

SPring-8 における超伝導体の電子状態研究

横 谷 尚 睦

Electronic-Structure Studies of Superconductors at SPring-8

Takayoshi YOKOYA

Soft X-ray angle-resolved photoemission spectroscopy (SXARPES), which measures momentum-dependent electronic structure of solids with higher bulk sensitivity than vacuum-ultraviolet ARPES, has become available at SPring-8 due to the high intensity and high resolution soft X-ray. This characteristic is essential for studying the origin of the normal-phase electronic structure of new superconductors, providing deeper understanding for the mechanism of the superconductivity. In this report, we present our recent SXARPES studies of heavily boron-doped diamond superconductors.

Key words: soft X-ray ARPES, diamond superconductor

新物質の発見は、物性物理学を進展させる原動力のひとつであるといっても過言ではない。酸化物高温超伝導体の発見以降も、フラーレンやナノチューブ、巨大磁気抵抗を示すマンガン酸化物をはじめ数多くの新物質が発見されている。最近の新超伝導体に限ってみても、 MgB_2 やコバルト酸化物超伝導体、ダイヤモンド超伝導体と毎年のように注目すべき新超伝導体が発見され、 MgB_2 の two-band 超伝導等、超伝導に対する理解も深化している。

新超伝導体の超伝導機構を理解するうえで、光電子分光は運動量にまで分解した電子状態を直接観測できるという特徴を生かし大きな貢献をしてきた。特に、真空紫外領域 (数十 eV) の放射光を用いた高分解能角度分解光電子分光は、酸化物高温超伝導体に対して d 波超伝導ギャップ、擬ギャップ等の直接観測により、その理解に重要な役割を果たした¹⁾。しかし、その表面感受性は、時として得られた結果の解釈を難しくしていた。これに対して、低エネルギー放射光やレーザーを用いることによりバルク感受性を高めた光電子分光も行われ、より狭い光の半値幅により 1 meV を切るエネルギー分解能で超伝導ギャップ等のフェルミ準位近傍 (E_F) の微細電子構造を直接観測することができるまでになっている²⁾。

その一方で、新超伝導体の価電子帯全体や内殻準位スペ

クトルを測定することは、超伝導発現の舞台となる常伝導電子状態を調べるうえで必須である。特に複雑な相図をもつ超伝導体では、金属性の起源が超伝導機構と密接に関連するため、その電子状態を高い信頼性で測定することがきわめて重要となる。光電子分光のもつ表面感受性を克服して、価電子帯全体や内殻準位に対してよりバルク電子状態を反映したスペクトルを得るため、SPring-8 の高輝度放射光およびそこに建設された高分解能軟 X 線ビームライン (およびより最近では硬 X 線ビームライン) を用いて光電子分光実験手法の開発が行われてきた。これらの新しい光電子分光は、分解能こそ真空紫外光電子分光には及ばないが、Ce や U 化合物超伝導体³⁾、酸化物高温超伝導体⁴⁾ 等の強相関物質に対して、これまで得られにくかったバルク電子状態の知見を与えるとともに、新超伝導体に対しても重要な研究結果を与えるようになった^{5,6)}。本報告では、最近筆者らのグループが SPring-8 で行った新超伝導体の軟 X 線角度分解光電子分光から、高濃度ホウ素ドーパダイヤモンド超伝導体の結果について紹介する⁶⁾。

1. 軟 X 線角度分解光電子分光

角度分解光電子分光は、試料に光を照射し光電効果により試料外に放出される光電子のエネルギーおよび放出方向を計測することにより、運動量に依存した固体の電子状態

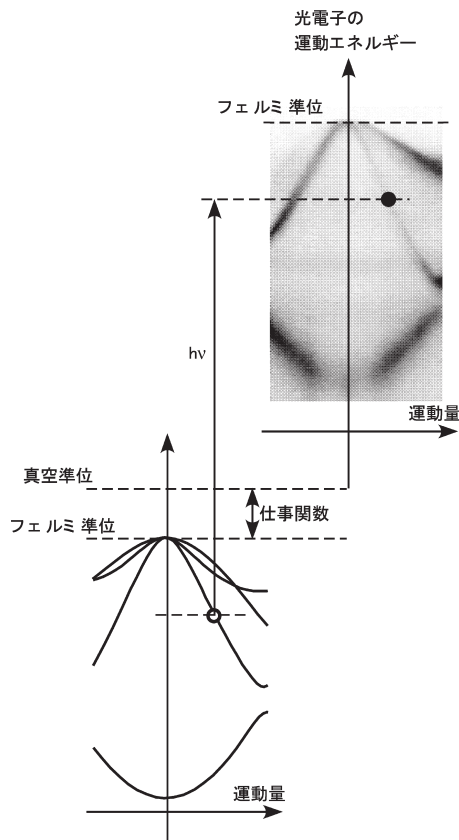


図1 角度分解光電子分光のエネルギーダイアグラム。

を直接的に観測する実験手法である (図1)。光電子の平均自由行程は、その運動エネルギーに対してユニバーサルな曲線にのることが知られている⁷⁾。 E_F から放出される光電子の脱出深さは、40 eV 程度の真空紫外光を用いたときに最小値をもち、それ以上の光エネルギーに対しては単調に増加する。一方、光電子放出のイオン化断面積は、光エネルギーの増加にともない減少する傾向をもつ⁸⁾。したがって、高い光エネルギーでの光電子分光にはより高強度かつ高分解能の光を用いることが不可欠であり、これが軟 X 線角度分解光電子分光に SPring-8 の高強度・高分解能軟 X 線ビームラインが必要な理由である。

2. 超伝導体の研究例

2.1 高濃度ホウ素ドーパダイヤモンド

2004 年ロシアのグループにより、高温・高圧下で合成された高濃度ホウ素ドーパダイヤモンドが超伝導性を示すことが報告された⁹⁾。超伝導が半導体-金属転移近傍の金属相で発現することから、超伝導を担う金属相の起源として、ホウ素により誘起された不純物バンド上のホール¹⁰⁾ とホウ素の状態と強く混成したダイヤモンドバンドのホール¹¹⁾ の 2 つのモデルが提出され、それぞれ異なる超伝導機構が提案された。ホウ素ドーパダイヤモンドの超伝導機

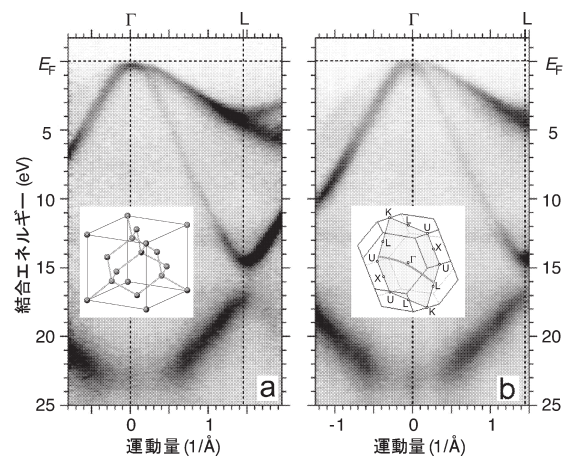


図2 軟 X 線角度分解光電子分光による高濃度ホウ素ドーパダイヤモンドの価電子バンド分散のホウ素ドーパ量依存性。(a), (b) の挿入図はそれぞれダイヤモンドの結晶構造とブリュアンゾーンである。

構および高ホウ素ドーパ領域でのダイヤモンドの物性を理解するうえで、金属状態の起源を実験的に明らかにすることは重要な課題である。筆者らは、高濃度ホウ素ドーパ超伝導ダイヤモンドの電子状態を調べるために、化学気相堆積法によって作製した高濃度ホウ素ドーパダイヤモンド薄膜試料の軟 X 線角度分解光電子分光を行った。

2.2 実験

試料は、単結晶ダイヤモンド基板上にホモエピタキシャル成長させた 3 種類のホウ素ドーパダイヤモンド (111) 薄膜 (試料 1, 2, 3) を用いた。二次イオン質量分析法 (SIMS) から見積もったホウ素濃度は、それぞれ 2.88×10^{20} , 1.18×10^{21} , $8.37 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ である。磁化率オンセットから見積もった試料 3 の T_c は 7.0 K である。磁化率オンセットはゼロ抵抗温度と一致する。試料 2 は電気抵抗 2.5 K にオンセットをもち、試料 3 は測定温度範囲内で超伝導性を示さない。

軟 X 線角度分解光電子分光実験は、SPring-8 の軟 X 線ビームライン (BL25SU) において、光エネルギー 770~890 eV、エネルギー分解能 250 meV、角度分解能 0.1° で行った。

2.3 実験結果

図 2 (a), (b) は、高濃度ホウ素ドーパダイヤモンド薄膜試料 (試料 1, 2) の価電子帯全体にわたる光電子強度分布である。縦軸は結合エネルギーであり、横軸は表面に水平方向の運動量成分 (ブリュアンゾーン中の測定点は図 2 (b) 挿入図の曲線に対応) である。高強度を結んだ曲線がバンドに対応する。これらのバンド分散は、純粋なダイヤモンドに対するバンド計算結果とよく一致していることがわかった。試料 2 のバンド分散は試料 1 とよく似ており、

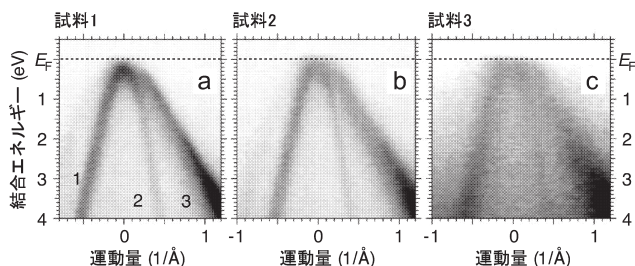


図3 軟X線角度分解光電子分光による高濃度ホウ素ドーパダイヤモンドの E_F 近傍のバンド分散のホウ素ドーパ量依存性。

ドーパにより占有価電子帯バンド構造が変化しないことを示す。高濃度ホウ素ドーパダイヤモンド価電子帯が純粋なダイヤモンドバンドとよく似ていることは、超伝導が試料中に含まれる微量不純物相によるのではなく、母相ダイヤモンドに関連していることを示している。

フェルミ準位 (E_F) 近傍のバンド分散のホウ素濃度依存性を図3 (a)~(c) に示す。図3 (a) には、3本のバンド(1~3) がみられ、特に1と2からなる双曲線的分散を示すバンドはブリュアンゾーン Γ 点で丸みを帯びた頂点をもつ。ホウ素濃度が増えるにしたがって、双曲線的なバンドの頂点の強度が減少するとともに先端が削られ、図3 (c) では先端が平らになっている。この結果は、ホウ素ドーパにともない、価電子帯バンドに対してフェルミ準位の相対的エネルギーが減少し、 Γ 点にホールポケットが形成されたことを示す。

以上の結果は、高濃度ホウ素ドーパダイヤモンドにおいては、価電子帯頂上に導入されたホールが金属的伝導に重要な役割を担うことを示している。ごく最近では、電気抵抗測定等から報告された極端に短いキャリア寿命を考慮した超伝導モデル¹²⁾も提案されており、ダイヤモンドの超伝導研究は新しい段階に入っている。しかしながら、研究の初期段階で価電子帯のホウ素ドーパ量依存性に関する信頼性の高いデータを示したことは、その後のダイヤモンド超伝導研究を方向づけるうえで重要な役割を果たした。

高濃度ホウ素ドーパダイヤモンド超伝導体の電子状態を軟X線角度分解光電子分光により研究し、ダイヤモンドバンドとよく似たバンド分散、およびホウ素ドーパ量の増加にともないバンドの価電子帯頂上にホールが形成されることを見いだした。この結果は、高濃度ホウ素ドーパダイヤモンドの金属性の起源を示すとともに、低温で起こる超伝導の機構の理解に対して重要な一歩を与える。その一方で、今回の実験は軟X線角度分解光電子分光が、新超伝導体の電子状態を研究するうえで重要な研究手段であることも示す。真空紫外角度分解光電子分光に比べて分解能と

いう点ではひけをとるが、まだ電子状態自体のよくわからない新規物質の運動量に分解した電子状態を、より高い信頼度で観測できる点は大きな特色である。

高濃度ホウ素ドーパダイヤモンド超伝導体の軟X線角度分解光電子分光実験は、(財)高輝度光科学研究センター(JASRI)の中村哲也、松下智裕、室隆桂之各研究員、物質・材料研究機構の長尾雅則研究員、高野義彦グループリーダー、早稲田大学理工学部の竹之内智大氏、川原田洋教授、広島大学の小口多美夫教授との共同研究の成果である。

文 献

- 1) 例えば、J. C. Campuzano, M. R. Norman and M. Randeria: "Photoemission in the high- T_c superconductors," *The Physics of Superconductors* (Springer-Verlag, Berlin, 2004) pp. 167-273.
- 2) T. Kiss, F. Kanetaka, T. Yokoya, T. Shimojima, K. Kanai, S. Shin, Y. Onuki, T. Togashi, C. Zhang, C. T. Chen and S. Watanabe: "Photoemission spectroscopic evidence of gap anisotropy in an f-electron superconductor," *Phys. Rev. Lett.*, **94** (2005) 057001.
- 3) 例えば、A. Sekiyama, T. Iwasaki, K. Matsuda, Y. Saitoh, Y. Onuki and S. Suga: "Probing bulk states of correlated electron systems by high-resolution resonance photoemission," *Nature*, **403** (2000) 396-398.
- 4) 例えば、M. Taguchi, A. Chainani, K. Horiba, Y. Takata, M. Yabashi, K. Tamasaku, Y. Nishino, D. Miwa, T. Ishikawa, T. Takeuchi, K. Yamamoto, M. Matsunami, S. Shin, T. Yokoya, E. Ikenaga, K. Kobayashi, T. Mochiku, K. Hirata, J. Hori, K. Ishii, F. Nakamura and T. Suzuki: "Evidence for suppressed screening on the surface of high temperature $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ and $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ superconductors," *Phys. Rev. Lett.*, **95** (2005) 177002.
- 5) T. Yokoya, T. Nakamura, T. Matsushita, T. Muro, Y. Takano, M. Nagao, T. Takenouchi, H. Kawarada and T. Oguchi: "Origin of the metallic properties of heavily boron-doped superconducting diamond," *Nature*, **438** (2005) 647-650.
- 6) T. Yokoya, T. Muro, I. Hase, H. Takeya, K. Hirata and K. Togano: "Absence of strong correlation in $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$," *Phys. Rev. B*, **71** (2005) 092507.
- 7) M. P. Seah and W. A. Dench: "Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids," *Surf. Interface Anal.*, **1** (1979) 2-11.
- 8) J. J. Yeh and I. Lindau: "Subshell photoemission cross sections," *At. Data Nucl. Data Table*, **32** (1985) 1-155.
- 9) E. A. Ekimov, V. A. Sidorov, E. D. Bauer, N. N. Mel'nik, N. J. Curro, J. D. Thompson and S. M. Stishov: "Superconductivity in diamond," *Nature*, **428** (2004) 542-545.
- 10) 例えば、L. Boeri, J. Kortus and O. K. Andersen: "Three-dimensional MgB_2 -type superconductivity in hole-doped diamond," *Phys. Rev. Lett.*, **93** (2004) 237002.
- 11) G. Baskaran: "Resonating valence bond mechanism of impurity band superconductivity in diamond," *cond-mat/0404286*.
- 12) T. Shirakawa, S. Horiuchi, Y. Ohta and H. Fukuyama: "Theoretical study on superconductivity in boron-doped diamond," *J. Phys. Soc. Jpn.*, **76** (2007) 014711.

(2007年2月15日受理)