

令和 5 年 6 月 16 日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K21096

研究課題名(和文)ダイヤモンド単結晶の高圧下複合欠陥エンジニアリング

研究課題名(英文) Composite Defect Engineering of Diamond Single Crystals under High Pressure

研究代表者

谷口 尚 (TANIGUCHI, Takashi)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・拠点長

研究者番号：80354413

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：ダイヤモンド中の窒素濃度を0.1～100ppmレベルで制御する高圧合成条件を確立した上で、微量のホウ素を添加することで、1～10ppm領域の濃度で窒素、ホウ素が共添加された単結晶を合成した。窒素濃度はESR法により、結晶内で炭素原子を置換したP1センター濃度により評価し、ホウ素濃度はSIMS分析により評価した。窒素過剰の黄色からホウ素過剰の青色のダイヤモンド結晶とともに、中間領域ではほぼ無色のダイヤモンド結晶が得られた。更に異種元素としてSn添加の効果は顕著な再結晶黒鉛の生成とし同時に良質のダイヤモンド単結晶も得られた。観測された新規のカラーセンターがSn由来であるかの評価は今後の課題である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

硬度、熱伝導率等が最大のダイヤモンドにおいて、過去に未踏の大きな格子ミスフィットを伴うドーピングへの自由度が得られれば飛躍的な機能応用展開が期待できる。ダイヤモンド中の主たる不純物は炭素の両隣のホウ素(B)と窒素(N)であり、ダイヤモンド中にBとNが固溶する際、B-Nペアの形成が安定と予想される。育成溶媒の最適化による窒素濃度の制御と精密なホウ素添加量の制御により、1～10ppmレンジでB-N共添加のほぼ無色のダイヤモンド結晶を得た。SIMS分析とESR分析により、結晶中でB-Nペアの形成が示唆される。高圧下でのダイヤモンドへのB-N複合欠陥の導入はドーピング自由度の拡張として期待できる。

研究成果の概要(英文)：After establishing high-pressure synthesis conditions to control the nitrogen concentration in diamond at the 0.1-100 ppm level, single crystals with nitrogen and boron co-doped in the 1-10 ppm region were synthesized by adding trace amounts of boron. Nitrogen concentration was evaluated by the ESR method according to the concentration of P1 centers that substituted carbon atoms in the crystal, and boron concentration was evaluated by SIMS analysis. Nearly colorless diamond crystals in the intermediate region were obtained, along with yellow to blue diamond crystals with nitrogen excess and boron excess. Furthermore, the addition of Sn as a dissimilar element produced significant recrystallized graphite and good quality diamond single crystals at the same time. It remains to be evaluated whether the new color centers observed are derived from Sn or not.

研究分野：高圧力材料科学

キーワード：ダイヤモンド 高圧合成 複合欠陥

### 1. 研究開始当初の背景

ダイヤモンドは宝石としての輝きのみならず、物質中最大の硬度、熱伝導率を持ち、超硬質材料等として活用されている。更に、ワイドバンドギャップ半導体として、パワーデバイスに向けた研究が活発であり、近年は窒素(N)と空孔の複合欠陥(NV-センター)を活用した高感度磁気センシングを始めとする量子応用研究へ拡張している。これらの更なる発展で必要なのが、高純度化と共に適切な元素ドーピング制御であるが、現状でのドーピング技術は立ち遅れている。これは異種元素を寄せ付けない、ダイヤモンド固有の物性の源となる強固な共有結合性の所以である。

### 2. 研究の目的

硬度、熱伝導率等で最大の物性値を持つダイヤモンドにおいて、過去に未踏の大きな格子ミスフィットを伴うドーピングへの自由度が得られれば飛躍的な機能応用展開が期待できる。ダイヤモンド中の主たる不純物は炭素の両隣のホウ素(B)と窒素(N)であり、ダイヤモンド中にBとNが固溶する際、B-Nペアの形成が安定と予想される。育成溶媒の最適化による窒素濃度の制御と精密なホウ素添加量の制御により、1~10ppmレンジでB-N共添加のダイヤモンド結晶の合成を目指す。ダイヤモンドへの複合欠陥の導入によるドーピングの自由度の獲得は、高圧合成法での異種元素のドーピング制御技術の新たなコンセプトの確立として期待できる。

### 3. 研究の方法

従来のダイヤモンドへの異種元素の意図的なドーピングは高圧高温下でダイヤモンドが金属溶媒中で成長する際に溶媒中にドーパントを添加するもの、あるいは気相合成の際の原料ガスにドーパントを添加する試みがなされてきた。この際の成長条件は高圧法で5万気圧、1500、気相法の成長基板温度は1000程度である。また、この際、ドーパントは1元素に限られ、2元素以上の同時ドーピングは理論実験のみに限られてきた。本研究でのドーピングのアプローチの特色は、ホウ素、窒素の同時ドーピングを基礎とした異種元素の添加、高圧下、1500~2000領域の活用を行うことである。イオン半径の大きな元素のドーピングは容易ではなく、何らかのブレークスルーが求められる。提案者らはダイヤモンドに次ぐ硬度を有する立方晶窒化ホウ素(cBN)単結晶の高圧合成研究に長年携わってきた。2013年、cBNへの希土類元素(Ce, Eu, Tb等)添加に成功し、Ce等はNを置換し、周囲にB空孔を伴う複合欠陥を形成して安定化することを理論と電子顕微鏡(STEM)解析により明示した。これは大きな格子ミスフィットを伴うドーピングの成功例である。一方、理論的考察ではダイヤモンド中にBとNが固溶する際、その状態はB-Nペアの形成が安定と予想される。そこで、ダイヤモンド中にB-Nペアを多く形成できれば、複合欠陥により大きな格子ミスフィットを伴う希土類等異種元素等の付与が期待できると考えた。通常、ダイヤモンド中のNは原料等の合成環境由来であり、溶媒金属(Co等)にTiを添加することで濃度が制御され、B濃度は合成環境への添加量で制御される。B、N共に独立には1000ppmレベルのドーピング例があり、本課題では100ppmレベルのB-N同時ドーピングと、更に希土類元素(Er等、Mn、Cr等の同時添加によりダイヤモンド中に新たなカラーセンターの導入を試みる。これらの元素を選んだ理由は発光特性でドーピングの検証が容易な点にある。

### 4. 研究成果

- (1) ダイヤモンド中の窒素濃度を0.1~100ppmレベルで制御する高圧合成条件を確立し
- (2) ダイヤモンド中の窒素濃度制御した上で、微量のホウ素を添加することで、1~10ppm領域の濃度における窒素、ホウ素が共添加された単結晶を合成した。
- (3) 窒素濃度はESR法により、結晶内で炭素原子を置換したP1センター濃度により評価し、ホウ素濃度はSIMS分析により評価した。窒素過剰の黄色からホウ素過剰の青色のダイヤモンド結晶とともに、中間領域でほぼ無色のダイヤモンド結晶が得られた。得られた結果より、ほぼ無色の結晶では(111)成長セクターにおいてEPR法による見かけの窒素濃度(P1センター)は、共添加したホウ素量に応じてSIMS分析値と大きく異なること。窒素とホウ素がペアとなることで、P1濃度が見かけ上過小評価されることが見いだされた。
- (4) ホウ素 - 窒素濃度を1ppmに制御した条件下でスズ(Sn)を溶媒系に添加し、Snのド

ーピングに挑んだ。Sn 添加の効果は高圧下でのダイヤモンド成長時における顕著な再結晶黒鉛の生成として観察されたが、同時に良質のダイヤモンド単結晶も得られた。新規のカラーセンターが観測されて居るが、Sn 由来であるかの評価は今後の課題である。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Narita Yasuyuki, Wang Peng, Ikeda Keita, Oba Kazuki, Miyamoto Yoshiyuki, Taniguchi Takashi, Onoda Shinobu, Hatano Mutsuko, Iwasaki Takayuki	4. 巻 19
2. 論文標題 Multiple Tin-Vacancy Centers in Diamond with Nearly Identical Photon Frequency and Linewidth	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Review Applied	6. 最初と最後の頁 024061-12
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevApplied.19.024061	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Gorlitz Johannes, Herrmann Dennis, Fuchs Philipp, Iwasaki Takayuki, Taniguchi Takashi, Rogalla Detlef, Hardeman David, Colard Pierre-Olivier, Markham Matthew, Hatano Mutsuko, Becher Christoph	4. 巻 8
2. 論文標題 Coherence of a charge stabilised tin-vacancy spin in diamond	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 npj Quantum Information	6. 最初と最後の頁 1-9
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41534-022-00552-0	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 P. Wang, T. Taniguchi, Y. Miyamoto, M. Hatano, T. Iwasaki	4. 巻 8
2. 論文標題 Low-Temperature Spectroscopic Investigation of Lead-Vacancy Centers in Diamond Fabricated by High-Pressure and High-Temperature Treatment	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Photonics	6. 最初と最後の頁 2947-2954
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsp Photonics.1c00840	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 N. Chejanovsky, A. Mukherjee*, J. Geng, Y-C. Chen, Y. Kim, A. Denisenko, A. Finkler, T. Taniguchi, K. Watanabe, D.B.R. Dasari*, P. Auburger, A. Gali, J.H. Smet, J. Wrachtrup	4. 巻 20
2. 論文標題 Spin-spin resonance in van der Waals embedded paramagnetic defect	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nature Materials	6. 最初と最後の頁 1079-1081
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41563-021-00979-4	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 M. Miyakawa, C. Shinei, T. Taniguchi	4. 巻 61
2. 論文標題 Nitrogen concentration control in diamonds grown in Co-(Fe)-Ti/Al solvents under high-pressure and high-temperature	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 45507-1-4
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ac5d7f	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 谷口 尚
2. 発表標題 量子センシングのためのダイヤモンド単結晶の欠陥制御
3. 学会等名 第63回高圧討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 谷口 尚
2. 発表標題 半導体結晶の合成と欠陥評価
3. 学会等名 学振125委員会 (光電相互変換) (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 谷口 尚
2. 発表標題 単結晶の欠陥制御と量子機能開拓
3. 学会等名 学振R031 ハイブリッド量子ナノ技術委員会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------