

(様式第4号)

実施課題名 不純物元素がドーブされた超ナノ微結晶ダイヤモンド/アモルファスカーボン混相膜の構造解析

English Structural evaluation of doped ultrananocrystalline diamond/amorphous carbon composite films

著者氏名 吉武 剛

English Tsuyoshi YOSHITAKE

著者所属 九州大学大学院総合理工学研究院融合創造理工学部門

English Department of Applied Science for Electronic and Materials, Kyushu University

1. 概要

レーザーアブレーション法で作製した窒素(N)ドーブ超ナノ微結晶ダイヤモンド/アモルファスカーボン混相膜(UNCD/a-C:H膜)に関して,シンクロトロン光を用いた光電子分光法による構造評価を行った。C1sにおける光電子分光測定結果は,Shirley法によりバックグラウンドを差し引いたのちVoigt関数でピーク分離された。アンドープUNCD膜同様に,Nドーブ膜でもシャープな sp^3 ピークが観測された。この鋭い sp^3 結合ピークはUNCD結晶の存在を意味しており,Nドーブ膜中においてもUNCDの存在が明らかとなった。またNドーブ膜ではC-N,C=Nピークが観測された。これらの結合は膜中の粒界もしくはa-C:Hマトリックス中に含まれていると思われる。a-C:H中の不純物ドーピングは電気伝導度の上昇にほとんど寄与しないのに対し,我々のサンプルに関しては伝導度の大幅なコントロールが可能であった。これは粒界中へのNドーブが大きく影響しているものと考えられる。

(English)

Nitrogen-doped UNCD/a-C:H films prepared by pulsed laser deposition were structurally evaluated by photoemission spectroscopy using synchrotron radiation. The C1s photoemission spectra were decomposed into component spectra due to sp^3 , sp^2 , C-N, and C=N after the background were subtracted using Shirley's method. The N-doped UNCD films showed the narrow sp^3 peak as well as undoped sample. These are specific to existence of UNCD crystalline in the films. The C-N and C=N peaks were might be originated from grain boundary of UNCD crystallites and/or a-C:H matrix in the film. While the incorporation into the a-C:H matrix does not contribute the enhancement of the electrical conductivity, that of N-doped UNCD films increased significantly. We believe this might be due to the incorporation of the N atoms into the grain boundary of UNCD crystallites.

2. 背景と研究目的:

超ナノ微結晶ダイヤモンド(UNCD)膜は,DLCとダイヤモンドそれぞれの短所を補ったような特性を持つ[1]。すなわち,温度安定性は良好で,どんな異種基板にも成長可能であり,かつ平滑な膜を有する。さらには,UNCDsの粒界に起因して強い光吸収に発現する[2]。UNCDsの集合体である膜は,厳密には10nm以下のUNCDsの周りを水素化アモルファスカーボン(a-C:H)が取り巻く構造をとるのでUNCD/a-C:Hと以降呼ぶことにする。

UNCD/a-C:H膜は新規の太陽電池材料として興味深い。伝導型制御を開拓するために,n型

化に関してはNおよびLi/Pの添加を,p型化に関してはBのドーブを試みる。NEXAFSおよびPESスペクトルにより,ドーピングによる化学結合構造の変化を系統的に調べ,UNCD/a-C:Hにおける伝導型発現の起源を明らかにする。

ドーパントによりUNCDの膜構造が変化する可能性がある。特にNドーブは膜成長中の雰囲気から水素雰囲気と混合して行われるために,膜成長に与える影響が極めて大きい。粉末XRD測定では,UNCDが成長していることの確認と粒径を見積もることにより,ドーピングに対する膜構造の変化を調べる。

UNCD/a-C:H膜は,確たる同定法が透過型電

子顕微鏡 (TEM) 観察およびそれを用いた電子線回折 (ED) しか存在しなかった。前回の測定では、非破壊な同定法として高輝度光を用いた X 線回折 (XRD), 光電子分光 (Synchrotron radiation photoemission spectroscopy: SR-PES), 吸収端近傍 X 線吸収微細構造 (NEXAFS) 測定を行い, それらの方法が膜の同定に関して有効であることが分かってきた。そこで今回, n 型化を目指した窒素ドープ UNCD/a-C:H 膜の化学結合状態をシンクロトロン光を用いた光電子分光測定 (SR-PES) で評価した。

3. 実験内容:

n 型 Si(100) 基板上に, レーザーアブレーション法により窒素ドープ UNCD/a-C:H 膜を堆積させる。光源には波長 193nm の ArF エキシマレーザーを用いた。作製する膜の厚さを 100 nm とし, ドープする窒素量は水素/窒素ガスの流量比で制御した。膜の構造評価としては, 前回測定した undoped UNCD/a-C:H 膜と同様に SAGA-LS BL-12 にて SR-PES 測定を行った。

4. 結果および考察:

Figure 1 に PLD 法で作製した窒素(N)ドープ UNCD/a-C:H 膜の PES スペクトルを示す。ドープ量は製膜過程でのガス流量比 (H_2+N_2) で調整した。XPS によって見積もられたカーボンと窒素の組成比から, 膜中には 1.6, 5.4, 7.9 at.% の窒素量がそれぞれドープされていることが明らかになっている。N ドープにより, C1s PES スペクトル形状に変化が見られた。

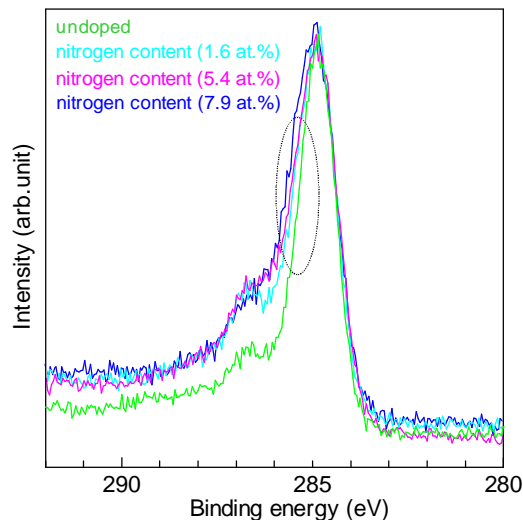


Figure 1. C1s photoemission spectroscopy of nitrogen-doped ultrananocrystalline diamond/hydrogenated amorphous carbon composite films (UNCD/a-C:H) prepared by pulsed laser deposition.

起源を明らかにするために, Voigt 関数によるピーク分離を行った。

Figure 2 に Shirley 法でバックグラウンドを差し引いたのちフィッティングを行った結果を示す。アンドープ膜と同様に N ドープ UNCD 膜についてもシャープな sp^3 ピーク (半値全幅 = 0.91 eV) が出現した。これは膜中での UNCD の存在を示唆するものである。さらに N ドープ膜においては C-N, C=N に起因するピークが 286 ~ 287 eV 付近に現われている。これらの結合は膜中の粒界もしくは a-C:H マトリックス中にドープされた窒素原子に因るものと思われる。これまでの報告で a-C:H 中の不純物ドーピングは電気伝導度の上昇にほとんど寄与しないことが確認されている。一方で我々のサンプルに関しては伝導度の大幅なコントロールが可能であった。これは粒界中への N ドープが大きく影響しているものと考えられる。

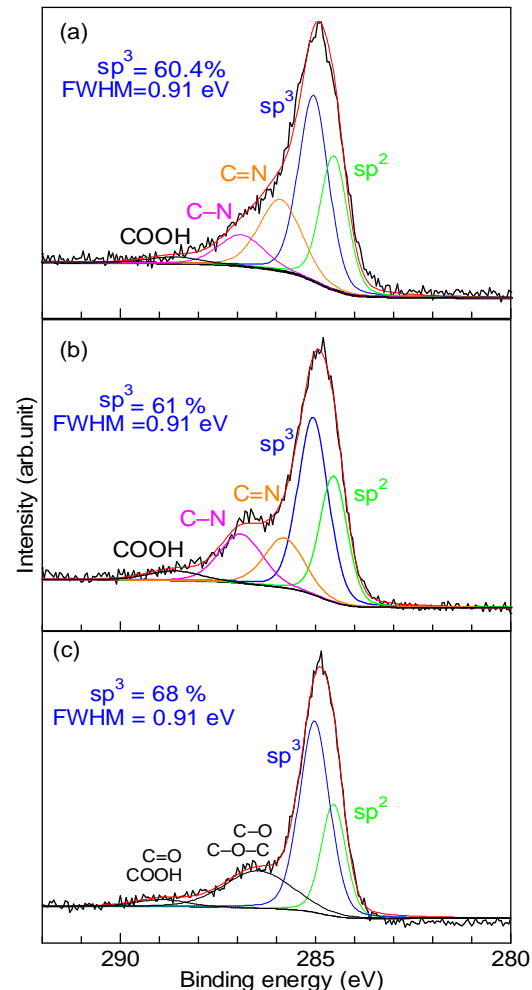


Figure 2 The decomposed C1s photoemission spectra of (a) 7.9 at.% nitrogen-doped, (b) 1.6 at.% nitrogen-doped, and (c) undoped UNCD/a-C:H films.

5 . 今後の課題 :

今回測定した窒素ドーパ UNCD/a-C:H 膜のような複雑な結合様式を有するサンプルに関しても、SR-PES 測定が大変有益であることが分かった。

UNCD 膜の新たな n 型ドーパンド材として Li/P が注目されている。これらのサンプルに関しても NEXAFS, SR-PES, 粉末 XRD 等で系統的なデータを取得し、化学結合状態、n 型化の起源に詳しく迫る必要がある。

6 . 論文発表状況・特許状況

論文発表は以下の通りである。

Tsuyoshi Yoshitake, You Nakagawa, Akira Nagano, Kenji Hanada, Ryota Ohtani, Hiroyuki Setoyama, Eiichi Kobayashi, Kazushi Sumitani, Toshihiro Okajima, Yoshiaki Agawa, and Kunihito Nagayama: "Structural and physical characteristics of ultrananocrystalline diamond/hydrogenated amorphous carbon composite films deposited using a coaxial arc-plasma gun", *Jpn. J. Appl. Phys.* in press

Shinya Ohmagari, Tsuyoshi Yoshitake, Akira Nagano, Sausan AL-Riyami, Ryota Ohtani, Hiroyuki Setoyama, Eiichi Kobayashi and Kunihito Nagayama: "Near-edge X-ray absorption fine-structure of ultrananocrystalline diamond/amorphous carbon films prepared by pulsed laser deposition", *J. Nanomater.* vol. 2009 (2009) 876561

Tsuyoshi Yoshitake, Akira Nagano, Shinya Ohmagari, Masaru Itakura, Noriyuki Kuwano, Ryota Ohtani, Hiroyuki Setoyama, Eiichi Kobayashi, and Kunihito Nagayama: "Near-edge X-ray absorption fine-structure, X-ray photoemission, Fourier transfer infrared spectroscopies of ultrananocrystalline diamond/hydrogenated amorphous carbon composite films", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 48, No. 2 (2009) 020222.

学会発表は以下の通りである：

"Growth of ultrananocrystalline diamond/amorphous carbon composite films using a coaxial arc plasma gun", K. Hanada, T. Yoshitake, Y. Nakagawa, T. Yoshida, R. Ohtani, H. Setoyama, E. Kobayashi, K. Sumitani, T. Okajima, and K. Nagayama: The 31st International Symposium on Dry Process, Busan, Korea, September 24-25, 2009.

"Electrical Properties of Boron Doped p-Type Ultrananocrystalline Diamond/Hydrogenated Amorphous Carbon Composite Films", S. Ohmagari, T. Yoshitake, Akira Nagano, S. AL-Riyami, R. Ohtani, H. Setoyama, E. Kobayashi, T. Hara, and K. Nagayama: 20th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides, Athens, Greece, September 6-10, 2009.

"X-ray Photoemission Spectroscopy of Ultrananocrystalline Diamond/Hydrogenated Amorphous Carbon Composite Films Prepared by Pulsed Laser Deposition", S. Ohmagari, T. Yoshitake, A. Nagano, S. AL-Riyami, R. Ohtani, H. Setoyama, E. Kobayashi, and K. Nagayama: 20th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides, Athens, Greece, September 6-10, 2009.

"Formation of Ultrananocrystalline Diamond by A Coaxial Arc Plasma Gun", I. Suzuki, K. Hanada, T. Yoshitake, Y. Nakagawa, T. Yoshida, Y. Agawa, and K. Nagayama: 20th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides, Athens, Greece, 6-10 September 2009.

"Near-edge X-ray Absorption Fine-Structure and X-ray Photoemission Spectroscopies of Nitrogen-doped Ultrananocrystalline Diamond/Hydrogenated Amorphous Carbon Films Prepared by Pulsed Laser Deposition", S. AL-Riyami, S. Ohmagari, T. Yoshitake, R. Ohtani, H. Setoyama, E. Kobayashi, and K. Nagayama: 20th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides, Athens, Greece, September 6-10, 2009.

"ULTRANANOCRYSTALLINE AMORPHOUS CARBON COMPOSITE FILMS PREPARED BY PHYSICAL VAPOR DEPOSITION", T. Yoshitake, A. Nagano, Y. Nakagawa, K. Hanada, S. Ohmagari, M. Itakura, N. Kuwano, R. Ohtani, K. Sumitani, H. Setoyama, E. Kobayashi, M. Hirakawa, K. Yamaguchi, N. Tsukahara, Y. Agawa, and K. Nagayama: International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials (THERMEC'2009), August 25-29, 2009, Technical University-Berlin, Germany.

7 . 参考文献

- 1 *Ultrananocrystalline diamond*, edited by Olga A. Shenderova and Dieter M. Gruen (William Andrew Publishing, New York, 2006).
- 2 T. YOSHITAKE, A. NAGANO, M. ITAKURA, N. KUWANO, T. HARA, and K. NAGAYAMA, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2*, **46**, L936 - L938, 2007.

8 . キーワード

・ ultrananocrystalline diamond (UNCD)
直径が 10 nm 以下のダイヤモンドあるいはそれらによって構成される集合体を指す。後者の場合、UNCDs の間にはアモルファスカーボン(a-C) がマトリックスとして存在することになる。粒径が 10-数百 nm のものを nanocrystalline diamond (NCD)、それ以上の径のものを多結晶ダイヤモンドとして区別するのが慣例となっている。