

# ヘテロエピタキシャル・ダイヤモンドの室温紫外線発光

横田嘉宏(工博)・橘 武史(工博)・林 和志(工博)・小橋宏司(理博)

技術開発本部・電子情報研究所

## Ultraviolet Luminescence from Heteroepitaxial Diamond at Room Temperature

Dr. Yoshihiro Yokota · Dr. Takeshi Tachibana · Dr. Kazushi Hayashi · Dr. Koji Kobashi

Epitaxially grown diamond films on single crystal platinum produce ultraviolet cathodoluminescence bands due to exciton recombination emission, a characteristic of films with nearly no defects. In the case of heavily boron-doped ( $> 3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) diamond films, a unique luminescence band around 248 nm (5.00 eV) was observed. The 248 nm band was more intense at room temperature than at lower temperatures. This temperature dependence would be advantageous in the fabrication of ultraviolet emitting devices.

まえがき = ダイヤモンドは、バンドギャップが室温で 5.47eV (光の波長 225nm に相当)の半導体であり、電子線照射により励起すると、紫外線から可視光線にかけて様々な波長の光を放射する。この現象をカソードルミネッセンス (CL) という。その波長は、主にダイヤモンド中にどんな結晶欠陥あるいは不純物を含有するかによって決まるが、とくに結晶欠陥がきわめて少ない場合はバンド端発光と呼ばれるバンドギャップエネルギーに近い波長の紫外線が放射される。

ダイヤモンドのバンド端発光には、一般的には次の2種類がある。不純物をまったくドーピングしない場合は自由励起子に起因する 235nm (5.27eV) に主ピークを持つ発光が、ほう素 (B) をドーピングした場合は束縛励起子に起因する 238nm (5.21eV) に主ピークを持つ発光が現れる<sup>1)~3)</sup>。これらの自由励起子および束縛励起子発光は、いずれも低温で観測され、温度上昇にしたがい急激に強度が低下、室温ではほとんど消滅してしまう<sup>4)5)</sup>。その原因は、温度上昇にしたがい熱による励起子の解離確率が高くなるためと考えられる。

1995年に徳島大学の新谷義廣教授により、(111)面を有する白金 (Pt) 箔上にダイヤモンドを成長させると、同じ (111) 面を有するダイヤモンド薄膜が成長し、隣接する結晶粒子が融合したヘテロエピタキシャル膜となることが発見された<sup>6)7)</sup>。その後、当社との共同研究において、Pt 単結晶バルク基板、SrTiO<sub>3</sub> 基板の (111) 面上にスパッタ成膜した Pt 単結晶薄膜上にも同様にヘテロエピタキシャル・ダイヤモンド薄膜を合成することに成功した<sup>8)~10)</sup>。このヘテロエピタキシャル・ダイヤモンドは、転位の密度が  $10^8/\text{cm}^2$  と非常に少ないことが高分解能透過電子顕微鏡により明らかにされ、それを反映して CL でもバンド端発光が観測された。

ヘテロエピタキシャル・ダイヤモンドに B をドーピングしたとき、低濃度では前述のような束縛励起子発光が  $239 \pm 1 \text{ nm}$  ( $5.19 \pm 0.02 \text{ eV}$ ) の位置に観測された<sup>11)</sup>。しかしながら、3000ppm 以上の高濃度に B ドーピングすると、代わりに  $248 \pm 1 \text{ nm}$  ( $5.00 \pm 0.02 \text{ eV}$ ) にピークを持つまったく別の紫外線発光バンドが出現した。本論

文では、この新しい紫外線発光バンドについて述べる。

### 1. 実験方法

ヘテロエピタキシャル・ダイヤモンドの合成は、表面が (111) 面の単結晶バルク Pt 基板 ( $10 \times 2 \text{ mm}$ ) を、核発生促進のためダイヤモンド粉末懸濁液中で超音波を印加した後、石英反応管中でマイクロ波プラズマ化学気相合成 (CVD) 法<sup>12)</sup>により、メタン 0.3vol%、水素 99.7 vol% の混合ガスをもちい、基板温度 875 °C、ガス圧 50 Torr の条件でおこなった。原料ガスには、B ドーピングのため B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> を 80-6700ppm 混入した。二次イオン質量分析 (SIMS) によれば、ダイヤモンド中に含有された B はガス中の B/C 比とほぼ同じく、B/C = 3300ppm のとき  $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  であった。合成速度は 300nm/h で、膜厚 1.8~16 μm のものをもちいた。

CL の測定は、走査型電子顕微鏡 (JSM-840 型) に放物面集光鏡、分光器 (CT-25C 型、回折格子 600 本/mm、ブレイズ波長 300nm、スリット幅は波長 3.0nm に相当)、光電子増倍管 (R-376 型) を組込んだ装置をもちい、加速電圧 25kV、プローブ電流 1.0 μA でおこなった。

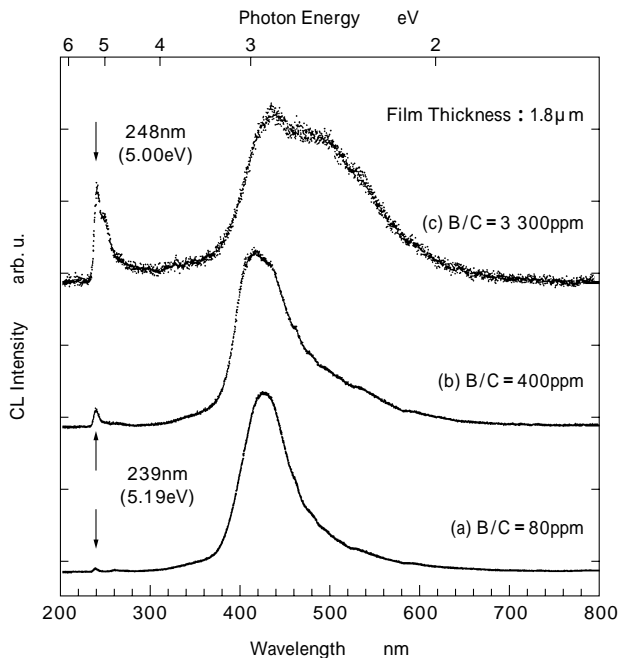
### 2. ドーピング濃度によるスペクトルの変化

第1図に、B ドープダイヤモンド薄膜の 89K における CL スペクトルを示す。膜厚は 1.8 μm、ドーピング濃度 (B/C) は、(a) 80、(b) 400 および (c) 3300ppm である。低濃度ドープの場合 (a, b)、 $239 \pm 1 \text{ nm}$  ( $5.19 \pm 0.02 \text{ eV}$ ) に束縛励起子発光が存在するが、高濃度ドープの場合 (c) は 239nm のピークが消滅し、 $248 \pm 1 \text{ nm}$  ( $5.00 \pm 0.02 \text{ eV}$ ) にピークが現れる。いずれもバンドギャップに近いエネルギーの発光が存在することから、結晶欠陥が比較的少ないダイヤモンドであることがわかる。

可視光領域 (およそ 380~760nm) に存在する幅広い発光バンドは、通常のダイヤモンドで見られるバンド A と呼ばれる発光で、転位の存在を反映している。

### 3. 可視光発光の消滅

Pt 基板上的ヘテロエピタキシャル・ダイヤモンド薄



第1図 Bドーパダイヤモンド薄膜の89KにおけるCLスペクトル  
 Fig. 1 CL spectra of B-doped heteroepitaxial diamond films recorded at 89 K

Arrows indicate the recombination radiation of the bound exciton at 239 nm in spectra (a) and (b), and the peak positions of the 248 nm band in spectrum (c)

膜は、膜厚を増加させると融合が進み、転位などの結晶欠陥が減少することがわかっている。写真1に、B濃度は3300ppm一定で、膜厚1.8μm(a)および16μm(b)の試料の走査電子顕微鏡写真を示す。(a)では向きの揃った三角形の結晶面を持ち(111)配向している粒子は30%程度であるが、(b)ではほとんどの粒子が融合して結晶粒界が消滅し、単結晶に近い表面形態となっている。

第2図中の(a)および(b)は、それぞれ写真1(a)および(b)に示した試料からの室温におけるCLスペクトルである。なお、第2図(a)と第1図(c)は、測定温度は異なるが同じ試料からのスペクトルである。第2図(a)では、各発光ピークの幅が広がり、微細構造が不明瞭化しているものの、基本的に同じ構造となっている。

しかしながら第2図(b)では、可視光領域のバンドAは消滅し、248nmバンドのみが存在している。同じ膜厚16μmでB濃度がさらに高い6700ppmの試料でも同じ構造のスペクトルがえられている。第2図(b)のような、可視光の発光がなくバンド端発光(ここでは248nm)のみのスペクトルが室温で観測されたのは、高濃度Bドーピングしたヘテロエピタキシャル・ダイヤモンド以外のダイヤモンドでは例がない。

ダイヤモンドにおけるバンドAなどの可視光発光ピークは、バンドギャップ中の転位あるいは点欠陥などの欠陥準位に起因することがわかっている。したがって、バンド端発光のみが存在し、可視光領域に発光ピークが存在しないことは、結晶欠陥がきわめて少ないことを示している。この結果は、透過電子顕微鏡の結果<sup>13)</sup>と一致する。

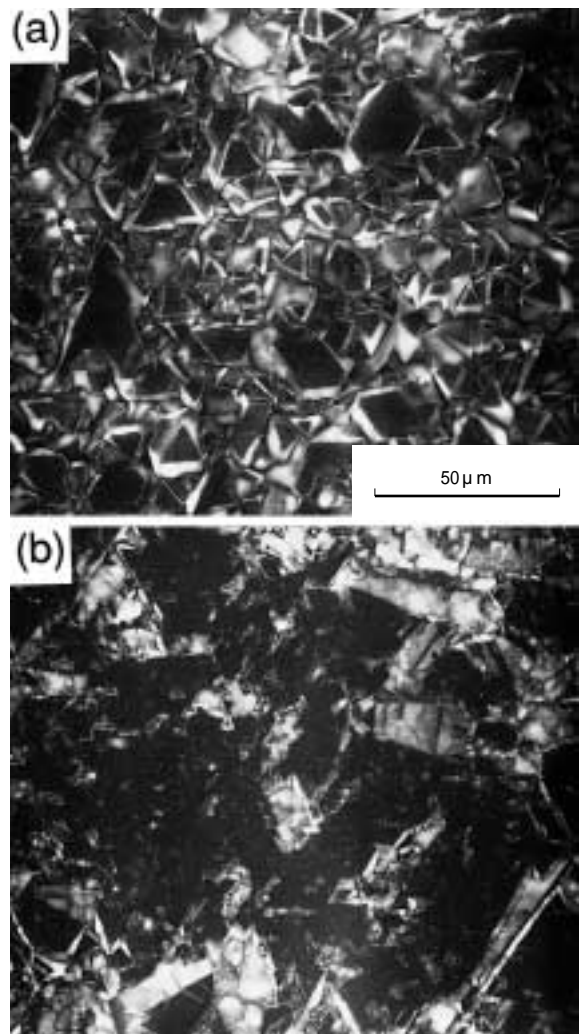
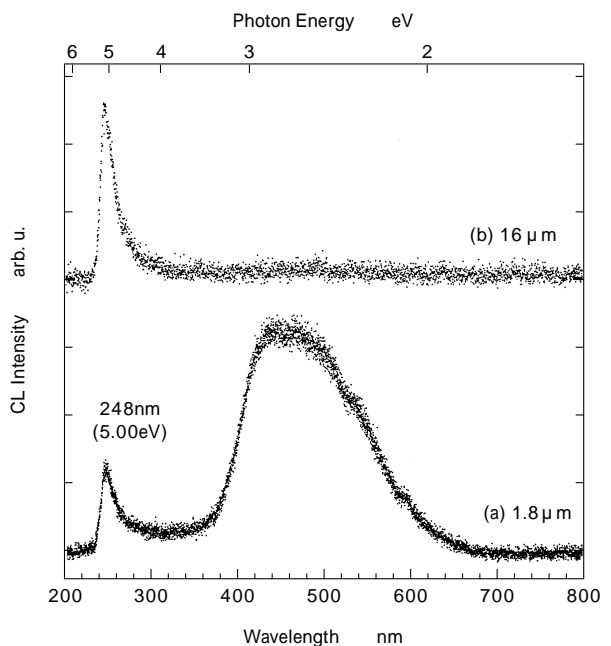


写真1 ヘテロエピタキシャル・ダイヤモンドの走査電子顕微鏡写真 膜厚：(a)1.8μm,(b)16μm

Photo 1 Secondary electron micrograph of heteroepitaxial diamond films of (a) 1.8 μm and (b) 16 μm thick.



第2図 Bドーピング濃度3300ppm 膜厚1.8(a)および16μm(b)のヘテロエピタキシャル・ダイヤモンドからの300KにおけるCLスペクトル

Fig. 2 CL spectra of heteroepitaxial diamond films recorded at 300 K : B/C = 3300 ppm  
 Film thickness is 1.8 (a) and 16 μm (b)

本稿では図示していないが、B濃度が1000ppm以下の試料では、膜厚が16 $\mu$ mであってもバンドAは消滅しない。これは、ヘテロエピタキシャル・ダイヤモンドは透過電子顕微鏡でたしかに転位が減少しているもののバンドAによって検出される程度の転位は依然として存在し、高濃度ボロドーピングによって転位はさらに減少すると考えざるをえない。

いっぽう、Bの高濃度ドーブと、結晶欠陥が減少することは、一見関連性がないように思えるかも知れない。たとえば、合成条件によっては、ダイヤモンド中にグラファイトが混在して析出する場合もあり、事実Pt基板とダイヤモンドの界面付近にはグラファイトの析出が見られる部分もある。しかしながら、少なくともヘテロエピタキシャル・ダイヤモンドの表面近傍にはグラファイトが存在していないことをX線回折とラマン散乱で確認している。

また、GaAsやGaPの結晶成長技術においては、アクセプタあるいはドナとなる不純物（ダイヤモンドではBがアクセプタ）を高濃度にドーブすると無転位の高品質な結晶が成長することが知られている。おそらく、母体元素の置換位置に入るある種の不純物は、結晶の歪みの吸収点となり、転位の成長を抑制していると考えられる。

#### 4. 室温で強度上昇する紫外線発光

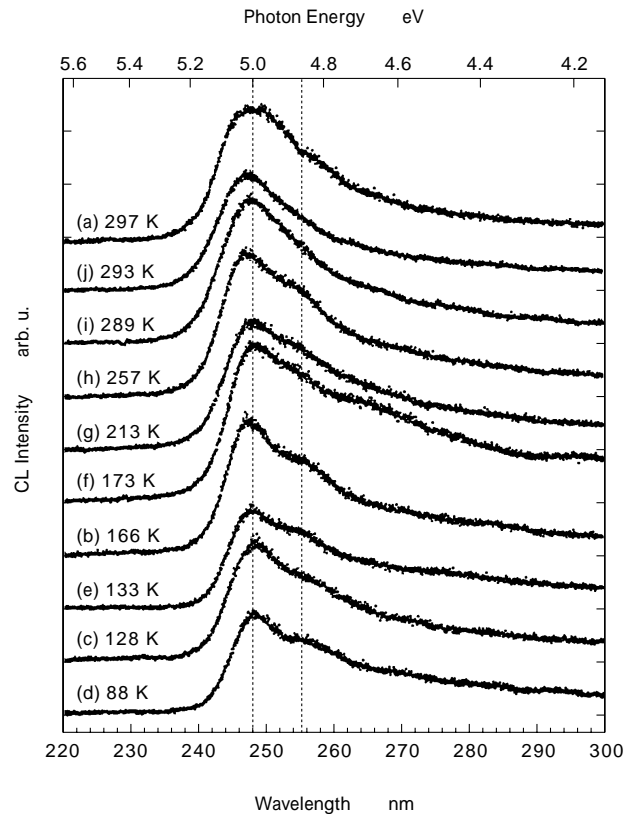
第3図は、220nm~300nmの紫外線領域のCLスペクトルの温度変化を示す。スペクトル(a),(b),(c),(d)の4スペクトルは、297Kから88Kまで下降させたとき、(e)から(j)の6スペクトルは、ふたたび上昇させたときである。温度が比較的高いときには微細構造が見られないが、低温になると長波長（低エネルギー）側にいくつかの副ピーク構造が現れる。これらの各副ピーク間のエネルギー差は160-180meVで、ほぼダイヤモンドの光学フォノンのエネルギー（167meV）に一致していることから、副ピークは主ピークのフォノンレプリカと考えられる。

温度上昇にしたがい、主ピークの強度は高くなり、室温では89Kのときの強度の1.4倍になる（第4図）。これは、従来の励起子発光の場合とは逆の傾向である。たとえば、ドーピング濃度が低い試料の89K[第1図(a),(b)]における紫外線領域の発光は従来の励起子発光であるが、室温では強度が落ち観測が困難になる。ピーク波長については、従来の励起子発光であれば温度上昇とともに長波長側にシフトするはずであるが、248nmバンドでは長波長シフトの傾向は見られない。

#### 5. 発光メカニズムの考察

以上のように、高濃度ドーブ・ヘテロエピタキシャル・ダイヤモンドに現れる248nmバンドは、ピーク位置、温度特性とともに従来の間接遷移束縛励起子とは大きく異なっており、低濃度ドーブ・ダイヤモンドに見られる間接遷移の束縛励起子発光から単に派生したとするモデル<sup>(14),(15)</sup>では十分に説明できない。

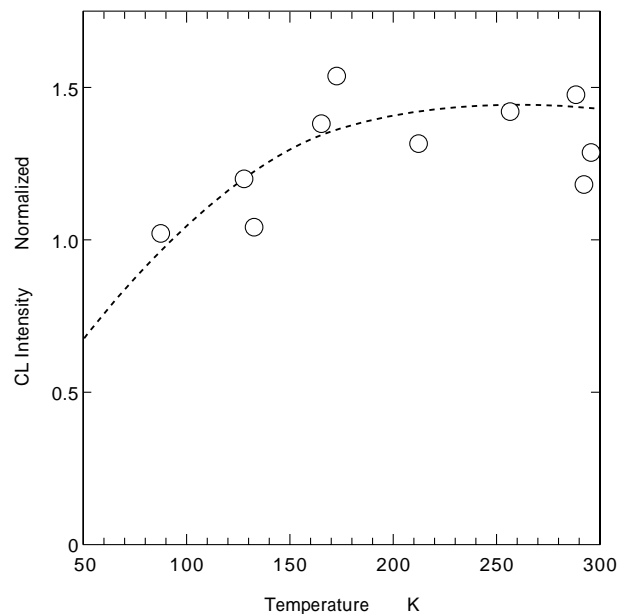
試料温度を低温から室温に上げたとき、複数のフォノンを介した非発光遷移の確率が高くなり、一般的には発



第3図 紫外線領域のCLスペクトル

297Kから88Kへ温度下降時(a)-(d)と88Kから293Kへ温度上昇時(e)-(j)

Fig. 3 Ultraviolet CL spectra when the temperature is decreased from 297 K to 88 K (a)-(d), and then increased to 293 K (e)-(j)



第4図 248nm発光ピーク強度の温度特性

Fig. 4 Temperature dependence of peak intensity of 248 nm bandw: the dashed line is for eye guide

光強度が低くなる。逆に室温でも発光強度が低下しない機構としては、

- (1) 数十 meV 以内に、より低い準位が存在し熱励起により高い準位へ励起される場合、
- (2) バンドギャップ間準位がほとんどない高品質な半

導体でバンド端間直接遷移の場合、

(3) 準位が深いためバンド端間が間接遷移であってもその影響をうけず直接遷移的となり遷移確率が高い場合、

が考えられる。

(1) は、ダイヤモンド中の束縛励起子の 60meV 上に存在する自由励起子はその例である。この場合、温度上昇とともに束縛励起子発光の強度が急激に低下し、自由励起子発光の強度が若干上昇する<sup>5)</sup>。しかしながら、束縛励起子が解離したものが自由励起子となるので、自由励起子と束縛励起子を合わせれば全体としては温度上昇とともに低下する<sup>5)</sup>。248nm バンドの場合には、低エネルギー側に束縛励起子に相当するような明確なピークが存在しない点、248nm バンドに付随する一連の発光帯では積分強度温度上昇時の低下が見られない点の 2 点で当てはまらない。

(2) は、高濃度 B による準位がバンドギャップ中に存在するので、直接適用することはできないことに加え、248nm バンドのように低温より室温のほうが強度が高くなる現象を説明できない。

間接遷移半導体では、不純物準位が浅いときには、伝導帯からアクセプタ準位への直接遷移確率は無視できるが、Si に深い準位を形成する In (不純物準位 0.16eV) などがドーピングされた場合には、伝導帯からその準位への直接遷移が観測されるようになる<sup>16)</sup>。ダイヤモンド中の B の場合でも、不純物準位が価電子帯から 0.37eV と深いため、伝導帯から不純物準位への直接遷移が起こりうる<sup>1)</sup>。したがって (3) がもっとも適当と考えられる。

このとき、伝導帯からアクセプタ準位 (0.37eV) への直接遷移エネルギーは室温で 5.10eV であり、発光ピーク (5.00eV) との差が 0.10eV である。この差は横光学フォノン (0.141eV)、縦光学フォノン (0.163eV)、横音響フォノン (0.087eV)<sup>1)</sup> などの典型的なフォノンとは異なっている。いっぽう、本論文における高濃度 B ドーピングは Mott 濃度 ( $2 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ ) を超えており、このような高濃度 B ドーピングしたダイヤモンドでは、波動関数のオーバーラップ<sup>17)</sup>と、不純物バンドの形成<sup>18)</sup>が起こることがわかっている。したがって、この 0.10eV

の差異は、波動関数のオーバーラップに起因する安定化エネルギーに相当するのではないかと考えている。

むすび=ヘテロエピタキシャル・ダイヤモンド薄膜の CL を測定し、高濃度に B ドープすると 248nm に主ピークを持つ紫外線発光が出現することがわかった。この 248nm バンドは、室温のほうが低温より高強度であるという特異な温度特性を示す。このことから、発光メカニズムとして、伝導帯と不純物バンド間の擬直接遷移モデルを提案したい。

また、上記の温度特性は、紫外線発光素子を作製する際には利点となる。

CL の研究は、大阪大学工学部電気工学科・伊藤利道助教授のご指導の下におこなわれた。ここに感謝の意を表します。

#### 参考文献

- 1) P. J. Dean et al. : Phys. Rev. , Vol. A140 (1965) , p.352 .
- 2) A. T. Collins et al. : J. Mater. Res. , Vol.5 (1990) , p.2507 .
- 3) H. Kawarada et al. : Appl. Phys. Lett. , Vol. 57 (1990) , p.1889 .
- 4) H. Kawarada et al. : Phys. Rev. B , Vol.47 (1993) , p.3633 .
- 5) L. H. Robins et al. : Phys. Rev. B , Vol.48 (1993) , p.14167 .
- 6) Y. Shintani : Extended Abstracts of The 56th Autumn Meeting , The Japan Society of Appl. Phys. , 26a-PA-1 (1995) , p.375 .
- 7) Y. Shintani : J. Mater. Res. , Vol.11 (1996) , p.2955 .
- 8) T. Tachibana et al. : Diamond and Related Mater. , Vol.5 (1996) , p.197 .
- 9) Y. Yokota et al. : Diamond Films and Technol. , Vol.6 (1996) , p.165 .
- 10) T. Tachibana et al. : Phys. Rev. B , Vol.56 (1997) , p.15967 .
- 11) Y. Yokota et al. : Appl. Phys. Lett. , to be published .
- 12) M. Kamo et al. : J. Crystal Growth , Vol.62 (1983) , p.642 .
- 13) M. Tarutani et al. : Diamond and Related Mater. , Vol.6 (1997) , p.272 .
- 14) H. Sternschulte et al. : Proc. 23rd Int. Conf. Phys. Semicond. , Vol.1 (1996) , p.169 .
- 15) H. Sternschulte et al. : Mat. Res. Soc. Symp. Proc. , Vol.423 (1996) , p.693 .
- 16) Y. E. Pokrovsky et al. : Soviet Phys. Solid State , Vol.5 (1964) , p.1373 .
- 17) B. Massarani et al. : Phys. Rev. B , Vol.17 (1978) , p.1758 .
- 18) T. Inushima et al. : Diamond Relat. Mater. , Vol.6 (1997) , p.852 .