イオン注入法による気相成長炭素繊維への ボロンおよびリンのドーピング：電気的性質

湯 郷 成 美*・三 崎 恒 男**・木 村 忠 正*

(昭和 55 年 6 月 2 日受理)

Investigation of Electrical Properties in Vapor-Grown Carbon Fiber doped with Boron and Phosphorus by the Ion Implantation Method

Shigemi Yugo*, Tsuneo Misaki** and Tadamasa Kimura*

* The University of Electro-Communications
1-5-1, Chofugaoka, Chofu-shi, Tokyo 182

** Daikin Kogyo Co., Ltd.

Ion implantation technique was examined for impurity doping of vapor-grown carbon fibers, and its effects on electrical properties have been investigated. Carbon fiber specimens were prepared by thermal decomposition of benzen, and were heat treated in the range of 1800–3500°C. Boron and phosphorus were used as dopants.

Both ions implanted in the doping range of 10^{16} – 10^{17} cm⁻² give rise to serious damage of the sample. However, it is still confirmed that boron ions act as acceptors, and phosphorus ions as donors in carbon fibers. From the study of annealing effects of implanted carbon fibers, it is probable that defects generated by the ion implantation are of the same nature of those by electron- and neutron-irradiation.

1. はじめに

最近、黒鉛へのハロゲン化合物、アルカリ金属の挿入による層間化合物の生成に関する多くの報告が見られ、本誌にも詳しい解説¹⁾が寄せられている。又、dilute limitでの半導体的手法を借りた黒鉛の電子分布の制御を目的とする試みもボロンドープ²⁾などで行われている。これらの研究は黒鉛の新しい側面を引き出すものとして、成果が期待されるが、一般に実験上の制約が大きく、定量的扱いが困難である。

本研究はイオン注入技術が黒鉛への不純物ドーピングの新しい手段になり得るかどうかを調べることを目的として試みられたものである。イオン注入法は従来のドーピング法にくらべ、ドーパントの選択が自由であること、高純度ドーパントを厳密な濃度分布で制御出来ることなど多くの利点を持つ。その反面、注入時に生じる母材の損傷やイオン注入飛程が小さいなどの欠点を持つ。これらの得失を判定するため気相成長炭素繊維へボロン(B)、リン

(P)のイオン注入を行い、電気的特性から損傷の発生、注入不純物のイオン化についての知見を得た。その結果、イオン注入効果は熱電能に顕著に現われ、B⁺のアクセプター化、P⁺のドナー化を生ずることが明らかになった。注入時に発生する多くの損傷は1000°C焼鈍でかなり回復することがわかった。

2. 試料および実験方法

2.1 試料

母材となる炭素繊維は種々の方法で得られるが、炭化水素の熱分解法は良質の高純度繊維が手軽に得られる特徴を持つ。この方法は小山等³⁾により詳しく研究されている。本実験で使用した試料は、この小山等の方法に準拠して、次のようにして調製した。30~40°Cで気化したベンゼン蒸気を20 cc/minの水素ガスと混合し、1000~1100°Cに加熱された反応管内に導き気相成長させた。得られた試料は表面が滑らかな金属光沢を持ち、長さ2~3 cm、太さ10 μm程度であった。なお、この条件での成長速度は0.5 cm/h程度であった。繊維の黒鉛化はアルゴンガス雰囲気中1800、2600、3100、3500°Cで各30

* 電気通信大学：〒182 調布市調布ヶ丘1-5-1

** 現、ダイキン工業(株)

分間熱処理を行い、所望の品質の母材を得た。

2.2 イオン注入

イオン注入には日新ハイボルテージ社製の質量分析付後段加速型装置を使用し、加速電圧は150 keV、電流は約10 μ Aであった。注入イオンは粒状ボロンおよび粉末赤リンの加熱により得、注入時のターゲット部真空度は 5×10^{-6} Torr以下に保たれた。

母材の炭素繊維は個別に所定の測定後(後述)、ホルダーに取り付け、1mm ϕ のマスキを通して試料軸に垂直に $10^{16} \sim 10^{17}$ ケ/cm 2 程度の濃度のB $^+$ 、P $^+$ を注入した。B $^+$ は熱処理温度(HTT)1800、2600、3100、3500 $^{\circ}$ Cの試料に、P $^+$ は熱処理(HT)1800 $^{\circ}$ C試料を除くそれぞれの試料に注入された。注入後、次述の物性の測定を行い、焼鈍の後、再度同じ測定をくり返してその変化をしらべた。

2.3 測定方法

イオン注入効果を調べるため、注入前、後および焼鈍後の比抵抗 ρ 、磁気抵抗 $\Delta\rho/\rho_0$ 、熱電能 S を測定した。

ρ 、 $\Delta\rho/\rho_0$ の測定は電極間5mmの2対の銀-白金線の接触による四端子法によった。なお、銀、白金線は直径0.1mm ϕ で0.5mmの間隔に保たれた。又、測定温度は77、300 Kであった。

S はFig. 1に示す方法で測定した。赤外線ランプの微小焦点を利用し、測定温度を変化しながら、 10^{-2} Torr程度に排気された石英管内のBN上に置かれた試料両端に微小温度差(3 $^{\circ}$ C程度)をつけた。そして、2対の銀-白金熱電対に発生する電圧をX-Yレコーダ上に書き、その勾配より熱電能を求めた。この方法の測定誤差は既知の物質との比較から $\pm 5\%$ 以下であることを確認した。銀-白金熱電対はCusack等⁴⁾の値を使って校正した。測定温度は300 Kより450 Kまでを目安としたが、一部については1100 Kまで測定を行った。

以下、注入前、後、焼鈍後の各測定値をそれぞれオリジナル値、インプラ値および焼鈍値と呼ぶ。

Fig. 1 Experimental set-up for measuring thermoelectric power.

3. 実験結果

HT 1800、2600、3100、3500 $^{\circ}$ C試料の ρ 、 $\Delta\rho/\rho_0$ (10 KG)および S (450 K)の各オリジナル値をFig. 2, 3, 4に示す。熱処理温度の上昇とともに黒鉛化が進行し、 ρ は 10^{-4} から 10^{-5} Ω cmまではほぼ単調に減少した。 $\Delta\rho/\rho_0$ はHTT 1800 $^{\circ}$ C、77 Kで負を示すが、他は正でHTT 3100 $^{\circ}$ Cより飽和の傾向が見られた。一方、 S はHTT 2000 $^{\circ}$ Cから2600 $^{\circ}$ Cにかけて正側で一たん上昇するが、3100 $^{\circ}$ Cでは -20μ V/Kを超える大きい負の値を示したのち、HTT 3500 $^{\circ}$ Cではやや正方向へもどって約 -12μ V/Kとなった。HTT 3100 $^{\circ}$ C以下での各特性は遠藤等⁹⁾の結果と処理温度に多少のずれはあるが、ほぼ一致する。

Fig. 2 Electrical resistivity vs heat treatment temperature of carbon fiber.

Fig. 3 Magnetoresistance vs heat treatment temperature of carbon fiber at 10KG.

Fig. 4 Thermoelectric power vs heat treatment temperature of carbon fiber at 450K.

これら炭素繊維にB, Pのイオン注入を行った。結果をTable 1, 2とFig.5, 6, 7, 8に示す。

注入によって ρ は増加し、 $\Delta\rho/\rho_0$ は減少するが、これらは焼鈍後オリジナル値に近づく傾向を示した。Fig.5

Table 1. Relative electrical resistivity at 300K versus heat treatment temperature for the carbon fibers before and after annealing at 1000°C or 700°C.

HTT (°C)	Dose	ρ_i/ρ_0	ρ_a/ρ_0
1800	B/C = 4.5×10^{-4}	1.08	0.95 (1000°C)
2600	B/C = 4.2×10^{-4}	1.14	1.02 (1000°C)
	P/C = 1.7×10^{-3}	1.02	1.05 (1000°C)
3100	B/C = 5.6×10^{-4}	1.06	1.04 (1000°C)
	P/C = 2.5×10^{-3}	1.08	1.03 (700°C)
3500	B/C = 2.8×10^{-4}	1.05	1.00 (1000°C)
	B/C = 7.0×10^{-4}	1.18	1.10 (1000°C)
	P/C = 1.5×10^{-3}	1.15	1.05 (700°C)

ρ_0 : original, ρ_i : implanted, ρ_a : annealed (300K)

Table 2. Relative magnetoresistance at 10KG and 300K versus heat treatment temperature for the carbon fibers before and after annealing at 1000°C or 700°C.

HTT (°C)	Dose	$(\Delta\rho/\rho_0)_i/(\Delta\rho/\rho_0)_0$	$(\Delta\rho/\rho_0)_a/(\Delta\rho/\rho_0)_0$
1800	B/C = 4.5×10^{-4}	0.71	1.14 (1000°C)
2600	B/C = 4.2×10^{-4}	0.69	0.86 (1000°C)
	P/C = 1.7×10^{-3}	0.96	0.92 (1000°C)
3100	B/C = 5.6×10^{-4}	0.88	0.97 (1000°C)
	P/C = 2.5×10^{-3}	0.93	0.97 (700°C)
3500	B/C = 2.8×10^{-4}	0.85	0.96 (1000°C)
	B/C = 7.0×10^{-4}	1.40	0.98 (1000°C)
	P/C = 1.5×10^{-3}	0.93	0.91 (700°C)

$(\Delta\rho/\rho_0)_0$: original, $(\Delta\rho/\rho_0)_i$: implanted, $(\Delta\rho/\rho_0)_a$: annealed (300K, 10KG)

Fig. 5 Dependence of the thermoelectric power on ambient temperature of HTT 1800°C carbon fiber doped with B⁺ (B/C = 4.5×10^{-4}) original (solid line), implanted (dotted line), annealed (dot-dashed line).

は HT 1800°C 試料での B/C = 4.5×10^{-4} の B⁺ 注入の S の温度依存を表わしたものである。注入後 S は、やや増加し、1000°C 焼鈍によりさらに増加する。又、温度依存性はいずれもわずかに負である。

Fig.6 は HT 2600°C 試料へ B/C = 4.2×10^{-4} , P/C = 1.7×10^{-3} の B⁺, および P⁺ を注入した結果である。B⁺ 注入により S は 400 K 以下では正方向へ増加するが、それ以上の温度範囲では複雑な挙動を示す [Fig.6(a)]。これに対し、P⁺ 注入では 400 K までの温度範囲の S が逆に減少している [Fig.6(b)]。また、これらに対する焼鈍の効果は B⁺ ではより正へシフトするのに対し、P⁺ ではオリジナル値へ近づくことが認められた。

同様に、HT 3100°C 試料への B⁺, P⁺ 注入効果を見ると、B/C = 5.6×10^{-4} での S は B⁺ 注入後、1000°C 焼鈍後ともに正へ大きく増加が見られた [Fig.7(a)]。これに対する P/C = 2.5×10^{-3} の P⁺ 注入後の S は減少し、焼鈍後、低温側でさらに減少する傾向は、B の場合と全く逆の特性である [Fig.7(b)]。なお、後者については焼鈍温度を 700°C に下げ P の解離を防いだ。

最後に、HT 3500°C の結果を Fig.8 に示す。高温での特性を見るため熱電能測定は特に 1100 K まで行った。B/C = 2.8×10^{-4} [Fig.8(a)] での S は負側へシフトし、B/C = 7.0×10^{-4} [Fig.8(b)] では逆に正方向へシフトする相反する傾向が見られた。又、焼鈍後 800 K 近辺に異常が見られる場合があった。一方、P/C = 1.5×10^{-3} [Fig.8(c)] の P⁺ 注入の効果は高濃度 B⁺ 注入の結果と類似している。

Fig. 6 Dependence of the thermoelectric power on ambient temperature of HTT 2600°C carbon fibers doped with a) B⁺ (B/C = 4.2 × 10⁻⁴), b) P⁺ (P/C = 1.7 × 10⁻³). original (solid line), implanted (dotted line), 1000°C annealed (dot-dashed line).

4. 考 察

4.1 イオン注入分布と損傷

注入されたイオン分布はランダムな弾性散乱を仮定した Lindhard-Scharff-Schiott の理論⁶⁾で取り扱うことが出来る。これより計算されるBおよびPの分布の射影飛程および標準偏差値をTable 3に示した。この結果、注入層は表面近くに存在し、高濃度のイオンが集中することを示す。又、イオン注入時に発生する欠陥濃度は Kinchin と Pease のモデル⁷⁾から近似的に得られるが、計算してみると注入イオン1個に対してはほぼ10⁸ヶの発生が見込まれ、欠陥の影響が大きいことがわかる。例えば150 keV, 10¹⁵ヶ/cm²のイオン注入では欠陥分布をガウス分布と仮定し、Winterbonの近似⁸⁾から分布ピークでの欠陥濃度を計算すると~10²³ cm⁻³となり、これはほぼ炭素原子数と等しい。注入イオン量が10⁻³/Cであることから見ると、この量はかなり多く、カスケード効

Fig. 7 Dependence of the thermoelectric power on ambient temperature of HTT 3100°C carbon fibers doped with a) B⁺ (B/C = 5.6 × 10⁻⁴), b) P⁺ (P/C = 2.5 × 10⁻³). original (solid line), implanted (dotted line), 1000°C (a) or 700°C (b) annealed (dot-dashed line).

果が大きいことを意味する。

本実験ではイオン効果を調べることを目的としているので、イオン損傷については単結晶に近い熱分解黒鉛について近く別途に報告するが、岩田等の電子線損傷の結果⁹⁾などで認められているフレンケル欠陥の発生、高温での格子間原子の集合、分解、空孔の移動などの損傷機構と矛盾しない。いずれにしても、イオン注入に付随する欠陥発生を抑える工夫が必要となる。

炭素繊維の直径に対する注入層の深さはBで1/10程度であるが、異方性、欠陥分布などを完全に含めた厳密な取り扱いはこの報告では範疇外と考え、便宜的にイオン注入濃度(イオン/C)は試料全体に対する注入量として表示するにとどめた。又、測定値は注入が及ばない部分の影響により注入層の効果が遮蔽され、両者がこみで観測されることを考慮する必要がある。

4.2 抵抗、磁気抵抗

イオン注入効果は ρ より $\Delta\rho/\rho_0$ に大きく現われる。こ

Fig. 8 Dependence of the thermoelectric power on ambient temperature of HTT 3500°C carbon fibers doped with a) B^+ ($B/C=2.8 \times 10^{-4}$), b) B^+ ($B/C=7.0 \times 10^{-4}$), c) P^+ ($P/C=1.5 \times 10^{-3}$). original (solid line), implanted (dotted line), 1000°C (a) and (b) or 700°C (c) annealed (dot-dashed line).

Table 3. Projected range (R_p) and projected range straggling (ΔR_p) calculated using LSS theory.

	$R_p(\text{\AA})$	$\Delta R_p(\text{\AA})$
B	4000	440
P	1600	390

これは前述のように注入層の偏在と恐らく関係があると考えられるが、ここでは取りあえず ρ および $\Delta\rho/\rho_0$ のオリジナル値に対するインプラ値、焼鈍値の比として Table 1, 2 に示した。

これらの結果はいずれも注入損傷によるキャリア移動度の低下を示唆し、焼鈍による回復はそれを裏付ける。700~1000°C 焼鈍では主要な欠陥はほぼ回復すると思われる、焼鈍は主にイオン化促進に役立っていると考えることが出来る。

4.3 熱電能

黒鉛への不純物効果、損傷を研究する上で熱電能は電子、正孔の移動度、濃度の微妙なバランスを反映するためこれらのパラメーターを知る有力な手段になる。このため、これまで竹沢等¹⁰⁾の黒鉛、Klein等¹¹⁾のBドーブ、Combarien, 河村等¹²⁾の電子線、中性子線照射に関する研究など多くの報告がある。

黒鉛の熱電能は一般に高温ではフォノンの散乱機構に起因するドリフト項と、化学ポテンシャルによるフェルミ項で定まり

$$S = \left| \frac{k}{e} \right| \frac{a-b}{a+b} \left[\frac{2F_1(\zeta)}{F_0(\zeta)} - \zeta \right] \quad (1)$$

と表わされる。ここで、 k はボルツマン定数、 e は電荷であり、 $a=n_h/n_e$ 、 $b=\mu_e/\mu_h$ である。又、 F_n はフェルミ積分、 $\zeta=E_F/kT$ である。なお、 E_F はフェルミエネルギーである。

この電子、正孔のバランス条件に対して、フェルミ準位が深く低下すると、ほぼ正孔のみの単一キャリア系として取り扱うことが出来、近似的に次式が成立する。

$$S \simeq \left(\frac{k}{e} \right) \frac{\Delta}{2kT} \quad (2)$$

ここで、 Δ はフェルミ準位の深さを表わし、 $\Delta \gg kT$ である。炭素材の黒鉛化過程はKlein¹³⁾のSTBモデルで定性的に扱う事が出来るが、今後、この方法で考察を試みる。

・HT 1800°C 試料

この試料は抵抗などから見て結晶性は低くフェルミ準位は深く低下していると考えられる。又、移動度が小さいため S は正の小さい値に停留し温度依存性も小さい。このためイオン注入効果は必ずしも判然と現われ難いが、

焼鈍による S の正方向へのシフトは構造回復の過程で B のイオン化が増進することを示唆するものである。

・HT 2600℃試料

S は 400 K を境としてその上下でそれぞれ異なったふるまいを示す (Fig. 6)。

まず、400 K 以下では $d > kT$ の条件が保たれ、ほぼ正孔のみの挙動で S が決定される一方、400 K 以上では $d \sim kT$ に近づき、電子が出現して $S (> 0)$ を低下させるとすれば一応説明がつく。

B^+ , P^+ 注入、欠陥および焼鈍の効果は (2) 式の d の変化で近似的に説明される。一応の目安として実験値から d を計算してみると、373 K でのオリジナル、イオン注入、焼鈍の順に B^+ 注入では 1.6×10^{-2} , 1.7×10^{-2} , 1.9×10^{-2} eV と順次深くなるのに対して、 P^+ 注入では 1.9×10^{-2} , 1.6×10^{-2} , 1.7×10^{-2} eV となる。注入損傷がイオンの種類によらないと仮定すると、イオン注入後の両者の相異は主にイオンの動きの違いによると考えることが出来、 B^+ のアクセプター化、 P^+ のドナー化が予想される。

このような見地から現象を見ると、先づ B^+ 注入 [Fig. 6(a)] による、 S の正方向へのシフトはイオンと欠陥に起因する電子トラップ効果が相加的に現われるためと理解される。又、焼鈍によるより正方向へのシフトは欠陥回復の効果と逆方向となることから、 B のイオン化が欠陥回復効果を上回ったためと考えることが出来る。これに対し P^+ 注入効果 [Fig. 6(b)] は、おおむね、 B の場合と逆の傾向が見られる。これは欠陥のアクセプター化の相殺にもかかわらず、 P のイオン化 (ドナー化) 効果が強く現われたためと理解される。なお、焼鈍の結果はイオン化促進よりも欠陥回復の効果が強く現われたとも考え得るが、次に述べる HTT 3100℃ の 700℃ 焼鈍効果の対比から 1000℃ 焼鈍では P の母体からの解離が少なくとも部分的に生じていると予想される。

・HT 3100℃試料

Fig. 7 に示す HT 3100℃ 試料の S については、上下バンドの重なりの中にフェルミ準位が在るとすれば、ほぼ $n_e \sim n_h$, $\mu_e > \mu_h$ のため (1) 式によって S のオリジナル値は全面的に負になったと考えられる。曲線傾度の 420 K 近辺での鈍化はフェルミ準位の kT の広がり下限が伝導帯の底から外れるためと考えると、 n_e と n_h のバランスの崩れで説明される。

ここに B^+ を注入するとフェルミ準位は低下し、 $n_e < n_h$ から S は正方向へ向かう。これに対して P^+ の注入は逆にフェルミ準位を押し上げ、 $n_e > n_h$ から S は減少する。これらの効果をさらに特徴づける結果は焼鈍により強く現われる。1000℃での焼鈍は、欠陥回復の相殺効果を

克服して B のイオン化を促進させ S をより正方向へ向わせる。 P^+ 注入後の焼鈍結果には P のイオン化促進が見られる。なお、この場合焼鈍温度は 700℃ に押えた。

・HT 3500℃試料

S のオリジナル値は室温付近では $-5 \mu V/K$ 程度となり HTT 3100℃ より絶対値は小さく (Fig. 4)、単結晶黒鉛とはほぼ一致する¹⁰⁾。しかし、この S の減少はこれ迄の放物線型バンドでの a の変化のみでは説明出来ない。又、不純物注入後の S の挙動も同様である。

この説明をきちんとすることは続報に残して、とりあえず、これ迄の定性的話の筋道を進めることにする。そのため、 μ がエネルギーに依存する非放物線型のバンドを考え、 a , b とともに動かしてみる。即ち、フェルミ準位がバンドの重なり部分の底から中央に近づく程、 $b > 1$ から $b \sim 1$ に近づくとして予想する。この試料は結晶性が良く上下のバンドの重なり中央にフェルミ準位が在るため、これよりフェルミ準位が下がっている先の HT 3100℃ 試料に比べ b は小さく、 a も 1 に近い。結局、 S は両者の減少の度合で決まることになり、実験結果は b の減少が優勢であることを示す。

イオン注入後も同様に考えると、 B^+ および欠陥はフェルミ準位を押し下げするため、 μ_e , μ_h のバランスが崩れ、 $b > 1$ が強められる。その結果、 S は負方向へ増加するが、フェルミ準位の押し下げが大きいと $n_e \simeq n_h$ のバランスが再び崩れ $a \geq 1$ となり S は逆に正へ向かうことになる。この違いは Fig. 8(a), (b) にみられるように注入量に依存し濃度差を反映する。これを焼鈍効果で見ると、 28×10^{-4} B/C の場合、 B のイオン化が促進され $a \geq 1$ となり、 S は正方向へ押し上げられる。この挙動は欠陥回復による S の方向とも一致し、フェルミ準位は両効果に依存することになる。これに対して、 7×10^{-4} B/C では 28×10^{-4} B/C の試料より深く低下したフェルミ準位が B^+ 注入により、さらに深く押し下げられていると考えたと $a > 1$ と同時に $b > 1$ も強められ、その強弱により S は決定される。この場合を HTT に対応させると、3100℃ 以下では $S < 0$ の範囲に入っていることが予想される。

一方、 P^+ 注入の結果は Fig. 8(c) の正への変化が一般的傾向であるが、フェルミ準位の押し上げは a の減少、 b の減少をとめない、この強弱で決定されることは B の場合と同様である。3500℃でのこのような複雑な挙動は少数キャリアも関係し、単純な 2 バンドモデルでは正確に扱えないが、近似としてのこれらの手法は大きい矛盾を生じない。

なお、高温での S は温度上昇とともに、ほぼ単調に増加し 700~800 K 近辺より飽和から減少に向かう。この挙動は高温における移動度と関連づけられると思われる

が詳しくは明らかでない。

各種熱処理試料の熱電能は黒鉛化、イオン効果、欠陥の影響、焼鈍効果が入り組み複雑であるが、最後にこれらを整理し Fig.9 に示した。

Fig. 9 Experimental results for thermoelectric power vs heat treatment temperature. The arrows show the directions of implantation and annealed effects.

D_i, D_a : defect (implanted and annealed)
 B_i, B_a : B^+ ion (implanted and annealed)
 P_i, P_a : P^+ ion (implanted and annealed).

5. ま と め

炭素材への不純物ドーピングの新しい方法になり得るかどうかを検討する目的で炭素繊維に B^+ 、 P^+ の注入を行い、電気的性質を調べた。その結果、次のことが判明した。

1) B^+ 、 P^+ 注入により、 ρ の増加、 $\Delta\rho/\rho_0$ の減少がみられた。又、1000°C程度の焼鈍によりかなりの回復がみられることから、発生した欠陥は電子線照射等で発生するフレンケル欠陥と同種であると判定した。

2) 黒鉛中に注入されたイオンの分布を計算すると加速電圧150 keVでのイオン投影飛程、標準偏差値はBで4000 Å, 500 Å, Pで1500 Å, 350 Åとなり試料表面近くに偏在することがわかった。

3) イオン効果は欠陥に埋没し、 ρ 、 $\Delta\rho/\rho_0$ からははっきり見ることが出来なかった。

4) B^+ 、 P^+ の注入は熱電能に顕著な効果を与え、ほぼ単一キャリアで扱える試料(HTT 3100°C以下)では、注入時に発生する多量の欠陥を克服して B^+ のアクセプ

ター化、 P^+ のドナー化がはっきり確認された。又、焼鈍はこれらの結果をより確かにした

5) HT 3500°Cの単結晶に近い試料では少数キャリア等の影響も無視出来ない。イオン注入解析へのSTBモデルの適用は厳密には無理があるが、近似的には大きい矛盾は見られなかった。

今後、欠陥の発生を極力押える工夫をしながら、試料中のイオンおよび欠陥分布を考慮した取り扱いが必要となるが、研究は熱分解黒鉛で継続して行っている。

最後に本研究の実験の面で協力して頂いた岡部孝氏、本間正司氏、行実重利氏に、又、討論に加わって頂いた奥山直樹氏にそれぞれ深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) 稲垣, 炭素, **1978** [No.94] 106
大橋, 辻川, 炭素, **1978** [No.95] 154
- 2) P. S. Grosewald and P. L. Walker, Jr. 炭素 **1970** [No. 61] 52
P. V. Tamarin, A. B. Batdalov and V. I. Volga, *Sov. Phys. Solid State* **139** (1972) 2368
- 3) 小沼, 小山, 応用物理, **32**, 11(1963) 857
小山, 遠藤, 応用物理, **42**, 7(1973) 620
- 4) N. Cusack and P. Kendall, *Proc. Phys. Soc.* **72** (1958) 898
- 5) M. Endo, I. Tamagawa and T. Koyama, *Japan J. Appl. Phys.* **16** (1977) 1771
- 6) J. Lindhard, M. Scharff and H. E. Schiott, *Matt. Fys. Medd. Kgl. Danske. Videnskab. Selskab.* **33** (1963) 14
- 7) G. H. Kinchin and R. S. Pease, *Rep. Prog. Phys.* **18** (1955) 1
- 8) K.B. Winterbon, P. Sigmund and J.B. Sanders, *Matt. Fys. Medd. Kgl. Danske. Videnskab. Selskab.* **37** (1970) 14
- 9) T. Iwata and T. Nihira, *J. Phys. Soc. Japan* **31** (1971) 1761
- 10) T. Takezawa, T. Tsuzuku, A. Ono and Y. Hishiyama, *Phil. Mag.* **29** (1969) 623
- 11) C. A. Klein and M. P. Lepie, *Solid State Electronics* **7** (1964) 241
- 12) A. De Combarieu, J. P. Jay-Gerin and R. Maynard, *J. Phys. Chem. Solids* **34** (1973) 189
K. Kawamura, H. Oshima and T. Tsuzuku, *J. Phys. Soc. Japan* **42** (1977) 1669
- 13) C. A. Klein, *J. Appl. Phys.* **35** (1964) 2947