

軟 X 線吸収・発光分光による B ドープダイヤモンドの電子状態
 中村仁, 山田修義, 小口多美夫^A, 高野義彦^B, 竹之内智大^C, 川原田洋^C
 電通大量子・物質工, 広大院先端物質科^A, 物質材料研^B, 早大理工^C

ボロンドープダイヤモンド (BDD) の超伝導発現機構は、理論面では BCS 理論に基づく電子格子相互作用にその起源を求め MgB_2 の超伝導との類似性を議論するモデルや、不純物準位内の強い電子相関が重要であるとするモデルが提案されている。実験面では、角度分解光電子分光法により価電子帯頂上付近でリジッドバンド的なシフトが観測され、BCS ベースのモデルを支持している。我々は C-K 及び B-K 吸収端近傍の X 線吸収 (XAS)・発光 (XES) 分光を用いて、C-2p 及び B-2p の部分電子状態密度 (PDOS) の観点から BDD の電子状態を研究している。低 B 濃度領域では、C-K XAS に B ドープに伴う不純物準位が観測され、活性化エネルギー 0.37eV と矛盾しない。B 濃度の増加に伴いこの不純物準位の幅は広がり、やがて価電子帯と重なるようになる。しかし、この不純物準位のピーク位置のエネルギーは B 濃度に依存せず、高濃度領域でも非占有状態にピークが観測され、単純なリジッドバンドモデルには従わない。また、蛍光 (発光) スペクトルも B ドープに伴い構造がブロードになる傾向が観測されるが、価電子帯頂上 (VBM) 付近のリジッドバンド的な変化は観測されていない。更に、単結晶ダイヤモンド基板の (111) 及び (100) 面上にホモエピタキシャル成長させた BDD 試料の T_c が、基板方位に依存することが報告され、B 濃度、実効的なキャリア濃度やそれらの再現性と併せて注目されている。

今回、C-2p PDOS の価電子帯頂上付近を詳細に観測する目的で、KEK-PF BL2C の高分解能発光分光器を用いて C-K 蛍光スペクトルを測定した。更に、LBNL-ALS BL8.0.1 において、B-K・C-K の XAS・XES スペクトルの詳細な B 濃度依存性を測定したのでその結果を報告する。

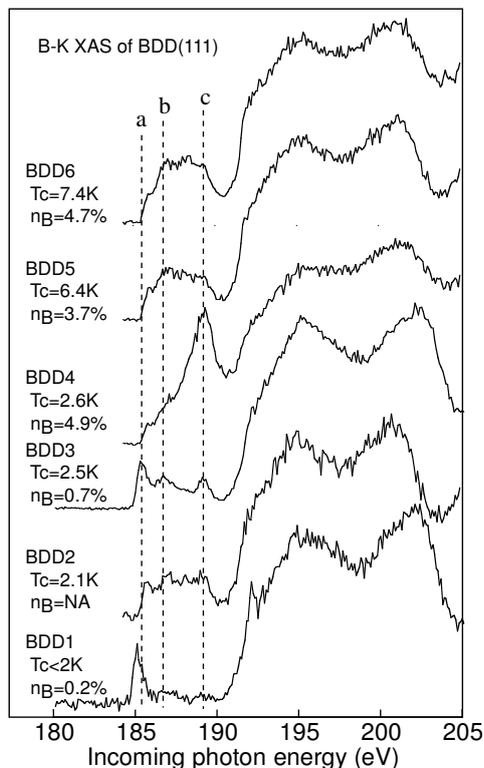


Fig.1 B-K XAS spectra of (111)-homoepitaxial growth boron doped diamond films.

Fig.1 に (111) 基板上に成長させた BDD 試料の B-K XAS スペクトルを示す。今回最も低 B 濃度の BDD1 は、2K 以上で超伝導は観測されていない。BDD6 が最も転移温度の高い試料で $T_c=7.4\text{K}$ である。低濃度 (BDD1) 試料の XAS スペクトルは以前の低 B 濃度多結晶 BDD と同様、a の位置にピーク状の状態が観測される。B 濃度の増加に伴い、a の状態以外に複数の連続的なギャップ内準位が現れることがわかった。 T_c が高い試料ほど状態 a に比べて状態 b、c (及び連続的なギャップ内準位) が増加する傾向にあるが、高 B 濃度であるにも関わらず T_c の低い BDD4 では 189eV 付近に特徴的な状態 (c) が観測されている。この状態 c は、 T_c の低い傾向にある (100) 試料でも顕著であった。

低 B 濃度ではほとんどの B は置換位置を占め、ホールを生成していると考えられる。状態 a はこの置換位置の B の電子状態と考えられる。高濃度試料で観測されている b 及び c 等の状態は格子間位置のボロンやクラスター状態、もしくは成膜時に混入する水素と結合した状態の可能性はあるが、現在まで結論は出ていない。状態 c は T_c の低い (100) 試料でより顕著であり、ギャップ内の深い準位であることから、キャリアの生成に関与しないボロンの電子状態であると考えられ、状態 c が生成されないようなプロセス・後処理が高い T_c に繋がる。今後の課題として、状態 b、c を中間状態とした共鳴励起発光が重要と考えられる。

当日は高分解能 C-K 蛍光、B-K 発光及び C-K の吸収発光の結果と併せて考察する。