

1. ダイヤモンド pn 接合ダイオードの構造

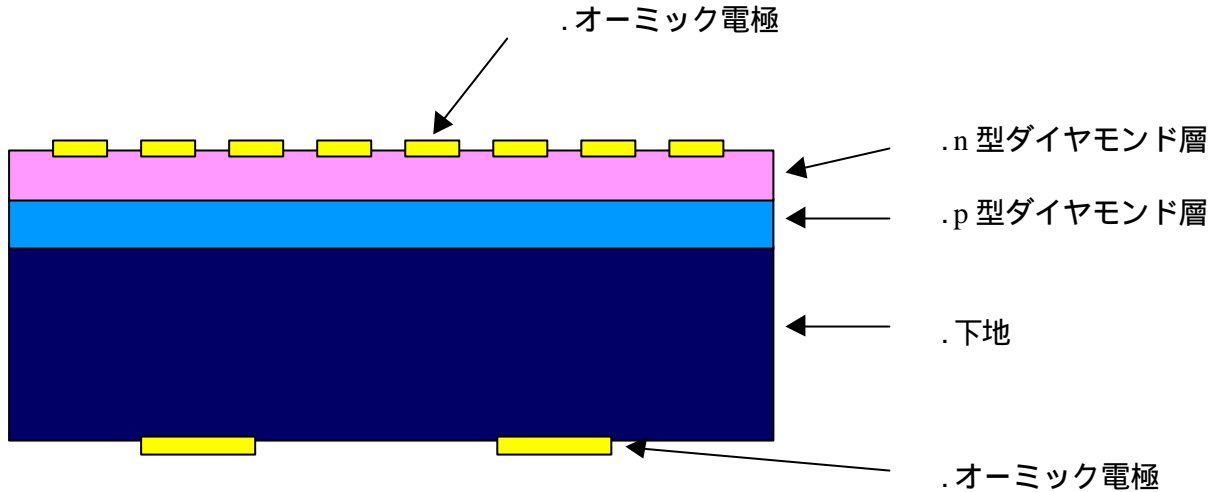


図 1. ダイヤモンド pn 接合ダイオードの構造模式図

・オーミック電極(n型ダイヤモンド表面):

イオンインプラネーションにより黒鉛化層を n 型ダイヤモンド表面に 30nm 形成し、その表面にチタン蒸着膜、金蒸着膜の積層金属膜を形成する。800 °C、1 時間の熱処理により安定化を行う。

・n 型ダイヤモンド層:

マイクロ波プラズマ CVD 法により、ホスフィン(PH<sub>3</sub>)を不純物ガスとして p 型ダイヤモンド層({111})の表面にリンドーピングダイヤモンド層を形成する。成膜時間は 2 時間で膜厚は 1μm。含まれるリンの濃度は  $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  であり、ホール効果による測定で n 型半導体特性が確認されている。電気特性はまとめて表 1 に示す。なお、本研究において{111}結晶面を用いているのは、リンドーピング n 型半導体ダイヤモンド薄膜の合成が{111}結晶面でのみ可能であるためである。

・p 型ダイヤモンド層:

マイクロ波プラズマ CVD 法により、トリメチルボロン((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>B)を不純物ガスとして高圧合成のホウ素ドーピング単結晶ダイヤモンド{111}表面にホウ素ドーピングダイヤモンド層を形成する。成膜時間は 3 時間で膜厚は 1μm。含まれるホウ素の濃度は  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  であり、ホール効果による測定で p 型半導体特性が確認されている。電気特性はまとめて表 1 に示す。

・下地:

高圧合成法により原料に多量のホウ素を混入して合成した単結晶ダイヤモンドの{111}研磨表面を用いた。大きさは 2mm × 2mm、厚さは 0.5mm である。多量のホウ素を含むため、金属的に近い高い電気伝導性(0.1~1 ohm-cm)を示し、黒色不透明である。

・オーミック電極(p型ダイヤモンド側 - 下地裏面):

電気伝導度の高い高圧合成ダイヤモンド(下地)とホウ素ドーピングの気相成長 p 型半導体ダイヤモンドの界面は良好な電気伝導状態にあると考え、下地裏面にチタン蒸着膜、金蒸着膜の積層金属膜を形成し、800 °C、1 時間のアニールによりオーミック電極として用いた。チタン電極が p 型半導体ダイヤモンドに対して良好なオーミック電極となることはこれまでの他研究機関の研究により明らかとなっている。金蒸着膜はチタンで極を保護するため、素子形成

時の電線付着(ワイヤーボンディング)のために形成している。

表 1. n 型および p 型ダイヤモンド薄膜の電気特性

	ホール効果による判定	不純物濃度 ( $\text{cm}^{-3}$ )	室温でのキャリア移動度 ( $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ )	室温でのキャリア濃度 ( $\text{cm}^{-3}$ )	室温での抵抗率 ( $\text{ohm}\cdot\text{cm}$ )	キャリアの活性化エネルギー (eV)
リンドーブ層	n 型	$5 \times 10^{18}$	50	$6 \times 10^{11}$	$8 \times 10^4$	0.59
ホウ素ドーブ層	p 型	$1 \times 10^{17}$	150	$5 \times 10^{13}$	450	0.37

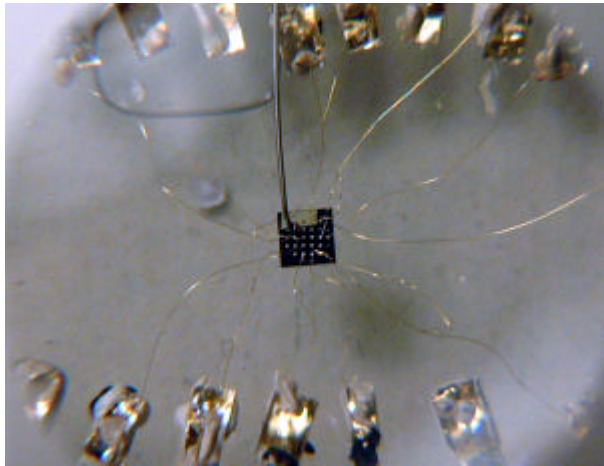


図 2. ダイヤモンド pn 接合ダイオードの外観。(n 型層上部から見たもの)  
細い線はダイオード駆動用の電線(金線、 $25\mu\text{m}\phi$ )、太い線は素子を固定するためのもの。

## 2. 電気特性

図3は本研究におけるダイヤモンド pn 接合ダイオードの電気測定試験を模式的に表したものである。pn 積層構造の表面-裏面にそれぞれ形成された n 型および p 型層のオーミック電極に直流電源と電流計を接続し、電圧を変化させて電流応答を測定した。

図4には本研究におけるダイヤモンド pn 接合ダイオードの電圧電流特性(I-V 特性)の代表例を示す。図中、“順方向”は p 型層に正電圧を印可した場合、“逆方向”は p 型層に負電圧を印可した場合である。順方向電圧印加時に電流の急激な立ち上がりが見られ、逆方向ではそれが見られないため、このダイヤモンド pn 接合がダイオードとして動作していることがわかる。

逆電圧に対する耐性は 250V までは確認しており、pn 接合が良好に機能していることがわかった。

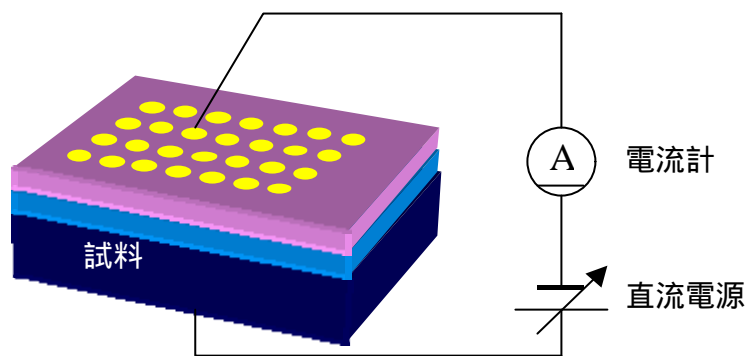


図3. ダイヤモンド pn 接合ダイオードの電気測定実験の模式図

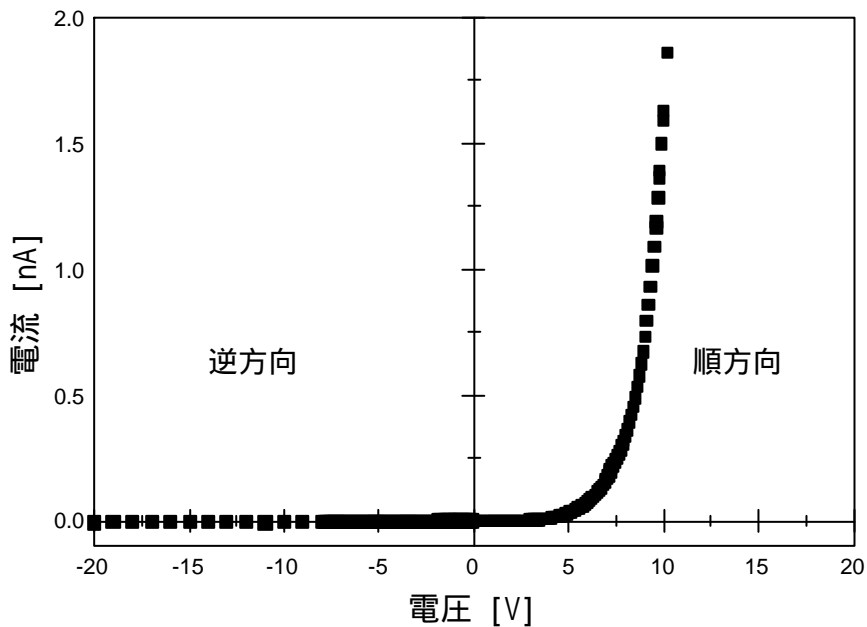


図4. ダイヤモンド pn 接合ダイオードの電圧電流特性(I-V 特性)

### 3. 発光特性

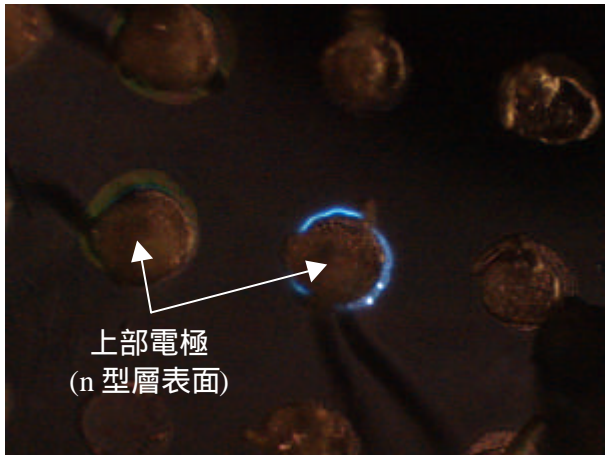


図 5. ダイヤモンド pn 接合ダイオードからの発光の一例(素子表面から観察)

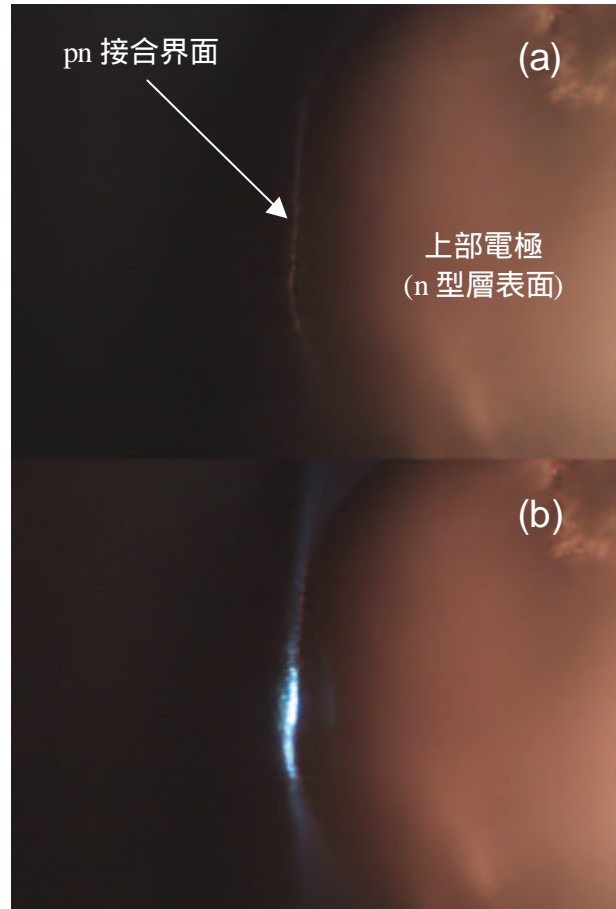


図 6. pn 接合界面付近の発光箇所を斜め 45 度から観察したもの。(a) 発光前、(b) 発光時。

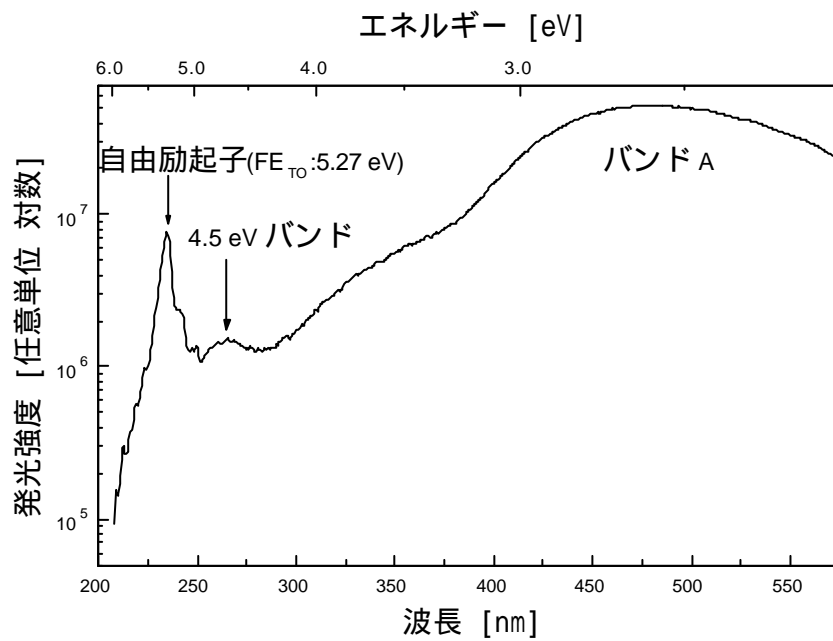


図 7. ダイヤモンド pn 接合ダイオードからの発光スペクトルの一例

ダイヤモンド pn 接合ダイオードの順方向動作時において、順方向電流が  $100\mu\text{A}$  程度以上において明確な発光が観測された。このときの電圧は  $15\sim 20\text{V}$  程度である。発光は電流増加とともに輝度を増した。発光の起こる場所は pn 接合界面付近であり、今回の素子構造では上部電極(n 型層のオーミック電極)にその発光のほとんどはカットされ、電極周辺に漏れ出た光がリング状に観察される。図 5 に発光状態の拡大写真を示す。図 6 にはエッチングにより上部電極下に形成されている pn 接合界面を露出させ、斜め  $45$  度より発光前および発光時の様子を光学顕微鏡により観察したものである。発光前(a)に線状に見られる pn 接合が露出した断面部に、発光時(b)には明確に発光が局在する様子が見られる。

図 7 には観測された発光のスペクトルを示す。ここで重要な点は紫外域に  $235\text{nm}$  の鋭いピーク発光が見られる点である。これはダイヤモンドの自由励起子再結合に伴う発光で完全性の高い結晶にのみ観察されるものである。エネルギーは  $5.27\text{eV}$ (エレクトロンボルト)である。この発光においては励起子を形成する電子と正孔が格子振動(フォノン)を介して再結合する。ダイヤモンドのバンドギャップは  $5.47\text{eV}$  であるが、この発光過程においては励起子としての束縛エネルギー、格子振動に与えるエネルギーを失って電子-正孔対が再結合発光するため、バンドギャップよりも小さい  $5.27\text{eV}$  のエネルギーとなる。スペクトルにはこれ以外に  $4.5\text{eV}$  付近の紫外域および  $2.8\text{eV}$  付近の可視域をピークとするバンド発光が見られる。 $4.5\text{eV}$  バンドはリンやホウ素のドーパされたダイヤモンドに特有のバンド発光であり、その発光過程は明らかでないが結晶の不完全性に起因すると考えられている。 $2.8\text{eV}$  付近のバンド発光は“バンド A”と呼ばれ、ダイヤモンド中の結晶欠陥、主に転移欠陥と関係する発光と考えられている。この発光は青紫色に見える。結晶の完全性がさらに向上すればこれらのバンド発光は強度を失い、紫外域の励起子発光( $5.27\text{eV}$ 、 $235\text{nm}$ )の単色発光が可能とあると考えられる。また、目視で観察された発光(図 5 および図 6)は“バンド A”発光であり、同時に発せられている紫外域の発光は写真には写らない。スペクトル分析でのみ確認が可能である。