

平成 21 年 4 月 22 日現在

研究種目：基盤研究（C）  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19540357  
 研究課題名（和文） 走査トンネル顕微鏡を用いたボロンドープダイヤモンドの超伝導電子状態の研究  
 研究課題名（英文） Studies of superconducting electronic state in boron-doped diamond probed by scanning tunneling microscopy  
 研究代表者  
 西崎 照和（NISHIZAKI TERUKAZU）  
 東北大学・金属材料研究所・助教  
 研究者番号：90261510

## 研究成果の概要：

ボロンドープダイヤモンドの超伝導電子状態を明らかにするために、極低温 ( $T \geq 0.35$  K) で走査トンネル顕微鏡/分光 (STM/STS) 測定を行った。STM 測定の結果、(111) 配向ボロンドープダイヤモンド薄膜の表面原子層が C(111)1×1:H 構造を持つことを明らかにした。また、STS 測定の結果、超伝導エネルギーギャップとその空間変化を明らかにし、磁場中の測定から渦糸状態の直接観測に成功した。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2008 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

## 研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 II

キーワード：ボロンドープダイヤモンド、超伝導、走査トンネル顕微鏡

## 1. 研究開始当初の背景

高濃度にボロンをドープしたダイヤモンドが超伝導を示すことが 2004 年にロシアの Ekimov らによって発見されたが、この物質のようにバンド半導体にキャリアをドープした際に現れる超伝導現象はこれまでに例が少なく、金属化の微視的機構と超伝導発現機構に興味もたれている。超伝導機構に関しては、BCS 理論に基づく電子格子相互作用にその起源を求めるモデルとボロンの不純物バンド内の強い電子相関が重要であるとする 2 種類の異なるモデルが提案されている。実験的にはダイヤモンドがボロンドープと

ともに金属化する過程に関する研究 (ARPES, XAS・XES) が多く、超伝導の電子状態を直接研究した実験は非常に限られている。

ボロンドープダイヤモンドの臨界温度  $T_c$  は、発見当時の多結晶試料では 2 K 程度であったが、最近では気相成長 (CVD) 法によるエピタキシャル薄膜では 10 K を超える温度にまで上昇している。しかし、 $T_c$  はボロン濃度だけでなく薄膜の成長方向 [(111) 成長と (100) 成長] にも強く依存する。また、ドープメントとしてのボロンが乱れとしても働き、超伝導に対して競合的な役割を果たすことが指摘されている。このように、ボロンによる

乱れや薄膜成長過程による  $T_c$  の抑制効果を調べその電子状態を明らかにすることは理論的に期待されている  $T_c$  の向上にむけて重要な情報を与える。

## 2. 研究の目的

本研究では、ボロンドープ超伝導ダイヤモンドにおける超伝導発現機構、ナノスケールでの電子状態を明らかにするために、以下のことを行う。

(1)  $^3\text{He}$  冷凍機を用いた低温走査トンネル顕微鏡を用いてボロンドープ超伝導ダイヤモンドの走査トンネル顕微/分光 (STM/STS) 測定を行う。

(2) トンネルスペクトルとエネルギーギャップの解析から超伝導の対称性、発現機構を議論する。

(3) エネルギーギャップのナノスケールでの空間変化を明らかにし、ボロンの分布や原子配列の乱れが電子状態に与える影響を調べる。

(4) 磁場中の STM/STS 測定を行い、ボロンドープダイヤモンドの量子化磁束 (渦糸) 状態を明らかにする。

## 3. 研究の方法

ボロンドープダイヤモンド薄膜は気相成長 (CVD) 法でダイヤモンド基板 (Ib タイプ) 上に作製する (研究協力者: 高野義彦)。(111) 成長したエピタキシャル薄膜について、ボロン濃度を調整することで、キャリア量と乱れを制御した試料を準備する。

STM/STS 実験において、試料の清浄表面を準備することは実験準備の中で最も重要な点の1つである。酸化物高温超伝導体のように2次元性が強い単結晶の場合は低温へき開法を使用できるが、ボロンドープダイヤモンド薄膜ではこの方法は適用できない。へき開法に変わる方法として、シリコンのSTM実験などで実績のある真空熱処理法を用いてボロンドープダイヤモンド薄膜表面の清浄化を行った。そのために超高真空加熱装置を現有の  $^3\text{He}$ -STM 装置に組み込み、熱処理後真空を破らずにSTMヘッドに搬送し低温STM/STS測定が行えるように装置を改良した (設備備品を使用)。

## 4. 研究成果

### (1) STM による表面構造の観測

本研究では、超伝導ダイヤモンド薄膜の表面構造と電子状態に関する情報を得るために、 $^3\text{He}$  冷凍機を用いた極低温走査トンネル顕微鏡 (STM) 測定を  $T = 0.45 \text{ K}$  まで行った。測定には、高周波プラズマ CVD 法で作製された (111) 配向エピタキシャル薄膜 ( $T_c \sim 5.4 \text{ K}$ ) を用いた。超伝導ダイヤモンド薄膜の表面には、数十 nm 程度の粒状に近い微細構造が観測さ

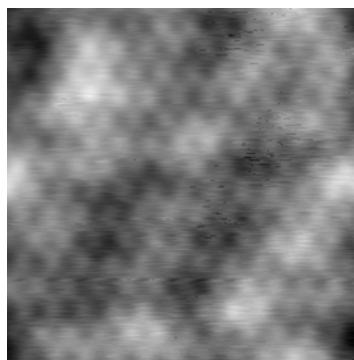


図 1: ボロンドープダイヤモンド(111)配向薄膜の STM 像. C(111)1×1:H 構造 (3.2×3.3 nm<sup>2</sup>,  $V = 500 \text{ mV}$ ,  $I = 0.1 \text{ nA}$ ).

れるが、その中でも良質な領域をスキャンすることにより、超伝導ダイヤモンドにおいて世界で初めて原子分解能を持ったSTM像の観測に成功した(図 1)。得られた原子像はその原子配列と格子定数から C(111)1×1:H 構造であると考えられる。また、図中のバックグラウンドの濃淡はボロンの分布に起因していると考えられる。

### (2) STS によるエネルギーギャップの観測

ダイヤモンドに高濃度のボロンをドープすることにより現れる超伝導現象について、

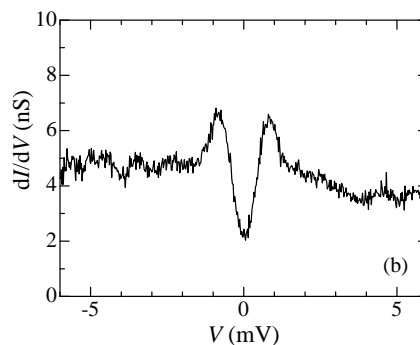
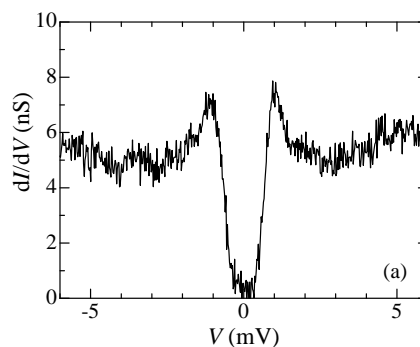


図 2: ボロンドープダイヤモンド(111)薄膜の典型的なトンネルスペクトル。  
 $T = 0.34 \text{ K}$ ,  $H = 0 \text{ T}$ .

超伝導発現機構、電子状態の空間変化を調べるために、 $^3\text{He}$  冷凍機を用いて走査トンネル顕微/分光 (STM/STS) 測定を行った。高濃度にボロンをドーピングした  $T_c$  が比較的高い試料 ( $T_c \sim 6.5$  K,  $5.4$  K) のトンネルスペクトルは、コヒーレンスピークがブロードで、ゼロバイアスコンダクタンス (ZBC) が高いという特徴を持つ。これに対し、比較的低い  $T_c$  が低い試料 ( $< 4.9$  K) では、図 2(a) に示すように明瞭な超伝導ギャップ (つまり、コヒーレンスピークがシャープで ZBC がほとんどゼロ) を示す領域と、図 2(b) に示すように ZBC が高い領域が存在することが分かった。これらの特徴的なスペクトルは数十 nm 程度のスケールで混在していることが分かった。また後者の特徴を持つスペクトルは  $T_c$  が高い試料ほど顕著であり、ボロンによるキャリアドーピングが同時に乱れを導入していることから低エネルギーにおける準粒子励起が観測されていると考えることができる。

### (3) ボロンドープダイヤモンドの渦糸格子

磁場中において、バイアス電圧  $V \sim 1$  mV (コヒーレンスピークに対応) におけるトンネルコンダクタンス  $dI/dV$  をロックインアンプで測定し、直接 2 次元マップを行うことにより渦糸構造の観測に成功した (図 3)。図中の補助線で示すように、渦糸は局所的には三角格子を組んでいるが、長距離秩序は保たず乱れた渦糸状態であることが分かった。このことは、ボロンドープダイヤモンドにおける渦糸はピン止め力が強い渦糸ガラスを形成していることを示唆している。しかし、同時に測定した STM 像による表面構造と渦糸配置には明瞭な相関は見られなかった。このことは、試料内部に存在する微視的な乱れが渦糸のピン止めとして働くことを示唆している。

また、STS 測定により渦糸コア内部の電子状態を調べた結果、状態密度は束縛状態を持たずにフラットであり、乱れた超伝導体 (電子の平均自由行程  $\ell \ll$  コヒーレンス長  $\xi_0$ ) に特徴的な電子状態が観測されていると考

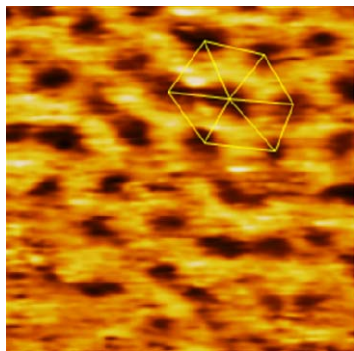


図 3: ボロンドープダイヤモンドの渦糸構造。  $H = 0.95$  T,  $T = 0.35$  K,  $285 \times 285$  nm<sup>2</sup>。

えられる。

## 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)

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① Low-Temperature STM/STS Studies on Boron-Doped (111) Diamond Films, T. Nishizaki, Y. Takano, M. Nagao, T. Takenouchi, H. Kawarada, and N. Kobayashi, Journal of Physics and Chemistry of Solids, **69** (2008) 3027. (査読有)
- ② Energy Gap and Surface Structure of Superconducting Diamond Films Probed by Scanning Tunneling Microscopy, T. Nishizaki, Y. Takano, M. Nagao, T. Takenouchi, H. Kawarada, and N. Kobayashi, Physica C, **460-462** (2007) 210. (査読有)
- ③ Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy on Superconducting Diamond Films, T. Nishizaki, Y. Takano, M. Nagao, T. Takenouchi, H. Kawarada, and N. Kobayashi, New Diamond and Frontier Carbon Technology, **17** (2007) 21. (査読有)

[学会発表] (計 7 件)

- ① T. Nishizaki, Y. Takano, M. Nagao, T. Takenouchi, H. Kawarada, and N. Kobayashi, STM Imaging of Vortex Structures in Boron-Doped Diamond Films, Joint JSPS-ESF International Conference on Nanoscience and Engineering in Superconductivity, Tsukuba, Japan, March 23-26, 2009.
- ② 西寄照和, 高野義彦, 長尾雅則, 竹之内智大, 川原田 洋, 小林典男, STM/STS によるボロンドープダイヤモンドの超伝導特性の空間変化と渦糸構造の観測, 科研費特定領域「異常量子物質の創製 - 新しい物理を生む新物質 -」2008 年度成果報告会, 東京大学生産技術研究所 An棟コンベンションホール (東京), 2009 年 1 月 5 日-7 日
- ③ T. Nishizaki, Y. Takano, M. Nagao, T. Takenouchi, H. Kawarada, and N. Kobayashi, Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy of Boron-Doped Diamond Films, The 2nd International Symposium on Anomalous Quantum Materials (ISAQM2008) and the 7th Asia-Pacific Workshop, Tokyo, Japan, November 7-10, 2008.
- ④ 西寄照和, 高野義彦, 長尾雅則, 竹之内

智大, 川原田洋, 小林典男, ボロンドープ  
ダイヤモンドにおける極低温トンネル顕  
微/分光 (21aPS-125), 日本物理学会 2008  
年秋季大会 岩手大学上田キャンパス (盛  
岡市) 2008年9月20日-9月23日

- ⑤ T. Nishizaki, Y. Takano, M. Nagao, T.  
Takenouchi, H. Kawarada, and N.  
Kobayashi, Surface Structure and  
Superconducting Energy Gap of Boron  
Doped Diamond Films Probed by STM/STS,  
International Workshop on  
Superconductivity in Diamond and  
Related Materials 2008 (IWSDRM2008),  
NIMS, Tsukuba, Japan, July 7-9, 2008.
- ⑥ 西寄照和, 高野義彦, 長尾雅則, 竹之内  
智大, 川原田 洋, 小林典男, 低温走査ト  
ンネル顕微鏡を用いたボロンドープ超伝  
導ダイヤモンド薄膜の研究, 物性研短期研  
究会 「低温走査トンネル顕微鏡の現状と  
展望」, 東京大学物性研究所 柏キャンパス  
(柏市), 2007年10月12日, 13日
- ⑦ T. Nishizaki, Y. Takano, M. Nagao, T.  
Takenouchi, H. Kawarada, and N.  
Kobayashi, Low-Temperature STM/STS  
Studies on Boron-Doped (111) Diamond  
Films, The 8th International Conference  
on Spectroscopies in Novel  
Superconductors (SNS2007), Sendai,  
Japan, August 20-24, 2007.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

西寄 照和 (NISHIZAKI TERUKAZU)  
東北大学・金属材料研究所・助教  
研究者番号: 90261510

### (2) 研究分担者

### (3) 連携研究者

### (4) 研究協力者

高野 義彦 (TAKANO YOSHIHIKO)  
物質・材料研究機構・超伝導材料センター・  
グループリーダー  
研究者番号: 10354341