

令和 7 年 6 月 30 日現在

機関番号：83914

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2024

課題番号：20K04573

研究課題名（和文）ダイヤモンド結晶中の遷移金属不純物と転位のインタラクション

研究課題名（英文）Interaction between transition metal impurities and dislocations in diamond crystals

研究代表者

花田 賢志（Hanada, Kenji）

公益財団法人科学技術交流財団（あいちシンクロトロン光センター、知の拠点重点研究プロジェクト統括部）・  
あいちシンクロトロン光センター・技術研究員

研究者番号：30637319

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、金属援用終端法を用いてタングステン(W)ドーピングされたダイヤモンド結晶中のW金属について局所構造を決定し、転位構造の変態機構を明らかにすること、転位と金属不純物との相関を紐解くことを目的として研究を行った。X線吸収微細構造測定によりダイヤモンド結晶中にW原子がドーピングされていること、W原子の化学状態を明らかにすることができたが、W原子の結晶中のドーピングサイトまでは明らかにすることはできなかった。また、W不純物と転位との相関を明らかにすることはできなかったが、X線トポグラフィ測定により貫通転位から基底面転位へ変換され結晶外へ転位が排出された可能性を示唆することはできた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ダイヤモンド結晶成長中に金属を微量添加することで、基板から膜中に伸展する貫通転位の伝搬を抑制する金属援用終端法が提案されている。この金属援用終端法の低転位化メカニズム・転位と金属不純物との相関を解明することは、単結晶低転位化技術発展のための学術的知見に寄与することになる。本研究では、金属援用終端法を用いてタングステンドープされたダイヤモンド単結晶内の転位と金属不純物との相関について明らかにできなかったが、結晶内の貫通転位が基底面転位へ変換され結晶外へ排出された可能性を示唆できた。これが低転位化機構メカニズムの一つである可能性が考えられ、いづらか学術的知見に寄与できたと考えられる。

研究成果の概要（英文）：In this study, we aimed to determine the fine structure of tungsten (W) metal doped in diamond crystals using the metal-assisted termination method, to elucidate the transformation mechanism of dislocation structures, and to reveal the correlation between dislocations and metal impurities. X-ray absorption fine structure (XAFS) measurements confirmed the doping of W atoms into the diamond crystals and clarified the chemical state of the W atoms. However, we were not able to identify the specific doping sites of the W atoms within the crystal. Furthermore, although the correlation between W impurities and dislocations could not be clarified, X-ray topography measurements suggested the possibility that threading dislocations were converted into basal plane dislocations and expelled from the crystal.

研究分野：応用物理 放射光利用 材料科学工学

キーワード：ダイヤモンド 転位 金属援用終端法 金属不純物ドーピング タングステン

## 1.研究開始当初の背景

ダイヤモンドは物質中最高の熱伝導率(22W/cm/K)、高いキャリア移動度(7300,5300 cm<sup>2</sup>/Vs)、絶縁破壊電界(10 MV/cm)、スピン緩和時間(室温で ms オーダ)を有しており、パワーデバイス、量子エレクトロニクスへの応用が期待されている。近年、ダイヤモンドのエレクトロニクス応用を意識した大型ウェハ開発が進められており、モザイク法で 2 インチ、ヘテロエピタキシャル法で 3.5 インチの大口径化に成功している。一方、大口径化に伴い結晶の品質は劣化傾向にあり、高品質・低欠陥な結晶成長が求められている。産総研の大曲らは、結晶成長中に意図的に金属不純物を微量添加することで、基板から膜中に伸展する貫通転位の伝搬を抑制する、金属援用終端法(Metal-assisted termination: MAT)を提案している[Appl. Phys. Lett. 113, 032108 (2018)]。MAT 層をバッファ層として用いたショットキーバリアダイオードの特性は、性能および歩留まり両面での向上がみられ、リーク電流の抑制と耐圧の向上が確認された。本手法は原理的に面積制約がなく、また僅か数ミクロン厚の結晶成長で転位の伝搬を制御する特徴を有している。一方で、金属不純物と転位の相互作用は明らかにされておらず、そのメカニズム解明は学術的・工学的両面で重要である。

## 2.研究の目的

ダイヤモンド半導体結晶中のタングステン金属不純物について局所構造を決定し、転位構造の変態機構を明らかにし、転位と金属不純物とのインタラクションを紐解く。

## 3.研究の方法

結晶試料の結晶欠陥解析を、放射光 X 線を用いた X 線トポグラフィ測定法により行う。ダイヤモンド結晶試料内のタングステン金属元素の局所微細構造解析を、放射光 X 線を用いた X 線吸収微細構造解析で行う。また、放射光 X 線を用いた 2 次元ロッキングカーブ測定法により、2 次元歪み分布の解析を行う。加えて、顕微変位ラマンマッピング・逆格子空間マッピング法によるダイヤモンド結晶内の歪み状態および内部応力の解析を行う。

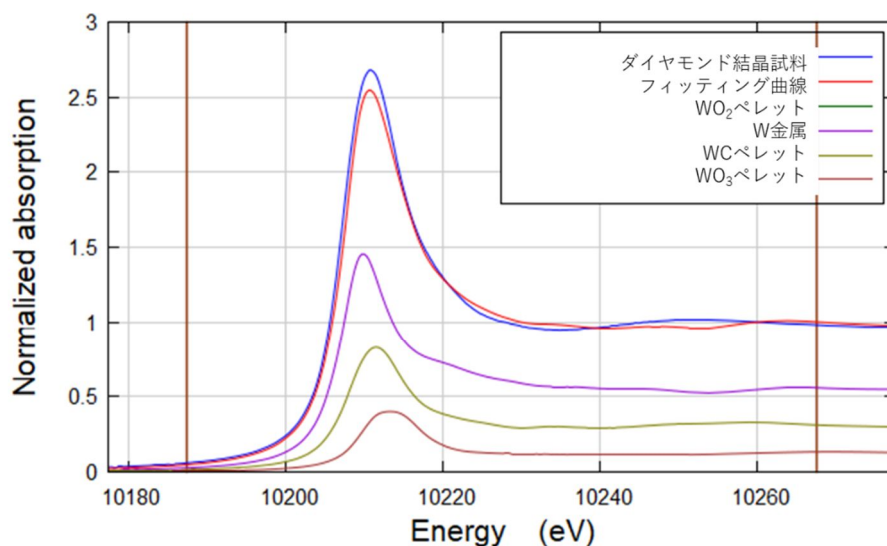
## 4.研究成果

本研究では、金属援用終端法によるダイヤモンド単結晶の低転位密度化のメカニズム解明のために、タングステン金属原子の X 線吸収微細構造評価、転位解析、歪み解析を試みた。高温高圧合成法により作製されたダイヤモンド単結晶基板上に、高温フィラメントを用いた化学気相成長法を用いて、タングステン金属原子を in-situ ドーピングしつつ成長させたダイヤモンド単結晶膜を試料とした。放射光 X 線を用いた X 線トポグラフィ測定法による結晶試料の結晶欠陥観察、放射光 X 線を用いた X 線吸収微細構造解析によるダイヤモンド結晶試料内の金属元素の局所微細構造解析、放射光 X 線を用いた 2 次元ロッキングカーブ測定法による 2 次元歪み分布観察、顕微偏光ラマンマッピング・逆格子空間マッピング法

によるダイヤモンド結晶内の歪み状態および内部応力観察を行った。2次元ロッキングカーブ測定、顕微偏光ラマンマッピング・逆格子区間マッピングで歪み・内部応力に関する測定を行ったが、転位構造の変態機構や転移現象に結びつく情報は得られなかった。X線吸収微細構造によるダイヤモンド結晶内のタングステン原子の化学状態の解明、X線トポグラフィ測定による転移の挙動観察に関して以下に記す。

(1) X線吸収微細構造によるダイヤモンド結晶内のタングステン原子

### XAFSスペクトルの Linear Combination Fitting



ダイヤモンド中のタングステンの割合(重み)

| 物質 | W     | WC    | WO3     | WO2     |
|----|-------|-------|---------|---------|
| 結合 | W-W   | W-C   | W-O(VI) | W-O(IV) |
| 割合 | 0.558 | 0.314 | 0.128   | 0.000   |

図1：ダイヤモンド結晶のタングステンL吸収端のX線吸収微細構造(XAFS)スペクトル

タングステンドープダイヤモンド結晶試料からタングステンの蛍光X線を取得し、タングステンのL吸収端付近でX線吸収微細構造測定を行った。タングステンL吸収端のX線吸収微細構造(XAFS)スペクトルを図1に示す。この吸収スペクトルにより、ダイヤモンド結晶中にタングステン含有していることが確認できる。標準試料のスペクトルとして、W金属試料、WO<sub>2</sub>ペレット試料、WO<sub>3</sub>ペレット試料、WCペレット試料を用いて、タングステンL吸収端付近のX線吸収微細構造スペクトルをそれぞれ取得した。ダイヤモンド結晶の吸収スペクトルを、W金属、WO<sub>2</sub>、WO<sub>3</sub>、WCの4つのスペクトルを用いてリニアコンビネーションフィッティングを行い、ダイヤモンド結晶中のタングステン元素の状態比率を見積もった。ダイヤモンドタングステンのW金属と同じ化学状態(原子内の電子の

非占有軌道)を持つ W 元素の割合は 0.558、WC と同じ化学状態を持つ W 元素の割合は 0.314、WO<sub>3</sub> と同じ化学状態を持つ W 元素の割合は 0.128、WO<sub>2</sub> と同じ化学状態を持つ W 元素の割合は 0.000 となった。

WO<sub>3</sub> はダイヤモンド結晶試料表面の酸素吸着によるものではないかと考えられる。ダイヤモンド結晶試料中の W 元素の状態は主に W-W と W-C だと考えられる。W 金属と同じ化学状態を持つタングステン元素がダイヤモンド結晶中に存在していることから、タングステン元素は 2 原子状態以上の状態で存在しているものがあることが分かるが、2 原子状態なのか、3 原子状態なのか、ナノクラスターなのか、マイクロクラスターなのか判別はできない。WC 試料と同様の化学状態を持つタングステン元素が存在している。これはダイヤモンド結晶の炭素原子と W 原子が結合していることを示している。

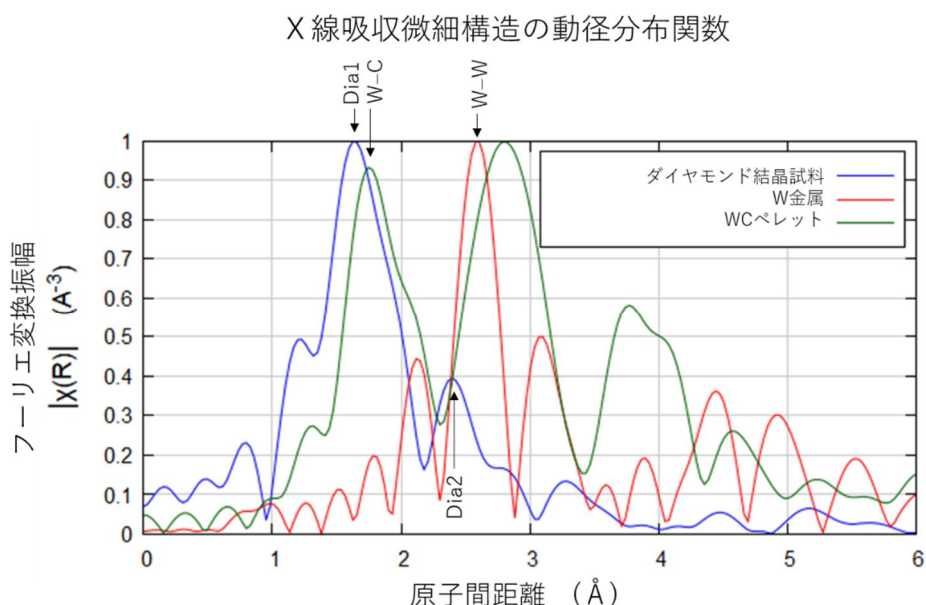


図 2：ダイヤモンド結晶試料の X 線吸収微細構造の動径分布関数

タングステンドープダイヤモンド結晶試料のタングステンの XAFS スペクトルの動径分布関数を図 2 に示す。グラフ中の青色線がダイヤモンド結晶試料で、赤色線が W 金属試料、緑色線が WC 試料の動径分布関数である。この動径分布関数から原子間距離を見積もることができる。ダイヤモンド結晶試料の Dia1 ピークは 1.64 であり、WC 試料の W-C ピークである 1.75 と非常に近く、Dia1 ピークは W-C の原子間距離を示していると考えられる。また、ダイヤモンド結晶試料の Dia2 ピークは 2.40 と見積もられ、W 金属試料の W-W ピーク 2.59 と近いため、Dia2 ピークは W-W の原子間距離を示していると考えられる。以上のことから、ダイヤモンド結晶試料中のタングステンは W-W、W-C 結合状態で存在していると考えられる。

## (2) X 線トポグラフィ測定による転移の挙動

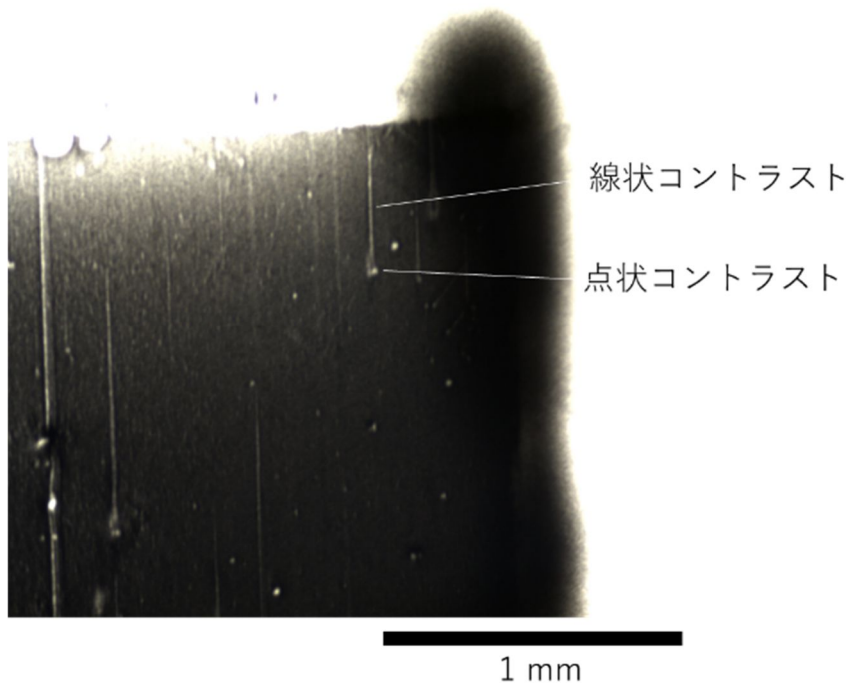


図3：タングステンドープダイヤモンド結晶試料のX線トポグラフィ像

タングステンドープダイヤモンド結晶のX線トポグラフィ測定を行い、取得したトポグラフィ像を図3に示す。ダイヤモンド結晶表面近傍のトポグラフィ像の中に転位の変換と考えられるコントラストが見受けられた。点状のコントラストは貫通転位の影響により生じた可能性が考えられ、点状コントラストから伸びている直線状コントラストは基底面転位の影響により生じた可能性が考えられる。点状コントラストから線状コントラストが伸びているのは、貫通転位から基底面転位へと転位変換された可能性が考えられる。線状コントラストは結晶の端まで伸びているものも多数あり、これは結晶からの転位排出を示唆している。つまるところ、貫通転位から基底面転位へと転位変換され、結晶から転位排出が行われた可能性があり、この転位変換による転位排出が結晶の低転位化メカニズムの1つである可能性が示唆された。

### (3) まとめ

本研究では、ダイヤモンド結晶中にタングステン原子がドーピングされていること、タングステン原子の化学状態を明らかにすることができたが、タングステン原子の結晶中のドーピングサイトまでは明らかにすることができなかった。また、タングステン金属不純物と転位との相関を明らかにすることはできなかったが、低転位化機構の一つとして貫通転位から基底面転位へ変換され結晶外へ転位が排出される可能性を示唆することはできた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

|       | 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号)                        | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号)                     | 備考 |
|-------|--|---|----|
| 研究分担者 | 有元 圭介<br><br>(Arimoto Keisuke)<br><br>(30345699) | 山梨大学・大学院総合研究部・教授<br><br><br>(13501)       |    |
| 研究分担者 | 田淵 雅夫<br><br>(Tabuchi Masao)<br><br>(90222124)   | 名古屋大学・シンクロトン光研究センター・教授<br><br><br>(13901) |    |

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|         |         |