

ダイヤモンドにおける自由キャリア－励起子間の平衡定数の決定に成功 －ダイヤモンドデバイスの性能向上に大きく貢献－

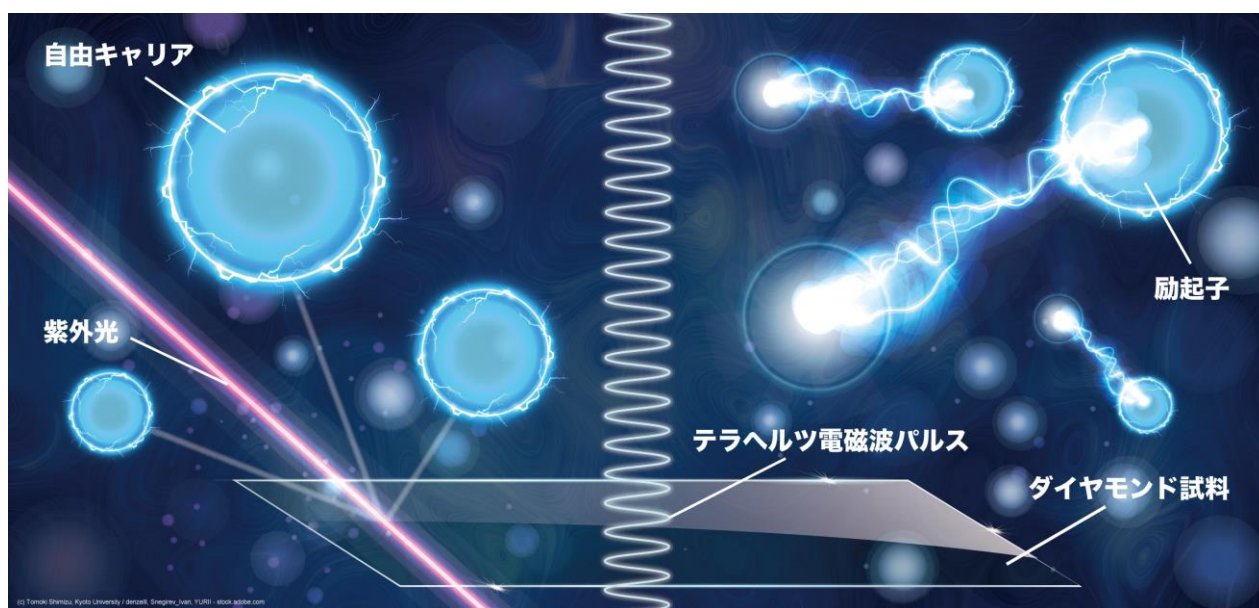
概要

京都大学大学院理学研究科 田中耕一郎 教授（高等研究院物質—細胞統合システム拠点（iCeMS＝アイセムス）連携主任研究者）、中暢子 同准教授、挟間優治 同博士課程学生、市井智章 同博士課程学生（研究当時）らの研究グループは、広帯域テラヘルツ時間領域分光法を用いて、ダイヤモンドにおける励起子と自由キャリア間の平衡定数の精密測定に成功しました。

ダイヤモンドは、従来の半導体には見られない優れた物理特性（高い熱伝導率・絶縁破壊電圧など）を有しています。このため、次世代のパワーデバイスや深紫外ダイオードとしての応用に期待が集まっています。従来の半導体（Si や GaAs など）においては、電子とホールが束縛状態を形成して中性状態となった「励起子」はイオン化エネルギーが小さいため常温では不安定であり、デバイス設計には現れてきませんでした。しかし、ダイヤモンドは励起子が室温でも安定に存在するために、電場では駆動できない中性状態の「励起子」の存在はデバイス設計で無視することができません。そのためには、ダイヤモンドにおけるキャリア・励起子の基礎的な理解は不可欠ですが、不明な点が多いのが現状です。例えば、キャリアの輸送特性に大きく関わる自由キャリア－励起子間の平衡定数は、従来の発光測定では精密に評価することは難しく、正確な値はわかっていませんでした。

本研究グループは、近年、自由キャリアと励起子の平衡定数の決定に有力視されていた、広帯域テラヘルツ時間領域分光法を用いることで、平衡定数の精密測定に成功しました。これにより、様々な温度・密度に対し、自由キャリアと励起子の存在比率が予測でき、ダイヤモンドのデバイス設計・性能向上の指針に大きく貢献します。

本成果は、米国の国際学術誌「Applied Physics Letters」の Featured Article に選出され、2020年6月9日にオンライン掲載されました。



本研究のイメージ図（©清水智樹／京都大学）

1. 背景

ダイヤモンドは、シリコン・ゲルマニウムなど従来の半導体と比較し、高い熱伝導率・絶縁破壊電圧などの優れた物理特性を持つワイドバンドギャップ半導体として注目され、次世代のパワーデバイスや高エネルギー粒子検出器としての応用が期待されています。またダイヤモンドの励起子（電子とホールのクーロン対）は、非常に大きな束縛エネルギー($E_{ex} \sim 80 \text{ meV}$)を持ち、従来の半導体と異なり、室温でも安定に存在します。励起子の発光を利用した深紫外発光ダイオードとしての応用も期待されています。このようなダイヤモンド特有の性質を生かしたデバイス設計と性能向上のためには、自由キャリア・励起子の詳細な理解が不可欠ですが、不明な点が多く残されています。

例えば、ダイヤモンドに紫外光を照射すると自由キャリアが生成します。そして、生成した自由キャリアから、電子とホールのクーロン対である励起子が形成されます。十分時間が経つと両者は化学平衡に達し、自由キャリア密度 n_{eh} と励起子密度 n_{ex} はある一定の比率で存在し続けます。この比率は、Saha の方程式と呼ばれる $n_{eh}^2/n_{ex} = A \cdot T^{3/2} \exp(-E_{ex}/k_{BT})$ (T :温度, k_{BT} :ボツルマン定数)によって記述されることが知られています。Saha の方程式にある平衡定数 A の値がわかれば、様々な温度・密度における自由キャリアと励起子の比率がわかります。この比率はキャリアの輸送特性に深く関わるため、デバイス設計・性能向上にむけた非常に重要なパラメータです。平衡定数 A の値は従来、発光測定によって調べられてきました。しかし、評価された値は、理論値と一致せず大きくばらつき、これまで正確な値はわかっていませんでした。

2. 研究手法・成果

そこで、本研究グループでは、自由キャリアや励起子の平衡定数の決定に有力視されている、テラヘルツ時間領域分光法(THz-TDS)に着目しました。THz-TDS は、テラヘルツ(THz)電磁波パルスを用いて、物質の複素誘電率を、クラマース・クロノニッチ変換なしに精密に測定する手法です。THz 領域の複素誘電率には、自由キャリアのドルーデ応答や励起子内部遷移の吸収が存在し、その応答/吸収の強さから密度を算出することができます。したがって、THz-TDS により、自由キャリアと励起子の密度を決定することができます。ここで、THz-TDS では、テラヘルツ電磁波パルスを用いています。パルスであるため、時間分解測定が可能です。したがって、自由キャリアから励起子が形成される様子をモニターでき、また、化学平衡に達している時間帯を詳細に調べることができます。この手法により、様々な半導体における自由キャリアと励起子の平衡定数が求められています。

しかし、THz-TDS をダイヤモンドに適用するには、2つの技術的課題がありました。1つ目の課題は、ダイヤモンド励起子の内部遷移吸収($\sim 15 \text{ THz}$)をカバーする広帯域 THz 光の発生と検出でした。従来の THz-TDS でアクセス可能な周波数領域は、発生/検出に使用している非線形結晶の吸収と分散のために、2-5 THz が上限とされてきました。そこで、本研究グループでは、非線形結晶の代わりに、吸収/分散が小さい空気を THz 発生/検出の媒体として使用することで、この課題を解決しました。2つ目の課題は、自由キャリアを生成する紫外領域と THz 領域の両方で、透明なクライオスタット（試料を冷却するための装置）の窓がないことでした。この課題を克服するために、紫外領域と THz 領域の光それぞれ専用の窓を持つ独自のクライオスタットを設計・作成しました。これにより、紫外光により生成された自由キャリアと励起子の密度を、温度制御しながら THz-TDS により測定することが可能となりました。

図 1(a)に実験結果を示しています。紫外光が照射されてから間もない時間帯 ($\Delta t = 10 \text{ ps}$: ps はピコ秒、ペタは 1000 兆分の 1) では、低周波数領域(2-8 THz)にドルーデ応答を観測しました。これは、紫外光によって自由キャリアが生成していることを意味しています。これより時間が経った時間帯($\Delta t = 550 \text{ ps}$)では、ドルーデ応答

は減少し、16 THz 付近に吸収が現れました。励起子内部遷移の応答と考えられ、世界で初めて観測に成功しました。ドルーデ応答の減少と励起子吸収の出現は、紫外光により生成した自由キャリアが、励起子に変換されたことを意味しています。この過程を詳細に調べた結果、 $\Delta t = 550$ ps では、自由キャリアと励起子が化学平衡に達していることがわかりました。

次に、化学平衡に達している $\Delta t = 550$ ps において、ドルーデ応答から自由キャリア密度を算出し、その温度依存性を詳細に調べました。その結果を図 1(b)に示しています。温度が高いほど自由キャリア密度が増加しているのがわかります。この温度依存性を Saha の方程式で解析することで、平衡定数 A を精密に決定することに成功しました。また、決定された値は、理論値と一致することを証明しました。

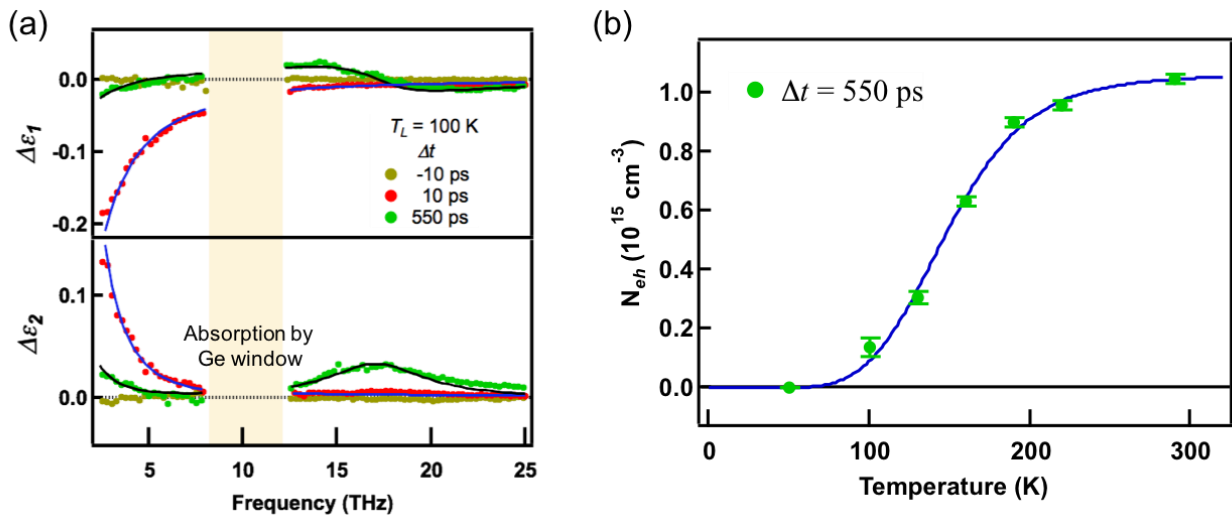


図 1 (a) テラヘルツ時間領域分光法により算出された、紫外励起による複素誘電率の変化。 (b) $\Delta t = 550$ ps における自由キャリア密度の温度依存性。青の実線は、Saha の方程式を用いた Fitting 結果。

3. 波及効果、今後の予定

ダイヤモンドは、パワーデバイス・高エネルギー粒子検出器・深紫外発光ダイオードなどデバイス応用が期待されています。平衡定数が精密に決定できたことで、様々な温度・密度における自由キャリアと励起子の存在比率が予測でき、デバイス設計・性能向上の指針に大きく貢献します。また、本研究グループでは、励起子内部遷移の観測に世界で初めて成功しています。詳細に調べることで、ダイヤモンド励起子のさらなる基礎的知見を開拓しています。

4. 研究プロジェクトについて

- ・ 科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業 ACCEL 「半導体を基軸としたテラヘルツ光科学と応用展開」 (RD: 田中耕一郎、PM: 深澤亮一、Grant Number JP17942998)
- ・ 日本学術振興会科学研究費補助金・基盤研究(S) 「テラヘルツ高強度場物理を基盤とした非線形フォトエレクトロニクスの新展開」 (田中耕一郎、17H06124)
- ・ 日本学術振興会科学研究費補助金・基盤研究(B) 「光初期化したデルタバレー偏極の空間輸送制御」 (中 暢子、17H02910)
- ・ 日本学術振興会科学研究費補助金・挑戦的萌芽研究 「擬似定常白色コヒーレント光源を用いる革新的非線形分光法の開拓」 (中 暢子、19K21849)

<用語解説>

励起子：半導体において、電子とホールがクーロン相互作用により結びついた束縛状態です。通常の半導体の場合、励起子は低温領域でしか安定して存在しませんが、ダイヤモンドなどのワイドバンドギャップ半導体では、励起子は強く束縛しているため、室温でも安定に存在しうることが知られています。

束縛エネルギー：電子とホールが束縛している状態と、バラバラに存在している状態のエネルギー差です。束縛エネルギーが大きいほど、強く束縛していることに対応します。

自由キャリア：電子・ホールなどの荷電粒子の総称です。電気的に中性の励起子と異なり、半導体において電気伝導に寄与します。

テラヘルツ時間領域分光法(THz-TDS)：テラヘルツ(THz)周波数とは、1秒間に約 10^{12} 乗回(=1兆回)振動する周波数をさします。そして、THz周波数領域の光をテラヘルツ電磁波と言います。テラヘルツ時間領域分光法(THz-TDS)とは、このテラヘルツ電磁波の波形を計測し、その波形をフーリエ変換することによって、周波数ごとの振幅と位相を得る分光法のことをさします。従来の手法では振幅の大きさしか測定できませんが、テラヘルツ時間領域分光法では位相も含めて計測できることが大きな特徴です。

複素誘電率：物質に電場をかけると、物質内部で電荷分布の偏り(分極)が生まれます。複素誘電率とは、印加した電場と、生じた分極を結びつける係数をさします。一般に実部と虚部の和からなる複素数となります。複素誘電率がわかれば、物質内部における電子とホールが、束縛して励起子となっているか、それともバラバラの自由キャリアになっているか知ることができます。

クラマース・クロノニッチ関係式：複素誘電率において、実部と虚部を結びつける関係式をさします。従来の手法では、光の振幅という一つの情報しか得ることができないため、クラマース・クロノニッチ関係式を加えることで、複素誘電率における実部と虚部を決定していました。しかし、テラヘルツ時間領域分光法では、振幅と位相の両方を得ることができるため、クラマース・クロノニッチ関係式を用いることなく、複素誘電率における実部と虚部を決定できます。

ドルーデ応答：自由キャリアに電場をかけると加速します。しかし、加速した自由キャリアは、他の自由キャリアと散乱・衝突を繰り返すため、速度減衰も起こります。このような、加速と散乱・衝突を考慮した、自由キャリアの電場応答をドルーデ応答といいます。

励起子内部遷移の吸収：励起子は、電子とホールがクーロン相互作用によって束縛した状態です。その束縛状態は、離散的なエネルギー準位を取ることがわかっています。テラヘルツ波を励起子に入射させると、最も安定なエネルギー準位から、高いエネルギー準位に遷移します。励起子内部遷移の吸収は、この遷移による吸収をさしています。

<論文タイトルと著者>

タイトル： Study of detailed balance between excitons and free carriers in diamond using broadband terahertz time-domain spectroscopy

(広帯域テラヘルツ時間領域分光法を用いたダイヤモンドにおける自由キャリアと励起子間の詳細釣り合いの研究)

著者： T. Ichii, Y. Hazama, N. Naka, K. Tanaka

掲載誌： Applied Physics Letters 116, 231102 (2020).

DOI： <https://doi.org/10.1063/5.0006993>