

九州シンクロトロン光研究センター 県有ビームライン利用報告書 (P F 協力利用)

課題番号 : 1105043PF

PF 受理番号 : 2011G162

(様式第 2 号)

キャリア濃度が系統的に制御された超伝導ダイヤモンド膜の軟 X 線角度分解光電子分光
Soft x-ray ARPES of superconducting diamond films with systematically controlled carrier concentration

村岡祐治、平松千明、長尾浩樹
Yuji Muraoka, Chiaki Hiramatsu, Hiroki Nagao

岡山大学大学院自然科学研究科
Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University

1. 概要

マイクロ波プラズマ化学気相成長(MPCVD)法とホットフィラメント化学気相成長(HFCVD)法で作製したホウ素ドーパダイヤモンド膜の評価を軟 X 線光電子分光により行った。MPCVD 法膜では価電子帯スペクトルの測定よりダイヤモンドの生成を確認した。またホウ素 1s 内殻準位測定より、膜にホウ素が存在することも確認できた。一方、HFCVD 法膜では、価電子帯近傍の測定よりフィラメント材料の Ta が混入していること、さらに、ホウ素 1s 内殻準位測定ではホウ素のシグナルを観測できないことから膜内にドーパされているホウ素量が少ないことがわかった。今回の実験より HFCVD 法膜における品質改善点を得た。

(English)

We have characterized the boron-doped diamond films prepared by microwave plasma-assisted chemical vapor deposition (MPCVD) and hot-filament CVD (HFCVD) methods by means of soft x-ray photoemission spectroscopy. For the film by the MPCVD method, valence band and B 1s core-level spectrum measurements confirm the formation of boron-doped diamond in the film. On the other hand, for the film by the HFCVD method, valence band measurement reveals the presence of filament material, namely tantalum as a contamination in the film. Boron signal is not observed in B 1s core-level measurements. This suggests that small amounts of boron are incorporated in the film. The present results offer us significant issues to improve the quality of boron-doped diamond film by the HFCVD method.

2. 背景と研究目的:

ホウ素ドーパダイヤモンド超伝導膜は作製法により特性、とくに超伝導転移温度 T_c に違いが現れる。マイクロ波プラズマ化学気相成長(MPCVD)法で作製した膜は、ホールキャリア濃度 10^{21}cm^{-3} 後半で $T_c = 10 \text{ K}$ を示す¹⁾。一方、ホットフィラメント化学気相成長(HFCVD)法膜では、 10^{20}cm^{-3} オーダーで $T_c = 10 \text{ K}$ が現れる²⁾。キャリア数と T_c が 1 対 1 対応していない事実は、 T_c の決定にキャリア濃度に加えて別の要因が関与していることを意味している。その要因の解明は、高い T_c を示すダイヤモンド超伝導体の開発に欠かせない。

キャリア数以外の T_c 決定要因の解明には、ホウ素の化学状態の調査がその糸口になる。これまでの研究から、MPCVD 法膜ではドーパされたホウ素は置換サイトに加えて格子間に存在したり、B-B や B-H 状態などを形成したりすることが報告されている。後者のホウ素はキャリア発生に寄与していない³⁾。これに対して HFCVD 製法の膜では類似の研究例はないので比較はできないものの、我々の予備的な光電子分光測定の結果が参考になる。ホウ素は MPCVD 法膜同様、複数の化学状態にあるが、その存在比率が違う。

置換サイトのホウ素に対する B-B や B-H の割合が少ない。このことは、HFCVD 膜ではドーブしたホウ素が効率よくサイト置換されていることを示しており、特性との関係が興味深い。HFCVD 膜におけるホウ素の化学状態をより詳細に調べその結果を MPCVD 製法膜の結果と比較することは、 T_c の決定要因の解明、さらには高 T_c ダイヤモンド超伝導膜の開発に有益な情報を与える。

本実験では、 T_c 決定要因解明に向けて予備実験で得られた結果を確認することを目的とした。実験では MPCVD と HFCVD 膜のホウ素の内殻準位の測定を行い、膜中のホウ素の化学状態を調べることを目指した。

3. 実験内容 (試料、実験方法の説明)

試料：ホウ素ドーブダイヤモンド膜

マイクロ波プラズマ化学気相成長(MPCVD)法・ホットフィラメント化学気相成長(HFCVD)法を用いて、ホウ素をドーブしたダイヤモンド膜を作製した。基板にはSi (100) を用いた。作製した膜のキャリア濃度 n_c はホール測定、超伝導転移温度 T_c は電気抵抗率測定から求めた。試料の条件を下の表1に示す。

表1：試料の条件

作製法	基板	n_c [cm ⁻³]	T_c [K]
MPCVD	Si(100)	3.7×10^{21}	4.5
HFCVD	Si(100)		-

実験内容：

SAGA-LSのビームラインBL10で光電子分光測定を行った。測定前には試料の表面洗浄のため準備槽において700 °Cで15分間加熱を行った。測定には光のエネルギー1000eVを用いた。バルク敏感な測定が可能となり、表面の汚れなどの影響が抑えられる。測定は室温で行い、ホウ素1s、炭素1sの内殻準位と価電子帯を観測した。また、フェルミ準位 E_F は、金を用いて決定した。

4. 実験結果と考察

図1にMPCVD法とHFCVD法で作製したホウ素ドーブダイヤモンド膜の価電子帯スペクトルを示す。

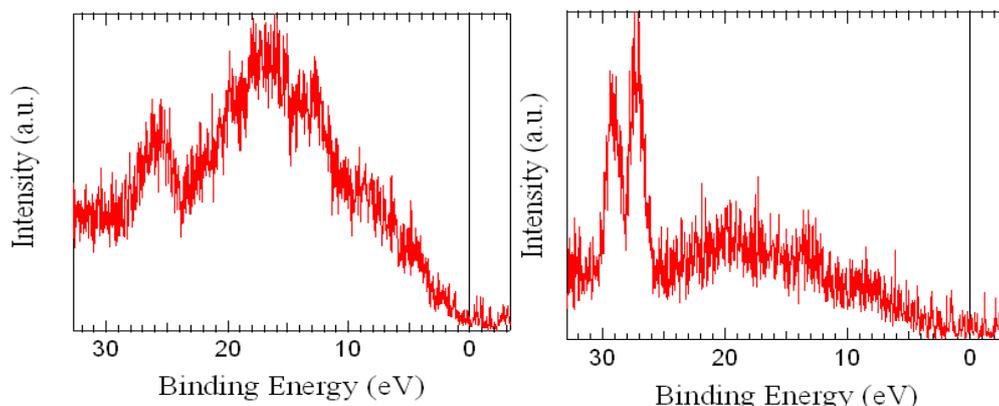


図1： MPCVD 法(左)と HFCVD 法(右)で Si 基板上に作製した試料の価電子帯スペクトル

図からわかるように、スペクトルは得られたが、S/N が良くない。1000eV のエネルギーでは光の

フラックス量が極端に少ないので、これはやむをえない。MPCVD 法膜の価電子帯スペクトルにはいくつかの構造が見られた。これらは $C 2p$, $C 2p$ と $1s$ の混合、 $C 1s$ の状態に由来する。得られたスペクトルから膜がダイヤモンドであることを確認できた。ただしスペクトルは以前に同じ光のエネルギーで測定したものに比べて、ピークがブロードになっていた。これは、表面の劣化が原因と考えられる。試料は作製から数カ月から 1 年の時間がたっている。ホウ素ドープダイヤモンドの表面は、時間とともに劣化するようである。今後試料の保存の仕方には気を払うことが必要である。一方、HFCVD 法膜では $28eV$ 付近の 2 つのピークが観測された。このピークは Ta に由来する。装置のフィラメントからの混入と考えられる。高品質膜を作る上で Ta の混入は抑えたい。対処すべき課題が見つかった。

図 2 に MPCVD 法膜のホウ素 $1s$ 内殻準位スペクトルを示す。

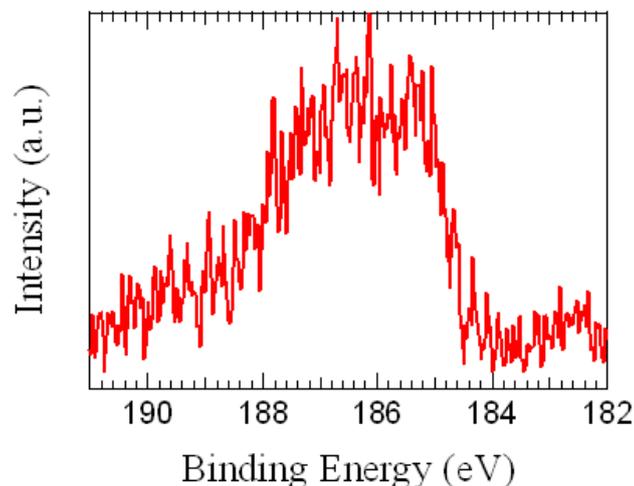


図 2 : MPCVD 法でダイヤモンド基板上に作製した試料の B $1s$ 内殻準位スペクトル

MPCVD 法膜の B $1s$ 内殻準位スペクトルにはいくつかの構造が見られた。ドープしたホウ素に複数の化学状態があることを示している。それらは置換サイトのホウ素や B-B、B-H などである。得られたスペクトルは予備実験の結果とよく一致している。一方、HFCVD 法で作製した膜ではホウ素に由来するピークを観測することができなかった。これは、成膜時のホウ素量が少なかったためと考えられる。HFCVD 法膜では超伝導にならない事実とよく対応している。測定に至らなかったため、今回の実験では、成膜法の違いがドープされたホウ素の化学状態にどのような違いをもたらしているのかについて、知見を得ることはできなかった。HFCVD 膜でのホウ素の内殻準位の測定は今後の課題となった。

5. 今後の課題 :

HFCVD 法膜にはタンタルが混入している。フィラメントからの飛散が原因である。高品質な HFCVD 法膜を得るには、フィラメント材料のタンタルの混入を抑えることが課題である。そのためには混入の原因を明らかにすることが大事である。フィラメントの状態を詳しく調べるのが原因究明につながるだろう。

また、HFCVD 法膜では光電子分光測定でホウ素 $1s$ スペクトルの観測が困難であった。膜中のホウ素量が少ないことが原因である。今後 BL10 でホウ素 $1s$ の状態を観測するためには、ホウ素量を増やした試料を用いることが有効であろう。HFCVD 膜のホウ素 $1s$ 内殻スペクトルの収集は、MPCVD 膜の結果と比較する上で必要かつ重要である。 T_c 決定要因の解明につながる情報を与える。

6. 論文発表状況・特許状況

特になし。

7. 参考文献

- [1] A. Kawano, H. Ishikawa, S. Iriyama, R. Okada, T. Yamaguchi, Y. Takano, H. Kwarada, Phys. Rev., B 82 (2010) 085318.
- [2] Z. L. Wang, Q. Luo, L. W. Liu, C. Y. Li, H. X. Yang, H. F. Yang, J. J. Li, X. Y. Lu, Z. S. Jin, L. Lu, C. Z. Gu, Diamond Relat. Mater., 15 (2006) 659.
- [3] H. Okazaki, R. Yoshida, T. Muro, T. Wakita, M. Hirai, Y. Muraoka, Y. Takano, S. Iriyama, H. Kwarada, T. Oguchi and T. Yokoya, J. Phys. Soc. Jpn., 78 (2009) 034703.

8. キーワード (試料及び実験方法を特定する用語を2～3)

- ・ホウ素ドープダイヤモンド膜
- ・光電子分光
- ・ホットフィラメント化学気相成長(HFCVD)法