

(様式第4号)

実施課題名※ Si, Ge ドープ超ナノ微結晶ダイヤモンド膜及びナノ結晶 FeSi₂ の NEXAFS, SR-PES による構造評価

English NEXAFS and XPS studies of Si- or Ge-doped ultrananocrystalline diamond films and nanocrystalline iron disilicide films

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 Department of Applied Science for Electronics 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. ドープ量に伴って sp^3 結合が上昇していることがわかった. これは膜中, 特に UNCD 結晶粒界部に特徴的な sp^2 C=C の結合の一部が sp^3 C-Si 結合に置換したことに由来すると考えられる. UNCD 膜中への Si ドープでは, 粒界部での構造変化が膜の光学特性及び機械物性に大幅に影響すると考えられる.

(English)

The chemical bonding configurations of Si-doped ultrananocrystalline diamond/hydrogenated amorphous carbon composite films, whose optical bandgap and hardness are variable for the Si content, were investigated by NEXAFS and SR-PES measurements. From the spectroscopic measurement, it was revealed that $sp^3/(sp^2+sp^3)$ bonding ratio was apparently increased with an increase of doped Si, and sp^3 C-Si peak was appeared. This might be due to the partial replacement of sp^2 C=C, which is specific to UNCD grain boundaries, with sp^3 C-Si. We believe the structural change in UNCD grain boundaries by Si-doping strongly affects the controlling of optical bandgap and improvement of mechanical hardness.

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. それぞれ内部応力緩和や光学バンド

ギャップ制御の効果が確認されており、それら物性の起源を明らかにしていく。実験では系統的にドーパ量を変化させたサンプルに関して構造評価を行った。

ナノ微結晶 FeSi_2 は新規な近赤外域半導体としておもしろいがキャリア濃度が高すぎるためにデバイス応用が困難であった。最近微量なカーボンをドーパすることでキャリア濃度を大幅に低減できることを見いだした。この起源を解明することを目的とする。

3. 実験内容 (試料、実験方法の説明)

利用ビームライン: BL12

NEXAFS C1s, Si2s, Si2p, Ge2s, Ge2p

SR-PES C1s

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測定した。測定範囲は Photon energy 280~345 eV とした。加えて、ドーパ材に依りて Si2s, Si2p, Ge2s, Ge2p の NEXAFS スペクトルを測定した。SR-PES に関しては C1s の測定を行った。スキャン範囲は Binding energy: 278~298 eV とした。

ナノ微結晶鉄シリサイド膜に関しては、上記スキャン範囲と同様に NEXAFS C1s, Si2s, Si2p の測定を行った。

4. 実験結果と考察

図 1 に Si 10at.% ドープ UNCD の XPS スペクトルを示す。Si を添加することで Si2s, Si2p のピークが現れた。O1s, O-Aurge ピークは、膜に対し Ar スパッタすると減少することから表面由来のものであることを確認している。図 2 に XPS スペクトルから見積もった膜中の Si ドーピング量を示す。Si 含有率がカーボンに対して 5 at.%, 10 at.%, 20 at.% のターゲットを用いた時、膜中にはそれぞれ 5.69 at.%, 7.64 at.%, 10.42 at.% と低いドーパ領域では線形特性、高ドーパ領域では飽和傾向が見られた。ドーパ量の変化によって膜中に取り込まれる Si 量が変わっていることが分かった。図 3 に SR-PES スペクトル結果を示す。入射エネルギーは 350eV とし、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 関数によりピーク分離を行った。

ピーク分離の結果、膜中から $\text{sp}^3 \text{C-C}$, $\text{sp}^2 \text{C=C}$, C-O-C , C-O , COOH に起因する結合が見られた。 C-O-C , C-O , COOH はアルゴンスパッタによる表面洗浄で消滅することから、膜表面起因の不純物であることが分かっている。Si ドープ膜では、undoped UNCD 膜に比べて $\text{sp}^2 \text{C=C}$ の割合が減少し、 $\text{sp}^3 \text{C-Si}$ ピーク新たに現れている。これは、UNCD 結晶粒界に特徴的な $\text{sp}^2 \text{C=C}$ の一部が $\text{sp}^3 \text{C-Si}$ に置換していることを示唆している。その結果、膜中の sp^3 結合量 ($\text{sp}^3 \text{C-C}$, $\text{sp}^3 \text{C-Si}$) が、undoped UNCD に比べ大きく増加し、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上昇をもたらしているものと考えられる。またピーク分離した $\text{sp}^3 \text{C-C}$ ピークの半値全幅は 0.98 であり、この値は DLC, a-C:H のそれに比べて小さくなっている。これは膜中の UNCD 結晶の存在によりバンド構造の局在化がおさえられた為であると考えられる。Ge ドープしたサンプルに関しては、現在データ整理中である。

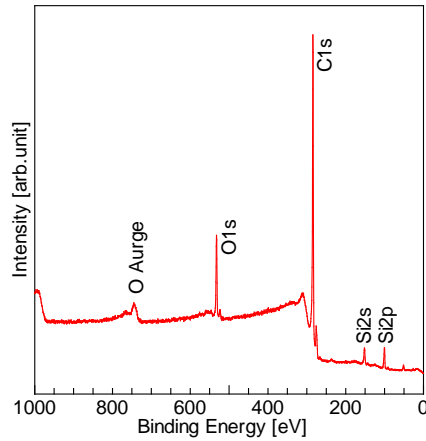


図 1. Si ドープした超ナノ微結晶ダイヤモンド/水素化アモルファスカーボン混相膜の光電子分光測定 (ワイドスキャン)

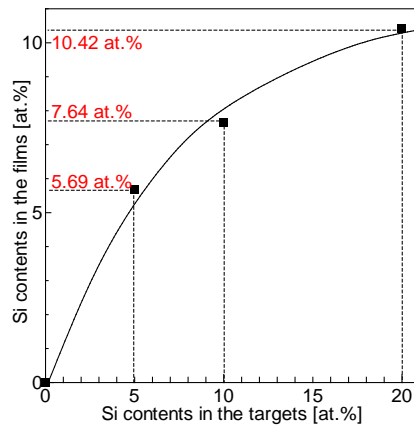


図 2. XPS から見積もった膜中の Si ドープ量とターゲット中の Si 含有量の相関図

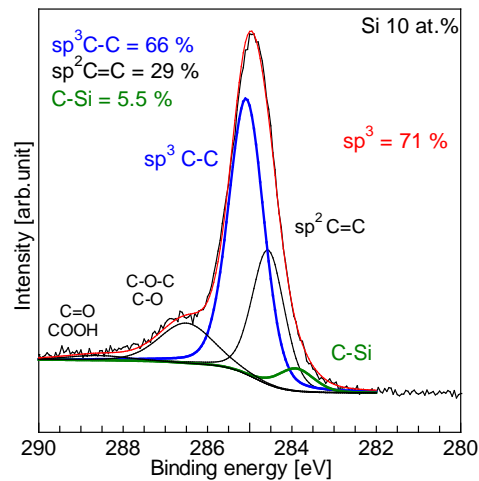


図 3. Si ドープ UNCD/a-C:H 膜の光電子分光スペクトル. 入射エネルギーは 350eV. 得られたスペクトルは Shirley 法によりバックグラウンドを差し引いたのち, Voigt 関数によりピーク分離を行った.

キャリア濃度低減を目指した C ドープナノ微結晶 FeSi₂ の構造評価実験では, ドープによる C1s スペクトルの変化機構を評価した. アンドープ膜と比較し, 明確なスペクトル変化は得られず, 今

後ドーパ量を大幅に変化させたサンプルに対して評価を行う必要があることが分かった。

5. 今後の課題：

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。Si ドープによる明確な構造変化機構が分かり，機械・光学物性制御に関する大きな知見を得る事ができた。

また，キャリア濃度低減を目指した C ドープナノ微結晶 FeSi₂ の NEXAFS, SR-PES による構造評価実験では，ドーパによる C1s スペクトルの変化機構が得られなかった。膜表面の不純物カーボンがアンドープ，ドーパ膜に付着している可能性があり，今後はドーパ量を上昇させたサンプルに対して評価を行っていきたい。

6. 論文発表状況・特許状況

(学会発表)※予定を含む

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
(planned)

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)

・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。