

ブルーダイヤモンドの謎を解く

—アクセプタに束縛された励起子のスピン・軌道自由度の役割—

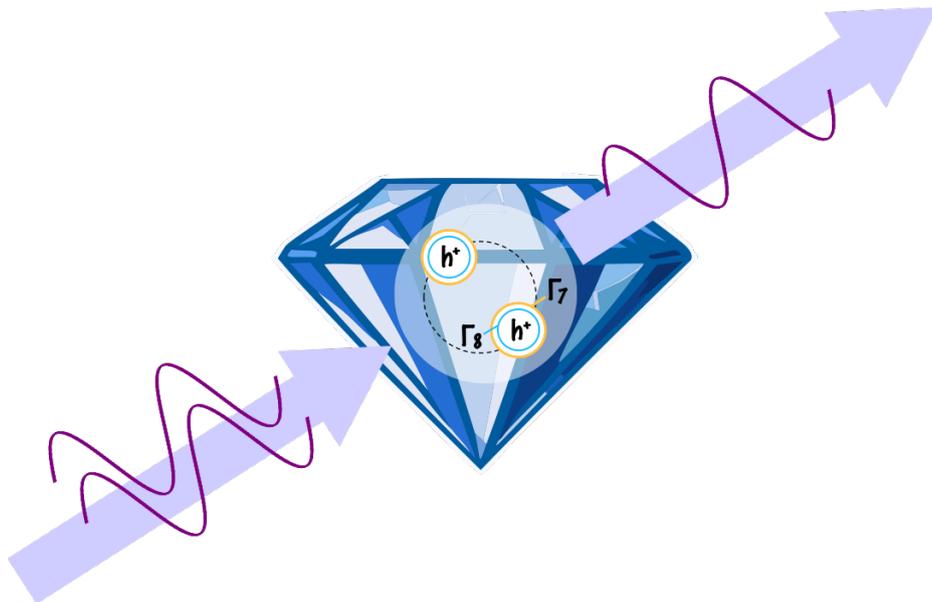
概要

京都大学大学院理学研究科の高橋伸弥 博士課程学生、久保佳希 修士課程学生（研究当時）、小西一貴 博士課程学生（研究当時）、中嶋子 教授らの研究グループは、パリ・サクレ大学 Julien Barjon 教授、ソルボンヌ・パリ・ノール大学 Riadh Issaoui 助教（研究当時）との共同研究により、ダイヤモンドの光吸収スペクトルをこれまでにない高い精度で取得し、アクセプタに束縛された励起子の微細構造におけるスピン軌道相互作用の効果を明らかにしました。

電子は自転のようなスピンのほかに、公転のような軌道の自由度を持ちます。半導体に光を照射することで生成される、電子と正孔の対である励起子は、これらの自由度が複雑に絡み合った粒子系の相互作用を調べる格好の舞台です。しかし、実験的な難しさにより、ダイヤモンドの励起子に対するスピン軌道相互作用の効果については 20 年以上にわたって一致した理解が得られず、長く謎のままでした。

本研究グループは、ホウ素がアクセプタとして添加された青色ダイヤモンド中の束縛励起子の微細構造を光吸収によって観測することで、従来の発光測定におけるエネルギー分解能の限界を打破しました。理論計算との比較を行い、半導体中のアクセプタ束縛励起子におけるスピン軌道相互作用の大きさを決定することに初めて成功しました。この成果は、長年の論争に終止符を打つとともに、次世代材料として注目されるダイヤモンド、窒化物、二次元物質を含む半導体の基礎物性の理解に大きく貢献します。

本成果は、2024 年 2 月 26 日に米国物理学会が発行する国際学術誌「*Physical Review Letters*」にオンライン掲載されました。



本研究のイメージ（©池邊凌／京都大学）

1. 背景

スピンは電子の自転のような自由度であり、磁石の起源となるなど、様々な物理現象に重要な役割を果たします。電子はスピンのほかに、公転のような軌道の自由度も持ちます。スピンと軌道の自由度が結合することで生まれる電子間の多様な相互作用は、原子核から冷却原子系、固体に至るまで幅広く興味を持たれる対象です。特に、半導体中で光の吸収により生成される、電子と正孔（電子の抜け穴）の対である励起子は、スピン・軌道自由度を持つ電子系の相互作用を調べる格好の舞台です。

半導体に構成元素と異なる元素（不純物）が添加されると、原子間の結合には関与しない余分な電子あるいは正孔が生じます。励起子が不純物に束縛されると、この余分な電子または正孔と励起子が結合し、束縛励起子と呼ばれる励起子複合体が形成されます。こうした束縛励起子の微細構造は、様々な半導体で精力的に研究されてきました。不純物が正孔を生じる場合はアクセプタ束縛励起子とも呼ばれますが、その多くでは、励起子が電子・正孔対として存在するのではなく、電子1体と正孔2体からなる特有の状態が形成されると理解されています。一方、次世代半導体デバイスへの応用が期待されているダイヤモンドでは、束縛励起子の微細構造に関して一致した理解が得られていません。他の半導体と同様のモデルが成り立つという主張がある一方、励起子が電子・正孔対として保たれるとするモデルも提案されています。

ダイヤモンド中の束縛励起子の微細構造が理解されていない原因に、実験上の難しさがあります。ダイヤモンドでは、他の半導体で考慮されていないスピン軌道相互作用の効果が無視できないために、束縛励起子の微細構造が複雑になります。これを明らかにするには、高い分解能での光スペクトル測定が必要です。これまでの研究で発光測定が行われてきましたが、エネルギーが高い状態を観測するために熱励起が必要である一方、温度を上げるとスペクトル線幅が広がり微細構造の観測が困難になるというトレードオフが存在します。

2. 研究手法・成果

本研究では、ダイヤモンド中のホウ素アクセプタ束縛励起子に対して、吸収分光を行いました。これは、適度な量のホウ素を注入した青色ダイヤモンドが近年人工的に合成されたことにより可能となりました。吸収測定では発光測定で問題となるトレードオフが存在せず、低温でもエネルギーが高い状態を観測できます。図 1a は重水素ランプを用いて得られた、極低温での深紫外吸収スペクトルを示します。これまでは 4 本のピーク（図中の A、B、C、D）のみが観測されていましたが、本研究では 9 本のピークを観測しました。このことは、本研究においてこれまで達成されていなかった高い分解能で束縛励起子の微細構造を観測できたことを示します。

束縛励起子の微細構造の起源を調べるために、それぞれのピークの面積から吸収強度を抽出しました。図 1b に、解析により得られた吸収強度を橙色の棒グラフで示します。本研究では、微細分裂ピークの吸収強度を再現するように、これまで用いられていた束縛励起子の理論モデルをスピン軌道相互作用を含む形に拡張しました。図 1b の灰色の棒グラフで示したように、この拡張モデルは実験で得られた吸収強度をよく再現することが見て取れます。このことは、束縛励起子が電子と正孔を対として含むのではなく、他の半導体と同様にアクセプタ中心に束縛された電子1体と正孔2体からなることを示したものです。吸収強度に加え、ピークエネルギーも合わせて解析することで、スピン軌道相互作用の大きさが 14.3 ± 0.1 meV であることを決定しただけでなく、ダイヤモンドでは未知であった結晶場分裂および正孔-正孔スピン交換相互作用の大きさを求めることができました。

本研究の成果は、ダイヤモンド中のホウ素アクセプタ束縛励起子の微細構造に関する論争に終止符を打つとともに、半導体中のアクセプタ束縛励起子におけるスピン軌道相互作用の効果を世界で初めて明らかにしたものです。

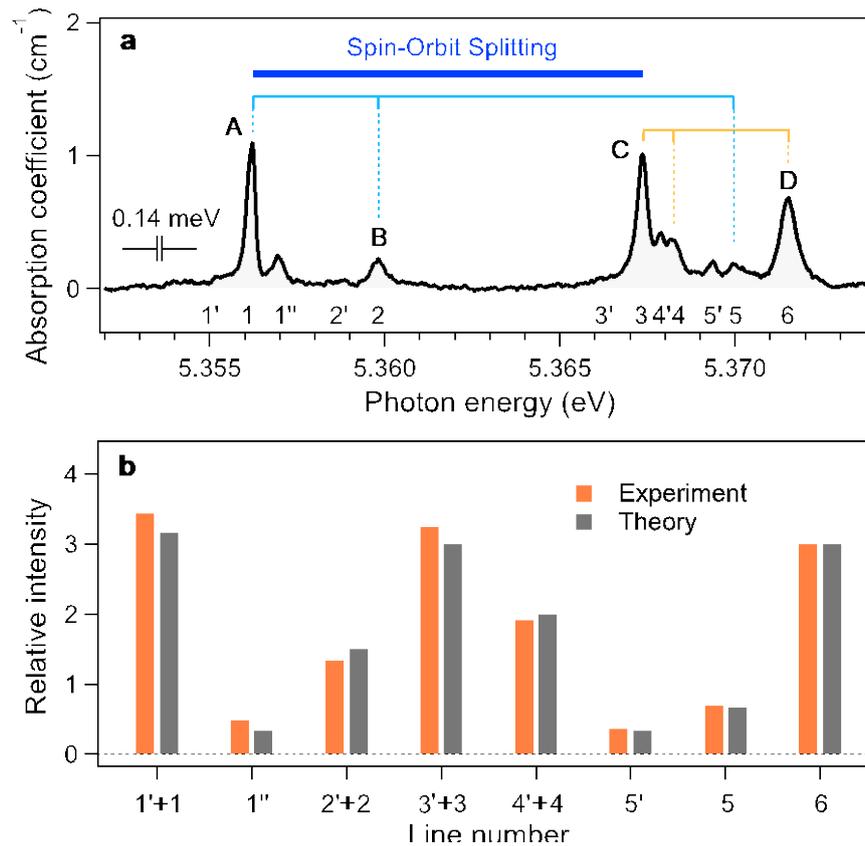


図 1 a. ダイヤモンド中のホウ素アクセプタ束縛励起子の吸収スペクトル。結晶の温度は 2 ケルビン。 b. 実験で得られた吸収強度（橙色の棒グラフ）と理論モデルで予測される吸収強度（灰色の棒グラフ）の比較。

3. 波及効果、今後の予定

本研究で提案したモデルはスピン軌道相互作用の効果を取り入れたものであり、他の半導体も含めた束縛励起子の微細構造を統一的に理解する上で有用です。さらに半導体にとどまらず冷却原子や原子核物理学などの幅広い分野で、スピン・軌道の結合自由度を持つ粒子間の相互作用に対して有益な知見を与えることが期待されます。またダイヤモンドは、量子センサ、パワーデバイスおよび深紫外域の発光・検出を行う光電デバイスとしての応用が有望視されています。ホウ素添加はダイヤモンドの結晶全体にアクセプタ由来の安定な p 型伝導をもたらす現在唯一の方法であるため、本研究で束縛励起子の微細構造が解明されたことにより、ダイヤモンドの pn 接合が要となる幅広いデバイス応用に波及効果がおよぶと考えられます。

4. 研究プロジェクトについて

本成果は以下のプロジェクトによる支援を受けて行われました。

- ・ 日本学術振興会科学研究費補助金・基盤研究(B)「固体リドベルグ状態を用いる量子技術の開拓」(中嶋子、22H01156)
- ・ 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」(中嶋子、17H02910)
- ・ Centre National de la Recherche Scientifique (France), International Programmes for Scientific Cooperation (PICS) 「Physics of excitons in doped diamond」 (Julien Barjon, Grant No. 200835)

<論文タイトルと著者>

タイトル：Spin-Orbit Effects on Exciton Complexes in Diamond

(ダイヤモンド中の励起子複合体に対するスピン軌道相互作用の効果)

著者：S. Takahashi, Y. Kubo, K. Konishi, R. Issaoui, J. Barjon, and N. Naka

掲載誌： *Physical Review Letters*

DOI： [10.1103/PhysRevLett.132.096902](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.132.096902)