

## 目次

|                                     |    |
|-------------------------------------|----|
| 1 序論                                | 3  |
| 1.1 ダイヤモンド超伝導                       | 3  |
| 1.2 研究目的                            | 6  |
| 2 実験基礎知識                            | 7  |
| 2.1 ダイヤモンドの物性                       | 7  |
| 2.1.1 ダイヤモンド                        | 7  |
| 2.1.2 ダイヤモンドの分類                     | 8  |
| 2.1.3 ダイヤモンドの結晶構造                   | 9  |
| 2.1.4 ダイヤモンド中の熱伝導率                  | 10 |
| 2.1.5 ダイヤモンド中の電気伝導                  | 12 |
| 2.1.6 不純物置換によるダイヤモンドへのキャリアの供給       | 14 |
| 2.1.7 ダイヤモンドの磁氣的性質                  | 16 |
| 2.2 超伝導物質の特性                        | 17 |
| 2.2.1 超伝導による電気抵抗 0                  | 17 |
| 2.2.2 超伝導によるマイスナー効果(完全反磁性)          | 19 |
| 2.2.3 外部磁場による超伝導状態の消失と消失による超伝導物質の分類 | 20 |
| 2.3 BDD における超伝導                     | 21 |
| 2.3.1 ダイヤモンドでの超伝導の発見                | 21 |
| 2.3.2 BDD の超伝導転移温度のボロン濃度依存性         | 23 |
| 2.4 ダイヤモンドの合成法                      | 24 |
| 2.4.1 高温高压合成法                       | 24 |
| 2.4.2 マイクロ波プラズマ化学気相成長法(MPCVD 法)     | 25 |
| 2.5 本研究室での先行研究                      | 26 |
| 2.5.1 MPCVD 装置を用いたノンドープダイヤモンドの合成    | 26 |
| 2.5.2 アモルファスボロンによる BDD 試料の作製        | 27 |
| 2.5.3 ラマンスペクトルによるボロン濃度の評価           | 28 |
| 3 実験結果                              | 30 |
| 3.1.実験条件                            | 30 |

|  |    |
|--|----|
| 3.2 TMB、メタンの流量比と試料中のボロン濃度依存性(実験 1)     | 31 |
| 3.3 実験 1 の結果考察                         | 31 |
| 3.4 TMB、メタン、水素の流量比のボロン濃度依存性(実験 2)      | 33 |
| 3.5 実験 2 の結果考察                         | 33 |
| 3.6 TMB をアセトンにより希釈し流す(実験 3)            | 34 |
| 3.7 実験 3 の結果考察                         | 34 |
| 3.8 TMB をアセトンにより希釈し流しメタン流量を変化させる(実験 4) | 36 |
| 3.9 実験 4 の結果考察                         | 36 |
| 4 まとめ                                  | 38 |
| 5 参考文献                                 | 39 |
| 6 謝辞                                   | 40 |

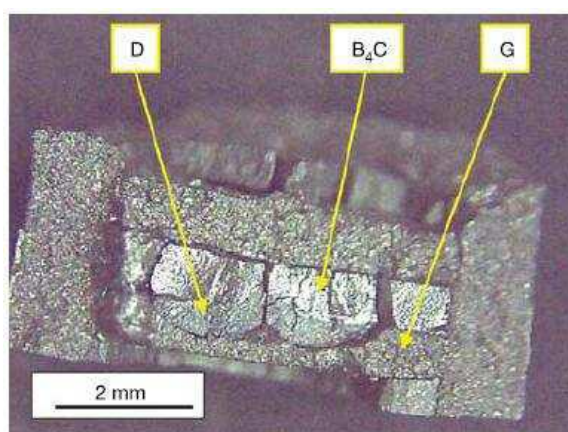
## 1 序論

### 1.1 ダイヤモンド超伝導体

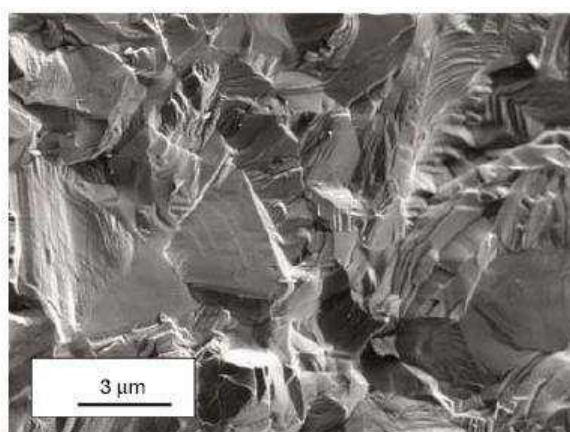
ダイヤモンドは高い屈折率を持つため、ブリリアントカットと呼ばれる加工により美しく輝く宝石として古くから多くの人々に知られている。しかしこの物質は宝石としてだけではなく、金属、石材加工用工具に工業用材料として利用されることも多く、その理由は物質の中で最高の硬度や熱伝導度を持つ(表 1-1) 非常に優れた物質であるためである。ダイヤモンドは強い絶縁性を示すことが知られているが、B や N などをドーピングすることで半導体として振舞うことが知られてきた(ボロン: p 型、窒素: n 型)。このような多くの性質から過去多くの研究がなされてきている。その中で 2004 年にロシアの Ekimov らによって高温高压合成法により作製された高濃度ボロンドープダイヤモンド(Boron Doped Diamond : BDD)(図 1-1)が、超伝導転移温度  $T_c=2.3\text{K}$  でゼロ抵抗を示す超伝導体であることが発見された(図 1-2) [1]。これらのことからダイヤモンドはドーピング濃度により絶縁体、半導体、さらには金属的に振舞う、多く特性を持つ興味深い物質であることがわかる。

表 1-1 ダイヤモンドと半導体の物性値

|               | Si  | GaAs | 3C-SiC | ダイヤモンド |
|---------------|-----|------|--------|--------|
| モース硬度         | 7   |      | 13     | 15     |
| 熱伝導率(W/m K)   | 150 | 50   | 490    | 2000   |
| エネルギーギャップ(eV) | 1.1 | 1.4  | 2.2    | 5.5    |
| デバイ温度(K)      | 645 | 630  |        | 2230   |



(1)



(2)

図 1-1 高温高压合成法により作製された BDD 試料 (1)光学写真 (2)SEM 像

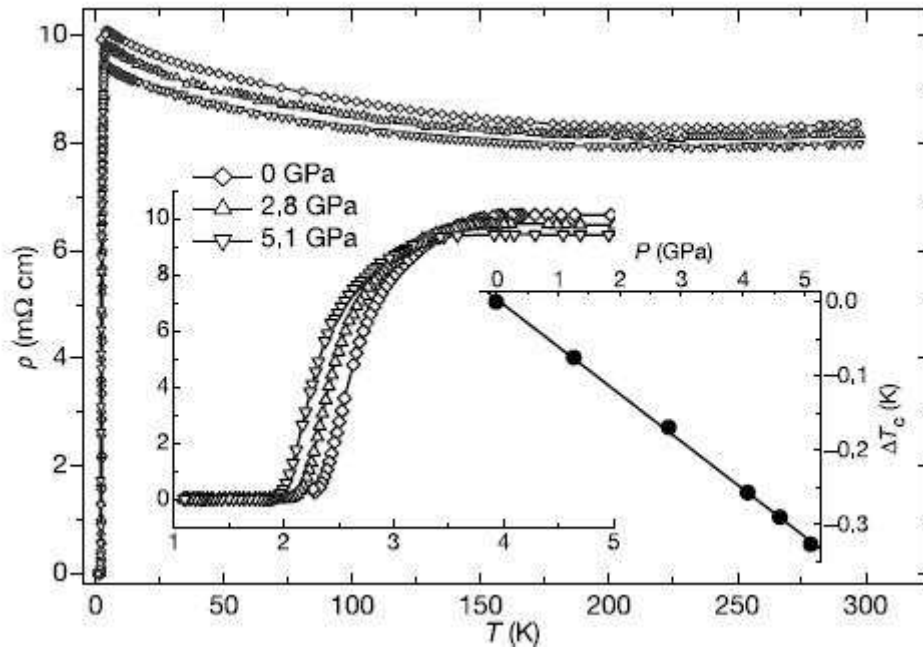


図 1-2 BDD の電気抵抗率の温度依存性

BDD 超伝導は、ダイヤモンドの持つ高い格子振動から BCS 的であることが期待され研究されている。高濃度試料では同位体置換効果による研究がなされており、BCS 的に振舞っているとされている(図 1-3)[2]。

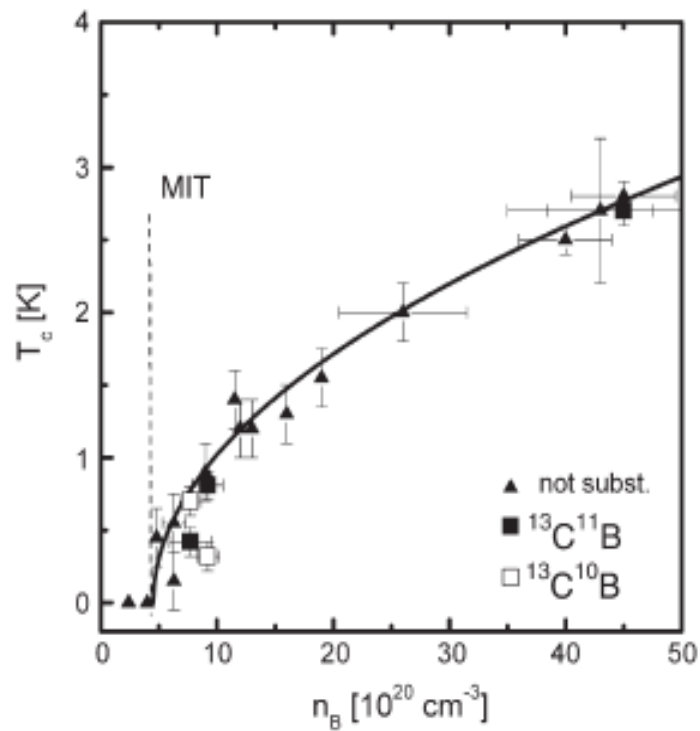


図 1-3  $T_c$  のボロン濃度依存性

また 3 次元で且つ不純物添加半導体程度のキャリアーK 近くの転移温度が実現するなど、超伝導発現機構の解明の観点からも興味深い物質である。しかし超伝導などの物性研究の目的では、高温高压合成法による BDD は質的にもサイズの的にも不十分であり、マイクロ波プラズマ CVD( Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition : MPCVD)法による試料作製が主流となってきた。

BDD はドーピングしたボロン濃度により  $T_c$  が高くなる傾向がみられる。しかし、MPCVD 法により作製したホモエピタキシャル BDD 薄膜の転移温度には、ボロン濃度の増加による  $T_c$  の上昇の他に、同じボロン濃度でも<100>成長したものと<111>成長した試料では  $T_c$  が大きく変化するという特徴が見られとても興味深い(図 1-4)[3]。

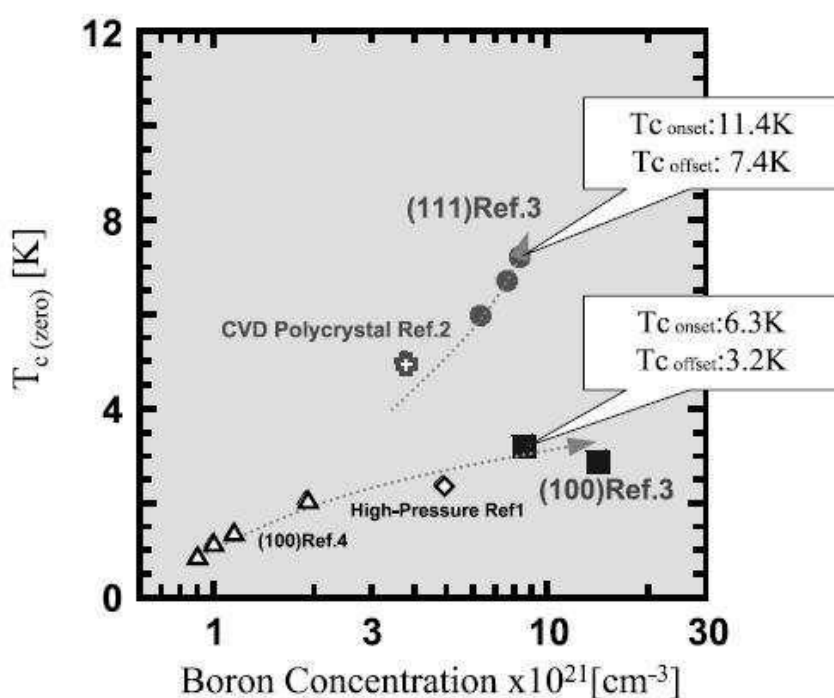


図 1-4 ホモエピタキシャル BDD 薄膜試料の  $T_c$  のボロン濃度依存性

## 1.2 本研究の目的

BDD の超伝導は基本的には BCS 理論で理解されている[2]が、ボロン濃度が低い試料ではこれに従わず。超伝導発現機構の解明には格子振動状態や電子状態の観測が有効な手段とされているが、そのためにはボロン濃度がよく制御されたグラファイトなどの炭素同素体不純物の無い BDD 試料の作製が不可欠である。

そこで本研究では BDD 超伝導物質の実験的研究に必要となる良質な BDD 試料を、無機材研型 MPCVD 装置を用い作製する。試料のボロン濃度の制御を行うために、ガスソースとしてトリメチルボレイト(TMB)を用い、BDD 試料作製の実験条件を探り系統的な試料作製に結び付ける。合成条件の確立後、高濃度 BDD 試料の作製を目指す。作製した試料のボロン濃度依存性による格子振動状態を観測することで BDD の超伝導出現に関する知見を得ることを目的とする。

## 2 実験基礎知識並びに実験方法

### 2.1 ダイヤモンドの物性

#### 2.1.1 ダイヤモンド

ダイヤモンドは物質中最高の高度を持ちさらには鋼の 2 倍以上の熱伝導率を持っており、切削工具や半導体実装工具、SAW(Surface Acoustic Wave：表面弾性波)フィルター、放熱基板(ヒートシンク)などが製品化されている。一方、高い絶縁破壊電界( $10^7$  V/cm)と電子・正孔移動度( $2000\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{C}$ )、広いバンドギャップ(間接遷移は  $5.5\text{eV}$ 、直接遷移は  $7.4\text{eV}$ )、負性電子親和力など、半導体デバイスや電子放出素子への応用の観点からもダイヤモンドは既存の材料に優る特性を示しており大変興味深い物質であることが知られている。例えばダイヤモンドの広いバンドギャップを活かした紫外線発光素子が実用化されれば、光ディスクの大容量化につながるなど、身近なものにも利用されることになる。また高い絶縁破壊電界と電子・正孔移動度を活かせば高速・省エネ」の環境調和型半導体素子としても有望である。

### 2.1.2 ダイヤモンドの分類

天然のダイヤモンドは含有する不純物により I a、I b、II a、II b の 4 つに分類される。窒素を多く含むものはタイプ I と呼ばれ、特に N を多く含む(10~5500ppm)ダイヤモンドは I a 型とされる。天然ダイヤモンドの約 98%はこれにあたる。I a 型より窒素の量が少なく(25~50ppm)、N がバラバラに含まれるものが I b 型とされ、全体の 0.1%以下しか産出されない。人口ダイヤモンドは空気中で製造するため、空気中の N を含みやや黄色を呈しており、I b 型に分類されている。

窒素が 10ppm 以下のダイヤモンドはタイプ II と呼ばれる。その中で不純物をほとんど含まない無色のものを II a 型といい、天然では 2%以下しか産出されない。B をわずかに(0.06ppm 以下)に含むダイヤモンドは II b 型と呼ばれ、青色を呈している。II b 型のダイヤモンドは自然界にはきわめて少なく 0.1%以下しか存在していない。



### 2.1.3 ダイヤモンドの結晶構造

ダイヤモンドは炭素のみで構成された物質である。ダイヤモンドはグラファイト、フラーレン、カーボンナノチューブなどと同様に炭素の同素体であるが、他の物質に比べ炭素間の共有結合が非常に強いという特徴が見られる。ダイヤモンドはダイヤモンド構造と呼ばれる構造をとる(図 2-1 (1))。この構造は二つの、炭素を面心立方格子(FCC: Face Center Cubic)に配置したものを、各方位に  $1/4$  だけずらし、組み合わせたものである。

また、この構造は正四面体の頂点と重心に炭素原子を配置した構造でもある(図 2-1 (2))。この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とも考えられる。

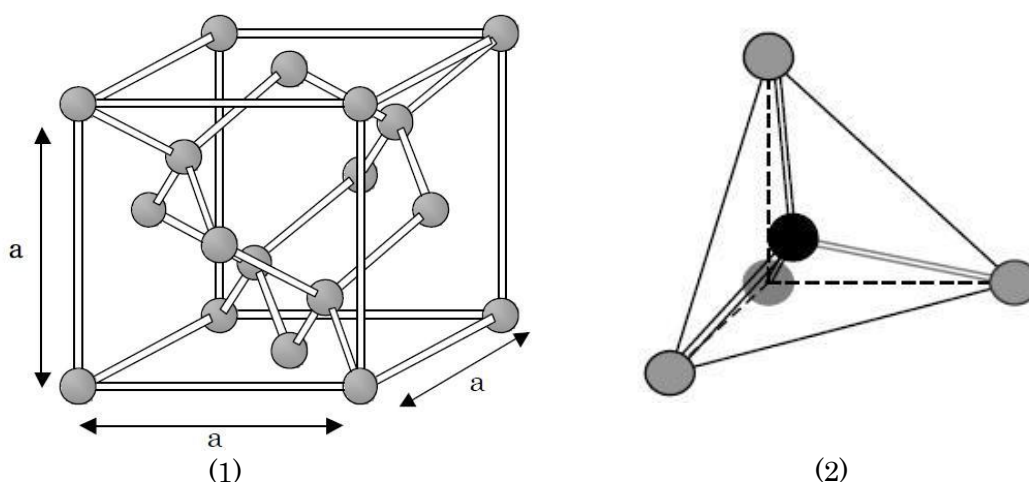


図 2-1 ダイヤモンド構造 (1)二組の FCC を組み合わせて見た時の構造  
(2) 正四面体の頂点と重心に炭素を配置した構造

ダイヤモンドの結晶構造をみると、炭素が $\{111\}$ 面に対して平行な層が並んでいることがわかる。この炭素の並ぶ層と層の間の結合力は他の方向の結合力に比べやや弱い。ダイヤモンドの硬度が高いにも関わらず層とは平行に割れやすく劈開性を示すのはこのことが理由である。

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理想的な結晶にひずみはなく、格子定数は  $a, b, c$  軸ともに  $3.56 \text{ \AA}$  である。また炭素間の結合長は  $1.54 \text{ \AA}$ 、結合角は  $109.38^\circ$  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。炭素原子には 6 個の電子が存在し、電子配置は  $1s^2 2s^2 2p^2$  となっており最外殻に 4 個の電子が存在している。しかし、ダイヤモンド結晶中の炭素原子の最外殻の電子配置は孤立原子の場合と異なり  $2s^1 2p^3$  と  $2s$  軌道の電子が  $2p$  軌道へ遷移する。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 つを用いて他の炭素原子と結合を形成することになる。 $2s$ 、 $2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$  軌道に存在する電子の波動関数をそれぞれ  $s$ 、 $p_x$ 、 $p_y$ 、 $p_z$  とする時、この結合は 4 つの波動関数の線形結合( $sp^3$  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。

#### 2.1.4 ダイヤモンド中の熱伝導率

固体中の熱伝導は伝導電子と格子振動(フォノン)が担い手となる。熱伝導率が高いとされる金属では伝導電子が、絶縁体などの伝導電子を持たない物質では格子振動が熱を伝える。表 2-1 にいくつかの物質の熱伝導率を示す[4][5]。

表 2-1 各物質の 0℃での熱伝導率

| 物質      | 熱伝導率 $k$ [ $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ] |
|---------|---|
| Au      | 319   |
| Ag      | 428   |
| Cu      | 403   |
| Diamond | ~2000   |
| Si      | 168   |
| Ge      | 67  |
| SiO2    | 1.4   |

Au、Ag、Cu は金属であるため電子による熱伝導である。Si、Ge は半導体であるため電子と格子振動のみによる熱伝導である。ダイヤモンドと SiO<sub>2</sub> は絶縁体であるので格子振動のみによる熱伝導である。表 2-1 より格子振動を担い手としたダイヤモンドの熱伝導率が圧倒的に高いことがわかる。これはダイヤモンド結晶中の格子振動数(フォノン振動数)が極めて高いことに由来する。Γ 点付近で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先にも述べたように炭素間の結合が非常に強い共有結合をしており、結合力も強い。またダイヤモンドを構成する炭素原子は、表 2-1 の他の原子に比べ軽減素である。このような理由からダイヤモンドは非常に高いフォノン周波数を持ち、高い熱伝導率を持つ。図 2-2 にダイヤモンドのフォノン分散曲線を示す[4]。

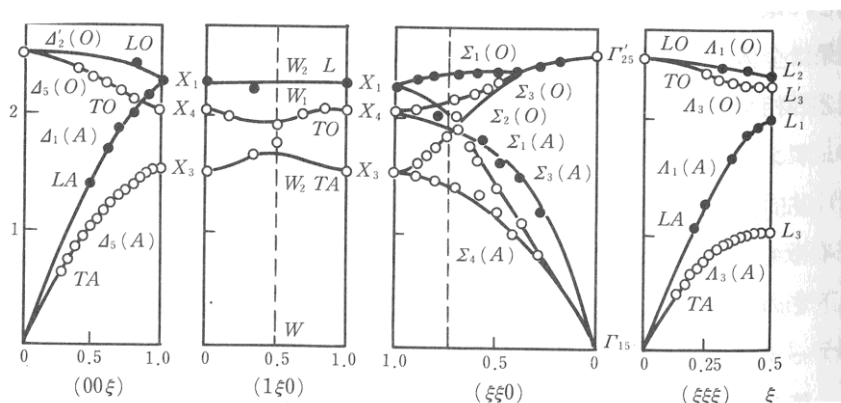


図 2-2 ダイヤモンドのフォノン分散曲線 縦軸単位フォノン周波数  $\omega$  [ $10^{14}$  /s]

図 2-2 より  $\Gamma$  点(運動量 0)に周波数の高いフォノンが多く存在していることがわかる。このフォノンが、ダイヤモンドが絶縁体でありながら高い熱伝導率を示す要因となっている。またこのようなフォノンが存在する物質中に金属のように伝導電子を存在させることができれば、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。しかし純粋な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、伝導電子は存在しない。

### 2.1.5 ダイヤモンド中の電気伝導

固体中の電気伝導は、伝導帯に存在する電子(伝導電子)やホールが要因である。そのため固体の電気伝導率は伝導電子やホールなどのキャリア密度に比例する。表 2-2 に各物質の室温でのキャリア密度と電気伝導率を示す[6]。

表 2-2 室温でのキャリア密度と電気伝導率

| 物質 | キャリア密度[cm <sup>-3</sup> ] | 電気伝導率[Ω <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ] |
|----|---------------------------|--|
| Cu | $8.45 \times 10^{22}$     | $5.88 \times 10^5$                       |
| Ag | $5.85 \times 10^{22}$     | $6.21 \times 10^5$                       |
| Au | $5.9 \times 10^{22}$      | $4.55 \times 10^5$                       |
| Al | $18.06 \times 10^{22}$    | $3.65 \times 10^5$                       |
| Si | $3 \times 10^{10}$        | —  |
| Ge | $4 \times 10^{13}$        | —  |

金属の場合キャリア密度が  $10^{22}\text{cm}^{-3}$  と非常に大きいため電気伝導性を示す。また Si、Ge などの真性半導体ではキャリア密度には温度依存性があるものの室温では  $10^{13}\text{cm}^{-3}$  程度である(図 2-3)[6]。絶縁体の場合、キャリアはほとんど存在しない。

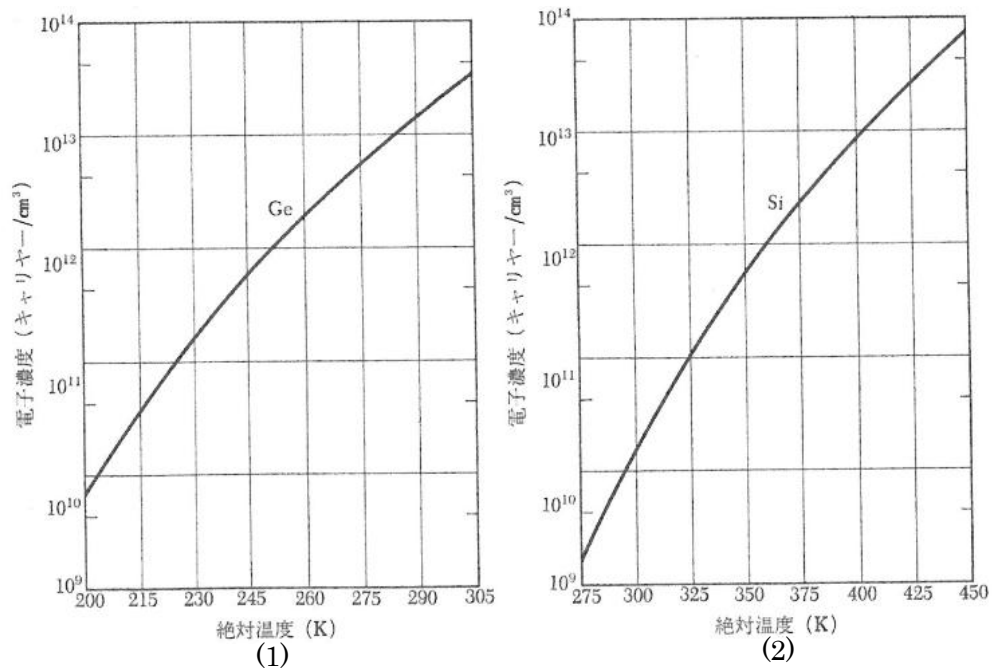


図 2-3 半導体のキャリア濃度の温度依存性 (1) Ge (2) Si

図 2-3 より室温程度では Si や Ge は伝導帯にキャリアが存在することがわかる。しかし低温では伝導帯にキャリアが存在しなくなる。これは温度上昇により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。ダイヤモンドも Si、Ge と同様にバンドギャップを持つバンド構造をしている(図 2-4)[4]。しかしダイヤモンドのバンドギャップは、Si や Ge に比べ、5.4eV と非常に大きいため熱励起による価電子帯から伝導体への電子の遷移は

発生しない。このためダイヤモンドは絶縁性を示す。

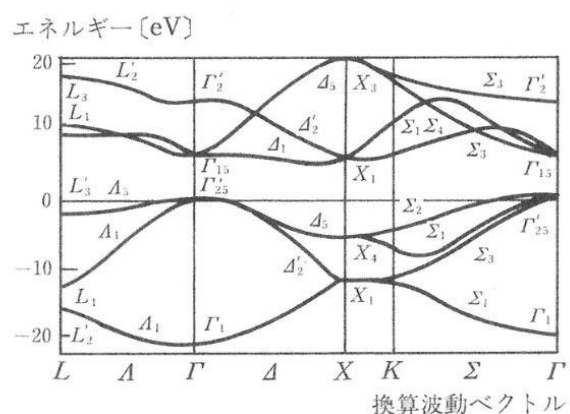


図 2-4 ダイヤモンドのバンド構造

図 2-4 より価電子帯と伝導帯の間にエネルギーギャップが存在することがわかる。このエネルギー間隔が  $5.4\text{eV}$  のバンドギャップに起因する。ダイヤモンドの場合にも熱励起による伝導帯への電子の遷移は可能であるが、大気中では  $1000^\circ\text{C}$  程度でグラファイトへ相転移してしまい、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を用いることが望ましい。

### 2.1.6 不純物置換によるダイヤモンドへのキャリアの供給

半導体へのキャリア供給方法としては主に不純物置換が用いられる。特に Si、Ge などの 14 族半導体では、その両隣の 13、15 族元素が置換元素として用いられることが多い。Si や Ge の最外殻には 4 つの電子が存在し、固体中の電子配置が  $s^1p^3$  となる。これらの電子は原子間の共有結合に用いられるため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 族原子を置換することで電子の過不足が起き、その結果電気伝導に寄与するキャリアを供給することができる。

13 族元素(B、Al、Ga)は最外殻に 3 つの電子が存在する。これを 14 族に置換すると、14 族原子との結合の際電子が 1 つ不足することとなる。この不足分を補うため価電子帯から電子を取り去ることが起きる。この時価電子帯には電子の抜けた穴が形成される。この穴は見かけ上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はこのホールがキャリアとなり、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 5 つの電子が存在する。これを 14 族に置換すると、14 族原子との結合の際電子が 1 つ余ることとなる。15 族元素を置換した場合この電子がキャリアとなり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(アクセプターの場合価電子帯の上端の少し上、ドナーの場合伝導帯の下端の少し下)が形成される。この準位は非常にエネルギーが低いため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。

Si、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は数十 meV である。これは室温より少し高い温度で全ての不純物がイオン化する。しかし、ダイヤモンドの場合には数百 meV~数 eV と非常に高い温度が必要であり、一部の不純物のみしかキャリアを生成することができない。Si や Ge は高温では半導体としての性質が失われてしまうが、ダイヤモンドが高温においても半導体としての電気伝導性を失わないことはこのことに寄与している。表 2-3 にダイヤモンド中の不純物準位を示す[4]。

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できる。このため N は不純物準位が 4.05eV と非常に大きいためダイヤモンドでは置換元素として適さない。また不純物濃度が ppm 程度では結晶に影響はないが、atm%程度となると不純物元素により結晶構造に歪みが生じてしまう。このため共有結合半径が炭素と近い元素のドーピングが望まれる(ダイヤモンドの共有結合半径は 0.77 Å)。これらの点よりダイヤモンドでは、アクセプターでは B、ドナーでは P が置換元素とし適していると考えられる。

表 2-3 ダイヤモンド中の不純物準位 eV

| 元素 | 不純物タイプ | $E_A$     | $E_D$    | 共有結合半径 Å        |
|----|--------|-----------|----------|-----------------|
| N  | D      | -         | 4.05;1.7 | $0.71 \pm 0.01$ |
| Al | A      | 0.37      | -        | $1.21 \pm 0.04$ |
| Be | A      | 0.2;0.35  | -        | $0.96 \pm 0.03$ |
| B  | A      | 0.35-0.38 | -        | $0.84 \pm 0.03$ |
| Li | D      | -         | 0.29     | $1.28 \pm 0.07$ |
| P  | D      | -         | 0.6      | 1.06            |

### 2.1.7 ダイヤモンドの磁氣的性質

物質の磁氣的性質は物質を構成する原子やイオンの電子構造、空間分布、その間に作用する化学結合により決定される。ダイヤモンドの磁性は強固な反磁性である。磁化率は外部磁場に依存せず、温度変化による変動もわずかである。

炭素原子のみで構成されたダイヤモンドは反磁性を示すが、結晶中に不純物が存在する場合その影響により必ずしも反磁性になるとは限らない。ダイヤモンドを人工的に合成する場合、Ni、Co、Fe、Mnなどをベースとする合金が触媒として用いられるが、これらの金属は強磁性体であり、ダイヤモンド結晶中に不純物として取り込まれるとその領域では強磁性や常磁性を示す。結晶中ではこれらの金属不純物の取り込まれ方が一定ではない、このため人工ダイヤモンドの磁性は非常に複雑なものになってしまう。



## 2.2 超伝導物質の特性

### 2.2.1 超伝導による電気抵抗 0

1908 年 Kamerlingh Onnes はヘリウムの液化に成功した。その後 1911 年 Onnes は液化ヘリウムを用いて、水銀で超伝導転移に伴う電気抵抗の消失を発見した( $T_c=4.153\text{K}$ )。この発見後様々な単体金属で超伝導が確認された(表 2-4)[5]。

表 2-4 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( $0^\circ\text{C}$ ) [ $10^{-8}\Omega\text{cm}$ ] |
|----|------|-------------------|-------------------|---|
| Al | 13   | $3s^23p$          | 1.196             | 2.5   |
| Ti | 22   | $3d^24s^2$        | 0.39              | 43.1  |
| V  | 23   | $3d^34s^2$        | 5.3               | 19.9  |
| Zn | 30   | $3d^{10}4s^2$     | 0.852             | 5.5   |
| Ga | 31   | $4s^24p$          | 7.62              | 14.85   |
| Zr | 40   | $4d^25s^2$        | 0.546             | 40  |
| Nb | 41   | $4d^45s$          | 9.23              | 14.5  |
| Mo | 42   | $4d^55s$          | 0.92              | 5   |
| Tc | 43   | $4d^65s$          | 7.92              | 14  |
| Ru | 44   | $4d^75s$          | 0.49              | 7.4   |
| Pd | 46   | $4d^7$            | 7.193             | 19.2  |
| Cd | 48   | $4d^{10}5s^2$     | 0.56              | 6.8   |
| In | 49   | $5s^25p$          | 3.4035            | 8   |
| Sn | 50   | $5s^25p^2$        | 3.722             | 11.5  |
| La | 57   | $5d\ 6s^2$        | 6.06              | 79  |
| Hf | 72   | $4f^{14}5d^26s^2$ | 0.165             | 30.6  |
| Ta | 73   | $5d^36s^2$        | 4.39              | 12.3  |
| W  | 74   | $5d^46s^2$        | 0.0012            | 4.9   |
| Re | 75   | $5d^56s^2$        | 1.699             | 18.6  |
| Os | 76   | $5d^66s^2$        | 0.655             | 8.1   |
| Ir | 77   | $5d^9$            | 0.14              | 4.7   |
| Hg | 80   | $5d^{10}6s^2$     | 4.154             | 94.1  |
| Tl | 81   | $6s^26p$          | 2.39              | 16.4  |
| Bi | 83   | $6s^26p^3$        | 6                 | 107   |
| Th | 90   | $6d^27s^2$        | 1.368             | 14.7  |
| Pa | 91   | $5f^26d\ 7s^2$    | 1.4               | 10  |
| U  | 92   | $5f^36d\ 7s^2$    | 0.68              | 25.7  |

表 2-4 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とがわかる。これは超伝導に d 電子が何かしら寄与しているためと考えられる。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がある[4]。

超伝導状態である物質では電気抵抗が消失する。この時ループ状の超伝導体に電流を流すと電気抵抗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。この超伝導状態が安定であれば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することができる。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る。この超伝導コイルは SQUID(Superconducting Quantum Interference Device)に用いられる。

### 2.2.2 超伝導によるマイスナー効果(完全反磁性)

磁場中に置かれている超伝導体を超伝導転移温度以下に冷却した場合、電気抵抗の消失の他に、超伝導体表面で外部磁場による磁束が外に押し出され内部に侵入できなくなり、内部磁場  $B$  が 0 となる現象が起きる(図 2-5)。この現象は 1933 年に Meissner と Ochsenfeld により発見されマイスナー効果と呼ばれる。

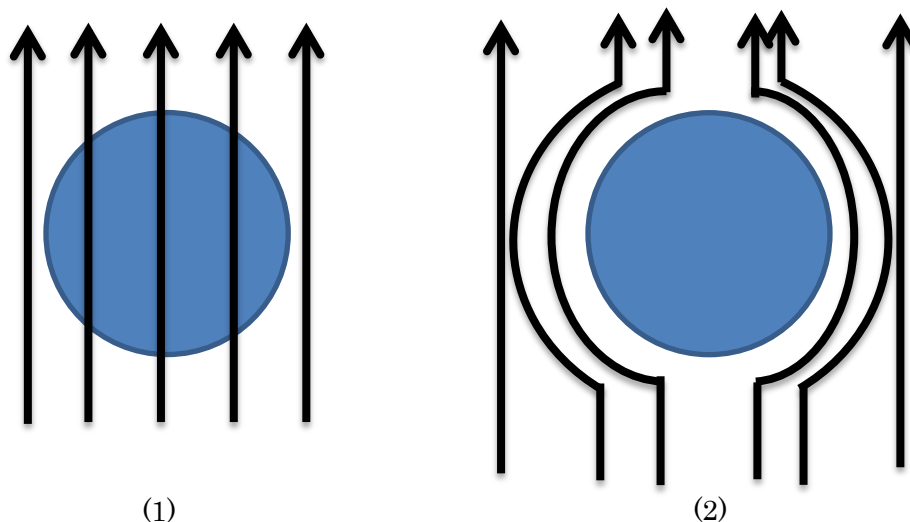


図 2-5 (1)超伝導転移温度以上では磁束は物質の内部を貫く (2)超伝導転移温度以下では超伝導体を貫けない

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きた。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せる方向の渦電流が生じる。この時外部磁場の变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 0 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)は電気抵抗の消失とは独立した超伝導体特有の性質と考えられている。

### 2.2.3 外部磁場による超伝導状態の消失と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状態が消失する。この時の磁場の値を臨界磁場と呼ぶ。臨界磁場は温度と相関があり、超伝導転移温度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。また臨界磁場の物質により様々であり、このことから超伝導線材などには臨界磁場が大きな物質が用いられる。

臨界磁場に達した場合には超伝導状態が消失するが、これには急激に消失する場合と緩やかに消失する場合の二つの消失の仕方がある(図 2-6)。前者を第一種超伝導体、後者を第二種超伝導体と呼ぶ。

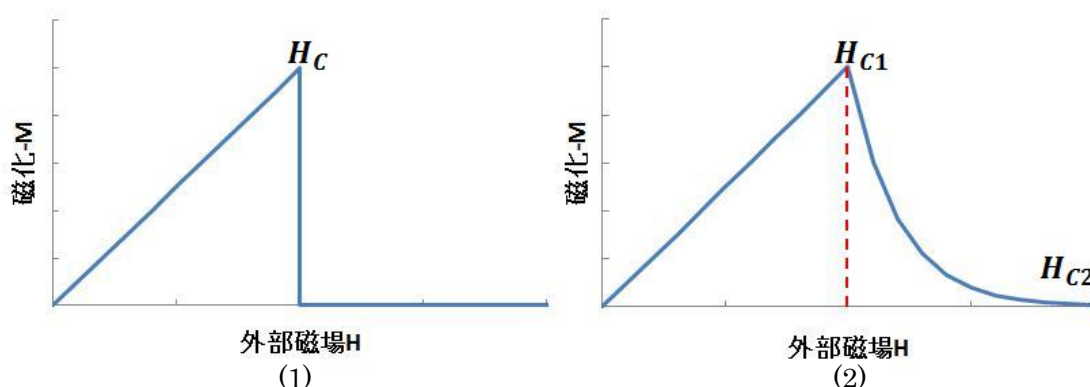


図 2-6 (1)第一種超伝導体の磁化の振る舞い (2)第二種超伝導体の磁化の振る舞い

第一種超伝導体の場合臨界磁場に達した時、超伝導状態が壊れ磁化の値は 0 となる。しかし第二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が減少し、最終的に 0 となる。この時の磁化が減少を開始する磁場を  $H_{c1}$ 、完全に磁化が 0 となる磁場を  $H_{c2}$  と呼ぶ。

第一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。それに対し第二種超伝導体では  $H_{c1}$  に達すると物体の一部を磁束が貫き、 $H_{c2}$  で完全に物体を貫く。これは、 $H_{c1}$  に達しても物体の一部が超伝導状態を保持しているためだからである。

第一種超伝導体の多くを単体のものが多く、第二種超伝導体では化合物が多い。BDD は第二種超伝導体に属する。

## 2.3 BDD における超伝導

### 2.3.1 ダイヤモンドでの超伝導の発見

ダイヤモンドへの不純物ドーピングは半導体デバイスとしての利用目的のため盛んに行われてきた。またダイヤモンドは非常に高いフォノン周波数を持っており、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 Ekimov らにより高濃度 BDD が超伝導を示すことが報告されている[1]。図 2-7 にこの時作製された試料( $N_b \geq 1.2\text{at}\%$ )の X 線回折パターンとラマンスペクトルを示す。

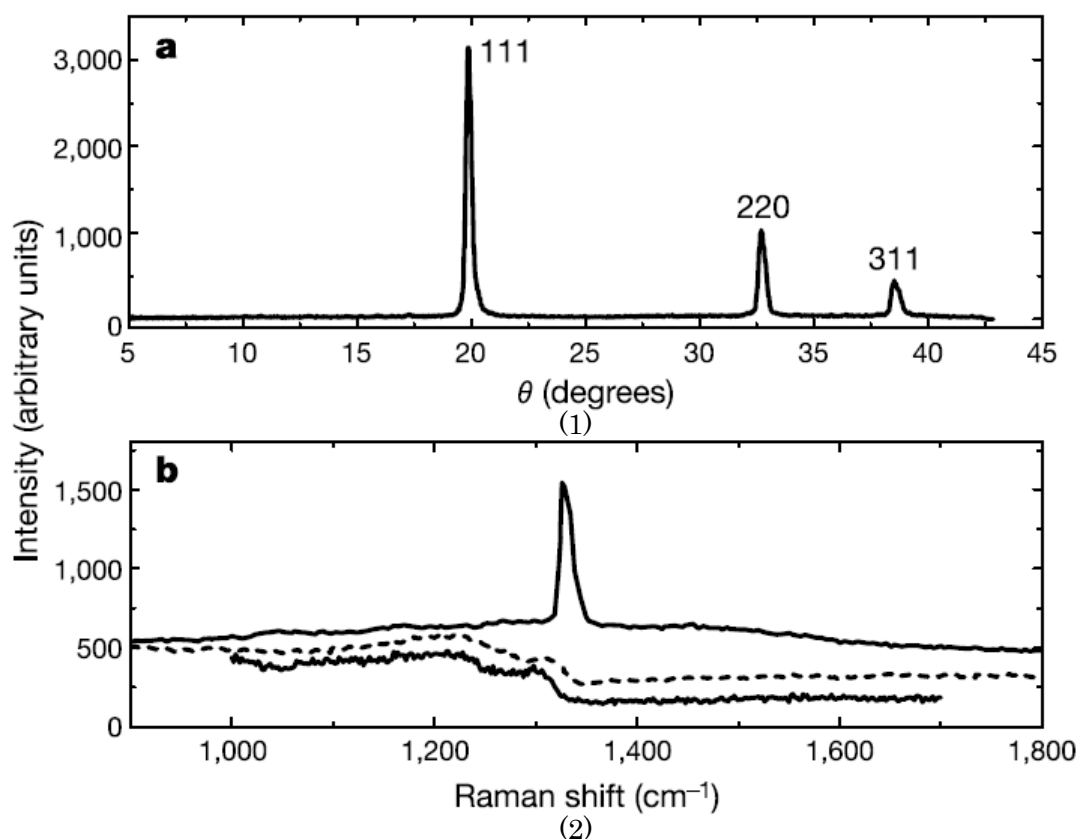


図 2-7 (1) BDD の X 線回折パターン (2) BDD のラマンスペクトル

B の共有結合半径は  $0.88\text{\AA}$  であり、炭素の共有結合半径  $0.77\text{\AA}$  より 14% 程度大きい。このため B をダイヤモンドへドーピングした場合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する。この試料でも低角側へのシフトが見られ、その格子定数は  $3.5755 \pm 0.0005\text{\AA}$  となっており、ノンドーピングダイヤモンドの格子定数  $3.5664\text{\AA}$  に比べ、大きくなっていることが分かる。

また B ドーピング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。ダイヤモンドのラマンスペクトルは  $1332\text{cm}^{-1}$  に鋭いピークを持つ。しかし B をドーピングすることでこのピークの鋭さはなめらかになり、ピーク位置も低波数側へシフトする。これをフォノンのソフト化と呼ぶ。図 2-7(b) のラマンスペクトルでもこのフォノ

ンのソフト化が生じており、ダイヤモンド中に B がドーピングされていることが分かる。この試料の電気抵抗率と磁化の温度変化の測定結果が図 2-8 である[1]。

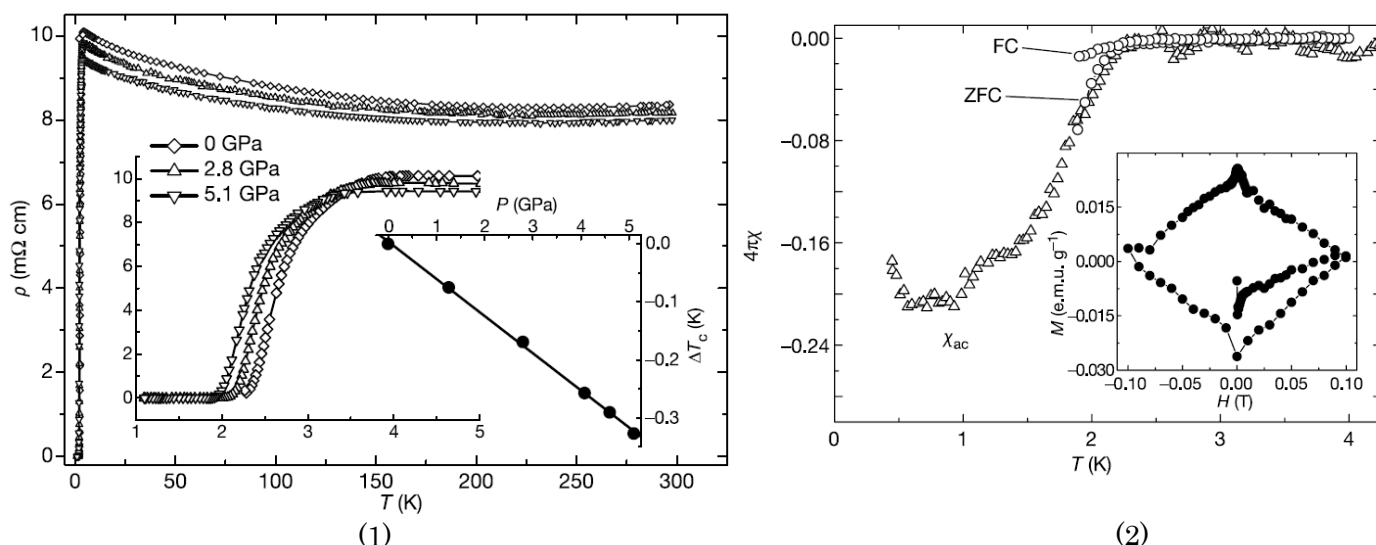


図 2-8 (1) BDD の電気抵抗率の温度依存性 (2) BDD の磁化の温度依存性

図 2-8(1)では 5K 下で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を測定している。この結果からこの BDD 試料の超伝導転移温度  $T_c$  は約 2.3K であることが分かる。また  $T_c$  は試料に圧力を加えるにしたがって低下する。金属酸化物超電導体の場合には BDD とは逆で圧力を加えると  $T_c$  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元から混成しているため  $T_c$  が上昇しない。さらに、試料に圧力が加わることでフォノン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。

図 2-8(2)の磁化の温度依存性からも  $T_c$  が約 2K ということが分かり、電気抵抗率の結果と矛盾しない。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のみが超伝導体となっていると考えられる。

### 2.3.2 BDD の超伝導転移温度のボロン濃度依存性

2004 年に Ekimov らによって BDD が超伝導を示すことが発見された[1]。この発見以降 BDD は様々な研究が行われてきた。超伝導転移温度の上昇は非常に重要なテーマとして研究がなされている。多くの研究結果より、ダイヤモンド中のボロン濃度が超伝導転移温度に影響を与えていることが分かっている(図 2-8)[8]。

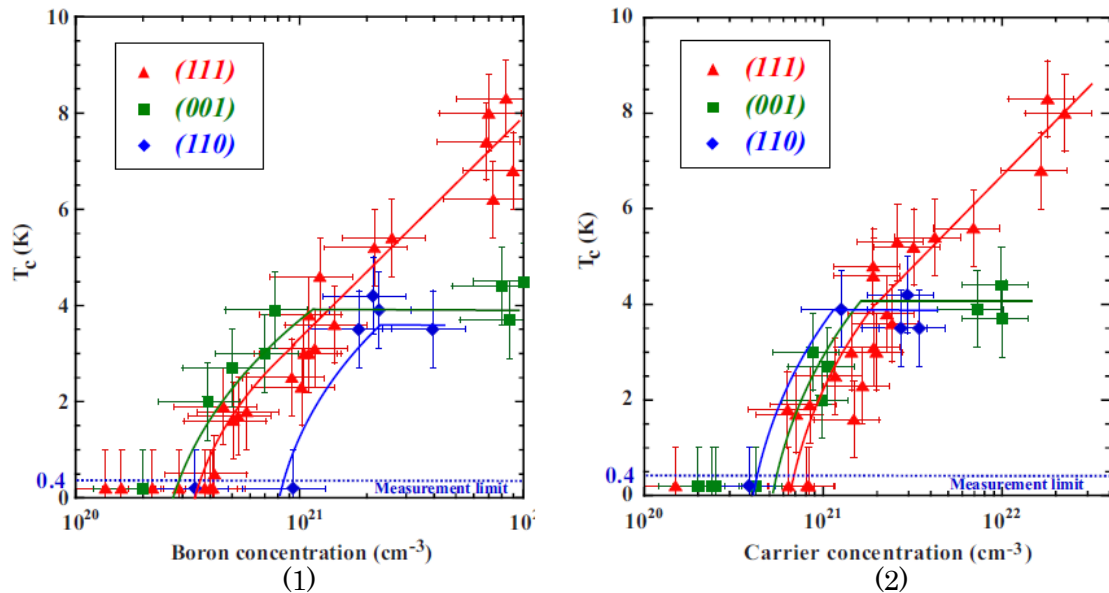


図 2-9 (1) 超伝導転移温度のボロン濃度依存性 (2) 超伝導転移温度のキャリア濃度依存性

図 2-9 の試料はホモエピタキシャル成長により作製された単結晶薄膜である。図 2-9(1) は SIMS によって見積もられた単結晶 BDD 試料中のボロン濃度と超伝導転移温度の関係を示したものである。この結果からボロン濃度が同程度であっても結晶の成長方向により転移温度に差があることが分かる。また BDD が超伝導転移するボロン濃度にも違いが見られる。この結晶成長方向による転移温度の違いは図 2-9(2)により説明できる。図 2-9(2)は図 2-9(1)で用いた試料をホール効果によりキャリア濃度を測定し、転移温度との関係を示したものである。この結果から結晶の成長方向が異なっている場合でもキャリア濃度が同程度であれば転移温度に変化がみられないことが分かる。また各グラフの比較より、結晶の成長方向によってドーパした B が効果的にキャリアを生成できていないことが分かる。

## 2.4 ダイヤモンドの合成法

### 2.4.1 高温高压合成法

現在ダイヤモンドを合成する方法として、工業的に実用化されている方法には高温高压合成法と呼ばれる、 $1500^{\circ}\text{C}$ 以上、 $5\sim 6\text{GPa}$ 以上の超高压を発生させるプレス装置の中で種結晶から合成する方法がある。高温高压合成法で得られるダイヤモンドは、天然産ダイヤモンドと比較して結晶が良く、不純物の少ない高純度なダイヤモンドが得られる。しかしそのサイズや成長速度には装置構造上の限度があり、インチ径以上の試料の作製はほぼ不可能である。またダイヤモンド試料に不純物をあえてドーピングする際には、作製した試料と原料の解離が困難であり、良質な結晶が得づらいという点もある。



#### 2.4.2 マイクロ波プラズマ化学気相成長法(MPCVD 法)

1980 年代初頭に CVD 法によりダイヤモンドの薄膜作製が行われた。CVD 法は減圧下の真空容器中に原料ガスを流し、その原料ガスが熱やプラズマ中の高エネルギー電子により分解され、加熱された基板上で結晶を成長させる手法である。CVD 法は高温高压合成法に比べ合成面積や基板形状の制約は比較的小さく、ダイヤモンド被膜工具などに使用されている。

CVD 法ではプラズマ中で解離生成した水素原子によって非ダイヤモンド構造の炭素がエッチングされ、結果的にダイヤモンド結晶のみを基板上に堆積することができる。これは非ダイヤモンド構造のエッチング速度がダイヤモンドのそれに比べ非常に大きいので、実際には非ダイヤモンドは堆積することはないあるいは堆積したとしてもすぐにエッチングされてしまい、最終的にはダイヤモンド構造を形成した炭素のみが基板上に堆積していくという仕組みである。

CVD 法によるダイヤモンドの合成方法には熱フィラメント CVD 法や MPCVD 法の他にも直流プラズマ CVD 法などいくつか方法がある。不純物を含まず高速でかつ大面積にダイヤモンドを合成するには、装置構造が単純で不純物が装置内に入りにくく、連続運転が容易な MPCVD 法が適している。

MPCVD 法のうちダイヤモンド気相合成に用いられているのは、石英の反応管を矩形導波管の電界方向に貫通させた無機材研型と呼ばれるタイプである。無機材研型の典型的な条件は反応管径 30~100mm、圧力 2~5kPa、マイクロ波周波数 2.45GHz(波長 17.2cm)であり、これにより反応管内にプラズマを発生させる。ここにキャリアーガスとして水素を、C の供給源としてメタンを流し、このメタンをプラズマにより分解することで基板上にダイヤモンドを堆積させていく(図 2-10)。

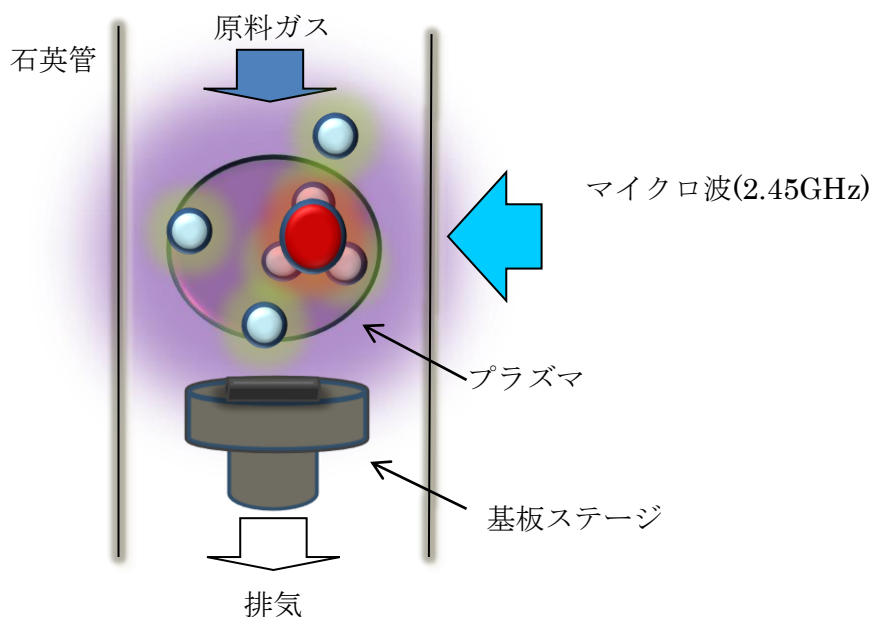


図 2-10 MPCVD 装置概念図

## 2.5 本研究室での先行研究

### 2.5.1 MPCVD 装置を用いたノンドープダイヤモンドの合成

エッチング処理を施した Si 基板を MPCVD 装置内に設置した後、装置内を数回置換する。水素ガス置換終了後にメタンと水素の混合ガスを流量比で  $\text{H}_2:\text{CH}_4 = 100:0.5\sim 10$  程度供給する。その後出力 850~1200W のマイクロ波によりプラズマを発生させる。試料合成中の管内圧力を 60~90Torr に固定し、合成時間は 5~10 時間程度である。

これらのパラメータは基板表面のダイヤモンドの成長速度や結晶性に大きな影響を与える。図 2-11 に混合ガス中のメタン流量比を変化させた場合の堆積速度、結晶の変化を示す。ただし水素流量は 100SCCM、管内圧力 90Torr、出力 850W で固定している。

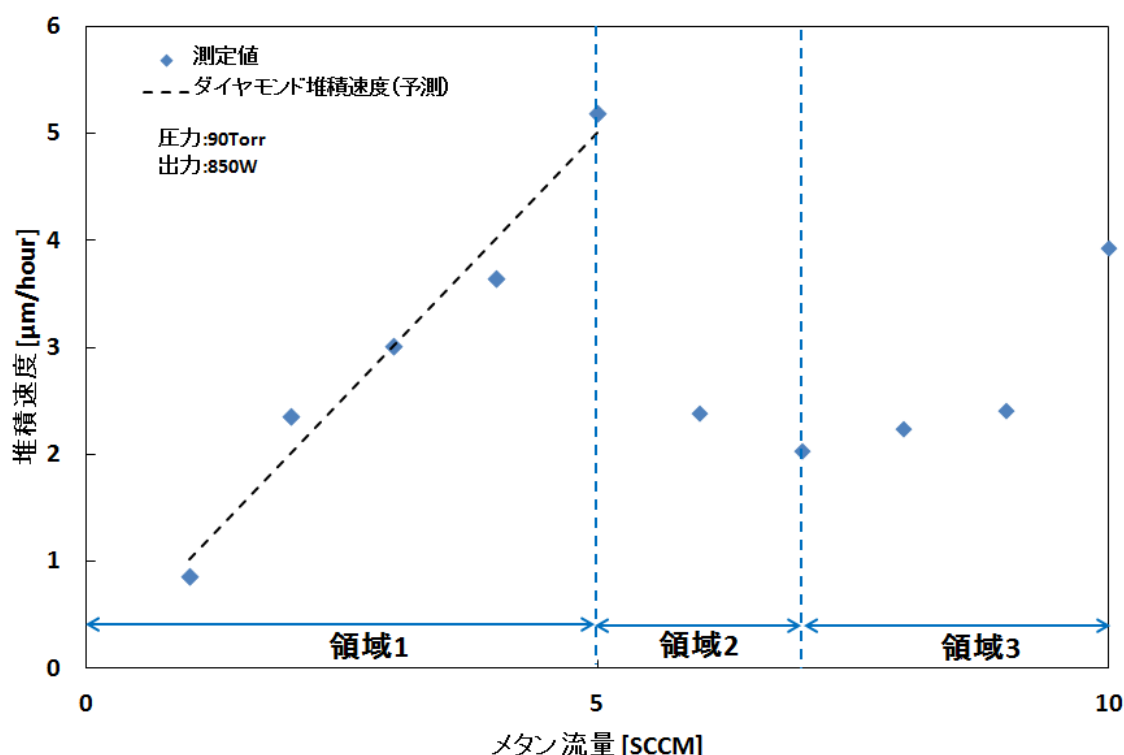


図 2-11 メタン流量による試料堆積速度の変化

堆積速度は試料断面の SEM 像より計測した堆積量と合成時間により見積もっている。図 2-11 より試料堆積速度がいくつかの領域で、変化していることが分かる。これは合成された物質が異なっているためである。顕微レーザーラマン分光計により得られた試料のラマンスペクトルより、領域 1 ではダイヤモンドが堆積していることが分かっている。また、領域 2 ではダイヤモンドとグラファイトが同時に堆積していた。領域 3 ではグラファイトのみが堆積してしまっていた。このことより試料作製にはメタン流量 5SCCM 以下での実験が望ましいことが分かった。

### 2.5.2 アモルファスボロンによる BDD 試料の作製

リング状に圧縮成型したアモルファスボロンを MPCVD 装置内で Si 基板周辺に設置する (図 2-12)。

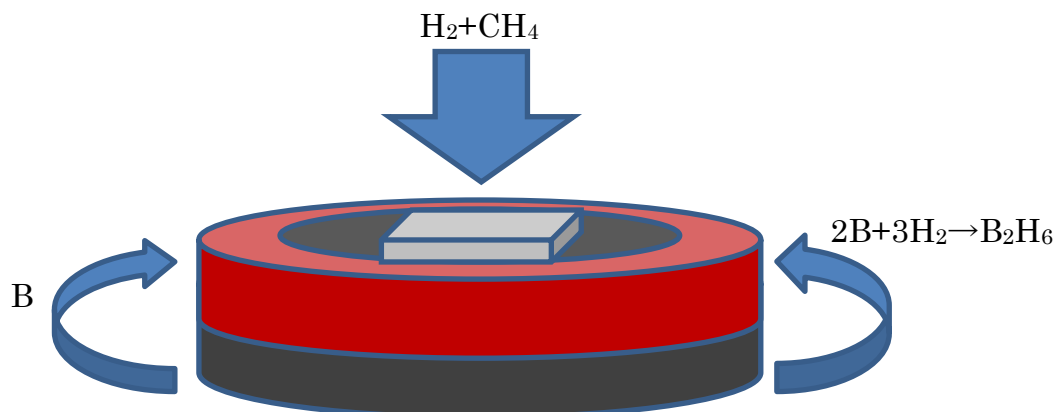


図 2-12 アモルファスボロンによる B の供給

B 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。この供給はアモルファスボロンが直接プラズマによってスパッタされ試料にドーピングされる。また、試料合成時には、Si 基板周辺ではプラズマからの輻射熱によって 1000℃を超える。B は 1000℃程度で水素と反応してジボラン(B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)が発生する。このジボランがプラズマにより分解されることでも試料中に B を供給する。

アモルファスボロンを用いた BDD 中のボロン濃度は図 2-13 のようにアモルファスボロンの質量とメタンガスの流量に依存することが確認された。

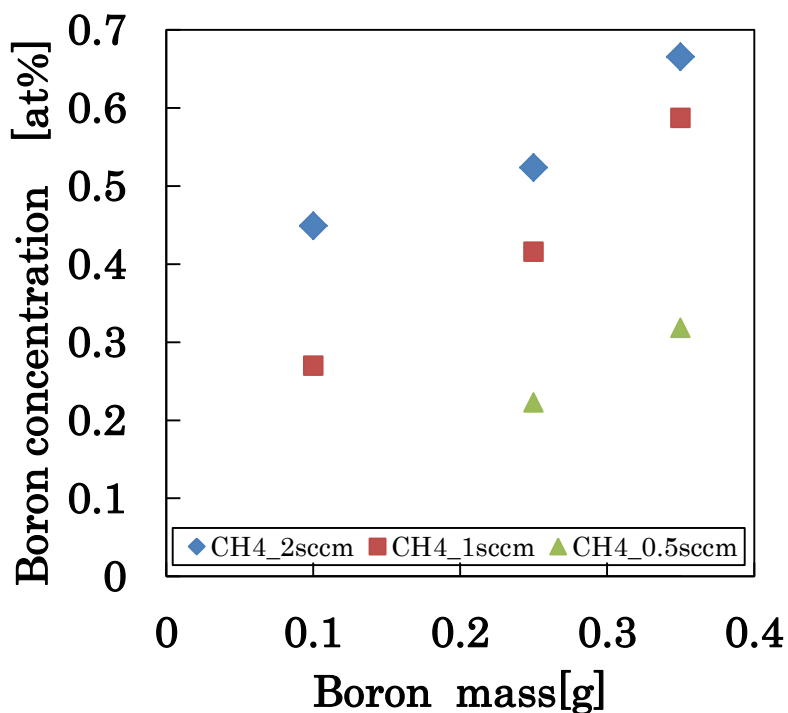


図 2-13 アモルファスボロンを用いた BDD のボロン質量、メタン流量依存性

### 2.5.3 ラマンスペクトルによるボロン濃度の評価

物質に振動数 $\omega_0$ の光を入射した時、その散乱光には振動数が $\omega$ だけずれた物が存在する。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 $\omega_0 + \Delta\omega$ となっているものをアンチストークス線、 $\omega_0 - \Delta\omega$ となっているものをストークス線と呼ぶ。これらの散乱光はラマンスペクトルと呼ばれる。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 $\omega$ は物質固有の値であるため物質の同定にも用いることが可能である。実際のラマン分光ではアンチストークス線をラマンスペクトルとして用いる(図 2-14)。

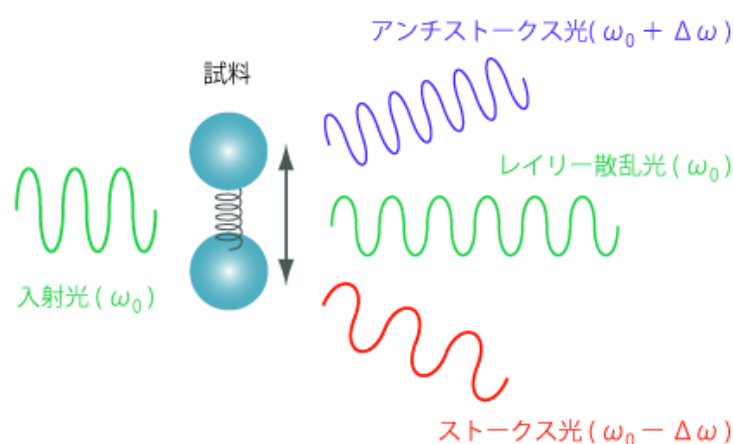


図 2-14 顕微レーザーラマン分光

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** のグリーンのレーザーを用いた。可視光領域のフォトンの運動量では、逆格子空間の $\Gamma$ 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 $\Gamma$ 点の光学フォノンのみを観測している。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 $\Gamma$ 点付近では図 2-2 のような **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。実際にノンドープのダイヤモンドでは **1332cm<sup>-1</sup>** に非常に鋭いピークが **1** 本のみ観測できる。しかし、不純物や格子欠陥が存在する場合には、これらの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し、またブロードになる場合がある。B をドープした場合ピークは低波数側へシフトし、同時にブロードとなる(図 2-15)。

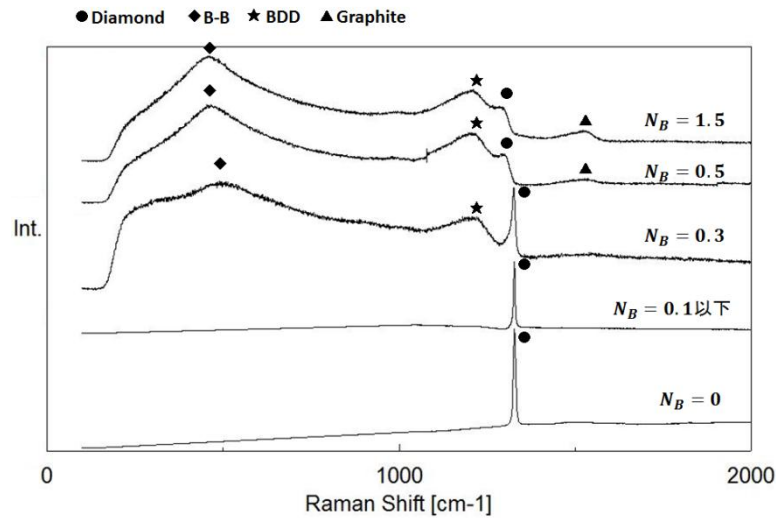


図 2-15 B のドーピングによるダイヤモンドのラマンスペクトルの変化

図 2-15 よりダイヤモンドのピークが B のドーピングにより、高いドーピング濃度になるほど低波数側へシフトし、ブロードになっていることが分かる。また B のドーピングによりピークが増えていることが分かる。 $500\text{cm}^{-1}$  付近のピークはボロン同士の結合により生じているものと考えられる。 $1200\text{cm}^{-1}$  のピークは BDD 特有のものであり L 点のピークと呼ばれる。このピークは B のドーピングによりダイヤモンド結晶の周期性が乱れたことで、 $\Gamma$  点以外のフォノンが観測されるようになったために生じたものと考えられる。 $500$ 、 $1300\text{cm}^{-1}$  付近のボロン同士のピークとダイヤモンドのピークは試料中のボロン濃度の上昇により低波数側へシフトするが、ダイヤモンドのピークは同時にブロード化してしまうため、高濃度領域ではピークを中心波数を確認することが困難である。このためラマンスペクトルを用いたボロン濃度の評価には  $500\text{cm}^{-1}$  付近のピークを用い、経験則による以下の式に代入することでボロン濃度を求めることが可能である[9]。

$$N_B = 8.44 \times 10^{30} \exp(-0.048X) \text{ cm}^{-3}$$

また低濃度であればボロンペアによる  $500\text{cm}^{-1}$  付近のピークは発生しないが、ファノ干渉によりダイヤモンドのピークが非対称化するため、この非対称化が現れているかどうかで B が試料にドーピングされているかを確認することができる。

試料中にグラファイトが存在する場合  $1350$ 、 $1500\text{cm}^{-1}$  付近にピークが生じるため、このピークの有無で作製した試料の品質の評価をすることが可能である。

### 3 実験方法

#### 3.1 実験条件

本研究では周波数帯 2.45GHz の無機材研型 MPCVD 装置を用いて、表面処理を行った Si(100)基板上に BDD 試料の作製を行った。試料の作製には、装置内にキャリアガスとして水素を 100SCCM、カーボンの供給原としてメタンを 0~5SCCM で供給し、ボロンのドープ源として TMB [Trimethyl Borate : $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{B}$ ]をアセトンにより 10~100%に希釈し用いた。反応管内圧力を 60Torr、マイクロ波出力を 1200W と固定しマイクロ波プラズマを発生させる。合成時間は 2~4hour である。

評価には顕微レーザーラマン分光計、EPMA を用い、試料のボロン濃度、品質を評価した。また EPMA、SEM により試料の観察を行った。

### 3.2 TMB、メタンの流量比と試料中のボロン濃度依存性(実験 1)

TMB、メタンの流量比と試料中のボロン濃度依存性を調べるために、TMB 流量を 1SCCM と固定し、メタン流量を 1、3、5SCCM と変化させ実験を行った(表 3-1)。

表 3-1 試料作製条件

| 試料名 | メタン流量 [SCCM] | TMB 流量 [SCCM] | TMB 濃度 [%] |
|-----|--------------|---------------|------------|
| a   | 1            | 1             | 100        |
| b   | 3            | 1             | 100        |
| c   | 5            | 1             | 100        |

### 3.3 実験 1 の結果考察

図 3-1 に作製した試料のラマンスペクトルを示す。

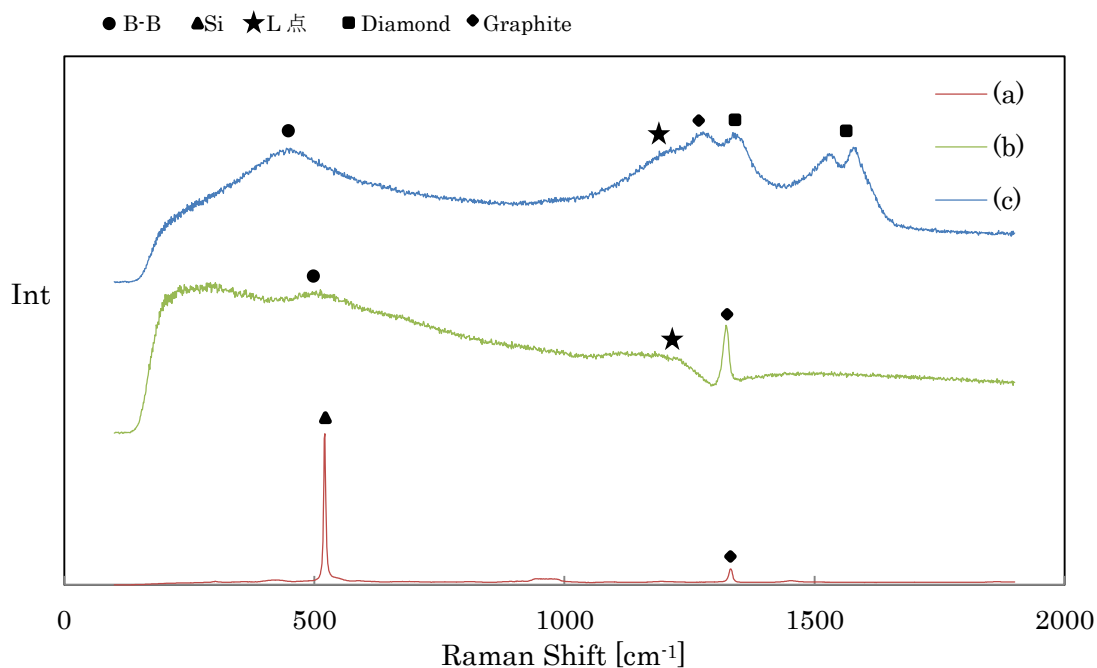


図 3-1 ラマンスペクトル

試料**b**のスペクトルを見てみると、1332cm<sup>-1</sup>のダイヤモンドのピークがシフトしており、B がドーピングされることが分かる。このことから TMB を用いた実験でも BDD の作製ができることが確認できた。

図 3-1 のスペクトルを見るとメタン流量を増やしていくにしたがって、B のドーピング量が多くなっていることが分かる。試料 **c** では 1350cm<sup>-1</sup> 付近に大きなピークがありグラファイトが発生している。先行研究ではメタン流量が 5 SCCM の場合ではグラファイトが発生していなかったが、これは TMB 中にも C が含まれるため、結果としてプラズマ中の C の成分が多くなったため水素によるエッチングが間に合っていないことが原因であると考えられる。

また、 $500\text{cm}^{-1}$  付近のピークより試料 c では 2.2%程度 B がドーピングされていることが分かった。しかし同時に多くのグラファイト成分が発生しており、ダイヤモンド膜の作製はできなかった。図 3-2 に試料の SEM 像を示す。

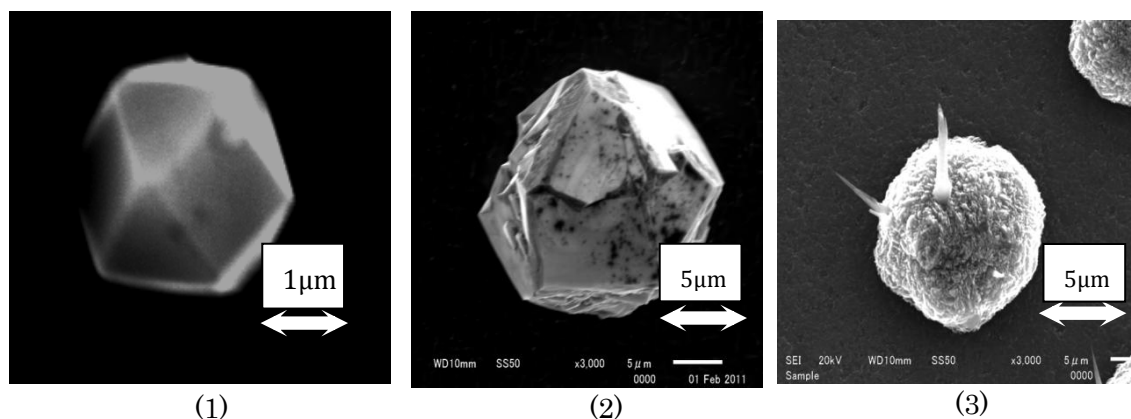


図 3-2 試料 SEM 像 (1) a の試料 (2) b の試料 (3) c の試料

SEM 像よりメタン流量が多くなるほどダイヤモンドのファセットがなくなっていることが分かる。これは供給される C の量が多くなることで C の結合に欠陥が生じているのではないかと考えられる。



### 3.4 TMB、メタン、水素の流量比のボロン濃度依存性(実験 2)

実験 1 結果よりメタンを 5 SCCM 流したもので B が最も多くドーピングされていたが、同時に試料中にグラファイト成分が多く含まれていた。そこでグラファイト成分の発生を抑えた BDD 作製のためこの時の原料ガス中の B と C の比(B/C)を維持したまま、原料ガス中の C 成分を減らすため表 3-2 の様な条件で実験を行った。

表 3-2 B/C を一定とした条件

| 試料名 | メタン流量 [SCCM] | TMB 流量 [SCCM] | TMB 濃度 [%] |
|-----|--------------|---------------|------------|
| d   | 2.5          | 0.5           | 100        |
| e   | 1            | 0.2           | 100        |

### 3.5 実験 2 の結果考察

図 3-3 に作製した試料のラマンスペクトルを示す。

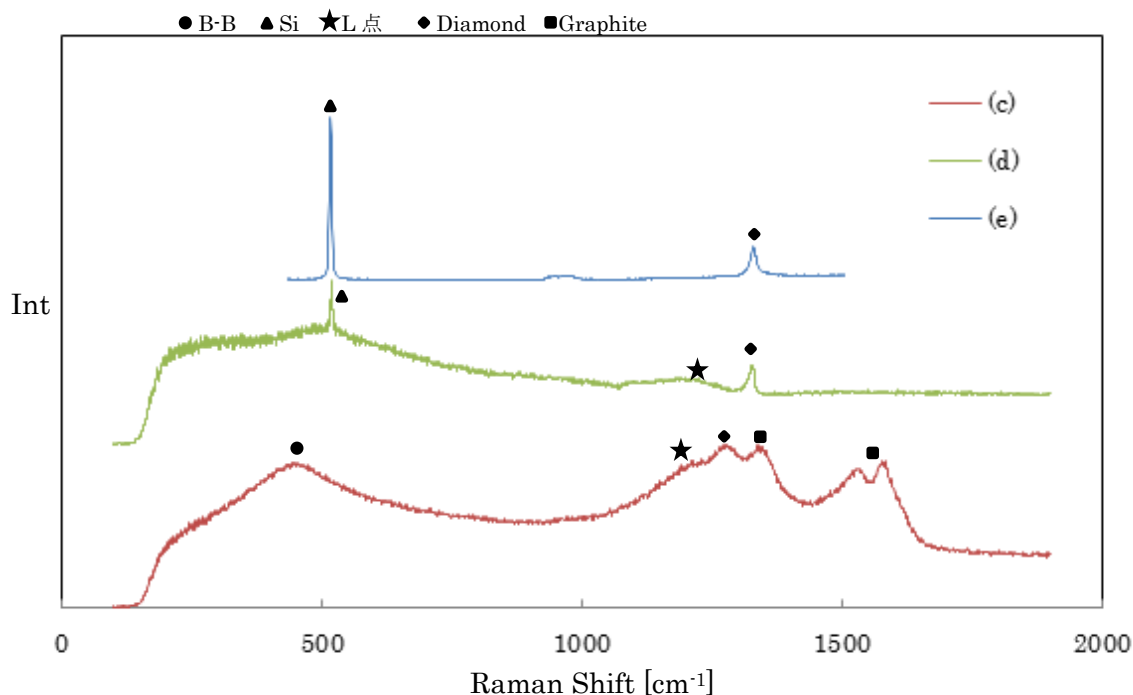


図 3-3 B/C を一定にしたラマンスペクトル

c のスペクトルは実験 1 で作製したサンプルのものである。図 3-2 を見てみるとメタン、TMB の流量を減らしていくと 1350cm<sup>-1</sup> 付近のグラファイトのピークは小さくなっていった。しかし、ダイヤモンドのピークシフト量も小さくなっていることが分かる。このことからメタン、TMB の流量を減らすことで B のドーピングされやすさに影響があるように考えられる。これは水素により試料の成長中に取り込まれる B がエッチングされる割合が多くなることが原因でないかと思われる。

### 3.6 TMB をアセトンにより希釈し流す(実験 3)

実験 1 より原料ガス中の B/C の値が小さくなるほど、試料に B がドーピングされているという結果が得られたことから、TMB をアセトン( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ )により希釈することで原料ガス中の B/C をコントロールし、試料のグラファイト成分の発生を抑え、またボロン濃度をコントロールする。ここで TMB の希釈にアセトンを用いた理由としては、アセトン中に含まれる C の量が TMB に含まれている量と一致していることから、B/C の比較をする際容易になるためである。またアセトンは気化しやすい溶液であるため、TMB の流量が安定することも期待している。この時の実験条件を表 3-3 に示す。

表 3-3 TMB をアセトンで希釈した条件

| 試料名 | メタン流量 [SCCM] | TMB 流量 [SCCM] | TMB 濃度 [%] |
|-----|--------------|---------------|------------|
| f   | 1            | 1             | 75         |
| g   | 1            | 1             | 50         |
| h   | 1            | 1             | 25         |

### 3.7 実験 3 の結果考察

図 3-4 に作製した試料のラマンスペクトルを示す。

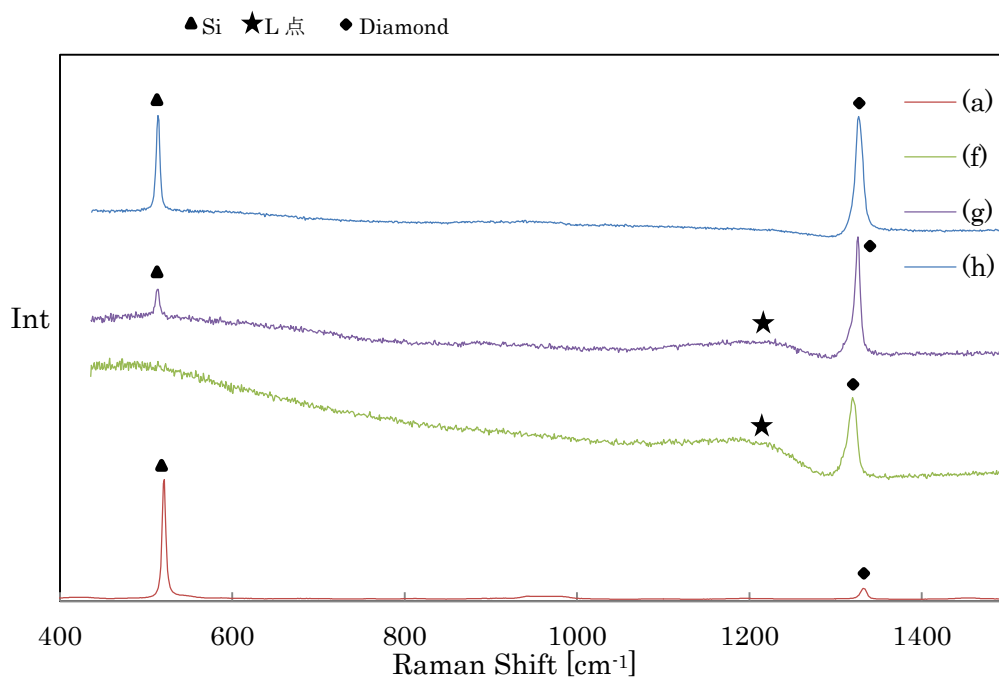


図 3-4 TMB 希釈ラマンスペクトル

a のスペクトルは実験 1 で作製したサンプルのものである。図 3-5 を見てみると TMB の濃度を高くするにつれて、BDD のピーク位置が低波数側にシフトしていることが分かる。

しかし、この結果は実験 1 での原料ガス中の B/C の値が小さくなるほど BDD 中のボロン濃度が高くなるという結果とは矛盾する。このことから B/C のみでは試料にドーピングされる B の濃度を議論することはできないように考えられる。図 3-5 に SEM 像を示す。

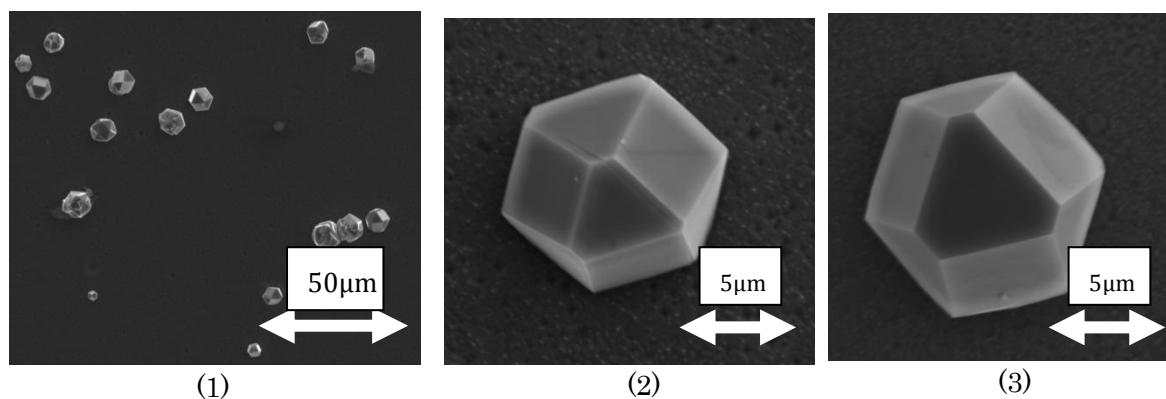


図 3-5 試料 SEM 像 (1) h の試料 (2) g の試料 (3) f の試料

TMB の濃度の変化ではファセットに差は見られなかった。試料(a)の粒径のみ 5  $\mu\text{m}$ 程度と試料(h)、(g)、(f)と比べ小さいものとなっていた。

### 3.8 TMB をアセトンにより希釈し流しメタン流量を変化させる(実験 4)

実験 3 の結果より TMB を希釈した際は原料ガス中の B/C の値が大きくなるほど、試料に B がドーピングされているという結果が得られたが、これは実験 1 の結果と矛盾する。そこでどのメタン流量でも同じことが起きるのかを確認するため、メタン流量 3、5 SCCM についても実験 3 と同様の実験を行った。この時の実験条件を表 3-4 に示す。

表 3-4 TMB をアセトンで希釈した条件

| 試料名 | メタン流量 [SCCM] | TMB 流量 [SCCM] | TMB 濃度 [%] |
|-----|--------------|---------------|------------|
| i   | 3            | 1             | 75         |
| j   | 3            | 1             | 50         |
| k   | 3            | 1             | 25         |
| l   | 5            | 1             | 75         |
| m   | 5            | 1             | 50         |
| n   | 5            | 1             | 25         |

### 3.9 実験 4 の結果考察

図 3-4 に作製した試料のラマンスペクトルを示す。

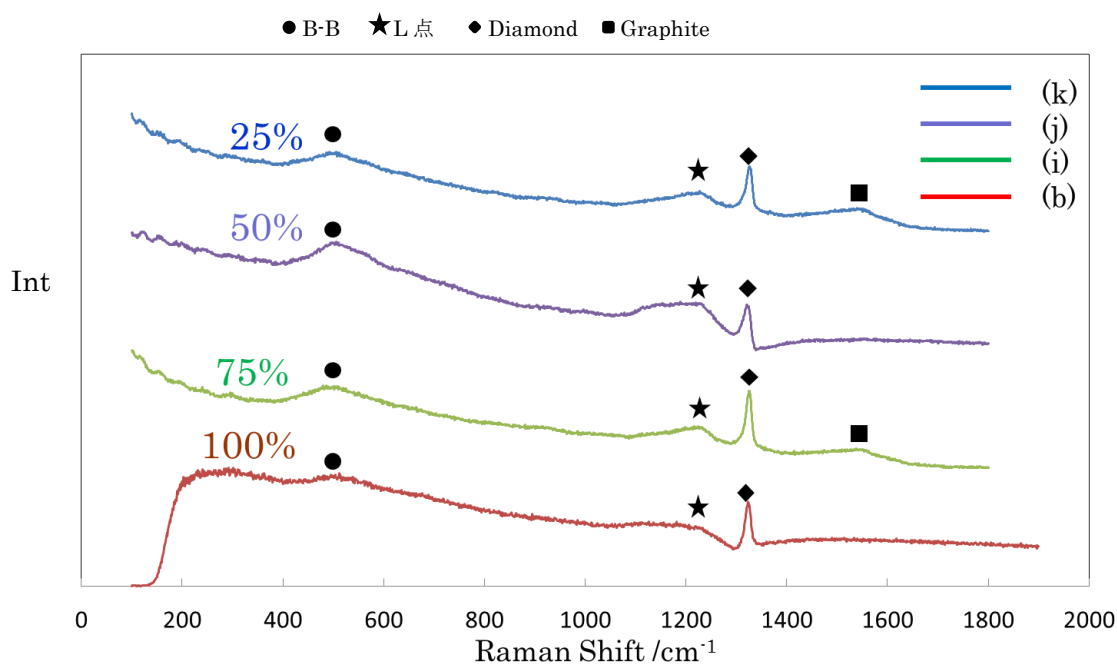


図 3-4a メタン 3SCCM ラマンスペクトル

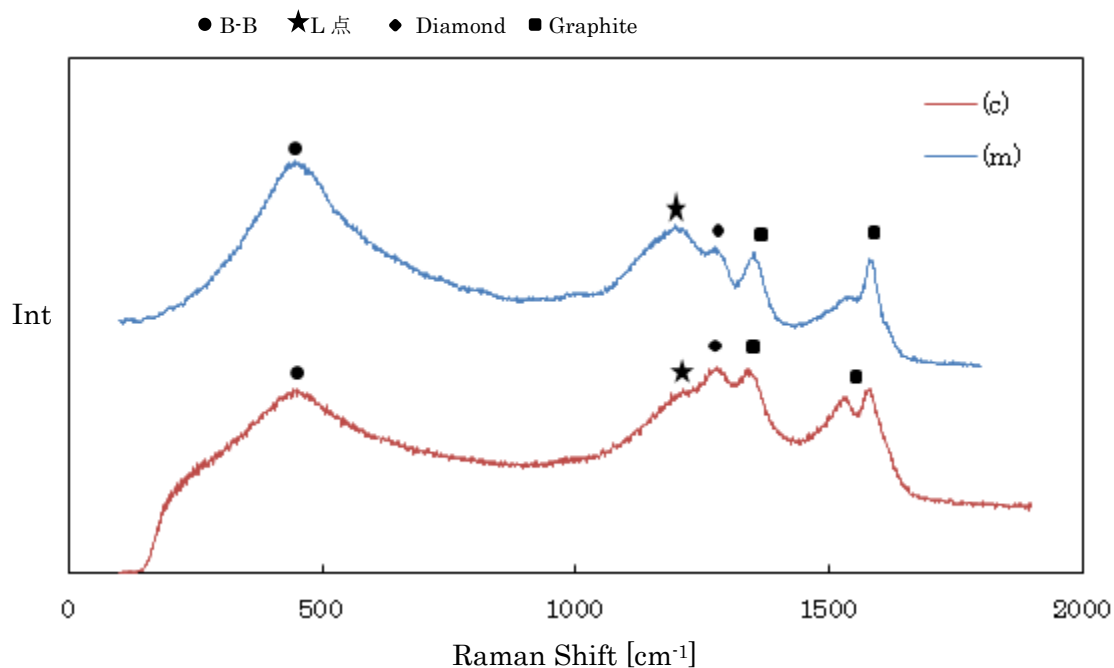


図 3-4b メタン 5SCCM ラマンスペクトル

スペクトル b、c は実験 1 で作製したサンプルのものである。図 3-4a を見てみると、TMB の濃度が小さくなるにしたがって、BDD のピーク位置が低波数側にシフトしていることが分かる。このことからメタンを 3 SCCM 流した場合ではある TMB 濃度でドーピング量が極大が存在することが分かる。図 3-4b を見てみると c、m のサンプルのみでしか BDD のピークは確認できず、l、n のサンプルではグラファイトのみしか成長していなかった。また BDD のピークがブロードになってしまいピーク中央が分からなくなっている。

#### 4 まとめ

TMB をアセトンで希釈した場合の BDD のピーク位置とメタンの関係を図 4-1 に示す。

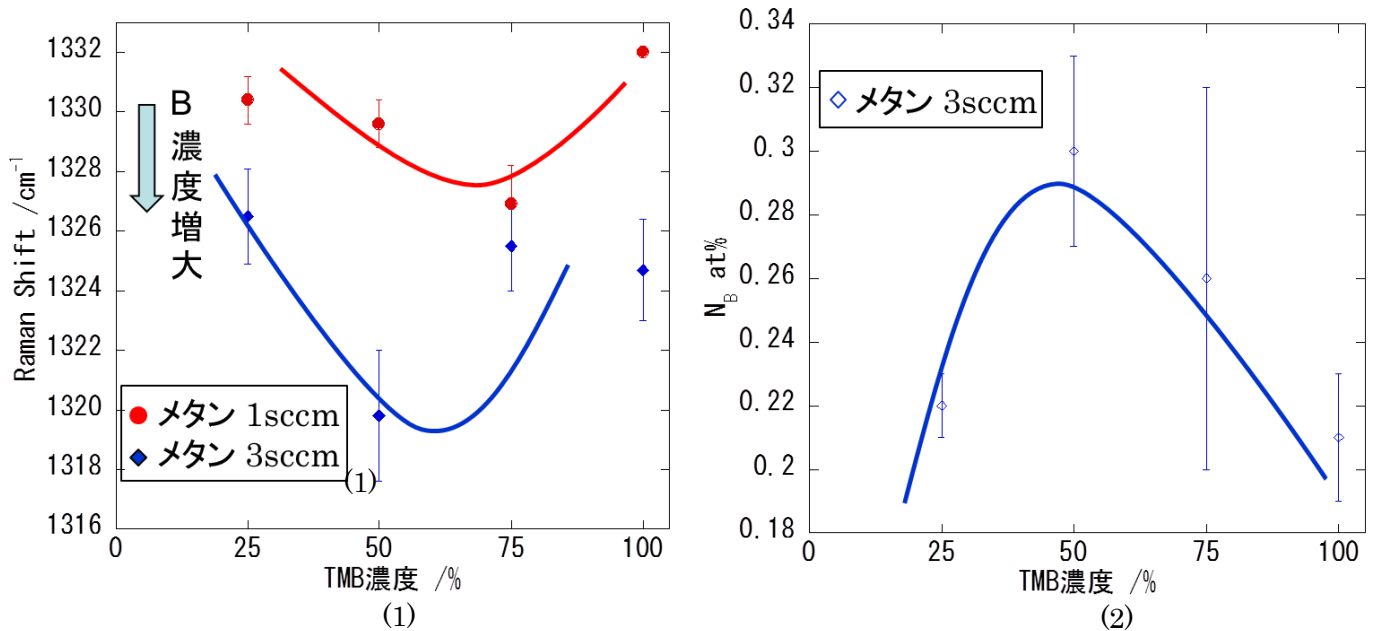


図 4-1 (1)BDD のピーク位置の TMB 濃度、メタン流量依性 (2)TMB 濃度と試料中のボロン濃度依存性

図 4-1(2)を見てみると TMB 濃度により試料中のボロン濃度に極大点が存在することが分かる。また図 4-1(1)よりメタン流量の増加に伴い、試料へドーピングされるボロン濃度が変化していることが分かる。これは実験 1、2 の結果と矛盾しない。このことより、試料中のボロン濃度は原料ガス中の B/C よりも、原料ガス中のメタン流量に大きく依存していることが分かる。この結果はアモルファスボロンを用いた先行研究の結果(図 2-12)と矛盾しないものとなっている。これはダイヤモンドの成長速度が高くなることで炭素間の結合に欠陥が生まれ、そこに B がドーピングされやすくなることが原因ではないかと思われる。しかし、結合の欠陥が増えるということはグラファイトなどの不純物の発生につながってしまい、試料 (c)、(m) のようなグラファイト成分が混じってしまう。

TMB 濃度を変化させ、B/C を変化させた場合でも濃度の変化は確認できた。これに関しては、アセトンによりダイヤモンドの成長に変化が出たためではないかと考えている。このことより、TMB を希釈する溶液を変化させることで、グラファイト成分を抑制しつつ、ボロン濃度を変化させられる可能性がある。

## 5 参考文献

- [1] E.A. Ekimov, V.A. Sidorov, E.D. Bauer, N.N. Melnk, N.J. Curro, J.D. Thompson, S.M. Stishov, *Nature* **428**(2004)542.
- [2] P. Achatz, F. omnes, L. Ortega, C. Marcenat, J. Vacik, V. Hnatowicz, U. Koster, F. Jomard, E Bustarret  
*Diamond & Relat Materials* **19** (2010) 814 817
- [3] Y. Takano et al.,  
*Diamond & Related. Materials.* **16**, 911(2007)
- [4] 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
- [5] 理科年表 平成 15 年  
国立天文台 編纂/丸善株式会社
- [6] キッテル固体物理学入門  
宇野良清・津屋昇・新関駒二郎・森田章・山下次郎 共訳/丸善
- [7] 物質科学の基礎 物性物理学  
溝口正 著/裳華房
- [8] Akihiro Kawano, Hitoshi Ishiwata, Shingo Iriyama, Ryosuke Okada, Takahide Yamaguchi, Yoshiyuki Takano, Hiroshi Kwarada,  
*Phys. Rev. B* **82**, 085318 (2010).
- [9] M. Bernard, A. Deneuve, P. Muret,  
*Diamond and Related Materials* **13** ,282 (2004).

## 6 謝辞

本研究を進めるにあたり様々なご指導をして下さった中村仁准教授、浅井吉蔵教授、樺沢栄基先生に深く感謝いたします。また、実験の実施に際しては多くの助言、協力をしていただいた先輩方に感謝いたします。研究を通じて多くの議論に付き合ってもらい、またミーティング等で一緒に勉学に励んだ中村仁研究室、浅井研究室の同期・後輩の皆様に感謝いたします。みなさまのおかげで研究室での生活は私にとってとても素晴らしいものとなりました。