

超ナノ微結晶ダイヤモンド膜の光電変換素子への応用に向けた基盤研究

片宗優貴¹, アリヤミ サウサン¹, 大曲新矢¹, 富永亜希^{1,3}, 瀬戸山寛之^{2,3}, 隅谷和嗣^{2,3}, 平井康晴^{2,3}, 吉武剛^{1,3}

¹ 九州大学大学院 総合理工学府 量子プロセス理工学専攻

² 九州シンクロトロン光研究センター

³ JST ALCA

超ナノ微結晶ダイヤモンド膜は、無数のダイヤモンド微結晶 (UNCD) がアモルファスカーボン (a-C:H) マトリックス中に存在する構造をとり膜中に多くの結晶粒界を内包することが特徴である。この特異な構造に起因して、極めて大きな光吸収が紫外から可視域にかけて発現し、また N と B のドーピングによりキャリア濃度変調を伴う n, p 型化制御がそれぞれ可能である。UNCD 結晶を受光センターとする紫外域で光電流が確認されており、光電変換層として有望である。UNCD 膜の受光特性のさらなる向上のためには、膜構造と光電子物性の相関を解明することが重要である。なかでも、水素化の化学結合構造および光電子物性に及ぼす効果は興味深い。本研究では、UNCD 結晶の成長に必ずしも水素を必要としない同軸型アークプラズマ堆積 (CAPD) 法を用いて、水素雰囲気圧を幅広く変化させて膜作製を行い、水素化の化学結合構造および光電子物性に及ぼす効果を調べた。光電変換特性は、素性の知れた n 型 Si とのヘテロ接合ダイオードを形成してその受光特性を評価することで、化学結合構造はシンクロトロン光を用いた XRD, XPS, NEXAFS 等の各種分光法により評価した。

超ナノ微結晶ダイヤモンド膜の光電変換素子への応用に向けた基盤研究

片宗優貴¹, アリヤミ サウサン, 大曲新矢¹, 富永亜希^{1,3}, 瀬戸山寛之^{2,3}, 隅谷和嗣^{2,3}, 平井康晴^{2,3}, 吉武剛^{1,3}

¹九州大学大学院 総合理工学部 量子プロセス理工学専攻

²九州シンクロtron光研究センター

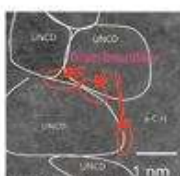
³JST ALCA



1. Introduction

超ナノ微結晶ダイヤモンド膜 (UNCD/a-C:H) 膜 とは ?

UltraNanoCrystalline Diamond/Hydrogenated Amorphous Carbon Composite Films



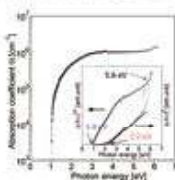
TEM image of UNCD film
T. Naka et al.
Diamond Films, Mater. 23 (2006) 449

UNCD/a-C:H 膜の構成要素

- ・ダイヤモンド微結晶 (< 10 nm) UNCD
- ・アモルファスカーボンマトリックス a-C:H
- ・粒界

UNCD/a-C:H 膜は主に化学気相成長(CVD)法により作製される一方で、本研究室ではパルスレーザー堆積 (PLD) 法と同軸型アークプラズマ堆積 (CAPD) 法によるUNCD/a-C:H膜の成長に成功している。

T. Yoshitake et al., Int. J. Appl. Phys. 46 (2007) L334
T. Yoshitake et al., Int. J. Appl. Phys. 48 (2010) 015509



T. Yoshitake et al., Int. J. Appl. Phys. 48 (2010) 020222

physical and electrical properties

- ・3-6 eVの波長の光で高い光吸収係数
- ・不純物添加による半導体物性の発現
- 粒界に特有な物性

S. Shimogaki et al., Appl. Phys. 53 (2012) 090123
S. Shimogaki et al., Appl. Phys. Express 48 (2015) 115102

Application :
光学デバイス, コーティング, MEMS

目的

UNCD/a-C:H膜の光電変換素子応用へ向け、ホウ素ドーパ型膜とn型Siとのダイオードの試作及びドーパしたホウ素の膜中での化学結合構造状態の解析を行う。

2. Experimental methods

物理的相合法 Physical Vapor Deposition (PVD)

⇒ 同軸型アークプラズマ堆積法

Coaxial Arc Plasma Deposition (CAPD)

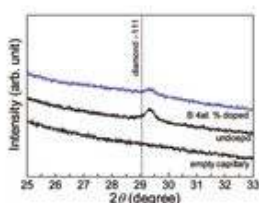


CAPD condition
Capacitor : 1800 µF
Voltage : 100 V
Repetition Ratio : 5 Hz

Properties of CAPD method

- 非平衡性が極めて強く、プラズマのイオン化率が高い
- 放出粒子が高エネルギー、高密度
- 基板の前処理が不要、低温成長可能
- ターゲットに任意の不純物を含ませることでドーピングが可能

3. X-ray diffraction of UNCD in the films

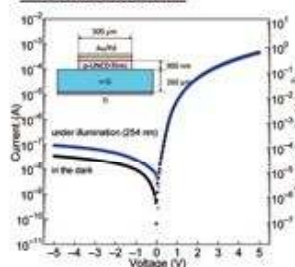


- アンドープ及びホウ素ドーパ膜に関して、diamond-111に起因したピークが観測され、ダイヤモンド微結晶の存在が示唆される。
- 結晶子の大きさは、アンドープ及びホウ素ドーパ膜ともに約 10 nmと見積もられた。

グラファイトやその他カーバイド相によるピークは観測されなかった。

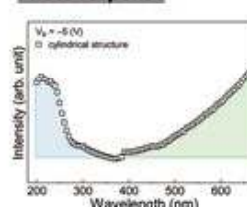
3. Electrical properties of boron-doped UNCD/a-C:H film

I-V characteristics



- n型Siとのヘテロ接合ダイオードの評価を行うことにより、ホウ素ドーパ型 UNCD/a-C:H膜の電気特性の評価を行った。
- 印加電圧 ±5 Vにおいて、 10^4 桁の典型的な整流作用を観測。
- 254 nmのUV光照射によるダイオードの受光特性を確認。

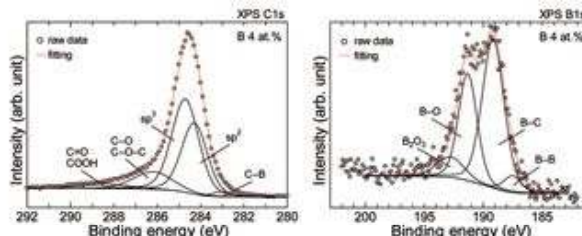
Photo response



- 試作したヘテロ接合ダイオードに関して、分光感度測定を行い、各波長の光での光電流を観測した。
- 紫外域
ダイヤモンド微結晶に由来
- 可視域
粒界またはSi基板に由来

4. Chemical bonding structure of boron-doped film

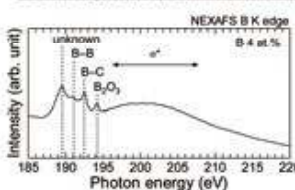
X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)



- B1sのピークに関して、ケミカルシフトを観測。ピーク強度よりB-C結合が大部分であり、ホウ素原子の多くは炭素原子と結合。
- 酸素成分は表面起因であり、Ar⁺ イオンスパッタにより消失する。

S. Shimogaki et al., Diamond Relat. Mater. 29 (2012) 911.

Near Edge X-ray Absorption fine Structure (NEXAFS)



- 立ち上がりのピークの起源は未知であるが、NEXAFS B1sスペクトルのピークの起源は、XPSのB1sで見られたケミカルシフトと対応している。

6. Summary

- X線回折パターンではdiamond-111が観測され、UNCD/a-C:H膜中のダイヤモンドの結晶子の大きさは10nm程度と見積もられた。
- ホウ素ドーパUNCD/a-C:H膜とn型Siとのヘテロ接合ダイオードの作製とそのUV光の受光動作を確認した。
- 試作ダイオードにて、UV光と可視光での【光電流を観測した。
- 膜中のホウ素原子は主に炭素原子と結合している。