

Title	ヘリウム急冷法と水素急冷法
Author(s)	山川, 浩二
Citation	大阪大学低温センターだより. 1978, 23, p. 6-9
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/6986">https://hdl.handle.net/11094/6986</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

ることが判明し、これに不純物をドーブして作った p-n 接合太陽電池、ヘテロ接合太陽電池、そしてショットキバリア太陽電池など、実用素子の開発を目指した研究も始められている。たとえば、白金電極を用いたショットキバリア太陽電池は開放電圧  $V_{oc}$  が  $0.83\text{V}$  もあり、また短波長側のキャリア収集効率も高いことからわずか  $1\mu\text{m}$  の厚さのアモルファスの i-Si をステンレス鋼板を基板にしたもので  $5.5\%$  (AM-1) という変換効率が得られている。また一方、組成制御が最も自由なカルコゲンガラス半導体についても、特殊な金属元素の添加によって電導度や伝導形の制御ができるという話題が出てきている。昨年夏、英国のエンジンバラで開かれたアモルファス半導体国際会議で、かつてこの材料のスイッチ素子でセンセーショナルな発表を行ったオブシンスキーが、As-Se-Te-Ge カルコゲン系半導体にごくわずかの Ni を添加することによって非常に大きな電導度の制御ができたというデータが報告された。Chemical modifier と称するこの Ni などの元素が電導度の制御に有効であることを確認し、これを説明する等価電子制御のモデルも出されている。

新エネルギー資源の開発プロジェクトの一環として、低コスト太陽電池用材料に対する社会的ニーズが高まりつつある今日、資源的にも豊富なシリコンで、しかも加工エネルギーも少なく、さらに連続自動化も比較的容易という観点から、低コスト太陽電池のチャンピオン材料となる可能性があるように思われる。この分野の進歩がこれに応える新しいシーズになるかもしれないのである。半導体が高価である第一の理由は、これが高純度の単結晶であることに起因している。応用物性上魅力にあふれるこの材料の将来を、今少し永い目で、楽しみに見守りたいものである。

## ヘリウム急冷法と水素急冷法

基礎工学部 山 川 浩 二 (豊中2365)

試料を高温より急冷する方法は高温での熱平衡状態の凍結や新結晶構造物あるいは新物質の合成、研究に数多く使用されている。急冷法の多くは常温附近の温度への急冷であるため常温近くでの急冷速度は非常に遅い。そのため常温附近でも原子が十分早く動き得る場合にはそれらの急冷法は無力である。常温附近で早い急冷速度を得るためには次の二つの方法が考えられる。(1)試料と急冷液との温度差を大きくする。(2)熱伝導度の大きいものを急冷液として使用する。上記の二つの条件を或る程度満足する液体ヘリウムあるいは液体水素を急冷液として使用した例について次に述べる。

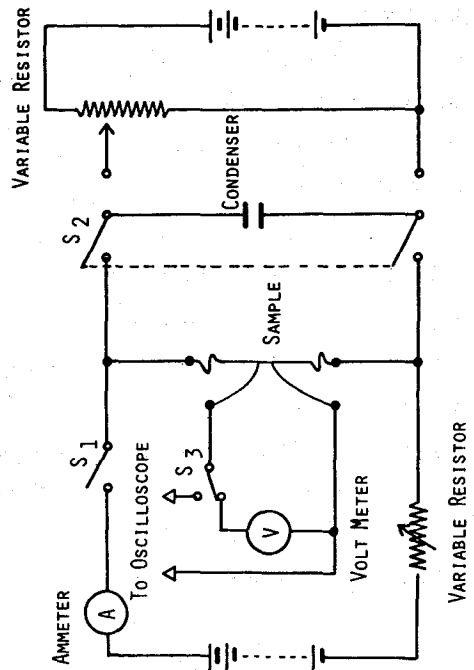
試料を液面上方から落下させる方法でもある程度の急冷速度は得られるが試料保持部分、その他をも同時に冷却することになり急冷速度の点からも急冷液消費量からも難点がある。しかし液中で試料のみを通電加熱急冷する方法を使えば非常に良い結果が得られる。低温実験の専門家の多くは液体 He

や液体 H<sub>2</sub> 中で試料を赤熱することは難しいと考えられるかも知れない。特に液体 H<sub>2</sub> 中の場合は爆発のこともあり非常識なことであろう。しかし実際にはある条件下では可能なことであり He と H<sub>2</sub> によって大差はない。ただ水素の場合爆発範囲が広いので絶対、酸素を混入させてはならないだけである。

試料が金属の場合、真空中で試料を通電加熱して高温にすることは熱絶縁が良いので比較的簡単である。しかし液体 He 等中では、試料をヒートアップするに必要な電流が試料を高温状態に維持するために必要な電流よりも大きいため容易に熔融してしまう。これは後に述べるようにパルス電流を使うことによって解決される。低温においては純金属の電気抵抗は温度の上昇と共に極端に増加する。(常温での抵抗値は液体 He 温度での抵抗値の 100 倍から 1000 倍程度である。) 従って電流が一定ならば発生するジュール熱は急激に増加する。一方高温になれば抵抗はほとんど原子の熱振動に起因するもののみとなり温度に比例する。それ故発生するジュール熱は低温の場合と比べて温度に不敏感になる。そのため何らかの方法で一たび試料温度を高温にすれば、それから電流量をコントロールして望む温度にするのは容易である。

Fig. 1 は加熱および急冷に用いた回路の概略である。次に実例の一つについて述べる。線径 100 $\mu$  程度の試料細線にまず高温状態を維持するために必要な 2~3 A 程度の直流電流を流しておく。次に 1000 $\mu$  F のコンデンサーに 50V 充電し S<sub>2</sub> スイッチを試料側に倒して試料にパルス電流を重量させる\*。この様にして液中で試料をひとたび加熱するとその回りに薄いガス膜が定期的に形成される。このガス膜は断熱層として働き通電加熱中も液体 He 等の消費が少なく試料温度が一定に保たれる。しかも加熱電流を切ると周囲が或る程度の熱伝導度と熱容量を持つ液体だからガス膜は急激に消滅し高い急冷速度が得られる。試料寸法、温度、試料元素等に依存するが液体 He の場合 5 秒程度の加熱で 30~200cc 程度蒸発する。試料温度は試料の比抵抗より求める。急冷速度は加熱電流を切った時、50mA~10mA 程度の残留電流を残しておいて試料電圧の減少スピードから求める。急冷速度も試料寸法、元素等により異なるが急冷温度 (1300K 程度) 直下、試料径 100 $\mu$  程度で数千 $^{\circ}$ C/sec ~数万 $^{\circ}$ C/sec である。加熱用の電源電圧

Fig. 1 試料加熱及び急冷用の回路



\* あらかじめ試料に流しておく電流及びコンデンサー容量あるいは充電電圧は試料寸法の増加に応じて大きくする必要がある。

は或程度高くして（例えば70～100V程度）試料の抵抗が変化してもほとんど電流が変化しない方がやりやすい。

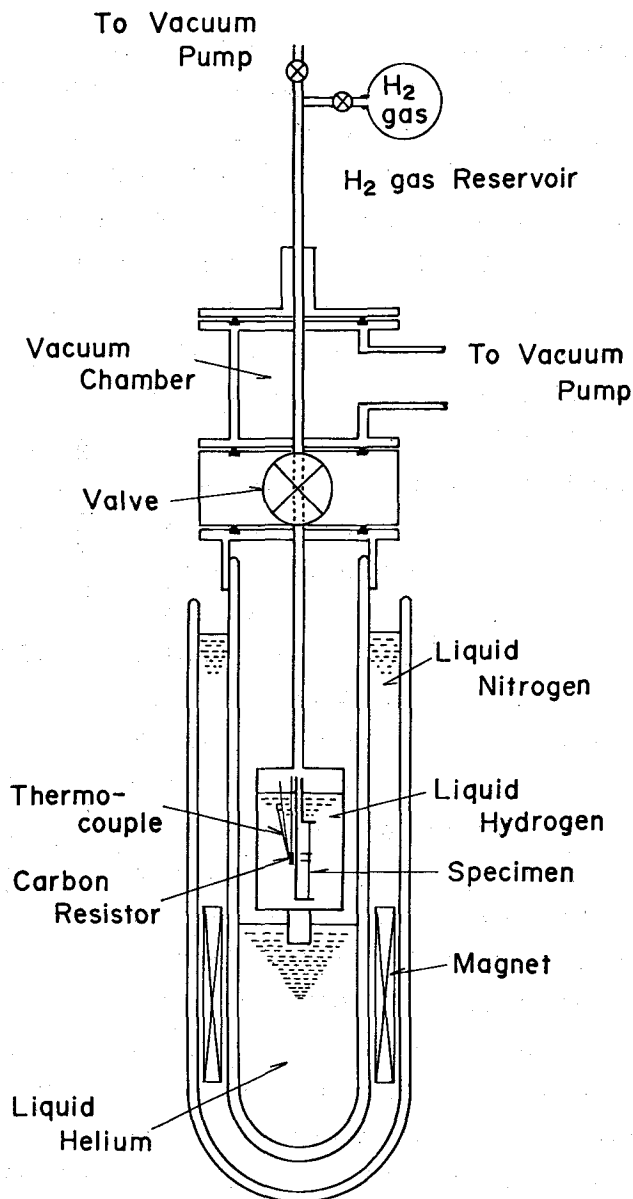
この方法で一番困難な点は試料を熔断することなく加熱することである。従って高融点の金属ほどやさしい。なお、さらに早い急冷速度を得るには入点直下の液体He IIを用いると良い。そこではHe IIは熱容量、熱伝導度ともにHe Iよりはるかに大きい。<sup>3</sup>Heならもっと大きい。

Fig. 2 に実際に用いたクライオスタットの一例を示す。これは液体H<sub>2</sub>急冷用のクライオスタットである\*\*（液体He急冷の場合は直接試料を液体He中に漬けた状態で行う。）まず体積20～30cc程度の液体H<sub>2</sub>溜の中を真空にした後H<sub>2</sub>ガス溜から水素ガスを導入し液体Heでそのガスを液化する液化したかどうかは液体水素溜の温度変化の様子とガス溜中のガス量の減少から容易にわかる。

使用例の一、二を次に上げる。

ヘリウム急冷法：不活性ガスなので試料を汚染することなく高温にし高温での熱平衡状態を凍結するために使わ

Fig. 2 水素急冷法用のクライオスタットの概念図



\*\* 液体Heを用いず直接試料を液体H<sub>2</sub>中に漬けておく方法でもよいが万一の爆発事故を考えればFig. 2の方が安全である。その上低温センターより液体水素の供給を受けない場合でもこの方法は使える。H<sub>2</sub>ガスは爆発限界が広いので爆発しやすい。それ故、空気の混入に十分注意することと万一爆発しても被害の少ないよう使用液体H<sub>2</sub>量が最少になるよう設計することが必要である。

われる

水素急冷法：金属中に高濃度に溶解した水素を得るために使われる。

試料の通電加熱時に発生した熱は大部分が輻射熱として放散するのでデュワーびんの銀メッキをやめて外部に逃げるようにした場合も試みた。実際加熱時の蒸発量は減少するがそれ以外の時（測定時及び放置時）の液体 He 蒸発量が増加するデュワーびんの真空度も早く悪くなる。それ故一般的には銀メッキの方が経済的である。

## 編 集 後 記

本年4月に西独のシュール大統領が国賓として来日され、それを機会にアレキサンダー・フォン・フンボルト財団主催のフンボルト留学生学術交流会が京都国際会議場で3日間盛大に行なわれた。第二次大戦後この財団が再興されてから25年間に、約1000名もの日本人が西独で1～2年間の研究生生活を送ったことになり、会場には多くの阪大関係者の顔も見られた。ちなみに、10名程の本編集委員の中で2名が元留学生であった。

一国の宰相が国賓としての訪問先国での多忙な日程の中で、このような会議に出席し、レセプションを主催されたことは異例のことであり、大統領の格調の高い演説と相まって、西独の国をあげての国際交流文教政策の深さをつくづく感じたものである。

日本も今からでも遅くない。世界各国からもっと多くの研究者を受け入れ、きめこまかい世話と、自由な研究活動を保障することが、ひいては日本の正しい理解に確実につながることであろう。

(徂徠道夫 記)