

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24656389

研究課題名(和文) 物理気相成長法による超高濃度ボロンドープナノダイヤモンド膜の創製と超伝導特性

研究課題名(英文) Superconductivity of heavily boron-doped nanodiamond films prepared by physical vapor deposition

研究代表者

吉武 剛 (Yoshitake, Tsuyoshi)

九州大学・総合理工学研究科(研究院)・准教授

研究者番号：40284541

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：レーザーアブレーション法および同軸型アークプラズマ堆積法を用いて、ボロンのドーパ量を変化させたナノ微結晶ダイヤモンド膜の作製を行った。超伝導量子干渉素子による磁化率測定により、超伝導現象の発現を調べ、超伝導状態の明確な出現は観測されなかった。カソードルミネッセンス測定で、膜は多量の欠陥を含むことが示唆された。言い換えれば、ナノ微結晶のダイヤモンドの結晶性は極めて悪いことがわかった。超伝導現象が発現しない原因として、ダイヤモンド結晶の質が極めて悪いことが考えられる。

研究成果の概要(英文)：Boron-doped ultrananocrystalline diamond/hydrogenated amorphous carbon composite films were prepared by pulsed laser deposition and coaxial arc plasma deposition with boron-blended graphite targets. To study the superconductivity of the films, the susceptibility was measured by SQUID. Although the measurement were made for samples with enhanced volumes, the superconductivity were not observed. Thus, we concluded that the superconductivity should not appear. Cathode luminescence measurements implied that the films contain a huge number of defects in diamond lattices, in other words, nano-sized diamond grains have low crystallinities, which might be a reason for the disappearance of superconductivity.

研究分野：薄膜工学

キーワード：ダイヤモンド カーボン ボロン 超伝導

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、物理的側面から大変注目を集めている。特に、臨界温度 T_c が B ドープ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可能性があることが特徴的である。現段階では、どこまで B をドーピングできて、どこまで T_c が上昇するのかが大きなトピックとなっている。 T_c 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。

申請者は、ダイヤモンド膜の成長法としては異端的なレーザーアブレーション (PLD) 法と同軸型アークプラズマ堆積 (CAPD) 法により、ナノダイヤモンド膜の成長を実現してきた。両方法は、シーディング処理が不要であり、ダイヤモンドの成長を核発生のレベルから起こすことができる。ダイヤモンドの成長は、高エネルギー粒子がパルスプロセスで高密度で基板に供給されることで、擬似的に高温高圧状態が形成されることによる。極めて非平衡性が強いことが大きな特徴であり、過飽和なドーピングには最適な方法である。

2. 研究の目的

経験と実績のある PLD および CAPD 法により、ナノダイヤモンド膜への極限までの B のドーピングを試みる。それにより、 T_c の大幅な上昇の可能性がある。B ドープ量と T_c との相関関係を実験的に得た後は、超伝導機構の手がかりを得るために、典型的な試料に対して、放射光を用いた各種分光法により化学結合構造および価電子スペクトルを測定し、p 型ダイヤモンドにおける超伝導現象の起源の解明に努める。

3. 研究の方法

保有する成膜装置とノウハウを生かして、究極まで B ドープしたナノダイヤモンド膜の成長を行う。B を添加したグラファイトターゲットを用いて膜作製を行うだけなので極めてシンプルで容易である。膜中の B ドープ量は XPS で見積もる。超伝導の臨界温度をオーミック電極の形成を必要としない Sommer-Tanner 法を用いて測定する。ナノダイヤモンドの結晶構造を放射光を用いた XRD 測定、化学結合構造を FTIR と放射光を用いた NEXAFS で調べ、価電子状態を放射光を用いた PES による価電子スペクトルから判断し、それらと超伝導の関連を明確にし、超伝導現象の起源の解明に迫る。

4. 研究成果

PLD 法および CAPD 法を用いて、ボロンのドーピング量を変化させたナノ微結晶ダイヤモンド膜の作製を行った。両方法ともに、ドーピングはボロンを予めグラファイトターゲットに含有させておくことにより実現した。PLD 法では最大約 14at.% までドーピングしたが、

ダイヤモンドの格子定数はほぼバルク値であり、また吸収端近傍 X 線吸収微細構造 (NEXAFS) 測定からボロン原子はナノダイヤモンド結晶の粒界を終端する水素原子と置き換わっている可能性が高いことが分かった。超伝導量子干渉素子 (SQUID) による磁化率測定により、超伝導現象の発現を調べた。測定感度を稼ぐために試料の体積を増やして測定を試みたが超伝導状態の明確な出現は観測されなかった。超伝導状態は発現していないと判断された。

CAPD 法では、昨年度の研究で 7.4 at.% までボロンドーピングを行うことによりダイヤモンド結晶の粒径がアンドープの 2 nm から 82 nm へと大幅に増大することが分かっている。また、PLD 法の場合と異なり、ボロンドーピングにはダイヤモンド結晶の格子は約 1.5% 膨張し、価電子半径がカーボンより大きなボロンが格子中に存在していることが示唆された。サンプルの体積を増やして測定を行ったが明確な超伝導状態は観測されなかった。

窒素、クロムのドーピング膜に関して磁化率測定を行ったが、超伝導現象は観測されなかった。

走査型電子顕微鏡に装着されたカソードルミネッセンス測定で、膜は多量の欠陥を含むことが示唆された。言い換えれば、ナノ微結晶のダイヤモンドの結晶性は極めて悪いことがわかった。超伝導現象が発現しない原因として、ダイヤモンド結晶の質が極めて悪いことが考えられる。

半導体特性としては、ボロンドーピングにより p 型化し、ドーピング量の増加とともにキャリア濃度が増加することを確認した。ボロンはダイヤモンド結晶粒内部ではなく、粒界に主に分布することが分光法によりわかった。電気抵抗の温度依存性から、キャリア輸送は粒界を介したバリアブルホッピングによることが示唆された。粒界へのドーピングで超伝導特性を変調できると考えたが、明確な効果はみられなかった。ボロンドーピングは、ある程度高い結晶性のダイヤモンドに対して、ダイヤモンド結晶内部へ行われて初めて、超伝導特性を変調できると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 12 件)

Yūki Katamune, Satoshi Takeichi, Shinya Ohmagari, Hiroyuki Setoyama, and Tsuyoshi Yoshitake

Near-Edge X-ray Absorption Fine-Structure Study on Hydrogenated Boron-Doped Ultrananocrystalline Diamond/Amorphous Carbon Composite Films Prepared by Coaxial Arc Plasma Deposition
Trans. Mat. Res. Soc. Jpn, to be published

Hiroshi Naragino, Aki Tominaga, Satoru Hattori,

and Tsuyoshi Yoshitake

Fabrication of Ultrananocrystalline Diamond Powder by Using A Coaxial Arc Plasma Gun
Proceedings of International Forum for Green Asia 2014, pp. 39-41.

Takanori Hanada, Shinya Ohmagari, and Tsuyoshi Yoshitake

Photoconduction of B-doped ultrananocrystalline diamond/hydrogenated amorphous carbon composite films in metal semiconductor metal geometry
Proceedings of International Forum for Green Asia 2014, pp. 19-22.

Hiroki Gima and Tsuyoshi Yoshitake

Heterojunction Diodes Comprising Nitrogen-doped Ultrananocrystalline Diamond Films Prepared by Coaxial Arc Plasma Deposition and p-Type Silicon Substrates
Proceedings of International Forum for Green Asia 2014, pp. 17-18.

Shinya Ohmagari, Takanori Hanada, Yūki Katamune, Sausan Al-Riyami, and Tsuyoshi Yoshitake

Carrier Transport and Photodetection in Heterojunction Photodiodes Comprising n-Type Silicon and p-Type Ultrananocrystalline Diamond/Hydrogenated Amorphous Carbon Composite Films
Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 53, No. 5 (2014) 050307.
doi:10.7567/JJAP.53.050307

Yūki Katamune and Tsuyoshi Yoshitake

Optical and Electrical Properties of Boron-doped Ultrananocrystalline Diamond/Hydrogenated Amorphous Carbon Composite Films Prepared by Coaxial Arc Plasma Deposition
Proceedings of The 15th Cross Straits Symposium on Materials, Energy and Environment Science and Technology (2013) pp. 70-71.

Takanori Hanada, Shinya Ohmagari, and Tsuyoshi Yoshitake

Metal-Semiconductor-Metal Photodetection of Boron-doped Ultrananocrystalline Diamond/Hydrogenated Amorphous Carbon Composite Films
Proceedings of The 15th Cross Straits Symposium on Materials, Energy and Environment Sciences (2013) pp. 46-47.

Yūki Katamune, Shinya Ohmagari, Sausan Al-Riyami, Seishi Takagi, Mahmoud Shaban, and Tsuyoshi Yoshitake

Heterojunction Diodes Comprising p-Type

Ultrananocrystalline Diamond Films Prepared by Coaxial Arc Plasma Deposition and n-Type Silicon Substrates
Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 52, No. 6 (2013) 065801.

doi: 10.7567/JJAP.52.065801

Y. Katamune, S. Ohmagari, H. Setoyama, K. Sumitani, Y. Hirai, and T. Yoshitake

Formation of n-Type Ultrananocrystalline Diamond/Nonhydrogenated Amorphous Carbon Composite Films Prepared by Coaxial Arc Plasma Deposition with Boron-Incorporated Graphite Targets
ECS Transactions, Vol. 50, issue 20 (2013) pp. 23-28.

doi:10.1149/05020.0023ecst

大曲 新矢, 花田 賢志, 片宗 優貴, 吉田 智博, 吉武 剛

物理気相成長法による超ナノ微結晶ダイヤモンドの生成とドーピングによる結晶粒成長促進効果

日本結晶成長学会誌, Vol. 39, No. 4 (2012) pp. 196-203.

Yūki Katamune, Shinya Ohmagari, and Tsuyoshi Yoshitake

Boron-Induced Dramatically Enhanced Growth of Diamond Grains in Nanocrystalline Diamond/Hydrogenated Amorphous Carbon Composite Films deposition by Coaxial Arc Plasma Deposition
Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 51, No. 7 (2012) 078003.

doi: 10.1143/JJAP.51.078003

Yūki Katamune, Shinya Ohmagari, Itsuroh Suzuki, and Tsuyoshi Yoshitake

Aluminum Incorporation Effects on Diamond Grain Growth in Ultrananocrystalline Diamond/Hydrogenated Amorphous Carbon Composite Films Prepared by Coaxial Arc Plasma Deposition
Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 51, No. 6 (2012) 068002.

doi: 10.1143/JJAP.51.068002

{ 学会発表 } (計 14 件)

Preparation of Ultrananocrystalline Diamond/Hydrogenated Amorphous Carbon Composite Films Prepared by Physical Vapor Deposition and Their Application to Photodiodes and Hard Coating

Tsuyoshi Yoshitake

Hasselt Diamond Workshop 2015 SBDD XX, February 25 - 27, 2015, cultuurcentrum Hasselt (Cultural Centre), Hasselt, Belgium. (oral)

Preparation of Ultrananocrystalline Diamond/Hydrogenated Amorphous Carbon Composite Films Prepared by Physical Vapor Deposition and Their Application to Photodiodes and Hard Coating

Tsuyoshi Yoshitake

The first Joint Symposium of Kyushu University and Yonsei University on materials Science and Chemical Engineering (SKY-1), Feb 5-6, 2015. (oral)

Application of Ultrananocrystalline Diamond/Hydrogenated Amorphous Carbon Composite Films to Photodiodes

Tsuyoshi Yoshitake, Y. Katamune, T. Hanada, S. Takeichi, S. Ohmagari

Pacific Rim Symposium on Surfaces, Coatings and Interfaces (PacSurf 2014), Hapuna Beach Prince Hotel, Big Island of Hawaii, Dec. 7-11, 2014, NM-WeM12(oral)

Fabrication of heterojunction diodes comprising nitrogen-doped ultrananocrystalline diamond/amorphous carbon and p-type silicon

Abdelrahman Zkria, Hiroki Gima, Mahmoud Shaban, and Tsuyoshi Yoshitake

2014 MRS Fall Meeting, Nov 30 - Dec 5, 2014, Boston, Massachusetts, R9.05

Chemical Bonding Structures of Nitrogen-doping Ultrananocrystalline Diamond/Hydrogenated Amorphous Carbon composite films Prepared by Coaxial Arc Plasma Deposition

Hiroki Gima, Abdelrahman Zkria, Sausan Al-Riyami, Aki Tominaga, and Tsuyoshi Yoshitake

2014 MRS Fall Meeting, Nov 30 - Dec 5, 2014, Boston, Massachusetts, R3.16(oral)

Takanori Hanada, Shinya Ohmagari, and Tsuyoshi Yoshitake

Photoconduction of B-doped ultrananocrystalline diamond/hydrogenated amorphous carbon composite films in metal semiconductor metal geometry

International Forum for Green Asia 2014, Nov. 28-29, 2014, Kyushu University, Fukuoka, Japan.

Hiroki Gima and Tsuyoshi Yoshitake

Heterojunction Diodes Comprising Nitrogen-doped Ultrananocrystalline Diamond Films Prepared by Coaxial Arc Plasma Deposition and p-Type Silicon Substrates

International Forum for Green Asia 2014, Nov. 28-29, 2014, Kyushu University, Fukuoka, Japan.

Structural Characterization of Boron-Doped Ultrananocrystalline Diamond/Hydrogenated Amorphous Carbon Composite Film

Y. Katamune, S. Al-Riyami, S. Ohmagari, S.

Takagi, and T. Yoshitake

The 7th International Symposium on Surface Science (ISSS-7), Nov. 2-6, 2014, Kunibiki Messe, Matsue, Shiane, Japan (6PN-18)

Growth of UNCD/a-C:H composite films by PVD and their electrical conductivity control

Tsuyoshi Yoshitake, Yuki Katamune, Takanori Hanada, Hiroki Gima, Abdelrahman M. Ahmed, Shinya Ohmagari, Sausan Al-Riyami, and Kenji Hanada

Japan-France Workshop on Diamond Power Devices, October 6-10, 2014, Nishijin Plaza, Kyushu University, Fukuoka & Kuju Joint Training Center, Oita, Japan

Electrical Properties of Nitrogen-doped Ultrananocrystalline Diamond/Hydrogenated Amorphous Carbon Composite Films Fabricated by Coaxial Arc Plasma Deposition

Hiroki Gima, Sausan Al-Riyami, Mahmoud Shaban, and Tsuyoshi Yoshitake

The 15th IUMRS-International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2014) 24th (Sun.) to 30th (Sat.) August, 2014 at Fukuoka University, Fukuoka, Japan. (C11-P28-028)

Ultraviolet Photodetection of Nitrogen-Doped Ultrananocrystalline Diamond/Hydrogenated Amorphous Carbon Composite Films at Low Temperatures

Abdelrahman Zkria, Mahmoud Shaban, Hiroki Gima, Al-Riyami Sausan, and Tsuyoshi Yoshitake

The 15th IUMRS-International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2014) 24th (Sun.) to 30th (Sat.) August, 2014 at Fukuoka University, Fukuoka, Japan. (C11-P28-026)

Formation of Ultrananocrystalline Diamond/Amorphous Carbon Composite Films and Their Application to Photodetectors

Shinya Ohmagari, Sausan Al-Riyami, Yūki Katamune, Takanori Hanada, and Tsuyoshi Yoshitake

The 15th IUMRS-International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2014), 24th (Sun.) to 30th (Sat.) August, 2014 at Fukuoka University, Fukuoka, Japan. (C11-I28-002, oral)

同軸型アークプラズマガンによる窒素ドーピング n 型超ナノ微結晶ダイヤモンド/水素化アモルファスカーボン混相膜の創製

儀間弘樹, Abdelrahman M. A., 吉武剛, 豊永亜希, 瀬戸山寛之, 隅谷和嗣, 平井康晴
九州シンクロトロン光研究センター合同シンポジウム, 2014年8月5日(水), 九州シンクロトロン光研究センター, (ポスター発表)

同軸型アークプラズマ堆積法を用いた超ナノ微結晶ダイヤモンド/水素化アモルファスカーボン混相膜における放電周波数の影響
吉田智博, 花田賢志, 富永亜希, 隅谷和嗣, 瀬戸山寛之, 吉武剛

九州シンクロトロン光研究センター合同シンポジウム, 2014年8月5日(水), 九州シンクロトロン光研究センター, (ポスター発表)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

○取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

http://yoshitake.private.coccan.jp/univ_lab/index-j.htm

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉武 剛 (Yoshitake, Tsuyoshi)

九州大学・大学院総合理工学研究院・准教授

研究者番号: 40284541

(2) 研究分担者

富永亜希 (TOMINAGA, Aki)

九州大学・大学院総合理工学研究院・助教

研究者番号: 50590551

(3) 連携研究者

なし