

機関番号：15301
 研究種目：基盤研究(B)
 研究期間：2008～2010
 課題番号：20340091
 研究課題名(和文) ダイヤモンド超伝導体とその関連物質の電子状態：バンド半導体-金属転移と超伝導
 研究課題名(英文) Electronic structure of superconductive diamond and related materials: Band insulator-metal transition and superconductivity
 研究代表者
 横谷 尚睦 (YOKOYA TAKAYOSHI)
 岡山大学・大学院自然科学研究科・教授
 研究者番号：90311646

研究成果の概要(和文)：

ドープされたバンド半導体における半導体-金属転移に伴う電子状態変化を研究するために、ホウ素ドープダイヤモンドとその関連物質の光電子分光研究を行った。角度分解光電子分光により高濃度ホウ素ドープダイヤモンドにおける価電子帯電子状態を実験的に明らかにした。内殻光電子分光からは、高濃度ドープ試料ではドープ原子が複数の化学サイトに取り込まれる事がわかった。CaC₆およびポタシウムドープピセンにおいては、ドープによる電子状態変化を直接観測し、超伝導性との関連を議論した。

研究成果の概要(英文)：

We have investigated evolution of electronic structure across semiconductor to metal transition of boron(B)-doped diamond and its related compounds by using photoemission spectroscopy. Soft x-ray angle-resolved photoemission spectroscopy has revealed valence band electronic dispersions of heavily B-doped superconductive diamond. Core level photoemission spectroscopy has showed multiple chemical sites of dopant atoms for heavily B- and phosphorous-doped diamond. For new superconductors, CaC₆ and potassium doped picene, evolution of electronic structure near the Fermi level due to intercalation and doping, respectively, have been observed directly, which provide insight into the mechanism of the superconductivity.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	9,600,000	2,880,000	12,480,000
2009年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2010年度	2,400,000	720,000	3,120,000
年度			
年度			
総計	14,200,000	4,260,000	18,460,000

研究分野：光電子固体物性

科研費の分科・細目：物理学・物性II

キーワード：高濃度ホウ素ドープダイヤモンド超伝導体、半導体-金属転移、電子状態、光電子分光

1. 研究開始当初の背景

2004年に高濃度ホウ素ドーピングによりダイヤモンドが超伝導体になることが発見された。化学気相成長法(CVD)を用いた薄膜に対する研究から、超伝導が半導体-金属転移近傍の金属相で発現すること、超伝導転移温度(T_c)の最高値が10Kを越え更にホウ素濃度に伴って増加傾向にあることが報告された。理論的には、金属電子状態の起源として不純物バンドかそれともダイヤモンドバンドを考えるのかで異なる超伝導機構が提案されている。我々は高濃度ホウ素ドーピングダイヤモンド超伝導体の光電子分光実験をいち早く開始し、不純物準位ではなくダイヤモンド価電子バンド頂上のホールが金属的伝導と超伝導性に重要な役割を果たすことを見出した。しかしながら、光電子分光は占有電子状態を観測する手法であるため不純物バンドの有無に対しては結論を出すことは難しかった。その一方、光電子分光から見積もった有効キャリア濃度(n)は二次イオン質量分析法(SIMS)から見積もったホウ素濃度($n_{B\text{ SIMS}}$)に比べて4倍程度少ないことも分かった。 n を見積もる一般的な手法であるホール係数測定は、 $n_{B\text{ SIMS}}$ よりも大きい値を与え、高濃度ホウ素ドーピングダイヤモンドの n を正確に見積もれていない。また、 $n_{B\text{ SIMS}}$ と T_c は一対一の関係を示さず、結晶成長方向(100)、(111)で大きく異なっていた。 n 対 T_c の関係を明らかにすることは超伝導の機構および T_c の上限を知る上で極めて重要である。

一方、ダイヤモンド超伝導体の発見と前後して、シリコンやSiCもドーピングにより超伝導化ことが報告された。これらの物質においてもその超伝導機構を理解するには金属相の起源を調べるのが必須である。また、層状バンド半金属グラファイトでもCaC₆において従来にない高 T_c が発見されている。これらの新超伝導体についてはまだ電子状態研究も報告されていないため、バンド分散を直接観測することがその理解には必須である。

2. 研究の目的

本研究の目的は、超伝導を示すドーピング半導体における半導体-金属転移およびそこで発現する超伝導の機構を解明することである。ダイヤモンド超伝導体については、超伝導機構と密接に関連する「価電子バンドと不純物バンドの関係」と「ホウ素濃度と有効キャリア濃度の相関」を明らかにする。高

濃度ホウ素ドーピングシリコン、CaC₆等については価電子帯電子状態とそのドーピングによる変化を解明する。

3. 研究の方法

高濃度ホウ素ドーピングダイヤモンド超伝導体においてダイヤモンドバンドと不純物バンドの関係とホウ素濃度と有効キャリア濃度の相関を明らかにするために、薄膜試料を用いた様々なタイプの光電子分光測定を行う。関連物質としては高濃度ホウ素ドーピングシリコン超伝導体等を用い、超伝導体の価電子バンド分散と半導体-金属転移に伴う電子状態変化を直接観測する。

(1) ダイヤモンドバンドと不純物バンドの関係

① 高濃度ホウ素ドーピングダイヤモンド超伝導体の高温・高分解能光電子分光測定：

不純物バンドの有無およびダイヤモンドバンドとの関係を調べるために、高濃度ホウ素ドーピングダイヤモンド超伝導体の高温・高分解能光電子分光を行う。光電子分光は占有電子状態を調べる手法であるが、フェルミ分布関数の裾の分だけ非占有電子状態を調べることが可能である。

(2) ホウ素濃度と有効キャリア濃度の相関

① 高濃度ホウ素ドーピングダイヤモンド超伝導体の軟X線高分解能内殻光電子分光測定

軟X線角度分解光電子分光測定(SXARPES)から得られた有効キャリア濃度(n_{SXARPES})とSIMSによって得られたホウ素濃度($n_{B\text{ SIMS}}$)の違いの起源を調べるために、SXARPES測定試料の同一測定領域のホウ素濃度($n_{B\text{ XPS}}$)をB1sとC1s内殻準位のスペクトル測定により得る。

(3) 関連物質の価電子バンド分散および半導体-金属転移の電子状態変化

① 高濃度ホウ素ドーピングシリコンの角度分解光電子分光測定

最近代表的なバンド半導体であるシリコンがホウ素をドーピングすることにより超伝導化することが分かった。高濃度ホウ素ドーピングシリコンの電子状態を調べるために、角度分解光電子分光を行う。

② グラファイト高 T_c 超伝導体の軟X線角度分解光電子分光「高 T_c の機構解明」

CaC₆超伝導体($T_c=11.5\text{K}$)はこれまでのアル

カリ金属インターカレーションによるグラファイト超伝導体の中で格段に高い T_c を持つ。理論的には3次元的なバンドが高い T_c と関連していることが知られているが、実験的にこれを検証するために、角度分解光電子分光や共鳴光電子分光を行う。

③ ピセン超伝導体の電子状態

ポタシウムドーブにより超伝導化するピセンの電子状態を光電子分光により研究する。半導体-金属転移に伴う電子状態変化を直接観測する事により、超伝導を担うフェルミ準位近傍の電子状態の特徴を明らかにする。

4. 研究成果

高濃度ホウ素ドーブダイヤモンド超伝導体において(1)ダイヤモンドバンドと不純物バンドの関係と(2)ホウ素濃度と有効キャリア濃度の相関を明らかにするために、様々なタイプの光電子分光測定を行った。(1)に対しては、超伝導を示す試料を用い、より高分解能の実験を行うことにより、ダイヤモンドバンドに良く似たバンドがフェルミ準位を横切ることを明瞭に観測することに成功した。この結果は、10K前後の高い超伝導転移温度を示す試料においては、ダイヤモンドバンドがその伝導特性に重要な役割を担うことを示している。

(2)に対しては、ホウ素ドーブダイヤモンド薄膜の内殻準位スペクトルのホウ素ドーブ量依存性を測定し、ドーブされたホウ素サイトが少なくとも3つあること、そのうちの置換サイトと考えられるサイトが超伝導と最も密接な相関を持つことを示した。この結果は、ホウ素ドーブダイヤモンドにおいて観測されてきたホウ素濃度と有効キャリア濃度の違いが、ドーブホウ素のドーブ位置の違いに起因することを示し、選択的に置換サイトにドーブすることがより高い T_c 達成の鍵を握ることを示唆する。

高濃度ホウ素ドーブシリコンについては、角度分解光電子分光により価電子帯のホウ素濃度依存性を測定し、バルクで超伝導は示さないながら金属特性を示す試料に関して価電子バンド分散の頂上がフェルミ準位よりも低エネルギーにとどまることを見いだした。この結果は、金属化の起源がダイヤモンドとシリコンで異なる事を示唆する。

高濃度リンドープダイヤモンドに関しては、内殻準位スペクトル測定からリンについて複数の化学サイトの存在を見いだした。複数の化学サイトについて、その起源をバンド計算

による各サイトの炭素1s結合エネルギー値と比較する事で検討した。リンドープダイヤモンドでは高濃度ドーブ試料においても金属化が実現していない。本研究結果は、未だ実現していない高濃度リンドープダイヤモンドの金属化への指針を示す結果である。

グラファイトインターカレーション超伝導体で最高の T_c を持つ CaC_6 について共鳴光電子分光を行い、フェルミ準位近傍の電子状態に $\text{Ca}3d$ 成分が多く含まれることを直接的に示し、 $\text{Ca}3d$ の存在が高い T_c と密接に関連していることを突き止めた。この結果は、グラファイトインターカレーション超伝導体においてより高い T_c をもつ物質探索に指針を与えるとして新聞にも取り上げられた。

極最近超伝導性が報告された芳香族多環縮合炭化水素ピセンの半導体-金属転移に伴う電子状態を調べる為に、純粋およびカリウムドーブピセン固体の光電子分光を行い、電子状態の観測に世界ではじめて成功した。また、分子軌道計算との比較により電子-分子内振動相互作用が物性に重要な役割を演じている事を見いだした。ピセン超伝導体の光電子分光研究は新聞にも掲載された。

光電子分光研究と並行して、高濃度ホウ素ドーブダイヤモンド超伝導体高品質薄膜の作製を目的として、ホットフィラメント化学気相法によるダイヤモンド薄膜作製を行い、高濃度ホウ素ドーブダイヤモンド超伝導体薄膜の作製に成功した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計11件)

① Photoemission Study of Electronic Structure Evolution across the Metal-Insulator Transition of Heavily B-doped Diamond, H. Okazaki, T. Arakane, K. Sugawara, T. Sato, T. Takahashi, T. Wakita, M. Hirai, Y. Muraoka, Y. Takano, S. Ishii, S. Iriyama, H. Kawarada, and T. Yokoya, *J. Phys. Chem. Solids* 72, 582-584 (2011), 査読有.

② Multiple phosphorus chemical sites in heavily phosphorus-doped diamond, H. Okazaki, R. Yoshida, T. Muro, T. Nakamura, T. Wakita, Y. Muraoka, M. Hirai, H. Kato, S. Yamasaki, Y. Takano, S. Ishii, T. Oguchi, T. Yokoya, *Appl. Phys. Lett.* 98, 082107 (2011), 査読有.

③ Electronic structure of pristine and K-doped picene: Nonrigid band change and its implication for electron-intramolecular-vibration interaction H. Okazaki, T. Wakita, T. Muro, Y. Kaji, X. Lee,

H. Mitamura, N. Kawasaki, Y. Kubozono, Y. Yamanari, T. Kambe, T. Kato, M. Hirai, Y. Muraoka, and T. Yokoya, Phys. Rev. B 82, 195114 (2010), 査読有.

④ Spectroscopic evidence of the existence of substantial Ca 3d derived states at the Fermi level in the Ca-intercalated graphite superconductor CaC_6 , H. Okazaki, R. Yoshida, K. Iwai, K. Noami, T. Muro, T. Nakamura, T. Wakita, Y. Muraoka, M. Hirai, F. Tomioka, Y. Takano, A. Takenaka, M. Toyoda, T. Oguchi, and T. Yokoya, Phys. Rev. B 80, 035420-1-5 (2009), 査読有.

⑤ Soft X-Ray Core-Level Photoemission Study of Boron Sites in Heavily Boron-Doped Diamond Films, H. Okazaki, R. Yoshida, T. Muro, T. Wakita, M. Hirai, Y. Muraoka, Y. Takano, S. Iriyama, H. Kawarada, T. Oguchi, and T. Yokoya, J. Phys. Soc. Jpn. 78, 034703 (2009), 査読有.

⑥ Near E_F electronic structure of heavily boron-doped superconducting diamond, H. Okazaki, T. Yokoya, J. Nakamura, N. Yamada, T. Nakamura, T. Muro, Y. Tamenori, T. Matsudhita, Y. Takata, T. Tokushima, S. Shin, Y. Takano, N. Nagao, T. Takenouchi, H. Kawarada, and T. Oguchi, J. Phys. Chem. Solids 69, 2978-2981 (2008), 査読有.

[学会発表] (計 19 件)

① Photoemission Study of The Electronic Structure Evolution across Metal-Insulator Transition of Heavily B-doped Diamond, Hiroyuki Okazaki, Takayuki Arakane, Katsuaki Sugawara, Takahumi Sato, Takashi Takahashi, Takanori Wakita, Masaaki Hirai, Yuji Muraoka, Yoshihiko Takano, Satoshi Ishii, Shingo Iriyama, Hiroshi Kawarada, Takayoshi Yokoya, the 9th International Conference on Spectroscopies in Novel Superconductors (SNS2010) (5/23-5/28/2010), Shanghai, China, May 24, 2010

② Photoemission Spectroscopy of Doped Band Insulators and Related Superconductors, Takayoshi Yokoya, Hiroyuki Okazaki, Takanori Wakita, Rikiya Yoshida, Masaaki Hirai, Yuji Muraoka The 9th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity (M^2S -IX) Keio Plaza Hotel, Tokyo, Japan, Sep. 8, 2009 (Sep. 7-12)

③ Photoemission Study of Ca-intercalated Graphite Superconductor CaC_6 , H. Okazaki, R. Yoshida, K. Iwai, K. Noami, T. Muro, T. Nakamura, T. Wakita, Y. Muraoka, M. Hirai, F. Tomioka, Y. Takano, A. Takenaka, M. Toyoda, T. Oguchi, T. Yokoya, The 9th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity (M^2S -IX) Keio Plaza Hotel, Tokyo, Japan, Sep. 8, 2009 (Sep. 7-12)

④ 光電子分光による芳香族多環縮合炭化水素ピセンの電子状態, 岡崎宏之、室隆桂之、為則雄祐、脇田高德、村岡祐治、平井正明、川崎菜穂子、加地由美子、久保園芳博、山成悠介、神戸高志、横谷尚睦, 日本物理学会2009年秋季大会 熊本大学黒髪キャンパス 2009年9月28日 (9/28-30)

⑤ Photoemission spectroscopy study of heavily boron doped diamond and silicon electronic structures, T. Wakita, H. Okazaki, K. Saeki, M. Ono, T. Eguchi, T. Okuda, A. Harasawa, I. Matsuda, Y. Hasegawa, Y. Takano, M. Hirai, Y. Muraoka and T. Yokoya The 2nd International Symposium on Anomalous Quantum Materials (ISAQM2008) and the 7th Asia-Pacific Workshop, 東京大学本郷キャンパス, 2008年11月9日.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

報道関連情報

① 黒鉛系の超電動物質 独自の電子構造解明 岡山大 臨界温度上昇に期待 日経産業新聞 2009年7月31日

② 超電導物質の電子構造解明 転移温度最高の有機物ピセン化合物 山陽新聞 2010年11月18日 朝刊

③ より高温で超伝導も 岡山大 有機物の電子構造解明 日経産業新聞 2010年11月18日

④ 有機超電導物質 産業への応用に光明 日本経済新聞 2010年11月22日 朝刊

6. 研究組織

(1) 研究代表者

横谷 尚睦 (YOKOYA TAKAYOSHI)

岡山大学・大学院自然科学研究科・教授

研究者番号: 90311646

(2) 連携研究者

村岡 祐治 (MURAOKA YUJI)

岡山大学・大学院自然科学研究科・准教授

研究者番号: 10323635

脇田 高德 (WAKITA TAKANORI)

岡山大学・大学院自然科学研究科・特任助教

研究者番号: 10423279