

(様式第5号)

## 実施課題名※

新規太陽電池材料である超ナノ微結晶ダイヤモンドおよび鉄シリサイド半導体の分光法による構造評価

### English

Structural evaluation of semiconducting ultrananocrystalline diamond and iron disilicides films by spectroscopic measurements with synchrotron radiation

著者・共著者 氏名

吉武 剛<sup>1,2</sup>, 富永 亜希<sup>1,2</sup>, アリヤミ サウサン<sup>2</sup>, 片宗 優貴<sup>2</sup>, 花田 尊徳<sup>2</sup>, 大曲 新矢<sup>2</sup>, 岩崎 竜平<sup>2</sup>, 船崎 優<sup>2</sup>

### English

Tsuyoshi Yoshitake<sup>1,2</sup>, Aki Tominaga<sup>1,2</sup>, Sausan AL-Riyami<sup>2</sup>, Yuki Katamune<sup>2</sup>, Takanori Hanada<sup>2</sup>, Shinya Ohmagari<sup>2</sup>, Ryuhei Iwasaki<sup>2</sup>, Suguru Funasaki<sup>2</sup>

著者・共著者 所属

九州大学大学院総合理工学研究院<sup>1</sup>, 九州大学大学院総合理工学府<sup>2</sup>

### English

Department of Electrical and Materials Science Faculty of Engineering Science<sup>1</sup>,  
Interdisciplinary Graduate School of Engineering Science Kyushu University<sup>2</sup>

- ※1 先端創生利用(長期タイプ、長期トライアルユース)課題は、実施課題名の末尾に期を表す(I)、(II)、(III)を追記して下さい。
- ※2 利用情報の開示が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後二年以内に研究成果公開(論文(査読付)の発表又は研究センターの研究成果公報で公表)が必要です。(トライアルユースを除く)

## 1. 概要 (注：結論を含めて下さい)

同軸型アークプラズマ (CAPD) 法で作製した B ドープ超ナノ微結晶ダイヤモンド薄膜の膜深さ方向の組成比を光電子分光法 (BL12) で測定した。ドーピング元素である B は薄膜内部で均一に分布していることが明らかになった。レーザアブレーション (PLD) 法により窒素雰囲気下で作製された N ドープの超ナノ微結晶ダイヤモンド薄膜の結晶構造を粉末 X 線回折法 (BL15) で測定し、Diamond-111 に起因するピークを見出すことができた。また、Scherrer の式を用いて結晶子径を評価したところ、6.8 nm 程であることが明らかになった。ナノ微結晶 (NC-FeSi<sub>2</sub>) 薄膜の C ドープ量を変えても、局所構造に違いが見られなかった。

### (English)

The chemical compositions in the depth direction of B-doped ultrananocrystalline diamond films, which were prepared by coaxial arc plasma deposition, were investigated by X-ray photon emission spectroscopy at beamline 12. It was found that doped boron atoms are uniformly distributed in the films. X-ray diffraction measurements were examined for Nitrogen-doped ultrananocrystalline diamond films prepared in nitrogen atmospheres by pulsed laser deposition at beamline 15, and they exhibit X-ray diffraction peaks due to diamond 111, which indicates the existence of diamond grains in the films. The diamond grain size was estimated to be 6.8 nm using Scherrer's equation. The local structure of carbon-doped nanocrystalline iron disilicides films were studied by extended X-ray absorption fine structure. There is a significant difference in the spectrum for the carbon content.

## 2. 背景と目的

我々の研究室では無害で埋蔵量豊富な元素を主原料とした、幅広い波長域(近赤外～紫外線)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行なっている。具体的には、可視-紫外

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[1], 近赤外寄りの光を鉄シリサイド半導体 ( $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>, 微結晶 FeSi<sub>2</sub>) 層で光電変換することで[2], 高効率化を目指している。

これまでに、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) に関しては、ホウ素ドーピングによりダイヤモンド結晶の粒径サイズがドーピング量とともに上昇し、ホウ素ドーピング量を XPS 算出し検証している[3]。これに付随するデバイス特性としては 半導体 p 型化が起こっている。また、窒素ドーピングの n 型 UNCD/a-C:H 半導体に関しては NEXAFS によりその置換サイトが明らかになりつつある[4]。また、鉄シリサイドサンプルに関しては EXAFS 解析により、 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> の各原子間距離を  $R_{\text{Fe-Si}} = 0.196 \text{ nm}$ ,  $R_{\text{Fe-Fe}} = 0.263 \text{ nm}$ , と見積もることが出来、微結晶 FeSi<sub>2</sub> ( $R_{\text{Fe-Si}} = 0.190 \text{ nm}$ ,  $R_{\text{Fe-Fe}} \rightarrow$  検出出来ず。) との構造の違いがあることが明らかになった。また、これに付随するデバイス特性として微結晶 FeSi<sub>2</sub> は、室温で作製が可能で、 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> よりも吸収係数が高く、より低コストな材料であることもわかっている。

タンデム型やヘテロ接合型の太陽電池では、太陽光の吸収層の特性および接合の界面状態が太陽電池特性を主に決定づける。そこで、本研究では、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。

今回の申請では、太陽電池短波長吸収窓として大きな可能性を確認している B ドープ p 型 UNCD/a-C:H と FeSi<sub>2</sub> 膜に両方に関して、これまでの測定に加えて真空紫外線光電子分光(UPS)を行いたい。この測定により価電子帯近傍の状態密度分布を知ることが可能となる。特に、UNCD 膜では UNCD 結晶粒を取り囲む粒界の物性が際立つのが特徴的である。例えば粒界の作用によりダイヤモンドバンドギャップに新たなエネルギー準位が発現することが理論的に報告されている。UPS の測定により真空準位、フェルミ準位、アクセプタ準位を検知し、エネルギー差などの情報が得られればバンド構造が明確となり、理想的な太陽電池構造を決定することができる。B ドープ p 型 UNCD/a-C:H と FeSi<sub>2</sub> 膜のそれぞれの薄膜のバンドギャップ特性を測定後に比較検討する。

太陽電池の開発ではドーピング材料の膜中での役割が極めて重要である。ドーピング元素の膜内部の化学結合構造を詳細に調べて、学術的証拠に基づいた建設的な研究展開を行っていく。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

利用ビームライン:BL11, 12, 15

< BL11 >

試料: undoped NC FeSi<sub>2</sub>, C-doped NC FeSi<sub>2</sub>

XAFS 転換電子収量測定(CEY法)

スキャン範囲:7.2 ~ 8.5 keV

C-dope NC FeSi<sub>2</sub>, 薄膜に関して上記スキャン範囲で Fe の吸収端およびEXAFS振動スペクトルを得る。膜は全て、厚さ 260  $\mu\text{m}$  電気抵抗 10  $\Omega \cdot \text{cm}$  のSi (111) 基板上に堆積させたものである。チャンパー内はHe置換の大気中とし、転換電子収量(CEY)法で測定を行う。Fe 隣接原子のC のドーピング量による依存性を調べる。

< BL12 >

試料:

XPS:survey (-5 ~ 1000 eV), narrow (B1s, C1s, O1s)

SR-PES:B1s, C1s, N1s O1s

NEXAFS: B-K 端, C-K 端, N-K 端, O-K 端

Ar スパッタリング:20 mPa, 1kV, 3\*3 mm, (スパッタタイム:)200 min,

UNCD 膜に関しては、アンドープ膜, B or N ドープ膜でのXPS, SR-PES, NEXAFS の吸収端スペクトルを得て、それぞれ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。

< BL15 >

粉末X線回折 2 $\theta$  法(デバイシェラー光学系)

回折線記憶媒体:イメージングプレート

スキャン範囲:10 ~ 70°

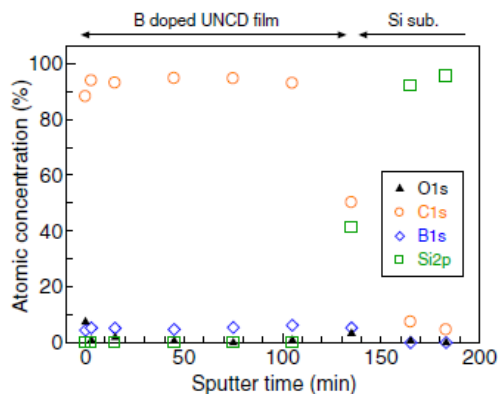


図1 Bドーピング UNCD 薄膜の深さ方向とその構成成分の関係

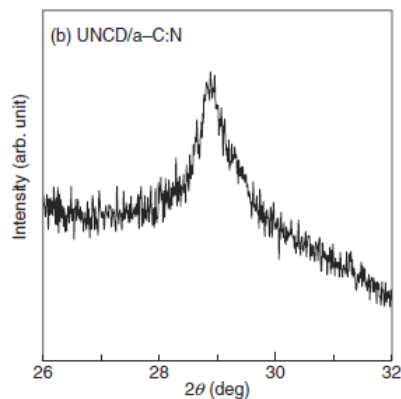


図2 Nドーピング UNCD 薄膜 Diamond-111 の XRD 結果

#### 4. 実験結果と考察

図1に同軸型アークプラズマ (CAPD) 法で作製した p 型半導体にあたる B ドーピングの UNCD 薄膜を Ar スパッタし深さ方向に成分を観察した結果を示す. この図より, 薄膜表面に酸素が吸着していることが観察された. また CAPD 法では, ドーピング元素である B が薄膜内部で均一に分布していることが明らかになった. さらに, 本膜は n 型の Si 半導体との組み合わせで p 型半導体の特性を有している事も C-V 測定から明らかになっている.

レーザーアブレーション (PLD) 法で作製した窒素雰囲気中で作製した UNCD 薄膜から得られた XRD 結果を図2に示す. これまでの水素雰囲気下での UNCD 作製と同様に窒素雰囲気下でも Diamond-111 に起因するピークを検出した. また Scherrer の式を用いて結晶子径を見積もったところ, 6.8 nm 程であることが明らかになった. これまでに, 真空下での UNCD 薄膜の作製には成功しているが, 新たに, PLD 法を用いて窒素雰囲気下でも UNCD 薄膜の作製に成功した. また, この膜は, 室温下で  $0.2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  を検出しており, n 型半導体の特性を示している事もわかっている. この膜の XPS 測定でも, 水素雰囲気下の UNCD 薄膜同様に C1s, O1s のピークを検出し, 更に, N1s ピークも検出していた. C1s に対する O1s のピーク強度は, 水素雰囲気下の UNCD より低い値を示し, また N1s は O1s のピーク強度よりも高い値を示した. これにより, 膜中に窒素が含まれている事が明らかになった.

図3に, で測定した鉄シリサイド薄膜炭素ドーピング量 2.5 at % の場合の EXAFS 解析結果を示す. このグラフの解析により,  $R_{\text{Fe-Si}}$  は 0.22 nm であることがわかり, 一方,  $R_{\text{Fe-Fe}}$  は見積もることが出来なかった.  $R_{\text{Fe-Fe}}$  結果は, 前回の 5 at % にあたる nc-FeSi<sub>2</sub> の結果 ( $R_{\text{Fe-Si}}$  : 0.25 nm) と同じであった.

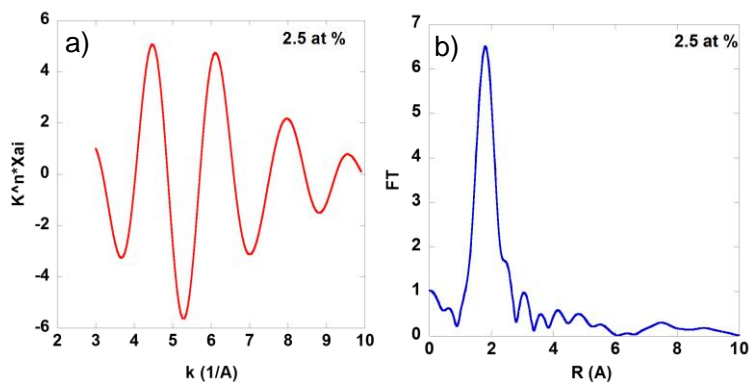


図3 鉄シリサイド薄膜炭素ドーピング量 2.5 at % の場合の EXAFS 解析結果の一例

#### 5. 今後の課題

PLD 法では, p 型, n 型どちらの UNCD 薄膜も作製に成功しているので, この p-n 積層膜を作製し, UPS を測定後, 真空準位を明らかにし, また各膜のフェルミ準位を検出したい. これと同時に窒素雰囲気下で CAPD 法で作製した n 型 UNCD 薄膜の化学構造測定を行い, PLD 法との作製法の比較を行いたい. 鉄シリサイド膜に関しては, これまで同様, サンプルの条件と EXAFS 結果との比較に加え, XANES 部分に着目し, 測定法を考慮して詳細に見て行きたい.

#### 6. 参考文献

**7. 論文発表・特許**（注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果）

1. Yuki Katamune, Shinya Ohmagari, Sausan Al-Riyami, Seishi Takagi, Mahmoud Shaban, Tsuyoshi Yoshitake, Heterojunction Diodes Comprising p-Type Ultrananocrystalline Diamond Films Prepared by Coaxial Arc Plasma Deposition and n-Type Silicon Substrates, Jpn. J. Appl. Phys., in press, 2013.06.
2. Sausan Al-Riyami, Hiroki Gima, Tsuyoshi Yoshitake, Effects of Hydrogen and Nitrogen Atmospheres on Growth of Ultrananocrystalline Diamond/Amorphous Carbon Composite Films by Reactive Pulsed Laser Deposition, Jpn. J. Appl. Phys., in press, 2013.06.
3. E. Garratt, S. AlFaify, Tsuyoshi Yoshitake, Yuki Katamune, M. Bowden, M. Nandasiri, M. Ghantasala, D. C. Mancini, S. Thevuthasan, A. Kayani, Effect of chromium underlayer on the properties of nano-crystalline diamond films, Appl. Phys. Lett., No. 102, Issue 1 (2012) 011913., 2013.01

**8. キーワード**（注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3）

ナノ微結晶ダイヤモンド, 鉄シリサイド薄膜, 半導体

**9. 研究成果公開について**（注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消して下さい。また、論文（査読付）発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入して下さい（2012年度実施課題は2014年度末が期限となります。）

① 論文（査読付）発表の報告                      （報告時期： 2014年    03月）