

氏名	ひらた たかみち 平田 孝道
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成13年3月14日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第2項
最終学歴	平成4年3月 岩手大学大学院工学研究科電気工学専攻修士課程 修了
学位論文題目	アルカリーフラーレンプラズマの生成・制御とその応用
論文審査委員	主査 東北大学教授 佐藤 徳芳 東北大学教授 犬竹 正明 東北大学教授 畠山 力三 東北大学助教授 飯塚 哲

序論・目的

微粒子(粒径:数十 μm)及びダスト(粒径:数百 μm)の挙動に関する研究は、宇宙空間物理学、核融合、プラズマプロセッシング等のあらゆる研究分野において重要な研究課題となっている。特に核融合研究の分野においては、プラズマ-真空容器壁間の相互作用によるプラズマ中へのダスト状壁材料物質の流入を最小限にする研究が行われており、プラズマ中での微粒子及びダストの発生、成長、結合、破壊、消滅などの機構解明が重要な課題といえる。しかし、一般に微粒子のサイズ、質量、電荷量が一定でなく、プラズマ条件にも依存し、ダストプラズマの解明は極めて難しいと言われている。いくつかの特色ある理論的研究はなされているものの、実験的研究が遅れているのは、このような事情によるものである。ダストプラズマの実験には、単純なダストプラズマを生成し、その性質を明らかにすることから始めることが重要であると考えられる。一方、微粒子自体の性質及び挙動に注目した場合、重質量微粒子イオンによる宇宙推進機開発などの全く新しい観点からの物理学及び工学分野を開拓できる可能性を秘めている。比較的近年にその存在が発見された微粒子の一種である球状炭素分子(フラーレン: Buckminsterfullerene)及び円筒状炭素分子(ナノチューブ: Nanotube)は、その化学的安定性と特異性質のために様々な方面への応用が期待できる物質であり、特にアーク放電による大量生成法が確立されてからはフラーレン関連の研究が活発になり、他の物質にはない新しい特質が次々に報告されている。フラーレン類(C_n : $n=60, 70\cdots$)は、イオン化ポテンシャルが比較的小さな値(7~8 eV)であるために電子供与体としての性質を有する反面、電子親和力が他の分子に比べて大きいために電子受容体にも成り得る。フラーレン類の中でも C_{60} は、60個の炭素原子が12個の5員環と20個の6員環により構成されたサッカーボール状の球殻構造(分子直径:約0.7 nm)を形成しているため、安定性に優れた物質である。以上の背景のもとに本研究においては、 C_{60} を含むフラーレンプラズマの生成法を確立し、超微粒子 C_{60} を多量に含むプラズマの集団運動の特色を実験的に把握するとともに、プラズマ中の微粒子の挙動を明確にし、これらを基礎にして、 C_{60} をベースにする新物質創製に関するプラズマプロセスの有用性を明らかにすることを目的とする。

フラーレンプラズマの生成・制御とその評価・分析

電子の供与体と受容体の2面性を有する C_{60} を低電子温度のプラズマに導入した場合、大きい電子親和力(約2.65 eV)に起因した電子付着による負イオン化が促進され、電子衝突による電離(C_{60} のイオン化ポテンシャル:約7.6 eV)は殆ど起こらないものと考えられる。従って、低電子温度(約0.2 eV)カリウムプラズマ中に導入した場合、 C_{60}^- イオンが形成され、カリウム正イオン(K^+)、フラーレン負イオン(C_{60}^-)及び若干の残留電子が混在するK-フラーレンプラズマ(K-Fullerene Plasma)

が生成される。実験は、接触電離磁化プラズマ発生装置 (Q-Machine) を用いて行っている。真空容器内に設置したタングステン板を約 2000℃に熱し、そこへカリウム蒸気を噴射することによって接触電離低電子温度 (約 0.2eV) カリウムプラズマを生成する。フラーレンをプラズマ中に効率良く導入するために再昇華用加熱円筒をカリウムプラズマ流を取り囲むように設置する。その加熱円筒中央部の穴から数 mm の噴射孔蓋を取り付けた昇華用オープンを挿入し、フラーレンをプラズマ中に噴射する。昇華用オープンからフラーレンをプラズマ中に導入した場合におけるラングミュアプローブ正及び負飽和電流の半径方向分布と中心部及び周辺部でのプローブ電圧-電流特性より、フラーレン導入後のラングミュアプローブ負飽和電流変化すなわち負イオン交換率 $1 - \epsilon$ (=電子密度/正イオン密度) は導入前に比べて中心部で 0.02~0.01、周辺部では更に小さな値になっている。また、質量数がカリウムの約 18.4 倍に相当する C_{60}^- イオンの大きいラーモア半径に起因した効果により、周辺部に正及び負イオンが著しく拡散した分布になる。生成されたフラーレンプラズマ中のイオン種を同定するために、オメガトロン型質量分析器を用いて詳細な測定を行った。この結果より、測定された周波数スペクトル上の共鳴値は C_{60}^- 、 C_{70}^- イオンのサイクロトロン周波数の計算値によく一致していて、しかもそれらのピーク高さの比は導入している混合フラーレンの C_{60} と C_{70} の存在比とほぼ等しい値となっている。プラズマ中に浸されたグリッドを用いてイオン音波を励起すると正イオンモード及び負イオンモードが現われ、それらの分散関係から K-フラーレンプラズマ中の正イオン種は K^+ 、主な負イオン種は C_{60}^- であることが明らかになり、またこれより求められるプラズマ中心における負イオン交換率はプローブ測定値と一致している。また、小半径電極にプラズマ空間電位よりも正の直流電圧を印加した場合に発生するイオンサイクロトロン振動の励起実験からも同様の結果が得られている。

K-フラーレンプラズマによる薄膜形成実験

この K-フラーレンプラズマ中に成膜基板を設置した場合、成膜基板に印加するバイアス電圧を変化させることにより、 K^+ と C_{60}^- のフラックス比及びエネルギーを自由に制御することが可能である。その為、従来の C_{60} 蒸着膜にアルカリ金属をドーピングする方法とは異なった手段による膜形成が期待できる。基板上に成膜された薄膜の走査型電子顕微鏡及び原子間力顕微鏡による表面観察の結果、基板バイアス電圧による膜質の顕著な変化がみられ、堆積膜の電気導電率は絶縁体領域 ($10^{-10} \sim 10^{-7} \text{ s/cm}$) から導体領域 (10^6 s/cm) までの広範囲にわたる変化を示している。このことは赤外吸収分光法 (FT-IR) による C_{60} 存在量の光学的測定並びに高エネルギー電子照射によるカリウム原子存在量分析 (特性 X 線原子組成分析) の結果と一致し、絶縁体領域に属する C_{60} ($10^{-14} \sim 10^{-8} \text{ s/cm}$) と導体領域に属するカリウム (10^6 s/cm) のフラックス量を選択的に制御することによる膜の改質が可能であることを証明している。また、超電導体として報告されている金属錯体化合物 (K_3C_{60} 、 K_4C_{60}) の存在も X 線回折 (XRD) による膜構造分析から判明している。

金属内包フラーレンの形成実験

更に金属原子又は分子を内包したフラーレン ($M@C_n$: $M=La, Sc, Li \dots$, $n=60, 82 \dots$) は、磁性体、半導体、超電導体などの次世代の超分子デバイス材料として期待されており、レーザー蒸発法 ($La@C_{82}$)、アーク放電法 ($Sc@C_{82}$)、気相中衝突法 ($Li@C_{60}$ 、 $Na@C_{60}$) による生成例が報告されている。我々は、成膜基板に印加するバイアス電圧によるイオン制御 (プラズマ法) により、 C_{60} の六員環平均直径 (2.28 Å) よりも大きいカリウム原子 (イオン直径: 2.66~3.04 Å) を C_{60} ケージ内に挿入することに成功している。堆積した膜のレーザー脱離飛行時間型質量分析装置 (LD-TOF MS) による

質量分析結果は、 C_{58} と C_{60} ケージ内にカリウム原子が挿入された金属内包フラーレン $K@C_{58}$ 及び $K@C_{60}$ に相当するピークを示している。その相対強度は C_{60} に対して最大 30% にも達する場合がある。フラーレンケージ六員環の C-C 結合エネルギーが 4.6~6.5 eV であるため、加速エネルギーが 5 eV 前後では C_{60} ケージを破壊することなく挿入できるものと考えられる。カリウム原子が内包しているか否かを判定するための一つの方法として、堆積膜へ高エネルギーイオンの照射を行った。その結果、 C_{60} から C_2 、 $3C_2$ が解離したものと C_{70} から C_2 、 $2C_2$ が解離したフラグメントの質量スペクトルピーク高さが増加しているにもかかわらず、 $K@C_{58}$ 及び $K@C_{60}$ のピーク高さに大きな変化がないことが確かめられている。従って、イオン照射エネルギーが π 電子の結合エネルギーよりも遥かに高いことを考慮すると、カリウム原子はフラーレン表面の π 電子と結合しているのではなく、内包しているものと考えられる。また大気中に 1 ヶ月以上放置した状態でも内包フラーレンのピークが観測されているため、大気に左右されない安定した物質であることも確認している。一方、最近の理論研究においては、外部から Li^+ 又は Na^+ を C_{60}^- に衝突させた場合、イオン直径が比較的小さい Li^+ は直接的に C_{60} ケージ内に挿入されるが、イオン直径がそれより大きい Na^+ は六員環を押し広げながら内包されるという第 1 原理分子動力学計算機シミュレーション結果がある。この結果は、イオン直径が大きい K^+ イオンの場合にもフラーレンケージ内に内包される可能性があることを示唆している。K-フラーレンプラズマによる成膜実験の結果、 C_{60} に対する $K@C_{60}$ 生成率が最大 30% (平均 10% 以下) であるため、更なる内包フラーレンの高効率生成に関する急務の課題はプラズマ効果と内包化機構の関係解明であるといえる。 K^+ イオンは、 C_{60} の六員環平均直径 (約 2.48 Å) に比べて若干大きいために内包の確率が低くなっていると考えられる。以上の観点から、イオン直径がカリウムよりも小さいナトリウムを用いて Na-フラーレンプラズマを生成し、ナトリウム内包フラーレン $Na@C_n$ の生成実験を行った。堆積膜の質量分析の結果、 $Na@C_{60}$ に相当するスペクトルピークが観測され、 C_{60} に対する平均強度は 70~80% に達する結果が得られた。更に、リチウムによる Li-フラーレンプラズマの生成にも成功し、Li 内包フラーレン $Li@C_{60}$ 、 $Li_2@C_{60}$ に相当するピークも観測されている。

アルカリ薄膜の直接観察と光学的測定

Na-フラーレンプラズマ中で形成された薄膜の高分解能電子顕微鏡による観察からは、中心部に黒い陰影を有する C_{60} が多く観察されている。さらに、 C_{60} の外径と Na イオン直径の比率から、Na が C_{60} に内包している可能性が非常に高いと考えている。また、薄膜の紫外/可視吸収分光測定では、吸収ピークの短波長側への移動が観測された。このことは、原子内包フラーレンの吸収ピークが短波長側に移動する報告例より判断して、Na 原子が C_{60} に内包されている可能性が極めて高いことを示している。

異種アルカリ金属と内包フラーレン生成率の相関と形成機構

$Li@C_{60}$ 、 $Na@C_{60}$ 、 $K@C_{60}$ 形成率の基板バイアス電圧依存性からは、内包フラーレンの最大形成率に対するバイアス電圧値はアルカリ金属質量数の増加 (イオン直径の増大) に比例して正側に移動する結果が得られた。このことは、アルカリ金属イオン直径と C_{60} ケージ内六員環平均直径の比率関係に大きく依存することを示している。低エネルギーによる C_{60} ケージ内への原子内包化には、基板バイアス電圧制御によるアルカリ正イオン・ C_{60}^- イオンの加速・減速に伴うクーロン相互作用が重要であると考えられる。イオン間の接近確率の増加が、 C_{60} ケージに大きな歪みを生じさせると同時に、大きな窓が形成される "Center-Through" もしくは " C_{60} -Window" の 2 機構が重畳されることが内包化を更に促進させていると考えている。

論文審査結果の要旨

プラズマ中の微粒子およびダストの研究は、宇宙空間物理学、プラズマプロセッシング、核融合研究など、プラズマが関与するあらゆる研究分野において重要な研究課題となってきた。本論文は、比較的近年にその存在が発見され、化学的安定性と特異な性質のために注目されているフラーレンを低電子温度の接触電離アルカリ金属プラズマ中に導入してアルカリ-フラーレンプラズマを生成し、その性質を明らかにするとともに、フラーレンをベースにする新物質創製への応用を試みたもので、全編7章から成る。

第1章は序論である。

第2章では、フラーレンの分子構造および基礎特性とアルカリ正イオンとフラーレン負イオンから成るアルカリ-フラーレンプラズマの生成原理について述べている。

第3章は具体的な実験装置および測定系統の詳細を記述している。

第4章はアルカリ-フラーレンプラズマの基本特性に関するもので、プローブによる空間分布測定、オメガトロン質量分析器によるイオン種分析を行い、それらの制御に成功している。また、観測されるイオン音波およびイオンサイクロトロン振動の性質をも明らかにし、これらをも計測に利用している。

第5章では、アルカリ-フラーレンプラズマ中に挿入した基板上に形成された薄膜の表面観察、光学測定、元素分析、電気導電度測定について述べている。フラーレンとアルカリ金属のフラックス量を選択的に変えて、膜の電気導電率を絶縁体領域から導体領域にわたる広範囲で制御し、さらに超電導体とされている金属錯体化合物の形成をも確認し、従来とは異なる方式によりフラーレンベースの新機能性薄膜を形成したことは注目に値する。

第6章では、内部にアルカリ金属を取り込んだアルカリ金属内包フラーレンを含む薄膜の形成に関する実験とその評価・分析について述べている。アルカリ-フラーレンプラズマ中の基板にバイアス電圧を印加して形成した薄膜を質量分析した結果、アルカリ金属内包フラーレンの形成を示すスペクトルピークを検出し、形成に必要なエネルギーが、現在までに報告されている気相中衝突法やイオンビーム照射法の値に比べて極めて低いことを示したことは高く評価できる。

第7章は考察および結論である。

以上要するに本論文は、アルカリ-フラーレンプラズマの生成に世界に先駆けて成功し、巨大分子を含むプラズマ物理現象の新局面を拓くとともに、フラーレンベースの新物質創製に新しい視点を加えたもので、電気・電子工学、材料工学の進展に寄与するところが大きい。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。