

研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名： 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

2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名

研究代表者

大串 秀世 ((独)産業技術総合研究所ナノテクノロジー研究部門 招聘研究員)

主たる共同研究者

市野瀬 英喜 ((独)理化学研究所 副グループディレクタ)

久米 博 ((独)国立環境研究所 主任研究員)

川原田 洋 (早稲田大学 教授)

3. 研究内容及び成果:

本研究は、本チームが開発した高品質ダイヤモンド薄膜における励起子の紫外線発光の特異な非線形現象について、その発光機構の物理を解明するとともに、この現象を発光ナノデバイスに利用することを目指して推進してきたもので、得られた成果は以下のとおりである。

ダイヤモンドの高密度励起子状態に関する研究

高品質ダイヤモンド薄膜における高密度励起子状態の理解を理論、実験両面から進めた。

理論研究としては間接遷移型半導体における励起子発光スペクトルの励起子衝突を考慮した一般理論の構築を行い、さらにこの理論に基づき、ダイヤモンドの自由励起子発光スペクトル(主として横型光学フォノンを伴う発光)の考察を行い、発光スペクトルの波形から励起子密度に関係する系の化学ポテンシャルを決定する方法を提案した。

実験的研究としては、超高真空・高密度励起カソードルミネッセンス装置を立ち上げ、これにより 10 K 付近から室温までの広範囲の温度領域の高分解のダイヤモンドの励起子発光スペクトルを精度よく観測すると同時に試料表面での励起子の発光分布を測定した。この実験結果を上述した理論と比較すること等により、以下の成果を得た。

- ①理論と観測スペクトルの良い一致から、波形解析で用いたいくつかの基本的仮定の妥当性を証明した。
- ②ホウ素ドーパ単結晶ダイヤモンド薄膜では、励起子密度は高くても $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 程度で、この場合試料表面の発光分布によると励起子はガス状態として通常の拡散過程で説明できる振舞いが観測された。一方不純物無添加の高品質単結晶ダイヤモンド薄膜では、励起子密度が $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上となり、励起子間で引力が働き通常の拡散が抑えられた液体状態になっていることを明らかにした。
- ③高品質ダイヤモンド単結晶薄膜を用い、励起電子ビームの加速電圧15 kV、電子ビーム電流0.1~1 μA 、観測温度30 Kの条件(励起子温度は約38 K)で、励起子密度が約 $6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の高密度励起子状態に達することが分かった。これは励起子の系の化学ポテンシャルがゼロになっていることに対応するもので、ボーズ粒子である励起子でボーズ・アインシュタイン凝縮(BEC)実現の必要条件を満たすことができることを示した。
- ④化学ポテンシャルがゼロの条件を満たす試料で、発光分布を観測すると液体状態よりさらに空間的に励起子が局在する傾向が観測され、これがBECに伴う超流動に関連した現象の可能性を示した。

ダイヤモンド *pn* 接合発光ダイオードの開発

本研究の最終目標であるダイヤモンド紫外線ナノデバイスの開発について、それまでの研究で得られたダイヤモンドの励起子に関する知見を基に発光ダイオードの試作・評価に取り組み、以下の成果を得た。

- ①高密度励起子状態を利用することで間接遷移型の半導体の内部量子効率 は直接遷移型半導体と原理的に遜色ないことを明らかにした。
- ② pn 制御技術のうち、 p 型制御については、ホウ素のドーピング量をシリコンでのドーピング技術並みの 10^{14} cm^{-3} から 10^{17} cm^{-3} にわたる領域で安定してホール移動度 $1000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上を示すものが再現性よく得られる技術を確認した。 n 型制御については実用化に必要な (001)面での合成で、室温下の電子移動度が $400 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 台を示すことに世界に先駆けて成功した。
- ③高密度励起子の集積部位として i 層を挟んだ $p-i-n$ 接合の LED の試作に成功した。特に、 pn 接合 LED に比べ、紫外線以外の波長 400 nm 付近にピークをもつ欠陥等に起因したブロードな発光が励起子発光のピーク強度と比較して大幅に減少し、内部量子効率としては間接遷移型半導体にもかかわらず 10% 以上のきわめて高い効率を実現した。
- ④この LED は動作中、励起子のガス温度が $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上で励起子密度が 10^{19} cm^{-3} 近くになることが、発光スペクトルの波形解析によって分かった。この結果は、電子と正孔の再結合時間が長い間接遷移型の半導体の特徴とダイヤモンド励起子の束縛エネルギーが 80 meV と大きいことからの帰結である。また励起子密度が 10^{19} cm^{-3} 近くになる結果は、この発光デバイスを 40 K 程度の低温で動作させることで、励起子 BEC を実現できることを示唆する成果といえる。

微細加工技術とナノスペースの評価技術の確立

ダイヤモンド薄膜の極微細加工技術とナノスケールのスペースのデバイス構造を評価する技術として、ダイヤモンドと金属界面の原子レベルの構造評価を中心とした高感度断面透過型電子顕微鏡による研究を行い以下の成果を得た。

- ①プラズマ CVD 法で作製したダイヤモンド薄膜は、低 CH_4 濃度、低オフ角(001)基板で最適化すれば原子レベルで平坦に制御できることを明らかにした。
- ②ダイヤモンドでサブミクロン以下の微細加工を制御性良く行うために、誘導結合方式のプラズマエッチングを最適化して、 $5 \text{ }\mu\text{m}$ 程度までの深さであれば制御性良くダイヤモンドをエッチングできる技術を確認し、これを応用し線形伝導ラインモデルによる接触抵抗の測定を可能にした。熱処理温度 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ のときオーミック電極の比接触抵抗値が最小になり、 p 型ダイヤモンドの比較的高抵抗な試料(比抵抗が数十 $\Omega \text{ cm}$)であっても室温下で $10^{-5} \Omega \text{ cm}^2$ 以下を実現した。これは同程度の比抵抗をもつ既存の半導体では到底得られない値である。
- ③原子分解能超高压電子顕微鏡、電子エネルギー損失分光電子顕微鏡、および第1原理計算を用いて、純ダイヤモンド結晶および粒界における原子構造・電子構造および物性の3者相関を研究し、超微細多結晶粒の発生頻度と基板の格子欠陥密度とが強い相関をもつことや、超微細多結晶粒の成因モデルを明らかにし、格子欠陥で発生する π 型結合準位、ダイヤモンドでもっとも安定な粒界である(112) $\Sigma 3$ 型結晶粒界とその粒界同士の組み合わせで絶縁体である高純度ダイヤモンドに、直径が原子1個に相当する導電ワイヤを作りうることを提案した。

高濃度ボロンドープによるダイヤモンド超伝導

ダイヤモンド研究の新たな展開のひとつとして、デバイ温度が非常に高く、有望な新超伝導候補物質である点に着目し、研究を進めた。高周波プラズマCVD法を用いて、 $2\sim 3 \text{ }\mu\text{m}$ 厚さの高濃度ホウ素ドープホモエピタキシャルダイヤモンド単結晶薄膜を気相成長法により作成した。基板には、高压合成 Ib 単結晶を(111)面で研磨したものを用いた。磁場の無い環境で、(111)薄膜の超伝導転移温度は、 $T_{c \text{ onset}}=11.4 \text{ K}$ 、 $T_{c \text{ zero}}=7.4 \text{ K}$ の高い転移温度が達成され、現在のところ、ダイヤモンド超伝導体の中で最高の超伝導転移温度を実現した。

4. 事後評価結果

4-1. 外部発表(論文、口頭発表等)、特許、研究を通じての新たな知見の取得等の研究成果の状況

論文発表 147 件(和文 13、英文 134)招待講演 51 件(国内 25 国際 26)、口頭(ポスター含)発表 241 件(国内 137/国際 104)を通じて、国際的に評価の高い学会誌や国際会議で注目された成果を多く報告してきた。特許は国内にデバイスプロセスを中心に 16 件が出願され、海外出願が 1 件と少ないのは基礎出願に当たるものは提案前に済まされたことによるもので妥当といえよう。

紫外線発光素子関連の成果は下記のように総括できる。

高温下(室温から数百度)の高密度励起子による深紫外線(235 nm)発光デバイスを実証したことは、励起子発光デバイスの端緒を拓くものになると考えられる。さらに、この研究を通して、高性能 *pn* 接合ダイオードの実現などダイヤモンド半導体による電子デバイスの基盤技術を大きく前進させた点も意義がある。

電子・正孔対の発光効率を考えると、間接遷移型は直接遷移型と比較し 3 桁から 6 桁程度低いことが報告されているが、励起子状態とくに高密度励起子状態を利用することで間接遷移型の半導体の内部量子効率を直接遷移型半導体と原理的に遜色ないことを明らかにした成果はこの分野の大きなマイルストーンとして高く評価できる。

発光デバイスのデザインにおいては低電流・低電圧で高密度励起子状態を実現するための励起子をナノスペースに閉じ込める必要性を想定したが、きわめて品質の高いダイヤモンド薄膜の励起子の場合、励起子自身が自己組織的に高密度状態を形成する能力を持つといった科学的な知見は、ユニークなデバイス応用につながっていく期待を抱かせる成果といえる。

しかしながら、微細加工技術は集積化において必須であり、本研究で得た水素プラズマエッチングや ICP プラズマエッチングによるダイヤモンドの加工技術の知見は、近い将来ナノスケールの微細加工技術のベースになるものと考えられる成果である。

また解析技術の進展として、断面 TEM によるダイヤモンドのナノスケールの知見は、同じ共有結合でダイヤモンド構造をもつシリコンとの比較において学術的な面で興味ある結果が提供されており、今までダイヤモンドは硬度が高く、単に断面 TEM 用の試料を作るだけでも困難な点があったが、この問題を解決し、ダイヤモンドの原子レベルの構造が明らかになりつつあることは、ダイヤモンドそのものが魅力あるデバイス材料であることからインパクトが高いものがある。

また、上記デバイス基礎技術のベースになっている BEC 関連の成果は下記のとおりである。数十 K の温度下の擬平衡状態でボーズ・アインシュタイン凝縮の臨界密度に対応する高密度励起子状態を実現した。これは未解決の励起子によるボーズ・アインシュタイン凝縮の実現に対してダイヤモンドの励起子の持つ優れた特性を明らかにした成果である。さらに励起子液体状態の確認など、高密度励起子状態に関する物理の新しい分野を開拓したことも評価できる。

4-2. 成果の戦略目標・科学技術への貢献

ダイヤモンドの高密度励起子状態を理論および実験的に検討し、励起子液体状態の確認など、高密度励起子状態に関する興味ある知見を得た。その知見と、世界トップの高品質ダイヤモンド薄膜作製技術を基盤として、ダイヤモンド半導体のデバイス化技術の高度化や微視的な物性解析技術を精緻化し、高温下(室温から数百度)の高密度励起子による深紫外線(235 nm)発光ダイオードの開発にも成功した。

この発光ダイオードは従来の間接遷移型半導体の常識を破るきわめて高い内部量子効率の発光を有しており、励起子発光デバイスの端緒を拓くものになると考えられる。さらにこの研究を通して、高性能 *pn* 接合ダイオードの実現など物性値において突出した魅力を有するダイヤモンド半導体による電子デバイスの基盤技術を著しく前進させた貢献は大きく、社会の要請である持続発展性の観点からも期待される。

将来シリコンより優れた性能をもつダイヤモンドの電子デバイスとして、化合物でない単一材料(炭素)で、光と電子による機能をあわせもつ夢のデバイスの実現が視野に入ってきたことも意義あることである。

また、半世紀に渡って未解決の励起子によるボーズ・アインシュタイン凝縮の実証に挑戦し、数十 K の温度下の擬平衡状態で BEC の臨界密度に対応する高密度励起子状態を実現し、励起子 BEC の実現に迫ったことは、高温下、高密度励起子状態に関する物理の新しい研究領域の存在を示した。今後応用にもつながる基礎科学の貴重な貢献といえる。

4-3. その他の特記事項(受賞歴など)

本研究は、提案時の構想ではダイヤモンド薄膜が示す紫外線の非線形発光現象の増強にナノ構造の pn 接合による高密度励起子を利用するという概念であった。励起子による BEC を科学コミュニティーが認める段階にまではくいこむことができなかったものの、BEC 状態につなげるべく励起子密度を高めていったことが紫外線発光の内部量子効率を飛躍的に高めることにつながった。この成果は間接遷移型半導体の発光にまつわる常識を覆す成果であり、極限的な物理現象を追求した研究が実ったものといえる。この挑戦に加わった多くの若い研究者がさらなる挑戦に臆せず立ち向かっていくことを期待したい。