

電子スピン共鳴分光による
ダイヤモンド中の不純物の電子状態の研究

真栄 力

2020年 2月

筑波大学大学院博士課程

数理物質科学研究科博士論文

博士（工学）

電子スピン共鳴分光によるダイヤモンド中の不純物の電子
状態の研究

真栄 力

ナノサイエンス・ナノテクノロジー専攻

第 1 章 序論	1
1-1. 研究背景：ダイヤモンドの人工合成と合成時の不純物の混入	1
1-2. ダイヤモンド中の P ドナー	3
1-2-1. MWCVD 法によるダイヤモンドへの P ドーピング技術の確立と深い P ドナー準位	3
1-2-2. ダイヤモンド中の P ドナーの電子状態～実験からのアプローチ	7
1-2-3. ダイヤモンド中の P ドナーの電子状態～第一原理計算からのアプローチ	9
1-3. ダイヤモンド中の P ドナーの基底状態を決定することの重要性	12
1-4. HFCVD 法により混入された W による基板の転位欠陥の伝搬抑制	14
1-4-1. MAT 法による基板から伝搬される転位欠陥とリーク電流の低減	14
1-4-2. MAT 層中の基板からの転位伝搬低減のメカニズムと遷移金属の構造形態	16
1-5. 本研究の目的と本論文の概要	18
第 2 章 研究手法：電子スピン共鳴 (EPR) ,ラマン分光, CL (Cathodoluminescence) ..	21
2-1. 電子スピン共鳴の概要	21
2-2. g 値の概要	23
2-3. 超微細相互作用 (hyperfine interaction) の概要	27
2-4. 微細分裂の概要	33
2-5. EPR-NMR シミュレーション	36
2-6. ラマン分光評価に関して	39
2-6-1. ラマン分光とは	39
2-6-2. ラマン分光のセットアップ	39
2-7. カーソードルミネッセンス(CL)に関して	41
2-7-1. CL とは	41
2-7-2. CL 評価のセットアップ	41
第 3 章 単結晶ダイヤモンド中の P ドナーの電子状態	43
3-1. 測定試料：CVD プロセスと表面処理	43
3-2. 評価サンプルの P ドーピングによる n 型伝導	45
3-3. EPR 評価結果	46
3-4. 縮退軌道に占有する電子が示す EPR 信号と歪みとの関係	50
3-5. ラマン分光による歪み評価と歪みの起源	51
3-6. NIMS1 センターの歪みによる優勢配向	54
3-7. 単結晶ダイヤモンド中の P ドナーの基底状態	59

3-8. P ドナーが縮退状態を基底状態に取る物理機構の考察.....	62
3-9. P ドナーの縮退状態の NV センターのスピン寿命への影響の考察.....	64
3-10. まとめ.....	65
第 4 章 単結晶中の遷移金属(W, Ta)の微視的構造と電子状態.....	67
4-1. 半導体中の遷移金属関連欠陥の EPR センター.....	67
4-2. 本研究で用いた HFCVD プロセスと SIMS による不純物の定量.....	69
4-3. W ドープダイヤモンド単結晶の評価.....	70
4-3-1. EPR スペクトラムのマイクロ波依存性と温度依存性.....	70
4-3-2. EPR スペクトラムの角度依存性.....	71
4-3-3. W ドープダイヤモンド中の multi-vacancy の微細分裂幅:D と W との関係.....	74
4-3-4. Multi-vacancy が主にチェーン形状をとるメカニズムの考察.....	77
4-3-5. W 濃度によるダイヤモンド multi-vacancy 形成の変化.....	78
4-3-6. W_b に関する微視的構造の考察.....	80
4-4. Ta ドープダイヤモンド単結晶の評価.....	81
4-4-1. EPR スペクトラムのマイクロ波依存性と温度依存性.....	81
4-4-2. 微細分裂信号 Ta_a センターの微視的構造の考察.....	83
4-5. HFCVD 膜中に存在する欠陥のまとめと転位との関係.....	85
4-5-1. HFCVD 膜中に存在す multi-vacancy 欠陥濃度のまとめと W_a の微視的構造の考察.....	85
4-5-2. Multi-vacancy 欠陥と転位との関係.....	85
.....	87
4-6. まとめ.....	88
5 本研究の結論.....	90

第1章 序論

1-1. 研究背景：ダイヤモンドの人工合成と合成時の不純物の混入

装飾品としてのダイヤモンドは主に天然ダイヤモンドが使用され、ブリルアンカットされたダイヤモンドは昔から多くの人を魅了してやまない。一方で工業利用されるダイヤモンドの多くは人工合成で作成される。ダイヤモンドの人工合成の手法は高温高压合成法と気相成長法に大別される。1955年に General Electronic 社から報告された Fe や Ni を触媒とする高温高压合成[1]は数 GPa、1500 ~2000°Cの環境下で行われた。現在では、欠陥の少ない種結晶の適用により Sumiya 等は 12mm 角程度の高純度(IIa)単結晶ダイヤモンドの合成が報告している[2, 3]。高温高压合成では溶媒金属となる Ni に由来するダイヤモンド中の不純物欠陥が電子スピン共鳴分光で数多く報告されており、現在では上記した高温高压合成の技術発展により溶媒金属の混入がない高品質なダイヤモンドも作製可能となっている。一方で、Matsumoto 等による再現実験可能な Hot Filament CVD(HFCVD)法の開発によってダイヤモンドの気相成長法による研究の端緒が開かれ[4]、現在では 2.4 GHz のマイクロ波を用いた Micro Wave-Plasma assisted CVD(MWCVD)法によって *n* 型、*p* 型ドーピングを含めて高品質なダイヤモンド薄膜が作製可能となっている。さらに、MWCVD 法は無極放電であるため他の CV 法に比べて金属不純物の少ないダイヤモンドを作製できる点で不純物制御をしやすい手法となっている。この研究において、は CVD 法により作製されたダイヤモンド中のドナーを含めた不純物の電子状態に焦点を当てる。以下に述べるようにダイヤモンドの半導体デバイス、量子技術応用を視野に入れる場合に重要な知見であると考えられるからである。

ダイヤモンドは表 1-1 にあるように高周波、高耐圧、高温環境下で使用される電子デバイスを実現するのに有望な材料として期待されている[5]。そのためには *n* 型、*p* 型ダイヤモンドの作製は必須である。現在では MWCVD で作製された P をドーピングした *n* 型ダイヤモンドは常温で $1060 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の Hall 移動度を実現しており[6]、B をドーピングした *p* 型ダイヤモンドは常温で $2000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を越える Hall 移動度を実現している[7]。さらに、ダイヤモンド中に存在する N と単空孔の複合欠陥であるマイナス荷電した NV 中心は電子スピンのコヒーレンス時間が常温で約 1 ms と長いため、量子通信、量子ビット、量子センサー等の量子技術の中核として期待されている[8]。また最近では、ダイヤモンド中の P ドーパントの濃度制御によって、NV を用いた量子センシングの感度が向上することが報告されている[9]。このように、ダイヤモンドの電子デバイス応用と量子技術応用の観点から、ドーピングによるダイヤモンドのフェルミ準位制御が重要な技術として考えられる。その中でもドーパントであるリン(P)に関する電子状態の研究報告は少なく、実験、理論の中で様々なモデルが提案されている。

一方、HFCVD 法は上記のようなデバイスの量産化において非常に重要であり、大口径単結晶ダイヤモンド成膜技術への適用が期待されており、近年再注目されている技術である。この手法は具体的には W や Ta を主成分としたフィラメントの輻射熱によって、原料である CH_4 , H_2 を分解し、基板の上にエピ膜を成長させる CVD 法である。近年の研究で、HFCVD 法によってダイヤモンドの *n* 型、*p* 型伝導が報告されているが、 $10^{18} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の密度で存在する W や Ta といった遷移金属によって約 4 GPa と非常に大きい圧縮性、伸縮性の歪みも同時にエピ膜中に発生することが報告されている[10]。そのため結晶の品質は MWCVD に比べて悪く、多くの結晶欠陥の存在が予想される。HFCVD 法においてフィラメントから混入した遷移金属元素にはこのような不利点ばかりではなく、利点も存在する。それは、エピ膜を成長させる下地となるダイヤモンド基板

に存在する転位欠陥の伝搬を HFCVD 膜中で抑制する効果である。これを MAT(Metal-Assisted-Termination)法と呼び、HFCVD 膜は MAT 層とも呼ばれている[10]。Naamoun ら[11]は、Pt の nano particle をダイヤモンド基板からダイヤモンドエピ膜に伝搬する転位欠陥上に凝集させることで、転位の低減を実現させている。MAT 法はこのアイデアから着想を得ている。しかしながら、フィラメントから混入する遷移金属の MAT 層中での構造、電子状態は詳細には明らかになっていないのが現状である。

私は博士課程の研究課題として、上記の二つの問題を切り口にして以下の研究課題を設定した。(a)ダイヤモンド中 P ドナーの電子状態の解明、(b)ダイヤモンドにおける遷移金属元素(W や Ta)の電子状態の解明。いずれの不純物も詳細な電子状態の報告の少ない系となっているため、本研究で得られる知見は今後のダイヤモンドにおける半導体応用技術の根幹となると考えている。

これら二つの研究が博士論文となりうる点として、どちらも表 1-2 にあるように炭素の共有結合半径に比べ大きい不純物となっていることと、それに起因してダイヤモンドに対して大きな歪みを生じさせる系となっている点である。実際に P や W や Ta といった不純物を含むダイヤモンドエピ膜には歪みが発生していることがラマン分光によって確認されている[10, 36]。ダイヤモンドはフォノン振動数が他の半導体より大きく、ダイヤモンドに対して P, W, Ta といった原子半径の大きい不純物の導入によって、結晶中の欠陥の構造や電子状態がどのように変調されるかを解明することは、学術的にも大変興味深く、研究背景でも述べた、応用上の観点からも重要な研究であると考えている。

表 1-1 各種半導体材料の物性値[5]

	Si	4H-SiC	GaN	Diamond
結晶構造	立方晶	六方晶	六方晶	立方晶
バンドギャップ (eV)	1.12	3.26	3.42	5.47
電子移動度 (cm ² /Vs)	1350	1000	1500	2000
絶縁破壊電界強度 (MV/cm)	0.3	2.8	3	8
熱伝導率 (W/cmK)	1.5	4.9	1.3	20
飽和ドリフト速度 (cm/s)	1.0×10 ⁷	2.2×10 ⁷	2.4×10 ⁷	2.5×10 ⁷

表 1-2 C と不純物元素の共有結合半径

元素	C	P	W	Ta
共有結合半径 (Å)	0.77	1.01	1.39	1.46

1-2. ダイヤモンド中の P ドナー

1-2-1. MWCVD 法によるダイヤモンドへの P ドーピング技術の確立と深い P ドナー準位

この節は、図 1-1 に示すような MWCVD によってダイヤモンドへの P ドーピングが成功した先行事例を報告する。ダイヤモンドへの P ドーピングによる n 型ダイヤモンド成長に初めて成功したのは Koizumi らによる報告が最初である[12]。現在までに Hall 測定によって室温で $1060 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と高い Hall 移動度が報告され、SIMS(Secondary Mass Ion Spectroscopy)濃度から見積もられる P 濃度に対して P ドナーとして存在する割合がほぼ 100%となるプロセスが確立されている[6,13]。P ドーピングにおいて、電子デバイスのキャリア輸送層やコンタクト層の各領域においてドーピングする P 濃度を使い分けることは重要である。キャリア輸送層においては $10^{15} - 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の低濃度 P ドーピングが行われ、コンタクト層での金属電極とのオーミック接触を実現させるためには 10^{20} cm^{-3} の高濃度 P ドーピングが行われる。実際 Katagiri らは、低濃度領域の P ドーピングに関して、図 1-2 に示すように原料である PH_3 の CH_4 に対する割合を変えることによって濃度制御に成功している[13]。一方、Kato らも図 1-3 に示すように PH_3 の CH_4 に対する割合を変えて PH_3 ガスの流量を制御することによって P 濃度制御を実現させている[6]。コンタクト層に適用される 10^{20} cm^{-3} の高濃度 P ドーピングに関しては、原料ガスの割合 PH_3/CH_4 を 50%にすることによって、実現している[6]。上述したプロセスで作製された P ドープダイヤモンド薄膜における Hall 測定によって Hall 係数が負であることが再現よく示され、図 1-4 に示すようにキャリア濃度の温度依存性から、P ドナーのイオン化エネルギーは 0.6 eV 程度となっていることが報告されている。また、Hall 測定以外の実験手法でも P ドナーのイオン化エネルギーが見積もられており、それらを表 1-3 にまとめた。複数の実験によって、P ドナーのイオン化エネルギーは 0.6 eV となっていることが報告されており、Si や Ge 中の P ドナーのイオン化エネルギー(Si:P は 0.045 eV、Ge:P は 0.048 eV)よりも 1桁大きい値になっていることがわかる。これは、P が置かれている環境であるダイヤモンドの誘電率が他の半導体よりも 1桁小さくなっていることが考えられる。ダイヤモンドの P ドナーに存在する電子がダイヤモンドの小さな誘電率の影響を受け、電子と原子との分極が小さくなるのが原因であると考える。これによって電子が P から受けるクーロンポテンシャルは他の半導体中の P の場合に比べて深くなり、P ドナーのイオン化エネルギーもそれによって深くなると考えることができる。一般的にエネルギー準位が深くなると、その準位の波動関数は強い局在性を示すことが考えられる。この局在性からダイヤモンド中の P ドナーの室温以下の伝導性は悪くなると考えられるが、P ドーピングでは P ドナーの準位間を介したホッピング伝導機構が低温では支配的になることが知られている。一方で、Kato 等は 3.6 kW の高出力マイクロ波プラズマによる高速成長と PH_3 ガスからの低効率な P の取り込みを利用して、 10^{15} cm^{-3} 程度の P ドーピングエピ膜の成長に成功した。さらにその低濃度試料において低温でのホッピング伝導機構が抑制され、バンド伝導が支配的となっていることを報告している[6]。

このように Si, Ge のような現在の半導体技術の根幹を担っている材料にはない物性が、ダイヤモンド中の P ドナーで見出されている。本研究では、なぜダイヤモンドが Si, Ge と同じダイヤモンド型結晶構造、バンド構造を有しているにも関わらず、P ドナーの電子状態や電子スピンの性質が異なるのかを物理的機構も含めて明らかにすることを目的としている。本研究での具体的な研究目的を作るために、次節からはダイヤモンド中の P ドナーに関する第一原理計算と EPR(Electron Paramagnetic Resonance)評価による基底状態に関する過去の事例を紹介していく。

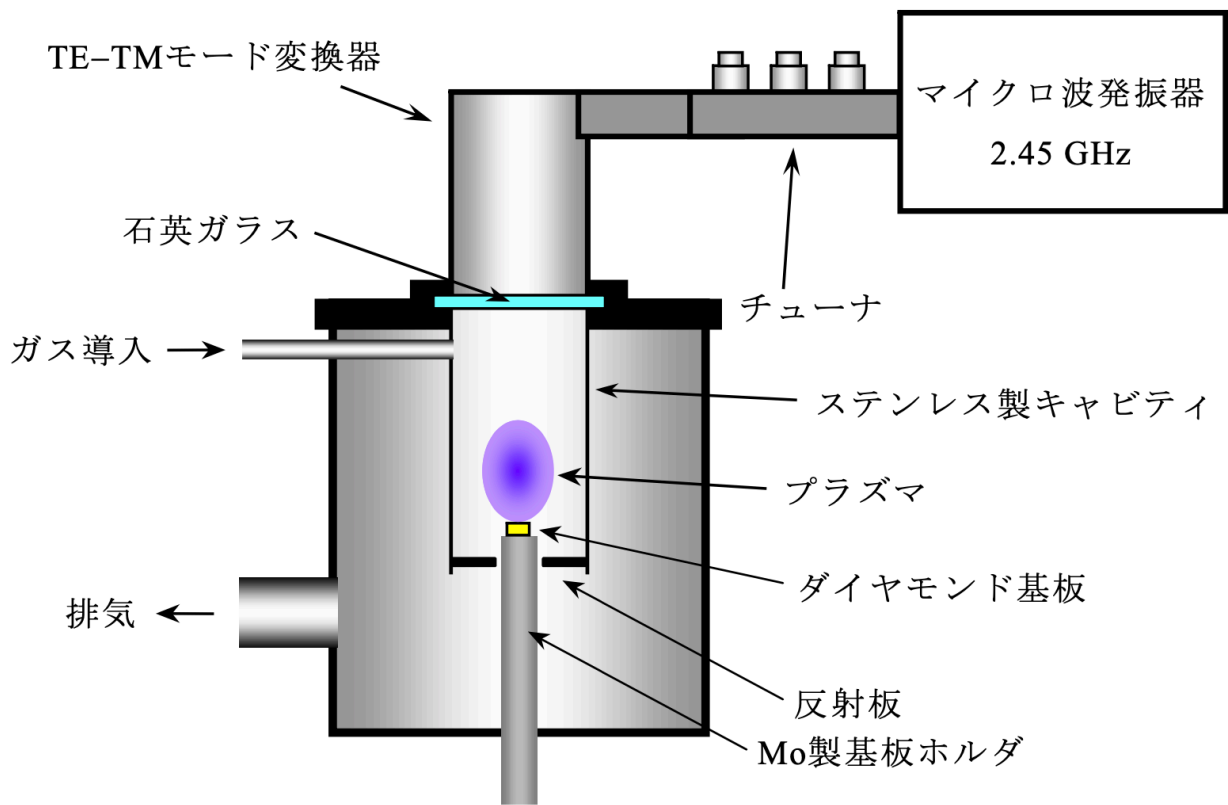


図 1-1 MWCVD 装置の概要[14]

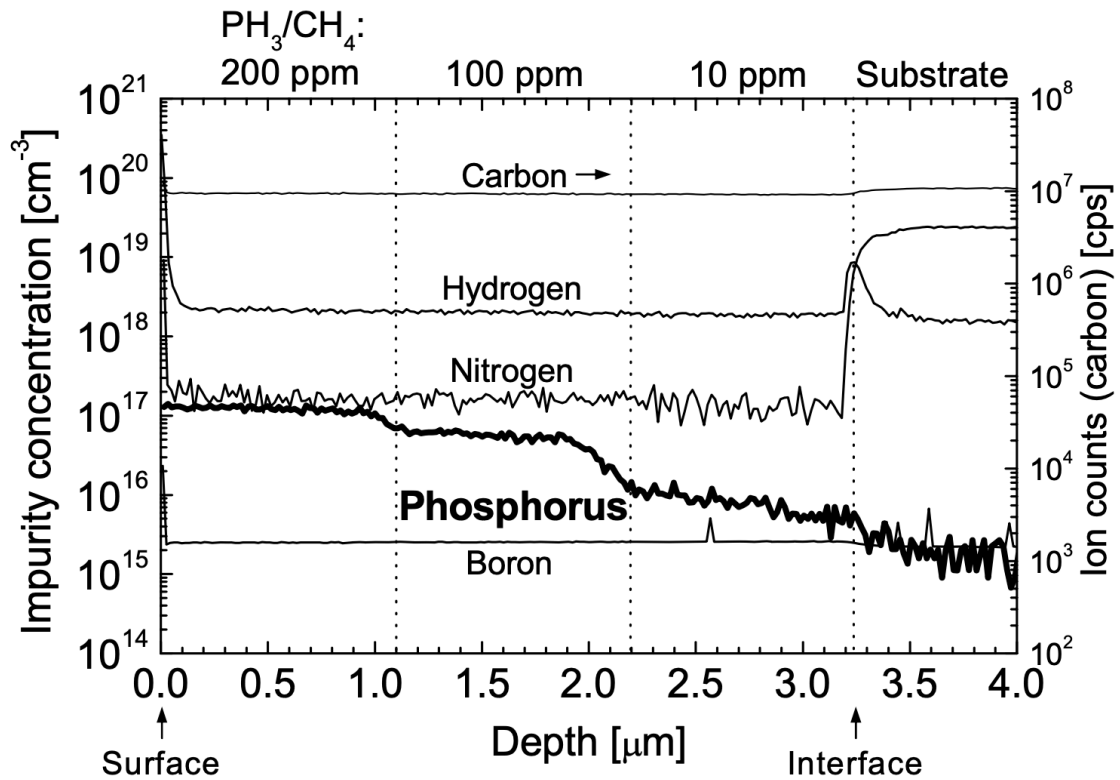


図 1-2 原料ガスの割合:PH₃/CH₄による P ドーピング濃度の制御[13]

炭素に関する SIMS 濃度に関しては右軸を採用している。エピ膜の領域毎に原料ガスの PH₃ の割合を制御することによって、膜中の P 濃度の制御に成功している。

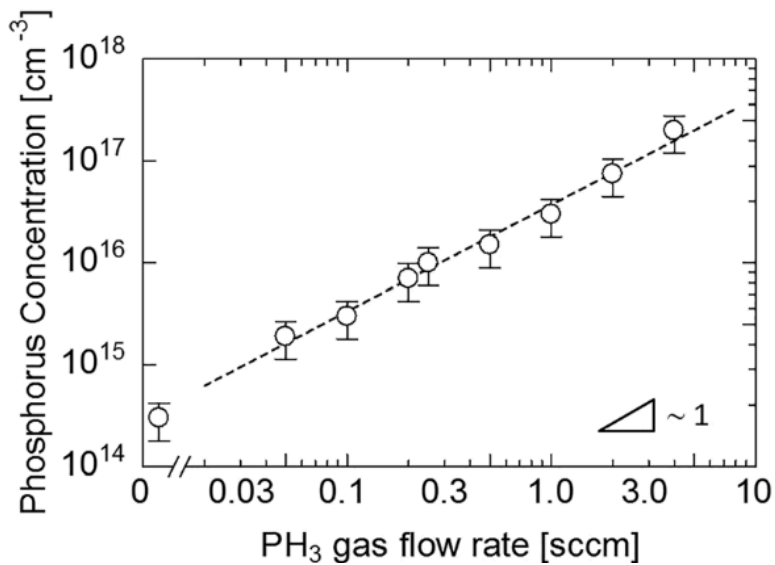


図 1-3 原料ガス PH₃ の流量による P ドーピング濃度の制御[6]

PH₃ 濃度を一定にし、PH₃/CH₄ の割合を変えることで PH₃ ガスの流量を制御し、P のドーピング濃度の制御に成功している。

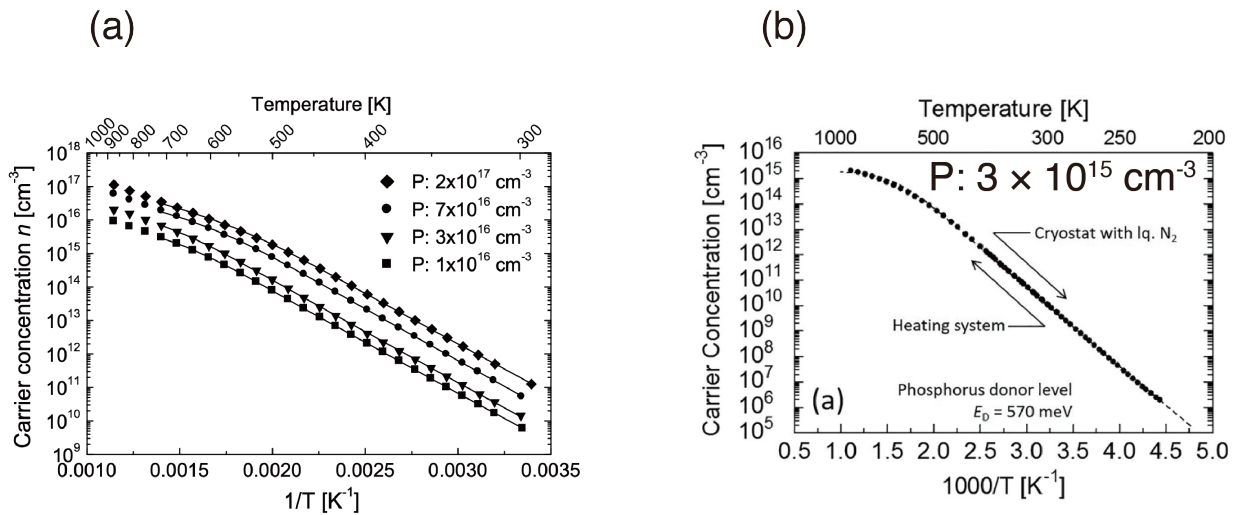


図 1-4 P ドープダイヤモンドにおける Hall 測定により得られたキャリア濃度の温度依存性

(a) Katagiri らによって作製された低濃度 P ドープ膜[13]と(b) Kato らによって作製された低濃度 P ドープ[6]それぞれにおける Hall 測定により得られたキャリア濃度の温度依存性。それぞれの図の実線は以下の式を用いて実験値に対して最小二乗法によって得られたフィッティング線である。

$$\frac{n(n + N_A)}{N_D - N_A - n} = \frac{N_C}{g} \exp\left(-\frac{E_D}{k_B T}\right)$$

n はキャリア密度、 N_D , N_A はそれぞれドナー密度、アクセプター密度である。 g はドナー準位の縮退度、 N_C は伝導帯準位の実効密度である。 E_D , k_B , T はそれぞれイオン化エネルギー、ボルツマン定数、絶対温度である。

表 1-3 P ドナーのイオン化エネルギー

評価法	E_D [eV]	引用
Hall 効果	0.59	[15]
	0.55 ~ 0.57	[13]
	0.57	[6]
アドミタンス分光	0.54 ± 0.02	[16]
Q-DLTS	0.48 ~ 0.55	[17]
インピーダンス分光	0.53	[18]
CL	0.600 ± 0.003	[19]
光伝導	0.59 ± 0.03	[20]
赤外吸収	0.60 ± 0.02	[21]

1-2-2. ダイヤモンド中の P ドナーの電子状態～実験からのアプローチ

前節で述べたようにダイヤモンド中の P ドナーにおいて電気活性は多くの研究において実証され、P ドナーの基底状態準位から励起状態準位のエネルギー差であるイオン化エネルギーはいずれの実験においても 0.6 eV 程度の値が共通して得られている。しかしながら、基底電子状態に関する実験による報告は 1 機関からのものに留まっている。Katagiri らは図 1-5 にあるように 3 つの等価なサイトを有する D_{2d} 対称性の P ドナーに由来する超微細分裂信号である NIMS1 センターを検出している。NIMS1 センターが示す D_{2d} 対称性は図 1-6 が示すように Si の a_1 という基底状態と異なる。具体的に D_{2d} 対称性では、 t_2 から [001] 方向の Jahn-Teller 歪みが起こり縮退した t_2 から分裂した t_{2z} の電子準位を基底状態としてとると考えられている[14]。また、NIMS1 センターの P 由来の超微細分裂信号から計算される P 上の波動関数の割合が Si:P や Ge:P のそれよりも 1 桁大きいことを報告している。このことが、ダイヤモンド中の P ドナーのイオン化エネルギーである深い準位:0.6 eV を反映していると考えられている。しかしながら、この NIMS1 センターを検出した報告は Katagiri 等が作製した 2 種類の P ドーピング濃度を有するダイヤモンドエピ膜のみで、Si の P ドナーの EPR センターの報告数に比べれば遥かに少ない。一方で、Si 中の様々な置換ドナー元素の基底状態としてほとんどが表 1-3 にあるように a_1 をとることが報告されていることから、ダイヤモンド中の P ドナーの基底状態は NIMS1 センターからの結論では特殊な結果となっている。この特殊な結果がどのような物理的なメカニズムから来ているのかは未だ未解明であり、そもそもこの NIMS1 センターが本当に P ドナーからの EPR センターからのものなのかという再検討もする必要があると考える。

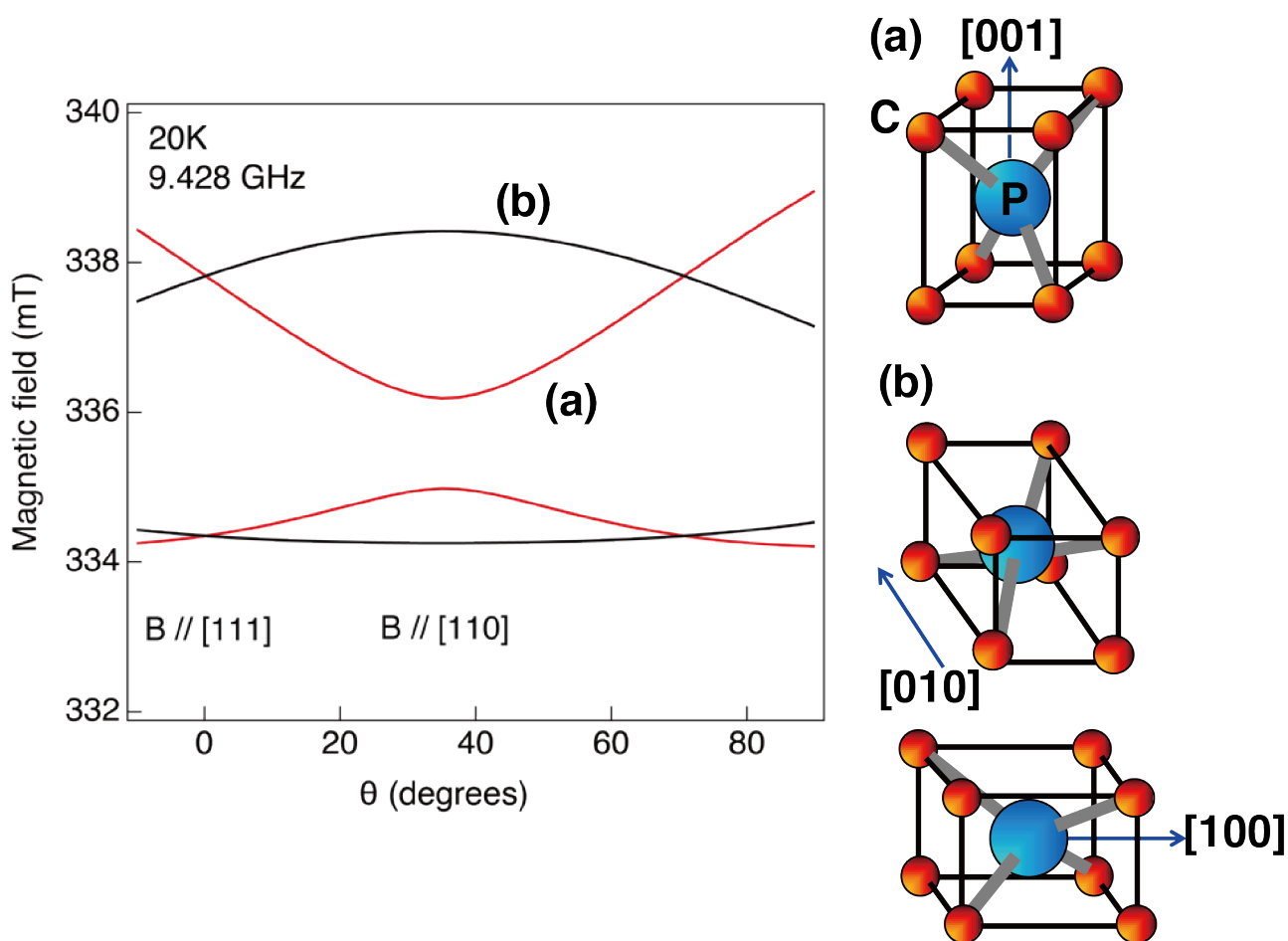


図 1-5 NIMSI センターの EPR 共鳴磁場の角度マップシミュレーション[14]

(a)[001]結晶軸を歪みの方向としている NIMSI センターのサイトに対する原子構造の概略図と EPR 共鳴磁場の角度パターン(赤実線)。(b)[100]または[010]結晶軸を歪み方向としている NIMSI センターのサイトに対する原子構造の概略図と EPR 共鳴磁場の角度パターン(黒実線)。

表 1-4 Si 中の置換ドナー元素のイオン化エネルギー (meV) [22]

Level	P	As	Sb	Bi
1s (a_1)	45.59	53.76	42.74	70.98
1s (e)	32.58	31.26	30.47	32.89
1s (t_2)	33.89	32.67	32.91	31.89

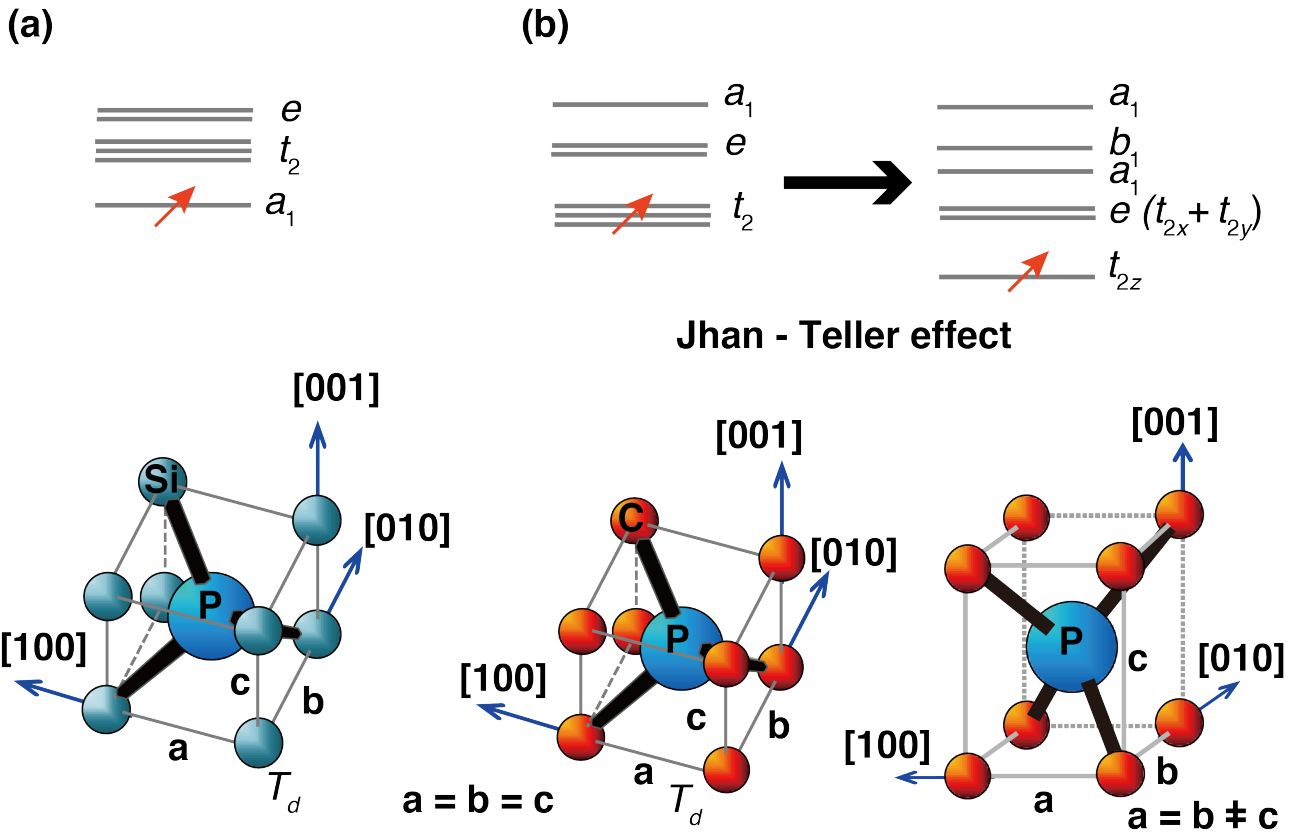


図 1-6 Si:P と diamond:P の基底状態の比較[14]

(a)Si:P の基底状態 (b) Katagiri らの NIMS1 センターの EPR 結果によって提案された、diamond:P の基底態。Si と異なり、縮退準位である T_2 を基底状態にとり、Jahn-Teller 効果によって歪んだ[001]に P の p 軌道が向いている t_{2z} 状態に 1 電子が占有し、NIMS1 センターとして検出されたと結論された。

1-2-3. ダイヤモンド中の P ドナーの電子状態～第一原理計算からのアプローチ

第一原理計算からの P ドナーの基底電子状態の提案は 1990 年まで遡ることができる。表 1-5 にあるように、それぞれの報告において第一原理計算による P ドナーの基底電子状態の決定にとって最も重要な交換相関関数(E_{xc})は局所密度近似(LDA)汎関数と一般勾配近似(GGA)汎関数のいずれかを用いている。しかしながら、表 1-5 から汎関数による基底状態結果への影響はないと考えることができる。さらに、原子の擬ポテンシャルは内殻の波動関数が凍結する仮定を行う Frozen-core 近似に基づくノルム保存型擬ポテンシャル(NCPP)、ウルトラソフト擬ポテンシャル(USPP)のいずれかを使用しているが、これらも P ドナーの基底状態結果へ影響を及ぼさないと考えることができる。第一原理計算での P ドナーの基底状態の最適解として、 E_{xc} 、擬ポテンシャル、基底関数、計算を行う原子数に関わらず計 4 つの基底電子状態が考えられている。このような状況を鑑みると、第一原理的にダイヤモンド中の P ドナーの基底状態は決定したとは言えないと考える。先程の katagiri 等により提案された D_{2d} 対称性を再現している計算の中で、Orita 等は第一原子計算でよく利用されるスーパーセル計算においてスーパーセルの最適化により、216 原子のセル数までで D_{2d} が最安定構造であると提案している。しかしながら、スーパーセル計算におけるセル数に対する結晶構造のエネルギー依存性は表 1-6 にあるようにセル数増加に伴って最安定構造と準安定構造のエネルギー差が小さくなっていく

傾向にある。故にセル数によっては最安定構造が入れ替わる可能性も考えられる。また、表 1-6 にある R. J. Eyre 等[30]の 512 原子数のスーパーセル計算の結果では D_{2d} と C_{3v} のエネルギー差が僅か 2 meV となっており、この差を有意と考える上では計算精度が倍数精度では限界であると言える。さらに、表 1-6 にあるようなセル数毎の形成エネルギー差の傾向に対する物理的な解釈をいずれの報告も言及していない。一方で Butorak 等[32]は D_{2d} と C_{3v} それぞれの構造で電子状態とフォノン計算を行い、ヤンテラーカップリング強度の比較によって D_{2d} が C_{3v} よりも安定であるという結論を導いている。しかしながら、この 2 つの研究と他の研究も含めて検討しているスーパーセルの中の原子数が限定的であり、表 1-6 にあるようにスーパーセルサイズの増加によって最安定構造が逆転する可能性も考えられる。

上記で述べた全ての第一原理計算の報告では、局所的な電子密度によって表現される電子相関ポテンシャルである LDA や GGA 近似が用いられている。これらの電子相関のポテンシャルでは P ドナーの現実の波動関数を導くことができないことが予想される。正しい P ドナーの波動関数を第一原理的に導出するために、非局所的な電子との相互作用を考慮した HSE 近似による P ドナーの基底状態計算が望まれ、さらに現実の P ドープダイヤモンドバルクを再現するために、大規模スーパーセル計算を検討する必要があると考える。さらに、上記で説明したように LDA、GGA 近似において計算セル数を上げていった際に構造間のエネルギー差が小さくなる結果となっており、その時の構造間のエネルギー差は数 meV と倍数精度計算の誤差になっている。そのために、ユニークに P ドナー基底状態を決定することが困難であるという問題もある。HSE 近似の適用に加えて、第一原理計算において倍数精度計算から 4 倍数精度計算への切り替えも望まれる。いずれの第一原理計算も計算結果から得られた最安定構造に関してのみの考察しか行われておらず、EPR の実験を再現する D_{2d} のモデルでさえも、なぜ縮退している t_2 を基底状態に取りヤンテラーによる歪みが起こるのかという物理的な説明を与えているわけではない。このように、第一原理計算の電子同士の交換相関エネルギー E_{xc} を考える際の手法や構造間のエネルギー差に対する計算精度の限界、物理的な起源の考察が行われていない複数の基底状態を解を示す第一原理計算の先行事例を考えると、ダイヤモンド中の P ドナーの基底状態は一意に決定され、解明されたとは言えない。

表 1-5 密度汎関数によるダイヤモンド中の P ドナーの第一原理計算

Cell size	Ground state of P donor	E_{xc}	Type of pseudo potential	Type of basis set	Method	Ref.
17	$T_d(a_1\uparrow)$	LDA	-	-	cluster	[23]
32	$T_d(a_1\uparrow)$	LDA	-	Plane-wave	super cell	[24]
64	$T_d(a_1\uparrow)$	GGA/LDA	NCPP	Plane-wave	super cell	[25]
64	$C_{3v}(a_1\uparrow + e)$	LDA	NCPP	Plane-wave	super cell	[26]
64	$T_d(t_2\uparrow)$	GGA	USPP	Plane-wave	super cell	[27]
128	$T_d(a_1\uparrow)$	GGA	NCPP	Plane-wave	super cell	[28]
165	$T_d(a_1\uparrow)$	LDA	NCPP	-	cluster	[29]
512/216/64	$C_{3v}(a_1\uparrow + e)$	LDA	NCPP	Gussian	super cell	[30]
216/64	$D_{2d}(t_{2z}\uparrow + e)$	GGA	NCPP	Plane-wave	super cell	[31]
216	$D_{2d}(t_{2z}\uparrow + e)$	GGA	NCPP	Atomic orbital	super cell	[32]
216	$D_{2d}(t_{2z}\uparrow + e)$	LDA	NCPP	Atomic orbital	super cell	[33]

NCPP: Norm conserving pseudo potential, USPP: Ultra soft pseudo potential

「 \uparrow 」は P ドナーの不対電子を表現している。

表 1-6 ダイヤモンド中の P ドナーのセルサイズに対する最安定構造と準安定構造の形成エネルギー差の関係

Cell size	N. Orita <i>et al.</i> [31]		R. J. Eyre <i>et al.</i> [30]	
	C_{3v} (meta stable)	D_{2d} (stable)	C_{3v} (stable)	D_{2d} (meta stable)
64	+ 61 meV	0	0	+ 40 meV
216	+ 14 meV	0	0	+ 29 meV
512	-	-	0	+ 2 meV

1-3. ダイヤモンド中の P ドナーの基底状態を決定することの重要性

前節で説明した過去に報告された第一原理計算の結果からは、一意に P ドナーの基底状態が決定されず、計算パラメーターによって複数の基底状態を解に取ることが考えられ、また計算精度の問題から解として得られる構造も現実の P ドナーの最安定構造の良いモデルになっているかは不明である。実験のアプローチでは唯一、Katagiri 等によって報告された D_{2d} 対称性を有する NIMS1 センターが測定温度によらず一意に D_{2d} 対称性の基底状態を示す。このように、理論と実験では結果が矛盾していると考えられる。EPR 評価に関しても、1 機関で作製された $10^{18}\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の P ドープエピのみの検出であり、一般的に P ドナーを起源とする EPR センターが NIMS1 センターであるかも不明である。このような状況を考慮すると、ダイヤモンドで唯一 n 型化を実現できる P ドナーの基底状態を決定することは学術的に非常に重要であると言える。一方で、応用上 P ドナーの電子状態を理解しなければならない問題も存在する。E.D. Herbschleb 等[35]の報告では、ダイヤモンド中の P ドナーの $10^{15}\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の濃度制御により、量子センシング応用が期待される NV センターの荷電状態と電子スピンの位相記憶時間である T_2 寿命の制御が実証された。荷電状態の制御においては図 1-4 にあるように P ドナーが余剰電子を持つことと NV センターの準位が P ドナーの準位よりも深いため、電子の受け渡しが行われることで理解される。しかしながら、 T_2 の増加に関しては、一般的に不純物の増加によって NIMS1 センターの電子スピンの磁気双極子相互作用による寿命拡がりが大きくなることが予想される。図 1-4 で示される P 濃度と T_2 の関係はそれと矛盾する形になっている。NIMS1 センターを含めた P に関する不純物欠陥の電子スピンの物理的性質が正しく理解がされないままでは不純物としての P ドナーがダイヤモンドのコア技術である NV センターに対してどのような影響を及ぼすか正確な理解をすることはできない。P ドナー上の電子スピンの特性は基底状態により大きく影響されることが考えられるため、学術的にも NV センターの応用上でも P ドナーの基底状態の決定は最重要課題であると考えられる。また、E.D. Herbschleb 等[35]の論文において、P に関する不純物欠陥や P ドナー上の電子スピンからの NV センターの電子スピンへの影響が考察されていないのも、P ドナーの電子スピンと基底状態に関して決定的な物理モデルが考えられていないためであると考えられる。

以上のような研究背景や問題点、社会的インパクトから、P ドナーの基底状態と物理機構を電子スピンの性質も抽出できる電子スピン共鳴分光を中心にして決定することを「(a)単結晶中ダイヤモンドの P ドナーの電子状態」の研究目的とした。

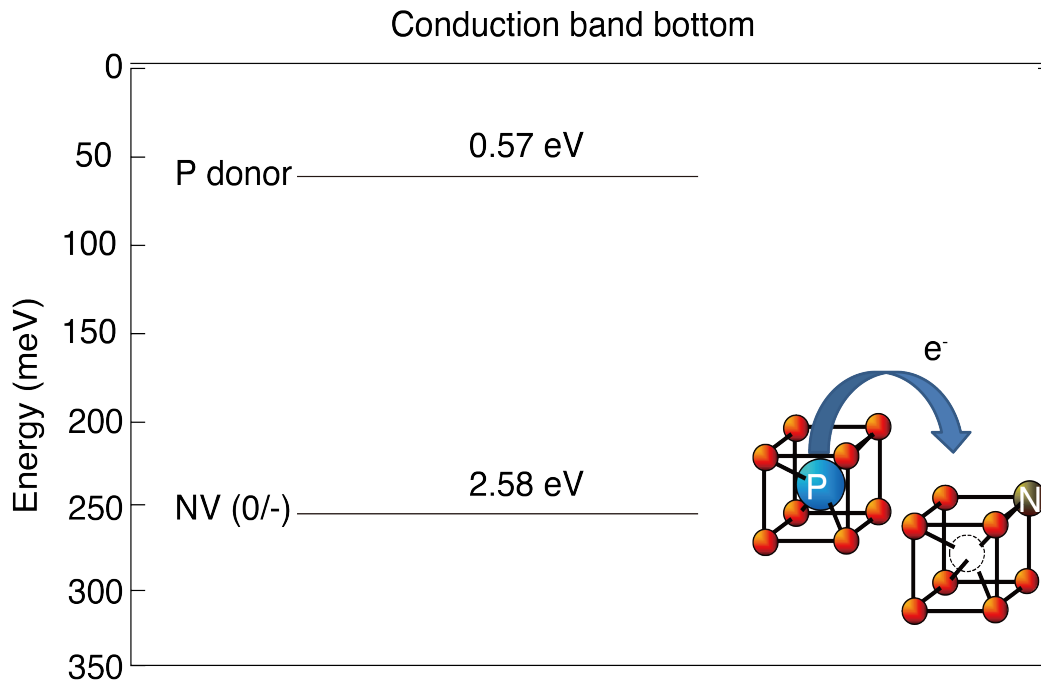


図 1-7 P ドナーの準位と NV センターの準位との関係 [34]

NV センターの-荷電状態のエネルギー準位が P ドナーよりも約 2 eV 下に位置するため P ドナーから NV センターに電荷の受け渡しが起こり、NV センターの荷電状態制御が行われると考えることができる。

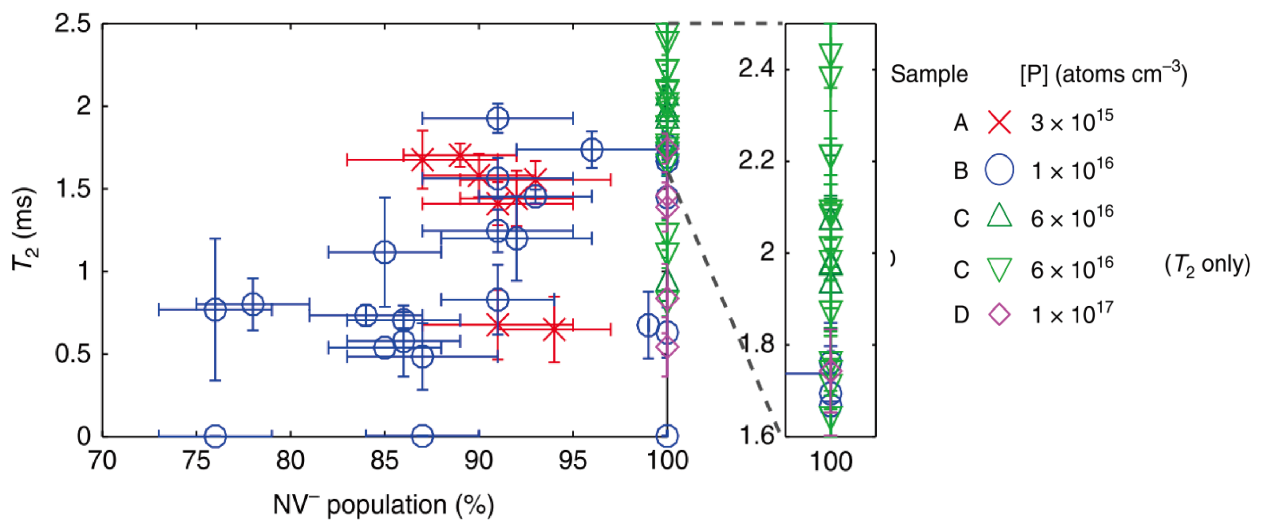


図 1-8 異なる P ドーピング試料における T_2 とマイナス荷電 NV センターの割合との関係[35]

$6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以上の P ドーピングにおいてはマイナス荷電された NV センターの割合は 100 %となっている。 T_2 においては試料のバラツキはあるが P 濃度の増加によって寿命は $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ までは増加している結果となっている。

1-4. HFCVD 法により混入された W による基板の転位欠陥の伝搬抑制

この節では、HFCVD 法により作製された単結晶中ダイヤモンド中に存在する遷移金属の構造形態に関する過去の報告を紹介する。

1-4-1. MAT 法による基板から伝搬される転位欠陥とリーク電流の低減

HFCVD 法は、原料ガスである CH_4 が輻射熱によって加熱されたフィラメントによって反応前駆体に変化し、輻射熱によって加熱された基板と反応することでダイヤモンド成長が起こる。エピタキシャル気相成長においては (a) HPHT(High Pressure High Temperature)合成ダイヤモンド基板、(b) 複数の自立エピ基板を CVD 成長接続したモザイクウェハ、(c) MgO , Al_2O_3 , SrTiO_2 , YSZ/Si を下地に作製したヘテロエピ基板に、適用される。表 1-7 は先ほど述べた 3 種類のダイヤモンド基板上に MWCVD によって成膜されたダイヤモンドエピタキシャル膜中の転位欠陥密度を示す。MAT 法により作製されたバッファ層である HFCVD 膜(MAT 層)によりその上に成長させた MWCVD 膜中の転位欠陥濃度は、それが無い時に比べ桁違いに減少している。これによって、図 2-2 のようにモザイク法、ホモエピタキシャル法、ヘテロエピタキシャル法いずれの方法でも MAT 層の導入により SBD(Shotkky barieer Diode)デバイス作動時のリーク電流の有意な低減効果が報告されている。一方で、MAT 法により作製された HFCVD 膜(MAT 層)のエッチピット法で評価した転位密度は、図 1-8 (b)にあるように 10^9 - 10^{10}cm^{-3} にも及ぶ極めて大きな転位欠陥がエッチピット法により確認されている。この高濃度な転位欠陥は図 2-3 (c)MAT 層上に成長した MWCVD 膜には伝搬しない結果となっており、結果として MAT 層は基板から伝搬する転位欠陥を低減させる効果と、自身に高濃度な伝搬しない転位欠陥を発生させる効果を同時に有していることが明らかになった。

表 1-7 3 種類の基板毎の MAT 法による転位欠陥の低減効果 [10]

	HPHT		Mosaic		Hetero epitaxial sub	
	with MAT layer	w/o MAT layer	with MAT layer	w/o MAT layer	with MAT layer	w/o MAT layer
Dislocation density (cm^{-2})	$< 10^4$	$10^4 - 10^6$	$< 10^4$	$10^4 - 10^6$	$< 10^4$	$10^6 - 10^{10}$

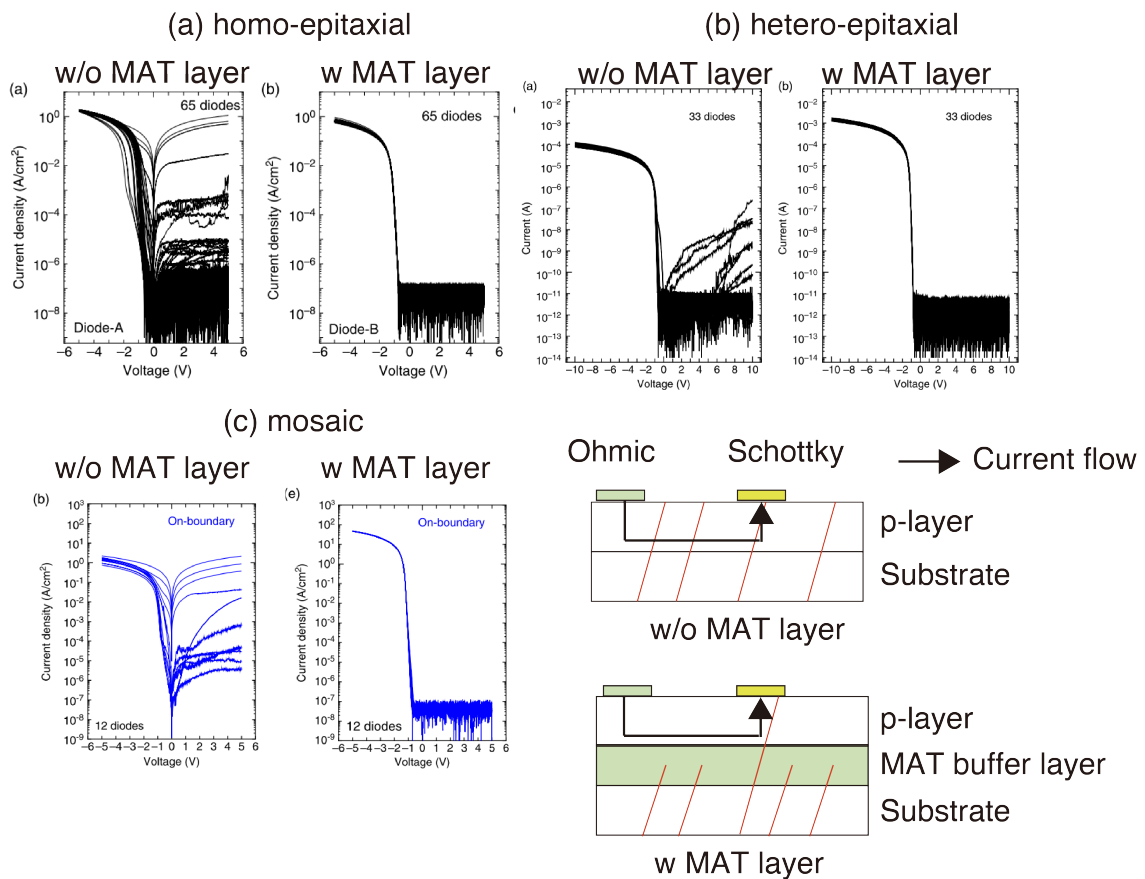


図 1-9 3種類の成長法毎の MAT 層導入による SBD リーク電流の低減 [10]

Ohmagari 等によって報告された MAT 層を導入した p 型 SBD の電気特性評価。(a)homo-epitaxial 法によって作製された SBD の MAT 層の有無による電流特性の比較。(b) hetero-epitaxial 法によって作製された SBD の MAT 層の有無による電流特性の比較。(c) mosaic 法によって作製された SBD の MAT 層の有無による電流特性の比較。いずれの手法でも MAT 層の導入により逆電圧印加時のリーク電流の低減効果が確認されている。

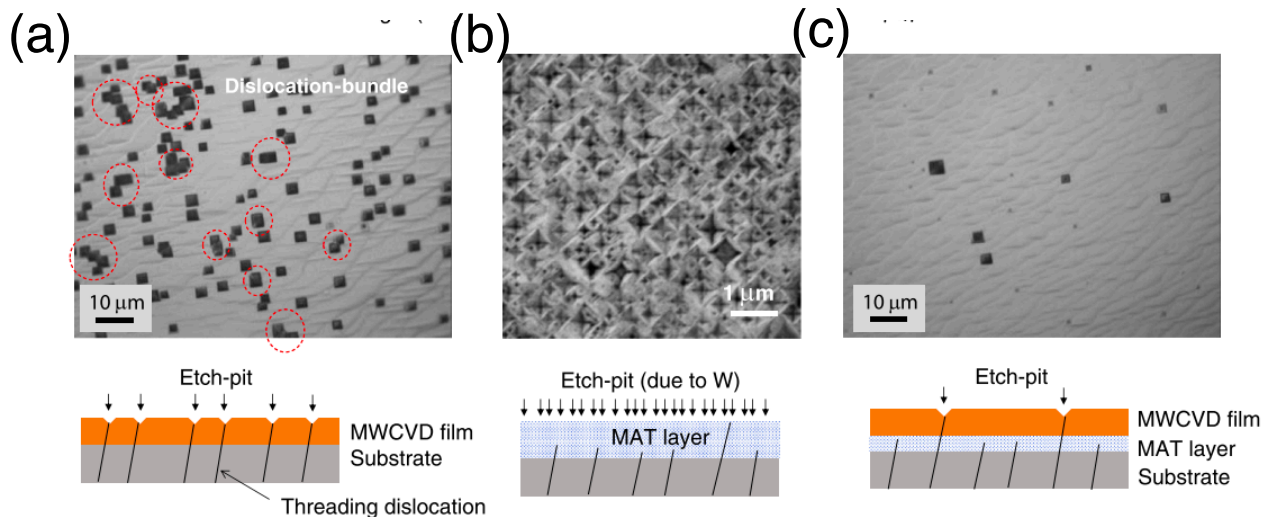


図 1-10 MAT 層導入による基板由来の転位欠陥の低減 [10]

(a)[100]MWCVD ダイヤモンド表面 (b)HFCVD 法により成長させた MAT 層表面 (c)MAT 層表面 MWCVD 成長させた CVD ダイヤモンド表面、それぞれに H_2/O_2 プラズマ処置を行うことでエッチピット解析を行った。(a), (b), (c)におけるエッチピット解析によって得られた転位欠陥の濃度はそれぞれ 2×10^6 , $>10^9 - 10^{10}$, 3×10^5 (cm^{-2})である。

1-4-2. MAT 層中の基板からの転位伝搬低減のメカニズムと遷移金属の構造形態

基板から伝搬する転位欠陥が遷移金属である W に散乱するまでの距離が、以下の平均自由行程の式で見積もられている。

$$\lambda = \frac{1}{N 4 \pi r^2}$$

ここで $N = 10^{18} (10^{19}) \text{ cm}^{-3}$ は遷移金属濃度、 $r = 10^{-8} \text{ cm}$ は遷移金属 W 原子の共有結合半径である。上式によって $\lambda = 2.1 (0.21) \mu\text{m}$ となる。この距離は MAT 層である HFCVD 膜厚に相当する距離であるため、転位欠陥は MAT 層中で W によって散乱していると考えることができる。一方で Ohmagari 等は図 1-11 にあるように MAT 層における Raman 分光によって約 4 GPa の圧縮、伸縮性の転位由来の歪みを報告している[10]。基板の転位欠陥に由来する歪みは 50-100 MPa 程度で MAT 層中の歪みよりも最大 2 桁小さい値となっている[10]。基板からの転位伝搬低減のメカニズムとして、平均自由行程の距離の見積もりも合わせて、50-100 MPa の歪みを伴う転位伝搬利得エネルギーが MAT 層中の高濃度の転位欠陥歪みによってキャンセルされることによって、基板からの伝搬が低減していると現在は考えられている。また、上記した MAT 層中の $10^9-10^{10} \text{ cm}^{-3}$ の転位欠陥は混入した遷移金属 W 由来であると考察している。その根拠として、W 濃度= 10^{18} cm^{-3} が混入している MAT 層中の W 原子に関する面密度は W の共有結合半径 $\sim 10^{-8} \text{ cm}$ を濃度に乗ずることで $10^{18} 10^{-8} = 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ となりエッチピット法で検出した MAT 層中の転位欠陥面濃度と一致する。このような見積もりから、MAT 層中に存在する転位欠陥は遷移金属由来の点欠陥に起因すると主張されているが、転位欠陥の起源に迫る実験データや考察は Ohmagari 等の提案以外ない。故に、MAT 層中の遷移金属の詳細な構造形態は明らかになっていないとは言えず、MAT 層による転位低減のメカニズムの解明とともに、遷移金属の単結晶ダイヤモンド中の微視的状态を明らかにする必要がある。

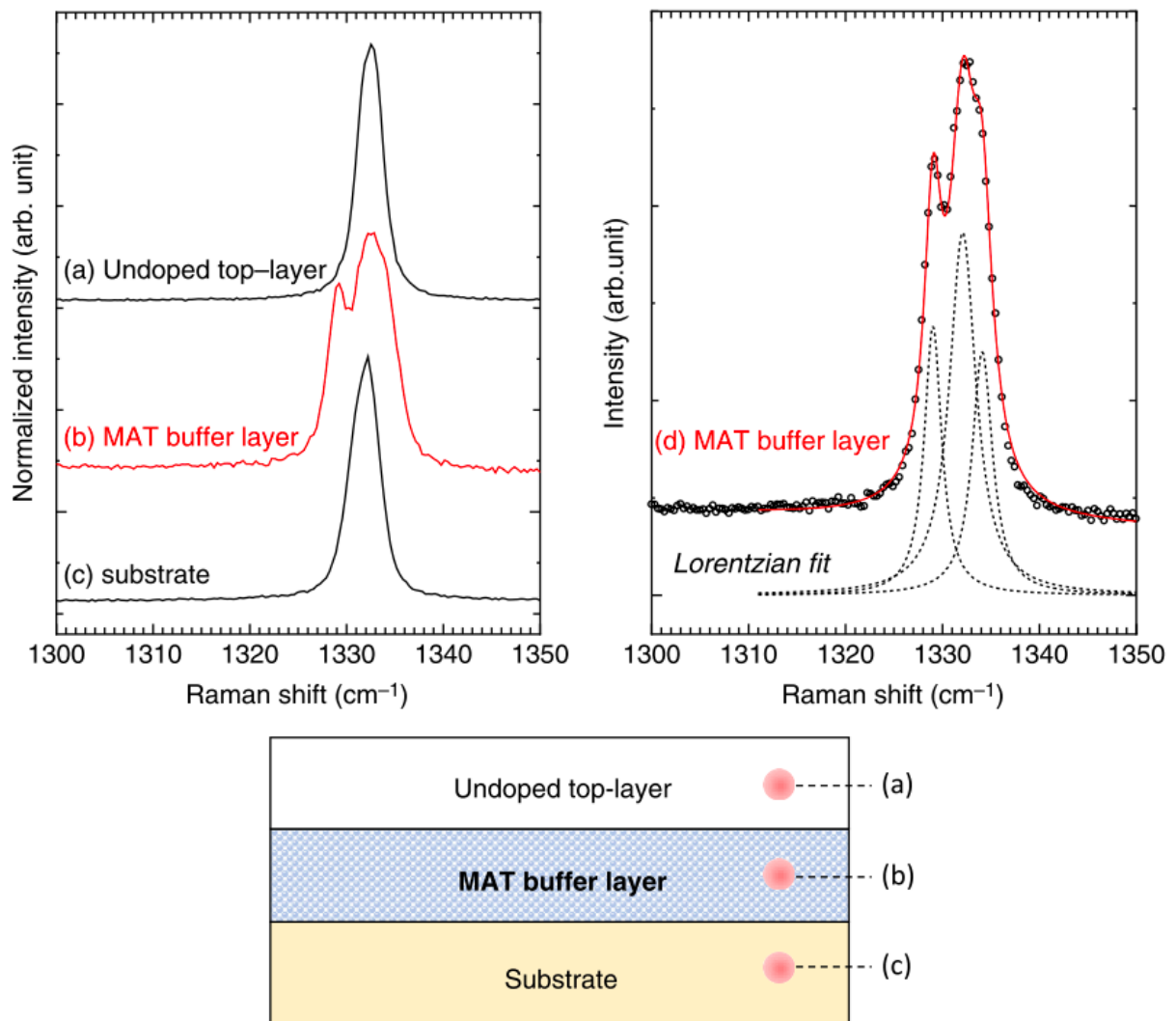


図 1-11 MAT 層中のダイヤモンドラマンピーク($\sim 1331 \text{ cm}^{-2}$)の歪みによるシフト [10]

(a)MWCVD によって MAT 層上に成長させたアンドープダイヤモンド膜のダイヤモンドラマンピークを示す。(b)HFCVD によって成長させた W 原子を混入させた MAT 層中のダイヤモンドラマンピークを示す。(c)MAT 層中のダイヤモンドラマンピークを示す。ローレチアン関数での fitting の結果、MAT 層のみ歪みのないダイヤモンドラマンピークと圧縮と伸縮に対応するラマンピークのシフトが出現していることが報告された。

1-5. 本研究の目的と本論文の概要

本研究の目的は単結晶ダイヤモンド中の P ドナーの基底状態を物理的な起源の解明を含めて決定する。続いて、HFCVD 法によってフィラメントから混入される W または Ta 元素の構造と電子状態を決定することである。

第 2 章では、本研究で用いる評価手法である電子スピン共鳴 (EPR) の原理と解析法、ラマン分光法の概要、カソード・ルミネッセンス法の概要の説明を行う。

第 3 章では、同じ P 濃度 ($\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) の二つの n 型ダイヤモンドエピ膜に対して EPR 測定を行うことによって P ドナー由来の EPR センター信号の検出を試みた。結果として、エピ膜/基板界面に歪みが存在するサンプルに対して P ドナーの信号として唯一報告がある NIMS1 センター[16]を検出する結果となった。もちろんどちらのエピ膜もドーピングされた P は多くの割合で置換位置に入っており、n 型伝導を示す。これらの結果から考えられる NIMS1 に関する EPR 信号発現の機構には、Si 中の Li ドナーの EPR 信号の発現のメカニズムの類似性があることを本研究で見出した。さらに、他の IV 族半導体(Si、Ge)中の P ドナーの EPR 測定によって得られる波動関数の情報とダイヤモンド中の P ドナーのそれとの比較による考察からも、ダイヤモンド中の P ドナーは本来縮退した基底状態をとることが妥当であると結論づけた。縮退準位を有する基底状態をとる要因として、ダイヤモンド中の P ドナーが他の IV 族半導体中に存在するよりもドナー原子に局在する波動関数の割合が一桁大きいことが挙げられる。これは Si や Ge よりも半分近く小さい誘電率によって、P ドナーの電子準位が Si, Ge のそれよりも約 0.6 eV 深いことに起因していると考察した。

第 4 章では、HFCVD 法で作製された濃度の異なる W、Ta ドープダイヤモンド膜の評価を行い、遷移金属由来の点欠陥としての構造と電子状態を決定した。遷移金属の種類に関わらず、HFCVD 膜中では遷移金属と multi vacancy の複合欠陥が支配的となっていることをまず明らかにした。また、この multi-vacancy のサイズは $n=4$ までであることが微細分裂の解析から明らかとなった。さらに、遷移金属のドーピング濃度がこの複合欠陥の空孔サイズに強く影響することも明らかとなった。続いて、これらの複合欠陥の微細分裂信号や炭素の超微細分裂信号の解析から詳細な欠陥構造を提案した。最後にこれら遷移金属と multi-vacancy との複合欠陥と MAT 層中に発生している転位欠陥とどう関係しているのかを考察する。

5 では、本研究の総括を行った。

参考文献

- [1] F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong, and R. H. Wentorf, *Nature* **176**, 51 (1955).
- [2] S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo, and N. Setaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **21**, L183 (1982).
- [3] H. Sumiya and K. Tamasaku, *Jpn. J. Appl. Phys.* **51**, 090102 (2012).
- [4] H. Sumiya, K. Harano and K. Tamasaku, *Diamond Relat. Mater.* **58**, 221 (2015).
- [5] 松波弘之、大谷昇、木本恒暢、中村孝：「半導体 SiC 技術と応用 第2版」、日刊工業新聞
- [6] H. Kato, M. Ogura, T. Makino, D. Takeuchi and S. Yamasaki, *Appl. Phys. Lett.* **109**, 142102 (2016).
- [7] T. Teraji, H. Wada, M. Yamamoto, K. Arima and T. Ito, *Diamond Relat. Mater.* **15**, 602 (2006).
- [8] D. D. Awschalom, R. Hanson, J. Wrachtrup, and B. B. Zhou, *Nat. Photonics* **12**, 516 (2018).
- [9] E.D. Herbschleb, H. Kato, Y. Maruyama, T. Danjo, T. Makino, S. Yamasaki, I. Ohki, K. Hayashi, H. Morishita, M. Fujiwara, and N. Mizuochi, *Nat. Commun.* **10**, 3766 (2019).
- [10] S. Ohmagari, H. Yamada, N. Tsubouchi, H. Umezawa, A. Chahara, Y. Mokuno, D. Takeuchi, *Phys. Stat. Sol. (a)* **216**,1900498 (2019).
- [11] M. Naamoun, A. Tallaire, P. Doppelt, A. Gicquel, M. Legros, J. Barjon, J. Achard, *Diam. Relat. Mater.* **58**, 62 (2015).
- [12] S. Koizumi, M. Kamo, Y. Sato, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1065 (1997).
- [13] M. Katagiri, J. Isoya, S. Koizumi, and H. Kanda, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 6365 (2004).
- [14] M. Katagiri, Ph.D. Thesis, University of Tsukuba, 2006.
- [15] S. Koizumi, in *Semiconductors and semimetals 76*, edited by C. Nebel and J. Ristein, 239 (Elsevier, New York, 2003)
- [16] Y. Koide, S. Koizumi, H. Kanda, M. Suzuki, H. Yoshida, N. Sakuma, T. Ono, and T. Sakai, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 232105 (2005).
- [17] O. Gaudin, D. K. Troupis, R. B. Jackman, C. E. Nebel, S. Koizumi, and E. Gheeraert, *J. Appl. Phys.* **94**, 5832 (2003).
- [18] S. Curat, H. Ye, O. Gaudin, R. B. Jackman, and S. Koizumi, *J. Appl. Phys.* **98**, 073701 (2005).
- [19] R. Sauer, in *Semiconductors and Semimetals 76*, edited by C. Nebel and J. Ristein, 379 (Elsevier, New York, 2003).
- [20] K. Haenen, K. Meykens, M. Nesládek, G. Knuyt, L. M. Stals, T. Teraji, S. Koizumi, and E. Gheeraert, *Diamond Relat. Mater.* **9**, 952 (2000).
- [21] E. Gheeraert, S. Koizumi, T. Teraji, H. Kanda, and M. Nesládek, *phys. stat. sol. (a)* **174**, 39 (1999).
- [22] C. Jagannath, Z. W. Grabowski, and A. K. Ramdas, *Phys. Rev. B* **23**, 2082 (1981).
- [23] K. Jackson, M. R. Pederson, and J. G. Harrison, *Phys. Rev. B* **41**, 12641 (1990).
- [24] S. A. Kajihara, A. Antonelli, J. Bernholc, and R. Car, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2010 (1991).
- [25] D. Saada, J. Adler, and R. Kalish, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 878 (2000).
- [26] T. Nishimatsu, H. Katayama-Yoshida, and N. Orita, *Physica B* **302-303**, 149 (2001).
- [27] L. G. Wang and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **66**, 161202(R) (2002).
- [28] D. Segev and S.-H. Wei, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 126406 (2003).
- [29] E. B. Lombardi, A. Mainwood, and K. Osuch, *Phys. Rev. B* **70**, 205201 (2004).
- [30] R. J. Eyre, J. P. Goss, P. R. Briddon and J. P. Hongon, *J. Phys. Condens. Matter* **17**, 5831-5837 (2005).
- [31] T. Nishimatsu, H. Katayama-Yoshida, and N. Orita, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, 315 (2007).

- [32] B. Butorac and A. Mainwood, Phys. Rev. B. **78**, 235204 (2008).
- [33] A. Giovanni, K. Lukas, and M. Anderi, Phys. Stat. Sol. (RRL) **12**, 1700409 (2018).
- [34] Y. Doi, T. Fukui, H. Kato, T. Makino, S. Yamasaki, T. Tashima, H. Morishita, S. Miwa, F. Jelezko, Y. Suzuki and N. Mizuochi, Phys. Rev. B **93**, 081203(R) (2016).
- [35] E.D. Herbschleb, H. Kato, Y. Maruyama, T. Danjo, T. Makino, S. Yamasaki, I. Ohki, K. Hayashi, H. Morishita, M. Fujiwara, and N. Mizuochi, Nat. Commun. **10**, 3766 (2019).
- [36] M. Mermoux, B. Marcus, A. Crisci, A. Tajani, E. Gheeraert, and E. Bustarret, J. Appl. Phys. **97**, 043530 (2005).

第2章 研究手法：電子スピン共鳴 (EPR) ,ラマン分光, CL (Cathodoluminescence)

2-1. 電子スピン共鳴の概要

本節では、本研究において主要となる評価法である電子スピン共鳴 (electron paramagnetic resonance:EPR) についての概要を説明する。EPR とは物質中の常磁性の電子スピンを外部磁場と電磁波を使って検出する評価法である[1-4]。評価対象の多くは有機分子のラジカルである。一方で、半導体中の不純物欠陥の評価にも使用され、結晶欠陥の微視的構造の同定が行われてきた。過去にはダイヤモンド中の Ni や N などの不純物欠陥や multi-vacancy 等の構造を決定する上で大きく貢献した[5,6]。したがって、本研究において対象とする P, W, Ta といったダイヤモンド中の不純物の電子状態や構造の決定に大きく貢献すると考える。

まず、図 2-1 のように外部磁場中に置かれた試料中に存在する電子スピンのハミルトニアン¹の導出を行う。電子のスピン角運動量 \mathbf{S} と電子スピンの磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}_S$ とは以下の関係となっている。

$$\boldsymbol{\mu}_S = -g\mu_B\mathbf{S} \quad (2-1)$$

μ_B はボーア磁子、 g は比例定数で g 値と呼ばれる。磁気モーメントが磁場 \mathbf{B} の中に置かれているとき、磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}_S$ に関する古典的なエネルギー U は以下の式で表される。

$$U = -\boldsymbol{\mu}_S \cdot \mathbf{B} \quad (2-2)$$

エネルギー U は磁気モーメントと磁場の内積で表される連続的な値をとる一方で、量子論では固有の値を取ることが一般的に考えられる。式(2-1)を式(2-2)に代入することで得られるゼーマンハミルトニアンの固有値は電子スピン演算子 \mathbf{S} の磁気量子数 m_S で決まることがわかり、ハミルトニアンは以下の式で表される。

$$\mathcal{H} = Sg\mu_B B \quad (2-3)$$

すると、磁気量子数 m_S を使って固有エネルギーは

$$E = m_S g \mu_B B \quad (2-4)$$

で表される。電子スピン 1 個 ($S=1/2$) の場合は、 $m_S = S, S-1, \dots, -S+1, -S$ より、

$$E = \pm \frac{1}{2} g \mu_B B \quad (2-5)$$

である。これは、外部磁場の印加によって $m_S = \pm 1/2$ の時間反転対称性の要請から来るクラマース縮退が解かれることを意味する。このような外部磁場による電子スピンのエネルギー分裂をゼーマン分裂、式(2-3)のハミルトニアンをハミルトニアンの電子ゼーマン項と呼ぶ。ゼーマン分裂の模式図を図 2-1(a)に示した。ここで、準位間のエネルギー差を ΔE とすると、

$$\Delta E = g\mu_B B \quad (2-6)$$

となる。これをゼーマンエネルギーと呼ぶ。電子スピンの外部磁場中に置かれたとき、ゼーマン分裂によって電子スピンの向き方向に対応して 2 値のエネルギーをとると解釈することができる。

外部磁場の下で、電子スピンは古典論での磁化の運動である外部磁場を中心とした歳差運動を行っていると考えることができ、その歳差運動の角振動数と照射される電磁波の振動磁場の周波数が一致するとき電磁波のエネルギーの吸収が起こり電子スピンは励起する。このような電子スピンの歳差運動と振動磁場の共鳴が電子スピン共鳴であると理解できる。この励起は図 2 (b)に示すようなゼーマン分裂した準位間の遷移で、許容遷移 $\Delta m_S = 1$ に従う。この遷移は一般的には磁気双極子遷移と呼ばれ、プランク定数 h とマイクロ波周波

数 ν を用いて、マイクロ波の強度を H_1 、マイクロ波の進行方向に対するスピン演算子を \widehat{S}_x 、クラマース縮退が磁場 \mathbf{B} によって分裂した際の準位をそれぞれ ψ_1 、 ψ_2 とすれば磁気双極子遷移確率は以下の式で表される。

$$P_{12} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle \psi_2 | g\mu_B H_1 \widehat{S}_x | \psi_1 \rangle|^2 \delta(g\mu_B B - h\nu) \quad (2-7)$$

よって、上式の確立が 0 とならないのはクロネッカーの δ の引数が 0 の時のみなので共鳴条件式は

$$h\nu = g\mu_B B_0 \quad (2-8)$$

となる。共鳴が起きる磁場を特に共鳴磁場 (B_0) と呼ぶ。この式に従って $S \neq 0$ の場合に限り電子スピンの遷移が起こる。以降、超微細分裂項と微細分裂項を考慮した際の共鳴磁場も B_0 とする。

以上が EPR の基本原理である。次に、EPR の測定手法と EPR スペクトルの特徴について説明する。式(2-7)の h と μ_B はそれぞれプランク定数、ボーア磁子である。 g は電子スピンを特徴付ける無次元量である。ゆえに、EPR スペクトルは g 値とマイクロ波周波数 ν と外部磁場 \mathbf{B} によって決まる。ただし、本研究では ν を固定し、磁場を掃引する。さらに実際の EPR 信号の検出には、評価試料を挿入する光学共振器 (キャビティ) の Q 値の変化を捉える。キャビティ内部は共振回路になっており、試料形状や他の環境に応じて照射したマイクロ波周波数と共振してマイクロ波周波数の定常波を作る。キャビティ内の共振回路から得られるインピーダンスは外部磁場を印加した際に上記の共鳴条件の下で大きな変化を示す。この変化が Q 値の変化である。故にマイクロ波をキャビティ内で共振させると、周波数を横軸、キャビティのインピーダンスを縦軸にとって、図 2-2 のような共振曲線が現れる。このとき共振器の Q 値は次の式で表される。

$$Q = \Delta\nu/\nu_0 \quad (2-9)$$

ただし、 ν_0 はキャビティに固有の共振周波数、 $\Delta\nu$ は図 2-2 (a) のように定義される全半値幅である。本研究で用いた Burker 社の SHQ キャビティは、試料が挿入されていないブランク状態では Q 値は $\sim 10^4$ であるが、高濃度ドーパント半導体や伝導度の高い金属が挿入された場合はマイクロ波の誘電損失により Q 値が急激に低下する。本研究で用いるダイヤモンド薄膜試料は伝導性が低いいため、 Q 値としてはブランクの状況の時と同程度であった。

実際の実験では電子スピン共鳴の発生によって、キャビティの共振器に内蔵するマイクロ波エネルギーが電子スピン共鳴に移行するためマイクロ波の Q 値が変化する。この Q 値変化が EPR 信号である。よって誘電損失によって Q 値変化が小さくなる場合は検出される EPR 信号が小さくなり、後述するスピンの絶対定量が過小評価されてしまう。それを補正するためにバックグラウンドの石英管から発生する E' センターの信号強度を用いる。

一般的には、EPR 信号の検出に高感度検出と高い信号-ノイズ比 (S/N) を目的としたロックイン検出を使う。EPR のロックイン検出では磁場変調を用いて Q 値変化をとらえる。変調周波数は一般的な電子スピンのフリップ・フロップ運動の時間と同オーダーの 100 kHz がよく用いられる。ロックイン検出で得られる EPR 信号は、一般的な分光法で見られる吸収形ではなく、図 2-2 (b) のような一次微分形となる。吸収形の場合には信号の頂点、一次微分形の場合にはベースラインと信号の交点が共鳴磁場となる。

EPR は電子スピンを検出しているため、吸収形の信号の面積は試料中のスピンの個数に比例する。ゆえに、標準試料を用いて信号の面積を比較することで、電子スピンの絶対定量が可能である。本研究では標準試料として硫酸銅五水和物 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) を使用した。この物質は 1 分子あたり 1 つの電子スピンを持つため、使用する試料片の質量から分子数を計算して電子スピンの個数 $N_{\text{spin},0}$ を求めた。また、EPR 信号強度はゼーマ

ン分裂した電子スピンの準位の状態密度の差である磁化に比例する。常磁性体の磁化は通常、キュリー則に従い温度 T に反比例するので、密度を求める際には EPR 信号強度を温度で規格化する。また、ロックイン検出の際に利用する 100 kHz の磁場変調幅（変調幅、modulation amplitude）MA は EPR 信号強度を増大させるので、MA による EPR 信号強度の規格化も行う。最後に、EPR 信号強度はマイクロ波によるスピン遷移の飽和現象が起こるまではマイクロ波パワー MP の平方根に比例することが原理的にわかっているので、上記した 3 つの EPR 信号の規格化を行うことによって、ある EPR 実験で検出した電子スピンの個数 N_{spin} は次の式で表される。

$$N_{\text{spin}} = \frac{I}{I_0} \left(\frac{MP}{MP_0} \right)^{1/2} \frac{MA}{MA_0} \frac{T}{T_0} \times N_{\text{spin},0} \quad (2-10)$$

ただし、 I は一次微分形 EPR 信号の 2 回積分値を意味する。下付きで 0 がついている記号は標準試料である硫酸銅五水和物 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) を測定したときの EPR 測定条件を示している。本研究ではまた、上述したように試料の伝導性や形状によって発生する Q 値の誘電損失によって定量する EPR センターの信号強度は小さくなる場合がある。その場合は試料の周りにある二重石英管から発生する SiO_2 由来の E' センターの信号強度を補正に用いる。本研究において用いるのはダイヤモンドのため、ドーピングを行っても伝導性は他のドーピングされた半導体の伝導性に比べて大きくはない。そのため、Q 値としてはブランクの状況の時と同程度である $Q = 10000 \sim 12000$ を記録した。よって、定量の際には補正は行っていない。

2-2. g 値の概要

式(2-7)に表される共鳴条件には g 値 (gyromagnetic factor) という因子が入っている。式(2-1)によると、g 値とは電子スピンを磁気モーメントに変換するときの比例定数である。g 値はディラック方程式から導出される値で、量子電磁力学まで考慮すると 2 からわずかにずれた値をとる。その値は、自由電子の場合 2.00231930436183（小数点以下 14 桁まで）であると実験で正確に求められている。電子が原子核の周りを運動している場合、g 値はスピン-軌道相互作用を受けて 2.0023 からさらにずれる。そのずれは欠陥の結晶対称性を反映して、外部磁場の印加方向に依存する。g 値が外部磁場の印加方向によって値を変える時、g 値は異方性を持つ。g 値の異方性を考慮すると、式(2-3)のハミルトニアンは次のように変更される。

$$\mathcal{H} = \mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{B} \quad (2-11)$$

ただし、 \mathbf{g} はテンソル表記された g 値である。スピンハミルトニアンと言ったとき、普通はテンソル表記されたこちらのハミルトニアンを指す。

g テンソルは、任意の XYZ 座標系で外部磁場を決めると次のように表される。

$$\mathbf{g} = \begin{pmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{pmatrix} \quad (2-12)$$

このままでは解析が煩雑になるので、g テンソルを対角化して解析に用いるのが一般的である。EPR 実験において対角化は、外部磁場を任意の XYZ 座標系（実験系）から g 値の主軸座標系 xyz へ回転変換することを意味する。つまり、外部磁場を印加する方向をうまく選んで主軸を決めると、g テンソルは対角化される。このとき、主値 g_x, g_y, g_z を用いて g テンソルは次のように表される。

$$\mathbf{g} = \begin{pmatrix} g_x & & \\ & g_y & \\ & & g_z \end{pmatrix} \quad (2-13)$$

本研究の評価対象であるダイヤモンドのような立方晶の EPR 実験では一般的に[100]を X 軸、[011]を Y 軸、[0-11]を Z 軸に選び、主軸座標系 xyz をオイラー角(α, β, γ)で定義する。式(2-12)のように g テンソルを決定し、外部磁場の方向ベクトルが z 軸からの変位角 θ と φ で表されるとすると、次の式で有効 g 値が得られる。

$$g = \sqrt{g_x^2 \sin^2 \theta \cos^2 \varphi + g_y^2 \sin^2 \theta \sin^2 \varphi + g_z^2 \cos^2 \theta} \quad (2-14)$$

有効 g 値が実験から得られる g 値である。また、欠陥の構造が z 軸に対して回転対称であるとき (x 方向と y 方向が等価なとき)、g テンソルは欠陥の対称性を反映して $g_x = g_y$ となる。このとき、 $g_z = g_{\parallel}$ かつ $g_x = g_y = g_{\perp}$ として次のように g テンソルを変形する。

$$\mathbf{g} = \begin{pmatrix} g_{\perp} & & \\ & g_{\perp} & \\ & & g_{\parallel} \end{pmatrix} \quad (2-15)$$

また、式(2-13)は次のように変形される。

$$g = \sqrt{g_{\perp}^2 \sin^2 \theta + g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta} \quad (2-16)$$

式(2-13)および(2-15)を見ると、有効 g 値は θ 方向に 90°周期を持つことがわかる。ゆえに、xyz 座標系において回転実験を $\theta=0^\circ$ から 90°まで行うことで、g テンソルの対角成分が得られる。ただし、欠陥の構造が C_{3v} や D_{2d} といった軸対称でない場合には、 φ を 90°変えて回転実験 (z \rightarrow x と z \rightarrow y) を行わなければ g テンソルの全ての成分を得ることはできない

ダイヤモンドのようなダイヤモンド型結晶構造を有する結晶は[111]や[100]結晶軸に対してそれぞれ 3 回回転、2 回回転対称である。ゆえに、ダイヤモンド結晶中の欠陥を EPR で評価する際には、外部磁場 \mathbf{B} をこのような結晶軸へ向けた状態で[110]や[$\bar{1}\bar{1}2$]結晶軸を含むような回転面で磁場の方向を変えていく実験を行うと、少ないサイトの分裂を伴う EPR センターの共鳴磁場の外部磁場方向に対する変化を見ることができる。この変化を示したものを角度パターンと呼ぶ。例えば後半で説明を行う図 2-3 で得られるような共鳴磁場の角度パターンから欠陥の C_{3v} 対称性を決定することが可能である。信号位置の角度依存性を角度マップと呼ぶこともある。g 値が異方性となる様子を Ni とダイヤモンド中の V_2 との複合欠陥である NE4 センターを例に挙げて説明する[7]。

NE4 センターは Ni がダイヤモンド中の V_2 の真ん中に位置する複合欠陥である。ダイヤモンド中の 2 個の連続した C 原子を抜く場合の数は 4 通りであるため、N4 センターも 4 通り出現する。この違いをサイトが異なると一般的にいう。各サイトの原子構造を図 2-3 の右に示す。いずれのサイトも立方晶の[111]結晶軸が C_{3v} 対称軸であり、NE4 センターの g テンソルは式(2-14)で表される。先行研究によると、N4 センターの g 値は $g_{\parallel} = 2.0227, g_{\perp} = 2.0988$ である[4]。これらの g テンソルから得られた共鳴磁場の角度依存性を図 2-3 に示す。図の実線の色分けは各サイトの共鳴磁場の角度パターンを示している。

g 値の異方性はスピン-軌道相互作用によって生じるものである。スピン-軌道相互作用は一般的に原子番号と軌道角量子数が大きいほど大きくなる傾向にある。したがって、g 値の異方性からは電子スピンの局在している原子の種類を推測することができる。ダイヤモンドにおいては、g 値の異方性が強ければ Ni などの不純物元素に波動関数が局在した欠陥であると推測でき、異方性が小さい、あるいは等方的であればスピン軌道相互作用が小さい C に波動関数が局在した欠陥であると推測できる。

以上 EPR 測定では、外部磁場を結晶軸に対して回転させることで欠陥の対称性を知ることができ、その異

方性の大きさから欠陥に関連する原子がCか不純物元素か判別することができる。ただし、これだけでは欠陥の微視的構造の同定には至らない。同定には次に紹介する超微細構造や微細構造を求めることが重要である。特に、超微細構造を示すAテンソルを決定できれば、欠陥の同定を行うことができる。

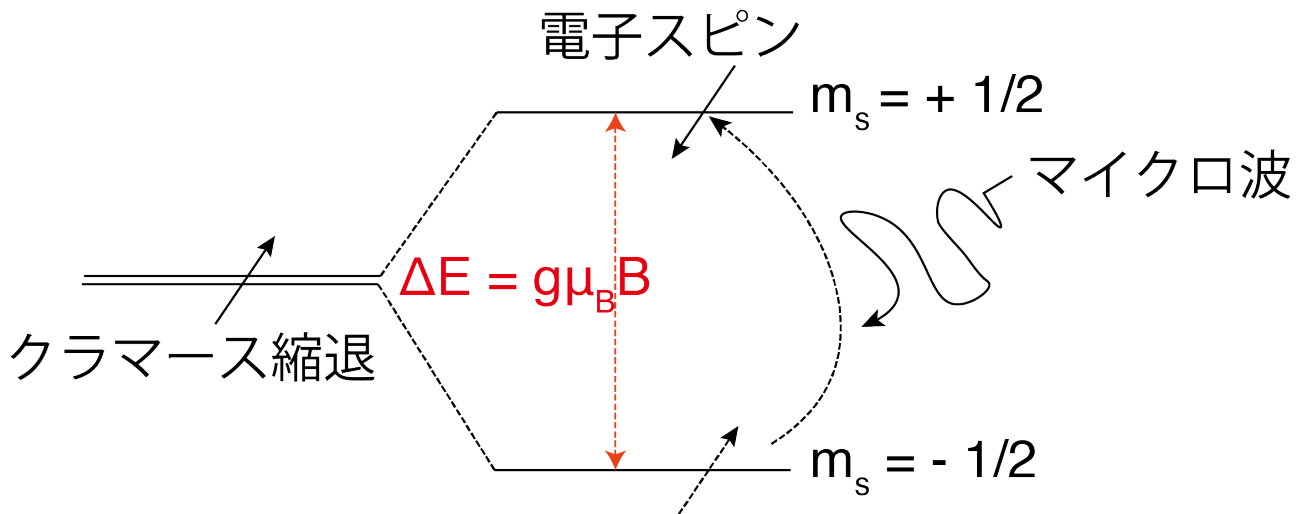


図 2-1 EPR の原理

電子スピンのクラマース縮退準位が外部磁場によってゼーマン分裂し、マイクロ波のエネルギーを吸収して黒点線矢印で示す磁気双極子遷移を行う。このマイクロ波のエネルギーはキャビティの共振器回路が有するエネルギーであり、磁気双極子遷移の度に共振回路インピーダンスの変化をもたらす。

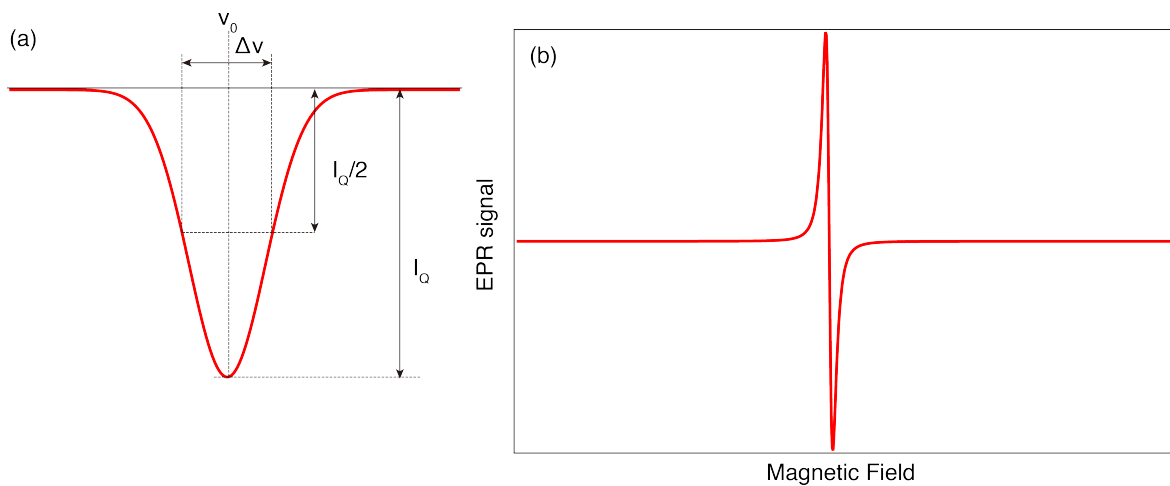


図 2-2 キャビティの Q ディップの模式図とロックイン検出で得られる 1 次微分系の EPR 信号

(a) ν_0 は共振周波数、 $\Delta\nu$ は Q ディップの全半値幅である。全半値幅は Q ディップの強度 I_0 から求められる。 $\Delta\nu/\nu_0$ が印加している試料に対するマイクロ波の吸収効率を表しており、それを Q 値と呼んでいる。この Q 値は本研究で使用したダイヤモンド試料において 10000~12000 程度出ており、これは誘電損失のないブランク状態での Q 値と同程度である。よってマイクロ波は十分に EPR 共鳴にのみ使われていると考えることができる。(b) ロックイン検出の際に得られる 1 次微分形の EPR 信号である。

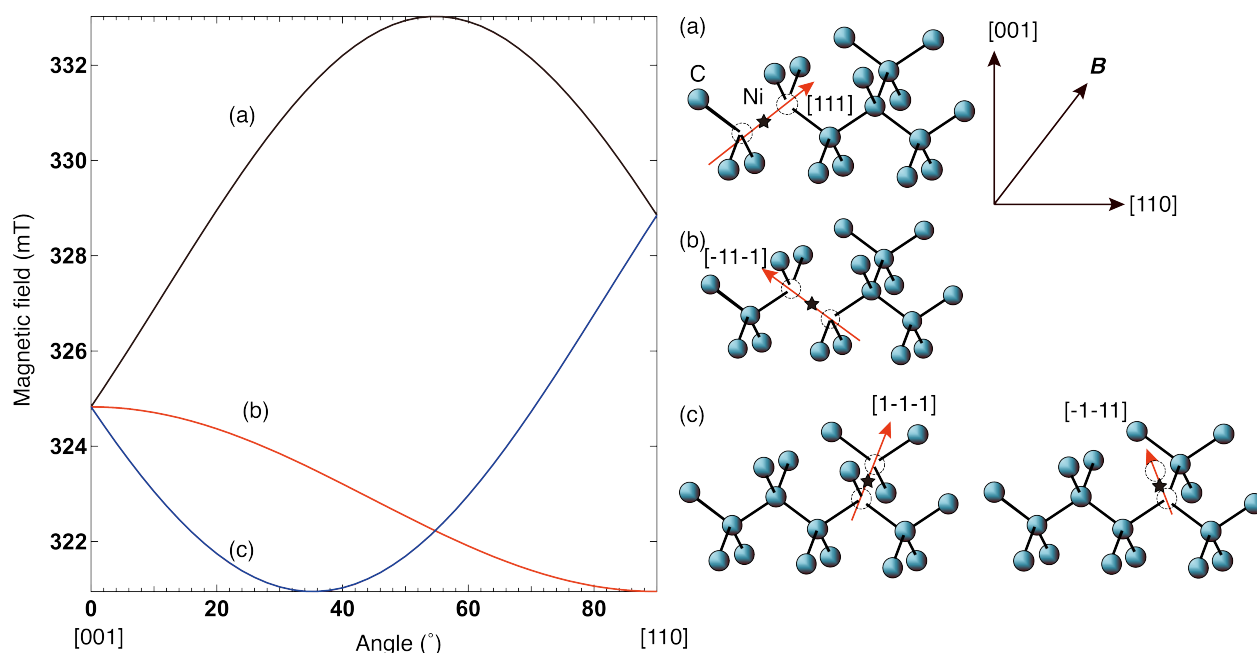


図 2-3 NE4 センターの電子スピン共鳴磁場の角度依存性と各サイトの NE4 センター原子構造[4]

Ni はダイヤモンドの V_2 と複合した欠陥が起源であり、EPR センターとしては4つのサイトが存在する。外部磁場 B を[001]から[110]に回転した際には共鳴磁場が4つのサイトで縮退した状態から3つの共鳴磁場に分裂する。(a):[111]結晶軸方向に $V-Ni-V$ を形成したサイト、(b):[-11-1]結晶軸方向に $V-Ni-V$ を形成したサイト、(c):[1-1-1]及び[-1-11]結晶軸方向に $V-Ni-V$ を形成したサイトが重なっている。

2-3. 超微細相互作用 (hyperfine interaction) の概要

電子スピンの磁気モーメントなので、電子スピン単体の EPR 信号は、周りの環境にある原子核起源の核スピンと電子スピンの相互作用である超微細相互作用により、ゼーマン分裂によって発生する EPR 信号に加えて超微細分裂信号が発現する。この超微細分裂信号の解析から原子核の種類や原子核に局在する波動関数の情報を抽出することができる。よって、超微細分裂信号の検出は欠陥同定に必要不可欠である。

電子スピンと核スピンの相互作用である超微細相互作用はテンソルであり、理論的には等方的成分は以下の、

$$A_0 = \frac{4\pi\gamma_N\mu_B\hbar^2}{S} |\psi(0)|^2 \quad (2-17)$$

という表式で書かれる。ここで、 γ_N はある核スピンの核磁気回転比であり、 S は電子スピン数である。 $\psi(0)$ は核の中心における電子の波動関数の振幅である。この等方的な成分はフェルミ接触項と呼ばれる。また、異方的なテンソルの成分は、以下の表式で書かれる。

$$A_{ij} = \frac{\gamma_N\mu_B\hbar^2}{3S} \int |\psi(0)|^2 \frac{3r_i r_j - r^2 \cdot \delta_{ij}}{r^5} d^3r \quad (2-18)$$

ここで、 $i, j = x, y, z$ である。この項は電子スピンと核スピンの磁氣的相互作用を表しているため、磁気双極子相互作用項と呼ばれる。以上説明した超微細テンソル成分をまとめて \mathbf{A} と表すと電子スピンと核スピンの超微

細相互作用のハミルトニアンは式(2-16)のハミルトニアンで書くことができる。

$$\mathcal{H} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I} \quad (2-19)$$

ただし、 \mathbf{I} は核スピン演算子である。超微細相互作用に関わるハミルトニアンは式(2-10)のゼーマン項と区別して超微細項呼ばれ、超微細相互作用が生じると、ゼーマン分裂した電子スピンの準位はさらに分裂することになる。 $S = 1/2$ かつ $I = 1/2$ の場合を図 2-4(a)に示す。電子スピンの磁気量子数 $m_s = \pm 1/2$ と核スピンの磁気量子数 $m_I = \pm 1/2$ に対応して 4 つの準位が形成されていることが分かる。このような超微細相互作用による準位の分裂を、超微細分裂と呼ぶ。4 つある準位のうち、マイクロ波との共鳴によって電子スピンと核スピンの遷移するのは許容遷移 $\Delta m_s = 1$ 及び $\Delta m_I = 0$ が同時に満たされる時である。その時のゼーマンエネルギーは $I = 1/2$ の場合には次のように記述される。

$$\Delta E = \mu_B g B_0 \pm m_I A = \mu_B g B_0 \pm \frac{1}{2} A \quad (2-20)$$

超微細分裂項を考慮した時の共鳴磁場 B' に注目すると、

$$B' = B_0 \pm \frac{1}{2} \frac{A}{\mu_B g} \quad (2-21)$$

である。 B' は超微細相互作用がある場合の共鳴磁場で、 B はゼーマン項のみを考えた場合の共鳴磁場である。この式によれば、核スピン $I = 1/2$ に由来する超微細相互作用が生じると、信号は 2 本に分裂する。2 本の信号の共鳴磁場の差をとると、信号の分裂幅は $A/\mu_B g$ であり、マイクロ波周波数に依存しないことがわかる。

上で述べた超微細相互作用は $I = 1/2$ の場合である。ダイヤモンド中の欠陥でよく現れる $I = 1/2$ の核スピンを有する原子には ^1H 、 ^{13}C 、 ^{31}P などが挙げられる。また、 $I = 1/2$ 以外の原子としては、 $I = 1$ である ^{14}N がある。 ^{14}N の超微細分裂信号は置換 N の欠陥である PI センターで観測される。核スピン I に対して m_I は $m_I = I, I-1, \dots, -I+1, -I$ の値をとるので、 $I = 1$ の場合、 $m_I = +1, 0, -1$ に対応して合計 6 つ (3 対) の準位が生じる。ゆえに、信号の本数は 3 本となる。その様子を図 2-4(b)に示した。これを一般化すると、核スピン I による超微細相互作用を受けると、EPR 信号は $2I+1$ 本に分裂する。

また、核スピンを有している同位体の自然存在比が 100%でない場合には、EPR 信号の本数は $2nI+1$ 本に一致しない。たとえば、 ^{13}C は $I = 1/2$ の核スピンを持つ原子なので、EPR 信号は 2 本に分裂する。しかし、これらの同位体の自然存在比はそれぞれ 1.11%なので、信号のすべてが分裂するわけではなく、C を例にとると、 ^{13}C ($I = 0$ 、自然存在比 98.9%) を起源とする信号を中心として、両脇に ^{13}C ($I = 1/2$ 、自然存在比 1.1%) を起源とした小さな超微細分裂信号 2 本が出現する。これらの信号の強度比は 0.55 : 98.9 : 0.55 である。本研究で対象とするダイヤモンド中の不純物である ^{31}P 、 ^{183}W 及び ^{181}Ta の超微細分裂信号も含めて図 2-5 に示す。このように、超微細分裂信号の強度比と分裂本数より、電子スピンが局在している原子の種類を決定することが可能になる。

超微細分裂信号を検出した場合は超微細分裂信号の角度依存性を求める。超微細結合定数 A は g 値同様、テンソル量で表され、主軸座標系を欠陥の波動関数の主軸方向に選ぶと次の式のように対角成分のみで表せる。

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} A_x & & \\ & A_y & \\ & & A_z \end{pmatrix} \quad (2-22)$$

また、 A テンソルは波動関数分布を反映しているため、波動関数分布が軸対称性を持つときには g テンソル

と同様に $A_x = A_y = A_{\perp}$ かつ $A_z = A_{\parallel}$ として、次のように表すことができる。

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} A_{\perp} & & \\ & A_{\perp} & \\ & & A_{\parallel} \end{pmatrix} \quad (2-23)$$

\mathbf{A} テンソルが式(2-22)で表されるのは、波動関数が s 軌道と p_z 軌道あるいは d_z 軌道で与えられる軸対称性を有する場合である。一方、波動関数に p_z 以外に p_x や p_y などの成分もある場合には、 $A_x \neq A_y$ となるので \mathbf{A} テンソルは式(2-21)で表される。ダイヤモンドに関していえば、欠陥の波動関数が軸対称性である C_{3v} や D_{2d} 対称性を有している場合には式(2-22)を用いる。以下に、波動関数が s 軌道と p_z 軌道の線型結合のみで与えられる場合に、式(2-22)の \mathbf{A} テンソルを用いて欠陥の波動関数がどのように明らかになるかを説明する。

超微細相互作用は、核スピンと s 軌道の電子スピン間の相互作用からなる等方的なフェルミ接触項と、核スピンと p 軌道・ d 軌道の電子スピン間の相互作用からなる異方的な磁気双極相互作用項の足し合わせとなっている。フェルミ接触項と磁気双極相互作用項は超微細分裂幅とその幅の角度依存性に反映される。核スピンの局在する電子スピンの密度 (s 軌道と p 軌道の合計) が大きいほど分裂幅は大きくなり、かつ磁気双極相互作用項の寄与が大きいほど (核スピんに存在する波動関数の p 軌道成分が大きい場合) 分裂幅の角度依存性は大きくなる。したがって、超微細分裂信号の角度依存性から \mathbf{A} テンソルを求め、波動関数の s 軌道と p 軌道の局在率を定量することによって電子スピンの波動関数を決定することができる。続いて、具体的に実験で得られる超微細分裂信号や超微細分裂幅の角度依存性からどのように波動関数を決定するかを説明する。まず、磁気双極相互作用項 (p 軌道に存在する電子スピンと核スピンの超微細相互作用) について説明を行う。波動関数の p 軌道は図 2-6 (a)(b)の水色の領域で示されるような原子の核を中心にして、特定の方向に広がった空間分布を有しており、まず、外部磁場 \mathbf{B} が p 軌道の広がっている方向に並行に印加されている場合を考える。核磁気モーメントは外部磁場 \mathbf{B} と並行に向くため、核スピンが作る局所磁場と p 軌道の関係は図 2-6 (a)のようになる。その際、核スピンから出る磁力線は p 軌道の中で最も密になり、波動関数に存在する電子スピンは核スピンによる局所磁場の影響を最も強く受け、超微細相互作用は最大となり、同時に超微細分裂信号の分裂幅が最大になる。外部磁場が核スピンに対して並行に印加された状態から θ だけ傾けた際の分裂幅は $(1 - 3\cos^2\theta)$ に比例する。これは核スピンからの磁気双極子相互作用の $(1 - 3\cos^2\theta)$ 因子のためである。よって、 $\theta = 54.7^\circ$ で分裂幅の磁気双極子相互作用項の成分は 0 となり、この時の分裂幅は等方的なフェルミ接触項のみになることが分かる。さらに、外部磁場 \mathbf{B} を p 軌道の広がっている方向に垂直に印加されている場合を考える。 $\theta = 54.7^\circ$ からさらに外部磁場を倒すと再び超微細相互作用が生じ始める。ただし超微細結合定数の符号は反転する。このまま外部磁場を p 軌道に垂直になるまで倒し続けた場合には核スピンモーメントも p 軌道と垂直になる。その様子を図 2-6(b)に示す。このとき、磁力線の最も疎な部分が p 軌道と重なるようになるため、超微細相互作用は最小 (=超微細分裂信号の分裂幅が最小) となる。以上をまとめると、外部磁場が p 軌道に平行な時に超微細相互作用が最も大きく、垂直な時に超微細相互作用が最も小さくなることが分かる。次に、等方性項 (s 軌道に存在する電子スピンと核スピンの超微細相互作用) について説明する。 s 軌道の波動関数は図 2-6 (c)に示すように原子の核を中心にして球状であるため、外部磁場 \mathbf{B} の印加方向によらず超微細相互作用の大きさは一定となることが分かる。一般的に s 軌道の波動関数の振幅は原子核の中心において最大値をとるので、フェルミ接触項において中心における電子スピンと核スピンの超微細相互作用が支配的となる。このことから、等方的な相互作用のことをフェルミ接触項と呼ぶ。

続いて、フェルミ接触項と磁気双極相互作用項をそれぞれ a 、 b と定義し、超微細結合定数は次の式で表現

できる。

$$A = a + b(3\cos^2\theta - 1) \quad (2-24)$$

ただし、 θ は p 軌道と磁場のなす角である。上記の説明のように、磁気双極相互作用項にかかる $(3\cos^2\theta - 1)$ は核スピンの作る双極子磁場に起因する。そして、(2-23)式を用いて、 $\theta = 0^\circ$ および 90° の時の超微細結合定数 A_{\parallel} と A_{\perp} は次の式で表現できる。

$$A_{\parallel} = a + 2b \quad (2-25)$$

$$A_{\perp} = a - b \quad (2-26)$$

欠陥の対称性が C_{3v} の場合には、波動関数は回転対称になって式(2-22)の A テンソルで表される。

次に、ダイヤモンド中の不純物で最も含有される格子サイトの N 欠陥である P_1 センターにおける1個の ^{14}N 超微細分裂信号を例として紹介する。超微細分裂信号の角度依存性を図2-9に示す。超微細結合定数は、 $A_{\parallel} = 4.08 \text{ mT}$, $A_{\perp} = 2.92 \text{ mT}$ であることが分かっている[6]。図2-7を見ると、 $\theta = 0^\circ$ (外部磁場 B が $[111]$ 結晶軸方向に並行に印加された場合)で図2-7(a)で示す P_1 センターのサイトは超微細分裂が最大となり、その方向から $\theta = 54.75^\circ$ だけ外部磁場 B を回転させたときに、超微細分裂の磁気双極子相互作用の成分が0となる。さらに、 $\theta = 90^\circ$ で(外部磁場 B が $[\bar{1}\bar{1}2]$ 結晶軸方向に並行に印加された場合)超微細分裂幅最小となっていることがわかる。また、 P_1 センターにおいては図2-9(b), (c)に示す(a)とは異なる結晶軸方向を ^{14}N の p 軌道として持つ P_1 センターのサイトがある。図2-7(a)の ^{14}N に関する超微細分裂が最大、最小になる時には図2-7(b), (c)のサイトの超微細分裂は当然、最大、最小にはならない。結果として、複数のサイトを有する欠陥構造の超微細分裂の外部磁場 B に関する角度依存性をとった場合には、図2-9に示すように複数本の超微細分裂が発生する。

超微細結合定数は、 s 軌道に関する等方的なフェルミ接触項 A_{iso} と p 軌道や d 軌道に関する異方的な磁気双極相互作用項 A_{aniso} の和で表すことができた。これらの値はそれぞれの軌道に局在する電子密度に比例するので、実験値と理論値を比較することで s 軌道、 p 軌道の電子密度(局在率)を得られる。電子密度を求めるためには、フェルミ接触項と磁気双極相互作用項の実験値を a , b と定義すると式(2-25)と式(2-26)を次のように変形することができる。

$$a = (A_{\parallel} + 2A_{\perp})/3 \quad (2-27)$$

$$b = (A_{\parallel} - A_{\perp})/3 \quad (2-28)$$

この式中の A_{\parallel} , A_{\perp} は実験から得られた超微細結合定数である。電子スピンの100%元素上に存在し、核スピンの超微細相互作用をしている際の超微細結合定数の理論値を a_0 , b_0 とする。そして、 s 軌道と p 軌道の電子密度割合をそれぞれ $\eta^2\alpha^2$, $\eta^2\beta^2$ と定義すると、

$$\eta^2\alpha^2 = a/a_0 \quad (2-29)$$

$$\eta^2\beta^2 = b/b_0 \quad (2-30)$$

となる。 α と β との間には $\alpha^2 + \beta^2 = 100\%$ という関係があり、 η^2 は原子核に局在する電子密度の総量を示す。上述した P_1 センターの場合において、 N の $2s$ 軌道と $2p$ 軌道の電子密度の割合を計算すると、 $\eta^2\alpha^2 = 5.12\%$, $\eta^2\beta^2 = 19.5\%$ となる。この結果から P_1 センターにおいては p 軌道が主要な波動関数成分であることが分かる。このように、EPRセンターに超微細分裂信号を検出しや場合には P_1 センターのように欠陥の波動関数の情報を抽出することができる。また、超微細結合定数は第一原理計算によって理論的に導くことができ、EPRによって得られた実験値と直接比較することができる点から、EPR分光法は微視的構造を同定する際に強力なツールとなる。

ダイヤモンド中の欠陥由来の EPR センターでよく検出される核スピンの超微細結合定数の理論値を表 2-1 に示す。

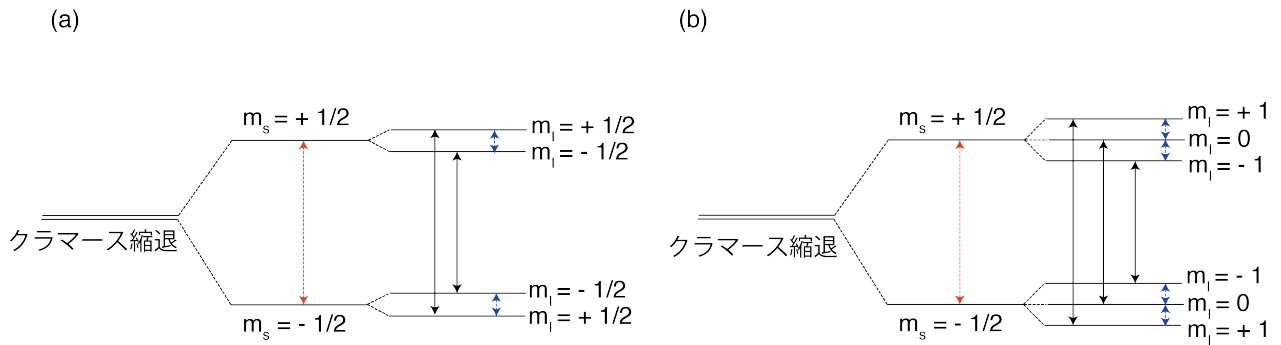


図 2-4 I = 1/2 及び I = 1 核スピンの超微細相互作用がある際の EPR 許容遷移

(a) I = 1/2 の核スピンの超微細相互作用がある時の EPR 遷移。(b) I = 1 の核スピンの超微細相互作用がある時の EPR 遷移。(a),(b)ともに実線矢印は電子スピンと核スピンの許容遷移を表し、赤点線矢印及び青点線矢印はそれぞれ電子スピン、核スピンのゼーマンエネルギーを表している。マイクロ波との共鳴によって電子スピンと核スピンの許容遷移 $\Delta m_s = 1$ 及び $\Delta m_I = 0$ が同時に満たされる時である。

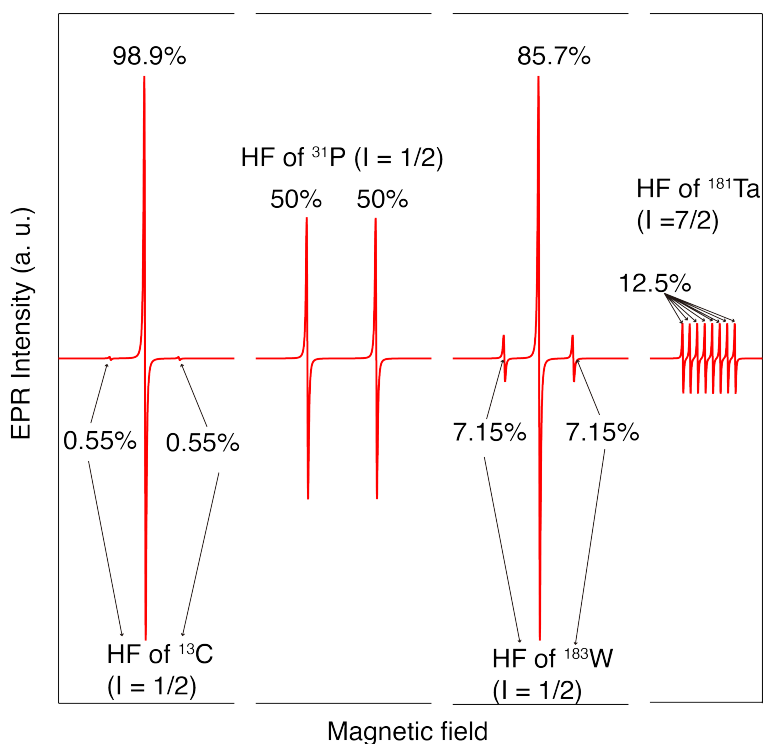


図 2-5 ^{13}C , ^{31}P , ^{183}W , ^{181}Ta の超微細分裂信号

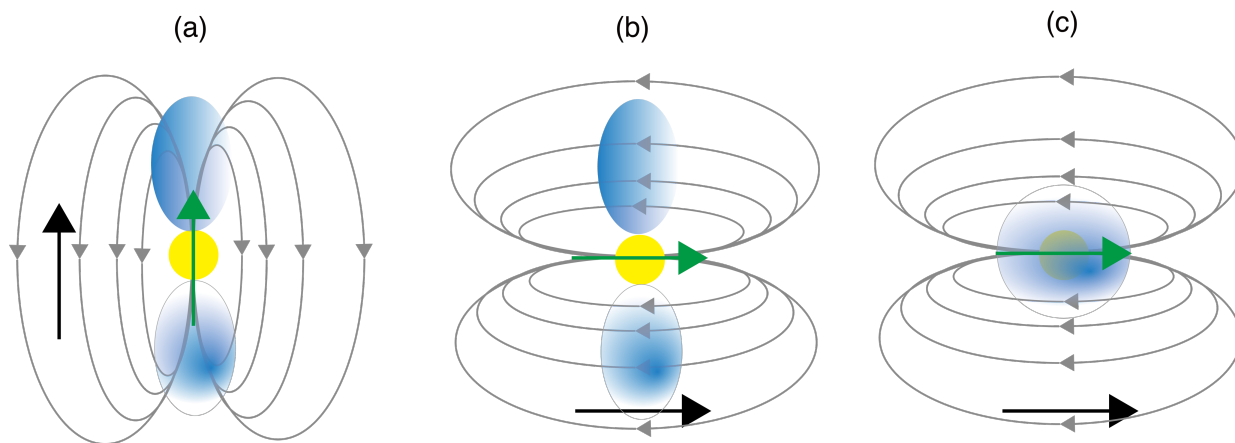


図 2-6 超微細相互作用の外部磁場 B に関する角度依存性

水色の矢印は核スピンの磁気双極子で、矢印付きの実線は核スピンの磁気双極子が作る磁力線を示す。黄色の領域は原子核に局在する波動関数を示している。また、黒矢印は印加している外部磁場 B の方向を示している。(a)と(b)で p 軌道、(c)で s 軌道の場合を表している。(a)と(b)ではそれぞれ、核の磁気双極子が p 軌道の方角に対して平行と垂直になっていることが分かる。

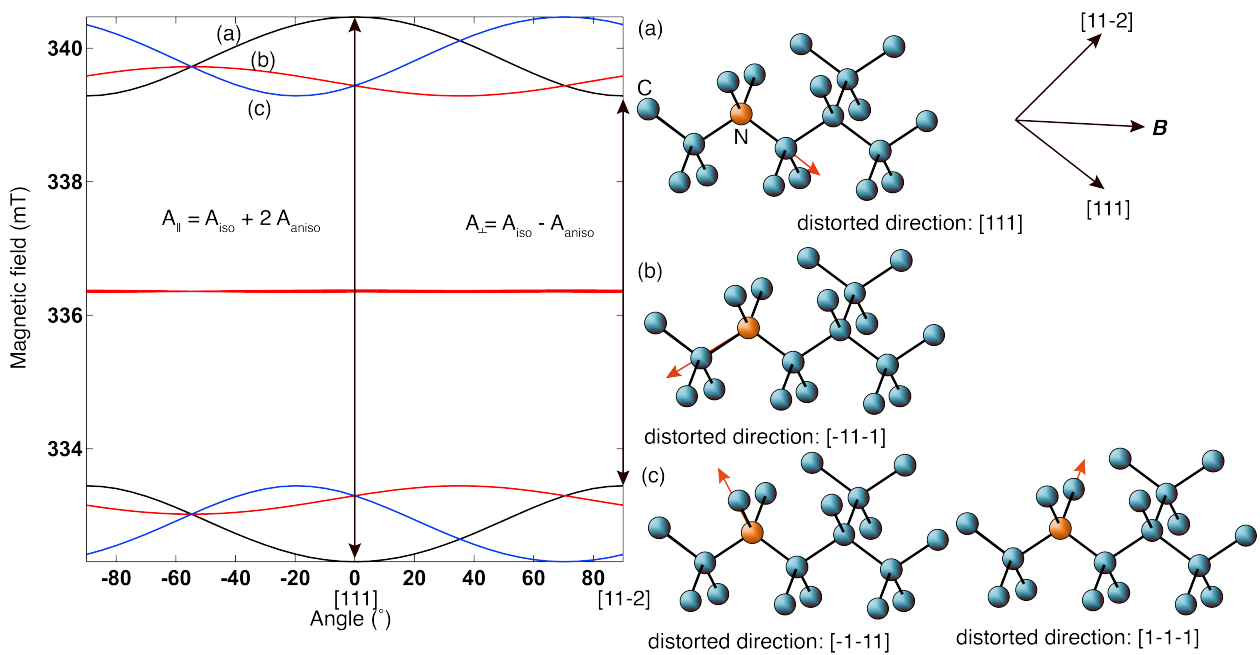


図 2-7 ダイヤモンド中の置換 N 欠陥である PI センターの ^{14}N 超微細分裂共鳴線の角度パターン[6]

表 2-1 主な核スピンの超微細相互作用に関わるパラメーター[3]

核種	自然存在比 (%)	核スピン	軌道	a_0 (mT)	b_0 (mT)
^1H	100	1/2	1s	50.7	--
^{13}C	1.11	1/2	2s, 2p	134.8	3.83
^{14}N	100	1	3s, 3p	64.6	1.98
^{31}P	100	1/2	3s, 3p	474.8	13.1
^{183}W	14.3	1/2	6s, 5d	206.1	2.61
^{181}Ta	99.9877	7/2	6s, 5d	536.0	6.36

2-4. 微細分裂の概要

続いて電子スピン同士の磁氣的相互作用である、微細相互作用について説明する。本研究においては第4章で多くの微細分裂信号を観測することができる。ダイヤモンド中での微細分裂信号の起源として lone pair となっている C のダングリングボンド(DB)の波動関数に存在するスピン対同士の磁気双極子相互作用を考慮することができる。一般的に前節の超微細相互作用よりも微細相互作用の大きさは大きい。これはボーア磁子が核磁子よりも 1000 倍大きいことに起因するからである。

微細相互作用のハミルトニアンは式(2-16)の核スピン演算子を電子スピン演算子に、A テンソルを微細結合定数である D テンソル \mathbf{D} に置き換えることで得られる。

$$\mathcal{H} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} \quad (2-31)$$

ただし、 $S \geq 1$ である。このハミルトニアンは微細分裂項と呼ばれる。電子スピン $S_1 = 1/2$ と $S_2 = 1/2$ が合成された、 $S = 1$ の場合を考えると、 $m_{S_1} = \pm 1, 0$ より電子スピンは図 2-8 のように 3 つの準位に分裂する。電子スピンの磁気双極子の許容遷移は $\Delta m_S = 1$ に従うので、ゼーマンエネルギーは次の式で表される。

$$\Delta E = g\mu_B B_0 \pm D \quad (2-32)$$

微細分裂項を考慮した際の共鳴磁場 B' に注目すると、

$$B' = B_0 \pm \frac{D}{\mu_B g} \quad (2-33)$$

となる。ゆえに、超微細相互作用と同様に EPR 信号の分裂が生じる。共鳴磁場の差をとって、微細相互作用による分裂値は $2D/\mu_B g$ と求められる。

微細分裂の分裂幅は g 値や超微細分裂幅と同様に磁場の印加方向に依存して変化する。 D テンソルも g テンソルや \mathbf{A} テンソルと同様に、欠陥や欠陥の波動関数が有する対称性を反映した主軸座標を選ぶことによって次のように対角化できる。

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} D_x & & \\ & D_y & \\ & & D_z \end{pmatrix} \quad (2-34)$$

D テンソルの主軸は、 $S=1$ の場合には 2 つの電子スピンを結ぶ空間ベクトル \mathbf{r} に平行な方向を主軸 (z 軸) にとる。この時、ベクトル \mathbf{r} に対して EPR で印加する外部磁場 \mathbf{B} とのなす角度を θ とすると、微細分裂の分裂幅の角度 θ の関係は以下のように書ける。

$$D \propto 1 - 3(\cos\theta)^2 \quad (2-35)$$

これは、微細分裂が 2 つの磁気双極子の磁気モーメント同士の磁気双極子相互作用と考えることができるためである。 $\theta=0$ の時はスピン対を結ぶ空間ベクトル \mathbf{r} と磁気モーメントが平行になり、その際には磁気双極子エネルギーが最大になる。また、微細分裂幅 D は電子スピンの感じる双極子場であるので、 $i = x, y, z$ として D_i の各成分を書き下すと以下のようになる。

$$D_x = \frac{\mu_0}{8\pi} g^2 \mu_B^2 \left\langle \frac{1 - 3l_x^2}{r^3} \right\rangle \quad (2-36)$$

$$D_y = \frac{\mu_0}{8\pi} g^2 \mu_B^2 \left\langle \frac{1 - 3l_y^2}{r^3} \right\rangle \quad (2-37)$$

$$D_z = \frac{\mu_0}{8\pi} g^2 \mu_B^2 \left\langle \frac{1 - 3l_z^2}{r^3} \right\rangle \quad (2-38)$$

ただし、 l_i は i の方向余弦である。それぞれの方向余弦の 2 乗の足しあわせは 3 であり、 D テンソルには次の関係がある。

$$\text{Tr}[\mathbf{D}] = 0 \quad (2-39)$$

つまり、 D テンソルの主値は従属であるので、独立な 2 つの変数で表すことができる。2 つの変数を D 、 E とすると、式(2-33)の D テンソルは次のように書き換えられる。

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} \mp \left(\frac{1}{3} D + E \right) & & \\ & \mp \left(\frac{1}{3} D - E \right) & \\ & & \pm \frac{2}{3} D \end{pmatrix} \quad (2-40)$$

今までのテンソルの議論より、欠陥の構造が C_{3v} , D_{2d} , C_{2v} 対称性の場合には $E = 0$ であることがわかる ($D_x = D_y$)。一方、ダイヤモンド結晶中の multi-vacancy でよく見られる [011] 結晶軸を主軸とする単斜晶に起因する C_{1h} 対称性の場合には D テンソルにおいて $E \neq 0$ となる。ゆえに、 D は欠陥構造の軸対称性に、 E は斜方対称性にそれぞれ関係する。欠陥が C_{3v} 対称の場合には、 \mathbf{r} と外部磁場のなす角度を θ として微細結合定数は $(1 - 3\cos^2\theta)$ に比例する。ただし、微細結合定数に等方性項はないため $\theta = 54.7^\circ$ で相互作用は消失し、信号は一本に集約する。ダイヤモンド中の NV センターについて、微細分裂信号の角度依存性を図 2-11 に示す。g 値と D テンソルには、それぞれ $g_{\parallel} = 2.0031$, $g_{\perp} = 2.0029$, $D = 102.5 \text{ mT}$, $E = 0 \text{ mT}$ を用いた。図より、分裂幅が 200mT 以上と、P1 センターで見た超微細分裂幅 (最大で約 6.0 mT) と比べると非常に大きな分裂が生じていることがわかる。また、NV センターの微細分裂信号の角度依存性では [100] 結晶軸に対応する $\theta = 0^\circ$ で信号が一本に集約する (微細相互作用がゼロになる) ことがわかる。一方、NV センターは 6 本の信号で構成されている。これは、2-2 項でも説明した NE4 と同様に NV センターの欠陥の異なるサイトが 4 通りあることに起因して 3 本の信号それぞれが 2 本に分裂して 6 本現れる。

微細結合定数からは、電子スピン間の距離を求めることができる。スピン同士の距離からは欠陥の大きさがわかる。まず、 D を書き下すと、次のようになる。

$$D = \frac{3}{2} D_z = \frac{3}{2} \frac{\mu_0}{8\pi} g^2 \mu_B^2 \left\langle \frac{1 - 3l_z^2}{r^3} \right\rangle \quad (2-41)$$

ただし、 μ_0 は真空の透磁率である。ここで、外部磁場を \mathbf{r} と同じ方向に向けると、 D は次のように変更される。

$$D = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{3}{2} g^2 \mu_B^2 \frac{1}{r^3} \quad (2-42)$$

電子の広がりを無視した点磁気双極子近似で微細相互作用を考えると、式(2-42)の r は電子スピン間の距離を表す。検出した EPR 信号から g 値を求めて、その他の定数を代入すると電子スピン間の距離が得られる。 r を nm 単位で表すと、

$$r = \left(1.391 \frac{g}{|D/g\mu_B|} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2-43)$$

である。

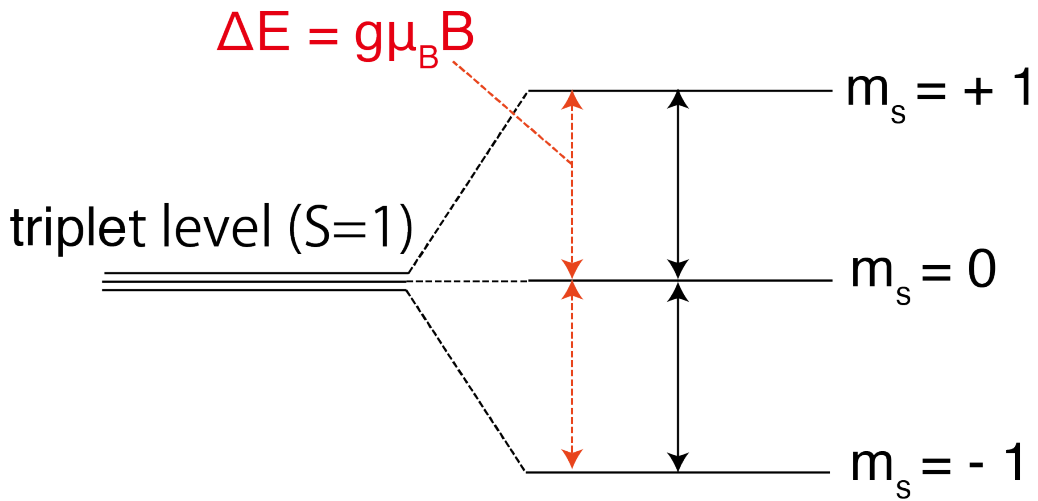


図 2-8 S = 1 における微細分裂相互作用のある際の triplet 電子準位の分裂
赤い点線矢印は磁場 B を印加した際のゼーマンエネルギーであり、黒実線矢印は EPR の許容遷移を表している。S = 1 では 2 つの許容遷移が発生し等強度 2 本の EPR 信号が観測されると考える。

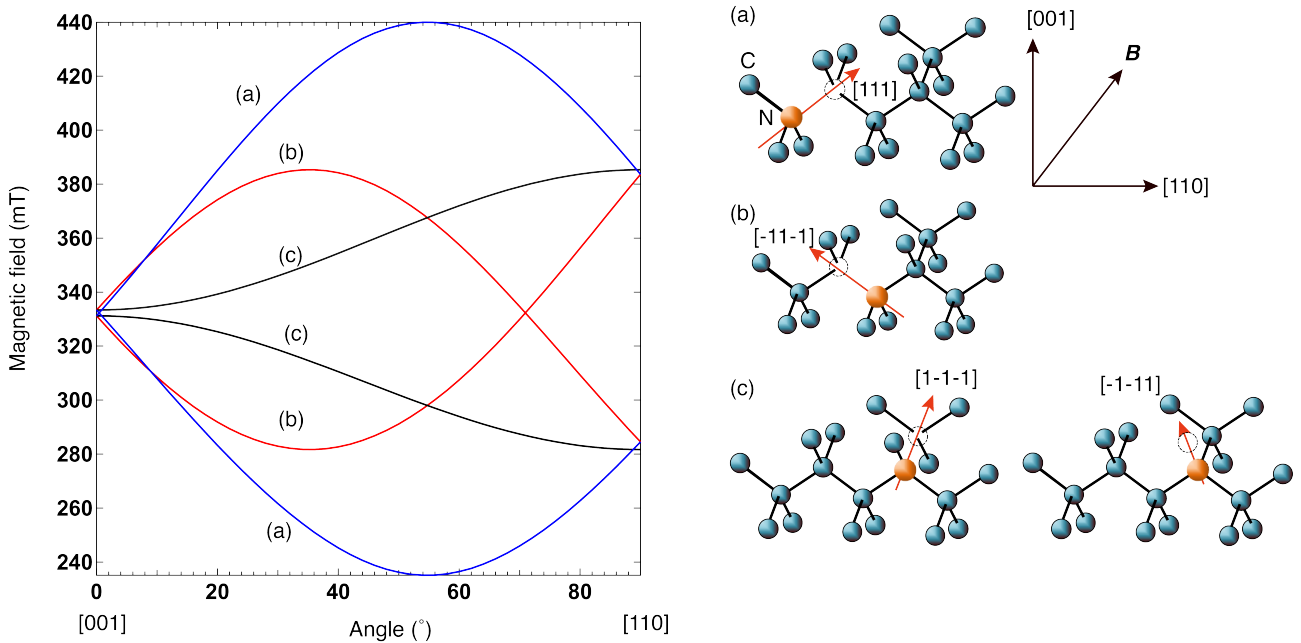


図 2-9 ダイヤモンド中の置換 N と単空孔の複合で欠陥である NV センターの微細分裂信号の角度パターン [6]

2-5. EPR-NMR シミュレーション

前述の通り、g テンソルや超微細テンソル、微細テンソルの角度依存性を知ることは欠陥の起源同定に非常に重要である。ゆえに、実験で得られる EPR スペクトルの共鳴磁場の外部磁場 B に対する角度パターンをスピンハミルトニアン・シミュレーションによって再現する。これによって実験で得られる g テンソル、超

微細テンソル、微細テンソルに関する EPR パラメーターを決定する。本研究で行ったスピンハミルトニアン・シミュレーションには J. A. Weil 等が開発した EPR-NMR[©]と呼ばれるシミュレーターを用いた。図 2-3, 7, 9 は EPR-NMR を用いてシミュレーションした結果である。

EPR-NMR における EPR パラメーターを反映させるインプットファイル:inp ファイルの例を図 2-10 に示す。図に示した inp ファイルに g テンソル、A テンソル及び D テンソルの数値を記載する。作成した inp ファイルを EPR-NMR で実行すると EPR センターの角度パターンが計算される。この時サイトの違う EPR センターの角度パターンを計算するために基準となるサイトの g テンソル、A テンソル、D テンソルに対してダイヤモンド型結晶に由来する 12 種類の対称操作が使われる。

ROADMAP, EPRFD, EULER, ECHO, PRTPROPAR, PLOT=1
 FREQ=9452, AUTONUC, NN=0, NSITE=12

Label:NE4

0.5

2.0227 2.0988 2.0988
 54.7356 0 0

1

1 0 0
 0 1 0
 0 0 1

-1 0 0
 0 0 -1
 0 -1 0

1 0 0
 0 -1 0
 0 0 -1

-1 0 0
 0 0 1
 0 1 0

0 -0.707107 0.707107
 0.707107 -0.5 -0.5
 0.707107 0.5 0.5

0 0.707107 -0.707107
 -0.707107 -0.5 -0.5
 -0.707107 0.5 0.5

0 -0.707107 0.707107
 -0.707107 0.5 0.5
 -0.707107 -0.5 -0.5

0 0.707107 -0.707107
 0.707107 0.5 0.5
 0.707107 -0.5 -0.5

0 0.707107 0.707107
 -0.707107 -0.5 0.5
 0.707107 -0.5 0.5

0 -0.707107 -0.707107
 0.707107 -0.5 0.5
 -0.707107 -0.5 0.5

0 -0.707107 -0.707107
 -0.707107 0.5 -0.5
 0.707107 0.5 -0.5

0 0.707107 0.707107
 0.707107 0.5 -0.5
 -0.707107 0.5 -0.5

0.0 0.0 90.0 0.0
 0.0 90.0 2.0

Coordinate system

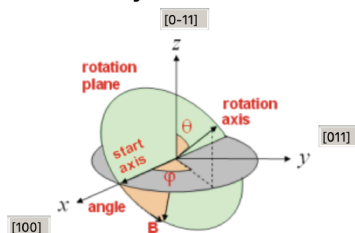


図 2-10 EPR-NMR シミュレーションで用いる inp ファイルの例

2-6. ラマン分光評価に関して

本研究では P ドープダイヤモンド膜について歪みの検出を行なったので、その時に用いた顕微ラマン分光装置のセットアップに関して説明する。尚、ラマン分光評価は産業技術総合研究所の三谷武志博士の協力によって行われた。

2-6-1. ラマン分光とは

ラマン分光法とは、物質に入射した光が原子のフォノンとの相互作用によって散乱されるストークス散乱光を分光するものである。入射光と反射光の差は原子の振動モードに対応している。ダイヤモンドにおけるラマン分光では sp^3 結合(1331 cm^{-1})やグラファイトライクな sp^2 結合(1580 cm^{-1})に対応する振動モードが検出される。それらのラマンスペクトルの強度比や半値幅からダイヤモンドの結晶性を調べることができる。一方で、結晶中に存在する歪みは sp^3 結合に由来する C-C の振動を変調するため、ラマンシフトにも影響を与える。圧縮性の歪みは C-C 間の距離を縮めるため sp^3 結合(1331 cm^{-1})に由来する振動はより高周波数側にシフトし、逆に伸縮性の歪みは低周波数側にシフトする。このことを利用し、ダイヤモンド中の歪みの分布を調べることができる。本研究では、P ドープダイヤモンドエピ膜中の歪みの分布をラマン分光によって検討した。

2-6-2. ラマン分光のセットアップ

ラマン分光評価には図 2-11(a)にあるような光学系を用いた。ラマン散乱に用いる入射光として 532 nm の緑色レーザーを使用した。また、ストークス散乱後の反射光に対して使用する分光器として Jobin-Yvon/Horiba U-1000 を採用した。グレーティングは 1800 grooves/mm である。また、評価試料に対して緑色レーザーを照射する際に用いる対物レンズの開口数として $NA=0.5/0.8$ を用いた。これにより得られる試料に対して当てるレーザースポット径は約 $1\text{ }\mu\text{m}$ である。これに合わせて、試料の断面を 1 次元マッピングする際は X-Y ステージは $1\text{ }\mu\text{m}$ ステップで動かしている。本研究で評価するダイヤモンドラマンピークのラマンシフトの絶対値補正には、分光器入口にある Ne ランプから発生する輝線のうち 1209.6 cm^{-1} , 1330.0 cm^{-1} , 1388.4 cm^{-1} を、横軸 CCD ピクセル領域 $x = 1\sim 1340$ (CCD ピクセルの Region of Interest)のそれぞれ 93, 757, 1219 pixel に割り付けてダイヤモンドラマンピークの絶対値補正を行っている。ここまでで説明した顕微ラマン分光で得られた図 2-11 (b)で得られるようなダイヤモンドラマンピークに対して、ローレンツ型関数でフィッティングをすることによってラマンシフト値、強度、全半値幅を評価した。

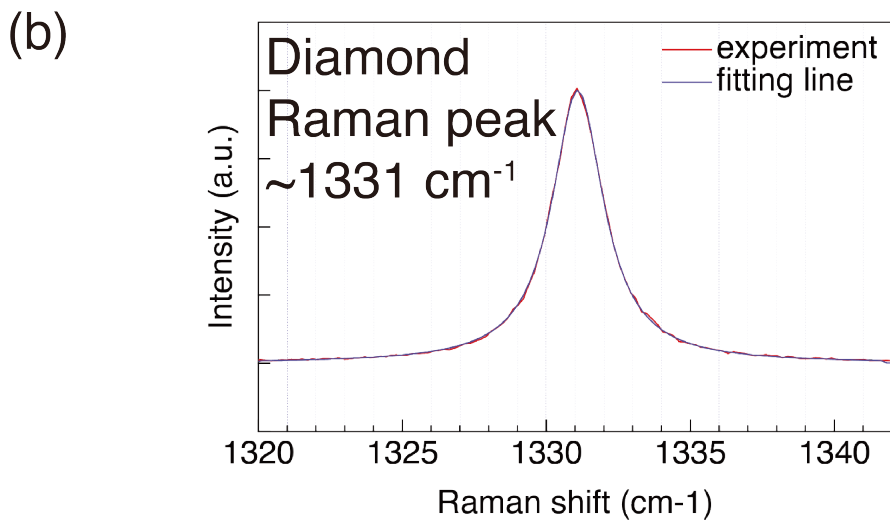
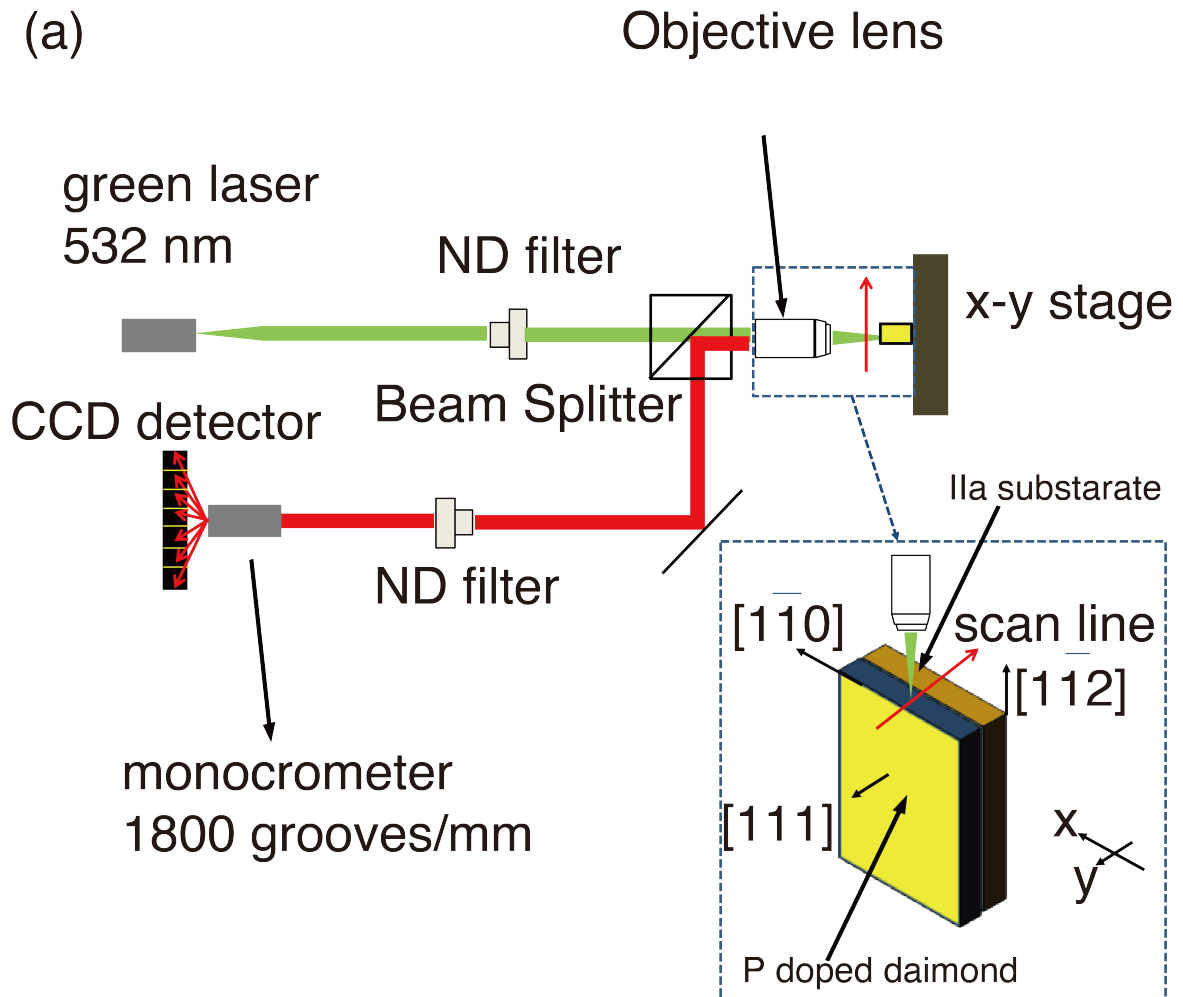


図 2-11 (a) 顕微ラマン分光で用いる光学系の概略図。

顕微ラマンの1次元スキャンはPドープダイヤモンドエピ膜あるいはPドープダイヤモンドエピ膜/IIa基板の(112)面内で[111]結晶軸方向に沿って行った。(b) ダイヤモンドピークのラマン線とローレンツ型関数でのフィッティング例を示す。

2-7. カーソードルミネッセンス(CL)に関して

本研究ではPドープダイヤモンド膜についてPドナーに関する束縛励起子の検出を行った。その時に用いたCL評価のセットアップに関して説明する。尚、CL評価は産業技術総合研究所・渡邊幸志主任研究員の協力によって行われた。

2-7-1. CLとは

CLは物質中への電子線の照射により伝導帯に励起した電子と、同時に価電子帯にできた正孔との再結合過程で生じる発光のことである。再結合発光の由来は物質固有の機構によるものと欠陥や不純物によるものに分かれる。本研究でCLを行う、Pドープダイヤモンドエピ膜における代表的なCL信号として、ダイヤモンド固有の発光である自由励起子発光(235 nm)、Pドナー由来の発光である束縛励起子発光(239 nm)を考慮することができる。KatagiriらによるPドナーダイヤモンドエピ膜に対してCL評価を行った報告を図2-12示す。

2-7-2. CL評価のセットアップ

CL評価において走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて、ダイヤモンドの自由励起子発光とPドナーの束縛励起子発光の検出を行った。この実験において重要なパラメーターはSEMで用いられる電子線の加速度である。本研究で評価を行うPドープダイヤモンド膜は10~60 μmであるため、エピ膜に電子線が侵入するための加速度をKanaya-Okayamaモデルを用いて選択した[8]。このモデルから本研究において用いた電子線の加速度は13 kVである。また、Pに起因する束縛励起子のCL発光は常温では束縛励起子の数が減少するため、信号強度を上げるために液体窒素により試料環境は80 Kとしている。分光器の回折格子は300 grooves/mmであり、CLスペクトルの検出にはラマン分光と同様にCCDを用いている。

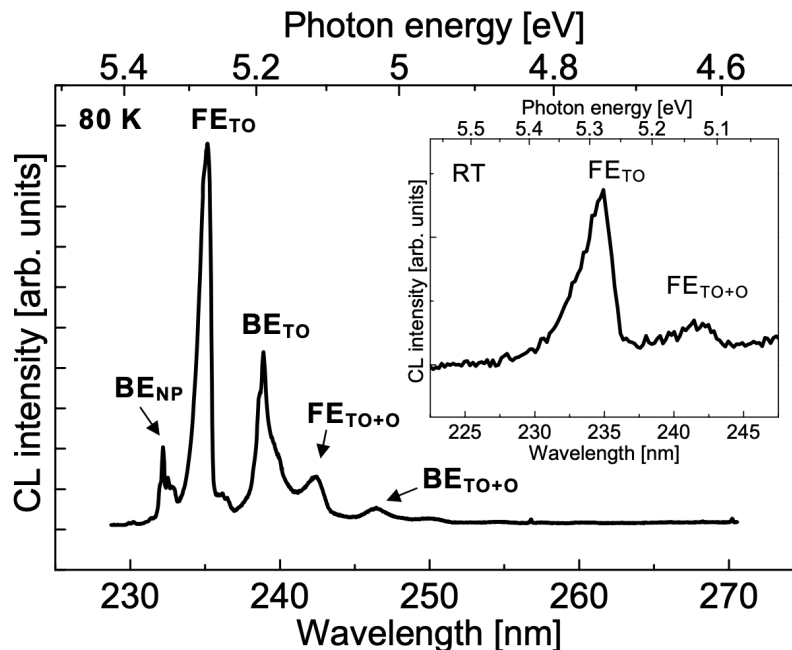


図 2-12 Pドープダイヤモンドエピ膜におけるCL評価結果[9]。

FE_{TO} (235 nm)が自由励起子由来のCL発光であり、BE_{TO} (239 nm)がPドナーの束縛励起子由来のCL発光である。

参考文献

- [1] 伊達宗行「電子スピン共鳴」培風館
- [2] 桑田敬治、伊藤公一「電子スピン共鳴入門」南江堂
- [3] J. A. Weil J. R. Bolton, and J. E. Wertz, "Electron Paramagnetic Resonance Elementary Theory and Practical Applications," WILEY-INTERSCIENCE
- [4] 山内淳「磁気共鳴-ESR—電子スピンの分光学」サイエンス社
- [5] V. A. Nadolinny and A. P. Yelisseyev, *Diamond Relat. Mater.* **3**, 1196 (1994).
- [6] Landolt-Bornstein New Series III/22b P177-204
- [7] Y. Kagoyama, Ph.D. Thesis, University of Tsukuba, 2018.
- [8] K. Kanaya and S. Okayama, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **5**, 308, (1972).
- [9] M. Katagiri, Ph.D. Thesis, University of Tsukuba, 2006.

第3章 単結晶ダイヤモンド中の P ドナーの電子状態

この章では単結晶ダイヤモンド中の P ドナーの電子状態を議論する。初めに測定試料である P ドープダイヤモンドエピタキシャル膜の作製プロセスを述べた後、試料に対する EPR 評価及びラマン評価の結果を示す。続いて、ラマンで得られた歪みによって NIMS1 センターの [001] 配向の優勢形成の議論を行う。ここまでで、NIMS1 センターの発現の機構を提案する。これによって、NIMS1 センターがバレー軌道のうち、縮退している E と T_2 を基底状態としてとることを明らかにする。最後に、なぜダイヤモンド中の P ドナーが Si の多くのドナーと違い縮退したバレー軌道を基底状態に取るかを議論して、この章を締めくくる。

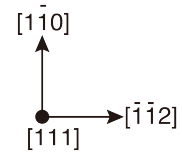
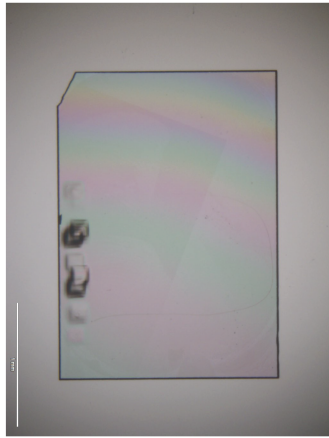
3-1. 測定試料：CVD プロセスと表面処理

表 3-1 は本研究で用いた 2 つの P ドーピングダイヤモンドエピタキシャル膜の CVD プロセスである。マイクロ波出力等のパラメーターの違いは、2 つのサンプルが互いに異なる機関によって作製されているためである。マイクロ波出力が大きい場合 P の取り込みが弱くなるため、P の取り込みが相対的に強くなる sample B に比べて、sample A の PH_3/CH_4 の割合を大きくしている。また、Hall 測定及び EPR 測定にあたってはそれぞれのサンプルで as-grown の CVD 膜表面に存在する水素終端とアモルファスカーボンを含む被覆膜を除去するために熱混酸処理を施した。Sample A はレーザーカットによる Ib 基板の除去を行った $56\ \mu\text{m}$ の自立膜である。その理由として、Ib 基板に存在する 100ppm 程度の置換 N 由来の PI センターと呼ばれる巨大な EPR 信号を除去するためである。そして、P ドナーによる EPR 信号の強度が仮に SIMS の P 濃度に相当する 1ppm であった場合、100ppm という濃度の PI センターは P ドナー起因の EPR の観測の邪魔になると考えた。一方、sample B の方の基板は IIa 基板であり、 PI センターの濃度は 1ppm 以下であるので、基板のレーザーカットは行わなかった。また、Sample A の表面の顕微写真と SIMS 結果を図 3-1 に示す。

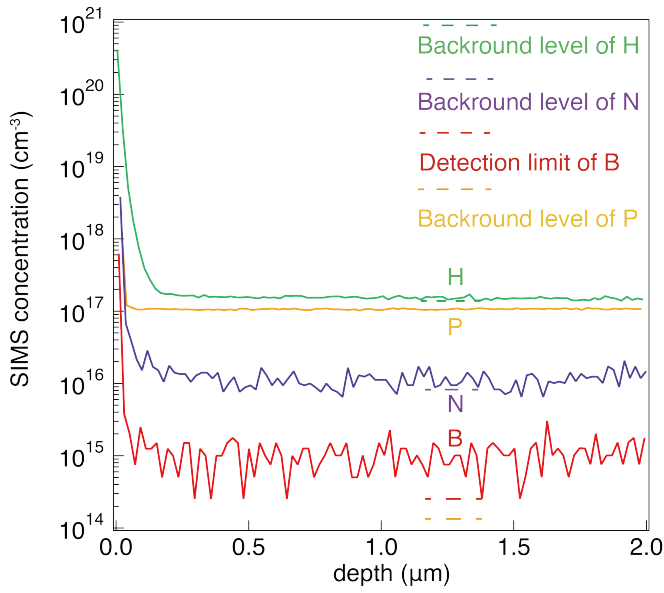
表 3-1 2 種類の P ドープダイヤモンド薄膜の MWCVD 成長条件

	Sample A	Sample B
Microwave power	3600 W	450 W
Pressure	150 Torr	100 Torr
Temperature	900°C	900°C
CH_4/H_2	0.4 %	0.05 %
PH_3/CH_4	500 ppm	200 ppm
P doping	$\sim 1 \times 10^{17}\ \text{cm}^{-3}$	$\sim 1 \times 10^{17}\ \text{cm}^{-3}$

(a)



(b) 成長面でのSIMS結果



基板面でのSIMS結果

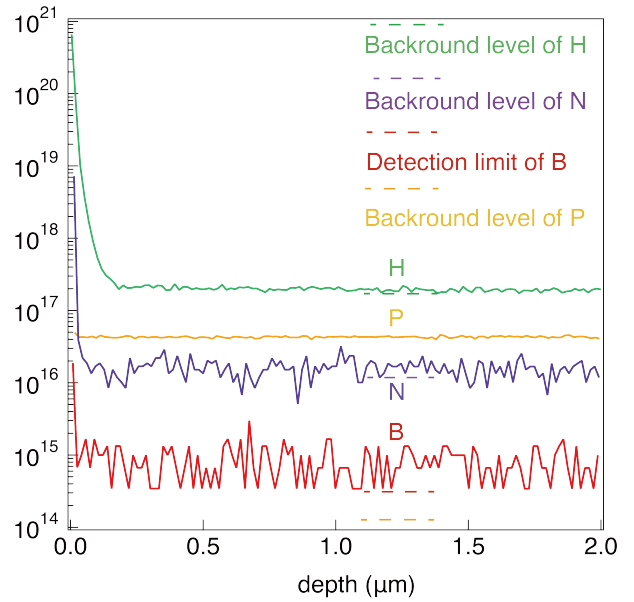


図 3-1 Sample A の表面の顕微写真と表面、裏面における SIMS 結果

3-2. 評価サンプルの P ドーピングによる n 型伝導

上述した 2 つのサンプルに関して、P ドナー起因の EPR センターの検出をする際には、n 型伝導試料を用いる必要がある。図 3-2 はそれぞれのサンプルで測定されたカソードルミネッセンスの結果であり、どちらのサンプルにおいても P ドナーに由来する束縛励起子発光(BE_{TO} :239 nm)を確認した。さらに図 3-3[1]は、sample A あるいは sample B と同様の条件で作製されたエピタキシャル膜の Hall 移動度を示す。実線が n 型伝導を示す際の P 濃度に対する Hall 移動度の理論曲線であり、2 つのサンプルとそれぞれ同条件で作製されたサンプルの Hall 移動度の実験値は理論曲線のそれとよく合っていると考える。これらの結果から本研究で評価した 2 つの P ドープエピタキシャル膜は n 型伝導を示すと考えることができる。

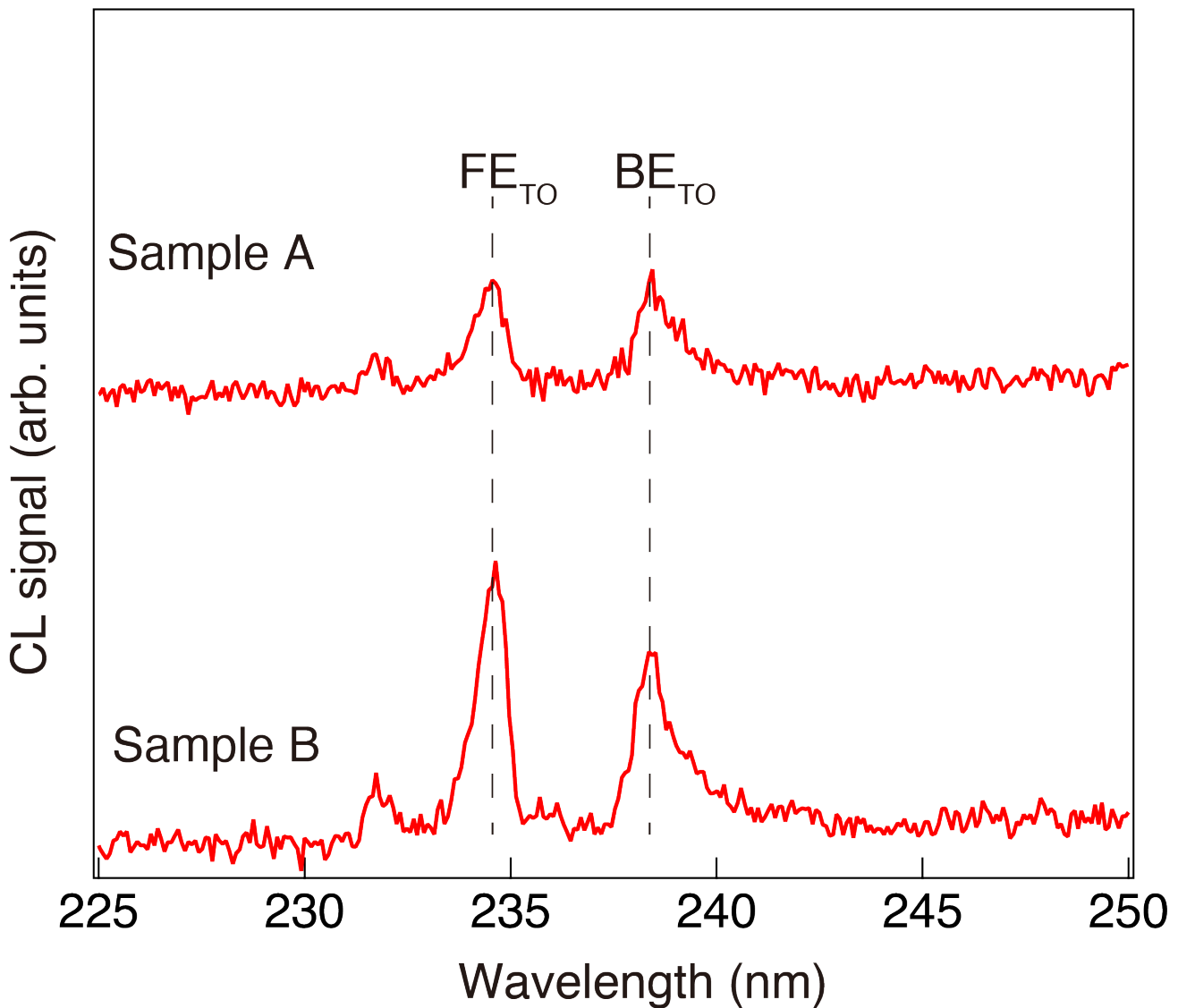


図 3-2 2 種類の P ドープダイヤモンドエピタキシャル膜の 80K における CL 評価

いずれのサンプルにおいても P ドナー由来の束縛励起子による BE_{TO} が観測されている。

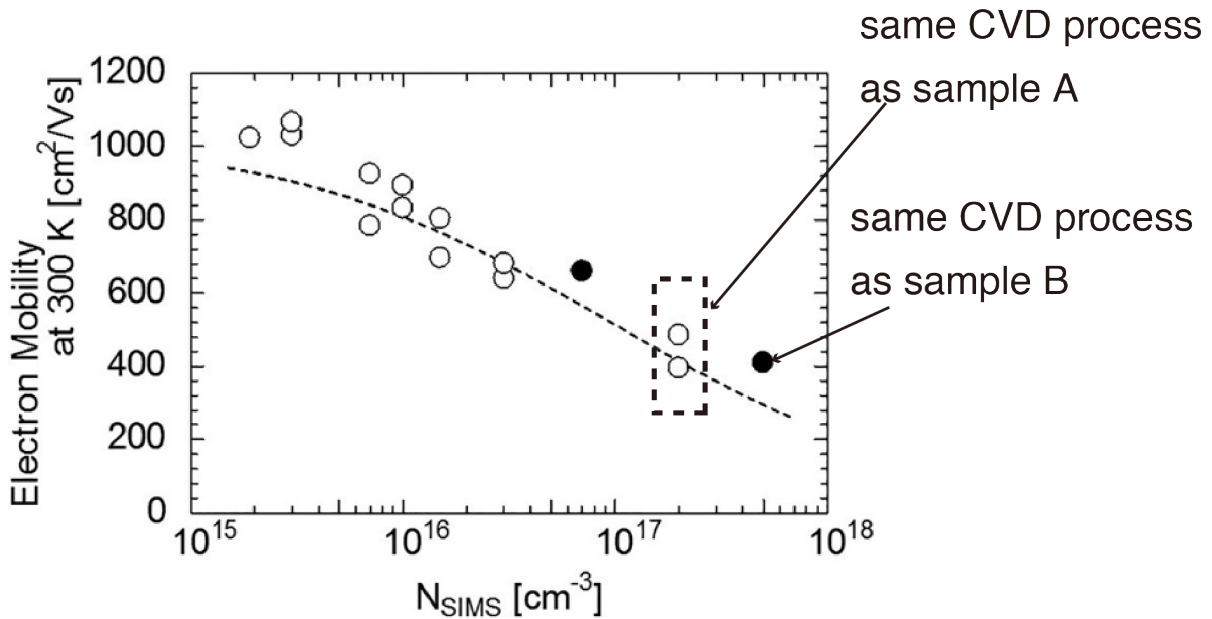


図 3-3 SIMS 測定によって見積もった P 濃度と Hall 移動度との関係[1]

[P] $\sim 2 \times 10^{17}$, $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ の濃度を示す P ドープ膜はそれぞれ sample A と sample B と同じ CVD プロセスで作製された。点線は以下に示す 300K における P 濃度と Hall 移動度の理論の関係式[2]である。いずれの測定点も理論式とよく一致しており n 型伝導性を P ドープ膜は示している。

$$\mu = \mu^{\min} + \frac{\mu^{\max} - \mu^{\min}}{1 + \left(\frac{N_{\text{imp}}}{N_{\mu}}\right)^{\gamma_{\mu}}}$$

3-3. EPR 評価結果

図 3-3 は sample A と sample B に関する EPR 結果を示している。(a)は $B // [111]$ 方向の磁場を印加した際の Sample A 及び Sample B それぞれの EPR スペクトラムであり、(b)は印加磁場の方向を変えた際の EPR スペクトラムの共鳴磁場の角度パターンを示している。両方のサンプルに共通する H1 センターと呼ばれる EPR センターは、[111]方向の MWCVD 成長の際に CVD 膜中に形成しやすい欠陥となっている。2つのサンプルで大きな違いは(a)にあるように二つの等強度の分裂信号が sample B のみに観測されることである。この2本の分裂信号は(b)にある共鳴磁場の角度パターンから D_{2d} 対称性を有することが判明した。さらに、この角度パターンのシミュレーションを EPR-NMR を用いて行うことによって(b)の実線を得た。この実線をシミュレーションする際の EPR パラメータを表 3-2 に示す。結果としてこの EPR センターの EPR パラメーターは Katagiri 等によって報告された NIMS1 センターのそれとよく一致することが判明した[3]。さらに、本研究及び、Katagiri 等[3]によって報告された NIMS1 センターに関するスピン濃度と SIMS で得られた P 濃度の対応関係を示したのが図 3-5 である。この結果から分かるように、ダイヤモンド中の P 濃度と NIMS1 センターの濃度

がよく一致していることが分かる。この結果は NIMS1 センターが P ドナー起源の EPR センターであることを示している。Katagiri 等の過去の報告でも NIMS1 センターを P ドナー由来であるという考察が行われ、 $[P] = 10^{18} \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ といった高濃度領域に加えて、今回 $[P] \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の低濃度領域にも NIMS1 センターは検出している結果から、改めて P ドナー起源の EPR センターであると結論付けた。

一方で、sample B と同程度の濃度の P がドーピングされ、n 型伝導性を示している sample A のほうも、極低温までの評価により P ドナー由来の EPR センターの検出を試みた。しかしながら、図 3-6 (a)にあるように H1 センターのみが検出される結果となった。NIMS1 センターの信号強度が 10^{17} cm^{-3} 相当存在するというシミュレーションを図 3-6 (b)のように行い、S/N 比の問題で検出されていないという可能性は排除することができた。このように ERP 評価した sample A 及び sample B は共にドーピングした P がドナーとして格子位置に入り、前節で議論した n 型伝導性を示すにも関わらず、P ドナー由来の EPR センターの見え方としては sample A と sample B に比べて全く異なる結果を示した。続いて、このようにドナー由来の EPR センターが膜中に印加された歪みによって発現する事例を紹介する。

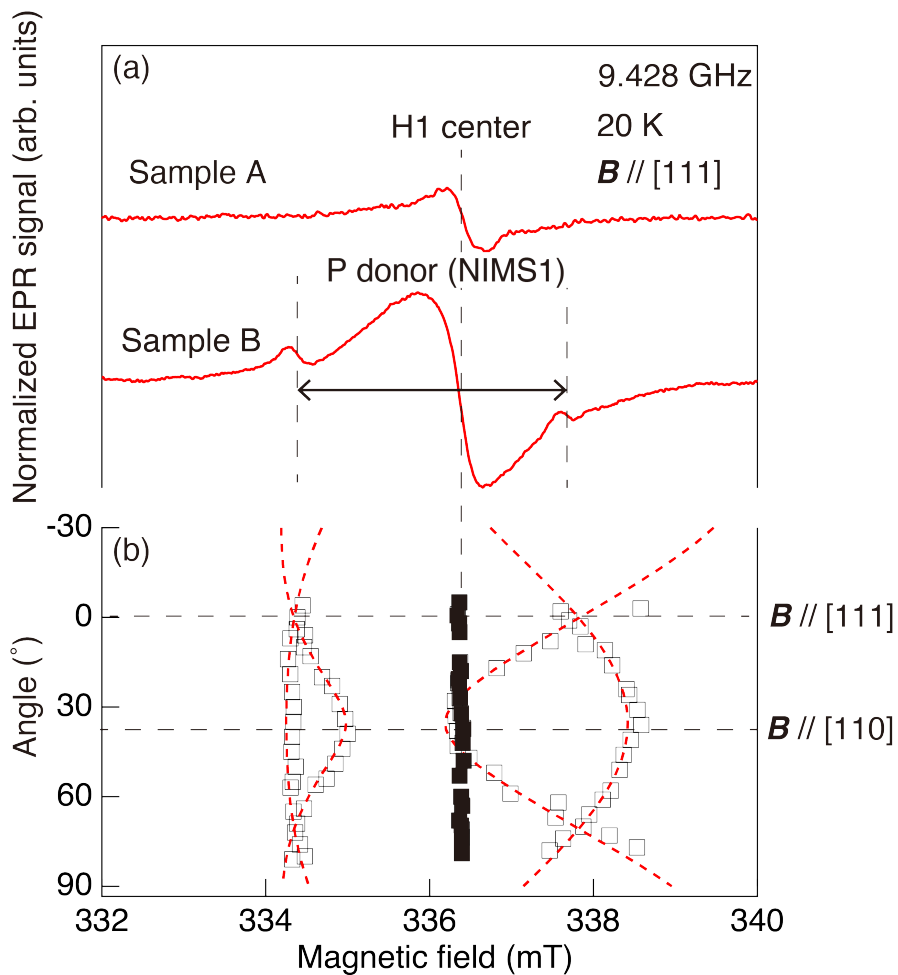


図 3-4 $[P] \sim 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ドーピングした 2 種類のダイヤモンドエピタキシャル膜の 20K における EPR スペクトラムと H1 センターと NIMS1 センターの共鳴磁場の角度依存性

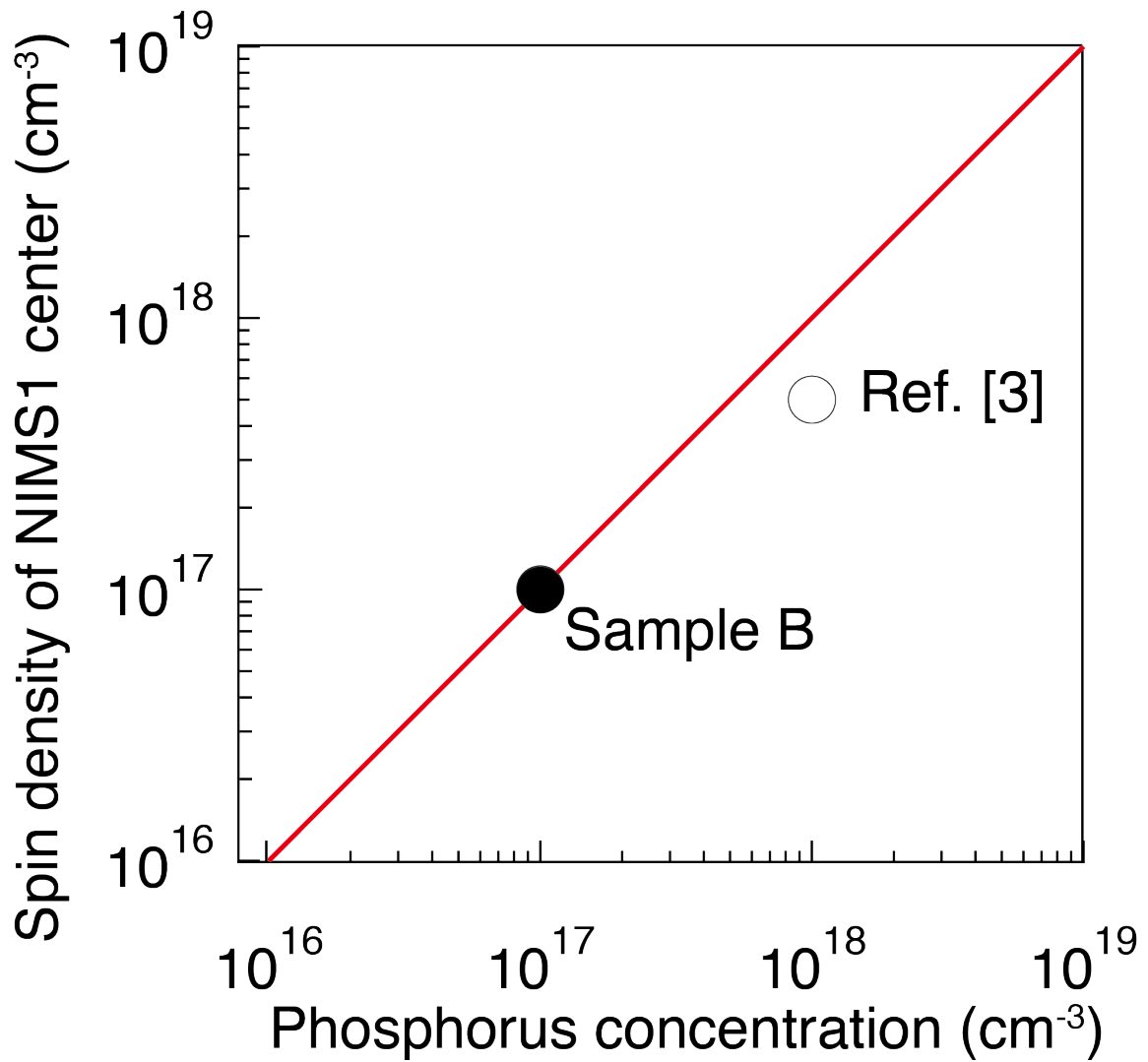


図 3-5 NIMS1 センターのスピンドensityと SIMS より得られる P 濃度との関係
赤実線はスピンドensityと P 濃度との 1 対 1 の対応線である。

表 3-2 本研究及び過去に報告された NIMS1 センターの EPR パラメーター

第 2 章で説明した $A_{iso} = (A_{\parallel} + 2 A_{\perp})/3$ and $b = (A_{\parallel} - A_{\perp})/3$ を用いて上記 EPR パラメーターを計算した。本実験で得られた ^{31}P の超微細分裂に関する軸対称 A テンソルは $A_{\parallel} = 5.77$ mT and $A_{\perp} = 1.21$ mT である。

	Symmetry	g_{\parallel}	g_{\perp}	A_{iso} (mT)	b (mT)
Ref. [3]	D_{2d}	1.9983	2.0072	2.73	1.52
Present: sample B	D_{2d}	1.9983	2.0072	2.73	1.52

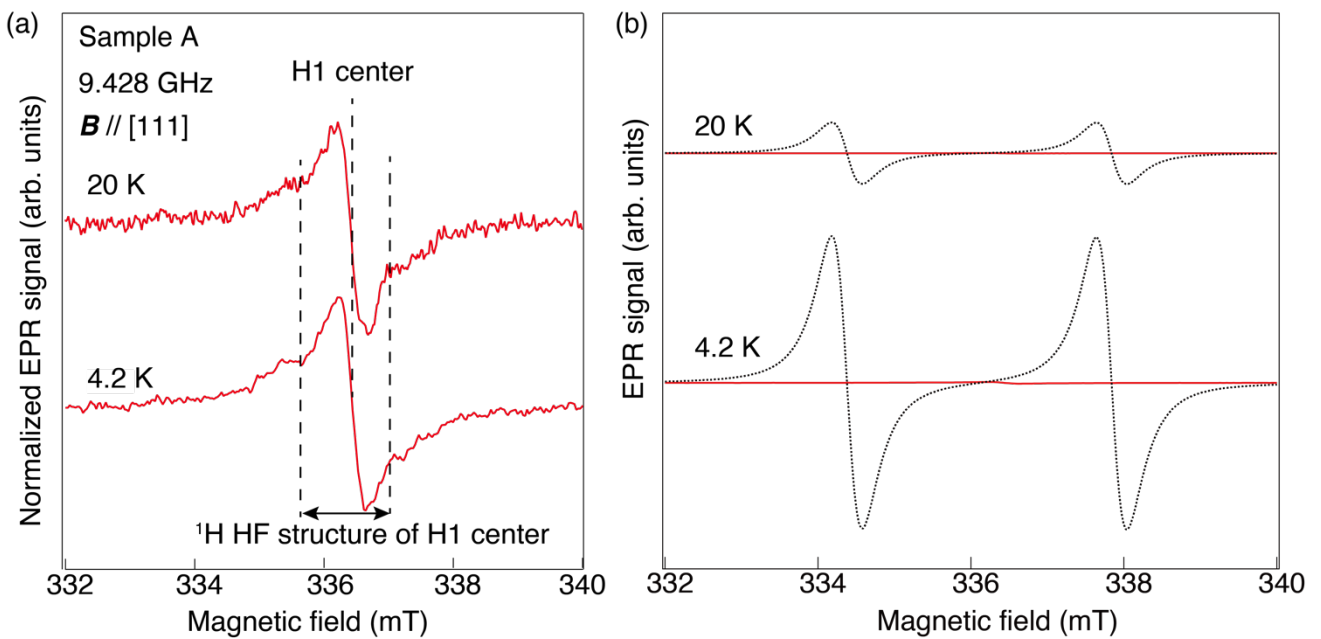


図 3-6 自立エピ基板である Sample A における極低温までの EPR 信号とそれぞれの温度毎の NIMS1 センターのシミュレーション

3-4. 縮退軌道に占有する電子が示す EPR 信号と歪みとの関係

図 3-7(a)では、Si 中の B アクセプターの EPR センターが外的に印加した[001]方向の圧縮歪みによって、30 MPa 程度で B アクセプター由来の EPR センターの発現を報告している[4]。図 3-7 (b)では、格子間位置にはいる Si 中の Li ドナーの EPR センターも、外的に印加した[001]方向の圧縮歪みによって EPR センターの発現が報告されている[5]。この機構は、図 3-8 のように縮退した準位に占有する 1 電子スピンの均一な寿命拡がりが起こることで、EPR センターの線幅拡がると理解できる。そこに圧縮歪みを印加することで発生する変形エネルギーがこれらの縮退をとき、1 電子スピンの占有する準位が singlet になることによって、EPR センターの線幅の拡がりは解消され検出を可能にする。このような縮退した準位を一電子が占有した際の EPR の検出には、意図的な歪みを必要とする。今回の P ドナーに由来する P ドーピングダイヤモンドエピタキシャル膜においては、そのような歪みがエピタキシャル膜に意図せず発生していることが示唆される。この状況を踏まえて、EPR で評価した 2 つのサンプルにおける歪みの評価を検討する。評価法としてはラマン分光を使用した。

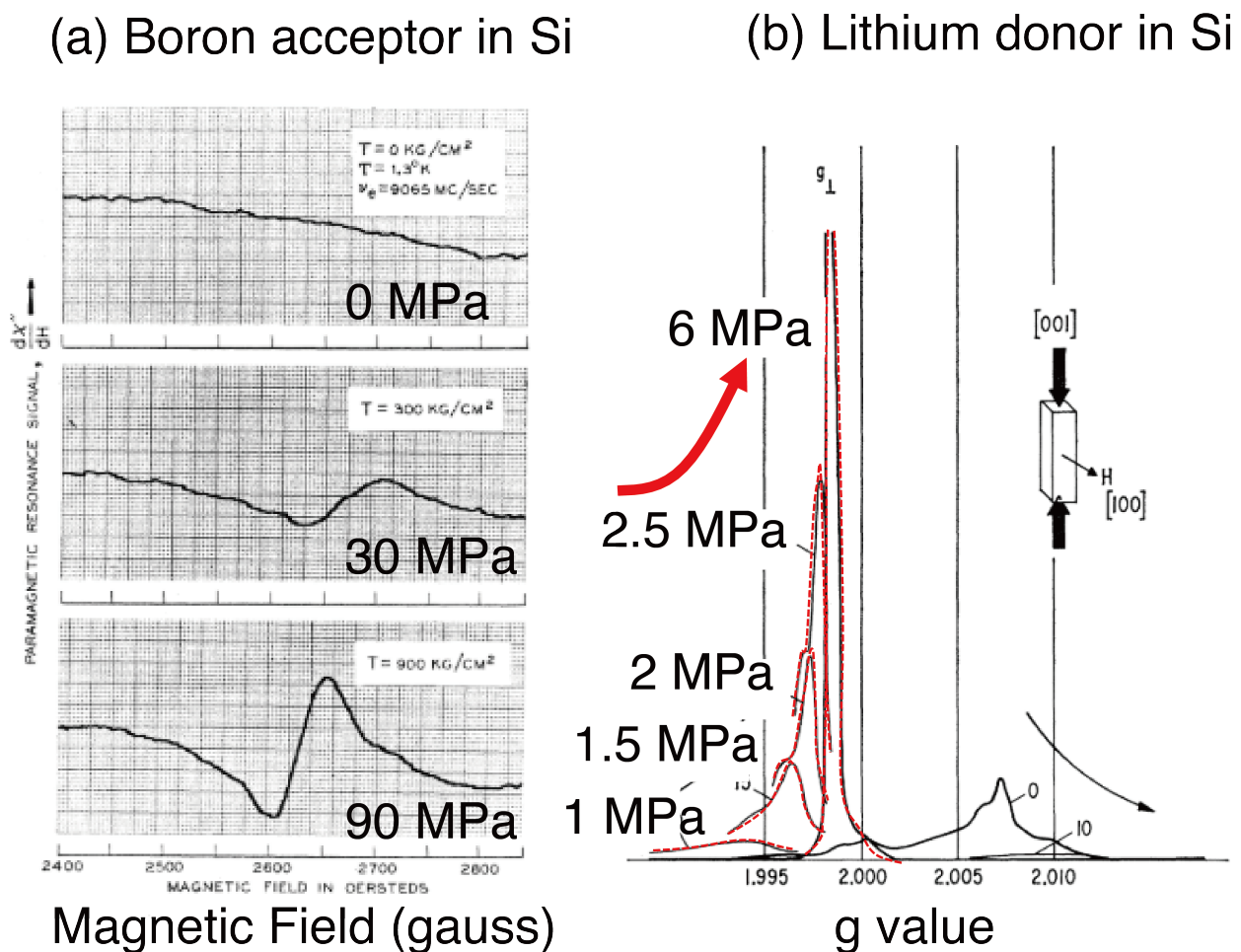


図 3-7 縮退準位に占有した電子スピンの均一寿命拡がりによって消失した EPR 信号と外部から印加した圧縮応力による EPR 信号の発生[4, 5]。

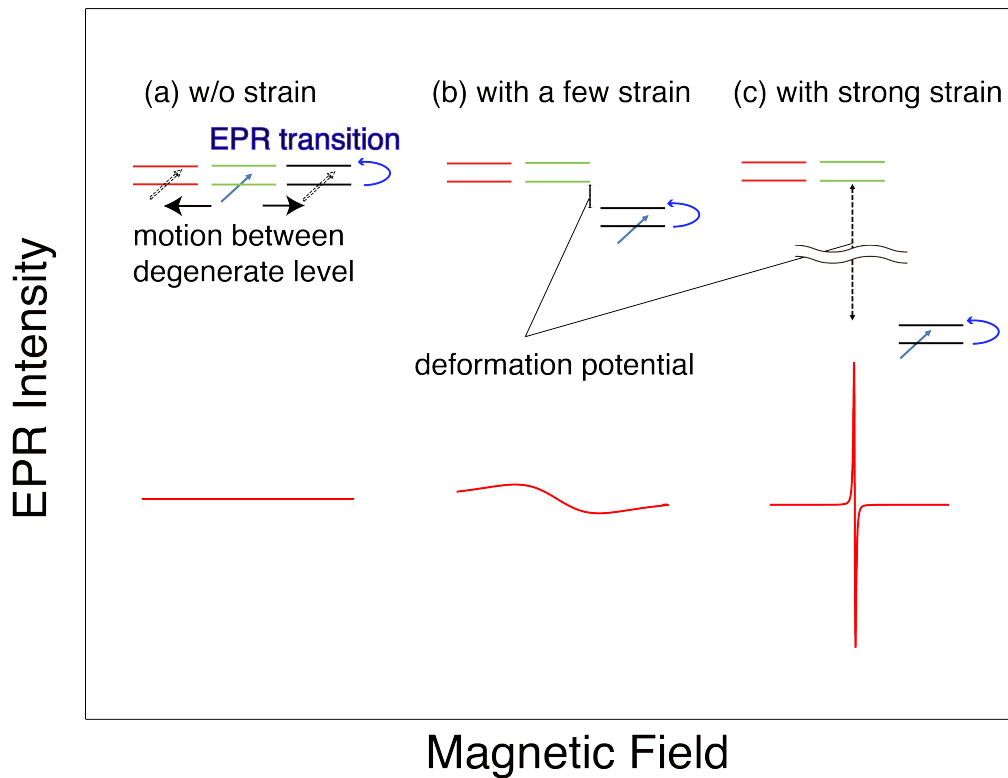


図 3-8 縮退準位に占有した不対電子スピンの均一拡がりによる磁気双極子遷移の消失

(a)のように縮退準位に電子スピンの占有した場合には縮退準位間のスピンの高速運動とそれぞれの準位での EPR 遷移が同時に起こり、スピン寿命拡がりによって EPR 信号は消失する。一方(b), (c)のように応力や歪みの印加によって生じる変形エネルギーによって、1つの準位が低エネルギー側に分裂しスピンはその準位に占有し、EPR 遷移を起こすことによって EPR 信号が見え始める。

3-5. ラマン分光による歪み評価と歪みの起源

3-5-1 基板/エピタキシャル膜に発生する圧縮応力の検出

第2章で述べた顕微ラマン分光により、今回は 1331 cm^{-1} に位置するダイヤモンドピークの評価を2つのサンプルで行った。図 3-9(a)のように、今回評価した2つのダイヤモンドの[111]方向のエピ膜成長面に対して、 $[\bar{1}\bar{1}2]$ 方向を向いた側面において大気とエピ膜の境界から顕微ラマンの1軸スキャンを $1\text{ }\mu\text{m}$ ステップで行った。図 3-8 (b)がステップ毎のダイヤモンドピークのラマンシフト位置と半値幅を表す。半値幅に関してはいずれのサンプルも位置によらず、約 2.1 cm^{-1} と一定の値を示し不純物や欠陥による不均一性を示していない。一方で、ラマンシフト位置に関しては基板を残している sample B のみ基板/エピ膜界面に階段上のシフト位置の変化が検出された。値としては約 0.1 cm^{-1} であり、基板に対してエピ膜側に圧縮性の応力が発生していると考えられる。Sharm 等によるダイヤモンド アンビルを用いた静水性応力の評価[6]から、このラマンシフトの変化は約 40 MPa と見積もられた。この応力は前述した縮退した準位に電子が占有する際の EPR センターを検出するには妥当な応力であると考えられる。また、この階段上の変化は図 3-10 のように異なるスキャンラインでも確認することができ、基板/エピ膜界面における局所的な歪みや転位等の影響によるものではなく、界面全体にわたって発生している歪みであると考えられる。

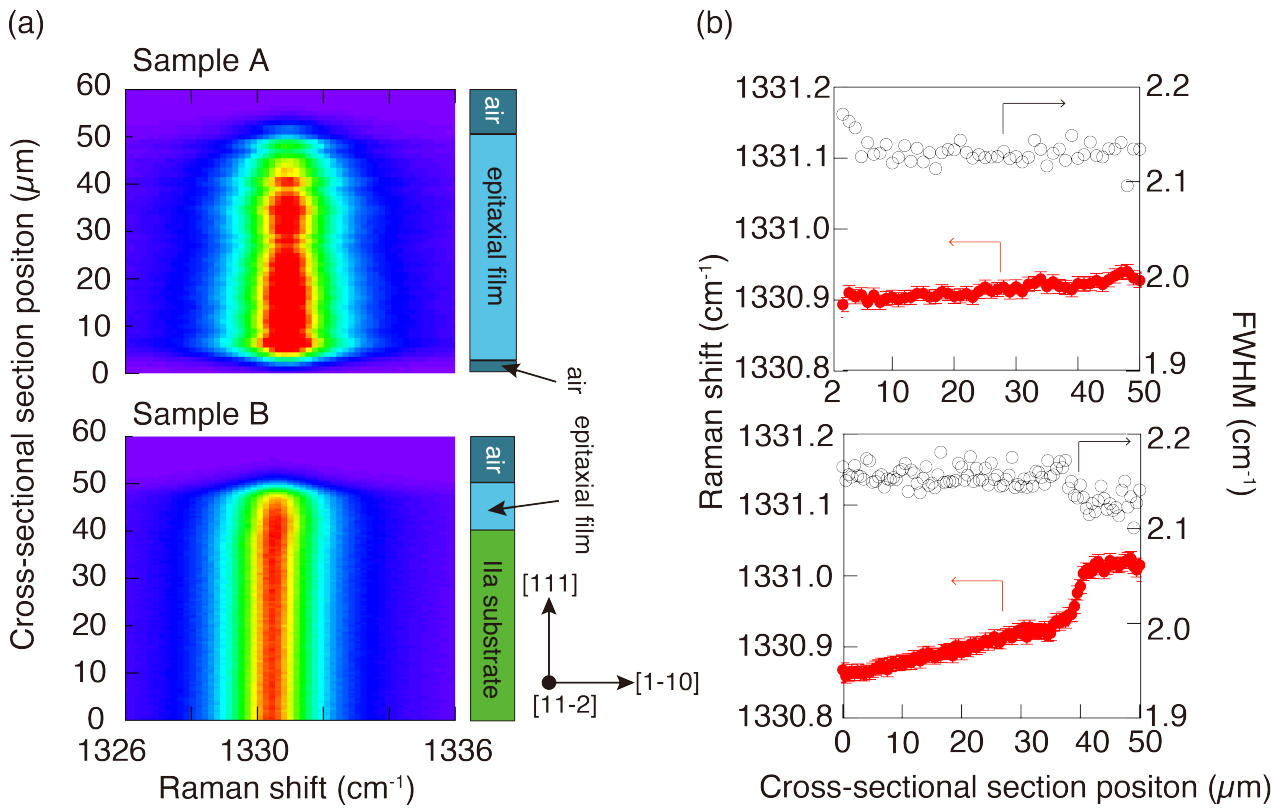


図 3-9 P ドープ膜の断面における一次元顕微ラマンスキャン

(a) 実際のラマンスペクトラム結果。いずれのサンプルもダイヤモンドラマンピークを示している。(b) (a) で得られたダイヤモンドラマンピークを検出箇所毎においてローレンツ関数でフィッティングを行った。結果として得られたピーク値と全半値幅を示している。

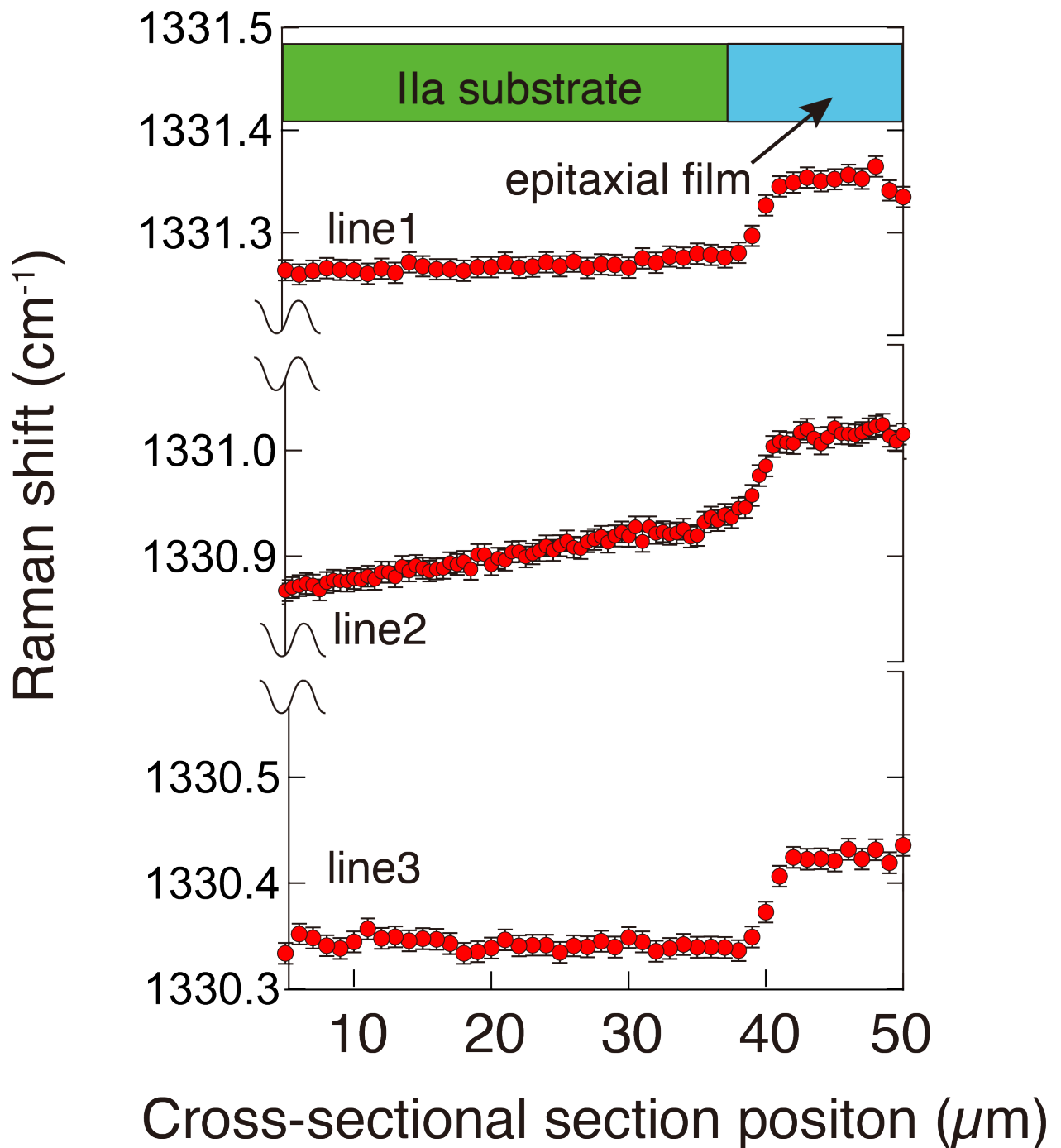


図 3-10 異なる箇所の断面一次元顕微ラマンスキャン

測定箇所でのダイヤモンドピークの絶対値や IIa 基板のラマンシフトの空間分布の傾向は異なる。これらの要因は今回解明には至らなかったが、基板中の局所的な転位欠陥からの影響が示唆される。いずれの場合にも IIa 基板と P ドープエピ膜に 0.1 cm^{-1} のステップ状の変化が検出されている。

3-5-2 圧縮応力の起源の考察

上述した圧縮応力の起源として考えられるものとして、ドーピングしている P 起因であることがまず考えられる。初期のエピ成長過程において C よりも原子半径が 1.4 倍も大きい P が取り込まれることにより基板よりも sp^3 の C 同士の結合は圧縮され、より高周波のフォノン振動が起こることが予想され結果としてダイヤモンドラマンピークが基板よりも $+0.1 \text{ cm}^{-1}$ 変化したと考えることができる。一方で、表 3-3 は sample B を含む NIMS1 センターが観測された 3 つの IIa 基板/P ドープエピ膜の H1 センターの濃度である。いずれのサンプルにおいても、P ドープエピ膜中の H 濃度は $\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ と見積もられており、EPR により得られた H1 センターがエピ膜中に均一に分布している仮定のもとで算出された表 3-3 の濃度と矛盾する。一方で 3 つのサンプルの SIMS 結果において、いずれも図 1-2 のように基板と P ドープエピ膜界面に $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 程度の有意な高濃度の H の存在が確認されている。この界面に局在する H によって H1 センター濃度の過大評価が起こったと考える。Katagiri 等はこの界面での高濃度な H の局在は初期成長で形成された欠陥によって H がトラップされた結果であると考察しており[7]、今回ラマン分光評価で得られた界面における圧縮性の歪みのもう一つの要因となっていることが示唆される。sample A においては基板のレーザーカットによる除去および、熱混酸による表面の酸素終端処理によって、上述した圧縮応力の起源が物理的になくなるため、応力が発生せず NIMS1 センターを含めた均一なスピンの寿命拡がりが発生し EPR センターが検出されなくなったと考察をした。

ここまでの、2 つのサンプルの違いを歪みという観点で議論した。ここまでの議論では sample B で検出した歪みの方向に関しての情報は知り得ない。歪みの方向を決定するために再度、NIMS1 センターに関して解析と考察を行うことにしたい。その理由として、ある特定の方向の歪みによって EPR センターの優勢配向が起こることがよく知られているからである。

表 3-3 P ドープエピ膜中の H1 センター濃度

	[P] $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	[P] $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	[P] $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
	Sample B	[7]	[7]
H1 center concentration	$1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	$4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	$3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
H concentration	$1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	$1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	$1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$

3-6. NIMS1 センターの歪みによる優勢配向

3-6-1 単結晶 Si 中の V^+ 起源の G3 センターの優勢配向の報告

G. D. Watkins 等によって、+1 に荷電した V^+ が存在する Si 単結晶に対して [100] 方向の圧縮応力を印加した EPR 実験が行われた[8]。図 3-11 は応力印加の有無で、図 3-10 (a)-(c) に示した 3 パターンの Jahn-Teller 歪みを内包する C_{2v} 対称性を有した G3 センター (V^+ を起源) が再配向することを示している。この場合、印加された圧縮応力の方向: [100] は (a) と (b) の G3 センターが内包する Jahn-Teller 歪みの方向と概ね一致しており、一方で (c) が内包する歪みの方向とは垂直に近くなっている。このような状況においては (c) の Jahn-Teller の歪み方向は (a) または (b) に再配向することが考えられる。実際測定された G3 センターの配向は圧縮応力が印加される

前では3つのパターンは等価な信号強度になっているが、印加後の G3 センターは(a)と(b)の強度が(c)よりも大きくなっていることが分かる。このように、1軸性応力によって最初は等しく現れていた EPR センターの各サイトの強度が、ある特定のサイトに偏った強度分布になることがよく知られており、sample B における基板/P ドープエピ膜に発生する圧縮性の歪みの方向は NIMS1 センターの 3 パターンあるサイトの強度分布を検証すれば決定されると考えた。

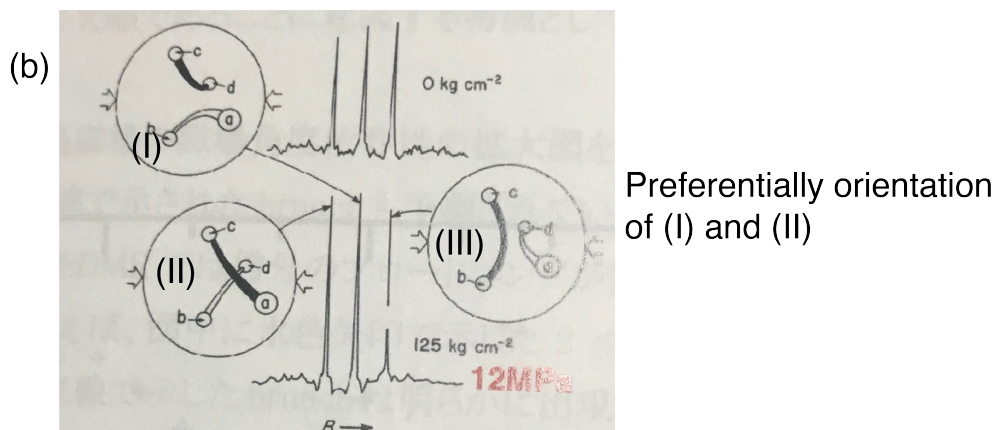
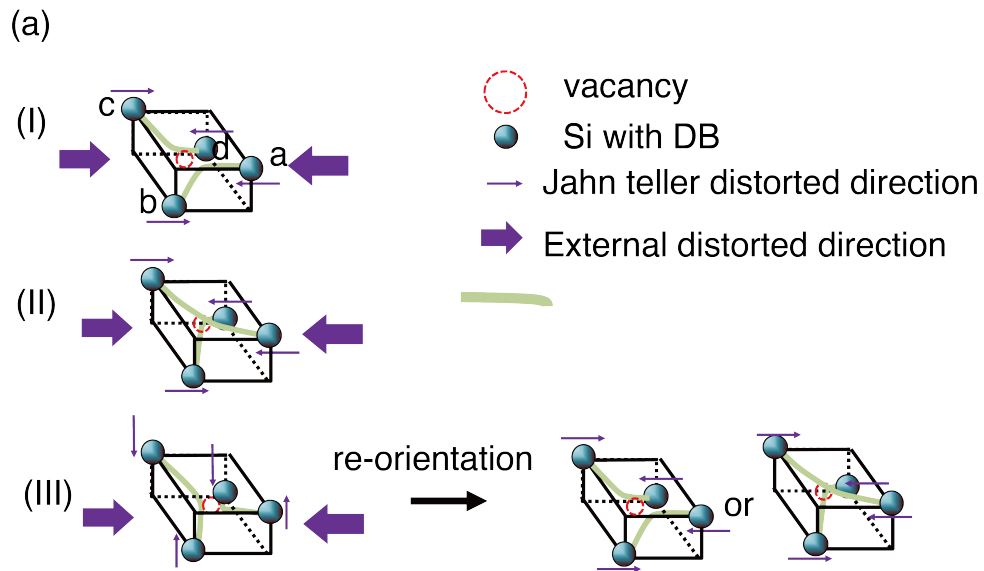


図 3-11 単結晶 Si 中の V^+ (G3 center) に対する応力印加による優勢配向の出現[8]

3-6-1 NIMS1 センターの優勢配向と歪みの方向の考察

図 3-12(b)は Sample B の[110]結晶軸方向と並行に外部磁場 B を印加した際の EPR 信号の結果である。低磁場における二つの共鳴線がそれぞれ[010]+[100]と[001]方向に Jahn-Teller 歪みを内包する。この二つの NIMS1 センターにおいて Vogt 関数による fitting を行ったものが黒い実線となっている。これらより定量を行い、NIMS1 センターにおける 3 つのサイトの強度割合を示したのが図 3-9 (c)であり、[001]に Jahn-Teller 歪みを内包するサイトが優勢配向していることが確かめられた。これによって、[001]方向の 1 軸性歪み、または、[010]と[100]よりも[001]の方向に相対的に近い方向の 1 軸性歪みを考えることができる。上記の結果から、現状では少なくとも[100]と[010]よりも相対的に[001]方向の成分を多く有する 1 軸性の歪みの方向が考えられる。図 3-11 (d)にあるように Sample B はオフ方向つまりステップフロー方向は $[\bar{1}\bar{1}2]$ であることを確認している。この結晶軸方向は[001]結晶軸方向への射影成分が他の二つの結晶軸方向([100], [010])に比べて 2 倍である。結晶の成長方向やオフ方向に歪みを伴うことは高濃度 B ドープにおける実験でも報告があり、また NV センターの[111]方向の優勢配向はオフ方向に強く影響される[9]。このような実験事実を踏まえると、今回検出された歪みは $[\bar{1}\bar{1}2]$ 方向の 1 軸性歪みであることが示唆され、この歪みが[001]方向に強く影響していることが考えられる。一方で、成膜方向である[111]結晶軸方向は NIMS1 センターの 3 つのサイトにとって等価な方向になっているため、NIMS1 センターが[001]結晶軸方向に優勢配向した結果を踏まえると除外できる。

さらに歪み方向の議論を展開するために、ステップフロー成長におけるステップのキンク位置での不純物の取り込みについて議論する。図 3-13 (a)における α サイトは $[\bar{1}\bar{1}2]$ 方向のステップフロー成長時での N がもっとも取り込みやすいキンク位置である[9]。 β サイトよりも 0.5 eV エネルギー的に安定であり、水素においても $[\bar{1}\bar{1}2]$ 方向のステップフロー成長時では α サイトでの取り込まれることが報告されている[10]。したがって、いずれの不純物元素もステップフロー方向である $[\bar{1}\bar{1}2]$ に沿った位置に取り込まれることが報告されている結果となっている。本研究における IIa 基板上での P ドープエピタキシャル成長も同様のステップフロー成長が行われており、図 3-12 (b)のように P が N や H と同じ α サイトのキンク位置に取り込まれることが予想される。P は H や N に比べて共有結合半径が大きいので、周囲の C に歪みを発生させることが考えられる。図 3-12 (b)に示すように、CVD 成長初期に P を取り込んだ事によりステップフロー成長方向の歪みが周囲の炭素に発生することが推測される。P に結合している二つの C に等価に歪みを及ぼすことが、構造の対称性から考えても自然なため、その方向の主成分は矢印が示すように $[\bar{1}\bar{1}2]$ 方向であることが考えられる。また、3-5-2 でも述べたように初期成長の際には高濃度の H の取り込みも同時に行われている。その際に形成される欠陥の一つとして図 3-13(c)のように $[\bar{1}\bar{1}2]$ 方向に沿った H を含む C-C ダイマー欠陥の形成が考えられるため[10]、これらの欠陥も歪みの方向に影響していることが示唆される。以上のように、ステップフロー成長の方向とそれに伴う不純物の取り込みによって歪みの方向が影響されることを考察した。このような考察は、ダイヤモンドのステップフロー成長技術によってダイヤモンドに特定の方向の歪みを印加するばかりでなく、量子センシングにおいて重要な因子である電子スピンの配向性を制御する技術に重要な知見を与えると考える。

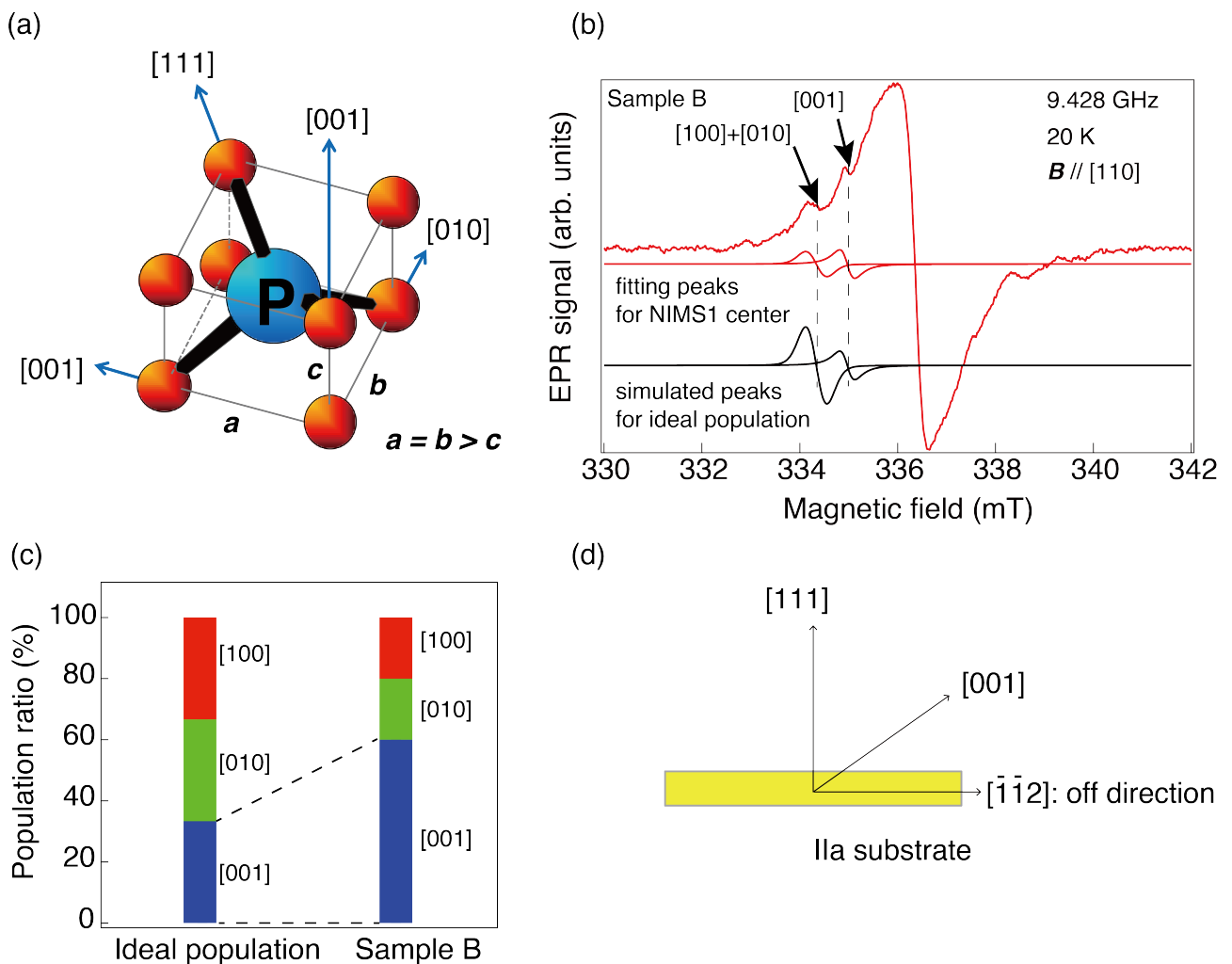


図 3-12 NIMS1 センターの優勢配向

(a) P ドープ膜の成長方向である $[111]$ 結晶軸と NIMS1 センターの歪みの優勢配向である $[001]$ 結晶軸を示した原子構造を示している。(b) サイト毎の NIMS1 センターを分離した EPR スペクトラムとそれに対するフィッティング線及び理想配向でのシミュレーション線を示す。(c) 理想配向と優勢配向におけるサイト毎の NIMS1 センター強度の割合。(d) IIa 基板の成長方向及びオフ方向と NIMS1 センターの優勢配向: $[001]$ との位置関係を示している。

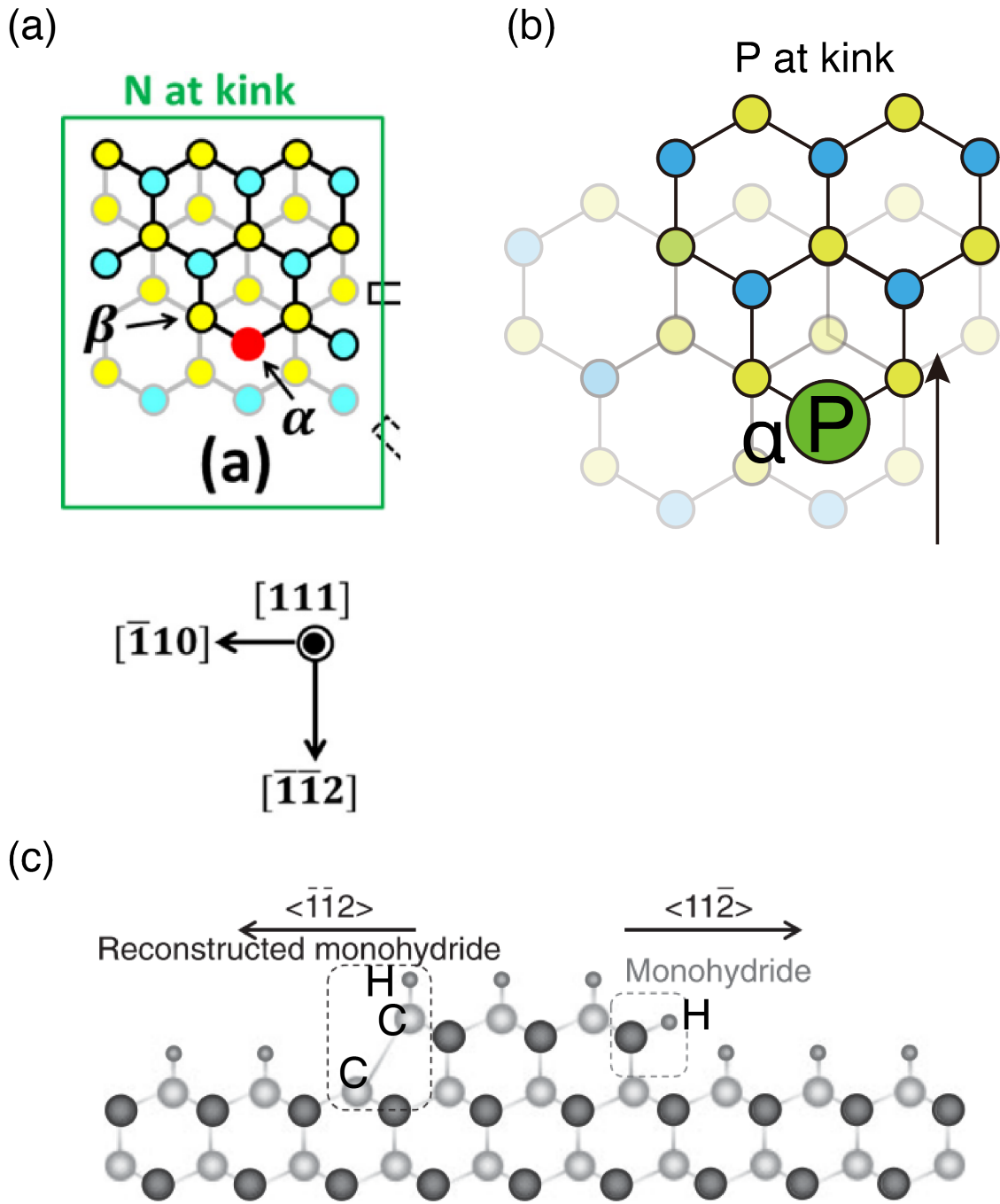


図 3-13 $[\bar{1}12]$ ステップフロー成長における不純物を取り込まれるキンクサイト

(a) Nが $[\bar{1}12]$ 方向のステップフローで取り込まれるキンクサイト。黄色玉、水色玉はそれぞれ第一層、第二層の炭素を表している[9]。(b) $[112]$ 方向のステップフロー成長で予想されるPが取り込まれるキンクサイトの模式図を表している。黒矢印はPの取り込みによって予想される周りの炭素に印加される歪みの方向。水色玉、黄色玉はそれぞれ第一層、第二層の炭素を表している。(c) $[\bar{1}12]$ 方向のステップフロー成長時にキンクサイトに形成される炭素および水素の複合欠陥[10]。

3-7. 単結晶ダイヤモンド中の P ドナーの基底状態

上述したように、ダイヤモンド中の P ドナーでは縮退した準位に 1 電子スピンの占有することによりスピンの均一な寿命広がりが発生する。本研究では歪みのない sample A との比較により、sample B の IIa 基板/P ドープエピ膜界面で発生する[001]結晶軸成分を多く含む 1 軸性歪みによって縮退が解消され、分裂したシングレットの準位に 1 電子が占有することにより均一な寿命広がり解消されたと考察した。ここまでの実験結果と考察から、図 3-14 (c)が示すように Si 中の Li ドナー(図 3-14(b))と同様に縮退した基底状態をとることが明らかになった。さらに図 3-15 は NIMS1 センターの温度における信号強度依存性を示している。Si の P ドナー由来の常磁性 ERR センターがとるような $1/T$ の曲線に比べて高温側で急速な NIMS1 センター強度の減少を Katagiri 等による報告も含めて確認している[7]。高温側での急激な EPR 信号強度の減少は基底状態よりも高エネルギー側に近接する準位の存在が示唆される。ダイヤモンドにおける P ドナーの基底状態と近接する準位間のエネルギーは今回見積もることはできなかったが、Si 中の Li ドナーにおける応力により分裂した際の基底状態準位と近接準位とのエネルギー差は約 1.8 meV となっている[5]。このエネルギーは本研究において測定できる低温側の限界測定温度 4.2 K と同等のエネルギーに概ね対応しているため、sample A における NIMS1 センターが 4.2 K でも観測されなかったことは P ドナーの基底準位が縮退に近い状態になっていることを示唆している。以上の考察からもダイヤモンド中の P ドナーは縮退した基底状態をとることが支持される。また、歪みによって P ドナーのイオン化エネルギーは数 meV のオーダーで変化することが予想され、EPR 評価によって精度の良いイオン化エネルギーの測定の可能性が示唆される。ここまでの議論では、ダイヤモンド中の P ドナーが Si の P ドナーと異なり縮退した基底状態をとる理由の答えを出すことはできないが、ダイヤモンドにおける唯一のドナーである P に局在する電子スピンは多くの他の半導体におけるドナーに比べて寿命が短い性質を持っていることが明らかになった。この情報が NV センターの電子スピンの P ドナーによる影響を調べる際に重要であると考えられる。

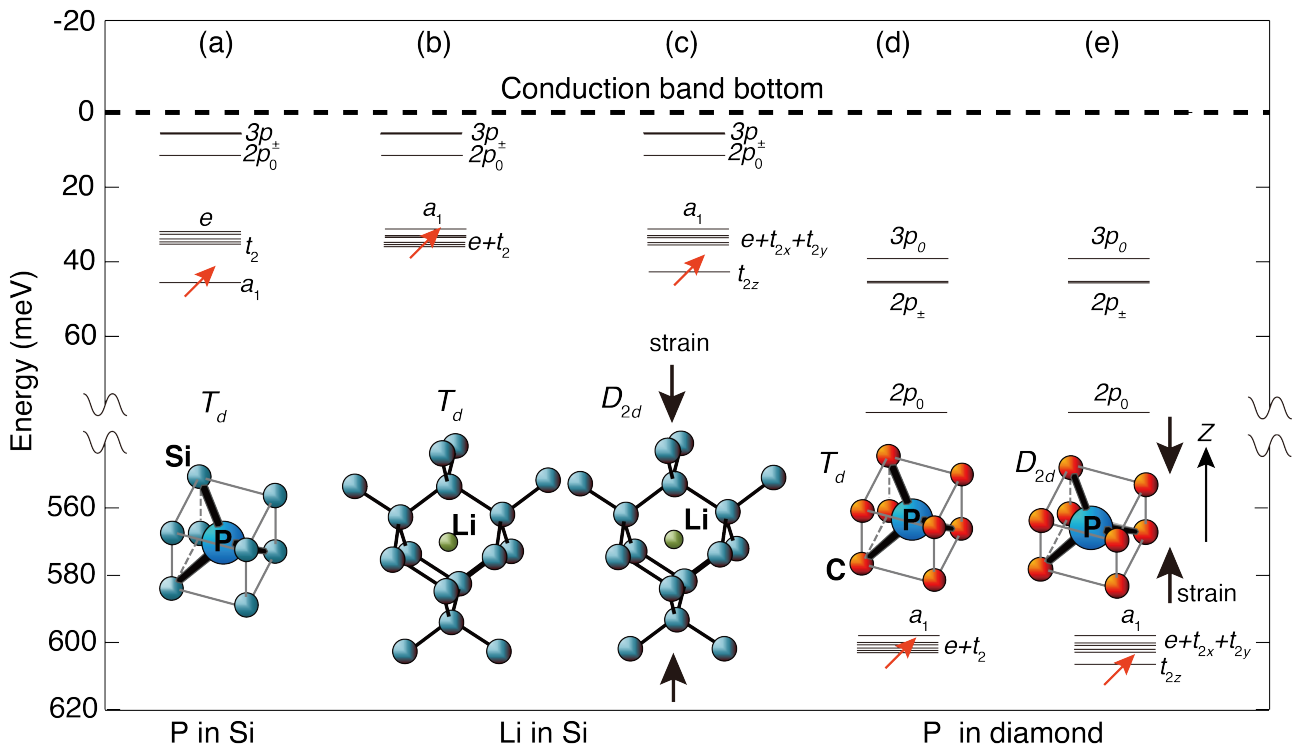


図 3-14 IV 族半導体中の代表的なドナーの基底準位と励起準位
 ダイヤモンドの P ドナーの基底準位以外は過去の文献値を引用している[11,12]

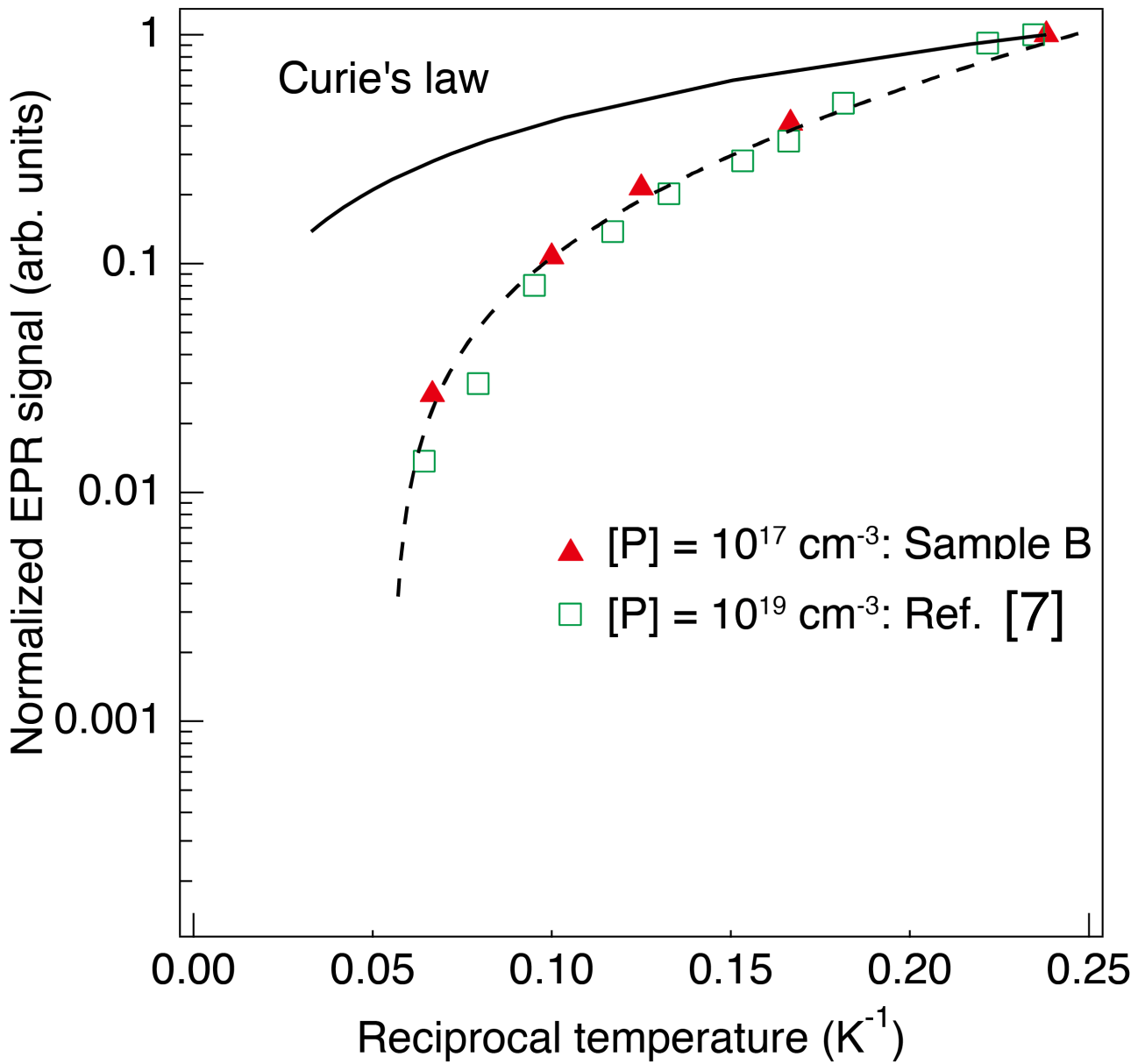


図 3-15 NIMS1 センターの EPR 強度の温度依存性

本結果及び過去に報告されている $[P]=10^{19} \text{ cm}^{-3}$ においても $1/T$ のキュリー則から大きく外れる温度依存性となっている。点線はガイド線である。

3-8. P ドナーが縮退状態を基底状態にする物理機構の考察

この節では、上記した縮退した準位をなぜダイヤモンド中の P ドナーが取るかを考察する。このような縮退した準位をとるドナーとして Si 中の Li ドナーが唯一報告されている[5]。この Si 中の Li ドナーも 3-7 で説明したように、外部から応力を印加しない場合は縮退した準位に起因する均一な寿命拡がりによって EPR センターは検出されない。現象としては今回のダイヤモンド中の P ドナーと類似していると考えられる。Si 中の Li ドナーの基底状態としての縮退準位は理論的にも理解されており[11]、今回は Si 中の Li ドナーとダイヤモンド中の P ドナーの類似性からこの理論を展開して、ダイヤモンド中の P ドナーがとる縮退した基底状態の発生メカニズムを説明する。

一般的に、半導体中のドナーに関する波動関数は内殻領域で内殻電子の波動関数と直交する要請から、ドナーの波動関数のうち、内殻電子の波動関数の成分を取り除く必要がある。その場合にドナー元素が格子位置にある場合と格子間にある場合とで、上記した内殻波動関数による直交化の表式は以下の 2 式に場合分けされる。

$$\psi'_{ki}(\mathbf{r}) = \psi_{ki}(\mathbf{r}) + \sum_{\lambda} (\phi_{\lambda}, \psi_{ki}) \phi_{\lambda}(\mathbf{r}) - \sum_{\nu} (\phi_{\nu}, \psi_{ki}) \phi_{\nu}(\mathbf{r}) \quad (3-1)$$

$$\psi'_{ki}(\mathbf{r}) = \psi_{ki}(\mathbf{r}) - \sum_{\nu} (\phi_{\nu}, \psi_{ki}) \phi_{\nu}(\mathbf{r}) \quad (3-2)$$

式(3-1)にあるようにドナー元素が格子位置にある場合はドナー元素に近接するホスト元素と結合しているため、波動関数の拡がりを考慮して波動関数を増加させる効果が式(3-2)に比べて追加される。これによって一般的に格子間位置にある方がこの内殻波動関数によるドナー波動関数の直交化の影響は大きくなる。そして、Si 中の格子間ドナーである Li に関して(2)の表式を a_1 、 e 、 t_2 バレー準位のそれぞれの波動関数に関して具体的に書き下すと、以下の式になる。

$$\psi'_{k,a_1}(\mathbf{r}) = \psi_{k,a_1}(\mathbf{r}) - (\phi_{Li,1s}, \psi_{k,a_1}) \phi_{Li,1s}(\mathbf{r}) \quad (3-3)$$

$$\psi'_{k,e}(\mathbf{r}) = \psi_{k,e}(\mathbf{r}) \quad (3-4)$$

$$\psi'_{k,t_2}(\mathbf{r}) = \psi_{k,t_2}(\mathbf{r}) \quad (3-5)$$

これらの式によって、直交化によるドナーの波動関数の減少効果を受けるのは a_1 準位だけであると考えることができ、それ以外の e, t_2 の縮退状態は内殻波動関数による直交化の影響を考えなくても良いことがわかる。これによって a_1 のみの準位が他の 2 つの縮退準位に比べて浅くなり、Si 中の Li ドナーは縮退準位を基底状態に取ることが説明されている[11]。一方で、ダイヤモンド中の P ドナー波動関数に関する(1)の表式を a_1 、 e 、 t_2 状態それぞれの波動関数に関して具体的に書き下すと、以下の式になる。

$$\psi'_{k,a_1}(\mathbf{r}) = \psi_{k,a_1}(\mathbf{r}) + \sum_{\lambda} (\phi_{\lambda}, \psi_{k,a_1}) \phi_{\lambda}(\mathbf{r}) - (\phi_{P,1s}, \psi_{k,a_1}) \phi_{P,1s}(\mathbf{r}) - (\phi_{P,2s}, \psi_{k,a_1}) \phi_{P,2s}(\mathbf{r}) - (\phi_{P,2p}, \psi_{k,a_1}) \phi_{P,2p}(\mathbf{r}) \quad (3-6)$$

$$\psi'_{k,e}(\mathbf{r}) = \psi_{k,e}(\mathbf{r}) + \sum_{\lambda} (\phi_{\lambda}, \psi_{k,e}) \phi_{\lambda}(\mathbf{r}) - (\phi_{P,2p}, \psi_{k,e}) \phi_{P,2p}(\mathbf{r}) \quad (3-7)$$

$$\psi'_{k,t_2}(\mathbf{r}) = \psi_{k,t_2}(\mathbf{r}) + \sum_{\lambda} (\phi_{\lambda}, \psi_{k,t_2}) \phi_{\lambda}(\mathbf{r}) - (\phi_{P,2p}, \psi_{k,t_2}) \phi_{P,2p}(\mathbf{r}) \quad (3-8)$$

これらの表式は Si や Ge 中の P ドナーでも同じであるので、これら二つが a_1 を基底状態に取ることとダイヤモンド中の P ドナーが縮退したバレー軌道である ($e + t_2$ or t_2) を基底状態としてとることの大きな要因として、表 3-4 にあるようにダイヤモンドの Si や Ge と比べて小さい誘電係数によるダイヤモンド中 P ドナー上の波動関数の強い局在が考えられる。この P ドナー上の波動関数の局在により (3-6) 式右辺の第 2 項が Si と Ge の場合よりも小さくなり、第 3, 4, 5 項が Si と Ge の場合よりも大きくなるので、P ドナーの a_1 状態の波動関数の振幅は Si, Ge のそれよりも小さくなると考えられる。一方、(3-7) と (3-8) に関する "orthogonalization" 効果は a_1 に関する (3-6) よりも効果は小さいと予想され、相対的に a_1 準位が 2 つの縮退準位よりも浅い準位を取ることになる。以上のように Si 中の Li ドナーとの類似性から出発して、ダイヤモンド中の P ドナーが縮退したバレー軌道である ($e + t_2$ or t_2) を取るメカニズムを、ドナー波動関数のドナー元素の内殻軌道による "orthogonalization" 効果とダイヤモンド中の P ドナーの P 上に局在した波動関数を組み合わせた考察により解明した。このように、ダイヤモンド中の P ドナーは Si 中の P も含めた他の格子置換型ドナーが有する基底状態 a_1 と異なる縮退したバレー軌道を基底状態に取ることを明らかにした。

表 3-4 IV 族半導体中の誘電係数及び P ドナーの準位とそれぞれの波動関数パラメーター

P ドナー波動関数における P3s-と P3p-軌道の割合である $\eta^2\alpha^2$ and $\eta^2\beta^2$ ($\alpha^2 + \beta^2 = 1$)は、第 2 章で説明したように等方的な超微細分裂 A_{iso} と異方的微細分裂 b を用いて次のように計算される: $\eta^2\alpha^2 = |A_{iso}/A_0|$ and $\eta^2\beta^2 = |b/b_0|$ [38]。ここで孤立 ^{31}P 原子の等方的、異方的超微細分裂として以下を用いた。 $A_0 = 474.79 \text{ mT}$ and $b_0 = 13.088 \text{ mT}$ 。

Host element	Donor level (meV)	Dielectric constant	$\eta^2\alpha^2$ (%)	$\eta^2\beta^2$ (%)	η^2 (%)
Si	45 ^a	11.7 ^a	0.88 ^c	0 ^c	0.88 ^c
Ge	12 ^a	15.8 ^a	0.45 ^d	0 ^d	0.45 ^d
diamond	590 ^b	5.8 ^a	0.57 ^{e, f}	11.6 ^{e, f}	12.2 ^{e, f}

^a Reference [14].

^b Reference [15].

^c Reference [16].

^d Reference [17].

^e Reference [3].

^f Present Work.

3-9. P ドナーの縮退状態の NV センターのスピン寿命への影響の考察

前節までで、ダイヤモンド中の P ドナーは P 上における波動関数の局在性と内殻軌道による a_1 準位の波動関数への直交効果によって、バレー軌道の縮退準位(t_2 or t_2+e)を基底状態に取ることを明らかにした。故に、P ドナー上の電子スピンは Sample A のような歪みのない P ドープエピ膜においてはスピン寿命が短いことが考えられ、P ドナー自体は磁気双極子相互作用を通じた NV センター上の電子スピンのデコヒーレンス源にはなりにくいと考えられる。よって、このような P ドナー上の電子スピンに対する考察は、第 1 章で説明した P ドナーの濃度増加によって一般的な不純物増加による T_2 の減少が起こらないことの状況説明となっていることになる。しかしながら、なぜ T_2 が増加するかのモデルを与えることはできないため、P 濃度増加によって、NV センターのデコヒーレンス源となっている P 関連の欠陥やその他の欠陥が減少していることも予想される。一方で、歪みを内包する Sample B のような P ドープエピ膜では NIMS1 センターのスピン寿命拡がり解消されていることから、NV センターの T_2 への磁気双極子相互作用を通じたデコヒーレンス効果が予想される。今後、歪みの印加された濃度の異なる P ドープエピ膜において NV センターの T_2 との関係性を調べることによって、P ドナーの電子スピンの物理解が十分にされた NV センターの T_2 制御の実現が期待される。

3-10. まとめ

本章はまず、第一原理計算が P ドナーの基底状態として複数の解を示すという先行事例と EPR 評価によってユニークに D_{2d} 対称性を有する基底状態を示すという先行事例との矛盾から、EPR 評価を主体としてユニバーサルに P ドナーの基底状態を決定することを目的とした。EPR 評価とラマン評価によって以下のことが明らかになった。

- NIMS1 センターはドーピングした P 濃度に関係なく発生す P ドナー起源の EPR センター。
- P ドナーの基底状態は縮退したバレー準位(t_2 or t_2+e)であり、P ドープエピ膜に印加された歪みの影響によって Jahn-Teller 歪みが発生し D_{2d} 対称性を有するシングレット準位(t_2+e) に電子スピンの占有し NIMS1 センターとして検出された。
- P ドナーの基底状態が縮退したバレー準位(t_2 or t_2+e)であることの物理的起源は、同じく縮退したバレー準位(t_2 or t_2+e)を基底状態としてとる Si:Li の物理モデルとして考えられている”orthogonalization”効果と、ダイヤモンド中の P ドナーの波動関数の局在性から来る。

以上の実験結果と考察から、P ドナー上の電子スピンは歪みの有無によってそのスピン寿命は大きく変調されることが明らかになり、この性質によって P ドナーは NV センターの量子センシング応用にとって重要な T_2 の制御と荷電状態制御の要になることが予想される。

参考文献

- [1] H. Kato, M. Ogura, T. Makino, D. Takeuchi and Satoshi. Yamasaki, *Appl. Phys. Lett.* **109**, 142102 (2016).
- [2] J. Pernot and S. Koizumi, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 052015 (2008).
- [3] M. Katagiri, J. Isoya, S. Koizumi, and H. Kanda, *Phys. Stat. Sol. (a)* **203**, 3367 (2006).
- [4] G. Feher, J. C. Hensel and E. A. Gere, *Phys. Rev. Lett.* **5**, 309 (1960).
- [5] G. D. Watkins and Frank S. Ham, *Phys. Rev. B* **1**, 4071 (1970).
- [6] S. K. Sharma, H. K. Mao, P. M. Bell, and J. Z. Xu, *J. Raman Spectros.* **16**, 350 (1985).
- [7] M. Katagiri, Ph.D. Thesis, University of Tsukuba, 2006.
- [8] D. D. Awschalom, R. Hanson, J. Wrachtrup, and B. B. Zhou, *Nat. Photonics* **12**, 516 (2018).
- [9] T. Miyazaki, Y. Miyamoto, T. Makino, H. Kato, S. Yamasaki, T. Fukuki, Y. Doi, N. Tokuda, M. Mutsuko, N. Mizuochi, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 261601 (2014).
- [10] N. Tokuda, M. Ogura, S. Yamasaki, and T. Inokuma, *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, 04EH04 (2014).
- [11] C. Jagannath, Z. W. Grabowski, and A. K. Ramdas, *Phys. Rev. B* **23**, 2082 (1981).
- [12] M. Willatzen, M. Cardona, N. E. Christensen, *Phys. Rev. B* **50**, 18054 (1994).
- [13] H. Nara and A. Morita, *J. Phys. Soc. Jpn.* **23**, 831 (1967).
- [14] C. Kittel, in *Introduction to Solid State Physics*, edited by S. Johnson (Wiley, New York, 2004).
- [15] R. Sauer, in *Semiconductors and Semimetals 76*, edited by C. Nebel and J. Ristein (Elsevier, New York, 2003).
- [16] A. M. Tyryshkin, S. A. Lyon, A. V. Astashkin, and A. M. Raitsimring, *Phys. Rev. B* **68**, 193207 (2003).
- [17] G. Feher, *Phys. Rev.* **114**, 1219 (1959).

第4章 単結晶中の遷移金属(W, Ta)の微視的構造と電子状態

第4章では、HFCVD法で使用されるホットフィラメントの主成分である遷移金属(W, Ta)が成膜されたMAT層でどのような構造として存在し、それらの電子状態がどうなっているかを明らかにする。

4-1. 半導体中の遷移金属関連欠陥のEPRセンター

Irmscher等は、6H-SiC単結晶のPVT(Physical Vapor Deposition)成長時に意図せず取り込まれたW, Taに関連するEPRセンターを報告している[1]。図4-1(a)にあるように、Wに関連するEPRセンターは $S=1/2$ のメインの信号と核スピン $I=1/2$ を有する ^{183}W の超微細分裂信号とWのバックボンドにある12個の ^{29}Si の超微細分裂信号を有している。よって、W関連の欠陥はC位置に置換された $\text{W}^{5+}((5d)^1)$ の電子配置)であると考えられている。一方で、図4-1(b)にあるようにTaの方は $S=1$ の微細分裂信号とそれぞれの微細分裂信号に見られる ^{181}Ta の超微細分裂信号が確認されている。このEPRセンターの微視的構造は明らかになっていないが、 $S=1$ から $\text{Ta}^{3+}((5d)^2)$ の電子配置)であると考えられている。WとTaに関連するEPRセンターのスピン数の違いはW, Taの5d軌道の価数の違いから来ているものと考えられ、Irmscher等の6H-SiCのバンドギャップに相当する400nmの光を照射した実験では、図4-1(b)の下の結果に見られるように $S=1/2$ の置換Wの信号とTa関連の $S=1$ の微細分裂信号が見えなくなっており、WとTa自身の価数の変化が示唆される。W, Taの半導体中でのEPRの報告はこの1件のみであり、表4-1にあるようにW, Ta両方ともイオン結晶中の場合のEPRセンターに比べてg値が自由電子のg値 $=2.0023$ と近い値となっている。一方でダイヤモンドとSiにおいては、遷移金属であるNiに由来するEPRセンターが報告されている[3, 4]。これらのEPRセンターは表4-2にあるようにNiのスピン軌道結合定数によって自由電子のg値からの大きなシフトが見られる。また、Niのダイヤモンド中の構造としてNE4センターは $V\text{-Ni-V}$ であり、NE9は C3-V-Ni-V-N3 といういずれも不純物と空孔の複合構造であると考えられている[4]。このように半導体中のW, Taは価数の違いはあるものの、現状の報告ではスピン軌道相互作用による自由電子からのg値シフトが小さいEPRセンターのみが報告されている。本研究におけるダイヤモンドにおいても、W, Taは6H-SiCと類似した特徴を有するEPR信号が予想される。

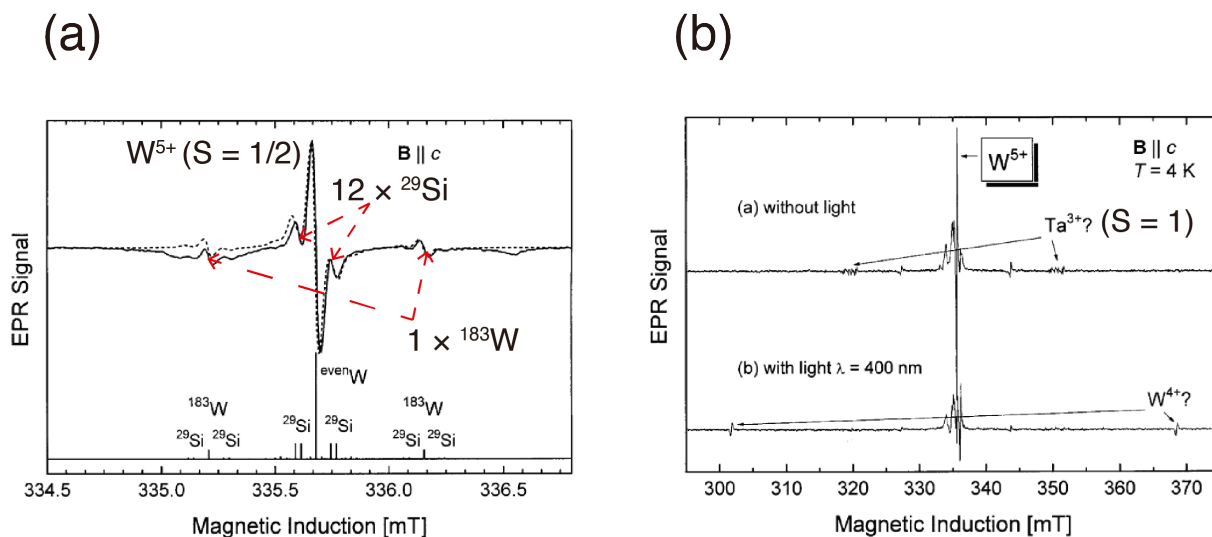


図 4-1 6H-SiC 中の遷移金属 W, Ta に関する EPR センター[1]

表 4-1 W, Ta 関連のイオン結晶と半導体中での EPR センター

impurity	TiO ₂ [2]	6H-SiC [1]
W	$g \sim 1.5$ ($S = 1/2$), (5d) ¹	$g = 2.0023 \sim 2.0035$ ($S = 1/2$), (5d) ¹
Ta	$g \sim 1.9$ ($S = 1/2$), (5d) ¹	$g = 2.007$ ($S = 1$), (5d) ¹ , (5d) ²

表 4-2 ダイヤモンド、Si 中の遷移金属に関する EPR センター

	S	g _x	g _y	g _z
Si				
Nickel-I (Ni) [3]	1/2	2.0357	2.0333	2.0133
Diamond				
NE4 (Ni) [4]	1/2	2.0988	2.0988	2.0277
NE6 (Ni) [4]	1/2	2.0988	2.0988	2.0277
NE9 (Ni) [4]	1/2	2.17050	2.17050	2.0921
6H-SiC				
W ⁵⁺ (W) [1]	1/2	2.0035	2.0035	2.0023
Ta ³⁺ (Ta) [1]	1	2.0027	2.0027	2.0027

4-2. 本研究で用いた HFCVD プロセスと SIMS による不純物の定量

まず EPR 測定で使用する HFCVD 膜のプロセスについて説明する。表 4-3 は 3 つの HFCVD 膜の CVD プロセスを記載している。いずれもプロセス制御において重要なパラメータは同じであるが、濃度を制御するには使用するフィラメント中の不純物濃度も影響することが経験的に分かっている。しかしながら、本研究ではこの現象におけるメカニズムについての言及は行わない。

図 4-2 は 3 種類の HFCVD 膜の表面の顕微写真と金属不純物に関する SIMS 結果を掲載している。いずれの試料においても W, Ta 以外の金属不純物は SIMS のバックグラウンドレベル以下であり、EPR 評価において、これらの金属からの EPR センターは W, Ta に関連する EPR センターの検出に邪魔にならないと考える。以上のように準備した HFCVD 膜に関して EPR 評価を行った。次の節から EPR 評価の結果と考察を行う。

表 4-3 本研究で用いた HFCVD プロセス

	W(I)	W(II)	Ta(I)
Filament	W	W	Ta
Pressure (Torr)	10	10	10
Substrate temperature (°C)	700-800	700-800	700-800
CH ₄ /H ₂	3%	3%	3%
Doping concentration (cm ⁻³)	~ 1×10 ¹⁸	~ 1×10 ¹⁹	~ 2×10 ¹⁸
Thickness (μm)	3	3	3.5

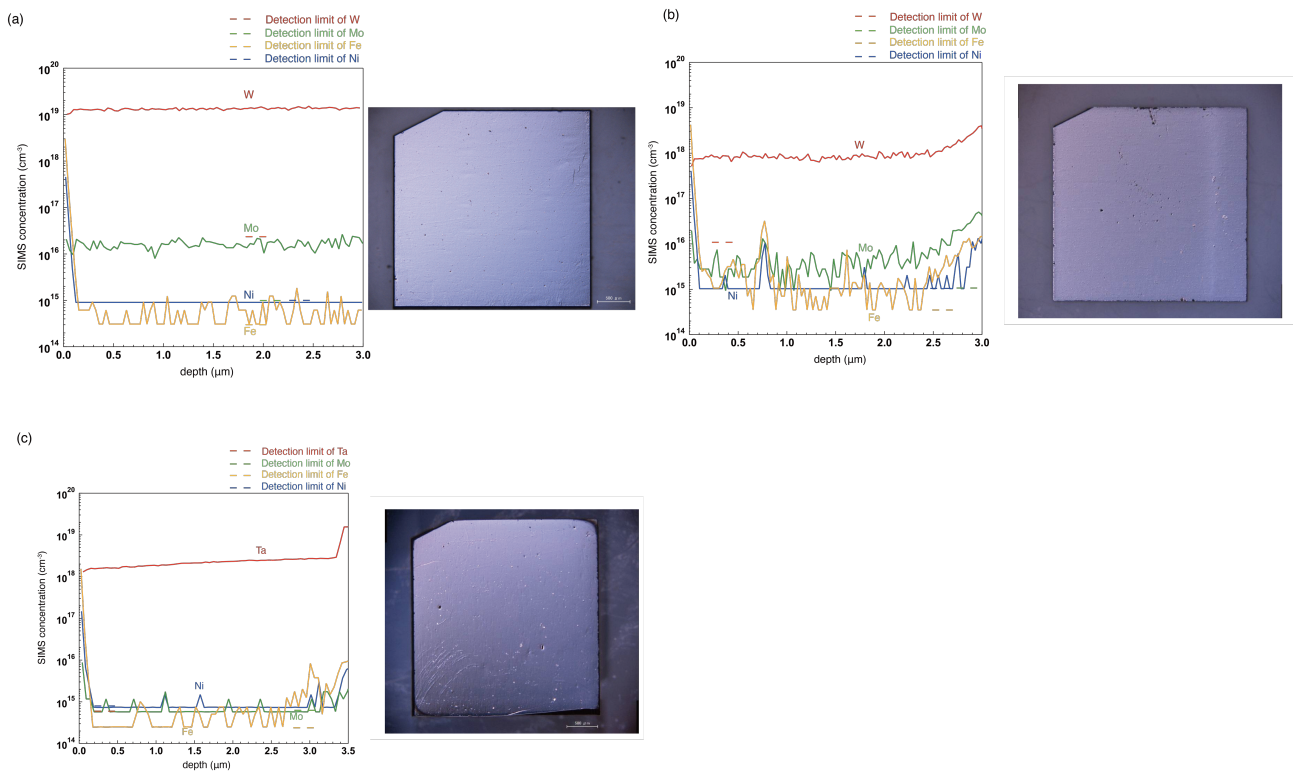


図 4-2 EPR 評価試料の SIMS 結果と試料表面の顕微写真

(a) W(II)における SIMS 結果と HFCVD 膜表面の顕微写真。(b) W(I)における SIMS 結果と HFCVD 膜表面の顕微写真。(c) Ta(II)における SIMS 結果と HFCVD 膜表面の顕微写。

4-3. W ドープダイヤモンド単結晶の評価

4-3-1. EPR スペクトラムのマイクロ波依存性と温度依存性

この節から、W ドープダイヤモンド単結晶の EPR 評価結果を示す。図 4-3 は常温における試料 W(II)の EPR スペクトルのマイクロ波強度依存性である。この結果から、 $g = 2.003$, $S = 1/2$ の等方的メインピークである W_a と後述する $S=1$ の微細分裂信号 W_c は 2 mW まで飽和しない信号であり、この結果からこれらの欠陥に存在する電子スピンの寿命が短いことが考えられる。スピン寿命を決定する一つの要因として、電子スピンの分布する周りの原子のスピン軌道相互作用の大きさが考えられる。後述する炭素関連欠陥である H1 センターは 0.2 mW と比較的小さいマイクロ波強度で飽和する。したがって、今回得られた EPR センターは炭素関連の欠陥ではなく、スピン軌道相互作用の大きい元素に由来する欠陥を起源にしていることが示唆される。続いて、これらの EPR スペクトラムの角度依存性を検討することによって欠陥構造を考察する。

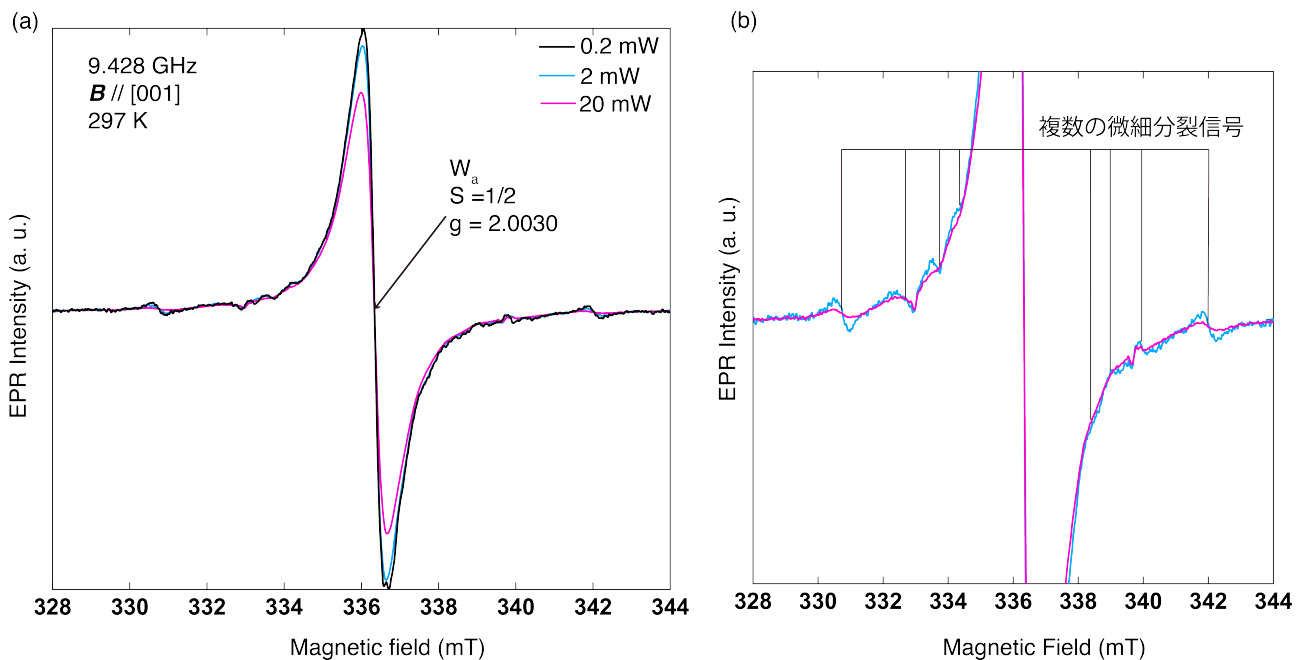


図 4-3 W(I)における 297K の EPR スペクトラムのマイクロ波強度依存性

4-3-2. EPR スペクトラムの角度依存性

室温で観測した複数の微細分裂信号の共鳴磁場の外部磁場 B に関する角度依存性をとるために、測定した温度で比較的 S/N の良く、信号の分離がしやすい 4.2 K と 80 K で試料の角度回転実験を行った。その結果と第 2 章で説明を行なった微細分裂信号の角度パターンシミュレーション結果を図 4-5 および図 4-6 に示す。図 4-5 からは多くの微細分裂信号に起因する共鳴線が観測され、EPR-NMR を用いたスピンハミルトニアンシミュレーションによって 3 種類の $S = 1$ である微細分裂信号の抽出に成功した。本研究ではこの抽出した 3 種類の微細分裂信号に対して最大微細分裂幅 D が大きい順に W_b, W_c, W_d センターと命名した。シミュレーションで用いた EPR パラメーターを表 4-4 に示す。 W_b センターに関しては、過去にダイヤモンドで検出された微細分裂信号では報告のない [001] 結晶軸を主軸とした D_{2d} 対称性を有する微細分裂信号であることが明らかになった。 W_c センターに関しては、過去にダイヤモンドで検出された微細分裂信号では報告の多い [110] 結晶軸を主軸とした C_{2v} 対称性を有する微細分裂信号であることが明らかになった。 W_d センターに関しては、[111] 結晶軸を主軸とした C_{3v} 対称性を有する微細分裂信号であることが明らかになった。図 4-4 に示す 4.2 K での角度パターンの等方的な中心信号 W_a 付近にも、低温で現れ始める unknown な EPR 信号と複数の微細分裂信号が検出されるが、EPR-NMR シミュレーションによる分離が困難であったため、80 K での測定によって微細分裂信号のみ評価を行なった。その結果を図 4-5 に示す。図 4-5 の角度パターンに示すように、EPR-NMR を用いたスピンハミルトニアンシミュレーションによって 3 種類の $S = 1$ である微細分裂信号の抽出に成功した。本研究では、この抽出した 3 種類の微細分裂信号に対して最大微細分裂幅 D が大きい順に W_e, W_f, W_g センターと命名した。シミュレーションで用いた EPR パラメーターを表 4-4 に示す。 W_e, W_f センターに関しては、[110] 結晶軸を主軸とした C_{2v} 対称性を有する微細分裂信号であることが明らかになった。 W_g センターに関し

ては、[111]結晶軸を主軸とした C_{3v} 対称性を有する微細分裂信号であることが明らかになった。

これら 6 種類の微細分裂信号の起源としてダイヤモンド中の multi-vacancy を考えることができる。その際に空孔のサイズを微細分裂幅から見積もることができる。第 2 章で説明した式(2-42)で示す点近似でのスピ対の磁氣的相互作用を考えることによって実験で得られた微細分裂幅 D を用いて、空孔サイズを見積もった。その結果、表 4-4 に示すように大まかに $V_2 \sim V_3$ に相当する multi-vacancy が W(II)試料中の HFCVD 膜で形成されることが明らかになった。ダイヤモンド中での multi-vacancy は経験的にはイオン注入や電子線照射でのダメージとアニール処理によって形成される[5-7]か、Ni などの C よりも共有結合半径が大きい不純物元素を混入した際に不純物元素との複合欠陥として形成される[4,12]。今回は前者のような外的なダメージを与えてはいないため、後者にあたる不純物元素の複合欠陥として multi-vacancy が形成された可能性が高いと考える。Multi-vacancy 中への不純物元素への混入は、オリジナルの multi-vacancy の原子構造や波動関数および欠陥濃度自体に影響を与える可能性が考えられる。次節からはそのような観点から、multi-vacancy の HFCVD 膜で主要な不純物元素である W からの影響を考察する。

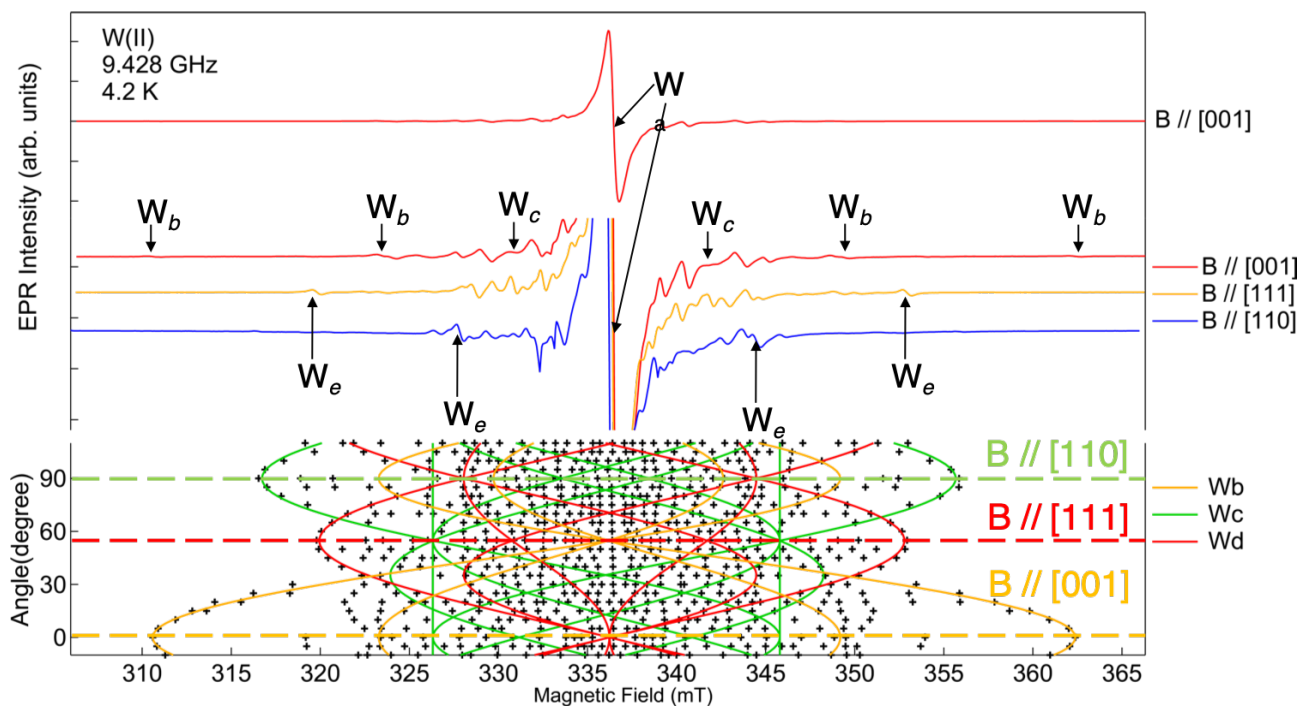


図 4-4 W(II)に対する EPR 測定結果。4.2 K における EPR 信号結果と複数の微細分裂信号に関する共鳴磁場の角度パターンと D テンソルシミュレーション

3 種類の微細分裂を有する $S=1$ の EPR センターである W_b, W_c, W_d センターを抽出した。それぞれの微細分裂幅は外部磁場 B がそれぞれ[001]、[111]、[110]を向いたときに最大となり、最大となる結晶軸方向が主軸方向であることが分かる。最大分裂幅と主軸方向の情報から上記の 3 つの EPR センターに対して EPR-NMR を用いたスピンハミルトニアン計算を実施し、角度パターンに示す実線の 3 種類のシミュレーション線を得た。尚、この際に用いた EPR パラメーターは表 4-4 に記載する。

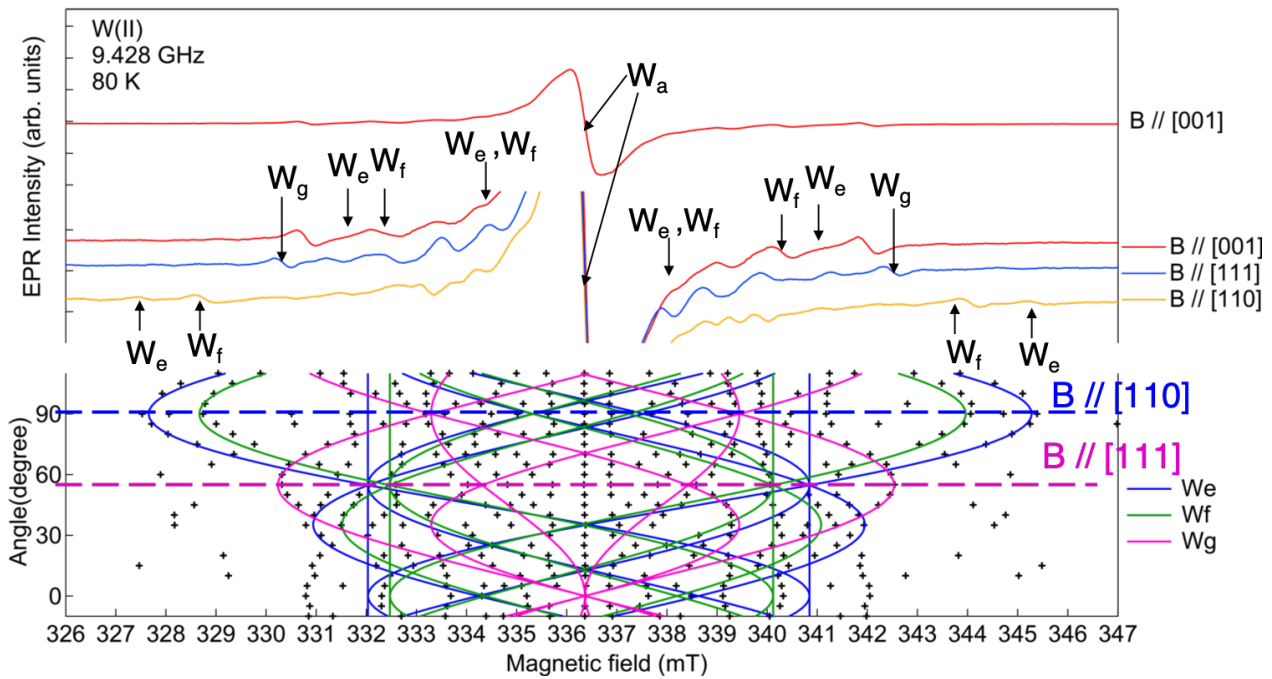


図 4-5 W(II)に対する EPR 測定結果。80 K における EPR 信号結果と複数の微細分裂信号に関する共鳴磁場の角度パターンと D テンソルシミュレーション

3 種類の微細分裂を有する $S=1$ の EPR センターである W_e, W_f, W_g センターを抽出した。それぞれの微細分裂幅は外部磁場 B がそれぞれ [110] と [111] を向いたときに最大となり、 W_e, W_f センターの D テンソルは [110] が主軸方向であり、 W_g は [111] が主軸方向となることが分かる。最大分裂幅と主軸方向の情報から、上記の EPR センターに対して EPR-NMR を用いたスピンハミルトニアン計算を実施し、角度パターンに示す実線の 3 種類のシミュレーション線を得た。尚、この際に用いた EPR パラメーターは表 4-4 に記載する。

表 4-4 検出した 6 種類の微細分裂信号のスピンハミルトニアンパラメーター

	D_{xx}	D_{yy}	D_{zz}	symmetry	axis	ΔB_{PP}	V_n
W_b	-80	-80	160	D_{2d}	[001]	0.8	2
W_c	-61	-61	122	C_{2v}	[110]	0.6	3
W_d	-51	-51	102	C_{3v}	[111]	0.5	3
W_e	-27	-27	54	C_{2v}	[110]	0.5	4
W_f	-24	-24	48	C_{2v}	[110]	0.4	4
W_g	-19	-19	38	C_{3v}	[111]	0.3	5

微細分裂の単位: 10^{-4} cm^{-1} 磁場の単位: mT

4-3-3. W ドープダイヤモンド中の multi-vacancy の微細分裂幅: D と W との関係

W(II)の EPR 測定において得られた W_b - W_g センターの微細分裂幅 $D=3/2 D_{zz}$ から、式(2-43)を用いて点近似におけるスピン対距離を算出した。EPR 評価で過去に報告され構造が決定されている微細分裂: D も併せて表示した結果を図 4-6 に示す。過去に報告されている V_3 から V_7 起源の EPR センターの D 値(白抜き丸)は、点スピン対近似で得られる距離 R (Å)と D の理論曲線上に載っており、実験値と理論値がよく合っていると考えることができる。一方で、本研究において検出されたいずれの EPR センターも上記した報告されている D 値と異なっていることが図 4-6 から分かる。 W_c に関しては、[110]方向の連続して存在する 3 個の炭素原子を抜いたチェーン状の V_3 と決定されている $R5, W1, W2, W3$ センター[6]よりも小さい微細分裂幅 D となっている。同様に W_e, W_f は、[110]方向に連続して存在する 4 個の炭素原子を抜いたチェーン状の V_4 と決定されている O1 センター[6]の微細分裂幅 D よりも小さくなっていると考えられる。表 4-4 に示すように、 W_c, W_e, W_f センターに関するいずれの D テンソルも結晶対称軸が[110]である C_{2v} 対称性を有する。故にこれら 3 つの EPR センターは空孔が[110]方向に存在するチェーン構造を起源としていると考えられる。これらの D 値は、前述したようにオリジナルの V_3, V_4 構造のそれらと異なる。この理由として、図 4-7 に考察するように少なくとも 1 個の W 原子が空孔の内包する空間に侵入することにより空孔周りの炭素原子が伸長歪みを起こし、スピン対の距離が増加したためだと考察することができる。また、 W_d, W_g はそれぞれ図 4-7 に示すようにチェーン状の V_3 と V_5 に相当するスピン対距離を示すが、この二つの EPR センターは D テンソルが[111]を対称軸とする C_{3v} 対称性を示す。この結果は、過去に C_{3v} 対称性を示す R12 センターがリングタイプの multi-vacancy 構造と考えられていることから[6]、リング状の欠陥構造であると予想される。また、 W_d が過去に報告されている multi-vacancy の微細分裂幅 D と主軸方向が一致しないのは、W を含むことによって欠陥構造が変化しているためだと予想できる。一方、R12 センターの起源とされるリング状の multi-vacancy 欠陥は 1100 °C 以上のアニール処理によって形成され、本研究における HFCVD 成長時の成膜温度は少なくとも 1100 °C 以上であることが予想される。

過去に報告されている 1100 °C 以上のアニール処理が行われたダイヤモンド中では、リング状の multi-vacancy である R12 が支配的な欠陥となっている[6-8]。一方で本研究では図 4-6 と表 4-4 が示すようにチェーン状とリング状の multi-vacancy が混在している結果となっており、これは HFCVD 膜中に混入している W が強く影響していると考えられる。オリジナルのチェーン形状の V_3 や V_4 といった multi-vacancy 構造はアニール温度の上昇とともにそれらの拡散が起こり欠陥濃度は減少するので、HFCVD 膜においては multi-vacancy の形成は内包する空間への W の混入による影響を受けている可能性を支持する実験事実となっている。以上のような考察から、HFCVD 膜中の multi-vacancy の形成には W が強く影響すると結論付けることができる。

メインピークである W_a も含めて得られた複数の EPR センターのスピン濃度を表 4-5 に示す。 $S=1$ の微細分裂を伴う EPR センターは合計で約 10^{18} cm^{-3} の濃度を有していることが分かる。以上より HFCVD 膜の主要な欠陥の種類として W 元素が混入された空孔欠陥が考えられる。

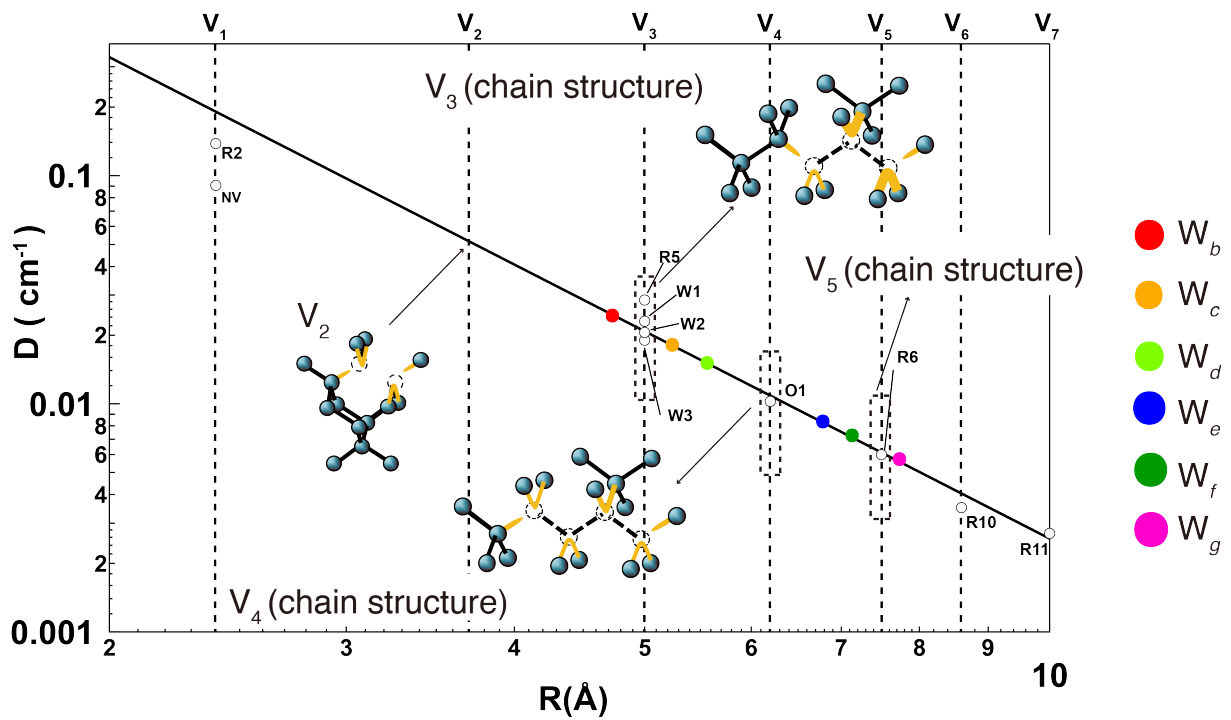


図 4-6 過去に報告されたチェーン形状の multivacancy の微細分裂幅: D と $W(\text{II})$ で得られた 6 種類の EPR センターに対する微細分裂幅: D とスピン対距離との関係
 $W(\text{II})$ で得られた微細分裂幅: D からスピン対間距離は実線の点近似双極子モーメント相互作用の式(2-43) から計算した。

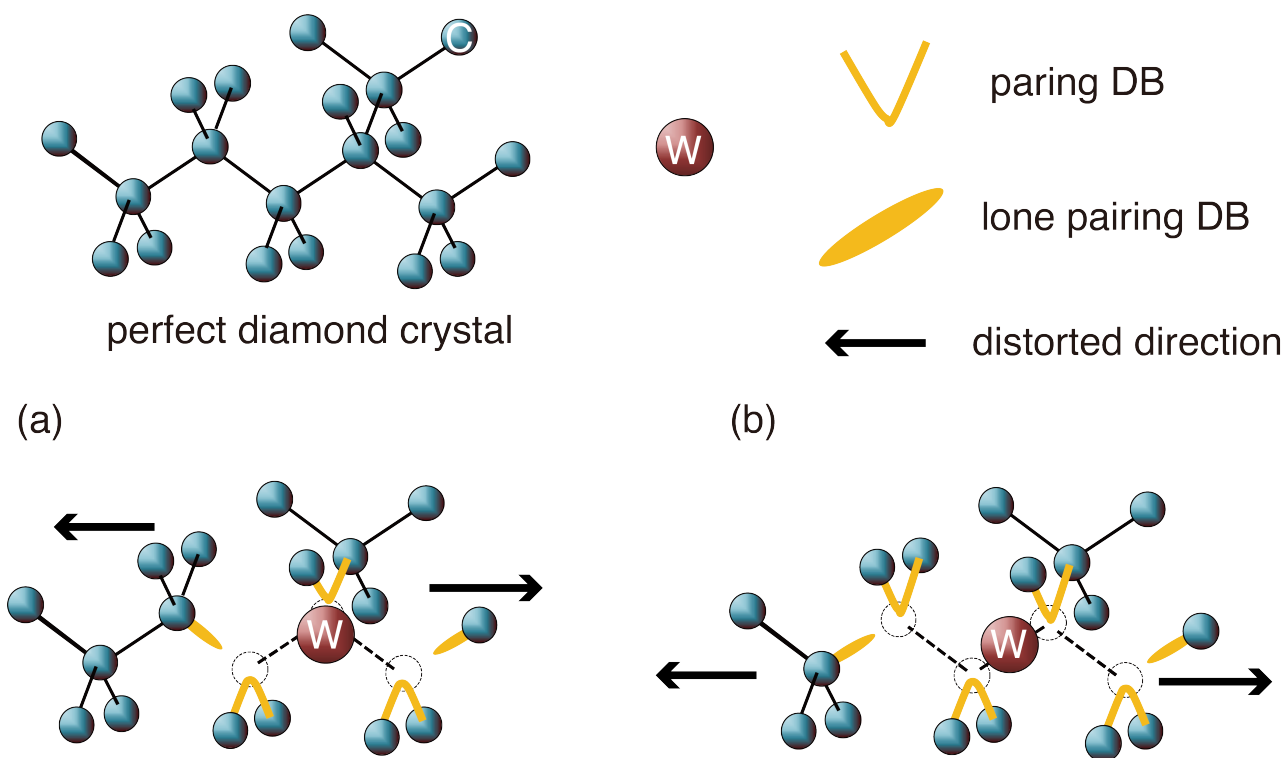


図 4-7 W 元素混入による格子の歪みの発生

(a) W_c センターの起源として予想される V_3 欠陥構造。(b) W_e, W_f センターの起源として予想される V_4 欠陥構造。いずれの multi-vacancy も元素混入による $[110]$ 方向の歪みの発生で両端に存在するスピン対の同士の距離が広がったと予想される。

表 4-5 W(II) サンプルで検出された微細分裂信号を含む EPR センターのスピンドensity

	Concentration (cm^{-3})
W_a	3.3×10^{19}
W_b	1.3×10^{17}
W_c	2.8×10^{17}
W_d	2.1×10^{17}
W_e	1.6×10^{17}
W_f	3.2×10^{17}
W_g	2.8×10^{17}

4-3-4 Multi-vacancy が主にチェーン形状をとるメカニズムの考察

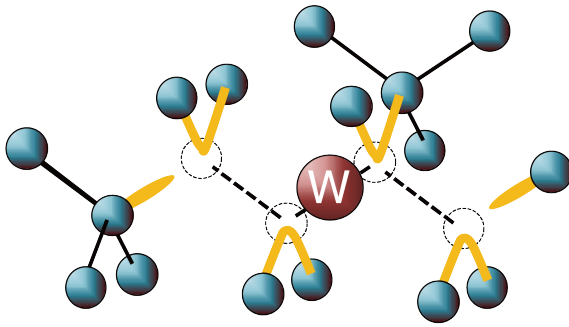
今回得られた EPR センターで D テンソルの主軸の方向が[110]方向になっているものは、図 4-6 に示すようにチェーン状に炭素を抜いた multi-vacancy 構造になっている。前節の D テンソルの変化の議論から、W の空孔が内包する空間への侵入が考察された。ここで、 V_4 を例に出せば、図 4-8(a) のように W に近接した炭素を抜いた V_4 を形成するほうが歪みを解放しやすいと考えることができる。しかしながら、実験的にはこのような欠陥は本研究では検出されておらず、過去の報告例もない。続いてこのようなチェーン状でない空孔欠陥が形成されない理由を考察する。Type II の V_4 の構造では、図 4-8(b) に見られるように 0.37 nm の距離を持つスピン対が図 4-8 (a) に比べてもう 1 組できる構造になる。結果として EPR センターのスピン数は $S = 2$ となることが考えられ、実験結果に矛盾する。また、一般に半導体中の multi-vacancy の熱的安定性の指標である形成エネルギーは、ホスト元素のダングリングボンドの個数と 1 個の DB を作る際のエネルギーを乗じたエネルギー損と、格子緩和の結果ダングリングボンドがペアリングして結合状態を作る際のエネルギー利得の合計で決定される[8,9]。このモデルをチェーン状の V_4 と W に近接した炭素を抜いた V_4 に適用することによって、表 4-6 のように Type I であるチェーン状の構造の方が 0.125 eV 形成エネルギーの得があることがわかる。さらに lone pair の炭素の DB がチェーン状の V_4 (Type I) の方が少ないため、スピン対の磁気双極子相互作用によるエネルギーが W に近接した炭素を抜いた V_4 (Type II) よりも小さいと考えることができる。いずれの Type の空孔も、内包する空間に W が存在するときの形成エネルギーは空孔の構造に依らず同じだと仮定すれば、先ほどの考察からチェーン状に空孔を形成した方がエネルギー的に安定だと考えることができる。

表 4-6 ダングリングボンド(DB)カウンティングモデルによる 2 種類の V_4 の形成エネルギー

C の DB を 1 つ形成するときのエネルギー $E_{DB} = 1.86$ 及び、空孔を形成した際にできる C の DB がペアリングするときのエネルギー得: $E_{pair} = 0.125$ eV は、第一原理計算によるダイヤモンド中の V_c の格子緩和利得と形成エネルギー[10]から算出した。これらのエネルギーをもとに multi-vacancy の形成エネルギー: E_f を次の式で見積もった。 $E_f = N_{DB} \times E_{DB} - N_{pair} \times E_{pair}$ (単位: eV)

	N_{DB}	N_{pair}	E_f	S
V_4 (type I)	10	4	18.1	1
V_4 (type II)	10	3	18.3	2

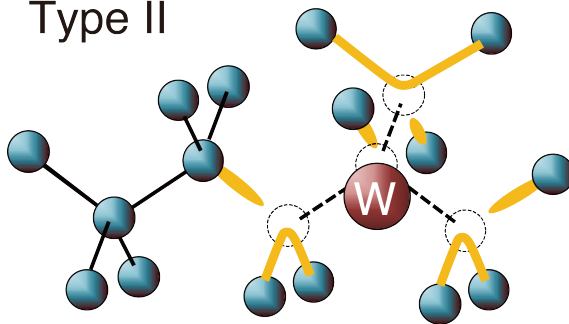
(a) Type I



lone pair of DB: 2
pair of DB: 4

$$S = 1$$

(b) Type II



lone pair of DB: 4
pair of DB: 3

$$S = 2$$

図 4-8 結晶構造の異なる V_4+W 欠陥の原子構造とそれぞれのスピン数 S と C の DB 個数

(a)Type I では $[110]$ 方向にスピン対が 6.2 \AA 離れて存在しているが、(b)Type II ではスピン対が $[110]$ 方向に 5 \AA 、それに加えて $[1\bar{1}0]$ 方向にスピン対が 3.7 \AA 離れて存在している。スピン対の個数の違いにより欠陥全体のスピン数が異なることが考えられる。

4-3-5 W 濃度によるダイヤモンド multi-vacancy 形成の変化

次に $[W] \sim 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ をドーピングした W(I) の EPR 結果を図 4-9 に示す。この結果と同時に示している W(II) の EPR 結果の比較から、明らかにダイヤモンド中の multi-vacancy に由来する EPR センターの形成がないことが確認できる。したがって、HFCVD 膜における空孔形成においては W の濃度が大きく影響していると考えられる。W(I) で観測されるメインピークは、スピン定量から W の SIMS 濃度に近いことが分かる。また、 W_a センターと同様に等方的な g 値を示すことから W_a センターであると判断した。また、表 4-7 にあるように、その線幅と W(II) で得られた W_a の線幅はそれぞれの試料の W 濃度に相関があることが分かる。この線幅の増加は W_a の起源となる欠陥が HFCVD 膜中の W 濃度の増加に伴い形成される高濃度の複数の multi-vacancy+W 構造や、 W_a 由来の欠陥から受ける局所磁場の影響を受けたことによると考えられる。以上の考察から、W(I) で見られるメインピークは W(II) で検出された $S=1/2$ である W_a センターに類似した欠陥であると考えられる。このように、形成される空孔サイズの最大数は W 濃度によって影響されることが結論付けられる。

表 4-7 W_a の W 濃度に対する信号線幅

W concentration (SIMS)	10^{19} cm^{-3}	10^{18} cm^{-3}
H_{PP} (mT)	0.65	0.35

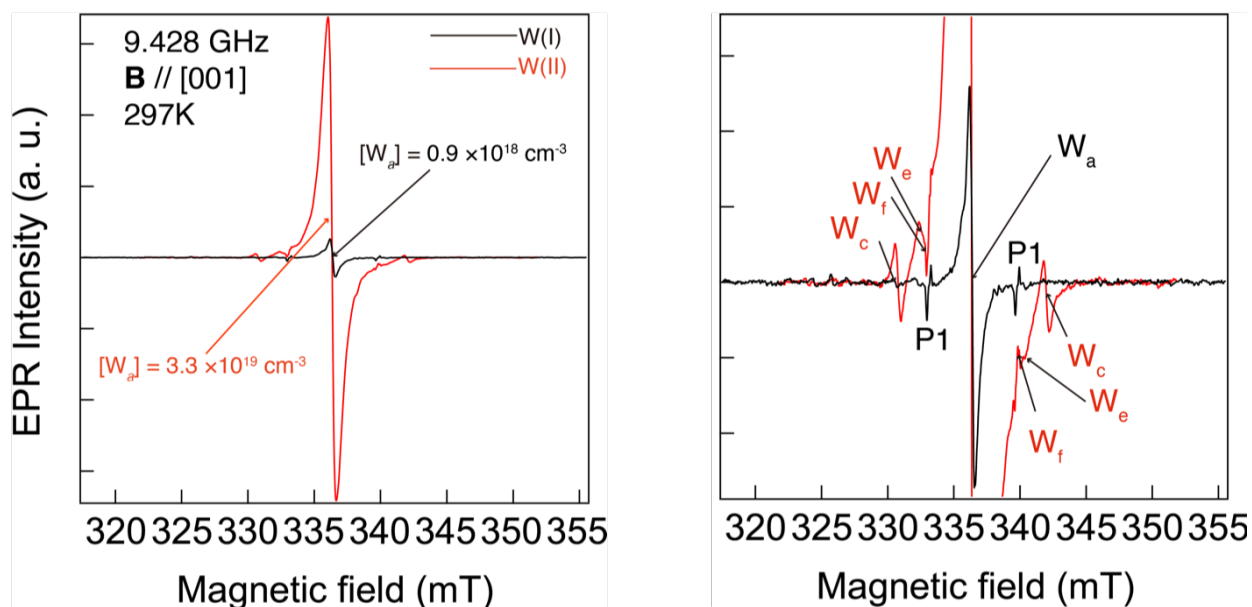


図 4-9 W(I)と W(II)における EPR スペクトラムの比較

(a)W(I)と W(II)で W_a は共通して観測された。(b) (a)を拡大したものであり、 W を低濃度にドーピングした W(I) において multi-vacancy を起源とする複数の微細分裂信号は検出されず、基板からの P1 センターの信号のみが検出された。また、W(I)に関する W_a の線幅は(b)と表 4-6 から W(II)に比べて減少していることが分かる。これは、高濃度の W ドーピングの際に形成される欠陥の電子スピンからの磁氣的相互作用の影響が小さくなったためと考えることができる。

4-3-6 W_b に関する微視的構造の考察

W_b に関しては、本研究において初めて検出した[001]方向を主軸とする D_{2d} 対称性を有する微細分裂信号である。 W_b に関する微細分裂幅から見積もられるスピン対距離は、図 4-6 から分かるように約 4.7 Å である。図 4-10 に示すように、 D_{2d} 対称性を有する multi-vacancy としてダイヤモンドが作る正八面体構造の上下にある C を二つ抜いた欠陥構造を考えることができる。その離れた 2 つの空孔同士の距離は、歪みを考えない場合に約 3.5 Å である。この時、C が作る正八面体の内包空間に W 原子の混入を考えた際に W_b の主軸方向である [001] 結晶軸方向の伸長歪みが予想され、空孔に存在するスピン対同士の距離が離れることによって実際に実験で得られた W_b の微細分裂幅になったと考察する。以上のように、W ドープの試料に対する EPR 評価から、multi-vacancy 欠陥は W と複合した欠陥であることを考察した。そこで、金属種によってこの傾向が共通して現れるかを、遷移金属である Ta を成分とするフィラメントを用いて成膜した Ta(I)を用いて EPR 評価を行うことによって確認しようと試みた。

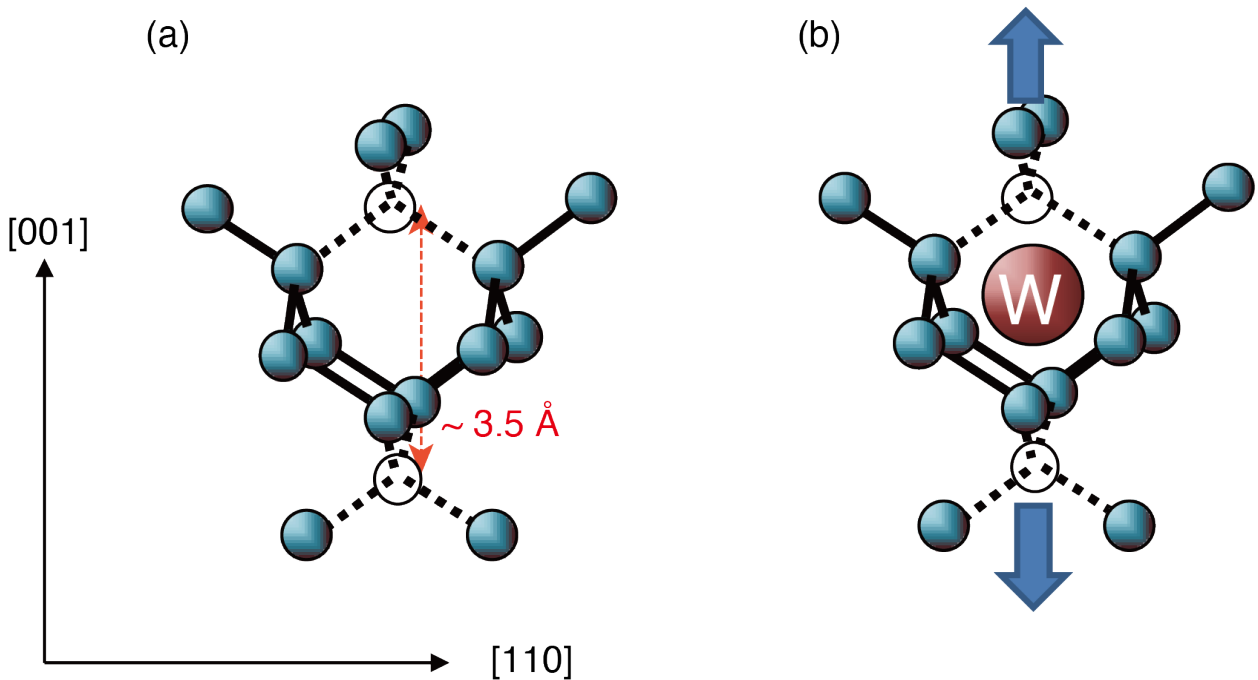


図 4-10 W_b センターの実験結果から推測される微視的構造の考察

(a)ダイヤモンド結晶から第四近接同士の炭素原子を抜いた際に形成される V_2 欠陥を示す。2 つの空孔同士の距離は約 3.5 Å である。それぞれの空孔で形成される C の DB にスピンの局在し、スピン対同士の磁氣的相互作用によって微細分裂信号の発生が予想される。(b) W 原子の混入によって [001] 結晶軸方向への伸長歪みが予想され、スピン対同士の距離も伸長され、結果として微細分裂幅 D が小さくなることが予想される。

4-4 Ta ドープダイヤモンド単結晶の評価

この説では、前節で明らかになった HFCVD 膜で成長中に形成される空孔サイズの遷移金属(W)濃度依存性が他の金属において共通して見られるかを検証する。

4-4-1 EPR スペクトラムのマイクロ波依存性と温度依存性

図 4-11 は、常温における Ta(I)からの EPR スペクトラムのマイクロ波依存性である。この結果から、基板由来の PI センター、中心のメインピーク及び 1 種類の $S = 1$ の微細分裂信号のみが検出された。微細分裂信号は Ta_a と命名した。中心のメインピークに関連する約 1.3 mT を有するダブルレットピークは、マイクロ波強度の増加と共に、メインピークの強度に近づいていることが分かり、メインピークよりもマイクロ波に関する飽和が小さいと考えられる。この特徴は H1 センターの水素の超微細分裂信号に関するマイクロ波強度依存性と合致している[11]。

図 4-12 は、 Ta_a センターと H1 センターに関する共鳴磁場の角度パターンを示している。 Ta_a の角度パターンに関しても、D テンソルの EPR-NMR シミュレーションを行った。その際に用いたスピンハミルトニアンパラメーターを表 4-8 に示す。図 4-12 の角度パターンは、主軸方向が [111] 結晶軸である C_{3v} 対称性を有する空孔欠陥であると理解できる。また、この微細分裂信号のスピン密度は表 4-9 に示すように SIMS で定量された Ta 濃度と近いことが分かる。故に、この信号は前節の W の場合と同様に空孔欠陥の内包空間に Ta が侵入した複合欠陥であると考えられることができる。

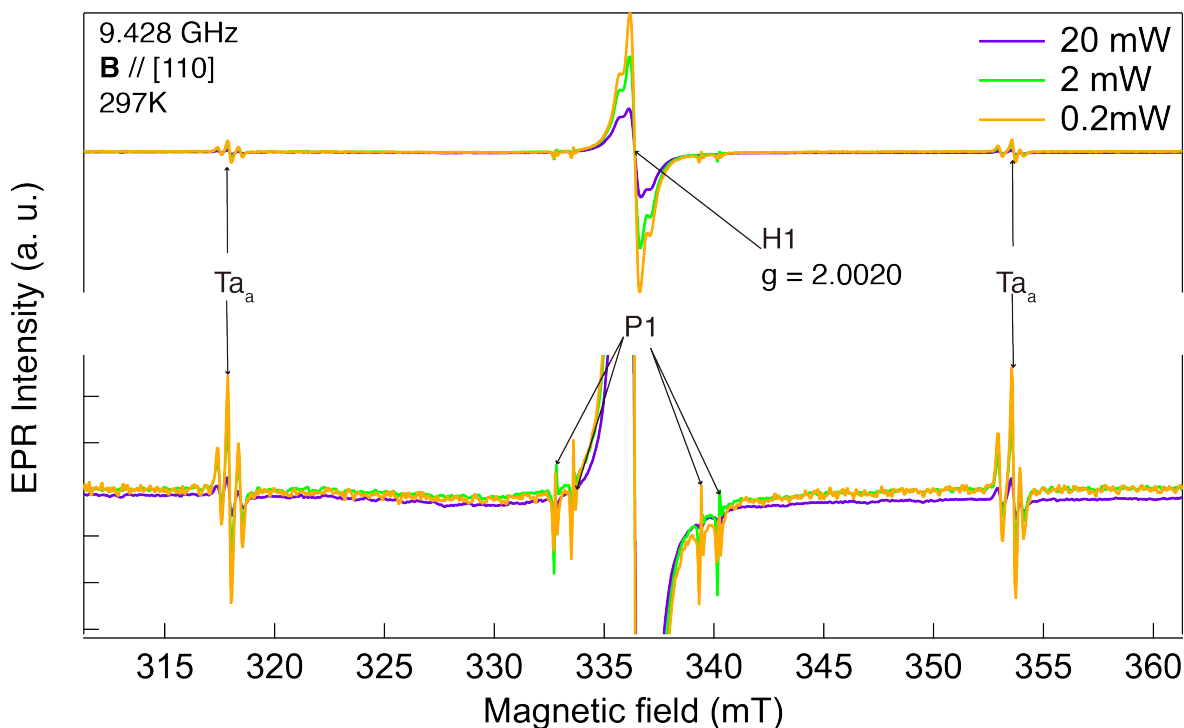


図 4-11 Ta(I)における室温での EPR 信号とマイクロ波強度依存性

(a)中心のメインピークは飽和特性から H1 センターであり、(b) $S = 1$ の微細分裂信号である Ta_a センターは飽和特性が小さく、Ta(I)試料中の主要な不純物である Ta 起源の信号であると考えられる。

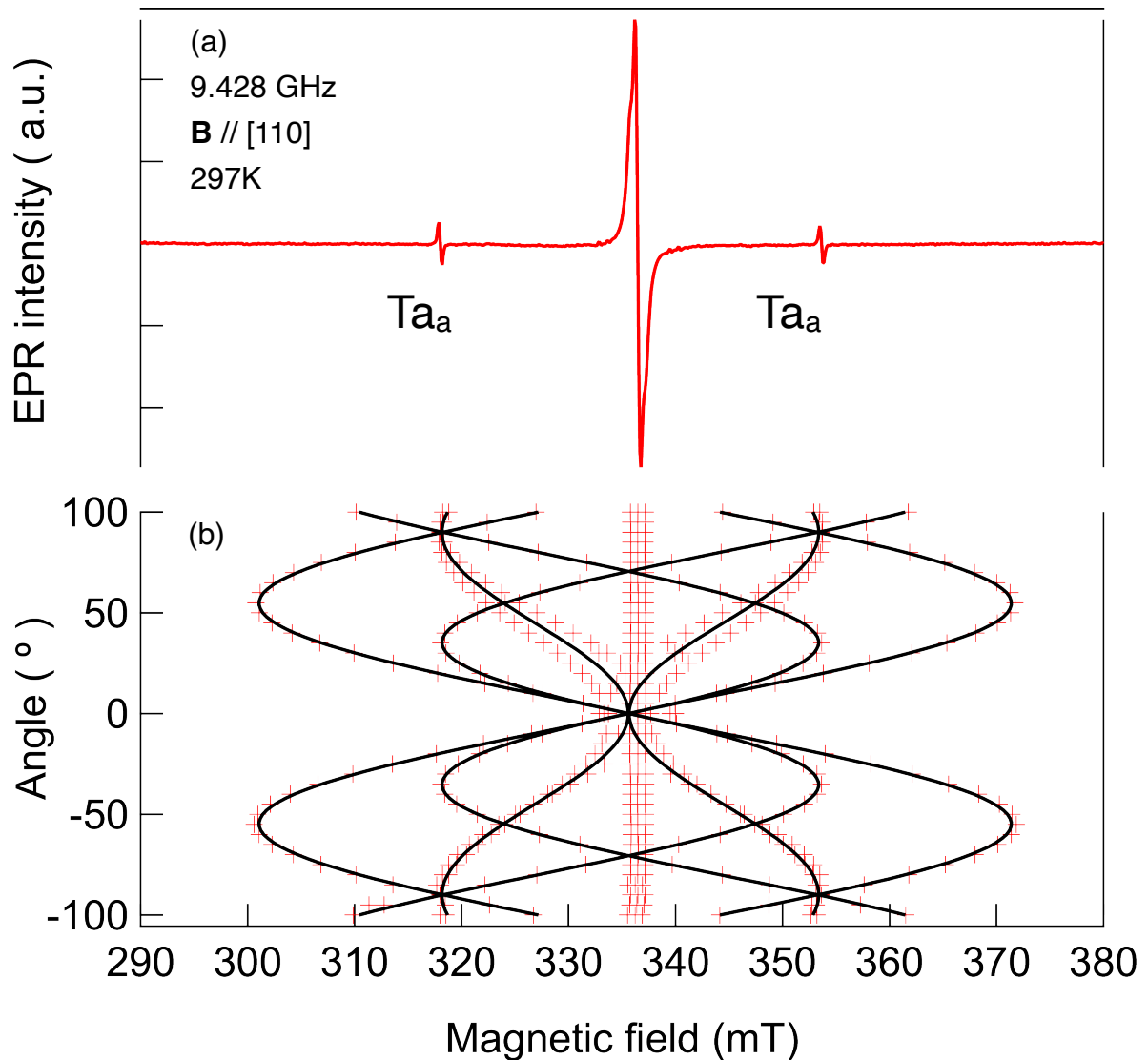


図 4-12 Ta(I)における H1 センターと Ta_a の検出と Ta_a センターに関する共鳴磁場の角度依存性

(a)HFCVD 膜中からの EPR 信号として Ta_a と H1 センターのみが室温の測定で検出された。(b)パターンにおける実線は、表 4-6 に示す微細分裂に関するスピンハミルトニアンパラメーターから EPR-NMR で計算されたシミュレーション線である。

表 4-8 Ta_a 微細分裂信号のスピンハミルトニアンパラメーター

	D_{xx}	D_{yy}	D_{zz}	symmetry	axis
Ta _a	-110	-110	220	C _{3v}	[111]

微細分裂の単位: 10^{-4} cm^{-1}

表 4-9 Ta(I)で検出された EPR センターのスピンドensity

	Concentration (cm ⁻³)
Ta _a	0.5×10 ¹⁸
H1	1.9×10 ¹⁹
Ta (SIMS)	2×10 ¹⁸

4-4-2 微細分裂信号 Ta_a センターの微視的構造の考察

上述した Ta_a の微視的構造に関する考察を行う。図 4-13 は、今回 W, Ta ドープの HFCVD 膜から得られた微細分裂を伴う空孔欠陥の微細分裂幅: D と、構造が同定されたダイヤモンド中の空孔欠陥の D をスピンド距離に対してプロットしたものである。Ta_a の D から点近似の双極子相互作用の理論式 (2-41) を用いて、スピンド距離を見積もると、4.1 Å でありこれは理想的な V_2 のスピンド距離 (3.7 Å) に近いことが分かる。よって、Ta が侵入した図 4-14 にあるように、二つの Ta_a の微視的構造の候補が考えられる。図 4-14 (a) のように片一方の空孔位置に Ta 原子が存在する構造は NV センター型の EPR センターとなり、実質的にスピンド対は空孔 1 つ分の中に存在することになり、 V_1 に相当する大きな微細分裂が予想される。したがって、考えられる微細構造としては、図 4-14(b) のような V_2 の中心に Ta 原子が位置するような欠陥となる。実際に、ダイヤモンド中の比較的原子半径の大きい元素の欠陥構造として、このような C_{3v} 対称性を有する V -M- V の splitting vacancy defect 型の構造が実験的にも理論的にも報告されている[12]。

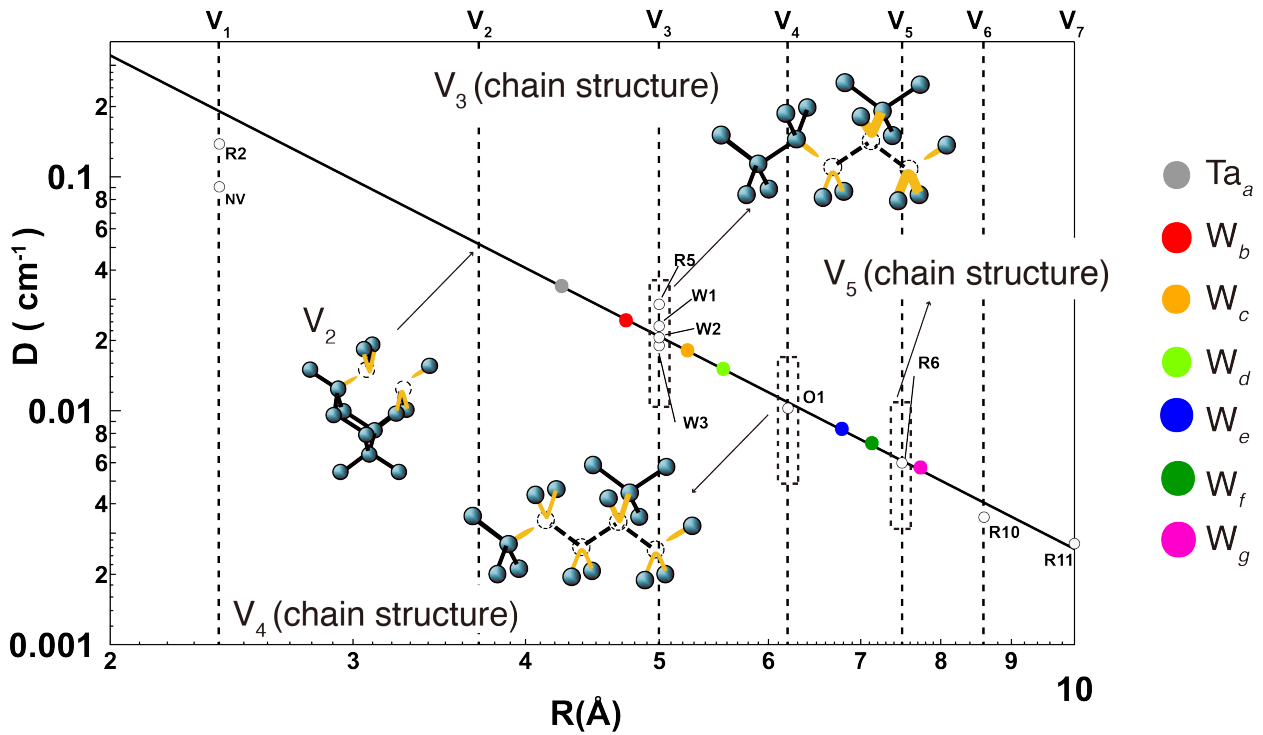


図 4-13 過去に報告されたチェーン形状の multi-vacancy の微細分裂幅: D と $W(\text{II})$ 及び $\text{Ta}(\text{I})$ で得られた Ta_a センターの微細分裂幅: D とスピン対距離との関係

$\text{Ta}(\text{I})$ で得られた Ta_a センターの微細分裂信号に関するスピン対間距離は、実験で得られた微細分裂幅: D を用いて実線の点近似双極子モーメント相互作用の式(2-43)から計算した。

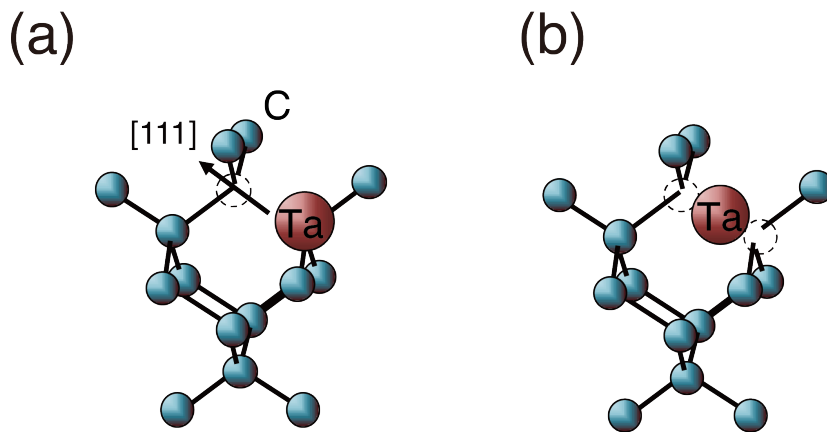


図 4-14 Ta_a センターの起源とする欠陥構造の候補

4-5 HFCVD 膜中に存在する欠陥のまとめと転位との関係

4-5-1 HFCVD 膜中に存在す multi-vacancy 欠陥濃度のまとめと W_a の微視的構造の考察

以上考察した遷移金属種とドーピング濃度の異なる3つのHFCVD膜から得られたEPRセンターのそれぞれの起源と濃度を図4-15にまとめた。 $[W], [Ta] \sim 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ をドーピングしたW(I)とTa(I)では V_3 以上のmulti-vacancy欠陥の生成が発生しないことが判明した。

続いてW(I)とW(II)で検出されたメインピークである W_a の起源について考察する。 W_a と Ta_a はここまでの議論から、遷移金属に関連する一番欠陥濃度が大きいEPRセンターであり、実際にそれぞれのスピン密度はSIMSにより得られた遷移金属濃度に近い値を取っている。さらに、これらのEPRセンターはWとTaが孤立原子の場合5d電子の占有数が1個異なることを考慮し、同様の構造をとると仮定するとEPRセンターのスピン数が異なる可能性が考えられる。実際に、Irmischerらの6H-SiC中のTaとWに関連するEPRセンターのスピン数は異なっており、それぞれ $S=1$ と $S=1/2$ である。このような価数の違いが W_a と Ta_a のスピン数の違いの要因となっていると考察する。さらに、Taドーピングの場合のメインの欠陥がTaを含有した V_2 欠陥であることと、 $[W] \sim 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ をドーピングしたW(II)で検出されたチェーン状の空孔に関しては $n=3$ 以上の欠陥が検出されており、メインのEPRセンターである W_a の起源としてWを含有した V_2 欠陥としてアサインするのは妥当と考える。したがって、 $V-W-V$ の欠陥構造である可能性が高いと考察する。

ここまでの議論により、W, Taを主成分とするフィラメントから混入される遷移金属濃度に強く影響される遷移金属を含有したmulti-vacancy欠陥の形成を明らかにした。形成される空孔の構造の多くは、[110]方向の炭素を連続して取り除くことによってできるチェーン状の空孔欠陥に遷移金属がその内包空間に侵入した構造をとることが明らかになった。さらに、チェーン状の空孔構造を取りやすいメカニズムを、SiやSiCのmulti-vacancyの熱安定性を議論する際に利用されるダングリングボンドカウンティングモデルを考えることによって考察した。

4-5-2 Multi-vacancy 欠陥と転位との関係

本研究では、HFCVD成膜中にフィラメントから混入するTaやWといった遷移金属が、ダイヤモンド中に存在する空孔欠陥と複合した構造をとることを明らかにした。この微視的な構造まで含めたWやTaの構造を明らかにした上で、転位との関係を考察していきたい。第1章でも述べたように、Ohmagari等は転位欠陥中にWやTaが存在しているモデルを考察している。このモデルを本研究結果も考慮して考えると、形成された空孔の大きさ $3 \sim 5 \times 10^{-8} \text{ cm}$ (スピン対距離)に対して、本研究で見積もられたmulti-vacancy濃度 10^{17} cm^{-3} を乗ずると、面密度は $3 \sim 5 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ となり、改めてHFCVD膜中に存在するエッチピット欠陥の面密度に相当することが分かる。したがって、このような考察から考えられる転位と空孔欠陥の関係を図4-16に示す。Ohmagari等の先行研究での考察も踏まえ[13]、本研究では、遷移金属が空孔と複合した欠陥が転位欠陥とバンドルしているモデルを提案する。また、HFCVD膜中での $10^9 \sim 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ という高密度な転位の形成の影響を受けて、HFCVD膜中には数GPa程度の大きな歪みが発生していることがラマン測定により報告されている[12]。ダイヤモンドにおいてこのようなオーダーの歪みが発生している場合は、歪み付近にクラックが入ることが予想される。実際に高濃度Pドーピングが行われたダイヤモンドエピタキシャル膜においては歪みの発生が確認されており、歪みの解放領域であるクラックエリアが存在している[13]。一方で、[001]結晶軸方向に成長させたHFCVD膜中にはこのようなクラックは報告されていない。この結果と図4-16のように本研究で検

出した遷移金属と空孔が転位にバンドルしているモデルを考慮すると、空孔領域が歪みの解放箇所になっていることが推測できる。以上考察した遷移金属+空孔という複合欠陥と転位とのバンドルの形成が、クラックフリーな HFCVD ダイヤモンドエピタキシャル膜の形成を可能にしていると推測することができる。

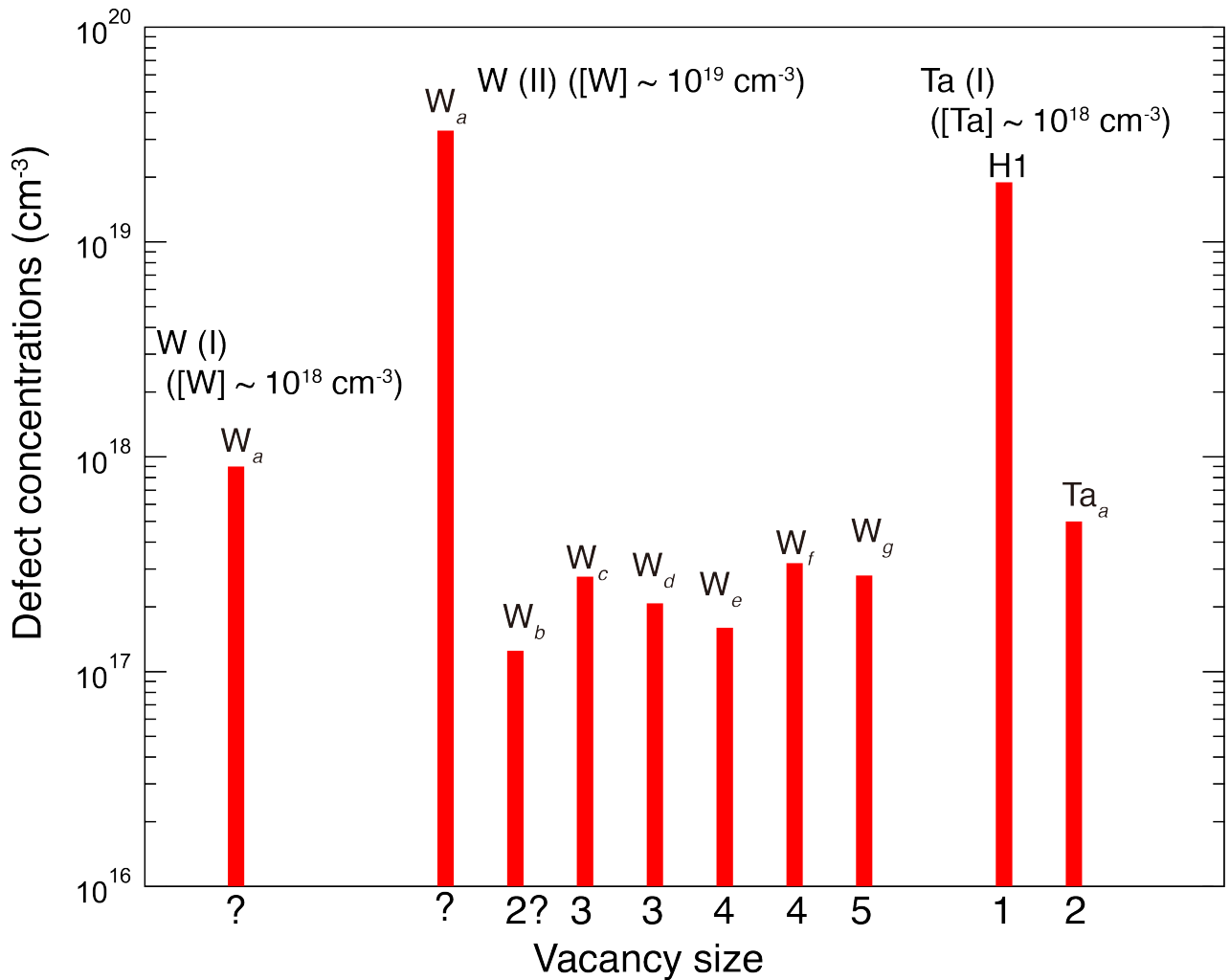


図 4-15 W(I), W(II), Ta(I)から得られた multi-vacancy に関する EPR センターの欠陥濃度

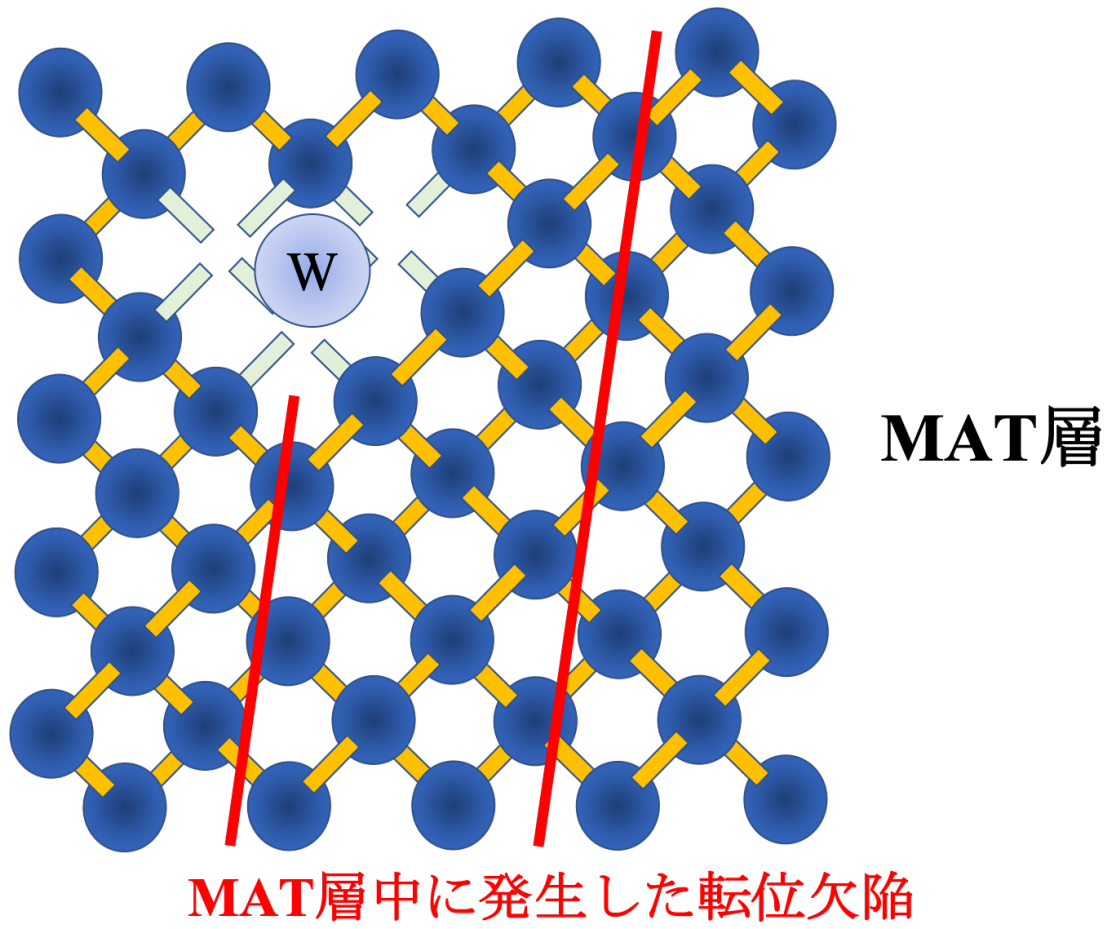


図 4-16 MAT 層中に発生した転位欠陥と遷移金属(W)を含有した V_3 欠陥がバンドルしている概略図

4-6 まとめ

本章では、基板からの転位欠陥伝搬を低減する MAT 法に関して、低減効果の主要な因子であるフィラメントから混入する W と Ta を起源とする欠陥の微視的構造を微細分裂信号の解析をメインとした EPR 評価を行った。その結果として、W と Ta いずれにも共通してダイヤモンド中の空孔と W や Ta が複合した欠陥が HFCVD 膜中の主要な欠陥として存在することが明らかになった。また、空孔と金属の複合欠陥はドーピングした W あるいは Ta の濃度に影響され、形成される空孔サイズ、空孔濃度が変化することも明らかになった。高濃度の W あるいは Ta 元素の HFCVD 膜中へのドーピングによって、複数の空孔サイズを持つ 10^{17} cm^{-3} 以上の空孔+金属の複合欠陥が形成される。最後にこれらの複合欠陥と HFCVD 膜中に存在する転位欠陥との関係を議論した。複合欠陥の欠陥濃度と空孔サイズを考えることによって、その面密度が HFCVD 膜中に存在する転位面密度と同程度であることを示し、その結果からこの欠陥と転位欠陥がバンドルしているモデルを提案した。今後、このバンドルしている欠陥の存在を実証するために、基板の転位欠陥濃度が HFCVD 膜中の転位欠陥濃度と W あるいは Ta を含んだ複合欠陥濃度に影響を与えるかを検証する必要がある。さらにその時に、HFCVD 膜中の転位欠陥と複合欠陥の形成が相関していることを検証することによって、前節で考察されたバンドルしたモデルを実証することができると考える。

参考文献

- [1] K. Irmscher, I. Pintlilie, L. Pintlilie, and D. Schulz, *Physica (Amsterdam)* **308–310B**, 730 (2001).
- [2] 伊達宗行「電子スピン共鳴」培風館
- [3] J. Isoya, *et al.*, *Phys. Rev. B* **42**, 9830 (1990).
- [4] V. A. Nadolinny and A. P. Yelisseyev, *Diamond Relat. Mater.* **3**, 1196 (1994).
- [5] J. N. Lomer and A. M. A. Wild., *Radiat. Eff.* **17**, 37 (1973)
- [6] K. Iakoubovskii and A. Stesmans, *Phys. Rev. B* **66**, 045406 (2002).
- [7] T. Yamamoto, T. Umeda, K. Watanabe, S. Onoda, M. L. Makhani, D. J. Twitchen, B. Naydenov, L. P. McGunness, T. Teraji, S. Koizumi, F. Dolde, H. Fedder, J. Honert, J. Wrachtrup, T. Ohshima, F. Jelezko, and J. Isoya, *Phys. Rev. B* **88**, 075206 (2013).
- [8] T. Akiyama and A. Oshiyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 1627 (2001).
- [9] Jun-Ichi Iwata, Chikara Shinei, and Atsushi Oshiyama, *Phys. Rev. B* **93**, 125202 (2016).
- [10] J. Bernholc, A. Antonelli, T. M. Del Sole, Y. Bar-Yam, and S. T. Pantelides, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 23 (1998).
- [11] N. Mizuochi, H. Watanabe, J. Isoya, H. Okushi, and S. Yamasaki, *Diamond Relat. Mater.* **13**, 765-678 (2004).
- [12] Gergo Thiering and Adam Gali, *Phys. Rev. X* **8**, 012063 (2018).
- [13] S. Ohmagari, H. Yamada, N. Tsubouchi, H. Umezawa, A. Chahara, Y. Mokuno, D. Takeuchi, *Phys. Stat. Sol. (a)* **216**, 1900498 (2019).
- [14] M. Mermoux, B. Marcus, A. Crisci, A. Tajani, E. Gheeraert, and E. Bustarret, *J. Appl. Phys.* **97**, 043530 (2005).

5 本研究の結論

本研究では、P ドナーの NV センター応用の観点から P ドナーの未だ未解明な電子状態の解明を行った。その後、MAT 法でのダイヤモンド基板からの転位欠陥の伝搬低減における遷移金属 W, Ta の役割を解明するために、HFCVD 膜(MAT 層)中の欠陥の構造を EPR 評価から得られる微細分裂信号と遷移金属濃度に着目して検討した。

第 3 章では P ドナーに関する議論を行った。P 濃度が同等で n 型伝導を示す試料間で P ドナー由来の信号である NIMS1 センターの見え方が異なることが判明した。ラマン分光から Sample B の IIa 基板/P ドープエピ膜界面に歪みが存在することが NIMS1 センターの検出の要因になっていることが明らかになった。応力印加により発生する変形エネルギーが、P ドナーが有する縮退したバレー軌道(t_2 or t_2+e)の分裂を発生させ、電子スピンの寿命拡がり解消する機構を本研究で明らかにした。その結果として、歪みを有する Sample B でのみ NIMS1 センターの検出が行われたと結論づけた。一方、Sample B の IIa 基板/P ドープエピ膜界面に発生する歪みは 1 軸性歪みであり、NIMS1 センターが有する D_{2d} 対称性の一つの歪みの方向である [001] サイトに関して優勢配向が行われていることが EPR 評価によって明らかになった。第 3 章の最後には、なぜダイヤモンドの P ドナーが基底状態としてバレー軌道の縮退状態を取るのかの考察を行なった。EPR 結果から、ダイヤモンド中の P ドナーに関して、P 上の波動関数は他の IV 族半導体中のそれよりも強い局在性を示しているため、 a_1 準位の P ドナー波動関数は P の内殻付近で内殻波動関数と直交する要請から発生する「直交化効果」の影響が強いと考えることができる。この効果によって、 a_1 準位と縮退準位である $e+t_2$ 準位が反転することから、P ドナーの基底状態が縮退状態： $e+t_2$ になることが理解された。

第 4 章では、HFCVD 成膜中に熱フィラメントから混入される W, Ta 元素に関連する欠陥の電子状態、構造に関して EPR 評価を用いて議論を行った。EPR 評価によって、HFCVD 膜中では W と Ta に依らずこれらの金属元素を内包した multi-vacancy が主要な欠陥となっていることが明らかになった。さらにこれらの遷移金属(WあるいはTa)の濃度によって multi-vacancy の形成されるサイズと濃度に依存性があることも明らかになった。金属のドーパ量が高濃度になれば、形成される multi-vacancy のサイズと欠陥濃度は大きくなり傾向になることも明らかになった。第 4 章の最後には、このような HFCVD 膜中で熱フィラメントからドーパされる遷移金属濃度に影響して形成される multi-vacancy+遷移金属の複合欠陥が、HFCVD 膜中で $10^9\sim 10^{10}$ cm⁻³ 形成される転位欠陥とバンドルしていることを提案した。

研究業績

- [1] C. Shinei, H. Kato, H. Watanabe, T. Makino, S. Yamasaki, S. Kozumi, T. Umeda, “Nearly degenerate state of phosphorus donor in diamond,” *Physical Review Materials* (accepted)

謝辞

本学位論文の執筆にあたり、筑波大学数理物質系の梅田享英准教授より大変懇切丁寧なご指導、ご鞭撻を賜りました。また、梅田享英准教授には2017年の私の博士課程の研究室受け入れ、大まかな研究テーマの提案から2019年末～2020年3月までに行われた3年間に博士学位審査の主査業務に至るまで大変なご苦勞をおかけしました。この場を借りてお礼を申し上げます。さらに学士、修士時代におきまして第一原理計算の畑で育った私に対して実験屋の基本的な考え方、実験的な物理現象の見方、解釈を懇切丁寧にご教示してくださいました。この3年間はこれからアカデミアの世界で歩いていく私にとって大変貴重な時間となったと強く感じます。このような経験を活かし、2017年の面談で先生が提案してくれました理論と実験の両面からアプローチができる研究者のキャリアを歩めるように今後とも研究に邁進していきます。最後になりましたが本研究に対する梅田享英准教授からの貴重な御指導、御援助に対し、ここに謹んで深い感謝の意を表します。

学位審査において、副査になっていただきました物質材料機構・寺地徳之主席研究員、産業技術総合研究所・山崎聡招聘研究員、筑波大学数理物質系・上殿明良教授、末益崇教授からは予備審査において博士論文が実りあるものになる大変貴重なご意見やご提言を頂戴しました。ここに謹んで深い感謝の意を表します。本研究におけるPドーパダイヤモンド試料(sample A)の提供、XRD 評価、SIMS 評価、表面エッチング処理や熱混酸処理に関しては産業技術総合研究所・加藤宙光主任研究員からのご協力によって行われ、W, Ta ドーパダイヤモンド試料(W(I), W(II), Ta(I))の提供や成膜処理、SIMS 評価に関しては産業技術総合研究所・大曲新矢主任研究員からのご協力によって行われました。さらにお二方からは日々の研究結果に対する議論においても大変貴重なご意見、ご提言を頂戴しました。ここに謹んで深い感謝の意を表します。また、本学位論文の結果において唯一 NIMS1 センターが検出された P ドーパダイヤモンド薄膜(sample B)の提供は物質材料機構・小泉聡グループリーダーからしていただき、小泉聡グループリーダーとは本学位論文における P ドーパダイヤモンドに関する EPR、ラマン結果・考察において実りある議論をさせていただきました。

研究の節目には産業技術総合研究所の定例ミーティングや個別討論会にお招きいただきました。その際には産業技術総合研究所・竹内大輔総括研究主幹、牧野俊晴チーム長、山田英明チーム長、宮本良之上級主任研究員、加藤宙光主任研究員、小倉政彦主任研究員、加藤有香子主任研究員、梅沢仁主任研究員、大串秀世招聘研究員、多田幸平博士、春山盛善博士、筑波大学・磯谷順一名誉教授、Traore Aboulaye 助教、ハン・ジョンミン氏、唐澤歩睦氏、金沢大学・荻屋平氏、東京都市大学・和田励虎氏からは実りある議論の場を提供していただきました。また、産業技術総合研究所の技術研修生としての受け入れの際には三上舞子氏(現: コーンズ・テクノロジー株式会社)、樋口ももみ氏には大変お世話になりました。本研究において行われたラマン測定に関しては産業技術総合研究所・三谷武志主任研究員のご協力いただき、CL 測定に関しては産業技術総合研究所・渡邊幸志主任研究員のご協力をいただきました。産業技術総合研究所、物質材料機構、筑波大学、金沢大学、東京都市大学の研究のプロフェッショナルである皆様に対して、ここに謹んで深い感謝の意を表します。

研究室での EPR 実験装置のメンテナンス、不具合に対する相談に関しては、ブルカージャパン株式会社・佐藤悦生様、水循環装置に関しては M&S 機器株式会社・武田一徳氏には大変お世話になりました。貴重な御支援に対し、ここに謹んで深い感謝の意を表します。

また、私が所属しました梅田研究室の OB・OG、現役学生であります鹿児島山陽平博士(現: 富士電機株式会社)、阿部裕太氏、露木智裕氏(現: 株式会社 eF-4)、キム・ジンゴン氏、中野佑汰氏、神成田亘平氏(現: 日本

エクシード株式会社)、比嘉栄斗氏、茶園彬史氏、成ヶ澤雅人氏、鍛治田理沙氏、谷口綾菜氏には日々の生活から実験のアシスタント～ディスカッションまでお付き合いしていただきました。ここに謹んで深い感謝の意を表します。

最後に父、母、祖母、叔母であります真栄昇氏、真栄恵美氏、福田コト氏、石田百合氏から社会人2年目から博士課程に進学し経済的に苦しくなった私に対して金銭的な援助を賜ることで研究に集中できる環境を家族から提供していただきました。家族からの貴重なご援助に対してここに謹んで深い感謝の意を表します。