

同軸型アークプラズマ堆積法による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創製とその受光素子応用へ向けた基盤研究

片宗, 優貴

<https://hdl.handle.net/2324/1544009>

出版情報：九州大学, 2015, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：やむを得ない事由により本文ファイル非公開（3）

氏 名：片 宗 優 貴

論文名：同軸型アークプラズマ堆積法による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創製とその受光素子応用へ向けた基盤研究

区 分：甲

論 文 内 容 の 要 旨

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、粒径 10 nm 以下のダイヤモンド微結晶が a-C:H 中に無数に存在する構造を持つ。その主な特徴として、(i) 異種基板への成長が比較的容易であること、(ii) 結晶ダイヤモンドと比較して極めて平坦な膜表面を有すること、(iii) 粒界に起因した特異な光電子物性が発現することが挙げられる。UNCD/a-C:H 膜の作製は一般的に化学気相合成 (CVD) 法によりおこなわれるが、所属研究室ではこれまでとは全く異なり物理気相合成 (PVD) 法に分類されるパルスレーザー堆積 (PLD) 法と同軸型アークプラズマ堆積 (CAPD) 法により、その膜作製を実現している。PVD 法により作製される UNCD/a-C:H 膜では、UNCD 結晶の粒径が小さいことにより結晶間の粒界の膜中に占める割合が大きく、それに起因すると考えられる物性が発現する。そのなかでも光子エネルギー 3–6 eV での 10^5 cm^{-1} 以上の大きな光吸収係数は、光吸収によるフォトキャリアをうまく取り出せれば薄膜の光電変換素子材料としての応用が期待できる。これまでに、PLD 法により作製された UNCD/a-C:H 膜では、ホウ素 (B)、窒素 (N) の不純物ドーピングによる p, n 型化が実現され、さらにはそれを基盤として Si とのヘテロ pn 接合ダイオード動作が試作されている。一方、大面積化が容易で産業応用に有利な CAPD 法では、UNCD/a-C:H 膜の成長が実現されたばかりで、ドーピング等の半導体物性制御のための研究はまだ行われていない。

本論文では、CAPD 法による B ドープ UNCD/a-C:H 膜の作製をおこない、その電子特性の制御およびキャリア生成機構を明らかにし、光電変換素子への応用に向けて基盤となる技術の確立を目指した。本論文は 7 つの章から構成される。各章の概要を以下に示す。

1 章では、本論文の研究対象である UNCD/a-C:H 膜の研究背景および本論文での目的を示した。

2 章では、本研究における実験方法を概説した。UNCD/a-C:H 膜の作製に用いる CAPD 法をはじめ、粉末 X 線回折 (powder-XRD) による結晶構造評価、van der Pauw 法による電気伝導度測定、光電子分光 (PES) による組成分析、吸収端 X 線微細構造 (NEXAFS) による局所化学結

合状態評価, 水素前方散乱 (HFS) および Fourier 変換近赤外分光 (FT-IR) による水素定量と化学結合状態評価, 電子スピン共鳴 (ESR) による欠陥構造評価に関して, それぞれの原理および実験手順を解説した.

3 章では, CAPD 法による UNCD 結晶成長へ及ぼす B, アルミニウム (Al) ドーピングの寄与を調査した. XRD 結晶構造解析の結果, CAPD 法により作製される B または Al ドープ UNCD/a-C:H 膜では UNCD 結晶サイズが増大していることが明らかになった. この不純物ドーピングに伴う結晶サイズ増大は, 欠陥誘起による結晶成長促進効果によるものであると考えられる.

4 章では, CAPD 法で作製される UNCD/a-C:H 膜への B ドーピングによる電気特性の制御に取り組んだ. B ドーピングによる p 型化およびキャリア濃度の幅広いコントロールを実現した. 化学結合構造評価より B は H と置換して粒界または a-C:H 中に取り込まれ, キャリアの生成・伝導に寄与している可能性が高いことを明らかにした. PES 測定で, B ドーピングに伴った Fermi 準位の価電子帯側へのシフトが観測され, 電子構造の分光観測からも B ドーピングによる p 型化および電気伝導度の制御が裏付けられた.

5 章では, B ドープ UNCD/a-C:H 膜の電気特性に及ぼす水素化の効果を調べた. 非水素化膜では約 10^3 S/cm の高い電気伝導率を有し半金属的であり, 一方水素化膜では半導体的になることがわかった. 水素化は, 炭素 sp^2 結合形成を抑制するとともに, ドープされた B を活性化している可能性が高いことが, NEXAFS と PES の測定結果から推測された.

6 章では, 4-5 章での結果を踏まえ, B ドープ UNCD/a-C:H 膜と n 型 Si とで構成されるヘテロ接合ダイオードの試作, そのダイオード特性および受光特性の評価をおこなった. ヘテロ接合に由来する整流性とともダイオードの動作を実証し, 深紫外光照射に伴う UNCD 結晶に由来する光電流を確認した. また異なる UNCD/a-C:H 膜厚のヘテロ接合での受光分光特性を調べ, 深紫外域での光電流が UNCD 結晶を, 近赤外域での光電流が粒界または a-C:H を起源とすることを明らかにした.

7 章では, 3-6 章まで研究結果と議論を総括し, 今後の展望を示した. 本論文では, B ドープ UNCD/a-C:H 膜におけるキャリアの生成およびその伝導機構を膜の構造的要因および電子状態変化の裏付けとともに明らかにし, 光電変換素子材料としての機能の潜在性を実証するまでに至った. 今後の更なる受光特性向上に向けた取り組みにより, 光電変換素子への応用が具現化すると考えられる.