

ダイヤモンド pin ダイオード型電子源の 活性層品質に関する光学特性からの評価

A study on luminescence of pin diode-type diamond electron emitters to evaluate the quality of the active layer

電気電子情報通信工学専攻 横田 貴恒
20N5100046H Takahisa YOKOTA

1. 研究の背景と目的

ダイヤモンドは負性電子親和力 (Negative Electron Affinity: NEA) というユニークな性質を持っている。ダイヤモンドの表面を水素で覆うと NEA が発現し、Fig. 1 のようにダイヤモンド内部の自由電子のエネルギーが外部の真空よりも高くなり、障壁なしで放出される。

この NEA という性質を利用して、ダイヤモンド pin ダイオードからの電子放出が観測されている [1]。pin 接合ダイオードは n 層から i 層に電子が、p 層から i 層に正孔が熱平衡状態での密度よりも十分多量に注入されることで、電子放出が生じると考えられている i 層に電子を連続的に供給できるため、高効率な電子放出が実現できる。

過去の研究より、高濃度の p 型基板と低濃度の p 型基板上に作製した pin ダイオードの電子放出効率は 300 倍も異なるということが知られていた[2]。本研究の先行研究ではそこに着目し、電子放出に影響を与える要因を明らかにすることを目的に、高濃度の p 型基板と低濃度の p 型基板上に作製した pin ダイオードの電気特性、電子放出特性、さらにカソードルミネッセンス (CL) やフォトルミネッセンス (PL)、エレクトロルミネッセンス (EL) を用いた光学特性の評価が行われた。

過去の報告の通りに電子放出効率が 2~3 桁異なる高濃度の p 型基板と低濃度の p 型基板を PL 測定したところ Fig.2 のような像が得られた。欠陥発光点を示す白点の密度が大きく異なった。このことから、基板のドーパ濃度が上に積層されている i 層の結晶品質に影響を与えていると考えられた。

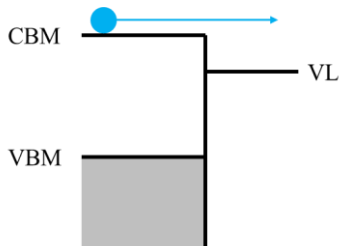
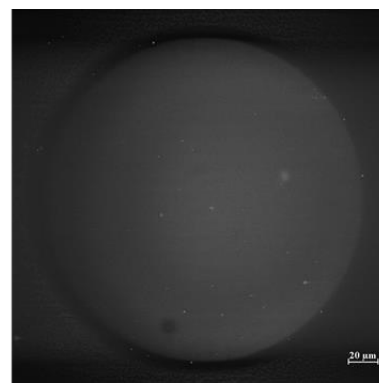
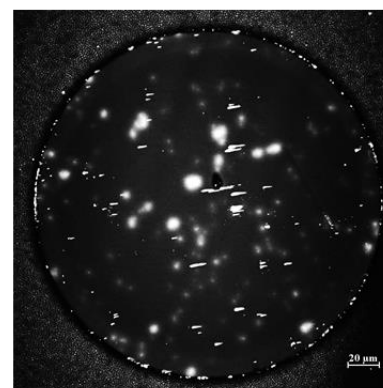


Fig. 1 負性電子親和力



低濃度p型基板ダイオード (L1)



高濃度p型基板ダイオード (H1)

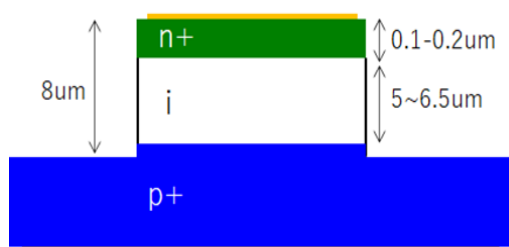
Fig. 2 PL 像

先行研究の結果より、低濃度 p 型基板を用いて pin ダイオードを作製すると結晶品質が良く電子放出効率が良いことが分かった。しかし低濃度 p 型基板ダイオードは、抵抗が高く大電流を流せないという課題がある。pin ダイオード型電子源の実用化を考えたときには大きな電流が流せる方が好ましく、大電流が流せてかつ電子放出効率の良いデバイスの作製が課題となっている。

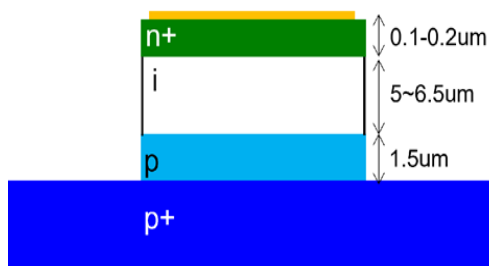
そこで本研究では先行研究の結果を踏まえ、p++基板を用いたダイオードの新規構造の pin ダイオードを作成し、そのダイオードの結晶品質の評価を光学特性から評価した。

2. ダイヤモンド pin ダイオードの作製

Fig. 3 に本研究で作製した pin ダイオード B0, B1 の断面図を示す。先行研究の p 型基板が低濃度の方が、上に積まれた i 層中の欠陥が少なく品質が良いという結果を踏まえて、p⁺基板の上に低濃度の p 層を積層し、その上に i 層を成膜することで、結晶品質が良く、かつ抵抗の小さいダイオードが作れるのではないかとアイデアのもと、Fig.3 (b)の構造のダイオード B1 を作製した。また、比較対象として従来の構造の pin ダイオード B0 も作製した。2つの試料は、積層が異なるが、デバイスの形状は同じである。



(a) B0 構造



(b) B1 構造

Fig. 3 pin ダイオードデバイス構造

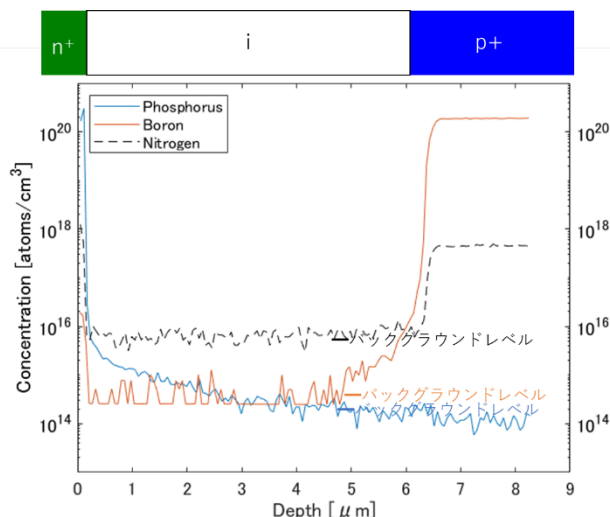
二次イオン質量分析 (SIMS) により、不純物濃度のリン (P)、ホウ素 (B)、窒素 (N) の深さ分布を分析し、B と P と N の結果を Fig. 4 に示す。P と N はどちらの試料も検出限界以下であったが、B1 では i 層中で B が検出された。

3. ダイヤモンド pin ダイオードの電気特性評価

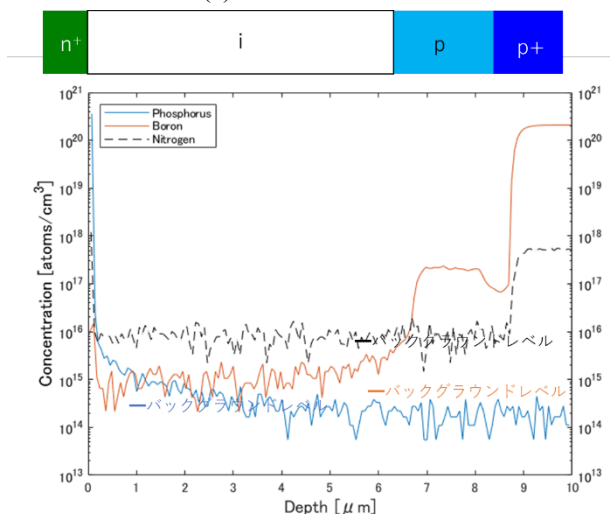
電流電圧 (I-V) 測定、容量電圧 (C-V) 測定により、作製した pin ダイオードの電気特性評価を行った。

Fig. 5 に I-V 特性を示す。順方向電圧 ±15 V で整流比は B0, B1 どちらも 10 桁以上であった。

C-V 測定で得られた結果と(1)式を用いて各試料の i 層の不純物濃度の深さ分布を算出したところ、どちらも i 層中の不純物濃度は $10^{14} \sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以下であった。



(a) B0 SIMS 結果



(b) B1 SIMS 結果

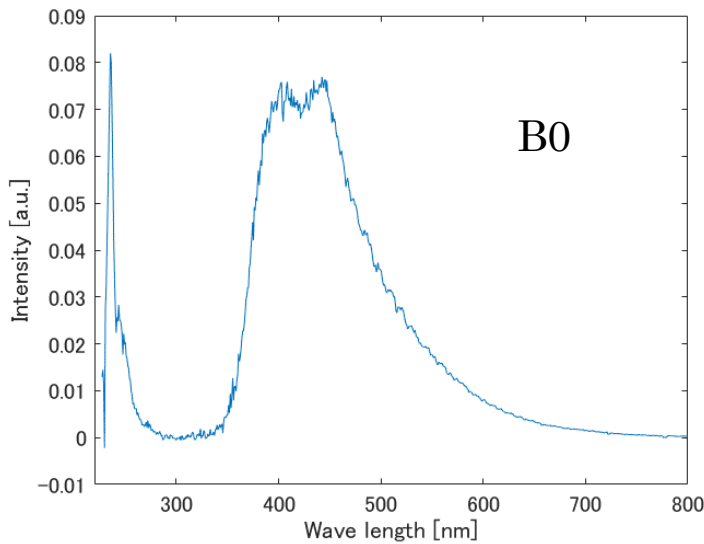
Fig. 4 SIMS 測定結果

$$N_i = \frac{2}{q\epsilon_r\epsilon_0 S^2} \frac{1}{d(C^{-2})/dV} \quad (1)$$

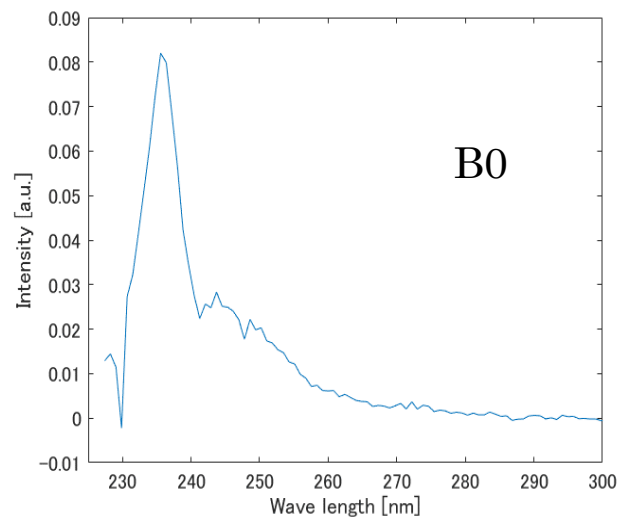
産出した深さ分布は、SIMS 測定結果とよく一致していた。

4. EL 特性評価

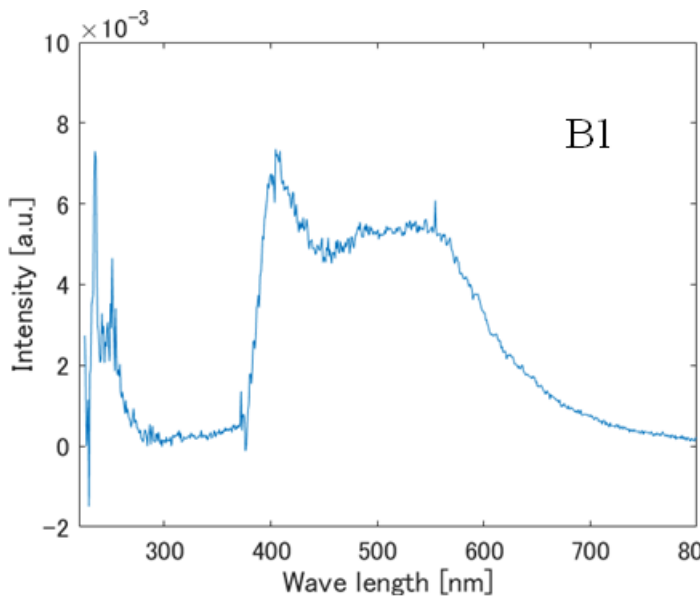
B0 と B1 の 180mA 注入時の EL スペクトルを Fig. 5 に示す。B1 は B0 と比べてスペクトルの大きさが 2 桁以上小さい結果となった。発光強度が 2 桁以上異なることから、B1 は B0 と比べて i 層の結晶品質が悪いと考えられる。SIMS 測定より B1 は i 層中でもボロンが検出されており、B1 の結晶品質が悪化したのは、不純物が入っているからだと考えられる。結晶品質が悪化した結果、欠陥などによりダイオード中のキャリアが非発光で再結合してしまったため発光強度が小さくなったと考えられる。



(a) B0 180mA 注入時

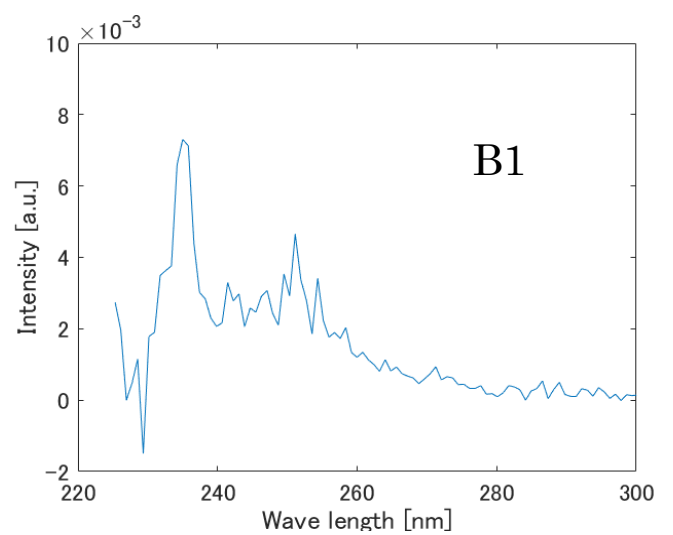


(a) B0 180mA 注入時



(b) B1 180mA 注入時

Fig. 6 EL スペクトル



(b) B0 180mA 注入時

Fig. 7 EL スペクトル紫外域

また、235 nm の自由励起子の発光以外に、高濃度 p 型基板からの発光であると考えられる、高濃度ボロンドープによる 245 nm 付近のブロードな発光が B0, B1 とともに観測された。紫外域の拡大図を Fig. 7 に示す。したがって、1.5 μm の厚さの低濃度 p 層を挟んだ B1 でも、i 層中のキャリアが基板に拡散して、高濃度 p 型基板の 245 nm のブロードな発光が観測されたと考えられる。

B0 に関して EL スペクトルをピークフィッティングし、発光の積分強度をもとめた。その結果を Fig. 7 に示す。B0 では、自由励起子発光も高濃度 p 型基板からの発光も積分強度が電流に対してスーパーリニアに増加した。それぞれの傾きを計算すると、自由励起子発光がおおよそ $I^{4.2}$ 、基板からの発光が $I^{2.2}$ となった。2つの発光がどちらも注入電流に対してスーパーリニアという結果は先行研究の結果を再現しているが、その傾きは先行研究での値を上回った。先行研究での値を上回った原因は 2つ考えられる。1つは自己発熱である。今回の測定では、得られる発光スペクトルが非常に弱く、自己発熱の可能性を排除した条件で測定することは困難であったため、B0 の測定では自己発熱した状態で測定した。

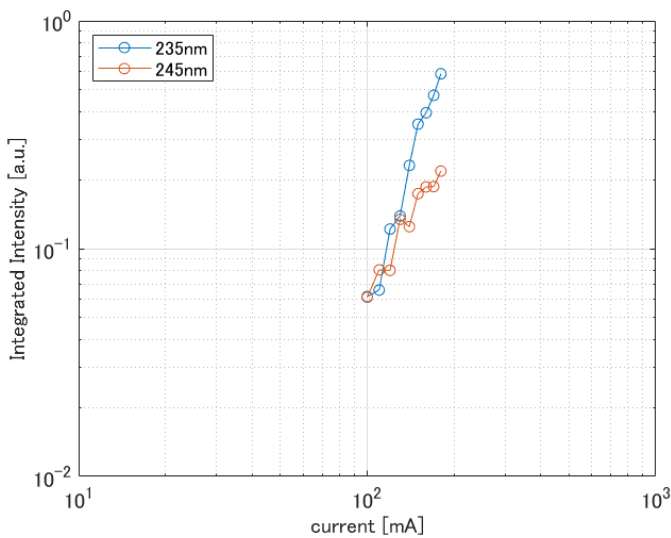


Fig. 7 積分強度

注入電流の増加にしたがって発熱の度合いが増していったことで発光強度の増加が加速したと考えられる。

2つ目は注入電流の多さである。過去の研究において、ダイオードに対して電流が高注入の状態になるとダイヤモンド pin ダイオードの自由励起子発光強度が非線形に増加するという報告がされている。バンドギャップ中の深い準位がキャリアで埋められた結果自由励起子の寿命が延びることで自由励起子発光強度が非線形に増加する。今回の測定では 100mA~180mA と先行研究での測定と比べて電流が多い条件で行ったため同じ現象が起こったと考えられる。

以上の2つが合わさることにより、高濃度 p 型基板からの発光は 2.2 乗、自由励起子発光は 4 乗という増加率になったと考えられる。

5. 総括

作製した試料の I-V 測定では、B0, B1 とともに ±15 V において 10 桁以上の整流比を確認でき、良好なダイオード特性を持つことが確認された。さらに、C-V 測定では i 層中の不純物濃度は $10^{14} \sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ であると求められた。また求めた不純物濃度の SN 比の違いから、濃度が低いながらも B0 と B1 で不純物濃度に違いが見られた。

EL 測定による pin ダイオードの結晶品質評価の結果、発光強度から、B0 の方が B1 より結晶品質が悪いと考えられた。この結果は SIMS 測定や CV 測定の結果からも言うことができた。

今後は、B0, B1 の CL 測定を行い EL 測定の結果と比較することで、発光スペクトルのより詳細な情報が得られるだろう。また CL 像を撮影することで視覚的に欠陥密度を評価できる。

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受け賜りました、産業技術総合研究所及び中央大学 理工学研究科 連携大学院教授 竹内大輔博士に甚大なる謝意を表します。

参考文献

1. D. Takeuchi, et al., Phys. Status Solidi A 210, No. 10, 1961 (2013).
2. Toshiharu Makino, Shokichi Kanno, Satoshi Yamasaki, Hiromitsu Kato, Hideyo Okushi, Phys. Status Solidi A 209, No. 9, 1754-1760 (2012).