

ダイヤモンド LED の発光メカニズムに関する研究

桑原 大輔

2017 年 2 月

筑波大学大学院博士課程

数理物質科学研究科博士論文

博士（工学）

ダイヤモンド LED の発光メカニズムに関する研究

桑原 大輔

電子・物理工学専攻

目次

第1章 序論	6
1.1 はじめに	6
1.2 ダイヤモンドの分類	6
1.3.1 ダイヤモンドの物性	7
1.3.2 ダイヤモンド特有の性質	8
1.3.3 ダイヤモンドの発光再結合	10
1.4 紫外線の用途	12
1.5 深紫外線発光素子	13
1.6 ダイヤモンド LED	14
1.6.1 ダイヤモンド LED の現状	14
1.6.2 ダイヤモンド LED の特徴	15
1.6.3 ダイヤモンド LED の課題	16
1.7 研究の目的	19
参考文献	20
 第2章 ダイヤモンド LED の試作と動作特性	22
2.1 はじめに	22
2.2 ダイヤモンド LED の作製方法	22
2.2.1 ダイヤモンド LED の構造	22
2.2.2 マイクロ波プラズマ化学気相成長 (Chemical Vapor Deposition : CVD) によるダイヤモンドのエピタキシャル成長	23
2.2.3 メサ構造の作製	23
2.2.4 電極の作製	24
2.2.5 二次イオン質量分析 (secondary ion mass spectroscopy: SIMS)	24
2.3 電流-電圧(I-V)特性の評価	25
2.4.1 ダイヤモンド LED の EL スペクトル	27
2.4.2 ダイヤモンド LED の電流注入依存性	30

2.4.3	ダイヤモンド LED の発光出力と発光効率	32
2.4.4	ダイヤモンド LED の自己発熱	34
2.5	まとめ	35
	参考文献	37
 第 3 章 ホッピング伝導層を用いたダイヤモンド LED の温度依存性		38
3.1	はじめに	38
3.2	デバイス構造	38
3.3	I-V 測定	41
3.4	p ⁺ in ⁺ 接合のダイヤモンド LED における自己発熱	42
3.5	EL 測定	43
3.6	カソードルミネッセンス法によるダイヤモンド LED の発光スペクトル	46
3.7	EL 測定による励起子発光強度の温度依存性	48
3.8	まとめ	51
	参考文献	52
 第 4 章 ダイヤモンド LED における発光強度増加に対するメカニズム		53
4.1	はじめに	53
4.2.1	2 光子吸収を使った PL 測定	53
4.2.2	PL 測定系	55
4.3	1 光子吸収と 2 光子吸収による PL スペクトル	57
4.4	励起子発光スペクトルの温度依存性	60
4.5	各励起キャリア密度における励起子発光強度の温度依存性	63
4.6	励起子発光減衰の温度依存性	64
4.7	EL 測定と PL 測定の違い	66
4.8	本章のまとめ	66
	参考文献	68
 第 5 章 TCAD シミュレーションによる電子・正孔分布の温度依存性		69

5.1	はじめに	69
5.2	基本方程式	69
5.2.1	再結合モデル	70
5.2.2	バンド伝導における移動度モデル	71
5.2.3	ホッピング伝導における移動度モデル	72
5.2.4	ホッピング伝導層から i 層へのキャリア注入	75
5.3	デバイス構造	75
5.5	i 層内のキャリア分布	76
5.6	キャリア・励起子分布の定性的理解	79
5.7	本章のまとめ	81
	参考文献	82
 第 6 章 深紫外線顕微鏡を用いたダイヤモンド LED の励起子発光分布		83
6.1	はじめに	83
6.2	本研究に用いた試料	83
6.3.1	本研究に用いた顕微鏡装置	85
6.3.2	ダイヤモンド LED のイメージング像	87
6.4	EL 測定による発光スペクトル	87
6.5	EL 測定による発光分布の測定	89
6.6	電流注入依存性	91
6.7	励起子発光分布の温度依存性	94
6.8	本章のまとめ	96
	参考文献	97
 第 7 章 電極形状の改善による光取り出し効率の向上		98
7.1	はじめに	98
7.2	電極形状改善による光取り出し効率の計算	99
7.3	電極パターン Type1 と Type2 の比較	103
7.4	電極パターン Type2 と Type3 の比較	104

7.5 電極パターン Type3 と Type4 の比較	105
7.6 本章のまとめ	108
 第 8 章 総括と今後の展望.....	109
8.1 本研究で得られた成果.....	109
8.2 今後の課題と展望.....	111
 謝辞	112

第1章 序論

1.1 はじめに

ダイヤモンドは美しい輝きを放つことから宝石として人々に広く知られているが、近年では、ダイヤモンドの優れた物性値からダイヤモンド半導体を用いた、電子デバイスへの応用が期待されている。

ダイヤモンドの歴史は古く、宝石としての価値が高まりだしたのは、研磨技術、カット法が発達しはじめた15世紀以降のことである。天然のダイヤモンドは、地球深部およそ140～200 kmと深いところで形成されるため採掘には莫大なコストがかかり、また低い生産量から非常に高価な代物であった。ダイヤモンドの主な産地は最初インドであったが、枯渇し始めブラジル（1725年）や南アフリカ（1867年）で新たな鉱脈が発見されダイヤモンドの産地が移り変わっていった。現在の主な天然ダイヤモンドの産地はロシアである。ダイヤモンドの歴史において画期的な出来事は、1954年末のG.E.による高温高压下での人工ダイヤモンド合成の成功である。これによってダイヤモンドの工業的大量生産への途が拓かれた[1]。一方、ダイヤモンドを気相から合成する試みも1950年代半ばには既に行われていた。1976年にDerjaguinらが、ダイヤモンド以外の基板上でダイヤモンドの気相成長を初めて報告した[2]。その後、1982年に無機材質研究所の松本らにより追試可能な形で初めて報告された[3]。これは、熱フィラメント法と呼ばれる合成方法であり、比較的安価で、装置自体が非常に簡単な構造をしていることから、気相合成の研究に拍車をかけた。さらに翌年、同じ無機材質研究所の加茂らによりマイクロ波プラズマCVD法によるダイヤモンドの合成が報告された[4]。1980年代前半においては、CVDダイヤモンドで電子デバイス応用を目指した、ダイヤモンド半導体の作製技術に関する研究が始まった。当時は、n型ダイヤモンドの作製が困難であったため、天然でも存在する、ホウ素添加のp型ダイヤモンドの基礎研究が中心であった[5]。1997年に物質・材料研究機構の小泉らによって、マイクロ波プラズマCVD法を用いて（111）面でリンを添加することで室温でもn型伝導ダイヤモンドが報告された[6]。さらに、2005年には、産業技術総合研究所の加藤らによって、（001）面上でもリン添加n型ダイヤモンドをマイクロ波プラズマCVDで作製に成功したことを報告された[7]。近年、ダイヤモンドの合成技術とデバイス化研究の発展に伴い、電子デバイスへの応用研究が盛んに行われている。

本論文では、ダイヤモンド半導体を用いたダイヤモンドLEDのメカニズムを解明することを主体に励起子を利用したダイヤモンドLEDの発光特性明らかにし、高出力・高効率ダイヤモンドLEDの実用に近づける努力を行った。

1.2 ダイヤモンドの分類

一般にダイヤモンドは不純物の含有について4つの型に分類される[8]。この分類について表 1.1 に示す。まず、窒素(N)の含有量により、大きく I 型と II 型に分かれる。N を多く含

む場合を I 型に、ほとんど含まないものが II 型に分類される。さらに、I 型ダイヤモンドについては、N の入り方によって Ia 型、Ib 型に区別される。Ia 型は天然のダイヤモンドの 98% が含まれ、膜中に窒素が凝縮した形で混入しており、窒素原子の混入の仕方で結晶の色は、透明や黄色味を帯びる。一方、窒素が単独で格子位置に置換されている場合は Ib 型と呼ばれ、高温高压合成されたダイヤモンドはほとんどこの型に属する。この場合 N は、伝導帯から下 1.7 eV のエネルギー位置にドナーレベルを形成する。室温では、N のドナーレベルから励起されるキャリア濃度が少ないため、一般的には絶縁性を示す。また結晶はドナー準位の励起による吸収で黄色味を帯びて見える。また、N 濃度が数 ppm 以下のダイヤモンドは II 型と呼ばれる。II 型のダイヤモンドも不純物の含有により 2 つのタイプに分かれる。N 濃度が低いながらも主な不純物が N である場合を IIa 型と呼び、このタイプは電氣的に絶縁性を示す。IIb 型ではホウ素 (B) が主な不純物で、価電子帯上 0.37eV にアクセプターレベルを形成する[9]。このアクセプターによる吸収は、赤外域から可視光領域まで裾野を広げ、長波長側の赤い光が吸収されるためにダイヤモンドは青みを帯びて見える。また IIb 型ダイヤモンドは、p 型半導体の性質を示す。

項目		I型			II型	
		Ia型	Ib型		IIa型	IIb型
天然原石算出割合		98%	0.10%		1～2%	
含有不純物 1	種類	N				
	濃度 [ppm]	～2×10 ³ (凝縮している)	1～10 ³ (置換位置に孤立窒素)		～1	
含有不純物 2	種類	-			-	B
	濃度 [ppm]					1～300
色		無色～黄色	黄色～褐色	黄色	無色	青色
電気的特性		絶縁体				p型

表 1.1 ダイヤモンドの分類

1.3.1 ダイヤモンドの物性

ダイヤモンドは炭素 (C) 原子のみで構成される単元素半導体である。C 原子には 4 つの C 原子が隣接し、最外殻軌道に存在する 4 つの電子が sp³ 混成軌道によって原子間結合に寄与している。C 原子同士の結合は共有結合であり、C-C 結合距離は 1.54 Å と短く結合エネルギーは 7.38 eV である。これがダイヤモンドの物性に特異性を示す原因と考えられる。

ダイヤモンドの特異な特性として、まず硬度が上げられる。あるものでひっかいたときの傷のつきにくさで示されるモース硬度で 10 と、地球上の物質中でも最高クラスに硬い[10]。

また、押し込み硬さで示されるヌープ硬度では 7000 と、一般砥石に使われる砥粒の緑色炭化ケイ素のヌープ硬度 2700 と比較してもダイヤモンドは硬いことが分かる。また、室温において熱伝導率は 20W/cm/K と銅 (4 W/cm/K) の 5 倍程度の値を持ち、地球上の物質の中で最大である[11]。

また、ダイヤモンドのバンドギャップは 5.47eV で Si の約 5 倍もあり、典型的なワイドギャップ半導体の材料でもある。そのため、ダイヤモンドは次世代のパワーデバイス材料として期待されている。ダイヤモンドの p 型 n 型電気伝導を示すドーパントの候補になるのは、C がⅣ族であるためⅢ族及びⅤ族に属する元素である。Ⅲ族に属するホウ素 (B) は、ダイヤモンドの格子点に不純物として混入することが知られており、価電子帯上端から 0.37eV にエネルギー準位を形成し、良好な p 型半導体としてのアクセプターとして作用する。一方、第Ⅴ族元素の窒素 (N) は、B と同様に、ダイヤモンド格子点に不純物として混入することが知られており、ドナー準位を形成する。N の準位は、伝導帯下端から 1.7eV と深いため、室温では活性化せずに絶縁体となる[12]。また、同じⅤ族のリン (P) 元素は、伝導帯下端から 0.57eV の位置にドナー準位を形成し、n 型半導体には P がドーパントとして使われている[13]。

1.3.2 ダイヤモンド特有の性質

ダイヤモンド半導体は、物性値が優れているだけでなく、ダイヤモンド特有の性質があり、その性質の研究、またデバイス応用がなされている。ダイヤモンドの特有な性質はいくつかあげられる。

● 負性電子親和力(Negative Electron Affinity: NEA)

一般的な半導体表面において、電子親和力は正の値 (Positive Electron Affinity, PEA) を示す。一方で、ダイヤモンドの場合には、表面を水素終端することで、炭素原子と水素原子の電気陰性度の差(C:2.5、H:2.1)により表面側が正となる電気二重層を形成し、NEA表面となる。これにより、ダイヤモンドの伝導帯の準位に対して、真空準位が低い準位にあるため[14]、伝導帯に存在する電子はダイヤから真空中に障壁を感じることなく飛び出ることができる。また、ダイヤモンドの表面を酸素終端にすれば、炭素原子と酸素原子の電気陰性度の差(C:2.5、H:3.4)から形成される電気二重層が水素終端時とは逆となり、PEA表面となる[15]。

● 高濃度ドーピング

一般的に半導体は、不純物添加量を増加させると抵抗率が下がっていく。しかしながら、 10^{20} cm^{-3} を超えるドーピング濃度になると結晶性が損なわれ、欠陥準位を形成し抵抗率が増加する。しかしながらダイヤモンドは、炭素原子間の結合が強いことから欠陥発生が抑えられ、不純物量を 10^{20} cm^{-3} 以上増やしても抵抗率が下がり続け[16]、バンド伝導ではなくホッピング伝導が支配的となる[17,18]。そのため、不純物の活性化エネルギーが大きいダイヤ

モンドでも 80 K 程度の温度領域においても電流を流すことができる。さらに高濃度ドーピング ($3 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$) では抵抗率の温度依存性が小さくなり、金属伝導を示すことが B ドープで確認されている[19]。 10^{21}cm^{-3} を超える B ドープダイヤモンドにおいては、10 K 以下で超電導を示す[20]。

● ダイヤモンドの励起子

励起子 (Exciton) とは、絶縁体結晶での基本的な素励起であり、電子的分極波のエネルギー量子のことである。格子振動がフォノンとして、結晶内を波動として伝わるように、電子的分極も励起子として結晶を伝わり、励起子バンドを形成する。励起子には、結合力の強さ (束縛エネルギー)、電子と正孔の距離 (ボーア半径) により 2 つに分類することができる[21]。

ーフレンケル励起子(Frenkel exciton)[22]

結合力が強く、励起状態の波動関数の広がり格子定数に比べて小さい励起子をフレンケル励起子という。この励起子は、まず、原子 (分子) 上の励起状態を考える。原子内励起は、規則正しく配列した結晶中において原子間相互作用による共鳴効果によって原子から原子に伝わって動くことができる。一般的に有機半導体はフレンケル励起子を生成する。

ーワニエ・モット励起子(Wannier-Mott exciton)[23]

フレンケル励起子に比べ結合力が弱く、原子間での波動関数の重なりが著しいときはワニエ励起子と呼ばれている。ワニエ励起子のように電子分極の広がり大きい場合には伝導帯にある電子と価電子帯にある正孔が互いにクーロン力が働いて、伝導電子帯の底よりも低いエネルギーを持つ励起子系の束縛状態を形成しているようにみなし、この束縛対は重心が並進運動をして考えることができる。ダイヤモンド内で存在する励起子はこのワニエ・モット励起子である。

クーロン力の働いている励起子の束縛エネルギーは、

$$E_{ex} = \frac{q^4 m_r^*}{32\pi^2 \hbar^2 \epsilon_0^2 \epsilon^2 n^2} \quad (1.1)$$

で表すことができる[24]。 m_r^* は、 $1/m_r^* = 1/m_e + 1/m_h$ で表される換算有効質量 (m_e は電子の質量、 m_h は正孔の質量)、 ϵ は比誘電率、 n は主量子数である。ダイヤモンドと、同じ間接遷移型半導体である Si の励起子について表 1.2 にまとめる。ダイヤモンドの誘電率は Si と比べて低い誘電率を有している。そのため励起子の束縛エネルギーは、式 (1.1) より、80 meV と大きく[25]、この値は室温のエネルギー 26 meV より大きな値を持つ。このことより、ダイヤモンドの励起子は、室温でも電子と正孔のペアが解離せずに安定に存在することができる。また、励起子のボーア半径は 1.6 nm と比較的小さいため[25]、励起子が空間的にも高密度に存在するといった特徴を有する。

	Diamond	Si
バンドギャップ (eV)	5.5	1.1
比誘電率	5.7	11.8
束縛エネルギー (meV)	80	12
ボーア半径 (nm)	1.6	5

表 1.2 ダイヤモンドと Si の励起子

1.3.3 ダイヤモンドの発光再結合

図1.1にダイヤモンドのエネルギーバンド図を示す[26]。価電子帯はブリルアン・ゾーンの Γ 点（波数空間の原点）において最大になるが、伝導帯の底は Γ 点ではなく Γ 点とX点（[100]方向）の間である。すなわち、ダイヤモンドは間接遷移型半導体である。

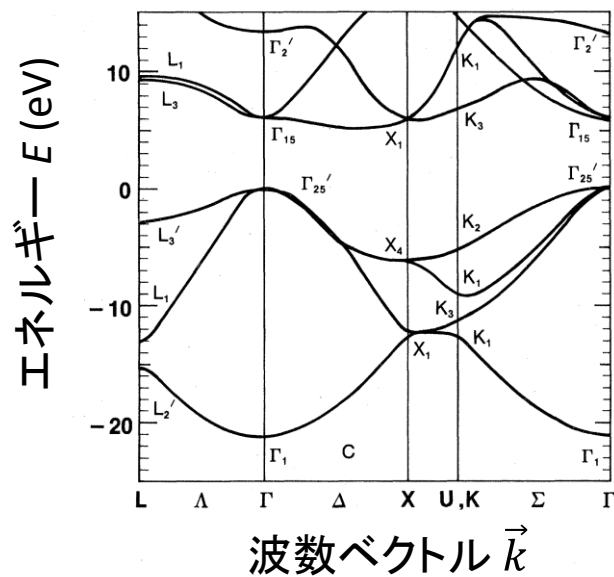


図 1.1 ダイヤモンドのエネルギーバンド[26]

一般的に発光素子の材料として使われるのは、間接遷移型半導体（SiやGe）ではなく、価電子帯と伝導帯が Γ 点にある直接遷移型半導体（GaN、GaAsなど）が使われる。

その理由は、直接遷移型と間接遷移型半導体における自由電子正孔対の発光過程の違いにある。図 1.2 に直接遷移型と間接遷移型半導体における電子・正孔の再結合過程を示す。この図 1.2 は横軸に波数 k 、縦軸にエネルギー E をとったものである。直接遷移型半導体では

結晶の同じ対称点で、価電子帯の上端と伝導帯の下端が存在するため、励起状態にいる電子（伝導帯の下端）と価電子帯にいる正孔（価電子帯上端）は、同じ波数（運動量）を持つ。よって自由電子正孔対は、運動量保存則に従い再結合できる。それに対し、間接遷移型では結晶の同じ対称点で価電子帯の上端と伝導帯の下端が存在しない。そのため、励起状態にいる電子（伝導帯の下端）と価電子帯にいる正孔（価電子帯上端）は、同じ波数（運動量）を持たない。その場合自由電子正孔対が再結合するには、一度フォノンを吸収・放出しなければ運動量の保存が成り立たない。そのため、間接遷移型は直接遷移型に比べてバンド端での再結合には時間がかかり（直接遷移型と比較し一般的には3桁から6桁程度発光寿命が長くなってしまう）、結晶中に存在する欠陥などによる準位にトラップしてしまい非発光再結合となる確率が高い。よって、発光デバイスに使用する材料は、直接遷移型半導体を使うのが一般的である。

しかし、ダイヤモンドの場合は、室温でも安定に励起子が存在するため間接遷移型半導体でありながら発光再結合を観測することができる[27]。励起子の状態は空間的に近接した電子正孔対で構成されているので、間接遷移型であっても再結合時間は数百 ns 程度[28]と比較的早いため高い発光効率を示す。

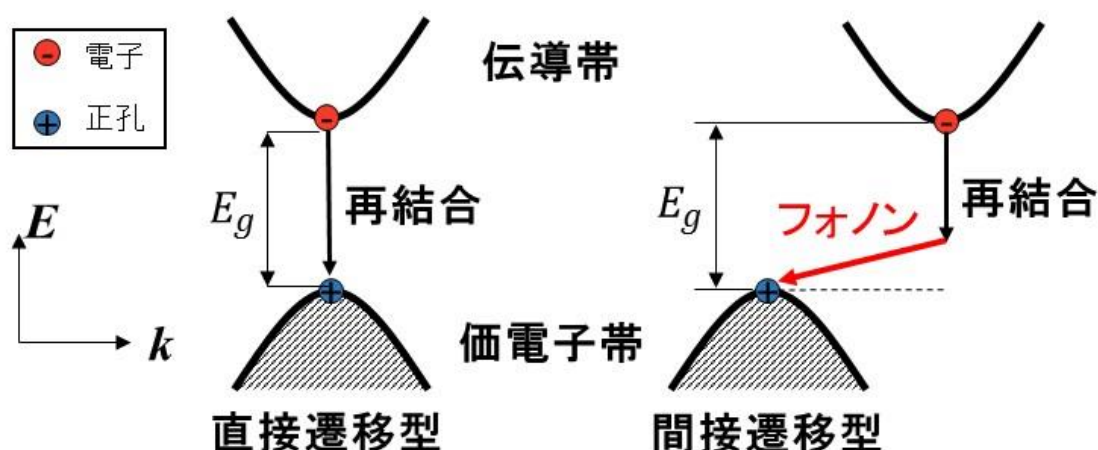


図 1.2 直接遷移型半導体と間接遷移型半導体における電子・正孔の再結合過程

ダイヤモンドの励起子発光スペクトルは図 1.3 に示される[29]。図 1.3 は、13K における電子ビームでキャリアを励起し、発光再結合を観測するカソードルミネッセンス (Cathodoluminescence: CL) 法により測定されたダイヤモンドの発光スペクトルである。それぞれの発光ピークは、励起子とフォノンが関与したダイヤモンドの発光ピークである。発光ピークエネルギー($h\nu$)は以下の式 (1.2) で示される。

$$h\nu = E_g(T) - E_{ex} - E_{TA,TO,LO,TO+O\Gamma} \quad (1.2)$$

ここでの $E_g(T)$ は、温度 T におけるバンドギャップ、 E_{ex} は励起子の束縛エネルギー、 $E_{TA,TO,LO,TO+O^\Gamma}$ は、それぞれのフォノンのエネルギーを示している。フォノンのエネルギーは、以下に示す[25]。

- TA(transverse acoustic)フォノン : $E_{TA}= 87\pm 2$ meV
- TO(transverse optical)フォノン : $E_{TO}= 141\pm 1$ meV
- LO(longitudinal optical)フォノン : $E_{LO}= 163\pm 1$ meV
- $TO+O^\Gamma$ (transverse optical + optical)フォノン : $E_{TO+O^\Gamma}= 308\pm 3$ meV

図1.3で、最もピーク強度が強く示されている5.28 eVの発光ピークは、 $E_g(5.5$ eV)から $E_{ex}(0.08$ eV)と $E_{TO}(0.14$ eV)を差し引いたエネルギーとなる。よって、このピークは、自由励起子がTOフォノンを介した発光再結合によるものである。このようにダイヤモンドの発光は、5.28 eV、波長にして235 nmの紫外線領域で発光する特徴をもつ。

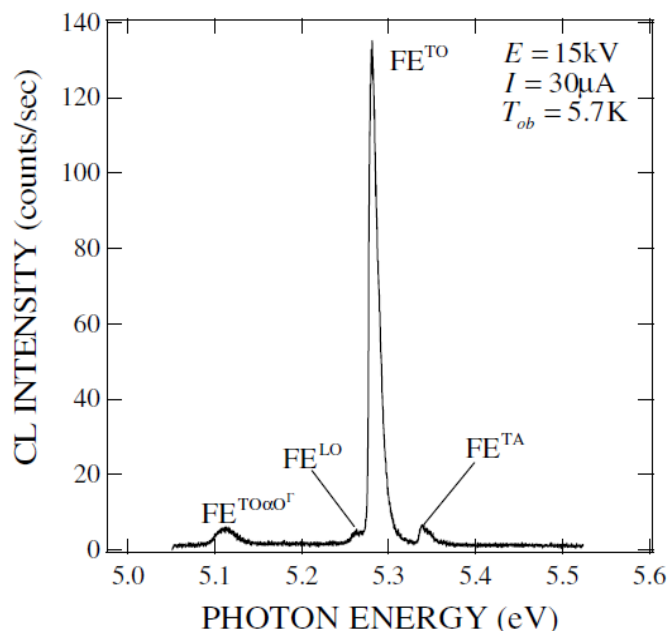


図 1.3 ダイヤモンドの電子ビーム励起による発光スペクトル[29]

1.4 紫外線の用途

可視光と紫外光の境界は、380nm 付近にあり、比視感度曲線で 0.1%の値を持つ点である。紫外線は波長領域で区分することができるが、その区分法として 2 つ存在する。国際照明委員会による区分では、UV-A(315~380nm), UV-B(280~315nm), UV-C(100~280nm)となっている[30]。もう一つの区分は徐々に確率されたものであり、極紫外(10~100nm)、真空紫外(100~200nm)、深紫外(200~320nm)、近紫外(320~390nm)と分けることができる。紫外線は、殺菌、分析、樹脂硬化など幅広い分野での応用が可能であり、注目されている。以下に紫外線における用途を示す。

光重合反応：紫外線による樹脂の硬化は市場において広範囲であり、応用できる分野が多

く存在している。硬化技術に使う波長は、主に 254nm と 365nm である。この硬化技術の始まりは、40 年以上前であり、印刷分野から実用化がされ、溶液や紫外線光源のコンパクト化により、表面コーティングや半導体や電子部品の精密部品の接着などにも使われている。

殺菌：細胞が持つ DNA の吸収スペクトルは、260 nm 付近にピークを持っている[31]。紫外線を細菌に照射することで、細菌の DNA に作用しピリミジン塩基を二量体化し、それが蓄積されることで殺菌につながる。そのため、深紫外線を用いて、水や空気の殺菌/洗浄が可能である。

環境破壊物質の分解処理：深紫外線と酸化チタンの光触媒を利用することで、有害な化学物質を分解することができる。酸化チタンの光触媒に必要な波長は、380nm 程度あれば充分であるが、深紫外線も利用することで空气中に存在する殺菌も同時に行える用途があるとされている。

高密度光記録：光ディスクの記録密度は、使用する半導体レーザの波長で決まり、波長が短い程、高密度化が可能である。現在実用化されている Blu-ray ディスクは InGaN レーザダイオードを用いた波長 405 nm によって決まっているため、更なる短波長の紫外線レーザが実用されることによって光記録密度は向上する。しかしながら、紫外線によってディスクが劣化しない材料の開発などが必要となるため問題がいくつか存在する。

1.5 深紫外線発光素子

紫外線における用途は数多く存在するが、紫外線光源として多くは水銀灯が使われている。水銀灯は、水銀が使われているため漏洩時に環境や人体へ悪影響を及ぼす。そのため、水銀灯に代わる発光光源の開発が注目されている。2013 年に水銀による汚染防止を目指した「水銀に関する水俣条約（水銀条約）」が国連環境計画（UNEP）の外交会議で採択され、2020 年に水銀を使った製品の輸出入・製造が原則禁止されるため、水銀ランプの置き換え需要が加速すると考えられる。現在、水銀ランプの代替の一つとして LED の研究が注目されている。LED は水銀ランプと比較して、小型化、省エネ、長寿命といった利点も兼ね備えている。UV-LED における世界市場の予想を図 1.4 に示す[32]。一年あたりで市場は 40~50%程度拡大していくことが示されており、UVC LED の市場は、2021 年には 610 億円に達すると述べている[32]。

水銀ランプの発光波長は深紫外線であり、深紫外線発光する半導体材料は主にダイヤモンドと AlGaIn が上げられ、DUV-LED の研究開発が注目されている。

2015年～2021年 UV LED市場

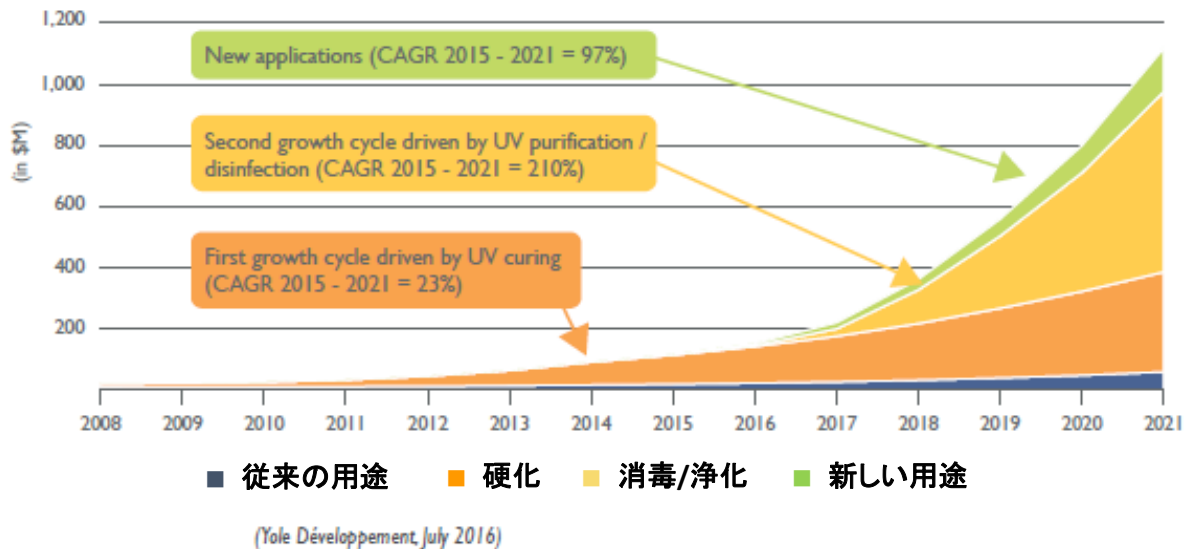


図 1.4 UV-LED における世界市場の予想[32]

1.6 ダイヤモンド LED

ダイヤモンドは間接遷移型半導体でありながら、励起子が室温でも存在することにより、深紫外線発光を示すダイヤモンド LED の製作に成功している[33,34]。

1.6.1 ダイヤモンド LED の現状

現在、ダイヤモンド LED の深紫外線の発光出力は、単純な pin 構造で 0.3 mW 、外部量子効率（単位時間あたりに自由空間に放出する光子の数 / 単位時間当たり LED に注入する電子の数）は 0.01 % の値が報告されている[35]。

ダイヤモンド LED の他に、深紫外線発光する AlGaIn 系の LED は、Al の組成を変えることで発光波長が 200nm～360nm と変化させることができる特徴を持ち、外部量子効率が数%程度の値が得られており、深紫外線 LED の材料として注目がされている[36]。ダイヤモンド LED と同程度の発光波長を示す高 Al 組成の AlGaIn LED は、発光出力が～1 mW 程度、外部量子効率が～0.1 % 程度であり（AlGaIn の LED は、高 Al 組成短波長になるにつれて外部量子効率は小さくなる）[37]、ダイヤモンド LED と比べて、発光出力と外部量子効率が 1 桁以上高い値を示す。しかしながら、ダイヤモンド LED は注入電流量に対して発光出力が非線形に増加するといった、直接遷移型半導体の LED では観測されない発光特性が存在するため、高電流注入により短波長領域で、ダイヤモンド LED が高効率 LED の実用化が期待できるとされる[38]。

しかしながら、現時点で AlGaIn 系を含めた深紫外線 LED の効率は、深紫外線光源として

使われている水銀ランプの効率に比べて、低く、実用化されるためには更なる高出力化・高効率化が必要である。低圧水銀灯の紫外線の電気・光変換効率は20%である。そのため、深紫外線LEDの効率もこれ以上の値が目標という考えもある[39]。また、もう一つ重要なのはコスト面である。高温高压で作製される、比較的lowコストなIb基板においても、2mm角当たり約1万円する。AlGaIn LEDに使われているサファイヤ基板などと比較しても、高コストで基板面積が小さいという課題がある。しかしながら近年において、Si基板を使ったヘテロエピタキシャル成長による、単結晶ダイヤモンド基板を用いたダイヤモンドLEDの作製が報告されている[40]。今後ダイヤモンドの基板コストに関する問題に、低コスト化への兆しが見えてきた。

1.6.2 ダイヤモンドLEDの特徴[38]

ダイヤモンドLEDは、電流注入量を増加させていくことで励起子発光強度が、非線形に増加していく現象が観測される。この現象は、ダイヤモンドLEDの励起子と深い準位

(Deep level) と関係があり、牧野らにより報告されている。ここでの、自由電子・正孔と励起子の間では、それぞれの化学ポテンシャルにより平衡状態に保たれ、それぞれの濃度は、式(1.3)に従う。

$$n_e n_h = n_e^2 = \left(\frac{2\pi k_B T}{h^2} \frac{m_e^* m_h^*}{(m_e^* + m_h^*)} \right)^{3/2} n_{ex} \exp\left(-\frac{E_{ex}}{k_B T}\right), \quad (1.3)$$

この時の k_B , h , T は、それぞれ、ボルツマン定数、プランク定数、温度である。 m_e^* , m_h^* は、電子と正孔の有効質量である。また、 E_{ex} は励起子の束縛エネルギーを示している。

以下に、ダイヤモンドLEDで観測される電流注入に対して励起子発光強度が非線形に増加する現象についてのメカニズムを説明する。図1.5にDeep level(アクセプタータイプ)の準位に電子がトラップされるモデルを示す。

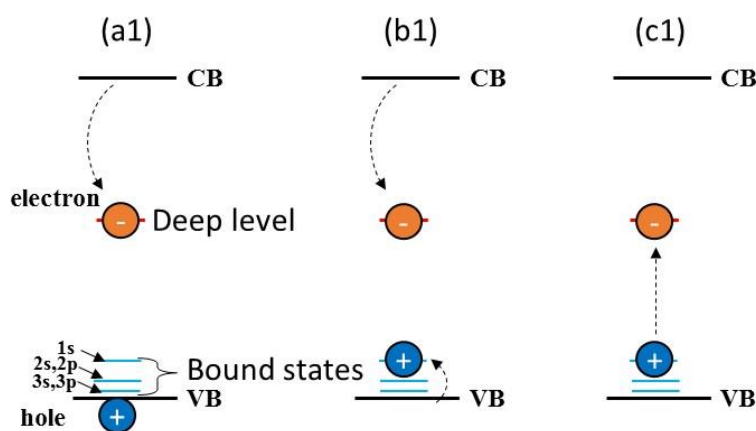


図1.5 ダイヤモンドLEDにおける電子の捕獲過程[38]

Deep levelに捕獲された電子は正孔との間で水素の原子模型のような形をとり、束縛状態(Bound state)を作り出す(a1)。次に正孔は、Bound stateにトラップされダイヤモンドの励起子のように局在した空間で存在し(b1)、最後に、電子と正孔が強いクーロン相互作用で再結合する(c1)。このようなDeep level への捕獲過程が存在することにより、ダイヤモンドLEDの再結合プロセスとして3つのプロセスが考えられる。そのプロセスを3つの準位(Exciton level、Deep level、Bound hole level)を使って説明する。図1.6は3つの再結合プロセスを示している。

(a) 励起子が発光再結合する

(b) 励起子の電子がDeep levelに捕獲されShockley-Read-Hallに従う再結合プロセス

(c) Bound hole stateを介した再結合プロセス

励起子の発光強度が非線形に増加するのは、(c)のBound statesを介した再結合過程が存在するために起きる。この再結合時間は、電子密度に依存しない値であるため、電流注入量が増加していくとDeep levelの準位をトラップされた電子・正孔によって占有し、やがてDeep levelを飽和させる傾向へと向かう。よって高注入状態では、励起子発光が顕著になるメカニズムである。

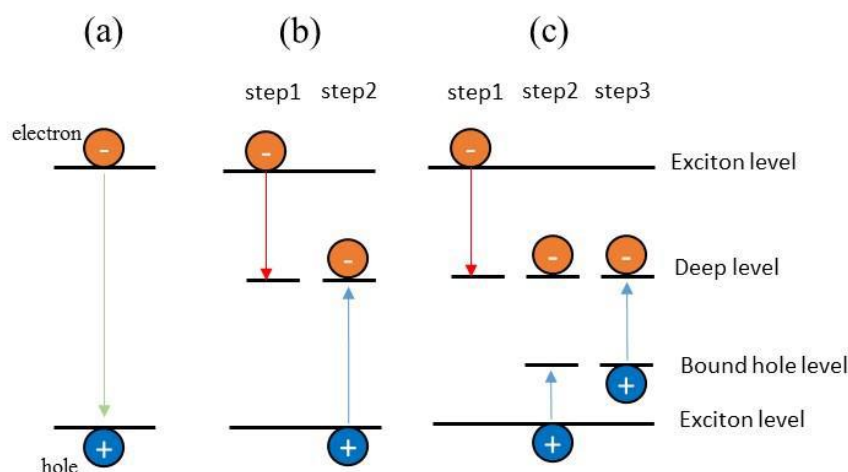


図 1.6 ダイヤモンドにおける 3 つの再結合プロセス

(a)励起子再結合、(b)Shockley-Read-Hall に従う再結合プロセス、(c)Bound hole state を介した再結合プロセス

1.6.3 ダイヤモンドLED の課題

ダイヤモンドLEDが、今後本格的に実用化していくには、更なる高出力・高効率化が必要である。一般にLEDの発光効率を表す指標として、外部量子効率がある。さらに、外部量子効率は内部量子効率と光取り出し効率の積であらわされる。それぞれの、効率の定義を以下に示す[41]。

$$\text{外部量子効率: } \eta_{ext} = \frac{\text{単位時間に自由空間に放出されるフォトンの数}}{\text{単位時間に LED に注入される電子数}}$$

$$\text{内部量子効率: } \eta_{int} = \frac{\text{単位時間に活性領域から放出されるフォトンの数}}{\text{単位時間に LED に注入される電子数}}$$

$$\text{光取り出し効率: } \eta_{extraction} = \frac{\text{単位時間に自由空間に放出されるフォトンの数}}{\text{単位時間に活性領域から放出されるフォトンの数}}$$

高出力・高効率化を目指すにあたって、LED として重要になってくるパラメータは外部量子効率である。外部量子効率を改善するには、光取り出し効率と内部量子効率をそれぞれ高くする必要がある。そのためには、いくつかの課題が存在する。その中でも本研究では、以下の2つのことに注目した。

① ダイヤモンド LED における発光メカニズム

電子・正孔の再結合過程は、フォトンを出す発光再結合過程と、フォトン放出をしない非発光再結合過程に分けることができる。発光デバイスは、非発光再結合過程よりも発光再結合過程の割合を大きくしなければいけない。これらを実現するためには、LED 中の電子・正孔の再結合過程の理解が重要になってくるのは言うまでもない。

上述で示したように、ダイヤモンド LED は、電流注入に対し励起子発光が非線形に増加するユニークな特性がある。励起子発光の非線形効果は、内部量子効率が良くなり高出力動作が可能となっている。しかしながら、LED の高注入動作にはジュール熱の発生という問題がある、ジュール熱の発生は、LED の素子事態の温度が上昇する原因になる。発光デバイスにおいて、デバイス温度は重要なパラメータの一つである。その理由は第 1 に、内部量子効率はデバイス温度に依存する。第 2 に高温での動作は、デバイスの寿命を短くする[40]。例として図 1.7 に AlGaIn の LED の室温近傍における発光強度の温度特性を示す[42]。

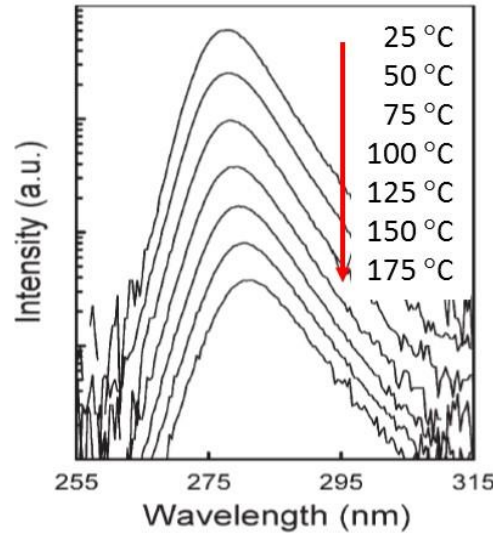


図 1.7 AlGaIn における発光スペクトルの温度依存性[42]

このように、デバイス温度が上昇すると、内部量子効率が低くなり発光強度が減少する[43]。そのため、発熱を抑える、もしくは温度が上昇しても発光強度に影響しにくいデバイス設計を施す必要がある。一般的な LED の発光強度が低下する原因は、非発光再結合の増加や、ヘテロ構造のバリアを越える活性領域からのキャリア損失が原因とされている。

② ダイヤモンド LED における光取り出し効率

LED の光取り出し効率を制限する要因について説明する。光取り出し効率に深刻な影響を与えるのは、全反射である。 $\theta \geq$ 全反射臨界角 θ_c で入射した光は LED チップ表面で全反射（反射率 100 %）され、LED チップ内部の発光層や金属電極により吸収され最終的には熱として失われる。 θ_c は、スネルの法則より式(1.4)より示される。

$$\theta_c = \arcsin\left(\frac{n_{air}}{n_s}\right) \approx \frac{n_{air}}{n_s}, \quad (1.4)$$

ここでの、 n_{air}, n_s は空気と半導体の屈折率である。半導体の屈折率は一般に大きく、ダイヤモンドは $n_s=2.7$ [43]、 n_{air} は 1 なので、全反射角は 22° である。この全反射角は光のエスケープコーンを決める。このエスケープコーン中に入射した光は半導体から外に出ることができるが、このエスケープコーン外に入射した光は全反射を受ける。よって全反射角が小さいほど、チップの外に出る光の割合は非常に小さくなる。光のエスケープコーン内に入射する光の割合は以下の式で与えられる

$$\eta_{ext} = \frac{1}{2}(1 - \cos \phi_c), \quad (1.5)$$

上式で計算すると、ダイヤモンドLEDにおいては、LEDが立方体を仮定すると6面ある光取り出し面のうち、1面当たりに対する光取り出し効率は $\eta_{ext}=3.6\%$ と非常に低い値となる。また、実際のデバイスとなると発光点の真上に電極が存在するため、計算値よりもさらに低い値となる。このように全反射現象は、屈折率の高い半導体中で発生する光の本質的な性質に根ざしているため、根本的な解決が困難である。従来、LEDチップを荒らしたテクスチャ構造を作る技術により全反射現象を緩和させる方法や[41]、フォトン結晶構造を形成するので光取り出し効率向上させる方法がある[45]。しかしながら、ダイヤモンドは非常に硬いため面内で均一に再現よく表面を加工することは、現時点で困難である。また、電極直下の光を取り出すために、透明電極としてよく酸化インジウムスズ(Tin-doped Indium Oxide: ITO)が使われている。しかしながら、ITOは紫外領域の透過率は悪いいため深紫外線を発光するLEDには使うことは望ましくない。

1.7 研究の目的

ダイヤモンドLEDは、間接遷移型半導体でありながら自由励起子を利用することで、室温でも発光再結合を示すLEDである。そのため、これまでのバンド端発光のLED（直接遷移型半導体）とは異なったデバイス物理が存在することから、ダイヤモンドLEDの発光メカニズムについて明らかにしていくことは、ダイヤモンドLEDの高出力・高効率化に繋がり、学術的にも大きな意義がある。

ダイヤモンドLEDの特異な性質である励起子発光出力の非線形効果は、高注入による動作になるためデバイスの温度上昇が考えられる。一般的なLEDでは、デバイス温度の上昇は、内部量子効率を低下させ発光強度が減少してしまう原因になる。そのため、温度がダイヤモンドLEDの発光特性に及ぼす影響を調べることは、大変重要なことである。深紫外線LEDの材料として期待されるダイヤモンドであるが、ダイヤモンドLEDを実用化レベルにするには、励起子発光の出力増加・高効率化が必要である。しかし、現在のダイヤモンドLEDの構造では発光した光のほとんどが電極に遮断されてしまい、光取り出し効率は低くなっているのが現状である。そこで、本研究ではダイヤモンドLEDの発光特性（内部量子効率）に影響をもたらす、温度依存性を明らかにすること、及び、ダイヤモンドLEDの電極形状の改善による光取り出し効率の向上を研究することを目的とした。

参考文献

- [1] 後藤優 著, 「New Diamond」 オーム社、1, 1 (1985).
- [2] B. V. Deryagin, B. V. Spitsyn, L. L. Klochkov, A. E. Gurodetski, and A. V. Smolyaninov ; Dokl. Akad. Nauk SSSR 231, 333 (1976).
- [3] S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo and N. Setaka, J. Appl Phys 21, L183 (1982).
- [4] M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto, N. Setaka, Journal of Crystal Growth 62 (1983).
- [5] 藤森直治 著, 「New Diamond」 オーム社、2, 2 (1986).
- [6] S. Koizumi, M. Kamo, Y. Sato, H. Ozaki, and T. Inuzuka, Appl. Phys. Lett. 71, 1065 (1997).
- [7] H. Kato, S. Yamasaki, and H. Okushi, Appl. Phys. Lett. 86, 222111 (2005).
- [8] 矢津修示 著, 「New Diamond」 オーム社、3, 19 (1986).
- [9] A. T. Collins and A. W. S. Williams, J. Phys. 4, 1789 (1971).
- [10] H. B. ノビコフ 「ダイヤモンドの物性」 (オーム社、1993).
- [11] E. Wörner, C. Wild, W. Müller-Sebert, R. Locher, P. Koidl, Applied Physics Letters 5, 6 (1996).
- [12] R. G. Farrer, Solid State Communications 7, 685 (1969).
- [13] S. Koizumi, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 956, 55 (2007)
- [14] 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).
- [15] F. Maier, J. Ristein, and L. Ley. Phys. Rev. B 64, 165411 (2001).
- [16] T. H. Borst, O. Weis. Phys. Status Solidi (a) 154. 423 (1996).
- [17] T. Matsumoto, H. Kato, T. Makino, M. Ogura, D. Takeuchi, H. Okushi and S. Yamasaki. JJAP 53, 5S1 (2014).
- [18] B. Massarani, J. C. Bourgoin, and R. M. Chrenko. Phys. Rev. B 17, 1758 (1978).
- [19] Y. Takanoa, M. Nagaoa, T. Takenouchib, H. Umezawac, I. Sakaguchia, M. Tachikia, H. Kawaradab. Diamond and Related Materials 14, 1936 (2005).
- [20] A. Kawano, H. Ishiwata, S. Iriyama, R. Okada, T. Yamaguchi, Y. Takano, and H. Kawarada Phys. Rev. B 82, 085318 (2010).
- [21] 御子柴宣夫 著, 「半導体の物理」 (培風館、2013 年).
- [22] J. Frenkel, Phys. Rev. 37, 1276 (1931).
- [23] G. H. Wannier, Phys. Rev. 52, 191 (1937).
- [24] Daniel F. Blossey. Phys. Rev. B 2, 3976 (1970).
- [25] P. J. Dean, E. C. Lightowlers, and D. R. Wight, Phys. Rev. 140, A352 (1965).
- [26] James R. Chelikowsky and Steven G. Louie Phys. Rev. B 29, 3470 (1984).
- [27] H. Watanabe, K. Hayashi, D. Takeuchi, S. Yamanaka, H. Okushi, and K. Kajimura. Appl. Phys. Lett. 73, 981 (1998).
- [28] M. Kozák, F. Trojánec, and P. Malý. Phys. Status Solidi A 210, 10 (2013).
- [29] H. Okushi, H. Watanabe, S. Yamasak, and S. Kanno. Phys. Stat. Sol. A, 13, 3226

- (2006).
- [30] ISO 21348 Definitions of Solar Irradiance Spectral Categories.
 - [31] 岩崎電気株式会社 紫外線殺菌, <http://www.iwasaki.co.jp/chishiki/uv/02.html> (最終検索日 : 2017 年 2 月 1 日).
 - [32] Yole Developpement. UV LEDs Technology, Manufacturing and Application Trends 2016.
 - [33] T. Makino, S.-G. Ri, N. Tokuda, H. Kato, S. Yamasaki, and H. Okushi, *Diam. Relat. Mater.* 18, 764 (2009).
 - [34] T. Makino, K. Yoshino, N. Sakai, K. Uchida, S. Koizumi, H. Kato, D. Takeuchi, M. Ogura, K. Oyama, T. Matsumoto, H. Okushi, and S. Yamasaki, *Appl. Phys. Lett.* 99, 061110 (2011).
 - [35] 産総研 ダイヤモンド LED で殺菌,
http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2010/pr20100208/pr20100208.html
(2010).
 - [36] H. Hirayama, Y. Tsukada, T. Maeda, and N. Kamata, *Appl. Phys. Express* 3, 031002 (2010).
 - [37] H. Hirayama, N. Maeda, S. Fujikawa, S. Toyoda, and N. Kamata, *Jpn. J. Appl. Phys.* 53, 100209 (2014).
 - [38] T. Makino, S. Kanno, S. Yamasaki, H. Kato, and H. Okushi, *Phys. Stat. Sol. A* 209, 1754 (2012).
 - [39] 応用電子物性分科会会誌, 22 (2016).
 - [40] D. Takeuchi, T. Makino, H. Kato, M. Ogura, N. Tokuda, T. Matsumoto, D. Kuwabara, H. Okushi, and S. Yamasaki. *Phys. Status Solidi A* 211, 10, 2251 (2014).
 - [41] E. Fred Schubert 著、八百隆文、藤井克路、神門賢二 訳、「発光ダイオード」(朝倉書店、2010 年).
 - [42] C. Huh, W. J. Schaff, L. F. Eastman, *IEEE ELECTRON DEVICE LETTERS*, 25, 61, (2004).
 - [43] X. A. Cao, S. F. LeBoeuf, T. E. Stecher, *IEEE ELECTRON DEVICE LETTERS* 27, 329 (2006).
 - [44] H. R. Philipp and E. A. Taft *Phys. Rev.* 127, 159 (1962).
 - [45] S. Inoue, T. Naoki, T. Kinoshita, T. Obata, and H. Yanagi. *Appl. Phys. Lett.* 106, 131104 (2015).

第2章 ダイヤモンド LED の試作と動作特性

2.1 はじめに

本章ではダイヤモンド LED の試作プロセスである、マイクロ波プラズマ CVD による合成方法、ダイヤモンドのエッチング方法、電極形成、アニール方法についての詳細を述べる。また、ダイヤモンド LED の電流電圧測定やエレクトロルミネッセンス(Electro luminescence: EL)測定について説明する。

2.2 ダイヤモンド LED の作製方法

ダイヤモンド LED の作製工程について、1つのサンプルを例に詳細を説明する。

2.2.1 ダイヤモンド LED の構造

図 2.1(a)は、ダイヤモンド LED の断面構造を示している。メサ構造は、メサの高さが $0.5\mu\text{m}$ であり、i 層まで作製されている (メサ直径 $170\mu\text{m}$)。図 2.1(b)(c)に本研究で作製したダイヤモンド LED の光学顕微鏡写真を示す。n⁺層側の電極直径が $150\mu\text{m}$ 、p 層側の電極はダイヤモンド基板全体に作製した電極パターンである。

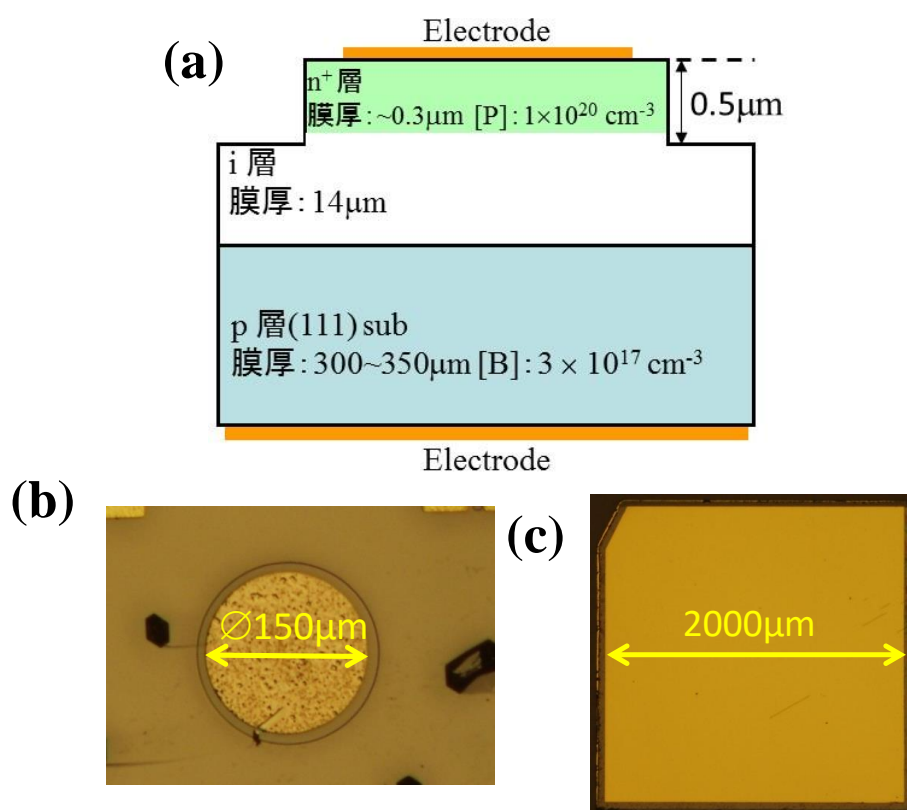


図 2.1 本研究に使用したダイヤモンド LED のデバイス構造 (a)ダイヤモンド LED のデバイス構造 (b) n⁺層側の電極 (c) p⁺層側の電極

2.2.2 マイクロ波プラズマ化学気相成長（Chemical Vapor Deposition : CVD）によるダイヤモンドのエピタキシャル成長

化学気相成長によるホモエピタキシャル成長では、基板の情報はダイヤモンドの合成後にも保持される。そのため、基板に存在する欠陥や傷がダイヤモンドの結晶性劣化の原因の一つとなることから[1]、基板上に合成するためには必ず、基板研磨を行わなければならない。基板研磨後(ダイヤモンド薄膜の合成前)に、研磨による不要な付着物等を除去するために、基板の洗浄を行った。

次に、マイクロ波プラズマ CVD(Chemical Vapor Deposition)装置を用いて、高温高压合成で作製された単結晶ダイヤモンド（111）の B 入り基板（p 型基板）の上に、ダイヤモンドのエピタキシャル成長を行い、ダイヤモンド LED（pin 接合）を作製した。マイクロ波プラズマ CVD 法は、マイクロ波を用いて発生させたプラズマにより原料ガスを分解・励起させることでダイヤモンドを成長させていく方法である[2]。マイクロ波は、周波数 2.45 GHz のマグネトロンを使用している。表 2.1 に各層の合成条件を示す。ダイヤモンド気相合成の原料ガスに、水素 H_2 で希釈したメタン CH_4 を使用する。i 層において、原料ガスに酸素を添加しているのは、成長時において、酸素を供給することにより、ダイヤモンド薄膜成長時の欠陥生成と不純物濃度が抑制される効果があるためである[3]。n⁺層は、原料ガスに PH_3 を導入することで、P 添加 n 型ダイヤモンド薄膜を作製することができる[4,5]。

	i-layer	n ⁺ -layer
Souce Gases	O_2, CH_4, H_2	PH_3, CH_4, H_2
Temperature [°C]	800	900
Mirowave Power [W]	3500	750
Pressure [Torr]	150	75
CH_4 / H_2 [%]	1	0.05
Impurity gas/ CH_4 [%]	10	50

表 2.1 ダイヤモンド LED における各層の合成条件

2.2.3 メサ構造の作製

ダイヤモンド LED のエッチングは、すべて誘導結合プラズマ ICP(Inductively Coupled Plasma)エッチング装置(ULVAC 製:CE-300I)を使い、ドライエッチングで行った (i 層まで)。

ダイヤモンドのドライエッチングは、Au をマスクとしてエッチングを行った。エッチング深さが数 μm ～数十 μm の場合には、マスクとして Au ではなく SiO_2 を使用した。エッチング深さが深くなるほど、マスクの膜厚も必要になるため、厚膜が容易な SiO_2 を使用している。

エッチングした後、金を除去しメサ構造が完成する。

2.2.4 電極の作製

電極形成のためにフォトリソグラフィで、ダイヤモンド基板に電極のパターンを形成する。電極にはチタン(Ti)と白金(Pt)と金(Au)をそれぞれ、真空蒸着で製膜し、その後は大気中で 420℃、30 分アニールを行った[6,7]。電極の用いた金属の個々の役割として、Ti は 420℃で 30 分アニールすることで、接触抵抗を減少させる[8]。しかし、Ti は空気中で酸化してしまうので Ti の上に保護膜として Pt を蒸着、更にその上に接触抵抗を抑えるために Au を蒸着している。

2.2.5 二次イオン質量分析 (secondary ion mass spectroscopy: SIMS)

不純物濃度とそれぞれの層の膜厚を評価するために、二次イオン質量分析 (secondary ion mass spectroscopy: SIMS) を行った。SIMS とは、試料中に含まれる元素種を定量的に測定する手法である。イオンを試料表面に入射させると、試料表面からは電子・中性粒子・イオンなど様々な粒子が放出され、これらの粒子のうちイオンを検出し、各質量における検出量を測定することである。

図 2.2 に SIMS の結果を示す。縦軸に単位体積当たりの原子数、横軸が n^+ 層の表面からの深さである。 n^+ 層における P 濃度、 p 層における B 濃度はそれぞれ、 $1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 、 $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ であった。この SIMS によって見積もられる i 層の幅は約 14 μm であり、B、P、がそれぞれ SIMS 測定のバックグラウンド密度程度までおさえられているのが確認される。 pin 接合界面で B と P の相互拡散が少なく良好な pin 接合が形成されていると思われる。

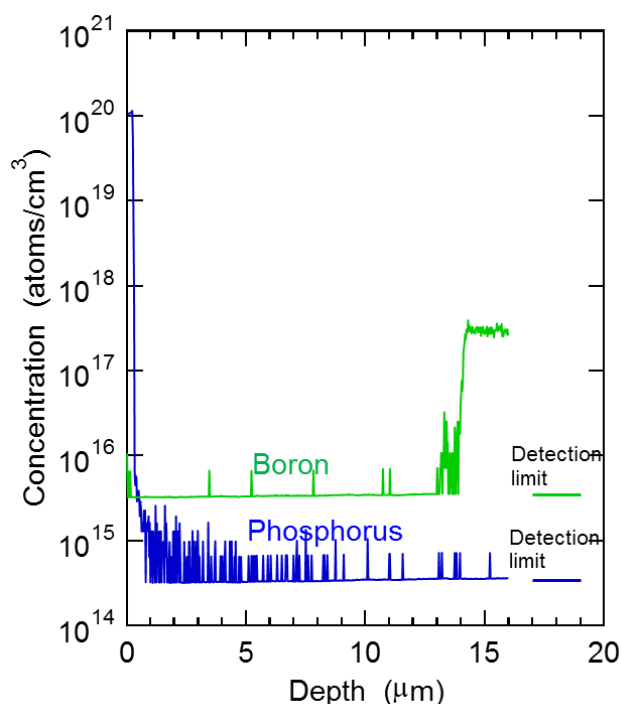


図 2.2 SIMS プロファイル

2.3 電流-電圧(I-V)特性の評価

作製したダイヤモンドLEDの室温時におけるI-V特性を図2.3に示す。整流比は大きく $\pm 30\text{ V}$ で 10^{10} の値を示し、ダイオードとして正常に機能していることが理解できる。逆方向電流は、 -30 V において 10^{-12} A と低い値を示している。これは、不純物量が少なく高抵抗であるi層が逆方向電流を抑制していると思われる。図2.4に順方向における抵抗 R_s (抵抗と電極面積を掛けたもの： $\Omega\text{ cm}^2$)と電圧の関係を示す。抵抗 R_s は 30 V で $1.0\ \Omega\text{ cm}^2$ である。この値はi層($10^{12}\ \Omega\text{ cm}$ [9])から見積もられるバルクの抵抗 $\sim 10^9\ \Omega\text{ cm}^2$ よりもはるかに小さい値となっている。また、p層の比抵抗($300\ \Omega\text{ cm}$ [10])から見積もられる R_s ($9.0\ \Omega\text{ cm}^2$)と実験結果の R_s (30 V)はほぼ一致する。つまり、順方向電流はi層でなくp層で律速されていると考えられる。

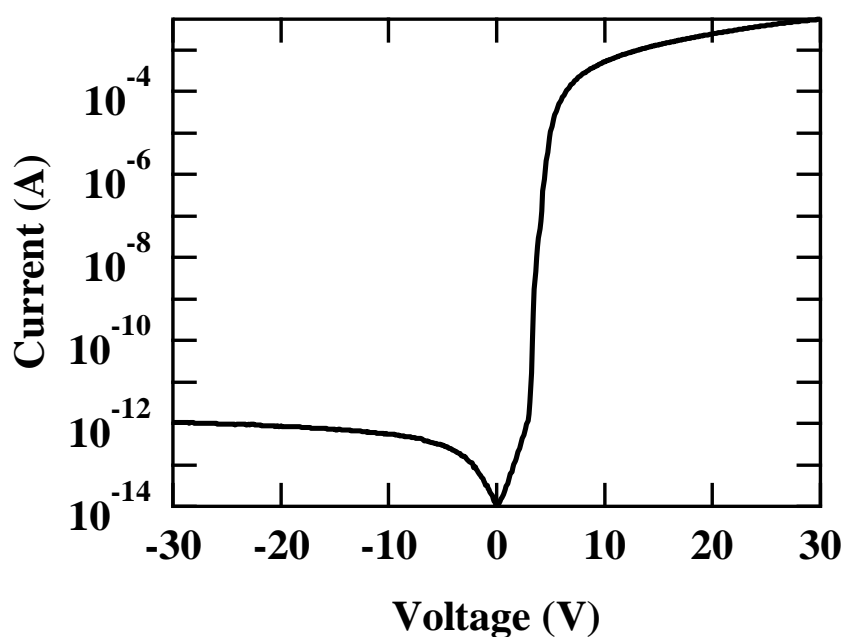


図 2.3 室温時におけるダイヤモンドLEDの電流-電圧特性

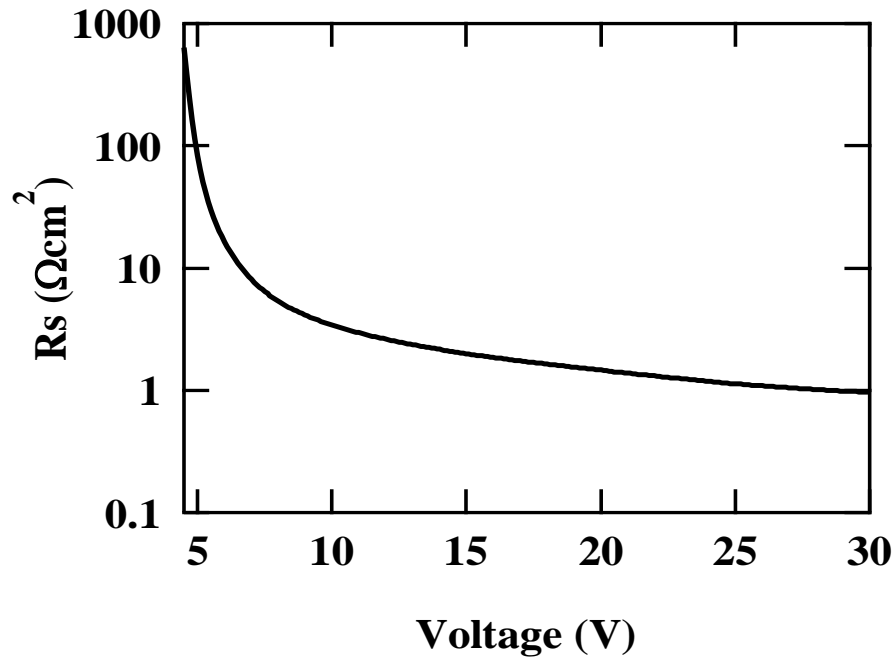


図 2.4 順方向におけるダイヤモンド LED の抵抗 R_s と電圧の関係

2.4 ダイヤモンド LED における EL 特性の評価

エレクトロルミネセンス(EL)は主に半導体中において、電界を印加することで得られるルミネセンスを指す。EL は発光原理から注入型 EL と真性 EL に分類される。注入型 EL は、電界を印加してキャリアを注入し、電子・正孔が再結合発光する。LED などが注入型 EL である。真性 EL は電界により加速した電子が半導体内で発光中心に衝突し、発光中心を励起させて発光する。薄膜 EL 素子はこれに分類される。本論文に使う EL 測定は、注入型 EL を指す[11]。

図 2.5 に、本実験で使用した EL 測定の光学系を示す。本実験の EL 測定は、電流注入量を制御し測定を行った。ダイヤモンド LED から発光した光は、光ファイバーとレンズを組み合わせ集光し、分光器に入射し、分光した光は CCD により検出を行った。

真空チャンバー内にあるステージは、ヒーターが連結されており $-190\sim 200^\circ\text{C}$ の範囲で温度制御可能である。EL 測定では、ダイヤモンド LED に電流注入で制御を行うために直流電圧・電流源 (ADCMT 6243) を使用した。電流注入は、パルスで行いダイヤモンド LED の自己発熱を極力抑えるようにした。パルス条件は、パルス周期 : 500 ms、パルス幅 : 2 ms で測定を行った。また、発生した熱を逃がすためにダイヤモンド LED には、ヒートシンクとして銅プレートを使用し、銀ペーストでダイヤモンド LED と銅プレートに貼り付けた。

EL 測定中にダイヤモンド LED の発光の様子を観察するために、デジタルマイクロスコープを使用した。デジタルオシロスコープで検出できる波長は可視光のみのため、励起子の発光 (紫外線) は検出が出来ない。よって、本論文に示してある、デジタルオシロスコープ

を用いたダイヤモンドLEDの発光写真は、可視光のみの発光である。

- 分光器：Princeton Acton Spectrapro 300
- CCDカメラ：Princeton VersArray 1300B/LN-UV
- デジタルマイクロスコープ(KEYENCE VHX-900)

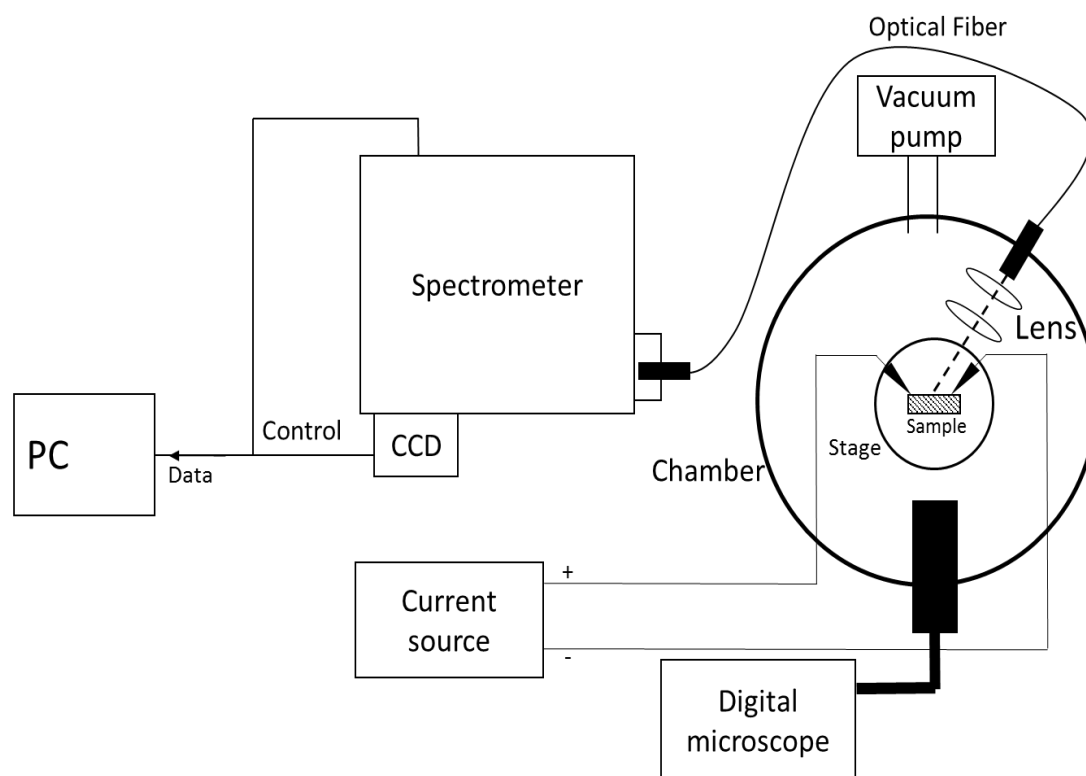


図 2.5 EL 測定的光学系概略

2.4.1 ダイヤモンドLEDのELスペクトル

室温におけるダイヤモンドLEDのELスペクトルを図2.6に示す（縦軸は発光強度、横軸は発光波長）。図2.6(a)は、深紫外線領域を高分解能で測定したELスペクトルであり、図2.6(b)は、紫外から可視光領域まで測定したELスペクトルである。これらの発光スペクトルは、注入電流量が10 mAである。

ダイヤモンドLEDの発光スペクトルは、235 nmにTOフォノンを介した自由励起子(FET₀)のピークが観測される。このことより、室温環境下でも励起子が存在しており、励起子の発光再結合がおきていると理解することができる。間接遷移型半導体であっても、ダイヤモンドは励起子LEDとして動作している。

可視光領域の Deep level 発光は、470 nm から 500 nm 付近にピークを持つ非常にブロードなスペクトルが観測される。このブロードな発光ピークは、ダイヤモンド中に含まれる N 関連の発光と Band A 発光（Band A の発光ピークは、いくつかの種類に分けられ、約 400 nm 付近の violet Band A、約 420 nm の blue Band A 、約 520 nm 付近の green Band A が存在する。）と呼ばれる発光が重なり合ったスペクトルとなっていると思われる。バンド A による発光は、Dean によって最初に報告がされた[12]。Band A による発光起源は、Dean により不純物のドナーとアクセプター対（D-A ペア）での発光再結合と解釈がされていたが、現在では、結晶中の転移や双晶による欠陥が blue Band A と相関があると考えられており[13-15]、green Band A は、ダイヤモンド中のボロン濃度と相関があると考えられている[16]

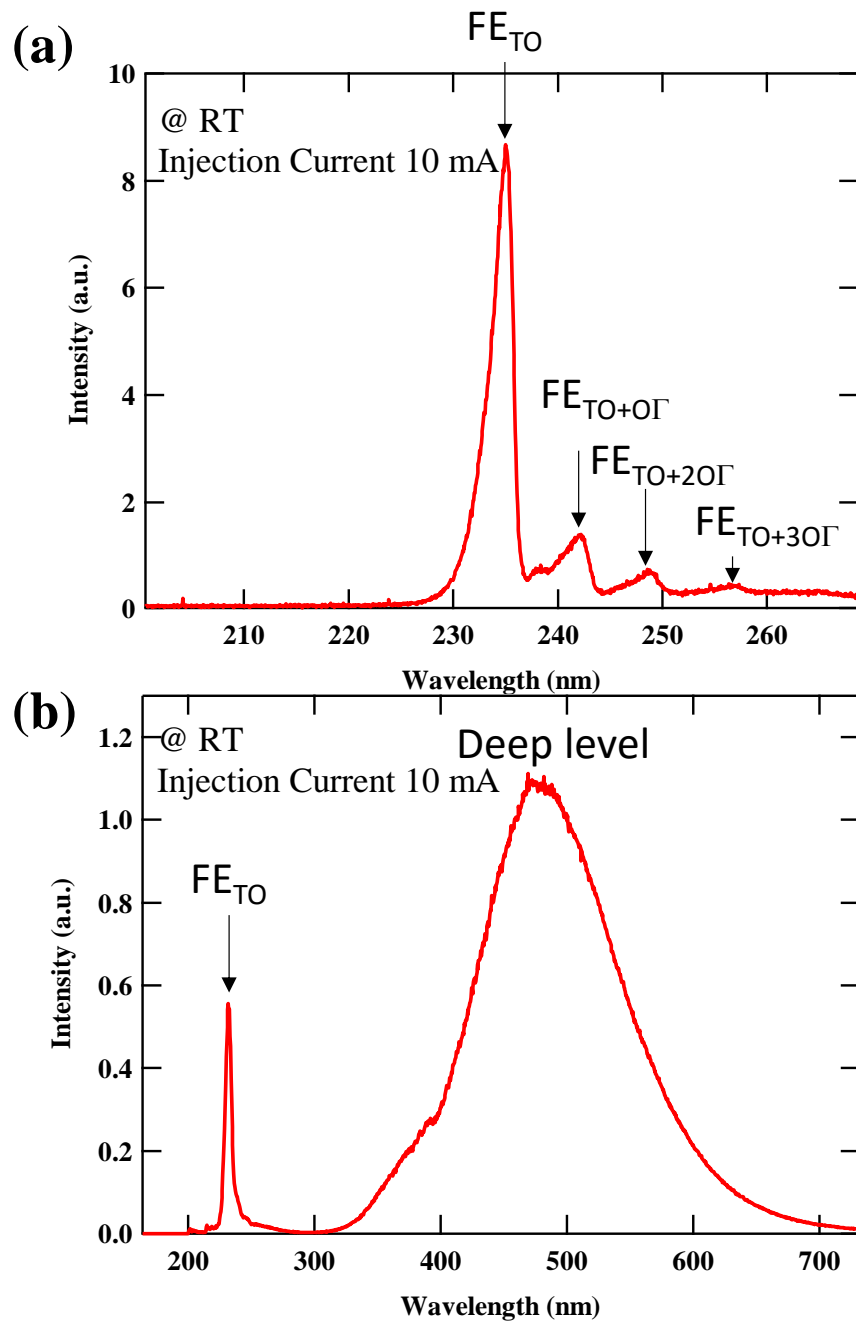


図 2.6 室温におけるダイヤモンド LED の EL スペクトル (a)深紫外域を高分解能で測定した EL スペクトル(b)紫外から可視光まで測定した EL スペクトル

2.4.2 ダイヤモンド LED の電流注入依存性

ダイヤモンド LED の発光スペクトルの電流注入依存性を図 2.7 に示す（縦軸は発光強度、横軸は発光波長）。挿入図は、短波長領域（200～270nm）の発光スペクトルを示している。この時の測定条件は、電流注入量が 10～300 mA のパルス（PLS：周期 500 ms、パルス幅 2 ms、Duty 0.4 %）であり、測定温度は室温で行った。電流注入依存性については、TO フォノンを介した自由励起子の発光ピーク強度(FE_{To})が、注入電流増加につれ著しく増加し、高注入時は、図 2.6(b)の注入電流 10 mA 時と比べて、励起子のピーク強度が、Deep level のブロードな発光ピークよりも支配的になる結果となった。 FE_{To} のピーク位置は、電流注入に対して大きな変化は示さないことが確認された。そのため、電流注入によるデバイス温度は大きく変化していないと思われる。

図 2.8 に図 2.7 の発光スペクトルから算出したダイヤモンド LED の発光出力の注入電流依存性を示す。赤と青の丸で示してあるのは、励起子発光の発光出力と Deep level の発光出力であり、それぞれの発光出力は励起子が 200～300 nm の範囲で積分し、Deep level が 300～720 nm の範囲で積分し見積もった値である。励起子の積分強度は、注入電流量が 100 mA 以上になると注入電流量に対して非線形に増加し始めているのが確認される。また、非線形増加により励起子の発光強度は、Deep level の発光強度よりも強い発光出力が得られている。一方で、Deep level の電流注入量における発光出力の変化は、励起子発光のような著しい非線形性の増加は確認されない。

図 2.8 の点線は、1.6.2 で示した励起子と Deep level(bound hole level)での再結合モデルを採用した計算結果である。この時のトラップ準位は、1 つのエネルギー準位のみを想定している。電流注入に対する励起子発光強度の増加傾向は、計算結果と良い一致を示している。高注入時の Deep level の発光強度は、実験結果と計算結果で異なった値を示す。これは、計算するモデルに Deep level の準位を 1 つのエネルギー準位しか過程していないためと思われる。

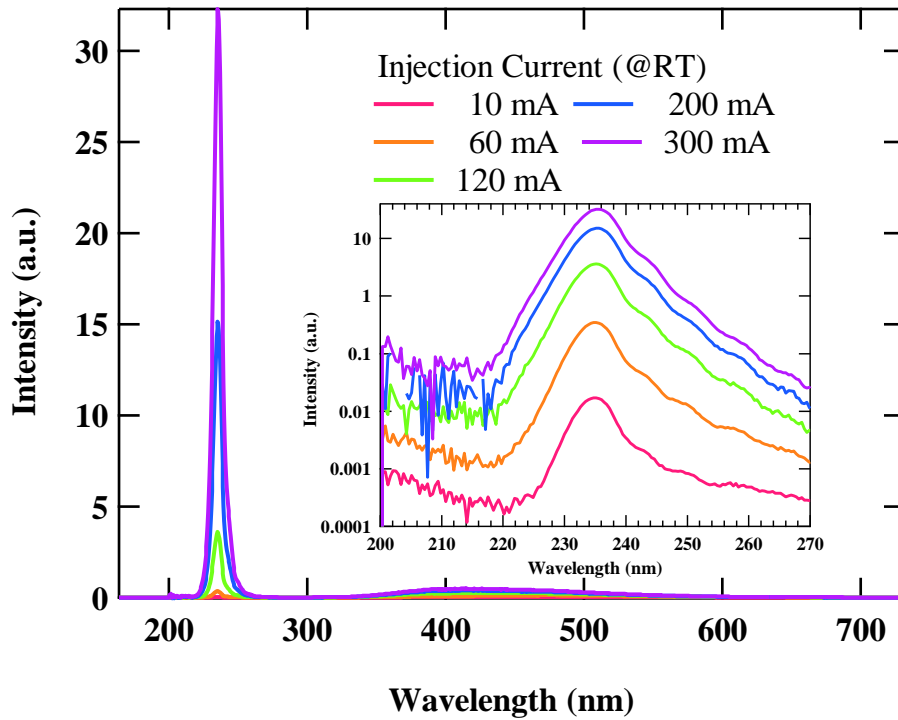


図 2.7 各電流注入におけるダイヤモンドLEDのELスペクトル

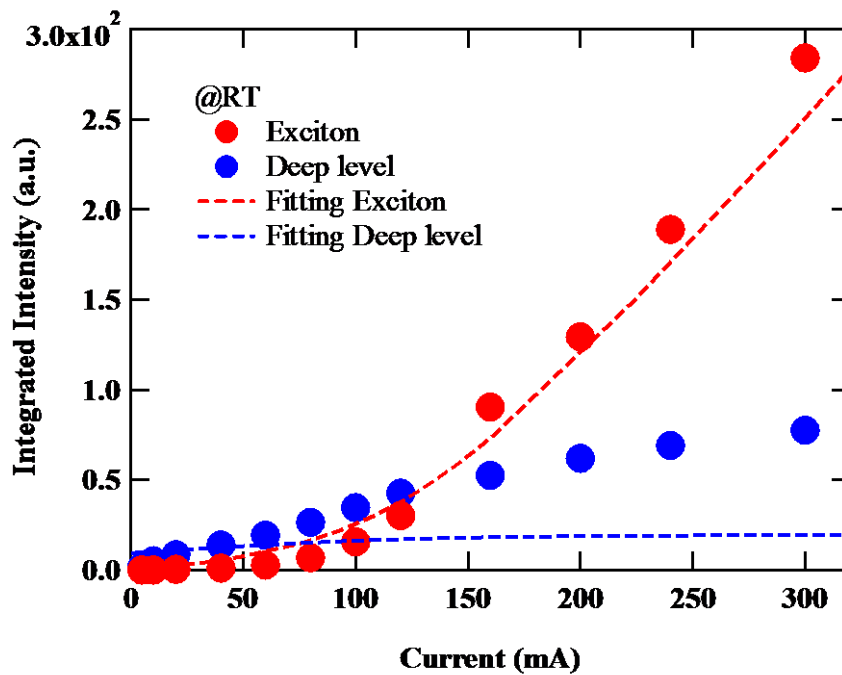


図 2.8 発光強度の電流注入依存性。赤丸で示すのが励起子の積分強度、青丸で示すのが Deep level の積分強度、点線で示すのが励起子と Deep level(bound hole level)を介した再結合モデルによるフィッティング結果

2.4.3 ダイヤモンド LED の発光出力と発光効率

ダイヤモンド LED の深紫外線の発光出力と発光効率を図 2.9 に示す。この測定は、積分球により測定を行った。積分球の内壁は高い反射率で拡散性に優れたコーティングあるいは材料でできており、積分球内での単位体積当たりの光量を均一にし、測定することが可能である。これにより積分球内は、光源の広がりや入射角度に依存することなく、光源の強度に比例した均一な強度分布となる。ダイヤモンド LED の発光は、波長範囲が紫外から可視光と幅広いため、積分球内の反射材料としてスペクトラロン(SL)を使用している(SL は非常に反射率が高い材料を形状加工して、積分球そのものを形成している。紫外域から赤外域までの幅広い波長領域で高い反射率を持つ特徴がある)。

試作したダイヤモンド LED の深紫外線の発光出力は、電流注入量に対して非線形に増加し、外部量子効率も発光出力の増加に伴い非線形に増加しているのが確認される。他の LED の場合は、注入電流に対して発光出力が線形的であるため、外部量子効率は電流注入に対して一定の値をとる。そのため、ダイヤモンド LED の非線形効果は、他の LED では観測されないユニークな特性であり、高効率発光を可能とする特徴である。注入電流が 280 mA の時に深紫外線の発光出力は 0.13 mW、外部量子効率が 0.009 %であった。本研究で作製したダイヤモンドデバイスも、通常の pin 構造であるため、序論の 1.6.3 で説明した効果により光取り出し効率は、おおよそ～1 %と考えられる。このことから、ダイヤモンド LED の内部量子効率は、1 %程度ということが示唆される。高効率なダイヤモンド LED を実現するためには、光取り出し効率と内部量子効率ともに改善が必要だと考えられる。

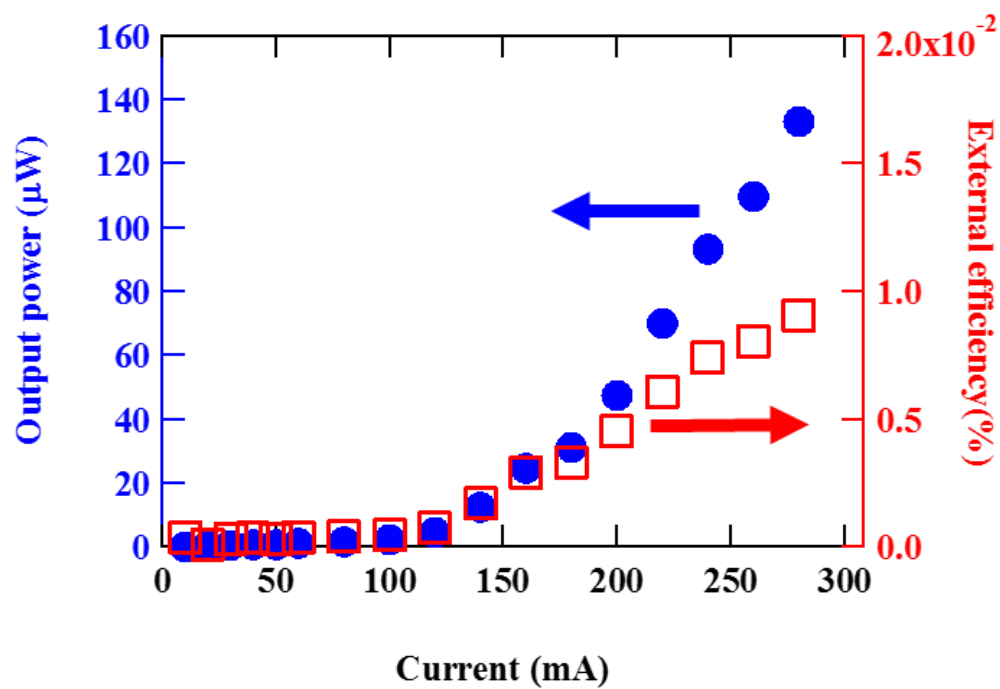


図 2.9 ダイヤモンド LED の発光出力と外部量子効率の電流注入依存性。青丸で示すのが励起子の発光出力、赤四角で示すのがダイヤモンド LED の外部量子効率

2.4.4 ダイヤモンド LED の自己発熱

一般的に、LED のデバイス温度は重要なパラメータであり、その理由はいくつか存在する。1 つ目は、内部量子効率¹は温度に対して依存するからである。2 つ目は、高温動作は LED の寿命が短くなるからである。特に高注入時における寄生抵抗²での熱発生は、 I^2R に依存するため支配的となる[17]。

ダイヤモンド LED の電流注入に対する自己発熱を観測するために、サーモグラフィを使って素子の温度を観測した。図 2.10 にダイヤモンド LED の電流注入に対する素子の温度を示す。電流注入はパルス (PLS : 周期 500 ms、パルス幅 2 ms、Duty 0.4 %) と DCで行っており、その時の素子の温度の最高点を観測している。電流注入量に対して PLS と DC ではどちらも単調に素子の温度が上昇しているのが観測された。しかしながら、DC による電流注入は、PLS に比べデバイス温度が明らかに高くなっている結果を示した。また、PLS と DC 注入時 (電流注入量 160mA) におけるダイヤモンド LED の励起子発光スペクトルを図 2.11 に示す。それぞれの発光スペクトルの強度は、duty 比によって規格化してある。励起子の発光強度は、PLS 注入時にくらべ DC 注入時の方が強い結果となっているのが確認できる。つまりデバイス温度が高い程発光強度が強い結果となっていることが観測される。市販の LED においては、温度が増加する程発光強度は減少することが知られており[18]、ダイヤモンド LED の発光強度が増加する現象は、非常にユニークな興味深い特性である。

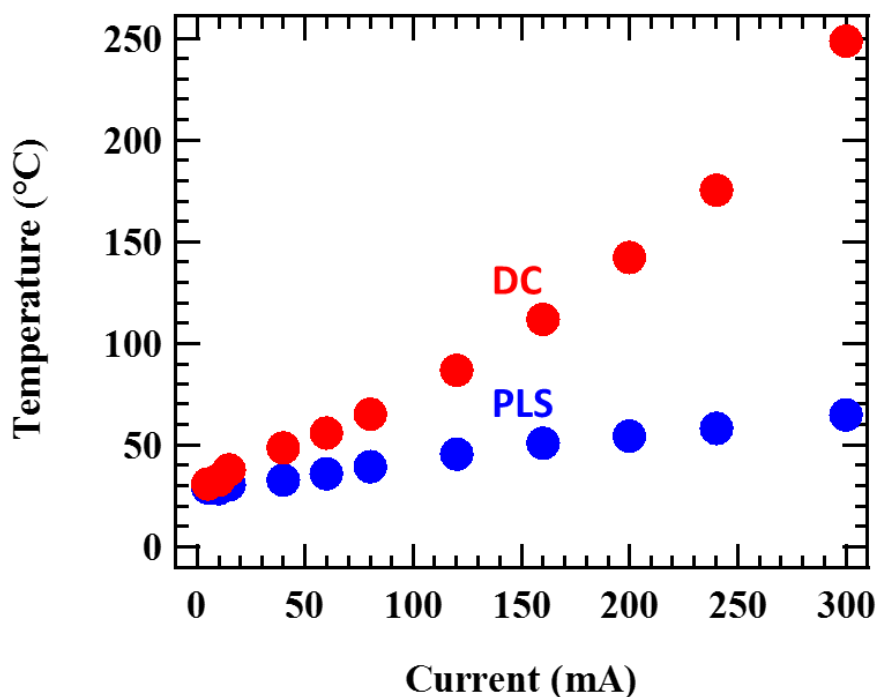


図 2.10 電流注入によるダイヤモンド LED の素子温度 赤丸は DC 注入時の素子温度、青丸はパルス注入時の素子温度

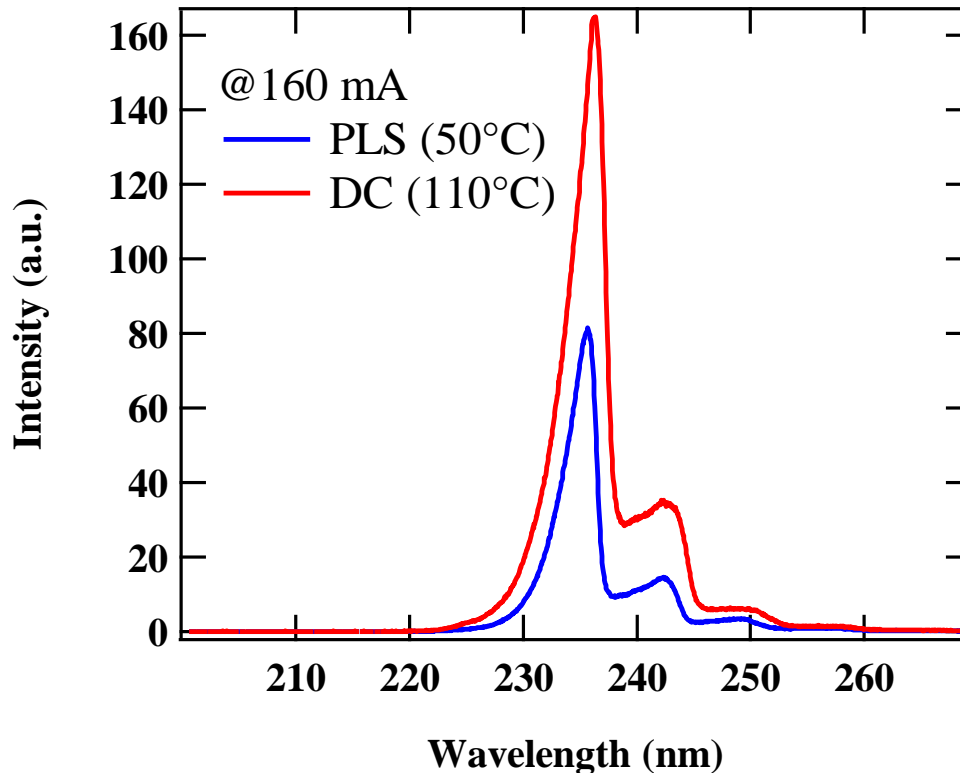


図 2.11 DC、パルス注入時におけるダイヤモンドLEDのELスペクトル

2.5 まとめ

本章では、マイクロ波プラズマCVD法によるダイヤモンドLEDの作製方法とI-V、EL特性について述べた。

I-V測定による評価では、 $\pm 30\text{ V}$ で 10^{10} 程度の整流比が確認された。ダイオードとして動作していることが確認できた。

EL測定では、235 nmにTOフォノンを介した自由励起子発光ピークが観測された。深紫外線LEDとして動作していることが確認された。また、電流注入依存性では、電流注入量が増加するに従い、励起子発光強度が非線形に増加していくことが確認され、ダイヤモンドLEDの特徴が、本研究で作製したデバイスにおいてもあらわれている事が確認された。この作製したデバイスの深紫外線の発光出力は280 mAで0.13 mW、外部量子効率0.009%であった。低い外部量子効率は、ダイヤモンド内の全反射による影響と電極による光の遮蔽があることによる光取り出し効率が低いことと、内部量子効率が低いことが考えられる。

デバイス温度の注入電流依存性においては、サーモグラフィでデバイス温度を測定したところ、注入電流量が増加するに従いジュール熱の発生によりLEDの温度上昇が確認された。300 mA、DC注入で250°C、PLS注入で60°C以上のデバイス温度となっており、PLS注入することでデバイス温度の上昇が抑えられる事が分かった。また、DC注入時とPLS注入時では、注入電流量が一定にもかかわらず、DC注入のデバイス温度が高い方が、励起子発光強

度が強い結果となった。この現象は、一般的な LED では、観測されないユニークな特性である。

参考文献

- [1] 寺地徳之、「New Diamond」 116,1 (2015)
- [2] 渡邊幸志、「高品質半導体ダイヤモンド薄膜合成と光物性に関する研究」筑波大学大学院工学研究科 博士学位論文 (2000)
- [3] A. Tallaire, J. Achard, F. Silva, R. S. Sussmann, A. Gicquel, E. Rzepka, *phys. stat. sol. a.* 201, 11, 2419 (2004)
- [4] S. Koizumi, M. Kamo, Y. Sato, H. Ozaki, and T. Inuzuka, *Applied Physics Letters* 71, 1065 (1997)
- [5] H. Kato, S. Yamasaki, and H. Okushi, *Appl. Phys. Lett.* 86, 222111 (2005)
- [6] S.G. Ri, D. Takeuchi, H. Kato, M. Ogura, T. Makino, S. Yamasaki, and H. Okushi B. Rezek and C. E. Nebel, *Appl. Phys. Lett.* 87, 262107 (2005)
- [7] S.G. Ri, C. E. Nebel, D. Takeuchi, B. Rezek, N. Tokuda, S. Yamasaki, H. Okushi, *Diamond and Related Materials*, 15, 692 (2006)
- [8] Y.G. Chen, M. Ogura, S. Yamasaki, H. Okushi, *Diamond and Related Materials*, 13 2121 (2004)
- [9] T. Makino, K. Yoshino, N. Sakai, K. Uchida, S. Koizumi, H. Kato, D. Takeuchi, M.Ogura, K. Oyama, T. Matsumoto, H. Okushi, and S. Yamasaki, *Appl. Phys. Lett.* 99, 061110 (2011)
- [10] H. Shiomi, Y. Nishibayashi and N. Fujimori, *J. Appl Phys*, 30, 1363 (1991)
- [11] 御子柴宣夫 著、「半導体の物理」(培風館、2013 年)
- [12] P. J. Dean, E. C. Lightowlers, and D. R. Wight, *Phys. Rev.* 140, A352 (1965).
- [13] M. Marinelli, A. Hatta, T. Ito, A. Hiraki and T. Nishino, *Appl. Phys. Lett.* 68, 1631, (1993)
- [14] B. G. Yacobi J. Lebens , K. J. Vahala, A. R. Badzian, T. Badzian, *Diamond Relat. Mater.* 2, 92, (1993)
- [15] G. Faggioa, M. Marinellib, G. Messinaa, , E. Milanib, A. Paolettib, S. antangeloa, A.Tucciaroneb, G.Verona, *Diamond Relat. Mater.* 2, 100, (1993).
- [16] J. Ruan, Koji Kobashi, and W. J. Choyke, *Appl. Phys. Lett.* 60, 3138, (1992)
- [17] E. Fred Schubert 著、八百隆文、藤井克路、神門賢二 訳、「発光ダイオード」(朝倉書店、2010 年)
- [18] 日亜化学工業株式会社 、白色 LED 標準仕様書、NSDW570GS-K1

第 3 章 ホッピング伝導層を用いたダイヤモンド LED の温度依存性

3.1 はじめに

第 2 章で示したように、ダイヤモンド LED の温度依存性は、温度が増加すると発光強度が増加する現象が観測された。この現象は、一般的な LED では観測されない現象であり、ユニークな現象だと考えられる。この現象について理解するためには、ダイヤモンド LED における励起子発光の詳細な温度依存性を測定する必要がある。しかしながら、ダイヤモンドの n 型 p 型は、それぞれ不純物準位が深いことから、室温よりも低温環境下での熱平衡状態時に存在するキャリアは少なく、抵抗が高い問題があった。高抵抗になると、ダイヤモンド LED に電流を流す際にジュール熱が発生してしまい、自己発熱の影響により、環境温度と素子の温度が対応するような温度依存性を測定することが困難である。

そこで、本実験では低温から高温にかけて幅広い温度領域において、ダイヤモンド LED の温度依存性が測定できるようなデバイスを作製し、ダイヤモンド LED の励起子発光の温度依存性について詳細に測定することを目的とした。

3.2 デバイス構造

室温よりも低温環境下でダイヤモンド LED が動作し、電流注入による自己発熱の影響が十分抑えられたデバイスが、詳細な励起子発光の温度依存性を測定するために必要である。そこで本実験で作製したデバイス構造は、電流注入層に高濃度ドーピングした p⁺、n⁺層を使用した。ダイヤモンドは、 10^{20} cm^{-3} を超える不純物（ボロン、リン）を添加することで抵抗率が下がると共にホッピング伝導を示す[1,2]。ホッピング伝導は、低温領域においても著しい抵抗率の増加はなくなる。そのため、幅広い温度領域で自己発熱の少ない動作が可能である。

本実験に使用したデバイス構造を図 3.1 に示す。高濃度ボロン (B) ドープした p⁺層、アンドープの i 層、高濃度のリン (P) をドープした n⁺層を独立にマイクロ波プラズマ CVD によって、高圧高温合成 Ib (111) 単結晶ダイヤモンド上に成長させた。原料ガスは、CH₄ 及び H₂ ガスの混合物を用いた、不純物ガスは、p⁺層では B₂H₆、及び n⁺層では PH₃を使用した。

それぞれの層の不純物濃度と厚さを評価するために、二次イオン質量分析 (SIMS) 分析を

行った。図 3.2 は、LED ダイヤモンドの SIMS 深さプロファイルを示す。SIMS 結果から、 p^+ 層の B 濃度と厚みが、それぞれ $2 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 、 $3.0 \mu\text{m}$ であり、 n^+ 層の P 濃度と厚さがそれぞれ $1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 、 $0.7 \mu\text{m}$ であり、 i 層の B、P、窒素(N)、水素(H)濃度が back ground まで抑えられており、厚さが $7.5 \mu\text{m}$ の p^+in^+ 構造となっている。成長後、 $220 \mu\text{m}$ $120 \mu\text{m}$ $70 \mu\text{m}$ 直径の面積を有するメサ構造を、フォトリソグラフィとドライエッチング工程により作製した。次に、Ti (30 nm) / Pt (30 nm) / Au (150 nm) の電極は、 n^+ 層及び p^+ 層の上に形成し、大気雰囲気中で 30 分間 420°C でアニールした。 n^+ 層の電極サイズは、 $200 \mu\text{m}$ $100 \mu\text{m}$ $50 \mu\text{m}$ 直径である。 p^+ 層の電極からメサ構造までの間の距離は、 p^+ 層の寄生抵抗成分を低減するために $10 \mu\text{m}$ の電極パターンを作製した。図 3.3 に電極作製後の光学顕微鏡写真を示す。

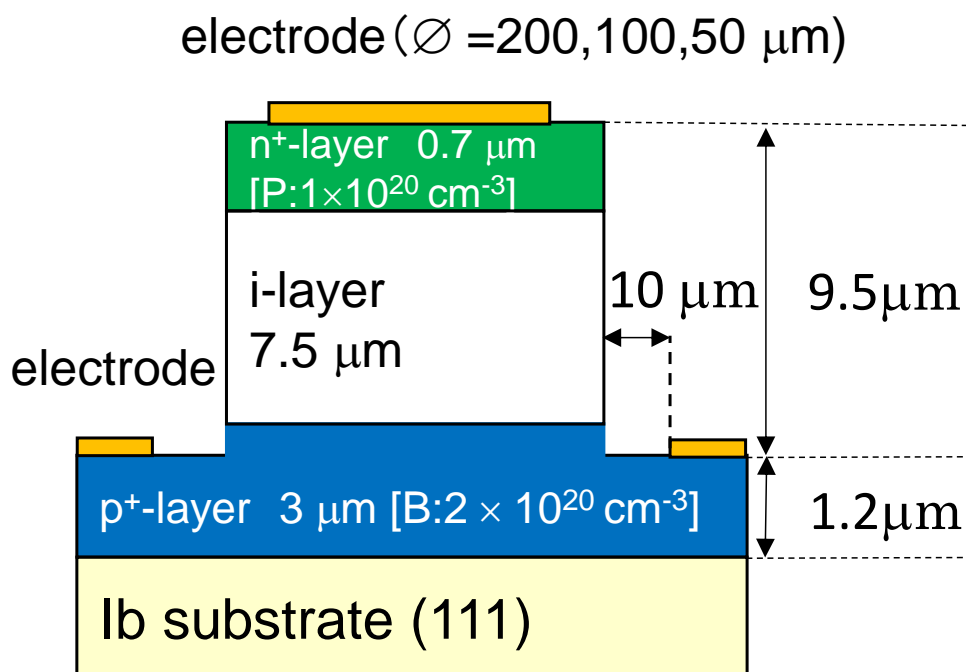


図 3.1 ホッピング伝導層を利用した p^+in^+ 接合のダイヤモンド LED

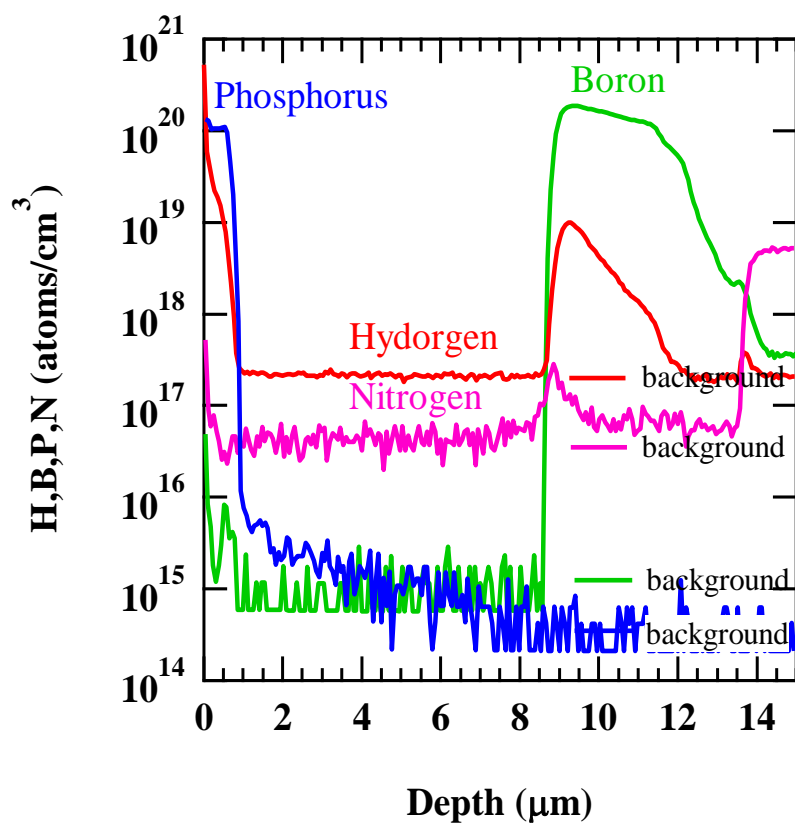


図 3.2 SIMS 測定による p⁺in⁺接合の不純物プロファイル

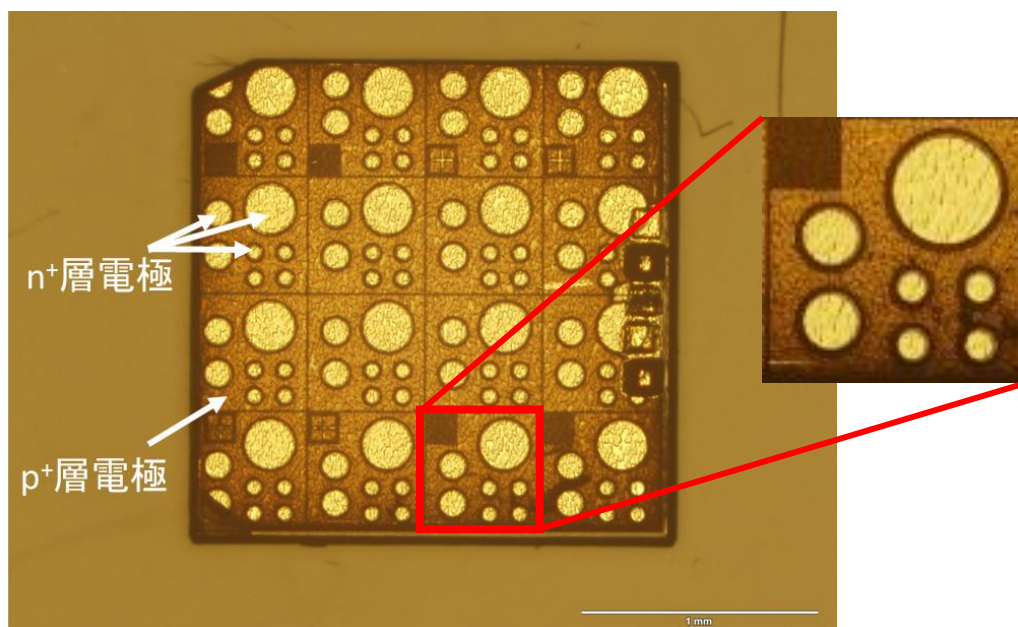


図 3.3 p⁺in⁺接合ダイヤモンドLEDの光学顕微鏡写真

3.3 I-V 測定

図 3.4 に本実験で作製した試料(電極直径 200 μm)における I-V 測定の温度依存性を示す。温度範囲は、83 K~473 K の領域で測定を行い、制限電流は 250 mA とした。整流比は、83 K においても ± 50 V で約 11 桁得られた。オン抵抗は、298 K で順方向電圧 50 V の時に 0.1 Ωcm^2 であり、i 層の抵抗率($>10^{12} \Omega\text{cm}$ [3])から考えても十分低い値を示す。低温から高温にかけて、温度が増加するに従い、逆方向電圧のリーク電流が増加していることが確認される。このリーク電流は、温度を高温から低温に減少させることで、可逆的な振る舞いを示すことから電極などの劣化によるリーク電流ではないと考えられる。

図 3.5 に各温度の印加電圧 15V 時における電流値を示す。低温領域と高温領域において、傾きが変化していることが確認される。低温領域と高温領域で、アレニウスの式 $\exp(E/k_B T)$ より、活性化エネルギー E を求めてみると、低温領域では 0.03 eV となった(ここでの k_B はボルツマン定数であり、 T は温度である)。この値は、 n^+ 型ダイヤモンド半導体薄膜のホール測定による低温領域の活性化エネルギーと近い一致を示す[1,4]。また、高温領域では活性化エネルギーが 0.12 eV と低温領域よりも増加している。これは、低温領域では、 n^+ 層のキャリアの伝導機構がホッピング伝導によって支配的であったが、室温付近からホッピング伝導にバンド伝導が混在し始めるため傾きが変わっていると思われる。

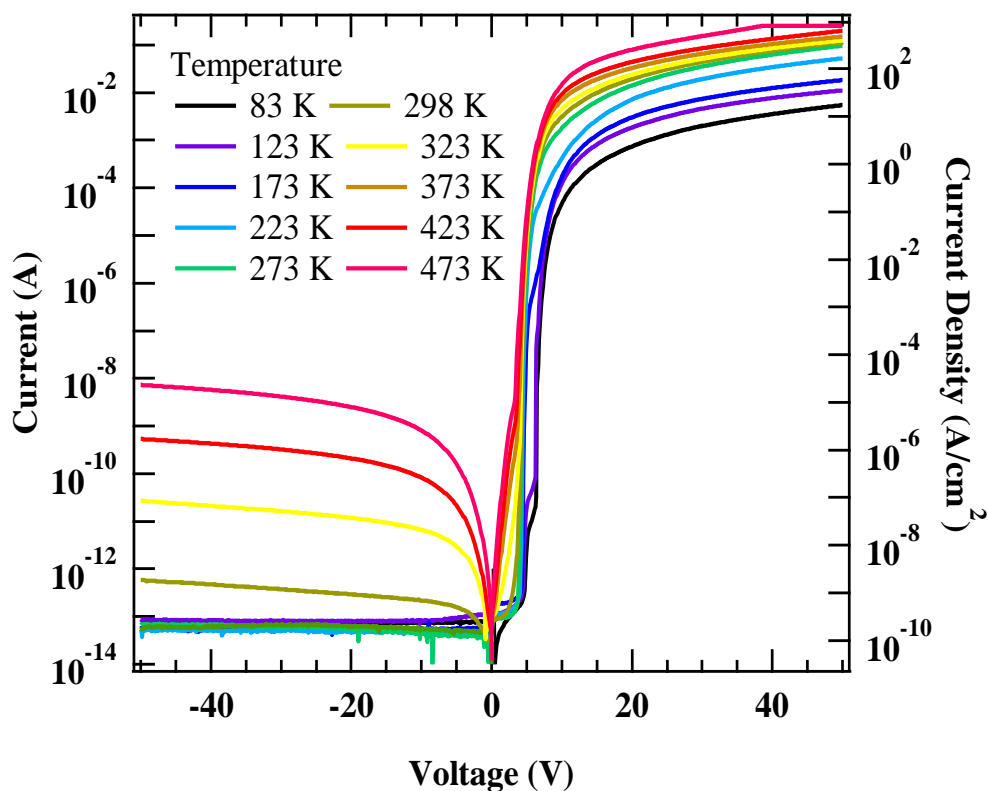


図 3.4 p⁺i n⁺接合ダイヤモンド LED の I-V 特性

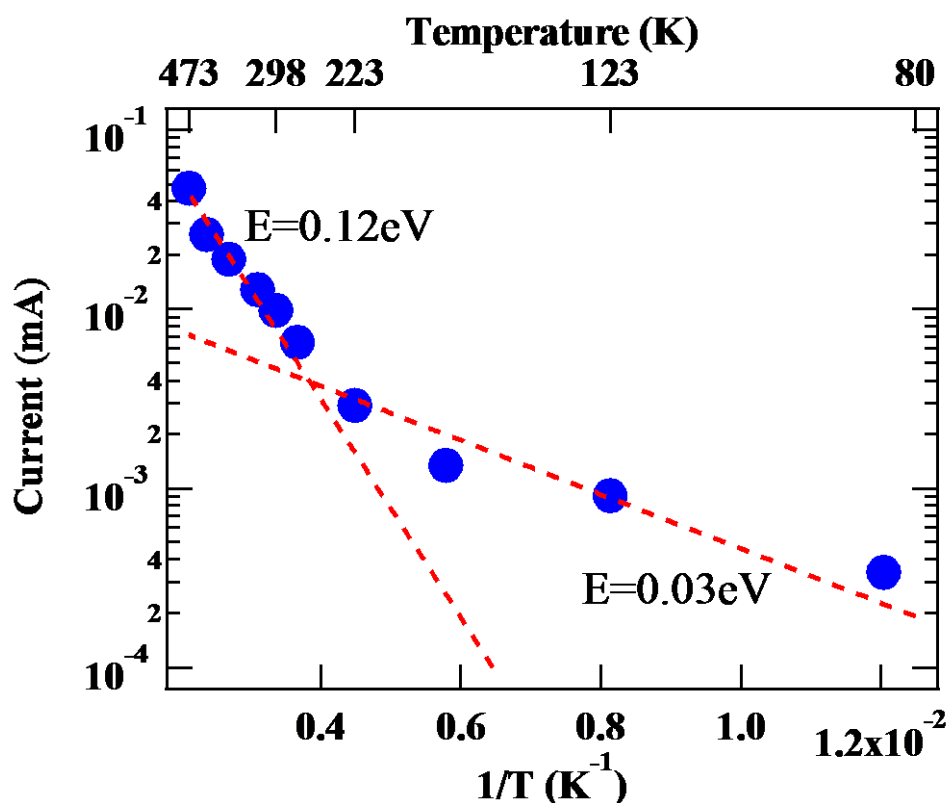


図 3.5 印加電圧 15 V における順方向電流の温度依存性

3.4 p⁺in⁺接合のダイヤモンド LED における自己発熱

本章の目的である、ダイヤモンド LED における励起子発光の詳細な温度依存性について測定するためには、ジュール熱による素子の自己発熱には注意しなければならない。そこで、図 3.6 に p⁺in⁺接合の電流注入による素子の温度をサーモグラフィにより測定を行った結果を示す。この時の測定条件は、2.4.4 と同様の室温、パルス条件（周期 500 ms、パルス幅 2 ms）で測定を行った。素子の温度は、電流注入を増加させても大きな増加傾向は観測されず、おおよそ室温と同程度の温度で動作していることが確認できた。本章の作製した、高濃度ドーピング層を利用した p⁺in⁺接合のダイヤモンド LED は、第 2 章のデバイス構造よりも順方向のオン抵抗は室温で 1 桁程度低いため、ジュール熱は抑えられたと考えられる。

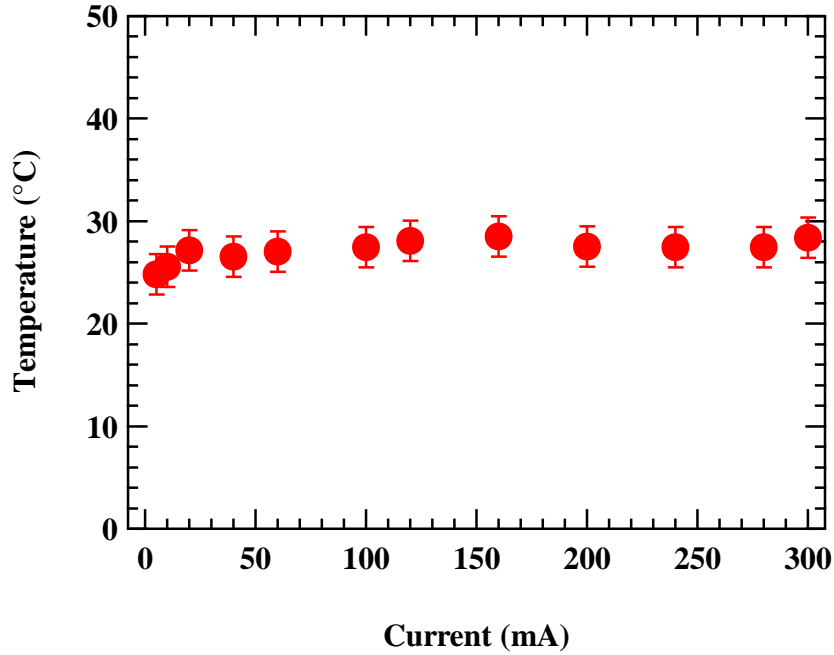


図 3.6 電流注入による p+in+接合 LED の素子温度

3.5 EL 測定

図 3.7 に p+in+ 接合のダイヤモンド LED における EL 発光スペクトルを示す。電流注入量は 30 mA と一定であり、温度を 83 K～473 K まで変化させた。235 nm に観測される発光ピークは FE_{TO} からの発光であり、242 nm 付近の発光ピークは、FE_{TO+OR} の発光である。また、環境温度が 83 K の時にブロードな発光ピークが 245 nm, 260 nm 付近に観測される。ホッピング伝導層を使用した p+in+ダイオードを使用することで、83 K の低温領域から 473 K の高温領域まで、初めてダイヤモンド LED の EL 測定で FE_{TO} の発光ピークを観測することに成功した。

図 3.8 に FE_{TO} の半値幅の温度依存性を示す。赤丸が実験結果であり、実線で示されているのは、式(3.1)の Robins et al[5]の解析法を利用して、フィッティング結果である。

$$W(T) = W_0 + W_1 kT \quad (3.1)$$

ここで、 k はボルツマン定数、 T は温度である。フィッティングパラメータは、 $W_0=0.026$ meV、 $W_1= 1.36$ である。式より与えられた W_1 は、Maxwell-Boltzmann 分布による熱的なブロード化から見積もられる値 ($W_1=1.8$) と近い値を示している[6]。このことから、温度増加による励起子発光の半値幅の増加は、バンド中のキャリアの分布関数がボルツマン分布によって与えられているということを示唆している。

図 3.9 に FE_{TO} の発光ピーク位置の温度依存性を示す。赤丸が実験結果であり、実線で示

すのが、Varshni の経験式から求めた励起子準位の温度依存性である[7]。

$$E_g(T) = E_g(0\text{ K}) - E_{FE} - E_{TO} - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (3.2)$$

ここでの、 $E_g(0\text{ K})$ は、0 Kにおけるバンドギャップを示しており 5.50 eV を使用した。 E_{FE} は、励起子の束縛エネルギー0.08 eV であり、 E_{TO} は、TO フォノンのエネルギー0.14 eV である[8]。 α 、 β は、フィッティングパラメータ (Varshni パラメータ) であり、それぞれ -1.979×10^{-4} 、 -1437 を使用した[7]。Varshni の経験式は、いくつかの半導体におけるバンドギャップの温度依存性を示しており、実験結果と良い一致を示す。ダイヤモンドにおいても、Clark, C. D. et al,[9] の吸収スペクトルの温度依存性から求めたバンドギャップの変化に対して Varshni の経験式は良い一致を示している。FE_{TO} の発光ピークは、温度が増加するに従い低エネルギー側へとシフトして行くことが確認される。バンドギャップの温度依存性から見積もった値とは完全な一致を示していないが、傾向は一致している。

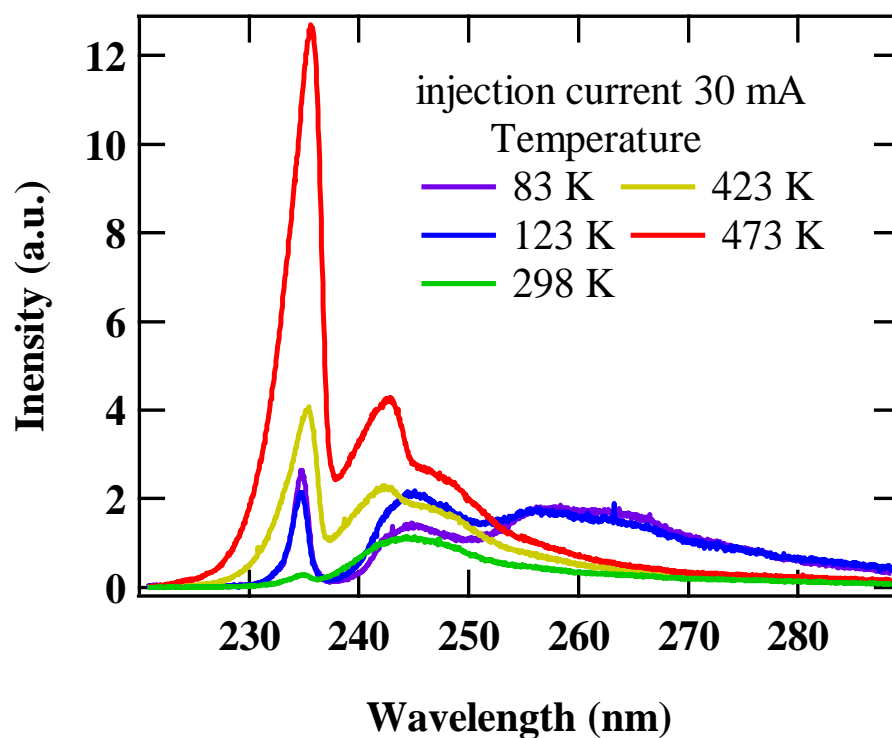


図 3.7 EL スペクトルの温度依存性

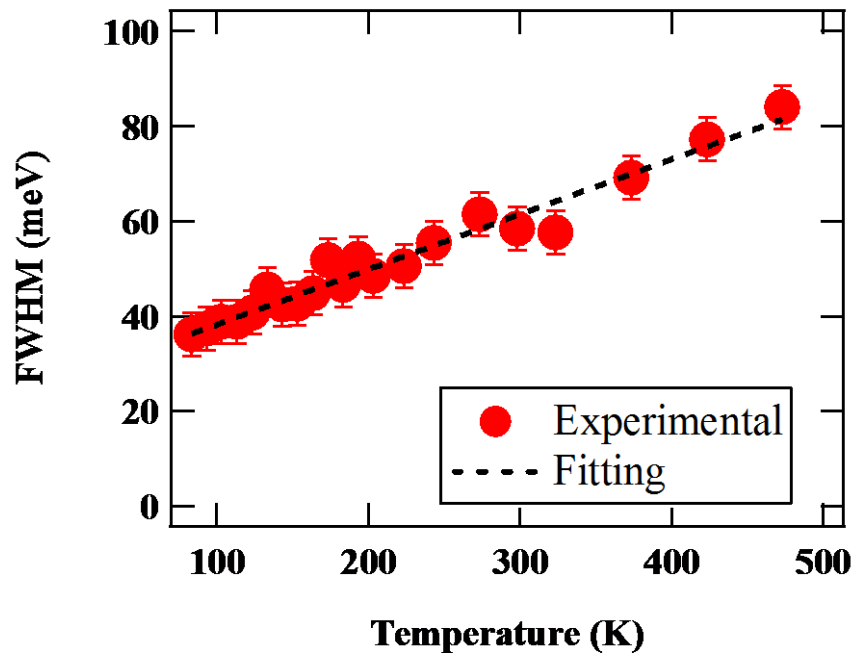


図 3.8 FE_{TO} 半値幅の温度依存性

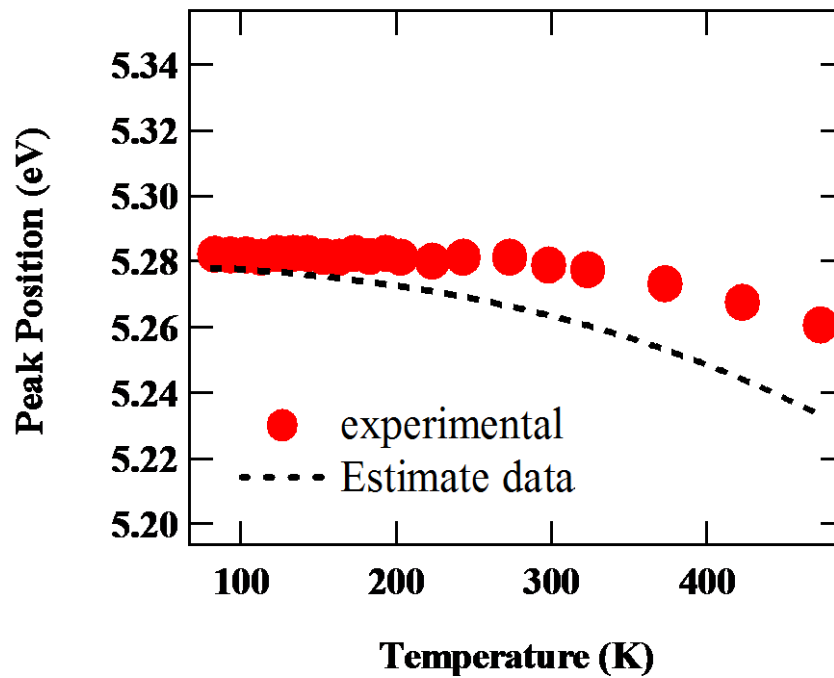


図 3.9 FE_{TO} ピーク位置の温度依存性

3.6 カソードルミネッセンス法によるダイヤモンド LED の発光スペクトル

図 3.7 で示されるように、ダイヤモンド LED の EL スペクトルは、自由励起子による発光以外にもいくつかのブロードな発光ピークが観測された。それらの発光ピークがどの層から発光しているのかを調べるために、カソードルミネッセンス (Cathodeluminescence: CL) 測定を用いて、ダイヤモンド LED の各層からの発光スペクトルを観測した。CL 測定は、励起源に加速された電子ビームを使用する。測定試料のバンドギャップよりも十分大きいエネルギーを持った電子ビームが入射されると、エネルギーの一部が価電子帯から伝導帯へ電子を励起し、電子-正孔対が生成される。その後、励起された電子正孔が発光再結合することにより発光スペクトルが生じる。これがカソードルミネッセンス (CL) である。CL による測定は、電子ビームが容易に絞ることができ、電子ビームの加速電圧を変えることで観測する深さを変化させることができるため、高い空間分解能を持つ特徴がある。

図 3.10 (a,b,c) に環境温度が 83 K の時の各測定 point における CL スペクトルと、CL 測定 point の概略図を示している。加速電圧は、それぞれ point(1),(3)の測定時に 15kV(侵入長 1.77 μm)で行い、point(2)は加速電圧 5kV(侵入長 0.28 μm)で行った[10]。point(2)は n^+ 層が薄いことから、ビームの侵入長を短くするために低い加速電圧で測定を行っている。ビーム電流は、全て 100 nA で測定を行った。

図 3.10(a)の point(1)の CL スペクトルは、電子ビームの侵入長が 1.77 μm であるため、主に i 層からの発光を観測した結果である。point(1)の CL スペクトルは、235 nm の FE_{To} からの発光と $\text{FE}_{\text{To+O}_\Gamma}$ の発光が観測される。図 3.10(b)の point(2)からの CL スペクトルにおいては、自由励起子の発光が観測せず、239 nm にピークが観測される。この発光ピークは、P による束縛励起子による発光ピークである。また、275 nm 付近にブロードな発光ピークが観測される。図 3.10(c)のポイント(3)からの CL スペクトルは、245 nm 付近のブロードな発光ピークが観測された。この発光ピークは、B 濃度が $2 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 程度の膜で観測される B の束縛励起子による発光ピークである[11,12]。point(1)の FE_{To} 発光と point(3)の 245 nm の発光で強度を比較すると point(1)の方が 20 倍ほど強いことが示された。 p^+ 層の上に合成してある i 層であるが、発光強度が強い FE_{To} ピークが観測され、結晶性としても非常に良好であることが予測される。これらの CL 発光スペクトルから、ダイヤモンド LED の EL 測定で観測された、245 nm のブロードな発光ピークと、260 nm のブロードなピークは、それぞれ、 p^+ 層と n^+ 層からによる発光であることが示唆される[13,14]。また、励起子の発光 FE_{To} は、point(2)、point(3)の CL スペクトルから観測されないことから、 i 層中でのみ発光していると思われる。この理由は、 n^+ 、 p^+ 層は高濃度に不純物がドーピングしているため、励起子がそれぞれの層に拡散した場合は、不純物準位にトラップされて自由励起子として発光することが出来ないからと考えられる。

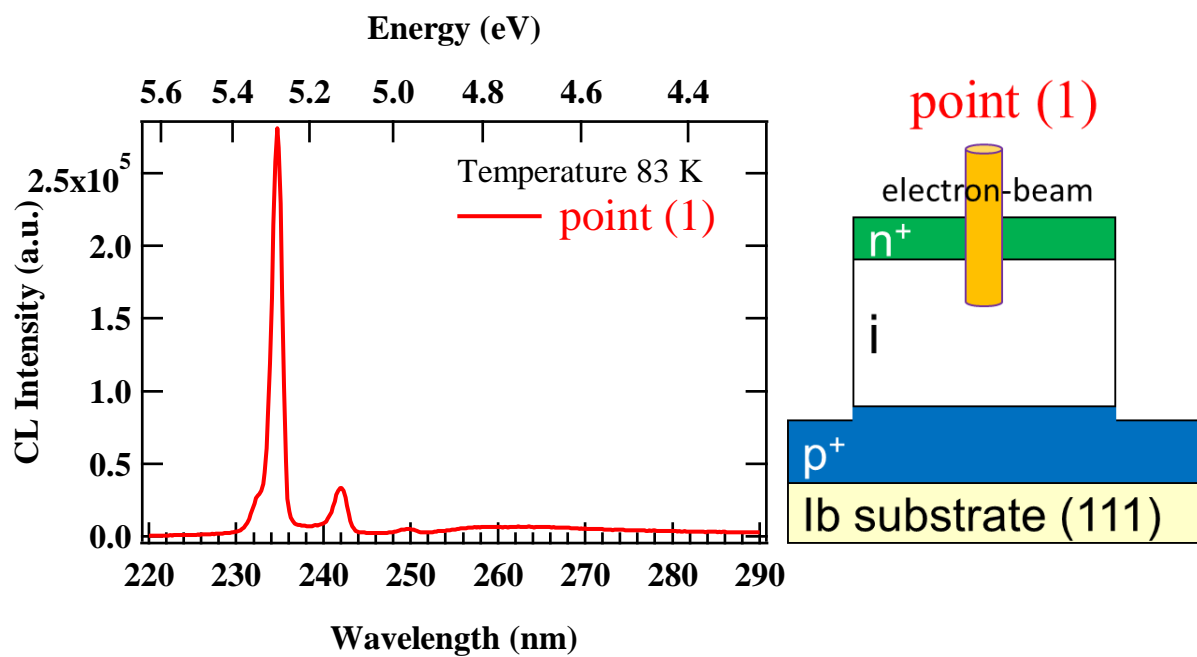


図 3.10 (a) point(1)の CL スペクトル

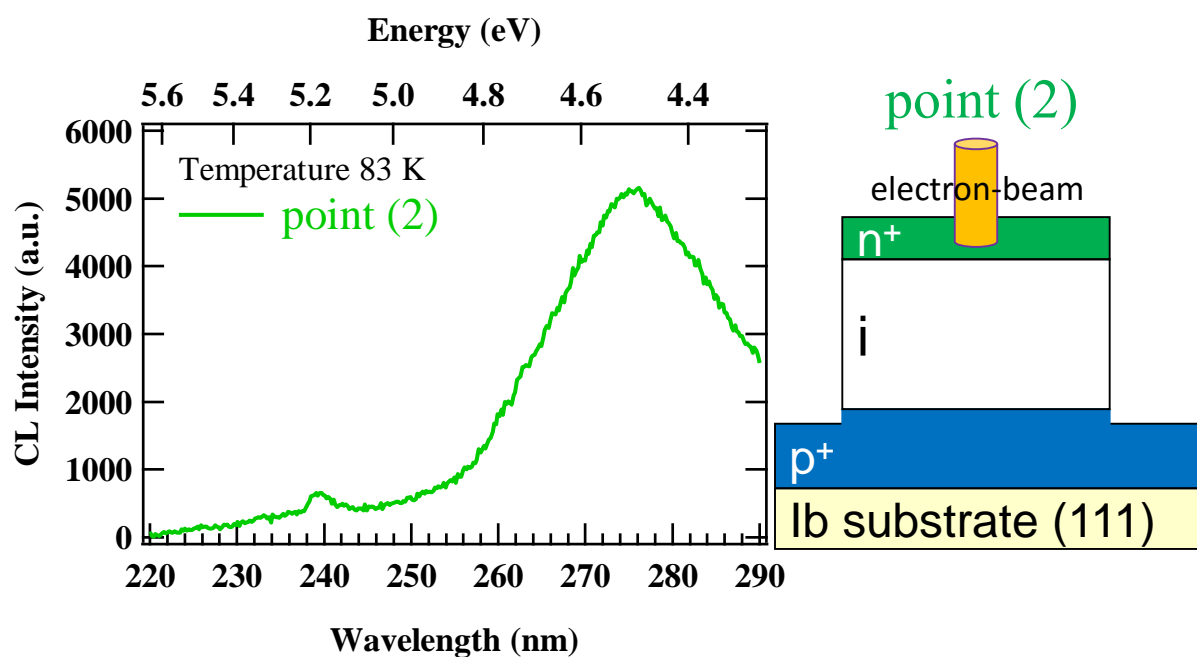


図 3.10 (b) point(2)の CL スペクトル

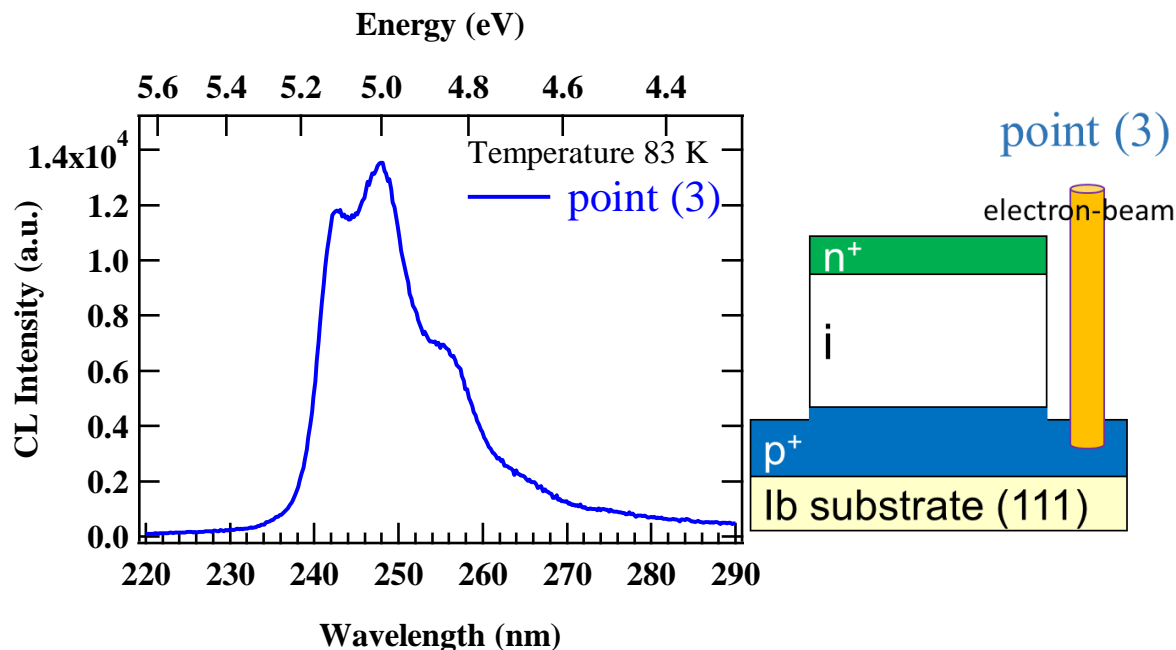


図 3.10 (c) point(3)の CL スペクトル

3.7 EL 測定による励起子発光強度の温度依存性

図 3.11 に FE_{TO} のピーク強度の温度依存性を示す。それぞれのシンボルマークは、電流注入量が 5、10、30 mA 時の測定結果である。励起子発光強度は、83 K から 113 K 付近までは、温度によって大きな変化が観測されない。113 K から 223 K 付近までは、温度が増加するに従い発光強度が減少していく傾向にある。しかしながら 223 K 以上の温度領域になると徐々に発光強度が増加していく傾向が観測される。また、電流注入量が増加するに従い、83 K から 223 K までの温度領域で減少する傾向が小さくなる結果を示した。この減少傾向は自由電子・正孔と励起子の間で成り立つ化学平衡の式から理解することができる。自由電子濃度(n_e)と励起子濃度 n_{ex} の関係式は、式(3.3)から見積もることができる[15-17]。

$$n_e^2 = \left(\frac{2\pi k_B T}{h^2} \frac{m_e^* m_h^*}{(m_e^* + m_h^*)} \right)^{3/2} n_{ex} \exp\left(-\frac{E_{ex}}{k_B T}\right), \quad (3.3)$$

ここでの k_B, h, T は、それぞれ、ボルツマン定数、プランク定数、温度である。 $m_e^* = 0.39 m_0$ 、 $m_h^* = 0.77 m_0$ は、電子と正孔の有効質量である[18]。また、 E_{ex} は励起子の束縛エネルギー。式(3.3)における温度の関数は、式(3.4)のように簡略化することができる。

$$n_e^2 = n_{ex}A(T), \quad A(T) = \left(\frac{2\pi k_B T}{h^2} \frac{m_e^* m_h^*}{(m_e^* + m_h^*)} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_{ex}}{k_B T}\right), \quad (3.4)$$

定常状態の条件下では、ダイヤモンド LED の i 層への注入電流密度は $J = qd(n_{ex}/\tau_{ex} + n_e/\tau_d)$ で示すことができ、ここでの d は、ダイヤモンド LED (p^+in^+ 接合) の i 層内における電子濃度 n_e = 正孔濃度 n_h の電荷中性条件が成り立つ領域である。 $\tau_{ex} = 750 \text{ ns}$ は、励起子の寿命であり [15], $\tau_d = 10 \text{ ns}$ は温度に依存しない自由電子の再結合時間であり [16]、ここでの d は、電子・正孔が同数存在する領域を示しており、フィッティングパラメータでもある。これらより、励起子濃度の温度依存性については、式 (3) によって見積もることができる。

$$n_{ex}(T, n) = \frac{B(T)}{2} + n_l - \sqrt{\left(\frac{B(T)}{2}\right)^2 + n_l B(T)}, \quad (3.5)$$

$$n_l = \frac{J}{qd} \tau_{ex}, \quad (3.6)$$

$$B(T) = \left(\frac{\tau_{ex}}{\tau_d}\right)^2 A(T), \quad (3.7)$$

式(3.5)より見積もられた値を図 3.11 の実線で示す。実線は、83 K から 223 K 付近の温度範囲で EL 測定結果と良く一致していることが確認できる。この時のフィッティングパラメータ d は $0.9 \text{ }\mu\text{m}$ である。 $0.9 \text{ }\mu\text{m}$ は、ダイヤモンド LED の i 層膜厚が $7.5 \text{ }\mu\text{m}$ のうち一部の領域でしか $n_e = n_h$ の領域がないことを示唆している。

223 K 付近から温度が増加する程発光強度が増加する現象は、発光効率が增加していることが考えられる。一般的に発光強度は外部量子効率(η_{ext})に比例し、 η_{ext} は、第 1 章でも示しているように以下の式(3.8)で表せられる[6]。

$$\eta_{ext} = \eta_{int} \times \eta_{extraction}, \quad (3.8)$$

ここでの、 η_{int} は内部量子効率であり、 $\eta_{extraction}$ は光取り出し効率である。励起子の発光強度が温度によって増加することは、 η_{ext} も温度によって増加していることがわかる。また、 η_{ext} が温度によって変化するということは η_{int} もしくは $\eta_{extraction}$ に温度依存性があることがわかる。図 3.12 にデジタルオシロスコープで観測した、各温度での LED の発光の様子を示す (デジタルオシロスコープは、可視光のみしか対応していないため、この図は Deep level の発光を写し出している)。図 3.12 より、本実験で使用したデバイス構造は p^+ 層までメサ構造が作製されているため、温度が変化しても発光は電極近傍と電極直下でのみ発光していると思われる。よって、温度増加による $\eta_{extraction}$ の大きな変化はなく、 η_{int} が増加していると推測できる。298 K から 473 K にかけて励起子の発光強度が 40 倍程度増加していることか

ら、 η_{int} は温度を増加させることで1桁以上増加していると考えられる。

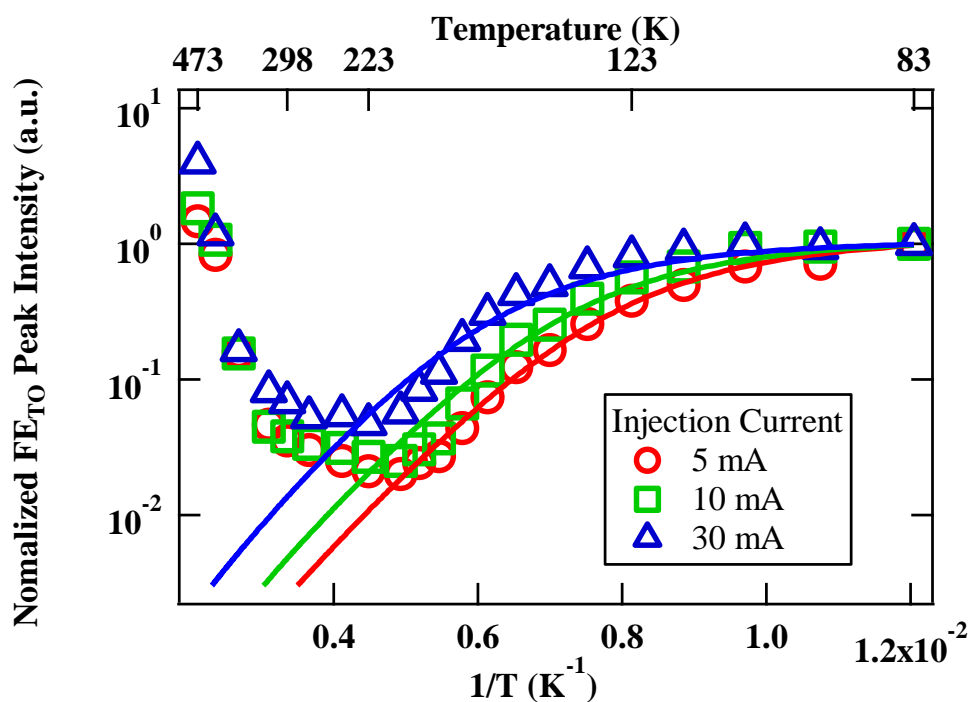


図 3.11 各電流注入量における FE_{TO} ピークの温度依存性

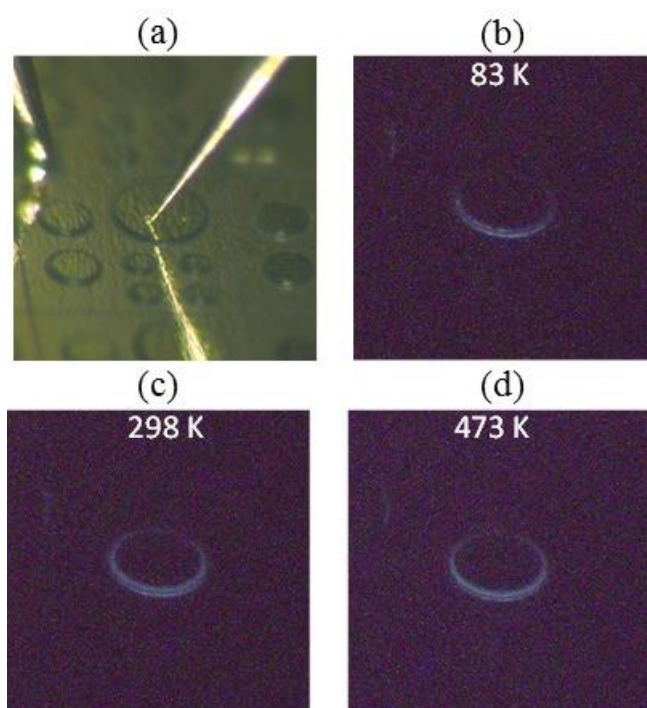


図 3.12 各温度における発光の様子 (a)測定箇所の様子、(b)、(c)、(d)はそれぞれ、83 K、298 K、473 K のときの発光写真

3.8 まとめ

本章では、ダイヤモンド LED の温度依存性について詳細に測定するために、ホッピング伝導層を用いた $p^{+}in^{+}$ 接合の LED を作製した。

作製した LED は、I-V 測定から 83 K の低温領域においても、 ± 50 V で約 11 桁の整流比が得られた。また、世界で初めて 83 K の低温領域で、ダイヤモンド LED の EL 測定における励起子発光を観測することに成功した。励起子発光の温度依存性は、低温から 220 K 付近にかけて温度が増加するに伴い発光強度が減少傾向にあることが確認できた。一方で、298 K から 473 K にかけて温度が増加するに伴い励起子発光強度は、増加傾向にあることが確認できた。ダイヤモンド LED における励起子発光強度の温度依存性は、減少と増加の 2 つの傾向があることが確認された。

低温領域 (83 K~220 K) の励起子発光強度の温度依存性の振る舞は、自由電子・正孔と励起子の間の化学平衡の式より、実験結果の傾向が一致していることが確認された。この時の、フィッティングパラメータ(d)より、ダイヤモンド LED($p^{+}in^{+}$ ダイオード)の i 層内における $n_e=n_h$ の領域が i 層全体ではなく、i 層内の一部の領域であることが示唆された。223 K 付近から 473 K にかけて、温度が増加する程発光強度が増加する現象は、外部量子効率が増加したことを意味しており、さらに、外部量子効率の増加は、デジタルオシロスコープの発光写真からでは、発光の様子に変化は見られないことから、光取り出し効率は変化しておらず内部量子効率が増加したためと考えられる。室温付近と比べて 473 K では、内部量子効率が 1 桁以上改善されることが見込まれる。

参考文献

- [1] T. Matsumoto, H. Kato, T. Makino, M. Ogura, D. Takeuchi, H. Okushi and S. Yamasaki. JJAP, 53, 5S1 (2014)
- [2] B. Massarani, J. C. Bourgoin, and R. M. Chrenko. Phys. Rev. B 17, 1758 (1978)
- [3] T. Makino, K. Yoshino, N. Sakai, K. Uchida, S. Koizumi, H. Kato, D. Takeuchi, M. Ogura, K. Oyama, T. Matsumoto, H. Okushi, and S. Yamasaki, Appl. Phys. Lett. 99, 061110 (2011)
- [4] 松本翼、「リンドーブ n 型ダイヤモンド半導体の電極界面特性の解明と低抵抗化」筑波大学大学院 電子・物理工学専攻 博士学位論文 (2014)
- [5] L. H. Robins, E. N. Farabaugh, and A. Feldman, Phys. Rev. B 48, 14167 (1993)
- [6] E. Fred Schubert 著、八百隆文、藤井克路、神門賢二 訳、「発光ダイオード」(朝倉書店、2010 年)
- [7] Y. P. Varshni, Physica 34, 149 (1967)
- [8] P. J. Dean, E. C. Lightowers, and D. R. Wight, Phys. Rev. 140, A352 (1965).
- [9] C. D. Clark, P. J. Dean, P. V. Harris, Proc. Roy. Soc. London A, 277, 312 (1964)
- [10] K. Kanaya and S. Okayama, Appl. Phys. 5, 43 (1972)
- [11] Y. Yokota, T. Tachibana, K. Miyata, K. Kobashi, A. Hatta, T. Ito, A. Hiraki, Y. Shintani, Appl. Phys. Lett. 73, 1493 (1998)
- [12] C. Baron, M. Wade, A. Deneuve, F. Jomard, J. Chevallier, Diamond and Related Materials, 15, 597 (2006)
- [13] C. Baron, A. Deneuve, M. Wade, F. Jomard, and J. Chevallier. phys. stat. sol. (a) 203, No. 3, 544 (2006)
- [14] K. Tanabe, K. Nakazawa, J. Susantyo, H. Kwarada, S. Koizumi, Diamond and Related Materials, 10, 1652 (2001)
- [15] M. Kozák, F. Trojánek, and P. Malý, Phys. Status Solidi A, 10, 2244 (2014).
- [16] D. Labrie and T. Timusk, Solid State Commun. 53, 327 (1985).
- [17] P. L. Gourley and J. P. Wolfe, Phys. Rev. B. 25, 6338 (1982).
- [18] N. Naka, K. Fukai, Y. Handa, and I. Akimoto, Phys. Rev. B. 88, 035205 (2013).
- [19] M. Kozák, F. Trojánek, and P. Malý, Phys. Status Solidi A, 10, 2244 (2014).
- [20] T. Malinauskas, K. Jarašiusas, E. Ivakin, N. Tranchant, and M. Nesladek, Phys. Status Solidi A, 207, 2058 (2010)

第4章 ダイヤモンドLEDにおける発光強度増加に対するメカニズム

4.1 はじめに

第3章まで励起子発光の温度依存性は、ダイヤモンドLEDのEL測定より観測を行った。そのため測定結果はダイヤモンドの光学的特性とダイヤモンドLEDの電気的特性が混在した結果である。メカニズムを理解する上では、この2つを切り離して、励起子発光の温度依存性を観測することが必要となる。そこで、ダイヤモンドバルクを用いて、Photoluminescence(PL)法で測定を行い光学的特性のみを明らかにした。PL測定は、光を物体に照射することで電子・正孔を励起し、基底状態へと戻る際の発光再結合を観測する手法であり、励起光源を短パルス光にすることで、発光の時間分解などの評価を行える特徴をもつ。これまで、PL測定によるダイヤモンドの励起子発光における温度依存性の振る舞いはいくつか報告されている[1-5]。しかしながら、これらの研究の多くは低温から室温付近までの観測であり室温以上の振る舞いについての詳細な測定はされていない。そこで、本研究においてダイヤモンドの励起子発光の温度依存性について、低温から室温以上の高温領域までPL測定装置を使って実験を行い、ダイヤモンドLEDで観測された温度依存性との比較を行った。また、本研究では、表面再結合による影響を少なくするために、PL測定に用いた光源の波長は、通常バンドギャップ以上の光を励起光としてキャリアを励起する(1光子吸収)ものとは違い、バンドギャップ以下の光を励起光(2光子吸収)としている[6]。

4.2.1 2光子吸収を使ったPL測定[7]

図4.1(a)(b)に半導体中に光を照射した時の電子・正孔の励起と再結合を、1光子吸収と2光子吸収の場合で示す。1光子吸収では、物体に光のエネルギー $h\nu_{ex1}(\geq E_g)$ を持った光子が入射した際に、価電子帯に存在する1つの電子が1つの光子を吸収することで、伝導帯へと励起され電子と正孔を生成する。伝導帯にいる電子が価電子帯の正孔と再結合する際に、フォトルミネッセンスが発生する。一方で、2光子吸収は、物体に光のエネルギー $h\nu_{ex2}(\leq E_g)$ を持った光子が入射した際に、価電子帯にある1つの電子は2つの光子を吸収することで、伝導帯へと励起され電子と正孔を生成する。つまり、光子1つあたりのエネルギーは1光子吸収と比べて小さなエネルギー(バンドギャップの半分のエネルギー)でも電子、正孔を生成することができる。その後は、伝導帯に電子と価電子帯に正孔が再結合することで、バンドギャップに相当するエネルギーを持ってフォトルミネッセンスが発生する。また、光子を3つ同時に吸収すれば3光子吸収となり、同時に2光子以上吸収することをまとめて多光子吸収と呼ばれている。

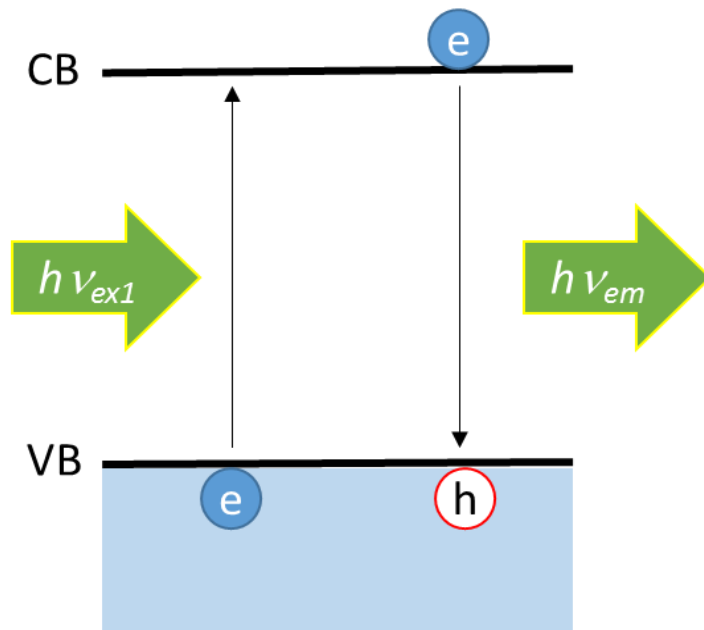


図 4.1 (a) 1 光子吸収におけるキャリアの励起

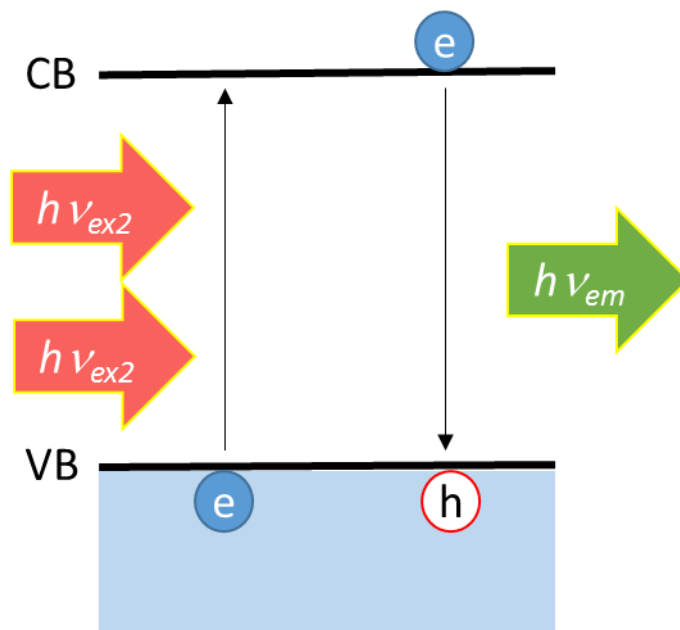


図 4.1 (b) 2 光子吸収におけるキャリアの励起

4.2.2 PL 測定系

図 4.2(a)(b)に 1 光子吸収と 2 光子吸収における PL 測定の光学系を示す。本研究での光学系は、4 倍波と 5 倍波の結晶の間にあるミラーを取り付け・取り外しするだけで、簡単に 1 光子吸収と 2 光子吸収の測定が行えるような系となっている。

レーザ光源には、Nd:YAG レーザを用いた(繰り返し周波数は 10 Hz、レーザパルス幅は 8 ns、基本波は 1064 nm:1.17 eV)。Nd:YAG レーザの基本波を KTP(KTiOPO₄)結晶に通すことで 2 倍波 (532 nm:2.33 eV) が得られ、ダイヤモンドの 2 光子吸収測定に必要な波長を得るために、BBO(β -BaB₂O₄)結晶に通すことで 4 倍波 (266 nm : 4.66 eV) が発振できるようになっている。また、1 光子吸収測定の場合には、4 倍波をさらに BBO(β -BaB₂O₄)結晶に通すことで 5 倍波 (213 nm:5.82 eV) を発振している。レーザ光のミラーには誘電多層膜を使い、532 nm のレーザ光はカットした。

検出器には Andor 社の ICCD カメラを使用している。高速ゲート ICCD カメラは、高感度と高速ゲート動作(高速シャッター)を特長とする CCD カメラである。CCD カメラの前に I.I.(イメージインテンシファイ)を配置することにより高感度撮影機能に加えて高速ゲート動作を可能にし、高速現象の瞬間的な挙動を撮影したり、微弱な発光を伴う瞬間的な現象を撮影したりすることができる。また、繰り返し起こる現象であれば、ゲートのタイミングを遅延させて撮影することにより時間分解イメージの撮影が可能である。ゲート幅 5~50 ns で使用した。レーザ光による励起するタイミングと同期させるために用いる遅延発生器は、ICCD カメラ内に内蔵されているものを使用した。

測定に用いた試料は、Element Six の Intrinsic (100) 単結晶 CVD ダイヤモンド基板を使用している。不純物濃度は、窒素(N)が 5 ppb 以下であり、ボロン(B)が 1 ppb 以下である。試料はクライオスタッド内に入れ、拡散ポンプにより真空引きを行った。温度依存性を測定する際に、環境温度はサンプルのステージ温度を変化させて制御した。室温より低温には、コンプレッサー式の冷凍機とステージ加熱を使用し、室温より高温領域は、ステージ加熱のみ使用し、ステージ温度が設定の温度になるよう制御した。

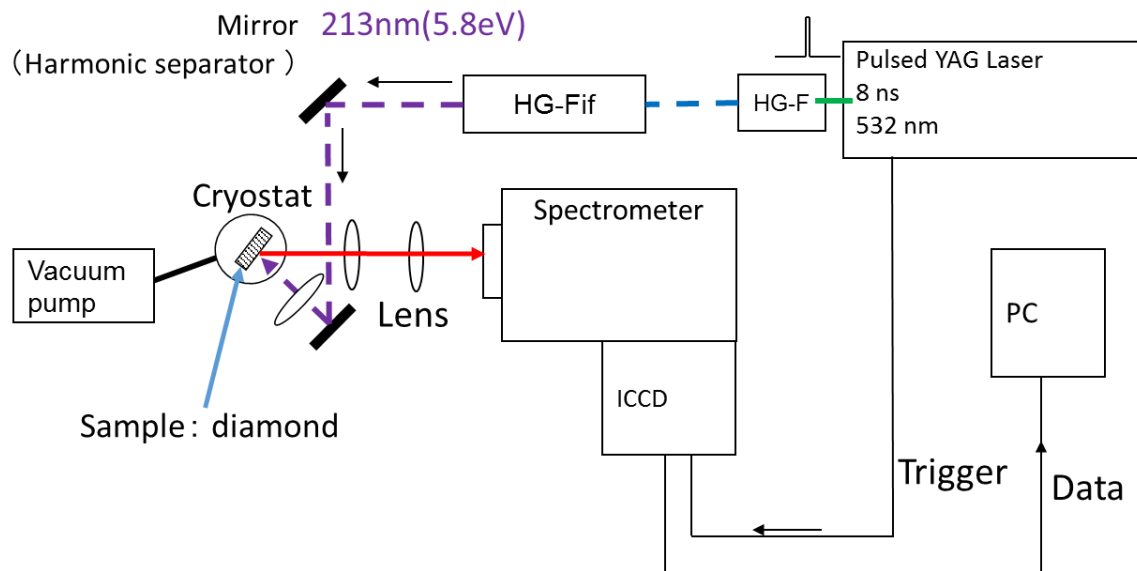


図 4.2 (a) 1 光子吸収におけるキャリアの励起

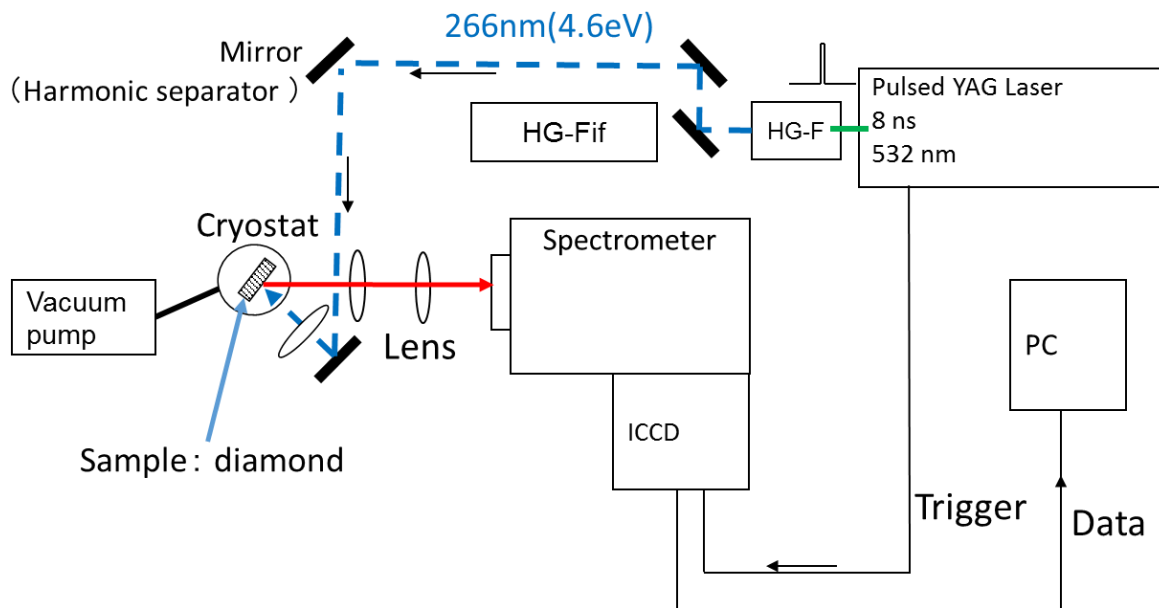


図 4.2 (b) 2 光子吸収におけるキャリアの励起

4.3 1光子吸収と2光子吸収によるPLスペクトル

ここでは、本研究で使用したPL測定装置で2光子吸収による測定が行えているか確認するために、1光子と2光子吸収時のダイヤモンドの励起子発光について観測を行い比較した。

図4.3に1光子吸収と2光子吸収によるダイヤモンドの測定結果を示す。235 nmにTOフォノンを経た自由励起子発光ピーク、242 nmにTOフォノンレプリカのピークが、1光子、2光子吸収で測定した発光スペクトルから観測することができる。本実験で組み上げた二光子吸収によるPL測定系においても、ダイヤモンドの自由励起子発光の観測ができることが確認された。

図4.4に1光子吸収と2光子吸収でキャリアを励起した際の自由励起子発光(235 nm)の発光減衰を示す。1光子吸収で励起した場合と、2光子吸収で励起した場合での発光減衰について比較を行うと、明らかに1光子吸収でキャリアの励起を行った方が、励起子発光強度の減衰が早いことが確認できる。また、1光子吸収における自由励起子発光の減衰は、2つの成分から示されているように観測されるが、2光子吸収の場合には1つの発光減衰の成分しかないように観測される。これは、表面再結合による影響が支配的かそうではないかの違いによるものだと考えられる。このような、1光子吸収で減衰時間が早くなるような結果は、他の材料でも観測される[8]。

1光子と2光子吸収によってキャリアを励起した際の、ダイヤモンドバルク内におけるキャリアの分布を図4.5にそれぞれ示す。励起キャリアの分布は1光子吸収の時は、式(4.1)から見積もることができる[9]

$$\begin{aligned} n_{one}(x) &= -\frac{dI_{one}(x)}{dx} \frac{\Delta t}{\hbar\omega_{one}} = \alpha I_{one}(x) \frac{\Delta t}{\hbar\omega_{one}} \\ &= \frac{\alpha(1-R_{one})I_0\Delta t}{\hbar\omega_{one}} \exp(-\alpha x), \end{aligned} \quad (4.1)$$

ここでの、 $\alpha=2800 \text{ cm}^{-1}$ は1光子吸収(214 nm)の時の吸収係数[10]、 $R_{one}=0.732$ はダイヤモンドの反射率[9]、 $\hbar\omega_{one}=5.8 \text{ eV}$ は1光子のエネルギー、 $\Delta t = 8 \text{ ns}$ はパルスレーザのパルス幅、 I_0 はパルスレーザのパワー密度である。また、2光子吸収におけるPL測定においては、励起キャリア濃度が式(5.2)から見積もることができる。

$$\begin{aligned} n_{two}(x) &= -\frac{dI_{two}(x)}{dx} \frac{\Delta t}{2\hbar\omega_{two}} = \beta I_{two}(x)^2 \frac{\Delta t}{2\hbar\omega_{two}} \\ &= \frac{\beta(1-R_{two})I_0\Delta t}{2\hbar\omega_{two}(\beta x(1-R_{two})I_0 + 1)^2}, \end{aligned} \quad (4.2)$$

ここでの、 $\beta = 1.6 \text{ cm/GW}$ は2光子吸収(266 nm)の時の吸収係数[8,12,13]、 $R_{two} = 0.740$ はダイヤモンドの反射率、 $\hbar\omega_{two} = 4.6 \text{ eV}$ は2光子のエネルギーである。1光子吸収はバンド

ギャップ以上の光を入射しているため、キャリアは主にダイヤモンドバルクの表面近傍で多く生成される。一方で、2光子吸収の場合は、光のエネルギーがバンドギャップ以下であるためバルク内部まで光が入射し、キャリアはバルクの内部まで生成される。このことから、1光子吸収でキャリアを励起すると表面再結合の影響を大きく受けると考えられる。

図 4.4 の結果から、それぞれの励起子発光減衰時間について解析を行う。自由励起子発光の減衰時間を調べるために、式 (5.3) の 1 次元のシンプルな拡散モデルから見積もることができる[6,14,15]。

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D(T) \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} - \frac{n}{\tau} \quad (4.3)$$

境界条件は、

$$D \frac{\partial n}{\partial x_{x=0}} = S n(0, t), \quad (4.4)$$

ここでの $n(x, t)$ は励起子濃度であり $t=0$ の $n(x, 0)$ は、式(4.1)(4.2)からそれぞれ見積もった値である。D は拡散係数であり 1 光子吸収 2 光子吸収でそれぞれ $12.5 \text{ cm}^2/\text{s}$ 、 $31.4 \text{ cm}^2/\text{s}$ である[16]。また、S は表面再結合速度、 τ は励起子の減衰時間である。図 4.4 の実線は式 (5.3) から見積もられた励起子の発光減衰曲線である。ここでの $S=10^5 \text{ cm/s}$ と $\tau=230 \text{ ns}$ はフィッティングパラメータである。式 (5.3) から見積もった値と実験結果はよく一致しており、測定試料の表面近傍でキャリアが励起される 1 光子吸収は、表面再結合の影響が大きいことが確認できる。

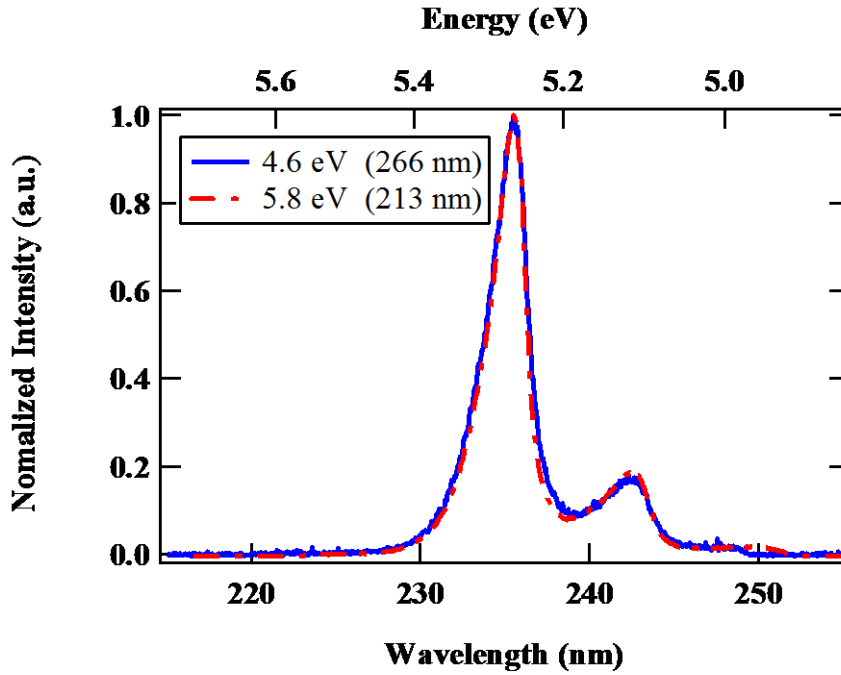


図 4.3 1 光子・2 光子吸収における励起子発光スペクトル

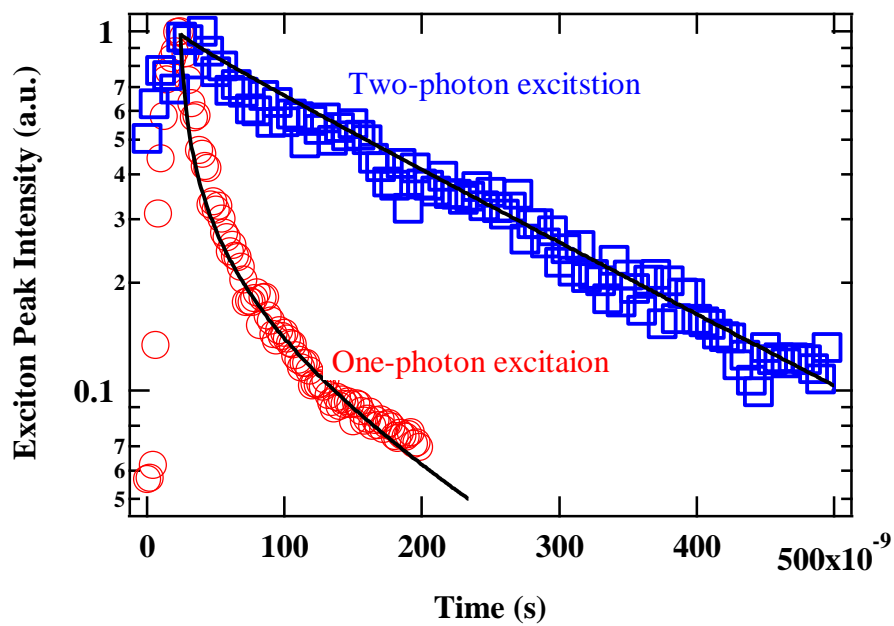


図 4.4 1 光子・2 光子吸収における FE_{TO} ピークの減衰

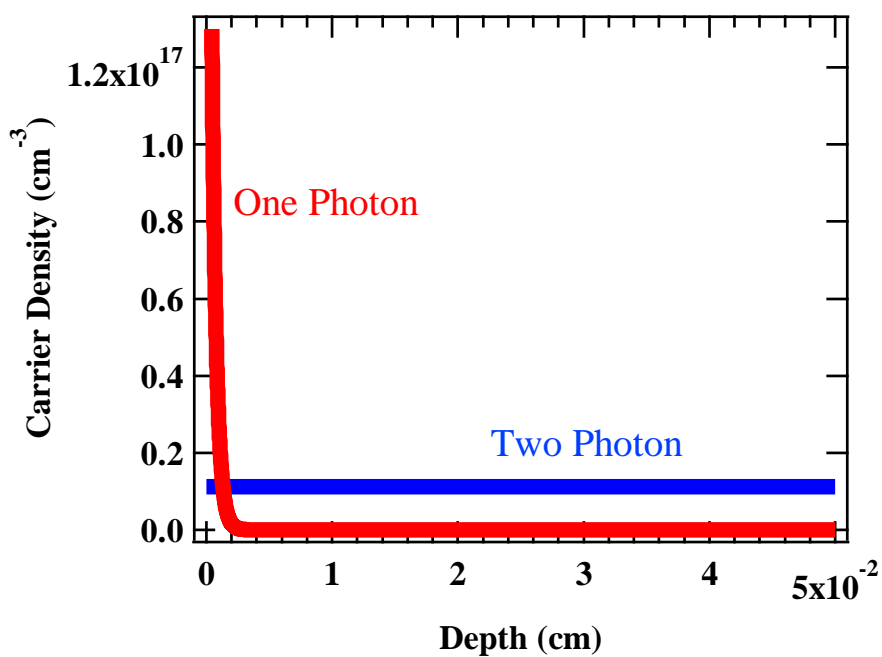


図 4.5 式(4.1),(4.2)から見積もった、1 光子・2 光子吸収における励起キャリア濃度分布

4.4 励起子発光スペクトルの温度依存性

4.3 から、PL 測定を用いてダイヤモンドの励起子発光を評価するに際し、表面再結合の影響を受けにくい 2 光子吸収を用いて観測する方が、ダイヤモンドバルク内部で起きている励起子再結合を観測するのに最適だと考えられる。そこで、以下では 2 光子吸収を用いた PL 測定結果を示す。

図 4.6 に各温度における 235 nm の FE_{TO} ピーク強度を 1 と規格化した、励起子発光の温度依存性を示す。測定環境温度は、83 K~473 K の範囲で行った。測定環境温度が増加するにつれて、 FE_{TO} の発光ピークの半値幅が増加していることが観測される。図 4.7 に各温度における FE_{TO} の半値幅を示す。赤丸で示すのが実験結果であり、実線で示すのが、第 3 章でも用いた Robins et al. の解析法を利用して[17]、フィッティングを行った結果である。フィッティングパラメータは、 $W_0=0.86$ meV、 $W_1=1.78$ であった。 W_1 は、Maxwell-Boltzmann 分布による熱的なブロード化から見積もられる値 ($W_1=1.8$) と近い値を示している。また、このことから、温度増加による励起子発光の半値幅の増加は、バンド中のキャリアの分布関数がボルツマン分布によって与えられているということを示唆している。PL 測定と EL 測定による半値幅の温度依存性を比較すると、PL 測定の半値幅の方が小さい値を示す。これは、測定手法が影響していると思われる。PL 測定は、ns オーダの短パルスレーザによってキャリアの励起を行い、発光再結合を観測しているのに対し、EL 測定では、ms オーダの電流注入の励起を行い、発光再結合を観測している。そのため、EL 測定では、PL 測定に比べ、自己発熱の影響を受けやすく、スペクトル幅は広がった結果となると思われる。

図 4.8 に試料温度 13 K から 473 K までの FE_{TO} 発光ピーク位置の温度依存性を示す。実線で示してあるのは、Varshni の経験式から求めた励起子準位の温度依存性である。

$$E_g(T) = E_g(0\text{ K}) - E_{\text{FE}} - E_{\text{TO}} - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (5.6)$$

ここでの、 $E_g(0\text{ K})$ は、0 K におけるバンドギャップを示しており 5.50 eV を使用した。 E_{FE} は、励起子の束縛エネルギー 0.08 eV であり、 E_{TO} は、TO フォノンのエネルギー 0.14 eV である。 α 、 β は、フィッティングパラメータ (Varshni パラメータ) であり、それぞれ -1.979×10^{-4} 、 -1437 を使用した[18]。励起子ピーク位置の温度依存性は、温度が増加するにつれて低エネルギー側へシフトする結果を示した。この変化は、式(5.6)から見積もられる傾向と一致しており、バンドギャップが温度上昇により減少する傾向に対応した結果を示していると考えられる。この実験結果からも、ダイヤモンドは他の半導体と比較してバンドギャップ幅の温度依存性が小さい特徴を持つことが理解できる。これは、ダイヤモンドの熱膨張係数が小さいことで、体積の変化が少ないことによる。

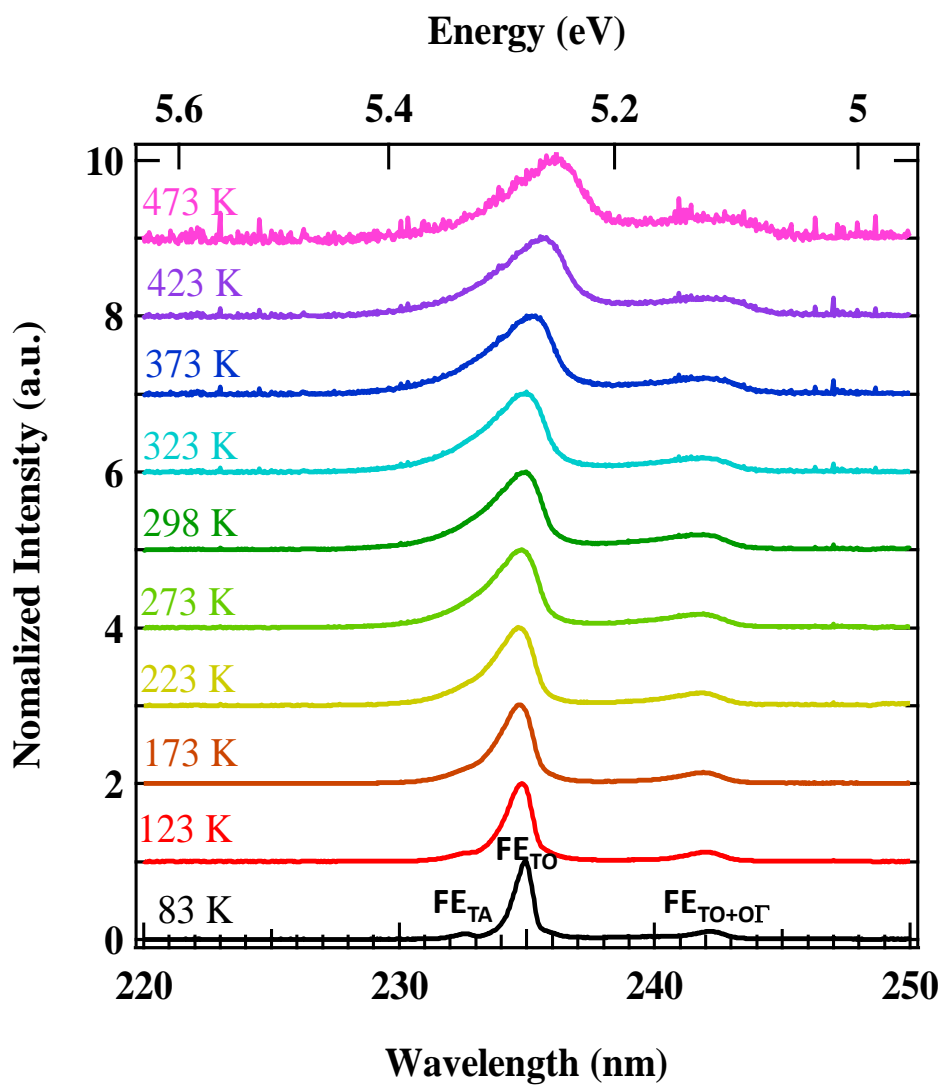


図 4.6 PL 測定における励起子発光の温度依存性

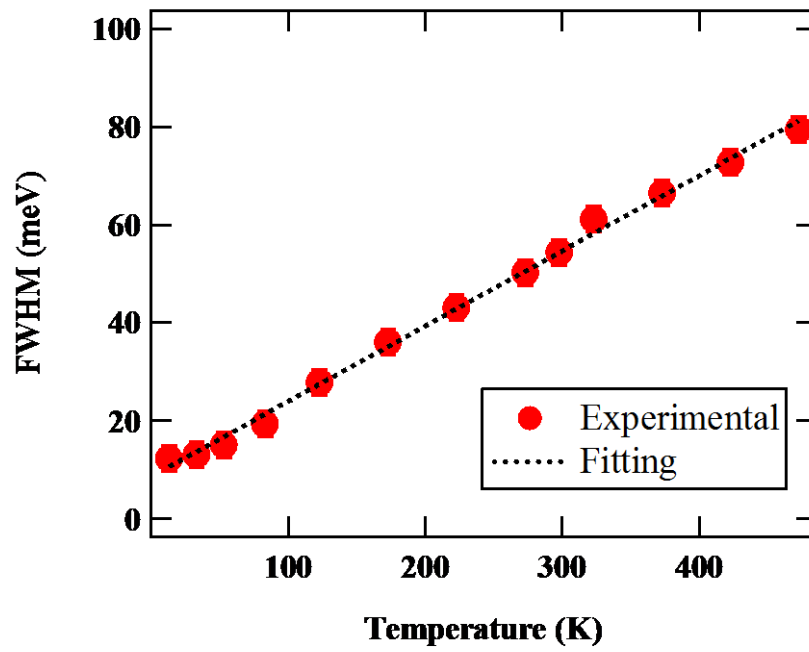


図 4.7 FE_{TO} ピークにおける半値幅の温度依存性

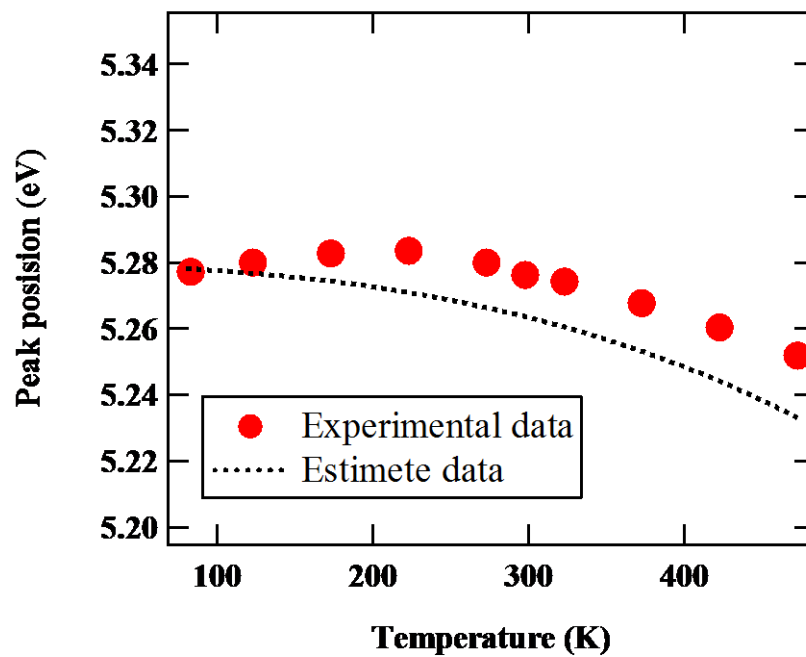


図 4.8 FE_{TO} ピーク位置の温度依存性

4.5 各励起キャリア密度における励起子発光強度の温度依存性

図 4.9 に各励起キャリア濃度における励起子発光強度の温度依存性を示す。縦軸は、83 K の時の FE_{TO} ピーク強度が 1 と規格化したものであり、横軸は、温度の逆数である。励起キャリア濃度が増加するに従い、励起子発光強度の減少傾向が高温側へとシフトしていることが確認できる。この傾向は、第 3 章のダイヤモンド LED における、電流注入を変化させた時の励起子発光強度の温度依存性（低温領域）と同様の傾向を示している。しかしながら、高温領域においての励起子発光強度が増加する現象は、PL 測定 of 各励起キャリア濃度において観測されないことが明らかとなった。

PL 測定による励起子発光強度の温度依存性についても、自由電子・正孔と励起子の間で成り立つ化学平衡の式から理解することができる。EL 測定同様に、自由電子濃度(n_e)と励起子濃度 n_{ex} の関係式は、式(4.7)から見積もることができる[19-21]。

$$n_e^2 = \left(\frac{2\pi k_B T}{h^2} \frac{m_e^* m_h^*}{(m_e^* + m_h^*)} \right)^{3/2} n_{\text{ex}} \exp\left(-\frac{E_{\text{ex}}}{k_B T}\right), \quad (4.7)$$

ここでの k_B, h, T は、それぞれ、ボルツマン定数、プランク定数、温度である。 $m_e^* = 0.39 m_0$ 、 $m_h^* = 0.77 m_0$ は[22]、電子と正孔の有効質量である。また、 E_{ex} は励起子の束縛エネルギー。式(4.7)温度の関数は、式(4.8)のように簡略化することができる。

$$n_e^2 = n_{\text{ex}} A(T), \quad A(T) = \left(\frac{2\pi k_B T}{h^2} \frac{m_e^* m_h^*}{(m_e^* + m_h^*)} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_{\text{ex}}}{k_B T}\right), \quad (4.8)$$

PL 測定においては、励起キャリア濃度は、レーザの励起光強度から見積もることができ、励起キャリア濃度は $n = n_{\text{ex}} + n_e$ で表される。これにより、励起子濃度の温度依存性については、式(4.9)によって見積もることができる。

$$n_{\text{ex}}(T, n) = \frac{A(T)}{2} + n - \sqrt{\left(\frac{A(T)}{2}\right)^2 + nA(T)}, \quad (4.9)$$

式(4.9)より見積もられた値を図 4.9 の実線で示す。式(4.9)から見積もられる値は、実験結果の励起子発光の温度依存性と傾向が一致していることが確認される。しかしながら、第 3 章の図 3.11 の EL 測定結果に比べると綺麗な値の一致が見られない。これは、PL 測定が ns オーダと短いキャリア励起時間で行っていることと、励起したキャリアがサンプル内での拡散や、レーザ光のビーム強度プロファイルなどが影響しているためと考えられる。

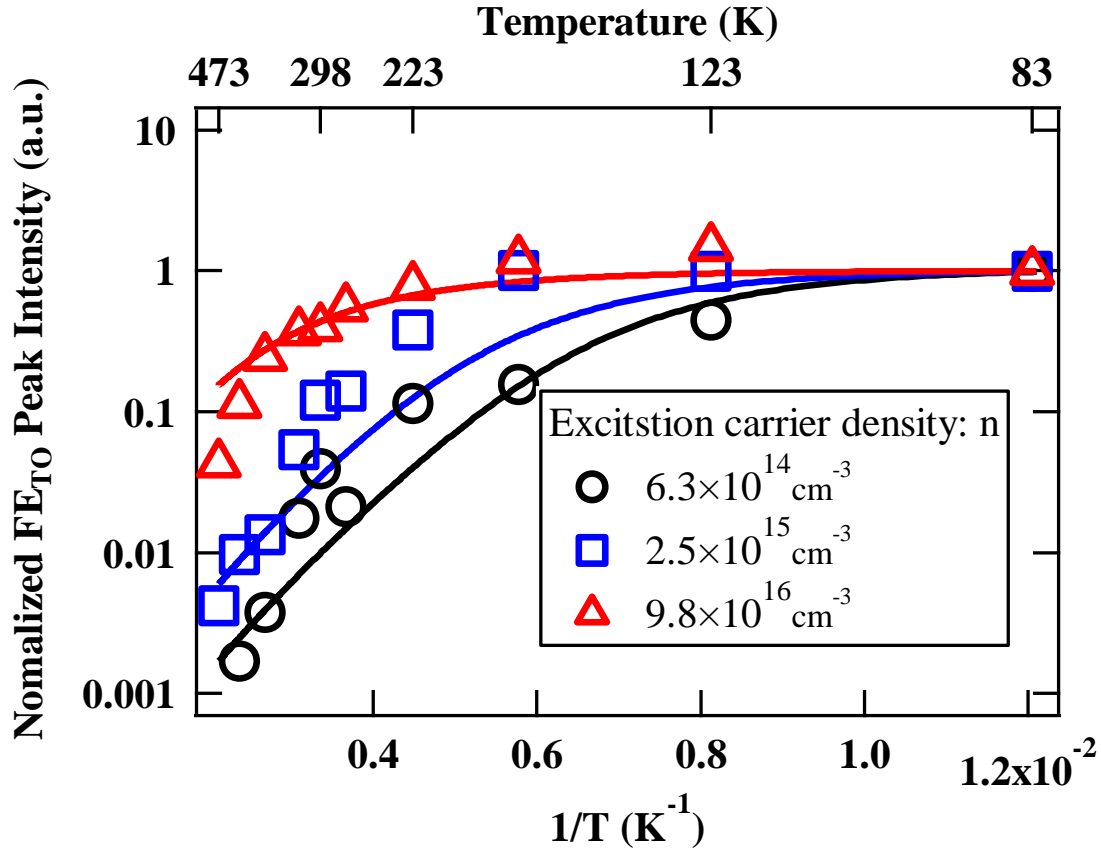


図 4.9 FE_{TO} ピーク強度の温度依存性

4.6 励起子発光減衰の温度依存性

図 4.10 に温度が 83、298、473 K の時の自由励起子発光（FE_{TO} 発光ピーク）強度の時間依存性を示す。図 4.10 から、温度が高くなるにつれ励起子の発光減衰が、早くなっているのが確認される。温度が増加する程減衰時間が早くなる傾向は、他の半導体でも同じ傾向を示す例が報告されている[23,24]。これは、観測している発光寿命(τ)が、不純物や欠陥などを介した寿命(τ_{tra})と励起子振動子強度に比例した物質固有の発光寿命(τ_r)の競合した寿命であり、一般的に τ_{tra} は温度に依存する熱励起型のためである。式(4.10)は発光ダイナミクスを測定した時に観測される発光減衰時間(τ)を示す[25]。

$$\tau = \frac{1}{\frac{1}{\tau_r} + \sum_i \frac{1}{\tau_{tra,i}(T)}}, \quad (4.10)$$

本実験結果も、温度が増加することで、 $\tau_{tra,i}$ が短くなり、 τ が短くなっているのだと考えられる。

図 4.11 に自由励起子発光（FE_{TO} 発光ピーク）強度の時間依存性から、式を使って求めた

発光減衰時間 τ の温度依存性を示す。83 K の時の励起子発光減衰時間は、500 ns 程度であるが、473 K の高温では 150 ns 程度まで短くなった。83 K から 473 K まで温度増加により減衰時間は約 0.4 倍と、短くなっていることが明らかとなった。この傾向は、温度増加により、励起子が不純物や欠陥などにトラップされる割合が増加しているためと考えられる。そのため、3 章 3.7 において 298 K から 473 K にかけて、励起子発光強度は桁で増加するような傾向は、励起子発光減衰の温度依存性からも確認することができなかった。

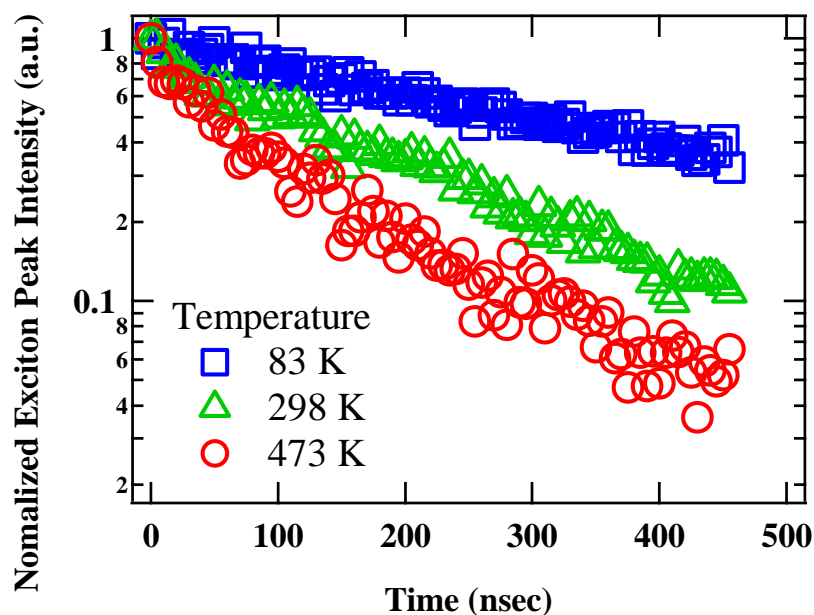


図 4.10 FE_{TO} ピーク強度の温度依存性

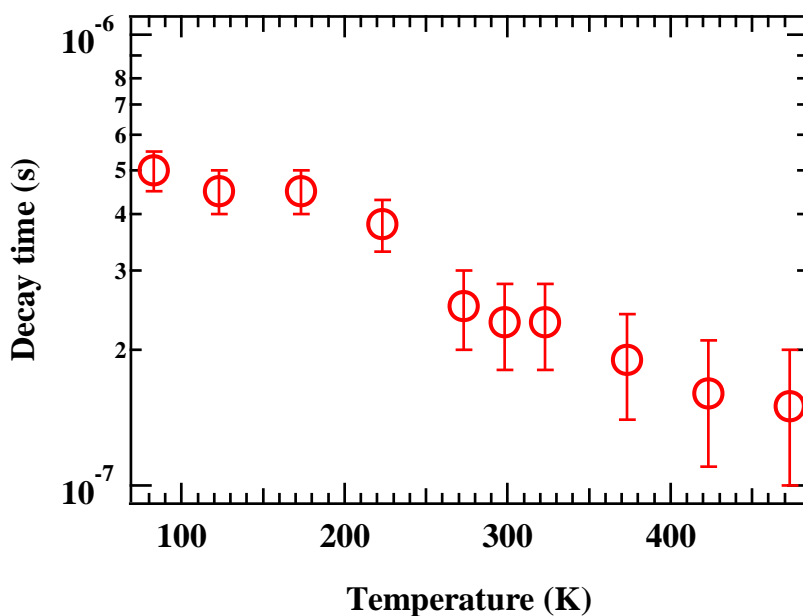


図 4.11 FE_{TO} ピーク強度の温度依存性

4.7 EL 測定と PL 測定の違い

EL 測定と PL 測定において励起子発光強度の温度依存性が高温領域において異なった傾向を示した。この事について、EL 測定と PL 測定の測定方法の違いから考える。図 4.12 に EL 測定と PL 測定のキャリアの励起方法について示す。EL 測定においては *i* 層内のキャリアの励起は、電子と正孔が *n* 層と *p* 層からそれぞれ注入される。そのため、*i* 層内へのキャリアの励起はダイヤモンド LED の電気的特性が影響している。一方で、PL 測定は、キャリアの励起を光で行う。そのため、励起される自由電子は、その場で自由電子・正孔のペアが生成される。このことにより、光によって励起される電子と正孔の数はダイヤモンドバルク内で常に同じである。

これらのことより、ダイヤモンド LED の EL 測定で観測された、温度増加による励起子発光強度の増加は、ダイヤモンド LED における *i* 層内へのキャリア注入が（電気的特性）励起子発光の特性に影響してくると思われる。

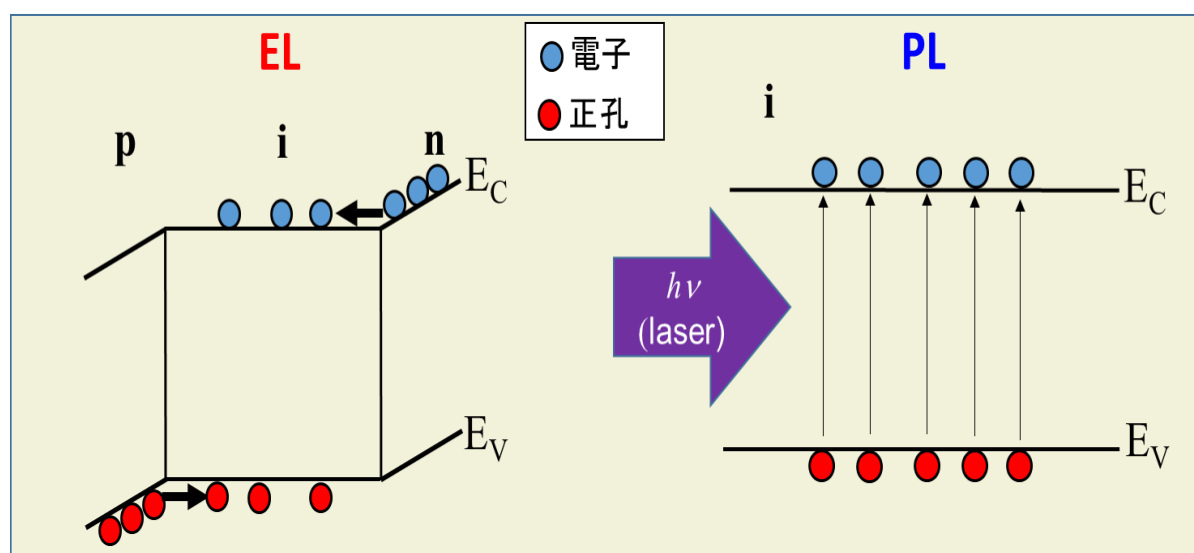


図 4.12 EL 測定と PL 測定の測定手法の違い

4.8 本章のまとめ

本章では、2 光子吸収を用いた PL 法によりダイヤモンドの光学的特性について測定を行った。PL 測定における励起子発光強度の温度依存性は、低温（83 K）から高温（473 K）にかけて温度が増加する程発光強度が減少する傾向を示し、発光強度が増加する傾向は観測されなかった。この減少傾向は、第 3 章の EL 測定における励起子発光強度の温度依存性で 83 K から 220 K 付近にかけての振る舞いと一致しており、自由電子・正孔と励起子の間の化学平衡の式より説明することができる。励起子発光減衰の温度依存性から、温度が増加する程発光減衰時間は短くなっていくことが明らかとなった。この現象は、不純物や欠陥にトラップされる確率が温度増加と共に増加したため、発光減衰時間が短くなったと考えられる。こ

これらのことから、ダイヤモンドの光学的特性は、ダイヤモンド LED の温度が増加するほど励起子発光強度が増加する現象は、示さないことが明らかとなった。よって、ダイヤモンド LED の EL 測定の電气的特性が関与していると示唆される。

参考文献

- [1] M. Kozák, F. Trojánek, and P. Malý, *Phys. Status Solidi A*, 10, 2244 (2014).
- [2] K. Horiuchi, K. Nakamura, S. Yamashita and M. Kuwata-Gonokami, *J. Appl. Phys.* 36, L1505 (1997).
- [3] H. Watanabe, K. Hayashi, D. Takeuchi, S. Yamanaka, H. Okushi, and K. Kajimura, *Appl. Phys. Lett.*, 73, 981 (1998).
- [4] K. Takiyama, M.I. Abd-Elrahman, T. Fujita, T. Oda, *Solid State Communications*. 99, (1996)
- [5] A. Fujii, K. Takiyama, R. Maki, T. Fujita, *Journal of Luminescence*. 95, 355 (2001)
- [6] M. Kozák, F. Trojánek, and P. Malý *OPTICS LETTERS*, 37, 11 (2012).
- [7] 鳥澤允 「多光子励起過程を利用したワイドギャップ半導体材料の3次元観察とフォトルミネッセンス強度の制御」 静岡大学大学院理工学研究科 博士論文 (2007)
- [8] H. Wang, K. S. Wong, B. A. Foreman, Z. Y. Yang, and G. K. L. Wong, *Applied Physics* 83, 4773 (1998)
- [9] N. Naka, T. Kitamura, J. Omachi, and M. Kuwata-Gonokami, *phys. stat. sol. B*, 245, 12 (2008)
- [10] C. D. Clark, P. J. Dean, and P. V. Harris, *Proc. R. Soc. Lond. A* 277, 312 (1964).
- [11] D. F. Edwards and E. Ochoa, *Optical Society of America*, 71, 607 (1981)
- [12] J. I. Dadap, G. B. Focht, D. H. Reitze, and M. C. Downer, *Opt. Lett.* 16, 499 (1991).
- [13] M. Kozák, F. Trojánek, B. Dzurňák, and P. Malý, *J. Opt. Soc. Am. B* 29, 1141 (2012)
- [14] G. Mayer, B.E. Maile, R. Germann, A. Forchel H.P. Meier, *Superlattices and Microstructures*, 5, 579 (1989)
- [15] G. Mayer, B. E. Maile, R. Germann, A. Forchel, P. Grambow, and H. P. Meier, *Appl. Phys. Lett.*, 56, 2016 (1990);
- [16] M. Kozák, F. Trojánek, B. Dzurňák, and P. Malý, *Phys. Status Solidi A*, 210,1 (2013)
- [17] L. H. Robins, E. N. Farabaugh, and A. Feldman, *Phys. Rev. B* 48, 14167 (1993)
- [18] Y. P. Varshni, *Physica* 34, 149 (1967)
- [19] M. Kozák, F. Trojánek, and P. Malý, *Phys. Status Solidi A*, 10, 2244 (2014).
- [20] D. Labrie and T. Timusk, *Solid State Commun.* 53, 327 (1985).
- [21] P. L. Gourley and J. P. Wolfe, *Phys. Rev. B*. 25, 6338 (1982).
- [22] N. Naka, K. Fukai, Y. Handa, and I. Akimoto, *Phys. Rev. B*. 88, 035205 (2013).
- [23] Brandt, B. Yang, H.-J. Wünsche, U. Jahn, J. Ringling, G. Paris, H. T. Grahn, and K. H. Ploog, *Phys. Rev. B* 58, 13 407 (1998)
- [24] O. Brandt, J. Ringling, K. H. Ploog, H. J. Wünsche, and F. Henneberger, *Phys. Rev. B* 58, R15977 (1998)
- [25] 中山正昭 著、「半導体の光物性」 (コロナ社、2015)

第5章 TCAD シミュレーションによる電子・正孔分布の温度依存性

5.1 はじめに

第4章までの結果から、ダイヤモンド LED の i 層内での電子濃度 (n_e)、正孔濃度 (n_h) が i 層全体で、 $n_e=n_h$ が成り立っていないことが示唆され、この原因が i 層へのキャリア注入が影響しているのではないかと考えられる。そこで、本章では、ダイヤモンド LED の順方向動作時に、i 層内で電子・正孔の分布を TCAD(Technology Computer Aided Design: TCAD) のデバイスシミュレーションを使用し、定性的に調べることを目的とした。

TCAD は、半導体プロセス、デバイスを開発するために、Si デバイスを対象に開発されたシミュレーターである。しかしながら、ダイヤモンドのデバイスシミュレーションを行うには多くの問題があると考えられる。それは、Si と比べて真性キャリア濃度が桁で低いことである（数桁～数十桁）。特にバイポーラデバイスにおいては、自由電子・正孔 が 動作状況に応じて桁違いに変化するため収束性を難しくしている。近年では、演算を行う“solver”の高精度化により収束性が増し、SiC などのワイドバンドギャップ半導体においても、TCAD シミュレーションを使ったデバイスの動作解析などに使われている。しかしながら、ダイヤモンドデバイスの場合は、TCAD シミュレーションにおいては未開拓であるため、物性値などのパラメータを必要に応じて組み込んでいく必要がある。本デバイスシミュレーションでは、シノプシス社の TCAD を使用し、Si 半導体をベースとしたポアソン方程式、電流連続の式、ドリフト-拡散輸送の式を用いて、ダイヤモンドの物性値を組み込み、i 層内のキャリアの分布についてシミュレーションを行い、定性的に i 層内のキャリア分布について調べることを行った。

5.2 基本方程式

TCAD シミュレーションによる pin ダイオードの動作解析には、ポアソン方程式と電子・正孔電流の連続の方程式が連立する条件を計算する。電荷の保存を表すポアソン方程式は、

$$\epsilon_0 \epsilon_r \nabla^2 \psi = -q(n_h - n_e + N_D - N_A), \quad (5.1)$$

であり、キャリア数の保存を表す電子・正孔電流の連続の方程式は、

$$\nabla \vec{J}_e = qR + q \frac{\partial n_e}{\partial t}, \quad (5.2)$$

$$-\nabla \vec{J}_h = qR + q \frac{\partial n_h}{\partial t}, \quad (5.3)$$

である。これらの式に加えて、ドリフト-拡散輸送モデルにより J_e と J_h は次の式に示される。

$$\vec{J}_e = -qn_e\mu_e\nabla\psi + qD_e\nabla n_e, \quad (5.4)$$

$$\vec{J}_h = -qn_h\mu_h\nabla\psi - qD_h\nabla n_h, \quad (5.5)$$

ここでの、 ϵ_0 は真空の誘電率、 ϵ_r (=5.7)は比誘電率、 ψ は電位、 q は素電荷、 n_e と n_h は電子と正孔のキャリア濃度、 N_D と N_A はドナーとアクセプター濃度、 R はキャリアの再結合速度、 μ_e と μ_h は電子と正孔の移動度、 D_e と D_h は電子と正孔の拡散係数である。

5.2.1 再結合モデル

pin 接合内におけるキャリアの分布は、再結合過程も重要なパラメータの一つである。式 R の再結合モデルは、Shockley-Read-Hall モデルによる再結合を仮定した[1]。i 層内でのキャリア分布についての定量的な議論をする場合には、ダイヤモンドの場合、励起子の再結合、序論で説明した Deep level を介した再結合過程などを含めた再結合モデルを TCAD シミュレーションに組み込む必要がある。しかしながら、温度依存性などを含めた、再結合メカニズムについて詳細には理解できていない、ここでは定性的な理解のために SRH 統計を使用した。SRH の再結合モデルの式を示す。

$$R = \frac{n_e n_h - n_i^2}{\tau_h(n_e + n_{e1}) + \tau_n(n_h + n_{h1})} \quad (5.6)$$

$$n_{e1} = n_i \exp\left(\frac{E_{trap}}{kT}\right) \quad (5.7)$$

$$n_{h1} = n_i \exp\left(\frac{-E_{trap}}{kT}\right) \quad (5.8)$$

ここでの τ_h と τ_n は電子と正孔のライフタイムであり、 n_i はトラップ準位の密度であり、 E_{trap} は真性半導体のフェルミ準位とトラップ準位のエネルギー差である。本シミュレーションでは、トラップ準位が再結合センターとして温度依存性を持たなくするように $E_{trap} =$

0 eV としており、トラップ準位が有効的に働くようにしている。また、電子・正孔のライフタイムは、第 4 章の PL 測定による発光減衰の測定から、 10^{-7} s オーダーであったため、 10^{-7} s と仮定した。

5.2.2 バンド伝導における移動度モデル

移動度は、抵抗率や拡散係数を決めるパラメータであるため重要なモデルである。ダイヤモンドの n 型 p 型の移動度の実験的データは数多く報告されている[1-6]。本実験で用いた移動度のモデルは、文献[7,8]より報告されたダイヤモンドのホール効果測定から、経験的なモデルを使用している。式(5.9)に移動度のモデル式を示す。移動度は、不純物濃度と電子正孔密度と温度の関数となっている。

$$\mu(T, N_{imp}) = \mu(300, T) \times \left(\frac{T}{300}\right)^{-\beta(N_{imp})} \quad (5.9)$$

$$\mu(300, N_{imp}) = \mu^{min} + \frac{\mu^{max} - \mu^{min}}{1 + \left(\frac{N_{imp}}{N_{\mu}}\right)^{\gamma_{\mu}}} \quad (5.10)$$

$$\beta(N_{imp}) = \beta^{min} + \frac{\beta^{max} - \beta^{min}}{1 + \left(\frac{N_{imp}}{N_{\beta}}\right)^{\gamma_{\beta}}} \quad (5.11)$$

ここで使用したそれぞれのパラメータの値を表に示す。

	μ^{min} [cm ² ・V ⁻¹ ・s ⁻¹]	μ^{max} [cm ² ・V ⁻¹ ・s ⁻¹]	β^{min}	β^{max}	γ_{μ}	γ_{β}	N_{μ} [cm ⁻³]	N_{β} [cm ⁻³]
Electron	0	1030	0	2.17	0.564	0.585	9.9×10^{16}	3.75×10^{17}
Hole	0	2016	0	3.11	0.73	0.617	3.25×10^{17}	4.1×10^{18}

表 5.1 バンド伝導における移動度モデルのパラメータ

5.2.3 ホッピング伝導における移動度モデル

ダイヤモンドの場合、ドーピング濃度が 10^{20}cm^{-3} を超えるような場合には、低温から室温付近にかけてキャリアの伝導機構は、ホッピング伝導が支配的となる[9,10]。そのため、ホッピング伝導を考慮したモデルが必要となる。ダイヤモンドのホッピング伝導は、Massarani らにより[10]、B ドーピング膜のホール測定結果を最近接ホッピング伝導(Nearest Neighbor Hopping :NNH) 、可変領域ホッピング伝導(Variable Range Hopping :VRH)のモデルを使い説明している。また、P ドープ膜のホール測定結果については、Hosoda らによって最近接ホッピング伝導のモデルを使用し説明している[11.12]。

本シミュレーションでは、ホッピング伝導の移動度とホッピング伝導に寄与するキャリアの数を定義し、ホッピング伝導の移動度を算出している。また、n 型 p 型の Hall 測定による抵抗率から、シミュレーションに使うホッピング伝導のパラメータを見積もっている。

$$\sigma_{e,h} = qn_{e,h}\mu_B + qn_{He,Hh}\mu_{NNH,VRH}, \quad (5.12)$$

ここでの第 1 項は、キャリアのバンド伝導による抵抗率であり、第 2 項はホッピング伝導による抵抗率である。ここでの $n_{He,Hh}$ ($=N_{D,A} - n_{e,h}$) はホッピング伝導に寄与するキャリアの数、 $\mu_{NNH,VRH}$ は、それぞれ、NNH 伝導、VRH 伝導の移動度と定義している。

高濃度の n 型ダイヤモンドは、P の準位が深いいため、NNH 伝導を示す。NNH の移動度 (μ_{NNH}) は、以下のように表され[13]、

$$\mu_{NNH} = \frac{1}{6} \frac{qR_{NNH}^2}{kT} v_{ph} \exp\left(-2\alpha R_{NNH} - \frac{W_{NNH}}{kT}\right) \quad (5.13)$$

ここでの $R_{NNH} \approx N_d^{-1/3}$ は不純物間の距離、 v_{ph} はフォノン振動数、 α は電子の波動関数の重なり、 W_{NNH} は 2 つのドナーの孤立した準位のエネルギー分散に関するパラメータである。表 5.2 に、本シミュレーションに使用した NNH における移動度モデルのパラメータ値を示す。

N_D	v_{ph}	α	W_{NNH}
$1.0 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$	$2.0 \times 10^{11} \text{s}^{-1}$	$1.8 \times 10^7 \text{cm}^{-1}$	58 meV

表 5.2 NNH における移動度モデルのパラメータ

一方、高濃度の p 型は VRH 伝導を示す。これは、不純物準位の深さが関係しており、B のアクセプター準位は P のドナー準位よりも浅いため、波動関数の広がりが大きくなる。そのため、最近接準位に限らないホッピング確率の高い準位間でキャリアが輸送される VRH を示す。VRH の移動度 (μ_{VRH}) は、以下のように表される[14]。

$$\mu_{VRH} = \frac{qR_{VRH}^2}{kT} v_{ph} \exp\left(-2\alpha R_{VRH} - \frac{W_{VRH}}{kT}\right), \quad (5.14)$$

ここでの R_{VRH} は、

$$R_{VRH} = \left(\frac{9}{8\pi} \frac{1}{\alpha N_F kT}\right)^{\frac{1}{4}}, \quad (5.15)$$

で示され、 W_{VRH} は、

$$W_{VRH} = \left(\frac{4}{3} \pi R_{VRH}^3 N_F\right)^{\frac{1}{4}}, \quad (5.16)$$

で示される。 N_F は、フェルミレベル近傍の状態密度であり、

$$N_F = \frac{\varepsilon}{q^2} \left(\frac{3N_A^2}{4\pi}\right)^{\frac{1}{3}}, \quad (5.17)$$

で示される。表 5.3 に、本シミュレーションに使用した VRH における移動度モデルのパラメータ値を示す。

N_A	v_{ph}	α
$1.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	$3.0 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$	$1.1 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$

表 5.3 VRH における移動度モデルのパラメータ

図 5.1 に n 型、p 型ダイヤモンドの Hall 測定結果と、式(5.12)より見積もった抵抗率の温度依存性（実線）について示す。図の点線は、それぞれ式（5.12）のバンド伝導とホッピング伝導を分けて計算した結果である（n 型ダイヤモンドにおいては、補償率を 20% 考慮し計算を行っている）。ここで用いた n 型ダイヤモンドは、P が $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ドーピングされた膜の n^+ 層であり、p 型ダイヤモンドは、B が $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ドーピングされた p^+ 層である。

図から n^+ 層は、低温から 423 K 付近までは抵抗率が温度によって大きな変化を見せていないのが確認できる。また、それ以上の温度になると抵抗率が温度によって、徐々に変化していることが確認できる。この傾向は、低温から 423 K 付近までの温度領域においては、NNH のみ考慮した計算結果が一致していることから、NNH 伝導が支配的であり、それ以上の温度領域では、バンド伝導のみ考慮した計算結果が一致していることからバンド伝導が支配的だと考えられる。また、 p^+ 層でも同様に実験結果と計算結果より、低温から 223 K 付近では VRH が支配的であり、それ以上の温度領域では、バンド伝導が支配的であると考えられる。

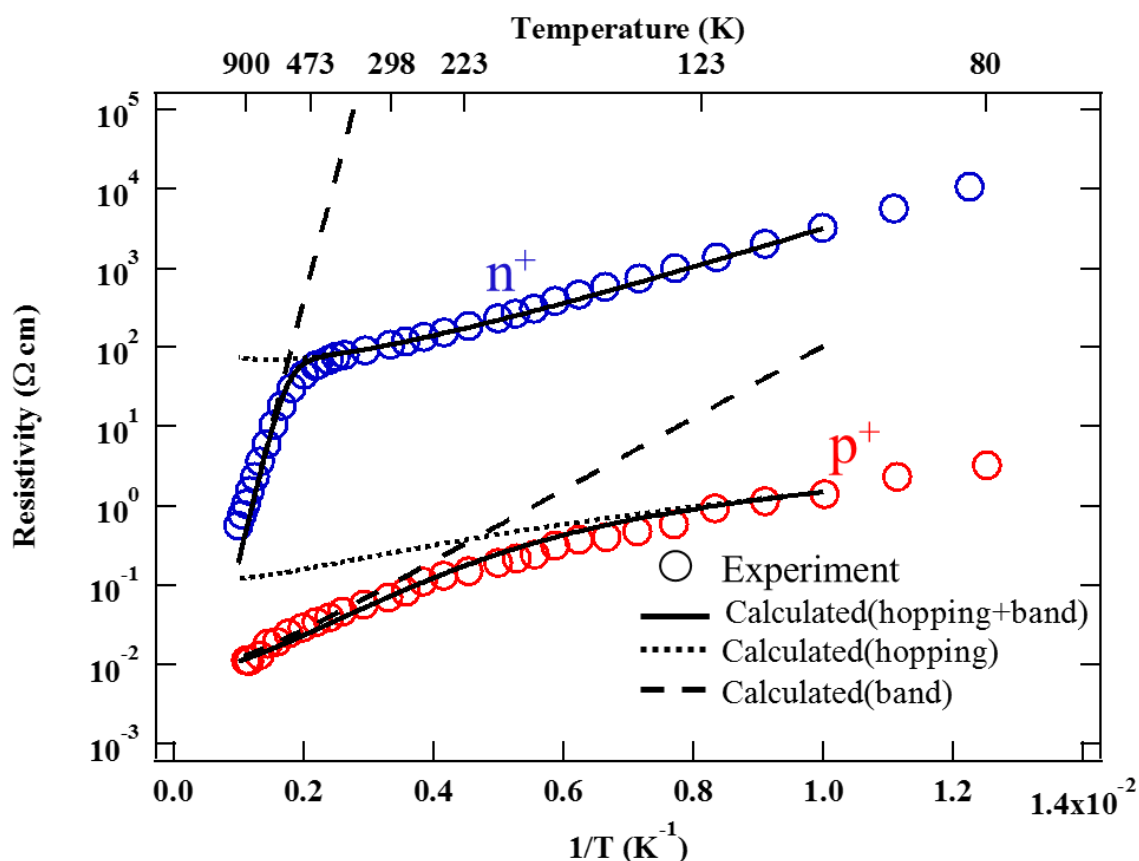


図 5.1 n^+ 層 ($P:1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$)、 p^+ 層 ($B:1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) 単膜のホール測定による抵抗率の温度依存性と TCAD シミュレーションによる抵抗率の計算結果

5.2.4 ホッピング伝導層から i 層へのキャリア注入

本研究の TCAD シミュレーションで用いたホッピング伝導のモデルは、ドナー準位、アクセプター準位をホッピングするキャリアを考慮していない。つまり、シミュレーションに取り入れているキャリア濃度は、伝導帯、価電子帯にいる電子・正孔の濃度のみを考慮し計算を行っている。そのため、低温領域になると伝導帯、価電子帯には電子・正孔の数が著しく少なくなる。低温領域で **pin** 構造の順方向をシミュレーションすると伝導帯、価電子帯から電子、正孔濃度が著しく少ないことから、i 層には電子、正孔が注入されずダイオードが **ON** しない。しかしながら、実際のホッピング伝導層を用いたデバイス構造では、第 5 章の結果でも示したように低温領域でもダイヤモンド **LED** として動作していることが確認される。そこで、本デバイスシミュレーションでは、**n⁺** 層の伝導体の電子を 10^{14} cm^{-3} 、価電子帯の正孔には、 10^{17} cm^{-3} 以上、キャリアが存在すると仮定することで、ホッピング伝導から i 層へのキャリアの注入を仮定した。ここでの、仮定した値は、図 5.1 の **n⁺** 層と **p⁺** 層ホール測定結果から、ホッピング伝導からバンド伝導が支配的になる温度におけるキャリア濃度を算出し、使用している。

5.3 デバイス構造

2 次元系での **p⁺in⁺** ダイオードのシミュレーションに使用したデバイス構造を図 5.2 に示す。**p⁺** 層は **B** が $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ドーピングされており、**n⁺** 層は、**P** が $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ドーピングされている（補償率 20 %）。i 層では、**B** が $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 混入している膜と想定した。また、**p⁺** 層 **n⁺** 層上にコンタクトは、完全なオーミックを仮定している。

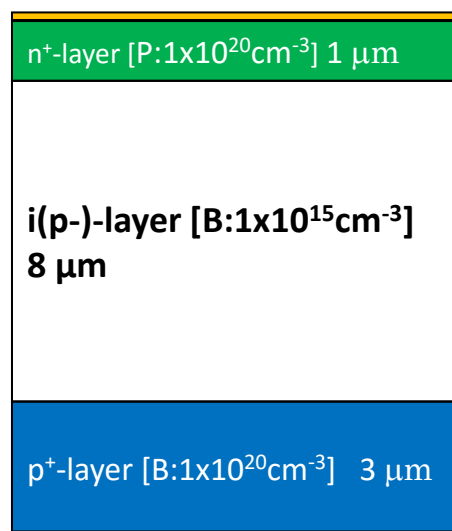


図 5.2 TCAD シミュレーションで用いた縦型 **p⁺in⁺** 構造の断面図

5.5 i層内のキャリア分布

図 5.3 に TCAD シミュレーションによる順方向の（注入電流密度が 100 A/cm^2 ）、電子・正孔濃度の分布を温度が 298 K から 573 K まで示す。 298 K においては、電子濃度が正孔濃度に比べ、i 層内で大きく分布を持っており、電子濃度 (n_e) = 正孔濃度 (n_h) となっている領域が i 層の一部で存在している結果となった。そのため、i 層内の電子と正孔の濃度に偏りがある場所には、電界がかかることになる。TCAD シミュレーションによる順方向の（注入電流密度が 100 A/cm^2 ）の電界強度分布について 298 K から 573 K まで示した図 5.4 から、 298 K では i 層内で電界分布に偏りがあることが示された。i 層の電子の数が少ない箇所（Position $-4 \sim -8 \mu\text{m}$ ）における励起子の生成数は、 $n_e=n_h$ の領域と比較して、電界による影響を考えなくても 2~4 桁程度低くなる。そのため、励起子発光は i 層内で不均一だと考えられる。これらの結果は、熱平衡状態 (298 K) で n^+ 層内に存在する電子の濃度が 10^{14} cm^{-3} と、i 層内に存在するバックグラウンドの不純物濃度よりも小さいため、 $n_e=n_h$ の領域が $3 \mu\text{m}$ と小さい結果となったと思われる。温度依存性については、 298 K から 573 K まで温度が増加するに伴い、i 層内での $n_e=n_h$ の領域が、i 層全体へと広がっていき、電界分布も i 層全体で均一になっていく傾向を示す。また、注入電流量は一定であるが、温度上昇に伴い、i 層内全体で電子・正孔の濃度が増加しているのが確認される。これは、i 層内の電子・正孔の移動度の温度依存性を反映して増加しているためである。これらの結果は、高温領域で励起子の発光強度が、温度増加に伴い増加する現象を説明できるとと思われる。

図 5.5 に TCAD シミュレーションによる順方向の（注入電流密度が 100 A/cm^2 ）、電子・正孔濃度の分布を温度が 298 K から 123 K まで示す。温度が 223 K になると p^+ 層の価電子帯にいるホールは、仮定した 10^{17} cm^{-3} 程度となりホッピング伝導の正孔濃度が支配的となる。そのため、低温領域から室温付近までは i 層内の電子・正孔の濃度分布に大きな変化はない。電界強度分布の温度依存性も変化していないことが図 5.6 から確認できる。このことから、低温領域では、励起子発光する領域が温度に依存しない傾向であると思われる。

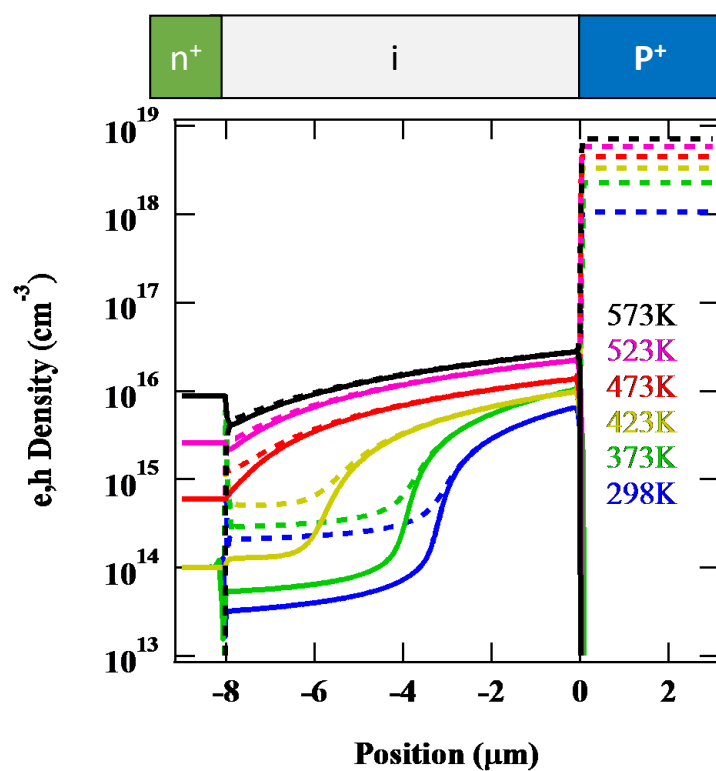


図 5.3 298 K 以上における電子・正孔のキャリア分布の温度依存性

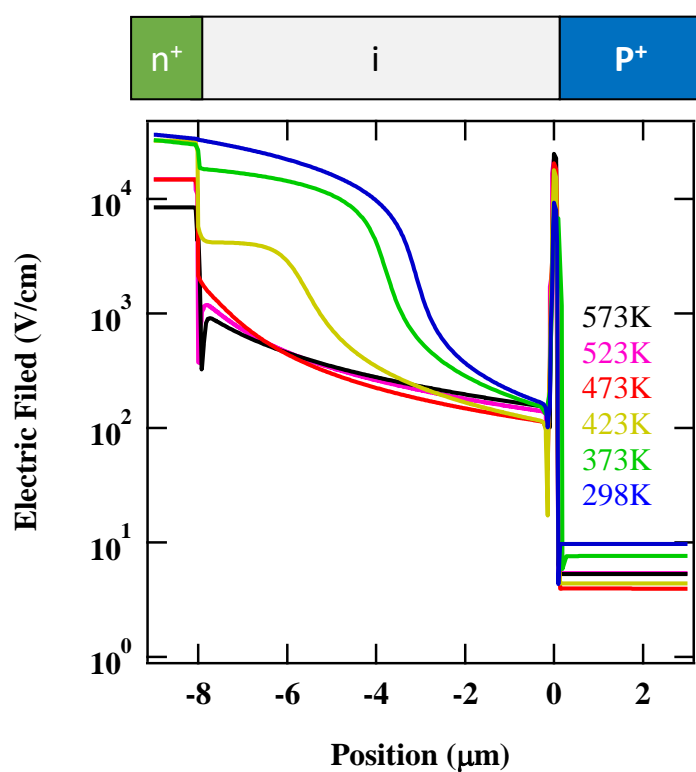


図 5.4 298 K 以上における電界強度分布の温度依存性

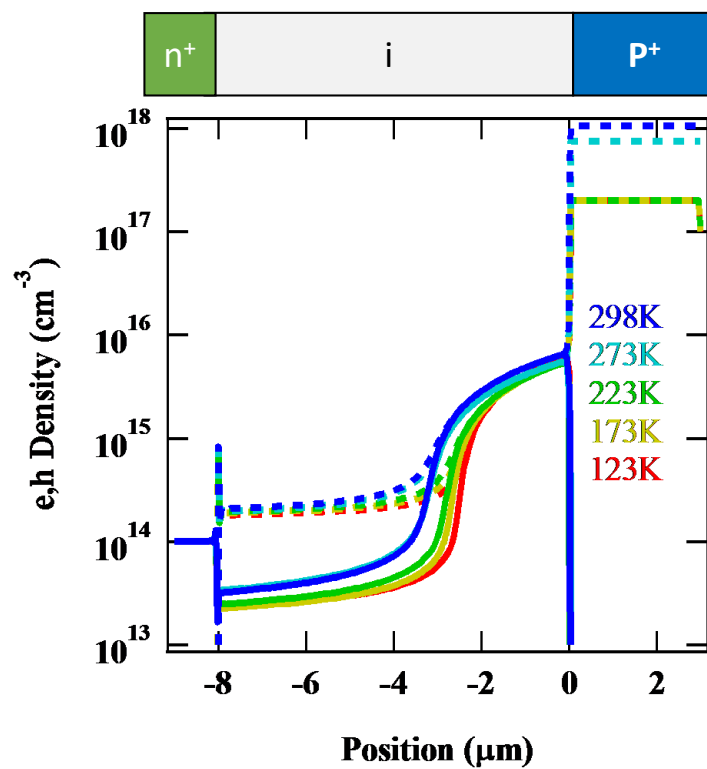


図 5.5 298 K 以下における電子・正孔のキャリア分布の温度依存性

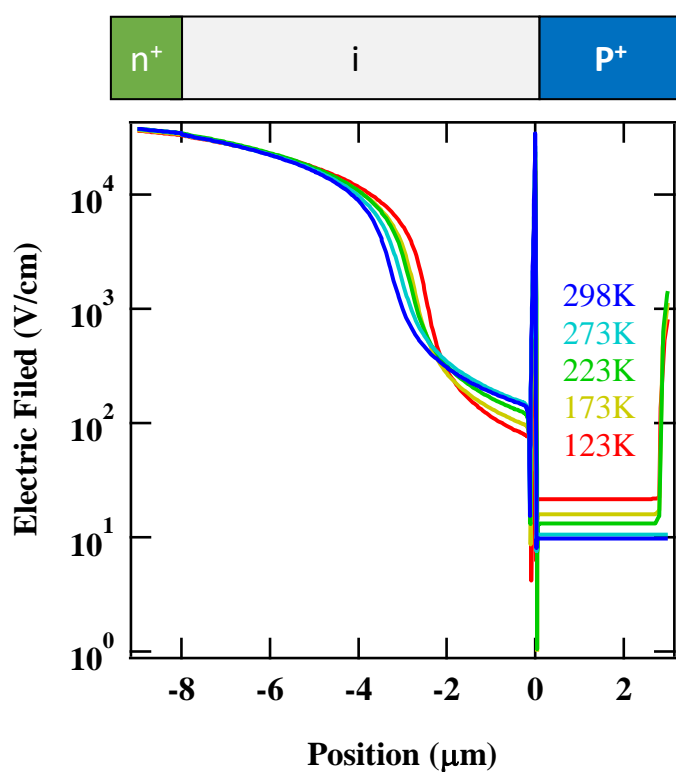


図 5.6 298 K 以下における電界強度分布の温度依存性

5.6 キャリア・励起子分布の定性的理解

図 5.7 に p^+in^+ 構造内での電子・正孔分布について低温、220 K 付近、高温の温度時について定性的に示した（縦軸はキャリア濃度、横軸が p^+in^+ 構造内の位置）。ここでの低温とは、220 K 以下の低温領域を想定しており、一方で、高温は 220 K 以上の高温領域を想定している。青線が電子濃度 (n_e) の分布、赤点線が正孔濃度 (n_h) 分布である。低温では、i 層内の電子濃度が正孔濃度と比べ少なく偏りがあり、 $n_e = n_h$ となっている領域は、i 層内の p 層側の一部の領域である。そのため、 $n_e = n_h$ になっていない i 層の領域では、電界がかかっており、励起子が生成される領域（図 5.7 の紫で塗りつぶした個所）は、主に i 層の一部の領域（ $n_e = n_h$ の領域）となる。この時の生成される励起子濃度は、自由電子・正孔と励起子の間の化学平衡の式に従った値をとる。次に、低温から 220 K 付近まで温度が上がっても、電子と正孔のキャリア分布に大きな変化はなく $n_e = n_h$ の領域は低温から 220 K 付近まで一定である。このことから、励起子発光の温度依存性は、化学平衡の式に従った傾向を示すと考えられるため、発光強度は減少傾向を示す。

次に、220 K 付近から温度が増加するに従い、 n^+ 、 p^+ 層で自由電子、正孔が増加しバンド伝導が支配的になる。このことから、220 K 以下の領域で $n_e = n_h$ の領域は一部の領域のみであったのが、次第に i 層内全体へと広がっていく傾向を示す。さらに、i 層全体で電子・正孔濃度が増加するため、化学平衡の式に従う励起子濃度は増加する傾向となる。結果として、高温になるに従い、励起子の発光強度が増加傾向にあることが考えられる。

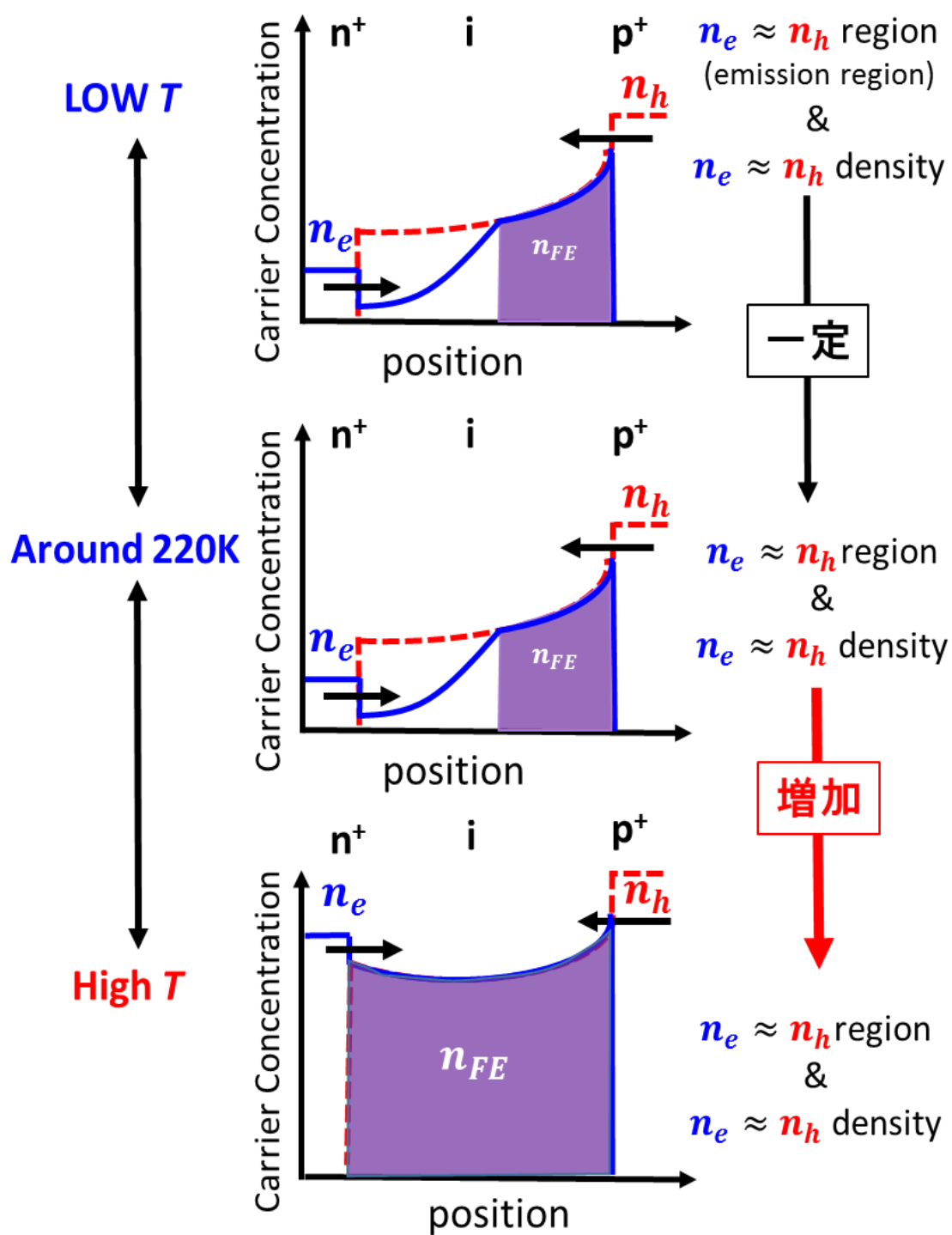


図 5.7 電子・正孔のキャリア分布の温度依存性の概略図

5.7 本章のまとめ

本章では、pin ダイオードの電子・正孔のキャリア分布の温度依存性について定性的に理解するために TCAD シミュレーションを用いて計算を行った。

298 K においては、電子濃度が正孔濃度に比べ、i 層内で大きく分布を持っており、電子濃度 (n_e) = 正孔濃度 (n_h) となっている領域が i 層の一部で存在している結果となった。これらの結果は、熱平衡状態(298 K)で n^+ 層内に存在する電子の濃度が 10^{14}cm^{-3} と、i 層内に存在するバックグラウンドの不純物濃度よりも小さいためと思われる。また、298 K から 573 K まで温度が増加するに伴い、i 層内での $n_e = n_h$ の領域が、i 層全体へと広がる傾向を示した。また、注入電流量は一定であるが、温度が増加することで、電子・正孔の移動度が減少するため、i 層内全体で電子・正孔の濃度が増加しているのが確認された。これらの傾向により、室温以上の高温領域では、励起子発光強度が増加すると考えられる。

220 K 付近以下の温度では、 n^+ 層、 p^+ 層の共にホッピング伝導が支配的となり、i 層内の電子・正孔の濃度分布に大きな変化はない傾向を示した。そのため、低温領域では、励起子発光の温度依存性が、化学平衡の式に従った傾向を示すため、発光強度は減少傾向を示すと考えられる。

参考文献

- [1] P. N. Volpea, J. Pernot, P. Muret, and F. Omnès, Appl. Phys. Lett. 94, 092102 (2009)
- [2] S. Yamanaka, H. Watanabe, S. Masai, D. Takeuchi, H. Okushi, and K. Kajimura, Jpn. J. Appl. Phys. 2, 37 (1998)
- [3] K. Tsukioka and H. Okushi, JJAP, 1, 8571 (2006)
- [4] M. Gabrysch, S. Majdi, A. Hallén, M. Linnarsson, A. Schöner, D. Twitchen, and J. Isberg, Phys. Status Solidi A 205, 2190 (2008)
- [5] T. Teraji, H. Wada, M. Yamamoto, K. Arima, and T. Ito, Diamond and Relat. Mater. 15, 602 (2006)
- [6] C. Tavares, S. Koizumi, and H. Kanda, Phys. Status Solidi A 202, 2129 (2005)
- [7] W. Shockley and W. T. Read, Jr, Phys. Rev. 87, 835 (1952)
- [8] J. Pernot and S. Koizumi APL 93, 052105 (2008)
- [9] T. Matsumoto, H. Kato, T. Makino, M. Ogura, D. Takeuchi, H. Okushi and S. Yamasaki. JJAP, 53, 5S1 (2014)
- [10] B. Massarani, J. C. Bourgoin, and R. M. Chrenko. Phys. Rev. B 17, 1758 (1978)
- [11]
- [12] M. Hosoda, K. Kakushima, K. Natori, S. Yamasaki, H. Ohashi, H. Iwai, IEEE International Symposium on Next-Generation Electronics (ISNE), 25 (2013)
- [13] M. Hosoda, [Carrier transport modeling in diamonds], Department of Electrical and Electronic Engineering Tokyo Institute of Technology Master's Thesis (2013)
- [14] N. F. Mott and E. A. Davis, ELECTRONIC PROCESSES IN NON – CRYSTALLINE MATERIALS SECOND EDITION. CLARENDON PRESS OXFORD (1979)

第 6 章 深紫外線顕微鏡を用いたダイヤモンド LED の 励起子発光分布

6.1 はじめに

第 3 章の電子・正孔と自由励起子の化学平衡の式と、第 5 章の TCAD シミュレーションによる電子正孔分布の解析から、ダイヤモンド LED の i 層内で電子正孔の分布に片寄りがあり、励起子発光は i 層の一部でしか発光していないことが示唆された。本章では、i 層内で励起子発光が分布を持っているのかを、実験的に確かめることを目的とした。

ダイヤモンド LED の i 層内での励起子発光分布を直接観測するためには、顕微鏡を用いて、発光のイメージングを測定する手法が挙げられる。ダイヤモンドの励起子発光分布の測定は、CL 測定でいく報告はされているが[1-3]、EL 測定の励起子発光分布の測定例はされていない。ダイヤモンドの励起子発光は 235 nm の深紫外線の発光であるため、通常の市販されている顕微鏡では深紫外線領域に対応した光学部品が使われていないことから、深紫外線にも対応した光学系をくみ上げる必要がある。そこで、ダイヤモンドの励起子発光波長に対応できる光学部品を用いて、深紫外線に検出可能な顕微鏡の装置構築を行い、ダイヤモンド LED の励起子発光分布の測定を行った。

6.2 本研究に用いた試料

図 6.1 に本実験に使用したダイヤモンド p⁺in⁺ダイオードの構造を示す。試料作製には、高温高压合成によって作製された 2.0×2.0×0.3 mm³ (111) [Boron 仕込み量 300 ppm、ロシア製の p 型(IIb)基板上に i 層 n⁺層を、それぞれマイクロ波プラズマ CVD によってホモエピタキシャル成長した。マイクロ波プラズマ CVD によって作製した試料の不純物濃度と膜厚については、二次イオン質量分析 (SIMS) により測定を行った。図 6.2 に SIMS 測定の結果を示す。p⁺基板の B 濃度は 1×10²⁰ cm⁻³、i 層は B,P がバックグラウンドレベルであり膜厚が 7.2 μm、n⁺層は P が 2×10²⁰ cm⁻³ であり膜厚 0.3 μm 程度である。

メサ構造の作製プロセスは第 2 章と同様の手順で行い、p⁺層までエッチングを行った。メサの高さは、11.5 μm である。また、i 層内での発光分布について試料断面方向から観測するために、試料を図 6.3(a)試料の光学顕微鏡写真に示す、赤線の位置でレーザカットし、レーザカットによるダメージ層は表面研磨で取り除く作業を行った。電極作製プロセスについては、電極が試料断面に付着するのを防ぐために、メタルデポの際には試料を 25° 程度傾けてメタルを蒸着した。電極には n⁺層、p⁺層上に Ti(30 nm)/Pt(30 nm)/Au(100 nm)を用いた。図 6.3(b)に断面構造作製後の光学顕微鏡写真を示す。

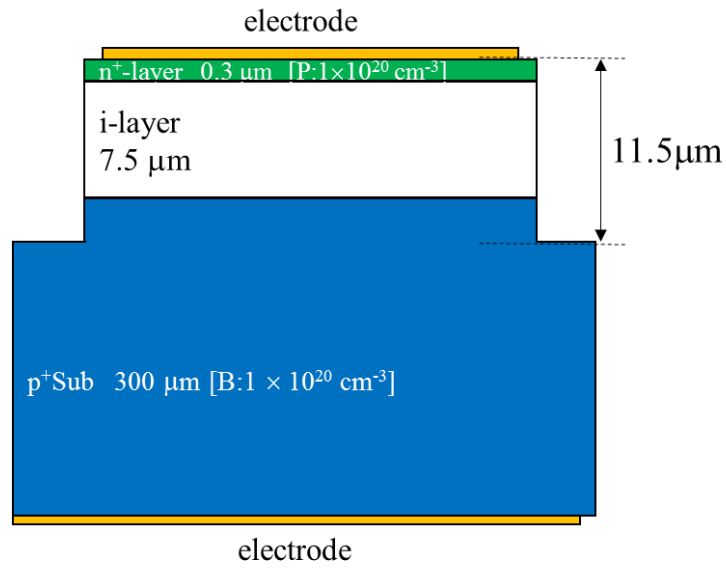


図 6.1 断面発光測定用のダイヤモンド p⁺in⁺ダイオードの断面構造

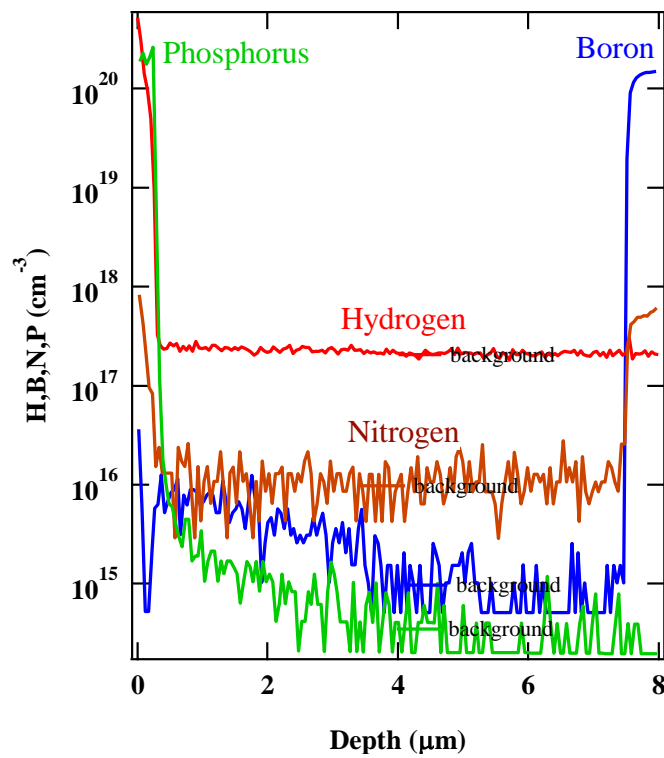


図 6.2 断面発光測定用のサンプルの SIMS 測定結果

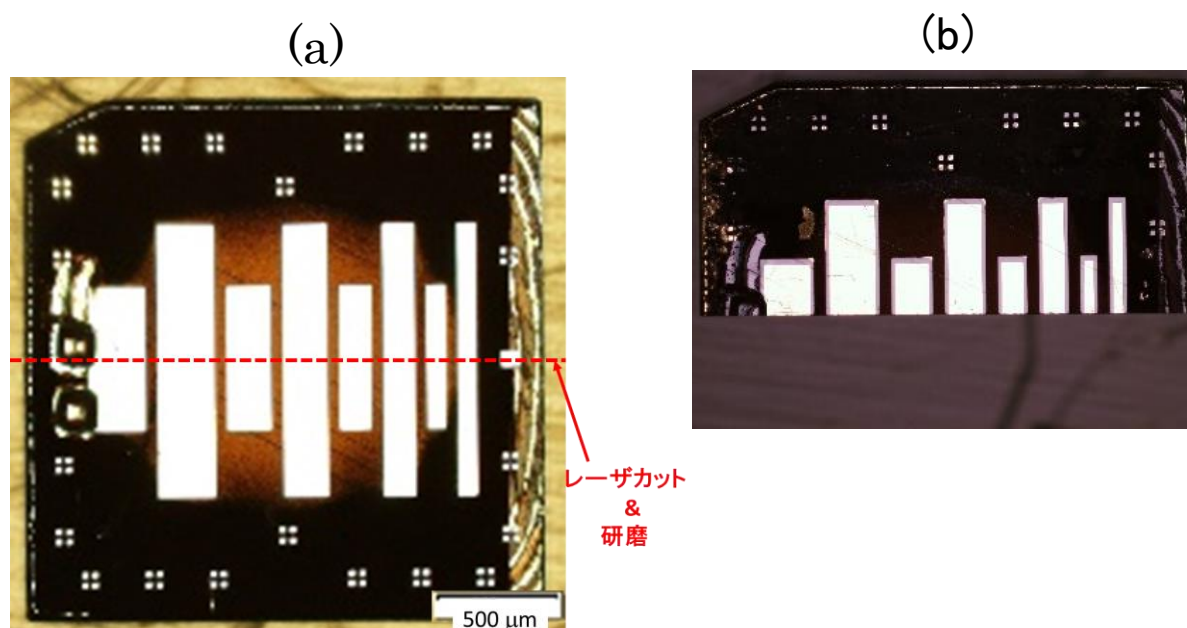


図 6.3 断面発光測定用のサンプルの光学顕微鏡写真 (a)レーザーカット前
(b)レーザーカット後

6.3.1 本研究に用いた顕微鏡装置

深紫外線に対応した対物レンズは、いくつか存在するものの、YAG レーザや UV エキシマレーザ光源のある特定領域のみに対応しているものであるため、色収差の問題が生じてしまい、ダイヤモンドの深紫外線から可視光領域で発光を観測する場合に適していないと考えられる。そこで、本研究に用いる光学系には反射光学系を採用している。反射鏡を用いることで、屈折型のレンズとは違って屈折率の波長依存性がなくなる。そのため、色収差の問題なく測定することができる特徴をもつ。

図 6.4(a)に本研究に用いた深紫外線顕微鏡装置を示す。対物レンズには、Schwarzschild 設計に基づいたカセグレン式反射型対物レンズを使用しているため、色収差、球面収差、コマ収差による結像への影響が少ない設計となっており [4]、NA が 0.5、倍率が 40 倍、無限後方焦点距離のものを使用している。また、深紫外線領域からの発光を観測するために UV 域強化アルミコーティングされているおり、200 nm から 20 μm まで反射率が 80 %以上の使用のものである。

対物レンズが無限後方焦点距離であるため、結像には軸外放物面ミラーを用いて分光器のスリット位置で焦点を結ぶようにしている。

EL 測定による発光イメージングを測定する際には、分光器のグレーティングをミラー代わりに使用し、スペクトルを測定する際には、グレーティングの中心波長を設定し使用した。検出器には CCD カメラを用いている。

また、EL 測定において試料位置を確認する際の照明用光源には、ハロゲンランプを使い、ハーフミラーにより反射され対物レンズを通して試料を照らしている。

励起子発光と Deep level の波長分解した EL 像を測定する際には、光学フィルターを使用している。励起子の EL 像を観測する際に用いた光学フィルターは、深紫外用バンドパスフィルター（中心波長 230 nm、FWHM 35 nm、最大透過率 32 %）を用いている。また、Deep level の EL 像を観測する際の光学フィルターは、ロングパスフィルター（パスバンド波長 400 nm、パスバンド透過率 99 %）を用いている。

図 6.4(b)に示すサンプルステージは、ヒーターが取り付けられており、室温より高温で測定することができるようなセットアップとなっている。

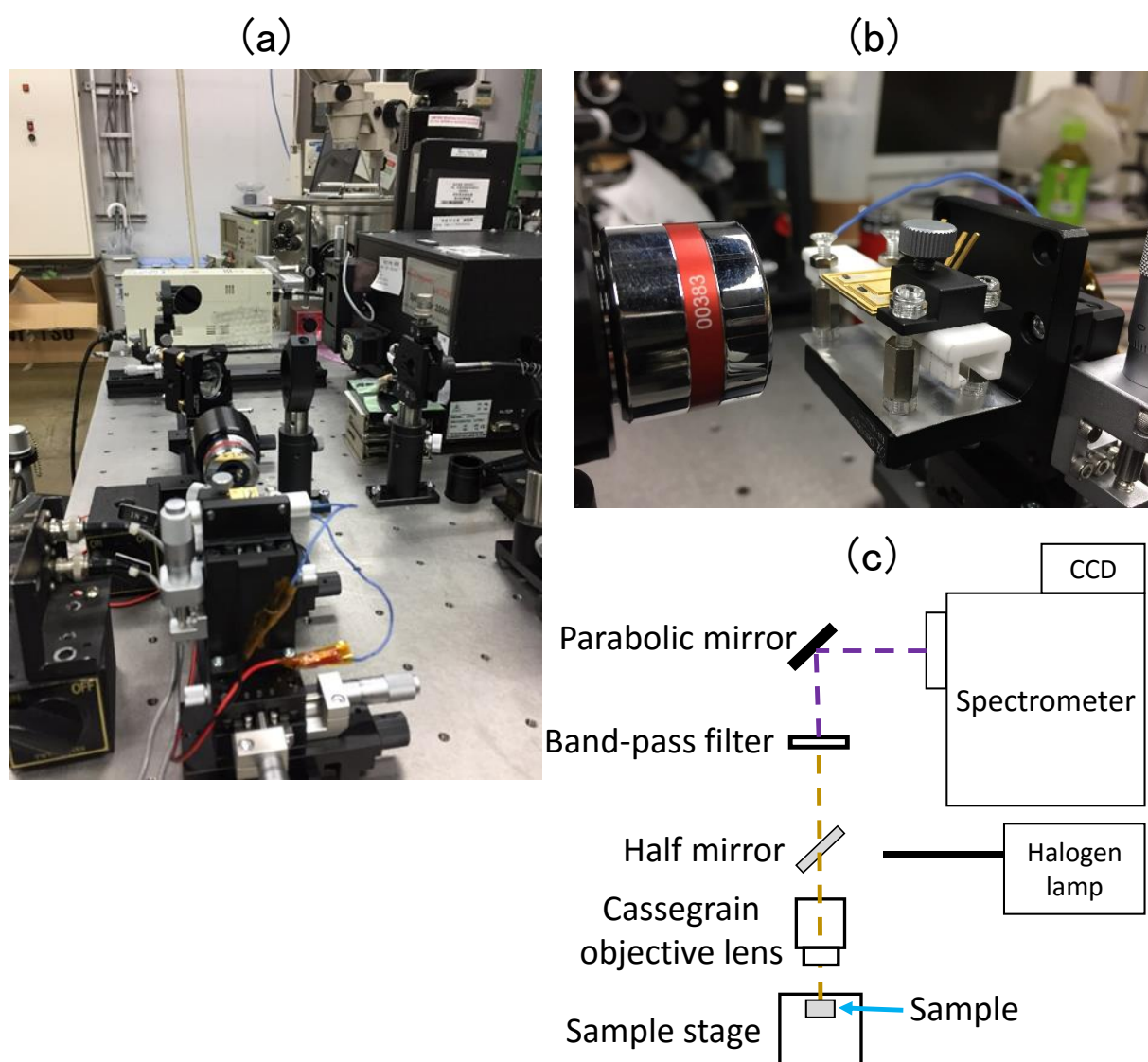


図 6.4 深紫外線顕微鏡装置 (a)全体の光学系 (b)サンプルステージ
(c) 全体の光学系の概略図

6.3.2 ダイアモンド LED のイメージング像

図 6.4 の装置を使用し、ハロゲンランプによる光で測定試料を照射したイメージング像とイメージング像の概略図を図 6.5(a)(b)に示す。図から測定試料の断面像が観測されていることが確認できる。これにより測定試料の反射光による像が CCD 面できちんと結像していることが確認される。白い点線で示されているのは、試料の接合界面を示している。 n^+ 層は、装置の分解能が n^+ 層よりも大きいため、 i 層と n^+ 層を区別することは難しい。そのため、図 6.5(a)の顕微鏡像からは、 i 層と n^+ 層を区別することは出来ない結果となっている。試料の断面が欠けているのは、試料の断面を出すプロセスの際に行った、レーザカット後の研磨によるものと思われる。

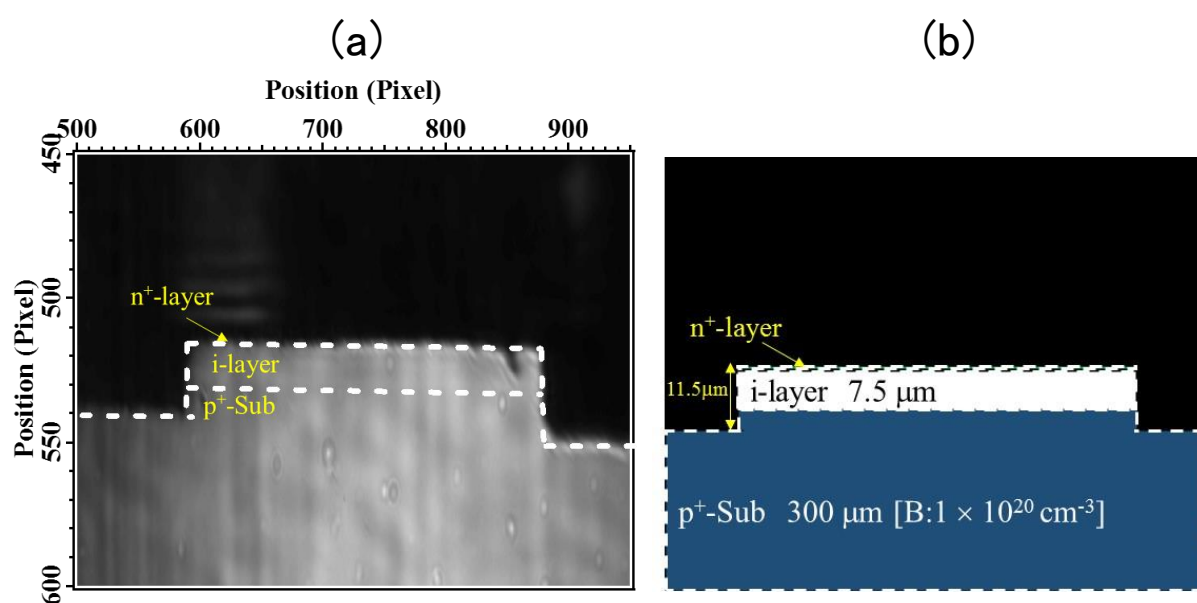


図 6.5 (a)ハロゲンランプによる光で測定試料を照射したイメージング像と(b)イメージング像の概略図

6.4 EL 測定による発光スペクトル

断面方向から集光した室温におけるダイアモンド LED の EL 発光スペクトルを図 6.6 に示す（縦軸は発光強度、横軸は発光波長）。また、この時の注入電流量は 10 mA であり、測定は、図 6.5 の断面において測定を行った。

本章で作製したダイアモンド LED の構造においても、235 nm に TO フォノンを介した自由励起子のピークを観測することができる。また、240 nm から 260 nm にかけてブロードな発光ピークが観測される。このピークは第 3 章の p^+in^+ ダイオードの EL 発光スペクトルからも観測され、 p^+ 層からの CL スペクトルから 240 から 260 nm 付近にピークがいくつか観測されることから、 p^+ 層からの発光ピークであると考えられる。可視光領域の発光は、380 nm から 400 nm 付近にピークを持つ非常にブロードなスペクトルが観測される。これらの発光ピークは、窒素が起因した発光だと考えられる[5]。

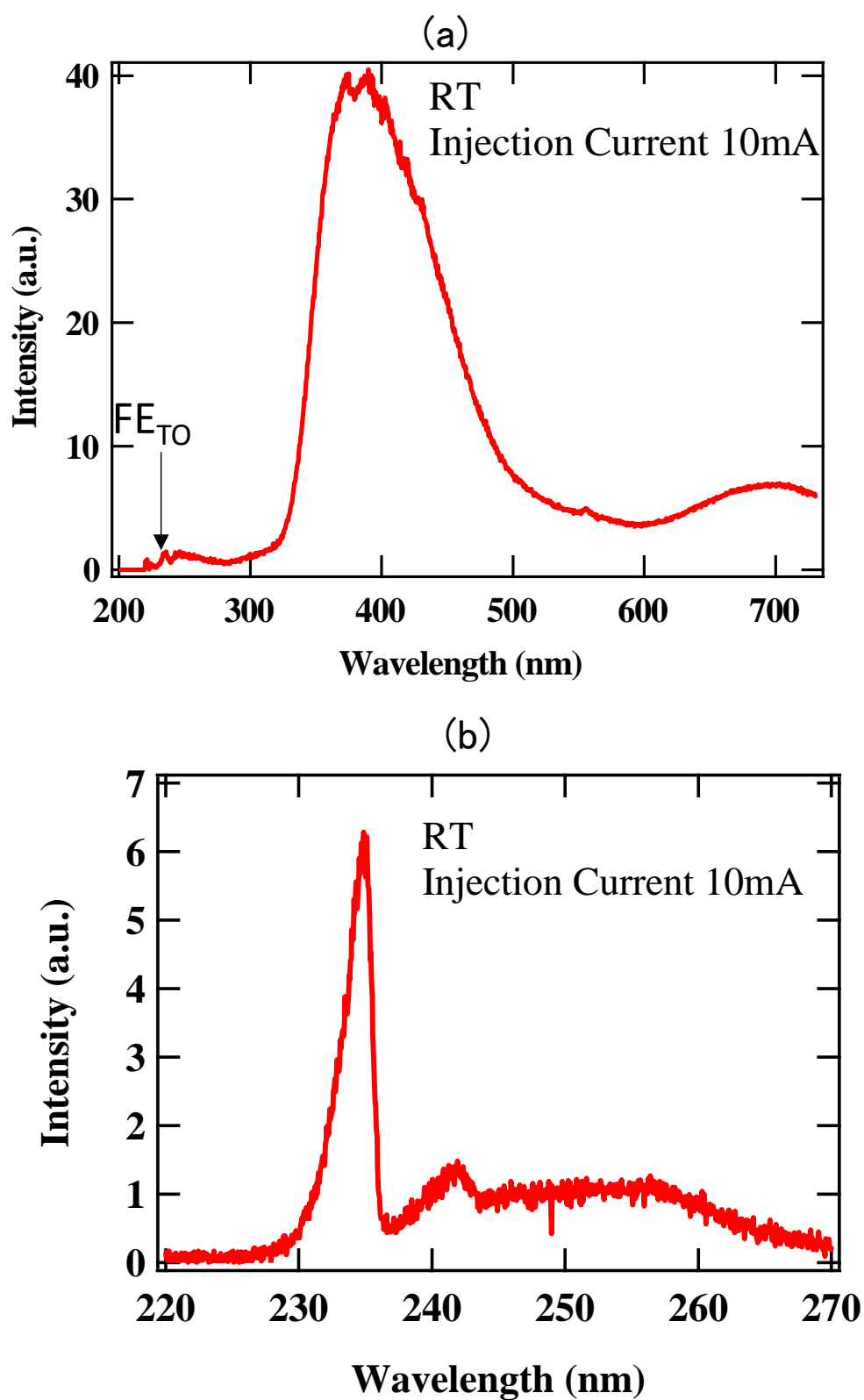


図 6.6 注入電流 10 mA 時の断面構造サンプルにおける EL 発光スペクトル (a) 200~720nm (b) 220nm~270nm

6.5 EL 測定による発光分布の測定

図 6.7、6.8 に励起子発光の発光分布と Deep level の発光分布についてそれぞれ示す。この時の注入電流量は、10 mA で制御した。

励起子と Deep level の発光分布は、i 層内で均一に光っていないことが確認され、メサの端に行くにつれ発光強度が弱いことが確認される。メサ近傍で発光強度が弱いのは、以下の理由が考えられる。一つは、メサ端近傍の n+層上には電極が作製されていないことから電流のパスが電極直下だけであり、発光強度が弱い可能性が考えられる。また、もう一つの理由として、ドライエッチングによる表面のダメージにより、表面再結合（非発光成分）が増加したためと考えられる。同一条件でメサ構造を作製した i 層における CL 測定の励起子発光分布は、メサ近傍に行くにつれて発光強度が弱くなっていることが確認される。また、メサ近傍を除いた i 層内の発光分布について横方向について注目すると、発光強度に僅かながら偏りが生じていることが確認される。これは、サンプルの構造に高温高压法で作製した p⁺基板を用いるため、p⁺基板内で B 濃度の偏りが生じており、低効率が低い箇所に電流が流れやすくなっているためと考えられる。

次に、発光分布を pin 構造の縦方向で注目すると、p⁺層側で発光強度が強い傾向を示す結果となった。図 6.9 に、発光分布のイメージ像から縦方向における発光強度分布を励起子と Deep level でそれぞれ示す。発光強度は、比較の為に最高値を 1 と、規格化を行っている。励起子の発光強度は、i 層の中央付近から p⁺層方向にかけて強い値を示す。また、i 層と p⁺層の界面に近くなるにつれて発光強度は弱くなっていき、p⁺層内での発光は、i 層に比べ弱くなっているのが確認できる。接合界面においては、不純物などが多く存在するため、励起子の発光強度が弱いことが予想される。励起子と Deep level の発光分布について比較すると、僅かながら Deep level の方が i 層内で広がっているように観測されるが、大きな違いはなく、励起子発光が強い箇所では、Deep level の発光も強く光る結果となった。また、第 5 章の TCAD シミュレーション結果で示された $n_e=n_h$ の領域よりも、励起子発光分布の方が広い領域を示していた。TCAD シミュレーションには、ホッピング伝導層から注入されるキャリアのメカニズムや、励起子の存在などを考慮していないことから、実験結果とは異なったと考えられる。

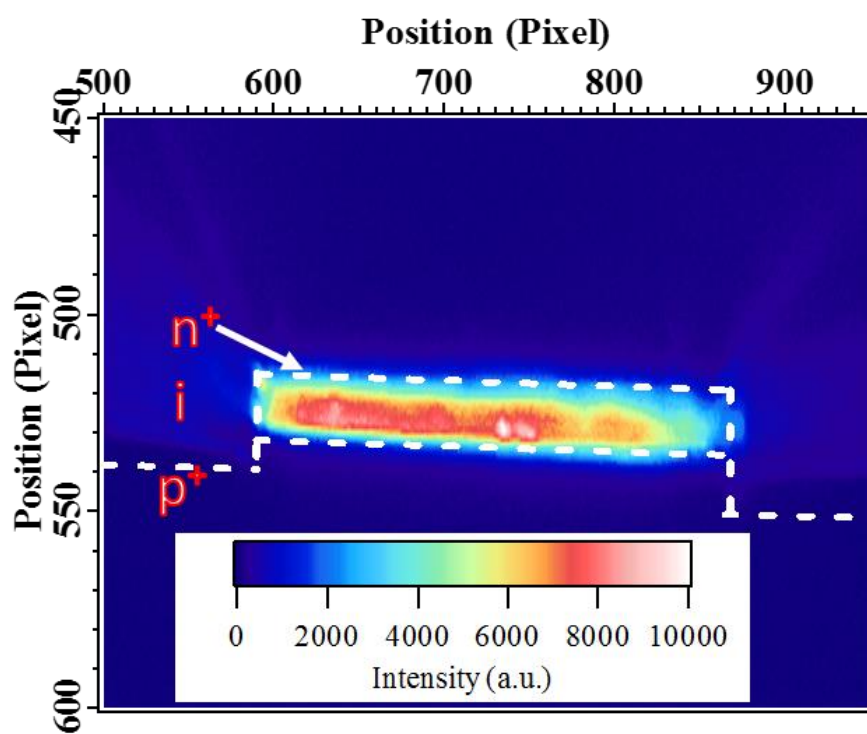


図 6.7 注入電流 10 mA 時の励起子発光分布

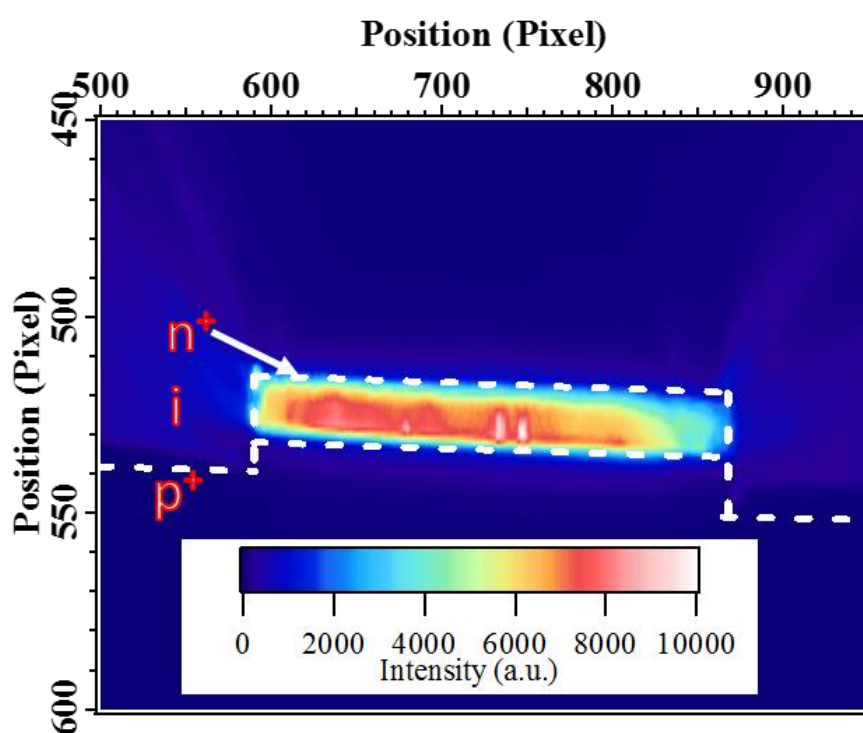


図 6.8 注入電流 10 mA 時の Deep level 発光分布

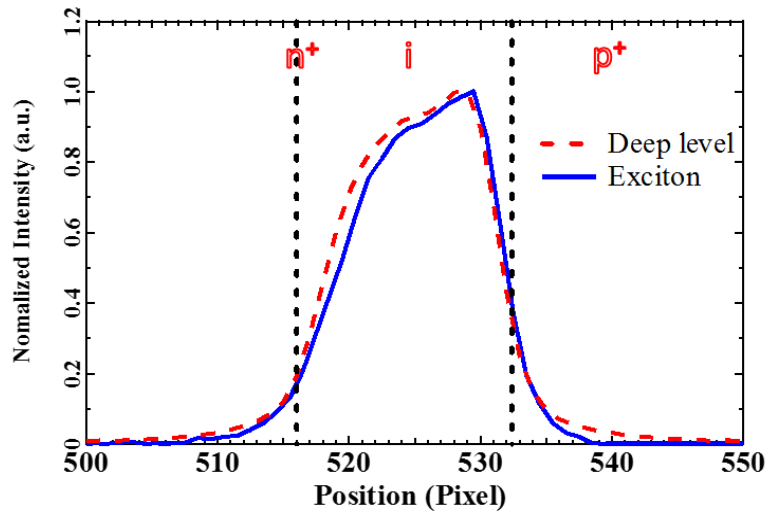


図 6.9 p⁺in⁺構造における縦方向の発光強度プロファイル

6.6 電流注入依存性

ダイヤモンド LED は、電流注入量を増やしていくと序論、第 2 章で示したように励起子の発光強度が非線形に増加していく現象が観測される。この現象は、i 層内の Deep level の飽和現象と自由電子・正孔と励起子の化学平衡が成り立つ領域で観測される。ダイヤモンド LED における、発光強度と発光分布の電流注入依存性について測定を行った。図 6.10(a)(b) に、それぞれ室温における励起子と Deep level 発光強度の注入電流依存性を示す。本章で作製したサンプルにおいても励起子発光強度は、200 mA 以上の注入電流量で非線形に増加していく傾向が確認され、Deep level の発光強度は、注入電流量が増加するに従い傾きが小さくなる傾向が確認された。

図 6.11、6.12 に、各電流注入量 ((a)10、(b)100、(c)200、(d)300、(e)400 mA) における、ダイヤモンド pin 構造 LED の励起子と Deep level 発光の強度分布と(f)縦方向における発光強度プロファイルをそれぞれ示した。励起子発光と Deep level の分布を pin 構造の縦方向で注目してみると、注入電流量を変化させても i 層内の発光強度の分布は、大きく変化していないことが理解できる。このことから、イメージング測定により示される i 層内の励起子発光強度分布は、自由電子・正孔と励起子の間で化学平衡状態にあり、つまり、 $n_e = n_h$ が成り立っている領域を観測していることが示唆される。

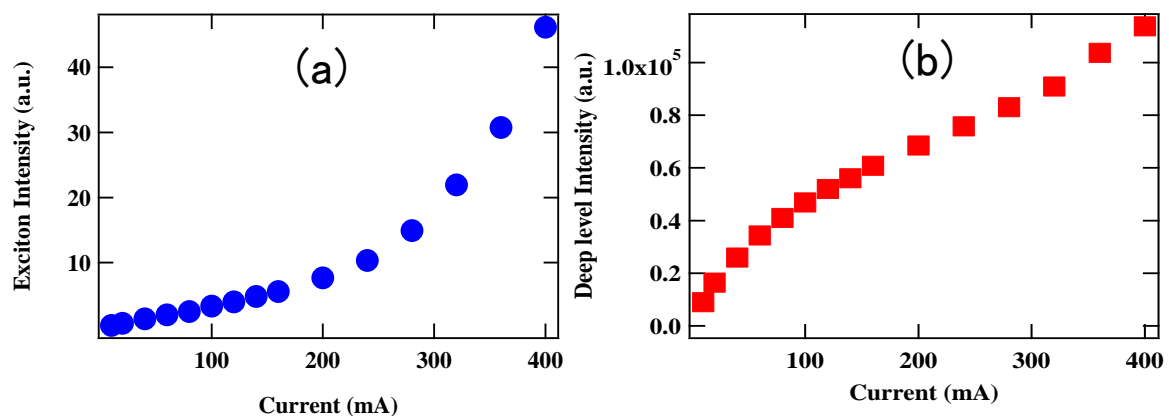


図 6.10 発光強度の注入電流依存性(a)FE_{T0} ピーク強度(b)Deep level の積分強度

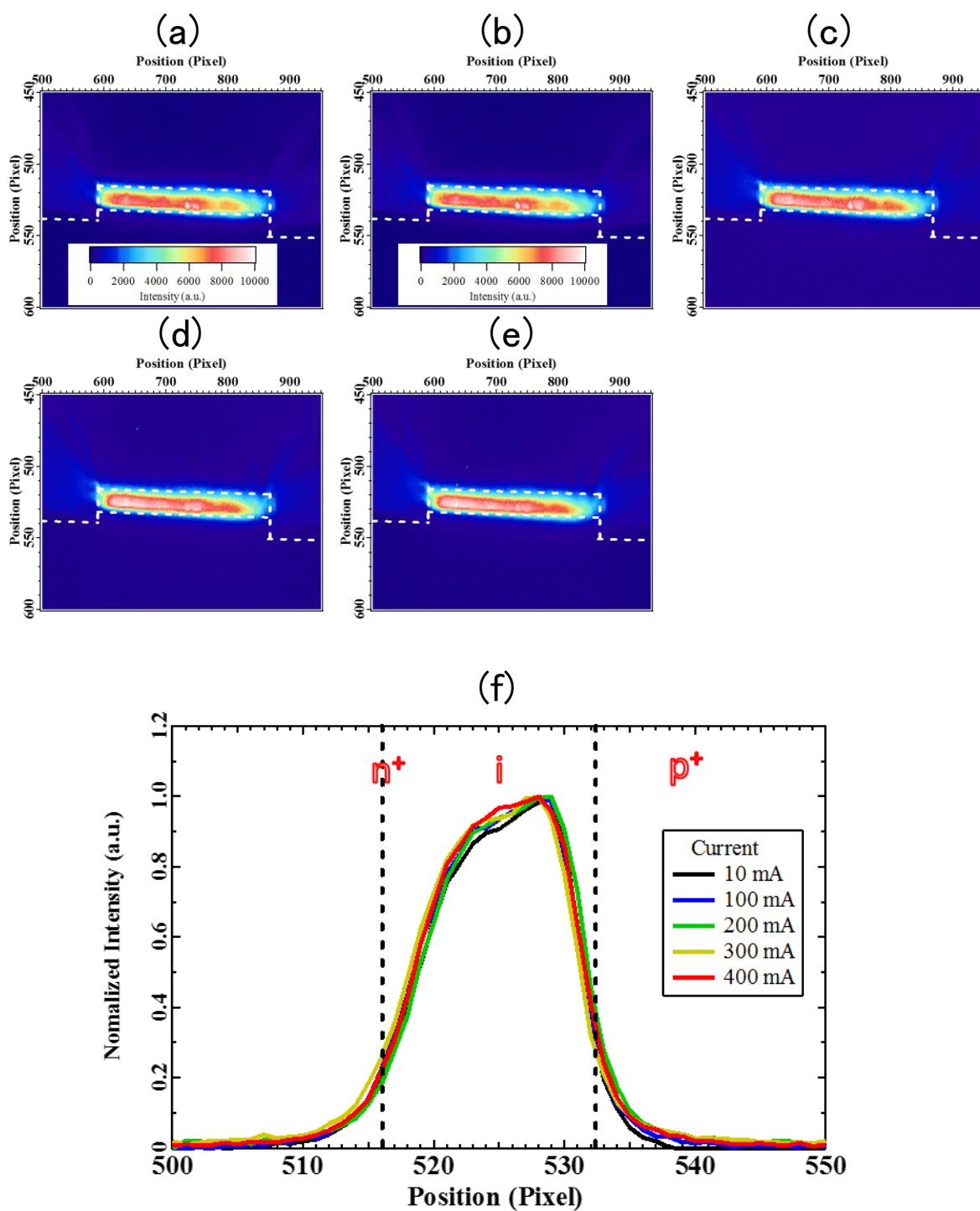


図 6.11 励起子発光分布の注入電流依存性
 (a)10 mA (b)100 mA (c)200 mA (d)300 mA (e)400 mA
 (f)各電流注入量における縦方向の発光プロファイル

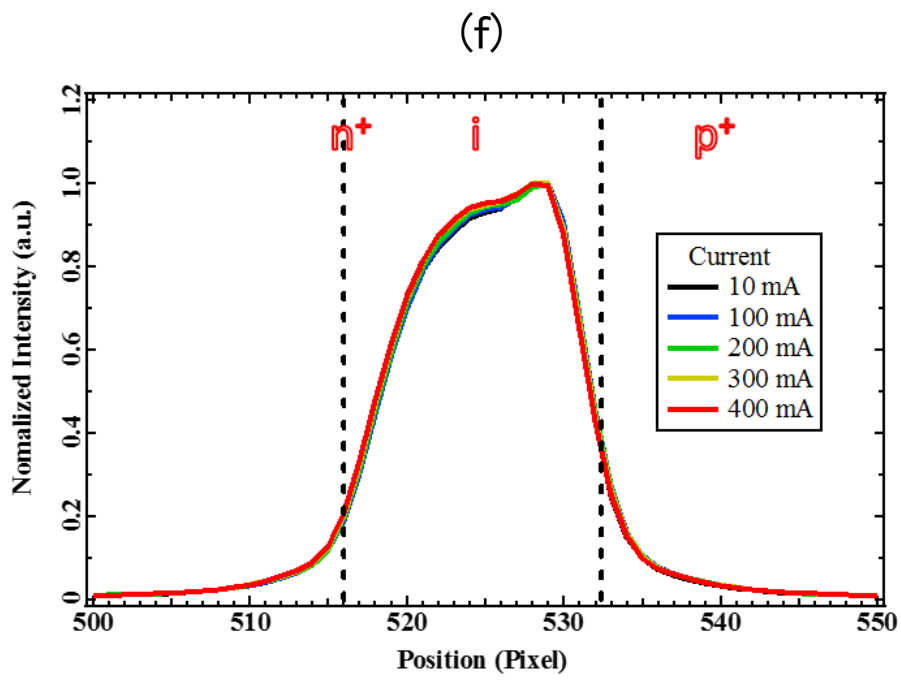
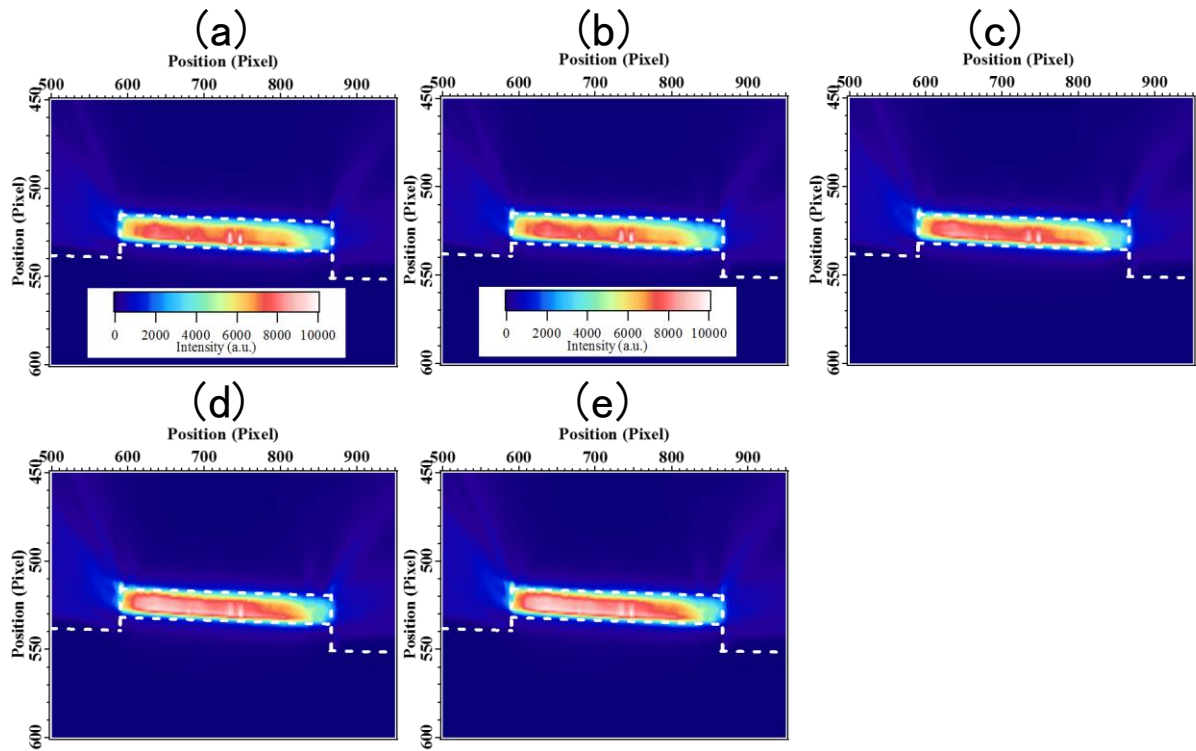


図 6.12 Deep level 発光分布の注入電流依存性
 (a)10 mA (b)100 mA (c)200 mA (d)300 mA (e)400 mA
 (f)各電流注入量における縦方向の発光プロファイル

6.7 励起子発光分布の温度依存性

これまでの実験結果から、ダイヤモンド LED では室温よりも高温になると、発光強度が増加する現象が観測される。本章で使用したダイヤモンド LED の EL 測定における励起子発光スペクトルの温度依存性を図 6.13 に示す。FE_{T0} ピークの強度は、室温より高温のほうが 5 倍ほど増加しているのがこのサンプルからでも確認される。

図 6.14(a)(b)に注入電流量が 10 mA、温度が室温と 423 K における励起子発光分布の温度依存性を示す。室温から 423 K まで温度が増加することで、励起子発光が i 層内で強く発光していることが確認できる。また、423 K の発光分布は、室温と比較して i 層内で均一に広がっているような振る舞いを示している。図 6.15 に室温と 423 K の縦方向における励起子発光分布のプロファイルを示す。図からも温度が高くなることで励起子発光が、i 層内で広がって発光していることが確認できた。この結果は、第 5 章の TCAD シミュレーションと定性的に一致していると思われる。

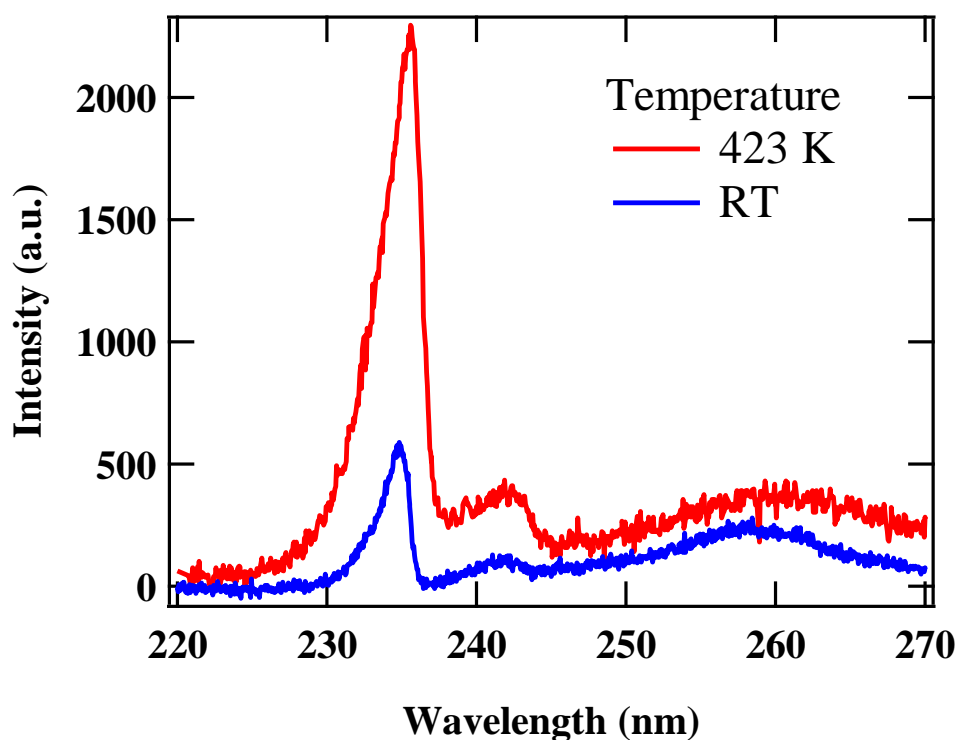


図 6.13 注入電流量 10 mA 時の励起子発光の温度依存性

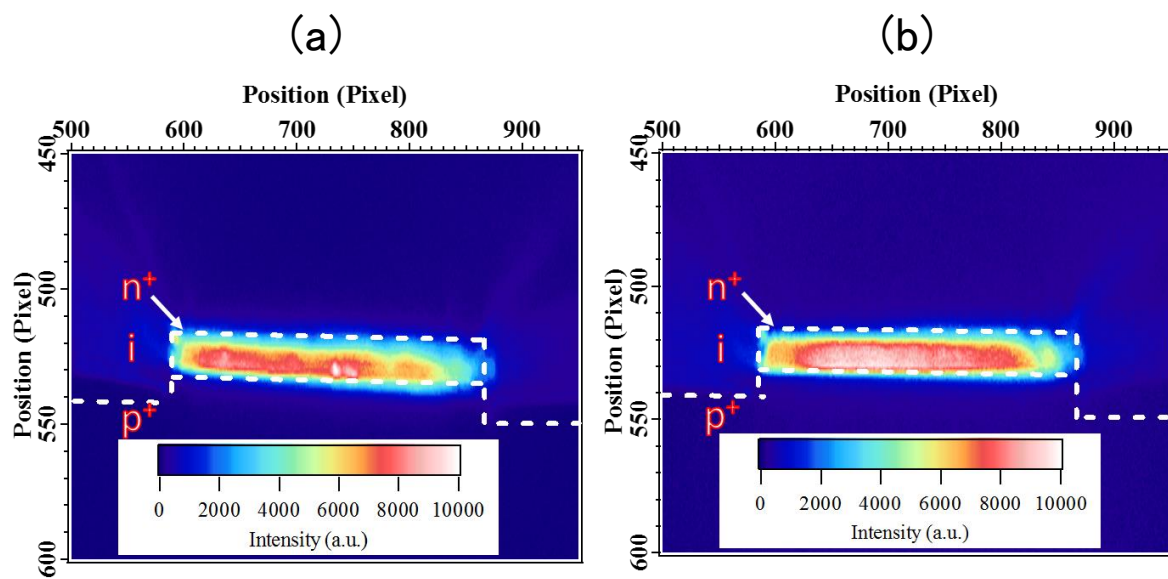


図 6.14 注入電流量 10 mA 時の励起子発光分布の温度依存性
(a)室温(b)423 K

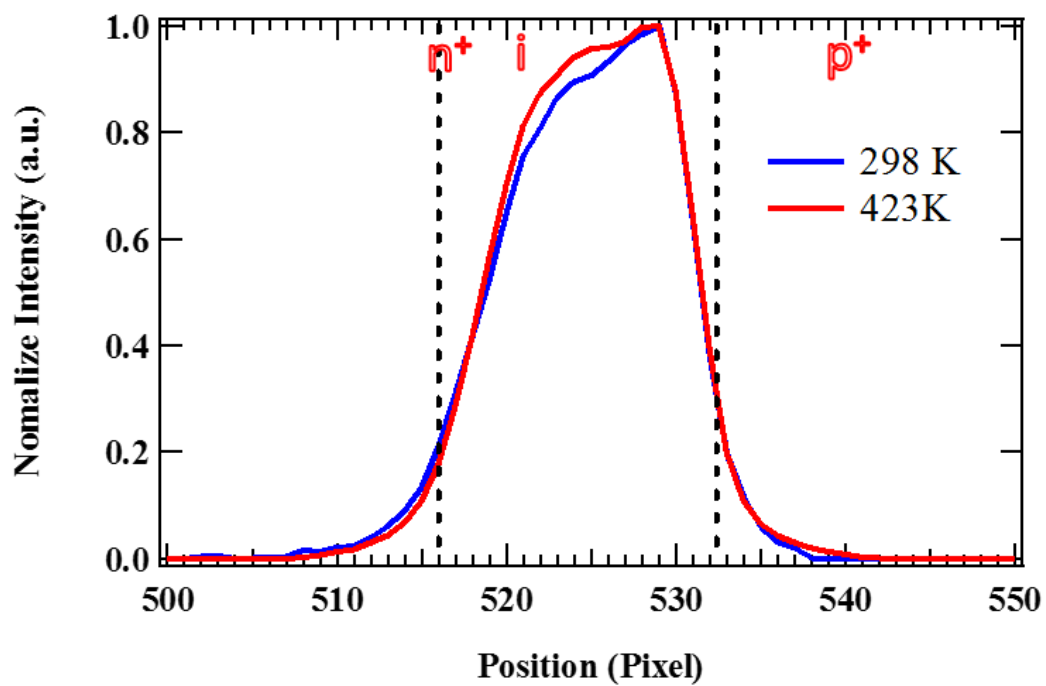


図 6.15 注入電流量 10 mA 時の縦方向における励起子発光プロファイルの温度依存性

6.8 本章のまとめ

本章では、深紫外線顕微鏡を用いてダイヤモンド LED の EL 測定における発光分布について観測を行った。励起子発光分布は、室温環境下において i 層内で偏りが生じており p⁺層側で強く発光しているのが確認された。また、Deep level の発光分布についても、励起子発光分布と同様の傾向を示していた。また、第 5 章の TCAD シミュレーションによる電子・正孔濃度の分布で示された $n_e=n_h$ の領域よりも、励起子発光分布の実験結果から予測される $n_e=n_h$ の領域は広いことが示唆された。TCAD シミュレーションには、ホッピング伝導層から注入されるキャリアのメカニズムや、励起子の存在などを考慮していないことから、実験結果とは異なると考えられる。

電流注入依存性では、励起子と Deep level の発光分布が注入電流量に対して大きな変化はなく、励起子発光強度は、非線形に増加していく傾向が観測された。このことから、イメージング測定により示される i 層内の励起子発光強度分布は、自由電子・正孔と励起子の間で化学平衡状態にある領域を観測していることが示唆される。

励起子発光分布の温度依存性においては、温度が増加することにより i 層内で僅かながら発光範囲が広がる傾向を示した。しかしながら発光分布の広がりには励起子発光強度が 5 倍増加しているのに対してそこまで大きな変化ではなかった。本研究に使用している i 層が、低濃度の B が混入されている p-層と想定し、p-層の移動度の温度依存性は、Hall 測定による報告結果から[2,6-8]、300 K から 500 K にかけて、おおよそ 1/8 から 1/10 程度小さくなっていることが確認される。そのため、キャリア濃度も 1 桁程度は増加していると思われる。よって、温度増加により i 層内でキャリア濃度は増加し、励起子発光強度が増加したのではないかと考えられる。TCAD シミュレーションからも、i 層内での移動度が温度上昇により低下したため、温度が増加すると i 層内で、キャリア濃度が全体的に増加傾向にあることが示唆された。よって、ダイヤモンド LED の EL 測定における温度増加による励起子発光強度増加のメカニズムは、i 層中の移動度の変化に伴ったキャリア濃度の変化が支配的なのではないかと考えられる。

参考文献

- [1] H. Kwarada, Y. Yokota, and A. Hiraki, Appl. Phys. Lett. 57, 1889 (1990)
- [2] T. Teraji, H. Wada, M. Yamamoto, K. Arima, and T. Ito, Diamond Relat. Mater. 15, 602 (2006)
- [3] T. Teraji, phys. stat. sol. A 203, 3324 (2006)
- [4]
- [5] S. Bollanti, P. D. Lazzaro, F. Flora, L. Mezi, D. Murra, and A. Torre, Appl. Phys. B 85, 603 (2006).
- [6] A. M. Optical Properties of Diamond: a data handbook Springer (2010)
- [7] S. Yamanaka, H. Watanabe, S. Masai, D. Takeuchi, H. Okushi, and K. Kajimura, Jpn. J. Appl. Phys. 2, 37 (1998)
- [8] V. Mortet, M. Daenen, T. Teraji, A. Lazea, V. Vorlicek, J. Haen, K. Haenen, and M. D’Olieslaeger, Diamond Relat.Mater. 17, 1330 (2008)
- [9] P. N. Volpe, J. Pernot, P. Muret, and F. Omnès, Appl. Phys. Lett. 94, 092102 (2009)

第7章 電極形状の改善による光取り出し効率の向上

7.1 はじめに

第2章の実験結果から、ダイヤモンドLEDの電極直下で発光した光の大部分が外に取り出されていないため外部量子効率が低い。そこで、光取り出し効率の向上を目的とし電極形状を図7.1のようにtype別に用意した。図7.1は、本研究の第2章で作製したダイヤモンドLEDにおける電極形状を変え電極形状の写真と断面図がそれぞれ (Type1~Type4)表している。これらの電極は、同一試料で電極を変えている。Type1の電極形状は従来のLEDの構造に使われていたものである。Type2の電極形状は、 n^+ 層側の電極がくり抜かれた形状となっている。Type3の電極形状は、 n^+ 層側の電極がType2と同一のものであり、 p 層側の電極はリング状となっている。Type4の電極形状は、Type3と同一のものであり、 p 層側から光を取り出している(Type1~Type3は、 n^+ 層から光を取り出した)。

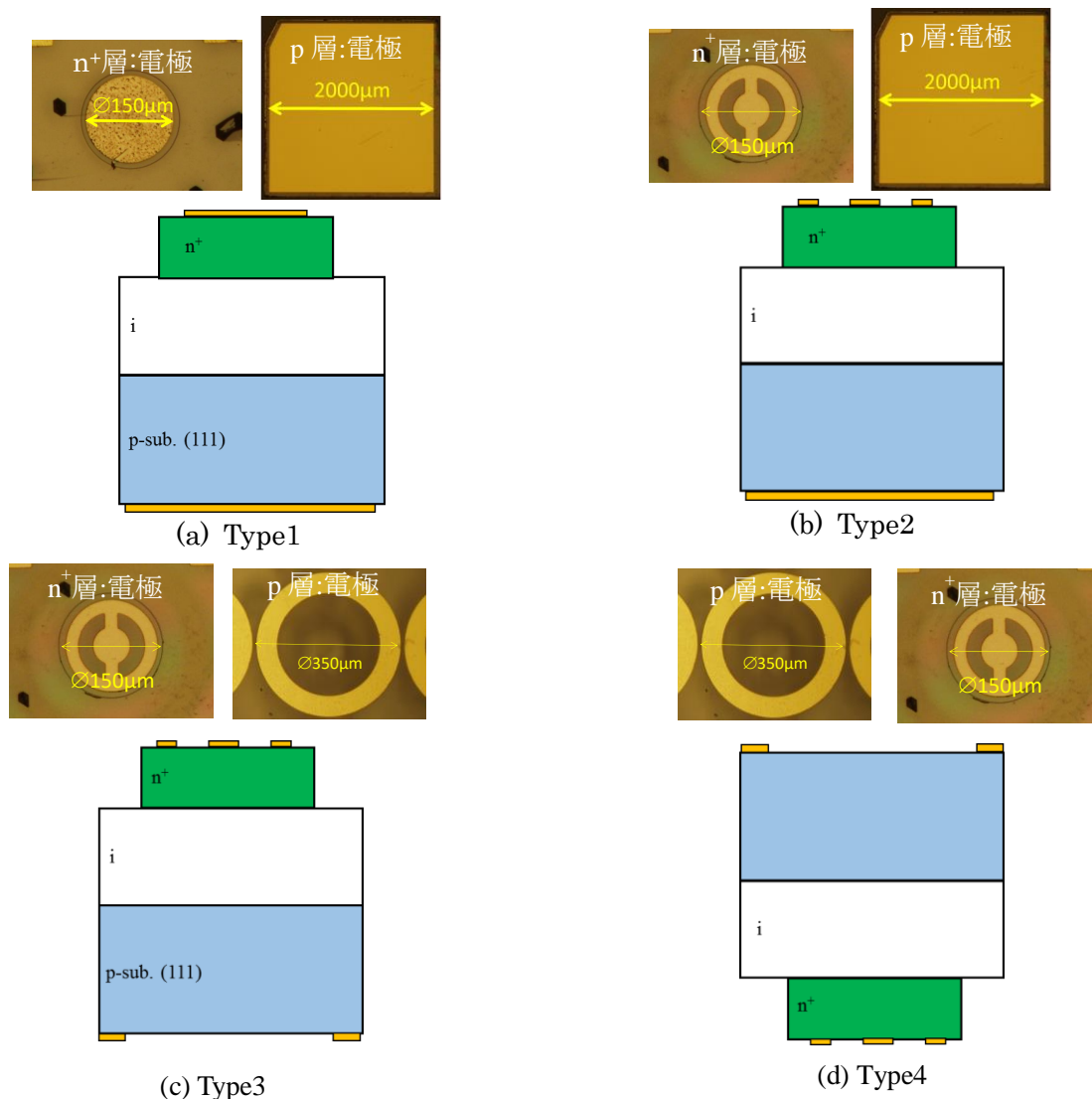


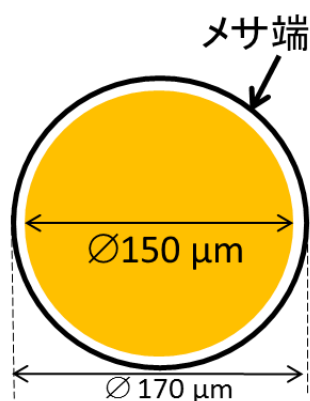
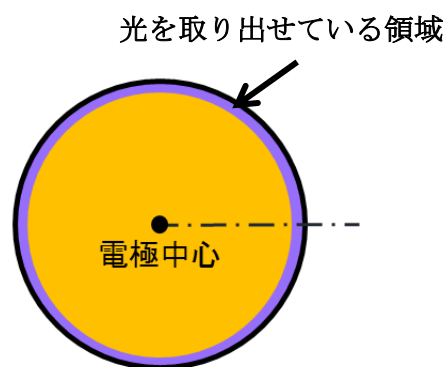
図 7.1 ダイヤモンドLED(Type1~Type4)の電極写真と断面図

7.2 電極形状改善による光取り出し効率の計算

Type1 の電極形状から Type2,3,4 のように電極形状を変化させた時に、どの程度定量的に光取り出し効率が向上するか見積もった。ここでの見積もりは、全反射の影響のみを考え取り出し可能な発光領域の体積から見積もった。計算仮定の詳細を以下に示す。

- 発光領域はメサ構造直下のみの i 層内と考える。(メサ構造により n⁺層がエッチングされ i 層が露出されている部分では発光しない)
- 電極を透過する光はないものとする。
- ダイヤモンドの全反射角 22° 以上でダイヤモンド内からダイヤモンド外に入射した光は全反射の影響により光は取り出せないとする。
- ダイヤモンドの自己吸収による影響はないものとする。
- 電流パスは、考慮しないとする。

図 7.2 : (a)に Type1 の n⁺層側の電極を上から見た図を示す。(b)に Type1 が発光している時の n⁺層側の電極を上から見た図を示す。(紫で示してあるのは、発光領域から光が取り出せる領域を示している。)(c)に図 7.2(b)の点線部分で切り出した n⁺層から i 層を拡大した断面図を示している (i 層内の薄紫で示されているのが発光領域であり、濃い紫の部分で示されている領域は、発光した光がダイヤモンドの外に入射角 22° 以内で取り出すことが可能な面積部分である)。Type1 の n⁺層側から光を取り出す場合、光取り出し可能な体積を見積もると $V_{\text{Type1}} = 8.9 \times 10^{-8} \text{cm}^3$ である。

(a) n⁺層側の電極を上から見た図(b) n⁺層電極側から発光時に観測した図

(c) 試料の断面図

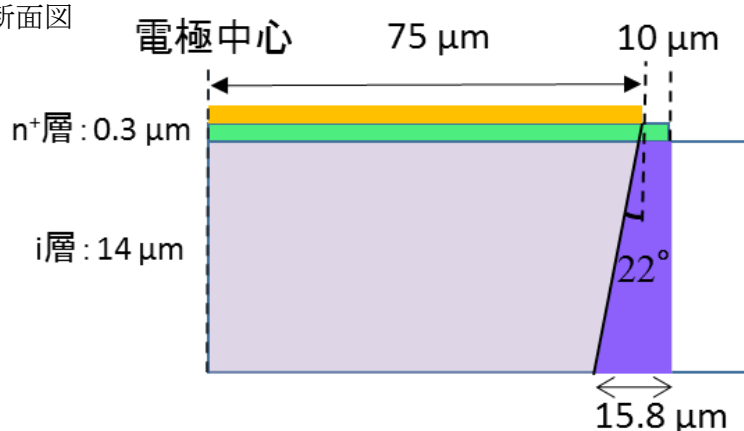


図 7.2 Type1 の発光領域と光取り出し可能な領域を示した断面図

図 7.3 : (a)に Type2,3 の n⁺層側の電極を上から見た図を示す。(b)に Type2,3 が発光している時の n⁺層側の電極を上から見た図を示す（濃い紫で示してあるのは、発光領域から光が取り出せる領域である）。(c)に図 7.3(b)の点線部分で切り出した Type2,3 の断面図を示す（i 層内の薄紫で示されているのが発光領域であり、濃い紫の部分で示されている領域は、発光した光がダイヤモンドの外に入射角 22° 以内で取り出すことが可能な面積部分である）。ここでの見積もりは、電流パスを考慮していないため Type2 と Type3 の n⁺層側から光を取り出せる発光領域は等しい値となる。n⁺層側から光を取り出す場合、Type2,3 の光取り出し可能な体積を見積もると $V_{\text{Type2,3}} = 1.6 \times 10^{-7} \text{ cm}^3$ である。

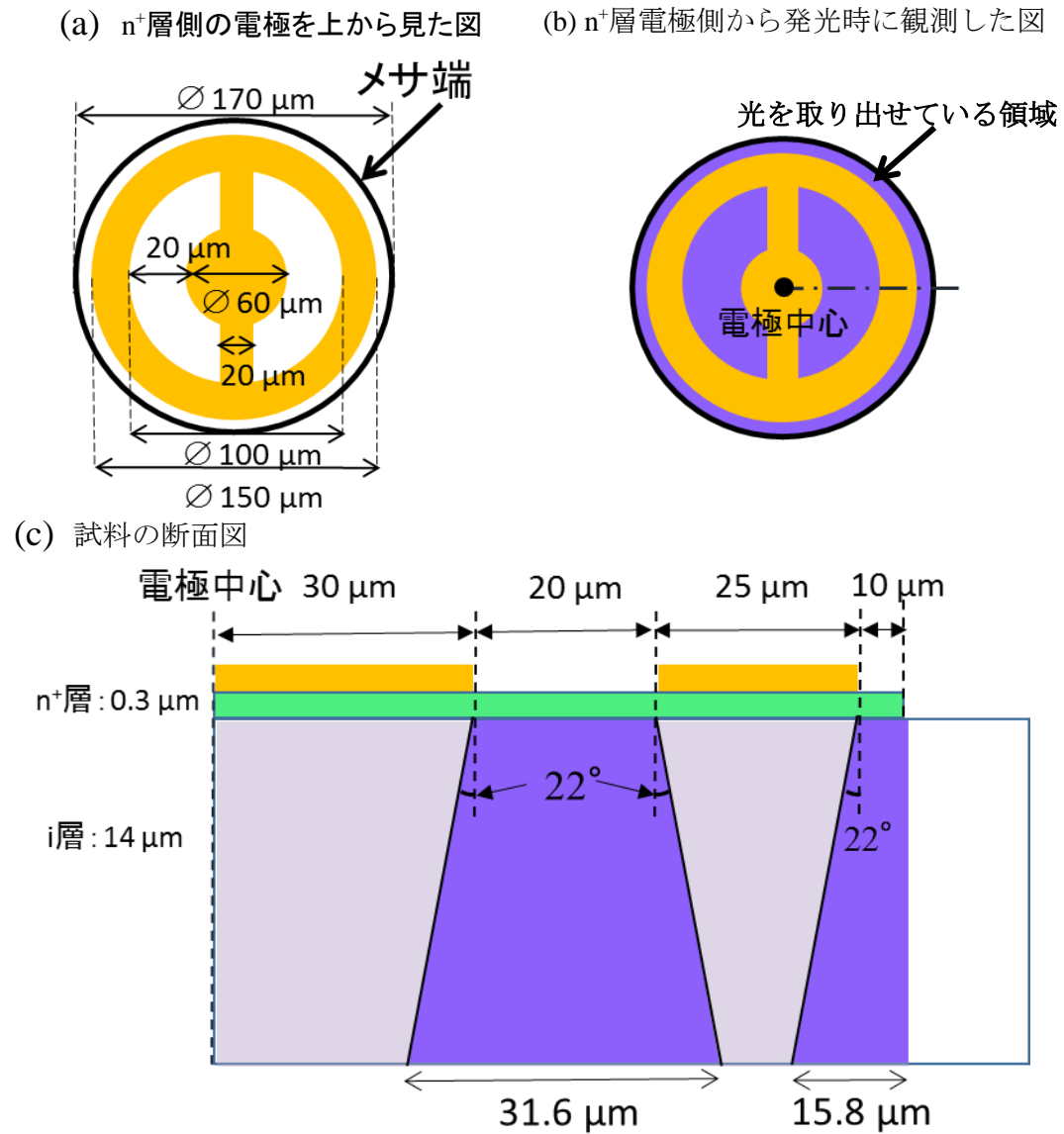


図 7.3 Type2,3 の発光領域と光取り出し可能な領域を示した断面図

図 7.4 : (a)に Type4 の p 層電極側を上から見た図を示す。(b)に Type4 が発光している時の p 層側の電極を上から見た図を示す (濃い紫で示してあるのは、発光領域から光が取り出せる領域である)。(c)に図 7.4(b)の点線部分で切り出した Type4 の断面図を示している (i 層内の薄紫で示されているのが発光領域であり、濃い紫の部分で示されている領域は、発光した光がダイヤモンドの外に入射角 22° 以内で取り出すことが可能な面積部分である)。p 層から光を取り出す場合、Type4 の光取り出し可能な体積を計算すると $V_{\text{Type4}} = 3.2 \times 10^{-7} \text{ cm}^3$ である。

Type1 から Type2,3 のような n^+ 層側をくり抜いた電極形状にすることで、 n^+ 層側から光取り出し可能な体積が 1.8 倍増加する計算結果となる。また、p 層側から光を取り出す Type4 の電極形状と n^+ 層側から光を取り出す Type1 で比較すると、Type4 の方が光取り出し可能な体積は 3.6 倍増加することになる。

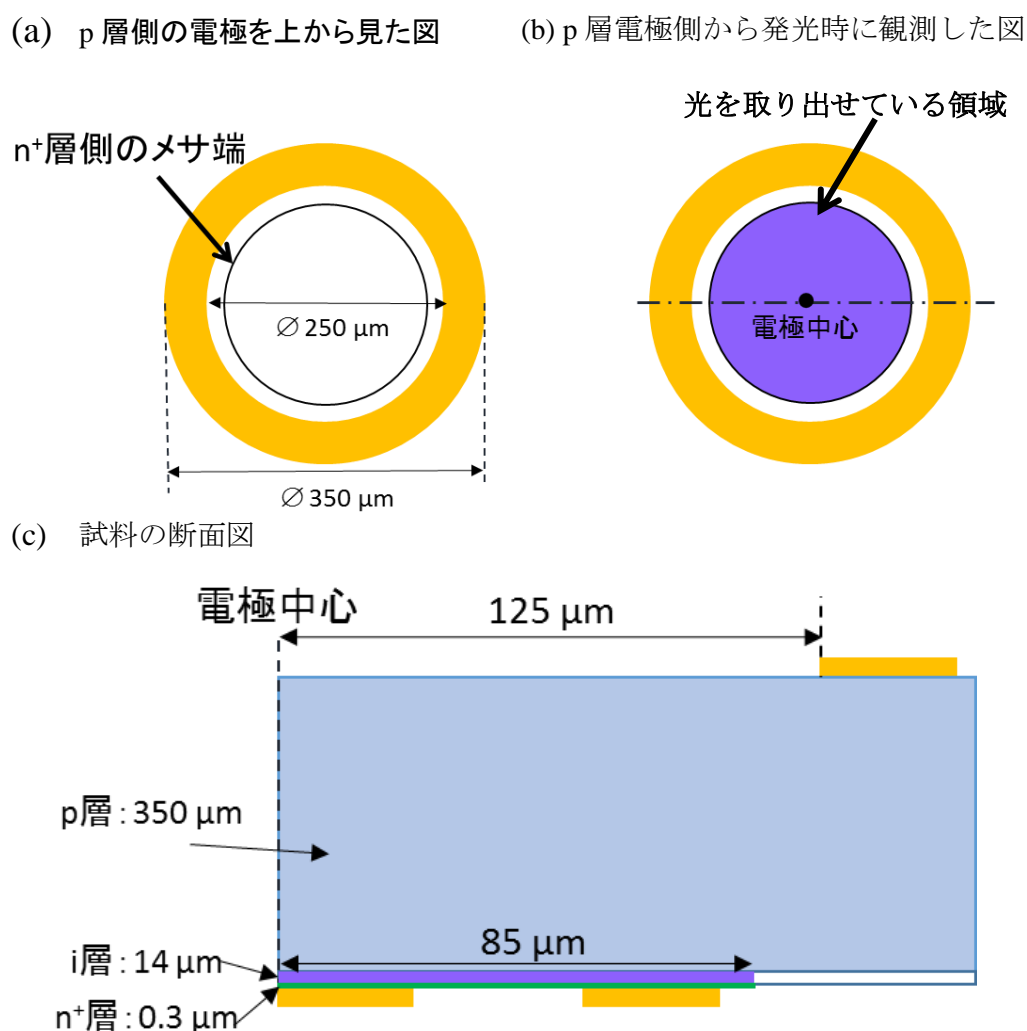


図 7.4 Type4 の発光領域と光取り出し可能な領域を示した断面図

7.3 電極パターン Type1 と Type2 の比較

電極 Type1 と n⁺層側の電極形状をくり抜いた Type2 で EL 測定による発光強度の比較を行った。ここでの EL 測定は、第 2 章の光学系を用いて測定を行ったものである。図 7.5 に Type1 と Type2 の電極形状と発光の様子をそれぞれ示す。発光の様子はデジタルマイクロスコープによって観察したものであり、Deep level の発光のみを検出している。図 7.6 に Type1 と Type2 の各電流注入量に対する励起子と Deep level の発光強度を示す。(発光強度は、2.4.2 と同様で発光スペクトルから積分を行い見積もっている)

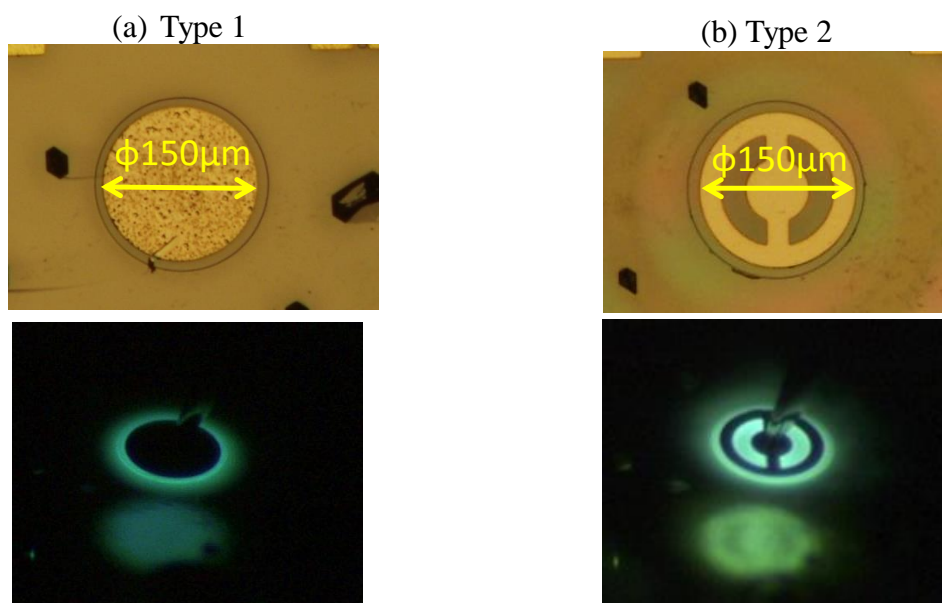


図 7.5 (a)Type1 (b)Type2 における電極写真と発光の様子

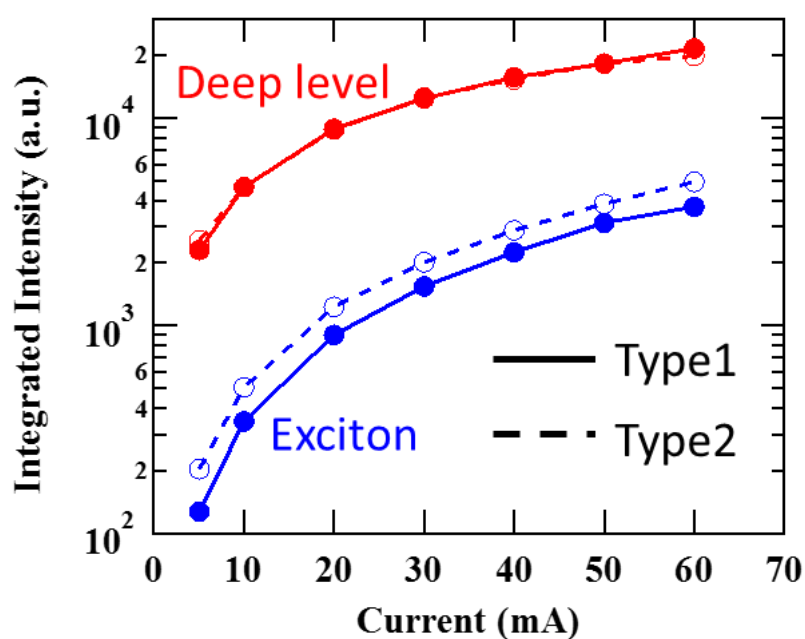


図 7.6 type1 と type2 における発光強度の比較

電極形状を変えたことで、各電流注入量において励起子の発光強度が約 1.3 倍増加し、Deep level の発光強度に大きな変化は得られなかった。Deep level において発光強度の増加に違いが出た理由として、Deep level の発光波長は長いため、ダイヤモンド内での自己吸収の影響が少なく、内部反射を繰り返しながらダイヤモンドの外に取り出しやすいためと考えられる。発光写真から、i 層で光った光が p 層側の電極で反射されている様子が観測される。Type2 の電極に反射して見える発光の様子は、表面の電極形状をしているのが確認できる。つまり、発光強度が強いのは電極直下であり Type2 の電極のくり抜いた直下では発光が弱い。そのため、7.1 で計算した結果のような効果が表れなかったと考えられる。

7.4 電極パターン Type2 と Type3 の比較

これまで p 層側の電極は一面電極であったが、p 層側の電極形状を n⁺層の電極サイズより大きいリング状にすることで、電流パスが横方向へと広がるような電極形状を作製した (Type3)。横方向に電流パスが広がることで発光領域が広がり、光取り出し効率が増加すると考えられる。

図 7.7 に Type2 と Type3 の電極形状と発光の様子を示す。発光の様子はデジタルマイクロスコプによって観察したものであり、Deep level の発光のみを検出している。また、図 7.8 に Type2 と Type3 の各電流注入量に対する発光強度を示す。(発光強度は、7.3 と同様で発光スペクトルから見積もっている)。Type3 の発光強度は Type2 と比較して、励起子、Deep level とともに増加する結果が得られた。この結果は裏面がリング状になったことで、電流パスがわずかに Type2 と違うことにより発光強度が増加した可能性が考えられる。図 7.7 の発光写真から、Type3 の裏面からの発光の反射を観測すると、Type2 とは違い、電極がくり抜いてある部分の直下でも発光しているように観測できる。

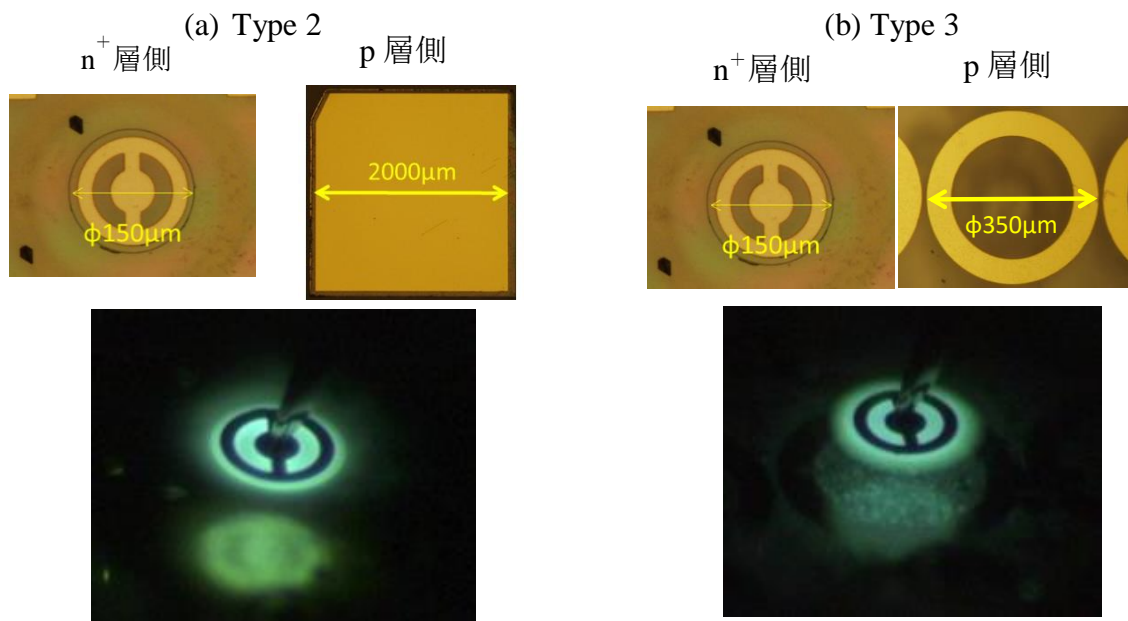


図 7.7 (a)Type2、(b)Type3 における電極写真と発光の様子

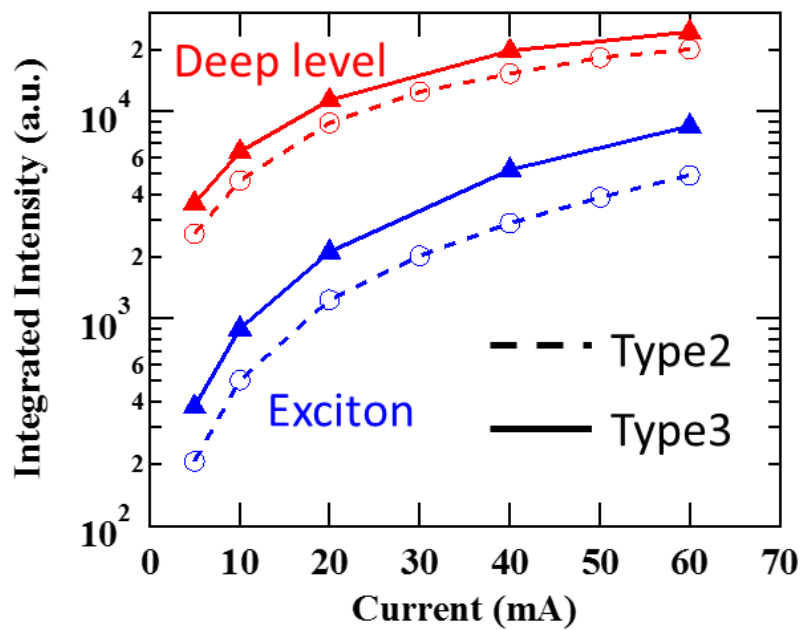


図 7.8 type2 と type3 における発光強度の比較

7.5 電極パターン Type3 と Type4 の比較

n⁺層側から集光した Type3 と、それをひっくり返し p 層側から集光した Type4 で発光強度の比較を行った。図 7.9 に Type3 と Type4 の電極形状と発光の様子を示す。発光の様子はデジタルマイクロスコープによって観察したものであり、Deep level の発光のみを検出

している。図 7.10 に Type3 と Type4 の電流注入量に対する発光強度を示す。(発光強度は、7.3 と同様に発光スペクトルから見積もっている)

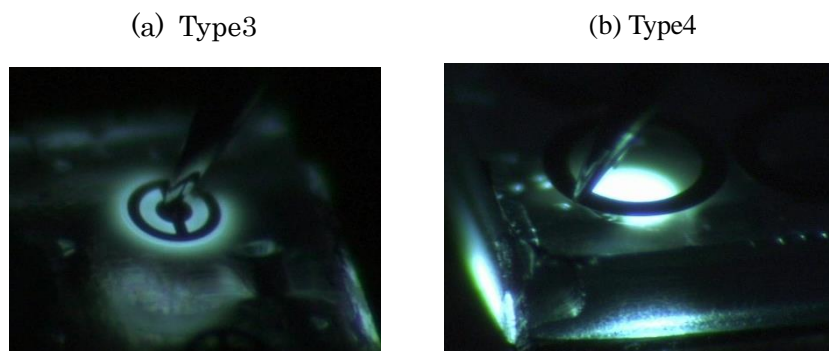


図 7.9 (a)type3 (b)type4 の発光の様子

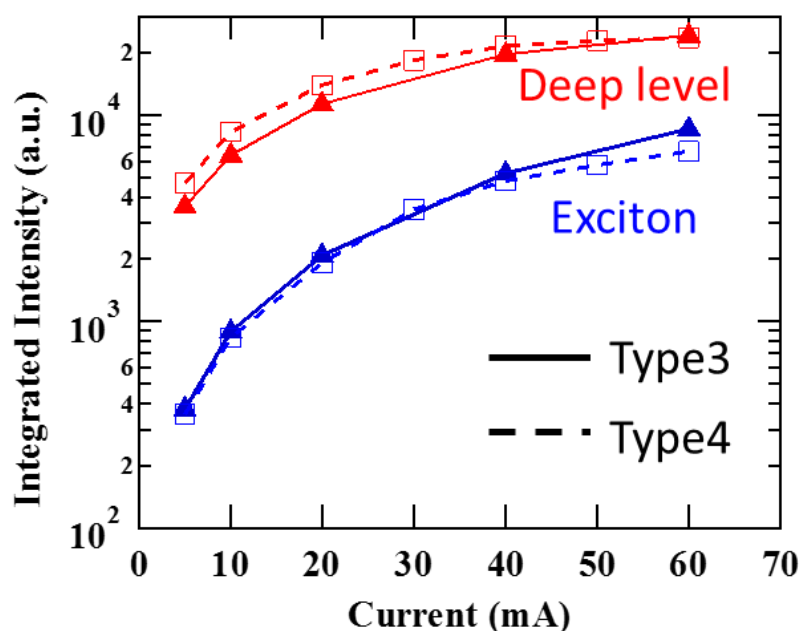


図 7.10 type3 と type4 における発光強度の比較

Type4 は、7.1 で計算した光が取り出せる発光体積が一番大きい、p 層の膜厚が 350 μm と n⁺層の 0.3 μm より 1000 倍も分厚いため i 層で発光した光は、p 層において自己吸収してしまい励起子発光は取り出しにくいと予測される。次に、IIa 基板、p 型基板(IIb)と n⁺層の透過率測定の結果を図 7.11(a)(b)に示す。透過率測定でダイヤモンドの n⁺層のみの透過率を測定するために、まず、基板(IIa)のみの透過率測定をし、次に n⁺層を成長させてからもう一度透過率測定を行った。n⁺層は基板の上(IIa 基板)に成長させてなくてはならないため原理上基板の透過率も引きずってしまう。そのため、基板のみの透過率と基板の上に成長させた n⁺層の透過率を比較することで、n⁺層が透過率にどのくらい影響があるかを調べた。ここで

の n^+ 層の合成条件は、第 2 章で示した合成条件と同一である。図 7.11(a)(b)で示されている IIa 基板と IIa+ n^+ 層、p 型基板の透過率は、1000 nm の波長においても透過率が大きく異なる結果となった。これは、試料のセット時の傾きなどによる表面反射、内部反射がおきているため長波長領域でも低い透過率となったと考えられる。図 7.11(b)からも理解できるように、全てのサンプルにおいて、励起子発光波長の 235 nm（黒い点線）付近で透過率は、波長が短くなるほど減少し始めるが、大きく透過率が減少し始めているのは 227 nm 付近である。ダイヤモンドのバンドギャップは、5.47 eV（227 nm）であるため、235 nm 付近では、大きな透過率の変化が見られないと考えられる。

図 7.12 に n^+ 層が IIa 基板波長 1000 nm 時の透過率を 100 % と規格化したとき結果を示す（1000 nm 時で透過率 100 % と仮定）。 n^+ 層が IIa 基板の上にあることで、短波長側の透過率がわずかに変化しているのが確認できる。しかしながら、極端に透過率は変化していない。よって、薄い n^+ は、自己吸収が小さいと考えられる。そのため、薄い n^+ 層からの発光強度と分厚い p 層側からの発光強度が一緒だったことは、p 層側の電極形状が光取り出し効率を上げるのに有効な手段であったためと思われる

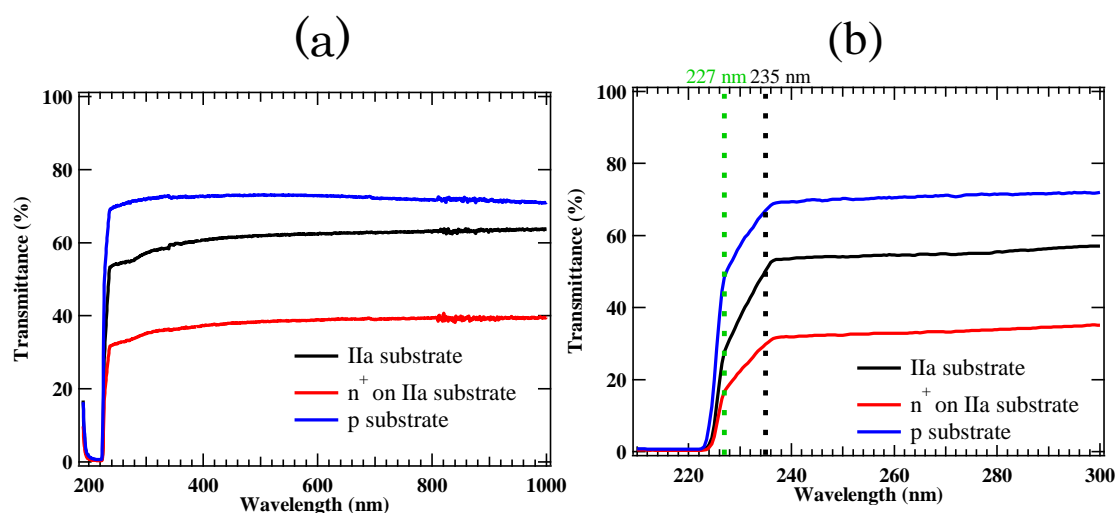


図 7.11 ダイヤモンド IIa 基板、 n^+ 層、p 型基板の透過率

(a) 透過率測定の実データ

(b) (a)の拡大図 210 nm~300 nm

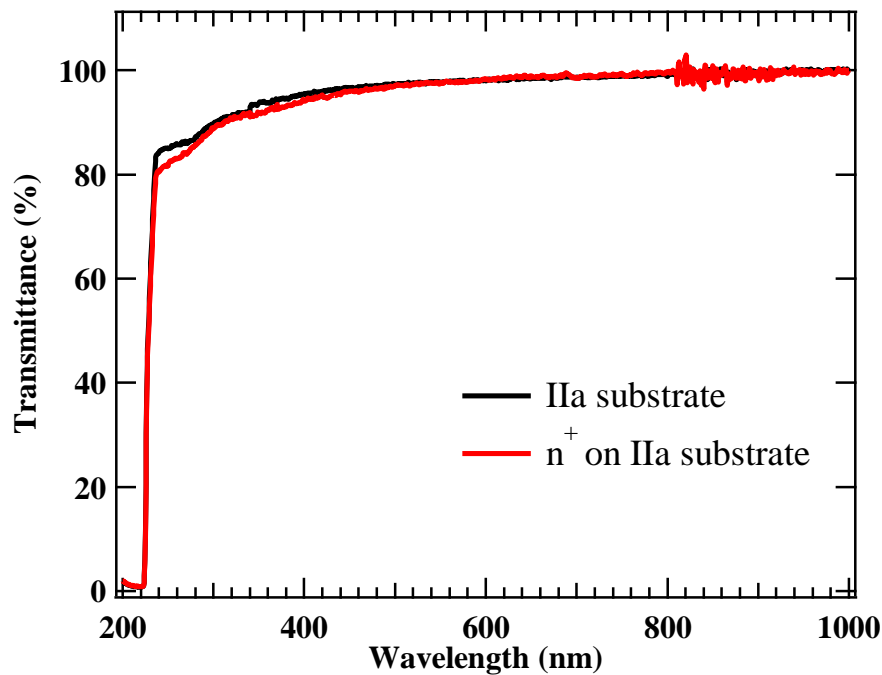


図 7.11 1000 nm で規格化したダイヤモンド IIa 基板と n⁺ 層の透過率

7.6 本章のまとめ

従来の電極形状とは異なる 3 つの電極パターンは、幾何学的に見積もると光取り出し効率が 2~4 倍程度増加するような構造で作製した。実験結果では、従来のタイプの電極形状と比べて励起子の発光強度が 2 倍増加させることに成功した。これは、電極下の発光を取り出せるようにしたため光取り出し効率が増加したと考えられる。しかしながら、今回行った光取り出し効率の改善は、電極の形状を変え電極下の発光を取り出そうとするものであり、ダイヤモンドの高い屈折率による全反射による影響は改善されていない。よって、光取り出し効率を大きく上げるためには、今後ダイヤモンドの微細加工などのプロセスが必要となると考えられる。

第 8 章 総括と今後の展望

8.1 本研究で得られた成果

各章で得られた結果をまとめ本研究について総括する。

第 2 章では、ダイヤモンド LED の試作プロセスについての詳細を述べ、ダイヤモンド LED の電流電圧 (I-V) 測定やエレクトロルミネッセンス(Electro luminescence: EL)測定について示した。作製したデバイスの電流電圧測定では、 ± 30 V において整流比が 10 桁あり、ダイオードとして良好な動作をしているのが確認される。EL 測定による、ダイヤモンド LED の深紫外線の発光出力が 0.13 mW、外部量子効率 0.009 %であった。LED の光取り出し効率がおよそ 1 %だと考えると、内部量子効率は、 ~ 1 %程度であると考えられる。そのため、ダイヤモンド LED の高出力化・高効率化においては光取り出し効率と内部量子効率双方の改善が必要であることを明らかとした。また、ダイヤモンド LED の自己発熱依存性においては、デバイス温度がジュール熱により上昇し、デバイス温度が増加することで、励起子の発光強度が増加することを明らかとした。

第 3 章では、第 2 章で観測された自己発熱によって発光強度が増加するといった興味深い現象を詳細に調べるために、ダイヤモンド LED の励起子発光強度の温度依存性を低温から高温にかけての実験を行った。自己発熱の影響が少なく、幅広い温度領域において励起子発光の観測ができるデバイスを作製するために、低抵抗率であり、ホッピング伝導を示す、高濃度ドーピング層の p^+ 層と n^+ 層を用いた。I-V 測定の温度依存性においては、低温の 83 K においても順方向 $+50$ V で、 10 A/cm² 以上流すことが出来、低温 (83 K) から高温 (473 K) まで、高い整流比で (整流比 ± 50 V で 7 桁以上) 動作するデバイスの作製に成功した。また、EL スペクトルの温度依存性においては、初めてダイヤモンド LED で 83 K の低温において励起子発光ピークを観測することに成功した。励起子発光強度の温度依存性では、83 K から 223 K 付近にかけては、温度が増加する程発光強度が減少していき、223 K から 473 K にかけては、温度が増加する程発光強度が増加する 2 つの傾向が存在することが示された。低温領域での発光強度の減少傾向は、自由電子・正孔と励起子の間の化学平衡の式から理解することができ、この解析結果から i 層内で電子と正孔の濃度に偏りがあることを指摘した。また、高温領域の発光強度が増加する現象は、内部量子効率が温度増加と共に増加していることを指摘した。

ダイヤモンドの励起子発光を観測するために、ダイヤモンド LED の EL 測定より観測を行っていたが、これらの測定結果は、ダイヤモンドの光学的特性とダイヤモンド LED の電気的特性が混在していた。そこで、第 4 章では、ダイヤモンドの光学的特性のみを観測するために、ダイヤモンドバルクを用いた、Photoluminescence(PL)法で温度依存性の測定を行った。PL 測定による励起子発光強度の温度依存性では、83 K から 473 K まで温度が増加するに従い、発光強度が減少傾向にあることが分かった。この傾向は、EL 測定によるダイヤモンド LED の 83 K から 220 K 付近にかけての励起子発光の温度依存性と同様の傾向を示して

いることを示した。ダイヤモンドバルクを用いた PL 測定では、発光強度が増加するような傾向は示さないことを明らかとした。このことから、EL 測定と PL 測定の測定方法の違いから、EL 測定において、i 層内へのキャリアの励起を行う n 層からの電子の注入、p 層からの正孔の注入である電氣的特性が影響していることを指摘した。

第 5 章では、ダイヤモンド LED の順方向動作時に、i 層内で電子・正孔の分布を定性的に調べることを目的とし、TCAD(Technology Computer Aided Design: TCAD)のデバイスシミュレーションを使用し 2 次元系での pin ダイオードについて定性的な計算を行った。TCAD シミュレーションによる順方向の（注入電流密度が 100 A/cm^2 ）、電子・正孔濃度の分布は、298 K においては、電子濃度が正孔濃度に比べ i 層内で、大きく分布を持っており $n_e=n_h$ となっている領域は i 層の一部であることが示された。 $n_e=n_h$ ではない箇所における励起子の生成数は、 $n_e=n_h$ の領域と比較して、電界による影響を考えなくても 2~4 桁程度低くなるため、励起子発光は i 層内で不均一だということを指摘した。温度依存性については、298 K から 473 K まで温度が増加するに伴い、i 層内での $n_e=n_h$ の領域が、i 層全体へと広がっていく傾向が示された。また、注入電流量は一定であるが、温度上昇に伴い i 層内全体で電子・正孔の濃度が増加する傾向が示された。これらの現象によって、高温領域で励起子の発光強度が、温度増加に伴い増加すると述べた。

第 6 章では、ダイヤモンド LED の i 層内における励起子発光分布を実験的に確かめるために、深紫外線顕微鏡の装置立ち上げを行い、励起子発光分布の測定を行った。励起子発光強度の発光分布は、i 層内で均一になっておらず、p⁺層側で強くなっており、n⁺層の付近では発光強度が弱くなっていることが明らかとなった。また、Deep level の発光分布についても、励起子発光分布同様に i 層内で偏りがあることを示した。しかしながら、第 5 章の TCAD シミュレーションによる電子・正孔濃度の分布で示された $n_e=n_h$ の領域よりも、励起子発光分布の実験結果から予測される $n_e=n_h$ の領域は広いことが示唆された。これは、TCAD シミュレーションに、ホッピング伝導層から注入されるキャリアのメカニズムや、励起子の存在などを考慮していないことから、実験結果とは異なると考えられる。励起子発光分布の温度依存性においては、温度が増加することにより i 層内で僅かながら発光範囲が広がる傾向を示したが、発光分布の広がりには励起子発光強度が 5 倍増加しているのに対してそこまで大きな変化ではなかった。i (p-) 層の移動度の温度依存性から、高温領域において、1 桁程度減少傾向にあることから、温度増加により i 層内でキャリア濃度の増加が励起子発光強度の増加現象が観測されるのではないかと考えられる。

第 7 章では、電極の直下で発光する光を取りだせるような 3 つの電極パターンを作製し、光取り出し効率の改善を行った。従来の電極形状とは異なる 3 つの電極パターンは、幾何学的に見積もると光取り出し効率が 2~4 倍程度増加するような構造で作製しところ、従来の電極形状と比べて励起子発光強度が 1.8 倍増加させることが確認され、光取り出し効率を増加させることに成功した。

8.2 今後の課題と展望

本研究において得られた成果を踏まえて、ダイヤモンド LED の高効率化への課題と展望について示す。

今後は、ダイヤモンド LED のキャリアの注入メカニズムの確定と共に、ダイヤモンド膜の高品質化が望まれる。

第3章で示したように、473K の時の方が室温に比べて発光強度が1桁以上増加しており、内部量子効率が改善される。この現象は、i 層内でのキャリア濃度が増加していることが大きな原因と考えられる。そこで、i 層内で電子濃度＝正孔濃度となるような、室温よりも温度の高い領域で動作させること想定したデバイス構造にすることで、現在1%程度と低い内部量子効率を桁で増加させることが期待できる。高温動作をさせる際には、i 層膜厚が重要となり、励起子の拡散長程度の膜厚にすることで、高い内部量子効率のダイヤモンド LED を作製することが可能だと考えられる。また、現時点でのダイヤモンド LED に用いている n 層は、P の濃度を $1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 程度高濃度ドーピングすることが可能であるが、この膜の補償率が~10%程度ある。そのため、室温においては電子が伝導帯に 10^{11}cm^{-3} 程度しか存在しない。補償がない膜を作製することができれば、室温において、伝導帯に電子が 10^{15}cm^{-3} 程度は存在し、室温でもバンド伝導が支配的になる。このことにより、pin ダイオードにおいて、n 層内の自由電子濃度が増加し、i 層への電子の注入がおきやすくなると考えられ、大きく温度を上昇させる必要がなく、i 層全体で $n_e = n_h$ とすることができると考えられる。高い温度を必要としないことは、自由電子・正孔と自由励起子の化学平衡の関係から励起子濃度は、増加し内部量子効率が増加することが期待できる。

また、これまで明らかになっていない、ダイヤモンド pin 接合におけるキャリア輸送における物理や、ダイヤモンドの自由励起子、自由電子、自由正孔、Deep level を含めた再結合過程が明らかになることで、高効率発光するためのデバイス設計・作製が詳細に議論できるようになると期待できる。

第7章で電極形状を変えたことにより、光取り出し効率が1.8倍増加させることに成功した。しかしながら、それでもダイヤモンド LED の光取り出し効率は数%程度であり、全反射の影響を避けることは出来ない。そのため、全反射の影響が小さくなるようなデバイス構造にする必要があると考えられる。同じ深紫外線発光する AlGaIn の LED においては、フォトニック構造やピラー構造などの微細構造を用いて光取り出し効率を改善する試みがなされており、数%から数十%まで増加することが可能とされている。そのため、ダイヤモンド LED の構造においても微細構造を作製し光取り出し効率の改善が求められるが、ダイヤモンドは、非常に硬く微細構造を作製するためのエッチング技術などは、まだ確立されていない。しかしながら、近年では Ni を触媒としたエッチングプロセスなどが注目されてきており、微細構造作製プロセスへの応用に期待できる。

これらの改善策をクリアすることで、ダイヤモンド LED の発光効率は現在のものよりも桁で増加することが可能だと考えられる。

謝辞

本研究を行うにあたって、懇篤なるご指導と御助言を賜りました産業技術総合研究所 および筑波大学 数理物質科学研究科 連携大学院教授 山崎聡博士に甚大なる謝意を表します。

本論文の副査を引き受けていただき、ご多忙の中、貴重な御助言をいただきました筑波大学大学院 数理物質科学研究科 電子・物理工学専攻 佐々木正洋教授、山部紀久夫教授に深く感謝申し上げます。

本研究にあたって終始懇切な御指導と御鞭撻を賜りました、また本論文の副査を引き受けていただいた、産技術総合研究所 招聘研究員 大串秀世博士、日本大学 村山和郎教授に深く感謝致します。

本研究を遂行するにあたり多大な御教示を賜るとともに、また本論文の副査を引き受けていただいた産業技術総合研究所 牧野俊晴博士に深く感謝致します。

本研究を行うにあたって、数多くの御助言と、御指導と御鞭撻を賜りました産業技術総合研究所 竹内大輔博士、小倉政彦博士、加藤宙光博士、加藤有香子博士、中島昭博士、に深く感謝致します。

本研究を行うにあたり、適切な御助言と御助力を頂き、また、日々の研究生活においてもお世話になった産業技術総合研究所 工藤唯義博士、川島宏幸氏、白田和也氏、金沢大学 松本翼博士、に深く感謝致します。

TCAD シミュレーションや、英文の校閲、でアドバイスをしてくれた産業技術総合研究所 Aboulaye Traore 博士に深く感謝いたします。

本研究の試料作製のプロセスにおいて、協力をして頂いた、テクニカルスタッフの梅野陽太氏、佐久間裕美氏、千田めぐみ氏、田澤亜美氏、厚く御礼を申し上げます。

カソードルミネッセンスの測定や発光出力の測定を手助けして頂いただけでなく、貴重な御助言して頂いた、物質・材料研究機構 小泉聡博士、寺地徳之博士、Alexandre Fiori 博士に深く感謝いたします。

本研究を進めるにあたり、活発な御議論いただきました、株式会社 東芝 鈴木真理子博士、物質・材料研究機構 大谷亮太博士、嶋岡毅紘博士に深く感謝いたします。

産総研での事務手続き、日々の生活で大変お世話になりました、三上舞子氏に心から感謝致します。

最後に、研究に対して理解を示し、全面的に協力してくれた家族に深く感謝します。

研究業績

原著論文

- D. Kuwabara, T. Makino, D. Takeuchi, H. Kato, M. Ogura, H. Okushi, S. Yamasaki, “Unique Temperature Dependence of Deep Ultraviolet Emission Intensity for Diamond Light Emitting Diodes”, Japanese Journal of Applied Physics, vol 53, 53, 05FP02、2014
- D. Takeuchi, S. Koizumi, H. Kawashima, D. Kuwabara, T. Makino, H. Kato, M. Ogura, H. Ohashi, H. Okushi, S. Yamasaki, “4 A/cm², 7kV normally-off diamond-emitter vacuum switch” ISPSD 2015 Proceedings
- D. Takeuchi, T. Makino, H. Kato, M. Ogura, N. Tokuda, T. Mastumoto, D. Kuwabara, H. Ohashi, H. Okushi, S. Yamasaki, “Free exciton luminescence from a diamond p-i-n diode grown on a substrate produced by heteroepitaxy” Physica Status Solidi A, 221,1 1862 2014
- Y. Kudo, D. Takeuchi, D. Kuwabara, T. Makino, M. Ogura, H. Kato, H. Okushi, S. Yamasaki, “Electron emission from nitrogen-containing diamond with narrow-gap coplanar electrodes” Japanese Journal of Applied Physics, vol 53, 05FP0, 2014

解説

- 「New Diamond」, 学会だより, 松本翼、桑原大輔、工藤唯義、小倉雅彦, 巻 111 号 (2012)
- 「New Diamond」, 学会だより, 小倉雅彦、桑原大輔、白田和也、大越康晴, 巻 117 号 (2015)
- 「New Diamond」, 学会だより, 桑原大輔、川島宏幸、大越康晴、小倉雅彦, 巻 119 号 (2015)
- 光アライアンス、牧野俊晴、山崎聡、桑原大輔 Vol.26 (2015)
- 「New Diamond」, 学会だより, 桑原大輔、巻 121 号 (2016)

国際会議

- D. Kuwabara, T. Makino, D. Takeuchi, H. Kato, M. Ogura, H. Okushi, S. Yamasaki, “Unique temperature dependence of deep ultraviolet emission intensity for diamond light emitting diodes” MRS JSAP-MRS Joint Symposia 2013/9/19
- T. Makino, T. Matsumoto, D. Kuwabara, H. Kato, D. Takeuchi, M. Ogura, H. Okushi, S. Yamasaki, “Static- and dynamic-electrical properties for diamond Schottky-pn diode” Hasselt diamond workshop 2014 2014/2/20
- T. Makino, D. Kuwabara, D. Takeuchi, H. Kato, M. Ogura, H. Okushi, S. Yamasaki, “Electrical properties of diamond p+-i-n+ junction using hopping p+ and n+ layers” Hasselt Diamond Workshop2015 (SBDD XX) 2015/2/25
- D. Takeuchi, S. Koizumi, H. Kawashima, D. Kuwabara, T. Makino, H. Kato, M. Ogura, H. Ohashi, H. Okushi, S. Yamasaki, “4 A/cm², 7kV normally-off diamond-emitter vacuum switch” ISPSD 2015 Proceedings 2015/5/12

- D. Kuwabara, T. Makino, D. Takeuchi, H. Kato, M. Ogura, H. Okushi, S. Yamasaki, “Diamond light emitting diodes - Temperature dependence of exciton emission –“ Japan-France CVD diamond power device workshop 2014/10/9
- D. Kuwabara, T. Makino, D. Takeuchi, H. Kato, M. Ogura, H. Okushi, S. Yamasaki, “Unique temperature dependence of deep ultraviolet emission intensity for diamond light emitting diodes” Conference on LED and its industrial application '14, 2014/4/23
- D. Kuwabara, T. Makino, D. Takeuchi, H. Kato, M. Ogura, H. Okushi, S. Yamasaki, “Electron-hole recombination processes in diamond pin diodes” 2016 MRS Spring Meeting & Exhibit (MRS) 2016/3/30
- T. Makino, D. Kuwabara, H. Kato, D. Takeuchi, M. Ogura, T. Matsumoto, H. Okushi, S. Yamasaki, “ Increase of light extracting efficiency for diamond deep-UV LEDs” International Conference on Diamond and Carbon Materials (ICDCM), 2012/9/5
- T. Makino, T. Matsumoto, D. Kuwabara, H. Kato, D. Takeuchi, M. Ogura, H. Okushi, S. Yamasaki, “ Carrier transport of diamond p+-i-n+ junction using hopping p+ and n+ layers” Hasselt Diamond Workshop 2013 SBDD XVIII, 2013/2/28
- T. Makino, T. Matsumoto, D. Kuwabara, H. Kato, D. Takeuchi, M. Ogura, H. Okushi, S. Yamasaki, “ Carrier transport of diamond p+-i-n+ junction using hopping p+ and n+ layers” the 1st French-Japanese Workshop "Diamond power devices, 2013/6/20
- T. Makino, D. Takeuchi, H. Kato, M. Ogura, Y. Kudo, T. Matsumoto, D. Kuwabara, K. Shirota, H. Okushi, S. Yamasaki, “Electronic devices using unique properties of diamond” 2013/9/19
- T. Makino, H. Kato, D. Takeuchi, M. Ogura, T. Matsumoto, D. Kuwabara, M. Yoshida, H. Okushi, S. Yamasaki, “Diamond Schottky-pn diode for low-loss power electronics” Japan-France CVD diamond power device workshop 2014/10/9
- T. Makino, D. Kuwabara, T. Matsumoto, H. Kato, D. Takeuchi, M. Ogura, T. Matsumoto, H. Okushi, S. Yamasaki, “Diamond p+in+ junction diodes using hopping p+ and n+ layers” 3rd French-Japanese Workshop DIAMOND POWER DEVICES 2015/7/9
- D. Takeuchi, S. Koizumi, T. Makino, H. Kato, M. Ogura, H. Kawashima, D. Kuwabara, H. Kawashima, D. Kuwabara, H. Okushi, H. Ohashi, S. Yamasaki, “Progress of Diamond PIN Diode Emitter with Negative Electron Affinity for High Voltage DC” ICEPE2015 2015/10/26
- S. Yamasaki, H. Kawashima, D. Kuwabara, T. Makino, H. Kato, D. Takeuchi, M. Ogura, “Dependence of electronic performance of diamond Schottky barrier diodes on fabrication methods of substrates” 2016 MRS Spring Meeting & Exhibit (MRS) 2016/3/30
- D. Takeuchi, S. Koizumi, T. Matsumoto, H. Kawashima, D. Kuwabara, T. Makino, H. Kato, M. Ogura, H. Kawashima, D. Kuwabara, H. Okushi, H. Ohashi, S. Yamasaki, “Large emission current density of diamond p-i-n diode type NEA electron emitters” 2016 MRS Spring Meeting & Exhibit (MRS) 2016/3/30
- T. Makino, H. Kato, D. Takeuchi, M. Ogura, T. Matsumoto, D. Kuwabara, S. Yamasaki, “Bipolar diamond diodes based on pn and pin junctions for power electronic devices” 2016 MRS Spring

国内会議

- 桑原 大輔, 牧野 俊晴, 竹内 大輔, 加藤 宙光, 小泉 聡, 小倉 政彦, 大串 秀世, 山崎 聡, “ダイヤモンド深紫外線 LED のメサ構造による発光スペクトルの変化” 第 73 回 応用物理学会学術講演会, 2012/9/13
- 桑原 大輔, 牧野 俊晴, 竹内 大輔, 加藤 宙光, 小倉 政彦, 小泉 聡, 大串 秀世, 山崎 聡, “ダイヤモンド励起子 LED のパルス電流注入のオンオフ比・温度依存性” 第 74 回 応用物理学会秋季学術講演会, 2013/9/18
- 桑原 大輔, 牧野 俊晴, 加藤 宙光, 竹内 大輔, 小倉 政彦, 大串 秀世, 山崎 聡, “ダイヤモンド LED における深紫外線発光の温度依存性” 第 75 回 応用物理学会秋季学術講演会 北海道、9 月 2014 年
- 桑原 大輔, 牧野 俊晴, 加藤 宙光, 竹内 大輔, 小倉 政彦, 大串 秀世, 山崎 聡, “ダイヤモンド LED における励起子発光の温度依存性” 第 62 回 応用物理学会春季学術講演会 2015/3/12
- 桑原 大輔, 牧野 俊晴, 加藤 宙光, 竹内 大輔, 小倉 政彦, 大串 秀世, 山崎 聡, “ダイヤモンドにおける励起子発光の温度依存性” 第 76 回 応用物理学会秋季学術講演会 2015/9/15
- 牧野 俊晴, 松本 翼, 桑原 大輔, 加藤 宙光, 竹内 大輔, 小倉 政彦, 大串 秀世, 山崎 聡, “ホッピング伝導層を用いたダイヤモンド p+-i-n+接合のキャリア輸送特性” 第 60 回 応用物理学会春季学術講演会 2013/3/12
- 牧野 俊晴, 加藤 宙光, 竹内 大輔, 小倉 政彦, 桑原 大輔, 松本 翼, 大串 秀世, 山崎 聡, “ダイヤモンド Schottky-pn ダイオードの電気特性の n 層膜厚依存性” 第 73 回 応用物理学会学術講演会 2012/9/13
- 牧野 俊晴, 桑原 大輔, 松本 翼, 加藤 宙光, 竹内 大輔, 小倉 政彦, 大串 秀世, 山崎 聡, “ダイヤモンド Schottky-pn ダイオードの電気特性” 第 61 回 応用物理学会春季学術講演会 2014/3/19
- 竹内 大輔, 桑原 大輔, 牧野 俊晴, 加藤 宙光, 小倉 政彦, 小泉 聡, 大串 秀世, 大橋 弘通, 山崎 聡, “ダイヤモンドの負性電子親和力を応用した真空パワースイッチ(4)” 第 75 回 応用物理学会秋季学術講演会 2014/9/18
- 牧野 俊晴, 桑原 大輔, 加藤 宙光, 竹内 大輔, 小倉 政彦, 大串 秀世, 山崎 聡, “ホッピング伝導層を用いたダイヤモンド p+-i-n+接合の電気特性” 第 62 回 応用物理学会春季学術講演会 2015/3/12
- 竹内 大輔, 小泉 聡, 牧野 俊晴, 加藤 宙光, 小倉 政彦, 川島 宏幸, 桑原 大輔, 大串 秀世, 大橋 弘通, 山崎 聡, “ダイヤモンド PIN ダイオード型 NEA 電子源を利用した真空スイッチ(IV)” 第 29 回ダイヤモンドシンポジウム 2015/11/19
- 桑原 大輔, 山崎 聡, “超低損失パワーデバイス実現のための基盤構築に関する研究” S A Tテクノロジー・ショーケース 2015、つくば、2015/1/21

- 桑原 大輔, 牧野 俊晴, 竹内 大輔, 加藤 宙光, 小泉 聡, 小倉 政彦, 大串 秀世, 山崎 聡, “ダイヤモンド pin ダイオードの発光特性 -励起子発光からのダイヤモンド pin ダイオード動作特性の評価-”第3回グリーンイノベーションシンポジウム 2016/3/1

受賞歴

- 筑波大学 修士論文 数理物質科学研究科研究科長賞 2014/03/25
- 第3回グリーンイノベーションシンポジウム ポスター賞 2016/3/1
- 2016 MRS Spring Meeting & Exhibit (MRS) 2016/3/31 Student Award(Diamond Power Electronics Devices)