2,5-ジメチル-p-ベンゾキノンを原料とした

CVD炭素質薄膜 (2)

—炭素質薄膜の電子物性—

于 洪按[†], 金子友彦^{**}, 大谷杉郎^{**}, 佐々木義智^{***}, 吉村 進^{*}

(平成9年3月17日受理, 平成9年7月10日採択)

The Carbonaceous Film Made by Chemical Vapor Deposition of

2,5-Dimethyl-p-benzoquinone (2)

—Electronic Properties—

H. A. Yu^{*}, T. Kaneko^{**}, S. Otani^{**}, Y. Sasaki^{***} and S. Yoshimura^{*}

The electrical conductivity, Hall coefficient, carrier density, carrier mobility and optical band-gap of carbonaceous films made by chemical vapor deposition (CVD) of 2,5-dimethyl-p-benzoquinone between 500 and 1000°C were measured. Based on these results, the electronic properties for the carbonaceous films have been studied, and the following conclusions could be reached. (1) The carbonaceous film shows a higher electrical conductivity, $4.5 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ for film made at 500°C and about $1 \times 10^3 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ for that made at 1000°C, than that of other carbon materials heat treated at the corresponding temperatures. (2) The carbonaceous films deposited below 700°C have a positive Hall coefficient characteristic of a p-type semiconductor, and above 700°C have a negative Hall coefficient of an n-type semiconductor. (3) At low temperatures of CVD below 700°C, the Hall-carrier density of the carbonaceous films increases with CVD temperature while the carrier mobility decreases, the change of electrical conductivity being mainly caused by the increment of the Hall-carrier density. (4) At high temperatures of CVD above 700°C, the electron-carrier mobility of the carbonaceous films increases with CVD temperature while the carrier density was nearly unchanged, the change of electrical conductivity being mainly caused by increment of the electron-carrier mobility. (5) The carbonaceous film deposited at 500°C shows an optical band-gap of 0.25 eV and a mobility gap of 0.3 eV.

KEYWORDS : 2,5-Dimethyl-p-benzoquinone, Chemical vapor deposition, Carbonaceous film, Electronic properties.

1. 緒言

炭素材料の電子物性については、これまで数多くの研究が行われてきた^{1)~3)}。しかし、これらの研究の大部分はグラフaitあるいはそれに相当する高温処理炭素に関するもので、1000°C以下の低温処理炭素についての研究は少ない^{4), 5)}。その主な原因は二つあると考えられる。一つは、低温処理した炭素材料は高密度欠陥固体とも呼ばれ、固体物理で一般に

扱われる他の物質と比べると構造の完全性が格段に低いため、その理論的な解析がほとんど不可能で、実験的な解析も極めて困難なことである。低温処理炭素の電子物性に関する研究が少ないことのもう一つの原因は、このような材料はこれまでの電子デバイス分野には応用されておらず、応用からの物性研究に対する要望が少ないことである。

しかし最近、我々は2,5-ジメチル-p-ベンゾキノンを原料として、化学気相堆積法 (CVD法) により、500°C前後の低温で

* 科学技術振興事業団吉村π電子物質プロジェクト：〒410-03静岡県沼津市西野317

Yoshimura π-Electron Materials Project, ERATO, JST, Numazu, Shizuoka 410-03, Japan

** 東海大学開発工学部素材工学科：〒410-03静岡県沼津市西野317

Department of Material Science and Technology, School of High-Technology for Human Welfare, Tokai University, Numazu, Shizuoka 410-03, Japan

*** 群馬大学工学部電気電子工学科：〒476群馬県桐生市天神町1-5-1

Department of Electric and Electronic Science, Faculty of Engineering, Gunma University, Kiryu, Gunma 376, Japan

† 現在所属：東海大学開発工学部：〒410-03静岡県沼津市西野317

Department of Material Science and Technology, Tokai University, Numazu, Shizuoka 410-03, Japan

均質かつ比較的高い電気伝導性を有する炭素質薄膜を調製し、更に、単結晶シリコン基板に、この炭素質薄膜を堆積することによって、新規な炭素質薄膜/n型シリコン (C/n-Si) の積層体太陽電池の作製に成功した^{6)~9)}。しかし現在のところ、この太陽電池の効率はまだ低く、また、そのメカニズムなどについても不明点が多い。C/n-Si太陽電池のメカニズムを解明し、その効率を更に向上させるためには、2,5-ジメチル-p-ベンゾキノ炭素質薄膜の構造と物性、特にその電子物性についての研究が不可欠である。

前報で、我々は石英ガラス基板に堆積した2,5-ジメチル-p-ベンゾキノ炭素質薄膜の生成と構造について報告した¹⁰⁾。それによると、700℃以下の温度で生成した2,5-ジメチル-p-ベンゾキノ炭素質薄膜はボリアセンに類似の共役系を部分骨格構造とし、700℃以上の炭素質薄膜は基板に沿って配向した炭素網面の積層構造を有することが分かった。本研究は、それに引き続いて2,5-ジメチル-p-ベンゾキノ炭素質薄膜の電子物性の研究を主な目的とした。このために、各温度で堆積した炭素質薄膜について、室温電気伝導率、電気伝導率の温度依存性、ホール係数、キャリア密度、キャリア移動度、およびエネルギーバンドギャップなどを測定した。これらの結果に基づき、低温で生成した2,5-ジメチル-p-ベンゾキノ炭素質薄膜の電子物性を検討した。

2. 実 験

2.1 炭素質薄膜試料の調製

本研究に用いた炭素質薄膜試料は、2,5-ジメチル-p-ベンゾキノを原料とし、500~1000℃の熱CVD法により石英基板に堆積させたものである。薄膜試料の詳しい調製条件については前報ですでに報告した¹⁰⁾。薄膜厚さの測定にSLOAN TECHNOLOGY DIVISION製Deltak 3030型膜厚測定装置を用いた。本研究の目的に応じて調製した薄膜試料の厚さは数十nm程度であった。また、すべての物性の測定には石英基板に付けたままの薄膜試料を用いた。

2.2 電気伝導率の測定

各薄膜試料について、CHINO製TYPEⅢ型超電導体評価試験装置を用いて、四端子法で、面方向の電気伝導率とその温度依存性を測定した。

2.3 ホール係数、キャリア密度とキャリア移動度の測定

ホール係数の測定は室温で行い、磁場強度は1Tとした。測定は575℃以上の温度で堆積した薄膜試料を対象とした。これより低い温度で生成した薄膜試料の場合は、測定のノイズが大きすぎるため、室温での直接測定は不可能と判断し、外挿法で求めた。各薄膜試料のホール係数と電気伝導率の測定結果に基づいて、それぞれの室温キャリア密度とキャリア移動度を求めた。

2.4 エネルギーバンドギャップの測定

各温度で堆積した炭素質薄膜試料について、電気伝導率の

温度依存性から活性化エネルギーバンドギャップ E_g を求めた。また、JASCO製V-570型分光装置を用いて紫外-可視領域での光吸収スペクトルを測定し¹⁰⁾、光学バンドギャップ E_{opt} を求めた。

3. 結 果

3.1 室温電気伝導率

Fig.1に、各温度で堆積した2,5-ジメチル-p-ベンゾキノ炭素質薄膜の室温での面方向の電気伝導率 σ_{300} の薄膜堆積温度依存性を示した。500℃で堆積した薄膜の室温電気伝導率は $4.5 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ である。堆積温度の上昇に伴って電気伝導率は指数関数的に増大し、1000℃の堆積温度で約 $1 \times 10^3 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ となる。この図によると、2,5-ジメチル-p-ベンゾキノ炭素質薄膜の電気伝導率の変化は二段階に分けられる。500℃から700℃までの温度範囲で、

Fig.1 The dependence of electrical conductivity at room-temperature on CVD temperature for the carbonaceous thin films.

Fig.2 The dependence of $\log \sigma / \sigma_{300}$ on T^{-1} for the carbonaceous thin films.

温度の上昇に伴って σ_{300} が $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ から $10^1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ まで急激に増えるのに対して、700℃から1000℃までの温度範囲での電気伝導率の変化はやや緩やかになる。

3.2 電気伝導率の温度依存性

Fig.2に、2,5-ジメチル-p-ベンゾキノン炭素質薄膜の電気伝導率の温度 (T^{-1}) 依存性を示した。図の縦軸は各温度での電気伝導率 σ と室温電気伝導率 σ_{300} の比 $\log(\sigma/\sigma_{300})$ である。この図によると、測定温度の降下に伴っていずれの試料でも電気伝導率が減少するが、700℃付近を境に、その変化の様子から二群に分けられる。すなわち、600℃以下で堆積した炭素

質薄膜試料の電気伝導率が温度に伴う急激に減少するのに対して、800℃以上で堆積した試料の電気伝導率の温度依存性は小さい。

各試料の電気伝導率の温度依存性を詳しく見るために、Fig.2の縦軸と横軸のスケールを拡大してプロットした図をFig.3に示した。この図によると、室温に近い高温側で、各試料の電気伝導率は T^{-1} との間にほぼ直線的な関係を有し、活性化型の電気伝導挙動を示す。低温になると、徐々に活性化型の温度依存性から外れる。

Fig.4とFig.5に、それぞれ横軸を $T^{-1/3}$ と $T^{-1/4}$ にしてプロット

Fig.3 The dependence of $\log \sigma/\sigma_{300}$ on T^{-1} for the carbonaceous thin films

Fig.4 The dependence of $\log \sigma/\sigma_{300}$ on $T^{-1/3}$ for the carbonaceous thin films.

Fig.5 The dependence of $\log \sigma/\sigma_{300}$ on $T^{-1/4}$ for the carbonaceous thin films.

した各薄膜試料の電気伝導率の温度依存性を示した。700℃以下で堆積した試料の場合は、その電気伝導率が $T^{-1/3}$ と $T^{-1/4}$ のどちらに対してもほぼ直線的な依存関係を示したが、低温側では $T^{-1/4}$ でプロットした方の直線性がやや良い。800℃以上の温度で堆積した薄膜試料は、約175K付近 ($T^{-1/4} \approx 0.275$) で、電気伝導率の温度依存性の傾きは変化するように見える。また、低温側でその曲線が大きく曲がり、電気伝導率が飽和する傾向を示す。

3.3 ホール係数, キャリア濃度とキャリア移動度

Fig.6に各炭素質薄膜試料の堆積温度に伴う室温ホール係数 R_H の変化を示した。700℃以下で堆積した薄膜試料は正のホール係数を示す。この温度範囲で、温度の上昇に連れてホール係数の値が指数関数的に減少し、約700℃でホール係数は0となる。700℃以上の炭素質薄膜になると、ホール係数は負に変わる。

これまでにC/n-Si太陽電池に用いた炭素質薄膜は500℃で堆積したものであった。しかし本研究ではこの温度で堆積した薄膜については、測定ノイズが大きすぎるために、そのホール係数を直接測定することができなかった。しかし、700℃以下の試料のホール係数を堆積温度に対して対数でプロットすると直線的に変化するので、外挿して500℃試料のホール係数を求めると、約 $5 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{C}$ になる。

単結晶グラファイトは、電子キャリアとホールキャリアが共存する二キャリア系統であるが、1000℃以下の低温で処理した炭素の場合は単一キャリア系統と考えられている¹¹⁾。また、本研究の2,5-ジメチル-p-ベンゾキノン炭素質薄膜は室温での磁気抵抗効果を示さないことが実験で確認された。これらを総合して、1000℃以下で堆積した2,5-ジメチル-p-ベンゾ

Fig.6 The dependence of Hall coefficient R_H on CVD temperature for the carbonaceous thin films.

キノン炭素質薄膜は単一キャリア系統であると判断される。Fig.7とFig.8に、それぞれホール係数 R_H と電気伝導率 σ_{300} の測定結果を用いて、単一キャリア系統モデルに適用する式

$$n = 1/q R_H \quad \text{..... (1)}$$

(ここで q は電子電荷である。) と

$$\mu = R_H \sigma_{300} \quad \text{..... (2)}$$

により求めた各試料の室温キャリア密度 n とキャリア移動度 μ の薄膜生成温度依存性を示した。Fig.7によると、700℃以下の低温で生成した炭素質薄膜には堆積温度の上昇に連れ

Fig.7 The dependence of carrier density n on CVD temperature for the carbonaceous thin films.

Fig.8 The dependence of carrier mobility μ on CVD temperature for the carbonaceous thin films.

てホールキャリアの濃度は500℃の約 10^{17}cm^{-3} から急激に650℃の 10^{21}cm^{-3} 程度に増大する。それに対して、700℃以上で生成した薄膜試料はほぼ一定の約 10^{21}cm^{-3} 程度の電子キャリア濃度を持つことが分かった。一方、Fig.8のキャリア移動度の結果によると、700℃以下の温度で生成した炭素質薄膜では、堆積温度の上昇に連れて、ホールキャリアの移動度は500℃の $10^{-5}\text{m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ から650℃の $10^{-6}\text{m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 程度まで減少する。それに対して、700℃以上では、750℃の $10^{-6}\text{m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ から1000℃の $10^{-4}\text{m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 程度に増大する。

3.4 エネルギーバンドギャップ

前報で、低温で堆積した2,5-ジメチル-p-ベンゾキノん炭素質薄膜は、紫外-可視光の波長範囲で、短波長領域でより大きな吸収を示し、波長の増大につれて吸光度が急激に減少する

Fig.9 The dependence of $(\alpha \cdot hv)^{1/2}$ on hv for the carbonaceous thin film deposited at 500°C.

ことを報告した。このことは、低温で堆積した2,5-ジメチル-p-ベンゾキノん炭素質薄膜は光学バンドギャップを持っていることを示唆している。一般に、アモルファス半導体の光学バンドギャップ E_{opt} と光学吸収係数 α との間に次の関係が成立する^{(12) - (13)}。

$$\sqrt{\alpha \cdot hv} \propto (hv - E_{\text{opt}}) \quad \text{..... (3)}$$

ここで、 h はプランク定数、 v は入射光の周波数である。したがって、アモルファス半導体の場合は、式(3)により光学バンドギャップ E_{opt} を求めることができる。一方、アモルファス炭素材料の場合は、その光学バンドギャップについては今までまだ研究されていない。そこで、我々は半導体分野によく使われる式(3)が二重結合を有するアモルファス炭素材料にも適用できると仮定し、2,5-ジメチル-p-ベンゾキノん炭素質薄膜の光学バンドギャップを求めてみた。

Fig.9に、一例として、500℃で堆積した2,5-ジメチル-p-ベンゾキノん炭素質薄膜の光学吸収スペクトルから求めた $(\alpha \cdot hv)^{1/2}$ を入射光エネルギー hv に対してプロットした曲線を示した。この図には、3eV以下の低エネルギーの範囲で $(\alpha \cdot hv)^{1/2}$ と hv の間に良好な直線関係がある。この直線の延長線と hv 軸との交点のエネルギー値は試料の光学バンドギャップ E_{opt} を表すので、これによって、500℃の炭素質薄膜の光学バンドギャップは約0.25eVと推定された。

一方、Fig.3に示した電気伝導率の温度依存性によると、低温で生成した2,5-ジメチル-p-ベンゾキノん炭素質薄膜は高温側で活性化型の電気伝導挙動を示す。したがって、Fig.3の電気伝導率の T^{-1} 依存性から、式^{(14), (15)}

Fig.10 The dependencies of energy band-gap E_g and E_{opt} on CVD temperature for the carbonaceous thin films.

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E/k_B T) \dots\dots\dots (4)$$

によって、活性化型エネルギー E を求め、さらに $E_g = 2E$ の関係を利用して活性化型エネルギーバンドギャップ E_g を求めることができる。ここで、 σ_0 は係数で、 k_B はボルツマン定数である。

Fig.10に、この二つの方法で求めた各薄膜試料の光学バンドギャップ E_{opt} と活性化型エネルギーバンドギャップ E_g の薄膜堆積温度の依存性を示した。500℃の薄膜試料はそれぞれ0.25eVの光学バンドギャップと0.3eVの活性化エネルギーバンドギャップを示す。堆積温度の上昇に伴って、活性化エネルギーバンドギャップは減少し、1000℃で0.5meVになる。一方、(3)式により求めた光学バンドギャップは、580℃以下で堆積した試料は有限の正の値を示すのに対して、580℃以上で堆積した試料の場合は負値になる。

4. 考 察

4.1 室温電気伝導率

前報で、700℃以下で生成した2,5-ジメチル-p-ベンゾキノ炭素質薄膜はより一次元的な共役系骨格構造を有し、700℃を超えると炭素網面が急速に成長しながら基板面に沿って高い配向性を示すことを報告した⁽¹⁰⁾。炭素化の立場から見ると、2,5-ジメチル-p-ベンゾキノを炭素の出発原料とした場合は、炭素化反応は500℃よりも低温から始まり、生成した炭素は発達した共役系を持っているのがこの炭素の大きな特徴の一つと思われる。これは、本研究で調製した2,5-ジメチル-p-ベンゾキノ炭素質薄膜が同じの温度で処理した他の炭素^{(16), (17)}に比べて、例えば500℃で数オーダー程度、1000℃でも2倍から数倍程度の高い電気伝導率を示した主な原因の一つと考えら

れる。

4.2 低温炭素質薄膜の電子物性

電子物性を見ると、700℃以下の温度で生成した2,5-ジメチル-p-ベンゾキノ炭素質薄膜は次のような特徴を持っている。(1) 正のホール係数を示し、多数キャリアはホールで、p型の半導体である。(2) 生成温度の上昇に伴って、室温電気伝導率とホールキャリア濃度ともに指数的に増大する。(3) 生成温度の上昇に伴って、ホール係数とホールキャリアの移動度は減少する。(4) 全体的に見ると、電気伝導率は高次元の温度依存性 ($T^{-1/3}$ あるいは $T^{-1/4}$)を示すが、室温に近い高温側では活性化型の電気伝導の傾向を示す。(5) 全体的に活性化エネルギーバンドギャップの方が光学バンドギャップより大きい。ただし、500℃より低温では両者が一致する傾向を示し、高温ではその差が大きくなる。また、580℃より高温で生成した炭素質薄膜では、その光学バンドギャップは負の値として観測される。

700℃以下の低温で生成した炭素質薄膜において、このような特徴があらわれる理由については、定性的には以下のように説明できる。700℃より低い温度で生成した炭素質薄膜は、有機物的な性格を持つポリアセン類似の共役系骨格構造を有し、温度の上昇に伴って徐々に二次元的網面炭素構造に変わる。しかし本研究の熱CVD法により低温で生成した炭素質薄膜は分子構造の完全性の欠いたものであるため、その中に、分子周縁の水素の脱離などにより生じたラジカルなどの多量の分子性欠陥が存在することが予想される。このような欠陥個所に π 電子がトラップされると、同数のホールが価電子バンドに生じる。したがって、低温で生成した試料では電荷を運ぶのはホールキャリアなので、ホール係数が正となる。このように、生成温度の上昇に連れて、トラップの発生が増えるために、ホールキャリアの濃度は増大する一方で、このトラップの増加が構造の乱れになって、キャリアの散乱および捕獲の発生も激しくなり、ホールキャリアの移動度は減少する。Figs.1, 7, 8の電気伝導率、キャリア密度およびキャリア移動度の堆積温度に伴う変化を見ると、低温試料の場合は、キャリアの移動度よりも、むしろキャリアの濃度の方が電気伝導率の変化を支配する最も大きな要因であると考えられる。一方、低温で生成した炭素質薄膜は有機物と炭素の中間状態にあるので、このような薄膜試料は有限のエネルギーバンドギャップを持つが、バンド間に多量の局在化されている欠陥準位が存在することが予想される。このような試料の電気伝導には、室温に近い高温側で活性化型のバンドモデルに対応する最近接ホッピング伝導が寄与するが、温度の降下に伴い徐々に二次元、さらに三次元のバリエブルレンジホッピング伝導機構の寄与が見られるようになる。これがFigs.3, 4, 5で見られるように電気伝導率の温度依存性が高次元の低次元から低次元の高次元へ移行変わる原因である。

4.3 高温炭素質薄膜の電子物性

堆積温度が700℃を超えると、炭素質薄膜試料の電子物性は低温試料のそれに比べて大きく変わる。この堆積温度範囲での電子物性の特徴をまとめると、以下のようになる。(1) 負のホール係数を示し、多数キャリアは電子に変わり、n型の半導体になる。(2) 生成温度の上昇に伴って、電子キャリアの濃度はほとんど変わらないが、キャリアの移動度が大きく増大する。(3) 室温電気伝導率が堆積温度の上昇に伴って増大するが、その変化の速度は低温試料のそれより遅くなる。(4) 電気伝導率が多様な温度依存性を示す。高温側で折れ曲がり性を示し、低温側で電気伝導率が飽和する傾向を示す。(5) 光に対する吸収端を示さず、光学バンドギャップは負値として観測される。

700℃を超える温度範囲では、脱水素縮合反応が活発に起き、その結果として、生成した炭素質薄膜の基本構造は、低温の場合の一次元的な構造からより二次元的な炭素網面を主体とする配向性の高い構造に変化する。このような脱水素縮合反応の進行と同時に、炭素網面の周縁で起きる π 電子のトラップも更に激しくなり、そのために、フェルミ準位は π バンド内に深く沈み、電子が多数キャリアとなってホール係数の符号が負に変わったものと考えられる。しかし、一般の易黒鉛化性炭素の場合では、1000℃前後の熱処理温度でホール係数が正から負への転換が起きる^{2), 11)}のに対して、本研究の2,5-ジメチル-p-ベンゾキノンを原料とした炭素質薄膜ではかなり低い700℃前後でこの転換が起きることが特徴的である。これは、前報で報告したように、2,5-ジメチル-p-ベンゾキノンを原料として、CVD法により薄い膜状炭素を作る場合には、炭素化がかなり低温から進んでいるためと考えられる。このように、炭素化の進行に伴って、二次元炭素網面が広がっていくと同時に、キャリアの散乱中心となる結晶欠陥も徐々に減少し、キャリアの移動度が顕著に増大して、室温電気伝導率の変化は主にキャリアの移動度に左右されるようになると考えられる。一方、Figs. 4, 5の800℃以上で生成した炭素の電気伝導率の $T^{-1/3}$ と $T^{-1/4}$ 依存曲線の特徴は、175K付近で見られる折れ曲がり性と低温での電気伝導率の飽和現象である。前者については、同じ現象が他の導電性高分子^{18), 19)}にも認められており、高温での最近接ホッピングから低温でのバリアブルレンジホッピングへの転移と解釈される。後者については、前報のX線回折、TEMなどの構造解析の結果より、800℃以上で堆積した炭素質薄膜試料がすでにグラファイトの基本構造を形成した上に、高い面配向性を持つことと、1000℃で堆積した薄膜試料が約 $1000\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ の高い室温電気伝導率を示したことを考えると、高温で堆積した薄膜試料には部分的にグラファイトに似たような金属的な電気伝導パスが形成されていると考えられる。すなわち、高温で生成した試料の電気伝導は、最近接ホッピング伝導 (バンド伝導)、バリアブルレンジホッピング伝導および金属伝導の多伝導機構によるものとなっている。室

温に近い高温範囲では、熱振動などによって金属伝導が抑制されるため、このときの電気伝導は温度によってそれぞれ最近接ホッピング伝導機構とバリアブルレンジホッピング伝導機構に支配される。しかし低温になると、ホッピング可能なキャリアの数が減少する一方で、金属伝導を妨げる熱振動なども弱くなるに伴って、金属的な伝導特性が徐々に現れてくると考えられる。

4.4 エネルギーバンドギャップ

本研究で、我々は二つの方法により低温で堆積した2,5-ジメチル-p-ベンゾキノンを原料とした炭素質薄膜のエネルギーバンドギャップを求めた。結果として、500℃で堆積した炭素質薄膜は0.3eVの活性化型エネルギーバンドギャップを示し、600℃になると0.16eVに減少した。この結果はMrozowskiら²⁰⁾が600℃前後で熱処理した他のソフトカーボンで得られた0.3 eVのバンドギャップの値と比べてやや小さいが、本研究の薄膜炭素の場合では、炭素化がより低温から進んでいることを考えあわせれば、これは適当な値の範囲にあると思われる。一方、本研究で500℃より低い温度で堆積した薄膜について求めた光学バンドギャップは活性化型のバンドギャップとはほぼ一致するが、温度が高くなるにしたがって両者の差が大きくなる。特に580℃を超える温度範囲で、光学バンドギャップは負値として観測される。その原因については以下のように考えられる。堆積温度が高くなるにつれて生成した炭素には部分的にグラファイトに類似する金属的な性格を持つ成分が形成される。光吸収の点では、この金属的な成分が吸収端をなくし、見かけ上負の光学バンドギャップを示す。したがって、低温 (例えば本研究の500℃) で処理した炭素に対して吸収スペクトルの測定により光学バンドギャップを求めることが可能であるが、それより高温で処理した炭素の場合、吸収スペクトルから式 (3) により光学バンドギャップを求めるには、試料中に生成した金属的な成分による影響に対して何かの補正を加えなければならないと考えられる。この意味で、本研究で580℃より高い温度で堆積した炭素質薄膜試料に対して式 (3) をそのまま用いて求めた光学バンドギャップは本質的なバンドギャップではないと判断される。ただし、逆の意味で、吸収スペクトルを補正せずに得られる光学バンドギャップの符号を確認することは、生成した炭素中にすでにグラファイトのような金属的な成分が部分的に形成しているかどうかを判断するための一つの目安になる可能性もあると考えられる。

5. 結 論

2,5-ジメチル-p-ベンゾキノンを原料としたCVD炭素質薄膜について、その電気伝導率、ホール係数、キャリア密度、キャリア移動度およびエネルギーバンドギャップなどを測定し、炭素質薄膜の電子物性を検討した。それらの結果から、以下の結論が得られる。

(1) 2,5-ジメチル-p-ベンゾキノンを原料としたCVD炭素質薄膜の場合は、500℃で約 $4.5 \times 10^{-3} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、1000℃で約 $1 \times 10^3 \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ の高い電気伝導率を示す。

(2) 700℃以下の温度で生成した炭素質薄膜は正のホール係数を示すp型の半導体であるが、700℃以上の温度で負のホール係数を示すn型の半導体になる。

(3) 700℃以下で生成した試料の場合は、薄膜試料の生成温度の上昇に伴って、ホールキャリアの濃度が増大するとともに、キャリアの移動度が減少し、室温電気伝導率の変化は主にキャリア濃度の変化に支配される。

(4) 700℃以上で生成した試料の場合は、温度の上昇に伴って、電子キャリアの濃度はほぼ一定で、キャリアの移動度が増大し、室温電気伝導率の変化は主にキャリアの移動度の変化に支配される。

(5) 500℃で堆積した炭素質薄膜は0.3 eVの活性化型バンドギャップと0.25 eVの光学バンドギャップを示す。温度の上昇に伴って、活性化型バンドギャップは減少し、1000℃ではほぼ0になる。一方、光学バンドギャップの場合は、580℃以下の温度で有限の正の値を示すが、580℃以上では、部分的な金属伝導パスが形成され、見かけ上の負の値が観測される。

文 献

- 1) I. L. Spain, *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol. 8, (Edited by P. L. Walker and P. A. Thrower), Marcel Dekker, New York (1973).
- 2) I. L. Spain, *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol. 16, (Edited by P. L. Walker and P. A. Thrower), Marcel Dekker, New York (1981).
- 3) 都竹卓郎, 炭素, **163** (1994) 163; 炭素, **164** (1994) 241; 炭素, **167** (1995) 125.
- 4) S. Mrozowski, *Phys. Rev.*, **77** (1950) 838.
- 5) F. Carmona, P. Delhaes, G. Keryer and J. P. Manceau, *Solid State Comm.*, **14** (1974) 1183.
- 6) H. A. Yu, T. Kaneko, S. Yoshimura and S. Otani, *Appl. Phys. Lett.*, **68** (1996) 546.
- 7) H. A. Yu, T. Kaneko, S. Yoshimura, Y. Suhng, Y. Sasaki and S. Otani, *Appl. Phys. Lett.*, **69** (1996) 3042.
- 8) H. A. Yu, T. Kaneko, S. Yoshimura, Y. Suhng, S. Otani and Y. Sasaki, *Appl. Phys. Lett.*, **69** (1996) 4087.
- 9) H. A. Yu, T. Kaneko, S. Otani, Y. Sasaki, Y. Suhng and S. Yoshimura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, (投稿中).
- 10) 于 洪按, 金子友彦, 大谷杉郎, 吉村 進, 大谷朝男, 炭素, **178** (1997) 101.
- 11) 菱山幸有, 改訂炭素材料入門, 炭素材料学会編, (1984).
- 12) J. Tauc, *Mater. Res. Bull.*, **5** (1970) 721.
- 13) N. F. Mott and E. A. Davis, *Electronic Processes in Noncrystalline Materials*, Second edition, Clarendon Press (1979).
- 14) 応用物理学会編, 応用物理ハンドブック, 丸善 (1990).
- 15) 高分子学会編, 電子機能材料—高分子機能材料シリーズ (5), 共立出版 (1992).
- 16) 吉野勝美, 上野秀樹, 炭素, **136** (1989) 29.
- 17) 大西敏博, 炭素, **129** (1987) 81.
- 18) Y. Yumoto and S. Yoshimura, *Synth. Met.*, **13** (1987) 185.
- 19) K. Kume, S. Masubuchi, K. Mizoguchi and K. Mizuno, *Synth. Met.*, **17** (1987) 533.
- 20) S. Mrozowski and A. Chaberski, *Phys. Rev.*, **104** (1956) 74.