

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月6日現在

機関番号：34504

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H03861

研究課題名(和文) 軽元素同位体制御工学の実現に向けたダイヤモンドの物性解明

研究課題名(英文) Physical properties of isotope diamond looking for further light element materials

研究代表者

鹿田 真一 (Shikata, Shinichi)

関西学院大学・理工学部・教授

研究者番号：00415689

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、同位体濃縮によりフォノン特性に大きな影響があるダイヤモンドに関して、物性そのものにフォーカスして計測・解析を行った。同位体制御合成に関しては酸素を高濃度供給する条件を適用し、 $^{12}\text{C}$ 同位体濃縮自立結晶の成長に成功した。弾性に関して、4結晶対称反射型X線回折で超精密格子定数等を得た。ブリルアン振動法を用いた計測を行い $^{13}\text{C}$ 結晶の弾性定数精密値を得た。極低温下における一軸性応力下フォトルミネッセンス・微分吸収分光を行い、 $^{12}\text{C}$ 結晶の自由励起子遷移が一軸性応力によって分裂することを初めて観測した。また $^{12}\text{C}$ と $^{13}\text{C}$ のギャップ差およびフォノン・エキシトンに対する同位体効果を精密同定することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

同位体制御した結晶材料は、例えばシリコンでは材料物性そのものは不変であるが、軽元素のダイヤモンドで $^{12}\text{C}$ 同位体濃縮した結晶は物質中最高の熱伝導がさらに1.5倍になるなど、「別物質」のような物性を有する。本研究では物性そのものにフォーカスして計測・解析を行い、同位体制御の効果が物性に及ぼす影響を研究した。高品質純化結晶の合成、弾性・光学物性の精密計測、新たな物性に関する知見などが得られた。周期律表の2週目の元素は、宇宙・地球に最も多く存在しており、同位体制御により「ありふれた軽元素から極めて有用な物質創生」できる可能性が大きく、今後化合物材料などへの展開が期待される。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have focused on the physical properties of diamond which has a large influence on characteristics by isotope purification. High concentration of oxygen was applied to grow isotopically controlled diamond, and successfully obtained high quality  $^{12}\text{C}$  freestanding crystals. Regarding elastic properties, the ultra-precise lattice constant measurements were carried out for isotopically-enriched crystal by four-crystal symmetric reflection type X-ray diffraction. Also, the measurement using the Brillouin vibration method was performed to obtain the precise elastic constant of isotopically-enriched crystal. We have conducted photoluminescence and differential absorption spectroscopy under uniaxial stress at cryogenic temperatures and observed that free exciton transitions in  $^{12}\text{C}$  crystal are split by uniaxial stress for the first time. We also have succeeded in precise identification of the  $^{12}\text{C}$  and  $^{13}\text{C}$  bandgap difference and the isotope effect on phonons and excitons.

研究分野：電気・電子材料

キーワード：同位体 軽元素 電気・電子

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

結晶材料の同位体効果が注目されている。Si では  $^{28}\text{Si}$  同位体結晶中に  $^{29}\text{Si}$  核スピンを周期的に配置したものが、量子ビットの注目の一候補となっており、同位体制御結晶の有用性を示すに至っているが、「物性値」そのものには有意な変化は見られない。これに対してダイヤモンドでは結晶の同位体純化によりフォノン特性に大きな影響があり、物質中最大の熱伝導率  $2000\text{W/mK}$  がさらに 1.5 倍の  $3000\text{W/mK}$  になるなど物性値自体が大きく変貌する事が知られている。ダイヤモンドの研究の中心は  $^{13}\text{C}$  を 0.3% に制御した結晶で NV センターの電子スピン室温寿命が  $1.8\text{ms}$  と驚異的数字を示した例やホモ材料でのバンドエンジニアリングの例など、量子ビット、量子井戸として多くの研究が実施されている。これに対し物性そのものに関してはエネルギーギャップ差や格子振動などに関する研究も見られるが、肝心の諸物性計測は道半ばであり、弾性・熱物性、電子物性、光学物性など諸物性への同位体制御が及ぼす効果は不明である。他材料への波及などを視野に、基礎物性追求に一度戻るべく研究を進めた。

### 2. 研究の目的

様々な組成に制御した同位体ダイヤモンドの合成及び材料物性計測を行い、同位体制御の物性へ及ぼす影響を解明する。  
CVD により同位体制御したバルク結晶、薄膜及び量子井戸構造の合成により試料作製する。結晶材料の基盤となる格子の基本情報、フォノン物性に大きくかわる弾性定数や各弾性関連指数、熱伝導率等の熱物性を先端的計測技術によって探る。  
同位体制御のバルク、薄膜はじめホモ接合による量子井戸も含めて、移動度、深い準位その他電子物性計測を行う。飛行時間による評価など外部連携で実施予定である。  
光学物性として  $^{12}\text{C}$  と  $^{13}\text{C}$  の自由励起子物性の解明および変形ポテンシャルの同定を行う。これらをまとめて、従来知られている天然組成ダイヤモンド物性値を、同位体組成制御材料により塗り替えることが可能になる。この一連の研究を通して、どのような物性にどの程度、同位体の影響が表れるかを明らかにする。

### 3. 研究の方法

本研究では同位体制御した結晶材料の物性そのものにフォーカスし、本チーム内外の連携もを行い、高い独自性を有する諸計測を行う。弾性・熱に関しては超精密測定可能な X 線、超音波、サーモフレクタンス法を駆使してフォノンに及ぼす影響を探る。光学物性では、応力下における計測を行うことにより変形ポテンシャルの精密同定、励起子物性の解明を行う。電子・量子に関して、広温度域の移動度、深い準位はじめ飛行時間法評価などで総合的に同位体制御の効果が物性に及ぼす影響を研究する。  
材料提供を担う合成については、これまで同位体制御ダイヤモンド合成の実績のある、寺地(分担)及び渡邊(連携)が担当する。  
弾性・熱物性に関しては、結晶性・歪評価は関学大所有のラマン計測、X 線逆格子マップ等を用いる。また東北大所有の超精密測定可能な X 線回折などを用いる。  
光学物性については、半導体光学材料で実績を有する石井(分担: 京都大)が、応力下における光学計測を行うことにより  $^{12}\text{C}$  と  $^{13}\text{C}$  の変形ポテンシャルの精密同定、励起子物性の解明を行う。また、摂動下における時間分解フォトルミネッセンス測定系を構築することにより、同位体制御試料においてバレー間緩和時間がどの程度変化するかを評価する。  
電気・量子物性については、移動度 ( $\text{liqN}_2 \sim 750$  温特含む)、深い準位などに関する計測を行う。飛行時間法 (TOF) 移動度評価による物性評価に関しては、スウェーデンウプサラ大学と連携する。以上、各々の項目で得られる結果を相互に結び付けることで同位体制御ダイヤモンドの諸物性を明らかにしていく。

### 4. 研究成果

同位体制御ダイヤモンド合成に関して、周波数  $2.45\text{GHz}$  のマイクロ波プラズマ CVD 法を用いた気相合成を実施した。既合成の  $^{13}\text{C}$  高温高圧基板 (試料サイズは  $2\text{mm}$  角強) を計測のために、レーザー切断による切出し (表面  $(001)(00-1)$ 、側面  $(110)(-110)(-1-10)(1-10)$ ) 及び研磨加工を実施し、光学的計測を実施した。

酸素を高濃度に供給する結晶成長条件を適用することで、ダイヤモンド厚膜の結晶性を向上できることを見出し、この成長条件を用いて、 $^{12}\text{C}$  ( $99.998\%$ ) の自立結晶の成長に成功した (図 1)。得られた結晶のサイズは  $3 \times 3 \times 0.5\text{mm}$  であり、窒素濃度は  $0.1\text{ppb}$  以下であった。また  $^{13}\text{C}$  と  $^{12}\text{C}$  との存在比を意図的に制御した結晶を、 $0.1\text{mm}$  以上の厚みで作製することに成功した。

弾性・熱物性に関して、格子の基本データとして、温度を  $\pm 0.01$  に制御した 4 結晶対称反射型モノクロによる超高測定精度を有する X 線回折装置で、かつ各種補正及びブラッグ角依存補正関数を正確に求め、ダイヤモンドの超精密格子定数計測を行うことが可能になった。天然組成の高温高圧による絶縁性結晶で、これまでの最高精度 (小数点以下 7 桁) で格子定数  $3.5670616\text{\AA}$  を求めることができた。この超精密測定による格子定数に関して、 $^{12}\text{C}$ 、 $^{13}\text{C}$  同位体制御ダイヤモンド結晶の計測を実施し、 $^{13}\text{C}$  純化ダイヤモンドで  $3.566658\text{\AA}$ 、 $^{12}\text{C}$  純化ダイヤモンドで  $3.567135\text{\AA}$  の精密計測値を得た (図 3)。補正項の関連で、従来格子定数は小さく評価されていることが明らかになった。またピコ秒レーザー超音波スペクトロスコーピーにより、プリ

ルアン振動法を用いた  $^{13}\text{C}$  同位体制御ダイヤモンドの弾性定数計測を行った。(100)及び(110)方向の速度で各々16,809m/s,17,588m/s を得、弾性定数  $C_{11}$  で 1075.4GPa の値を得た。これは従来知られている通常組成ダイヤモンドの 1078.6GPa に比べて、-0.30%であることがわかった(図4)。この展開として高精度かつ共焦点可能なラマン分光によりダイヤモンドの格子振動に関するマッピング計測を実施し、天然組成結晶で有効性を確認した。またこれら格子定数、弾性定数精密計測の展開として、最近の注目材料である高濃度ドーパダイヤモンドの計測を行った。電気抵抗率が  $10^{15}$  変化するのに対し、弾性定数は  $C_{11}$  で-0.42%の変化に留まるなど、興味深い知見が得られた。これらの結果は、現在論文投稿準備中である。

高温高压法によって作製された(001)面と(111)面ダイヤモンド(12C)に対して、極低温下における一軸性応力下フォトルミネッセンス・微分吸収分光法を行い、両実験結果の比較・検討を行った。本研究によって、ダイヤモンドの自由励起子遷移が一軸性応力によって分裂することが初めて観測された。深紫外 CW レーザーを用いて 12C と 13C のフォトルミネッセンススペクトルの温度依存性を評価した。CW レーザーにより極低温励起子を生成することが可能となり、非常に線幅の細いフォトルミネッセンススペクトル(図2)から 12C と 13C のバンドギャップ差およびフォノン・エキシトンに対する同位体効果を精密同定することに成功した。本結果は JJP 誌に掲載済みである。また 12C/13C 超格子試料の時間分解 PL スペクトルを取得し、その時間ダイナミクスに関する考察を行った。ここでは、バルク結晶では観測されなかった新しいピークが観測されることを見出した。最後に、極低温下において 12C と 13C の微分吸収スペクトルを取得した。同位体効果による違いを比較することにより、新たなダイヤモンドの励起子微細構造を提案した。本結果は、現在論文投稿準備中である。

電気電子物性に関して、バルク及び薄膜を対象に、移動度計測を低温から高温まで実施し、同位体制御の電子物性への依存性を計測するべく、ホール計測を実施した。また 12C 層のみ、13C 層のみの厚膜エピタキシャル層および、60nm 超薄膜の積層構造を形成した。スウェーデンのウプサラ大学において、飛行時間法 (Time of flight) によるキャリア移動に関する実験を実施した。これらについては、継続実験中である。引き続き、ダイヤモンド及び BN の同位体材料に関する材料物性計測を継続する。

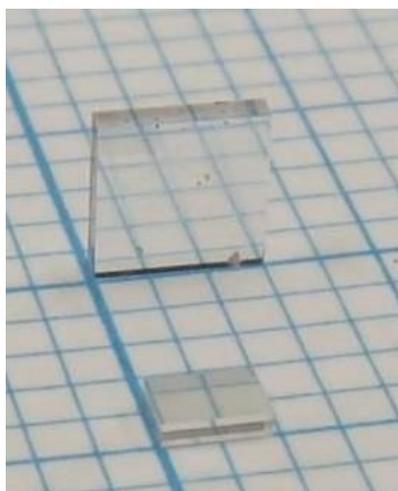


図 1. 12C 同位体濃縮 (99.998%)  
ダイヤモンド自立結晶

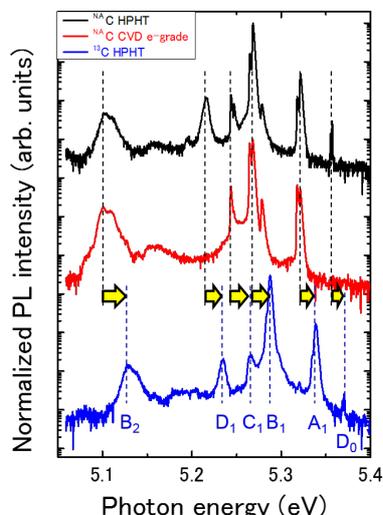


図 2. 6.5 K における天然組成ダイヤモンド (N.A.C) と同位体制御ダイヤモンド(13C) のフォトルミネッセンススペクトル

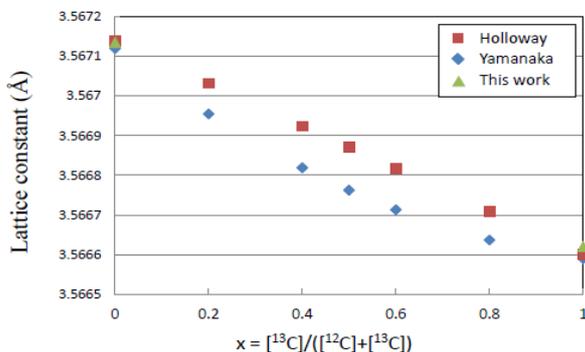


図 3. 超精密格子定数測定による格子定数

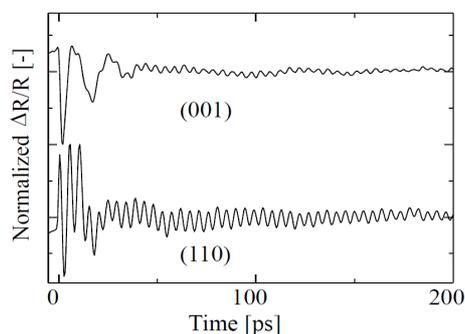


図 4. ピコ秒レーザー超音波スペクトロスコピーによる超精密弾性定数測定

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 10 件)

- 1) “Exciton fine structure of 12C and 13C”,  
Ryota Ishii, Shinichi Shikata, Tokuyuki Teraji, Hisao Kanda, Hideyuki Watanabe, Mitsuru Funato, and Yoichi Kawakami  
To be submitted to Physical Review B 査読有 謝辞有
- 2) “Dislocation analysis of homoepitaxial diamond (001) film grown with oxygen feeding by synchrotron radiation light X-ray topography”,  
S.Shikata, Y. Matsuyama, and T.Teraji  
Jap.J.Appl.Phys.,58(2019)045503  
doi: 10.7567/1347-4065/ab0541 査読有 謝辞有
- 3) “Precise measurements of diamond lattice constant”,  
S.Shikata, T.Tanno, T.Teraji, H.Kanda, T.Yamada and J.Kushibiki,  
Jap.J.Appl.Phys., 57(2018) 111301  
<https://doi.org/10.7567/JJAP.57.111301> 査読有 謝辞有
- 4) “Isotopic effects on phonons and excitons in diamond studied by deep-ultraviolet continuous-wave photoluminescence spectroscopy”,  
Ryota Ishii, Shinichi Shikata, Tokuyuki Teraji, Hisao Kanda, Hideyuki Watanabe, Mitsuru Funato, and Yoichi Kawakami,  
Jpn. J. Appl. Phys. 58, 010904 (2019).  
<http://iopscience.iop.org/article/10.7567/1347-4065/aaef3e/meta> 査読有 謝辞有
- 5) 「高品質・高純度ダイヤモンド結晶の化学気相成長」,  
寺地徳之,  
日本結晶成長学会誌 45, 45-3-02 1-9 (2018), [doi.org/10.19009/jjacg.33-45-3-02](https://doi.org/10.19009/jjacg.33-45-3-02), 査読有 謝辞有
- 6) “Homoepitaxial diamond chemical vapor deposition for ultra-light doping”,  
T. Teraji, J. Isoya, K. Watanabe, S. Koizumi, and Y. Koide,  
Mater. Sci. Semicond. Process. 70, 197-202 (2017).  
DOI: 10.1016/j.mssp.2016.11.012 査読有 謝辞無
- 7) “Mechanism of reverse current increase of vertical-type diamond Schottky diodes”,  
T. Teraji, A. Fiori, N. Kiritani, S. Tanimoto, E. Gheeraert, and Y. Koide  
J. Appl. Phys. 122, 115304 1-8 (2017).  
DOI: 10.1063/1.4929962 査読有 謝辞有
- 8) “Ultrapure Homoepitaxial Diamond Films Grown by Chemical Vapor Deposition”,  
T. Teraji,  
ECS Transactions 80, 271-276 (2017).  
DOI: 10.1149/08004.0271ecst 査読有 謝辞有
- 9) “X-ray absorption fine structure study on heavily P doped (111) and (001) diamond”,  
S.Shikata, K.Yamaguchi, A.Fujiwara, Y.Tamenori, J.Yahiro, M.Kunisu and T.Yamada  
Applied Physics Letters, 110 (2017) 072106  
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4975062> 査読有 謝辞有
- 10) “Evaluation of p+ HPHT diamond substrate for power device application”,  
S.Shikata, Y.Tsuchida, K.Yamaguchi, E.Kamei, D.Fukunaga, Y.Tabuchi and N.Ohtani  
Diamond and Related Materials, 73(2017)pp.241-247  
<http://doi.org/10.1016/j.diamond.2016.10.001> 査読有 謝辞有

〔学会発表〕(計 22 件)

国際学会 10 件

- 1) “Thick homoepitaxial diamond (111) film growth”,  
T. Teraji,  
DCM2018 (Valamar Lacroma Dubrovnik, Dubrovnik, Croatia, 2018.9.4). 謝辞有
- 2) “Thick Homoepitaxial Layer Growth—A New Approach to Obtain Desired Substrates”  
T. Teraji  
NDNC2018 (The High Country Conference Center, Flagstaff, Arizona, 2018.5.22). [Invited] 謝辞有
- 3) “High Purity and High Quality Homoepitaxial Diamond Growth for Quantum Information and Quantum Sensing Device Applications”  
T. Teraji,  
2017 MRS Spring Meeting & Exhibit (Phoenix Convention Center, Phoenix, Arizona, 2017.4.20) 謝辞有

- 4)"Homoepitaxial chemical vapor deposition of diamond film for ultra-light doping"  
T. Teraji, J. Isoya, K. Watanabe, S. Koizumi, and Y. Koide  
 NDNC2017 (Shangri-La Hotel, Cairns, Australia, 2017.5.29) 謝辞有
- 5)"Ultrapure Homoepitaxial Diamond Films Grown By Chemical Vapor Deposition"  
T. Teraji,  
 232nd ECS Meeting (National Harbor, MD, 2017.10.4) [Invited] 謝辞有
- 6)"Growth of Ultrapure Homoepitaxial Diamond Films by Chemical Vapor Deposition"  
T. Teraji  
 2017 MRS Fall Meeting & Exhibit (Hynes Convention Center, Boston, Massachusetts, 2017.11.28).  
 (Invited) 謝辞有
- 7)"Evaluation of doping distribution of diamond by Raman spectroscopy",  
 Y.Tsuchida, K.Yamaguchi, E.Kamei, D.Fukunaga, N.Ohtani, T.Yamada, S.Shikata  
 New Diamond and Nano Carbons 2017, May 29-June 1, Cairns, Australia, (2017) 謝辞有
- 8)"Dislocation analysis of p<sup>+</sup> HPHT diamond by X-ray topography",  
 E. Kamei, K. Yamaguchi, Y. Tsuchida and S.Shikata  
 New Diamond and Nano Carbons 2017, May 29-June 1, Cairns, Australia, (2017) 謝辞有
- 9)"Evaluation of strain and dislocation of p<sup>+</sup> diamond epitaxial layer on HPHT",  
 K. Yamaguchi, Y.Tsuchida, Y.Tabuchi, N.Ohtani and S.Shikata  
 New Diamond and Nano Carbons 2017, May 29-June 1, Cairns, Australia, (2017) 謝辞有
- 10) "Precise measurement of diamond lattice constant",  
S.Shikata, K.Yamaguchi, E.Kamei, Y.Tsuchida, T.Tanno and J.Kushibiki,  
 Int'l Conf. Diamond and Carbon Materials, Montpelier, France, Sept.5-8 (2016) 謝辞有

#### 国内学会 12 件

- 1)"ピコ秒レーザー超音波スペクトロスコピーによる高濃度 B ドープダイヤモンドの弾性定数測定",  
鹿田真一、長久保白、荻博次  
 第 66 回応用物理学会 春季学術講演会. 2019 年 3 月 9 日(土) ~ 12 日(火) 東京工業大学大岡山  
 謝辞有
- 2)"XRT によるダイヤモンド p<sup>+</sup> HPHT 結晶中の転位と積層欠陥",  
明石直也, 鹿田真一  
 応用物理学会 先進パワーエレクトロニクス分科会 第 5 回講演会 (2018)  
 11/6,7 京都テルサ (2018) IIB-10 謝辞有
- 3)"XRT によるダイヤモンド p<sup>+</sup> HPHT 結晶中の転位と積層欠陥の観察",  
明石直也, 鹿田真一  
 応用物理学会 第 79 回秋季学術講演会 名古屋 20a-PB9-13 (2018) 謝辞有
- 4)"ダイヤモンドエピ薄膜の転位の解析",  
鹿田真一, 松山悠夏, 寺地徳之  
 応用物理学会 第 79 回秋季学術講演会 名古屋 20p-222-4 (2018) 謝辞有
- 5)"量子センシングデバイスを目指したダイヤモンド結晶成長",  
寺地徳之,  
 平成 30 年度磁性材料研究会(エッサム神田ホール 2 号館, 神田, 2018.11.9). [依頼講演] 謝辞有
- 6)"超高純度・高品質ダイヤモンド結晶の化学気相成長-パワーデバイス・量子デバイスへの応用を目指して-",  
寺地徳之,  
 日本結晶成長学会第 103 回バルク成長分科会研究会(早稲田大学, 新宿, 2018.8.27). 謝辞有
- 7)"深紫外 CW・時間分解 PL 分光法による 12C/13C 超格子の光学特性評価",  
石井良太, 鹿田真一, 寺地徳之, 神田久生, 渡邊幸志, 船戸充, 川上養一  
 第 65 回応用物理学会 春季学術講演会. 2018 年 3 月 17 日(土) ~ 20 日(火)早稲田大学西早稲田  
 謝辞有
- 8)"深紫外 CW レーザーを用いた 12C と 13C の極低温励起子光物性評価",  
石井良太, 鹿田真一, 寺地徳之, 神田久生, 渡邊幸志, 船戸充, 川上養一  
 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会 9/5-9/8 福岡国際会議場 (2017) 7a-A412-6 謝辞有
- 9)"高濃度 p ダイアモンドエピ膜の結晶歪と欠陥評価",  
山口浩司, 土田有記, 大谷昇, 鹿田真一,  
 第 31 回ダイヤモンドシンポジウム、P2-22,11/20-22 関西学院大学 上ヶ原 (2017) 謝辞有
- 10)"一軸性応力下におけるダイヤモンドの微分吸収スペクトル",  
石井良太, 鹿田真一, 船戸充, 川上養一  
 第 64 回応用物理学会春季学術講演会、パシフィコ横浜 (神奈川県横浜市) 3/14-17 (2017) 謝辞有
- 11)"ダイヤモンド格子定数の精密測定",  
 第 30 回ダイヤモンドシンポジウム 11 月 東京大学 (2016)

鹿田真一、山口浩司、亀井栄一、土田有記、丹野健徳、櫛引淳一 謝辞有  
12)“単結晶ダイヤモンドの応力下分光”,  
石井良太, 鹿田真一, 船戸充, 川上養一  
第 35 回電子材料シンポジウム, ラフォーレ琵琶湖 7/6-8 (2016) 謝辞有

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

○取得状況(計 0 件)

〔その他〕

## 6. 研究組織

### (1)研究分担者

研究分担者氏名: 石井 良太

ローマ字氏名: Ryota Ishii

所属研究機関名: 京都大学大学院

部局名: 工学研究科電子工学専攻

職名: 助教

研究者番号(8桁): 60737047

研究分担者氏名: 寺地 徳之

ローマ字氏名: Tokuyuki Teraji

所属研究機関名: 物質・材料研究機構

部局名: 機能性材料研究拠点 ワイドバンドギャップ材料グループ

職名: 主幹研究員

研究者番号(8桁): 50332747

### (2)研究協力者

研究協力者氏名: 渡邊 幸志

ローマ字氏名: Hideyuki Watanabe

研究協力者氏名: 櫛引 淳一

ローマ字氏名: Junichi Kushibiki

研究協力者氏名: 丹野 健徳

ローマ字氏名: Takenori Tanno

研究協力者氏名: 荻 博次

ローマ字氏名: Hirotougu Ogi

研究協力者氏名: 長久保 白

ローマ字氏名: Akira Nagakubo

研究協力者氏名: マジディ サマン

ローマ字氏名: Saman Majdi

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。