

## 軟 X 線吸収・発光分光による B ドープダイヤモンドの電子状態

中村仁, 黒木和彦, 山田修義, 小口多美夫<sup>A</sup>, 岡田耕三<sup>B</sup>, 栄長泰明<sup>C</sup>, 高野義彦<sup>D</sup>,  
長尾雅則<sup>D</sup>, 坂口勲<sup>D</sup>, 竹之内智大<sup>E</sup>, 梅澤仁<sup>E</sup>, 川原田洋<sup>E</sup>, D.L. Ederer<sup>F</sup>  
電通大量子・物質工, 広大院先端物質科<sup>A</sup>, 岡山大院自然科学<sup>B</sup>, 慶大理工<sup>C</sup>, 物質材料  
研<sup>D</sup>, 早大理工<sup>E</sup>, Tulane 大<sup>F</sup>

最近 Ekimov 等により高濃度ボロンドープダイヤモンド (BDD) が超伝導を示すことが報告された。[1] 半導体に不純物をドープした系での超伝導としては転移温度が高く、また構成元素が炭素とホウ素であることから、 $MgB_2$  の超伝導とのアナロジーという点でも注目されている。理論面では BCS 理論に基づく電子格子相互作用にその起源を求め、 $MgB_2$  との類似性を議論するモデル [3] や、ボロンの不純物準位内の強い電子相関が重要であるとするモデル [4] 等が提案されており、実験的に電子状態及びフォノンの情報を得ることが重要である。我々は以前から BDD 試料の 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、B-K 及び C-K 吸収端近傍の軟 X 線吸収・発光分光 (XAS・XES) を米国 LBNL-ALS の BL8.0.1 で行なっている。[5]

今回測定に用いた試料は、ボロン濃度 0.03 ~ 4.3 at.% の範囲の CVD 成長による多結晶 BDD 薄膜 (以下、pBDD 試料) に加え、(100)、(111) 配向したダイヤモンド単結晶基板にホモエピタキシャル成長させた BDD 薄膜 (0.16 ~ 6.0 at.%) 試料 (以下、(100)hBDD、(111)hBDD 試料) を用いた。用いた試料の中で最高の  $T_c$  は 7.0 K (6.0 at.%(111)hBDD) である。同一の作製条件下では、(111)hBDD の方が (100)hBDD より高い  $T_c$  を示す傾向がある。

多結晶試料 (pBDD) の B-K XAS スペクトルは、低ボロン濃度で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状態 (吸収の立ち上がり) が観測された。超伝導を示す 4.3 at.%pBDD 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、更に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準位が観測された。このギャップ内準位は、(111)hBDD に比べて (100)hBDD 試料のほうが顕著に観測されたが、最も高濃度 (6.0 at.%) の hBDD 試料ではいずれの方位でも大きなギャップ内準位が観測され、基板方位による差は見られていない。金属化する前の低濃度領域ではボロンは置換位置を占めると考えられているため、このギャップ内準位の起源として、格子間位置に入ったボロンが考えられるが、置換位置のボロンが CVD 成長時に混入する水素と結合するというモデルも提案されており、水素フリーの試料での比較などが必要である。

多結晶試料の C-K XAS では、ノンドープでの価電子帯頂上 (VBM) 付近に不純物準位が現われ、ボロン濃度の増加に伴いブロードになった。一方で VBM 以下にも新たな空状態が観測されたが、これは不純物ボロンに隣接する炭素原子の内殻準位がシフトしたものと考えられる。超伝導を示す高濃度 pBDD 試料では、B-K XAS に現れたような大きなギャップ内準位が観測された。このギャップ内準位は、やはり B-K 同様、(100)hBDD では顕著に観測されたが、(111)hBDD ではほとんど観測されていない。最も  $T_c$  の高い高濃度の 6.0 at.% hBDD 試料では、基板方位依存性が小さくなったことは B-K と同様であるが、ギャップ内準位は小さくなっている。

VBM 付近の不純物準位で励起した C-K 共鳴発光スペクトル (RXES) は、超伝導を示す高濃度試料でバンド的な性格を帯びている事を示唆している。ギャップ内準位で励起した RXES は弾性散乱成分が大きく局在性を示唆し、更に  $sp^3$  に加えて  $sp^2$  的な成分も重なっているように見えるが、詳細な議論はまだ出来ていない。このギャップ内準位が少ない試料の方が超伝導に有利である傾向が見られるが、B-K の結果も含めてボロン濃度の変化に伴うフェルミ準位のシフトなどは観測されていない等、今後考察すべき点が残されている。

[1] E.A. Ekimov et al., Nature, **428**, (2004) 542. [2] Y. Takano et al., APL **85**, (2003) 2851.

[3] L. Boeri et al., PRL **93** (2004) 237002, K.W. Lee et al., PRL **93** (2004) 237003.

[4] G. Baskaran, cond-mat/0404286. [5] J. Nakamura et al., PRB **70** (2004) 245111.