

(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 太陽電池薄膜の創成(Ⅱ)

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

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. of Applied Science for Electronic and Materials, 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

光学バンドギャップの高エネルギー側へのシフト、および機械硬度向上に効果が見られたSiドープ超ナノ微結晶ダイヤモンド(UNCD)/水素化アモルファスカーボン混相膜のNEXAFS, SR-PESによる化学結合構造評価を行った。NEXAFSの測定から、ドープされたSiは主に粒界中のHを置換する形で膜中に存在している可能性が示唆された。また、膜表面に敏感な全電子収量法(TEY)に加え、バルクに敏感な蛍光(FY)法の測定を行うことで、膜表面と内部の化学結合状態の比較を行った結果、膜表面と膜内部は似た結合状態であることが明らかになった。

#### (English)

The chemical bonding configurations of Si-doped ultrananocrystalline diamond/hydrogenated amorphous carbon composite films were investigated by NEXAFS and SR-PES measurements. It has been experimentally proved that their optical bandgap was controlled in higher energy and mechanical hardness was evidently improved by the Si-doping. From the NEXAFS measurement, it is found that Si atoms in the films might replace H atoms at grain boundaries. The spectra were measured in total electron yield (TEY) and fluorescence yield (FY) modes. From the comparison, it was found that there is little difference in the chemical bonding structure between the surface and inside of the films.

### 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)紫外領域において大きな光吸収係数を有するなど物理的・電氣的に興味深い材料である[1]。これまで我々は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。今回の測定では、SiおよびGeドープされたUNCD膜の構造評価を行うことを目的とする。

UNCD膜にドープされたSi, Ge原子がどのような結合様式で膜中に存在するのか大変興味深い。具体的にはNEXAFS, SR-PES(BL12)を用いた評価でC1sスペクトルにどのような変化を与えるかを主軸に解析を行う。現在までにUNCD膜中での不純物は粒界中もしくはダイヤモンド格子内に組み込まれることが予想されるが、明確な結合サイトは明らかにされていない。またカーボンドープFeSi2では、Si2s, Si2pの吸収端近傍スペクトルの変化、C1sのNEXAFS, SR-PESスペクトルによる構造分析を行いカ

一ボン原子の結合様式を探る。ドーピングによってキャリア濃度が低減されるメカニズムに関して重要な知見が得られることが期待される。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法の説明)

利用ビームライン: BL12

XRD : survey, narrow (C1s, O1s, Si2s, Si2p)

SR-PES : C1s, Si2s, Si2p,

NEXAFS : C K edge, Si K edge

UNCD膜に関しては、これまでのアンドープ膜、B or N ドープ膜での測定同様にNEXAFS C1sの吸収端近傍スペクトルを得て、SiとGeがドーパントとしてどのような結合様式を持つのかを明らかにする。

### 4. 実験結果と考察

図 1 (a) (b) (c) にそれぞれアンドープ、Si 5.7 at.%, Si 7.6 at.%膜のNEXAFS C K 端スペクトルを示す。測定は全電子収量法 (TEY) で Photon energy 280~330 eV として行った。それぞれのスペクトル形状の違いは 285~290 eV 付近に明確に現われている。より詳細な結合状態を見積もるために、得られたスペクトルに関して step 関数でバックグラウンドを差し引いたのち、Gaussian 関数でフィッティングを行った。Si 5.7 at.% ドープ膜では、 $\pi^* \text{C}=\text{C}$ 、 $\sigma^* \text{C}-\text{H}$  が大幅に減少し、 $\sigma^* \text{C}-\text{Si}$  の出現が観測された。以前の研究で、 $\pi^* \text{C}=\text{C}$  は主に  $\text{sp}^2$  結合炭素を、 $\sigma^* \text{C}-\text{H}$  は主に UNCD を取り囲む水素終端基を示していることが報告されている。つまり、UNCD 膜中の Si 原子は  $\text{sp}^2$  結合炭素と水素終端基を優先的に置換し、 $\text{sp}^3$  結合を形成していると考えられる。また、7.6 at.% ドープ膜では 5.7 at.% ドープ膜とスペクトルの形状は非常に似たものになっている。わずかであるが  $\sigma^* \text{C}-\text{C}$  が減少し、 $\sigma^* \text{C}-\text{Si}$  の増加が確認できた。これらの結果から UNCD 膜への Si 原子の導入は、粒界、a-C 中の水素及び  $\text{sp}^2$  結合炭素を優先的に置換するのに効果的であり、多量の Si の導入は  $\text{sp}^3$  結合炭素の置換を起こすことが推測できる。

図 2 に Si 7.6 at.% ドープ UNCD 膜についての NEXAFS C1s スペクトルの TEY 及び FY 法の測定の比較を示す。TEY 法では電子損失を補うサンプルホルダからの補充電流を観測している。X 線の照射により試料内部深くまで光電子が生成しているが、脱出深さにより表面 1~2 nm を検出する表面敏感な測定となっている。一方、FY 法は X 線照射によって励起された電子が基底状態に戻る際に発生する蛍光を観測するため、脱出深さを考慮する必要が無く、バルク敏感な測定法である。しかし、FY 法は検出強度が低いため、粗いスペクトルとなっていることが確認できる。観測されたスペクトルを

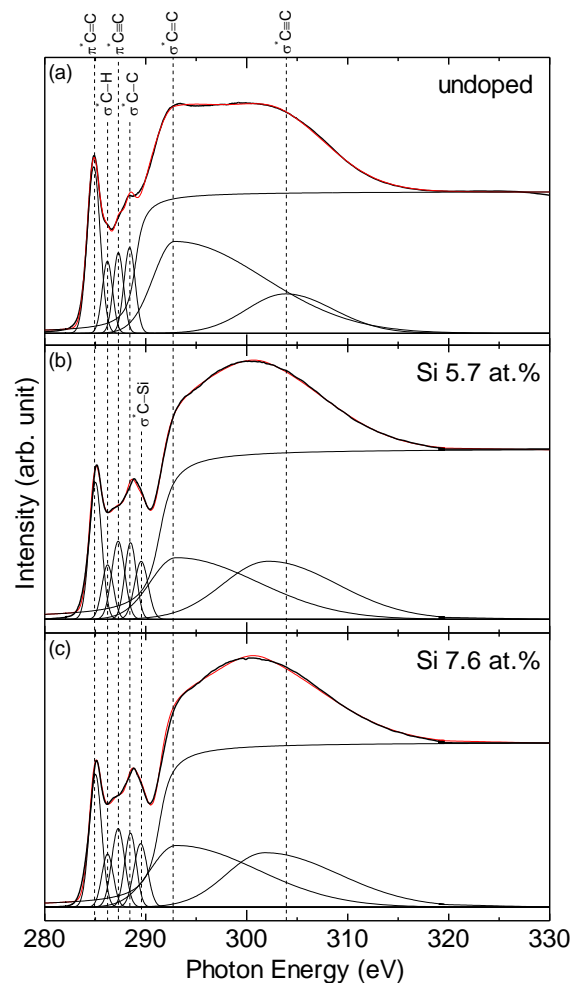


図 1(a)アンドープ、(b)Si 5.7 at.%, (c)Si 7.6 at.% ドープ膜の NEXAFS C K 端スペクトル

比較すると形状にあまり変化がみられないことから、膜表面と内部の構造は似通っていることが予測される。以上の結果から、SR-PES や NEXAFS による表面結合状態の評価は、Si ドープ UNCD 膜に関しては膜内部の構造も反映していると考えられる。

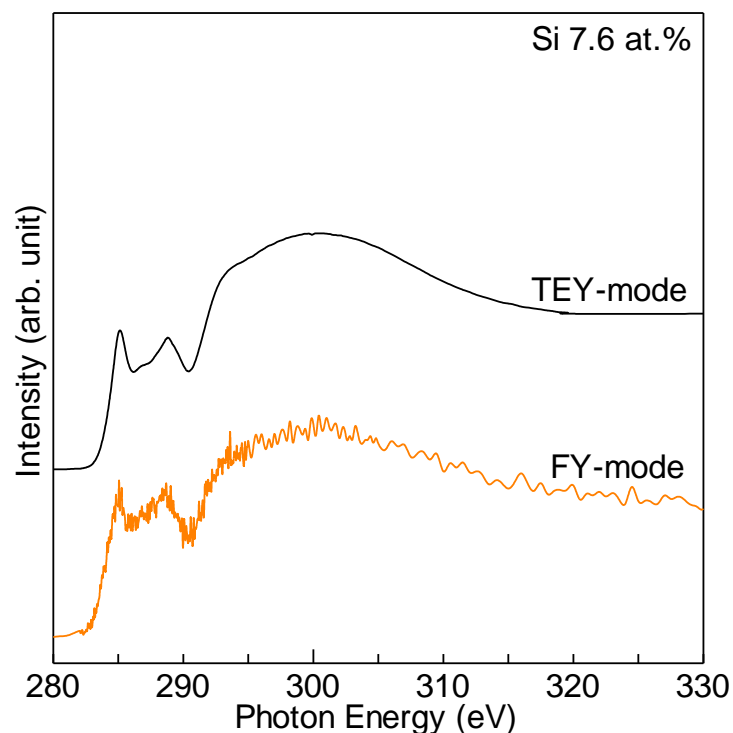


図 2 Si 7.6 at.%ドープ UNCD 膜における TEY と FY 法による NEXAFS スペクトルの比較

## 5. 今後の課題：

Si ドープ UNCD 膜の NEXAFS 測定による化学結合状態の評価を行った。Si ドープによって構造に変化をもたらしているか TEY と FY 法の比較を行うことで、膜表面とバルクでの化学結合構造の比較及び解明を行うことができた。

今後は、UNCD 膜の太陽電池構造の提案に向けて p 型ドーパントである B ドープによる PES ピークによる価電子帯近傍の状態分布測定を行い、フェルミ準位の電子状態、アクセプタ準位までのエネルギーバンド構造を明らかにしていきたい。

## 6. 論文発表状況・特許状況

(学会発表)

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

吉武 剛

九州地区ナノテクノロジー拠点ネットワーク成果報告会，平成 25 年 1 月 24 日，九州大学伊都キャンパス稲森会館

XRD, XPS, 及び NEXAFS による Si ドープ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構造評価

一ノ瀬光留，アリヤマサウサン，吉武 剛

第 25 回放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム，平成 24 年 1 月 6-9 日，鳥栖市民文化会館・中央公民館

Nitrogen-incorporation effects on nonhydrogenated ultrananocrystalline diamond/amorphous carbon composite films prepared by pulsed laser deposition

Sausan Al-Riyami, Hikaru Ichinose, Tsuyoshi Yoshitake

第 25 回放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 平成 24 年 1 月 6-9 日, 鳥栖市民文化会館・中央公民館

サファイヤ(0001)基板上にエピタキシャル成長させた立方晶  $\beta$ -AlN 薄膜の放射光を用いた XRD および NEXAFS 測定

上田雄太郎, 隅谷和嗣, 小林英一, 吉田智博, 吉武 剛

第 25 回放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 平成 24 年 1 月 6-9 日, 鳥栖市民文化会館・中央公民館

超ナノ微結晶ダイヤモンド粉末の放射光を用いた分光法による構造評価

富永亜希, 花田賢志, 馬込栄輔, 隅谷和嗣, 吉武 剛

第 25 回放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 平成 24 年 1 月 6-9 日, 鳥栖市民文化会館・中央公民館

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 (招待講演)

吉武 剛

第 3 回 半導体材料・デバイスフォーラム, 平成 23 年 12 月 16 日 (金), 熊本テルサ

Photovoltaic Characteristics of Ultrananocrystalline Diamond/Hydrogenated Amorphous Carbon Composite Films Evaluated Under UV Light

Shinya Ohmagari, Yūki Katamune, and Tsuyoshi Yoshitake

21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-21), November 28th to December 2nd, 2011, Fukuoka, Japan

Electrical properties of n-type ultrananocrystalline diamond/hydrogenated amorphous carbon composite films applicable to photovoltaics

Sausan Al-Riyami, Hikaru Ichinose, and Tsuyoshi Yoshitake

21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-21), November 28th to December 2nd, 2011, Fukuoka, Japan

Photovoltaic characteristics of Ultrananocrystalline Diamond/Hydrogenated Amorphous Carbon Composite Films under UV illumination

Shinya Ohmagari, Yūki Katamune, Aki Tominaga, and Tsuyoshi Yoshitake

2011 MRS Fall Meeting, November 28 - December 2, 2011, Hynes Convention Center, Boston, MA

Enhanced growth of diamond crystallites in ultrananocrystalline diamond/hydrogenated amorphous carbon composite films by boron-doping

Shinya Ohmagari, Yūki Katamune, Aki Tominaga, and Tsuyoshi Yoshitake

2011 MRS Fall Meeting, November 28 - December 2, 2011, Hynes Convention Center, Boston, MA

Preparation of diamond nanocrystallites in powder by using a coaxial arc plasma gun

Aki Tominaga, Yūtarō Ueda, Kenji Hanada, and Tsuyoshi Yoshitake

2011 MRS Fall Meeting, November 28 - December 2, 2011, Hynes Convention Center, Boston, MA

PLD 法によりサファイア(0001)基板上にエピタキシャル成長させた立方晶  $\beta$ -AlN 薄膜の NEXAFS 測定

上田 雄太郎, 吉田智博, 毛利 聡, 隅谷和嗣, 吉武 剛

平成 23 年応用物理学九州支部学術講演会, 2011 年 11 月 26-27 日, 鹿児島大学工学部

同軸型アークプラズマガンにより真空中で室温基板上に作製したB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の光・電気特性

片宗優貴, 大曲新矢, 吉武 剛

平成 23 年応用物理学会九州支部学術講演会, 2011 年 11 月 26-27 日, 鹿児島大学工学部

Hikaru Ichinose, Sausan Al-Riyami, and Tsuyoshi Yoshitake

Mechanical properties of silicon-doped ultrananocrystalline diamond/hydrogenated amorphous carbon composite films

The 13th Cross Straits Symposium on Materials, Energy and Environment Sciences, MSP-8, Nov. 23-24, 2011, Kyushu University, Fukuoka, Japan.

Shinya Ohmagari, Yūki Katamune, and Tsuyoshi Yoshitake

Ultrananocrystalline diamond/hydrogenated amorphous carbon composite films for photovoltaic applications

The 13th Cross Straits Symposium on Materials, Energy and Environment Sciences, MS-3, Nov. 23-24, 2011, Kyushu University, Fukuoka, Japan.

Room-Temperature Growth of Nanocrystalline Diamond/Amorphous Carbon Composite Films by A Coaxial Arc Plasma Gun

Kenji Hanada, Tomohiro Yoshida, Aki Tominaga, and Tsuyoshi Yoshitake

22nd European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides (Diamond 2011), September 4-8, 2011 Garmisch-Partenkirchen, Bavaria, Germany

Structural and Electrical properties of Nonhydrogenated Nitrogen-Doped Ultrananocrystalline Diamond/Amorphous Carbon Composite Films Prepared by Pulsed Laser Deposition

Sausan Al-Riyami, Aki Tominaga, and Tsuyoshi Yoshitake

22nd European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides (Diamond 2011), September 4-8, 2011 Garmisch-Partenkirchen, Bavaria, Germany

Heterojunction Diodes Comprised of n-Type Nitrogen-Doped Ultrananocrystalline Diamond/Hydrogenated Amorphous Carbon Composite Films Prepared by Pulsed Lasers Deposition and p-Type Si Substrates

Sausan Al-Riyami and Tsuyoshi Yoshitake

22nd European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides (Diamond 2011), September 4-8, 2011 Garmisch-Partenkirchen, Bavaria, Germany

Variable Optical Band Ggap controls of Ultrananocrystalline Diamond/Hydrogenated Amorphous Carbon Composite Films by Silicon- Doping

Hikaru Ichinose, Shinya Ohmagari, Aki Tominaga, and Tsuyoshi Yoshitake

22nd European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides (Diamond 2011), September 4-8, 2011 Garmisch-Partenkirchen, Bavaria, Germany

Al-Doped Nanocrystalline Diamond/Hydrogenated Amorphous Carbon Composite Films Prepared by Coaxial Arc Plasma Deposition

Yūki Katamune, Shinya Ohmagari, Itsuroh Suzuki, Aki Tominaga, and Tsuyoshi Yoshitake

22nd European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides (Diamond 2011), September 4-8, 2011 Garmisch-Partenkirchen, Bavaria, Germany

Ultraviolet Photodetection of Heterojunction Comprised of p-Type Ultrananocrystalline Diamond/Hydrogenated Amorphous Carbon Composite and n-Type Silicon

Shinya Ohmagari, Yūki Katamune, and Tsuyoshi Yoshitake

22nd European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides (Diamond 2011), September 4-8, 2011 Garmisch-Partenkirchen, Bavaria, Germany

Fabrication of Ultrananocrystalline Diamond Powder Using An Coaxial Arc Plasma Gun

Aki Tominaga, Yūtarō Ueda, Kenji Hanada, Shinya Ohmagari, and Tsuyoshi Yoshitake

22nd European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides (Diamond 2011), September 4-8, 2011 Garmisch-Partenkirchen, Bavaria, Germany

Growth of Ultrananocrystalline Diamond/Amorphous Carbon Composite Films in Vacuum Using A Coaxial Arc Plasma Gun

Y. Agawa, K. Hanada, M. Matsuura, T. Yoshida, T. Yoshitake

International Conference on New Diamond and Nano Carbons 2011 (NDDC 2011), 16-20 May, 2011, Sendai, Japan

(論文)

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, to be published

Influences of hydrogen passivation on NIR photodetection of n-type  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/p-type Si heterojunction photodiodes fabricated by facing-targets direct-current sputtering

MRS Proceedings, Vol. 1396 (2012) mrsf11-1396-o07-18.

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.

## 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)

- ultrananocrystalline diamond (UNCD)

直径が 10 nm 以下のダイヤモンドあるいはそれらによって構成される集合体を指す。後者の場合、UNCDs の間にはアモルファスカーボン(a-C)がマトリックスとして存在することになる。粒径が 10-数百 nm のものを nanocrystalline diamond (NCD), それ以上の径のものを多結晶ダイヤモンドとして区別するのが慣例となっている。