

アモルファス 1,2-ジクロロエタンの結晶化と その蒸着条件依存性

(学習院大・理) ○安田尚弘、井上勝宣、仲山英之、石井菊次郎

【序】アモルファス状態は熱的に非平衡な状態であり、平衡状態である結晶に向かって構造の緩和を起こす。この緩和過程には、まずアモルファス状態から、ガラス転移が起こり、過冷却液体状態を経て結晶化する過程と、アモルファス状態から直接結晶化する過程の二つが確認されている。我々は、*trans* 型と *gauche* 型の二種類の配座異性体をもつ 1,2-ジクロロエタン(DCE)を試料とし、アモルファス状態から結晶化における緩和の蒸着条件依存性を X 線回折により研究している。

低温の金属基板上への真空蒸着によって作成したアモルファス DCE が、*trans* 型と *gauche* 型の異性体分子を含んでおり、昇温による緩和過程で *gauche* 分子の割合が増加することがラマン散乱による研究で分かっている。*gauche* 型の割合は結晶化直前で最大となるが、結晶化によりすべてが *trans* 型に変わる。今回、我々は、これらの現象を X 線回折法によって研究し、試料中の分子配列に関する知見を得ることを目指した。

【実験】アモルファス試料はラマン測定の場合と同様に真空蒸着法（蒸着速度~300 nm/min）により作成し、それを一定速度で昇温させながら、X 線回折と光干渉の測定をした。また、蒸着温度を変えて、蒸着温度の違いによる挙動の変化を調べた。X 線回折の測定は、入射角を 2° に固定し、観測側を動かす測定 (2θ 測定) と、両方を連動させる測定 ($\theta-2\theta$ 測定) により行った。また、X 線回折と同時に膜状試料にレーザー光を透過させ、光干渉により膜厚変化を観測した。

【結果と考察】43 K で蒸着した試料を昇温した際の X 線回折パターンの変化 (2θ 測定) を Fig.1 に示す。結晶化を示すブラッグピークは 110 K 付近から現れた。結晶化温度はラマン測定での結果とほぼ一致した。また、結晶化直前までのアモルファスパターンの幅広のピークの半値幅の変化を、温度に対して求めた。その結果、半値幅は昇温に伴い、はじめはゆっくりと増加

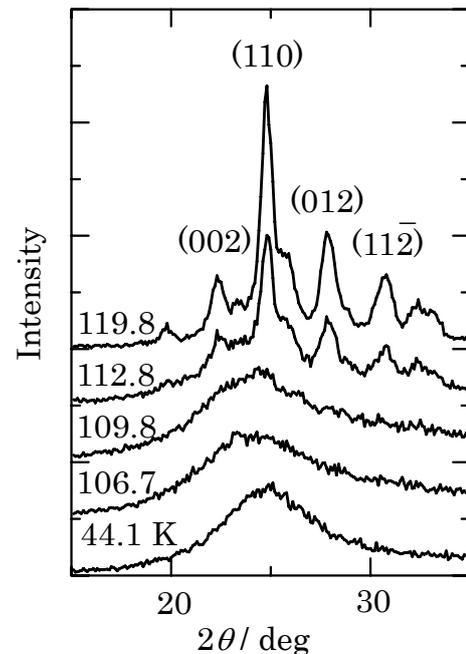


Fig.1 昇温における X 線回折パターン変化 (43 K 蒸着 2θ 測定)

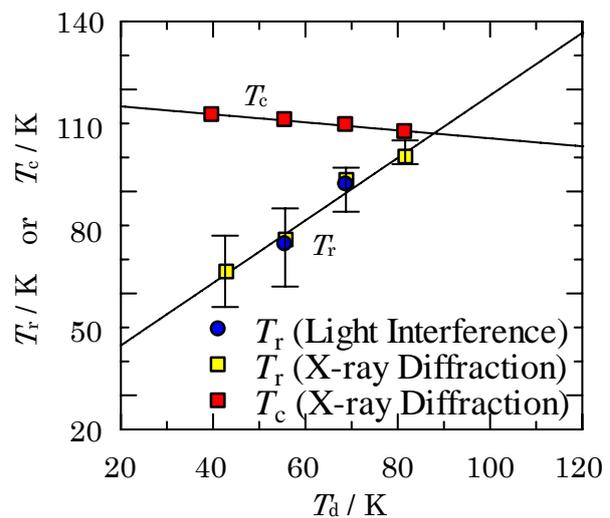


Fig.2 結晶化温度 T_c と構造緩和温度 T_r の蒸着温度 T_a 依存

し、ある温度領域から結晶化温度(110 K 付近)までは急激な増加することが分かった。一方、光干渉の解析結果との比較から、X線回折パターンの半値幅の温度依存性が変化する温度領域は、試料が熱膨張から構造緩和に転じる温度と考えることができる。

回折パターンのブラッグピーク強度より結晶化温度 T_c 、半値幅の変化から構造緩和温度 T_r を求め、蒸着温度 T_d に対する相関を Fig.2 にまとめた。参考に光干渉から求めた構造緩和温度 T_r も載せてある。この図から、蒸着温度 T_d が高くなると、構造緩和温度 T_r は高くなり、結晶化温度 T_c は低くなる傾向を見てとれる。蒸着後から、昇温に伴って、熱膨張、構造緩和、結晶化を迎えるということが分かる。しかし、 $T_d = 90$ K 付近で、 T_r と T_c の線が交差していることから、高温蒸着試料では構造緩和なしに、蒸着後から結晶化が始まるのではないかと考えられる。これは、この温度領域で蒸着した試料についてのラマン散乱と光干渉測定の結果における特異な挙動に対応している。

そこで、今回は、この 90 K 付近から結晶化温度 100 K 付近の領域での実験を行った。まず、85 K 以上での蒸着試料は、蒸着中に結晶化が始まってしまう事が分かった。85 K 蒸着試料での回折パターンを Fig.3 に示す。二つあるピークの内、低角側のピーク (*印) は、粉末試料についての既報のデータでは見られないピークである。Fig.4 では、異なる X 線入射条件 ($\theta-2\theta$ 測定) での測定による、130 K におけるブラッグピークを異なる蒸着温度の試料について比較する。これを見ると 85 K 蒸着試料では、昇温中に見られた *印のピークが現れていない。さらに 82 K 蒸着試料については、300 nm/min の蒸着速度で作成した試料はアモルファス状態で得られるが、蒸着速度を 1/3 にした場合は、結晶化が蒸着中に始まり、前述のピークが見られることも分かった。この試料をさらに昇温すると、このピークは 130 K 付近で消滅し、既報の粉末試料のピークと一致した。

さらに、82 K よりも低温で蒸着した試料では、130 K における各ブラッグピークの相対強度に大きな違いは見られず、粉末試料のそれと同様であった。それに対し、Fig.4 に示す通り、蒸着温度が 82 K 以上では高温になる程、配向が強くなる傾向があった。

以上の通り、82 K 以上での蒸着試料の結晶化へ向かう過程は、蒸着温度、蒸着速度に敏感であることが分かった。これらの蒸着条件を変えた実験の詳細はポスターで紹介する。

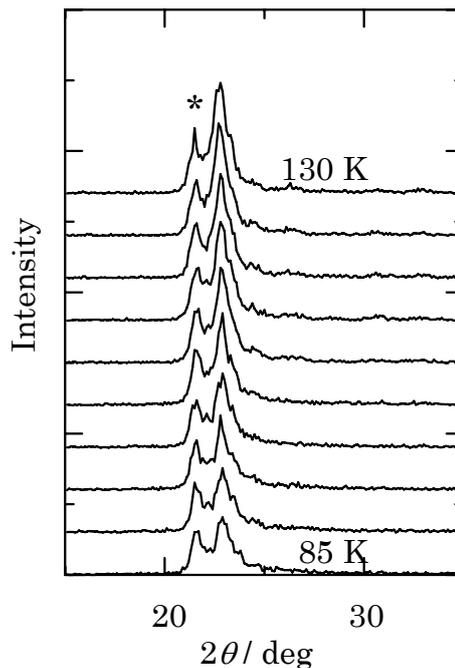


Fig.3 昇温における X 線回折パターン変化 (85 K 蒸着 2θ 測定)

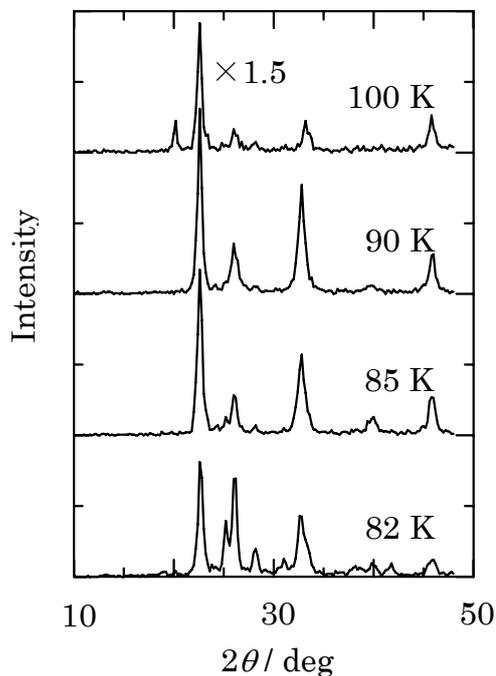


Fig.4 温度の異なる蒸着試料のにおける 130 K でのブラッグピークの比較 ($\theta-2\theta$ 測定)