

# ホウ素ドーピングダイヤモンド 電極を有するダイヤモンド アンビルセルの開発

物質・材料研究機構<sup>\*1</sup>, 筑波大学<sup>\*2</sup>,  
愛媛大学<sup>\*3</sup>

松本 凌<sup>\*1</sup>, 山本 紗矢香<sup>\*1, \*2</sup>,  
入船 徹男<sup>\*3</sup>, 高野 義彦<sup>\*1, \*2</sup>



松本 凌



高野 義彦

## アブストラクト

ギガパスカルオーダの高圧力下では、ダイヤモンドに代表されるように特異な性質をもつ物質を合成できる可能性がある。筆者らは高い転移温度を示す超伝導体の探索を目的に、高圧力下での試料の合成・構造解析・物性測定を簡便かつ安定して行える、ホウ素ドーピングダイヤモンド電極を有するダイヤモンドアンビルセルを開発した。ホウ素ドーピングダイヤモンド電極はアンビル自体からエピタキシャル成長しているため、高圧力下でも変形することなく、酸処理などによるクリーニングで何度も繰り返し使用することができる。この装置により、高圧力下での物質探索の効率が飛躍的に向上し、実際に多くの新規超伝導体を発見するに至った。本稿では、デバイスの構成や作製方法、実施例などについて紹介する。

## 1. 緒言

結晶構造とキャリア密度は、物質の性質を司る重要なパラメータである。例えば炭素は、結晶構造の違いによりグラファイトやダイヤモンドと、性質の全く異なる物質に変化する。さらにダイヤモンドは、キャリア密度の違いによってワイドギャップ半導体から超伝導体まで幅広くその機能性を変化させる<sup>1)</sup>。したがって、新しい機能性材料の発見を目指す物質探索の分野では、結晶構造やキャリア密度を広い範囲で制御する技術が大変重要となる。しかしながら、

ドーピング量によって連続的に制御できるキャリア密度に対して、結晶構造を連続的に制御することは容易ではない。物質の結晶構造を制御するための直接的な手法として、圧力印加が用いられる。物質に静的な圧力を印加するための装置としては、ダイヤモンドの合成にも使われるマルチアンビルプレス<sup>2)</sup>が知られている。マルチアンビルプレスは30 GPa程度の高圧力と1500℃程度の高温を発生可能で、かつ数mm角のバルクを合成できる<sup>3)</sup>。一方で、マルチアンビルプレスの中の試料は超鋼アンビルに覆われていることから、圧力印加中の試料に対して光測定や電気測定を行うことは難しい。また、装置が大掛かりであるため、汎用装置では冷凍機への取付けも困難で、低温での物性測定も一般的には行われない。

ダイヤモンドアンビルセル (DAC) は、試料をダイヤモンド圧子で圧縮することで、100 GPaを超える静的圧力の発生が可能な装置である<sup>4)</sup>。ダイヤモンドの透過性を利用して、圧力セルの中の試料にレーザやX線を照射し、各種光測定や高圧合成を行うことが可能である<sup>5)</sup>。近年では、DACの試料空間に微小電極を設置することで、物質の超高圧力下での電気輸送特性などの物性測定が行われるようになり、顕著な成果をあげている<sup>6)~10)</sup>。例えば、DACを用いて超高圧力下で水素化合物を合成し、その場で電気抵抗測定を行うことで、室温に近い転移温度 ( $T_c$ ) をもつ超伝導

松本 凌 (Ryo Matsumoto)

2020年 筑波大学大学院物質・材料工学専攻博士後期課程修了、  
博士 (工学)

2022年 物質・材料研究機構研究員、現在に至る

■主として行っている業務・研究

ダイヤモンドアンビルセルを用いた超伝導体探索。

■勤務先

物質・材料研究機構ナノアーキテクトニクス材料研究センター

MATSUMOTO.Ryo@nims.go.jp

〒305-0044 茨城県つくば市千現 1-2-1

高野 義彦 (Yoshihiko Takano)

1995年 横浜市立大学大学院総合理学研究科博士課程修了、博士 (理学)

1995年 東京大学物性研究所特別研究員

2006年 物質・材料研究機構ナノアーキテクトニクス材料研究センター

グループリーダー、現在に至る

■主として行っている業務・研究

超伝導体の探索とホウ素ドーピングダイヤモンドの研究。

■勤務先

物質・材料研究機構ナノアーキテクトニクス材料研究センター

TAKANO.Yoshihiko@nims.go.jp

〒305-0044 茨城県つくば市千現 1-2-1

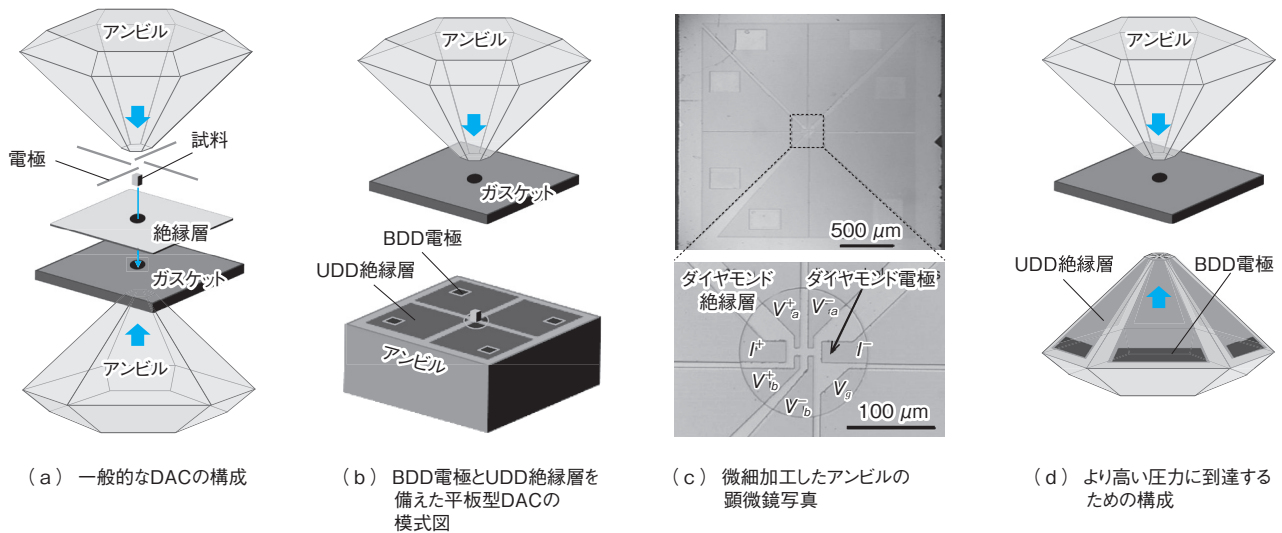


図1 ダイヤモンドアンビルセルの構成図

体<sup>†1</sup>が発見されている<sup>8)</sup>。さらに第一原理計算<sup>†2</sup>によると、超高压力下では室温を超える  $T_c$  を有する超伝導体の存在も予測されている<sup>11)</sup>。しかしながら、DACの試料空間の直径は  $100\mu\text{m}$  以下程度と狭く、高压力下での物質の合成や物性測定には高度な技術が必要とされる。このような極限環境下で安定に動作する加熱用ヒータや温度計、物性測定用電極などを準備することは容易ではない。多大な時間を費やして電極を準備したとしても、一度の加圧操作によって電極などは破壊的なダメージを受け、再利用することは難しい。もしDACを用いた物性研究において、電極の準備が簡便であり、高压力下でも安定して実験可能で、さらに繰り返し使用することができる方式が存在すれば、室温超伝導体の実現など加速的な物質科学の進歩をもたらすと期待される。

筆者らは、ダイヤモンドアンビル上に高濃度ホウ素ドーパダイヤモンド (BDD) から成る微小電極や、試料加熱用のヒータ、温調用の温度計などをパターンニングすることで、超効率な高压物性研究を可能にするDACを開発した<sup>12)~17)</sup>。

## 2. デバイスの構造と作製方法

図1 (a) に一般的なDACの構成を示す。試料は金属ガスケットに空けた穴の中に圧力伝達媒体とともに封入される。ガスケットの表面を絶縁し、試料に金箔などで四つの電極を端子付けすれば、圧力下での電気抵抗測定が可能となる。しかしながら、試料のサイズは  $100\mu\text{m}$  以下と小さく、端子付けは容易でない。この構成からもわかるように、試料を加圧する際には電極ごとダイヤモンドアンビルで押し

つぶすため、加圧中に電極の破断・短絡が頻発する。その場合は、圧力を減圧して電極作製プロセスから実験し直しとなり、大変な労力を必要とする。図1 (b) には、BDD電極を微細加工した平板ダイヤモンドアンビルを用いたDACの構成を示す<sup>12) 13)</sup>。下部アンビルにあらかじめ電極が描画されているため、実験の度に電極を作製する手間を省くことができる。さらにBDDは通常のダイヤモンドと同程度に硬く、圧力下でBDD電極が破断・短絡する可能性は極めて小さい。下地のダイヤモンドアンビルからエピタキシャル成長させているため、圧力実験の後は研磨剤で磨く・酸洗浄するといった簡便な処理のみを行い、すぐさま次の実験に移行することができる。さらに、試料を載せるBDD電極の中心部と、測定系に結線するパッド部以外の領域に、絶縁体であるアンドープダイヤモンド (UDD) 層を成長させることで、金属ガスケットとBDD電極間に絶縁層を挿入する必要がなくなる<sup>14)</sup>。実際のBDD電極とUDD絶縁層を微細加工したダイヤモンドアンビルの一例を図1 (c) に示す。この構成ではホールバーにゲート電極を加えた7端子のBDD電極とUDD絶縁層がパターンニングされている。図1 (d) に示すように、電極付きアンビルの形状は上部アンビルと同様に尖らせることもできる<sup>15)</sup>。その場合、微細加工の難易度は上がるが、最高到達圧力も向上する。また、アンビルの素材は単結晶・多結晶を問わず、特にグラファイトからの直接変換で合成されるナノ多結晶ダイヤモンド<sup>18)</sup>を用いることで、平板形状でも  $100\text{GPa}$  以上の圧力に到達することができる<sup>16)</sup>。

図2 (a) ~ (d) にダイヤモンドアンビル上へのBDD電極の微細加工プロセスを示す。酸洗浄したダイヤモンドアンビル上に電子線レジストを塗布し、電子線リソグラフィーを用いて電極のパターンを描画する。Ti/Au薄膜を蒸着したのち、リフトオフプロセスによって金属マスクを形成する。マイクロ波誘起プラズマ化学気相成長法 (MPCVD法) により、金属領域まで高濃度ドーパしたBDDエピタキシャ

†1 超伝導体：ある転移温度以下に冷却することで、完全導電性や完全反磁性といった特有の性質を示す物質群。最近では高压力下で合成される水素化合物で室温に近い転移温度が報告されたことにより、大きな注目が集まっている。

†2 第一原理計算：物質の電子状態やフォノンを計算するための手法。最も基本的な電子・フォノン相互作用により引き起こされる超伝導体では、その転移温度を計算することができる。

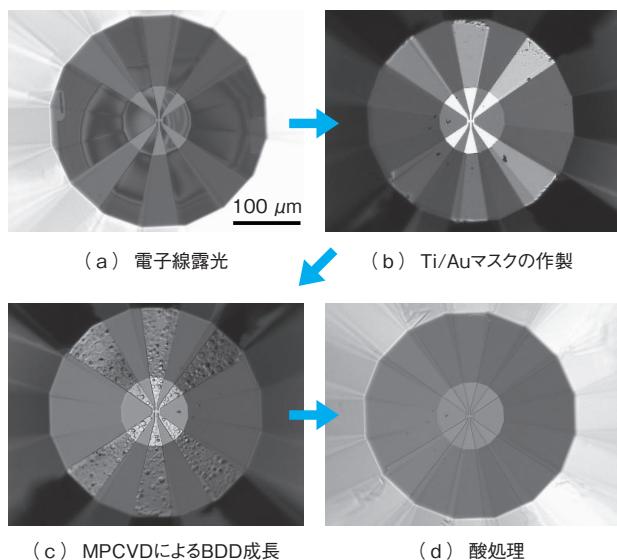
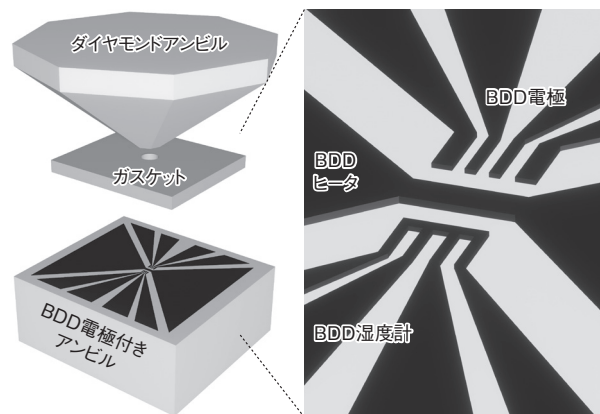


図2 ダイヤモンドアンビル上へのBDD電極の微細加工プロセス。  
(a) 電子線リソグラフィによるパターン描画, (b) Ti/Au 薄膜の金属マスク作製, (c) MPCVD 法による BDD 成膜, (d) 酸処理後の様子

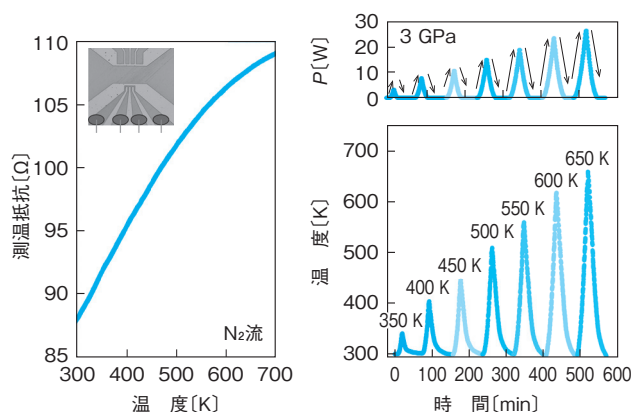
ル薄膜をアンマスク領域に成長させる。最後に混酸処理を用いて、金属マスクや MPCVD 法の副産物であるグラファイトをエッチングすることで、BDD 電極付きのアンビルを得る。本プロセスはダイヤモンド基板上に BDD を選択成長させる通常のパターンニング法と同様である。しかしながら、ダイヤモンドアンビルは形状がさまざま、種類によっては三次元構造となり、MPCVD の成膜条件が大きく変化することに注意が必要である<sup>19)</sup>。

### 3. BDD ヒータによる高圧合成法の開発

これまでに紹介した BDD 電極付き DAC は、試料の物性を高圧力で測定することに長けている。筆者らは、さらに加熱機能を搭載することで、物質の高圧合成と物性測定を同時かつ簡便に行うことのできる DAC へと改良した。具体的には、図 3 (a) に示すように、物性測定用の BDD 電極のほかに、高圧力で試料を加熱するための BDD ヒータおよび BDD 温度計を備えた、加熱機能付き DAC を開発した<sup>17)</sup>。通常、DAC 中の試料を加熱する場合にはレーザー照射が用いられるが、発生する温度は試料の反射率に左右されるうえ、温度調整も難しいという欠点がある。本方式では、BDD の発熱体に電力を投入して加熱するため、試料の種類によらず安定的な温度調整が可能である。さらに、図 3 (b) に示すように、BDD 温度計の電気抵抗の温度依存性をあらかじめ測定しておくことで、温度計として利用することができる。実際にこのアンビルを用いた DAC により 3 GPa の高圧力を発生させた状態で、BDD ヒータに電力を投入しながら発生温度を測定した結果を図 3 (c) に示す。投入電力の増減に追従して、BDD 温度計で測定される試料室の温度が制御されている。現在では、圧力は 40 GPa 以上、温度は 1 000 K 以上を安定して発生することができ



(a) 加熱機能付き DAC の模式図



(b) BDD 温度計の温度校正曲線 (c) BDD ヒータによる加熱試験の結果

図 3 加熱機能付き DAC の開発

ている。BDD ヒータや温度計は酸処理などを用いたクリーニングにより繰り返し使用できるうえ、BDD 電極で試料の物性を測定しながら加熱を行ったり、加熱中の結晶構造の変化をリアルタイムに X 線回折によって評価したりと、多様な機能性をもつ DAC が実現できた。

### 4. 新規超伝導体 Sn<sub>3</sub>S<sub>4</sub> の発見

開発した DAC を活用して新規超伝導体を発見した例を紹介する<sup>20)</sup>。第一原理計算により、Sn<sub>3</sub>S<sub>4</sub> は比較的高い 20 K 以上の超伝導臨界温度を示すと予想されていた<sup>21)</sup>。しかしながら Sn<sub>3</sub>S<sub>4</sub> は、30 GPa 以上でしか合成できず、かつ常圧ではその構造を保持できないと予測されていた。したがって Sn<sub>3</sub>S<sub>4</sub> の超伝導特性を明らかにするためには、高圧合成後に、減圧せずその場で電気抵抗測定を行わなければならない、実験の難易度が高い。そこで筆者らは、開発した高圧合成・物性測定機能付きの DAC を用いて、Sn<sub>3</sub>S<sub>4</sub> の合成と超伝導特性の評価を試みた。

原材料を Sn<sub>3</sub>S<sub>4</sub> の組成比になるよう混合し、30 GPa 以上の圧力に加圧した。図 4 (a) に示すように、電気抵抗を測定しながら加熱すると、半導体的な振舞いとともにより 700 K 近傍で顕著な電気抵抗の減少を確認した。この電気抵抗の減少を構造相転移由来と仮定して加熱を終了すると、冷却

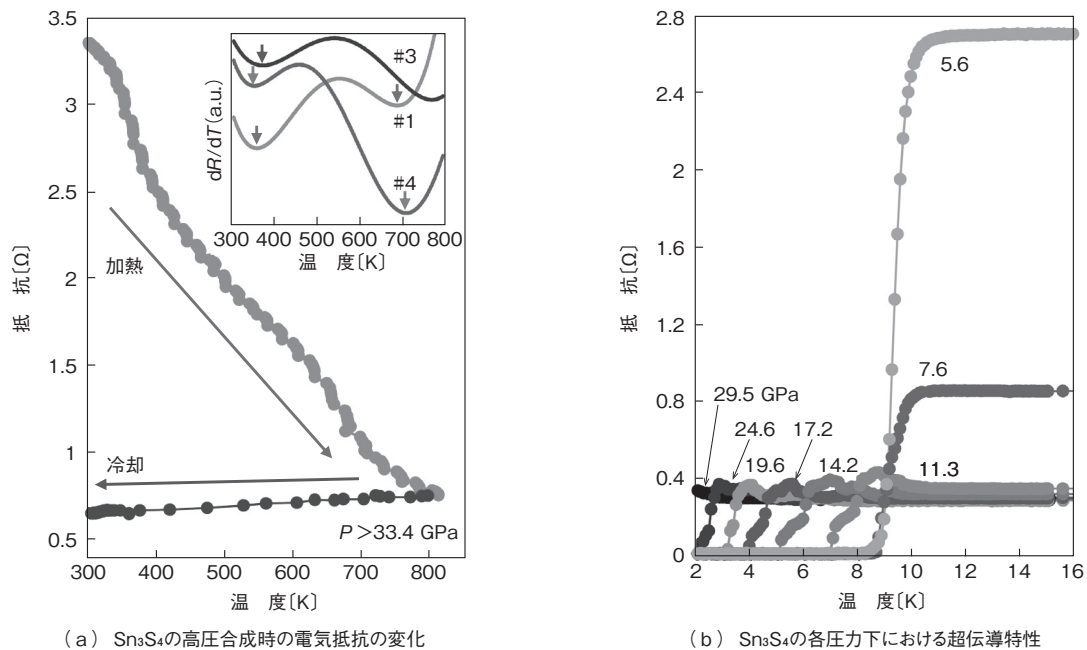


図4 開発した DAC による新規超伝導体の合成

過程では金属的な電気抵抗の温度依存性に变化した。加熱後の試料に対して高圧力下 X 線回折測定を行うと、理論的に予測されていた立方晶の  $\text{Sn}_3\text{S}_4$  が合成されていることがわかった。合成後に低温まで冷却すると、図 4 (b) に示すとおりの明瞭なゼロ抵抗を伴う超伝導転移が観測され、新規物質  $\text{Sn}_3\text{S}_4$  は超伝導体であることが明らかとなった。この高圧実験に用いた BDD 製の電極やヒータ、温度計はダイヤモンドアンビル自体が割れるまで何度も繰り返し使用することができた。開発した DAC は、高圧力下での物質探索を簡便に行うことができるため、今後の物質探索への貢献に期待している。

## 5. まとめ

開発した装置では、ダイヤモンドが有する特異な機械的特性と電子物性を巧みに利用し、高効率な物質探索を実現する。BDD 電極は少なくとも約 200 GPa まで使用できることを確認しており<sup>15)</sup>、その広範な圧力領域を利用して 20 種類以上の新規超伝導を発見してきた。今後は他分野においてもさまざまな成果をもたらすと期待される。

なお、第 37 回ダイヤモンドシンポジウムの講演当日に「BDD 電極付きのアンビルが水素雰囲気中で割れてしまう」ということを報告し、皆様からいろいろのご助言をいただき、セルの構成にフィードバックした。そして最近、開発した DAC の中に水素が入った状態で 25 GPa まで昇圧することに初めて成功した。ダイヤモンドを使っているがダイヤモンドの専門家でない筆者にとって、本当に貴重な機会をいただいたこと、半ば悩み相談のような講演を優秀賞として選出していただいたことに、改めて感謝いたします。

## 謝辞

本研究を遂行するにあたり、物質・材料研究機構の今井基晴氏、谷口尚氏、土谷浩一氏、寺嶋健成氏、笹間陽介氏、山口尚秀氏、東京理科大学の山本貴史氏、京都先端大学の足立伸太郎氏には研究の進め方について多大なるご助言を賜りました。DAC への水素充填には物質・材料研究機構の中野智志氏、放射光 X 線回折実験では高エネルギー加速器研究機構の柴崎裕樹氏、ナノ多結晶ダイヤモンドの提供やヒータ加熱実験には愛媛大学の新名亨氏、境毅氏、硫化水素の実験には大阪大学の清水克哉氏グループの皆様にご協力いただきました。

また本研究は、JSPS 科学研究費助成事業 (20H05644, 23K13549, 23H01835, 23KK0088)、Photon Factory の共同利用実験課題 (2022G049)、愛媛大学先進超高压科学研究拠点 (PRIUS) の共同研究課題 (2023YB01)、NIMS 微細加工オープンファシリティの支援のもと実施されました。

## 参考文献

- 1) T. Yokoya, T. Nakamura, T. Matsushita, T. Muro, Y. Takano, M. Nagao, T. Takenouchi, H. Kawarada and T. Oguchi: *Nature*, **438**, p. 647 (2005)
- 2) C. M. Sung: *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, **13**, p. 47 (2003)
- 3) N. Kawai and S. Endo: *Rev. Sci. Instrum.*, **41**, p. 1178 (1970)
- 4) H. K. Mao and P. M. Bell: *Science*, **200**, p. 1145 (1978)
- 5) L. Ming and A. Bassett: *Rev. Sci. Instrum.*, **45**, p. 1115 (1974)
- 6) A. P. Drozdov, M. I. Eremets, I. A. Troyan, V. Ksenofontov and S. I. Shylin: *Nature*, **525**, p. 73 (2015)
- 7) A. P. Drozdov, P. P. Kong, V. S. Minkov, S. P. Besedin, M. A. Kuzovnikov, S. Mozaffari, L. Balicas, F. Balakirev, D. Graf, V. B. Prakapenka, E. Greenberg, D. A. Knyazev, M. Tkacz and M. I. Eremets: *Nature*, **569**, p. 528 (2019)
- 8) M. Somayazulu, M. Ahart, A. K. Mishra, Z. M. Geballe, M. Baldini, Y. Meng, V.V. Struzhkin and R. J. Hemley: *Phys. Rev. Lett.*, **122**, p. 027001 (2019)
- 9) W. Chen, D. V. Semenok, X. Huang, H. Shu, X. Li, D. Duan, T. Cui and A. R. Oganov: *Phys. Rev. Lett.*, **127**, p. 117001 (2021)
- 10) Y. Song, J. Bi, Y. Nakamoto, K. Shimizu, H. Liu, B. Zou, G. Liu, H. Wang

- and Y. Ma: Phys. Rev. Lett., **130**, p. 266001 (2023)
- 11) Y. Sun, J. Lv, Y. Xie, H. Liu and Y. Ma: Phys. Rev. Lett., **123**, p. 097001 (2019)
  - 12) R. Matsumoto, Y. Sasama, M. Fujioka, T. Irifune, M. Tanaka, T. Yamaguchi, H. Takeya and Y. Takano: Rev. Sci. Instrum., **87**, p. 076103 (2016)
  - 13) R. Matsumoto, T. Irifune, M. Tanaka, H. Takeya and Y. Takano: Jpn. J. Appl. Phys., **56**, p. 05FC01 (2017)
  - 14) R. Matsumoto, A. Yamashita, H. Hara, T. Irifune, S. Adachi, H. Takeya and Y. Takano: Appl. Phys. Express, **11**, p. 053101 (2018)
  - 15) R. Matsumoto, M. Einaga, S. Adachi, S. Yamamoto, T. Irifune, K. Terashima, H. Takeya, Y. Nakamoto, K. Shimizu and Y. Takano: Supercond. Sci. Technol., **33**, p. 124005 (2020)
  - 16) R. Matsumoto, H. Hara, H. Tanaka, K. Nakamura, N. Kataoka, S. Yamamoto, A. Yamashita, S. Adachi, T. Irifune, H. Takeya and Y. Takano: J. Phys. Soc. Jpn., **87**, p. 124706 (2018)
  - 17) R. Matsumoto, S. Yamamoto, S. Adachi, T. Sakai, T. Irifune and Y. Takano: Appl. Phys. Lett., **119**, p. 053502 (2021)
  - 18) T. Irifune, A. Kurio, S. Sakamoto, T. Inoue and H. Sumiya: Nature, **421**, p. 599 (2003)
  - 19) 松本 凌 : 筑波大学博士論文 (2020)
  - 20) R. Matsumoto, K. Terashima, S. Nakano, K. Nakamura, S. Yamamoto, T. D. Yamamoto, T. Ishikawa, S. Adachi, T. Irifune, M. Imai and Y. Takano: Inorg. Chem., **61**, p. 4476 (2022)
  - 21) J. M. Gonzalez, K. Nguyen-Cong, B. A. Steele and I. I. Oleynik: J. Chem. Phys., **148**, p. 194701 (2018)

---

山本 紗矢香 (Sayaka Yamamoto)

2021年 筑波大学大学院数理物質科学研究科修士課程修了

---

入船 徹男 (Tetsuo Irifune)

1984年 北海道大学大学院理学研究科博士後期課程修了, 博士 (理学)

2001年 愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター教授, 現在に至る

■主として行っている業務・研究

地球深部関連物質の高温高压合成.

■勤務先

愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター

irifune@dpc.ehime-u.ac.jp

〒790-8577 愛媛県松山市文京町 2-5 愛媛大学城北キャンパス