

第 5 章 カソードルミネッセンス法によるホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜中の光学的に活性な局在準位

5.1 緒言

ダイヤモンドは室温で 5.47 eV のバンドギャップを持つ半導体であり、現在の電子デバイスの基盤材料であるシリコンより多くの優れた性質を有している。化学気相合成 (chemical vapour deposition, CVD) 法によるダイヤモンド薄膜の合成が発表されて以来、ダイヤモンド薄膜の電子デバイスや光デバイスへの応用を目指す研究が盛んに行われている [1, 2, 3]。特に、電子、光デバイスへの応用を考えた場合、材料の電気的、光学的特性を左右する欠陥や不純物がつくる電子状態を評価し制御することが必要になる。バンドギャップ内の電子状態の評価法の 1 つにルミネッセンス法があるが、ホモエピタキシャル成長したダイヤモンド薄膜の評価の場合、励起領域をエピタキシャル層だけに限り、そしてバンドギャップ以上の高いエネルギーによる励起が必要であることから、光励起(フォトルミネッセンス)による評価は一般に難しい。これに対し、電子ビームはダイヤモンドを励起するのに十分なエネルギーを持ち、また加速電圧により励起する領域の深さを選択できる。そのため、ダイヤモンドの光学的機能評価には、カソードルミネッセンス (CL) 法が有効である。

本研究では、基本的な立場に立ち、前章で示した標準合成条件により得られたステップフローモードにより成長したダイヤモンド薄膜と従来多くの報告がある異常成長粒子、成長丘などの不完全性を含む薄膜の CL スペクトルの比較を行い、成長モードの違いが与える光学的特性の相違を明確にする。続いて、合成基板温度の変化に対するステップフロー成長膜内の発光センタの挙動について観察する。さらに、CL 法の高い空間分解能を応用し薄膜中の欠陥や不純物がつくる電子状態、特に“深さ方向”に対する電子状態の分布を評価する。ここでは、表面処理方法(水素化、酸素化)の違いにより観察される発光センタについて述べる。また、CL 法のマッピング技術を応用し、ホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜内のマクロスコピックな不完全性(異常成長粒子、成長丘)と発光センタの形成の関係を評価し、さらに、エキシトン発光との相関関係について述べる。最後に、極低 CH_4 濃度合成法により得られた薄膜のバンド端付近から可視領域にわたる CL スペクトル

観察を行い、薄膜の電子状態を評価する。

5.2 標準合成条件におけるホモエピタキシャル成長薄膜の発光センタ

前章でも述べたように、ダイヤモンドの成長においても Si や GaAs の結晶成長で制御され利用されているステップフローモードによる成長が再現性良く達成されるようになってきた。本研究ではさらに、極低 CH_4 濃度合成法により基板全面にわたり原子レベルで平坦な薄膜合成に成功した。このような薄膜は、光学的な特性においても優れた結晶が実現されていることが期待できる。しかし、ダイヤモンド薄膜においては、ステップフローモードが、薄膜の結晶性やその他の特性（ここでは特に光学的特性）に具体的にどのような影響を与えているかは明かではない。

ダイヤモンド結晶内で形成される欠陥や取り込まれた不純物の結合状態は、ダイヤモンドの成長履歴や成長環境に強く依存する。これまで、ダイヤモンドのルミネッセンス法による観測から不純物及び欠陥に関連した非常に多くの発光センタが報告されており[4]、最近においても高圧高温合成ダイヤモンドや CVD ダイヤモンドなどから新しい発光センタが発見されている[5]。CVD 法により合成されたダイヤモンド薄膜で観測される発光センタのほとんどは、窒素不純物及び空孔に関連した点欠陥(第 1 章、Table 5 参照)や結晶粒界や双晶などの拡張欠陥に起因している。その他には、CO 系原料ガスに起因した酸素関連センタ[6]や Si 合成基板や石英(SiO_2)反応炉の材質に起因し取り込まれた Si センタ[7, 8]の発光が観測されている。

一方、不純物の混入や欠陥の形成が極端に抑制された場合、ダイヤモンドの固有発光である 5.27 eV(235 nm)の光子エネルギーを持つ強いフリーエキシトン発光が観測できる。したがって、ダイヤモンドからのフリーエキシトン発光は、高純度ダイヤモンドの指標として利用できる。実際、フリーエキシトン発光は、CVD 法により合成されたダイヤモンド孤立粒子や薄膜[9 – 14]、高温高圧合成ダイヤモンド[15]、天然ダイヤモンド[16]から観測されている。しかし、これらは主に 80 K 以下の低温観察で得られている。エキシトンは、結晶中の電子と正孔がクーロン力により結びついたもので、ダイヤモンドの場合、その束縛エネルギーが 80 meV と大きく、室温程度のエネルギー(25 meV)では解離されない。そのため、室温以上の環境でさえフリーエキシトン発光を観測することができる。

しかしながら、室温以上の環境下で観測した例は、CVD 法により合成されたダイヤモンド孤立粒子[17]と天然ダイヤモンド[18]のみである。知る限りでは、室温でCVD法により合成されたダイヤモンド薄膜からフリーエキシトン発光を観測した例はない。

本研究では、ステップフロー成長したダイヤモンド薄膜のカソードルミネッセンスの光学的特性の測定をもとに、従来ダイヤモンド薄膜との違いを明確にし、ステップフローダイヤモンド薄膜の結晶性について検討する。

5.2.1 実験及び試料

試料としては、2章で述べたマイクロ波プラズマCVD法装置により(001)面を持つIb型高压高温合成ダイヤモンド基板上に CH_4 と H_2 の混合ガスで合成したアンドープホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜を用いた。典型的な合成条件は、ガス混合比 $\text{CH}_4/\text{H}_2=0.5\%$ 、ガス圧力25 Torr、ガス総流量400 SCCM、マイクロ波パワー750 W、基板温度800°C、基板オフ角 $\pm 3^\circ$ 以内、合成時間6hである。この時の薄膜の厚さは、約2 μm である。

図5.1に、上記の条件で合成したホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜の光学顕微鏡像を示す。図5.1(a)は、従来多くの研究者により報告されている異常成長粒子や成長丘が観測される典型的なダイヤモンド薄膜である。これに対し、図5.1(b)は、ステップフローにより成長したダイヤモンド薄膜で、[011]方向に流れるバンチングしたマクロステップが基板全面を覆っている。このような、マクロステップ間のテラス領域での反射高速電子回折(RHEED)及び原子間力顕微鏡(AFM)の観測からテラスは原子レベルで平坦になっていることを確認している[19]。図5.1(a)、(b)の結果より、同じ条件で合成しているにも関わらず2つのタイプの薄膜が得られていることがわかる。これは、前章でも述べたように、実験間の合成条件の揺らぎ等に起因していると考えられる。さらに、最近では合成に使用する基板のオフ角が成長表面形態を変化させる要因の一つになっていることが明らかになった。

CL観察は、3章で示したCL測定装置を使用した。典型的な測定条件は、励起電子ビームの加速電圧10 kVで、プローブ電流は、約1 nAである。試料温度は、15Kから300 Kの間で変化させた。CL信号の検出には光電子増倍管とCCDを使用した。観測面積は、約200 μm \times 200 μm である。

5.2.2 従来型 CVD ダイヤモンド薄膜との相違点

(a) 可視光領域 (300 nm – 800 nm: 4.1 eV – 1.5 eV)

図 5.2 は、測定温度 $T=300$ K における、(a)異常成長粒子(UC: Unepiaxial Crystallites)、成長丘(Pyramidal Hillocks)が混在する薄膜、(b)ステップフロー成長した薄膜からの CL スペクトルを示す。励起電子ビーム加速電圧は 10 kV で、この時の電子ビームプローブ電流は 1 nA である。この条件による電子ビーム進入長は約 $1 \mu\text{m}$ であり、薄膜の厚さはそれぞれ $2 \mu\text{m}$ であるので、検出される CL は薄膜からのみのである。図 5.2(a)の薄膜からは、Band A 発光が観測された。これは、430 nm をピークとしたブロードな発光で、その半値幅(FWHM: Full Width at Half Maximum)は約 66 nm(0.44 eV)である。これに対し、ステップフロー膜である図 5.2(b)からは 430 nm のピークは観測されず、533 nm、575 nm にシャープなピークが観測された。

そこで、詳細な検討を行うために低温で CL 測定を行った。

図 5.3 は、測定温度 $T=14$ K における(a)UC、PH 混在膜、(b)ステップフロー膜からの CL スペクトルを示す。図 5.3(a)に示すように、UC、PH 混在膜から観測された Band A のブロードピークは、14 K の低温観測においても先鋭化されなかった。これに対し、ステップフロー膜では、スペクトルが先鋭化した。特に、室温では見られなかったいくつかのシャープな発光ピークが観測されている。観測されたピーク位置は、575 nm、533 nm、503.5 nm、467.5 nm、443 nm、389 nm である。

ステップフロー膜に対し、薄膜合成及び CL スペクトルの検討をした結果、図 5.4 に示すように、ステップフロー膜の CL は、8 本のシャープなピークとそのフォノンレプリカにより構成されることがわかった。ただし、Band A 発光は観測されない。また、この場合、相対的に 575 nm からの発光が強く観測されているが、ステップフロー膜は、503.5 nm からの発光ピークが顕著に示される場合もあり、結果的にこの 2 つのセンタからの発光に集約される傾向があることがわかった。図 5.5 にステップフロー膜からの典型的な低温 CL スペクトルを示す。A: 575 nm は、空格子点(N)-窒素(N)-空格子点(N)の構造配置からなる 575 センタと呼ばれる複合欠陥として帰属されている[20, 21]。B: 533.5 nm は、N-V 複合欠陥などの N 関連欠陥として帰属されている[22]。C: 504 nm は、N-V-N 配置からなる H3 センタと呼ばれる複合欠陥として帰属されている[23]。H: 389 nm は、侵入型 N

あるいは格子間Nと侵入型炭素の複合欠陥として帰属されている[24, 25]。D: 468 nm、E: 444 nm、F: 437 nmそしてG: 410 nmに関しては、近い波長位置で観測された例[26–28]はあるが起源についてはわかっていない。Table 1に観測ピーク位置と起源の関係をまとめる。しかし、多数の発光センタが可視領域に集中しているため発光ピークの起源の帰属には注意が必要である。特に、H3(504 nm)センタ付近には隣接する、AH3センタ(503.6 nm)、3Hセンタ(503.4 nm)、S1センタ(503.2 nm)が存在する(Table 2)。いずれも、ゼロフォノン線とフォノンレプリカを形成するパイロニック構造を持つセンタである。本研究では、各センタ特有のフォノンレプリカのエネルギー位置から、観測した504 nmピークの同定を試みた。図5.6に、504 nm付近を観測したCLスペクトルを示す。実線は、Gaussian関数を使いスペクトルをフィットした結果である。これより、第一フォノンレプリカの位置は、ゼロフォノン線から40 meVと見積もられた。これはH3センタに帰属されているエネルギーと良い一致を示す。従って、ステップフロー膜で観測された504 nmピークはH3センタによる発光であると言える。以上の発光ピークの起源から、ステップフロー膜には窒素不純物が混入していることがわかった。これらの窒素はおそらく、原料ガス純度と反応炉内の残留窒素に起因し取り込まれたものと考えられる。

一方、UC、PH混在膜で観測されたBand A発光は、可視光領域で大きな半値幅を持つピークを示す特徴がある。この発光は、1965年Dean[18]によって最初に観測され、ダイヤモンドのタイプに依存して発光ピーク位置が大きくシフトする事が確認されており[18, 4]、後に、約400 nm(3.1 eV)のviolet Band A、約430 nm(2.9 eV)のblue Band A、約520 nm(2.4 eV)のgreen Band Aと呼ばれるピークとして、それぞれ天然Ib型、天然IIb型そして高温高压合成IIb型で見出されている。Band A発光の起源に関するモデルは、数多く提案されているが、現在においても解決を見ていない。研究初期に、Dean[18]により、すべてのBand A発光プロセスは、不純物によるドナーとアクセプタ対での電子-正孔再結合から起こること解釈されていた。このときのドナーとアクセプタは、それぞれ窒素とAl(後にBであることが示されている[29])不純物であると帰属し、Band A発光ピーク位置の変化は、このドナー-アクセプタ対の空間的な束縛距離の違いにより起こることを説明した。しかし、Band A発光のblue Band 発光は、CVD法により合成されたアンドープダイヤモンド薄膜からも報告されDeanのモデルですべてのBand A発光を説明することが困難となっている。最近、断面TEM(transmission electron microscopy)法とCL法を組み合わせた評価から、結晶中の転位や双晶のような拡張欠陥とblue Band A発光との相関が報

告され[30-32]、現在、blue Band A の起源として転位や双晶などの拡張欠陥であろうと考えられている[33-35]。一方、green Band A に関しては、薄膜中のボロン濃度と強く相関があることが報告されている[36]。

以上のように、UC, PH 混在膜で Band A が観測され、ステップフロー膜で観測されないという結果は、Band A 発光の起源である拡張欠陥が UC, PH 混在膜の UC や PH の形成に強く依存し、ステップフロー膜では拡張欠陥密度が抑制され、これによる原子配置の不整合性が少ないことを示唆する。このことは、薄膜の電子状態を反映するスペクトルがシャープになっていることから支持される。

(b) バンド端領域 (200 nm – 300 nm: 6.1 eV – 4.1 eV)

前項で示したように、ステップフロー成長したダイヤモンド薄膜は、拡張欠陥が抑制されているが、窒素-空格子点関連の点欠陥が含まれていることがわかった。特に、575 センタ、H3 センタは、これまで天然ダイヤモンドにおいて、MeV オーダの電子ビーム照射あるいはイオン照射ダメージにより見出されてきた。これにより、使用した試料は照射ダメージ等のプロセスを媒介していないが、ステップフロー膜内の光学的な遷移に影響する欠陥あるいは窒素不純物が問題となる。

図 5.7 は、(a)ステップフロー膜、(b)UC, PH 混在膜の走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した表面形態の二次電子像を示す。薄膜の厚さは 2 μm である。本研究では、この薄膜に対しバンド端 CL 観察を行った。

図 5.8 は、試料温度 $T=300\text{ K}$ における、(a)ステップフロー膜、(b)UC, PH 混在膜、(c)本研究で使用した Ib 型ダイヤモンド基板からのバンド端 CL スペクトルを示す。励起電子ビーム加速電圧は 30 kV、プローブ電流は 1 nA で観察した。図 5.8(a)に示すように、ステップフロー膜から 235 nm(5.27 eV)と 242 nm(5.12 eV)の波長位置から強い発光が観測された。一方、図 5.8(b)に示すように、UC, PH 混在膜からは、弱い発光が観測された。その発光強度は、ステップフロー膜の約 1/40 である。ここで、加速電圧 30 kV に対する電子ビーム進入長は、5.6 μm に相当する。薄膜の厚さが 2 μm であるので、電子ビームは基板まで達し、基板からの CL が同時に得られている可能性がある。しかし、図 5.8(c)に示すように、本研究で使用した Ib 型ダイヤモンド基板からはバンド端発光が得られない。これによ

り、観測された 235 nm と 242 nm の発光ピークは、ホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜のみに起因していると言える。

バンド端発光ピーク 235 nm と 242 nm の起源について、Dean *et al.*[37]はダイヤモンドの固有発光の1つである TO フォノンを伴ったフリーエキシトン再結合発光とそのフォノンレプリカ[38, 39]であるとしている。

図 5.9 は、235 nm ピーク強度の温度依存性を示す。試料温度は、125 K から 300 K の間で変化させた。黒丸で示した実験値は、温度に対するエキシトン発光強度変化を表現する次の理論式でフィットした。

$$I = I(0) / [1 + C \exp(-E/kT)] \quad (1)$$

ここで、 $I(0)$ は $T=0$ K での発光強度、 E はフリーエキシトンの束縛エネルギー、 C は定数を示す。図 5.9 に示すように、試料温度の減少と共に 235 nm の発光強度は、急激に増加した。(1)式のフィティングによりパラメータ E は、試料温度制御の誤差を考慮し 90 ± 20 meV と見積もられた。この束縛エネルギーは、ダイヤモンドのフリーエキシトンで見出されている値と良い一致を示す。従って、観測された発光ピークは、ダイヤモンドのフリーエキシトン再結合による発光であることを示す。

一般に、エキシトン発光は、高純度で低欠陥密度の半導体材料のみから観察することができる。ここで、前項で得られた可視領域の結果を考慮すると、UC, PH 混在膜でエキシトン発光が弱く、UC, PH のないステップフロー膜でエキシトン発光強度が強いので、可視光領域で観測された Band A 発光強度と相補的な関係があると言える。この結果は、Kawarada *et al.*による Band A 発光強度とエキシトン発光強度に相補関係があることを示した報告と矛盾がない。Band A 発光強度とエキシトン発光強度の相補的な関係は、Band A に起因した拡張欠陥が、エキシトン再結合プロセスを強く抑制するセンタとして作用することを示唆する。

一方、ステップフロー膜で N、V 関連の発光センタからの顕著な発光ピークが観測されている。UC, PH 混在膜もステップフロー膜も、同じ環境で合成されているため、合成中の N 不純物の量はそれほど変わらないと考えられる。一般に、発光効率は、様々な再結合過程の競合関係にある。このことから、ステップフロー膜で点欠陥による発光ピークが観測された要因には、他の再結合過程、つまり Band A に起因する拡張欠陥による再結合過

程や非発光の再結合過程等が減少したことにより、逆に点欠陥からの発光がエンハンスされたためと考えられる。

以上の結果は、ホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜から室温で強いフリーエキシトン発光を観測した最初の報告である[40]。これより、ステップフロー成長したホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜は、特に、拡張欠陥密度が少ない高品質なダイヤモンド薄膜であることがわかる。

5.2.3 合成基板温度による薄膜中の発光センタの挙動

ステップフロー成長したダイヤモンド薄膜の CL 観測から見出されたほとんどの発光センタは、窒素と空格子点関連による点欠陥である。本研究では、これらの点欠陥の制御を目的として、合成パラメータの一つである基板温度に着目し、基板温度に対する薄膜中の発光センタの挙動を CL 法により観察する。

試料は、前項で述べたのと同様の合成条件であり、合成基板温度を 650°C、700°C、750°C、800°C、そして 850°C に変化させた。CL の測定は、加速電圧 10 kV、観測試料温度 15 K で行った。ここでは、特に図 5.4 でラベルした A~H のピークに加え、Band A 発光の挙動に注目する。

図 5.10 は、薄膜合成温度を変えたときの CL スペクトルの変化を示す。合成基板温度 700°C 以上で A~H のすべてのピークが観測された。これに対し、合成基板温度 650°C では、UC, PH 混在膜とよく似た Band A 発光が支配的であった。同時に、弱くブロードな 575 センタからの発光が観測されている。また、全体的な発光強度は、合成基板温度の減少に伴って減少した。特に、Band A 発光は、合成基板温度 700°C と 850°C から観測された。

図 5.11 は、薄膜合成温度に対する発光ピーク強度の変化を示す。様々な発光センタに起因する発光ピーク強度変化は、次の 4 つのグループに分類することができると考えた。

- ①合成基板温度の増加と共に発光強度も増加するタイプ、B: 533.5 nm、D: 468 nm、H: 389 nm。
- ②合成基板温度の増加と共に発光強度が増加するが変化量が極端に大きいタイプ、A: 575 nm。
- ③合成基板温度の増加と共に発光強度が減少するタイプ、E: 444 nm。
- ④合成基板温度 800°C で発光強度が最大となるタイプ、C: 504 nm。

この結果から、合成基板温度によって発光センタの種類が変わることがわかった。特に、合成基板温度増加に対して活性化す

るタイプ①②に帰属しているセンタの起源から、結晶内の侵入型炭素と空孔の拡散が起こっており、高温側でこれらを中心とするセンタ[図 5.12(a)(b)]が安定であると考えられる。逆に、タイプ③④に関するセンタ[図 5.12(c)]は高温側で減少していると考えられる。

図 5.13 は、合成基板温度に対するダイヤモンド結晶中の窒素、侵入型炭素、空孔のジャンプ頻度の相対的な関係を示す。不純物あるいは空孔が安定な位置から隣の安定な位置へジャンプする頻度は、次式で与えられる。

$$\Gamma = \nu \exp(-E/kT) \quad [\text{jumps/sec}] \quad (2)$$

ここで、 ν は原子の振動数(典型的に 10^{13})、 E は活性化エネルギー、 k はボルツマン定数、 T は温度を示す。空孔が拡散するイメージは、格子点の炭素が拡散することと同様に考えることができる。ダイヤモンド中の窒素、格子間炭素そして空孔の活性化エネルギーは、それぞれ 2.6 eV–5 eV、1.3 eV そして 2.3 eV と見積もられている[41, 42]。窒素の活性化エネルギーに幅があるのは、拡散のしやすさがダイヤモンド格子中の窒素の幾何学的な位置により異なるためである。これより、少なくとも温度に対し空孔は窒素より 2 桁、さらに侵入型炭素は窒素より 10 桁近くジャンプ頻度が大きく、温度に対する拡散距離が長いことを示唆する。また、650°C–850°C の 200°C の基板温度の変化でさえ、窒素や空孔は、ジャンプ頻度がおおよそ 5 桁近く急激に増加すると推測される。

以上の結果から、合成基板温度は、発光センタを制御するパラメータの一つであることがわかった。特に、合成基板温度の増加と共に、空孔の拡散距離が急激に増大し、空孔に起因した 575 センタが顕著に見られることがわかった。逆に、基板温度の低下は、650°C で見られたように、拡張欠陥密度を増加させる傾向にあることを示唆する。これは、観測された 575 センタの発光がブロード化していることから推測できる。また、合成基板温度の低下によるスペクトル強度の減少は、むしろ非発光プロセスの増加を示唆する。

5.2.4 薄膜内のマクロスコピックな不完全性が及ぼす発光センタへの影響[43]

本項では、薄膜中の異常成長粒子(UC: Unepiaxial Crystallites)や成長丘(Pyramidal Hillocks)での発光センタを空間的に調べ、これらの不完全性部分と発光センタの関係を明

確にするためにカソードルミネッセンスのマッピングを行った。

薄膜の合成条件は、0.5%CH₄、圧力 25 Torr、ガス総流量 400 SCCM、マイクロ波パワー750 W、基板温度 800 °C 合成時間 6 h である。この時の薄膜の膜厚は約 2 μm である。

CL 観察は、加速電圧 10 keV(電子飛程 1 μm)、プローブ電流 1 nA、試料温度 60 K で行った。スペクトルとイメージの検出にはそれぞれ CCD と光電子増倍管を使用した。観測面積は、80 × 80 μm² である。

図 5.14 は、約 300 nm/h の成長速度で成長した薄膜中に、UC、PH そしてマクロステップが形成された薄膜[図 5.15(a)参照]の CL スペクトルを示す。スペクトルは主に拡張欠陥を起源とする band-A、窒素(V)-空孔子点(N)の複合欠陥による V-N-V (575)センタ、N-V-N(H3)センタそしてフリーエキシトンに起因する 4 つのピークによって構成されることがわかった。

図 5.15(a)は、図 5.14 の測定と同じ領域から観察した 2 次電子増で、図中の矢印 1、2 はそれぞれ UC と PH を示す。図 5.15 の A-D は、図 5.14 で示した各ピークの CL イメージを示す。V-N-V、N-V-N センタとフリーエキシトンは、主にマクロステップを持つエピタキシャル領域(ER)で観測された。V-N-V センタとフリーエキシトンは、PH の中でも観測されたが、N-V-N センタは、ER のみで観測された。一方、band-A は UC で観測された。また、図中のサークルで示したように、一見、UC の無いと思われる領域でも band-A が観測された。これらのルミネッセンスセンタの間には、band-A とフリーエキシトンの間に相補性が観測される。また、PH では、V-N-V センタが強く、N-V-N センタが弱い。

Table 3 は、UC, PH, ER 領域で観測された 4 つのピーク強度の相関関係を示す。黒丸、黒三角、そしてハイフンは、それぞれ規格化した発光強度領域が、1.0-0.8、0.8-0.6、0.6-0.0 であることを示す。発光強度の規格化は、それぞれのピークの最大値により行った。

以上の結果から、UC では、他の領域と比較して転位濃度が高いことを示した。しかし、図中のサークルで示したように、UC 以外にも Band A を生じる欠陥が薄膜中に存在することが示唆された。この領域には前章で見出した nm サイズのナノクリスタルが関与していることが考えられる。

図 5.16 は、合成時間に対する UC と PH のサイズ変化を示す。PH の成長速度は UC よりも大きいことがわかる。成長丘で CL イメージは、V-N-V センタが強く、N-V-N センタが弱いのは、成長丘領域では、他の領域と比較して、拡張欠陥濃度は低いが、空孔子点濃度が高いことを示唆する。これは、成長速度の増加は空孔を形成する要因の一つである

ので、この部分で成長速度が極端に速いことに起因すると考えられる。特に、PH では、フリーエキシトンからの発光も観察されており、V-N-V センタがフリーエキシトンの再結合過程を抑制する発光センタとして作用していないことを示唆する。

ER 領域は、ステップフローモードにより形成されている。この領域は、band-A は観測されず、V-N-V、N-V-N そしてフリーエキシトンに対し、空間的に均質な分布を示した。ステップフロー成長は、結晶の成長が均質であり、拡張欠陥を取り込みにくい成長であることがわかる。

以上、CL 法を応用し、ホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜成長中に形成される異常成長粒子、成長丘などの不完全性とルミネッセンセンタとの間の関係について研究し、次の結果を得た。

(1)異常成長粒子領域には、拡張欠陥が高密度に存在する。(2)空孔子点は、エピタキシャル領域よりも成長丘領域に存在する。(3)フリーエキシトンの再結合発光はエピタキシャル領域で強く、この領域は、拡張欠陥密度が低い。

5.3 極低 CH₄ 濃度合成法により得られた高品質ホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜の発光センタ

前章では、CH₄/H₂ ガス系のマイクロ波プラズマ CVD 法において、極端な低 CH₄ 濃度 (CH₄/H₂=0.025%) による合成で、基板全面にわたり原子レベルで平坦な薄膜成長(ステップフローモードによる成長)が可能であることを見出した。ここでは、極低 CH₄ 濃度合成法が発光センタの挙動に対しどのように作用するかを CL により観測し、ステップフロー成長膜中で完全に抑制できていない窒素・空格子点関連の点欠陥の取り込みについて検討する。

図 5.17 は、試料温度 T=300 K における、フリーエキシトン発光強度の CH₄ 濃度依存性を示す。薄膜は前項と同様に、合成条件、圧力 25 Torr、ガス総流量 400 SCCM、マイクロ波パワー 750 W、基板温度 800 °C で行った。この時、CH₄ 濃度を 0.016 %~2 % の範囲で変化させた。CL 測定は、加速電圧は 30 kV で行った。図中の黒丸は実験値を示し、フリーエキシトン強度は、単位体積当たりの発光強度としてプロットした。エキシトン発光強度は、CH₄ 濃度の減少とともに急激に増加する事がわかった。その大きさは、前項までに

示した、 CH_4 濃度 0.5%に対する薄膜の値の 85 倍を示した。

図 5.18 は、(a) $\text{CH}_4=0.025\%$ (b) $\text{CH}_4=0.016\%$ の極低 CH_4 濃度合成法により合成したダイヤモンド薄膜の可視光領域における低温 CL スペクトルを示す。図 5.18 (a)の薄膜からは、H3 センタによる発光が観測された。しかし、 CH_4 濃度 0.5%のステップフロー薄膜で観測されていた他のセンタからの発光は観測されていない。一方、図 5.18 (b)の薄膜からは、可視光領域においてスペクトルが観測されなかった。ただし、 CH_4 濃度 0.025%の合成条件でも、図 5.18(b)のようなスペクトルが得られている。本研究では、 CH_4 濃度のコントロールをマスフローコントローラによるガス流量制御により行っている。そのため、微少流量制度の揺らぎが敏感に再現性に影響を与えていることが考えられる。

図 5.19 は、図 5.17 の薄膜から観察された H3 センタの発光強度の変化を示す。電子ビームの加速電圧は 3 kV で、このときの電子線進入長は 120 nm である。従って、観測される CL は薄膜からの発光である。 CH_4 濃度 0.15%–2%の間で、H3 センタからの発光は、 CH_4 濃度が減少するにつれて増加した。これは、5.2.2(b)項での議論と同様に、 CH_4 濃度が減少するにつれて薄膜内の欠陥濃度(例えば拡張欠陥)が減少し、点欠陥による H3 センタによる発光がエンハンスされたためと考えられる。実際、 CH_4 濃度が減少するにつれてエキシトン発光強度が増加していることから矛盾がない。一方、 CH_4 濃度 0.025%–0.15%の間で、H3 センタからの発光は、 CH_4 濃度が減少するにつれて減少した。これは、図 5.17 に示したエキシトン発光強度が急激に増大し始める CH_4 濃度と良い一致を示しており、実質的に H3 センタの形成が抑制されていることを示唆する。また、 CH_4 濃度が 0.15%以下の成長領域は、第 4 章 4.3.2 項の結果に従うと、成長モードが異なっている領域でもあり、薄膜の成長モードによる H3 センタの形成の抑制、あるいは H3 センタの起源である窒素不純物の取り込み自体が低減されている可能性も考えられる。

そこで、H3 センタが抑制されたスペクトルの、バックグラウンド強度を把握するため、本研究で使用している Ib 型高圧高温合成ダイヤモンドと高純度ダイヤモンドの IIa 型高圧高温ダイヤモンドと比較を行った。図 5.20 にその比較を示す。Ib ダイヤモンドでは、窒素・空格子点関連の鋭いピーク及びそのバックグラウンドが観測された。IIa ダイヤモンドからも、可視光領域にブロードな発光が観測されている。しかし、極低 CH_4 濃度合成法により合成したダイヤモンド薄膜の可視光領域は、IIa 型高圧高温合成ダイヤモンドよりも抑制されていることがわかった。

以上の結果から、 CH_4 濃度を減少させるにつれて、発光センタの形成が単一化され、

そして抑制されることがわかった。特に、極低 CH₄ 濃度合成法により合成したダイヤモンド薄膜は、実質的に発光センタの抑制だけではなく、その起源となる不純物の窒素の混入が抑制されている可能性がある。これは、従来の CVD 膜と比較し 2 桁近く低い成長速度あるいは成長モードに起因した不純物取り込みのメカニズムの変化が一因となっていると考えられる。

5.4 ダイヤモンド薄膜中の水素の挙動

これまでの実験結果から、ステップフロー成長したダイヤモンド薄膜中に取り込まれた窒素と空孔は複合し、発光センタを形成する事がわかった。ここで、CVD 法によるダイヤモンド薄膜の合成を考えた場合、ダイヤモンド薄膜は、多量の水素を含むプラズマ中で合成されるため、薄膜表面は、常に水素にりさらされている。

この節では、電子ビームの加速電圧の変化により励起深さ変化させ、ダイヤモンド薄膜のバルクから表面領域における CL スペクトルを評価し、合成中の水素が薄膜の光物性に与える影響を理解することを目的とする。

図 5.21 に加速電圧を 3 kV から 25 kV ま変化させたときの CL スペクトルを示す。これらは、電子ビーム進入長に換算すると 0.12 μm から 4.1 μm に対応する。測定温度は T=300 K である。電子ビーム加速電圧を変化させた結果、20 kV 以上と 3 kV 以下でスペクトルに変化が見られた。加速電圧 20 kV(飛程 2.9 μm)以上での 520 nm 付近でのスペクトル強度の変化は、電子-正孔対の生成領域が基板まで達しており、再結合が基板中でも起こるため、基板での発光が薄膜の発光と重なったためと考えられる。

(図 5.22 は本研究で使用した Ib 型高圧高温合成ダイヤモンド基板の CL スペクトルを示す。)これに対し、3 kV(飛程 120 nm)以下でのスペクトルの変化は、表面付近の発光センタが膜内の発光センタとは異なっていることを示唆する。

通常、CVD ダイヤモンド薄膜は、合成中には高濃度の水素プラズマにさらされているため、表面付近には水素が存在し、表面原子は水素により終端されていること(水素化)が知られている。この表面付近の水素は、酸による洗浄あるいは大気中での加熱を行うことにより、水素を酸素に置換することができる(酸素化)。また、逆に酸素化された薄膜に水素プラズマを照射することによって、表面は水素終端された状態になる(水素化)。この

水素化と酸素化による表面処理により、電気伝導特性に大きな違いが発現されることが明らかになっている[44]。水素化処理された薄膜(水素化膜)では酸素化処理された薄膜(酸素化膜)とは異なり、電気抵抗の低下が起こり、表面付近に p 型伝導層を形成する。この低抵抗化の起源として、表面吸着構造による表面アクセプターによる表面効果[45]、そして結晶中に拡散した水素原子に起因する浅いアクセプターなどのバルク効果[46]の提案があるが、この起源に対する統一した結論は出ていない。以上の結果から、as-grown のダイヤモンド薄膜の表面近傍は、電氣的にも光学的にも電子状態が異なっていることを示唆する。ここでは、酸素化膜と水素化膜の違いを明らかにするために、深さ約 120 nm 以下の表面付近を詳しく調べた。

図 5.23 は、加速電圧 2.2 kV で励起したスペクトルで、表面から約 60 nm の深さ領域からの信号である。as-grown 状態の水素化膜とそれを酸素化した酸素化膜とでは、540nm を中心とするピークに大きな違いが観測された。即ち、540 nm を中心とするピークは、水素化処理で観測され、酸素化処理で消失する。一方、575 センタによるゼロフォノン線とそのフォノンレプリカによると考えられるブロードなピークは、水素、酸素処理膜から観測された。この現象は、水素化と酸素化処理の間で再現性よく観測される。このことから、水素化膜では、水素原子に関連した電子状態が形成されていることを示唆する。

図 5.24 は、加速電圧を 5 kV から 1.5 kV ま変化させたときの水素、酸素処理膜の CL スペクトルを示す。これらは、電子ビーム進入長に換算すると、272 nm から 30 nm に対応する。測定温度は $T=300\text{ K}$ である。図 5.25 は図 5.24 で観測された 540 nm および 625 nm 付近のブロードピーク強度の深さ方向に対する変化を示す。深さ方向に対し、575 センタによる 625 nm 付近のブロードピーク強度は、加速電圧の違い、つまり深さ方向に対し比例し増加した。これは、薄膜内で 575 センタが均一に分布していることを意味する。一方、水素処理膜で観測された 540 nm 付近のピーク強度は、加速電圧の違い、つまり深さ方向に対し比例しないことがわかった。

図 5.26 は、図 5.24 から見積もられた 540 nm ピークの深さ分布依存性を示す。540 nm の発光ピーク強度は、酸素化膜で観測された 575 センタからの発光強度により規格化した。図 5.26 に示すように、薄膜表面に近づくにつれて急激に 540 nm ピークからの強度が増加することが示された。強度変化のしきい値は、約 100 nm である。これより、as-grown の水素化膜の表面近傍には、水素原子に関連した電子状態が形成されており、さらに、高い濃度の発光センタが、表面から約 100nm 以内に局在していることを示唆する。

以上の結果から、ダイヤモンド薄膜中には、水素原子に起因していると考えられる光学的に活性な電子状態が形成され、この発光センタは、特に as-grown(水素化)膜の表面近傍に存在することがわかった。また、この水素原子に関連した発光センタは発光エネルギーより、発光センタは伝導帯から約 2.3eV 付近の深い準位に対応しているものと考えられる。

最近、極低 CH₄ 濃度合成法により得られた薄膜の表面近傍の CL 観察では、540 nm の発光が観察されない結果が得られている。極低 CH₄ 濃度合成法により得られた薄膜は、前項の結果から窒素の取り込みだけではなく、非常に成長速度が遅いため薄膜中の空孔の形成も抑制していると考えられる。従って、光学的に活性な水素に起因した 540 nm に現れた発光センタは、水素原子単独よりもむしろ窒素あるいは空孔と複合したセンタを形成し活性化していることが推測される。

5.5 結言

本研究では、前章で示したステップフロー成長モードにより成長したダイヤモンド薄膜と異常成長粒子、成長丘の見られる核成長モードを中心にした異不完全性を含む薄膜の CL スペクトルの比較を行い、成長モードの違いが与える光学的特性の相違を明確にした。

以上の結果、ステップフロー成長は拡張欠陥の形成を抑えるのに有効な成長モードの一つであることを示した。そして、ステップフロー成長したダイヤモンド薄膜で観測された窒素、空孔関連の点欠陥から形成される発光センタは、極低 CH₄ 濃度合成法という手法により抑制することができることがわかった。同時に、フリーエキシトン発光強度が最も強くなることを見出し、得られた薄膜が高純度で高品質な結晶になっていることを示した。

また、ダイヤモンド中に取り込まれた水素は、光学的に活性な電子状態を形成する事を示した。特に、この発光センタは、薄膜表面近傍に局在することがわかった。

参考文献

- [1] B. Burchard, A. M. Zaitsev, W. R. Fahrner, A. A. Melnikov, A. V. Denisenko and V. S. Varichenko, *Diamond and Related Mater.*, **3**, 974, (1994).
- [2] T. Nakahara and N. Fujimori, *Mat. Res. Innovat.*, **1**, 38, (1997).
- [3] K. Tsugawa, K. Kitatani, H. Noda, A. Hokazono, K. Hirose, M. Tajima and H. Kawarada, *Diamond Relat. Mater.*, **8**, 927, (1999).
- [4] J. Walker, *Rep. Prog. Phys.*, **42**, 1605, (1979).
- [5] J. A. Freitas, Jr., P. B. Klein and A. T. Collins, **29**(19), 1727, (1993).
- [6] J. Ruan, W. J. Choyke and K. Kobashi, *Appl. Phys. Lett.*, **62**(12), 1379, (1993).
- [7] J. Ruan, W. J. Choyke and W. D. Partlow, *Appl. Phys. Lett.*, **58**(3), 295, (1991).
- [8] C. D. Clark, H. Kanda, I. Kiflawi and G. Sittas, *Phys. Rev. B*, **51**(23), 16681, (1995).
- [9] L. H. Robins, E. N. Farabaugh and A. Feldman, *Phys. Rev. B*, **48**, 14167, (1993).
- [10] A. Yamaguchi, S. Yamashita, T. Tsutsumi and H. Kawarada, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* **33**, L1063, (1994).
- [11] H. Kawarada and A. Yamaguchi, *Diamond Relat. Mater.*, **2**, 100, (1993).
- [12] H. Kawarada, H. Matuyama, Y. Yokota, T. Sogi, A. Yamaguchi and A. Hiraki, *Phys. Rev. B*, **47**, 3633, (1993).
- [13] A. T. Collins, M. Kamo and Y. Sato, *J. Mater. Res.*, **5**, 2507, (1990).
- [14] H. Sternschulte, J. Horseling, T. Albrecht, K. Thonke and R. Sauer, *Diamond Relat. Mater.*, **5**, 585, (1996).
- [15] A. T. Collins, S. C. Lowson, G. Davies and H. Kanda, *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 891, (1990).
- [16] D. R. Wight and P. J. Dean, *Phys. Rev.*, **154**, 689, (1967).
- [17] K. Takiyama, M. I. Abd-Elrahman, T. Fujita and T. Oda, *Solid State Commun.*, **99**, 793, (1996).
- [18] P. J. Dean, *Phys. Rev.*, **139**(2A), A588, (1965).
- [19] K. Hayashi, S. Yamanaka, H. Okushi and K. Kajimura, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 1220 (1996).
- [20] B. Burchard, A. M. Zaitsev, W. R. Fahrner, A. A. Melnikov, A. V. Denisenko, V. S. Varichenko, *Diamond and Related Mater.*, **3**, 922-950, (1994).

- [21]A. T. Collins, *Diamond Relat. Mater.*, **1**, 457, (1992).
- [22]V. S. Vavilov, A. A. Gippius, A. M. Zaitsev, B. V. Deryaginm B. V. Spitsyn and A. E. Aleksenko, *Sov. Phys. Semicond.*, **14**, 1078, (1980).
- [23]A. T. Collins, M. Kamo and Y. Sato, *J. Mater. Res.*, **5**, 2507, (1990).
- [24]A. T. Collins, M. Kamo and Y. Sato, *J. Phys. D*, **22**, 1402-1405, (1989).
- [25]A. T. Collins, G. S. Woods, *J. Phys. C*, **20**, L797-L801, (1987).
- [26]K. Mohammed, G. Davies and A. T. Collins, *J. Phys. C*, **15**, 2789, (1982).
- [27]A. T. Collins, G. Davies, H. Kanda and G. S. Woods, *J. Phys. C*, **21**, 1363, (1988).
- [28]J. E. Ralph, *Proc. Phys. Soc.*, **76**, 688, (1960).
- [29]R. M. Chrenko, *Phys. Rev. B*, **7**, 4560, (1973).
- [30]R. J. Graham, T. D. Moustakas and M. M. Disko, *J. Appl. Phys.*, **69**(5), 3212, (1991).
- [31]N. Yamamoto, J. C. H. Spence and D. Fathy, *Phil. Mag. B*, **49**(6), 609, (1984).
- [32]R. J. Graham and K. V. Ravi, *Appl. Phys. Lett.*, **60**(11), 1310, (1992).
- [33]M. Marinelli, A. Hatta, T. Ito, A. Hiraki and T. Nishino, *Appl. Phys. Lett.*, **68**(12), 1631, (1996).
- [34]B. G. Yacobi, J. Lebens, K. J. Vahala, A. R. Badzian and T. Badzian, *Diamond Relat. Mater.*, **2**, 92, (1993).
- [35]G. Faggio, M. Marinelli, G. Messina, E. Milani, A. Paoletti, S. Santangelo, A. Tucciarone and G. V. Rinati, *Diamond Relat. Mater.*, **8**, 640, (1999).
- [36]J. Ruan, K. Kobashi and W. J. Choyke, *Appl. Phys. Lett.*, **60**(25), 3138, (1992).
- [37]P. J. Dean, E. C. Kightowlers and D. R. Wight, *Phys. Rev.*, **140**, A352, (1965).
- [38]H. Kawarada and A. Yamaguchi, *Diamond Relat. Mater.*, **2**, 100, (1993).
- [39]H. Kawarada, H. Matuyama, Y. Yokota, T. Sogi, A. Yamaguchi and A. Hiraki, *Phys. Rev. B*, **47**, 3633, (1993).
- [40]H. Watanabe, K. Hayashi, D. Takeuchi, S. Yamanaka, H. Okushi, K. Kajimura and T. Sekiguchi, *Appl. Phys. Lett.*, **73**(7), 981, (1998).
- [41]G. Davies, S. C. Lawson, A. T. Collins, A. Mainwood and S. J. Sharp, *Phys. Rev. B*, **46**, 13157, (1992).
- [42]B. Massarani, J. C. Bourgoin, *phys. Rev. B*, **14**, 3682, (1976).
- [43]H. Watanabe, D. Takeuchi, H. Okushi, K. Kajimura and T. Sekiguchi, *Solid State*

Phenom., **63-64**, 489, (1998).

[44] K. Hayashi, S. Yamanaka, H. Watanabe, T. Sekiguchi, H. Okushi and K. Kajimura, J. Appl. Phys. **81**, 744 (1997).

[45] H. Kawarada, Surf. Sci. Rep. **26**, 205 (1996).

[46] S. Yamanaka, H. Hayashi, H. Okushi and K. Kajimura, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **423**, 353 (1996).

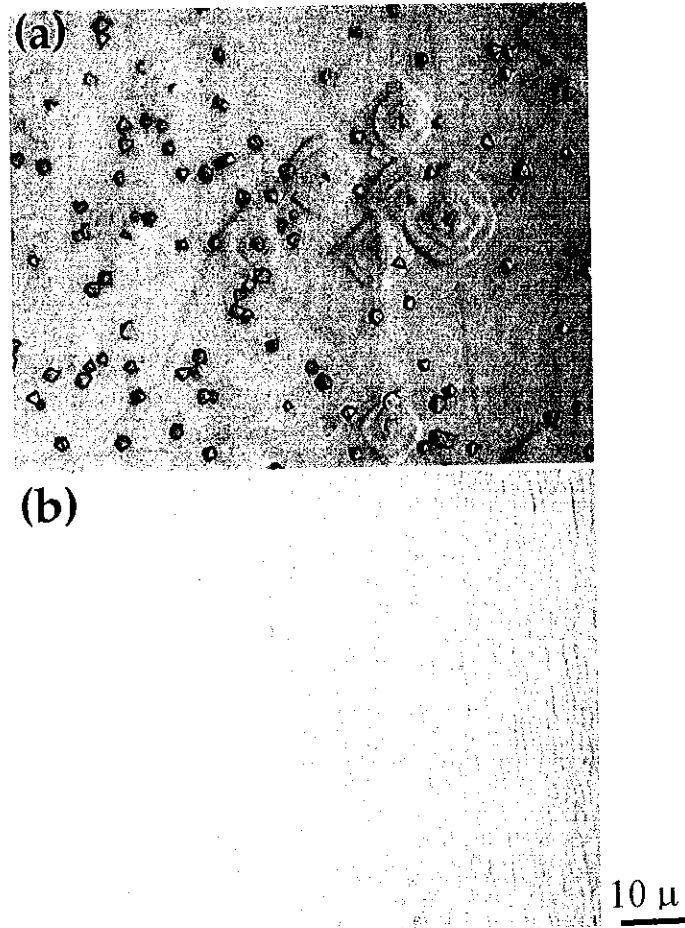


図 5.1 ホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜の光学顕微鏡像
(a) 従来膜 (異常成長粒子、成長丘が観測される), (b) ステップフロー膜 (縞はバンチン
グしたマクロステップ)

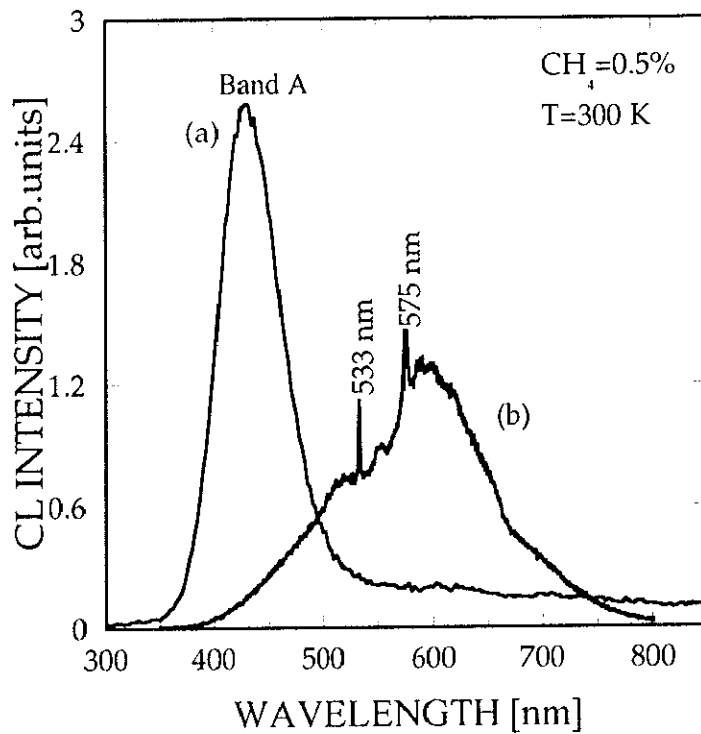


図 5.2 測定温度 $T=300$ K における、(a)異常成長粒子、成長丘が混在する薄膜、(b)ステップフロー成長した薄膜からの CL スペクトル。励起電子ビーム加速電圧は、10 kV。

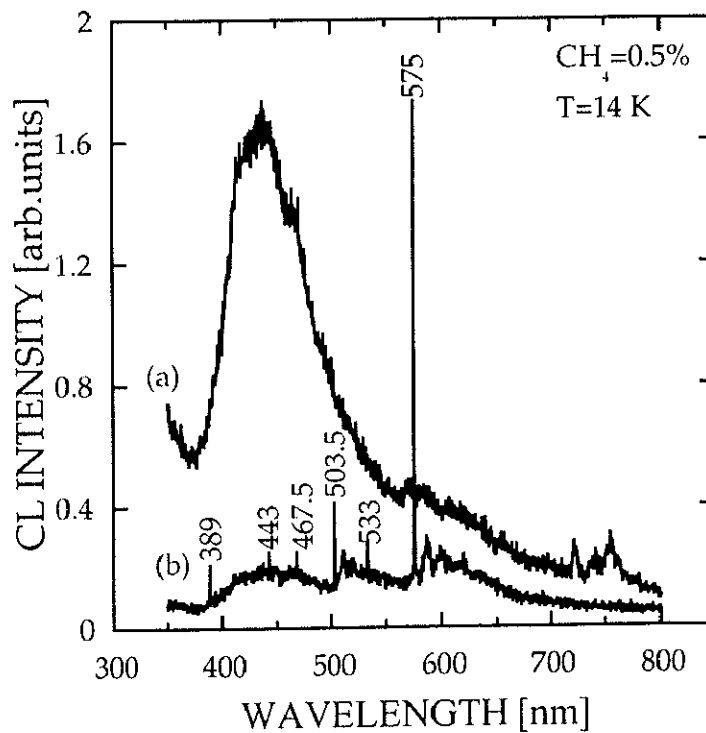


図 5.3 測定温度 $T=14$ K における(a)UC、PH 混在膜(b)ステップフロー膜からの CL スペクトル。励起電子ビーム加速電圧は、10 kV。

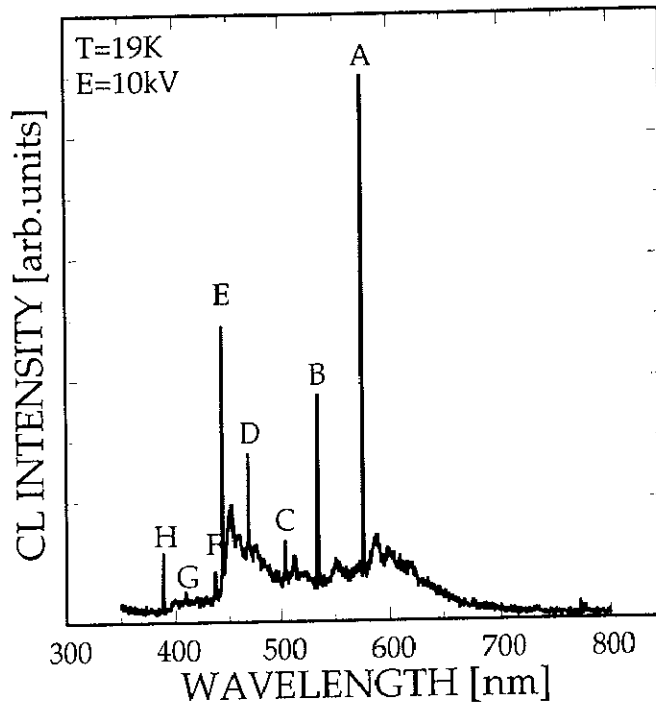


図 5.4 CH₄=0.5%で合成した典型的なステップフローダイヤモンド薄膜からのCLスペクトル。励起電子ビーム加速電圧は 10 kV。観測温度は 19 K。

Table 1. ステップフロー膜で観察されるピーク位置(図 5.4 参照)とその起源

label	Radiation center	Zero phonon or maximum intensity line		model
		Wavelength [nm]	Photon energy [eV]	
A	575	575	2.156	V-N-V
B		533.5	2.324	N-V complex
C	H3	504	2.460	N-V-N
D		468	2.649	—
E		444	2.792	—
F		437	2.837	—
G		410	3.024	—
H		389	3.180	Interstitial N or substitutional N+interstitial C
	Band A	430	2.883	Extended defects

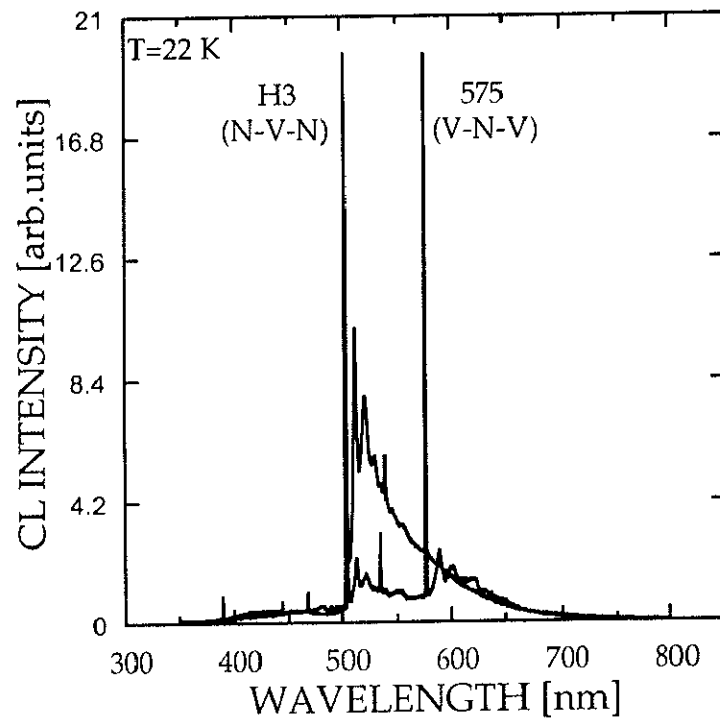


図 5.5 ステップフロー膜からの典型的な低温 CL スペクトル。
本研究で得られたステップフロー成長したホモエピタキシャルダイ
アモンド薄膜の CL は H3 系、575 系のどちらかに集約される。

Table 2. H3 センタに近接する発光センタとそのサイドバンドエネルギー

Center	ZPL [eV]	ZPL [nm]	$h\omega_1$ [meV]	model
AH3	2.461	503.6	74	-
3H	2.462	503.4	67	V-C-C-V or O-V
H3	2.463	503.2	41	N-V-N
S1	2463	503.2	45	N-V

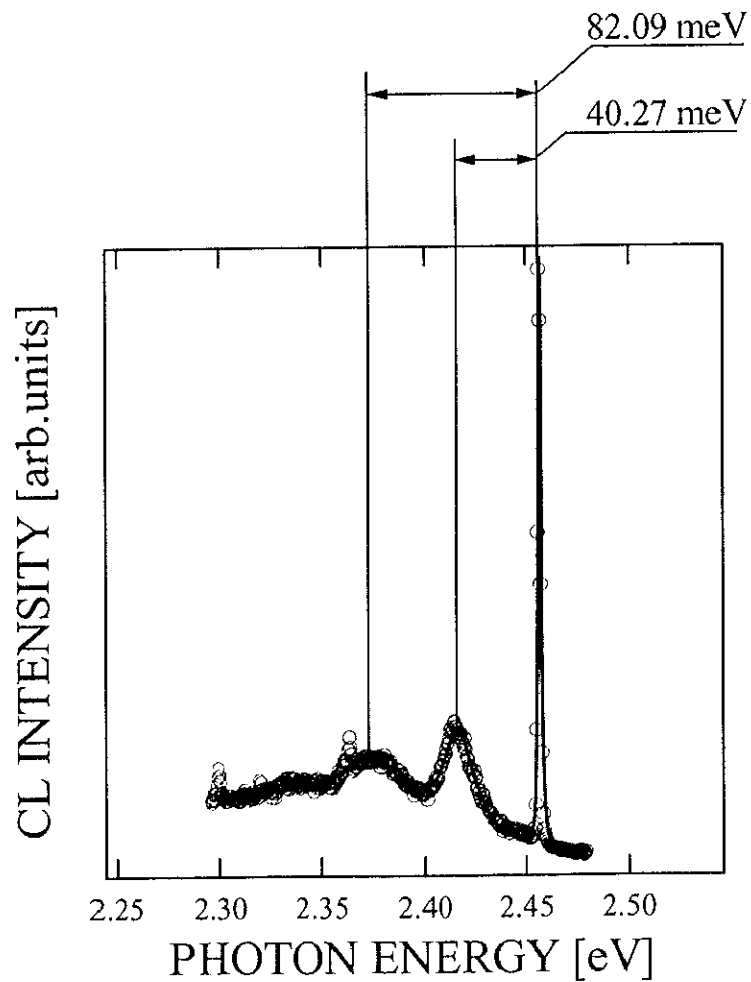


図 5.6 504 nm (2.46 eV) ピークとサイドバンドピークの間。
実線は、Gaussian 関数を使いスペクトルを再構築した。

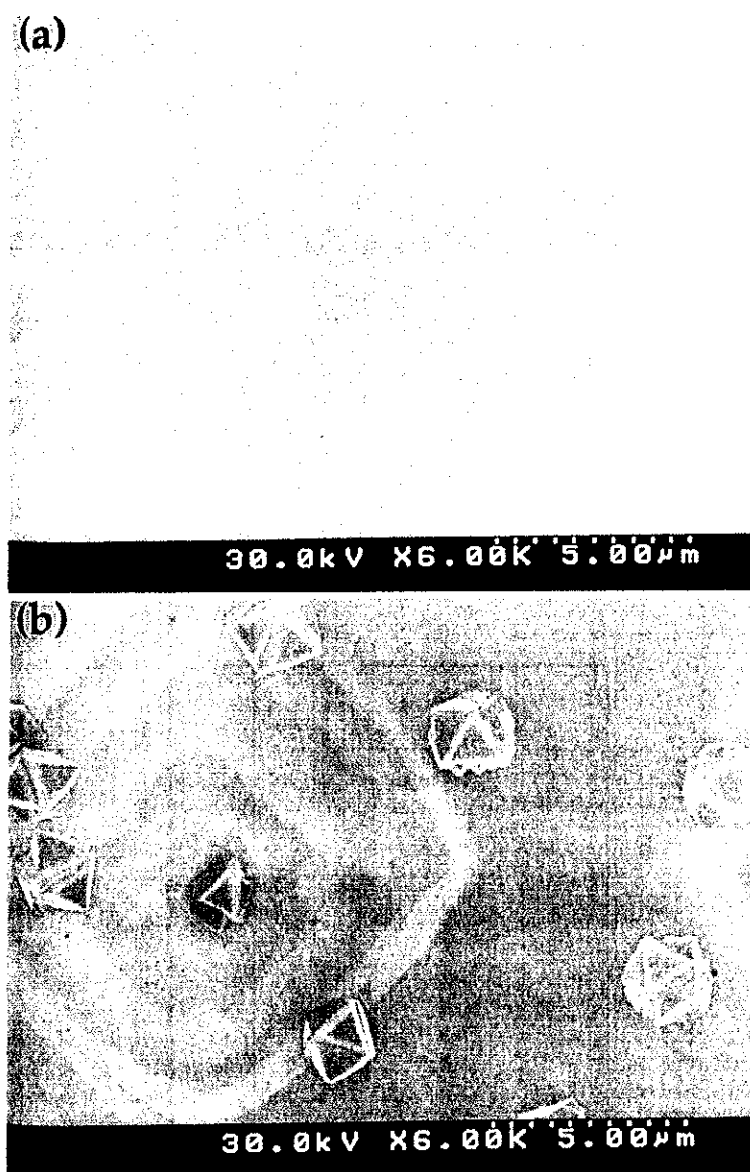


図5.7 $\text{CH}_4=0.5\%$ で合成した(a)ステップフロー膜、(b)UC, PH 混在膜の
走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した表面形態。
薄膜の厚さは $2\ \mu\text{m}$ である。

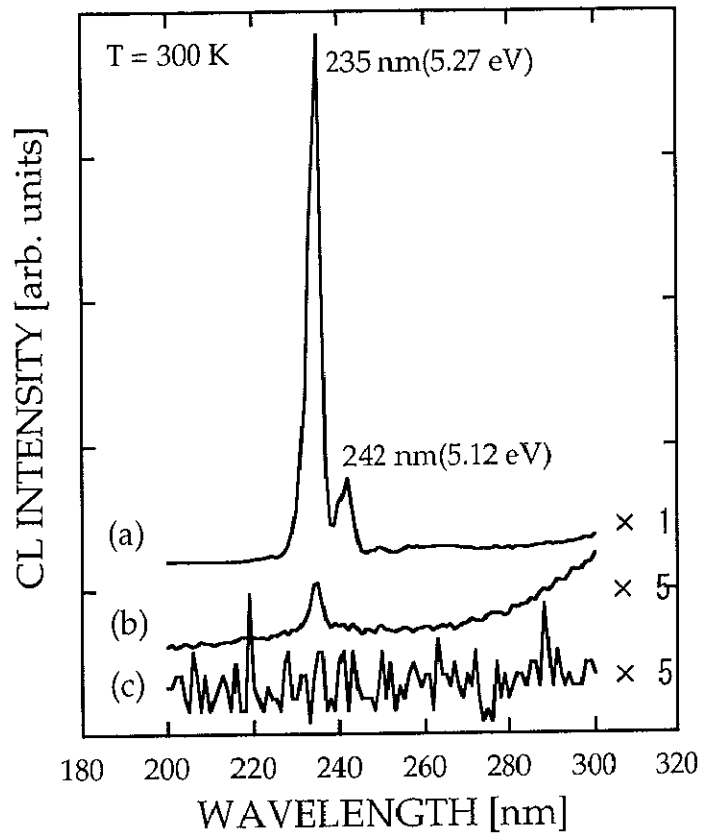


図 5.8 試料温度 $T=300\text{ K}$ における、(a)ステップフロー膜、(b)UC, PH 混在膜、(c)本研究で使用した Ib 型ダイヤモンド基板からのバンド端 CL スペクトル。励起電子ビーム加速電圧は 30 kV、電子ビームプローブ電流は 1 nA。

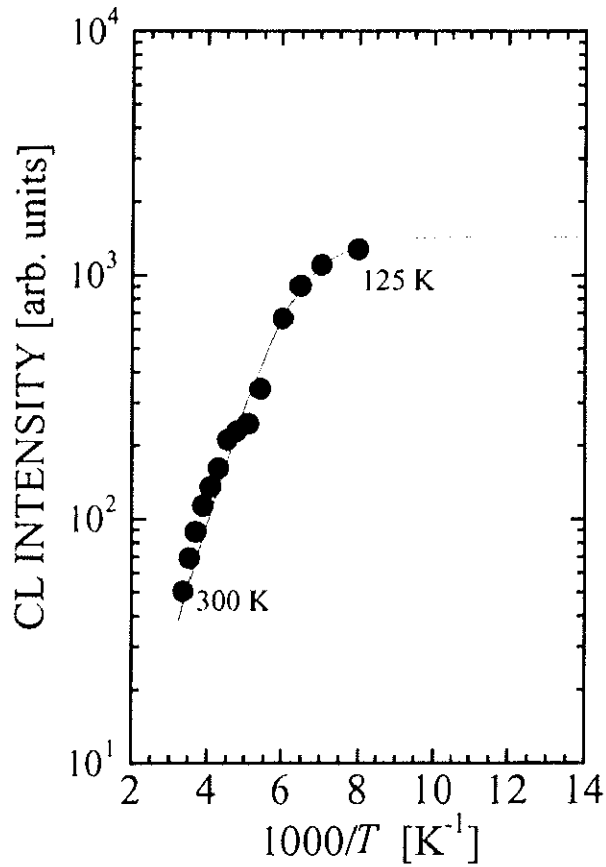


図 5.9 235 nm ピーク強度の温度依存性。黒丸で示した実験値は、(1)式でフィットした。

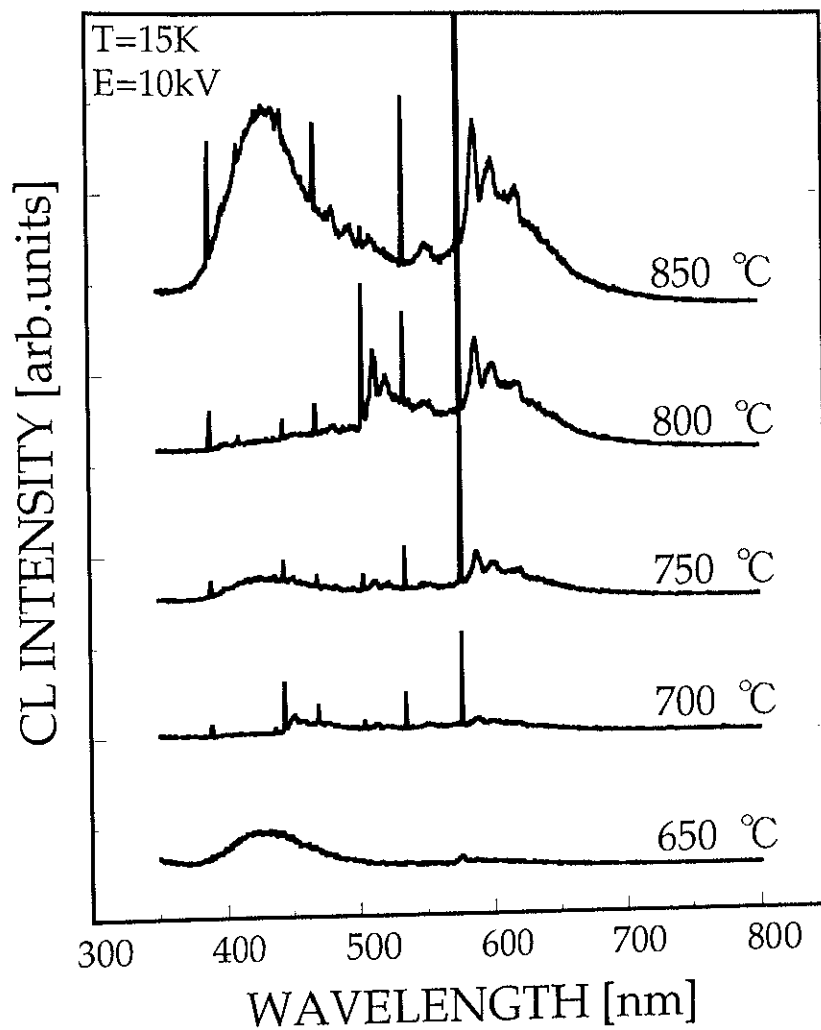


図 5.10 薄膜合成温度変化に対する CL スペクトルの変化。

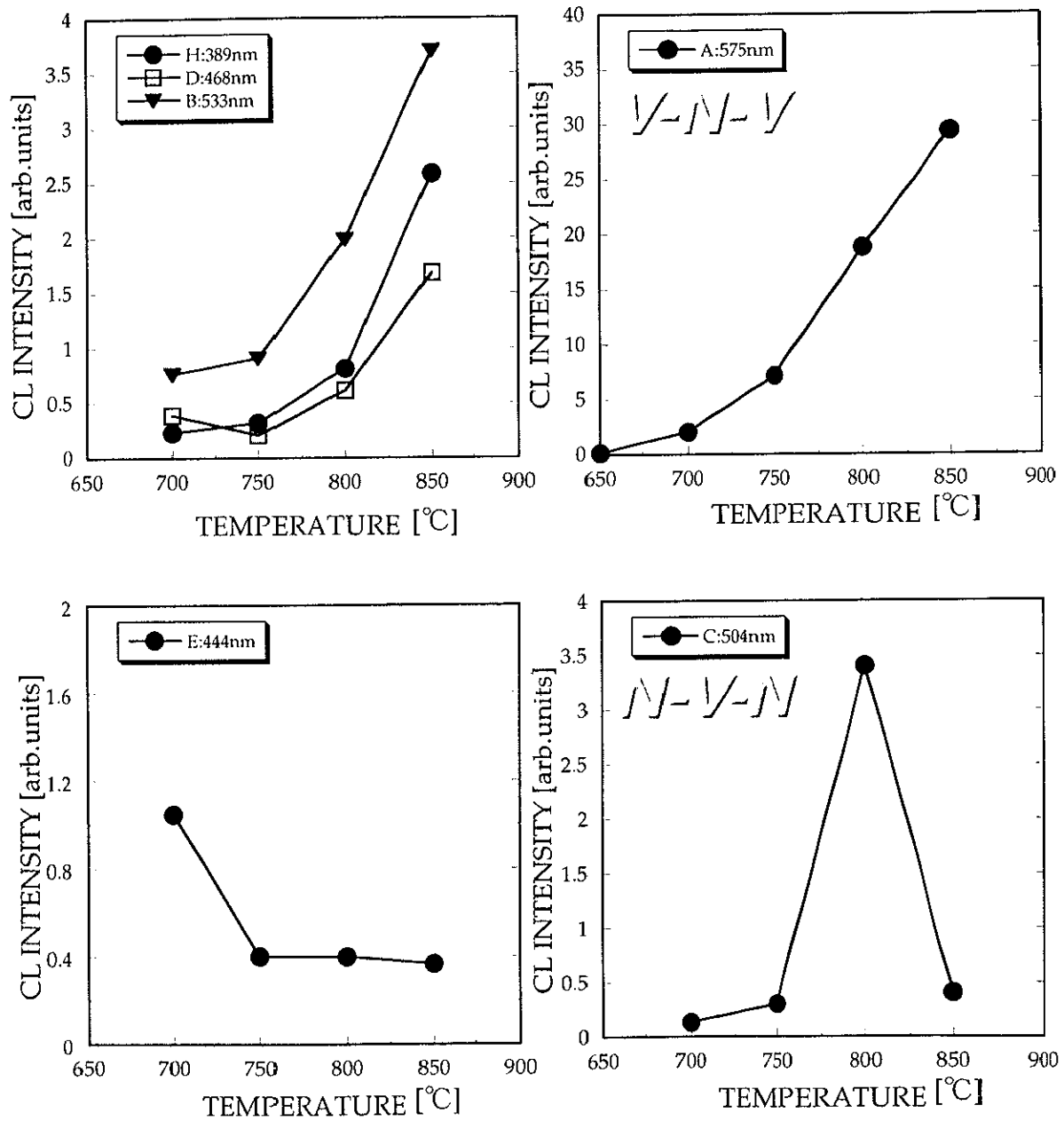


図5.11 薄膜合成温度変化に対する発光ピーク強度の変化。

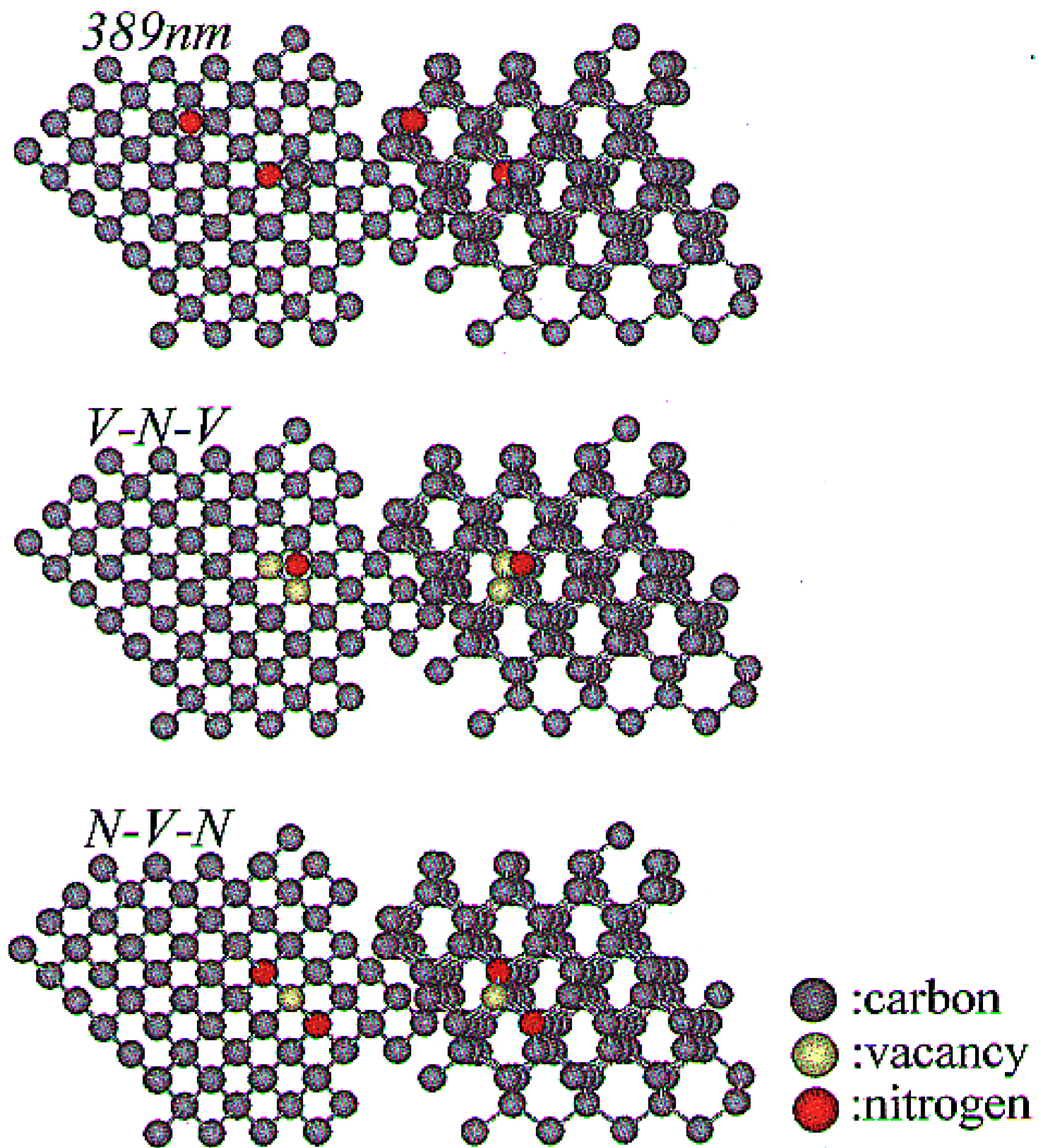


図 5.12 格子模型を用いた発光センタの模式図。

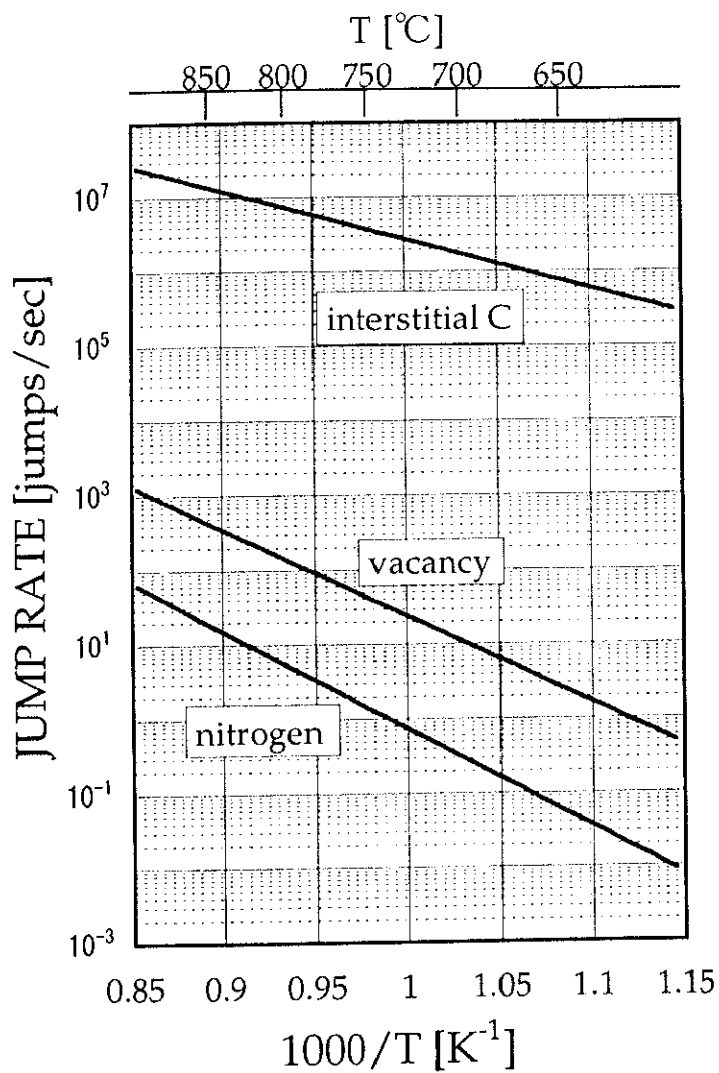


図 5.13 合成基板温度に対するダイヤモンド結晶中の侵入型炭素、空孔
そして窒素のジャンプ頻度の相対的な関係。

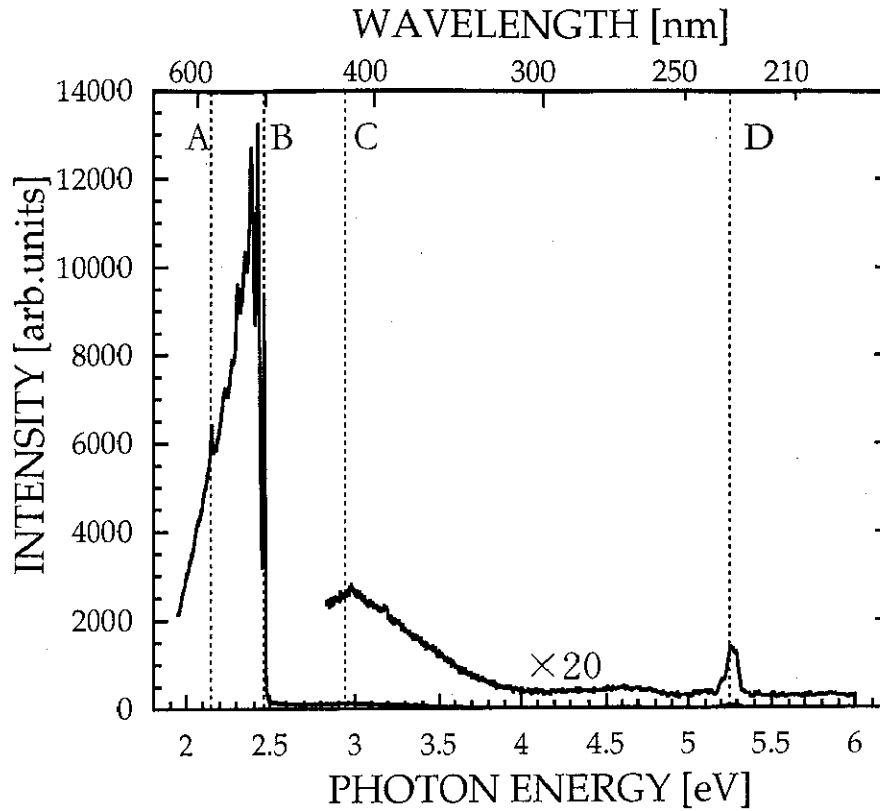


図 5.14 異常成長粒子(UC)、成長丘(PH)そしてマクロステップが形成された薄膜[図 5.15(a)参照]の CL スペクトル。

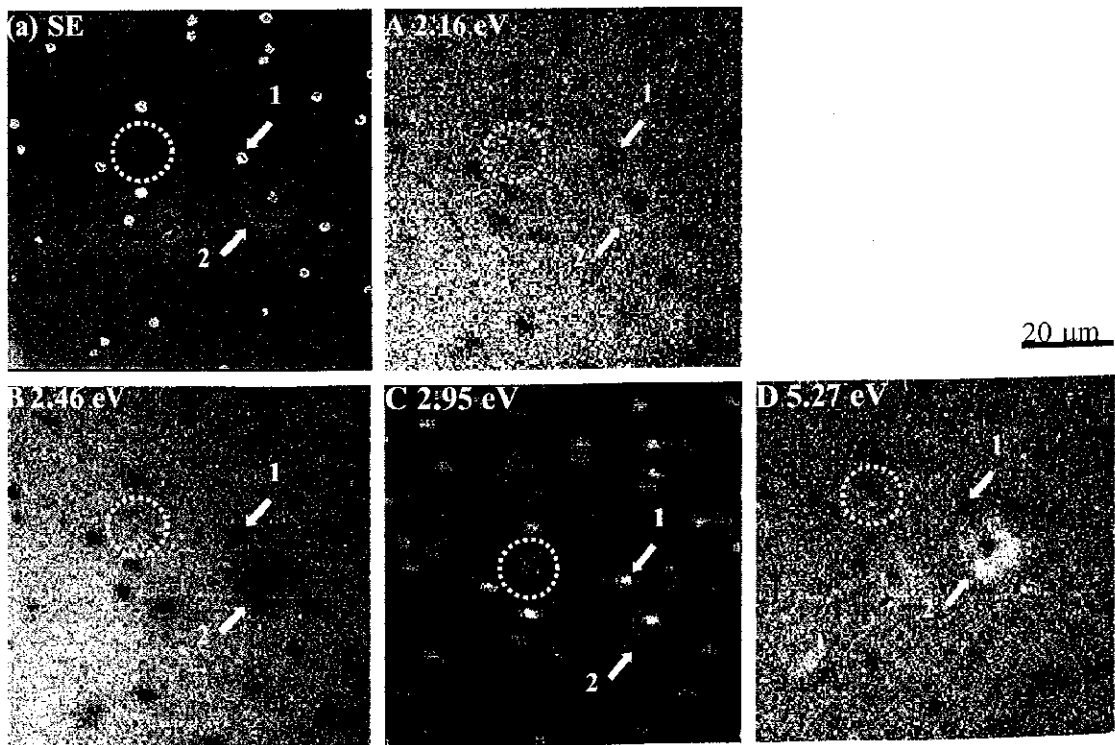


図 5.15 (a)は、図 5.14 の測定と同じ領域から観察した SE イメージで、図中の矢印 1、2 はそれぞれ異常成長粒子と成長丘を示す。A-D は、図 5.14 で示した各ピークの CL イメージを示す。

Table 3 UC, PH, ER 領域で観測された4つのピーク強度の相関関係を示す。黒丸、黒三角、そしてハイフンは、それぞれ規格化した発光強度領域、1.0-0.8、0.8-0.6、0.6-0.0を示す。発光強度の規格化は、それぞれのピークの最大値により行った。

	A: 2.16 eV (V-N-V)	B: 2.46 (N-V-N)	C: 2.95 eV (Band A)	D: 5.27 eV (free excion)
UC	■	■	●	■
PH	●	▲	■	●
ER	●	●	■	●

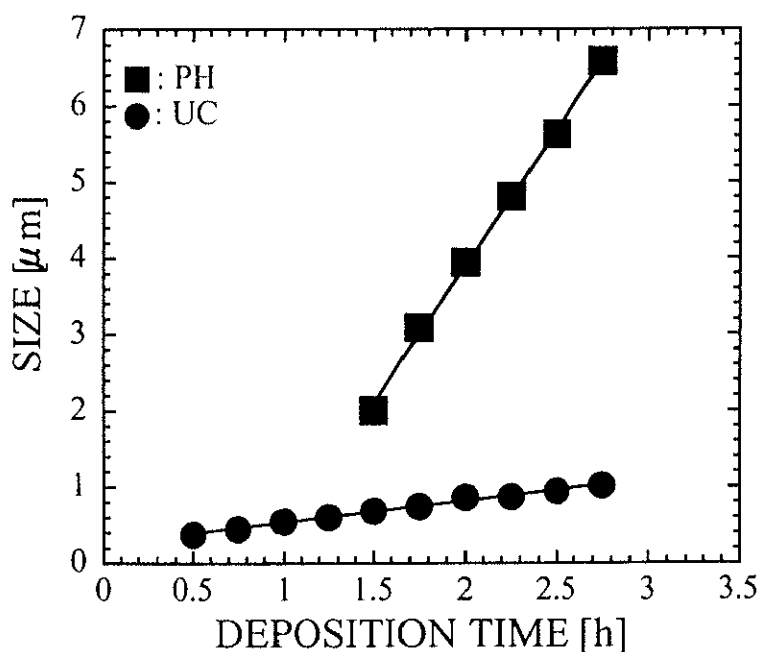


図 5.16 合成時間に対する UC と PH のサイズ変化。

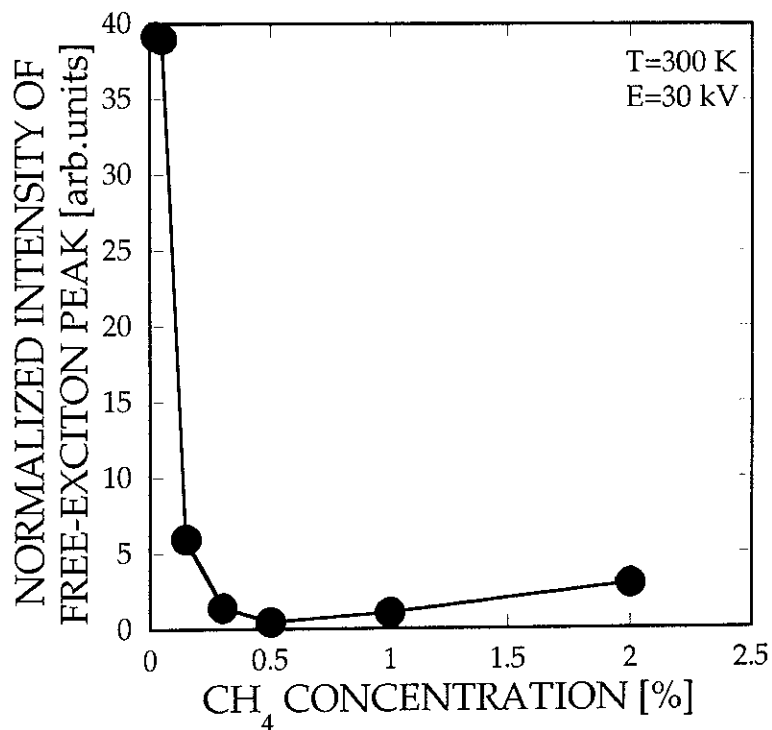


図 5.17 試料温度 $T=300\text{ K}$ における、フリーエキシトン発光強度の CH_4 濃度依存性。励起電子ビーム加速電圧は 30 kV 。図中の黒丸は実験値を示し、フリーエキシトン強度は、単位体積当たりの発光強度としてプロットした。

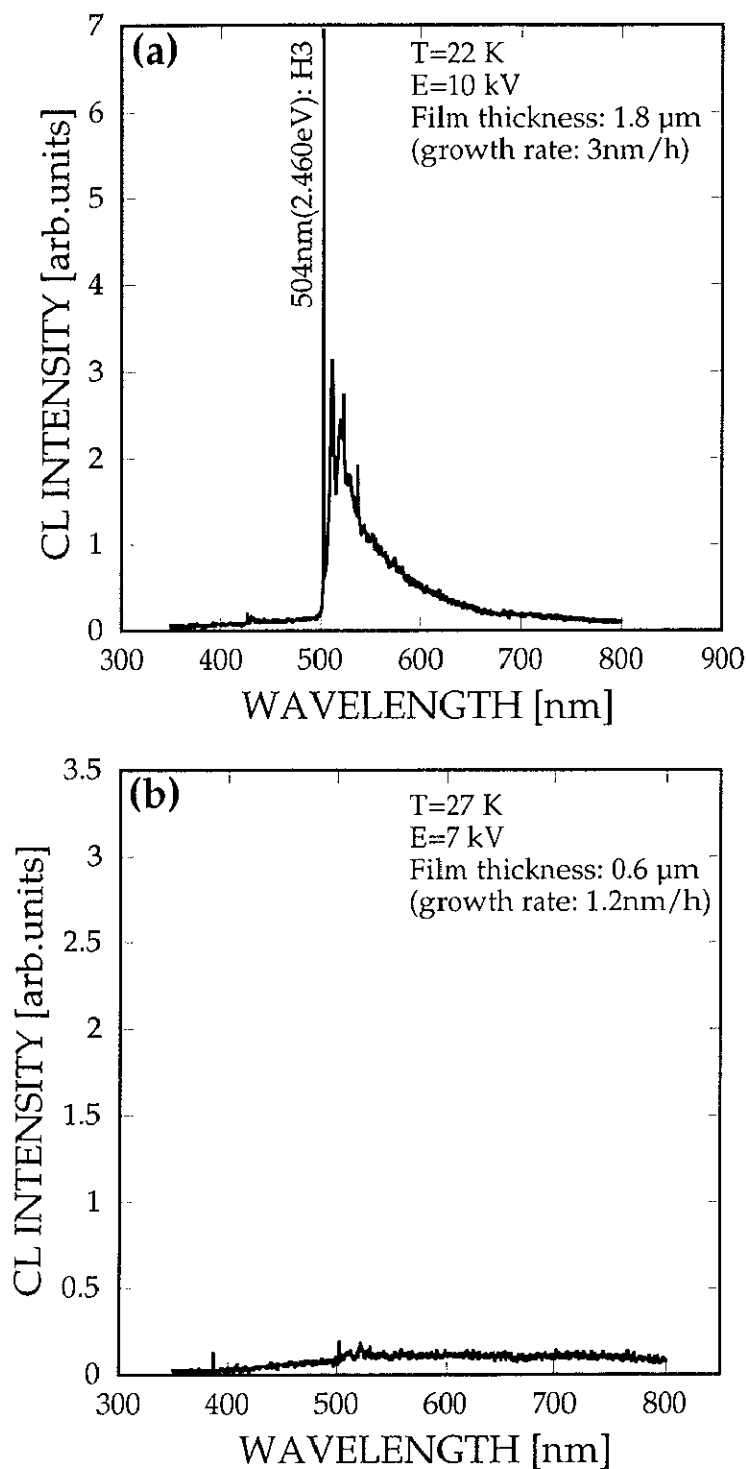


図 5.18 (a) $\text{CH}_4=0.025\%$ (b) $\text{CH}_4=0.016\%$ の極低 CH_4 濃度合成法により合成したダイヤモンド薄膜の可視光領域における低温 CL スペクトル。

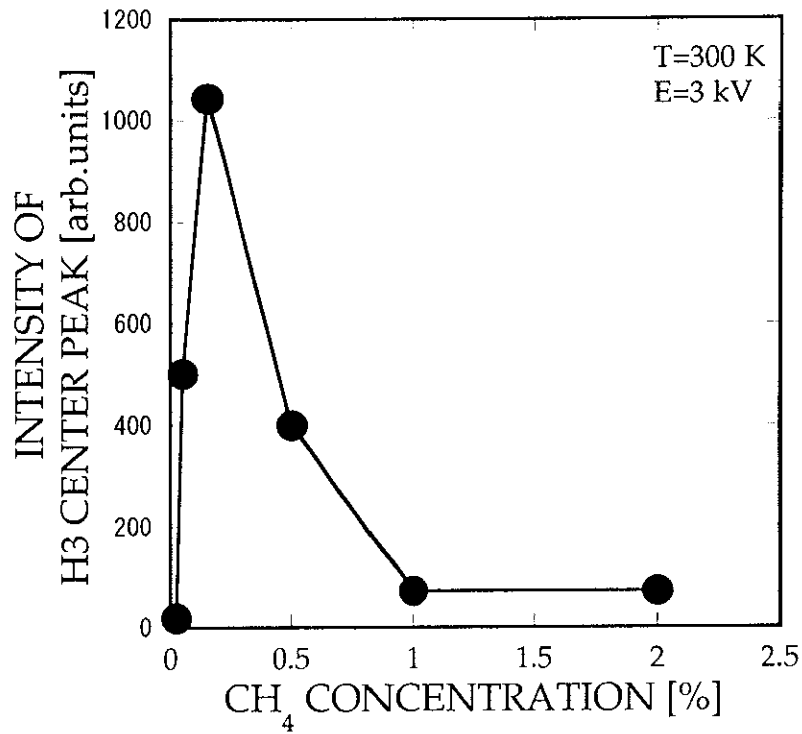


図 5.19 図 5.17 の薄膜から観察された H3 センタの発光強度の変化。励起電子ビーム加速電圧は 3 kV で、このときの電子線進入長は 120 nm である。

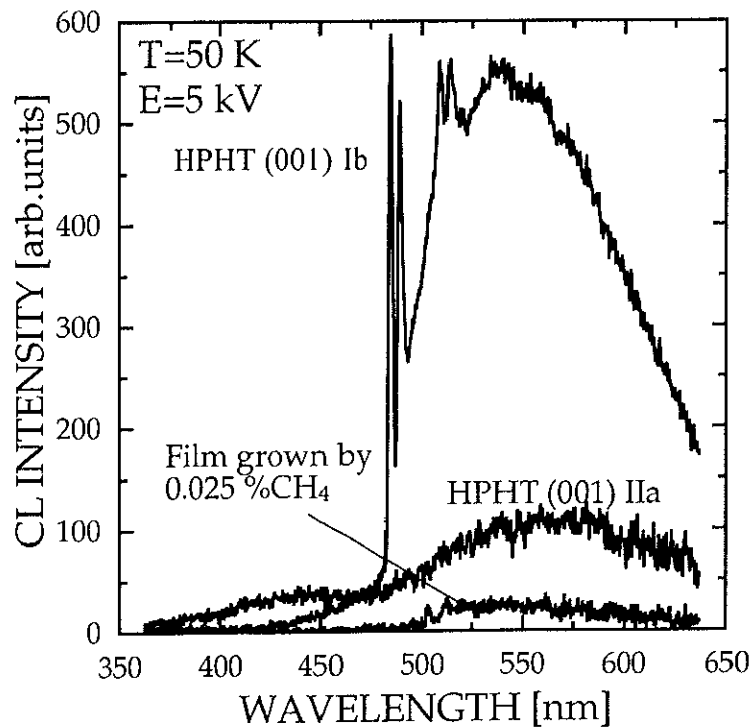


図 5.20 極低 CH₄ 濃度合成法により合成されたダイヤモンド薄膜と Ib 型高压高温合成ダイヤモンドそして IIa 型高压高温ダイヤモンドとの CL スペクトルの比較。

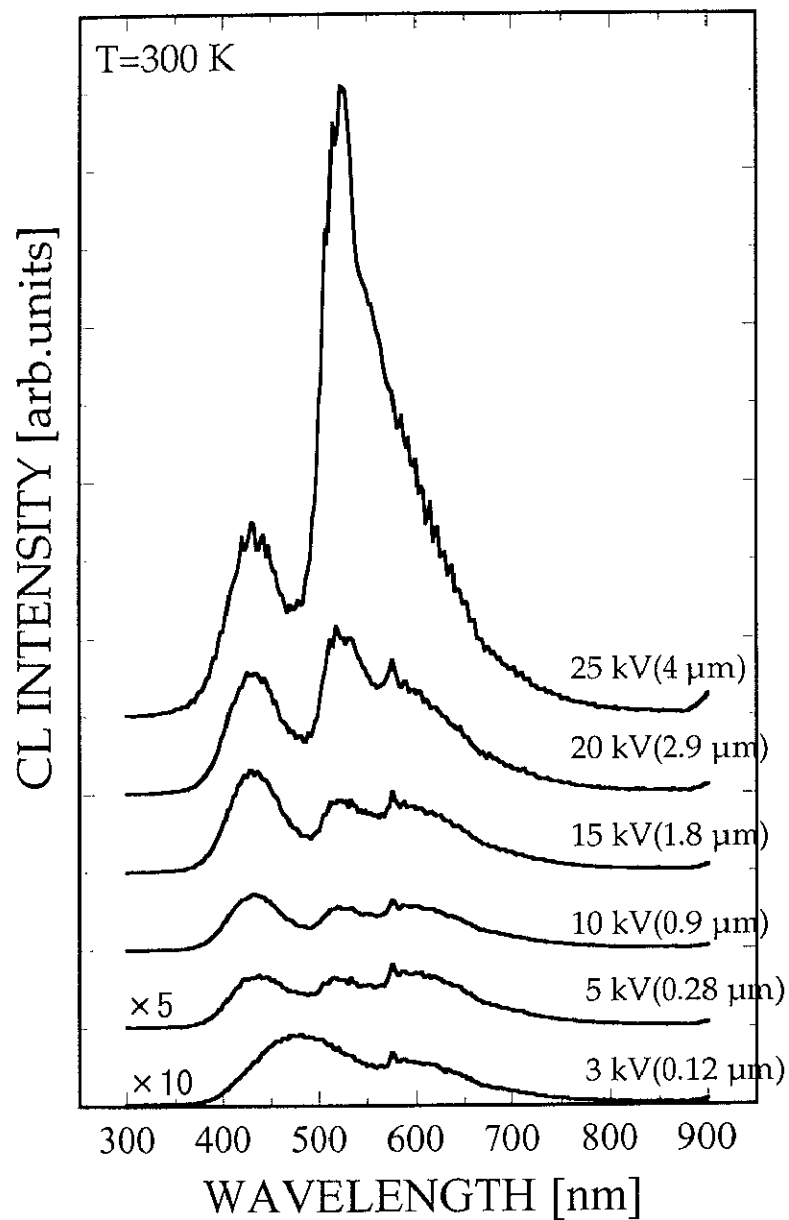


図 5.21 as-grown 膜の CL スペクトルの励起電子ビーム加速電圧依存性。
括弧内は電子ビーム進入長。

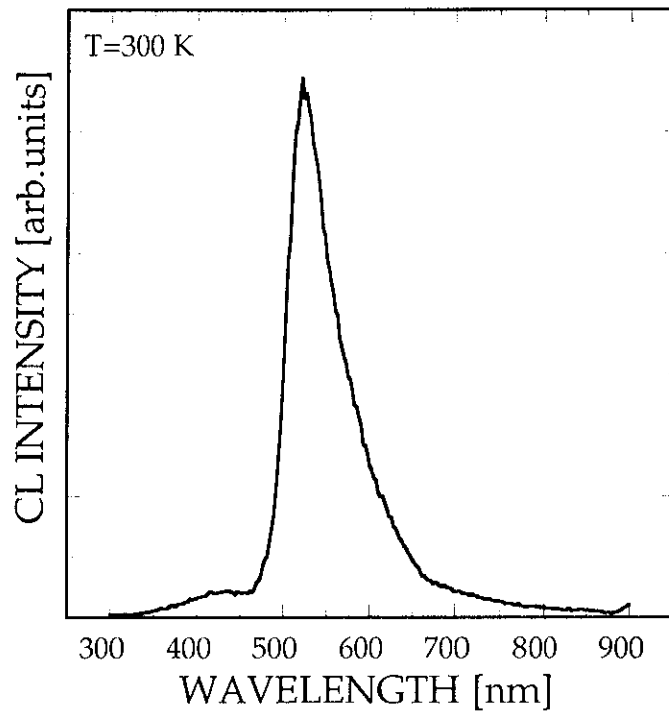


図 5.22 本研究で使用了した Ib 型高压高温合成ダイヤモンド基板の CL スペクトル

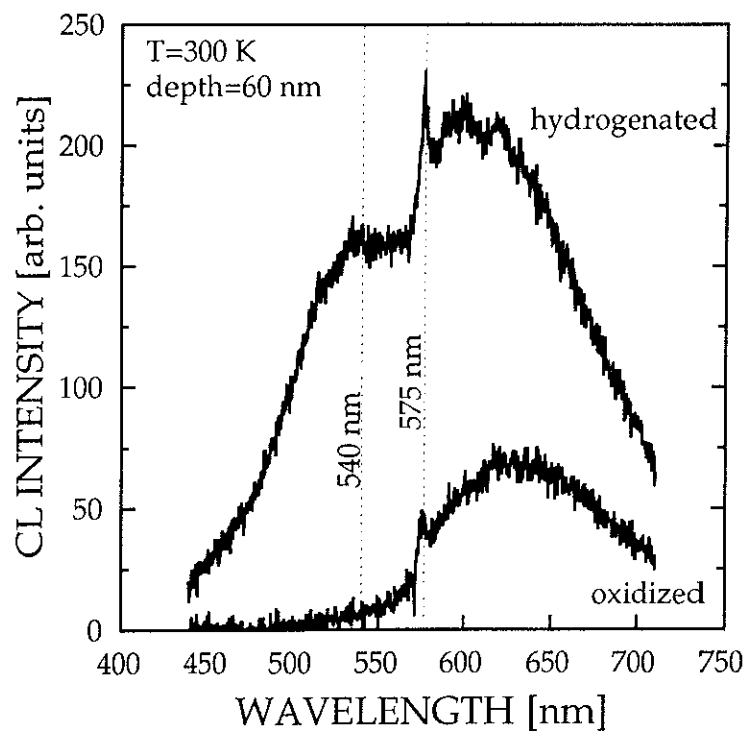


図 5.23 励起電子ビーム加速電圧 2.2 kV で励起した CL スペクトル。励起領域は表面から約 60 nm の深さ相当する。

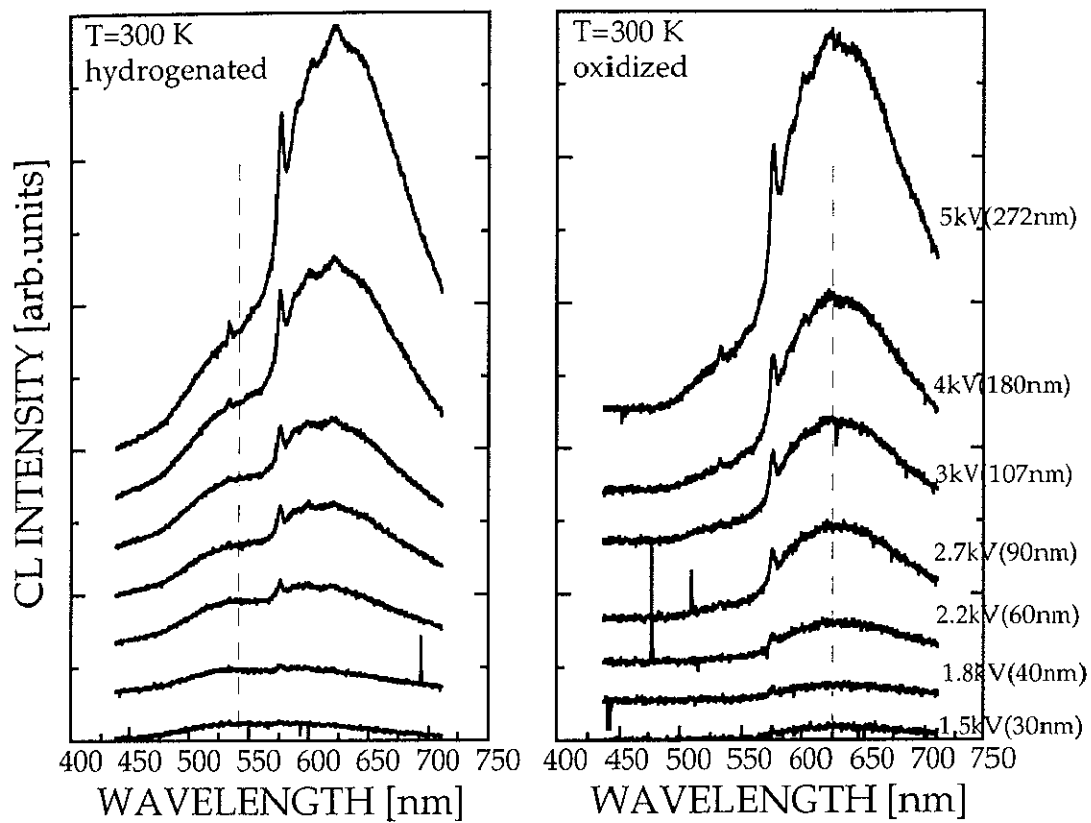


図 5.24 励起電子ビーム加速電圧を 5 kV から 1.5 kV ま変化させたときの水素、酸素処理膜の CL スペクトル。括弧内は電子ビーム進入長。

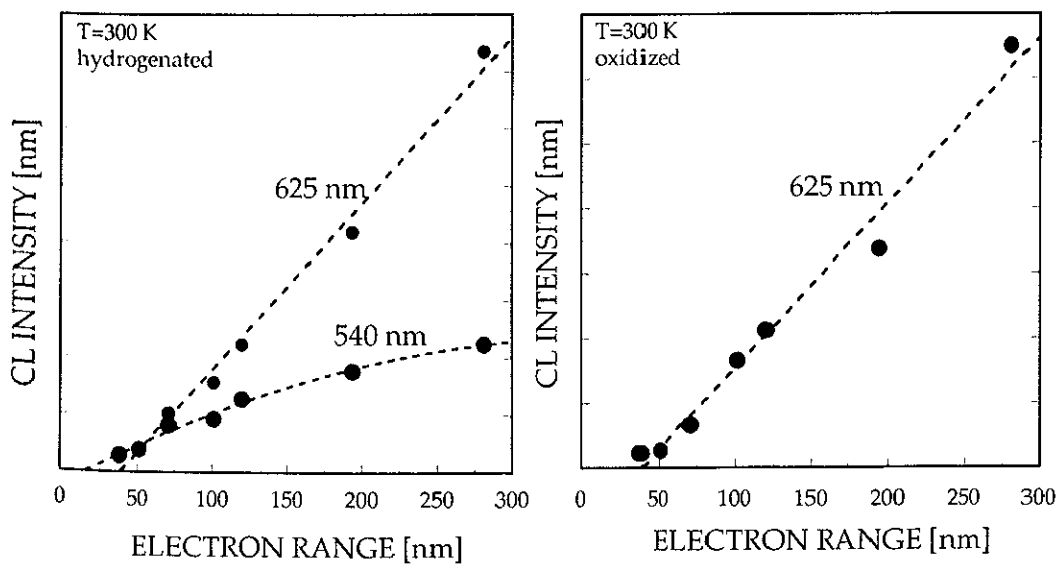


図 5.25 図 5.24 で観測された 540nm および 625nm 付近のブロードピーク強度の深さ方向に対する変化。

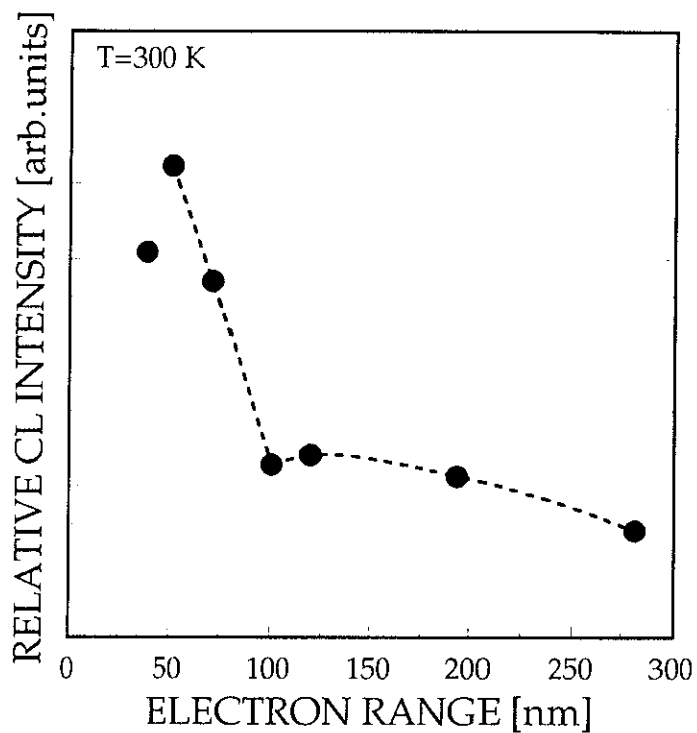


図 5.26 図 5.24 から見積もられた 540 nm ピークの深さ分布依存性を。
540 nm の発光ピーク強度は、酸素化膜で観測された 575 センタからの発光
強度により規格化した。