

超高温高圧法を用いたダイヤモンドの  
電子材料機能開発

2020年12月

福田 玲

## 内容

第一章 序論 .....	1
1.1 ダイヤモンドの材料応用.....	1
1.2 ナノ多結晶ダイヤモンド.....	1
1.3 ダイヤモンドと不純物導入.....	2
1.3.1 V族元素導入による n 型化.....	2
1.3.2 不純物と空孔欠陥.....	3
1.4 研究目的 .....	4
第一章参考文献 .....	5
第二章 実験原理 .....	7
使用技術 .....	7
2.1 高温高压合成技術.....	7
2.2 イオン注入法.....	7
2.3 レーザーによるイオンドーピング.....	8
2.4 走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope).....	8
2.5 エネルギー分散型 X 線分光法 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) .....	9
2.6 原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope).....	10
2.7 二次イオン質量分析法(Secondary Ion Mass Spectrometry).....	10
2.8 集束イオンビーム(Focused Ion Beam).....	12
2.9 制限視野電子回折法(selected-area diffraction) .....	13
2.10 透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope) .....	14
2.11 エキシマレーザー .....	15
2.12 ラマン分光測定.....	16
2.13 PL 測定 .....	16
2.14 CL 測定 .....	17
第二章参考文献 .....	18
第三章 高温高压技術により合成されたナノ多結晶ダイヤモンドの電子特性 .....	20
3.1 序論 .....	20
3.2 実験方法 .....	20
3.3 実験結果 .....	22
3.3.1 不純物濃度.....	22
3.3.2 電気伝導率.....	23
3.3.3 光学特性 .....	25

3.4 まとめ .....	28
第三章参考文献 .....	29
第四章 ナノ多結晶ダイヤモンド表面のレーザー照射による導電性表面形成 .....	33
4.1 序論 .....	33
4.2 実験方法 .....	33
4.3 実験結果 .....	34
4.4 まとめ .....	38
第四章参考文献 .....	39
第五章 グラファイトから直接変換でのナノ多結晶ダイヤモンドにおける InP ナノ結晶の分散 .....	42
5.1 序論 .....	42
5.2 実験方法 .....	42
5.3 実験結果 .....	43
5.4 まとめ .....	48
第五章参考文献 .....	49
第六章 イオン注入したダイヤモンドの高温高圧処理 .....	52
6.1 序論 .....	52
6.2 実験方法 .....	52
6.3 実験結果 .....	53
6.4 まとめ .....	57
第六章参考文献 .....	59
第七章 高温高圧処理により活性化されたダイヤモンドの Sn-V センター .....	62
7.1 序論 .....	62
7.2 実験方法 .....	63
7.3 実験結果 .....	63
7.4 まとめ .....	68
第七章参考文献 .....	69
第八章 総括 .....	74
謝辞 .....	76
研究業績 .....	77
投稿論文 .....	77
その他の論文 .....	77
国際学会(本人発表分) .....	77
国内学会発表(本人発表分) .....	78

# 第一章 序論

## 1.1 ダイヤモンドの材料応用

ダイヤモンドは物質中で最高の熱伝導度に加え、高い硬度、透明性、絶縁破壊電界や移動度の優れた半導体としての物性を併せ持つ[1]。現在、省エネルギー素子として大きく期待される電力変換パワー半導体デバイスは、家電から各種輸送機器に至るまで、従来の Si から SiC や GaN へ次々と置き換えられている。それら材料を今後凌駕する可能性は、現在表 1.1 のように、ダイヤモンドが有している。ダイヤモンドはパワーエレクトロニクスや量子デバイスでの用途が期待されている[2]。ダイヤモンドの高い硬度、高い電子絶縁破壊電圧と高い熱伝導の組み合わせにより、高周波、電力、温度、または電圧が必要な場所での半導体材料として期待されている[2-4]。応用として、電気自動車、電車、船舶等の輸送機器、産業用機器、送受配電等が考えられる。

表 1.1 各種半導体の物性値

小泉, 李野: NEW DIAMOND No.120(2016)  
河原田: 応用物理第 67 巻 2(1998)

材料の特性		Si	SiC(6H)	GaN	ダイヤモンド
バンドギャップ(eV)		1.1	3.10	3.45	5.45
熱伝導率 (W/cmK)		1.5	5	1.5	22
移動度 (cm <sup>2</sup> /Vs)	電子	1500	1140	1250	2200
	正孔	600	50	850	1600
絶縁破壊電界 (MV/cm)		0.3	4	2	10

## 1.2 ナノ多結晶ダイヤモンド

1953 年、ダイヤモンドを人工的に作り出す技術が開発された。それは、高温高压処理 (high-pressure high-temperature : HPHT) と化学気相蒸着 (chemical vapor deposition : CVD) というダイヤモンド合成法である。HPHT は地下奥深くの、高温高压条件を再現するという合成法であり、CVD については炭化水素の混合気体による合成法である。現在では、人工的に研究所で生成されている合成ダイヤモンド市場については、この 2 方法がほぼ独占状態であるといえる。固体物理学や地球物理学の高圧研究で使用される装置は、次の 3 つの特性を同時に持つ必要がある。

- (1) 非常に高い圧力の生成
- (2) 非常に均一な圧力場の生成
- (3) 十分な容量のサンプルチャンバーの提供

しかしながら、装置の設計および構造における技術的困難のため、これらの3つの条件を満たすのは困難であった。1961年にDrickamerのセルは、600キロバールを超える最大圧力を生成したと報告されている[5]。その中で、愛媛大学では、マルチアンビル型高温高压装置を用い、グラファイトを出発物質とした直接変換法により、純粋な多結晶ダイヤモンドを合成することに成功した[6]。単結晶ダイヤモンドの合成は、現在では、無色透明の宝石級ダイヤモンドも合成可能である。一方で、バラスやカーボナードと称される多結晶ダイヤモンドが、特定のキンバーライトなどから産出する。天然の多結晶ダイヤモンドは、粒界の不純物も多く単結晶に比べて透光性が良くないため宝石には向かないが、硬い上に割れにくいいため工業的には貴重である。この多結晶ダイヤモンド(NPD)は、10~20 nm程度の微小なダイヤモンドの焼結体で、高い透光性を有するとともに非常に硬く割れにくいことがわかった。初期は1mm程度の大きさであったが、技術開発・改良により、現在では1cmクラスを安定合成する事が可能となっている[6-8]。これまで、NPDの研究は、その合成とその構造および機械特性に主な焦点を当てて行われてきた[6-12]。NPD自体は剛性があるため、高压実験用のアンビルセルなどの安定した硬い機器に使用できる。NPDでの導電性電極の形成は、大量のホウ素ドーピングによって実現され、超高压下での電気測定への応用が期待されている[13]。以上のことから、NPD上に導電性電極を形成できれば、アンビルセル用途だけでなく電子機器への応用にも役立つと考えられる。また、NPDの固体特性を制御するための経路を探ることは、材料の可能性を広げることができる。

## 1.3 ダイヤモンドと不純物導入

### 1.3.1 V族元素導入によるn型化

これまで各種合成技術の発達により高品質ダイヤモンドの作製が可能となり、半導体として有望なダイヤモンドの電子物性が明らかになっている。p型ダイヤモンドは天然にも存在し、ボロン(B)を添加することで容易に高導電率のダイヤモンドが作製できる[14]。一方n型は合成が困難であり、窒素(N)などをドーピングしてもほとんど絶縁体にしかならない[15]。近年、CVDダイヤモンドのリン(P)に関するいくつかの研究も報告されている[16-18]。その中でPを不純物としてごく限られた条件で合成すると高抵抗ながらn型伝導性となることが報告され[19]高い電子放出能力を持っていることが報告された[20]。しかし、高温・高压合成は広く用いられるCVD法で合成されたダイヤモンドよりも一般的に不純物や欠陥が多

く、特に n 型の導電性を制御するドーピングは困難である。理論計算によれば、リンドナーの活性化エネルギーは、0.2~0.4eV と窒素に比べて、はるかに小さい。熱フィラメント化学気相成長(CVD)法による多結晶リンドーパダイヤモンド成長研究では高い電気伝導性を示すダイヤモンドが得られている。しかし、ホール効果が明確でなく、同時に多結晶ダイヤモンドにしばしば見られる欠陥準位にとる伝導や粒界の影響などにより、リンドナーによる n 型伝導の確証は得られなかった。同時期に行われたマイクロ波 CVD 法による単結晶ダイヤモンドのホモエピタキシャル成長を行った研究では、リンのドーピングに伴う水素の混入が明確に示され、ここでも n 型電気伝導は確実に得られていない。その理由として、リン原子がダイヤモンド薄膜中に取り込まれにくいこと、水素によるリンドナーの不活性化、残存欠陥の存在などの影響が挙げられている。これらの課題を解決することで、1997 年にマイクロ波プラズマ CVD 法を用いて(111)単結晶表面でリンドーパ n 型半導体ダイヤモンド薄膜の成長可能であることが報告され、基板面方位の制約なく n 型ダイヤモンド半導体薄膜が人工合成可能となっている。その他の n 型ダイヤモンド研究としては、イオン注入、その他の元素ドーピングが試みられている。イオン注入法による伝導制御研究は 1960 年代頃から行われているが、イオン注入した際に発生する欠陥を熱処理により回復させることが困難なこと、注入不純物が置換位置に取り込まれないことから、イオン注入法による n 型ドーピングは実現されていない。電気伝導に関していくつか報告例があるものの、ホール効果測定などで明確に n 型伝導特性が得られたものはない。ボロン-硫黄の同時ドーピング(Co-doping 法)による n 型伝導制御の試みも行われており、Schottky 解析や熱電効果測定から n 型伝導性が確認できるとの報告がある。理論的アプローチからも種々の Co-doping に関する報告例はあるが Co-doping 法は半導体ダイヤモンド合成に適用するにあたっては実験的に困難であることからあまり進展していないのが現状である[21].

### 1.3.2 不純物と空孔欠陥

材料の機能制御のためのナノスケール微細構造形成はおよそ 2000 年以降急速に技術が進展しており、トップダウン、ボトムアップの両面から各種材料のナノスケールで制御された構造体が活発に報告されている。また、物質が数 100nm 以下程度となる構造体ではそれよりも大きな状態と大きく異なる性質を示すことがあり、ナノ材料として、そこからの新たな物性発現や、応用展開が期待される。ダイヤモンドの結晶欠陥は、それらが非常に安定しており、特徴的な光学特性を有するため、様々な分野で期待されている。例えば、ダイヤモンド半導体から発せられる波長 350nm 以下の深紫外線は殺菌・浄水、高密度光記録用光源・蛍光分析等の各種情報センシング、医療・バイオ分野の応用が期待されている。しかし、最も魅力的な側面は、高感度な磁気センサ・電界センサや量子ビットなど幅広い応用が期待される窒素空孔(N-V)センターの能力である[22]。ダイヤモンドのカラーセンターのひとつである NV センターは、炭素を置換した窒素と隣接する格子位置の原子空孔とのペアで電荷-1,

スピン  $S=1$  をもつ。量子コンピューティングの実現をめざして用いられている物理系は、真空中の原子・イオン、量子ドット、シリコン中の燐ドナー、超伝導素子など低温を必要とするものが多い。ところが、ダイヤモンドというユニークな結晶格子中に閉じ込められた“分子”と言える NV センターでは、室温でも低温・真空中の原子・イオンのようにふるまうために、室温で数ビットを超える量子論理回路の実現が期待される[23].

## 1.4 研究目的

背景で述べたように、ダイヤモンドは物質中で最高の熱伝導度に加え、高い硬度、透明性、絶縁破壊電界や移動度の優れた半導体としての物性を併せ持つ。しかし、電子デバイス応用可能なダイヤモンドの作製は、特にその高品質結晶合成と電子伝導を制御する n 型ドーピングの難しさから、限られた機関での化学気相体積法(CVD)でのみ成功している。本研究は、愛媛大学が保有する超高温高压合成技術に焦点をあて、新しい電子デバイス材料合成技術としての可能性を探求する。まず、超高温・高压合成で作製したナノ多結晶ダイヤモンド(NPD)の電子材料応用可能性について検討する。不純物ドーピングを施さない NPD の導電性を調査し、半導体材料としての可能性を探る。また、超短波長レーザー照射処理を施すことによる NPD 表面の導電性制御を試みる。さらに、NPD 合成時に、導電性発現を期待して InP のナノ結晶を分散添加することを試みる。次に、既に応用が進む CVD 法で作製した単結晶ダイヤモンドに対して、イオン注入による各種元素添加と超高温・高压処理を行い、電子機能を発現・付加することを試みる。n 型の導電性が期待される P をイオン注入し、高温・高压印加を行い、そこで発生する元素分布および不純物濃度の傾向について調べた。また、N-V センターよりも高い温度安定性と磁気情報保持時間を持つ量子光源として Sn-V センターに注目した。P と同様に、単結晶ダイヤモンドに Sn イオンを注入したうえで高温高压処理を施し、Sn の活性化を試みる。これらから、高温高压処理を用いることで可能となる新しい電子材料としてのダイヤモンドの可能性を探った。

## 第一章参考文献

1. 瀬高 信雄, 松本 精一郎, 加茂 睦和, 佐藤 洋一郎,  
“ダイヤモンドの気相合成と物性” 社団法人応用物理学会 **52** 29-33 (1983).
2. S. Yamasaki, E. Gheeraert, Y. Koide, MRS Bull. 39 499-503 (2014).
3. C. J. H. Wort, R. S. Balmer, Mater. Today 11 22-28 (2008).
4. I. C. Pakes, J. A. Garrido, H. Kawarada, MRS Bull. 39 542-548 (2014).
5. A. S. Balchan, H. G. Drickamer, Rev. Sci. Instrum. 32 308 (1961).
6. T. Irifune, A. Kurio, S. Sakamoto, T. Inoue, H. Sumiya, Nature Brief Communications **421** 599-600 (2003).
7. H. Sumiya, T. Irifune, Diamond and Relat. Mater. **13** 1771–1776 (2004).
8. T. Irifune, A. Kurio, S. Sakamoto, T. Inoue, H. Sumiya, K. Funakoshi, Physics of the Earth and Planetary Interiors **143** 593–600 (2004).
9. H. Sumiya T. Irifune A. Kurio, S. Sakamoto, T. Inoue, J. Mater. Sci. **39** 445 (2004).
10. H. Sumiya T. Irifune, **22** 2345 (2007).
11. H. Tang, M. Wang, D. He, Q. Zou, Y. Ke, Y. Zhao, Carbon **108** 1 (2016).
12. N.A. Solopova, N. Dubrovinskaia, L. Dubrovinsky, J. Cryst. Growth **412** 54 (2015).
13. R. Matsumoto, Y. Sasama, M. Fujioka, T. Irifune, M. Tanaka, T. Yamaguchi, H. Takeya, Y. Takano, Rev. Sci Instr. **87** 076103 (2016).
14. M. Werner, R. Locher, W. Kohly, D. S. Holmes, S. Klose, H. J. Fecht, Diamond Relat. Mater. **6**,

- 308 (1997).
15. A.T. Collins, E.C. Lightowers, in: J.E. Field (Ed.), *The Properties of Diamond*, Chap. 3, Academic Press, London, 79-105 (1979).
  16. M. Kamo, H. Yurimoto, T. Ando, Y. Sato, in: R. Messier, J.T.Glass, J.E. Butler, R. Roy (Eds.), *Proceedings of the 2nd International Conference on New Diamond Science and Technology*, Materials Research Society, PA, 637 (1991).
  17. K. Okano, H. Kiyota, T. Iwasaki, Y. Nakamura, Y. Akiba, T. Kurosu, M. Iida, T. Nakamura, *Appl. Phys. A.* **51** 334 (1990).
  18. A.E. Alexenko, B.V. Spitsyn, *Diamond Relat. Mater.* **1** 705 (1992).
  19. S. Koizumi, M. Kamo, Y. Sato., *Appl. Phys. Lett.* **71** 1065 (1997).
  20. C. Kimura, S. Koizumi, M. Kamo, T. Sugino, *J. Vac. Sci. Technol. B* **18** 1024 (2000).
  21. E. Bernardi, R. Nelz, S. Sonusen, E. Neu, *Crystals* **7** 124 (2017).
  22. R. Schirhagl, K. Chang, M. Loretz, C. L.Degen, *Annual Review of Physical Chemistry*, **65** 83-105 (2014).
  23. 磯谷順一, “Strategic International Collaborative Research Program (SICORP) Japan-Germany Joint Research Project on Nanoelectronics JST Project End term Report” Japanese Principal Investigator.

## 第二章 実験原理

### 使用技術

#### 2.1 高温高压合成技術

マルチアンビル装置を用いることで(高温・低温)高压実験, (高温)高压変形実験ができる. この装置にある油中の球体は, 8つのピストンを備えたシングル8アンビルタイプの装置と呼ばれる. 球は, その中心を通る3つの平面によって分割され, 8つのくさび形の先細りのアンビルを形成する. したがって, 各アンビルには1つの湾曲した底面と3つのベベル面がある. 各アンビルの頂点は, これらすべてのアンビルを組み合わせると, パイロフィライトで作られた圧力伝達媒体が配置される八面体空間を形成するように切り詰められる. 柔軟な絶縁シートがアンビルの側面間に挿入され, 8つのアンビルで構成される球形の集合体全体が, 1対の厚い半球形のゴム製シェルで覆われ, 石油貯留層に配置される. リザーバー内の油圧が上昇すると, 絶縁体シートが圧縮および伸長され, アンビルが中心に向かって進行する. 結果として, 圧力伝達媒体に非常に高く均一な圧力を発生させることができる[1].

#### 2.2 イオン注入法

イオン注入法の特長は, 任意のイオンを選択することで多種の元素を材料に添加でき, またイオンの加速エネルギーや注入量を任意に設定できることから制御性に優れている点である. これらの特長を生かし, 鋼などに対しその機械的特性を改善させる研究が活発に行われ, イオン注入の効果が世の中に認められるようになった. イオン注入は, 元素をイオン化した後, 加速し固体表面に衝突させ物質内部に注入する物理的な方法である[2]. 試料表面に到達したイオンはその運動エネルギーの大きさによって固体表面での振舞いが異なってくる. イオンの運動エネルギーが,  $0.1\sim 1\text{eV}$  と非常に小さい場合には, イオン粒子は試料表面に静かに積るだけである. 数  $\text{eV}$ ~数  $100\text{eV}$  程度の運動エネルギーになると, イオン粒子は試料表面の原子に少し強く当たり, 試料原子との結合が起こり, 密着性が生じてくる. これはスパッタ法における積層原子と基板原子とのようすに対応する. さらに, 数  $\text{keV}$  程度にまでイオンのエネルギーを増加させて, 表面被覆膜を形成しようとするのがイオンプレーティングである. この場合にも, イオンは試料表面原子をはじき飛ばすことはあっても表面から深くもぐり込むほどのエネルギーは持っていない. 一方, イオン注入装置により加速されるイオンの運動エネルギーは, 通常  $10\text{keV}$  から数  $100\text{keV}$  の範囲であり, イオンはスパッタ

効果により表面原子をはじき飛ばすよりむしろ試料内に深くつきささる。このように、試料表面から元素をある深さにもぐり込ませるのがイオン注入法の特徴である[3].

## 2.3 レーザーによるイオンドーピング

炭化ケイ素 (SiC) は、Si に比べて半導体物性として高い値を有する。例えば、4H-SiC は Si の約 10 倍の破壊電界や、約 3 倍の高熱伝導率を持つ。これを、半導体として利用できれば Si 半導体と比べて電力損失を低減する高電圧スイッチングデバイスとして期待できる。低損失 SiC デバイスを製造するためには、pn 接合を形成するためのドーピングと低抵抗コンタクトが必要である。しかし、イオン注入でのドーピングは約 700°Cでの高温注入とそれに続く約 1700°Cでの高温熱処理を必要とする。この高温プロセスは、SiC の表面における炭素原子の偏析が起きる。したがって、SiC への不純物ドーピングのための低ダメージ技術の開発が強く求められている。

ドーピングする不純物を含むガス中に浸漬された SiC へのレーザー照射は、ドーピング技術の候補として注目されている。Russell と Ramirez は、KrF エキシマレーザーを用いてジボランガス中でドーピングを行い、4H-SiC 中に約  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  の濃度でホウ素を取り込ませた。近年、塩化アルミニウム溶液中に浸漬した 4H-SiC にエキシマレーザー光を照射することで 4H-SiC へのアルミニウムのドーピングを成功している。これらの研究は、レーザー照射ドーピングの可能性を実証している。[4,5].

## 2.4 走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope)

SEM は、電子工学的に細かく絞った電子ビームで試料表面を走査し、試料表面から発生する二次電子、反射電子及び吸収電流を検出することによって試料表面の拡大像を得る方法である。試料表面から放出される二次電子量は対応する点の傾斜角に依存するため、SEM 像は試料表面の微細な凹凸を映し出すことができる。図 2.1 に SEM 装置の基本構造図を示す [6].

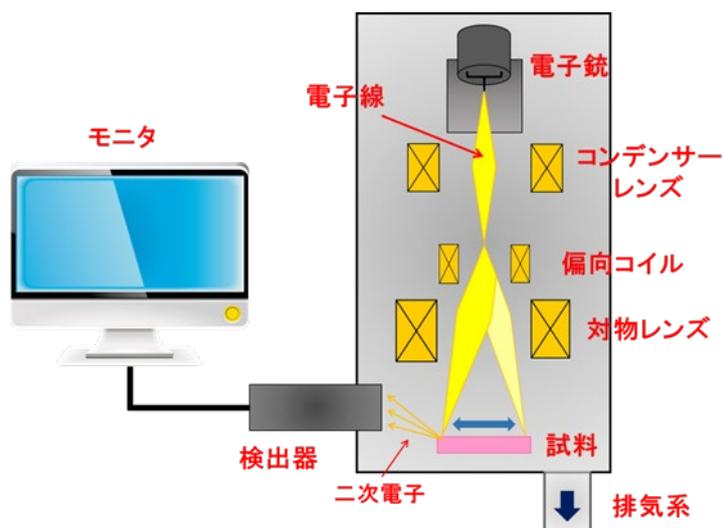


図 2.1 SEM 装置の基本構造

## 2.5 エネルギー分散型 X 線分光法 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)

エネルギー分散 X 線分光法(EDX)は、試料から発生した特性 X 線を Li 拡散した Si-pin ダイオードにより検出することにより、結晶を分析する方法である。

試料から発生した特性 X 線は、直径 3~5mm の Si(Li)pin ダイオード(約 1kV の逆バイアスが印加されている)の活性層に侵入し、そのエネルギーに比例した電子正孔対が生成される ( $N = E_x / E_i$ ,  $N$  は電子正孔対の数,  $E_x$ ,  $E_i$  はそれぞれ X 線および電子正孔対の生成エネルギー)。この生成された電荷パルスは FET により電圧パルス変換される。すなわち 1 本の X 線が 1 つの電圧パルスに置き換えられる。パルス高の異なるパルスが次々に出力され、分別され、メモリに蓄積されていき、最終的にマルチチャンネルアナライザ(MCA)によりエネルギースペクトルが得られ表示される。ここで、0-10V のパルス高が 0-512 または 0-1024 の数に AD 変換され、それぞれの数が 512 または 1024 のチャンネルメモリの番地となる。したがって、1 つのチャンネルがある範囲は 100~150eV と蛍光 X 線分析法(WDX)より劣る。

結晶の組成分析といっても目的は多岐にわたる。大きく定性分析と定量分析に分けられる。前者の場合には、未知の構成元素を知りたいとか、A 元素と B 元素のどちらが多く含まれているかなど知ることが主目的であり、検出された X 線のエネルギー位置を求めたりすればよい。しかし、後者のようにもっと厳密な結晶組成を知りたい場合には、標準試料(被評価試料の構成元素のうち 1 つまたは 2 つを含む試料)が必要であり、また ZAF 補正(Z:原子番号補正, A:吸収補正, F:蛍光 X 線補正)を行わなければならない。SEM(または STEM)の場合には、電子ビームをスポット状、線状または面状に照射できるので、局部分析が可能である。さらに、1 つの X 線スペクトル領域をウィンドウに入れてその出力から像を形成すれば、各元素の試料内での分布が分かる[7]。

## 2.6 原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope)

走査型トンネル顕微鏡で観察できる試料は基本的に導電性物質に限られたが、Gerd Binnig は、非導電性試料表面の起伏を画像化する方法を検討し、IBM の Christoph Gerber,スタンダード大学の Calvin Quate とともに、1986 年に新型の走査型顕微鏡を開発することに成功した。

### A. 原理と構造

走査型トンネル顕微鏡ではトンネル「電流」を利用するのに対して、原子間力顕微鏡では探針先端の原子の電子雲と試料表面の原子の電子雲との間に働く反発力(原子間力 atom force)を利用する。そのために、非常に柔らかな(ばね定数の小さな)ばねの先端に探針をつけ、探針を試料に接近させたときに、探針の原子が試料の原子から受ける原子間力を、カンチレバー(片持ち梁)型ばねの振れによる探針の変位を検出することによって測定する。その際に、試料の垂直方向の変位が一定値を保つように表面を走査する機構や画像装置には走査トンネル型で開発されたものを利用する。

### B. 特徴と利用

原子間力顕微鏡は走査型トンネル電子顕微鏡とは異なり、導電性、非導電性の区別なくあらゆる試料の観察に利用できる。本来の原子間力顕微鏡は探針が試料表面に非接触で走査し、各位置での探針先端の原子と試料の原子との間の原子間力を検出する装置である。しかし、興味あることに、走査中に探針が試料に接触していても原子スケールの分解能が得られる。この接触型の原子間力顕微鏡で探針が接触表面にかかる荷重は  $1.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-11} \text{N}$  という非常に小さな値であるから、試料表面を変形させることなく原子スケールの分解能を達成できるのである。

はじめて原子配列が観察されたのはグラファイト、二硫化モリブテンなどの層状物質であったが、最近では金、塩化ナトリウムなどイオン結晶の原子配列も観察されている。接触型の原子間力顕微鏡はとくに原子スケールより大きなスケールの画像化に適しており、集積回路や光ディスクの記録ピットの形状を定量的に測定するなど、工学の分野で広く応用されている[8]。

## 2.7 二次イオン質量分析法(Secondary Ion Mass Spectrometry)

1-10KeV のイオンを固体試料に照射すると、そのイオンの一部は表面の原子によって後方散乱され、残りは固体内部で衝突を繰り返しながらエネルギーを失う。この時固体試料の原

子はスパッタされ、中性またはイオン状態で放出される。最初に照射したイオンを一次イオンといい、それによって放出された二次イオンという。二次イオンの質量分析を行うと、それを放出した試料の組成を求めることができる。この方法を IMA(Ion Microprobe Analyzer) または SIMS(Secondary Ion Mass Spectrometry)という。両者とも原理は同じである。

SIMS は表面分析の中ではとりわけ高感度であることから、半導体をはじめ様々な材料の解析手段として不可欠なものとなっている。また、不純物分析に適した高感度なダイナミック SIMS (D-SIMS) モードと、低イオン照射量で固体の最表面の構造解析に重点を置いたスタティック SIMS (S-SIMS) モードとに大別できる。SIMS から出力されるデータとしては、①デプスプロファイル (主に D-SIMS)、②マススペクトル (定性分析、構造解析 (S-SIMS に限る))、③面分析、④線分析等があり、これらのうち最も広く用いられているのは、デプスプロファイルである。

SIMS は一次イオンにスパッタ機能があるため破壊分析もある。しかし、深さ方向の組成分布は容易に得られる。SIMS によりどの程度の分析ができるかということは、一次イオンの電流、エネルギー、イオン種、試料のバルクおよび表面の性質質量分析器の透過率、妨害元素の量などによって決まる。試料中の元素分布が一様であったり、測定時間を十分にとるなど適切条件を整えば、Si 中の B などは ppb オーダーの検出が可能である。

一次イオンのイオン種は、希ガスイオン、酸素イオン、セシウムイオンなどである。希ガスイオンは試料と反応しにくいことが特徴で、 $Ar^+$ 、 $Kr^+$ 、 $Xe^+$ などが用いられる。酸素イオンは $O^+$ 、 $O_2^+$ 、 $O^-$ などで、二次イオンの放出率が高く、安定性がよいことも特徴である。アルカリイオンは負の二次イオンを放出する効率が高いことが特徴で、 $Cs^+$ などが用いられる。

SIMS 装置の質量分析系には、二重収束型質量分析器・四重極型質量分析器 (Q-Mass)・飛行時間型質量分析器 (TOF) の3種類が主に使われる。二重収束型質量分析器は加速された二次イオンを扇型磁場の中でローレンツ力に従い質量分離するもので、装置の多くは静電エネルギーアナライザーを伴うことから二重収束型質量分析器とも呼ばれる。四重極型質量分析器は、4本のロッドに高周波を印加し、Mathieuの式に従って質量分離するものである。飛行時間型質量分析器は、パルス一次イオンビームによってスパッタされた二次イオンが検出器に到着するまでの時間を測定することによって質量分離を行うものである。各々の質量分離法には表2.1のような長短があるために、測定の目的によって使用装置を選択する必要がある一般的に、高感度分析を必要とするデプスプロファイル分析には二重収束型が、絶縁物や高い深さ方向分解能測定には四重極型が、表面の構造解析や微小部での定性分析には飛行時間型が適していると言える。

表 2.1 各質量分析器の特徴

	二重収束型 SIMS	四重極型 SIMS	TOF-SIMS
感度(イオンの透過率)	高	低	極めて高
質量分解能	高	低	高
全元素同時分析	不可	不可	可
デプスプロファイル	適	適	可
深さ方向の分解能	負イオン分析時に低	高	高
分子情報の解析	不適	不適	最適
得意とする測定	極微量成分の デプスプロファイル	絶縁物資料や 浅い接合試料分析	定性分析や構造解析 汚染,残渣の定性評価

SIMS は面情報の確認法から、投影型（マイクロスコープ型）と走査型（マイクロプローブ型）の二つの分光器（スペクトロメータ）に分けられる。前者は発生した二次イオンを、イオンレンズを通してスパッタ面での位置情報を保ったまま検出器に到達させる方式である。一方、後者は微細に絞った一次イオンビームを試料上で走査し、一次ビームに対して同期された検出器で二次イオンを検出する方式である。顕微鏡に例えるならば前者が光学顕微鏡に、後者が SEM に対応する。一般には、感度の点から分析対象領域が数十 $\mu\text{m}$ 以上の場合には投影型が、それ以下の場合には走査型が有利とされている。

SIMS の面分解能は 1  $\mu\text{m}$ 程度で、深さ方向の分解能は 50~100 Å である。問題点として、二次イオンの生成率が元素によって  $10^3$ 倍以上と大きく異なることがある。しかも生成率は試料表面の化学的状態に大きく依存する。さらに SIMS で定量分析を行う場合には、検量線法とよばれ、放出する試料の組成により大きな影響を受ける。したがって、標準試料はあらかじめ組成が既知であり、かつ被測定試料と組成の近いものが望ましいが、そのような標準試料を用意することは通常困難である。このように SIMS は高感度の微量分析法であるが、測定データの解釈には注意を払う必要がある[9]。

## 2.8 集束イオンビーム(Focused Ion Beam)

Ga イオンを用いてスパッタリングの原理で試料を薄片化していく方法を、集束イオンビーム(FIB)加工法と呼ぶ[10]。特徴は、最後まで垂直にビームを入射させて加工していく点である。半導体分野では微細加工技術にも使われているが、この垂直ビームを使う結果、金属、半導体、有機、無機材料と分け隔てることなく同じように加工することができ、異種金属材料であっても同じ厚みでの薄片化が可能であるとの特徴を持つ[11]。Ga イオンが使われる理由は、常温近傍で液体イオン源となりえるからであり、30kV の加速電圧でイオンビーム

として引き出すのに適している。ビームを集束して直径数十 nm の微小領域に絞ることにより加工ビームとし、レンズモードを変えて広げることで観察用ビームとする。なお、Ga イオンビームで深さ方向の加工をするので、その加工深さは数  $\mu\text{m}$  から数十  $\mu\text{m}$  程度であれば数時間以内で加工が完了し、現実的な加工時間となる。また、材料の原子番号が大きくなると、それだけ加工時間が長く必要になる。そこで、半導体などのように表層部のデバイス回路などを観察対象とするときは良いが、金属のように観察したい場所が、試料内部であったり、表層部でも特異部分であったりする時は、目的とする観察場所の周辺部を予め除去しておく必要がある。Ga イオンが試料に入射すると電子線入射と同じように 2 次電子が放射されるので、これを結像させて同時に高分解能像を得ることができる。この時、Ga イオンは金属では数十 nm しか侵入できないので極表層部からの 2 次電子を観測することとなり、結果として反射電子像的な性格を持ち、結晶方位にも敏感なコントラストを有する 2 次電子像が得られる。この特徴から、1 万倍程度の高い倍率で組織を観察しながら、目的とする場所を微細加工することができる。この走査イオン顕微鏡像の活用により、従来の薄片化試料作製方法と異なり、 $\mu\text{m}$  オーダーで特定な場所を指定しながら薄片加工できる画期的な特徴を生み出すことができる[12]。

## 2.9 制限視野電子回折法(selected-area diffraction)

制限視野電子回折法(SAD)とは、電子顕微鏡の制限視野絞りを使って透過電子顕微鏡(TEM)像の調べたい部分を選んで、その場所の結晶学的情報を得ようとする方法である。

結晶学的情報とは、第一に結晶の基本的な性質である格子定数や格子の型を知って、観察している物質が何であるかを決定することである。その際、原子種の判断を EDS で行わなければならない。母相中に第二相が混在するものであったりする場合には、制限視野回折法を用いて特定の格子定数、ブラベー格子型、結晶方位を知ることができる。

第二には、結晶の不完全性を知ることである。単位胞が完全に周期的に並んでいれば、そこから得られる回折斑点は鋭い点として見える。しかし、格子の並び方に何らかの不完全性があると回折斑点は鋭い点でなくなったり、異なる回折斑点が現れたりする。格子の不完全性の例として、積層欠陥、転移、変調構造などがある。

格子に乱雑な乱れがあると回折斑点は点でなく、ぼけて広がったものになる。乱れに方向性があれば回折斑点は円形ではなく楕円形や細長くなったりする。積層欠陥という面上の欠陥が入ると周期的な並びが壊され、その結果、欠陥面に垂直な方向にだけ回折斑点が伸びる。母結晶の中に小さな析出物があると、それに対応した別の周期性を持った回折斑点が現れるが、母相と析出物の間には決まった方位関係があることが多く、それらの関係を知ることは、材料の性質を調べる上で重要である。双晶と呼ばれる双子の結晶があると、回折図形は二種類図形が重なったものになり、複雑になる。得られた回折図形から双子の方位関係を知

ったり、双子の図形を分解して基本の結晶格子がどのようなものかを知ることができる。2つの元素が規則正しく並ぶこともあれば、まったく無秩序に破裂する場合もある。秩序正しく配列すると新しい回折斑点が現れる。中間の場合は秩序の度合いによって回折斑点の強度が異なる。この強度を測って配列の秩序度を調べることができる。また、少し複雑な結晶の場合には、格子の周期より長い周期の変調が加わることがある。このような変調がある場合、元の格子が与える主反射と呼ばれる回折斑点のほかに、衛星反射と呼ばれる弱い回折斑点が現れる。このような回折斑点の現れ方を調べると、逆にこのような変調がある場合、元の格子が与える主反射と呼ばれる回折斑点のほかに、衛星反射と呼ばれる弱い回折斑点が現れる。このような回折斑点の現れ方を調べると、どのような変調構造が起きているかを知ることができる。

TEM 像で特別なコントラストを見つけたとき、その場所を選んで回折図形を撮ると、そこで結晶の周期的並びがどのように乱れているか、そのコントラストを与える部分とその周囲との結晶学的な関係を知ることができる。不完全結晶の性質を調べるには、SAD 図形だけでなく明視野像と暗視野像の重要な役割を果たす。TEM 像に現れるコントラストは回折コントラストといい、どのような回折波を起こして像を撮ったかに強く依存している。そこで、これらの像を撮るときは、望む領域で望む反射を励起しなければならない。そのためには、SAD 法で観察している結晶方位を知ること、反射に対して正しく指数付けができること、望む方位に結晶を合わせるが必要になっている。

回折像としては古くから X 線回折法が知られているが、X 線には適当なレンズがないので、試料を拡大してみることができない。しかし電子線にはレンズが使えるため、ミクロな領域を選んで、そこからの結晶学的情報が得られる。このことはほかの方法で変えることのできない最大の利点である。さらに電子回折では普通 100~200kV の電子線を使う。その波長は 0.0370~0.0251 Å で結晶の原子間~2 Å に比べて非常に小さくなっている。X 線の波長は CuK $\alpha$  線で 1.41 Å である。そのため結晶の逆格子を歪ませないで回折図形として写し出すことができ、X 線に比べて回折図形の解釈が分かりやすい[13]。

## 2.10 透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope)

透過型電子顕微鏡は、図 2.2 に示す様に照射系、試料室、結像系及びカメラ室からなる。鏡体は高真空容器であり、電子銃から発生する電子の通路を高真空に保ち、電子のエネルギーの減衰を防止している。透過型電子顕微鏡には図 2.2 に示す様に基本的に 4 枚の凸レンズが使われている。フィラメントから出た電子線をウェネルトによるバイアス電圧等によって収束させ、ここを光源として集束レンズにより、試料に適切な強度の電子線を照射、かつ、透過させる。対物レンズは、試料をその物面として像を形成する。対物レンズによって生成された像や電子回折図形を中間レンズと投射レンズによって拡大して蛍光板上に結ばせる。

光軸に垂直に蛍光板を設置すると、電子線が点に収束している箇所以外のすべての箇所でも透過波及び回折波による像を観察できる。つまり、像と回折斑点は、一体化しており、1本の光路中に像と回折斑点が連続的に、かつ、交互に存在していることになる。一般に、収差などを考慮して投射レンズの焦点距離は一定に維持されるので、投射レンズの物面位置は固定され、投射レンズの物面上に形成された像あるいは電子回折図形が蛍光板上に写し出されることになる。しかし、2枚レンズ、つまり、対物レンズと中間レンズにて任意の倍率の像を投射レンズの物面上に形成させることができる[14].

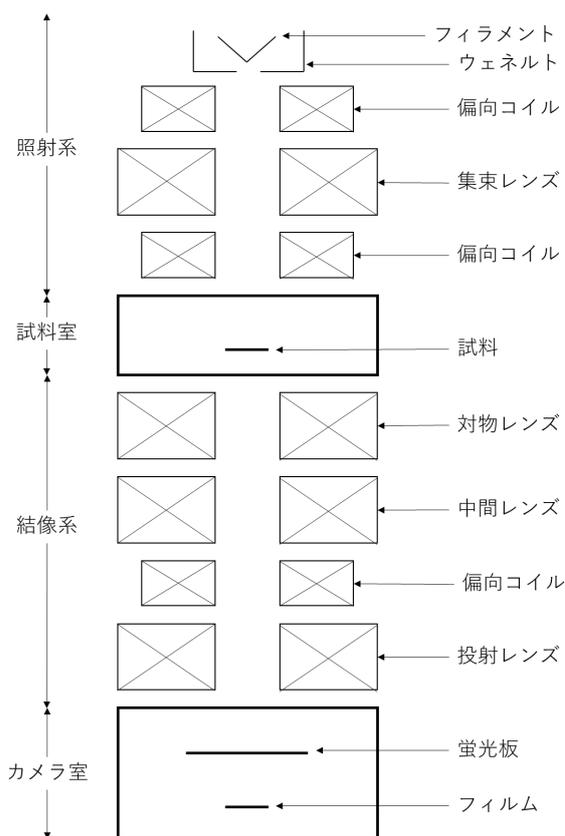


図 2.2 透過型電子顕微鏡のメインレンズとコイルの構造.

## 2.11 エキシマレーザー

一般に 2 つの閉殻原子は強く反発しあう。ところが一方の原子を励起すると相互に強い結合を示し分子化する。この状態を分子のエキシマと呼ぶ。このエキシマ準位と規定準位の間にはスペクトル幅の広い遷移が観測される。この遷移をエキシマ遷移と呼ぶ。このようなエキシマ遷移が観測される原子の組み合わせは多いが、条件となるのは基底状態同士では、結合しないことである。したがってエキシマを形成する一方の原子は、閉殻原子である必要がある。現在広く使われている放電励起エキシマレーザーは、他の有力なレーザーに比べると

そのスタートはかなり遅かった。レーザー工学にエキシマレーザーが登場した最も重要な意義は、近紫外域のいくつかの波長でこれまでになく高出力・高効率の発振が得られたことにある。反応ガスを紫外レーザーによって光化学的に分解すると、固体の表面に薄膜を形成したり(CVD)、異種の元素を基板表面近くにドーブしたり、その表面をエッチングすることができる。1976年にMITのDeutschらが初めてエキシマレーザー-CVDの実験を行って以来、大変活発な研究が進められている[15].

## 2.12 ラマン分光測定

半導体のような試料にレーザー光が照射されると、その光は半導体の中のフォノンによって変調される。別の表現をすれば非弾性散乱を受ける。散乱された光の中にはさまざまな波数成分が含まれる。入射レーザー光と同じ波数を持つ光はレーリ散乱光とよばれ、フォノンエネルギー分だけ入射光から波数のずれた光をラマン散乱光という。ラマン散乱光の中にはフォノン1個のエネルギー分だけずれた一次のラマン散乱光とよばれる成分から、フォノン2個分ずれた散乱光、さらにそれ以上波数のずれた高次のラマン散乱光が含まれる。高次になるにつれ散乱光は弱くなるため、通常半導体の評価に用いられるのは一次または二次のラマン散乱光である。入射光を散乱するものは、光学フォノンおよび音響フォノンのほかプラズモンやマグノンなどがある。一般的に一次のラマン散乱光でもその強度は入射レーザーの $10^{-5}$ 程度と非常に微弱である。

励起光は試料表面に対して垂直に入射させ、垂直方向に出てくる散乱光を測定する後方散乱の配置と励起光と散乱光が直角をなす直角散乱の配置がある。励起光の入射方向の散乱光との関係は試料が結晶の場合その面方位によって決まる。このことを選択則という[16].

## 2.13 PL測定

フォトルミネッセンス(PL)とは、物質に対して光を照射し電子を励起させ、その電子が基底状態に戻る際に発生する光のことである。このPL光は物質の不純物や欠陥に影響を受けやすく、物質の様々な性質が反映されるため、発光を分光し詳細に解析をすることで、物質中の欠陥や不純物の情報を得ることができる。この方法により、試料の小さな領域で少量の不純物を非破壊的に検出することができる[17].

## 2.14 CL 測定

カソードルミネッセンスとは、物質に電子ビームを照射し電子を励起させ、電子が基底状態に戻る際に生じる光である。この現象を利用した物性評価を CL 法と呼び、半導体中の結晶欠陥の分布やその機能解析、光デバイスの評価などに使われている。長所として微小領域評価、複合評価が容易、機能評価があげられるが、短所として電子ビームによる発光を見るため、発光をしない材料には応用できない[18].

## 第二章参考文献

1. N. Kawai, S. Endo, Review of Scientific Instruments **41** 1178 (1970).
2. 鷹野 一郎, 表面技術 **52** 805 (2001)
3. 齋藤 一男, 実務表面技術 **34** 368 (1987).
4. Ikeda, K. Nishi, H. Ikenoue, T. Asano, Appl. Phys. Lett. 102 052104 (2013).
5. K. Nishi, A. Ikeda, H. Ikenoue, T. Asano, Jpn. J. Appl. Phys. 52 06GF02 (2013).
6. 吉原 一紘 “入門 表面分析 固体表面を理解するための” 株式会社 内田老鶴圃  
23~29,41~42 (2003).
7. 河東田 隆 “半導体評価技術” 産業図書株式会社 171-172 (1993).
8. 山内 昭雄 嶋田 裕 鮎川 邦造 “ライフサイエンス 電子顕微鏡入門”  
株式会社 朝倉書店 147-148.
9. 河東田 隆 “半導体評価技術” 産業図書株式会社 301-303. (1993)
10. 足立 達哉, 電子顕微鏡, **30** 237 (1966).
11. 黒田 光太郎, 坂 公恭, まてりあ, **34** 769 (1995).
12. 丸山 公一 “電子顕微鏡の実践と応用写真集” 社団法人 日本鋼鉄協会, 社団法人日  
本金属学会 17 (2002).
13. 田中 通義 内田 正己 津田 健治 “やさしい電子回折と初等結晶”, 共立出版株式会  
社 1~2 (2014).
14. 丸山 公一 “電子顕微鏡の実践と応用写真集” 社団法人 日本鋼鉄協会, 社団法人日

本金属学会 1~3 (2002).

15. 前田 三男 “エキシマレーザー” 日本分光学会 4-10.

16. 河東田 隆 “半導体評価技術” 産業図書株式会社 281-282 (1993).

17. M. Tajima, Appl. Phys. Lett. **32** 719 (1978).

18. 関口 隆史, 山本 直紀, 電子顕微鏡 **33** 186 (1998).

# 第三章 高温高压技術により合成されたナノ多結晶ダイヤモンドの電子特性

## 3.1 序論

ダイヤモンドは、電子、光学、熱特性に優れた特性を有しており、次世代の電子デバイス应用到に期待されている材料である[1]. 高品質なダイヤモンドの成長の成功により、ダイヤモンドはパワーエレクトロニクスや量子デバイスでの用途が期待されている[2]. ダイヤモンドの高い硬度、高い電子絶縁破壊電圧と高い熱伝導の組み合わせにより、高周波、電力、温度、または電圧が必要な場所での半導体材料として期待されている[1-3]. ダイヤモンドショットキー接合ダイオードと電界効果トランジスタ(FET)が主に開発されており、パワーエレクトロニクスの分野で有望な応用を示している[2]. 一方、光学的な問題については、励起子の強い結合エネルギーにより、安定した励起子発光ダイオードがダイヤモンドで実証されている[4]. 光学的に検出可能な、窒素と空孔に関連する点欠陥の長いスピン緩和時間は、室温で動作する量子デバイスへの応用の可能性を示している[5,6]. その中で、ナノスケール材料工学は、機能的な材料としてのダイヤモンドの実現に向けた戦略に注目している[7-12]. 特徴的なナノ構造を持つダイヤモンド結晶の合成の成功[7-10]は、バイオテクノロジーや光学および電気デバイス[7,11,12]においても幅広い適用性がある. 高い圧力と高温下でグラファイトを直接変換することにより、ナノ多結晶ダイヤモンド(NPD)を合成した. ダイヤモンドは非常に硬く、科学および工業ツールの製造に役立つ[13]. これまで、NPDの研究は、その合成とその構造および機械特性に主な焦点を当てて行われてきた[14-20]. NPDは、ランダムな方向に密に詰まった立方晶ダイヤモンドの等次元の粒状結晶(10~30 nm)で構成されており、その結果、その顕著な硬度と破壊靱性が得られる[13,21]. 一方、光学的研究[22]または高濃度のホウ素ドーパントの電気特性[23]に関する限られた調査を除いて、NPDの固有の特性はまだ研究されていない.

## 3.2 実験方法

上記に基づいて、それぞれ 15GPa と 2300°C の高温高压処理で合成された、合成されたままの不純物を導入していない NPD サンプルを調査した. 図 3.1 は、この研究で使用された NPD の写真を示している. サンプルは、二次イオン質量分析(SIMS)、ホール効果測定、カソードルミネッセンス(CL)、およびフォトルミネッセンス(PL)を用いて特性評価を行った. SIMS の結果、大気中に存在する H, O, N が  $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  を超える濃度で観察された. これらの濃

度は、標準的な半導体のバックグラウンドキャリア濃度よりもはるかに高いため、NPD 材料として電子及び光学特性に影響を与える可能性がある。

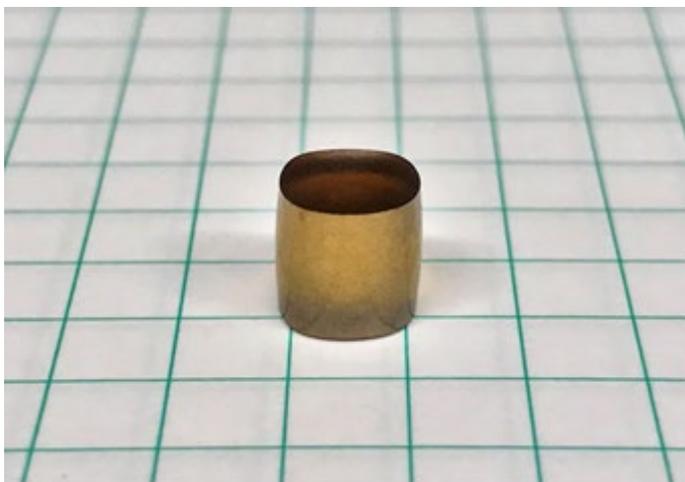


図 3.1 今回の実験で使用されたナノ多結晶ダイヤモンド(NPD). 5mm 方位の上で撮影したもの.

愛媛大学には、高温高圧処理を用いてグラファイトから直接変換により NPD を合成するために 60MN プレスで作動するカワイタイプのマルチアンビル装置がある[16]. さまざまな炭化タンゲステンアンビルをテストし、この新しい装置のセルアセンブリーを最適化した後、約  $1 \text{ cm}^3$  の比較的大きなサンプル量で、最大約 15GPa の圧力、最大  $2300^\circ\text{C}$  の温度で高温高圧合成実験を実行できるようになった。この装置を使用して、直径と長さの両方が 1cm サイズの高品質 NPD ロッドの合成が日常的に行われている[16]. 以下の測定では、作製した NPD を切断加工して、直径 7 mm、厚さ 3mm の円盤状のサンプルを作製した。この試料に対して不純物の深さプロファイルを二次イオン質量分析 (SIMS) で測定を行った。SIMS 測定を行う際に表面汚染の影響を回避し、高い深度分解能を得るために、化学および機械研磨を行った。H, N, O, F, Cl 不純物の測定には  $\text{Cs}^+$  一次イオンを使用した。B および Al 不純物の測定には  $\text{O}_2^-$  イオンを使用した。軽元素 Al と F も調べたが、それらの濃度が  $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  よりも小さく、検出限界以下の濃度であった。抵抗率、キャリア濃度、および移動度は、銀の接触電極を備えたファンデルパウ形状のサンプルで ResiTest8400(東陽テクニカ, Japan)を使用したホール効果測定から得られた。このシステムでは、p または n タイプの導電率は、反復手順によるホール係数の極性によって決定される。測定は、窒素雰囲気下で室温～ $800^\circ\text{C}$  で行い、ダイヤモンド表面のグラファイト化を抑制した。カソードルミネッセンス(CL)およびフォトルミネッセンス(PL)の測定中に粗い表面から発生する散乱を回避するため、NPD の表面に化学および機械研磨を行った。CL 測定は、iDus420 アレイ電荷結合素子(Andor, UK)を使用して分光システム iHR320(Horiba Jobin Yvon, Japan)を備えた電界放出型走査電子顕微鏡 SU-6600(Hitachi, Japan)で 18～300K で実行された。CL スペクトルを取得するため、電子

ビームの加速電圧を 3 kV に設定し、ビーム電流を 620pA に設定した。連続波 PL 実験では、励起用の半導体レーザーを使用して実行した( $\lambda = 405\text{nm}$ )。励起用のレーザービーム出力は約 53mW で、サンプル表面の直径 0.2mm のスポットに焦点を合わせた。放出された光は、モノクロメータ(焦点距離 47 cm)とそれに続く電荷結合素子カメラによって収集され分散された。サンプルをコールドフィンガークライオスタットに取り付けて、5~300K の PL 測定を行った。

## 3.3 実験結果

### 3.3.1 不純物濃度

これまでに実施されてきた構造特性[13, 18, 20, 21]に加えて、電子特性を調べる前に、まず、不純物について調べた。図 3.2 は、NPD サンプルで観察された不純物の深さプロファイルを示している。サンプルでは H, N, O, B, Cl が観察された。炭素密度  $1.77 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$  の範囲内で、特に大気中に多く存在する H, N, O 不純物がそれぞれ  $1.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  ( $7.3 \times 10^{-5}$ : C と不純物の原子比),  $7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  ( $4.0 \times 10^{-5}$ )および  $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  ( $1.1 \times 10^{-5}$ )の濃度で観察された。高純度で販売されているオリジナルのグラファイト材料の仕様から、これらの不純物は高温高压処理前には含まれていなかった。したがって、これらの大気元素は NPD の合成中に取り込まれたと考えられる。一方、B および Cl 不純物は、それぞれ  $8 \times 10^{16}$  ( $4.5 \times 10^{-7}$ )および  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  ( $1.7 \times 10^{-7}$ )の濃度を示した。この 2 種類の不純物は、グラファイト材料に含まれており、B 濃度はグラファイト時と同程度だった。また、Cl 元素もグラファイトの精製過程で含まれていたと考えられる[24]。したがって、2 つの元素 B, Cl は元のグラファイト材料に由来し、合成後も NPD に残ることがわかった。

ここでは、濃度が  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  のオーダーよりも高い大気不純物 H, N, O に焦点を当てる。これらの濃度は、標準的な半導体のバックグラウンドキャリア濃度よりもかなり高く、材料の電気特性に影響を与えると考えられる。NPD には粒状結晶が存在するため、これらの元素は、表面だけでなく粒界にも存在するダングリングボンドを終端できる。その場合、H は p 型ドーパントとして機能し[25]、N は n 型ドーパントとして機能する[26]。また、O は表面導電率の低下が観察されている[27]。したがって、NPD の電気および光学特性は、これらの元素の存在を考慮して調査する必要がある。

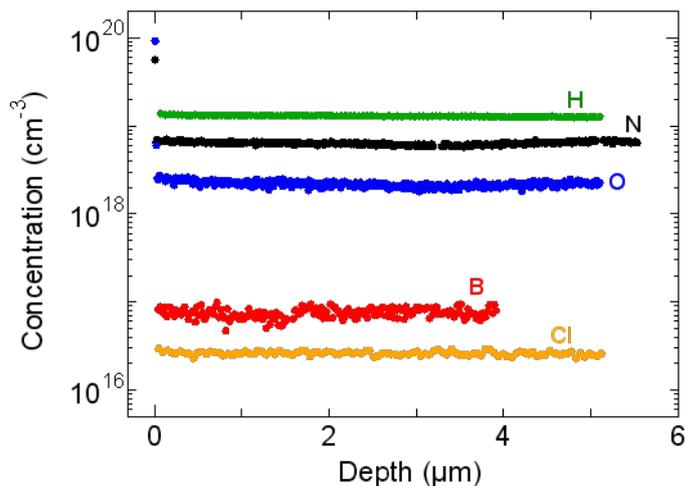


図 3.2 H, N, O, B, Cl の二次イオン質量分析 (SIMS) プロファイル。すべての元素はサンプル内で均一な分布を示し、合成中に元の材料または大気元素のいずれかに由来することを示唆している。

### 3.3.2 電気伝導率

図 3.3 は、NPD サンプルの抵抗率の温度依存性を示している。サンプルの抵抗率は、温度の上昇とともに単調減少した。サンプルは、400°Cで  $1.1 \times 10^6 \Omega \text{cm}$ 、800°Cで  $4 \times 10^2 \Omega \text{cm}$  の抵抗率を示し、活性化エネルギーは 1.17 eV と高かった。図 3.4(a)は、NPD サンプルの正孔キャリア濃度の温度依存性を示している。伝導率は、温度範囲全体で p 型だった。抵抗率と同様に、正孔キャリア密度は、単一の指数曲線にうまく適合できる明確な温度依存性を示した。ホール密度は、400°Cで  $3 \times 10^{12} \text{cm}^{-3}$ 、800°Cで  $3 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$  となった。近似線から抽出された活性化エネルギーは 1.04 eV となった。図 3.4(b)は、NPD サンプルの正孔移動度の温度依存性を示している。移動度は、400°Cで  $0.7 \text{cm}^2 / \text{Vs}$ 、800°Cで  $2 \text{cm}^2 / \text{Vs}$  であり、0.17 eV の活性化エネルギーを示した。全体的に、抵抗率は温度の上昇とともに減少し、続いて正孔キャリア密度と移動度が増加した。

観測された熱活性化された p 型伝導率は、主に 800°C までのホールキャリア密度の活性化に起因する。これまでに、化学蒸着によって合成されたナノ結晶または多結晶ダイヤモンドの導電率が報告されている[28-32]。B または H 終端によるドーピングは導電率制御を実現し、一般的な半導体に匹敵する導電率を出した[28-32]。しかし、測定が困難であるため、ドーピングされていないサンプルについて報告された報告はほとんどない[28-30]。図 3.4 に示すように、サンプル内で、抵抗率だけでなくキャリア密度と移動度も測定した。

したがって、結果は NPD の固有の特性を示唆している。図 3.3 に示すように、この研究で NPD サンプルに対して観測された抵抗率は、化学蒸着によって成長したドーピングされていない

い多結晶ダイヤモンド(PCD)[28]およびナノ結晶ダイヤモンド(NCD)で報告された抵抗率の延長だった[29]. どちらの結果も測定結果に近い, 低温での活性化エネルギーが約 1 eV の熱活性化抵抗率を示していた. どちらの結果も, 大きな活性化エネルギーは, 粒界でのポテンシャル障壁の影響に起因すると考えられていると主張している. 観測されたNPDのトランスポートは, それらと非常によく似ている. 水素終端NCDの導電率レポートもあり, その粒径はさまざまだった[30]. 粒子サイズを小さくすると, NCDの正孔移動度は小さくなる. 粒径が約 100 nm の場合, NCDは, 室温でのホールキャリア密度  $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  を示し, 移動度は  $0.1 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$  だった[30]. 測定温度や粒度の違いにより, これらの値と本研究の結果を直接比較することは困難である. それにもかかわらず, 同等のキャリア密度と移動度は, 水素終端化された粒界での活性化された正孔キャリアに関連する導電性メカニズムの類似性を示唆している可能性がある[30].

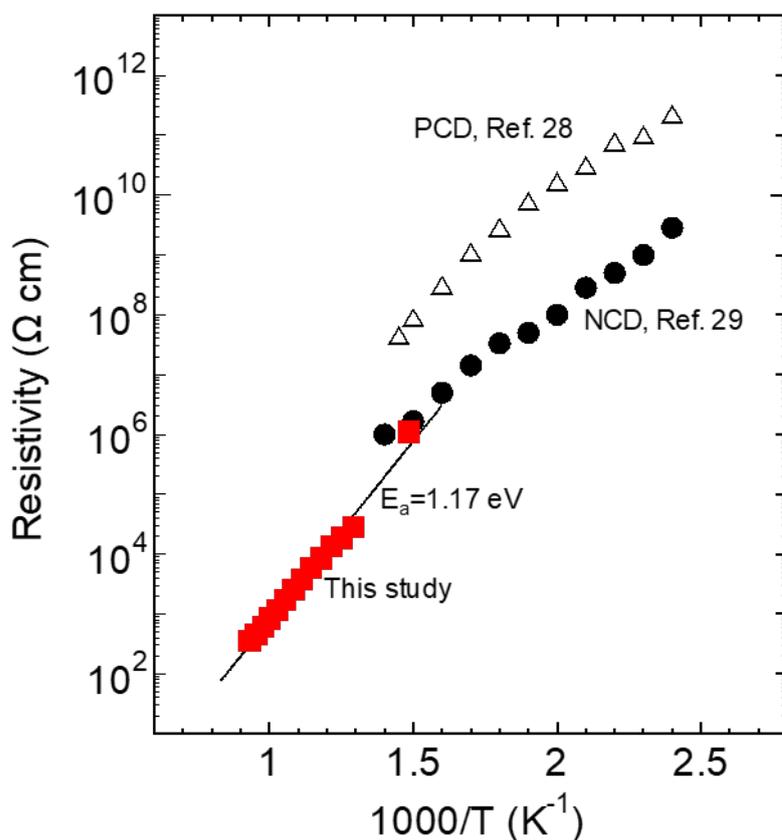


図 3.3 400°C~800°C の温度における NPD の抵抗率の温度依存性. 実線は, 示された活性化エネルギーの最小二乗線形の近似線を示している. ドープされていない多結晶ダイヤモンド(PCD)およびナノ結晶ダイヤモンド(NCD)について報告された実験データは, 比較のためにプロットしている.

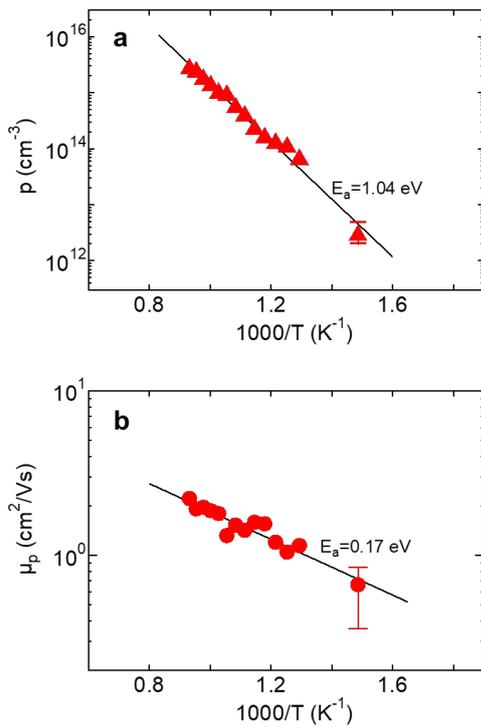


図 3.4 400°C~800°C の温度における NPD の(a)ホールキャリア密度, (b)ホール移動度の温度依存性. 実線は, 示された活性化エネルギーの最小二乗線形の近似線を示している.

### 3.3.3 光学特性

図 3.5 は, 18~300 K で測定された NPD サンプルの CL スペクトルを示している. CL スペクトルは, 欠陥に関連するピークと, バンド A に近い 2.8 eV 付近にピークを示した[33,34]. また, 1.8 および 1.6 eV 付近のピークも観察された. これらは通常, 窒素に関連する欠陥に起因する[34]. これらのピークは, 18K~300K にわたって安定していた. 5 eV 付近のバンド端付近で励起子再結合がすべての温度で観測されなかった. これは, 上記で説明したように, 不純物と同様に多数の粒界を含む NPD の特性であり, 自由励起子の非放射中心として機能する可能性がある. また, 2.01 eV でピークを確認できた. これは, 低温での識別が容易にできた. ピークは, 結晶内の不純物, 空孔, および結晶粒界に関連する欠陥に起因すると考えられる[34].

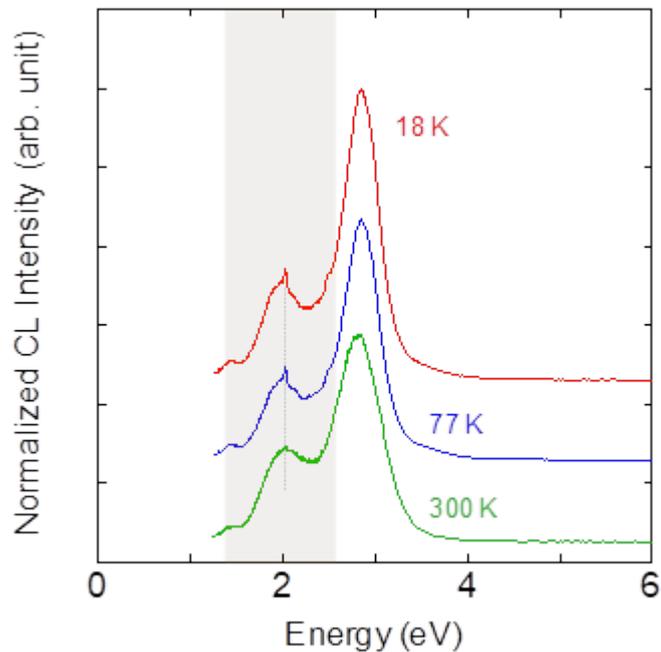


図 3.5 18～300 K で測定された調査対象構造の CL スペクトル。強度を正規化して線の形状を比較した。縦の破線は、観測された 2.01eV のピーク位置を表している。図に示されている薄黄色の領域は以下で PL 測定が実行されるエネルギーに対応している。

図 3.6 は、異なる 2 種類の励起波長、5～300 K で測定された NPD の PL スペクトルを示している。両方の励起波長で多くのピークが観察された。1.77, 1.79, 1.84, 1.88, 1.94, 1.96, 2.01, および 2.10 eV にピークが見られた。特に低温では、はっきりとピークが確認され識別が容易にできる。ピーク位置は、NPD の粒子サイズによって異なる[35]。したがって、ピーク位置を過去の結果で直接比較することは困難である。しかし、これらは不純物、特に窒素の存在に関する欠陥や、空孔や粒界などの結晶欠陥に関連していると述べることができる[34, 36-38]。具体的には、ピーク位置は 5～300 K の間の温度で非常に安定しており[38]、また、さまざまな励起パワーに対しても安定している。したがって、可視範囲内のピーク位置を考慮すると、発光は安定した発光中心として扱うことができる。また、励起波長に依存するすべてのスペクトルに重ね合わされた幅広い発光も観測された。300 K のスペクトルに示すように、ブロードな発光は、それぞれ 532 nm と 405 nm の励起波長で約 1.72 eV と 1.67 eV でピークに達した。広い発光は、小さな粒子サイズの NPD 構造に由来するはずであり、そのピーク位置は励起波長によって変化する[39]。

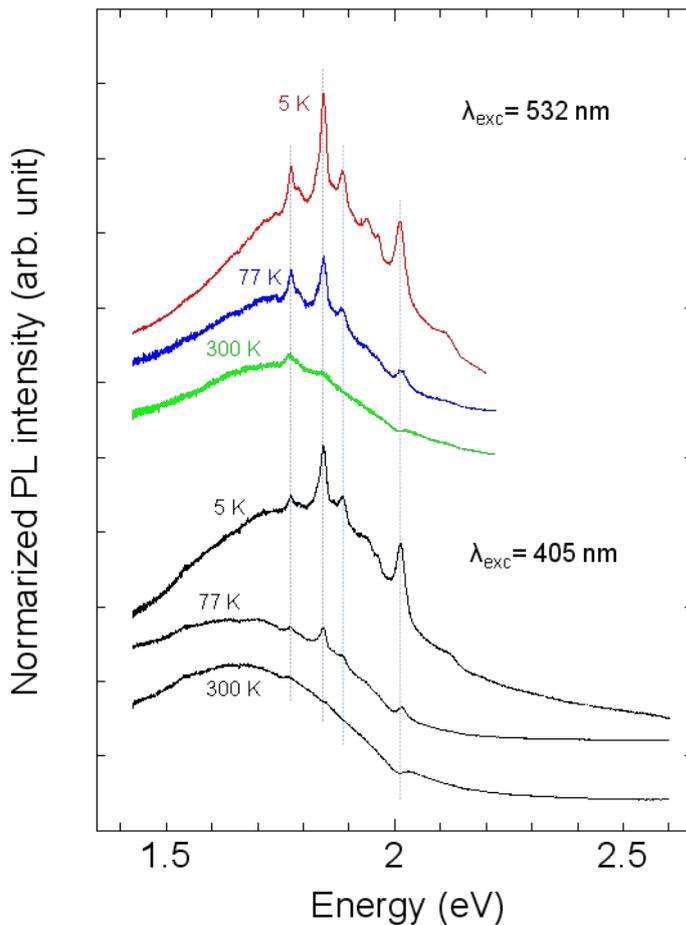


図 3.6 さまざまな励起波長で 5~300 K で測定された NPD のフォトルミネッセンス(PL)スペクトル. 強度を正規化して, 線の形状を比較した. 垂直の破線は, それぞれ観測されたピークの位置を表している.

ここでは, 405 nm の励起波長で測定したスペクトルに注目する. 図 3.5 に示すように, CL スペクトルには 2.3 eV を超える位置にピークは含まれていないが, バンド A の近くで最も支配的なピークを示し, 2.3 eV 未満の広いピークを示している. CL 測定での高エネルギー電子照射は, 自由電子と正孔を生成し, それらは放射的に再結合して, 2.8 eV のバンド A 発光につながるか, または約 2 eV 付近の他の中心で発光する. 一方, 405 nm (3.06 eV) でのレーザー励起は, NPD のバンドギャップをはるかに下回る. したがって, PL 実験での自由電子正孔ペアの生成を除外でき, 励起はもっぱら発光中心の光イオン化によって発生し, 2 eV 未満の発光帯が生じる. ただし, NPD では 2.8 eV 近くの中心放出は, キャリアの移動が抑制されるため, レーザー照射中に励起されない.

### 3.4 まとめ

15 GPa と 2300°C で合成されたドーピングを施していないナノ多結晶ダイヤモンド(NPD)を調査した。二次イオン質量分析の深さプロファイルから、 $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  を超える濃度のサンプル中に H, N, O 不純物が観測された。これらの濃度は、標準的な半導体のバックグラウンドキャリア濃度よりもはるかに高く、材料の電子的および光学的特性に影響を与える可能性がある。サンプルの抵抗率は、400~800°C の温度上昇に伴って単調に減少した。NPD は、高温で p 型の半導体特性を示した。抵抗率は、400°C で  $1 \times 10^6 \Omega \text{ cm}$ 、800°C で  $4 \times 10^2 \Omega \text{ cm}$  で、活性化エネルギーは 1.2 eV 程度の結果が得られた。移動度は 800°C で  $2 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$  だった。観測された大きな活性化エネルギーは粒界に起因すると考えられた。CL スペクトルは、バンド A に近い 2.8 eV にピークを持つ欠陥関連のピークと、2 eV 未満のピークを示し、これは、N 不純物および結晶粒界や空孔などの結晶欠陥に関連している可能性があると考えられた。一方、405 nm より長い波長で励起された PL は、2.1 eV 未満のエネルギーを持つピークを共鳴励起した。不純物の密度が高いこと、および多結晶ダイヤモンドに固有の結晶粒界が存在することにより、特徴的な電子特性および光学特性が得られることが示唆された。

### 第三章参考文献

1. C. J. H. Wort, R. S. Balmer, *Mater. Today* **11** 22-28 (2008).
2. S. Yamasaki, E. Gheeraert, Y. Koide, *MRS Bull.* **39** 499-503 (2014).
3. I. C. Pakes, J. A. Garrido, H. Kawarada, *MRS Bull.* **39** 542-548 (2014).
4. S. Koizumi, K. Watanabe, M. Hasegawa, H. Kanda, *Science* **292** 1899-1901 (2001).
5. A. Gruber, A. Dräbenstedt, C. Tietz, L. Fleury, J. Wrachtrup, C. von Borczyskowski, *Science* **276** 2012-2014 (1997).
6. N. Mizuochi, T. Makino, H. Kato, D. Takeuchi, M. Ogura, H. Okushi, M. Nothaft, P. Neumann, A. Gali, F. Jelezko, J. Wrachtrup, S. Yamasaki, *Nat. Photon.* **6** 299-303 (2012).
7. I.-N. Lin, S. Koizumi, J. Yater, F. Koeck, *MRS Bull.* **39** 533-541 (2014).
8. O. A. Williams, O. Douhéret, M. Daenen, K. Haenen, E. Ōsawa, M. Takahashi, *Chem. Phys. Lett.* **445** 255-258 (2007).
9. O. A. Williams, M. Nesladek, M. Daenen, S. Michaelson, A. Hoffm, E. Osawa, K. Haenen, R. B. Jackman, *Diamond Relat. Mater.* **17** 1080-1088 (2008).
10. R. Haubner, B. Lux, *Int. J. Refract. Metal. Hard Mater.* **20** 93-100 (2002).
11. J.-P. Boudoul, P. A. Curmi, F. Jelezko, J. Wrachtrup, P. Aubert, M. Sennour, G. Balasubramanian, R. Reuter, A. Thorel, E. Gaffet, *Nanotechnology* **20** 235602 (2009).
12. W. Smirnov, A. Kriele, N. Yang, C. E. Nebel, *Diamond Relat. Mater.* **19** 186-189 (2010)

13. T. Irifune, A. Kurio, S. Sakamoto, T. Inoue, H. Sumiya, *Nature* **421** 599-600 (2003).
14. H. Tang, M. Wang, D. He, Q. Zou, Y. Ke, Y. Zhao, *Carbon* **108** 1-6 (2016).
15. N. A. Solopova, N. Dubrovinskaia, L. Dubrovinsky, *J. Cryst. Growth* **412** 54-59 (2015).
16. T. Irifune, F. Isobe, T. Shinmei, *Phys. Earth Planet. Inter.* **228** 255-261 (2014).
17. Y.-Y. Chang, S. D. Jacobsen, M. Kimura, T. Irifune, I. Ohno, *Phys. Earth Planet. Inter.* **228** 47-55 (2014).
18. H. Ohfuji, S. Okimoto, T. Kunimoto, F. Isobe, H. Sumiya, K. Komatsu, T. Irifune, *Phys. Chem. Minerals* **39** 543-552 (2012).
19. A. Kurio, Y. Tanaka, H. Sumiya, T. Irifune, T. Shinmei, H. Ohfuji, H. Kagi, *J. Superhard Mater.* **34** 343-349 (2012).
20. H. Sumiya, T. Irifune, *J. Mater. Res.* **22** 2345-2351 (2007).
21. H. Sumiya, T. Irifune, A. Kurio, S. Sakamoto, T. Inoue, *J. Mater. Res.* **39** 445-450 (2004).
22. H. Sumiya, K. Harano, K. Arimoto, H. Kagi, S. Odake, T. Irifune, *Jpn. J. Appl. Phys.* **48** 120206 (2009).
23. R. Matsumoto, Y. Sasama, M. Fujioka, T. Irifune, M. Tanaka, T. Yamaguchi, H. Takeya, Y. Takano, *Rev. Sci. Instrum.* **87** 076103 (2016).
24. See, e. g., US-Patent, US2914383 A, or US3035901 A.
25. H. J. Looi, L. Y. S. Pang, A. B. Molloy, F. Jones, J. S. Foord, R. B. Jackman, *Diamond Rel. Mater.*

- 7 550-555 (1998).
26. S. Bhattacharyya, O. Auciello, J. Birrell, J. A. Carlisle, L. A. Curtiss, A. N. Goyette, D. M. Gruen, A. R. Krauss, J. Schlueter, A. Sumant, P. Zapol, *Appl. Phys. Lett.* **79** 1441-1443 (2001).
27. I. Yagi, H. Notsu T. Kondo, *J. Electroanaly. Chem.* **473** 173-178 (1999).
28. C. E. Nebel, *Semicond. Sci. Technol.* **18** S1–11 (2003).
29. W. Gajewski, P. Achatz, O. A. Williams, K. Haenen, E. Bustarret, M. Stutzmann, J. A. Garrido, *Phys. Rev. B* **79** 045206 (2009).
30. P. Hubík \*, J.J. Mareš, H. Kozak, A. Kromka, B. Rezek, J. Křištofik, D. KindlHubic, *Diamond Relat. Mater.* **24** 63–68 (2012).
31. M. Werner, R. Job, A. Zaitzev, W. R. Fahrner, W. Seifert, C. Johnston, P. R. Chalker, *Phys. Stat. Solidi (a)*, **154** 385-393 (1996).
32. G. M. Swain, *Anal. Chem.* **65** 345-351 (1993).
33. D. Takeuchi, H. Watanabe, S. Yamanaka, H. Okushi, H. Sawada, H. Ichinose, K. Kajimura, *Phys. Rev. B* **63** 245328 (2001).
34. A. M. Zaitsev, *Optical Properties of Diamond: A Data Handbook Chap. 5*, 125 (Springer, 2001).
35. E. D. Obraztsova, K. G. Korotushenko, S. M. Pimenov, V. G. Ralchenko, A. A. Smolin, V. I. Konov, E. N. Loubnin, *NanoStruct. Mater.* **6** 827-830 (1995).
36. G. Dollinger, A. Bergmaier, C. M. Frey, M. Roesler, H. Verhoeven, *Diamond Relat. Mater.* **4** 591-

595 (1995).

37. I. N. Kupriyanov, V. A. Gusev, Y. M. Borzdov, A. A. Kalinin, Y. N. Pal'Yanov, *Diamond Relat.*

*Mater.* **8** 1301-1309 (1999).

38. K. Iakoubovskii, G. J. Adriaenssens, *Phys. Rev. B* **61** 10174 (2000).

39. M. C. Rossi, S. Salvatori, F. Galluzzi, F. Somma, R. M. Montereali, *Diamond Relat. Mater.* **7**

255-260 (1998).

# 第四章 ナノ多結晶ダイヤモンド表面のレーザー照射による導電性表面形成

## 4.1 序論

ダイヤモンドは、優れた硬度と熱伝導率を備えた材料であり、その潜在的な電子、光学、熱特性により、次世代の電子デバイスでいくつかの用途がある[1-5]。一方、ナノスケール材料工学は、機能性材料としてのダイヤモンドの実現に向けた戦略に注目している[6-11]。愛媛大学では高温高圧下でグラファイトを直接変換することにより、ナノ多結晶ダイヤモンド(NPD)の合成に成功している[12]。これまで、NPDの研究は、その合成とその構造および機械特性に主な焦点を当てて行われてきた[12-17]。しかし最近、NPDが特に高温下で半導体特性を持っていることを発見した[18]。ドーピングと導電率の制御は、ダイヤモンドの電子アプリケーションでの使用に不可欠である[19,20]。NPD自体は剛性があるため、高圧実験用のアンビルセルなどの安定した硬い機器に使用できる。NPDでの導電性電極の形成は、大量のホウ素ドーピングによって実現され、超高圧下での電気測定への応用が期待されている[21]。以上のことから、NPD上に導電性電極を形成できれば、アンビルセル用途だけでなく電子機器への応用にも役立つと考えられる。パルスレーザー照射は、正確に制御された領域と非常に短時間でドーピングまたは熱加熱を実現することができるため、半導体特性を制御するための重要なプロセスである[22-24]。一般に、単結晶ダイヤモンドの、透明で大きなバンドギャップの性質は、弱い光吸収を示し、レーザープロセスを無効にする。しかし、NPDは、そのナノ構造の性質により、通常の単結晶透明ダイヤモンドよりも大きな光吸収を示し、オレンジ色の外観をもたらす[25]。そこで、本研究では、パルスレーザー照射によるNPDの導電率制御の可能性を追求する。

## 4.2 実験方法

NPDを作製するための高温高圧処理は愛媛大学のカワイ型マルチアンビル装置を用いて行った[26]。NPDサンプルは、15 GPa, 2300°Cで20分間保持して合成した。測定は、NPDを切断して、1辺が2 mm、厚さが0.25 mmの正方形のサンプルプレートを作成した。その後、大気中でArFエキシマレーザーを用いて試料表面にレーザー照射を行った。レーザーパルスのフルエンスは5.1 J/cm<sup>2</sup>で、ビームサイズは100×150 μm<sup>2</sup>に制御されている。レーザー照射後の基板表面を原子間力顕微鏡(AFM)で調べた。実験では、パルスの照射数を1から10

回の間で変化させた。I-V 測定は、2つのプローブを照射領域内の一方の端からもう一方の端に近づけることにより、レーザー照射領域で実行された。レーザー照射前後の構造変化を調べるためにラマン分光を行った。

### 4.3 実験結果

NPD 試料の表面観察を図 4.1 に示す。レーザー照射された領域は、暗いパッドとしてはっきりと認識できる。今回の結果では青色の長方形で示されている最上部の 5 つに焦点をあてている。各パッドのサイズは、パルスレーザーのビームサイズと同である。したがって、レーザー照射は NPD 表面で反応を引き起こしていると考えられる。パルスレーザーの照射回数を変えながら、図のようにレーザー照射を繰り返した。照射したレーザーパルス数を図 4.1 の上部に示す。レーザー照射を繰り返すと、パッド部が暗くなり顕微鏡観察で確認できた。

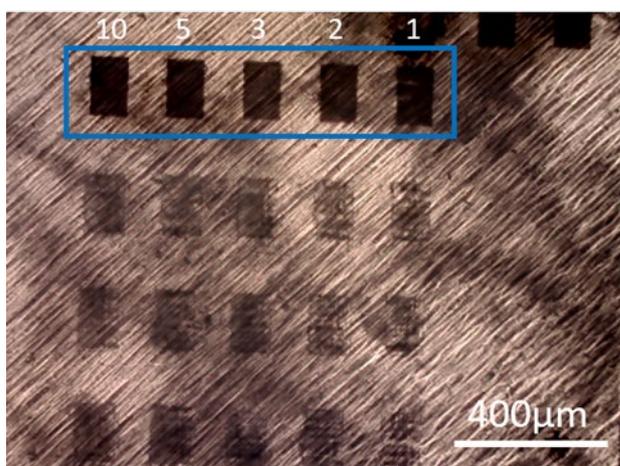


図 4.1 光学顕微鏡による NPD の表面観察。斜めに NPD に対する研磨傷が確認された。レーザー照射された領域は、暗い長方形で確認できる。今回の結果では青色の長方形で示されている最上部の 5 つに焦点をあてている。照射されたレーザーパルス数は上記に示されている。

図 4.2 は、AFM の深さプロファイルによって得られた未処理の基板表面に対するレーザー照射領域の高さとレーザー照射回数の関係をプロットしている。1 回レーザー照射後の領域は、NPD 表面より数十 nm ほど高い高さを示した。一方、レーザー照射を繰り返すと高さが低くなり、数回のレーザー照射で基板表面が 20~30 nm 以上エッチングされる結果となった。したがって、レーザー照射は、NPD よりも弱くて硬くない膜を持つ NPD 表面を変換すると思われる。最初のレーザーショットは、試料表面をわずかに膨らまし、表面を盛り

上げている。さらにレーザー照射を繰り返すことで膜を形成し、同時に膜を焼き尽くし、レーザー照射領域のエッチングを引き起こす。

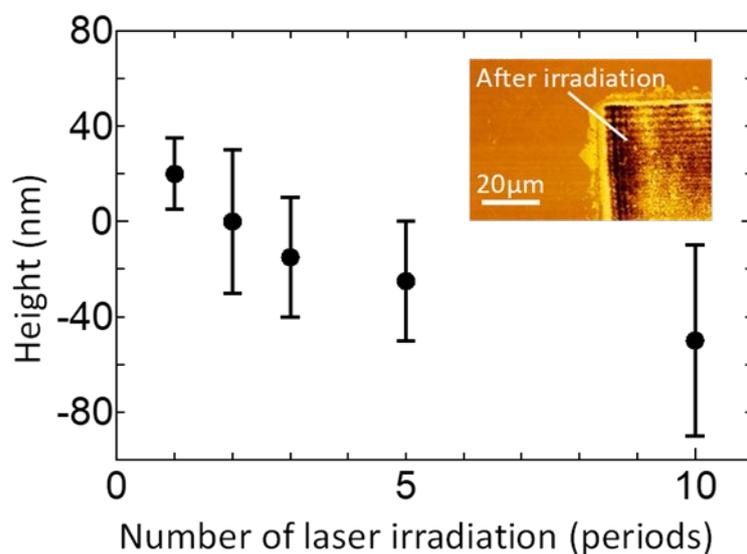


図 4.2 AFM の高さプロファイルによって得られたレーザー照射回数の関数としての、未処理の基板表面に対するレーザー照射領域の高さ。挿入図は、5 回のレーザー照射後のサンプルの AFM 画像を示している。

図 4.3 は、1 つのレーザーパルスが照射された領域と照射されなかった領域の特性の結果 I-V を比較したものを示す。レーザー照射領域とされなかった領域に直接探針を当て低効率を測定した。レーザー照射により抵抗率が大幅に低下した。図 4.3 に示すように 1 回のレーザー照射後の領域は、抵抗が約  $500\Omega$  の明確なオーム伝導性を示している。一方、レーザーを照射しない NPD は、意図的なドーピングのない多結晶ダイヤモンドで観察されたように、その領域で  $10^{13}\Omega$  のオーダーの絶縁特性を示した[27,28]。照射時間の関数としてのレーザー照射領域の抵抗を図 4.4 にプロットする。レーザー照射を繰り返すと、抵抗は 5 回まで照射まで減少し、その後、抵抗の減少が止まった。したがって、試料表面の抵抗の変化は、最大 5 回の照射まで進行し、その後は一定の抵抗値に変化することがわかった。

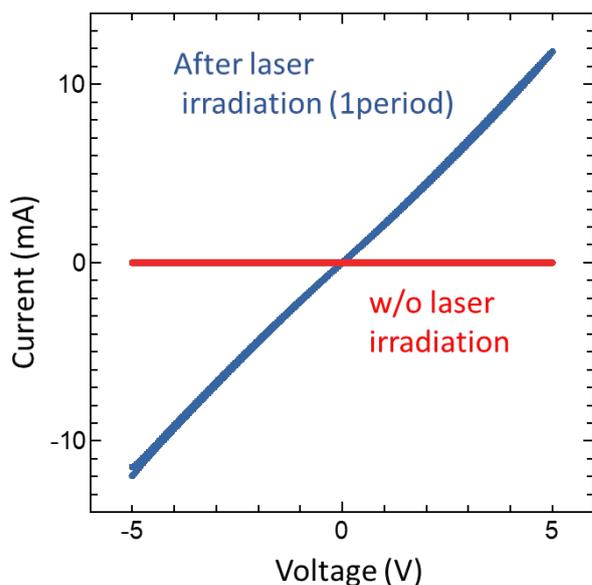


図 4.3 パルスレーザーを 1 回照射した領域の I-V 特性と，レーザーを照射していない領域で得られた結果との比較.

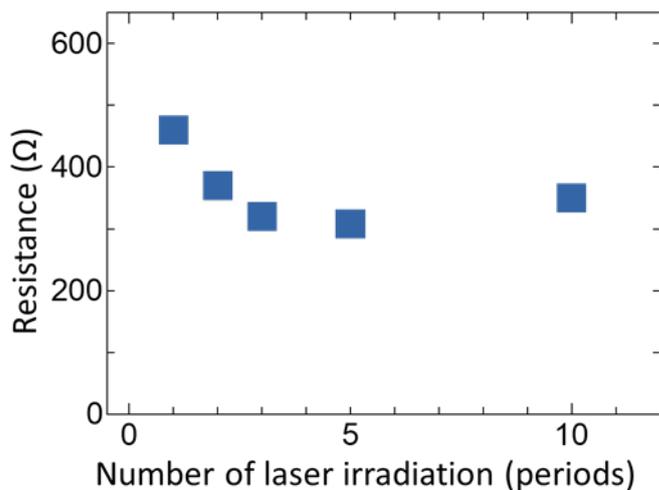


図 4.4 パルスレーザー照射回数とレーザー照射領域の抵抗値の関係.

ラマン分光法は，レーザー照射によって引き起こされる微視的構造変形を調査するために行った．図 4.5(a)および(b)は，それぞれレーザー照射の前および後の領域について得られたラマンスペクトルを示す．なお，図 4.5(b)に示すレーザー照射領域の分光特性は，1～10 回の照射回数に依存せず，レーザー照射後の領域で同じように観測された．図 4.5(a)に示すように，レーザー照射前の領域では， $1330\text{ cm}^{-1}$  付近に鋭いピークと  $1650\text{ cm}^{-1}$  付近に広いピークが見られた． $1330\text{ cm}^{-1}$  付近のピークは，天然ダイヤモンドと同様のピークに関連してい

る[28,29]. 一方, 図 4.5(b)に示すようにレーザー照射後の領域では,  $1350\text{ cm}^{-1}$  と  $1580\text{ cm}^{-1}$  付近にはるかに広いピークが観察される.  $1350\text{ cm}^{-1}$  付近のピークは, D バンドに割り当てられ,  $1580\text{ cm}^{-1}$  はグラファイトの  $\text{sp}^2$  結合で G バンドに割り当てられる[30,31]. レーザー照射前後の表面高さの差が数  $10\text{ nm}$  であることから, レーザー照射により生じた膜はグラファイトであることが示唆された. これらの結果は, NPD 表面がレーザー照射によってダイヤモンドからグラファイトに変換されたことを示唆している. NPD 表面のこのグラファイト化は図 4.3 および図 4.4 に示す I-V 測定での抵抗の大幅な減少の原因と考えられる.

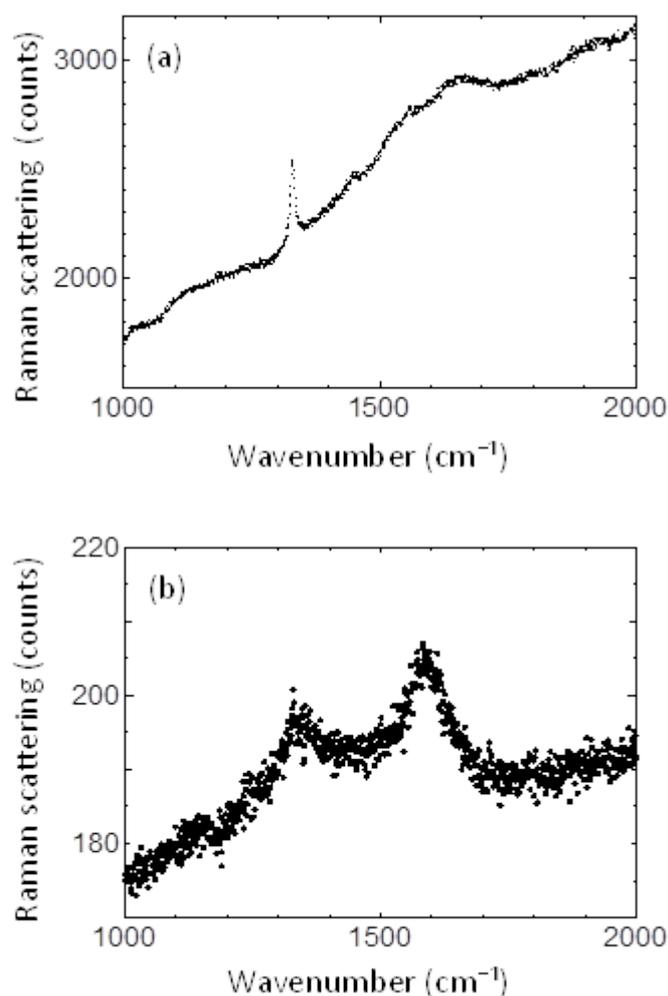


図 4.5 (a)レーザー照射前と(b)レーザー照射後の領域で得られたラマンスペクトル.

## 4.4 まとめ

レーザー照射処理を施すことによる NPD 表面に導電性の発現を試みた。パルスレーザー照射は、大気中で ArF エキシマレーザーを用いて行った。この処理により、NPD 表面の抵抗が大幅に減少した。レーザーパルス照射を繰り返すと抵抗が減少し、その後抵抗値が一定まで下がることわかった。ラマン分光法は、レーザー照射によって試料表面がグラファイトに変換され、この変換が抵抗の減少をもたらすことを示した。この結果は、レーザー照射が NPD のシンプルで簡単な電極形成技術の可能なプロセスになり得ることを示唆している。

## 第四章参考文献

1. C.J.H. Wort, R.S. Balmer, *Mater. Today* **11** 22 (2008).
2. S. Yamasaki, E. Gheeraert, Y. Koide, *MRS Bull.* **39** 499 (2014).
3. I.C. Pakes, J.A. Garrido, H. Kawarada, *MRS Bull.* **39** 542 (2014).
4. C.J. Wort, R. S. Balmer, *Proc. SPIE* **3705** (1999) 119.
5. D.C. Harris, *Materials for Infrared Windows and Domes*, (SPIE Optical Engineering Press, Washington, 1999).
6. I.-N. Lin, S. Koizumi, J. Yater, F. Koeck, *MRS Bull.* **39** 533 (2014).
7. Williams, O. Douhéret, M. Daenen, K. Haenen, E. Ōsawa, M. Takahashi, *Chem. Phys. Lett.* **445** 255 (2007).
8. Williams, M. Nesladek, M. Daenen, S. Michaelson, A. Hoffm, E. Osawa, K. Haenen, R.B. Jackman, *Diamond. Relat. Mater.* **17** 1080 (2008).
9. R. Haubner, B. Lux, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **20** 93 (2002).
10. J.-P. Boudou, P.A. Curmi, F. Jelezko, J. Wrachtrup, P. Aubert, M. Sennour, G. Balasubramanian, R. Reuter, A. Thorel, E. Gaffet, *Nanotechnology*, **20** 235602 (2009).
11. W. Smirnov, A. Kriele, N. Yang, C.E. Nebel, *Diamond Relat. Mater.* **19** 186 (2010).
12. T. Irifune, A. Kurio, S. Sakamoto, T. Inoue, H. Sumiya, *Nature* **421** 599 (2003).
13. H. Sumiya T. Irifune A. Kurio, S. Sakamoto, T. Inoue, *J. Mater. Sci.* **39** 445 (2004).

14. H. Sumiya, T. Irifune, *Diamond Relat. Mater.* **13** 1771 (2004).
15. H. Sumiya T. Irifune, **22** 2345 (2007).
16. H. Tang, M. Wang, D. He, Q. Zou, Y. Ke, Y. Zhao, *Carbon* **108** 1 (2016).
17. N.A. Solopova, N. Dubrovinskaia, L. Dubrovinsky, *J. Cryst. Growth* **412** 54 (2015).
18. R. Fukuta, F. Ishikawa, A. Ishikawa, K. Hamada, M. Matsushita, H. Ohfuji, T. Shinmei, T. Irifune, *Diamond Relat. Mater.* **84** 66 (2018).
19. S. Koizumi, M. Kamo, Y. Sato, *Appl. Phys. Lett.* **71** 1065 (1997).
20. R. Ohtani, T. Yamamoto, S. D. Janssens, S. Yamasaki, S. Koizumi, *Appl. Phys. Lett.* **105** 232106 (2014).
21. R. Matsumoto, Y. Sasama, M. Fujioka, T. Irifune, M. Tanaka, T. Yamaguchi, H. Takeya, Y. Takano, *Rev. Sci Instr.* **87** 076103 (2016).
22. Ikeda, K. Nishi, H. Ikenoue, T. Asano, *Appl. Phys. Lett.* **102** 052104 (2013).
23. K. Nishi, A. Ikeda, H. Ikenoue, T. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **52** 06GF02 (2013).
24. Marui, A. Ikeda, K. Nishi, H. Ikenoue, T. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **53** 06JF03 (2014).
25. H. Sumiya, K. Harano, K. Arimoto, H. Kagi, S. Odake, T. Irifune, *Jpn. J. Appl. Phys.* **48** 120206 (2009).
26. T. Irifune, F. Isobe, T. Shinmei, *Phys. Earth Planet. Inter.* **228** 255 (2014).
27. C.E. Nebel, *Semicond. Sci. Technol.* **18** S1 (2003).

28. W. Gajewski, P. Achatz, O.A. Williams, K. Haenen, E. Bustarret, M. Stutzmann, J.A. Garrido,  
Phys. Rev. B **79** 045206 (2009).
29. M. Zaitsev, Optical properties of diamond: a data handbook. (Springer, Berlin, 2001).
30. S. Odake, H. Ohfuji, T. Okuchi, H. Kagi, H. Sumiya, T. Irifune, Diamond Rel. Mater. **18** 877  
(2009).
31. F. Tuinstra, J. L. Koenig, J. Chem. Phys. **53** 1126 (1970).

# 第五章 グラファイトから直接変換でのナノ多結晶ダイヤモンドにおける InP ナノ結晶の分散

## 5.1 序論

ナノ粒子は、単にサイズが小さいだけでなく物理的、化学的性質・機能が数 100nm 以上の粒子に比べ大きく変化するため様々な分野で利用・応用が検討される[1-4]. ナノ多結晶ダイヤモンドは、高温高压(HPHT)技術を使用してグラファイトから直接変換することで合成される。ダイヤモンドは独特の特性を持つ材料である[5,6]. 透明な外観、硬度、熱伝導率に加えて、ダイヤモンドは適切な条件下や処理で特徴的な電気、光学、スピントロニクス特性を示す[7-22]. これは、将来の材料の実現の見通しを示している。ナノ多結晶ダイヤモンド(NPD)は、愛媛大学グループから 10 GPa, 2000°Cで HPHT によって合成された[23]. NPD は独特の超硬度を持っており、その特性評価は主に構造および機械特性に焦点を合わせている[24-30]. そして近年、合成されたままの NPD が特に高温で半導体特性を持っていることを発見した[31]. HPHT で作製されたダイヤモンドの固体特性を制御するための経路を探ることは、材料の可能性を広げることができる。InP は、IV 族炭素からなるダイヤモンドの電気および誘電特性を制御する可能性のある III-V 化合物である[3,22]. このレポートでは、カプセル化されたグラファイトにナノスケール粒子として InP を同時封入し NPD の合成を試みる。

## 5.2 実験方法

60MN プレスで作動するカワイタイプのマルチアンビル装置を使用し、高温高压処理でグラファイトから直接変換による NPD の合成を行った[25]. 合成は、カプセル化した出発物質のグラファイトに密接に接触した InP 合金を封入して実行した。InP を使用することで比較的小さな原子番号の構成要素 P(可能な n 型ドーパント)が合成中にグラファイト/ダイヤモンドに拡散すると予想した。セルに導入されたサンプル構造を図 5.1(a)に示す。グラファイトは直径 3mm, 高さ 3.2mm の円筒形のものを使用した。図に示すように、InP のスライスをグラファイトに挿入した。InP は高温下で液体になるため、液体 InP が漏れないようにグラファイトセルに封入した。HPHT 合成は、15GPa, 2300°Cで 20 分間実行した。合成されたサンプルフラグメントは、スポットサイズが約 10 $\mu$ m のマイクロビーム X 線回折(XRD)と、エネルギー分散型 X 線分光法(EDS)を備えた走査型電子顕微鏡(SEM)を使用して特性評価を行った。集束イオンビーム(FIB)で処理された薄膜サンプルに対して、EDS を備えた走査型

透過電子顕微鏡(TEM)を使用した。原子間力顕微鏡法(AFM)は、断面研磨によって露出された内部のサンプルに対して行った。微視的構造特性は、スポットサイズが約 1mm のラマン分光法によっても調査した。

### 5.3 実験結果

図 5.1(b)は、サンプルの断片の顕微鏡観察を示している。スポットサイズは 100  $\mu\text{m}$  である。顕微鏡写真では、破線で示されている透明なダイヤモンドの形成を観察することができた。番号の付いたドットは、以下で行われる XRD の測定ポイントを示す。図 1(c)は、図 1(b)に示されたポイントの広範囲 X 線  $\theta$ - $2\theta$  スキャンを対数スケールで示している。赤い一点鎖線はダイヤモンドに関連する回折ピークを示し、青い破線は InP 化合物結晶に関連する回折ピークを示す。2つのポイントからダイヤモンドに由来するピークのポイントを観察できた。このことから、これらのポイントにダイヤモンドが存在することを示している。ポイント 1 ではダイヤモンド以外の多くのピークが観察され、それらのいくつかはブロードだが InP に起因するピークに近いことが確認された。この結果は、これらの領域が InP 元素の影響下で結晶化していることを示唆している。ポイント 2 では、観測された回折ピークはダイヤモンドに由来の回折ピークと一致し、他のピークはほとんどなかった。したがって、このエリアは高純度のダイヤモンドで構成されていると考えられる。一方、ポイント 1 の位置では、ピーク位置が低角度側にシフトしている。これは、領域に対する In と P の効果によって引き起こされる結晶の格子膨張によって得られた結果と考えられる。

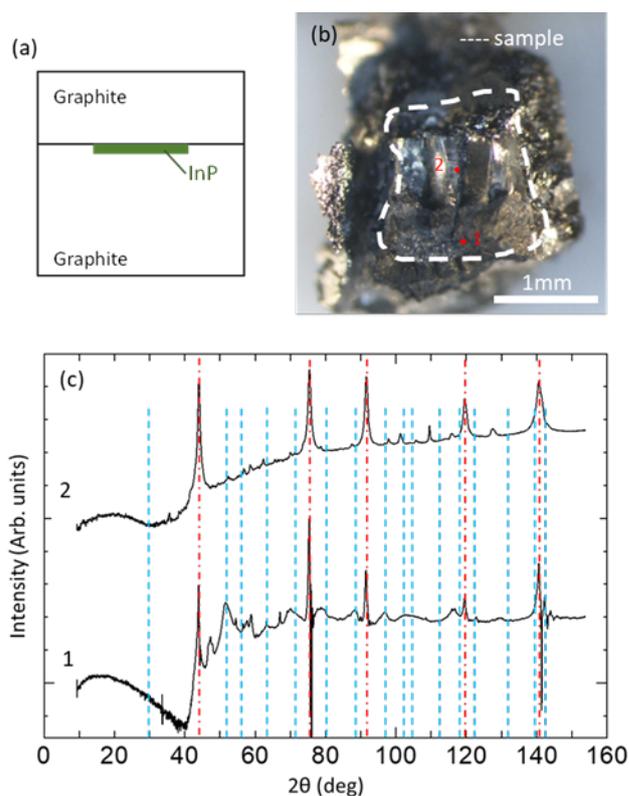


図 5.1 (a) 高温高圧セルに導入された出発材料のサンプル構造を簡略化した図. (b) サンプルの断片の光学顕微鏡観察. 番号の付いた点は XRD の測定点を示している. (c) (b) で示されたポイントの対数目盛での広範囲 X 線  $\theta$ - $2\theta$  スキャン. 赤い一点鎖線はダイヤモンドに関連する回折ピークを示し, 青い破線は InP 化合物結晶に関連する回折ピークを示す.

合成されたダイヤモンドの表面は, 導入された InP や HPHT セルを構成する元素によって汚染される可能性がある. したがって, 断面研磨を行い断片の内部を露出させ, 露出した内部表面を調査した. 図 5.2(a)は, 研磨したサンプルの SEM 画像を示している. 断面研磨により試料内部が露出し, 露出した研磨領域を赤い点線で示した. サンプルの EDS 元素マップを図 5.2(b)C, (c)In, (d)P に示す. 炭素強度はサンプル全体で確認され, ダイヤモンドの存在が存在していることを表している. また, 画像の下側にあるサンプルの大部分で In および P 強度を観察した. これは, 画像の上部に純粋なダイヤモンド領域と画像の下部に In および P 元素を含むダイヤモンドの共存する領域が存在していることを表している.

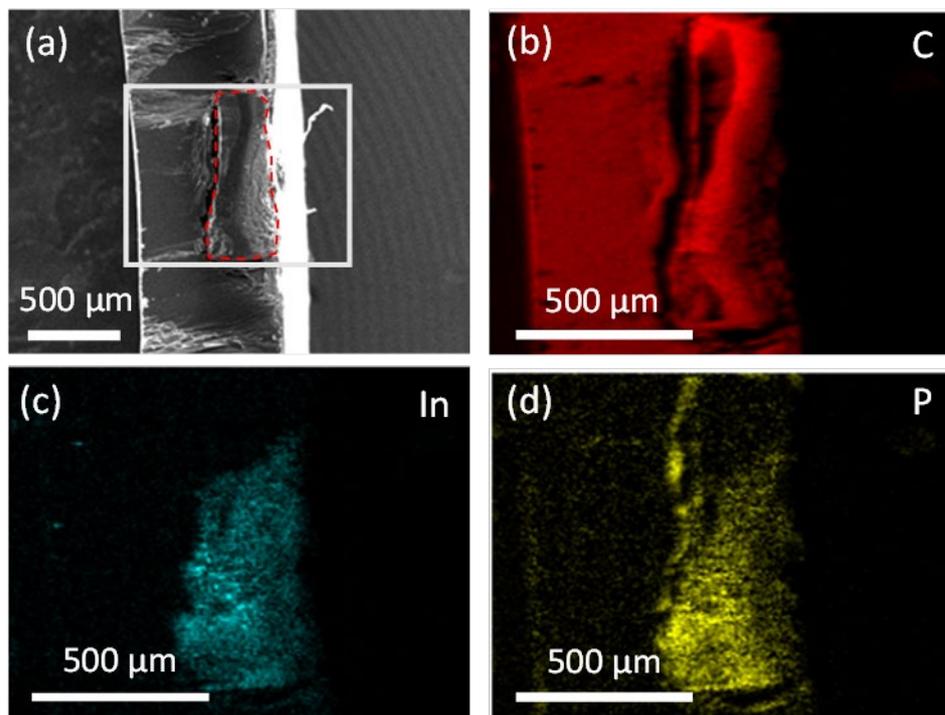


図 5.2 (a) サンプルの断面 SEM 画像. サンプルは断面研磨により内部が露光され, 露光領域は赤色の破線で示す. 以下の EDS 測定の測定領域は白い長方形で示す. (b)C, (c)In, (d)P の EDS 元素マップ.

図 5.3(a)に In および P 元素を含む領域のサンプルの断面 TEM 観察の結果を示す. 表示された領域の回折パターンを図 5.3(b)に示す. 回折パターンでは, 多結晶ダイヤモンドに由来するデバイシェラー環が観察された. さらに, InP(111)として識別される回折スポットを観察した. これらの結果は, 図 5.1(c)に示す XRD のデータを裏付けるダイヤモンドと InP の共存を示唆している. 図に示すように, 図 5.3(e), (f)にダイヤモンド内の P と In の EMS で得られた結果を示す. P と In の強度は, 数十から数百 nm の直径を持つ粒子として見る事ができ, その位置は互いに対応している. さらに, P および In 粒子の位置は, 図 5.3(c)の明視野 TEM 画像および図 5.3(d)の C の元素マップのダークスポットとも一致する. これらの結果は, InP ナノ結晶がダイヤモンド内に均一に分散していることを示唆している.

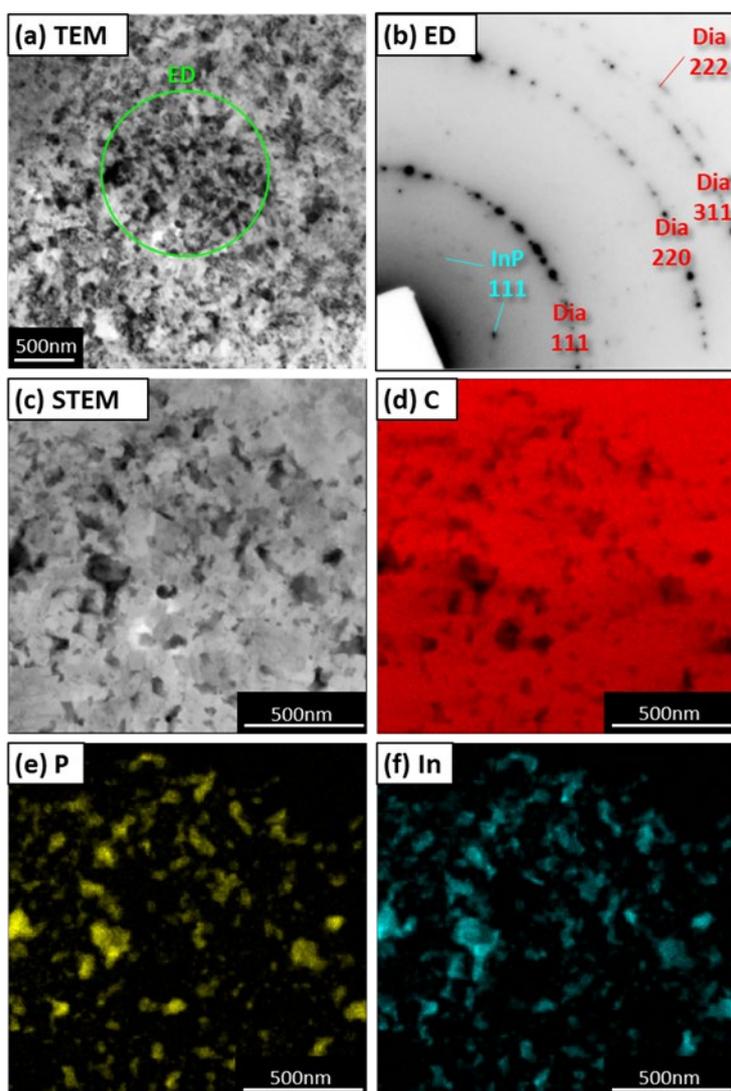


図 5.3 ダイヤモンドおよび InP 元素を含むサンプルの TEM, ED, STEM, EDS 元素マップ. (a) 断面 TEM 画像, 緑色の円は(b)に示す電子線回折パターンをとる領域を示す. (c) 断面 STEM 観察. (d)C, (e)P, (f)In の EDS 元素マッピング.

断面研磨後のサンプル破片の粒子構造を AFM で観察した. 図 5.4(a)は, サンプルの In および P が不在領域の AFM 観察を示している. 粒径は直径約 50 nm で, これまでに報告された NPD の粒径に近かった. 図 5.4(b)は, In と P を含む領域での AFM 観察を示している. 図 5.4(a)に示す画像とは対照的に, 直径が数百 nm サイズの粒径が観察された. 直径が 400 nm の大きな粒子は, 小さな粒子が集合してできたと考えられる. この機能は, おそらく合成時の InP の存在の影響によって引き起こされる. これらの元素は, 高温高压処理時に液体となり, 液体支援焼結により, より大きな粒径のダイヤモンドの形成を促進する.

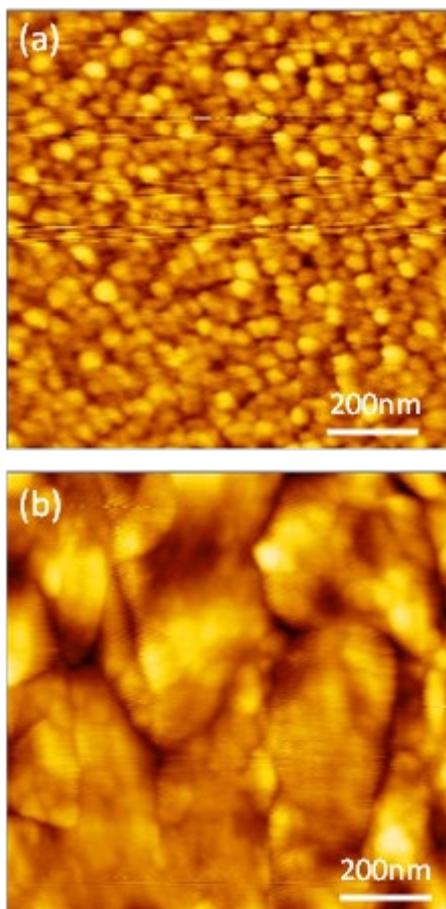


図 5.4 (a)EDS によって測定された In および P 要素のない領域と(b)In および P のある領域での断面研磨後のサンプルの AFM 観察.

図 5.5 に示すラマンスペクトルのように, InP がいない領域では  $1333\text{ cm}^{-1}$  の D バンドに関連する鋭いピークと  $1550\text{ cm}^{-1}$  のグラファイト関連の G バンドを含む幅広い多くのピークが観察される. 一方, InP のある領域は, 単結晶ダイヤモンドのスペクトルと同様に, 単一の D バンドピークのための単純なスペクトルを示している. ピーク位置とそれらのスペクトル間の幅に偏差はなかった. したがって, InP がいない領域には残留前駆体であるグラファイトが含まれる. InP のある領域は, 純粋な結晶性ダイヤモンドと同様の特徴があり, InP の存在がダイヤモンドの合成を促進していることを示唆している. これらの調査結果は, InP のある領域が InP のない領域よりも大きな粒径を示した AFM の結果と一致する.

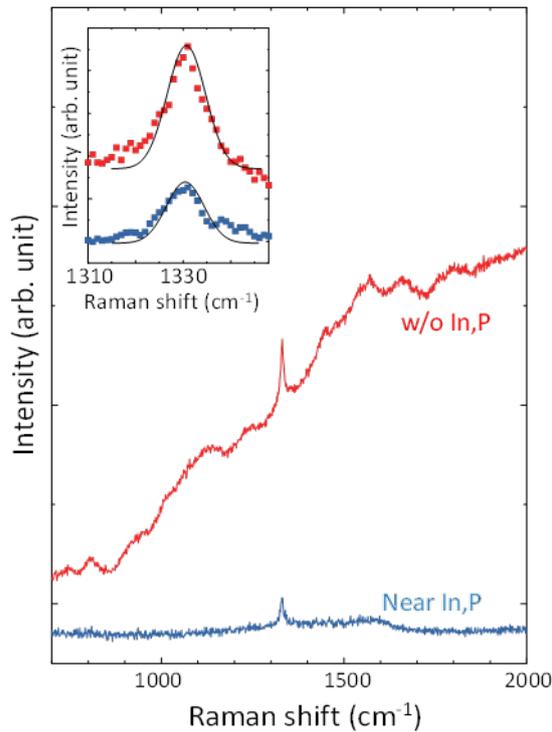


図 5.5 In および P のない領域と In および P が存在する領域で採取されたサンプルのラマンスペクトル。挿入図は、D バンドピーク周辺の拡大スペクトルを示している。

## 5.4 まとめ

グラファイトをナノ多結晶ダイヤモンドに直接変換する際、InP のナノ結晶をナノ多結晶ダイヤモンドに分散添加することを試みた。高温高压技術を使用してカプセル化した出発材料のグラファイトに InP 合金密着封入をしてダイヤモンドを合成した。サンプルの X 線回折は、InP を含む混晶による多結晶ダイヤモンドの形成を示唆している。断面透過型電子顕微鏡の観察から、サンプルにナノメートルスケールの In と P がそれらの位置に対応して存在することを観察した。これらの元素の存在は、液体焼結により大きな結晶ダイヤモンド粒子の形成を促進し、In, P がない領域の約 50 nm の粒径と比較して 400 nm を超える大きな粒径を示した。

## 第五章参考文献

1. M. E. Mackay, A. Tuteja, P. M. Duxbury, C. J. Hawker, B. V. Horn, Z. Guan, G. Chen, R. S. Krishnan, *Science* **311** 1740-1-3 (2006).
2. J. M. Khodadadi, S. F. Hosseinizadeh, *Int. Comm. Heat Mass Trans.* **34** 534-543 (2007).
3. T. Z. Sholklapper C. P. Jacobson, S. J. Visco, L. C. De Jonghe, *Fuel Cells*, **8** 303-312 (2008).
4. M. Rajalakshmi, T. Sakuntala, A. K. Arora, *J. Phys. Cond. Matt.* **9** 9745-9757 (1997).
5. C.J.H. Wort and R.S. Balmer, *Mater. Today*, **11** 22-28 (2008).
6. S. Koizumi, M. Kamo, Y. Sato, H. Ozaki and T. Inuzuka, *Appl. Phys. Lett.* **71** 1065-1067 (1997).
7. D. Takeuchi, T. Makino, H. Kato, M. Ogura, N. Tokuda, K. Oyama, T. Matsumoto, I. Hirabayashi, H. Okushi and S. Yamasaki, *Appl. Phys. Express* **3** 041301-1-3 (2010).
8. D. Takeuchi, T. Makino, H. Kato, M. Ogura, H. Okushi, H. Ohashi, S. Yamasaki, *Appl. Phys.* **51** 090113-1-7 (2012).
9. P. Strobel, M. Riedel, J. Ristein, L. Ley, *Nature* **430** 439-441 (2004).
10. K. Hirama, H. Takayanagi, S. Yamauchi, Y. Jingu, H. Umezawa, H. Kawarada, *Tech. Dig. IEEE Int. Electron Devices Meet.* 873-876 (2007).
11. K. Ueda, M. Kasu, Y. Yamauchi, T. Makimoto, M. Schwitters, D.J. Twitchen, G.A. Scarsbook S.E. Coe, *IEE Electron Device Lett.* **27** 570-572 (2006).
12. M. Kasu, K. Ueda, H. Ye, Y. Yamauchi, S. Sasaki, T. Makimoto, *Diamond Relat. Mater.* **15** 783-

- 786 (2006).
13. H. Okushi, H. Watanabe, S. Yamasaki, S. Kanno, Phys. Status Solidi A **203** 3226-3244 (2006).
  14. S. Koizumi, K. Watanabe, M. Hasegawa, H. Kanda, Science **292** 1899-1901 (2001).
  15. T. Makino, N. Tokuda, H. Kato, S. Kanno, S. Yamasaki and H. Okushi, Phys. Status Solidi A **205** 2200-2206 (2008).
  16. N. Tokuda, T. Saito, H. Umezawa, H. Okushi and S. Yamasaki, Diamond Relat. Mater. **16** 409-411 (2007).
  17. K. Ishizaka, R. Eguchi, S. Tsuda, T. Yokoya, A. Chainani, T. Kiss, T. Shimojima, T. Togashi, S. Watanabe, C.-T. Chen, C. Q. Zhang, Y. Takano, M. Nagao, I. Sakaguchi, T. Takenouchi, H. Kawarada, S. Shin, Phys. Rev. Lett. **98** 047003-1-4 (2007).
  18. H. Kato, H. Umezawa, N. Tokuda, D. Takeuchi, H. Okushi, S. Yamasaki, Appl. Phys. Lett. **93** 202103-1-3 (2008).
  19. K. Oyama, S.-G. Ri, H. Kato, M. Ogura, T. Makino, D. Takeuchi, N. Tokuda, H. Okushi, S. Yamasaki, Appl. Phys. Lett. **94** 152109-1-2 (2009).
  20. H. Kato, K. Oyama, T. Makino, M. Ogura, D. Takeuchi, S. Yamasaki, Diamond Relat. Mater. **27** 19-22 (2012).
  21. D. Takeuchi, C. E. Nebel, S. Yamasaki, Phys. Status Solidi A **203** 3100-3106 (2006).
  22. J. Q. Zhang, H. A. Ma, Y. P. Jiang, Z. Z. Liang, Y. Tian, X. Jia, Diamond Relat. Mater. **16** 283-

287 (2007).

23. T. Irifune, A. Kurio, S. Sakamoto, T. Inoue, H. Sumiya, *Nature* **421** 599-600 (2003).
24. H. Tang, M. Wang, D. He, Q. Zou, Y. Ke, Y. Zhao, *Carbon* **108** 1-6 (2016).
25. N.A. Solopova, N. Dubrovinskaia, and L. Dubrovinsky, *J. Cryst. Growth* **412** 54-59 (2015).
26. T. Irifune, F. Isobe T. Shinmei, *Phys. Earth Planet. Inter.* **228** 255-261 (2014).
27. Y.-Y. Chang, S.D. Jacobsen, M. Kimura, T. Irifune I. Ohno, *Phys. Earth Planet. Inter.* **228** 47-55 (2014).
28. H. Ohfuji, S. Okimoto, T. Kunimoto, F. Isobe, H. Sumiya, K. Komatsu, T. Irifune, *Phys. Chem. Miner.* **39** 543-552 (2012).
29. Kurio, Y. Tanaka, H. Sumiya, T. Irifune, T. Shinmei, H. Ohfuji and H. Kagi, *J. Superhard Mater.* **34** 343-349 (2012).
30. H. Sumiya, T. Irifune, *J. Mater. Res.* **22** 2345-2351 (2007).
31. R. Fukuta, F. Ishikawa, A. Ishikawa, K. Hamada, M. Matsushita, H. Ohfuji, T. Shinmei, T. Irifune, *Diamond Rel. Mater.* **84** 66-70 (2018).
32. S. Odake, H. Ohfuji, T. Okuchi, H. Kagi, H. Sumiya, T. Irifune, *Diamond Rel. Mater.* **18** 877-880 (2009).
33. F. Tuinstra, J. L. Koenig, *J. Chem. Phys.* **53** 1126-1130 (1970).
34. Peter K. Bachmann, Detlef U. Wiechert, *Diamond Rel. Mater.* **1** 422-433 (1992).

# 第六章 イオン注入したダイヤモンドの 高温高压処理

## 6.1 序論

ダイヤモンドは物質中で最高の熱伝導度に加え、高い硬度、透明性、絶縁破壊電界、移動度などの優れた半導体としての物性を併せ持つ[1-5]。現在省エネルギー素子として大きく期待される電力変換パワー半導体デバイスは、家電から各種輸送機器に至るまで、従来の Si から SiC や GaN へ置き換えられている[6]。それらを今後凌駕する可能性は、ダイヤモンドが有している[1,7-9]。これまで各種合成技術の発達により高品質ダイヤモンドの作製が可能となり、半導体として有望なダイヤモンドの電子物性が明らかになっている。p 型ダイヤモンドは天然にも存在し、ボロン(B)を添加することで容易に高導電率のダイヤモンドが作製できる[10-18]。一方 n 型は合成が困難であり、窒素(N)などをドーピングしてもほとんど絶縁体にしかならない[19]。近年、CVD ダイヤモンドのリン(P)に関するいくつかの研究も報告されている[20-22]。その中で P を不純物としてごく限られた条件で合成すると高抵抗ながら n 型伝導性となることが報告され[23,24]高い電子放出能力を持っていることが報告された[25]。しかし、高温・高压合成は広く用いられる CVD 法で合成されたダイヤモンドよりも一般的に不純物や欠陥が多く、特に n 型の導電性を制御するドーピングは困難である。本研究では高温・高压処理合成法のダイヤモンド導電性制御手法としての有用性を検討する。研究は、CVD ダイヤモンド表面へのイオン注入による不純物導入と高温高压処理による結晶性回復、特性制御を試みる。今回は、市販の単結晶 CVD ダイヤモンドに P をイオン注入し、高温・高压処理条件を行ったダイヤモンドの特性について評価した結果を報告する。

## 6.2 実験方法

ダイヤモンドの導電性制御を目指し、CVD ダイヤモンド表面へのイオン注入による不純物導入と高温高压処理による結晶性回復、特性制御を試みた。試料基板は、市販の単結晶 CVD ダイヤモンド(E6, optical grade, diamond(001))を用いた。同試料表面に対して高温下で P イオン注入を行った。次に、キュービック型超高压発生装置を用いて高温・高压で試料の非結晶化した表面の再結晶化と欠陥低減を試みた。最初のイオン注入条件として、表面 200nm の範囲で均質に P 元素が約  $4 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  の分布になるよう 600°C の加熱条件下で複数回の P イオン注入を行った。イオン注入時の加熱により、これまでに大気中の H<sub>2</sub>O などの不純物が

非加熱で実施するよりも低減できることを見出している。

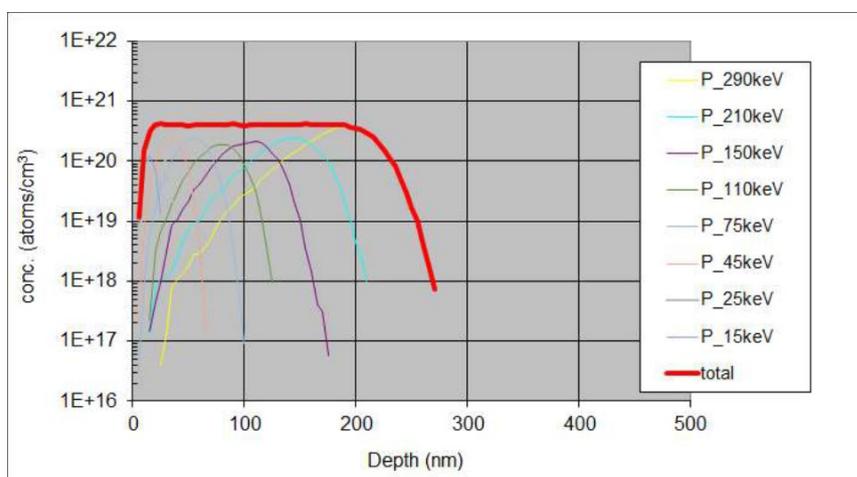


図 6.1 P イオン注入条件. 600°Cの高温下で異なるエネルギーで複数回のイオン注入を行った. 赤線で実際にイオン注入された濃度を示している.

次に, キュービク型超高压発生装置を用いて複数条件の高温・高压で試料を 20 分保持し, 非結晶化した表面の再結晶化と欠陥低減を試みた. 高温高压条件は以下の 6 種類で行った.

- (a) 15GPa, 2300°C
- (b) 15GPa, 1500°C
- (c) 15GPa, 1000°C
- (d) 10GPa, 2000°C
- (e) 10GPa, 1500°C
- (f) 10GPa, 1000°C

これらの高温高压処理を行った試料に対して, 試料中元素の面内分布を SIMS 測定, 発光特性は CL 測定を用いて測定を行った.

以上の試料の測定結果を踏まえて, 次に, P イオン濃度を  $4 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  から  $2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  に低減し, 深さ 300nm までイオン注入をした. 試料に対して約 2300°C, 10GPa の条件で高温高压処理を行った. 上記の試料に対して SIMS 測定を行った.

### 6.3 実験結果

作製した試料に対して, 原子間力顕微鏡(AFM)を用いて表面形状を観察した. 図 6.2 にイオン注入前, イオン注入後, 高温高压処理後(15GPa, 2300°C)の AFM 結果を示す. ダイヤモンド試料には少数のピットのような窪みが存在していた. イオン注入後に試料表面に大きな

変化は見られなかったが、高温高压処理した後の試料表面は、見られた窪みが拡大したような形態が観測された。また、窪みの形状が四角錐状となり、同部位の結晶化に伴い特定の面方位が現れたことが考えられた。

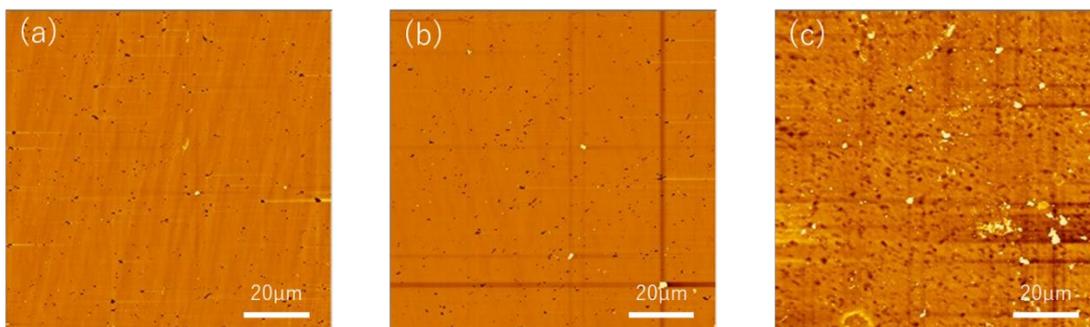


図 6.2 AFM 観察結果. (a)CVD ダイヤモンド, (b)P イオン注入後, (c)高温高压処理後. 高温高压処理後に試料表面にピットのような窪みが発生した.

次に、二次イオン質量分析法 (SIMS) で試料中元素の面内分布を調べた。図 6.3 に SIMS 測定の結果を示す。イオン注入部位の P 元素が  $3 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  以上の高濃度で支配的に分布しており、イオン注入後の状態を高温・高压処理後も保持していた。また、H,O 等の環境中の不純物濃度は P よりも一桁以上低い値となり、今回の取り組みがダイヤモンドへの不純物導入に有望であることが示唆された。

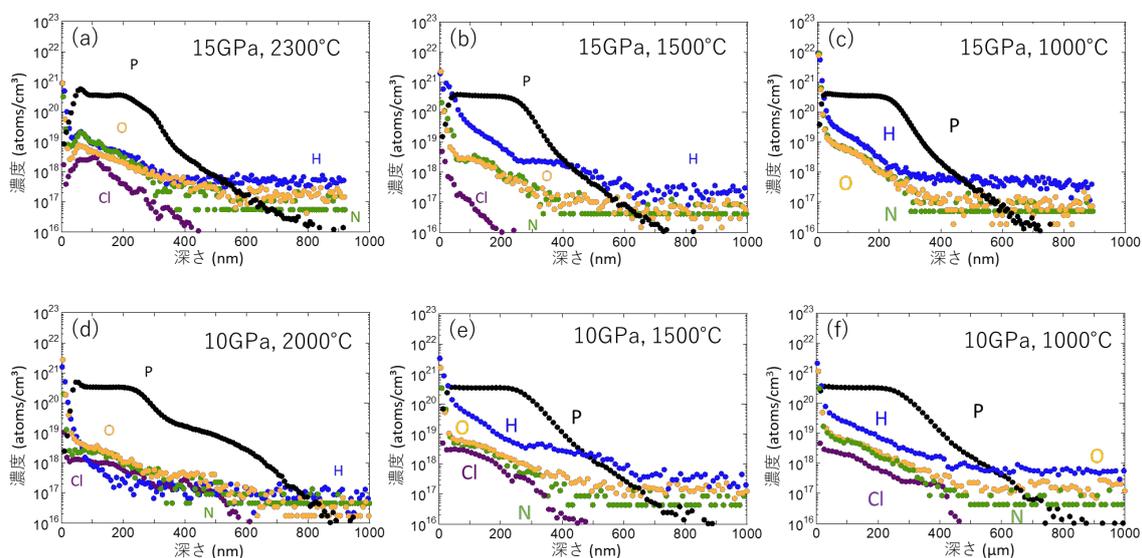


図 6.3 高温高压処理後の SIMS 測定結果. すべての高温高压処理条件でイオン注入した P が他の不純物に対して 2 桁以上の高濃度で支配的に分布している.

次に高温高压処理前の試料と図 6.3 で示した試料のそれぞれの元素濃度を比較したものを図 6.4 に示す。直線で CVD ダイヤモンド、白丸でイオン注入後の試料、色のついていない丸で高温高压処理後の試料を表している。圧力が 15GPa の時、高温高压処理前と P の濃度に大きな変化は見られなかったが、圧力を 10GPa に下げることにより P の拡散が見られた。特に 2000°C まで昇温した時、濃度が  $2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  以下で大きく拡散した。また、試料最表面付近に濃度分布変化が見られ、表面での濃度の減少と深さ 50nm 付近での濃度増加が見られた。大気中の元素(H, N, O)は  $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  以上存在していることを確認した。O, N は高温高压処理前とその後で大きな変化は見られなかったが、H は高温高压条件が 10GPa, 2000°C の時、濃度が大きく減少した。この結果から、低压・高温で処理を施すことで P のプロファイルが若干変化する様子が見られ、元素が熱拡散し、処理条件によってその分布を制御できる可能性が示唆された。

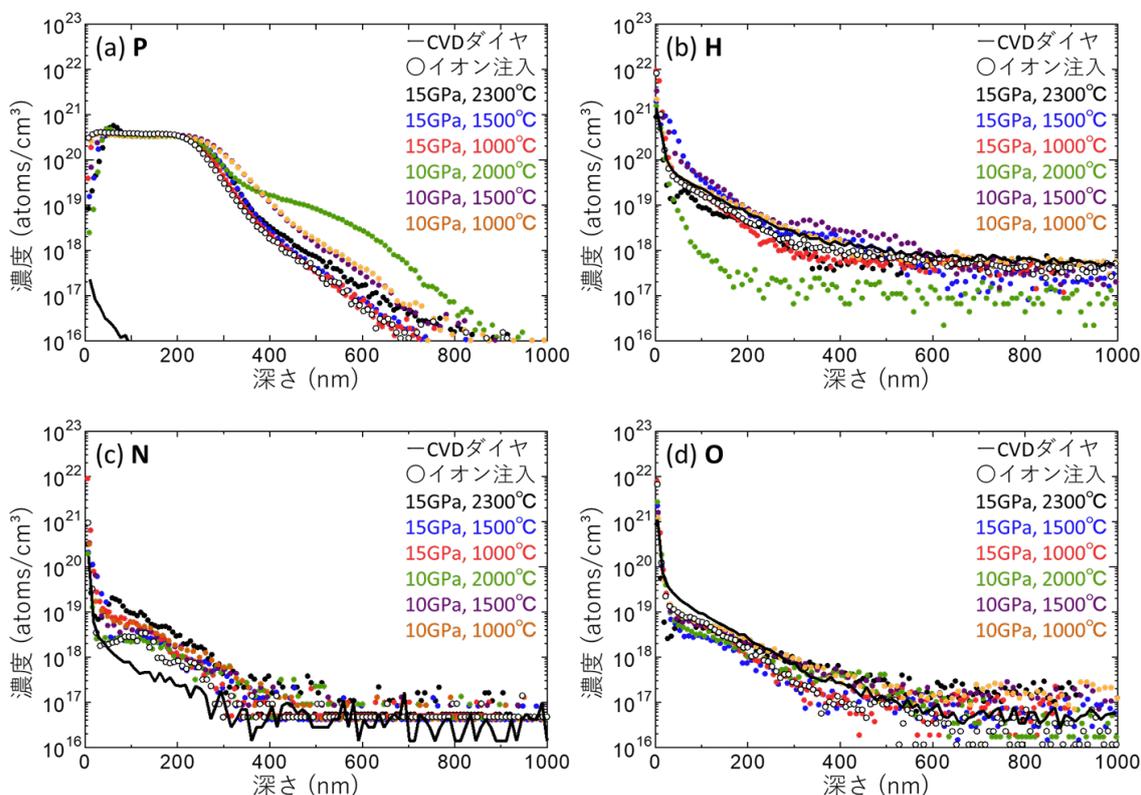


図 6.4 各元素の SIMS 測定結果. P は 10GPa の圧力で拡散している。特に、10GPa, 2000°C の条件では他の不純物が大きく減少している。

イオン注入と高温高压処理を施したダイヤモンドの液体窒素温度でのカソードルミネッセンス測定 (CL) を図 6.5 に示す。可視域では窒素関連や転位に起因するバンド A 発光が、全ての処理試料で観測された。図 6.5(b)の B1 に示す照射前の基板で観測されていた自由励起子再結合発光が処理試料でも観測されたが、P の束縛励起子起源の発光は観測されなかった。このことから今回の目的である P の活性化が起きていないと考えられる。

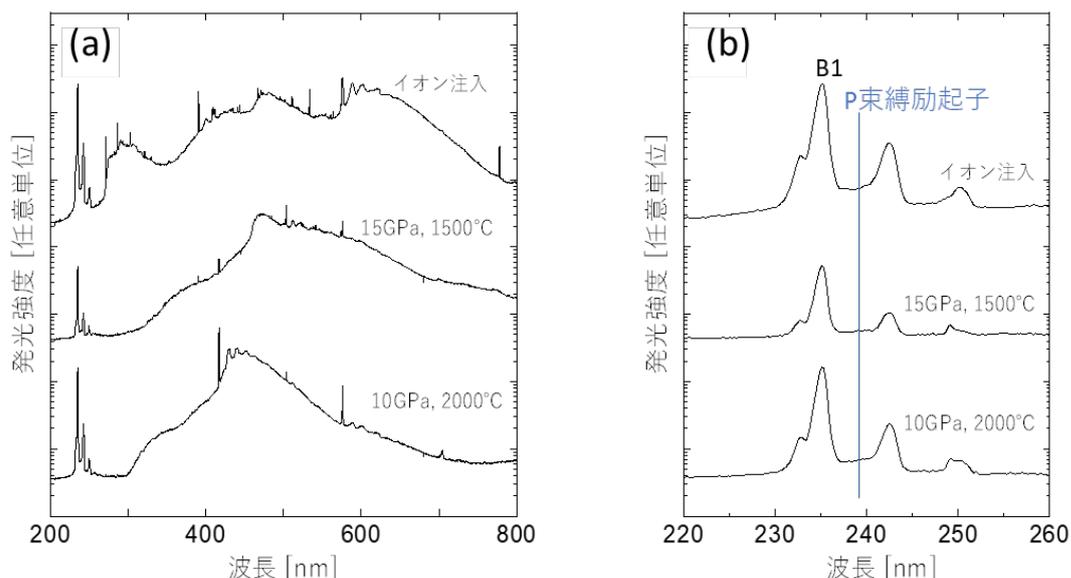


図 6.5 PL 測定結果. P の束縛励起子の遷移波長 239nm にピークは観測されなかった。

以上の結果から P 濃度  $2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  以下, 10GPa, 2000°C で P が拡散すると考えられる。そこで, 次に P 濃度  $2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  となるように 300nm までイオン注入を行った。その後, 10GPa, 2300°C で高温高压処理を数分と数秒の短時間で行った。図 6.6 に高温高压処理前の試料と処理後の 2 試料の SIMS 結果を示す。高温高压処理を施した後, P 濃度が  $2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  で支配的に分布していた。また, 大気中の元素 (H,O,N) 全て高温高压処理後に低減していた。

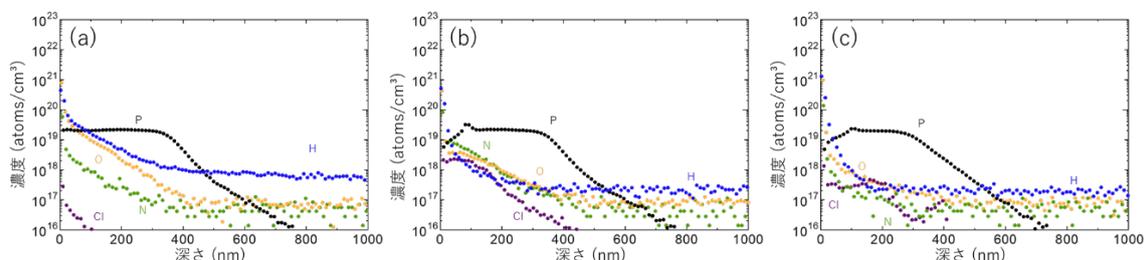


図 6.6 SIMS 測定結果. (a)イオン注入後の試料. (b)数分の高温高压処理, (c)数秒の高温高压処理の試料.

図 6.7 にそれぞれの元素濃度を比較した SIMS 測定結果を示す。高温高压処理を施すことで P 濃度が試料表面付近の低下し、深さ約 100nm で濃度が上昇することを確認した。また、大気中の元素 (H,O,N) では、H、O が高温高压処理後に減少しており、特に H は 200nm より浅い領域でバックグラウンドレベル以下まで減少しており、上記の結果の再現性を見出した。N は数秒の高温高压処理で減少し、数分の高温高压処理で増加した。

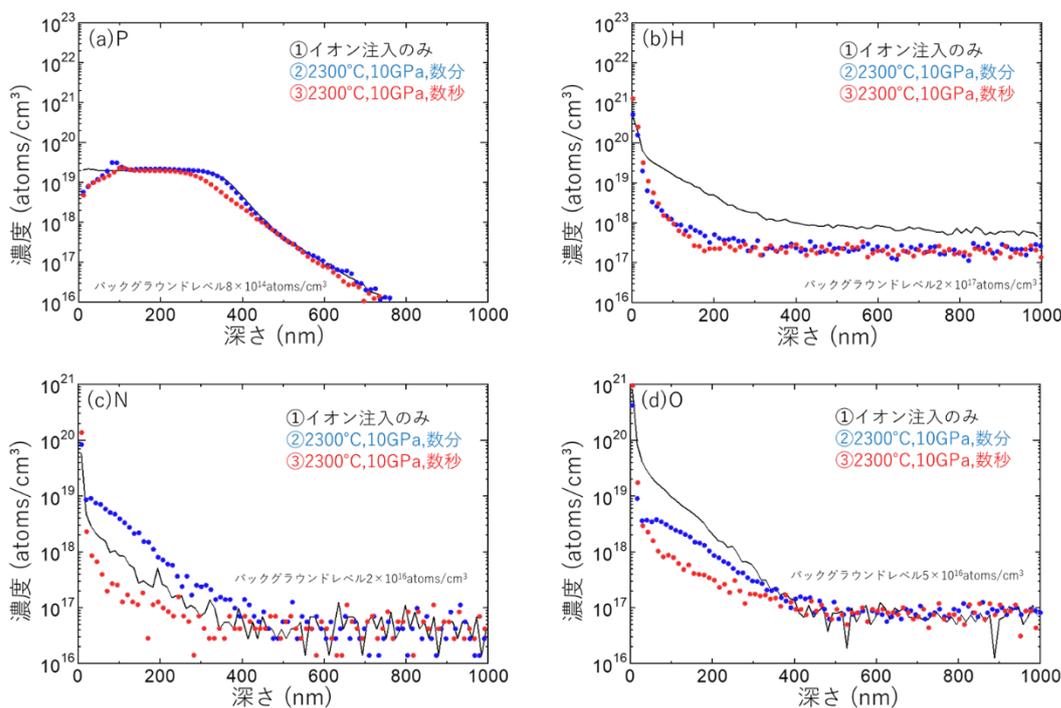


図 6.7 各元素に対する SIMS 測定結果。イオン注入後の試料を黒線，高温高压処理後の試料を色の点線で表している。

## 6.4 まとめ

ダイヤモンドの n 型化を目指し、P イオン注入と高温・高圧処理による特性改質を試みた。P を表面から 300nm の深さまで  $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  の濃度で均質なプロファイルとなるようイオン注入し、圧力 10 / 15GPa, 温度 1000-2300°C の処理がその不純物プロファイルに与える影響を調べた。その結果、高温・高圧印加条件を変化させることで、注入した P のプロファイルが若干変化する様子が見られ、元素が熱拡散し、処理条件によってその分布を制御できる可能性が示唆された。特に 10GPa, 2000°C の試料では、イオン注入した P 元素が  $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  で深さ方向に拡散しており、大気中の不純物である H の抑制が起きていた。しかし、CL 測定では P の束縛励起子発光が見られず目的である P の活性化は起きていなかった。  $2 \times$

$10^{19}\text{cm}^{-3}$ でPの拡散が起きていたことから、Pイオン注入濃度を $2\times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ に低減させた試料に10GPa, 2300°Cの処理を施したところ、Pのプロファイル変化とH,N,Oの抑制が得られた。これらの結果から低圧高温での熱処理はPドーピングの可能性が示唆された。

## 第六章参考文献

1. C.J.H. Wort, R.S. Balmer. *Mater. Today* **11** pp. 22-28 (2008).
2. J. Isberg, J. Hammersberg, E. Johansson, T. Wikstrom, D.J. Twitchen, A.J. Whitehead, S.E. Coe, G.A. Scarsbrook, *Science* **297**1670–1672 (2002).
3. E.A. Konorova, Y.A. Kuznetsov, V.F. Sergienko, S.D. Tkachenko, A.V. Tsikunov, A.V. Spitsyn, Y.Z. Danyushevskii, *Sov. Phys. - Semicond.* **17** 146–149 (1983).
4. C. J. H. Wort, C. S. James Pickles, A. C. Beale, C. G. Sweeney, M. R. McClymont, R. J. Saunders, R. S. Sussmann, K. L. Lewis, *Proc. SPIE*, **3705** 119 (1999).
5. D.C. Harris, *Materials for Infrared Windows and Domes*, SPIE Optical Engineering Press, Washington (1999).
6. 金谷正敏, et al. ワイドギャップ半導体シリコンカーバイドのバルク単結晶成長, *応用物理*, **64** 642-652 (1995).
7. J. Millan, P. Godignon, X. Perpina, A. Perez-Tomas, J. Rebollo, *IEEE Trans. Power Electron.* **29** 2155-2163 (2014).
8. T.P. Chow, I. Omura, M. Higashiwaki, H. Kwarada, V. Pala, *IEEE Trans. Electron Devices*, **64** 856-873 (2017).
9. S. Fujita, *Wide-bandgap semiconductor materials: for their full bloom*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **54** (2015).

10. M. Werner, R. Locher, W. Kohly, D. S. Holmes, S. Klose, H. J. Fecht, *Diamond Relat. Mater.* **6**, 308 (1997).
11. S. Yamanaka, H. Watanabe, S. Masai, D. Takeuchi, H. Okushi, K. Kajimura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** L1129 (1998).
12. K. Thonke, *Semicond. Sci. Technol.* **18** S20 (2003).
13. C. E. Nebel, *Semicond. Sci. Technol.* **18**, S1 (2003).
14. K. Tsukioka, H. Okushi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45** 8571 (2006).
15. T. Teraji, H. Wada, M. Yamamoto, K. Arima, T. Ito, *Diamond Relat. Mater.* **15** 602 (2006).
16. V. Mortet, M. Daenen, T. Teraji, A. Lazea, V. Vorlicek, J. D'Haen, K. Haenen M. D'Olieslaeger, *Diamond Relat. Mater.* **17** 1330 (2008).
17. M. Gabrysch, S. Majdi, A. Hallén, M. Linnarsson, A. Schöner, D. Twitchen, J. Isberg, *Phys. Status Solidi A* **205** 2190 (2008).
18. P. N. Volpe, J. Pernot, P. Muret, F. Omnès, *Appl. Phys. Lett* **94** 092102 (2009).
19. A.T. Collins, E.C. Lightowers, in: J.E. Field (Ed.), *The Properties of Diamond*, Chap. 3, Academic Press, London, 79-105 (1979).
20. M. Kamo, H. Yurimoto, T. Ando, Y. Sato, in: R. Messier, J.T.Glass, J.E. Butler, R. Roy (Eds.), *Proceedings of the 2nd International Conference on New Diamond Science and Technology*, Materials Research Society, PA, 637 (1991).

21. K. Okano, H. Kiyota, T. Iwasaki, Y. Nakamura, Y. Akiba, T. Kurosu, M. Iida, T. Nakamura, Appl. Phys. A. **51** 334 (1990).
22. A.E. Alexenko, B.V. Spitsyn, Diamond Relat. Mater. **1** 705 (1992).
23. S. Koizumi, M. Kamo, Y. Sato., Appl. Phys. Lett. **71** 1065 (1997).
24. S. Koizumi, M. Kamo, Y. Sato, S. Mita, A. Sawabe, A. Reznik, C. Uzan-Saguy, R. Kalish, Diamond Relat. Mater. **7** 540-544 (1998).
25. C. Kimura, S. Koizumi, M. Kamo, T. Sugino, J. Vac. Sci. Technol. B **18** 1024 (2000).

# 第七章 高温高压処理により活性化されたダイヤモンドの Sn-V センター

## 7.1 序論

ダイヤモンドは、その独特の物理的および化学的特性により、さまざまな科学および産業の用途に有望な材料になっている[1]. 多くの研究開発は、この 10 年間で急速に進歩した量子技術でのダイヤモンドの使用に焦点を合わせてきた[2,3]. ダイヤモンドの空孔欠陥は、さまざまな量子技術での応用に大きな可能性を示している. ダイヤモンドの窒素空孔(N-V)中心が注目されている[4,5]. 負に帯電した N-V 中心は、優れた光学特性とスピン特性を備えており[6], 量子情報処理[7-9]および量子ナノスケール測定[10-12]に対するその多様性を示す. さらに、N-V センターは、量子光源としての使用に関して特定の特性を持っており、長距離量子ネットワークを構築するための量子メモリに適用できると期待されている[2]. N-V 中心は、ゼロフォノン線からの弱い発光強度を示す. これは、総発光強度のわずか数パーセントである[13]. 量子エミッターで使用するための N-V センターのこれらの好ましくない特性を克服するために、ダイヤモンドのグループIV不純物に関連するカラーセンターが調査された[14,15]. シリコン空孔(Si-V)[16-19], ゲルマニウム空孔(Ge-V)[20-24], スズ空孔(Sn-V)[24-28], 鉛空孔(Pb-V)[29]の中心で、反転対称分裂を採用している. ダイヤモンド格子の空孔構成は、優れたスペクトル特性を持っていることがわかっている. これらの特性により、単一光子エミッターとして有望な候補となっている. これらの中心の中で、Sn-V 中心は大きな基底状態分裂エネルギーを持っていると報告されており、1K を超える高温で長いスピンコヒーレンス寿命を提供すると予想される[24,25,28]. Sn-の合成ダイヤモンドの V カラーセンターは、イオン注入とそれに続く真空条件下で 900°C以上のアニーリング処理[26,28], または化学蒸着によって調製されたダイヤモンド基板の高圧下で 2000°C以上で行われている[25]. 近年、約 7 GPa および 1900°Cで高温高压 (HPHT) 技術を使用して、グラファイトから直接変換することにより、単結晶の Sn ドープダイヤモンドを得たと報告された[27]. したがって、Sn-V 中心からの光信号を達成および最適化するために必要な温度は、注入によって引き起こされる損傷の関数であり、注入された Sn のフルエンスの関数である. これは、イオン注入とそれに続く高温高压処理の組み合わせは合理的なアプローチである. ただし、技術的な詳細と Sn-V 中心放出の特性に対する各プロセスの影響はこれまで議論されていない. この実験では、Sn イオン注入と高温高压処理がダイヤモンドの特性に及ぼす影響を調査する.

## 7.2 実験方法

本実験ではサイズ 2.5mm 四方, 厚さ 0.3mm の市販の単結晶(001)ダイヤモンド基板(Element-6, optical グレード)を使用した。イオン注入は, 室温でサンプル表面に注入角 7 度で行った。注入加速電圧を変化させてイオン注入により Sn イオンを導入し, Sn 原子の投入量を 180kV( $2.4 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ ), 100kV( $1.3 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ ),  $8.0 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$  で 55kV,  $4.5 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$  で 30kV,  $4.0 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$  で 15kV の 5 種類の条件でイオン注入を行った。その結果, Sn 原子は  $1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  の濃度で表面から約 50nm の深さまで均一に分布した。イオン注入を行った後, 60MN プレスで動作するカワイ型マルチアンビル装置を使用して約 2300°C, 15GPa で 20 分間サンプルに高温高圧処理を施した[30,31]。その後, 作製したサンプルの表面微細構造は, 原子間力顕微鏡(AFM)を使用して観察した。サンプル中の元素の詳細な分布は, 二次イオン質量分析法(SIMS)で測定をした。測定領域は  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$  で, 15.0kV の加速電圧を使用して一次イオン種 Cs<sup>+</sup>で行った。フォトルミネッセンス(PL)測定は, 10 K, 77 K, 室温(RT)で一連のサンプルに対して行った。励起には, 405nm の波長の半導体レーザーを使用した。励起電力は, 10 K で 0.2~35mW で行った。

## 7.3 実験結果

図 7.1 は, CVD ダイヤモンド, Sn イオン注入後, その後の高温高圧処理後の外観を示している。図 7.1(a)に示すように, 最初の CVD ダイヤモンドは透明で観察された。図 7.1(b)に示すように, イオン注入後, サンプルは暗くなり透明度が失われた。これは, Sn イオンの衝撃によって引き起こされた結晶損傷から生じると考えられる。対照的に, 図 7.1(c)に示すように, サンプルは高温高圧処理後に透明度を回復した[32,33]。高温高圧プロセス中にサンプルに亀裂が生じたため, 回収されたサンプルは以前よりも小さくなった。

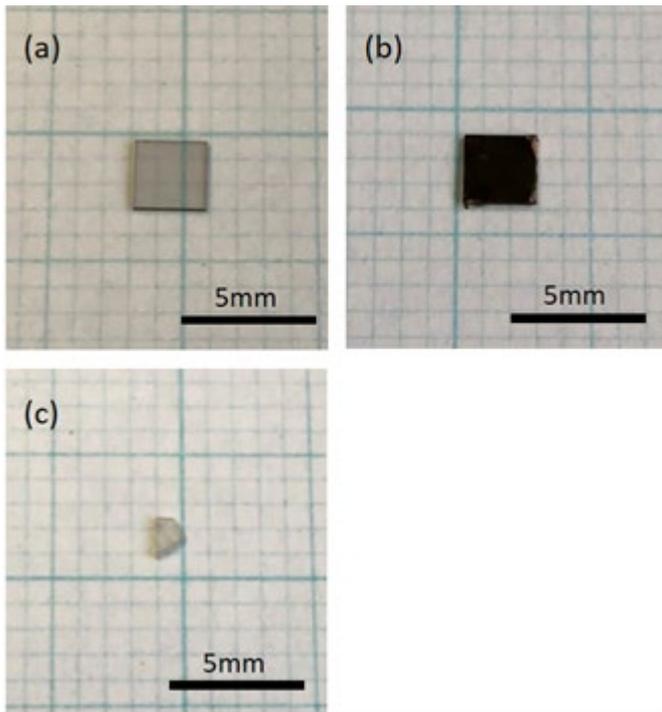


図 7.1 (a)イオン注入前の初期 CVD ダイヤモンド, (b)Sn イオン注入後, および(c)高温高压処理後の試料外観.

図 7.2 は, サンプルの AFM 表面観察結果を示している. 図 7.2(a)に示す CVD ダイヤモンドの初期表面は, 画像の暗いスポットで示されているように, 小さなピットを示した. また, 垂直方向に研磨傷が見られた. 平坦な領域は,  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  の選択された正方形の領域に対して  $0.6 \text{ nm}$  の二乗平均平方根(RMS)粗さを持っていた. この値は, CVD 成長および研磨後の初期状態でサンプル表面が滑らかであることを示している. 図 7.2(b)は, Sn イオン注入後のサンプルの表面の AFM 画像を示している. 注入前の表面の画像と類似していたが, RMS 粗さはわずかに大きくなり  $3 \text{ nm}$  になった. 粗面化は, 図 7.1(b)に示す暗い顕微鏡写真からも観察されるように, 表面へのイオン衝撃によって引き起こされ, 結晶構造の劣化をもたらすことが示唆された. 高温高压処理後, 図 7.2(c)に示すように, 表面形態は処理前の表面と比較して大きく変化した. 数十マイクロメートル以下のサイズの暗い四角い窪みが観察された. これらは, エッチング後のダイヤモンド(001)表面で報告されているように, 拡大したピット欠陥であると考えられる[34,35]. 形成は, 高温高压処理時に静水圧を得るため同時封入した NaCl 媒体から生じると考えられる[36]. 試料表面に少し高さのあるピット観察された. これらは, 高温高压処理中にサンプルを保持した酸化物によって誘発された[30]. 高温高压処理後の RMS 粗さは滑らかな領域でも約  $25 \text{ nm}$  と大きな変化が観察された.

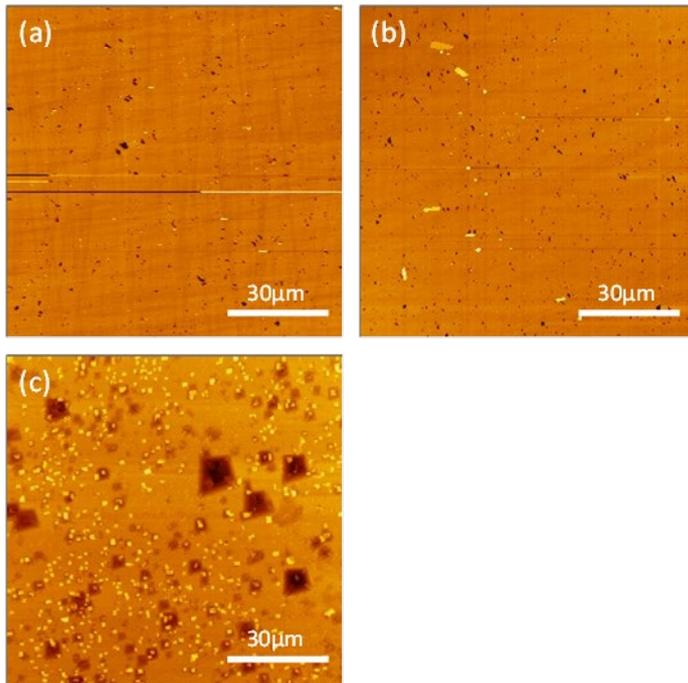


図 7.2 (a)イオン注入前の CVD ダイヤモンド, (b)Sn イオン注入後, および(c)高温高压処理後の試料の AFM 表面観察. 明るい色は高く暗い色が低い値を示す.

図 7.3 に高温高压処理後のサンプルの SIMS 深度プロファイルを示す. プロファイルは, 図 7.2 の AFM 画像に示されているピットが観察されなかった平面領域で測定した. 測定は, 注入された Sn と大気中の不純物である H, N, および O について行った. Sn の定量化ができなかったため, 強度の測定を行った. Sn の最大強度は 0~30nm の深さでほぼ一定の値となった. Sn の SIMS 測定結果は, イオン注入条件と同様に深さ 50 nm まで一定であり, 徐々に減少後, 深さ 200nm まで測定された. イオン注入は, Sn イオンを表面から深さ 50 nm まで, 密度  $1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  で導入しており, この結果は, 注入された Sn イオンが高温高压処理後にダイヤモンドに残っていることを示した. 大気中の不純物である H, N, O が表面から深さ 200nm まで観察された. これらの不純物について観察された濃度は, 200 nm を超える深さで検出限界を下回る値となった. 大気中の不純物は, Sn イオンと同様の深さ分布のため, イオン注入中に同時に導入されたと考えられる. 密度は, 高温高压処理後も維持されると考えられる.

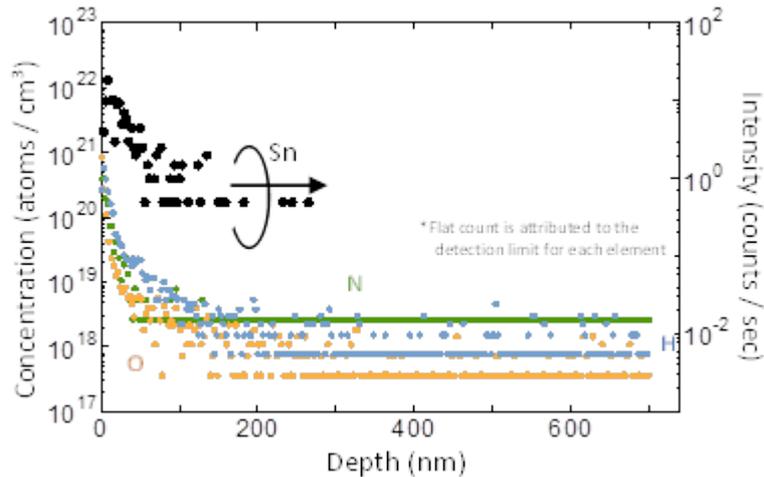


図 7.3 イオン注入および高温高圧処理後のサンプルの SIMS 深度プロファイル.

図 7.4(a)は、イオン注入前の CVD ダイヤモンドの PL スペクトルを示している。RT でバンド A 発光に起因する 2.5eV で最大の高エネルギー側への強度の増加を伴う広くて強い発光を観測した[37,38]。また、2.16eV で鋭いピークを観測した。このピークは 77K 未満の低温ではっきりと観測され、N-V 中心の中性電荷状態(N-V0)に関連していると考えられる [39,40]。さらに、ピークは 0.2~35 mW の励起パワーで明確に観測され、405nm レーザーによる発光中心の効率的な励起を示唆している [40]。バンド A の発光は 77K で明確に観測されなかった。これは、N-V0 中心の支配的なキャリア捕獲によって引き起こされたと考えられる。図 7.4(b)は、Sn イオン注入後のサンプルの PL スペクトルを示している。図 7.4(a)に示すイオン注入前のサンプルのスペクトルとは対照的にバンド A の発光が観察されなかった。2.16 eV での発光については、図 7.4(a)に示すイオン注入前のサンプルのスペクトルと同様の特徴を確認した。発光は 77K 未満ではっきりと観測され、10K で 0.2mW の弱い励起パワーで観測できた。図 7.4(c)は、Sn イオン注入と高温高圧処理後のサンプルの PL スペクトルを示している。具体的には、図 7.4(a)および(b)に示す高温高圧処理前のサンプルと比較して、サンプルは明らかに異なる特徴を示した。RT で約 2.1eV にブロードなピークが観測された。さらに、77K 未満の温度で 1.95eV と 2.5eV に広いピークが観測された。2.16eV に鋭いピークは観測されなかった。さらに、77 K 未満で鋭いピークが 2.0 eV に観測された。他のグループによって報告されているようにこのピークは Sn-V 中心に由来することがわかった[25-28]。

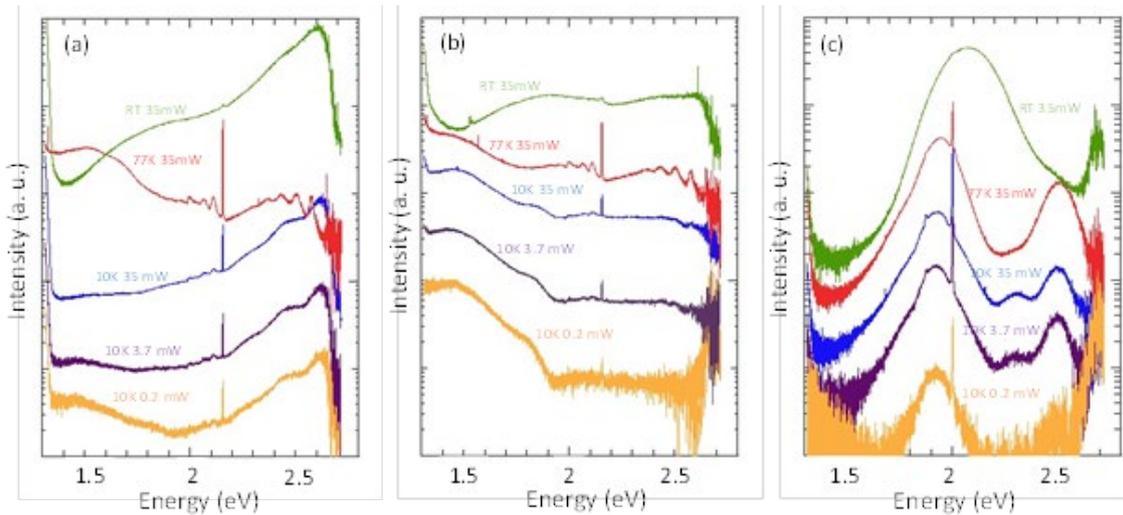


図 7.4 (a)Sn イオン注入前の CVD ダイヤモンドと(b)Sn イオン注入後、および(c)高温高圧処理後の試料の PL スペクトル. 測定は RT, 77 K, および 10 K の温度で 35mW の励起電力で行われた. 10 K で, 励起電力は 0.2, 3.7, 35mW で変化した.

図 7.5 は, Sn イオン注入と高温高圧処理後のサンプルの約 2.0eV の拡大 PL スペクトルを示している. 77K 未満でそれぞれ C と D で示す 1.999eV と 2.003eV に 2 つの異なるピークが観測された[25]. また, 77 K で A および B で示す 2.012 および 2.016 eV に追加の弱いピークが観測された. これらは, Si-V センターと Ge-V センターの場合のように, 分割された基底状態と励起状態を持つ 4 つのレベルで構成される以前に報告されたセンターからの放出とよく一致していた[41,42]. C と D は 10K で安定しており 0.2~35mW の励起パワーでピークを観測することができた.

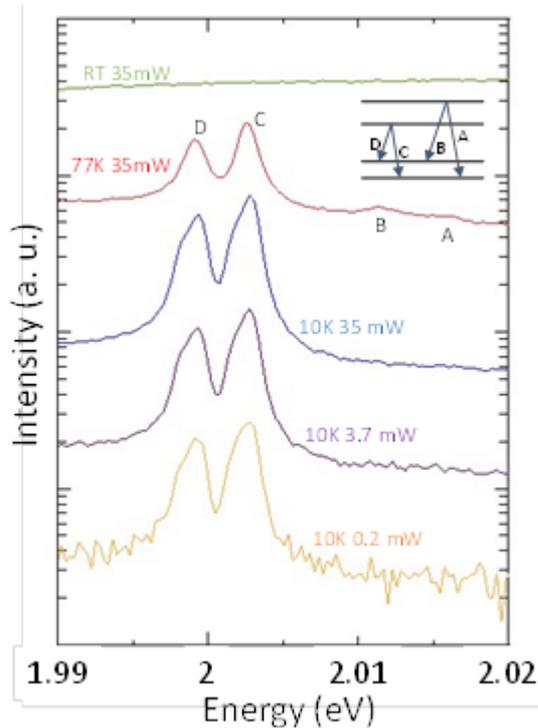


図 7.5 Sn イオン注入および高温高圧処理後のサンプルの約 2.0eV の拡大 PL スペクトル。これは、図 7.4(c)に示す結果に対応している。挿入図は、励起状態と基底状態の分割エネルギーレベルの微細構造を示している。

## 7.4 まとめ

イオン注入とそれに続く 15GPa および 2300°Cでの高温高圧処理によるダイヤモンドの Sn-V 中心の活性化を調査した。イオン注入によりダイヤモンドサンプルの外観が暗くなった。その後、高温高圧処理により透明な外観が回復し、導入された Sn イオンを保持する表面欠陥ピットのエッチングが確認された。サンプルは、Sn-V 中心に由来する 4つのレベルで構成される発光ピークを示している。低い励起状態から分割基底状態までの 2つの異なる発光ピークは 77K まで安定していた。10K では、これらのピークは 2桁にわたる励起パワーではっきりと観測することができた。これは、これらの中心での優先的なキャリア捕捉を示唆している。

## 第七章参考文献

1. C. J. H. Wort, R. S. Balmer, *Mater. Today*, **11** 22-28 (2008).
2. S. Takeuchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **53** 030101 (2014).
3. D.D. Awschalom, R. Hanson, J. Wrachtrup, B.B. Zhou, *Nat. Photon.* **12** 516-527 (2018).
4. F. Jelezko, J. Wrachtrup, *Phys. Status Solidi A* **203** 3207-3225 (2006).
5. T. Schröder, S. L. Mouradian, J. Zheng, M. E. Trusheim, M. Walsh, E. H. Chen, L. Li, I. Bayn, D. Englund, *J. Opt. Soc. Am. B* **33** 65-83 (2016).
6. M.W. Doherty, N.B. Manson, P. Delaney, F. Jelezko, J. Wrachtrup, L.C.L. Hollenberg, *Phys. Rep.* **528** 1-45 (2013).
7. P. Neumann, R. Kolesov, B. Naydenov, J. Beck, F. Rempp, M. Steiner, V. Jacques, G. Balasubramanian, M. L. Markham, D. J. Twitchen, S. Pezzagna, J. Meijer, J. Twamley, F. Jelezko, J. Wrachtrup, *Nat. Phys.* **6** 249-253 (2010).
8. G.D. Fuchs, G. Burkard, P.V. Klimov, D.D. Awschalom, *Nat. Phys.* **7** 789-793 (2011).
9. P. C. Maurer, G. Kucsko, C. Latta, L. Jiang, N. Y. Yao, S. D. Bennett, F. Pastawski, D. Hunger, N. Chisholm, M. Markham, D. J. Twitchen, J. I. Cirac, M. D. Lukin<sup>1</sup>, *Science* **336** 1283-1286 (2012).
10. F. Casola, T. van der Sar, A. Yacoby, *Nat. Rev. Mater.* **3** 17088 (2018).
11. J.M. Schloss, J.F. Barry, M.J. Turner R.L. Walsworth, *Phys. Rev. Appl.* **10** 034044 (2018).

12. J. Forneris, S. Ditalia Tchernij, P. Traina, E. Moreva, N. Skukan, M. Jakšić, V. Grilj, L. Croin, G. Amato, I.P. Degiovanni, B. Naydenov, F. Jelezko, M. Genovese, P. Olivero, *Phys. Rev. Appl.* **10** 014024 (2018).
13. D. Riedel, I. Söllner, B. J. Shields, S. Starosielec, P. Appel, E. Neu, P. Maletinsky, R. J. Warburton, *Phys. Rev. X* **7** 031040 (2017).
14. Carlo Bradac, Weibo Gao, Jacopo Forneris, Matthew E. Trusheim, Igor Aharonovich, *Nature Communications* **10** 5625 (2019).
15. Rodrick Kuate Defo, Efthimios Kaxiras, Steven L. Richardson, *J. Appl. Phys.* **126** 195103 (2019).
16. C. Hepp, T. Müller, V. Waselowski, J. N. Becker, B. Pingault, H. Sternschulte, D. Steinmüller-Nethl, A. Gali, J. R. Maze, M. Atatüre, C. Becher, *Phys. Rev. Lett.* **112** 036405 (2014).
17. L. J. Rogers, K. D. Jahnke, M. W. Doherty, A. Dietrich, L. P. McGuinness, C. Müller, T. Teraji, H. Sumiya, J. Isoya, N. B. Manson, F. Jelezko, *Phys. Rev. B* **89** 235101 (2014).
18. A. Sipahigil, R. E. Evans, D. D. Sukachev, M. J. Burek, J. Borregaard, M. K. Bhaskar, C. T. Nguyen, J. L. Pacheco, H. A. Atikian, C. Meuwly, R. M. Camacho, F. Jelezko, E. Bielejec, H. Park, M. Loncar, M. D. Lukin, *Science* **354** 847-850 (2016).
19. B. C. Rose, D. Huang, Z.-H. Zhang, P. Stevenson, A. M. Tyryshkin, S. Sangtawesin, S. Srinivasan, L. Loudin, M. L. Markham, A. M. Edmonds, D. J. Twitchen, S. A. Lyon, N. P. de Leon, *Science* **361** 60-63 (2018).

20. T. Iwasaki, F. Ishibashi, Y. Miyamoto, Y. Doi, S. Kobayashi, T. Miyazaki, *Sci. Rep.* **5** 12882 (2015).
21. P. Siyushev, M. H. Metsch, A. Ijaz, J. M. Binder, M. K. Bhaskar, D. D. Sukachev, A. Sipahigil, R. E. Evans, C. T. Nguyen, M. D. Lukin, P. R. Hemmer, Y. N. Palyanov, I. N. Kupriyanov, Y. M. Borzdov, L. J. Rogers, F. Jelezko, *Phys. Rev. B* **96** 081201(R) (2017).
22. M. K. Bhaskar, D. D. Sukachev, A. Sipahigil, R. E. Evans, M. J. Burek, C. T. Nguyen, L. J. Rogers, P. Siyushev, M. H. Metsch, H. Park, F. Jelezko, M. Lončar, M. D. Lukin, *Phys. Rev. Lett.* **118** 223603 (2017).
23. E.A. Ekimov, M.V. Kondrin, V.S. Krivobok, A.A. Khomich, I.I. Vlasov, R.A. Khmelnskiy, T. Iwasaki, M. Hatano, *Diam. Relat. Mater.* **93** 75-83 (2019).
24. E.A. Ekimov, M.V. Kondrin, V.S. Krivobok, A.A. Khomich, I.I. Vlasov, R.A. Khmelnskiy, T. Iwasaki, M. Hatano, *Diam. Relat. Mater.* **93** 75-83 (2019).
25. T. Iwasaki, Y. Miyamoto, T. Taniguchi, P. Siyushev, M. H. Metsch, F. Jelezko, M. Hatano, *Phys. Rev. Lett.* **119** 253601 (2017).
26. S. D. Tchernij, T. Herzig, J. Forneris, J. Küpper, S. Pezzagna, P. Traina, E. Moreva, I. P. Degiovanni, G. Brida, N. Skukan, M. Genovese, M. Jakšić, J. Meijer, P. Olivero, *ACS Photonics* **4** 2580-2586 (2017).
27. Y. N. Palyanov, I. N. Kupriyanov, Y. M. Borzdov, *Carbon* **143** 769-775 (2019).

28. M. E. Trusheim, N. H. Wan, K. C. Chen, C. J. Ciccarino, R. Sundararaman, G. Malladi, E. Bersin, M. Walsh, B. Lienhard, H. Bakhru, P. Narang, D. Englund, Phys. Rev. Lett. **124** 023602 (2020).
29. M. E. Trusheim, N. H. Wan, K. C. Chen, C. J. Ciccarino, R. Sundararaman, G. Malladi, E. Bersin, M. Walsh, B. Lienhard, H. Bakhru, P. Narang, D. Englund, Phys. Rev. B **99** 075430 (2019).
30. T. Irifune, F. Isobe, T. Shinmei, Phys. Earth Planet. Inter. **228** 255-261 (2014).
31. R. Fukuta, Fumitaro Ishikawa, A. Ishikawa, K. Hamadaa, M. Matsushita, H. Ohfuji, T. Shinmei, T. Irifune, Diam. Relat. Mater. **84** 66-70 (2018).
32. S. Praver and R. Kalish, Phys. Rev. B **51** 15711 (1995).
33. C. Uzan - Saguy, C. Cytermann, R. Brener, V. Richter, M. Shaanan, R. Kalish, Appl. Phys. Lett. **67** 1194-1196 (1995).
34. J. Achard, F. Silva, O. Brinza, X. Bonnin, V. Mille, R. Issaoui, M. Kasu, A. Gicquel, Phys. Status Solidi A **206** 1949-1954 (2009).
35. M. Naamoun, A. Tallaire, F. Silva, J. Achard, P. Doppelt, A. Gicquel, Phys. Status Solidi A **209** 1715-1720 (2012).
36. A. Celeste, F. Borondics, F. Capitani, High Pressure Research **39** 608-618 (2019).
37. D. Takeuchi, H. Watanabe, S. Yamanaka, H. Okushi, H. Sawada, H. Ichinose, K. Kajimura, Phys. Rev. B **63** 245328 (2001).
38. A. M. Zaitsev, Optical Properties of Diamond: A Data Handbook Chap. **5** 125 (2001).

39. B. Dischler, W. Rothmund, K. Maier, C. Wild, H. Biebl, P. Koidl, *Diam. Relat. Mater.* **3** 825-830 (1994).
40. K. Beha, I. A. Batalov, N. B. Manson, R. Bratschitsch, A. Leitenstorfer, *Phys. Rev. Lett.* **109** 097404 (2012).
41. C. D. Clark, H. Kanda, I. Kiflawi, G. Sittas, *Phys. Rev. B* **51** 16681 (1995).
42. Y. N. Palyanov, I. N. Kupriyanov, Y. M. Borzdov, N. V. Surovtsev, *Sci. Rep.* **5** 14789 (2015).

## 第八章 総括

高温高压合成を利用し、電子材料として応用可能なダイヤモンドを実現することを目的として研究を行った。

### 1. 高温高压技術により合成されたナノ多結晶ダイヤモンドの電子特性

15 GPa と 2300°C で合成されたドーピングを施していないナノ多結晶ダイヤモンド (NPD) を調査した。これらの結果から、ナノ多結晶ダイヤモンドの低効率率は 400°C～800°C の間で温度上昇とともに単調減少し、800°C の高温ではホール移動度  $2\text{cm}^2/\text{Vs}$  の半導体領域伝導となることを見出した。これより、ナノ多結晶ダイヤモンドそのものが結晶粒界などを起源とした特徴的な半導体性能を有することを示した。上記伝導機構であれば、今後キャリア密度を増加させることで、さらに高い導電性を示すことが示唆される。

#### ナノ多結晶ダイヤモンド表面のレーザー照射による導電性表面形成

ナノ多結晶ダイヤモンドに対してレーザー照射を行うことで、同試料表面に導電性を発現させることに成功した。レーザー照射部位の構造評価を行った結果、同部位のグラファイト化を確認した。ここで得られたダイヤモンド表面の低抵抗化は、ナノ多結晶ダイヤモンドの簡便な電極形成などへの応用へ有望であると考えている。この結果は、レーザー照射が NPD のシンプルで簡単な電極形成技術の可能なプロセスになり得ることを示唆している。

### 2. グラファイトから直接変換でのナノ多結晶ダイヤモンドにおける InP ナノ結晶の分散

グラファイトをナノ多結晶ダイヤモンドに直接変換する際、InP のナノ結晶をナノ多結晶ダイヤモンドに分散添加することを試みた。出発物質であるグラファイトをカプセル化し InP 合金を密着させ、高温高压技術を用いてダイヤモンドを合成した。合成されたサンプルの X 線回折は、InP を含む混合結晶による多結晶ダイヤモンドの形成を示唆していた。断面透過型電子顕微鏡の観察から、最大約 100 ナノメートルのサイズの InP ナノ結晶の存在を観察した。元素の存在は、液体焼結によるより大きな結晶性ダイヤモンド粒子の形成を促進し、約 50nm の領域がない領域と比較して 400nm を超える大きな粒子サイズを示す。

### 3. イオン注入したダイヤモンドの高温高压処理

市販の CVD ダイヤモンドに n 型である P のイオン注入と高温・高压印加を行うことで、熱拡散によるダイヤモンドの n 型化を試みた。その結果、高温下での P イオン注入

を行ったことでイオン注入部位の P 元素が  $10^{20}\text{cm}^{-3}$  以上の高濃度で支配的に分布しており、イオン注入後の状態を高温・高圧処理後も保持していた。また、 $\text{H}_2\text{O}$  等の環境中の不純物濃度は P よりも一桁以上低い値となり、同取り組みがダイヤモンドへの不純物導入に有望であることが示唆された。

#### 4. 高温高圧処理により活性化されたダイヤモンドの Sn-V センター

イオン注入及び 15GPa, 2300°Cでの高温高圧処理による、ダイヤモンドの Sn-V 中心の活性化を調査した。加速電圧を最大 180kV まで変化させることにより、 $2 \times 10^{14}\text{cm}^{-2}$  を超えるフルエンスで Sn イオンが注入を行った。これにより、表面から  $1 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$  の均一な濃度で 50nm の深さまで Sn 分布が得た。その後の高温高圧処理により、透明な外観が回復し、導入された Sn イオンが保持された。サンプルは、Sn-V 中心に由来する 4 つのレベルで構成される発光ピークを示した。低い励起状態から分割基底状態までの 2 つの異なる発光ピークは 77K まで安定していた。10K では、これらのピークは 2 桁にわたる励起パワーではっきりと観察できた。これは、これらの中心での優先的なキャリア捕捉が示唆された。

# 謝辞

本研究の遂行及び本論文の作成にあたり、数多くの方々にご指導、ご協力を頂きましたことを、厚く御礼申し上げます。

本研究は、愛媛大学大学院理工学研究科電子情報工学専攻融合電子材料工学研究室にて行ったものです。

本研究を進めるにあたり、素晴らしい研究の機会と環境を与えてくださり、始終厳しく暖かいご指導、ご鞭撻を賜り、また、本論文や雑誌投稿論文の校正などにも多大な時間を割いてくださいました愛媛大学石川史太郎准教授に心より感謝いたします。

高温高圧実験の際の補助及び基礎知識のご教示を賜りました地球深部ダイナミクス研究センター新名享ラボマネージャーに深く感謝いたします。

本研究を遂行するにあたり、御多忙であるにもかかわらず、懇切丁寧なご教示と測定技術や装置の使用法をご教授頂きました東北大学大藤弘明教授に心より厚く御礼申し上げます。

本研究を行うにあたり、ご協力とご指導、ご鞭撻を頂きました地球深部ダイナミクス研究センターの愛媛大学入船徹男教授に感謝の意を表します。

日頃より、常にご討論頂きました愛媛大学松下正史教授に深く感謝し、御礼申し上げます。

本研究の試料作製、技術提供を九州大学吉武剛博士、池上浩博士にいただきました。御多忙の中本研究の試料作製及び試料測定にご協力いただきましたこと心より感謝申し上げます。

本研究で試料評価の技術提供を産業技術総合研究所加藤宙光博士、小倉政彦博士、牧野俊晴博士、国立研究開発法人物質・材料研究機構寺地徳之博士にいただきました。大変御多忙であるにもかかわらず本研究の遂行のため試料評価にご協力いただきましたこと深く感謝し御礼申し上げます。

また、井上涼子事務補佐には事務手続きのご援助はじめ、日々の研究生活において大変お世話になりました。心より御礼申し上げます。

最後に同じ研究内容で惜しめない協力をくれた大津山健君、東浦健人君、鳥生大樹君、また、様々な場面で協力をいただいた、同研究室の松田晃賢様、行宗詳規君、大野智樹君、堤陸朗君、森翔太君、森田伊織君、岡野昂輝君、奥嶋正浩君、坂口健大君、貞安朋樹君、吉川晃平君、鈴木玲士君、谷川武瑠君、内藤誠至君、村上諒君、山口紘輝君並びに研究室での活動で協力をくれた他の学部生に感謝致します。

# 研究業績

## 投稿論文

1. R. Fukuta, F. Ishikawa, A. Ishikawa, K. Hamada, M. Matsushita, H. Ohfuji, T. Shinmei, T. Irifune, “Electronic properties of nano-polycrystalline diamond synthesised by high-pressure and high-temperature technique”, *Diamond and Related Materials*, Volume 84, Pages 66-70, 2018.
2. R. Fukuta, N. Yamamoto, F. Ishikawa, M. Matsushita, T. Yoshitake, H. Ikenoue, H. Ohfuji, T. Shinmei, T. Irifune, “Pulsed laser irradiation as a process of conductive surface formation on nano-polycrystalline diamond”, *Japanese Journal of Applied Physics*, Volume 57, Issue 11, pp. 118004, 2018.
3. R. Fukuta, N. Yamamoto, Y. Murakami, F. Ishikawa, H. Ohfuji, T. Shinmei, T. Irifune, “Dispersing InP nanocrystals in nano-polycrystalline diamond during the direct conversion from graphite”, *Materials Transactions*, Volume 61, Issue 9, pp. 1707-1710 2020.
4. R. Fukuta, Y. Murakami, H. Ohfuji, T. Shinmei, T. Irifune, F. Ishikawa, “Sn-V centers in diamond activated by ultra high pressure and high temperature treatment”, *Japanese Journal of Applied Physics*, Accepted Manuscript online, 2021.

## その他の論文

1. R. Ishii, R. Fukuta, F. Ishikawa, M. Matsushita, H. Ohfuji, T. Shinmei, T. Irifune, M. Funato, Y. Kawakami, “Deep-ultraviolet near band-edge emissions from nano-polycrystalline diamond”, *High Pressure Research*, Volume 40, Issue 1, pp. 140-147 2019.

## 国際学会(本人発表分)

1. R. Fukuta, Y. Murakami, F. Ishikawa, M. Matsushita, T. Shinmei, H. Ohfuji, T. Irifune, “High pressure and high temperature treatment for ion implanted diamonds”, 2019 MRS FALL MEETING & EXHIBIT, EL05.09.04, the Hynes Convention Center and adjacent Sheraton Boston Hotel, Boston, Massachusetts, December, 2019.
2. R. Fukuta, Y. Murakami, K. Otsuyama, F. Ishikawa, M. Matsushita, T. Shinmei, H. Ohfuji, T. Irifune, “Pyramid formation by high pressure and high temperature processing of diamond”, The 9th Asia-Pacific Workshop On Widegap Semiconductors, MoP-GR-17, Okinawa Institute of Science and Technology Graduate University (OIST), Okinawa, Japan, November, 2019.

3. R. Fukuta, Y. Murakami, F. Ishikawa, M. Matsushita, T. Shinmei, H. Ohfuji, T. Irifune, “Controlling Diamond Properties by Ion Implantation and High Pressure and High Temperature Treatment”, 7th International Workshop on Epitaxial Growth and Fundamental Properties of Semiconductor Nanostructures, Convention Hall of Integrated Research Center, Kobe University, Kobe, Japan, September 2019.
4. R. Fukuta, Y. Murakami, F. Ishikawa, M. Matsushita, T. Shinmei, H. Ohfuji, T. Irifune, “High temperature and high pressure processing on phosphorous ion implanted diamond”, 30th International Conference on Diamond and Carbon Materials, Melia Lebreros, Seville, Spain, September 2019.
5. R. Fukuta, N. Yamamoto, F. Ishikawa, T. Yoshitake, H. Ikenoue, M. Matsushita, H. Ohfuji, T. Shinmei, T. Irifune, “Conductive surface formation on nano-polycrystalline diamond by laser irradiation”, 29th International Conference on Diamond and Carbon Materials, P5.40, Valamar Lacroma Dubrovnik, Dubrovnik, Croatia, September 2018.
6. R. Fukuta, N. Yamamoto, F. Ishikawa, M. Matsushita, H. Ohfuji, T. Shinmei, T. Irifune, “Epitaxial formed pyramidal diamond by high temperature and high pressure treatment”, 29th International Conference on Diamond and Carbon Materials, P13.02, Valamar Lacroma Dubrovnik, Dubrovnik, Croatia, September 2018.
7. R. Fukuta, N. Yamamoto, F. Ishikawa, M. Matsushita, H. Ohfuji, T. Shinmei, T. Irifune, “Pyramid diamond synthesised with high pressure and high temperature technique”, 28th International Conference on Diamond and Carbon Materials, P13.58, Gothenburg, Sweden, September, 2017.
8. R. Fukuta, N. Yamamoto, F. Ishikawa, M. Matsushita, H. Ohfuji, T. Shinmei and T. Irifune, “Pyramidal diamond formation by high pressure and high temperature technique”, The 36th Electronic Materials Symposium, Th 4-4, Shiga, Japan, November 2017.

## 国内学会発表(本人発表分)

1. 福田玲, 東浦健人, 石川史太郎, 新名亨, 大藤弘明, 入船徹男, 加藤宙光, 小倉政彦, 牧野俊晴, 寺地徳之, “P イオン注入ダイヤモンドに対する高温高压処理効果”, 第 61 回高压討論会, オンライン開催, 12 月, 2020
2. 福田玲, 村上洋平, 石川史太郎, 松下正史, 新名亨, 大藤弘明, 入船徹男, “P イオン注入ダイヤモンドに対する高温高压処理”, 第 67 回 応用物理学会春季学術講演会, 14a-D221-2, 東京, 3 月, 2020
3. 福田玲, 村上洋平, 石川史太郎, 松下正史, 大藤弘明, 新名亨, 入船徹男, “Sn イオン注入した高温高压処理ダイヤモンドのフォトルミネッセンス”, 第 33 回ダイヤモンドシンポジウム, P2-24, 東京, 11 月, 2019.

4. 福田玲, 村上洋平, 大津山健, 石川史太郎, 松下正史, 大藤弘明, 新名亨, 入船徹男, “P イオン注入したナノ多結晶ダイヤモンド合成”, 第 60 回高圧討論会, 3P35, 北海道, 11 月, 2019.
5. 福田玲, 村上洋平, 石川史太郎, 松下正史, 新名亨, 大藤弘明, 入船 徹男, “InP 封入して合成したナノ多結晶ダイヤモンドの特性”, 第 80 回 応用物理学会 秋季学術講演会, 20p-E312-8, 北海道, 9 月, 2019.
6. 福田玲, 山本直也, 村上洋平, 石川史太郎, 松下正史, 新名亨, 大藤弘明, 入船徹男, “イオン注入したダイヤモンドの高温高圧処理”, 第 66 回 応用物理学会 春季学術講演会, 11a-M113-6, 東京, 3 月, 2019.
7. 福田玲, 山本直也, 石川史太郎, 松下正史, 大藤弘明, 新名亨, 入船徹男, “高温高圧処理による CVD ダイヤモンド表面の特性改質”, 第 32 回ダイヤモンドシンポジウム, P2-10, 東京, 11 月, 2018.
8. 福田玲, 村上洋平, 山本直也, 石川史太郎, 松下正史, 新名亨, 大藤弘明, 入船徹男, “InP 封入によるナノ多結晶ダイヤモンドへの影響”, 第 59 回高圧討論会, 1B16, 岡山, 11 月, 2018
9. 福田玲, 村上洋平, 山本直也, 石川史太郎, 松下正史, 大藤弘明, 新名亨, 入船徹男, “ナノ多結晶ダイヤモンド高温・高圧合成時 InP 封入の影響”, 第 79 回 応用物理学会 秋季学術講演会, 20p-222-8, 愛知, 9 月, 2018.
10. 福田玲, 山本直也, 石川史太郎, 松下正史, 大藤弘明, 新名亨, 入船徹男, “ダイヤモンド表面に形成された微細ピラミッド構造の観察”, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 18p-F206-15, 東京, 3 月, 2018.
11. 福田玲, 山本直也, 石川史太郎, 松下正史, 大藤弘明, 新名亨, 入船徹男, “ダイヤモンド表面処理によるピラミッド型微細構造形成”, 第 58 回高圧討論会, 3P40, 愛知, 11 月, 2017.
12. 福田玲, 山本直也, 石川史太郎, 松下正史, 大藤弘明, 新名亨, 入船徹男, 吉武剛, 池上浩, “レーザー照射によるナノ多結晶ダイヤモンドの表面処理”, 第 78 回応用物理学会 秋季学術講演会, 7a-A412-7, 福岡, 9 月, 2017.
13. 福田玲, 山本直也, 石川史太郎, 松下正史, 大藤弘明, 新名亨, 入船徹男, “高温・高圧処理によるダイヤモンド表面での微細ピラミッド形成”, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 7a-A412-4, 福岡, 9 月, 2017.
14. 福田玲, 石川晃啓, 石川史太郎, 松下正史, 大藤弘明, 新名亨, 入船徹男, “高温高圧合成ナノ多結晶ダイヤモンドの光学特性評価”, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 15a-412-9, 神奈川, 3 月, 2017.