

フォーカス 26 <第20回>：成果事例クローズアップ（九州地区ナノテクノロジー拠点ネットワーク）

超ナノ微結晶ダイヤモンド / 水素化アモルファスカーボンの 受光素子への応用に向けた基盤研究

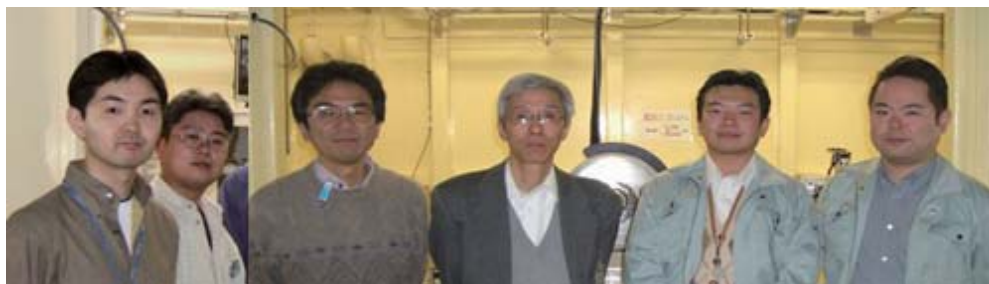
九州大学大学院総合理工学研究院融合創造理工学部門 吉武剛,

九州大学大学院総合理工学府量子プロセス理工学専攻 大曲新矢, アリヤミ サウサン

九州シンクロトン光研究センター 大谷亮太, 隅谷和嗣, 瀬戸山寛之, 小林英一, 岡島敏浩, 平井康晴



（左から）九州大学 アリヤミ サウサン, 吉武 剛, 大曲新矢



（左から）九州シンクロトン光研究センター 瀬戸山寛之, 隅谷和嗣, 岡島敏浩, 平井康晴, 大谷亮太, 小林英一

1. はじめに

九州シンクロトン光研究センター（以下、研究センターと略）は九州地区ナノテクノロジー拠点ネットワーク（中核機関：九州大学）の一機関として、シンクロトン放射光を用いた材料分野におけるナノ計測・分析支援を行っている。今回、九州大学大学院の吉武研究室（吉武剛准教授）で進められている超ナノ微結晶ダイヤモンドの作製・評価とその応用研究に関して、研究センターの放射光を用いて行っている材料評価を含めて研究内容を紹介したい。当初、吉武研究室で作製された超ナノ微結晶ダイヤモンド膜の構造は電子顕微鏡で解析していた

が、電子線照射の影響を検討するために、研究センターの放射光を用いてX線構造解析を行ったことが共同研究の発端となった。その後、ドーピング元素を含む膜の化学結合状態等を調べる手段の一つとして、軟X線領域の放射光をプローブとするX線光電子分光法と吸収端近傍X線吸収微細構造（NEXAFS）測定法を活用するに至っており、研究を進める上で極めて有用な評価手段となっている。

タイトルに示した超ナノ微結晶ダイヤモンド / 水素化アモルファスカーボン混相（UNCD/a-C:H）膜は、超ナノ微結晶ダイヤモンド（UNCD：ultrananocrystalline diamond）と呼ばれる直径10nm以下のダイヤモンド結晶（サブミクロンサイズのナノ微結晶ダイヤモンド（NCD）と異なる）からなる集合体であり、そのダイヤモンド結晶の間に水素化アモルファスカーボン（a-C:H）が存在する。そして、a-C:Hとも単・多結晶ダイヤモンドとも異なる物性を示すことから、物理的および工業的に注目を集めている[1][2]。UNCD/a-C:H膜の長所は、
a) 硬質アモルファスカーボン（ダイヤモンド状炭素（DLC）

* 問い合わせ：

九州地区ナノテクノロジー拠点ネットワーク

九州シンクロトン光研究センター

〒841-0005 佐賀県鳥栖市弥生が丘8-7

九州シンクロトン光研究センター 利用企画グループ

電話：0942-83-5017

E-mail：info@saga-ls.jp

と呼ばれる)と同様に異種基板への形成が容易であること [3][4],

b) 多結晶ダイヤモンドとは対照的に平滑な膜表面を有すること [4][5],

c) 高い温度安定性 [3],

d) 膜中に内在する無数のダイヤモンド微結晶の界面・粒界が原因と考えられる大きな光吸収係数を有すること [3][6] や n 型化が窒素 (N) ドープで実現できること [7][8], 等が挙げられる. UNCD/a-C:H 膜は膜中にダイヤモンド微結晶の結晶表面が多く内在することが特徴である. 粒界を含めた膜の微細構造は大変興味深い.

ダイヤモンドは物質中で最も大きな硬度と熱伝導度を有し、硬質材料およびヒートシンク材料としてよく知られているが、半導体材料としても極めて高いポテンシャルを有する. ダイアモンドの伝導型の制御は p 型化に関しては B ドーピングでうまく実現されるが、n 型化は難しい. N などの有力とされるドーパントは深くドナー準位を形成するために室温での n 型化とキャリア生成ができない. 一方、ダイヤモンドと似通った物性を有す a-C:H に関しても、半導体材料としての可能性が調べられてきたが、ドーパント量に対して電気伝導度がほとんど変化せず絶縁性であるため、半導体材料としての応用は難しそうである.

UNCD/a-C:H には多くの粒界が内在し、それを起源とすると思われる大きな光吸収 [3][6] と N ドープによる電気伝導度の上昇を伴った n 型化 [7][8] が報告されている. UNCD/a-C:H の半導体特性は、単・多結晶ダイヤモンドや a-C:H のものとは異なる. 本研究では、UNCD/a-C:H の半導体材料としての可能性を調べている. 本報告では、近年行ってきた UNCD/a-C:H 薄膜の創製からその構造評価、さらに半導体としての物性制御とそれを基とした受光素子の試作について述べる.

2. UNCD/a-C:H 薄膜の作製とその構造

UNCD/a-C:H 薄膜の形成は、単・多結晶ダイヤモンド薄膜作製の延長として、ほとんどが化学気相成長 (CVD) 法によって行われてきた. それに対して、我々はこれまでの研究で、物理気相成長法であるレーザーアブレーション (PLD) 法 [5][6] と同軸型アークプラズマガン蒸着法 (CAPD) [3] でその薄膜成長に成功している. これらの方法では、基板の前処理、言い換えればダイヤモンドパウダーによるシーディングが不要であることや、低温での成長が可能であること、さらには堆積速度が CVD 法の値に比べて 1-2 桁大きいという特徴がある. ここでは、PLD 法により取り組んできた研究の成果を報告する.

PLD 法による膜作製方法の概念図を図 1 に示す. 波長 193nm のエキシマレーザー光をエネルギー 100mJ でグラファイトターゲットに約 2mm² に集光して照射し、53.3Pa の水素雰囲気下で、対向する基板に UNCD/a-C:H 膜を形成した. 基板には石英、サファイヤ、あるいは Si を用いた. 作製方法の詳細は過去の論文で述べた [6][7].

透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察用に集光イオンビーム (FIB) 装置により作製された断面 TEM 試料の電子線回折パターンとダイヤモンド -111 リングの一部を結像した暗視野像を図 2 に示す. ダイアモンドの 111, 220, 311 面からの回折リングが観測された. 暗視野像では膜中に無数のダイヤモンド微結晶が存在することが確認された. その数および大きさに、深さ方向による変化はみられなかった. 高分解能 TEM 観察から、ダイヤモンド微結晶のサイズは 5nm 前後であった [6]. また、九州シンクロトロン光研究センター BL15 で測定した X 線回折 (XRD) でも、ダイヤモンドからの回折リングが観測された. シェラーの式を用いて見積もられた結晶サイズは 6.8nm となりほぼ近い値が得られた [7].

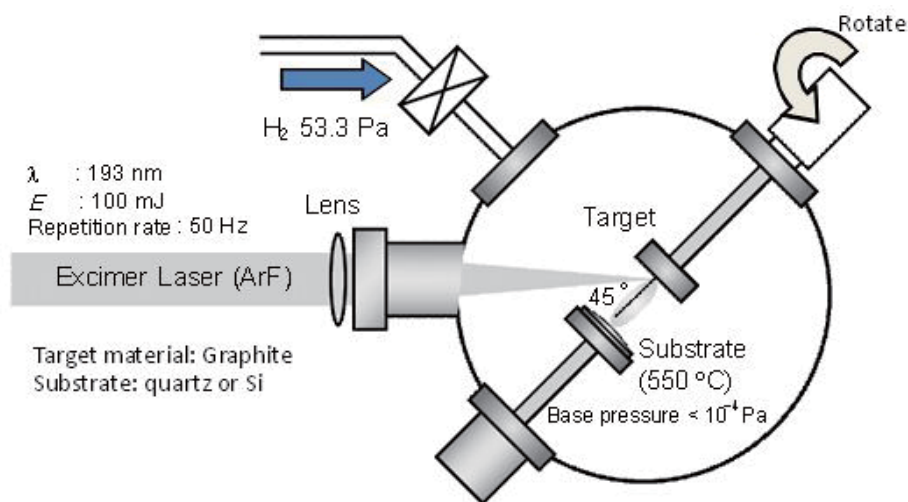


図 1 PLD 法による膜作製装置の概略図

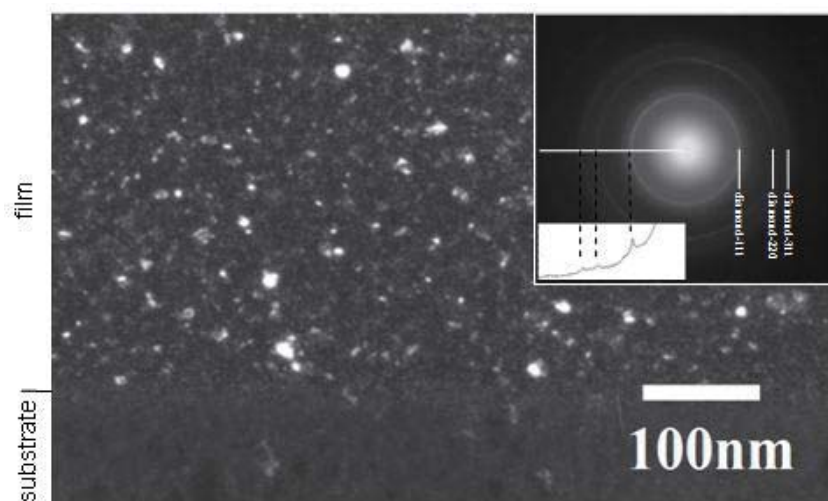


図2 UNCD/a-C:H 膜の電子線回折パターンとダイヤモンド-111 回折リングの一部を利用して結像した暗視野 TEM 像

3. アンドープ UNCD/a-C:H 薄膜の化学結合構造と光吸収特性

UNCD/a-C:H 中のダイヤモンドは 10nm 以下と極めて小さいために、ダイヤモンドの構造評価に通常用いられるラマン分光ではほとんど感度がない。さらには、ダイヤモンドに比べて a-C:H は 50-60 倍の強度のラマン散乱を起こすために、ダイヤモンドのナノ微結晶と a-C:H の混在する UNCD/a-C:H ではダイヤモンドからのラマンピークは a-C:H からのもに埋もれてしまう。本研究では、ラ

ボで出来るフーリエ変換赤外分光 (FTIR) に加えて、シンクロトロン放射光を用いた X 線光電子分光と吸収端近傍 X 線吸収微細構造 (NEXAFS) により総合的に化学結合構造の評価を行った。NEXAFS で観測される吸収ピークは、長周期の化学結合構造にはほとんど影響されないために、各吸収ピークを結合単位で独立に分離して解析することが可能であり、カーボン系材料の化学結合構造評価には極めて有効であることが知られている [9][10]。

UNCD/a-C:H 膜と室温基板上に堆積された a-C:H 膜の FTIR スペクトルを図 3 に、ガウス関数を用いてのピーク分離の同定結果を表 1 に示す。UNCD/a-C:H 膜では 2905cm^{-1} の $\text{sp}^3\text{-CH}$ ピークが強く観測される。この $\text{sp}^3\text{-CH}$ ピークの起源としては、a-C:H の一部を構成するものと、H 原子により終端されたダイヤモンド微結晶のダングリングボンドとが考えられる。この結果は、後者が UNCD/a-C:H 膜では顕著になることを示す [11]。

図 4 に UNCD/a-C:H 膜の NEXAFS スペクトルを、相対的に比較するために、基板温度 550°C 、真空中で堆積させたアモルファスカーボン (a-C) 膜と、室温基板上に 53.3Pa 水素雰囲気中で堆積された a-C:H 膜のものと一緒

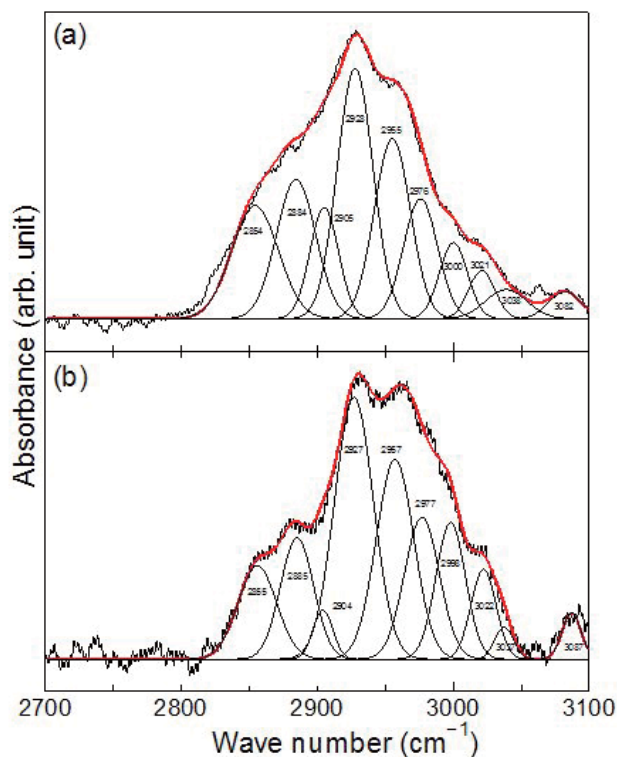


図3 (a) UNCD/a-C:H 膜と (b) 室温基板上に成長された a-C:H 膜の FTIR スペクトラ

表 1 分離されたピーク位置と同定結果

Wave number (cm^{-1})		
UNCD/a-C:H	a-C:H	Mode of vibration
2854	2855	symmetric $\text{sp}^3\text{-CH}_2$
2884	2885	symmetric $\text{sp}^3\text{-CH}_3$
2905	2904	$\text{sp}^3\text{-CH}$
2928	2927	asymmetric $\text{sp}^3\text{-CH}_2$
2955	2957	asymmetric $\text{sp}^3\text{-CH}_3$
2976	2977	olefinic $\text{sp}^2\text{-CH}_2$
3000	2998	olefinic $\text{sp}^2\text{-CH}$
3021, 3038	3022	aromatic $\text{sp}^2\text{-CH}$
3082	3087	asymmetric $\text{sp}^2\text{-CH}_2$

に示す。測定は、電子収量法 (TEY) により、九州シンクロトロン光研究センター BL12 にて行った。スペクトルの信号強度は 330eV の値で規格化した。C *K*-edge のイオン化ポテンシャルのジャンプはエラー関数のステップでフィティングし、その分の差し引かれた残りのスペクトルをガウス関数でピーク分離した [11]。ピークのプロファイルは、状態密度にほぼ対応するので、似通った材料間では大きな変化はしないと考え、一様とした。ピークポジションも、結合長により変化することが考えられるが、似通った材料間では大きな違いが生じることは考えにくいので、固定した [11]。水素を含まない a-C 膜は、他に

比べて明らかに幅広い $\pi^* \text{C}=\text{C}$ ピークを示す。このピークは (b) のインセットで拡大して示すように 2 つに分離できることから、結合長の異なるものが a-C 膜中には混在している可能性がある。UNCD/a-C:H 膜と a-C 膜との比較から、UNCD/a-C:H 膜では $\sigma^* \text{C} \equiv \text{C}$ ピークが弱く $\sigma^* \text{C}-\text{H}$ ピークが観測されることから、水素化によって $\sigma^* \text{C} \equiv \text{C}$ が一部 $\sigma^* \text{C}-\text{H}$ に置き換えられると考えることができる。また、UNCD/a-C:H 膜では $\sigma^* \text{C}-\text{C}$ ピークが $\sigma^* \text{C}-\text{H}$ と $\pi^* \text{C} \equiv \text{C}$ ピークより相対的に強く観測される。これは他のスペクトルと異なる。膜中にダイヤモンドの結晶が内在することによって予想される。

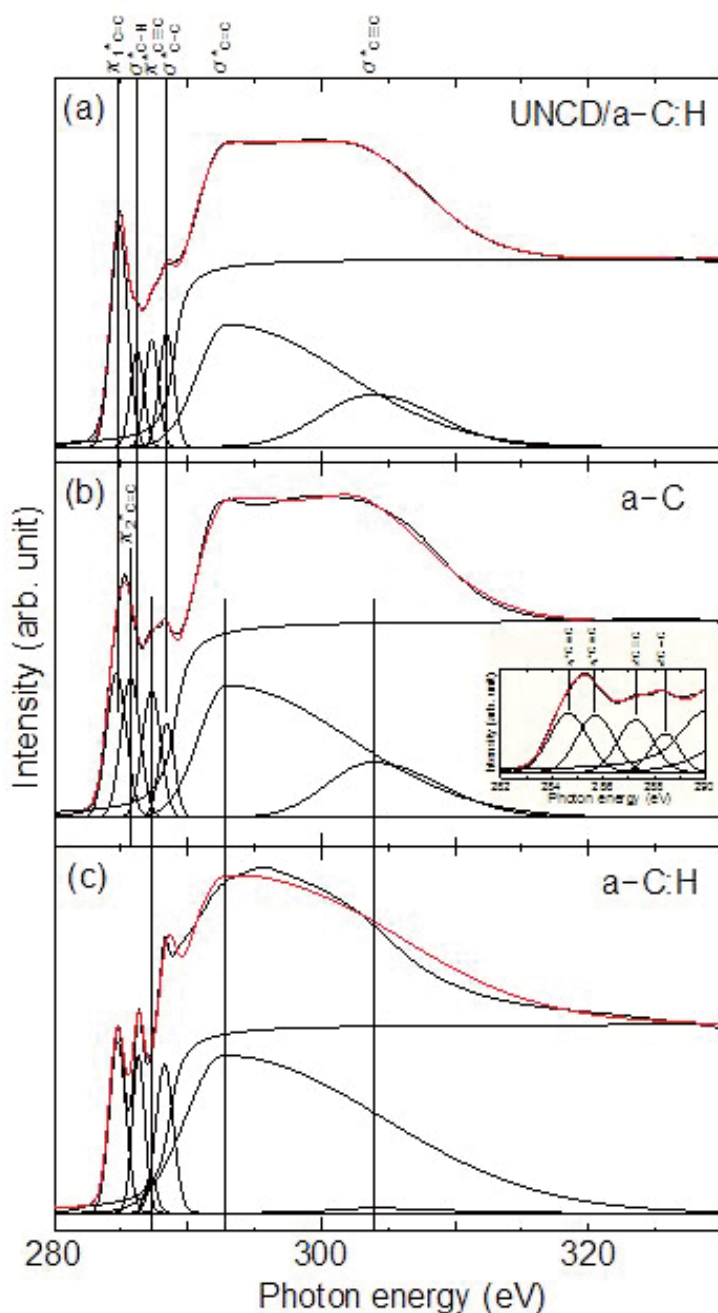


図4 (a) UNCD/a-C:H 膜 (基板温度 550°C, 53.3Pa 水素雰囲気),
(b) a-C 膜 (基板温度 550°C, 真空),
(c) a-C:H 膜 (室温基板, 53.3Pa 水素雰囲気) の NEXAFS スペクトラ

C 1s の X 線光電子分光スペクトルを図 5 に示す（九州シンクロトロン光研究センター BL12 において入射光子エネルギー 350eV で測定）。スペクトルはバックグラウンドを Shirley 法により差し引いた後、Voigt 関数を用いてピーク分離を行った [11][15]。ピーク面積から見積もられた $sp^3/(sp^2+sp^3)$ の値は 68% であった。この値は、a-C 膜の 66%、a-C:H 膜の 61% よりも大きくなった。その一因として、UNCD/a-C:H 膜ではダイヤモンド微結晶が内在することがあげられる。ピーク分離により得られた sp^3 ピークの半値全幅は 0.91eV と極めて小さくなった。この値は、a-C 膜の 1.04eV、a-C:H 膜の 1.06eV に比べて明らかに小さい。後述する種々のドーピングを行った場合でも、UNCD/a-C:H 膜となった場合には半値全幅は小さくなる。したがって、この小さな半値全幅の主因は膜中にダイヤモンド微結晶が内在するためと考えられる [11][12]。この sp^3 ピークの半値全幅が 1eV 以下となるか否かは、膜中にダイヤモンド微結晶が生成しているかどうかを判断する指標となる。

サファイヤ基板上に堆積された UNCD/a-C:H 膜の光吸収スペクトルおよび反射スペクトルを測定し、吸収係数 (α) を見積もった [6]。縦軸を吸収係数とした光吸収スペクトルを図 6 に示す。吸収係数が極めて大きく、その値は 3eV 以上では 10^6cm^{-1} にも達する。これは、単・多結晶ダイヤモンドやダイヤモンド状炭素と俗に呼ばれる a-C:H のものとは明らかに異なる。 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ プロットから 1.0eV 付近に間接遷移の吸収端が存在が、 $(\alpha h\nu)^2$ プロットから 2.2eV 付近に直接遷移の吸収端の存在が示唆される。1.0eV の吸収端は膜中の a-C:H に因ると考えられる。一方、直接遷移の 2.2eV の吸収端は UNCD/a-C:H 膜に特徴的なものであり、これにより大きな吸収係数が発現している。この吸収端は、UNCD/a-C:H 膜の構造的特徴である、膜中に無数含まれる結晶粒界に起因すると考えられる。バンド理論計算の結果 [13] と照らし合わせて考えると、フェルミ準位付近にあるダングリングボンド等による準位から σ^* 準位への遷移が考えられる。ダイヤ

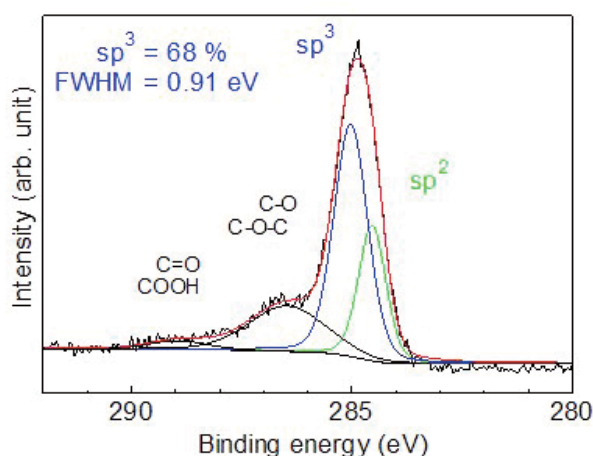


図 5 UNCD/a-C:H 膜の典型的な X 線光電子分光スペクトル

モンドのバンドギャップに相当する 5.4eV 付近に吸収端があることが $(\alpha h\nu)^{1/2}$ プロットから分かる。分光光度計の測定限界に近く正確なことは言いえないが、膜中のダイヤモンド微結晶によるものと考えられる。直接遷移の吸収端をうまく利用すれば、太陽電池の紫外域寄りの光吸収層や、紫外線受光素子への応用が期待できる。光キャリアをいかにうまく回収できるかが課題となる。

4. B ドープによる UNCD/a-C:H の p 型化

前節で UNCD/a-C:H 膜は、極めて特徴的な光吸収特性を有することを示した。半導体としての電子物性を制御できれば UNCD/a-C:H はフォトダイオードへの応用が期待される。この節では p 型化および電気伝導度の増加を B ドープにより行い、それに基づき n 型 Si とのヘテロ接合フォトダイオードを試作したので報告する。

ターゲットに B を 5, 10, 20 at.% ドープされたグラファイトターゲットを用いて、PLD 法で膜作製を行った。他の作製条件はアンドープ膜の場合と同じである。膜中の B 含有量を求めるために X 線光電子分光測定を行った。その結果を図 7 に示す。この測定の光源には Mg K α 線 ($h\nu=1253.6\text{eV}$) を用いた。O 1s のピークが強く観測されているが、Ar イオンスパッタを行わずに測定したためである。Ar イオンスパッタは膜中のダイヤモンドを破壊するので [14]、極力用いないようにしている。O 1s ピークが短時間の Ar イオンスパッタですぐに全く観測されなくなることから表面に吸着した酸素からのものである [3] [15]。B 1s のピークはターゲット中のボロン量の上昇に伴って増大している。膜中へのドーパ量のコントロール

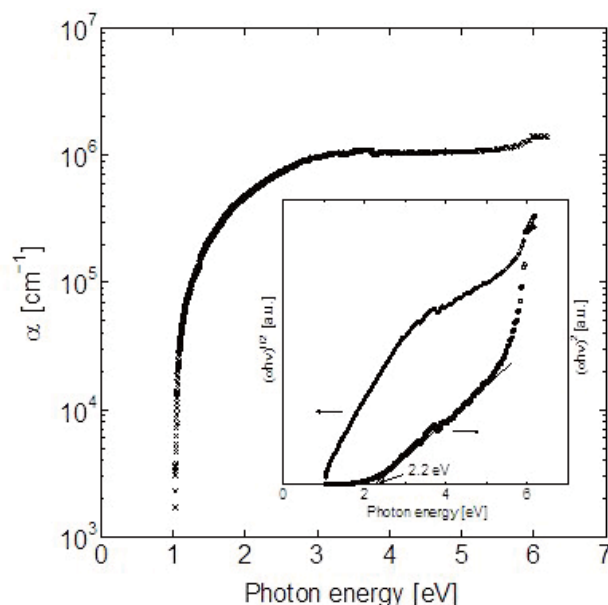


図 6 UNCD/a-C:H 膜の吸収スペクトルと反射スペクトルから算出した吸収係数を縦軸とする光吸収スペクトルとその $(\alpha h\nu)^{1/2}$ および $(\alpha h\nu)^2$ プロット（インセット）

は、ターゲット中のボロン量の調整によって可能であることが確認された。測定されたピークの面積と光イオン化断面積から、膜中の B 含有量を見積もった。インセットに示すように、膜中のボロン量はターゲットのそれより約 30% 低くなる。

石英基板に堆積された B ドープ UNCD/a-C:H 膜の電気伝導度の温度依存性を図 8 に示す。オーミック電極として Au 膜をスパッタリングにより形成した。電気伝導度は B ドープ量の増加とともに増加し、13 at.% B ドープ膜の室温での電気伝導度で、アンドープの膜のそれの約 4 倍となった。これまでの報告で a-C:H 膜への B ドーピングでは電気伝導度は変化しないことがわかっているのに対して、UNCD/a-C:H 膜では明らかに電気伝導度が上昇した。どのドープ膜も p 型化になることを熱的に確認した。活性化エネルギーは約 0.1eV と見積もられた。この値は、ダイヤモンド格子内の C 原子が B 原子に置換されて p 型化が実現された場合のアクセプタ活性化エネルギー約 0.36eV に比べれば [16]、大幅に小さい。

電気伝導度、温度をそれぞれ σ , T とすると、 $\ln(\sigma)$ 対 $T^{-1/n}$ の関係式からキャリア伝導機構の議論が可能である。 $n=4$ のとき Mott が提唱した variable range hopping (VRH) の伝導が支配的であり [17], キャリアはアモルファス中で非局在化した準位間での伝導すると考えられる。 $n=2$ のときは Efros-Shklovskii が提唱したモデルで [18], キャリアは局在化した移動度端でのトンネリングにより伝わるとされている。13 at.% B ドープ UNCD/a-C:H 膜の $\ln(\sigma)$ 対 $T^{-1/n}$ プロットを図 9 に示す。 $n=2$ の時が最も直線状となる。他のドープ量の膜に関しても同様であった。UNCD/a-C:H 膜の構造から考えて、キャリアは膜中のダイヤモンド微結晶の粒界から粒界へ a-C:H を介してトンネル伝導していることが予想される。

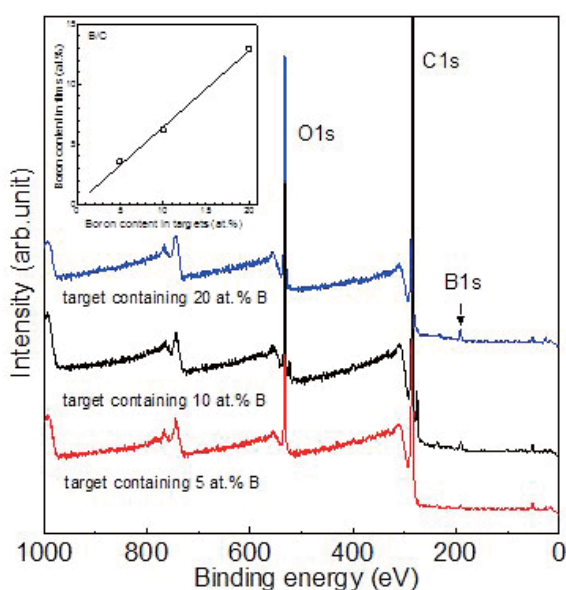


図 7 B ドープされた UNCD/a-C:H 膜の X 線光電子スペクトラとそれらから算出されたターゲットと膜中での B 含有量の関係

ドープ量の異なる UNCD/a-C:H 膜の NEXAFS スペクトラを図 10 に示す。測定はアンドープ膜の場合と同様に行った。アンドープ膜と同様に σ^*C-H , $\pi^*C \equiv C$ に比べ σ^*C-C のピークが強く観測され、ダイヤモンド微結晶が内在することが示唆された。ドープ膜では 286.8eV に σ^*C-B に起因するピークが出現し [19], その強度はドープ量とともに増加し、一方でそれに対応して、 σ^*C-H ピークは減少している。 σ^*C-H はダイヤモンド微結晶のダングリリングボンドが H 原子により終端されていることを意味しているので、この 2 つのピークの強度変化は、ダイヤモンド微結晶のダングリリングボンドを終端する H 原子が、B ドープにより一部 B 原子に置換されることを示唆していると考えられる。ダイヤモンド格子内の C 原子が B 原子に置換される場合には NEXAFS スペクトルのプロファイルにほとんど変化が現れないことが報告されており [20], ダイヤモンド格子内で B 原子による置換が起こっているかどうかは判別不可能である。ただ本研究では、明確に σ^*C-B のピークが確認されたこと、および電気伝導度の温度依存性から得られた活性化エネルギーがダイヤモンドの B アクセプタ活性化エネルギーと大きく異なることから、電気伝導度の増加は主にダイヤモンド微結晶表面のダングリリングボンドと結合した B 原子に起因していると考えられる。

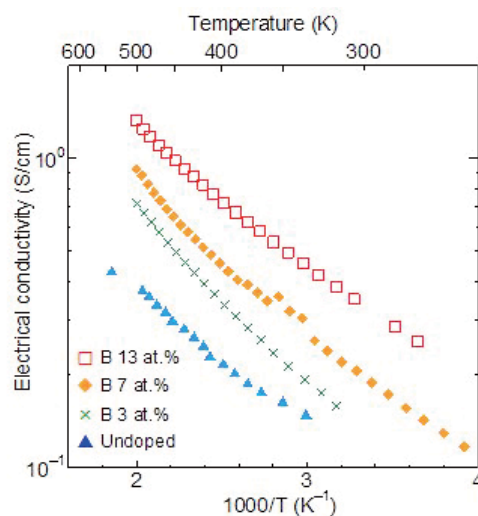


図 8 B ドープ UNCD/a-C:H 膜の電気伝導度の温度依存性

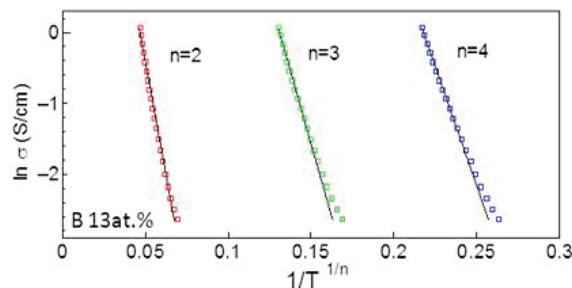


図 9 13 at.% B ドープ膜の電気伝導度温度依存性のモデルフィッティング結果

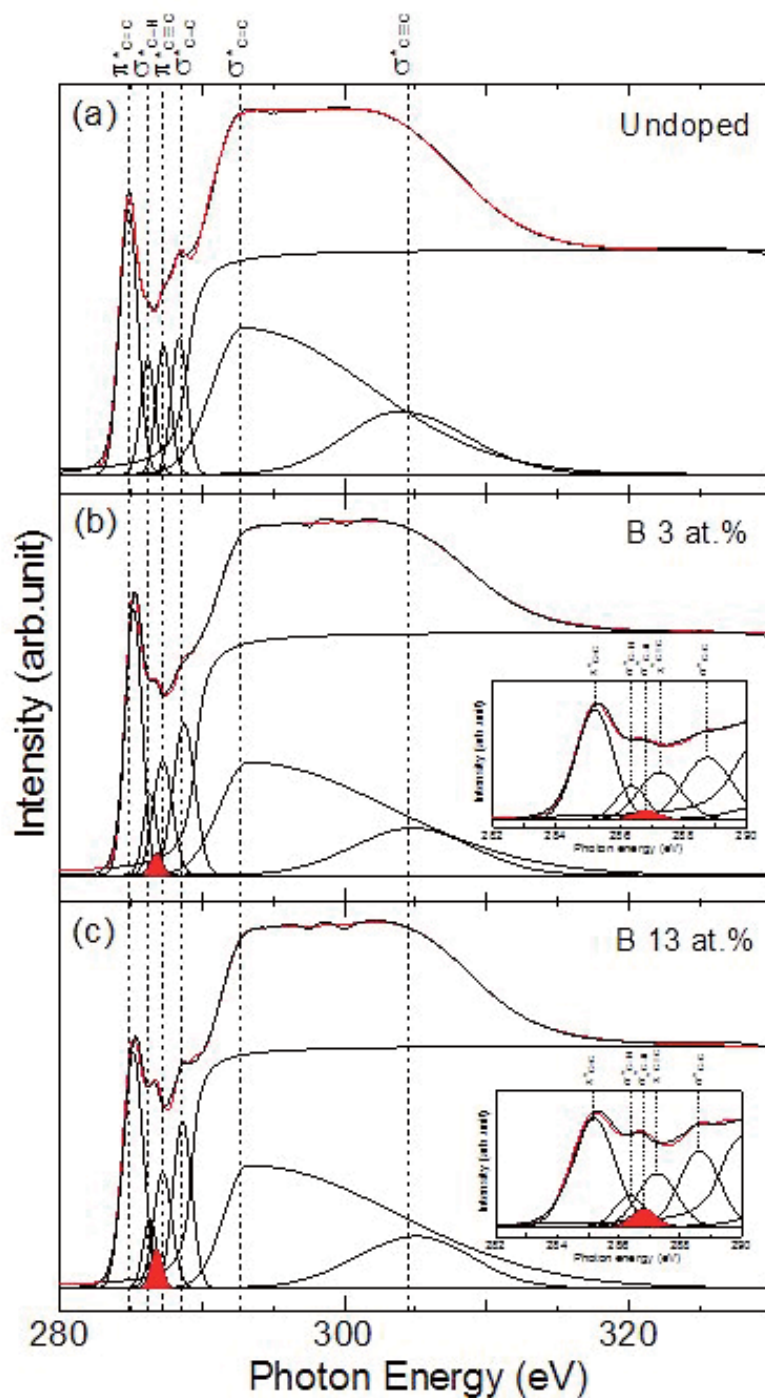


図 10 (a) アンドープ、(b) 3 at.%, (c) 13 at.% B ドープ UNCD/a-C:H 膜の NEXAFS スペクトラ

B ドープ膜の FTIR 測定の結果を図 11 に示す。ピーク分離をアンドープ膜の場合と同様に行った。ダイヤモンド微結晶のダングリングボンドが H 原子により終端されることにより強く現れる sp^3 -CH ピークが、B ドープ量とともに減少した。NEXAFS 測定の結果と併せて考えると、この減少はダングリングボンドを終端する H 原子が B により置換されたことを示す。

B ドープ UNCD/a-C:H の p 型半導体としての動作を確認するために、n 型 Si と pn 接合ダイオードを作製した。抵抗率は $1\text{--}5\ \Omega \cdot \text{cm}$ 、厚さ $260\ \mu\text{m}$ の n 型 Si(100) ウエ

ハを基板として用いた。真空装置に Si 基板をセットする前に、Si 基板は表面酸化層をフッ化水素酸により除去した後、真空装置に素早く設置した。オーミック電極として、p 型 UNCD/a-C:H 側に Pd、n 型 Si 側に Al をスパッタリング法により膜堆積した。試作したダイオードの電流 (I) - 電圧 (V) 特性を図 12 に、そのインセットにダイオードの概略図を示す。典型的な整流特性が観測され、 -1V と $+1\text{V}$ における電流値の比 (整流比) は 2 桁以上であった。これにより B ドープ UNCD/a-C:H が p 型半導体としてうまく動作することが確認された。

キャリアの伝導機構を調べるために順バイアス領域の ideality factor を図 13 のようにフィッティングにより求めた。3つの領域に区分することができ、ゼロバイアス付近では拡散, 0.1 から 0.5V では $n=2.8$ となることから再結合 ($n=2$) に加えてトンネルが寄与していると考えられる。0.5V 以上ではトンネルが支配的になると考えられる。

ダイオードの容量 (C)- V 特性を 100MHz で測定した。その結果を図 14 に示す。ゼロバイアスでの容量は $22\text{nF}/\text{cm}^2$, -5V 時は $8.3\text{nF}/\text{cm}^2$ となった。インセットに示すように $1/C^2$ プロットからビルトインポテンシャルは 0.6eV と見積もられた。用いた Si の既知の物性値と, UNCD/

a-C:H の誘電率がダイヤモンドの 5.68, a-C:H の 3.5 の間にあると仮定すると, 3 at.% B ドープ UNCD/a-C:H のキャリア濃度は約 $1.4 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$, 空乏層幅は -1V で $23 \pm 5\text{nm}$, -5V で $43.5 \pm 9.5\text{nm}$ と見積もられた。これらの空乏層幅は, Si 側に広がる幅 0.6 と $1.2\mu\text{m}$ (それぞれ -1, -5V バイアス時) に比べれば小さい。

2mW, 254nm の単色光を照射したときの I - V 特性を暗状態での結果と併せて図 15 に示す。明確な光応答が得られ, 外部量子効率 は -5V で 70% を超えた。UNCD/a-C:H は光吸収層の材料として高いポテンシャルを有する。大きな外部量子効率の理由として, バンドギャップ

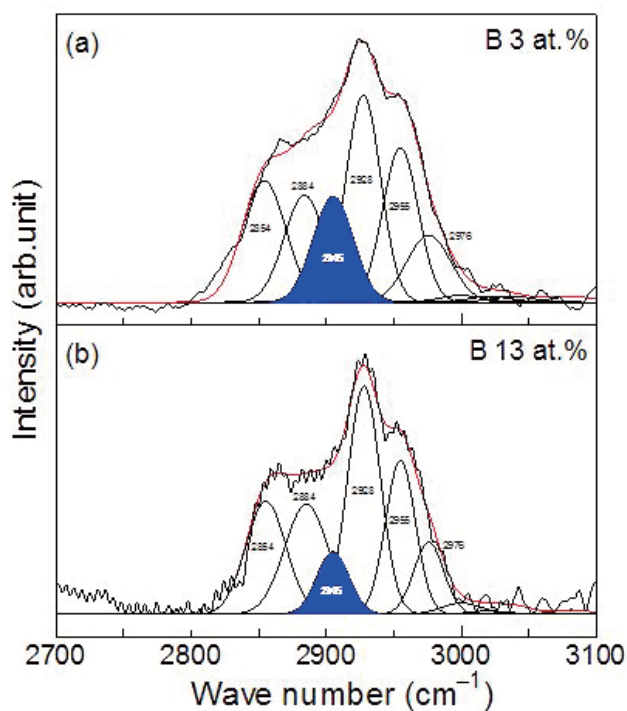


図 11 (a) 3 at.%, (b) 13 at.% B ドープ UNCD/a-C:H 膜の FTIR スペクトラ

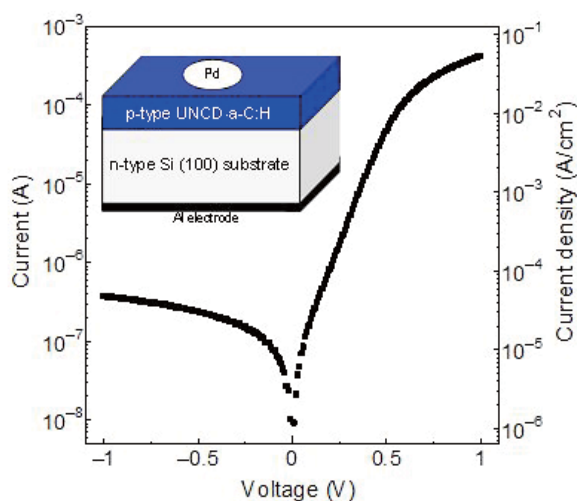


図 12 3 at.% B ドープ UNCD/a-C:H と n 型 Si とのヘテロ pn 接合ダイオードの概略図と I - V 特性

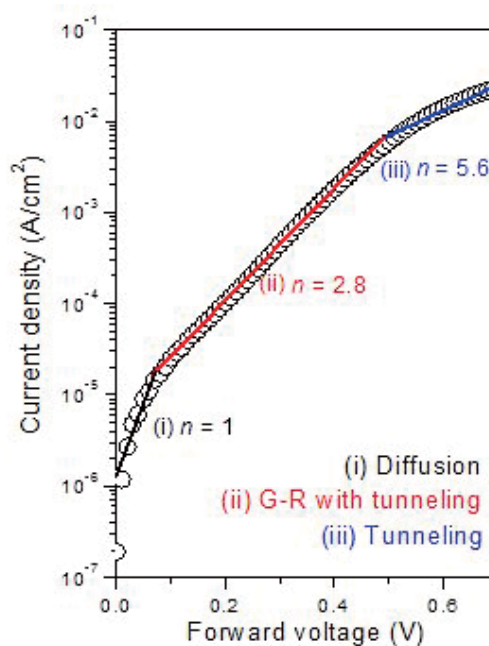


図 13 図 12 で示した I - V 特性の順バイアス領域の拡大図

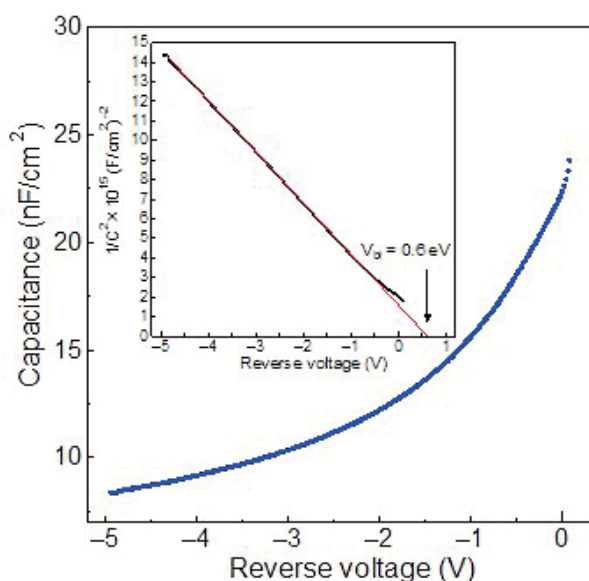


図 14 3 at.% B ドープ UNCD/a-C:H と n 型 Si とのヘテロ pn 接合ダイオードの C - V 特性

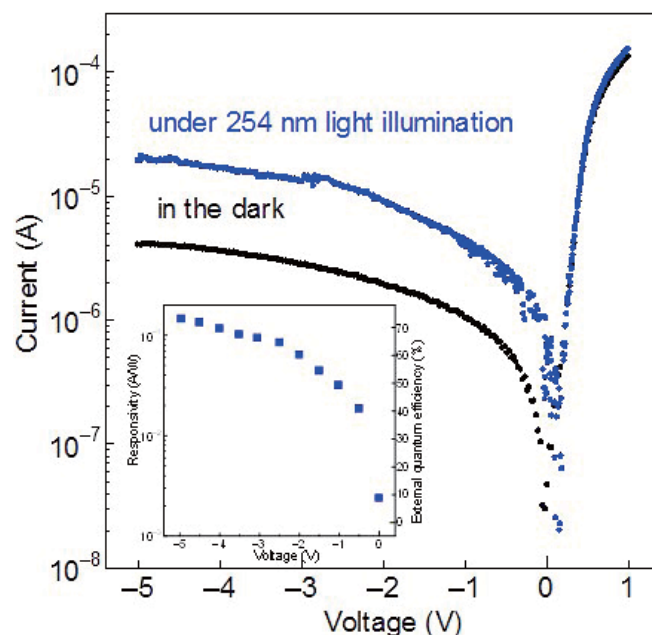


図 15 3 at.% B ドープ UNCD/a-C:H と n 型 Si とのヘテロ pn 接合ダイオードの暗状態と 2mW, 254nm 照射時の I - V 曲線, および見積もられた光応答と外部量子効率 (インセット)

が 1.12eV の Si と, キャリアが伝導すると考えられる UNCD/a-C:H 膜中の a-C:H のバンドギャップ 1.0eV とが近い値でありバンド不連続がほとんど発生しないこと, また UNCD/a-C:H 膜中のダイヤモンド微結晶の粒界がトラップセンターとしてアクティブには働かないことが考えられる。

5. おわりに

UNCD/a-C:H 膜は, 無数の微結晶ダイヤモンドが内在することにより, 粒界の効果が物性として顕在化する極めてユニークな材料である。ここでは, 半導体材料としてデバイス応用されるに十分なポテンシャルを有することを示した。N ドープによる n 型化の研究も並行して行っており, まだ不明な点が多々あるが電子物性の制御はうまく行えつつある [7][15]。カーボンは無機半導体のみならず有機半導体とも和合性が高く, またカーボンの多様性を生かして化学結合構造をうまくコントロールすることで更なる物性制御や機能の付加を実現できる可能性がある。さらには, カーボンは無害で無尽蔵で, レアメタルのような問題は発生しない。UNCD/a-C:H は半導体材料としてまだ知られていないが, 今後カーボン系新規半導体として脚光を浴びる時が来ると筆者らは信じている。

謝辞

本研究の一部は九州地区ナノテクノロジーネットワーク九州シンクロトン光研究センター (課題番号 100320AS) の支援のもとに行われた。

参考文献

- [1] Ultrananocrystalline Diamond, ed. O. A. Shenderova and D. M. Gruen (William Andrew Publishing, New York, 2006).
- [2] O. A. Williams, M. Nesládek, J. Mareš, and P. Hubík: in Physics and Applications of CVD Diamond, ed. S. Koizumi, C. E. Nebel, and M. Nesldek (Wiley-VHC, Weinheim, 2008) Chap. 2.
- [3] T. Yoshitake, Y. Nakagawa, A. Nagano, R. Ohtani, H. Setoyama, E. Kobayashi, K. Sumitani, Y. Agawa, and K. Nagayama: Jpn. J. Appl. Phys. 49 (2010) 015503.
- [4] K. Tsugawa, M. Ishihara, J. Kim, Y. Koga, and M. Hasegawa: Phys. Rev. B 82 (2010) 125460.
- [5] K. Hanada, T. Nishiyama, T. Yoshitake, and K. Nagayama: J. Nanomater. 2009 (2009) 901241.
- [6] T. Yoshitake, A. Nagano, M. Itakura, N. Kuwano, T. Hara, and K. Nagayama: Jpn. J. Appl. Phys. 46 (2007) L936.
- [7] S. Al-Riyami, S. Ohmagari, and T. Yoshitake: Appl. Phys. Express 3 (2010) 115102.
- [8] S. Bhattacharyya, O. Auciello, J. A. Carlisle, L. A. Curtiss, A. N. Goyette, D. M. Gruen, A. R. Krauss, J. Schlueter, A. Sumant, and P. Zapol: Appl. Phys. Lett. 79 (2001) 1441.
- [9] J. Stöhr: NEXAFS Spectroscopy (Springer, New York, USA, 1992).
- [10] S. Ohmagari, T. Yoshitake, A. Nagano, S. Al-Riyami, R. Ohtani, H. Setoyama, E. Kobayashi, and K. Nagayama: J. Nanomater. 2009 (2009) 876561.
- [11] T. Yoshitake, A. Nagano, S. Ohmagari, M. Itakura,

N. Kuwano, R. Ohtani, H. Setoyama, E. Kobayashi, and K. Nagayama: Jpn. J. Appl. Phys. 48 (2009) 020222.

[12] S. Ohmagari, T. Yoshitake, A. Nagano, R. Ohtani, H. Setoyama, E. Kobayashi, T. Hara, and K. Nagayama: Jpn. J. Appl. Phys. 49 (2010) 031302.

[13] P. Zapol, M. Sternberg, L. A. Curtiss, T. Frauenheim, and D. M. Gruen: Phys. Rev. B 65 (2001) 045403.

[14] S. Ohmagari, T. Yoshitake, A. Nagano, R. Ohtani, H. Setoyama, E. Kobayashi, and K. Nagayama: Diamond Rel. Mater. 19 (2010) 911.

[15] S. Al-Riyami, S. Ohmagari, and T. Yoshitake: Diamond Rel. Mater. 19 (2010) 510.

[16] T. Teraji: in Physics and Applications of CVD Diamond, ed. S. Koizumi, C. E. Nebel, and M. Nesládek

(Wiley-VHC, Weinheim, 2008) Chap. 3.

[17] N. Mott, Conduction in non-crystalline materials (Clarendon Press, Oxford, 1987).

[18] A. L. Efros and B. I. Shklovskii, J. Phys. C 8 (1975) L49; 9 (1976) 2021.

[19] S. C. Ray, H. M. Tsai, C. W. Bao, J. W. Chiou, J. C. Jan, K. P. Krishna Kumar, W. F. Pong, M.-H. Tsai, S. Chattopadhyay, L. C. Chen, S. C. Chien, M. T. Lee, S. T. Lin, and K. H. Chen: J. Appl. Phys. 96 (2004) 208.

[20] H. H. Hsieh, Y. K. Chang, W. F. Pong, F. Z. Chien, P. K. Tseng, and H. F. Cheng: Appl. Phys. Lett. 75 (1999) 2229.

(九州大学大学院総合理工学研究院融合創造理工学部門

吉武 剛)