

(様式第4号)

実施課題名 不純物ドーブ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および窒化炭素膜の構造解析

English Structural evaluation of doped ultrananocrystalline diamond/amorphous carbon composite films and carbon nitride films

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 Department of Applied Science for Electronic and Materials, Kyushu University

1. 概要

同軸型アークプラズマ銃で作製したリチウム・リン(Li₃PO₄)ドーブ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(UNCD膜)に関して,シンクロトロン光を用いた光電子分光法による構造評価を行った。C1sにおける光電子分光測定結果は, Shirley法によりバックグラウンドを差し引いたのち Voigt 関数でピーク分離された。アンドープ UNCD 膜同様に, Li₃PO₄ ドープ膜でもシャープな *sp*³ ピークが観測された。この鋭い *sp*³ 結合ピークは UNCD 結晶の存在を意味しており, Li₃PO₄ ドープ膜中においても UNCD の存在が明らかとなった。また Li₃PO₄ ドープ膜では *sp*³, *sp*² 結合に起因するピークに加えて, C-Li ピークが観測された。膜中での詳細な結合サイトは現在検討中である。また, レーザーアブレーション法によって作製したボロンドープサンプルに関して粉末 XRD を行った。アンドープ膜同様に Diamond (111), (220) に起因するデバイシェラーリングが確認され, 膜中の UNCD 結晶群の存在が明らかとなった。

(English)

Li₃PO₄-doped UNCD/a-C:H films prepared by coaxial arc plasma gun were evaluated by photoemission spectroscopy using synchrotron radiation. The C1s photoemission spectra were decomposed into component spectra due to *sp*³, *sp*², and C-Li bonds after the background were subtracted using Shirley's method. The films showed a narrow *sp*³ peak similarly to undoped UNCD/a-C:H films. This indicates that UNCD crystallites exist in the films. Boron-doped UNCD/a-C:H films prepared by pulsed laser deposition were structurally evaluated by powder X-ray diffraction. Rings due to diamond (111) and (220) were certainly observed. We could confirm that UNCD crystallites generate also in the boron-doped film.

2. 背景と研究目的:

超ナノ微結晶ダイヤモンド (UNCD) 膜は, DLC とダイヤモンドそれぞれの短所を補ったような特性を持つ[1]。すなわち, 温度安定性は良好で, どんな異種基板にも成長可能であり, かつ平滑な膜を有する。さらには, UNCD 結晶の粒界に起因して強い光吸収に発現する[2]。UNCD 結晶の集合体である膜は 緻密には 10 nm 以下の UNCD 結晶の周りを水素化アモルファスカーボン (a-C:H) が取り巻く構造をとるので UNCD/a-C:H と以降呼ぶことにする。

UNCD/a-C:H 膜は新規の太陽電池材料として興味深い。伝導型制御を開拓するために, n 型化に関しては N ドープを, p 型化に関しては B

のドーブを試みる。N ドープに関しては再現性の観点から問題視されている。そこで UNCD/a-C:H の新たなドーパント材として本研究室では Li および P のドーピングを試みた。結晶ダイヤモンドのドーパントでは Li, P は伝導帯下端からそれぞれ 0.2, 0.5 eV と N (1.7eV) と比べて浅い位置にドナー準位を形成する。

ドーパントにより UNCD/a-C:H の膜構造が変化する可能性がある。粉末 XRD 測定では, UNCD 結晶が成長していることの確認と粒径を見積もることにより, ドーピングに対する膜構造の変化を調べる。

UNCD/a-C:H 膜は, 確たる同定法が透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察およびそれを用いた電子

線回折 (ED) しか存在しなかった。前回の測定では、非破壊な同定法として高輝度光を用いた X 線回折 (XRD), 光電子分光 (Synchrotron radiation photoemission spectroscopy: SR-PES), 吸収端近傍 X 線吸収微細構造 (NEXAFS) 測定を行い, それらの方法が膜の同定に関して有効であることが分かってきた。そこで今回, n 型化を目指した Li_3PO_4 ドープ UNCD/a-C:H 膜の化学結合状態をシンクロトロン光を用いた光電子分光測定 (SR-PES) で評価し, また, B ドープ膜に関しては, 粉末 XRD によって結晶構造評価を行った。

3. 実験内容:

n 型 Si(100) 基板の上に, 同軸型アークプラズマ銃により Li_3PO_4 ドープ UNCD/a-C:H 膜を堆積させる。雰囲気ガスは水素 53.3 Pa とし, コンデンサ容量 720 μF , 印加電圧 100 V で製膜を行った。膜の構造評価としては, 前回測定した undoped UNCD/a-C:H 膜と同様に SAGA-LS BL-12 にて SR-PES 測定を行った。入射 X 線エネルギーは 350 eV, ビームスリット幅 20 μm で行った。B ドープ膜に関してはレーザーアブレーション法で石英基板上に 53.3 Pa 水素雰囲気, 基板温度 550 $^{\circ}\text{C}$ で作製した。剥離した膜をメノウ乳鉢で粉末状にし, キャピラリー内に入れて粉末 XRD 測定を行った。測定は BL-15 のデバイセラー光学系を用い, 入射 X 線 12 keV で行った。

4. 結果および考察:

図 1 に Li_3PO_4 ドープした UNCD 膜の SR-PES 測定結果を示す。

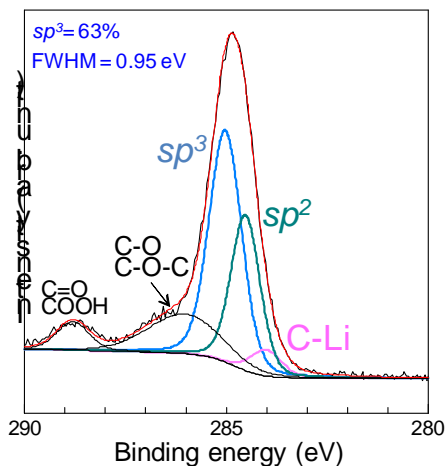


Figure 1 The decomposed C1s photoemission spectroscopy of Li_3PO_4 -doped UNCD/a-C:H films prepared by coaxial arc plasma gun.

得られたスペクトルは Shirley 法によりバックグラウンドを差し引いたのち Voigt 関数でピーク

分離された。シャープな sp^3 結合がアンドープ膜同様に観測された。これは UNCD 膜に特有で膜中の UNCD 結晶の存在を示唆している。また sp^3 比は 63% であり UNCD 結晶によって sp^3 リッチな膜となっていると考えられる。また, ドープした膜には新たに C-Li に起因するピークが観測された。今後, 膜中の結合サイトを明らかにしていく予定である。

図 2 に PLD 法で作製した B ドープ UNCD 膜の粉末 XRD 測定結果を示す。ダイヤモンド (111), (220) に起因するデバイセラーリングが観測された。B ドープ膜に関してもアンドープ膜同様に UNCD 結晶が成長していることが確認された。

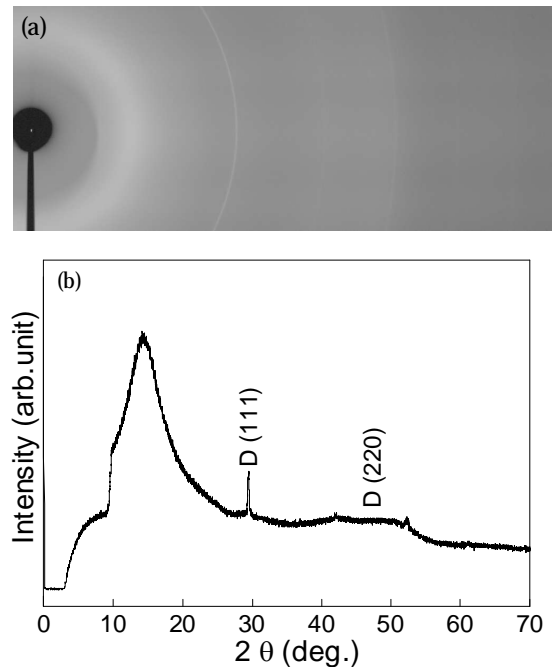


Figure 2 X-ray diffraction pattern of boron-doped UNCD/a-C:H films prepared by pulsed laser deposition.

5. 今後の課題:

今回測定した Li_3PO_4 ドープ UNCD/a-C:H 膜のような複雑な結合様式を有するサンプルに関しても, SR-PES 測定が大変有益であることが分かった。また, B ドープ膜に関して粉末 XRD からナノサイズのダイヤモンドを検出するなど貴重なエビデンスが得られた。今後は系統的にドープ量の変化させたサンプルに対して NEXAFS, SR-PES を用いた化学結合状態の評価をする必要がある。

6. 論文発表状況・特許状況

論文発表は以下の通りである。

Sausan Al-Riyami, Shinya Ohmagari, and Tsuyoshi Yoshitake: "X-ray Photoemission Spectroscopy of Nitrogen-Doped UNCD /a-C:H Films Prepared by Pulse Laser Deposition," *Diamond Rel. Mater.* to be published

Shinya Ohmagari, Tsuyoshi Yoshitake, Akira Nagano, Ryota Ohtani, Hiroyuki Setoyama, Eiichi Kobayashi, Takeshi Hara, and Kunihito Nagayama: "Formation of p-Type Semiconducting Ultrananocrystalline Diamond/Hydrogenated Amorphous Carbon Composite Films by Boron Doping," *Jpn. J. Appl. Phys.* to be published

Tsuyoshi Yoshitake, You Nakagawa, Akira Nagano, Ryota Ohtani, Hiroyuki Setoyama, Eiichi Kobayashi, Kazushi Sumitani, Yoshiaki Agawa, and Kunihito Nagayama: "Structural and physical characteristics of ultrananocrystalline diamond/hydrogenated amorphous carbon composite films deposited using a coaxial arc-plasma gun," *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 49, No. 1 (2010) 015503.

Kazushi Sumitani, Ryota Ohtani, Tomohiro Yoshida, You Nakagawa, Satoshi Mohri, and Tsuyoshi Yoshitake: "Synchrotron X-ray Diffraction Study of Single-Phase β -AlN Thin Film Heteroepitaxially Grown on a Sapphire(0001) Substrate by Pulsed Laser Deposition," *Jpn. J. Appl. Phys.* to be published

Kazushi Sumitani, Ryota Ohtani, Tomohiro Yoshida, You Nakagawa, Satoshi Mohri, Tsuyoshi Yoshitake: "Influences of repetition rate of laser pulses on growth of crystalline AlN films on sapphire(0001) substrates by pulsed laser deposition," *Diamond Rel. Mater.* in press

Sausan Al-Riyami, Tsuyoshi Yoshitake, Shinya Ohmagari, Ryota Ohtani, Hiroyuki Setoyama, Eiichi Kobayashi, and Kunihito Nagayama
"X-RAY PHOTOEMISSION SPECTROSCOPY OF NITROGEN-DOPED UNCD/a-C:H FILMS PREPARED BY PULSE LASER DEPOSITION"
Proceedings of The Third International Symposium on Novel Carbon Resource Sciences: Advanced Materials, Processes and Systems toward CO2 Mitigation (2009) pp. 387-392.

Shinya Ohmagari, Tsuyoshi Yoshitake, Akira Nagano, Ryota Ohtani, Hiroyuki Setoyama, Eiichi Kobayashi, and Kunihito Nagayama
"Chemical bonding configuration and electrical property of boron-doped ultrananocrystalline diamond/hydrogenated amorphous carbon composite films"
Proceedings of The Third International Symposium on Novel Carbon Resource Sciences: Advanced Materials, Processes and Systems toward CO2 Mitigation (2009) pp. 393-398.

You Nakagawa, Tsuyoshi Yoshitake, Kenji Hanada, Akira Nagano, Ryota Ohtani, Kazushi Sumitani, Hiroyuki Setoyama, Eiichi Kobayashi, Masaaki Hirakawa, Koichi Yamaguchi, Naoki Tsukahara, Yoshiaki Agawa, Kunihito Nagayama: "Ultrananocrystalline Diamond/Hydrogenated Amorphous Carbon Films Prepared by a Coaxial Arc Plasma Gun," *Mater. Sci. Forum*, 638-642 (2010) 2927-2932.

Tomohiro Yoshida, Tsuyoshi Yoshitake, Kazushi Sumitani, Ryota Ohtani, You Nakagawa, Satoshi Mohri, Kunihito Nagayama: "Growth of Cubic AlN Films on Sapphire(0001) with Atomic Scale Surface Smoothness by Pulsed Laser Deposition," *Mater. Sci. Forum*, 638-642 (2010) 2921-2926.

Tsuyoshi Yoshitake, Akira Nagano, Shinya Ohmagari, Masaru Itakura, Noriyuki Kuwano, Ryota Ohtani, Hiroyuki Setoyama, Eiichi Kobayashi, and Kunihito Nagayama: "Erratum: "Near-Edge X-ray Absorption Fine-Structure, X-ray Photoemission, and Fourier Transform Infrared Spectroscopies of Ultrananocrystalline Diamond/Hydrogenated Amorphous Carbon Composite Films," *Jpn. J. Appl. Phys.* 48 (2009) 020222.

学会発表は以下の通りである：

リチウムとリンをドーブした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創製とその電気・化学結合構造評価，鈴木逸良，大曲新矢，吉武 剛，大谷亮太，瀬戸山寛之，小林英一，永山邦仁：平成 21 年応用物理学会九州支部学術講演会，2009 年 11 月 21-22 日，熊本大学．

B ドープによる 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膜の創製と太陽電池吸収層への応用，大曲新矢，吉武剛，永野彰，大谷亮太，瀬戸山寛之，小林英一，永山邦仁：平成 21 年応用物理学会九州支部学術講演会，2009 年 11 月 21-22 日，熊本大学．(発表奨励賞受賞)

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シンクロトロン光を用いた化学結合構造評価，吉武 剛：平成 21 年応用物理学会九州支部学術講演会特別共通セミナー，2009 年 11 月 21-22 日，熊本大学．

"Chemical bonding configuration and electrical property of boron-doped ultrananocrystalline diamond/hydrogenated amorphous carbon composite films" : Shinya Ohmagari, Tsuyoshi Yoshitake, Akira Nagano, Ryota Ohtani, Hiroyuki Setoyama, Eiichi Kobayashi, and Kunihito Nagayama: The 3rd International Symposium on Novel Carbon Resource Sciences, November 2-3, 2009, Fukuoka.

“X-ray Photoemission Spectroscopies of Nitrogen-doped UNCD/a-C:H Films Prepared by Pulsed Laser Deposition” : S. Al-Riyami, S. Ohmagari, T. Yoshitake, R. Ohtani, H. Setoyama, E. Kobayashi, and K. Nagayama: The 3rd International Symposium on Novel Carbon Resource Sciences, November 2-3, 2009, Fukuoka. (Poster Award)

“Growth of ultrananocrystalline diamond/amorphous carbon composite films using a coaxial arc plasma gun” : K. Hanada, T. Yoshitake, Y. Nakagawa, T. Yoshida, R. Ohtani, H. Setoyama, E. Kobayashi, K. Sumitani, T. Okajima, and K. Nagayama: The 31st International Symposium on Dry Process, September 24-25, 2009, Busan, Korea.

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.