

氏名	森川 公彦	
学位の種類	博士 (理学)	
学位記番号	総博甲第 1 3 9 号	
学位授与年月日	令和 2 年 3 月 1 9 日	
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項	
文部科学省報告番号	甲第 6 8 4 号	
専攻名	マテリアル創成工学専攻	
学位論文題目	三次元 X 線トポグラフィによるダイヤモンド結晶中の 格子欠陥の研究 (Three dimensional X-ray topographic characterization of diamond crystals)	
論文審査委員	主査 島根大学教授	山田 容士
	島根大学教授	廣光 一郎
	島根大学教授	三瓶 良和
	島根大学特任教授	水野 薫

論文内容の要旨

ダイヤモンドは次世代半導体素子などの素材として期待されているが、結晶評価や内部の格子欠陥の研究は他の半導体材料などに比べて大きく遅れている。この原因としては X 線トポグラフィの試料として使える大きな合成結晶が 1990 年代になるまで得られなかったことに加え、硬度が高いため塑性の実験を手軽に実施できなかったことなどがあげられる。一方で、ダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いた高压実験を手軽に行えるようになっているが、目標とする圧力に到達する前に結晶が破損してしまうことがある。さらに、どのような結晶が破損するかについては全く分かっていない。

そこで、高温高压法で造られた合成ダイヤモンド結晶とダイヤモンドアンビルセル (DAC) として使用される天然ダイヤモンド結晶について三次元トポグラフィを使用して格子欠陥の三次元的な評価を行った。

三次元トポグラフィの撮影は、高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光研究施設 (KEK-PF) の白色・単色 X 線トポグラフ撮影装置を用いて行った。試料をスキャンしつつ CCD カメラで約 300 ~ 500 枚の断層写真を撮影し、画像処理ソフト Image-J により、三次元トポグラフ像を作成した後、任意の結晶面で切断して、欠陥を観察した。

合成ダイヤモンド結晶は住友電工製スミクリスタル製の単結晶を使用した。回折面は(004)面と 4 つの等価な{111}面および{12 12 8}面を用いて観察した。回折面が (004)と{111}の撮影では単色 X 線 (それぞれ波長 $\lambda=0.0521\text{nm}$ および 0.0700nm) を用いた。回折面{12 12 8}面の撮影では強度の関係で白色 X 線を用いた。その結果、合成ダイヤモンド結晶では{111}面上と{332}面上に存

在する面欠陥が観察された。さらにこの面欠陥の形状は種結晶を発生源としたピラミッド状を成していた。また、 $\{111\}$ 面上の欠陥像は規則的な回折面依存を示したため、変位ベクトルが $\langle 110 \rangle$ 方向を有する積層欠陥であること確認した。 $\{332\}$ 面上の欠陥像は回折面依存を示していなかったため規則的な歪み場をもたない面欠陥であることを確認した。この欠陥は結晶学的な解析から、 $[001]$ 方向と $\langle 111 \rangle$ 方向に異なる速度で成長した結晶の競合境界面における歪み緩和により発生したものであると考えられる。

天然ダイヤモンドアンビル結晶は、ひとつの天然ダイヤモンド結晶に関して、ダイヤモンドアンビルとして整形前の状態と整形後の未加圧状態、50GPa、70GPa および 99.4GPa の高圧を印加した後の結晶を観察した。回折面は(004)面、 $\{333\}$ 面、 $\{404\}$ 面および $\{224\}$ 面を用いた。使用した単色 X 線の波長はそれぞれ波長 $\lambda = 0.0521\text{nm}$ および 0.0700nm であった。その結果、頂点がほぼ同じ軸を共有する多重のピラミッド状の形状を示す $\{111\}$ 面の面欠陥が観察された。 $\{111\}$ 面上の欠陥は回折面依存より、合成ダイヤモンドとは異なり、 $\langle 111 \rangle$ 方向の変位ベクトルを持つ積層欠陥であった。これは成長条件の違いに起因する可能性がある。また、ダイヤモンドアンビルとして加圧した一対の天然ダイヤモンド結晶では 99.4GPa で一方が破砕するまで、高圧力の印加による面欠陥の顕著な変化は観察できなかった。99.4GPa で破砕した結晶と破砕しなかった結晶の多重ピラミッド状積層欠陥を比較すると、破砕した結晶には多重ピラミッド状積層欠陥の中心のずれが観察された。ダイヤモンドアンビルとして天然ダイヤモンド結晶が耐えうる圧力の違いは積層欠陥の分布の違いに起因する可能性を指摘した。

論文審査結果の要旨

本論文は、単色 X 線を用いた三次元トポグラフィの確立と合成ダイヤモンド結晶中の格子欠陥の評価への応用に関する研究、および高圧力実験用天然ダイヤモンドアンビル結晶の整形前後と高圧力の印加前後の格子欠陥の系統的な評価を上記手法で行った研究をまとめたものである。前者の研究は三次元トポグラフィの可能性を示すと共に結晶成長時に導入された成長競合界面を初めて観察し、その歪み緩和状況を明らかにしている。後者の研究は天然結晶中に存在している面欠陥が合成結晶で観察された積層欠陥とは異なる変位を有していること、さらに 99.4GPa までの加圧では積層欠陥の変化は見られなかったことと 99.4GPa で破砕した結晶と残った結晶の違いが積層欠陥の分布の非対称性に起因することを明らかにしている。以上の研究は従来知られていなかったダイヤモンドの力学的性質の解明や高圧力物理学への寄与が期待できるものである。

全 5 節から構成されている本論文の構成は以下のとおりである。

第 1 節において本研究の背景、従来の研究成果を述べ、研究目的を明確に示している。

第 2 節では本研究に用いた X 線トポグラフィの原理と実験方法を詳述している。

第 3 節においては実験結果としてまず単色 X 線を用いた三次元トポグラフィの優位性を実験的に示し、それを応用した合成ダイヤモンド中の積層欠陥と成長競合界面の幾何学的な構造さらに後者の歪み緩和状況を明らかにしている。次に天然ダイヤモンドに関しては原石からダイヤモンドアンビルへの整形前後の歪み状況と結晶内に存在する積層欠陥の幾何学的形状および欠陥像の回折面依存を示している。さらに 50, 70 および 99.4GPa までの加圧前後の格子欠陥変化を系統的に記述している。

第 4 節では第 3 節で得られた結果に考察を加え、観察された積層欠陥の同定を行っている。その結果、合成結晶と天然結晶では変位の異なる積層欠陥であることを明らかにしている。さらに

99.4GP で破碎した結晶としなかった結晶の違いの原因を結晶内のピラミッド状の多重積層欠陥の頂点のズレから考察している。

第 5 節では以上の結果を総括している。

以上のように本論文は合成および天然ダイヤモンドに関する独創性の高い研究により構成されており、学位論文として十分な質と量を有している。同時にこの分野の学術的、応用的発展性を有した知見を含んでおり、格子欠陥研究への波及と結晶の破壊機構の解明に寄与するものと期待される。さらにダイヤモンドアンビル用結晶の選択方法にも新たな指針を与えるなど、高圧力物理学への寄与も期待できる。論文構成も学術論文として妥当である。