超高濃度窒素ドープ CVD ダイヤモンドの作製と物性評価 Fabrication of Ultra High-Concentration Nitrogen-doped CVD Diamond and Evaluation of the Physical Properties

〇上田真由¹, 早坂京祐¹, 金久京太郎¹, 高橋泰裕¹, 若林千幸¹,蔭浦泰資^{1,2},

川原田洋 1,3

(1. 早大, 2. NIMS, 3. 早大材研)

Mayu Ueda¹, Kyosuke Hayasaka¹, Kyotaro Kanehisa¹, Yasuhiro Takahashi¹, Chiyuki Wakabayashi¹, Taisuke Kageura^{1,2}, Hiroshi Kawarada^{1,3}

(1. Waseda Univ., 2. NIMS, 3. ZAIKEN)

E-mail: true.liberty@akane.waseda.jp

我々はこれまでにマイクロ波プラズマ化学気相成長(MPCVD)法を用いて、 高濃度ボロンドープダイヤモンド薄膜を作製し、その物性の評価を行ってきた [1,2]。一方、ダイヤモンド中の主要な不純物としては窒素も挙げられる。高濃 度窒素ドープダイヤモンドの作製によって、NV センターによる高感度磁気セ ンシングの実現が期待できる。高濃度に窒素をドーピングすることで一般的に ダイヤモンドの膜質が低下する[3]。しかし、うまく置換位置にドープ出来れ ば、イオン半径が小さい窒素が高濃度でダイヤモンド構造を組むので、結晶は 縮むが、これを観測した報告はない。一方、成膜時に炭素と酸素の1:1 供給で 膜質向上の報告がある[4]。そこで、今回、成膜中の酸素導入効果と窒素ドープ の高濃度化の調査を行った。ダイヤモンドを作製し、X線回折装置(XRD)を用 いた逆格子マッピングと透過型電子顕微鏡(TEM)を用いた断面画

像の撮影による薄膜の物性評価を行った。

本研究では、独自開発の導波管閉じ込め型 MPCVD 装置を用い て、HPHT(111)基板に対して CVD 合成を行った。成膜時の CH4、 N₂、CO₂の割合を変化させ、ホモエピタキシャル成長を行った。次 に、CVD 合成によって作製した窒素ドープダイヤモンド薄膜に対 し、XRD を用いた(113)面非対称逆格子マッピング、断面 TEM 画像 の撮影を行った。

その結果、CO₂を使用して成膜を行った基板ではダイヤモンドが 成膜された。二次イオン分析の結果、窒素濃度 4×10^{20} [cm^{-3}]を得 た。この値は、窒素ドープ CVD ダイヤモンドでは世界最高濃度とい える。さらに、成膜時に CH₄よりも CO₂の割合を多く設定した条件 では、基板表面に多数の<100>方向のクラックが観察できた(Fig. 1)。 一方で、CO₂を使用せずに成膜した基板では、ホモエピタキシャル層 表面に非ダイヤモンド層が成膜された。

次に、基板表面に同様のクラックが確認出来た窒素ドープダイヤモンド薄膜の113 反射の逆格子マップを Fig.2 に示す。縦軸上方向が面垂直方向の収縮、横軸右方向が面平行方向の収縮を示す。逆格子マップから、窒素ドープダイヤモンド薄膜において面垂直方向に対する収縮(0.3%)と面平行方向に対する(0.8%)の伸長を確認した(Fig.3)。これは C-N 結合間距離(1.46Å)が C-C 結合間距離(1.54Å)よりも短いことに起因すると推測する。N-V 軸が[111]方向に配向していると面垂直方向の収縮は説明できる。

また、この窒素ドープダイヤモンド薄膜の断面 TEM 画像を Fig.4 に 示す。画像左下が HPHT ダイヤモンド基板、中央部がホモエピタキシ ャル成長させた高濃度窒素ドープ CVD ダイヤモンド薄膜である。断面 TEM 画像において、ダイヤモンド基板に欠陥がみられなかった一方で、 エピタキシャル層には面垂直方向と 30°と 45°をなす欠陥の導入が確認 された。さらに透過型電子回折(TED)パターン(Fig.4 inset)では、各パタ ーン間距離三分の一程度の場所にスポットが確認できたことから、作 製した窒素ドープダイヤモンド薄膜において双晶が発生していると言 える。

- [1] A. Kawano, H. Kawarada, et al., Phys. Rev. B 82, 085318(2010).
- [2] T. Kageura, H. Kawarada, et al., Diam. Mater. 90, 181-187 (2018).
- [3] E.Boettger, C. -P. Klages et al., J. Appl. Phys. 77, 6332 (1995).
- [4] P. K. Bachmann, H. Lydtin et al., Diam. Mater. 1, 1-12 (1991).



Fig.1 The image of optical microscope.



Fig.3 Schematic diagram of crystal lattice elongation



Fig.4 Cross-section TEM of cracked diamond. The inset indicates TED pattern of CVD diamond.