

ダイヤモンド様炭素の PPT 及び PL スペクトルに対する sp^3/sp^2 比の影響

山元 亮一¹⁾・宮本 達弥¹⁾・境 健太郎²⁾ 福山 敦彦³⁾・碓 哲雄⁴⁾

Effect of the sp^3/sp^2 Ratio on the PPT and PL Spectra of DLC Films on Quartz Substrates

Ryoichi YAMAMOTO, Tatsuya MIYAMOTO, Kentaro SAKAI, Atsuhiko FUKUYAMA, and Tetsuo IKARI

Abstract

Since the optical gap of the diamond-like carbon (DLC) varies over a wide range with the ratio of sp^3 (diamond like) to sp^2 (graphite like) bonds, it is expected to fabricate the high-efficiency multi-junction solar cells that consists of a single material. In the present study, we studied the optical characteristics change of DLC thin films by the sp^3/sp^2 ratio by using the piezoelectric photothermal (PPT) and the Photoluminescence (PL) techniques. Although, the optical gap estimated from PPT increased with sp^3/sp^2 ratio, PL peak energy did not change. PL peak may be caused by the unknown defect levels.

Keyword:

Diamond-like carbon, Piezoelectric Photothermal Spectroscopy, Photoluminescence techniques, Optical properties, Solar cell

1. はじめに

現在、エネルギー資源の枯渇や地球温暖化に対する懸念から、化石燃料に代わるクリーンエネルギーとして太陽電池に関する研究が盛んに行われている。しかし既存の太陽電池の主原料である Si は変換効率が低く、また近年の原料高騰により低コスト化が困難となっている。その解決策の一つとして、様々なバンドギャップを有する半導体を接合することで、広い波長範囲の太陽光エネルギーを効率よく利用することができる多接合型太陽電池に注目が集まっている。ダイヤモンド様炭素 (Diamond-Like Carbon: DLC) は炭素の

ダイヤモンド構造 (sp^3 結合) とグラファイト構造 (sp^2 結合) を含むアモルファス結晶であり、それぞれの結合の割合を変化させることによってバンドギャップが変化するという特徴を有する¹⁾。この特徴を利用し、バンドギャップの異なる DLC 薄膜をタンデム構造にすることで、同一材料による多接合型のフルスペクトル吸収型太陽電池を作成することが期待出来る。このことは資源調達や格子間整合の観点からも非常に有用である。しかしながら、これまで DLC の用途はその機械的強度の高さや化学的な安定性の観点から、機械部品等のコーティングが主であり、半導体材料としての光学的特性に関する報告は少なく、十分な知見が得られていない。

太陽電池材料の光学的特性評価において、入射光と透過光の比から光吸収係数を求める手法が一般的だが、本研究で用いた DLC 薄膜は対象となるその膜厚が薄くほとんどの入射光が透過してしまい光吸収係

1) 応用物理学専攻大学院生

2) 産学連携センター助教

3) 材料物理工学科准教授

4) 電気電子工学科教授

数の測定が困難である。そこで本研究では、光励起キャリアの非発光再結合過程を検出する圧電素子光熱変換分光 (Piezoelectric Photo-Thermal: PPT) 法²⁾と、フォトルミネッセンス法 (Photoluminescence: PL) 法を用いて、DLC 薄膜中の sp^3/sp^2 比を変化させた場合の光学的特性の変化について調べた。以前我々は、Si 基板上に製膜した DLC 膜の光吸収評価について報告しているが³⁾、光励起キャリアが Si 基板に拡散して再結合する成分や膜と基板界面の界面準位による再結合成分による影響が大きく、得られたデータと sp^3/sp^2 比との相関が得られなかった。そこで今回は石英ガラス基板上に製膜した DLC 膜を用いることで基板の影響を排除して評価を行った。

2. 実験方法

試料は、プラズマ CVD 法により Si 基板上および石英基板上に製膜したものをを用いた。原料ガスには CH_4 と Ar, MMS (モノメチルシラン: CH_3SiH_3) の混合気体を用い、それらの流量比と基板バイアスをそれぞれ 9~91% および -100~-1000V と変化させることで DLC 薄膜の sp^3 と sp^2 の割合を変化させた⁴⁾。なお、MMS は Si ドーピングガスとして用いた。製膜された膜厚は全て 300nm であった。膜中の sp^3 比 [= $sp^3/(sp^2+sp^3)$] は X 線光電子分光 (X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS) スペクトルのピーク分離解析から算出した。その結果、Si 基板上 DLC 薄膜の sp^3 比は 23, 29, 39, 44, 52% の 5 種類、石英ガラス基板上 DLC 薄膜の sp^3 比は 29, 39, 44, 50, 55% の 5 種類の試料が得られた。

透過率・反射率測定は積分球を取り付けた分光計を用いて測定した。測定は波長 400nm から 1400nm の範囲で行った。PPT 測定は石英ガラス基板上試料の DLC 薄膜に圧電素子 PZT を銀ペーストで直接接着させ、石英ガラス基板側から検出光を照射した。検出光波長は 400nm から 1400nm とし、チョッピング周波数は 20Hz とした。PL 測定は励起光源に波長 325 nm (= 3.81 eV) He-Cd レーザー (3mW) 励起光源として用い、DLC 膜からの発光再結合過程を光電子増倍管検出器で検出した。測定は全て室温で行なった。

3. 結果および考察

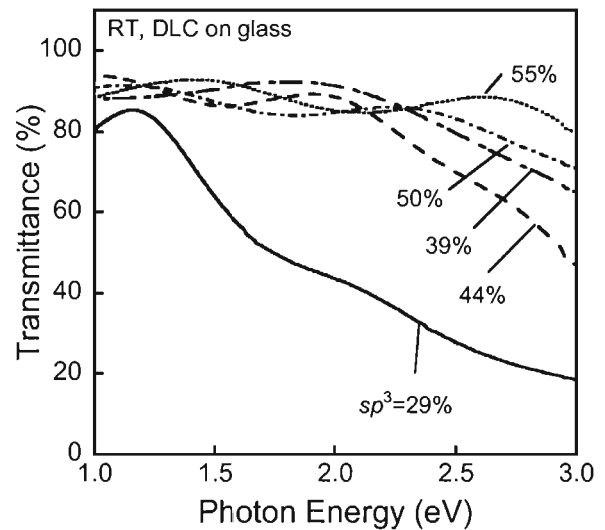


図1 石英ガラス基板上試料の透過率スペクトル

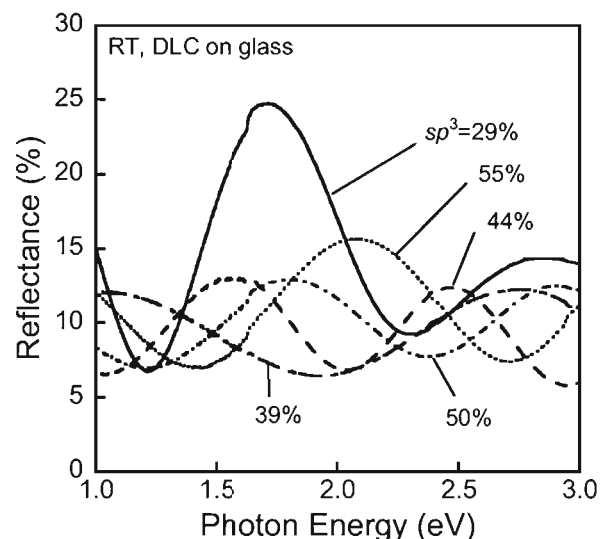


図2 石英ガラス基板上試料の反射率スペクトル

3.1 透過率および反射率測定

図1と2に、石英ガラス基板上 DLC 膜の透過率および反射率スペクトルを示す。透過率スペクトルでは、測定エネルギー領域全体に渡って高い透過率を示しており、バンドギャップエネルギー近傍での透過率低下は観測されなかった。これは膜厚が薄いため、十分な光吸収が起きなかったことが原因である。また、透過率および反射率スペクトル共に強度の上下振動が観測され、これは膜内干渉によると考えられる。残念ながら両スペクトル測定結果からは sp^3 比による依存性は見られなかった。そこで得られた透過率および反射率スペクトルを用いて DLC 膜の光吸収係数を導出した。光吸収係数 α [cm^{-1}] の導出には膜内多重反

射を考慮した以下の式⁵⁾,

$$\alpha d = \ln \left\{ \frac{(1-R_0)(1-R'_0)}{1-R_{0s}} \cdot \frac{1}{T'_{obs}} \right\} \quad (1)$$

を用いた。ここで d は膜厚, R_0 は膜側反射率, R'_0 は基板側反射率, R_{0s} は基板のみの反射率, T'_{obs} は透過率である。図3にその結果を示す。図に示すように、得られた光吸収係数スペクトルの立ち上がり位置は sp^3 比が増加するに従い高エネルギー側にシフトした。また、ほとんどの試料で光吸収係数スペクトルの立ち上がり位置付近に強度振動が見られた。これは膜内干渉の影響が完全に除去されていない可能性もあるが、ダングリングボンドといった膜中構造欠陥の関与した吸収が起きた可能性¹⁾もある。そこでアモルファス半導体の光学ギャップ (E_{og}) 算出法として一般的な Tauc プロットを行った。Tauc の式は、

$$\alpha \cdot hv = A(hv - E_{og})^2 \quad (2)$$

で表される。ここで A は定数, hv はフォトンエネルギーである。図4に、算出された E_{og} (白丸) と文献値 (破線)⁶⁾を比較した結果を示す。 sp^3 比の増加に従い、 E_{og} が増加する傾向がみられるが、全体的に文献値より高い値を示した。これは図3に見られる光吸収係数スペクトルの立ち上がり位置付近の強度振動の原因が明確でないために、適切な接線が引けなかった事が原因であると考えられる。

次に、反射率スペクトルに見られる干渉から屈折率の算出を行った。DLC 薄膜の屈折率は膜中の成分

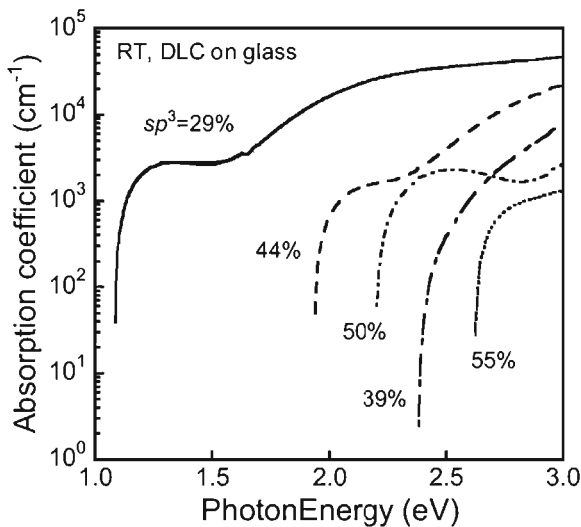


図3 算出された光吸収係数スペクトル

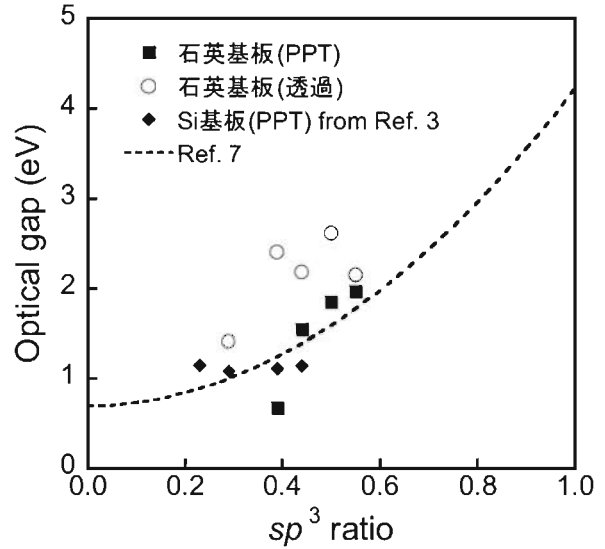


図4 E_{og} の sp^3 比依存性

表1 算出された DLC 薄膜の屈折率

sp^3 比	屈折率
29 2.05	
39 1.25	
44 1.95	
50 1.76	
55 1.64	

を決定付ける重要な要因であり、特に膜中水素含有量とは反比例関係にある⁷⁾。屈折率の算出には反射率スペクトルの極大値を示す波長 (λ_{2m}) と極小値を示す波長 (λ_{2m+1}) を用いて以下の式⁵⁾

$$n = \frac{1}{d} \frac{\lambda_{2m} \cdot \lambda_{2m+1}}{4(\lambda_{2m} - \lambda_{2m+1})} \quad (3)$$

から算出した。算出された屈折率を表1に示す。文献値⁸⁾と非常に良い一致を示し、さらに、 sp^3 比の増加によって屈折率が減少する傾向が得られた。膜中水素増加によって屈折率が減少し、バンドギャップと sp^3 結合割合が増加するという報告¹⁾があり、本研究結果はそれを支持している。

3.2 PPT 測定

図5に室温の PPT スペクトルを示す。 sp^3 比の増加に伴いスペクトルの立ち上がり位置が高エネルギー側にシフトし、信号強度も減少した。そこで、PPT 信号強度が α に比例する⁹⁾として Tauc 式 [式(2)]による

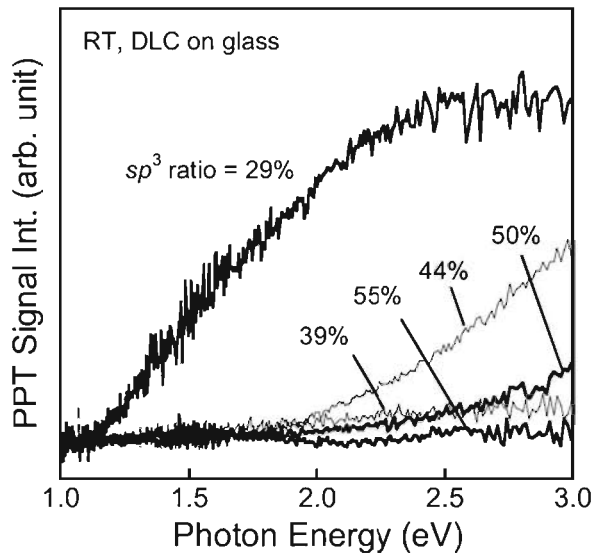


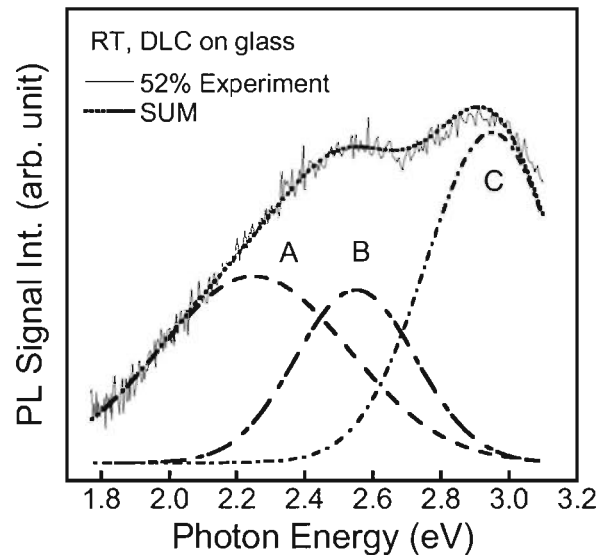
図5 室温のPPTスペクトル

E_{og} を算出した。結果は既出の図4に黒四角でプロットした。 sp^3 比の増加によって E_{og} が増加する傾向が明確に観測された。前節の透過率および反射率測定から算出した E_{og} (白丸)は文献値(破線)よりも高い値を示した一方、PPTスペクトルから算出した E_{og} は文献値とよい一致を示した。このことから、ガラス基板上薄膜材料のバンドギャップ評価におけるPPT法の有効性が示された。

また、全ての試料で低いPPT信号強度が観測された。DLCは主に水素と炭素から構成されており、水素と炭素(無定形)の熱伝導率は 0°C でそれぞれ 0.1682 および $1.5 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ である⁸⁾。Siの熱伝導率は 0°C で $168 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ であることから、本研究で用いたDLC薄膜は比較的熱を伝えにくい物質である事が分かる。検出光照射表面付近における光吸収およびそれに伴う非発光再結合によって発生した熱が、検出光照射面とは反対側に位置する検出器まで伝わりにくく、その結果、低いPPT信号となったと考えられる。

3.3 PL測定

全ての試料において2.4と3.0eV付近にピークを持つブロードなスペクトルが得られた。例として図6に sp^3 比52%試料の室温のPLスペクトルを示す。ガウス関数フィッティングによるピーク分離解析を行った結果、2.2 (A)、2.6 (B)、および2.9eV (Cピーク)の3つのピークに分離できた。文献⁹⁾との比較より、これら3つのピークはそれぞれ、AピークがDLCの

図6 sp^3 比52%試料の室温のPLスペクトル

バンド端起因、Bピークが膜中C-H結合起因、Cピークが膜中メチル酸素結合起因による発光だと考えられる。全ての試料のPLスペクトルに対して同様のピーク分離解析を行ったところ、 sp^3 比が変化しても、分離された3つのPLピークエネルギー位置はほとんど変化しなかった。一方、信号強度に関してはAピークとBピークは sp^3 比増加による信号強度の変化は見られなかったが、Cピークは sp^3 比増加でピーク強度が増加した。より詳細な議論は今後実施する。

4. まとめ

DLCは膜中 sp^2 比の増加によって膜内欠陥密度が減少する事が報告¹⁰⁾されており、また、PL信号も減少することが示唆されている¹¹⁾。本研究で得られたPPT信号は sp^3 比増加で強度減少が観測されたが、これは膜内欠陥密度減少に関連している可能性が高い。一方、Ref. 11で示唆されたPL信号強度減少はほとんど見られず、代わりに膜中メチル酸素起因のPL信号増加が確認された。DLC薄膜を太陽電池材料として用いる場合、PL信号強度増加はキャリア再結合損失の増加を意味する。より詳細な議論のためには、 sp^3 比の割合をより広範囲に変化させたDLC薄膜に対してPPTおよびPLスペクトル測定を実施する必要がある。

最後に、良質なDLC薄膜を提供して頂いた、弘前大学工学部の中澤日出樹助教に深く感謝いたします。また、積分球による透過率・反射率測定では宮崎大学

工学部の西岡賢祐准教授のご協力を頂きました。ここに感謝いたします。

参考文献

- 1) 齊藤秀俊 監修: DLC膜ハンドブック(NTS, 2006).
- 2) A. Fukuyama, H. Fukuhara, S. Tanaka, A. A. Memon, K. Sakai, Y. Akashi and T. Ikari : J. Appl. Phys. **90**, 4385 (2001).
- 3) 宮本達弥, 壹岐俊洋, 石井翔平, 境健太郎, 福山敦彦, 碓哲雄: 宮崎大学工学部紀要 第38号 (2009), pp. 61-65.
- 4) H. Nakazawa, T. Kinoshita, Y. Kaijima, Y. Asai, M. Suemitsu, T. Abe, K. Yasui, T. Endoh, T. Itoh, Y. Narita, Y. Enta, and M. Maehata: Jpn. J. Appl. Phys. **48**, 116002 (2009).
- 5) 吉田貞史著: 「薄膜」 培風館 (1990).
- 6) A.-C. Ferrari and J. Robertson: Phil. Trans. R. Soc. Lond. A **362**, 2477-2512 (2004).
- 7) D.P. Dowling, K. Donnelly, M. Monclus, and M. McGuinness: Diamond and Related Materials **7**, 432-434 (1998).
- 8) 国立天文台編: 「理科年表」丸善 (1996).
- 9) K. Ait-Hamouda, A. Ababou, M. Ouchabane, N. Gabouze, S. Belhouche, H. Menari, and K. Beldjilali: Vacuum **81** 1472-1475 (2007).
- 10) X.L. Ding, Q.S. Li, X.L. Kong: Physical B **404** 1920-1923 (2009).
- 11) J. Robertson: Phys. Rev. B **51** 16302 (1996).