

吸収端近傍 X 線吸収微細構造による 超ナノ微結晶ダイヤモンド/アモルファスカーボン薄膜の評価

吉武 剛

九州大学 大学院総合理工学研究院 融合創造理工学部門

近年、10 nm 以下のダイヤモンド結晶の集合体である超ナノ微結晶ダイヤモンド(UNCD)/アモルファスカーボン(*a*-C:H)混相膜がダイヤモンド系の新材料として注目を集めている。UNCD/*a*-C:H 混相膜の特徴は、無数の UNCD により極めて多くの粒界が膜に内在することである。この効果により、特有の光学・電気特性を持つことが理論的に予測あるいは実験的に報告されている。例えば、理論的には粒界での無秩序な結合や水素などの不純物によりダイヤモンドのバンドギャップ間にエネルギー準位が発現することが予測され[1]、実験的には粒界に窒素をドーピングすることにより *n* 型化が実現できることが報告されている[2]。UNCD/*a*-C:H 混相膜の光学特性は大変興味深いのが、これまでにまだほとんど調べられていない。本研究では、レーザーアブレーション法で作製した UNCD/*a*-C:H 混相膜に関して、光吸収特性と膜構造を詳細に調べた。

レーザーには波長 193 nm の ArF エキシマレーザーを用いた。レーザー光は集光して入射角 45° でグラファイトターゲット表面に約 2 mm² で照射した。レーザーパルスのエネルギーは約 100 mJ、基板温度は 550°C、繰り返し周波数は 50 Hz とした。基板には Cz-Si(100)基板、石英基板を使用した。チャンバー内はターボ分子ポンプを用いて 10⁻⁴ Pa 以下まで排気し、その後、水素を流入させることにより、53.3 Pa の圧力下で 1 時間膜作製を行った。作製した UNCD/*a*-C:H 混相膜の光透過・反射率測定を、積分球を装着した紫外可視近赤外分光光度計、膜の構造評価をフーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR) 及びシンクロトロン光 (SAGA-LS, BL12) を用いた吸収端近傍 X 線吸収微細構造 (NEXAFS) で行った。

光透過率・反射率より求めた光吸収スペクトルを Fig. 1 に示す。吸収係数は 3~5 eV において約 10⁶ cm⁻¹ で、これはダイヤモンドの吸収係数と比較して約 4 桁も大きい。また、間接遷移及び直接遷移バンドギャップがそれぞれ E_{ig} = 1.0 eV, E_{dg} = 2.2 eV と見積もられた。5.4 eV 付近では、スペクトルにダイヤモンドの吸収端に対応する変化がみられる。間接遷移バンドギャップ E_{ig} = 1.0 eV は、*a*-C:H が 0~3.0 eV の範囲で *sp*³/*sp*² にほぼ比例した間接遷移型バンドギャップを有することから、混相膜中の *a*-C マトリックスに起因するものと考えられる。直接遷移型バンドギャップ E_{dg} = 2.2 eV は UNCD/*a*-C:H 混相膜特有なものである。Figure 2 に UNCD/*a*-C:H 混相膜と室温で作製した *a*-C:H 薄膜の NEXAFS スペクトルを示す。比較すると、σ_{C-H}^{*}, σ_{C-C}^{*} ピークともに UNCD/*a*-C:H 混相膜の方が大きい。これらはそれぞれ UNCDs の粒界、UNCDs 内部の結合に起因すると考えられる。直接遷移型バンドギャップ E_{dg} = 2.2 eV の起源として、水素終端された UNCDs の粒界が挙げられる。

[1] P. Zapol et al., *Phys. Rev. B* **65** (2001) 045403

[2] S. Bhattacharyya et al., *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001) 1441.

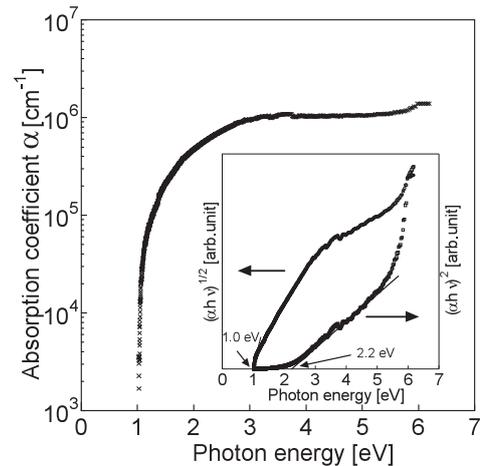


Fig. 1 Optical absorption spectrum of the UNCD/*a*-C:H film. The inset is the plotted in the axis of ordinates of $(\alpha h\nu)^{1/2}$ and $(\alpha h\nu)^2$.

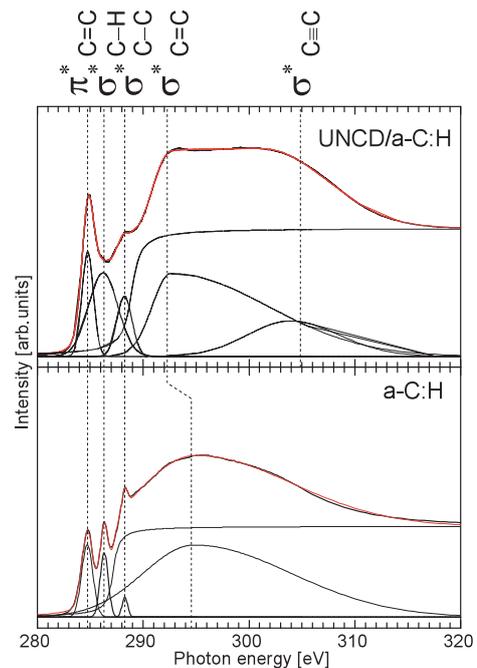
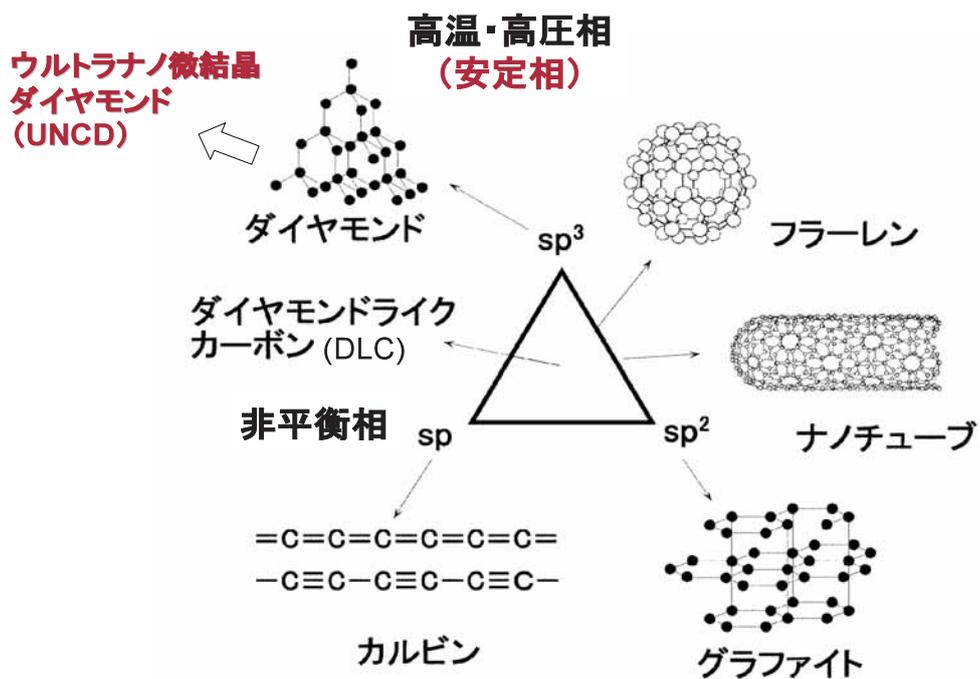


Fig. 2 NEXAFS spectra of the UNCD/*a*-C:H and *a*-C:H films.

吸収端近傍X線吸収微細構造による 超ナノ微結晶ダイヤモンド/アモルファスカーボン 薄膜の評価

吉武 剛
九州大学 大学院総合理工学研究院
融合創造理工学部門

UNCDの位置づけ



DLC, UNCD, ダイヤモンドの比較

超ナノ微結晶ダイヤモンド(UNCD)とは・・・

10 nm以下のダイヤモンド結晶の集合体

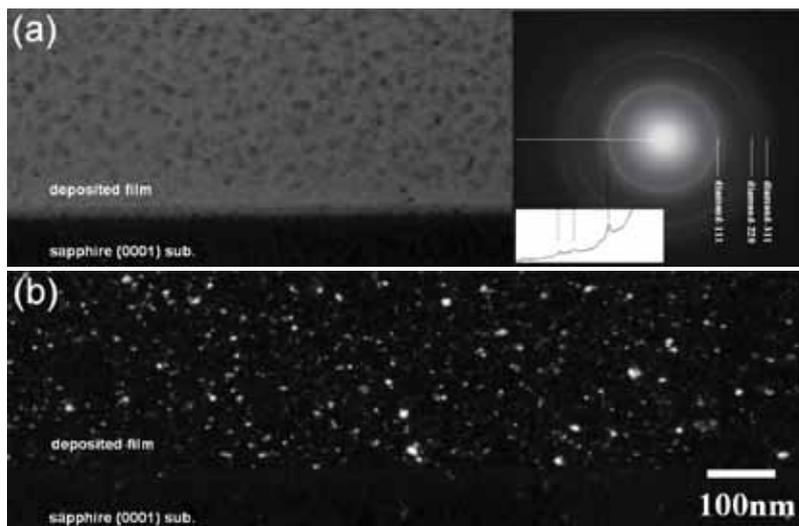
(NCDの粒径は数十nmから数百nmで、UNCDとは区別される)

	ダイヤモンド状炭素 DLC (a-C:H)	超ナノ微結晶 ダイヤモンド UNCD	多結晶 ダイヤモンド	単結晶 ダイヤモンド
形態	非晶質	ナノ微結晶	多結晶	単結晶
異種基板への成長	◎	◎	△困難	×極めて困難
温度安定性	×	◎	◎	◎
バンドギャップ	< 5.5 eV	5.5 eV ?	5.5 eV	5.5 eV
絶縁性	○	○	◎	◎
膜の平滑性	◎	◎	×	◎
熱伝導度	×	○	◎	◎
透過性	○	○	◎	◎



DLC, 多結晶・単結晶ダイヤモンドの良い点を併せ持つ

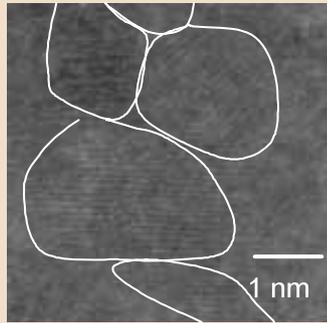
PLD法によるUNCD/a-C:H混相膜



PLD法で作製したUNCD/a-C:H混相膜の断面TEM像
(a)明視野像と電子線回折、(b)暗視野像

背景

PLD法によるUNCD/a-C:H膜



UNCD/a-C:H膜の高分解能TEM像

- ・ダイヤモンド-111に対応するフリンジを観測
- ・粒径は数nm
- ・結晶粒の周りにはアモルファスカarbon(a-C:H)が存在

UNCD/a-C:H混相膜の特徴

無数のUNCDにより極めて多くの粒界が膜に内在



特有の光学・電気特性を持つことが、理論的に予測あるいは実験的に報告されている

背景・目的

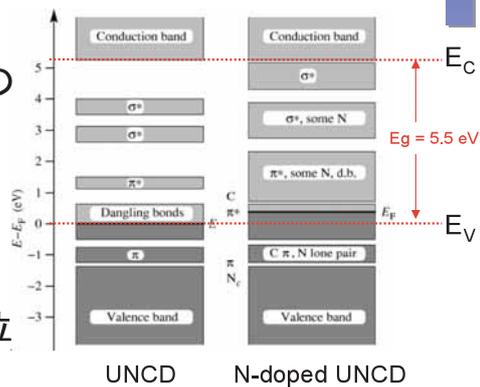
理論予測

- ・粒界での無秩序な結合や水素などの不純物によりダイヤモンドのバンドギャップ間にエネルギー準位が発現

P. Zapol et al. *Phys. Rev. B* 65 (2001) 045403

- ・結晶のダングリングボンドを水素で終端することにより、エネルギー準位が発現

F. Cleri et al. *Europhys. Lett.* 46 (1999) 671.



実験報告

粒界に窒素をドーピングすることにより、n型化が実現

S. Bhattacharyya et al. *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 1441.

目的

UNCD/a-C:H混相膜の光学特性を明らかにする

実験方法

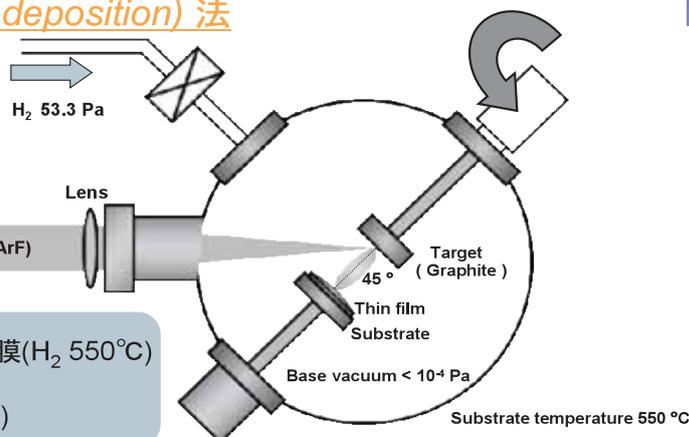
PLD (Pulsed laser deposition) 法

レーザー条件

$\lambda = 193 \text{ nm}$ (ArF)
 $F = 10 \text{ J/cm}^2$
 $I = 3.0 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$
 $RR = 50 \text{ Hz}$

作製膜

- (a) UNCD/a-C:H 混相膜 (H_2 550°C)
- (b) a-C:H 膜 (H_2 R.T.)
- (c) a-C 膜 (vac. 550°C)

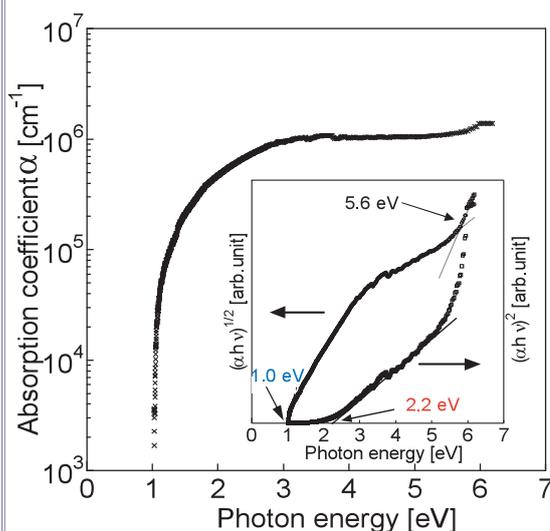


解析方法

- 光学測定 紫外可視近赤外分光光度計
- 構造解析 フーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR)
 吸収端近傍 X 線吸収微細構造 (NEXAFS) 解析法
 光電子分光法 (SR-PES)

(九州シンクロトロン光研究センター BL12)

光吸収スペクトル



吸収係数 $\alpha = 10^6 \text{ cm}^{-1}$ (3~5.6 eV)

→ ダイヤモンドの約 10^4 倍

間接遷移バンドギャップ $E_{ig} = 1.0 \text{ eV}$

sp^3/sp^2 結合をもつ a-C:H はその比率により 0~3.0 eV の間接遷移バンドギャップを持つ

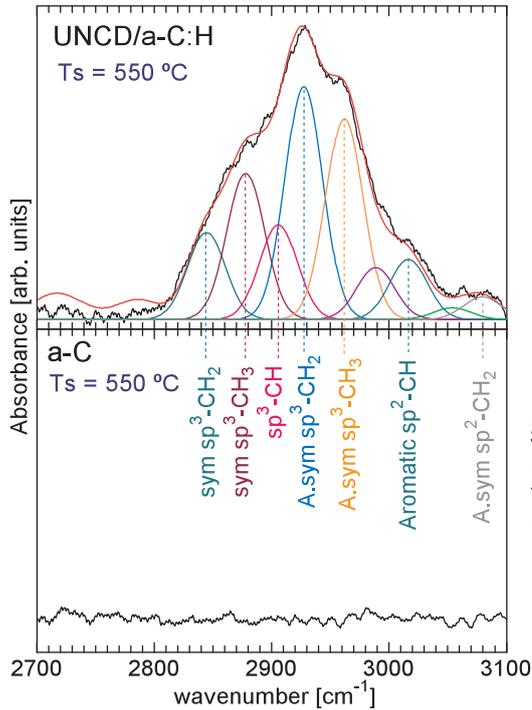
直接遷移バンドギャップ $E_{dg} = 2.2 \text{ eV}$

UNCD/a-C:H 混相膜に特有なもの

↓
 起源は不明であるが
 一つの可能性として、

UNCD/a-C:H 混相膜の構造的特徴である、
 UNCD と a-C:H 間の **粒界**

赤外吸収スペクトル ~UNCD/a-C:H膜とa-C膜の比較~

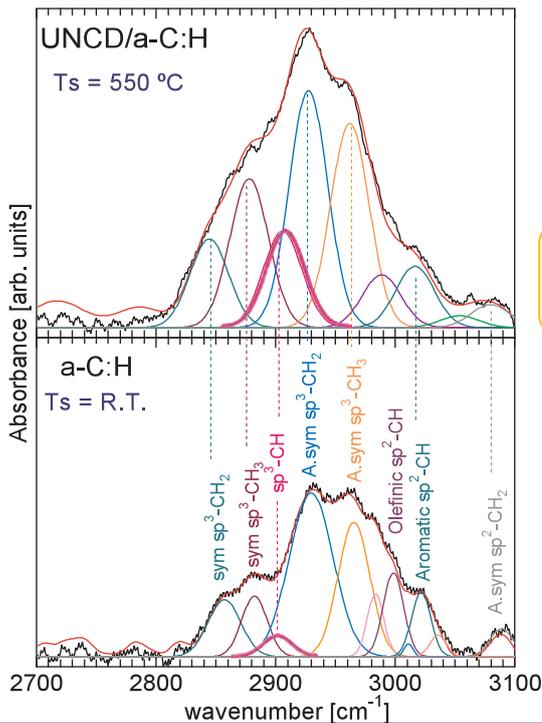


2850~3050 [cm⁻¹]
C-H伸縮振動を観測

粒界、a-C:Hマトリックスによるもの

5nm程度の小さな結晶(UNCD)に水素などの不純物が混入することは困難

赤外吸収スペクトル ~UNCD/a-C:H膜とa-C:H膜の比較~

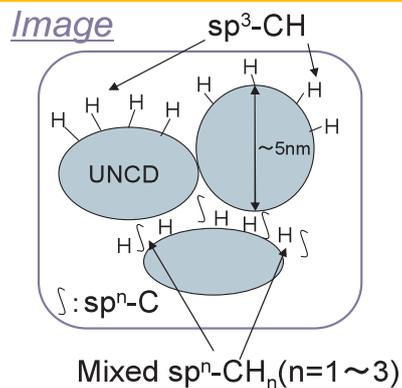


sp³-CH結合の割合

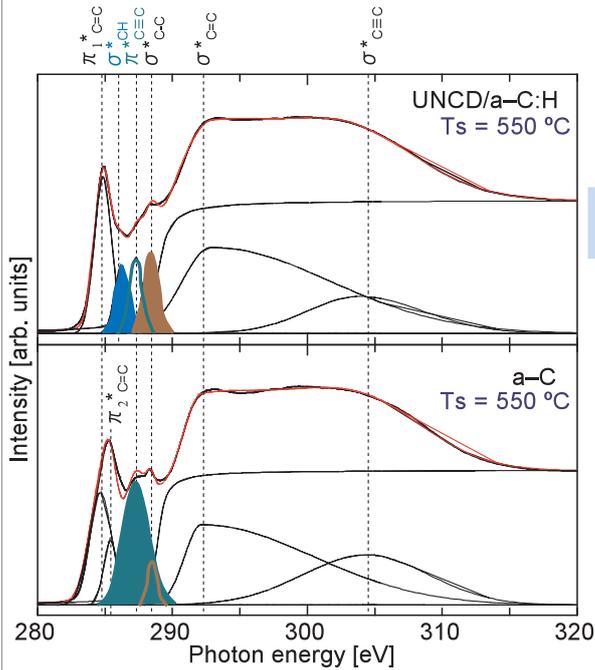
UNCD/a-C膜 > a-C:H膜

↓ 起源として

水素
UNCD/a-C:H間の粒界
結晶粒ダングリングボンドの終端



NEXAFSスペクトル ~UNCD/a-C:H膜とa-C膜の比較~



σ^*_{CH} が観測される

- マトリックスa-Cの水素化
- UNCDダングリングボンドの終端

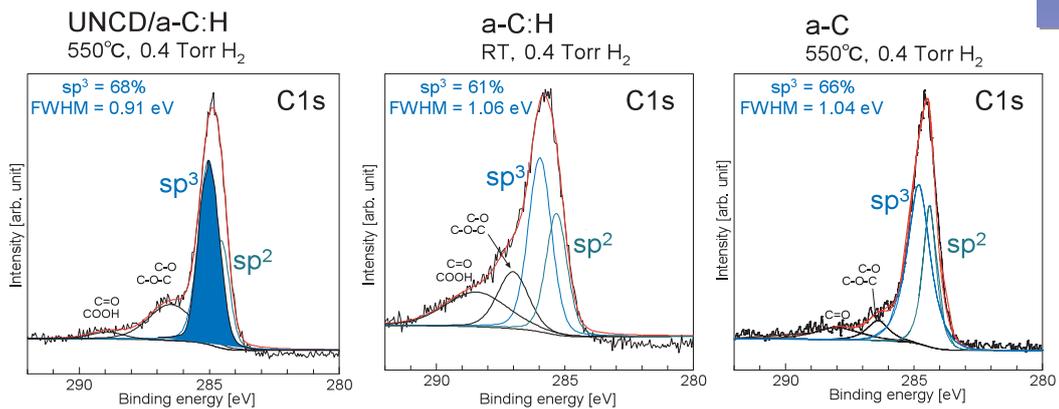
$\pi^*_{C\equiv C}$ のピーク強度は小さい

- 膜中にUNCDsが生成したことにより、a-Cの割合が減ったため
- 水素化により $\pi^*_{C\equiv C} \rightarrow \sigma^*_{CH}$ に変わった

σ^*_{C-C} のピーク強度が強い

- 膜中のUNCDsに起因する

SR-PESスペクトル



UNCD/a-C:H混相膜

sp^3 結合比 = 68 %
FWHM = 0.91 eV (最も狭い)

→ UNCD成長を示唆

※FWHMは結晶構造を反映
(狭いほど結晶性が高い)

まとめ

光吸収スペクトル

光吸収係数 $\alpha = 10^6 \text{ cm}^{-1}$ at $h\nu > 3 \text{ eV}$ (ダイヤモンドの約 10^4 倍)

間接遷移バンドギャップ 1.0 eV (a-C:H)
5.6 eV (UNCD)

直接遷移バンドギャップ 2.2 eV (UNCD/a-C:H間の粒界)

FTIR

- UNCDのダングリングボンドを終端したことを示す $\text{sp}^3\text{-CH}$ が強く観測された。

NEXAFS

- UNCDの生成を示す σ^* C-Cが強く観測された。

PES

- sp^3 結合の割合は約70%
- ピーク幅の細いのが特徴的で結晶のUNCDの生成によると考えられる。

