

(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の シンクロトロン光を用いた構造評価 (Ⅲ)

English

Structural Evaluation of Semiconducting Ultrananocrystalline Diamond by Synchrotron  
Radiation

著者・共著者 氏名

吉武 剛<sup>1,2</sup>, 富永 亜希<sup>1,2</sup>, 片宗 優貴<sup>2</sup>, 檜木野 宏<sup>2</sup>, 儀間 弘樹<sup>2</sup>, 花田 尊徳<sup>2</sup>, アリ  
ヤミ サウサン<sup>2</sup>, 高原 基<sup>2</sup>, 隅谷 和嗣<sup>3</sup>, 瀬戸山 寛之<sup>3</sup>

English

Tsuyoshi Yoshitake<sup>1,2</sup>, Aki Tominaga<sup>1,2</sup>, Yuki Katamune<sup>2</sup>, Hiroshi Naragino<sup>2</sup>, Hiroki Gima<sup>2</sup>,  
Takanori Hanada<sup>2</sup>, Sausan AL-Riyami<sup>2</sup>, Motoki Takahara<sup>2</sup>, Kazushi Sumitani<sup>3</sup>, Hiroyuki  
Setoya<sup>3</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>, 九州シンクロ  
トロン光研究センター<sup>3</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>,  
Kyushu Synchrotron Light Research Center<sup>3</sup>

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ、長期トライアルユース、長期産学連携ユース）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※ 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、及び産学連携ユースを除く）

#### 1. 概要（注：結論を含めて下さい）

同軸型アークプラズマ堆積(CAPD)法により作製した B, N ドープ超ナノ微結晶ダイヤモンド (UNCD) 膜について、B, N ドーピングが膜構造へ及ぼす影響を、XPS, NEXAFS によって化学結合構造の解析を、粉末 XRD によって結晶構造評価をそれぞれ行った。B ドープ膜に関しては NEXAFS 測定から B は主に C と結合しており粒界中に存在していること示唆された。XPS 測定により UNCD 膜の N ドーピングおよび N ドーピング量の制御可能であることが明らかとなった。加えて今回の粉末 XRD 測定では、ダイヤモンド結晶以外の結晶系の回折パターンが観測された。これは膜の粉末化の過程で Fe が混入していたことが原因と示唆される。今後の試料作製では、Fe のコンタミが無くなる様な新たな作製法の開発が必要があることがわかった。一方で、太陽電池素子として B ドープ UNCD 膜の n 型 Si のヘテロ接合に成功し、p 型動作を確認した。

(English)

B, N-doped ultrananocrystalline diamond/amorphous carbon composite films, which were prepared by coaxial arc plasma deposition (CAPD) method, were investigated on the chemical bonding configurations of the films by XPS and NEXAFS measurement, and structurally evaluated by powder X-ray diffraction. NEXAFS spectra indicated B atoms in the films were preferentially bound to C atoms and located at grain boundaries in B-doped UNCD films. From XPS measurement, it was confirmed that doping N atoms into UNCD films and controlling N contents in the films are possible. XRD pattern attributed to other crystalline structure than diamond was observed. The capillaries for powder XRD measurement were contaminated with Fe in the process of powdering the films. We realized it is necessary to take great care in

sample preparation. On the one hand, heterojunction diodes, which comprise boron-doped p-type ultrananocrystalline diamond/hydrogenated amorphous carbon composite (UNCD/a-C:H) films prepared by coaxial arc plasma deposition and n-type Si substrates, were electrically successful.

## 2. 背景と目的

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<sup>1</sup>。これまで我々はUNCD膜のBドーピングによるp型化、Nドーピングによる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<sup>2</sup>。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。以上の報告はパルスレーザー堆積 (PLD) 法により作製したUNCD膜をもとに各種物性が明らかとなってきたが、PLD法では蒸着源にレーザーを用いるために装置が大がかりになることや成膜面積に制限がかかるため、大面積化には課題が残る。今回の測定では、比較的大面積化が可能な新規作製法である同軸型アークプラズマ堆積 (CAPD) 法により作製したBおよびNドーピング UNCD 膜の構造評価と UNCD 膜中に存在する UNCD 結晶の XRD パターンの解析とを行うことを目的とする。

UNCD 膜にドーピングされた B および N 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, XPS を用いた評価でドーパントである B および N が膜中でどのような化学結合状態をとっているのかを主軸に解析を行う。先行研究である PLD 法により作製した UNCD膜中の不純物は主として粒界中に組み込まれることが報告されているが、CAPD法により作製したUNCD膜中の不純物元素の明確な結合サイトは明らかにされていない。

## 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 : BL12

XPS : survey, narrow (C1s, O1s, B1s, N1s)

SR-PES : C1s, B1s, N1s

NEXAFS : C K端 B K端, N K端

UNCD膜に関しては、これまでのアンドープ膜、B or Nドーピング膜での測定同様に NEXAFS C K端, またドーパントのB K端, N K端の吸収端近傍スペクトルを得て、BとN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。

利用ビームライン : BL15

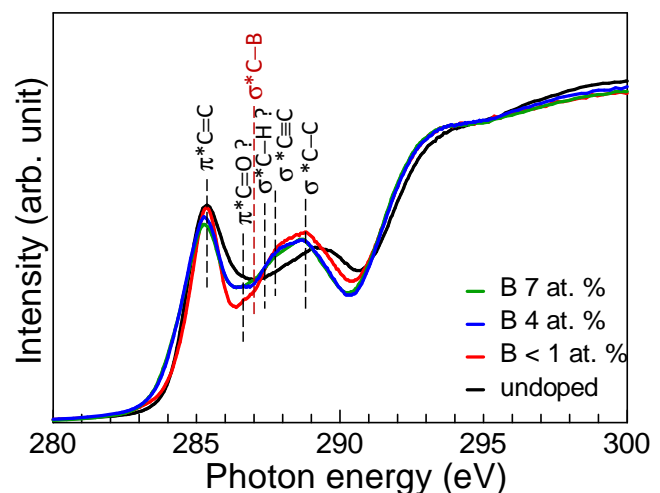


図1 アンドープ、B 1 at.%, B 5 at.%, B 10 at.%ドーピング膜の NEXAFS C K 端スペクトル

粉末X線回折： $2\theta$  法  
 Diamond-111, 222, 311ピーク  
 スキャン範囲：10~70°

UNCD膜について、これまでの膜と同様に粉末X線回折の測定を行う。B, N等の不純物はドーパントとして、どのような結合形式を持つのか、また不純物ドーピングによって膜の構造がどのように変化するかを明らかにする。

#### 4. 実験結果と考察

##### BL12 での測定結果

(P 型 B ドープについて)

図 1 に CAPD 法にて作製したアンドープ、B < 1 at.%, B 4 at.%, B 7 at.% ドープ UNCD 膜の 280~300eV での 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た。B 4 at.% ドープ膜と B 7 at.% ドープ膜とではスペクトルの形状は非常に似たものになっていることから、ドーピングした B に起因する  $\sigma^*C-B$  の軌道は 267 eV 付近に観測されるが、今回測定したアンドープ、B 1, 5, 7 at.% ドープ膜の試料に関しては、ドーピング量に伴った明確な違いは現れなかった。加えて、 $\sigma^*C-B$  近傍には膜表面酸化層により  $\pi^*C=O$  など多くの軌道が重なっており、任意の軌道特定は容易ではない。そこで、B の詳細な結合状態を観測するため NEXAFS B K 端の測定を行った。

図 2 に B 4 at.% ドープ膜の NEXAFS B K 端スペクトルを示す。NEXAFS B K 端スペクトルプロファイルはドーピング量に関わらず、は類似していたため、ここでは B 4 at.% ドープ膜のみの結果を示す。図 2 より NEXAFS C 端と異なり、明確に 3 つの軌道を有していることがわかる。Boron oxide ピークは表面の酸化層によるものである。B-C が最も強度が大きく、膜中での B は優先的に C と結合し粒界中に存在している。B-B に起因するピークも観測されたため、B の一部は膜内部で偏析している可能性も考えられる。

(N 型 N ドープについて)

N ドープ UNCD 膜の作製は、成膜中の雰囲気ガスである水素ガスにドーパントとな

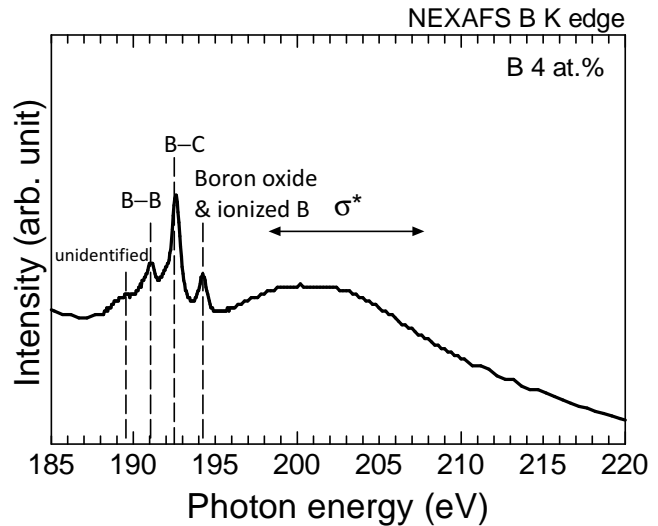


図 2 B 5 at.% ドープ膜の NEXAFS B K 端スペクトル

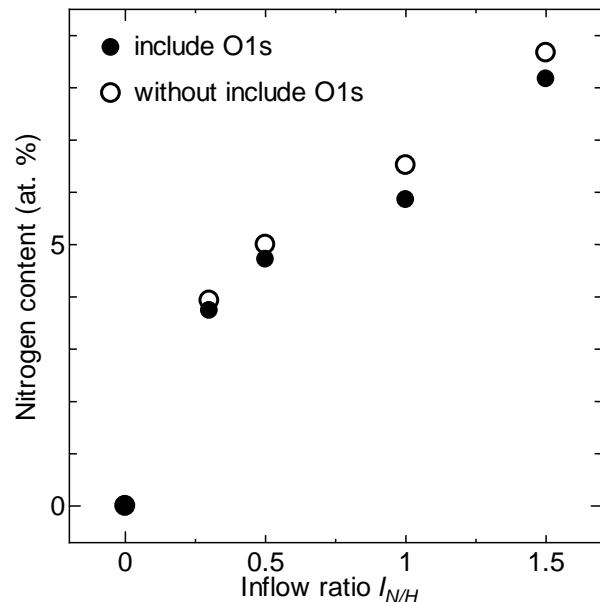


図 3 XPS 測定により見積った流量比 ( $H_2/N_2$ ) と UNCD 膜中の N ドーピング量の関係

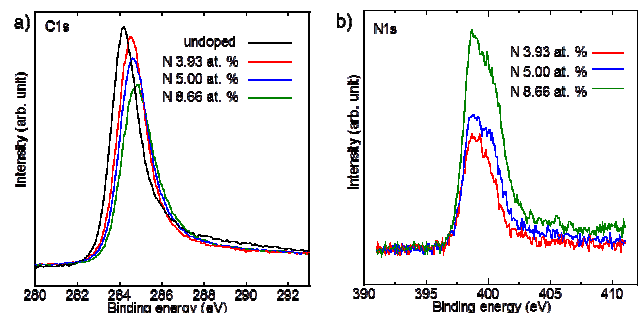


図 4 アンドープ、N 3.93 at.%, N 5.00 at.%, N 8.66 at.% ドープ膜の XPS a) C1s, b) N1s のスペクトル

る微量の窒素ガスを加えることで N のドーピングを試みた。水素ガスに対する窒素ガスの流量比 ( $N_2/H_2$ ) を 0.3, 0.5, 1.0, 1.5 の条件下で UNCD 膜の作製し、膜中の N ドーピング量の見積もりを行った。図 3 に N ドープ UNCD 膜での XPS により膜中の窒素含有量を求めたものを示す。表面酸化層の影響はあるものの流量比により制御可能であることがわかった。

図 4 に、N ドープ UNCD 膜 XPS 結果を示す。C 周りの結合が N ドープ量によって変化した。具体的には N ドープ量増加とともに高エネルギー側へシフトした。それは、NEXAFS (図 5) の結果も同様であった。しかしながら、N 付近に関してはピークシフトは見られず、検出量のみが増加した。

### BL15 での測定結果

(アンドープ UNCD の場合)

図 6 に粉末化したアンドープ UNCD 膜と標準試料として測定をしたダイヤモンド粉末の XRD パターンを示す。観測された XRD パターンでは、ダイヤモンド結晶とは明らかに異なることから、他の結晶性を有する異物の混入が認められる。結果として今回得られた XRD パターンは Fe 系の結晶構造のものとよく一致していることがわかった。

これは、膜からの粉末化の過程で用いたステンレス製のピンセットに含まれる Fe に帰属することが推察される。本測定では、石英基板上に堆積した UNCD 膜をピンセットにより機械的に粉末化を行い、キャピラリーに封入したものの XRD 測定を行っている。

Fe-110 による回折ピーク位置は diamond-111 と非常に近い回折ピーク位置を示すため、ダイヤモンド構造の同定には XRD パターンに影響を及ぼさない特定の結晶構造を有さない素材で作られた器具を使用する必要がある。

(N ドープ UNCD の場合)

N ドープではダイヤモンドに起因するピークが見られず、N ドープダイヤモンドではダイヤモンドの存在を確認できなかった。今後は、TEM 観察などと合わせて補完的にデータをまとめていきたい。

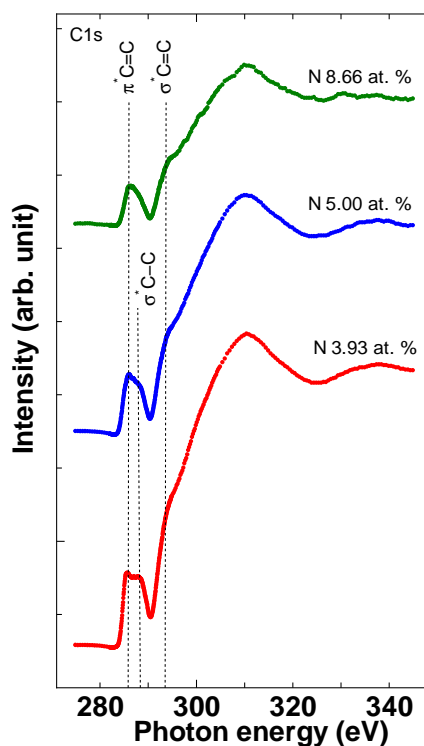


図 5 N ドープ膜の NEXAFS スペクトル

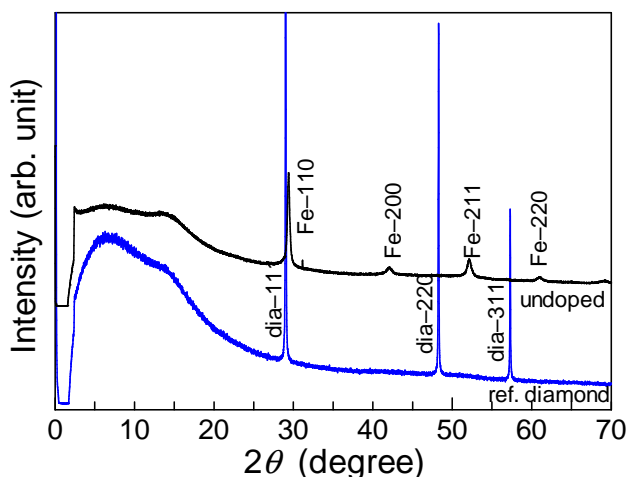


図 6 アンドープ UNCD 膜の粉末 XRD パターン

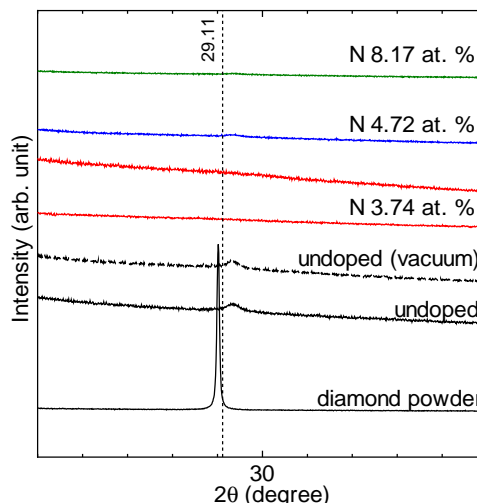


図 7 N ドープ UNCD 膜の粉末 XRD パターン

## 太陽電池素子としての評価

B ドープ UNCD 膜と n 型 Si でのヘテロ接合ダイオードを製作し、整流特性を評価したところ、B ドープ UNCD 膜の p 型動作を確認することが出来た<sup>3</sup>。

### 5. 今後の課題

今回の課題申請において BL12 での測定では、XPS, NEXAFS 測定により同軸型アークプラズマ堆積 (CAPD) 法により作製した B ドープ超ナノ微結晶ダイヤモンド (UNCD) 膜では B は主に C と結合していることが明らかとなった。また、N ドープ UNCD 膜では成膜時のガス流量比 ( $N_2/H_2$ ) の調整によりドーピング量制御が可能であることがわかった。BL15 での測定では、粉末 XRD による UNCD 膜中に含まれる UNCD 結晶の構造解析を試みたが、粉末化の過程で他結晶系の混入により解析ができなかった。その結果は、新たな

準位の発現を目的に作製した Cr ドーピングの薄膜でも同様であった N ドープダイヤモンドではダイヤモンドの存在を確認できていないため、圧力雰囲気を変更させる等の新規条件を確立したい。

今後の課題として、UNCD 膜の太陽電池構造向けに 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。粉末 XRD 測定に関しては、まず得られるデータの信頼性を高めるためにも、粉末化処理の過程で他結晶性のものの混入を避けて測定試料を用意する必要がある。

### 6. 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.
3. Yūki Katamune, Shinya Ohmagari, Sausan Al-Riyami, Seishi Takagi, Mahmoud Shaban, and Tsuyoshi Yoshitake, *Jpn. J. Appl. Phys.* **52** (2013) 065801

### 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)

#### 【論文】

- [1] Carrier Transport and Photodetection in Heterojunction Photodiodes Comprising n-Type Silicon and p-Type Ultrananocrystalline Diamond/Hydrogenated Amorphous Carbon Composite Films  
Shinya Ohmagari, Takanori Hanada, Yūki Katamune, Sausan Al-Riyami, and Tsuyoshi Yoshitake  
*Jpn. J. Appl. Phys.* to be published
- [2] Optical and Electrical Properties of Boron-doped Ultrananocrystalline Diamond/Hydrogenated Amorphous Carbon Composite Films Prepared by Coaxial Arc Plasma Deposition  
Yūki Katamune and Tsuyoshi Yoshitake  
Proceedings of The 15th Cross Straits Symposium on Materials, Energy and Environment Science and Technology (2013) pp. 70-71.
- [3] Fabrication of n-type ultrananocrystalline diamond/hydrogenated amorphous carbon composite films prepared by coaxial arc plasma deposition (II)  
Hiroki Gima and Tsuyoshi Yoshitake  
Proceedings of The 15th Cross Straits Symposium on Materials, Energy and Environment Science and Technology (2013) pp. 48-49.
- [4] Metal-Semiconductor-Metal Photodetection of Boron-doped Ultrananocrystalline Diamond/Hydrogenated Amorphous Carbon Composite Films

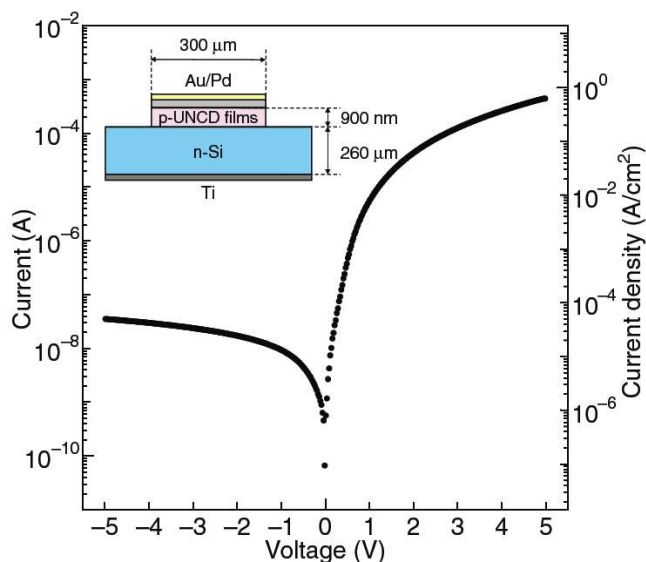


図 8 B ドープ UNCD 膜 / n 型 Si のヘテロ接合ダイオードに関する I-V 特性測定結果<sup>3</sup>

Takanori Hanada, Shinya Ohmagari, and Tsuyoshi Yoshitake

Proceedings of The 15th Cross Straits Symposium on Materials, Energy and Environment Sciences (2013)  
pp. 46-47.

- [5] Chemical Bonding of Nitrogenated Ultrananocrystalline Diamond Films Deposited on Titanium Substrates by Pulsed Laser Deposition  
Sausan Al-Riyami, Hiroki Gima, Hiroshi Akamine, and Tsuyoshi Yoshitake  
ECS J. Solid State Sci. Technol., Vol. 2, issue 11 (2013) M33-38.
- [6] Effects of Hydrogen and Nitrogen Atmospheres on Growth of Ultrananocrystalline Diamond/Amorphous Carbon Composite Films by Reactive Pulsed Laser Deposition  
Sausan Al-Riyami, Hiroki Gima, Mahmoud Shaban, and Tsuyoshi Yoshitake  
Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 52, No. 6 (2013) 06GG06.
- [7] ナノカーボンによる新規太陽電池の創製  
吉武 剛  
化学工業, 6月号(2013) 1-6 頁[401-406].
- [8] Heterojunction Diodes Comprising p-Type Ultrananocrystalline Diamond Films Prepared by Coaxial Arc Plasma Deposition and n-Type Silicon Substrates  
Yūki Katamune, Shinya Ohmagari, Sausan Al-Riyami, Seishi Takagi, Mahmoud Shaban, and Tsuyoshi Yoshitake  
Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 52, No. 6 (2013) 065801.
- [9] Nitrogenation Effects on n-Type Electrical Conductivity of Ultrananocrystalline Diamond/Hydrogenated Amorphous Carbon Composite Films Prepared by Pulsed Laser Deposition  
Sausan Al-Riyami, Hiroyuki Setoyama, Kazushi Sumitani, Yasuharu Hirai, and Tsuyoshi Yoshitake  
ECS Transactions, Vol. 50, issue 20 (2013) pp. 41-47.
- [10] Nitrogenated Ultrananocrystalline Diamond/Amorphous Carbon Composite Films Deposited on Titanium Substrates by Pulsed Laser Deposition  
Sausan Al-Riyami and Tsuyoshi Yoshitake  
ECS Transactions, Vol. 50, issue 20 (2013) pp.13-20.
- [11] Formation of n-Type Ultrananocrystalline Diamond/Nonhydrogenated Amorphous Carbon Composite Films Prepared by Coaxial Arc Plasma Deposition with Boron-Incorporated Graphite Targets  
Yūki Katamune, Shinya Ohmagari, Hiroyuki Setoyama, Kazushi Sumitani, Yasuharu Hirai, and Tsuyoshi Yoshitake  
ECS Transactions, Vol. 50, issue 20 (2013) pp. 23-28.

**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)

- ・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支配的となることが知られている。

- ・SR-PES
- ・NEXAFS
- ・Powder XRD

**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ください。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ください。(2013年度実施課題は2015年度末が期限となります。))

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文(査読付)発表の報告

(報告時期: 2016年 3月)