

## 論文内容の要旨

博士論文題目 ボロンドープダイヤモンドのドーパントサイトの  
不均一性と加熱処理による状態変化

氏名 加藤有香子

本研究では局所的なドーパントサイトの解析から、ボロンのドーパ位置と隣接原子との結合状態を明らかにし、超伝導特性との関係について考察した。その為に、C1sとB1sの光電子強度角度分布(PIAD)パターンを測定し、加熱処理によるドーパントの結合状態変化の知見を得るために、試料加熱によるXPSピークシフトを解析した。

第1章では、超伝導 B-diamond に関する既往の研究の概要と、本論文の目的をまとめた。

第2章では、ドーパントサイトの三次元構造解析結果について得られた知見をまとめた。

系統的に、 $T_c$ とボロン濃度との正の相関は明らかになっているが、(111)成長結晶の $T_c$ が、同じボロン濃度の(001)成長結晶に比べて高くなる傾向は解明されていない。C1sとB1sからのPIADパターンより得られた各原子の周辺の原子配列情報から、(111)成長結晶のドーパントサイトは一様に分布していないことを明らかにした。2つの周辺の原子配列が異なるサイト(A:(0,0,0), B:(0.25,0.25,0.25))へのボロンの吸着率は、A:B $\approx$ 2:1である。CVD成長時の(111)最表面に非等価なボロン吸着サイトが存在する。ドーパントサイトの不均一性が(111)成長結晶で見られるのは、この非等価なサイトがあるからである。一方、このような優先的なボロン吸着サイトは、(001)の最表面には存在しない。最近行われた計算によると、ボロンを周期的に配置したモデルの方が、 $T_c$ は上昇するという結果が示されている。以上のことを考慮して、 $T_c^{(111)}$ が $T_c^{(001)}$ よりも高くなる傾向の要因はドーパントサイト不均一性であると結論した。

第3章では、加熱処理によるボロンの状態変化を測定した結果得られた知見についてまとめた。水素が結合したボロンやボロン-ボロンペアの状態が超伝導キャリアに寄与しないことから、ボロンの結合状態の重要性が論じられている。しかし、CVDプロセスをコントロールする事でボロンの結合状態を最適化することは非常に困難である。そこで、最も簡便な後処理手法である、加熱処理によってボロンの結合状態がどのように変化していくのかを観察した。加熱処理によるボロンの状態変化の知見を得るために、高エネルギー分解光電子分光装置SES2002を用いてC1sとB1sのケミカルシフトを解析した。600°Cの加熱では、C1sとB1sに大きな変化は見られなかったが、加熱温度が800°Cの時、ボロンの脱離と同時に0価の価数をもつボロンと-1価の価数を持つボロンの比率が変化し、相対的に-1価のボロンが増加したことから、脱離したボロンの大半がキャリアとして機能しない0価のボロンであることが明らかになった。ボロンの状態が変化するほどの処理温度では、ボロ

ンの脱離が進んでしまうため、ボロン濃度とキャリア濃度をあげていくためには、熱処理とボロンのイオンプラントレーションを繰り返す必要があることが提案された。

本論文は B-diamond の立体原子配列と、加熱処理による結合状態の変化の観察から、ローカルドーパントサイトの不均一化(周期化)が B-diamond の High- $T_c$  化の重要なファクターであることを見出し、CVD 法による(111)成長過程においてドーパントサイトの不均一化が得られる事を見出した。また、制御が易しい加熱処理法による結合状態の変化を解析し、加熱温度 800°C 程度で脱離するボロンは  $B^0$  であり、キャリアに寄与しないドーパントである事を示した。現在、 $T_c$  の最高記録は 11.4 K であるが、固溶限までボロンをドーブし、かつボロン濃度  $\approx$  キャリア濃度として  $T_c$  を高くする為の指針が、本論文の結論によって得られた。

### (論文審査結果の要旨)

本論文は、光電子分光法を応用した手法によってボロンドープダイヤモンド(B-diamond)のボロンのドーピング位置と隣接原子との結合状態を明らかにし、超伝導特性との関係について議論したものである。

1. 元素選択的である光電子強度角度分布(PIAD)パターンを用いて直接的なドーパントサイトの解析を行った。系統的に B-diamond の  $T_c$  はボロン濃度と正の相関を持つ事が知られているが、(111) 成長結晶の  $T_c$  は、ボロン濃度が等しい (001)成長結晶に比べて高くなる傾向の原因は解明されていない。本論文では、B-diamond(111)と B-diamond(001)の C1s と B1s の PIAD パターンの比較から、(111)成長結晶のドーパントサイトが一様に分布しておらず、2 つの周辺の原子配列が異なるサイトへのボロンのドーピング率が、A:B≒2:1 となっている事を明らかにした。ボロンが不均一にドーピングされる理由として、CVD 成長プロセスにおける、(111)最表面特有の非等価なボロン吸着サイトの存在が考えられた。最近行われた計算によると、ボロンを周期的に配置したモデルの方が、 $T_c$  は上昇するという結果が示されている。本論文では、ドーパントサイト不均一性は  $T_c^{(111)}$  が  $T_c^{(001)}$  よりも高くなる傾向の要因であると結論した。

2. ボロンの結合状態を最適化し、全ボロン濃度に対するキャリア濃度の比率を上げるために、本論文では最も簡便な後処理手法である加熱処理を提案し、ボロンの結合状態がどのように変化していくのかを観察した。加熱処理によるボロンの状態変化の知見を得るために、高エネルギー分解光電子分光装置 SES2002 を用いて C1s と B1s の XPS ケミカルシフトを解析した。600°Cの加熱では、C1s と B1s に大きな変化は見られなかったが、加熱温度が 800°Cの時、ボロンの脱離と同時に 0 価の価数をもつボロンと-1 価の価数を持つボロンの比率が変化し、相対的に-1 価のボロンが増加した。この事は、加熱によって 0 価のボロンが優先的に脱離したことを示唆している。0 価のボロンは、キャリアとして機能しないドーパントであり、加熱処理による優先的な脱離は、超伝導に有効なボロンだけを残す事を意味する。有効なボロン濃度をあげていく方策として、本論文では熱処理とボロンのイオンプラントレーションの繰り返しを提案した。

以上のように、本論文によりボロンドープダイヤモンドの CVD 成長に(111)面を用いると良い原因を解明し、加熱処理によって結合状態を変化させられる事を見出したことで、 $T_c$  を引き上げる方法が提案された。この内容は、ボロンドープダイヤモンドに代表される IV 族超伝導体の分野を先導する重要な内容を包含している。よって審査員一同は本論文が博士(理学)の学位論文として価値のあるものと認め、審査結果を合格とした。