

# 六方晶窒化ホウ素の近紫外領域におけるゼロフォノン線の生成とその発光特性

## Generation of Zero-Phonon Lines in The Near Ultra-Violet Region and Their Emission

### Properties from Hexagonal Boron Nitride

神戸大 ○(M2) 對馬 恵美, 内野 隆司

Kobe Univ., ○Emi Tsushima, Takashi Uchino

E-mail: [uchino@kobe-u.ac.jp](mailto:uchino@kobe-u.ac.jp)

【緒言】六方晶窒化ホウ素(h-BN)はワイドギャップ半導体( $E_g \sim 6.5$  eV)であり, 5.7 eV に強い励起子発光を示すことから深紫外領域における発光デバイスとしての注目が高まっている[1]。また, h-BN の結晶中に不純物が存在すると, バンドギャップ内に深準位を形成し, それらに由来する発光が 3.5 ~ 4 eV の紫外領域に 4.1 eV のゼロフォノン線(ZPL1)を伴って観測される[2]。しかし, 発光の起源となる不純物は未だ明らかになっていない。我々は市販の h-BN の 4 eV 付近の発光強度が, 炭素をつぼを加熱源に用いた  $N_2$  雰囲気下での誘導加熱により大幅に増大し, その後の大気加熱により 3.2 eV 付近にゼロフォノン線を伴う発光スペクトルが新たに現われることを報告した[3]。本研究ではこれまでに報告の少ない 3.5 eV 以下の発光バンドに注目し, その発光過程を時間依存発光測定の結果より考察した。

【実験】市販の h-BN (Sigma-Aldrich, 純度 98%)を, 炭素をつぼを加熱源とした誘導加熱 ( $N_2$  中,  $\sim 1900^\circ C$ , 2 min) した後, 大気加熱 ( $900^\circ C$ , 3 h) を施した。この試料に対し定常発光(PL)スペクトル測定及び時間分解発光スペクトル測定 (モードロック Ti-Sapphire レーザー 2 倍波  $E_{ex} = 3.22$  eV, 3.51 eV, パルス幅 180 fs) を行った。

【結果】図 1 に 3 K で測定した縦軸励起エネルギー, 横軸発光エネルギーとした等高線スペクトルを示す。3.2 eV のゼロフォノン線 (ZPL2) に加えて 3.45 eV にも別のゼロフォノン線 (ZPL3) が存在することが明らかになった。図 2 に ZPL2 及びそのフォノンレプリカが存在する 2.7~3.2 eV の発光帯の, 室温での発光減衰曲線を示す。ZPL2 のエネルギーである 3.22 eV で励起した場合よりも高エネルギー側の 3.51 eV で励起した方が, より遅い発光減衰成分の寄与が大きいことが分かった。この結果は, より高い振動励起準位に励起した方が, トラップ準位を介した遅延発光の寄与が大きくなることを示している。図 3 に ZPL1 (4.1 eV) への励起過程も含めた ZPL2 の発光過程の配位座標図を示す。図 1 の X で示したエネルギー (3.49 eV) での励起では ZPL2 に相当する発光が観察されなかったことから X への励起はストークスシフトの大きい第二励起状態への励起であると推察できる。

#### 【参考文献】

[1] K. Watanabe, T. Taniguchi, and H. Kanda, *Nature Mater.* **3**, 404 (2004). [2] L. Museur, E. Feldbach, and A. Kanaev, *Phys. Rev. B* **78**, 155204 (2008). [3] 對馬恵美, 内野隆司, 第 58 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会講演要旨集, JA-09 (2017).

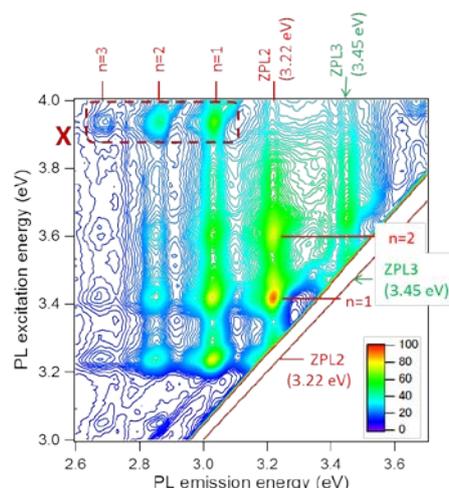


Fig. 1 Contour plot of the PL intensities as a function of excitation and emission energies measured at 3K.

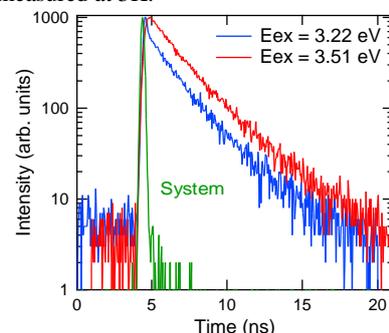


Fig. 2 Decay curves in the 2.7-3.2 eV energy region measured with excitation energy of 3.22 eV and 3.51 eV

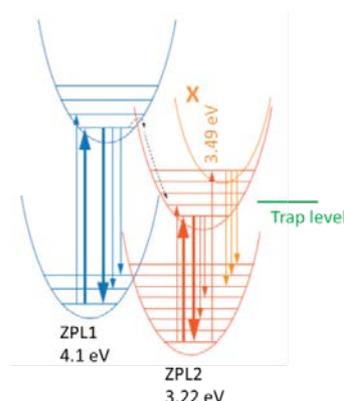


Fig. 3 Configuration coordinate diagram for emission centers related to ZPL1 and ZPL2. Thick and thin arrows represent zero-phonon and phonon-assisted process, respectively.