

ダイヤモンド pn 接合ダイオードからの紫外線発光

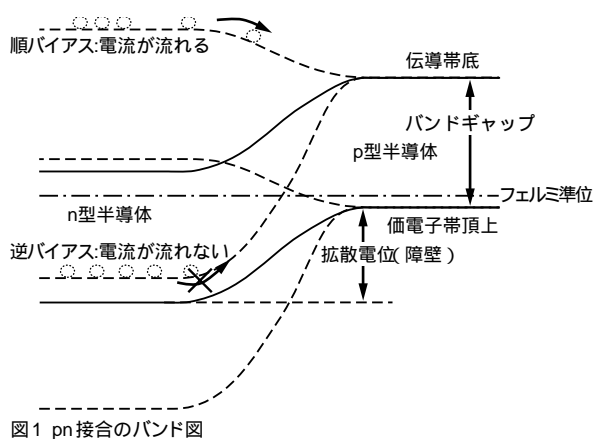
物質・材料研究機構 物質研究所 機能化領域 スーパーダイヤグループ 主任研究員 小泉 聡

1 ダイヤモンドの特徴

ダイヤモンドは最も高価な宝石として有名であるが、工業材料としても社会的に大きく貢献している。ダイヤモンドは人間の知る物質のうちで最も高硬度であり、身近なところでは切削工具として道路工事で金属加工などに広く利用されている。一方で、ダイヤモンドの電気的、光学的な性質を利用することも研究されてきた。それはダイヤモンドが、最近特に注目されてきたワイドギャップ半導体材料の中でも最も広い部類に属することによる。ワイドギャップ半導体は耐熱性という点で優れている。価電子帯から伝導帯への直接励起(真性励起)が起こりにくいからである。さらに、発光デバイスを形成した場合、ワイドギャップ半導体ではより短波長(高エネルギー)の発光が期待できる。ダイヤモンドは5.47eVのバンドギャップをもつため、非常に高エネルギーの発光が期待できるのである。そのほかに、ダイヤモンドの電子材料としての特徴は、誘電率が小さいこと、熱伝導率が大きい(既知の物質中で最高)こと、耐放射線性に優れることなどがあげられる。これらの特徴から、ダイヤモンドはパワーデバイス、宇宙や原子炉施設などの極限環境で用いる電子素子として利用が期待されるのである。

2 pn 接合とは

図1にpn接合を模式的に表したエネルギーバンド図を示す。フェルミ準位は電子が存在する確率が1/2



であるエネルギー準位である。真性半導体(不純物を添加していない場合)ではバンドギャップの中央に位置する。価電子帯に電子が満ちており伝導帯に電子がないため、その中央のエネルギー準位が1/2の確率となるのである。しかし、n型半導体では電子供給源であるドナー準位が伝導帯近くのバンドギャップ中に存在するため、その準位は電子が満ちており、フェルミ準位は伝導帯底の近くに移動している。p型半導体ではその逆に価電子帯近くにフェルミ準位が存在する。そしてこれらが接合し、境界において連続性が保たれるためにフェルミ準位を基準にして表したものが図1である。電子のエネルギーを縦軸にとってある。ここで重要なのが接合部の段差(障壁)である。pn接合に順方向電圧(n型に負電圧、p型に正電圧)を加えると図中のn型側が上方に移動し障壁が消えて電荷の移動が可能になる。反対に逆方向電圧を印可すると障壁は大きくなり電荷の移動は起こらない。これがダイオードである。ダイオードが順方向動作するとき、p型層にはn型層から電子が、逆にn型層にはホールが注入される。これらの少数キャリアは主キャリアであるホールあるいは電子と再結合する過程でバンドギャップに相当するエネルギーを放出する。そのすべてまたは一部は光となって現れる。これが発光ダイオードの原理である。逆に、外部から入射する光に感応する光センサー、光によって電力を発生する太陽電池などの利用もできる。pn接合は半導体デバイスとして単純であるが極めて重要な構造である。

3 ダイヤモンド薄膜成長とpn接合

ダイヤモンドを半導体化するには成長時に微量の不純物を成長系に添加する必要がある。我々はマイクロ波放電を利用したプラズマ気相成長法(プラズマCVD法)を用いて半導体ダイヤモンド薄膜を合成している。この方法ではダイヤモンドの安定領域からはずれた1気圧以下の圧力、900程度の温度で、ガスから薄膜状のダイヤモンドをつくる。用いるガスは水素で希釈した

メタンガス(この研究では希釈率0.05%)と微量の不純物ガスである。ガスからのダイヤモンド合成機構は今のところ完全に明らかにはなっていない。しかし、メタン分子の炭素に見られる sp^3 混成軌道状態(ダイヤモンドと同じ電子状態)が水素原子の補助反応により炭素析出時においても保たれ、ダイヤモンドとして結晶化していくと考えられている。プラズマの役割は水素原子の効率的な生成である。不純物ガスとして、p型半導体合成時にはホウ素を含むガス(ジボランやトリメチルボロン)が、n型半導体合成にはリンを含むガス(ホスフィン)が用いられている。p型半導体は天然にも存在し、合成はきわめて容易である。その一方でn型半導体は非常に困難であった。n型半導体ダイヤモンド合成には結晶欠陥の低減が重要であり、数年前に初めて我々の研究でその合成に成功したところである。薄膜を成長させる下地(土台となるもの)は本研究では単結晶ダイヤモンドの(111)結晶面を用いている。これは、リンをドープしたn型半導体ダイヤモンドが(111)結晶面以外で形成不可能なためである。さらに、本研究ではpn積層構造を形成しpn接合ダイオードをつくるため、下地となるダイヤモンドには特別にホウ素を多量に含む高压合成ダイヤモンド{(111)}を用いている。プロセスとしては下地の汚れを酸、有機溶媒を用いて除去した後、ホウ素ドープp型ダイヤモンド薄膜を気相成長する。試料に残留する可能性のあるホウ素、炭化水素を強力な酸化剤により除去し、続いてリンドープn型ダイヤモンド薄膜を形成する。成長表面には水素が吸着して特有の電気伝導性を示すので、その除去のために再び酸化処理を行う。最後にn型、p型両表面にオーミック電極(良好な電気伝導性をもつ電極)を形成しワイヤー結線を行ってpn接合ダイオードができあがる。図2にダイヤモンドpn接合ダイオードの模式図を示しておく。

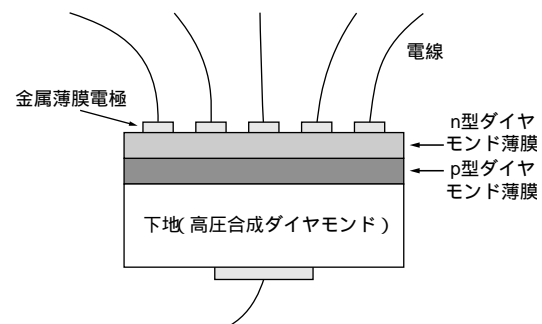


図2 ダイヤモンドpn接合の模式図

4 ダイヤモンドpn接合ダイオードの電気特性と発光特性

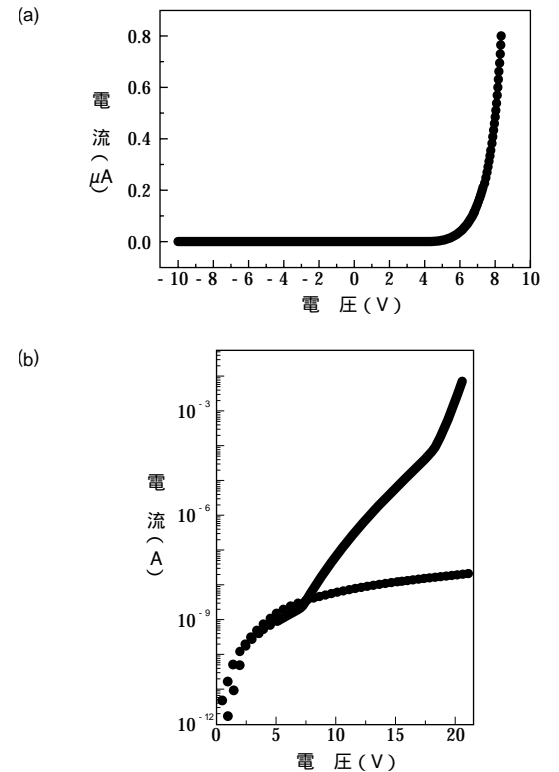


図3 ダイヤモンドpn接合の電気特性。線形プロット(a)と片対数プロット(b)

図3(a)および(b)に得られたpn接合の電圧電流特性を示す。リアプロット(a)からpn接合が明確な整流性を示すことがわかる。逆方向破壊電圧はここには示していないが最低でも100V以上である。立ち上がり電圧はおよそ6Vである。ホウ素の形成するアクセプター準位(0.37eV)とリンの形成するドナー準位(0.6eV)から拡散電位は4.5V程度と考えられるが、その値に比べてかなり大きい。これは(b)から明らかのように、素子の不完全性によるリーク電流の影響で低電圧時にオーム性のリーク成分がダイオード電流を上回り、立ち上がりを隠していることによる。図3(b)に見られる17V程度からの電流の立ち上がりは、電流増加に伴う素子の抵抗加熱

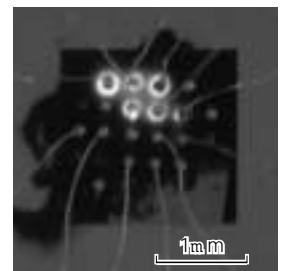


図4 発光時のダイヤモンドLEDの様子

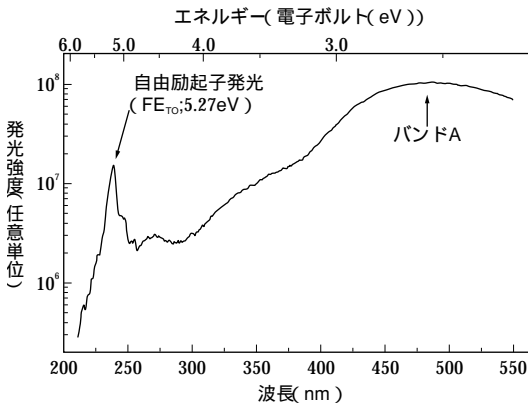


図5 ダイヤモンドpn接合ダイオードの発光スペクトル

による抵抗減少の影響と考えられる。電流がおよそ100 μ A以上において電極周辺からは発光が観測された。図4に発光時のダイヤモンドLED(発光ダイオード)の様子を示す。ここでは数点の電極のみに通电しており、それらの周辺が発光している様子が写っている。発光色は青紫色であった。この発光を詳しく分析するために、発光スペクトルを測定した。図5に代表的発光スペクトルを示す。ここでの動作電圧は30V、電流は10mAである。青紫色の発光は450~500nm付近のなだらかなバンド発光でバンドAとよばれるダイヤモンド固有の結晶欠陥に伴う発光である。重要なのはこの発光ではなく、紫外域の235nm(5.27eV)に見られる鋭い発光ピークである。これはダイヤモンド中の電子とホールが弱く結合した自由励起子というペアが再結合して放出したエネルギーであり、格子振動にエネルギーを与えると同時に紫外線を発生する。ダイヤモンドのバンドギャップは5.47eVであるが、それより発光のエネルギーが小さいのは励起子の束縛エネルギーと格子振動にエネルギーを奪われているためである。ダイヤモンドは間接遷移型結晶に分類され、電子とホールがバンドギャップをはさんで直接再結合することはできないのでこのような励起子が関与する発光が最も大きなエネルギーを示す発光となる。現状では自由励起子再結合の発光強度はバンドA発光最大値の1/7程度である。結晶性の向上を図り、バンドAの可視光発光を無くしてゆき紫外光のみが得られるLEDを形成していくことが当面の課題である。

5 ダイヤモンドpn接合ダイオードの応用

波長の短い紫外線の利用として真っ先に浮かぶのは光記録の高密度化応用である。波長が短いほど回折限界が小さくなり細いビームが得られるため高密度光記録が可能である。これには高強度のコヒーレントな光、すなわちレーザー光を得ることが必要である。ダイヤモンドは間接遷移型の結晶であるため、簡単にレーザー化は困難であろう。しかし、バンド構造の制御により(簡単ではないが)再結合確率を向上させることができれば高性能の紫外線半導体レーザーができるかもしれない。レーザーとまでいかずとも、現状のデバイスをリファインして紫外線の発光効率を向上させてゆけば、蛍光灯の水銀放電の代わりにはなるかもしれない。蛍光灯では水銀放電が発生する200~300nm程度の紫外線が蛍光管内壁に塗られた蛍光体を可視発光させる仕組みである。製造や廃棄の過程で水銀を扱わねばならない蛍光管に対して、ダイヤモンドLEDを用いればそのような環境汚染物質はまったく生じない。炭素は地球上に無尽蔵と言ってもいいほど多量に存在し資源確保の心配もいらない。さらに付け加えるならば、温暖化で問題となっている炭酸ガスをダイヤモンドに転換して利用すれば、長い目で見れば温暖化対策にもなるかもしれない(少々言い過ぎかもしれない)。そのほかに、発光と逆に紫外線を検知するセンサー、紫外線を吸収して発電する光発電に利用できる。紫外線センサーは放射光施設などの特殊作業、宇宙空間での安全対策などに用いられるであろう。紫外光発電は、太陽系での利用は難しい。宇宙開発が進み太陽系外に進出できるようになった場合、他の恒星系において利用されると言った途方もない話である。しかし、全宇宙を見た場合、6,000Kの表面温度をもつ太陽は“ぬるい”星である。多くの恒星は10,000~20,000K以上の高温であり、その恒星系では200nmほどの紫外線が最も強い光となっている(太陽系では500nm(緑)が強い)。ダイヤモンドは人間から見た“極現環境”、宇宙から見た“普通の”環境に適合した固体材料なのである。少々横道にずれたが、ダイヤモンドの電子デバイス研究は今始まったばかりである。これを如何に有効に利用していくかを考えることも我々の重要な研究テーマであると考えている。