



岐阜大学機関リポジトリ

Gifu University Institutional Repository

フラーレン薄膜における酸素のインターカレーション，光照射およびエネルギーギャップ内電子状態に関する研究

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2008-02-07 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 羽瀧, 仁恵 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12099/1679

氏名（本籍）	羽 淵 仁 恵 (岐阜県)		
学位の種類	博 士 (工学)		
学位記号番号	乙第 7 号		
学位授与年月日	平成 10 年 6 月 17 日		
専攻	電子情報システム工学専攻		
学位論文題目	フラーレン薄膜における酸素のインターカレーション, 光照射および エネルギーギャップ内電子状態に関する研究 (Study on Electronic States below the Energy Gap of Fullerene Films, and the Oxygen Molecule O ₂ -intercalation and the Light Irradiation)		
学位論文審査委員	(主査)	教授 仁 田 昌 二	
	(副査)	教授 清 水 宏 晏	教授 安 田 直 彦
		教授 野 々 村 修 一	助教授 伊 藤 貴 司

論文内容の要旨

本論文は、フラーレンC₆₀薄膜およびC₇₀薄膜の基本的光学的性質の実験によって、大気中および光照射下における酸素分子等のC₆₀およびC₇₀薄膜へのインターカレーションと電子物性の変化についてまとめたものであり、光電子デバイスへの応用に関して以下のように重要な研究結果を含んでいる。

フラーレン薄膜を光電子デバイスなどへの応用する場合に、大気中および光照射下での安定性は重要な要素である。本論文は、これらのことに重点を置き、作製したC₆₀-C₇₀混合薄膜、C₆₀薄膜およびC₇₀薄膜の電気伝導率の温度依存性、光ルミネッセンススペクトル (PL)、一定光電流法 (CPM) および光熱偏向分光法 (PDS) による低エネルギー光吸収スペクトルを中心に測定し、得られた結果は以下のように要約できる；

- (1). C₆₀薄膜およびC₇₀薄膜の光吸収スペクトルにはアーバックテイル（すそ吸収）があること、光伝導性があることなど、水素化アモルファスシリコン半導体と類似している点が多い。このことから、フラーレン薄膜の太陽電池などの光電子デバイスへの応用が示唆される。
- (2). C₆₀薄膜ではC₆₀分子がファンデルワールス力で固体化していることから、グラファイトと同様に他の物質をインターカレートする。特に、C₆₀薄膜への酸素のインターカレーションによりエネルギーギャップ内に局在準位が形成され、フェルミレベルがバンド間の中心に移動する。また、局在準位は、キャリアに対してトラップ準位として働き、非輻射再結合中心としても働くことが分かった。電子スピン共鳴の測定の結果、酸素がインターカレートされた薄膜にはスピントラップが観測されたことから、フラーレン分子と酸素との間で電荷移動が起きて

いるために局在準位が現れると推測される。

(3). C_{60} 薄膜の光ルミネッセンススペクトルには1.69eVにピークをもつメインバンドと0.968eV帯の発光ピークが観測された。0.968eV帯の発光ピークは酸素がインターカレートされた C_{60} 薄膜のみに現れた。0.968eV帯の発光ピークの励起光波長依存性を調べた結果、この発光ピークは活性酸素に由来することが分かった。したがって、光照射により C_{60} が励起三重項状態になり、これが基底状態に戻るとき、酸素にエネルギー移動が起こる。そして酸素が励起三重項状態となり活性酸素が生成され、それが輻射過程によって基底状態に戻ることが明らかになった。

(4). C_{60} 薄膜の光ルミネッセンススペクトルの温度依存性から、メインバンドには4つのピークが存在し、そのピーク位置は温度によって変化しないが、約90K以上での温度上昇とともに速く減衰するものと遅く減衰するものがあることが C_{60} 分子の回転と深く関わっていること、また45Kに発光効率を向上させている新たな要因があることも分かった。

(5). また、酸素のインターカレーションによって C_{70} 薄膜の電気伝導率の減少は、フェルミレベルがバンド間の中心にシフトするためと考えられる。また、 C_{70} 薄膜では、酸素のインターカレーションによってサブバンドギャップ吸収およびアーバックエネルギーが減少した。このことから、 C_{60} 薄膜の場合とは違って、 C_{70} 薄膜にインターカレートした酸素は結晶構造の乱れを緩和させると考えられる。さらに、サブバンドギャップ吸収として現れる局在準位が酸素のインターカレーションによって減ることから、酸素は C_{70} 薄膜内に存在する不純物などを中和させていると推測される。しかし、 C_{70} 薄膜の酸素のインターカレーションは複雑であり、 C_{70} 結晶構造や相転移も含めて考慮する必要がある。

(6). 酸素がインターカレートされたフラーレン薄膜は光照射によって新たに局在準位が形成され、それが非輻射再結合中心として働く。 C_{60} 薄膜の場合は、この局在準位の一部は室温において準安定である。また、光照射によってできた室温で安定な局在準位はアニール処理によって減少しない。この準位は光照射によってフラーレンと酸素が化学的に結び付いて酸化物が生成され、これが局在準位をつくっていると考えられる。

(7). 酸素がインターカレートされていないフラーレン薄膜に光照射するとサブバンドギャップ吸収が少し減少し、光ルミネッセンス強度が増加した。酸素がない場合、局在準位を作っている薄膜内の欠陥や結晶構造の乱れが光照射によって減少すると推測できる。これは、光照射の効果に関して光誘起ポリマーや光誘起酸化とは別の新しい現象である。

学位論文等審査結果の要旨

本論文は、フラーレン C_{60} 薄膜および C_{70} 薄膜の基本的光学的性質の実験によって、大気中および光照射下における酸素分子等の C_{60} および C_{70} 薄膜へのインターカレーションと電子物性の変化についてまとめたものであり、光電子デバイスへの応用に関して以下に纏めたように重要な研究結果を含んでおり審査の結果合格と判定した。

フラーレン薄膜を光電子デバイスなどへの応用する場合に、大気中および光照射下での安定性は重要な要素である。本論文は、これらのことに重点を置き、作製した C_{60} - C_{70} 混合薄膜、 C_{60} 薄膜および C_{70} 薄膜の電気伝導率の温度依存性、光ルミネッセンススペクトル (PL)、一定光電流法 (CPM) および光熱偏向分光法

(PDS) による低エネルギー光吸収スペクトルを中心に測定し、得られた結果は以下のように要約できる；

- (1). C_{60} 薄膜および C_{70} 薄膜の光吸収スペクトルにはアーバックテイル（すそ吸収）があること、光伝導性があることなど、水素化アモルファスシリコン半導体と類似している点が多い。このことから、フラーレン薄膜の太陽電池などの光電子デバイスへの応用が示唆される。
- (2). C_{60} 薄膜では C_{60} 分子がファンデルワールス力で固体化していることから、グラファイトと同様に他の物質をインターカレートする。特に、 C_{60} 薄膜への酸素のインターカレーションによりエネルギーギャップ内に局在準位が形成され、フェルミレベルがバンド間の中心に移動する。また、局在準位は、キャリアに対してトラップ準位として働き、非輻射再結合中心としても働くことが分かった。電子スピン共鳴の測定の結果、酸素がインターカレートされた薄膜にはスピンセンターが観測されたことから、フラーレン分子と酸素との間で電荷移動が起きているために局在準位が現れると推測される。
- (3). C_{60} 薄膜の光ルミネッセンススペクトルには 1.69eV にピークをもつメインバンドと 0.968eV 帯の発光ピークが観測された。0.968eV 帯の発光ピークは酸素がインターカレートされた C_{60} 薄膜のみに現れた。0.968eV 帯の発光ピークの励起光波長依存性を調べた結果、この発光ピークは活性酸素に由来することが分かった。したがって、光照射により C_{60} が励起三重項状態になり、これが基底状態に戻るとき、酸素にエネルギー移動が起こる。そして酸素が励起三重項状態となり活性酸素が生成され、それが輻射過程によって基底状態に戻ることが明らかになった。
- (4). C_{60} 薄膜の光ルミネッセンススペクトルの温度依存性から、メインバンドには 4 つのピークが存在し、そのピーク位置は温度によって変化しないが、約 90K 以上での温度上昇とともに速く減衰するものと遅く減衰するものがあることが C_{60} 分子の回転と深く関わっていること、また 45K に発光効率を向上させている新たな要因があることも分かった。
- (5). また、酸素のインターカレーションによって C_{70} 薄膜の電気伝導率は減少し、フェルミレベルがバンド間の中心にシフトするためと考えられる。また、 C_{70} 薄膜では、酸素のインターカレーションによってサブバンドギャップ吸収およびアーバックエネルギーが減少した。このことから、 C_{60} 薄膜の場合とは違って、 C_{70} 薄膜にインターカレートした酸素は結晶構造の乱れを緩和させると考えられる。さらに、サブバンドギャップ吸収として現れる局在準位が酸素のインターカレーションによって減ることから、酸素は C_{70} 薄膜内に存在する不純物などを中和させていると推測される。しかし、 C_{70} 薄膜の酸素のインターカレーションは複雑であり、 C_{70} 結晶構造や相転移も含めて考慮する必要がある。
- (6). 酸素がインターカレートされたフラーレン薄膜は光照射によって新たに局在準位が形成され、それが非輻射再結合中心として働く。 C_{60} 薄膜の場合は、この局在準位の一部は室温において準安定である。また、光照射によってできた室温で安定な局在準位はアニール処理によって減少しない。この準位は光照射によってフラーレンと酸素が化学的に結び付いて酸化物が生成され、これが局在準位をつくっていると考えられる。
- (7). 酸素がインターカレートされていないフラーレン薄膜に光照射するとサブバンドギャップ吸収が少し減少し、光ルミネッセンス強度が増加した。酸素がない場合、局在準位を作っている薄膜内の欠陥や結晶構造の乱れが光照射によって減少すると推測できる。これは、光照射の効果に関して光誘起ポリマーや光誘起酸化とは別の新しい現象である。