



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 (ホウ素) ドープ超ナノ微結晶ダイヤモンド薄膜の化学結合状態を BL12 の NEXAFS, XPS で評価した. B ドープ UNCD 膜の NEXAFS C K-edge スペクトルでは, ダイヤモンドのエキシトンに起因するピークが Photon energy 288eV 付近に観測され, ドーピングによる大幅な結晶粒成長を示唆する結果が得られた. また, ピーク分離後の解析で B ドープによる σ^*C-H 基の減少と σ^*C-B ピークの出現機構がみられ, 添加したホウ素原子の一部がダイヤモンド結晶表面を終端する水素原子を置換していることが明らかとなった.

(English)

Chemical bonding configurations of boron-doped ultrananocrystalline diamond films prepared by coaxial arc plasma deposition have been investigated at beamline 12. The NEXAFS C K-edge spectra exhibited a weak exciton peak of diamond, which probably due to the enlarged grains. After the peak decomposition of the spectra, it was revealed that the σ^*C-H peak decrement accompanied by an appearance of the σ^*C-B peak. This indicates the incorporated partial boron atoms are replaced with hydrogen atoms that terminate the dangling bond of UNCD crystallites.

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新規太陽電池薄膜材料として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と思われる. 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、系統的にプロセス条件を変化させた試料に対してNEXAFS, XPSによる化学結合状態を評価したので報告する。

3. 実験内容 (試料、実験方法の説明)

利用ビームライン: BL12

XPS : Survey, narrow-range (C1s, O1s, B1s)

SR-PES : C1s, B1s (励起X線エネルギー $h\nu = 350\text{eV}$)

NEXAFS (TEY:全電子収量法) : C K-edge, B K-edge

XPSで薄膜元素構成比の分析, SR-PESおよびNEXAFSで化学結合状態の解析をおこなう。

試料は全てCAPD法で作製したものであり、それぞれ0, 5, 10, 20 at.%のホウ素がドープされたグラファイトターゲットを用いて成膜した。基板はn型Si(100) [抵抗率1-5 ohm·cm, 厚さ260 μm]を用い、水素雰囲気圧力および基板温度は、53.3 Pa, 550°C 固定とした。

4. 実験結果と考察

図1にCAPD法で作製したBドープUNCD膜のXPS Surveyスペクトルを示す。膜表面からの電子分光でC1s, O1sに起因するピークが全ての試料で確認された。O1sは、XPS分析室内での表面Arスパッタ洗浄処理により消失することがわかっており、最表面に形成された酸化層もしくは付着した水分子に起因していると考えられる。薄膜形成後の大気暴露を経由した試料運搬が原因と思われる。Bドープした膜に関しては、B1s 起因のピークが確認された。ホウ素ドープ量によりピーク強度が上昇しており、ターゲット中の不純物量の制御で、膜中に取り込まれるB原子量をコントロールできることが明らかとなった。光イオン化断面積を考慮して算出したB元素の構成比は、B10 at.%ターゲット使用時に膜中組成が7.4 at.%となり、成膜中のターゲット基板間距離で約30%ロスしていることがわかった。

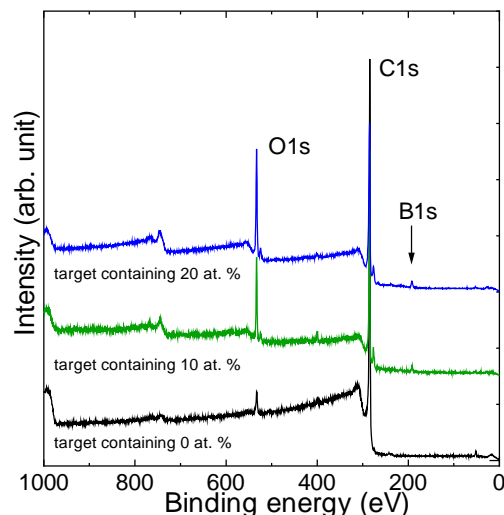


図1. 同軸型アークプラズマ法で作製したBドープUNCD膜の光電子分光スペクトル

図2にアンドープ膜およびB 7.4 at.%ドープ膜のNEXAFS C K-edge測定結果を示す。スペクトルは330 eVでのエネルギー強度で規格化をおこなった。Bドープにより光子エネルギー286~290 eVの領域においてスペクトルの形状変化が現れており、これは288 eV付近に存在するシャープなピークの出現に由来していると考えられる。このBドープ試料にみられる特異なピークは、励起状態の電子正孔対によって作り出されるダイヤモンドのエキシトンに起因している可能性が高い。同サンプルをBL15においてX線回折の結晶構造評価を行ったところ、アンドープ膜の平均結晶粒が2 nmであったのに対

して、ホウ素ドープ試料では82 nmと、大幅に結晶粒が増大していることが明らかになった。今回 NEXAFSで見られたエキシトンピークは、結晶粒が増大したことにより発現しているものと思われる。さらなる詳細な結合状態を解明するために、スペクトルのピーク分離をおこなった。結果を図3に示す。Bドープにより、ダイヤモンド結晶表面を終端した水素基 (σ^*C-H) が減少し、 σ^*C-B ピークの出現していることが分かる。通常、ダイヤモンド結晶格子内の置換原子位置にホウ素原子が組み込まれた場合、 σ^*C-B ピークは結合距離が非常に近い σ^*C-C ピークと近接して、NEXAFSスペクトルには変化を及ぼさないことが報告されている。今回の測定で見られた σ^*C-B の出現は、結晶表面終端の水素基をホウ素が置換したことに起因している。Bドープにより結晶成長の大幅な助長効果が見られ、添加ホウ素原子の一部は粒界近傍に偏在していることが明らかとなった。

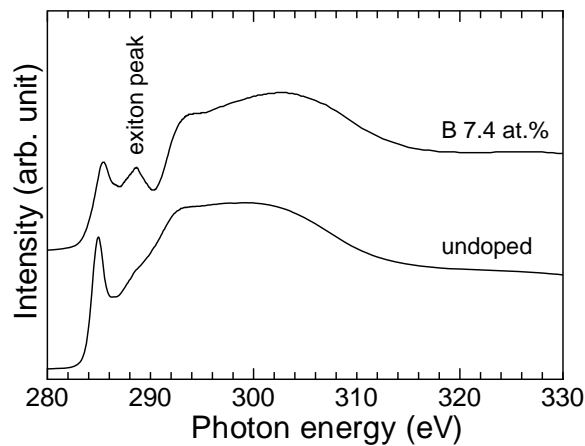


図2. アンドープ膜およびB 7.4 at.%ドープUNCD膜のNEXAFS C K-edgeスペクトル

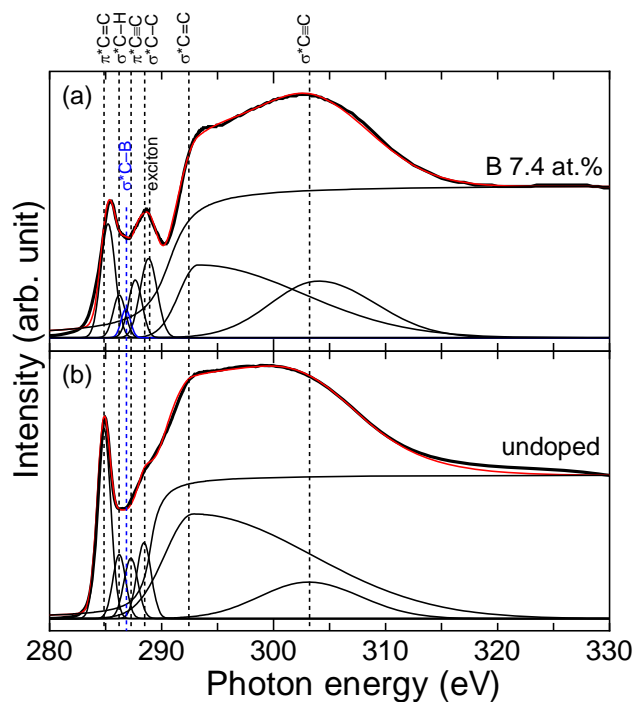


図3. ピーク分離後のアンドープ膜およびB 7.4 at.%ドープUNCD膜NEXAFSスペクトル

5. 今後の課題：

今回の測定で、同軸型アークプラズマ法で作製したBドープUNCD膜の化学結合状態を詳細に調べ

た。XPS よりドーピング濃度が制御可能であることが分かり、NEXAFS 測定では結晶粒増大効果に伴う大幅な結合状態変化が明らかとなった。これら得られた知見は、光電気物性に直接関連するものと考えられる。今後、p 型伝導発現機構とキャリア濃度コントロールのメカニズムを構造の観点より評価していきたい。

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
NanotechJapan 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によって支配されることが知られている。