

PPT法とPL法を用いたダイヤモンド様炭素の光学ギャップ温度依存性の研究

丁文^{a)}・中野陽介^{b)}・境健太郎^{c)}・福山敦彦^{d)}・碓哲雄^{e)}

Temperature dependence of the optical gap of diamond-like carbon films investigated by piezoelectric photothermal and photoluminescence spectroscopies

Wen DING, Yousuke NAKANO, Kentaro SAKAI, Atsuhiko FUKUYAMA, and Tetsuo IKARI

Abstract

Since the optical energy gap (E_{og}) 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 investigated the temperature dependence of the E_{og} of the DLC thin films by using the piezoelectric photothermal (PPT) and photoluminescence (PL) techniques. Because the PPT signal intensity of the present DLC thin film was expected to be proportional to its optical absorption coefficient, E_{og} was estimated by using a Tauc plot. The values of E_{og} of the 44%- sp^3 ratio sample were estimated to 1.31 and 1.33 eV at 300 and 100 K, respectively. The temperature coefficient then became -6.5×10^{-5} eV/K, and was very smaller than that of Si. This implies that by using the DLC films for solar cell materials, the device performance is expected to be very stable by temperature change.

Keywords: Diamond-like Carbon, Piezoelectric Photothermal Spectroscopy, Nonradiative Electron Transition, Temperature Coefficient of the Band Gap

1. はじめに

化石エネルギー資源の枯渇や地球温暖化等の環境問題への懸念から、再生可能且つクリーンなエネルギー資源として太陽電池に関する研究開発が盛んである。しかしながら、現在主流の単結晶シリコンを用いた太陽電池の変換効率理論限界値は26~28%¹⁾と低く、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良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。シリコンに比べて安価で資源が豊富なダイヤモンド様炭素 (Diamond-Like Carbon: DLC) は炭素原子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^{2,3)}。その特性を利用し、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できる。同一材料によるタンデム型太陽電池は格子定数整合の観点からも非常に有用である。また、DLCは機械的強度が非常に強く化学的にも安定であるといった特徴から、シリコン型太陽電池の設置が困難な場所での利用も期待できる。しかしながら、これまで DLC の用途が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であるが、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数の測定が困難である。そこで我々は光励起キャリアの非発光再結合遷移を検出する圧電素子光熱変換分光法 (Piezoelectric Photo-thermal: PPT)⁴⁾を採用した。既に我々はSi基板上に製膜したDLC薄膜の sp^3 結合比による光学的特性変化について報告しているが⁵⁾、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、詳細な議論ができなかった。そこで本研究では石英ガラス基板上に製膜したDLC薄膜を用いることで基板の影響を排除し、PPT法と、光励起キ

a) 応用物理専攻大学院生

b) 電気電子工学専攻大学院生

c) 宮崎大学産学連携センター准教授

d) 材料物理工学科准教授

e) 電気電子工学科教授

キャリアの発光再結合を検出するフォトルミネッセンス (Photoluminescence: PL) 法を用いて、DLC薄膜中の sp^3 結合比 R [$=sp^3/(sp^2+sp^3)$]を変化させた場合の光学的特性、とくに光学バンドギャップ(E_{og})の変化及びその温度変化を調べた。

2. 実験方法

試料は、プラズマ誘起化学気相成長法 (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition: PECVD) 法により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薄膜中の sp^3 結合比 R を変化させた⁶⁾。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 R 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、石英ガラス基板上DLC薄膜では $R=29, 39, 44, 50, 55\%$ の5種類の試料が得られた。

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励起光を照射した。光吸収に伴う光励起キャリアの非発光再結合によって発生した熱をPZTによってPPT信号として検出した。励起光波長は400から1400nmとし、チョッピング周波数は20Hzとした。また、クライオスタットを利用して試料温度を80Kから室温まで変化させてその温度でのPPTスペクトルを測定した。

PL測定は、励起光源に波長325nm ($=3.81eV$) のHe-Cdレーザー (3mW) を用い、DLC膜からの発光再結合過程を光電子増倍管で検出した。測定は全て室温で行なった。

3. 実験結果および考察

3.1 sp^3 結合比 R による光学的特性の変化

図1に室温のPPTスペクトルを示す。 R 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、その信号強度も減少した。この変化は R の増加に伴う E_{og} の変化を反映していると考えられる。本研究で用いたDLC薄膜はその膜厚が300nmと非常に薄いため入射光が膜の裏側まで到達し、試料全体がPPT信号発生源となる。これはPPT信号がDLC薄膜の光吸収係数 α に比例する測定条件である⁴⁾。そこでアモルファス半導体の E_{og} 算出で一般的に用いられているTaucプロットの式⁷⁾をもとに以下の式、

$$PPT \cdot h\nu = A(h\nu - E_{og})^2 \quad (1)$$

を用いた。ここで、 A は定数、 $h\nu$ は光子エネルギーである。式(1)の左辺を縦軸、 $h\nu$ を横軸としてプロットし、接線と横軸の交点から E_{og} を求めることが出来る。その結

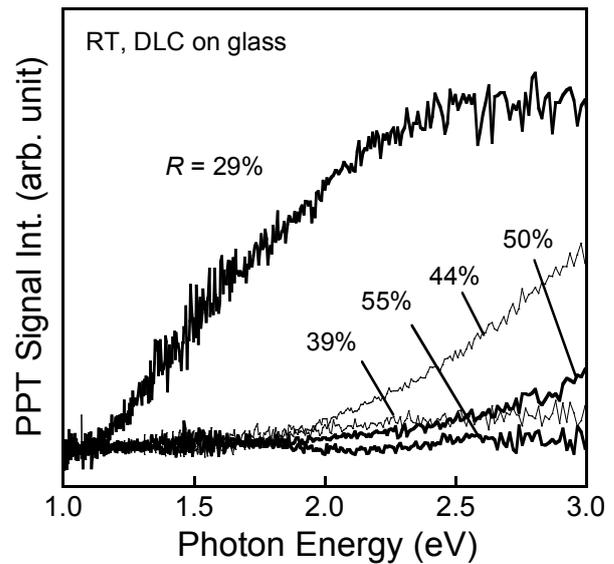


図1 PPT測定より E_{og} の R 依存性。

果を図2に黒四角でプロットした。図に示すように R の増加によって E_{og} が増加する傾向が観測された。以前行った透過率および反射率測定から算出した E_{og} (Δ)は文献値⁸⁾(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} (黒四角)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、図1より全ての試料で低い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 $0^\circ C$ でそれぞれ 0.1682 および $1.5Wm^{-1}K^{-1}$ である⁹⁾。Siの熱伝導率は $0^\circ C$ で $168Wm^{-1}K^{-1}$ である事から、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。つまり、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

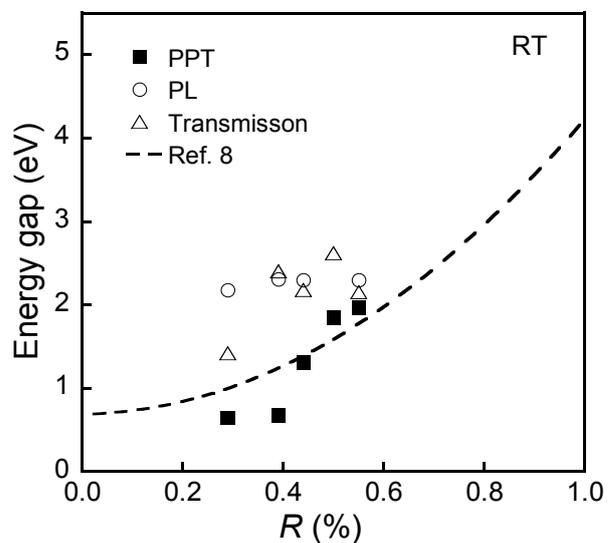


図2 E_{og} の R 依存性。

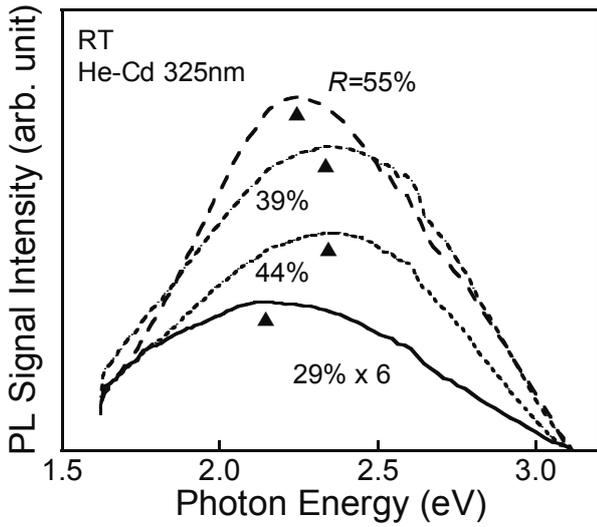


図3 PL スペクトルの R 依存性.

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。

図3に室温で得られたPLスペクトルを示す。2.2~2.3eV付近を中心にブロードなピークが観測された。それらピーク位置を図2に白丸でプロットすると、文献値⁸⁾(破線)よりも高い値であることが分かる。さらにR増加とピーク位置変化の間に関連性は見られず、むしろほとんど変化していないと判断できる。このことから、より高エネルギーに位置するバンド間での発光遷移であると推測できる。

図4にDLCの電子状態のモデル図を示す。DLCは長距離秩序がないアモルファス状態であるため、そのバンド構造は sp^3 結合と sp^2 結合のバンドが局在し混在したものと考えられている³⁾。それぞれの測定手法の検出原理を考慮すると、PPTや透過および反射測定で求めた E_{og} は図中の π 結合価電子帯と π^* 反結合伝導帯間のバンドギャップ E_g^π に相当し、一方のPL信号はより高エネルギー側に位置する σ 結合価電子帯と σ^* 反結合伝導帯間のバンドギャップ E_g^σ によるものであると考える事が出来る。より詳細な解析は現在進行中である。

3.2 温度依存

低温PPT測定は、室温にてPPT信号が顕著に表れたR=29と44%を用いて行った。図5にそれぞれのサンプルの100と300KのPPTスペクトルに対するTauc plotを示す。温度の低下に伴いPPT信号強度は減少を示したが、スペクトルの立ち上がり位置、すなわち E_{og} はほとんど変わらなかった。算出されたR = 29%サンプルの E_{og} は85Kで0.68eV、300Kで0.65eVであった。一方、R = 44%サンプルの E_{og} は85Kで1.33eV、300Kで1.31eVとなり、両サンプルで温度変化が非常に小さいことが分かった。また、R = 44%サンプルでは E_{og} 以下の光子エネルギーに指数関数的な裾が顕著に観測された。これは構造の乱れに起因するバンドテールによるものであり、光励起キャリアの捕獲中心として働

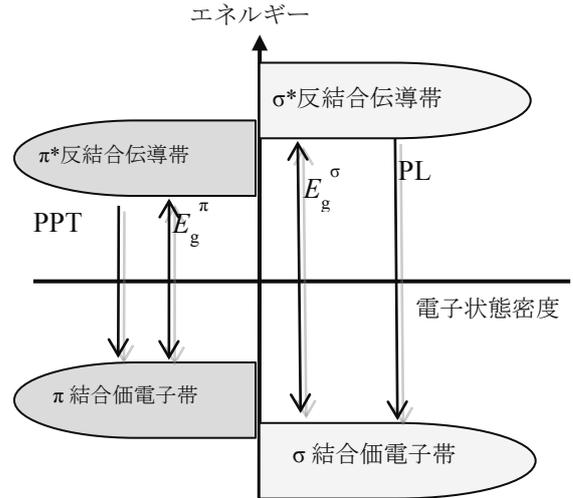


図4 DLCの電子状態と再結合モデル.

く。そのため、DLCを太陽電池材料として用いる場合にはバンドテールがほとんど表れていないR = 29%サンプルが適していると判断できる。

図6に、80 から 300Kの温度範囲で得られたPPTスペクトルに対してTauc plotを行い算出した E_{og} を示す。この結果から E_{og} の温度係数 (dE_{og}/dT) を算出すると、R = 29%サンプルで -1.50×10^{-4} 、R = 44%サンプルで -0.65×10^{-4} eV/Kであった。これらの値はSi ($dE_g/dT = -4.73 \times 10^{-4}$ eV/K)やGaAs ($dE_g/dT = -5.41 \times 10^{-4}$ eV/K)など一般的な半導体の値¹⁰⁾よりも非常に小さな値となった。また、R = 44%サンプルの dE_{og}/dT はR = 29%サンプルの値よりも小さかった。これはRが増加することで、すべてが sp^3 結合で構成されるダイヤモンドの E_{og} の温度係数 -0.55×10^{-4} eV/K¹¹⁾に近づくためと理解される。

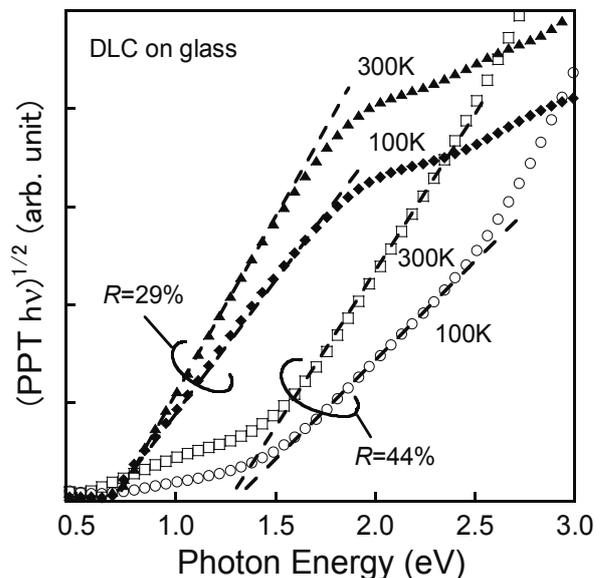


図5 100 と 300K における Tauc plot.

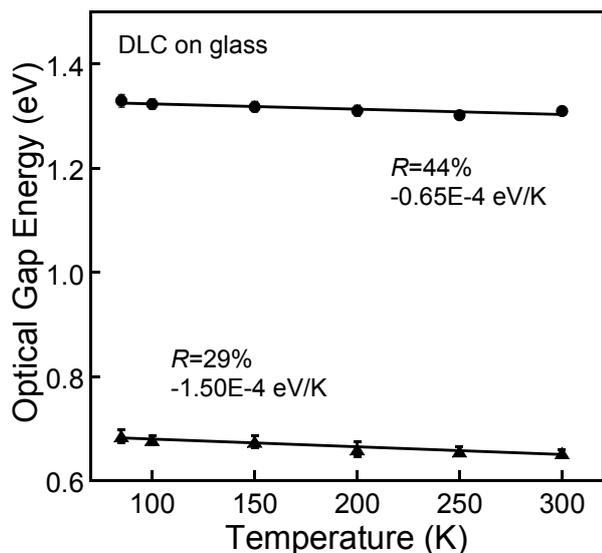


図6 E_{og} の温度依存性.

4. 結論

本研究では、石英ガラス基板上に製膜したDLC薄膜を用いることで基板の影響を排除し、PPTとPL法を用いてDLC薄膜中の光学的特性、とくに光学バンドギャップ E_{og} の sp^3 結合比 R 依存性およびその温度依存性を調べた。その結果、PPT測定から得られたスペクトルに対するTauc plotから算出した E_{og} は、文献値⁸⁾とよく一致しており、石英ガラス基板上に製膜した半導体薄膜のバンドギャップ決定にPPT法が非常に有効であることが明らかとなった。また、PPTスペクトルの低温測定から算出した E_{og} からその温度係数 dE_g/dT を算出したところ、 $R = 29\%$ サンプルで -1.50×10^{-4} 、 $R = 44\%$ サンプルで -0.65×10^{-4} eV/Kであった。これらの値はSiなどの一般的な半導体材料の値よりも一桁ほど小さな値であった。

太陽電池の短絡電流 I_{sc} や解放端電圧 V_{oc} は、光吸収層に用いる半導体材料の E_{og} に直接影響を受ける¹²⁾。太陽電池変換効率は I_{sc} と V_{oc} の積に比例するため E_{og} の温度係数は太陽電池の変換効率を改善するうえで非常に重要な物性値である。本研究より、DLC薄膜の E_{og} の温度係数が非常に小さいことが分かった。つまり、DLCを太陽電池吸収層とした太陽電池は、その発電動作でセル温度が上昇しても変換効率の低下が少なく安定した動作が期待できる。また、 R が大きなサンプルでのPPT信号強度が小さかったことから、発生したキャリアの再結合損失がより小さいことが示唆される。

しかしながら、本研究で用いたDLC膜厚が300nmと太陽電池吸収層($\sim 1\mu\text{m}$)としては非常に薄く信号強度が弱いことや、膜内干渉による影響も考えられることから、PPT信号強度の解釈については不十分であり、 R が高いほど変換効率が高いかどうかは本研究の結果のみでは判断

できない。そこで温度上昇に伴うバンド構造の変化が実際にどの程度変換効率に影響を及ぼすか、さらにどの R が太陽電池として最適であるかの議論を行うために、電気的特性評価も併せて行う必要がある。この点は今後の課題とする。

最後に、良質な石英ガラス基板上DLC薄膜を提供頂いた、弘前大学大学院理工学研究科の中澤日出樹准教授に感謝を申し上げます。

参考文献

- 1) 小長井誠編著: 薄膜太陽電池の基礎と応用 (オーム社, 2001) p. 13.
- 2) 斉藤秀俊監修: DLC 膜ハンドブック(NTS,2006).
- 3) J. Robertson: "Diamond-like amorphous carbon." *Mat Sci and Eng.*, R 37, 129 (2002).
- 4) T. Ikari and A. Fukuyama: "Progress in Photothermal and Photoacoustic Science and Technology" (SPIE Press, Bellingham, WA, 2000) Vol. IV, Chap. 5, p. 145.
- 5) 宮本達弥, 壱岐俊洋, 石井翔平, 境健太郎, 福山敦彦, 碓哲雄: "sp3/sp2 比によるダイヤモンド様炭素薄膜の光学的特性変化", 宮崎大学工学部紀要 第 38 号 (2009), pp. 61-65.
- 6) H. Nakazawa, T. Kinoshita, Y. Kaimori, Y. Asai, M. Suemitsu, T. Abe, K. Yasui, T. Endoh, T. Itoh, Y. Narita, Y. Enta, and M. Mashita: "Effects of Silicon Source Gas and Substrate Bias on the Film Properties of Si-Incorporated Diamond-Like Carbon by Radio-Frequency Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition", *Jpn. J. Appl. Phys.* 48, 116002 (2009).
- 7) O. Stenzel: "The Physics of Thin Film Optical Spectra: An Introduction." (Springer, 2005) p. 214.
- 8) C. D. Clark, P. J. Dean, and P. V. Harris: "Intrinsic Edge Absorption in Diamond" *Proc. Roy. Soc.* A277, 312-329, (1964).
- 9) 国立天文台編: 理科年表 (丸善, 1996).
- 10) S. M. Sze: "Physics of Semiconductor Devices" (Wiley, New York, 1981), 2nd ed., p. 15.
- 11) C. D. Clark, P. J. Dean, and P. V. Harris: "Intrinsic Edge Absorption in Diamond." *Proc Royal Society*, A277, 312 (1964).
- 12) A. Luque and S. Hegedus: "Handbook of Photovoltaic Science and Engineering", (Wiley, New Yoak, 2003), p. 380.