

(様式第4号)

**実施課題名※ 多量元素のみから成るタンデム（又はヘテロ接合）型
太陽電池用薄膜の評価（I）**

**English Development of ecologically friendly solar cells comprised of
non-toxic and rich abundant elements**

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 Dept. Appl. Sci. for Electr. and Mat. 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

我々は、多量元素のみからなる複数の太陽光発電材料を組合わせた、広い波長域の太陽光で光発電できるタンデムあるいはヘテロ接合型太陽電池の開発をおこなっている。具体的には、紫外域寄りの光を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/a-C:H)層で、可視光をスパッタリング法により作製した微結晶 Si 層で、近赤外寄りの光を鉄シリサイド半導体層で、それぞれ光電変換することで高効率を目指している。研究対象である UNCD/a-C:H, スパッタで形成される微結晶 Si, 鉄シリサイド半導体はいずれも材料レベルからの評価を必要とする新しい材料であり、今後、十分な科学的根拠に裏付けされた物性制御を実現する必要がある。今回は、p 型化を確認した UNCD/a-C:H に関して、シンクロトロン光を用いた X 線吸収端微細構造解析(NEXAFS), 光電子分光法(XPS), 粉末 X 線回折(XRD)等の方法により、従来、測定が困難であった積層膜の界面や膜内部の構造および化学結合状態の評価を行うことを目的とする。

(English)

Boron-doped UNCD/a-C:H films prepared by pulsed laser ablation of boron-contained graphite target were evaluated by powder x-ray diffraction and photoemission spectroscopy. Rings due to diamond-111 and -220 were evidently observed. The existence of UNCD crystallites in the boron-doped films was confirmed. The estimated grain sizes were dramatically enhanced by boron-doping. The C1s photoemission spectra were decomposed into component spectra due to sp^3 and sp^2 bonds after the background were subtracted using Shirley's method. The $sp^3/(sp^3+sp^2)$ ratio was increased from 68% to 74% with an increase in the boron content in the films up to 13 at.%. We believe the doped boron atoms promote the UNCD crystalline growth.

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、厳密には 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 のドープを試みた。それぞれの電気伝導度の上昇機構が確認されており、NEXAFS, XPS を基とした化学結合状態の評価で、pn 伝導型発現の起源に迫りつつある段階にある。

今回我々は、PLD 法で作製した B ドープ UNCD/a-C:H の構造評価を高輝度光を用いた 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)で行った。

3. 実験内容 (試料、実験方法の説明)

n型Si(100)基板に、レーザーアブレーション(PLD)法によってBドーピングUNCD膜を作製した。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 とした。粉末XRD測定では、剥離させた膜をメノウ乳鉢で粉末化し、3.0 mmのガラスキャピラリー内に入れて測定を行った。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。

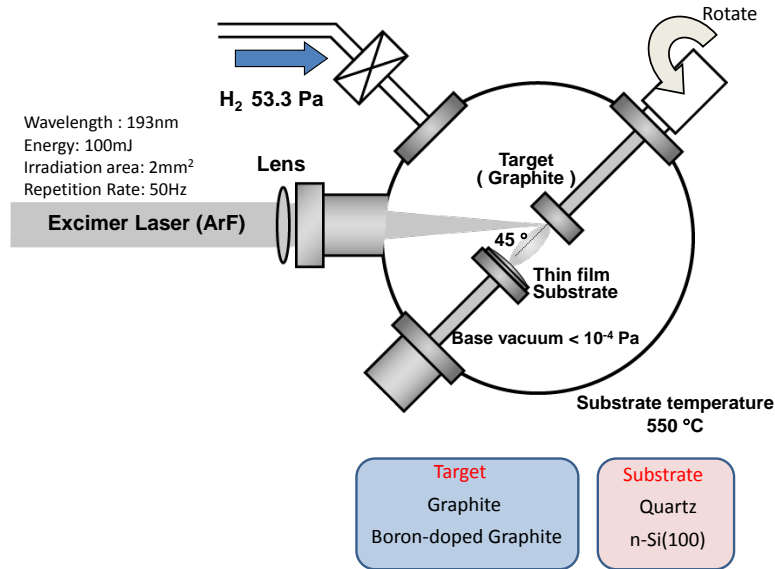


Fig. 1. Schematic diagram of a film preparation apparatus.

4. 実験結果と考察

Figure 2 に B ドーピング UNCD 膜の粉末 XRD 測定結果を示す。(a)はイメージングプレート像より得られた回折リング、(b)は diamond-111 の回折パターン拡大図である。(b)におけるサンプル間の強度は、キャピラリーの散乱光強度により補正を行っている。アンドープ同様に B ドーピング膜についても diamond-111, -220 に起因するデバイセラーリングが観測されている。膜中のダイヤモンド結晶の存在が明らかとなった。Diamond-111 回折パターンでは、B ドーピングによってシャープなピークが得られている。シェラーの式から見積もった見かけの粒径は、アンドープ膜では 5 nm であったのに対し、B 3 at.%, B 13 at.% ドーピング膜ではそれぞれ 21, 23 nm と大幅な粒径が増大していることが分かった。

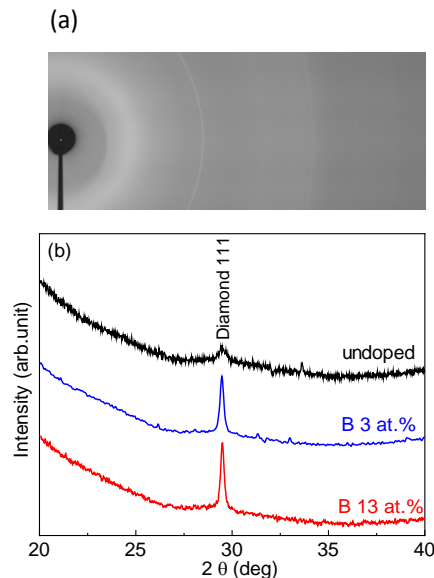


Fig. 2. (a) Debye-scherrer rings of Boron-doped UNCD/a-C:H films obtained with imaging plate and (b) the enlarged diamond-111 peaks.

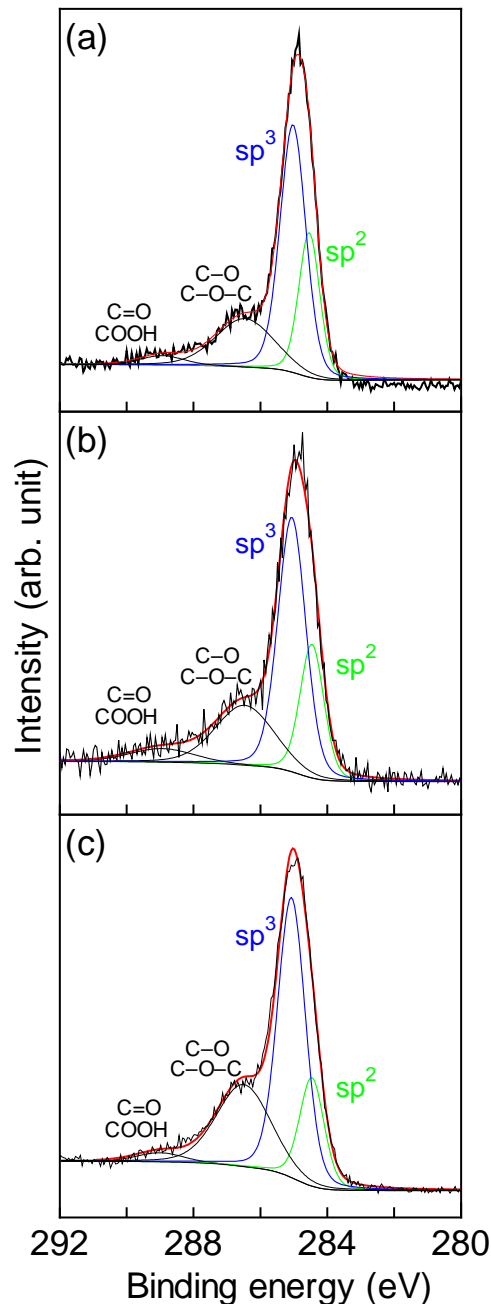


Fig. 3. The C1s photoemission spectroscopy of (a) undoped, (b) B 3at.% doped and (c) B 13 at.% doped UNCD/a-C:H films prepared by pulsed laser deposition.

Figure 3にBドープしたUNCD膜のSR-PES測定結果を示す。(a)はundoped膜、(b)はB 3 at.%ドープ膜、(c)はB13 at.%ドープ膜である。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結晶の存在によってバンド端の波動関数の局在化が抑制されて、シャープなピークが得られていることを示唆している。また sp^3 比はアンドープで68%に対し、B 3at.%、B 13at.%ドープ膜ではそれぞれ69、74%と大幅な sp^3 結合の上昇が確認された。これはFig. 1に示した粉末XRDの結果を支持しており、粒径が増大したナノダイヤモンド結晶に因るものと考えられる。

5. 今後の課題：

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元素を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

Kenji Hanada, Tomohiro Yoshida, You Nakagawa, and Tsuyoshi Yoshitake: "Formation of Ultrananocrystalline Diamond/Amorphous Carbon Composite Films in Vacuum by Using A Coaxial Arc Plasma Gun" Jpn. J. Appl. Phys. to be published

Sausan Al-Riyami, Shinya Ohmagari, and Tsuyoshi Yoshitake
"Nitrogen-doped Ultrananocrystalline Diamond/Hydrogenated Amorphous Carbon Composite Films Prepared by Pulsed Laser Deposition"
Appl. Phys. Express, Vol. 3, No. 11 (2010) 115102.

Sausan Al-Riyami, Shinya Ohmagari, and Tsuyoshi Yoshitake
"Incorporation Effects of Nitrogen into Ultrananocrystalline Diamond/Hydrogenated Amorphous Carbon Composite Films by Physical Vapor Deposition"
Proceedings of 63rd Annual Gaseous Electronics Conference and 7th International Conference on Reactive Plasmas (2010) CTP-185(2pages).

Shinya Ohmagari, Kenji Hanada, Akira Nagano, Ryota Ohtani, Kazushi Sumitani, and Tsuyoshi Yoshitake
"Influences of Boron-Doping on Growth of Ultrananocrystalline Diamond-Hydrogenated Amorphous Carbon Composite Films by Pulsed Laser Deposition"
Proceedings of 63rd Annual Gaseous Electronics Conference and 7th International Conference on Reactive Plasmas (2010) DTP-047(2pages).

Kenji Hanada, Tomohiro Yoshida, You Nakagawa, Ryota Ohtani, Kazushi Sumitani, Hiroyuki Setoyama, Eiichi Kobayashi, and Tsuyoshi Yoshitake
"Formation of Ultrananocrystalline Diamond/Amorphous Carbon Composite Films in Vacuum by Using A Coaxial Arc Plasma Gun"
Proceedings of 63rd Annual Gaseous Electronics Conference and 7th International Conference on Reactive Plasmas (2010) KWP-075(2pages).

Tomohiro Yoshida, Kenji Hanada, You Nakagawa, Ryota Ohtani, Kazushi Sumitani, Hiroyuki Setoyama, Eiichi Kobayashi, Yoshiaki Agawa, and Tsuyoshi Yoshitake
"Influences of Arc Discharge Repetition Rate on Growth of Ultrananocrystalline Diamond/Hydrogenated Amorphous Carbon Composite Films by A Coaxial Arc Plasma Gun"
Proceedings of 63rd Annual Gaseous Electronics Conference and 7th International Conference on Reactive Plasmas (2010) KWP-076(2pages).

Kenji Hanada, Tsuyoshi Yoshitake, Takashi Nishiyama, and Kunihito Nagayama
"Time-Resolved Spectroscopic Observation of Deposition Processes of Ultrananocrystalline Diamond/Amorphous Carbon Composite Films by Using a Coaxial Arc Plasma Gun"
Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 49, No. 8 (2010) 08JF09.

吉武 剛

“超ナノ微結晶ダイヤモンド/カーボン混相膜の微細構造と機械特性”
カシオ科学振興財団平成 22 年年報, pp. 76-77.

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化学結合構造と機械物性”
まてりあ, 第49巻 第7号 (2010) pp. 317-319.

Shinya Ohmagari, Tsuyoshi Yoshitake, Akira Nagano, Ryota Ohtani, Hiroyuki Setoyama, Eiichi Kobayashi, and Kunihito Nagayama

“X-ray photoemission spectroscopy study of ultrananocrystalline diamond/hydrogenated amorphous carbon films prepared by pulsed laser deposition”

Diamond Relat. Mater. Vol. 19 (2010) pp. 911-913.

Kenji Hanada, Takashi Nishiyama, Tsuyoshi Yoshitake, and Kunihito Nagayama

“Optical Emission Spectroscopy of Deposition Process of Ultrananocrystalline Diamond/Hydrogenated Amorphous Carbon Composite Films by Using a Coaxial Arc Plasma Gun”

Diamond Relat. Mater. Vol. 19 (2010) pp. 899-903.

・ 学会発表

“Influences of Arc Discharge Repetition Rate on Growth of Ultrananocrystalline Diamond/Hydrogenated Amorphous Carbon Composite Films by A Coaxial Arc Plasma Gun”

Tomohiro Yoshida, Kenji Hanada, You Nakagawa, Ryota Ohtani, Kazushi Sumitani, Hiroyuki Setoyama, Eiichi Kobayashi, Yoshiaki Agawa, and Tsuyoshi Yoshitake

63rd Annual Gaseous Electronics Conference and 7th International Conference on Reactive Plasmas, October 4-8, 2010, Paris, France.

“Influences of Boron-Doping on Growth of Ultrananocrystalline Diamond/Hydrogenated Amorphous Carbon Composite Films by Pulsed Laser Deposition”

Tsuyoshi Yoshitake, Shinya Ohmagari, Kenji Hanada, Akira Nagano, Ryota Ohtani, and Kazushi Sumitani

63rd Annual Gaseous Electronics Conference and 7th International Conference on Reactive Plasmas, October 4-8, 2010, Paris, France.

“Incorporation Effects of Nitrogen into Ultrananocrystalline Diamond/Hydrogenated Amorphous Carbon Composite Films by Physical Vapor Deposition”

Tsuyoshi Yoshitake, Sausan Al-Riyami, and Shinya Ohmagari

63rd Annual Gaseous Electronics Conference and 7th International Conference on Reactive Plasmas, October 4-8, 2010, Paris, France.

“Formation of Ultrananocrystalline Diamond/Amorphous Carbon Composite Films in Vacuum by Using A Coaxial Arc Plasma Gun”

Tsuyoshi Yoshitake, Kenji Hanada, Tomohiro Yoshida, You Nakagawa, Ryota Ohtani, Kazushi Sumitani, Hiroyuki Setoyama, and Eiichi Kobayashi

63rd Annual Gaseous Electronics Conference and 7th International Conference on Reactive Plasmas, October 4-8, 2010, Paris, France.

“p-Type Ultrananocrystalline diamond/n-type Si heterojunction diode fabricated by pulsed laser deposition”

Shinya Ohmagari, Sausan AL-Riyami, Akira Nagano, and Tsuyoshi Yoshitake

21st European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides, 5-9 September 2010, Budapest, Hungary.

“Effects of boron doping on growth of ultrananocrystalline diamond crystallites by pulsed laser deposition”

Shinya Ohmagari, Itsuro Suzuki, Akira Nagano, Ryota Ohtani, Kazushi Sumitani, and Tsuyoshi Yoshitake

21st European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides, 5-9 September 2010, Budapest, Hungary.

“Electrical Properties of Nitrogen-Doped Ultrananocrystalline Diamond/Hydrogenated Amorphous Carbon Composite Films Prepared by Pulse Laser Deposition”

Sausan Al-Riyami, Shinya Ohmagari, and Tsuyoshi Yoshitake

21st European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides, 5-9 September 2010, Budapest, Hungary.

“Structural Studies of Nitrogen-Doped Ultrananocrystalline Diamond/Hydrogenated Amorphous Carbon Composite Films Prepared by Pulse Laser Deposition”
Sausan Al-Riyami, Shinya Ohmagari, and Tsuyoshi Yoshitake
21st European Conference on Diamond, Diamond- Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides, 5-9 September 2010, Budapest, Hungary.

“Doping of Li, P, and Al for ultrananocrystalline diamond/hydrogenated amorphous carbon composite films prepared using a coaxial arc plasma gun” Itsuro. Suzuki, Shinya Ohmagari, Sausan Al-Riyami, Ryota Ohtani, Hiroyuki Setoyama, Eiichi Kobayashi, and Tsuyoshi Yoshitake
21st European Conference on Diamond, Diamond- Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides, 5-9 September 2010, Budapest, Hungary.

“Formation of ultrananocrystalline diamond/amorphous carbon composite films in vacuum using a coaxial arc plasma gun”
Kenji Hanada, Tomohiro Yoshida, You Nakagawa, Ryouta Ohtani, Kazushi Sumitani, Hiroyuki Setoyama, Eiichi Kobayashi, and Tsuyoshi Yoshitake
21st European Conference on Diamond, Diamond- Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides, 5-9 September 2010, Budapest, Hungary.

“Enhanced Ultrananocrystalline Diamond Crystallite Sizes by Controlling Arc Discharge Conditions of A Coaxial Arc Plasma Gun”
Kenji Hanada, Tomohiro Yoshida, and Tsuyoshi Yoshitake
21st European Conference on Diamond, Diamond- Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides, 5-9 September 2010, Budapest, Hungary.

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)

・ UNCD (ultrananocrystalline diamond)

日本語で超ナノ微結晶ダイヤモンドといい、粒径が 10 nm 以下のダイヤモンド結晶に対して使われる。これより大きなサブミクロンのものはナノ微結晶ダイヤモンド(NCD)といい、区別される。

・ レーザーアブレーション(pulsed laser deposition: PLD)法

高エネルギーのレーザー光をターゲットの照射し、対向する基板上に薄膜を形成される方法。UNCD/a-C:H 膜を形成する場合には、グラファイトターゲットからの放出粒子は原子、イオン、クラスターとなってプラズマを形成して、基板に高密度で到達する。気相で擬似的な高温高圧状態が形成され、ダイヤモンドの核発生が起こると考えられている。