

# 次世代光・電子・スピndeバイスの創出に向けた ダイヤモンドの励起子光物性の解明

京都大学 大学院工学研究科 石井良太

Study on Excitonic Properties of Diamond for Realizing Next-Generation  
Optoelectronic, Electronic, and Spintronic Devices

Ryota Ishii

Department of Electronic Science and Engineering, Kyoto University

深紫外分光法を用いることにより、ダイヤモンドの励起子光物性を実験的に評価した。本研究の特長は、フォトルミネッセンス測定のための励起光源として深紫外 CW レーザを用いたことにある。これにより、極低温励起子の生成が可能となり、非常に狭線幅の発光スペクトルを獲得した。その結果、ダイヤモンドにおいて、同位体効果が励起子とフォノンに与える影響を精密に定量することに成功した。

Excitonic properties of diamond are studied in terms of deep-ultraviolet (DUV) spectroscopy. This study has a striking feature that a DUV continuous-wave laser is used as an excitation source. The excitation source generates low-temperature excitons and consequently, we observed the extremely narrow luminescence spectra. With the experimental results, we accurately determined the isotopic effect on excitons and phonons in diamond.

## 1. はじめに

次世代光・電子・スピndeバイスの基盤材料としてダイヤモンドが注目されている。これまで、ダイヤモンドの優れた電氣的・熱的性質を利用した高電子移動度トランジスタ・超高耐圧パワーデバイス、ダイヤモンドの強い励起子発光を利用した深紫外発光ダイオード、窒素-空孔欠陥中心を用いた高いスピンコヒーレンスを持つデバイスが提案または実現されている。

一方、ダイヤモンドの基礎物性については未だ不明瞭な部分が数多く残されており、とりわけダイヤモンドの励起子光物性は50年間に渡る未解決問題となっている [1,2]。ダイヤモンドの有する潜在可能性を最大限に引き出すためには、ダイヤモンドの基礎物性理解が不可欠である。そこで本研究では、ダイヤモンドにおいて、同位体効果が励起子・フォノン物性に及ぼす影響を明らかにすることに着目した。

自然界に存在する炭素は98.9%の $^{12}\text{C}$ と1.1%の $^{13}\text{C}$ の2つの安定同位体で構成されている。この比を天然存在比と言う。ダイヤモンドは炭素原子が結晶化した構造であることから、採掘することによって得られるいわゆる天然ダイヤモンドは天然存在比の炭素原子で構成されている。一方、近年、人工ダイヤモンドの結晶育成技術が著しく進展し、天然存在比ではないダイヤモンドの合成が可能となってきた [3]。そして、非天然存在比の人

工ダイヤモンドは天然ダイヤモンドと大きく異なる熱物性や励起子光物性を持つことが報告された [4]. このような, 同位体組成が物性に及ぼす影響のことを同位体効果と呼ぶ. これまでに, ダイヤモンドの励起子光物性に対する同位体効果を調べた研究は数多くあるが, 統一見解が得られているとは言いがたく, またカソードルミネッセンス法を用いた評価がほとんどである. 高エネルギーを持つ電子線照射は試料に熱いキャリア (hot carrier) や熱い励起子 (hot exciton) を生成してしまう [5]. その結果, 熱揺らぎによって観測信号が不明瞭になるといった欠点がある.

そこで本研究では, 深紫外連続波 (CW) レーザを励起光源としたフォトルミネッセンス (PL) 測定を用いて, 同位体効果がダイヤモンドの励起子光物性に及ぼす影響を実験的に評価した. CW レーザは極低温かつ低密度励起子を生成することが可能であり, 熱揺らぎの少ない信号を高 S/N 比で観測することが可能である. これにより, 同位体効果がダイヤモンドの励起子・フォノン物性に与える影響を精密に定量した.

## 2. 実験

まず, 実験で評価した試料について述べる. 天然存在比のダイヤモンド ( $^{12}\text{C}$ ) は高温高压法で合成されたものを使用した. ホウ素と窒素の含有率はともに 0.1 ppm 以下である. 合成方法の詳細は文献 [6] で詳細に述べられている. 非天然存在比のダイヤモンドとしては  $^{13}\text{C}$  を使用した. ラマン分光法により, この試料は 99% 以上の  $^{13}\text{C}$  で構成されることを確認している. 合成方法の詳細は文献 [3] で詳細に述べられている.

次いで, PL 測定系について述べる. 励起光源として, CW チタンサファイアレーザの第 4 高調波を用いた. 波長は 210nm に設定した. この励起光源を合成石英平凸レンズを用いて試料に集光した. そのスポット直径はおよそ 150  $\mu\text{m}$  である. 励起強度は 100nW から 3mW の間で変化させた. 試料からのルミネッセンスは 2 つの深紫外アポクロマティックレンズを用いてコリメートおよび分光器の入射スリットに集光した. 分光器に入射したルミネッセンスは回折格子によって分散し, 液体窒素冷却型電荷結合素子によって光電変換を行なった. 本実験系のエネルギー分解能はおよそ 1meV である. また試料の温度を変化させるにあたって, 熱伝導冷却型無冷媒クライオスタットを用いた. 試料部に付属している Si ダイオード型温度センサにより, 最低到達温度は 6.5K であることを確認した. 注意しておくべきこととして, 熱伝導冷却型クライオスタットでは, 試料と温度センサの位置が全く同じではないため, 温度センサの表示と試料の温度が必ずしも同一温度になるとは限らない. 以下では Si ダイオードの表示を Bath temperature と呼ぶことにする.

## 3. 実験結果

図 1 に Bath temperature が 6.5K のときの  $^{13}\text{C}$  の PL スペクトルを示す. 非常に多くのピークが観測されていることが分かる. 先行研究 [1] と比較および PL スペクトルの温度依存性を得ることにより, それぞれのピークを次のようにアサインした. A~C 発光は自由励起子発光であり, それぞれ TA フォノン, TO フォノン, および LO フォノンが関与した発光である. D 発光は束縛励起子発光である. 右下の添え字は関与したフォノンの数を示す. ここで, 重要なことは図 1 に示す各種発光線の線幅が, 深紫外 CW レーザを用いたことにより, 先行研究と比べて非常に細くなっていることである. 一般に, ダイヤモンドのような間接遷移型半導体における自由励起子発光の発光線幅は励起子温度

(Exciton temperature)に依存する。通常、Exciton temperature は Bath temperature を下回ることではなく、高エネルギー電子線照射や短パルスレーザーにより高密度励起などを行なうと、Exciton temperature と Bath temperature の乖離は大きくなる。本実験で用いた深紫外 CW レーザの場合、 $100 \mu\text{W}$  以下の励起強度で Exciton temperature を  $\sim 10\text{K}$  に保つことができることがわかった。この  $\sim 10\text{K}$  という値は先行研究と比べて低い Exciton temperature となっている。ここで、Bath temperature が  $6.5\text{K}$  にも関わらず Exciton temperature が  $10\text{K}$  となる理由は、前節で述べた通り、試料の実際の温度と温度センサの温度が熱伝導型クライオスタットでは必ずしも一致しないことによる。

以上のように、深紫外 CW レーザを用いることにより、非常に線幅の細い PL スペクトルを高 S/N 比で取得することができたので、 $^{12}\text{C}$  と  $^{13}\text{C}$  の PL スペクトルの比較を行なった。図 2 に、Bath temperature が  $6.5\text{K}$  のときの  $^{12}\text{C}$  と  $^{13}\text{C}$  の PL スペクトルを示す。 $^{12}\text{C}$  のスペクトルに関しては図 1 と同様のものである。 $^{13}\text{C}$  の PL スペクトルも非常に狭線幅の各種ピークを観測することができた。 $^{13}\text{C}$  の各種 PL ピークは  $^{12}\text{C}$  に対して一様に高エネルギー側にピークシフトしていることが分かる。また、そのエネルギーシフト量は各種ピークでそれぞれ異なっていることが分かった。これは発光起源の物理的性質を反映したものであり、これらを比較することにより、ダイヤモンドにおける同位体効果を議論することが可能となる。

#### 4. 考察

以下のダイヤモンドの同位体効果に関する考察では、 $^{12}\text{C}$  を  $^{13}\text{C}$  とみなして議論を行う。既に述べたとおり、 $^{12}\text{C}$  は  $98.9\%$  の  $^{12}\text{C}$  で構成されるためである。

まず  $B_2$  発光と  $B_1$  発光について考察を行う。これらの発光の違いは、 $\Gamma$  点における光学フォノンが関与するかどうかである。すなわち、 $^{12}\text{C}$  と  $^{13}\text{C}$  の  $B_2$  発光と  $B_1$  発光のエネルギー差を比較することで、 $\Gamma$  点の光学フォノンに対する同位体効果を議論することが可能となる。図 2 よりこのエネルギー差は  $6.6\text{meV}$  と見積もられた。先行研究における報告値 [7] と非常に良い一致をしており、我々の手法の正当性を示していると言える。続いて、 $D_0$  発光と  $D_1$  発光の比較を行なった。これらの発光の違いは、TO フォノンが関与するかどうかである。すなわち、 $^{12}\text{C}$  と  $^{13}\text{C}$  の  $D_0$  発光と  $D_1$  発光を比較することで、TO フォノンに対する同位体効果を議論することができる。図 2 よりこのエネルギー差は  $-4.9\text{meV}$  と見積もられた。この値も先行研究で報告されている値 [8] と良い一致をしている。このように TO フォノンに対する同位体効果を見積もることができたので、 $B_0$  発光と  $B_1$  発光のエネルギー差を比較することにより、励起子エネルギーに対する同位体効果を見積もることができる。そのエネルギー差は  $14.5\text{meV}$  と見積もられた。このエネルギーも先行研究 [8] と良い一致をしているが、注目すべきことは、本研究では、先行研究とは異なり、励起子エネルギーに対する同位体効果が完全に実験的に同定されていること

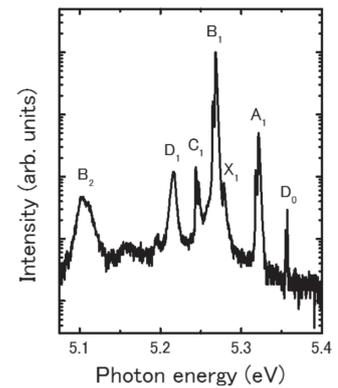


図 1 6.5 K における  $^{12}\text{C}$  の PL スペクトル

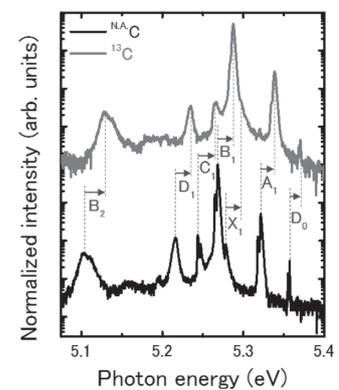


図 2 6.5 K における  $^{12}\text{C}$  (黒線) と  $^{13}\text{C}$  (赤線) の PL スペクトル

である。先行研究では、励起子エネルギーに対する同位体効果の同定にあたり、何らかの仮定が入っている。このようにして励起子エネルギーに対する同位体効果が見積もられたので、A 発光と C 発光のエネルギー差を比較することにより、TA フォノンと LO フォノンに対する同位体効果もそれぞれ 2.5 meV と 5.7 meV と見積もった。励起子エネルギーに加えて、TA フォノンに対する同位体効果を実験的に見積もったのは本研究が初めてである。X 発光については、その帰属が未だ明らかとなっていないため、本研究で議論を行うことはできなかった。今後、応力下 PL 測定や応力下吸収分光測定を行うことにより X 発光の起源が同定されれば、X 発光からもダイヤモンドの同位体効果に関する情報が抽出できると期待される。

## 5. 結論

従来のカソードルミネッセンス法による評価ではなく、深紫外 CW レーザを用いたフォトルミネッセンス法による評価により、ダイヤモンドにおける励起子とフォノンに対する同位体効果について実験的に評価した。深紫外 CW レーザは極低温励起子の生成を可能としたため、非常に狭線幅の PL スペクトルが得られた。得られた実験結果からダイヤモンドの同位体効果について議論を行い、 $\Gamma$  点の光学フォノンエネルギーについては先行研究と極めて良い値を抽出し、励起子エネルギーについては特に仮定を置くことなく完全に実験的に同定することに成功した。このような同位体効果の精密な同定は、今後のダイヤモンドのデバイス応用に向けて重要な知見を与えられられる。

## 6. 謝辞

本研究は、平成 28 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行なったものである。同助成会に心より感謝いたします。

## 7. 参考文献

- [1] P. J. Dean, E. C. Lightowers, and D. R. Wight, *Phys. Rev.* **140**, A352 (1965).
- [2] Y. Hazama, N. Naka, and H. Stolz, *Phys. Rev. B* **90**, 045209 (2014).
- [3] A. T. Collins, G. Davies, H. Kanda, and G. S. Woods, *J. Phys. C* **21**, 1363 (1998).
- [4] L. Wei, P. K. Kuo, R. L. Thomas, T. R. Anthony, and W. F. Banholzer, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3764 (1993).
- [5] C. A. Klein, *J. Appl. Phys.* **39**, 2029 (1968).
- [6] H. Sumiya and S. Satoh, *Diam. Relat. Mater.* **5**, 1359 (1996).
- [7] H. Watanabe, T. Koretsune, S. Nakashima, S. Saito, and S. Shikata, *Phys. Rev. B* **88**, 205420 (2013).
- [8] A. T. Collins, S. C. Lawson, G. Davies, and H. Kanda, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 891 (1990).