

整理番号	H26-J-087	報告者氏名	寺地 徳之
------	-----------	-------	-------

研究課題名 ダイヤモンド極薄膜の化学気相合成とそのドーピング制御

<代表研究者> 機関名： 物質・材料研究機構 職名：主幹研究員 氏名：寺地 徳之

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

本研究では、ダイヤモンド機能デバイスの性能向上化において、最近強く求められている、ダイヤモンド薄膜の極薄膜化、高濃度化、及び高品質化を、高密度リモートプラズマを用いる事による実施を試みた。このようにして得られた結晶は、世界最長の室温スピン緩和時間、世界最高のダイヤモンド磁気センシング感度、世界最高のダイヤモンド伝導度の実現等、様々な可能性を秘めている。

研究の実施には、申請者らが独自に開発したダイヤモンド薄膜成長装置を用いた。市販の装置とは異なり、装置の内部構造や寸法を、全て申請者が把握しているため、迅速・安価に装置改造できる点が、本研究を効率よく実施する上で大きな利点である。

本研究の実施内容と成果の概要を記す。本研究のカギであるプラズマのリモート化については、(i) マイクロ波パワーの低減する事で、あるいは(ii)試料ホルダを変更することでおこなった。前者については、マイクロ波パワーを低減することで、プラズマ直径を小さくし、結果的に下地基板とプラズマとの距離を実効的に離れた。この条件下で他の成長パラメータを最適化し、窒素の極微量ドーピング、およびホウ素の高濃度ドーピングを実施した。その結果、この条件の有用性を確認した。後者については、新規の試料ホルダを作製し、その有用性を調べた。複数回の形状改良を施し、プラズマを安定して円筒上部に着火する事に成功した。しかしながら、基板温度が十分に上がらず、本研究実施期間中には、適切な成長条件が得られなかった。リモートプラズマ条件でのダイヤモンド成長には、外部加熱機構が必要であるという結論に至った。

本研究を実施する中で、結晶の高品質化と高純度化、更にスピントロニクス用のカラーセンタ形成に関する新しい知見を得ることができた。これらの成果については、6件の招待応援を含む国内外での学会発表と、一件のFeature Articleを含む査読付き論文で報告を行った。また、得られたダイヤモンド結晶は、リモートプラズマ条件で作製したダイヤモンドも含めて、世界各国の研究機関と共同発表をおこなった。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

口頭、

T. Teraji, “(Invited) *Reproducible Growth of Homoepitaxial Diamond Thicker ($>10\ \mu\text{m}$) Film with Low Defect Density*”, 3rd French-Japanese Workshop on Diamond Power Devices (C-Suite hotel, Nimes, France, 2015.7.9).

T. Teraji, “(Invited) *Ultrapure Diamond Growth by Chemical Vapor Deposition*”, 2015 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2015) (Sapporo Convention Center, Sapporo, 2015. 9. 28).

T. Teraji, “(Invited) *High quality homoepitaxial diamond films for high-performance electronic devices*”, 14th International Union of Materials Research Societies-International Conference on Advanced Materials (IUMRS-ICAM 2015) (International Convention Center, Jeju, Korea, 2015. 10. 27).

[招待講演] 寺地徳之“超高純度ダイヤモンドの成長とカラーセンターの極微量濃度制御”. 物理学会第71回年次大会(東北学院大学, 仙台市, 2016.3.21)

T. Teraji, “(Invited) *High Purity and High Quality Homoepitaxial Diamond Growth for Power Device Applications*”, 2016 MRS Spring Meeting & Exhibit (Phoenix Convention Center, Phoenix, Arizona, 2016. 3. 31).

T. Teraji, “(Invited) *High quality and high purity homoepitaxial diamond film growth by chemical vapor deposition for high-performance devices*”, The 10th International Conference on New Diamond and Nano Carbons 2016 (The Westin Xian, Xi’an, China, 2016. 5. 23).

その他、口頭での一般発表が40件。

誌上

1) A Fiori, F Jomard, T. Teraji, G Chicot, E Bustarret, “*Improved depth resolution of secondary ion mass spectrometry profiles in diamond: A quantitative analysis of the delta-doping*”, Thin Solid Films, **557**, 222 (2014). DOI:10.1016/j.tsf.2013.10.076

2) T. Teraji, *Isotopic enrichment of diamond by microwave plasma chemical vapor deposition with high carbon conversion efficiency*, Thin Solid Films, **557**, 231 (2014). DOI:10.1016/j.tsf.2014.01.018

3) T. Teraji, Y. Koide, and T. Ito, *Schottky barrier height and thermal stability of p-diamond (100) Schottky interfaces*, Thin Solid Films, **557**, 241 (2014). DOI:10.1016/j.tsf.2013.11.132

4) J. Michl, T. Teraji, S. Zaiser, I. Jakobi, G. Waldherr, F. Dolde, P. Neumann, M. W. Doherty, N. B. Manson, J. Isoya, J. Wrachtrup, “*Perfect alignment and preferential orientation of nitrogen-vacancy centers during chemical vapor deposition diamond growth on (111) surfaces*”, App. Phys. Lett. **104**, 102407 (2014). DOI: dx.doi.org/10.1063/1.4868128

5) S. Ohmagari, H. Yamada, H. Umezawa, A. Chayahara, T. Teraji, and S. Shikata, “*Characterization of free-standing single-crystal diamond prepared by hot-filament chemical vapor deposition*”, Diamond Relat. Mater. **48**, 19-23 (2014). DOI: 10.1016/j.diamond.2014.06.001

6) A. Fiori, T. Teraji, and Y. Koide, “*Thermal stabilization and deterioration of the WC/p - type diamond (100) Schottky - barrier interface*”, physica status solidi (a), **211**, 2363-2366 (2014). DOI: 10.1002/pssa.201431216

7) 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, and F. Jelezko, “*Electronic structure of the negatively charged silicon-vacancy center in diamond*”, Phys. Rev. B **89**, 235101 (2014). DOI: 10.1103/PhysRevB.89.235101.

8) L.J. Rogers, K.D. Jahnke, T. Teraji, L. Marseglia, C. Müller, B. Naydenov, H. Schauffert, C. Kranz, J. Isoya, L.P. McGuinness and F. Jelezko, “*Multiple intrinsically identical single-photon emitters in the solid state*”, Nature Communications, **5**, 4739 (2014). DOI: 10.1038/ncomms5739

- 9) T Yamamoto, S Onoda, T Ohshima, T. Teraji, K Watanabe, S Koizumi, T Umeda, LP McGuinness, C Müller, B Naydenov, F Dolde, H Fedder, J Honert, ML Markham, DJ Twitchen, J Wrachtrup, F Jelezko, J Isoya, “*Isotopic identification of engineered nitrogen-vacancy spin qubits in ultrapure diamond*”, Phys. Rev. B **90**, 081117(R) (2014). DOI: 10.1103/PhysRevB.90.081117
- 10) A. Sipahigil, K.D. Jahnke, L.J. Rogers, T. Teraji, J. Isoya, A.S. Zibrov, F. Jelezko, and M.D. Lukin, “*Indistinguishable photons from separated silicon-vacancy centers in diamond*”, Phys. Rev. Lett. **113**, 113602 (2014). DOI: 10.1103/PhysRevLett.113.113602
- 11) J. Alvarez, M. Boutchich, J. P. Kleider, T. Teraji and Y. Koide, “*Direct observation of the leakage current in epitaxial diamond Schottky barrier devices by conductive-probe atomic force microscopy and Raman imaging*”, J. Phys. D: Appl. Phys. **47**, 355102 (2014)., DOI:10.1088/0022-3727/47/35/355102
- 12) L. J. Rogers, K. D. Jahnke, M. H. Metsch, A. Sipahigil, J. M. Binder, T. Teraji, H. Sumiya, J. Isoya, M. D. Lukin, P. Hemmer, and F. Jelezko, “*All-Optical Initialization, Readout, and Coherent Preparation of Single Silicon-Vacancy Spins in Diamond*”, Phys. Rev. Lett. **113**, 263602 (2014). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.113.263602>
- 13) A. Dietrich, K. D. Jahnke, J. M. Binder, T. Teraji, J. Isoya, L. J Rogers, F. Jelezko, “*Isotopically varying spectral features of silicon-vacancy in diamond*”, New Journal of Physics, **16**, 113019 (2014). 10.1088/1367-2630/16/11/113019
- 14) A Fiori, T. Teraji, Y. Koide, “*Diamond Schottky diodes with ideality factors close to 1*”, Appl. Phys. Lett. **105**, 133515 (2014). DOI:dx.doi.org/10.1063/1.4897315.
- 15) S. Tamura, G. Koike, A. Komatsubara, T. Teraji, S. Onoda, L. P. McGuinness, L. Rogers, B. Naydenov, E Wu, L. Yan, F. Jelezko, T. Ohshima, J. Isoya, T. Shinada, and T. Tanii, “*Array of bright silicon-vacancy centers in diamond fabricated by low-energy focused ion beam implantation*”, Appl. Phys. Exp. **7**, 115201 (2014). DOI: dx.doi.org/10.7567/APEX.7.115201
- 16) Y. Liu, G. Chen, Y. Rong, L. P. McGuinness, F. Jelezko, S. Tamura, T. Tanii, T. Teraji, S. Onoda, T. Ohshima, J. Isoya, T. Shinada, E Wu, and H. Zeng, “*Fluorescence Polarization Switching from a Single Silicon Vacancy Colour Centre in Diamond*”, Scientific Reports **5**, 12244 (2015). DOI: doi:10.1038/srep12244
- 17) S. Onoda, M. Haruyama, T. Teraji, J. Isoya, W. Kada, O. Hanaizumi, and T. Ohshima, “*New application of NV centers in CVD diamonds as a fluorescent nuclear track detector*”, physica status solidi (a) **212**, 2641 (2015). DOI: 10.1002/pssa.201532219
- 18) T. Teraji, “*High-quality and high-purity homoepitaxial diamond (100) film growth under high oxygen concentration condition*”, J. Appl. Phys. **118**, 115304 1-8 (2015). DOI: 10.1063/1.4929962
- 19) S. Kono, T. Teraji, H. Kodama, and A. Sawabe, “*Imaging of diamond defect sites by electron-beam-induced current*”, Diamond Relat. Mater. **59**, 54-61 (2015). DOI: 10.1016/j.diamond.2015.09.006
- 20) [Feature Article] T. Teraji, T. Yamamoto, K. Watanabe, Y. Koide, J. Isoya, S. Onoda, T. Ohshima, L. J. Rogers, F. Jelezko, P. Neumann, J. Wrachtrup, and S. Koizumi, “*Homoepitaxial diamond film growth: High purity, high crystalline quality, isotopic enrichment, and single color center formation*”, phys. stat. sol. (a) **212**, 2365–2384 (2015). DOI: 10.1002/pssa.201532449
- 21) S. Kono, T. Teraji, H. Kodama, K. Ichikawa, S. Ohnishi, A. Sawabe, “*Direct determination of the barrier height of Ti-based ohmic contact on p-type diamond (001)*”, Diamond Relat. Mater. **60**, 117–122 (2015). DOI: 10.1016/j.diamond.2015.10.028
- 22) Y. Liu, P. Siyushev, Y. Rong, B. Wu, L. P. McGuinness, F. Jelezko, S. Tamura, T. Tanii, T. Teraji, S. Onoda, T. Ohshima, J. Isoya, T. Shinada, H. Zeng, and E Wu, “*Investigation of the silicon vacancy color center for quantum key distribution*”, Optics Express **23**, 3296 1-7 (2015). DOI: doi: 10.1364/OE.23.032961

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

「低マイクロ波パワー条件によるダイヤモンド薄膜の極薄膜化」

本研究は、成長条件の最適化を行うことから開始した。申請者が用いている高マイクロ波パワー密度条件は、高品質ダイヤモンド薄膜を成長するのに適している。この条件は、成長初期にダイヤモンド基板表面をエッチングするという特徴を有している。この現象は、高品質結晶を得るうえで、つまり結晶性の悪い領域を除去するという点では望ましいが、成長速度の制御性は低い。つまり、本研究でターゲットとしている極薄膜を成長するという点では、好ましくない。加えて、今回実施する高濃度ドーピングでは、結晶性が優れないため、合成時のエッチングがより強くなる可能性がある。

この弱点を最小化するために、本研究の前半では、エッチング速度を落とした合成条件を探索した。投入マイクロ波電力を1kW以下と、通常条件の3分の2以下へ低出力化する、かつ反応圧力を半減することで、低マイクロ波パワー密度条件でのダイヤモンド合成をおこなった。成長時の下地基板温度は、通常は1000～1050℃であるのに対して、低マイクロ波パワー密度条件では下地温度が800～850℃と下がった。

原料ガスの混合比も大きく変えた。通常は、全ガス流量に対するメタン原料ガス流量（メタン濃度）を10%とし、更に低結晶性相を除去するために酸素ガスを全ガス流量に対して2%混入させて、ダイヤモンド成長を行っている。一方で本研究では、酸素ガスの混入をやめ、メタン濃度を0.5%と下げた。その結果、ダイヤモンド薄膜の成長速度が、3 $\mu\text{m}/\text{h}$ から50nm/hと著しく下げることが成功した。この低いダイヤモンド成長速度から、たとえば10分間の成長を行えば、成長膜厚は10nm以下とかなり小さい値となる。

この低マイクロ波パワー密度条件でのダイヤモンド成長において、下地基板のエッチングが抑制されるかどうかを調べるために、カラーセンタを用いた成長実験を行った。まず、窒素を含む汎用の下地基板Ib(100)ダイヤモンド単結晶上に、膜厚20 μm の超高純度ダイヤモンド薄膜をホモエピタキシャル成長した。この結晶中の窒素濃度は1ppb以下であった。その後、このダイヤモンド試料表面に低加速エネルギーで15N窒素イオンを注入した。続けて、水素とアルゴンのフォーミングガス中で、1000℃で熱処理を行うことで、ダイヤモンド表面からの深さ約5nmの位置で、複数の試料位置に、単一のNVセンタを形成した。NVセンタが形成されていることは、広く用いられている共焦点蛍光顕微鏡により確認した。この試料を基板として、上述の低マイクロ波パワー密度条件でダイヤモンド薄膜を追成長した。プラズマ直径は高マイクロ波パワー密度条件と比べて減少した。この低マイクロ波パワー密度条件においてダイヤモンド基板のエッチングが起こるようであれば、イオン中により形成したNVセンタは、追成長後には消滅していることになる。実験を行った結果、追成長後にもイオン注入した位置において、NVセンタが明瞭に観測された。

「低マイクロ波パワー条件による極薄膜窒素ドーピング層形成」

上記の結果を基に、極薄膜窒素ドーピング形成を試みた。成長中のN/C比を6ppmとしてダイヤモンドを成長し、共焦点蛍光顕微鏡で窒素に起因する窒素空孔複合欠陥（NVセンタ）を検出することから、窒素濃度を評価した。この手法は、通常SIMSよりも3桁以上高感度に窒素濃度を評価する事が可能である。高マイクロ波パワー条件では薄膜全面でNVセンタが観測されたのに対して、低マイクロ波パワー条件ではNVセンタが全く検出されなかった。これは、マイクロ波パワー低減に伴う、窒素ガスの分解能率が低下したことによると考えられる。結果として、100nmの極薄膜を成長することに成功したが、窒素濃度の向上には窒素源をアンモニアに変えるなど、ドーピングガスを工夫する必要がある。

「低マイクロ波パワー条件による高濃度ホウ素ドーピング層形成」

上述の低マイクロ波密度条件において、高濃度ホウ素ドーピング成長を試みた。ホウ素と炭素のガス流量比は1%とした。その結果、ホウ素を原料ガス中に高濃度に混入させると、ダイヤモンドのエッチングが促進し、成長速度が低下することが分かった。したがって、高濃度ドーピングを行う際には、そのガス種ごとに成長条件の最適化が必要であることが分かった。ここでは、ホウ素濃度は1%のまま、メタン濃度をノンドーピングの時の0.5%に対して、ホウ素ドーピングでは1%とした。その結果、成長速度は大凡 50nm/h を達成した。SIMS 測定を行った結果、ダイヤモンド結晶中のホウ素濃度は $2E19\text{cm}^{-3}$ であり、ガス中の B/C 比から期待される値よりも 2 桁小さい値であった。マイクロ波パワー低下に伴い、ドーピングガス（トリメチルボロン）のガス解離率の低下が、ホウ素取り込み率の低下につながったのでは、と現時点では考えている。

「リモートプラズマ生成によるダイヤモンド極薄膜形成」

金属製反応槽は、結晶の高純度化に適した装置である。本研究では、この装置でのリモートプラズマ化を実施した。この装置では、共振器下部にあるプランジヤーが直接、試料ホルダを保持する機構となっている。通常、プランジヤー直上でプラズマが生成するため、試料ホルダをプラズマから離すことは容易ではない。本研究では、ホルダ形状を大きく変える事で、リモートプラズマ化を行った。この手法では、マイクロ波パワーを高くすることができるため、ドーピング元素の効率的な解離が期待でき、高濃度ドーピングに繋がる。新規の試料ホルダは、通常の円板型試料ホルダ上に円筒状の構造物を積層した形状とした。これにより、プラズマは円筒上部で着火し、一方で下地基板は円筒下部にある円板に設置されている。結果的に、円筒の長さ分、リモート化される。当初はプラズマを安定して着火する事が出来なかったが、複数回にわたるホルダ形状の改良を施すことで、円筒上部に安定してプラズマ着火できるようになった。これにより、実効的にプラズマを下地基板から離すことができた。続いて、リモートプラズマの有用性を調べた。その結果、下地基板温度をダイヤモンドが成長する 700°C 以上とするためには、プラズマ生成のためのマイクロ波パワーを通常(1.4kW)よりも高く (例えば 2kW) 設定する必要があることが分かった。マイクロ波パワーが高すぎると、寿命が長い原子状水素がダイヤモンド薄膜をエッチングしてしまうため、低い成長速度の制御性が悪くなる。メタン濃度を 10% と高く設定して得た成長速度は、10~30nm/h であった。メタン濃度が高すぎるため、結晶性は悪かった。極薄膜を再現性良く、かつ高品質結晶として得るためには、マイクロ波パワー以外で下地基板温度を高くするための新たなアイデア（外部加熱機構）が必要であることが分かった。本助成金のサポートにより、リモートプラズマ化には目途がたったため、引き続き温度上昇のための工夫を行い、適切な成長条件を得たいと考えている。