

第6章 高品質ホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜のエキシトン再結合発光

6.1 緒言

前章では、高品質の単結晶ダイヤモンド薄膜の合成法を見出し、電子デバイス及び光デバイス化に必要な基板全体にわたる原子レベルでの平坦化に成功した。この薄膜では、室温でエキシトン発光が観察された。本章では、まず始めに、エキシトン発光を観察する上で、新たに開発したカソードルミネッセンス測定装置の構成と特徴について述べる。そして、CL より調べたダイヤモンド薄膜のエキシトン発光の特徴を述べる。最後に、ダイヤモンドを紫外線発光素子としての可能性について議論する。

6.2 実験装置

6.2.1 紫外領域観察用 CL 測定装置の構築

前章で述べた可視光領域(300 nm~800 nm)を観測の対象としたカソードルミネッセンス(CL: Cathodoluminescence)測定装置は、試料からの光を分光器まで転送するのに光ファイバを使用した。使用した光ファイバは、300 nm 以下の光に対して透過損失が増大するため、ダイヤモンドのエキシトン発光(5.27eV: 235 nm)を中心とするバンド端付近(6.2 eV~4.1 eV: 200 nm~300 nm)からの発光を観測することが困難であった。また、励起電子ビーム電流を増加させると、高密度のエキシトン効果による様々な発光が期待されるが、これを調べるには、nA から μ A までのビーム電流が必要である。

本研究では、ダイヤモンドのバンド端付近の発光を観測するため、光ファイバを使用しないCL測定装置を開発した。

図 6.1 に本研究で用いた CL 測定装置とその概略図を示す。本装置は、汎用のHITACHI社製S-450走査型電子顕微鏡(SEM: Scanning Electron Microscopy)を改造したもので、試料からの微弱な短波長光を最小限の損失で分光器に転送するため、CL集光光学

系の楕円鏡とレンズにより光を分光器のスリットに集光させた。これにより、光ファイバーの伝送特性による透過損失が無くなり、ダイヤモンドのバンド端発光観察が可能になった。また同時に、プローブ電流を増大させるため電子銃のフィラメントの距離を調整し、100 μA までのプローブ電流制御を可能にした。

本装置は、励起源、CL集光光学系、分光系、検出系、制御及びデータ処理系そして、試料冷却系からなる。励起源は、ヘアピン型タングステンフィラメントの電子銃で、最大30kVまでの加速電圧を得ることができる。また、励起源は、100 μA までのプローブ電流が得られるように電子銃を調整した。プローブ電流の測定は、ファラデーカップを自作し、KEITHLEY社製610C電流計により測定した。CL集光光学系は、試料からのCLを集光するため試料とSEMの対物レンズ間に楕円面鏡を設置した。楕円面鏡により受光し集光された光は、収差補正の組み合わせレンズ系を通し分光器へ転送した。分光系は、JOBIN YVON社製H-20モノクロメータを使用した。回折格子は、300本/mmの刻線、ブレイズ波長250nm、2.4nm/mmの逆分散を持つ。分光器本体は、新たに作製した傾斜調節可能なステージ上に設置し、SEMの試料室側面と接続した。検出系は、HAMAMATSU社製R955-07サイドオン型光電子増倍管(PMT: Photomultiplier Tubes)を分光器の出射側に設置した。このPMTは、160nm—900nmで感度を持つ。PMTの駆動電圧は、-900Vである。検出する信号は、ファンクションジェネレーター(KIKUSUI ELECTRONICS, 458A)及びビームブランカー(HITACHI, S5073)により入射電子ビームを2000Hzに変調し、同期したCL信号をロックインアンプ(NF ELECTRONIC INSTRUMENTS, 5600A)により増幅しS/Nを向上させた。制御及びデータ処理系は、分光器、電子ビームの走査をGP-IBインターフェイスを介しコンピュータにより制御した。これにより、任意の位置に電子ビームを固定しCLスペクトルを測定することができる。また、電子ビームを2次元に走査することで、SE像に対応したCL像を得ることができ、記録された画像データに対し、画像処理や定量的な解析が行える。試料冷却系は、液体窒素冷却によるコールドヘッドを作製し試料ステージに取り付けた。試料の可動域を十分確保するため、コールドヘッドと試料ホルダ間は、平網銅線により接続した。これによる到達温度は、120Kである。Table 1にCL測定条件および測定環境をまとめた。

6.3 ホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜からのエキシトン再結合発光

本節では、前章で見出した極低 CH_4 濃度合成法により合成した高品質ダイヤモンド薄膜のエキシトン発光をカソードルミネッセンス法を用いて評価する。ここでは、エキシトン再結合発光の強度、半値幅、ピークポジションに対する温度依存性、さらに、高密度状態のエキシトンに関する実験結果を示す。

エキシトン発光スペクトルの測定には、UV-光ファイバに変更した可視光領域用の CL 測定装置を用いた。分光器は、刻線数 300 本/mm、ブレード波長 250 nm のグレーティングを使用し、スリット幅は、0.25 mm である。CL の検出には、CCD を使用した。励起電子ビーム加速電圧は 10 kV、プローブ電流は 1 nA である。測定温度は、15 K - 300 K の間で変化させた。測定試料は、極低 CH_4 濃度 ($\text{CH}_4/\text{H}_2=0.025\%$) 合成法により得られた薄膜で、膜厚は 1.8 μm である。

6.3.1 エキシトン発光スペクトル

図 6.2 に試料温度 40 K で観測した、バンド端付近からの CL スペクトルを示す。観測した光子エネルギー領域 4.76 eV-5.90 eV (波長領域 210 nm-260 nm) から主に、 B_1 : 5.28 eV と B_2 : 5.13 eV に位置する発光ピークが観測された。 B_1 と B_2 はそれぞれ、前章で示したように、ダイヤモンドの TO フォノンを伴ったフリーエキシトンとそのフォノンレプリカからの発光に一致する。また、 B_1 の発光強度と比較し約 1/80 の強度のピークが B_3 : 4.97 eV の位置に観測された。さらに、 B_1 ピークの裾には、 A_1 と C_1 の 2 つのピークがオーバーラップし、発光ピークが十分に分離されていない。正確なピーク位置を得るために、観測した光子エネルギー領域に対して、Gaussian 関数を使いスペクトルをフィットした。図 6.2 中の白丸は実験値を示し、実線で示すいくつかのピークはフィッティングによって与えられた結果を示す。これにより、 B_1 ピークの裾には、 A_1 : 5.33 eV と C_1 : 5.23 eV の位置に弱いピークがあることを示すことができた。その強度は、 B_1 と比較し A_1 、 C_1 それぞれ、1/15、1/17 であった。

最近、含有不純物濃度が 1% 以下で定義される高純度の天然 IIa 型ダイヤモンドに変わり、ダイヤモンドの準安定相により成長した高压高温合成 IIa 型ダイヤモンドが、CVD ダ

ダイヤモンド薄膜のリファレンスとして使用されるようになってきた。ここでは、バンド端発光の特徴を見極めるため、極低 CH₄ 濃度合成法により成長させたダイヤモンド薄膜と高圧高温合成 IIa 型ダイヤモンドの比較を行った。

図 6.3 に、高圧高温合成法により合成された高純度 IIa 型ダイヤモンドからのバンド端発光スペクトルを示す。測定条件は、上記と同様である。主なピークが、A₁、B₁、B₂、B₃ に観測された。また、B₂ の低エネルギー側には D₂ がみられる。最も強い発光を示すピーク B₁ は、図 6.2 のピーク B₁ と比較し半値幅が広く、特に低エネルギー側に裾を持つ。そこで、上記と同様に、正確なピーク位置を得るために、観測した光子エネルギー領域に対して、Gaussian 関数を使いスペクトルをフィットした。図 6.3 の実線は、B₁ より低エネルギー側のピークについてフィティングを行った結果を示す。このフィティングによって、図 6.2 と同様の位置のピーク A₁: 5.35 eV、B₁: 5.28 eV、B₂: 5.12 eV、B₃: 4.95 eV の他に、ピーク D₁: 5.24、と D₂: 5.08 eV を見出された。

図 6.4 にダイヤモンドの間接エキシトンの再結合発光過程の模式図を示す。間接遷移型の半導体では、エキシトンが再結合する際、運動量保存のためにフォノンを放出あるいは吸収することが必要となる。この時、放射する光子のエネルギーは、次式の様に表される。

$$h\nu = E_g - E_x - E_p \quad (1)$$

ここで、 E_g はバンドギャップ、 E_x はエキシトンの束縛エネルギー、 E_p は関与するフォノンエネルギーを示す。また、上記の遷移は、1 つあるいはそれ以上の光学フォノンを同時に放出する事も可能である。したがって、エキシトン発光スペクトルの光子エネルギーの低エネルギー側、つまり長波長側には、次式に従ったピークが繰り返し現れる。

$$h\nu = E_g - E_x - E_p - mE_{op} \quad (2)$$

ここで、 m は 1 回の遷移で放出される光学フォノンの数で、 E_{op} は光学フォノンエネルギーである。ただし、 m の増加と共に遷移確率は低くなり発光線の強度は弱くなる。

図 6.5 に、ダイヤモンドの [100] 方向 (14 面体で表示される、面心立方格子の第一 Brillouin ゾーンの Γ 点から X 点方向) に伝搬するフォノンの分散曲線の模式図と Dean *et.*

al.[1]によって見積もられているフォノンエネルギーを示す。ダイヤモンドの分散曲線[1-3]の特徴は、第一 Brillouin ゾーンの Γ 点で、TO(Transvers Optical: 横波光学)フォノンと LO(Longitudinal Optical: 縦波光学)フォノンが縮退し、X 点では LO フォノンと LA(Longitudinal Acoustical: 縦波音響)フォノンが縮退している。この時、フリーエキシトンの再結合に強く関与するフォノンは、Dean *et al.*[1]の結果に従うと、TO、LO、TA(Transverse Acoustical: 横波音響)フォノンである。

観測するダイヤモンド薄膜が高純度で低欠陥濃度であるならば、(1)式及び(2)式に従ったダイヤモンドの固有発光ピークのみがバンド端から得られる。そこで、図 6.2、図 6.3 で得られた発光ピークの実測値との対比を行った。Table 2 にその結果を示す。ここでは、 E_g : 5.49 eV(間接バンドギャップ)、 E_x : 0.08 eV(フリーエキシトンの結合エネルギー)、 E_{BX} : 0.055 eV(フリーエキシトンとダイヤモンド格子位置に置換したボロン原子間の束縛エネルギー)の値を仮定した[4-6]。これより、薄膜で観測されたピーク A_1 、 B_1 、 C_1 はそれぞれ TA、TO、LO フォノンを伴ったフリーエキシトンによる固有発光ピークとして同定できる。さらに、 B_2 、 B_3 は、5.28 eV に位置するピーク A_1 に 1 つ及び 2 つの TO フォノンが含まれたフォノンレプリカと良く一致する。一方、高圧高温合成 IIa 型ダイヤモンドからは、 A_1 、 B_1 、 B_2 、 B_3 に相当する、ダイヤモンドの固有発光に加えて、 D_1 、 D_2 にピークが観測されている。 D_1 、 D_2 は、明確にピーク分離され観測されていないが、試料温度変化と共に発光強度も変化するため束縛エキシトンからの発光であることが考えられる。 D_1 、 D_2 は、フリーエキシトンとダイヤモンド格子位置に置換したボロン原子との束縛エネルギー0.055eV を考慮する事によって観測値と良い一致を示すことがわかった。これより、リファレンスと使用した高圧高温合成 IIa 型ダイヤモンドには、ボロンが不純物として混入していることが示唆される。

以上の結果から、極低 CH_4 濃度合成法により合成したダイヤモンド薄膜のバンド端付近からは、高純度で低欠陥濃度の試料からのみ強く現れるダイヤモンドの固有発光であるフリーエキシトン発光のみが観測されることがわかった。これは、観測した薄膜が十分に不純物の混入が抑制された薄膜になっていることを示す。

6.3.2 エキシトンピーク強度の温度依存性

図 6.6 に、試料温度 40K から 290K における、極低 CH₄ 濃度合成法により合成したダイヤモンド薄膜のバンド端発光スペクトルを示す。B₁: 234.8 nm(5.28 eV)に位置するフリーエキシトンピークは、室温から観測することができた。フリーエキシトンピーク強度は、試料温度の減少と共に急激に増加し、110 K で最大となった。110 K では、290 K の約 36 倍の増加を示した。逆に、110K 以下では、温度減少とともにピーク強度が減少し、40 K では 110K の約 0.6 倍になった。

図 6.7 は、片対数プロットによるフリーエキシトンピーク強度と温度の逆数の関係を示す。エキシトンピーク強度は、試料温度の減少とともに指数関数的に増加している。ここでは、エキシトンピーク強度の振る舞いを前章で示した、 $I(T) = I(0) / [1 + C \exp(Ex/kT)]$ を使ってフィットした。実線は、フィッティングの結果であり、これより $I(0)=1879.5$ 、 $C=9402.9$ 、 $Ex=0.13036$ が得られた。結果、エキシトンの束縛エネルギー Ex は、130meV と見積もられた。一方、試料温度 110K より低温側では、フィットした実線と実測値の間で誤差が大きくなることがわかった。

評価に用いた薄膜は、可視領域から H3 センタからの発光が唯一観測された。そこで、同様に、H3 ピーク強度の温度変化を調べた。図 6.8 に、H3 ピーク強度の温度依存性を示す。H3 ピーク強度は、試料温度の減少と共に減少するが、110K 以下の温度では、ほぼ一定になった。110 K 以下の温度で、エキシトン発光強度が減少していくのに対し H3 センタからの発光強度は一定であり、その間には、前章で得られたような Band A 発光とエキシトン発光強度の関係のような相補性がみられない。従って、少なくとも H3 センタは、エキシトン発光プロセスを抑制する原因ではないことを示唆した。これより、110 K 以下の温度に対するエキシトン発光強度の減少については、他のメカニズムによる検討が必要である。

以上の結果、極低 CH₄ 濃度合成法により合成したダイヤモンド薄膜のエキシトンは、130 meV の大きな結合エネルギーを示した。そして、エキシトンの結合エネルギーを反映して、室温でエキシトン発光を観察した。

6.3.3 エキシトンピーク半値幅の温度依存性

ここでは、極低 CH₄ 濃度合成法により得られた高品質なホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜の半値幅を評価する。

図 6.9 は、極低 CH₄ 濃度合成法により得られた薄膜のエキシトン発光スペクトルを示す。観測温度は 18 K、波長分解能は、0.1 nm である。図の中の実線は、Lorentzian 関数を用いて実験値をフィッティングした結果を示す。フィッティングによりスペクトルの半値幅(FWHM: Full Width at Half Maximum=半値全幅)は、0.24 nm(5 meV) と見積もられた。観測したピーク形状は、Lorentzian 関数による分布形状と良い一致を示した。また、半値幅は、十分小さく、Robins *et al.*[6] が報告しているダイヤモンド孤立粒子と比較して一桁小さい。一般に、スペクトルは、結晶中の欠陥による歪みや不純物混入による純度、そして測定波長分解能により制限されブロード化される。このことから、少なくともスペクトルをブロード化する原因の 1 つである欠陥などによるひずみの不均一緩和の発生が少ないことが考えられる。特に、測定波長分解能と得られた半値幅の値が非常に近いため、半値幅が分解能で制限されている可能性がある。厳密に半値幅を決定するには、さらに分解能を上げた高分解能測定による評価が必要である。

一方、半値幅のブロード化を導く要因の一つに、フォノンの影響がある。ダイヤモンドのフリーエキシトンは、間接エキシトンであるため、フォノン(TO フォノン)の放出を必要とする。このため、TO フォノンがエキシトンのブロード化に関与することが考えられる。ここでは、その影響を確認するため、半値幅の温度依存性を評価した。

図 6.10 は、エキシトンピーク半値幅の温度依存性変化を示す。半値幅は、試料温度の上昇と共に増加した。実線は、次式の Robins *et al.*[6]の解析方法を利用し、フィットさせた。

$$W(T) = W_0 + W_1 kT \quad (3)$$

ここで、 k はボルツマン定数、 T は温度[K]である。フィットさせたパラメータは、 $W_0=2.0912$ meV、 $W_1=1.6812$ である。

図 6.11 は、試料温度 20K と 140K で測定したエキシトンスペクトルを示す。エキシトンピークの半値幅の変化は、主に高エネルギー側の裾の広がりによることがわかった。こ

ここでは、エキシトンピークの温度に対する振る舞いを次式の Maxwell-Boltzmann 分布により解析した。

$$I(E) = C_1 E^{1/2} \exp(-E/kT) + C_2 \quad (4)$$

ここで k はボルツマン定数、 T は温度[K]、 E はエキシトンピークのフォトンエネルギーに関連したエネルギー、 C_1 、 C_2 は定数である。図 6.11 の実線に示すように、エキシトンピーク形状の温度変化に対する実験結果は、Maxwell-Boltzmann 分布と良い一致を示すことがわかった。以上の結果から、半値幅の温度に対する変化は、Maxwell-Boltzmann 分布に従った熱エネルギーによるエキシトンエネルギーレベルの広がりによることを示唆した。また、(3)式で得られた W_1 の値は、Maxwell-Boltzmann 分布による熱的なブロード化のみから見積もられる $W_1=1.8$ と良好一致を示す。

以上の結果から、極低 CH_4 濃度合成法により合成したダイヤモンド薄膜のエキシトン発光ピークはシャープで、欠陥や不純物の少ない薄膜になっていることを示した。また、エキシトンの半値幅は、温度変化に対する熱的変化が少ないことを示した。

レーザーのような光源を半導体材料により設計する場合、光の単色性、つまり発光ピークの鋭さが要求される。発光メカニズムに直接遷移型半導体でみられるようなバンド間遷移を利用した場合、励起密度の増加や環境温度の上昇により、伝導帯中のより深いエネルギー状態が満たされるようになり、それに伴った高いフォトンエネルギーでの発光プロセスが可能になる。結果的に、これは、発光ピークに幅を持たせる原因となる。これに対し、エキシトンは、電子と正孔がペアになったエキシトン状態がエネルギーの最低状態を意味するため、発光メカニズムにエキシトンを利用する事で鋭いピーク、つまり単色性に優れた発光が得られることが期待される。

6.3.4 エキシトンピークポジションの温度依存性

図 6.12 に、試料温度 40K から 290K での、極低 CH_4 濃度合成法により得られた薄膜のエキシトンピークポジションの温度依存性を示す。エキシトンピークポジションは、各温度でのスペクトルを Gaussian 関数によるフィッティングによって得た。フリーエキシ

トンに対する実験値は黒丸で示した。その実験値は、最小二乗法によりフィットした。実験値の上方に示す実線は、バンドギャップの温度に対する変化を示す。ダイヤモンドのバンドギャップの温度変化は、多くの半導体のバンドギャップの温度依存性について良い一致を示す次式の Varshni の実験式[7]、

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (5)$$

を利用した。

ここで、 $E_g(0)$ は0 Kでのバンドギャップで、ここでは5.49 eVを使用した。 α と β は Varshni の定数で、ダイヤモンドにおいてそれぞれ -1.979×10^4 、 -1437 である。エキシトンピークポジションは、バンドギャップの変化とは異なり、温度の上昇と共に高エネルギー側シフトすることがわかった。温度に対する変化は、 8.9×10^{-5} eV/K である。この値は、現在報告されている GaN や ZnSe などの材料と比較し1桁以上小さい。

図 6.11 の 20 K と 140 K でのスペクトルの比較から、140 K のスペクトルのピークが高エネルギー側にシフトしていることがわかる。しかし、低エネルギー側のピーク立ち上がりのしきい値にはほとんど変化が見られない。そこで、前項と同様に kT の関係に式により図 6.12 の実験値をフィットした。

$$E(T) = E_0 + E_1 kT \quad (6)$$

ここで、 $E_0=5.2859$ eV、 $E_1=1.0347$ を示した。温度の効果から見積もられる E_1 の値は 0.44 である。フィティングにより見積もられる E_1 と完全な一致を示さないが、ピーク位置を決定する精度を向上させることでより厳密な議論ができると考える。しかしながら、少なくともエキシトン運動エネルギーの熱的揺らぎが温度の上昇と共にピークを高エネルギー側へシフトさせる要因の一つであることを示唆した。ダイヤモンドにおいてこのような振舞いを顕著に示すのは、おそらく温度変化に対するダイヤモンドのバンドギャップの変化が図 6.12 に示すように非常に小さいためと考えられる。実際、バンドギャップの変化が見られ始める 200 K 以上で、高エネルギー側へのエキシトンピークシフトがわずかに緩やかになっている。一般に、温度変化に対しバンドギャップが変化するメカニズムには体積変

化と格子振動の影響がある。特に、ダイヤモンドは、熱膨張係数($0.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)が小さいので、温度変化に対するバンドギャップの変化が少なく、安定性に優れているといえる。

以上、極低 CH_4 濃度合成法により合成したダイヤモンド薄膜のエキシトンピークポジションは、広範囲な温度領域に対して変動が小さく、温度安定性に優れていることを示した。

6.3.5 励起電子ビームのプロープ電流に対するエキシトン再結合発光強度の変化

本研究では、極低 CH_4 濃度合成法により得られたホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜のフリーエキシトン発光強度の非線形増加を発見した。本項では、極低 CH_4 濃度合成法により得られた薄膜中に電子ビーム励起によりエキシトンを高密度に発生させたときのエキシトン発光強度変化の結果を示し、現在、他の多くの半導体材料で提案されている高密度エキシトンの多体効果による非線形性のメカニズムとの対応を行い、最後に今後の課題を述べる。

図 6.13 は、観測温度 300 K での(a) 極低 CH_4 濃度($\text{CH}_4=0.025\%$)合成法により得られた薄膜と(b)典型的な CH_4 濃度($\text{CH}_4=0.5\%$)により得られた薄膜に対する励起電子ビームのプロープ電流とエキシトン発光強度の関係を示す。観測には紫外領域観測用 CL 測定装置を使用し、励起電子ビーム加速電圧 30 kV で行った。プロープ電流の測定には試料近傍に設置したファラデーカップを使用した。発光強度は、253 nm (5.27 eV) のフリーエキシトン発光ピークを Gaussian 関数によりフィッティングして決定した。エキシトン発光強度は、プロープ電流に比例し増加し、あるプロープ電流値を境に指数関数的な強度の増加を観測した。実験値を高励起側より、最小二乗法により外挿してしきい値を得た。しきい値は、おおよそ図 6.13(a) 30 μA 、(b) 60 μA であった。特に、極低 CH_4 濃度合成法により得られた薄膜のしきい値は、0.5% CH_4 濃度で合成した薄膜の約 1/2 であった。

本研究では、図 6.13 で示したダイヤモンドのプロープ電流に対するエキシトン発光強度の非線形的立ち上がり、プロープ電流の照射面積や装置上の変化から発現されているのか、あるいはダイヤモンド本来の性質を反映しているのかどうかを確認するために、ダイヤモンドとバンドギャップの近い材料の一つである AlN との比較実験を行った。

図 6.14 は、観測温度 300 K でのダイヤモンド薄膜と AlN 薄膜のバンド端スペクトル

を示す。AlN 薄膜は、室温で 5.9 eV の直接遷移型バンドギャップを持つワイドバンドギャップ半導体の一つである。ダイヤモンド薄膜と AlN 薄膜の発光ピークは、それぞれ 5.28 eV、5.85 eV で観測された。発光強度はほぼ同等である。

図 6.15 は、図 6.14 で観測したダイヤモンド薄膜と AlN 薄膜に対する励起電子ビームのプロープ電流と発光強度の関係を示す。観測温度は、300 K である。励起に使用した電子線ビーム加速電圧は、30 kV である。ダイヤモンド薄膜は、プロープ電流の増加に対し指数関数的に発光強度が増加するのに対し、AlN 薄膜は、励起プロープ電流に比例するだけであった。しきい値以下の励起プロープ電流に対し、AlN のからの発光強度がダイヤモンド薄膜より勝っているのは、おそらく AlN の発光プロセスがフォノンを介さない直接バンド間遷移であるためと考えられる。従って、これは直接遷移と間接遷移による発光効率に関係した発光強度の差であり矛盾がない。しかし、しきい値以上の励起プロープ電流領域で発光強度が相対的に逆転している。これは、ダイヤモンドにおいて、しきい値を境に発光メカニズムが変化していることを示唆する。この結果から、ダイヤモンド薄膜で観測された指数関数的な立ち上がりは、ダイヤモンド本来の性質に起因したものであると考えられる。

ダイヤモンド薄膜のエキシトンで非線形性を導き出した原因の一つは、ダイヤモンド薄膜内にエキシトンを非常に高密度の状態まで安定に存在できる環境が得られたためと考える。これは、ダイヤモンドのエキシトンの大きな結合エネルギーと小さなエキシトン軌道半径(ボア半径)に加え、ダイヤモンド薄膜結晶内の欠陥濃度の低減と高純度化により励起されたキャリアの消滅とエキシトンが非発光プロセスにより再結合する割合が減少し、結晶内に生成されたエキシトン寿命が拡大されたためと推測される。この結果、励起子分子、励起子液滴そして Bose-Einstein 凝縮などのような高密度エキシトン状態での多体効果に基づいた特有な現象、あるいは未知の現象が発現されていると考えられる。

上述したように、ダイヤモンドのエキシトンは、結合エネルギーが大きく、軌道半径が小さい。このため、エキシトンのオーバーラップにより束縛状態が不安定になるスクリーニングが生じるまで、高密度のエキシトン状態を結晶内で実現することができると考えられる。図 6.16 に、ダイヤモンド中のエキシトンのイメージ図を示す。エキシトンは、結晶中の電子と正孔がクーロン力により結びついたもので、水素原子モデルによりそのボア半径(r_{ex})を見積もることができる。

$$r_{ex} = \frac{4\pi(\epsilon\epsilon_0)\hbar^2}{(\mu m_0)e^2} \quad (7)$$

ここで、 ϵ 誘電率(5.7)、 ϵ_0 真空の誘電率(8.854×10^{-12} [Fm⁻¹])、 $\hbar = h/2\pi$ 、 h プラंक定数(6.626×10^{-34} [Js])、 μ 換算有効質量($\mu^{-1} = m_e^{-1} + m_h^{-1}$)、 m_e 電子の有効質量、 m_h 正孔の有効質量、 m_0 電子の静止質量(9.109×10^{-31} [kg])、 e 電気素量(1.602×10^{-19} [C])である。これよりダイヤモンドのエキシトンのボーア半径は、1.57 nm と見積もることができる。例えば、エキシトンのボーア半径は、GaAs($\epsilon=13.18$, $\mu=0.048$)で 14.5 nm、GaN($\epsilon=12$, $\mu=0.19$)で 3.34 nm であることから、ダイヤモンドのエキシトン軌道半径が小さいことがわかる。これは、ダイヤモンドの誘電率が小さく、有効質量が大きいという物性に起因する。

図 6.17 は、エキシトンの密度(n)とエキシトン間の平均距離(r)の関係を示す。これは、エキシトンの軌道半径により占められるエキシトン体積の密度($4\pi r^3/3 = 1/n$)から見積もった。エキシトンの密度が増加しすぎると、スクリーニングにより電子-正孔対の束縛状態が不安定になりエキシトンが解離され、高密度の電子-正孔のプラズマ状態に転移(Mott 転移)する。つまり、エキシトンとして存在できる臨界点であると言える。このしきい値密度は、スクリーニング長(screening length)がエキシトンのボーア半径と一致したときで、Mott の式[8]を利用し見積もることができる[9]。

$$n_c^{1/3} r_{ex} = 0.26 \pm 0.05 \quad (8)$$

n_c はエキシトンしきい値密度を示す。これにより、ダイヤモンドのエキシトンが Mott 転移を起こすしきい値密度 n_c は、 6.7×10^{19} cm⁻³ と見積もられる。GaAs、GaN の場合では、それぞれ 8.5×10^{16} cm⁻³、 7.0×10^{18} cm⁻³ と見積もられ、ダイヤモンドではこれらの材料と比較しそれぞれ 3 桁及び 1 桁高い高密度のエキシトン状態が安定に結晶内に存在できる。

励起強度を増加させるとともにエキシトン密度が上昇し、エキシトン間の相互作用が無視できなくなると励起子分子や液滴を引き起こし、最終的には、高密度の電子-正孔のプラズマ状態に移る。また、エキシトンがボーズ粒子であることから液体ヘリウム(⁴He)で見出されているような Bose-Einstein 凝縮が発現されることが予測されている[10]。ダイヤモンドの場合、少なくともこのダイヤモンド中のエキシトンが Mott 転移を導くと見積もられるエキシトンしきい値密度 10^{19} cm⁻³ オーダーが、エキシトンが関与する発光プロセ

スの分岐点の一つとなることが考えられる。ここで、必要なのは、本実験で行った励起電子ビームのプロープ電流により生成された励起子の密度を把握することである。特に、図 6.13 で示した励起電子ビームプロープ電流依存性から、非線形性を示すしきい値 $30 \mu\text{A}$ でのダイヤモンド中のエキシトン密度を見積もる必要がある。ここでは、次の近似式を利用し、プロープ電流しきい値 $30 \mu\text{A}$ でのダイヤモンド中のエキシトン密度を見積もった。

$$n = \frac{J E_g \tau}{e E_i d} \quad [m^{-3}] \quad (9)$$

J は電子ビームの電流密度 [A/m^2]、 E_g はバンドギャップ [eV]、 E_i はイオン化エネルギーでエキシトンを生成するのに必要なエネルギーである。 τ はエキシトンの寿命、 d は電子ビームの進入長を示す。 E_i は、Klein の半経験式 $E_i = (14/5)E_g + M$ (ただし M は $0 < M < 1 \text{ eV}$) によって決定することができる [11]。使用するパラメータは、 $J = 750 \text{ A}/\text{m}^2$ 、 $E_g = 5.47 \text{ eV}$ (300K)、 $d = 1.8 \mu\text{A}$ (実効的進入長は、ここでは膜厚に等しい)、 $\tau = 250 \text{ ns}$ である。ここで、エキシトンの寿命は、Takiyama *et al.* により提案されている値を使用した [12]。結果、ダイヤモンド薄膜中のエキシトン密度は $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ となり、おおよそ 10^{17} オーダーであることがわかった。この値は、ダイヤモンド中のエキシトンが Mott 転移を引き起こす 10^{19} オーダーより 2 桁小さい。一方、プロープ電流しきい値 $60 \mu\text{A}$ では、 $8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ と見積もられた。

以上の結果は、本研究で見出したエキシトン発光強度の非線形的な立ち上がりは、高エキシトンの密度状態によるものであると考えられる。

高密度のエキシトンが関係するエキシトンの非線形光学効果は、様々な半導体材料について報告があり、そのメカニズムについては励起子分子、励起子液滴、Bose-Einstein 凝縮などのモデルが提案されている [13-15]。ダイヤモンド薄膜でもエキシトンの発光強度依存性に非線形性が観測されれば、紫外線発光デバイスへの応用の道が拓かれるであろう。さらには、高密度にエキシトンが生成されたときの多体効果は物理学的にも興味のある課題の一つである。しかし、フリーエキシトン発光強度の励起強度依存性は、ダイヤモンド薄膜や高圧高温ダイヤモンドについて報告があるが [16, 17]、非線形性を見出した例はない。

図 6.18 は、図 6.13 を対数スケールで再表示させた、観測温度 300 K での (a) 極低 CH_4 濃度 ($\text{CH}_4 = 0.025\%$) 合成法により得られた薄膜と (b) 典型的な CH_4 濃度 ($\text{CH}_4 = 0.5\%$) により得

られた薄膜に対する励起電子ビームのプロープ電流とエキシトン発光強度の関係を示す。実験値を示す黒丸は、(10)式に示すような簡単な発光強度の関係式によりフィットした(実線)。

$$I_{cl} = \eta I_b^\alpha \quad (10)$$

ここで、 η は定数、 α は指数である。指数 α は、実験値のフィティングにより、弱励起領域で図 6.18(a)、(b)それぞれ、 $\alpha_{0.025\%}=1.0$ 、 $\alpha_{0.5\%}=1.9$ 、となることがわかった。またしきい値より高励起領域でそれぞれ $\alpha_{0.025\%}=3.7$ 、 $\alpha_{0.5\%}=5.1$ 、となることがわかった。

励起強度を増加していきエキシトン密度を増加させていくと、順次、高密度エキシトン間の相互作用にともない種々提案されている現象が発現する。その最初の現象の一つがエキシトン分子(: exciton molecule or biexciton)である。エキシトンの振る舞いが、水素原子との類似として理解されているように、エキシトン分子も水素分子と対応させてその性質が理解されている。つまり、2 つのエキシトンのそれぞれの電子と正孔のスピンを考慮し、スピンの逆向きの際のみエキシトン間に結合状態ができエキシトン分子が形成される。実際、エキシトン分子は、CuCl[18–20]、GaAsInAs 系[21, 22]、ZnSe 系[23, 24]、Si[8]、Ge[25]などの様々な半導体材料から報告されている。特に、エキシトン分子からの発光によることは、発光強度が励起強度に対し 2 乗に比例($\alpha=2$)する事が見出されている。また、単一のエキシトン発光強度は、励起強度に対し 1 乗($\alpha=1$)に比例する。

次に、エキシトン液滴(or 電子-正孔液滴)について議論する。エキシトン液滴が形成されるメカニズムには様々な解釈があるが、一つには、エキシトン分子から Mott 転移によるプラズマ状態への相転移が起こるまでに、エキシトン分子とエキシトンが共存する中間相が存在することが提案されている[26]。これは、結晶内のエキシトン分子密度が増加するにつれ、エキシトン分子間のスクリーニングによりエキシトン分子が解離され、エキシトン分子の一部がエキシトンになり、エキシトン分子とエキシトンが共存した中間相が発現することを意味している。実際は、結晶内に一様にエキシトンの共存状態で分布せずに、空間的にエキシトンが凝集し分布(液滴)していることが見出されている[27]。また、この時のエキシトンは、低密度の単一のエキシトンとは異なり、むしろ自由電子-正孔対として存在し、その結合エネルギーは、低密度の単一のエキシトンとは、異なる[28]。特に、上

述したエキシトン分子が励起強度に対して発光強度が2乗依存性を示すのに対し、エキシトン液滴からの発光は励起強度に対して3乗依存性[29]があることが見出されており、両者を識別する手段の一つとされている。

最後に、期待される現象の一つは、エキシトンの Bose-Einstein 凝縮である。Bose-Einstein 凝縮は、1924年 Einstein[30]が、整数スピンをもつ相互作用のない粒子（理想気体）が、ある臨界温度と密度を越えると単一の量子状態（運動量 $k=0$ ）に凝縮することを理論的に予言した現象である。実際、Bose-Einstein 凝縮により説明される現象は、 ^4He の液体の超流動や金属の超伝導に加え、最近では、 ^{87}Rb の原子気体[31]で観測されている。また、半導体中のエキシトンが、整数スピンを持つ粒子(Boson)として議論されている[15]。特に、エキシトンは、原子や分子と比較して質量が非常に小さいため、温度から要求される密度より低密度で Bose-Einstein 凝縮が達成されると考えられている[32]。また、エキシトン密度を外部からの励起強度により制御できる利点を持つ。実際、 CuO_2 のエキシトンにより Bose-Einstein 凝縮に関する多くの報告がある[32-36]。そこで、エキシトンの Bose-Einstein 凝縮が実現された場合、その現象を判断するには、スペクトルの先鋭化を観測すればよい。これは、Bose-Einstein 凝縮によりエキシトン発光プロセスがすべて $k=0$ に起因し、発光のコヒーレンシーが上がるためである。この意味からも、ここで示す凝縮は、上述したエキシトン液滴に対する空間的な凝縮と異なることを注意する。

このように、高密度状態でのエキシトンの多体効果が関与した発光には、それぞれ励起強度に対する発光強度及びスペクトル形状に特有な変化を示す。しかしながら、図 6.19 から見積もられた(10)式の指数 α の値は、それぞれ $\alpha_{0.025\%}=3.7$ 、 $\alpha_{0.5\%}=5.1$ を示し、上述した現象を特徴づける指数より大きな値を示した。次に、Bose-Einstein 凝縮効果の可能性について検討する。図 6.19 は、極低 CH_4 濃度($\text{CH}_4=0.025\%$)合成法により得られた薄膜の励起プローブ電流に対する半値幅の変化を示す。直線は、最小二乗法によりフィットした。半値幅は、プローブ電流の増加と共に増加することがわかった。この振る舞いは、Bose-Einstein 凝縮効果を示すスペクトルの先鋭化とは逆の傾向を示している。プローブ電流に対する半値幅の増加は、フィティングの傾きから $5 \times 10^{-4} \text{ eV}/\mu\text{A}$ と見積もられた。この半値幅の増加率は、図 6.10 に示した試料温度変化に対する半値幅の増加率と良い一致を示していることがわかった。従って、励起電子ビームのプローブ電流に対し半値幅が増加したのは、むしろ電子ビームによる熱的な効果が強く反映されていることを示唆し、Bose-Einstein 凝縮効果を判断するには困難である。

以上の結果から、励起電子ビームプローブ電流の増加とともに指数関数的に増加するフリーエキシトン発光強度変化は、ダイヤモンドの非線形性の現象が発現されていることを示した。その効果は、高品質化したダイヤモンド中に生成された高密度のエキシトンが関与していることを示唆した。このことは、ダイヤモンドのエキシトン発光強度の非線形性を利用することによって、これまで未開拓であった深紫外線領域の発光ダイオードあるいはレーザーデバイスの実現だけではなく、新たなアプローチによる発光及びレーザーデバイス設計を提案することができ、ダイヤモンドのオプロエレクトロニクス分野の一つの局面を開拓できる可能性を意味する。また、ダイヤモンドは、これまで非線形性が見出されている半導体材料と比較し1桁以上のエキシトンの高密度化が可能であることを示唆しており、高密度エキシトン状態に対する多様な多体効果による、これまでにない新たな発光メカニズムの発現が期待できる。そのため、発光メカニズムの解釈についてはさらに十分な実験と理論的考察が必要になると考えられる。少なくとも、今後、低温における高分解能-大電流密度 CL 測定及び時間-空間分解されたフォトルミネッセンスによるエキシトン寿命測定が必要である。そして最終的には、p-n 接合によるキャリア注入によるエレクトロルミネッセンス(EL: Electroluminescence)法により非線形性の確認と、これを応用したレーザーが望まれる。

最後に、ダイヤモンドは、結晶構造及び電子構造が従来見出されてきた化合物半導体と比較しシンプルであり、特に高品質化されたダイヤモンドは、非常に高密度状態までエキシトンを安定に存在させることが可能であることから、今後ダイヤモンドがエキシトンの多体効果を検証する「容器」として貢献できることを期待する。

6.4 結言

本章では、エキシトンを利用した発光デバイス化への可能性について検討するため、極低 CH_4 濃度合成法により得られた高品質ホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜のフリーエキシトン発光を低損失でさらに大電流密度の電子ビームプローブで観測するために装置の開発を行い、薄膜から得られるフリーエキシトン発光ピークの発光強度、半値幅に対する温度依存性、さらに励起プローブ電流密度依存性に関する評価を行い、次の結果を得た。

- (1) 極低 CH_4 濃度合成法により合成したダイヤモンド薄膜のバンド端付近からはダイヤモンド固有発光であるフリーエキシトン発光のみが観測された。
- (2) エキシトンの結合エネルギーを十分に反映して室温からエキシトン発光を観測した。
- (3) エキシトンの半値幅は、低温から室温までの広い温度領域に対して熱的変化がほとんど見られなかったことを示した。
- (4) 励起電子ビームプローブ電流の増加と共に、エキシトン発光強度が指数関数的に増加する現象を観測した。これは、高品質化したダイヤモンド中に生成されたフリーエキシトンが関与していることを示唆した。

以上の結果より、極低 CH_4 濃度合成法により合成したダイヤモンド薄膜がエキシトンに対し十分に最適化された高品質結晶になっていることを支持し、エキシトンを発光デバイス化の実現へ向けた新たな知見と可能性を得た。