



Title	Picosecond Ultrasound Spectroscopy for Studying Phonon Propagation in Isotope Diamond Thin Films
Author(s)	翁, 旭愷
Citation	大阪大学, 2023, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/91921
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

Abstract of Thesis

Name (WENG HSU-KAI)	
Title	Picosecond Ultrasound Spectroscopy for Studying Phonon Propagation in Isotope Diamond Thin Films (ピコ秒超音波スペクトロスコープによる同位体ダイヤモンド薄膜内のフォノン伝播の研究)
Abstract of Thesis Natural diamond consists of 98.9% ^{12}C and 1.1% ^{13}C. Anthony <i>et al.</i> reported that the diamond thermal conductivity at room temperature is enhanced by nearly 50% by decreasing the ^{13}C ratio to 0.1%, indicating that the phonon properties of diamond can be further improved with controlling the isotope content. Recent progress in the chemical vapor deposition technique has allowed fabrication of high-purity diamond thin films by precisely controlling their isotope ratio. In addition, $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ diamond superlattices have also been synthesized and some special properties have been found: Watanabe <i>et al.</i> discovered that $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ superlattice diamond thin films exhibit special electrical property, which cannot be explained by individual monolayer characteristics. I consider that the phonon properties are also undiscovered in $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ superlattice diamonds. However, there are few studies on phonon propagation in isotope-controlled diamonds and none on phonon propagation in isotopic superlattice diamonds. Importantly, phonon properties of a superlattice are difficult to be studied because of the interfacial defects caused by lattice mismatch. However, since the lattice mismatch between ^{12}C and ^{13}C layer ($\sim 0.01\%$) is much smaller than that in ordinary superlattices, I expect defect-free interfaces, allowing us to compare measurements and theory without the ambiguity caused by defects. This study evaluates the elasticity, thermal conductivity, and ultrasonic loss of pure ^{12}C and ^{13}C diamond, isotope-controlled diamond with different isotope content, and $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ superlattice diamond thin films with different layer thicknesses. The samples were measured by picosecond ultrasound spectroscopy, which is a pump-probe technique where ultrasonic waves penetrate thin film to reveal physical properties of material. The measured elastic constants of all specimens are equivalent to those of single-layer diamond thin films. The measured ultrasonic loss of superlattice diamonds are extremely small. These results confirm the success in synthesizing superlattice specimens with few defects. Therefore, the phonon transport behavior is governed by the mass difference, not the interfacial defects. The pure ^{12}C and ^{13}C diamonds have higher thermal conductivity than isotope-controlled and superlattice diamonds. To explain the trend of the measured thermal conductivity, I estimated the lattice thermal conductivity via lattice dynamics calculation, attributing the lowered thermal conductivity to the decrease in the phonon group velocity. The trend of the calculated lattice thermal conductivity agreed with that of the measurements, but the superlattice with 1-nm sublattice thickness showed a large difference between them. As a possible scattering mechanism, I incorporated the mini-umklapp three-phonon effect into my model to explain the measurements. The mini-umklapp effect normally becomes significant only at low temperatures and negligible near room temperature. However, my results showed that this effect can be prominent in an isotope diamond superlattice even at room temperature because of the extremely high Debye temperature and relatively large mass difference. The relatively large mass difference and defect-free nature of isotopic diamonds are interesting from a solid-state physics perspective. This study may provide a stepping stone to the study of other materials. Furthermore, this study proposed the application of a mass-loading biosensor using a diamond thin film as a resonator. The theoretically calculated frequency sensitivity of a mass-loading biosensor is inversely proportional to the square of the resonator thickness. Since diamond has very high in-plane strength and can be made ultra-thin, a dramatic improvement in sensitivity is expected. I successfully measured the decrease in resonance frequency with and without a 1 $\mu\text{g/mL}$ IgG target with a 1.5-μm thick diamond resonator. Compared to conventional QCM biosensors, the detection sensitivity is more than 1000 times higher, indicating a high capability for sensor applications.	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (WENG HSU-KAI)		
	(職)	氏 名
論文審査担当者	主 査	教授 荻 博次
	副 査	教授 山村 和也
	副 査	教授 林 高弘
	副 査	教授 桑原 裕司
	副 査	教授 山内 和人
	副 査	教授 森川 良忠
	副 査	教授 渡部 平司
	副 査	教授 遠藤 勝義

論文審査の結果の要旨

天然ダイヤモンドは、約 99% の ^{12}C と 1% の ^{13}C から構成されているが、このわずかに 1% の ^{13}C の比率を大幅に低減させることにより、室温での熱伝導率が 50% 程度向上することが知られている。つまり、原子番号の比較的小さいダイヤモンドにおいては、フォノン物性に対する同位体効果は顕著に現れると考えられるが、作製および計測の困難さのために、その影響はほとんど解明されていない。近年、ダイヤモンド成膜技術が飛躍的に向上し、同位体比を精密に制御した高純度のダイヤモンド薄膜の作製および $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ 超格子ダイヤモンド薄膜の作製が可能となり、熱伝導率や弾性率といったフォノン物性への同位体効果および同位体超格子のフォノン物性の解明が熱望されている。本論文では、特に、 $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ 超格子ダイヤモンドの面外方向の弾性定数および面外方向の熱伝導率を、超高速ポンプ・プローブ計測法により精密に計測することに成功している。重要なことは、 ^{12}C 層と ^{13}C 層の格子不整合 ($\sim 0.01\%$) が、通常の超格子よりもはるかに小さいため、界面欠陥がほぼ存在しない理想的な同位体超格子の作製に成功しており、これにより、欠陥によるあいまいさを排除したフォノン物性の測定と理論の比較が初めて可能となったことである。

計測法としては、ピコ秒超音波スペクトロスコピー法を用いており、独自の光学系を構築している。ダイヤモンド薄膜試料としては、単層の ^{12}C ダイヤモンド薄膜、単層の ^{13}C ダイヤモンド薄膜、および、単層膜厚 1、30、100 nm の $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ 超格子ダイヤモンド薄膜を作製し、いずれも、天然同位体比を有するダイヤモンド基板上に CVD 法によりエピタキシャル堆積させている。これらの試料の面外弾性定数、面外熱伝導率、面外超音波損失の測定を行っている。結果、同位体超格子薄膜の弾性定数は、単層ダイヤモンド薄膜の弾性定数と同等以上であった。この結果は、超格子界面にほとんど欠陥を含まないことを意味しており、理想的な無欠陥超格子試料の合成に成功したことを裏付けている。これにより、観測されるフォノンの輸送挙動は、(これまでの超格子では界面欠陥の影響が支配的であったが) 純粋に質量差のみに起因することがわかる。

測定された熱伝導率の傾向を説明するために、格子力学計算によって熱伝導率を推定し、超格子薄膜における熱伝導率の低下の要因として、フォノンの群速度の低下であることが判明した。さらに、超格子中のミニ・ウヌクラップ散乱の効果を理論計算に導入することにより、すべての試料の熱伝導率の挙動を説明することに成功した。

同位体超格子により熱伝導率を制御することが可能であることが判明したため、この超格子ダイヤモンド薄膜を用いて、無標識のバイオセンサーを開発した。従来の水晶振動子を用いたバイオセンサーと比較して、質量感度が大幅に向上する結果を得ており、センサー応用への高い可能性を示すことに成功している。

以上のように、本論文では、同位体ダイヤモンド超格子薄膜の大きな質量差と無欠陥性を実現しており、固体物理学の観点からも他の物質の研究への足がかりとなる可能性があり、また、センサー応用においても大きな可能性を秘めており、診断や医療分野への波及効果も見込まれる。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。