

(様式第5号)

水素化した超ナノ微結晶ダイヤモンド膜の光電変換特性と化学結合構造との相関

English Study on relationship between photovoltaic performance and chemical bonding structure of hydrogenated ultrananocrystalline diamond films

吉武剛, 竹市悟志, 西川尚史, 内田聖也

Tsuyoshi Yoshitake, Satoishi Takeichi, Naofumi Nishikawa, and Seiya Uchida

九州大学大学院総合理工学府量子プロセス理工学専攻

Department of Applied Science for Electronics and Materials, Kyushu University

- ※1 先端創生利用(長期タイプ)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 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2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(トリアル利用を除く)。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください(各実験参加機関より1人以上)。

1. 概要 (注: 結論を含めて下さい)

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は可視から紫外領域に大きな吸収係数を有し、光電変換素子への応用が期待されている。少数キャリアのライフタイムは光電変換素子の性能を決定づけるファクターの一つである。我々の過去の研究で、膜の水素化により少数キャリアライフタイムが向上することを確認している。本実験では、少数キャリアライフタイムを決定づける構造的ファクターを調べるために、吸収端近傍 X 線吸収微細構造測定を行った。実験結果から、 σ C-H 結合の一部は C 原子のダングリングボンドが終端された結果であること、および π C=C 結合が少数キャリアライフタイムに何らかの影響を及ぼしている可能性があることが考えられる。

(English)

Ultrananocrystalline diamond/hydrogenated amorphous carbon composite films are expected to be applied to photovoltaics due to their large absorption coefficients in the visible and ultraviolet ranges. The minority-carrier lifetime is one of the important factors that strongly dictate photovoltaic performances. In our previous study, we have found the enlargement of the minority-carrier-lifetime by the hydrogenation of films. In this experiment, to investigate structural key factors for the minority-carrier-lifetime, near-edge X-ray absorption fine-structure measurements were examine. It was found that the existence of σ C-H bonds might partially be resultant from the termination of dangling bonds with hydrogen atoms and π C=C bonds might affects the minority carrier life time somehow.

2. 背景と目的

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 (a-C:H) 混相 (UNCD/a-C:H) 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) ダイヤモンド状炭素 (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。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吸収端近傍 X 線吸収微細構造 (NEXAFS)、X 線光電子分光、X 線回折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。ナノレベルで複雑な構造形式を有する UNCD/a-C:H 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。

太陽電池は少数キャリアが発電に寄与するデバイスである。このため、少数キャリアが多数キャリアと再結合して失われるまでのライフタイムが重要な意味を持つ。μ-PCD法により UNCD/a-C:H 膜に対して少数キャリアのライフタイム測定を行った。水素雰囲気下で成膜した UNCD/a-C:H 膜のライフタイムは、真空下で成膜した場合のライフタイムと比較して 50 倍向上した。この知見を基に、シリコンとのヘテロ接合ダイオードを作製したところ、水素化を促進させることで光電変換効率が向上した。この起源を明らかにするには、水素化により UNCD/a-C:H 膜中の C 原子がどのような結合様式で膜中に存在するのか解明することがキーとなる。本研究では、NEXAFS と X 線光電子分光法により水素化が及ぼす化学結合変化を調べ、光電変換性能との相関を考察した。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

試料の UNCD/a-C:H 膜は、カーボンターゲットを陰極ターゲットとした同軸型アークプラズマ堆積 (CAPD) 法により作製した。水素含有量は、膜堆積時の雰囲気水素圧を変えることで調整した。

NEXAFS および X 線光電子分光スペクトラを BL12 で測定した。NEXAFS 測定は、室温において全電子収量法により行った。C K-edge, B K-edge, N K-edge のスペクトラをそれぞれ 280~330 eV, 185~215 eV, 380~440 eV の測定範囲で測定した。X 線光電子分光スペクトラは、フィラメント X 線源を用いた測定では 0~1000 eV の範囲で測定を、放射光を用いた測定では 350 eV を入射エネルギーとして、B 1s, C 1s, N 1s のスペクトルを 180~200 eV, 280~300 eV, 380~420 eV の範囲でそれぞれ測定した。

4. 実験結果と考察

Figure 1 に UNCD/a-C および UNCD/a-C:H 膜の NEXAFS C K-edge のスペクトラを示す。水素化による NEXAFS C K-edge スペクトル形状の違いは、~291 eV の領域で顕著に現れている。水素化の促進により、C-H 結合の C 1s→σ*への遷移によるピークが確認される。粒界や a-C:H 中に存在する C 原子のダングリングボンドが、σ C-H 結合を形成して末端されていると考えられる。これが少数キャリア寿命の上昇、光電変換効率の向上に寄与していると推測される。また、UNCD/a-C 膜で観測される π*C=C ピークが、UNCD/a-C:H では大幅に低減されている。π C=C 結合も少数キャリアライフタイムに影響を及ぼす可能性がある。今後、より詳細な検討が必要である。

5. 今後の課題

今後はより詳細な傾向を探るために、水素化の具合を細かく変化させた薄膜においても測定を行う必要がある。またボロンをドーピングした p 型薄膜の調査も引き続き行っていく予定である。

6. 参考文献

“p-Type Ultrananocrystalline Diamond/Hydrogenated Amorphous Carbon Composite Films Prepared by Pulsed Laser Deposition and Their Application to Photodetectors”

Shinya Ohmagari and Tsuyoshi Yoshitake

Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 51, No. 9, (2012) 090123

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)

“Minority carrier lifetime in ultrananocrystalline diamond/hydrogenated amorphous carbon composite films”
Naofumi Nishikawa, Satoshi Takeichi, Takanori Hanada, Shuya Tategami, Atsuhiko Fukuyama, and Tsuyoshi Yoshitake

Trans. Mat. Res. Soc. Jpn, to be published

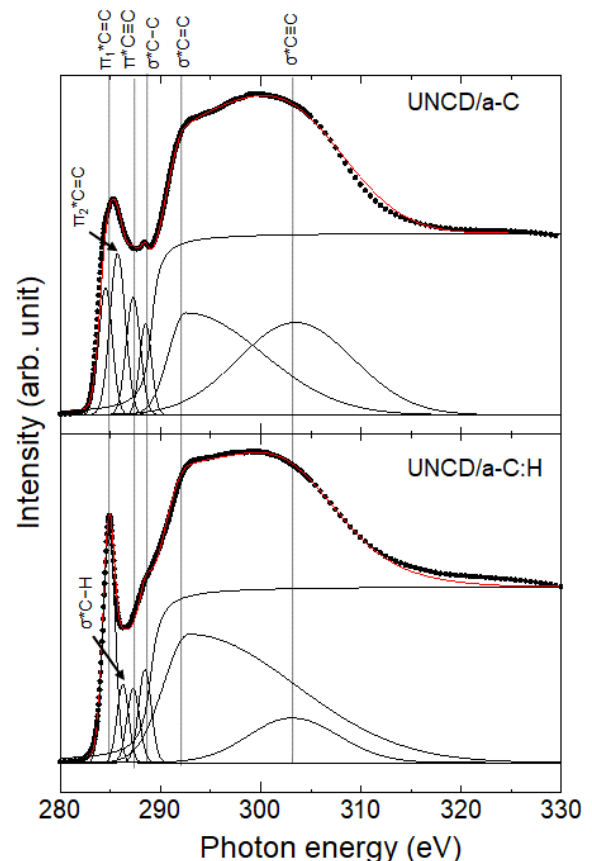


Fig.1. NEXAFS spectra of UNCD/a-C and UNCD/a-C:H films.

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）

nanodiamond, XPS, NEXAFS

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（2017年度実施課題は2019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：2020年3月） |
| ② 研究成果公報の原稿提出 | （提出時期： 年 月） |