



岡山大学  
OKAYAMA UNIVERSITY



大阪大学  
OSAKA UNIVERSITY



## PRESS RELEASE

本リリースは以下に配信しています。

岡山大学記者クラブ、文部科学記者会、科学記者会、  
大阪科学・大学記者クラブ、兵庫県政記者クラブ、  
中播磨県民センター記者クラブ、西播磨県民局記者クラブ

令和元年9月27日  
岡山大学  
大阪大学  
高輝度光科学研究センター

### ダイヤモンドに添加したリン原子の立体原子配列の解明 ーダイヤモンドデバイスの性能向上に貢献ー

#### ◆発表のポイント

- ・ これまでにない高倍率、高分解能を実現する光電子ホログラフィーを利用し、ダイヤモンドに添加したリン原子の2種類の原子配列およびその配向を世界で初めて観測することに成功しました。
- ・ 添加原子の原子配列と電気的狀態や結晶成長との関係性を明確化できることから、ダイヤモンドを使用したデバイスの性能向上に貢献することが期待されます。

岡山大学異分野基礎科学研究所の横谷尚睦教授、寺嶋健成特任講師（現 NIMS 特別研究員）、竹田彩元大学院生（博士前期課程修了）ら、公益財団法人高輝度光科学研究センター（JASRI）の松下智裕主席研究員、木下豊彦主席研究員、室隆桂之主幹研究員、国立研究開発法人産業技術総合研究所（産総研）の加藤宙光主任研究員、山崎聡招聘研究員、大阪大学産業科学研究所の小口多美夫教授の研究グループは、ダイヤモンドに添加したリン原子周辺の3次元原子配列構造の観測に世界で初めて成功しました。これは、結晶中の添加元素を選択的に10億倍まで拡大・観察できる、光電子ホログラフィー（図1）および解析理論の開発による成果です。

宝石として知られているダイヤモンドは、微量元素の添加により高性能な半導体として機能するため、次世代のパワーデバイスや量子センサーなど、革新的なデバイス開発への応用が期待されています。ダイヤモンドデバイス開発においては、電子が電導性を担うタイプの半導体ダイヤモンド作製が必須であり、リン原子は最も有力な添加元素と考えられています。置換位置（ダイヤモンド構造の炭素原子と置き換わった位置）に取り込まれることで、電子性の伝導が得られますが、添加した元素の一部が電導性を阻害する原子配列を形成することが理論的に予測されていました。これまで、適切な研究手法がなかったため、配列構造まで実験的に特定することはできませんでした。今回、大型放射光施設 SPring-8<sup>(注1)</sup> の軟X線固体分光ビームライン（BL25SU）において、光電子ホログラフィー実験を行い、リン原子の2種類の化学状態の片方は電導性の向上に理想的な構造であり、もう一方は電導性の向上を阻害する原子配列であることを突き止めました（図2）。加えて、それぞれの原子配列に配向があることも明らかにし、この配向がダイヤモンドの成長プロセスと密接に関連することも示唆しました。

原子配列や配向の情報を利用すればより高度な試料作製の戦略立案が可能になるため、ダイヤモンドデバイスの高性能化に貢献します。

本研究は、平成26年度に採択された、科学研究費補助金新学術領域研究（研究領域提案型）「3D 活性サイト科学」（領域代表：奈良先端科学技術大学院大学 大門寛教授）での分野融合的な連携研究の成果でもあります。

本研究成果は、8月2日付けの米国科学誌「Nano Letters」の電子版に掲載されました。



岡山大学  
OKAYAMA UNIVERSITY



大阪大学  
OSAKA UNIVERSITY



## PRESS RELEASE

### ■研究者からのひとこと

この研究は、2005年岡山大学着任後に開始した研究がもとになっています。ダイヤモンド中の添加リンが2種類の化学結合状態を取ることでまではわかったのですが、それらが実際何かという問題は未解明でした。実験的に解明することは無理だろうと内心思っていたのですが、光電子ホログラフィーという実験手法で一気に解決してしまいました。未解明の研究課題が、新たな実験技術により解決するという典型的な研究例ですね。



横谷教授

### ■発表内容

#### <現状>

ダイヤモンドは宝石に使われるほどの美しさだけでなく、高強度、耐熱性、絶縁性能などの優れた特性により応用上も重要な物質です。炭素というありふれた元素の結晶であるため、資源の少ない我が国にとって、元素戦略的な観点からも注目されています。優れた絶縁性は、微量元素の添加により高性能な半導体として機能することにつながるため、次世代パワーデバイスや量子センサーなどへの応用が期待されています。デバイス応用のためには、微量元素添加によりダイヤモンド中に電子またはホール（電子の抜け殻）を導入し導電性を付与することが必要です。p型半導体はホウ素添加により、n型半導体はリン添加により制御可能であり、これらの高品質化がデバイス性能に関わる重要な因子となります。

横谷教授らのグループは、産総研の加藤主任研究員らが作製した高濃度リン添加ダイヤモンド試料に対する研究から、リン原子が取る化学結合状態が2つあることを突き止めていました。しかし、その2つがどのようなリン原子配列を持つのかについては、適切な研究手法がなかったため、未解明のままでした。一方、2005年にJASRIの松下主席研究員は、日本で大きく進展した新しい原子配列測定技術「光電子ホログラフィー」（図1）の解析理論を考案し、3次元的な原子配列を観察できる10億倍の倍率を持った顕微鏡を実現しました。さらにSPring-8のビームライン（BL25SU）に導入された高感度かつ高エネルギー分解能の測定システムによって、微量な添加元素の化学結合状態の違いを高精度に識別できるようになりました。

#### <研究成果の内容>

本研究では、化学気相成長法により作製したリン添加ダイヤモンド薄膜（リン濃度：0.06 atom%）に対して、SPring-8のBL25SUの超高精度光電子ホログラフィー実験を行うことにより、従来技術の電子顕微鏡やX線結晶構造解析では不可能だった、ダイヤモンド中に添加したリン元素の3次元的な原子配列構造を世界で初めて明らかにしました。

結果は、添加したリン原子の2つの化学結合状態が、それぞれ異なる原子配列を持つことを示しました（図2）。(a)リン原子がダイヤモンドを構成する炭素原子と置き換わった構造（格子置換構造）と、(b)隣り合う炭素原子が2つ外れて、その中間位置にリン原子が存在する構造（PV SVC構造）です。電気特性として、(a)の構造はダイヤモンド結晶中に電子を放出する、電氣的に活性な構造であるのに対し、(b)は逆に電子を捕獲してしまう不活性な構造です。さらに、構造(b)はダイヤモンド成長方向に配向していることが観測されたことから、この構造の形成はダイヤモンドの成長プロセス



岡山大学  
OKAYAMA UNIVERSITY



大阪大学  
OSAKA UNIVERSITY



## PRESS RELEASE

スに関連する可能性が高いことも示されました。n型ダイヤモンドの導電性向上のためには、構造(a)のみで構成されることが理想であり、構造(b)を抑制する必要があります。

### <社会的な意義>

ダイヤモンド中のリン原子配列構造と電気的活性化状態が“見える”ようになったことから、ダイヤモンドの結晶成長条件を変えながら、この測定による構造の変化を観測することで、不活性構造を抑制して活性な構造の濃度を上げるなど、より高度な試料合成の戦略を立てることができるようになります。光電子ホログラフィーは、ダイヤモンドだけでなく、最近非常に重要度が高くなってきている炭化ケイ素 (SiC) や窒化ガリウム (GaN) などの広バンドギャップ半導体にも適用できるため、新材料のデバイス化技術の開発に貢献します。

### ■論文情報

論文名 : Asymmetric Phosphorus Incorporation in Homoepitaxial P-Doped (111) Diamond Revealed by Photoelectron Holography

掲載紙 : Nano Letters

著者 : T. Yokoya, K. Terashima, A. Takeda, T. Fukura, H. Fujiwara, T. Muro, T. Kinoshita, H. Kato, S. Yamasaki, T. Oguchi, T. Wakita, Y. Muraoka, and T. Matsushita

DOI : <http://dx.doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b01481>

### ■研究資金

本研究は、以下の助成・支援を受けて実施しました。

- ・科学研究費補助金新学術領域研究(研究領域提案型)「3D 活性サイト科学」(領域代表: 奈良先端科学技術大学院大学 大門寛教授)の計画研究課題として、  
「転移温度向上を目指したダイヤモンド超伝導体の三次元ドーパント構造解明」(研究代表 横谷 尚睦)  
「データ取得と3D原子イメージ再生アルゴリズムの研究」(研究代表 松下智裕)
- ・顕微光電子ホログラフィーによる活性サイトの時間分解3D原子イメージング」(研究代表 木下豊彦)
- ・文部科学省、光・量子融合連携研究開発プログラム「光・量子科学研究拠点形成に向けた基盤技術開発」(研究代表者: 東京大学物性研究所 辛埴教授)の再委託業務課題として、  
「時間分解・マイクロビームラインの建設」(業務主任者: 高輝度光科学研究センター 木下豊彦)

### ■補足・用語説明

(注1) [大型放射光施設 SPring-8](#)

兵庫県の播磨科学公園都市にある世界最高性能の放射光を生み出す理化学研究所の施設で、その運転と利用者支援などは高輝度光科学研究センター (JASRI) が行っている。放射光とは、電子を光とほぼ等しい速度まで加速し、電磁石によって進行方向を曲げた時に発生する、細く強力な電磁波。SPring-8では、この放射光を用いて、ナノテクノロジー、バイオテクノロジーや産業利用まで幅広い研究が行われている。



PRESS RELEASE

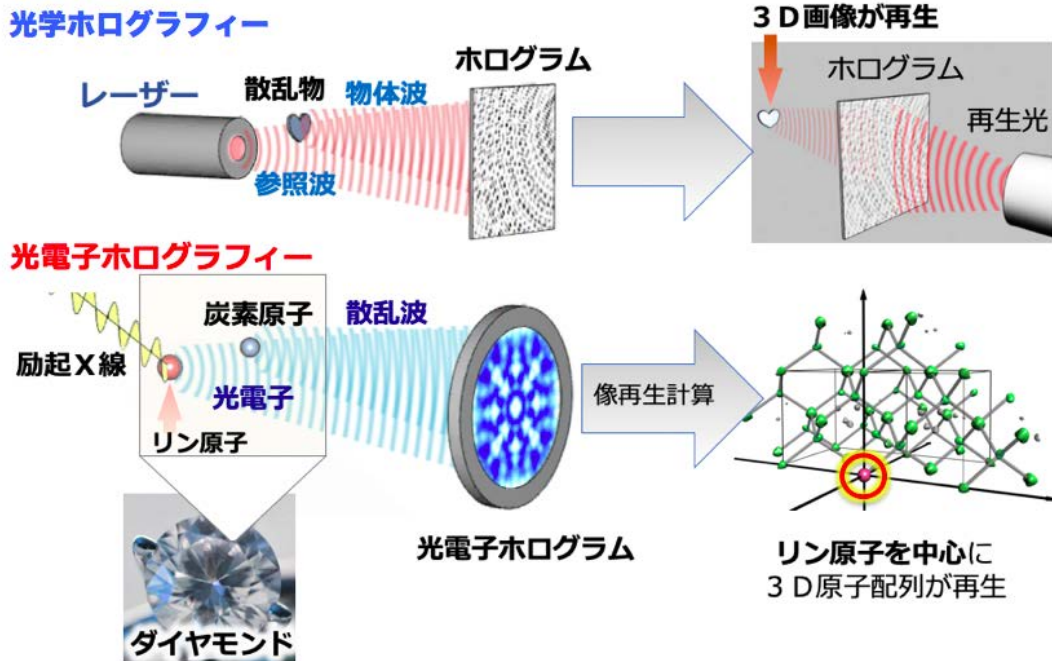


図1 光電子ホログラフィーの原理図

光のホログラフィーの場合、レーザーを物体に当てて物体波を作り出し、物体に当たっていない光と干渉させることで、ホログラムを作り出す。ホログラムに再生光をあけると、物体を3次元的に見ることができる。光電子ホログラフィーの場合も同様で、X線を試料に当てると、添加した原子から光電子が飛び出してくる。電子は波としての性質を持つため、光電子は周囲の原子によって散乱されて散乱波を形成し、散乱されていない波と干渉してホログラムをつくる。このホログラムから計算によって添加剤の原子周囲の構造が3次元的に再生される。

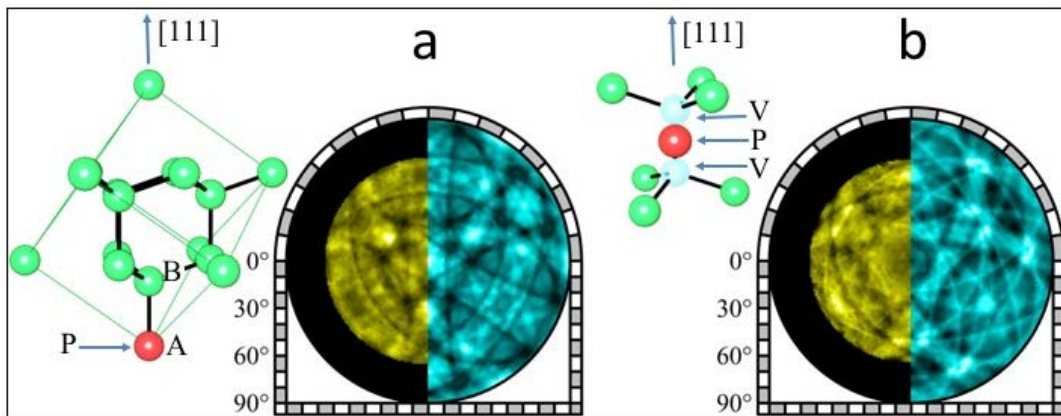


図2 光電子ホログラムと再生されたダイヤモンド中のリンの原子配列

観測された光電子ホログラム(黄色)、小孔による構造モデルをもとに予測した理論ホログラム(水色)、および観測されたホログラムから再生された原子配列。(a) 置換構造(電氣的活性構造) と(b) PVSVC 構造(電氣的不活性構造)。Pはリン原子、Vは炭素原子が抜けていることを示す。[111]は結晶成長の方向。



岡山大学  
OKAYAMA UNIVERSITY



大阪大学  
OSAKA UNIVERSITY



## PRESS RELEASE

<お問い合わせ>

(研究全般に関すること)

岡山大学 異分野基礎科学研究所

教授 横谷尚睦

(電話番号) 086-251-7897

(FAX番号) 086-251-7903

(光電子ホログラフィー技術に関すること)

公益財団法人高輝度光科学研究センター

情報処理推進室 主席研究員

松下 智裕 (まつした ともひろ)

(電話番号) 0791-58-1042

(リンドープダイヤモンドに関すること)

国立研究開発法人産業技術総合研究所

先進パワーエレクトロニクス研究センター

主任研究員

加藤 宙光 (かとう ひろみつ)

(電話番号) 029-861-3461

(SPring-8 / SACLA に関すること)

公益財団法人高輝度光科学研究センター

利用推進部 普及情報課

(電話番号) 0791-58-2785

(FAX 番号) 0791-58-2786

