

## 軟 X 線発光・吸収分光による、超伝導ボロンドープダイヤモンドの電子構造

電通大量子・物質工 中村仁

MgB<sub>2</sub> での超伝導発見は金属超伝導体の実用材料への可能性を改めて見直すきっかけを与えた。[1] そのような中で高濃度にボロンドープしたダイヤモンド (BDD) が超伝導を示すことが報告され注目されている。[2,3] ダイヤモンドはそれ自身バンドギャップ約 5.5eV の絶縁体であり、ボロンを不純物として p 型半導体を形成する。高振動数のフォノンに起因する高い熱伝導度と併せ、高ボロンドープにより金属化させることも可能であることが以前から知られており、CVD 成膜技術の発達と共に電子デバイス材料への応用が古くから研究されてきた物質である。超伝導の発見は基礎物性の面からもダイヤモンドを注目させ、最近で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 BDD 薄膜の作成も行なわれており、実験・理論の両側面から研究されている。

このダイヤモンドの超伝導発現機構に関して理論的側面から主に 2 つのモデルが提案されている。MgB<sub>2</sub> との類似性を議論しながら BCS 理論に基づく電子格子相互作用にその起源を求めるモデル [4] と、ボロンの不純物バンド内の強い電子相関が重要であるとするモデル [5] である。一方実験では、軟 X 線角度分解光電子分光から、ボロンドープに伴うリジッドバンド的な電子状態の変化が観測され、 $\Gamma$  点近傍の価電子帯の頂上に入ったホールが超伝導に重要である事が報告された。[6] この結果は第 1 のモデルを支持していると考えられるが、ホールが主役である超伝導体において価電子帯と分離した不純物バンド重要であるとする第 2 のモデルの検証には非占有状態の情報が必要である。以前から我々は BDD 中の B-及び C-2p 電子状態を分離して観測・議論することを目的とし、半導体から金属領域の B 濃度範囲の BDD について、B-K 及び C-K 吸収端近傍の軟 X 線吸収・発光分光 (XAS・XES) を行ってきた。[7] これらはそれぞれ B-2p 及び C-2p 電子の非占有・占有状態に関する情報を直接与え、超伝導に寄与する電子状態の研究に光電子分光と相補的な情報を与え有用である。[8] 今回、低濃度から超伝導を示す高 B 濃度の BDD 試料の B-、C-K XAS・XES 測定を行ない、BDD の超伝導の機構に関する知見を得ることを目的とした。

試料は Si(100) 基板上に MPCVD 法により作成した多結晶 BDD 薄膜で、SIMS 分析によるボロン濃度はそれぞれ 0.03、0.10、0.25、4.3 at. % のものを用いた。この中で超伝導を示す試料は 4.3 at. % のものだけである ( $T_c=3.7$  K)。

軟 X 線発光・吸収分光実験は米国 LBNL の放射光施設 ALS BL-8.0.1 で行った。吸収スペクトルは吸収 (励起) 直後の 2p $\rightarrow$ 1s 遷移の発光のみを depolarised 配置に設置された分光器で検出する部分蛍光収量法を用いた。エネルギー分解能は 0.1~0.3eV であり、全ての測定は室温で、標準試料として h-BN、c-BN、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、HOPG 等を用いた。

Fig.1 に超伝導を示す 4.3 at. % 試料と金属的な 0.25 at. % BDD 試料の B-K XAS スペクトルと XES スペクトルを示す。ボロン濃度 0.25 at. % 以下の BDD 試料の B-K XAS スペクトル

ルは、濃度に余り依存せず 185.5eV 付近にシャープなピークが観測された。そのピークの高エネルギー側では偽ギャップ的に吸収強度が減少し、191eV 付近から伝導帯的な吸収の立ち上がりが観測された。超伝導を示す 4.3 at. % 試料の B-K XAS スペクトルでは低濃度試料と同じく 185.5eV 付近から立ち上がり、また低濃度で偽ギャップ的だったエネルギー領域で大きなギャップ内状態が観測された。

B-K XES スペクトルは 184eV 付近にブロードなピークを持ち低エネルギー側に裾野を引く形状で、顕著なボロン濃度依存性は示さなかった。また励起エネルギーをギャップ内準位に合わせた共鳴発光 (RXES) スペクトルにも顕著なボロン濃度依存性は観測されなかった。その形状は典型的な  $sp^2$  と考えられる h-BN の B-K XES スペクトルとは大きく異なり且つ  $sp^3$  的な c-BN に近く、ボロンがダイヤモンドの炭素位置を置換して入ることと矛盾しない。

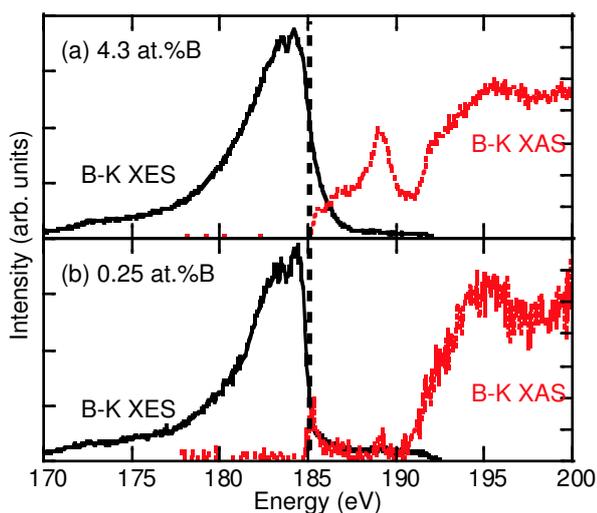


Fig.1 超伝導を示す 4.3 at. % 試料と金属的な 0.25 at. % BDD 試料の B-K XAS スペクトルと XES スペクトル。点線は予想されるフェルミ準位を示す。

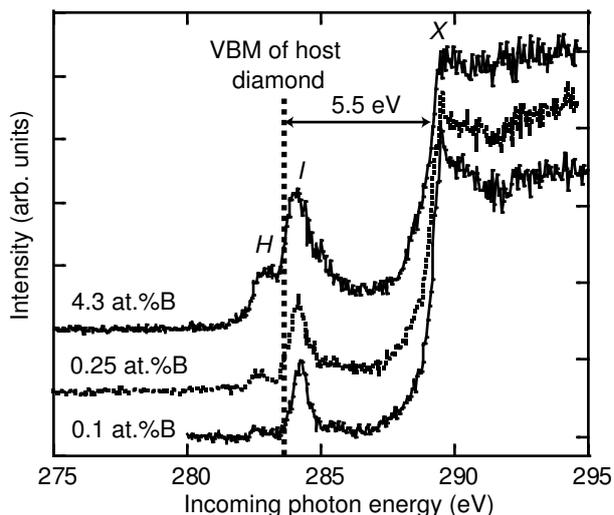


Fig.2 BDD 試料の C-K XAS スペクトル。点線は XAS スペクトルの伝導帯の底から予想した non-dope ダイヤモンドの価電子帯の頂上位置。

Fig.2 に 0.1、0.25、4.3 at. % B の BDD 試料の C-K XAS スペクトルを示す。いずれの濃度の試料でもボロンドープにより 284eV 付近に状態 ( $I$ ) が現われている。この状態はボロン濃度の増加に伴ってその強度が僅かに増加し、またエネルギー幅も高エネルギー側（もしくはギャップ内）に広がっているように見えるが、ピーク位置は変化していない。更に、高濃度試料では、ノンドープでの価電子帯の頂上位置 (VBM, 283.8eV) より下に新たな非占有状態 ( $H$ ) が観測された。この状態  $H$  は、状態  $I$  と同じく、ボロン濃度の増加に伴ってその強度が増加するもののピーク位置は変化していない。バルク敏感の硬 X 線光電子分光実験では、C-1s 内殻スペクトルにボロン濃度の増加に伴うサテライト構造が報告されている。更に  $C_{63}B$  等の超格子を用いたバンド計算からも同程度の C-1s 内殻準位のシフトがボロンに隣接する炭素原子に対して示唆されており、状態  $H$  がボロンに隣接する炭素原子の状態である可能性が高い。

Fig.3 に超伝導を示す 4.3 at.%と金属的な 0.25 at.%BDD 試料の共鳴励起発光スペクトルを示す。状態 *H* に励起エネルギーを合わせた C-K RXES スペクトルでは、両試料でに顕著な差は観測されず、ブロードな発光スペクトルである。この特徴は超格子を用いた第一原理計算による B に隣接した C 原子の部分電子状態密度にも現れており、*H* 状態は内殻 C1s がシフトした B 隣接の C のものと考えられる。一方で状態 *I* に励起した RXES ( Fig.3(b) ) では超伝導を示す高濃度試料と低濃度の試料でその形状が大きく異なった。低濃度の試料では鋭い弾性散乱的なピークと共に低エネルギー側に大きな裾野を引く形状を示し、長寿命の局在準位への励起と多重緩和過程の可能性を示唆している。高濃度の超伝導試料では弾性散乱的なピークは観測されず、 $sp^3$  に近い形状を示している。これは状態 (*I*) が、低濃度では局在準位に対応しているのに対して、超伝導を示す高濃度試料ではボロンの第 2 隣接以遠の炭素のバルクに近い状態を見ていると考えられ、この状態が価電子帯的な性格を帯びていることを示している。非占有状態のスペクトル形状自体には超伝導と非超伝導試料で顕著な差は見られないが、共鳴励起発光スペクトルの形状から、ホール状態は価電子帯的な性格であることが示唆される。

本研究は山田修義 (電通大)、湯郷成美 (電通大)、黒木和彦 (電通大)、栄長泰明 (慶大)、高野義彦 (NIMS)、川原田洋 (早大)、岡田耕三 (岡大)、小口多美夫 (広大)、D.L.Ederer (Tulane 大) 諸氏との共同研究である。

- [1] J. Nagamatsu et al., Nature (London) **410**, (2001) 63.
- [2] E.A. Ekimov et al., Nature (London), **428**, (2004) 542.
- [3] Y. Takano et al., Appl. Phys. Lett., **85**, (2003) 2851.
- [4] L. Boeri et al., PRL **93** (2004) 237002, K.W. Lee et al., PRL **93** (2004) 237003.
- [5] G. Baskaran, cond-mat/0404286.
- [6] T. Yokoya et al., Nature (London) **438**, (2005) 647.
- [7] J. Nakamura et al., PRB **70** (2004) 245111.
- [8] J. Nakamura et al., PRB **64**, (2001) 174504, JPSJ **71**, 408 (2002), PRB **68**, (2003) 064515,

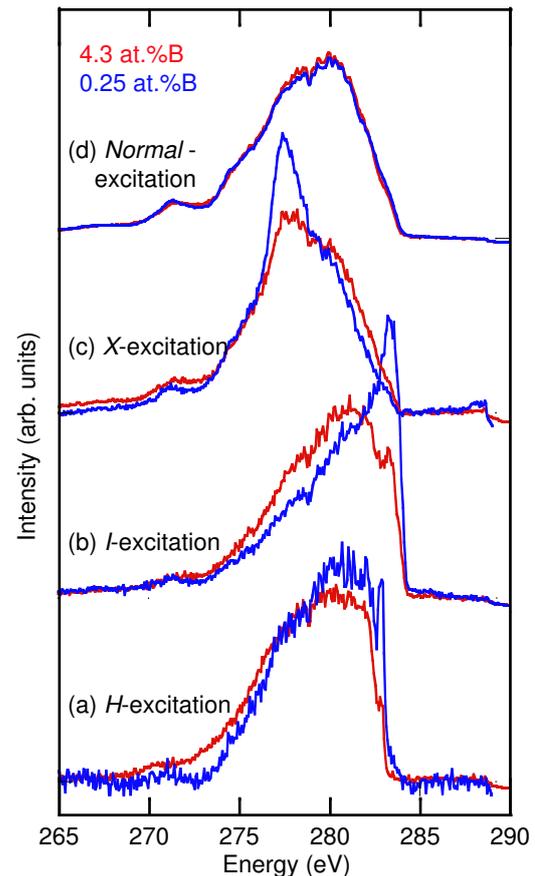


Fig.3 超伝導と非超伝導 BDD 試料の C-K RXES スペクトル。励起エネルギーはそれぞれ XAS スペクトルの (a)*H*、(b)*I*、(c)*X* 状態及び (d)~300eV。