

実施課題番号：2007A1879

実施課題名：高濃度ボロンドープダイヤモンドの赤外分光

実験責任者所属機関及び氏名：京都薬科大学 有本收

使用ビームライン：BL43IR

実験結果：

ダイヤモンドは、高硬度・高熱伝導率・低熱膨張率・化学的安定性など機能性材料として優れた特性を有し、オプトエレクトロニクスやパワーエレクトロニクス分野での次世代半導体材料として大きな注目を集めている。最近、プラズマ CVD 法による高品質ダイヤモンド薄膜の成長技術が確立してきた。特にボロン(B)を高濃度に添加した p 型半導体薄膜は非常に高い電荷移動度を示し、更に濃度を高くすると超伝導が発現する。またダイヤモンドは 235 nm 附近に室温励起子発光を示し、紫外線発光デバイスとしても注目されている。効率的なキャリヤ注入と pn 接合が可能になれば LED やレーザー発振が可能となる。ここで問題となるのは $10^{19} \sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ という極めて高濃度の不純物添加による結晶性の乱れである。これが超伝導転移温度や発光特性に深刻な影響を及ぼすという報告がある。CVD 合成で得られる B ドープダイヤモンドには炭素(C)以外にボロン(B)や水素(H)が含まれる。本研究では種々の B 濃度試料に対して赤外域の反射・吸収スペクトルを測定した。

測定は、ビームライン BL43IR の顕微実験ステーションで行った。光源の試料への入射角は約 30 度で、試料温度は室温である。用いた試料は、(100) および (111) 成長層を持つ高温高圧合成したタイプ IIa 純粋ダイヤモンド、および、高温高圧合成した窒素含有のタイプ Ib ダイヤモンド（厚み 1 mm 弱）基板上に CVD 成長させた種々の高濃度ボロンドープダイヤモンド薄膜結晶（厚み 1-3 μm 程度で、(100) および (111) 成長層を持つ）である。後者は、ボロン濃度 ($10^{19} \sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$) に応じて、半導体相および金属相（通常伝導相、超伝導相）をとる。

純粋ダイヤモンドの反射スペクトルは測定範囲 ($800\text{-}8000 \text{ cm}^{-1}$) でほぼ平坦であるが、ボロン濃度增加と共に低波数側の反射率が増加していくことが分かった。これは自由キャリヤによるドリーデモデルで説明される。

純粋ダイヤモンドの Γ 点光学フォノンは 1332 cm^{-1} の波数を持つが、対称性から 1 音子吸収は赤外禁制となっている。しかし、高濃度ボロンドープ試料では、 $1200\text{-}1400 \text{ cm}^{-1}$ の範囲の反射スペクトルに構造が確認された。これは、結晶性の乱れにより赤外禁制遷移が一部許容となって現れたものと解釈できる。ただし、反射スペクトルに構造をもたらすほど遷移強度は強くないので、CVD 成長層内の多重反射時における吸収が、反射スペクトルに見かけの構造をもたらしたものと思われる。また、純粋ダイヤモンドで見られた 2 音子領域の反射構造は濃度增加と共に小さくなる事が確認された。

純粋ダイヤモンドの赤外吸収スペクトルは $2000\text{-}2300 \text{ cm}^{-1}$ に 2 音子遷移による弱い吸収があるが、1 音子吸収は前述のように禁制である。超伝導相の試料では強い吸収のため、吸収スペクトルは測定できなかつたが、MI 転移（絶縁体-金属転移）前後の 2 種の試料では、1 音子領域に結晶性の乱れにより許容となった 1 音子吸収が確認された。