

機関番号：57102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21760239

研究課題名(和文) ダイヤモンド・超ナノ微結晶ダイヤモンド薄膜への高濃度ボロン添加と超伝導特性

研究課題名(英文) Superconductivity of Heavily Boron-Doped Diamond and Ultrananocrystalline Diamond.

研究代表者

原 武嗣(HARA TAKESHI)

有明工業高等専門学校 電子情報工学科 准教授

研究者番号：20413867

研究成果の概要(和文): 本研究の目的は、高濃度ボロン(B)をドーピングした超ナノ微結晶ダイヤモンド(UNCD)薄膜の超伝導特性を明らかにすることである。初年度では、Bのドーピング量を変化させて膜作製を行い、UNCD薄膜の電気伝導度を制御できることを確認した。次年度では超伝導特性を評価するために、低温領域(~3.6K)にて電気伝導度測定を試みた。約110K以下では、オーミック電極が剥離し、電気伝導度が測定できなかった。低温域にてUNCD薄膜と密着性の良い電極材料を探索する必要がある。本手法にて高濃度BドーピングUNCD薄膜自体は形成できていることから、本研究の発展が大いに期待できる。今後、本研究を継続していく予定である。

研究成果の概要(英文): The purpose of this study is to investigate the possibility as superconductive materials of boron doped ultrananocrystalline diamond (UNCD) thin films. The electrical conductivity of the boron doped UNCD was measured at the range of from 500K to 3.6K. We confirmed that the electrical conductivity of UNCD increased with the amount of doped boron, and the value was not possible to measure at the temperature of below 110 K because of flaking of the ohmic electrode on the film surface of the boron doped UNCD. The adhesion strength of between the ohmic electrode and the boron doped UNCD thin films might be different depending on the value of measurement temperature. It is necessary to search for the electrode material that has high adhesion to film surface of boron doped UNCD. Through the solution of this problem, we estimate that the superconductive property of boron doped UNCD became apparent. We continue this study.

交付決定額

(金額単位:円)

	直接経費	間接経費	合計
平成 21 年度	2,500,000	750,000	3,250,000
平成 22 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学 ・ 電子・電気材料工学

キーワード：超伝導，超ナノ微結晶ダイヤモンド，ダイヤモンド，レーザーアブレーション，同軸型アークプラズマ蒸着法

1. 研究開始当初の背景

近年、ダイヤモンドに高濃度のボロン(B)をドーピングすると、超伝導を示すことが報告され、既存の超伝導理論ではうまく説明できないことが

ら、物理的側面より大変注目を集めている。特に、転移温度 T_c が Bドーピング量とともに増加すること、すなわち電子ではなくホールが超伝導に寄与しているようなことが特徴的である。現段階では、ど

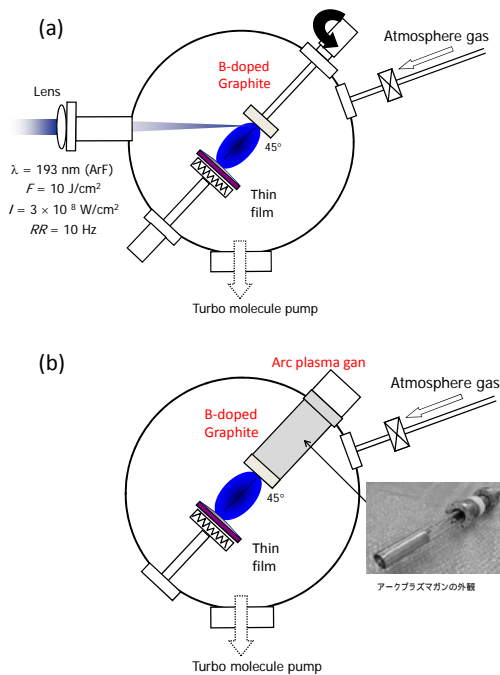


図 1 本研究で使用した成膜装置の外観。(a)レーザーアブレーション法, (b)同軸型アークプラズマ蒸着法

これまで B をドーピングできて、どこまで Tc が上昇するのが大きなトピックとなっている。Tc を劇的に増加できれば、実用的な超伝導材料としてもおもしろい。

2. 研究の目的

申請者は、レーザーアブレーション (PLD) 法および同軸型アークプラズマ蒸着法によりホモエピタキシャルダイヤモンド膜と粒径 5 nm 以下のダイヤモンド微結晶から構成される超ナノ微結晶ダイヤモンド (UNCD) 膜の研究を行ってきた。両手法とも主流の CVD 法に比べ異端的ではあるが、非平衡性が大変強く、B 高濃度ドーピングに関しては極めて有効なはずである。これまでにダイヤモンドのホモエピ成長 (PLD 法) を実現し、UNCD 膜においては異種基板上成長 (PLD 法、アークプラズマ蒸着法) を実現するとともに、B ドーピングによる UNCD の p 型化に成功している。ダイヤモンド膜および UNCD 膜に対し、超伝導材料としての可能性を探ることが目的である。本研究では、PLD 法と同軸型アークプラズマ蒸着法によりダイヤモンドおよび、UNCD 薄膜へ極限までの B のドーピングを試みる。それにより、Tc の大幅な上昇が期待される。B ドープ量と Tc との相関関係を実験的にきちんと得た後は、超伝導機構の手がかりを得るために、超伝導を示す試料に関して、電子状態および電気伝導機構に焦点を絞った物性評価を行う。

3. 研究の方法

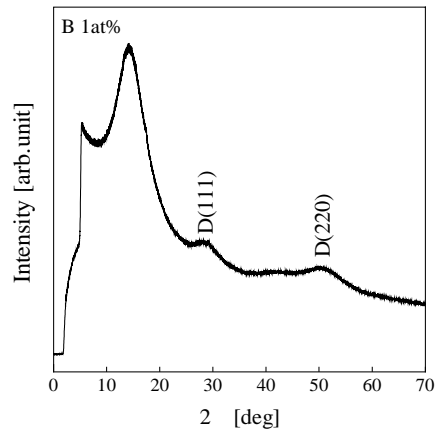


図 2 不純物ドーピングを施していない UNCD 薄膜の粉末 X 線回折パターン

ダイヤモンドおよび UNCD 薄膜の作製法として PLD 法と同軸型アークプラズマ蒸着法を用いる。両手法とも非平衡性の強い成膜法であるため、高濃度のボロンドーピングに適していると思われる。PLD 法の成膜装置は九州大学所有のものを使用させて頂く。同軸型アークプラズマ蒸着法のプラズマ源となるアークガンおよび成膜用チャンパーは有明高専で所有しているものを使用する。図 1 および図 2 にそれぞれの成膜装置の概略図を示す。PLD 法において、レーザーには波長 193 nm の ArF エキシマレーザーを使用する。レーザー光は集光レンズにて集光し、ターゲット表面に照射する。基板はターゲットと 15 mm 対向して設置した。チャンパー内はターボ分子ポンプにより排気し、 10^{-4} Pa 以下とする。雰囲気ガスとして水素を流入して膜作製を実施する。水素にはグラファイト成分の除去効果があり、ダイヤモンド成長を助長する役割がある。同軸型アークプラズマ蒸着法においても、プラズマ源にアークガンを用いること以外、同条件で行う。

膜の電気伝導度測定は、九州大学吉武グループ所有のものを使用し、van der pauw 法により見積もった。超伝導特性評価には低温域での電気伝導度測定を、九州大学矢山グループが保有する装置を用いて厳密に行う。膜の表面状態は原子間力顕微鏡 (AFM) により調べる。また、同時進行として、シンクロトロン光を用いた XANES (X 線吸収端近傍構造) および XPS (X 線光電子分光) 測定により、膜の結合状態、電子状態に関して評価を進めることも本研究の目的の一つである。

4. 研究成果

本研究ではまず、膜成長の再現性が良く得られている UNCD 薄膜に着目した。図 3 に本研究室で得られている不純物ドーピングを施していない UNCD 薄膜の粉末 X 線回折測定結果を示す。diamond(111)面および diamond(220)面に相当

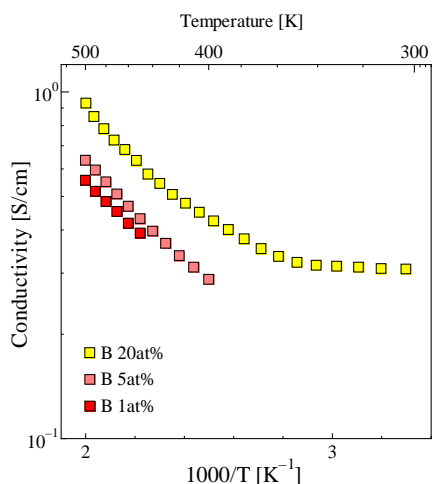


図3 Bドープ UNCD 薄膜の電気伝導特性の温度依存性 (同軸型アークプラズマ蒸着法)

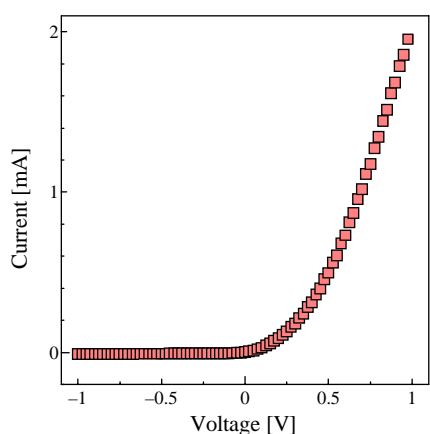


図4 p-UNCD/n-Si の pn 接合における I - V 特性

する回節が確認できた。また、シェラーの式より見積もった結晶粒径は約 1.5 nm 程度であった。粒径の大きさは、B ドープ量を増加させるほど大きくなり、B ドープ量が 20at% の時で、約 6.2 nm、まで増大した。ダイヤモンド薄膜研究分野においても同様のことが報告されているが、その原因は未だよく分かっていない。

電気伝導度の値は、ボロンドープ量の増加とともに変化し、最高でアンドープ時に比べて、PLD 法では約 4 倍、そして同軸型アークプラズマ蒸着法では約 2 倍程度ほど高い値を示した。B のドープ量の変化に対して、膜の電気伝導度が上昇することが確認できた。図 4 に同軸型アークプラズマ蒸着法により作製した B ドープ UNCD 薄膜の電気伝導度に対する温度依存性を示す。ボロンのドープ量は 1 at%、5at%、20at%とした。以上の結果より、B のドープ量により、UNCD 薄膜の電気伝導度を制御できることを確認した。また、熱起電力により UNCD 薄膜が p 型化していることも確認した。

高濃度 B ドープ UNCD 薄膜が実際に p 型半導体として機能するかどうかを n 型 Si とのヘテロ

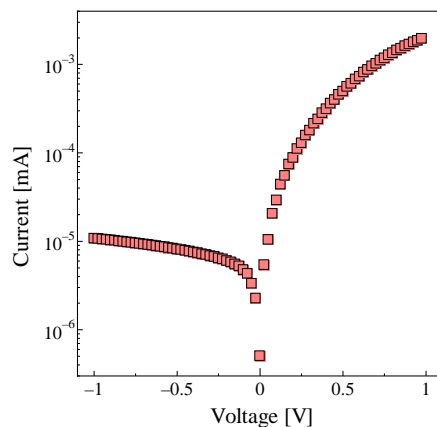


図5 p-UNCD/n-Si の pn 接合における I - V 特性 (縦軸対数)

接合構造を形成し、整流特性評価により確認した。B のドープ量は本研究での最大量である 20at% のものを使用した。図 5 に高濃度 B ドープ UNCD 膜と n 型 Si により構造を組んだヘテロ接合の I - V 特性を示す。立上り電圧が約 0.25 V である典型的な整流特性が得られた。図 5 に電流軸を対数プロットした整流特性の結果を示す。-1 V における逆方向電流は -1.08×10^{-5} A、-1 V および +1 V における電流値の比 (整流比) は 1.83×10^2 であった。これにより作製した高濃度 B ドープ UNCD 薄膜が p 形半導体として動作していることも確認された。

次に、300K から 3.8 K の範囲で温度を変化させて、高濃度 B ドープ (20at%) UNCD 薄膜の電気伝導度を測定し、超伝導材料としての評価を行ったので報告する。測定法は四端子法、流した電流の初期値は $9.6 \mu\text{A}$ とした。また、オーミック電極としては仕事関数の大きい Pd, Au そして Ti を使用した。Ti は熱処理を施すことでダイヤモンドと Ti の界面で TiC を形成し密着性が向上するという報告がある。温度を 300 K から徐々に下げて行き、約 110K 付近に達した時、B ドープ UNCD 薄膜に流れる電流が急激に減少した。その後、さらに下げると、全く電流が流れなくなり、電圧も 0 となった。約 110K 以下の温度範囲にて電気伝導度を測定することはできなかった。原因としてはオーミック電極が UNCD 薄膜表面から剥離しかけていることが挙げられる。超伝導特性評価は低温域での測定である。膜とオーミック電極の密着性が高温～常温領域とは異なることが原因だと思われる。今後は、電極に UNCD 薄膜と密着性の良い電極材料を探索し、超伝導評価を進める予定である。同時に、当初の目的の一つであるシンクロトロン光を用いた XANES および XPS 測定により、膜の結合状態、電子状態に関して評価を行いたい。現在、並行して透過型電子顕微鏡 (TEM) による UNCD 膜構造の解析も進めている。詳細が明らかになり次第、報告する。

本手法(PLD 法, アークプラズマ蒸着法)にて作製した UNCD 薄膜は, ドープする B の量により電気伝導度を制御できることが分かった. また整流特性評価より, Bドープ UNCD 薄膜が p 形半導体として機能することも確認した. 超伝導特性評価に関しては, 110K 程度でオーミック電極が剥離し, 測定することができなかった. 今後は, 中間層形成を含めた, より密着性の良い電極材料の探索を行う. 近々, 超伝導特性評価を再度試みる予定である. 現在, 高濃度の B ドープ UNCD 自体は形成できていることから, 今後, 本研究の発展に大いに期待できる.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表](計1件)

S. Ohmagari, T. Yoshitake, Akira Nagano, S. AL-Riyami, R. Ohtani, H. Setoyama, E. Kobayashi, T. Hara, and K. Nagayama, “Electrical Properties of Boron Doped p-Type Ultrananocrystalline Diamond/Hydrogenated Amorphous Carbon Composite Films”, 20th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides, Athens, Greece, September 6-10, 2009.

6. 研究組織

(1)研究代表者

原 武嗣 (HARA TAKESHI)

研究者番号 : 20413867