



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：1104035AS

(様式第4号)

実施課題名※人畜無害で資源枯渇の心配のない元素から成る新規太陽電池薄膜の創製 (III)

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

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

English Kyushu University

※長期利用課題は、実施課題名の末尾に期を表す (I)、(II)、(III) を追記すること。

1. 概要

同軸型アークプラズマ法で作製した B ドープ超ナノ微結晶ダイヤモンド薄膜の結晶構造を BL15 の粉末 XRD 法により評価した。シェラーの式より見積もられる結晶粒径は 2nm (アンドープ膜) から 82nm まで大幅に上昇しており、B ドープが結晶粒成長促進効果を持つことが分かった。回折ピークはバルク値と比べ低角度側にシフトしており、ダイヤモンド結晶内にホウ素元素が取り込まれたことによる格子拡張が生じていることが明らかとなった。

(English)

Boron-doped ultrananocrystalline diamond films prepared by coaxial arc plasma deposition were structurally investigated by powder XRD at beamline 15. The XRD measurement exhibited that the diamond grain size is remarkably increased from 2 nm (undoped films) to 82 nm. From the estimation of diffraction peak position, it was found that the lattices of the grains are dilated accompanied by the incorporation of boron atoms into the lattices.

2. 背景と研究目的：

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) 膜は、無数の粒径 10 nm 以下のダイヤモンド微結晶がアモルファスカーボンマトリックスに内在する構造を持ち、(i) 極めて滑らかな膜表面、(ii) DLC に比べ高温安定性、(iii) 紫外から可視光領域において大きな光吸収係数を有するなど物理的・電気的に興味深い材料である[1]。これまで我々はレーザーアブレーション(PLD)法で作製した UNCD 膜の B ドープによる p 型化、N ドープによる n 型化を実現し、シンクロトロン光を用いた NEXAFS, XPS, XRD 測定を基調とした解析で、膜中の化学結合状態や構造評価を行ってきた [2]。ナノレベルで複雑な構造形式を有する UNCD 膜に対してはシンクロトロン光が格段に有効であり、伝導型発現の起源や不純物元素の結合状態など重要な物理特性が明らかにされつつある段階にきている。一方で、産業応用を強く意識した本薄膜材料の大面積化技術は、まだまだ発展途上の段階にある。同軸型真空アーク蒸着源 (ULVAC 社製：APG-1000) を用いた薄膜作製は、PLD 法同様に物理気相成長法であり、かつ大面積化を実現可能な技術として注目を浴びている。この成膜法の主な特徴は、放出粒子に占めるイオンの支配率が非常に高く、スパッタリング法や電子ビーム蒸着と比べて粒子の運動エネルギーが高くなるため、非平衡性の強い薄膜堆積が可能となる点にある。成膜プロセスの違いは、薄膜物性と構造に大きく影響する可能性があり、この解明は太陽電池物性制御に関する重要な知見につながる。これまでに、我々は同軸型アークプラズマ (CAPD: Coaxial arc plasma deposition) 法を用いた UNCD 薄膜の創製に取り組み、成長条件探索、構造評価、成長メカニズムの考察をおこなってきた。その結果、膜内部の結合状態と構造は、成膜時の水素圧力と基板温度に大きく依存していることがわかった。今回の測定では、CAPD 法で p 型伝導とキャリア濃度制御を視野に入れた B ドープ UNCD 膜の合成をおこない、系統的にドーピング濃度を変化させた試料に対して粉

末 XRD 法による構造評価をおこなったので報告する.

3. 実験内容 (試料、実験方法の説明)

利用ビームライン: BL15

粉末X線回折 2 θ 法 (デバイシェラー光学系)

回折線記録媒体: イメージングプレート

スキャン範囲: 10~70°, Diamond-111, 222, 311ピークの検出を目的とする

試料は全てCAPD法で作製したものであり, 水素雰囲気および基板温度は, 53.3 Pa, 550°C 固定とした. グラファイトターゲット中に含まれるホウ素ドーパ量を系統的に0, 5, 10, 20 at.%と変化させ, 粉末XRD法による構造評価をおこなった. 基板は石英基板を用い, 堆積したアンドープおよびホウ素ドーパUNCVD膜を基板より剥離し, 粉末化処理を施したのち ϕ 0.3 mmのガラスキャピラリー内に封入したものを実験に用いた.

4. 実験結果と考察

図1にCAPDで作製したアンドープ膜及び7.4, 10.0 at.%ホウ素ドーパUNCVD膜のXRDの回折パターンを示す. 15°付近にみられるピークは, キャピラリーによる散乱光である. アンドープ膜ではdiamond-111に起因するブロードなピークが観測されており, シェラーの式から見積った平均粒径は約2 nmであった. ホウ素ドーパ膜に関しては, diamond-111に起因するピーク強度の増大と半値全幅の減少が見られた. アンドープ膜同様に平均粒径を見積もったところ, 82 nmと大幅に結晶粒が増大していることがわかった. また明確なdiamond-220, -311回折線が観測され, 加えて, 消滅則のルールに従い出現しないdiamond-200, -222の回折線が出現していることがわかった. このことはUNCVD粒の結晶構造の変化に起因しており, 基本格子内における空孔欠陥等の存在を示唆している. 図2にB 7.4 at.%ドーパUNCVD膜のdiamond-111の回折ピークの拡大図を示す. diamond-111の回折線ピーク位置は28.6°と, バルク値(29.1°)よりも低角側に観測された. 図3に回折パターンから見積もられた格子定数とダイヤモンド結晶の面間隔の関係を示す. それぞれの回折線ピーク位置は同じのシフト傾向で変化しており, ダイヤモンド結晶格子が拡張していることが明らかとなった. このことはダイヤモンド結晶格子中へホウ素原子が侵入していることを示唆している.

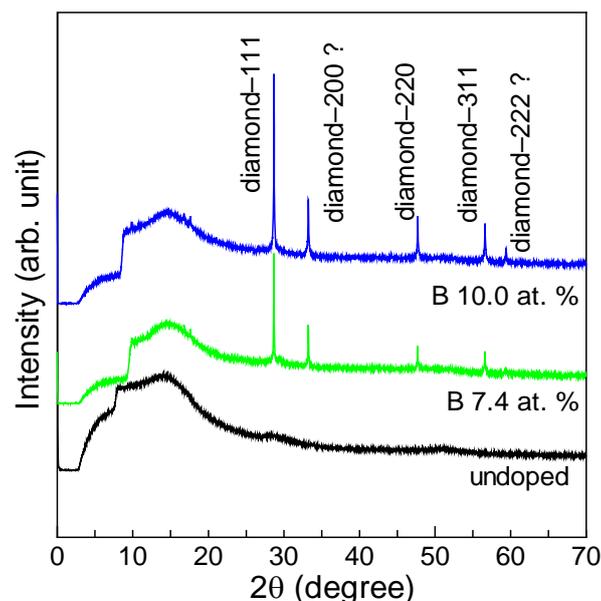


図1. ホウ素0, 7.4, 10.0 at.%ドーパ超ナノ微結晶ダイヤモンド膜の粉末XRDの測定結果

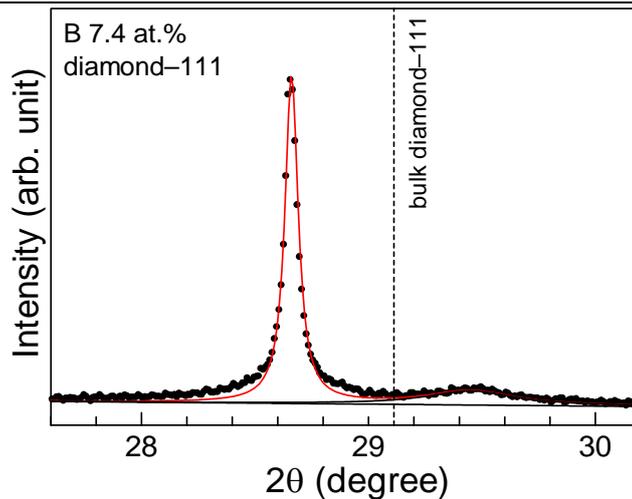


図 2. B 7.4 at.% ドープ超ナノ微結晶ダイヤモンド膜の diamond-111 の回折ピーク拡大図

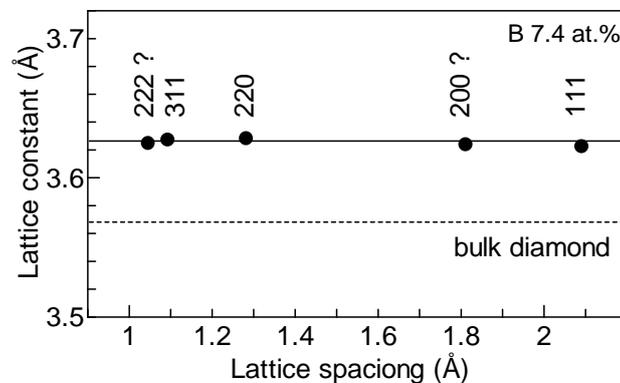


図 3. 測定した回折パターンから見積もられた格子定数とダイヤモンド結晶の面間隔の関係

5. 今後の課題：

同軸型アークプラズマ法で作製した B ドープ UNCD 膜の構造評価をおこなった。B ドープにより膜中の UNCD 結晶粒の大幅な上昇が確認され、またダイヤモンド結晶格子が拡張していることが明らかとなった。これら得られた知見は、光電気物性に直接関係するものであり、今後は太陽電池効率と構造の相関を綿密に評価していきたい。

6. 論文発表状況・特許状況

大曲 新矢, 吉武 剛

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受光素子への応用
表面化学, 印刷中

Shinya Ohmagari and Tsuyoshi Yoshitake

p-Type Ultrananocrystalline Diamond/Hydrogenated Amorphous Carbon Composite Films Prepared by Pulsed Laser Deposition and Their Application to Photodetectors

Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 51, No. 9, (2012) 090123 (Selected Topics in Applied Physics).

Yūki Katamune, Shinya Ohmagari, and Tsuyoshi Yoshitake

Boron-Induced Dramatically Enhanced Growth of Diamond Grains in Nanocrystalline Diamond/Hydrogenated Amorphous Carbon Composite Films deposition by Coaxial Arc Plasma Deposition

Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 51, No. 7 (2012) 078003.

Shinya Ohmagari and Tsuyoshi Yoshitake

Deep-Ultraviolet Light Detection of p-Type Ultrananocrystalline Diamond/Hydrogenated Amorphous Carbon Composite Films

Appl. Phys. Express, Vol. 5, No. 6 (2012) 065202.

Yūki Katamune, Shinya Ohmagari, Itsuroh Suzuki, and Tsuyoshi Yoshitake
Aluminum Incorporation Effects on Diamond Grain Growth in Ultrananocrystalline Diamond/Hydrogenated Amorphous Carbon Composite Films Prepared by Coaxial Arc Plasma Deposition
Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 51, No. 6 (2012) 068002.

Aki Tominaga, Kenji Hanada, Tomohiro Yoshida, and Tsuyoshi Yoshitake
Preparation of Diamond Nanocrystallites in Powder by Using a Coaxial Arc Plasma Gun
MRS proceedings, Vol. 1395 (2012) mrsf11-1395-n12-30 (6 pages).

Shinya Ohmagari, Yūki Katamune, Hikaru Ichinose, and Tsuyoshi Yoshitake
Roles of boron in growth of diamond grains in ultrananocrystalline diamond/hydrogenated amorphous carbon composite films prepared by pulsed laser deposition
MRS proceedings, Vol. 1395 (2012) mrsf11-1395-n12-17 (6 pages).

Shinya Ohmagari, Yūki Katamune, Hikaru Ichinose, and Tsuyoshi Yoshitake
Enhanced growth of diamond grains in ultrananocrystalline diamond/hydrogenated amorphous carbon composite films by pulsed laser deposition with boron-blended graphite targets
Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 51, No. 2 (2012) 025503.

吉武 剛

新規太陽電池材料 ナノカーボンと鉄シリサイド半導体の研究開発の現状
第3回半導体材料・デバイスフォーラム講演予稿集 (2011) pp. 6-9.

Sausan Al-Riyami, Hikaru Ichinose, and Tsuyoshi Yoshitake
Electrical Properties of n-Type Ultrananocrystalline Diamond/Hydrogenated Amorphous Carbon Composite Films Applicable to Photovoltaics
Technical Digest of the 21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference (2011) 4D-1P-10.

Shinya Ohmagari, Yūki Katamune, and Tsuyoshi Yoshitake
Photovoltaic Characteristics of Ultrananocrystalline Diamond/Hydrogenated Amorphous carbon Composite Films Evaluated under UV Light
Technical Digest of the 21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference (2011) 3D-1P-23.

Hikaru Ichinose, Sausan Al-Riyami, and Tsuyoshi Yoshitake
Mechanical properties of silicon-doped ultrananocrystalline diamond/hydrogenated amorphous carbon composite films
Proceedings of The 13th Cross Straits Symposium on Materials, Energy and Environment Sciences (2011) pp. 157-158.

Shinya Ohmagari, Yūki Katamune, and Tsuyoshi Yoshitake
Ultrananocrystalline diamond/hydrogenated amorphous carbon composite films for photovoltaic applications
Proceedings of The 13th Cross Straits Symposium on Materials, Energy and Environment Sciences (2011) pp. 43-44.

Sausan Al-Riyami, Shinya Ohmagari, and Tsuyoshi Yoshitake
Erratum: "Nitrogen-Doped Ultrananocrystalline Diamond/Hydrogenated Amorphous Carbon Composite Films Prepared by Pulsed Laser Deposition" [Applied Physics Express 3 (2010) 115102]
Appl. Phys. Express, Vol. 4, No. 10 (2011) 109201.

Tsuyoshi Yoshitake, Shinya Ohmagari and Sausan AL-Riyami, Ryota Ohtani, Kazushi Sumitani, Hiroyuki Setoyama, Eiichi Kobayashi, Toshihiro Okajima, and Yasuharu Hirai
Basic study on the application of ultrananocrystalline diamond/hydrogenated amorphous carbon to photodiodes
Nanotech Japan Bulletin, Vol. 4, No. 4, 2011-08-24 (2011) No. 20.

Sausan Al-Riyami, Shinya Ohmagari, and Tsuyoshi Yoshitake

Near-Edge X-ray Absorption Fine-Structure Spectroscopic Study on Nitrogen-Doped Ultrananocrystalline Diamond/Hydrogenated Amorphous Carbon Composite Films Prepared by Pulsed Laser Deposition
Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 50, No. 8 (2011) 08JD05.

大曲新矢, 吉武 剛

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を用いたフォトダイオードの作製
NEW DIAMOND 第 102 号, Vol. 27, No. 3 (2011) pp. 40-41.

Sausan Al-Riyami, Shinya Ohmagari, and Tsuyoshi Yoshitake
Fourier Transform Infrared Spectroscopic Study of Nitrogen-Doped Ultrananocrystalline
Diamond/Hydrogenated Amorphous Carbon Composite Films Prepared by Pulsed laser Deposition
Diamond Relat. Mater. Vol. 20 (2011) pp. 1072-1075.

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. Vol. 50, No. 3 (2011) 035101.

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, Vol. 4, No. 1 (2011) フォーカス 26.

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 (試料及び実験方法を特定する用語を 2 ~ 3)

・超ナノ微結晶ダイヤモンド

粒径 10nm のダイヤモンド結晶粒がアモルファスカーボン中に内在する構造をとる。プラズマ中もしくは基板表面中で活発に起こる核生成プロセスで膜が形成され、膜面内、面直方向に多数の結晶粒が分布している。また結晶粒界が多く存在することで、物性が結晶よりむしろ粒界支配的となることが知られている。