

「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

(産業技術総合研究所ダイヤモンド研究センター 招聘研究員)

「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

本研究では、当チームが見出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を発光デバイス等のナノデバイスに利用することを目的に、ダイヤモンドの高密度励起子の発光機構やダイヤモンドによるナノデバイス化プロセスの基本的要素技術の確立をねらっている。平成13年度の4ヶ月の準備期間を経て、平成14年から本格的研究に入り、今年度は、機構解明と発光デバイスに必要なダイヤモンド薄膜での材料プロセスの要素技術と発光デバイスの動作確認などで成果が出た。発光機構の解明については、今までに非線形効果がボーズ粒子である励起子のBose-Einstein凝縮(BEC)と強い相関があることを明らかにしたが、昨年度はさらにダイヤモンドの高密度励起子状態でBECの特徴である系の化学ポテンシャルがゼロになる結果を得た。今年度は化学ポテンシャルがゼロという結論の妥当性を理論的に追及するとともに、新しく導入した測定システムでデータの再現性を検証することに成功した。発光デバイスの研究では、困難と考えられていた(001)面でのn形制御に世界に先駆けて成功した。この技術を用いて(001)面を利用したp-n接合発光ダイオードを試作し、所期の目的である235nmの紫外線を発光するLED動作を確認することができた。これらは共同研究として、北海道大グループ、国立環境研グループと展開しているが、今年度から参画した早稲田大グループではダイヤモンドにおける高密度励起状態によって発生する電子正孔プラズマ、電子正孔液滴などの多体量子系に見られる現象と高密度励起子状態の非線形効果の相違点を明らかにすることを目標に研究を開始した。

## 2. 研究実施内容

### 2-1 研究目的

ダイヤモンドが半導体材料として将来実用に資するために必要なことは、ダイヤモンドだけにしか期待できない新しい原理・現象を持っていることである。この観点で、励起子によるBose-Einstein凝縮(BEC)を利用した発光デバイスの提案ができれば、新原理による紫外発光デバイスとして、水銀レスの蛍光灯への応用をはじめ多くの可能性が期

待でき、そのインパクトは計り知れないものがある。本研究では、この新原理によりダイヤモンドによる紫外線ナノデバイスを開発することを目的にしており、励起子発光機構の解明と励起子発光等を利用する紫外線ナノデバイスのためのプロセス技術の確立とプロトタイプデバイスの試作を行う。

## 2-2 方法

(1) 発光機構の解明については、昨年度に引き続き、ダイヤモンドの励起子による Bose-Einstein凝縮(BEC)の実現の可能性を、低温の領域での励起子の発光スペクトルから詳細に調べた。まず、今まで展開してきた間接遷移型半導体における励起子発光の厳密な理論をもとに、実験結果のスペクトルの波形解析(カーブ・フィッティング)により、励起子のガス温度、系の化学ポテンシャルを厳密に決定することを行った。特に今年度は実験から得られるスペクトルのエネルギー分解能を厳密に取り入れた波形解析を行い、従来の波形解析結果との相違をみた。また実験としては、励起子系と格子系の温度が一定の条件下で、高密度励起子状態を電子ビームによる励起によって実現することを試みた。電子ビームによる電子・正孔対の発生機構が光の場合と比較すると複雑になるが、試料に連続的に照射することが可能なので、励起子のガス温度と格子温度を平衡に保ちながら高密度な励起子状態を作り出すことが原理的に可能になる。この擬熱平衡状態のまま、高密度励起子状態を得るためには、強励起による試料の温度の上昇が避けられることと試料の励起子の寿命が大きいことが重要であるが、本研究のダイヤモンド試料の場合、熱伝導率が100 Kで100W/cmKと金属の銅の約4W/cmKと比較してもかなり高い値を有していることと、高品質薄膜であることから励起子の寿命が大きいことが期待され、この条件を満たすものと考えられる。

(2) 高品質ダイヤモンド薄膜合成およびpn制御技術の確立については、昨年度までに高品質ダイヤモンド薄膜についてはほぼ目的を達したので、今年度はpn制御技術とpn接合の製作に力を注いだ。具体的にはデバイス化に有効な(001)面を用いたn形制御と発光の活性層としての高品質p形の合成技術の確立を図った。さらにこのダイヤモンドの合成技術をベースにn形アモルファスシリコンを用いたヘテロpn接合ダイオードとダイヤモンドだけのホモpn接合ダイオードを試作し、そのダイオードの電気的特性と発光特性を評価することを試みた。

## 3-3 結果および結論

### (1) 発光機構

前年度までの研究結果を踏まえ、化学ポテンシャルがゼロになる場所を実現することを目的に、観測温度を $T_{ob} = 20$  Kと固定し、発光スペクトルの励起電子ビーム電流を15 kVの加速電圧下で0.1  $\mu$ Aから20  $\mu$ Aまで変化させてみた。このとき、観測温度が低いため、スペクトルは非常に先鋭化する。このデータを上述した理論スペクトルによってカーブ・フィッティングしてみると、ピーク付近の信号があまりにも先鋭化しており、我々の光学系の分解能(波長にして1 nm, フォトンエネルギーとしては1.3 meV)では信号を正確に測定できていないことにより、理想的な発光スペクトルの解析では

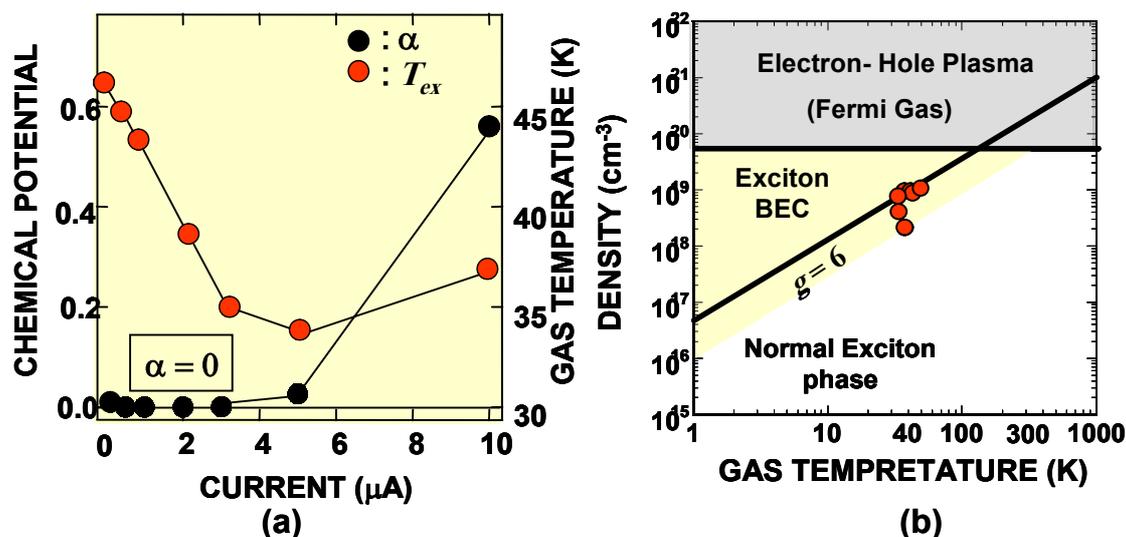


図1：(a)観測温度20Kでのダイヤモンドのエクシトン発光スペクトルを厳密な波形解析より求めたときの系の化学ポテンシャル  $\alpha$ とガス温度の電子ビームの電流依存性。(b)熱力学擬平衡状態におけるダイヤモンドの電子正孔対の相図と(a)の結果から算出したエクシトンのガス密度とガス温度の関係。

まくフィッティングができなくなっていることがわかった。そこで、この光学系の分解能を考慮した発光の理論スペクトルを構築し、これを基にカーブ・フィッティングを行ったところ、測定誤差と解析誤差の範囲で、図1の結果を得た。図1の結果で注目すべき点は、化学ポテンシャルがゼロになるところが数箇所見つかった点である。このところで励起電子ビームの電流を増加しているにも拘わらず系のガス温度が低下している現象が観測されているが、これは励起子ガスの一部がBEC相に達したため、超流動現象がおり発光領域が拡大することにより、励起子密度が減少してガス温度も減少した結果と解釈することができる。詳しい議論のためにはより詳しい研究が必要であることは言うまでもない。

この化学ポテンシャルがゼロの結果は、本実験で用いたCL装置の電子銃より安定な電子ビームを発生させる新しい電子銃を用いて、また別な試料を用いても得られた。これらの結果は、本研究の実験条件が励起子のガス温度と格子温度が一定である熱力学的擬熱平衡状態で得られたという点で初めてのことであり、アインシュタインの予言したBECの定義から言ってBEC相が実現できたということが出来ると言える。しかしながら、励起子のBECの実証に関しては、過去の研究でその実現がかなり否定的に考えられている状況があり、化学ポテンシャルがゼロというだけでは理解されない状況になっている。その為、今後BECが観測できたと主張することがすぐには理解されない状況になり、今後はBECに伴う超流動現象の確認、BECになったとき期待されるコーヒレント光の確認を行う必要がある。

## (2) ダイヤモンドでの電子正孔液滴現象とそのデバイス応用の可能性

元来、ダイヤモンドの自由励起子は80meVという大きな結合エネルギーも持つので室温でも発光に励起子が寄与し高密度励起状態においては電子正孔プラズマ、電子正孔液滴などの多体量子系がSi、Geに比べ高温でも観測されると考えられる。今年度当チームに参画した早稲田大グループを中心に低温におけるダイヤモンドの多体量子系をカソードルミネッセンス (CL) 法により詳細に分析し、励起ビームに対し非線形に発光強度が増加する現象の原因を調べると共に、ダイヤモンドの電子正孔液滴をデバイスに利用する可能性などについて検討した。

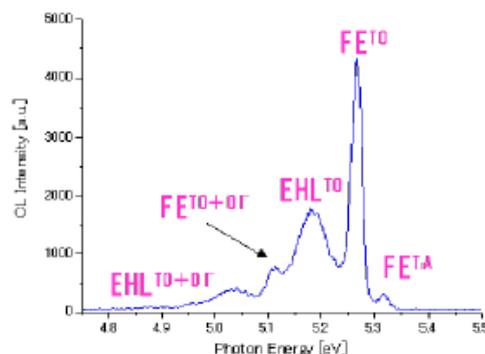


図2：ダイヤモンドのCLスペクトル

図2はIIaダイヤモンド基板に30kVで加速した電子線を20 $\mu$ Aもの基板電流が流れる程度に励起した際得られるCLスペクトルである。5.27eVの自由励起子 (FE) ピークの他に、5.18eVにブロードな電子正孔液滴 (EHL) ピークが観測された。ダイヤモンドのEHLのピークをCL法で観測したのは我々のチームが最初である。さらに我々はEHLピークが測定される領域で励起ビームに対して非線形にFEピークが増加する現象の確認を行った。

その結果が図3である。このように基板電流 ( $\propto$ 励起ビーム) を大きくしていくと、図3では基板電流が3 $\mu$ Aの時にFEの発光強度の増加割合が大きく変化した。しかし、同時にEHLの発光強度の増加割合も変化しており我々の観測した非線形的な増加現象は、励起領域に存在した非放射性経路がFEやEHLの密度上昇で埋められること示唆している。

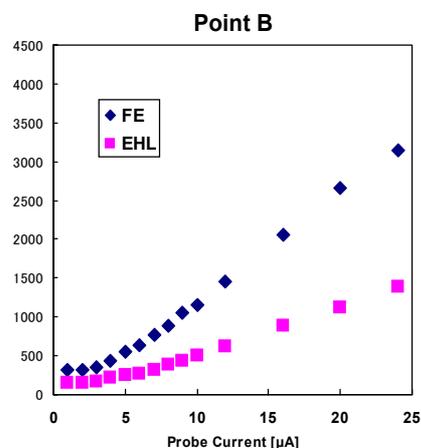


図3：励起ビーム電流に対するFE (フリー励起子) とEHL (電子正孔液滴) の発光強度の関係。

次にEHLとFEの発光強度の温度依存性を調べ、主にEHL発光ピークが何Kまでなら利用できるかを調べた。得られた温度対発光強度依存関係よりEHL発光は液体窒素温度 (80K) までは十分強度を持つことが示され、低温においてはFEとEHLの紫外光を同時検出できることからダイヤモンド発光デバイスの新たな可能性 (利用ピークの増加) を示すことが出来た。

## (3) pn制御技術の開発と励起子発光デバイスの試作

これまでダイヤモンド半導体のn形に関しては、(111)面のみで成功し (001)面におけるリンドーピングは成功しておらず、実用を考えると(111)面は堅く研磨が困難で(001)

面でのn形の成功が待ち望まれていた。当チームは、これまでの合成条件の範囲を広げ、かつ、最適化を行うことにより (001)面におけるリンドーピングによるn形ダイヤモンドの合成に成功することができた。

p形ダイヤモンドの開発については、当チームは現在世界をリードしてきており、キャリア密度が $10^{11}/\text{cm}^3$ から $10^{15}/\text{cm}^3$ にわたる領域で安定して移動度が $10^3\text{cm}^2/\text{Vs}$ を示すp形を得ている。今年度は、これまで真空系の整備などを通してボロン以外の不純物混入の軽減を図り、さらに進んでホルダー材料の選択によって、不純物が少ない安定な合成を行うことができるようになった。また、これらの開発研究と同時に、ドーパント取り込みのメカニズムに関しては、電子スピン共鳴法 (ESR) による欠陥評価の研究をはじめ、詳細なホール効果測定、カソードルミネッセンス法等により、理解を進めることができた。

発光デバイスに重要な要素プロセスである、金属/ダイヤモンド界面やpn接合界面の制御の内、p形ダイヤモンドと金属のオーミック接合に関しては、高品質p形膜を用い、これまで蓄積した表面処理技術を用い、さらには、メサ構造を用いた評価技術を確認することにより、半導体デバイス特に発光デバイスとして十分機能する良質p形半導体とのオーミック接合で $10^{-5}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以下の低抵抗接合を達成するとともに、 $600^\circ\text{C}$ の高温下でもダイオードの理想因子が1.0を示す理想的なショットキー接合を実現することができた。

紫外線ナノデバイスの試作については、今年度から本格的に稼働した。昨年度までn形ダイヤモンドの合成技術が十分でなかったため、pn接合ダイオードの研究はn形アモルファスシリコンを用いたヘテロ接合で展開してきたが、今年度はこのアモルファスシリコンを用いたヘテロpn接合ダイオードの研究とn形ダイヤモンドの合成の成功により、ダイヤモンドだけのホモpn接合ダイオードの研究を展開することができた。この中で、アモルファスシリコンを用いたヘテロpn接合ダイオードの研究で、図4に示すように、数Vの印加電圧に対し10桁以上の非常に優れた整流特性を示すものが得られた。この接合を用いた電流注入による発光特性を観測したところ、室温下で深い準位によるエレクトロルミネッセンスを観測できたが、励起子による発光は観測できなかった。これは発光が期待できるP形のダイヤモンド層の品質にも関係しているが、接合部分からの紫外発光を観測する工夫がまだ十分でないと考えている。

ホモ構造の(111)面のpn接合ダイオードについては本格的なデバイスプロセスを導入したデバイス製作を行っており、現在までに3回のデバイスの試作を行うことができた。

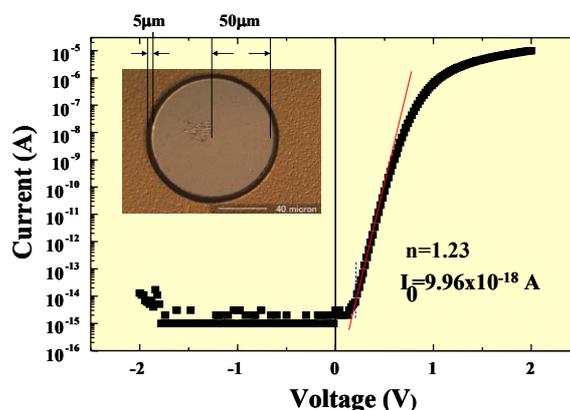


図4：試作したダイヤモンド/アモルファスシリコンヘテロpn接合ダイオードのI-V特性

3回目の試作段階で、10Vの印加電圧で8桁以上の整流特性を持つpn接合ダイオード作製可能になり、世界のトップデータと遜色ないダイオードが得られるようになった。さらに、(001)面を用いたpn接合ダイオードの試作を行い、20Vの印加電圧で6桁以上の整流特性をもつダイオードを得ることに成功した。この発光ダイオードの特性を評価したところ図5に示すように、室温下の順方向47V, 電流値35mAの条件で、励起子による235nmの明瞭な紫外線の発光を観測することができた。この(001)面の発光ダイオードの詳細な研究は次年度の最重要課題になるが、(001)面を用いたpn接合ダイオードは世界初であり、そのLED動作確認ができたことは今年度の大きな成果であると考えている。

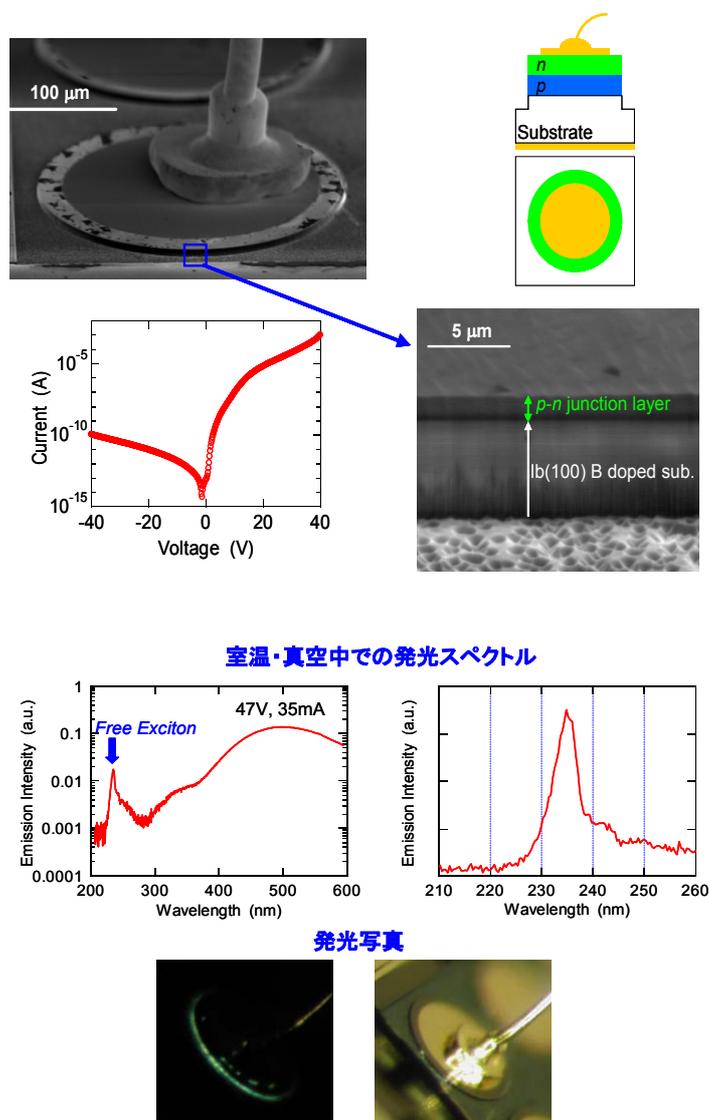


図5：(001)面を用いたpn接合ダイオードの構造、SEM像、I-V特性、発光スペクトルと発光時のダイオードの写真。

### 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 招聘研究員）
- ② 研究項目：電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  
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ナノデバイスの製作と評価

#### 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（北海道大学、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：久米博（独立行政法人国立環境研究所、主任研究員）
- ② 研究項目：ダイヤモンド紫外線センサーの製作と評価

#### ナノ加工グループ

- ① 研究分担グループ長：川原田洋（早稲田大学、教授）
- ② ダイヤモンドナノデバイス化プロセス技術の確立

### 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

- Y.G. Chen, M. Ogura, H. Okushi,  
Schottky junction properties on high quality boron-doped homoepitaxial diamond thin films, J. Vac. Sci. Technol. **B 22(4)**, 2084-2086 (2004)
- Y.G. Chen, M. Ogura, M. Kondo, H. Okushi, High-performance diamond/amorphous silicon p-n heterojunctions, Appl. Phys. Lett. **85**, 2110-2112 (2004)
- Y.G. Chen, M. Ogura and H. Okushi, Investigation of specific contact resistance of ohmic contacts to B-doped homoepitaxial diamond using transmission line model,  
Diamond and Related Materials, **13**, 2121 (2004)
- N. Mizuochi, H. Watanabe, J. Isoya, H. Okushi, S. Yamasaki, Hydrogen-related defects in single crystalline CVD homoepitaxial diamond film studies by EPR,

Diamond and Related Materials **13**, 765-768 (2004.1)

- Sung-Gi Ri, H. Watanabe, M. Ogura, D. Takeuchi, M. Hasegawa, H. Okushi, K. Shimomura, K. Nishiyama, Muon spin relaxation in CVD polycrystalline diamond film,  
Diamond and Related Materials **13**, 709-712 (2004.1)
- Y.G. Chen, M. Ogura, H. Okushi, Schottky junction properties on high quality boron-doped homoepitaxial diamond thin films, J. Vac. Sci. Technol. **B 22(4)**, 2084-2086 (2004.8)
- Y.G. Chen, M. Ogura, M. Kondo, H. Okushi, High-performance diamond /amorphous silicon p-n heterojunctions, Appl. Phys. Lett. **85**, 2110-2112 (2004.9)
- M. Kato, W. Futako, S. Yamasaki, H. Okushi, Homoepitaxial growth and characterization of phosphorus-doped diamond using tertiarybutylphosphine as a doping source, Diamond & Related Materials, **13/11-12**, pp 2117-2120
- Y.G. Chen, M. Ogura and H. Okushi, Investigation of specific contact resistance of ohmic contacts to B-doped homoepitaxial diamond using transmission line model,  
Diamond and Related Materials, **13**, 2121 (2004)
- N. Kumagai, S. Yamasaki and H. Okushi, Optical characterization of surface roughness of diamond by spectroscopic ellipsometry,  
Diamond and Related Materials, **13**, 2092-2095, (2004)
- N. Mizuochi, M. Ogura, H. Watanabe, J. Isoya, H. Okushi, S. Yamasaki, EPR study of hydrogen-related defects in Boron doped p-type CVD homoepitaxial diamond films, Diamond and Related Materials, **13**, 2096-2099, (2004)
- W. Futako, A. Uedono, H. Kato, H. Watanabe, S. Yamasaki, H. Okushi, Characterization of homoepitaxial CVD diamond by positron annihilation,  
Diamond and Related Materials, **13**, 2102, (2004)
- Matsudaira, S. Miyamoto, H. Ishizaka, H. Umezawa, H. Kawarada "Over 20 GHz Cut-Off Frequency Deep Sub-micron Gate Diamond MISFET", IEEE Elect. Dev. Lett., **25 (7)**, 480-482 (2004).
- H. Umezawa, T. Arima, S. Miyamoto, H. Matsudaira, H. Kawarada "70 nm Channel Diamond MISFET and Suppression of Short Channel Effect", IEEE Elect. Device Lett., (in press)
- Sumikawa, T. Banno, K. Kobayashi, Y. Itoh, H. Umezawa, H. Kawarada "Memory effect of diamond in-plane-gated field-effect transistors", Appl. Phys. Lett., **85 (1)**, 139-141 (2004).

- 川原田 洋, 梅沢 仁, “ダイヤモンドにおけるキャリア輸送特性とFETへの応用”, 応用物理, 73, 3, 339-345 (2004).
- Zhong, M. Tachiki, H. Umezawa, T. Fujisaki, H. Kawarada, I. Ohdomari “Large-Area Synthesis of Carbon Nanofibers by Low-power Microwave Plasma Assistant CVD”, Chem. Vapor Depos., 10 (3), 125 (2004).
- S. Song, M. Degawa, Y. Nakamura, H. Kanazawa, H. Umezawa, H. Kawarada “Surface modified Diamond Field-Effect Transistors for Enzyme Immobilized Biosensor”, Jpn. J. Appl. Phys. (Express Letter) 43, L814-817 (2004).
- M. Tachiki, Y. Kaibara, Y. Sumikawa, M. Shigeno, H. Kanazawa, T. Banno, K. S. Song, H. Umezawa, H. Kawarada “Characterization of the Locally Modified Diamond Surface using a Kelvin Probe Force Microscope”, (submitted to Surf. Sci. Lett.,)
- Y. Takano, M. Nagao, I. Sakaguchi, M. Tachiki, T. Hatano, K. Kobayashi, H. Umezawa, H. Kawarada “Superconductivity in diamond thin films well above liquid helium temperature”, Appl. Phys. Lett., 85 (14), 2851-2853 (2004).
- G. Zhong, T. Iwasaki, H. Kawarada, I. Ohdomari “Synthesis of highly oriented and dense conical carbon nanofibers by a DC bias-enhanced microwave plasma CVD method”, Thin Solid Films, 464, 65, 315-318 (2004).
- H. Kawarada “Diamond field effect transistors using H-terminated surfaces”, Thin-Film Diamond II Semiconductors and Semimetals, 77, 311-338(2004).
- 光燮, 中村 雄介, 出川 宗則, 佐々木 順紀, 梅沢 仁, 川原田 洋 “多結晶ダイヤモンド表面を用いた電解質溶液FETsのバイオセンサへの応用”, 日本結晶成長学会論文誌 31 4 pp335-340 (2004) (招待論文)
- G. J. Zhang, H. Umezawa, H. Hata, T. Zako, T. Funatsu, I. Ohdomari, H. Kawarada “Micropatterning Oligonucleotides on Single Crystal Diamond Surface by Photolithography”, Jpn. J. Appl. Phys., 44 L295 (2005)

(2) 特許出願

H16年度特許出願件数：1件 (CREST研究期間累積件数：3件)