

電子顕微鏡によるホウ素ドーパダイヤモンドの構造解析

利用者：^a慶應義塾大学, ^bJST-CREST 渡辺剛志^{a,b}, 松井貴裕^{a,b}, 山本崇史^{a,b}, 栄長泰明^{a,b}

研究支援者：九州大学 松村 晶, 山本知一

【研究目的】

ホウ素をドーパした導電性ダイヤモンド(BDD)は、広い電位窓を有し電極材料として特徴的な優れた特性を示すため、電気化学や医療分野などのセンサーや電極への応用が期待されている。マイクロ波プラズマ化学気相蒸着法(MPCVD)で成長させた場合、その成膜条件によりBDD中のホウ素濃度および sp^2 結合の炭素含有量をコントロールして多様な電極特性を得ることができるが、ホウ素原子や sp^2 結合炭素の分布状態を調べた報告は少なく、それらが電極特性に与えている機構についての理解は進んでいない。本課題では、先端電子顕微鏡法でもってBDD中のホウ素原子および sp^2 結合炭素の分布状態を解析することを目的とした。

本課題では、平成24年度補正予算で新たに整備されたJEOL JEM-ARM 200CFを用いて、解析中の原子のはじき出し損傷を抑えるために、加速電圧を80kVに下げたSTEM観察およびEELS分析を行った。

【成果】

図1に、ホウ素添加量は100ppmで極めて微量であるが sp^2 結合の炭素を多く含む試料の観察例を示す。ADF像(a)では粒径が数 $10\mu m$ 程度の結晶粒が成長している。エネルギーロス像(b)で明るい結晶粒内(Region1)と暗く密度が低下している領域(Region2)からそれぞれ得られたEELSを比較すると、後者で sp^2 結合に特徴的な π^* 軌道への遷移ピークが強くなっている。このピークでもってSTEM像(c)を得ると、 sp^2 結合炭素が非晶質あるいはグラファイトとして偏在していることが明らかとなった。一方、これとは逆に sp^2 結合炭素量を抑えてホウ素濃度を1at%と高くしたBDDの観察例を図2に示す。 $10\mu m$ 程度の結晶粒内には多数の双晶が形成されている(a)。結晶粒内から得られたEELS(b)では、本装置の高いエネルギー分解能によって微量なホウ素についても明瞭なK吸収端のスペクトルが得られており、その微細構造は炭素吸収端の構造に酷似している。図3に示すEELSの第一原理計算と実験結果の比較により、ホウ素原子の大部分はダイヤモンド結晶中の炭素位置を置換していることが確認できる。このように添加したホウ素が孤立原子としてダイヤモンド結晶内を格子置換していることが、実験的確認として初めて示された。

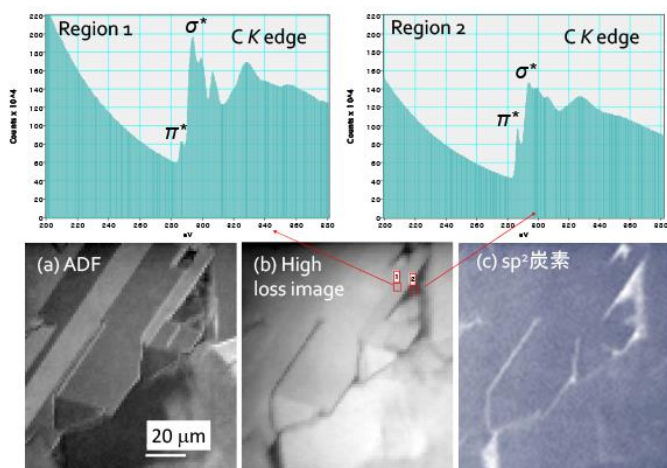


図1： sp^2 結合の炭素を多く含む試料の観察・解析。(a)STEM-ADF像、(b)高エネルギーロス像、(c) π^* 軌道への遷移ピークによるSTEM像、ならびに局所領域からのEELS。

【支援実施機関からのコメント】

本研究課題では、軽元素を含む様々な材料解析の可能性を広げるために新規に導入された装置の低い加速電圧での性能を遺憾なく発揮して、これまでになく精緻な成果を上げることができました。JST-CRESTの研究課題でしたが、多くの成果を挙げられて実用化への可能性を追求するJST-ACCEL課題として発展されているのは、一部でも関係した者として喜びを感じています。

【参考文献等】

[1] T. Watanabe, Y. Honda, K. Kanda, Y. Einaga, *Physica Status Solidi (a)*, 211, 2709-2717 (2014).

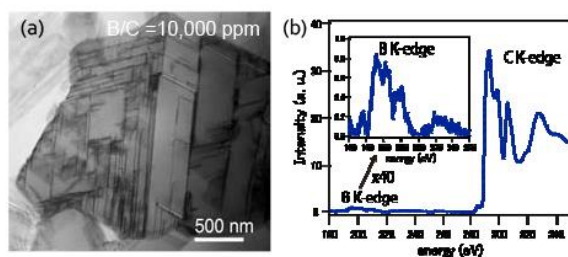


図2：ホウ素を1at%添加したBDDの観察・解析。(a)明視野像、(b)粒内から得られたEELS。

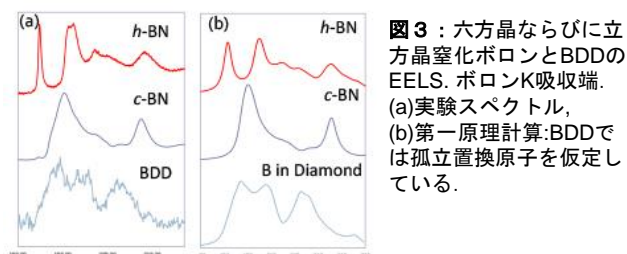


図3：六方晶ならびに立方晶窒化ボロンとBDDのEELS。ボロンK吸収端。(a)実験スペクトル、(b)第一原理計算:BDDでは孤立置換原子を仮定している。