT に内包された円筒状構造の酸化モリブデンが電子線照射によって組成比を変化させることに大きな原因があるが、そうでなくてもナノ領域からのごく微量の信号を高い SN 比で検出することは難しい。近年、CNT 内のフラーレン内に内包された単原子からの EDS, EELS スペクトル取得に成功した研究が発表され[10]、単原子レベルでの組成分析が可能になったように思われるが、それは「そこに一個の原子がある」ということがあらかじめ分かっているから言えるのであって、視野内にどの原子が何個ずつあるのかを定量的に知ることが出来るわけではないことに注意したい。これらのことは全て、TEM を用いても局所領域からの情報を正確に取得することは困難である、ということに集約される。そのために我々は試料をよく分散させ一本の内包 CNT からの電子線回折パターンを取得できるようにしたり、付着微粒子などの不純物を除去し放射光を用いるようなマクロな領域の分析が可能のように工夫しているわけである。しかし、分析装置の開発が進むことで定量的な評価が可能になれば、より高い次元で CNT 内包物質の結晶構造解析を行うことが出来るであろう。

参考文献

- [1] G. E. Moore, *Electronics*, **38**, 114 (1965).
- [2] S. J. Tans, A. R. M. Verschueren, and C. Dekker, *Nature*, **393**, 49 (1998).
- [3] D. J. Hornbaker, S. J. Kahng, S. Misra, B. W. Smith, A. T. Johnson, E. J. Mele, D. E. Luzzi, and A. Yazdani, *Science*, **295**, 828 (2002).
- [4] Y. Maniwa, H. Kataura, M. Abe, S. Suzuki, Y. Achiba, H. Kira, and K. Matsuda, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **71**, 2863 (2002).
- [5] R. Kitaura, R. Nakanishi, T. Saito, H. Yoshikawa, K. Awaga, and H. Shinohara, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 8298 (2009).
- [6] G. C. McIntosh, D. Tomanek, and Y. W. Park, *Phys. Rev. B*, **67**, 125419 (2003).
- [7] R. E. Franklin and R. G. Gosling, *Nature*, **171**, 740 (1953).
- [8] R. E. Franklin and R. G. Gosling, *Acta Cryst.*, **6**, 673 (1953).
- [9] R. Ishikawa, E. Okunishi, H. Sawada, Y. Kondo, F. Hosokawa, and E. Abe, *Nat. Mater.*, **10**, 278 (2011).
- [10] K. Suenaga, T. Okazaki, E. Okunishi, and S. Matsumura, *Nat. Photonics*, **6**, 545 (2012).

謝辞

本研究は、高井義造教授の御指導のもとに大阪大学 大学院工学研究科 生命先端工学専攻 物質生命工学コースにおいて行われたものであります。研究の遂行にあたり、終始懇切丁寧な御指導、御援助を賜りました高井義造先生に心より厚く御礼申し上げます。大阪大学 大学院工学研究科 生命先端工学専攻 教授 伊東一良先生、教授 渡部平司先生には、本論文作成にあたり詳しくご検討頂き、有益な御支持を賜りました。ここに厚く御礼申し上げます。

終始有益な御助言、御指導を賜りました高井研究室 准教授 木村吉秀先生、助教 永富隆清先生に深く御礼申し上げます。

産業技術総合研究所 秋田知樹博士には第三章で述べた CNT に内包された円筒状構造の酸化モリブデン結晶の HAADF-STEM 像および EDS スペクトル取得に関してご協力頂きました。心より御礼申し上げます。

東レ株式会社 中川武志氏には第三章で述べた CNT 側壁に付着した酸化モリブデン微粒子の XRD パターン取得に関してご協力頂きました。心から感謝いたします。

京都大学特定助教 中西康次先生には第三章で述べた CNT に内包された円筒状構造の酸化モリブデン結晶の XAS スペクトル取得に関してご協力頂き、有益なご助言を頂きました。心から感謝致します。

東レ株式会社 大塚祐二博士、久留島康輔氏には、第三章で述べた CNT に内包された円筒状構造の酸化モリブデン結晶の HAADF-STEM 像および EDS スペクトルに関してご協力いただきました。また第五章で述べた CNT に内包された炭化モリブデン結晶の EDS, EELS スペクトル取得、断面 STEM 観察にご尽力頂き、有益なご助言を頂きました。深く感謝いたします。

高井研究室の諸先輩方、諸兄には一方ならずご支援頂きました。居安猛博士（現、新日本電工）、山口義和博士、中西洋介博士（現、三菱電機）、吉野恭平博士（現、パナソニック）、八尋孝典氏（現、オジックテクノロジーズ）藤井啓文氏（現、ダイハツ工業）、山内郁馬氏（現、神戸製鋼）、佐藤慎一氏、井関伸和氏には常日頃から研究に関するご助言を頂きました。ここに御礼申し上げます。

終始暖かく激励するとともに有益な議論をして頂きました同輩 北出晃平氏（現、旭硝子）、木澤裕志氏（現、立山科学工業）、また、共に実験し議論するとともに暖かい激励、ご協力を頂きました富樫渉氏（現、アルプス電気）、中谷文弥氏（現、古野電気）、永田清雅氏（現、日本オラクル）、村澤裕子氏（現、金属技研）、Xia Shigang 氏、Azjargal Jargalsaikhan 氏（現、日立建機）、谷舗浩紀氏（現、淀川変圧器）、小出博仁氏、大阪大学博士前期課程 桜田剛氏、斎藤祐幸氏、片岡憲秀氏、森潔史氏、中根志学氏、藤間翔悟氏、大阪大学学部生 末

貞昌英氏，田村孝弘氏に深く御礼申し上げます。

研究室秘書 須磨まゆみ氏には，本研究を進めるにあたり事務的な面でご協力を頂きました。心から御礼申し上げます。

最後に，物心両面から自分を支えてくれた両親に慎んで感謝の意を示し，結びと致します。本当にありがとうございました。

研究業績

発表原著論文

- [1] “Molybdenum Oxide Crystals Encapsulated inside Carbon Nanotubes by Heat Treatment in Air”
Ryusuke Sagawa, Wataru Togashi, Tomoki Akita, and Yoshizo Takai
Surface and Interface Analysis, **44**, 797-800 (2012).
- [2] “A New Type of Molybdenum Oxide Crystal Encapsulated inside a Single-Walled Carbon Nanotube ”
Ryusuke Sagawa, Wataru Togashi, Tomoki Akita, and Yoshizo Takai
Journal of Electron Microscopy (in press), doi: 10.1093/jmicro/dfs071.
- [3] “Cross-Sectional Transmission Electron Microscopy Observation of Sub-Nano-Sized Molybdenum Carbide Crystals in Carbon Nanotubes”
Ryusuke Sagawa, Kosuke Kurushima, Yuji Otsuka, and Yoshizo Takai
Journal of Electron Microscopy (in press), doi: 10.1093/jmicro/dfs084.
-

- [4] “Dynamic Transmission Electron Microscopy Observation of Crystal Growth inside Carbon Nanotube”
Ryusuke Sagawa, Togashi Wataru, Tomoki Akita, and Yoshizo Takai
(in preparation).

関連論文

- [5] “High-Resolution TEM Observation of 4H-SiC (0 0 0 1) Surface Planarized by Catalyst-Referred Etching”
Bui Van Pho, Shun Sadakuni, Takeshi Okamoto, Ryusuke Sagawa, Kenta Arima, Yasuhisa Sano, and Kazuto Yamauchi
Materials Science Forum, **717**, 873-876 (2012).

国際会議報告

- [1] “Study on Molybdenum Oxide Encapsulated inside Carbon Nanotubes Using Transmission Electron Microscope”
Ryusuke Sagawa, Wataru Togashi, Tomoki Akita, and Yoshizo Takai
Proc. of 17th International Microscopy Congress, M2.29 (2010, in Brazil).
- [2] “Study on Molybdenum Oxide Encapsulated inside Carbon Nanotubes Using Transmission Electron Microscope”
Ryusuke Sagawa, Wataru Togashi, Tomoki Akita, and Yoshizo Takai
Proc. of 3rd International Symposium on Atomically Controlled Fabrication Technology, 202 (2010, in Japan).
- [3] “Structure Analysis of Molybdenum Oxide Encapsulated inside Carbon Nanotubes Using Low Electron Dose TEM System”
Ryusuke Sagawa, Wataru Togashi, Tomoki Akita, and Yoshizo Takai
Proc. of 8th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '11, 546 (2011, in Korea).
- [4] “Electron Diffraction Analysis of Molybdenum Oxide Crystal Encapsulated inside Individual Carbon Nanotube”
Ryusuke Sagawa, Wataru Togashi, Tomoki Akita, and Yoshizo Takai
Proc. of 4th International Symposium on Atomically Controlled Fabrication Technology, 58 (2011, in Japan).
- [5] “Electron Diffraction Analysis of Molybdenum Oxide Crystal Encapsulated inside Individual Carbon Nanotube using Low Electron Dose TEM System”
Ryusuke Sagawa, Wataru Togashi, Tomoki Akita, and Yoshizo Takai
Proc. of 10th Asia-Pacific Microscopy Conference, 256 (2012, in Australia).
- [6] “Cross-Sectional TEM Observation of Nano-Sized Crystals Encapsulated in Carbon Nanotubes”
Ryusuke Sagawa, Wataru Togashi, Tomoki Akita, and Yoshizo Takai
Proc. of 5th International Symposium on Atomically Controlled Fabrication Technology, 36 (2012, in Japan).

受賞

- [1] Atomically Controlled Fabrication Technology 2010 Best Poster Award
“Study on Molybdenum Oxide Encapsulated inside Carbon Nanotubes Using Transmission Electron Microscope”
3rd International Symposium on Atomically Controlled Fabrication Technology
- [2] Atomically Controlled Fabrication Technology 2011 Best Poster Award
“Electron Diffraction Analysis of Molybdenum Oxide Crystal Encapsulated inside Individual Carbon Nanotube”
4th International Symposium on Atomically Controlled Fabrication Technology
- [3] 2012年日本顕微鏡学会 優秀ポスター賞
「電子線回折を用いた酸化モリブデン内包カーボンナノチューブの構造解析」
日本顕微鏡学会第68回学術講演会

特許

- [1] 「遷移金属酸化物内包カーボンナノチューブ及びその製造方法」
公開番号：特開2011-246332(P2011-246332A)