

キャリア濃度が系統的に制御された超伝導ダイヤモンド膜の 軟 X 線角度分解光電子分光

Soft x-ray ARPES of superconducting diamond films with systematically controlled carrier concentration

村岡祐治^{1,*}, 平松千明¹, 脇田高德¹, 豊田智史², 組頭広志², 尾嶋正治³

¹岡山大学院自然科学, 〒700-8530 岡山市北区津島中 3-1-1

²放射光科学研究施設, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

³東大院工, 〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

Yuji Muraoka^{1,*}, Chiaki Hiramatsu¹, Takanori Wakita¹, Satoshi Toyoda², Hiroshi Kumigashira² and Masaharu Oshima³

¹Okayama University, 3-1-1 Tsushimanaka, Kita-ku, Okayama 700-8530, Japan

²Photon Factory, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

³The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

1 はじめに

ホットフィラメント化学気相成長(HFCVD)法は、ホウ素ドープダイヤモンド膜を作製する方法の一つである。この手法を用いて最近、高濃度ホウ素ドープダイヤモンド超伝導膜が作製された[1]。

この膜では、これまでの研究で用いられているマイクロ波プラズマ化学気相成長 (MPCVD) 法製の高濃度ホウ素ドープダイヤモンド超伝導膜に比べて、低いキャリア濃度 n で高い超伝導転移温度 T_c が現れる。 $T_c = 10$ K の出現に、MPCVD 膜では $n = 2 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$ 必要であるところ[2]を、HFCVD 膜では $n = 8 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ でよい。

HFCVD 膜における低 n 高 T_c の傾向は、我々のグループでも再現した[3]。HFCVD 法が高特性のダイヤモンド超伝導膜を作製する上で有効であることを確認した。MPCVD 膜よりも高い特性を示す理由に興味もたれる。

MPCVD 膜では、膜内に取り込まれたホウ素の化学状態が光電子分光により調べられている。ホウ素には複数の化学状態があること、つまり、炭素を置換してキャリアを発生しているホウ素以外にも、B-H や B-B 等を生成しているホウ素があることが示されている[4]。ホウ素の複雑な化学状態が HFCVD ではどのようになるのかを調べることは興味深い。特性の違いを理解する手助けとなる情報を与えてくれるだろう。

本研究では、HFCVD 膜と MPCVD 膜の特性の違いの起源を明らかにすることを目的として、HFCVD 膜内におけるホウ素の化学状態の調査を行った。実験では光電子分光測定によりホウ素の化学状態を調べた。得られたスペクトルの解析結果を MPCVD 膜のそれと比べることで、MPCVD 膜特性との違いの起源を検討した。

2 実験

成膜にはホームメイドの HFCVD 装置を用いた。基板にはダイヤモンド(111)単結晶を用いた。作製した膜は(111)配向した単一相であることを XRD 測定より確認した。またこの膜は、電気抵抗測定から $T_{c, \text{onset}} = 6.7$ K の超伝導体であることも確認している。キャリア濃度をホール測定より求めると、 $3.8 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ であった。

光電子分光測定は KEKPFBL2C で行った。光のエネルギーには 1000 eV を用いた。全エネルギー分解能は 300 meV であった。測定は室温で行った。フェルミ端の測定には金を用いた。

3 結果および考察

作製した HFCVD 超伝導膜の、ホウ素 1s 内殻光電子スペクトルを図 2 に示す。185 eV にピークとその高結合側にブロードな構造が観測された。この結果からまず、膜にホウ素がドープされていることがわかる。次に、ホウ素には複数の化学状態が存在することがわかる。炭素サイトを置換してキャリアを発生しているもの以外のホウ素が、膜中にある。複数の化学状態の存在は、MPCVD 膜の XPS の結果からも示されている。そこで、本結果を同じ T_c を示す MPCVD 膜($n = 2 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$)の B 1s スペクトルと比べてみた。

図 2 に過去に報告された MPCVD 膜の B 1s 内殻光電子スペクトルを示す[4]。図 1 と比べると、一目して両者のスペクトルの形状に違いがあることがわかる。MPCVD 膜のスペクトルはブロードであるのに対して、HFCVD 膜のスペクトルは比較的鋭いピーク構造を示す。違いをより詳細に調べるために、スペクトル解析を行った。MPCVD 膜の場合では、実験ス

ペクトルを 7 つの成分（ホウ素の化学状態）でフィッティングしている。そのうち、185 - 187 eV にある 3 つの成分 A、B、C はおもにバルク成分、187 eV よりも高結合エネルギー側にある 4 つの成分 D-G はおもに表面成分であることが分かっている。また、A は炭素サイトを置換してキャリア発生に寄与しているホウ素、B、C は B-H や B-B のホウ素に由来すると帰属されている。

本研究でもこの 7 つの成分を用いてスペクトルのフィッティングを行った。7 つの成分の結合エネルギーは固定してフィッティングした結果を図 4 に示す。図からわかるようにフィッティング結果は実験スペクトルをよく再現している。この解析から、ピークは A に由来していることがわかった。このことは、HFCVD 膜では、炭素サイトを置換してキャリア発生に寄与しているホウ素の量が、他の化学状態のホウ素よりも多いことを示している。ここで、7 成分のうち、バルク由来の ABC の 3 成分を対象にして、MPCVD 膜の結果と比べた。HFCVD 膜の方が、A-C に対する A の割合が多いことがはっきりとわかる。その値は 51 % であり、MPCVD 膜の 21 % に比べて 2 倍以上高い。このことは、HFCVD 膜では、MPCVD 膜に比べて、ホウ素がキャリア発生に寄与する炭素サイトに効率よくドーピングされていることを示している。ホウ素の炭素サイトへの置換効率が高い。HFCVD 膜の特徴である。

我々はこの割合の高さが、HFCVD 膜における低 n 高 T_c 発現の起源であると考えた。この考えを検証するために、置換割合と超伝導特性の関係を HFCVD 膜で調べた。まず、ほぼ同じキャリア濃度を持つホウ素ドーピングダイヤモンド超伝導膜を作製した。それらの膜のホウ素 1s スペクトルを光電子分光法により測定した。得られたスペクトルについて前述同様の解析を行うことにより、各試料での置換サイトの割合を算出した。得られた割合と T_c の関係を図 3 に示す。置換割合が増加するとともに T_c も上昇している。両者に相関があることがわかる。この結果は、置換割合が高いほど T_c は高くなることという我々の考えを支持している。 T_c が、キャリア濃度だけでなく、置換サイトの割合にも依存することを示唆しており、興味深い。今後よりホウ素ドーピング量を通して割合を系統的に幅広く変化した試料を研究することで、 T_c と置換割合の関係をより明確にできるだろう。

4 まとめ

HFCVD 膜におけるホウ素の化学状態を光電子分光法により調べた。B 1s 内殻スペクトルから、ホウ素には複数の化学状態があることがわかった。またスペクトル解析の結果を MPCVD 膜の場合と比べると、HFCVD 膜の方が炭素サイトを置換してキャリア発生に寄与しているホウ素の割合が多いことがわかった。これらの結果をもとにして、HFCVD 膜に

おける比較的高い超伝導特性発現の起源が、この高い置換割合に起源があることを提案した。

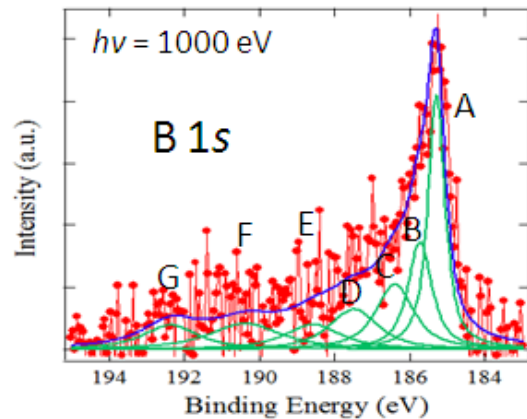


図 1 HFCVD 膜の B 1s 内殻光電子スペクトル
緑線はフィッティング成分を、青線はフィッティング成分の総和を表している。

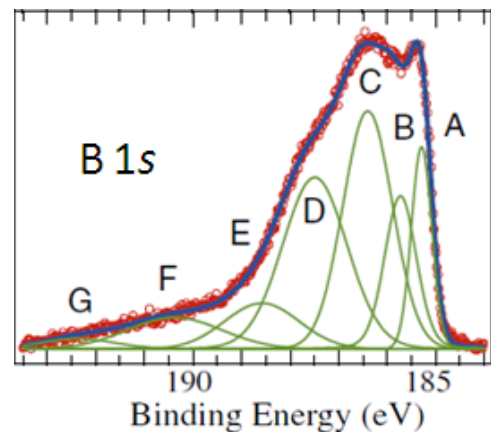


図 2 MPCVD 膜の B 1s 内殻光電子スペクトル
緑線はフィッティング成分を、青線はフィッティング成分の総和を表している。

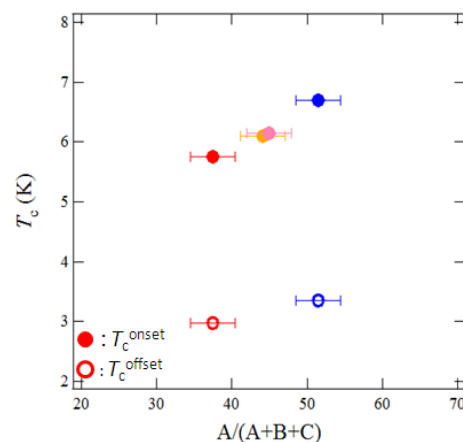


図 3 同様のキャリア濃度をもつ HFCVD 膜の、 T_c とホウ素の炭素サイト置換割合 A の関係

参考文献

- [1] Z. L. Wang *et al.*, *Diamond Relat. Mater.* **15**, 659 (2006).
- [2] A. Kawano *et al.*, *Phys. Rev.* **B82** 085318 (2010).
- [3] T. Doi *et al.*, *Diamond Relat. Mater.* **25**, 5 (2012).
- [4] H. Okazaki *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 034703 (2009).

成果

学会発表(国内 2 件)

1. 高濃度ドーパダイヤモンドのバンド構造とドーパント化学サイト

岡崎宏之、村岡祐治、横谷尚睦

2012 年秋季 第 73 回応用物理学会学術講演会

愛媛大学城北地区・松山大学文京キャンパス(愛媛)

平成 24 年 9 月 11 日 (招待講演)

2. Preparation and physical properties of heavily boron-doped superconducting diamond films by a hot-filament CVD method

C. Hiramatsu, Y. Muraoka, T. Yokoya,

International Symposium on Physics and Chemistry of Novel Superconductors and Related Materials

Faculty of Science, Okayama University,

(Okayama, Japan) October 2, 2012, Poster

* ymuraoka@cc.okayama-u.ac.jp