

氏名	真栄 力
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	博甲第9372号
学位授与年月日	令和2年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	数理物質科学研究科
学位論文題目	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

主査	筑波大学 准教授 博士(工学)	梅田 享英
副査	筑波大学 教授 博士(工学)	末益 崇
副査	筑波大学 教授 工学博士	上殿 明良
副査	国立研究開発法人産業技術総合研究所 招聘研究員 理学博士	山崎 聡
副査	国立研究開発法人物質・材料研究機構 主席研究員 博士(工学)	寺地 徳之

## 論文の要旨

審査対象論文は、ダイヤモンド結晶中の重要な不純物に対して、常磁性電子スピン共鳴分光 (Electron Paramagnetic Resonance: EPR) を用いた詳細な原子構造および電子状態の研究を行ったものである。ダイヤモンドは近年、究極のワイドバンドギャップ半導体としてパワーデバイス応用研究が行われている。また量子テクノロジー(量子コンピューティング/通信/センシング等)の中心的材料としても非常に脚光を浴びている。ダイヤモンド中の不純物はそのようなパワーデバイスや量子デバイス中で中心的な役割を果たす対象であり、その重要性は非常に高い。本論文で研究されている不純物は、第一が  $n$  型ドナーであるリン (P)、第二がエピタキシャル成長時に意図的に混入される高融点遷移金属 (タングステン W およびタンタル Ta) である。第 1 章では、これらの不純物がダイヤモンドの物性にどのような影響を与えるのかが要点を絞って記述されている。続く第 2 章では、本研究で主要な評価方法となる EPR 法について、本論文を理解するのに必要な基礎知識 (g 値、超微細相互作用、微細相互作用) が提示されている。

第 3 章、第 4 章はそれぞれの不純物に対する詳細な EPR 評価が記述されている。まず第 3 章では P ドナーの EPR 解析が述べられている。P はダイヤモンドに対する唯一の  $n$  型ドナーである。それにもかかわらず、その基底状態がまだ定まっていないという物理学の根本的な問題点を本論文は指摘している。ダイヤモンドは、同じくダイヤモンド結晶構造をとるシリコンと共通性があり、伝導帯構造も本質的にシリコンと同等となっている。にもかかわらず主要なドナーである P ドナーにはシリコンとダイヤモンドで大きな違いが見られる。シリコンにおける P ドナーは一重項状態  $a_1$  を基底状態とすることが確定しており、これに応じた単純な EPR 信号が観測される。しかしダイヤモンドでは同じ置換型 P ドナーにもかかわらず  $a_1$  に起因する EPR 信号が検出されない。代わりに、二重項状態  $e$  または三重項状態  $t_2$  に起因すると見られる  $D_{2d}$  対称性を示す EPR 信号 (NIMS-1 センター) が一部の P ドープダイヤモンドで報告されている。

他方、第一原理計算においてもダイヤモンドの P ドナーの基底状態は定まっておらず、 $a_1$  を基底状態と予測するものと、 $e$  や  $t_2$  と予測するものが混在している。シリコンとダイヤモンドの置換 P ドナーの電子状態が同じかどうか？、もし違つとすればなぜ違つのか？ これが本論文が解明を目指したポイントになっている。本論文は EPR、電氣的評価、元素分析、光学測定(カソードルミネッセンス、ラマン分光)を適切に組み合わせた手法により、この問題に初めて解を与えている。特に、 $n$  型ダイヤモンド薄膜中の応力と EPR 信号の係に目し、応力が残留する下地基板付き  $n$  型ダイヤモンド薄膜と、応力が残留しないしにくい自立型  $n$  型ダイヤモンド薄膜の比較を初めて行っている。その結果、応力(実測値として 40 MPa)がある時にだけ NIMS-1 と呼ばれる EPR 信号が出現することを見出している。この現象はダイヤモンドの P ドナーの基底状態が縮重無しの  $a_1$  であれば説明できず、縮重がある  $e$  または  $t_2$  (または  $e$  と  $t_2$  の混合状態)であれば説明することができる。本論文は、なぜダイヤモンドの P ドナーがシリコンの P ドナーと異なる挙動を示すのかについて、シリコンの Li ドナー(シリコンで唯一  $e$  または  $t_2$  を基底とするドナーで、置換型ではなく格子間型のドナーである)で提唱されている Orthogonalization effect を引用して理論的な考察も行っている。シリコンで格子間型ドナーに対して働く Orthogonalization effect が、なぜダイヤモンドの置換型ドナーに対して働くのかを、シリコンとダイヤモンドのドナー波動関数の違いに注目し、洞察している。

次いで第 4 章では、ホットフィラメント化学気相堆積法によって高濃度 ( $10^{18} \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) でドーピングされたダイヤモンド中の W および Ta についての EPR 観察の結果が記述されている。これらの高融点金属はダイヤモンドの C-C 結合に割り込むには大きすぎる原子であり、ダイヤモンド中にどのような形で侵入しているのかは全く分かっていなかった。本論文の EPR 解析は、これらの不純物の侵入の仕方を初めて明らかにしている。大部分が「空孔 2~5 個 + 金属原子」という形で結晶中に収まっていることを明らかにしている。W や Ta の半導体中の電子スピン共鳴は、ダイヤモンドはおろかシリコンでも例がなく、極めて珍しいデータとなっている。空孔 + 金属欠陥(W では  $W_a, W_b, W_c, W_d, W_e$  とラベルされた 5 種類、Ta では  $Ta_a$  とラベルされた  $V_2+Ta$  の 1 種類)の個々の原子構造についても EPR の特徴を生かした詳しい分析が行われており、金属原子が空孔に内包されることによって空孔サイズが膨らんだり、対称性が変化する様子が議論されている。ダイヤモンド中に高濃度で混入した W や Ta はダイヤモンドエピタキシャル成長中の転位欠陥の伝搬を大幅(1/100 以下)に抑制する効果があるが、この点に関しても本論文は新しい視点を提示している。従来は、W や Ta が転位欠陥の伝搬を抑制する理由として、W や Ta が転位欠陥と 1:1 で接触して転位欠陥を止めるのではなく、W や Ta の周囲に伴う局所的な歪み場が転位欠陥の伝搬をブロックしているというモデルが提唱されてきた。本論文では W や Ta の周囲に付随する空孔(自由空間)が転位欠陥の伝搬をブロックしていると主張している。

以上の結果とその重要性が最後の第 5 章において適切にまとめられている。さらに本研究によって浮かび上がった新たな研究課題についても同章に提示されており、今後の研究への布石も打たれている。

## 審 査 の 要 旨

[批評]

審査対象論文は、近年、非常に注目を集めているダイヤモンドについて、応用上きわめて重要な不純物に関する新規かつ詳細な知見を分光実験により得たものである。前半に述べられた P ドナーに対しては、最も基本的かつ最も重要な電子状態である基底状態を初めて解明するという成果を達成している。さらに共通の性質をもつ IV 族半導体シリコンを例にとり、ダイヤモンドがなぜシリコンとは違つ P ドナーを発現させるのか、その物理的理由にまで洞察が及んでいる。後半に述べられた金属不純物 W、Ta では、これらの巨大原子がダイヤモンドにどのように収まるのかを初めて原子レベルで解明し、さらに、これらの不

純物が転位欠陥伝搬を抑制する機構まで洞察を行っている。これらの結果はいずれも重要かつタイムリーであり、ダイヤモンド研究コミュニティから高く評価されるものである。

〔最終試験結果〕

令和2年2月17日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。