

Title	ガス放出スペクトルを用いた電子材料の評価に関する研究
Author(s)	伊藤, 貴司
Citation	大阪大学, 1996, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/3113067">https://doi.org/10.11501/3113067</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

ガス放出スペクトルを用いた電子材料の  
評価に関する研究

1996年 1月

伊 藤 貴 司

# 目次

<b>第1章 序論</b>	
1-1 本研究の背景	1
1-2 ガス放出スペクトル	2
1-3 拡散	3
1-3-1 拡散方程式	3
1-3-2 拡散機構	6
1-4 本研究の目的	9
参考文献	10
<b>第2章 ガス放出スペクトル</b>	
2-1 はじめに	11
2-2 ガス放出スペクトル測定	11
2-2-1 測定装置の概要	11
2-2-2 測定方法とスペクトルの導出	14
2-2-3 他の熱分析測定との比較	17
2-3 拡散定数および活性化エネルギーの導出	18
2-3-1 薄膜試料における導出方法	19
2-3-2 バルク試料における導出方法	22
2-4 放出ガス量の定量	24
参考文献	27
<b>第3章 フラーレンC<sub>60</sub>におけるインターカレーション</b>	
3-1 はじめに	28
3-2 C <sub>60</sub> におけるトルエンのガス放出スペクトル	31
3-2-1 実験方法	31
3-2-2 実験結果および考察	32
3-3 C <sub>60</sub> 中の酸素の振る舞い	35
3-3-1 酸素のガス放出スペクトル	35
(a) 実験方法	35
(b) 実験結果および考察	35
3-3-2 酸素を吸収したC <sub>60</sub> におけるガス放出スペクトルの 真空中保持時間依存性	41

(a) 実験方法	41
(b) 実験結果および考察	42
3-3-3 C <sub>60</sub> にインターカレートした酸素量の時間および温度依存性	44
(a) 実験方法	44
(b) C <sub>60</sub> にインターカレートされた酸素量の決定	45
(c) 拡散定数の導出方法	47
(d) 実験結果および考察	50
3-3-4 酸素量の変化に対するガス放出スペクトルの変化	51
3-3-5 酸素の放出ピークの起源	53
3-4 C <sub>60</sub> 薄膜の結晶性および酸素のガス放出スペクトル	60
3-4-1 C <sub>60</sub> 薄膜の作製	60
3-4-2 X線回折測定	60
3-4-3 C <sub>60</sub> 薄膜の結晶性	62
(a) 実験方法	62
(b) 実験結果および考察	63
3-4-4 C <sub>60</sub> 薄膜における酸素のガス放出スペクトル	67
(a) 実験方法	67
(b) 実験結果および考察	67
3-5 まとめ	72
参考文献	74

#### 第4章 硫黄ドーパ水素化アモルファス・シリコン a-SiS<sub>x</sub>:H薄膜中の水素と硫黄の熱的安定性

4-1 はじめに	78
4-2 試料の作製	80
4-3 a-SiS <sub>x</sub> :H薄膜のガス放出スペクトルの硫黄含有量依存性	81
4-3-1 実験方法	81
4-3-2 実験結果および考察	81
4-4 a-SiS <sub>x</sub> :H薄膜における水素および硫黄の熱的安定性	86
4-4-1 ガス放出スペクトルによる確認	86
(a) 実験方法	86
(b) 実験結果および考察	86
4-4-2 光電子分光法(ESCA)を用いたa-SiS <sub>x</sub> :H薄膜における 硫黄含有量のアニール依存性	91
(a) 実験方法	91

(b) 実験結果および考察	92
4-5 ガス放出スペクトルを用いた $a\text{-SiS}_x\text{:H}$ 薄膜における 膜中水素量の硫黄含有量依存性	98
4-5-1 実験方法	98
4-5-2 実験結果および考察	98
4-6 まとめ	100
参考文献	101
<b>第5章 CVDダイヤモンド薄膜の水素放出</b>	
5-1 はじめに	103
5-2 試料の作製	105
5-3 CVDダイヤモンド薄膜のガス放出スペクトル	106
5-3-1 実験方法	106
5-3-2 実験結果および考察	107
(a) 結晶シリコン上に堆積したCVDダイヤモンド薄膜	107
(b) 高圧合成ダイヤモンド基板上に堆積した CVDダイヤモンド薄膜	107
(c) 水素量の算出	117
5-4 まとめ	118
参考文献	118
<b>第6章 酸化物高温超伝導体のガス放出スペクトル</b>	
6-1 はじめに	120
6-2 試料の作製	123
6-3 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ および $\text{Y}_2\text{BaCuO}_x$ におけるガス放出スペクトル	126
6-3-1 実験方法	126
6-3-2 実験結果および考察	126
6-4 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ における二酸化炭素の放出	129
6-4-1 実験方法	129
6-4-2 実験結果および考察	129
6-5 ヨウ素 (I) をインターカレートした $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ における ガス放出スペクトル	139
6-5-1 実験方法	139
6-5-2 実験結果および考察	139
6-6 まとめ	142
参考文献	143

第7章 総括	146
謝辞	151
業績リスト	152

# 第1章 序論

## 1-1 本研究の背景

現在の生活を豊かにし、便利にしたもののなかで電子材料、特に半導体材料の果たした役割は非常に大きい。中でもとりわけ結晶シリコンの占める割合は大きく、デバイスに関する研究など非常に発展している分野である。しかし、この結晶シリコンをはじめとした既存の電子材料の機能性および使用範囲にも限界が存在する。近年これらの電子材料分野において、新しい材料の基礎物性およびデバイス応用の研究が盛んになってきている。オイルショック以来エネルギー問題の解決策として太陽電池が取り上げられ、大面積化が容易という利点を持ったアモルファス半導体の分野や、液体窒素温度以上の超伝導転移温度を示す酸化物高温超伝導、特殊環境下で使用可能な機能性材料の可能性を持つダイヤモンド薄膜、そして物理的にも化学的にも広い分野での応用が期待される $C_{60}$ を代表とするフラーレンの発見などがあげられる。

これらの電子材料をデバイス化し応用させる場合、各デバイスに用いることのできる有利な点とは対照的に、それぞれの材料には問題となる性質が存在する。フラーレン $C_{60}$ についていえば、アルカリ金属をドーピングした $C_{60}$ 超伝導体だけでなく $C_{60}$ そのものが、大気中で不安定であり、この不安定性は酸素のインターカレーションによることがわかってきている。またアモルファス半導体においても、太陽電池や薄膜トランジスタTFTとしてすでにデバイスとして用いられている水素化アモルファス・シリコン (a-Si:H)においても光劣化現象というデバイス応用における重大な問題点が依然として存在する。近年この問題については、硫黄をドーピングしたa-Si:H(a-SiS<sub>x</sub>:H)が、光劣化抑止の可能性を持つことから注目されている。しかし、この材料の実用化を考えた場合、a-SiS<sub>x</sub>:H中の水素および硫黄の安定性は非常に重要な問題である。10年ほど前に一躍ブームとなった酸化物高温超伝導体についても、超伝導転移温度が液体窒素温度以上となり、デバイスとして使用する際のランニングコストの低下により送電線、コンピュータ等の応用について研究がなされているが、特にYBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>については、その酸素含有量に敏感で、大気中での安定性など問題点が存在する。ダイヤモンド薄膜についていえば、p型半導体はできるもののn型半導体は今のところ成功していない。このn型半導体化を行うためには、イオン注入など様々な方法が用いられるが、これらの過程における試料の損傷を防ぐことまたは回復させることは重要な問題点としてあげられる。また、デバイス応用を考えた場合、作製した試料中の欠陥をなくす必要がある。

以上のように今後いろいろな方面へのデバイス応用が期待される新しい電子材料は、実用化に向けて様々な問題点を抱えている。問題点となる性質について調べ、明らかにすることは、その性質を改善するだけでなく、逆にこの問題となる性質を利用したり、そのものを用いた新しい応用を検討するうえでも、非常に重要である。

## 1-2 ガス放出スペクトル

電子材料の物性を調べる方法として、様々な測定法がある。測定方法には、定量的な結合数および結合状態を調べる赤外吸収スペクトル (IR : Infrared Spectrophotometer)、試料の結晶性や構造について調べるX線回折・散乱測定、光電子分光法 (ESCA : Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) などの表面分析測定、光学的性質を調べる光反射・透過スペクトル測定、光熱偏向分光法 (PDS : Photothermal Defraction Spectroscopy)、欠陥や原子の空間的分布に関する情報を得る電子スピン共鳴 (ESR : Electron Spin Resonance) や核磁気共鳴 (NMR : Nuclear Magnetic Resonance)、電子状態や欠陥の情報が得られる光ルミネッセンス (PL : Photo Luminescence)、カソードルミネッセンス (CL : Cathode Luminescence) など多くの測定方法があり、様々な電子材料の評価に用いられている。しかし、当然のことながら万能な測定方法というのは存在せず、必要な情報に適した測定方法を選択することが必要である。

物性を調べるこれらの方法の1つに、本研究で用いたガス放出スペクトルがある。この測定方法は、構造を調べる熱分析測定の1つで、測定試料を真空中一定昇温率で加熱し、試料から放出されるガス量を温度と時間の関数として測定するものである<sup>1)</sup>。この測定は最初にa-Si:H系に用いられ<sup>2)</sup>、膜の構造以外にも試料中の水素の結合状態や水素の拡散などの有効な情報が得られている。このようにガス放出スペクトルは、これまでアモルファス材料の構造を調べる上で非常に有効な手段として、a-Si:H<sup>2~4)</sup>をはじめa-SiC<sub>x</sub>:H<sup>5)</sup>合金やa-C:H<sup>6)</sup>などに用いられてきた。

この測定方法は先に述べた通り、試料中における放出元素の結合状態や測定試料における放出元素の拡散に関する情報や試料の構造についての情報が得られるだけでなく、試料構成元素の熱的安定性や試料内部における放出元素の含有量を直接調べることができる。また、a-Si:Hのように欠陥を終端している水素の放出が見られるような場合や欠陥を介した拡散により原子または分子が放出される場合は、間接的にはあるが試料中の欠陥に関する情報も得られる。以上のような利点の中でも、放出原子または分子の試料中での拡散、含有量および熱的安定



性について調べるのに非常に有効的な測定方法である。また、同様な情報が得られる熱重量測定之感度は放出元素の原子量に依存するのに対し、この測定方法は放出ガスをバリアブル・キャパシタンス・テクニックを用いた絶対圧力計および四重極型質量分析計を用いるため、その感度は放出ガスの種類に依存せず一定の高い感度を有する。特に水素のような軽量元素については非常に有効な方法である。なおガス放出スペクトルは試料を加熱する測定で、破壊測定にあたることから同一試料での繰り返し測定が困難であることがあげられる。しかし、試料を何らかの処理により、測定前に回復さえできればこの問題は解決する。a-Si:Hを例にすると試料を結晶化温度まで測定をしなければ、水素プラズマによる再水素化により測定前の状態に戻ると考えられる。

このような利点を持つガス放出スペクトルを各種のガスを昇温時に放出するような材料に応用すると新しい情報を得ることができる。例えば各種アモルファス半導体、水素などを含む金属および半導体、層間にインターカレートされた物質などの研究に有効であると思われる<sup>1)</sup>。

### 1-3 拡散

「1-2 ガス放出スペクトル」で述べたように、ガス放出スペクトル測定により得られる重要な情報の1つに放出原子または分子の試料中における拡散がある。ここでは、拡散問題の基礎知識となる拡散方程式の導出<sup>7,8)</sup>および拡散機構<sup>8,9)</sup>について述べる。

#### 1-3-1 拡散方程式

拡散の基本となる式は、Fickの第一法則と呼ばれる次の式である。

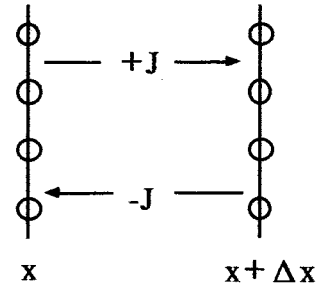
$$J = - \left( D_{xx} \frac{\partial c}{\partial x} + D_{yy} \frac{\partial c}{\partial y} + D_{zz} \frac{\partial c}{\partial z} \right) \quad \dots (1.1)$$

$J$ は流速、 $c$ は濃度、 $D$ は拡散定数である。また、この式は次のように書き換えることもできる。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{xx} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + D_{yy} \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + D_{zz} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} = D_{ii} \nabla^2 c_i \quad \dots (1.2)$$

この式はFickの第二法則と呼ばれ、濃度の微分のみで他のフリーエネルギー（温度、圧力、磁気、静電気など）の微分を含んでいないので、この方程式は理想気体にしか適応できない。また拡散定数 $D$ は、濃度の関数であってはならず、

このことは拡散原子の平均移動周波数が一定で、最近接原子との相関濃度が関わらないことを意味している。しかし、等方的な拡散では、この条件はほとんど満足されるので、この拡散方程式によってこれから議論する。



まず、式 (1・1) を導出する。ここで問題を簡単にするため図1-1に示すような1次元モデルにおいて、サイトxにある原子が隣り合ったサイトx+Δxに移る過程を考える。Δx (cm) は、両サイト間距離である。xからx+Δxへの流速  $J_x$  (particles · cm<sup>-2</sup> · sec<sup>-1</sup>) は、

$$J_x = \frac{1}{2} \Gamma N_x \quad \dots (1 \cdot 3)$$

$N_x$  (particles · cm<sup>-2</sup>) は、xの位置にある拡散原子の単位面積 (yz面) あたりの濃度であり、 $\Gamma$  (sec<sup>-1</sup>) は移動周波数である。

逆に、x+Δxからxへの流速  $J_{x+\Delta x}$  は、

$$J_{x+\Delta x} = \frac{1}{2} \Gamma N_{x+\Delta x} \quad \dots (1 \cdot 4)$$

ここで、式 (1・1) で示される流速Jは、

$$J = J_{x+\Delta x} - J_x = \frac{1}{2} \Gamma (N_{x+\Delta x} - N_x) \quad \dots (1 \cdot 5)$$

で与えられ、 $\Delta N / \Delta x$ を拡散原子の濃度cと置き換えると、

$$\begin{aligned} J &= \frac{1}{2} \Gamma \Delta x \frac{(N_{x+\Delta x} - N_x)}{\Delta x} \\ &= -\frac{1}{2} \Gamma \Delta x^2 \frac{\partial c}{\partial x} = -D \frac{\partial c}{\partial x} \end{aligned} \quad \dots (1 \cdot 6)$$

となる。3次元の場合には、式 (1・6) の右辺がyおよびzの偏微分成分を加えた形になる。また、等方性のある場合には、各方向に対して同じように拡散するので、1方向の実効的な濃度は1/3となり、各項の係数は1/6となる。したがって、式 (1・6) を3次元的に書くと

$$J = -\frac{1}{6} \left( \Gamma_x a_x^2 \frac{\partial c}{\partial x} + \Gamma_y a_y^2 \frac{\partial c}{\partial y} + \Gamma_z a_z^2 \frac{\partial c}{\partial z} \right) \quad \dots (1 \cdot 7)$$

となり、 $a_x = a_y = a_z = a$ 、 $\Gamma_x = \Gamma_y = \Gamma_z = \Gamma$  とすると

$$D_{xx} = D_{yy} = D_{zz} = \frac{1}{6} a^2 \Gamma \quad \dots (1 \cdot 8)$$

となり、式 (1・7) を変形すると式 (1・1) が求められる。ここで、 $a$  は最近接サイト間の距離である。

つぎに式 (1・2) を導出する。図1-2に濃度の時間変化を考えるときの1次元モデルを示す。この場合も問題を簡単にするため1次元モデルで考え、 $y$  および  $z$  方向の濃度は一定で、濃度分布は  $x$  方向のみに存在することとする。時刻  $t$  における平板の濃度を  $c(t)$  とすると、平板は  $\Delta x \cdot c(t)$  の拡散 (不純物) 原子を含

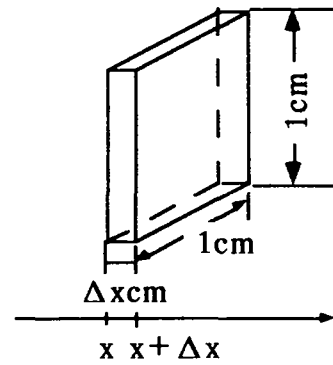


図1-2 濃度の時間変化を考えるときの1次元モデル

んでいる。時刻  $t$  からわずかの時間  $\Delta t$  が経過した  $t + \Delta t$  の時刻では、濃度は  $c(t + \Delta t)$  で示される。したがって、平板に含まれる不純物原子の数は  $\Delta x \cdot c(t + \Delta t)$  である。時間  $\Delta t$  の間の平板中の不純物原子数の変化は両者の差、式 (1・9) で表される。

$$\Delta x [c(t + \Delta t) - c(t)] \quad \dots (1 \cdot 9)$$

平板の中で不純物原子が作り出されたり消滅することはありません。したがって、平板中の不純物原子数の変化は、平板の片面、例えば左側の面へある数の原子が流れ込み、右側の面からは流れ込んだ数とは異なる数の原子が流れ出すような現象である。そこで、図1-2で示すように左側の面における拡散原子の流速を  $J(x)$  とする。したがって、時間  $\Delta t$  の間に左側から平板に流入する原子数はちょうど  $\Delta t \cdot J(x)$  である。同様に右側の面から流出する原子の数は  $\Delta t \cdot J(x + \Delta x)$  となる。これらの原子の流速から、 $\Delta t$  の間に増大した平板中の原子数を計算できる。これは両者の差として次式で表される。

$$\Delta t [J(x) - J(x + \Delta x)] \quad \dots (1 \cdot 10)$$

平板中の原子の増加量は、これを計算したときの表現がどのような形であっても等しくなければならないから、以下のように記述できる。

$$\Delta x [c(t + \Delta t) - c(t)] = \Delta t [J(x) - J(x + \Delta x)] \quad \dots (1 \cdot 11)$$

式 (1・11) において  $\Delta x \Delta t$  で割り、 $\Delta x \rightarrow 0$ 、 $\Delta t \rightarrow 0$  のとき  $c(t)$ 、 $J(x)$  が極限值を持つとすれば、式 (1・11) は次式のように書き換えられる。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial x} \quad \dots (1 \cdot 12)$$

すなわち、微小部分の拡散流速の位置的变化 (すなわち、こう配) に等しい。一方、前述のように1次元におけるFickの第一法則は式 (1・6) で示される。よって、式 (1・6) を (1・12) に代入すると、次式が得られる。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad \dots (1 \cdot 13)$$

多くの系では拡散係数の濃度依存性を無視できるので、式 (1・13) は次式

のように表現できる。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad \dots (1 \cdot 14)$$

式 (1・13) と式 (1・14) が拡散に関するFickの第二法則であり、式 (1・13) は拡散係数が濃度に依存している場合、式 (1・14) は拡散係数が濃度に依存しない場合である。3次元の場合、式 (1・14) の右辺が y および z の偏微分成分を加えた形になり、式 (1・2) が求められる。

以下に、Fickの第一法則および第二法則の特徴を述べる<sup>8)</sup>。Fickの第一法則は拡散過程を非常に明瞭に表現しており、Fickの第二法則は以下に述べるような利点を持っている。すなわち、拡散が始まる前の最初 (t=0) の不純物分布がわかっているならば、拡散が起こってからしばらく経過した後の不純物濃度とその分布をFickの第二法則により計算できる。つまり、ある初期条件が明らかであれば、濃度cは偏微分方程式 (1・2) によりx、yおよびzとtの関数として表される。

### 1-3-2 拡散機構

拡散機構については、大きく分けて(1)直接的拡散機構 (direct diffusion mechanisms) と(2)間接的拡散機構 (indirect diffusion mechanisms) の2種類に分けることができる。直接的拡散機構としては、格子間機構 (interstitial mechanism) と直接交換 (direct exchange) とリング機構 (ring mechanism) の3種類があげられる。図1-3(a)~(c)にそれぞれ格子間機構、直接交換およびリング機構のモデル図を示す。しかし、直接交換とリング機構についての例はこれまで確認されていない。直接交換による移動は大きな歪みをとまらうのでおこりにくく、リング機構は何個かの原子が共同して動かなければならないので、これも起こりにくいものと推測される<sup>8,10)</sup>。間接的拡散機構については、空孔機構 (vacancy mechanism) と準格子間機構 (interstitialcy mechanism) の2種類があげられる。図1-4および図1-5にそれぞれ空孔機構および準格子間機構のモデル図を示す。準格子間機構は、格子間位置にある原子の結合を全て切るまで、結合を引き伸ばさなければならず、これに必要なエネルギーは非常に大きく、配置数が多いほど、よりこの機構による拡散は起こりにくいと考えられる。

以上のような拡散機構の中で、本研究で用いた電子材料における拡散について重要な拡散機構であると考えられる2つの拡散機構、(a)格子間機構と(b)空孔機構について以下に簡単に述べる。また、拡散機構とは異なるが拡散を考える上で重要な解離 (desorption) についても簡単に述べる。

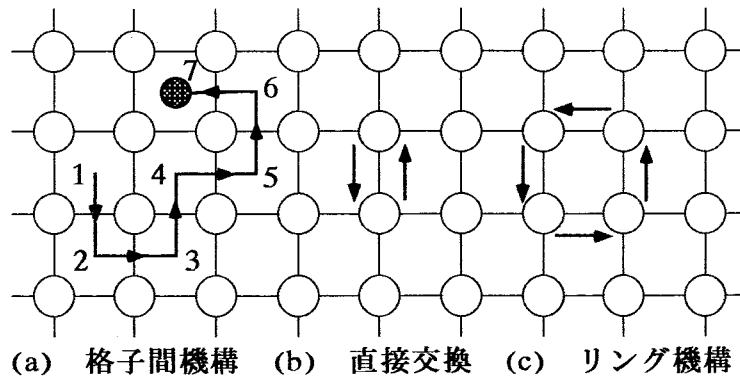


図1-3 直接拡散機構のモデル

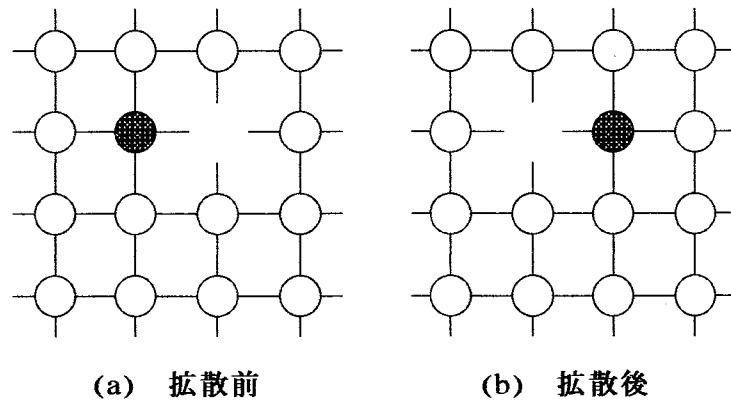


図1-4 空孔（欠陥）機構のモデル

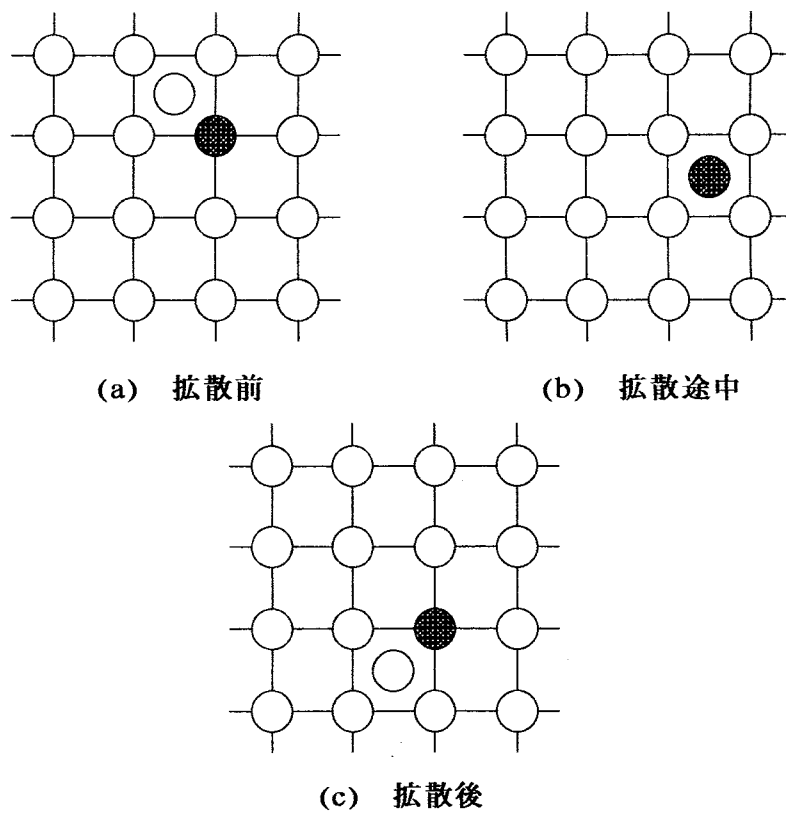


図1-5 準格子間機構のモデル

(a) 格子間機構 (interstitial mechanism)

図1-3(a)のように中間的に格子中に入り込んでいる原子を格子間原子 (interstitial atoms) と呼ぶ。この原子は、格子中の原子と結合していない。つまり、格子中に弱いポテンシャルによって浮いている状態である。拡散における格子間機構は、原子がこの状態で試料中を拡散するものである。この機構での拡散は、強い束縛状態に捕まることがないので比較的拡散しやすく、格子中の緻密さに非常に関係している。また、励起状態になるのに必要な活性化エネルギーは、後で述べる空孔機構によるものに比べて少ない。シリコンやゲルマニウム中での水素はこの拡散機構により拡散されることが知られている<sup>9)</sup>。

(b) 空孔機構 (vacancy mechanism)

拡散機構のうちで最も重要な機構がこの空孔による空孔機構 (vacancy mechanism) である。また、未結合手などの欠陥を介する拡散機構もこれに含まれることから、欠陥機構 (defect mechanism) ともいう。これは、図1-4に示すように拡散原子が空孔 (欠陥) を拡散のパスとして、空孔 (欠陥) からつぎの空孔 (欠陥) へと移動し、試料中を拡散するものである。この機構での拡散定数 $D$ は式 (1・8) で示されるものに空孔 (欠陥) の存在確率 $X_v$ を掛け合わせなければならない。

格子間機構に比べ、空孔 (欠陥) 数に依存してくるので空孔 (欠陥) が少なくなれば拡散定数 $D$ も小さくなる。また、励起状態になるまでの活性化エネルギー $E_D$ も結合状態からの解離エネルギーになるので、比較的大きくなり、拡散しにくくなる。

(c) 解離 (desorption)

試料から原子または分子が放出される際、必ず表面における原子の解離および試料内部での内部表面における解離をとらう。この機構は拡散の機構ではないが、拡散を考えるとときに重要なものである。これは、試料表面の原子が、試料中を拡散しているのではないので、単に結合解離エネルギーに依存し、主に放出ピークのあらわれる温度領域に影響を与える。

## 1-4 本研究の目的

「1-1 本研究の背景」で述べたように、現在盛んに研究されている新しい電子材料は、実用化を考える上で様々な問題点を抱えている。これらの問題となる各電子材料の性質について明らかにすることは非常に重要である。

また、「1-2 ガス放出スペクトル」で述べたように、ガス放出スペクトル測定から得られる情報として；

- (1). 測定試料の構造に関する情報
- (2). 測定試料の熱的安定性
- (3). 測定試料中における放出元素の結合状態に関する情報
- (4). 測定試料中における放出元素の拡散に関する情報
- (5). 測定試料内部における放出元素の含有量
- (6). 測定試料中の欠陥に関する情報

などがあげられる。以上のような利点の中でも特に、放出原子または分子の試料中での拡散、含有量および熱的安定性について調べるのに非常に有効的な測定方法である。また、 $C_{60}$ （フラーレン）、 $a\text{-SiS}_x\text{:H}$ 、CVDダイヤモンド薄膜および酸化物高温超伝導体（ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 、 $\text{IBi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ）における問題となる性質は、すべて試料から放出されるガスに関係している。よってこれらの性質について調べる方法として、ガス放出スペクトルは非常に有効である。

本研究では、各分野での実用化が期待される $C_{60}$ （フラーレン）、光劣化抑止の可能性を持つ硫黄をドーピングした水素化アモルファスシリコン（ $a\text{-SiS}_x\text{:H}$ ）、次世代の半導体材料として期待されているCVDダイヤモンド薄膜および多方面に応用が可能な酸化物高温超伝導体（ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 、 $\text{IBi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ）という電子材料の性質について、先に述べたような有効性を持つガス放出スペクトルを用いて調べ、これらの問題となる性質の改善および利用についての指針を得、実用化について検討することを目的とした。

第2章では、本研究で用いたガス放出スペクトルの測定方法および導出方法を示し、この測定より得られる拡散定数のpre-exponential factor  $D_0$ と活性化エネルギー $E_D$ の導出方法および放出原子数または分子数の算出方法について示す。

第3章では、 $C_{60}$ におけるインターカレーションについて明らかにすることを目的とし、トルエンまたは酸素をインターカレートした $C_{60}$ についてガス放出スペクトルおよびX線回折測定を用いて調べ、インターカレーションについて検討を行った。

第4章では、光劣化現象を抑止できる可能性を持つ硫黄をドーピングした水素化

アモルファス・シリコン (a-SiS<sub>X</sub>:H) のデバイス応用の可能性を調べることを目的とし、ガス放出スペクトル、ESCAおよび光反射・透過スペクトルを用いて a-SiS<sub>X</sub>:H 中の水素および硫黄の熱的安定性について、ガス放出スペクトルを用いて水素含有量について調べ、検討を行った。

第5章では、CVDダイヤモンド薄膜におけるイオン注入時の欠陥および水素の拡散について検討することを目的とし、水素のガス放出スペクトルを調べ、その結果について考察を行った。

第6章では、酸化物高温超伝導体である YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>X</sub> 中の酸素の熱的安定性および放出ガスと超伝導性の関係およびヨウ素をインターカレートした Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (IBi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) 中のヨウ素の熱的安定性について調べ、それを目的とし、それぞれの試料のガス放出スペクトルを測定し、結果について考察を行った。

第7章では、本研究で得られた主な結果について総括する。

## 参考文献

- 1). 波多野晃継、仁田昌二: 固体物理, 19 (1984) 283.
- 2). A. Triska, D. Dennison and Fritzsche: Bull. APS, 20 (1975) 392.
- 3). D.K. Biegelsen, R.A. Street, C.C. Tsai and J.C. Knights: Phys. Rev. B, 20 (1979) 4839.
- 4). W. Beyer and H. Wagner: J. Appl. Phys., 53 (1982) 8745.
- 5). S. Nitta, S. Nonomura, R. Takagi, N. Kojima and A. Yasuda: J. Non-Cryst. Solids, 97&98 (1987) 1451.
- 6). R. Stief, J. Schafer, J. Ristein, L. Ley and W. Beyer: J. Non-Cryst. Solids, in print.
- 7). R.J. Borg, G.J. Dienes: "An Introduction to Solid State Diffusion", (Academic Press, San Diego, 1988) 2.
- 8). L.A. Gilifalco 著、北田正弘訳: "入門結晶中の原子の拡散", (共立出版, 東京, 1980) 50.
- 9). W. Frank, U. Gosele, H. Mehrer and A. Seeger: "Diffusion in Crystalline Solids", ed. G.E. Murch and A.S. Nowick, (Academic Press, Florida, 1984) 63.
- 10). 深井有: "拡散現象の物理", (朝倉書店, 東京, 1988) 81.



## 第2章 ガス放出スペクトル

### 2-1 はじめに

この章では、本研究で用いたガス放出スペクトル測定について述べる。まずガス放出スペクトル測定について、測定装置、測定方法およびガス放出スペクトル導出方法について説明し、他の熱分析測定との比較を行い、ガス放出スペクトルの特徴を述べる。また、ガス放出スペクトルより得られる拡散定数および活性化エネルギーの導出方法と放出ガス量の算出方法について説明する。

### 2-2 ガス放出スペクトル測定

#### 2-2-1 測定装置の概要

ガス放出スペクトルの測定<sup>1,2)</sup>は、測定試料を真空中、一定の昇温率で加熱し、試料から放出されるガス量を温度と時間の関数として測定する熱分析測定である。ガス放出スペクトル測定装置の概略図を図2-1に示す。

この装置では、放出ガス量の検知に、絶対圧力計（221AHS-B-10、MKS INSTRUMENTS, INC.製）、または四重極型質量分析計（AGA-100、日電アネルバ製）を用いる。なお、用いた絶対圧力計の圧力レンジは0.001~10Torr、分解能は0.001Torrで、四重極型質量分析計の測定質量数の範囲は1~100、動作圧力範囲は $10^{-4}$ ~ $2 \times 10^{-11}$ Torrである。また、用いた絶対圧力計に用いられているセンサーは図2-2に示すように、十分に張力を与えた金属ダイヤフラムで仕切られたガス導入部と圧力検知部の2つの部屋から構成されている。ガス導入部への測定対象ガスの導入による絶対圧力の変化によってダイヤフラムが動き、 $10^{-7}$ Torrの高真空状態に保持された圧力検知部の電極とダイヤフラム間の静電容量が変化する。この圧力変化によるセンサーの静電容量をAC電圧として増幅して検波し、圧力に比例したDC電圧に変換される。よって、この絶対圧力計はガスの成分に全く関係なく、再現性の優れた高精度な絶対圧力測定が可能である。温度測定には、アルメルクロメル熱電対（JIS0.4）を用い、熱電対の出力をリニアライザ（MS7801）に通して取り扱いやすい出力1mV/°Cの電圧に変換している。この測定装置では、熱電対による圧力への影響を取り除くために圧力と温度の測定点をわけている。またこの測定装置では測定感度を高めるため、微少な圧力変化でも測定でき

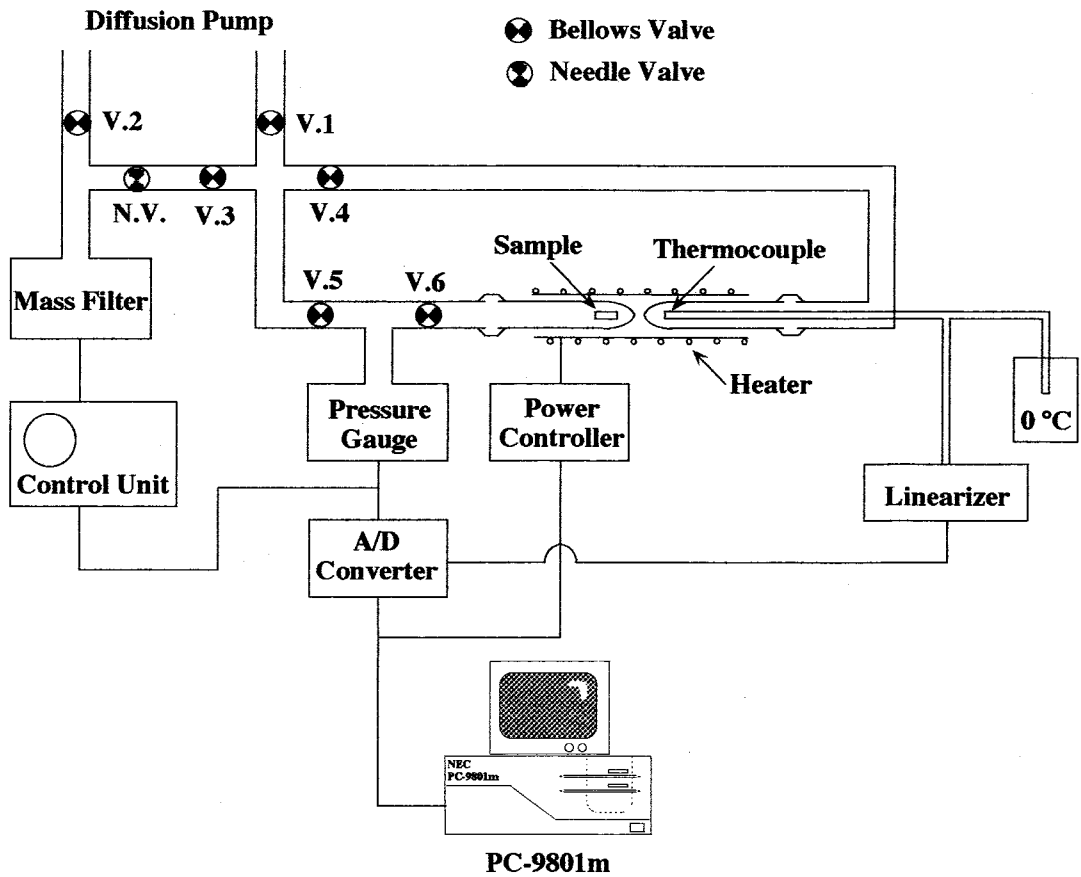


図2-1 ガス放出スペクトルの測定系

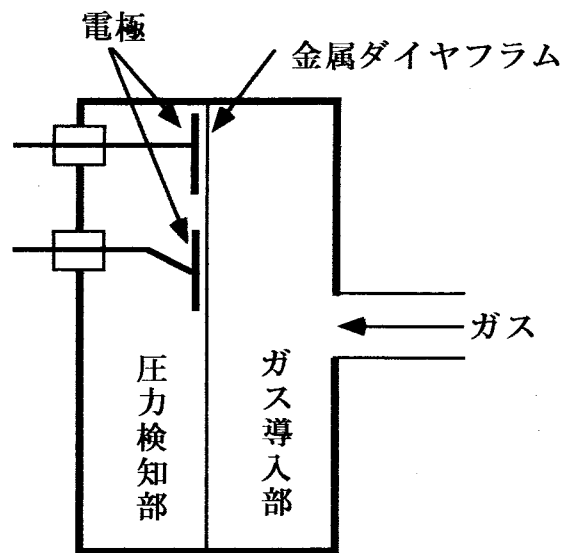


図2-2 絶対圧力計の構造模式図

るように、圧力測定部分の内部体積を極力小さくしており、試料管には1/4インチ径の石英管を用いている。

ガス放出スペクトルは、一定昇温率で試料の加熱を行うため、その温度コントロールが非常に重要である。よって、ヒーターはデジタル回路でコンピュータ(PC9801、NEC製)に接続され、PID制御によって昇温率 $dT/dt$  (T: 温度、t: 時間) が一定となるように、コンピュータによる高精度なコントロールを行っている。ここで、PID制御とは、目標値と制御量の差の誤差信号に比例 (P)、積分 (I)、微分 (D) の重み付き演算を行う代表的なフィードバック制御法である。なお、ヒーターは2種類のヒーターを測定最高温度が $1000^{\circ}\text{C}$ 以下の場合、 $1000^{\circ}\text{C}$ から $1250^{\circ}\text{C}$ の場合にわけて用いた。測定最高温度が $1000^{\circ}\text{C}$ 以下の場合、炉心管として石英管を用い、これにニクロム線 (融点: 約 $1400^{\circ}\text{C}$ ) を巻いたものを、測定最高温度が $1000^{\circ}\text{C}$ ~ $1250^{\circ}\text{C}$ の場合、炉心管としてアルミナ管を用い、これにカンタル線 (融点: 約 $1500^{\circ}\text{C}$ ) を巻いたものをヒーターとして用いた。また、ヒーターを変えた場合ヒーターの特性が変わるため、各ヒーターに対して最適なPID定数を調整して用いた。図2-3(a)および(b)にニクロム線ヒーターおよびカンタル線ヒーターを用いた場合の各昇温率でのT-t曲線を示す。曲線L、MおよびHの昇温率はそれぞれ $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ および $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ である。

高精度なガス放出スペクトル測定を行うためには、極力測定系の真空度を高くすることが必要である。この装置では、真空排気系としてロータリーポンプおよび拡散ポンプを用い、この測定系の到達真空度を $10^{-6}$ Torr以下としている。

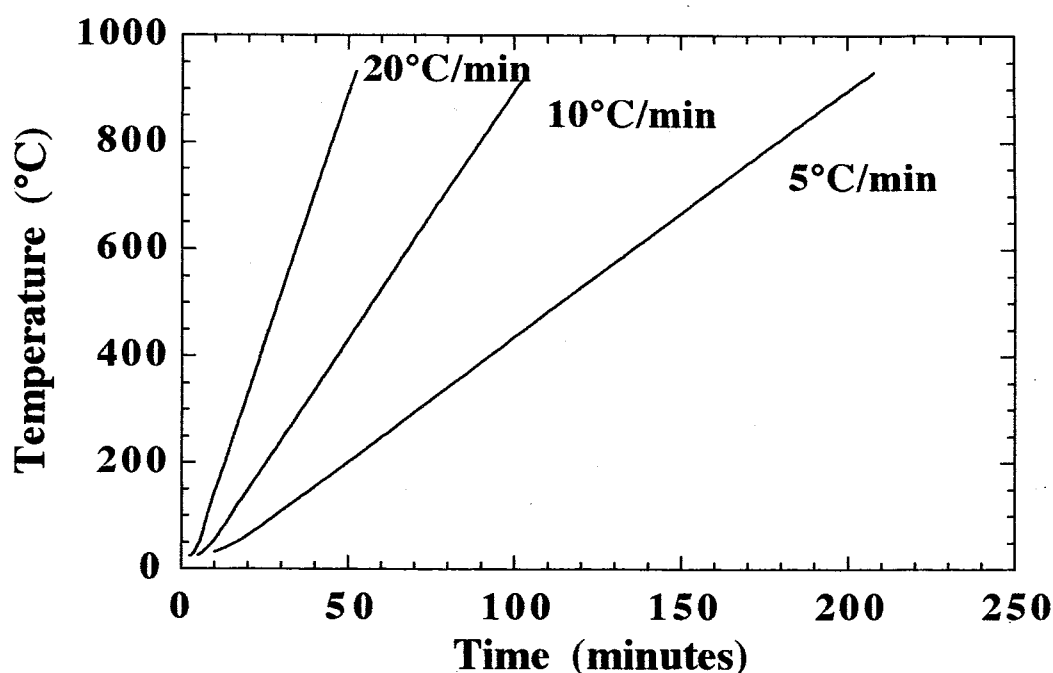


図2-3(a) ニクロム線ヒーターを用いた場合のT-t曲線

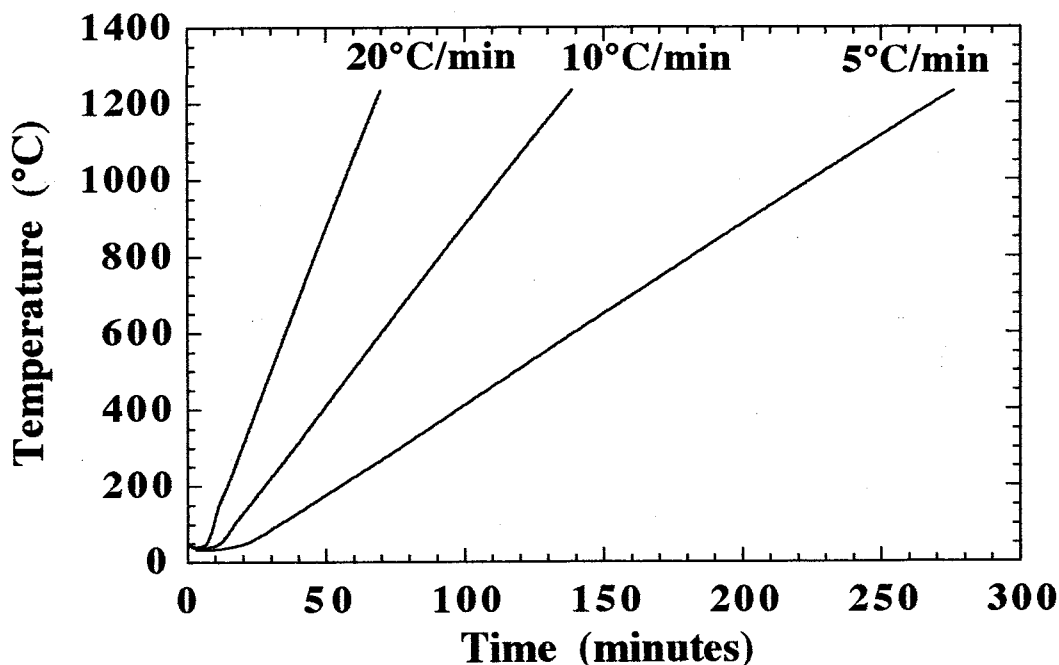
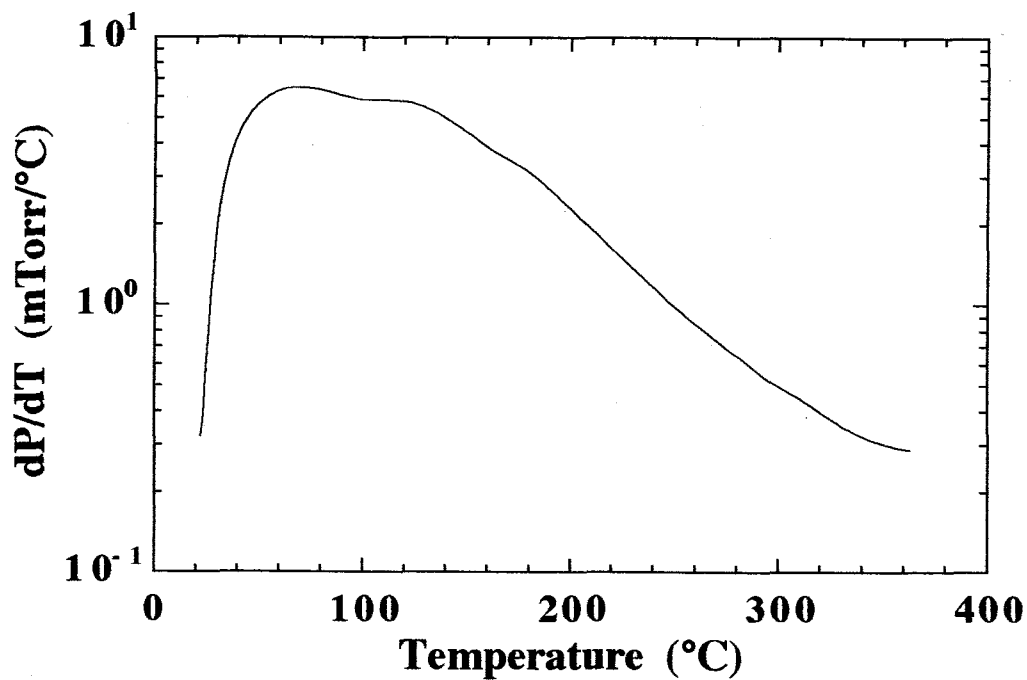


図2-3(b) カンタル線ヒーターを用いた場合のT-t曲線

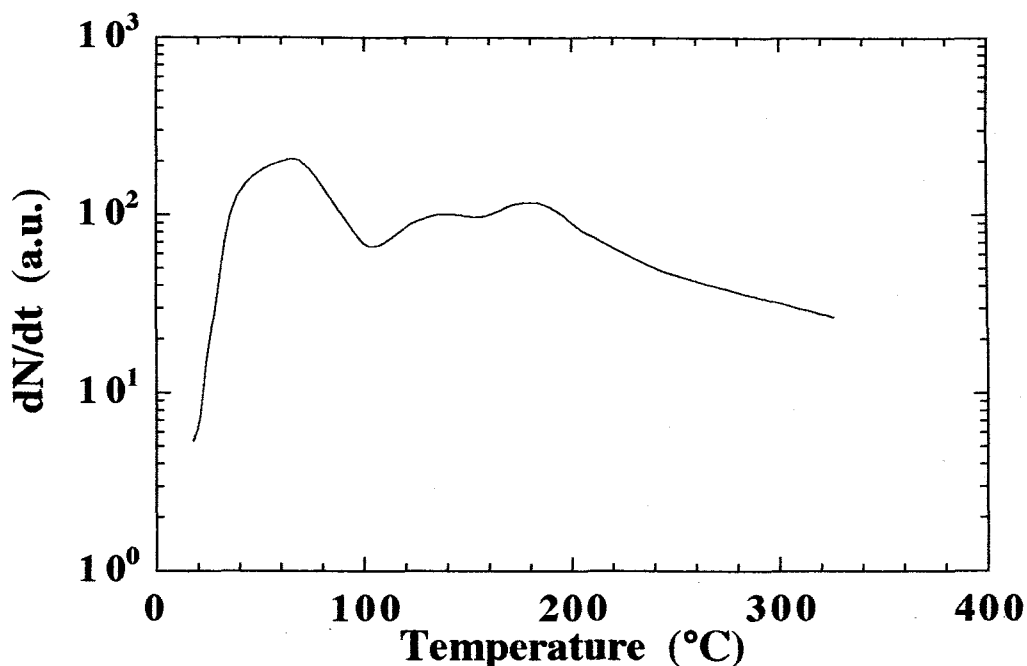
## 2-2-2 測定方法とスペクトルの導出

図2-1に示す測定装置を用いて、 $dP/dT$ -Tスペクトルおよび $dN/dt$ -Tスペクトルという2種類のガス放出スペクトルを測定することができる。以下に2種類のガス放出スペクトルについてそれぞれ説明する。

- (1)  $dP/dT$ -Tスペクトルの測定例を図2-4(a)に示す。一定昇温率 $dT/dt$ で加熱された試料から放出されたガスの一定体積(約25cc)中の圧力 $P$ を測定し、一定温度の増加 $dT$ に対する放出ガスの全圧力の変化 $dP$ を各温度 $T$ で測定する。この結果得られるスペクトルが、 $dP/dT$ -Tスペクトルである。このスペクトルの欠点としては、放出された全てのガスを観測するため、このスペクトルから試料からの放出ガスの同定ができないことである。そこでこの測定では測定後に、四重極型質量分析計を用いて試料からの放出ガスの同定を行う。しかし、この測定では、放出ガスの絶対圧力を測定するため、放出ガスを算出することができるという利点があげられる。
- (2)  $dN/dt$ -Tスペクトルの測定例を図2-4(b)に示す。一定昇温率 $dT/dt$ で加熱された試料から放出されたガスを一定排気速度で排気しながら、各温度 $T$ での放出ガスを四重極型質量分析計に直接導入することにより、特定質量のガスの原子または分子の数の時間変化 $dN/dt$ を各温度 $T$ で測定する。この結果得られるスペクトルが、 $dN/dt$ -Tスペクトルである。この測定装置では、特定質量数が最高2種類まで同時に $dN/dt$ -Tスペクトルを測定することができる。こ



(a)  $dP/dT$ - $T$ スペクトル測定例



(b)  $dN/dt$ - $T$ スペクトル測定例

図2-4 トルエンをインターカレートした $C_{60}$ の  
ガス放出スペクトルの測定例

のスペクトルはガスの検知に四重極型質量分析計を用いることから、 $dP/dT$ - $T$ スペクトルに比べて感度は高く、微量のガス放出を観測する際に適しており、複数種類のガスについてガスの種類別に放出スペクトルを測定可能な点が利点としてある。しかし、この測定では、放出ガス量の絶対量を得ることができない。なお、この測定は一定排気速度で排気しながら測定を行うため、スペクトルへの排気速度の影響を考えなければいけない。しかし、図2-4(a)および(b)の結果より、どちらの測定においてもほぼ同じ温度に放出ピークが観測される同様なスペクトルが得られていることから、本研究で用いた測定装置においてはこの影響はほぼないと考えられる。

以上の2種類のガス放出スペクトルを測定し、2種類のガス放出スペクトルを対比させることで、各スペクトルの欠点を補い、放出ピークを持つ各放出ガスについてより多くの情報を得ることができる。

なお、どちらのスペクトルも測定系を $10^{-6}$ Torr以下の圧力まで真空に引いた後、測定を行う。また、試料管として用いている石英管内部の吸着ガスを取り除くため、測定前に測定系内を真空に引きながら、試料が入っていない石英管を測定最高温度以上の温度で30分以上空焼きを行う。この空焼きという処理を測定前に行うことにより、ガス放出スペクトルの測定感度をより高くしている。また、測定温度間隔が昇温率に関わらず一定となるようにデータ収集間隔を昇温率に対して変化させて、データ収集を行っている。例えば、昇温率が $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ のときにはデータ収集間隔は4秒としている。

次にガス放出スペクトルの導出方法について説明する。まず $dN/dt$ - $dT$ スペクトルについては、 $dN/dt$ 値を直接データとして測定するため、通常測定結果として $dN/dt$ - $T$ スペクトルが得られるが、スペクトルのノイズ成分を除去するため、コンピュータによりスムージングを行うこともできる。つぎに $dP/dT$ - $T$ スペクトルについては、時間に対する温度変化と圧力変化しか測定していないので、測定結果から直接得られるのは、 $P$ - $T$ 曲線である。 $dP/dT$ - $T$ スペクトルを導出するには、 $P$ - $T$ 曲線を微分する必要がある。この計算は、コンピュータにより最小2乗法を用いて行った。微分する際に気をつける点は、あまり範囲を広く指定するとスペクトルがなまりすぎて重要なピークが見えなくなる恐れがあることである。

ここで $dP/dT$ - $T$ スペクトルは温度 $T$ に対する $dP/dT$ の変化であるが、体積一定で圧力検出地点の温度も一定であるので、

$$P \propto N \quad \dots (2 \cdot 1)$$

で放出した原子数 $N$ に比例し、温度 $T$ は時間 $t$ に比例するので

$$dT = \beta dt \quad \dots (2 \cdot 2)$$

で、したがって

$$\frac{dP}{dT} \propto \frac{dN}{dt} \quad \dots (2.3)$$

となり、放出量の時間変化 $dN/dt$ に比例する。したがって、 $dP/dT$ - $T$ スペクトルと $dN/dt$ - $T$ スペクトルは、試料からの放出ガスが1種類の場合、同一のスペクトルが得られることになる。

### 2-2-3 他の熱分析測定との比較

熱分析測定には、放出ガスについて直接観測するのではなく、ガスの放出にともなう試料の重量変化を熱天秤を用いて測定する熱重量測定 (TG: Thermogravimetry)<sup>3,4)</sup>がある。ここでは他の熱分析測定の代表として熱重量測定を取り上げ、この熱重量測定とガス放出スペクトルを比較し、ガス放出スペクトルの特徴について述べる。

ガス放出スペクトルおよび熱重量測定はともに同様な情報を得ることのできる熱分析測定である。また、加熱による試料からのガスの放出という過程において、ガス放出スペクトルが放出されるガスを観測するのに対し、熱重量測定は残された試料の質量を測るという互いに相補的な測定方法である。熱分析測定の場合、その欠点としてはその測定が試料の質量変化を測定することから放出元素の原子量による感度の変化と、多種類のガス放出に対してその同定が困難であることがあげられる。多種類のガス放出の同定については、 $dP/dT$ - $T$ スペクトルでは同様に困難であるが、 $dN/dt$ - $T$ スペクトルは、多種類のガス放出に対し非常に有効である。また、放出ガスの種類に対する感度については、 $dP/dT$ - $T$ スペクトルでは放出ガスの検知にガス成分に関係なく絶対圧測定が可能な絶対圧力計を用いることから、放出ガスの種類に対してその感度は変化しない。 $dN/dt$ - $T$ スペクトルについても放出ガス検知に四重極型質量分析計を用いることから、同様に放出ガスの種類に対する感度の変化はなく、 $dP/dT$ - $T$ スペクトルよりも感度は高い。

ここでガス放出スペクトルと熱重量測定 of ガス放出率における測定限界について比較してみる。熱重量測定におけるガス放出率の測定限界 $q_{TG}$ は、高感度の超高真空用トーシオン式マイクロバランスを用いた測定では、以下の式により得ることができる<sup>4)</sup>。

$$q_{TG} = 1.68 \times 10^{-6} \frac{1}{AMT} \quad \dots (2.4)$$

ただし、 $A$ は試料の表面積 ( $m^2$ )、 $M$ は放出ガスのモル質量 ( $kg \cdot mol^{-1}$ )、 $T$ は測定時間 (s) である。昇温率が $10^\circ C/min$ で酸素 ( $O_2$ ) の放出を測定する場合を考え、試料表面積を $3.0 \times 10^{-5} (m^2)$  とすると、熱重量測定における測定限界 $q_{TG}$

は、 $0.292 \text{ (Torr} \cdot \text{l} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$  となる。つぎに、 $dP/dT$ - $T$ スペクトル測定におけるガス放出率の測定限界 $q_{GE}$ は、以下の式により得ることができる。

$$q_{GE} = \frac{dP/dT_{\min} V}{AT} \quad \dots (2.5)$$

ただし、 $dP/dT_{\min}$ は $dP/dT$ 値の測定限界 ( $\text{Torr}/^\circ\text{C}$ )、 $A$ は試料の表面積 ( $\text{m}^2$ )、 $T$ は測定時間 (s) である。熱重量測定の場合と同様に、昇温率が $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で酸素 ( $\text{O}_2$ ) の放出を測定する場合を考えると、本研究で用いた装置における $dP/dT$ 値の測定限界は $10^{-5} \text{ Torr}/^\circ\text{C}$ で、測定を行う一定体積は約 $25 \text{ cc}$ より、 $dP/dT$ - $T$ スペクトル測定における測定限界 $q_{GE}$ は、 $1.39 \times 10^{-3} \text{ (Torr} \cdot \text{l} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$  となる。

以上の結果より、熱重量測定に比べてガス放出スペクトルは測定感度が高いことがわかる。また、さらに測定系の高真空度化および高分解能の絶対圧力計を用いることにより、ガス放出スペクトルの測定感度はさらに高くすることができる。

### 2-3 拡散定数および活性化エネルギーの導出

拡散定数 $D$ の温度依存性は、以下の式 (2.6) のように記述することができる。

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{kT}\right) \quad \dots (2.6)$$

$D_0$  : 拡散定数のpre-exponential factor ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )

$E_D$  : 活性化エネルギー (eV)

$k$  : ボルツマン定数 ( $8.62 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$ )

$T$  : 温度 (K)

$D_0$ および $E_D$ がわかれば、各温度での拡散定数が算出できる。W. BeyerとH. Wagner<sup>5)</sup>により、 $a\text{-Si:H}$ 薄膜における水素放出ピーク温度の膜厚および昇温率依存性より、原子状水素の $D_0$ および $E_D$ の導出方法が報告されている。「2-2 ガス放出スペクトル」で述べたように、本研究で用いたガス放出スペクトルは、昇温率を変化させて $dP/dT$ - $T$ スペクトルおよび $dN/dt$ - $T$ スペクトルを測定し、放出ピークの温度依存性を調べることができる。この場合、試料からのガス放出はそのプロセスとして、解離 $\Rightarrow$ 拡散 $\Rightarrow$ 表面脱離の3つの段階を経由するため、どれが放出において律速となるかを検討する必要がある。例えば $\text{C}_{60}$ にインターカレートし



た酸素のような物理吸着の場合、その放出は拡散律速であると考えられる。よって本研究では、拡散律速によるガス放出を主に調べているため、放出ピーク温度の昇温率依存性を用いることにより、W. BeyerとH. Wagnerと同様な方法で拡散定数のpre-exponential factor  $D_0$ および活性化エネルギー $E_D$ を求めることができる。以下に(a)薄膜試料の場合、(b)バルク試料の場合について、それぞれ拡散定数および活性化エネルギーの導出方法を説明する。

### 2-3-1 薄膜試料における導出方法

拡散方程式は通常以下の式 (2・7) のように表せる。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla^2 c \quad \dots (2 \cdot 7)$$

$c$  : 原子濃度、 $D$  : 拡散定数

図2-5に示すような構造を持つ薄膜の場合、通常基板サイズは膜厚に比べて非常に大きいことから、拡散方向は膜厚方向のみとなり、1次元で考えることができる。1次元の場合の拡散方程式はこの式 (2・7) により

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{\delta^2 c}{\delta x^2} \quad \dots (2 \cdot 8)$$

である。初期条件は、薄膜の膜厚を $d$ とすると

$$0 < x < d, t=0 \text{ に対して } c=c_0 \quad \dots (2 \cdot 9)$$

である。また境界条件は、試料表面では濃度は0と考えられるので、

$$x=d \text{ および } x=0, 0 < t < \infty \text{ に対して } c=0 \quad \dots (2 \cdot 10)$$

となる。さらに物理的に考えて、濃度 $c$ は有界でなければならず、また、 $t \rightarrow \infty$ のとき $c \rightarrow 0$ とならなければならない。ここで、

$$\tau = \int_0^t D(t') dt' \quad \dots (2 \cdot 11)$$

と $\tau$ を定義し、 $t$ を $\tau$ に置き換えると、

$$\frac{dc}{d\tau} = \frac{d^2 c}{dx^2} \quad \dots (2 \cdot 12)$$

と変形できる。よって初期条件、境界条件も書き直されて、

$$0 \leq x < d, \tau = 0 \text{ に対して } c=c_0 \quad \dots (2 \cdot 13)$$

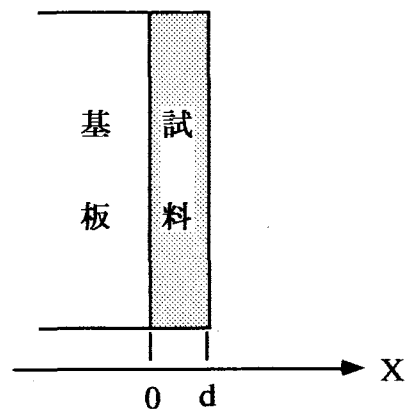


図2-5 膜厚 $d$ の薄膜構造

$$x=d, 0 < \tau < \infty \text{ に対して } c=0 \quad \dots (2 \cdot 14)$$

$$\tau \rightarrow \infty \text{ のとき } c=0 \quad \dots (2 \cdot 15)$$

$$x=0 \text{ のとき } c=0 \quad \dots (2 \cdot 16)$$

式 (2・12) を、変数分離法によって濃度  $c$  を求めると、

$$c(x, \tau) = \sum_{n=1}^{\infty} B_n \exp \left\{ - \left( \frac{n\pi}{d} \right)^2 \tau \right\} \times \sin \frac{n\pi}{d} x \quad \dots (2 \cdot 17)$$

となる。ここで、初期条件 (2・11) より

$$\sum_1^{\infty} B_n \sin \frac{n\pi}{d} x = c_0 \quad \dots (2 \cdot 18)$$

とり、 $B_n$  は  $c_0$  のフーリエ正弦級数展開から以下のように決定できる。

$$B_n = \frac{2}{d} \int_0^d c_0 \sin \frac{n\pi}{d} x \, dx$$

$$B_n = \frac{2c_0}{n\pi} (1 - \cos n\pi) \quad \dots (2 \cdot 19)$$

ここで、 $n$  が偶数の時、 $B_n$  は 0 になるので濃度  $c$  は以下のように書き直すことができる<sup>6)</sup>。

$$c(x, \tau) = \sum_{j=0}^{\infty} B_j \exp \left\{ - \left( \frac{(2j+1)\pi}{d} \right)^2 \tau \right\} \times \sin \frac{(2j+1)\pi}{d} x \quad \dots (2 \cdot 20)$$

$$\text{ただし、} B_j = \frac{4c_0}{(2j+1)\pi} \quad \dots (2 \cdot 21)$$

ガス放出スペクトルでは、一定昇温率にて試料を加熱するため、室温付近での放出ピークでない限り  $\tau \gg 0$  と考えることができる。よって2項以下が無視できるので、式 (2・20) は

$$c(x, \tau) = \frac{4c_0}{\pi} \exp \left\{ - \left( \frac{\pi}{d} \right)^2 \tau \right\} \times \sin \frac{\pi}{d} x \quad \dots (2 \cdot 22)$$

となる。基板面積  $S$  における原子含有量  $M$  は、

$$M(\tau) = S \int_0^d c(x, \tau) \, dx$$

$$= \frac{8Sc_0 d}{\pi^2} \exp \left[ - \left( \frac{\pi}{d} \right)^2 \tau \right] \quad \dots (2 \cdot 23)$$

で、原子放出率 $dN/dt$  (体積規格化した) は、

$$\begin{aligned} \frac{dN}{dt} &= -\left(\frac{1}{Sd}\right)\left(\frac{dM}{dt}\right) \\ &= \frac{8c_0}{d^2}D(t)\exp\left[-\left(\frac{\pi}{d}\right)^2\tau\right] \end{aligned} \quad \dots (2 \cdot 24)$$

となる。原子放出率のピーク温度 $T_P$ は、

$$\frac{d}{dt}\left[\ln\left(\frac{dN}{dt}\right)\right]_{T=T_P} = 0 \quad \dots (2 \cdot 25)$$

で決定され、それを式 (2・24) より変形すると

$$\frac{d}{dt}[\ln D(t)] - (\pi/d^2) D(t)|_{T=T_P} = 0 \quad \dots (2 \cdot 26)$$

となる。昇温率 $\beta$ は、

$$\beta = \frac{T - T_0}{t} \quad \dots (2 \cdot 27)$$

ただし、 $T_0$  : 初期状態の温度

で、拡散定数の温度依存性は、式 (2・6) で表せ、その時間依存性は、

$$D(t) = D_0 \exp\left[-\frac{E_D}{k(T_0 + \beta t)}\right] \quad \dots (2 \cdot 28)$$

となり、式 (2・25) に代入すると、

$$\ln\left(\frac{D}{E_D}\right) = \ln\left(\frac{d^2\beta}{\pi^2 k T_P^2}\right) = \ln\left(\frac{D_0}{E_D}\right) - \frac{E_D}{k T_P} \quad \dots (2 \cdot 29)$$

となる。ここで、 $E_D$ は活性化エネルギー、 $k$ はボルツマン定数である。

図2-6に、図中のガス放出スペクトルの昇温率依存性より得られた各昇温率のスペクトルにおける放出ピークから、この関係式 (2・29) を用いて $\ln(D/E_D) - 1/T_P$ プロットした一例を示す。図の様に各昇温率のスペクトルのピークをプロットしてやると、その傾き $a$ により、 $E_D = -ka$ が求めることができ、切片 $b$ により、 $D_0 = \exp b$ が求めることができる。

注意しなければならないのは、この方法は膜厚方向への拡散しか考慮してないことである。3次元的に等方的な薄膜試料については適応できるが、超格子のような2次元的なものには直接適応できない。

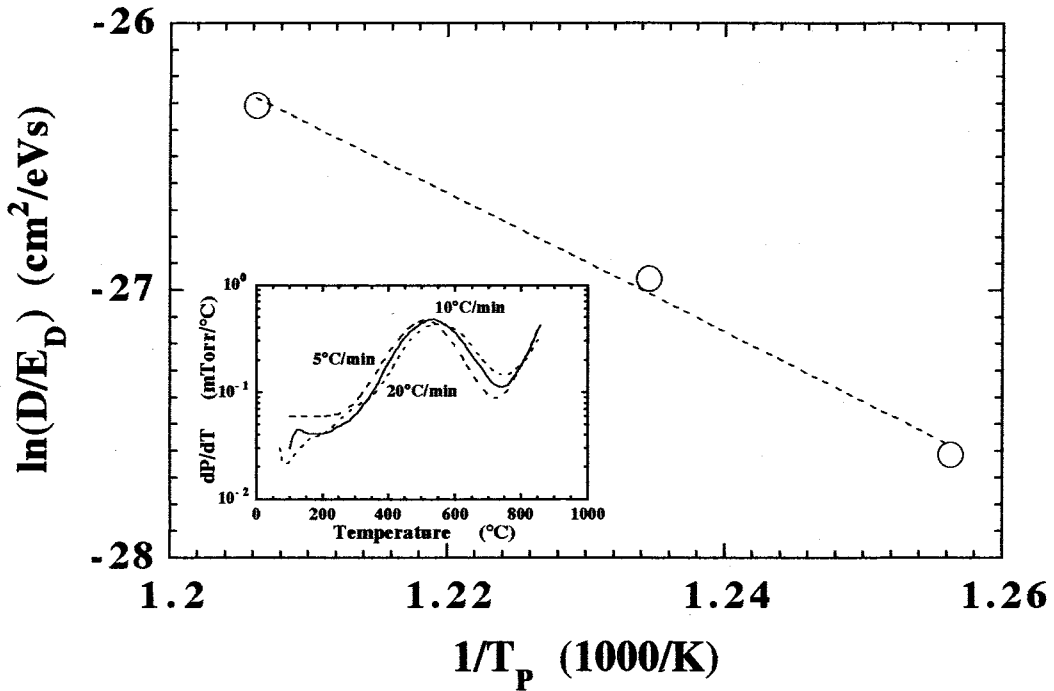


図2-6  $\ln(D/E_D)-1/T_P$ プロットの一例

### 2-3-2 バルク試料における導出方法

薄膜でなく本研究で用いる $C_{60}$ のように粉末試料を用いるため、3次元の拡散を考えなければいけない。3次元の場合、図2-7のような極座標を用いると、拡散方程式(2・7)は以下のように表すことができる。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 c}{\partial \phi^2} + \frac{\cot \phi}{r^2} \frac{\partial c}{\partial \phi} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \phi} \frac{\partial^2 c}{\partial \theta^2} \right) \quad \dots (2 \cdot 30)$$

また、この3次元問題を簡単にするため、測定に用いる試料を半径Rの球と考え、 $c$ は $r$ のみの関数と仮定すると、この3次元問題は1次元問題となり、方程式(2・30)は

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad \dots (2 \cdot 31)$$

となる。初期条件は、

$$0 \leq r < R, t=0 \text{ に対して } c=c_0 \quad \dots (2 \cdot 32)$$

である。つぎに境界条件は、半径Rの

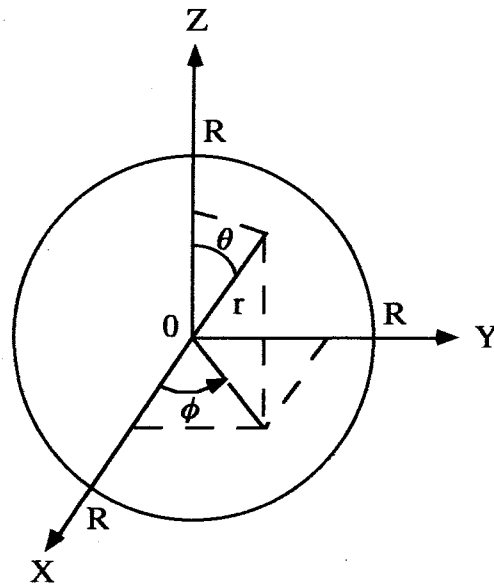


図2-7 半径Rの球についての極座標

表面では濃度は0と考えられるので

$$r=R, 0 < t < \infty \text{ に対して } c=0 \quad \dots (2 \cdot 33)$$

となる。さらに物理的に考えて、濃度 $c$ は有界でなければならず、また、 $t \rightarrow \infty$ のとき $c \rightarrow 0$ とならねばならない。

ここで、

$$\tau = \int_0^t D(t') dt' \quad \dots (2 \cdot 34)$$

と $\tau$ を定義し、 $t$ を $\tau$ に置き換えると、

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \quad \dots (2 \cdot 35)$$

となり、さらに

$$v = \tau c_0 \quad \dots (2 \cdot 36)$$

と未知関数を置き換えると、式(2・31)は次のように書ける。

$$\frac{\partial v}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 v}{\partial r^2} \quad \dots (2 \cdot 37)$$

初期条件、境界条件も書き直されて、

$$0 \leq r < R, \tau = 0 \text{ に対して } v = r c_0 \quad \dots (2 \cdot 38)$$

$$r = R, 0 < \tau < \infty \text{ に対して } v = 0 \quad \dots (2 \cdot 39)$$

$$t \rightarrow \infty \text{ のとき } v = 0 \quad \dots (2 \cdot 40)$$

$$r = 0 \text{ のとき } v = 0 \text{ (} v \text{は有解)} \quad \dots (2 \cdot 41)$$

方程式(2・37)を変数分離法で解くと、

$$v = \sum_1^{\infty} B_n \exp \left\{ - \left( \frac{n\pi}{R} \right)^2 \tau \right\} \cdot \sin \frac{n\pi}{R} r \quad \dots (2 \cdot 42)$$

となる。また初期条件(2・38)より

$$\sum_1^{\infty} B_n \sin \frac{n\pi}{R} r = r c_0 \quad \dots (2 \cdot 43)$$

となり、 $B_n$ は $r c_0$ のフーリエ正弦級数展開から以下のように決定できる。

$$B_n = \frac{2}{R} \int_0^R r c_0 \sin \frac{n\pi}{R} r dr$$

$$B_n = - \frac{2R}{n\pi} c_0 \cos n\pi \quad \dots (2 \cdot 44)$$

濃度分布は式 (2・36) より

$$c = \frac{1}{r} \sum_1^{\infty} B_n \exp \left\{ - \left( \frac{n\pi}{R} \right)^2 \tau \right\} \cdot \sin \frac{n\pi}{R} r \quad \dots (2 \cdot 45)$$

薄膜試料の場合と同様に、 $\tau \gg 0$ より $n=1$ の場合のみに近似できる。よって濃度 $c$ は

$$c = \frac{2R}{\pi} c_0 \exp \left\{ - \left( \frac{\pi}{R} \right)^2 \tau \right\} \cdot \frac{\sin \frac{\pi}{R} r}{r} \quad \dots (2 \cdot 46)$$

となる。半径 $R$ の球における含有量 $M$ は

$$\begin{aligned} M &= \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^R c r^2 \sin\theta dr d\phi d\theta \\ &= \frac{8R^3}{\pi} c_0 \exp \left\{ - \left( \frac{\pi}{R} \right)^2 \tau \right\} \quad \dots (2 \cdot 47) \end{aligned}$$

となる。よって原子放出率 $dN/dt$  (体積規格化した) は、

$$\begin{aligned} \frac{dN}{dt} &= - \left( \frac{3}{4\pi R^3} \right) \left( \frac{dM}{dt} \right) \\ &= \frac{6}{R^2} D(t) c_0 \exp \left\{ - \left( \frac{\pi}{R} \right)^2 \tau \right\} \quad \dots (2 \cdot 48) \end{aligned}$$

となる。以下、薄膜試料の場合と同様な方法を用いると、薄膜試料の場合の関係式 (2・29) と同じ関係式が得られる。よって、1次元の場合と同様な方法により活性化エネルギー $E_D$ および拡散定数のpre-exponential factor  $D_0$ が求まる。

注意しなければならないのは、この関係式は対象物質を球に仮定し、半径方向への拡散しか考慮してないことである。よってこの関係式は、球状で3次的に等方的な試料にのみにしか適用できず、試料の形状が、球状以外の場合や3次的に等方的でない場合には適応できない。

## 2-4 放出ガス量の定量

試料中に含まれる原子量を調べる方法として、光電子分光法 (ESCA : Electron Spectroscopy of Chemical Analysis) などのX線を用いた方法や、赤外吸

収スペクトルより求める方法などがあげられる。その1つとして、本研究で用いたガス放出スペクトル測定がある。この方法は、ESCAなどのX線を用いた方法とは異なり、試料から熱的に放出されてくるガスについてのみ定量が可能となる。逆にESCAにおいて観測不可能な水素については、非常に有効である。また、赤外吸収スペクトルやESCAなどを用いる方法は、得られた結果に比例定数をかけて原子量を算出する間接的な方法であるのに対して、ガス放出スペクトルは直接放出原子量を圧力で観測する直接的な方法である。

本研究では、C<sub>60</sub>にインターカレートされた酸素や、硫黄をドーブした水素化アモルファスシリコン (a-SiS<sub>x</sub>:H) 中の水素量を求めるために、この方法を用いた。

ガス放出スペクトルを用いた放出ガス量の定量は、dP/dT-Tスペクトルの測定をすることにより求めることができる。「2-2 ガス放出スペクトル」で述べたように、dP/dT-Tスペクトルの測定では、放出ガスによる一定体積中での圧力変化を絶対圧力計で測定を行う。よってdP/dT-Tスペクトルの測定により、測定後の一定体積中の圧力、すなわち試料からの全放出ガス圧力を測定することになる。この放出ガスの圧力から理想気体の状態方程式 (2・49) を用いて放出ガスのモル数を算出する。

$$PV = nRT \quad \dots (2 \cdot 49)$$

P : 圧力 (Pa)

V : 体積 (mm<sup>3</sup>)

n : 気体のモル数 (mol)

R : 気体定数 (8.314JK<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>)

T : 温度 (K)

測定において、圧力はmTorr、体積はcm<sup>3</sup>、温度は°Cの単位で測定を行っているため、それぞれ単位変換をして実際には以下の式 (2・50) を用いる。

$$n \text{ (mol)} = 1.604 \times 10^{-8} \times \frac{P \text{ (mTorr)} \times V \text{ (cm}^3\text{)}}{T \text{ (}^\circ\text{C)} + 273.15} \quad \dots (2 \cdot 50)$$

この際、温度の測定点はヒーターから距離があるためヒーターの影響を受けないと考えられることから、測定温度は室温として扱った。

ここで今回用いた理想気体の状態方程式について検討してみる。理想気体からのずれを示す便利な方法は、実在気体について以下の式 (2・51) と書いてみることである<sup>7)</sup>。

$$PV = znRT \quad \dots (2 \cdot 51)$$

ここで因子zは圧縮率因子とよばれ、PV/nRTに等しい。この圧縮率因子は圧力についてP→0の極限ではz=1と理想気体の値に等しいが、Pの値が大きいところで

は1からずれてくる<sup>8)</sup>。理想気体では $z=1$ であり、理想気体からのずれは圧縮率因子の1からのずれによって測られる。圧縮率因子の例を表2-1<sup>9,10)</sup>に示す。

今回測定を行った結果、最も放出が多いものでC<sub>60</sub>からの酸素の放出を調べた結果において、放出ガス圧力は200mTorr以下である。表2-1より760Torr、300Kでの酸素分子の圧縮率因子は0.99939である。また、a-SiS<sub>x</sub>:Hにおいて扱う水素や総合的に関係してくるリークガスすなわち空気についても、表2-1より760Torr、300Kでの水素分子および空気の圧縮率因子は、それぞれ1.0006および0.99970であり、本研究における測定圧力も非常に小さいことから、今回の測定条件ではほぼ理想気体とみなして問題ないと考えられる。より正確に算出するには、式(2・52)に示すファンデアワールスの状態式などのような実在気体の状態方程式を用いなければいけない<sup>7,8)</sup>。

$$\left( P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT \quad \dots (2 \cdot 52)$$

ただし、 $a$ は分子間の引力と、 $b$ は分子の体積と関係し、各気体に特有な定数である。しかし、このような実在気体の状態式を用いた算出は複雑で簡単ではない。よって、本研究ではガス放出スペクトルを用いて放出ガス量の定量は式(2・49)を用いて行った。

気体	Z	気体	Z
空気 <sup>8)</sup>	0.99970	H <sub>2</sub> <sup>9)</sup>	1.0006
N <sub>2</sub> <sup>8)</sup>	0.99982	CO <sub>2</sub> <sup>9)</sup>	0.99950
O <sub>2</sub> <sup>8)</sup>	0.99939		

表2-1 760Torr、300Kにおける圧縮率因子  $z$  の例



## 参考文献

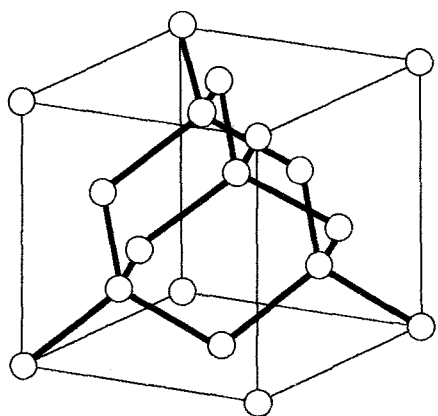
- 1). 波多野晃継、仁田昌二: 固体物理, 19 (1984) 283.
- 2). S. Nitta and A. Hatano: Technical Digest of the International PVSEC-1, (Kobe, 1st International Photovoltaic Science and Engineering Conference), (1984) 715.
- 3). 神戸博太郎、小澤丈夫編: "新版熱分析", (講談社、東京、1992) 19.
- 4). 堀越源一、小林正典、堀洋一郎、坂本雄一: "真空排気とガス放出", (丸善株式会社、東京、1995) 90.
- 5). W. Beyer and H. Wagner: J. Appl. Phys., 53 (1982) 8745.
- 6). 笛木和雄、北沢宏一訳: "P.W. Atkins 固体内の拡散", (コロナ社、東京、1993) 18.
- 7). 千原秀明、中村亘男訳: "P.W. Atkins 物理化学 (上) 第4版", (東京化学同人、東京、1993) 25.
- 8). 吉岡甲子郎: "物理化学大要", (養賢堂、東京、1984) 57.
- 9). 物理学事典編集委員会編: "物理学事典", (培風館、東京、1984) 14.
- 10). 日本化学会編: "化学便覧 基礎編 II", (丸善株式会社、東京、1984) II - 103.

## 第3章 フラーレンC<sub>60</sub>における インターカレーション

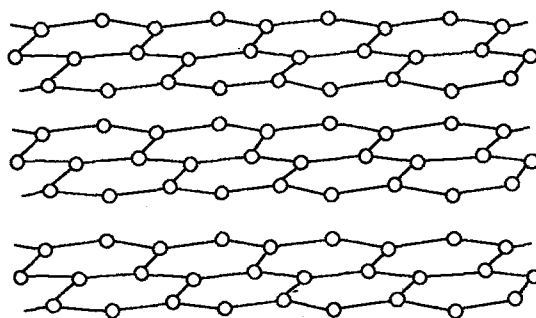
### 3-1 はじめに

炭素には、3次元から0次元の構造を持つ4つの同素体がある。この炭素原子同士の化学結合には3種類の混成軌道、sp、sp<sup>2</sup>およびsp<sup>3</sup>があり、炭素に4つの同素体が存在するのは、この混成軌道の多様性によるものである。図3-1にこの4つの同素体の構造を示す。炭素の同素体として有名なのは層状構造を持つグラファイトと第5章にあげられるダイヤモンドである。グラファイトはsp<sup>2</sup>混成軌道をもつ2次元結晶で、ダイヤモンドはsp<sup>3</sup>混成軌道を持つ3次元結晶である。これら炭素同素体の1つにフルーレンC<sub>60</sub>がある。C<sub>60</sub>は、炭素原子の5員環と6員環からなる閉殻構造を有する多面体クラスターで、炭素原子60個からなる籠型炭素分子である。C<sub>60</sub>は、その構造提案上の原理が米国の著名な建築家であり、哲学者でもあるBuckminster Fullerが発明したジオデシックドーム (geodesic dome) にあることからバックミンスターフルーレン (Buckminsterfullerene) あるいはフルーレン (Fullerene) と命名された<sup>1)</sup>。ちなみに、語尾にeneがついているのは、科学上の約束事で、不飽和分子を意味する<sup>2)</sup>。このC<sub>60</sub>は1970年に大澤映二氏によって予言<sup>3)</sup>され、1985年にH.W. KrotoとR.E. Smalleyによって発見された<sup>4)</sup>。その5年後の1990年にW. KratschmerらによりC<sub>60</sub>の単離成功と大量合成法が発見<sup>5)</sup>され、カリウムをドーピングしたC<sub>60</sub> (K<sub>3</sub>C<sub>60</sub>) が超伝導性を示すことが報告<sup>6)</sup>されて以来、C<sub>60</sub>を中心としたフルーレンの研究人口が爆発的に増加した。また、フルーレンには、C<sub>60</sub>以外にC<sub>70</sub>、C<sub>76</sub>、C<sub>78</sub>などのさらに構成炭素数の多い高次フルーレンが存在する。また、ナノスケールの円筒状構造を持つカーボンナノチューブも存在する。このフルーレンは化学、物理、材料科学の分野で、現在最も注目される新しい研究分野である<sup>2)</sup>。

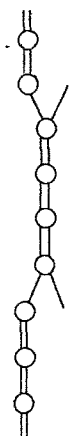
C<sub>60</sub>はフルーレンの中で最もポピュラーで、フルーレングループの中では比較的作製が容易で、生成効率の良い材料で、高圧下におけるダイヤモンド化<sup>7)</sup>や、紫外光照射による二量化<sup>8)</sup>など多様性のある非常に興味深い物質である。C<sub>60</sub>の様々な性質を表3-1<sup>9)</sup>に示す。不純物を含まないC<sub>60</sub>は1.5eV程度のバンドギャップ



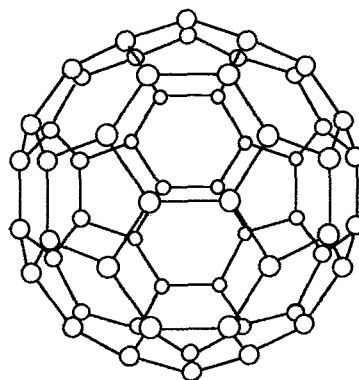
(a) ダイヤモンド



(b) グラファイト



(c) カルビン



(d) C<sub>60</sub>

図3-1 様々な炭素同素体

性質 (物理量)	測定値など
・分子量	720.66
・質量数	720
・分子構造	接頭二十面体 ( $I_h$ )、直径 $\sim 7.1 \text{ \AA}$ 2個の六員環に共有されたC-C結合 1.391 \text{ \AA} 五員環を形成しているC-C結合 1.455 \text{ \AA}
・ $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトル ( $\text{C}_6\text{D}_6$ 溶液)	$\delta = 143.27 \text{ ppm}$
・赤外吸収スペクトル (KBrペレット) $/\text{cm}^{-2}$	527.4, 576.4, 1182.4, 1428.5
・赤外発光スペクトル (気相、 $850 \pm 100^\circ\text{C}$ ) $/\text{cm}^{-1}$	527.1, 570.3, 1169.1, 1406.9
・ラマンスペクトル (薄膜) $/\text{cm}^{-1}$	273(s), 437(m), 496(m), 710(m), 774(m), 1099(w), 1250(w), 1428(m), 1470(vs), 1575(m)
・可視紫外スペクトル (ヘキサン溶液、 かっこ内は $\log \epsilon$ ) $/\text{nm}$	211(5.17), 227(sh, 4.91), 256(5.24), 328(4.71), 390(3.52), 403(3.48), 492(sh, 2.72), 540(2.85), 568(2.78), 590(2.86), 598(2.87), 620(2.60)
・蛍光スペクトル (トルエン溶液、室温) $/\text{nm}$	観測されず
・三重項エネルギー (トルエン溶液)	$1.56 \pm 0.03 \text{ eV}$ ( $8.60 \pm 0.14 \text{ kJ/mol}$ )
・イオン化ポテンシャル	$7.61 \pm 0.02 \text{ eV}$
・電子親和力	$2.65 \pm 0.02 \text{ eV}$
・還元電位( $E_{1/2}$ vs $\text{Fc/Fc}^+$ )、 アセトニトリル/トルエン( $\text{Et}_4\text{N}$ )	$\text{BF}_4^-$ , $-10^\circ\text{C}$ $-0.98, -1.37, -1.87, -2.35, -2.85, -3.26 \text{ (V)}$
・結晶構造	単純立方晶系 (249K以下) $\text{Pa}3$ , $Z=4$ , $a=14.041 \text{ \AA}$ (5K) 面心立方晶系 (249K以上) $\text{Fm}3$ , $Z=4$ , $a=14.17 \pm 0.01 \text{ \AA}$ (300K) 隣接分子の中心間距離 $\sim 10.0 \text{ \AA}$
・密度	$1.729 \text{ g/cm}^{-3}$ (5K), $1.682 \text{ g/cm}^{-3}$ (300K) 共に計算値
・融点	$> 700^\circ\text{C}$
・転移熱 (249K)	$\sim 4.83 \text{ kJ/mol}$
・昇華熱	$9.58 \pm 0.31 \text{ kJ/mol}$
・電気伝導度 (室温)	$< 10^{-9} \text{ Scm}^{-1}$
・モル磁化率	$-(260 \pm 20) \times 10^{-6} \text{ emu/mol}$
・超電導性塩の転移温度 $T_c/\text{K}$	$\text{RbCs}_2\text{C}_{60}$ (33), $\text{K}_2\text{CsC}_{60}$ (24), $\text{Rb}_2\text{CsC}_{60}$ (31), $\text{Na}_2\text{RbC}_{60}$ (2.5), $\text{Na}_2\text{KC}_{60}$ (2.5), $\text{Li}_2\text{CsC}_{60}$ (12), $\text{Ca}_x\text{C}_{60}$ (8.4), $\text{Sn}_x\text{C}_{60}$ (12)

表3-1  $\text{C}_{60}$ の様々な性質<sup>5)</sup>

プを有する半導体である<sup>10,11)</sup>。C<sub>60</sub>において最も興味深い性質は、インターカレーションである。C<sub>60</sub>はグラファイトが5員環の助けをかりて籠型球状分子になったものと考えられる。また、C<sub>60</sub>はこの球状分子がファンデアワールス力により結合するため、格子間（分子間）への不純物（インターカラント）のインターカレーションが可能となる。ここで特に興味深いことは、このインターカラントの種類によりC<sub>60</sub>は超伝導、金属的、半導体および絶縁体と幅広い性質を示すことである。また、C<sub>60</sub>の大気中での不安定性は、酸素のインターカレーションによるものである。この酸素のインターカレーションについては、電気伝導度の減少<sup>12)</sup>、スピンレスであるC<sub>60</sub>におけるESR信号の出現<sup>13)</sup>、光ルミネッセンス強度の減少<sup>14)</sup>など大きな変化が現れる。また、C<sub>60</sub>超伝導体においてもこの酸素のインターカレーションによってその超伝導性が消失してしまうという大きな変化が生じる。このC<sub>60</sub>における酸素のインターカレーションについて調べることは、デバイスへの応用を考える上で大気中での安定性の向上およびインターカレーション法によるドーピング法の検討に対して非常に重要であると考えられる。また、C<sub>60</sub>の抽出にはトルエン（C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>）などの有機溶媒を使用することから、C<sub>60</sub>中の有機溶媒について調べることも非常に重要であると考えられる。

本研究では、フラーレンの中では比較的安価で、作製が容易なC<sub>60</sub>を用いた。酸素は常温で気体であり、容易にC<sub>60</sub>にインターカレートされる。また、トルエンについても揮発性であり、C<sub>60</sub>を融解させることから簡単にC<sub>60</sub>中にインターカレートさせることが可能である。よってこのトルエンや酸素のインターカレーションについて調べるには、ガス放出スペクトルは有効な方法である。そこで本研究では、ガス放出スペクトルを用いて、C<sub>60</sub>におけるインターカレーションについて検討することを目的とし、トルエンおよび酸素のインターカレーションについて調べた。

## 3-2 C<sub>60</sub>におけるトルエンのガス放出スペクトル

### 3-2-1 実験方法

測定に用いた試料は、アーク放電法により作製したC<sub>60</sub>とC<sub>70</sub>の比がおよそ85 : 15（C<sub>60</sub>純度約85%）の粉末試料を用いた。試料はアーク放電法により生成した煤をトルエンで抽出し、トルエンを大気中で自然乾燥させた。この試料につい

てガス放出スペクトルを測定した。また、昇温率を5°C/min、10°C/minおよび20°C/minと変化させてガス放出スペクトルの昇温率依存性についても調べた。

### 3-2-2 実験結果および考察

トルエン自然乾燥後のC<sub>60</sub>純度約85%の粉末試料の昇温率10°C/minでのdP/dT-TスペクトルおよびトルエンのdN/dt-Tスペクトルを図3-2に示す<sup>15~18)</sup>。スペクトルにおいて70°C付近、150°C付近および200°C付近に主に3つのガス放出ピークが観測された。dP/dT-Tスペクトル測定後の放出ガスの同定より試料より放出したガスはトルエン（質量数：92）であり、トルエンのdN/dt-Tスペクトルにおいても、70°C付近、150°C付近および200°C付近に3つのピークが観測されたことより、dP/dT-Tスペクトルにおける3つのガス放出ピークはトルエンの放出ピークであることがわかった。また、この結果より生成したフラーレンの抽出にトルエンを用いる場合、フラーレンよりトルエンを取り除くためには、200°C以上の温度での加熱が必要であることがわかった。同じ試料を用いて再度同様な実験を行った結果、同様なスペクトルが得られたことから、このトルエンの吸収および放出は、可逆的な減少であることがわかった。また、いくつかのピークを持つこのスペクトルは、グラファイトやシロキセン<sup>19)</sup>らのインターカレーテッド物質とよく似たスペクトルを示していることから、トルエンがフラーレン中にインターカレートされていると考えられる。トルエンのガス放出スペクトルのピークが3つ見いだされたということは、トルエンの入る位置またはトルエン放出のパスが3つ程度あることが考えられるが、この放出ピークの起源については酸素の放出ピークとともに「3-3-4 酸素量の変化に対するガス放出スペクトルの変化」において検討する。

つぎに、トルエンのdN/dt-Tスペクトルの昇温率依存性を図3-3に示す。図中の数字は、各スペクトルの昇温率を示す。図3-3より得られた3つのガス放出ピーク温度の昇温率依存性を図3-4に示す。70°C付近（Peak 1）および200°C付近（Peak 3）のガス放出ピークはほとんど変化がないが、昇温率10°C/minのガス放出スペクトルにおける150°C付近（Peak 2）のガス放出ピークは昇温率の増加にともない、高温側にシフトしていることがわかる。これより、この150°C付近のガス放出は、拡散によるものであると考えられる。このガス放出ピークの昇温率依存性より、粉末試料を球状粒子と仮定し、「第2章2-3 拡散定数および活性化エネルギーの導出」で述べた3次元的方法を用いて活性化エネルギーを求めた。図3-5に粒子半径を100μmとしたときのln(D/E<sub>D</sub>)-1/T<sub>P</sub>プロットを示す。この結果より150°C付近のガス放出に関する活性化エネルギーは、約0.27eVと求めることができた。

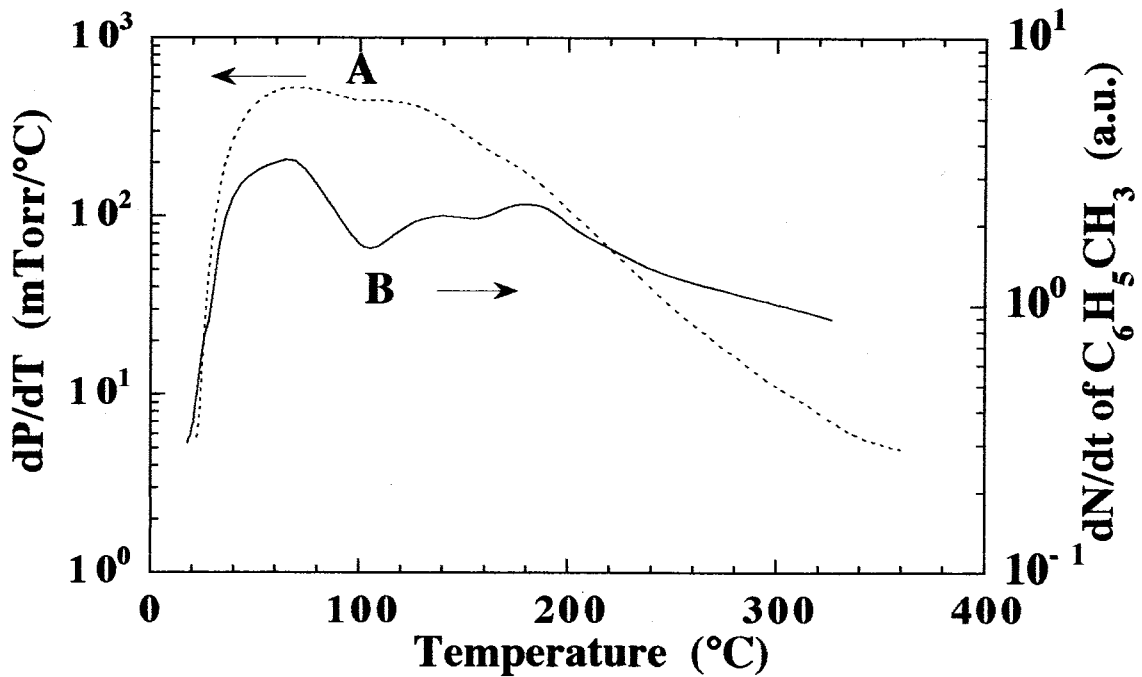


図3-2 純度約85%の $C_{60}$ 粉末試料における  
 $dP/dT$ - $T$ およびトルエンの $dN/dt$ - $T$ スペクトル

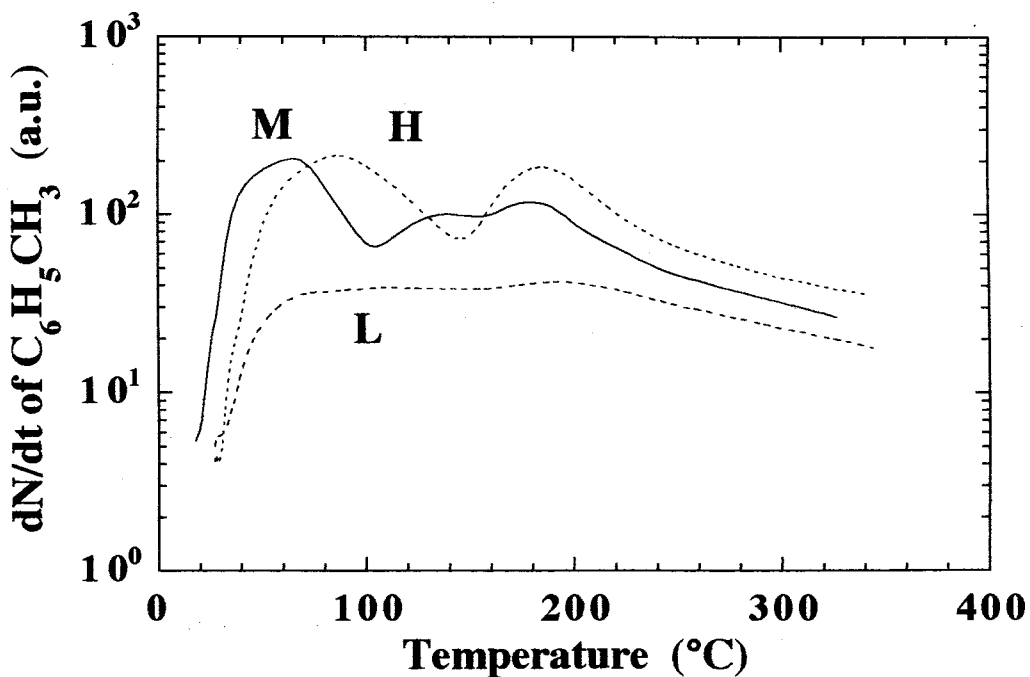


図3-3 純度約85%の $C_{60}$ 粉末試料における  
 トルエンの $dN/dt$ - $T$ スペクトルの昇温率依存性

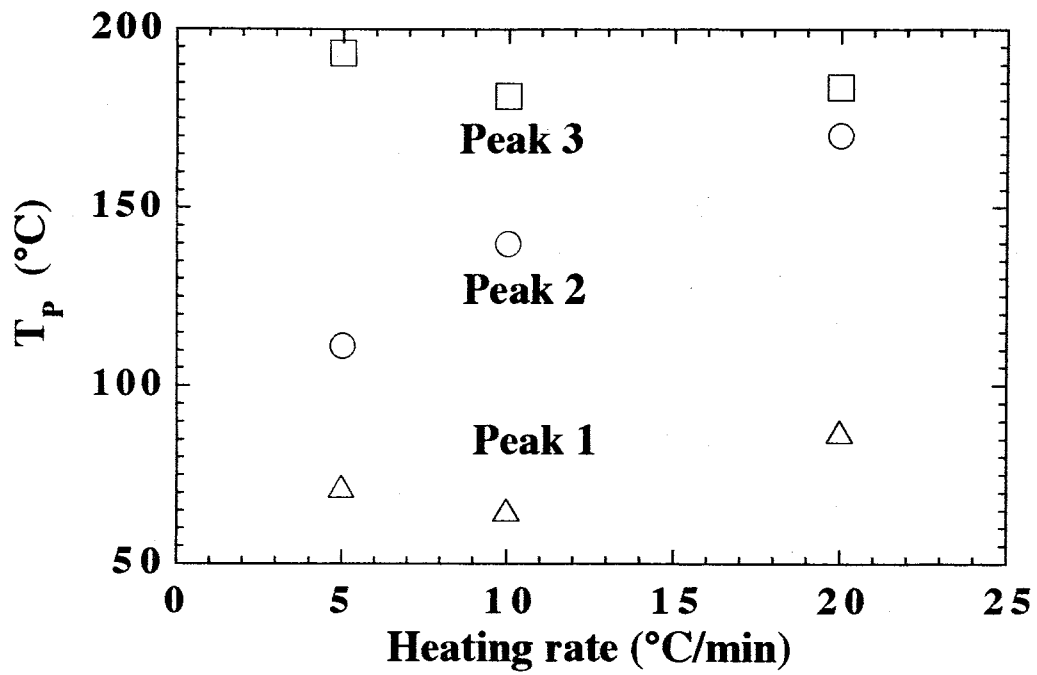


図3-4 トルエンのガス放出スペクトルにおけるピーク温度 $T_P$ の昇温率依存性

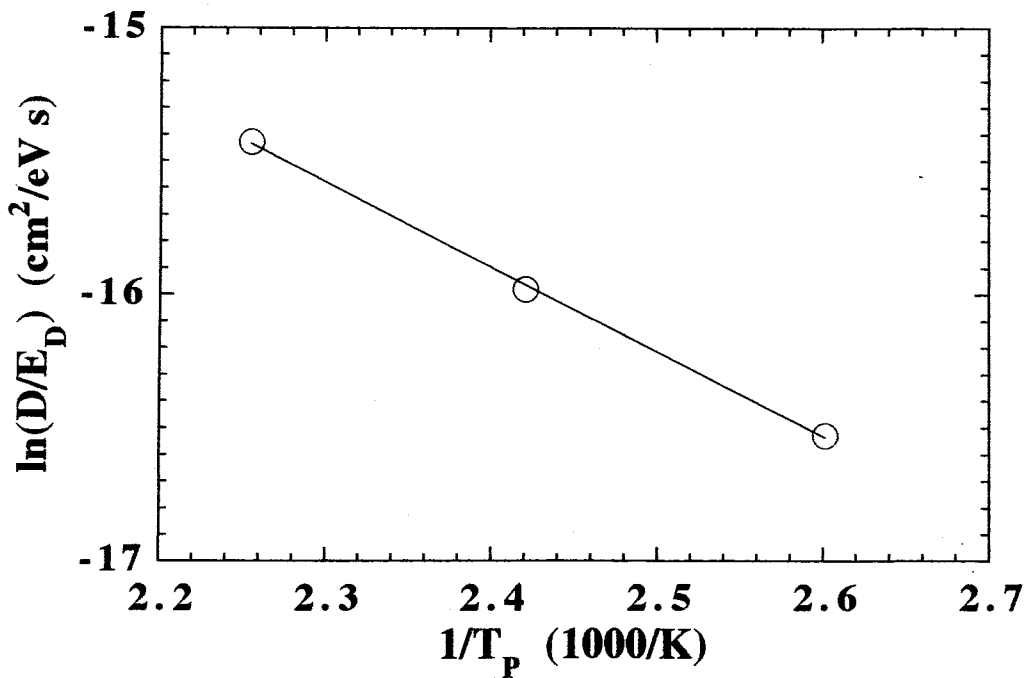


図3-5 Peak 2における $\ln(D/E_D)$ - $1/T_P$ プロット



### 3-3 C<sub>60</sub>中の酸素の振る舞い

#### 3-3-1 酸素のガス放出スペクトル

##### (a) 実験方法

測定に用いた試料は、トルエンで用いた試料と同じアーク放電法により作製したC<sub>60</sub>とC<sub>70</sub>の比がおよそ85 : 15 (C<sub>60</sub>純度約85%) の粉末試料と市販の公称99.98%のC<sub>60</sub>純度の粉末試料である。まずこれらの試料を10<sup>-5</sup>Torr以下の真空中に置き、350°Cまたは360°Cにて約8時間加熱処理を行いトルエンや酸素等の試料中の不純物の除去を行った。その後室温にて、C<sub>60</sub>純度約85%の試料を大気中にて2時間保持し、酸素を吸収させた。また、水分等の寄与を調べるため加熱処理後試料を大気にさらすことなく試料管にシリカゲルを充填させたガラス管を通した99.99%の乾燥酸素を導入し、試料を乾燥酸素中にて2時間保持し、酸素を吸収させた。この際の酸素充填圧力は1気圧とした。C<sub>60</sub>純度の違いによるガス放出スペクトルの違いを調べるため、同様にC<sub>60</sub>純度が公称99.98%の試料についても乾燥酸素中に5時間保持し、酸素を吸収させた。これらの試料についてガス放出スペクトルを測定した。また、昇温率を5°C/min、10°C/minおよび20°C/minと変化させて、ガス放出スペクトルの昇温率依存性についても調べた。

##### (b) 実験結果および考察

図3-6に、大気中に2時間保持した場合と、加熱処理後大気にさらすことなく真空中に保持した場合のC<sub>60</sub>純度約85%の粉末試料のdP/dT-Tスペクトルを示す<sup>15,17)</sup>。図中のスペクトルAは、大気中に試料、スペクトルVは真空中に保持した試料のスペクトルである。昇温率は、共に10°C/minである。大気中に保持した試料のスペクトルにおいて80°C、150°C付近に2つのガス放出ピークが観測できた。四重極型質量分析計を用いた放出ガスの同定よりこの放出ガスは酸素(質量数: 32)であることがわかった。つぎに図3-7に大気中にて2時間保持した同一の試料のO<sub>2</sub>のdN/dt-Tスペクトルを示す。図中のスペクトルAは、大気中に保持した試料、スペクトルVは真空中に保持した試料のスペクトルである。昇温率は、共に10°C/minである。dP/dT-Tスペクトル同様に80°C付近および150°C付近に2つのガス放出ピークが観測できた。また、この結果よりたC<sub>60</sub>から酸素を除去するためには、200°C以上の温度での加熱が必要であることがわかった。また、同じ試料を用いて再度同様な実験を行った結果、同様なスペクトルが得られたことから、

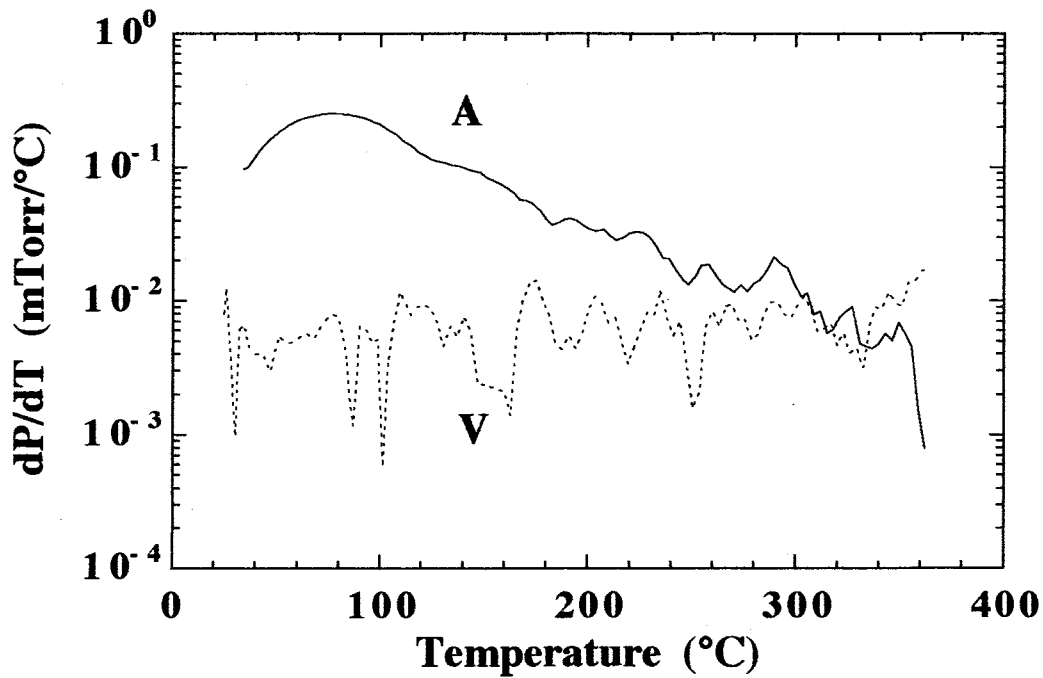


図3-6 大気中に2時間保持した純度約85%の  $C_{60}$  粉末試料における  $dP/dT$ - $T$  スペクトル

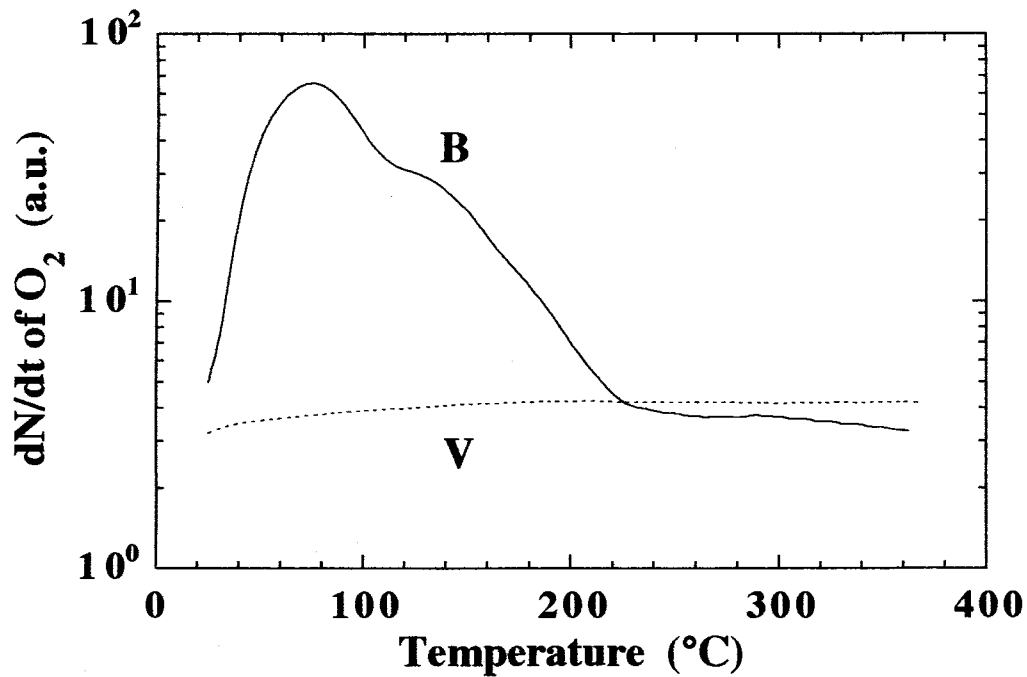


図3-7 大気中または真空中に保持された純度約85%の  $C_{60}$  粉末試料における  $O_2$  の  $dN/dt$ - $T$  スペクトル

この酸素の吸収および放出は可逆的な現象であることがわかる。

同一の試料を用いて昇温率を5°C/min、10°C/minおよび20°C/minと変化させてO<sub>2</sub>のdN/dt-Tスペクトルを測定し、ピーク温度の変化を調べた。O<sub>2</sub>のdN/dt-Tスペクトルの昇温率依存性を図3-8に示す。図中のスペクトルL、M、およびHは、それぞれ昇温率5°C/min、10°C/minおよび20°C/minで測定したものである。図3-8より得られた2つの放出ピーク温度の昇温率依存性を図3-9に示す。80°C付近 (Peak 1) の酸素の放出ピークは、昇温率の変化に対し、ほとんど変化していないことがわかる。昇温率10°C/minの酸素のガス放出スペクトルにおける150°C付近 (Peak 2) の酸素ガス放出ピークは昇温率の増加にともない、高温側にシフトしていることがわかる。これは、トルエンの場合と同じ温度領域の放出ピークの昇温率依存性と同様の傾向を示している。これより、この150°C付近 (Peak 2) の酸素の放出はフラーレン中での酸素の拡散によるものと考えられる。この酸素の放出ピーク温度の昇温率依存性より、トルエンの場合と同様に活性化エネルギーを求めた。図3-10に粒子半径を100μmとしたときのln(D/E<sub>D</sub>)-1/T<sub>P</sub>プロットを示す。この結果より求められた150°C付近 (Peak 2) の酸素の放出に関する活性化エネルギーは、約0.27eVと求めることができた。

つぎに、これまで使用してきた試料よりC<sub>60</sub>純度の高いものを用いて、純度の違いに対するスペクトルの変化を調べた。図3-11に、乾燥酸素中に2時間保持したC<sub>60</sub>純度約85%の試料(L)および5時間保持したC<sub>60</sub>純度公称99.98%の試料(H)のO<sub>2</sub>のdN/dt-Tスペクトルを示す<sup>20)</sup>。スペクトルL、HはそれぞれC<sub>60</sub>純度が約85%の試料および公称99.98%の試料のものである。昇温率は、共に10°C/minである。

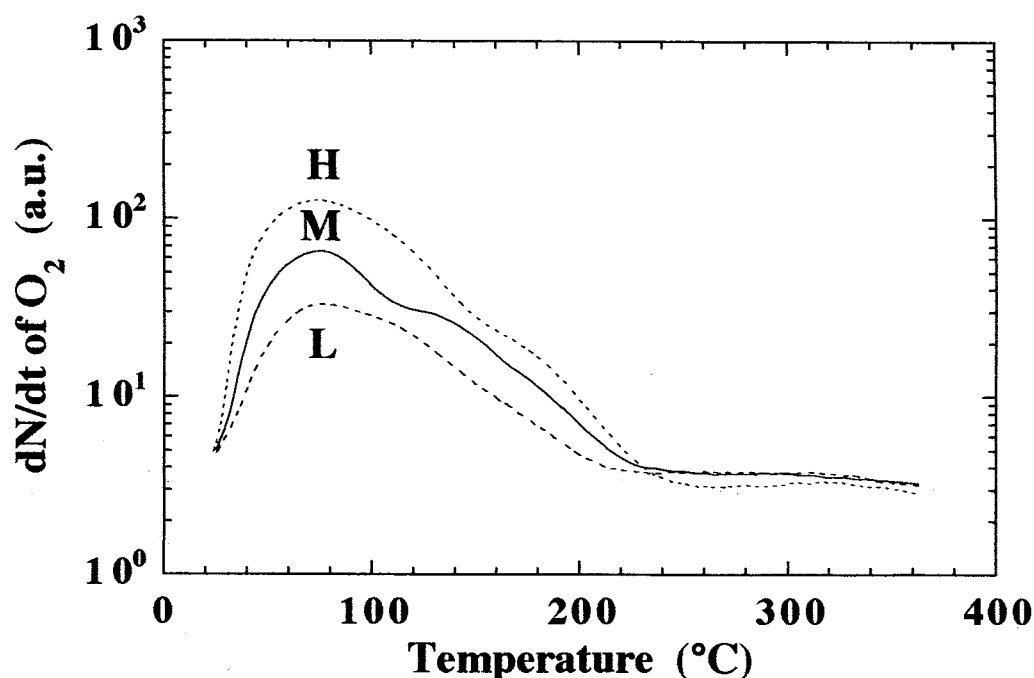


図3-8 大気中にて2時間保持したC<sub>60</sub>純度が約85%の試料におけるO<sub>2</sub>のdN/dt-Tスペクトル

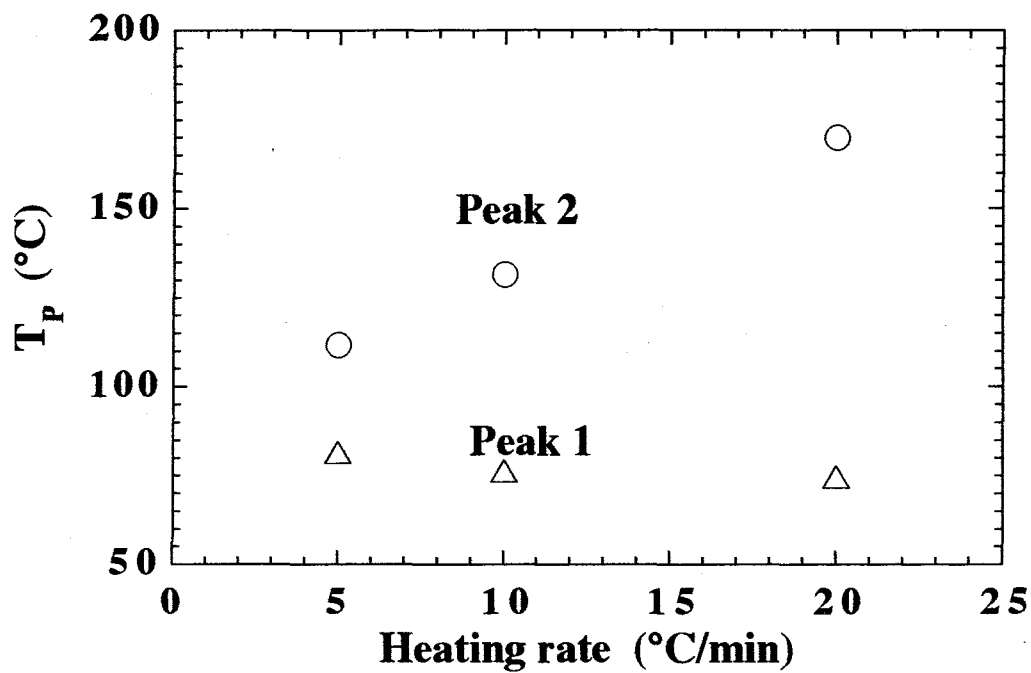


図3-9 酸素のガス放出スペクトルにおけるピーク温度 $T_P$ の昇温率依存性

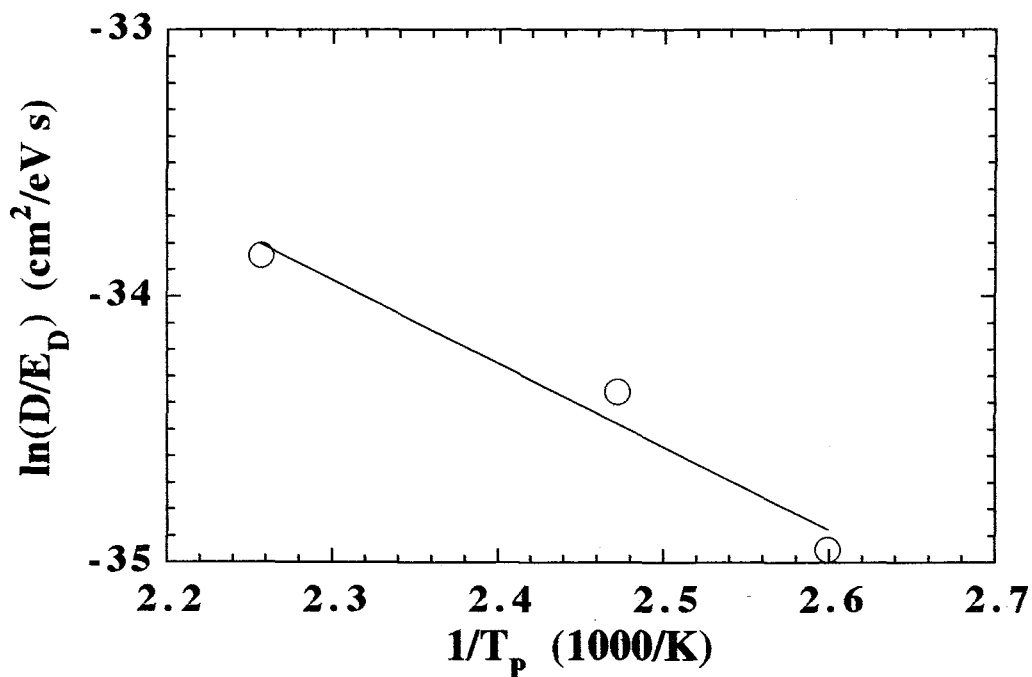


図3-10 Peak 2における $\ln(D/E_D)$ - $1/T_P$ プロット

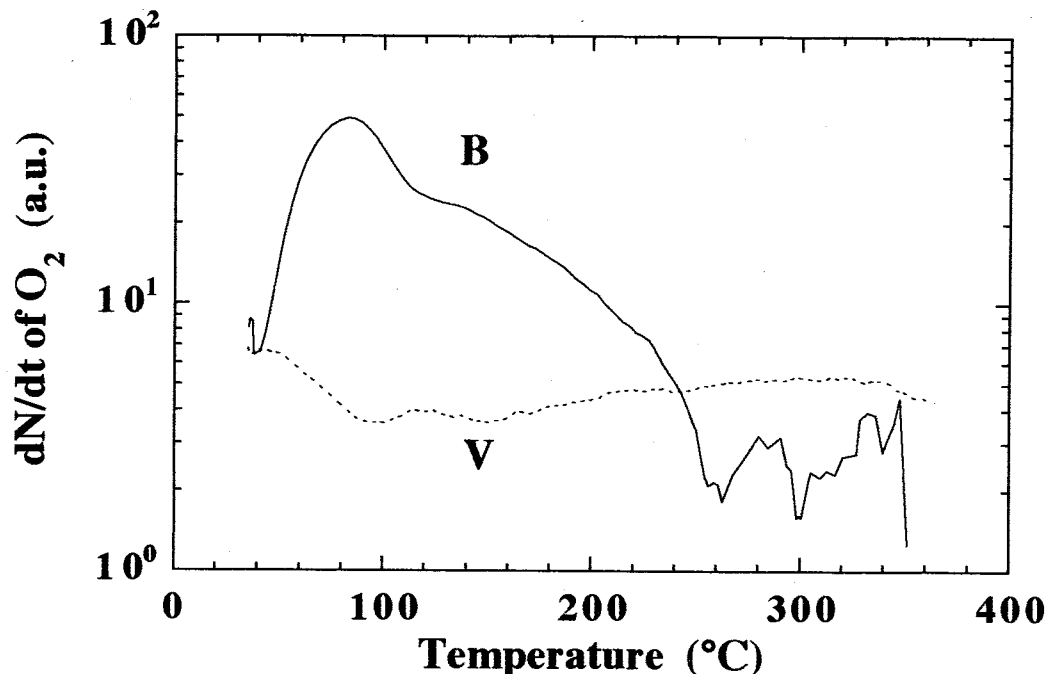


図3-11 乾燥酸素中に5時間保持された公称99.98%の $C_{60}$ 粉末試料における $O_2$ の $dN/dt$ - $T$ スペクトル

$C_{60}$ 純度が約85%、公称99.98%の試料ともにほぼ同一のスペクトルであり、どちらのスペクトルにも80°C、150°C付近に2つの酸素の放出ピークが見られる。

乾燥酸素中に12時間保持した公称99.98%の試料についてピーク温度の変化を調べるため、昇温率を5°C/min、10°C/minおよび20°C/minと変化させて $O_2$ の $dN/dt$ - $T$ スペクトルを測定した。 $O_2$ の $dN/dt$ - $T$ スペクトルの昇温率依存性を図3-12に示す。2つの酸素の放出ピーク温度の昇温率依存性を図3-13に示す。 $C_{60}$ 純度が約85%の試料の場合と同様に、80°C付近 (Peak 1) の酸素の放出ピークは、昇温率の変化に対し、ほとんど変化せず、昇温率10°C/minの酸素のガス放出スペクトルにおける150°C付近 (Peak 2) の酸素の放出ピークは昇温率の増加にともない、高温側にシフトしていることがわかる。この酸素の放出ピーク温度の昇温率依存性より、活性化エネルギーを求めた。図3-14に粒子半径を100 $\mu$ mとしたときの $\ln(D/E_D) - 1/T_P$ プロットを示す。この結果より、150°C付近の酸素の放出に関する活性化エネルギーは、 $C_{60}$ 純度が約85%の試料の場合と同様に約0.27eVと求められた。この原因として以下の2つが考えられる。1つは、 $C_{70}$ が15%程度混在しても $C_{60}$ における酸素ガスの放出には大きな影響を与えていないことが考えられる。もう1つは、 $C_{70}$ においても、 $C_{60}$ における酸素のガス放出スペクトルと同様なスペクトルが得られることである。

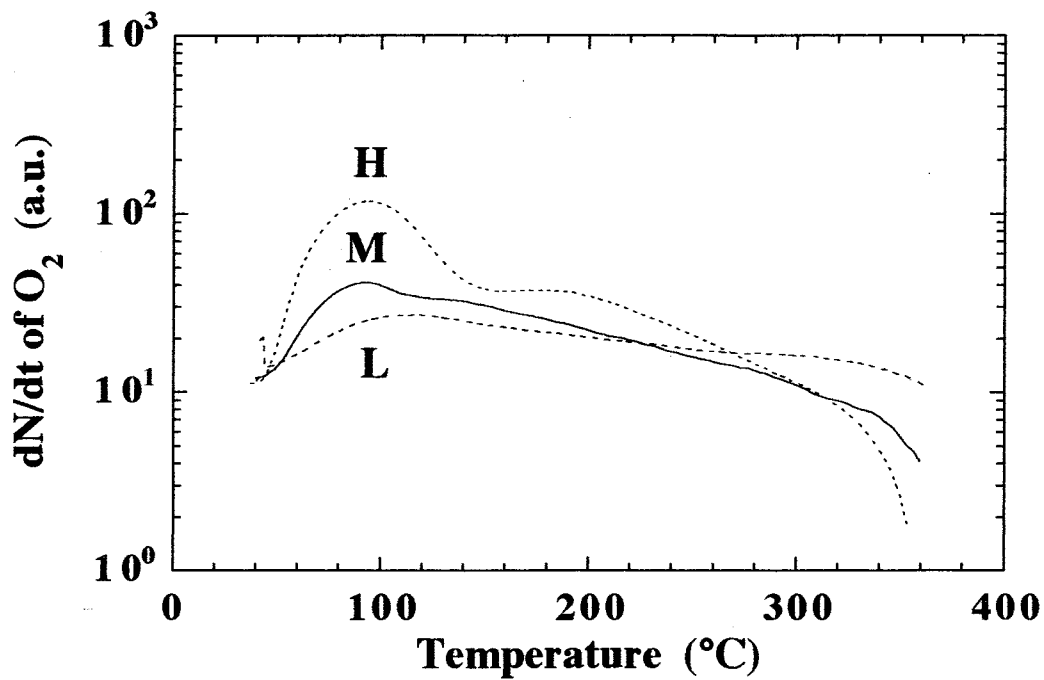


図3-12 乾燥酸素中にて12時間保持した公称99.98%のC<sub>60</sub>粉末試料におけるO<sub>2</sub>のdN/dt-Tスペクトル

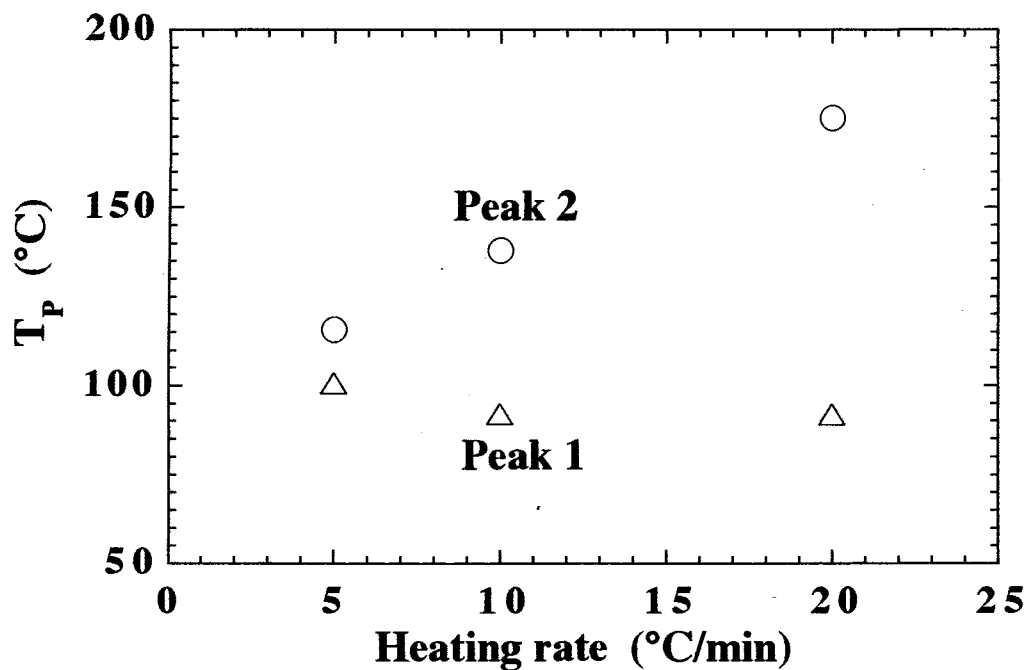


図3-13 酸素のガス放出スペクトルにおけるピーク温度 $T_P$ の昇温率依存性

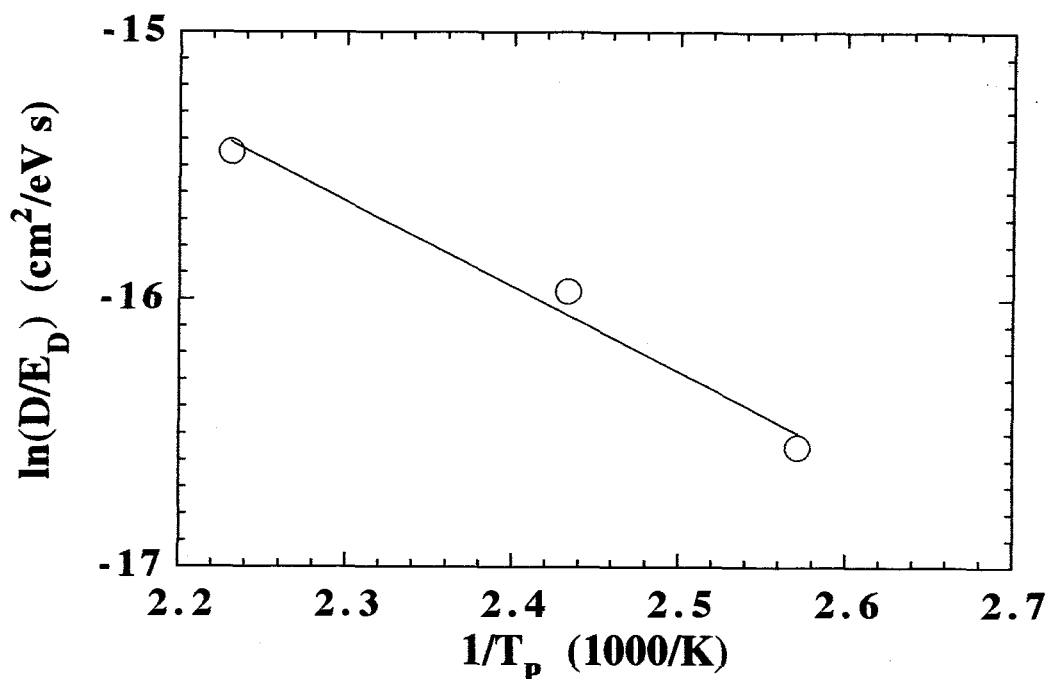


図3-14 Peak 2における $\ln(D/E_D)$ - $1/T_p$ プロット

### 3-3-2 酸素を吸収した $C_{60}$ におけるガス放出スペクトルの真空中保持時間依存性

#### (a) 実験方法

この実験では、市販の $C_{60}$ 純度が公称99.98%の粉末試料 (Term社製) を用いた。以下に実験手順を述べる。

- 1). 不純物の除去：まず $C_{60}$ 粉末試料からトルエンや酸素等の試料中の不純物を除去するため、 $10^{-5}$  Torr以下の真空中に試料を置き、 $350^\circ\text{C}$ または $360^\circ\text{C}$ にて約8時間加熱処理を行う。
- 2). 酸素の吸収：酸素を試料にインターカレートさせるため、加熱処理後大気にさらすことなく試料管に99.99%の乾燥酸素を導入する。なお、この際の酸素充填圧力は1気圧とした。この環境下で試料を3時間保持した後、真空中に引いた。
- 3). 測定：特定時間真空中に引いた後、昇温率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で $\text{O}_2$ の $dN/dt$ - $T$ スペクトルを測定した。

以上のような実験手順において、酸素を吸収させた後の真空中での試料の保持時間を変化させ、保持時間に対する $\text{O}_2$ の $dN/dt$ - $T$ スペクトルの変化を調べた。

(b) 実験結果および考察

図3-15に大気圧の乾燥酸素中で室温にて3時間保持されたC<sub>60</sub>粉末試料におけるO<sub>2</sub>のdN/dt-Tスペクトルの真空中保持時間依存性を示す。図中の時間は試料の真空中での保持時間を示す。また、全てのスペクトルの昇温率は10°C/minである。図3-15より、時間と共にスペクトルの大きさが減少していることがわかる。このスペクトルを図3-16のように波形分離を行った。まず、低温側のピーク (Peak 1) を基準のピークとし、このピークに対し、スペクトルP<sub>1</sub>のようにガウス関数でフィッティングを行う。測定値よりスペクトルP<sub>1</sub>を差し引き高温側のスペクトルP<sub>2</sub>を求めた。それぞれのピークより求めたピーク温度およびピークの積分強度をそれぞれ図3-17、3-18に示す。真空中での保持時間に対して、Peak 1およびPeak 2ともにそのピーク位置はほとんど変化しないことがわかった。積分値については、どちらのピークも真空中での保持時間が長くなるにつれて減少していることから、C<sub>60</sub>粉末試料中にインターカレートされた酸素は結合しているのではなく、試料に吸着しているか、試料中のインタースティシャルサイトに入っていると考えられる。

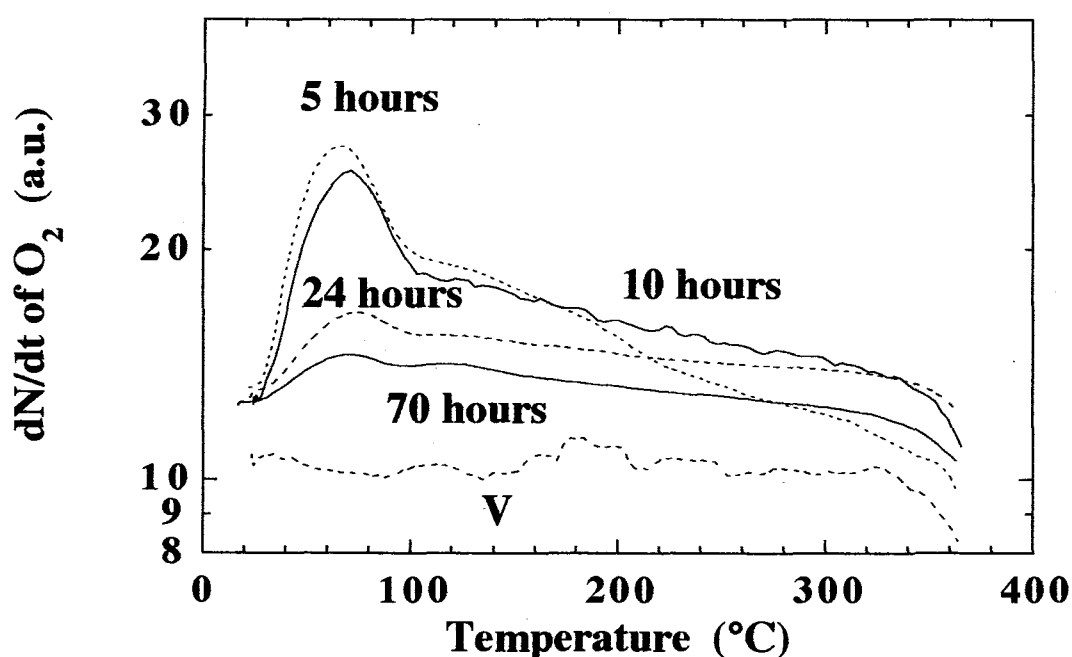


図3-15 乾燥酸素中3時間保持したC<sub>60</sub>粉末試料におけるO<sub>2</sub>のdN/dt-Tスペクトルの真空中保持時間依存性



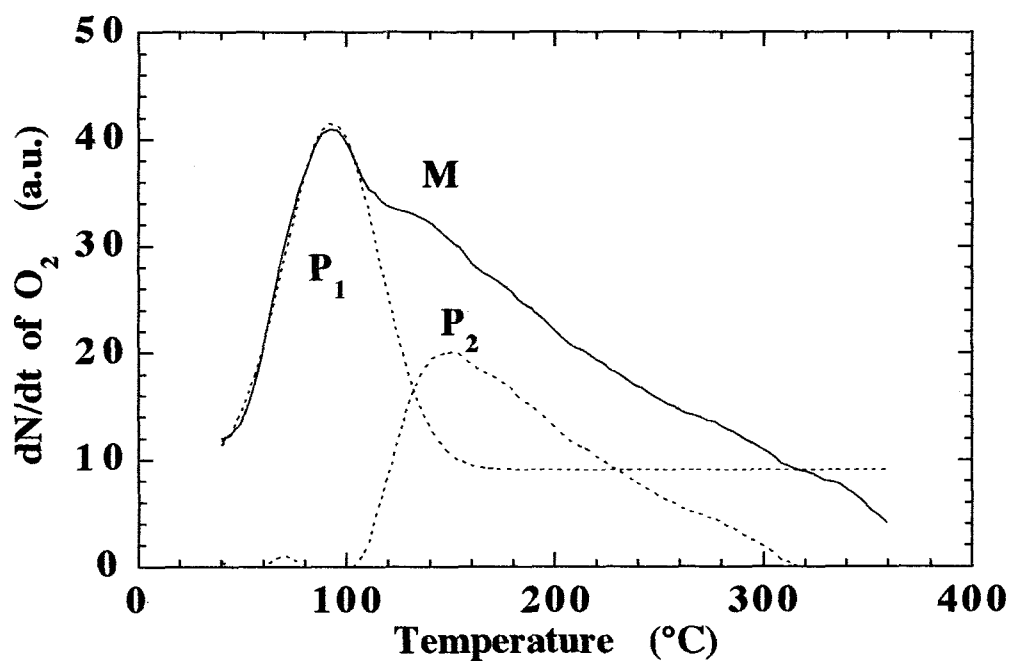


図3-16  $C_{60}$ 粉末試料における $O_2$ の  
dN/dt-Tスペクトルにおけるピークの分離

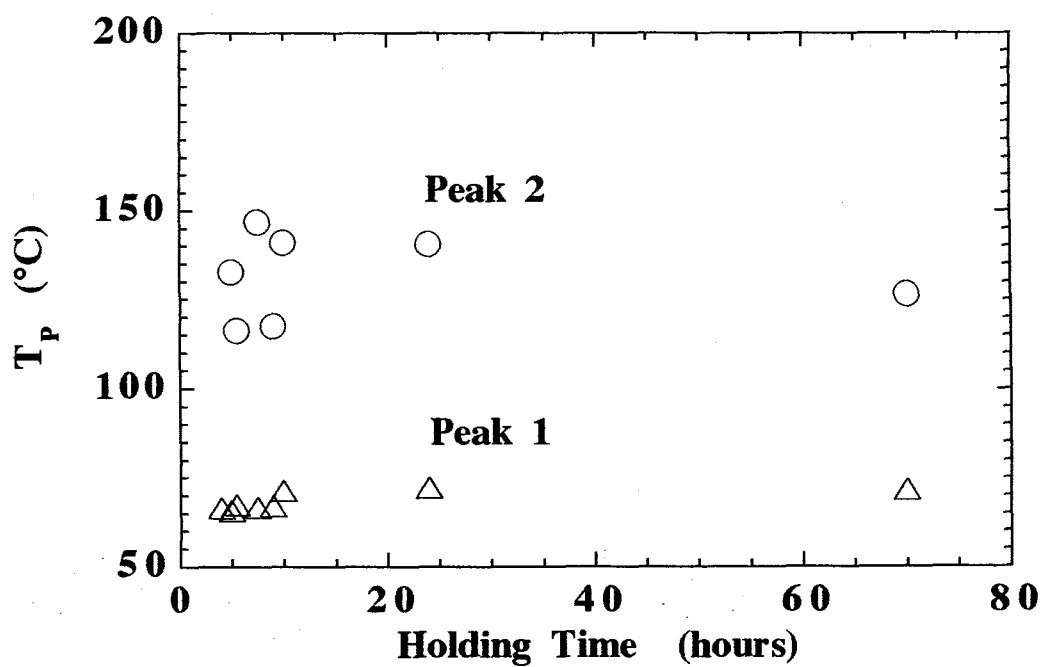


図3-17 ピーク温度 $T_P$ の真空中での保持時間依存性

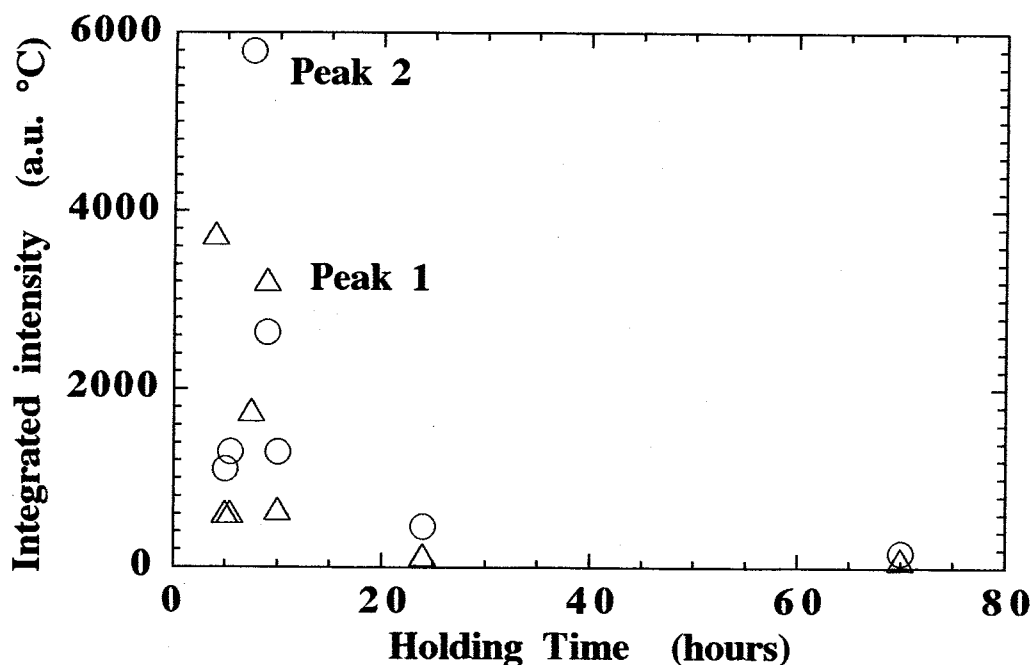


図3-18 ピーク積分強度の真空中での保持時間依存性

### 3-3-3 C<sub>60</sub>にインターカレートされた酸素量の時間および温度依存性

#### (a) 実験方法

この実験では、市販のC<sub>60</sub>純度が公称99.98%の粉末試料（Term社製）を用いた。測定に用いた試料は、約35mgである。以下に実験手順を述べる。

- 1). 不純物の除去：まずC<sub>60</sub>粉末試料からトルエンや酸素等の試料中の不純物を除去するため、10<sup>-5</sup>Torr以下の真空中に試料を置き、350°Cまたは360°Cにて約8時間加熱処理を行う。
- 2). 酸素の吸収：試料管中の試料をコンピュータで温度コントロールし、任意の温度で加熱する。今回の測定では、室温（約24°C）、50°Cまたは100°Cにて加熱した。つぎに酸素を試料にインターカレートさせるため、加熱処理後大気にさらすことなく試料管に99.99%の乾燥酸素を導入する。なお、この際の酸素充填圧力は1気圧とした。この環境下で試料を特定時間保持した後、試料を室温に急冷し、その後真空中に引いた。
- 3). 測定：本章の「3-3-2 酸素を吸収したC<sub>60</sub>におけるガス放出スペクトル真空中保持時間依存性」の結果より、試料に吸収された酸素が、試料の真空中での保持時間により変化するため、測定前の試料管を真空中に引く時間は、常に一定時間とした。また酸素量の変化が大きくなるように、極力短く1時間とし

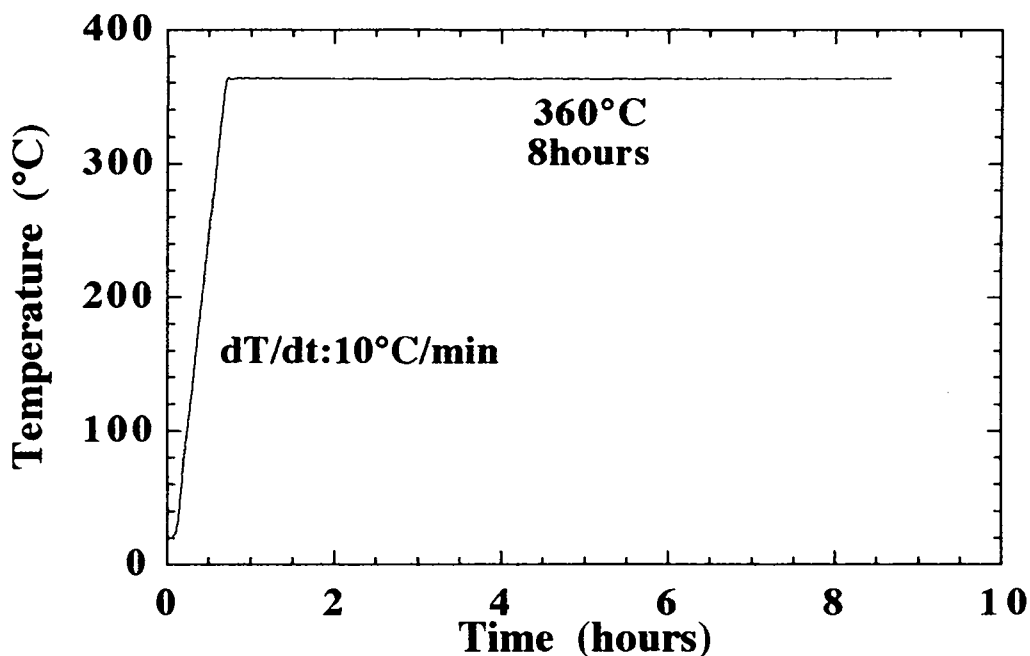


図3-19 酸素量測定時のT-t曲線  
(360°C、8時間の場合)

た。試料の入った試料管を1時間引いた後、バルブを閉じて一定体積の真空中に試料を封じ込めた。この試料を図3-19に示すように昇温率10°C/minで上昇させ、350°Cまたは360°Cにて8時間または10時間加熱し、試料から放出された酸素による一定体積中の圧力変化を絶対圧力計で測定した。

以上の測定を乾燥酸素中での試料の保持温度および保持時間を変化させて測定を行った。

また、各測定間での試料の量によるばらつきを補正するために、 $C_{60}$ 分子数で求めた酸素分子数を規格化した。なお、 $C_{60}$ 分子数は、試料の重さを高精度電子天秤（株式会社エー・アンド・デイ製、FX-40）を用いて測定し、質量より算出した。

(b)  $C_{60}$ にインターカレートされた酸素量の決定

$C_{60}$ 粉末試料にインターカレートされた酸素量の決定は、以下のように行った。 $C_{60}$ 純度99.98%の試料を室温で8時間乾燥酸素中に保持した試料を一定体積中にて360°Cで加熱したときのP-t曲線（P：圧力、t：時間）を図3-20に、dP/dt-t曲線を図3-21に示す。図3-21より時間経過とともに放出ガス圧力の時間変化（dP/dt）とリークガス圧力の時間変化が一致してきていることから、試料にインターカレートされた酸素が全て放出していることがわかる。よって図3-20より試料から

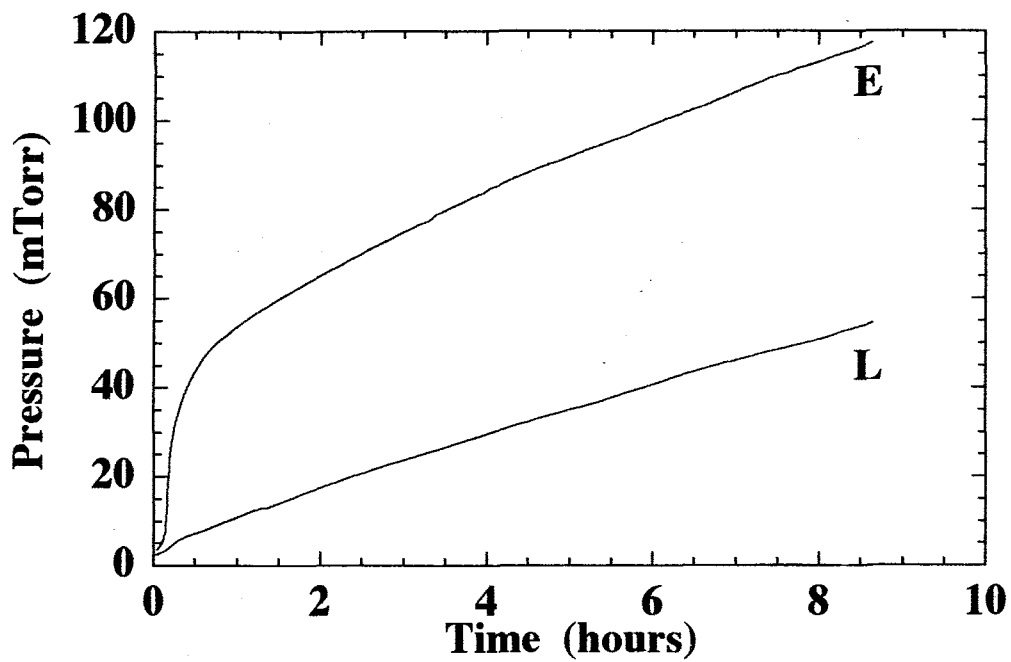


図3-20 室温で乾燥酸素中に16時間保持した C<sub>60</sub> 粉末試料のP-t曲線

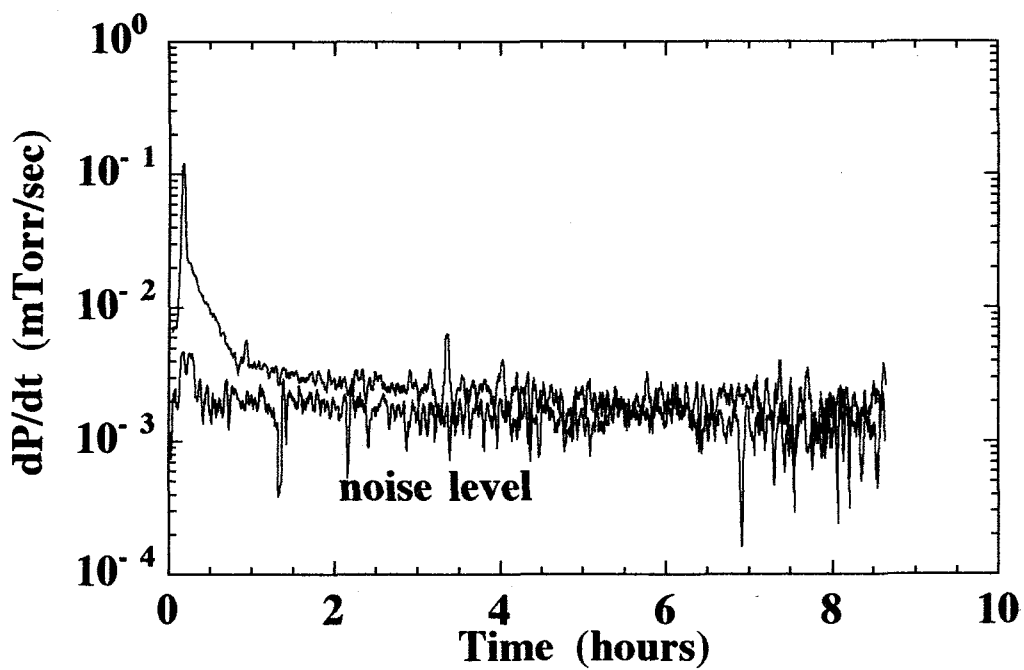


図3-21 室温で乾燥酸素中に16時間保持した C<sub>60</sub> 粉末試料のdP/dt-t曲線

の放出ガス圧力 (E) とリークガス圧力 (L) の差より試料より放出された酸素ガスの圧力を求め、「第2章2-4 放出ガス量の定量」で述べた方法を用いて酸素分子数を決定した。8時間乾燥酸素中に保持した試料中にインターカレートされた酸素分子数は、C<sub>60</sub>の分子数に対する酸素の分子数の比は0.14%と求められた。酸素のインターカレート量については、荒井等<sup>12)</sup>が帯磁率の測定結果より12時間、16日間においてC<sub>60</sub>分子数に対する酸素分子数の比でそれぞれ4%、8%と間接的に求めている。我々の結果とは1桁異なるがどちらもインターカレートされる酸素量は非常に少なく、微量の酸素でC<sub>60</sub>の性質が変化することがわかる。また、C<sub>60</sub>薄膜における熱起電力測定において、不純物除去直後の試料はn型を示す結果が得られており、酸素のインターカレーションに起因すると考えられる熱起電力の消失が報告されている<sup>21)</sup>。これらの結果より、酸素のインターカレーションによりC<sub>60</sub>の結晶構造が変化したとしてもその影響は小さいと考えられることから、酸素はドーパントとして働いているものと考えられる。

### (C) 拡散定数の導出方法

C<sub>60</sub>粉末試料に酸素が吸収される場合の理論式をまず導く。ここでは薄膜でなく粉末試料を用いるため3次元の拡散を考えなければいけない。

3次元の拡散方程式は、

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla^2 c \quad \dots (3 \cdot 1)$$

c : 濃度、D : 拡散定数

である。ここで、C<sub>60</sub>粉末粒子を図3-22に示すような半径Rの球と考え、極座標を用いると、上式は以下のように表せる。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 c}{\partial \phi^2} + \frac{\cot \phi}{r^2} \frac{\partial c}{\partial \phi} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \phi} \frac{\partial^2 c}{\partial \theta^2} \right)$$

... (3 · 2)

cはrのみの関数と仮定すると、方程式(3 · 2)は

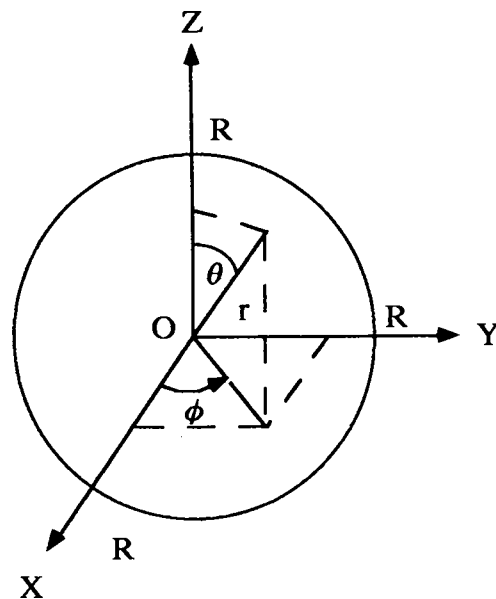


図3-22 半径Rの球状粒子に仮定したC<sub>60</sub>粉末試料

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad \dots (3 \cdot 3)$$

となる。

初期条件は、

$$0 \leq r < R, t=0 \text{ に対して } c=0 \quad \dots (3 \cdot 4)$$

である。

つぎに境界条件は、半径Rの表面では濃度は $c_0$ と考えられるので

$$r=0, 0 < t < \infty \text{ に対して } c=c_0 \quad \dots (3 \cdot 5)$$

となる。さらに物理的に考えて、濃度 $c$ は有界でなければならず、また、 $t \rightarrow \infty$ のとき $c \rightarrow c_0$ とならねばならない。ここで、

$$v = r(c - c_0) \quad \dots (3 \cdot 6)$$

と未知関数を置き換えると次のようになる。

$$\frac{\partial^2 v}{\partial r^2} = r \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + 2 \frac{\partial c}{\partial r} \quad \dots (3 \cdot 7)$$

したがって式(3・3)は次のように書ける。

$$\frac{\partial v}{\partial t} = D \frac{\partial^2 v}{\partial r^2} \quad \dots (3 \cdot 8)$$

初期条件、境界条件も書き直されて、

$$0 \leq r < R, t=0 \text{ に対して } v = -rc_0 \quad \dots (3 \cdot 9)$$

$$r=R, 0 < t < \infty \text{ に対して } v=0 \quad \dots (3 \cdot 10)$$

$$t \rightarrow \infty \text{ のとき } v=0 \quad \dots (3 \cdot 11)$$

$$r=0 \text{ のとき } v=0 \text{ (} v \text{ は有界)} \quad \dots (3 \cdot 12)$$

方程式(3・8)を変数分離法で解くと、

$$v = \sum_1^{\infty} B_n \exp \left\{ - \left( \frac{n\pi}{R} \right)^2 Dt \right\} \cdot \sin \frac{n\pi}{R} r \quad \dots (3 \cdot 13)$$

また初期条件(3・9)より

$$\sum_1^{\infty} B_n \sin \frac{n\pi}{R} r = -rc_0 \quad \dots (3 \cdot 14)$$

となる。したがって、 $B_n$ は $-rc_0$ のフーリエ正弦級数展開から以下のように決定できる。

$$B_n = \frac{2}{R} \int_0^R -rc_0 \sin \frac{n\pi}{R} r \, dr$$

$$B_n = \frac{2R}{n\pi} c_0 \cos n\pi \quad \dots (3 \cdot 15)$$

濃度分布は式 (3・6) より

$$c = c_0 + \frac{1}{r} \sum_1^{\infty} B_n \exp \left\{ - \left( \frac{n\pi}{R} \right)^2 Dt \right\} \cdot \sin \frac{n\pi}{R} r \quad \dots (3 \cdot 16)$$

$t \gg 0$ より $n=1$ の場合のみに近似できる。よって濃度は

$$c = c_0 \left[ 1 - \frac{2R}{\pi} \exp \left\{ - \left( \frac{\pi}{R} \right)^2 Dt \right\} \cdot \frac{\sin \frac{\pi}{R} r}{r} \right] \quad \dots (3 \cdot 17)$$

となる。半径 $R$ の球における含有量は

$$\begin{aligned} M &= \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^R c r^2 \sin \theta \, dr \, d\phi \, d\theta \\ &= \frac{4}{3} \pi R^3 c_0 \left[ 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp \left\{ - \left( \frac{\pi}{R} \right)^2 Dt \right\} \right] \quad \dots (3 \cdot 18) \end{aligned}$$

となる。

ここで $C_{60}$ 粉末試料は面心立方構造をとることから格子定数を $a$ とすると、基本単位格子の体積は

$$V = a^3 \quad \dots (3 \cdot 19)$$

となる。また基本単位格子中の $C_{60}$ 分子の数は4分子である。よって含有量を $C_{60}$ 分子1個当たりになおすと

$$\begin{aligned} \frac{n_{O_2}}{n_{C_{60}}} [\text{mol}\%] &= \frac{M}{4 \times \frac{4}{3} \pi R^3 / a^3} \times 100 \\ &= \frac{\frac{4}{3} \pi R^3 c_0 \left[ 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp \left\{ - \left( \frac{\pi}{R} \right)^2 Dt \right\} \right]}{4 \times \frac{4}{3} \pi R^3 / a^3} \times 100 \quad \dots (3 \cdot 20) \\ &= 25c_0 a^3 \left[ 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp \left\{ - \left( \frac{\pi}{R} \right)^2 Dt \right\} \right] \end{aligned}$$

すなわち、乾燥酸素中に保持した時間に対するC<sub>60</sub>分子数とO<sub>2</sub>分子数の比の変化は以下のように表される。

$$\frac{n_{O_2}}{n_{C_{60}}} = A - B \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad \dots (3 \cdot 21)$$

ただし、 $1/\tau = \pi^2 \cdot D/R^2$

A : 最大インターカレート量

B : 定数

R : 試料の粒子半径 (cm)

D : 拡散定数 (cm<sup>2</sup>/s)

t : 保持時間 (s)

横軸に時間t、縦軸にC<sub>60</sub>分子数とO<sub>2</sub>分子数の比をとり、この式(3・21)を用いて実験結果にフィッティングを行い、 $\tau$ を求める。実際に測定に用いた試料のサイズがわからないため、測定に用いたC<sub>60</sub>粉末試料の粒子サイズを仮定した。実験結果へのフィッティングにより求められた $\tau$ を用いて仮定した粒子半径に対する拡散定数を求めることができる。

#### (d) 実験結果および考察

大気圧にて室温(約24°C)、50°Cおよび100°Cで乾燥酸素中に保持したC<sub>60</sub>純度99.98%の粉末試料における時間依存性をC<sub>60</sub>分子数と酸素分子数の比の変化を図3-23に示す<sup>22,23)</sup>。この結果より時間とともにC<sub>60</sub>粉末試料中にインターカレートされた酸素量が増加していることがわかる。また保持温度の上昇に対しても、C<sub>60</sub>粉末試料中にインターカレートされた酸素量が増加していることがわかる。

この実験結果に「(c) 拡散定数の導出方法」で求めた式(3・21)を用いてフィッティングを行った結果得られたカーブが図3-23中に実線で示してある。粒子半径を10~500 $\mu$ mと仮定するとC<sub>60</sub>粉末試料における室温、50°Cおよび100°Cにおける大気圧での酸素の拡散定数はそれぞれ $2.5 \times 10^{-12} \sim 6.3 \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{s}$ 、 $2.9 \times 10^{-12} \sim 7.3 \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{s}$ および $3.4 \times 10^{-12} \sim 8.4 \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{s}$ と求められた。この結果から拡散定数においても保持温度の上昇とともに大きくなっていることがわかる。



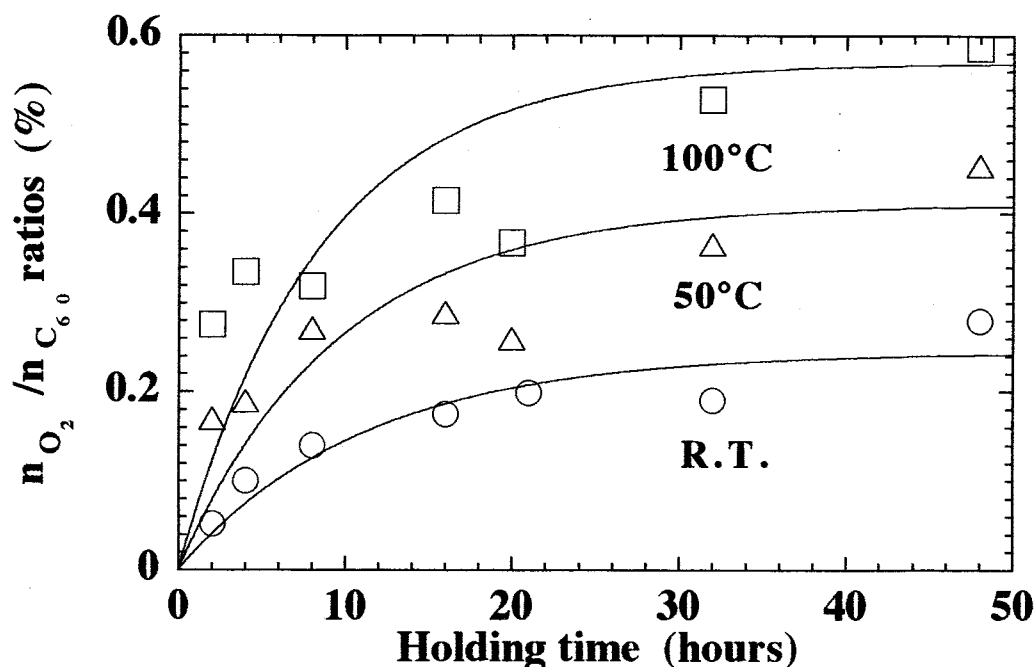


図3-23 酸素中での保持時間に対するC<sub>60</sub>中にインターカレートされた酸素量の変化

### 3-3-4 酸素量の変化に対するガス放出スペクトルの変化

酸素中での保持時間および保持温度によるC<sub>60</sub>にインターカレートされた酸素量の変化に対するガス放出スペクトルの変化についてみる。酸素量測定では、図3-19のように試料を加熱する一定温度に到達するまで一定昇温率10°C/minでの加熱過程をとった。よって、この測定の際に加熱過程時には同時にdP/dT-Tスペクトルが得られることになる。酸素量に対するdP/dT-Tスペクトルの変化を図3-24～図3-26に示す<sup>24)</sup>。図3-24、3-25および3-26は、それぞれ室温、50°Cおよび100°Cの時の保持時間に対するdP/dT-Tスペクトルの変化で、昇温率はすべて10°C/minである。また、図中のスペクトルに添えられた数字は、酸素中における試料の保持時間を示す。この保持時間は図3-23と対応しており、保持時間が長いほどインターカレートされた酸素量が多いことを示す。図3-24において、酸素量の増加に対し70°C付近のピークが大きくなっていくことがわかる。また、酸素量が少ない場合、図3-6～3-8、3-11、3-12においてみられる150°C付近の放出ピークは観測されず、酸素量が増加していくとこのピークが現れ、さらに酸素量が増加するとピークの高さも大きくなっていくことがわかる。図3-25においては、80°C付近および150°C付近に放出ピークが観測できた。80°C付近の放出ピークは、図3-24における70°C付近のピークと対応しており、80°C付近および150°C付近のピークはともに、図3-24の結果と同様な結果が得られた。この2つの結果と図3-23の結果よ

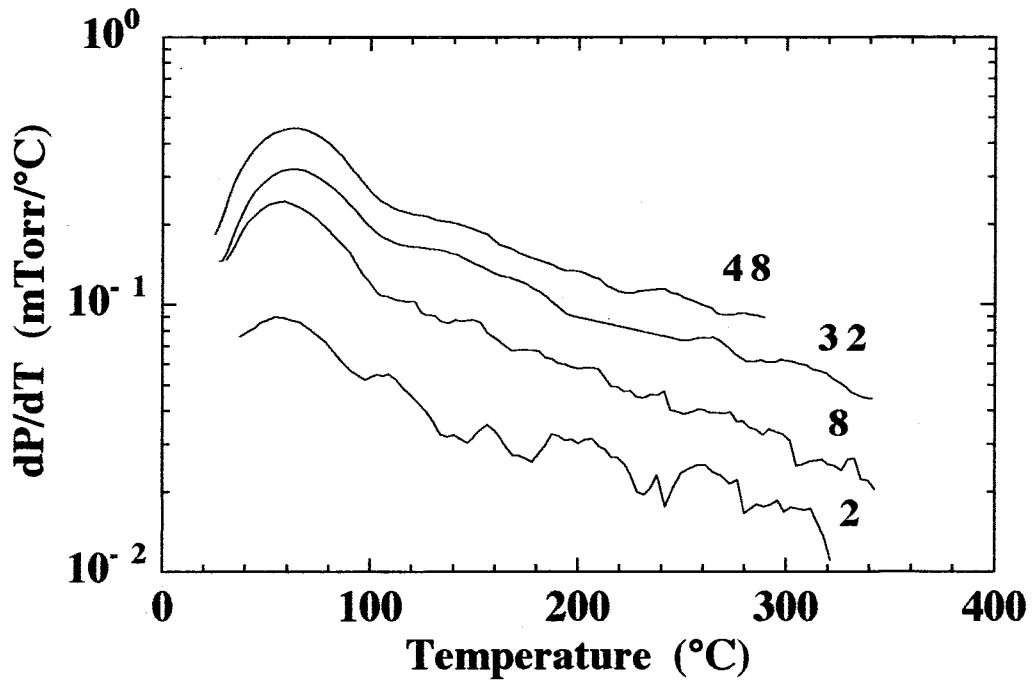


図3-24 室温で酸素中に保持した $C_{60}$ 粉末試料の  $dP/dT$ - $T$ スペクトル

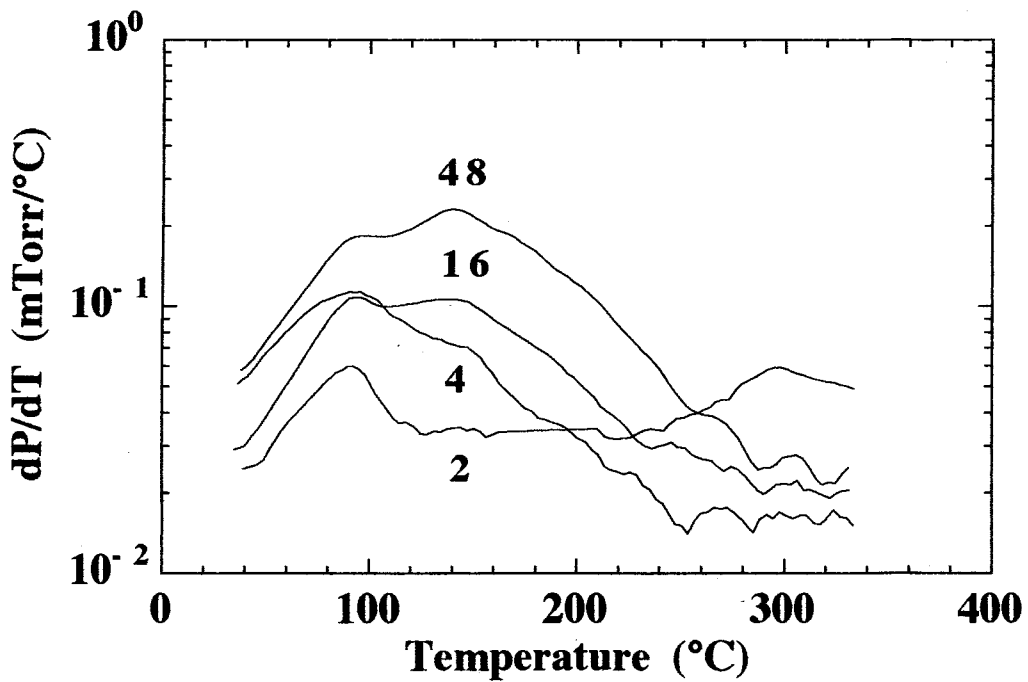


図3-25 50°Cで酸素中に保持した $C_{60}$ 粉末試料の  $dP/dT$ - $T$ スペクトル

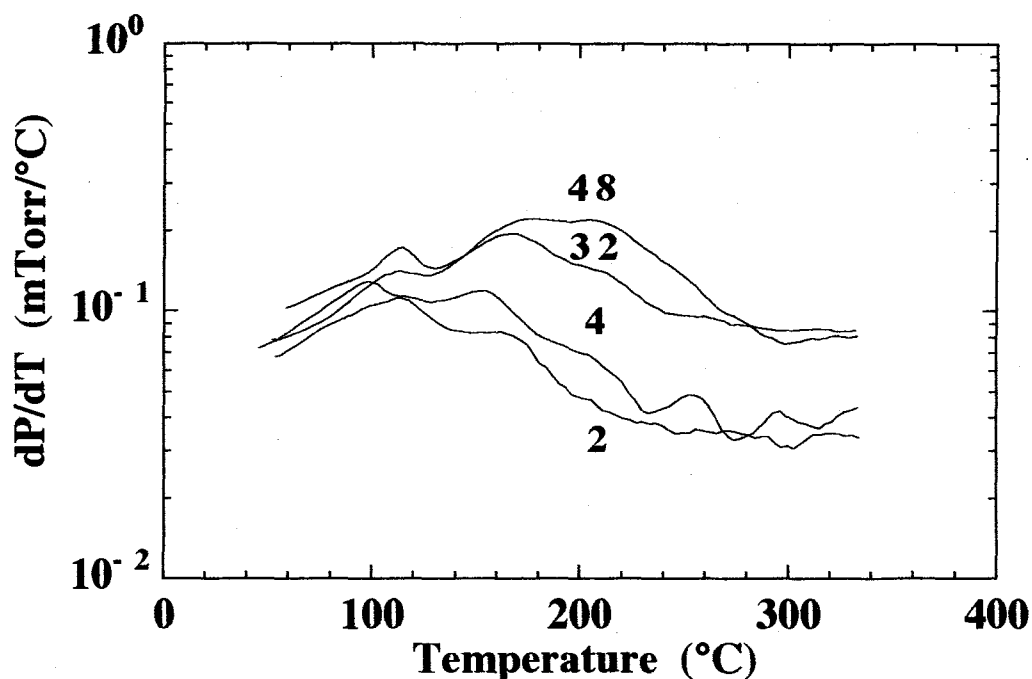


図3-26 100°Cで酸素中に保持したC<sub>60</sub>粉末試料のdP/dT-Tスペクトル

り、C<sub>60</sub>中にインターカレートされた酸素量が約0.2%以上の時、150°C付近のピークが観測できることがわかった。図3-26においては、図3-24における70°C付近のピークが100°C付近に観測でき、100°C付近および150°C付近のピークについては図3-24および3-25と同様な結果が得られた。図3-26におけるさらに酸素量の多いスペクトルにおいては、200°C付近にピークが観測された。このピークは図3-6～3-8、3-11、3-12でも観測されなかったピークで、酸素量が多くなって初めて観測されたものと考えられる。また、トルエンのガス放出スペクトルにおいてはこの200°C付近の放出ピークが観測されており、酸素量が多く含まれる試料のガス放出スペクトルはこのトルエンのガス放出スペクトルによく似ている。トルエンの場合、一度トルエンに溶かした後自然乾燥されたC<sub>60</sub>粉末試料を用いたことから、大量のトルエンが試料中に含まれていると考えられる。よって、この200°C付近のピークの出現には多量のインターカレーションが必要であることがわかる。

### 3-3-5 酸素の放出ピークの起源

ここでは、酸素をインターカレートしたC<sub>60</sub>粉末試料のガス放出スペクトルにおいて80°C付近、150°C付近および200°C付近に観測される3つの放出ピークの起源について検討してみる。

図3-27にC<sub>60</sub>純度が約85%のフラーレン薄膜における抵抗の温度依存性を示す<sup>16)</sup>。測定に用いた試料は約1ヶ月間大気中に保持されたものである。電気抵抗測定は、電極として電極間隔60μmのギャップ型のアルミ電極を用い、真空中(約5×10<sup>-6</sup>Torr)で行った。図中の1stは室温から200°Cまでの昇温過程のもの、2ndは5時間200°Cでアニールした後、室温までの冷却過程のもの、3rdは室温から200°Cまでの再昇温過程のもの、4thは3rdでの昇温後、室温までの再冷却過程のものである。この結果は、荒井等<sup>12)</sup>により報告されている結果とよく一致している。フラーレン薄膜における電気抵抗の1stにおける急激な現象は、試料から酸素が放出されたためである。この電気抵抗の温度依存性の1stと大気中に保持したC<sub>60</sub>粉末試料におけるO<sub>2</sub>のdN/dt-Tスペクトルを同一グラフ中にプロットしたものを図3-28に示す。図3-28より80°C付近の放出ピーク付近では大きな電気抵抗の変化はなく、150°C付近の放出ピーク付近で大きく電気抵抗が変化していることがはっきりとわかる。電気抵抗は試料表面の影響よりも、試料内部の変化による影響の方が大きいと考えられる。また、80°C付近の放出ピークはそのピーク温度が低温であることから、80°C付近の放出ピークは試料表面に物理吸着した酸素または結晶粒界に存在する酸素の放出ピークで、150°C付近および200°C付近の放出ピークは試料内部から放出された酸素によるものであると考えられる。

酸素量の多い試料におけるガス放出スペクトルにみられる150°C付近および200°C付近の2つのピークの起源については次の2つの可能性が考えられる。1つは、酸素がインターカレートされるサイトが2ヶ所存在し、異なるサイトにインターカレートされた2種類の酸素の放出ピークと考えられることである。もう1つは、酸素が放出される際に試料中に放出されるパスが2種類存在する可能性である。図3-29に面心立方晶系をとる場合のC<sub>60</sub>の結晶構造を示す。アルカリ金属(A)をインターカレートしたC<sub>60</sub>(A<sub>x</sub>C<sub>60</sub>)の場合、室温ではx≤3では面心立方構造(fcc)をとり、xが多くなっていくと、体心正方構造(bct)や体心立方構造(bcc)をとることがわかっている<sup>25~28)</sup>。また、A<sub>3</sub>C<sub>60</sub>では、アルカリ金属は1つの八面体サイト(O-サイト)と2つの四面体サイト(T-サイト)に入ることがわかっており<sup>25~28)</sup>、A<sub>1</sub>C<sub>60</sub>ではO-サイトに入るという報告<sup>29)</sup>がある。fcc構造において、T-サイトおよびO-サイトに入ることのできるインターカレントのサイズは、それぞれ最大半径1.13 Åおよび2.07 Åである<sup>30)</sup>。また、<sup>16</sup>Oと<sup>18</sup>OをインターカレートさせたC<sub>60</sub>からの酸素の放出において質量数32および36のガスの放出しか観測されなかったという報告<sup>31,32)</sup>があることから、C<sub>60</sub>中で酸素はO<sub>2</sub>の形のまま取り込まれていると考えられる。O<sub>2</sub>分子の大きさを考えると、O=O結合距離が

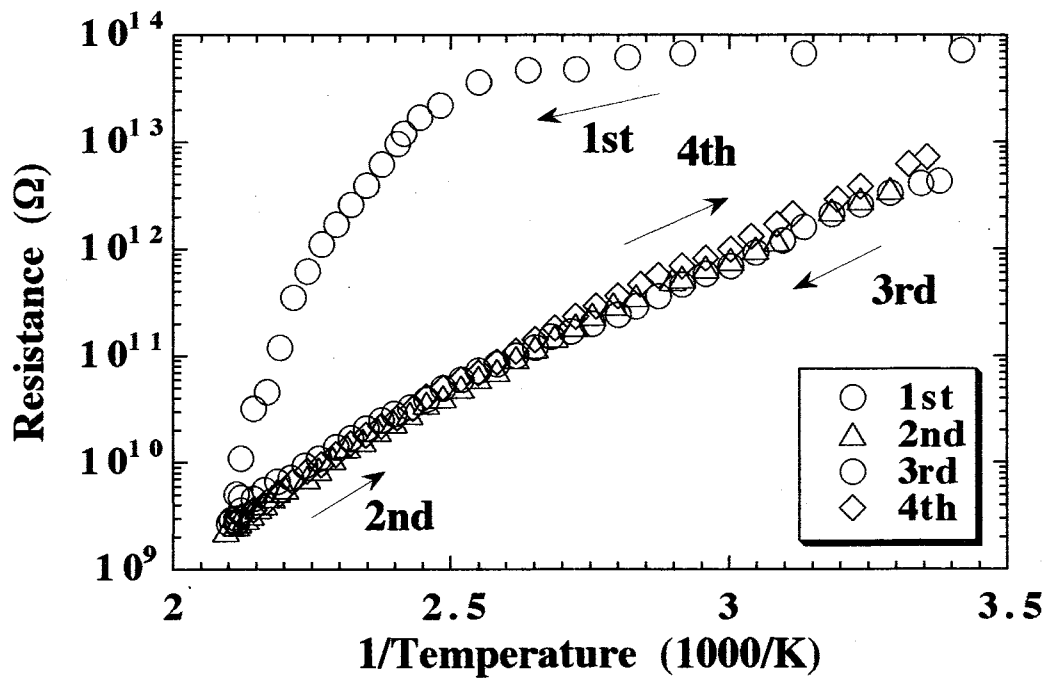


図3-27  $C_{60}$  薄膜における抵抗の温度依存性

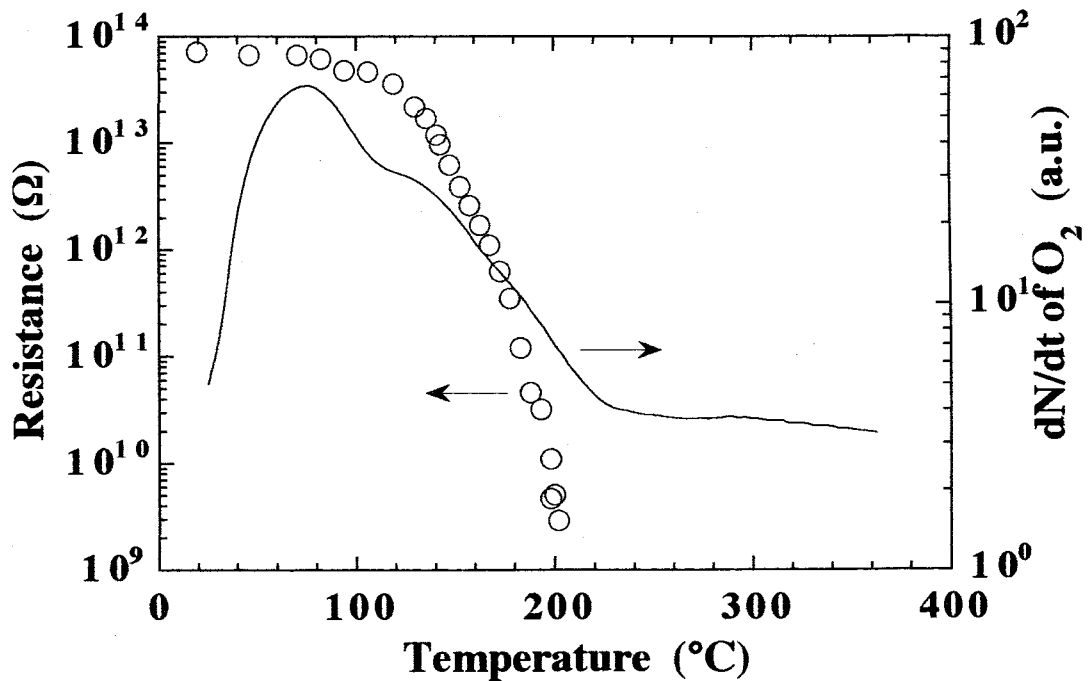
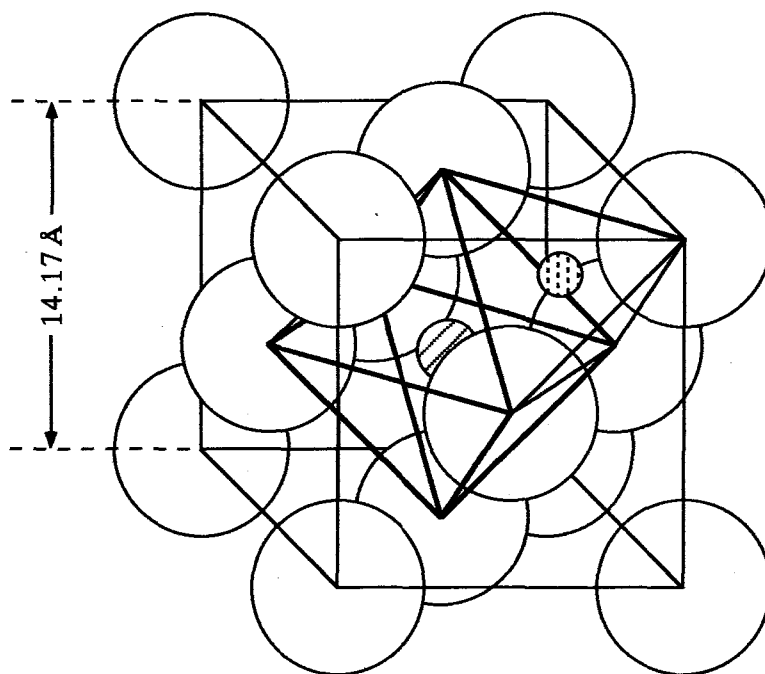


図3-28 薄膜試料における抵抗率の温度依存性と粉末試料における $O_2$ の $dN/dt$ - $T$ スペクトルの対比



### Octahedral Site (O-site)

C<sub>60</sub>分子に対するサイト数：1サイト  
インターカレント最大半径：約2.07 Å



### Tetrahedral Site (T-site)

C<sub>60</sub>分子に対するサイト数：2サイト  
インターカレント最大半径：約1.13 Å

図3-29 面心立方晶系におけるC<sub>60</sub>の結晶構造

1.207 Å<sup>33)</sup>、Oの二重結合半径が0.62 Å<sup>34)</sup>であることから、O<sub>2</sub>のサイズは約2.45 × 0.62 Åと求められる。この大きさはO-サイトへ容易に入り込めるサイズであり、T-サイトへは若干格子を広げないと入ることのできないサイズであることがわかる。よって、O<sub>2</sub>がインターカレートされる格子間サイトはアルカリ金属と同様にO-サイトおよびT-サイトで、サイズの無理なく入れるO-サイトが最もインターカレートされやすいサイトであると考えられる。ガス放出スペクトルでは吸収および放出の容易なサイトからの放出が低温側に現れ、試料中の酸素が少量でも観測できると考えられることから、150°C付近の放出ピークがO-サイトからのO<sub>2</sub>の放出で、200°C付近の放出ピークがT-サイトからのO<sub>2</sub>の放出であると考えられる。

つぎにO<sub>2</sub>のインターカレーションによるC<sub>60</sub>の構造の変化を調べるため、X線回折パターン測定を行った。用いた装置は、理学電気株式会社製、ガイガーフレックスNo.41142Bである。測定は、以下の処理を行ったC<sub>60</sub>粉末試料について行った。

- (a). 溶媒等を除去するため、 $10^{-5}$ Torr以下の真空中で $300^{\circ}\text{C}$ 、8時間の加熱処理を行った $\text{C}_{60}$ 粉末試料。
- (b). (a)の試料を大気圧の酸素中で室温にて48時間保持した $\text{C}_{60}$ 粉末試料。
- (c). 酸素を除去するため、(b)の試料を $10^{-5}$ Torr以下の真空中で $300^{\circ}\text{C}$ 、8時間の加熱処理を行い、その後再度 $10^{-5}$ Torr以下の真空中で $250^{\circ}\text{C}$ 、5時間の加熱処理を行った $\text{C}_{60}$ 粉末試料。
- (d). (c)試料を大気圧の酸素中で $50^{\circ}\text{C}$ にて48時間保持した $\text{C}_{60}$ 粉末試料。
- (e). 再度酸素を除去するため、(d)の試料を $10^{-5}$ Torr以下の真空中にて $300^{\circ}\text{C}$ 、8時間の加熱処理を行った $\text{C}_{60}$ 粉末試料。
- (f). (d)試料を再度 $10^{-5}$ Torr以下の真空中にて $350^{\circ}\text{C}$ 、10時間の加熱処理を行った $\text{C}_{60}$ 粉末試料。
- (g). (a)試料を大気圧の酸素中で $100^{\circ}\text{C}$ にて48時間保持した $\text{C}_{60}$ 粉末試料。
- (h). 酸素を除去するため、(g)の試料を $10^{-5}$ Torr以下の真空中にて $300^{\circ}\text{C}$ 、12時間の加熱処理を行った $\text{C}_{60}$ 粉末試料。

また、以上の試料におけるX線回折パターン測定は、粉末であることと試料への酸素以外の不純物の混入をさけるため、測定に用いた試料を除いて次の処理を行った。

図3-30に(a)~(h)の $\text{C}_{60}$ 粉末試料のX線回折パターンをそれぞれ示す。図中に記述した面指数は、面心立方晶系として指数付けを行った。ここで(111)面のピークについて注目してみると、図3-30において(111)面のピークの低角側にサブピーク(図中矢印 $S_1$ 、 $S_2$ )が観測される。このサブピーク $S_1$ は試料の密度が低いものに現れ、 $\text{C}_{60}$ 結晶中の積層の乱れにより生じるピークである<sup>31,32</sup>)。このサブピーク $S_1$ は酸素のインターカレーションによりさらに大きくなり、酸素の除去により消失している。また、サブピーク $S_1$ 以外にさらに低角側にこれまでには報告されていないサブピーク $S_2$ が現れていることがわかる。この結果よりこの回折ピークは、酸素のインターカレーションに起因したピークであり、サブピークは酸素のインターカレーションによる積層構造の乱れが生じたために現れたピークであると考えられる。また、X線回折パターンには酸素のインターカレーションによる面間隔の大きな変化は現れていないが、大量の酸素が入った後の $300^{\circ}\text{C}$ 程度で加熱処理を行った試料では面間隔が若干広がっている。この結果より、大量の酸素が入った試料を $300^{\circ}\text{C}$ 程度で加熱処理を行った場合、酸素はT-サイトにインターカレートされている可能性が考えられる。

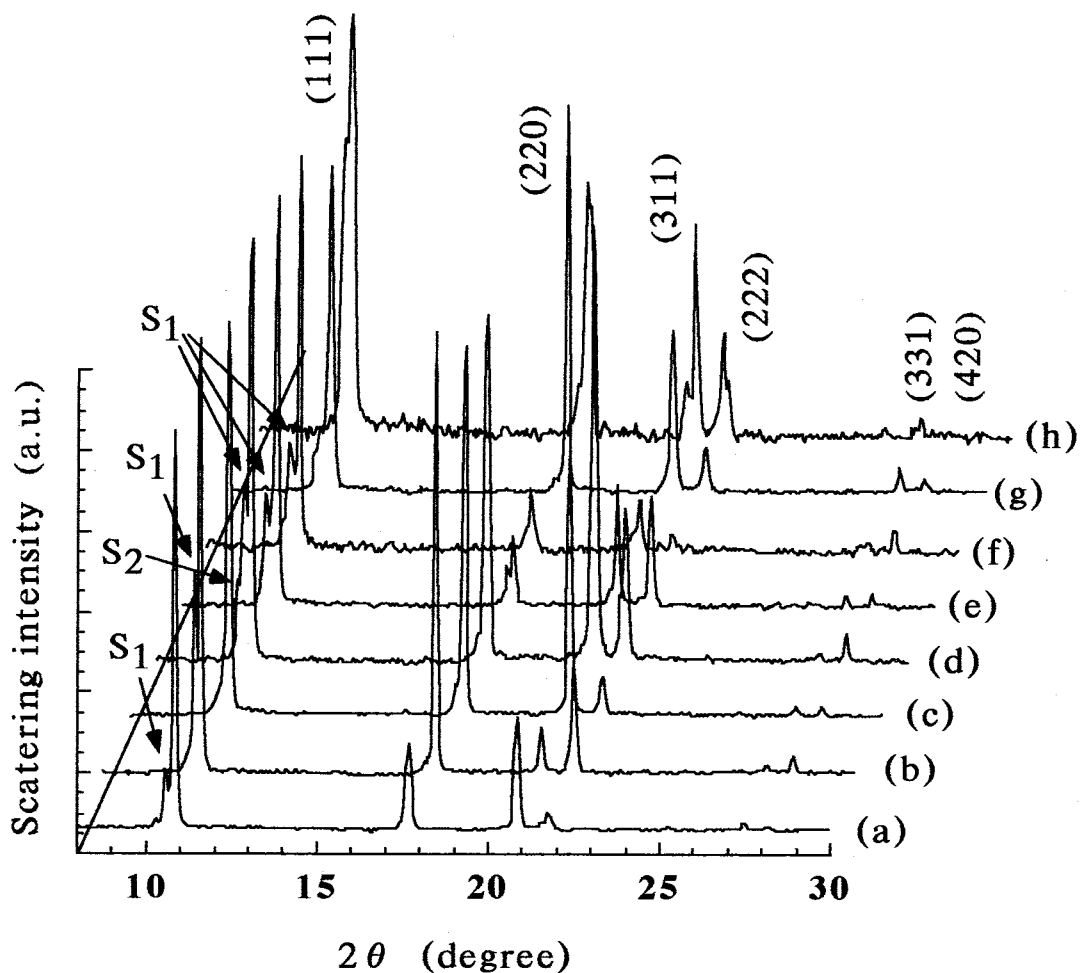
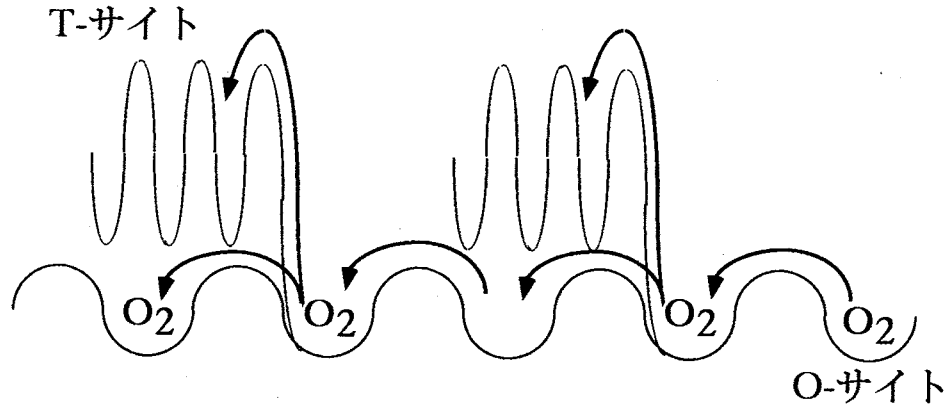


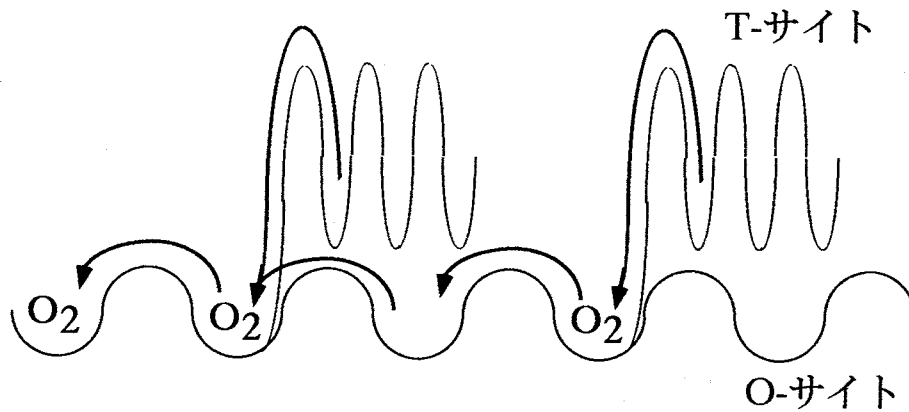
図3-30 酸素のインターカレーションによる  
C<sub>60</sub>粉末試料のX線回折パターンの変化

以上の結果より、C<sub>60</sub>粉末試料における酸素のインターカレーションおよび放出について次のような可能性が考えられる。図3-31にC<sub>60</sub>における酸素のインターカレーションおよび放出のモデル図を示す。T-サイトとO-サイトのポテンシャルを考えた場合、O<sub>2</sub>分子のサイズとT-サイトおよびO-サイトのサイズより、T-サイトへO<sub>2</sub>がインターカレートされるには、O-サイトにインターカレートされるよりも大きなエネルギーが必要であると考えられる。ここで、C<sub>60</sub>中にインターカレートされる酸素量が増加した場合、多くの酸素がより試料内部まで侵入していると考えられる。よって、O<sub>2</sub>の吸収および放出の際には、酸素量が多いほど酸素はC<sub>60</sub>粉末試料内を長い距離通過することになり、T-サイトへのインターカレーションの確率は高くなると考えられる。また、C<sub>60</sub>1分子に対して、T-サイトは2つ、O-サイトは1つ存在することからも、O<sub>2</sub>のC<sub>60</sub>粉末試料内での通過距離が長くなれば、T-サイトにインターカレートされる確率は高くなる。よって、酸素量が多くなったときにガス放出スペクトルに現れる200°C付近の放出





(a) T-サイトへのO<sub>2</sub>のインターカレーションのモデル



(b) O<sub>2</sub>の放出モデル

図3-31 C<sub>60</sub>におけるO<sub>2</sub>のインターカレーションおよび放出のモデル

ピークは、T-サイトからのO<sub>2</sub>の放出であると考えられる。また、トルエンの場合に測定に用いた試料は、一度C<sub>60</sub>粉末試料を溶かした後自然乾燥させた粉末試料であるから、C<sub>60</sub>粉末試料中に多くのトルエンが存在し、T-サイトへのインターカレーションも容易であると考えられる。よって、トルエンのガス放出スペクトルにおいてこの200°C付近の放出ピークが観測できるのもこのモデルで考えるとO<sub>2</sub>の場合とつじつまが合う。また、T-サイトからの放出の際には、より放出が容易なパスとしてO-サイトが存在し、T-サイトから放出される温度でのO-サイトをパスとした拡散定数も大きくなると考えられ、その際のピークの昇温率に対する変化は小さくなると考えられる。また、温度の上昇とともに格子定数も大きくなり、格子間隔が拡がると考えられることから、T-サイトのパスは拡散が容易なパスであると考えられる。よって200°C付近の放出ピークをT-サイトからの放出ピークであると考え、T-サイトからのトルエンの放出ピーク温度がほとんど

昇温率に依存しないという結果も説明できる。また、アルカリ金属をインターカレートした $C_{60}$  ( $A_xC_{60}$ ) の作製は、 $200^\circ\text{C}$ 程度以上の温度で行われている<sup>35,36)</sup>。酸素のインターカレーションおよび放出に関するこのモデルは、この $A_xC_{60}$ 作製方法ともよく一致しており、放出温度としても合成温度とよく一致していると考えられる。

以上の結果より、 $C_{60}$ 粉末試料におけるトルエンおよび酸素のガス放出スペクトルで観測できる $80^\circ\text{C}$ 付近、 $150^\circ\text{C}$ 付近および $200^\circ\text{C}$ 付近に観測できる放出ピークの起源は、それぞれ粒界または表面に物理吸着したトルエンおよび $O_2$ 、O-サイトおよびT-サイトにインターカレートされたトルエンおよび $O_2$ であると考えられる。

### 3-4 $C_{60}$ 薄膜の結晶性および酸素のガス放出スペクトル

#### 3-4-1 $C_{60}$ 薄膜の作製

現在用いられている $C_{60}$ 薄膜の作製方法としては、基板に $C_{60}$ 溶液をキャストして乾燥させる方法<sup>37)</sup>、イオンクラスタービーム (ICB: Ionized Cluster Beam) 法<sup>38)</sup>や真空蒸着法<sup>16,24,39)</sup>などがあげられるが、本研究では、不純物の除去や作製が比較的容易な真空蒸着法を用いた<sup>16,24)</sup>。原料として、公称99.98%の $C_{60}$  (Term社製)粉末を用い、まず $C_{60}$ 粉末にインターカレートされているトルエンや酸素を除去するために、 $2 \times 10^{-5}$ Torr以下で $200^\circ\text{C}$ 以上4時間のプレヒートを行った。その後、 $2 \times 10^{-5}$ Torr程度の真空中において蒸着温度 $400^\circ\text{C}$ で約4時間蒸着を行い、基板上に $C_{60}$ 薄膜を堆積させた。基板には、コーニング7059ガラス、サファイア、結晶シリコン、マイカ基板を用い、基板温度は $200^\circ\text{C}$ で行った。自記分光光度計 (日立製作所、U.V.330型) を用いた透過率測定の結果より、作製された $C_{60}$ 薄膜の膜厚は $1.5 \sim 3 \mu\text{m}$ であった。

#### 3-4-2 X線回折測定

X線回折測定には、通常よく用いられる $\theta$ - $2\theta$ 法と薄膜に非常に有効な薄膜法と呼ばれる低角入射平行線束法<sup>40,41)</sup>がある。 $\theta$ - $2\theta$ 法は、入射角度が測定角度に対して変化する方法で、この方法を用いて薄膜試料を測定する場合、以下のような測定の問題点があげられる<sup>41)</sup>。

- a). 薄膜試料はX線の波長に対して回折相が十分に厚くないため、回折強度が得られない。
- b). 試料が薄いため入射X線の透過X線が薄膜の基板結晶からの回折や散乱を起こし薄膜以外の強い回折線が混入したり、またガラス基板の場合はバックグラウンドにハローパターンが生じるため、試料の晶質-非晶質の判定を困難にする。
- c). 基板結晶にエピタキシャル結晶成長させる場合ばかりでなく、薄膜材料は配向性が高いため回折線が特定される。そのため格子定数の測定をはじめプロフィール解析を困難にする。

薄膜法は、一定の低角度でX線を試料表面に入射してX線回折パターンを得る方法である。a)~c)のような問題点を持つ $\theta$ - $2\theta$ 法に対して薄膜法は、X線侵入深さを浅くすることにより表面感度を高め、基板から発生する回折X線や蛍光X線を減らすことができ、入射X線に対して試料の実効厚さが増すため薄膜に対して非常に有効な方法である。

これらのX線回折パターン測定から試料の結晶性の有無の確認以外に結晶サイズの算出<sup>42,43)</sup>が行える。通常この結晶サイズの算出は、粉末測定において用いられる方法で、式(3・22)に示すScherrerの導いた実験式より求めることができる。

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \dots (3 \cdot 22)$$

D : 結晶子の大きさ (Å)

K : 形状因子

$\lambda$  : X線の波長 (Å)

$\beta$  : サイズ効果による半値幅の広がり (rad)

$\theta$  : 回折角 (rad)

$\beta$ については、試料のX線回折ピークから求められる半値幅Bと格子歪みの少ない結晶子サイズの十分大きな(10 $\mu$ m程度)標準試料の測定より得られる装置の光学系に起因する広がりbから、式(3・23)のように求める。

$$\beta = B - b \quad \dots (3 \cdot 23)$$

また、形状因子Kは $\beta$ として半値幅を用いた場合、その値は大体0.9であることが導かれており、 $\beta$ として積分幅を用いた場合、その値は一般的に1.05が用いられている。本研究では、 $\beta$ として積分幅を用いたのでK=1.05として用いた。

### 3-4-3 C<sub>60</sub>薄膜の結晶性

#### (a) 実験方法

測定に用いた試料は、「3-4-1 C<sub>60</sub>薄膜の作製」で述べた方法によりコーニング7059ガラス、サファイア、結晶シリコンおよびマイカ基板の上に作製したC<sub>60</sub>薄膜である。

結晶性については作製したC<sub>60</sub>薄膜のX線回折パターン測定により調べた。X線回折測定は、島津製作所製X線回折装置 XD-D1 (薄膜法の場合薄膜測定試料台を使用)を用いて、 $\theta$ - $2\theta$ 法および薄膜法によって行った。なお、X線源としてCu-K $\alpha$ を用いた。図3-32に薄膜法における入射角度に対するC<sub>60</sub>薄膜のX回折パターンの変化を示す。図中の数字はX線入射角度を示す。なお、面指数は、面心立方晶系として指数付けを行った。この結果よりC<sub>60</sub>薄膜へのX線の入射角度が小さくなることにより25°付近に観測できる基板による回折パターンSが消え、C<sub>60</sub>薄膜のみの回折パターンが得られていることがわかる。薄膜法を用いた測定では、入射角度を調整して基板からの回折パターンが現れない条件で測定を行った。また、「3-4-2 X線回折測定」で述べた方法を用いて各基板における結晶サイズについても求めた。

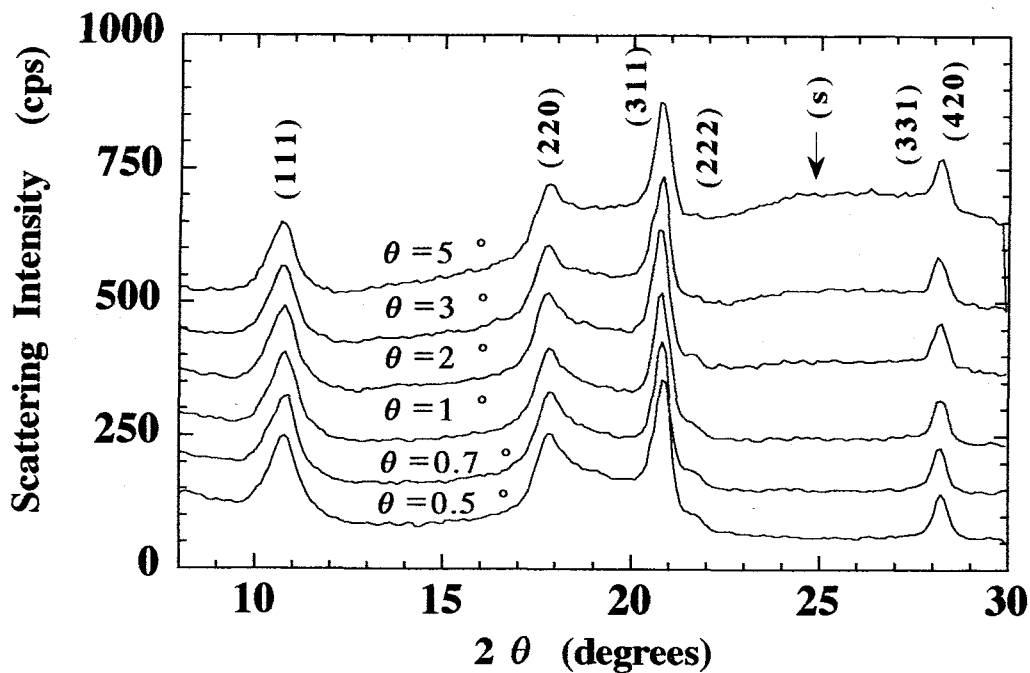


図3-32 薄膜法による石英基板上のC<sub>60</sub>薄膜におけるX線回折パターンの入射角度依存性

(b) 実験結果および考察

図3-33に $\theta$ - $2\theta$ 法にて測定したマイカ基板、結晶シリコン基板、サファイア基板およびコーニング7059基板上に堆積した薄膜のX線回折パターンを示す<sup>44)</sup>。 $\theta$ - $2\theta$ 法測定に用いた同一試料を薄膜法によって測定したX線回折パターンを図3-34~3-37にそれぞれ示す<sup>44)</sup>。図中に記述した面指数は、面心立方晶系として指数付けを行った。図中の(m)、(s)はそれぞれマイカ基板および結晶シリコン基板による回折ピークであり、図3-34~3-37中の $\theta$ 値はX線入射角度である。薄膜法を用いた測定により $\theta$ - $2\theta$ 法では観測できない回折ピークも観測することができ、マイカ基板上の試料以外では基板の影響のない明快な回折ピークが得られていることがわかる。マイカ基板は、天然マイカを劈開して作製した。よってマイカ基板面上に層のステップが現れている可能性が考えられる。また、基板が非常に薄いため、基板のゆがみが生じている可能性も考えられる。よって、マイカ基板上の試料においては、薄膜法を用いても基板の信号を除去することができなかったものと考えられる。この薄膜法による結果から、作製した $C_{60}$ 薄膜の結晶性について検討する。ガラス基板<sup>45)</sup>やサファイア基板<sup>46)</sup>上に作製した $C_{60}$ 薄膜は $\theta$ - $2\theta$ 法によるX線回折測定の結果よりアモルファスであると報告されている。しかし、本研究で作製したコーニング7059基板およびサファイア基板上の $C_{60}$ 薄膜では明らかに結晶化していた。この結晶性に対する違いについては以下の原因

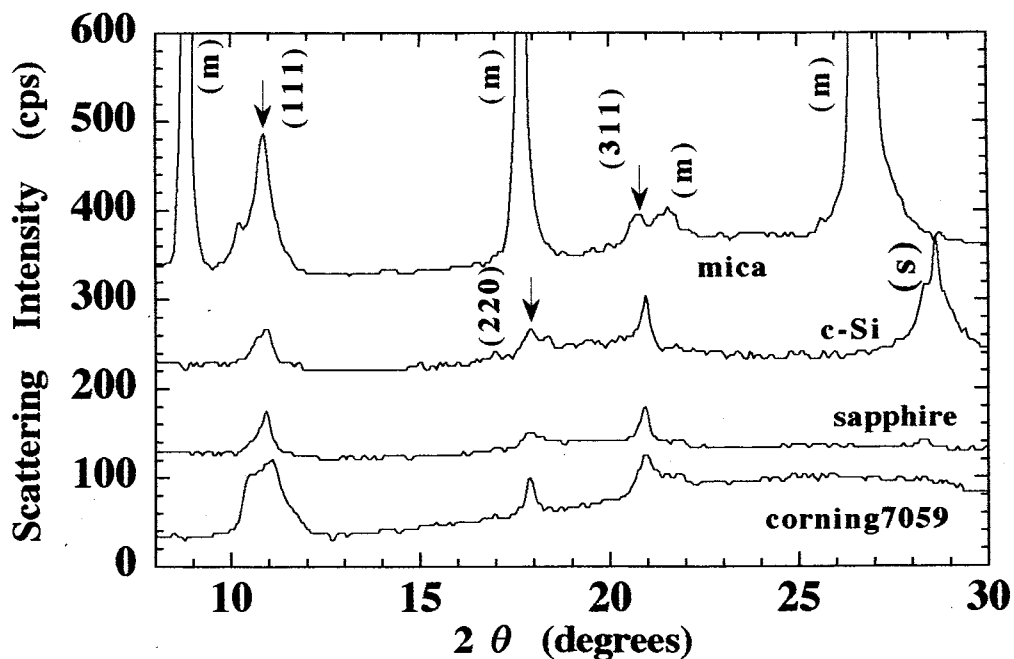


図3-33  $\theta$ - $2\theta$ 法による各基板上の $C_{60}$ 薄膜のX線回折パターン

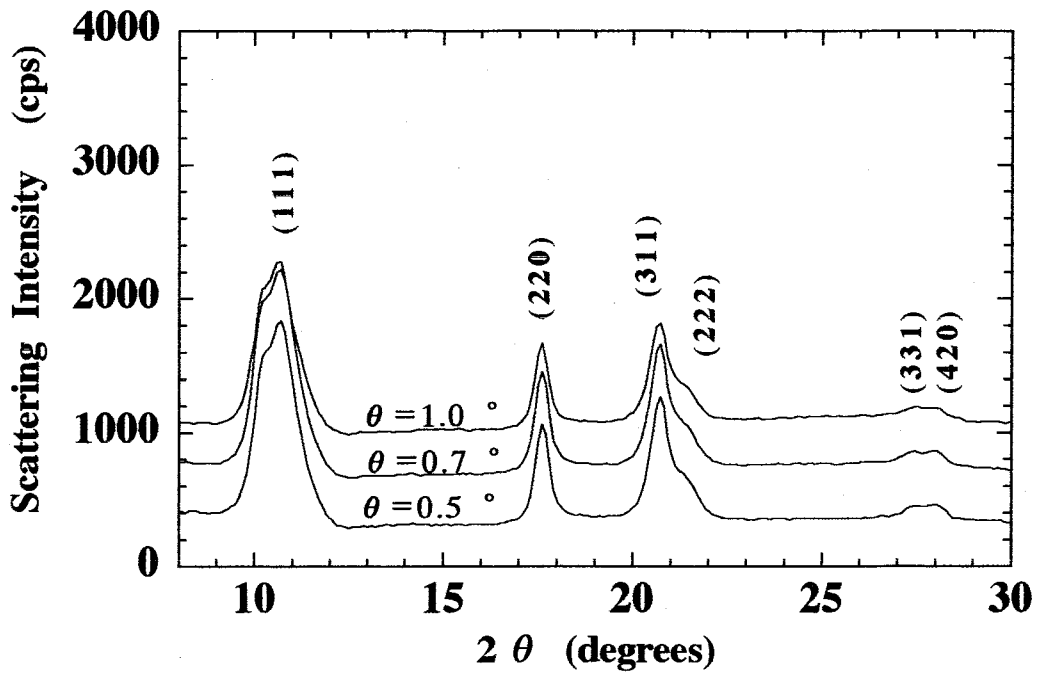


図3-34 薄膜法によるコーニング7059基板上のC<sub>60</sub>薄膜のX線回折パターン

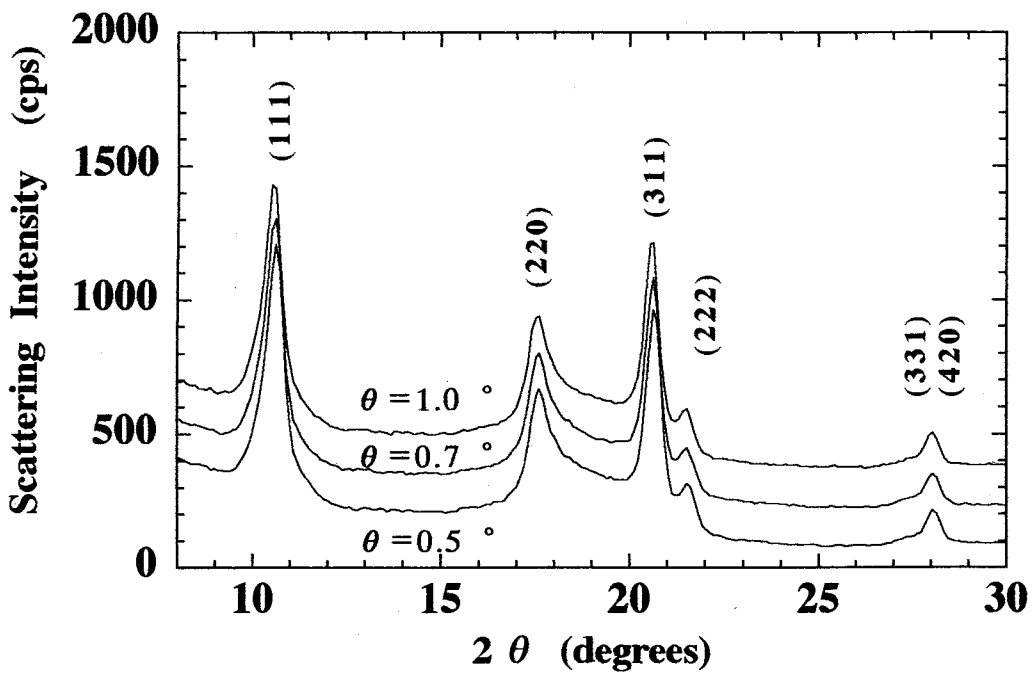


図3-35 薄膜法によるサファイア基板上のC<sub>60</sub>薄膜のX線回折パターン

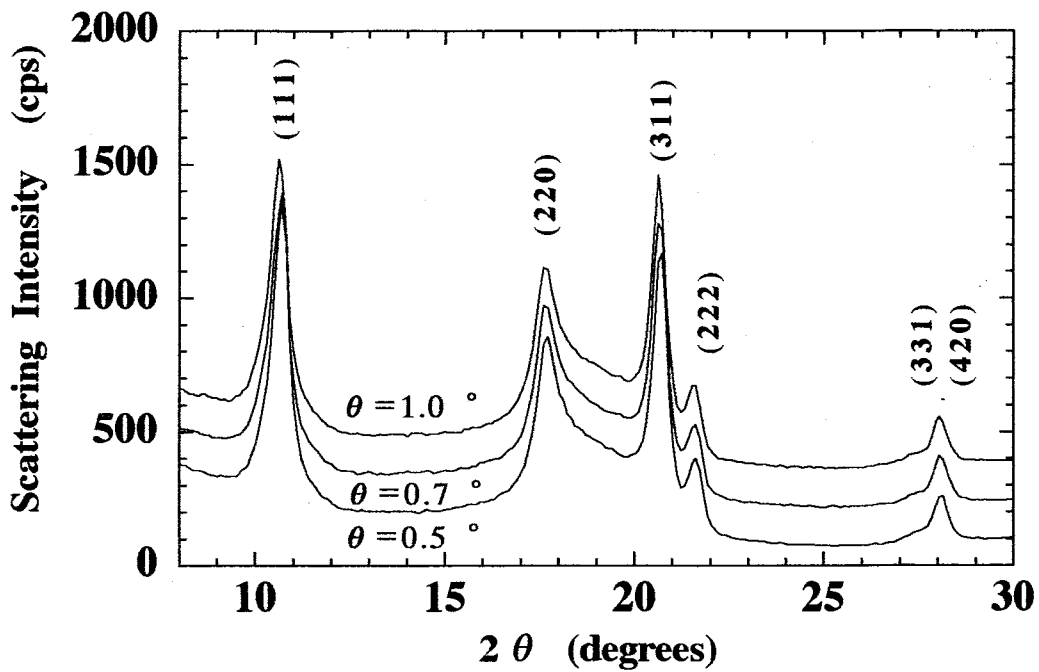


図3-36 薄膜法による結晶シリコン基板上のC<sub>60</sub>薄膜のX線回折パターン

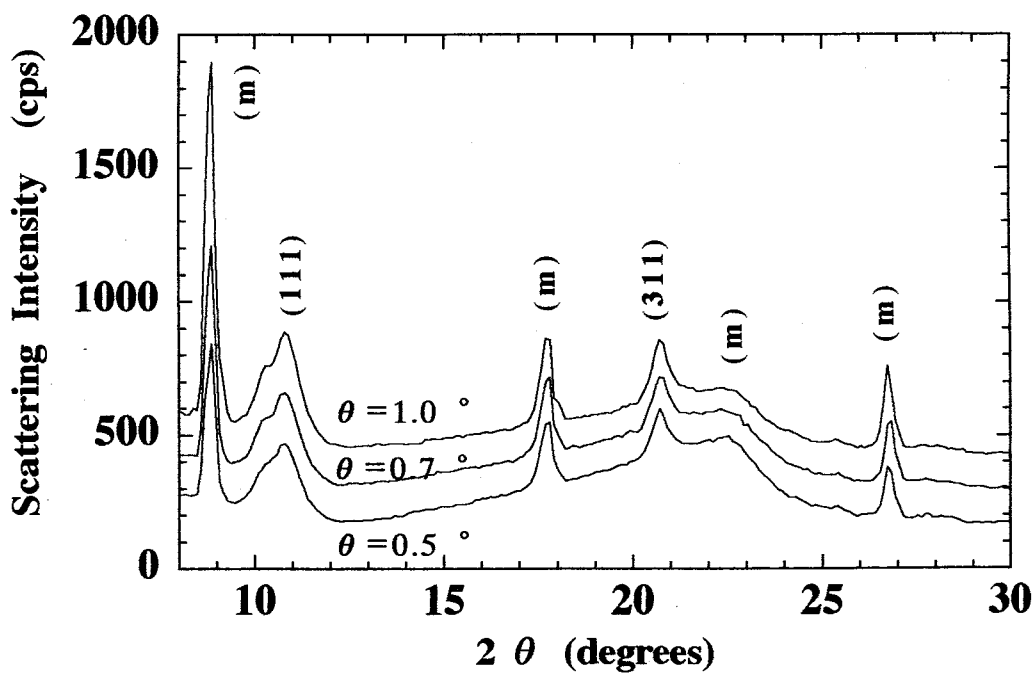


図3-37 薄膜法によるマイカ基板上的のC<sub>60</sub>薄膜のX線回折パターン

が考えられる。アモルファスであるという報告があるガラス基板やサファイア基板上に作製したC<sub>60</sub>薄膜は、膜厚が1000 Å程度であるのに対し、本研究で作製した試料は1.5~3 μmと厚い膜である。この厚みの違いにより基板との格子不整合等の影響の違いにより、その結晶性に違いが出た可能性が考えられる。しかし、C<sub>60</sub>の分子間は化学結合ではなくファンデアワールス力による結合であり、C<sub>60</sub>自体は球状分子で最密構造をとりやすく、その直径が約7.1 Åであることから1000 Å程度の膜厚を堆積させても結晶化していないのは考えにくい。また、アモルファスであるという報告はθ-2θ法によるX線回折測定であることから、測定法に問題がある可能性が考えられる。この膜についても薄膜法による測定を行えば回折ピークが観測される可能性があると考えられる。

マイカ基板上の試料については、θ-2θ法では最も(111)面の回折ピークが大きいのにに対し、薄膜法の測定結果においては、逆の結果が得られた。この原因として以下のような可能性が考えられる。マイカ基板以外の基板上の試料では(111)面の回折ピークの大きさが薄膜法における入射角の変化に対しほとんど変化しないのにに対し、マイカ基板上の試料の回折ピークの大きさは入射角が大きくなるにつれて大きくなっていることから、マイカ基板上の薄膜は基板に対し垂直方向に(111)面の配向性が高い可能性が考えられる。

また、θ-2θ法による回折ピークの半値幅よりコーニング7059基板、サファイア基板、結晶シリコン基板およびマイカ基板上のC<sub>60</sub>薄膜中の結晶サイズ求めた。(311)面以外の面については基板の影響やサブピークが現れていることから正確な結晶サイズを得ることができないため、結晶サイズの決定には、(311)面のピークを用いた。コーニング7059基板、サファイア基板、結晶シリコン基板およびマイカ基板上のC<sub>60</sub>薄膜における(311)面方向での結晶サイズは、それぞれ308 Å、303 Å、472 Åおよび273 Å程度と求められた。本研究で作製したC<sub>60</sub>薄膜試料について、(311)面方向の結晶サイズはコーニング7059基板、サファイア基板上およびマイカ基板上に作製した試料では同程度の大きさで、結晶シリコン基板上に作製した試料では比較的大きいことがわかった。層状物質<sup>47,48)</sup>や層状構造を持たない物質でも疑似ファンデアワールス表面化させることでエピタキシャル成長する報告<sup>49)</sup>から、層状物質であるマイカ基板上では初期成長段階から結晶成長しやすいと考えられるが、本研究で得られた結果はこれを示唆するような結果は得られなかった。これについては、本研究で用いた製膜条件はまだ結晶成長させるのには適当な条件でないことが考えられる。また、作製した試料が1.5~3 μmと比較的厚い膜であるためどの基板についても同程度の構造緩和が起こっているためとも考えられる。



### 3-4-4 C<sub>60</sub>薄膜における酸素のガス放出スペクトル

#### (a) 実験方法

C<sub>60</sub>における拡散定数および活性化エネルギーをより正確に求めるためには、単結晶を用いることが必要である。近年、種々の方法<sup>50~52)</sup>でC<sub>60</sub>単結晶の作製が行われているが、単結晶を作製することは簡単ではない。そこで、試料の厚みが正確にわかり、拡散を1次元のモデルで考えることのできるC<sub>60</sub>薄膜を作製し、ガス放出スペクトル測定を行い、拡散定数および活性化エネルギーの導出を試みた。

測定に用いた試料は、「3-4-1 C<sub>60</sub>薄膜の作製」で述べたような方法で作製したC<sub>60</sub>薄膜である。基板については結晶性の良さを考えた場合マイカ基板があげられるが、この基板は層状物質であることから基板からの放出も観測してしまうためガス放出スペクトルに用いる基板としては不適當である。また、「3-4-3 C<sub>60</sub>薄膜の結晶性」で述べたようにどの基板においても大きな結晶性の違いが得られなかったことから、基板として安価なコーニング7059ガラス基板を用いた。また基板温度については、基板温度の違いに対するガス放出スペクトルの違いを調べるため、室温、100°Cおよび300°Cで作製した。

また、大気中にて室温で約5日間保持することにより試料に酸素をインターカレートさせた。この試料についてO<sub>2</sub>のdN/dt-Tスペクトルを測定した。また、スペクトルの昇温率依存性を調べるため、昇温率を5°C/min、10°C/minおよび20°C/minで測定した。

#### (b) 実験結果および考察

図3-38~3-40にガラス基板上に作製したC<sub>60</sub>薄膜におけるO<sub>2</sub>のガス放出スペクトルdN/dt-Tを示す。図3-38、3-39および3-40における試料の基板温度は、それぞれ室温、100°Cおよび300°Cである。また、図中のスペクトルに添えられた数字は各スペクトルの測定昇温率を示す。この結果より、放出ピークが80°C付近および170°C付近に観測できた。この放出ピーク温度の昇温率依存性を図3-41に示す。図中のL (□)、M (△) およびH (○) はそれぞれ基板温度が室温、100°Cおよび300°Cの試料における放出ピークを示す。この結果より、どの試料においても放出ピーク温度は昇温率に対してほとんど変化は見られない。図3-42に薄膜試料における放出ピーク温度T<sub>p</sub>の基板温度T<sub>s</sub>依存性を示す。この結果より、低温側の放出ピークは基板温度に依存せず、高温側の放出ピークは基板温度の上昇に対して

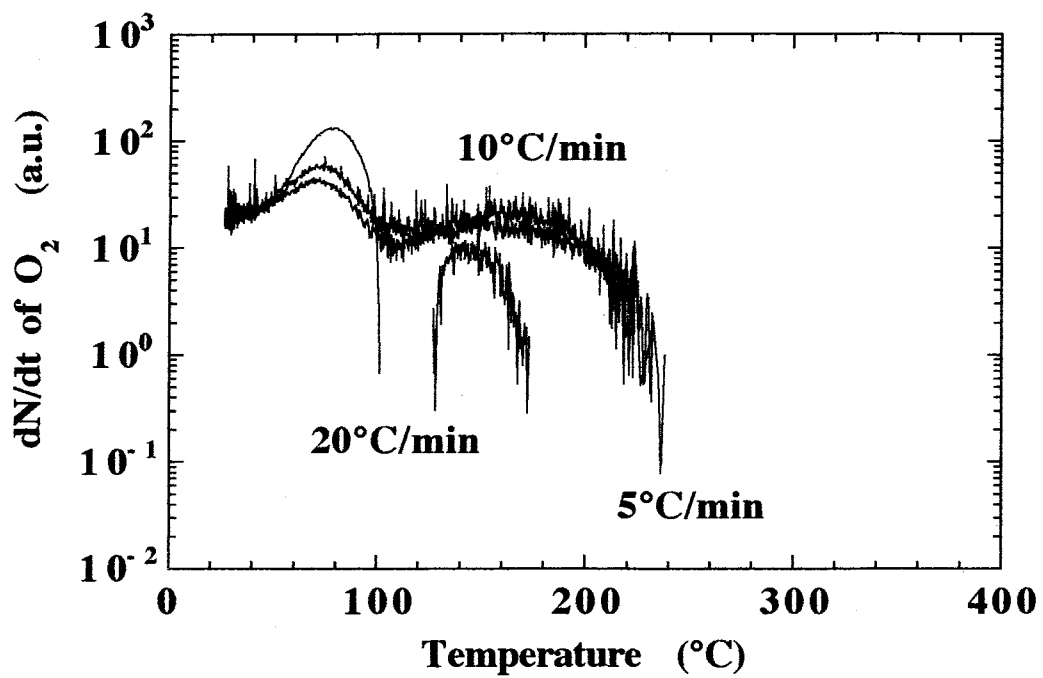


図3-38 基板温度室温で作製した $C_{60}$ 薄膜における $O_2$ の $dN/dt$ - $T$ スペクトル

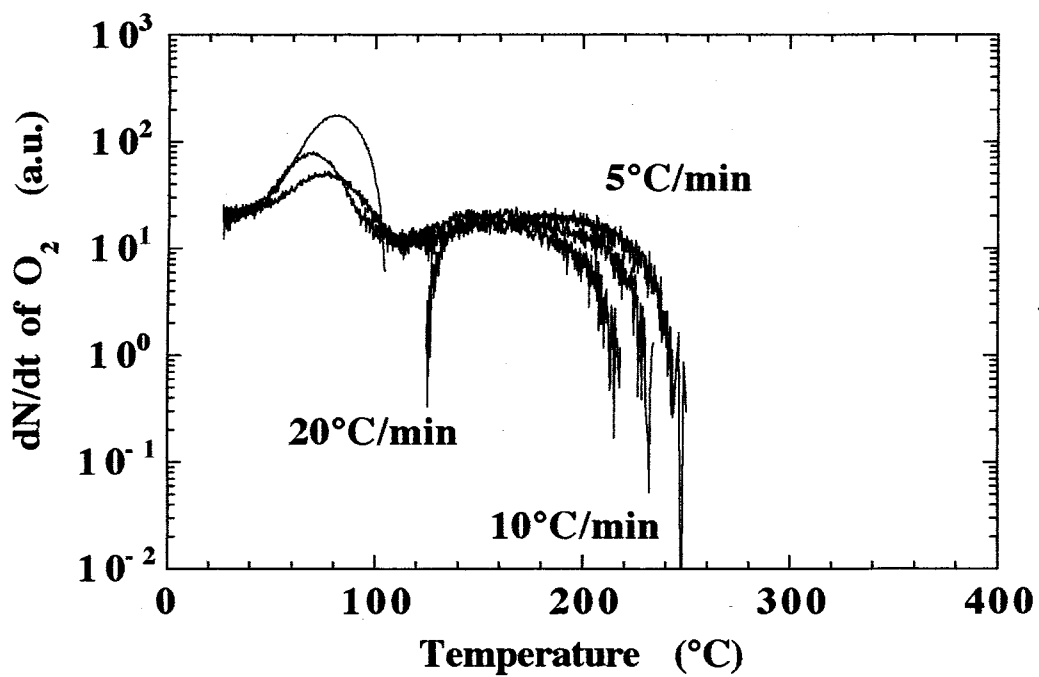


図3-39 基板温度 $100^\circ\text{C}$ で作製した $C_{60}$ 薄膜における $O_2$ の $dN/dt$ - $T$ スペクトル

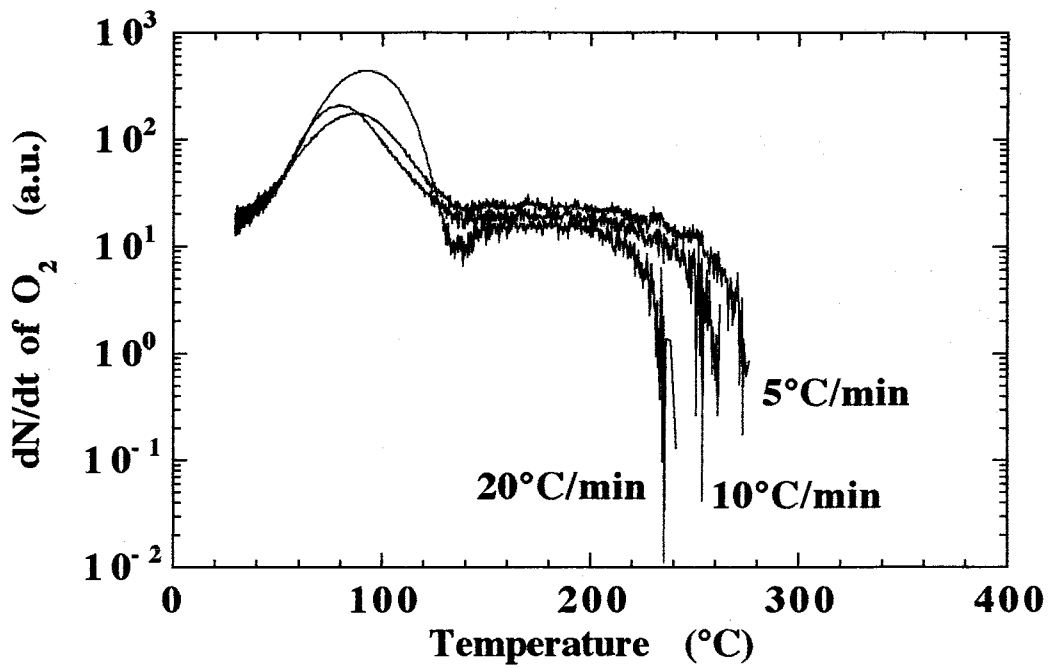


図3-40 基板温度300°Cで作製したC<sub>60</sub>薄膜におけるO<sub>2</sub>のdN/dt-Tスペクトル

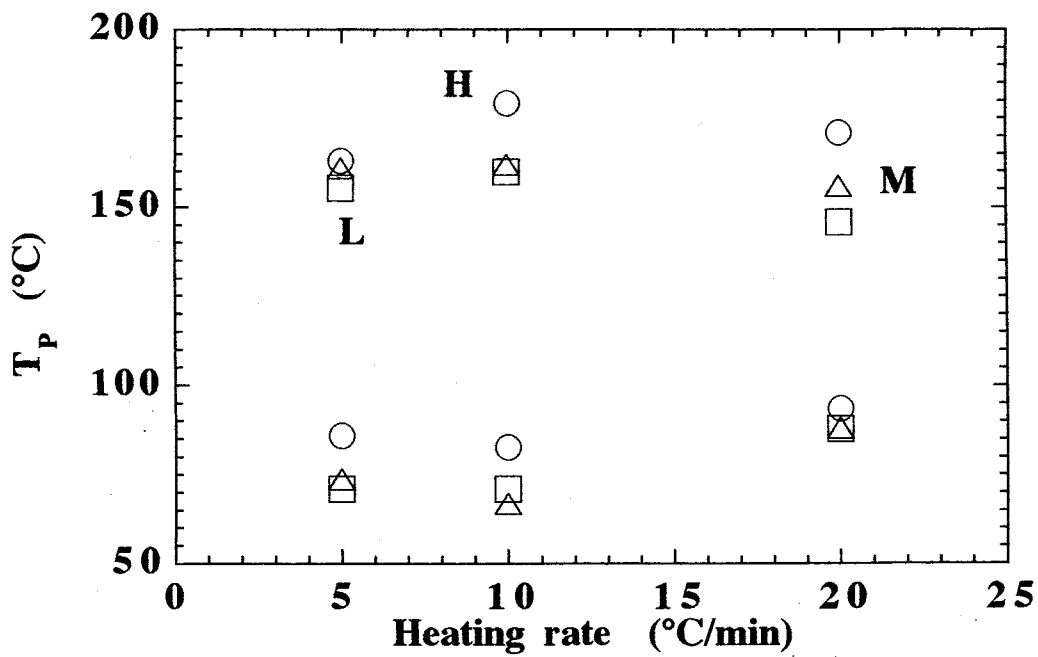


図3-41 酸素の放出ピーク温度 $T_p$ の昇温率依存性

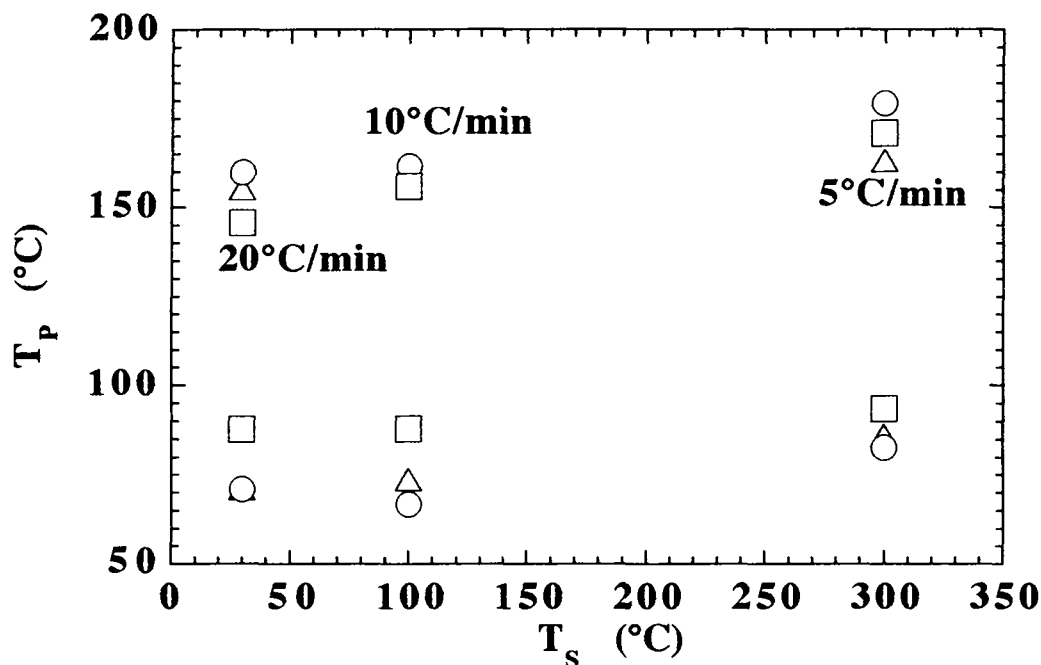


図3-42 放出ピーク温度 $T_p$ の基板温度 $T_s$ 依存性

高温側にシフトしていることがわかる。基板温度の上昇に対して作製した薄膜試料は緻密化すると考えられることから、この高温側の放出ピークは膜の密度すなわち格子定数に関係する放出ピークであると考えられる。以上の結果より粉末試料における結果と対応させて考えると、この2つの放出ピークはそれぞれ粉末試料において観測できた80°C付近および200°C付近の放出ピークに対応していると考えられる。薄膜試料において150°C付近の放出ピークが観測できなかった原因について、以下のように考えられる。拡散をともなう放出の場合、拡散により通ってくるパスの長さが短くなれば放出にかかる時間は短くなる。C<sub>60</sub>粉末試料についてX線回折パターンを測定した結果、その結晶サイズは1 $\mu$ m以上と考えられることから、C<sub>60</sub>粉末試料に比べC<sub>60</sub>薄膜試料の方がその結晶サイズは小さいことがわかる。また、ともに結晶粒界を含んでいると考えられるが、C<sub>60</sub>のような最密構造をとる場合この結晶粒界は結晶に比べ密度は疎になり、容易な放出が可能と考えられる。すなわちC<sub>60</sub>薄膜の場合、結晶サイズが小さいため拡散の影響をあまり受けず、O<sub>2</sub>がすぐに放出されやすい結晶粒界にたどり着くため、150°C付近の放出ピークは低温側にシフトして80°C付近の放出ピークと重なって観測されているものと考えられる。また、多量の酸素はインターカレートした場合に現れる200°C付近の放出ピークが観測されたことについては、以下のように考えられる。図3-38~3-40において用いた試料は、 $2 \times 10^{-5}$ Torr程度の真空中で製膜していることから、製膜時における酸素の取り込みが考えられる。図3-43に基板温度

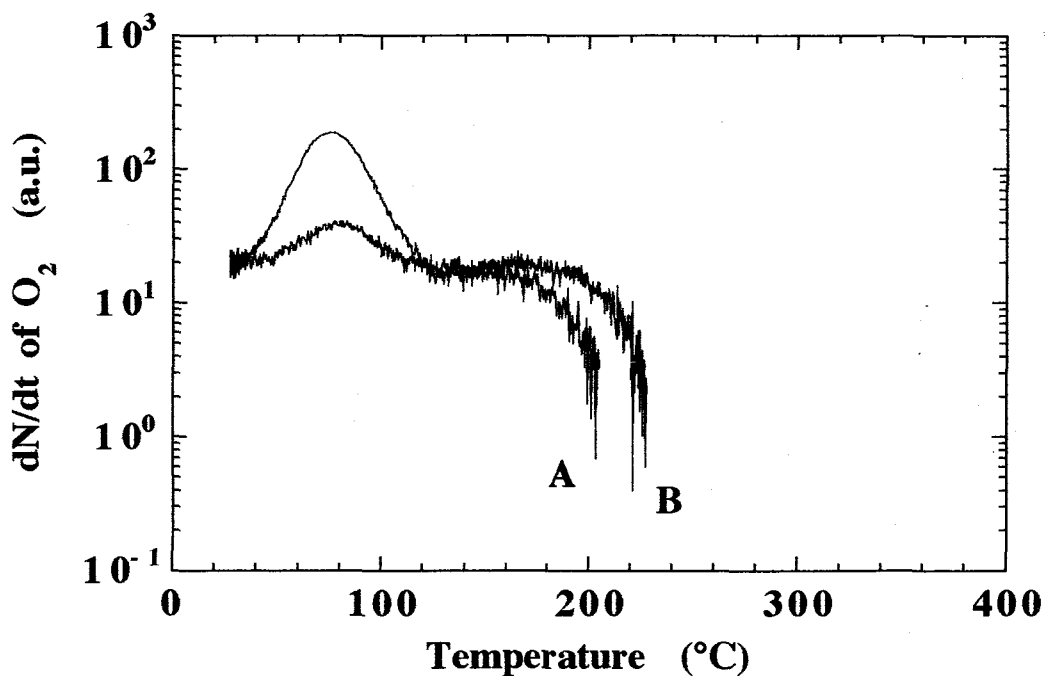


図3-43 基板温度室温、 $4.0 \times 10^{-4}$ Torrの酸素中で作製した $C_{60}$ 薄膜における $O_2$ の $dN/dt$ -Tスペクトル

室温で $4.0 \times 10^{-4}$ Torrの酸素中で製膜した $C_{60}$ 薄膜の製膜直後および製膜後5日間の大気中保持後における $O_2$ の $dN/dt$ -Tスペクトルを示す。スペクトルAおよびBは、それぞれ作製直後および大気中保持後のスペクトルである。また、昇温率はともに $10^\circ\text{C}/\text{min}$ である。酸素を取り込みながら製膜されたと考えられるこの試料において図3-38~3-40と同様な $O_2$ の $dN/dt$ -Tスペクトルが作製直後においても観測できた。また作製後大気中に5日間保持した試料においても、作製直後のスペクトルとスペクトルの大きさ以外大きな変化は見られない。よって、製膜時にT-サイトへ酸素が取り込まれたため、 $200^\circ\text{C}$ 付近の放出ピークが観測されたものと考えられる。

### 3-5 まとめ

ガス放出スペクトルを用いて、 $C_{60}$ におけるトルエンおよび酸素のインターカレーションについて調べ、以下のような結果が得られた。

- (1).トルエンがインターカレートした $C_{60}$ 純度約85%の粉末試料の昇温率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ でのガス放出スペクトルにおいて昇温率に依存しない $70^{\circ}\text{C}$ 付近および $200^{\circ}\text{C}$ 付近の2つのピークと昇温率に対して高温側にシフトする $150^{\circ}\text{C}$ 付近のピークが観測できた。この $150^{\circ}\text{C}$ 付近のガス放出は拡散によるものと考えられ、その活性化エネルギーは、約 $0.27\text{eV}$ と求めることができた。
- (2).大気中に2時間保持した $C_{60}$ 純度約85%の粉末試料の酸素のガス放出スペクトルにおいて $80^{\circ}\text{C}$ 、 $150^{\circ}\text{C}$ 付近に2つのガス放出ピークが観測できた。また、酸素ガス放出ピークの昇温率依存性は、トルエンの場合と同様な結果が得られた。この $150^{\circ}\text{C}$ 付近の酸素ガスの放出に関する活性化エネルギーは、約 $0.27\text{eV}$ と求めることができた。純度が公称99.98%の試料においても同様な結果が得られた。この原因としては、 $C_{70}$ が15%程度混在しても $C_{60}$ における酸素ガスの放出には大きな影響を与えていない可能性と、 $C_{60}$ と $C_{70}$ における酸素のガス放出スペクトルは同様なスペクトルである可能性が考えられる。

以上の結果より、 $C_{60}$ から不純物を除去するためには、 $200^{\circ}\text{C}$ 以上の温度での加熱が必要であることがわかった。また、サイクリックな実験よりトルエンおよび酸素の吸収・放出という現象は、可逆的な現象であることがわかった。この結果より、トルエンおよび酸素は $C_{60}$ にインターカレートされていることがわかった。

- (3).同量の酸素をインターカレートした $C_{60}$ 粉末試料における酸素ガス放出スペクトルの真空中保持時間依存性を調べた。その結果、真空中での保持時間に対して、 $80^{\circ}\text{C}$ 付近および $150^{\circ}\text{C}$ 付近どちらのピークもそのピーク位置はほとんど変化せず、積分値については、真空中での保持時間に対し減少していくことがわかった。以上の結果から、 $C_{60}$ 粉末試料中にインターカレートされた酸素は結合しているのではなく、試料に吸着しているか、試料中のインターstitialサイトに入っていると考えられる。
- (4).大気圧にて室温（約 $24^{\circ}\text{C}$ ）、 $50^{\circ}\text{C}$ および $100^{\circ}\text{C}$ で乾燥酸素中に保持した $C_{60}$ 粉末試料における時間および温度依存性を調べ、時間および温度とともにインターカレートされた酸素量が増加していくことがわかった。この実験結果に拡散方程式を解いて求めた式によるフィッティングを行った結果、粒子半径

を10~500 $\mu$ mと仮定するとC<sub>60</sub>粉末試料における室温、80°Cおよび100°Cにおける大気圧での酸素の拡散定数はそれぞれ $2.5 \times 10^{-12} \sim 6.3 \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{s}$ 、 $2.9 \times 10^{-12} \sim 7.3 \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{s}$ および $3.4 \times 10^{-12} \sim 8.4 \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{s}$ と求めることができ、拡散定数においても保持温度に対し大きくなっていくことがわかった。

- (5).C<sub>60</sub>にインターカレートされた酸素量の変化に対するガス放出スペクトルの変化について調べた結果、酸素量の増加に対し80°C付近のピークが大きくなっていくことがわかった。また、酸素量が少ない場合、150°C付近の放出ピークは観測されず、酸素量が約0.2%以上になるとこのピークが現れ、さらに酸素量が増加するとピークの大きさも大きくなっていくことがわかった。さらに酸素量の多いスペクトルにおいては、これまで観測されなかった200°C付近のピークを観測することができた。この200°C付近のピークの出現には多量のインターカレーションが必要であることがわかった。
- (6).C<sub>60</sub>純度が約85%のフラーレン薄膜における抵抗の温度依存性を調べた結果、試料からの酸素の放出により抵抗が150°C付近から急激に減少することがわかった。この結果より、80°C付近の放出ピークは試料表面に物理吸着したO<sub>2</sub>または結晶粒界に存在するO<sub>2</sub>の放出ピークで、150°C以上での放出は試料内部から放出されたO<sub>2</sub>によるものであると考えられる。
- (7).O<sub>2</sub>がインターカレートされたC<sub>60</sub>粉末試料のX線回折パターン測定を行った結果、(111)面のピークの低角側に積層の乱れにより生じるサブピークと、さらに低角側に新たなサブピークが観測できた。これらサブピークの(111)面の回折ピークに対する強度比は試料中の酸素の存在の有無によく対応していることから、この回折ピークは、酸素のインターカレーションに起因したピークであり、サブピークは酸素のインターカレーションによる積層構造の乱れが生じたために現れたピークであると考えられる。(111)面およびサブピークにおいて大きな面間隔の変化は現れていないが、大量の酸素が入った後の300°C程度で加熱処理を行った試料では面間隔が若干広がっていることから、大量の酸素が入った試料を300°C程度で加熱処理を行った場合、酸素はT-サイトにインターカレートされている可能性が考えられる。

以上の結果と酸素のサイズおよびアルカリ金属のインターカレートされるサイトもあわせて考えることにより、ガス放出スペクトルにおける3つの放出ピークの起源について検討を行った。その結果、C<sub>60</sub>粉末試料におけるトルエンおよび酸素のガス放出スペクトルで観測できる80°C付近、150°C付近および200°C付近に観測できる放出ピークの起源は、それぞれ粒界または表面に吸着したトルエンおよびO<sub>2</sub>、O-サイトおよびT-サイトにインターカレートされたトルエンおよび

O<sub>2</sub>であると考えられる。T-サイトへのインターカレーションについては、酸素量の増加によるT-サイトへのインターカレーションの高確率化により起こり、T-サイトからの放出については、T-サイトから放出された酸素は試料内の拡散がより容易なO-サイトを通り、放出されることが考えられる。

(8).  $\theta$ - $2\theta$ 法および薄膜法によらC<sub>60</sub>薄膜のX線回折パターンを測定した結果、C<sub>60</sub>薄膜において薄膜法は有効で、全ての基板上に作製したC<sub>60</sub>薄膜は結晶化していることがわかった。また、 $\theta$ - $2\theta$ 法による回折ピークの半値幅よりコーニング7059基板、サファイア基板、結晶シリコン基板およびマイカ基板上のC<sub>60</sub>薄膜中の結晶サイズを求めた結果、(311)面方向の結晶サイズは308 Å、303 Å、472 Åおよび273 Å程度で、どの基板上に作製した試料においても大きな変化はないことがわかった。

(9). ガラス基板上に作製したC<sub>60</sub>薄膜におけるO<sub>2</sub>のdN/dt-Tスペクトルを測定し、2つの放出ピークを観測することができた。この2つの放出ピーク温度は、昇温率依存性を持たないことから、この2つの放出ピークは、粉末試料における80°C付近および200°C付近の放出ピークに対応するものであると考えられる。150°C付近の放出ピークが観測できなかった原因として、薄膜試料の結晶サイズが小さいため拡散の影響をあまり受けず、放出ピークが低温側にシフトして80°C付近の放出ピークと重なっているためと考えられる。また、200°C付近の放出ピークが現れた原因として、製膜時にT-サイトへ酸素が取り込まれたためと考えられる。

## 参考文献

- 1). 稲垣道夫、菱山幸宥: "ニューカーボン材料", (技報堂出版、東京、1995) 151.
- 2). 大澤映二: J. IEE Japan, 114 (1994) 18.
- 3). 大澤英二: 化学, 25 (1970) 854.
- 4). H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl and R.E. Smalley : Nature, 318 (1985) 162.
- 5). W. Kratschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos and D.R. Huffman: Nature, 347 (1990) 354.
- 6). A.F. Hebard, M.J. Rosseinsky, R.C. Haddon, D.W. Murphy, S.H. Glarum, T.T.M. Plastra, A.P. Ramirez and A.R. Kortan: Nature, 350 (1991) 600.
- 7). 丸山有成: "別冊化学 C<sub>60</sub>・フラーレンの化学", (化学同人、京都、1993) 174.
- 8). 岩佐義宏: 日本物理学会分科会研究会「メゾスコピック系新材料の物質科



- 学」講演予稿集, (1994) 12.
- 9). 谷垣勝巳、菊地耕一、阿知波洋次、入山啓治: ” フラーレン～魅惑的な新物質群、C<sub>60</sub>とその仲間達～” , (産業図書、1992) 16.
  - 10). 斎藤晋: "別冊化学 C<sub>60</sub>・フラーレンの化学", (化学同人、京都、1993) 107.
  - 11). 阿知波洋次: 固体物理, 26 (1991) 442.
  - 12). T. Arai, Y. Murakami, H. Suematsu, K. Kikuchi, Y. Achiba and I. Ikemoto: Solid State Commun., 84 (1992) 827.
  - 13). M.D. Pace, T.C. Christidis, J.J. Yin and J. Milliken: J. Phys. Chem., 96 (1992) 6855.
  - 14). 羽瀨仁恵、西村江利花、仁田昌二、野々村修一: 第6回C<sub>60</sub>総合シンポジウム講演要旨集, (1994) 194.
  - 15). 伊藤貴司、羽瀨仁恵、仁田昌二、野々村修一: 第5回C<sub>60</sub>総合シンポジウム講演要旨集, (1993) 144.
  - 16). 羽瀨仁恵、仁田昌二、伊藤貴司、西脇隆浩、長谷川俊一、大久保雅雄、野々村修一: 第6回東海地区高温超電導研究発表会研究発表概要集, (1993) 15.
  - 17). T. Itoh, H. Habuchi, S. Nitta and S. Nonomura: Fullerene Science and Technology, 2 (1994) 181.
  - 18). H. Habuchi, S. Nitta, T. Nishiwaki, T. Itoh, S. Hasegawa and S. Nonomura: Advances in Superconductivity VI, 2 (1993) 973.
  - 19). S. Nitta, A. Hatano, I. Hirabayashi and S. Yamanaka: Abstracts on 7th International Symposium on Organosilicon Chemistry, (Sept. 9-14, 1984, Kyoto, Chem. Soc. of Japan) 143.
  - 20). 伊藤貴司、仁田昌二、野々村修一: 第7回C<sub>60</sub>総合シンポジウム講演要旨集, (1994) 269.
  - 21). 武田幸人、仁田昌二、野々村修一: 第10回フラーレン総合シンポジウム講演要旨集, (1996) 135.
  - 22). 伊藤貴司、仁田昌二、野々村修一: 日本物理学会分科会研究会「メゾスコピック系新材料の物質科学」講演予稿集, (1994) 52.
  - 23). 伊藤貴司、仁田昌二、野々村修一: 第8回フラーレン総合シンポジウム講演要旨集, (1995) 225.
  - 24). 伊藤貴司、仁田昌二、野々村修一: 第9回フラーレン総合シンポジウム講演要旨集, (1995) 89.
  - 25). 岩佐義宏: 固体物理, 30 (1995) 255.
  - 26). D.W. Murphy, M.J. Rosseinsky, R.M. Fleming, R. Tycko, A.P. Ramirez, R.C. Haddon, T. Siegrist, G. Dabbagh, J.C. Tully and R.E. Walstedt: "The Fullerenes", Edt. H.W. Kroto, J.E. Fischer and D.E. Cox, (Pergamon Press,

- Oxford, 1993) 151.
- 27). J.E. Fischer: "Physics and Chemistry of the Fullerenes", Edt. K. Prassides, (Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1994) 223.
  - 28). O. Zhou and D.E. Cox: "The Fullerenes", Edt. H.W. Kroto, J.E. Fischer and D.E. Cox, (Pergamon Press, Oxford, 1993) 203.
  - 29). Q. Zhu, O. Zhou, J.E. Fischer, A.R. McGhie, W.J. Romanow, R.M. Strongin, M.A. Cichy and A.B. Smith III: Phys. Rev., B47 (1993) 13948.
  - 30). 稲垣道夫、菱山幸宥: "ニューカーボン材料", (技報堂、東京、1994) 160.
  - 31). H. Werner, M. Wohlers, D. Bublak, Th. Belz, W. Bensch and R. Schlogl: "Electronic Properties of Fullerenes", Edt. H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring and S. Roth (Springer-Verlag, Berlin, 1993) 16.
  - 32). W. Bensch, H. Werner, H. Batl and R. Schlogl: J. Chem. Soc. Faraday Tans., 90 (1994) 2791.
  - 33). 日本化学会編: "化学便覧 基礎編II", (丸善、東京、1984) II-717.
  - 34). L. Pauling著、小泉正夫訳: "化学結合論", (共立出版、東京、1962) 208.
  - 35). 木下信盛、田中康資、木下タツエ、徳本圓、石橋章司、伊原英雄、松宮茂樹: 第5回C<sub>60</sub>総合シンポジウム講演要旨集, (1993) 202.
  - 36). 蔡兆申: 応用物理, 61 (1992) 484.
  - 37). I. Baish, I. Entin, R. Goffer, D. Davidov, H. Selig, J.P. McCauley, Jr., N. Coustel, J.E. Fischer and A.B. Smith III: Appl. Phys. Lett., 71 (1992) 5248.
  - 38). O. Wada, Y. Hanazato, M. Miyamoto, S. Suzuki, M. Kataoka and S. Isoda: Fullerene Science and Technology, 1 (1993) 393.
  - 39). 榑原陽一、谷俊朗、徳本圓: 電子技術総合研究所彙報, 58 (1994) 79.
  - 40). 島津アプリケーションニュース, No.146, 157.
  - 41). 山中高光: "粉末X線回折による材料分析", (講談社、東京、1993) 169.
  - 42). 日本化学会編: "実験化学講座4", (丸善、東京、19) 238.
  - 43). 山中高光: "粉末X線回折による材料分析", (講談社、東京、1993) 91.
  - 44). 伊藤貴司、梅原昭夫、仁田昌二、野々村修一: 第8回フラーレン総合シンポジウム講演要旨集, (1995) 222.
  - 45). 佐々木雅浩、斎藤弘幸、浅川寿昭、白石正、坂田浩伸、鯉沼秀臣: 第55回応用物理学学会学術講演会講演予稿集 第3分冊, (1994) 1005.
  - 46). 権田聡、大橋智、荒金崇士、川崎雅司、鯉沼秀臣: 第7回C<sub>60</sub>総合シンポジウム講演要旨集, (1994) 66.
  - 47). K. Tanigaki, S. Kuroshima, J. Fujita and T.W. Ebbesen: Appl. Phys. Lett., 63 (1993) 2351.
  - 48). M. Sakurai, H. Tada, K. Saiki and A. Koma: Jpn. J. Appl. Phys., 30 (1991)

L1892.

- 49). 桜井正敏、上野啓司、守谷壯一、小間篤: 第55回応用物理学学術講演会講演予稿集 第3分冊, (1994) 1005.
- 50). 吉田喜孝: 固体物理, 28 (1993) 445.
- 51). R.L. Meng, D. Ramirez, X. Jiang, P.C. Chow, C. Diaz, K. Matsuishi, S.C. Moss, P.H. Hor and C.W. Chu: Appl. Phys. Lett., 59 (1991) 3402.
- 52). 石橋章司、徳本圓、伊原英雄: 電子技術総合研究所彙報, 58 (1994) 83.

## 第4章 硫黄ドーピング水素化アモルファス・シリコン a-SiS<sub>x</sub>:H薄膜中の水素と硫黄の熱的安定性

### 4-1 はじめに

水素化アモルファス・シリコン (a-Si:H) は、1975年にW.E.SpearとP.G. LeComberによるpn制御の成功<sup>1)</sup>によりその研究は盛んに行われるようになった。このa-Si:Hにおけるブレイクスルーにおいて水素の存在は無視できない。ここで、a-Si:Hにおける水素の効果について考えてみる。a-Si:Hにおける水素の役割には次の2つがあげられる<sup>2)</sup>。1つは、a-Si:Hにおいて水素はダングリングボンドと結合してターミネータとして働き、欠陥を減らすという重要な役割である。2つめは、a-Si:Hの構造柔軟化である。図4-1に平均配位数に対する非晶質の分類を示す<sup>2)</sup>。シリコンの場合、4配位で結合していることから構造に自由度が少ないため、図4-1からわかるように結晶にならずアモルファス状態となるためにはかなり無理があることが考えられる。しかし、a-Siに1配位の水素が入ることにより、平均配位数は4から理想的な平均配位数2.45に近づき、アモルファス構造をとりやすくなると考えられる。このアモルファス物質の特徴は応用技術的な立場から、結晶に比べほぼ相補的な関係にあり、①大面積、大容量のものが得られる、②組成を連続的に変えて諸特性を連続可変にできる、③構造は等方的で賦形性に富む、などをあげることができ<sup>2)</sup>、現在ではa-Si:Hは太陽電池や薄膜トランジスタ (TFT) などのデバイスへの応用も盛んに行われている材料である。

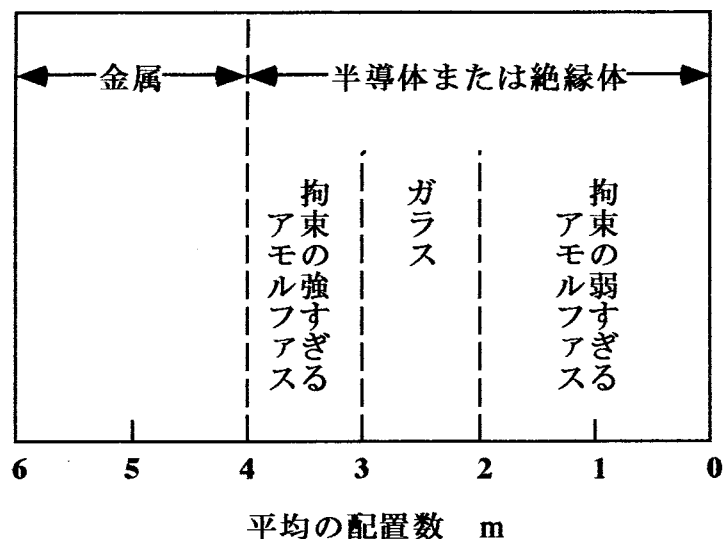


図4-1 非晶質固体の分類<sup>2)</sup>

ここでa-Si:Hの太陽電池への応用を考える上で無視できない問題がある。それはSteablar-Wronski効果<sup>3,4)</sup>と呼ばれる光劣化現象である。これは、 $100\text{mW/cm}^2$  くらいのバンド間遷移に対応する光を照射することにより、a-Si:Hの暗伝導度が約3桁、光伝導度が約1桁減少するというものである。この現象は、光照射によるダングリングボンドの生成に起因していることが報告されており<sup>5)</sup>、光ルミネッセンスにおいても同じ原因による疲労現象が現れることが報告されている<sup>5,6)</sup>。なお、この光劣化は $200^\circ\text{C}$ 程度のアニールによりほぼ元の状態に回復することがわかっている<sup>3~6)</sup>。この光劣化のモデル<sup>7~10)</sup>としては、①Si-Si結合切断モデル、②荷電欠陥モデル、③不純物モデルが考えられているが、現在のところまだ明らかにされていないが、a-Si:H中の水素が直接的または間接的にこの光劣化に関係していることが考えられている。この光劣化現象は応用上からも重大な関心が持たれるとともに、その解明と抑止方法の確立は電力用太陽電池の実用化にとって緊急な課題となっている<sup>9)</sup>。

光劣化を抑止する方法の1つとして、膜中水素量の低減が考えられる。しかし、例えば膜中水素量を0.1at.%程度に減少させることができたとしても、a-Si:H中のシリコン (Si) の密度が $5 \times 10^{22}\text{cm}^{-3}$ 程度であることを考慮するとまだ水素は $10^{19}\text{cm}^{-3}$ 程度存在していることになる。光照射により生成されるダングリングボンド密度が $10^{16} \sim 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 程度であることを考えると、0.1at.%以下に水素量を減少させなければならない。このような水素量でデバイスに用いることが可能なa-Si:Hを作製することは、現実的には非常に難しい。よって、光劣化を抑止するためには水素量の低減以外の方法を用いる必要がある。水素量の低減以外の方法としては、最近報告されているものとして製膜時の化学アニリングを用いた方法<sup>11)</sup>やジクロロシラン ( $\text{SiCl}_2\text{H}_2$ ) を用いた製膜法<sup>12)</sup>等による光劣化の抑制についての報告もあるが、まだ光劣化現象の抑止には至っていない。

近年、ユタ大学のP.C. Taylorグループで、これまでドーパされたことのないVI族の硫黄をa-Si:Hにドーパしたa-SiS<sub>x</sub>Hが作製され、その物性について調べられている<sup>13~17)</sup>。硫黄の添加効果については、ダブルドナーとしての働きと、水素の低減とは逆に平均配位数の低下による構造の柔軟化があげられる。このa-SiS<sub>x</sub>Hの主な特徴<sup>14,18)</sup>を以下にあげる。

- (1) 光学ギャップ $E_0$ およびアーバックエネルギー $E_U$ は、硫黄-シリコン比S/Siが $10^{-2}$ 以下では硫黄量に依存せず、それぞれ約1.8eVおよび60meVで一定である。
- (2) 光伝導度 $\sigma_{PC}$ はノンドーパのa-Si:Hよりも大きく、硫黄-シリコン比S/Siが

$10^{-2}$ 以下では硫黄量に依存せず、 $100\text{mW/cm}^2$ の白色光照射下で約 $10^{-3}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ で一定である。

上にあげた値は、硫黄-シリコン比S/Siが $10^{-2}$ 以上では硫黄量に依存する。また、この試料においてPersistent Photoconductivity (PPC) が観測されている<sup>13)</sup>。光劣化については以下に述べるような結果が報告されている<sup>16,17)</sup>。光照射による光伝導度の減少はノンドープのa-Si:Hの場合1/10以下に減少するのに対し、a-SiS<sub>x</sub>:Hの場合はS/Si比が $5.6\times 10^{-3}$ の試料で1/3程度までしか減少せず、暗電気伝導度についてはa-SiS<sub>x</sub>:Hについてはほとんど変化しない。また、この光劣化を回復させるために必要なアニール温度についてもa-SiS<sub>x</sub>:Hの場合、 $100^\circ\text{C}$ 以下に減少する。以上の結果より、a-SiS<sub>x</sub>:Hは、その硫黄量を適当な量にコントロールすることにより光劣化現象を抑止することのできる可能性を持つ非常に興味深い材料である。

この試料の応用を考えると、光劣化現象の抑止に重要な役割を果たす硫黄と、デバイスとして使える良質な試料とするために必要な水素の安定性および水素量について調べることは、a-SiS<sub>x</sub>:Hの応用を考える上で非常に重要である。本研究では、a-SiS<sub>x</sub>:Hのデバイス応用について検討することを目的とし、ガス放出スペクトルを用いて水素と硫黄の熱的安定性およびa-SiS<sub>x</sub>:H中に含まれる水素量について調べた。

## 4-2 試料の作製

測定に用いた試料は、ユタ大学 P.C. Taylor グループ<sup>13~17)</sup>により作製された試料である。測定に用いた試料のサンプルリストを表4-1に示す。試料は、原料ガスとしてシランガス (SiH<sub>4</sub>) と硫化水素ガス (H<sub>2</sub>S) を使い、グロー放電法によりコーニング7059ガラス基板上に基板温度 $220^\circ\text{C}$ で作製されたものである。試料中の硫黄の含有量についてもユタ大学 P.C. Taylor グループにおいてマイクロプローブおよび2次イオン質量分析 (SIMS : Secondary Ion Mass Spectrometer) により測定された値を用いた。

試料番号	シリコンと硫黄の 原子数比 S/Si	原料ガス流量比 H <sub>2</sub> S/SiH <sub>4</sub>	膜厚 ( $\mu$ m)	光学ギャップ E <sub>0</sub> (eV)
W-28	0	0	0.38	1.82
W-49	$4 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^{-7}$	0.38	1.81
W-53	$3.7 \times 10^{-3}$	$3.1 \times 10^{-5}$	0.46	1.79
W-37	$5.6 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-3}$	0.58	1.78
W-23	0.035	$2 \times 10^{-2}$	1.22	1.79
W-58	0.06	$4 \times 10^{-2}$	0.55	1.84
W-15	0.1	0.1	1.04	1.91

表4-1 測定に用いた試料のサンプルリスト

### 4-3 a-SiS<sub>X</sub>:H薄膜のガス放出スペクトルの硫黄含有量依存性

#### 4-3-1 実験方法

表4-1にあげた全ての試料についてガス放出スペクトルを800°Cまで測定した。また、昇温率を5°C/min、10°C/minおよび20°C/minと変化させてガス放出スペクトルの昇温率依存性についても調べた。

#### 4-3-2 実験結果および考察

図4-2~4-8にa-SiS<sub>X</sub>:H薄膜のdP/dT-Tスペクトルを示す。図4-2~4-8の試料のS/Si比はそれぞれX=0、 $4 \times 10^{-5}$ 、 $3.7 \times 10^{-3}$ 、 $5.6 \times 10^{-3}$ 、0.035、0.06および0.1である。また、各図中に記述されている数字はそれぞれのdP/dT-Tスペクトルの測定昇温率を示す。S/Si比が0の試料すなわちノンドーブのa-Si:H薄膜のスペクトルにおいては500°C付近に1つのガス放出ピークを観測することができた。この結果は、すでに報告されているa-Si:Hにおける水素のガス放出スペクトルの測定結果<sup>19~21)</sup>とよく一致している。しかし、硫黄をドーブされた試料(a-SiS<sub>X</sub>:H)については、ノンドーブのa-Si:H薄膜のスペクトルにおいて観測された500°C付近のピーク以外に600°C付近のピークを観測することができた<sup>22)</sup>。この600°C付近のピークについては、硫黄ドーブにより現れたピークであることから、硫黄に関係

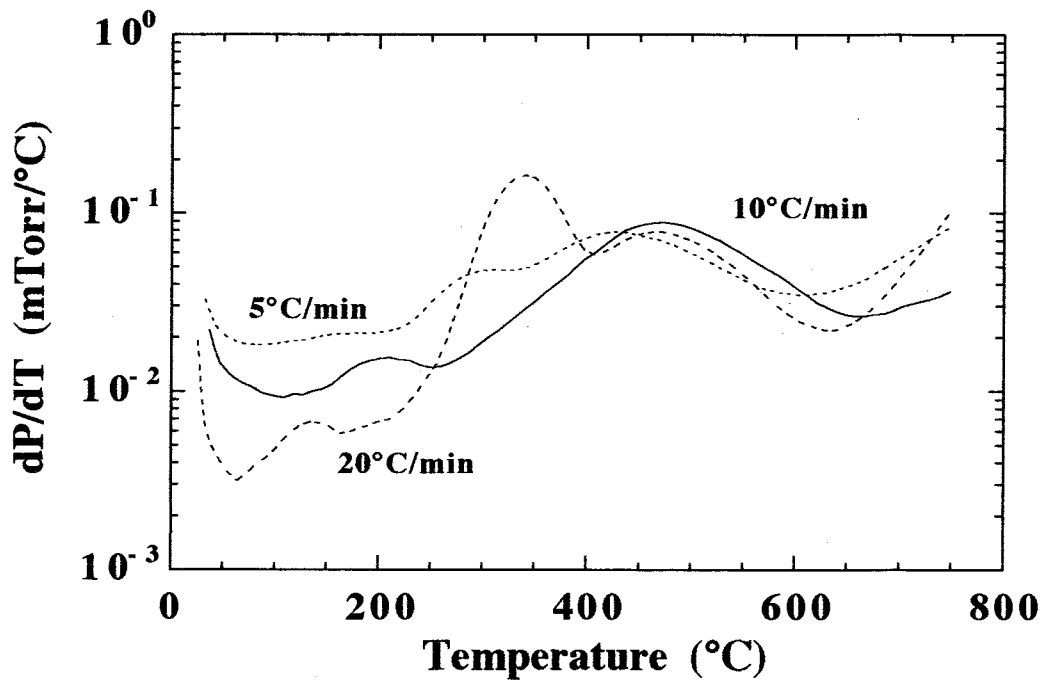


図4-2 a-Si:H薄膜のdP/dT-Tスペクトル

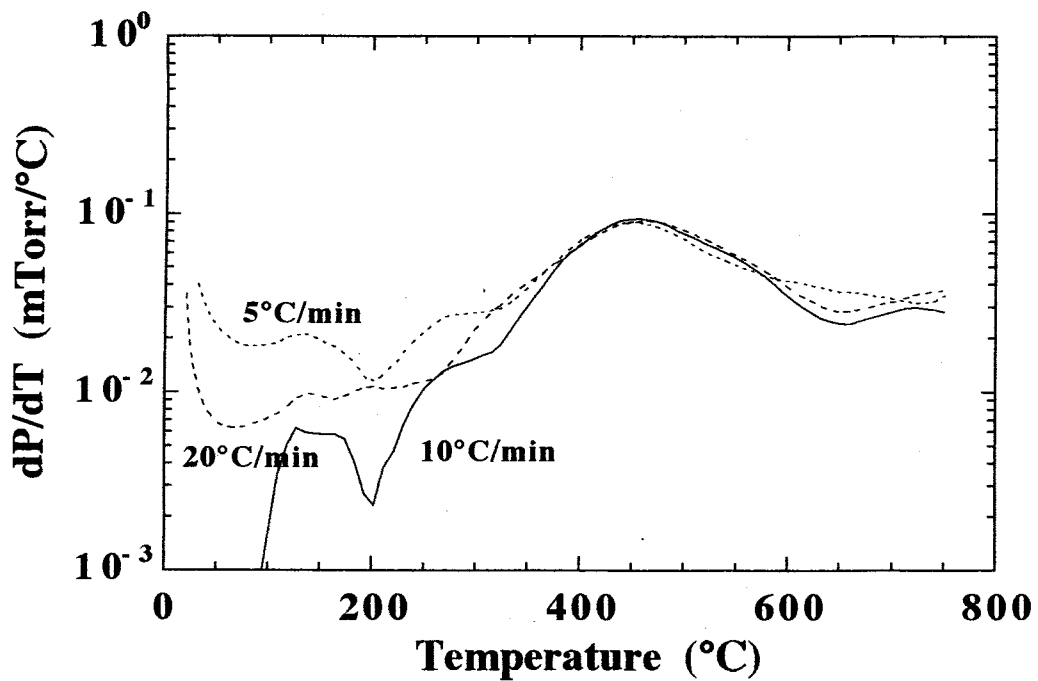


図4-3 a-SiS<sub>x</sub>:H (X=4×10<sup>-5</sup>) 薄膜のdP/dT-Tスペクトル



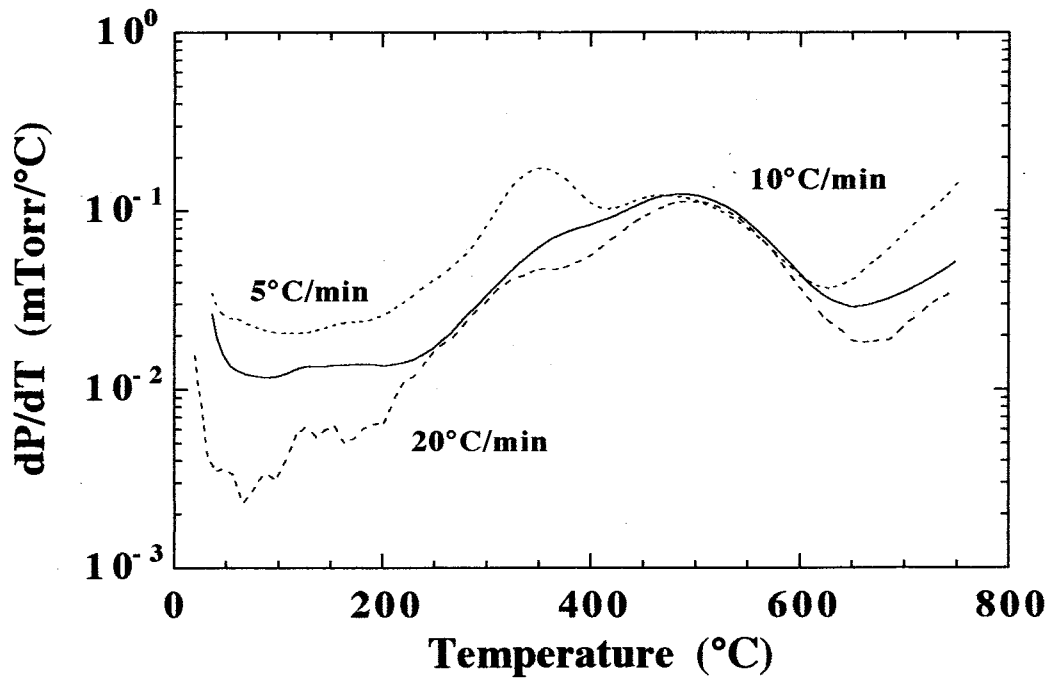


図4-4 a-SiS<sub>x</sub>:H ( $X=3.7 \times 10^{-3}$ ) 薄膜の dP/dT-Tスペクトル

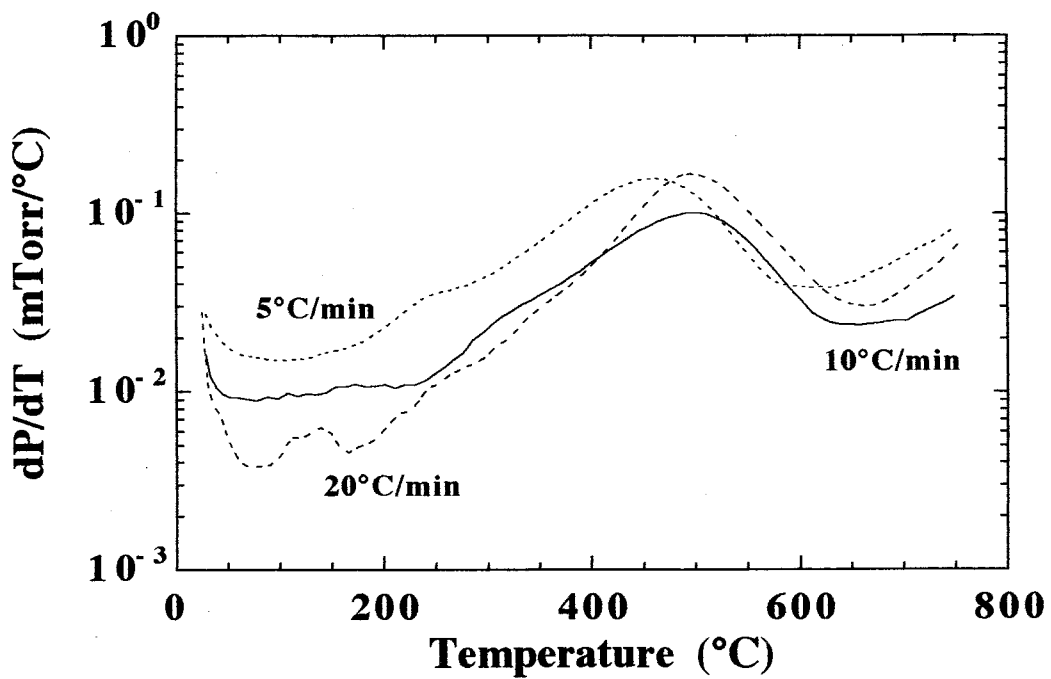


図4-5 a-SiS<sub>x</sub>:H ( $X=5.6 \times 10^{-3}$ ) 薄膜の dP/dT-Tスペクトル

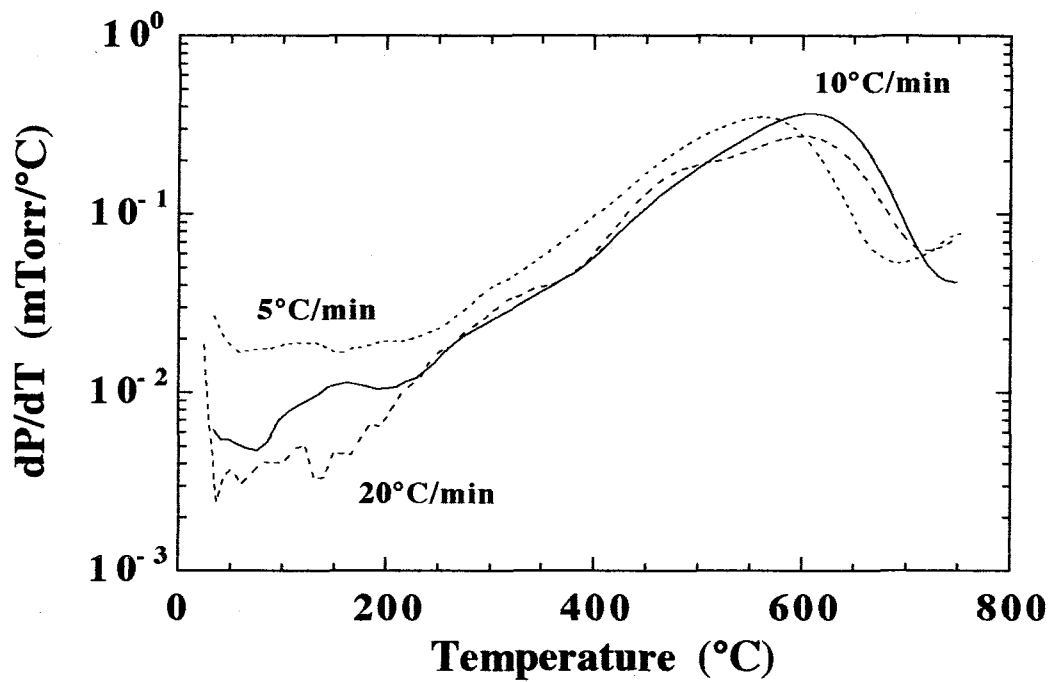


図4-6 a-SiS<sub>0.035</sub>:H薄膜のdP/dT-Tスペクトル

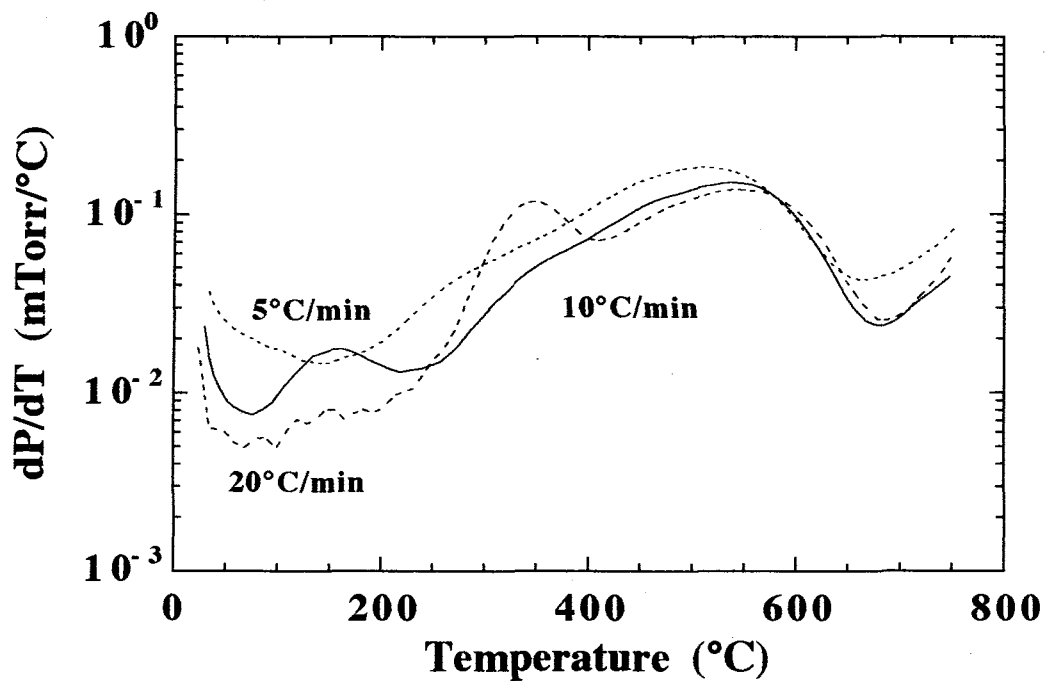


図4-7 a-SiS<sub>0.06</sub>:H薄膜のdP/dT-Tスペクトル

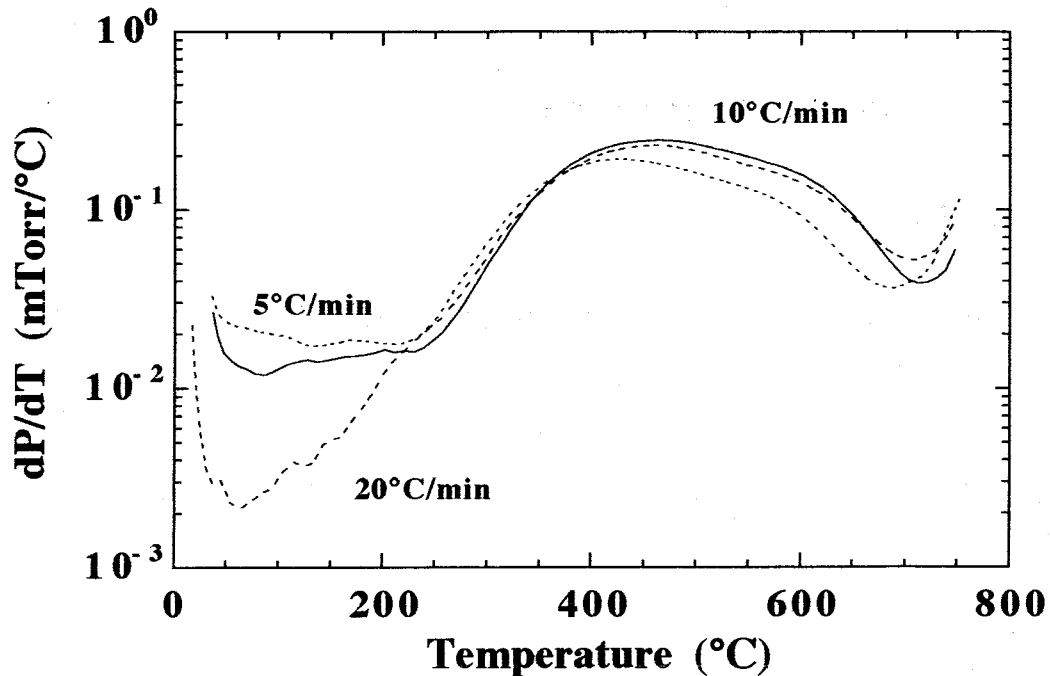


図4-8 a-SiS<sub>0.1</sub>:H薄膜のdP/dT-Tスペクトル

した放出であると考えられる。また、ガス放出スペクトルにおいて400°C付近にもガス放出のピークがみられるが、このピークについては、①ノンドープのa-Si:H薄膜についてもみられること、②硫黄をドープした試料(a-SiS<sub>x</sub>:H)についても観測される試料と観測されない試料があること、③硫黄含有量が同じ試料についても観測されるものと観測されないものが存在することから硫黄ドープにより現れたピークであるとは考えられない。

dP/dT-Tスペクトル測定後、試料からの放出ガスの同定を四重極型質量分析計を用いて行った結果、すべての試料において放出されたガスはH<sub>2</sub> (質量数: 2) であることがわかった<sup>23)</sup>。またこの放出ガスの同定結果では、硫黄に関係したガス (S: 質量数32、HS: 質量数33、H<sub>2</sub>S: 質量数34) はどの試料の放出ガスにおいて観測されなかった。しかし、硫黄含有量の比較的多い試料 (S/Si=0.06および0.1の試料) については、測定後の試料管から試料を取り出す際、硫黄特有の腐卵臭が観測できたことから、その量および形状について不明であるが、測定を行った800°Cまでの温度で試料から硫黄が放出していると考えられる。

## 4-4 a-SiS<sub>x</sub>:H薄膜における水素および硫黄の熱的安定性

### 4-4-1 ガス放出スペクトルによる確認

#### (a) 実験方法

「4-3 a-SiS<sub>x</sub>:H薄膜のガス放出スペクトルの硫黄含有量依存性」で述べたように測定後の放出ガスの同定の結果から、放出ガスとして硫黄に関係したS（質量数：32）、HS（質量数：33）およびH<sub>2</sub>S（質量数：34）は観測されなかったが、比較的硫黄含有量の多い試料については、測定後試料の取り出しの際に試料管から硫黄特有の腐卵臭を観測することができた。そこで本実験では、硫黄-シリコン組成比S/Siが0.06という比較的硫黄含有量の多い試料（a-SiS<sub>0.06</sub>:H）についてガス放出スペクトルを測定し、水素および硫黄の放出を観測することにより、a-SiS<sub>x</sub>:H薄膜における水素および硫黄の熱的安定性について調べた。

ガス放出スペクトルは、水素の放出を確認するため、H<sub>2</sub>（質量数：2）のdN/dt-Tスペクトルを、硫黄の放出を確認するため、硫黄に関係したS（質量数：32）、HS（質量数：33）およびH<sub>2</sub>S（質量数：34）のdN/dt-Tスペクトルを800°Cまで測定した。昇温率は標準的な値として、10°C/minとした。また「4-3 a-SiS<sub>x</sub>:H薄膜のガス放出スペクトルの硫黄含有量依存性」の結果からも分かるように、水素の放出に比べて硫黄に関係したガスの放出は少ないため、H<sub>2</sub>（質量数：2）のdN/dt-Tスペクトルの測定感度（10<sup>-11</sup>）に比べて硫黄に関係したS（質量数：32）、HS（質量数：33）およびH<sub>2</sub>S（質量数：34）のdN/dt-Tスペクトルの測定については1桁高い測定感度（10<sup>-12</sup>）で測定を行った。

#### (b) 実験結果および考察

図4-9(a)~(d)に、それぞれa-SiS<sub>0.06</sub>:H薄膜におけるH<sub>2</sub>（質量数：2）、S（質量数：32）、HS（質量数：33）およびH<sub>2</sub>S（質量数：34）のdN/dt-Tスペクトルを示す。昇温率はすべて10°C/minである。H<sub>2</sub>のdN/dt-Tスペクトルにおいて図4-7における昇温率10°C/minのdP/dT-Tスペクトルと同様なスペクトルが得られ、ガス放出ピークについても500°C付近および600°C付近に主に2つの水素の放出ピークを観測することができた<sup>23)</sup>。しかし、図4-9(b)~(d)をみて明らかのように、dN/dt-TスペクトルにおいてS、HSおよびH<sub>2</sub>Sの放出ピークは観測できなかった。この結果よりガス放出スペクトルではS、HSおよびH<sub>2</sub>Sの放出は確認することがで

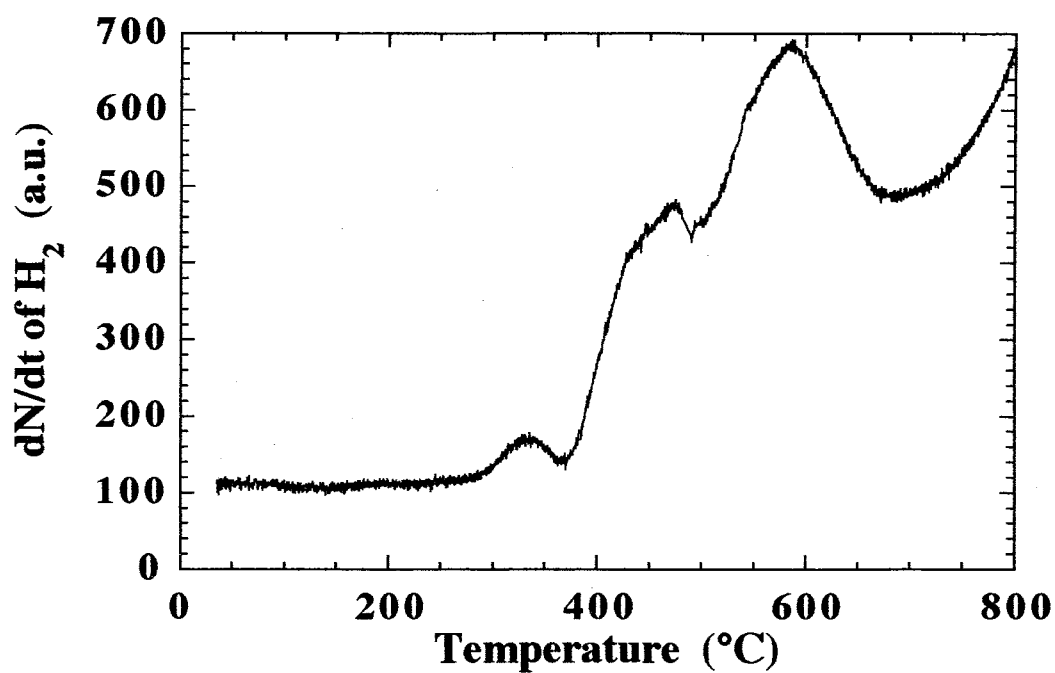


図4-9(a) a-SiS<sub>0.06</sub>:H薄膜における  
H<sub>2</sub> (質量数 : 2) のdN/dt-Tスペクトル

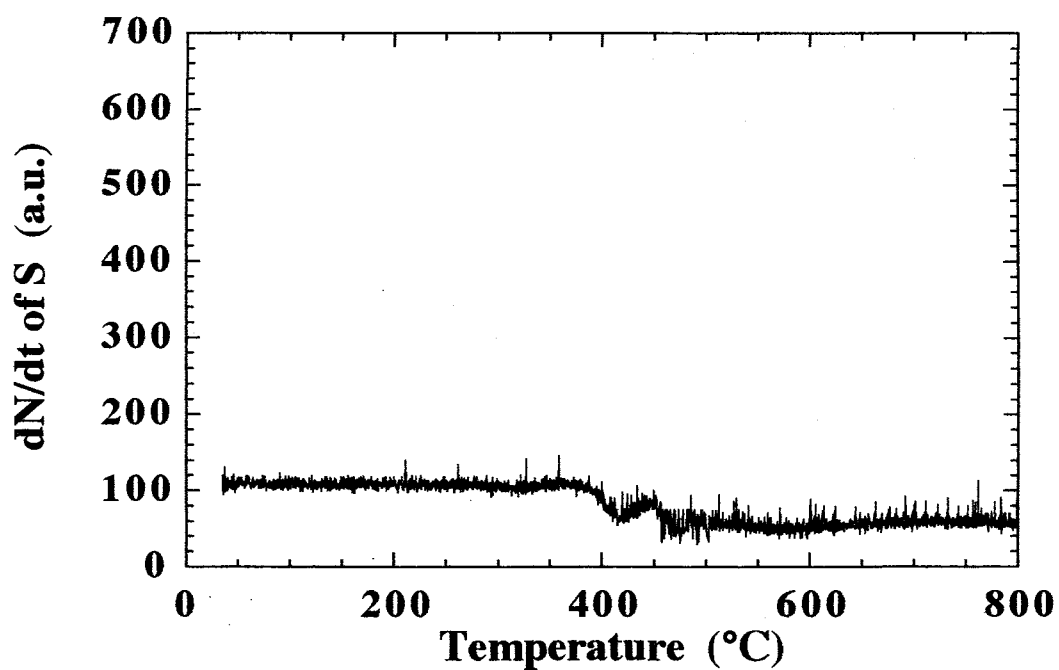


図4-9(b) a-SiS<sub>0.06</sub>:H薄膜における  
S (質量数 : 32) のdN/dt-Tスペクトル

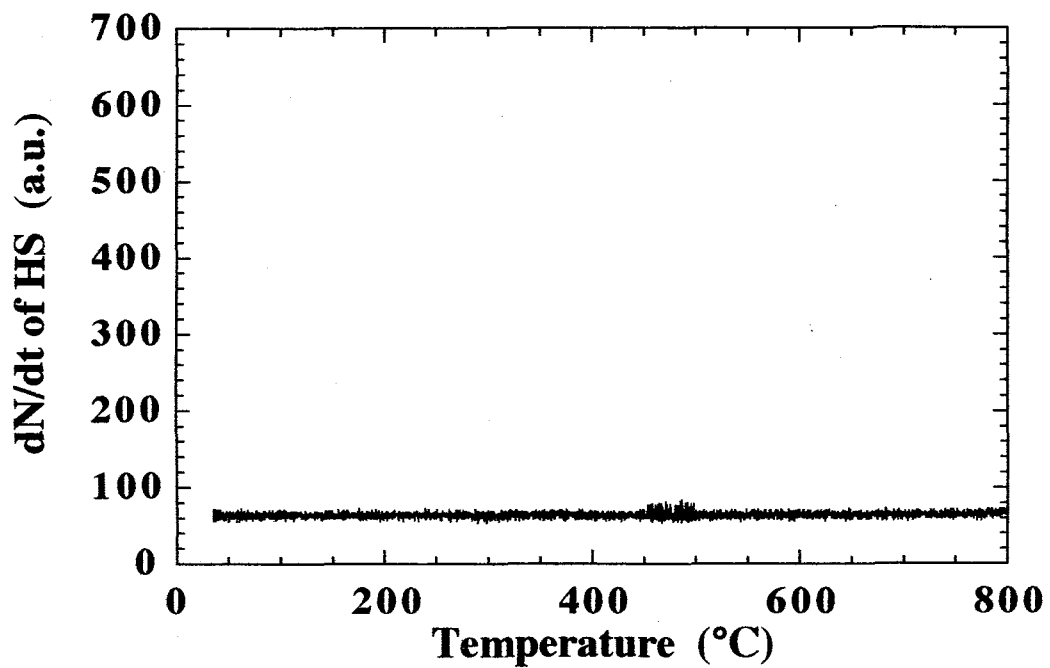


図4-9(c) a-SiS<sub>0.06</sub>:H薄膜における  
HS (質量数 : 33) のdN/dt-Tスペクトル

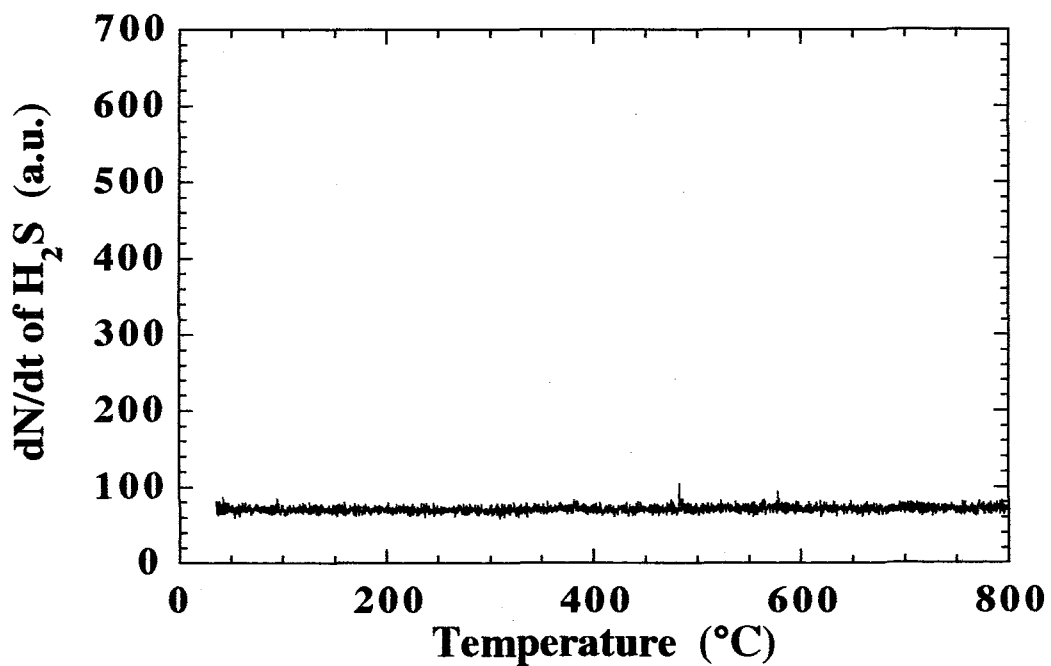


図4-9(d) a-SiS<sub>0.06</sub>:H薄膜における  
H<sub>2</sub>S (質量数 : 34) のdN/dt-Tスペクトル

きなかった。硫黄の放出がガス放出スペクトルにおいて確認できなかった原因としては、測定装置の試料管以外の配管系が室温であるため、配管系で硫黄が固化している可能性が考えられる。以上の結果より、 $dP/dT$ - $T$ スペクトルにおいて観測できた放出ピークは水素によるものであると考えられる。よって水素の放出については、硫黄をドーブした試料( $a$ - $SiS_x$ : $H$ )において、 $250^{\circ}C$ 付近から水素の放出が開始し、 $500^{\circ}C$ 付近および $600^{\circ}C$ 付近にピークを持つ水素の放出が確認することができた。

つぎに、これらの水素の放出ピークの起源について考察する。 $a$ - $Si$ : $H$ 膜における水素のガス放出スペクトルにおいて水素の放出ピークについては、その膜厚が $1\mu m$ 程度の場合、 $400^{\circ}C$ 付近および $500^{\circ}C$ 付近に観測される<sup>19~21)</sup>。 $500^{\circ}C$ 付近の放出ピークはほとんどの $a$ - $Si$ : $H$ 薄膜で観測され、 $400^{\circ}C$ 付近の放出ピークは試料によって放出の程度が大きく異なる。低温(室温 $\sim 100^{\circ}C$ )で作製された試料やジシラン( $Si_2H_6$ )から作製された試料においては $400^{\circ}C$ 付近の放出ピークは非常に大きく、高温( $250^{\circ}C\sim 300^{\circ}C$ )で作製された試料においては $400^{\circ}C$ 付近の放出ピークは少ない。よって、 $a$ - $Si$ : $H$ 薄膜のガス放出スペクトルにおける $400^{\circ}C$ 付近の水素の放出ピークは、 $Si-H_2$ 、 $Si-H_3$ ボンドからの水素の放出ピークで、 $500^{\circ}C$ 付近の水素の放出ピークは、膜内の $Si-H$ ボンドからの水素の放出ピークであると考えられる<sup>19~21)</sup>。また、 $400^{\circ}C$ 付近の放出ピークはそのピーク温度は膜厚および昇温率に依存しない<sup>21)</sup>。一方、 $500^{\circ}C$ 付近の放出ピークはそのピーク位置の膜厚依存性を持ち、膜厚が厚くなるにしたがいそのピーク位置は高温側にシフトする<sup>19~21)</sup>。これは、この放出ピークが膜内の拡散制限を受けて放出されているためである<sup>19~21)</sup>。つまり、 $500^{\circ}C$ 付近の水素の放出ピークは膜内の $Si-H$ ボンドからの水素拡散による放出であると考えられる。つぎに $a$ - $SiS_x$ : $H$ 薄膜について考えてみる。 $a$ - $SiS_x$ : $H$ 薄膜( $X>0$ )におけるガス放出スペクトルにおいて水素の放出ピークは、 $500^{\circ}C$ 付近および $600^{\circ}C$ 付近に観測できた。本研究で用いた試料より硫黄含有量の多い $a$ - $SiS_x$ : $H$ 薄膜の赤外吸収スペクトルの測定結果においては、 $S-H$ ボンドに関係した振動モードの吸収は観測されていない<sup>24)</sup>。この結果から、本研究で用いた $a$ - $SiS_x$ : $H$ 薄膜においても製膜時の試料中には硫黄に結合した水素ほとんど存在せず、膜中の水素はほとんどシリコンに結合していると考えられる。よって、 $a$ - $Si$ : $H$ 薄膜においても観測できる $500^{\circ}C$ 付近に放出ピークを持つ水素の放出は、膜内の $Si-H$ ボンドからの水素の放出であると考えられる。また、 $400^{\circ}C$ 付近のピークについては、図4-2~4-8の結果からそのピーク位置が昇温率依存性を持たないこと、 $a$ - $Si$ : $H$ 薄膜においても観測されることから、膜内の $Si-H_2$ 、 $Si-H_3$ ボンドからの水素の放出ピークであると考えられる。また、このピークはノンドーブの試

料においても観測されることから、硫黄のドーピングによる効果とは考えられない。なお、この放出ピークが観測されたり観測されなかったりした原因としては、試料作製時に試料の膜面方向に基板温度分布が存在し、比較的製膜時の基板温度が低い部分と220°Cの部分のスペクトルの違いによるものであると考えられる。

つぎに硫黄に関係した水素の放出ピークであると考えられる600°C付近の水素の放出ピークの起源について検討を行う。表4-2にa-SiS<sub>x</sub>:H薄膜の構成元素と構成元素との単結合エネルギーを示す<sup>25)</sup>。ガス放出スペクトルの放出ピークの温度はその元素の結合しているボンドの解離エネルギーに対応している。

$$E_p = (T_p + 273.16) \times k_B \quad \dots (4 \cdot 1)$$

ただし、E<sub>p</sub>: ピークエネルギー (eV)

T<sub>p</sub>: ピーク温度 (°C)

k<sub>B</sub>: ボルツマン定数 (8.62 × 10<sup>-5</sup> eV/K)

上式(4・1)を用いて500°C付近および600°C付近のピークの温度をエネルギーに変換すると、それぞれ約6.4 × 10<sup>-2</sup> eVおよび7.4 × 10<sup>-2</sup> eVとなり、このピーク温度から求めたピークエネルギーから、500°C付近の放出ピークに対する600°C付近の放出ピークのピークエネルギー比は、約1.15と求められる。つぎに表4-2よりSi-H結合およびS-H結合の結合エネルギーはそれぞれ3.09 eVおよび3.57 eVである。よってSi-H結合に対するS-H結合の結合エネルギーの比は約1.16であり、ほぼ放出ピークのピークエネルギー比に等しいことがわかる。ピークエネルギー比は500°C付近に放出ピークを持つ水素の結合状態からの解離エネルギーと500°C付

結合	結合エネルギー	
	1mol当たりのエネルギー (kJ/mol)	結合1本当たりのエネルギー (eV)
Si-H	298.49 ± 0.46	3.09 ± 0.004
S-H	344.3 ± 12.1	3.57 ± 0.13
Si-Si	314 ± 13	3.25 ± 0.13
Si-S	619 ± 13	6.42 ± 0.13
S-S	425.01 ± 0.04	4.40
H-H	436.002 ± 0.004	4.52

表4-2 a-SiS<sub>x</sub>:H薄膜の構成元素間の単結合エネルギー<sup>25)</sup>



近に放出ピークを持つ水素の結合状態からの解離エネルギーの比に相当する。よって500°C付近に放出ピークを持つ水素は膜内のSi-H結合からのものであることから、600°C付近のピークは、膜内のS-Hボンドからの水素の放出ピークであると考えられる。しかし、先に記述したように製膜時に試料にはS-H結合はほとんど含まれていないと考えられる。よって、まずSi-H結合からの水素の脱離が始まり、脱離した水素の一部が試料中を拡散する際に硫黄と結合してS-H結合を作り、その後このS-H結合から600°C付近で水素が再び脱離したと考えられる。

#### 4-4-2 光電子分光法 (ESCA) を用いたa-SiS<sub>x</sub>:H薄膜における

##### 硫黄含有量のアニール依存性

###### (a) 実験方法

「4-4-1 ガス放出スペクトルによる確認」で述べたようにdN/dt-Tスペクトルでは、硫黄に関係したガスS (質量数: 32)、HS (質量数: 33) およびH<sub>2</sub>S (質量数: 34) の放出は観測できなかった。しかし、硫黄含有量が比較的多いa-SiS<sub>x</sub>:H薄膜のdP/dT-Tスペクトル測定後、試料管より硫黄特有の腐卵臭が観測されたことより、試料から硫黄が放出していることは確かであると考えられる。そこで光電子分光法 (ESCA: Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) を用いて、試料の硫黄含有量を求め、そのアニール依存性を調べた。ESCAの測定は、島津製作所製のESCA 850を用いて測定を行った。通常ESCA用いた元素分析は、試料の表面における元素分析である。よって、試料全体での構成元素組成が異なる可能性がある。SIMSを用いても、その情報量は同程度である。ESCAやSIMSにおいて膜の内部まで調べる方法としては、エッチングを併用して深さ方向の情報を得る方法がある。しかし、SIMSやエッチングを併用したESCAを用いても試料を破壊することとなり、アニールを繰り返す度に試料の膜厚が薄くなっていく。またエッチングによる試料表面の変化等により同条件でのアニール温度依存性を得ることは難しいこと、測定に用いることのできる試料が少ないことから本実験ではESCAを用いた。

以下に実験手順を述べる。

- 1). 試料のアニール: 試料の入った石英管を $2 \times 10^{-5}$ 以下の真空度まで真空に引いた後、アニールを行う温度までゆっくり加熱し、一定温度で30分間アニールを行った。その後試料の剥離を防ぐため、室温まで徐冷した後、試料を取り出した。なお、アニールは200°Cから50°C間隔で800°Cまで行った。

- 2). ESCAの測定：試料を取り出した後、各温度でアニールを行った試料について ESCAの測定を行った。測定を行ったESCA信号は、シリコンの信号として Si 2p、硫黄の信号として S 2p および S 2s<sub>1/2</sub> を測定した。

これらのピークの積分強度を求め、J.H. Scofield<sup>26)</sup>により求められた補正係数を用いて含有量を算出した<sup>27)</sup>。ここで用いた補正係数は各元素の各準位における感度の違いを C 1s の感度を1とした場合の相対感度である。また、ESCAの信号強度は、試料表面の粗さによっても異なる。この違いを補正するため、Si 2p ピークから求めたシリコンの含有量に対するS 2p および S 2s<sub>1/2</sub> ピークから求めた硫黄の含有量の比をとることにより硫黄含有量を規格化を行った。その結果得られるシリコンに対する硫黄の組成比S/Siを硫黄含有量とした。

- 3). 光透過率・光反射率の測定：各温度でアニールを行った試料をESCAの測定以外に水素や硫黄の放出にともなう試料の膜厚および光学的性質を調べるために光透過率および光反射率の測定も行った。光透過率は自記分光光度計（日立製作所、U.V.330型）を、光反射率は自作の高精度反射率測定装置<sup>28)</sup>を用いて測定を行い、Kramers-Kronig 解析<sup>28)</sup>を行い光学定数を算出した。

#### (b) 実験結果および考察

図4-10にa-SiS<sub>0.06</sub>:H膜における硫黄—シリコン組成比S/Siのアニール温度T<sub>a</sub>依存性を示す<sup>21)</sup>。図中の○および△は、それぞれ S 2p ピークおよび S 2s<sub>1/2</sub> ピークから求めた硫黄—シリコン組成比S/Siである。なお、アニール温度T<sub>a</sub>=0°Cの値は、アニール処理前の試料におけるS/Si組成比である。図4-10よりS/Si組成比は、500°C付近までは変化せず、550°C付近からS/Si比が大きくなり、700°C付近から減少していることがわかる。この結果より、550°C付近から硫黄が拡散し始めていることがわかる。また、550°C付近から700°C付近までのS/Si組成比の増加は、試料から硫黄は放出される際、硫黄が表面でいったんトラップされているためであると考えられる。すなわち表面に硫黄に対し、非常に安定な状態が存在していると考えられる。

ESCAを用いて得られる硫黄—シリコン組成比S/Siは、試料表面のもので試料全体のものではない。そこで本当に試料から硫黄が放出し、試料内部で硫黄が減少しているのかどうかを確認するためアニール前の試料600°Cで30分間アニールを行った試料および800°Cで30分間アニールを行った試料における硫黄—シリコ

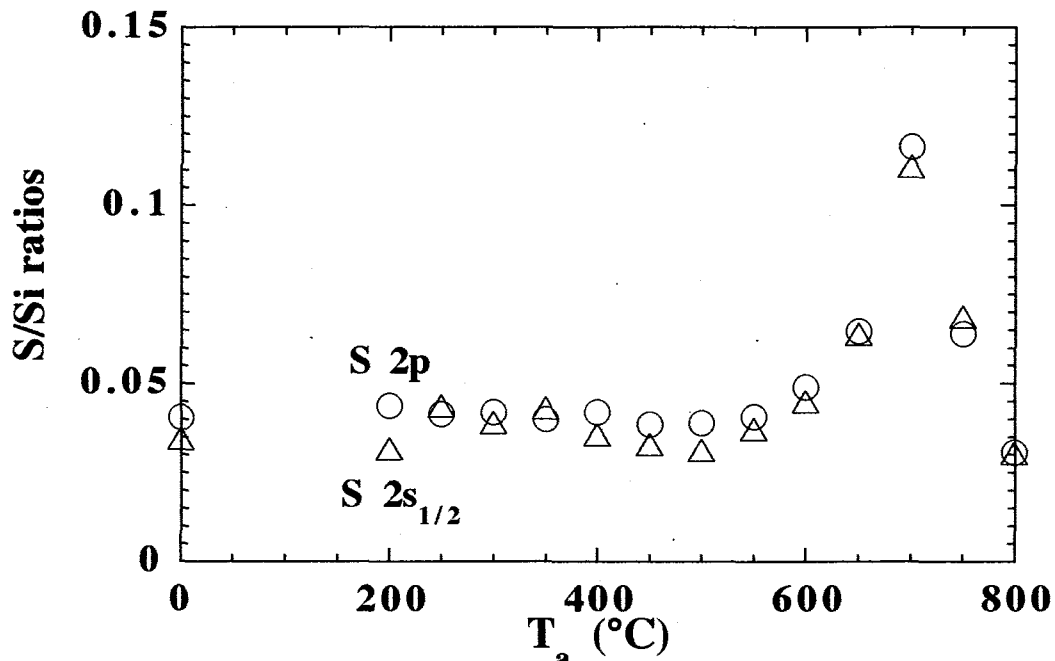


図4-10 a-SiS<sub>0.06</sub>:H薄膜における硫黄-シリコン組成比S/Siのアニール温度 $T_a$ 依存性

ン組成比S/Siのエッチング時間依存性について調べた。図4-11にアニール前のa-SiS<sub>0.06</sub>:H薄膜における硫黄-シリコン組成比S/Siのエッチング時間依存性を、図4-12および図4-13にそれぞれ600°Cおよび800°Cでアニールを行ったa-SiS<sub>0.06</sub>:H薄膜における硫黄-シリコン組成比S/Siのエッチング時間依存性を示す。図4-11より、アニール前のa-SiS<sub>0.06</sub>:H薄膜においてS 2p および S 2s<sub>1/2</sub> ピークから求めたS/Si比が共にエッチング時間に対しほとんど変化していないことから、アニール前に試料において硫黄は内部に均一に存在していることがわかる。つぎに600°Cおよび800°Cでアニールを行ったa-SiS<sub>0.06</sub>:H薄膜については、図4-12および図4-13よりS/Si組成比は表面で最も大きく、エッチング時間と共にS/Si組成比はいったん減少し、その後増加し、一定値に安定する。この結果より、試料から硫黄は放出される際に硫黄がいったんトラップされるような硫黄に対し非常に安定な状態が表面に存在していると考えられる。また、膜内部ではまだ硫黄が存在しているが、図4-11と比較してアニール前の試料におけるS/Si組成比に比べて減少していることから、硫黄が放出していることがわかる。また、硫黄の放出温度が水素より高いことから、この結果は、a-SiS<sub>x</sub>:H薄膜が十分にデバイス等への応用が可能であることを示唆していると考えられる。なお、この硫黄の放出については後ほど検討する。

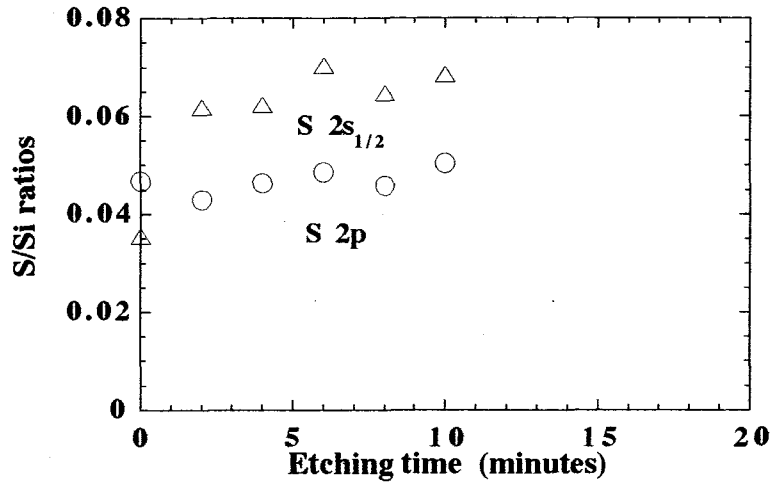


図4-11 アニール前の $a\text{-SiS}_{0.06}\text{:H}$ 薄膜における硫黄-シリコン組成比 $S/Si$ の深さ依存性

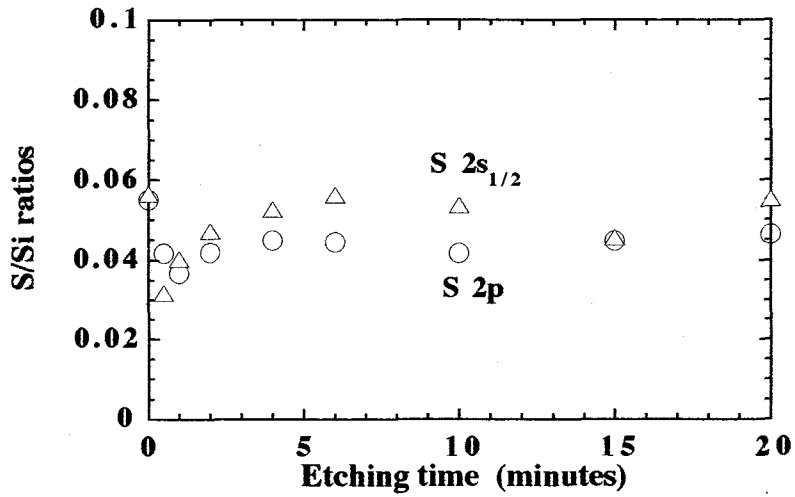


図4-12 600°Cアニール後の $a\text{-SiS}_{0.06}\text{:H}$ 薄膜における硫黄-シリコン組成比 $S/Si$ の深さ依存性

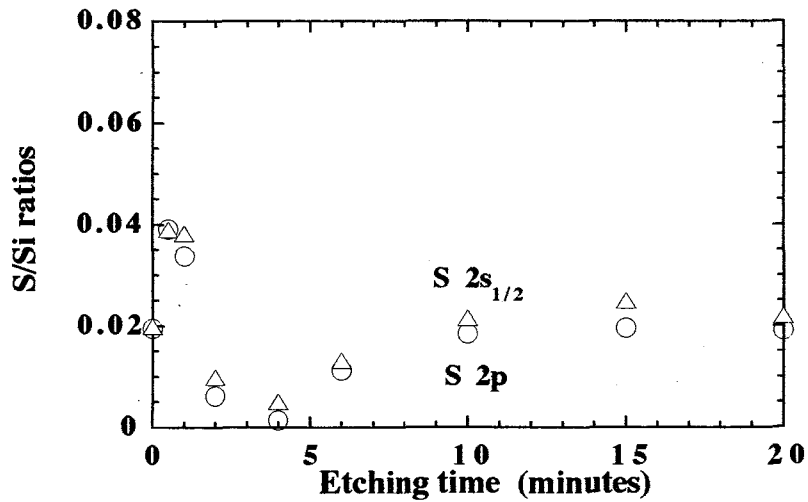


図4-13 800°Cアニール後の $a\text{-SiS}_{0.06}\text{:H}$ 薄膜における硫黄-シリコン組成比 $S/Si$ の深さ依存性

図4-14、図4-15および図4-16にa-SiS<sub>0.06</sub>:H薄膜における膜厚d、フォトンエネルギーが極めて0に近いエネルギーでの屈折率n<sub>0</sub>および光学ギャップE<sub>0</sub>のアニール依存性をそれぞれ示す<sup>31)</sup>。膜厚は200°C~300°Cでいったん増加しその後減少していく。図4-9(a)のH<sub>2</sub>のdN/dt-Tスペクトルからわかるようにこの膜厚の減少は水素の放出に対応している。また、屈折率については、膜厚の変化とは逆に200°C~300°Cでいったん減少し、その後増加していく。膜厚の増加に対する膜密度の減少および膜厚の減少に対する膜密度の増加に対応している。光学ギャップは水素の放出にともない狭くなっていることがわかる。これはa-Si:H薄膜における膜厚、屈折率、光学ギャップおよび反射率スペクトルのアニール温度依存性<sup>30,32)</sup>と同様な結果である。なお、膜厚における200°C~300°Cでの増加はa-Si:H薄膜の場合と同様にSi-Hボンドから水素が放出する直前のSi-Hボンドの非線形振動による膜の膨張であると考えられる。水素よりも低い温度で硫黄が放出し始める場合、光学定数の硫黄含有量依存性<sup>18)</sup>から、膜厚のみに変化が現れるものと考えられる。しかし、この結果は膜厚だけでなく光学定数にも変化が現れていることから、硫黄の放出温度は、水素の放出温度よりも高いと考えられる。また、以上の結果においてa-Si:H薄膜の場合と異なるのは、膜厚のアニール温度依存性において300°C以降の減少の様子である。a-Si:H薄膜の場合、減少は単調に減少するのに対し、a-SiS<sub>x</sub>:H薄膜の場合その減少は600°C付近まで比較的ゆるやかで600°Cを越えると若干急になり、700°Cを越えると急激に減少する。これは、つぎのように考えることができる。Si-Hボンドから解離した水素が単純に放出されるのではなく、この水素の一部は膜外に放出され、残りの水素は硫黄と結合しS-Hボンドを形成し、水素の放出による膜厚の減少と200°C~300°CでのSi-Hの場合と同様にS-Hボンドから水素が放出する直前のS-Hボンドの非線形振動による膜の膨張による膜厚の増加との相殺で600°C付近までは減少傾向が比較的ゆるやかで、S-Hボンドからの放出により600°C以上では若干急になり、700°Cを越えると硫黄自体が放出されることによりさらに急激に膜厚が減少しているものと考えられる。以上の結果はガス放出スペクトルからの水素の放出の結果およびESCAによる硫黄の組成比のアニール温度依存性の結果とよく対応している。

つぎに硫黄の放出について検討する。硫黄は、膜中でSi-S-Siのように結合していると考えられる。表4-2よりSi-Si結合およびSi-S結合の結合エネルギーは、それぞれ約3.25eVおよび6.42eVである。よってシリコンおよび硫黄がそれぞれ4配位および2配位としても、シリコンから硫黄を脱離させるのに必要なエネルギーとシリコンの脱離、すなわち試料が融解するのに必要なエネルギーはほぼ等しくなることから、単純なボンドブレイクモデルでは試料が融解せずに硫黄の放出が起こることを説明することはできない。この試料において、硫黄が拡散し始める

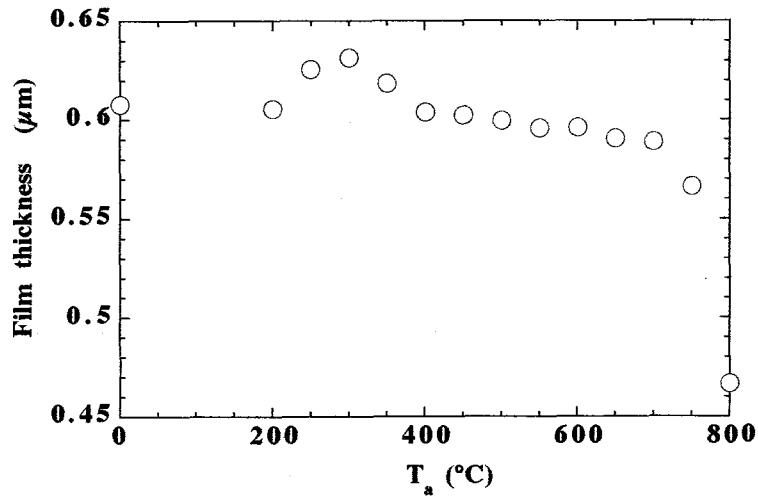


図4-14 a-SiS<sub>0.06</sub>:H薄膜における  
膜厚dのアニール温度 $T_a$ 依存性

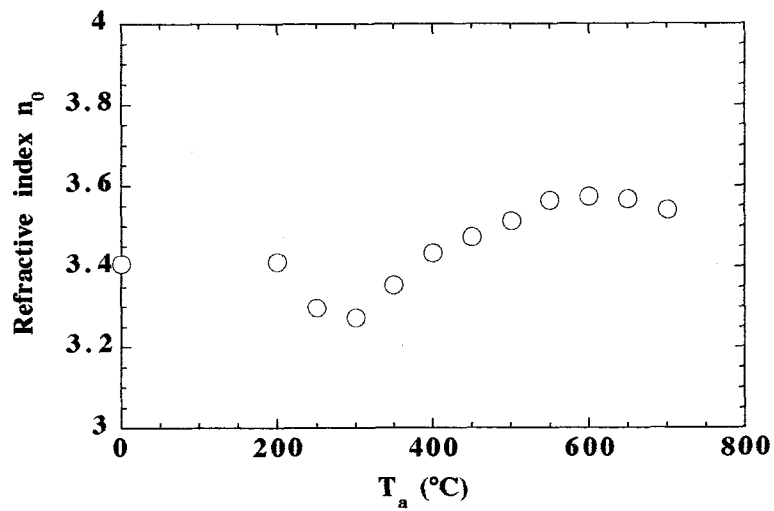


図4-15 a-SiS<sub>0.06</sub>:H薄膜における  
屈折率 $n_0$ のアニール温度 $T_a$ 依存性

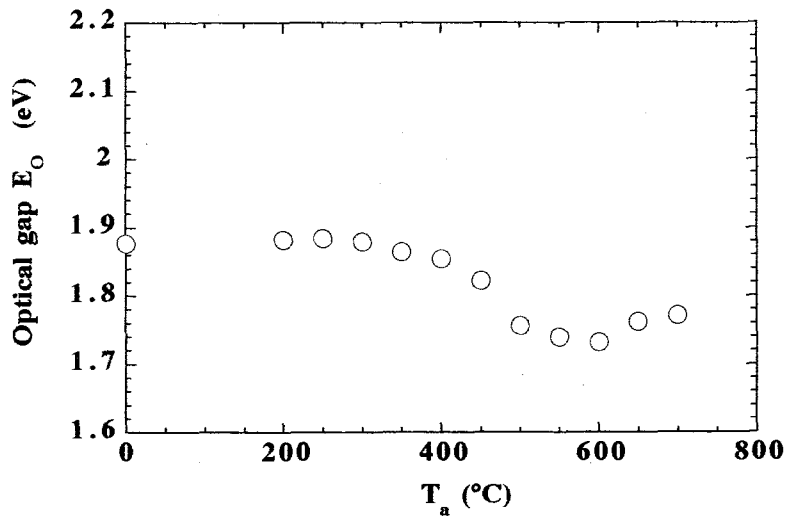


図4-16 a-SiS<sub>0.06</sub>:H薄膜における  
光学ギャップ $E_0$ のアニール温度 $T_a$ 依存性

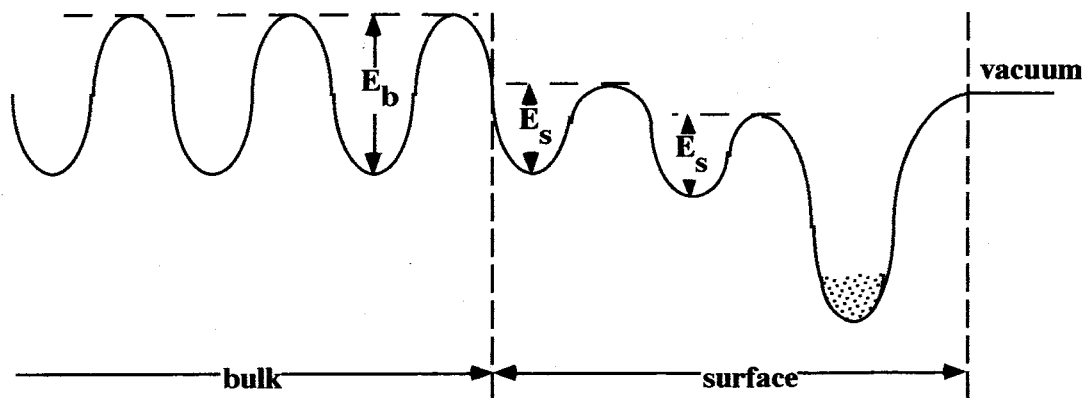


図4-17 a-SiS<sub>0.06</sub>:H薄膜における硫黄放出のモデル

温度よりも低い温度で水素が放出されることから、この硫黄の放出には水素の放出が関係していると考えられる。ここでa-Si:H薄膜の場合、山崎ら<sup>33)</sup>によるスピンの密度のアニール依存性の結果より、水素の放出にともないスピンの密度すなわち欠陥（ダングリングボンド）数が増加していくことがわかっている。よって、a-SiS<sub>x</sub>:H膜の場合にも同様に、欠陥数が増加すると考えられる。よってシリコンの脱離、すなわち試料の融解温度よりも低い温度で硫黄が放出することについて以下のような可能性が考えられる。水素の放出にともない、硫黄原子のまわりの欠陥が増加し、この欠陥の増加が硫黄の拡散を可能とし、試料の融解温度よりも低い温度で硫黄の放出が起こるといった可能性が考えられる。また、水素の放出にともなう膜の構造変化にともないダングリングボンドを有する硫黄やS-H結合を持つ硫黄が生成される可能性も高くなる。この場合硫黄とシリコンの結合は1本となり、4配位で結合したシリコンよりも硫黄が低いエネルギーでS-Si結合から脱離することが可能になり、試料の融解温度よりも低い温度で硫黄の放出が起こると考えられる。図4-17にa-SiS<sub>0.06</sub>:H薄膜における硫黄の放出モデルを示す。硫黄含有量のアニール温度依存性と600°Cおよび800°Cでアニールを行った試料のエッチング時間依存性の結果より、図4-17のように表面に硫黄の安定な状態が存在することが考えられる。また、600°Cおよび800°Cでアニールを行った試料のエッチング時間依存性の結果より、硫黄含有量が最も多い表面から膜内にすすむにしたがい、硫黄含有量はいったん減少した後増加し、一定値になることから、表面近傍では、内部よりも拡散しやすい状態が存在すると考えられる。よって、このような現象がより起こりやすい状態を考えると、図4-17のように表面近傍ではポテンシャルの傾きが存在し、膜中には $E_s$ という活性化エネルギーを持つ表面部および $E_b$ という活性化エネルギーを持つバルク部（ただし、 $E_s < E_b$ ）が存在すると考えられる。

## 4-5 ガス放出スペクトルを用いたa-SiS<sub>X</sub>:H薄膜における 膜中水素量の硫黄含有量依存性

### 4-5-1 実験方法

「4-3 a-SiS<sub>X</sub>:H薄膜のガス放出スペクトルの硫黄含有量依存性」において得られたa-SiS<sub>X</sub>:H薄膜のdP/dT-Tスペクトルの測定結果（図4-2～4-8）より「2-4 放出ガス量の定量」で述べた方法を用いて、放出ガス圧力から各試料における膜中水素量を算出し、膜中水素量の硫黄含有量依存性を調べた。各試料において、昇温率が5°C/min、10°C/minおよび20°C/minのすべてのdP/dT-Tスペクトルについて膜中水素量を算出した。

表4-1からわかるように、用いた試料の膜厚が異なるため、算出した水素量を試料体積で規格化し、各試料の水素密度を求め、この水素密度を膜中水素量とした。また、硫黄含有率として硫黄-シリコン組成比S/Siを用いた。

### 4-5-2 実験結果および考察

図4-18にa-SiS<sub>X</sub>:H薄膜における膜中水素密度の硫黄含有率依存性を示す。この結果より、S/Si組成比に対して水素密度はほぼ一定で、その水素密度は、ほぼ $4 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ であることがわかる<sup>22)</sup>。a-Si:H薄膜におけるシリコンの密度が $5 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$ 程度であるから、得られたa-SiS<sub>X</sub>:H薄膜の水素量は10原子%であることがわかる。ここで欠陥密度が $10^{15}/\text{cm}^3$ 程度のデバイスとして良質なa-Si:H薄膜に含まれる水素量は10原子%程度であることから、測定に用いたa-SiS<sub>X</sub>:H薄膜は良質なa-Si:H薄膜と同程度の水素量を含んでいることがわかった。これらの結果は、このa-SiS<sub>X</sub>:H膜もデバイスとして良質な膜を製膜できる可能性を示唆している。



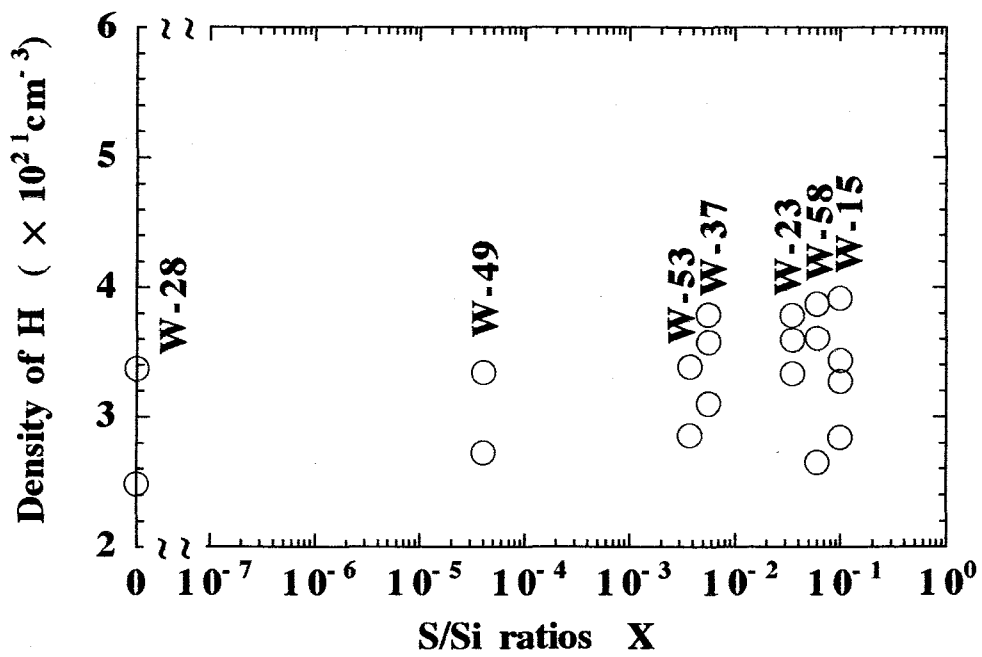


図4-18 a-SiS<sub>x</sub>:H薄膜における膜中水素密度の硫黄含有率依存性

#### 4-6 まとめ

主にガス放出スペクトルを用いて、硫黄をドーブした水素化アモルファス・シリコン( $a\text{-SiS}_X\text{:H}$ ) 薄膜における水素および硫黄の熱的安定性および膜中水素量の硫黄含有量依存性について調べ、以下のような結果が得られた。

(1).  $a\text{-Si:H}$  薄膜における  $dP/dT$ - $T$  スペクトルにおいて放出ピークは、 $500^\circ\text{C}$  付近に観測され、 $a\text{-SiS}_X\text{:H}$  薄膜 ( $X>0$ ) における  $dP/dT$ - $T$  スペクトルにおいて放出ピークは、 $500^\circ\text{C}$  付近および  $600^\circ\text{C}$  付近に観測できた。 $\text{H}_2$  の  $dN/dt$ - $T$  スペクトルは、 $dP/dT$ - $T$  スペクトルと同じ温度にピークを持つほぼ同一なスペクトルが観測できた。硫黄に関係したガス ( $\text{S}$ 、 $\text{HS}$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ ) のガス放出スペクトルにおいて放出ピークは観測できなかった。この結果より、 $500^\circ\text{C}$  付近および  $600^\circ\text{C}$  付近に観測されたガス放出ピークは水素の放出ピークであることがわかった。

(2). この放出ピークの起源についてはそれぞれ以下のように考えられる。

[ $500^\circ\text{C}$  付近の水素の放出ピーク]

ノンドーブの  $a\text{-Si:H}$  薄膜においても観測できる放出ピークであることから、 $a\text{-Si:H}$  の場合と同じ起源で膜中の  $\text{Si-H}$  ボンドからの拡散をともなう水素の放出であると考えられる。

[ $600^\circ\text{C}$  付近の水素の放出ピーク]

$500^\circ\text{C}$  付近の放出ピークに対する  $600^\circ\text{C}$  付近の放出ピークのピーク温度から求めたピークエネルギー比と、 $\text{Si-H}$  結合に対する  $\text{S-H}$  結合の結合エネルギーの比はほぼ等しいことから、 $600^\circ\text{C}$  付近のピークは、膜内の  $\text{S-H}$  ボンドからの水素の放出ピークであると考えられる。またこの  $\text{S-H}$  結合は、 $\text{Si-H}$  結合から脱離した1部の水素が試料中を拡散する際に硫黄と結合した  $\text{S-H}$  結合であると考えられる。

(3). ESCAを用いた  $a\text{-SiS}_{0.06}\text{:H}$  薄膜における硫黄-シリコン組成比  $\text{S/Si}$  のアニール温度  $T_a$  依存性より、 $\text{S/Si}$  組成比は  $500^\circ\text{C}$  付近までは変化せず、 $550^\circ\text{C}$  付近から  $\text{S/Si}$  組成比が大きくなり、 $700^\circ\text{C}$  付近から減少しているという結果が得られた。この結果より、 $550^\circ\text{C}$  付近から硫黄が放出し始めていることがわかった。また、ESCAを用いたアニール前、 $600^\circ\text{C}$  および  $800^\circ\text{C}$  でアニールを行った  $a\text{-SiS}_{0.06}\text{:H}$  薄膜における  $\text{S/Si}$  組成比のエッチング時間依存性より、硫黄が放出されることは確かであり、試料から硫黄は放出される際、表面に硫黄に対して非常に安定な状態が存在するため硫黄が表面でいったんトラップされていると考えられる。

硫黄の放出については、水素の放出にともない  $a\text{-SiS}_{0.06}\text{:H}$  薄膜中の欠

陥数が増加し、欠陥の増加が硫黄の拡散を可能とし、放出が起こっていると考えられる。また、水素の放出にともなう膜の構造の変化にともないダングリングボンドを有する硫黄存在する可能性もあり、この場合硫黄とシリコンの結合は1本となり、4配位で結合したシリコンよりも硫黄が低いエネルギーで脱離することが可能となると考えられる。

また、ESCAを用いた結果より、表面と内部ではその活性化エネルギーが異なり、膜中には $E_S$ という活性化エネルギーを持つ表面部および $E_B$ という活性化エネルギーを持つバルク部（ただし、 $E_S < E_B$ ）が存在すると考えられる。

- (4). a-SiS<sub>x</sub>:H薄膜における膜中水素量の硫黄含有量依存性の結果より、S/Si比に対して水素密度はほぼ一定であることがわかった。また、求められたa-SiS<sub>x</sub>:H薄膜中に含まれる水素量はノンドープのa-Si:H薄膜中に含まれる水素量とほぼ同じであることがわかった。

以上の結果より、a-SiS<sub>x</sub>:H薄膜は水素に関してa-Si:H薄膜と同程度の熱的安定性を持ち、硫黄に関しては水素よりも熱的に安定であることがわかった。よってa-Si:H薄膜が応用されているデバイスへのa-SiS<sub>x</sub>:H薄膜の応用は十分可能であると考えられる。

#### 参考文献

- 1). W.E. Spear and P.G. LeComber: Solid State Commun., 17 (1975) 1193.
- 2). 田中一宜: "アモルファス半導体の基礎", (オーム社, 東京, 1982).
- 3). D.L. Staebler and C.R. Wronsky: Appl. Phys. Lett., 31 (1977) 292.
- 4). D.L. Staebler and C.R. Wronsky: J. Appl. Phys., 51 (1980) 3262.
- 5). I. Hirabayashi, K. Morigaki and S. Nitta: Jpn. J. Appl. Phys., 19 (1980) L357.
- 6). I. Hirabayashi, K. Morigaki, M. Nakayama, S. Nitta and K. Shimakawa: Solid State Commun., 33 (1980) 851.
- 7). 田中一宜、丸山瑛一、嶋田壽一: "アモルファスシリコン", (オーム社, 東京, 1993).
- 8). 清水立生編著: "アモルファス半導体", (培風館, 東京, 1994).
- 9). 森垣和夫: 固体物理, 27 (1992) 796.
- 10). 久米田稔、清水立生: 応用物理, 64 (1995) 995.
- 11). 清水勇: 固体物理, 27 (1992) 886.
- 12). 清水勇: 応用物理, 64 (1995) 1023.

- 13). S.L. Wang, J.M. Viner, M. Anani and P.C. Taylor: *J. Non-Cryst. Solids*, 164-166 (1993) 251.
- 14). S.L. Wang, Z.H. Lin, J.M. Viner and P.C. Taylor : *MRS Symp.*, 318 (1994) 162.
- 15). S.L. Wang, J.M. Viner, M. Anani and P.C. Taylor: *Solid State Comm.*, 347 (1995) 354.
- 16). S.L. Wang, J.M. Viner, M. Anani and P.C. Taylor: *Solid State Comm.*, 347 (1995) 354.
- 17). S.L. Wang, J.M. Viner, M. Anani and P.C. Taylor: *J. Non-Cryst. Solids*, in print.
- 18). 山田幸弘、仁田昌二、S.L. Wang、P.C. Taylor: 第42回春季応用物理学関係連合講演会講演予稿集 第2分冊, (1995) 861.
- 19). W. Beyer and H. Wagner: *J. Non-cryst. Solids*, 59&60 (1983) 161.
- 20). W. Beyer and H. Wagner: *J. Appl. Phys.*, 53 (1982) 8745.
- 21). K. Morigaki and S. Nitta: "Noncrystalline Semiconductors Volume II, Edt. M. Pollak CRC Press, Florida, 1977) 60.
- 22). 伊藤貴司、仁田昌二、S.L. Wang、P.C. Taylor: 第42回春季応用物理学関係連合講演会講演予稿集 第2分冊, (1995) 861.
- 23). 伊藤貴司、山田幸弘、仁田昌二、S.L. Wang、P.C. Taylor: 第56回秋季応用物理学学会学術講演会講演予稿集 第2分冊, (1995) 759.
- 24). S. Aljishi, S. Al-Dallal, S.M. Al-Alawi, M. Hammam, H.S. Al-Alawi, M. Stutzmann, S. Jin, T. Muschik and R. Schwarz: *Solar Energy Materials*, 23 (1991) 334.
- 25). J.A. Kerr and A.F. Trotman-Dickenson: "CRC Handbook of Chemistry and Physics 58th edition, Edt. R.C. Weast (CRC Press, Ohio, 1977) F-219.
- 26). J.H. Scofield: *J. Electron Spectrosc.*, 8 (1976) 129.
- 27). 光電子分光(ESCA)の基礎: (販売試料、島津製作所) 15.
- 28). S. Nitta, S. Itoh, M. Tanaka, T. Endo and A. Hatano: *Solar Energy Materials*, 8 (1982) 249.
- 29). 山田幸弘、伊藤貴司、仁田昌二、S.L. Wang、P.C. Taylor: 第56回秋季応用物理学学会学術講演会講演予稿集 第2分冊, (1995) 759.
- 30). 仁田昌二、嶋川晃一、遠藤民生、堤保雄、森垣和夫: *応用物理*, 47 (1978) 1080.
- 31). S. Yamasaki, S. Kuroda, K. Tanaka and S. Hayashi: *Solid State Commun.*, 50 (1984) 9.

## 第5章 CVDダイヤモンド薄膜の水素放出

### 5-1 はじめに

炭素 (C) は、「第3章3-1 はじめに」で述べたように4種類の同素体がある。この炭素同素体の1つが、ダイヤモンドである。このダイヤモンドは、図3-1(a)で示すような構造を持ち、この構造をダイヤモンド構造という。このダイヤモンドは、地球上に存在する物質中で、硬さやヤング率が最も大きく、熱伝導率の最も高く、IV族の元素で最も広い禁制帯幅を持ち、広い範囲の波長に対して透明であり、化学的に安定で腐食性雰囲気にも侵されないなど極めて優れた特徴を持つ材料である。ダイヤモンドというと宝石というイメージが強いが、優れた性質を持つダイヤモンドは、重要な工業材料でもある。その硬度を利用したものとして、ガラス切りや砥石などがある。熱伝導性を利用したものとしては、高熱伝導基板とヒートシンク（放熱体）である。またダイヤモンドは、不純物をドーピングすることにより禁制帯の広い半導体にもなる。半導体ダイヤモンドはシリコンなどの半導体と比較して高温動作、短波長発光、耐環境特性などの優れた半導体物性を多く備えていることから、従来の半導体では実現不可能な高機能電子・光デバイスを実現する次世代の半導体材料としても期待されている<sup>1)</sup>。

表5-1にダイヤモンドの分類を示す<sup>2)</sup>。一般に宝石として扱われているダイヤモンドは天然ダイヤモンドで、そのほとんどはIa型にあたる。天然ダイヤモンドは地球内部の高温高压下で長い年月を経て育成されたもので、地中140kmより深いところで、2億年以上も前にマグマ内に溶解していた炭素が析出し、それが地表に上がってできたものと考えられている<sup>2)</sup>。また、合成ダイヤモンドには、高温高压下で固体の炭素より人工的に作製した高压合成ダイヤモンドと、高温低压下で炭素を含む気体から合成した気相合成ダイヤモンドの2種類があり、高压合成ダイヤモンドのほとんどはIb型、気相合成ダイヤモンドのほとんどがIIa型に含まれる。なお、気相合成ダイヤモンドは、化学気相成長 (CVD: Chemical Vapor Deposition) 法により作製されることから、CVDダイヤモンドともいわれている<sup>3)</sup>。また、IIb型は、合成時に高压合成ダイヤモンドおよび気相合成ダイヤモンドにホウ素 (B) を混入することで作られる。

気相合成法には、本研究で用いたマイクロ波プラズマCVD法をはじめ、熱フィラメントCVD法、直流放電プラズマCVD法、電子衝撃を用いたCVD法、燃焼炎法などがある<sup>3~5)</sup>。気相合成法は、原理的には任意の基板上へのダイヤモンド

		I 型			II 型	
		I a型	I b型		II a型	II b型
天然ダイヤモンドの 産出割合		98%	0.1%		1~2%	
不純物 (ppm)	N	2×10 <sup>3</sup> 薄板状に 析出	10 <sup>2</sup> ~10 <sup>3</sup> 分散	1~10 <sup>2</sup> 分散	~1	
	他		溶媒金属 10 <sup>3</sup> ~10 <sup>5</sup>			B 100
色		無色~ 黄色	緑色~ 褐色	黄色	無色	青色
電気抵抗 (Ω・cm)		10 <sup>4</sup> ~10 <sup>16</sup>	10 <sup>4</sup> ~10 <sup>16</sup>	10 <sup>16</sup>	10 <sup>16</sup>	10~10 <sup>4</sup>
熱伝導率 (W/cm・°C)		9	9	20	20	
			合成砥粒	人工合成単結晶		

表5-1 ダイヤモンドの分類<sup>1)</sup>

ド薄膜合成が可能という大きな利点がある。天然および高圧合成ダイヤモンドの工業分野における活躍の場は、ほとんどがその硬度や耐磨耗性や科学的安定性を利用したものであったが、気相合成法をダイヤモンドの合成に用いることにより、従来の分野以外での応用が可能となる。特にこの気相合成法はドーピングによる半導体化を容易にすることから、電子デバイスを構成する能動素子としての用途への可能性が開かれた。しかし、ダイヤモンドによる高機能電子・光デバイスの実現には、まだ高品質単結晶薄膜の製膜法の開発やn型化などの大きな難問がある<sup>1)</sup>。

先に述べたように、ダイヤモンドを半導体にするためにはドーピングが必要である。ドーピングの方法としては、製膜時における不純物の添加、拡散法およびイオン注入があげられるが、不純物の拡散が容易でないダイヤモンドにおいて、拡散法を用いることは困難である。また、製膜時における不純物の添加においては、p型ダイヤモンドは得ることができるが、n型のドーピングにおいては、画期的な成果は得られていない。そこでイオン注入によるドーピングが考慮されるようになった。ダイヤモンドへの不純物のドーピングにイオン注入を用いた場合、最も問題となるのはイオン注入時に発生する結晶の損傷である。柳生ら<sup>6,7)</sup>によって、水素プラズマ中でのアニール処理（以後水素プラズマ処理という）により、

イオン注入欠陥が低減することが報告されている。水素プラズマの効果としては、活性化した水素原子のエッチング効果と内部に浸透したものによる欠陥の修復またはグラファイト化の回避効果が考えられる。ダイヤモンドの応用を考える上で、残存するイオン注入欠陥を評価し、より効果的な回復方法を検討することは非常に重要である。

水素プラズマ処理を行ったCVDダイヤモンド薄膜は、表面および膜内の欠陥を水素が終端していることが考えられる。よってダイヤモンド中の水素について調べることにより、欠陥に対する情報を得ることができる。この水素について調べる方法として、ガス放出スペクトルは有効であると考えられる。本研究では、このイオン注入欠陥を調べる方法の1つとしてガス放出スペクトルを用い、CVDダイヤモンド薄膜からの水素の放出について調べ、内部の欠陥に関する情報を得ることを目的としている。また、ダイヤモンドにおける水素の拡散は非常に興味深い問題であるが、現在のところ理論による報告<sup>8)</sup>のみである。本研究では、CVDダイヤモンド薄膜における水素の拡散についてもガス放出スペクトルの測定結果から実験的な検討を試みた。

## 5-2 試料の作製

測定に用いた試料は、大阪大学平木グループにて作製<sup>1,6,7,9~11)</sup>されたダイヤモンド薄膜を用いた。試料は、原料ガスとして炭酸ガス (CO) と水素ガス (H<sub>2</sub>) を用い、マイクロ波プラズマCVD法により結晶シリコン (c-Si) 基板および高圧合成ダイヤモンド基板 (001) 上に基板温度約900°C~950°Cで作製されたものである。

まず試料に、<sup>32</sup>S<sup>+</sup>イオンまたは<sup>11</sup>B<sup>+</sup>イオンにより室温にてイオンエネルギー100keVでイオン注入を行った。その後イオン注入の損傷を回復させるため30Torrの水素プラズマ中で1100°Cで10~20分間のアニールを行ったものである<sup>6,7)</sup>。

測定に用いた試料のサンプルリストを表5-1に示す。

試料番号	基板	注入イオン (ドーズ量)	水素プラズマ 処理温度 (処理時間)
#34	高圧合成ダイヤモンド基板 (001)面	$^{32}\text{S}^+$ イオン ( $5 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ )	1100°C (10分)
#40A	低抵抗シリコン基板 (001)面	$^{32}\text{S}^+$ イオン ( $5 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ )	950°C (10分)
#49	高圧合成ダイヤモンド基板 (001)面	$^{11}\text{B}^+$ イオン ( $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ )	1100°C (20分)
#50	高圧合成ダイヤモンド基板 (001)面	$^{11}\text{B}^+$ イオン ( $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ )	1100°C (20分)
#51	高圧合成ダイヤモンド基板 (001)面	$^{11}\text{B}^+$ イオン ( $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ )	1100°C (20分)
#52	高圧合成ダイヤモンド基板 (001)面	$^{11}\text{B}^+$ イオン ( $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ )	1100°C (20分)
#53	高圧合成ダイヤモンド基板 (001)面	$^{11}\text{B}^+$ イオン ( $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ )	1100°C (20分)
#54	高圧合成ダイヤモンド基板 (001)面	$^{11}\text{B}^+$ イオン ( $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ )	1100°C (20分)

表5-2 測定に用いた試料のサンプルリスト

### 5-3 CVDダイヤモンド薄膜のガス放出スペクトル

#### 5-3-1 実験方法

測定に用いた試料は、「5-2 試料の作製」で述べた大阪大学平木グループにて作製された試料を用いた。表5-2にあげた全ての試料についてガス放出スペクトルを990°C、1150°Cまたは1250°Cまで測定した。ダイヤモンド薄膜中では水素が少ないため、この測定では感度の良いdN/dt-Tスペクトルを用い、昇温率を5°C/min、10°C/minおよび20°C/minと変化させてH<sub>2</sub>のdN/dt-Tスペクトルの昇温率依存性についても調べた。また、水素がすべての欠陥を終端しているならば、試料中の水素量を見積もることにより欠陥数についての情報も得ることができることから、dP/dT-Tスペクトルから水素量の定量についても行った。



### 5-3-2 実験結果および考察

#### (a) 結晶シリコン上に堆積したCVDダイヤモンド薄膜

図5-1にc-Si基板上に堆積したCVDダイヤモンド薄膜における $H_2$ の $dN/dt$ -Tスペクトルを示す。図中のスペクトルNは、ノイズレベルを示す。また、昇温率は $10^\circ C/min$ である。この結果より、 $900^\circ C$ 付近から水素が放出し始めていることがわかる。つぎに、この水素の放出が試料からのものかどうか確認するために、圧力30Torrの水素プラズマ中で $920^\circ C$ で30分アニールを行ったc-Si基板について水素の $dN/dt$ -Tスペクトルの測定を行った。図5-2に水素プラズマ処理を行ったc-Si基板における $H_2$ の $dN/dt$ -Tスペクトルを示す。昇温率は $10^\circ C/min$ である。水素プラズマ処理を行ったc-Si基板における $H_2$ の $dN/dt$ -Tスペクトルは、c-Si上に堆積したCVDダイヤモンド薄膜における水素の $dN/dt$ -Tスペクトルと同様なスペクトル形状を持ち、ほぼ同一な温度から水素の放出が起こっていることがわかる。また、その放出の大きさも非常に大きいことからc-Si上に堆積したCVDダイヤモンド薄膜における水素の $dN/dt$ -Tスペクトルは大部分がc-Si基板からの放出であると考えられる。よって、CVDダイヤモンド薄膜における水素のガス放出スペクトルを調べるためには、c-Si基板上に堆積した試料は用いることができないことがわかった。

#### (b) 高圧合成ダイヤモンド基板上に堆積したCVDダイヤモンド薄膜

図5-3および5-4に高圧合成ダイヤモンド基板(001)面上に堆積したCVDダイヤモンド薄膜における特徴的な $H_2$ の $dN/dt$ -Tスペクトルを示す<sup>12)</sup>。図中の数字は、表5-2に示したサンプルナンバーである。昇温率は#51が $5^\circ C/min$ 、#34および#54が $10^\circ C/min$ 、#53が $20^\circ C/min$ である。これら $H_2$ の $dN/dt$ -Tスペクトル測定結果より、CVDダイヤモンド薄膜における水素の放出は $950^\circ C$ 付近と $1100^\circ C$ 付近にピークを持つことがわかる。この結果は、安藤等<sup>13)</sup>による重水素化ダイヤモンド表面から脱離する重水素 ( $D_2$ ) の温度制御脱離 (TPD : Temperature-Programed Desorption) スペクトルの結果や S. Matsumoto と N. Setaka <sup>14,15)</sup>による粉末ダイヤモンドの熱脱離スペクトル (TDS : Thermal Desorption Spectra) の結果とほぼ一致している。ここでこのピークの起源について考えてみる。B.D.Thomasら<sup>16)</sup>は、高分解能エネルギー損失分光法 (HREELS : High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy) を用いて、多結晶ダイヤモンド膜をアニールしていくとダイヤモンドの (111) 面上のC-Hボンドのベンディングおよびストレッチン

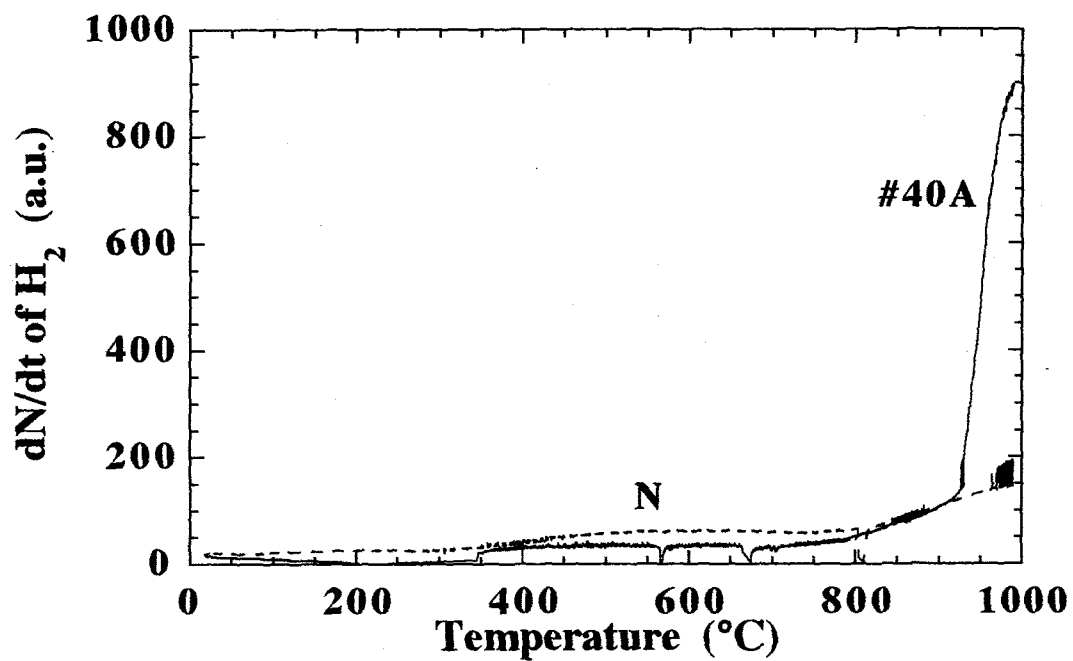


図5-1 c-Si基板上のCVDダイヤモンド薄膜における  $H_2$  の  $dN/dt$ -T スペクトル

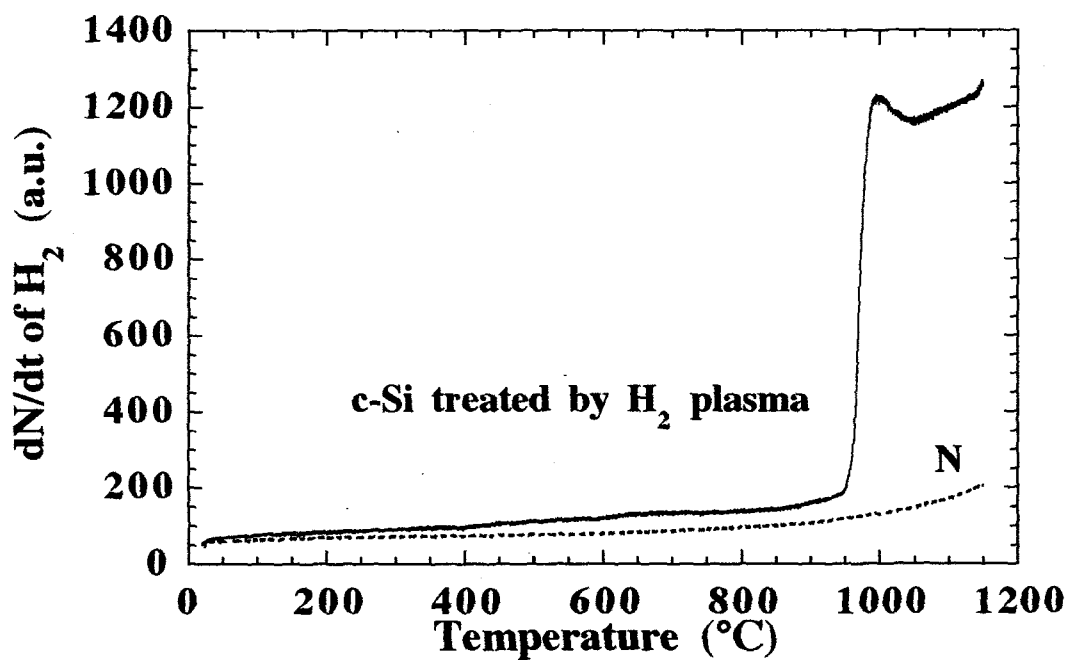


図5-2 水素プラズマ処理を行ったc-Si基板における  $H_2$  の  $dN/dt$ -T スペクトル

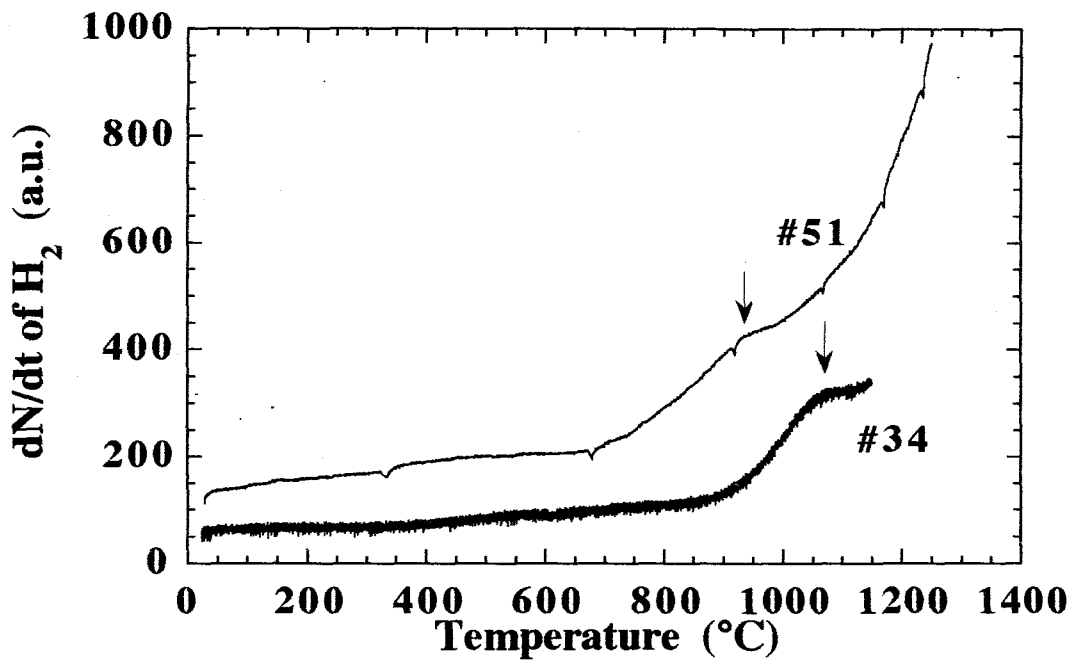


図5-3 ダイヤモンド基板上的のダイヤモンド薄膜における $H_2$ の $dN/dt$ - $T$ スペクトル

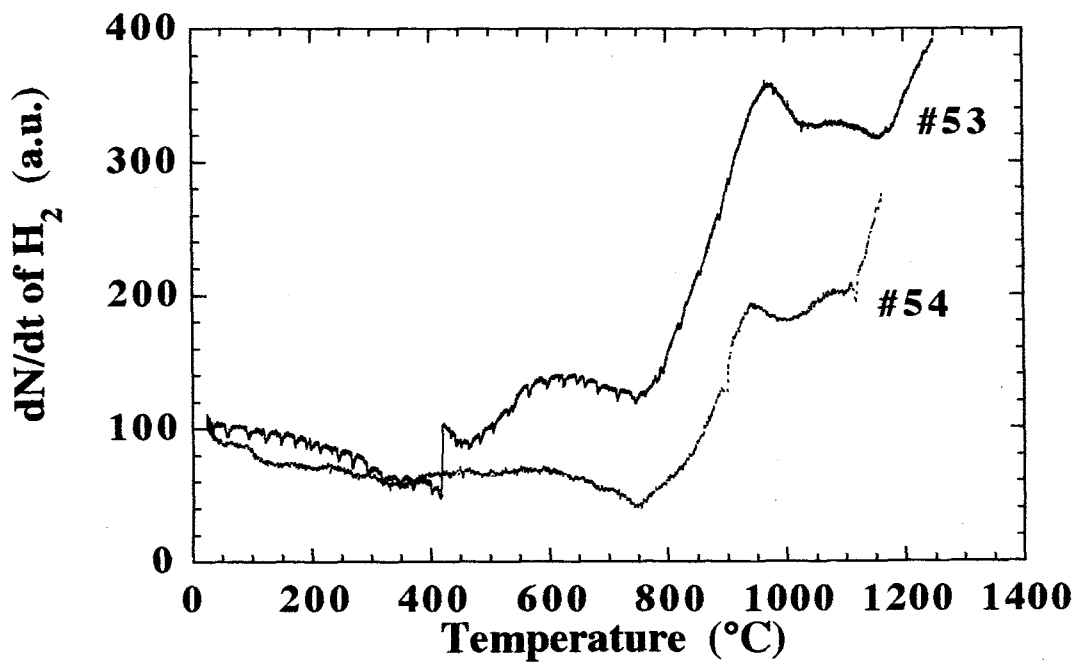


図5-4 ダイヤモンド基板上的のダイヤモンド薄膜における $H_2$ の $dN/dt$ - $T$ スペクトル

グ振動モードのHREELSピークが試料を950°Cから1000°Cの間で減少していくことを確認している。また、B.J.Waclawskiら<sup>17)</sup>も、HREELSを用いて、(111)面を研磨したⅡb型の結晶ダイヤモンドを1000°Cまで加熱していくと(111)面のC-Hボンドの振動モードが消えると報告している。また、A.V.Hamzaら<sup>18)</sup>により、TPDスペクトルや低速電子線回折(LEED: Low Enery Electron Diffraction)の結果より(100)面に吸着した水素は1300K以上の加熱により放出すると報告されている。以上の報告とCVDダイヤモンド薄膜におけるH<sub>2</sub>のdN/dt-Tスペクトルの結果をあわせて考えると、スペクトルにおける950°C付近および1100°C付近にピークを持つ水素の放出は、それぞれ主にダイヤモンドの(111)面および(100)面の水素によるものと考えられる。通常高圧合成ダイヤモンド基板(100)面上にエピタキシャル成長させたCVDダイヤモンド薄膜は(100)面を持つことになる。しかし、今回測定に用いた試料はエピタキシャル成長させたダイヤモンド薄膜にイオン注入を行い、その後水素プラズマ処理を行った試料である。よってイオン注入により試料表面がダメージを受け、(100)面のみでなく(111)面も存在することが考えられる。その結果、CVDダイヤモンド薄膜において950°C付近および1100°C付近の水素の放出ピークが観測されたと考えられる。

つぎに、水素の放出ピーク温度 $T_p$ の昇温率依存性を図5-5に示す。図中の数字は、表5-2に示したサンプルナンバーである。図5-3および5-4より、高圧合成ダイヤモンド基板上に堆積したCVDダイヤモンド薄膜における水素のdN/dt-Tスペク

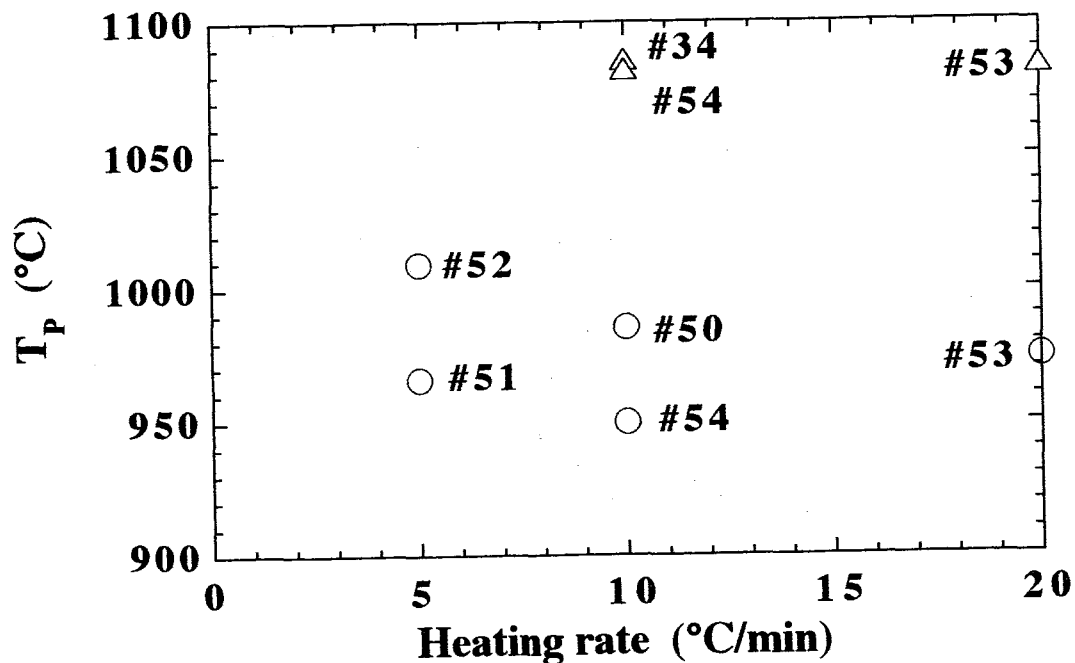


図5-5 ダイヤモンド薄膜における水素放出ピーク温度 $T_p$ の昇温率依存性

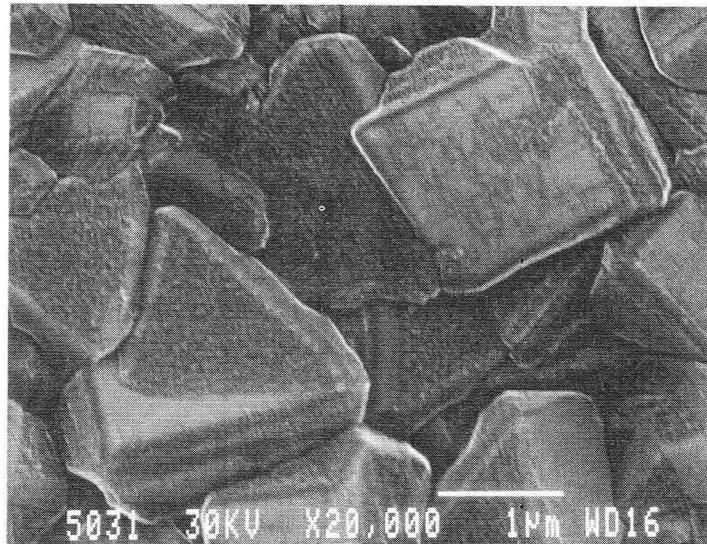


図5-6 水素プラズマ処理を行った多結晶ダイヤモンド薄膜のSEM写真

トルにおいて、2つの放出ピークが観測されるもの、どちらか1つの放出ピークのみが観測されるものというように試料間にスペクトルのばらつきがあることがわかる。また、図5-5の水素の放出ピーク温度の昇温率依存性から、高温側の放出ピーク（(100)面）は昇温率に依存せず、低温側の放出ピーク（(111)面）については試料間のばらつきによりピーク温度がばらつき、昇温率についての依存性はあきらかではない。図5-6に $^{11}\text{B}^+$ イオンを30keV、 $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ でイオン注入した後水素プラズマ処理を行った多結晶ダイヤモンド薄膜表面のSEM写真を示す<sup>19)</sup>。SEM写真における三角形を呈しているのが(111)面で、正方形を呈しているのが(100)面である。SEM写真における表面状態をみる限り(100)面はほとんど荒れていないのに対し、(111)面は非常に荒れていることがわかる。以上の結果より、低温側のピークのばらつきについてはつぎのようなモデルが考えられる。CVDダイヤモンド薄膜において、膜内からの水素の放出は、拡散をともなうことが考えられる。拡散をともなう放出はその放出ピーク温度が水素の存在する深さに依存するため、各試料における表面からの水素の存在する深さが異なればその放出ピークは各試料で異なる位置に現れる。先に述べたSEM写真の結果から考えると、(100)面では水素は表面にのみ存在し、(111)面ではその内部まで水素が存在していることが考えられる。よって、(111)面からの放出と考えられる低温側の放出ピークは試料間でそのピーク温度にばらつきを持ち、(100)面からの放出と考えられる高温側の放出ピークは試料間でそのばらつきもなく、昇温率依存性も持たないと考えられる。

このモデルを基に、 $H_2$ のdN/dt-Tスペクトル測定を行った試料の中でスペクトル形状がよく似ており、昇温率の異なる図5-4の2つの結果を用い、低温側のピークの昇温率依存性より、「第2章2-3 拡散定数および活性化エネルギーの導出」を用いて、CVDダイヤモンド薄膜における活性化エネルギー $E_D$ および拡散定数の pre-exponential factor  $D_0$  を求めてみた。この2つの試料の低温側のピークは、図5-5からわかるように、昇温率の上昇に対して高温側にシフトしていることがわかる。これらを求めるためには水素の存在する深さが必要となる。この深さとしては、2次イオン質量分析法 (SIMS : Secondary Ion Mass Spectrometer) を用いた膜中水素量のデプスプロファイルの結果から得られた深さを用いた。このSIMSより得られた膜中水素量のデプスプロファイルを図5-7(a)および(b)に示す。この測定の測定限界は、約 $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ であることから、主に水素が存在している表面からの深さは、図5-7(a)および(b)においてピークを持つ付近と考えられる。よって図5-7(a)および(b)より、水素の存在する表面からの深さは、それぞれ約16.5nmおよび35.7nmと求められた。この結果は同一の試料での測定結果ではないが平均的な値と考えて、深さとして用いた。図5-8に $\ln(D/E_D)-1/T_P$ プロットを示す。図中の数字は図5-7より求められた水素の存在深さを示す。以上の結果より、活性化エネルギーおよび拡散定数の pre-exponential factor  $D_0$  は、それぞれ約3.7eVおよび約 $6.2 \times 10^3 \sim 1.2 \times 10^4 \text{cm}^2/\text{s}$ と求められた。 $D_0$ については深さ誤差に対して大きく変化するため、水素の存在する深さが正確に得られていないことから確かな値は得られなかった。活性化エネルギー $E_D$ については、深さを1桁程度大小させてもほぼ変化しないことから、大きな誤差はないと考えられる。ガス放出スペクトルの測定結果より、CVDダイヤモンド薄膜における水素の放出モデルを検討してみる。図5-9にCVDダイヤモンド薄膜の(111)面および(100)面の表面構造を、図5-10にCVDダイヤモンド薄膜における水素の放出モデルを示す。表5-3に炭素と水素で考えられるボンドの結合エネルギーを示す<sup>20)</sup>。表5-3より、本研

結合	結合エネルギー	
	1mol当たりのエネルギー (kJ/mol)	結合1本当たりのエネルギー (eV)
C-C	607±21	6.29±0.22
C-H	337.2±0.8	3.49±0.01
H-H	436.002±0.004	4.52

表5-3 水素と炭素の単結合エネルギー<sup>20)</sup>

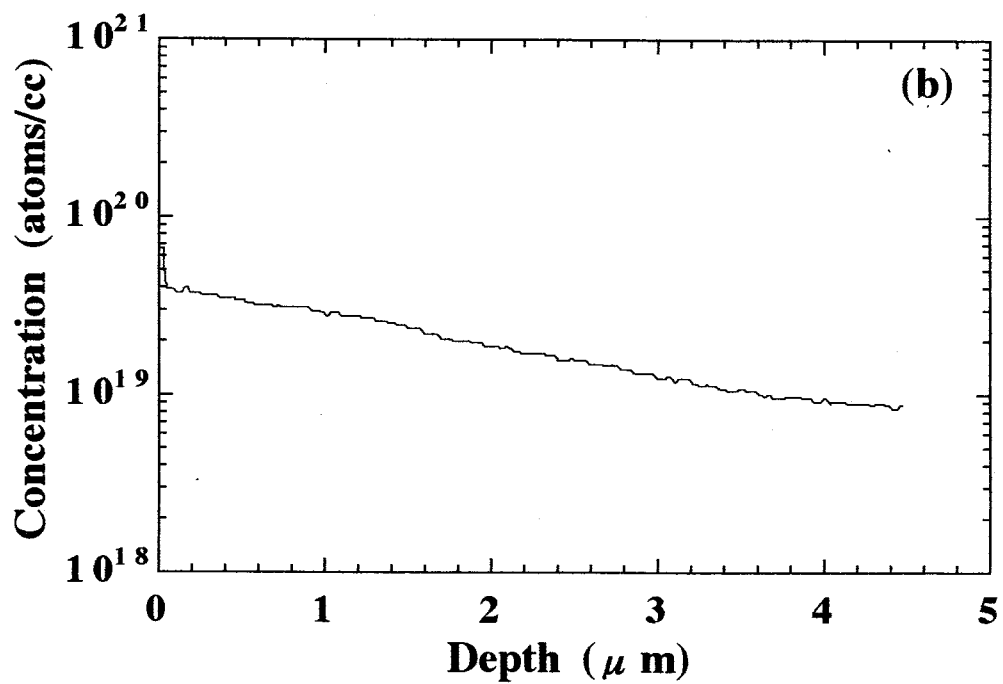
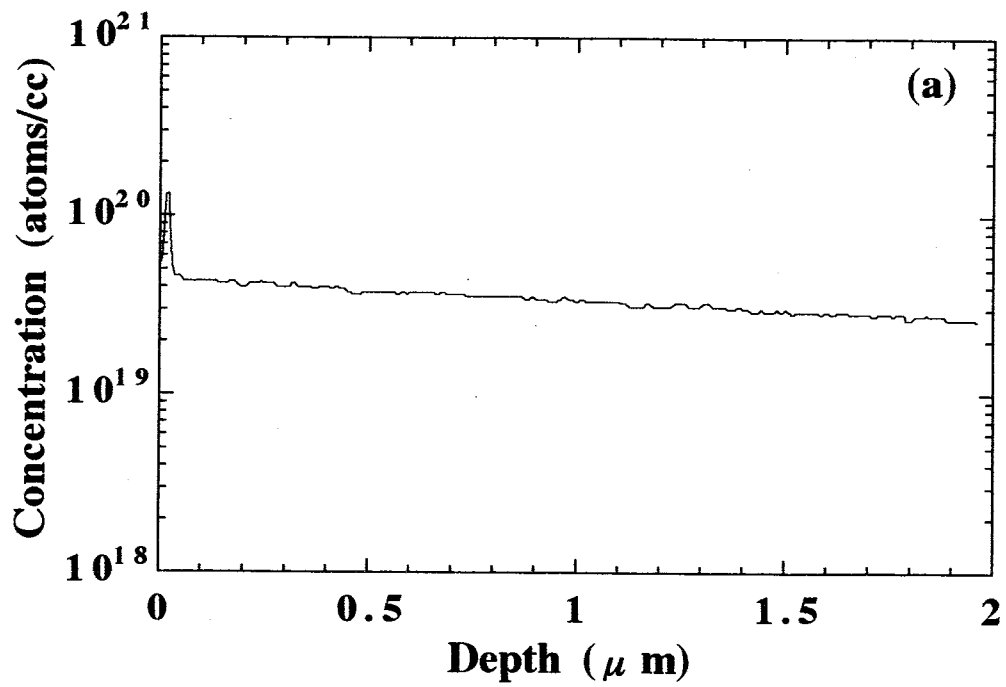


図5-7 水素プラズマ処理後のダイヤモンド薄膜における膜中水素量のデプスプロファイル

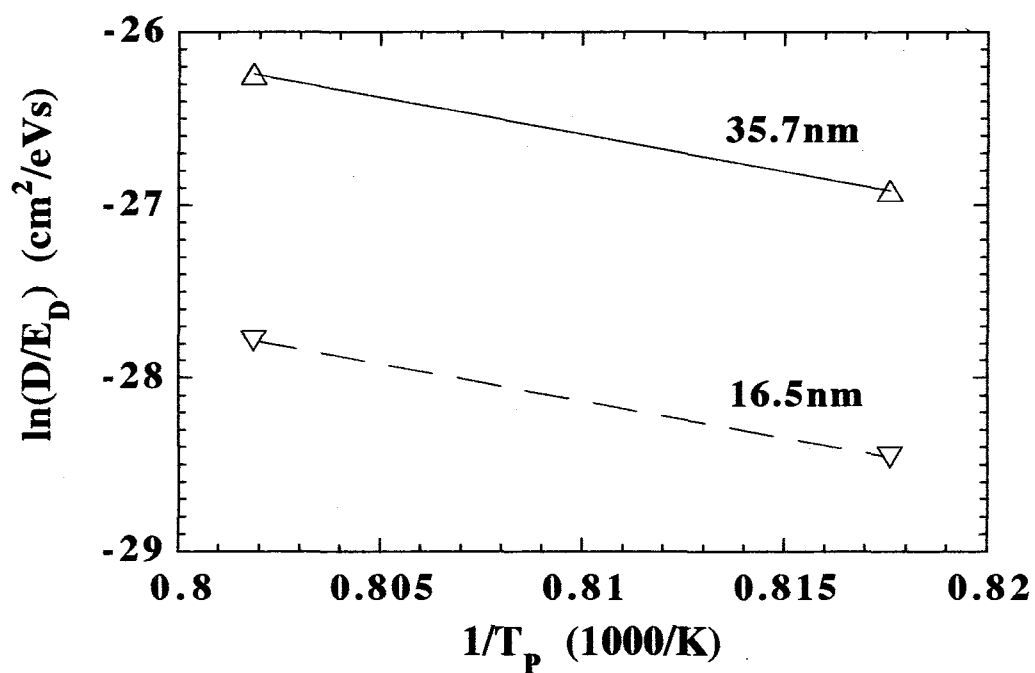


図5-8 950°C付近のピークに関する  $\ln(D/E_D) - 1/T_p$  プロット



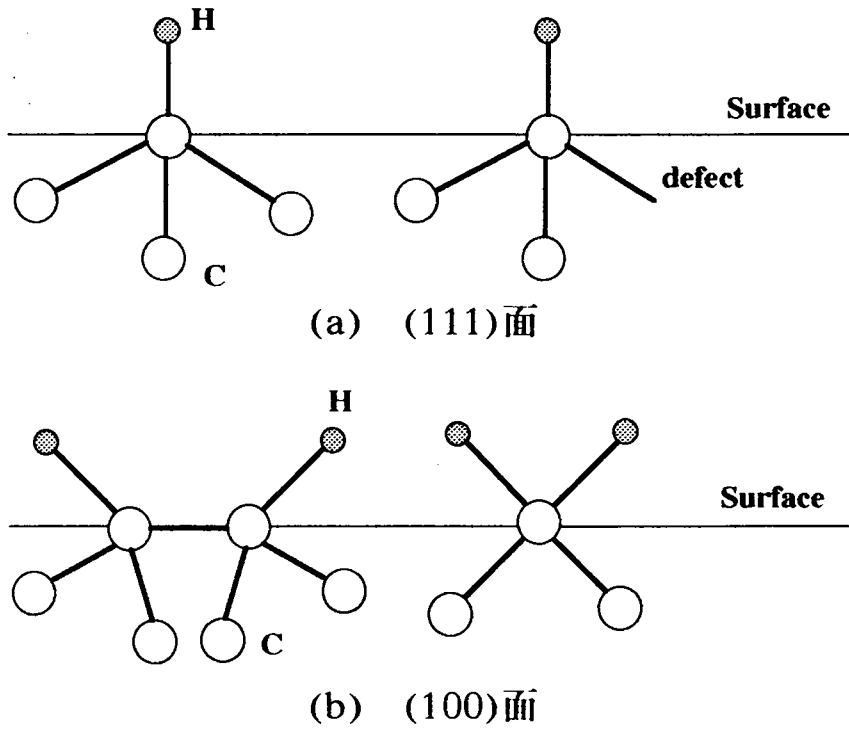


図5-9 ダイヤモンドの表面状態

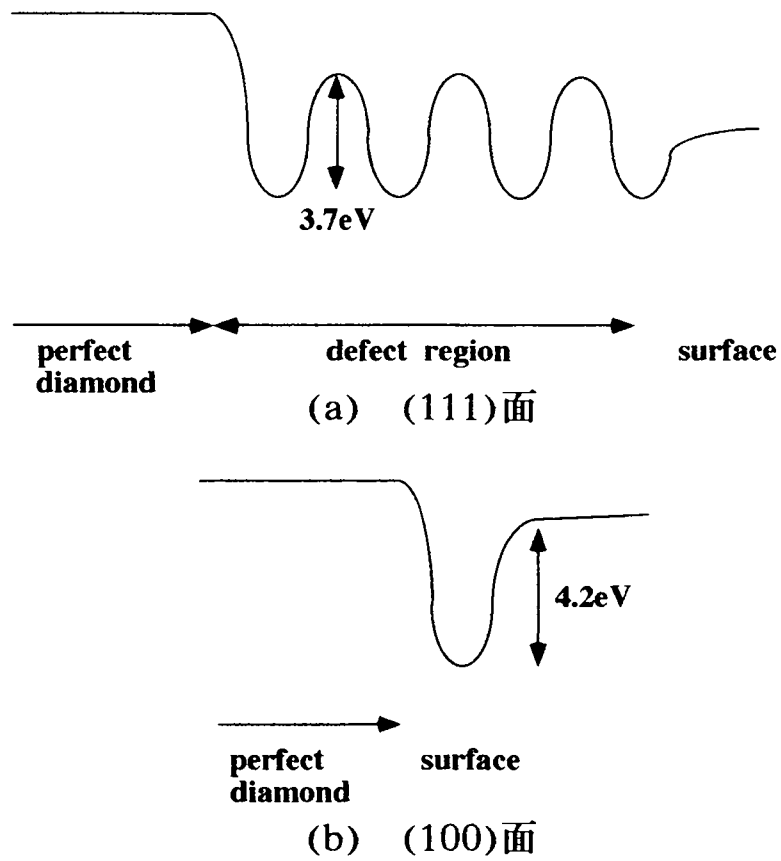


図5-10 CVDダイヤモンド薄膜における水素放出のモデル

究で求められたダイヤモンド薄膜中の水素の活性化エネルギー $E_D$ は、ほぼC-Hボンドの結合エネルギーに等しいことがわかる。よって、本研究で観測できたCVDダイヤモンド薄膜中の水素の拡散は、ダイヤモンド中の欠陥を介した拡散、すなわちこの拡散のメカニズムは欠陥機構の可能性が考えられる。先に述べたSTM写真の結果より、(100)面に比べ、(111)面の方が表面からより深い部分に欠陥が存在していると考えられる。ダイヤモンド中の水素の拡散が欠陥を介した拡散と考えれば、(100)面からの放出ピーク温度は昇温率依存性を持たず、(111)面からの放出ピーク温度のみ昇温率依存性を持つことも説明できる。よって、イオン注入後水素プラズマ処理を行ったCVDダイヤモンド薄膜における(111)面には図5-10のように欠陥のほとんどない領域（図5-10中の perfect diamond）と、欠陥が非常に多い領域（図5-10中の defect region）が存在し、水素は欠陥領域を拡散し放出されると考えられる。また、(100)面には欠陥の非常に多い領域は存在せず、表面のみに水素の存在する領域が存在すると考えられる。ガス放出スペクトルの放出ピーク温度は、放出される原子の解離エネルギーに対応している。

$$E_p = (T_p + 273.16) \times k_B \quad \dots (5 \cdot 1)$$

ただし、 $E_p$ : ピークエネルギー (eV)

$T_p$ : ピーク温度 (°C)

$k_B$ : ボルツマン定数 ( $8.62 \times 10^{-5}$  eV/K)

式 (5・1) より求められるピークエネルギーの比と、(111)面における活性化エネルギー $E_D$ と(100)面からの脱離エネルギーの比はほぼ等しいと考えられる。この関係より、(100)面からの脱離エネルギーは約4.2eVと求められた。S.P. MehandruとA.B. Anderson<sup>8)</sup>により、理論計算から水素がC-Cボンドのボンドセンターと(110)面を介して拡散し、その場合の活性化エネルギーは1.9eVであると報告されている。本研究で得られた活性化エネルギーは、およそ2倍の値で彼らの結果とは異なった結果が得られた。この原因としては、次のような可能性が考えられる。本研究で得られたCVDダイヤモンド薄膜におけるH<sub>2</sub>のdN/dt-Tスペクトルは、多くの欠陥が存在している可能性が高い表面近傍の欠陥を終端している水素を観測していると考えられる。水素の存在する領域が非常に薄くその領域に欠陥が多く存在する場合、欠陥を介して拡散する確率が高くなると考えられる。よって本研究で観測できたと思われる拡散は、C-Cボンドセンターおよび(110)面を介した拡散の活性化エネルギーではなく、C-Hボンドの結合エネルギーに近い値が得られたものと考えられる。また、この欠陥を終端している水素が、(111)面からの水素放出温度に現れたことから、水素プラズマ処理により水素終端されたイオン注入欠陥は、(111)面的なシングルダングリングボンドであると考えられる。

(c) 水素量の算出

高圧合成ダイヤモンド基板(001)面上のCVDダイヤモンド薄膜中に含まれる水素量を見積もるため、 $dP/dT$ - $T$ スペクトルを測定した。図5-11に $dP/dT$ - $T$ スペクトルを示す。図中のスペクトルNはノイズレベルを示す。また、昇温率は $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ である。CVDダイヤモンド薄膜の $dP/dT$ - $T$ スペクトルには水素の $dN/dt$ - $T$ スペクトルにおいて観測されたガス放出ピークは観測されず、スペクトルはノイズレベルとほぼ同じである。この結果より、「第2章2-4 放出ガス量の定量」で述べた方法を用いて水素量を算出すると、放出された水素量は分子数は約 $5 \times 10^{15}$ 個で、原子数で約 $9.9 \times 10^{15}$ 個となる。これを基板の面積で割り面密度になおすと $2.42 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$ と求められた。しかし、スペクトルに放出ピークが観測されていないことから、この結果は見積もることのできる最大値で、実際の放出量はこの値以下であると考えられる。

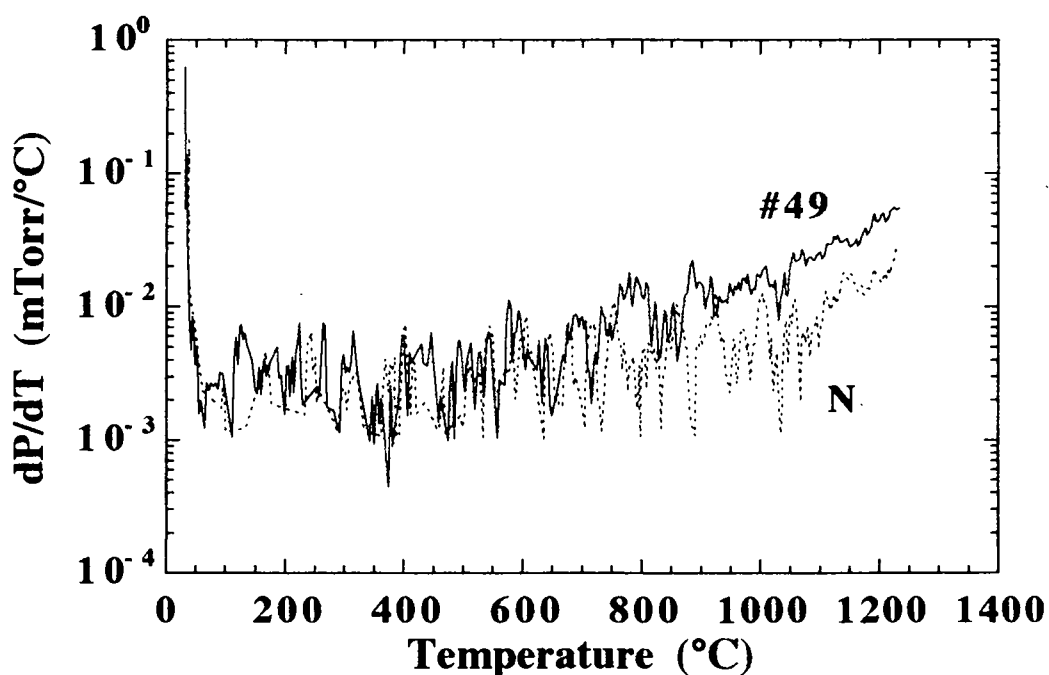


図5-11 CVDダイヤモンド薄膜の $dP/dT$ - $T$ スペクトル

## 5-4 まとめ

イオン注入後、水素プラズマ処理を行ったCVDダイヤモンド薄膜のガス放出スペクトルを測定し、以下のような結果を得、CVDダイヤモンド薄膜における水素の拡散についてそのモデルを提案した。

- (1) 水素プラズマ処理を行ったc-Si基板における $H_2$ の $dN/dt-T$ スペクトルは、c-Si基板上に作製したCVDダイヤモンド薄膜と同一のスペクトルが得られた。この結果から、ガス放出スペクトルに用いる試料の基板としては、c-Si不适当であることがわかった。
- (2) イオン注入後水素プラズマ処理を行ったCVDダイヤモンド薄膜における $H_2$ の $dN/dt-T$ スペクトルにおいて、 $950^{\circ}C$ 付近および $1100^{\circ}C$ 付近に2つの水素ガス放出ピークを観測できた。この放出ピーク起源については、低温側の放出ピークは(111)面からの水素の放出で、高温側の放出ピークは(100)面からの水素の放出と考えられる。
- (3) 低温側の放出ピーク ((111)面) のピーク温度は試料によりばらつきがあり、高温側の放出ピーク ((100)面) のピーク温度は試料に対してほとんど変化しなかった。この低温側ピークのピーク温度におけるばらつきの原因として、試料内での水素の拡散の可能性が考えられる。同じ表面状態を持つと考えられる試料の昇温率依存性より水素の活性化エネルギーは約 $3.7eV$ と求めることができた。この結果より、水素プラズマ処理を行ったCVDダイヤモンド薄膜における水素の拡散は、欠陥を介した拡散である可能性を示した。また、以上の結果より、水素プラズマ処理により水素終端されたイオン注入欠陥は(111)面的なシングルダングリングボンドであると考えられた。

## 参考文献

1. 森勇介、八田章光、伊藤利道、佐々木孝友、平木昭夫: 固体物理, 29 (1994) 767.
2. 赤羽利昭: "おもしろいニューダイヤモンドのはなし", (日刊工業新聞社、東京、1992).
3. 吉川昌範、大竹尚登: "図解気相合成ダイヤモンド", (オーム社、東京、1995).
4. 犬塚直夫、澤邊厚仁: "ダイヤモンド薄膜", (産業図書、東京、1987).
5. 稲垣道夫、菱山幸宥: "ニューカーボン材料", (技報堂出版、東京、1994).
6. H. Yagyu, M. Deguchi, J.H. Won, Y. Mori, A. Hatta, M. Kitabatake, T. Ito, T.

- Hirao and A. Hiraki: *Diamond Relat. Mater.*, 4 (1995) 575.
- 7). 柳生博之、元濟亨、森勇介、八田章光、伊藤利道、平木昭夫、出口正洋、北畠真、榑間博、平尾孝: ニューダイヤモンドフォーラム第12回基礎分科会講演要旨, (1995) 31.
  - 8). S.P. Mehandru and A.B. Anderson: *J. Mater. Res.*, 7 (1992) 689.
  - 9). K. Kawarada, Y. Yokota, Y. Mori, K. Nishimura and A. Hiraki: *J. Appl. Phys.*, 67 (1990) 983.
  - 10). Y. Mori, H. Yagi, M. Deguchi, T. Sogi, Y. Yokota, N. Eiori, H. Yagyū, H. Ohnishi, M. Kitabatake, K. Nishimura, A. Hatta, T. Ito, T. Hirao, T. Sasaki and A. Hiraki: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32 (1993) 4661.
  - 11). 八田章光、伊藤利道、平木昭夫: 平成7年度電気関係学会東海支部連合大会, (1995) S-46.
  - 12). 伊藤貴司、柳生博之、森勇介、八田章光、伊藤利道、平木昭夫、仁田昌二: 第56回秋季応用物理学会学術講演会講演予稿集 第2分冊, (1995) 384.
  - 13). 安藤他、*NEW DIAMOND*, 10 (1994) 2.
  - 14). S. Matsumoto, Y. Sato, N. Setaka and M. Goto: *Chemistry Letter*, (1973) 1247.
  - 15). S. Matsumoto and N. Setaka: *Carbon*, 17 (1979) 485.
  - 16). B.D. Thomas, P.E. Pehrsson and J.E. Butler: *J. Appl. Phys.*, 75 (1994) 1804.
  - 17). B.J. Waclawski, D.T. Pierce, N. Swanson and R.H. Stulen: *J. Vac. Sci. Technol.*, 21 (1982) 368.
  - 18). A.V. Hamaza, G.D. Kubiak and R.H. Stulen: *Surf. Sci.*, 237 (1990) 35.
  - 19). 柳生博之: 私信.
  - 20). J.A. Kerr and A.F. Trotman-Dickenson: "CRC Handbook of Chemistry and Physics 58th edition", Edt. R.C. Weast (CRC Press, Ohio, 1977) F-219.

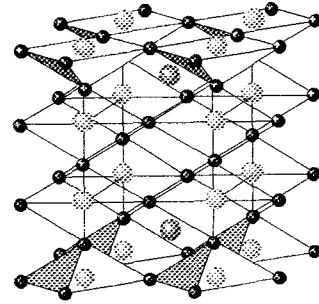
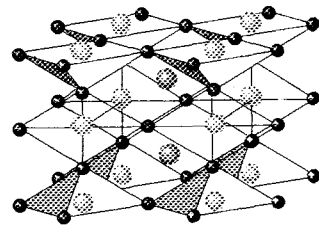
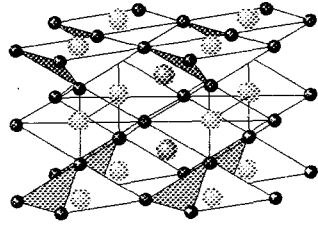
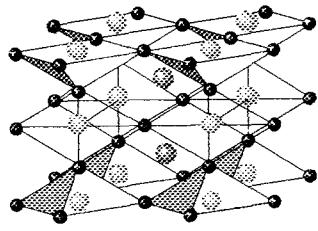
## 第6章 酸化物高温超伝導体のガス放出スペクトル

### 6-1 はじめに

超伝導現象は、初めK. Onnesによって水銀の抵抗が温度4K付近で急激に0になる現象として観測された。1986年にBednorzとMuller<sup>1)</sup>によりLa系銅酸化物における高温超伝導体が発見された。この発見は、科学・技術の領域にもまた社会的にも大きな影響を呼び、超伝導ブームが巻き起こった。その後数年の間にY系、Bi系、Tl系などの新しい超伝導物質が開発され、今なお、さらに高い超伝導転移温度 $T_C$ をもつ新物質の開発は行われている。現在のチャンピオンデータは、 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}$ の $T_C=136\text{K}$ <sup>2)</sup>で、この物質は31GPaの高圧下では164K<sup>3)</sup>を示す。

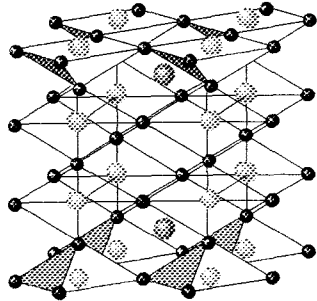
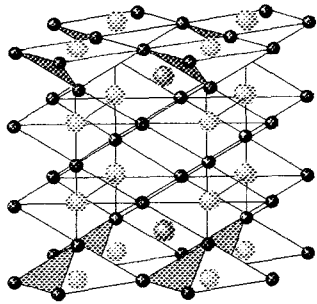
高温超伝導体のほとんどは、銅酸化物である。この酸化物超伝導体において最も重要な点は、すべての銅酸化物超伝導体がCuとOからなる特徴的な2次元正方格子 $\text{CuO}_2$ 面を持っていることである。超伝導を担うキャリアは $\text{CuO}_2$ 面を伝導していると考えられており、多くの研究者が $\text{CuO}_2$ 面の構造に注目して行われている<sup>4)</sup>。

これらの銅酸化物高温超伝導体の中で最も盛んに研究が行われている材料としてY系超伝導体とBi系超伝導体があげられる。Y系およびBi系超伝導体のどちらも超伝導を示す組成が3相知られている。図6-1および図6-2にそれぞれY系およびBi系超伝導体の構造を示す。Y系超伝導体としては、最も有名な $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 以外に $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ 、 $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{14}$ が存在し、それぞれ超伝導転移温度 $T_C$ は約90K、80Kおよび40Kである<sup>5)</sup>。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ は比較的容易な方法で作製が可能である。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ および $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{14}$ はそれぞれ超高压酸素下や薄膜の試料作製の場合に得られる相であり、最近では $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ が常圧で作製できるという報告<sup>6)</sup>もあるが、その作製には特別な技術が必要である。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ は、その酸素組成比が7から6に変わるだけで結晶構造が斜方晶から正方晶に変わり、転移温度も90Kから60Kまで変化し、正方晶では超伝導性は示さず半導体的になるという非常に含有酸素量に敏感な超伝導体である。しかし、先程述べたように $T_C=90\text{K}$ と超伝導転移温度が液体窒素温度以上で、作製方法が比較的簡単であることから、最も盛んに研究が行われている。Bi系超伝導体としては、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ 、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ および $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ が存在し、それぞれ超伝導転移温度 $T_C$ は約20K、80Kおよび110Kである<sup>4)</sup>。 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ および $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ は比較的作製は容易である



(a)  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の結晶構造

(b)  $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{14}$ の結晶構造



Y



Ba



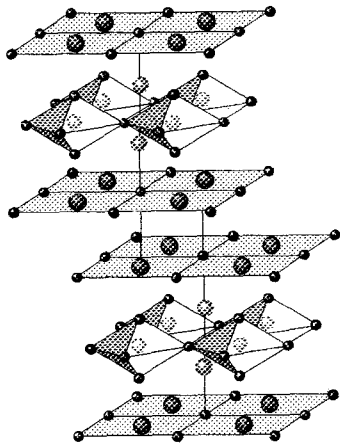
Cu



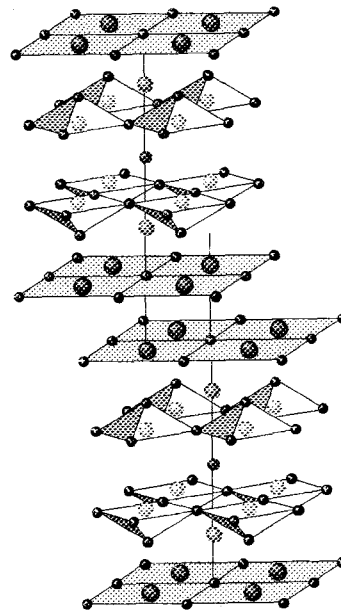
O

(c)  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ の結晶構造

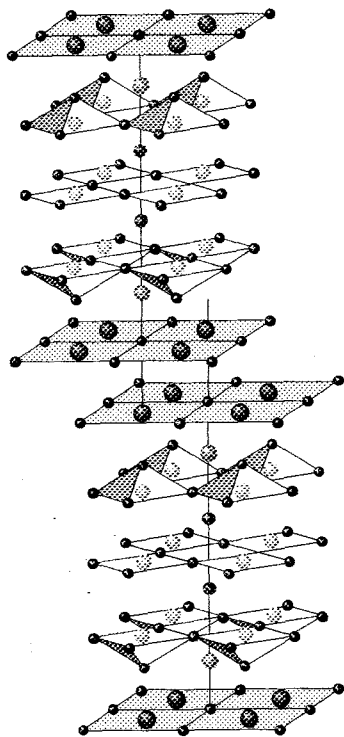
図6-1 Y-Ba-Cu-O系超伝導体の構造



(a)  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  の結晶構造



(b)  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  の結晶構造



(c)  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  の結晶構造

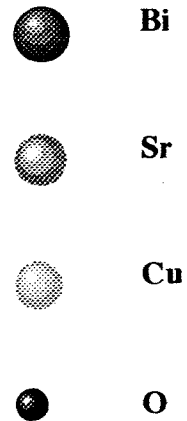


図6-2 Bi-Sr-Ca-Cu-O系超伝導体の構造



が、 $T_C$ が低い。 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ は100Kと $T_C$ は高いが、単一層を作製することは困難で作製には特別な技術が必要である。これらBi系は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ と比べて含有酸素量に鈍感で安定な材料という特徴を持ち、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ および $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ については多くの研究が行われている。また酸化物高温超伝導体の特徴として、層状構造を持つことがあげられる。層状構造を持つこれらの物質にはインターカレーションが可能と考えられる。特にBi系超伝導体については、磁氣的異方性が大きいという実用化における問題点を、このインターカレーションにより改善できる可能性があり<sup>7)</sup>、ヨウ素や臭素などのインターカレーションについて多くの研究が行われている<sup>8~11)</sup>。またY系においても、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ への水素のインターカレーションの報告<sup>12)</sup>もある。このように酸化物高温超伝導体は、インターカレート物質としても興味深い物質である。

先述べたように、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ の超伝導特性は、酸素の含有量に大きく影響される。この酸素および放出ガスについて調べることは、試料の安定化およびデバイスへの応用を検討する上で非常に重要であると考えられる。本研究では、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ のガス放出スペクトル測定により、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ の熱的安定性および $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ における放出ガスと超伝導体との関係について調べた。また、ヨウ素をインターカレートした $\text{IBi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ についてもガス放出スペクトル測定により、ヨウ素の試料中での熱的安定性について調べた。

## 6-2 試料の作製

測定に用いた試料は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ および $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 焼結体である。図6-3に自作の酸化物高温超伝導体用電気炉システムを示す。温度制御は、「第2章2-3-1 測定装置の概要」で述べたガス放出スペクトル測定に用いたシステムと同様なPC-9801を用いた温度制御システムを用いて行っている。ガス放出スペクトルと異なる点は、熱電対として高温で安定な白金-白金ロジウム (Pt-PtRh(13%)) を用いていることと、熱電対からの出力をリニアライザを通さずそのままコンピュータに取り込み、プログラムにより温度変換を行っていることである。このシステムを用いた温度制御の精度は、 $\pm 4^\circ\text{C}$ 以内である。この電気炉システムを用いて試料の仮焼きおよび本焼きを行った。

図6-4(a)および(b)に $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ および $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 焼結体の作製手順を示す。原料粉として $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ の場合、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{CuO}$ の粉末を、モル比が $\text{Y} : \text{Ba} : \text{Cu} = 1 : 2 : 3$ となるように、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ の場合、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、

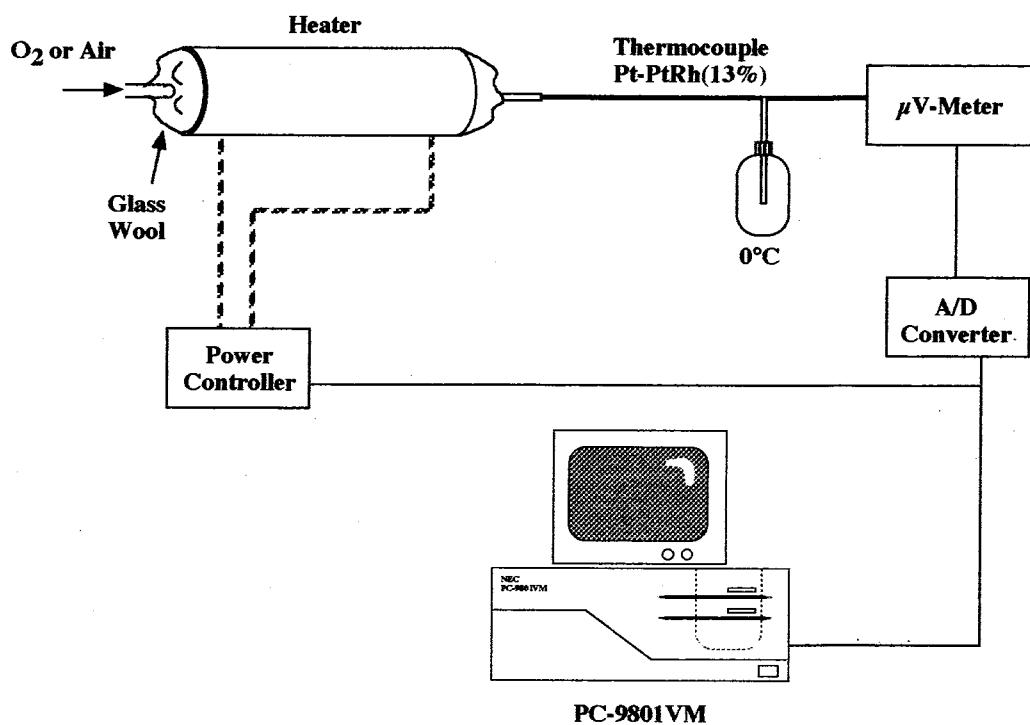
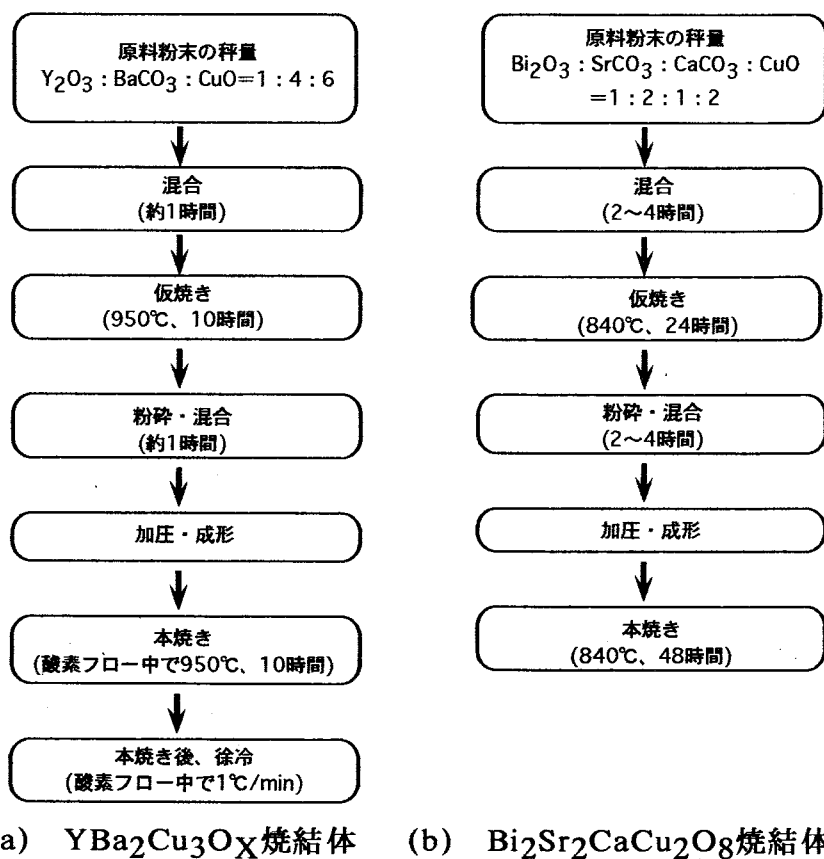


図6-3 酸化物高温超伝導焼結体作製用電気炉システム

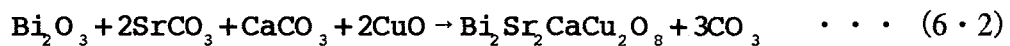
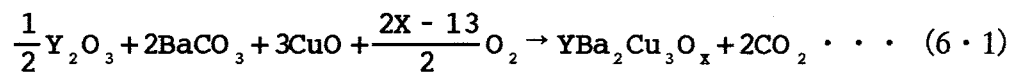


(a)  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  焼結体 (b)  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  焼結体

図6-4  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  および  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  焼結体試料の作製手順

CaCO<sub>3</sub>、CuOの粉末を、モル比がBi : Sr : Ca : Cu = 2 : 2 : 1 : 2となるように秤量する。この粉末をメノウ乳鉢で混合する。混合した粉末をアルミナのボートにのせて、YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>の場合、950°Cで10時間、Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub>の場合、840°Cで24時間の仮焼きを行う。仮焼きを終えた粉末を再度メノウ乳鉢で混合する。その後、粉末を錠剤成形器を用いて、直径10mm、厚さ0.5~1.0mmのペレット状に300kgf/cm<sup>2</sup>の圧力で加圧成形を行う。成形した試料をアルミナ板の上ののせて、YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>の場合、950°Cで10時間、Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub>の場合、840°Cで24時間の本焼きを行う。YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>の場合、本焼きは酸素フロー中で行い、その後酸素フロー中で、室温まで1°C/minで徐冷を行う。

これらの行程において、それぞれ以下のような反応により、YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>およびBi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub>焼結体を作製する。



また、超伝導体との対比をするため、半導体相のY<sub>2</sub>BaCuO<sub>x</sub>もYBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>と同様な手順で作製した。なお、Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>x</sub>については、本焼き後室温まで急冷で冷却を行った。また、超伝導相であるYBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>が黒色の試料であるのに対し、半導体相であるY<sub>2</sub>BaCuO<sub>x</sub>は緑色をした試料である。作製した試料の超伝導性の有無については、試料を液体窒素温度での磁気浮上の有無からそのマイスナー効果について判断した。

Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub>については、ヨウ素をインターカレートした試料 (IBi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) について調べた。IBi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub>は、Colorado school of mine の和田グループ<sup>8)</sup>にて作製されたものである。IBi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub>については、熔融法により作製されたBi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub>をヨウ素とともにガラス管中に封じ込め、170°Cで2日間以上加熱することによりIBi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub>を作製した。また、比較のために用いたBi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub>は、先に述べた固相法により作製した。

## 6-3 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>X</sub>およびY<sub>2</sub>BaCuO<sub>X</sub>における ガス放出スペクトル

### 6-3-1 実験方法

測定に用いた試料は、「6-2 試料の作製」で述べた約950°Cで10時間大気中で焼結したYBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>X</sub>焼結体、Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>X</sub>焼結体である。YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>X</sub>の場合、試料からの放出ガス量が非常に多量である。よってガス放出スペクトルを全測定温度領域で放出ガス圧力を測定範囲内におさめるため、試料サイズを小さくした。そこで本研究では焼結体試料の破片を用いた。なお、測定に用いた試料の体積は、1mm<sup>3</sup>以下の大きさである。YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>X</sub>焼結体については、本焼き後室温まで徐冷したものと急冷したものの2種類に対して、冷却過程の違いに対するガス放出スペクトルの変化を調べた。超伝導体との対比をするため、半導体相のY<sub>2</sub>BaCuO<sub>X</sub>焼結体についても、本焼き後急冷した試料のガス放出スペクトルを測定した。また、測定最高温度は、焼結温度の950°Cとした。

### 6-3-2 実験結果および考察

図6-5に、本焼き後徐冷したYBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>X</sub>と本焼き後急冷したYBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>X</sub>のdP/dT-Tスペクトルを示す。スペクトルSおよびQはそれぞれ徐冷した試料および急冷した試料のdP/dT-Tスペクトルで、昇温率はともに20°C/minである。なお、試料は共に作製後3ヶ月間大気中に保持されていた試料である。本焼き後徐冷した試料はマイスナー効果を示し、急冷した試料はマイスナー効果を示さないことから、それぞれ超伝導体、非超伝導体であることがわかる。超伝導体の試料では、400°C付近、700°C付近および500°Cから600°Cの間にガスの放出がみられる。超伝導体でない試料では、400°C付近および700°C付近のガスの放出はみられるが、500°Cから600°Cの間のガスの放出はみられず、むしろこの領域で放出ガスを吸収している。四重極型質量分析計を用いた放出ガスの同定より超伝導体の試料からの放出ガスの質量は32、44であることから、超伝導体の試料から放出されたガスは、O<sub>2</sub>とCO<sub>2</sub>であると考えられる。図6-6に、超伝導体の試料のdP/dT-TスペクトルおよびO<sub>2</sub>（質量数：32）とCO<sub>2</sub>（質量数：44）のdN/dt-Tスペクトルを示す。昇温率はすべて10°C/minであり、試料は作製後3ヶ月間大気中に保持されていた試料である。この結果より、400°C付近および700°C付近の放出ガスはCO<sub>2</sub>で、500°Cから600°Cでの放出ガスはO<sub>2</sub>であることがわかる。以上の結果より、作製過程における酸素の取り込みに関して、超伝導性の有無には、500°Cから600°C

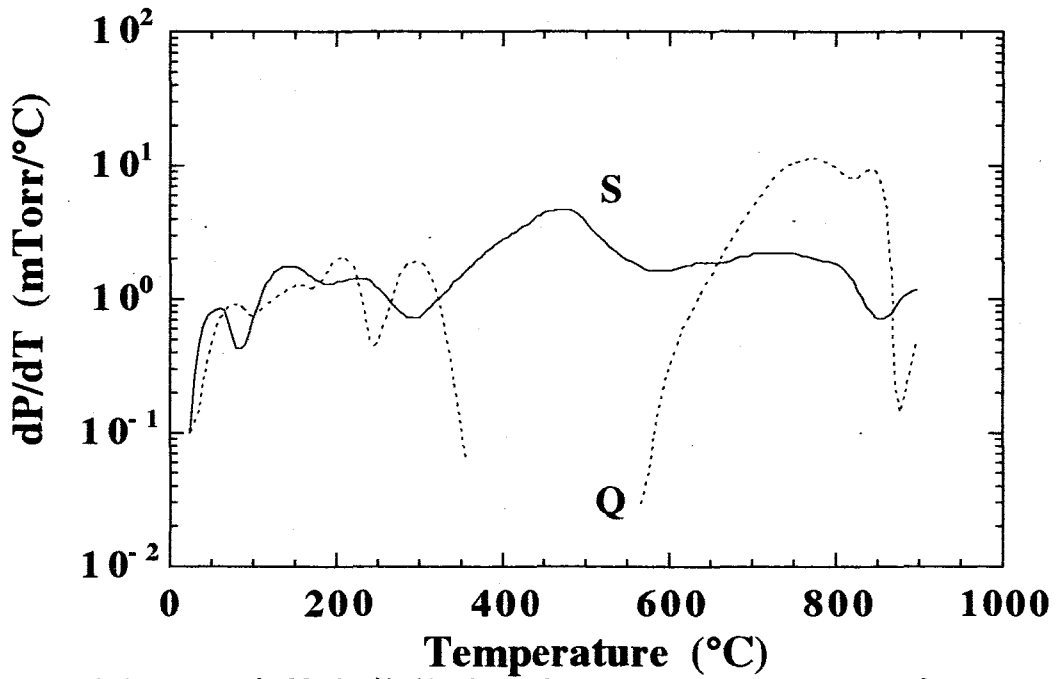


図6-5 本焼き後徐冷した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ および急冷した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ における $dP/dT$ - $T$ スペクトル

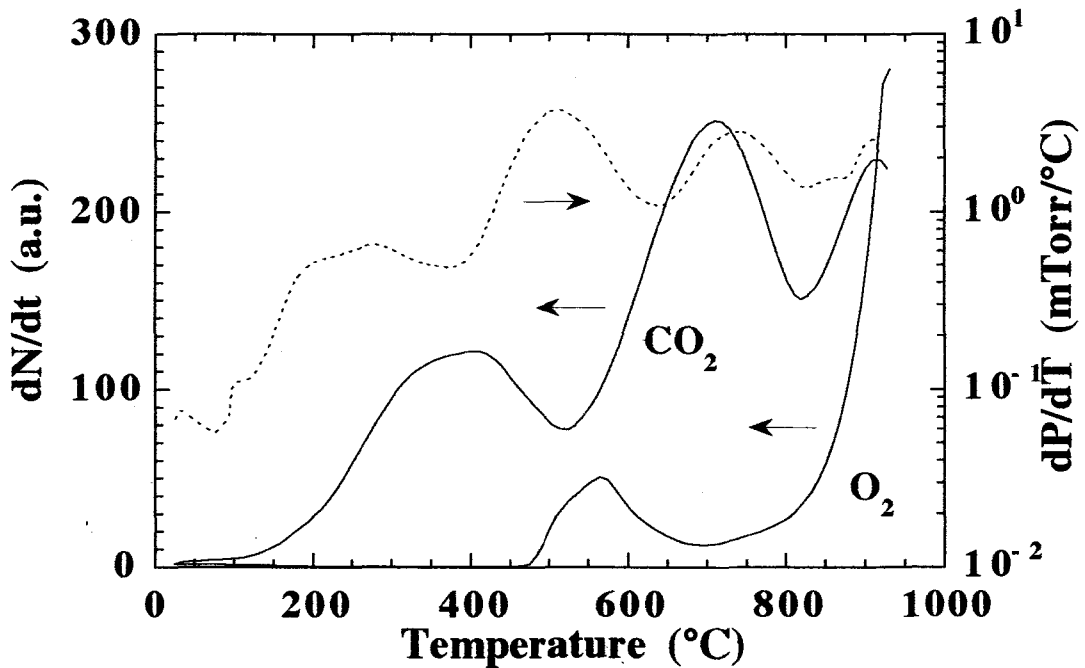


図6-6  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ における $dP/dT$ - $T$ スペクトルおよび $\text{O}_2$ と $\text{CO}_2$ の $dN/dt$ - $T$ スペクトル

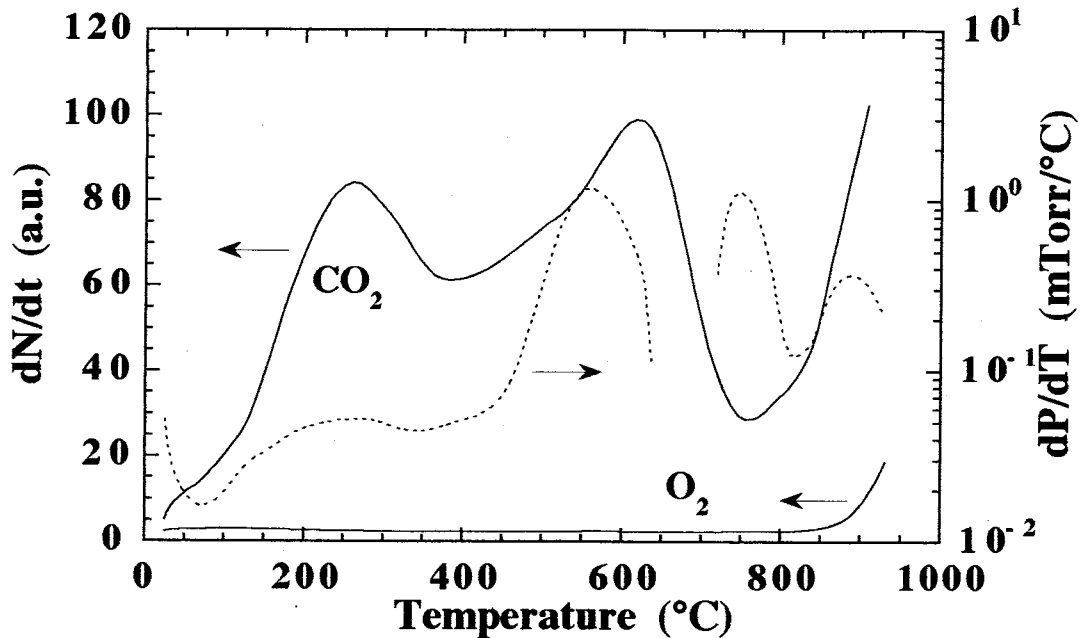


図6-7  $Y_2BaCuO_x$ における $dP/dT$ - $T$ スペクトル  
および $O_2$ と $CO_2$ の $dN/dt$ - $T$ スペクトル

での徐冷が必要であることがわかった<sup>13~15)</sup>。

図6-7に半導体相である $Y_2BaCuO_x$ の $dP/dT$ - $T$ スペクトルおよび $O_2$ と $CO_2$ の $dN/dt$ - $T$ スペクトルを示す。昇温率はすべて $10^\circ C/min$ である。半導体相の試料において、 $200^\circ C$ 付近に放出ピークが観測され、 $600^\circ C$ から $700^\circ C$ 付近では、放出ガスの吸収が起こっていることがわかる。四重極型質量分析計を用いた放出ガスの同定より半導体相の試料からの放出ガスの質量は44であることから、半導体相の試料から放出されたガスは、 $CO_2$ であると考えられる。また $dN/dt$ - $T$ スペクトルより $O_2$ の放出はなく、 $CO_2$ の放出が $200^\circ C$ 付近および $650^\circ C$ 付近にあることがわかる。よって、 $dP/dT$ - $T$ スペクトルにおける $200^\circ C$ 付近の放出ピークは $CO_2$ によるもので、 $650^\circ C$ 付近で放出された $CO_2$ が試料へ吸収されていると考えられる。この結果からも超伝導性の有無に、 $500^\circ C$ から $600^\circ C$ の間の温度領域が非常に重要であることがわかる。

この $500^\circ C$ から $600^\circ C$ の間の $O_2$ の放出については、他の結果<sup>16,17)</sup>ともよく一致している。また、J.D. Jorgensen 等<sup>18)</sup>は、中性子散乱により $600^\circ C$ 付近で斜方晶 (Orthorhombic) から正方晶 (Tetragonal) への転移 (O-T転移) が見られると報告している。このO-T転移は、酸素が欠損しやすいCu-O鎖からのOイオンの欠損によりおこり、この転移により $YBa_2Cu_3O_x$ は超伝導体から非超伝導体へ変わることが知られている<sup>19,20)</sup>。よってガス放出スペクトルで得られた $500^\circ C$ から

600°Cの間のO<sub>2</sub>の放出は、Cu-O鎖からの放出で、このことからこの温度領域での酸素の吸収・取り込みが重要であることがわかる。

## 6-4 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>X</sub>における二酸化炭素の放出

### 6-4-1 実験方法

「6-3 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>X</sub>およびY<sub>2</sub>BaCuO<sub>X</sub>におけるガス放出スペクトル」で述べたように、YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>X</sub>焼結体試料において、二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) の放出を観測することができた。このCO<sub>2</sub>の放出の原因について調べた。

測定に用いた試料は、「6-2 試料の作製」で述べた約950°Cで10時間大気中で焼結したYBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>X</sub>焼結体である。試料は全て本焼き後室温まで徐冷したもので、マイスナー効果を示す試料である。作製直後の試料および大気中に保持した試料のガス放出スペクトルを測定した。また、真空中および大気中で試料を保持し、ガス放出スペクトルにおける経時変化について調べた。なお、ガス放出スペクトル測定に用いた試料の体積は、1mm<sup>3</sup>以下の大きさである。

また、CO<sub>2</sub>の放出が確認できる試料とできない試料の内部の炭素量の違いを、光電子分光法 (ESCA : Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)を用いて試料内の炭素 (C) 量のエッチング時間依存性より調べた。用いた装置は、島津製作所製、ESCA 850で、測定は、Y 3dピークおよびC 1sピークについて測定を行った。内部の組成については、Y 3dピークの積分強度に対するピークの積分強度比を求め、炭素の組成比とした。

CO<sub>2</sub>の放出が確認できる試料とできない試料の結晶構造を調べるため、X線回折パターン測定も行った。測定に用いた装置は、理学電気株式会社製のガイガーフレックスNo.4011B12である。

### 6-4-2 実験結果および考察

作製直後の試料と作製後3ヶ月間大気中に保持されていた試料の昇温率10°C/minでのdP/dT-Tスペクトルを図6-8に示す。図中のスペクトルAおよびBは、それぞれ作製後大気中に3ヶ月間保持した試料および作製直後の試料のdP/dT-Tスペクトルで、スペクトルNはノイズレベルを示す。図6-8より、作製後3ヶ月間大気中に保持された試料のdP/dT-Tスペクトルには、400°C付近、500°C付近および700°C付近にガス放出ピークが観測されるのに対し、作製直後の試料では500°C付近の

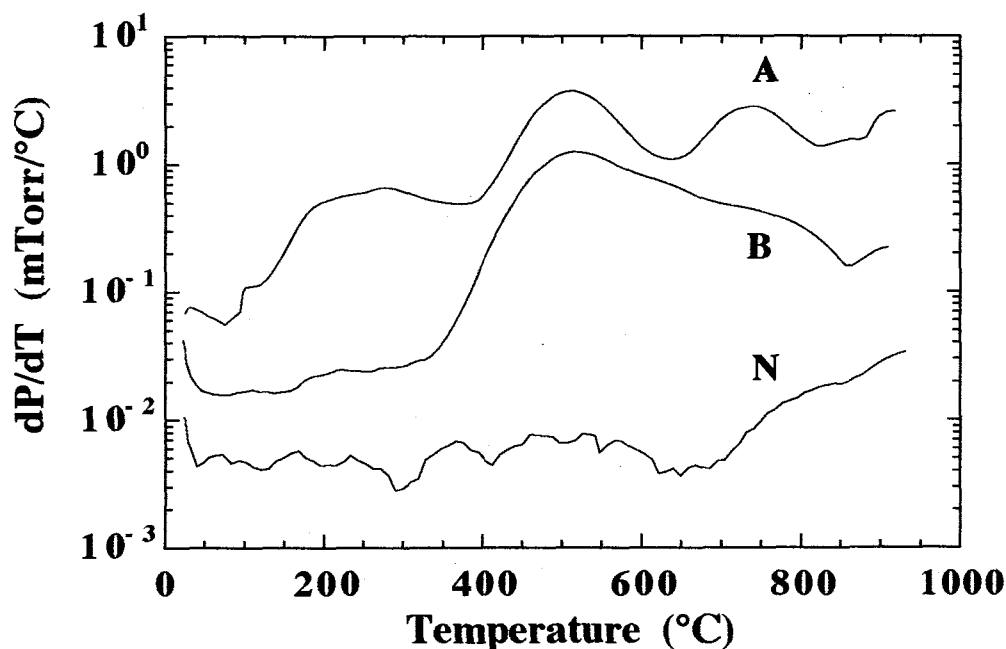


図6-8 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>におけるdP/dT-Tスペクトル

ガス放出ピークのみである。図6-9に、作製直後の試料のO<sub>2</sub>およびCO<sub>2</sub>のdN/dt-Tスペクトルを示す。作製直後の試料では500°C付近にO<sub>2</sub>の放出ピークは観測できるが、400°C付近および700°C付近にピークを持つCO<sub>2</sub>ガスの放出は観測されなかった。この結果より、400°C付近および700°C付近にピークを持つCO<sub>2</sub>は、作製後何らかの原因で試料に吸収または生成されたものであると考えられる。

このCO<sub>2</sub>の放出が試料表面からのものか内部からのものを調べるため、焼結体の表面部分からとった破片と内部からとった破片を試料として用い、CO<sub>2</sub>のdN/dt-Tスペクトルを測定した。測定結果を図6-10に示す。スペクトルOおよびIはそれぞれ焼結体の表面部分の試料および内部の試料である。表面および内部の試料において、CO<sub>2</sub>が放出していることがわかる。作製直後および作製後3ヶ月間大気中に保持された試料中の炭素-イットリウム比C/Yのエッチング時間依存性を図6-11示す。図中のA (○) およびB (△) は、それぞれ作製後大気中に保持された試料および作製直後の試料の測定結果である。炭素含有量は、どちらの試料においてもエッチング時間とともに減少した後ほぼ一定になっており、作製直後に比べて作製後大気中に保持された試料の方が、試料内部での炭素量が多いことがわかる。このESCAの結果からも試料内部に炭素が存在し、CO<sub>2</sub>の放出が見られる試料の方がその量が多いことがわかる。

次にこのCO<sub>2</sub>の放出が試料から放出させた後に再び放出されるのかどうかについて調べた。実験としては、まず未測定を試料を測定し、その後真空中におい



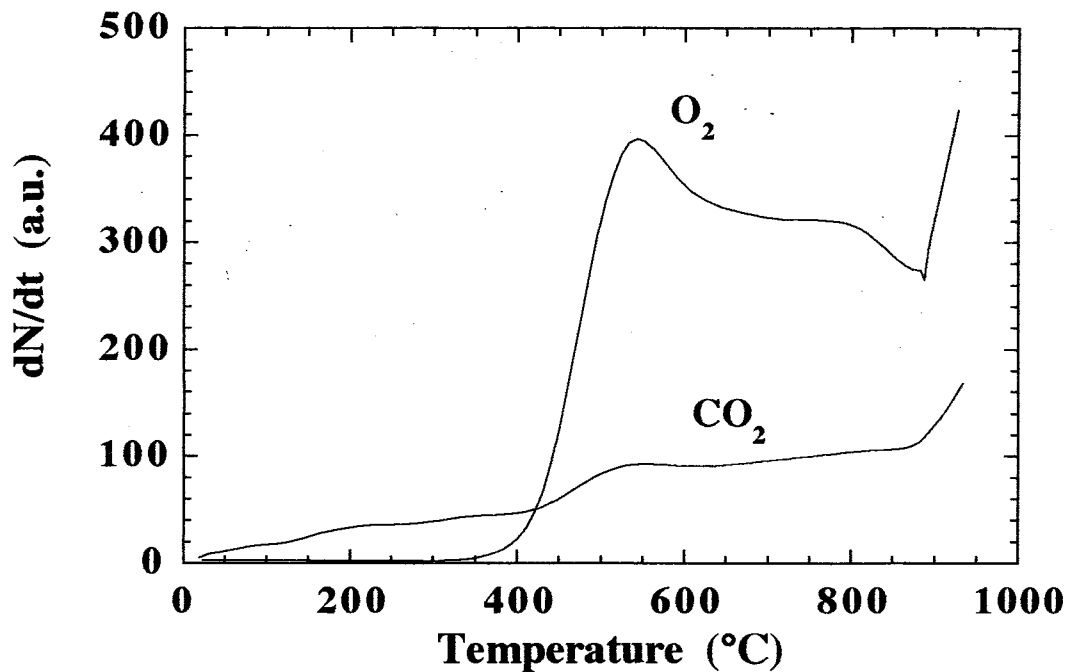


図6-9 作製直後の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ における $\text{O}_2$ および $\text{CO}_2$ の $dN/dt$ - $T$ スペクトル

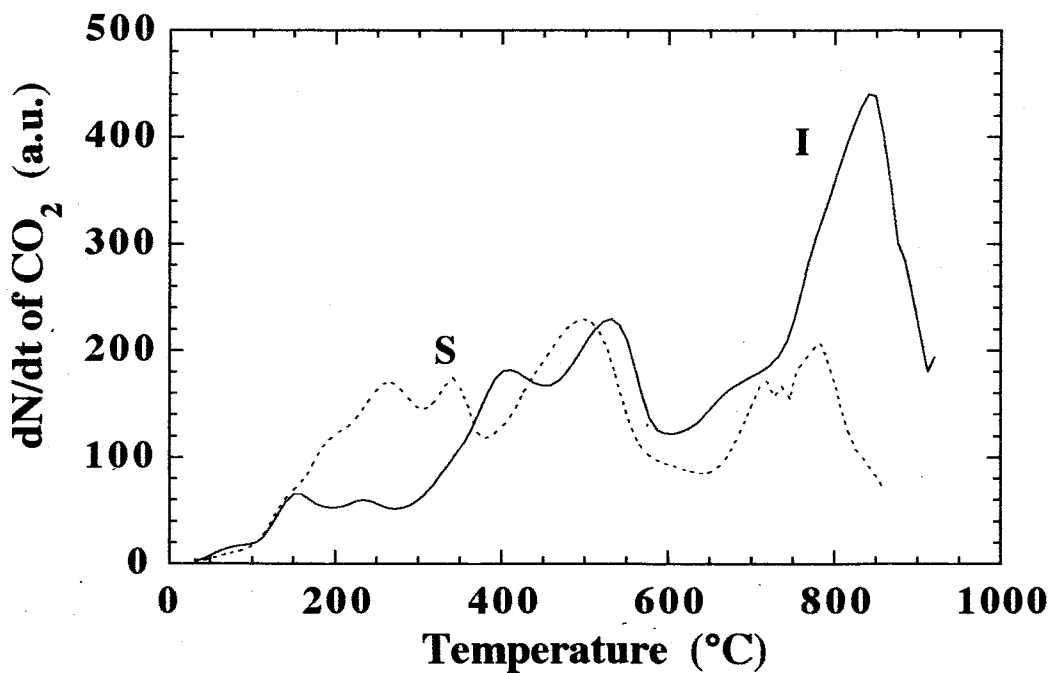


図6-10 3ヶ月間大気中に保持した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ の表面および外部における $\text{CO}_2$ の $dN/dt$ - $T$ スペクトル

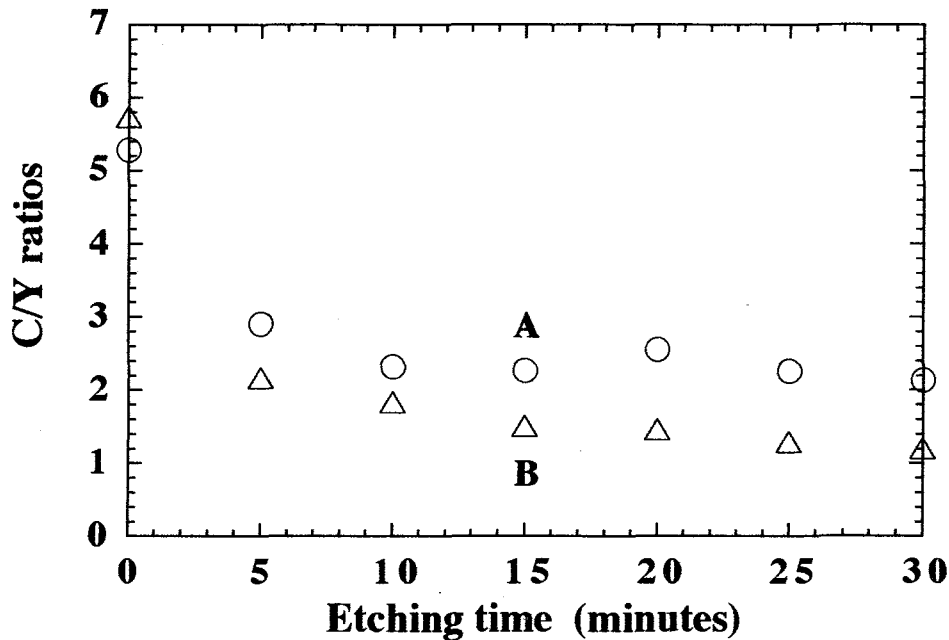


図6-11 ESCAより求めた $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 中の炭素-イットリウム比C/Yのエッチング時間依存性

て950°Cで5時間アニールを行った。このアニールを行った後の試料について大気にさらすことなく再び測定を行った。この試料を大気中において1週間保持し、その後再度測定を行った。図6-12に3ヶ月間大気中に保持された試料における $\text{CO}_2$ のdN/dt-Tスペクトルの変化を示す。図中のスペクトルA、B、Cは、未測定の試料、アニール後の試料およびアニール後大気中に1週間保持された試料のdN/dt-Tスペクトルである。昇温率は、全て10°C/minである。未測定の試料において確認された $\text{CO}_2$ の放出が950°C、5時間の真空中でのアニールにより消失したことがわかる。アニール後1週間大気中で保持した試料では、400°C付近のピークは観測できなかったが、700°C付近のピークについては再び観測された。この結果より、400°C付近に放出ピークを持つ $\text{CO}_2$ についてはわからないが、700°C付近に放出ピークを持つ $\text{CO}_2$ は、明らかに作製後に試料に吸収もしくは生成されたものであると考えられる。大気中での環境を考えた場合、水分が考えられる。この水分の影響を調べるため、作製直後の試料を用いて水に濡らした試料と、濡らしていない試料における $\text{CO}_2$ のdN/dt-Tスペクトルについて測定を行った。測定結果を図6-13に示す。図中のスペクトルAおよびBは、それぞれ水に濡らした試料と濡らしていない試料のスペクトルである。昇温率はともに10°C/minである。この結果より、700°C付近の $\text{CO}_2$ の放出は水分の影響により現れることがわかる。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 超伝導体の水分による劣化があることはよく知られており、この劣化は、以下の式(6・3)および(6・4)のような $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 超伝導体と $\text{H}_2\text{O}$ お

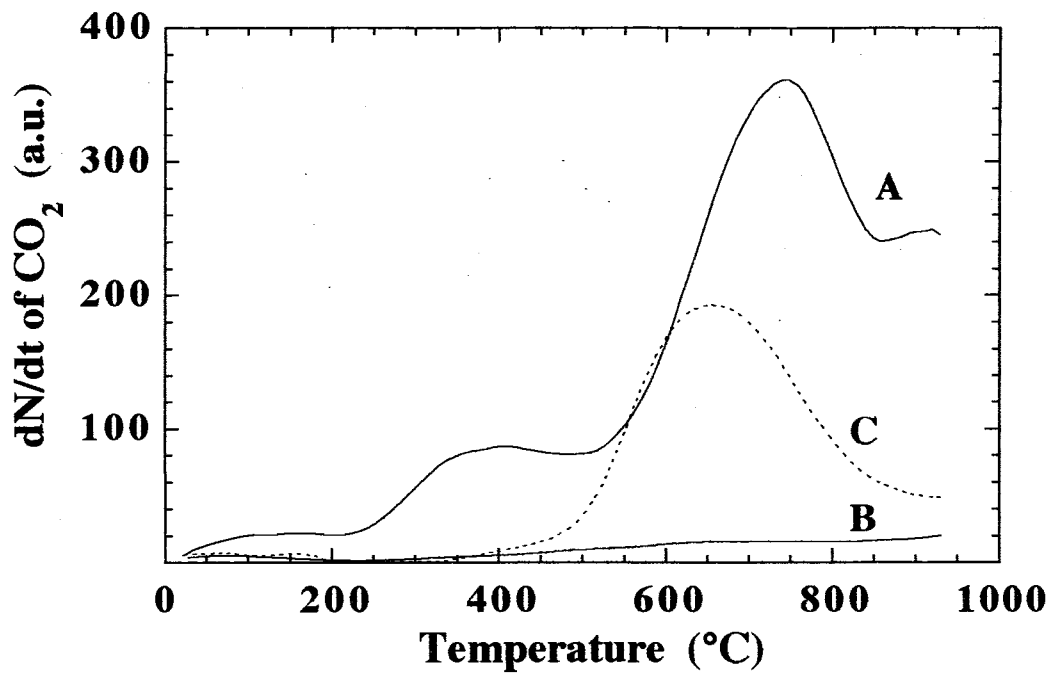


図6-12 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>におけるCO<sub>2</sub>の  
dN/dt-Tスペクトルの変化

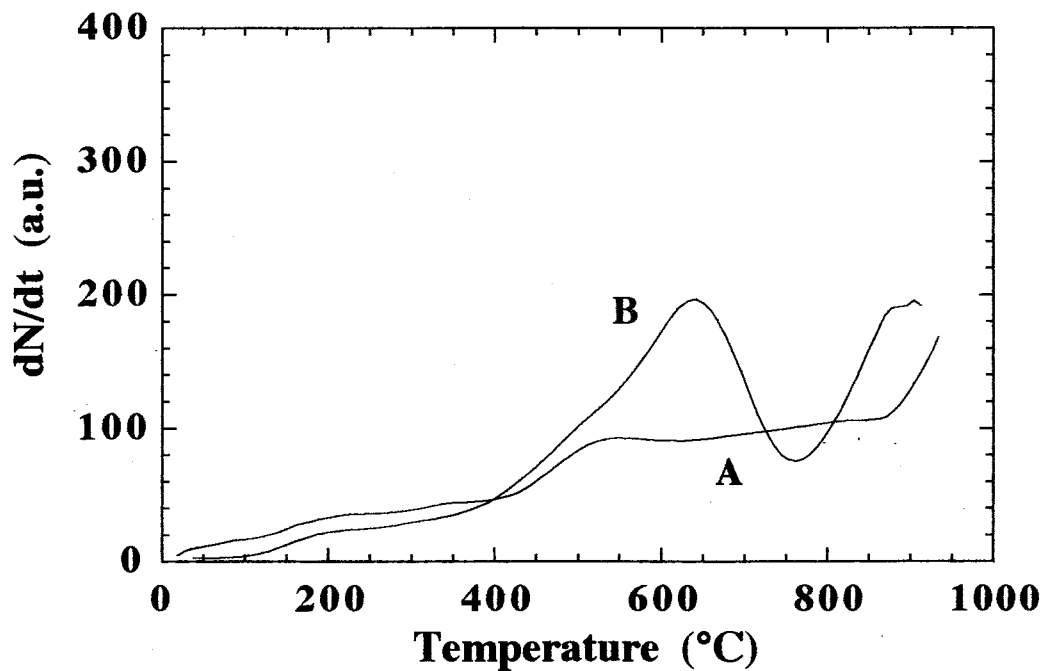


図6-13 水分によるYBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>における  
CO<sub>2</sub>のdN/dt-Tスペクトルの変化

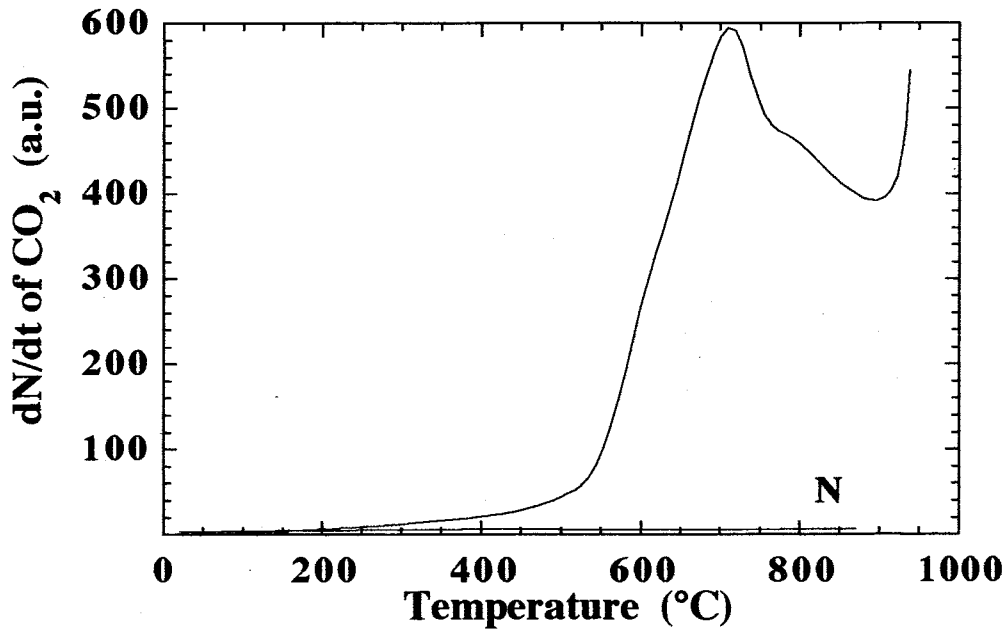
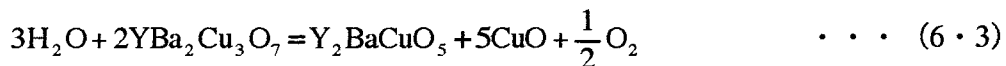


図6-14 BaCO<sub>3</sub>粉末におけるCO<sub>2</sub>のdN/dt-Tスペクトル

よびCO<sub>2</sub>との反応により、BaCO<sub>3</sub>が生じると報告されている<sup>19,20)</sup>。



ここで図6-14にBaCO<sub>3</sub>粉末試料におけるCO<sub>2</sub>のdN/dt-Tスペクトルを示す。昇温率は10°C/minで、図中のスペクトルNはノイズレベルを示す。この結果より、BaCO<sub>3</sub>からのCO<sub>2</sub>の放出ピークが700°C付近にあり、YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>焼結体における700°C付近のCO<sub>2</sub>の放出とよく一致することがわかる。よって、700°C付近のCO<sub>2</sub>の放出は、大気中でのH<sub>2</sub>OおよびCO<sub>2</sub>との反応により生じたBaCO<sub>3</sub>からの放出であると考えられる<sup>21)</sup>。

次に400°C付近に放出ピークを持つCO<sub>2</sub>について検討するため、以下のような実験を行った。作製後試料を大気中および真空中に保持し、それぞれのガス放出スペクトルにおける経時変化を測定した。図6-15にdP/dT-Tスペクトルの大気中での経時変化を示す。図中のスペクトルに添えた数字は、試料を大気中で保持した日数を示し、保持日数0日は、作製直後の試料のスペクトルを示す。dP/dT-Tスペクトルの大気中での経時変化には、大きなスペクトルの変化は見られない。図6-16にCO<sub>2</sub>のdN/dt-Tスペクトルの大気中での経時変化を示す。図中のスペクトルに添えた数字は、試料を大気中で保持した日数を示し、保持日数0日は、作製直後の試料のスペクトルを示す。この結果では、dP/dT-Tスペクトルでは観測でき

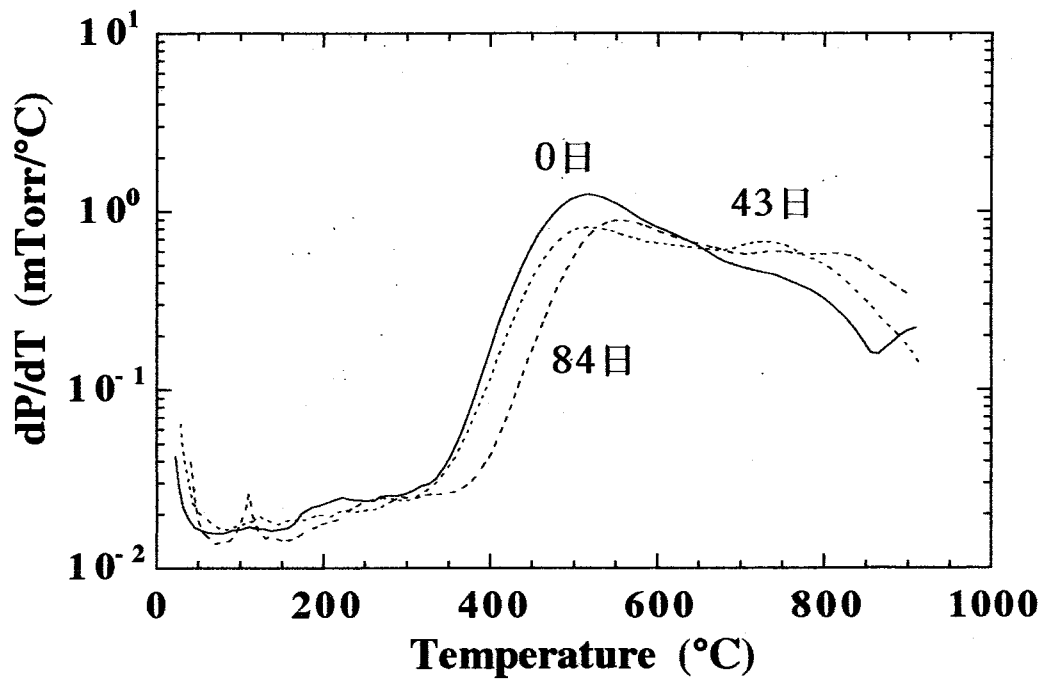


図6-15 大気中での $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ における $dP/dT$ - $T$ スペクトルの経時変化

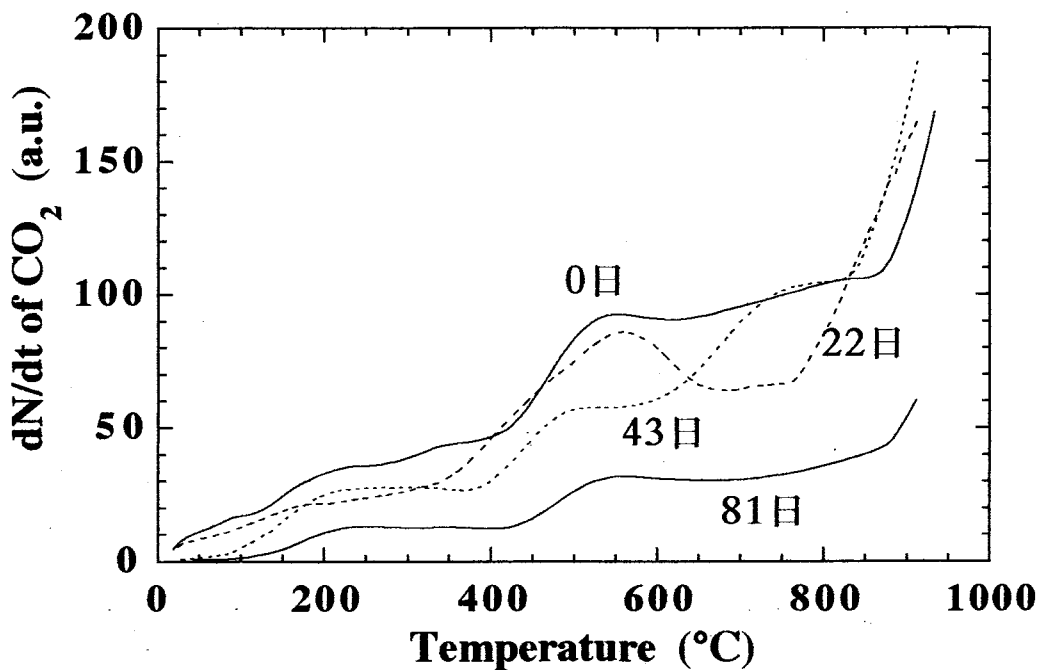


図6-16 大気中での $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ における $\text{CO}_2$ の $dN/dt$ - $T$ スペクトルの経時変化

なかったCO<sub>2</sub>の放出ピークが43日以降のスペクトルで200°C付近に現れていることがわかる。次に真空中での経時変化を見てみる。図6-17にdP/dT-Tスペクトルの真空中での経時変化を示す。図中のスペクトルに添えた数字は、試料を大気中で保持した日数を示し、保持日数0日は、作製直後の試料のスペクトルを示す。dP/dT-Tスペクトルについては真空中での経時変化でも、あまり大きな変化は得られなかった。図6-18にCO<sub>2</sub>のdN/dt-Tスペクトルの真空中での経時変化を示す。図中のスペクトルに添えた数字は、試料を大気中で保持した日数を示し、保持日数0日は、作製直後の試料のスペクトルを示す。大気中での経時変化と同様に、dP/dT-Tスペクトルでは観測できなかったCO<sub>2</sub>の放出ピークが50日以降のスペクトルで200°C付近に観測できた。以上の結果より、400°C付近にピークを持つCO<sub>2</sub>は、内部の作製時に取り込まれたCまたはCO<sub>2</sub>が試料構造の変化により経時変化を起こし、現れたものによる可能性が考えられる。図6-19にCO<sub>2</sub>の放出がみられる試料とみられない試料のX線回折パターンを示す。X線回折パターンAおよびBはそれぞれCO<sub>2</sub>の放出がみられる試料およびみられない試料のX線回折パターンである。この結果より、CO<sub>2</sub>の放出が見られる試料と見られない試料では構造的には違いが見られない。

以上の結果より400°C付近のCO<sub>2</sub>ガスの放出の原因について、次のような可能性が考えられる。YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>は焼結時にCO<sub>2</sub>が存在する場合、そのCO<sub>2</sub>と反応するという報告がある<sup>22~24)</sup>。本研究で用いたYBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>焼結体試料は、O<sub>2</sub>フロー中で焼結および冷却している。しかし、このO<sub>2</sub>フローは大気中で行っていることから、作製時におけるCO<sub>2</sub>とYBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>との反応の可能性はあると考えられる。この反応によりCO<sub>2</sub>または炭素原子が試料内に取り込まれたという可能性が考えられる。真空中および大気中でのCO<sub>2</sub>のdN/dt-Tスペクトルの経時変化の結果より、CO<sub>2</sub>または炭素原子が取り込まれた状態は準安定状態で、経時変化による構造変化またはCO<sub>2</sub>または炭素原子自体の析出などにより、400°C付近でのCO<sub>2</sub>の放出が観測された可能性があると考えられる。準安定状態として考えられる状態としては、結晶粒界およびYBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>中へのインターカレーションなどが考えられる。本研究で用いたYBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>焼結体は多結晶体であることから、結晶粒界の存在は無視できない。結晶粒界は非超伝導相の存在やBaCO<sub>3</sub>などの不純物の存在が考えられる。この不純物としてCO<sub>2</sub>もしくは炭素原子が存在することが考えられる。また、YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>が層状構造を有するため、層間においてCO<sub>2</sub>のインターカレーションが起こっている可能性が考えられる。インターカレーションは、作製後試料のまわりに存在するCO<sub>2</sub>についても考えられるが、真空中での経

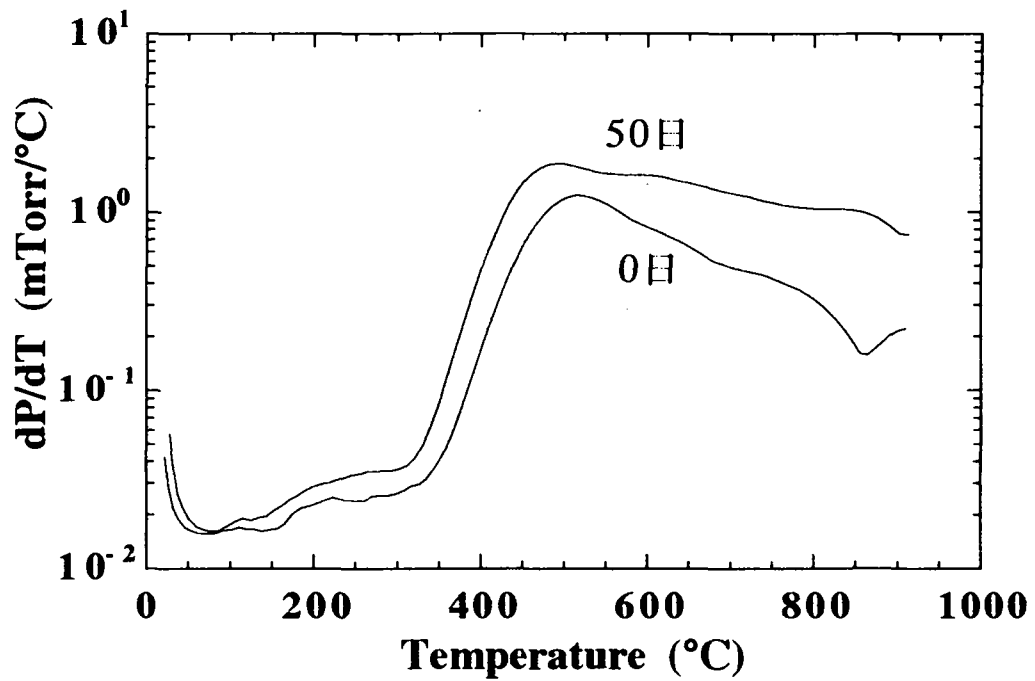


図6-17 真空中での $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ における $dP/dT$ - $T$ スペクトルの経時変化

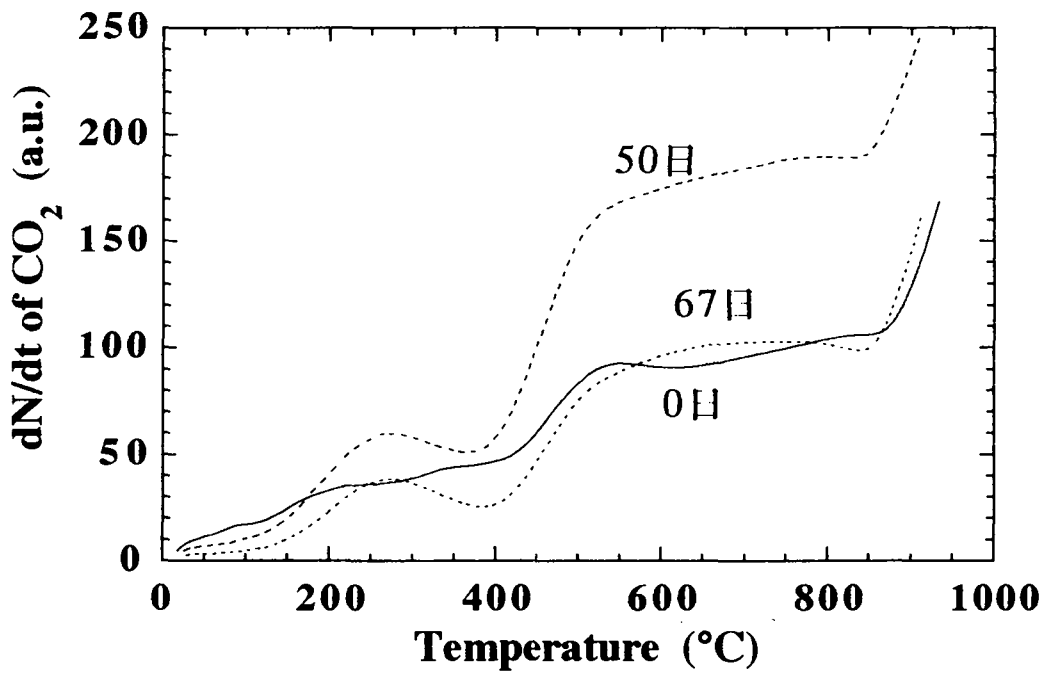


図6-18 真空中での $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ における $\text{CO}_2$ の $dN/dt$ - $T$ スペクトルの経時変化

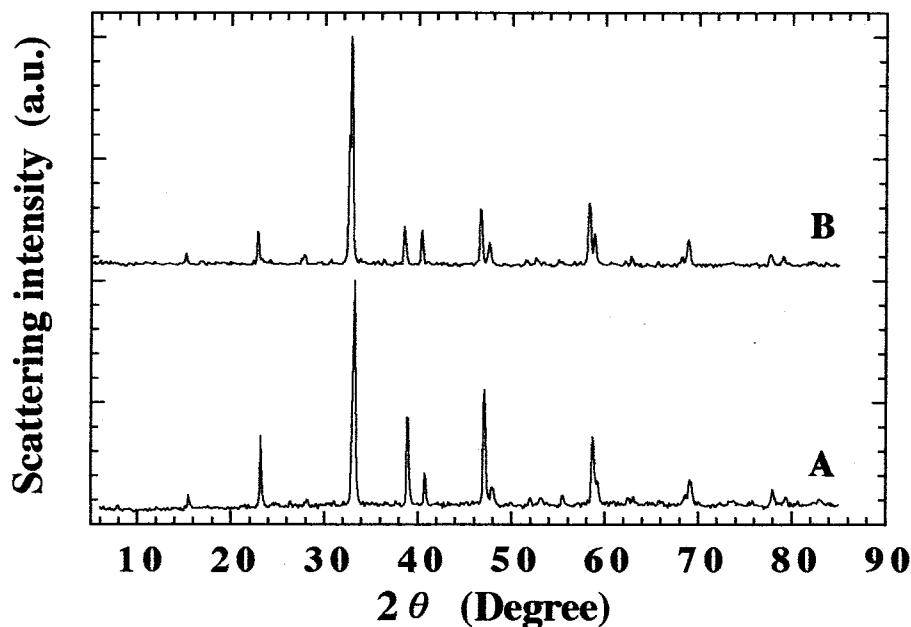


図6-19  $\text{CO}_2$ の放出が観測できる $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ と観測できない $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ のX線回折パターン

時変化の結果を考えると、これのみでは考えられない。半導体相や本焼き後急冷した試料の $dP/dT$ - $T$ スペクトルにおける $500^\circ\text{C}$ から $600^\circ\text{C}$ の間での放出ガスの吸収は、 $dN/dt$ - $T$ スペクトルの結果とあわせて考えると、 $\text{CO}_2$ の吸収が起きていると考えられることから、この本焼き後の冷却過程で $\text{CO}_2$ が吸収され、インターカレートされている可能性が考えられる。 $\text{CO}_2$ におけるC-O結合距離は約 $1.16\text{ \AA}$ で<sup>25)</sup>、CおよびOの二重結合半径はそれぞれ約 $0.67\text{ \AA}$ および $0.62\text{ \AA}$ であるから<sup>26)</sup>、 $\text{CO}_2$ 分子の大きさは、 $2.45 \times 1.33\text{ \AA}$ 程度と考えられる。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ のa、bおよびc軸の軸長はそれぞれ $3.82\text{ \AA}$ 、 $3.89\text{ \AA}$ および $11.69\text{ \AA}$ で<sup>27)</sup>、CuO鎖のCuと $\text{CuO}_2$ 面のCuとの距離が $4.15\text{ \AA}$ である<sup>28)</sup>。各層間のサイズを図6-20に示す。 $\text{CO}_2$ 分子のサイズは $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ の各層間隔より小さいことから、どの相に対してもサイズの異なる層間隔すなわちc軸長を変化させることなくインターカレートすることが可能であると考えられる。よってX線回折パターンにおいて大きな変化が現れていないと考えられる。しかし、作製直後の試料において、 $400^\circ\text{C}$ 付近の $\text{CO}_2$ のピークが観測されないことから、作製時における $\text{CO}_2$ の形で層間にインターカレートされたり、粒界に取り込まれるということでは説明できない。よって、 $400^\circ\text{C}$ 付近に放出ピークを持つ $\text{CO}_2$ は、作製時に準安定状態に取り込まれた炭素原子が経時変化による $\text{CO}_2$ への変化または炭素原子自体の析出によるものであると考えられる。



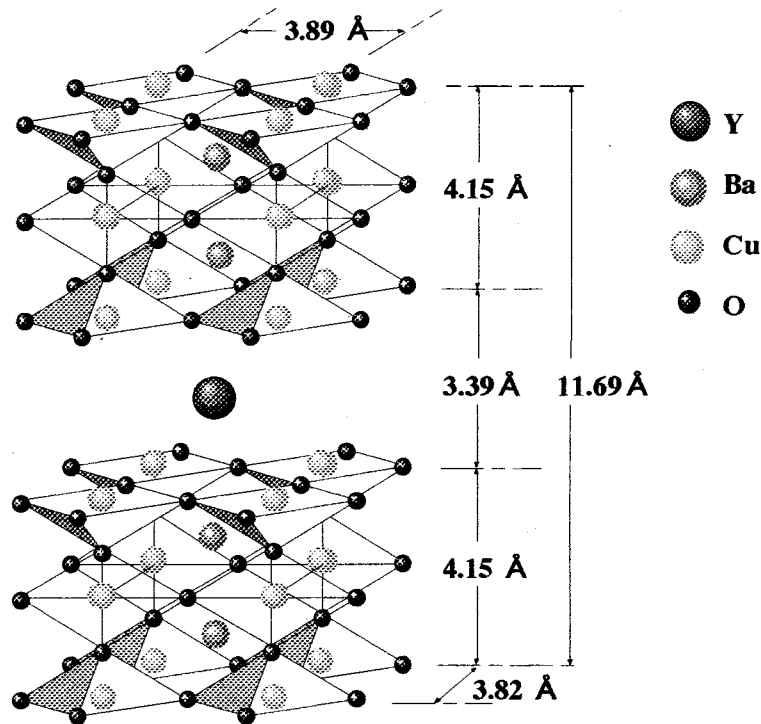


図6-20 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>の軸長および層間隔

## 6-5 ヨウ素 (I) をインターカレートしたBi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub>におけるガス放出スペクトル

### 6-5-1 実験方法

測定に用いた試料は、「6-2 試料の作製」で述べた和田グループにより作製されたstage-1およびstage-2のIBi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub>である。この試料について、試料からのIの放出を調べるため、昇温率10°C/minでガス放出スペクトルdP/dT-Tを800°Cまで測定した。ヨウ素は気体ではI<sub>2</sub>分子の形をとることから、質量数は206である<sup>29)</sup>。本研究で用いた四重極型質量分析計は質量数100までしか測定できないため、直接I<sub>2</sub>の放出を見ることができない。よって、IをインターカレートしていないBi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub>についても、比較のためdP/dT-Tスペクトルを測定した。

### 6-5-2 実験結果および考察

図6-21にBi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub>のガス放出スペクトルdP/dT-Tを示す。スペクトルNは、ノイズレベルを示す。なお、昇温率は10°C/minである。このBi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

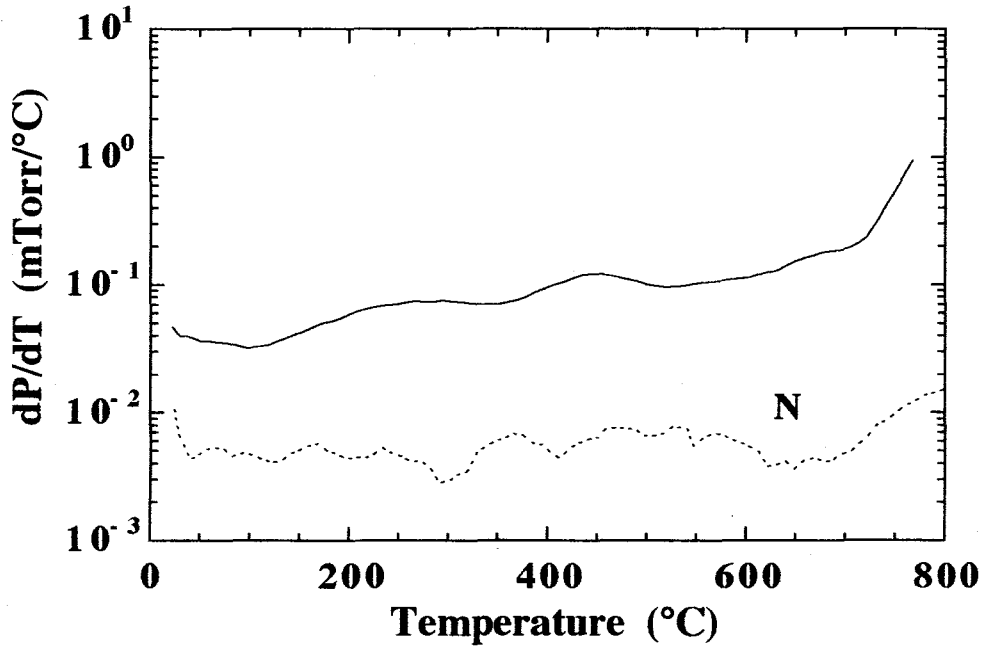


図6-21  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ における  
dP/dT-Tスペクトル

のdP/dT-Tスペクトルでは250°C付近および450°C付近に放出ピークらしきものが観測された。また、このスペクトルは三浦等の結果<sup>30)</sup>とよく一致しており、700°C以上での放出が酸素によるものであると考えられる。stage-1およびstage-2の $\text{IBi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ におけるガス放出スペクトルdP/dT-Tをそれぞれ図6-22および図6-23に示す。昇温率はともに10°C/minでスペクトルNはノイズレベルを示す。図6-22より、stage-1の試料において100°C付近よりガスの放出がはじまり、150°C付近に放出ピークがあることがわかる。ヨウ素をインターカレートしていない試料のスペクトルと比較すると、この150°C付近の放出は明らかにヨウ素に関係したものであると考えられる。この結果は $\text{IBi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ の合成温度が、170°Cであることと、ヨウ素の融点および沸点はそれぞれ113.7°Cおよび184.5°Cであることから<sup>29)</sup>、この放出ピークは $\text{I}_2$ の放出を見ている可能性が高いと考えられる。また、stage-1の試料は、ラマン散乱のアニール温度依存性において、100°C付近からヨウ素に関係した信号強度が減少しはじめ、X線回折測定より層転移が150°C付近で起こること<sup>31)</sup>とよく一致している。図6-23より、stage-2の試料においては、やはり100°C付近からガスの放出がはじまり、250°C付近および350°C付近に放出ピークがあることがわかる。また、この結果は、stage-2の試料はX線回折測定より250°C付近に相転移がある<sup>31)</sup>こととよく一致している。よって、この250°C付近および350°C付近の放出ピークは、 $\text{I}_2$ によるものであると考えられる。低温側の

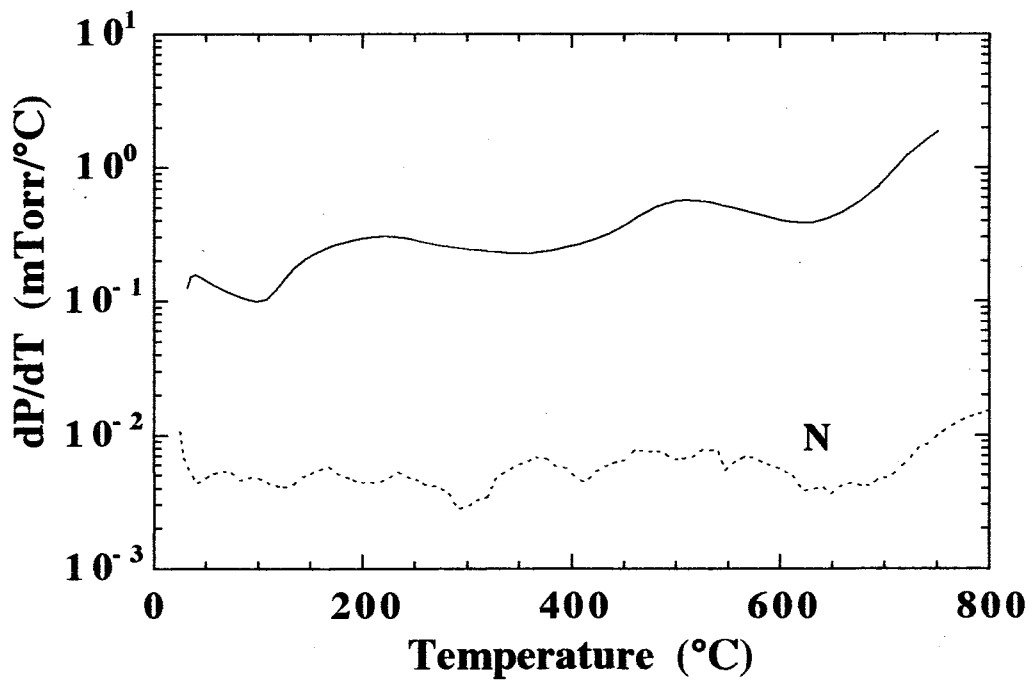


図6-22 stage-1の $\text{IBi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ における  
dP/dT-Tスペクトル

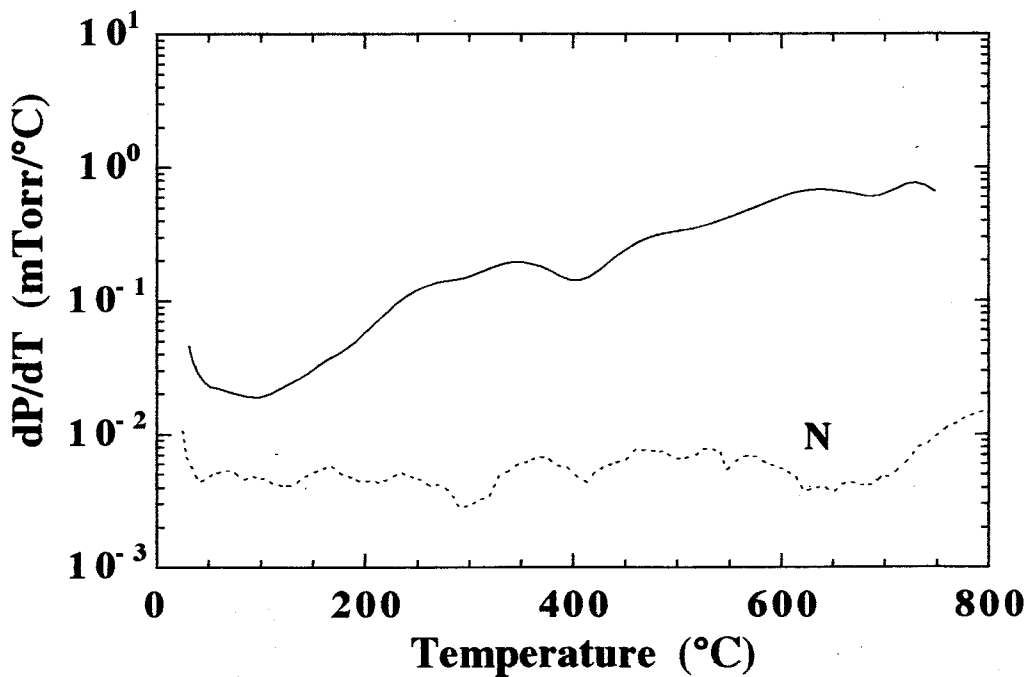


図6-23 stage-2の $\text{IBi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ における  
dP/dT-Tスペクトル

ピークの変化については、以下のような原因が考えられる。stage-1およびstage-2の試料はそれぞれ1層毎、2層毎にヨウ素がインターカレートした $\text{IBi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ である。よって、層間からヨウ素が放出される際に、stage-1では試料中に入るスペースが存在しないため直接放出され、stage-2の試料にはまだヨウ素が入ることのできる層間が存在するため他の層間へ層間から放出されたヨウ素が再度層間にインターカレートされ、再び放出されることが考えられる。そのため、放出ピークがstage-1の試料に比べ高温側にシフトし、ピークも2つに分離するものと考えられる。

## 6-6 まとめ

ガス放出スペクトル測定結果より $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ および $\text{IBi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ について以下のような結果が得られた。

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ のガス放出スペクトルにおいて、超伝導体の試料では、 $500^\circ\text{C}$ から $600^\circ\text{C}$ の間に $\text{O}_2$ の放出が観測でき、超伝導体でない試料では、 $500^\circ\text{C}$ から $600^\circ\text{C}$ の間のガスの放出はみられず、むしろこの領域で放出ガスの吸収が観測できた。この結果より、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 超伝導体の作製過程において、 $500^\circ\text{C}$ から $600^\circ\text{C}$ の間での徐冷が酸素の取り込みに関して重要であることがわかった。

また、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 超伝導体におけるガス放出スペクトルにおいて、 $\text{CO}_2$ の放出ピークが $400^\circ\text{C}$ 付近および $700^\circ\text{C}$ 付近に観測できた。この放出は、試料表面部分および内部からも観測でき、ESCAの測定からも内部に炭素が存在することがわかった。 $700^\circ\text{C}$ 付近の $\text{CO}_2$ の放出については、 $\text{H}_2\text{O}$ および $\text{CO}_2$ による試料中に生じた $\text{BaCO}_3$ からの放出であると考えられる。また、 $400^\circ\text{C}$ 付近にピークを持つ $\text{CO}_2$ の放出については、次のような原因が考えられる。作製時における $\text{CO}_2$ と $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ との反応により、 $\text{CO}_2$ またはCが原子状で試料内に取り込まれたという可能性が考えられる。真空中および大気中での $\text{CO}_2$ の $dN/dt$ -Tスペクトルの経時変化の結果より、 $\text{CO}_2$ または炭素原子が取り込まれた状態は準安定状態で、経時変化による構造変化または $\text{CO}_2$ またはC原子自体の析出などにより、 $400^\circ\text{C}$ 付近での $\text{CO}_2$ の放出が観測された可能性があると考えられる。準安定状態として考えられる状態として、結晶粒界および $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 中へのインターカレーションなどが考えられる。インターカレーションについては、作製後試料のまわりに存在する $\text{CO}_2$ についても考えられるが、真空中での経時変化の結果を考えると、これのみでは考えられない。半導体相や本焼き後急冷した試料の $dP/dT$ -Tスペクトル

における500°Cから600°Cの間での放出ガスの吸収は、 $dN/dt-T$ スペクトルの結果とあわせて考えると、 $CO_2$ の吸収が起こっていると考えられることから、この本焼き後の冷却過程で $CO_2$ が吸収され、インターカレートされている可能性が考えられる。また、作製直後では、これらの $CO_2$ の放出が観測されないことから、400°C付近に放出ピークを持つ $CO_2$ の放出は、作製時に準安定状態に取り込まれた炭素原子であると考えられる。

stage-1の $IBi_2Sr_2CaCu_2O_8$ において100°C付近よりガスの放出がはじまり、150°C付近に放出ピークがあることがわかった。 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ と比較すると、この150°C付近の放出は明らかにヨウ素に関係したものであると考えられる。また、この結果は、ラマン散乱およびX線回折測定の結果とよく一致している。stage-2の $IBi_2Sr_2CaCu_2O_8$ においても、100°C付近からガスの放出がはじまり、250°C付近および350°C付近に放出ピークがあることがわかる。また、この結果は、X線回折測定の結果とよく一致している。このピークのステージングによる違いについては、以下のような原因が考えられる。stage-1およびstage-2の試料におけるインターカレート層の違いにより、層間からヨウ素が放出される際に、stage-1では試料中に入るスペースが存在しないため直接放出され、stage-2の試料にはまだヨウ素が入ることのできる層間が存在するため他の層間へ層間から放出されたヨウ素が再度層間にインターカレートされ、再び放出されることが考えられる。そのため、放出ピークがstage-1の試料に比べ高温側にシフトし、ピークも2つに分離するものと考えられる。

## 参考文献

- 1). Bednorz and Muller: Z. Phys. B, 64 (1986) 189.
- 2). A. Schilling, M. Cantoni, J.D. Guo and H.R. Ott: Nature, 363 (1993) 56.
- 3). L. Gao, Y.Y. Xue, F. Chen, Q. Xiong, R.L. Meng, D. Rarrirez, C.W. Chu, J.H. Eggert and H.K. Mao: Phys. Rev. B, 64 (1994) 4260.
- 4). 内野倉國光、前田京剛、寺崎一郎共著: "高温超伝導体の物性", (培風館、東京、1995).
- 5). 十倉好紀: "パリティ別冊 高温超伝導 [2]", パリティ編集委員会編, (丸善、東京、1989) 6.
- 6). 鄭旭光、栗焼久夫、平川一美: 第41回応用物理学関係連合講演会講演予稿集 第1分冊, (1994) 78.
- 7). 安達成司、山内尚雄: 応用物理, 63 (1994) 344.
- 8). C.H. Qiu, S.P. Ahrenkiel, N. Wada and T.F. Ciszek: Physica C, 185-189 (1991)

825.

- 9). T. Okubo, A. Fujiwara, Y. Koike, T. Noji and Y. Saito: *Physica C*, 185-189 (1991) 847.
- 10). X.D. Xiang, S. McKernan, W.A. Vareka, A. Zettl, J.L. Corkill, T.W. Barbee and M.L. Cohen: *Nature*, 348 (1990) 145.
- 11). D. Pooke, K. Kishio, T. Koga, Y. Fukuda, N. Sanada, M. Nagoshi, K. Kitazawa and K. Yamafuji: *Physica C*, 198 (1992) 349.
- 12). T. Takabatake, W. Ye, S. Orimo, T. Tamegai and H. Fujii: *Physica C*, 162-164 (1989) 65.
- 13). 伊藤貴司、奥田伸之、広瀬秀樹、野々村修一、仁田昌二: 第38回春季応用物理学関係連合講演会講演予稿集 第1分冊, (1991) 115.
- 14). 伊藤貴司、仁田昌二: 第4回東海地区高温超伝導研究会研究発表概要集, (1991) 15.
- 15). T. Itoh, A. Yasuda, S. Nonomura and S. Nitta: *Physica C*, 185-189 (1991) 595.
- 16). 三浦則雄、鈴田広樹、山添昇: 日本物理学会九州支部講演会予稿集, (1988) 39.
- 17). Y. Bruynseraede, J. Vanacken, B. Wuyts, J.P. Locquet and I.K. Schuller: "Oxygen Disorder Effects in High- $T_C$  Superconductors" ed. J.L. Moran-Lopez and I.K.Schuller, (Plenum Press, New York, 1990) 55.
- 18). J.D. Jorgensen, M.A. Beno, D.G. Hinks, L. Soderholm, K.J. Volin, R.L. Hitterman, J.D. Grace, I.K. Schuller, C.U. Segre, K. Zhang and M.S. Kleefisch: *Phys. Rev. B*, 36 (1987) 3608.
- 19). M.F. Yan, R.L. Barns, H.M. O'Bryan, Jr., P.K. Gallagher, R.C. Sherwood and S. Jin: *Appl. Phys. Lett.*, 51 (1987) 532.
- 20). 大友明、桑原和幸、神戸振作: "酸化物超伝導体の化学" 笛木和雄、北沢宏一編, (講談社、東京、1988) 248.
- 21). 伊藤貴司、羽瀨仁恵、長谷川俊一、野々村修一、仁田昌二: 第52回秋季応用物理学学会学術講演会講演予稿集 第1分冊, (1991) 110.
- 22). E.K. Chang, E.F. Ezell and M.J. Kirschner: *Supercond. Sci. Technol.*, 3 (1990) 391.
- 23). U. Balachandran, C. Zhang, D. Xu, Y. Gao, K.L. Merkle, J.M. Mundt, B.W. Veal, R.B. Poeppel, G. Selvaduray and T.O. Mason: *AIP Conference Proceeding*, 219 (1990) 439.
- 24). T.B. Lindemer, C.R. Hubbard and J. Brynstad: *Physica C*, 167 (1990) 312.
- 25). 日本化学会編: "化学便覧 基礎編Ⅱ", (丸善、東京、1984) Ⅱ-650.
- 26). L. Pauling著、小泉正夫訳: "化学結合論", (共立出版、東京、1962) 208.

- 27). 内野倉國光、前田京剛、寺崎一郎: "高温超伝導体の物性", (培風館、東京、1995) 82.
- 28). 福山秀敏、石川征靖、武居文彦: "セミナー高温超伝導", (丸善、東京、1988) 97.
- 29). "理化学事典", 玉虫文一、富山小太郎、小谷正雄、安藤鋭郎、高橋秀俊、久保亮五、長倉三郎、井上敏編, (岩波書店、東京、1981) 1375.
- 30). N. Miura, H. Suzuta Y. Deshimaru, Y. Shimizu, H. Sakata and N. Yamazoe: Jpn. J. Appl. Phys., 28 (1989) L1112.
- 31). C. Qiu: 私信.

## 第7章 総括

本研究は、各分野において実用化が期待される電子材料 $C_{60}$ 、 $a\text{-SiS}_x\text{:H}$ 薄膜、CVDダイヤモンド薄膜および酸化物高温超伝導体における問題点となる性質の評価について、ガス放出スペクトルを用いて研究を行ったものである。各電子材料についての結果はそれぞれ各章末で記したが、本研究で得られた主な結果をまとめると以下のとおりである。

$C_{60}$ におけるトルエンおよび酸素のインターカレーションについて調べ、以下のような結果が得られた。

- (1).  $C_{60}$ 粉末試料の昇温率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ でのガス放出スペクトルにおいて $70^\circ\text{C}$ 付近、 $150^\circ\text{C}$ 付近および $200^\circ\text{C}$ 付近に主に3つのトルエンおよび酸素のガス放出ピークが観測できた。 $70^\circ\text{C}$ 付近および $200^\circ\text{C}$ 付近の放出ピークは昇温率に依存しないが、 $150^\circ\text{C}$ 付近の放出ピークは昇温率の上昇にともない、高温側にシフトすることがわかった。この結果より、 $150^\circ\text{C}$ 付近の放出は拡散によるもので、その活性化エネルギーはトルエンおよび酸素においてともに約 $0.27\text{eV}$ と求めることができた。以上の結果より $C_{60}$ から不純物を除去するためには、 $200^\circ\text{C}$ 以上の加熱が必要であることがわかった。またサイクリックな実験より、このトルエンおよび酸素の吸収・放出は可逆的な現象であることがわかった。
- (2). 同量の酸素をインターカレートした $C_{60}$ 粉末試料における酸素ガス放出スペクトルの真空中保持時間依存性を調べ、真空中での保持時間に対して $80^\circ\text{C}$ 付近および $150^\circ\text{C}$ 付近どちらのピークも、そのピーク位置はほとんど変化せず、積分値は、減少していくことがわかった。以上の結果から、 $C_{60}$ 粉末試料中にインターカレートされた酸素は結合しているのではなく、試料に吸着しているか、試料中のインタースティシャルサイトに入っていると考えられる。
- (3). 大気圧にて室温（約 $24^\circ\text{C}$ ）、 $50^\circ\text{C}$ および $100^\circ\text{C}$ で乾燥酸素中に保持した $C_{60}$ 粉末試料における時間および温度依存性を調べ、時間および温度とともにインターカレートされた酸素量が増加していくことがわかった。また粒子半径を $10\sim 500\mu\text{m}$ と仮定すると、フィッティングより $C_{60}$ 粉末試料における室温、 $50^\circ\text{C}$ および $100^\circ\text{C}$ における大気圧での酸素の拡散定数はそれぞれ $2.5\times 10^{-12}\sim 6.3\times 10^{-9}\text{cm}^2/\text{s}$ 、 $2.9\times 10^{-12}\sim 7.3\times 10^{-9}\text{cm}^2/\text{s}$ および $3.4\times 10^{-12}\sim 8.4\times 10^{-9}\text{cm}^2/\text{s}$ と求めることができ、拡散定数においても保持温度に対し大きくなっていくことがわかった。



- (4).C<sub>60</sub>にインターカレートされた酸素量の変化に対するガス放出スペクトルの変化について調べた結果、酸素量が少ない場合、80°C付近の放出ピークのみ観測され、酸素量が約0.2%以上になると150°C付近の放出ピークが現れ、さらに酸素量が増加し酸素量が約0.3%以上になると、これまで観測されなかった200°C付近の放出ピークが観測できた。酸素量が多く含まれる試料のガス放出スペクトルはトルエンのガス放出スペクトルとよく一致することから、この200°C付近のピークの出現には多量のインターカレーションが必要であることがわかった。
- (5).C<sub>60</sub>薄膜における抵抗の温度依存性で、150°C以上で酸素の放出による抵抗の急激な減少が起こることから、80°C付近の放出ピークは試料表面に吸着したO<sub>2</sub>または結晶粒界に存在するO<sub>2</sub>の放出ピークで、150°C以上での放出ピークは試料内部から放出されたO<sub>2</sub>によるものであると考えられる。
- (6).O<sub>2</sub>がインターカレートされたC<sub>60</sub>粉末試料のX線回折パターン測定を行った結果、(111)面のピークの低角側に酸素のインターカレーションに関係したサブピークが2つ観測できた。また、(111)面およびサブピークにおいて、大量の酸素が入った後の300°C程度で加熱処理を行った試料では面間隔が若干広がっていることがわかった。
- (7).以上の結果と酸素のサイズおよびアルカリ金属のインターカレートされるサイトもあわせて検討した結果、C<sub>60</sub>粉末試料におけるトルエンおよび酸素の80°C付近、150°C付近および200°C付近の放出ピークの起源は、それぞれ粒界または表面に吸着したトルエンおよびO<sub>2</sub>、O-サイトおよびT-サイトにインターカレートされたトルエンおよびO<sub>2</sub>であると考えられる。T-サイトへのインターカレーションについては、酸素量の増加によるT-サイトへのインターカレーション確率の高確率化により起こり、T-サイトからの放出については、T-サイトから放出された酸素は、試料内の拡散がより容易なO-サイトを通り、放出されると考えられる。
- (8). $\theta$ -2 $\theta$ 法および薄膜法によC<sub>60</sub>薄膜のX線回折パターンを測定した結果、C<sub>60</sub>薄膜において薄膜法は有効で、全ての基板上に作製したC<sub>60</sub>薄膜は結晶化していることがわかった。また、る回折ピークの半値幅よりコーニング7059基板、サファイア基板、結晶シリコン基板およびマイカ基板上のC<sub>60</sub>薄膜中の結晶サイズを求めた結果、(311)面方向の結晶サイズは308 Å、303 Å、472 Åおよび273 Å程度で、どの基板上に作製した試料においても大きな変化はないことがわかった。
- (9).ガラス基板上に作製したC<sub>60</sub>薄膜におけるO<sub>2</sub>のdN/dt-Tスペクトルを測定し、粉末試料における80°C付近および200°C付近の放出ピークに対応する2つの放

出ピークが観測できた。また本研究で用いた薄膜の場合、粉末試料における150°C付近のピークは観測できず、その原因として、薄膜試料の結晶サイズは小さいことが考えられる。また、200°C付近の放出ピークが観測できた原因としては、製膜時のT-サイトへの酸素の取り込みが考えられた。

主にガス放出スペクトルを用いて、硫黄をドーブした水素化アモルファス・シリコン(a-SiS<sub>x</sub>:H)における水素および硫黄の熱的安定性および膜中水素量の硫黄含有量依存性について調べ、以下のような結果が得られた。

(1).a-SiS<sub>x</sub>:H薄膜におけるdP/dT-Tスペクトルにおいて、500°C付近および600°C付近に2つの放出ピークが観測できた。放出ガスの同定およびdN/dt-Tスペクトル測定より、硫黄に関係したガス(S、HS、H<sub>2</sub>S)の放出は観測できず、この2つの放出ピークは水素の放出ピークであることがわかった。

(2).この放出ピークの起源についてはそれぞれ以下のように考えられる。

[500°C付近の水素の放出ピーク]

ノンドープのa-Si:H薄膜においても観測できる放出ピークであることから、a-Si:H薄膜の場合と同じ起源で膜中のSi-Hボンドからの拡散をともなう水素の放出であると考えられる。

[600°C付近の水素の放出ピーク]

500°C付近の放出ピークに対する600°C付近の放出ピーク温度から求めたピークエネルギー比と、Si-H結合に対するS-H結合の結合エネルギーの比がほぼ等しいことから、600°C付近のピークは膜内のS-Hボンドからの水素の放出ピークであると考えられ、このS-H結合はSi-H結合から脱離した1部の水素が試料中を拡散する際に硫黄と結合したものであると考えられる。

(3).ESCAを用いたa-SiS<sub>0.06</sub>:H薄膜における硫黄-シリコン組成比S/Siのアニール温度T<sub>a</sub>依存性およびESCAを用いたアニール前、600°Cおよび800°Cでアニールを行ったa-SiS<sub>0.06</sub>:H薄膜におけるS/Si組成比のエッチング時間依存性より、550°C付近から硫黄が拡散しはじめていることがわかった。また、表面に硫黄に対して非常に安定な状態が存在することがわかった。この硫黄の放出については、水素の放出が関与しており、表面と内部ではその活性化エネルギーが異なり、膜中にはE<sub>S</sub>という活性化エネルギーを持つ表面部およびE<sub>B</sub>という活性化エネルギーを持つバルク部(ただし、E<sub>S</sub><E<sub>B</sub>)が存在すると考えられる。

(4).a-SiS<sub>x</sub>:H薄膜における膜中水素量の硫黄含有量依存性の結果より、S/Si比に対して水素密度はほぼ一定で、a-Si:H薄膜中に含まれる水素量とほぼ同じであることがわかった。

以上の結果より、熱的安定性および含有水素量の面からa-Si:H薄膜が応用されているデバイスへのa-SiS<sub>x</sub>:H薄膜の応用は十分可能であると考えられる。

イオン注入後、水素プラズマ処理を行ったCVDダイヤモンド薄膜のガス放出スペクトルを測定し、以下のような結果を得、CVDダイヤモンド薄膜における水素の拡散についてそのモデルを提案した。

- (1).イオン注入後水素プラズマ処理を行ったCVDダイヤモンド薄膜におけるH<sub>2</sub>のdN/dt-Tスペクトルにおいて、950°C付近および1100°C付近に2つの水素ガス放出ピークを観測できた。この放出ピーク起源については、低温側の放出ピークは(111)面からの水素の放出で、高温側の放出ピークは(100)面からの水素の放出と考えられる。
- (3).低温側の放出ピーク((111)面)のピーク温度は試料によりばらつきがあり、高温側の放出ピーク((100)面)のピーク温度は試料に対してほとんど変化しなかった。この低温側ピークのピーク温度におけるばらつきの原因として、試料内での水素の拡散の可能性が考えられる。同じ表面状態を持つと考えられる試料の昇温率依存性より水素の活性化エネルギーは約3.7eVと求めることができた。この結果より、水素プラズマ処理を行ったCVDダイヤモンド薄膜における水素の拡散は、欠陥を介した拡散である可能性を示した。また、以上の結果より、水素プラズマ処理により水素終端されたイオン注入欠陥は(111)面的なシングルダングリングボンドであると考えられた。

ガス放出スペクトル測定結果よりYBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>およびIBi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub>について以下のような結果が得られた。

- (1).YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>のガス放出スペクトルにおいて、超伝導体の試料では、500°Cから600°Cの間にO<sub>2</sub>の放出が観測でき、超伝導体でない試料では、500°Cから600°Cの間のガスの放出はみられず、むしろこの領域で放出ガスの吸収が観測できた。この結果より、YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>超伝導体の作製過程において、500°Cから600°Cの間での徐冷が酸素の取り込みに関して重要であることがわかった。
- (2).YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>超伝導体におけるガス放出スペクトルにおいて、CO<sub>2</sub>の放出ピークが400°C付近および700°C付近に観測できた。700°C付近のCO<sub>2</sub>の放出については、H<sub>2</sub>OおよびCO<sub>2</sub>による試料中に生じたBaCO<sub>3</sub>からの放出であると考えられる。また、400°C付近にピークを持つCO<sub>2</sub>の放出については、次のような可能性が考えられる。作製時におけるCO<sub>2</sub>とYBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>との反応により、CO<sub>2</sub>または炭素原子が試料内に取り込まれたという可能性が考えられる。真空中および大気中でのCO<sub>2</sub>のdN/dt-Tスペクトルの経時変化の結果より、CO<sub>2</sub>

または炭素原子が取り込まれた状態は準安定状態で、経時変化による構造変化によるCO<sub>2</sub>またはC原子自体の析出などにより、400°C付近でのCO<sub>2</sub>の放出が観測された可能性があると考えられる。準安定状態として考えられる状態として、結晶粒界およびYBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>中へのインターカレーションなどが考えられるが、作製直後ではこれらのCO<sub>2</sub>の放出が観測されないことから、400°C付近に放出ピークを持つCO<sub>2</sub>の放出は、単純なCO<sub>2</sub>のインターカレーションでなく、作製時に準安定状態に取り込まれた炭素原子であると考えられる。

- (3).stage-1のIBi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub>において100°C付近よりガスの放出がはじまり、150°C付近にヨウ素に関係した放出ピークがあることがわかった。また、この結果は、ラマン散乱およびX線回折測定の結果とよく一致している。stage-2のIBi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub>においても、100°C付近からガスの放出がはじまり、250°C付近および350°C付近に放出ピークがあることがわかる。また、この結果は、X線回折測定の結果とよく一致している。このピークのステージングによる違いについては、以下のような原因が考えられる。stage-1およびstage-2の試料におけるインターカレート層の違いによる放出パスの違いが考えられる。

## 謝辞

本研究は、大阪大学工学部平木昭夫教授の御指導のもとに遂行されたものであり、終始御親切な御教示と御鞭撻を賜りました。ここに深甚なる感謝の意を表する次第です。

本研究の遂行、論文作成にあたって細部にわたり有益な御助言をいただいた大阪大学工学部白藤純嗣教授および青木亮三教授に深く感謝いたします。

本研究の全過程を通じ、御指導、御鞭撻を賜った岐阜大学工学部仁田昌二教授に心より感謝いたします。また、数多くの御助言、御激励と御援助を賜った岐阜大学工学部野々村修一助教授に深く感謝いたします。

本研究で用いた $a\text{-SiS}_x\text{H}$ 薄膜試料の提供および有益な討論をしていただきましたユタ大学物理学科P. Craig Taylor教授およびShulin Wang博士に深く感謝いたします。本研究のCVDダイヤモンド薄膜における測定結果について有益な討論をしていただきました大阪大学工学部伊藤利道助教授、八田章光助手および森 勇介助手に深く感謝いたします。本研究で用いたCVDダイヤモンド薄膜試料および貴重な実験データの提供および有益な討論をしていただきました大阪大学工学部柳生博之氏（松下電工（株））に深く感謝いたします。本研究で用いた $\text{IBi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 試料を提供および貴重なデータを提供していただきましたコロラド鉱山大学物理学科和田 昇教授（現、東洋大学）およびC. Qiu博士に深く感謝いたします。本研究で用いた $\text{C}_{60}$ 薄膜試料のX線回折測定に御協力いただきました島津製作所関口氏および江南氏に深く感謝いたします。また、有益な討論、御助言と御激励をくださいましたユタ大学物理学科George A. Williams教授および電子技術総合研究所近藤道雄博士に深く感謝いたします。

実験、討論、データ整理等に御協力いただきました岐阜大学工学部学生諸君に感謝いたします。

## 業績リスト

### 英文論文 (第一著者)

- (1) Takashi ITOH, Hitoe HABUCHI, Shoji NITTA and Shuichi NONOMURA : Gas Effusion Spectra of Fullerenes, FULLERENE SCIENCE AND TECHNOLOGY, Vol.2, 181-187 (1994).
- (2) Takashi ITOH, Akihiro YASUDA, Shuichi NONOMURA and Shoji NITTA: Gas Effusion Spectra of Sintered  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  and the Intercalation of  $\text{CO}_2$ , Physica C, 185-189, 595-596 (1991).
- (3) Takashi ITOH, Shoji NITTA and Shuichi NONOMURA: Optical Properties of Amorphous Multilayers a-Si:H/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>:H with Random well or Barrier Layer Thickness, J. Non-Cryst. Solids, Vol.114, 723-725 (1989).

### 英文論文 (第一著者以外のもの)

- (1) Shuichi NONOMURA, Satoshi KOBAYASHI, Tamihito GOTOH, Satoshi HIRATA, Takashi OHMORI, Takashi ITOH, Shoji NITTA and Kazuo MORIGAKI: Photoconductive a-GaN by Reactive Sputtering, Journal of Non-Crystalline Solids, in print.
- (2) Shoji NITTA, Hideki HIROSE, Shigeki TAKEUCHI, Takashi ITOH and Shuichi NONOMURA: Optical Properties of Random Amorphous Semiconductor Multilayers, OPTOELECTRONICS-Devices and Technologies-, Vol.9, 355-366 (1994).
- (3) Shigeki TAKEUCHI, Hideki HIROSE, Shoji NITTA, Takashi ITOH and Shuichi NONOMURA: Optical Properties of Random Amorphous Multilayers a-Si:H/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4+x</sub>:H, Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol.34, 439-447 (1994).
- (4) Hitoe HABUCHI, Shoji NITTA, Takahiro NISHIWAKI, Takashi ITOH and Shuichi NONOMURA: Properties of Fullerenes as Intercalated Materials, Advances in Superconductivity VI, eds.. T. Fujita and Y. Shiohara, Vol. 2, 973-976 (Springer-Verlag, 1994).
- (5) Shuichi NONOMURA, Takahiro NISHIWAKI, Shunichi HASEGAWA, Takashi ITOH and Shoji NITTA: Characterization of high quality a-Si:H for solar cells at low energy and at low temperature by PDS, Solar Energy Materials and Solar Cells, 34, 549-555 (1994).
- (6) Shuichi NONOMURA, Takahiro NISHIWAKI, Shinji KUSAKABE, Erika NISHIMURA, Takashi ITOH and Shoji NITTA: Optical Absorption of High Quality a-Si:H and a-Si<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>:H in the Low Energy Region 0.43eV ~ 1.5eV by PDS, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol.164-166, 359-362 (1993).
- (7) Shoji NITTA, Kohji OGAWA, Takahiro FURUKAWA, Takashi ITOH and Shuichi NONOMURA: Optical Reflectance Spectra of Amorphous Random Multilayers and the Classical Localization of Light, Journal of Crystal Growth, 115,515-518 (1991).
- (8) Shoji NITTA, Kohji OGAWA, Takehiro FURUKAWA, Takashi ITOH and Shuichi NONOMURA: Optical Properties of Random Multilayers of Amorphous a-Si:H/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>:H and the Classical Localization, "Amorphous Silicon Technology-1991" (Material Research Society), 219, 831-836 (1991).
- (9) Shoji NITTA, Shigeki TAKEUCHI, Kohji OGAWA, Takehiro FURUKAWA, Takashi ITOH and Shuichi NONOMURA: Anomalous

- Reflection in Random Amorphous Multilayers a-Si:H/a-Si<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>:H and Classical Localization of Light?, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol.137&138, 1095-1098 (1991).
- (10) Shoji NITTA, Takashi ITOH, Shuichi NONOMURA, Hiroshi Ohta and Kazuo Morigaki: Optical Properties of Amorphous Semiconductor Multilayer Films with Random Thickness Well Layers, Phil. Mag. B, Vol.60, 119-125 (1989).
  - (12) Shoji NITTA, Takashi ITOH, Shuichi NONOMURA and Kazuo Morigaki: Optical Properties of Semiconducting Amorphous Multilayers Consisting of Disordered Wells and Ordered Barriers, Material Research Soc. Symp. Proc. Vol.149, 639-698 (1989).
  - (13) Shoji NITTA, Yasuyuki MORISHITA, Takashi ITOH, Masuyuki Ohta and Shuichi NONOMURA: Comparison of Characteristics of Typical Types Glow Discharge Apparatus to Prepare Amorphous Multilayers: Proc. Jpn. Symp. Plasma Chemistry, Vol.2, 83-88 (1989).
  - (14) Shuichi NONOMURA, Satoshi Hattori, Hisanori HAYASHI, Takashi ITOH and Shoji NITTA: Electronic States and Structures of Quasi-One-Dimensional a-Si:H, J. Non-Cryst. Solids, Vol.114, 729-731 (1989).

投稿予定論文リスト

(タイトルは仮のタイトルにて記述)

- (1) Takashi ITOH, Shoji NITTA, S.L. Wang and P.C. Taylor: Thermal Stability of Hydrogen and Sulfur Atoms in a-SiS<sub>x</sub>:H films, submitted to the Journal of Applied Physics.
- (2) Takashi ITOH, Shoji NITTA and Shuichi NONOMURA: Gas Effusion Spectra of O<sub>2</sub>-intercalated C<sub>60</sub> Solids, submitted to Journal of Physics and Chemistry of Solids.
- (3) Takashi ITOH, Hiroyuki YAGYU, Yusuke MORI, Akimitsu HATTA, Toshimichi ITO, Akio HIRAKI and Shoji NITTA: Gas Effusion Spectra of Hydrogen in Diamond Thin Films, submitted to Japanese Journal of Applied Physics.