

「新しい物理現象や動作原理に基づくナノデバイス・システムの創製」
平成 13 年度採択研究代表者

大串 秀世

(独立行政法人 産業技術総合研究所 統括研究員)

「高密度励起子状態を利用したダイヤモンド紫外線ナノデバイスの開発」

1. 研究実施の概要

本プロジェクトは、平成 13 年度の 4 ヶ月の準備期間を経て、今年度（平成 14 年度）新しく導入した実験装置の立ち上げを含め本格的研究に入った。今年度は、発光デバイスに必要なダイヤモンド薄膜の高品質化とpn接合形成技術に必要なドーピング技術の高度化を計りつつ、発光機構解明とマイクロスケールのpn接合の発光デバイスの試作を行った。この中で、非線形効果の機構解明について、理論的・実験的の両面から検討し、非線形効果がボーズ粒子であるエキシトンのBose-Einstein凝縮(BEC)と強い相関があることが明らかになった。一方、実験室レベルでB-dopedダイヤモンド薄膜をベースにしたp形ダイヤモンド層の上に硫黄(S)をイオン注入したn形的性質を示すダイヤモンドとの接合による発光ダイオードの試作を行い、電荷注入法(EL)による発光動作の確認をとったところ、500nm付近の波長をもつ強い発光の観測に成功した。この接合ではまだ未測定であるが励起子による紫外線発光も期待でき、ダイヤモンドによる発光デバイスの基本的動作は確認ができたと考えている。

2. 研究実施内容

1. ダイヤモンド薄膜の高品質化、ドーピング技術の高度化

当プロジェクトの目的達成のためには、デバイスに用いる高品質単結晶ダイヤモンドの合成技術の高度化、pn制御のためのドーピング技術の高度化が重要である。当チームはこの分野では世界をリードする成果をあげているが、実用レベルのデバイスにはさらに現状より高度化して技術を確認する必要がある。今年度はプラズマCVD法によるエピタキシャルダイヤモンド成長の条件の再検討、CVD反応装置における不純物混入の徹底した制御を試み、従来の高品質なダイヤモンド薄膜の最高品質レベルのものを再現性よく合成できるようになった。特に、ボロンドーピングのp形ダイヤモンドでは室温で移動度 $1000\text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上、キャリア濃度が $10^{15}/\text{cm}^3$ を越えるものが再現性よく得られるようになった。

2. エキシトン発光機構の解明

当プロジェクトの根幹となるダイヤモンドのエキシトン発光の機構については、プロ

ジェットの前半で解明すべき今年度は最も力を注いだ。

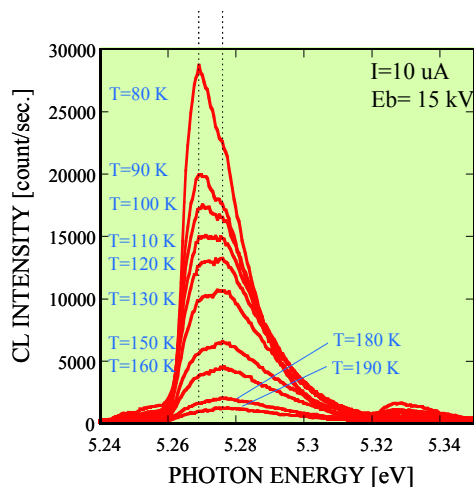


図1：ダイヤモンドでのTOフォノンを伴う自由エキシトンの発光スペクトルの温度依存性。

フォノンとの相互作用を考慮した理論展開を行い、以下に述べるように発光スペクトルの波形から化学ポテンシャルを決定する方法を提案できた。図1は80K~190KでのダイヤモンドでのTOフォノンを伴う自由エキシトンの発光スペクトルである。図から判断できるように、スペクトルは2つのピークから構成されている。これは正孔に関する価電子帯側のスピン軌道分離によるものである。この効果を利用すると、観測されるスペクトルをカーブフィッティングすることにより、そのときの系の化学ポテンシャル(μ)あるいは $\alpha = -\mu/kT$ で定義されるアルファパラメータを精度よく決定することができる。図2はこのよ

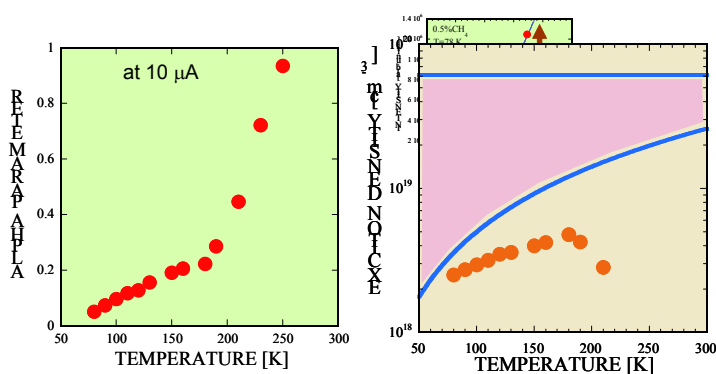


図2：加速電圧15 kV、ビーム電流10 μ Aのときのアルファパラメータとエキシトン密度の温度依存性。図中の青線はダイヤモンドにおけるBose-Einstein凝縮 (BEC) の臨界密度の温度依存性。

まず、エキシトンの発光の挙動を理解するためにエキシトンがボーズ (Bose-Einstein) 統計に従うことを考慮して発光スペクトルを理論的に検討した。Bose-Einstein統計の特長は、系の粒子がとれる1つの状態に粒子が何個でも占有できることである。このことを前提にすると、系の化学ポテンシャル (電子系のフェルミ準位に対応) が負かあるいはゼロしかとれないこと、特にゼロのときはBose-Einstein凝縮 (BEC) という特異な現象が生じることが導かれる。我々はダイヤモンドが間接遷移型の半導体であることを踏まえ、フ

うにして得られる、加速電圧15 kV、ビーム電流10 μ Aのときのアルファパラメータとエキシトン密度の温度依存性を示したものである。図中には以下に示すダイヤモンドにおける Bose-Einstein凝縮 (BEC) の臨界密度の温度依存性も示している。

この図からわかるように、上述の実験条件において発生するエキシトン密度BECの臨界密度に近く、この付

近で非線形効果が観測されることより、非線形効果がBECと強く関連していることが示唆された。この他、ダイヤモンドのような間接遷移型におけるエキシトンの発光機構や非線形機構に関する理論的考察も展開し、上述した解析方法の妥当性や、高密度ボーズ粒子系についての知見を得た。これらの結果を踏まえ、次年度には目的の発光機構に関して解答を出せる段階になったと判断している。

3. 発光ダイオードの試作

非線形効果を利用すべき発光デバイスの第一段階として電流注入による発光(エレクトロルミネセンス)を確認するため、以下に記述するデバイス(ダイオード)の試作を行った。実験には、高圧高温合成 Ib(001) ダイヤモンド基板の上に $\text{CH}_4/\text{H}_2=0.025\%$ を用いたアンドープダイヤモンド薄膜、ホウ素(B)ドープ薄膜、そしてアンドープ薄膜を成長させた後、このアンドープ層に硫黄(S)イオン注入した積層薄膜を準備した。図3は作製した素子パターンの一例である。素子はフォトリソグラフィによるパターン形成後、酸素反応性イオンエッチングにより素子分離を行った。図4に素子の断面構造を示す。電極には、オーミック電極材料として使用しているAu/Pt/Tiを蒸着した。結果、S注入によるn形層とBドープ薄膜のp形層の接合に順バイアスを印加することにより、一部の接合からは、0.1mA程度の順方向電流から電極間に緑白色の発光が観測された。

前述したように、この接合ではまだ未測定であるがエキシトンによる紫外線発光も期待でき、ダイヤモンドによる発光デバイスの基本的動作は確認ができたと考えられる。次年度には、このダイヤモンドの発光ダイオードの開発と同時にナノデバイス化のためのプロセス技術の開発に着手する予定である。

3. 研究実施体制

紫外線発光ナノデバイスグループ

- ① 研究分担グループ長：大串 秀世（独立行政法人 産業技術総合研究所、統括研究員）
- ② 研究項目：原子レベルで平坦な表面をもつ高品質ダイヤモンド薄膜合成
pn制御技術
デバイス化のためのナノテクノロジーとその評価

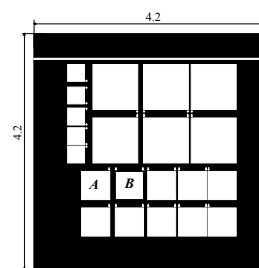


図3：作製したデバイスパターン。

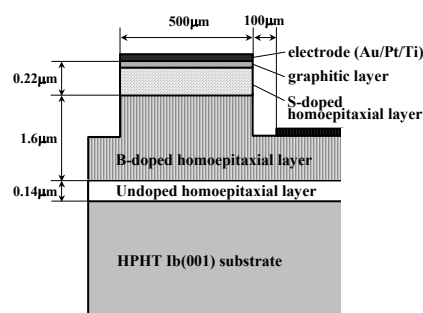


図4：デバイスの断面構造。

間接遷移型半導体における高密度励起子状態の理解

ダイヤモンド紫外線発光デバイスの製作と評価

理論グループ

- ① 研究分担グループ長：菅野 正吉（茨城大学理学部、教授）
- ② 研究項目：間接遷移型半導体における高密度励起子状態の解明

ナノ構造評価グループ

- ① 研究分担グループ長：市野瀬 英喜（東京大学工学部、教授）
- ② 研究項目：デバイス化のためのナノテクノロジーとその評価

紫外線ナノセンサーグループ

- ① 研究分担グループ長：小野 雅司（独立行政法人 国立環境研究所、研究室長）
- ② 研究項目：ダイヤモンド紫外線センサーの製作と評価

4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

(1) 論文発表

- H. Ichinose, H. Sawada, E. Takuma、HRTEM and EELS analysis of Diamond and Silicon Carbide Grain Boundary、Ann Chim Sci Mat、15-20、27s1、(2002)
- L. Zhang, T. Sakai, H. Yoshida, S. Yamanaka, H. Okushi、Nanoscale characterization of hydrogenated and oxidized B-doped homoepitaxial diamond by conductive atomic force microscopy、JOURNAL OF APPLIED PHYSICS、91、7、4585、(2002/4/1)
- K. Kimura, K. Nakajima, S. Yamanaka, M. Hasegawa, H. Okushi、Hydrogen analysis of CVD homoepitaxial diamond films by high-resolution elastic recoil detection、Nuclear Instruments and methods in physics research section B、190、689、(2002/5/1)
- Y. G. Chen, M. Hasegawa, S. Yamanaka, H. Okushi, N. Kobayashi、Electrical Properties of Graphite/p-Type Homoepitaxial Diamond Contact、Materials Science Forum、389-393、945、(2002/6/1)
- 大串秀世、ダイヤモンド紫外線ナノデバイスの開発、月刊ケミカルエンジニアリング、47、7、506-511、(2002/7/1)
- Y. G. Chen, M. Hasegawa, H. Okushi, S. Koizumi, H. Yoshida, T. Sakai, N. Kobayashi、Electrical properties of graphite/homoepitaxial diamond contact、DIAMOND AND RELATED MATERIALS、11、451、(2002/8/1)
- T. Miyazaki, H. Okushi、Theoretical modeling of sulfur-hydrogen complexes in diamond、DIAMOND AND RELATED MATERIALS、11、323、(2002/8/1)
- D. Takeuchi, S. Yamanaka, H. Okushi、Schottky junction properties of the high conductivity layer of diamond、DIAMOND AND RELATED MATERIALS、11、355、(2002/8/1)

- 大串秀世、ダイヤモンド半導体、未来材料、第2巻、第10号、6-13頁、
(2002/10/10)
 - T.Miyazaki、Theoretical Studies of Sulfur and Sulfur-Hydrogen Complexes in
Diamond、physica status solidi (a)、193、3、395、(2002/10/17)
 - H.Okushi, H.Watababe, S.Ri, D.Takeuchi, S.Yamanaka、HOMOEPITAXIAL DIAMOND
FILM GROWTH、CIMTEC 2002-3rd Forum on New Materials 3rd International
Conference ” DIAMOND AND OTHER CARBON MATERIALS III” ADVANCES IN SCIENCE
AND TECHNOLOGY 39、3-10、(2003/1)
- (2) 特許出願
2件