

超伝導ボロンドープダイヤモンドの軟 X 線吸収発光 Electronic Structures of B-2p and C-2p in Boron Doped Diamond Studied by Soft x-ray Absorption and Emission Spectroscopy

中村仁¹, 梶沢栄基², 原田慈久^{3,4,5}, 黒木和彦¹, 小口多美夫⁶, 高野義彦⁷,
入山慎吾⁸, 川原田洋⁸

Jin Nakamura^{1*}, Eiki Kabasawa², Yoshihisa Harada^{3,4,5}, Kazuhiko Kuroki¹,
Tamio Oguchi⁶, Yoshihiko Takano⁷, Shingo Iriyama⁸, and Hiroshi Kawarada⁸

¹University of Electro-Communications, Chofugaoka, Chofu-shi, Tokyo 182-8585, Japan

²Tokyo Metropolitan College of Industrial Technology, Higashiooi, Shihagawa, Tokyo 140-0011, Japan.

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

⁴JST, CREST, Kawaguchi, Saitama 332-0012, Japan

⁵RIKEN/SPring-8, Sayo-cho, Sayo, Hyogo 679-5148, Japan

⁶Hiroshima University, Higashihiroshima, Hiroshima 739-8530, Japan

⁷National Institute for Materials Science, Tsukuba, Ibaraki 305-0047, Japan

⁸Waseda University, Shinjyuku-ku, Tokyo, 169-8555, Japan

*e-mail: jin@pc.ucc.ac.jp

Ekimov 等によって報告されたボロンドープダイヤモンド (BDD) の超伝導[1] は、その超伝導転移温度が数 K であるにも関わらず、3 次元のバンド絶縁体にキャリアドープして実現した超伝導であり、注目されている。その超伝導発現機構には、ダイヤモンド本来の高振動数格子振動に起因すると考えられ、ラマン分光や非弾性 X 線散乱などによりボロンドープに伴う格子のソフト化が観測されている。同時に、超伝導を議論する上で電子状態の情報は重要であり、光電子分光による価電子帯の電子状態が観測されており、ボロンドープに伴ってホールが価電子帯頂上付近 (Γ 点) にドープされていることが報告されている。[2]

更に最近、MPCVD 成長により作成された単結晶 (ホモエピタキシャル成長) BDD において、下地となる単結晶ダイヤモンド基板の面方位に超伝導転移温度 (T_c) が依存し、(111)基板上に成長させた BDD の方が(100)基板上のものよりも T_c が高いことが報告されているが、[3]その原因は明らかになっていない。入山等は、薄膜 X 線構造解析の結果、(100)基板上と(111)基板上にそれぞれホモエピタキシャル成長させた BDD 薄膜では、格子伸長の状況が異なる事を報告した。[4] 即ち、(100)基板上に成長させた薄膜は面内及び面に垂直方向に、ほぼ等方的に格子が膨らむのに対し、(111)基板上に成長させた場合は、薄膜の場合は面に垂直方向に格子が伸び、臨界膜厚を越えた厚膜では、面内・面に垂直方向に等方的に膨らむというものである。C-C 及び C-B よ

りも B-B 結合距離の方が長いため、この格子伸長を置換位置を占める B-B 対によるものとして、成長方向 (基板方向) による T_c の違いを議論している。

我々はこれまで、半導体中で不純物準位を形成するキャリアの電子状態 (遍歴性や局在性等) を研究する目的で、金属絶縁体転移近傍 (ボロン濃度 $n_B \sim 0.1\%$) の BDD の非占有・占有電子状態を、B-及び C-K 吸収端近傍の軟 X 線吸収発光分光 (XAS・XES) により、BDD の電子状態を B-2p と C-2p に分離して観測することを目的とし、米国 LBNL の放射光施設 ALS BL8.0.1 において実験を行ってきた。[5] $n_B \sim 0.1\%$ の試料では、ボロンの占有サイトの同定や不純物準位による活性化エネルギーの見積もりなどに本実験手法が有効であることが示された。超伝導を示す多結晶 BDD では、B-K XES に顕著なボロン濃度依存性は観測されずボロンは炭素を置換していると考えられるが、ボロンドープに伴って僅かにブロードになっている。更に、XAS スペクトルに複数のギャップ内準位が形成されていることがわかった。XES からはボロンが格子間位置を占有していることは考えにくく、これらの深いギャップ内準位は B-B 対等のクラスターや、MPCVD 作成プロセスで混入する水素との結合状態 (BH) 等に由来すると考えられるが結論には至っていない。[6]

今回、入山等が薄膜 X 線構造解析を行なった BDD 試料(100)及び(111)方向に成長させた BDD の厚膜 (4~5 μm) と薄膜 (0.2~0.4 μm) 試料に対して、軟 X 線吸

収発光分光実験を行なった。B-B 対がホモエピタキシャル成長方向に対して選択成長していれば、B-K XAS や XES に偏光依存性が期待される。

実験は米国 LBNL ALS BL8.0.1 に設置された軟 X 線吸収発光装置を用いて行なった。検出器は偏光非保存配置で固定されており、エネルギー分解能は吸収及び発光スペクトル何れも 0.2~0.3eV である。

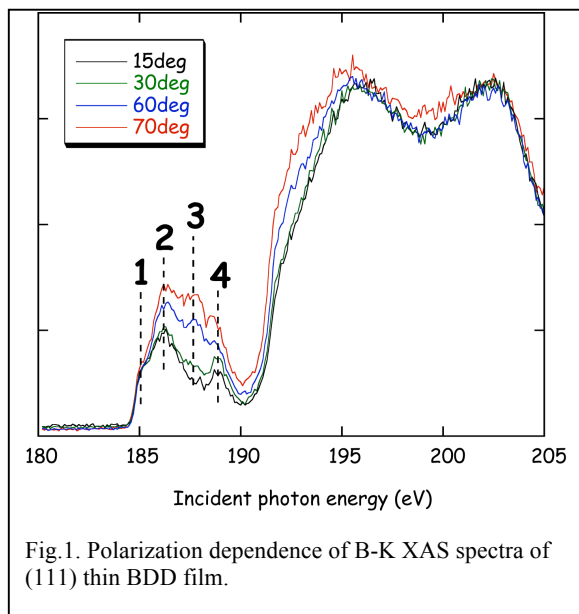


Fig.1. Polarization dependence of B-K XAS spectra of (111) thin BDD film.

Fig.1 及び 2 に、(111)薄膜 ($n_B=4.0\%$, $T_c=7.4K$) 及び (100)厚膜 ($n_B=4.9\%$, $T_c=3.7K$) BDD 試料の B-K XAS スペクトルを示す。図中の角度は直入射を 0deg とした入射角であり、斜入射時 (~90deg) に入射光の電場成分が BDD 薄膜面に垂直になる。

高い T_c を示す(111)試料では、フェルミ準位近傍の 185eV 以上で状態が観測され、図中に示した通り、4 つの明確なギャップ内準位が観測された。更に、これらの強度は特徴的な偏光 (入射角) 依存性を示している。すなわち、斜入射 (~90 deg) でギャップ内準位 (ピーク 2,3,4) が大きく観測される。特にピーク 3 は、直入射の極限で、その強度がほぼゼロになる。(111)薄膜試料では、面に垂直方向の格子伸長が報告され、これが BB 対が面に垂直方向に配向していることによるとすれば、ピーク 3 の状態が主として BB 対であることを示唆している。

一方、高いボロン濃度に比して T_c が高くない(100)厚膜試料では、吸収スペクト

ルの偏光 (入射角) 依存性は小さい。(111)試料と比較すると、189eV のピーク 4 が特に大きく、ピーク 3 は分離が困難であった。格子伸長が等方的であるという構造解析の結果と矛盾は無い。

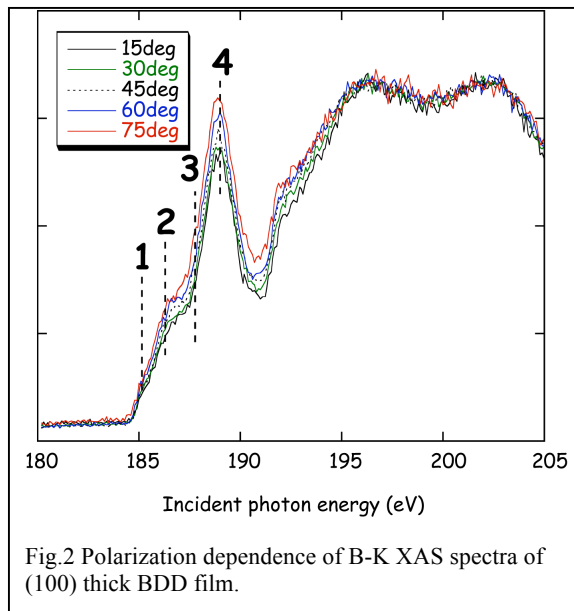


Fig.2 Polarization dependence of B-K XAS spectra of (100) thick BDD film.

これらの傾向は同じ成長面方位の試料では同一であり、X 線構造解析で指摘された(111)試料での臨界膜厚前後での振る舞いは観測されていない。

(111)試料に比べて(100)試料の T_c が (同程度の n_B にも関わらず) 低い原因は、ドーパされたホールが何らかの理由で補償されているためと考えられる。電気伝導に寄与するホールはピーク 1 の状態であるので、深い準位ピーク 4 が成長している (100)試料では、 T_c は抑制される。観測されたギャップ内準位はユニークな状態ではなく、それぞれの状態の帰属は今後の課題であるが、BH やその他のクラスター等が候補として考えられる。

References

- [1] E.A. Ekimov *et al.*, *Nature (London)* **428**, 542 (2004).
- [2] T. Yokoya *et al.*, *Nature (London)* **438**, 647 (2005).
- [3] Y. Tanano *et al.*, *Diamond and Related Materials*, **16**, 911 (2007).
- [4] 入山他, 日本応用物理学会 2007 年春.
- [5] J. Nakamura *et al.*, *Phys. Rev. B* **70**, 245111 (2004).
- [6] J. Nakamura *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **77**, 054711 (2008).