ダイヤモンド表面の全光電子放出率分光法 (TPYS)

竹内大輔¹・山崎 聡^{1,2}¹独立行政法人産業技術総合研究所ナノテクノロジー研究部門

〒305-8568 茨城県つくば市梅園 1-1-1 (独)産総研つくば中央 2-13

²筑波大学大学院数理物質科学研究科 〒305-8571 茨城県つくば市天王台 1-1-1

(2007 年 12 月 5 日受理)

Total Photoelectron Emission Yield Spectroscopy on Diamond Surfaces

Daisuke TAKEUCHI¹ and Satoshi YAMASAKI^{1,2}¹National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST),

AIST TC2-13, 1-1-1 Umezono, Tsukuba, Ibaraki 305-8568

²Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba,

1-1-1 Tennoudai, Tsukuba, Ibaraki 305-8571

(Received December 5, 2007)

Diamond has unique physical and chemical properties such as the highest thermal conductivity. Especially, the negative electron affinity (NEA), where the conduction band minimum is higher than the vacuum level, is highlighted for a long time as to be one of the best candidates for the electron emitters. We have developed growth techniques of high quality diamond films, and total photoelectron emission yield spectroscopy (TPYS) equipment to be able to investigate NEA on diamond. Now it is possible to determine NEA quantitatively, and characterize electronic properties of surface and bulk of diamond by means of NEA. According to these results, we find that free-exciton derived electron emission plays an important role in electron emission from diamond with the NEA surface, and finally realizes a NEA electron emitter with diamond *p-n* junction diodes. The diamond semiconductor, that makes it possible to study “excitonics” at room temperature, will be one of the most exciting materials for the next surface science.

KEYWORDS : diamond, negative electron affinity (NEA), total photoelectron emission yield spectroscopy (TPYS), hydrogen-termination, exciton

1. は じ め に

室温でバンドギャップ 5.47 eV のダイヤモンド半導体は、現在 *p* 形、*n* 形とも伝導制御でき、基本的な物性から期待される電子デバイスとしての性能指数は極めて高い¹⁾。また高い化学的安定性から、紫外線発光デバイス、紫外線・X 線・ α 線検出器、パワーデバイス、高周波デバイス、電気化学デバイス、生体化学デバイス等への応用を見据えて、世界中で研究開発が進められている^{2~10)}。我々はダイヤモンド半導体を単元素半導体として究極の半導体と位置付けて、材料制御技術を駆使して研究を進めている。

一方、ダイヤモンド半導体は、まだ電子材料として多くの問題を抱えている。シリコン等既存の半導体に比べて、深い不純物準位や未知の欠陥の影響、オーミックの問題などから、基礎物性を丁寧に見ていく必要があり、ダイヤモンド半導体に適した評価方法や評価手段について知見を深めていくことが大切である。

御存知の方も多いと思われるが、ダイヤモンドの水素終端表面は電子親和力が負の状態（負性電子親和力：Negative Electron Affinity (NEA)）を示し、この起源は水素終端表面を構成する最表面の炭素原子と水素原子が作る電気双極子モーメントが通常の材料とは逆向きであることに起因していると考えられている^{11, 12)}。このダイヤモンド表面の NEA の性質を十分に生かすことができれば、結晶内部の自由電子が表面でポテンシャル障壁な

Fig. 1. (color online). Schematic of total photoelectron emission yield spectroscopy (TPYS) system.

しで外部に伝播でき、高効率な電子放出デバイスがダイヤモンド半導体を用いて実現できると考えられ、盛んに研究されている¹³⁾。

我々は、ダイヤモンド半導体として信頼できる物性が得られる CVD ダイヤモンド単結晶薄膜を合成し、ダイヤモンド半導体のバンドギャップ光近傍の光電子放出を高感度で測定できる全光電子放出率分光法 (Total Photoelectron emission Yield Spectroscopy: TPYS) 装置を開発し、NEA 表面自体の研究とともに、NEA を積極的に利用した TPYS による新しいダイヤモンドの評価を進めてきた¹⁴⁻¹⁷⁾。本稿では、高温高压合成や CVD 合成したダイヤモンド半導体試料を用いた最近の研究結果を紹介し、最新の NEA の電子放出デバイスへの応用について紹介する。

2. 全光電子放出率分光法: Total Photoelectron emission Yield Spectroscopy (TPYS)

Fig. 1 に装置の概略図を示す¹⁸⁾。光源にはキセノンランプと重水素ランプを使用しており、測定範囲は 2~7.5 eV である。分光器で得られた単色光は、光強度測定用のフォトマル (PMT) と、超高真空中の試料への照射に分配して用いる。光は試料位置で縦方向 1 mm 程度まで絞ることができ、現在用いている最小の単結晶 2 mm 角基板にも対応できる。得られた光電子強度を同時に測定した光強度で規格化し、TPY スペクトルを得ている。一つの測定に、約 20 分から 1 時間半程度かけている。測定できる放出率のダイナミックレンジ (8~10 桁) は、詳細な光電子放出に関する情報を与えてくれる^{14, 17, 18)}。本稿で行った TPYS 測定は、いずれも超高真空中で室温で行った。

Fig. 2. TPY spectral changes under hydrogen-termination conditions of a high-pressure and high-temperature (HPHT) synthesis (001) type-IIa (intrinsic) diamond crystal surface after; (a) annealing at 700 °C in UHV on as hydrogen-terminated surface, (b) annealing at 800 °C in UHV, and (c) *in-situ* re-hydrogenation by hydrogen radicals. TPY spectra were obtained at room temperature.

3. 実験結果と考察

3.1 水素終端ダイヤモンドと負性電子親和力 (NEA)

3.1.1 水素終端表面および水素脱離表面

Fig. 2 に、表面における水素終端状態の変化に対応するスペクトルの変化を示す¹⁷⁾。実験内容は、(a) では高温高压合成 (High-pressure and high-temperature synthesis: HPHT) の真性半導体 IIa 形 (001) 結晶を、CVD ダイヤモンド薄膜合成用のマイクロ波プラズマ CVD 装置を用いて、合成時とほぼ同じ温度 800 °C 程度で水素プラズ

マによって水素終端し、その後 Fig. 1 の装置の超高真空中に導入して、PBN ヒーターで 700℃ まで熱処理し、その後室温まで冷却して、同じチャンバーで TPYS 測定した結果、(b) は続いて 800℃ まで熱処理し、同様に室温で TPYS 測定した結果、(c) は Fig. 1 の水素処理チャンバー内で、W ワイヤを通电加熱して水素ガスを吹き付け、生成する水素ラジカルを 700℃ 程度に加熱した試料に照射して、in-situ で再水素化し、その後超高真空チャンバー内を移動して室温で TPYS 測定した結果である^{16, 17)}。

Fig. 2 (a) では、4.4 eV 付近からサブバンドスペクトルの立ち上がりが顕著に現れている。また室温でダイヤモンド半導体のバンド端励起に対応する 5.26 から 5.6 eV にかけての範囲において、3 桁もの TPY の増加が見られた。しかし (b) ではスペクトル全体が大きく変化している。立ち上がりは 6.78 eV 付近であり高エネルギー側へ 2.38 eV シフトした。一方、(a) で観測されたバンド端励起に対応するような TPY の大きな変化は観測されない。さらに、再水素化処理後 (c) では、(b) のスペクトル状態から再び (a) の状態に完全に戻っていることがわかる。

Fig. 2 (b) では、800℃ 以上で水素終端から水素が熱脱離し、ダイヤモンドの (001) 清浄表面が形成され、2×1 再構成していると考えられる¹⁹⁾。この場合、Fig. 2 (b) の閾値エネルギーは、室温での E_g 以上であり、通常の TPY の解釈として、価電子帯の電子が真空準位を超える伝導帯に励起され、真空中に伝搬した光電子放出が観測されていると考えられる。したがって、 $6.78 - E_g = 1.31$ eV 程度の正の電子親和力であると言える。スペクトル形状だけではこれ以上詳細には解析できないが、ダイヤモンド半導体が間接遷移形であることからフォノンエネルギーを考慮すると、0.1 eV 程度の誤差を考慮する必要がある²⁰⁾。

このように、ダイヤモンド (001) 表面本来の電子親和力 (1.2~1.3 eV)¹⁹⁾ を反映する TPY スペクトルが、表面に水素が終端することで大きく変化し、ダイヤモンド表面から非常に光電子が出易い状態を反映した TPY スペクトルに変化することがわかった。

このような TPYS の結果が得られた同じ頃に、イギリス・エクセタ大学のグループから、最新のダイヤモンド表面の電子状態の計算結果が報告された²¹⁾。その報告によると、Fig. 3 のエネルギーバンド図に示すように、水素終端したダイヤモンド半導体の伝導帯は真空準位より上となる NEA が再現され、表面固有の占有準位は、バルクの価電子帯とはほぼ同じ位置にあるが、表面固有の非占有準位はバンドギャップ内に下がってくるのが明確に示唆された^{21, 22)}。

Fig. 3. Energy-band diagrams on diamond surface areas with negative or positive electron affinities with showing intrinsic photoexcitation processes.

このことを踏まえて、水素終端ダイヤモンド半導体表面に固有の、サブバンド TPY の結果に対する光電子励起過程を Fig. 3 にまとめる¹⁷⁾。水素終端表面の場合、 E_g よりも低い 4.4 eV 付近から、Fig. 3 の光励起過程 II によって、表面の価電子帯に対応する固有の占有準位からの励起が始まり、NEA 表面を通じて外部に光電子放出が起こり、サブバンド TPY が観測される。したがって、過程 II は水素終端ダイヤモンド半導体表面に固有の光電子放出機構であり、実際に *p* 形あるいは *n* 形の伝導タイプや膜厚に依存しない^{15, 18)}。NEA の値を、光励起過程 II の開始励起エネルギーと E_g との差として見積もると、 $4.4 - 5.47 = -1.07$ eV と定量的に NEA を評価できることがわかる。一方、表面の水素が脱離すると、Fig. 2 (b) のようなダイヤモンド清浄表面の本来の電子親和力 1.2~1.3 eV が Fig. 3 の光励起過程 II' のように観測される。このように、水素終端だけで、表面ポテンシャルが約 2.3 eV も変化することが、ダイヤモンド半導体表面の特徴の一つである。

ダイヤモンド表面の水素終端が熱脱離して清浄表面となった場合は、Fig. 3 の右に示すように、通常の半導体表面と同じ、正の電子親和力 (Positive Electron Affinity : PEA) 状態に対応する光電子放出過程 II' が観測されている。Fig. 3 の II' では、表面準位だけでなく、バルク準位としても、価電子帯から伝導帯間の遷移確率が 0 でなく存在するが、II はバンドギャップ中であるためバルク準位としての遷移確率は 0 で、表面準位間での遷移確率がなければ、実験結果は得られないはずである。また、当然 PEA である Fig. 3 の右の場合、バンド端励起による過程 I は TPY に寄与しない。光吸収や光伝導の実験では、欠陥を含めた正孔と電子の振る舞いの区別が難しく、ここまで言い切れないが、TPYS は真空中に飛び出してくる電子そのものを測定しているので議論が容易になる。

3.1.2 表面欠陥準位の検出

さらに、同じ HPHT 合成真性半導体 IIa 型 (001) ダイヤモンドを用いた Fig. 2 の再現実験において、ダイヤモンド試料表面の水素終端が一部だけ熱乖離した状態を観測できた²³⁾。その結果を Fig. 4 に示す。UHV 中で 600°C まで熱処理したものが Fig. 4 (a)、830°C まで熱処理したものが Fig. 4 (b) で、それぞれ室温で測定したスペクトルである。各スペクトルは、それぞれ三つの領域 A~C に分けることができる。A が 4.4 eV 以下、B が 4.4~5.26 eV、C が 5.26 eV 以上である。明らかに、B が上記したサブバンド TPY、C がバンド端近傍からの TPY スペクトル領域である。C-H 乖離温度が高めになっているが、温度測定の実誤差による。

Fig. 4 から明らかのように、Fig. 4 (a) では、サブバンド TPY は Fig. 2 (a), (c) と同じであるが、Fig. 4 (b) では、i) A の領域に新たな TPY スペクトルが現れている、ii) B の領域のサブバンド TPY が減少している、iii) C の領域の TPY も減少している、ことがわかる。

Fig. 4 の領域 A に現れたスペクトルをダイヤモンド試料表面の欠陥準位と仮定して、TPY が $(h\nu - E_{\text{th}})^p$ に比例するとしてフィッティングすると、物理的に正しい $p=1-2$ の範囲でフィッティングでき、 $E_{\text{th}}=2.9$ eV 程度が得られた。詳細は下記、および文献に譲るが^{23, 24)}、Fig. 4 を定性的に見ても、領域 B および C に 3.1.1 で述べた NEA 特有の TYP スペクトルが観測され、まだ NEA が保たれていると考えられ、サブバンド TPY の立ち上がりから NEA = -1.0 eV とすれば、表面の最高欠陥占有準位は、価電子帯頂上から上のギャップ中、1.6 eV 程度にあると見積もることができる。

ダイヤモンド半導体表面のショットキー接合特性に関する文献によると、水素終端表面には欠陥準位がほとんどないと考えられている^{25, 26)}。そこで超高真空中の熱処理によって一部の水素が熱脱離すると、ダングリングボンドなどの欠陥が生じ、欠陥準位が表面のバンドギャップ内に生じたと考えられる。文献からも、価電子帯頂上から上のギャップ中、1.6 eV 程度にダングリングボンドに起因する準位があると考えられている²⁷⁾。逆にいえば、この結果から、4.4 eV 付近からのサブバンド TPY は、欠陥ではなくダイヤモンド試料表面の価電子帯に対応する固有の表面準位による TPY であることが確認できた²³⁾。

Fig. 4 の詳細について、ダイヤモンド試料の水素終端が部分的に壊れたことにより、Fig. 3 に示した水素終端起源の表面固有のバンドギャップ内の非占有準位が減少し、Fig. 3 の励起過程 II によるサブバンド TPY が減少し

Fig. 4. TPY spectra of a (001) type-IIa diamond crystal surfaces after; (a) annealing at 600°C in UHV, corresponding to perfect hydrogen-termination, (b) annealing at 830°C in UHV, corresponding to partial hydrogen-termination. TPY spectra were obtained at room temperature. (A : $h\nu \leq 4.4$ eV, B : $4.4 < h\nu < 5.26$ eV, C : $h\nu \geq 5.26$ eV)

たと考えられる。そして、ダイヤモンド試料の NEA 表面の不完全性から、バルクからの電子放出が散乱あるいは表面欠陥への捕獲により III の TPY も減少したと考えられる。興味深いのは、ここで NEA がどの程度変化したと見るべきか、という問題である。これについては、実験結果は複雑な様子を呈している。NEA 自体はほとんど変化せず、サブバンド TPY の強度だけが減少するように観測される場合と、サブバンドの閾値エネルギーが高エネルギー側にシフトするように観測される場合がある^{12, 19, 23)}。最終的には、Fig. 2 (b) になるはずであるから、両方とも正しいはずである。ダイヤモンド表面の C-H の乖離が、ランダムに起こるのか、島状に起こるのか、実際の試料表面の変化が、現在の熱処理だけでは制御されていないためではないか、と考えている。

3.1.3 サブバンド TPY のまとめ

これまで文献では、ダイヤモンド表面の水素終端状態の変化による表面ポテンシャルの大きな変化は、表面欠陥密度の変化によるものと考えられていた²⁷⁾。今回我々は、様々なダイヤモンド半導体試料を用いた TPYS 測定結果から、サブバンド TPY がダイヤモンド水素終端 NEA 表面の固有の電子状態を反映したものであるという結論に至り、CVD 膜の伝導度や水素終端表面の接合特性、そして TPYS による表面欠陥準位の直接検出等を踏まえて、総合的に解釈できたと考えている。

最近の実験結果として、光励起過程 I および II によって、確かに光電子が検出され、また光電流測定では正孔がキャリアである可能性が高くなってきており、これらも我々の結論を支持する結果であると考えている^{28, 29)}。

ダイヤモンド半導体表面の NEA から期待される Fig. 3 の光励起過程 I は, Fig. 2 (a), (c) の TPY スペクトルにおける, バンドギャップ近傍の立ち上がりに対応すると考えられ, これについて次に考察を進める。

3.2 自由励起子に伴う光電子放出

3.2.1 バンド端付近の TPY スペクトルの詳細

Fig. 2 (a), (c) で観測された高温高压合成真性半導体 IIa 型 (001) ダイヤモンド試料のバンド端付近のスペクトルの変化について解析する。ダイヤモンドは間接遷移形半導体で, 電子・正孔の有効質量は 0.4~1.2 程度と大きく, 低い比誘電率 (5.7) と絡んで, 励起子ボーア半径は 1.57 nm と小さく, 自由励起子の結合エネルギーは 80 meV と大きい^{2, 3, 20, 30)}。これを反映して, 間接遷移形の自由励起子吸収が, バンド端付近の光吸収で観測される³¹⁾。ダイヤモンド半導体の自由励起子の基底状態は 5.4 eV 付近と報告されており, 光吸収と強く関係する横波の光学フォノン (TO) および音響フォノン (TA) のそれぞれのエネルギーは, 伝導帯底付近の結晶運動量を考慮すると, $\hbar\Omega_{\text{TO}} = 0.14$ eV, $\hbar\Omega_{\text{TA}} = 0.085$ eV である。したがって, Fig. 5 の E - k 分散で示すように, フォノン吸収, 放出 (Fig. 5 では吸収過程のみ表示) それぞれにおいて, 5.4 ± 0.14 eV, 5.4 ± 0.085 eV に吸収を持つはずである^{11, 20, 31)}。

Fig. 2 (a), (c) で観測されたバンド端付近のスペクトルの変化について, 詳細に解析した結果を Fig. 6 に示す^{20, 30, 32)}。観測されたサブバンド TPY が実線 (a) で, 実験結果の TPY スペクトルが黒丸でそれぞれ示されている。これらを比較して, 5.26 eV 付近から TO フォノン吸収を伴う自由励起子吸収に対応する TPY スペクトルが立ち上がることがわかる。実際に差分スペクトルをとり, 励起子吸収係数のエネルギー依存性として $\alpha_{\text{ex}} \sim (h\nu - E_{\text{th}})^{0.5}$ を用いてフィッティングを行った結果が曲線 (b) である^{11, 33)}。このような作業を進めると, Fig. 5 から見積もられた励起子吸収端 5.315 eV, 5.485 eV, 5.54 eV で立ち上がる曲線 (c), (e), (f) が確かに得られ, それぞれ TA フォノン吸収, TA フォノン放出, そして TO フォノン放出を伴う場合に対応している。このように, ダイヤモンド半導体固有の励起子吸収に見事に対応して, バンド端での TPY スペクトルの立ち上がりが観測されていることがわかった。

実は, 励起子吸収スペクトルでは説明できない, $\alpha \sim (h\nu - E_{\text{th}})^{1.5}$ の曲線 (d) を含めて, 実験結果の TPY を再現できる。これについてはまだ結論に至っていないが, 天然ボロンドープ IIb 型ダイヤモンド半導体の吸収スペクトルを詳細に調べた Clark らの古い光吸収の実験でも観測されている³¹⁾。現時点では, 閾値エネルギー 5.38

Fig. 5. (color online). Schematic energy diagram of excitonic absorption in diamond with phonon absorptions.

Fig. 6. Detailed analysis on the TPY spectrum near energy-band-edge photoexcitation region on Fig. 2 (a) or (c).

eV が, バンド端 5.47 eV と TA フォノン吸収のエネルギーと近いことから, 励起子ではなく, 電子・正孔対生成に伴う吸収を反映していると考えているが, 今後の詳細な研究が必要である。

さて E_g 以上の励起エネルギーになると, Fig. 3 のバンド端励起 I に対応して, 用いたダイヤモンド試料内で自由励起子が生成されていることがわかった。Fig. 1 では生成された光電子が伝導帯を輸送され, NEA 表面を通じて外部に放出するように描いたが, 実際には自由励起子が生成され, 80 meV の束縛エネルギーを持つダイヤモンド半導体の自由励起子が室温で極めて安定なため, それが表面まで拡散により輸送され, NEA 表面に到達すると考えられる^{17, 27, 34)}。

これまでの XPS や UPS での NEA の議論は, 観測される光電子スペクトルの低エネルギー側のカットオフエ

エネルギー付近で、極めて強い二次電子強度が観測されることに基づいている³⁵⁾。これに基づき、生成された光電子が伝導帯を輸送され、NEA 表面を通じて外部に放出していると考えられ、NEA の証拠として議論されてきた。しかし、Fig. 6 で明らかなように自由励起子が主役であることから、この解釈はまだ完全ではなかったと言える。したがって、先に議論したサブバンド TPY が NEA の直接証拠であると言える。

ダイヤモンド半導体の NEA 表面でどのように自由励起子が電子と正孔に乖離し、電子が外部に放出されるのか、詳細な機構については、さらに研究が必要である^{11,22)}。ただ、PEA の場合は自由励起子からの信号は得られない^{17,18)}。したがって、大枠としては Fig. 3 のような概要でよいと言える。

3.2.2 バンド端付近の TPY のまとめ

ダイヤモンド半導体結晶内部の自由励起子が、NEA 表面に伝搬して光電子として真空中に放出されるというダイナミクスがあることがわかった。機構の詳細については、NEA 表面における自由励起子の乖離の仕組み等、さらに研究を進めていく必要がある。

3.3 Mott の金属・非金属転移の検出

CVD ダイヤモンド半導体へのボロンドープの制御技術は飛躍的に進歩しており、現在では、ドーピング濃度は $10^{22}\text{m}^{-3} \sim 10^{27}\text{m}^{-3}$ の広範囲で制御が可能である^{36,37)}。特に、高濃度になると、活性化エネルギーがどんどん小さくなり、ほぼ金属的な伝導が得られ、遂には超伝導が得られる^{38~41)}。このようなダイナミックな変化を評価する方法として、NEA を利用した TPYS ではどのようなものか、実験を行っている⁴²⁾。

高温高压合成 Ib (001) ダイヤモンド (3 mm × 3 mm × 0.5 mm) 基板を用い、マイクロ波プラズマ CVD 装置にて、高濃度ボロン添加ホモエピタキシャル CVD ダイヤモンド薄膜を成長した。成長条件はメタン濃度 (C/H 比) 0.6%, ボロン濃度 (B/C 比: ガスは B_2H_6) 1.6%, 基板温度 800°C, 圧力 50 Torr, マイクロ波出力 1200 W, 合成時間 7 時間である。UHV 中 ($< 3 \times 10^{-8}$ Pa) で 300°C で 10 分アニール処理し、300 K (室温) で TPY 測定した。膜厚は 1 μm である。なお、本試料のボロン添加濃度は $3 \times 10^{26}\text{m}^{-3}$ であり、超伝導状態は示さない。

Fig. 7 に、ダイヤモンド半導体のバンドギャップ光励起近傍での試料表面からの TPY スペクトルと分解スペクトルを示す。白丸が実験結果を示す。4.4 eV 付近から立ち上がり、これまでの知見と適切なフィッティング (点線) から、-1.05 eV の NEA であることがわかる¹⁷⁾。この成分を除去した差スペクトルが黒四角で示したスベ

Fig. 7. TPY spectrum and its analytical results on a hydrogen-terminated heavily boron doped CVD homoepitaxial diamond film.

クトルである。この特徴は、金属表面を測定した場合や上記の NEA 表面の場合に比べ TPY 強度が 1~2 桁高く、また立ち上がりの様子が金属の場合に適用できる Fowler Plot と良く一致する点である^{18,43)}。さらに、Fig. 6 で見られるような、バンドギャップ付近の立ち上がりにおけるフォノンとの相互作用による構造は見られない。以上をまとめると、この成分は、ダイヤモンド試料の結晶内部からの光電子放出であり、かつその始状態は金属的であるという見解を得た。したがって、この薄膜は、ダイヤモンド結晶の電子状態を保ちつつ NEA 表面を有し、高濃度ボロン不純物準位と価電子帯が重なり、金属的電子状態を有していると考えられる。

CVD ダイヤモンド試料へのボロン添加濃度は $3 \times 10^{26}\text{m}^{-3}$ であり、これは高濃度な不純物の波動関数の重なりによる Mott の金属・非金属転移の閾値 (正孔の有効質量 $0.75 m_0$ の場合、 $2.7 \times 10^{26}\text{m}^{-3}$ 。ただし、 m_0 は電子の静止質量) 程度であるため、Mott 転移が起きていると考えられる⁴¹⁾。Fig. 8 のように不純物準位がバンドとして価電子帯と重なっていると考えると、伝導帯とフェルミ準位との間が 5.35 eV であるという考え方が得られ、表面の NEA を含めて総合的に矛盾なく説明できる。このように、水素終端の NEA を利用することによって、Mott 転移状態かどうかを TPYS によって判断できることがわかった。現在、ダイヤモンドの Mott 転移の不純物濃度の閾値について、実験を進めている。

3.4 励起子からの電子放出デバイス

これまでの結果から、*p* 形や *n* 形という伝導タイプに関係なく、ダイヤモンド半導体表面の NEA 自体は水素終端のみで生じることが明らかになった。そして、NEA の特長である自由な電子放出は、ダイヤモンド半

Fig. 8. Schematic diagrams of (a) density-of-states (DOS) near the valence band maximum and (b) energy band structure with the surface region based on the above discussion.

導体結晶内部の自由励起子がキャリアとして重要な役割を果たしていることがわかった。

これまでのダイヤモンド表面のNEAを利用した電子放出デバイスの設計は、いかにして伝導帯に自由電子を注入、あるいは励起するかが焦点であった。実験としては、金属や n 形半導体を注入電極として用い、PEAとの比較結果を得るために、表面からの電子放出を得やすい電界集中型の表面形状を用いていた。

しかし、自由励起子を形成するという設計ならば、おのずと p - n 接合という形が見えてくる。このパイポラデバイスの基本形によって、すでに自由励起子の再結合発光235 nmを示すダイヤモンドLEDが実現できており、確かに自由励起子が形成されているといえる^{2,3)}。したがって、 p - n 接合とNEAを組み合わせ、自由励起子の表面への拡散を利用する、新しいNEA電子放出デバイスの設計が案として得られた。

そして、物材機構によりその形による非常に高い量子効率を有するダイヤモンド電子放出デバイスが報告された⁴⁴⁾。我々も同様の結果を得つつある⁴⁵⁾。今後の発展により、電子放出関係者の夢であるNEAを真に利用したデバイスが生まれるものと期待している。

4. ま と め

全光電子放出率分光法 (TPYS) の特長を生かし、水素終端ダイヤモンド半導体の負性電子親和力 (NEA) 自体の評価、およびNEAを利用したダイヤモンド半導体の新しい評価について報告した。測定法自体は非常に基本的なものであるが、ダイヤモンド半導体の場合、TPYS法によって表面のみならず結晶内部の電子状態も含めて、直接情報を得ることができることがわかった。光学系・電子系それぞれダイヤモンドを測定するために

最適化を工夫し、NEAからPEAの広いエネルギー範囲を測定でき、高感度な不純物検出や、表面準位の検出、Mott転移の検出など実践的な測定手法として紹介できる段階と考えている。得られた結果から、新しい p - n 接合による自由励起子形成とNEAを利用した新しい電子放出デバイスの設計概念が生まれ、実際に期待される結果がえられてきていることも紹介した。

自由励起子の生成・輸送と表面での振る舞いに関する、更なる本質的な理解と制御が必要であり、室温での励起子工学 (excitonics) を担うダイヤモンド半導体は、今後の表面科学にとっても格好の研究材料となると考えられる。

謝 辞

本稿で紹介したTPYS装置の初期設計において、貴重な情報を戴いた、大阪大学大学院理学研究科化学専攻表面化学研究室の宗像利明教授、(独)理化学研究所川合表面化学研究室の山田太郎氏、(独)産業技術総合研究所計測標準研究部門の権太聡氏に深く感謝いたします。TPYS装置の使用方法を習得させていただき、またダイヤモンドの評価で詳細な議論をしていただいたドイツ・エアランゲン大学のリシュタイン氏、ライ教授、(独)産業技術総合研究所ナノテクノロジー研究部門高温量子エレクトロニクス研究グループの大串秀世氏に深く感謝致します。TPYSの実験に対し試料提供いただいた、(独)産総研ナノテクノロジー研究部門同グループの小倉政彦氏、加藤宙光氏、李成奇氏 (現在は物質材料機構)、徳田規夫氏に深く感謝致します。TPYSの結果とLED応用について、様々な議論とアドバイスを戴いた同牧野俊晴氏、筑波大学の水落憲和氏に深く感謝いたします。

文 献

- 1) See, for example, "Diamond: Electronic Properties and Applications", ed. by L.S. Pan and D.R. Kania (Kluwer Academic Publishers, Boston, 1995) p. 444.
- 2) S. Koizumi, K. Watanabe, M. Hasegawa and H. Kanda: Science **292**, 1899 (2001).
- 3) 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).
- 4) M. Liao, Y. Koide and J. Alvarez: Appl. Phys. Lett. **90**, 123507 (2007).
- 5) H. Matsubara, Y. Saitoh, O. Maida, T. Teraji, K. Kobayashi and T. Ito: Diamond Relat. Mater. **16**, 1044 (2007).
- 6) P. Bergonzo, D. Tromson and C. Mer: Semicond. Sci. Technol. **18**, S105 (2003).
- 7) See, for example, J.E. Butler, M.W. Geis, K.E. Krohn, J.

- Lawless Jr, S. Deneault, T.M. Lyszczarz, D. Flechtner and R. Wright : *Semicond. Sci. Technol.* **18**, S67 (2003).
- 8) See, for example, K. Hirama, S. Miyamoto, H. Matsudaira, K. Yamada, H. Kawarada, T. Chikyo, H. Koinuma, K. Hasegawa and H. Umezawa : *Appl. Phys. Lett.* **88**, 112117 (2006).
- 9) See, for example, J. -H Yang, K. -S Song, S. Kuga and H. Kawarada : *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, L1114 (2006).
- 10) See, for example, C.E. Nebel, D. Shin, D. Takeuchi, T. Yamamoto, H. Watanabe and T. Nakamura : *Langmuir* **22**, 5645 (2006).
- 11) C. Bandis and B.B. Pate : *Phys. Rev. Lett.* **74**, 777 (1995).
- 12) J.B. Cui, J. Ristein and L. Ley : *Phys. Rev. Lett.* **81**, 429 (1998).
- 13) See, for example, "Diamond : Electronic Properties and Applications", ed. by L.S. Pan and D.R. Kania (Kluwer Academic Publishers, Boston, 1995) p. 405.
- 14) J. Schäfer, J. Ristein, L. Ley and H. Ibach : *Rev. Sci. Instrum.* **64**, 653 (1993).
- 15) 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).
- 16) H. Okushi, H. Watanabe, S. Ri, S. Yamanaka and D. Takeuchi : *J. Cryst. Growth* **237-239**, 1269 (2002).
- 17) D. Takeuchi, C.E. Nebel and S. Yamasaki : *phys. stat. sol. (a)* **203**, 3100 (2006).
- 18) D. Takeuchi : *New Diamond and Frontier Carbon Technol.* **15**, 297 (2005).
- 19) F. Maier, J. Ristein and L. Ley : *Phys. Rev. B* **64**, 165411 (2001).
- 20) P.J. Dean, E.C. Lightowers and D.R. Wight : *Phys. Rev.* **140**, A352 (1965).
- 21) S.J. Sque, R. Jones and P.R. Briddon : *Phys. Rev. B* **73**, 085313 (2006).
- 22) L. Diederich, O.M. Küttel, P. Aebi and L. Schlapbach : *Surf. Sci.* **418**, 219 (1998).
- 23) D. Takeuchi, C.E. Nebel and S. Yamasaki : *Diamond Relat. Mater.* **16**, 823 (2007).
- 24) E.O. Kane : *Phys. Rev.* **127**, 131 (1962).
- 25) See, for example, H. Kawarada : *Surf. Sci. Rep.* **26**, 205 (1996).
- 26) D. Takeuchi, S. Yamanaka, H. Watanabe, H. Okushi and K. Kajimura : *Appl. Surf. Sci.* **159/160**, 572 (2000).
- 27) J.B. Cui, J. Ristein and L. Ley : *Phys. Rev. B* **59**, 5847 (1999).
- 28) K. Murayama, N. Kodaira, T. Makino, T. Kubo, M. Ogura, S. Ri, D. Takeuchi, S. Yamasaki and H. Okushi : *Diamond Relat. Mater.* **15**, 577 (2006).
- 29) 久保岳人, 中野智久, 増井達也, 村山和郎, 小倉政彦, 李成奇, 山崎 聡, 大串秀世 : 第 68 回応用物理学会学術講演会講演予稿集 No. 2 (2007) p. 613 6p-F-4.
- 30) H. Okushi, H. Watanabe and S. Kanno : *phys. stat. sol. (a)* **202**, 2051 (2005).
- 31) C.D. Clark, P.J. Dean and P.V. Harris : *Proc. Royal. Soc. London, Ser A* **277**, 312 (1964).
- 32) D. Takeuchi, C.E. Nebel and S. Yamasaki : *J. Appl. Phys.* **99**, 086102 (2006).
- 33) R.J. Elliott : *Phys. Rev.* **108**, 1384 (1957).
- 34) W.E. Spicer : *Phys. Rev.* **112**, 114 (1958).
- 35) P.K. Baumann and R.J. Nemanich : *Surf. Sci.* **409**, 320 (1998).
- 36) D. Takeuchi, S. Yamanaka, H. Watanabe and H. Okushi : *phys. stat. sol. (a)* **186**, 269 (2001).
- 37) N. Tokuda, H. Umezawa, K. Yamabe, H. Okushi and S. Yamasaki : *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, L1469 (2007).
- 38) E.A. Ekimov, V.A. Sidorov, E.D. Bauer, N.N. Mel'nik, N.J. Curro, J.D. Thompson and S.M. Stishov : *Nature* **428**, 542 (2004).
- 39) Y. Takano, M. Nagao, I. Sakaguchi, M. Tachiki, T. Hatano, K. Kobayashi, H. Umezawa and H. Kawarada : *Appl. Phys. Lett.* **85**, 2851 (2004).
- 40) E. Bustarret, J. Kačmarčík, C. Marcenat, E. Gheeraert, C. Cytermann, J. Marcus and T. Klein : *Phys. Rev. Lett.* **93**, 237005 (2004).
- 41) T. Klein, P. Achatz, J. Kacmarcik, C. Marcenat, F. Gustafsson, J. Marcus, E. Bustarret, J. Pernot, F. Omnes, Bo E. Sernelius, C. Persson, A. Ferreira da Silva and C. Cytermann : *Phys. Rev. B* **75**, 165313 (2007).
- 42) D. Takeuchi, N. Tokuda, M. Ogura and S. Yamasaki : *Diamond Relat. Mater.*, in press, Accepted Manuscript, Available online 11 January, 2008.
- 43) R.N. Fowler : *Phys. Rev.* **38**, 45 (1931).
- 44) 小泉 聡, 小野富男, 酒井忠司 : 第 20 回ダイヤモンドシンポジウム講演要旨集 (2006) p. 262.
- 45) D. Takeuchi, T. Makino, S. Ri, N. Tokuda, H. Okushi and S. Yamasaki : *Abst. (18th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides, 2007)* ; 15.3 ; D. Takeuchi, T. Makino, S.-G. Ri, N. Tokuda, H. Kato, H. Okushi and S. Yamasaki : *Appl. Phys. Express* **1**, 015004 (2008).