

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 8日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21360155

研究課題名（和文）巨大同位体効果にもとづくダイヤモンド半導体中のフォノンと電子物性に関する研究

研究課題名（英文）Giant isotope effect on phonon and carrier in semiconductor diamond

研究代表者

渡邊 幸志（WATANABE HIDEYUKI）

独立行政法人産業技術総合研究所・ダイヤモンド研究ラボ・主任研究員

研究者番号：50392684

研究成果の概要（和文）：

同位体濃縮されたメタンガスによるマイクロ波プラズマCVDによって、同位体濃縮された¹²Cと¹³Cのダイヤモンドを1ナノメートルオーダーで積層させることが出来る事を示した。その結果、そのホモ接合界面に生じたバンドギャップ差によりキャリアが閉じ込めだけでなく、フォノンにおいても閉じ込めが起こる可能性が出てきた。本結果は、同位体ダイヤモンドが、現時点においてダイヤモンドのバンドエンジニアリングの有効な手段の一つとなる可能性を示した。

研究成果の概要（英文）：

We succeeded in synthesizing a stack of alternating, nano-meter thick layers of isotopically enriched ¹²C and ¹³C diamonds using microwave plasma-assisted CVD with isotopically enriched methane gases. We suggested the feasibility of synthesizing a diamond superlattice comprising very thin diamond layers whose well width is as small as 1 nm. We also found that the carriers are confined due to the band gap difference in the homojunction interface. The possibility has been raised that the confinement of phonons also occurs in the isotopic diamond superlattice. We found that, currently, isotopic diamonds have a possibility to provide an effective means for facilitating the band engineering of diamond.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	6,400,000	1,920,000	8,320,000
2010年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2011年度	2,000,000	600,000	2,600,000
年度			
年度			
総計	11,000,000	3,300,000	14,300,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電子・電気材料工学

キーワード：電気・電子材料、ダイヤモンド、同位体効果

1. 研究開始当初の背景

あらゆる物質を構成しているほぼすべての原子には、自然界の中で一定割合をもつ安定同位体原子が存在している。安定同位体原子（以下、同位体原子）は、原子核を構成している中性子の数が異なっているもので、元素としては同じであるが、原子としては全く異なる資源となる。特に化学的な性質は類似しているとされているが、中性子の数が異なるため、原子そのものの質量が大きく異なっている。自然界に存在している割合は、例えば、シリコン（Si）においては ^{28}Si (92.2%)、 ^{29}Si (4.7%)、 ^{30}Si (3.1%)の3種、ゲルマニウム（Ge）においては、 ^{70}Ge (20.38%)、 ^{72}Ge (7.76%)、 ^{73}Ge (36.72%)、 ^{74}Ge (36.72%)、 ^{76}Ge (7.83%)の5種が共存している。また、ダイヤモンドを構成している原子である炭素は ^{12}C (98.9%)、 ^{13}C (1.1%)の割合で2種共存している。しかしながら、同位体原子の利用は、医療用診断のトレーサーや超伝導などの極一部の利用にとどまっている。

2. 研究の目的

本研究では、シリコンに比べて極めて大きな同位体効果が予想されるダイヤモンドを合成し、その量子状態（フォノン状態、電子状態）を詳細に検討する。それによって、同位体半導体だけに出現する革新的な「要素」を見だし、将来の量子効果デバイス等の基盤となる知見探索を目指す。

3. 研究の方法

卓越した優れた特性を持つダイヤモンドで新規に検討する同位体原子置換と同位体材料のホモ結合による界面エンジニアリングから見いだされる機能の特異性に着目し、その同位体効果を精密に観測するための最良のプラットフォームを提案するため、高品質で高純度な同位体組成操作されたダイヤモンド単結晶合成技術の確保が最も重要となる。本研究では、はじめに、ダイヤモンドの合成法の一つであるマイクロ波プラズマCVD法で、ダイヤモンドの同位体原子置換による同位体ダイヤモンドの結合界面の形成条件を系統的に探索し、界面の完成度と物性の関係について実験的知見を蓄積しながら制御と計測方法を確立する。

合成されたダイヤモンドは、電子ビーム励起によるカソードルミネッセンス法によりエキシトン発光を観測し、キャリアの振る舞いを評価する。ラマン散乱分光法によりラマンピーク位置と半値幅を評価し、ピークシ

フト等の同位体効果の大きさから理論に従いダイヤモンド中の同位体組成比を算出する。組成評価には二次イオン質量分析法(SIMS)を利用する。

4. 研究成果

【ダイヤモンドの同位体制御】

$^{12}\text{C}_{1-x}^{13}\text{C}_x$ の混合比を操作して得られた同位体ダイヤモンドのCLスペクトル評価から、バンドギャップに付随した高いエネルギーを持つエキシトンからの発光が観察された。このとき、ダイヤモンド中の ^{13}C 濃度に対するエキシトンピーク位置は、21.5 meV/amuのスロープでエキシトンバンドギャップが高エネルギー側へシフトすることがわかった。同位体効果によるバンドギャップ変化は、Si(1meV)やGe(0.36meV)など他の半導体材料と比較して大きく、ダイヤモンド特有の特徴といえる。また、ラマン散乱実験よりダイヤモンドの一次ストークス線のピーク波数の変化から、 ^{13}C ダイヤモンドの組成比を計算したところ、気相中のガス混合比と結晶内の組成比は高い精度でほぼ一致していることもわかった。

バンドエンジニアリングを実現するためには、技術手法の一つである超格子構造を実現する必要がある。本研究では、CVD法による薄膜の膜厚制御限界を調べるために、 ^{13}C ダイヤモンド中に層幅を変化させた ^{12}C ダイヤモンドを挿入したダイヤモンド薄膜の合成実験を実施した。膜厚の制御はあらかじめ成長速度を見積もることにより、合成時間を調整することにより行った。SIMSによる組成分布の結果から設計値1nmに対し、約2nmの半値幅を持つ組成コントラストが観測された。この半値幅は観測装置の分解能に匹敵する。一方、現行評価装置においては同位体ダイヤモンド超格子の界面の急峻性を議論できる十分な分解能がないということもわかった。チャンスがあるとすると、アトムプローブ顕微鏡による評価である。我々は、その検討もこの研究でスタートさせたが、評価用試料へのダイヤモンドの微細加工技術まだ発展途上であり、測定まで至らなかった。今後、この分野の技術的発展が必要である。

【同位体ダイヤモンド超格子のキャリア】

一般的に超格子効果は電子のドブロイ波長程度にキャリアが閉じ込められたとき、キャリアの波動性が顕著に現れ、バルク結晶には見られない新たな物性の変化が期待出来る。

ダイヤモンドの場合、電子の有効質量 0.36 を使用したとき、電子のドブレイ波長は計算より約 24nm(80K)と見積もることができる。一方で、本評価装置の検出感度の制約から少なくとも深さ方向に対して約 1.6 μ m以上観測領域の確保が不可欠である。この実現のためには、超格子構造の形成プロセスを長時間安定に繰り返すことができる仕組みが必要となる。ここでは、その鍵となるガス供給のタイミングがプログラミング可能で自動制御できるシステムを構築した。これにより同位体ダイヤモンド超格子の形成技術を飛躍的に向上させることに成功し、積層幅 0.5nm \times 3200 層、積層幅 1nm \times 1600 層の極限制御を実現した。様々な積層幅の超格子構造を CL 法により評価したところ、キャリア閉じ込めに重要な物理量であるキャリア拡散長は約 1 μ mにも到達していることがわかった。この結果をベースに本研究では、ホウ素添加した同位体ダイヤモンド超格子の合成に着手し、現在評価を進行中である。

【同位体ダイヤモンド超格子のフォノン】

さらに、フォノンに関する検証においても、 ^{12}C と ^{13}C のわずかな質量差により、 ^{13}C が障壁層として働くフォノンモードと ^{12}C が障壁層として働くフォノンモードがあることを示唆する結果が得られている。

同位体ダイヤモンド超格子構造のフォノンの振る舞いを調べるために実施したラマン散乱実験の結果から、観測されたラマンスペクトルは ^{12}C ダイヤモンドと ^{13}C ダイヤモンドの固有の格子振動からのラマンピークを含めて4ピークにより構成されていることがわかった。これらのスペクトルの特徴は Planar bond-charge model を用いたフォノンの計算からも得られ、新たに観測されたピークは超格子モードによるフォノンが形成されていることを示唆した。特に新たに観測された超格子モードは、同位体層内の原子の振動振幅の解析から ^{12}C 層に局在していることもわかってきた。現在、解析精度を上げるため Planar bond-charge model の改良を進めているが、積層幅に応じたピーク変化は、フォノンへの超格子効果を捉えた最初の観測結果である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計6件)

①Toyofumi Ishikawa, Kai-Mei C. Fu, Charles Santori, Victor M. Acosta, Raymond G. Beausoleil, Hideyuki Watanabe, Shinichi Shikata, and Kohei M. Itoh、Optical and Spin Coherence

Properties of Nitrogen-Vacancy Centers Placed in a 100 nm Thick Isotopically Purified Diamond Layer、Nano Lett.、査読有、12、2012、2083–2087、DOI: 10.1021/nl300350r

②H. Watanabe and S. Shikata、Superlattice structures from diamond、Diamond and Related Materials、査読有り、20、2011、980–982、DOI: 10.1016/j.diamond.2011.05.015

③H. Watanabe、Superlattices from diamond、MRS symposium Proceedings、査読有、1203、2009、29–34、DOI:http://dx.doi.org/10.1557/PROC-1203-J13-04

④ N. Mizuochi, P. Neumann, F. Rempp, J. Beck, V. Jacques, P. Siyushev, K. Nakamura, D. J. Twitchen, H. Watanabe, S. Yamasaki, F. Jelezko, J. Wrachtrup、Coherence of single spins coupled to a nuclear spin bath of varying density、PHYSICAL REVIEW B、査読有、80、2009、041201–141201-4、DOI:10.1103/PhysRevB.80.041201

⑤H. Watanabe、C.E. Nebel、S. Shikata、Isotopic Homo Junction Band Engineering from Diamond、SCIENCE、査読有、324、2009、1425–1428、DOI: 10.1126/science.1172419

⑥H. Watanabe、The Growth and Characteristics of Diamond Grown by Microwave Plasma Assisted CVD、Journal of the Vacuum Society of Japan、査読有、52、2009、351–363、http://dx.doi.org/10.3131/jvsj2.52.351

〔学会発表〕(計27件)

①渡邊幸志、富田卓朗、中島信一、加藤有香子、鹿田真一、同位体ダイヤモンド超格子のラマン散乱、第59回応用物理学関係連合講演会、2012.3.17、早稲田大学(東京)

②渡邊幸志、富田卓朗、中島信一、加藤有香子、鹿田真一、同位体ダイヤモンド超格子からのラマン散乱、第25回ダイヤモンドシンポジウム、2011.12.7、産業技術総合研究所(茨城)

③渡邊幸志、究極の半導体材料：ダイヤモンド、VACUUM2011 真空展、2011.8.31、東京ビッグサイト(東京)

④H. Watanabe、R. Hirano, K. Itoh, M. Tajima, S. Shikata、Luminescence behavior of nitrogen-doped homoepitaxial single crystal diamond by microwave plasma-assisted、International Conference on New Diamond and Nano Carbons 2011、2011.5.19、Matsue, Japan

⑤渡邊幸志、鹿田真一、同位体ダイヤモンド

によるキャリアの閉じ込め、第 24 回ダイヤモンドシンポジウム、2010 年 11 月 18 日、東京工業大学 大岡山キャンパス

⑥【招待講演】H. Watanabe、Synthesis of nitrogen-doped homoepitaxial single crystal diamond by microwave plasma-assisted chemical vapor deposition、Artificial atoms in diamond、2010 年 11 月 13 日、Cambridge, MA, USA

⑦渡邊幸志、鹿田真一、同位体ダイヤモンドによるキャリアの閉じ込め、第 71 回応用物理学会学術講演会、2010 年 9 月 15 日、長崎大学 文教キャンパス

⑧【招待講演】H. Watanabe、Superlattices from diamond、21st European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides、2010 年 9 月 15 日、Budapest, Hungary

⑨渡邊幸志、材料の王様：ダイヤモンド！、VACUUM2010・真空展、2010 年 9 月 1 日、東京ビッグサイト 東京国際展示場

⑩H. Watanabe、S. Shikata、Homojunction band engineering using isotope diamond、30th International Conference on the Physics of Semiconductors、2010 年 7 月 29 日、Seoul, Korea

⑪【招待講演】H. Watanabe、Charge carrier confinement in diamond superlattices、SBDD XV、2010 年 2 月 23 日、Hasselt, Belgium

⑫【招待講演】H. Watanabe、Superlattices from diamond、2009MRS fall meeting、2009 年 12 月 3 日、Boston, USA

⑬渡邊幸志、鹿田真一、ダイヤモンドを用いた同位体ホモ接合バンドエンジニアリング、ダイヤモンドシンポジウム、2009 年 11 月 18 日、千葉工業大学

⑭渡邊幸志、鹿田真一、12C と 13C 同位体ホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜からのカソードルミネッセンス (V)、応用物理学会、2009 年 9 月 10 日、富山大学

⑮渡邊幸志、鹿田真一、12C と 13C 同位体ホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜からのカソードルミネッセンス (IV)、2009 年 9 月 10 日、富山大学

⑯【招待講演】渡邊幸志、同位体ダイヤモンド、グローバルCOE「ナノサイエンスを拓く量子物理学拠点」、2009 年 6 月 30 日、東京工業大学

⑰H. Watanabe、S. Shikata、Cathodoluminescence study of 12C/ 13C diamond multi-layered films、New Diamond and Nano Carbons Conference (NDNC2009)、2009 年 6 月 11 日、Traverse City, Michigan USA

⑱渡邊幸志、中島信一、鹿田真一、12C と 13C 同位体ホモエピタキシャルダイヤモンド薄

膜からのカソードルミネッセンス (III)、応用物理学会、2009 年 4 月 1 日、筑波大学 他 9 件

〔図書〕(計 1 件)

①水落憲和、渡邊幸志、株式会社オーム社、NEW DIAMOND100 Vol.27 2050 年のダイヤモンド将来展望 6. ダイヤモンドを用いた量子ネットワークの構築 (2011)、60-62

6. 研究組織

(1)研究代表者

渡邊 幸志 (WATANABE HIDEYUKI)

独立行政法人・産業技術総合研究所・ダイヤモンド研究ラボ・主任研究員

研究者番号：50392684

(3)連携研究者

中島 信一 (NAKASHIMA SHINICHI)

独立行政法人・産業技術総合研究所・先進パワーエレクトロニクス研究センター、客員研究員

研究者番号：20029226