



九州シンクロトロン光研究センター 県有ビームライン利用報告書

課題番号：100320AS

(様式第4号)

実施課題名 多量元素のみから成るタンデム（又はヘテロ接合）型

太陽電池用薄膜の評価(II)

English Development of ecologically friendly solar cells comprised of non-toxic and rich abundant elements (II)

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 Dept. of Applied Science for Electronic and Materials, Kyushu University

1. 概要

我々は多量元素のみから構成されるタンデム型太陽電池薄膜の作製および評価に取り組んでいる。今回は可視から紫外域に大きな光吸収係数を有する Al ドープ p 型超ナノ微結晶ダイヤモンド/水素化アモルファスカーボン混相(UNCD/a-C:H)膜の構造評価を行った。XRD では diamond-111, -220, -311 に起因するピークが確認され、シェラーの式から見積もったナノダイヤモンド結晶の粒径は 27 nm と見積もられた。シンクロトロン光を用いた光電子分光測定(SR-PES)では、結晶性の高さを表すのシャープな sp^3 ピーク(FWHM 0.93 eV)が確認され、XRD 結果同様に UNCD 結晶が膜中に存在していることが示唆された。

(English)

Toward the development of high-efficiency solar cells comprised of non-toxic and rich abundant elements, Al-doped ultrananocrystalline diamond/hydrogenated amorphous carbon (UNCD/a-C:H) composite films, which have a large absorption coefficient in the visible to ultraviolet region are structurally evaluated by means of XRD and SR-PES measurements. The peaks due to diamond-111, -220, and -311 are evidently observed, indicating the existence of UNCD grains in the films. The grain size was estimated to be 27 nm from Scherrer's equation. The sharp sp^3 peak (FWHM 0.93 eV) in the C1s core-emission spectroscopy was confirmed. We believe the dopant element of Al atoms are successfully incorporated into UNCD/a-C:H films and they might promote the UNCD crystal growth.

2. 背景と研究目的：

我々は、多量元素のみからなる複数の太陽光発電材料を組合せた、広い波長域の太陽光で発電できるタンデムあるいはヘテロ接合型太陽電池の開発に取り組んでいる。具体的には、紫外域寄りの光を超ナノ微結晶ダイヤモンド/水素化アモルファスカーボン混相(UNCD/a-C:H)層で、可視光をスパッタリング法により作製した微結晶 Si 層で、近赤外寄りの光を鉄シリサイド半導体層で、それぞれ光電変換することで高効率を目指している。研究対象である UNCD/a-C:H、スパッタで形成される微結晶 Si、鉄シリサイド半導体はいずれも材料レベルからの評価を必要とする新しい材料であり、今後、十分な科学的根拠に裏付けされた物性制御を実現する必要がある。今回は、UNCD/a-C:H 及び鉄シリサイド半導体に関して、シンクロトロン光を用いた X 線吸収端微細構造解析(NEXAFS)、光電子分光法(XPS)、粉末 X 線回折(XRD)等の方法により、従来、測

定が困難であった積層膜の界面や膜内部の構造および化学結合状態の評価を行うことを目的とする。

UNCD/a-C:H は粒径 10 nm 以下のダイヤモンド微結晶が水素化アモルファスカーボン中に混在する材料である[1]。Al はダイヤモンド半導体において価電子帯から 0.31 eV の位置にアクセプタ準位を形成し、p 型ドーパント材として働くことが予想されている。この準位はドーパント材のうち最も浅い位置であり、室温での有効なキャリア生成に寄与することが期待できる。しかしながら、これまでにダイヤモンド半導体膜に関しては化学気相成長 (CVD) 法が主流であり、気相中での Al ドープは困難とされてきた。我々は、UNCD/a-C:H を物理気相成長法で成長させることに成功している[2]。PVD 法では、ドーパント材を固体グラファイトターゲット中に混在させることでドーピングが可能である。この特徴を生かし、今回 UNCD/a-C:H 膜の Al ドープによる p 型化を試みた。

豊富な資源材料である鉄とシリコン 1:2 の組成から構成される半導体 FeSi₂ 薄膜は、近赤外域の光吸収に対応する間接遷移 0.85 eV バンドギャップ、赤外域における高い吸収係数 10⁵cm⁻¹ など、太陽電池の赤外吸収層応用に関して興味深い物性を有している[3]。これまでに n 型β-FeSi₂ と p 型 Si のヘテロ接合フォトダイオードが試作され、典型的な整流特性、高い検出能力が確認されるなど実際のアプリケーションへの展望が見えてきている段階にある[4]。上記同様に新規な近赤外域半導体として注目されるナノ微結晶(NC)FeSi₂ に関しては、キャリア濃度が高すぎるためにデバイス応用が困難とされてきた。最近我々は微量なカーボンを膜中にドープさせることでキャリア濃度を大幅に低減できることを見いだした。このキャリア濃度低減機構の解明が急務な課題となっている。

3. 実験内容 (試料、実験方法の説明)

同軸型アークプラズマ法により Al ドープ UNCD/a-C:H 膜を作製した。実験概略図及び作製条件を図 1 に示す。同軸型アークプラズマガン(アルバック, APG-300)は基板に対向させて 15 mm の距離で配置した。チャンバー内はターボ分子ポンプを用いて到達真空度 10⁻³ Pa 以下まで排気し、その後水素を流入して 53.3 Pa の水素圧力下で膜作製を行った。使用したコンデンサ容量は 720 μF, 印加電圧は 100 V とし、放電の繰り返し周波数を 5 Hz で膜堆積を行った。基板には、Cz-Si (100)基板と石英を使用し、基板温度は 550 °C とした。ターゲットには Al がドープされたグラファイトを使用した。作製した混相膜の構造評価をシンクロトロン光(九州シンクロトロン光研究センター-BL12, 15)を用いた X 線回折, 光電子分光法(XPS), X 線吸収端近傍微細構造(NEXAFS)で行った。BL15 の粉末 XRD 実験では、上記同条件で石英基板上に堆積させた膜を剥離させ、回収した膜をメノウ乳鉢で細かく粉末状にした後、φ0.3mm のガラスキャピラリーに封入した試料を測定に用いた。膜中の電気伝導特性は van der Pauw 法によって評価し、伝導型は熱起電力法によって判別している。また、NC-FeSi₂ 薄膜に関してはレーザーアブレーション法により作製した。ターゲットには純度 99.99% 固体 FeSi₂ および C が微量添加された FeSi₂ を用いた。基板には Cz-Si, 石英基板を用い BL12 の NEXAFS, XPS, SR-PES での評価を行った。

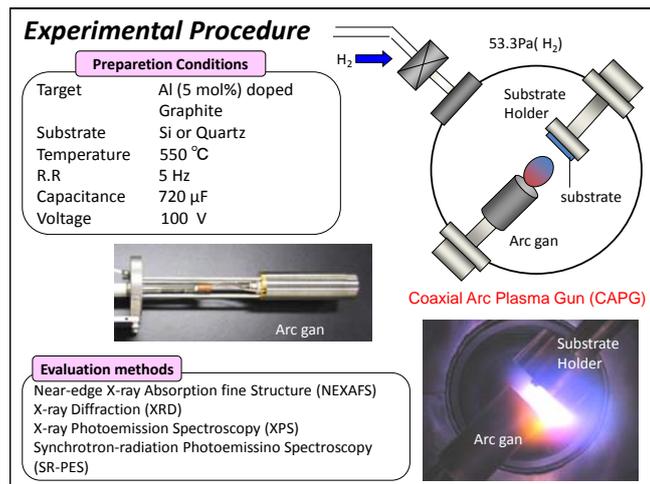


Fig. 1. The preparation condition of Al-doped UNCD/a-C:H films by means of coaxial arc plasma gun.

4. 実験結果と考察

図2にAlドーピング UNCD/a-C:H の粉末 XRD パターンを示す。入射 X 線エネルギーは 12 keV とし デバイ - シェラー光学系で測定を行った。これまでに報告されている undoped[5], N ドープ [6]UNCD/a-C:H 同様に diamond-111, -220, -311 に起因する回折ピークが出現していることから、膜中に UNCD 結晶相が存在することを示唆している。図2右には diamond-111 の回折線ピークの拡大図を示した。非常にシャープなピークは結晶性の高さを表し、ピーク強度は粒径の大きさに対応している。シェラーの式より見かけに粒径を求めたところ、CAPG 法で作製した undoped 膜では 2~3 nm であったのに対し、Al-ドーピング膜では 27.4 nm と大幅な上昇が確認された。Al ドーピングにより UNCD 結晶の成長促進効果があることが分かった。これは B ドーピング時に見られるような、核生成密度の大幅上昇がキーとなっていると考えられる。加えて、XRD パターンでは消滅則で説明される diamond-200, -222 ピークが出現している。これまでに UNCD 膜中へのドーピングでは、ドーパント元素はダイヤモンド結晶中よりむしろ粒界に優先的に入り込むことが理論的・実験的に説明されてきた[7]。消滅則で説明されるピークの出現は、ダイヤモンド

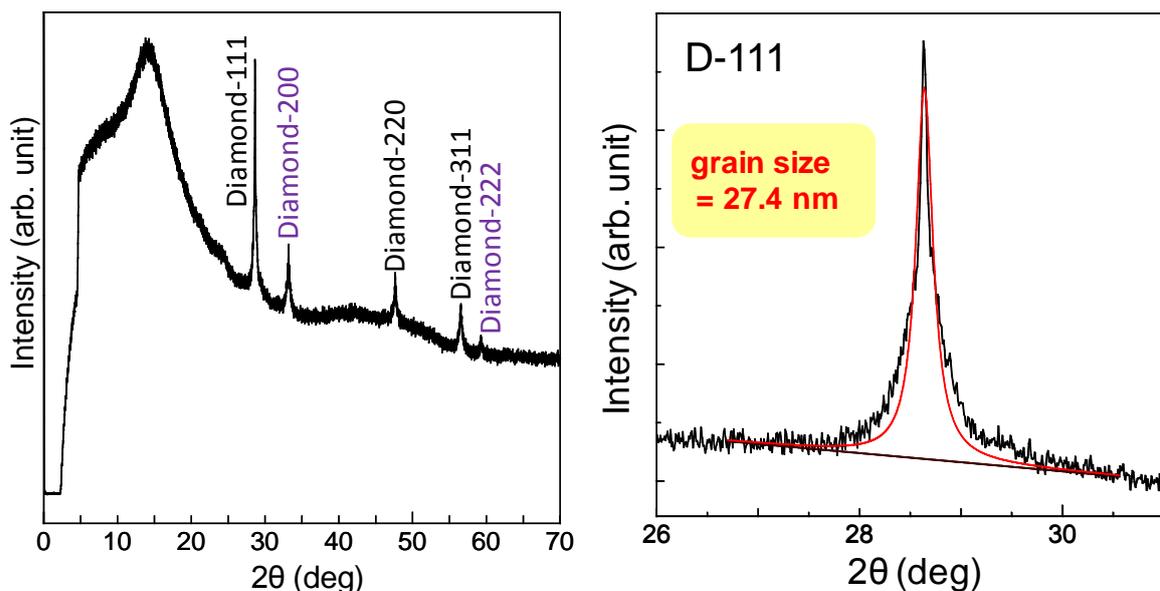


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of powdered Al-doped UNCD/a-C:H (left). In the right figure, the magnified diffraction peak due to diamond-111 was shown together with the fitting curve (in red) of the grain size estimation using Scherrer's equation.

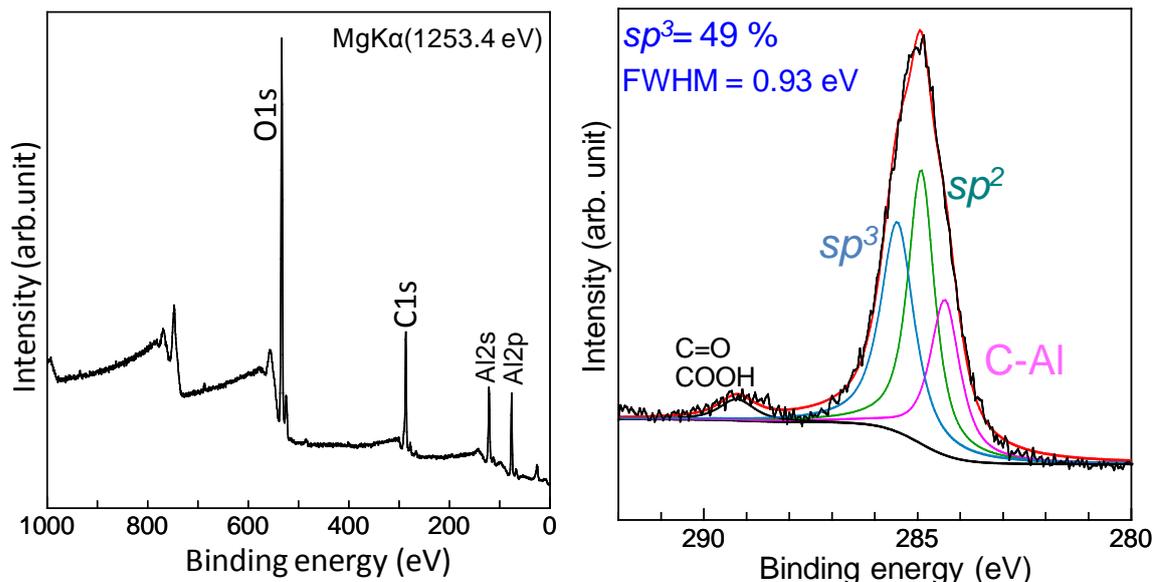


Fig. 3. X-ray photoemission spectroscopic study of Al-doped UNCD/a-C:H. The right figure shows the decomposed C1s core emission spectra.

結晶中に置換型もしくは格子侵入型でドーパされたことを示唆している。Al 原子の結合サイトなどさらなる解析が必要である。

図 3 に XPS 測定およびシンクロトロン光を用いた光電子分光測定 (SR-PES) 結果を示す。両測定は BL12 で行い、C1s スペクトル測定時の入射エネルギーは 350 eV 固定とした。XPS より C1s, O1s に加えてドーパント Al 元素起因の Al 2s, Al 2p ピークが確認された。O1s ピークはサンプル表面を Ar イオンスパッタ処理後に直ちに消滅することから、膜表面に物理吸着しているものと思われる。これより Al が膜中にドーパされていることが確認された。SR-PES C1s スペクトル結果を図 3 右図に示す。得られたスペクトルはバックグラウンドを差し引いたのち sp^3 , sp^2 , C-Al, C=O, COOH に起因するピークに分離された。半値全幅 0.93 eV のシャープな sp^3 ピークが確認された。このシャープなピークは膜の結晶性を表しており膜中の UNCD 結晶の存在を示唆している。図 2 に示した粉末 XRD の結果を支持している。C-Al ピークの出現については、現在までに起源は明らかにされていないが、ダイヤモンド結晶中での置換および格子侵入によってダイヤモンドを構成する sp^3 C-C ピークの一部が置換したことによると考えられる。つまり C-C と C-Al の結合距離の変化によって新たな結合エネルギー位置にピークが出現している可能性がある。

C ドープ FeSi2 に関しては、undoped FeSi2 膜同様に XPS, SR-PES 測定を行った。XPS ワイドスキャンからはドーパ有無に関わらず、炭素由来のピークが検出され、似たようなスペクトル形状を示した。製膜中における残留炭素もしくは、作製した膜を大気中に取り出す際に付着する汚染源がサンプル表面を覆っている可能性がある。アルゴンスパッタによる表面洗浄後の測定を今後検討している。また SR-PES の C1s スペクトルでは、C 添加量が少ないために明確なスペクトルが得られなかった。

5. 今後の課題：

Al ドープした p 型超ナノ微結晶ダイヤモンド(UNCD/a-C:H)膜の構造評価及び化学結合構造を、九州シンクロトロン光研究センター-BL12, BL15 の XPS, SR-PES, 粉末 XRD 回折で明らかにした。今後の電気物性制御に関して大きな知見となるデータを得る事が出来た。今後は、XRD による構造解析で Al がダイヤモンド格子にどの程度ひずみを引き起こしているのかを見積もるとともに、ドーパント元素の膜中での結合サイトを詳細に明らかにしていく必要がある。

C ドープナノ微結晶 FeSi2 の XPS, SR-PES 測定では、膜表面の汚染源によって明確なスペクトルが得られなかった。今後、アルゴンスパッタによる表面洗浄後の測定や、Fe 原子を中心とする EXAFS の測定を視野にいれて膜構造を検討したい。

6. 論文発表状況・特許状況

吉武 剛, 大曲新矢, アリヤミ サウサン, 大谷亮太, 隅谷和嗣, 瀬戸山寛之, 小林英一, 岡島敏浩, 平井康晴: 超ナノ微結晶ダイヤモンド/水素化アモルファスカーボンの受光素子への応用に向けた基盤研究, NanotechJapan Bulletin, 掲載予定

Shinya Ohmagari, Sausan Al-Riyami, and Tsuyoshi Yoshitake
p-Type Ultrananocrystalline Diamond:Hydrogenated Amorphous Carbon Composite/n-Type Si Heterojunction Diodes Fabricated by Pulsed Laser Deposition
Jpn. J. Appl. Phys. to be published

Kenji Hanada, Tomohiro Yoshida, You Nakagawa, and Tsuyoshi Yoshitake
Formation of Ultrananocrystalline Diamond/Amorphous Carbon Composite Films in Vacuum by Using A Coaxial Arc Plasma Gun
Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 49, No. 12 (2010) 125503.

Sausan Al-Riyami, Shinya Ohmagari, and Tsuyoshi Yoshitake
Electrical Properties and Chemical Bonding Structures of Nitrogen-doped Ultrananocrystalline Diamond/Hydrogenated Amorphous Carbon Composite Films Prepared by Pulsed Laser Deposition
Appl. Phys. Express, Vol. 3, No. 11 (2010) 115102.

Sausan Al-Riyami, Shinya Ohmagari, and Tsuyoshi Yoshitake
Nitrogen Doped-Ultrananocrystalline diamond /hydrogenated amorphous carbon composite films prepared by pulsed laser deposition
Proceedings of The 12th Cross Straits Symposium on Materials, Energy and Environment Sciences (2010) pp. 94-95.

Sausan Al-Riyami, Shinya Ohmagari, and Tsuyoshi Yoshitake
Incorporation Effects of Nitrogen into Ultrananocrystalline Diamond/Hydrogenated Amorphous Carbon Composite Films by Physical Vapor Deposition
Proceedings of 63rd Annual Gaseous Electronics Conference and 7th International Conference on Reactive Plasmas (2010) CTP-185(2pages).

Shinya Ohmagari, Kenji Hanada, Akira Nagano, Ryota Ohtani, Kazushi Sumitani, and Tsuyoshi Yoshitake
Influences of Boron-Doping on Growth of Ultrananocrystalline Diamond-Hydrogenated Amorphous Carbon Composite Films by Pulsed Laser Deposition
Proceedings of 63rd Annual Gaseous Electronics Conference and 7th International Conference on Reactive Plasmas (2010) DTP-047(2pages).

Kenji Hanada, Tomohiro Yoshida, You Nakagawa, Ryota Ohtani, Kazushi Sumitani, Hiroyuki Setoyama, Eiichi Kobayashi, and Tsuyoshi Yoshitake
Formation of Ultrananocrystalline Diamond/Amorphous Carbon Composite Films in Vacuum by Using A Coaxial Arc Plasma Gun
Proceedings of 63rd Annual Gaseous Electronics Conference and 7th International Conference on Reactive Plasmas (2010) KWP-075(2pages).

Tomohiro Yoshida, Kenji Hanada, You Nakagawa, Ryota Ohtani, Kazushi Sumitani, Hiroyuki Setoyama, Eiichi Kobayashi, Yoshiaki Agawa, and Tsuyoshi Yoshitake
Influences of Arc Discharge Repetition Rate on Growth of Ultrananocrystalline Diamond/Hydrogenated Amorphous Carbon Composite Films by A Coaxial Arc Plasma Gun
Proceedings of 63rd Annual Gaseous Electronics Conference and 7th International Conference on Reactive Plasmas (2010) KWP-076(2pages).

Kenji Hanada, Tsuyoshi Yoshitake, Takashi Nishiyama, and Kunihito Nagayama
Time-Resolved Spectroscopic Observation of Deposition Processes of Ultrananocrystalline Diamond/Amorphous Carbon Composite Films by Using a Coaxial Arc Plasma Gun
Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 49, No. 8 (2010) 08JF09.

鈴木逸良, 大曲新矢, 花田賢志, 大谷亮太, 隅谷和嗣, 瀬戸山寛之, 小林英一, 吉武 剛
Al ドープ超ナノ微結晶ダイヤモンド/水素化アモルファスカーボン混相膜の化学結合構造評価
北九州産業学術推進機構・九州シンクロトロン光研究センター合同シンポジウム「ものづくりと放射
光応用技術が拓くナノワールド」 実施報告書, 76-77 頁, 2010.

花田賢志, 吉田智博, 中川 優, 大谷亮太, 隅谷和嗣, 瀬戸山寛之, 小林英一, 吉武 剛
同軸型アークプラズマガンにより真空中で形成した超ナノ微結晶ダイヤモンド/アモルファスカーボン
混相膜の構造評価
北九州産業学術推進機構・九州シンクロトロン光研究センター合同シンポジウム「ものづくりと放射
光応用技術が拓くナノワールド」 実施報告書, 74-75 頁, 2010.

7. 参考文献

- [1] A. R. Krauss, O. Auciello, D. M. Gruen, A. Jayatissa, A. Sumant, J. Tucek, D. C. Mancini, N. Moldovan, A. Erdemir, D. Ersoy, M. N. Gardos, H. G. Busmann, E. M. Meyer, and M. Q. Ding: *Diamond Relat. Mater.* 10 (2001) 1952.
- [2] T. Yoshitake, A. Nagano, S. Ohmagari, M. Itakura, N. Kuwano, R. Ohtani, H. Setoyama, E. Kobayashi, and K. Nagayama: *Jpn. J. Appl. Phys.* 48 (2009) 020222.
- [3] M. Shaban, K. Nomoto, S. Izumi, and T. Yoshitake: *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 222113.
- [4] M. Shaban, K. Kawai, N. Promros, and T. Yoshitake: *IEEE Electron Device Lett.* 31 (2010) 1428.
- [5] K. Hanada, T. Yoshitake, T. Nishiyama, and K. Nagayama: *Jpn. J. Appl. Phys.* 49 (2010) 08JF09.
- [6] S. Al-Riyami, S. Ohmagari, and T. Yoshitake: *Appl. Phys. Express* 3 (2010) 115102.
- [7] S. Bhattacharyya, O. Auciello, J. Birrell, J. A. Carlisle, L. A. Curtiss, A. N. Goyette, D. M. Gruen, A. R. Krauss, J. Schlueter, A. Sumant, and P. Zapol: *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 1441.

8. キーワード (試料及び実験方法を特定する用語を 2～3)

・ 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。

・ 同軸型アークプラズマ法

物理気相成長法の一つで、放出粒子に占めるイオンの割合が極めて大きい、高エネルギー粒子による非平衡的な製膜が可能などの特徴を有している。大面積化も可能でラボレベルの基礎実験から産業応用まで幅広い応用窓を持つ。