

(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

Si ドープ超ナノ微結晶ダイヤモンド混相膜について、Si ドーピング量変化における膜構造へ及ぼす影響を中心に、粉末 XRD によって構造評価を行った。アンドープ膜と同様に Si ドープ膜においてもダイヤモンドに起因したピークが観測された。シェラーの式を用いてダイヤモンドの平均粒径は 5.7, 7.4 at.% の Si ドープ UNCD 膜でそれぞれ約 29, 17 nm と見積もられた。これらの値はアンドープ膜の 5 nm に比べて大幅に大きく、Si ドープにはダイヤモンド結晶の成長を促進する効果があることがわかった。

(**English**)

Si-doped ultrananocrystalline diamond/amorphous carbon composite films were structurally evaluated by powder X-ray diffraction. The diffraction peaks attributable to diamond-111 were observed for all the films. Using Scherrer's formula, the grain sizes of the 5.7 and 7.4 at.% films were estimated to be 29 and 17 nm, respectively. It was found that diamond grains are enlarged by the Si-doping.

### 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。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。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。ドーピングによって膜の構造が大幅に変わることが予想される。Si および Ge ドープされたサンプルに関して、Diamond-111 ピークは観測されるのか、またそれから見積もられる見かけの粒径はどのように変化するのか大変興味深い。Si へビードーピングに関してはダイヤモンドとは別の相が観測される可能性もあり、今後の膜の物性制御につながる重要な知見を探っていく。

UNCD 膜は粒径 10 nm 以下の無数のダイヤモンド微結晶群から構成されており、これまでラボレベルの X 線源を用いた XRD 測定では、検出不能であった。最近になりアンドープ膜、窒素およびホウ素を添加した UNCD 膜に関してシンクロトロン光を用いた粉末 XRD 測定が、膜内部の構造評価として非常に有効であることが分かってきた。Si および Ge ドープした膜に関してもこの測定法は有用

であると考えられる。イメージングプレートを用いる 2θ 法でのデバイシェラーリングの観測，及び得られた回折パターンから粒径，格子定数など算出して，Si および Ge ドープのダイヤモンド結晶の成長に及ぼす効果を明らかにする。

### 3. 実験内容（試料、実験方法の説明）

利用ビームライン：BL15

粉末X線回折 2θ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．Si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

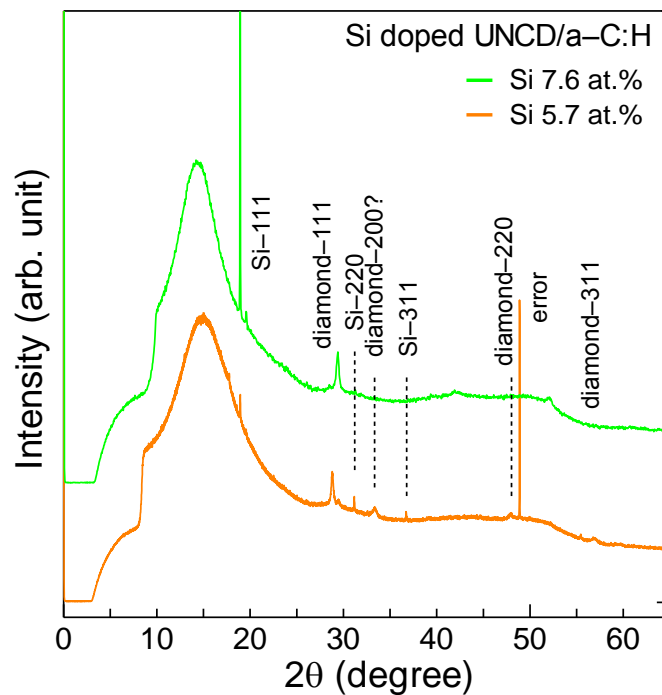


図 1. Si 5.7, 7.6 at.%含有グラファイトターゲットを用いて作製した超ナノ微結晶ダイヤモンド膜の粉末 XRD 測定結果

図 1 に PLD で作製した Si ドープした超ナノ微結晶ダイヤモンド膜の粉末 XRD 測定結果を示す。15°付近にみられるピークは，キャピラリーによる散乱光である。観測された回折パターンでは，diamond-111, -222 に起因したピークが確認できる。また，アンドープ時に比べてより強いピークが観測されたことから，膜中の結晶の存在確率が大きくなったと考えられる。シェラーの式から，平均粒径を見積もったところ，Si 5.7, 7.6 at.%ドーピングの場合において，それぞれ 29, 17nm とアンドープ時の 5nm に比べて，粒径が大きくなる結果が得られた。このことから，Si のドーピングによって UNCD 結晶の成長が促進されたことが考えられる。また，微弱ではあるがダイヤモンドの消滅則に反した diamond-200, 311 ピークが観測されたことから，通常のダイヤモンドの結晶構造とは異なっていることが，これらのピークはリュードベルト解析を用いた結晶内部に欠陥が存在している構

造と一致することから、Si のドーピングによる欠陥形成の可能性が考えられる。

図 2 に UNCD 膜の作製に用いた Si 5 at.% ドープターゲットの粉末 XRD 回折図定結果を示す。得られた回折パターンでは、グラファイト及び Si 結晶に起因したピークが多数観測された。鋭い Si 結晶ピークから、グラファイトターゲット中で、Si は結晶として存在していることが確認できる。以上の結果から UNCD 膜で観測された Si 結晶ピークの起源はターゲットからのドロップレットであると予測される。

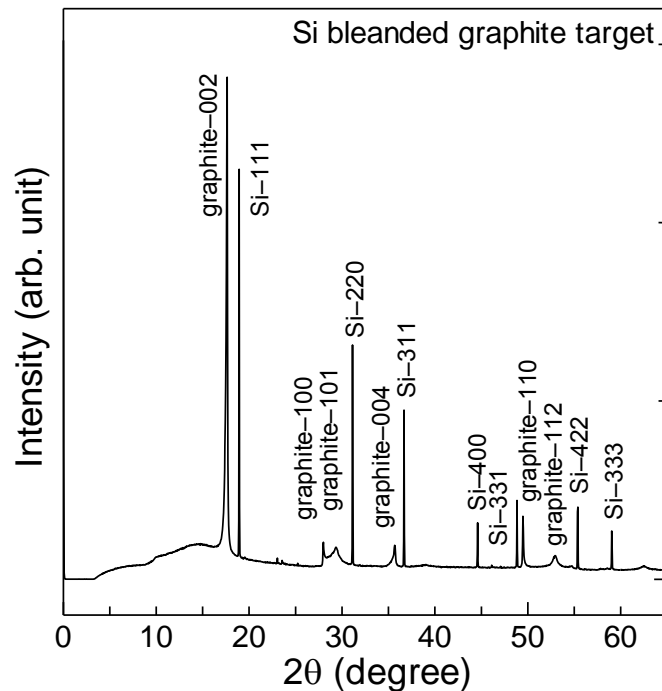


図 2. Si 含有グラファイトターゲットの粉末 XRD 測定結果

## 5. 今後の課題：

今回は Si ドープ量の異なる超ナノ微結晶ダイヤモンドの粉末 XRD 測定を行い、いずれの膜に関してもアンドープ時に比べ、結晶が大きくなっていることが明らかになった。今後は、得られた回折パターンから結晶構造の詳細な解析に加え、他のドーピング元素に関して系統的に条件を変化させたものについて、構造・化学結合の詳細な評価を行っていきたい。

## 6. 論文発表状況・特許状況

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

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

(発表論文)

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

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)

- ・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。