

公開資料

戦略的創造研究推進事業
研究領域「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」

研究課題「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」

研究実施終了報告

研究期間 平成13年12月～平成18年11月

研究代表者氏名 大串秀世

産業技術総合研究所 招聘研究員

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についてその発光機構を解明しながら、この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指した。

この研究の狙いとしては、(1)優れた特性を有しながら半導体としてまだ実用化されていないダイヤモンドによる光・電子デバイスの突破口になること、(2)室温でも高密度な励起子状態を実現できる高温下・高密度励起子に関する新しい研究領域の開拓、(3)ダイヤモンドの特徴を踏まえた微細化加工技術によるナノテクノロジーの基盤技術の確立を図ることにあつた。

電子・光デバイスへの応用に関する既存の半導体材料がもつ圧倒的ポテンシャルに対して、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・現象を持つことである。本研究のきっかけになったダイヤモンドの自由励起子による強い紫外線(235nm)発光の非線形光学効果は励起源に電子ビームを用いて室温下で観測されているが、[1] これは励起子が高密度に存在した高品質なダイヤモンドがゆえに観測された物理現象と考えられ、従来の直接遷移型半導体材料では観測されていないものである。この現象は微細加工技術等のナノテクノロジーを駆使したデバイスプロセスを適用することより、電流注入による紫外線の半導体発光素子や高感度センサへの展開が図れる。また、ダイヤモンドによるナノスケールでの高密度励起子状態の物理現象を把握することにより、新しい概念(ボーズ凝縮を想定)による紫外線の発光素子の実現が可能になる。

本研究では上述の目的を果たすために以下の課題を設定した。

1. 間接遷移型半導体における高密度励起子状態の理解
2. シリコン並みの高品質なダイヤモンド薄膜合成の確立
3. p-n制御技術の確立
4. ナノスケールのデバイス化のための微細加工技術とその評価
5. ダイヤモンド紫外線発光デバイスおよび紫外線センサーの試作・評価技術の確立

全体の研究方針としては、半導体としてのダイヤモンドの研究分野が未開拓な部分が多いことから、ダイヤモンドに関する材料研究、プロセス研究のあらゆる面ですべての研究が本プロジェクトの研究目的に繋がると考え、共同研究者や若手研究者には最終目標にこだわることなくなるべく自由に展開する形をとった。

この中で、本プロジェクトの提案内容の意義を明確にするためには、励起子発光を利用する間接遷移型のダイヤモンドの発光素子が従来の直接遷移型の半導体と遜色ないことを示すことが重要と考えた。この考えに沿って、プロジェクト全体を通して間接遷移型半導体における高密度励起子の振る舞いの解明は、後述するボーズ・アインシュタイン凝縮の実現の有無と合わせて最も重要であると考え、ここに重点を置いた。さらに後半には、前半のダイヤモンドの電子デバイス化に関する基盤技術の成果を踏まえ、ナノテクノロジーを念頭に置いたプロトタイプデバイスの開発に重点を置き、発光素子としての有効性を示す方針をとった。

■間接遷移型半導体における高密度励起子状態の理解：茨城大学、産総研、早稲田大学

理論的考察を茨城大学菅野グループが、実験的研究を主として電子ビームを励起源にしたカソードルミネッセンス法を駆使して産総研グループが担当した。後半は菅野名誉教授が産総研の客員研究員として参加する形で産総研グループが理論および実験の両サイドを担当した。また後半から本プロジェクトに参画した早稲田大学川原田グループは高密度励起状態について産総研の別な視点からの研究を展開するとともに、本プロジェクトの最終目標であるダイヤモンドの応用展開の基盤技術の確立の観点から超伝導現象やバイオセンシング等の基盤技術についての研究を展

開した。

■高品質ダイヤモンド薄膜合成技術の確立：産総研

前半は基礎物性としての高品質ダイヤモンド薄膜の合成、後半はデバイスのための基盤材料という観点で研究を展開した。

■p-n 制御技術の確立：産総研

プロジェクトのスタート時点で達成していなかったn型の制御についてについて重点をおき、後半にはデバイスのための条件出しを行った。

■ナノスケールのデバイス化のための微細加工技術とその評価：産総研、東大→北大→理研

産総研ではステップフリーな原子レベルの平坦なダイヤモンド薄膜の合成や酸素を用いたRIE(反応性イオンエッチング)によるナノスケールのダイヤモンドのエッチングについて検討をおこなった。一方現理研の市野瀬グループは同グループが持つ高いポテンシャルとユニークな研究方法によって、を金属/ダイヤモンド界面の高分解断面 TEM の研究を担当した。

■ダイヤモンド紫外線発光デバイスおよび紫外線センサの試作・評価技術：環境研、産総研

発光デバイスの試作については産総研が担当し、環境研は新しい概念のダイヤモンド紫外線センサの可能性、産総研は発光デバイスについて実用レベルからの要求とその対応について、環境研と産総研が共同で産総研の中で展開した。

以下ここでは、本プロジェクトでの重点課題である(1)ダイヤモンドの高密度励起子状態に関する研究と(2)高密度励起子状態を用いたダイヤモンド p-n 接合発光ダイオードの試作・評価に関する成果の概要を述べ、他の研究内容の展開と成果については3章で記述する。

(1) ダイヤモンドの高密度励起子状態に関する研究

ダイヤモンドの励起子の状態を調べるに当たって、提案時までにはあまり詳しい研究がなかった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試み、本プロジェクトでこれを完成させた。[2] 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解析方法を考案した。[3,4]

これと平行して、実験的研究としては、超高真空一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 10K 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。[4] この実験結果を上述した理論スペクトルと比較することにより、熱力学的擬平衡状態における励起子状態の化学ポテンシャルと励起子温度を精度よく求めた。次に、この波形解析法を観測温度依存性や励起ビーム電流依存性などいろいろな条件で観測された各種ダイヤモンド試料の励起子発光スペクトルに適用し、以下の結果を得ることができた。

- 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および観測スペクトルの精度の良さが証明された。[5]
- ホウ素ドープ単結晶ダイヤモンド薄膜では、励起子密度が高い場合でも $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 程度であるが、この場合は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る舞いが観測された。[5]
- 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 $2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 以上の高

密度励起子状態に達するが、この場合、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的になっていることが分かった。[5]

●ある高品質ダイヤモンドドーピング単結晶薄膜では、励起電子ビームの加速電圧15kV、電子ビーム電流0.1 ~ 1 μ A、観測温度30Kの条件で、励起子温度が約38K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)がこの条件下で実現できることが示唆された。[4,5]

●この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に伴う超流動現象と関連した現象と理解できることが示唆された。[5]

(2)ダイヤモンドp-n接合発光ダイオードの試作・評価

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、前半にデバイス化のための要素研究を展開し、後半に入って、(1)で述べ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に取り組んだ。発光素子は集積回路のような電子デバイスの開発よりは複雑ではないが、それでもデバイスの試作のためには、多くの材料プロセスとデバイス化プロセスで生じる技術課題を解決して置く必要がありかなりの時間がかかったが、以下に示すように目標を達成あるいは目標を越える成果を得ることができた。

●電子・正孔対の発光効率を考えると、間接遷移型はでの直接遷移型と比較し3桁から6桁程度悪いことが知られているが、励起子状態、特に高密度励起子状態を利用すると、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。[6]

●p-n 制御技術のうち、p 型制御については、シリコンでのドーピング技術並みのホウ素のドーピング量を 10^{14}cm^{-3} から 10^{17}cm^{-3} にわたる領域で安定して移動度 $1000 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上を示すものが再現性よく得られる技術を確立した。[7] n 型制御について、実用化に必要な (001)面での n 型合成に挑戦し、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。[8]

●p-n 接合 LED と、[9] 高密度の励起子の集積場所として i 層を挟んだ p-i-n 接合の LED の試作に成功した。[10] 試作した LED の接合での電流-電圧特性と容量-電圧特性は良好な特性を示し、発光特性も期待以上のものが得られた。[9,10] 特に、p-i-n 接合 LED では、p-n 接合 LED に比べ、紫外線以外の波長 400nm 付近をピークとした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する結果が得られた。[10] この結果を詳細に解析すると、内部量子効率としては間接遷移型半導体の常識を破る 10%以上の高効率な値になり、実用化も視野に入る LED が出来たことになる。

●この LED の発光スペクトルは前述した波形解析によって、励起子のガス温度が 200°C 以上で励起子密度が 10^{19}cm^{-3} 近くになることが分かった。この結果は間接遷移型の半導体の特長(電子と正孔の再結合時間が長い)とダイヤモンドの励起子の束縛エネルギーが 80meV 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 40K 程度の低温で動作させることができれば、励起子の密度が BEC の臨界密度になり BEC が実現できることを示唆する。

●p-i-n 接合が通常の p-n 接合より、高効率の LED を実現できることより、ドーピング層より欠陥の少ない i 層に励起子を閉じ込めること、つまりナノ空間に高密度励起子状態を実現する有効性が示され、実用化に当たってはナノデバイス化を推進する必要があることがわかった。一方、紫外線 LED の実用化

に当たっては、LED から発光した紫外線の取り出し効率を向上すること重要課題になるが、間接遷移型であるダイヤモンドの励起子のもつ比較的長い拡散過程を有効に生かすことが可能であることを実験的に示した。このように、本プロジェクトでは真の意味でのナノデバイスを実現することは至らなかったが、実用レベルのさらなる高効率LED の開発にはナノデバイス化の重要性を示すことができた。

以上本プロジェクトでは、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。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(BEC)の実証に関しても、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 の実現に一歩近づき、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を切り開くことが出来たと考えている。

また、最終目標である高温下(室温から数百度)の高密度励起子による深紫外線(235nm)発光ダイオードの開発にも成功した。このダイオードは従来の間接遷移型半導体の常識を破る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 p-n 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ることで、本プロジェクトの大きなねらいの1つを果たすことができた。しかし、ナノデバイス化という観点では当初の計画まで達成できなかった点があった。

この他、本プロジェクトのねらいと解決すべき研究課題に対する内容の詳細は2章以下で記述する。

参考文献

- [1] H. Watanabe and H. Okushi, Jpn.J.Appl.Phys. **39**, L385 (2000).
- [2] S. Kanno and H.Okushi, phys. stat. sol. (a), in press.
- [3] H. Okushi, H. Watanabe , S. Kanno, phys. stat. sol. (a), **202**, 2051 (2005).
- [4] H. Okushi, H. Watanabe, S. Yamasaki and S. Kanno, phys. stat. sol. (a), **203**, 3226 (2006).
- [5] H. Okushi, H. Watanabe, S. Yamasaki and S. Kanno, unpublished results.
- [6] 大串秀世、光学、**33**, 254 (2006).
- [7] M.Ogura, Y.G.Chen, S Ri, H.Watanabe, S.Yamasaki, H.Okushi, 11.5 in Abstract for 15th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides & Silicon Carbide (Diamond 2004).
- [8] H. Kato, S. Yamasaki, Y. Okushi, Appl. Phys. Lett. **86**, 222111 (2005).
- [9] T. Makino, H. Kato, M. Ogura, H. Watanabe, S.-G. Ri, S. Yamasaki and H. Okushi: Jpn. J. Appl. Phys. **44**, L1190 (2005).
- [10] T. Makino, N. Tokuda, H. Kato, M. Ogura, H. Watanabe, S.-G. Ri, S. Yamasaki, and H. Okushi: Jpn. J. Appl. Phys. **45**, L1042 (2006).

2 研究構想及び実施体制

(1) 研究構想

1. 研究開始時に立てた目標

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についてその発光機構を解明しながら、この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指した。

この研究の狙いとしては、(1)優れた特性を有しながら半導体としてまだ実用化されていないダイヤモンドによる光・電子デバイスの突破口になること、(2)室温でも高密度な励起子状態を実現できる高温下・高密度励起子に関する新しい研究領域の開拓、(3)ダイヤモンドの特徴を踏まえた微細化加工技術によるナノテクノロジーの基盤技術の確立を図ることである。

電子・光デバイスへの応用に関する既存の半導体材料がもつ圧倒的ポテンシャルに対して、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・現象を持つことである。本研究のきっかけになったダイヤモンドの自由励起子による強い紫外線(235nm)発光の非線形光学効果はその可能性を秘めた現象である。この現象は、ダイヤモンドでのp-n制御技術の確立によって、電流注入による紫外線の半導体発光素子や高感度センサへの展開が図れる。また、ダイヤモンドによるナノスケールでの高密度励起子状態の物理現象を把握することにより、新しい概念(ボーズ凝縮を想定)による紫外線の発光素子への展開が図れる。

本研究では上述の目的を果たすために以下の課題を設定した。

- ①間接遷移型半導体における高密度励起子状態の理解
- ②高品質ダイヤモンド薄膜合成技術の確立
- ③p-n制御技術の確立
- ④デバイス化のための微細加工技術とその評価
- ⑤紫外線発光デバイスおよび紫外線センサーの試作・評価技術の確立

2. 5年間の研究計画・進め方

項目	H13年度 (4ヶ月)	H14年度 2002	H15年度 2003	H16年度 2004	H17年度 2005	H18年度 2006
設備の整備	←	→	終了			
高品質ダイヤモンド合成		←	→	終了	→ 欠陥、深い準位等の評価と制御	
発光機構解明	←	→		延長		→
p-n 制御技術		←	→		→	
微細加工技術			←			→

デバイス試作		←				→
			p型ダイヤモンド/n型 a-Si	p-n 接合		p-i-n 接合
デバイス評価			←			→
まとめ						↔

3. 新展開から生まれた目標

プロジェクトの後半から参加した早稲田大の川原田グループは、当初川原田グループで展開していたダイヤモンドデバイスの経験を生かした発光素子の開発を担当する予定であったが、参加まもなくダイヤモンドで超伝導が生じたニュースが入った。超伝導現象はボーズ粒子であるcooper-pair の BEC に関係する現象であり、何故優れた半導体物性を示すダイヤモンドで超伝導が生じるのか、また将来のダイヤモンドの応用にとっても、興味ある重要な研究対象である。発光素子の試作は産総研で出来る目処ができたこともあり、将来のダイヤモンドの応用の立場から本プロジェクトの中で、川原田グループがこのダイヤモンドの超伝導の発生機構とその電子デバイスへの応用についての課題を担当した。また、最近急速に進んでいるダイヤモンドのバイオセンサへの展開についても、以前から研究を行っている川原田グループが新しい視点での研究を担当した。

4. 役割分担

① 間接遷移型半導体における高密度励起子状態の理解：茨城大学、産総研、早稲田大理論的考察を茨城大学菅野グループが、実験的研究を主として電子ビームを励起源にしたカソードルミネッセンス法を駆使して産総研グループが担当した。後半は菅野名誉教授が産総研に参加して産総研グループが理論および実験の両サイドを担当した。また後半から本プロジェクトに参画した早稲田大学川原田グループは高密度励起状態について産総研の別な視点からの研究を展開するとともに、ダイヤモンドの応用展開の基盤技術の確立の観点から超伝導現象やバイオセンシング等の基盤技術についての研究も展開した。

② 高品質ダイヤモンド薄膜合成技術の確立：産総研
前半は基礎物性としての高品質ダイヤモンド薄膜の合成、後半はデバイスのための基盤材料という観点で研究を展開した。

③ p-n 制御技術の確立：産総研
プロジェクトのスタート時点で達成していなかったn型の制御についてについて重点をおき、後半にはデバイスのための条件出しを行った。

④ ナノスケールのデバイス化のための微細加工技術とその評価：産総研、東大→北大→理研
産総研ではステップフリーな原子レベルの平坦なダイヤモンド薄膜の合成や酸素を用いたRIE(反応性イオンエッチング)によるナノスケールのダイヤモンドのエッチングについて検討をおこなった。一方現理研の市野瀬グループは同グループが持つ高いポテンシャルとユニークな研究手法によって、を金属/ダイヤモンド界面の高分解断面TEMの研究を担当した。

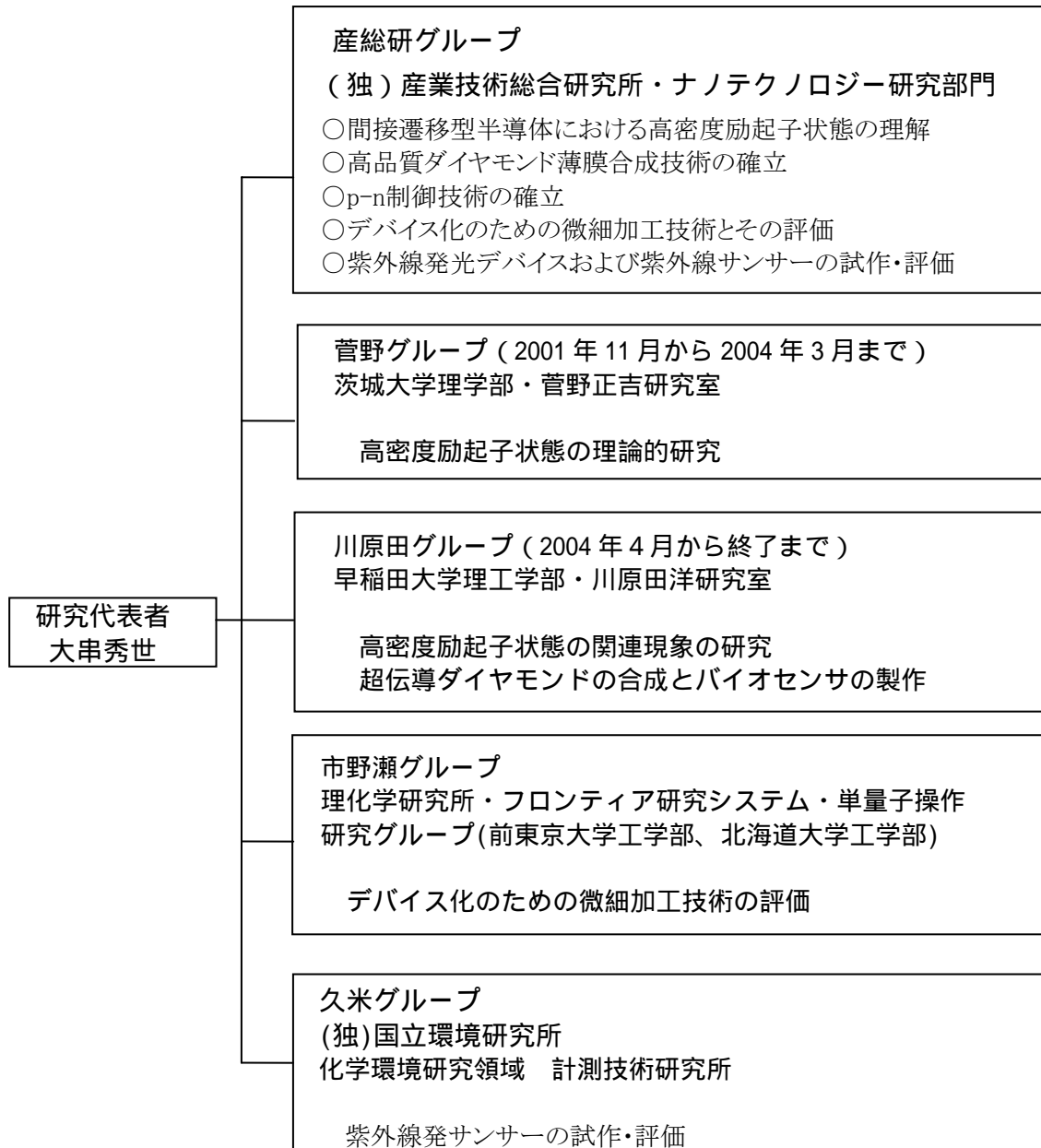
⑤ ダイヤモンド紫外線発光デバイスおよび紫外線センサの試作・評価技術：産総研、環境研
発光デバイスの試作については産総研が担当し、環境研は新しい概念のダイヤモンド紫外線センサの可能性、産総研は発光デバイスについて実用レベルからの要求とその対応について、環境

研と産総研が共同で産総研の中で展開した。

⑥ ダイヤモンドの新展開 ―超伝導とバイオセンサー― 早稲田大

高濃度ホウ素ドーピングによる超伝導ダイヤモンドの合成と評価とこれを基にしたダイヤモンドによる高温超伝導体の探索とバイオセンサを目指したダイヤモンド電解質溶液ゲート型電解効果トランジスタ(SGEFT)の製作を担当。

(2)実施体制



3. 1 間接遷移型半導体における高密度励起子状態の理解

(茨城大 菅野グループ、産総研 大串グループ、早稲田大 川原田グループ)

理論的考察を茨城大グループが、実験的研究を主として電子ビームを励起源にしたカソードルミネッセンス法を駆使して産総研グループが担当した。後半は菅野名誉教授が産総研の客員研究員として参加する形で産総研グループが理論および実験の両サイドを担当した。また後半から本プロジェクトに参画した早稲田大グループは高密度励起子状態のとき生じる電子正孔液滴と自由励起子との関連について調べた。

(1)研究実施内容及び成果

1 高密度励起子状態に関する研究の実施内容

ダイヤモンドの励起子は、その束縛エネルギーが 80 meV [1] と他の半導体と比較して大きな値をもち、ボーア半径が小さい。[1] さらに、間接型遷移半導体のため励起子の発光寿命が比較的長く、ダイヤモンドは 1000 K 近くまで 10^{19}cm^{-3} 以上の高密度励起子状態を保持することが原理的には可能になる。もし、この高密度励起子状態を数十 K の温度下で実現できるならば、ボーズ粒子の系で期待できる Bose-Einstein 凝縮(BEC)が生じることが予想される。励起子による BEC は半世紀に渡る研究の歴史があるが、まだ実証されていない。ダイヤモンドの励起子は BEC 実現の有力な候補ということが言える。本研究ではダイヤモンドの励起子によって、どれだけの高密度励起子状態を実現できるかを、励起子 BEC の実現可能性も考慮して検討した。

ダイヤモンドの励起子の状態を調べるに当たって、提案時までにはあまり詳しい研究がなかった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試み、本研究でこれを完成させた。[2] 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(TO)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解析方法を考案した。[3,4]

これと平行して、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(CL)装置を立ち上げ、[5] これにより、10K 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スペクトルと比較することにより、熱力学的擬平衡状態における励起子状態の化学ポテンシャルと励起子温度を精度よく求めた。次に、この波形解析法を観測温度依存性や励起ビーム電流依存性などいろいろな条件で観測された各種ダイヤモンド試料の励起子発光スペクトルに適用した。

2 今までの励起子 BEC の研究と本研究での研究手法

量子統計の世界では、粒子の性質により1つの状態には1つの粒子しか占めることができないフェルミ粒子が従う Fermi-Dirac 統計と1つの状態に制限なく入れる Bose 粒子が従う Bose-Einstein 統計がある。Bose-Einstein 統計に従うボーズ粒子の場合、ある温度で系の粒子数がその温度で占めることができる状態数より多くなると、余分な粒子はすべてエネルギーの最も低い基底状態を占める Bose-Einstein 凝縮 (BEC) という現象が期待される。実際、系が絶対零度になればその粒子が占めることのできる状態は1つしかないので Bose-Einstein 統計に従う粒子系ではすべて BEC を示すことになる。この BEC の現象は古くは液体の He 原子で観測されているが、ボーズ粒子の理想ガス状態としての報告は、最近になってアルカリ原子を用いて 10^{-9} K という絶対零度に近い状態で実現されている。[6-8]

BEC の実現を考えると、ボーズ粒子の質量が小さいほど、高温でも可能になる。このことから、

原子より 3 桁程度質量の小さい固体系の電子・正孔対によるボーズ粒子である励起子による BEC の研究が早くから注目され、50 年にわたって世界中の多くの研究者がその実証に挑戦してきたが、今だ未解決という研究の歴史がある。[9-13] 最近では Cu_2O の励起子の系での BEC の研究が行われてきているが、多くの研究者が認める明瞭な結果は得られておらず、現状では励起子による BEC の実現を否定的にみる研究者が多くなっている。

今までの励起子 BEC の研究では、高密度の励起子状態をつくるのに大出力の短パルスのレーザー光を使って、電子・正孔対を瞬間的に発生させる方法を行ってきた。電子・正孔対を発生させるには発生機構がよく理解されている光励起を用いるのが良いが、短パルスのレーザー光を使用するのは、連続的に試料に照射して高密度の励起状態を発生するレーザー光源が簡単には用意できないこと、また連続照射の場合は試料の温度が上昇してしまう等の理由による。

しかし、ヘムト秒やピコ秒の短いパルスによるレーザー光源を使用する場合、観測する現象は発生する Fermi 粒子系の電子・正孔対と Bose 粒子系の励起子と共存する状態の系を扱うことになり複雑になる。励起子の BEC を議論するには、Fermi 粒子の電子や正孔の存在が無視できる状態が望ましい。実際、短パルスレーザーによる実験では、レーザー照射後にこの状態を得ることが出来るかどうか疑問が生じている。たとえば、 Cu_2O の励起子の系での研究では、レーザー照射後の数 100 ナノ秒で発光スペクトルの波形解析から系の化学ポテンシャルがゼロになることから BEC 相が観測できたという報告がある。しかしこの現象は、非平衡状態の時間依存性を考慮することにより、Bose-Einstein 統計を用いることなしに、古典統計だけで現象を説明できる可能性があり、誰もが認める励起子 BEC の実証にはならないことが指摘されている。[14]

本研究では、後述するようにダイヤモンドの励起子 BEC の可能性を検証するにあたって、Fermi 粒子の電子や正孔の存在が無視できる条件下で、励起子の高密度状態を実現することを電子ビームによる励起によって試みた。電子ビームによる電子・正孔対の発生機構は、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試料の温度を平衡に保ちながら、電子や正孔の存在が無視できる条件下で高密度励起子状態を作り出すことが原理的に可能になる。一般には強励起の電子ビーム照射によって、試料温度の上昇が生じ、目的の現象を観測できなくなる。しかし、本研究のダイヤモンドの試料の場合、熱伝導率が 100 K で $100\text{W}/\text{cmK}$ と金属の銅の約 $4\text{W}/\text{cmK}$ と比較してもかなり高いことと、高品質ダイヤモンドの励起子は寿命が長いことから、上述の条件で目的の高密度励起子状態を作り出すことができた。

3 ダイヤモンド励起子による BEC の実現の可能性

ボーズ粒子は平衡状態でその系の化学ポテンシャルが常に負かゼロになり、ゼロ ($\mu = 0$) のところで BEC が生じることが理論的に導かれている。このとき、粒子の臨界密度 n_c と系のガス温度 T_{ex} の関係は

$$n_c = 2.162g \left(M k_B T_{ex} / 2\pi\hbar^2 \right)^{3/2} \quad (1)$$

で与えられる。ここで g は励起子の基底状態の縮退度、 M はダイヤモンドの励起子の質量、 k_B は Boltzmann 定数である。

図 3.1.1 にダイヤモンドの擬熱平衡状態での電子・正孔に関する簡単な電子・正孔対の相図を示

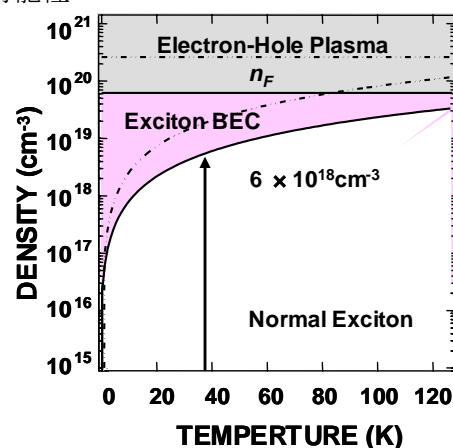


図 3.1.1: ダイヤモンドの擬熱平衡状態での電子正孔対に関する簡単な相図。実線は励起子の基底状態の縮退度(g)が 6 (singlet) の場合。一点鎖線は $g=18$ (triplet) 場合の結果を示す。

した。ここで、(1) 式で与えられる BEC の境界線を $M = 0.86 m_0$ (m_0 は自由電子質量) と $g = 6$ あるいは 1 として 2 つの線で示している。 $g = 6$ とした理由は、ダイヤモンドの励起子の基底状態を決めている電子と正孔が、それぞれ 6 重縮退している伝導帯の極小点と 2 重縮退している価電子帯の極大点うち重い有効質量のものから成り立っていること、またそれらは singlet state ($S = 0$) のスピン状態になっているとしたからである。[15] また図には、ダイヤモンドの励起子のボーア半径 r_B で見積もられる $n_F = 3/(4\pi r_B^3) = 6.17 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ についても示している。この n_F の値を越えると電子・正孔対は励起子として存在できず、単なる電子・正孔のプラズマ状態 (EHP) になる。

絶縁性の励起子相から金属相のプラズマ状態 (EHP) への転移を Mott 転移と呼んでいる。最近の報告によると、ダイヤモンドの Mott 転移の臨界密度は $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ で与えられるとしている。[16] これはフェムト秒の短パルスレーザーによる高密度電子正孔対の発生による荷電状態の電子と正孔の存在によるスクリーニング効果を考慮した結論である。この結果を受けると BEC を実現するにはこの $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の密度以下でなければならないことになる。しかし、報告例は短時間の時間応答の測定結果であり、この時間内には高密度の励起子と荷電している電子・正孔が共存しており、熱平衡状態からかなり離れた状態に対する結論である。もし、電子・正孔の系と励起子系の温度が一定な擬熱平衡状態が保持されている系であれば、電子、正孔の密度は励起子の密度に比較して無視できるようになるので、電子、正孔の存在によるスクリーニング効果が少なくなり、Mott 転移密度は図 3.1.1 に示した n_F に近い値になることが期待される。

以上のことを踏まえて、図 3.1.1 の結果をみると、ダイヤモンドではたとえば 38 K の擬熱平衡状態で $6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の励起子密度を実現すれば BEC が実現することになる。この値は上述した Mott 密度の $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上であるが、 n_F よりはまだ 1 桁少ない。また、ダイヤモンドの試料が合成時の内部ストレスやあるいは外部的なストレスや磁場によって、励起子の基底状態の縮退が解けて g の値が 1 になるような系が実現すれば、300 K の室温でも BEC が実現できる可能性があることがわかる。

4 励起子の発光スペクトルと化学ポテンシャル (励起子密度) との関係

励起子の発光スペクトルの強度やその形状は、系の温度や励起子数あるいは励起子密度に依存する。一般に Bose-Einstein 統計に従う励起子は、系の温度 T_{ex} で運動エネルギー ε_p をもつとき、次式の Bose-Einstein 分布関数で記述される。[17]

$$n_p = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_p - \mu}{k_B T_{ex}}\right) - 1} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_p}{k_B T_{ex}} + \alpha\right) - 1}, \quad (2)$$

ここで、 ε_p は運動量 p の全エネルギー、 μ は $\varepsilon_p = 0$ からみて測定した系の化学ポテンシャル、 α は $\alpha = -\mu/k_B T_{ex}$ で定義される次元なしの化学ポテンシャルである。

Bose-Einstein 統計では、この化学ポテンシャルの定義から、一般に負になる (α は正) ということが言え、その化学ポテンシャルがゼロになったときに、(2) 式により n_p は発散する。この n_p の発散から、BEC が Einstein によって予言された。したがって、(2) 式に基づけば、化学ポテンシャルがゼロと BEC とは等価であると言える。系の化学ポテンシャル (μ あるいは α) は後述するように直接励起子密度に対応するので、この化学ポテンシャルが精度よく求めれば系の励起子密度がわかる。この化学ポテンシャルは発光スペクトルの形状に反映されるので、ダイヤモンドによる自由励起子の発光スペクトルを詳細に調べることで、これらを決定することができる。

本研究では、まず系を擬熱平衡状態に保持しながら、励起子系の化学ポテンシャル (μ あるいは α) を決定することを行った。しかし、厳密な定義では熱平衡状態をとることが出来ない有限なラ

イフタイムをもつ励起子系の発光スペクトルの波形解析から、系の μ あるいは α を正確に決定することは簡単でない。このために、以下に述べるように超高真空—高密度カソードルミネッセンス検出システムを開発して、なるべく平衡状態の近似が成立する擬熱平衡状態での発光スペクトルを詳細に観測するとともに、ダイヤモンドという間接半導体の特徴である励起子とフォノンとの相互作用を考慮した精度の高い励起子の発光スペクトルに関する理論式を構築し、これを用いて実験結果のスペクトルを解析して励起子状態のガス温度や μ あるいは α の値を算出する方法を採用した。

5 超高真空—高密度カソードルミネッセンス (CL) 検出システムの開発

CL 法は、励起源として数 kV から数 10kV に加速された電子ビームを使用する。一般に観測装置には、励起源である電子ビームの高い空間分解能と 2 次元走査性の良さから、走査型電子顕微鏡が使用されている。しかし、通常の装置では電子ビーム電流 (プローブ電流) には制限があり、ダイヤモンドの励起子の高密度状態を実現することが一般に困難である。

高密度の励起子を生成させるために、一般の電子顕微鏡で制限されている電子ビームのプローブ電流量を拡大する必要がある。また、生成する励起子密度の定量的議論のために、電子ビームの照射領域の正しい情報が得られるよう、電子ビームスポット径の制御が可能にする必要がある。さらに、真空装置内の残留ガスは、電子ビームと反応し、試料汚染の原因となるが、特にダイヤモンドの表面は残留ガスを吸着し易く、これを避けるためには超高真空の測定環境が必要である。また、発光現象の温度依存性を調べるには、液体 He 温度から室温までの試料温度制御も重要な要素となる。

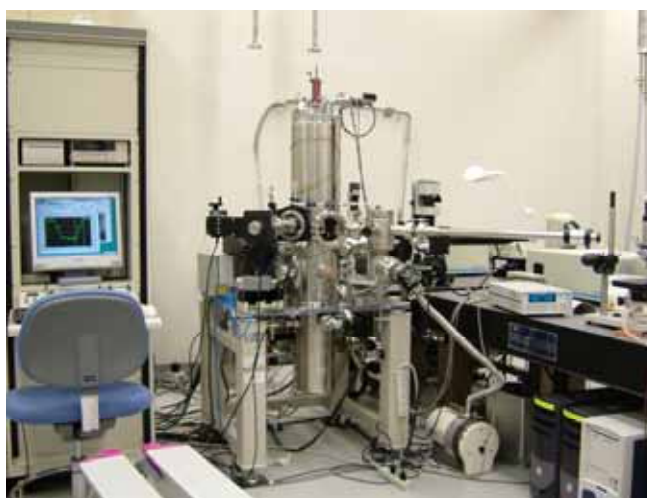


図 3.1.2: 開発した超高真空—高密度カソードルミネッセンス (CL) 検出システムの概観写真

本研究では、上述した点を考慮して、一般的な電子顕微鏡の性能を維持しつつ、ダイヤモンドの励起子発光スペクトルのための図 3.1.2 に示した超高真空—高密度カソードルミネッセンス (CL) 検出システムを開発した。開発した装置は主に電子ビーム照射系、真空排気系、冷却ステージ、CL 集光系、分光系、検出系、制御系及びデータ処理系、画像計測系そして画像処理系からなる。各系の内容は以下の通りである。

- 電子ビーム照射系: 高い輝度と所望の電子プローブ径を実現させるために、LaB₆ エミッタを有する熱電子銃と ZrO/W エミッタを有する熱電解放出電子銃を同時に活用。これにより、6 桁のダイナミックレンジを持つ電子ビーム電流制御 ($6 \times 10^{-7} \mu\text{A}$ - 400 μA 以上) 及び 3 桁のダイナミックレンジを有する電子ビームスポット径制御 (0.016 μm - 100 μm 以上) が可能。
- CL 集光系: カセグレン光学系をカソードルミネッセンス観測装置に初めて採用。レンズフォーカスポイントの調整を視覚化し画像観察を可能にした。受光し集光された光は結像位置に設置された画像計測系もしくは分光系へ転送される。
- 分光系: ブレーズ波長 250 nm で 1200 本/mm 刻線の回折格子をもつ 0.55m モノクロメータを使用。典型的な分解能は 0.07 nm (1.6 meV)。
- 検出系: 光電子像倍管と液体窒素冷却方式の UV-enhanced CCD を設置。CL 信号は電子

銃コントロールシステムと同期させ電子ビームを制御し S/N を向上させた。

- 制御系及びデータ処理系:分光器及び検出系を GP-IB インターフェイスを介してコンピュータにより制御でき、検出した CL 信号の定量的な解析が可能にした。
- 試料冷却系:分析室内に液体 He タンクを設置しヒーターと GaAlAs ダイオードによる温度センサを内蔵させた試料ステージにより試料を直接冷却し温度制御する。
- 真空排気系: 電子銃室の作動排気に排気量 70 l/min ターボ分子ポンプ及び 30 l/min イオンポンプ 2 台を使用。分析室には、排気量 70 l/min のターボ分子ポンプに加えて、500 l/min の排気量が得られるイオンポンプを設置。
- 画像計測系: イメージインテンシファイアー付き CCD カメラを使用し、時間・波長分解された倍率 54 倍の光学顕微鏡像を取得できる。画像の測定範囲は $193\mu\text{m} \times 193\mu\text{m}$ で画像分解能は $1\mu\text{m}$ 。

本装置では、上記の仕様で観測時に 2×10^{-10} Torr 以下の真空度を保持することができる。CL 測定での電子ビームプローブ電流は試料ホルダに内蔵されたファラデーカップにより測定し、プローブ径はナイフエッジ法により見積もられる。試料温度は 10K まで制御できることを確認した。

また、本装置で採用しカスタマイズしたカセグレン光学系による CL 集光効率を実際の試料を用いて、従来タイプの楕円面鏡による光学系と比較してみると、約5倍集光効率が上昇していることが分かった。さらに、S/N 比が一桁改善され、結果的に 50 倍の集光能力の改善が達成されていることが分かった。これによって、従来光集光光学系では困難であった 50 カウント/秒以下の微弱な信号が測定可能になり、従来の光集光系では検出することができなかった新たな発光ピークの検出が本装置でできるようになった。[5]

6 高品質ダイヤモンド単結晶の合成とそのルミネッセンス特性

図 3.1.3 は当グループで合成した高品質ダイヤモンド薄膜に電子ビームを照射した時の観測温度 5.7 K (実際の励起子温度は 30 K 付近)でのバンド端付近の CL スペクトルを示したものである。この図に示されるように、室温下で観測された FE_{TO} とそのフォノンのサイドバンドが 5.29 eV と 5.12 eV に観測される。また LO フォノン と LA フォノンをともなった FE_{LO} と FE_{TA} の弱い発光が観測されるほかは、外因的な不純物原子による束縛励起子等による発光は観測されず、薄膜が非常に優れた結晶性を有していることがわかる。

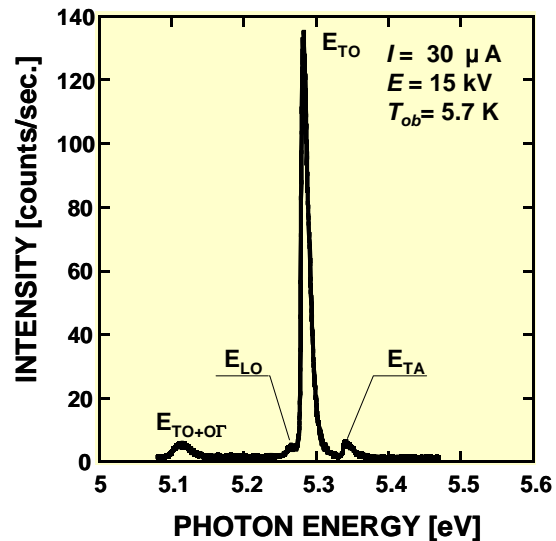


図 3.1.3: 実験に使用した試料での観測温度 5.7K (実際の励起子温度は 30K 付近)でのバンド端付近の CL スペクトル。

図 3.1.4 は開発したシステムを用いた高品質ダイヤモンド薄膜の CL スペクトルの観測例である。加速電圧 15 kV, 励起電子ビーム電流 $15 \mu\text{A}$ の条件で、ダイヤモンドでの TO フォノンを伴う自由励起子の発光スペクトルの測定温度依存性(測定温度範囲 8 K~300 K)を高分解に観測した結果である。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。これは励起子の基底状態とその次の励起状態がかなり接近(約 10 meV の差)していることによるものであるが、観測温度が低温になるに従って、励起子はほとんど基底状態に関連した運動量の分布によって決まるようになり、先鋭なピークをもつスペクトルになる。接近した2つのピークは正孔に関する価電子帯側のスピン軌道分

離によるものという説 [18] とスピンの singlet state と triplet state の差であるという説 [15] がある。

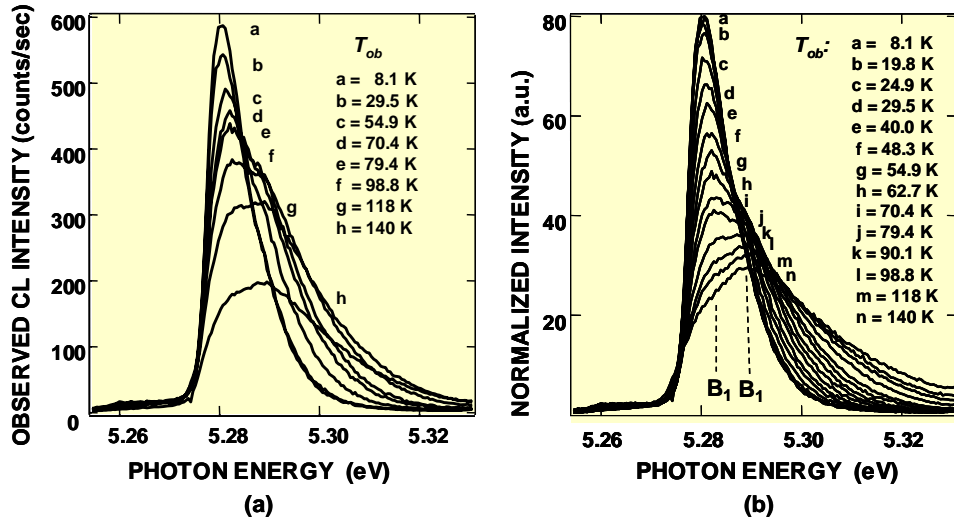


図 3.1.4: 高品質ダイヤモンド薄膜の TO フォノンを伴う自由励起子の発光スペクトル (CL) の測定温度依存性。測定条件: 加速電圧 15 kV, 励起電子ビーム電流 15 μ A。

7 間接遷移型半導体でのフォノン援助による励起子発光スペクトル

ダイヤモンドの自由励起子の発光スペクトルの解析するに当たって、以下の仮定を置いた。

- (1) 観測したスペクトルは擬平衡状態の励起子系で構成され、励起子状態はボーズ・アインシュタイン (BE) 統計に従う。
- (2) 間接遷移型半導体であることからフォノンとの相互作用を考慮。
- (3) 高密度状態を想定して、励起子散乱機構としては励起子間の衝突が支配的と仮定。これを以下に述べるスペクトル関数 $S(\omega, p)$ に反映させた。
- (4) 図 3.1.4 で観測された発光スペクトルの2つのコンポーネントはスピン・電子相互作用によるスプリットング (spin singlet-triplet splitting) と仮定。

以上の仮定のもと、運動量 p とエネルギー $\varepsilon_p + \varepsilon_{ex}$ の状態をもつ励起子が再結合して、光子 ($q, c|q|$) とフォノン ($p-q, \omega_{p-q}^{(ph)}$) を放射するときの発光スペクトル $I(\omega)$ は次式で与えられる。

$$I(\omega) = D(\omega) \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3 p S(\omega + \omega_p^{(ph)}, p) |T_p|^2 n_p, \quad (3)$$

ここで p は励起子の運動量、 $\varepsilon_p + \varepsilon_{ex}$ は励起子のエネルギー、 ε_{ex} は励起子の基底状態のエネルギー、 q は光子の運動量、 c は光速、 $\omega_{p-q}^{(ph)}$ は $p-q$ の運動量をもつフォノンのエネルギー、 $D(\omega)$ は単位体積当たりの光子の密度、 V は発光領域の体積、 $S(\omega, p)$ は Lorentzian 型のスペクトル関数を示す。 $|T_p|^2$ は振動強度の平均、 n_p は(2)式の Bose-Einstein 分布関数で与えられる励起子の密度である。

(3) 式の中で、 $S(\omega, p)$ は次式で与えられる、

$$S(\omega, p) = \frac{2\gamma}{(\omega - \varepsilon_p - \varepsilon_{ex})^2 + \gamma^2}, \quad (4)$$

ここで、 γ は励起子の衝突時間の逆数である。 $\gamma \rightarrow 0$ の極限では、

$$\lim_{\gamma \rightarrow 0} S(\omega, p) = 2\pi\delta(\omega - \varepsilon_p - \varepsilon_{ex}), \quad (5)$$

となる。もし、ダイヤモンドでの自由励起子の発光スペクトルについての(3)式を正確に計算できれば、実際に観測した発光スペクトルとのカーブ・フィティングにより、励起子系の化学ポテンシャル (μ あるは α) や励起子のガス温度 (T_{ex}) を決定できる。系の α が求めれば、次式により系の励起子密度 n_{ex} を見積もることが出来る。

$$\frac{n_{ex}}{n_c} = \frac{1}{2.612} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(e^{-\alpha})^k}{k^{3/2}}, \quad (6)$$

ここで n_c は (1) 式で与えられる温度 T_{ex} の BEC の臨界密度である。

実際に行った正確な理論計算によるスペクトルの構築の過程では、複雑な関数になっている (3) 式の $I(\omega)$ を初等関数の和として表現することに成功しており、解析がかなり簡単で正確にできるようになった。また解析対象にした TO フォノンを伴う励起子の発光スペクトル FE_{TO} には、基底状態の次の励起状態の寄与があることと LO フォノン (FE_{LO}) の影響があるので、この効果についても取り入れている。

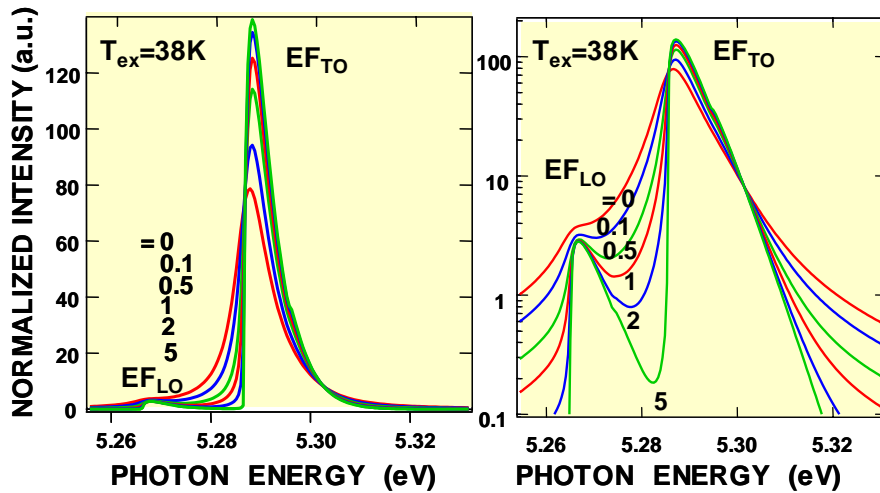


図 3.1.5: ダイヤモンドの励起子に関する物理パラメータを用いて、 $T_{ex} = 38 \text{ K}$ で α を変化したときの FE_{TO} と FE_{LO} の理論発光スペクトル(左図の縦軸: 線形スケール、右図: 対数スケール)。

図 3.1.5 はダイヤモンドの励起子に関する物理パラメータを用いて、 $T_{ex} = 38 \text{ K}$ で α を変化したときの FE_{TO} と FE_{LO} の理論発光スペクトルである。ここで発光スペクトルは対象にしているスペクトル全体の積分強度で規格化しており、左図は相対発光強度を線形スケールで表示し、右図はスペクトルの詳細をみるために対数スケールで表示したものである。ここで、スペクトル関数に入っている衝突時間の逆数 γ_0 は励起子同士の衝突を仮定して、 $\gamma_0 = \sigma n_{ex}(T_{ex}, \alpha)v$ と置いた。ここで σ は励起子同士の衝突断面積でダイヤモンドの励起子のボーア半径を a_{Bohr} とすると $\pi(a_{Bohr})^2$ として計算、 n_{ex} は励起子密度、 v は励起子の熱速度である。また、 $T_{ex} = 38 \text{ K}$ の場合、(6)式から、 $\alpha = 0$ のとき $n_{ex} = 6.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、 $\alpha = 0.1$ のとき $n_{ex} = 4.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、 $\alpha = 0.5$ のとき $n_{ex} = 2.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、 $\alpha = 1$ のとき $n_{ex} = 1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、 $\alpha = 2$ のとき $n_{ex} = 3.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、 $\alpha = 5$ のとき $n_{ex} = 1.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、に対応している。一般に α が 2 以上での値をとるときは Maxwell-Boltzmann の古典統計の近似が成立する。

図 3.1.5 の結果をみると、励起子密度が少ない $\alpha = 2$ や $\alpha = 5$ の場合の発光スペクトルは

Maxwell-Boltzmann 統計で期待される励起子の基底状態から高エネルギー側に裾が広がる形状になっている。しかし、密度が増大し、 α がゼロに近づくに従い、スペクトルはブロードになり、その半値幅が大きくなっていくことが分かった。この理由は、高密度状態によって励起子同士の衝突時間が短時間化し、不確定性原理による半値幅の増大が生じたためと解釈される。通常の半導体の励起子の発光スペクトルでは、この不確定性原理による半値幅の増大を観測できることはあまりないが、ダイヤモンドの励起子の場合、励起子同士の衝突断面積の大きさと高密度状態がとれることから、それほど高分解能をもつ光学系を用意しなくても、この半値幅の増大を観測できる。

この結果は、一般的に α の値がゼロに近づけば、発光スペクトルは δ 関数的な先鋭したスペクトルになるとする考えと反対であり、注意をする必要がある。系の温度が絶対零度に近づけば、励起子の発光スペクトルはほとんどの励起子が運動量のゼロの基底状態に入り先鋭したものになるが、図 3.1.5 のような $T_{ex} = 38$ K の有限温度では、励起子密度が BEC の臨界密度に近くなってもほとんどの励起子が有限な運動量をもつ normal な状態にあって基底状態に凝縮していない。そして、 $\alpha = 0$ のとき、ある数の励起子が凝縮を起こして運動量のゼロの基底状態へ入るが、その状態は全体の数%程度であると想定される。図 3.1.5 の $\alpha = 0$ のスペクトルを決めているのは、normal な状態の励起子であり、それが高密度状態のため激しい衝突を繰り返してスペクトルをブロード化させている。

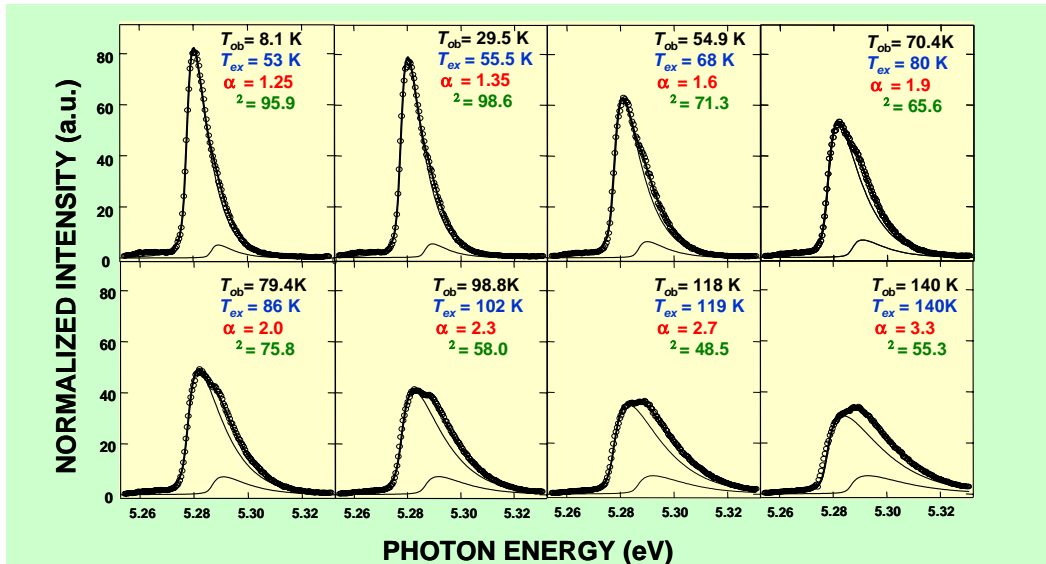


図 3.1.6: 発光スペクトルの観測温度依存性に対して3つのフィティングパラメータ(T_{ex} :ガス温度、 α :化学ポテンシャルに対応、ピーク位置(エネルギー))でカーブ・フィティングした結果。ここで T_{ob} は観測温度、 χ^2 はカイの自乗。図のように、ダイヤモンドの自由励起子発光は温度に依存して、電子交換相互作用により基底状態と約 9 meV 離れた励起状態からの発光の和として観測される。

8 発光スペクトルによる化学ポテンシャル(励起子密度に対応)の決定

前項で述べた発光スペクトルの理論的考察をもとに、超高真空—高密度励起カソードルミネッセンス装置による観測した高分解のダイヤモンドの励起子発光スペクトルの波形解析を行い、観測したスペクトルでの励起子ガスの化学ポテンシャルとガス温度を求めることを実行した。

具体的な波形解析では、高密度の励起子の場合想定される励起子間の衝突によるスペクトルのブロードニングや分光器のエネルギー分解能の影響を数学的に波形解析に取り入れ、発光スペクトルに影響する物理パラメータの中で温度依存性を示すものをすべて、化学ポテンシャルとそのときの励起子ガスの温度およびスペクトルのピーク位置の3つフィティングパラメータで記述できるよう

にした。このようにして、広範囲な観測温度での発光スペクトルに対して波形解析を試みたところ図 3.1.6 に示すように、一見温度に対して複雑に変化して観測されるスペクトルをかなりの精度でフィッティングできた。[3] この観測スペクトルに対するカーブ・フィッティングの驚くべき一致は、我々が波形解析で用いたいくつかの基本的仮定の妥当性および観測スペクトルの精度の良さを証明するものである。

9 化学ポテンシャルゼロの実現 ($\sim 6 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ の高密度励起子状態の実現)

図 3.1.6 の例では、実験条件により化学ポテンシャルがゼロにはならなかったが、試料を含め実験条件を選択することにより、図 3.1.7 の右図で示すように化学ポテンシャルがゼロ ($\alpha < 0.01$)、つまり実験・解析の誤差範囲内で、励起子密度が BEC の臨界密度に達しているものが得られた。図 3.1.7 の左図は励起電子ビームの加速電圧 13kV、観測温度 30 K でビーム電流が $0.5 \mu\text{A}$ のときの CVD ダイアモンド薄膜 (Sample B) の励起子発光スペクトル (規格化スペクトル) を示したものである。このとき、上述した波形解析より、励起子温度 34K で、化学ポテンシャルがゼロ ($\alpha < 0.01$) となり、励起子密度が BEC の臨界密度に達した。このとき、スペクトルの形状をみると、BEC になったとき単純に期待されるボーズ統計に従う先鋭化したスペクトルではなく、むしろブロードでピーク位置に対して対称形に近いローレンツ型になっている。

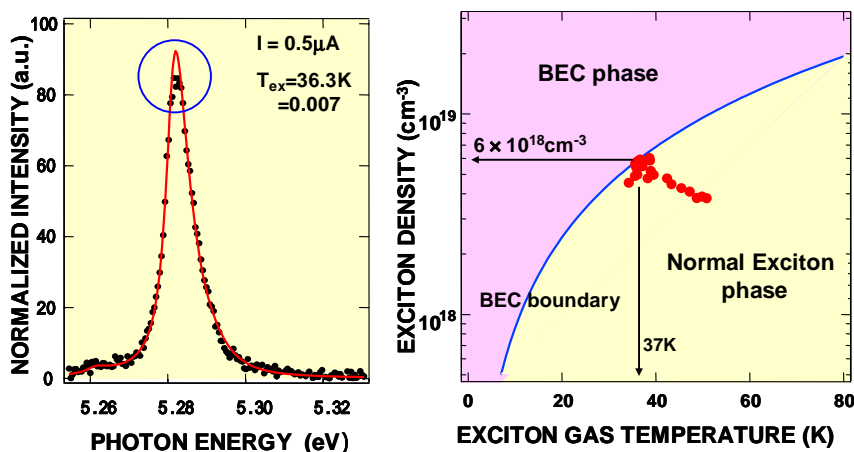


図 3.1.7: 化学ポテンシャルがゼロ ($\alpha < 0.01$) を示した CVD ダイアモンド薄膜 (Sample B) の発光スペクトル (左図) と同じ試料の電流ビーム依存性から求めた励起子密度とガス温度関係 (右図)。

これは、図 3.1.5 の理論スペクトルのところで説明したように、図 3.1.7 では BEC の臨界密度に達しているものの、36.3 K という高温であるため、ほとんどの励起子は熱エネルギー (平均温度 36.3K) を持つ normal な励起子状態になっている。このため、ランダムに生じる励起子間の衝突が激しく、衝突時間が短時間 (図の場合、0.2 ps 程度) になり、不確定性原理によってスペクトルの半値幅が大きくなる。実際、スペクトルの半値幅は臨界密度とダイヤモンドの励起子のボア半径を用いて見積られる理論値と非常に良い一致を示す。また、この半値幅は励起子密度に非常に敏感な量なので、励起子密度が異なり、 α の値が変化すると理論値と観測値ははっきりとした違いが生じるので、図 3.1.7 では臨界密度 ($5.8 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ at 36.3K) に達していることを結論することができる。

一方、理論的には化学ポテンシャルがゼロ ($\alpha < 0.01$) になり励起子密度が BEC 臨界密度になると数%の励起子が凝縮して基底状態に入って1つの量子状態を形成することが期待できる。この状態では、原理的には励起子間の衝突はなくなり、ボーズ統計に従うデルタ関数に近い先鋭化したスペクトルが基底状態 (図の青の円で示したところ) のエネルギー位置に現れることが期待される。ダイヤモンドのような間接遷移型の励起子の発光スペクトルの場合、この形状はデルタ関数に近い楕円形を示すことが予測されている。しかし、図で示されるように、現在のところその信号は検出するまでには至っていない。これは我々の実験に用いた分光器の分解能ではその信号を追従できな

いためと思われる。実際に、凝縮した励起子からの信号が全体の数%(実際の計算では 5%)とし、これを測定系で追従できないと仮定して波形解析を行うと、カーブ・フィティングの精度が高まることから、図 3.1.7 の左図で、凝縮を起こした励起子による発光が基底状態に対応するスペクトルのピーク付近にあると解釈することができる。

図 3.1.7 の右図は同じ試料(Sample B)で電子ビーム電流を $0.03 \mu\text{A}$ から $4 \mu\text{A}$ まで変化させたときのスペクトルから求めた励起子密度とガス温度関係を示したものである。図に示されるように、数点で励起子密度が BEC の臨界密度に達していることが示される。励起子密度が BEC の臨界密度以上を取らないのは、ある電子ビームの電流で励起領域が臨界密度に達し、さらにビーム電流を増加して励起子の数を増やすと、励起子は臨界密度のまま発光領域が広がるようになるからである。

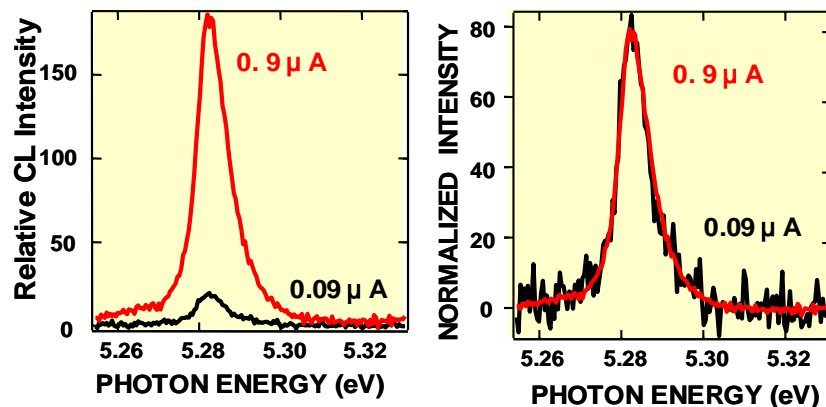


図 3.1.8: 化学ポテンシャルがゼロ($\mu < 0.01$)を示すときの CVD ダイヤモンド薄膜 (Sample B) での励起子発光スペクトル(左: 相対発光強度、右: 規格化スペクトル)。

図 3.1.8 は 図 3.1.7 と同じ試料でビーム電流が $0.09 \mu\text{A}$ と $0.9 \mu\text{A}$ の場合の発光スペクトル(左: 相対発光強度、右: 規格化スペクトル)を比較したものである。ビーム電流 $0.09 \mu\text{A}$ と $0.9 \mu\text{A}$ での発光スペクトルの相対強度はビーム電流に比例して 1 桁増加しているが、規格化スペクトルは両者同一のものになり、ともに励起子密度が BEC の臨界密度になっている。密度が一定で発光強度が 1 桁増加したことは、発光領域が 1 桁増加したことに対応するが、この発光領域の増加は単なる励起子の拡散過程では説明できない。

10 励起子の面内発光分布の観測

図 3.1.8 で示した励起子密度が BEC の臨界密度に近いとき見られる異常な発光領域の変化を調べることを目的に、前述した試料表面の発光強度の分布を測定できる超真空一高励起 CL 装置を用いて実験を行った。

開発した CL 装置で観測できる領域は $193\mu\text{m} \times 193\mu\text{m}$ であるので、励起源の電子ビームのスポット径を精度よく制御する必要がある。この制御にはナイフエッジ法を用いた。図 3.1.9 に、ナイフエッジ法の概念図とそれにより評価された電子ビームプロファイルを示す。図 3.1.9 (b) に示すように電子ビームのプロファイルはファラデーカップ上に設置されたナイフエッジへ電子ビームを走引させることで、ファラデーカップからの電流信号から直接観測され、電子ビームの分散度合いを知ることができる。現在このナイフエッジは観測試料と同一面上に設置されているため、ビームの分散度合いは直接試料上での電子ビームプローブ径を示す。図 3.1.9 (c) は図 3.1.9 (b) の微分ビーム電流プロファイルで、実線は Gaussian 関数によりフィティングした結果を示す。これより算出されたビーム径 (FWHM) は $60\mu\text{m}$ である。この数値は電子ビームが直接試料表面に照射する領域を表し、これ以外のところでは直接電子ビームが照射されていないと考えることが出来る。

図 3.1.10 に、上述した電子ビーム励起に対する(a)空間的な励起子(235nm の波長に固定)の発光強度分布の二次元画像と(b)A-B 間の CL 強度プロファイルの一例を示す。観測領域は $193\mu\text{m} \times 193\mu\text{m}$ である。ある励起強度から図に示すような CL 信号の強度分布が得られ、電子ビームスポットから百数十 μm 離れた位置からも発光が観測された。この百数十 μm 離れた励起子による発光結果は、直接電子ビーム照射領域からの CL 強度に対して 0.3%以上の発光強度を持っている。この結果は励起子を単なるガス状態と考えると説明しようとするが無理がある。

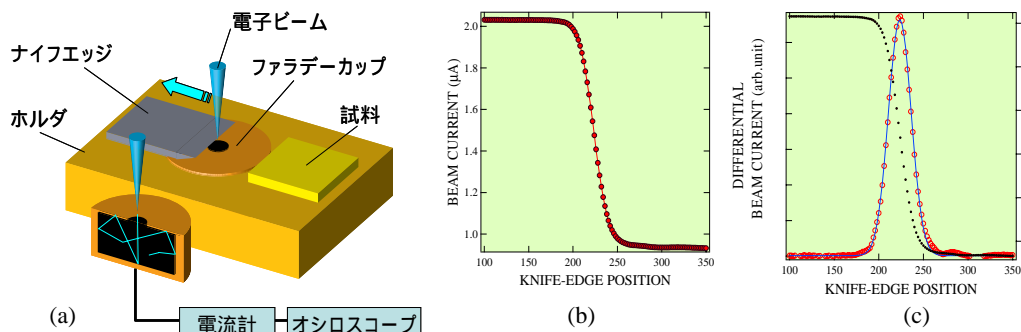


図 3.1.9 : (a)ナイフエッジ法の概念図と, (b)それにより評価された電子ビームプロファイル((c)は(b)の微分プロファイル)。

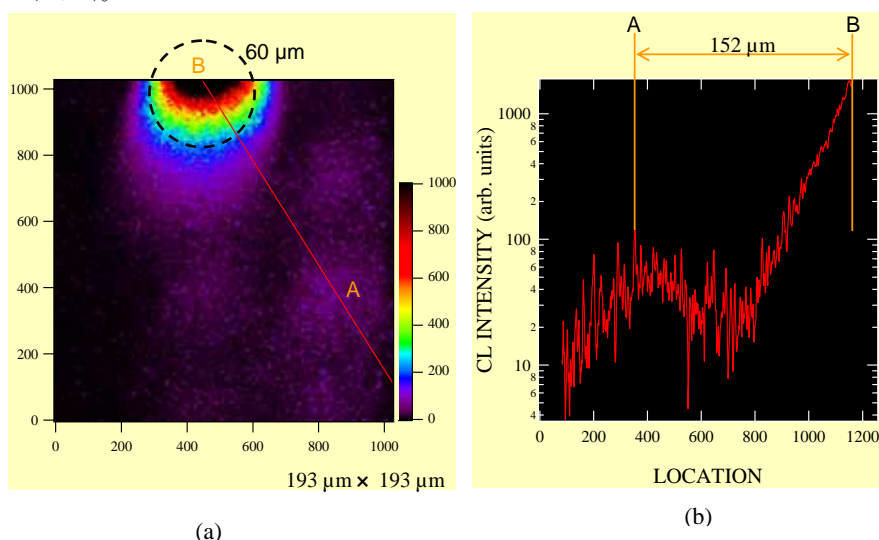


図 3.1.10: エキソン再結合発光強度分布の二次元画像の一例。観測領域は $193\mu\text{m} \times 193\mu\text{m}$ 。点線は電子ビームの励起位置とそのスポットサイズを示す。

11 励起子液体状態の確認

図 3.1.11 は3つの異なる試料(B-doped (B/C=2ppm), Undoped 0.5% CH_4 (Sample C), Undoped 0.15% CH_4 (Sample B))における励起子発光分布の様子を示したものである。図で示されるように、発光強度が強いほど(密度が大きいほど)発光分布が空間的に局在している結果が得られた。波形解析から発光強度が大きいほど励起子の温度は上昇しており、通常の拡散過程とは逆の結果になっている。B-doped 膜の場合、自由励起子密度は Sample B と比べて1桁以下になり、BEC の臨界密度から大きく離れているが、図 3.1.12 で示されるように励起子の発光強度はビーム照射領域から非照射領域にかけて指数関数的減少しており、励起子のガス状態による通常の拡散過程で説明される。拡散距離は数十 μm 以上になっている(図 3.1.12 参照)。また、電子ビーム径から離れた発光強度の弱い分布は励起子とフォノンとの衝突による拡散過程と解釈される。

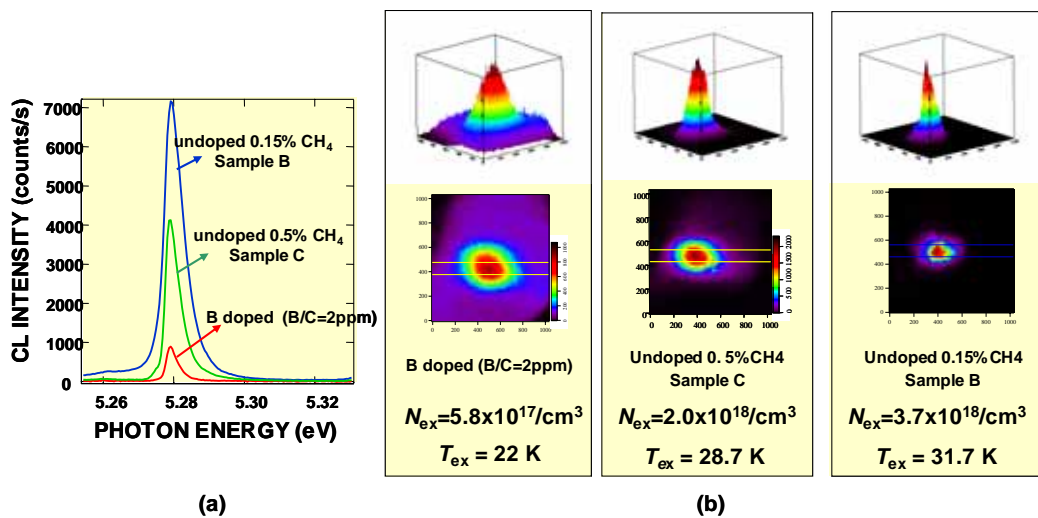


図 3.1.11: 3つの異なる試料(B-doped (B/C=2ppm), Undoped 0.5% CH₄, Undoped 0.15% CH₄),における(a)励起子発光スペクトルと(b)発光分布の様子(193 $\mu\text{m} \times 193\mu\text{m}$, それぞれ最大値で規格化)。観測条件はビーム径: 100 μm , ビーム加速電圧: 13kV, ビーム電流: 2 μA , 観測温度: 16K. で相対的な発光積分強度は約(a): (b):(c) = 10:4:1 であり、面内の平均的励起子密度も、(a)が最大で BEC の臨界密度に近く(c)が最小である。発光強度が強いほど(密度が大きいほど)発光分布が空間的に局在している。

これに対して、BEC の臨界密度に近づいた Sample B と Sample C の場合、B-doped のガス状態とは異なり、拡散過程が抑制された振る舞いを示す(図 3.1.12 参照)。これは高密度励起子状態のために、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的になっていると考えられる。特に Sample C の結果は、発光強度分布は電子ビーム照射領域を底辺とするような円錐状の分布になっている。この電子ビーム照射領域の発光分布は通常の拡散過程を考えると説明がつかない。実際、発光スペクトルの波形解析で励起子密度が 10^{18}cm^{-3} 以上になっている場合、ほとんどすべてが Sample C と同じ円錐状の分布になっていることから、励起子密度が 10^{18}cm^{-3} 以上になると液体状態になると言える。

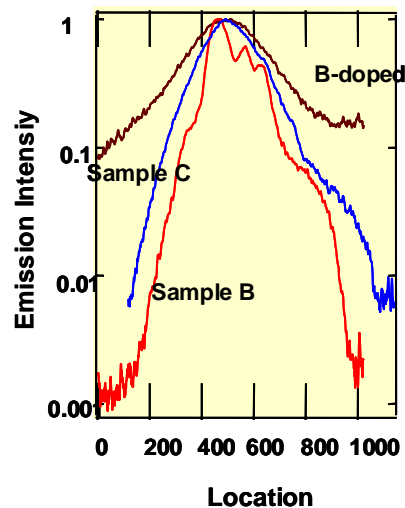


図 3.1.12: 図 12(b)のデータよりプロットした発光強度(対数目盛)の面内分布。

この液体状態を詳細に検討してみると、ダイヤモンド薄膜の電子ビームの照射範囲で励起子が発生すると自己組織的に 10^{18}cm^{-3} 以上の高密度状態をシート状に形成してそれが凍結すると考えると説明できることが分かった。たとえば、電子ビームの径 100 μm , 電流が 0.05 μA の条件で電子ビームを試料に照射し励起子を発生させると、励起子の寿命を報告値の 2 μs と仮定すれば、約 10 nm のシート状のナノスペースに励起子が集まると 10^{18}cm^{-3} 以上の高密度励起子状態が形成される。ここでビーム電流を1桁アップの 0.5 μA にするとシート状の厚みが1桁アップの 100 nm になることにより、励起子密度が一定のまま、発光強度が1桁増加することができる。この機構を適用すれば、図 3.1.8 で示した発光領域の異状変化が理解できる。

Sample B は図 3.1.7, 3.1.8 で示した化学ポテンシャルがゼロになったものであるが、この試料では図 3.1.9 に示ように、他の試料で励起子密度が 10^{18}cm^{-3} 以上になったときの発光領域より、さら

に局在化した分布が得られた。図の結果では、 $193\ \mu\text{m} \times 193\ \mu\text{m}$ の範囲しかカバーできないため、図 3.1.7, 3.1.8 と同じ条件のビーム径で実験ができず、化学ポテンシャルが完全にゼロになっている状況下で面内分布を測定していないが、明らかに平均的励起子密度が BEC の臨界密度に近づくことにより、電子ビームの形状で固定される液体状態よりもさらに高密度な状態の凍結状態が形成されることが観測された。この結果は BEC にともなう超流動現象と関連して説明することが可能であるが、断定的な結論を得るためにはさらなる詳細な研究が必要である。

12 高密度励起子状態の実現結果の妥当性

本研究では、ダイヤモンドの励起子によって、どれだけの高密度励起子状態を実現できるかを、BEC の実現可能性も考慮して検討した。この結果 9 の項で記述したように、化学ポテンシャルがゼロの状態つまり BEC の臨界密度に対応する高密度励起子状態 ($\sim 6 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$) を 38 K で実現できた。電子ビームを連続的に照射する条件で励起子系の化学ポテンシャルがゼロになることを示したのは世界初である。この結果だけでは、まだ BEC を直接実証したことにはならないが、ダイヤモンドの励起子で BEC が実現できることを強く示唆する重要な結果である。ここではこの結論の妥当性を、もう一度詳しく議論する。

化学ポテンシャルがゼロの結論は、前述した詳細な波形解析からであるが、その中身は次の内容によっている。数十 K 付近で励起子密度が 10^{18}cm^{-3} 以上になると、高密度の励起子同士の衝突によって励起子の衝突時間が $10^{-13}\ \text{s}$ 以下になり、発光スペクトルの形状は不確定性原理によってブロードになる。この現象は本研究で使用した通常の分解能をもつ光学測定系で十分観測できる大きくなり、実際に図 3.1.11 で示したように実験結果として得られた。またこの不確定性原理によるスペクトルの半値幅の増大は励起子密度に非常に敏感で 10^{18}cm^{-3} 以下では観測できなくなることも確認された。

次に、この $6.0 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ の励起子密度が今回用いたダイヤモンド試料で実際に達成できているのかどうかを検証してみる。CL 法で励起電子ビーム電流とそれによる電子・正孔対(励起子)の数 N_{ex} は、次式で与えられる。

$$N_{\text{ex}} = \frac{I E_p}{q E_i} \tau_{\text{ex}} \quad , \quad (7)$$

ここで、 I は電子ビームの電流、 E_p は入射電子ビームのエネルギー、 E_i は励起子を生成するためのイオン化エネルギー(ダイヤモンドは約 16 eV [11])、 τ_{ex} は励起子の寿命である。系の平均的な励起子密度 n_{ex} は(7)式で与えられる N_{ex} の励起子の存在発光領域(体積) V に対する商して求められるが、 n_{ex} を求めるためには τ_{ex} 値を知る必要がある。本報告書では詳述しなかったが、図 3.1.11, 3.1.12 で述べた励起子の拡散過程から、電子ビームによって定常的に励起子を発生させている状況での励起子の寿命は数 μs となり、高温高圧法で合成された比較的品質の高い IIa のダイヤモンドを用いた励起子の発光寿命の見積もり値と良い一致を示す。[19]

ここで、 $\tau_{\text{ex}} = 2\ \mu\text{s}$ として、ビーム照射領域と同じ面積で $6.0 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ の励起子密度になるには、ビーム径が $100\ \mu\text{m}$ でビーム電流が $0.1\ \mu\text{A}$ のとき厚さ約 10nm、ビーム電流が $1\ \mu\text{A}$ のとき、約 100nm シート状を形成する必要がある。この内容は前項の 11 で述べた励起子液体状態の実験結果と良い対応がある。実際には BEC の臨界密度に近づくとビーム照射領域より狭い領域で高密度を形成するようになるので、ビーム電流を $0.1\ \mu\text{A}$ 以下にしても高密度励起子状態がそれほど薄くないシート状で形成されていると考えられる。

この他、本研究では本報告書では記述しなかったが、高密度励起子に関する興味ある実験結果を得ている。重要な点は、これらの結果は、いまのところダイヤモンドによる BEC の実現に対して否定するものはないということである。今回のプロジェクトの期間内では、完全な BEC の実証には至らなかったが、上述した議論を踏まえ、ダイヤモンドの励起子の系で、化学ポテンシャルがゼロを

とり 38K 付近で $6.0 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ の高密度励起子状態をとれるかことが結論される。ダイヤモンドの励起子状態でこの結果が得られたのは、実験に用いたダイヤモンドが高品質であること、そしてダイヤモンドそのものが物質中でも最も高い熱伝導率を有することに因る。

13 励起子発光強度の非線形現象

ここでは、本プロジェクトの発端となった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言及する。[20] 図 3.3.1 のダイヤモンドの電子・正孔対の相図から判断すると、室温下でダイヤモンドの励起子が BEC になることは困難であるが、非線形現象の温度依存性を調べてみると、低温になればなるほど少ない電子ビーム電流で非線形現象が現れる。この結果は、低温になればなるほどは実効的な励起子の寿命が長くなり、少ないビーム電流で高密度の励起子状態に発生させることができるからと考えられる。

この場合、波形解析の結果だと、非線形現象が生じる領域では 10^{18}cm^{-3} 以上の高密度になっていることがわかった。この事実から、最初の段階では、非線形現象は直接 BEC を反映した現象ではないが、励起子系が normal な状態から BEC 相に近づくことに強い相関をもった現象と見なすことができると考えてきた。しかし、後述する発光ダイオードの研究結果から、室温よりかなり高い温度下でも励起子発光が注入電流に対して非線形振る舞いを示すことがわかり、BEC 相に近づくという現象よりは、励起子が 10^{18}cm^{-3} 以上の高密度になることが本質的であることがわかってきた。

この 10^{18}cm^{-3} 以上の密度は、結晶中の欠陥や不純物原子が作る再結合センター(深い準位)より十分高い密度になっている。この状態になることは深い準位による励起子の再結合プロセスが実効的に減少し、励起子の電子・正孔対が直接再結合する過程が支配的になることを意味している。この結果は、注入電流を増加し系の励起子の数を増加すればするほど、励起子の寿命が延び発光強度が非線形に増加することになる。この内容については、発光ダイオードの内部量子効率のところでも再度議論するが、本プロジェクトの発端となった励起子の発光の特異な非線形現象については現在のところこのように理解される。

14 高密度励起下における IIa 型ダイヤモンドの電子正孔液滴と自由励起子

前項までの高密度励起子状態の研究は CVD ダイヤモンド薄膜についてであったが、高温高圧法で合成した IIa 型ダイヤモンドについても、低温度での高密度励起下において電子正孔液滴 (EHL) の観測 [21,22] や励起源のプロープ電流に対し自由励起子発光が非線形に増加する現象 [20] など興味深い現象が発見された。こうした高密度励起下における励起子の振舞いの観測はダイヤモンドの物性解明、さらにはダイヤモンドの紫外発光デバイスに直接関係していることから非常に重要である。本研究では IIa 型ダイヤモンドに対して CL(カソードルミネッセンス)測定を行い、束縛励起子 (BE) 発光や電子正孔液滴形成の局所性を観測して結晶性と高密度励起下における現象との関係性を探った。また、温度上昇により電子正孔液滴が自由励起子に解離するメカニズムを解明した。[23]

今回測定した試料は住友電工製試料 ($2 \times 2 \times 0.3 \text{mm}^3$, 平板形) と東京ガス製試料 ($4 \times 4 \times 2.3 \text{mm}^3$, 結晶形) である。CL 測定は Topcon 社製走査型電子顕微鏡の電子線を励起源に用いた。CL 信号は試料室に装着された楕円鏡により集光され、マルチチャンネル分光器と CCD 検出器によってスペクトルとして検出された。試料は液体ヘリウムで 14K まで冷却され、電子線照射による温度上昇を防ぐため、周波数 2000Hz で電子線にブランキングをかけた。

図 3.1.13, 3.1.14 は電子正孔液滴による強い発光を示す CL スペクトルである。CL の励起強度はフォトルミネッセンスに比べて弱い、電子線の照射箇所が高温になるなどの理由から CL で電子正孔液滴の観測は不可能と考えられていたが、[21] 我々は初めて CL による電子正孔液滴の強

い発光を観測することに成功した。

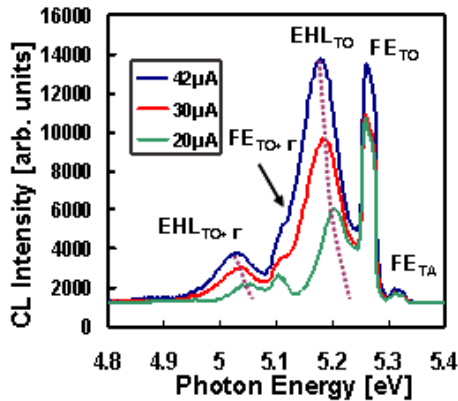


図 3.1.13: 電子正孔液滴の CL スペクトル

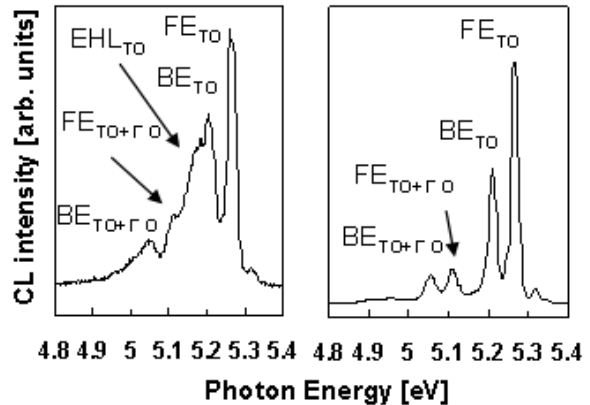


図 3.1.14: 束縛励起子発光が確認される場所での CL スペクトル

各ピークの発光強度はプローブ電流の増加に対して閾値 $5 \mu A$ で非線形に増加した。同じサンプル内において、局所的にボロンによる束縛励起子が観測された。不純物濃度が高くなると、電子正孔液滴の発光強度が弱くなる。また発光強度の非線形増加については、電子正孔液滴の発光強度が高い場所ほど閾値電流が低く、束縛励起子の発光強度が高くなるにしたがって高くなっていく。図 3.1.13 のスペクトルが得られた場所の発光について、温度を変化させた際の強度変化を図 3.1.15 に示す。25K から 100K の間において電子正孔液滴の発光強度が温度の上昇とともに減少し、他方、自由励起子 (FE) の発光強度は加速度的に増加する。

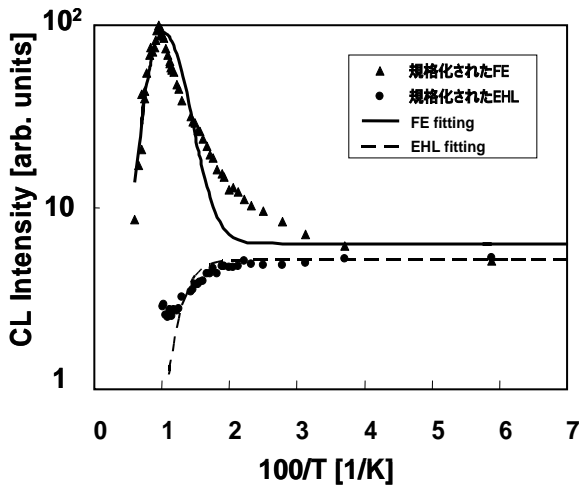


図 3.1.15: 自由励起子及び発光強電子正孔液滴の発光強度の温度依存性。実線は本文で記述したモデルによる理論値。

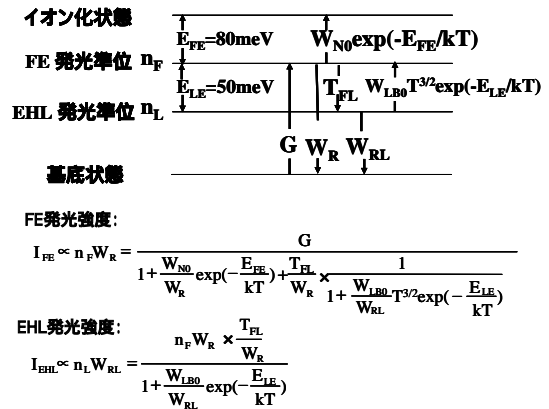


図 3.1.16 準位間の遷移確率を表したモデル

上述の実験結果を説明するため、図 3.1.16 に示す準位間の遷移確率を表したモデルにより、速度方程式を導出して自由励起子と電子正孔液滴の発光強度を数式的に表し、この式を用いて実験データをパラメータフィッティングすることにより両者の発光強度の温度依存性を再現することに成功した。またこのモデルによる遷移確率の計算から、高密度励起下で生成された電子・正孔

対が自由励起子状態と電子正孔液滴状態と共存する場合、低温では励起子状態より電子正孔液滴状態が多くなり、高温側では自由励起子状態の方が電子正孔液滴状態より取りやすい状態になることが示唆された。

15 全光電子放出率分光法 (TPYS) による励起子生成と輸送現象

本研究は、ダイヤモンド内部での励起子生成機構および輸送現象について理解を進めるために光電子放出実験にて検討を行った。これは、水素終端という表面ナノ構造によって、ダイヤモンド表面が負の電子親和力(NEA)を示すことが確認できたことに基づいており、さらにこの場合、ダイヤモンド内部で生成された励起子に起因した光電子放出が起こる可能性が示唆されている。[24-27]

ダイヤモンドのバンド端周辺の励起エネルギーを用いた光電子放出の素過程(光電効果)を詳細に観測するため、全光電子放出率分光法 (Total Photoelectron-emission Yield Spectroscopy: TPYS) が可能な実験装置を構築した。[28] この装置により、水素終端表面の高温高压合成 IIa(001) 真性ダイヤモンド試料のバンド端光励起によるTPYSスペクトルを測定し、これを詳細に解析して、励起子生成と輸送現象に関する理解を進めた。[29] TPYSスペクトルの詳細な振る舞いについての研究は本研究とは別の目的で平行して進められ、それらは、本研究での実験結果の解釈に大いに貢献しているが、本報告では割愛する。[30]

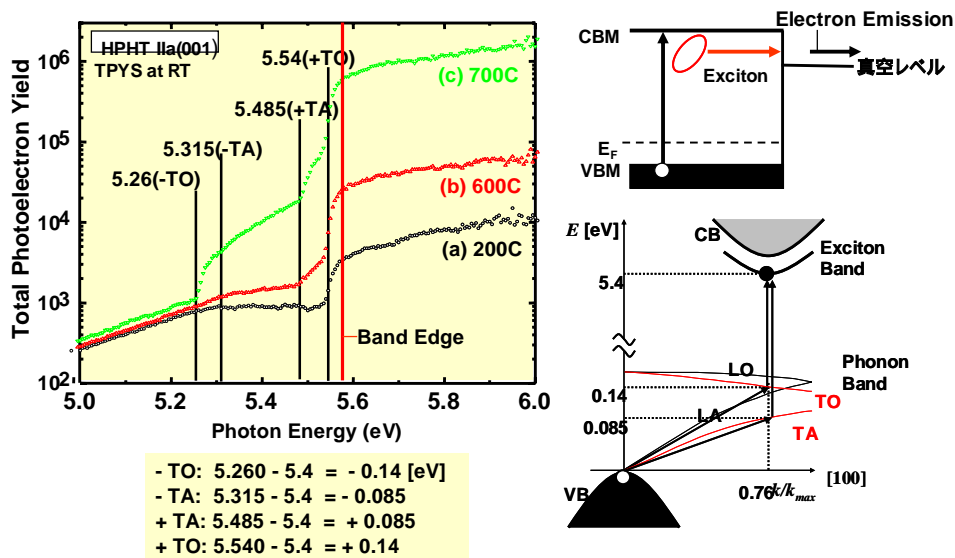


図 3.1.17: 左側は水素終端表面を熱処理後の室温での全光電子放出率分光測定結果。試料は IIa(001)。(a)黒が 200°C熱処理後、(b)600°C後、(c)700°C後。熱処理は各温度到達後 10 分。右側はダイヤモンド中での光励起による(自由)励起子生成エネルギー関係概略図。

図3.1.17に水素化したIIa(001) 真性ダイヤモンド試料を200°Cから700°Cの範囲の温度で熱処理した後のバンドギャップエネルギー(E_g)付近の励起エネルギー領域の室温でのTPYS結果を示す。図中、(a)は熱処理温度200°C、(b)は600°C、(c)は700°Cである。熱処理温度上昇に伴い、5.26eV以上のスペクトル形態に大きな変化が見られたが、いずれの場合もダイヤモンドのバンドギャップより低エネルギーの励起で電子放出の信号が得られており、NEAに特徴的なスペクトルの立ち上がりが観測された。[29.30] このことは定性的にNEA状態が変化していないことを示している。5.26eV以上では、(a)では、5.54eVから立ち上がり、その後非常に小さいが振動が見られ、(b)では5.485eVから小さい立ち上がりの後に、5.54eVから(a)よりも一桁程度大きな立ち上がりとなり、(c)では、

5.26eVから明瞭に立ち上がりを見せた後、5.315eV、5.485eV、そして5.54eVにそれぞれ立ち上がりを見せるという変化を伴った。

ここで、(a)から(b)の変化と(a)での小さな振動については、ダイヤモンド中の励起子生成に伴う電子放出機構に基づく考え方が文献で提案されている。[25,31] 図3.1.17の右側にダイヤモンド中での光励起による(自由)励起子生成に関するエネルギー関係概略図を示す。本来、一電子近似によるエネルギーバンドモデルと励起子とは、同じエネルギーバンド上で示すことが出来ないが、光励起による生成過程に関しては、図で議論できる。ダイヤモンドは間接遷移型半導体であり、価電子帯頂上が Γ 点、伝導帯底が TX 方向波数ベクトル0.76の位置に存在しており、自由な電子と正孔が結合した励起子は、自由電子よりも結合エネルギーによって緩やかに束縛され、伝導帯底より小さい5.4eV付近に基底状態を持つと考えられている。自由励起子生成に必要な光エネルギーは、この基底状態に対し、格子のフォノン吸収およびフォノン放出によって、図に示したエネルギー関係で決定される。ここで、光学フォノンが主に観測されるという仮定が入るが、光学遷移としては概ね妥当である。

これらの励起子生成に伴う光学吸収エネルギー位置と図3.1.17の結果を比較すると、特にスペクトル(c)で、 E_g エネルギー周辺で、5.26eV以上の光励起エネルギー領域で全ての立ち上がりが一致していることがわかる。つまり、明らかにこれらの電子放出は励起子生成を起因としていることが結論付けられた。(a)で見られた振動は、丁度TOフォノンエネルギー160meV程度を持っている。これは、光エネルギーと励起子生成エネルギーの余剰エネルギーに対するTOフォノン放出の過程の末、最終的に励起子が持つ熱エネルギーが、0から励起子自身の結合エネルギー約80meV程度の2倍まで変化するため、励起子の寿命が安定と不安定を繰り返して変調され、それが丁度160meVの周期となって現れると考えられている。[25]

また、(a)や(b)では(c)に比べて励起子による電子放出率の信号強度が低い。(a)については、これまでの報告により、p形表面伝導層との関連で説明できる。つまり、p形表面伝導層の高密度な表面近傍の正孔が示す、価電子帯頂上がフェルミエネルギー位置に非常に近づくことにより、内部から表面へ上向きのバンド湾曲が生じており、これによって、電氣的に負の電荷を持つ光電子は電子放出率に寄与せず、中性の励起子が表面へ拡散できることによるのみ、電子放出率の増大に寄与している。一方、(b)に至っては、この表面伝導層が高抵抗化し、結果としてバンド湾曲は解消され、励起子と光電子双方が電子放出率に寄与できる結果、電子放出率の立ち上がり方が一桁増加する。[31]

本研究では、さらに(c)に至る際に、電子放出率が一桁以上増大した結果を得た。励起子生成が関与していることは明白であるが、その寿命あるいはキャリア輸送について、なぜ変化が生じたのかは、今後の課題として残った。現在推察しているのは、内部の欠陥に対する水素の振る舞いが関係して、寿命あるいはキャリア輸送の増大に至ったと考えているが、今後さらなる研究が必要である。

以上、NEA 表面では真空中に放出される電子を見ることで試料の内部電子状態が明らかになるはずである。本研究ではTPYSの温度依存性を丁寧にみることで、TPYS測定での下記の新しい知見が得られ、ダイヤモンドの評価方法としてのTPYS測定法の優位性が確認できた。

(2)研究成果の今後期待される効果

(1)の成果のところでも述べたように、今回のプロジェクトの期間内では、完全なBECの実証には至らなかったが、ダイヤモンドの励起子の系で化学ポテンシャルがゼロをとり 38K 付近で $6.0 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ の高密度励起子状態になることを明らかにした。この成果をもとに、さらにダイヤモンド励起子のBECについて研究を続行すれば、励起子によるBECが実証できると考えている。もし

これが実現でできれば、固体物理学と量子光学の分野の基礎とその応用に関し、大きなインパクトを与えることになる。ここではダイヤモンドの励起子 BEC が実現されたとするとその特徴と期待されるインパクトについて言及したい。

BEC の観点からダイヤモンドの物性をいろいろ見ると、従来の材料で展開していた BEC の実証のために行う極低温でなくても、100K 付近のかなり高温で且つ化学平衡が成立する擬平衡状態で実現可能であることがわかり、実証できれば将来 BEC の利用という観点で従来の材料と比べインパクトがはるかに大きいものであることがわかった。

この応用という観点では、従来の CuO_2 や CuCl_2 など励起子 BEC の研究対象の材料と比較し、ダイヤモンドはもう1つ優れた特徴を持っている。それは半導体デバイスの形で BEC の研究ができること、つまり p-n 接合を用いた電流注入によって高密度の励起子状態を発生することが可能であることである。我々はこの可能性を3. 5で述べるように、室温以上の温度で実証し、高効率紫外発光デバイスの製作に成功した。この結果はこれだけでもインパクトがある成果であるが、発光ダイオードの構造で BEC が実現されれば、BEC の応用という観点で大きなブレイクスルーになる。

このように考えると、ダイヤモンドの励起子 BEC は、光・光量子科学分野やダイヤモンド半導体の研究・開発分野を大きく推進するばかりでなく、より広範囲な研究分野に対してインパクトを与えることになろう。絶対零度付近で実現した原子ガスによる BEC はわずか 10 年以内で今日の新しい量子光学分野が確立されその応用分野の研究が急速に展開されている。この研究動向を垣間見ると、有限温度下の固体中で生じる励起子 BEC は原子ガスで展開されている量子光学分野と励起子を対象にする固体物理学との融合により、さらに大きな量子光学の新分野を開拓できると思われる。特に、p-n 接合を用いた発光ダイオードを基本に置いた BEC を利用する量子コンピュータが実現されれば学術分野のみならず実社会へのインパクトも非常に高いものが期待される。

参考文献

- [1] P. J. Dean, E. C. Lightowers and D. R. Wight, Phys. Rev. **140**, A352 (1965).
- [2] S. Kanno and H. Okushi, phys. stat.sol. (a), in press.
- [3] H. Okushi, H. Watanabe, S. Kanno, phys.stat.sol. (a), **202**, 2051 (2005).
- [4] H. Okushi, H. Watanabe, S.Yamasaki and S.Kanno, phys. stat. sol. (a), **203**, 3226 (2006).
- [5] 渡邊幸志, 宮崎武司, 久米博, 大串秀世, 大井英之, 特許 2 件, 出願中 (2005)
- [6] M. H. Anderson, J. R. Ensher, M. R. Matthews, C. E. Wieman, and E. A. Cornell Science, 269: 198-201 (1995).
- [7] C. C. Bradley, C. A. Sackett, J. J. Tollett, and R. G. Hulet, Phys. Rev. Lett. **75**, 1687 (1995).
- [8] K. B. Davis, M. -O. Mewes, M. R. Andrews, N. J. van Druten, D. S. Durfee, D. M. Kurn, and W. Ketterle, Phys. Rev. Lett. **75**, 3969 (1995).
- [9] J. M. Blatt, K. W. Böer and W. Brandt, Phys. Rev. **126**, 1691 (1962).
- [10] D. Hulin, A. Mysyrowicz and C. Benoît à la Guillaume, Phys. Rev. Lett. **45**, 1970 (1980).
- [11] D. W. Snoke and J. P. Wolfe, Phys. Rev. **B 41**, 11171 (1990).
- [12] T. Goto, M. Y. Shen, S. Koyama and T. Yokouchi, Phys. Rev. **B 55**, 7609 (1996).
- [13] N. Naka, S. Kono, M. Hasuo and N. Nagasawa, Prog. Crystal Growth and Charact. **33**, 89 (1996).
- [14] K.E. O'Hara, and J.P. Wolfe, Phys. Rev. **B62**, 12 (2000) 909; K.E. O'Hara, L. O'Suilleabhain, and J.P. Wolfe, Phys. Rev. **B 60**, (1999) 10 565.
- [15] R. Sauer, H. Sternschulte, S. Wahl and K. Thonke, Phys. Rev. Lett. **84**, 4172 (2000).
- [16] M. Nagai, R. Shimano, K. Horiuchi, and M. Kuwata-Gonokami, phys. stat. sol. (b) **238** (2003) 509.
- [17] Gregory H. Wannier, Statistical Physics, Dover Publications, Inc., New York, chap. 9 (1996).
- [18] P. J. Dean, E. C. Lightowers, D. R. Wight, Phys. Rev. **140** (1965) A352.

- [19] A. Fujii, K. Takiyama, R. Maki, and T. Fujita, *J. Lumin.*, **94/95**, 355 (2001).
- [20] H. Watanabe and H. Okushi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, L835 (2000).
- [21] N. Teofilov, R. Schliesing, K. Thonke, H. Zacharias, R. Sauer and H. Kanda, *Diamond Relat. Mater.*, **12**, 636–641 (2003).
- [22] K. Thonke, R. Schliesing, N. Teofilov, H. Zacharias, R. Sauer, A. M. Zaitsev, H. Kanda and T. R. Anthony, *Diamond Relat. Mater.*, **9**, 428–431 (2000)
- [23] H. Kawai, H. Kawarada et al. Submitted to *Phys Rev. B*.
- [24] F. J. Himpsel, J. A. Knapp, J. A. VanVechten, and D. E. Eastman, *Phys. Rev.* **B 20**, 624 (1979)
- [25] C. Bandis and B. B. Pate, *Phys. Rev.* **B 52**, 12056 (1995)
- [26] J. B. Cui, J. Ristein, and L. Ley *Phys. Rev.* **B 60**, 16135 (1999)
- [27] D. Takeuchi, H. Kato, G. S. Ri, T. Yamada, P. R. Vinod, D. Hwang, C. E. Nebel, H. Okushi, and S. Yamasaki, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 152103 (2005)
- [28] J. Schaefer, J. Ristein, L. Ley, and H. Ibach, *Rev. Sci. Instrum.* **64**, 653 (1993)
- [29] D. Takeuchi, C. E. Nebel, and S. Yamasaki, *J. Appl. Phys.* **99**, 086102 (2006)
- [30] D. Takeuchi, C. E. Nebel, and S. Yamasaki, *phys. stat. sol. (a)* **203**, 3100 (2006)
- [31] D. Takeuchi, M. Riedel, J. Ristein, and L. Ley, *Phys. Rev.* **B 68**, 041304(R) (2003)

3.2 高品質ダイヤモンド合成技術の確立（産総研グループ）

(1)研究実施内容及び成果

1 実施内容

本研究課題のダイヤモンド合成に関しては、担当グループはプロジェクト提案時において世界トップの水準をもっており、技術の確立という点では当初からかなりのところまで到達していた。しかし、半世紀にわたる半導体の開発歴史を顧みると、実用化が促進されたとの段階になっても材料の高品質化は常に重要な課題になってきた。特に、新しい半導体材料としてのダイヤモンドの研究分野にあっては、本プロジェクトを推進するためには欠くことが出来ない基盤技術であると考えられ、この課題をあえて重要技術課題として取り上げた。

本研究では、プロジェクト前半に従来の合成技術の確認と高度化を行い、後半に他の半導体材料に比較し情報が少ない結晶中の欠陥や不純物原子による電子状態に関して電子スピン共鳴法による研究を展開し、これを基に新しい合成技術の開発に挑戦した。また、今までのダイヤモンドのホモエピタキシャル成長の見解をもとに、数 μm の四方のメサ構造をもつ基板を用いたホモエピタキシャル成長法により、ステップの全くない原子スケールで平坦な面をメサ構造の表面に作り出すことにも挑戦した。

2 マイクロプラズマ CVD 法による単結晶ダイヤモンドのホモエピタキシャル成長

単結晶ダイヤモンド薄膜の合成は、ステンレス製のマイクロ波プラズマCVD(化学気相堆積)法の合成装置を用いて、高温高圧法で合成された人工ダイヤモンドの上にダイヤモンド薄膜を成長させるホモエピタキシャル成長によって高品質ダイヤモンド薄膜の合成を行っている。[1-4] 表 3.2.1 に不純物をドーブしないアンドープ薄膜の典型的な合成条件を示した。[1] (001)面の人工ダイヤモンド基板の上に、原料ガスとして、メタン(CH_4)と水素(H_2)の混合ガスを用いて、基板温度 800°C 前後で行う。従来の合成条件では、メタンガスを水素ガスに対して 0.5 %から 5 %に設定する

Surface Orientation :	(001)
Substrate Temperature :	800 °C
CH₄/H₂ Ratio :	0.025~1 %
Gas Pressure :	25~50 Torr
Total Gas Flow Rate :	400 sccm
Microwave Power :	750~1300 W

表 3.2.1: アンドープダイヤモンド薄膜の典型的な合成条件

のが通常の条件であるが、0.5 %以下のメタンの濃度が極端に少ない場合の薄膜合成を試みたところ、図 3.2.1 に示されるように、0.05 %以下の極端にメタンの濃度が少なく、また基板に用いるダイヤモンドの面が(001)面からのずれ(オフ角)が約 1° 以下の場合、非常に平坦な表面をもつダイヤモンド薄膜が基板全体に渡って合成できることがわかった。[1,2]

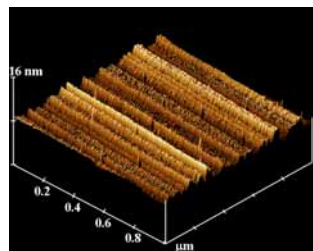
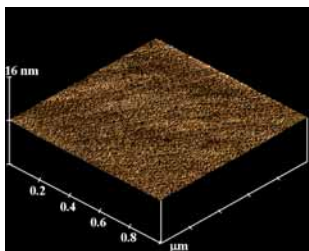


図 3.2.1: (a)メタン濃度が 0.025%と極端に少ないメタンと水素の混合ガスを用いて合成したダイヤモンド薄膜と(b)合成に用いた人工ダイヤモンド基板((001)面)の原子間力顕微鏡(AFM)写真。

図 3.2.1 は(a)メタン濃度が 0.025%と極端に少ないメタンと水素の混合ガスを用いて 42 時間合成で得られたダイヤモンド薄膜と(b)合成に用いた人工ダイヤモンド基板((001)面)の表面形態を原子間力顕微鏡(AFM)で $1\text{mm} \times 1\text{mm}$ の範囲を、高さの最高値が 16 nm のスケールで観察したものである。人工ダイヤモンドの面は機械的研磨によって鏡面になっているが、(b)に示すようにAFM像のナノスケールになると、機械的研磨による上下 4nm 前後の凹凸が 200 nm 程度の間隔で平行に存在する

のが観測されている。しかし、(a)の合成した膜の表面では、これら機械的研磨の凹凸は消えており、

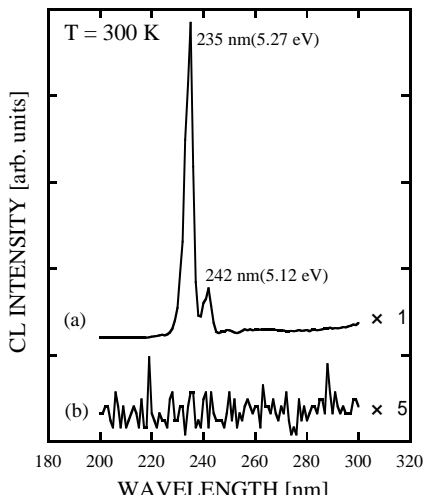


図3.2.2: (a) 原子レベルで平坦性をもつ膜 と (b) ダイヤモンド基板での電子ビームを照射したとき生じるカソード・ルミネッセンススペクト

原子レベルで平坦な面になっていることがわかる。実際、合成膜の表面では、AFM 像においても明瞭に原子ステップ層が観測される。また、この様な AFM 像は4mm×4mm の大きさをもつ基板の任意のところでも得ることができ、基板全体に原子レベルで平坦なホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜の成長が実現されている。[1]

この結果は、(a)の基板の表面と比較すると、合成することにより基板の表面より平坦な面になったことを示しており、ダイヤモンド薄膜の成長を考える上で非常に興味ある結果になっている。これは合成中のプラズマの中に存在する水素原子によるダイヤモンドの表面のエッチング作用とメタンガスから分解した炭素原子による合成作用の微妙なバランスによって達成されていることがその後の研究で明らかになっている。[2,4]

この原子レベルで平坦なダイヤモンド薄膜に電子ビームを照射すると、図3.2.2に示すように、自由励起子の発光による235nm の波長を持つ紫外線が室温で観測される。図3.2.2は、(a) 原子レベルで平坦性をもつ膜 と(b) ダイヤモンド基板での電子ビームを照射したとき生じる蛍光(カソード・ルミネッセンススペクトル)を示したものである。原子レベルで平坦な膜から、235 nm、242 nmに強いピークが観測され、基板からは観測されなかった。これらのピークは間接遷移型であるダイヤモンドの励起子からの発光(235nmはTOフォノンを伴ったもので、242nmはそのフォノンのサイドバンド)であることが分かっている。励起子発光は不純物原子による発光などの外因的なものでなく、結晶の本来の性質によるもので、これが大きな強度で観測されることは結晶中にこの発光を妨げる不純物や構造欠陥が少ない高品質な結晶であると言える。[1-3]

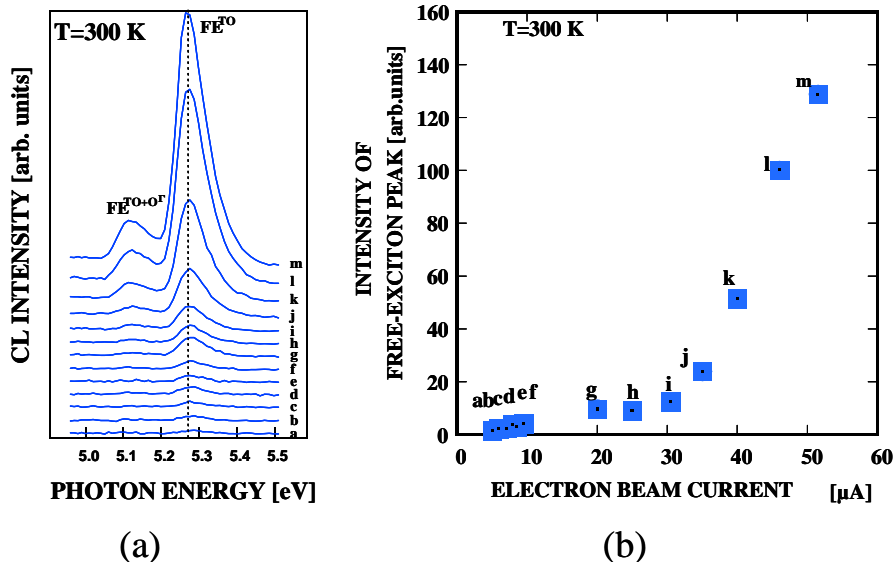


図 3.2.3: 室温における電子ビームの励起プローブ電流に対する、ダイヤモンドの(a)エキシトン発光スペクトルと(b)その強度の変化。

この励起子発光の振る舞いを詳細に検討したところ、本プロジェクトの提案のきっかけとなった非

線形光学効果が見出された。[3] 図 3.2.3 は、電子ビームの励起プローブ電流に対する、ダイヤモンドの励起子発光強度の変化を示したものである。測定は室温で行っている。図に示されるように、励起プローブ電流 $30 \mu\text{A}$ をしきい値として指数関数的に増大し、 $50 \mu\text{A}$ 以上では検出器で測定できないほどの強い発光が観測された。

その後原子レベルで平坦な CVD ダイヤモンド薄膜が何故高品質なのか、またこれを実現する機構はどうなるかを検討してきた。これらの主な結果は本プロジェクトの提案前に論文等ですでに報告しているが、本プロジェクトの中では、より高品質なダイヤモンドの合成条件を、結晶中の欠陥や不純物原子による電子状態の観点やデバイス化にとって重要な高速合成条件を両立する観点で行ってきた。

3 ダイヤモンド中の欠陥・不純物に関する研究

ダイヤモンドの合成条件や種々の低減化プロセスについて、結晶中の欠陥・不純物を定量的に非破壊で測定できる電子スピン共鳴法 (ESR) や光学特性について知見が得られるカソードルミネッセンス (CL) 法を用いて研究を行った。

3.1 ESR による CVD ダイヤモンド薄膜中の水素関連欠陥 (H^{\cdot}) の同定

我々は ESR を適用することにより、水素プラズマ CVD 法で合成したダイヤモンド薄膜中には、水素関連欠陥が支配的に存在していることを見出した。図 3.2.4 には合成に用いる水素ガスに対するメタン濃度を 0.5% で合成した試料と水素 (H) のかわりに重水素 (D) を用いて同じ条件で合成した試料の ESR スペクトルを示している。図に示されたように、9.45 GHz の周波数で 0.1 mW のマイクロ波で測定した結果、340.2 mT 付近に ESR の信号を観測された。この信号は試料の膜厚依存性や詳細な波形解析から、ダイヤモンドの表面ではなくバルク中にある水素原子が隣に存在している炭素原子の未結合手による信号であること同定された。ESR の信号は定量性に優れており、厳密な測定と波形解析から、合成に用いる水素ガスに対するメタン濃度を 0.5% で合成した試料については、欠陥濃度が約 $10^{18}/\text{cm}^3$ 存在することが見積もられた。[5,6]

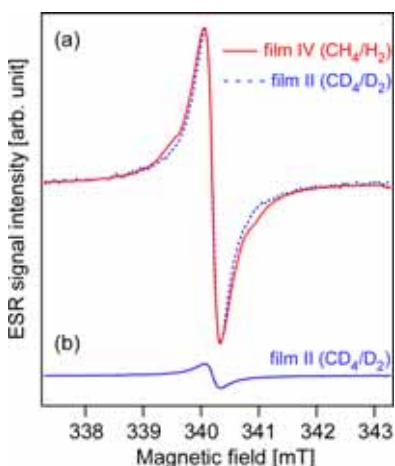


図 3.2.4: 合成に用いる水素ガスに対するメタン濃度を $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 0.5\%$ で合成した試料と水素のかわりに重水素を用いて $\text{CD}_4/\text{D}_2 = 0.5\%$ にして同じ条件で合成した試料の ESR スペクトル。(a) 実線と(b)の信号強度は水素の場合と重水素の場合の相対強度で重水素のときは水素のときと比較し約1桁減少している。(a)の破線は重水素の信号を水素のときの信号に規格化したもので、若干スペクトルの形状が異なる箇所が存在する。

一方、図 3.2.1 で示した原子レベルで平坦な表面が得られる 0.025% 極低メタン濃度で合成した膜では、この水素関連欠陥の ESR 信号が著しく低減され、膜中には水素関連欠陥がほとんど入らないことがわかった。合成時に供給するメタン濃度を水素ガスに対して減少させることは、膜の合成速度を減少させることに対応するが、その機構として我々は、成長時、一時的に表面近傍に空孔欠陥が大量に存在し、その空孔欠陥と水素の反応によって水素関連欠陥が生成すると考えて、水素関連欠陥濃度の成長速度依存性を説明した。[5,6]

大気圧・室温下においてダイヤモンドは準安定状態で、グラファイトが安定相である。気相におけるダイヤモンドの成長機構として、空孔濃度が十分大きい時(1~8%)、グラファイトよりダイヤモンドの形成エネルギーが小さくなり、ダイヤモンドが形成されるというモデルが提案されている。[7] 成長時に表面近傍に存在する空孔と水素により水素関連欠陥が生じるというモデルにより、水素関連欠陥濃度の成長速度依存性が説明できる点は気相でのダイヤモンド成長機構解明という観点からも重要と考えられる。[8]

3.2 CVD ダイヤモンド薄膜における水素関連欠陥の光学特性に与える影響

この膜中に存在する水素関連欠陥がダイヤモンドの電氣的・光学的特性にどう影響するかは本プロジェクトの発光デバイスへの応用にとっては重要な点である。本研究では、いくつかの合成条件で合成したダイヤモンドをESRとCLで調べ、水素関連欠陥濃度と自由励起子発光強度(235nm)に相関関係があることを見出した。図 3.2.5 に ESR の測定に使用した試料の典型的な CL スペクトルである。この CL での励起子発光強度(I_{ex})と ESR から見積もった H1' 濃度との関係を示したのが図 3.2.6 である。H1' 濃度が減るに従い、 I_{ex} が増大することが示された。これまで異常成長粒子(NC)が励起子の再結合中心になることが知られていたが、今回用いた5つの試料では NC 密度が同レベルであり、 I_{ex} の増大は主に水素関連欠陥である H1' が低減されたためと考えられる。[8]

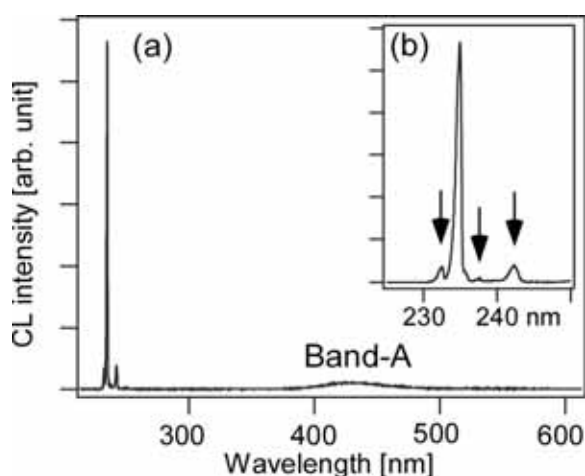


図 3.2.5: CL スペクトル。(b)は(a)の紫外領域を拡大したスペクトル。

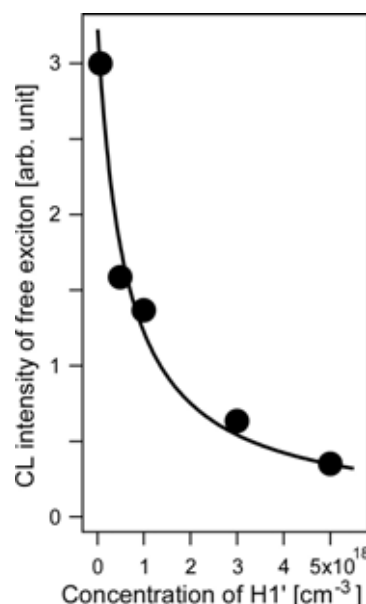


図 3.2.6: 励起子強度と H1' 濃度。
●は実測値、実線は式(1)を最小自乗法によりフィッティングした結果。

3.3 重水素を用いた CVD 法による高品質化

高品質ダイヤモンド単結晶の合成には水素プラズマ CVD 法の有用性が知られ、現在、高品質な p 型、n 型半導体ダイヤモンドはその手法でしか合成されていない。ダイヤモンドは大気圧・室温下において準安定状態で、グラファイトが安定相であり、気相において非熱平衡状態で合成されるダイヤモンドの高品質化機構には、非常に関心が持たれていた。これまで高品質化に寄与するものとして、空孔欠陥による機構や合成ガス中の水素原子による機構等、様々な機構が提案されていたが、ダイヤモンド成長には様々な要因が寄与するため、実験的にそれぞれの効果の寄与を見積もることは困難であった。

本研究では、プラズマ CVD 法により合成されるダイヤモンド薄膜の電氣的、光学的に悪影響を与えることが知られている異常成長粒子の濃度を、水素の代わりに重水素を用いることにより図 3.2.7 に示すように 1 桁以上低減させることに成功した。この異常成長粒子の存在はショットキー特性の劣化の原因になったり、[9] 深紫外発光源として期待される自由励起子発光(235 nm)を失活させるなど、[10] ダイヤモンドのデバイス化を考える上で悪影響を与えることが知られている。また、CL 法により、重水素合成によるダイヤモンドでは深紫外発光源として期待される自由励起子発光(235 nm)強度が数倍強くなることも確認した。[11]

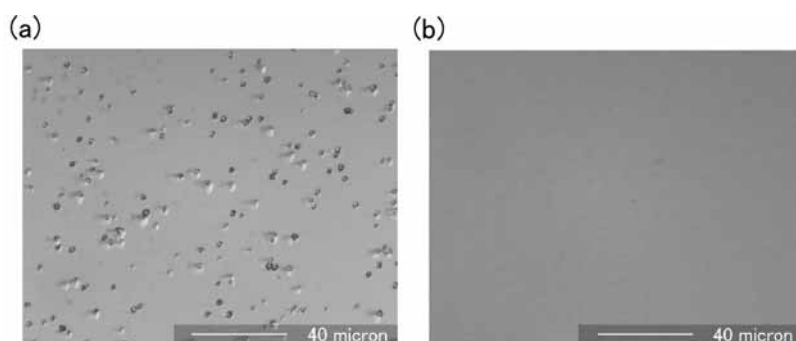


図 3.2.7: 合成に用いる水素ガスに対するメタン濃度を $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 0.5\%$ で合成した試料と水素のかわりに重水素を用いて ($\text{CD}_4/\text{D}_2 = 0.5\%$) 同じ条件で合成した試料表面の光学顕微鏡像。

この重水素による同位体効果の起源については発光分光法によるプラズマ観察等の実験結果からエッチング効果の増進が示唆され、[11] テラスとステップエッジ間のエッチング速度の選択性の増大によるステップフリー成長の増進による高品質化機構が考えられるが、いまのところ確かな結論には至っていない。

4 ダイヤモンド(111)基板上へのステップフリー表面の形成

本節の 2 で述べたように、極低メタン濃度のホモエピタキシャル成長では原子レベルで平坦な結晶表面が得られる。この機構を考えると、この低メタン濃度の成長ではステップ端のところからの成長が支配的になり、テラス面では成長しない状況が考えられる。このことを踏まえると、ステップ端しか成長しないという環境を作り出すことにより、原子ステップを含まない(ステップフリー)、完全に原子レベルで平坦な表面を形成することが可能になると思われる。本研究では、メタン濃度依存によるダイヤモンドの成長機構を明らかにしながら、ラテラル成長を用いてダイヤモンド(111)基板上に形成したメサ構造の表面上にステップフリー表面を作り込むことを狙った。

実験では、高温高压合成型 Ib(111)基板上にメサ構造を形成し、ウェット洗浄した。その後、マイクロ波プラズマ CVD 法によりダイヤモンド薄膜を成長させた。その際、使用ガスは水素とメタンを用い、メタン濃度を 0.005~0.5% の範囲とし、プラズマ条件は 1200 W、50 Torr と固定した。成長前後のダイヤモンド表面を原子間力顕微鏡 (AFM) によって観察した。

図 3.2.8 に成長前とメタン濃度 0.05%、1 時間成長後の同一メサ部分の表面の AFM 像を示す。この図から成長後のメサ表面上において(111)バイレイヤーの単一ステップ(0.21 nm)の線が観察できる。そのステップとステップの間隔は平均 400 nm であった。これは、基板のオフ角 (3°) から見積もられるテラス幅 (4 nm) よりも約 100 倍広い。つまり、ラテラル成長が優先的な 2 次元核成長をもつ成長モードであることがわかった。このように、ダイヤモンド(111)表面上に原子的に平坦な表面を選択的に形成することに成功した。詳細な議論については省略するが、この結果をさらに掘り下げることより、ダイヤモンド薄膜の成長機構の解明や、原子レベルで平坦な表面の選択的な形成技術、そして原子レベルでの成長制御技術の開発への展開が見込まれ、ダイヤモンド研究そしてデバイス開発の更なる発展に繋がるものと期待できる。

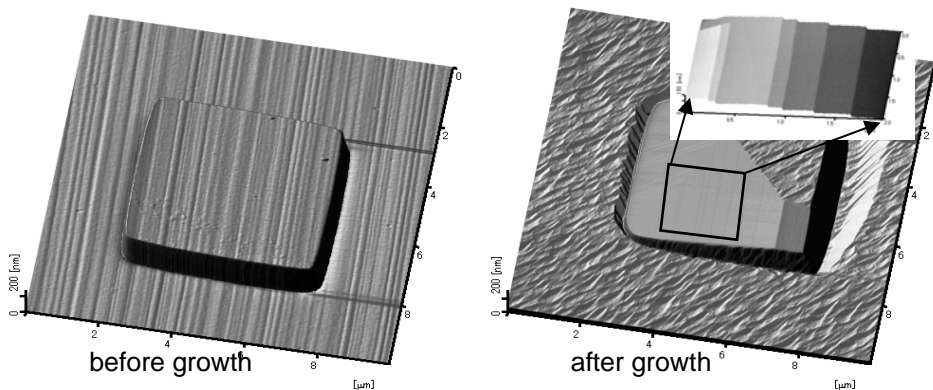


図 3.2.8: 水素ガスに対して 0.05% の CH_4 濃度を用いて、メサ構造をもつ(111)面ダイヤモンドに1時間 CVD 法で合成したダイヤモンド表面の擬似3次元 ($10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$) 原子間顕微鏡像。

(2) 研究成果の今後期待される効果

本プロジェクトの提案前に我々のグループで行った CVD 法による高品質ダイヤモンド薄膜の合成に関する研究成果は、ダイヤモンドを既存の半導体材料と比較できるレベルまで引き上げたという点で大きな意味があった。この成果をもとに出発した本プロジェクトの展開の中でも、CVD ダイヤモンド薄膜の合成技術としては常に世界をリードしてきていると自負している。

本研究課題では、従来の我々の持っている合成技術に関するポテンシャルをアップしながら CVD 法による成長機構を考えると同時に、欠陥や不純物原子による電子状態の詳細に踏み込む研究が展開できた。特に、プロジェクトの終了近くに結果が得られた、メサ構造上での極低メタンに合成法よるステップフリーの理想的表面を有するダイヤモンドの成長の実現は、今後これを利用した成長機構の解明の学術的側面と理想表面を利用したデバイスへの応用へ繋がるものであり、大きな期待を寄せることができる。

参考文献

- [1] H. Watanabe, D. Takeuchi, S. Yamanaka, H. Okushi and K. Kajimura, *Diam. Relat. Mater.*, **8**, 1272 (1999)
- [2] H. Okushi, *Diamond Relat. Mater.*, **10**, 281 (2001).
- [3] H. Watanabe and H. Okushi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, L835, (2000).
- [4] H. Okushi, H. Watanabe, S. Ri, S. Yamanaka and D. Takeuchi, *J. Crystal Growth*, **237-239**, 1269 (2002).
- [5] (a) N. Mizuochi, H. Watanabe, J. Isoya, H. Okushi, S. Yamasaki, *Diamond Relat. Mat.*, **13**, 765 (2004). (b) 水落憲和、磯谷順一、山崎聡, *ニューダイヤモンド*, **75**, 6, (2004).
- [6] N. Mizuochi, M. Ogura, H. Watanabe, J. Isoya, H. Okushi, S. Yamasaki, *Diamond Relat. Mater.*, **13**, 2096 (2004).
- [7] Y. Bar-Yam, et al., *Nature*, 342, 786 (1989).
- [8] N. Mizuochi, M. Ogura, J. Isoya, H. Okushi, S. Yamasaki, *Physica B*, **376-377**, 300 (2006).
- [9] S. Yamanaka, et al., *J. Appl. Phys.* **84**, 6095 (1998).
- [10] D. Takeuchi, et al., *Phys. Rev. B*, **63**, 245328 (2001).
- [11] N. Mizuochi, H. Watanabe, H. Okushi, S. Yamasaki, J. Niitsuma, T. Sekiguchi, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 091912 (2006).

3.3 p-n 制御技術の確立 (産総研グループ)

(1) 研究実施内容及び成果

1 p 型ダイヤモンドの合成と評価

ダイヤモンドをp型半導体として機能させることは、ダイヤモンドにホウ素をドーピングすることで実現できる(アクセプタレベル:0.37 eV)。本プロジェクトの提案時点で、我々のグループは $1000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 以上のキャリア移動度を持つp型の伝導制御やp型ダイヤモンドを用いた良好なショットキー特性を得る技術を確立していたが、まだこれらの特性を安定には得られないという問題があった。本プロジェクトの最終目標である発光デバイスへの応用には、このp型ダイヤモンドの電気特性とその制御性をこれまでより飛躍的、安定的に改善する必要がある。実際の合成におけるホウ素ドーピングではホモエピタキシャル成長に用いるダイヤモンド基板の面方位によってドーピングの機構が異なることがわかり、本研究では(001)面と(111)面の両方について、CVDホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜の特性を左右する合成パラメータを制御することにより、p型伝導制御の高度化(室温での低抵抗化、高品質化、表面平坦化、及びドーピング制御性向上)を行なった。

1.1 (001)面 p型ダイヤモンドの低抵抗化

ホウ素ドーピングCVDホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜の合成は、マイクロ波プラズマCVD装置にて行った。キャリアガスである水素にメタンを微量加えて流すことでダイヤモンドの成長を行う。ホウ素のドーピングはトリメチルボロン($\text{B}(\text{CH}_3)_3$, TMB)またはジボラン(B_2H_6)を微量添加することで行った。表3.3.1に典型的な合成条件を示す。ここでは、従来から行われている(001)面でのダイヤモンドの基板を用いた。薄膜の厚さは概ね $1\text{ }\mu\text{m}$ 程度である。薄膜の特性評価として、電気特性をホール効果測定により、取り込まれたホウ素の濃度を二次イオン質量分析(SIMS)測定により行った。ホール効果測定においては、オーム性接触をとるためにチタン、白金、金を順に蒸着し、 400°C で加熱して定着させた。

Surface Orientation	(001)
Substrate Temperature	800 °C
CH₄/H₂ Ratio	0.025~1 %
Doping Gas	TMB (B(CH₃)₃) and B₂H₆
B/C Ratio	2~1600 ppm
Gas Pressure	25~50 Torr
Total Gas Flow Rate	400 sccm
Microwave Power	750~1300 W

表 3.3.1: p 型ダイヤモンド合成条件

ホウ素の取り込みはプロセスガス中のホウ素源ガスとメタンの流量比(B/C)によって制御出来る。特に、2~100 ppm の範囲では、ホウ素の取り込み量はガス中のB/Cに比例していることが実験から得られた。一方、プロセスガス中のメタンと水素の流量比(CH_4/H_2)を変えると成長速度がそれに比例して変化するが、それによってもホウ素の取り込みが変化する(図3.3.1参照)。ガス中のB/Cが一定であるにもかかわらず、 CH_4/H_2 流量比を変化させると、

そのほぼ自乗に比例してホウ素の取り込みが変化する。[1] 薄膜成長過程に於けるホウ素の取り込みのメカニズムは正確にはまだ解明されていないが、成長速度はドーパントであるホウ素の濃度を制御するための重要なパラメータである。

図3.3.2に比抵抗の膜中ドーパント濃度依存性を示す。ダイヤモンドは、何れもp型を示す。比較として載せたシリコン半導体に比べると、[2] 2~3桁程度比抵抗が大きい。これはホウ素によるアクセプタレベルが価電子帯端より0.37eVと深い位置にあることに原因がある。図で示したように、比抵抗と膜中ホウ素濃度の関係は通常の半導体と同様、ドーパント濃度が低いときは線形の関係を示し、高濃度領域では飽和傾向が見られる。さらに、低抵抗化を目指して、ホウ素の取り込みを制御するパラメータをおさえたいうえで、B/Cを大きくしたところ、膜中のホウ素を 10^{20} cm^{-3} 以上の領域でp型半導体的性質(ホール効果で確認)を保ったまま、比抵抗として $1\text{ }\Omega\text{ cm}$ 以下(最小値としては $0.1\text{ }\Omega\text{ cm}$)を実現することができた。[3] この結果はダイヤモンド半導体の電子・光デバイスへの応用

にとって大きな成果と位置付けられる。

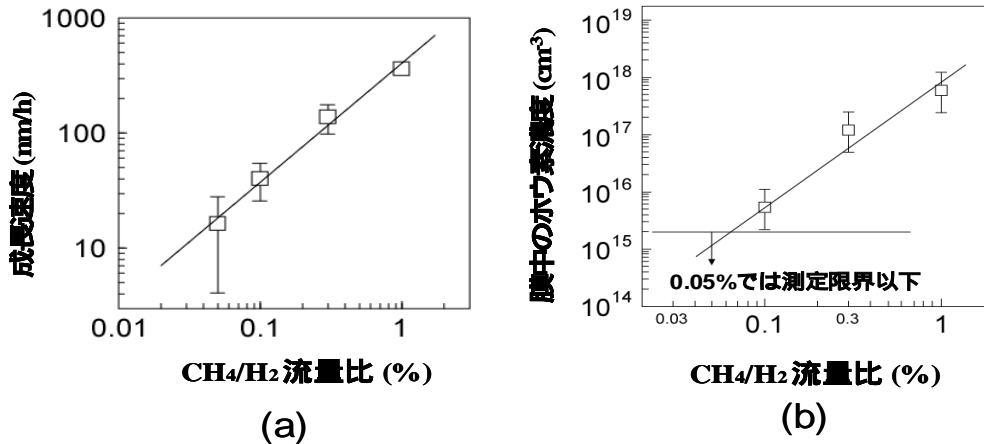


図 3.3.1: ホウ素ドーピング(合成条件: CH₄/H₂ = 0.05-1%, B/C = 50 ppm, 25Torr, 6 hours でモリブデンホルダ使用)での(a)プロセスガス中の CH₄/H₂ 流量比と成長速度の関係と(b) CH₄/H₂ 流量比とダイヤモンド薄膜中に取り込まれるホウ素濃度の関係。

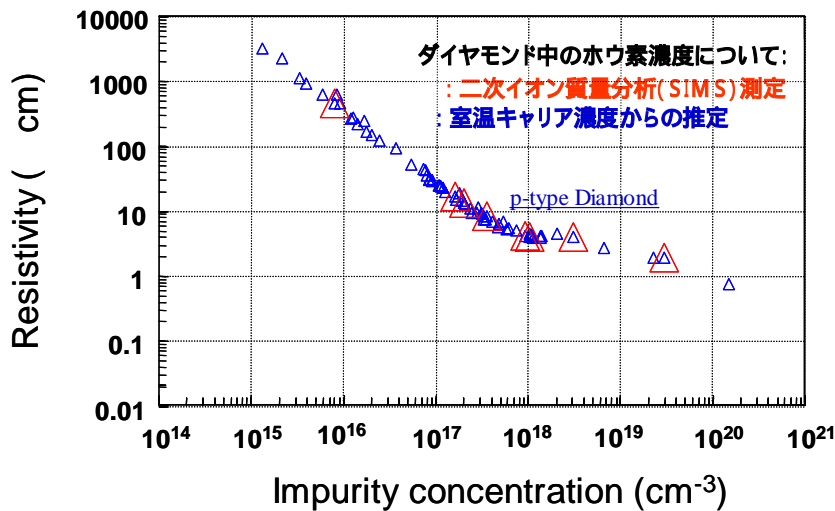


図 3.3.2: ホウ素添加ダイヤモンド薄膜での比抵抗と膜中のホウ素濃度との関係。

1.2 (001)面 p型ダイヤモンドの高品質化(移動度向上)

本研究では、ホウ素添加のp型半導体で問題になっていた合成したCVD薄膜の電気的特性とくに移動度の合成条件によるバラつきについて、その改善を図った。ここで注目したのは、合成時に、プラズマに曝されることになる試料ホルダの材料と表面状態である。この研究ではモリブデンホルダ、カーボンホルダ、ダイヤモンドコーティングされたモリブデンホルダを用いた。

図3.3.3に、ホウ素ドーピングダイヤモンドの室温におけるキャリア濃度とキャリア移動度の関係を示す。まず、モリブデンホルダとカーボンホルダを用いた場合を比較する。モリブデンホルダでは、キャリア濃度 10^{14}cm^{-3} 台途中で移動度が $1000\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ を大きく下回るものがあり、ばらつきが大きい。カーボンホルダでは、キャリア濃度 $10^{11}\sim 10^{15}\text{cm}^{-3}$ の4桁近くにわたって、キャリア移動度 $1000\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ を実現できている。モリブデンホルダの構成元素が影響して再現性の乏しい特性が発現していると考えられ、ダイヤモンドの構成元素である炭素からなるカーボンホルダを用いることにより再現よく膜質を改善できた。[4]

しかしながらカーボンホルダではキャリア濃度 10^{14} cm^{-3} 台ではキャリア移動度 $1100 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 程度が最大である。この原因として、カーボンホルダはプラズマ中で比較的エッチングされやすいことが挙げられる。エッチングされた炭素は炭素源として成長に寄与する一方で、このときホルダ中の不純物も取り込まれると考えられる。実際、カーボンホルダを用いると成長速度は増大する。そこで、よくダイヤモンドコーティングされたモリブデンホルダを用いると、キャリア濃度 10^{14} cm^{-3} 台でキャリア移動度 $1350 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 程度を安定して実現することができた。モリブデンホルダ上にエッチングされにくいダイヤモンドコートをしたことが、薄膜の高品質化に繋がったと考えられる。

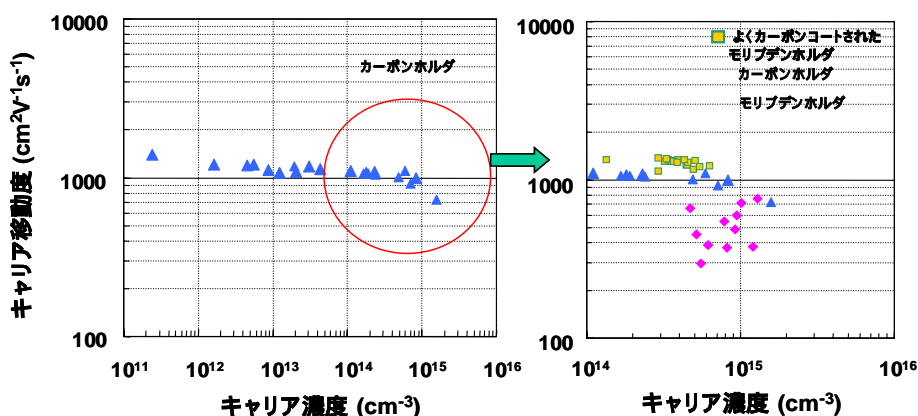


図 3.3.3: 各サンプルホルダを用いた、室温におけるキャリア濃度と移動度の関係の比較。

2 (001)面 p型ダイヤモンドの接合特性

ここでは、ダイヤモンドの電子・光デバイスへの応用にとって重要になる金属との接合特性(オーミック、ショットキー特性)について、(a)で述べた半導体材料として他の半導体と遜色がないレベルになってきた p 型の CVD ダイヤモンド薄膜を中心に研究を行った。通常、ダイヤモンドの表面は水素原子で終端された水素化表面と酸素原子で終端された酸素化表面になっているが、両者を比較すると、その表面・界面特性には大きな相違があることが知られている。

水素化表面を用いた場合、金属とダイヤモンドが形成するショットキー障壁高さは金属の仕事関数や電気陰性度に依存して変わり、界面準位は少ないことがわかっている。[5,6] 実際、p型のダイヤモンドは仕事関数の小さい Al に対して良好なショットキー特性が得られ、仕事関数の大きい Au や Pt で低接触抵抗なオーミック特性が容易に得られている。これに対し、酸化処理表面によって生じる酸素化表面では、ほとんどの金属でショットキー特性を示し、高濃度の界面準位が形成されていることが報告されている。[7]

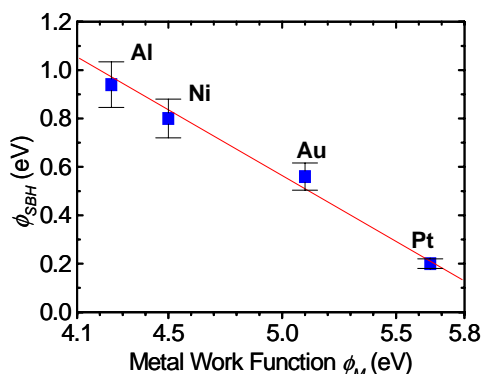


図 3.3.4: 1000°Cの熱処理した酸素処理表面の p 型ダイヤモンドのショットキー障壁高さの金属仕事関数依存性

を得るために高品質なホウ素ドーピングした p 型膜を用いて金属界面特性についての研究を展開

酸素化表面は水素化表面に比較してデバイスに必要な熱的安定性が期待されるが界面準位密度が大きいことは、デバイスへの応用にとっては障害になる。本研究では、この酸化処理した酸素化表面においても、良好な金属界面特性

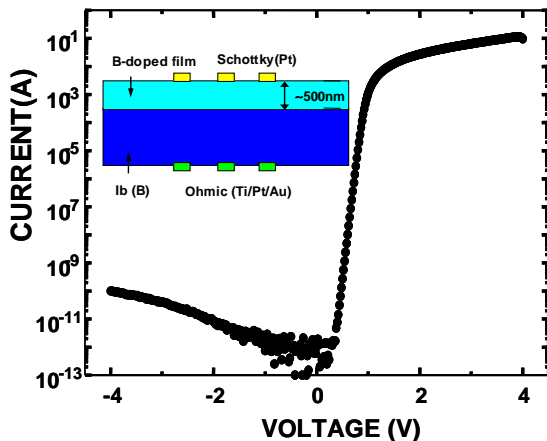


図 3.3.5: ホウ素をドーブした低抵抗のダイヤモンド基板(001)面上に合成したp型ダイヤモンド薄膜のショットキー(Pt)接合(挿入図)ダイオードの電流電圧特性。

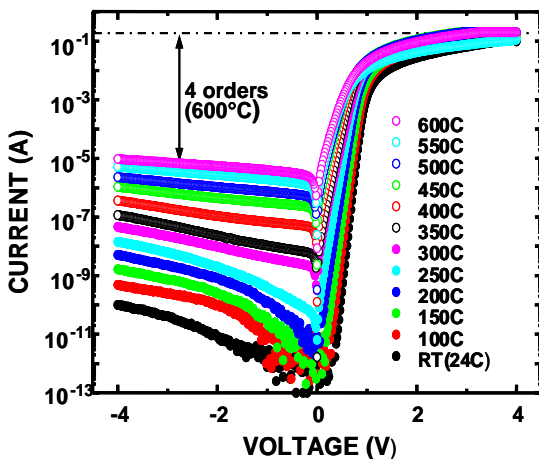


図 3.3.6: 図 3.3.5 のダイオードの室温から 600°C までの温度依存性。

310 A/cm² で、これをオン抵抗に直すと、 $1.3 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}^2$ となる。この値はパワーデバイスとして実用化されている他の半導体によるショットキーバリアダイオード(SBD)に匹敵する値である。

また、このダイオードは図 3.3.6 に示すように、600°C の高温においても整流比が ±3V で 4 桁あり、理想因子が 1 に近い値を示し、逆方向における絶縁破壊電圧については正確なデータが出ていないが真空状態では 100V 以上の耐圧になっており、ダイヤモンド半導体の電子デバイス、特にパワーデバイスに対する高い潜在能力を示している。[9]

3 (111) 面での p 型ダイヤモンドの合成と評価

3.1 ホウ素ドーブ (111) 面 p 型ダイヤモンド薄膜のメタン濃度依存性

ホウ素ドーブ (111)ダイヤモンド薄膜の合成は、マイクロ波 CVD 法を用いて高温高压合成 Ib(111)ダイヤモンド基板上に、CH₄/H₂ 濃度 0.05–1.0%、B₂H₆/CH₄ 濃度 10ppm、圧力 50Torr、マイクロ波出力 1200W、基板温度 957±31°C の条件で行われた。合成された薄膜の表面形態評価には光学顕微鏡および原子間力顕微鏡(AFM)を、膜中の不純物評価には 2 次イオン質量分析法(SIMS)を、電気的および光学的特性評価にはホール効果およびカソードルミネッセンス(CL)測定

した。図 3.3.4 は、試料を 1000°C の合成時の温度より高温で真空中 1 時間の熱処理したあと、混酸による酸化処理を施してその表面に仕事関数の異なる金属を真空蒸着して作製した金属/ダイヤモンドの接合の電流–電圧特性より求めたショットキー障壁の金属の仕事関数依存性を示したものである。[8] 図で示さるように、ショットキー障壁高さが金属の仕事関数によって変化し、高温の熱処理によって界面準位が低減した結果が得られた。このときの整流性の理想因子は 1 に近い特性である。また、Ti/Pt/Au 金属電極を用いることにより他の半導体材料と遜色のないレベルの $10^{-5} \Omega \text{cm}^2$ を切る低接触抵抗を持つオーミック特性が得られた。この結果は酸素化表面が十分実用レベルのデバイスに適合できることを示している。

図 3.3.5 には、高温高压法で合成したホウ素をドーブした低抵抗のダイヤモンド基板(001)面上に高品質 p 型ダイヤモンド薄膜を堆積して、その上にショットキー電極として Pt を蒸着したサンドウィッチ型のショットキーダイオードの電流電圧特性を示した[9]。室温で整流比が順逆 5V で 8 桁以上、ショットキー特性の理想因子がほぼ 1 の良好な特性が得られた。また、順方向印加時のオン状態の電流密度は

を用いて行われた。[10,11]

3.1.1 低メタン濃度合成領域 (0.05%–0.25%)

低メタン濃度で合成された薄膜の表面では、異常成長粒子などはほとんど無くマクロスコピックなステップバンチングが観察された。

図 3.3.7 に SIMS の結果から求めた膜中へのホウ素取込効率のメタン濃度依存性を示す。取込効率は、1.3%でありメタン濃度に依存性(成長速度)せず一定であった。(001)面の場合、メタン濃度(成長速度)の増加にともない膜中のホウ素原子

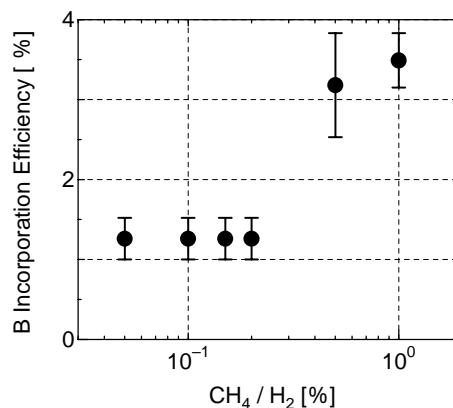


図 3.3.7: ホウ素取込効率のメタン濃度依存性

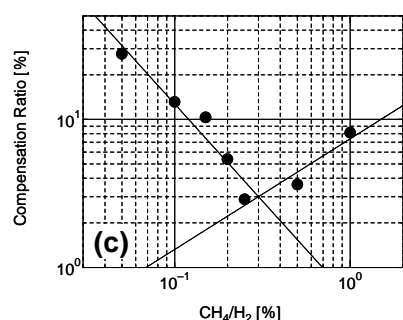
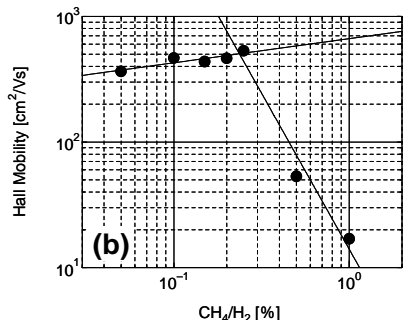
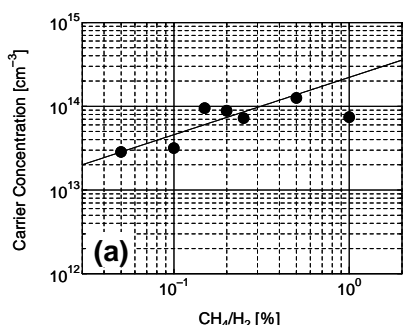


図 3.3.8: キャリア濃度, ホール移動度, 補償比のメタン濃度依存性

量(取込率)も増加することが報告されている[1]。これらは、(111)面と(100)面でのドーピング機構が大きく異なることを示唆する結果であると考えられる。

図 3.3.8 に室温におけるキャリア濃度、ホール移動度、補償比のメタン濃度依存性を示す。膜中に取り込まれたホウ素濃度がメタン濃度に依存せず一定であるにもかかわらず、キャリア濃度およびホール移動度はメタン濃度の増加に伴い増加した。また、このときのアクセプタの補償比を求めたところ、成長速度の増加に伴い補償比は減少した。メタン濃度の増加に伴いキャリア濃度およびホール移動度が増加したのは補償比の低下によって薄膜が高品質化されたためであると考えられる。そして、メタン濃度の増加に伴い補償率が減少したのは、ホウ素原子のアクセプタを補償するドナーライクな不純物原子の取込(単位時間当たり一定とする)が、メタン濃度の増加で成長速度が大きくなると単位時間当たりの膜厚に対し減少するためと考えられる。

CL 測定結果からもメタン濃度の増加に伴い、励起子発光強度の増加が観測された。これは電氣的評価結果と一致しており、メタン濃度の増加に伴い薄膜が高品質化されたためであると考えられる。(001)面の場合、このようなメタン濃度範囲においてメタン濃度の増加は薄膜の低品質化をもたらす。これらの違いも(111)面と(100)面での合成機構の違いによるものと考えられる。

3.1.2 高メタン濃度合成領域 (0.5%–1.0%)

高メタン濃度で合成された薄膜は、異常成長粒子などはほとんど無いが非常に荒れた表面形態を示し、ホール移動度の低下および補償比の増加も観測された。また、これらの薄膜からは励起子発光が観測されず、0.5%以上の高メタン濃度合成が薄膜の低品質化をもたらすことがわかった。さ

らに SIMS 測定から見積もられた膜中の水素濃度は、 $2 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 以上であった。これらの結果は、(111)面でも CH_4 濃度が 0.25%以下と 0.5%以上では合成機構が大きく異なっていることを示している。

3.2 ホウ素ドーブ (111)面ダイヤモンド薄膜の表面電気特性

ダイヤモンドは表面終端元素によって表面電気特性が大きく変化することが知られている。例えば、水素化ダイヤモンド表面を大気にさらすことで p 型表面伝導層(SCL)が出現するが、[12-14] この SCL は酸素化処理を施すことで消失する。[12,13] これらの実験事実から水素と大気中の吸着物が SCL の形成に重要な役割を果たしている指摘され、いくつか有力なモデルが提案されているがまだ統一的理解までには至っていない。[15-17] これまで、酸素化表面では SCL は出現しないと考えられていたが、酸素化しても(111)面ダイヤモンド表面には SCL が存在することが本研究において初めて見出された。[18]

3.2.1 (111) 面ダイヤモンド表面の酸化プロセス

試料には、ホウ素ドーブ (111)および(001)、アンドーブ (111)および(001)ホモエピタキシャル薄膜、水素プラズマ処理履歴のない天然および高温高压法による IIa (111) 基板を用いた。試料表面を酸素化するために、 $230 \text{ }^\circ\text{C}$ にて1時間の熱混酸処理： $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4 (1 : 3)$ を行った。熱混酸処理後、XPS 測定を行った結果、酸素に起因するピークが観測され、角度分解測定からその被覆率は(111)面で約 0.7ML、(001)面で約 0.6ML であった。その後、オーミック電極(Au/Pt/Ti)を試料の四隅に蒸着し、以下の3種類のアニール処理を行った。ショットキー電極(Al, Au, Ni, Pt: $\phi 200 \mu\text{m}$)はアニール処理後に試料表面に蒸着された。電気的特性の評価として、ホール効果測定およびショットキー接合の電流-電圧(I-V)測定が行われた。

- ① Ar 雰囲気中、もしくは真空中($< 7.5 \times 10^{-7}$ Torr)において $420 \text{ }^\circ\text{C}$ で 30 分：
[以下、熱混酸処理 + 熱処理と記す]
- ② 大気中において $400 \text{ }^\circ\text{C}$ で 30 分：[以下、空气中酸化と記す]

3.2.2 酸素化(111)ダイヤモンド表面の伝導層

熱混酸処理後、(111)および(001)両面において SCL が消失し、ホウ素ドーピングに起因するバルクの電気特性が観測された。[18,19] (111)面の場合、熱混酸処理 + 熱処理後に ρ_s の減少が観測され表面に低抵抗層が存在した。そして、この時の p_s は $2 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ 、 μ_H は $100 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ であった。この低抵抗層の存在は熱混酸処理後の Ar および真空中アニール後に確認されている。さらに、空气中酸化処理を施したところ低抵抗層は消失し、熱混酸処理後と同様にバルクの電気特性が観測された。これらと同様な実験結果が、アンドーブ (111)、水素プラズマ処理の履歴を持たない天然 IIa (111)、高温高压 IIa (111) ダイヤモンドからも得られた。そしてホール効果測定の結果は、この低抵抗層がp型半導体であることを示した。さらに Al/アンドーブ (111) ダイヤモンド薄膜接合がショットキー特性を示し、その I-V 特性からもこの低抵抗層がp形半導体であることを確認している。一方、(001)面の場合、

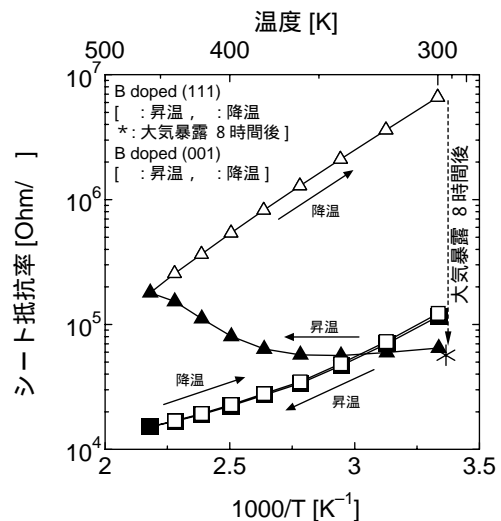


図 3.3.9 熱混酸処理+熱処理後のホウ素ドーブ (111)および(001)ダイヤモンド薄膜のシート抵抗率の温度特性

熱混酸処理 + 熱処理後に低抵抗層は存在せず、すべての酸化プロセス後においてバルクの電気特性が観測された。

図 3.3.9 は、熱混酸処理 + 熱処理後の B-ドープ (111) および (001) ダイヤモンド薄膜のシート抵抗率の温度特性を表している。測定は He 雰囲気中・300K-400K で行われた。(001) 面の場合、昇温時および降温時の ρ_s に違いはなく一般的な半導体の温度特性が観測された。一方、(111) 面の場合、380K 付近から温度の上昇に伴い ρ_s の増加が観測された。460K から温度を降下することによって ρ_s は指数関数的な増加を示した。降温後、300K における ρ_s の値はこの試料のバルクの値と一致した。さらに試料表面を大気にさらし8時間後に測定したところ図 3.3.9 に示すように ρ_s は昇温前の値とほぼ同じであった。このような ρ_s の温度特性ヒステリシスは、熱混酸処理 + 熱処理後の(111)表面は大気中の吸着物に非常に敏感に反応すること、そして吸着物効果によって p 型表面伝導層が出現することを意味している。

以上の実験結果から熱混酸処理 + 熱処理後に大気中において SCL が出現すること、そして酸素を含まないアニールプロセスが SCL 形成に重要な役割を果たしていることがわかる。

3.3 酸化プロセスによる(111)ダイヤモンドの表面状態

酸化プロセス後の(111)表面に Al(仕事関数 $\phi_M = 0.428\text{eV}$)、Au(5.10eV)、Ni(5.15eV)、Pt(5.65eV)などの金属を蒸着し、金属/B-ドープ (111)ダイヤモンド接合の電気的特性を調べた。[19-21]

図 3.3.10 に各処理後の Ni/B-ドープ (111)ダイヤモンド接合の I-V 特性を示す。測定はすべて大気中・室温にて行われた。熱混酸処理および空气中酸化処理後では、 $\pm 2\text{V}$ にて整流比が7桁以上、逆方向電流が検出限界以下 ($< 1 \times 10^{-14}\text{ A}$) の良好なショットキー接合特性が得られた。また、ショットキー障壁高さ(SBH)も 1.2-1.4eV であった。その他の金属の場合でも、熱混酸処理や空气中酸化後、ショットキー特性が観測され、SBH は ϕ_M に依存せずほぼ一定の値を示した。(001)表面の場合でも熱混酸処理 + 熱処理後、SBH の ϕ_M 依存性は無く SBH はほぼ一定の値を示すと報告されている。[7] これらの結果は、熱混酸処理および空气中酸化処理後の(111)表面では Fermi 準位が高密度の界面準位に pinning されていることを示唆している。

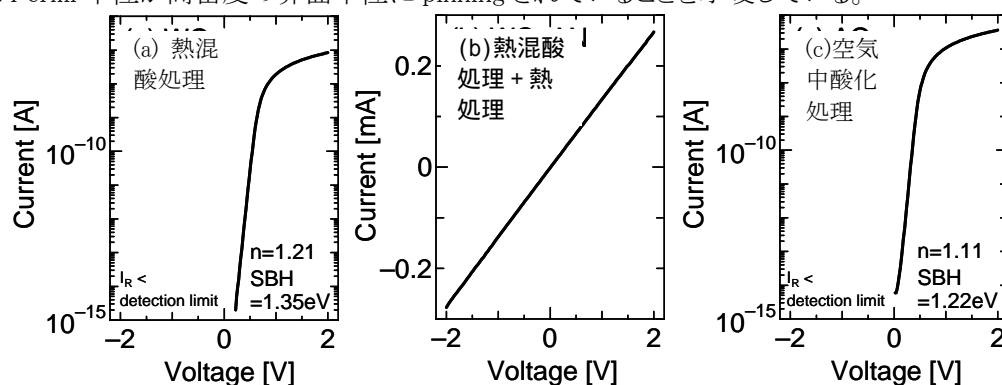


図 3.3.10 各処理後の Ni / ホウ素ドープ (111)ダイヤモンド接合の I-V 特性

一方の熱混酸処理 + 熱処理後では図 3.3.10(b)に示すようにオーミック特性が得られた。その他の金属を用いた接合特性を評価したところ SBH が ϕ_M に依存する結果を得た。これは熱混酸処理 + 熱処理後の(111)表面では界面準位の密度が低減し、Fermi 準位が界面準位に左右されない(pinning-free)ことを示唆している。これに対して水素化表面では SBH が ϕ_M や電気陰性度に依存することから、その表面は pinning-free であることが報告されている。[5,6] このような結果から、熱混酸処理 + 熱処理後の(111)表面と水素化表面において、Fermi 準位が表面・界面準位に pinning されず大気中の吸着物によってこの Fermi 準位が容易に変化するが大事な共通点としてあ

げられる。言い換えると、pinning-free な表面と吸着物の存在が表面伝導層形成の必要条件であると考えられる。これまでに、水素化ダイヤモンド表面では表面処理と電気的特性の関係について比較的多くの研究が行われているが、酸素化表面についての詳細な報告例は極めて少ない。酸素化では面方位によって表面準位密度が異なり、それが電気的特性に大きく影響することが本研究において明らかになった。各酸素化プロセス後の表面電子状態の分析については、現在進行中である。

3.4 (111) 面での p 型ダイヤモンド薄膜の合成と評価のまとめ

本研究では、ホウ素ドーピング (111)ダイヤモンド薄膜の合成および評価を行うことでデバイス応用に必要な基礎物性に関する以下の知見を得た。

- ① ホウ素原子の取込率はメタン濃度に依存しない。
- ② メタン濃度 0.25%以下では、メタン濃度の増加に伴い薄膜が高品質化される。
- ③ 酸素化後でも(111)面上には表面伝導層が存在する。
- ④ 酸素化プロセスで表面準位密度が異なり、それが電気的特性に大きく影響する。

これらの結果はホウ素ドーピング (001)ダイヤモンド薄膜と大きく異なっており、ダイヤモンド結晶の面方位が結晶の電気的特性を含む物性に大きく影響することが確認された。

4 n 型ダイヤモンドの合成と評価

n 型のドーピングについては、物質材料研究機構の小泉らにより(111)面を用いたリンドーピングによるホモエピタキシャル成長法で成功し、[22] 現在ではホール効果による電子移動度がドーピング濃度 10^{16} cm^{-3} で $600 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を示す単結晶薄膜や電子濃度が室温で 10^{13} cm^{-3} が得られるようになってきた。[23] しかし、これらの結果は(111)面の成果であり、(001)面ではうまくリンがドーピングできない状況が続いた。

本プロジェクトの最終目標であるダイヤモンド LED の実用を考えると(111)面は結晶面として硬度が堅く研磨が困難で、へき開以外では原子レベルの平坦性が期待できなく、機械研磨による平坦化や微細加工、エッチングが対応できる(001)面での n 型の合成がどうしても必要である。本研究では、これまでの合成条件の範囲を広げ、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って n 型ダイヤモンドの伝導制御に挑戦した。

ダイヤモンドの化学気相合成において、(001)面を基板として用いた場合、(111)面に比べ、不純物取り込み効率が非常に低い。特に、n型伝導制御で用いるリン原子の共有結合半径(0.110nm)は、炭素原子(0.77nm)にくらべ、約1.5倍大きく、その影響が顕著に表れてくる。こういった状況下で(001)面での不純物ドーピングを達成するためには、ダイヤモンド成長中の不純物ドーピングに何が影響するのか、詳細に理解する必要がある。そこで、リンドーピングダイヤモンド合成における不純物・欠陥抑制法、そして、リンドーピングよりは理解が進んでいるホウ素ドーピングの知見[1]を参考にしつつ、(001)面と(111)面での不純物ドーピングの振る舞いを丁寧に追い、(001)面リンドーピング条件を得ることに成功した。[24-26]

リンが取り込まれることを2次イオン質量分析法により定量し、n型伝導を有することは、AC磁場を用いたホール効果測定により明らかにした。[24] 電気伝導特性は、これまで報告されている(111)面リンドーピングn型ダイヤモンド半導体と一致し、リンドーピングから熱的に励起された電子によるバンド伝導が生じていることを確認した。[24-26] また、ホール効果測定は、物質材料研究機構の協力により、クロスチェックを行い、再現性を得た。

表面の観察はノマルスキープリズムを用いた微分干渉顕微鏡を、表面の平坦性および結晶性の評価は反射高速電子線回折(RHEED)法を用いた。回折パターンから結晶成長表面が(001)面であ

ることを確認し、かつ比較的平坦な表面であることが分かった。また、結晶性の評価には、X線回折、Raman、カソードルミネセンス測定などを用いて行った。グラファイトなどの非ダイヤモンド成分などは観測されず、比較的良好的な結晶性を有することを確認した。さらに、測定温度13Kにて、リンドナーによる束縛励起子発光も観測した。

4.1 リンドーピングの合成条件

(001)面でのリンドーピング条件を最適化する上で、各面方位における不純物ドーピングの振る舞いを理解する必要があった。表3.3.2に、最適化した(111)面リンドーピングの合成条件を示した。この最適化した合成条件を用いて、(001)面および(111)面にダイヤモンド薄膜を合成し、その膜中の不純物原子の濃度をSIMSより測定した結果を表3.3.3に示した。(111)面合成の場合、 $\sim 2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 程度のリン原子が取り込まれるが、(001)面でのリン原子は、SIMS解析の検出感度以下となる。その他の不純物、ボロンや窒素に関しても、同様に検出感度以下となる。このように(111)面で最適化されたドーピング条件では、リン原子に限らず、不純物は(001)面にほとんど取り込まれないことがわかる。さらに、(111)面の条件(CH_4 濃度を一定に)で、リン濃度を高くしても、(001)面におけるn型ドーピングは達成できなかった。このように、(001)面と(111)面では不純物ドーピング効率は大きく異なるため、(111)面に合わせた最適の合成条件を見出す必要がある。

Surface Orientation :	(111)	Surface Orientation	Impurity Concentration [cm^{-3}]		
Substrate Temperature :	900 °C		P	B	N
CH_4/H_2 Ratio :	0.05 %	(111)	$\sim 2 \times 10^{18}$	$\sim 1 \times 10^{16}$	$\sim 2 \times 10^{17}$
PH_3/CH_4 Ratio :	500 ppm	(001)	$< 2 \times 10^{15}$	$< 2 \times 10^{15}$	$< 1 \times 10^{17}$
Gas Pressure :	25 Torr				
Microwave Power :	750 W				

表3.3.2: (111)面でのリンドーピングの
関する最適合成条件

表3.3.3: (111)面のリンドーピング最適
条件を用いて合成した (001)面および
(111)面上のCVDダイヤモンド薄膜中に
含まれる不純物濃度

本研究では、p型制御のホウ素ドーピングの結果を参考に合成速度に注目して、不純物取り込みと欠陥抑制のバランスを取りながら、合成条件を最適化し、表3.3.4に示したリンドーピングの合成条件を見出した。[24-26] この条件と表3.3.4の(111)面でのリンドーピングの主な違いは、水素に対するメタン濃度($[\text{CH}_4]/[\text{H}_2]$)、およびメタンに対する気相中のリン濃度($[\text{PH}_3]/[\text{CH}_4]$)である。

Surface Orientation :	(001)	<p>($[\text{CH}_4]/[\text{H}_2]$)比で10倍、$[\text{PH}_3]/[\text{CH}_4]$比で100倍とした。ドーピングという観点から、$[\text{PH}_3]/[\text{CH}_4]$比がパーセントオーダーであることは常識から考えにくいことであり、(001)面でのリンドーピングが困難であったことが伺える。</p>
Substrate Temperature :	900 °C	
CH_4/H_2 Ratio :	0.4 %	
PH_3/CH_4 Ratio :	5.0 %	
Gas Pressure :	25 Torr	
Microwave Power :	750 W	

表3.3.4: (001)面でのリンドーピングの最適成条件

表3.3.4の条件で合成した(001)面リンドー
プダイヤモンドと表3.3.2の条件で合成した

(111)面でのSIMSによる不純物プロファイルを図3.3.11に示す。(001)面および(111)面共にリンは膜内深さ方向へほぼ均一に取り込まれており、その平均濃度は $\sim 2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 程度と見積もられる。ホウ素や窒素に関しては、測定バックグラウンドレベルである。その他、金属系の不純物(Si, Fe, Mo, Cuなど)は、検出感度以下であった。大きな違いは水素濃度である。(001)面リンドープ膜からは、水素が多量に検出されている。これら水素は異常成長粒子に析出しており、膜中の水素濃度としては、(111)面のそれと同じく、バックグラウンドレベルであると判断している。

リン取り込み効率を、気相中のリン濃度に対する固相中のリン濃度 $([P]/[C])/([PH_3]/[CH_4])$ とすると、その取り込み効率は(001)面において~0.02%程度と見積られる。(111)面の取り込み効率は~2%程度であり、(001)面の効率が2桁程度小さい。まだまだ改善の余地が残されている。

4.2 n型伝導性の確認

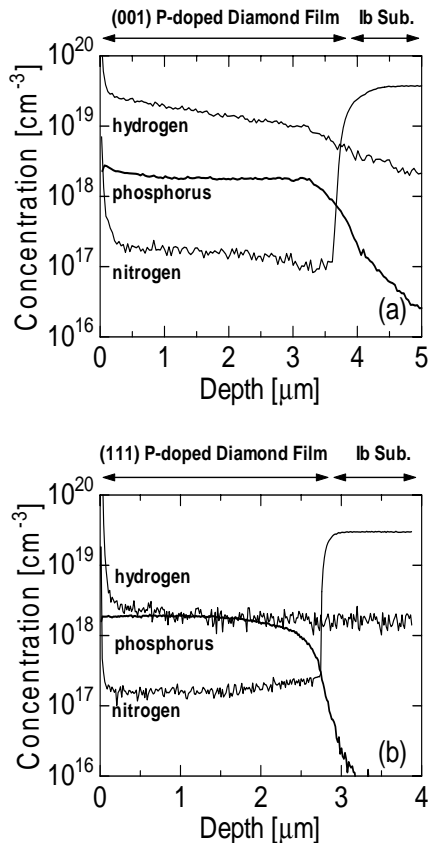


図 3.3.11: 表 3.3.4 の条件で合成した(001)面上のリンドーブダイヤモンド(上図)と表 3.3.2 の条件で合成した(111)面でのリンドーブダイヤモンド(下図)SIMS による不純物プロフィール。

陥あるいは不純物原子は、(111)面のそれらより、電気伝導に対してそれ程悪さしていないことを示唆している。更なる最適化によって、(001)面の電気的特性が、(111)面のそれを凌駕することを期待している。

図3.3.13には、移動度の温度依存性を示す。[24-26] 室温付近の傾きは、音響フォノン散乱の傾き $T^{-1.5}$ より僅かに緩やかになり、イオン化した不純物散乱の効果が支配的になりつつあることを示唆している。逆に、高温領域の温度依存性は、 $T^{-1.5}$ より急峻になる。こういった急峻な温度依存性は、他のリンドーブ膜、[23] ボロドーブ膜、[27] そして天然IIbダイヤモンド[28] などでも報告されているが、詳細な散乱機構については明らかにされていない。キャリアの散乱機構を理解するためには、更なる解析が必要である。

表3.3.4に示す条件で合成した(001)面リンドーブダイヤモンドの電気的特性は、ホール効果測定により評価した。[24-26] 図3.3.12には、典型的な(001)面リンドーブダイヤモンドから得られたキャリア濃度の温度依存性を示した。参考として、(111)面リンドーブn型ダイヤモンドの結果も同時に記す。両試料ともリン濃度は $\sim 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 程度と揃えてある。全ての測定温度領域において、安定してn型判定が得られた。キャリア濃度は測定温度の上昇とともに指数関数的に増加し、リンドーブによるバンド伝導が生じていると判断できる。この測定温度領域ではホッピングによる効果はほぼ無視できる。

キャリア濃度と温度に関する理論曲線による実験結果に対するフィッティングによって見積られる補償比は、(001)面において~50%と見積られた。このことは、リンドーブによって生成されたキャリアの半分が、補償欠陥やアクセプタとの再結合により消滅していることを意味している。この値は、(111)面リンドーブ膜で得られる値に比べて1桁程度高く、改善の余地が多く残されている。

一方で、室温移動度は、(001)面および(111)面共に $\sim 350 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 程度の値が得られている[24]。(001)面リンドーブダイヤモンドの補償比は、(111)面に比べて1桁悪いものの、移動度がほぼ同じ程度得られていることから、(001)面リンドーブn型ダイヤモンドの補償欠

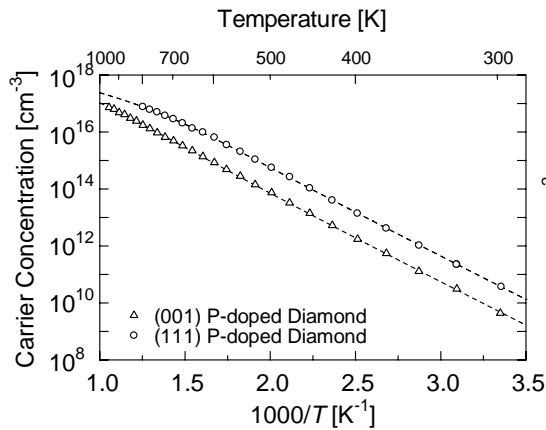


図3.3.12 : キャリア濃度の温度依存性

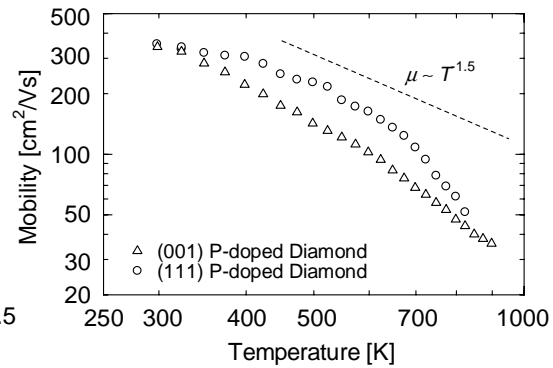


図3.3.13: 移動度の温度依存性

ホール効果測定より、新リンドーピング法により合成された(001)面リンドープダイヤモンドの伝導特性が、リンドナーから熱的に励起された電子によるバンド伝導であることを明らかにした。また、これらのn型伝導を示す結果は、物質材料研究機構にてクロスチェックを行い、結果の再現性・信頼性を確認している。

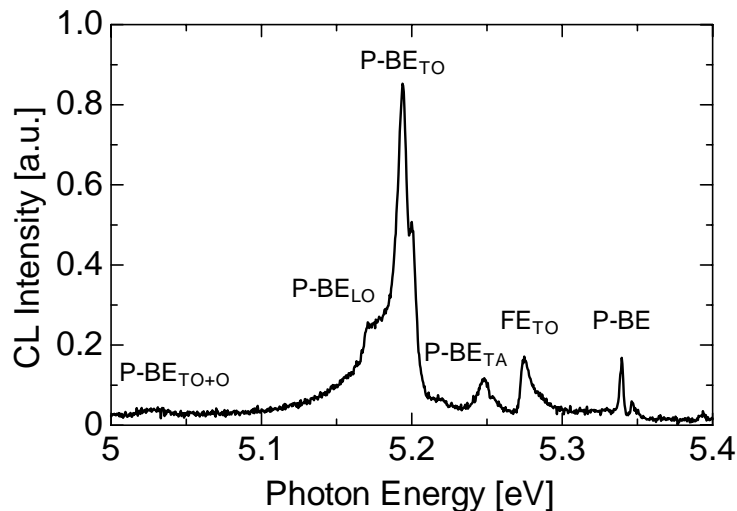


図3.3.14 13Kにて測定したカソードルミネセンススペクトル

図3.3.14には13Kにて測定したカソードルミネセンス結果を示す。バンド端近傍に励起子発光に起因するシャープなスペクトルが観測されている。(111)面リンドープ膜で観測されるバンド端の励起子発光スペクトルと一致しており、[29] (001)面リンドープ膜からもリン束縛励起子に因る発光が観測されていることが分かる。ダイヤモンドは間接遷移半導体であり、各種フォノンを介した発光が支配的となる。メインピークはTOフォノンを介した5.19eVのリン束縛励起子発光であり、その他、TA(5.25eV)、LO(5.17eV)、TOのレプリカ(5.03eV)と同定できる。

5.27eVのピークは自由励起子発光に因るものであるが、ほとんどの励起子がリンに束縛されており、自由励起子発光強度は束縛励起子発光に比べ弱い。何れにせよ、こういった励起子発光がはっきりと観測されることから膜の結晶性が比較的良好であることがまず分かる。さらに、リンの束縛励起子発光が観測されることから、Hall効果測定同様に、リンがドナーとして働いていることの証拠となる。このように電気的および光学的解析手法を用いて、(001)面ダイヤモンド半導体においてリ

ンドーピングによるn型伝導制御が達成されていることを確認した。

この他、(001)面リンドーピングによるn型ダイヤモンド薄膜について、光学顕微鏡、RHEED像、XRD、Raman分光測定から評価を行い、表面が比較的平坦であると共に、良好な結晶性を持つことが分かった。未だ改善の余地が多く残されているが、これまで得られている(111)面リンドープ膜の特性と引けを取らず、比較的良好的な特性であった。更なる膜質改善により、(001)面リンドープ膜の特性が(111)面のそれを凌駕できると考えている。

(2) 研究成果の今後期待される効果

本プロジェクトの課題である高密度励起子を利用した紫外線(235nm)発光素子や負性電子親和力を利用した冷陰極電子源など、ダイヤモンドでしか達成されない新規半導体デバイスの実現には、伝導制御による更なる低抵抗化技術が必要となる。前項でも述べたように、ダイヤモンドにおいてp型は天然のもあり、人口的にも良質なものが得られているが、n型は天然に存在せず、人工合成が極めて困難とされ、本プロジェクトにより成功したn型制御がリンドープにより可能となった現在においても、未だ十分な伝導性が得られているとは言えない。

pn接合を用いた紫外線発光素子のデバイス特性は、n形半導体層の伝導特性、ならびに電極との接触抵抗に律速されてしまい、ダイヤモンドの究極的な性能を出し切れていないのが現状である。こうした状況を打破し、実用化へと加速させるには、n形ダイヤモンド半導体の低抵抗化を目指したドーピング技術の向上、さらに、低抵抗オーミック接合の開発といったデバイス化への基盤要素技術の確立が必須となる。

n形ダイヤモンドの低抵抗化には、外因的な不純物および構造欠陥の究極的排除、またはシャロドナーの創出が挙げられる。特にシャロドナーの創出は、ダイヤモンド分野の誰しもが望む、究極の課題である。Co-doping法やデルタドーピング法など、複雑な手法も提案されているが、不純物ドーピングそのものが困難であるダイヤモンドに適応するのは時期尚早であろう。未だ行われていないV族元素に対して、精緻な伝導制御の試みが現状のn型ドーピング研究において必要である。

n形半導体層の低抵抗化が実現すれば、pn接合素子の電力損失を大幅に低減することができ、紫外線発光効率の飛躍的な向上が望める。

参考文献

- [1] M.Ogura, Y.G.Chen, S.Ri, H.Watanabe, S.Yamasaki, H.Okushi, 11.5 in Abstract for 15th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides & Silicon Carbide (Diamond 2004).
- [2] S.M.Sze, *Physics of Semiconductor Devices 2nd Edition*, A Wiley Interscience Publication.
- [3] N. Tokuda, T. Saito, H. Umezawa, H. Okushi, S. Yamasaki, *Diamond Relat. Mater.*, **16**, 409 (2006).
- [4] 小倉政彦他、特願2003-312519
- [5] S. Kawata, Master's thesis, Faculty of Engineering, Tokai University, Japan, Chap.3 (2000)
- [6] M. Aoki and H. Kawarada, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 (1994) L708.
- [7] D. Takeuchi, S. Yamanaka, H. Watanabe and H. Okushi, *Phys. Stat. Sol. (a)* 186 (2001) 269.
- [8] Y. G. Chen, M. Ogura and H. Okushi, *J. Vac. Sci. Technol. B*22 (2004) 2084.
- [9] Y. G. Chen, M. Ogura, T. Makino and H. Okushi, *Semicond. Sci. Technol.* 20 (2005) 1203.
- [10] S.-G. Ri, H. Kato, M. Ogura, H. Watanabe, T. Makino, S. Yamasaki and H. Okushi, *Diamond Relat. Mater.* 14 (2005) 1964.

- [11] S.-G. Ri, H. Kato, M. Ogura, H. Watanabe, T. Makino, S. Yamasaki and H. Okushi, J. Cryst. Growth, in press.
- [12] M. I. Landstrass and K. V. Ravi, Appl. Phys. Lett. 55 (1989) 975.
- [13] S. A. Grot, G. Sh. Gildenblat, C. W. Hatfield, C. R. Wronski, A. R. Badzian, T. Badzian and R. Messier, IEEE Electron Device Lett. 11 (1990) 100.
- [14] T. Maki, S. Shikama, M. Komori, Y. Sakaguchi, K. Sakuta and T. Kobayashi, Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992) L1446.
- [15] S. G. Ri, T. Mizumasa, Y. Akiba, Y. Hirose, T. Kurosu and M. Iida Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995) 5550.
- [16] F. Maier, M. Riedel, B. Mantel, J. Ristein and L. Ley, Phys. Rev. Lett. 85 (2000) 3472.
- [17] K. Hayashi, S. Yamanaka, H. Watanabe, T. Sekiguti, H. Okushi and K. Kajimura, J. Appl. Phys. 81 (1997) 744.
- [18] S.-G. Ri, C. E. Nebel, D. Takeuchi, B. Rezek, H. Kato, M. Ogura, T. Makino, S. Yamasaki and H. Okushi, Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 262107.
- [19] S.-G. Ri, D. Takeuchi, C. E. Nebel, N. Tokuda, Y. Yamazaki, S. Yamasaki and H. Okushi, Diamond Relat. Mater., submitted.
- [20] S.-G. Ri, C. E. Nebel, D. Takeuchi, B. Rezek, N. Tokuda, S. Yamasaki and H. Okushi, Diamond Relat. Mater. 15 (2006) 692.
- [21] 李 成奇, 竹内大輔, C. E. Nebel, 徳田規夫, 山崎雄一, 山崎聡, 大串秀世, 第 20 回ダイヤモンドシンポジウム講演要旨集 (2006) 166.
- [22] S. Koizumi, M. Kamo, Y. Sato, H. Ozaki, and T. Inuzuka, Appl. Phys. Lett. **71** (1997) 1065.
- [23] M. Katagiri, J. Isoya, S. Koizumi, and H. Kanda, Appl. Phys. Lett. **85** (2004) 6365.
- [24] H. Kato, S. Yamasaki, and H. Okushi, Appl. Phys. Lett. **86** (2005) 222111.
- [25] H. Kato, S. Yamasaki, and H. Okushi, Diamond Relat. Mater. **14**, 2007 (2005).
- [26] H. Kato, H. Watanabe, S. Yamasaki, and H. Okushi, Diamond Relat. Mater. **15**, 548 (2006).
- [27] S. Yamanaka, H. Watanabe, S. Masai, D. Takeuchi, H. Okushi, K. Kajimura, Jpn. J. Appl. Phys. **37** (1998) L1129.
- [28] A. T. Collins: *The Properties of Diamond*, ed. J. E. Field (Academic Press, London, 1979) Chap. 3.
- [29] R. Sauer, N. Teofilow, K. Thonke, and S. Koizumi, phys. stat. sol. (a) **201** (2004) 2405.

3.4 微細加工技術とナノスペースの評価技術の確立（産総研、北大グループ）

(1)研究実施内容及び成果

1 実施内容

本プロジェクトの提案時では、実際の発光デバイスで低電流・低電圧で高密度励起子状態を実現するためには、励起子をナノスペースに閉じ込める必要があると考え、そのためには極微細加工技術を駆使して、ナノスペースをデバイスの中に構築することを考えた。提案時での5年前はダイヤモンドの微細加工技術はそれ程進んではいなかったため、プロジェクト期間中にシリコンにおける微細加工技術になるべき近いレベルの加工技術をダイヤモンドで確立すべき研究を展開した。また、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 TEM による研究を行った。

2 水素プラズマエッチングによるダイヤモンド表面の原子レベルの平坦化

一般に半導体の微細加工を展開する上で、半導体表面の平坦性は重要な点である。前節3.2で報告したように、ダイヤモンドの場合薄膜合成条件で、低 CH_4 濃度・低オフ角(001)基板では原子レベルで平坦なダイヤモンド薄膜が得られるが、[1] 高オフ角基板では平坦にならず凹凸表面形態の薄膜が得られることを見出している。[2] この現象を詳細に調べてみると、基板オフ角に対する水素プラズマエッチングの効果が重要な役目を果たしていることが分り、ダイヤモンド結晶の表面平坦化の方法として、水素プラズマエッチングが1つの有力な方法であることを示すことができた。以下、本報告では、水素プラズマエッチングによる表面形態の基板オフ角依存性について、前節述べた低 CH_4 濃度合成による平坦化機構と合わせて検討した結果を述べる。[3]

実験で行った水素プラズマの照射条件は、基板温度 800°C 、圧力 25Torr、マイクロ波パワー 750W であり、これらはプラズマ CVD 法によるダイヤモンドのホモエピタキシャル成長条件で CH_4 濃度を 0%に置いた合成条件に対応する。基板にはオフ角が $0.1^\circ \sim 2.9^\circ$ の高温高压合成ダイヤモンド Ib(001)を用いた。水素プラズマ照射時間は1時間であり、表面形態の観察には原子間力顕微鏡(AFM)を用いた。

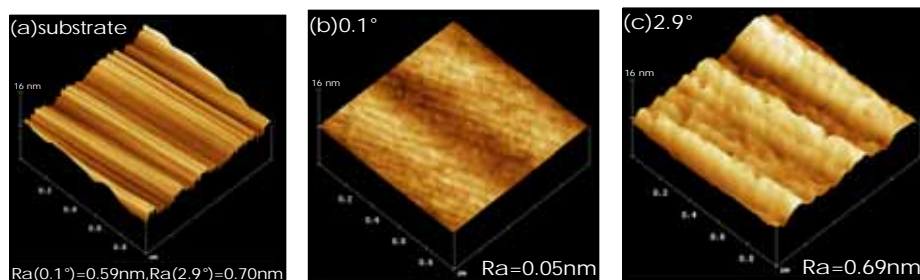


図 3.4.1: 基板および水素プラズマ照射後の AFM 像 ($1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$) [X: $0.2\mu\text{m}/\text{div.}$, Y: $8\text{nm}/\text{div.}$]
(a)基板 [照射前] (b)オフ角 0.1° [照射後] (c)オフ角 2.9° [照射後]

図 3.4.1 に水素プラズマ照射前と後の AFM 像を示す。基板の表面はオフ角にあまり依存せず、機械研磨による長周期(高さ 4nm で約 200nm)のうねりと短い周期(約 20nm)のうねりによって構成されており、基板の平均表面荒さ(Ra)は $\sim 1\text{nm}$ である(図 3.4.1 (a))。これらの基板に水素プラズマを 1 時間照射した後の表面形態を見ると、オフ角が 0.1° の図 3.4.1 (b)の場合、短い周期構造の消失および長周期構造が減少し原子層ステップが観察された。また、Ra も 0.05nm と平坦化が大きく促進されていることがわかる。一方、オフ角が 2.9° の図 3.4.1 (c)の場合は、短い周期構造は消

失しているものの長周期構造に大きな変化はない。また、エッチピットのようなものも現れており Ra も 0.69nm と平坦化は促進されていないことがわかる。

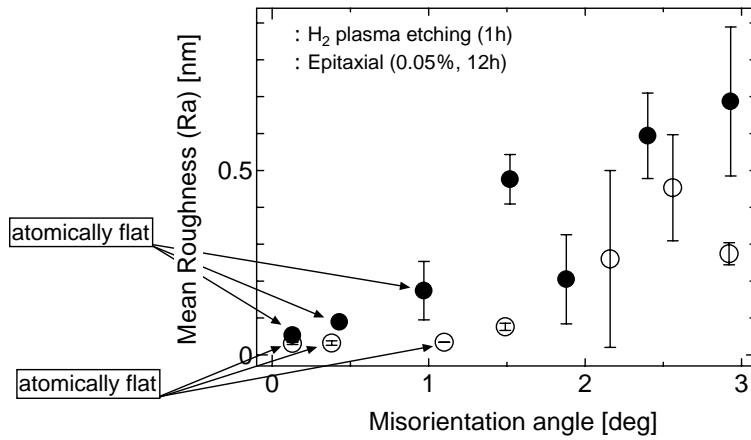


図 3.4.2: 水素プラズマエッチングおよび低 CH₄ 濃度合成におけるオフ角と表面平均荒さの関係

図 3.4.2 に水素プラズマエッチングにおける基板オフ角と Ra の関係について示す。また、比較のために低 CH₄ 濃度合成における表面形態のオフ角依存性についても図中に示す。水素プラズマ照射後の Ra は、低 CH₄ 濃度合成の場合と同様に基板オフ角が大きくなるにつれて増加する傾向にあり、表面形態が基板オフ角に強く依存していることがわかる。さらに、約 1° 以下のオフ角基板では原子層ステップが観察されたが、それ以上のオフ角基板では原子層ステップは観察されなかった。これら水素プラズマエッチングによる表面形態の基板オフ角依存性は、低 CH₄ 濃度合成における結果と非常に一致を示している。

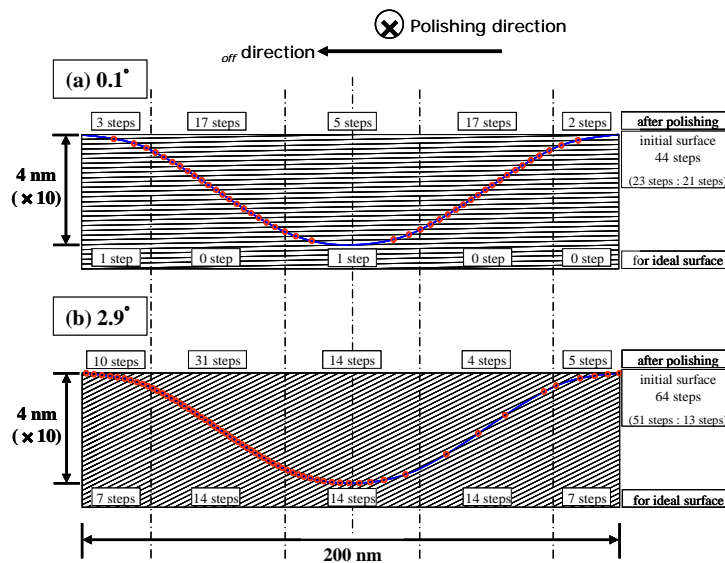


図 3.4.3 機械研磨後の基板表面形態の模式図。赤丸はステップ端を表す。この場合、研磨による長周期構造は基板オフ方向と直交している。

図 3.4.3 に機械研磨後の表面形態の模式図を示す。オフ角が 0.1° の場合 (a)、左右のステップ数はほぼ同じ(左:23steps, 右:21steps)であるが、2.9° の場合 (b) は左右のステップ数に大きな違い(左:51steps, 右:13steps)が見られる。

図 3.4.4 に水素プラズマエッチングプロセスの模式図を示す。ここでは、エッチングはステップ端で優先的に行われ、[4] そのレートは $t=a$ sec 当たり 25nm とした。オフ角が 0.1° の場合、 $t=a$ では

左右同程度のステップ後退が生じる。t=3a では、さらにステップが後退することで機械研磨による長周期構造は消滅し広いテラス領域が出現する。一方のオフ角が 2.9° の場合は t=3a においても長周期構造は存在した。これらの結果は、図 3.4.1 の AFM 観察結果と良い対応を示している。したがって、これらの一連の実験結果は、低 CH₄ 濃度合成による表面の平坦化機構において、基板オフ角に対する水素プラズマエッチングの効果が重要な役割を果たしていること示唆している。

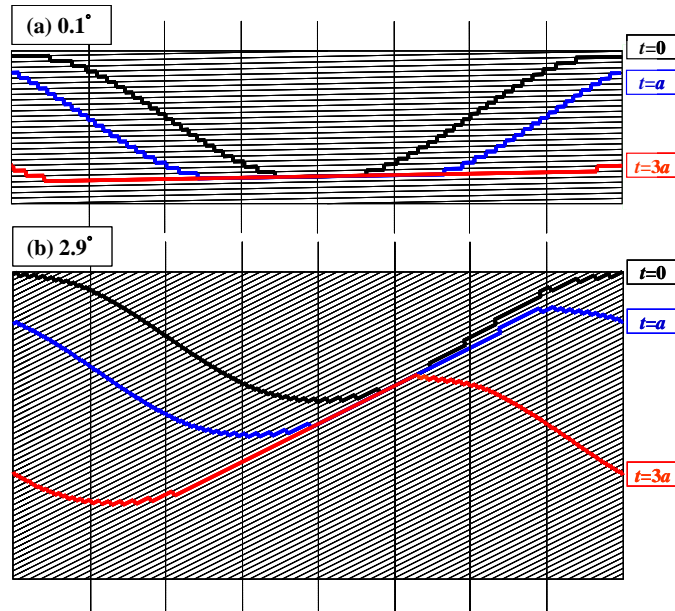


図 3.4.4 水素プラズマエッチングプロセスの模式図

以上、水素プラズマエッチングによる表面形態の基板オフ角依存性について調べた結果、水素プラズマエッチングによる表面形態は、基板オフ角に強く依存し、その依存性は低 CH₄ 濃度合成における結果と良い一致を示した。さらに基板オフ角を考慮し、ステップ端から優先的にエッチングされるプロセスをシミュレーションしたところ、実験結果との良い対応が見られた。これらの結果から、基板の面方位を考慮すれば、水素プラズマエッチングにより、原子レベルで平坦な表面を再現性よく加工していること、また低 CH₄ 濃度合成で何故原子レベルの平坦な表面が得られたのかを理解される。

3 誘導結合方式 (ICP) プラズマエッチングによるダイヤモンドの微細加工

我々は、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 (Inductively Coupled Plasma; ICP) のプラズマエッチング装置を用いた。ICP 方式のプラズマエッチングの特徴は、陽極(ソース)と陰極(バイアス)の電源が独立している点である。したがって、バイアスとソース間に高周波を印加して生成したプラズマでエッチングする他のドライエッチング方式と比較して、ソースにおいてより高密度のプラズマが生成でき、且つそれらを独立したバイアス電源にて効率的にエッチング対象物に引き込み、より指向性の強い微細加工を実現できる。ダイヤモンドのエッチャントとしては O₂ を用い、エッチング中に生じた有機物を除去する目的で CF₄ ガスを数パーセント混合した。

図 3.4.5 に、ガス流量 O₂/CF₄ = 98/2 sccm、ガス圧力 2 Pa、アンテナパワー 1000W、バイアスパワー 50~200 W でエッチングを行ったダイヤモンド表面の SEM 像を示す。バイアスパワーに依存してエッチング面の表面平坦性が大きく変わっているのがわかる。LED のメサ構造の形成には、数・m 以上の深いエッチングから 1 μm 以下の浅いエッチングまで、各プロセスにおいてエッチング条件が大きく異なる。我々は、エッチング深さ等の制約に関係なく、エッチング表面の平坦性、エッチング壁面の垂直性・平坦性が得られるように、様々なフォトリソグラフィ条件・マスク材料 (SiO₂、

Au など)・エッチング条件の最適化を行い、本研究において、5 μm 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立した。[5-7]

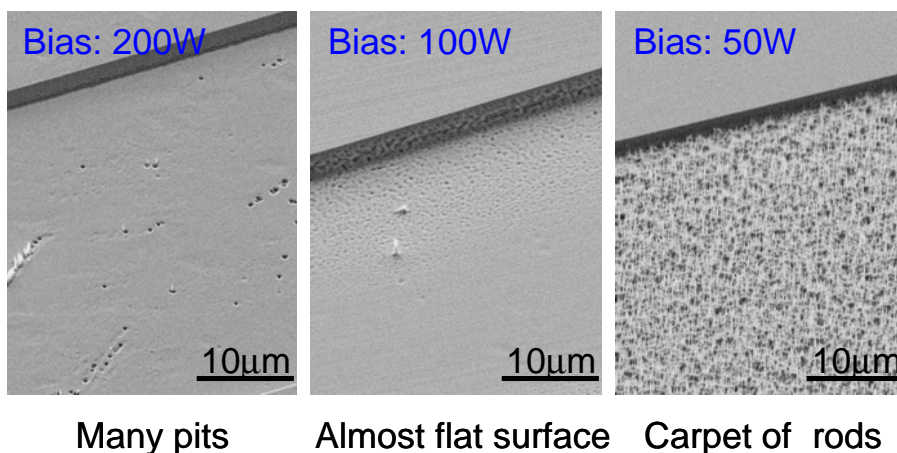


図 3.4.5 : ガス流量 $\text{O}_2/\text{CF}_4 = 98/2$ sccm、ガス圧力 2 Pa、アンテナパワー 1000W、バイアスパワー 50~200 W でエッチングを行ったダイヤモンド表面の SEM 像

4 ICP プラズマエッチングの応用例

—線形伝導ラインモデル(LTLM)による接触抵抗の測定—

ダイヤモンド単結晶薄膜の電気的特性評価は、試料の大きさが 3mm×3mm 程度の小さい面積であるため、既存の半導体材料による電極形成プロセスが簡単に使用できず困難を極めたていたが、ICP によるダイヤモンドのエッチング技術の確立により、電極形成技術が進み精度の高い情報を得られるようになった。本プロジェクトでは、従来あいまいであったオーミック電極の接触抵抗の測定において、図 3.4.6 に示したようなメサ構造を ICP プラズマエッチングによって形成しこの表面に TLM(Transmission Line Model)用の電極パターンを形成する方法を提案し、実際にこの方法によってオーミック電極の比接触抵抗値を測定した。

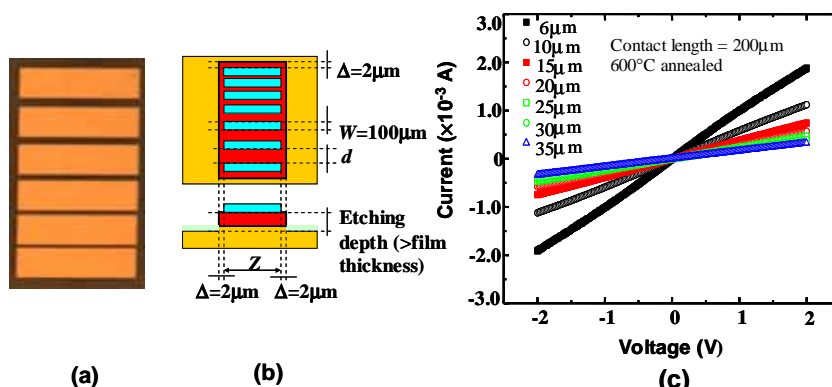


図 3.4.6: メサ構造を持った TLM 電極パターンと測定例: (a) は実際のダイヤモンド表面上の電極パターンの光学顕微鏡像、(b) は構造図、(c) は本文で述べた TLM 法による I-V 特性。

この測定例として、キャリアの濃度 $6.3 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ 、移動度 $925 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ をもつ B ドープ p 型ダイヤモンドにオーミック電極として Ti(50nm)/Pt(50nm)/Au(150nm) を真空蒸着し形成し、それを Ar 雰囲気中で 450°C、600°C、700°C の熱処理した試料について行った。[8,9]

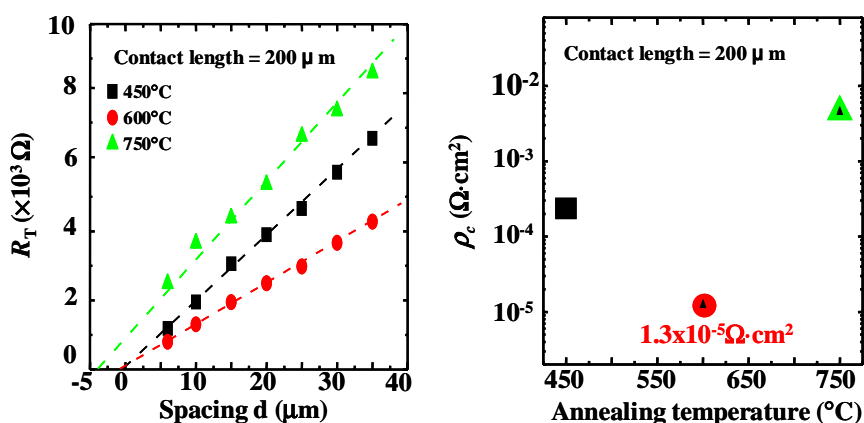


図 3.4.7: 図 3.4.6(c) の I-V 特性等から得られる TLM の spacing 対する抵抗の関係とこれより算出した熱処理温度に対する比接触抵抗値。

図 3.4.6 で示した 600°C で熱処理した電極での場合、TLM の各 spacing に対する I-V 特性は良好なオーミック特性を示す。この特性から図 3.4.7 で示した TLM の解析手順によって、各熱処理温度に対するオーミック電極の比接触抵抗値を求めると、600°C のときが最小になり、 $1.3 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$ と非常に低い値が得られた。[8,9] この値は実験に用いた p 型ダイヤモンドがキャリア濃度 $6.3 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ 、移動度 $925 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ を示す比較的高抵抗な試料であることを考えると既存の半導体では到底得られない驚くべき結果である。この結果もダイヤモンドが半導体材料として優れた特性を持っている証拠と言える。

一方、この TLM パターンをメサ構造なし形成して、同じ手順で比接触抵抗値を求めると、リーク電流の効果でデータが散乱し、平均的な比接触抵抗値は $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上となり、図 3.4.7 の結果とは 2 桁以上の相違があることがわかった。このように、ダイヤモンドの真の電気的特性を得るにはメサ構造を用いることが非常に有効であることが示され、このための ICP プラズマエッチング技術が重要な役目を果たすことが明らかになった。

5 ダイヤモンド薄膜のナノスペースの評価に関する研究

5.1 研究の目的と実施内容

本チームは世界最高品質(純度)のダイヤモンド薄膜の作製に成功しているが、これでもって半導体デバイス具体化することを考えると、例えばシリコンの完全度と比較した場合、まだ解決すべき問題が残る。その一つが、薄膜成長中に発生する超微細多結晶粒である。結晶学的な均一性を損なう超微細多結晶粒は、デバイス化にはもちろん有害なので、早急な排除が必要である。研究の第1段階として、この問題を解決することを目的とした。

現下における電子デバイスはすでに原子尺度で設計がなされており、次世代の高級デバイスとして期待がかかるダイヤモンドデバイスでも、当然原子尺度が前提である。ダイヤモンドデバイス実現のために不可欠な、ナノスケールでの設計・加工での問題点を解決するために、原子分解能超高压電子顕微鏡 (ARHVTEM)、電子エネルギー損失分光電子顕微鏡 (EELSTEM)、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者相関を明らかにする。

素子そのものが出来上がった暁に問題となるのが、外界とのインターフェイスとも言うべきリード線である。そこで、オーミックな特性をもつダイヤモンド・金属界面を安定に容易に得る方策を、ダイ

モンド・金属界面の原子電子構造関連の調査を通して明らかにして、続いては、オーミック、ショットキーを問わず自在な接合界面特性を容易に得る方策を探索した。

5.2 ダイヤモンド薄膜の原子電子構造

(a) 異常成長粒子(超微細多結晶粒)

まず、走査型電子顕微鏡により基板上における異常成長粒子(超微細多結晶粒)の分布を調べた。その結果、基盤の縁近傍で密度が高いことが判明し(図3.4.8)、超微細多結晶粒の発生頻度が、基盤の格子欠陥密度と強い相関をもつことが示唆された。

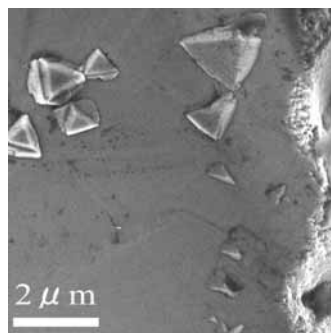


図 3.4.8: CVD ダイヤモンド薄膜の異常成長粒子(超微細多結晶粒)走査型電子顕微鏡写真。

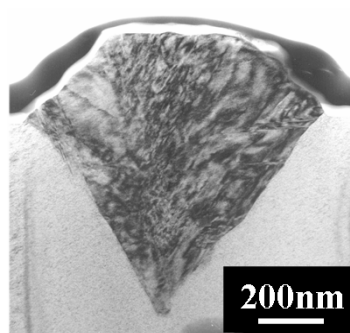


図 3.4.9: 基板と一定な方位関係を示す異常成長粒子の断面 TEM 像写真。

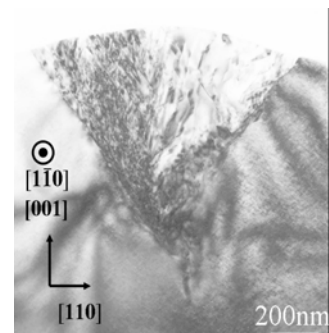


図 3.4.10: 基板と一定な方位関係を示さない異常成長粒子の断面 TEM 像写真。

この結果をふまえ、粒の中心を通るように超微細結晶粒を収束イオンビーム裁断装置(FIB)を用いて断面超薄膜化し、東京大学の超高压超高分解能電子顕微鏡を用いて、粒の近傍および粒自身の構造解析をおこなった。その結果、超微細多結晶粒の断面は逆すり鉢型をしていること(図3.4.9)、基板との一定な方位関係を保つものとそうでないものがあること、基板との方位関係が一定でないものの場合、必ずすり鉢の頂点に転位のコントラストが観察されることがわかった(図3.4.10)。

このことから、超微細多結晶粒には少なくとも2種類の成因の異なるものがあり、その一つは、基盤表面に露出している螺旋型格子転位の原子ステップを機転として、成長することを突き止めた。更に、超微細多結晶粒を構成するナノサイズの結晶粒はほとんどが $\Sigma 3$ 対応格子(CSL)粒界で結合されること、このために原子結合の整合性が低い(112) $\Sigma 3$ CSL粒界や二つの $\Sigma 3$ CSL粒界の結合によって形成される $\Sigma 9$ CSL粒界が形成されることが判明した。

(b) 格子欠陥で発生する π 型結合準位

シリコンやゲルマニウムなどの4配位型の結晶半導体では、格子欠陥の存在による系のエネルギーの上昇は、ダングリングボンドの寄与が大きいとされる。金属においては格子歪の寄与が大きいのと対照的である。しかしながら、ダイヤモンドにおいては格子欠陥が存在しても、系のエネルギーはさほど上昇しないことを見いだした。しかもこれは、ダイヤモンドはじめ SiC など炭素を多量に含有する物質に共通であることがわかった。この現象を解明するために、超高分解能電子顕微鏡(HRTEM)と電子エネルギー分損失光法(EELS)を用いて研究を行った。その結果、ダングリングボンドが発生するような格子欠陥においては、EELS スペクトルに新しいピークが現れること、そのピークはいわゆる π 結合の準位に当たることが判明した(図 3.4.11)。この結果をふまえて、 $\Sigma 9$ 型の対応格子型結晶粒界について第1原理計算を行ったところ、(110)面内に分布する3配位原子

が、隣接する(110)面内の再近接原子同士で、容易にダングリングボンドの再結合を行うことがわかった(図 3.4.12)。

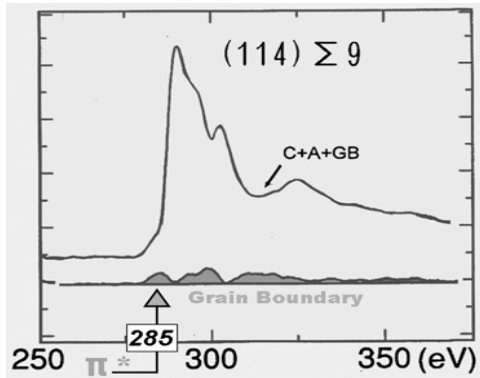


図 3.4.11: CVD ダイヤモンド薄膜での格子欠陥による電子エネルギー分損失光法 (EELS) スペクトル。ピークは π 結合の準位に対応。

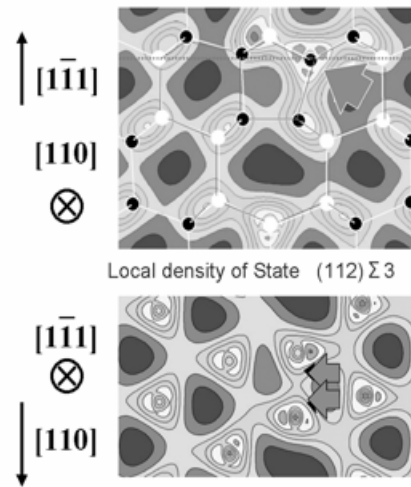


図 3.4.12: $\Sigma 9$ 型の対応格子型結晶粒界についての第 1 原理計算結果。

この結合の準位はいわゆる π 結合に相当している。ダイヤモンドにおいてはこのような再結合で系のエネルギーが上昇が抑えられている。 π 型の再結合が容易でエネルギー上昇を抑えられるのは、炭素の π 軌道が非常に低いことに由来していることも突き止められた。

(c) 固体中の単原子径伝導ワイヤ

3配位型の原子を周期的に配列すると、上述したように、3配位型原子のいわゆるダングリングボンドが、3配位原子の並びの方向、実際には $\langle 110 \rangle$ 方向、に π 軌道に相当する再結合を為す。興味深いことに、この3配位型原子に局在する電子のエネルギー曲線を調べてみると、ほとんどはフェルミ準位の下にあるが、一部フェルミ準位と交差するものがある(図 3.4.13)。このことは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意味する。このような原子構造を直接的に組み上げることは現状では困難であるが、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作ることが可能であり、その実現は必ずしも困難ではないと思われる。

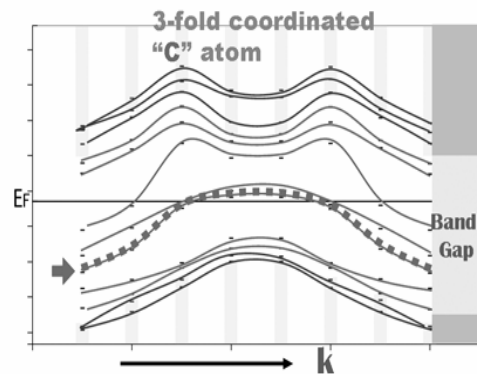


図 3.4.13: 3配位型炭素原子に局在する電子のエネルギー曲線。一部フェルミ準位と交差するものがある準位と交差するものがある。

(d) ダイヤモンド-金属界面の電気特性と原子構造

ダイヤモンド・金属界面については、ダイヤモンド結晶粒界の原子構造を回転軸に平行な $\langle 110 \rangle$ 方向から超高分解能観察をおこなった。 $\langle 110 \rangle$ 方向は原子構造を観察しやすく、もっとも多くの情報を得られる結晶軸である。金属にはチタン、アルミニウム、金を選んだ。原子構造観察と同時にEELSによって当該原子構造の電子構造解析を行った。以下酸素終端を行った基板と Ti との界面について述べる。

ダイヤモンド/Ti 界面は当初オーミック特性を示さないが、これを加熱すると本来のオーミック特性が現れる(図 3.4.14)。オーミック特性を阻害する要因として、①界面に出現する原子配列が作る新たな準位が、オーミック特性を妨げる。②C, Ti いがいの元素の存在がオーミック特性を妨げる。の2点が考えられる。このうち、①については、電子線回折解析からわかる金属とダイヤモンドの方位関係 $(100)_{Ti} // (002)_{dia}$ を満たす構造を考えてみても、特段に新たな原子構造を作る可能性は低い(図 3.4.15)。

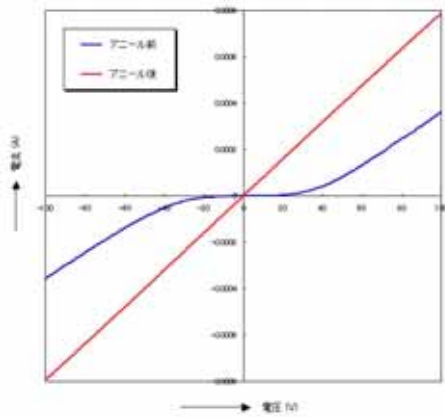


図 3.4.14: アニール前後のダイヤモンド/Ti 界面の電流-電圧特性。

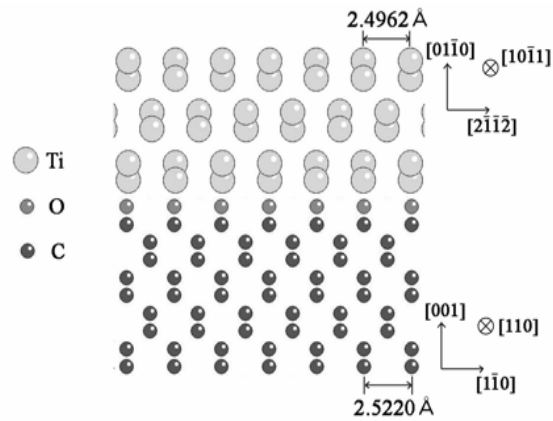


図 3.4.15: ダイヤモンドとTi界面の予想される原子構造。

そこで②に着目してエネルギー分散分光法(EDS)で界面における酸素の有無を調べてみたが、酸素の存在を示すピークは検出されなかった。一方、超高分解能電子顕微鏡による原子構造観察では、界面にCでもないTiでもない原子層が見えている(図 3.4.16)。そこで、EDS よりも小さな領域から感度よく元素を検出できる EELS により、O 界面における酸素の有無を調べた。その結果、1原子層という極微量に相当する酸素ピークが検出された(図 3.4.17)。また、加熱後のオーミック特性を示す界面では EELS によっても酸素は検出されず、高分解能電子顕微鏡による観察によっても、酸素原子に相当するコントラストは界面に見られなかった。このことから、酸素終端基板のダイヤモンド/チタン界面が示すショットキー特性は、界面の酸素に由来することを突き止めることが出来た。

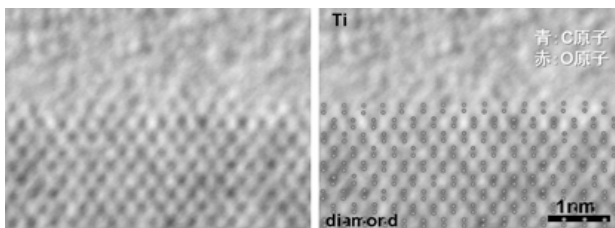


図 3.4.16: アニール前後のダイヤモンド/Ti 界面の高分解能断面 TEM 鏡。

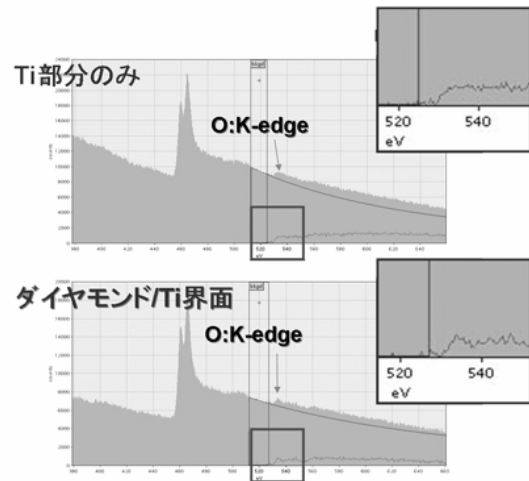


図 3.4.17: ダイヤモンド/Ti 界面の EELS スペクトル。

(2) 研究成果の今後期待される効果

プロジェクトの構想の項でも述べたが、本プロジェクトの提案時では、実際の発光デバイスで低電流・低電圧で高密度励起子状態を実現するためには、励起子をナノスペースに閉じ込める必要があると考え、そのためにはダイヤモンドにおけるナノスケールの微細加工技術を開発する必要があり、本研究課題を設定した。しかし、この構想は次節でも述べるが、本研究では3. 1で述べたようにダイヤモンドの励起子の場合、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ことがわかり、直接ナノスケールの加工までの技術は発光デバイスには現在のところ必要性が薄まった。

しかしながら、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、まだナノスケールは加工技術とは言いきれないが、今後のダイヤモンドのデバイスの加工技術としていろいろな形で利用されると思われるし、近い将来の真の意味での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ている。

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の比較において学術的な面で興味なり結果が提供されている。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いろいろな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物質であることからインパクトが高いものがある。

参考文献

- [1] H. Watanabe, D. Takeuchi, S. Yamanaka, H. Okushi, K. Kajimura, and T. Sekiguchi, *Diamond Relat. Mater.*, **8**, 1272 (1999).
- [2] S.-G. Ri, H. Yoshida, S. Yamanaka, H. Watanabe, D. Takeuchi, and H. Okushi, *J. Cryst. Growth*, **235**, 300 (2002).
- [3] S.-G. Ri, H. Yoshida, S. Yamanaka, H. Watanabe, D. Takeuchi, and H. Okushi, *J. Cryst. Growth*, 293, 311 (2006).
- [4] M. Zhu, R. H. Hauge, J. L. Margrave, and M. P. D'Evelyn, in *Diamond Materials*, edited by J. P. Diamukes and K. V. Ravi (The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1993), p. 138.
- [5] T. Makino, H. Kato, M. Ogura, H. Watanabe, S.G. Ri, S. Yamasaki and H. Okushi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, L1190 (2005).
- [6] T. Makino, H. Kato, M. Ogura, H. Watanabe, S. G. Ri, S. Yamasaki and H. Okushi: *Diamond Relat. Mater.*, **15**, 513 (2006).
- [7] T. Makino, N. Tokuda, H. Kato, M. Ogura, H. Watanabe, S.G. Ri, S. Yamasaki, and H. Okushi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, L1042 (2006).
- [8] Y. Chen M. Ogura, S. Yamasaki and H. Okushi: *Diamond Relat. Mater.*, **13**, 2121 (2004).
- [9] Y. Chen M. Ogura, S. Yamasaki and H. Okushi: *Semiconductor Science and Technology*, **20**, 860 (2005).

3. 5 紫外線発光デバイスおよびセンサの試作・評価技術(産総研、国立環境研担当)

(1) 研究実施内容と成果

1 ダイヤモンド励起子発光ダイオードの試作・評価

1.1 はじめに

本プロジェクトの最終の狙いは、ダイヤモンドに近い将来半導体材料として電子・光デバイスの基盤材料として実用に資することである。このためには、現在のエレクトロニクス産業を支えているシリコンやオプトエレクトロニクス材料としての直接遷移型の III-V 化合物半導体が持つ発光デバイス用材料としての圧倒的なポテンシャルの壁を越える必要がある。これには既存の半導体デバイス物理ではない新しいデバイス物理に基づくデバイスの実現が必要であり、そのデバイス物理は、既存の半導体でまだ十分利用できていない量子力学で期待される現象に基づくものと考えられる。

この有力な候補が3. 1で記述したダイヤモンドの励起子による Bose-Einstein 凝縮(BEC)である。[1-3] この現象が高い温度で実現されればエネルギーとしてコヒーレントな 235 nm の紫外光が発生することから、ダイヤモンドの励起子による BEC が実現すると、この状態になっている励起子は波動関数的に同一なので、その崩壊過程で放出する光はレーザ光と同様にコヒーレントになり、それを紫外線光源に応用をすることが可能になる。さらに、超流動現象など量子統計現象を利用することにより、量子コンピュータなどへの応用など現段階では想像できない応用分野が拓けると期待される。

この励起子による BEC を現実の系として実現するデバイスは電流注入によって高密度励起子状態を発生させる p-n 接合ダイオードが基本になると思われる。もちろん、BEC を実現するためだけでなく、ダイヤモンドの p-n 接合ダイオードを基本とする紫外線励起子発光ダイオードは 235nm という紫外線を出すことから、これが実用レベルで実現できれば、白色照明、殺菌・浄水、高密度光記録用光源・蛍光分析等の各種情報センシング、医療・バイオ分野、等への幅広い応用が期待される。

しかし、ダイヤモンドはシリコンと同じ間接遷移型半導体であるため、高効率の LED を実現するのは無理とされている。一方で、本プロジェクトのきっかけになった高密度励起子状態で観測される励起子発光の非線形現象は、[4] 高効率の LED の実現を示唆するものである。本研究では実際にダイヤモンド紫外線 LED を試作して、高効率の励起子発光を実証するとともに、実用に資する高効率を得られる原理的裏づけとナノデバイス化による更なる高効率化の検討を行った。

1.2 間接遷移型での内部量子効率と励起子発光ダイオードの特長

現在までに実用化されている高効率の発光素子のほとんどは直接遷移型半導体で構成されている。一般に半導体発光ダイオードの発光効率を考える場合、それは(1)内部量子効率、(2)取り出し効率、(3)電圧損失の3つ因子で決まる。[5] このうち、半導体材料やその発光機構の原理的可能性を判断するのは(1)の内部量子効率である。一般に内部量子効率(η)は、発光寿命を τ_R 、これ以外の非発光過程や他の欠陥関連の発光過程による自由電子正孔対の寿命を τ_{NR} とすると次式のように表すことができる。

$$\eta = \frac{\tau_R^{-1}}{\tau_R^{-1} + \tau_{NR}^{-1}} = \left[1 + \frac{\tau_R}{\tau_{NR}} \right]^{-1} \quad (1)$$

ここで直接遷移型と間接遷移型半導体における自由電子正孔対の発光過程を考えると直接遷移型では結晶の同じ対称点(Γ 点)での自由電子正孔対が再結合できるので、発光寿命が短くそのため発光過程の確率が非常に高く、原理的には η は最大値の1に近い値がとれる。これに対して間接遷移型では自由電子と自由正孔は結晶の別な対称点に存在し再結合するにはフォノンの介在を必要とするので、直接遷移型と比較し一般的には3桁から6桁程度発光寿命が長くなる。このため自由電子正孔対の寿命は非発光過程で支配され、 η の値は1に比較しかなり少ない値しかとれなくなる。

これに対し、励起子の状態は空間的に近接した電子正孔対で構成されているので、間接遷移型であっても電子正孔対が直接再結合して発光する確率が大きくなる。勿論、間接遷移型の場合はフォノンの介在を必要とするので、直接遷移型の励起子と比較すると発光寿命はまだ長い。したがって、直接遷移型の励起子の場合は比較的容易に η が1に近い値がとれるのに対し、間接遷移型の励起子の場合も原理的には η が1に近い値がとれることが可能になる。これは、後述するように、間接遷移型の場合、たとえ非発光センターの濃度が多くても、それ以上の高密度な励起子が定常的に発生すると、非発光センターでの励起子の再結合が実効的に減少し、(1)式の τ_{NR} の値を実効的に長くする効果があるからである。[6]

この様にダイヤモンドに特有な高密度励起子状態を利用することにより、 τ_{NR} を実効的に長くし、励起子からの発光に関する内部量子効率を、数十%まで向上させることが原理的に可能である。

1.3 ダイヤモンド発光ダイオード(LED)の試作

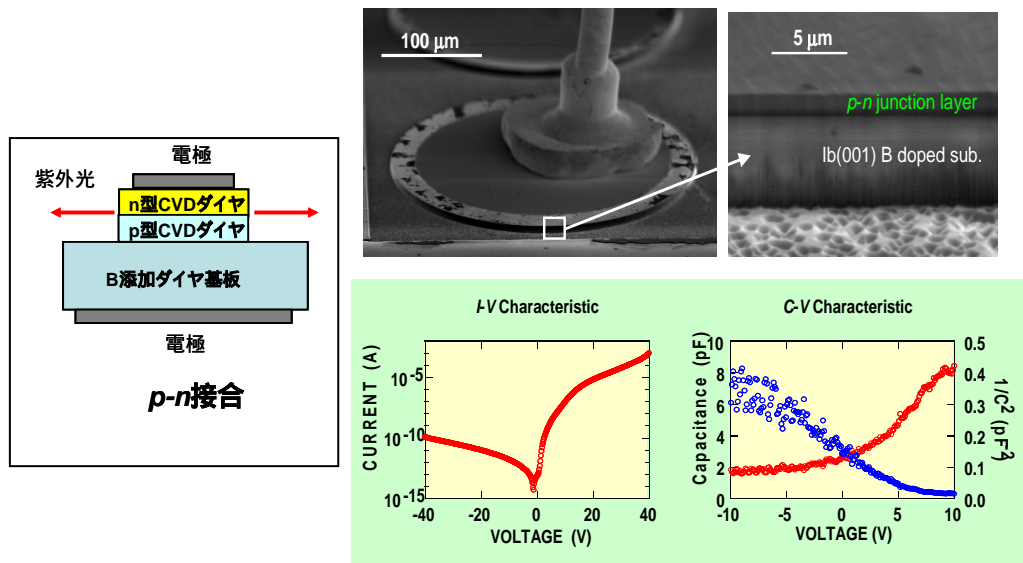


図 3.5.1: p-n 接合 LED の構造と SEM 像と接合特性

本研究では、最初図 3.5.1 に示すような通常の p-n 接合を基本にした LED と、[7,8] 図 3.5.2 に示すように励起子自身が自己組織的に高密度状態になる性質を生かして、高密度の励起子の集積場所として 100nm の厚みをもつ i 層を挟んだ p-i-n 接合の LED を試作した。[9] ダイオードの電極面積の大きさは $\phi 100\mu\text{m}$ 前後である。p-n 接合ではホウ素(B)を高濃度に添加した低抵抗ダイヤモンドを高温高压合成法で合成した基板を使用した。また、p-i-n 接合 LED では窒素を添加した市販の高抵抗ダイヤモンド基板の上にホウ素を高濃度に添加した p⁺型ダイヤモンド半導体層をマイクロ波プラズマ CVD 法で合成して、LED の動作部分の構造はすべてこのマイクロ波プラズマ CVD 法によるダイヤモンド薄膜で作製した。特に(001)面ダイヤモンド基板上への n 型ダイヤモンド半導

体層の合成については、我々のグループが世界で初めて成功した技術を用いた。[10]

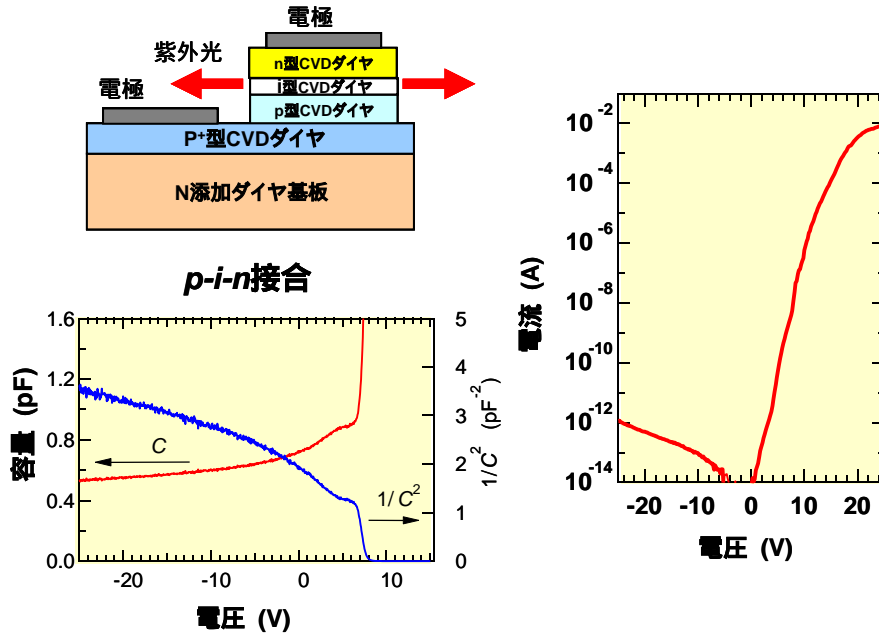


図 3.5.2: p-i-n 接合 LED の構造と接合特性

1.4 LED の接合特性と発光特性

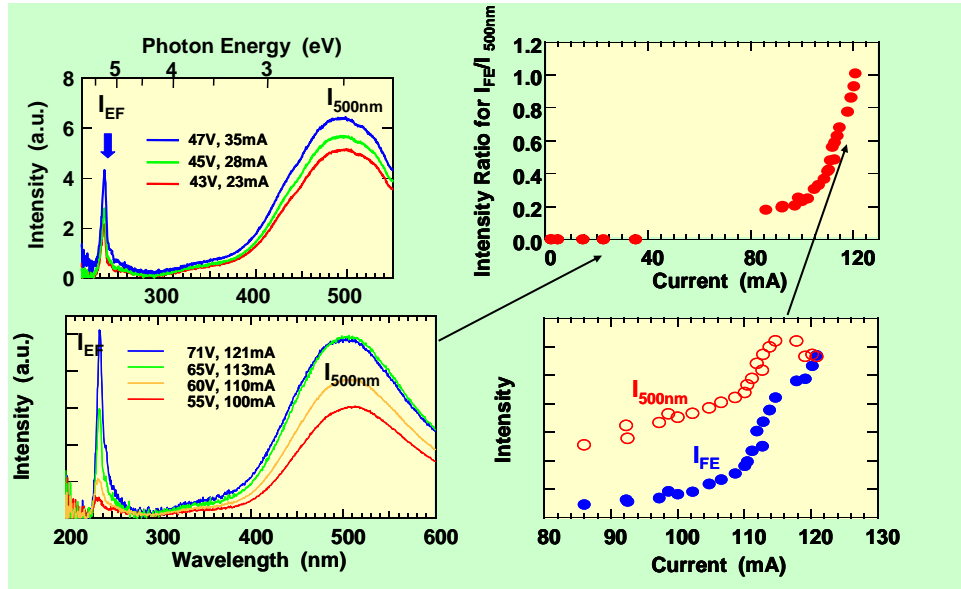


図 3.5.3: p-n 接合 LED の発光特性

図 3.5.3 に p-n 接合の室温下での電流注入による発光特性を示した。発光スペクトルは自由励起子による 235nm 付近の鋭い発光と接合付近の欠陥による 400nm 付近の可視光領域のブロードな発光が観測される。この欠陥関連の発光強度は図に示すように順方向の電流を増加すると飽和する傾向を示すが、逆に励起子の発光強度は非線型に増加する傾向がある。この現象は詳しい解析によると、電流増加にともない励起子が 10^{18}cm^{-3} オーダの高密度になり、励起子の欠陥等によ

る深い準位での再結合が飽和してしまうことに対応していることが分かった。この結果、発光をともなう励起子の再結合が支配的になり、励起子発光強度が非線型に増加するものと理解される。この現象は励起子の寿命が直接遷移型半導体の場合の電子正孔対の寿命よりかなり長いことに起因しており、[11] 間接遷移型であるダイヤモンドの励起子の特長と言えるものである。

p-i-n 接合 LED では、励起子自身を高密度に保つ性質を考慮して導入した i 型ダイヤモンド半導体層の効果により、図 3.5.4 で示すように、p-n 接合 LED に比べ、紫外線以外の波長 400nm 付近をピークとした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 (10 分の 1 以下) に減少する結果が得られた。

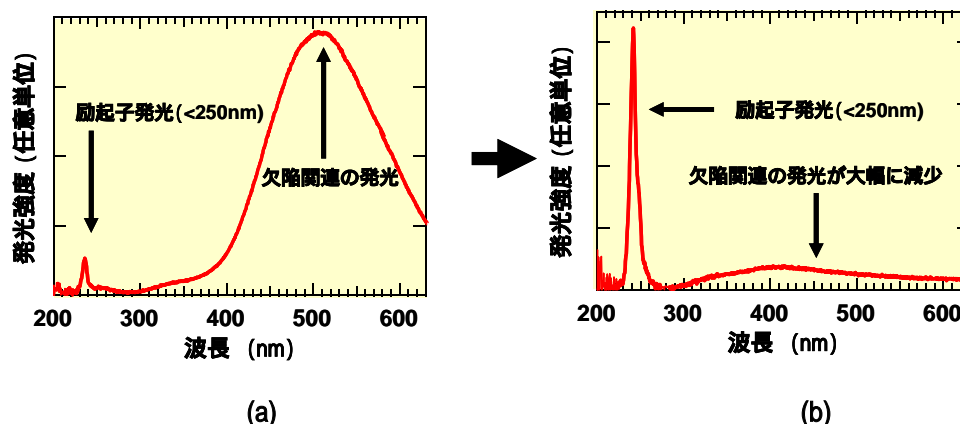


図 3.5.4: ダイヤモンド LED の発光特性: (a) p-n 接合 LED: 観測条件 44V-56mA, (b) p-i-n 接合 LED: 観測条件 30V-79mA

この結果は、従来発表されているダイヤモンド p-n 接合 LED と比較し、[7,8,12,13] p-i-n 接合 LED の内部量子効率が少なくとも 10 倍以上改善されていることに対応している。さらに、励起子発光と欠陥関連の発光との関係の詳しい解析結果から、内部量子効率としては 10%以上あることが分かった。

さらに特筆すべき点は、この室温以上の温度で観測される励起子の発光スペクトルを前述した波型解析法を用いて解析すると、励起子のガス温度が 200°C 以上で励起子密度が 10^{19}cm^{-3} 近くになる結果が得られたことである。この驚嘆すべき結果は間接遷移型の半導体の特徴 (電子と正孔の再結合時間が長い) とダイヤモンドの励起子の束縛エネルギーが 80meV 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} 程度になる結果は、この発光デバイスを 40K 程度の低温で動作させることができれば、励起子密度が BEC の臨界密度に達し、BEC が実現できることを示唆するものである。

1.5 ナノデバイス化と高効率 LED 実現の可能性:

図 3.5.5 は試作した p-i-n 接合 LED の光学顕微鏡写真である。3mm×3mm のダイヤモンド基板上に図 3.5.2 で示した p-i-n 接合構造を形成し、最後に金属電極を形成している。写真では $\phi 40\sim 220\mu\text{m}$ のメサ構造の上に形成した $\phi 20\sim 100\mu\text{m}$ の電極と、基板の四隅に $\phi 300\mu\text{m}$ のオーミック電極パターンが見える。この LED の試作には、3.4 で記述した ICP 酸素イオンによるプラズマエッチング技術等による微細加工技術を採用して行った。

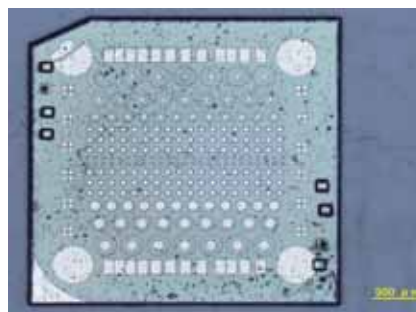


図 3.5.5: 試作した p-i-n 接合 LED の電極パターンの光学顕微鏡写真。

図に示したように、現状のデバイスのサイズはまだミクロンのオーダーである。本プロジェクトの提案時では、実際の発光デバイスで低電流・低電圧で高密度励起子状態を実現するためには、励起子をナノスペースに閉じ込める必要があると考え、そのためには極微細加工技術を駆使して、ナノスペースをデバイスの中に構築することを考えた。しかし、本研究では3.1で述べたようにダイヤモンドの励起子の場合、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っていて、たとえば図3.5.5のp-i-n接合LEDにおけるi層(厚み100nmで $\phi 100\mu\text{m}$ 程度の面積)のスペースで、比較的低電流で高密度状態が実現されている結果が得られた。このことから、低電流・低電圧で高密度励起子状態を作るにはデバイスのサイズを極端に小さくする必要がなく、むしろ大きな発光強度を得るには高密度励起子状態からの紫外線発光を有効に取り出すために、発光面積を大きくした方がよいという結論が得られた。

このように、当初想定したナノデバイスの構想の必要性が良い意味で薄れてきたが、ナノデバイス化そのものの意義が薄れた訳ではない。低電流・低電圧動作のLEDのためには、本質的にナノデバイス化が重要である。一方、実用レベルで利用できる発光強度を得るには、発光面積を大きくした方がよいことも事実である。したがって、実用段階でのダイヤモンド励起子LEDのサイズは、実用に必要な発光強度とナノデバイス化によるメリットのバランスで決まることになる。

今回試作したダイヤモンドLEDが近い将来実用化されるためには、LEDの外部量子効率を実用レベルに持っていく必要がある。外部量子効率は、材料の物性で左右される内部量子効率と光の取り出し効率の積として表される。一般に、350nm以下の紫外線LEDを考えると、この領域の紫外線はLEDを構成する金属電極等すぐに吸収されてしまうため、内部量子効率が向上してもこの取り出し効率が現実的には高くできず外部量子効率を大きくすることができない。試作したLEDでは、この取り出し効率向上については注意を払っていないが、3.1で述べたように励起子の拡散距離はたとえ高密度状態の励起子間同士の衝突による拡散であっても数十 μm と長く、この拡散過程を有効に生かすことによって、取り出し効率を向上させることができる。

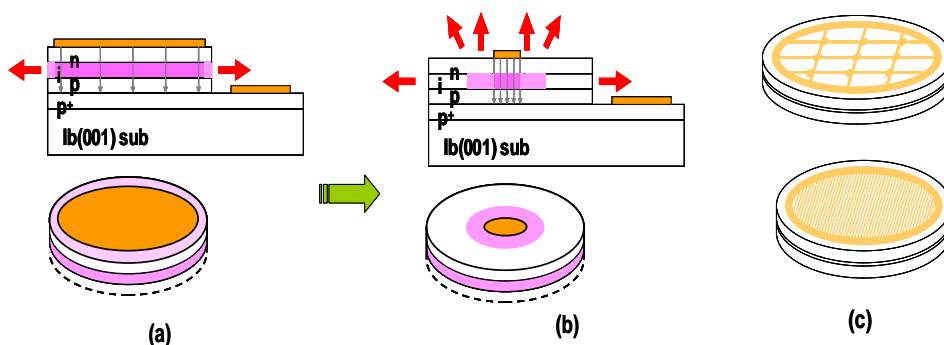


図 3.5.6: 励起子の拡散現象を利用した発光領域の増加とそれによる発光強度の増加を期待したLEDの取り出し効率の向上の概念図: (a)は通常メサ構造をもったp-i-n接合LEDのデバイス構造、(b)は上部の電極サイズを縮小してn層を通してi層からの発光を取り出す場合のデバイス構造、(c)は高取出し効率LEDのためのメッシュ・パターン電極の例。

実際この考えに沿って、図3.5.6の(a)で示したように、メサ構造に通常ぎりぎり電極を形成するかわりに、(b)のように電極面積を小さくし、励起子の拡散による発光領域の増大とそのときの発光強度の増加を狙った実験をおこなった。この結果、図3.5.7に示すように、電極の周りから、欠陥の再結合過程による可視光(この実験では可視光が観測されるLEDを使用)が観測されるとともに、注入電流をほぼ一定の条件下で、電極面積が小さいLEDの方が電極の形状から予想される数倍の発光強度をもつ励起子スペクトルの観測に成功した。この数倍の値は、実験の電極の大きさの

比から予想される値とほぼ一致し、拡散過程を利用する有効性を示している。

ここで強調したい点は、この励起子の拡散過程が利用できるのは、間接遷移型であるダイヤモンドの励起子の寿命が比較的長い(数 μs)という特長によることである。[11] 直接遷移型半導体では励起子を利用するにも寿命が短く、 μm 以上の拡散は期待できないので、拡散過程を利用する取り出し効率の向上はダイヤモンドLEDの特長の1つであると言える。これらの結果から、拡散過程を有効に生かすために、例えば図 3.5.6 の(c)で示したナノサイズの微細加工によってメッシュ状の電極を形成することにより、実用レベルの取り出し効率を得ることが可能になったと言える。

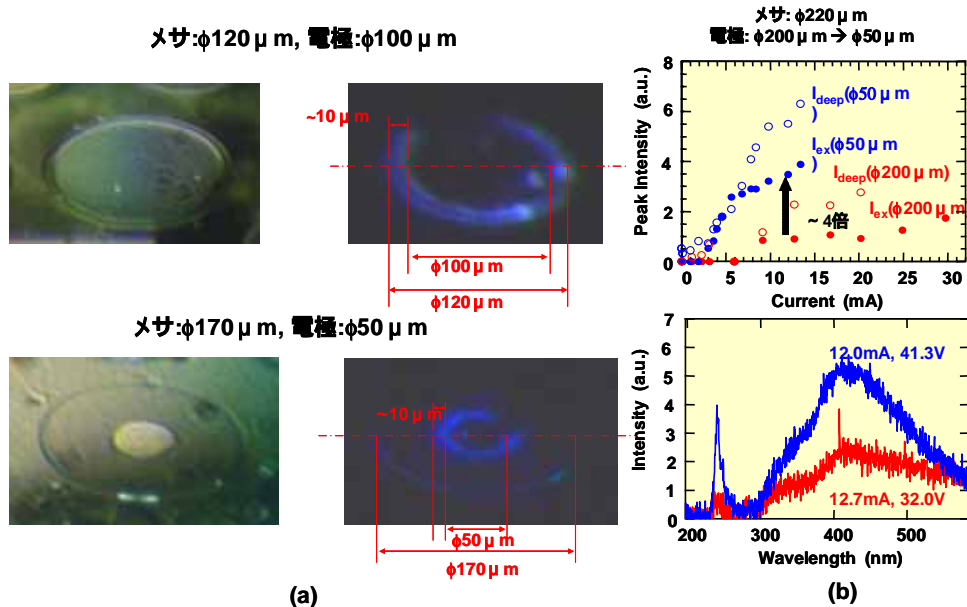


図 3.5.7: 金属電極サイズの相違による p-i-n 接合 LED からの発光の様子: (a) メサ構造サイズが $\phi 120 \mu\text{m}$ で電極サイズ $\phi 100 \mu\text{m}$ とメサ構造サイズが $\phi 170 \mu\text{m}$ で電極サイズ $\phi 50 \mu\text{m}$ の場合の SEM 写真と欠陥の再結合過程による可視光(この実験では可視光が観測される LED を使用)の発光分布、(b) メサ構造サイズが $\phi 220 \mu\text{m}$ で電極サイズ $\phi 200 \mu\text{m}$ と電極サイズ $\phi 50 \mu\text{m}$ の場合についての励起子の発光強度と欠陥関連の発光強度の LED の電流依存性(上図)と 12mA 付近の発光スペクトルの相違(下図)。

以上、本研究では真の意味でのナノデバイスを試作することはできなかったが、ダイヤモンドでのナノテクを利用して、実用レベルの高効率の LED の開発に繋がる結果を提供できたと思われる。

2 紫外線センサの試作・評価

2.1 はじめに

近年、環境汚染による成層圏のオゾン層破壊が進行し、太陽紫外光のうち人体に有害と言われる紫外線(UV-A, B)の地表到達量の増加が起こり、さらには UV-C の地表到達の可能性が出てきた。UV-A は、320nm-400nm の波長領域の紫外光で、その生物への作用は、植物の成長促進、皮膚表面細胞への影響(メラニン色素黒色化作用、日焼け)などがある。UV-B は 280nm-320nm の波長域の紫外光で、植物やプランクトンの成長阻害、光合成阻害作用(収穫減少など)、皮膚癌(メラノーマなど)の発生確率増大、視力障害(角膜炎、白内障など)、免疫力低下(熱帯地方の伝染病増加)などの作用があり、その生物効果の大きさと地表への到達量の増大を考慮すると、特に危険性の高い紫外線である。UV-C は 200nm-280nm の波長領域の紫外光で、地表へはほとんど到達しないが、もっとも生物効果が大きく、人工光源による被ばくには注意が必

要である。その作用としては、殺菌効果、植物のDNA蛋白質の破壊、突然変異確率の増大(変異株の作成に利用されることもある)が挙げられる。

2.2 研究の目的

このような理由から、有害紫外線に関しては、健康影響の詳細な把握が重要となる。その場合にまず必要となるのは、人体が被曝する紫外線量を正確に計測することである。これまで紫外線観測に用いられてきた機器、特に紫外線センサとしては、紫外線を物理的に計測する物理計測(例: フォトダイオード)や紫外線に感受性を持つ素材・生物を使った計測法(例: ポリスルホンサンフィルム/化学計測、孢子/生物計測)などがあるが、いずれも、一長一短があり、それぞれの目的に応じて使い分けられている。

ただし、UV-A, B, Cの紫外光は、上記のようにその作用が異なるので、状況に応じて、それぞれの波長領域を選択して検出する必要がある。現状では浜松ホトニクス(株)のGa_N組成のUVセンサ(G5842:400nm-260nmの波長域に感度があり、UV-AおよびBの検出はできる。G5842-1:300nm-270nmに感度がありUV-Bの一部を検出できる)が用いられている。

しかしながら、従来のUVセンサでは、UV-A、UV-B、UV-Cをそれぞれ分離して検出することはできない。UV-Aの地表到達量は、UV-Bのその千倍以上である。逆に、UV-Bの生物効果は、UV-Aの千倍以上である。したがって、ある紫外線影響を調べるためにG5842のUVセンサを用いても、それがUV-B紫外光に起因するのかUV-Aに起因するのかを判断することができない。

そこで、本サブテーマでは、200nm-400nmの紫外線に対するダイヤモンドの特異な分光特性¹⁾を活用して、UV-A、UV-B、UV-Cを分離し、かつできるだけ均一な感度特性を持って検出できる検出器の開発を目的とする。

2.3 従来の紫外線センサ

ここで、現在利用可能な紫外線センサの性能について概観しておく。

①フォトダイオード(物理計測)[14,15]

従来、いくつかのメーカーがA領域、B領域に感度特性を持つ素子を用いて、携帯型の紫外線計を製作しているが、光学フィルタにより測定波長域を決定することから、カットオフ特性が十分でなく、特に、B領域センサについては、総エネルギー量の圧倒的に多いA領域紫外線の干渉を受けずに測定を行うには十分な感度とは言えない。

②ポリスルホンサンフィルム(化学計測)[16-18]

非常に安価に製造できることから広く普及している。また、取り扱いが容易なことから、生活環境中の個人曝露等の測定など様々な分野に応用されている。しかしながら、測定域波長の設定が素材(ポリスルホンサンフィルム)に異存しB領域、A領域といった明瞭な区分での測定が出来ない、紫外線照射による反応(フィルムの発色等)で評価するため定量性(物理量として)にややかける、などの難点がある。また、連続観測に難があり、一般には、一定期間(時間~日)の積算量の測定に用いられる。

③spore(生物計測)[19,20]

紫外線に感受性をもつ生物(mutant株)を用い、紫外線照射の影響(生死)を直接評価するため、人への影響評価指標としては非常に優れており、ヨーロッパなどで広く普及している。ただ、化学計測と同様に、物理量としての定量性にかける、連続観測ができない、などの欠点

がある。

2.3 本研究で開発する紫外線センサのコンセプト

本研究で開発を目指す紫外線ナノセンサは超小型センサの開発が可能と考えられることから、利用方法としては、いわゆる経常観測用機器としてではなく、一般住民を対象とした個人曝露量を測定するための携帯型・リアルタイム型センサとしての利用、あるいは疫学調査等への応用が主体となると考えられる。さらには、従来のセンサと異なり、任意の波長感度特性を持たせることが可能と考えられることから、それぞれの用途に応じた波長特性を持たせた紫外線モニタリング機器としての応用も期待できる。その機能をまとめると以下のようになる：

①波長感度特性

紫外線の影響は、対象により、異なる波長感度特性を有することから、様々な用途に応じた任意の波長感度特性を持たせることが望ましい。主要な用途としては、①CIE作用曲線(ヒト皮膚へ紅斑を引き起こす作用)、②DNAダメージ曲線、③眼への影響、④免疫機能への影響、⑤植物影響、等を考慮する。さらには、オゾン層破壊で増加が予想される、B領域紫外線、中でも300nm前後の短波長域に特化したセンサの開発も望まれる。

②性能

ヒトは屋外生活中、常に太陽紫外線に曝露されている。しかしながら、こういった環境下で、また、こういった行動下でどれだけの紫外線を浴びているかについては、必ずしも明確ではない。一定時間の累積曝露量(例えば、日積算曝露量)だけでなく、瞬時の曝露レベルを明らかにすることは、紫外線のリスク回避のためにも重要である。そのためには、日常生活で使用可能なリアルタイム計測の出来るセンサが望ましい。

③形状

超小型のセンサという利点を生かし、定常観測よりも生活環境中での人の曝露を直接測定することを念頭に、可搬・携帯型の紫外線計が望ましい。

2.5 本研究で開発するダイヤモンド紫外線検出器の動作原理

上記性能を満たすために、2種類の動作原理を持つ検出器を考案した。ひとつは、ダイヤモンドp-i-nフォトセンサであり、もうひとつは、ダイヤモンド・フィルタである。

① ダイヤモンドp-i-nフォトセンサ

図1にダイヤモンドp-i-nフォトセンサの構成を示す。ダイヤモンドにおける220nmから400nmまでの吸収端の変化は、結晶中に含まれる窒素の含有量とその存在形態に依存している。[21] 当チームでは、マイクロ波プラズマCVD方式によって、含有窒素量がきわめて少なく、原子レベルで平坦な完全ダイヤモンド薄膜を合成することに成功している。[22] この薄膜を出発物質とし、プラズマ中に存在する窒素量を変化させていけば、合成された薄膜中の含有窒素量を制御することができ、結果的に紫外線の吸収端の波長を変化させることが可能である。そのようにして作製したフォトセンサを2種類用意し、それぞれの吸収端波長(λ_1 と λ_2)を220と280nm、280と320nm、そして320と400nmに設定すると、UV-A、UV-B、そしてUV-Cを選択的に検出できる。図3.5.8は、そのうち、UV-Bを検出する様子を示したものである。図においてフォトセンサ1の吸収端は280nmにあり、UV-Cにのみ感度を有する。一方、フォトセンサ2の吸収端は、320nmにあり、UV-BとUV-Cの両方に感度を有する。ここで、フォトセンサ2の出力からフォトセンサ1の出力を引き算すると、その結果は、UV-Bの出力になる。

図 3.5.8: ダイヤモンド・フォトセンサの概念図
((UV-B 場合))

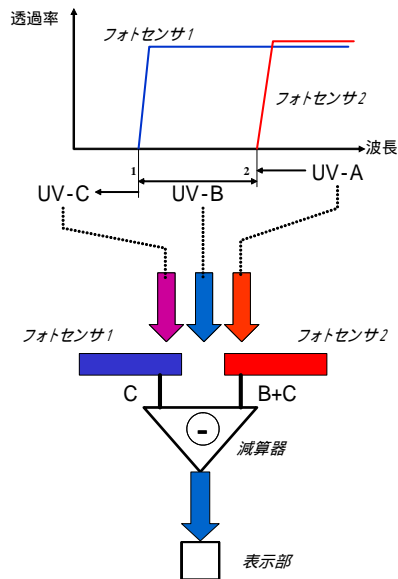
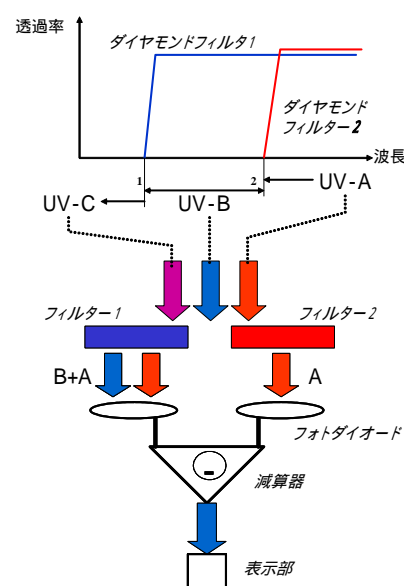


図 3.5.9: ダイヤモンド・フィルタの概念図
((UV-B 場合))



② ダイヤモンド・フィルタ

含有窒素量を制御したダイヤモンドの紫外線透過特性を利用すると、フィルタ構造の検出器を構成することができる。図 3.5.9 において、フィルタ1のダイヤモンドの吸収端が280nm とすると、このフィルタは、UV-AとUV-Bの光を透過する。一方、フィルタ2のダイヤモンドの吸収端を320 nm に設定すると、このフィルタはUV-Aの光のみを透過する。両方のフィルタに既存の適当な紫外線検出器たとえばGaPフォトダイオードが取り付けておけば、このダイオードの出力差からUV-Bを検出することができることになる。

(2)研究成果の今後期待される効果

本研究の高効率紫外線発光ダイオードの成功は、現在のエレクトロニクスの基盤材料と知られている同じ単元素で間接遷移型のシリコン半導体でLEDができたことに対応するものである。結晶学的にはダイヤモンドはシリコンと同じ半導体に属し、シリコンより優れた物性を持っていますので、将来電子デバイスとしても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が期待される。これと今回の発光デバイスを組み合わせたダイヤモンドによって、シリコンでは実現できていない1つの材料で両方の機能をもつ夢のデバイスの実現が可能になってきた。

この夢のデバイスのための次のステップはレーザー・ダイオード(LD)の開発であり、今回の結果の高密度励起子の実現を考えるとその可能性は十分にあると考えられる。ダイヤモンド半導体による能動素子の開発も進展しているが、夢のデバイス実現のためには、既存のデバイス物理とは異なる観点からの電子デバイスを提案していく必要がある。この点に関してダイヤモンドの持つ優れた物性を考えると大きな期待を寄せることができる。この光と電子のハイブリットデバイスには、今回十分な研究が展開できなかったダイヤモンドの極微細加工技術が重要な役目を果たすものと予想され、この分野の研究を加速する必要がある。

ダイヤモンド LED の今後の展開については、その実用化を踏まえた研究・開発が次のステップになる。ダイヤモンド LED は 200℃以上の高温でも動作可能なので、高温環境の中で深紫外線を

自由に放射させることができる。この LED を殺菌・浄水、高密度光記録用光源・蛍光分析等の各種情報センシング、医療・バイオ分野に適用すること考えると、その機能は倍増する可能性がある。たとえば、殺菌には高温処理も有効ですが、ダイヤモンド LED ではこの高温下で紫外線による殺菌作用が可能になり、殺菌プロセスを簡素化することが可能である。また、高温下の情報センシングにおいても従来のセンサのような情報を受け取るだけでなく、紫外線を放射するという情報発信ができ、新しい機能を付加することができる。

参考文献

- [1] H. Okushi, H. Watanabe and S. Kanno: *phys. stat. sol. (a)*, **202**, 2051 (2005).
- [2] H. Okushi, H. Watanabe, S. Yamasaki and S. Kanno: *phys. stat. sol. (a)*, **203**, 3226 (2006).
- [3] K. Kanno and H. Okushi: to be published in *phys. stat. sol. (a)*, in press.
- [4] H. Watanabe and H. Okushi: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, L835 (2000).
- [5] たとえば,山田範秀:“可視光 LED の高効率化”, *応用物理*, **68**, 139 (1998).
- [6] 大串秀世: *光学*, **35**, 254 (2006).
- [7] T. Makino, H. Kato, M. Ogura, H. Watanabe, S.-G. Ri, S. Yamasaki and H. Okushi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, L1190 (2005).
- [8] T. Makino, H. Kato, M. Ogura, H. Watanabe, S.-G. Ri, S. Yamasaki and H. Okushi: *Diamond Relat. Mater.*, **15**, 513 (2006).
- [9] T. Makino, N. Tokuda, H. Kato, M. Ogura, H. Watanabe, S.-G. Ri, S. Yamasaki, and H. Okushi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, L1042 (2006).
- [10] H. Kato, S. Yamasaki and H. Okushi: *Appl. Phys. Lett.* **86**, 222111 (2005).
- [11] A. Fujii, K. Takiyama, R. Maki, and T. Fujita: *J. Luminescence* **94-95**, 355 (2001).
- [12] S. Koizumi, K. Watanabe, M. Hasegawa and H. Kanda: *Science* **292**, 1899 (2001).
- [13] 堀内賢治,河村亜紀,岡島裕一郎,井出卓宏: *New Diamond* **20(1)**, 6 (2004).
- [14] 山崎親康, 他: 個人用紫外線センサの開発と応用、*香粧会誌*, **14(4)**, 190-195 (1990).
- [15] B. L. Diffey and P. J. Saunders: Behavior outdoors and its effects on personal ultraviolet exposure rate measured using an ambulatory datalogging dosimeter, *Photochemistry and Photobiology*, **61(6)**, 615 (1995).
- [16] A. Davis, et al.: Possible dosimetry for ultraviolet radiation, *Nature*, **261**, 1690170(1976).
- [17] E. Herlihy, et al.: Personal dosimetry of solar UV radiation for different outdoor activities, *Photochemistry and Photobiology*, **60(3)**, 288 (1994).
- [18] M. Ono, et al.: UV exposure of elementary school children in five Japanese cities, *Photochemistry and Photobiology*, **81**, 437 (2005).
- [19] N. Munakata: Biologically effective dose of solar ultraviolet radiation estimated by spore dosimetry in Tokyo since 1980, *Photochemistry and Photobiology*, **58(3)**, 386 (1993).
- [20] 宗像信夫:放射線・紫外線の変異原性、発癌性—太陽紫外線のバイオドシメトリー—、*Envuron. Mutagen Res.* **19**, 43(1997).
- [21] 矢津修志: 人造ダイヤモンド技術ハンドブック、サイエンスフォーラム、p73 (1989)
- [22] H. Okushi, *Diamond Relat. Mater.* **10**, 281 (2001).

3.6 ダイヤモンドの新展開（早稲田大 川原田グループ）

第一章の概要にも述べたように、後半から本プロジェクトに参画した早稲田大学川原田グループは高密度励起状態について産総研の別な視点からの研究を展開するとともに、本プロジェクトの最終目標であるダイヤモンドの応用展開の基盤技術の確立の観点から超伝導現象やバイオセンシング等の基盤技術についての研究を展開した。ここでは、この新展開の内容について記述する。

(1) 研究実施内容及び成果

(a) 高濃度ボロンドープによる超伝導

1. 研究の目的と試料合成条件

2004年、ロシアの Ekimov らによって、高圧合成したホウ素ドープダイヤモンドがゼロ抵抗温度 2.3K の超伝導を示すことが報告された。[1] これまでにいろいろな材料で超伝導を示すことが報告されているが、典型的半導体材料である IV 族のテトラヘドラル系の材料としてはダイヤモンドが最初である。Ekimov らの結果は高圧合成したダイヤモンドであるが、本プロジェクトで展開している CVD 法によるダイヤモンド薄膜で超伝導特性が得られれば、半導体と超伝導の両方の性質を同時利用できる電子デバイス用材料として、大きな期待ができる。

本研究では CVD 法を用いて高濃度ホウ素ドープダイヤモンドを合成することを試み、CVD ダイヤモンド薄膜で超伝導特性を確認するとともに、より優れた試料の合成を目指した研究を展開した。[2,3] 実際の試料合成で使用した原料ガスは、水素希釈した 1-3%メタンとホウ素ドープ用の TMB (トリメチルボロン) である。メタンと TMB の混合比で試料のホウ素濃度が制御可能である。本研究では、B/C 比を 1000-12000ppm と非常に高い濃度に設定した。多結晶薄膜の合成には、シリコン基板を用い、ダイヤモンド粉末で予めニュークリエーション処理を施した。ホモエピタキシャル単結晶薄膜には、(111)面又は(100)面でカットした高圧合成 Ib 単結晶基板を用いた。

2. 多結晶ダイヤモンドと金属-絶縁体転移

気相成長法でシリコン(100)基板上に成膜した、多結晶ダイヤモンド試料の走査電子顕微鏡写真を、図 3.6.1 に示す。[2,3] {111}ファセットと呼ばれる三角形のグレインが多数見られ、(111)成長が支配的であることが分かる。このことは、図 3.6.2 に示す X 線回折パターンでも検証される。中央のメインピークは、シリコン基板である。ダイヤモンドのピークは、43.9 度の(111)のみで、他のピークは観測されなかった。このことから、ホウ素濃度の高い環境では、自然と(111)成長が支配的になると思われる。

ホウ素濃度の最も低い $B=1.76 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ の試料は、抵抗率も高く低温では絶縁体となってしまった。ダイヤモンドの金属-絶縁体転移は、約 $B=3 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ にあると思われる。ホウ素濃度がこれを上回ると、抵抗率が大幅に減少し低温では超伝導転移に伴う抵抗の急激な減少も観測された。そして、ホウ素濃度が増加するに従い、超伝導転移温度も上昇している。

この中で最もホウ素濃度の高い試料について、詳しく見てみる。ホウ素濃度は $B=3.75 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ で、これは、B/C 比に換算すると約 2% に相当し、高温超伝導のドープ量に比べると約 1桁少ない値である。図 3.6.3 に多結晶ダイヤモンド薄膜の抵抗率の温度変化を示す。ゼロ磁場中では、超伝導の発現に伴い、8.7K (T_c onset)より抵抗の減少が見られ、約 5K でゼロ抵抗を示した。一方、図 3.6.4 に示すように磁場を印加すると、超伝導転移温度は低温側にシフトしていく。これを磁場と温度でプロットし、 T_c onset と T_c zero の直線外挿から、上部臨界磁場は $H_{c2} = 10.12 \text{T}$ 、不可逆磁場は $H_{irr} = 5.89 \text{T}$ と求められた。ダーティーリミットを仮定すると、 $H_{c2} =$ 約 7T となり、コヒーレント長は

$\xi = 6.9\text{nm}$ と求められた[1]。磁化測定は、ゼロ抵抗温度付近からマイスナー効果による反磁性が現れた。M-H カーブは、典型的な第二種超伝導の特徴を示した。さらに、Bean モデルにより臨界電流密度は $J_c = 500\text{Acm}^{-2}$ と見積もられた。高圧合成試料よりかなり改善したものの、決して大きな値ではなく、粒界結合性はあまり良くない。

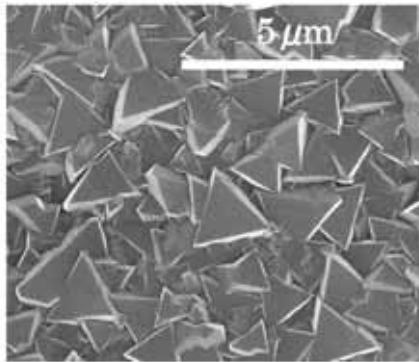


図 3.6.1: 多結晶ダイヤモンド超伝導体の走査電子顕微鏡像。

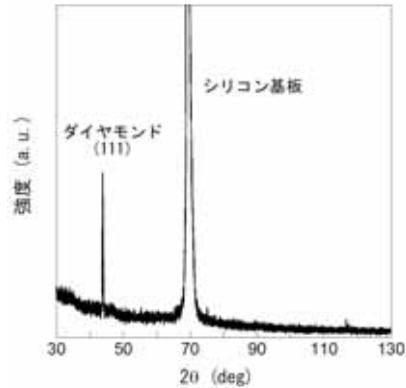


図 3.6.2: 多結晶ダイヤモンド超伝導体の X 線回折パターン。

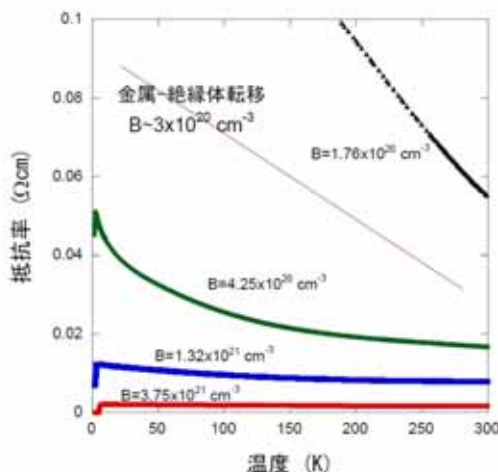


図 3.6.3: 様々なホウ素濃度の抵抗率の温度特性。

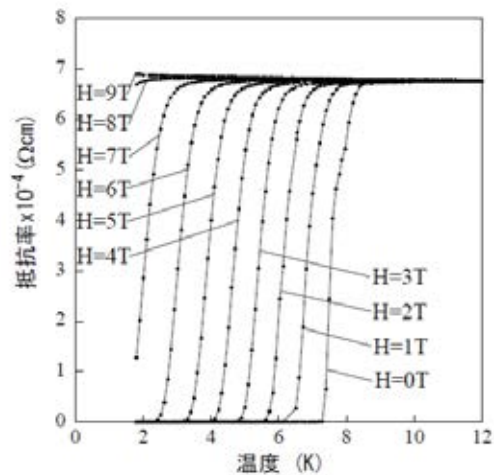


図 3.6.4: 様々な磁場下における抵抗率の温度依存性。

3. ホモエピタキシャル単結晶薄膜の超伝導特性

より良質な試料を作成するために、ホモエピタキシャル単結晶薄膜を気相成長法により作成した。基板には、高圧合成 Ib 単結晶を(111)面又は(100)面で研磨したものをを用いた。メタンの濃度を約 3%とし、さらにホウ素濃度が 8.5×10^{21} 、B/C 比に直して約 5%の試料を作成した。約 8 時間の成膜で、2-3 μm の膜厚が得られた。[5]

図 3.6.5 に、ホモエピタキシャル(111)薄膜の電気抵抗の温度依存性を示す。常伝導状態の抵抗率は、ほとんど温度依存性がなくフラットである。低温で超伝導の開始に伴い、抵抗が減少に転じた温度を $T_{c\text{ onset}}$ とし、ゼロ抵抗に至った温度を $T_{c\text{ zero}}$ とした。磁場の無い環境で、(111)薄膜の超伝導転移温度は、 $T_{c\text{ onset}} = 11.4\text{K}$ 、 $T_{c\text{ zero}} = 7.4\text{K}$ と、10K を上回る高い転移温度が達成された[5]。これは現在のところ、ダイヤモンド超伝導体の中で最高の超伝導転移温度である。10K は、冷凍機でも容易に達成できる温度であり、超伝導転移温度が 10K を上回ることは、基礎研究および応用上の価値が高い。磁場を印加すると、超伝導転移温度は低温側へシフトしていく。この T_c

onset, T_c zero の磁場依存性の直線近似から、上部臨界磁場は $H_{c2}=15.7\text{T}$ 、不可逆磁場は $H_{irr}=9\text{T}$ と求められた。ダーティリミットを仮定すると $H_{c2}=10.8\text{T}$ となり、この値から求めたコヒーレント長は、 $\xi=5.51\text{nm}$ である。磁化の温度依存性では、ゼロ抵抗温度 7.4K 近傍より、超伝導による反磁性シグナルが現れ始め、低温に向かい増加している。

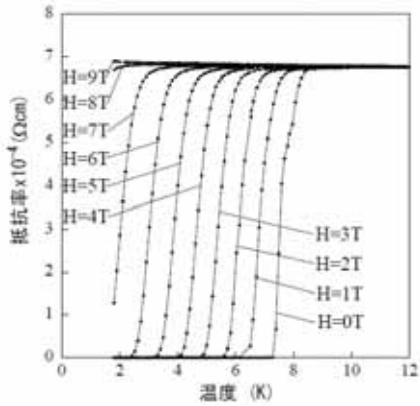


図 3.6.5: (111)ホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜の様々な磁場下における抵抗率の温度依存性。

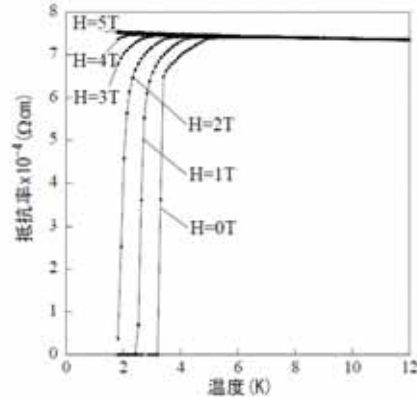


図 3.6.6: (100) ホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜の様々な磁場下における抵抗率の温度依存性。

これに対し、図 3.6.6 に示すように、ホモエピタキシャル(100)薄膜の超伝導転移温度は、 $T_{c\text{ onset}}=6.3\text{K}$, $T_{c\text{ zero}}=3.2\text{K}$ と低く、(111)薄膜のそれと比べ約半分になっている。同様に $T_{c\text{ onset}}$ と $T_{c\text{ zero}}$ の磁場依存性から、上部臨界磁場 $H_{c2}=7.67\text{T}$ (ダーティリミットを仮定すると $H_{c2}=5.3\text{T}$)、不可逆磁場 $H_{irr}=4.47\text{T}$ 、コヒーレント長 $\xi=7.89\text{nm}$ が見積もられたが、著しく超伝導特性が抑制されている。磁化の温度依存性からはゼロ抵抗温度 3.2K 近傍より、超伝導による反磁性シグナルが現れ始め、低温に向かい増加している。[5]

4. ホウ素濃度と超伝導転移温度の関係

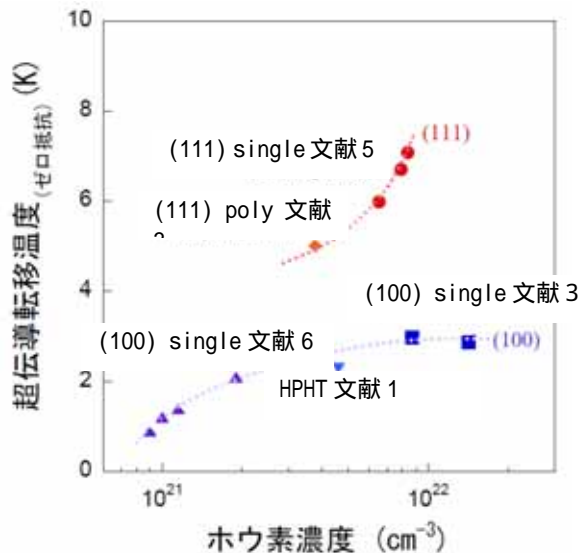


図 3.6.7: 超伝導転移温度とホウ素濃度の相関。[5]

次に、様々なホウ素濃度の試料を作成し、超伝導転移温度との関係を評価した。図 3.6.7 に、超伝導転移温度($T_{c\text{ zero}}$)とホウ素濃度の相関を示す。[5] (111)薄膜の超伝導転移温度は、ホウ素濃度の増加に伴い、急激に上昇する傾向にある。この結果は、ホウ素濃度の増加に伴いキャリア濃度が増加し、超伝導転移温度も上昇したものと思われる。さらにホウ素濃度が増せば、超伝導転移温度もさらに上昇するものと期待される。

一方、(100)薄膜は、(111)薄膜に比べ全般的に超伝導転移温度が低く、[6] ホウ素濃度の増加に伴い超伝導転移温度は緩やかに増加するものの、ホウ素濃度が 10^{22} 付近で頭打ちとなり、さらなる上昇は望みがたい傾向を示している。(100)薄膜では、ホウ素が取り込まれても有効なキャリアとして働かず、超伝導が抑制されているようだ。高压合成による試料が(100)のラインに乗ることから、高压合成の試料は(100)成長したものと思われる。このため、超伝導転移温度は低く留まってしまった可能性がある。

以上述べたように、(111)薄膜では高い超伝導転移温度が現れた。一方、ホウ素濃度がほぼ等しいにも関わらず、(100)薄膜では超伝導特性は著しく抑制されることが分かった。この原因として、結晶格子の歪みやドーパされたホウ素の状態など、いくつかの可能性が示唆される。ダイヤモンドにホウ素をドーパすると結晶格子が伸びる。その伸び方が、(111)成長膜と(100)成長膜で異なる。(111)薄膜では、薄膜に垂直な方向に伸びているが、面内には殆ど伸びておらず歪んだ結晶伸張を示している。それに対して、(100)薄膜は、薄膜に垂直な方向も面内も等しく等方的に格子が伸張している。格子の歪みの違いが状態密度などに変化をもたらし超伝導特性の違いとして現れている可能性がある。

この他、超伝導特性を示すCVDダイヤモンド薄膜の基礎物性に関しては、本研究で合成した試料を基に、多くの研究機関と早稲田大学との共同研究の形で展開し、多くの有益な知見が得られている。例えば、ホウ素の状態は、NMRとXESの測定結果から、ホウ素には、二つの状態があると示唆されている。[7,8] また、超伝導ギャップに関しては、レーザ光電子分光やサブテラヘルツ分光、STSスペクトルの測定で、観測されている。[9,10,11] 一方、ホウ素濃度が低く超伝導転移温度の低い(100)薄膜では、典型的なS波動的ギャップが観測されている。[12] さらに、ダイヤモンド超伝導の発現メカニズムを解明するための、電子状態の解明については、軟X線を用いた角度分解光電子分光がSpring8で行われている。[13,14] これらの結果と知見については参考文献を参照して頂くと幸いである。

5. 臨界電流密度とジョセフソン接合

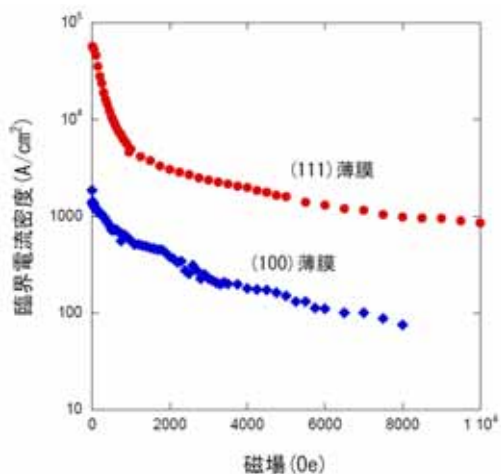


図 3.6.8: 臨界電流密度の磁場依存性

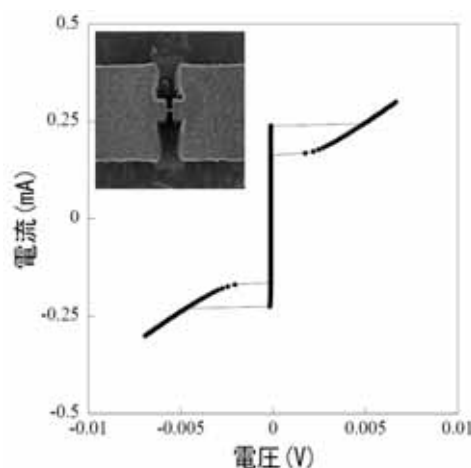


図 3.6.9: 多結晶ダイヤモンド超伝導粒界接合の電流電圧特性

超伝導特性を示す CVD ダイヤモンド薄膜の応用の観点から、ホモエピタキシャル(111)薄膜と(100)薄膜の臨界電流密度を通電法で測定した。試料に微細加工を施し、細線状の部分と四端子を加工した。図 3.6.8 に臨界電流密度 J_c の磁場依存性を示す。ゼロ磁場では、(111)薄膜の J_c は、 57500 Acm^{-2} と多結晶薄膜に比べ2桁も高い大きな値を示した。これは、単結晶基板を用いることで、結晶の面内方位がそろい、グレイン間の結合が良くなり、高い J_c が得られたものと思われる。しかし、

磁場を印加すると、0.1T 程度までに急激に J_c が低下し、その後、緩やかな低下を示した。(100)薄膜は、超伝導転移温度が低いこともあり、 J_c は 1633 Acm^{-2} とあまり高くないが、磁場に対しては、(111)薄膜で見られたような低磁場での急激な減少はなく一様に緩やかに減少した。では、(111)薄膜で見られる低磁場での高い J_c は、何によるのであろうか。一般に(111)薄膜は柱状に成長しやすく、(100)薄膜は平坦に成長しやすい。(111)薄膜で見られた低磁場の高い J_c は、柱状成長した粒間のピンニングによる可能性がある。

先に述べた多結晶薄膜の J_c は 500 Acm^{-2} と、ホモエピタキシャル薄膜に比べ著しく小さい。これは、図2にも示したが、結晶粒が面内でランダムな方向を向いているために粒間結合が悪くなったためと考えられる。この弱結合をジョセフソン接合として利用してみた。我々は、薄膜に微細加工を施し、粒界が一つ入るように、幅約 $1 \mu\text{m}$ の細線をFIBで加工した。図3.6.9に、作成した試料のSEM像と電流電圧特性を示す。典型的なSIS的ジョセフソン接合で見られる、ヒステリシスを伴った電流電圧特性が観測された。今後、このような接合特徴を応用し、半導体と超伝導体が融合した新規デバイスの実現の可能性がある。

6. 高濃度ボロンドープによる超伝導のまとめ

ダイヤモンド超伝導は、典型的なバンド半導体に起こる珍しい超伝導である。ホウ素をドープしキャリアを導入すると、金属化し超伝導が現れる。ホウ素はキャリア導入のために重要な働きをしているが、同時に結晶の乱れの原因にもなっている。この乱れが、超伝導を抑制している可能性が高い。最近、この乱れを取り除くことができれば、驚くような高い超伝導転移温度が達成できるという理論的な予想が示されている。結晶の乱れなく高密度のキャリアを導入することは至難の業であるが、ダイヤモンドによって夢の室温超伝導の可能性も潜んでいる。ダイヤモンドの高温超伝導が実現されれば、優れた半導体特性との組み合わせにより、単純な超伝導材料では実現できない、高機能を有する電子デバイスの実現が期待される。

(b) ダイヤモンド薄膜を利用したトランジスタ型DNAセンサ

1. 研究の目的

最近、ダイヤモンド半導体を用いたバイオセンサへの応用研究が非常に活発になっている。これは、人間のDNA配列が解読され、現在その中に含まれる遺伝情報についての解析も進んできて、DNA配列に合った医療、創薬といったpoint-of-careへの期待が高まっている背景をもとに、炭素原子が人体に非常にマッチしており、ダイヤモンド半導体で効率の高いトランジスタができ、溶液中のイオンセンシングやDNAセンシングに、他の半導体材料にない優れた特徴を有していることが分かってきたからである。実用という点ではコストの観点でまだネガティブな面があるが、将来ダイヤモンドの製造コストが低減されること、DNAセンシングには単結晶半導体を必ずしも必要としないことも、この分野の研究を加速している。本研究では、遺伝子による疾患は関係していると思われる正常な塩基配列と異なっているという一塩基多型(single-nucleotide-polymorphisms: SNPs)を簡便な機器で分析しようという要求を満たすことを目的ために、溶液中で動作し、DNAの塩基ミスマッチを高感度で検出するトランジスタ型のDNAセンサの作製を行った。

2. SGFETとISFETの比較

現在までに最も研究、開発されている溶液中で動作させる電界効果トランジスタ(FET)型のバイオセンサとして図3.6.10(a)に示すような、Siをベースとし、そのゲート表面に生体物質を固定したIon Sensitive FET (ISFET)があげられる。[15] ISFETでは、電解質溶液中のイオンがゲートチャンネル内とのキャリアと電子の交換をすることを防ぐために SiO_2 や Si_3N_4 などの保護膜が必要である。これに対し、我々の作成した電解質溶液ゲート(solution Gate FET:SGFET)は図3.6.10(b)に示すよ

うにゲート表面上に保護膜が必要ない。これは、ダイヤモンドは広い電位窓(～3V)を持つため、ゲートチャンネルにかかるバイアス(-1.0V 以下)では、溶液との間に電荷交換が起こらないためである。

このような、溶液中で動作する FET 型 DNA センサのゲート容量の等価回路として、図 3.6.10(c) および(d)が考えられる。これは、溶液の電気二重層容量 C_{dl} と FET のゲート表面の容量 C_i が直流的には直列(小信号としてみた場合は並列)に結合されているというモデルである。ゲート絶縁膜が SiO_2 の ISFET の場合、 C_{dl} は $20\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 、その厚さが 10nm で C_i は $0.345\mu\text{F}/\text{cm}^2$ である。[16,17] これに対し、ゲートにダイヤモンド表面が露出している場合は C_{dl} 、 C_i ともに $5\mu\text{F}/\text{cm}^2$ という結果が得られている³⁾。この C_{dl} と C_i の間に DNA が存在するとして、その電荷変化 ΔQ_h (小信号) がチャンネルの電荷変化 ΔQ_i に反映される量は以下の並列に結合された場合の電荷の配分の式で与えられる。

$$\Delta Q_i = \frac{\Delta Q_h C_i}{C_i + C_{dl}} \quad (1)$$

ここで、 ΔQ_h を DNA のハイブリダイゼーションによるゲート表面の電荷が変化すると、 ΔQ_i はハイブリダイゼーションによるチャンネル電荷の変化で、ドレイン電流変化あるいはゲート電圧変化に対応する。この式を ISFET および SGFET に適用すると、ISFET の場合はハイブリダイゼーションした DNA の電荷変化の 1.7%しか反映されないが、SGFET の場合は 50%程度が反映されることになる。このように、ダイヤモンド SGFET は表面の DNA のハイブリダイゼーションに対し、非常に敏感であり、高感度な検出が可能であることがわかる。

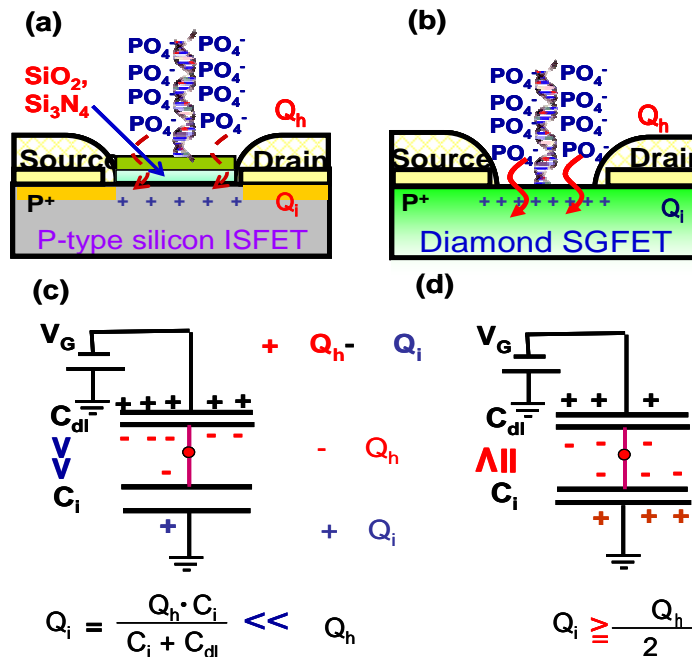


図 3.6.10: ISFET と SGFET の比較

3. SGFET を用いた DNA ハイブリダイゼーションの検出原理

SGFET は、水素終端ダイヤモンド表面の表面伝導層を用いて作成されている。図 3.6.11 に示すように、ゲートチャンネル上に固定された probe DNA に target DNA がハイブリダイゼーションすると、DNA に内在するリン酸基の負電荷によって表面伝導層にキャリアである正孔が誘起される。このとき、表面伝導層の伝導性は向上し図 3.6.12 に示すように FET の閾値電圧は正にシフトする。このシフト量をハイブリダイゼーションの信号として検出した。このようなゲート電圧のシフトは、以下に示す Graham 方程式によって記述することができる。

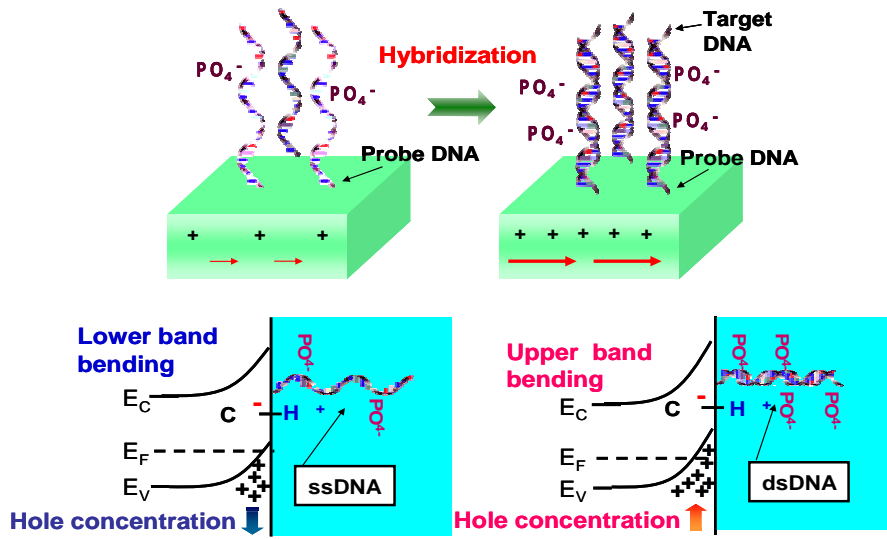


図 3.6.11: SGFET の target DNA 検出原理

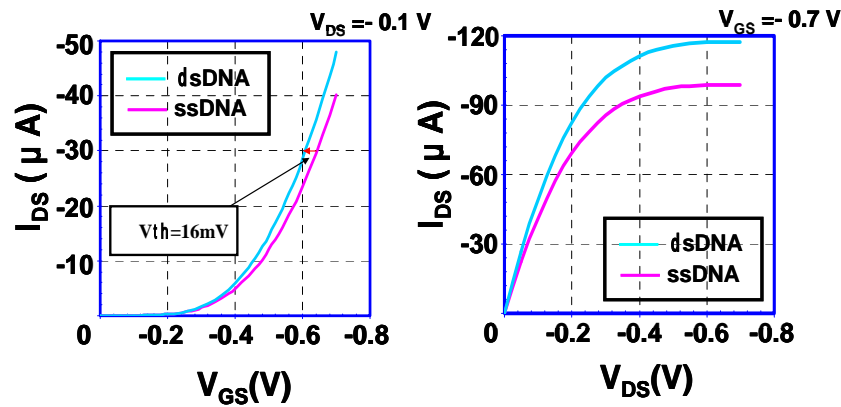


図 3.6.12: SGFET による target DNA の検出

$$\Delta V_{GS} = \frac{2kT}{e} \left[\sinh^{-1} \left(\frac{\sigma_0 - \sigma_{DNA}}{\sqrt{8\epsilon_{elect}\epsilon_0 kTn_0}} \right) - \sinh^{-1} \left(\frac{\sigma_0 - 1.1\sigma_{DNA}}{\sqrt{8\epsilon_{elect}\epsilon_0 kTn_0}} \right) \right] \quad (2)$$

ここで k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 e は素電荷、 ϵ_0 は真空の誘電率、 ϵ_{elect} は水の比誘電率、 n_0 は電解質溶液のイオン強度である。[17,18] また、 σ_0 はゲートの表面電荷密度、 σ_{DNA} は表面に固定された DNA による電荷である。ここで、DNA のハイブリダイゼーション効率は 10%としている。(2)式を用い、FET のゲートポテンシャルシフト(16mV)から表面に固定された DNA の密度は $3.3 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ と見積もることができる。

また、SGFET はチャネル上の DNA をディネーチャ(二本鎖を一本鎖に)することによって再利用をすることができる。ディネーチャは、8.3M の尿素水溶液を用い 30 分程度の時間で二重鎖の DNA を一本鎖にすることができる。これにより、図 3.6.13 に示すように SGFET の伝導性はハイブリダイゼーションを行う前に戻り再びターゲット DNA の検出を行うことができる。

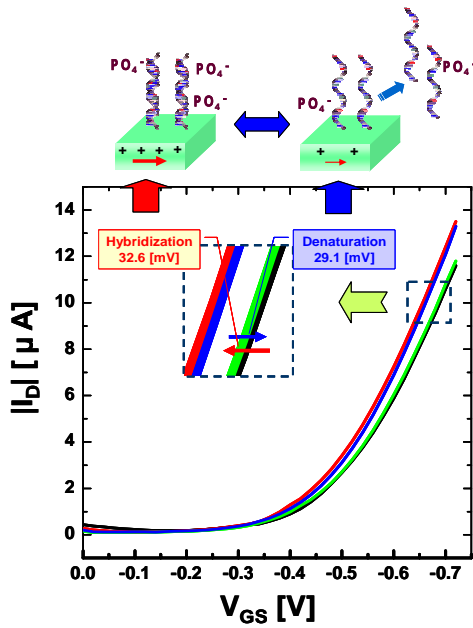


図 3.6.13: SGFET 上での hybridization と denature 特性

4. SGFET による DNA 塩基ミスマッチの検出

このように高感度にターゲット DNA を検出することが可能である SGFET はプローブ DNA に相補的な DNA と塩基ミスマッチを持った DNA とを識別することが可能である。図 3.6.14 では相補 (Complementary) DNA の他に 3 塩基ミスマッチ (3MM) DNA および非相補 (Noncomplementary) DNA をハイブリダイゼーションさせた場合の SGFET のドレイン電流 I_{ds} の変化を示す。 I_{ds} は相補 DNA をハイブリダイゼーションさせたときには非常に大きく変化しミスマッチを持った DNA をハイブリダイゼーションさせた際は少ない変化しかない。これは、DNA がミスマッチをもつことによってハイブリダイゼーション効率が変化することに起因しており、SGFET を用いてミスマッチによる効率の違いを検出できていることが確認できる。

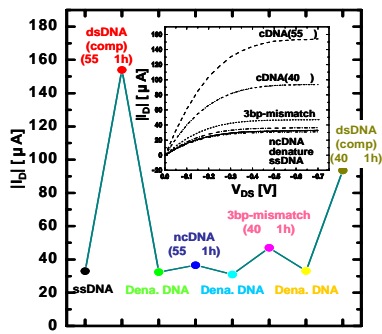


図 3.5.13: .SGFET による塩基ミスマッチ検出

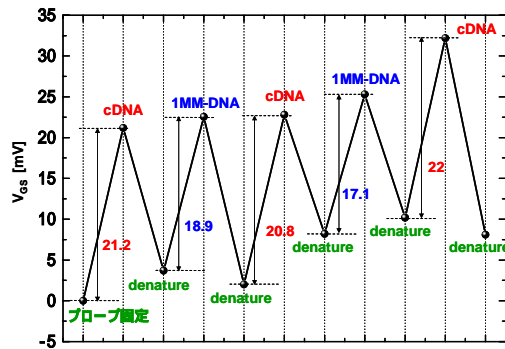


図 3.5.14: SGFET による 1 塩基ミスマッチ検出

また、図 3.6.15 には相補 DNA および 1 塩基ミスマッチ (1MM) DNA を繰り返しハイブリダイゼーションさせた場合の閾値電圧シフトの変化を示す。相補 DNA および 1MM DNA をハイブリダイゼーションさせた場合のゲートポテンシャルのシフトはそれぞれ 21.3mV および 18.0mV である。よって、1 塩基ミスマッチが約 3mV の電位差によって検出されている。この値は、SGFET のヒステリシス幅や変動幅 (1mV 程度) よりも大きな値であり、[19] 一塩基ミスマッチが検出されたといえる。今後は、この値を 10mV 以上にして、より高感度での観測を目指す。

5. トランジスタ型DNAセンサのまとめ

多結晶ダイヤモンドを用い現在の point-of-care の要求に応えられる FET 型 DNA センサの開発を行った。SGFET は Si 等他の半導体をベースにしたセンサに比べ高感度であり、また、検出のために要する時間も短いいため実用化の面で大いに期待できると考えられる。また、それが FET 型のセンサであるため様々な測定ができ、多くのアプリケーションを持っていると考えられる。

(2) 研究成果の今後期待される効果

第一章の研究実施の概要の項でも述べたが、本研究の狙いとの1つは、優れた特性を有しながら半導体としてまだ実用化されていないダイヤモンドによる光・電子デバイスの突破口になることにある。ダイヤモンドは半導体材料あるいは電子デバイス用材料として、他の半導体材料と比較して優れた物性を有していることは確かであるが、単に物性値が優れているからと言って、既存の半導体材料による電子デバイス市場参入できるものではない。特に、ダイヤモンドは難合成物質の典型的材料であり、現状では製造コストにおいて他の材料と比較して大きなハンデがある。

このハンデを乗り越えて、将来電子デバイス等に応用されるためには、本研究のメインテーマである高温下の高密度励起子状態の利用など、既存の半導体材料では実現できない現象を利用する電子デバイスの利用が考えられる。本章で記述したダイヤモンドによる超伝導現象やバイオセンサの優れた特性は、その1つ1つの内容は既存の材料に観測されるものであるが、半導体として究極の特性を有するダイヤモンドで観測される場所に、その応用を考えると非常に魅力的なものになる。

ダイヤモンド超伝導に関しては、本文に記述したように、典型的なバンド半導体に起こる珍しい超伝導であり、これが将来高い臨界温度で生じるようになれば、その優れた半導体特性との組み合わせにより、単純な超伝導材料では実現できない、高機能を有する電子デバイスの実現が期待される。また、人体に最も適している炭素原子の単体で構成されているダイヤモンドのバイオセンシングの能力は、本研究で実証したように、期待以上のものを有していることがわかりつつあり、これも抜群の半導体特性との組み合わせにより、高コスト化の障害を乗り越えて実用化が期待できると思われる。

参考文献

- [1] W.L.MacMillan, Phys. Rev. **167**, 331 (1968).
- [2] E. A. Ekimov et al. Nature, **428**, 542 (2004).
- [3] Y. Takano, M. Nagao, I. Sakaguchi, M. Tachiki, T. Hatano, K. Kobayashi, H. Umezawa, H. Kawarada, Appl. Phys. Lett. **85**, 2851 (2004).
- [4] Y. Takano, M. Nagao, T. Takenouchi, H. Umezawa, I. Sakaguchi, M. Tachiki, H. Kawarada, Diamond & Related Materials **14**, 1936 (2005).
- [5] H.Umezawa, T.Takenouchi, Y.Takano, K.Kobayashi, M.Nagao, I.Sakaguchi, M.Tachiki, T.Hatano, G.Zhong, M.Tachiki, H.Kawarada, cond-mat/0503303 (2005).
- [6] E. Bustarret, Phys. Rev. Lett. **93**, 237005 (2004).
- [7] H. Mukuda et al., to be published in Science and Technology of Advanced Materials.
- [8] Nakamura et al., cond-mat/0410144.
- [9] K.Ishizaka, R.Eguchi, S.Tsuda, T.Yokoya, T.Kiss, T.Shimajima, T.Togashi, S.Watanabe, C.-T.Chen, C.Q.Zhang, Y.Takano, M.Nagao, I.Sakaguchi, T.Takenouchi, H.Kawarada, S.Shin, cond-mat/0604370.
- [10] M.Ortolani, S.Lupi, L.Baldassarre, P.Calvani, U.Schade, Y.Takano, M.Nagao, T.Takenouchi, H.Kawarada, cond-mat/0602150. Phys. Rev. Lett. (2006) (in press).

- [11] T.Nishizaki et al., to be published in Science and Technology of Advanced Materials.
- [12] B.Sacé pé , C.Chapelier, C.Marcenat, J.Kac ě marc ě ik, T.Klein, M. Bernard, and E. Bustarret, Phys. Rev. Lett. **96**, 097006 (2006).
- [13] T. Yokoya, T. Nakamura, T. Matsushita, T. Muro, Y. Takano, M. Nagao, T. Takenouchi, H. Kawarada, T. Oguchi, Nature **438**, 647 (2005).
- [14] M. Hoesch, T. Fukuda, T. Takenouchi, J.P. Sutter, S. Tsutsui, A.Q.R. Baron, M. Nagao, Y. Takano, H. Kawarada, J. Mizuki, cond-mat/0512424.
- [15] S.Caras et al:Anal.Chem. **52**, 1935 (1980).
- [16] A.Poghossian et al.Sens. Actuators **B 470**, 111 (2005).
- [17] K.S.Song,J. H. Yang, H.Kawarada et al. Phys Rev **E 74**, 041919 (2006).
- [18] J.H.Yang, K. S. Song, S. Kuga, H. Kawarada Jpn. J. Appl. Phys. (Express Letter), **45**, L1114 (2006)
- [19] K. S. Song, Y. Nakamura, Y. Sasaki, M. Degawa, J. H. Yang, H. Kawarada, Analytica Chimica Acta, **573–574**, 3 (2006).

4 研究参加者

① 研究グループ名：紫外線発光ナノデバイスグループ

氏名	所属	役職	担当する研究項目	参加時期	備考
大串秀世	産業技術総合研究所	総括研究員	グループ統括	H13,12～19,3	代表者
山崎聡	産業技術総合研究所	総括研究員	n形ダイヤモンドの合成、微視的構造評価	H15,4～19,3	
長谷川雅考	産業技術総合研究所	主任研究員	イオン注入技術	H13,12～19,3	
竹内大輔	産業技術総合研究所	主任研究員	電子源への出口をみた微細加工・電子放出機構	H13,12～19,3	
小倉政彦	産業技術総合研究所	研究員	パワーデバイスを目指したp形ダイヤモンドの合成、低抵抗オーミック電極作製	H13,12～19,3	
宮崎剛英	産業技術総合研究所	主任研究員	ドーピング機構の理論的解明	H13,12～15,3	
宮崎剛英	産業技術総合研究所	主任研究員	ドーピング機構の理論的解明	H16,4～19,3	
渡邊幸志	産業技術総合研究所	研究員	アンドープダイヤモンド薄膜合成、光学特性、超微細加工、紫外線発光素子作製	H13,12～19,3	
李成奇	産業技術総合研究所	CREST 研究員	p形ダイヤモンドの合成、電気特性評価、	H16,4～19,3	
陳益鋼	産業技術総合研究所	CREST 研究員	p形ダイヤモンドの輸送現象、アモルファス/ダイヤモンドヘテロ接合	H13,12～18,3	H14.9～H19.3 CREST 研究員
熊谷直人	産業技術総合研究所	産総研特別研究員	光伝導特性、表面形態制御	H14,4～18,11	
二子涉	産業技術総合研究所	産総研特別研究員	n形ダイヤモンドの合成	H15,4～18,11	

加藤宙光	研究所 産業技術総合研究所	研究員 産総研特別研究員	成 n形ダイヤモンドの合成	H15,4~18,11	
高須由紀子	産業技術総合研究所	重点研究支援協力員	CVD ダイヤモンド薄膜表面評価	H13,12~18,11	
鴨志田透	産業技術総合研究所	研究補助員	CVD ダイヤモンド薄膜合成	H14,1~14,11	
水落憲和	筑波大学 (併任)	講師	微視的構造評価	H15,4~19,3	
朴慶浩	産業技術総合研究所	招聘研究員	発行デバイスの設計	H17,4~19,3	
牧野俊晴	産業技術総合研究所	CREST 研究員	デバイス製作	H16,4~19,3	
徳田規夫	産業技術総合研究所	産総研特別研究員	発光デバイスの製作	H17,4~19,3	
菅野正吉	産業技術総合研究所	客員研究員	高密度励起子状態の理論的検討	H16,4~19,3	
福井隆裕	茨城大学	助教授	高密度励起子状態の理論的検討	H16,4~19,3	
原田伊吹	産業技術総合研究所	研究補助員		H15,10~19,3	

②研究グループ名:理論グループ

氏名	所属	役職	担当する研究項目	参加時期	備考
菅野正吉	茨城大学理学部	教授	高密度励起子状態の理論的検討	H13,12~16,3	グループ代表者
福井 隆裕	茨城大学理学部	助教授	高密度励起子状態の理論的検討	H13,12~16,3	
中川 尚子	茨城大学理学部	助手	高密度励起子状態の理論的検討	H13,12~16,3	
中桐 斉之	茨城大学理工学研究科博士後期課程	大学院生	高密度励起子状態の理論的検討	H13,12~14,3	

山田 裕紀	茨城大学理工学研究科博士後期課程	大学院生	高密度励起子状態の理論的検討	H13,12～16,3	
-------	------------------	------	----------------	-------------	--

③研究グループ名:ナノ構造評価グループ

氏名	所属	役職	担当する研究項目	参加時期	備考
市野瀬英喜	理化学研究所	副グループディレクタ	フォーカスイオンビーム加工技術と断面透過型電子顕微鏡によるダイヤモンドの評価	H13,12～19,3	グループ代表者
葛巻徹	東京大学	技官	断面透過型電子顕微鏡によるダイヤモンドの評価	H13,12～18,11	
沢田英敬	東京大学大学院博士後期課程	大学院生	断面透過型電子顕微鏡によるダイヤモンドの評価	H13,12～14,9	
宅間絵理子	東京大学大学院博士後期課程	大学院生	断面透過型電子顕微鏡によるダイヤモンドの評価	H13,12～15,3	
渡辺精一	北海道大学	教授	第一原理計算によるダイヤモンド金属界面の評価。	H17,4～19,3	
坂口紀史	北海道大学	助教授	第 I 原理計算によるダイヤモンド金属界面の評価	H16,4～19,3	
木下博嗣	北海道大学	助教授	断面透過型電子顕微鏡によるダイヤモンドの評価	H16,4～19,3	
小塚心尋	北海道大学	助手	透過型電子顕微鏡によるダイヤモンド金属界面の評価	H18. 4～19,3	
菅原健治	北海道大学	技官	断面透過型電子顕微鏡によるダイヤモンドの評価	H16,4～19,3	

研究グループ名:川原田グループ

氏名	所属	役職	担当する研究項目	参加時期	備考
川原田 洋	早稲田大学理工学部	教授	カソードルミネッセンス評価	H16,4～H19,3	グループ代表者
Zhon Guofang	早稲田大学理工学部	研究員	ダイヤモンド微細加工及びエピタキシャルダイヤモンド合成	H17,4～H18,3	
梅沢 仁	早稲田大学理工学部	研究員	紫外線デバイス作製	H16,4～H17,3	
宋 光燮	早稲田大学理工学部	先端科学・健康医療融合研究機構 助手	ダイヤモンド表面修飾	H16,4～H19,3	
河井 啓朗	早稲田大学理工学部	博士前期課程	カソードルミネッセンス評価	H16,4～H17,3	
新井 達也	早稲田大学理工学部	博士前期課程	ダイヤモンド微細加工	H16,4～H18,3	
伊藤 裕	早稲田大学理工学部	博士前期課程	エピタキシャルダイヤモンド合成	H16,4～H18,3	
岩崎 孝之	早稲田大学理工学部	博士後期課程	エピタキシャルダイヤモンド合成	H16,4～H19,3	
荻原 大輔	早稲田大学理工学部	博士前期課程	カソードルミネッセンス評価	H16,4～H18,3	
佐々木 順紀	早稲田大学理工学部	博士前期課程	ダイヤモンド表面修飾	H16,4～H18,3	
出川 宗里	早稲田大学理工学部	博士前期課程	ダイヤモンド表面修飾	H16,4～H18,3	
平間 一行	早稲田大学理工学部	博士後期課程	紫外線デバイス作製	H16,4～H19,3	
川村 正太	早稲田大学理工学部	博士前期課程	ダイヤモンド微細加工	H16,4～H17,3	

小林健作	早稲田大学理工学部	博士前期課程	ヘテロエピタキシャルダイヤモンド合成	H16,4～H17,3	
中村 雄介	早稲田大学理工学部	博士前期課程	ダイヤモンド表面修飾	H16,4～H17,3	
畑 英夫	早稲田大学理工学部	博士前期課程	ダイヤモンド表面修飾	H16,4～H17,3	
保坂 亮太	早稲田大学理工学部	博士前期課程	ヘテロエピタキシャルダイヤモンド合成	H16,4～H17,3	
中野 善和	早稲田大学理工学部	博士前期課程	ダイヤモンド表面修飾	H16,4～H17,3	
梁 正勲	早稲田大学理工学部	博士後期課程	ダイヤモンド微細加工及びエピタキシャルダイヤモンド合成	H18,4～H19,3	
大木 貴史	早稲田大学理工学部	博士前期課程	ダイヤモンド表面修飾	H18,4～H19,3	
竹之内 智大	早稲田大学理工学部	博士前期課程	エピタキシャルダイヤモンド合成	H18,4～H19,3	
田中 雅也	早稲田大学理工学部	博士前期課程	エピタキシャルダイヤモンド合成	H18,4～H19,3	
平木 貴博	早稲田大学理工学部	博士前期課程	ダイヤモンド微細加工	H18,4～H19,3	
古川 慧	早稲田大学理工学部	博士前期課程	ダイヤモンド表面修飾	H18,4～H19,3	
石綿 整	早稲田大学理工学部	博士前期課程	カソードルミネッセンス評価	H18,4～H19,3	
高橋 宏徳	早稲田大学理工学部	博士前期課程	ダイヤモンド微細加工	H18,4～H19,3	
山田早苗	早稲田大学理工学部	研究補助員		H16,4～H19,3	

⑤ 研究グループ名:紫外線ナノセンサグループ

氏名	所属	役職	担当する研究項目	参加時期	備考
久米博	国立環境研究所	主任研究員	ダイヤモンド紫外線センサの製作と評価	H13,12～19,3	グループ代表者
小野雅司	国立環境研究所	研究室長	ダイヤモンド紫外線センサ応用への展開	H13,12～19,3	
菊地裕子	国立環境研究所	研究補助員	ダイヤモンド紫外線センサの製作	H14,1～14,3	
手島梨恵	国立環境研究所	研究補助員	ダイヤモンド紫外線センサの製作	H14,2～14,3	
金春花	国立環境研究所	研究補助員	ダイヤモンド紫外線センサ応用への展開	H17,12～H18,3	

5 招聘した研究者等 該当なし

6 研究成果等

(1) 原著論文発表 (国内誌 13件、国際誌 134件)

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, J. Appl. Phys., **91**, 4585 (2002)

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)

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)

Y.G.Chen, M.Hasegawa, H.Okushi, S.Koizumi, H.Yoshida, T.Sakai, N.Kobayashi、Electrical properties of graphite/homoepitaxial diamond contact, Diamond Relat. Mater., **11**, 451 (2002)

T.Miyazaki, H.Okushi, Theoretical modeling of sulfur-hydrogen complexes in diamond, Diamond Relat. Mater., **11**, 323 (2002)

D.Takeuchi, S.Yamanaka, H.Okushi、Schottky junction properties of the high conductivity layer of diamond, Diamond Relat. Mater., **11**, 355 (2002)

T.Miyazaki, Theoretical studies of sulfur and sulfur-hydrogen complexes in diamond, phys. stat. solid. (a), **193**, 395 (2002)

E.Takuma and H.Ichinose, Atomic site determination of a high-purity SiC grain boundary, *Phil. Mag.*, **82**, 857–866 (2002)

E.Takuma and H.Ichinose, Chemical Structure Analysis of a $\Sigma 9$ Grain Boundary in SiC, *MRS Symp.Proc.*, **727**, 53–58 (2002)

E.Takuma, H.Ichinose and F-R.Chen, Atomic structure observation of silicon carbide using HRTEM, *J. Electron Microscopy*, **51**, 297–302 (2002)

E.Takuma, H.Ichinose, S.Sanorpim and K.Onabe, Morphology and atomic structure of grain boundaries in GaN grown by MOVPE, *MRS Symp. Proc.*, **727**, 117–122 (2002)

H.Ichinose, H.Sawada, E.Takuma, HRTEM and EELS analysis of diamond and silicon carbide grain boundary, *Ann. Chim. Sci. Mat.*, **27**, 15–20 (2002)

H.Sawada, H.Ichinose, M.Kohyama, Imaging of a single atomic column in silicon grain boundary, *J. Electron Microscopy*, **51**, 353–358 (2002)

J.Y.Yan, H.Ichinose, Fu-Rong Chen, J.J.Kai, E.Takuma, Atomic and electronic structure of interfaces at SiC studied by indirect super HRTEM and electron spectroscopy, *MRS Symp., Proc.*, **727**, 169–176 (2002)

S.Sanorpim, E.Takuma, R.Katayama, K.Onabe, H.Ichinose, Y.Shirakawa, Reduction of planar defect density in laterally overgrown cubic-GaN on patterned GaAs (001) substrates by MOVPE, *phys. stat. sol. (a)*, **234**, 840–844 (2002)

S.Sanorpim, E.Takuma, H.Ichinose and Y.Shiraki, Laterally overgrown GaN on Patterned GaAs (001) substrates by MOVPE, *phys. stat. sol.*, **192**, 446–452 (2002)

N.Sakaguchi, T.Shibayama, H.Kinoshita and H.Takahashi, Atomistic dynamical observation of grain boundary structural changes under electron irradiation, *Journal of Nuclear Materials*, **307–311**, 1003–1006 (2002)

H.Okushi, H.Watababe, S.Ri, D.Takeuchi, S.Yamanaka, Homoepitaxial diamond film growth, *Advances in Science and Technology* **39**, 3–10 (2003)

Y.Chen, M.Ogura, H.Okushi, Temperature dependence on current-voltage characteristics nickel/diamond Schottky diodes on high quality boron-doped homoepitaxial diamond film, *Appl. Phys.Lett.*, **82**, 4367–4369 (2003)

Y.Chen, M.Ogura, H.Okushi, N.Kobayashi, Characterization of capacitance-voltage features of Ni/diamond Schottky diodes on oxidized boron-doped homoepitaxial diamond film, *Diamond Relat. Mater.*, **12**, 1340–1345 (2003)

Y.Sueishi, N.Sakaguchi, T.Shibayama, H.Kinoshita and H.Takahashi, Radiation-induced segregation and precipitation behaviours around cascade clusters under electron irradiation, *J. Electron Microscopy*, **52**, 63–68 (2003)

D.Gustiono, N.Sakaguchi, T.Shibayama, H.Kinoshita and H.Takahashi, Nano-scale phase

transformation in Ti-implanted austenitic 301 stainless steel, *J. Electron Microscopy*, **52**, 455–458 (2003)

K. Murakami, M. Saito, E. Takuma and H. Ichinose, ARHVTEM of the Pd/ZnO heterointerface chemical structure, *J. Electron Microscopy*, **52**, 27–32 (2003)

S.G. Ri, H. Watanabe, M. Ogura, D. Takeuchi, M. Hasegawa, H. Okushi, K. Shimomura, K. Nishiyama, Muon spin relaxation in CVD polycrystalline diamond film, *Diamond Relat. Mater.*, **13**, 709–712 (2004)

N. Mizuochi, H. Watanabe, J. Isoya, H. Okushi, S. Yamasaki, Hydrogen-related defects in single crystalline CVD homoepitaxial diamond film studied by EPR, *Diamond Relat. Mater.*, **13**, 765–768 (2004)

Y.G. Chen, M. Ogura, H. Okushi, Schottky junction properties on high quality boron-doped homoepitaxial diamond thin films, *J. Vac. Sci. Technol.* **B22**, 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 Relat. Mater.*, **13**, 2121 (2004)

M. Kato, W. Futako, S. Yamasaki, H. Okushi, Homoepitaxial growth and characterization of phosphorus-doped diamond using tertiarybutylphosphine as a doping source, *Diamond Relat. Mater.*, **13**, 2117–2120 (2004)

N. Kumagai, S. Yamasaki and H. Okushi, Optical Characterization of Surface Roughness of Diamond by Spectroscopic Ellipsometry, *Diamond Relat. Mater.*, **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 Relat. Mater.*, **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 Relat. Mater.*, **13**, 2102 (2004)

N. Sakaguchi, S. Watanabe, H. Takahashi and R.G. Faulkner, A multi-scale Approach to Radiation-induced Segregation at Various Grain Boundaries, *Journal of Nuclear Materials*, **329–333**, 1166–1169 (2004)

D. Gustiono, N. Sakaguchi, T. Shibayama, H. Kinoshita and H. Takahashi, Plane and cross-sectional TEM observation to clarify the effect of damage region by ion implantation

on induced phase transformation in austenitic 301 stainless steel, *Materials Transactions*, **45**, 65–68 (2004)

W.Xiaomin, X.Bingshe, L.Xuguang, H.Ichinose, Structural characterization of onion-like fullerenes synthesized by metal nanoparticle catalysis, *New Carbon Materials*, **19**, 209–213 (2004)

Xu Bingshe, Wang Xiaomin, Han Peide, Jia Husheng, Liu Xuguang, Hideki Ichinose, Variety and Microstructure of Nano-structured Fullerenes, *J. Chinese Electron Microscopy Society*, **23**, 613–617 (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)

Y.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**, 139–141 (2004)

G.Zhong, M.Tachiki, H.Umezawa, T.Fujisaki, H.Kawarada, I.Ohdomari, Large-area synthesis of carbon Nanofibers by Low-power microwave plasma assisted CVD, *Chem. Vapor Depos.*, **10**, 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)

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**, 315–318 (2004)

H.Kawarada, Diamond field effect transistors using H-terminated surfaces, *Thin-Film Diamond II Semiconductors and Semimetals*, **77**, 311–338 (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 microscope, *Surf. Sci.*, **581**, 207–212 (2005)

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)

H.Okushi, H.Watanabe, S.Kanno, Characteristics of excitonic emission in diamond, *phys. stat. sol. (a)* **202**, 2051–2058 (2005)

Y.G.Chen, M.Ogura, S.Yamasaki, H.Okushi, Ohmic contacts on P-type homoepitaxial

diamond and their thermal stability, *Semiconductor Science and Technology*, **20**, 860–863 (2005)

H.Kato, W.Futako, S.Yamasaki, H.Okushi, Growth of phosphorus-doped diamond using tertiarybutylphosphine and trimethylphosphine as dopant gases, *Diamond Relat. Mater.*, **14**, 340–343 (2005)

H.Kato, S.Yamasaki, H.Okushi, N-type doping of (001) oriented single crystalline diamond by phosphorus, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 222111 (2005)

H.Kato, S.Yamasaki, H.Okushi, Growth and characterization of phosphorus-doped diamond using organophosphorus gases, *phys. stat. soli. (a)*, **202**, 2122–2128 (2005)

T.Makino, H.Kato, M.Ogura, H.Watanabe, S.-G.Ri, S.Yamasaki, H.Okushi, Strong excitonic emission from (001)-oriented diamond P-N junction, *Japan. J. Appl. Phys. (Express Letter)*, **44**, L1190–L1192 (2005)

S.-G.Ri, H.Kato, M.Ogura, H.Watanabe, T.Makino, S.Yamasaki, H.Okushi, Electrical and Optical Characterization of Boron Doped (111) Homoepitaxial Diamond Films, *Diamond Relat. Mater.*, **14**, 1964–1968 (2005)

S.-G.Ri, C. E.Nebel, D.Takeuchi, B. Rezek, H.Kato, M.Ogura, T.Makino, S.Yamasaki, H.Okushi, Surface conductive layers on oxidized (111) diamonds, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 262107 (2005)

D.Takeuchi, S.-G.Ri, H.Kato, C.E.Nebel, S.Yamasaki, Negative electron affinity on hydrogen terminated diamond, *phy. stat. sol. (a)*, **202**, 2098–2103 (2005)

M.Ogura, N.Mizuochi, S.Yamasaki, H.Okushi, Passivation effects of deuterium exposure on boron-doped CVD homoepitaxial diamond, *Diamond Relat. Mater.*, **14**, 2023–2026 (2005)

D.Takeuchi, S.-G.Ri., H.Kato, C.E.Nebel, S.Yamasaki, Total photoyield experiments on hydrogen terminated n-type diamond, *Diamond Relat. Mater.*, **14**, 2019–2022 (2005)

D.Takeuchi, S.-G.Ri., H.Kato, C.E.Nebel, S.Yamasaki, Secondary photoelectron emission experiments on p-, intrinsic, and n-type diamond, *Diamond Relat. Mater.*, in press (2005)

X.Wang, B.Xu, X.Liu, H.Jia and H.Ichinose, The Raman spectrum of nano-structured onion-like fulleren, *Physica B*, **357**, 277–281 (2005)

X.Bingshe, H.Peide, L.Jian, L.Xuguang, B.Huiqiang, L.Tibao, C.Mingwei, H.Ichinose, Theoretical investigation of the reflectivity of fullerene, *Solid State Comm.*, **133**, 353–356 (2005)

X.Bingshe, H.Peide, W. Liping, L.Jian, L.Xuguang, C.Mingwei, H.Ichinose, Optical properties in 2D photonic crystal structure using fullerene and azafullerene thin films, *Optics Communications*, **250**, 120–125 (2005)

W.Xiaomin, X.Bingshe, L.Xuguang, J.Husheng, H.Ichinose, Raman spectrum of nanostructured onion-like fullerene, *Physica B*, **357**, 277–281 (2005).

X.Bingshe, L.Xuguang, L.Wei, H.Ichinose, New structured one-dimensional material-nano carbon serpentine tube, *Transactions of Materials and Heat Treatment*, **26**, 10–14 (2005)

L.Tianbao, X.Bingshe, H.Peide, Z.Yan, W.Xiaomin, L.Xuguang, H.Ichinose, CCVD preparation and morphology of onion-like fullerenes, *New Carbon Materials*, **20**, 23–27 (2005)

L.Tianbao, L.Guanghuan, L.Xuguang, X.Bingshe, H.Ichinose, Synthesis and characteristics of Fe-encapsulating onion-like fullerenes, *Transactions of Materials and Heat Treatment*, **26**, 28–30 (2005)

W.Xiaomin, G.Junjie, J.Husheng, L.Xuguang, H.Ichinose, X.Bingshe, Investigation on HRTEM and optical property of metal-encapsulating onion-like fullerenes, *J. Chinese Electron Microscopy Society*, **24**, 265 (2005)

W.Xiaomin, G.Junjie, J.Husheng, L.Xuguang, H.Ichinose, X.Bingshe, HRTEM characterization of Y-type carbon nanotubes, *Journal of Chinese Electron Microscopy Society*, **24**, 551–554 (2005).

W.Xiaomin, X.Bingshe, L.Xuguang, H.Ichinose, Structural characterization of onion-like fullerenes synthesized by metal nanoparticle catalysis, *New Carbon Materials*, **19**, 209–213 (2005)

N.Sakaguchi, S.Watanabe and H.Takahashi, A new model for radiation-induced grain boundary segregation with grain boundary movement in concentrated alloy system, *Journal of Materials Science*, **40**, 889–893 (2005),

N.Sakaguchi, H.Takahashi and H.Ichinose, Influence of silicon and phosphorus on radiation-induced segregation of chromium and nickel in austenitic model alloys, *Materials Transaction*, **46**, 440–444 (2005).

T.Iwasaki, G.Zhong, T.Aikawa, T.Yoshida, H.Kawarada, Direct evidence for root growth of vertically aligned single-walled carbon nanotubes by microwave plasma chemical vapor deposition, *J. Phys. Chem. B* **109**, **42**, 19556–19559, (2005)

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 microscope, *Surf. Sci.*, **581**, 207–212, (2005)

H.Umezawa, K.Hirama, T.Arai, H.Hata, H.Takayanagi, T.Koshiba, K.Yohara, S.Mejima, M.Satoh, K.S.Song, H.Kawarada, RF diamond transistors: Current status and future prospects, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, 7789–7794 (2005)

G.Zhong, T.Iwasaki, K.Honda, Y.Furukawa, I.Ohdomari, H.Kawarada, Low temperature

synthesis of extremely dense and vertically aligned single-walled carbon nanotubes, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, 1558–1561, (2005)

G.Zhong, T.Iwasaki, K.Honda, Y.Furukawa, I.Ohdomari, H.Kawarada, Very high yield growth of vertically aligned single-walled carbon nanotubes by point-arc microwave plasma CVD, *Chem. Vapor. Depos.*, **11 (3)**, 127–130, (2005)

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**, 295–298 (2005)

K. S. Song, H. Kawarada, Characteristics of Diamond Electrolyte Solution-Gate FETs (SGFETs) and Applications to Biosensors, *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, **15**, 325–335 (2005)

T.Yokoya, T.Nakamura, T.Matsushita, T.Muro, Y.Takano, M.Nagao, T.Takenouchi, H.Kawarada, T.Oguchi, Origin of the metallic properties of heavily boron-doped, superconducting diamond, *Nature*, 438 (7068), 647–650 (2005).

Y.Takano, M.Nagao, T.Takenouchi, H.Umezawa, I.Sakaguchi, M.Tachiki, H.Kawarada, Superconductivity in polycrystalline diamond thin film, *Diam. Relat. Mater.* **14**, (11–12), 1936–1938 (2005).

T.Saito, KH.Park, K.Hirama, H.Umezawa, M.Satoh, H.Kawarada, H.Okushi, Fabrication of Diamond MISFET with Micron-sized Gate Length on Boron-doped (111) Surface, *Diam. Relat. Mater.* **14**, (11–12), 2043–2046 (2005).

S.Kono, M.Shiraishi, T.Goto, T.Abukawa, M.Tachiki, H.Kawarada, An Electron-spectroscopic view of CVD diamond surface conductivity, *Diam. Relat. Mater.* **14**, (3–7), 459–465, (2005).

D.Takeuchi, Total photoyield spectroscopy experiments on hydrogen and oxygen terminated diamond films, *New Diamond Frontier Carbon Technol.*, **15**, 297 – 310 (2005).

N.Mizuochi, S.Yamasaki, H.Takizawa, N.Morishita, T.Ohshima, H.Itoh, T.Umeda, J. Isoya, The spin quartet state ($S=3/2$) and the negative charge state of silicon vacancy labeled TV2a in n-type 4H-SiC studied by pulsed ENDOR, *Phys. Rev.* **B, 72**, 235208 (2005)

T.Makino, H.Kato, S-G.Ri, Y.Chen, and H.Okushi, Electrical characterization of homoepitaxial diamond p-n⁺ junction, *Diamond Relat. Mater.*, **14**, 1995 (2005).

H.Kato, S.Yamasaki, H.Okushi, N-type conductivity of phosphorus-doped homoepitaxial diamond on (001) substrate, *Diamond Relat. Mater.*, **14**, 2007–2010, (2005)

Y.Yamazaki, K.Ishikawa, N.Mizuochi, S.Yamasaki, Structural change in diamond by hydrogen plasma treatment at room temperature, *Diamond Relat. Mater.* **14**, 1939 (2005)

M.Ono, et al.: UV exposure of elementary school children in five Japanese cities, *Photochemistry and Photobiology*, **81**, 437 (2005).

李天保, 許並社, 軸培德, 張絕, 王晚敏, 市野瀨英喜, 洋葱状富勒孳的 CCVD 法制各及其形貌特征, 新型炭素材料 *New Carbon Metals*, **20**, 23-27 (2005)

N.Mizuochi, M.Ogura, H.Isoya, H.Okushi, S.yamasaki, Hydrogen Passivation Effects on Carbon Dangling Bond Defects Accompanying a Nearby Hydrogen Atom in p-type CVD Diamond, *Physica B*, **376-377**, 300-303 (2006)

N.Mizuochi, H.Watanabe, J.Niitsuma, T.Sekiguchi, H.Okushi, S.Yamasaki, Hydrogen-vacancy related defects in CVD homoepitaxial diamond films studied by electron paramagnetic resonance and cathodoluminescence, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 091912-091915 (2006)

S.-Gi Ri, C. E. Nebel, D.Takeuchi, B. Rezek, N.Tokuda, S.Yamasaki and H.Okushi, Surface Conductive Layers on (111) Diamonds after oxygen treatments, *Diamond Relat. Mater.*, **15**, 692-697 (2006)

S.-Gi Ri, H.Watanabe, M.Ogura, D.Takeuchi, S.Yamasaki, H.Okushi, Hydrogen plasma etching mechanism on (001) diamond, *J. Crystal Growth*, **293**, 311-317 (2006).

S.-Gi Ri, H.Kato, M.Ogura, H.Watanabe, T.Makino, S.Yamasaki and H.Okushi, Growth and characterization of boron-doped (111) CVD homoepitaxial diamond films, *J. Crystal Growth*, in press.

H.Watanabe, H.Kume, N.Mizuochi, S.Yamasaki, S.Kanno, H.Okushi, Nitrogen Incorporation in a Homoepitaxial Diamond Thin Film, *Diamond Relat. Mater.*, **15**, 554, (2006)

N.Sakaguchi, R.Kokado, A.Ochiai, K.Yonezuka and H.Ichinose, HRTEM and ab-initio Calculation Analysis of Metallic Ion Implanted Silicon Grain Boundaries, *Proceedings of 16th International Microscopy Congress*, Published by the Publication committee of IMC16, 1431 (2006)

H.Ichinose, M.Kozuka, T.Hirose, I.Ume-eda and N.Sakaguchi, Laser assisted sample finish, *Proceedings of 16th International Microscopy Congress*, Published by the Publication committee of IMC16, 1079 (2006)

H.Umezawa, K.Hirama, T.Arai, H. Hata, H.Takayanagi, T.Koshiba, K.Yohara, S.Mejima, M.Satoh, K.S.Song, H. Kwarada , *Diamond MISFETs for high frequency applications*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, (2006), in press

H.Umezawa, T. Arima, S. Miyamoto, H. Matsudaira, H. Kwarada, 70 nm channel diamond MISFET and suppression of short channel effect, *IEEE Elect. Device Lett.*, 27 (2006), in press

H. Umezawa, T. Takenouchi, Y. Takano, K. Kobayashi, M. Nagao, I. Sakaguchi, M. Tachiki, T. Hatano, G. Zhong, M. Tachiki, H. Kwarada, Advantage on Superconductivity of Heavily Boron-Doped (111) Diamond Films, *Phys. Rev. B*, 73, (2006), in press

K.Hirama, S.Miyamoto, H.Matsudaira, K.Yamada, H.Kwarada, T.Chikyo, H. Koinuma,

K.Hasegawa, H.Umezawa, Characterization of diamond metal-insulator-semiconductor field-effect transistors with aluminum oxide gate insulator, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 112117, (2006)

K.Hirama, S.Miyamoto, H.Matsudaira, H.Umezawa, H.Kawarada, Fabrication of T-shaped gate diamond metal-insulator-semiconductor field-effect transistors, *Jpn.J.Appl.Phys.*, **45**, in press (2006)

K.S.Song, G.J.Zhang, Y.Nakamura, K.Furukawa, T.Hiraki, J.H.Yang, I.Ohdomari, H.Kawarada, Label-free DNA sensors using diamond FETs, *Phys. Rev.* **E74**, in press (2007)

K.S.Song, Y.Nakamura, Y.Sasaki, M.Degawa, J.H.Yang, H.Kawarada, pH-sensitive diamond field-effect transistors (FETs) with directly aminated channel surface, *Analytica Chimica Acta*, 573-574, 3-8 (2006)

G.J.Zhang, K.S.Song, Y.Nakamura, T.Funatsu, I.Ohdomari, H.Kawarada, DNA Micropatterning on polycrystalline diamond via one step direct amination, *Langmuir*, **22**, 3728-3734 (2006)

J.H.Yang, K.S.Song, S.Kuga, H.Kawarada, Characterization of direct immobilized probe DNA on partially functionalized diamond solution-gate field-effect transistors, *Jpn. J. Appl. Phys. (Express Letter)*, **45**, L1114-L1117 (2006)

Y.Itoh, H.Umezawa, H.Kawarada, Trapping mechanism on oxygen-terminated diamond surfaces, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, in press (2007)

H. Umezawa, T. Takenouchi, Y. Takano, K. Kobayashi, M. Nagao, I. Sakaguchi, M. Tachiki, T. Hatano, G. Zhong, M. Tachiki, H. Kawarada, Advantage on Superconductivity of Heavily Boron-Doped (111) Diamond Films, *Phys. Rev.* **B, 73**, in press (2007)

J.H.Yang, K.S.Song, G.J.Zhang, M.Degawa, Y.Sasaki, I.Ohdomari, H.Kawarada, Characterization of DNA hybridization on partially aminated diamond by aromatic compounds, *Langmuir*, in press (2007)

D.Takeuchi, C.E.Nebel, and S.Yamasaki, Photoelectron emission from diamond, *phys. stat. sol. (a)*, 203, 3100-3106 (2006)

C.E.Nebel, D.Shin, D.Takeuchi, T.Yamamoto, H.Watanabe, and T.Nakamura, Alkene/diamond liquid/solid Interface characterization using internal photoemission spectroscopy, *Langmuir*, **22**, 5645-5653 (2006).

K. Murayama, N. Kodaira, T.Makino, T.Kubo, M.Ogura, S.Ri, D.Takeuchi, S.Yamasaki, and H.Okushi, Temperature evolution of photocurrent spectra in undoped and boron-doped homoepitaxial CVD diamond film, *Diamond Relat. Mater.*, **15**, 577 - 581 (2006)

T.Makino, H.Kato, M.Ogura, H.Watanabe, S.-G.Ri, S.Yamasaki, and H.Okushi, Electrical and optical characterizations of (001)-oriented homoepitaxial diamond p-n junction, *Diamond Relat. Mater.*, **15**, 513 (2006)

T.Makino, N.Tokuda, H.Kato, M.Ogura, H.Watanabe, S.-G. Ri, S. Yamasaki, H.Okushi, High-efficiency excitonic emission with deep-ultraviolet light from (001)-oriented diamond p-i-n Junction, *Jpn. J. Appl. Phys. (Express Letter)*, **45**, L1042 (2006)

T.Makino, N.Tokuda, H.Kato, M.Ogura, H.Watanabe, S.-G. Ri, S. Yamasaki, H.Okushi, Electrical and light-emitting properties of (001)-oriented homoepitaxial diamond p-i-n junction, *Diamond Relat. Mater.*, in press (2007)

N.Tokuda, H.Umezawa, T.Saito, K.Yamabe, H.Okushi, and S.Yamasaki, Surface roughening of diamond(001) films during homoepitaxial growth in heavy boron doping, *Diamond Relat. Mater.*, in press (2007)

H.Umezawa, N.Tokuda, M.Ogura, S.-Gi Ri and S.Shikata, Characterization of leakage current on diamond Schottky barrier diodes using thermionic-field emission modeling, *Diamond Relat. Mater.*, **15**, 1949-1953 (2006)

D. Shin, B. Rezek, N. Tokuda, D. Takeuchi, H. Watanabe, T.Nakamura, T. Yamamoto, and C.E.Nebel, Photo-and electrochemical bonding of DNA to single crystalline CVD diamond, *phys. stat. sol. (a)*, **203**, 3245-3272 (2006)

D.Shin, N.Tokuda, B.Rezek, C.E.Nebel, Periodically arranged benzene-linker molecules on boron-doped single-crystalline diamond films for DNA sensing, *Electrochem. Comm.*, **8**, 844-850 (2006)

H.Kato, S.Yamasaki, H.Okushi, N-type doping on (001), *Diamond, Diamond Relat. Mater.*, **15**, 548-553 (2006)

N.Tokuda, T.Saito, H.Umezawa, H.Okushi, S.Yamasaki, The role of boron atoms in heavily boron-doped semiconducting homoepitaxial diamond growth - Study of surface morphology, *Diamond Relat. Mater.*, in press (2007)

N.Tokuda, H.Umezawa, T.Saito, K.Yamabe, H.Okushi, and S.Yamasaki, Step-flow to island growth transition of homoepitaxial diamond films induced by heavy boron Doping, *Diamond Relat. Mater.*, in press (2006).

Y.Yamazaki, K.Ishikawa, S.Samukawa, S.Yamasaki, Defect creation in diamond by hydrogen plasma treatment at room temperature, *Physica B*, 376-377 (2006).

Y.Yamazaki, K.Ishikawa, N.Mizuochi, S.Yamasaki, Structure of diamond surface defective layer damaged by hydrogen ion beam exposure, *Diamond Relat. Mater.*, **15**, 703 (2006)

Y.Yamazaki, K.Ishikawa, N.Mizuochi, S.Yamasaki, Etching damage in diamond studied using an energy-controlled oxygen ion beam, *Japa. J. Appl. Phy.*, in press (2007)

T.Miyazaki and S.Yamasaki, Ab initio energetics of phosphorus impurity in subsurface regions of hydrogenated diamond surface, *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology* **4**, 124-128 (2006).

T.Miyazaki, H.Kato, S.-Gi Ri, M.Ogura, N.Tokuda and S.Yamasaki, Energetics of dopant

atoms in subsurface positions of diamond semiconductor, Superlattices and Microstructures, in press (2007)

H.Kato, S.Yamasaki, H.Okushi, Carrier compensation in (001) n-type diamond by phosphorus doping, Diamond Relat. Mater., in press (2007)

J.H.Yang, Y.Nakano, Y.Murakami, K.S.Song, H.Kawarada, Characterization of immobilized DNA on functionalized ultradispersed diamond”, Chem. Phys. Lett., in press (2007)

J.H.Yang, K.S.Song, Y.Sasaki, M.Degawa, K.Furukawa, T.Hiraki, H.Kawarada, Characterization of hybridization kinetics on functionalized diamond SGFETs for detecting single-mismatch oligonucleotides, Advanced Functional Materials, in press (2007)

H.Okushi, H.Watanabe, S.Yamasaki and S.Kanno, Emission properties from dense exciton gas in diamond, phys. stat. sol. (a), **203**, 3226 (2006)

S.Kanno and H.Okushi, Emission lines from excitons with collision in indirect semiconductors, phys. stat. sol. (a), in press (2007)

K.Murayama, Y.Sakamoto, T.Fujisaki, S.Yamasaki, H.Okushi, Free-exciton luminescence spectrum broadening due to excitonic complex in diamond, Diamond Relat. Mater., in press (2007)

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**, 506-511 (2002)

大串秀世, ダイヤモンド半導体, 未来材料, **2**, 6-13 (2002)

大串秀世, ダイヤモンド紫外線発光デバイス, 高分子, **52**, 907 (2003)

水落憲和, 山崎聡, 磯谷順一, CVDダイヤモンド薄膜のESR研究, NEW DIAMOND, **75**, 6-11 (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)

宋 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 (招待論文), 日本結晶成長学会論文誌, **31**, 335-340 (2004)

竹内大輔, 山崎聡, Christoph Erwin Nebel, 全光電子放出率分光法(TPYS)によるダイヤモンド半導体の評価 (解説), NEW DIAMOND, **78**, 6-11 (2005)

大串秀世, 山崎聡, 電子デバイス用ダイヤモンド半導体, 応用物理, **74**, 1227 (2005)

市野瀬英喜, 沢田英敬, 宅間絵理子, 高分解能電子顕微鏡による界面構造解析, 日本結晶学会誌, **47**, 3-8 (2005)

岩崎 孝之, 鍾 国倣, 大泊 巖, 川原田 洋, 先端放電型マイクロ波プラズマCVDによる

単層カーボンナノチューブ配向成長 (招待論文), プラズマ・核融合学会誌, **81**, 665-668 (2005)

宋 光燮, 中村 雄介, 出川 宗里, 佐々木 順紀, 梅沢 仁, 川原田 洋, 多結晶ダイヤモンドを用いた電解質溶液FETsのバイオセンサへの応用, 日本結晶成長学会誌, **58**, (4) 473-476 (2005)

川原田 洋, 宋 光燮, 表面修飾ダイヤモンドトランジスタによるDNA及びバイオセンシング応用, 化学と工業, **58**, 473-476 (2005)

大串秀世, ダイヤモンド発光デバイス, 光学, **35**, 254-259 (2006)

(2) その他の著作物

ダイヤモンドで針状のpn接合素子 ナノスケールの超小型紫外線素子を視野に, 日経先端技術, 192, 55, 5(2002)

「夢」でなくなったダイヤモンド半導体, JST基礎研究最前線 (2004)

大串秀世, ダイヤモンドの研究にかける夢, NEW DIAMOND, 77号 4 (2005)

牧野俊晴, ダイヤモンドで高効率の紫外線発光, 産総研TODAY, 6巻12号, 22 (2006)

大串秀世, 牧野俊晴, 山崎聡, ダイヤモンドによる高効率紫外線発光ダイオード, 月刊マテリアルステージ (MATERIAL STAGE), 7巻2号 (2007)

(3) 学会発表

- ① 招待講演 (国内会議 25 件、国際会議 26 件)
- ② 口頭発表 (国内会議 117 件、国際会議 81 件)
- ③ ポスター発表 (国内会議 20 件、国際会議 23 件)

①招待(依頼)講演 (国内 25件、海外 26件)

D.Takeuchi, Diamond (as an ultimate semiconductor material in future applications), International summer school, role of physics in future applications: from Nanotechnology to Macroelectronics (2002.6.12) (Invited)

H.Okushi, H.Watanabe, S.Ri, D.Takeuchi, S.Yamanaka, Homoepitaxial diamond film growth, CIMTEC 2002 10th international ceramics congress and 3rd forum on new materials (2002.7.15) (Invited)

S.Ri, H.Yoshida, H.Watanabe, D.Takeuchi, M.Ogura, M.Hasegawa, H.Okushi, Hydrogen plasma etching effect on CVD diamond film growth with atomically flat surface, The 10th International Symposium on Advanced Materials (ISAM2003), (2003.3.11) (Invited)

H.Okushi, H.Watanabe, M.Ogura, M.Hasegawa, S.Kanno, Nonlinear effects in free exciton

luminescence of diamond, 第1回物質材料機構国際シンポジウム, (2003.3.19) (Invited)

H.Watanabe, S.Kanno, H.Okushi, Excitonic emission from high quality homoepitaxial diamond films, Applied Diamond Conference/Frontier Carbon Technology Joint Conference (2003.5) (Invited)

H.Okushi, Nanoscale fabrication processes for diamond devices, 2nd International Symposium on “Future-oriented Interdisciplinary Material Science” and 1st international-symposium on “Nano Science”, つくば国際会議場, (2003.11.19) (Invited)

H.Okushi, Growth and characterization on homoepitaxial CVD diamond films, The 9th International Conference on New Diamond Science and Technology-9, Waseda Univ., (2004.03.27) (Invited)

H.Okushi, Homoepitaxial diamond thin films for application to electronic devices, The 8th International Conf. on Nanotechnology and Science (NANO-8), Venetia, Italy (2004.7) (Invited)

H.Kawarada, H. Umezawa, S. Miyamoto, H.Matsudaira, K.S.Song, Diamond field effect transistors for microwave devices and biosensing application, ADC, (2004.8) (Invited)

H.Kawarada, H.Umezawa, S.Miyamoto, H.Matsudaira, K.S.Song, Diamond field effect transistors for microwave devices and biosensing application, ADC, (2004.8) (Invited)

H.Okushi, H.Watanabe and S.Kanno, Characteristics of excitonic emission in diamond
The 10th international conf. on surface and bulk defects in diamond (SBDD-10), Hasselt, Belgium (2005.2) (Invited)

M.Kato, S.Yamasaki and H.Okushi, Growth and characterization of phosphorus-doped diamond using organo-phosphorus gases, The 10th International Conf. on Surface and Bulk Defects in Diamond (SBDD-10), Hasselt, Belgium (2005.2) (Invited)

H.Okushi, H.Watanabe and S.Kanno, Quantum-statistical properties of excitons in diamond, AIST-DRC, Diamond 2005, Toulouse, France (2005.9.11) (Invited)

H.Okushi, Bose-Einstein condensation of excitons in diamond, AIST-DRC, Seminar of Munich Institute of Technology, Munich, Germany (2005.9.19) (Invited)

Hiromitsu Kato, Satoshi Yamasaki, Hideyo Okushi, N-type doping on (001) diamond, AIST-DRC, Diamond 2005, Toulouse, France (2005.9.11-16) (Invited)

H.Ichinose, Atomic and electronic structure analysis of a semiconductor G.B. by ARHVTEM and ab-initio Calculation, Microscopy Society of Republic of China (MSROC) (Key note Lecture), China (2005) (Invited)

D.Takeuchi, B.Rezek, D.Shin, S.-G.Ri, H.Kato, C.E.Nebel, S.Yamasaki, Unique photo-excitation on diamond surface with negative electron affinity, AIST-DRC, Carbon,

(2005) (Invited)

H.Ichinose, Atomic and electronic structure analysis of a semiconductor G.B. by HRHVTEM and ab-initio calculation, International Symposium on Materials Science and Engineering (ISMSE2005), (Taiyuen) (2005.7.31-8.4) (Invited)

H.Ichinose, Interface induced functional nano-materials and their EM analysis, Hokkaido Univ., Asia-Pacific Advanced Microscopy Symposium,(Fualien), (2005.11.16) (Invited)

H.Kato, T.Makin, S.Yamasaki, H.Okushi, CVD growth and characterization of (001) n-type diamond by phosphorus doping, ICNDST/ADC 2006 Joint Conference, USA, (2006.5.15) (Invited)

D.Shin, B.Rezek, N.Tokuda, H.Watanabe, T.Yamamoto, T.Nakamura, C.E.Nebel, Biochemical functionalization of single crystalline CVD diamond, 17th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides & Silicon Carbide, Estoril, Portugal, (2006. 9) (Invited)

D.Takeuchi, C.E.Nebel, S.Yamasaki, Photoelectron emission from diamond, The 11th International Conf. on Surface and Bulk Defects in Diamond (SBDD-11), Hasselt, Belgium (2005.2) (Invited)

H.Okushi, H.Watanebe, S.Yamasaki and S.Kanno, Possibility of exciton Bose-Einstein condensation in diamond, Material Congress 2006 London (2006.4.6) (Invited)

S.Yamasaki, In-situ electron spin resonance in semiconductor fabrication processes; oxidation, deposition and etching, American Chemical Society, 48th Rocky Mountain Conference on Analytical Chemistry, 29th International EPR Symposium, Colorado, (2006.7)

C.E.Nebel, D.Shin, D.Takeuchi, N.Tokuda, H.Uetsuka, B.Rezek and T.Nakamura, DNA bonding to CVD diamond probed by scanning electron-fluorescence-and Atomic force-Microscopy, 2006 Materials Research Society Fall Meeting, Symposium on "Diamond Electronics -- Fundamentals to Applications", Boston, U. S., (2006. 11) (Invited)

S.Yamasaki, Recent achievements on growth and doping of homoepitaxial CVD diamond film, Material Research Society, Boston, (2006.11) (Invited)

渡邊幸志,菅野正吉,大串秀世,ダイヤモンド半導体での励起子発光,平成14年度東北大学金属材料研究所研究会 (2002.7.6)

大串秀世, ダイヤモンドを中心とした炭素系ナノ材料研究の動向と今後の展開, 新規事業研究会第10回夏季セミナー (2002.8.30)

大串秀世, ポストシリコンとしてのワイドギャップ半導体(I)-最近のダイヤモンド半導体の研究動向, 第84回 KASTEK (九大先端科学技術共同研究センター) セミナー(2002.9.18)

大串秀世, ダイヤモンド半導体, 東大応用マテリアル工学講義 (2002.11.17)

大串秀世, ポストシリコンとしてのワイドギャップ半導体(II), 第 89 回 KASTEC セミナー, (2003.1.21)

大串秀世, 電子デバイスを目指したダイヤモンド半導体—合成とその電子物性および接合特性—, 大阪電子通信大学シンポジウム「界面領域機能材料の研究」(2003.3.6)

大串秀世, 山崎聡, ダイヤモンドの欠陥, 第 13 回格子欠陥フォーラム, 岡山 (2003. 9.24)

大串秀世, 電子デバイスを目指したダイヤモンド半導体の研究について, AIST スクエア産総研講堂 (2003.10.15)

大串秀世, 渡邊幸志, 菅野正吉, ダイヤモンドのエキシトンにより非線形発光現象, アモルファス・ナノ材料第 147 委員会 第 84 回研究会, 千里クラブ 大阪 (2004.3.04)

大串秀世, 高品質 p 型ダイヤモンドの成長とショットキー接合特性、応用物理学会電子物性分科会、東京私学会館 (2004.5)

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高周波 FET への応用、応用物理学会電子物性分科会、東京私学会館 (2004.5)

大串秀世, ダイヤモンドの研究にかける夢, 第 18 回ダイヤモンドシンポジウム (つくば、2004.11)

加藤宙光, (001)面リンドープ n 形ダイヤモンド薄膜の成長とその物性評価, AIST-DRC, ニューダイヤモンドフォーラム 平成 17 年度第 1 回研究会 (2005.10)

加藤宙光, 山崎聡, 大串秀世, (001)面リンドープ n 形ダイヤモンド半導体の物性評価—SIMS マッピング解析—, AIST-DR, 第 66 回応用物理学会学術講演会, 受賞講演、徳島大学 (2005.9.5-7)

市野瀬英喜, 結晶界面の原子構造・電子構造・格子振動, 沖縄国際大学院シンポ(内閣府)「電子顕微鏡の将来像」, (2005.10.14)

市野瀬英喜, 電子が看る夢—マテリアル—顕微・計測科学のフロンティア—原子・分子から DNA・タンパク・細胞まで—, JST 異分野研究者交流促進事業フォーラム, (2005.1.13-15)

市野瀬英喜, 結晶粒界—幾何学から物理へ, 東北大学金属材料研究所ワークショップ「結晶シリコン太陽電池の高効率化における材料学的アプローチ」, 仙台 (2005) (依頼)

竹之内 智大, 手塚 真一郎, 石綿 整, 高野 義彦, 長尾 雅則, 坂口 勲, 立木 実, 羽多野 毅, Hoesch Moritz, 福田 竜生, 水木 純一郎, 川原田洋, 高濃度ボロンドープ CVD ホモエピタキシャルダイヤモンドの超伝導特性 II, 2005 年秋季第 66 回応用物理学会学術講演会, 受賞講演、徳島大学 (2005.9)

加藤宙光, (001)面ダイヤモンドにおける n 形伝導制御技術の開発, 放電学会, 東京 芝浦工大, (2005.11.30)

川原田 洋, ダイヤモンドの気相合成—半導体から超電導まで, 2005 年秋季第 66 回応用物

理学会学術講演会, 徳島大学 (2005.9)

市野瀬英喜, 結晶界面の guiding rule と電子顕微鏡, 21 世紀 COE プログラム「究極と統合の新しい基礎科学」, 大阪 (2006)

市野瀬英喜, 電子顕微鏡の威力と最新情報, 物質・材料研究機構・北海道大学ジョイント講演会, 市野瀬英喜, 札幌 (2006)

市野瀬英喜, 超高压電子顕微鏡による高分解能化の夢, 第 44 回茅コンファレンス「物性研究における計測技術の最前線」(2006)

水落憲和, 重水素を用いたプラズマ CVD ダイヤモンド合成高品質化における選択的エッチングの効果, 2006年秋季第 67 回応用物理学会学術講演会, 受賞講演、立命館大学 (2006.8)

加藤 宙光、山崎 聡, プラズマによるダイヤモンド半導体の合成の科学と応用, 第 3 回コロイド・界面新領域創造講座, 東京 (2006.11.17)

②口頭発表 (国内 117件、海外 81件)

S.Ri, H.Watanabe, M.Ogura, D.Takeuchi, M.Hasegawa, H.Okushi, K.Simomura, K.Nishiyama, Muon spin relaxation in HPHT synthetic lb (001) diamond, 13th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides & Silicon Carbide (2002.9.9)

M.Hasegawa, M.Ogura, H.Watanabe, S.Ri, Y.G.Chen, H.Okushi, Characterization of boron-implanted CVD homoepitaxial diamond film by schottky barrier properties, 13th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides & Silicon Carbide (2002.9.10)

S.Ri, H.Yoshida, H.Watanabe, D.Takeuchi, M.Ogura, Hydrogen plasma etching effect on homoepitaxial diamond film growth with atomically flat surface, 13th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides & Silicon Carbide (2002.9.10)

H.Watanabe, S.Kanno, H.Okushi, Nonlinear emission from high-density excitons in high-quality diamond film generated by electron beam, DIAMOND 2002 (13th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Mamotubes, Nitrides & Silicon Carbide) (2002.9.13)

Y.G.Chen, H.Okushi, M.Kondou, S.Ri, M.Ogura, N.Kobayashi, Electrical properties of B-doped homoepitaxial diamond Fims/P-doped hydrogenated amorphous silicon p-n heterojunctions, DIAMOND 2002 (13th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Mamotubes, Nitrides & Silicon Carbide) (2002.9.13)

Y.G.Chen, M.Ogura, M.Kondou, S.Ri, M.Hasegawa, H.Watanabe, N.Kobayashi, H.Okushi, Study for defect-related states in diamond band gap based on B-doped homoepitaxial diamond films/P-doped hydrogenated amorphous silicon p-n heterojunctions, Fourth

International Symposium on Control of Semiconductor Interfaces(ISCSI4) (2002.10.23)

N.Sakaguchi, H.Takahashi and R.G.Faulkner, Recent results on segregation and stress effect, Meeting on Grain Boundary Engineering, Oxford, UK (2002)

Juergen Ristein, Mark Riedel, Lothar Ley, D.Takeuchi, Band diagrams of intrinsic and p-type diamond with hydrogenated surfaces, Surface and bulk defects in CVD diamond films, VIII (2003.2.28)

M.Suzuki,H.Yoshida,N.Sakuma,T.Ono,T.Sakai,M.Ogura,H.Okushi, Electrical properties of CVD homoepitaxial diamond layers, The 10th International Symposium on Advanced Materials (ISAM2003) (2003.3.12)

Y. Chen Y M. Ogura, H. Okushi, Excitonic emission from high homoepitaxial diamond films, Applied diamond conference / Frontier carbon technology joint conference 2003 (ADC/FCT 2003), つくば国際会議場 EPOCHAL TSUKUBA (2003.08.20)

S.G.Ri, H.Watanabe, M.Ogura, D.Takeuchi, M.Hasegawa, H.Okushi, K.Shimomura, K.Nishiyama, 14th European conference on diamond, diamond-like materials, Carbon, Nanotubes, Nitrides&silicon carbide (Diamond 2003), Salzburg Austria, (2003.09.11)

N.Mizuochi, H.Watanabe, J.Isoya, H.Okushi, S.Yamasaki, Hydrogen-related defect in single crystalline CVD homoepitaxial diamond film studies by EPR, Carbon, Nanotubes, Nitrides & silicon carbide (Diamond 2003), Salzburg Austria, (2003.09.11)

M.Ogura, Y.Chen, S.G.Ri, H.Watanabe, H.Okushi, High incorporation efficiency of boron in CVD homoepitaxial diamond films, Carbon, Nanotubes, Nitrides & silicon carbide (Diamond 2003), Salzburg Austria, (2003.09.11)

Y.Chen, M.Ogura, H.Okushi, Thermal annealing effect on current-voltage and capacitance-voltage characteristics of metal/diamond schottky diodes on high quality boron-doped homoepitaxial diamond film, Carbon, Nanotubes, Nitrides & silicon carbide (Diamond 2003), Salzburg Austria, (2003.09.11)

N.Sakaguchi, S.Watanabe and H.Takahashi: "Direct observation of grain boundary migration with solute segregation under electron irradiation", High Level Science Conference on Moving Interfaces in Solids, Irsee, Germany (2003)

N.Sakaguchi, S.Watanabe, H.Takahashi: "Multi-scale approach to radiation-induced segregation around various grain boundaries under irradiation", 11th International Conference on Fusion Reactor Materials, Kyoto, Japan (2003)

Y.Chen, M.Ogura, H.Okushi, Schottky junction properties on high quality B-doped homoepitaxial diamond thin films, 31th Conference on the Physics and Chemistry of Semiconductor Interfaces, Ohana Keauhou Beach Resort, Hawaii, (2004.01.19)

Y.Chen, M.Ogura, S.Yamasaki, H.Okushi, Investigation of specific contact resistance of ohmic contacts to B-doped homoepitaxial diamond using transmission line model, The 9th International Conference on New Diamond Science and Technology-9, Waseda Univ.

(2004.03.27)

W.Futako, A.Uedono, H.Kato, H.Watanabe, S.Yamasaki, H.Okushi, Characterization of homoepitaxial on new diamond science and technology, The 9th International Conference on New Diamond Science and Technology-9, Waseda Univ. (2004.03.27)

N.Mizuochi, M.Ogura, H.Watanabe, J.Isoya, H.Okushi, S.Yamasaki, ESR study of hydrogen-related defects in boron doped p-type CVD homoepitaxial diamond films, The 9th International Conference on New Diamond Science and Technology-9, Waseda Univ. (2004.03.27)

H.Kato, W.Futako, S.Yamasaki, H.Okushi, Homoepitaxial growth and characterization of phosphorus-doped diamond using tertiarybutylphosphine as a doping source, The 9th International Conference on New Diamond Science and Technology-9, Waseda Univ. (2004.03.27)

N.Sakaguchi, Y.Sueishi, H.Kinoshita, T.Shibayama, H.Ichinose, H.Takahashi, Behavior of defect clusters by cascade damage during electron irradiation in austenitic stainless steel, 8th Asia-Pacific Conference on Electron Microscopy, Kanazawa, Japan (2004)

N.Sakaguchi, S.Iwama, T.Horie, H.Kinoshita, H.Takahashi, H.Ichinose, Void formation behaviors on ferritic/martensitic steels under electron irradiation, Eighth Japan-China Symposium on Materials for Advanced Energy Systems and Fission & Fusion Engineering, Sendai, Japan (2004)

K.S.Song, H.Kanazawa, Y.Nakamura, M.Degawa, H.Umezawa, H.Kawarada, Surface-modified diamond field-effect transistors for urea and glucose sensor, The Eighth World congress on Biosensors, Spain (2004.5)

Y.Sasaki, K.S.Song, Y.Nakamura, S.Kawamura, M.Degawa, H.Umezawa, H.Kawarada, The mechanism of pH sensitivity on diamond surface, 15th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides & Silicon Carbide, Riva Del Garda, Italy, (2004.9)

H.Kawarada, H.Umezawa, S.Miyamoto, H.Matsudaira, K.S.Song, Diamond field effect transistors for microwave devices and biosensing application, ADC, (2004.8) (invited)

K.S.Song, Y.Nakamura, M.Degawa, Y.Sasaki, H.Umezawa, H.Kawarada, The pH sensitivity on the hydrogenated diamond surface and its application to biosensors, 334th SE-Heraeus-Seminar. Biofunctional Interfaces, Basic Science and Applications, Tutzing, Germany (2004.10)

J.H.Yang, K.S.Song, H.Umezawa, H.Kawarada, A novel method of DNA immobilization on diamond by aromatic carboxylic compound, Hybridization to Compare Fluorescence Intensities, 334th SE-Heraeus-Seminar. Biofunctional Interfaces: Basic Science and Applications, Tutzing, Germany (2004.10)

H.Kawarada, H.Umezawa, K.S.Song, Diamond field effect transistors for RF, Nano and Bio applications, The 3rd Int. Seminar on Advances in Carbon Electronics, London, England,

(2004.10)

T.Iwasaki, Y.Yoshida, T.Aikawa, R.Hosaka, K.Honda, G.Zhong, Y.Furukawa, I.Ohdomari, H.Kawarada , Low temperature plasma enhanced chemical vapor deposition of carbon nanotubes and nanofibers, 2004 MRS Fall Meeting, Boston, USA (2004.11)

Y.Nakamura, K.S.Song, G.Zhang, J.H.Yang, K.Furukawa, S.Kawamura, Y.Sasaki, M.Degawa, H.Umezawa, I.Ohdomari, H.Kawarada , The label-free DNA detection using diamond FET based on its molecular charge, 2004 MRS Fall Meeting, Boston, USA (2004.11)

K.Kobayashi, T.Tekenouchi, Y.Takano, M.Nagao, I.Sakaguchi, M.Tachiki, T.Hatano, G.Zhong, H.Umezawa, H.Kawarada , Super conductivity in heavily B-doped CVD diamond thin film, 2004 MRS Fall Meeting, Boston, USA (2004.11)

H.Hata, T.Arai, S.Mejima, H.Umezawa, D.Ferrer, T.Shinada, I.Ohdomari, H.Kawarada , High power RF diamond FETs with low resistive source/drain carbide ohmic layer using focused Ni Ion irradiation, 2004 MRS Fall Meeting, Boston, USA (2004.11)

N.Mizuochi, H.Watanabe, H.Kato, H.Isoya, H.Okushi, S.Yamasaki, Nature of the carbon dangling bond defects accompanying a hydrogen atom in CVD homoepitaxial diamond films studied by EPR and CL, AIST-DRC, ICNDST-10, AIST (2005.5.11-14)

S-G.Ri, H.Kato, M.Ogura, H.Watanabe, T.Makino, S.Yamasaki, H.Okushi , Electrical and optical characterization of boron doped(111) homoepitaxial diamond films, AIST-DRC, ICNDST-10, Tsukuba (2005.5.11-14)

H.Kato, S.Yamasaki, H.Okushi, Growth of heavily phosphorus-doped diamond by CVD technique, International Workshop on Superconductivity, Tsukuba (2005.12.07)

S-G.Ri, C.E.Nebel, D.Takeuchi, B.Rezek, S.Yamasaki, H.Okushi, Surface conductive layers on (111) diamond after oxygen treatments, AIST-DRC, Diamond 2005, Toulouse, France (2005.9.11-16)

H.Kato, S.Yamasaki, H.Okushi, n-type conductivity of phosphorus-doped homoepitaxial diamond on (001) substrate, AIST-DRC, ICNDST-10, Tsukuba, AIST (2005.5.11-14)

D.Takeuchi, S.-G.Ri., H.Kato, C.E.Nebel, S.Yamasaki, Secondary photoelectron emission experiments on p-, intrinsic, and n-type diamond, IST-DRC, Diamond 2005, Toulouse, France (2005.9.11-16)

N.Mizuochi, H.Kato, H.Watanabe, J.Isoya, H.Okushi, S.Yamasaki , EPR and CL study of the carbon dangling bond defects accompanying a hydrogen atom in CVD homoepitaxial diamond films, AIST-DRC, ICDS-23, Awaji Island (2005.7.25-29)

N.Sakaguchi, S.Watanabe, H.Takahashi and H.Ichinose, A Multi-scale approach to radiation-induced segregation at various grain boundaries, 3rd JUPITER-II Workshop on Interaction of Modeling and Design of Materials Systems for Fusion Blankets, Tokyo, Japan (2005)

H.Ichinose, N.Sakaguchi, N.Takayanagi, H.Okushi, H.Watanabe, Atomic and electronic structure analysis of oxygen terminated diamond and metal interfaces by Atomic-resolution HRTEM, EDS and EELS, Hokkaido Univ., AIST-DRC, 2005 MRS Fall symposium, Boston, US, Nov.28-Dec.2 (2005)

N.Sakaguchi, K.Yonezuka, R.Kokado, H.Ichinose, HRTEM and ab-initio calculation analysis of metallic ion implanted dilicon grain boundaries, 2005 MRS Fall symposium, Boston, US, Nov.28-Dec.2 (2005)

T.Ohki, Y.Sasaki, J.Yang, K.S.Song, H.Umezawa, H.Kawarada, Hysteresis characteristic on the pH sensitive diamond SGFET, The 10th International Conference on New Diamond Science and Technology AIST, Tsukuba, Japan (2005.5)

S.Mejima, H.Hata, T.Arai, H.Umezawa, J.Kurosawa, D.Ferrer, T.Shinada, I.Ohdomari, H.Kawarada, fabrication of low resistive layer in diamond surface by Ni Ion irradiation with controlling substrate temperature, Waseda Univ., The 10th International Conference on New Diamond Science and Technology AIST, Tsukuba, Japan,(2005.5)

K.Hirama, T.Koshiba, K.Yohara, H.Takayanagi, M.Satoh, H.Umezawa, H.Kawarada, T.Saitoh, K.Park, N.Fujimori, High-performance MISFET using high-mobility substrate and aluminum oxide gate insulator, ADC/Nanocarbon 2005, Argonne, USA, (2005.5)

G.Zhong, T.Iwasaki, I.Ohdomari, H.Kawarada, High yield selective growth of millimeter long, Vertically aligned single-walled carbon nanotubes at low temperatures, Waseda Univ., Sixth International Conference on the Science and Application of Nanotubes, Gothenburg, Sweden, (2005.6)

K.Furukawa, K.S.Song, G.J.Zhang, J.H.Yang, I.Ohdomari, H.Kawarada, Ultra sensitive label-free diamond DNA biosensor to detect its molecular negative charge, 16th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides & Silicon Carbide, Toulouse, France (2005.09)

K.Yohara, K.Hirama, M.Satoh, H.Umezawa, H.Kawarada, Development of diamond MISFETs with oxide gate insulator, 16th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides & Silicon Carbide, Toulouse, France (2005.09)

H.Takayanagi, K.Hirama, M.Satoh, H.Kawarada, The improvement of RF performance for diamond MISFETs with miniaturization of gate length, INT'L CONFERENCE ON SILICON CARBIDE AND RELATED MATERIALS 2005, Pennsylvania, U. S. A.(2005.09)

K.S.Song, G.J.Zhang, K.Furukawa, T.Hiraki, Y.Sasaki, J.H.Yang, I.Ohdomari, H.Kawarada, Diamond field-effect transistors (FETs) applying for the charge detection biosensors, Waseda Univ. Instrumental Methods of Analysis Modern Trends and Applications Crete, Greece (2005.10)

H.Kawarada, K.S.Song, Detection of Ions and DNA hybridization using diamond solution gate fets, Waseda Univ., 2005 AIChE Annual Meeting, Cincinnati, U.S.A.(2005.10)

T.Iwasaki, T.Yoshida, T.Aikawa, G.F.Zhong, I.Ohdomari, H.Kawarada, Synthesis of millimeter long vertically aligned single-walled carbon nanotubes by point-arc microwave plasma CVD, Waseda Univ., 2005 AIChE Annual Meeting, Cincinnati, U.S.A.(2005.10)

D.Ogiwara, M.Tanaka, Y.Sasaki, K.Hirama, K.S.Song, H.Umezawa, H.Kawarada, Influence of negative adsorption on hydrogen terminated P-type diamond surface, Annual Meeting, Cincinnati, U.S.A. (2005.10)

H.Kawarada, K.Furukawa, Y.Sasaki, J.H.Yang, K.S. Song, Detection of Ions and DNA hybridization using diamond solution Gate FETs, 2005 Symposium on Nanoscale Materials, Processes and Devices, Hawaii, U.S.A.(2005.11)

K.S.Song, M.Degawa, Y.Sasaki, K.Furukawa, T.Ohki, T.Hiraki, J.H.Yang, H.Kawarada, DNA detection and biosensing application of diamond transistors, 2005 Symposium on Nanoscale Materials, Processes and Devices, Hawaii, U.S.A.(2005.11)

J.H.Yang, K.S.Song, G.J.Zhang, M.Degawa, Y.Sasaki, I.Ohdomari, H.Kawarada, A Novel method of DNA immobilization on diamond by aromatic carboxylic compound, 2005 Symposium on Nanoscale Materials, Processes and Devices, Hawaii, U.S.A.(2005.11)

H.Umezawa, H.Hirama, T.Arai, H.Takayanagi, T.Koshihara, K.Yohara, S.Mejima, M.Satoh, H.Kawarada, Diamond RF transistors on H-terminated diamond surface channel, 2005 Symposium on Nanoscale Materials, Processes and Devices, Hawaii, U.S.A.(2005.11)

K.S.Song, G.J.Zhang, K.Furukawa, T.Hiraki, Y.Sasaki, J.H.Yang, I.Ohdomari, H.Kawarada, Diamond FET biosensor to actualize the detection of SNP based its charge detection, 2005 MRS Fall Meeting, Boston, U.S.A.(2005.11)

H.Ichinose, M.Kozuka, T.Hirose, I.Ume-eda and N.Sakaguchi, Laser assisted sample finish, 16th International Microscopy Congress, Sapporo, Japan (2006)

J.H.Yang, K.S.Song, G.J.Zhang, I.Ohdomari, H.Kawarada, Detection of the label-free DNA on diamond SGFETs by direct amination and CAC, 231st ACS National Meeting, Atlanta, U.S.A. (2006.3)

D.Shin, N.Tokuda and C.E.Nebel, Electrochemical Bio-functionalization of highly boron-doped single crystalline CVD diamond, the 209th Meeting of The Electrochemical Society, Symposium on "Physical and Analytical Electrochemistry General Session", Denver, Colorado, U. S. (2006. 5)

T.Makino, N.Tokuda, H.Kato, M.Ogura, S-G.Ri, H.Watanabe, S.Yamasaki, H.Okushi, Electrical and light-emitting properties of (001)-oriented homoepitaxial diamond *p-n* junction, Diamond2006, 17th European Conference on Diamond, Diamond-like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides, Estoril, Portugal (2006. 9)

N.Tokuda, H.Umezawa, T.Saito, S.Yamasaki, H.Okushi, Influence of heavy boron doping on homoepitaxial diamond growth, 17th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides & Silicon Carbide, Estoril, Portugal (2006. 9)

D.Shin, N.Tokuda, S.-Gi Ri, C.E.Nebel, Covalent DNA attachment on CVD diamond for electrochemical hybridization sensors, 2006 Materials Research Society Fall Meeting, Symposium on "Diamond Electronics -- Fundamentals to Applications, Boston, U. S., (2006. 11)

H.Uetsuka, D.Shin, N.Tokuda, K.Saeki, C.E. Nebel, Diamond surface modifications with diazonium salt, 2006 Materials Research Society Fall Meeting, Symposium on Diamond Electronics -- Fundamentals to Applications, Boston, U. S., (2006. 11)

S-G.Ri, D.Takeuchi, C.E.Nebel, Y.Yamazaki, N.Tokuda, S.Yamasak, H.Okushi, Surface electronic properties on B doped (111) diamond films after oxidation treatments, Diamond 2006, Estoril, Portugal (2006.09.08)

N.Sakaguchi, R.Kokado, A.Ochiai, K.Yonezuka, H.Ichinose, HRTEM and ab-initio calculation analysis of metallic Ion implanted silicon grain boundaries, 16th International Microscopy Congress, Sapporo, Japan (2006)

J.H.Yang, K.S.Song, G.J.Zhang, I.Ohdomari, H. Kawarada, Detection of the label-free DNA on diamond SGFETs by direct amination and CAC, 31st ACS National Meeting, Atlanta, U.S.A.(2006.3)

H.Okushi, H.Watanebe, S.Yamasaki, S.Kanno, Possibility of exciton Bose-Einstein condensation in diamond, Material Congress 2006 London (2006.04.6)

J.H.Yang, K.S.Song, Y.Sasaki. H.Kawarada, Characterization of controlled hybridization kinetics on diamond field effect transistor for detecting label-free oligonucleotides, BIOSENSORS 2006, Toronto, Canada (2006.5)

K.S.Song, T.Hiraki, K.Furukawa, J.H.Yang, H.Kawarada, Electric-field assisted DNA sensors using diamond FETs, BIOSENSORS 2006, Toronto, Canada (2006.5)

J.H.Yang, K.S.Song, G.J.Zhang, S.Yoshinori, I.Ohdomari, H.Kawarada , Detection of the label-free target oligonucleotides on diamond SGFETs by using direct amination and CAC, The joint International Conference on New Diamond Science and Technology and the Applied Diamond Conference, North Carolina, U.S.A. (2006.5)

K.S.Song, T.Hiraki, K.Furukawa, J.H.Yang, H.Kawarada , Highly sensitive label-free DNA diamond FET biosensor based on the negative charge of DNA, The joint International Conference on New Diamond Science and Technology and the Applied Diamond Conference, North Carolina, U.S.A. (2006.5)

H.Kawarada, D.Ogiwara, M.Tanaka, Y.Sasaki, K.Hirama, K.S.Song, Dense hole accumulation induced by O²⁻ ions on hydrogen-terminated diamond surface: A new model

for subsurface conductivity, The joint International Conference on New Diamond Science and Technology and the Applied Diamond Conference, North Carolina, U.S.A. (2006.5)

K.Hirama, S.Yamauchi, M.Satoh, H.Kawarada, RF power characteristics of diamond MISFETs utilizing hole accumulation layer, The joint International Conference on New Diamond Science and Technology and the Applied Diamond Conference, North Carolina, U.S.A.(2006.5)

K.Hirama, T.Koshihara, K.Yohara, H.Takayanagi, M.Satoh, H.Kawarada, RF diamond MISFETs using surface accumulation layer, 18th International Symposium on Power Semiconductor Devices And ICs, Naples, Italy (2006.6)

K.Hirama, T.Koshihara, H.Takayanagi, K.Yohara, S.Yamauchi, H.Kawarada, Microwave analysis of 30GHz cut-off frequency diamond MISFETs, 17th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides, Estoril, Portugal (2006.9)

M.Tanaka, D.Ogiwara, Y.Sasaki, K.Hirama, K.S.Song, H.Kawarada, Control of two-dimensional hole gas layer through charged membranes on the hydrogen-terminated diamond surface, 17th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides, Estoril, Portugal (2006.9)

H.Ishiwata, S.Koizumi, T.Takenouchi, Y.Takano, M.Nagao, T.Hatano, H.Kawarada, Change of conductivity characteristic in heavily boron-doped diamond films, 17th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides, Estoril, Portugal (2006.9)

H.Takahashi, K.Furukawa, K.S.Song, G.J.Zhang, J.H.Yang, I.Ohdomari, H.Kawarada, The detection of base pair mismatched DNA using diamond field-effect transistors (FETs), 17th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides, Estoril, Portugal (2006.9)

坂口紀史, 末石裕一郎, 木下博嗣, 柴山環樹, 高橋平七郎, 電子線照射によるカスケードクラスター周りでの照射誘起偏析挙動解析, 第131回日本金属学会秋期講演大会, 大阪, (2002)

長谷川雅考, 李成奇, 渡邊幸志, 大串秀世, マイクロ波プラズマCVDによる単結晶ダイヤモンド表面形態の合成圧力依存性, 第63回応用物理学会学術講演会(2002.9.25)

小倉政彦, 陳益鋼, 李成奇, 渡邊幸志, 竹内大輔, 長谷川雅考, 大串秀世, 電子デバイス用ホウ素ドーパドCVDホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜(I), 第63回応用物理学会学術講演会(2002.9.25)

渡邊幸志,菅野正吉,大串秀世, 高品質ホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜のエキシトン発光(Ⅲ), 第 63 回応用物理学会学術講演会(2002.9.25)

古平直樹,村山和郎,小倉政彦,李成奇,大串秀世, ホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜の伝導, 第 63 回応用物理学会学術講演会 (2002.9.25)

李成奇,渡邊幸志,小倉政彦,竹内大輔,長谷川雅考,大串秀世,下村浩一郎,西山樟生, 高温高压合成 Ib(001)ダイヤモンド中の μ SR(Ⅱ), 第 63 回応用物理学会学術講演会 (2002.9.25)

大串秀世,菅野正吉,渡邊幸志、ボーズ統計に従ったダイヤモンドからのエキシトン発光スペクトル(Ⅰ), 第 16 回ダイヤモンドシンポジウム (2002.11.25)

長谷川雅考,李成奇,渡邊幸志,大串秀世, マイクロ波プラズマCVDによる単結晶ダイヤモンド表面形態の合成圧力依存性, 第 16 回ダイヤモンドシンポジウム (2002.11.25)

渡邊幸志,菅野正吉,大串秀世, ボーズ統計に従ったダイヤモンドからのエキシトン発光スペクトル(Ⅱ)、第 16 回ダイヤモンドシンポジウム (2002.11.25)

李成奇,渡邊幸志,小倉政彦,竹内大輔,長谷川雅考,大串秀世,下村浩一郎,西山樟生, 高温高压合成 Ib(001)ダイヤモンド中の μ S, 第 16 回ダイヤモンドシンポジウム (2002.11.25)

小倉政彦,陳益鋼,李成奇,渡邊幸志,竹内大輔,長谷川雅考,大串秀世, 電子デバイス用ホウ素ドーパ CVDホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜, 第 16 回ダイヤモンドシンポジウム (2002.11.25)

坂口紀史, 高橋平七郎, Ni[001]対称傾角粒界における粒界エネルギーと応力場評価, 平成 13 年度日本金属学会・日本鉄鋼協会両支部合同冬季講演大会, 札幌 (2002)

坂口紀史, 末石裕一郎, 木下博嗣, 柴山環樹, 高橋平七郎, 電子線照射を利用したカスケードクラスター周りで照射誘起偏析挙動解析, 日本電子顕微鏡学会第 58 回学術講演会, 大阪 (2002)

菅野正吉,石川康大,大串秀世, ボーズ凝縮した間接遷移型励起子の発光スペクトル, 日本物理学会 (2003.3.28)

陳益鋼,小倉政彦,大串秀世, Temperature dependence on current-voltage characteristics of nickel/diamond Schottky diodes on high quality boron-doped homoepitaxial diamond film, 第 50 回応用物理学関係連合講演会 (2003.3.27)

陳益鋼,小倉政彦,大串秀世, Capacitance-voltage-frequency characteristics of Ni/diamond Schottky diodes on oxidized boron-doped homoepitaxial diamond film,第 50 回応用物理学関係連合講演会 (2003.3.27)

吉田博昭,小倉政彦,山本和弘,大串秀世,佐久間尚志,鈴木真理子,酒井忠司, イオン注入コンタクト層を利用したダイヤモンドへの電荷注入構造の作製と電気特性評価, 第 50 回応用物理学関係連合講演会 (2003.3.27)

小倉政彦,陳益鋼,李成奇,渡邊幸志,大串秀世, 電子デバイス用ホウ素ドーパ CVD ホモエ

ピタキシャルダイヤモンド薄膜(II), 第 50 回応用物理学関係連合講演会 (2003.3.27)

鈴木真理子, 吉田博昭, 佐久間尚志, 小野富男, 酒井忠司, 小倉政彦, 大串秀世, 高品質ホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜の電気的特性, 第 50 回応用物理学関係連合講演会 (2003.3.27)

村山和郎, 古平直樹, 牧野大起, 小倉政彦, 李成奇, 大串秀世, ホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜の光伝導スペクトル(II), 第 50 回応用物理学関係連合講演会 (2003.3.27)

古平直樹, 村山和郎, 牧野大起, 小倉政彦, 李成奇, 大串秀世, ホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜の光伝導スペクトル(I), 第 50 回応用物理学関係連合講演会 (2003.3.27)

渡邊幸志, 松本和彦, 小倉政彦, 長谷川雅考, 久米博, 大串秀世, ホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜からのエレクトロルミネッセンス(I), 第 50 回応用物理学関係連合講演会 (2003.3.27)

渡邊幸志, 菅野正吉, 大串秀世, 高品質ホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜のエキシトン発光(IV), 2003 年秋季応用物理学学会学術連合講演会, 福岡大学七隈キャンパス (2003.09.01)

陳益鋼, 小倉政彦, 近藤道雄, The conduction properties of diamond (B-doped)-hydrogenated a-Si:H (P-doped) p-n⁺ heterojunctions, 2003 年秋季応用物理学学会学術連合講演会, 福岡大学七隈キャンパス (2003.09.01)

水落憲和, 小倉政彦, 渡邊幸志, 磯谷順一, 大串秀世, 山崎聡, ホウ素ドーブ CVD ホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜中における水素関連欠陥の ESR による研究, 2003 年秋季応用物理学学会学術連合講演会, 福岡大学七隈キャンパス (2003.09.01)

渡邊幸志, 菅野正吉, 大串秀世, Behavior of high-density excitons in high quality homoepitaxial diamond film, 日本物理学会 2003 年秋季大会, 岡山大学津島キャンパス (2003.09.22)

加藤宙光, 二子涉, 山崎聡, 大串秀世, ターシャルブチルホスフィンを用いた n 型ダイヤモンド膜の成長とその物性評価, 第 17 回ダイヤモンドシンポジウム, 青山学院大学青山キャンパス総合研究所ビル (2003.11.27)

渡邊幸志, 菅野正吉, 大串秀世, ボーズ統計に従ったダイヤモンドからのエキシトン発光スペクトルの解析, 第 17 回ダイヤモンドシンポジウム, 青山学院大学青山キャンパス総合研究所ビル, (2003.11.27)

坂口紀史, 渡辺精一, 高橋平七郎:「 Σ 値依存性を考慮した照射誘起偏析の粒界方位差依存性の計算解析」, 日本金属学会 2003 年春期(第 132 回)大会, 千葉 (2003)

末石裕一郎, 坂口紀史, 木下博嗣, 柴山環樹, 高橋平七郎:「電子線照射下におけるカスケード損傷領域での照射誘起偏析・析出挙動」, 日本金属学会 2003 年秋期(第 133 回)大会, 札幌 (2003)

坂口紀史, 木下博嗣, 柴山環樹, 高橋平七郎:「照射誘起偏析の損傷速度依存性に関する実験的・計算科学的検討」, 日本金属学会 2003 年秋期(第 133 回)大会, 札幌 (2003)

坂口紀史、渡辺精一、高橋平七郎:「結晶粒界移動と合金元素偏析に及ぼす電子線照射効果」、日本金属学会 2003 年秋期(第 133 回)大会、札幌 (2003)

坂口紀史、末石裕一郎、柴山環樹、木下博嗣、高橋平七郎:「イオン・電子線照射を利用した照射誘起析出挙動解析」、日本顕微鏡学会第 59 回学術講演会、札幌 (2003)

渡邊幸志、菅野正吉、大串秀世、ボーズ統計に従ったダイヤモンドからのエキシトン発光スペクトルの解析、日本物理学会 2004 年春季大会、福岡大学 (2004.03.28)

加藤宙光、二子渉、山崎聡、大串秀世、有機リン系ガスを用いたリンドープダイヤモンドの合成、春季第 51 回応用物理学関係連合講演会、東京工科大学 (2004.03.30)

坂口紀史、菅原健治、高橋平七郎、市野瀬英喜:「高エネルギー電子線照射下での非平衡粒界構造変化・偏析挙動」、第 6 回 21 世紀の境界領域研究を考えるシンポジウム、札幌 (2004)

坂口紀史、市野瀬英喜:「照射下点欠陥挙動の KMC 法によるアプローチ」、第 135 回日本金属学会秋期講演大会、秋田 (2004)

堀江俊宏、坂口紀史、木下博嗣、市野瀬英喜:「F82H フェライト鋼の電子線/He 照射効果」、日本顕微鏡学会第 49 回シンポジウム、名古屋 (2004)

山田和治、木下博嗣、市野瀬英喜:「イオン注入による純 Al の相組織解析」、日本顕微鏡学会第 49 回シンポジウム、名古屋 (2004)

田中雅也、荻原大輔、平間一行、佐々木順紀、宋光燮、梅沢仁、川原田洋、水素終端ダイヤモンド P 型表面伝導における負イオンの影響(II)、秋季第 65 回応用物理学学会学術講演会、東北学院大学泉キャンパス (2004.9)

竹之内 智大、小林 健作、高野 義彦、長尾 雅則、坂口 勲、立木 実、羽田野 毅、鍾国倣、梅沢 仁、川原田 洋、高濃度ボロンドープ CVD ダイヤモンドの超伝導特性、秋季第 65 回応用物理学学会学術講演会、東北学院大学泉キャンパス (2004.9)

高柳 英典、平間 一行、小柴 亨、目島 壮一、与原 圭一朗、佐藤 允也、梅沢 仁、川原田 洋、De-embedding 手法を用いたダイヤモンド RF トランジスタの真性特性評価、秋季第 65 回応用物理学学会学術講演会、東北学院大学泉キャンパス (2004.9)

目島 壮一、畑 英夫、新井 達也、梅沢 仁、ドミンゴ フェルール、品田 賢宏、大泊 巖、川原田 洋、金属イオン照射による低抵抗ソース・ドレインオーミック層の形成、秋季第 65 回応用物理学学会学術講演会、東北学院大学泉キャンパス (2004.9)

与原 圭一朗、平間 一行、宮本 真吾、松平 弘樹、高柳 英典、小柴 亨、目島 壮一、齊藤 丈靖、知京 豊裕、鯉沼 秀臣、長谷川 顕、藤森 直治、梅沢 仁、川原田 洋、高品質ゲート絶縁膜を用いたダイヤモンド MISFET と界面評価、秋季第 65 回応用物理学学会学術講演会、東北学院大学泉キャンパス (2004.9)

小柴 亨、平間 一行、高柳 英典、竹之内 智大、目島 壮一、与原 圭一朗、齊藤 丈靖、佐藤 允也、梅沢 仁、朴 慶治、藤森 直治、川原田 洋、ダイヤモンド表面オゾン処

理によるトランジスタ特性制御, 秋季第 65 回応用物理学会学術講演会, 東北学院大学泉キャンパス (2004.9)

平木 貴博, 川村 正太, 宋 光燮, 中村 雄介, 佐々木 順紀, 出川 宗里, 梅沢 仁, 川原田 洋, 古川 慧, 大木 貴史, 田中 雅也, 本橋 秀樹, 微細ダイヤモンド電解質溶液ゲート FET のバイオセンサ応用, 秋季第 65 回応用物理学会学術講演会, 東北学院大学泉キャンパス, (2004.9)

大木 貴史, 佐々木 順紀, 宋 光燮, 中村 雄介, 川村 正太, 出川 宗里, 田中 雅也, 平木 貴博, 梅沢 仁, 川原田 洋, 本橋 秀樹, ダイヤモンド表面の pH 感応性, 秋季第 65 回応用物理学会学術講演会, 東北学院大学泉キャンパス (2004.9)

本橋 秀樹, 出川 宗里, 宋 光燮, 中村 雄介, 川村 正太, 佐々木 順紀, 梅沢 仁, 川原田 洋, タンパク質を固定した電解質ゲートダイヤモンド FET, 秋季第 65 回応用物理学会学術講演会, 東北学院大学泉キャンパス (2004.9)

古川 慧, 中村 雄介, 宋 光燮, 張 国軍, 梁 正勲, 川村 正太, 梅沢 仁, 大泊 巖, 川原田 洋, 電解質ゲートダイヤモンド FET を利用した DNA センサ, 秋季第 65 回応用物理学会学術講演会, 東北学院大学泉キャンパス (2004.9)

梁 正勲, 宋 光燮, 張 国軍, 川村 正太, 中村 雄介, 佐々木 順紀, 出川 宗里, 梅沢 仁, 大泊 巖, 川原田 洋, ダイヤモンド表面に芳香族化合物を利用した DNA の固定化, 秋季第 65 回応用物理学会学術講演会, 東北学院大学泉キャンパス (2004.9)

村上 泰規, 中野 善和, 宋 光燮, 梅沢 仁, 座古 保, 船津 高志, 本多 光太郎, 古川 行夫, 川原田 洋, 超分散ダイヤモンド(UDD)を用いた生体分子固定とその評価, 秋季第 65 回応用物理学会学術講演会, 東北学院大学泉キャンパス (2004.9)

平木 貴博, 川村 正太, 宋 光燮, 梅沢 仁, 川原田 洋, 微細ダイヤモンド電解質溶液ゲート FET のバイオセンサへの 利用, 第 18 回ダイヤモンドシンポジウム, 産業技術総合研究所 (2004.11)

竹之内 智大, 小林 健作, 高野 義彦, 立木 実, 羽多野 毅, 鍾 国倣, 梅沢 仁, 川原田 洋, 高濃度ボロンドープ CVD ダイヤモンドの超伝導特性, 第 18 回ダイヤモンドシンポジウム, 産業技術総合研究所 (2004.11)

古川 慧, 中村 雄介, 張 国軍, 宋 光燮, 梅沢 仁, 川原田 洋, ダイヤモンド SGFET を利用した電荷検出型ラベルフリー DNA センサ, 第 18 回ダイヤモンドシンポジウム, 産業技術総合研究所 (2004.11)

村上 泰規, 中野 善和, 張 国軍, 梅沢 仁, 宋 光燮, 川原田 洋, 生体分子を固定した超分散ダイヤモンドの評価, 第 18 回ダイヤモンドシンポジウム, 産業技術総合研究所 (2004.11)

村上 泰規, 中野 善和, 宋 光燮, 張 国軍, 梅沢 仁, 川原田 洋, 生体分子固定による超分散性ダイヤモンド(UDDs)の分散性評価, 春季第 52 回応用物理学関係連合講演会, 埼玉大学 (2005.3)

小柴 亨, 平間 一行, 高柳 英典, 与原 圭一郎, 齊藤 丈靖, 小倉 政彦, 佐藤 允也, 梅沢 仁, 朴 慶浩, 川原田 洋, 水素終端ダイヤモンドFETチャネル下のBドープ層の影響, 春季第52回応用物理学関係連合講演会, 埼玉大学 (2005.3)

田中 雅也, 荻原 大輔, 平間 一行, 佐々木 順紀, 宋 光燮, 梅沢 仁, 川原田 洋, 負電荷保持薄膜の表面形成による水素終端ダイヤモンドp型表面伝導の向上, 春季第52回応用物理学関係連合講演会, 埼玉大学 (2005.3)

平木 貴博, 川村 正太, 宋 光燮, 中村 雄介, 佐々木 順紀, 出川 宗里, 梅沢 仁, 川原田 洋, 微細電解質溶液ゲートFETを用いた高感度バイオセンサ, 春季第52回応用物理学関係連合講演会, 埼玉大学 (2005.3)

大木 貴史, 佐々木 順紀, 宋 光燮, 梅沢 仁, 川原田 洋, ダイヤモンドSGFETのpH感応性に対するヒステリシス特性, 春季第52回応用物理学関係連合講演会, 埼玉大学 (2005.3)

古川 慧, 中村 雄介, 宋 光燮, 張 国軍, 梁 正勲, 梅沢 仁, 大泊 巖, 川原田 洋, SNPs検出に向けたSGFET-DNAセンサの応用, 春季第52回応用物理学関係連合講演会, 埼玉大学 (2005.3)

与原 圭一郎, 平間 一行, 齊藤 丈靖, 朴 慶浩, 佐藤 允也, 梅沢 仁, 川原田 洋, 低温酸化絶縁膜を用いたダイヤモンドMISFETの特性評価, 春季第52回応用物理学関係連合講演会, 埼玉大学 (2005.3)

高柳 英典, 平間 一行, 小柴 亨, 与原 圭一郎, 齊藤 丈靖, 朴 慶浩, 佐藤 允也, 梅沢 仁, 川原田 洋, ゲート長の微細化によるダイヤモンドMISFETの高周波特性の改善, 春季第52回応用物理学関係連合講演会, 埼玉大学 (2005.3)

竹之内 智大, 小林 健作, 高野 義彦, 長尾 雅則, 坂口 勲, 立木 実, 羽多野 毅, 鍾国倣, 梅沢 仁, 川原田 洋, 高濃度ボロンドープCVDホモエピタキシャルダイヤモンドの超伝導特性, 春季第52回応用物理学関係連合講演会, 埼玉大学 (2005.3) (招待講演)

目島 壮一, 畑 英夫, 新井 達也, 梅沢 仁, 黒沢 淳, ドミンゴ フェレル, 品田 賢宏, 大泊 巖, 川原田 洋, 基板温度制御Niイオン照射によるダイヤモンド局所低抵抗領域の形成, 春季第52回応用物理学関係連合講演会, 埼玉大学 (2005.3)

加藤宙光, (001)面リンドープn形ダイヤモンド薄膜の成長とその物性評価, AIST-DRC, ニューダイヤモンドフォーラム 平成17年度第1回研究会 (2005)

加藤宙光, 山崎聡, 大串秀世, (001)面リンドープn形ダイヤモンド半導体の物性評価-SIMSマッピング解析-, AIST-DR, 第66回応用物理学会学術講演会, 受賞講演、徳島大学 (2005.9.5-7)

竹之内 智大, 手塚 真一郎, 石綿 整, 高野 義彦, 長尾 雅則, 坂口 勲, 立木 実, 羽多野 毅, Hoesch Moritz, 福田 竜生, 水木 純一郎, 川原田洋, 高濃度ボロンドープCVDホモエピタキシャルダイヤモンドの超伝導特性II, 2005年秋季第66回応用物理学会学術講演会, 受賞講演、徳島大学 (2005.9)

李 成奇, Christoph E. Nebel, 竹内大輔, 山崎雄一, 徳田規夫, 山崎 聡, 大串秀世,

種々の酸素化処理方法による(111)ダイヤモンド表面伝導層の評価, AIST-DR, 第 19 回ダイヤモンドシンポジウム, 208, 大阪大学(2005.9.24-25)

坂口紀史, 「高エネルギー電子線照射下での非平衡粒界構造変化・偏析挙動」, 第 12 回 CCSE ワークショップ, 東京 (2005)

堀江俊宏, 木下博嗣, 坂口紀史, 市野瀬英喜, 「低放射化フェライト鋼の電子線/He 照射挙動」, 平成 16 年度日本金属学会・日本鉄鋼協会両支部合同冬季講演大会, 室蘭 (2005)

山田和治, 木下博嗣, 市野瀬英喜, 「Ti イオン注入による純 Al の相組織解析」, 平成 16 年度日本金属学会・日本鉄鋼協会両支部合同冬季講演大会, 室蘭 (2005)

山田和治, 木下博嗣, 高橋平七郎, 市野瀬英喜, 「Ni イオン注入による純 Al の相組織解析」, 日本顕微鏡学会北海道支部平成 16 年度学術講演会, 札幌 (2005)

小門礼, 米塚健太郎, 木下博嗣, 坂口紀史, 市野瀬英喜, 「イオンドープ多結晶 Si における粒界偏析サイトの同定」, 平成 17 年度日本金属学会・日本鉄鋼協会両支部合同夏季講演会, 室蘭 (2005)

岩崎 孝之, 鍾 国倣, 相川 拓海, 吉田 剛, 川原田 洋, 高密度・垂直配向単層カーボンナノチューブの成長機構解明,; Waseda Univ., 第 29 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 京都大学 (2005.7)

手塚 真一郎, 石綿 整, 竹之内 智大, 高野 義彦, 長尾 雅則, 坂口 勲, 立木 実, 羽多野 毅, 川原田 洋, 高濃度ボロンドープ CVD ダイヤモンド超伝導体における Jc 評価構造の検討, Waseda Univ., 2005 年秋季第 66 回応用物理学会学術講演会, 徳島大学 (2005.09)

山内 真太郎, 平間 一行, 小柴 亨, 与原 圭一朗, 高柳 英典, 佐藤 允也, 宋 光燮, 小倉 政彦, 齊藤 丈靖, 朴 慶浩, 藤森 直治, 川原田 洋, 高周波ダイヤモンド MISFET におけるホールキャリア速度の向上, Waseda Univ., 2005 年秋季第 66 回応用物理学会学術講演会, 徳島大学 (2005.09)

村上 泰規, 中野 善和, 梁 正勲, 宋 光燮, 張 国軍, 梅沢 仁, 川原田 洋, 表面修飾した超分散性ダイヤモンド(UDDs)の分散性評価, 2005 年秋季第 66 回応用物理学会学術講演会, 徳島大学 (2005.9)

森金 亮太, 岩崎 孝之, 鍾 国倣, 相川 拓海, 吉田 剛, 川原田 洋, 高密度・垂直配向単層カーボンナノチューブの成長機構解明, 2005 年秋季第 66 回応用物理学会学術講演会, 徳島大学 (2005.9)

平木 貴博, 宋 光燮, 張 国軍, 梁 正勲, 大泊 巖, 川原田 洋, 微細ダイヤモンド電解質溶液ゲート FET を用いた高感度 DNA センサ, 2005 年秋季第 66 回応用物理学会学術講演会, 徳島大学 (2005.9)

高橋 宏徳, 古川 慧, 宋 光燮, 張 国軍, 梁 正勲, 大泊 巖, 川原田 洋, ダイヤモンド SGFET-DNA センサにおけるハイブリダイゼーション検出の温度依存特性, 2005 年秋季第 66 回応用物理学会学術講演会, 徳島大学 (2005.9)

佐々木 順紀, 大木 貴史, 出川 宗里, 平木 貴博, 梁 正勲, 宋 光燮, 川原田 洋, ダイヤモンド SGFET の pH 感応性と時間応答, 2005 年秋季第 66 回応用物理学会学術講演会, 徳島大学 (2005.9)

竹之内 智大, 手塚 真一郎, 石綿 整, 高野 義彦, 長尾 雅則, 坂口 勲, 立木 実, 羽多野 毅, Hoesch Moritz, 福田 竜生, 水木 純一郎, 川原田 洋, 高濃度ボロンドープ CVD ホモエピタキシャルダイヤモンドの超伝導特性 II, 2005 年秋季第 66 回応用物理学会学術講演会, 徳島大学 (2005.9)

森金 亮太, 岩崎 孝之, 鍾 国倣, 相川 拓海, 吉田 剛, 川原田 洋, 放電型マイクロ波プラズマ CVD 法による単層カーボンナノチューブの成長制御, 第 19 回ニューダイヤモンドシンポジウム, 大阪大学コンベンションセンター(2005.11)

手塚 真一郎, 石綿 整, 竹之内 智大, 高野 義彦, 長尾 雅則, 坂口 勲, 立木 実, 羽多野 毅, 川原田 洋, 高濃度ボロンドープ CVD ダイヤモンド超伝導体における J_c 評価, 第 19 回ニューダイヤモンドシンポジウム, 大阪大学コンベンションセンター (2005.11)

水落憲和, 渡邊幸志, 新妻潤一, 関口隆史, 磯谷順一, 大串秀世, 山崎聡, エピタキシャルダイヤモンドにおける水素関連欠陥の光学特性に与える影響の研究, AIST-DR, 第 19 回ダイヤモンドシンポジウム, 大阪大学 (2005.9.24-25)

水落憲和, 渡邊幸志, 新妻潤一, 関口隆史, 磯谷順一, 大串秀世, 山崎聡, CVD ホモエピタキシャルダイヤモンドにおける水素関連欠陥の ESR とカソードルミネッセンスによる研究 - 光学特性に与える影響, AIST-DRC, 第 44 回電子スピンスサイエンス学会年会, 仙台 (2005.10.24-26)

李 成奇, 竹内大輔, C. E. Nebel, 山崎雄一, 徳田規夫, 山崎 聡, 大串秀世, B doped (111) ホモエピタキシャルダイヤモンドでの Schottky 障壁の酸素化処理依存性, AIST-DRC, 第 53 回 応用物理学関係連合講演会, 武蔵工業大学 (2006.03.22-26)

牧野俊晴, 加藤宙光, 小倉政彦, 渡邊幸志, 山崎聡, 大串秀世, (001)面上に作製したダイヤモンド pn 接合の電気・光学特性, AIST-DR, 第 53 回 応用物理学関係連合講演会, 武蔵工業大学 (2006.3.22-26)

小倉政彦, 牧野俊晴, 梅澤仁, 李成奇, Nebel Erwin Christoph, 山崎聡, 大串秀世, ホウ素ドープ CVD ダイヤモンド薄膜のホールバーによる電気特性評価, AIST-DRC, 第 53 回応用物理学関係連合講演会, 武蔵工業大学 (2006.3.22-26)

久保岳人, 秋野智弘, 小松隆宏, 村山和郎, 小倉政彦, 李成奇, 山崎聡, 大串秀世, CVD ダイヤモンド薄膜の紫外・近赤外同時照射による光電流スペクトル, AIST-DR, 第 53 回応用物理学関係連合講演会, 武蔵工業大学 (2006.3.22-26)

水落憲和, 渡邊幸志, 加藤宙光, 新妻潤一, 関口隆史, 磯谷順一, 山崎聡, 大串秀世, 重水素を用いたプラズマ CVD ダイヤモンド合成における欠陥濃度低減化, AIST-DRC, 第 53 回応用物理学関係連合講演会, 武蔵工業大学 (2006.3.22-26)

李 成奇, 竹内大輔, C. E. Nebel, 山崎雄一, 徳田規夫, 山崎 聡, 大串秀世, B doped (111)ホモエピタキシャルダイヤモンドでの Schottky 障壁の酸素化処理依存性

第 53 回 応用物理学関係連合講演会, 武蔵工業大学 (2006.03.23)

上塚洋, D.Shin, 徳田規夫, C.Nebel, 「ニトロフェニル基修飾ダイヤモンド表面の AFM 観察」, 2006 年秋季応用物理学学会学術講演大会, 立命館大学(2006. 8)

市野瀬英喜, 超高压電子顕微鏡による高分解能化の夢, 第 44 回茅コンファレンス「物性研究における計測技術の最前線」(2006)

水落憲和, 渡辺幸志, 牧野俊晴, 加藤宙光, 新妻潤一, 関口隆史, 磯谷順一, 大串秀世, 山崎聡, 重水素を用いたプラズマ CVD ダイヤモンド合成高品質化における選択的エッチングの効果, 第 67 回応用物理学学会学術講演会,立命館大学 (2006.08.29)

李 成奇, 竹内大輔, C. E. Nebel, 徳田規夫, 山崎雄一, 山崎聡, 大串秀世, 酸化処理方法に依存する B-doped (111) ホモエピタキシャルダイヤモンドの電気的特性 第 20 回 ダイヤモンドシンポジウム, 東京大学 (2006.11.21)

徳田規夫, 梅沢仁, 李成奇, 小倉雅彦, 山部紀久夫, 大串秀世, 山崎聡, 「ダイヤモンド(111)基板上へのステップフリー表面の形成」, 第20回ダイヤモンドシンポジウム, 東京大学 駒場リサーチキャンパス (2006.11)

徳田規夫, 三木 一司, 梅沢仁, 李成奇, 小倉雅彦, 山部紀久夫, 大串秀世, 山崎聡, 「ダイヤモンド(111)メサ上へのステップフリー表面の形成」, 第 26 回表面科学講演大会, 大阪大学コンベンションセンター (2006.11)

徳田規夫, 梅沢仁, 李成奇, 小倉雅彦, 山部紀久夫, 大串秀世, 山崎聡, 「ステップフロー成長を用いたダイヤモンド(111)表面上へのステップフリー表面の形成」, 2006 年秋季応用物理学学会学術講演大会, 立命館大学 (2006. 8)

D. Shin, 徳田規夫, 李成奇, C. E. Nebel, Surface Characteristics of DNA bonding and Hybridization on Boron doped Single Crystalline CVD diamond, 第20回ダイヤモンドシンポジウム, 東京大学 駒場リサーチキャンパス (2006.11)

上塚洋, Dongchan Shin, 徳田規夫, 佐伯和彦, C. E. Nebel, B-ドーピング単結晶ダイヤモンド上に電気化学的に作成したニトロフェニル分子層のキャラクタリゼーション, 第20回ダイヤモンドシンポジウム, 東京大学 駒場リサーチキャンパス (2006.11)

手塚 真一郎, 石綿 整, 竹之内 智大, 高野 義彦, 長尾 雅則, 坂口 勲, 立木 実, 羽多野 毅, 川原田 洋, 高濃度ボロンドープ CVD ダイヤモンド超伝導体における Jc 評価②, 2006 年春季第 53 回応用物理学学会学術講演会, 武蔵工業大学 (2006.3)

小出 敬, 新井 達也, 目島 壮一, 平間 一行, 宋 光燮, ドミンゴ フェレル, 品田 賢宏, 大泊 巖, 川原田 洋, ダイヤモンドへのイオン照射による 局所低抵抗層の形成とその応用, 2006 年春季第 53 回応用物理学学会学術講演会, 武蔵工業大学 (2006.3)

高橋 宏徳, 古川 慧, 宋 光燮, 張 国軍, 梁 正勲, 大泊 巖, 川原田 洋, SGFET-DNA センサにおける電圧印加による SNPs 検出, 2006 年春季第 53 回応用物理学学会学術講演会, 武蔵工業大学 (2006.3)

石綿 整, 小泉 聡, 手塚 真一郎, 竹之内 智大, 高野 義彦, 長尾 雅則, 坂口 勲, 羽多野 毅, 川原田 洋, 濃度 10% のボロンドープダイヤモンドの電気特性, 2006 年春季第 53

回応用物理学会学術講演会, 武蔵工業大学 (2006.3)

森金 亮太, 岩崎 孝之, 鍾 国倣, 江面 知彦, 筒井 謙, 和田 恭雄, 川原田 洋, 配線
応用へ向けたナノサイズビア構造からの単層カーボンナノチューブ成長, 2006 年春季第 53
回応用物理学会学術講演会, 武蔵工業大学 (2006.3)

平間 一行, 山内 真太郎, 佐藤 允也, 川原田 洋, ホール蓄積層を用いたダイヤモンド
MISFETのパワー特性, 2006 年春季第 53 回応用物理学会学術講演会, 武蔵工業大学
(2006.3)

梁 正勲, 宋 光燮, 佐々木 順紀, 古川 慧, 平木 貴博, 高橋 宏徳, 川原田 洋, ハイ
ブリダイゼーション速度調節によるSGFET-DNAセンサの特性, 2006 年春季第 53 回
応用物理学会学術講演会, 武蔵工業大学 (2006.3)

K.Hirama, S.Yamauchi, H.Takayanagi, K.Yohara, T.Koshiba, M.Satoh, H.Kawarada, RF
power evaluation of diamond MISFETs using load pull measurement, 第25回電子材料シン
ポジウム, ホテルサンバレー富士見 (2006.7)

小出 敬, 目島 壮一, 平間 一行, 坪内 信輝, 小倉 政彦, 茶谷原 昭義, 鹿田 真一, 品
田 賢宏, 大泊 巖, 川原田 洋 “収束イオンビームによるBイオンダイヤモンドの半導体特
性, 2006年秋季第67回応用物理学会学術講演会, 立命館大学 (2006.8)

福本 亘, 與原 圭一郎, 田中 雅也, 平間 一行, 川原田 洋, 負電荷保持薄膜のパッシ
ベーションによるダイヤモンドFET特性の改善, 2006年秋季第67回応用物理学会学術講演
会, 立命館大学 (2006.8)

岡田 竜介, 石綿 整, 竹之内 智大, 入山 慎吾, 立木 実, 高野 義彦, 石井 聡, 奥津
貴史, 上田 真也, 川原田 洋, MISFET 構造を用いたダイヤモンド2次元正孔ガスの低温
特性評価, 2006 年秋季第 67 回応用物理学会学術講演会, 立命館大学 (2006.8)

田中 雅也, 大木 貴史, 平間 一行, 宋 光燮, 川原田 洋, 水素終端ダイヤモンドP型
表面蓄積層における O₂-イオンの影響, 2006 年秋季第 67 回応用物理学会学術講演会,
立命館大学 (2006.8)

入山 慎吾, 竹之内 智大, 石綿 整, 岡田 竜介, 立木 実, 高野 義彦, 石井 聡, 奥津
貴史, 上田 真也, 川原田 洋, 高濃度ボロンドープ CVD ダイヤモンド超伝導体における
合成条件と T_c の関係, 2006 年秋季第 67 回応用物理学会学術講演会, 立命館大学
(2006.8)

神宮 宜克, 小柴 亨, 高柳 英典, 山内 真太郎, 與原 圭一郎, 平間 一行, 岩崎 孝
之, 川原田 洋, 先端放電型プラズマによるダイヤモンド正孔蓄積層の低温回復, 2006 年
秋季第 67 回応用物理学会学術講演会, 立命館大学 (2006.8)

②ポスター発表 (国内 20件、海外 23件)

T.Arai, H.Hata, H.Umezawa, D.Ferrer, T.Shinada, I.Ohdomari, H.Kawarada, Modification of diamond thin films utilizing electron beam and focused-ion beam, 15th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides & Silicon Carbide, Riva Del Garda, Italy, (2004.9)

S.Kawamura, K.S.Song, H.Umezawa, Y.Nakamura, Y.Sasaki, M.Degawa, H.Kawarada, Miniaturized electrolyte solution gate FET on polycrystalline diamond, 15th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides & Silicon Carbide, Riva Del Garda, Italy, (2004.9)

Y.Nakano, H.Umezawa, G-J.Zhang, Y.Kaibara, K.S.Song, T.Zako, T.Funatsu, K.Honda, Y.Furukawa, H.Kawarada, Immobilization of biological molecule using ultra-dispersed diamond and its application, 15th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides & Silicon Carbide, Riva Del Garda, Italy, (2004.9)

T.Makino, H.Kato, S.-Gi Ri, Y.Chen, H.Watanabe, K.H.Park, H.Okushi, Electrical characterization of homoepitaxial diamond p-n+ junction, AIST-DRC, ICNDST-10, Tsukuba (2005.5.11-14)

T.Makino, H.Kato, M.Ogura, H.Watanabe, S.-Gi Ri, Y.Chen, S.Yamasaki, H.Okushi, Electrical and optical characterizations of homoepitaxial diamond p-n junction, AIST-DRC, Diamond 2005, Toulouse, France (2005.9.11-16)

M.Ogura, N.Mizuochi, S.Yamasaki, H.Okushi, Passivation effects of deuterium exposure of B-doped CVD homoepitaxial diamond films, AIST-DRC, ICNDST-10 (2005.5.11-14)

H.Watanabe, H.Kume, N.Mizuochi, S.Yamasaki, S.Kanno, H.Okushi, Nitrogen incorporation in homoepitaxial diamond thin film, AIST-DRC, Diamond 2005, Toulouse, France (2005.9.11-16)

K.Murayama, N.Kodaira, T.Makino, M.Ogura, S.-G.Ri, D.Takeuchi, S.Yamasaki, H.Okushi, Temperature evolution of photocurrent spectra in undoped and boron doped homoepitaxial diamond CVD films, AIST-DRC, Diamond 2005, Toulouse, France (2005.9.11-16)

H.Watanabe, H.Kume, S.Kanno, H.Okushi, Cathodoluminescence characterization of nitrogen-doped homoepitaxial diamond thin film, AIST-DRC, ICNDST-10, Tsukuba (2005.5.11-14)

M.Tanaka, D.Ogiwara, Y.Sasaki, K.S.Song, H.Umezawa, H.Kawarada, Control of p-type surface conductivity through charged membranes on the hydrogen-terminated diamond surface, The 10th International Conference on New Diamond Science and Technology, AIST, Tsukuba, Japan (2005.5)

K.Yohara, K.Hirama, T.Saitoh, K.Park, M.Satoh, H.Umezawa, H.Kawarada, Development of diamond MISFETs with low-temperature oxidized alumina gate insulator, The 10th International Conference on New Diamond Science and Technology, AIST, Tsukuba, Japan

(2005.5)

T.Aikawa, T.Yoshida, T.Iwasaki, R.Hosaka, G.Zhong, H.Kawarada, Super long catalyst life time over 20 hours for the growth of single-walled and multiwalled carbon nanotubes, The 10th International Conference on New Diamond Science and Technology, AIST, Tsukuba, Japan (2005.5)

Y.Sasaki, T.Ohki, K.S.Song, M.Degawa, H.Kawarada, Drift and hysteresis characteristics on the pH sensitive diamond SGFET, 16th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides & Silicon Carbide, Toulouse, France (2005.9)

G.F.Zhong, T.Iwasaki, T.Yoshida, T.Aikawa, H.Kawarada, Controlled growth of single-walled carbon nanotubes by point-arc microwave plasma CVD, 16th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides & Silicon Carbide, Toulouse, France (2005.9)

T.Aikawa, T.Yoshida, T.Iwasaki, G.F.Zhong, H.Kawarada, How to achieve millimeter long vertically aligned single-walled carbon nanotubes by plasma assistant CVD?, 16th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides & Silicon Carbide, Toulouse, France (2005.9)

Y.Murakami, Y.Nakano, G.J.Zhang, K.S.Song, H.Kawarada, Dispersibility evaluation of ultra-dispersed diamonds(UDDs) immobilized biological molecules, 16th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides & Silicon Carbide, Toulouse, France (2005.9)

T.Hiraki, K.S.Song, G.J.Zhang, J.H.Yang, I.Ohdomari, H.Kawarada, The miniaturized diamond electrolyte solution-gate FET (SGFET) to realize in vivo diagnostics of disease, 16th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides & Silicon Carbide, Toulouse, France (2005.9)

D.Ogiwara, M.Tanaka, Y.Sasaki, K.Hirama, K.S.Song, H.Kawarada, Influence of negatively charged adsorbates on hydrogen-terminated p-type diamond surface, 16th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides & Silicon Carbide, Toulouse, France (2005.9)

S.Mejima, T.Arai; K.Hirama, H.Umezawa, F.Domingo, T.Shinada, I.Ohdimar, H.Kawarada, Fabrication of low resistive layer in diamond surface by Ni Ion irradiation at low doses using FIB, International Conference on Silicon Carbide and Related Materials 2005, Pennsylvania, U. S. A.(2005.9)

T.Koshiba, K.Hirama, T.Saito, M.Ogura, M.Sato, H.Umezawa, K.H.Park, H.Kawarada, Influences of B-doped layer under the channel of H-terminated diamond, FETs, International Conference on Silicon Carbide and Related Materials 2005, Pennsylvania, U. S. A.(2005.9)

T.Ohki, K.S.Song, G.J.Zhang, J. H.Yang, I.Ohdomari, H.Kawarada, Immobilization of streptavidin using biotin-avidin interaction on the diamond surface, 17th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides, Estoril, Portugal, (2006.9)

T.Koide, T.Arai, S.Mejima, K.Hirama, K.S.Song, D.Ferrer, T.Shinada, I.Ohdomari, H.Kawarada, Fabrication and application of low resistive layer by Ion irradiation into diamond, 17th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides, Estoril, Portugal, (2006.9)

S.Yamauchi, K.Hirama, T.Koshiba, K.Yohara, H.Takayanagi, H.Kawarada, Evaluation of effective carrier mobility of two-dimensional accumulation layer on diamond FET, 17th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides, Estoril, Portugal, (2006.9)

目島 壮一, 新井 達也, 梅沢 仁, 川原田 洋, Ni イオン照射によるダイヤモンド FET の低抵抗ソース・ドレイン領域の形成, 第 18 回ダイヤモンドシンポジウム, 産業技術総合研究所, (2004.11)

小柴 亨, 平間 一行, 梅沢 仁, 川原田 洋, ダイヤモンド表面オゾン処理によるトランジスタ特性制御, 第 18 回ダイヤモンドシンポジウム, 産業技術総合研究所 (2004.11)

齋藤 丈靖, 小倉 政彦, 朴 慶浩, 大串 秀世, 平間 一行, 梅沢 仁, 川原田 洋, Bドーブ(100)ダイヤモンド水素終端表面を利用した FET の作成, 第 18 回ダイヤモンドシンポジウム, 産業技術総合研究所 (2004.11)

牧野俊晴, 加藤宙光, 小倉政彦, 渡邊幸志, 李成奇, 山崎聡, 大串秀世, (001)面上に作製した pn 接合の電気・光学特性, AIST-DR, 第 19 回ダイヤモンドシンポジウム, 大阪大学 (2005.9.24)

李成奇, 小倉政彦, 加藤宙光, 渡邊幸志, 牧野俊晴, 山崎聡, 大串秀世, ボロンドープ(111)ホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜の合成と評価(II), AIST-DRC, 第 66 回応用物理学会学術講演会, 徳島大学 (2005.9.5-7)

小出 敬, 新井 達也, 目島 壮一, 宋 光燮, ドミンゴ フェレール, 品田 賢宏, 大泊 巖, 川原田 洋, 昇温ダイヤモンド表面への Ni イオン照射による局所低抵抗領域の電気特性, 2005 年秋季第 66 回応用物理学会学術講演会, 徳島大学 (2005.9)

石綿 整, 手塚 真一郎, 竹之内 智大, 高野 義彦, 長尾 雅則, 坂口 勲, 立木 実, 羽多野 毅, 川原田 洋, 高濃度ボロンドープ CVD ダイヤモンドにおけるキャリア密度の評価, 2005 年秋季第 66 回応用物理学会学術講演会, 徳島大学 (2005.9)

小出 敬, 新井 達也, 目島 壮一, 平間 一行, ドミンゴ フェレール, 宋 光燮, 品田 賢宏, 大泊 巖, 川原田 洋, ダイヤモンド表面への重金属イオン照射による局所低抵抗層の形成とその応用, 第 19 回ニューダイヤモンドシンポジウム, 大阪大学コンベンションセンター(2005.9)

高橋 宏徳, 古川 慧, 宋 光燮, 張 国軍, 梁 正勲, 大泊 巖, 川原田 洋, ダイヤモンド SGFET-DNA センサにおけるハイブリダイゼーション制御, 第 19 回ニューダイヤモンドシンポジウム, 大阪大学コンベンションセンター (2005.9)

坂本 琢磨, 佐々木 順紀, 大木 貴史, 出川 宗里, 平木 貴博, 梁 正勲, 宋 光燮, 川原田 洋, ダイヤモンド SGFET の pH 感応性と時間応答, 第 19 回ニューダイヤモンドシンポジウム, 大阪大学コンベンションセンター (2005.9)

石綿 整, 手塚 真一郎, 竹之内 智大, 高野 義彦, 長尾 雅則, 坂口 勲, 立木 実, 川原田 洋, 高濃度ボロンドープ CVD ダイヤモンドにおけるキャリア密度の評価, 第 19 回ニューダイヤモンドシンポジウム, 大阪大学コンベンションセンター (2005.9)

大木 貴史, 出川 宗里, 本橋 秀樹, 宋 光燮, 川原田 洋, カルモジュリンを用いたダイヤモンド電解質ゲート FET による Ca^{2+} の検出, 2006 年秋季第 67 回応用物理学会学術講演会, 立命館大学, (2006.8)

久我 翔馬, 梁 正勲, 高橋 宏徳, 宋 光燮, 川原田 洋, 表面修飾を用いた SGFET-DNA センサの特性, 2006 年秋季第 67 回応用物理学会学術講演会, 立命館大学, (2006.8)

渡邊幸志, 久米博, 菅野正吉, 大串秀世, 窒素ドープホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜からのエキシトン発光, AIST-DRC, 第 66 回応用物理学会学術講演会, 徳島大学 (2005.9.5-7)

渡邊幸志, 菅野正吉, 大串秀, 2 つのピークから構成されるダイヤモンドからのエキシトン発光スペクトルの起源, AIST-DRC, 第 19 回ダイヤモンドシンポジウム, 大阪大学 (2005.9.24-25)

渡邊幸志, 菅野正吉, 山崎聡, 大串秀世, 高品質ホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜からのエキシトン発光強度の空間分布観測, AIST-DRC, 第 53 回応用物理学関係連合講演会, 武蔵工業大学 (2006.3.22-26)

牧野俊晴, 李成奇, 加藤宙光, 徳田規夫, 渡邊幸志, 小倉政彦, 山崎聡, 大串秀世, ダイヤモンド紫外線発光デバイス, (独) 科学技術振興機構 ナノテクノロジー分野別バーチャルラボ成果報告会 (2006.7)

牧野俊晴, 加藤宙光, 小倉政彦, 徳田規夫, 李成奇, 渡邊幸志, 山崎聡, 大串秀世, (001) 面上に作製したダイヤモンド p-i-n 接合の電気・電流注入発光特性, 第 67 回応用物理学会学術講演会, 立命館大学 (2006.8.)

牧野俊晴, 徳田規夫, 加藤宙光, 小倉政彦, 渡邊幸志, 李成奇, 山崎聡, 大串秀世, (001) 面上に作製したダイヤモンド pin 接合からの高効率自由励起子発光, 第 20 回ダイヤモンドシンポジウム (2006.11)

山崎雄一, 竹内大輔, 石川健治, 山崎聡, アルゴン/水素イオン混合照射によるダイヤモンド表面欠陥層の構造変化, 第 67 回応用物理学会学術講演会, 立命館大学 (2006.8.)

(4)特許出願(国内 16件、海外 1件)

発明者: 長谷川雅考 他2名
発明の名称: n型ダイヤモンド半導体とダイヤモンド半導体の電気伝導性変換方法
ならびに電子デバイス
出願人: 沖村憲樹(JST理事長)
出願日: 2003年4月14日

発明者: 久米博 他1名
発明の名称: 「ダイヤモンド紫外線センサー」
出願人: 沖村憲樹(JST理事長)
出願日: 2003年9月1日

発明者: 小倉正彦 他2名
発明の名称: 「ダイヤモンド薄膜製造方法」
出願人: 吉川弘之(産総研理事長)
出願日: 2003年9月1日

発明者: 大串 秀世 他6名
発明の名称: ダイヤモンド半導体発光素子
出願人: 吉川弘之(産総研理事長)
出願日: 2004年12月15日
出願番号: 特許願2004-362831

発明者: 加藤 宙光 他3名
発明の名称: リン原子がドーピングされたn形(100)面方位ダイヤモンド半導体単結晶膜及びその製造方法
出願人: 吉川弘之(産総研理事長)
出願日: 2005年2月3日
出願番号: 特許願2005-027181

発明者: 坪内信輝 他3名
発明の名称: ダイヤモンドのオーム性接合部の形成方法
出願人: 吉川弘之(産総研理事長)
出願日: 2005年2月24日
出願番号: 特許願2005-048140

発明者: 川原田洋 外4名
発明の名称: カルボキシル基修飾超分散ダイヤモンドの製造方法及び生体分子固定用超分散ダイヤモンド
出願人: 藤村忠正, 川原田洋
出願日: 2005年3月1日
出願番号: 特許願2005-56386

発明者: 高野義彦 外5名
発明の名称: 超電導性を有するホウ素ドーピングダイヤモンド薄膜
出願人: 早稲田大学
出願日: 2005年5月20日

出願番号: 独立行政法人 物質・材料研究機構

発明者: 李 成奇 他3名

発明の名称: 酸素終端(111)ダイヤモンド上におけるp型表面伝導層の製造方法

出願人: 吉川弘之(産総研理事長)

出願日: 2005年5月27日

出願番号: 特許願2005-154777

発明者: 渡邊幸志 他4名

発明の名称: ハイブリッド式電子銃

出願人: 吉川弘之(産総研理事長)

出願日: 2005年9月6日

出願番号: 特許願2005-257977

発明者: 渡邊幸志 他4名

発明の名称: カソードルミネッセンス検出装置

出願人: 吉川弘之(産総研理事長)

出願日: 2005年9月6日

出願番号: 特許願2005-257972

発明者: Christoph Erwin Nebel 他4名

発明の名称: ISFETからなる pHセンサ及びその製造方法

出願人: 吉川弘之(産総研理事長)

出願日: 2005年9月12日

出願番号: 特許願2005-263134

発明者: 水落憲和 他4名

発明の名称: 高品質合成ダイヤモンド膜、その製造方法及び用途

出願人: 吉川弘之(産総研理事長)

出願日: 2005年12月21日

出願番号: 特許願2005-368554

発明者: 李 成奇 他3名

発明の名称: 高濃度不純物ダイヤモンド薄膜及びその製造方法

出願人: 吉川弘之(産総研理事長)

出願日: 2006年1月17日

出願番号: 特許願22006-8118

発明者: 徳田規夫 他2名

発明の名称: ダイヤモンド表面上の原子的平坦面の選択的形成

出願人: 吉川弘之(産総研理事長)

出願日: 2006年5月11日

出願番号: 特許願2006-132145

発明者: 山崎聡 他7名

発明の名称: 高効率間接遷移型半導体紫外線発光素子

出願人: 吉川弘之(産総研理事長)

出願日: 2006年8月25日

出願番号: 特許願2006-228583

－海外特許－

発明者: 加藤宙光 他3名
発明の名称: リン原子がドーピングされたn型(100)面方位ダイヤモンド半導体単結晶膜及びその製造方法
出願人: 吉川弘之(産総研理事長)
出願日: 2006年1月26日
出願番号: PCT/JP2006/301210(WIPO)

(5) 受賞等

① 受賞

受賞者: 渡邊幸志(産総研)
賞の名前: 第17回 ダイヤモンドシンポジウム ポスターセッション優秀賞
授与者: ダイヤモンドシンポジウム
受賞日: 2003年11月27日

受賞者: 村上泰則(早大)
賞の名前: 第18回 ダイヤモンドシンポジウム ポスターセッション優秀賞
授与者: ダイヤモンドシンポジウム
受賞日: 2004年

受賞者: 中野善和(早大)
賞の名前: Diamond 2004 国際会議 ポスター賞
授与者: Diamond 2004
受賞日: 2004年

受賞者: 竹之内智大(早大)
賞の名前: 第52回応用物理学会関係連合講演奨励賞(2005年3月)
授与者: 応用物理学会
受賞日: 2005年3月

受賞者: 手塚真一郎(早大)
賞の名前: 第52回応用物理学会関係連合講演奨励賞(2005年3月)
授与者: 応用物理学会
受賞日: 2005年3月

受賞者: 加藤宙光(産総研)
賞の名前: 第64回応用物理学会講演奨励賞(2005年9月)
授与者: 応用物理学会
受賞日: 2005年9月7日

Editors Choice: Hideyo Okushi(産総研)
Title: Characteristics of excitonic emission in diamond
Phys.Stat.Sol,(a) 202, No.11, 2051-2058 (2005)

受賞者:水落憲和(産総研、筑波大学)
賞の名前: 第53回応用物理学会関係連合講演奨励賞(2006年3月)
授与者:応用物理学会
受賞日:2006年3月

受賞者:平間一行(早大)
賞の名前:電子材料シンポジウム賞
授与者:電子材料シンポジウム
受賞日:2006年6月

受賞者:徳田規夫(産総研)
賞の名前:第65回応用物理学会講演奨励賞(2006年8月)
タイトル:ステップフロー成長を用いたダイヤモンド(111)表面上へのステップフリー
表面の形成
授与者:応用物理学会
受賞日:2006年8月

受賞者:徳田規夫(産総研)
賞の名前:第20回 ダイヤモンドシンポジウム ポスター優秀賞
タイトル:「ダイヤモンド(111)基板上へのステップフリー表面の形成」
授与者:ダイヤモンドシンポジウム
受賞日:2006年11月21日

②新聞報道

日刊工業新聞 2004年7月23日 “多結晶ダイヤモンドで酵素固定”(早大)

朝日新聞 2004年8月5日 “ダイヤモンド超伝導状態に(物材機構と早大確認)”(早大)

日経産業新聞 2004年8月5日 “ダイヤモンド薄膜にホウ素添加 極低温で超電導に”
(早大)

毎日新聞 2004年8月5日 “ダイヤで超電導”(早大)

化学工業日報 2004年8月6日
“気相成長ダイヤモンド薄膜 ホウ素添加で超電導 物材機構と早大が確認”(早大)

日刊工業新聞 25面 2005年5月10日 “N形ダイヤモンド半導体 産総研, (001)面に初合成
—紫外線発光でpn接合確認—”(産総研)

サイエンスチャンネル(一部出演協力) 偉人たちの夢(99) ショックリー 2005年12月(産総研)

日経産業新聞 9面 2005年5月11日 “ダイヤモンド半導体 産総研, 量産向け新型
一次世代パワー素子に道—”(産総研)

日刊工業新聞 2006年8月29日 “ダイヤで深紫外線放射 産総研などダイオード開発”
(産総研)

日経産業新聞 2006年8月29日 “ダイヤで高効率 産総研など光変換効率10倍に”
(産総研)

朝日新聞夕刊 2006年9月4日 “「ダイヤモンド半導体」へ一歩 高効率の紫外線発光成功” (産総研)

<http://www.asahi.com/science/news/TKY200609040139.html>, “人造ダイヤでLED試作に成功” 2006年9月4日 (産総研)

<http://www.itmedia.co.jp/enterprise/articles/0612/27/news002.html>, “ダイヤモンドがLEDに？シリコンを超える未知のチカラ” 2006年12月27日 (産総研)

7 研究期間中の主な活動

(1)ワークショップ・シンポジウム等

年月日	名称	場所	参加人数	概要
H14.6.7	H14年度第1回チーム研究会	産業技術総合研究所	12名	
H15.1.27	H14年度第2回チーム研究会	産業技術総合研究所	15名	
H15.12.12	チーム全体の進捗説明会	産業技術総合研究所	21名	
H16.3.16	BECに関する集中討論会	産業技術総合研究所	15名	
H16.9.30	大串チーム研究会	北海道大学	20名	

8 結び

★研究領域の戦略目標に対する成果とその自己評価

以上、本報告では研究プロジェクトの研内容について総括したが、当プロジェクトの大きな成果として次の2点を主張したい。

■高効率深紫外線発光デバイスを実現:

高温下(室温から数百度)の高密度励起子による深紫外線(235nm)発光デバイスを実証したことで、この内容は従来の間接遷移型半導体の常識を破る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ている。さらに、この研究を通して、高性能 p-n 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ることに意義があるものと考えている。

■数十 K の温度下の擬平衡状態でボーズ凝縮の臨界密度に対応する高密度励起子状態を実現

未解決の励起子によるボーズ凝縮の実現に関して、ダイヤモンドの励起子の持つ優れた特性からその実現に一步近づく結果を得た。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が評価できる。

このほか、①で記述したように、研究領域の戦略目標を考慮して、当プロジェクトを実施するにあたって設定した3つの狙いについては以下の通りである。

- **ダイヤモンドの電子デバイス応用への突破口：**
高効率発光デバイスの成功でこの狙いは果たせた。
- **高温・ナノスペースでの高密度励起子状態の新研究領域の開拓：**
この狙いは5年間でかなり近づけたと思うが、ボーズ凝縮の実証という点ではまだ十分でなく、機会があれば今後この内容を展開したい。
- **極限微細加工技術によるナノテクノロジーの基盤確立：**
この狙いについて十分に果たすことができなかった。今後の課題として次の世代に委託したい。

○今後の研究のあるべき方向

本研究の高効率紫外線発光ダイオードの成功は、現在のエレクトロニクスの基盤材料と知られている同じ単元素で間接遷移型のシリコン半導体でLEDができたことに対応するものである。結晶学的にはダイヤモンドはシリコンと同じ半導体に属し、シリコンより優れた物性を持っていますので、将来電子デバイスとしても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が期待される。これと今回の発光デバイスを組み合わせたダイヤモンドによって、シリコンでは実現できていない1つの材料で両方の機能をもつ夢のデバイスの実現が可能になってきた。