The use of NIMS library items is restricted to research and education purposes. Reproduction is not permitted.

無機材研ニュース

第112号　昭和63年10月

ダイヤモンドの配向膜と針状晶

第8研究グループ総合研究官　佐藤洋一郎

気相合成法によって（100）配向をしたダイヤモド多結晶膜が得られること、この膜が針状あるいは柱状の単結晶を主体とする集合体であり、それぞれの針状晶が従来知られている気相合成ダイヤモンドに比べ結晶性が高いという検証が得られたので、ここに紹介したい。

気相法で合成されるダイヤモンドには、金属触媒を用いた高圧法とは異なった成長上の特徴が見られる。その一つは、シリコンやタングステンなどの非ダイヤモンド基板上に離れ離れに核発生し、結晶方位もそろっていないダイヤモンドの微結晶粒子が、成長に伴って合体し多結晶膜を形成することである。天然にはカーボナードあるいはバラスなどと呼ばれる緻密な多結晶体の存在が知られている。一方、上記の高圧法で多結晶体を合成するには、粉末を出発原料として用い、金属触媒と混合して処理するという方法がとられているが、実用に耐え得る緻密で強固な多結晶体を合成するためには高度なプロセスを要する。気相法では容易に多結晶質が得られるのに対し、粉末からの多結晶体の合成が容易でないという関係は、炭化けい素や炭化ほう素などの難焼結性とされる物質とも共通のことであり、興味深い点である。

また、気相法では合成条件が変わることにより、成長する結晶粒子の晶癖、膜表面の形態や組織が変化するのみでなく、多結晶膜中にダイヤモンドと黒鉛が混在し得ること、その存在比が条件に対応してほぼ連続的に変化することが観察される。なお、この場合に生成する黒鉛相は非晶質に近い、極めて欠落の多いもので、そのラマンスペクトルはカーボンブラックあるいは活性炭に類似している。

このように気相法で生成するダイヤモンド膜は、その条件によってそれぞれ異なった高次構造、組織をもち、これらはその性質にも反映される。これらの事実は、反応機構と密接に関連したものとして興味がもたれると共に応用上も重要であることから、継続的に検討を行ってきたが、その過程で見出されたのが以下に紹介する針状ダイヤモンドである。

図1はマイクロ波（2450MHz）プラズマCVD装置の概念図である。反応室は直径50mmの石英ガラス管から成り、中央部に基板を置く。原料ガスは上方から供給され、下方から排気される。減圧下でマイクロ波を導入すると、プラズマが発生し、基板は主としてプラズマガスとの接触によって加熱される。ここでは、メタン一水素混合ガスを用い、全圧40Torr、表面処理をしたシリコンを基板として用い、基板温度約850°Cで得られた結果を述べる。

メタン濃度0.3%で得られる膜の表面は図2のように、（111）面と（100）面からなる。X線回折、ラ

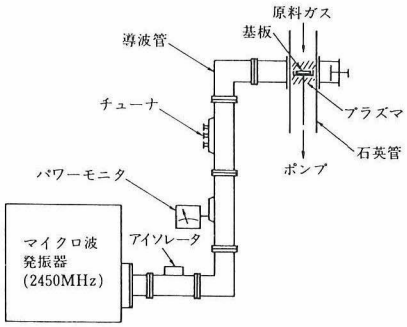

図1　マイクロ波プラズマCVD装置の概念図

図２　メタン濃度0.3%でシリコン基板上に成長した多結晶膜表面のSEM像

マン分光の測定から特定の配向は認められず、黒鉛相は検出されず、密度も天然ダイヤモンドの値（3.515 g／cm³）にほぼ一致する。ここで示した膜の厚さは約30μmでその組織は層状より柱状に近いものであるが、後述の柱状組織ほど顕著なものではない。濃度0.2－0.7%で生成する膜はほぼダイヤモンドのみから成り、その性質も基本的に天然ダイヤモンドのものと同等とみなすことができる。

これに対し、今回紹介する針状晶は、よりメタン濃度の高いところで生成する。先ず、析出膜全体の様子について述べる。メタン濃度３－４％で生成する膜の表面の形態は図３のように四角形の（100）面のみから成っている点が、上記の低濃度の場合と対照的である。膜の断面は柱状の結晶が基板に垂直に伸びた典型的な柱状組織をもっている。X線回折からも、（100）面が基板表面に対しほぼ平行に配列していることが示された。この配向成長は基板としてシリコンの（111）面を用いても、（100）面を用いて起こり、他の多結晶タングステン、モリブデンなどの基板でも観察される。即ち、基板の種類や結晶方位にあまり依存しない。

これらの膜の密度は、天然ダイヤモンドの98.5－99%であり、数%以内であるが黒鉛相を含んでいることを示している。ラマン分光によっても黒鉛相の存在が検知される。このため、この条件下で生成した膜は、１%以下の濃度で生成した膜に比べ、弾性率もやや低く、熱伝導率は実測していないが、これまでの報告との比較からかなり低いことが推定される。このようにダイヤモンドとしては良質なものでないというのが、この（100）配向膜に与えられる評価である。

この配向膜をエッチング処理した結果得られた試料を図４及び図５に示す。図４は表面、図５は断面の様子を示している。エッチング処理は、図１のプラズマCVD装置を用い、、空気あるいは酸素を５－20　Torrの圧力に保ちながら流し、プラズマ化して酸化反応を起こさせるという方法による。図４、５から、針状晶が残され、中間領域が除去されていることがわかる。酸化反応は、ダイヤモンドよりも黒鉛のほうが速く、また同じ結晶構造をもつものでは、欠陥の多いものほど早いので、この膜では、黒鉛相

図３　メタン濃度３%でシリコン基板上に成長した（100）配向膜表面のSEM像

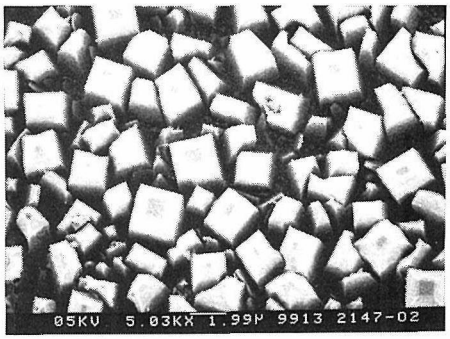

図４　エッチング処理した（100）配向膜表面のSEM像

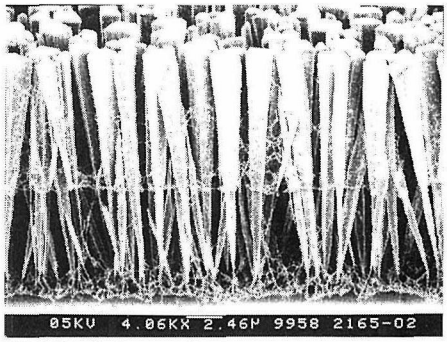

図５　エッチング処理した（100）配向膜断面のSEM像

は針状晶と針状晶の中間域、即ち粒界にあるものと結論される。

この配向膜のもう一つの特徴は、ダイヤモンドのラマン線の線幅が天然ダイヤモンドと同程度に狭いことである。通常、気相法で合成されるタイヤモンドのラマン線の線幅は、天然のものに比べて広い。幅線は結晶性を反映する一つの目安と考えられるので、気相合成ダイヤモンドには天然のものにはない何らかの欠陥、広い意味での不完全性をもっているものと推定される。例えば、上記のメタン濃度0.3%で生成する、黒鉛相が検出されない膜の線幅は天然のものの約4倍程度値を示し、1%で生成する幅の線幅はさらに広い。

黒鉛成分を含みながらも線幅が狭いというのは一見矛盾した結果であるが、上記のエッチングの実験から、この膜が結晶性の良い針状晶と粒界に存在する黒鉛から構成されているためであることが明らかとなった。これまでに得られている膜は厚さ約30－40μmで、針状晶は長さ25－35μm、太さ0.2－2μmである。透過電子顕微鏡による観察から、針状晶が単結晶であることが示された。この針状晶の弾性率、熱伝導率などの性質を測定することは困難であるが、従来の気相合成ダイヤモンドについての値よりも、より良質の結晶の値に近いこと期待される。

応用面から見ると、効率の良い針状ダイヤモンドあるいはウィスカーの製造法として利用である。(100)配向膜は、ここで示した方法のみでなく、熱フィラメント法、アークプラズマ法、燃焼法などいずれの化学気相法でも合成でき、プラズマエッチングは簡単な処理である。また、エッチング時間を調整することによって、膜の表面から一定の深さまでエッチングし、それ以下の部分は膜状のままに残しておくこともできる。このような、剣山状の針状ダイヤモンド集合体は、空隙を他の材料で埋めることにより、いろいろな機能をもった複合材料として応用が可能であろう。

高温超伝導体の電子構造

前第14研究グループ主任研究官
東京大学助教授　　藤森　淳

今年度スタートした超伝導マルチコア・プロジェクトの結晶構造解析コアでは、原子構造の解析と併行して、電子構造の解析を行っている。本稿では、光電子分光法を用いた電子構造研究の成果について述べる。

ひと頃の超伝導フィバーも一段落した現在、高温超伝導メカニズムの解明を目指した地道な研究が積み重ねられているが、電子構造の知識はこれらの研究の基本的な出発点を与えるものであり、その重要性は非常に高い。酸化物超伝導体を形成する酸素原子・銅原子の電子の状態についてのミクロな情報は、メカニズム解明に不可欠であり光電子分光法は、電子構造の最も直接的な研究手段のひとつである。光電子分光法では、一定のエネルギー（波長）の光を試料に照射し、放出される電子のエネルギー分布を測定することによって、固体内の電子状態を調べる。

我々は、イットリウム系の超伝導相の同定、構造の解明とほぼ時期を同じくして、光電子分光の研究を開始した。まず明らかにされた点は、

(1)銅原子の価数はたかだか2価で、化学組成から推測される3価の銅原子は存在しない。

(2)3価の銅が生じない代りに、部分的に1価の酸素が生ずる。すなわち、ドープされた正孔(電子の孔)は、銅原子上でなく酸素原子上に存在する。

(3)銅原子上のd電子は、電子間の強いクーロン相互作用のため局在的にふるまい、2価銅イオン固有の局在的磁気モーメントを持つ。

(4)銅－酸素間の化学結合は、他の遷移金属酸化物に比べ共有結合性が非常に強い。銅の局在磁気モーメント間の強い反強磁性的結合は、これに起因する。

以上の基本的な描像は、初期に考えられていた、銅のd電子をバンド的（遍歴的）に扱ったモデルや、銅のd電子の局在性を取り入れながら酸素の軌道を無視したモデルとは相容れないものであったが、その後の研究の進展により、次第に広く受け入れられるようになってきた。

その後、東北大グループとの共同研究も含め、シンクロトロン放射光を用いた実験、単結晶試料を用いた実験、そしてビスマス系超伝導体の研究が行われ、データの蓄積・高質化、解析の精密化がなされてきた。その結果は、上記の基本的な電子構造の描像を支持するものであり、さらに銅以外の原子（酸素・ビスマス等）の電子状態に関する詳細な情報も得られている。

図1に示した模式的な電子構造は(a)バンド・モデル、(b)局在的な銅d電子に注目したモデル、(c)局在的な銅d電子とバンド的な酸素p正孔を考えたモデル、を示している。電子の詰まった準位（フェルミ

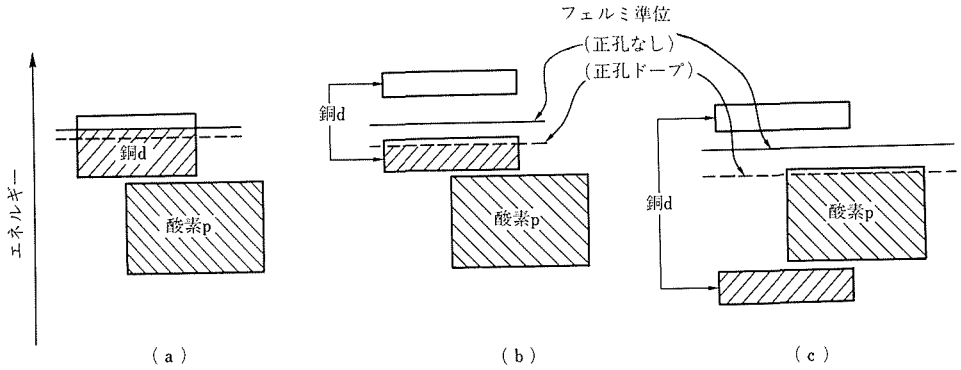

図1　高温超伝導体の電子構造モデル

準位より下の準位）のエネルギー分布が、光電子分光により調べられたわけである。空いた準位（フェルミ準位より上）については、X線吸収・逆光電子分光等の研究が報告されており、光電子分光とコンシステントな結果が得られている。

図2に、光電子スペクトルと、そのクラスター・モデル計算による再現結果を示す。クラスター・モデルとは超伝導体中のある銅原子1個とそれに配位する5または6個の酸素原子のみを考えたもので、銅d電子の局在性のために、小さなクラスターにも関わらず、実験のスペクトルをよく再現する。このモデル計算が実験を再現するように、各種のパラメータ（銅d軌道と酸素p軌道のエネルギー差、軌道混成の強さ、d電子間のクーロン・エネルギーの大きさ等）が決定される。これらのパラメータの値は、高温超伝導メカニズムの解明において重要な意味を持つ。というのは、現在までに提出されている数多くのメカニズムは、それぞれ特定の範囲のパラメータ値を仮定した上に成り立っているからである。（図1の(a)、(b)、(c)は異ったパラメータ領域に属している。）従って、パラメータを実験データより決定することは、可能なメカニズムを限定することになり、今後の超伝導理論研究を方向づけることになる。

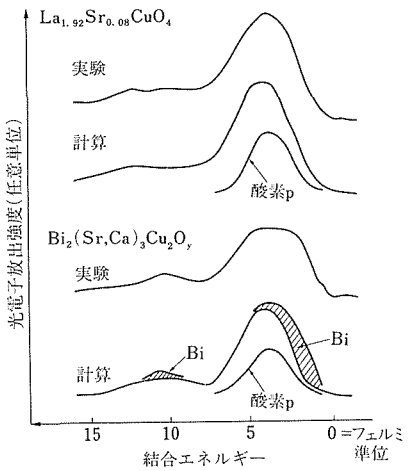

図2　光電子スペクトルとクラスター・モデル計算との比較

銅d電子間の強いクーロン相互作用とそれに起因するd電子の局在性、酸素p正孔の存在など、高温超伝導体は通常の超伝導体に比べ特殊な電子構造を持ち、その物性（磁性・電気伝導等）も極めて異常である。磁性イオン(2価の銅)の存在や、低いキャリア濃度は、従来の常識からは、超伝導に不利な状況である。これらの事柄から、高温超伝導が従来の格子振動を媒介とした機構（BCS機構）ではない全く新しいメカニズムによっていると考えるのは極めて自然であり、実際、高温超伝導の出現以来、BCS機構以外の新しいメカニズムの研究が盛んに行われてきた。しかし、超伝導状態に転移する前の正常状態自体も、現在、まだ理論的には解明されていない。現段階での共通の認識としては、高温超伝導体は酸化物絶縁体（強いd電子間のクーロン相互作用により電子が局在化した「モット絶縁体」にわずかの正孔キャリアがドープされ金属的伝導を示すようになったものだという程度で、その「金属」状態をどう考えるかでも議論がわかれている。

BCS機構以外のメカニズムの主流として研究されてきたのが、磁気的な揺らぎを媒介とする引力によるクーパー対の形成である。BCS機構は格子の揺らぎ（格子振動）を媒介としているのに対し、2価の銅の磁気モーメント、酸素正孔の磁気モーメント（スピン）の間の相互作用が正孔間の引力を生じさせクーパー対を形成すると考えられる。一方、小数派ではあるが、電荷の揺らぎ（電子・正孔の運動に

より生じる電場が、ある条件のもとで、正孔間の引力を引き起こす）も有力なメカニズムとして検討されている。問題の解明には、今後の地道な理論研究の積み重ねが必要であろうが、そのためには、ミクロな電子構造に関する情報がさらに集積されることが不可欠である。この点で、大局的な電子構造の情報を与える光電子分光法は、フェルミ準位近傍の詳細な情報・磁気的な情報を与える核磁気共鳴（NMR)や中性子散乱とともに、今後の研究の発展が大きく期待されている。

参考文献

藤森　淳,「表面科学」9, 131, (988).

藤森　淳,「パリティ」3, №1, 54 (1988)

藤森　淳,「放射光（日本放射光学会誌)」1, 73 (1988).

注）筆者は、現在、東京大学助教授であるが、本稿は無機材質研究所在職中に執筆されたものです。

外　部　発　表

※　投　　稿

登録番号	題　　目	発　表　者	掲　載　誌　等
2038	Aℓ-M_n準結晶の構造	山本　昭二	日本結晶学会誌 29, 406, 1987
2039	Diamond synthesis by weak shock loading	関根　利守・明石　實 瀬高　信雄・近藤　建一	J. Mat. Science 22,3615,1987
2040	Composition Changes in TiCN Crystals Due to Floating zone Pass	山田　哲夫・大谷　茂樹 田中　高穂・石沢　芳夫	J. Less-Common Metals 136,201,1988
2041	Electrical Characterization of Phase Transition in Yttrium Doped Bismuth Oxide, $Bi_{1.55}Y_{0.45}O_3$	P. J. Dordor・田中　順三 渡辺　昭輝	Solid State Ionics 25,177,1987
2042	極限環境を利用したセラミックス製造プロセス	渡辺　明男	セラミックス23,1,40,1988
2043	セラミックスの評価法－II．3維維の科学的性質	藤木　良規	セラミックス23,1,56,1988
2044	Growth and Characterization of Potassium - and Rubidium - Priderite Single Crystal with Hollandite - Type Structure	藤木　良規・竹之内　智 小野田義人・渡辺　遵 吉門　進三・大鉢　忠 谷口　一郎	Solid State Ionics 25,131,1987
2045	炭素材料を基板としてのダイヤモンド気相合成	加茂　睦和・佐藤洋一郎 瀬高　信雄	粉体および粉末冶金 34,9,408,1987
2046	Single - crystal preparation and some Characterizations of the superconducting Y-Ba-Cu oxide	羽田　肇・磯部　光正 菱田　俊一・石沢　芳夫 白嵜　信一・山本　泰生 柳谷　高公	Appl. Phys. Lett. 51,22,1848,1987
2047	Surface Phonon Dispersion of ZrC(100)	R. Francy・大島　忠平 相沢　俊・左右田龍太郎 大谷　茂樹・石沢　芳夫	J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena 44,289,1987
2048	Die Struktur des Trikaliumvanadathydrats	加藤　克夫・室町　栄治	Acta Cryst. C. 43,2040,1987
2049	Temperature Dependence of Luminescence in Mixed Crystals	中原純一郎・箕村　茂 柊元　宏・南　不二雄 江良　皓	J. Luminescence 38,275,1987
2050	高Tc超伝導体と関連化合物の結晶構造	泉　富士夫・中井　泉	日本結晶学会誌 29,365,1987
2051	Synthesis of diamond films in a rf induction thermal plasma	松本精一郎・日野　基次 小林　豊彦	Appl. Phys Lett. 51,10,737,1987
2052	酸素欠損三重ペロブスカイト型化合物の結晶化学	泉　富士夫・浅野　肇	化学と工業 40,12,1000,1987

登録番号	題　　目	発　表　者	掲　載　誌　等
2053	ダイヤモンドの気相合成とその析出過程	瀬高　信雄・松本精一郎 加茂　睦和	粉体および粉末冶金 34,9,395,1987
2054	高分解能電子顕微鏡による高Tc超伝導酸化物の研究	松井　良夫	日本結晶学会誌 29,374,1987
2055	New Silica - Organic Hybrids. Materials	牧島　亮男	Proceeding of the first International Symposium on New Glass (The Association of New Glass Industries)
2056	Preparation and Physical Properties of $(Pr_xY_{1-x})_{1+\delta}Ba_{2-\delta}Cu_3O_y$	岡井　敏・小菅　道和 野崎　浩司・高橋　恒 太田　正恒	Jpn. J. Appl. Phys. 27,1,L41,1988
2057	Superconductivity of the System $Nd_{1+2x}Ba_{2(1-x)}Cu_3O_y(O\leq x\leq 0.4)$:Effect of the Magnetic Nd^{3+}Ton Occupying the Ba - Site	野崎　浩司・竹川　俊二 石沢　芳夫	Jpn. J. Appl. Phys. 27,1,L31,1988
2058	Structural and Electrical Anomalies of $Ba_2YCu_3O_{7-y}$ at the oxygen Stoichiometry of 6.48	小野　晃・小林美智子 野崎　浩司・松井　良夫	Jpn. J. Appl. Phys. 27,1,L48,1988

☆ M E M O ☆

研究会

7月21日、第16回高融点化合物研究会が「真空マイクロエレクトロニクスの現状」の議題で開催された。

海外出張

第5研究グループ主任研究官長谷川安利は、「日本・ブラジル科学技術協力協定に基づくスペシャルセラミックスに関する研究協力についての調査、情報交換及び討論」のため、昭和63年8月1日から昭和63年8月29日まで、ブラジル国へ出張した。

第4研究グループ総合研究官堀内繁雄は、「セラミックスの微細構造の研究及び調査並びにヨーロッパ結晶学会出席」のため、昭和63年8月4日から昭和63年9月2日まで、スイス国、西ドイツ国、フランス国、オーストリア国へ出張した。

第8研究グループ主任研究官加茂睦和は、「ダイヤモンド気相合成に関する実験及び学術討論」のため、昭和63年8月21日から昭和63年8月31日まで、中国へ出張した。

第14研究グループ主任研究官千葉利信は、「国際陽電子ワークショップ第8回陽電子消滅国際会議及び大学等訪問」のため、昭和63年8月23日から昭和63年9月10日まで、西ドイツ国、ベルギー国、オランダ国、スイス国へ出張した。

第14研究グループ主任研究官赤羽隆史は、「1988年国際陽電子ワークショップ及び第8回陽電子消滅国際会議出席並びに大学訪問」のため、昭和63年8月23日から昭和63年9月9日まで、西ドイツ国、ベルギー国へ出張した。

外国人の来所

7月21日　モハメッド・ハミド・アル・ガニミ
サウディアラビア企画省他1名

8月4日　ジャン　クロード　リック　他1名
フランス　サンゴバン社

8月17日　C．H．L．グッドマン　英国STCスタンダードテレコミニュケーション研究所

8月24日　日ソ強誘電体シンポジウムメンバー28名

発　行　日　昭和63年10月1日第112号
編集・発行　科学技術庁　無機材質研究所
NATIONAL INSTITUTE FOR RESEATCH IN INORGANIC MATERIALS
〒305　茨城県つくば市並木1丁目1番
電　話　0298—51—3351