

目次

0.序論	3
1.ダイヤモンドの基本物性	
1.1 ダイヤモンドの結晶構造	4
1.2 ダイヤモンド中の熱伝導	5
1.3 ダイヤモンド中の電気伝導	7
1.4 不純物置換によるダイヤモンドへのキャリアの供給	8
2.超伝導物質の特性	
2.1 超伝導による電気抵抗の消失	10
2.2 超伝導によるマイスナー効果	12
2.3 超伝導体中の不純物による超伝導転移温度の低下	13
2.4 外部磁場による超伝導状態の消失、消失特性による超伝導物質の分類	14
3.ホウ素ドープダイヤモンド (BDD: Born Doped Diamond) による超伝導	
3.1 ダイヤモンドでの超伝導の発見	16
3.2 BDD の超伝導転移温度のボロン濃度依存性	19
3.3 BDD による超伝導の起源	21
3.4 高濃度アルミニウムドープによる金属絶縁体転移	23
4.研究目的	
4.1 アルミニウムドープダイヤモンド (ADD: Aluminum Doped Diamond) の作製	24
4.2 顕微レーザーラマン分光計による ADD 試料の品質の評価	24
4.3 EPMA によるカーボンとアルミニウムの電子状態の解析、試料中のアルミニウムのドープ量の見積もり	24
4.4 ESCA による試料中のアルミニウムの電子状態の解析	25
4.5 ADD の電気抵抗の温度依存性	25
5. ADD 試料作製方法	
5.1 Si(100)基板の表面処理-1	26
5.2 Si(100)基板の表面処理-2	27
5.3 固体ターゲットによる ADD 試料の作製	29

6. 作製試料の分析方法

- 6.1 ラマンスペクトルによる試料の評価 30
- 6.2 EPMA による試料中のカーボン、アルミニウムの電子状態の解析 32
- 6.3 EPMA による試料中のカーボン、アルミニウムの電子状態の解析 35
- 6.4 冷凍機による ADD 試料の電気抵抗測定 36

7. 実験結果

- 7.1 アルミニウム粉末を固体ターゲットとした ADD 試料の作製 37
 - 7.1.1 顕微レーザーラマン分光計による ADD 試料の評価 38
 - 7.1.2 EPMA による Al-K α 線の観測 39
- 7.2 AlB₂ を固体ターゲットとした ADD 試料の作製 41
 - 7.2.1 顕微レーザーラマン分光計による ADD 試料の品質の評価 42
 - 7.2.2 EPMA によるアルミニウムの電子状態の解析 45
 - 7.2.3 ESCA によるアルミニウムの電子状態の解析 50
 - 7.2.4 EPMA、ESCA より予想されるフェルミ面近傍の Al-3p の電子状態 52
 - 7.2.5 ADD の電気抵抗と温度依存性 54

8. まとめ 56

9. 参考文献 57

9. 謝辞 58

0.序論

超伝導現象はオランダの K. Onnes によって、彼が最初に He を液化してから 3 年後の 1911 年、低温にした Hg の電気抵抗が 4.15K 以下で突如ゼロになることにより初めて観測された^[1]。この現象は科学的な興味は勿論のこと、工業的利用の観点からも注目されこれまでに様々の物質探索や超伝導発現機構に関する研究が行われている。超伝導の発見後、1933 年に超伝導状態では内部に磁束が存在しないというマイスナー効果が発見され^[2]、さらに 1957 年に Bardeen、Cooper 及び Shrieffer により BCS 理論が提唱され^[3]、金属系超伝導の機構について基本的な理解が得られた。これにより、超伝導にはデバイ温度と電子格子相互作用が重要な要因であることが示された。

新しい超伝導物質を探索する上で BCS 理論より、電子格子相互作用は室温の常伝導状態の電気抵抗率が大きく、デバイ温度が高い物質ほど超伝導になりやすく、高い超伝導転移温度を示すことが予想される。これより考えられる超伝導候補物質の中でも、ダイヤモンドは高いデバイ温度（約 2000K）、大きな電気抵抗率を持ち、低温及び常温で安定であるため大変有力な新超伝導候補物質である。しかし、純粋なダイヤモンドは絶縁体であり伝導電子が存在しないため超伝導にはならない。このため、Ⅲ族元素（ホウ素:B）やⅤ族元素（窒素:N、リン:P）で炭素の一部を置換することで電気伝導に寄与する電子やホールを供給する。ダイヤモンドにおけるドーピングは Si 系半導体のそれによく似ている。ダイヤモンド系半導体は材料として非常に優れた性能を示し、次世代の半導体基板材料候補として低濃度（およそ 0.1at%以下）のホウ素ドーパダイヤモンドの薄膜作製技術が長く研究されてきた。それらを背景として、2004 年にロシアの Ekimov らにより金属的な電気伝導特性を示すまでホウ素を高濃度置換（約 3at%）したダイヤモンド試料で超伝導が確認された^[4]。電子の占有状態のバンド分散を観測する角度分解光電子分光実験により、ホウ素ドーパに伴いフェルミ準位に対して価電子帯のエネルギーが高くなり、価電子帯の頂上付近にホールが供給されていることが確認され、金属絶縁体転移及び超伝導の発現の機構として理解されている^[5]。現在、不純物ドーパダイヤモンドの中で超伝導の発現が確認されているのはホウ素ドーパダイヤモンドのみである。ダイヤモンド超伝導を電子状態の側面から理解するためにも、金属絶縁体転移が理論的に示されている^[6]ホウ素と同様にⅢ族元素であるアルミニウムを高濃度にドーパした試料の作製の作製が必要である。

1. ダイヤモンドの基本物性

1.1 ダイヤモンドの結晶構造

ダイヤモンドは炭素原子のみで構成された物質である。炭素原子にはグラファイト（黒鉛）やフラーレン（ C_{60} ）、カーボンナノチューブ（CNT）などの同素体があり、ダイヤモンドは他に比べ炭素間の共有結合が非常に強固である。ダイヤモンド構造の基本単位構造は、Fig.1(a)に示す。ダイヤモンドの空間格子は面心立方格子（fcc: face center cubic）であり、同じ原子からできた2つのfcc格子の内1つを1/4ずらして並べ合わせた構造となっている。

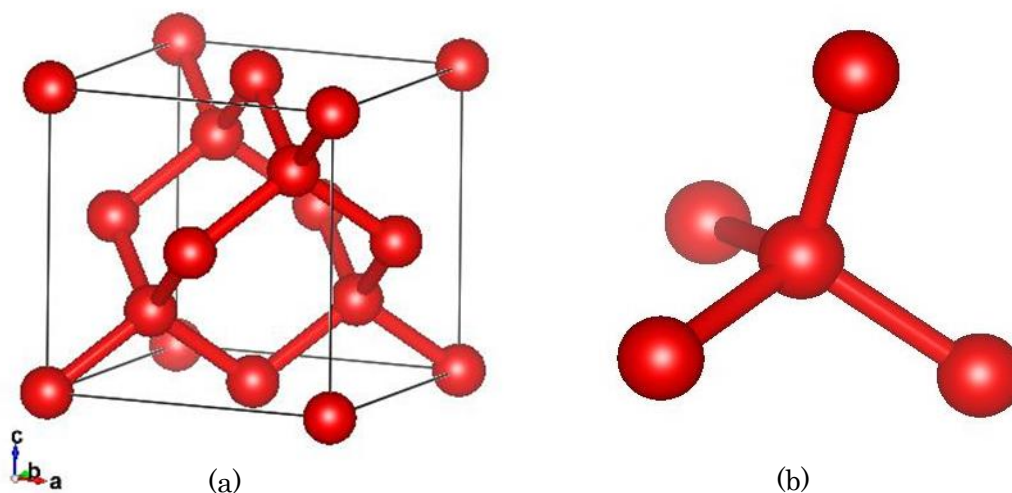


Fig.1 ダイヤモンド構造

(a)ダイヤモンドの結晶構造

(b)正四面体構造

また、この構造内部には正四面体の頂点と重心に炭素原子を配置した構造（Fig.1(b)）もあることから、ダイヤモンド構造はこの正四面体構造が周期的に配置された構造であることも考えられる。

ダイヤモンド構造は炭素原子のみで構成されているために理想的な結晶にはひずみがなく、格子定数は a、b、c 軸ともに 3.56 \AA である。また、炭素間の結合長は 1.54 \AA 、結合角は 109.5° である。

ダイヤモンドがこのような結晶構造をとるのは炭素原子の最外殻電子が関係している。孤立した炭素原子には6個の電子が存在し、基底状態において $1s^2 2s^2 2p^2$ の電子状態となっており最外殻に4個の電子が存在している。ダイヤモンド結晶中の炭素原子は基底状態ではなく、 $1s^2 2s^1 2p^3$ と $2s$ 軌道の電子が $2p$ 軌道へ遷移した励起状態になっている。このため、結晶中の炭素原子は $2s$ 軌道の電子1つと $2p$ 軌道の電子3つを用いて結合をする。炭素原子のこのような原子価状態は、 s 、 p_x 、 p_y 、 p_z という個々の波動関数ではなく、線形結合 (sp^3 混成) で表現できる。このため、この結合は sp^3 結合とも呼ばれる。

1.2 ダイヤモンド中の熱伝導

固体中の熱伝導は伝導電子と格子振動（フォノン）が担い手になる。熱伝導率が比較的高いとされる金属の場合には伝導電子が、絶縁体などの伝導電子を持たない物質では格子振動が主体的に熱を伝える。Table.1 にいくつかの物質の熱伝導率を示す。[7][8]

Table.1 各物質の 0°Cでの熱伝導率

物質	熱伝導率 $k/W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$
Au	319
Ag	428
Cu	403
Diamond	~2000
Si	168
Ge	67
SiO ₂	1.4

Au、Ag、Cu は金属であるため、電子による熱伝導である。また、Si、Ge は半導体であるため、電子と格子振動の両方による熱伝導である。また、ダイヤモンドと SiO₂ は絶縁体であるため格子振動のみによる熱伝導である。Table.1 より格子振動の担い手としたダイヤモンドの熱伝導率が突出して高いことが分かる。これは、ダイヤモンド結晶中の格子振動数（フォノン周波数）が非常に高いことに由来する。Γ 点付近の光学フォノン周波数は原子間の結合力の平方根、原子の質量の逆数の平方根に比例する。ダイヤモンドの場合、炭素が強い共有結合で結ばれているために結合力も強くなる。また、ダイヤモンドを構成する炭素は軽元素であるため質量も小さい。このような要因により、ダイヤモンドは非常に高いフォノン周波数を持つ。Fig.2 にダイヤモンドのフォノン分散曲線を示す[7]。

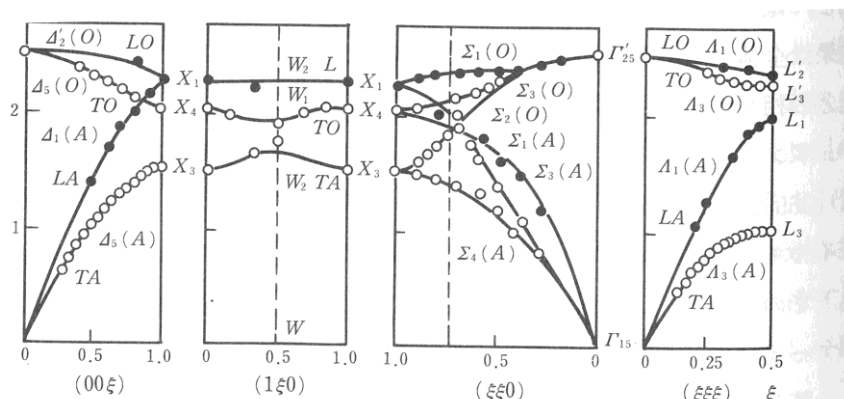


Fig.2 ダイヤモンドのフォノン分散曲線 縦軸単位はフォノン周波数 $\omega[10^{14} 1/s]$

Fig.2 より Γ 点 (運動量 0) に周波数の高いフォノンが多数存在していることが分かる。このフォノンが絶縁体でありながら高い熱伝導率を実現している。また、このようなフォノンが存在する固体中に伝導電子も存在するならば、電子格子相互作用 (BCS 理論) による超伝導が発現する可能性がある。しかし、ダイヤモンドの場合バンドギャップが 5.4eV と非常に大きく、何かしらの工夫をしない限り伝導電子は存在しない⁹⁾。

1.3 ダイヤモンド中の電気伝導

ダイヤモンドは室温において絶縁性を示し、その抵抗率は天然ダイヤモンド結晶の場合には $10^{10} \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ と非常に大きい。また、純粋な結晶の比抵抗は理論計算によると $10^{70} \Omega \cdot \text{cm}$ に達すると考えられているが、結晶内に多量の不純物がある場合には比抵抗の値は $10 \Omega \cdot \text{cm}$ に低下することもある^[7]。つまり、不純物をドーピングすることで Si 等と同様に半導体としての特性を示す。Si は Fig.3 に示すように室温程度では伝導帯にキャリアが存在する。温度上昇に伴いキャリア濃度が上昇していることが分かる。これは、価電子帯の電子が伝導帯に熱励起されているためである。ダイヤモンドは、Fig.4 のバンド構造図に示すように室温で 5.47eV の間接遷移型のバンドギャップを持ち、ワイドバンドギャップ半導体に分類される。ダイヤモンドは Si に比べ、バンドギャップが非常に大きいため熱励起による価電子帯から伝導帯への電子の遷移は発生しない。これによりダイヤモンドは絶縁体となる。

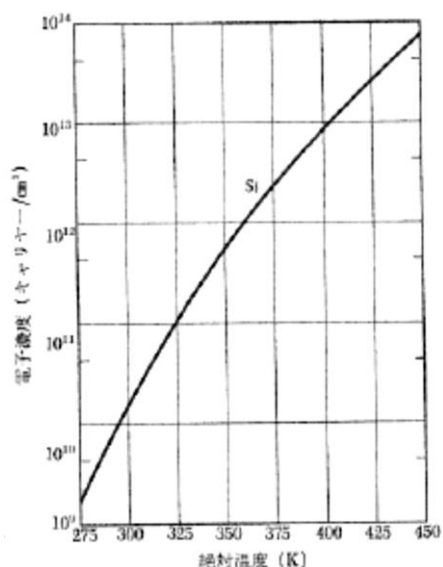


Fig.3 Si のキャリア濃度依存性

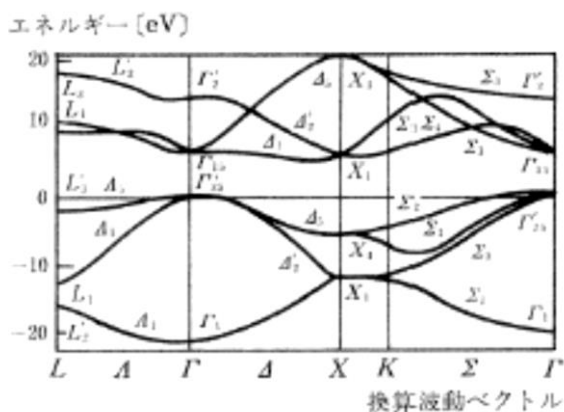


Fig.4 ダイヤモンドのバンド構造

ダイヤモンドの場合でも熱励起による伝導帯への電子の遷移が可能であるが通常圧力、空気中では 1000°C 程度でグラファイトへの相転移してしまい、酸素と反応するため非常に困難である。このため、伝導帯への電子を供給する手段としては熱励起ではなくダイヤモンドのカーボンサイトへの不純物置換が用いられる。

1.4 不純物置換によるダイヤモンドへのキャリアの供給

半導体中にキャリアを供給する手法としては不純物置換がよく用いられる。特にIV族半導体 (Si、Ge) では 13 族と 15 族元素が置換元素としてよく用いられる。Si や Ge の最外殻には 4 つの電子が存在し、固体中の電子配置は sp^3 となる。これらの電子はすべて原子間の結合に用いられるため電気伝導に寄与する電子は存在しない。しかし、ここに 13 族や 15 族を置換することで電気伝導に寄与するキャリアを供給することが可能である。

13 族元素 (B、Al、Ga) は最外殻に 3 つの電子が存在する。これと Si や Ge が結合する場合、13 族側に電子が 1 つ不足する。この不足分を補うために価電子帯から電子を取り去る。この時、価電子帯には電子が抜けた穴が形成される。この穴は正の電荷を持ち正孔 (ホール) と呼ばれる。13 族元素を置換した場合には、このホールが電気伝導に寄与する。また、このようにホールを供給する不純物をアクセプターと呼ぶ。

15 族元素 (N、P、As) の場合には最外殻に 5 つの電子が存在する。これと Si や Ge が結合する場合、15 族側に電子が 1 つ余る。15 族元素を置換した場合には、この電子が電気伝導に寄与する。また、このように電子を供給する不純物をドナーと呼ぶ。

不純物置換による電気伝導に寄与するキャリアの供給は可能であるが、実際にはこれも熱励起による電子の遷移が生じている。不純物を置換した場合、バンドギャップ内に不純物準位 (アクセプター: E_a 、ドナー: E_d) が形成される。この準位は非常にエネルギーが低いために置換元素がイオン化する。アクセプターであれば価電子帯から電子が 1 つ遷移し負にイオン化する。この時、価電子帯にはホールが形成される。また、ドナーであれば電子が 1 つ伝導帯へ遷移し正にイオン化する。Fig.5 に不純物置換によるキャリアの供給の様子を示す。

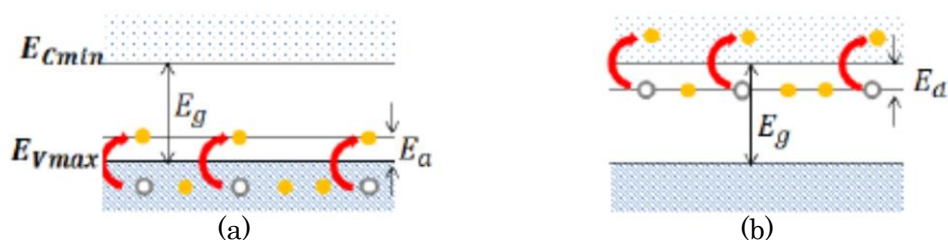


Fig.5 不純物置換によるキャリアの生成 (黄球は電子、白球はホール。)

(a)アクセプターによる価電子帯へのホールの供給 (b)ドナーによる伝導帯への電子の供給

Si や Ge の場合には不純物がイオン化するために必要となるエネルギー E_a 、 E_d は数十 meV である。これは、室温より少し高い温度ですべての不純物がイオン化する。ダイヤモンドの場合には数百 meV~数 eV であるため、一部の不純物のみがキャリアを生成することになる。しかし、これは高温においてもダイヤモンドが半導体としての電気伝導特性を失わないことに寄与している。Si や Ge の場合には高温で半導体としての性質が失われる。

Table.2 にダイヤモンド中の不純物準位を示す^[7]。

Table. 2 ダイヤモンド中の不純物準位 eV

元素	不純物のタイプ	E_a	E_d	共有結合半径 /Å
N	ドナー	—	4.05 ; 1.7	0.71±0.01
Al	アクセプター	0.37	—	1.21±0.04
Be	アクセプター	0.2 ; 0.35	—	0.96±0.03
B	アクセプター	0.35~0.38	—	0.84±0.03
Li	ドナー	—	0.29	1.28±0.07
P	ドナー	—	0.6	1.06

不純物準位が数百 meV 程度であれば室温で不純物半導体として用いることが可能である。このため、Nは不純物準位が 4.05eV と非常に大きいためこの場合では置換元素に適さない。また、不純物濃度が ppm 程度ではあまり影響はないが、at%程度になると不純物元素により結晶構造に歪みが発生する。このため、共有結合半径は炭素と近いことが望ましい（炭素の共有結合半径はダイヤモンドの場合 0.77Å）。以上の点よりダイヤモンドの場合にはアクセプターでは B、ドナーでは P が置換元素として適していると考えられる。

2. 超伝導物質の特性

2.1 超伝導による電気抵抗の消失

1908年に Kamaerlingh Onnes は He の液化に成功した。そして、彼は液化 He を用いて 1911年に水銀で超伝導転移に伴う電気抵抗の消失を発見した。この発見後さまざまな単体金属で超伝導が確認された。Table.3 に単体元素の超伝導転移温度を示す⁸⁾。

Table.3 単体金属の超伝導転移温度

物質	原子番号	最外殻電子配置	超伝導転移温度 T_c /K	抵抗率(0°C) / $10^{-8}\Omega\text{cm}$
Al	13	3s ² 3p	1.196	2.5
Ti	22	3d ² 4s ²	0.39	43.1
V	23	3d ³ 4s ²	5.3	19.9
Zn	30	3d ¹⁰ 4s ²	0.852	5.5
Ga	31	4s ² 4p	7.62	14.85
Zr	40	4d ² 5s ²	0.546	40
Nb	41	4d ⁴ 5s	9.23	14.5
Mo	42	4d ⁵ 5s	0.92	5
Tc	43	4d ⁶ 5s	7.92	14
Ru	44	4d ⁷ 5s	0.49	7.4
Pd	46	4d ⁷	7.193	19.2
Cd	48	4d ¹⁰ 5s ²	0.56	6.8
In	49	5s ² 5p	3.4035	8
Sn	50	5s ² 5p ²	3.722	11.5
La	57	5d 6s ²	6.06	79
Hf	72	4f ¹⁴ 5d ² 6s ²	0.165	30.6
Ta	73	5d ³ 6s ²	4.39	12.3
W	74	5d ⁴ 6s ²	0.0012	4.9
Re	75	5d ⁵ 6s ²	1.699	18.6
Os	76	5d ⁶ 6s ²	0.655	8.1
Ir	77	5d ⁹	0.14	4.7
Hg	80	5d ¹⁰ 6s ²	4.154	94.1
Tl	81	6s ² 6p	2.39	16.4
Bi	83	6s ² 6p ³	6	107
Th	90	6s ² 7s ²	1.368	14.7
Pa	91	5f ² 6d 7s ²	1.4	10
U	92	5f ³ 6d 7s ²	0.68	25.7

Table.3 より超伝導が確認されているほとんどの単体金属では最外殻の d 軌道に電子が配置されている。これは、超伝導に d 電子が何かしらの寄与をしているためだと考えられる。また、単体金属の抵抗率が高いと超伝導転移温度も高くなる傾向にある^[10]。

ある物質が超伝導状態にあるとき、電気伝導が消失する。この時、ループ状の超伝導体に電流を流すと電気伝導が消失しているため、電流が減衰せずに非常に長い時間流れ続ける。この永久電流と呼ばれる状態は1年程度では減衰しないことが実験で確認されている。また、超伝導状態が安定であれば有限時間ではまず減衰することはないと考えられる。このように、超伝導体では電気伝導が消失しているために、大電流を流してもジュール熱が発生せず、その電流を長時間維持できる。このため、大電流により強力な磁場を形成する超伝導コイルや超伝導磁石の線材として超伝導体が用いられている。

2.2 超伝導によるマイスナー効果（完全反磁性）

磁場中にある超伝導体を超伝導転移温度以下 ($T < T_c$) に冷却すると電気抵抗の消失以外に超伝導体表面で外部磁場による磁束が外に押し出されて内部に侵入できなくなる。この時、超伝導体内部では磁場が侵入できないため内部磁場 B はゼロになる。この現象は 1933 年に Meissner と Ochsenfeld により発見されマイスナー・オクセンフェルト効果（略してマイスナー効果）と呼ばれる。Fig.6 にマイスナー効果により超伝導体から磁束が押し出される様子を示す。

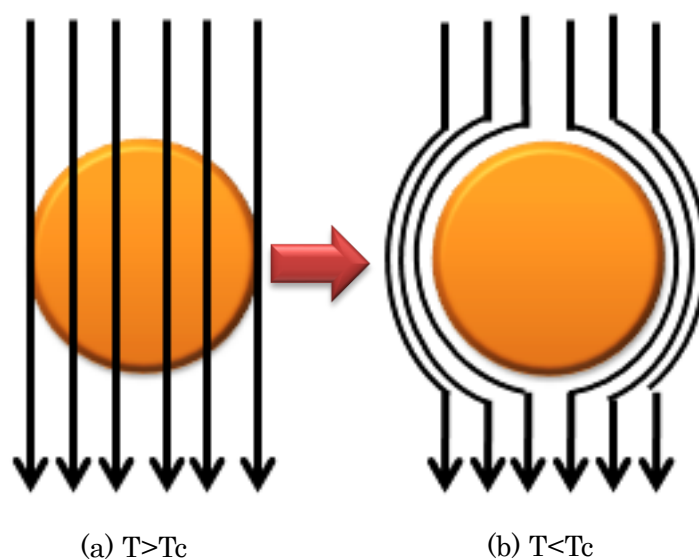


Fig.6 一様な外磁場の中で冷却された超伝導体のマイスナー効果

a: $T > T_c$ では磁束は超伝導体内部を貫くことができる

b: $T < T_c$ では超伝導体を貫こうとする磁束は弾かれる

長軸方向の外部磁場を B_a とした時マイスナー効果による磁束の押し出しは、細長い試料では次のように記述でき、これは完全反磁性を示している。

$$B = B_a + \mu_0 M = 0 \quad (1)$$

超伝導体は電気抵抗が生じないため完全導体（電気伝導率 $\rho = \infty$ ）であると考えられている。しかし、完全導体では電磁誘導により外部磁場変化に対して、それを妨げるような磁場を発生される方向の渦電流が生じる。この時、解部磁場の変化は電磁誘導により相殺されるため内部磁場は安定するが、時間変化しない外部磁場では渦電流は生じないため内部磁場がゼロとならないことがある。このため、マイスナー効果（完全反磁性）は電気抵抗消失とは独立した超伝導特有の性質であると考えられている。

2.3 超伝導体中の不純物による超伝導転移温度の低下

超伝導体中に不純物が存在する場合、超伝導転移温度を低下させることがある。すべての不純物がこのような効果を引き起こすわけではなく、磁気的な性質を持つ不純物 (Fe など) が非常に強い影響を与える。例えば、 $T_c=5.6\text{K}$ である La に 1at% 程度の Gd を不純物として加えると T_c は 0.6K まで低下する。このような顕著な低下は磁性元素でよく観られ、磁性元素でなければあまり影響を与えない。磁性元素でない化合物や合金では超伝導体となるものが報告されている。単体金属では Nb の 9K が最高であるのに対して、このような超伝導体では T_c が 10K を超えるものが、金属酸化物系では 100K を超えるものが報告されている。Table.4 に化合物・金属化合物・合金の T_c を示す^[8]。

Table.4 化合物・金属酸化物・合金の超伝導転移温度

化合物		酸化物		合金	
物質	T_c/K	物質	T_c/K	物質	T_c/K
MgB ₂	39	Bi ₂ (Sr,Ca) ₄ Cu ₃ O _x	110	Nb _{0.75} Zr _{0.25}	10.8
Nb ₃ Al	18.8	Tl ₂ (Ba,Ca) ₄ Cu ₃ O _x	125	Nb _{0.36} Ti _{0.60}	9.9
V ₃ Si	17.1	HgBa ₂ Ca ₂ CuO _x	135	Mo _{0.3} Tc _{0.7}	12.0

Table.4 より銅酸化物系の超伝導転移温度が非常に高いことが分かる。これは超伝導を発現させる際のメカニズムの違いが原因である。単体や化合物なのでは電子格子相互作用が超伝導に寄与する。一方、銅酸化物系では電子のスピンが寄与する。銅酸化物系は主に超伝導線材として広く用いられている。また、超伝導に著しい影響を与えると考えられている磁性元素であるが、近年では鉄を含む化合物 (ReFeAsO_{1-x}F_x) などで高温領域での超伝導が確認されている。

2.4 外部磁場による超伝導状態の消失、消失特性による超伝導物質の分類

超伝導状態にある物質に外部から磁場を印加するとある磁場の値に達した瞬間に超伝導が消失する。この時の磁場の値を臨界磁場 H_c と呼ぶ。臨界磁場は温度と相関があり、超伝導転移以下では温度が上昇すると臨界磁場の値は低下する傾向にある。Fig.7 に各種の超伝導体の相図を示す。

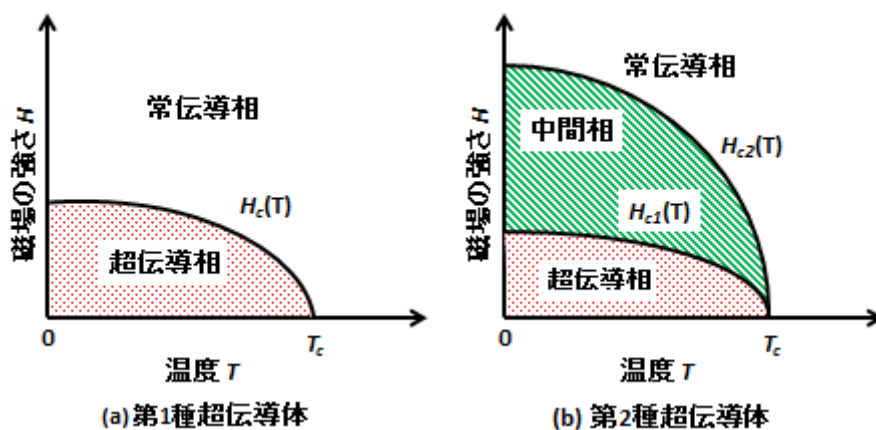


Fig.7 各種超伝導体の相図

臨界磁場に達した場合には超伝導は消失するが、急激に消失する場合と有る屋化に消失する場合がある。前者を第1種超伝導体、後者を第2種超伝導体である。Fig.8 にそれぞれの外部磁場に対する磁化の振る舞いを示す。

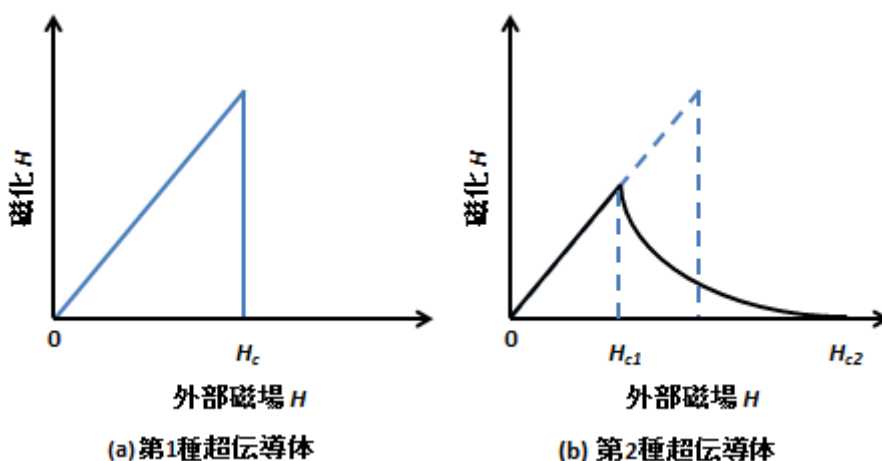


Fig.8 各種超伝導体の磁化曲線

第 1 種超伝導体の場合、臨界磁場に達すると超伝導が壊れ磁化の値は 0 となる。しかし、第 2 種超伝導体の場合には、ある臨界磁場を境に徐々に磁化の値は減少し最終的に 0 となる。この時、磁化が減少を開始する磁場を下部臨界磁場 H_{c1} 、完全に磁化が 0 となる磁場を上部臨界磁場 H_{c2} と呼ぶ。

第 1 種超伝導体では臨界磁場に達すると完全反磁性により侵入できなかった磁束が物体全体を貫く。第 1 種超伝導体の場合には、 H_c の値は常に低すぎて、超伝導線材などとしての利用に適さない。また、第 2 種超伝導体は H_{c2} で表される磁場まで超伝導的性質を保つ。下部臨界磁場 H_{c1} と上部臨界磁場 H_{c2} の間では磁束密度 $B \neq 0$ であり、マイスナー効果は不完全である。この領域では超伝導体の中は磁束が糸を刺したように通っており、渦糸状態にあるといわれる。

3. ホウ素ドーパダイヤモンド (BDD: Boron Doped Diamond) による超伝導

3.1 ダイヤモンドでの超伝導の発見

ダイヤモンドにおけるドーピングは、シリコン系半導体のそれによく似ている。ダイヤモンド半導体は、材料として非常に優れた特性を有し、デバイスなどの研究開発が盛んに行われてきた。また、ダイヤモンドは非常に高いデバイ温度を持っており、ここに電子が加われば電子格子相互作用により超伝導が発現するのではないかと考えられていた。実際に2004年にロシアの Ekimov らにより高濃度にホウ素をドーパしたダイヤモンド (BDD) で超伝導を示すことが報告された。

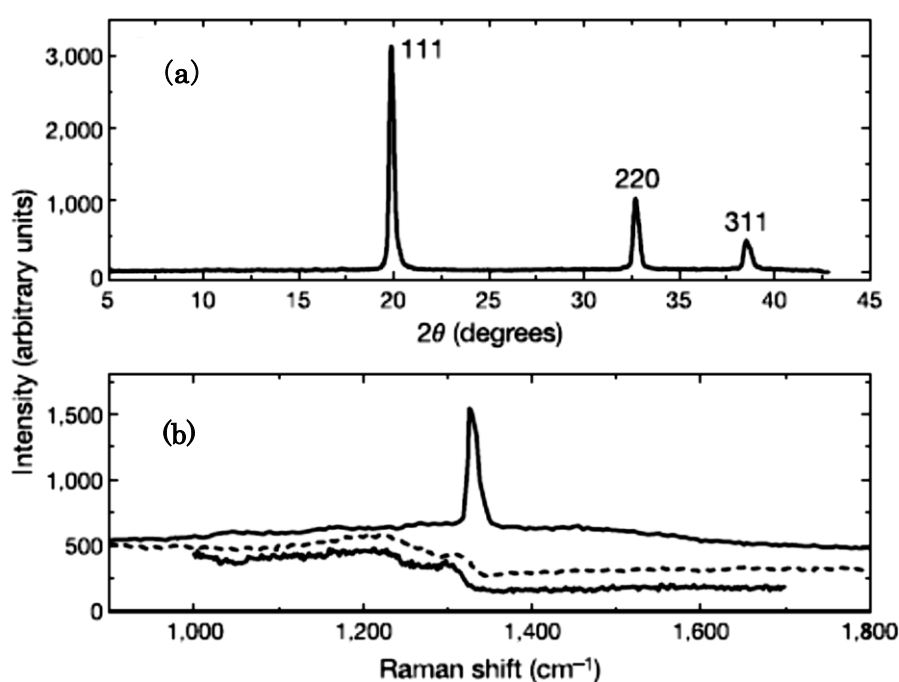


Fig.9 (a) BDD の X 線回折パターン (b)BDD のラマンスペクトル

Fig.9 は Ekimov らによって超伝導が報告された BDD 試料 ($N_b \geq 2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) の X 線回折パターンとラマンスペクトルである^[4]。ホウ素の共有結合半径は $0.84 \pm 0.04 \text{ \AA}$ であり、炭素 (sp^3) の共有結合半径の 0.77 \AA より 10%程度大きい。このため、ホウ素をダイヤモンドへドーパした場合には格子定数は大きくなる。格子定数が大きくなった場合には X 線回折パターンは全体的に低角側へシフトし、この試料の場合でも低角側へのシフトが観られ、その格子定数は $3.5755 \pm 0.0005 \text{ \AA}$ (ノンドープの場合は 3.5664 \AA) となっている。また、ホウ素ドーパにより結晶中の振動も変化しており、その様子はラマンスペクトルから観ることができる。通常のダイヤモンドのラマンスペクトルは 1330 cm^{-1} 付近に鋭いピークを持つ

つ。しかし、ホウ素をドーピングすることでピークの鋭さは低下し、ピークは低波数側にシフトする。これをフォノンのソフト化と呼ぶ。Fig.9(b)より作製された試料のラマンスペクトルでもソフト化が生じており、ダイヤモンド中にホウ素がドーピングされていることが分かる。また、作製された試料のホウ素ドーピングより発生したキャリア濃度は $4.6 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ 程度である。

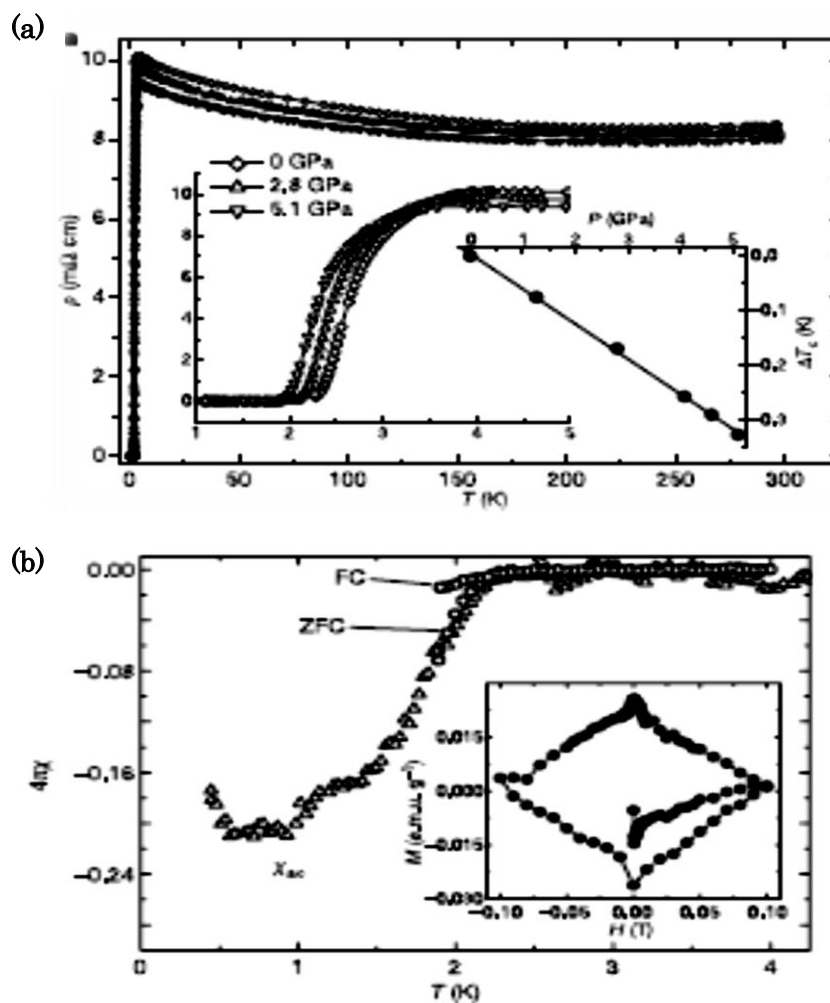


Fig.10 (a)BDD の電気抵抗率の温度依存性 (b)BDD の磁化の温度依存性

この試料の電気抵抗率と磁化の温度変化の測定結果が Fig.10 である^[4]。Fig.10(a)では 5K 以下で電気抵抗率を測定すると共に、試料に圧力を加えた場合に超伝導転移温度にどのような影響が生じるかも測定している。この結果より、BDD の超伝導転移温度 T_c は約 2K であることが分かる。また、 T_c は試料に加える圧力に比例して低下する。金属酸化物超伝導

体の場合には BDD とは逆に圧力を加えることで T_c は上昇する。これは、圧力を加えたことで超伝導体中の金属の電子軌道がより混成するためである。しかし、BDD の場合ではダイヤモンドを構成するカーボンの軌道がもともと混成しており、圧力を加えたことでフォノンの振動が影響を受けたために T_c が低下したと考えられる。Fig.10(b)の磁化の温度依存性からも T_c が 2K 程度であることが分かる。また、ZFC (Zero Field Cool) 時に比べ FC (Field Cool) 時の磁化が低下していることから、作製された試料の一部が超伝導体になっていると考えられる。

3.2 BDD の超伝導転移温度のボロン濃度依存性

2004 年の Ekimov らの発見により BDD が超伝導を示すことが明らかになった^[4]。この発見以降 BDD に対して様々な研究が行われた。特に、超伝導転移温度の上昇は非常に重要な研究テーマである。いくつかの研究結果によりダイヤモンド中のホウ素濃度が超伝導転移温度に提供を与えていることが判明している。Fig.11 は超伝導転移温度のホウ素濃度依存性を示したものである^[11]。

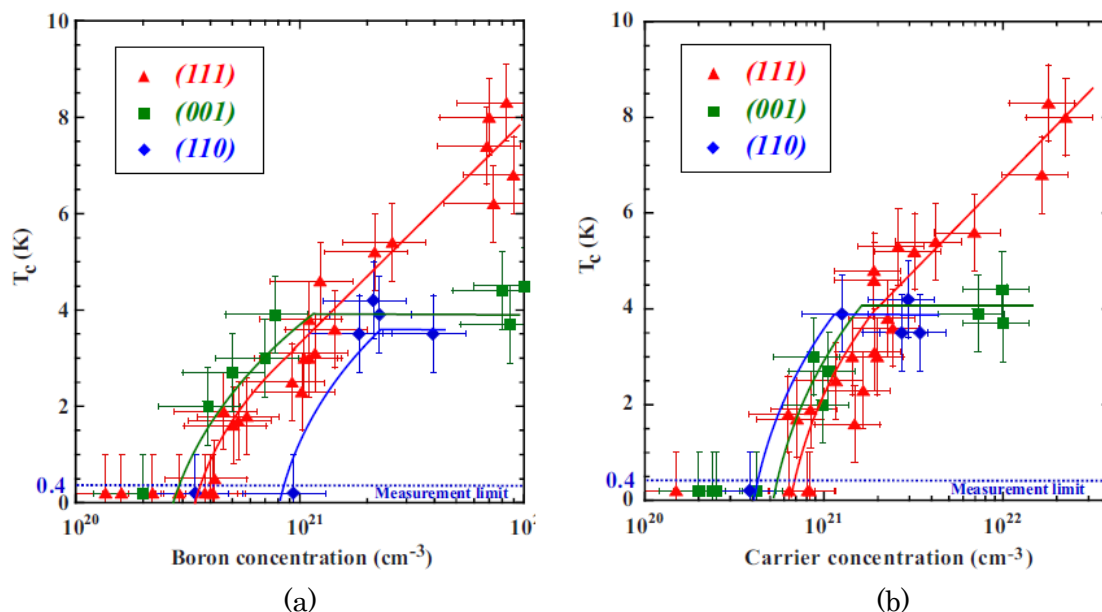


Fig.11(a) 超伝導転移温度のボロン濃度依存性

Fig.11(b) 超伝導転移温度のキャリアー濃度依存性

Fig.11(a)は SIMS によって見積もられた単結晶 BDD 試料中のホウ素濃度と超伝導転移温度の関係を示したものである。単結晶はエピタキシャル成長による薄膜試料である。この結果より同程度のホウ素濃度であったとしても結晶成長方向により転移温度に変化がみられることが分かる。また、BDD が金属絶縁体転移（超伝導転移）する最低のホウ素濃度にも違いがみられる。この結晶成長方向による転移温度の違いは Fig.11(b)により説明することが可能である。Fig.11(b)は Fig.11(a)で用いた試料をホール効果によりキャリアー濃度を測定し、転移温度との関係を示したものである。この結果により、結晶方向が異なってもキャリアー濃度が同程度であれば、転移温度にあまり変化が観られないことが分かる。また、各グラフの比較より結晶成長方向によってドーピングしたホウ素が効果的キャリアーを生成できていないことが分かる。特に(110)方向の試料は極めてキャリアーの生成効率が分かる。

キャリアを生成していないホウ素がどのような状態にあるかは放射光を用いた軟 X 線吸収の実験よりある程度判明している。Fig.12 は単結晶 BDD 中の B-2p の軟 X 線吸収スペクトルである^[12]。ノンドープダイヤモンドの価電子帯と伝導帯に対応して、BDD 中の B-2p もギャップ内の不純物準位に加えて価電子帯と伝導帯様の状態が生じる。Fig.11 の 185～190eV のブロードなピークが B-2p のギャップ内の状態を示しており、190eV 以上の状態が伝導帯に相当する。ギャップ内状態は少なくとも 4 つのガウシアンでフィッティングが可能であり、異なるホウ素の状態が 4 つは存在することを示している。ピーク強度の角度依存性より以下のように考えられている。ピーク 1 はホールを形成しているホウ素からのものである。また、ピーク 2、4 はクラスターや水素化合物を形成しているホウ素からのものである。そして、ピーク 3 はホウ素同士の結合 (Boron pair) からのものである。

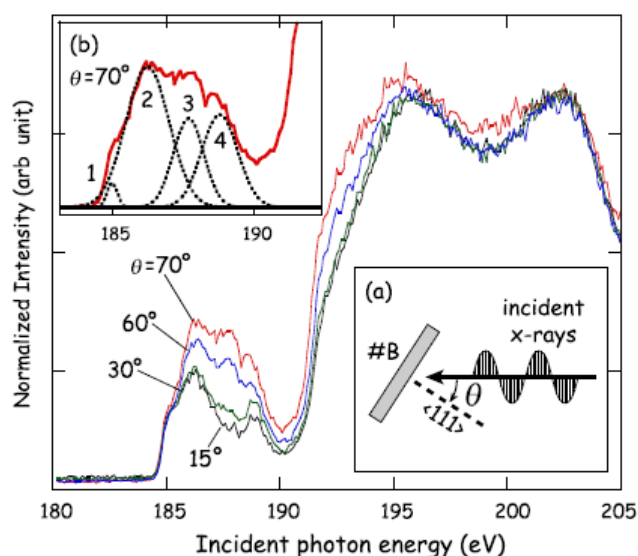


Fig. 12 軟 X 線吸収スペクトルによる BDD 中の B-2p の状態解析

このようなキャリア生成に寄与しないホウ素は超伝導転移温度の低下以外にも、BDD による超伝導においてキャリアを生成しているホウ素の B-2p がどのような状態にあるかの解析の妨げとなる。このため、ホウ素のクラスターや水素化合物を抑制した BDD 試料作製が非常に重要となる。

3.3 BDD による超伝導の起源

絶縁体であるダイヤモンドにホウ素を置換することで超伝導体となることが発見されたが、超伝導を示すホウ素濃度には閾値が存在することが 3.2 より分かる。また、閾値を越えて超伝導を示す BDD の電気抵抗率は金属的になることが知られている。Fig.13 に BDD の電気抵抗率の温度依存性を示す^[13]。

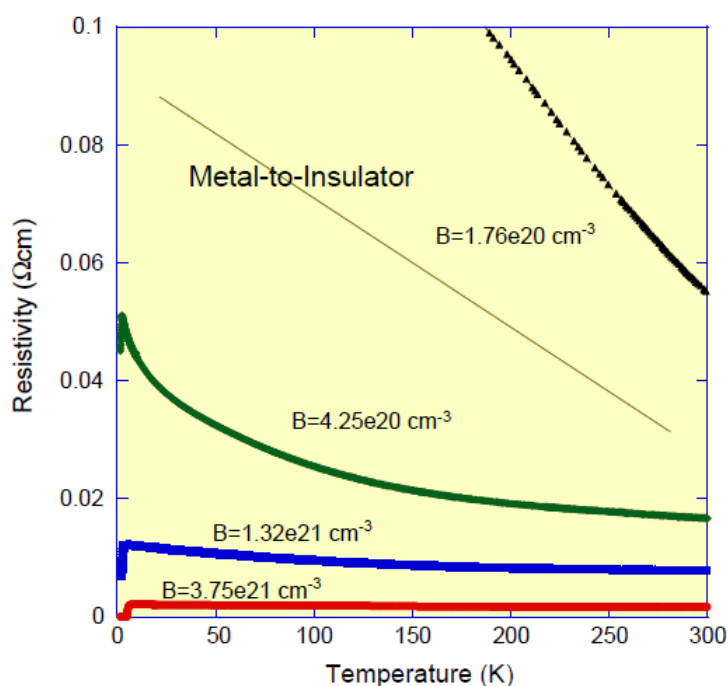


Fig.13 BDD の電気抵抗率の温度依存性

Fig.13 よりホウ素濃度の増加により電気抵抗が低下していることが分かる。しかし、超伝導転移温度に達するまでは温度低下により電気抵抗は上昇する。これは半導体的な振る舞いであり、超伝導を示す BDD が完全な金属でなく電気抵抗率の非常に高い半導体であると考えられる。半導体ではこのような電気抵抗率の変化はバンド構造の変化に起因する。BDD でもバンド構造の理論および実験的な解析が行われており、ホウ素ドーピングによって占有状態（価電子帯）に生じた不純物準位が占有状態全体を押し上げ、その一部がフェルミ面上に存在することが確認されている。このようにフェルミ面上に電子が存在するバンド構造は金属特有のものであり、これが BDD の電気伝導率の向上に寄与していると考えられている。また、不純物準位へは熱励起でキャリアが供給されるため電気抵抗率の温度依存性は半導体的になっていると考えられる。

Fig.14 は BDD のスーパーセルによる理論計算によるバンド構造である^[14]。また、Fig.15 は角度分解光電子分光による BDD の占有状態の解析結果である^[15]。どちらの結果からもホウ素ドーピングにより占有状態が押し上げられることが指摘されている。また、ホウ素を高濃

度でドーピングしているにもかかわらず占有状態の形状はあまり変化していない。これはリジットバンドモデルによる解析が BDD に有効であることの証明にもなっている。

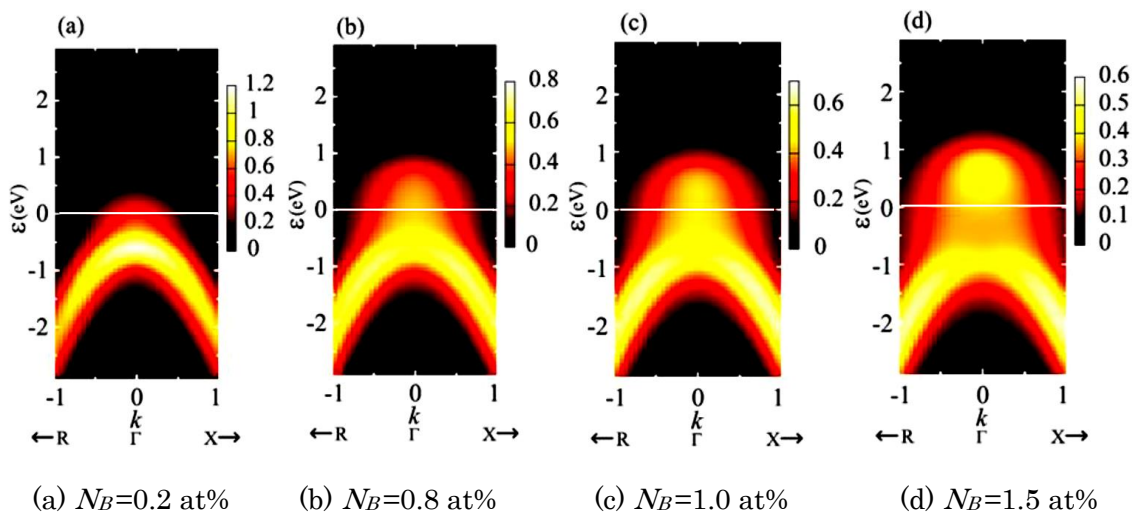


Fig.14 スーパーセルによる BDD のバンド構造の理論計算

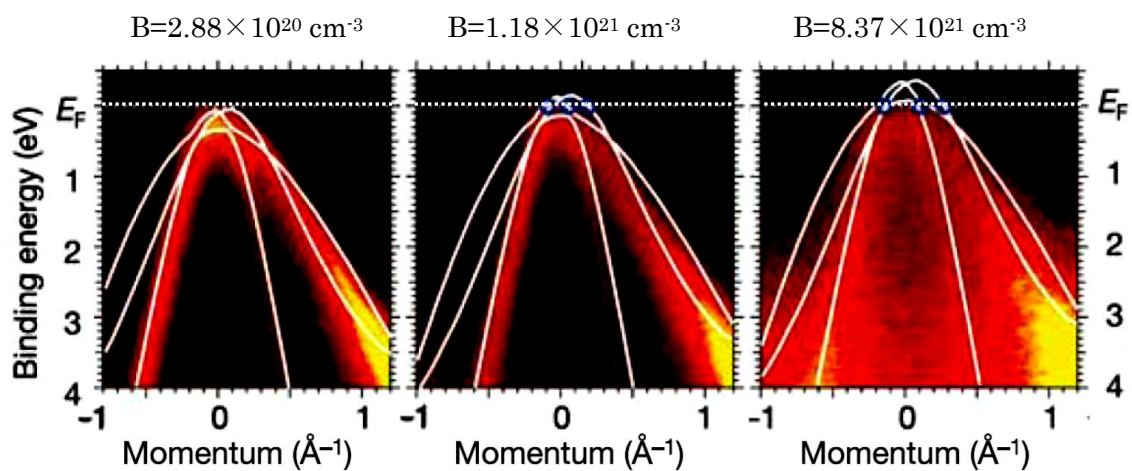


Fig.15 角度分解光電子分光による BDD の占有状態の解析

半導体に ppm 単位で不純物をドーピングした場合、占有状態直上に不純物準位が生じるものの、占有状態のエネルギー準位が変化することはない。しかし、超伝導を示すような高濃度ホウ素ドーピングをされた BDD では Fig.15 のようにドーピング量により占有状態のエネルギー準位に変化が生じていることが分かる。そして、あるドーピング量以上より占有状態の一部がフェルミ面の上に存在している。また、フェルミ面の上にある占有状態の電子がクーパ対の形成に用いられていると考えられている。

3.4 高濃度アルミニウムドーピングによる金属絶縁体転移

P型半導体であるBDDの超伝導性の発現の原理は、高濃度ホウ素ドーピングによりダイヤモンドの価電子帯の上端がフェルミ面を超えて絶縁体から金属的になる金属絶縁体転移が起こることが重要であるといわれている。同様に半導体シリコンにホウ素を高濃度にドーピングした試料でも超伝導が確認されている。しかし、ダイヤモンドやシリコンに他の不純物をドーピングした超伝導体は、まだ報告されていない。ホウ素と同じIII族元素であるアルミニウムを不純物としたダイヤモンドが高濃度で金属的になり、超伝導が発現する可能性が理論的に示唆された(Fig.16)^[6]。

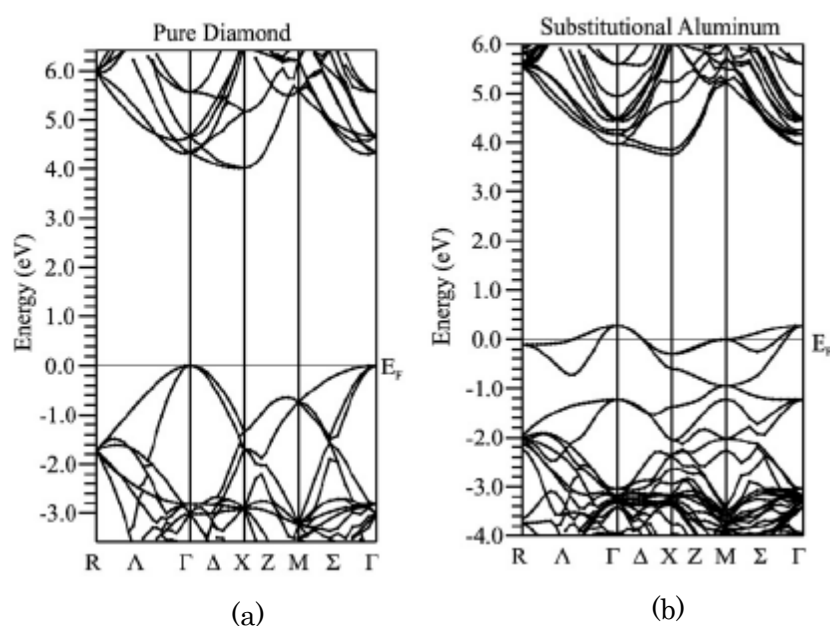


Fig.16 (a) ダイヤモンドのバンド構造
(b)アルミニウムドーピングダイヤモンドのバンド構造

Fig.16の理論計算は、原子64個のスーパーセルで行い、C:Al=63:1としアルミニウムのドーピング量 $N_A=1.56$ at%の場合である。Fig16(b)よりアルミニウムとダイヤモンドのバンドがフェルミ面近傍で混成していることが分かる。これより高濃度アルミニウムドーピングダイヤモンド(ADD: Aluminum Doped Diamond)でもBDDと同様に金属絶縁体転移が起こり、超伝導が発現する可能性があると考えられる。

4. 研究目的

BDD は絶縁体であるダイヤモンドに不純物をドーピングさせることで超伝導が発現した。超伝導の発現機構に関しては、BCS 理論に基づいた理論的考察が行われ、複数の超伝導に関する電子状態が提案されている。ホウ素以外の不純物に対して超伝導は確認されていないが、ホウ素と同じⅢ族元素であるアルミニウムを不純物としたダイヤモンドが高濃度で金属的になり、超伝導が発現する可能性が理論的に示唆された。しかし、バルクでの高品質な ADD の作製報告はまだない。

本研究では BDD 以外の不純物ダイヤモンドの超伝導の発見を最終目的とし、まず金属絶縁体転移が理論的に予想される高濃度領域の ADD を作製する。次に作製した試料について、EPMA 及び ESCA よりアルミニウムの電子状態を観測することで金属絶縁体転移が起きているかを観測及び実際に ADD が金属化しているか電気抵抗測定により観測を行う。

4.1 ADD 試料の作製

本研究ではバルクでの ADD の作製を行うために MPCVD (Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition) 装置を用い、アルミニウムを含む固体ターゲットを併用して Si(100)基板上に多結晶 ADD を堆積させる。バルクでの作製事例がないものなので、ダイヤモンド中にアルミニウムドーピングが可能な条件を見積もる。また、固体ターゲット及び装置出力を変えて高品質かつ高濃度 ADD な試料を作製する。

4.2 顕微レーザーラマン分光計による ADD 試料の品質の評価

顕微レーザーラマン分光計によって得られる試料からのラマンスペクトルは非常に簡単に測定できるにも関わらず格子振動 (フォノン) が関与した様々な情報を与える。また、試料中の不純物により格子振動は大きく影響を受けるために ADD 中の不純物ダイヤモンドやグラファイトの情報を得ることができ、ダイヤモンド中に不純物がドーピングされたかの有無や試料の品質の評価には非常に有効である。本研究では ADD 試料のラマンスペクトルより試料中のダイヤモンドのピーク形状の変化及びグラファイト成分の有無の評価を行う。

4.3 EPMA によるカーボンとアルミニウムの電子状態の解析、試料中のアルミニウムのドーピング量の見積もり

EPMA (Electron Probe Micro Analyzer) では外殻から C-1s へ電子が遷移する際の特異 X 線 (C-K α 線) を観測する。Al-2p から Al-1s の特異 X 線 (Al-K α 線) 及び Al-3p から Al-1s の特異 X 線 (Al-K β 線) も観測する。ADD 試料ではアルミニウムとカーボンが結合しているために Al-K α 線に変化が生じているはずである。これらの特異 X 線を観測することで、試料中のアルミニウムの状態解析を行う。また、各元素の特異 X 線強度からアルミニウムのドーピング量を見積もる。

4.4 ESCA による試料中のアルミニウムの電子状態の解析

ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) は光電子の運動量を解析することで、EPMA と同様にアルミニウムの電子状態の解析を行う。主として Al-2p の解析を行う。EPMA からの Al-K α 線及び Al-K β 線の結果と合わせて、フェルミ面近傍の Al-3p の電子状態を再構成し、試料が金属的になっているかを観測する。

4.5 ADD の電気抵抗の温度依存性

EPMA 及び ESCA からフェルミ面近傍の Al-3p の電子状態を観測し金属絶縁体転移が起きているかを予想する。この測定では、実際に試料が金属化しているかの確認を行う。また、ここから試料の活性化エネルギーについて見積もりを行う。

5. ADD 試料の作製方法

本研究では MPCVD 装置を用いて表面処理を行った Si(100)基板上に ADD 試料の作製を行った。MPCVD 装置ではキャリアーガスの水素とカーボンの供給源であるメタンガスを $H_2:CH_4 = 100:0.5\sim 2$ の体積比で供給し、反応管内の圧力を 50~90Torr に保った。そして、2.45GHz のマイクロ波により混合ガスをプラズマ化して Si(100)基板上に ADD の合成を試みた。ソースにはアルミニウム粉末及びアルミニウムを含む化合物を用いて固体ターゲットとした。

5.1 Si(100)基板の表面処理-1

Si(100)の単結晶基板を 5mm 角に切り出した後、工業用ダイヤモンドパウダーを混ぜたエタノールの懸濁液で Si 基板の鏡面加工面を研磨する。その後、研磨粒子や研磨された Si を除去するためにアセトンで基盤を 5min 超音波洗浄する。基板の洗浄は 2 回行う。この処理により Si 基板に形成されている酸化膜は除去される。また、表面に無数の傷が生じる。これを核としてダイヤモンドが成長するため、基板表面上のダイヤモンドの核密度が上昇する効果もある。また、基板の Si と基板上に成長したダイヤモンドは同じ結晶構造であるが、格子定数が異なるためヘテロエピタキシャル成長は困難である。しかし、成長の初期段階に Si 基板表面に SiC 層が成長する。SiC は閃亜鉛構造であり、格子定数は Si とダイヤモンドの中間程度である。この SiC 層がバッファー層となり Si 基板上でのダイヤモンドのヘテロエピタキシャル成長を可能にしている。基板表面の傷が核となりダイヤモンドがヘテロエピタキシャル成長するが、表面の傷が様々な結晶方位を持つために合成されたダイヤモンドは結晶方位の異なった微結晶 (数 μm 程度) の集まった多結晶試料となる。Fig.17 に研磨処理を行った Si 基板表面及び成長した SEM 像を示す。

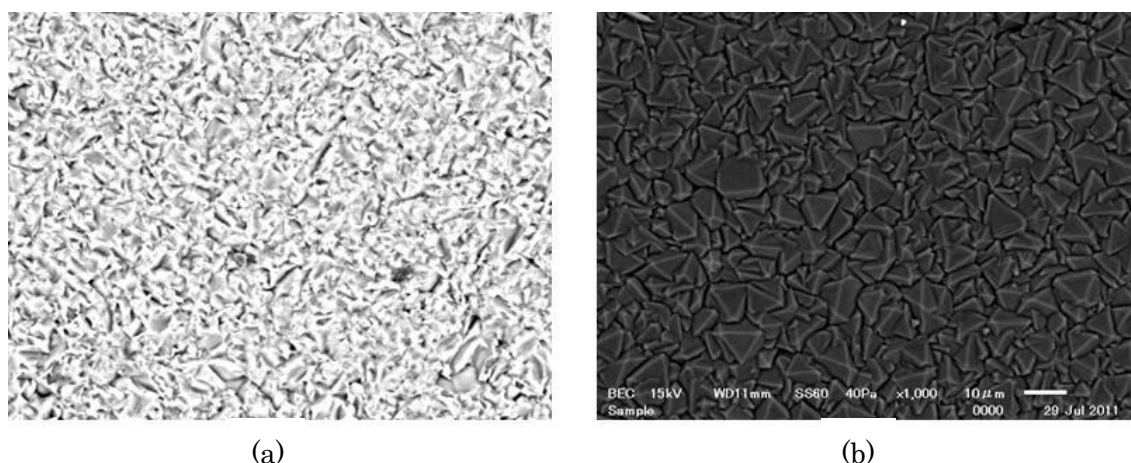


Fig.17 (a) 研磨後の Si 基板表面 (b)研磨後の Si 基板表面に成長したダイヤモンド

Fig.17(a)は研磨後の Si 基板表面である。工業用ダイヤモンドパウダーによる研磨により無数の傷が生じていることが分かる。また、Fig.17(b)は基板表面に合成された多結晶ダイヤモンドであり、粒径 10 μm 程度の単結晶が一様に堆積していることが分かる。

5.2 Si(100)基板の表面処理-2

電気抵抗の温度依存性についての測定においては Si 基板の表面処理を変更している。

Table.5 は Si 基板の仕様表である。

Table.5 Si 基板の仕様表

抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	1.00~100.00
タイプ/ドーパント	N/P
厚さ (μm)	500.0~550.0
結晶方位	(100)

Table.5 より Si 基板にはリンがドーパされており、テスターにおいて抵抗を測ったところ $R_{\text{Si}}=50\Omega$ 程度であった。ADD の電気抵抗が Si 基板より大きい場合、Fig.18 のような問題が生じると考えられる。

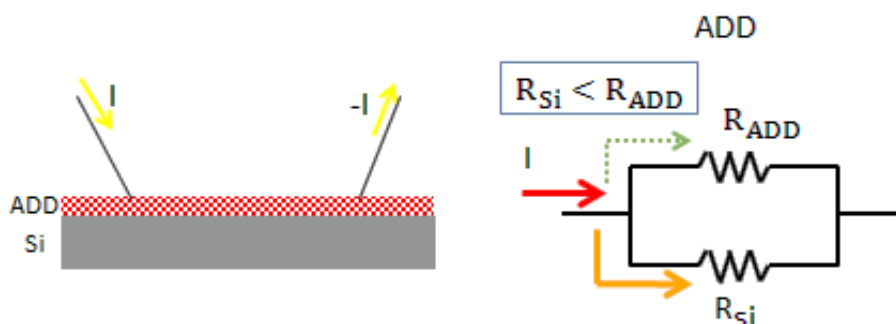


Fig.18 ADD の電気抵抗が Si 基板より大きい場合

このように、Si 基板の方に電流が流れてしまう可能性があり ADD 試料の電気抵抗を正確に測ることが難しい。そこで、Si 基板と ADD の間に絶縁体の層を作り Si 基板に電流が流れることを防ぐことにした。絶縁体は SiO_2 で、Si 基板をガスバーナーで 10min 程度あぶることで基板上に作った。 SiO_2 は電子デバイスにおいて絶縁層材料として最も実績があり、信頼性が高いものとして扱われてきている。また、色による膜厚の判定が容易であることが挙げられる (Table.6)。

Table.6 SiO₂膜の厚みと色の関係

SiO ₂ 膜の色	膜厚 (Å)
無色・灰色	100
薄い色彩感	300
茶色	500
青色	800
紫色	1000
青色	1500
緑色	1800
黄色	2100
橙色	2200
赤色	2500

SiO₂は膜厚が 1nm 以下になると漏れ電流が発生してしまうため、Table.6 より紫色以上が適していることが分かる。しかし、紫色から緑色までは色味がはっきりしないため黄色以上のものを使用した。

SiO₂膜を作製したことにより表面研磨の効果が弱くなってしまうため、試料作製の際には表面にβ-SiC粉末をエタノールで懸濁したものを塗布する。β-SiCは絶縁体であり、かつ閃亜鉛構造である。ダイヤモンドを作製する方法の一つにこれを核(種)としてダイヤモンドを成長させる種付け法として用いられる。

5.3 固体ターゲットによる ADD 試料の作製

固体ターゲットはアルミニウム粉末及びアルミニウムを含む化合物の粉末をリング状に圧縮成型した。Fig.19 に成型したターゲットと 5.1 で処理を行った Si 基板を設置した様子を示す。このアルミニウムは合成中に発生している水素プラズマによってプラズマ中に供給される。アルミニウムの供給の正確な過程は不明である。

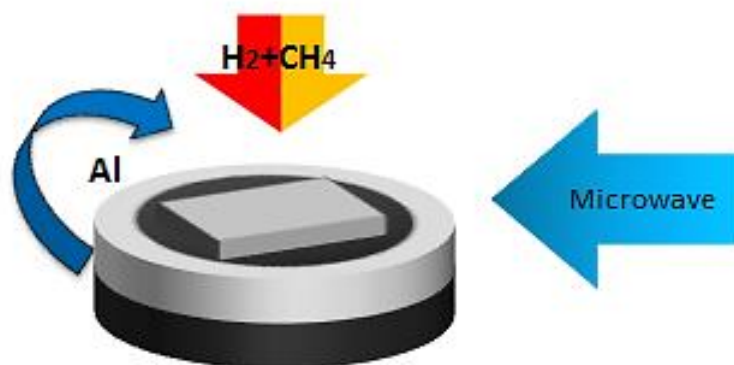


Fig.19 固体ターゲットによるアルミニウムの供給

供給過程として考えられるのは、水素プラズマによるスパッタである。プラズマ化した水素は非常に反応性が高く、水素プラズマ付近の物質を分解やイオン化させる。使用している粉末は粒径が小さく、表面積を大きくさせ水素プラズマによってイオン化されやすくしている。

固体ターゲットには水分やリング状に成型する際に用いたエタノールが付着しているために還元雰囲気中で熱処理する必要があり、ダイヤモンド合成前に水素プラズマ中で 30min 程度処理を行っている。固体ターゲットを水素プラズマにより処理を行うことで Si 基板にターゲットからの汚れが付着することを防ぐことができる。処理後のターゲットは硬化しておりリング成型時よりも密度が上昇、均一化していると考えられる。密度が均一化したことでプラズマ中に供給されるアルミニウムの量もリング表面で均一になっていると考えられるため、試料中でアルミニウムの濃度の不均一が生じにくくなっていると考えられる。また、リング成型時に使用したエタノールや付着している炭素源を水素プラズマが分解・除去するためグラファイト成分の抑制ができると考えられる。

6. 作製試料の分析方法

MPCVD装置でアルミニウムソース固体ターゲットを用いて作製したADD試料のドーパの有無の評価には顕微レーザーラマン分光計によるラマンスペクトルを用いた。また、ADDのC-1s、C-2p、Al-1s、Al-2p、Al-3pの電子状態の観測にはEPMAとESCAを用いた。

6.1 ラマンスペクトルによる試料の評価

物質に振動数 ω_0 の光を入射したとき、その散乱光には振動数 ω ずれたものが存在する。この散乱光は物質中の格子振動（フォノン）により入射光が散乱されたことで生じており、振動数が ω 高くなったもの（ $+\Delta\omega$ ）をアンチストークス光、低くなったもの（ $-\Delta\omega$ ）をストークス光と呼ぶ。これらの散乱光はラマンスペクトルと呼ばれる。振動数が変わらず、透過したものをレイリー散乱光と呼ぶ。Fig.20にラマンの概要を示す。

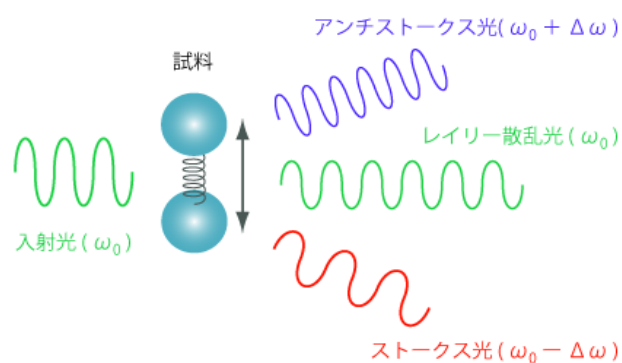


Fig.20 ラマンスペクトルの様子

ラマンスペクトルはフォノンにより生じており、ラマンスペクトルにより物質中のフォノンの状態を解析することが可能である。また、振動数のずれ ω は物質固有の値であるため、物質の同定などにも用いられている。実際のラマン分光ではアンチストークス光をラマンスペクトルとして用いる。使用する入射光には可視光の単色レーザーが用いられ、今回の測定では波長 532.5nm のグリーンレーザーを用いた。可視光領域のフォノンの運動量は逆格子空間の Γ 点（運動量が0）付近に対応するため、ラマンスペクトルでは Γ 点の光学フォノンを観測している。ダイヤモンドは基本格子中に2個の原子が存在し、その対称性から6個の振動モードが存在する。（光学モードが3個、音響モードが3個）。ダイヤモンドの Γ 点付近ではFig.2のように3つの光学モードが縮退しており、得られるラマンスペクトルは一本のピークとなる。実際にノンドーパのダイヤモンドは 1332cm^{-1} に非常に鋭いピークを持つ。しかし、不純物や格子の欠陥が存在する場合には、これらによりダイヤモンドのフォノンが影響を受けることでピークシフトやブロードになることがある。

ホウ素がドーパされた BDD の場合にはピークは低波数側へシフトし、同時にブロードになる。Fig.21 のホウ素濃度の異なる BDD のラマンスペクトルを示す。

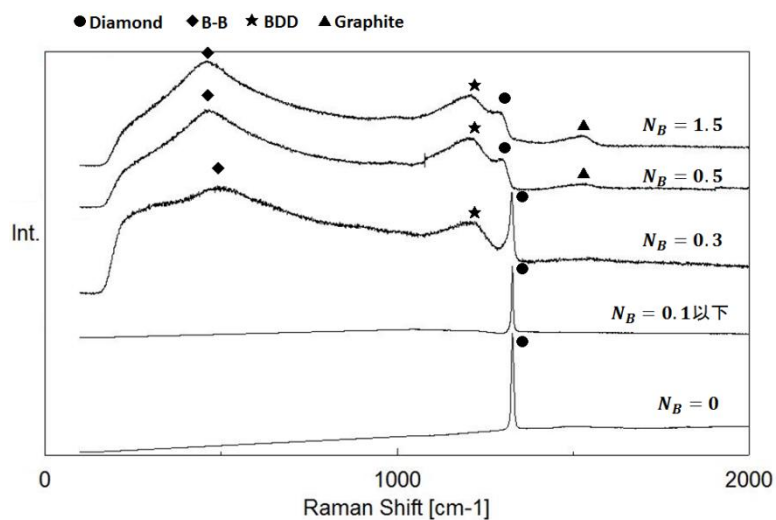


Fig.21 ホウ素ドーパによるダイヤモンドのラマンスペクトルの変化

Fig.21 よりダイヤモンドのピークがホウ素ドーパにより影響を受けて高いドーパ量になるほど低波数側へシフトし、ブロードになっている。また、ホウ素ドーパによっていくつかのピークが増えていることが確認できる (◆と★)。500cm⁻¹ 付近のピークはホウ素間の結合によって生じていると考えられている。また、1200cm⁻¹ 付近のピークはホウ素ドーパによって結晶性が乱れたことによりΓ点以外のフォノン (L 点) が観測されるように立ったために生じていると考えられている。ADD も同様にダイヤモンド中にアルミニウムがドーパされた場合このような変化が観られるはずである。

6.2 EPMA による試料中のカーボン、アルミニウムの電子状態の解析

EPMA(Electron Probe Micro Analyzer)は加速した電子を測定試料に照射し、その際に発生する特性X線を観測することで試料中の構成元素を特定する定性分析、構成元素の組成比を特定する定量分析が可能である。また、走査型電子顕微鏡も搭載しており、SEM像と定性分析の結果を用いて試料中の元素分布を特定する面分析も行うことが可能である。Fig.22 に EPMA の概要を示す。

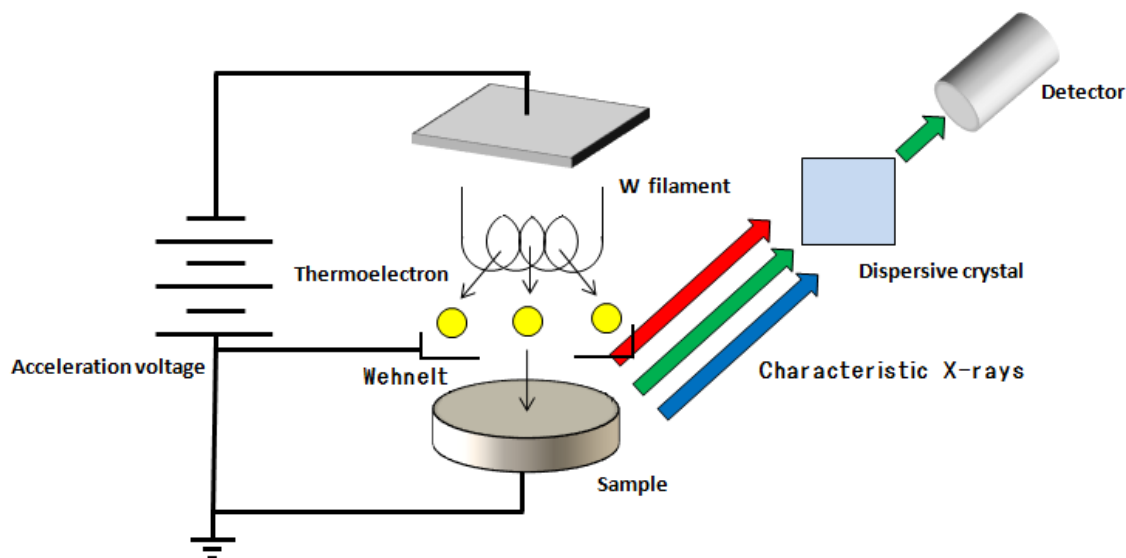


Fig.22 EPMA を用いた元素分析

試料に照射する電子を発生させるためには W や LaB₆ のフィラメントが用いられるが、本研究では W のフィラメントを用いた。これは、LaB₆ フィラメントに比べ取り扱いが簡単であり、比較的大きな電流値が得られるためである。電流を流すことで W フィラメントを加熱し、熱電子を発生させる。この電子をフィラメントと試料間に印加した電場により加速して試料に照射する。この電子により試料中に含まれる元素特有の波長を持つ特性X線が発生する。この特性X線は回折格子を用いた分光結晶により波長分解した後に、ディテクターに入射することで各波長の強度を電流値として出力する。

2013年10月より EPMA が更新され電子銃の機構が W フィラメントを用いた熱電子銃からショットキー電界放射電子銃 (FE) に変更された。FE 電子銃の特徴は熱電子銃に比べ電子源の大きさ、電子源の明るさなどが優れている点である。しかし、FE 電子銃で安定した動作を得るためには超高真空環境が必要になる。

特性 X 線は Fig.23 のような機構で発生する。加速された電子が試料中の原子に衝突すると、原子の内殻電子を弾き飛ばすことがある。内殻電子が弾き飛ばされると内殻軌道に空きが発生し、外殻電子が内殻軌道に遷移する。この際に内殻軌道と外殻軌道のエネルギー差に相当する波長を持つ電磁波が特性 X 線として放射される。ADD を構成するカーボンやアルミニウムは外殻軌道の 2p 軌道の電子が内殻の 1s 軌道に遷移する際に $K\alpha$ 線を生じる。電磁波を生じる光学遷移は方位量子数が異なる軌道間でしか生じないため、カーボンとアルミニウムの 2s から 1s への遷移では電磁波の放射はされず、熱エネルギーが格子振動を介して放出される。Fig.24 に特性 X 線の種類を示す。

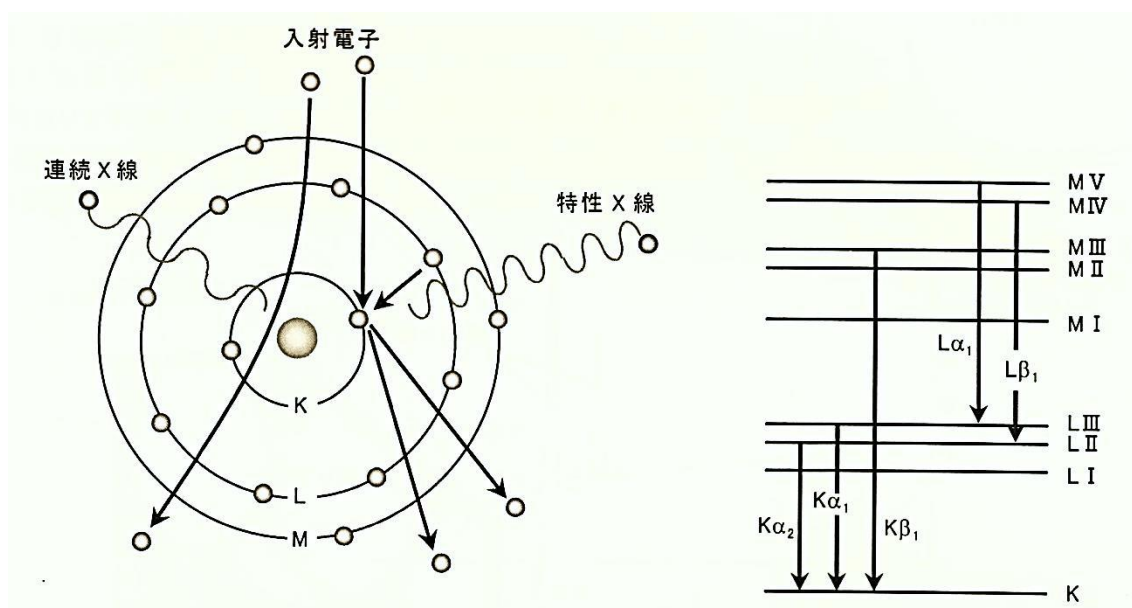


Fig.23 特性 X 線の発生機構

Fig.24 特性 X 線の種類

特性 X 線の波長は単体と化合物で変化することがある。また、単体であっても同素体のように原子同士の結合が変化している場合も同様である。これは科学的な結合の変化により内殻や最外殻の電子状態が変化していることによる。Fig.25 に金属アルミニウムとアルミニウムの化合物である炭化アルミニウムと酸化アルミニウム (Al_2O_3) の Al- $K\alpha$ 線を示す。

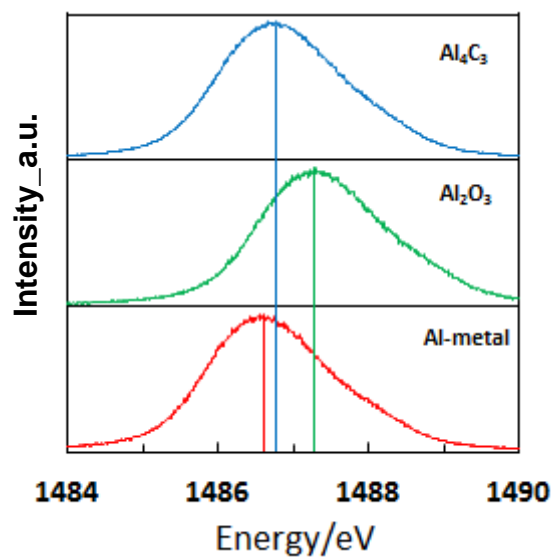


Fig.25 EPMA による Al-K α 線の観測

Fig.25 よりアルミニウムの結合の変化により Al-K α 線のピーク位置に変化が生じていることが確認でき、金属アルミニウムに比べて Al₄C₃ や Al₂O₃ は低エネルギー側にシフトしている。このシフトは結合の変化により Al-1s、Al-2p のエネルギー準位が変化していることが原因である。本研究では EPMA を用いて ADD 中のアルミニウムの電子を解析する。また、標準試料の C-K α 線及び Al-K α 線を用いて試料中のアルミニウム濃度を見積もる。

6.3 ESCA による試料中のカーボン、アルミニウムの電子状態の解析

ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) は試料表面に照射した X 線により生じた光電子の運動エネルギーを解析することで試料中の構成元素を特定する定性分析、構成元素の組成比を特定する定量分析が可能である。また、装置内部に Ar イオンによるエッチング機構を備えており、試料深さ方向の定性、定量分析が可能である。Fig.26 に ESCA の概要を Fig.27 に電子の占有状態の遷移を示す。

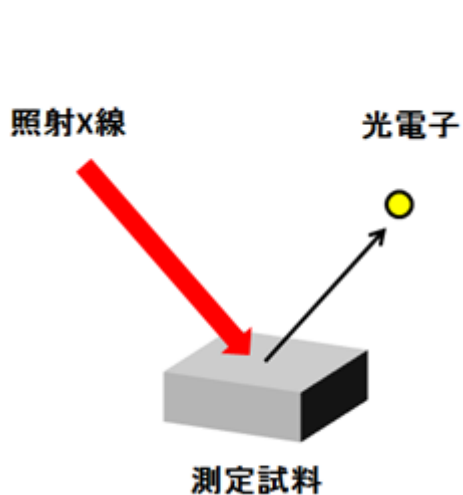


Fig.27(a)

Fig.27(a) 照射 X 線による光電子の放出

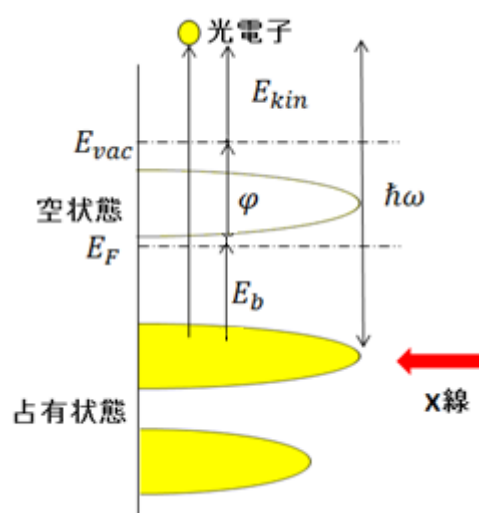


Fig.27(b)

Fig.27(b) 電子の占有状態からの遷移

6.4 冷凍機による ADD 試料の電気抵抗測定

本測定は D 棟 1 階 UEC パスポートで使用されている GM 冷凍機を用いて試料を室温から 4K までの電気抵抗の温度変化を測定した。冷凍機及び測定機について Fig.28 に示す。測定は四端子法を用いた。端子付けを Fig.29 に示す。

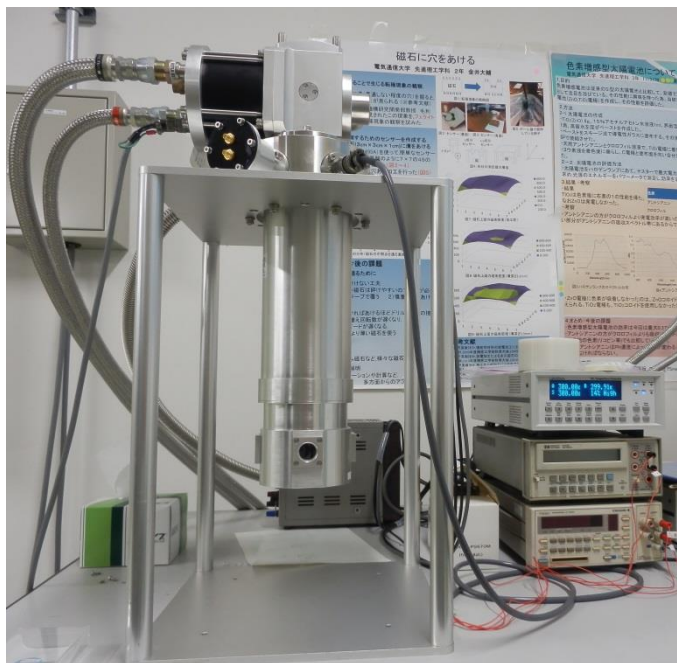


Fig.28 GM 冷凍機と抵抗測定器

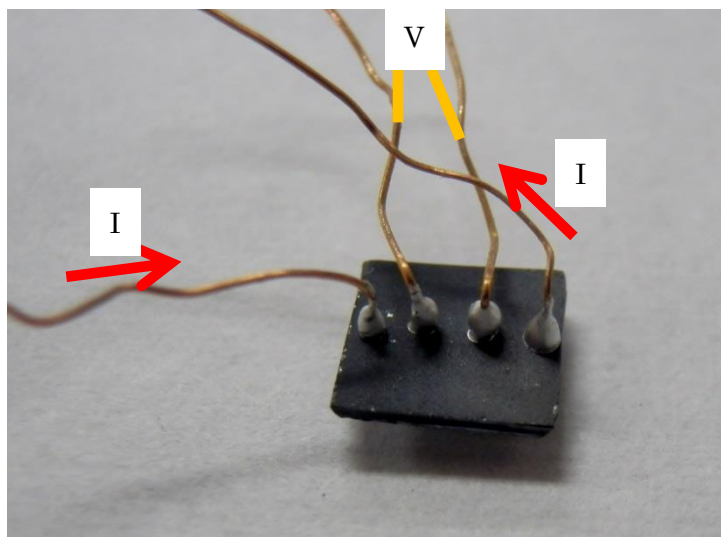


Fig.29 四端子付け

7.実験結果

アルミニウム粉末を固体ターゲットをとした ADD 試料の作製 (7.1 章) と AlB_2 を固体ターゲットとした ADD 試料 (7.2 章) を MPCVD 装置で作製した。作製試料は顕微レーザーラマン分光計、EPMA、ESCA により測定を行った。

7.1 アルミニウム粉末を固体ターゲットとした ADD 試料の作製

バルクでの報告例のない ADD の作製条件を探るため、アルミニウムソースとしてアルミニウム粉末、酸化アルミニウムを用いて ADD 試料を作製した。Table.7 に試料の作製条件を示す。

Table.7 試料作製条件

試料名	Target	電源出力/W	圧力/Torr
A	-	1200	90
B	Al	900	90
C	Al_2O_3	900	90
D	Al: Al_2O_3 =3:10	900	90
E	Al: Al_2O_3 =3:10	1000	90

試料名	CH_4 流量/SCCM	H_2 流量/SCCM	合成時間/h
A	2	100	8
B	2	100	8
C	2	100	8
D	2	100	8
E	2	100	8

試料 A はアルミニウムをドーピングしていないノンドーピングダイヤモンドである。試料 B はアルミニウム粉末のみ、試料 C は Al_2O_3 粉末のみをリング状に圧縮成型しアルミニウムソースとして用いた。試料 D と E はアルミニウム粉末と Al_2O_3 を質量比 3:10 で混ぜ合わせたものをアルミソースとして用いた。カーボンソースであるメタンガスと希釈用の水素ガスの流量比と作製時間は固定で行った。

7.1.1 顕微レーザーラマン分光計による ADD 試料の評価

これらの試料を顕微レーザーラマン分光計で測定することで Fig.30 のラマンスペクトルを得た。

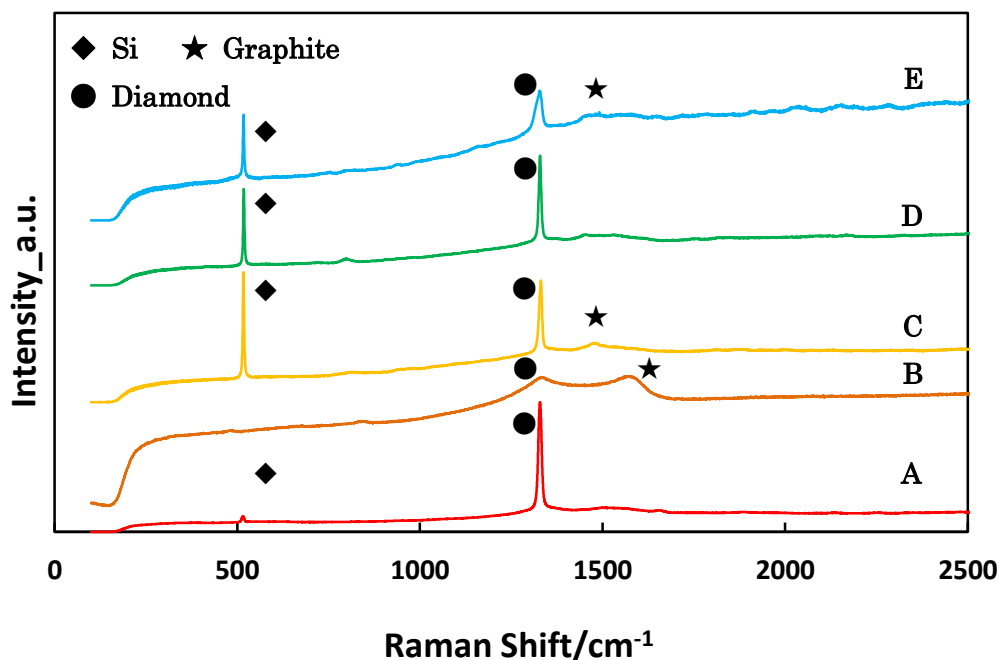


Fig.30 作製した ADD 試料のラマンスペクトル

試料 B よりダイヤモンドがほとんど成長していないことが分かる。また、グラファイトの成分も観られるもののピークの強度が低いことから、こちらもあまり合成されていないと考えられる。使用したアルミニウムのみターゲットを X 線回折で測定したところアルミニウムのほとんどが炭化し Al_4C_3 になっていた。これからターゲットであったアルミニウムはプラズマ中でカーボンと結合し炭化してしまったことと、原因は不明だがアルミニウムはダイヤモンドの合成に悪い影響を与えてしまうことが分かった。原料を Al_2O_3 に変えた試料 C はダイヤモンドのピークに変化がなく、試料作製中に Al_2O_3 が分解されなかったと考えられる。

そこで試料作製中に分解されない Al_2O_3 をアルミニウム粉末と混ぜ合わせたものをターゲットとして用いることでアルミニウムがダイヤモンドの成長を阻害しない上にドーブされる条件を見積もり、試料 D と E を作製した。試料 D よりアルミニウムが含まれているにも関わらず Al_2O_3 と混ぜ合わせることで試料 B のようにならずダイヤモンドが成長した。次に装置出力を上げ、アルミニウムの分解を促進させた試料 E はダイヤモンドのピーク形状に変化が観られる。ダイヤモンド中に何かしらの不純物がドーブされたことを示唆しており、試料 E について EPMA でアルミニウムの特性 X 線について観測を試みた。

7.1.2 EPMA による Al-K α 線の観測

電子線の加速電圧を 20kV に固定して EPMA により Al-K α 線の測定を行った。Fig.31 に試料 E の Al-K α 線を示す。

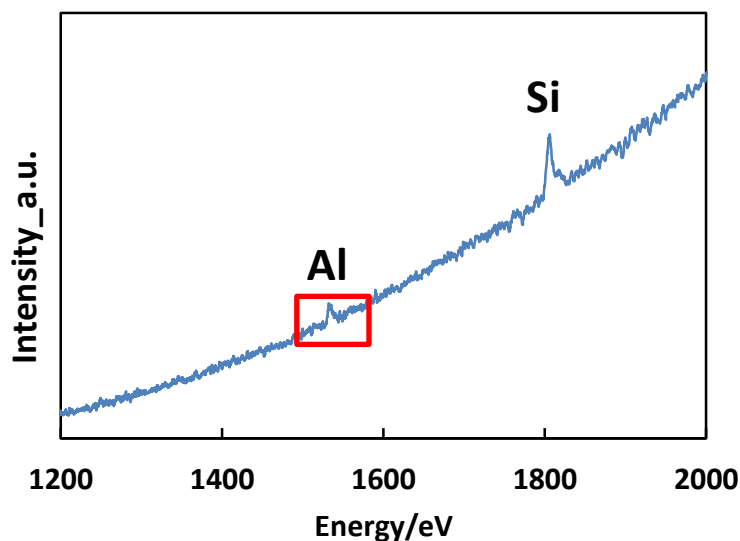


Fig.31(a) EPMA による Al-K α 線の観測

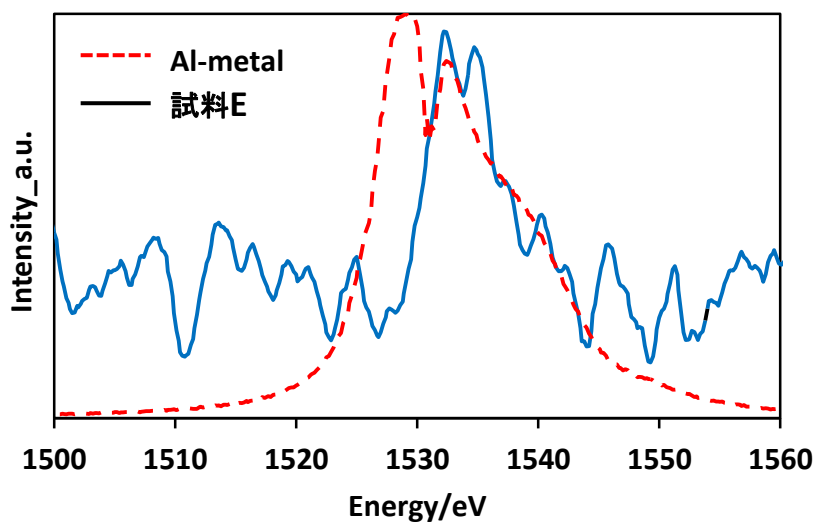


Fig.31(b) 試料 E と金属アルミニウムの Al-K α 線

Fig.31(a)より 1530eV 付近にアルミニウムの Al-K α 線を観測した。また、金属アルミニウムの Al-K α 線と比較を行った Fig.31(b)より試料 E に含まれるアルミニウムが金属とは違った結合状態にあることが分かる。よって、ラマンスペクトルより基板 Si、ダイヤモンド、

グラファイト以外にピークが観られないことと EPMA から Al-K α 線が観測されたことからアルミニウムがダイヤモンドにドーピングされたと考えられる。

試料中の C-K α 線の測定も行い 2 つの測定結果から EPMA にて半定量的にアルミニウムの濃度を見積もったところ $N_{Al} = 0.0040 \text{ at\%}$ でありドーピングされた濃度は非常に少ない。金属アルミニウムと比べてエネルギーがシフトしているように観られるが、定量的な議論をすることは困難であると考えられる。また、アルミニウムと Al₂O₃ の混合比や作製条件を変化させたがアルミニウムのドーピング量は大きく変化せず、試料面内のアルミニウムのドーピング濃度の均一性が無く再現のよい試料が作製できなかった。そこで、アルミニウムのソースとなるターゲットを変更した。

7.2 AlB₂を固体ターゲットとした ADD 試料の作製

7.1 よりアルミニウム粉末と Al₂O₃ の混合ターゲットではダイヤモンド中へのアルミニウムのドーピング量を増やす事は困難だった。そこで、新たなアルミニウムソースとしてアルミニウム粉末とアモルファスホウ素の混合物と AlB₂ を用いた。本研究室の先行研究よりアモルファスホウ素を固体ターゲットとして BDD の作製事例があり^[15]、ホウ素がダイヤモンドにドーピングされる過程においてアルミニウムも同時にドーピングされることを期待した。作製した ADD のアルミニウムのドーピング量は EPMA より 0.6~3.0 at% であった。また、EPMA よりすべての試料からはホウ素は検出されず、ホウ素がドーピングされていないと考えられる。

Table.8 に試料の作製条件を示す。

Table.8 試料作製条件

試料名	$N_A/at\%$	N_A/cm^{-3}	Target
F	0.6	1.1×10^{23}	Al:B=1:2
G	0.8	1.5×10^{23}	AlB ₂
H	2.1	3.7×10^{23}	AlB ₂
I	3.0	5.3×10^{23}	AlB ₂

試料名	電源出力/W	圧力/Torr	CH ₄ 流量/SCCM	H ₂ 流量/SCCM
F	1000	90	1.0	100
G	1000	50	0.6	100
H	1000	50	1.0	100
I	1000	60	0.6	100

試料 F はアルミニウム粉末とアモルファスホウ素を混合したものである。これを用いたところ、試料 E ($N_{Al} = 0.0040 at\%$) に比べアルミニウム濃度が格段に大きくなっていることが分かる。試料 G~I はアルミニウムとホウ素の比の再現性を高めるために同じ比率である AlB₂ をターゲットとした。これより、バルクでの高濃度 ADD 作製が可能になった。

7.2.1 顕微レーザーラマン分光計による ADD 試料の品質の評価

試料 F~I を顕微レーザーラマン分光計で測定することで Fig.32 を得た。

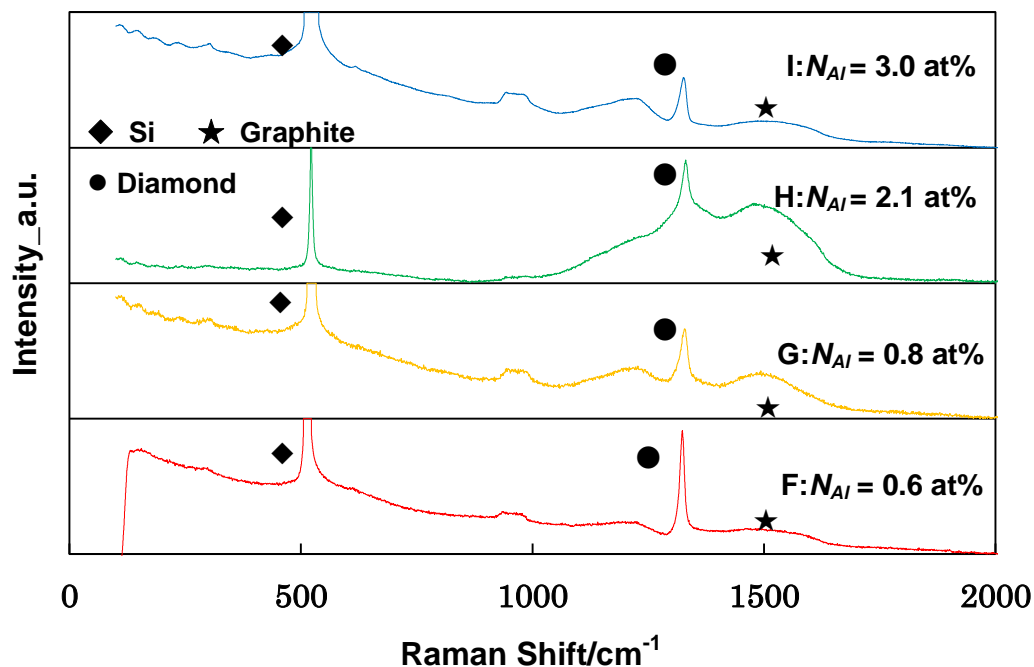


Fig.32 作製した ADD 試料のラマンスペクトル

試料 E に比べすべての試料においてダイヤモンドのピーク形状に変化が観られる。1200cm⁻¹ 付近に新たなピークが観られ、これは不純物のドーピングによりダイヤモンドの結晶性が乱れたことによりΓ点以外に L 点が現れている。Fig.33 にダイヤモンドのピークの拡大図を示す。Fig.33 よりダイヤモンドのΓ点がノンドーピングの 1332cm⁻¹ に比べ低波数側にシフトしている。試料 C についてはグラファイトの成分が他に比べ大きいため、その影響を受けてピークシフトが抑えられてしまっていると考えられる。試料 C を除けばアルミニウムのドーピング量の増加に伴い L 点のピークが大きくなっていることもわかる。

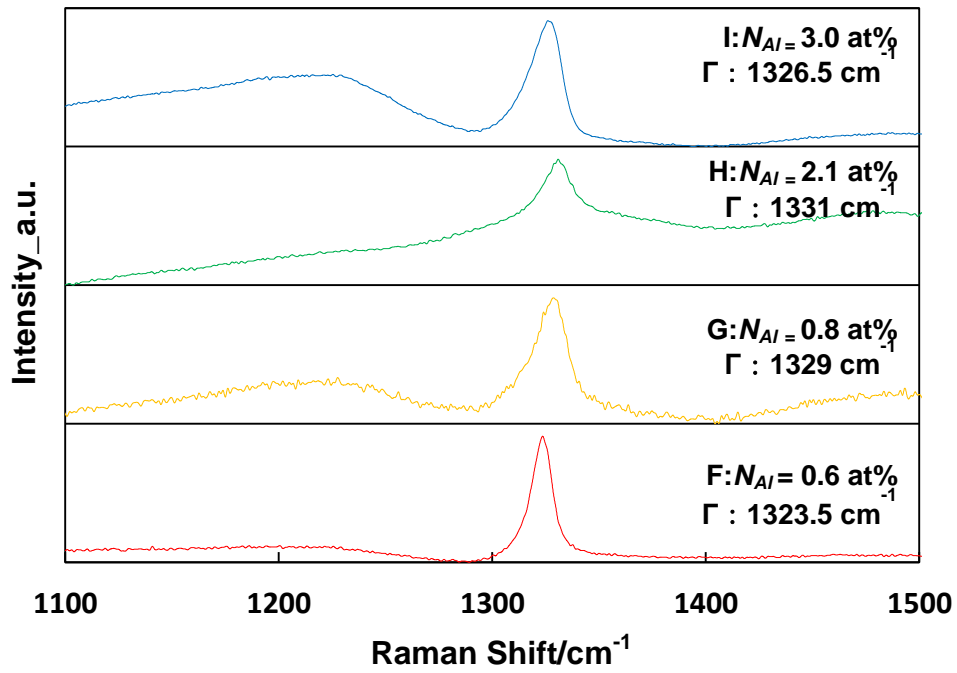


Fig.33 ダイヤモンドのピークの拡大図

次に作製した試料の品質の評価を行う Fig.34 は試料作製中に発生する可能性のあるアルミニウムの炭化物 (Al_4C_3) と酸化物 (Al_2O_3) との比較である。

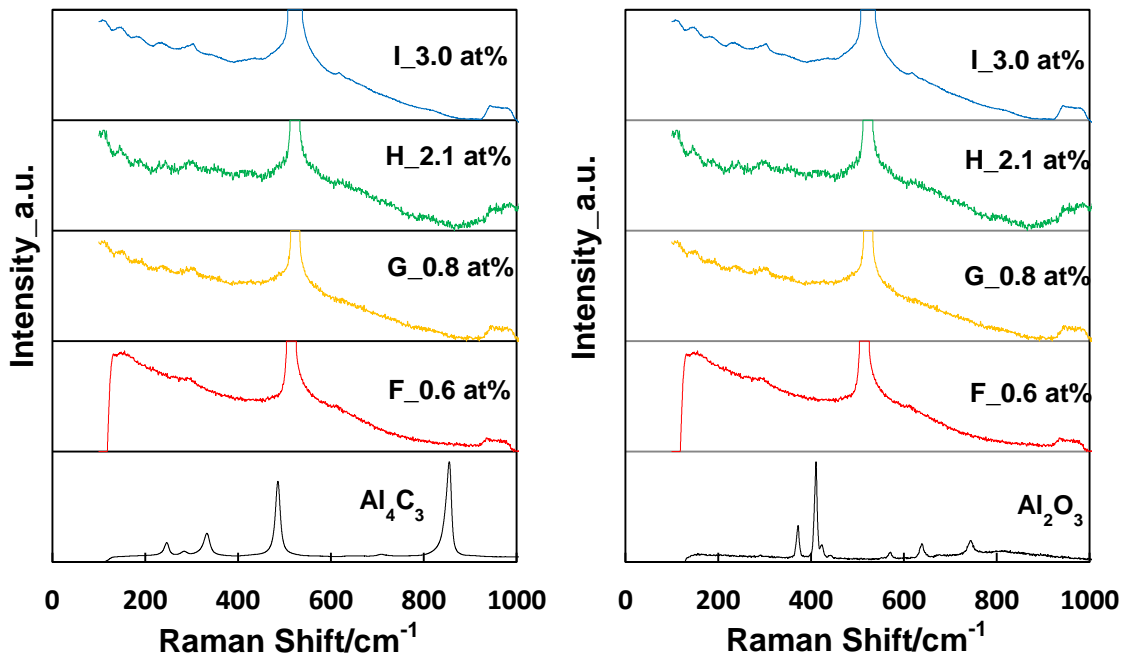


Fig.34 作製試料の品質の評価

作製中に発生するアルミニウムの炭化物や酸化物のもつ固有ピークと各試料のピークは重ならず試料中にあることが分かる。これより、EPMA や ESCA など観測されるアルミニウムの電子状態は炭化物や酸化物ではなくダイヤモンド中にドーピングされたものを観測することが十分可能である。

7.2.2 EPMA によるアルミニウムの電子状態の解析

定性分析を行いすべての試料からアルミニウムが検出された。また、ターゲットに含まれるホウ素は検出されなかった。特性 X 線のエネルギーから ADD (試料 F) と金属アルミニウム、 Al_2O_3 、 Al_4C_3 の比較を行った。Fig.35 に各試料の特性 X 線の比較を示す。

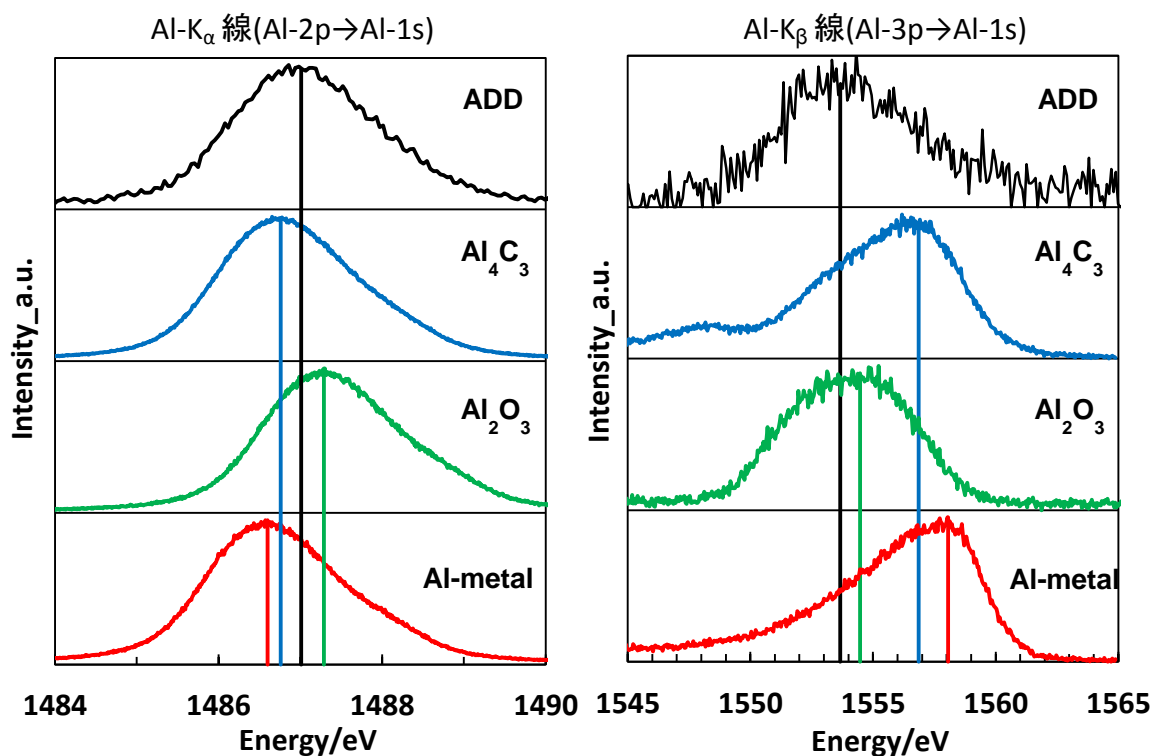


Fig.35 EPMA により観測した Al の特性 X 線

観測した特性 X 線より ADD が金属及び炭化物や酸化物と異なっている。金属アルミニウムに比べ ADD の Al-K α 線は高エネルギー側にシフトしており、Al-2p から Al-1s の遷移の幅が大きくなっている。また Al-K β 線は低エネルギー側にシフトしており、Al-3p から Al-1s の遷移の幅が小さくなっていることが分かる。

次に試料 F~I のアルミニウムのドーパ量の増加に伴い Al-K α 線と Al-K β 線の変化について Fig.36 と Fig.39 に示す。

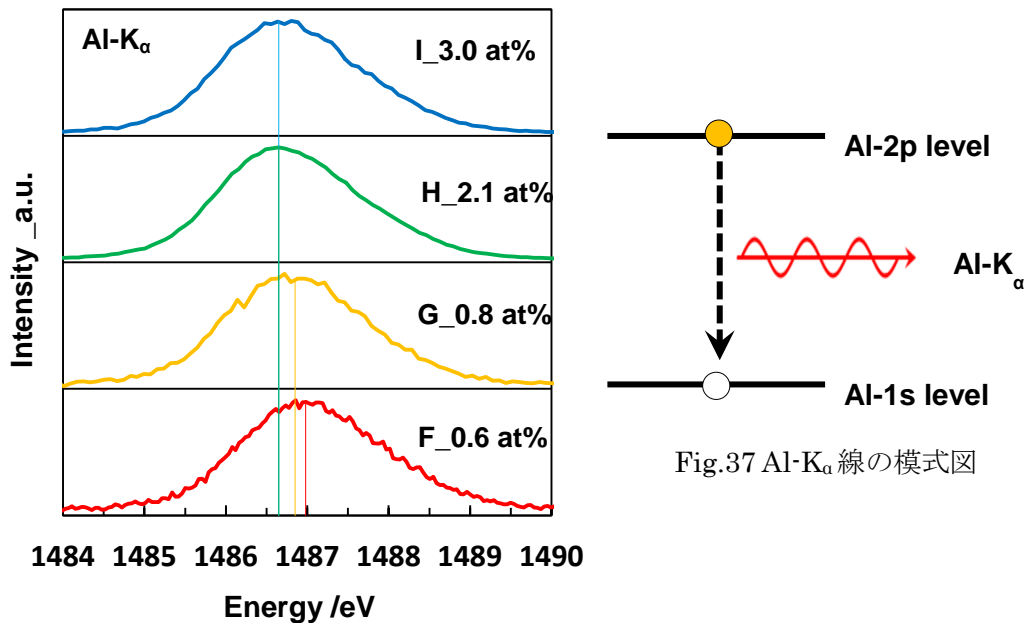


Fig.36 各試料の Al-K α 線

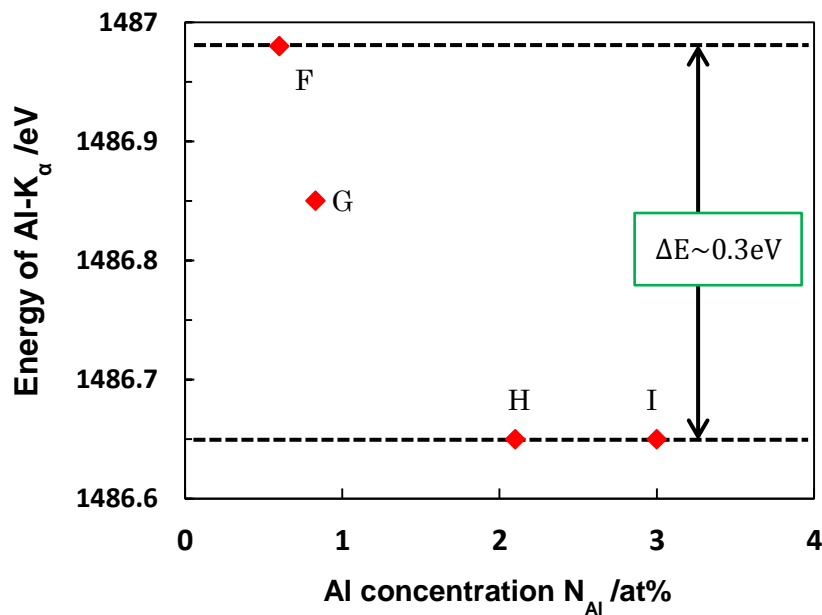


Fig.38 各試料の Al-K α 線のエネルギーと濃度変化

Fig.36 は各試料の Al-K α 線である。アルミニウムの濃度が増えるに伴いピーク位置が低エネルギー側にシフトしていることが分かる。また、Fig.38 はピークの位置をプロットした図である。アルミニウム濃度が増えるに伴うエネルギーの変化は $\Delta E = 0.3 \text{ eV}$ 程度である。これよりアルミニウム濃度が上昇するに従い、Al-2p から Al-1s の遷移の間隔が 0.3eV 程度

狭くなっていることが分かる。これは Al-2p 準位が深くなった、または Al-1s 準位が浅くなったことを意味する。しかし、Al-1s、Al-2p のどちらの準位が動いているかわからない。また、Fig.36 より Al-K α 線の半値全幅は濃度による変化が観られない。これは Al-1s や Al-2p の準位の幅は広がっていないことを意味する。

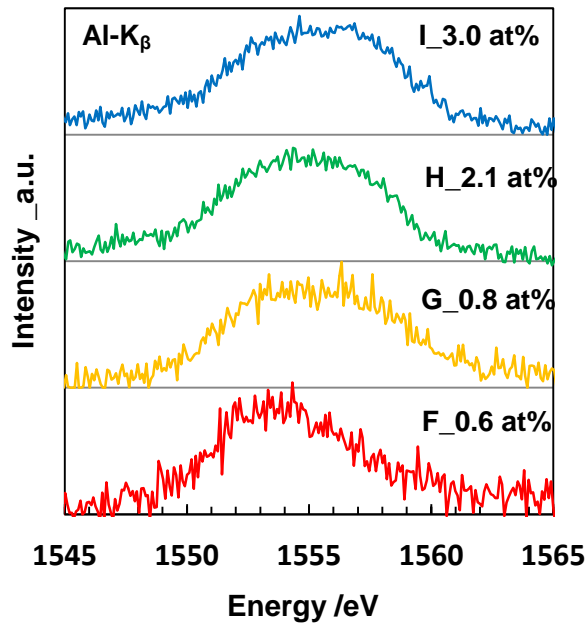


Fig.39 各試料の Al-K β 線

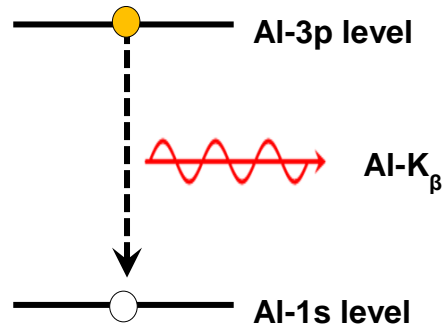


Fig.40 Al-K β 線の模式図

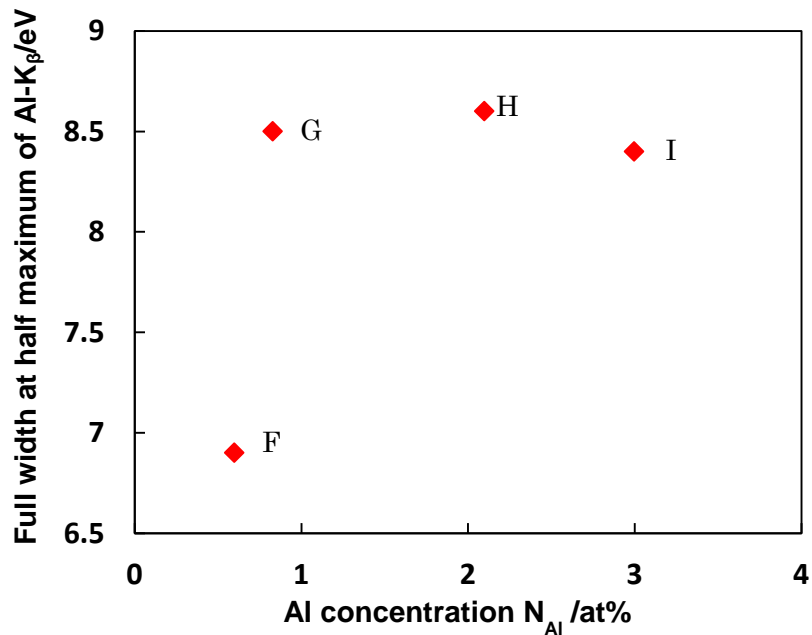


Fig.41 各試料の Al-K β 線の半値全幅と濃度依存性

Al-K β 線は Al-K α に比べてピークが明確ではない。しかし、アルミニウム濃度が増えるに従いピークの重心位置が高エネルギー側にシフトしている。これは Al-3p と Al-1s の遷移の間隔が広がっていることを意味する。Fig.41 は Fig.39 の各ピークの半値全幅と濃度依存性

である。Al-K α 線に比べ Al-K β 線は半値全幅が広く、アルミニウム濃度上昇に伴う半値全幅の増加が観られる。これは Al-1s や Al-3p の準位の幅が広がっていると考えられる。しかし、Al-K α 線の半値全幅が濃度による変化が観られないので、Al-1s 準位の幅は広がっていないことが分かっている。よって Al-K β 線は Al-3p の準位の幅が広がっていると考えられる。

7.2.3 ESCA によるアルミニウムの電子状態の解析

ESCA では X 線源に Mg-K α 線 (E=1234.1 eV) を用いて金属アルミニウム、酸化物、ADD (EPMA と同様に試料 F) の Al-2p の光電子スペクトルを観測する。また、金属アルミニウムは物理研磨と Ar ビームエッチングにより表面酸化膜の除去を行った。Al₂O₃ は絶縁体であるため、中和銃により電子ビームを照射しチャージアップの抑制を行った。ADD はチャージアップによる光電子スペクトルのピークシフトが確認されないため、電気伝導性は高いと考えられる。Fig.42 に観測した Al-2p の光電子スペクトルを示す。

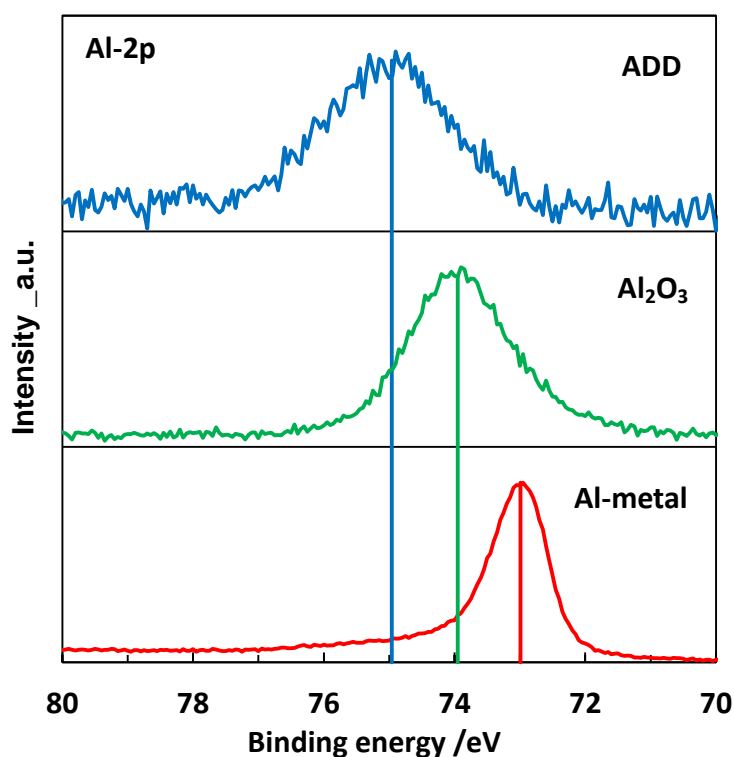


Fig.42 ESCA により観測した Al-2p の光電子スペクトル

Al-2p の光電子スペクトルが金属アルミニウム、酸化物と異なる。また、Al-2p の上の準位のフェルミ面近傍の Al-3s や Al-3p が影響を受けていると考えられる。

次に試料 F~I の光電子スペクトルを観測し、それぞれの Al-2p の結合エネルギーについて Fig.43 に示す。

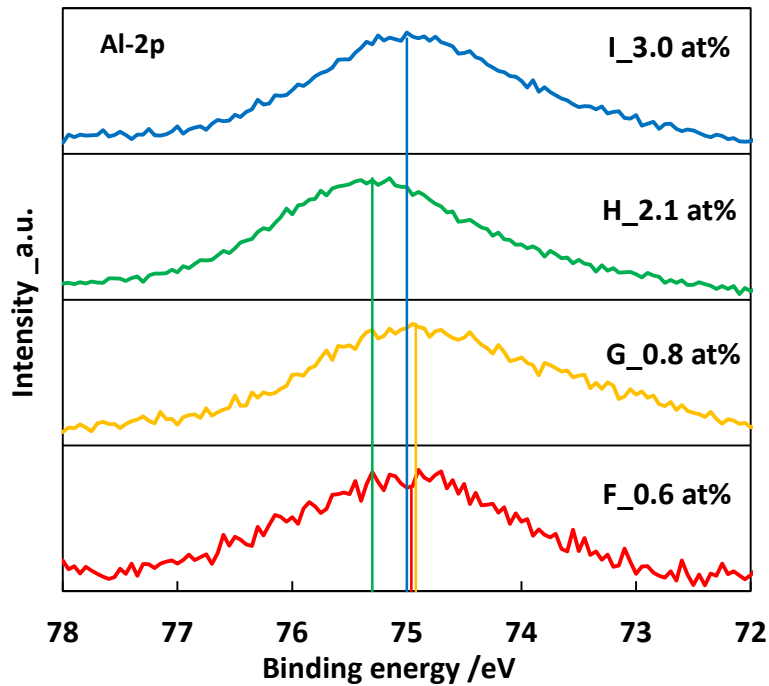


Fig.43 各試料の Al-2p の結合エネルギー

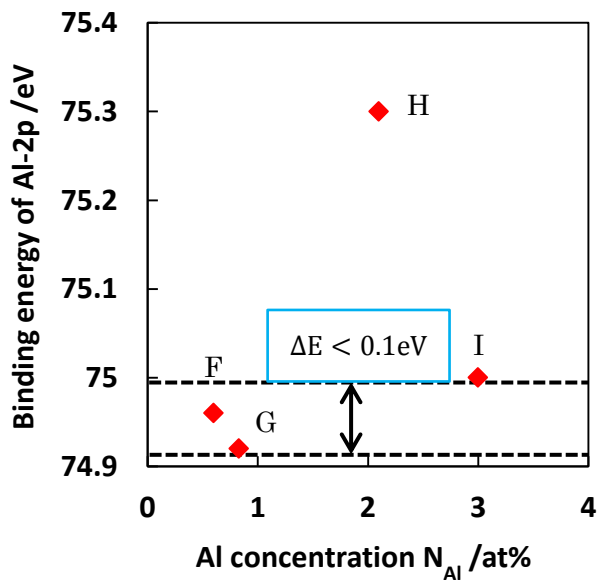


Fig.44 各試料の結合エネルギーの濃度変化

Fig.43 よりピーク位置と濃度についてプロットしたものが Fig.44 である。これより、試料 H が大きくずれており、この点を除いて考える。濃度上昇に伴う結合エネルギーの変化は 0.1 eV 以下である。Fig.36 の Al-K α 線の濃度によるエネルギーの変化が 0.3 eV だった。ESCA より、濃度変化による Al-2p の準位のエネルギーはほとんど変化していない。従って、Al-1s の準位が変化している（浅くなっている）ことを示唆している。

7.2.4 EPMA、ESCA より予想されるフェルミ面近傍の Al-3p の電子状態

各準位と特性 X 線には Fig. 45 の関係がある。各特性 X 線のエネルギーと光電子の結合エネルギーと次式より Al-3p 準位の結合エネルギーを再構成する。以下に各プロファイルの関係を示す。

$$J_{3p}(E) = J_{1s}(E) - J_{k\beta}(E) \\ = J_{k\alpha}(E) + J_{2p}(E) - J_{k\beta}(E)$$

$J_{k\alpha}(E)$: Al-K α (2p \rightarrow 1s) スペクトル(EPMA)

$J_{k\beta}(E)$: Al-K β (3p \rightarrow 1s) スペクトル(EPMA)

$J_{2p}(E)$: Al-2p の光電子スペクトル(ESCA)

$J_{1s}(E)$: Al-1s の光電子スペクトル($=J_{k\alpha} + J_{2p}$)

$J_{3p}(E)$: Al-3p の光電子スペクトル($J_{1s} - J_{k\beta}$)

特性 X 線・光電子スペクトルの各プロファイルを畳み込み積分より再構成を行った。

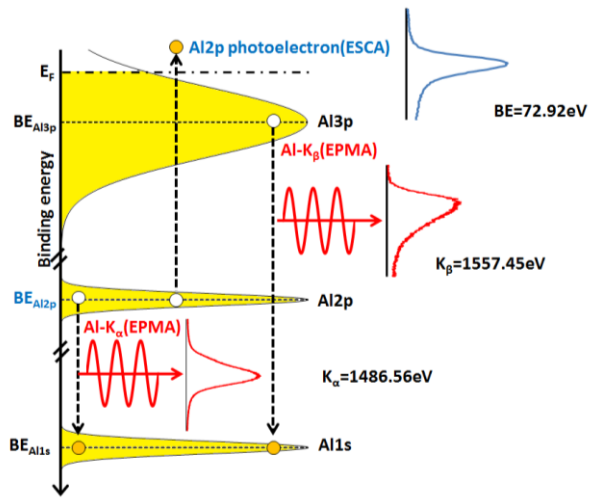


Fig.45 Al のエネルギーダイアグラム

アルミニウムの特性 X 線 (Al-K α と Al-K β)、光電子スペクトル (Al-2p) のプロファイルを畳み込み積分より Al-3p の形状を再構成したものが Fig.46 である。計算した各プロファイルは面積で規格化を行った。

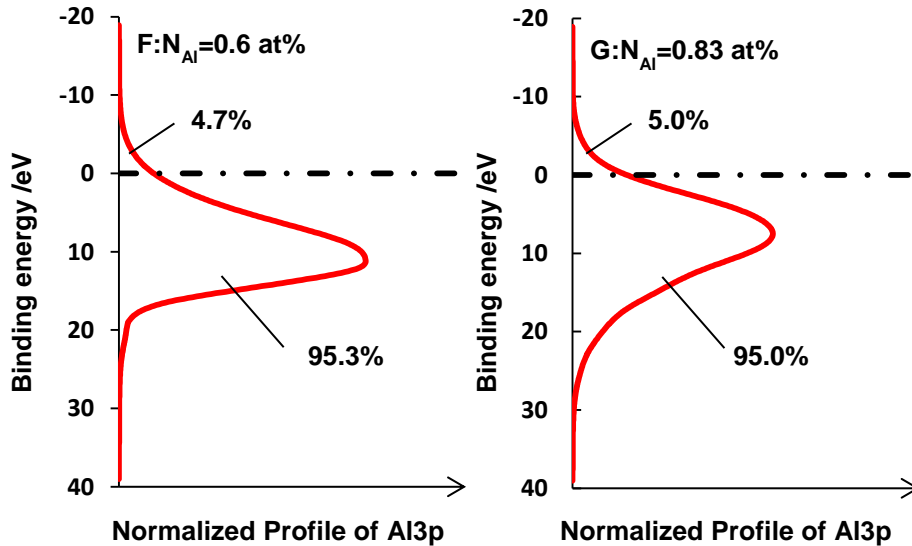


Fig.46 EPMA 及び ESCA から予想される Al-3p

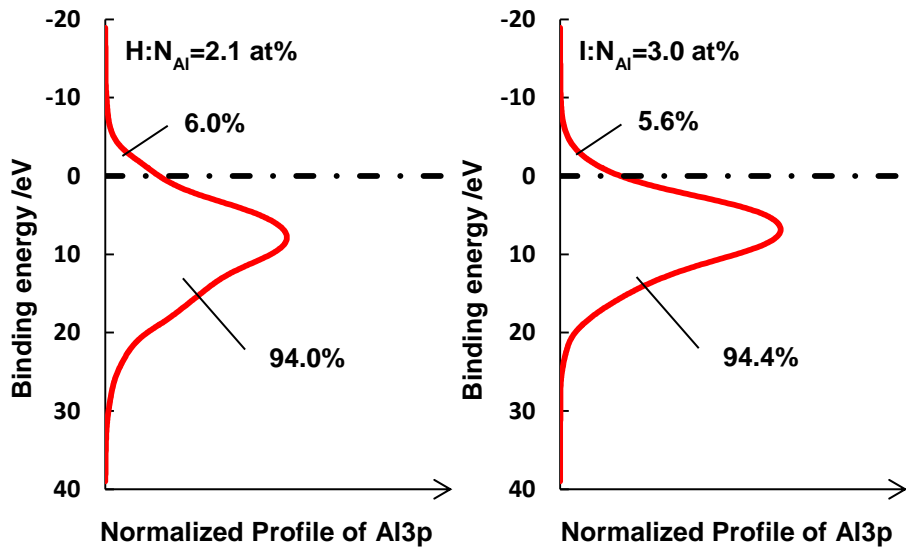


Fig.46 EPMA 及び ESCA から予想される Al-3p

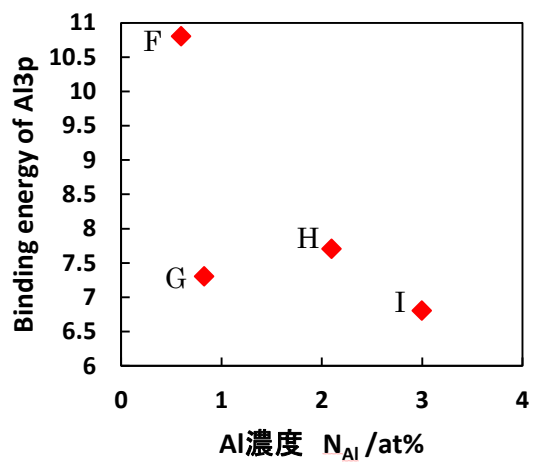
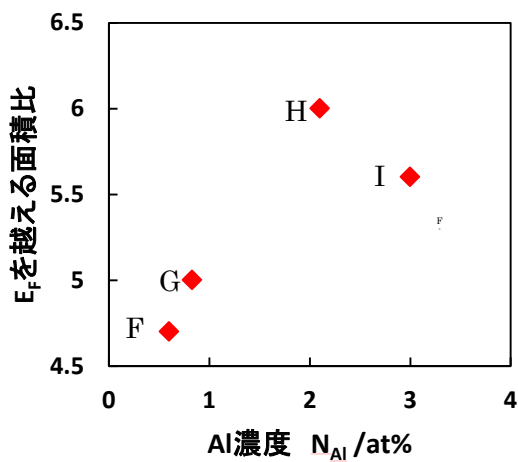


Fig.47 濃度による E_f を越える面積比の変化 Fig.48 濃度による結合エネルギーの変化

Fig.46 より、すべての試料で Al-3p の一部がフェルミ面にかかっており試料が金属化していることが分かる。Fig.47 は Fig.46 のピークからフェルミ準位を越える面積比をプロットしたものである。アルミニウムの濃度が上昇するにつれてフェルミ準位を超える面積の割合が大きくなっていることが分かる。また、Fig.48 は Fig.46 のピークの重心をプロットしたものである。アルミニウムの濃度が上昇するにつれてピークの重心位置がフェルミ準位に寄っていることが分かる。これより ADD 試料に金属絶縁体転移が生じていることと濃度上昇に伴い ADD は、より金属的になっていることが分かる。

7.2.5 ADD の電気抵抗と温度依存性

7.2.4 より作製したすべての試料が金属的になっている事が確認できた。また、電気抵抗測定用に新たに試料を作製した。作製条件を Table.9 に示す。

Table.9 試料の作製条件

試料名	N _{Al} /at%	Target	電源出力/W	圧力/Torr
J	2.3	AlB ₂	1000	60
K	1.5	AlB ₂	1000	50

CH ₄ /SCCM	H ₂ /SCCM	合成時間/h
1.00	100	10
1.00	100	8

試料のアルミニウムのドーパ量については EPMA を用いて見積もった。測定は 300K から 4K までの温度変化に対しての抵抗測定を行った。Fig.49 に電気抵抗の温度変化について示す。

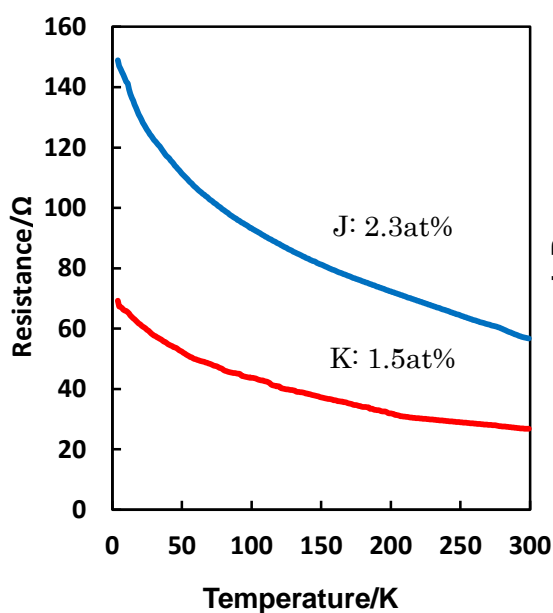


Fig.49 電気抵抗の温度依存性

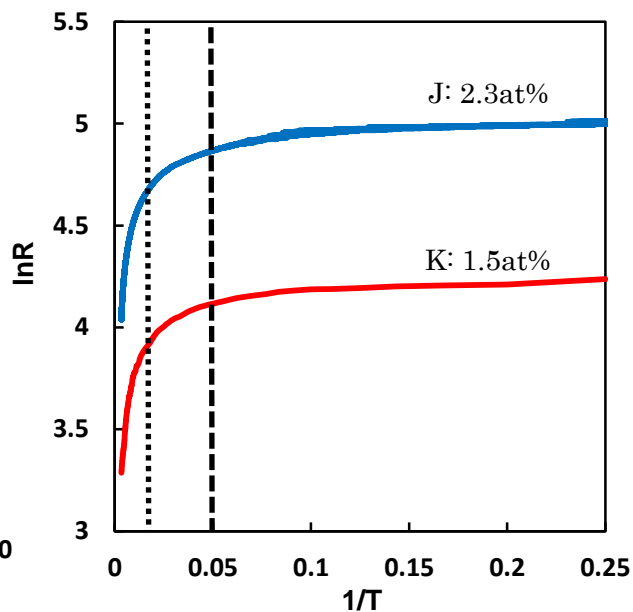


Fig.50 試料の活性化エネルギー

Fig.49 より作製した ADD は温度低下に伴い抵抗が大きくなっており、半導体的な振る舞いをしていいることが分かる。アレニウス則から試料の活性化エネルギーを求めるために横軸を温度に対して 逆数、縦軸に抵抗の自然対数にとったものが Fig.50 である。グラフより、

幾つかの傾きがあることが分かる。そこで、高温域 (300K~150K:点線) と低温域 (20K~4K:破線) について接線を引き、傾きから活性化エネルギーを求める。その結果は Table.10 に示す。

Table.10 ADD の活性化エネルギー

試料名	N _{Al} /at%	高温域/meV	低温域/meV
J	2.3	12.7	0.0264
K	1.5	7.87	0.0275

ダイヤモンドや BDD の活性化エネルギーはそれぞれ 5.5eV、0.37eV であり ADD はそれに比べ非常に小さい値であるといえる。Table.10 より室温付近の最大活性化エネルギーが 10meV 程度のオーダーで非常に小さく、Al3p がフェルミ準位にかかっている結果と矛盾しない。また、室温 (300K) の熱エネルギーが 26meV で同程度である。

Fig.46 の Al3p の結果からアルミニウム濃度上昇に伴い ADD は、より金属的になると分かっているが電気抵抗測定ではそうならない。これは試料の品質に問題があると考えられる。Fig.51 に試料 J、K のラマンスペクトルを示す。

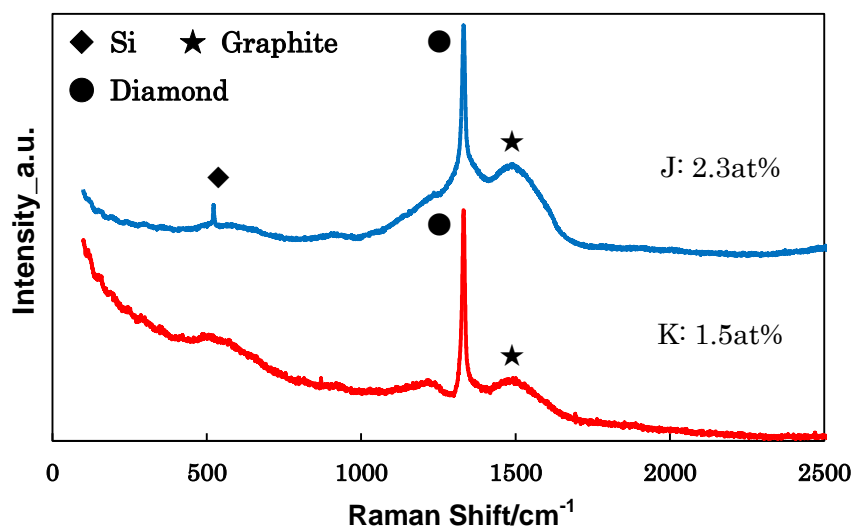


Fig.51 抵抗測定に用いた試料のラマンスペクトル

Fig.51 より Si (基板)、ダイヤモンド、グラファイト以外にピークは観られない。しかし、試料 K に比べ試料 J はグラファイトが多く出来てしまっていることが分かる。今回測定された電気抵抗は ADD とグラファイトの重ね合わせであり、グラファイトが多いと ADD 本来の電気抵抗を得られない。従って、試料 J はこの場合において品質が悪いと考えられる。今後は、試料 K ほどグラファイトを抑制した ADD で電気抵抗測定を行う必要がある。

8.まとめ

バルクでの ADD の作製に成功した。EPMA の C-K α 線と Al-K α 線の測定結果より、今回作製をした ADD のアルミニウムのドーパ量は 0.6~3.0 at% だった。EPMA の Al-K α 線の観測から Al-K α 線はアルミニウム濃度の上昇に従って低エネルギー側にシフトしていることから Al-1s と Al-2p の各エネルギー準位は変化していると考えられる。これは、ADD 中のアルミニウムがカーボンと結合することにより Al-1s のエネルギー準位が浅くなったか、Al-2p のエネルギー準位が深くなった可能性がある。

ESCA による Al-2p の測定結果より、アルミニウム濃度上昇に伴うエネルギーの変化があまり観られなかった。このため、アルミニウム濃度による Al-K α 線のエネルギーの変化はアルミニウム濃度のより ADD 中の Al-1s のエネルギー準位が浅いほうに変化していることが要因であると考えられる。また、フェルミ面近傍の Al-3p 準位の電子状態を予想したところ Al-3p 準位の一部がフェルミ面にかかっており、金属絶縁体転移が生じていることを示唆している。この結果より BDD と同様に不純物ドーパにより生じたキャリアとダイヤモンドのフォノンとの電子格子相互作用により ADD が BCS 超伝導体となる可能性を示している。

ADD の電気抵抗測定より試料の温度変化による電気抵抗の振る舞いを観測したところ ADD は半導体的な振る舞いを示しており、ADD が金属絶縁体転移している結果と矛盾しているようだが BDD も同様であり (Fig.13)、試料の活性化エネルギーは非常に小さいことから Al3p の結果と矛盾しない。また、4K までの温度領域では ADD の超伝導は確認できなかった。今後はさらに高濃度な試料の作製及び電気抵抗測定を行い金属的な振る舞いを観測、ADD の超伝導の観測することが課題である。

9.参考文献

- [1] H. Kamerlingh Onnes, Akad. Van Wetenschappen **14**, 113 (1911)
- [2] W. Meissner and R. Ochsenfeld, Naturewissen **21**, 787 (1933)
- [3] J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrieffer, Phys. Rev. **108**, 1175 (1957)
- [4] E. A. Ekimov, et al., Nature **428** (2004) 542.
- [5] T. Yokoya, et al., Nature **438** (2005).
- [6] E.B. Lombardi, et al., Diamond & Related Materials **17** (2008) 1349.
- [7] ダイヤモンドの物性
H.B.ノビコフ 編/藤田英一 監訳/細見暁・久下修平 共訳/オーム社
- [8] 理科年表 平成 15 年
国立天文台 編纂/丸善株式会社
- [9] キittel固体物理学入門
宇野良清・津屋昇・新関駒二郎・森田章・山下次郎 共訳/丸善
- [10] 物質科学の基礎 物性物理学
溝口正 著/裳華房
- [11] Akihiro Kawano, et al., Phys. Rev. B **82**, 085318 (2010).
- [12] Jin Nakamura, et al., Phys. C **470**, S671 (2010).
- [13] Yoshiyuki Takano, et al., Diamond and Related Materials **14**, 1936 (2005).
- [14] Tomonori SHIRAKAWA, et al., Journal of the Physical society of Japan **76**, 014711(2007).
- [15] Masaki Mori, 修士論文 (2011)

10.謝辞

本研究に際して、様々なご指導いただきました中村仁先生、浅井吉蔵先生、梶沢栄基先生に感謝いたします。また、4年次から研究の進め方や考察の仕方をご指導いただいた森雅樹さん、佐伯洋祐さん、大和雅俊さん、中村敦さんに感謝いたします。研究室での生活を共にした小原健太君、山崎健君、大石亘君、佐藤拓哉君及び4年生や浅井研究室の皆さんありがとうございました。私は夜間出身ということもあり、昼間の人たちに比べ面識がない人がほとんどであったのでB4の研究室配属時は不安でしたが、温かく接していただきうれしかったです。

指導教員である中村先生、浅井先生には本当にお世話になりました。毎週の研究報告会での私の拙い報告に対してのコメントや考察を頂きました。私の研究、作業手法に対して様々な提案を下さり、それが行き詰った状態の突破に繋がりました。三年間の研究生生活で数多くの貴重な経験を積むことができました。また、研究以外のゼミ合宿や懇親会の席ではいつも興味深いお話を聴かせていただきました。私の学生からの視点も交えながら教師、研究者、年長者などの立場からのご意見は新鮮でした。

先輩方からは実験器具や測定装置の使い方から、データの解析など、研究を進めていく上で欠かせない多くのことをご指導いただきました。ダイヤモンド班の森さんからは研究に関して多くのご助言を頂きました。また、森さん、佐伯さん共に趣味が近いこともあり研究の合間によく雑談相手になって頂きありがとうございます。

中村研究室同期の小原君、山崎君には本当にお世話になりました。2人ともGIC班でしたが、研究について話を聞いてくれ、アドバイスを頂きました。充実した楽しい研究生生活を送れたのも2人のおかげです。ありがとうございました。