



Title	ホウ素をドープしたダイヤモンド超伝導：新奇超伝導の起源
Author(s)	椋田, 秀和
Citation	大阪大学低温センターだより. 2006, 133, p. 7-11
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/8193">https://hdl.handle.net/11094/8193</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

# ホウ素をドープしたダイヤモンド超伝導 ～新奇超伝導の起源～

基礎工学研究科 森 田 秀 和 (内線 6437)

E-mail: mukuda@mp.es.osaka-u.ac.jp

## 1. はじめに

宝石として人々を魅了してきたダイヤモンドであるが、2004年にロシアのEkimovらによりホウ素を高濃度にドープすると超伝導体になることが報告され、電子材料としても潜在能力の高いことで知られていたダイヤモンドにまた新たな輝きが加わった<sup>[1]</sup>。もともと絶縁体であるダイヤモンドにホウ素をドープするとアクセプタとしてホールが注入され、p型の半導体となることは古くからよく研究されてきた。さらにドープすると次第に金属的な振る舞いが見られるようになり、超伝導は半導体から金属に移り変わる領域で発現することから、エキゾチックな超伝導を追い求める多くの研究者の関心を引きつけた。超伝導機構に関する理論的研究は発見直後から多くの報告がなされており、MgB<sub>2</sub>と同じく強いフォノンとの相互作用によるものという解釈と<sup>[2,3,4]</sup>、ホウ素の不純物バンドの電子相関が重要であるとする解釈があり<sup>[5]</sup>、議論がなされているところである。ホウ素がどのように超伝導を生み出すのか、ダイヤモンドはどのような形で超伝導に関わっているのか、デバイ温度の非常に高いダイヤモンドが室温超伝導の候補にならないだろうかといった希望も抱きながら、この1年間に多くのグループで様々な実験が進められ、しだいにその姿が明らかになりつつある。

ロシアのグループが最初に発見した試料は高温高压法と呼ばれるダイヤモンドの作製方法で作られ、高濃度にホウ素をドープしたダイヤモンドがグラファイトとB<sub>4</sub>Cの界面に現れ超伝導を示す<sup>[1]</sup>。しかし、その後の大部分の研究は気相成長法(CVD)を用いて作成された試料が用いられている<sup>[6,7]</sup>。その主な理由は、比較的高濃度にホウ素を注入でき、ホウ素濃度の制御が容易で、その濃度の均一性もよいため系統的な研究をする上で有利であること、さらに表面敏感なプローブを用いた研究にも薄膜は大変都合がよいことなどによる。ようやく図1に示すように、ホウ素濃度に対する超伝導転移温度の相図が明らかになって

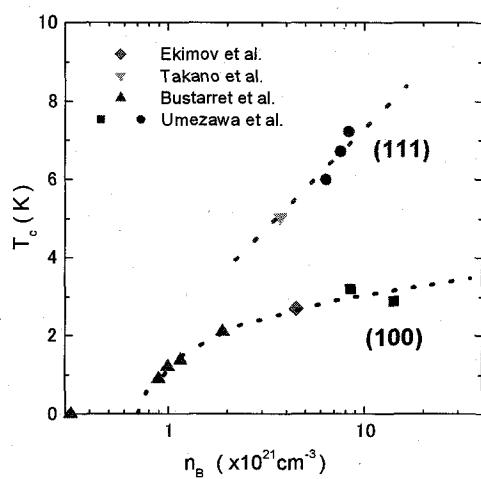


図1. 薄膜試料のバルク測定から提唱されているホウ素濃度と超伝導転移温度 (Ref. [8] より転載)

きた。しかし驚いたことに、ホウ素濃度が同じでも、(111) 面に成長させたダイヤモンド薄膜の方が (100) のものよりも  $T_c$  が高いことが明らかになった。なぜそうなるのか未だ不明であるが、ホウ素が結晶内にどのような形で取り込まれ存在しているのか、局所的な状態を見ることのできる NMR はそれを観測できる可能性のある有力な研究手段の一つであり、当研究を通じてその主原因と思われることが明らかになったので、その実験を紹介したい。

## 2. (111) 薄膜と (100) 薄膜試料におけるNMRスペクトル解析

実験に用いた試料は (111) 基板または (100) 基板上に気相成長法で作製した数種類のダイヤモンドの薄膜試料で、ホウ素濃度と超伝導転移温度の関係は図 6 (a) にまとめて示されている。ここでホウ素濃度は試料に仕込んだホウ素の濃度がわかる SIMS 測定により決定し、 $T_c$  は帯磁率測定で反磁性の出始める温度により決定した。特に、(111) 薄膜はホウ素濃度が低いにもかかわらず高い超伝導転移温度 ( $T_c = 5K$ ) を有し、(100) 薄膜はホウ素濃度が高いにもかかわらず  $T_c$  は低い ( $T_c = 3.4K$ ) 典型的な各試料であり、NMR スペクトルの比較をするにはちょうどよい。

NMR スペクトルには試料によらずシャープな共鳴ピークとブロードな共鳴ピークの 2 種類の混成したものが観測された（図 2）。前者は最も対称性のよいと考えられる炭素原子の位置にホウ素が置換されるホウ素サイト (B(1) サイト)、後者は対称性の低いサイトで、主にホウ素と水素の複合体で置換しているホウ素サイト (B(2) サイト) であると考えている。実際、CVD 成長法では大量の水素が混入することが知られている。図 3 に示す

ように水素が傍にいる場合に及ぼす電気四重極相互作用を妥当な大きさに取ると実験結果を再現できることがわかり、2 つの共鳴ピークの起源が 2 つの異なる局所環境にあるサイトのホウ素であると解釈できる。

(100) 膜に関しては、前出の薄膜（厚さが 3 ミクロン程度）に対して、50–100 ミクロン程度の厚い膜の試料で比較のための測定を行った。ホウ素濃度は前者の方が高いにもかかわらず、 $T_c$  は後者の方が半分以下である。図 4 に示すように、(100) 厚膜のスペクトルは、(111) 膜に近いものが

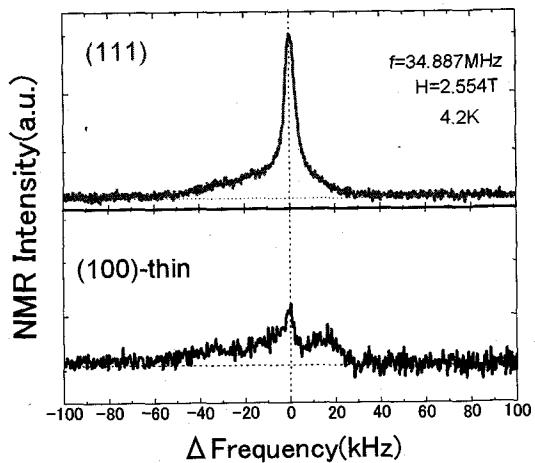


図 2. (111) 薄膜と (100) 薄膜のスペクトル

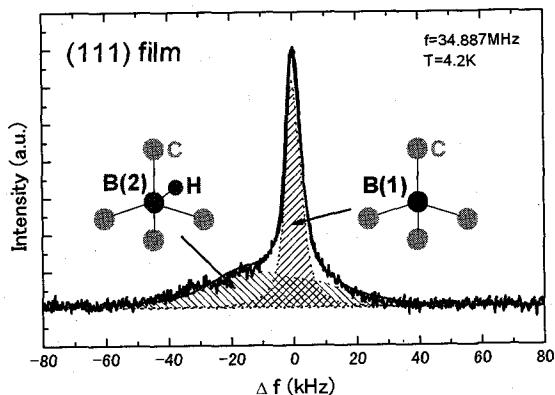


図 3. (111) 薄膜のスペクトル解析

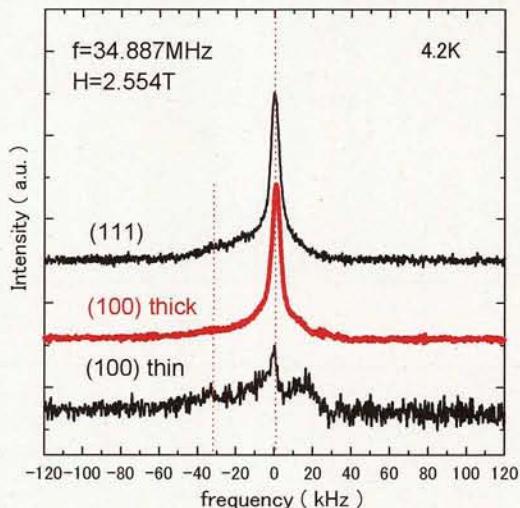


図4. (100) 厚膜のスペクトル(赤色)と、(111)、(100) 薄膜との比較

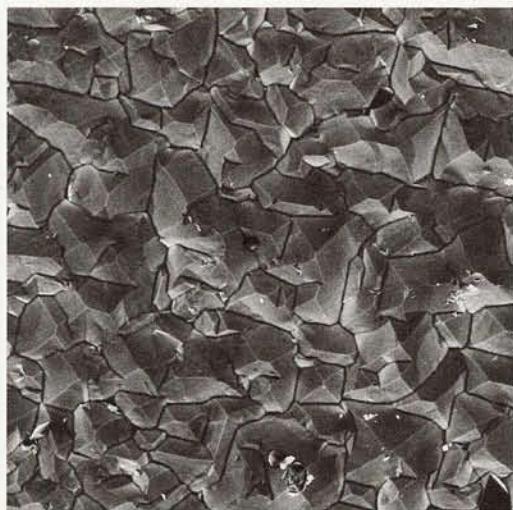


図5. (100) 厚膜試料のSEM像

に対してプロットしたダイヤモンド超伝導体の相図として最初に提唱されたもの<sup>[7]</sup>であるが、NMRから見積もったB(1)サイトのホウ素の濃度( $n_{B(1)}$ )を横軸に取り直すと、試料の成長面によらず $T_c$ は一つの線にのることがわかった(図6(b))。つまり、B(1)サイトはホールを提供するが、B(2)サイトはホールを供給しないので、新たに取り直した横軸は、ダイヤモンドにドープされた有効なホール濃度と読み代えることができ、それが超伝導と関係していることが証明された。

さらに紙面の都合で、割愛させてもらうが、Knight shift測定から、超伝導転移温度以下でスピノン帶磁率が減少していることがわかり、通常のBCS型の超伝導体であることがわかっている。

ホウ素はダイヤモンドのバンドにホールを供給し、超伝導が引き出されることを意味しており、超伝導機構は不純物バンドの電子相関による機構でなく、ダイヤモンドのバンドにおける強い電子格子相互作用により生み出されたMgB<sub>2</sub>に類似した超伝導状態であることがわかった。

超伝導ギャップの対称性に関しての最も直接的な実験はSTMによりなされており、非常にきれいなBCSタイプの等方的なギャップをもつことが示されている<sup>[9]</sup>。残念ながら超伝導ギャップを

得られた。原因を調べるために走査型電子顕微鏡で表面を調べてもらうと、より成長しやすい(111)方向にダイヤモンドが成長したピラミッド型の凹凸が明確に観測された(図5)。

故にこの(100)厚膜が、(111)膜に近い高い $T_c$ を持っていた原因是、CVDで成長させるダイヤモンドが薄いうちは基板の影響を強く受けて(100)方向に成長しているが、数十ミクロンに達する厚膜になると、もともと成長しやすい(111)方向に結晶が成長していくことを示唆している。

(111)成長させるとB(1)サイトに入りやすいが、(100)ではB-H複合体で置換しやすいことを意味しているが、CVD成長プロセスの過程の問題であり、なぜそうなるか詳細は分かっていない。

以上の実験から、試料によらず2種類の共鳴ピークが観測されたが、その強度比は試料ごとに大きく異なっていることに気づく。スペクトルの強度比はサイトのホウ素原子数の比に比例しているため、ドープしたホウ素の中でどれだけがB(1)サイトを置換しているのかを見積もることができる。図6(a)は各種試料の $T_c$ をSIMS測定から得られたドープしたホウ素濃度

直接見ることのできる他の研究手段である、核スピン格子緩和時間 ( $T_1$ ) の測定や最近開発されたレーザーPESなどある空間全体の平均を見てしまうプローブは苦心しているが、それもダイヤモンドで起こる超伝導が、不純物で超伝導が引き起こされるという特殊性故のことで、その超伝導のおもしろさを逆に物語っている。

### 3. まとめと展望

ホウ素のNMRスペクトルを通じて、ホウ素の置換位置に二種類あり、最も対称性のよい炭素原子の位置にホウ素が置換されるB(1)サイト、主にホウ素と水素の複合体で炭素原子位置を置換しているB(2)サイトであることがわかった。試料によらずその2種類の信号は観測されたが、スペクトル強度比から試料のB(1)サイトの置換比が試料により異なることがわかり、B(1)サイトのホウ素の濃度 ( $n_{B(1)}$ ) が、 $T_c$ にスケールすることがわかった。つまり、B(1)サイトはホールを提供するが、B(2)サイトはホールを供給しないので、新たに取り直した横軸は、ダイヤモンドにドープされた有効なホール濃度と読み代えることができ、それが超伝導と関係していることが証明された。B-H複合体で置換されているサイトは、有効的なキャリアを出してないが、アニールにすることにより水素を取り除くことができると言われている。そうすると  $T_c$  があがるのでないかと予想され、現在実験が進められている。その実験は、約半分近いホウ素がB-H複合体で置換しているという我々の結果を検証する実験になる。

では、ダイヤモンドで超伝導転移温度がどこまで上がるのだろうか？非常に興味あるところであるが、現在10K近くまでしか報告がなく、超伝導転移温度がどこまであがるのか高ホウ素濃度限界を調べた実験はない。試料合成が困難であるからというのが理由であるが、我々の結論が正しければ、より多くのホウ素を注入した上で、水素を取り除けば  $T_c$  は上昇するはずである。ダイヤモンド構造の強い電子格子相互作用を利用できることが超伝導の本質であるから、ダイヤモンド構造を維持したまま高濃度に、できれば散乱を抑るために周期的にホウ素を置換していくというのが重要であると考える。

なお、この研究は土田敏之、原田淳之、北岡良雄（以上阪大基礎工）、高野義彦、長尾雅則、坂口勲（以上物材機構）、竹之内智大、川原田洋（以上早大理）の諸氏との共同研究である。特に 2

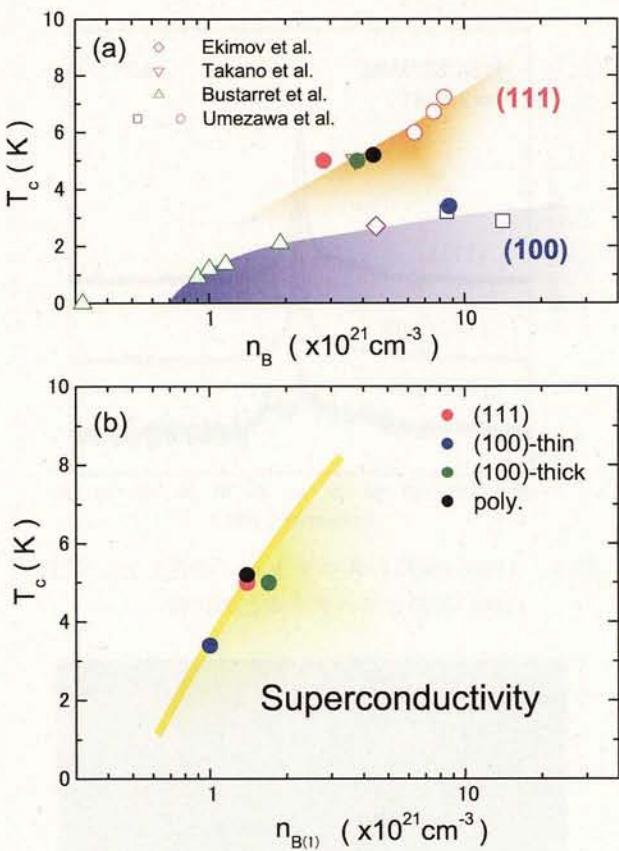


図6. ホウ素濃度と超伝導転移温度の関係。

(a) は試料全体におけるホウ素の濃度と  $T_c$

(b) NMRから見積もったB(1)サイトの濃度と  $T_c$ 、つまり有効的なキャリア密度と  $T_c$  の関係に相当する。

人の若いM1の学生である土田君の長期にわたる根気強いNMR測定と竹之内君の優れたサンプル作成技術によるところが大きい。最後に、ホウ素の緩和時間がとても長いため実験が長期にわたったのですが、低温センターの竹内先生はじめ皆様が安定して供給してくださる液体ヘリウムがあつてこそできた実験であり、ここに感謝します。

## 参考文献

- [1] E. A. Ekimov et al., Nature 428, 542 (2004)
- [2] L. Boeri et al., Phys. Rev. Lett. 93, 237002 (2004)
- [3] K.-W. Lee and W. E. Pickett, Phys. Rev. Lett. 93, 237003 (2004)
- [4] X. Blase et al., Phys. Rev. Lett. 93, 237004 (2004)
- [5] G. Baskaran, cond-mat/0404286, cond-mat/0410296
- [6] Y. Takano et al., Appl. Phys. Lett. 85, 2851 (2004)
- [7] E. Bustarret et al., Phys. Rev. Lett. 93, 237005 (2004)
- [8] H. Umezawa et al., condmat/05503303
- [9] B. Sacepe et al., cond-mat/0510541.