

CVDダイヤモンド薄膜の超高速光応答特性とその応用

電子工学専攻 植田研究室 徳山一龍

1. 研究背景

ダイヤモンドは高い熱伝導率、高絶縁性、高放射線耐性、低誘電率、広いバンドギャップといった非常に優れた物性値を持つ物質として知られている。特に近年の気相合成法（CVD法）技術の進歩により、不純物濃度の低い高品質なダイヤモンドを生成することが可能となってきた。ダイヤモンドは極限的な状態での使用が要求されるエレクトロニクス部品への応用や紫外検出器など、その応用分野はさまざまなものが期待されている。しかしCVDダイヤモンドでは、そのヘテロエピタキシャル成長の困難さから、数～数十 μm の粒界を持つ多結晶質の薄膜となっている。そのため結晶内に粒界（grain boundary）が存在し、その物理的過程についてはMOモデルによる理論や計算機シミュレーションなどが行われているものの、応用上最も重要となるキャリア寿命や移動度に対する粒界の影響は未だ明らかにされていない。最近になって多結晶シリコンの研究など、多結晶半導体自身の物性研究も行われつつある。特に粒界がバルクとは異なった性質を示すことが多く、その影響がバルク内部にまで侵入し全体の特性を決めてしまうこともありうる。さらに粒界は物質や生成方法によって様々で、CVDダイヤモンドの場合、バンドギャップエネルギーが高いことや結晶性の差から、多結晶シリコンで考えられていることとは異なる特性を示す可能性がある。そのため、この粒界特性を明らかにすることが、CVDダイヤモンド薄膜のエレクトロニクス応用へ向けた鍵となっているのが現状である。

一方、最近の超短パルスモード同期レーザーの発達によって、ピコ秒やサブピコ秒の電気パルスの発生が可能となってきたことから、THz電磁波と一般に呼ばれている周波数帯（ $10^{12}\text{Hz}=1\text{THz}$ 、波長 $300\mu\text{m}$ 程度）の光源開発、応用研究が盛んに行われてきている。この周波数帯の電磁波は光学的な波長と電氣的な電波の周波数の中間に位置しているため、効率の良い高出力な光源が存在しなかった。歴史的に見れば1980年代にD. H. Austonのグループが光伝導型ダイポールアンテナや電気光学結晶からのチェレンコフ放射を利用したTHz光源の開発を行い、様々な分光計測への応用を行ってきた。現在では光パラメトリック効果やフォトミキシングなどを用いた非線形素子を利用したもの、高周波エレクトロニクスからの応用などの新しいTHz電磁波の発生法が報告されている。応用としてはTHz周波数帯における物質の吸収データベースや、THz周波数帯での2次元イメ

ージングにより生体内部の情報を非破壊・非接触で観測することも可能になっている。高精度な光源が要求されるTHz周波数帯での非線形光学研究にも大きな関心が集まっており、photon-assisted tunneling、dynamical locationなどの多くの理論的予測がなされている。実験的にはカリフォルニア大学サンタバーバラの自由電子レーザー（FEL）を用いた研究のみが最近になって開始された状況にあるが、電子ビームのバンチ長の制約から20ピコ秒のパルス幅しか得られず、個体物理で興味を持たれる過渡現象研究に必要な時間分解能が十分に得られていないという問題がある。また、この方法は加速器などの大型施設に依存していることもあるため、より高時間分解能を有したテーブルトップサイズのTHz光源がこの分野の発展には望まれている。

光伝導素子をベースにしたTHz光源は、超短パルスレーザー励起によりサブピコ秒の電気パルスを発生させることが可能なこと、素子の面積化・アレイ化がはかれることから、FELを超える唯一の方式として挙げることができる。これまでにガリウムヒ素による光伝導型THz光源を用いてパルス幅0.45ps、ピークパワー1.7MW、放射エネルギー0.8μJが達成されている。ピークパワーはFELを超えているものの集光強度的には非線形領域には達しておらず、さらなる高出力化、コヒーレンス制御などが必要とされている。そのTHz電磁波の出力スケールは、低照射、低出力領域では式(1)のように示される。

$$E_{\text{THz}} = E_{\text{bias}} \frac{s_0}{1 + s_0} \quad (1)$$

ここで、 E_{THz} 、 E_{bias} はそれぞれ放射電界強度、素子の印加電界強度で s_0 、 s_0 は素子の表面光伝導度、自由空間中のインピーダンスである。この式より出力はTHz電磁波自身は印加電界の2乗に比例すること、照射レーザー強度を増加させると印加電界値と出力のTHz電磁波の電界が等しくなった時点で飽和が起こることなどがわかる。素子の印加電界強度は物質の絶縁破壊強度で制限されるため、光伝導材料の選択にも移動度や量子効率といった一般的なものに加え、このパラメータの重要性が大きいことを意味している。そこで本研究では絶縁破壊強度が高く大面積設計が可能なCVDダイヤモンド薄膜を材料として選択し、光伝導素子の開発を行っている。具体的にはCVDダイヤモンド薄膜の高電界印加性、照射レーザー強度に対する出力スケール及びそれを制限する要素を解明する。また、コレクション距離は粒径やギャップ長と比較して一般にCVDダイヤモンドでは小さいことが知られており、粒界が光伝導特性へどのような影響を及ぼすのかを明らかにすることが鍵となってくるので、その研究も合わせて行った。

2. 結晶内キャリア寿命分布計測による粒界特性の評価

粒界が及ぼすキャリアの動特性への影響を調べるには、バルクの特性和粒界の特性を観測上いかに分離できるかが鍵となる。そのため、本研究ではサブピコ秒の高時間分解能と $\sim 1\ \mu\text{m}$ の高空間分解能を有する超高速ミクロスコピック光応答計測システムを開発した。このシステムではパルス幅100fs、 Ar^+ レーザー励起Kerrレンズモード同期チタンサファイアレーザーの基本波（波長768nm）及び、第2、第3高調波（波長384nm、254nm）をそれぞれプローブ光、ポンプ光とし、紫外光生成キャリアの時間発展を赤外光反射率計測から得ることが可能である。図1に計測系の概要を示す。計測スポットを二次元的にスキャンすることで結晶内部のキャリア寿命分布を得ることが可能になる。

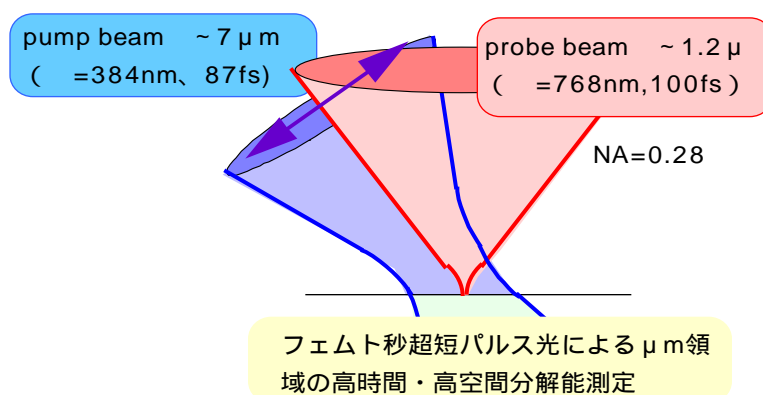


図1 粒内分布計測系

典型的な計測例として粒径 $4\sim 5\ \mu\text{m}$ の三角形をした結晶(111)面についてキャリア寿命分布計測を行った結果について照射位置概要を図2に、グラフにしたものを図3に示す。グラフの横軸は三角形の頂点から底辺に至る直線上での位置を示している。この結果より、多結晶CVDダイヤモンド薄膜では、薄膜中の単結晶内部において非一様なキャリア寿命分布をしていることが明らかになった。特に二つの粒界が重なって影響しているものと考えられる三角形の頂点近傍においては 0.35ps という粒内で最短のキャリア寿命が観測された。ここで、粒界の影響範囲についてであるが、計測結果から粒界より $1\ \mu\text{m}$ 程度内部まで侵入しているものと考えられる。さらに反射率変化とキャリア寿命の相関関係についてまとめたものを図4に示す。ここで反射率変化はポンプ光による吸収過程を示し、キャリア寿命は再結合過程を示していることになる。この図より吸収過程と再結合過程には強い負の相関がみられることと、バンドギャップ(5.5eV)に比べはるかに低い光子励起(3.4eV)であること、そして光生成キャリアのドリフト速度から

粒界近傍においては、欠陥準位の存在によりキャリア寿命が低下するのではなく、粒界に近づくにしたがってエネルギー準位構造が変化し、さらに再結合過程も速くなるという物理的モデルが最も妥当であると考えられる。

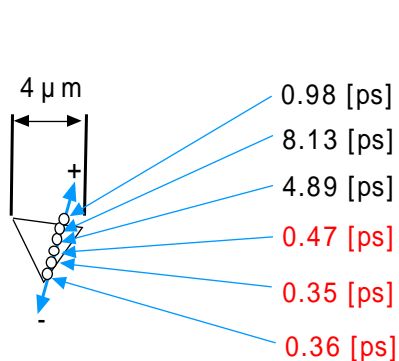


図2 照射位置概要

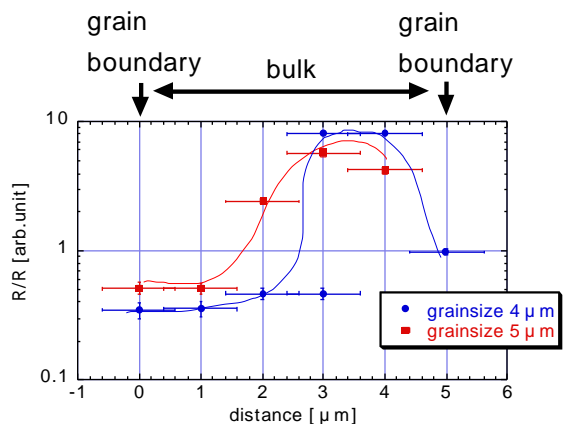


図3 粒内キャリア寿命分布計測結果

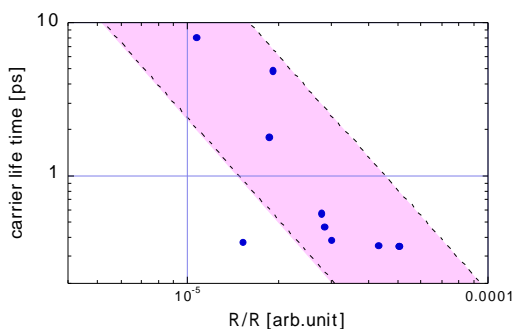


図4 相関関係

以上、多結晶CVDダイヤモンド薄膜中の一つの単結晶について結晶内部におけるキャリア寿命分布について、高時間・高空間分解能計測を行った結果、以下の新しい知見を得ることが出来た。

- 1) 粒界近傍ではエネルギーバンド構造が歪み、バンド間準位の密度がバルクに比べ高いこと。
- 2) 多結晶薄膜中の一つの結晶内部においてキャリア寿命は粒界近傍で一桁以上低下していること。
- 3) 粒界のキャリア寿命への影響は粒界から数 μm にもおよぶ内部まで達し、遠達的であること。

3. CVDダイヤモンド薄膜のTHz光源への応用

光伝導素子をベースとしたTHz光源は、素子の大面積化・アレイ化をはかることにより放射電磁波の高出力化が可能であり、GaAs大口径光伝導素子においては現状で $0.8 \mu\text{J}$ の出力が達成されている。ここで放射エネルギーは素子の印加電界の2乗に比例して増加するが、GaAs光伝導素子の場合、素子の絶縁破壊電界が $\sim 10^6 \text{V/cm}$ でその出力が制限されてしまうこと、印加電界による放射電磁波のシールド効果により出力が制限されてしまっているのが現状である。そこで本研究では高絶縁性を有し、かつ大面積設計が可能な材料としてCVDダイヤモンド薄膜を選択し、高出力THz光源の開発を行っている。CVDダイヤモンド薄膜を材料とした高出力THz光源開発を行う際に、1) 高電界印加を大面積で実現させる、2) 集光性改善のためのコヒーレンス制御、以上を考慮して素子設計を行った。まず1) についてであるが単一ギャップのCVDダイヤモンド光伝導素子で達成されている 10^6V/cm という絶縁破壊強度をいかにして実現させるかが目標となる。よって素子の大面積化を行う際に、直径2インチのシリコン基板に膜厚 $20 \mu\text{m}$ のCVDダイヤモンド薄膜を生成し、その上に白金電極を載せギャップ間隔 $20 \mu\text{m}$ の櫛形電極構造とした。さらに空気の絶縁破壊を回避する目的でオーバーコート層を導入し、素子の構造的欠陥による性能低下を抑制するために、電極をセグメント化することで、発生した欠陥部分を切り離すことが出来る設計を採用した。

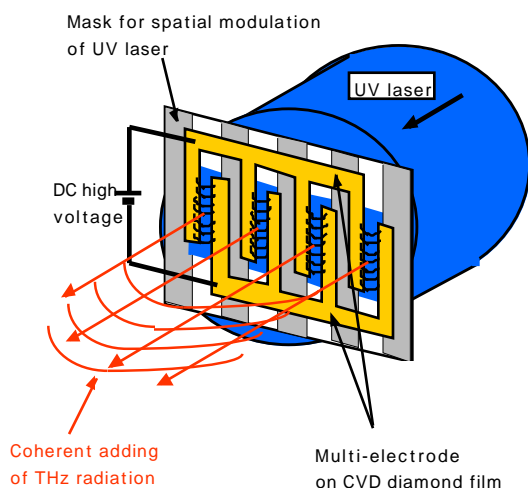


図5 THz電磁波のコヒーレント加算

次に2) についてであるが図5に示すように櫛形電極構造に合わせて作成したバイナリマスクにポンプ光を照射することによって素子への入射レーザー光の空間

変調を行ない、同位相の放射電界のみを取り出すことによってそれぞれTHz電磁波のコヒーレント加算を行なうことで0次方向に最大のエネルギーを放射する方法を採用した。以上の仕様で設計されたCVDダイヤモンド大口径光伝導素子にパルス幅2ps、1mJ/pulseのKrFレーザーからの紫外光を照射しエネルギー計測を行った。その結果を図6に示す。これにより、有効放射面積 10mm^2 、印加電界強度 10^5V/cm で10nJという世界最高出力密度を達成し、この分野へのCVDダイヤモンド素子応用の優位性をはじめて示すことに成功した。また電界に対する出力の2乗スケリングから、単一ギャップのCVDダイヤモンド光伝導素子で達成している印加電界値 10^6V/cm を大口径光伝導素子で達成できれば、最終的には数 μJ 、数MWの出力が達成可能である。このことは、開発したCVDダイヤモンド大口径光伝導素子がTHz周波数帯の非線形光学研究という新たな分野を開ける能力を持っていることも明らかにした。

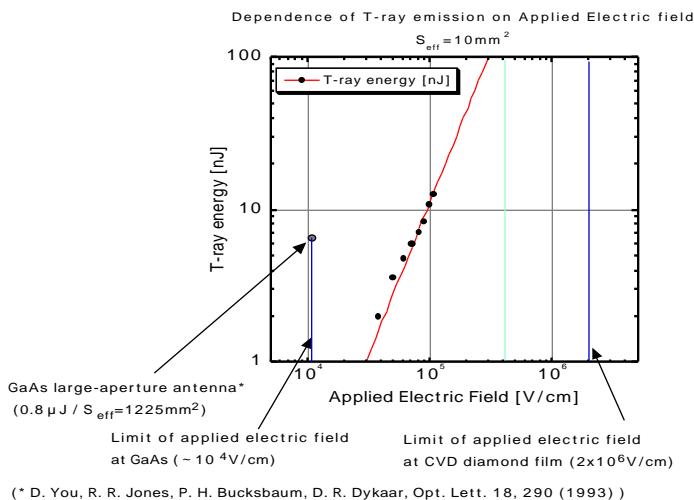


図6 エネルギー計測結果

4. 今後の課題

本研究で開発したキャリア寿命分布計測システムを利用すれば、提案されている様々な粒界改質法についての定量的な評価を下すことが可能である。特にドライプロセスであるレーザーアニール等による粒界制御性を明らかにすることが今後の発展として考えられる。一方、高出力THz光源に関しては空間コヒーレンスの改善、照射レーザーの短パルス化によりさらなる集光強度の増加が望まれる。さらにTHz電磁波の詳細な波形計測によりCVDダイヤモンドにおいて未だ明らかにされていないキャリアの有効質量、ドリフト速度のオーバーシュート等の評価をすることが可能となるであろう。