

# 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

横谷尚睦 岡山大学大学院自然科学研究科 〒700-8530 岡山市津島中 3-1-1

**要旨** 高濃度ホウ素ドーパダイヤモンド超伝導体の占有電子状態を SPring-8 BL25SU の軟 X 線角度分解光電子分光を用いて研究した。ダイヤモンド超伝導体の価電子帯電子構造が純粋なダイヤモンドのものと一致すること、ホウ素濃度の増加に伴いダイヤモンド価電子帯の頂上にホールが導入されていくことを直接的に観測した。これらの結果は、高濃度ホウ素ドーパダイヤモンドの超伝導機構解明に重要な指針を与えると同時に、軟 X 線角度分解光電子分光が新規機能性物質の電子状態研究に対して強力な手法であることも示している。

## 1. はじめに

宝石として知られるダイヤモンドは、最も硬い物質であると同時に、高い熱伝導率や大きなバンドギャップを持つ半導体である。微量に不純物をドーパした半導体の伝導特性は、固体のエネルギーバンドおよびドーパによりバンドギャップ中に形成された不純物準位によってよく理解されている<sup>1)</sup>。また、ドーパしたシリコンなどの試料を用いた研究からは、金属-絶縁体転位が不純物バンドにおいて起こることが報告されている<sup>2)</sup>。しかしながら、より高濃度に不純物をドーパした半導体の電子状態についてはよく理解されていなかった。このような状況の中、2004年に高濃度ホウ素ドーパダイヤモンドの超伝導性が発見され<sup>3)</sup>、その再現性が確認されると<sup>4,5)</sup>、金属的伝導を担う電子構造の起源を実験的に明らかにすることが重要な課題となっ

た。というのは、フェルミ準位 ( $E_F$ ) 近傍の電子状態の起源に依存して異なる超伝導機構のモデルが提案されたからである。

ダイヤモンド結晶は、炭素原子の  $sp^3$  混成軌道からなる 3 次元共有結合ネットワークから成り立っている (Fig. 1)。電子構造は、幅の広い 3 本のバンドからなる。バンドギャップは間接型 [ブリルアンゾーン  $\Gamma$  点に価電子帯頂点、 $\Gamma$  点と X 点の間 ( $\Delta$  線上) に伝導体の底を持つ (Fig. 2 参照)] であり、その大きさは 5.5 eV である。微量にホウ素をドーパした場合には、ホウ素原子は炭素原子を置換し、価電子帯の頂上から 0.37 eV に不純物準位を形成することが知られている<sup>6)</sup>。ホウ素のドーパ量が増加すると、不純物準位のキャリアーの波動関数が重なり、不純物準位が不

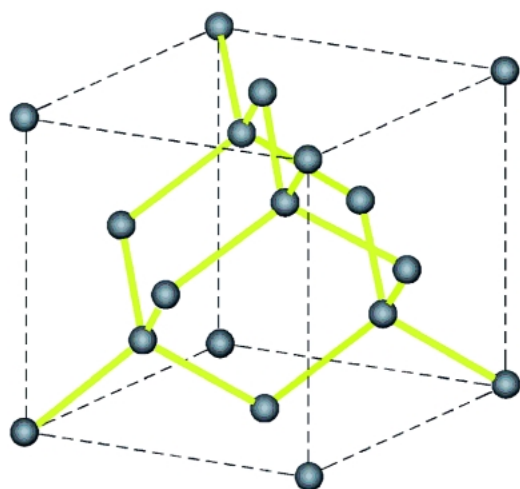


Fig. 1 Conventional cubic cell of the diamond lattice.

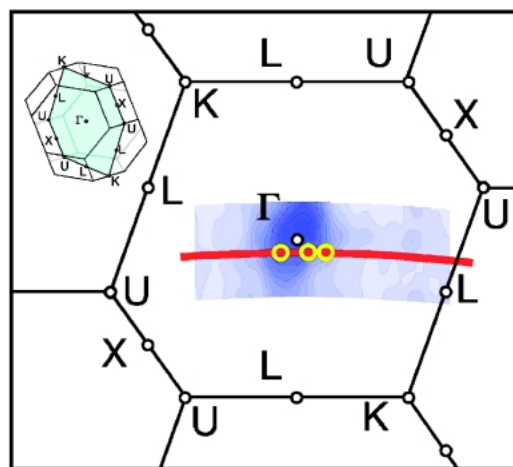


Fig. 2 3-dimensional Brillouin zone (BZ) of diamond (inset) and its intersection, together with soft X-ray angle-resolved photoemission spectroscopy (SXARPES) intensity map (blue scale) and measured momentum positions (red curve).

純物バンドへと変化してゆく。幅の狭いバンド上のキャリアーは、少ないキャリアー濃度による低い遮蔽効果のため強いクーロン力を感じる。ダイヤモンド超伝導体において不純物バンド中の強相関キャリアーが金属的伝導を担う可能性が指摘され、拡張s-波超伝導の予測がなされた<sup>7)</sup>。電気伝導性に対する局在状態からのアプローチである。一方、遍歴状態からのアプローチは、ホウ素ドーパによる電子数の減少はダイヤモンド価電子帯頂上にホールポケットを形成すると予測する。この場合には、超伝導は $\Gamma$ 点に導入されたホールと高いデバイ温度を持つフォノンとの結合によりもたらされる<sup>8)</sup>。 $E_F$ 近傍の電子状態を実験的に決めることが超伝導の起源を知る上で重要な役割を果たすことになる。

## 2. 実験

### 2.1 ダイヤモンド薄膜

本研究に用いた試料は、マイクロ波プラズマ化学気相合成法 (CVD) で作製した(111)配向のホモエピタキシャル薄膜である<sup>9)</sup>。ホウ素ドーパ量を系統的に変化させた3個の試料に対して測定を行った。二次イオン質量分析法 (SIMS) により求めたホウ素ドーパ量 ( $n_{B, SIMS}$ ) と電気抵抗または磁化測定から求めた超伝導転位温度 (それぞれ  $T_{c, res}$ ,  $T_{c, mag}$  とする) を **Table 1** に示す。ホウ素ドーパダイヤモンド試料では、 $T_{c, res}$  は  $T_{c, mag}$  より高く、電気抵抗0を示す温度が、 $T_{c, mag}$  に対応する。ホウ素ドーパダイヤモンドにおける超伝導性は、高温高压合成で作られたバルク試料で発見された<sup>3)</sup>。しかし、高温高压合成では、大きな単結晶を得ることおよびホウ素ドーパ量を系統的に変化させることは難しい。それに比較して、ホモエピタキシャル薄膜では、系統的にホウ素濃度を変化させた大表面積 ( $2 \times 2 \text{ mm}^2$ ) の単結晶を得ることができる<sup>9)</sup>。加えて、ホモエピタキシャル薄膜試料の表面は非常に安定である。これらの特徴は、今回の角度分解光電子分光測定の成功に重要な役割を果たした。

### 2.2 軟X線角度分解光電子分光

角度分解光電子分光は、光電効果を利用して運動量  $k$  に分解した物質の電子状態を測定できる手法である。真空紫外光を使った角度分解光電子分光では、エネルギーおよび運動量分解能の飛躍的な向上により、物性と一対一に対

応した電子状態を直接観測することができるまでになっている。一方、軟X線を使った場合には、分解能は劣るものの、よりバルク敏感な電子状態をブリルアンゾーン全体にわたって測定することができる<sup>10)</sup>。この利点は、新しく発見された物質の電子状態研究に対しては特に重要である。

ダイヤモンド超伝導体の場合には、CVD 薄膜表面が水素終端されているため、固体本来の電子状態を高い信頼性で観測するためにはより光電子の脱出深さの深い軟X線が必要であったと考えている。加えて、軟X線を使うことにより、比較的大きなダイヤモンドのブリルアンゾーン全体にわたるバンド分散を一回の角度同時測定で観測することができた。この点は、超伝導性が、明らかにホウ素ドーパダイヤモンドに起因していることを確定するのに極めて重要な役割を果たしたと考えている。

実験は SPring-8 の BL25SU の光電子分光装置を用いて行った。エネルギー分解能および角度分解能は825 eV の光エネルギーに対して250 meV と  $\pm 0.1$  度に設定した。測定温度は20 K、測定時の真空度は  $3 \times 10^{-8}$  Pa であった。試料は、ラウエ写真で結晶方位を決め、それに従い試料ホルダーにマウントした。ブリルアンゾーン中の測定面(線)は **Fig. 2** に示されており、それは3次元ブリルアンゾーン(挿入図)の水色の面に対応する。清浄試料表面は超高真空下において400度C以上に試料を加熱することで得た。

## 3. 実験結果および考察

測定に先立って、光エネルギー依存角度分解光電子測定を光エネルギー770 eV から870 eV まで行い、得られたスペクトルの  $E_F$  上の強度を終状態自由電子モデルを用いブリルアンゾーンにマッピングした (**Fig. 2**)。光電子強度分布が $\Gamma$ 点付近で最大値を持つことがわかる。この結果は、バンド計算でダイヤモンドの価電子帯が $\Gamma$ 点に頂点を持つことと一致する。 $\Gamma$ 点に対応する光エネルギーを見積もった上で、ブリルアンゾーン  $\Gamma$ KLUX 面内の赤線に沿って825 eV の光エネルギーで測定を行った。 **Fig. 3a, 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。縦軸が結合エネルギーで横軸が表面に水平方向の運動量成分である。高強度を結んだ曲線がバンドに対応する。 **Fig. 3a** において、7本のバンドが観測され、それらに1-7の番号を対応させた。15 eV より低結合エネルギー側には、4本のバンド分散がはっきりと観測される。バンド4は、低運動量側でバンド3と重なる。強度の弱いバンド5も観測される (**Fig. 3b** ではよりはっきりと観測されている)。15 eV より高結合エネルギー側には、バンド6と7が観測されるが、これらは $\Gamma$ 点で底を持つ双曲線的な分散の一部であると考えられる。測定の運動量範囲内でバンド7は運動量  $1.5 \text{ \AA}^{-1}$  付近で頂点を持ち、ゾーン境界 (**Fig. 2**

**Table 1** Name of samples, boron concentrations determined with SIMS ( $n_{B, SIMS}$ ), and  $T_c$ 's determined from resistivity ( $T_{c, res}$ ) or magnetic susceptibility ( $T_{c, mag}$ )

	Sample 1	Sample 2	Sample 3
$n_{B, SIMS} (\text{cm}^{-3})$	$2.89 \times 10^{20}$	$1.18 \times 10^{21}$	$8.37 \times 10^{21}$
$T_{c, res}$ or $T_{c, mag}$	Non super below 1.7 K	$T_{c, res} \sim 2 \text{ K}$	$T_{c, mag} = 7.0 \text{ K}$

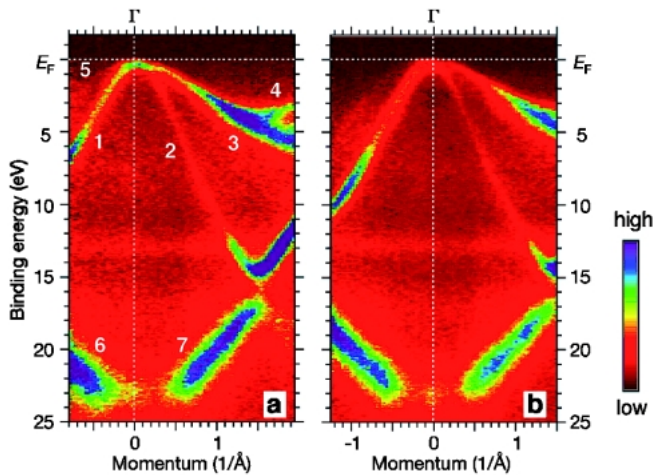


Fig. 3 Experimentally determined valence band dispersions and BZ of diamond. a and b, valence band SXARPES intensity maps from single crystal diamond (111) films (sample 1 and 2) using 825 eV photon energy along the red curve shown in Fig. 2.

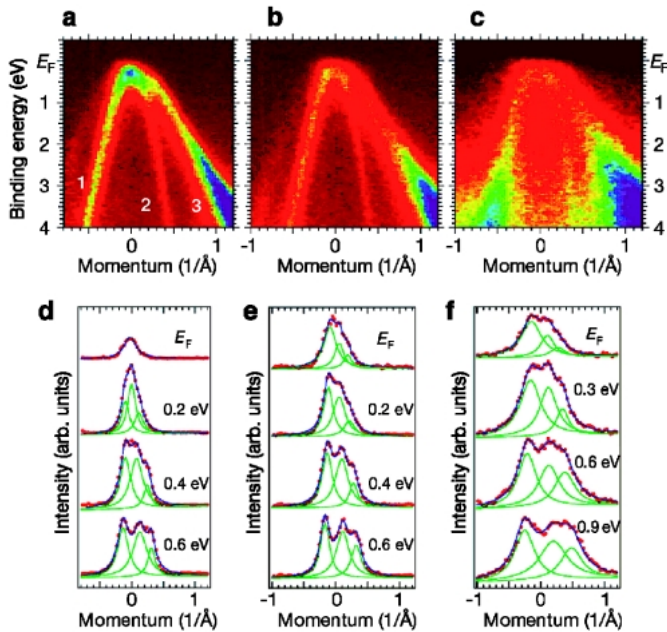


Fig. 4 a, b, and c, Near  $E_F$  SXARPES intensity maps from single crystal diamond (111) films (sample 1, 2, and 3) using 825 eV photon energy along the red curve shown in Fig. 2. d, e, and f, MDCs at  $E_F$ , 0.2, 0.4 and 0.6 eV binding energy with an energy window of  $\pm 0.10$  eV for sample 1 and 2 and MDCs at  $E_F$ , 0.3, 0.6 and 0.9 eV binding energy with an energy window of  $\pm 0.15$  eV (dots) for sample 3. A line superimposed on each MDC is a sum of three Lorentzian (green lines) corresponding to the three bands (1, 2, and 3). Please note that very small intensity at  $E_F$  for sample 1 compared with intensity at 0.2 eV of sample 1 as well as intensity at  $E_F$  for samples 2 and 3, suggesting a qualitative difference in  $E_F$  position.

のL点近傍)でバンド2の底との間にバンドギャップを示す。これらのバンド分散は、純粋なダイヤモンドバンドに対するバンド計算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、ドーブによりバンド構造が変化しないことを示す。

次に  $E_F$  近傍の電子状態についてそのホウ素濃度依存性をより詳細に測定した。その結果を Fig. 4a-c に示す。Fig. 4a には、3本のバンド (1-3) が見られ、特に1と2からなる双曲線的な分散を示すバンドは  $\Gamma$  点で丸みを帯びた頂点を持つ。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、Fig. 4c では先端が平らになっている。

$E_F$  近傍のバンドが分散を運動量分布曲線 (MDC Momentum distribution curve) を解析することにより調べた。MDCは一定の結合エネルギーにおける光電子強度の運動量依存性を示している。試料3に関しては、 $E_F$  および0.3, 0.6, 0.9 eVにおけるMDCを示している (Fig. 4f)。図から分かるようにMDCは複数の構造をもち、バンド1-3に対応した3本のローレンツ関数で再現できることが分かる。(バンド5は強度が小さいために考慮していない)  $E_F$  でのMDCも3つのローレンツ関数で再現できることがわかる。このことは、ダイヤモンドバンドがフェルミ準位を横切り、 $\Gamma$  点でホールポケットを持つことを示す。加えて、3本のローレンツ関数の中心の運動量の値としてフェルミ運動量  $k_F$  を求めることができる ( $k_F^1 = -0.15 \pm 0.04 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $k_F^2 = 0.11 \pm 0.02 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $k_F^3 = 0.27 \pm 0.02 \text{ \AA}^{-1}$ )。ここで求めた  $k_F$  にバンド計算を対応させることにより、純粋なダイヤモンドの価電子帯頂上からの  $E_F$  のエネルギー位置を見積もった。その結果、 $E_F$  は価電子帯の頂上より  $0.4 \pm 0.2$  eV 低いエネルギーに位置することが分かった。これよりキャリア濃度を見積もると、 $6.6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3} < n = 1.9 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3} < 4.4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  であることがわかった。

一方、試料2に対しても同様の解析を行い、 $k_F$  を求めた ( $k_F^1 = -0.09 \pm 0.01 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $k_F^2 = 0.06 \pm 0.008 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $k_F^3 = 0.19 \pm 0.007 \text{ \AA}^{-1}$ )。これよりフェルミ準位の位置が  $0.2 \pm 0.1$  eV であることが分かり、キャリア数として  $6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3} < n = 6.6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3} < 9.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  が見積もられた。光電子分光の結果から見積もられたキャリア濃度はホウ素濃度よりも少ない。この理由についてはよく分かっていないが、ホウ素原子が格子間位置に入る可能性や、置換位置に入ったホウ素に水素が結合しキャリアを補償する可能性などが議論されている。

以上の結果は、高濃度ホウ素ドーブダイヤモンドにおいては、ダイヤモンドバンド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ように見える。このことは、バンド計算の結果とは矛盾せずフォノンによる超伝導機構を支持している。極最近、バンド

計算から予測されたフォノンのソフトニングが非弾性 X 線散乱実験から観測された<sup>11)</sup>。その一方で、電気抵抗測定などから極端に短いキャリア寿命が指摘されており、強い不純物散乱を考慮した超伝導モデルも提案されている<sup>12)</sup>。 $E_F$  近傍のより詳細な電子状態の研究のためには、より高分解能での測定が必要である。

#### 4. まとめと今後の展望

高濃度ホウ素ドープ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観測し、ダイヤモンドバンドとよく似たバンド分散、およびホウ素ドープ量の増加に伴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出した。この結果は、高濃度ホウ素ドープ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、新規機能性物質の電子状態を研究する上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げをとるが、まだ電子状態自体のよく分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。今後、仮にも測定分解能250 meV を25 meV にまで引き上げることができれば、室温前後に転位点を持つ相転移現象に関してはその電子状態変化まで測定することができ軟 X 線角度分解光電子分光の重要性をさらに高めることができるはずである。今後のビームラインおよび軟 X 線角度光電子分光技術のさらなる発展を願ってやまない。

#### 謝辞

この研究は、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各氏との共同研究の成果である。また、有益な議論をして頂いた理研のチャイナニアシシ先任研究員、マシンタイムの調整をして頂いた JASRI の木下豊彦グループリーダーに感謝します。

#### 参考文献

- 1) N. W. Ashcroft and N. D. Mermin: Solid State Physics. Saunders College Publishing, Fortworth, 1976.
- 2) N. Mott: Metal-insulator transitions. Taylor & Francis, London, 1990.
- 3) E. A. Ekimov *et al.*: *Nature* **428**, 542 (2004).
- 4) Y. Takano *et al.*: *Appl. Phys. Lett.* **85**, 2851 (2004).
- 5) E. Bustarret, F. Gheeraert and K. Watanabe: *Phys. Rev. Lett.* **93**, 237005 (2004).
- 6) A. T. Collins and A. W. S. Williams: *J. Phys. C: Solid St. Phys.* **4**, 1789 (1971).
- 7) G. Baskaran: *cond-mat/0404286*.
- 8) L. Boeri, J. Kortus and O. K Andersen: Three-dimensional  $MgB_2$ -Type superconductivity in hole-doped diamond. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 237002 (2004); K.-W. Lee and W. E. Pickett: Superconductivity in boron-doped diamond. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 237003 (2004); X. Blase, Ch. Adessi and D. Connetable: Role of the dopant in the superconductivity of diamond. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 237004 (2004); H. J. Xiang, Z. li, J. Yang, J. G. Hou and Q. Zhu: *Phys. Rev. B* **70**, 212504 (2004).
- 9) H. Umezawa *et al.*: *cond-mat/0503303*.
- 10) T. Matsushita *et al.*: *Surface Review and Letters* **9**, 1321 (2002); M. Kamakura *et al.*: *Europhys. Lett.* **67**, 240 (2004); A. Sekiyama *et al.*: *Phys. Rev. B* **70**, 060506(R) (2004); S. Souma *et al.*: *Phys. Rev. B* **70**, 073104 (2004).
- 11) M. Hoesch *et al.*: *cond-mat/0512424*.
- 12) H. Fukuyama: Meeting Abstracts of the Physical Society of Japan 61, Issue 1, Part 3, page 591.

#### ● 著者紹介 ●



#### 横谷尚睦

岡山大学大学院自然科学研究科・教授  
E-mail: yokoya@cc.okayama-u.ac.jp  
専門：固体物理，光電子分光による機能性物質の電子状態研究

#### 【略歴】

1997年3月，東北大学大学院理学研究科物理学専攻博士課程修了。1997年4月，日本学術振興会特別研究員 (PD)。1998年10月，東京大学物性研究所助手。2004年4月，財団法人高輝度光科学研究センター軟 X 線チームリーダー・主幹研究員。2005年4月，現職。

---

---

# Soft X-ray angle-resolved photoemission spectroscopy of highly boron-doped diamond superconducting films

**Takayoshi YOKOYA** The Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University, 3-1-1 Tsushima-naka, Okayama 700-8530 Japan

**Abstract** The electronic structure of heavily boron doped diamond superconducting films with different boron concentrations were measured with soft X-ray angle-resolved photoemission spectroscopy (SXARPES). SXARPES results clearly show valence band dispersions with a bandwidth of  $\sim 23$  eV and with a top of the valence band at  $\Gamma$  in the Brillouin zone, which are consistent with the calculated valence band dispersions of pure diamond. Boron concentration dependent band dispersions near the Fermi level ( $E_F$ ) exhibit a systematic shift of  $E_F$ , indicating depopulation of electrons due to hole doping. These SXARPES results indicate that diamond bands retain for heavily boron doping and holes in the diamond band are responsible for the metallic states leading to superconductivity at low temperature.

---