

研 究 報 告 書

「高純度ダイヤモンドの高分解分光と光機能の探索」

研究期間：平成 20 年 10 月～平成 24 年 3 月

研 究 者：中 暢子

1. 研究のねらい

ダイヤモンドは、優れた機械特性や電気特性に加え、多彩な物理現象の舞台となるモデル物質として知られている。特に近年は、ホウ素ドーパダイヤモンドにおける超伝導現象や窒素空孔中心を用いたスピンエレクトロニクスの研究が盛んである。しかしながら、高純度なダイヤモンド単結晶が得られるようになったのは最近の結晶成長技術によるところであり、半導体物理学としてのダイヤモンドの研究は立ち遅れている。本研究の目的は、電子材料、光学材料、生体応用への期待が高いダイヤモンドを中心に高純度物質の電子状態に関わる物性パラメータを高精度に決定する光技術を開拓することである。励起子状態の微細構造、電子正孔系の不純物や格子欠陥への捕捉、欠陥と周りの高密度キャリアの相関やデコヒーレンスの起源について実験的な知見を得ながら系統的な理解と議論を深め、ワイドギャップ半導体の特長を生かした光機能性を引き出すことを目指した。

2. 研究成果

【A. 単結晶ダイヤモンドにおける励起子と欠陥との相互作用】

ダイヤモンドは間接遷移型のバンド構造を持つにもかかわらず、励起子寿命は百ナノ秒程度にとどまることが知られている。我々は、高温高压法で作成される不純物濃度の異なる試料を用いて、励起子寿命の温度依存性と密度依存性を系統的に測定した。ダイヤモンド単結晶に不純物として導入された窒素とホウ素の濃度が共に 0.1ppm 未満の高純度結晶では、高温強励起のもとで励起子寿命が長くなることが分かった。一方、0.1～0.3ppm のホウ素を含む結晶では十ナノ秒以下の速い減衰が見られた。これらの寿命変化の起源を理解するため、ダイヤモンド結晶中での励起子と不純物準位、励起子と電子正孔液滴との相互作用をレート方程式に取り込み、シミュレーションを行った。その概念図を右図に示す。定量的な評価の結果、低温における励起子の短寿命化は電子正孔液滴への捕捉と不純物準位への捕捉で決まることを明らかにした。また、従来の積分

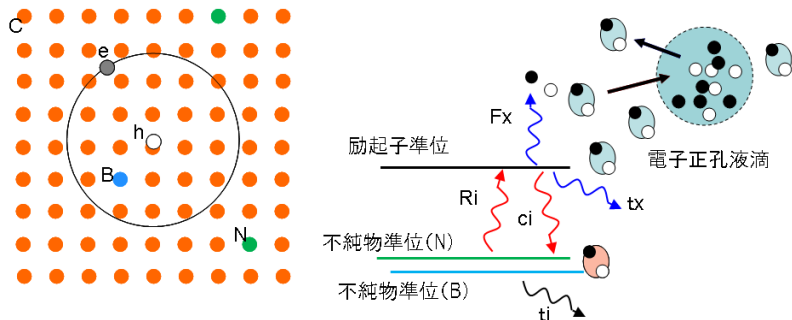


図 1 励起子と不純物、電子正孔液滴の相互作用の概念図。

吸収強度では検知できなかった0.03ppm程度の不純物の濃度を、励起子寿命の温度依存性の変化から推定できることを見出した。

【B. 高純度ダイヤモンドにおける間接励起子の微細構造】

ダイヤモンドにおけるスピン軌道相互作用は約 6meV と小さいため、励起子の微細構造には交換相互作用との競合が反映されるという理論が提案されている。しかし、ダイヤモンドは間接型半導体であるため、吸収分光による微細分裂の観測は極めて困難である。また多くの場合、励起子系の温度が格子温度より高くなり、発光分光により微細構造を分離することもこれまでは困難であった。我々は、励起子のフォノン吸収端近傍での波数選択励起により低温の励起子を選択的に生成し、その発光スペクトルを

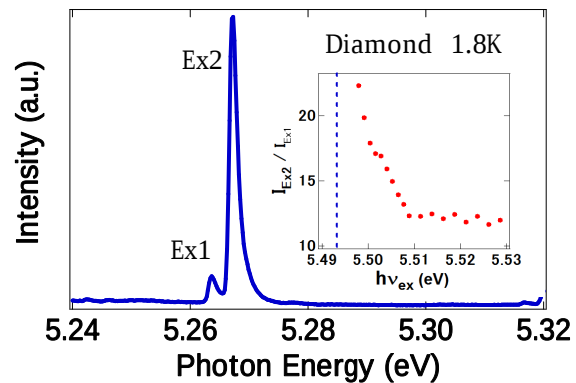


図 2 ダイヤモンドにおける励起子のフォノン側線発光のスペクトル。挿入図: 2つの微細構造準位の発光強度比の励起光子エネルギー($h\nu_{ex}$)依存性。

高分解能で計測することに成功した。図 2 に、低温下での励起子フォノン側線の高分解スペクトルの例を示す。結晶温度 1.8 ケルビンでは、3.6meV の分裂幅を持つ 2 つの準位からの発光線が明瞭に分離された。また、注目すべき結果として、励起光子エネルギーがフォノン吸収端(挿入図の破線)に近づくと、2 準位の発光強度比の顕著な変化が観測された。発光強度比のエネルギー依存性の解析から、微細構造準位の基底状態と第一励起状態がそれぞれスピン三重項とスピン一重項を基底としながら有限波数においては波動関数の混合がおきていることを見出した。

【C. ダイヤモンドナノチップの 3 次元ラマンイメージング】

化学気相成長法により作られる、ダイヤモンドナノチップと呼ばれる数ナノメートル径の先端を持つピラミッド型のダイヤモンド微結晶(図 3a)は、これまで電子顕微鏡を用いて広く研究されてきたが光学測定はほとんど行われていなかった。本研究では、共焦点ラマン顕微鏡を用いて 3 次元ラマン分光を行い、ナノチップの光学特性と結晶の内部構造を調べた。ダイヤモンドナノチップからは、光学フォノンに由来するラマン線が 1332cm^{-1} 付近に観測され、ナノチップが高い結晶純度を持つことが示された(図 3b)。このラマン線の 3 次元スキャンを行うと、ナノチップの中心付近でのみラマン線の赤方シフトと線幅の広がりが観測された。シフトと線幅広がりには線形の相関があり、原因として結晶内部に歪みが生じてい

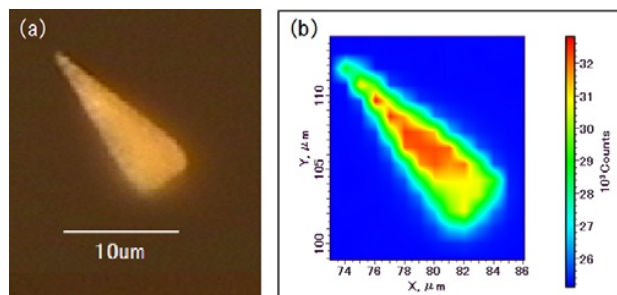


図 3 (a)ダイヤモンドナノチップの光学顕微鏡像。(b)ラマン線強度による 2 次元イメージ。

るものと考えられる。ラマンシフトの解析により、この歪みは引っ張り方向の圧力によるもので、圧力の大きさは数 GPa に及ぶことが分かった。

3. 今後の展開

ダイヤモンドの電子励起状態の最低準位がスピン三重項的な性質を持っていることが分かったことは、この物質の電子正孔系の相図上に新たな凝縮相をもたらす可能性を示唆している。ダイヤモンドの励起子のボース凝縮の臨界密度は理想ボース気体を仮定すると11ケルビンであり、臨界温度以下への冷却が簡単ではないシリコンやゲルマニウムに勝る、量子凝縮相探査の新しい舞台が開けたといえる。一方、上述の研究テーマ A,B の融合として、スピン三重項準位の寿命測定や、スピン状態の混合と関連するゼーマン効果の観測は今後の重要な課題である。また、波数選択励起は電子正孔系の温度や密度を制御しながら生成することができる手法であり、今後は励起子系のみならず、電子正孔液滴やプラズマ相の生成に波数が与える効果を精査し、量子物質相の光制御につなげたい。また、同様の手法を各種半導体に適用することにより、電子正孔の持つ波数の効果を吟味する広範な展開が期待できる。

ダイヤモンドナノチップについては、深紫外域の励起子発光やバンド端発光などを調べ、圧力分布を利用した新規光機能を実証したい。本研究では、圧力分布を明らかにするために可視光領域のラマン散乱を顕微分光システムで測定した。このシステムは可視光用に設計された既存装置であり、深紫外域での動作は不可能である。本研究の課題の一つとして新たに設計し、現在構築中である紫外顕微分光システムを研究期間内に完成させ、深紫外での顕微分光を実現させる。また、試料形状もこれまでのピラミッド型にこだわらず、日々進化している化学気相成長法を注視しながら試料形状やサイズの最適化を試み、ワイドギャップ半導体の特長を生かした光特性の発現に向けてさらなる探索を続けたい。本研究で明らかになったナノチップ内のひずみ分布は、現在応用研究が進んでいる AFM 探針の堅牢化に直結していると考えられるため、より簡易にひずみを検知する手法の開拓やひずみ低減に向けての指針探査も重要である。フォトリソグラフィ分野では、これまで主流であったシリコン(Si)から、より短波長領域で作動するシリコンカーバイド(SiC)への展開が進んでいると聞いている。“半導体”ダイヤモンドの理解の深化とともに、それを利用する技術が進歩し、近い将来にダイヤモンドフォトリソグラフィへと展開することに期待したい。

4. 自己評価

高純度単結晶ダイヤモンドにおける電子正孔系の不純物や格子欠陥への捕捉を定量的に評価し、理解する枠組みを構築することができた。また、ノンドープの高純度ダイヤモンド単結晶では、従来の積分吸収では観測にかからない 10^{15}cm^{-3} レベルの微量の不純物の存在を示唆する結果が得られ、ダイヤモンドにおける半導体物理学を深めるための実験を行う上での前提条件や、試料作成技術へのフィードバックの指針が得られた。

励起子状態の微細構造については、ナノ秒波長可変レーザーを用いた高分解分光を開拓することによって、吸収スペクトルでは観測困難な微細構造準位の分裂を発光をプローブとして明瞭に観測し、スピン状態を含めた微細構造の解明につながる重要な手がかりを得ることができた。

また、群論を用いた理論計算にも大きな進展があり、高純度物質の電子状態に関わる物性パラメータを高精度に決定する光技術を開拓する、という本研究の目標を達成することができたと考えている。

ナノチップダイヤモンドは、当初は外部圧力を加えてひずみを作り出すことを計画していた。予想と異なり、外部圧力がなくても、空間的に不均一な内部ひずみが存在することが本研究により明らかになった。ラマン散乱という光学プローブにより微結晶内の三次元的なひずみ分布の様子を高い空間分解能で可視化し、さらに圧力の大きさを見積もる手法を開拓できたことは、意義ある成果であったと自負している。

5. 研究総括の見解

ダイヤモンドはワイドギャップ半導体としての応用に大きな期待を持たれながら、高純度な単結晶が得られないことから電子物性の研究は立ち後れていた。中研究者は、最近の結晶成長技術の発展により得られるようになった高純度ダイヤモンド単結晶を用いて、電子状態に関わる物性パラメータを高精度に決定する光技術を開拓し、励起子状態の微細構造、電子正孔系の不純物や格子欠陥への捕捉、欠陥と周りの高密度キャリアの相関やデコヒーレンスの起源について実験的な知見をベースに系統的な理解を深めることを目的として研究を進めた。高分解分光手法を駆使して、3つの異なる視点から実験研究を進め成果を挙げている。第一に単結晶ダイヤモンドにおける励起子と欠陥の関係について研究し、励起子と不純物準位、励起子と電子正孔液滴との相互作用を明らかにした。第二に高純度ダイヤモンドにおける間接励起子の微細構造を解明する研究で新規な現象を見いだした。第三にダイヤモンドナノチップの3次元ラマンイメージングから結晶内に数 GPa に及ぶ引っ張り歪みの存在を見いだした。

今後は、ダイヤモンドの高分解分光の実験研究を継続し、ワイドバンドギャップ半導体としてのダイヤモンドの電子物性をより深く理解することに集中し、近い将来のダイヤモンドフォトリソの開花へとつなげることを期待したい。

6. 主要な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

	1. J. Omachi, N. Naka, K. Yoshioka, M. Kuwata-Gonokami: Formation control of electron-hole droplets in diamond by a weak pulse injection, Journal of Physics C: Conference Series 148, 012051-1-3 (2009).
	2. N. Naka, J. Omachi, H. Sumiya, K. Tamasaku, T. Ishikawa, and M. Kuwata-Gonokami: Density-dependent exciton kinetics in synthetic diamond crystals, Phys. Rev. B 80, 035201-1-7 (2009).
	3. Christian Sandfort, Jan Brandt, Christoph Finke, Dietmar Fröhlich, and Manfred Bayer, Heinrich Stolz and Nobuko Naka: Paraexcitons of Cu ₂ O confined by a strain trap and high magnetic fields, Phys. Rev. B 84, 165215-1-7 (2011).

(2) その他(主要な学会発表、受賞、著作物等)

1. Hajime Hirabayashi, Nobuko Naka, Koichiro Tanaka, Makoto Kuwata-Gonokami, Yuri P. Svirko, and Alexander N. Obraztsov: Three-dimensional Raman imaging of diamond nanotips, International Workshop "Nanocarbon Photonics and Optoelectronics"(Koli, Finland, August 2010).
2. J. Omachi, T. Suzuki, N. T. Long, K. Yoshioka, N. Naka, and M. Kuwata-Gonokami: Mid-infrared dielectric response of electron-hole droplets in diamond, EXCON '10 (Brisbane, Australia, July 2010).
3. Yuji Hazama, Nobuko Naka, Makoto Kuwata-Gonokami, Koichiro Tanaka : Wave-vector-dependent intra-excitonic transition rate in diamond, International Conference on Correlation Effects in Radiation Fields (Rostock, Germany, September 2011).
4. Nobuko Naka, Ikuko Akimoto, and Masanobu Shirai: Exciton-exciton scattering studied by time-resolved cyclotron resonance International Conference on Correlation Effects in Radiation Fields (Rostock, Germany, September 2011).
5. Koirala Sandhaya, Nobuko Naka, and Koichiro Tanaka: Temperature dependence of decay time due to excitons bound by oxygen vacancy in Cu₂O, Poster Award (GCOE Symposium: Emerging Frontiers of Physics, February 2010).