

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 20 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22540360

研究課題名（和文）超伝導ダイヤモンドのナノスケール電子分光：絶縁体転移近傍の超伝導と乱れの効果

研究課題名（英文）Electronic Spectroscopy in Superconducting Diamond: Superconductivity and Disorder Effect near the Insulator Transition

研究代表者

西峯 照和 (NISHIZAKI TERUKAZU)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：90261510

研究成果の概要（和文）：

ボロンドープダイヤモンドにおいて、金属-絶縁体転移近傍における超伝導と乱れの効果を明らかにするために、走査トンネル顕微鏡を用いたナノスケール電子分光を行い超伝導電子状態の観測を行った。その結果、トンネルスペクトルのボロン濃度依存性と局所状態密度の空間変化が明らかになり、ボロンはキャリア量を制御するドーパントだけではなく局所的な乱れの起源にもなっていることが分かった。

研究成果の概要（英文）：

We have performed electronic spectroscopy and observed superconducting electronic states in boron-doped diamond by using scanning tunneling microscope in order to study the effect of the disorder on the superconductivity near the metal-insulator transition. We have observed the boron concentration dependence of the tunneling spectra and the spatial variation of the local density of states. The results indicate that the boron doping enhances not only the carrier concentration but also the disorder density.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
2012年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性II

キーワード：超伝導材料，低温物性，走査プローブ顕微鏡，物性実験

1. 研究開始当初の背景

ダイヤモンドは一般的に絶縁体として知られているが、III族原子のボロンが結晶中に存在するとp型半導体となる。更に高濃度にボロンをドーブした場合には、ボロン濃度 $\sim 3 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ で金属-絶縁体転移を起こし、それ以上のボロン濃度では低温で超伝導を示すようになる。2004年のEkimovら

によるボロンドープダイヤモンドの超伝導の発見に刺激され、ドーブされたバンド半導体の超伝導探索が活発化し、その結果、ボロンをドーブしたSiやSiCにおいても超伝導が発見されている。その中でもボロンドープダイヤモンドの臨界温度 T_c が最も高く、気相成長(CVD)エピタキシャル薄膜では10 Kを超える高い T_c が実現されてい

る。しかし、 T_c はボロン濃度だけではなく薄膜の成長方位やボロンの分布にも強く依存しており、 T_c の決定要因だけでなく電子状態を理解するためにも原子レベルの乱れやボロンの空間配置が重要なパラメータとなっている。

ボロンドープダイヤモンドのようにバンド絶縁体にキャリアをドープした際に現れる超伝導現象はこれまでに例が少なく、金属化の微視的機構と超伝導電子状態に興味もたれてきた。超伝導発現機構に関しては、ダイヤモンドの価電子バンドにキャリアがドープされて超伝導になるモデル(価電子バンドの超伝導)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(不純物バンドの超伝導)が提案されている。しかし、実験的にはダイヤモンドがボロンドープとともに金属化する過程に関する研究(例えば、角度分解光電子分光、X線吸収・発光分光、光学伝導度など)がほとんどで、超伝導の電子状態を極低温で直接研究した実験は限られていた。

2. 研究の目的

本研究では、ボロンドープダイヤモンド薄膜において、極低温領域($T = 0.34$ K)まで走査トンネル顕微/分光(STM/STS)測定を行い、金属-絶縁体転移近傍に現れる特異な超伝導、乱れの効果、局在電子状態をナノスケールの観点から明らかにすることを目的とする。そのために、STM/STSにより原子分解能を持ったナノスケール電子分光を行い、スペクトルの空間変化、磁場・温度依存性を詳細に調べる。また、そのボロン濃度依存性を系統的に明らかにすることで、乱れによる局在電子状態の影響下における超伝導秩序形成と新奇電子状態を明らかにする。

3. 研究の方法

ボロンドープダイヤモンド薄膜は気相成長(CVD)法で作製した。(111)配向したエピタキシャル薄膜について、ボロン濃度を調整することで、キャリア量と乱れを制御した試料を準備した。走査トンネル顕微/分光(STM/STS)による測定の前に、X線回折、SIMSによるボロン濃度と膜厚の測定、電気抵抗と磁化測定などによりエピタキシャル薄膜の評価を行った。

STM/STS測定は ^3He 冷凍機を用いたSTMにより0.34Kの極低温まで行った。この装置は銅酸化物超伝導体の研究のために導入された装置であるため、エネルギーギャップが小さい($\Delta \leq 1$ meV)超伝導ダイヤモンドの測定を詳細に行うために、STM信号調整ユニットを用いてエネルギー分解能を向上させた。良好な表面特性を持つ測定領域を広範囲に探査するためにXY粗動ピエゾコントローラ

を用いた。

4. 研究成果

(1) 超伝導エネルギーギャップの観測

ボロン濃度 $n \sim 1.5 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ 、 $T_c \sim 5$ K 程度の(111)配向エピタキシャル薄膜を用いて、 ^3He 冷凍機の最低温度($T = 0.34$ K)でSTM測定を行い、ボロンドープダイヤモンド薄膜の表面構造、薄膜成長形態とトンネルスペクトルの相関を調べた。図1にトンネル分光の結果得られた電流-電圧特性と dI/dV スペクトルを示す。トンネルスペクトルには鋭いコヒーレンスピークが存在し、また、ゼロバイアスにおける状態密度が消失するなど、超伝導に特徴的な振る舞いが観測された。コヒーレンスピークから定義したギャップパラメータは $\Delta \sim 1$ meVであった。これらの結果は、 T_c が高い(111)配向薄膜($T_c \sim 6.5$ K)のトンネルスペクトルがブロードなコヒーレンスピークを持ち、ゼロバイアスコンダクタンス(ZBC)が高いという結果と対照的である。また、トンネルスペクトルの構造はボロン濃度が高い(111)配向薄膜($T_c \sim 6.5$ K)とボロン濃度が低い(100)配向薄膜($T_c \sim 1.9$ K)の中間的な特徴を持っている。

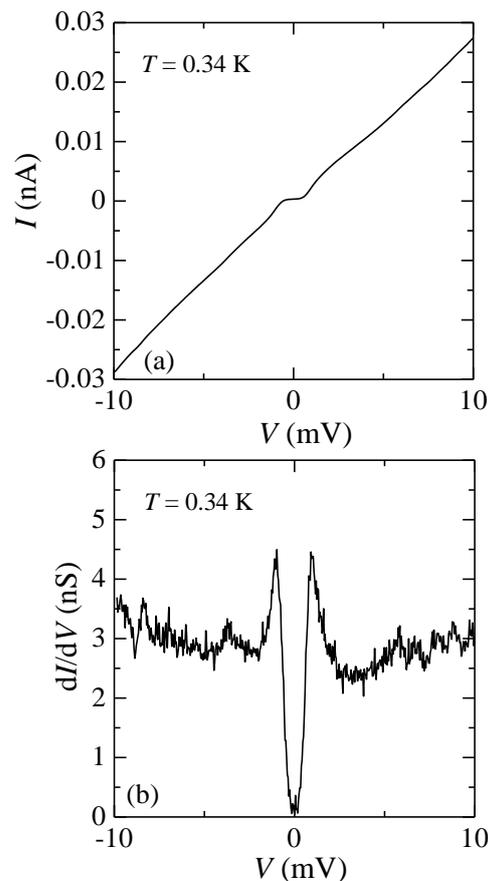


図1: ボロンドープダイヤモンド(111)配向薄膜のトンネルスペクトル。 $T = 0.34$ K.

(2) 表面構造と電子状態の空間変化

(111)配向薄膜試料における表面構造と超伝導スペクトルの空間変化との相関を調べるために、図2にSTM像とdI/dV像を同じ領域で同時測定した結果を示す。このdI/dV像は超伝導の特徴であるコヒーレンスピークの強度に対応している。図2(a)に示すように、STMによる表面構造には5-20 nm程度の微細構造と100nm程度の粒界状の構造が観測された。図2(b)のdI/dV像は明るい部分がコヒーレンスピークが高く超伝導が明瞭に観測される部分に対応し、暗い部分がコヒーレンスピークが弱い部分に対応している。dI/dVの値(局所状態密度に比例)は、50-100nm程度のスケールで空間変化していることが分かる。グリッド線を参考に詳細にデータを比べると、表面の凹凸や粒状の微細構造と超伝導特性の分布の間には相関が存在しないことが分かった。このことは、超伝導特性の空間変化は表面構造に起因するのではなく薄膜

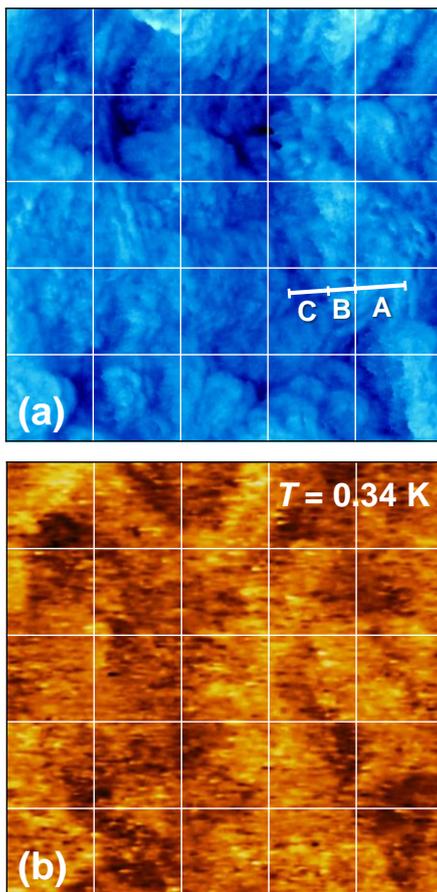


図2: ボロンドープダイヤモンド(111)薄膜における(a)STM像と(b)dI/dV像。356 nm × 356 nm。V = -1.0 mV, I = 0.02 nA, T = 0.34 K。

内部に存在する乱れなどが超伝導特性の分布を特徴づけていると考えることが出来る。

トンネルスペクトルの振る舞いを整理すると、明るい領域のトンネルスペクトルは図1に示すように明瞭な超伝導の特徴が見られるが(ギャップパラメータ Δ は ~ 1 meV), 暗い領域ではコヒーレンスピークがブロードになりゼロバイアスコンダクタンスも増加する($\Delta \sim 0.75$ meV)。このように、暗い領域のトンネルスペクトルの特徴は以前報告した高い T_c を持つ($T_c \sim 6.5$ K)ボロン濃度が高い($n = 6 \times 10^{21}$ cm $^{-3}$)超伝導ダイヤモンドの特徴と類似している。また、明るい領域のスペクトルの特徴は、ボロン濃度が低い(100)配向薄膜の特徴(BCS的な超伝導ギャップ構造)と一致している。

これらの結果を総合すると、ボロン濃度の増加とともにトンネルスペクトルの振る舞いは理想的なBCS超伝導体の振る舞いからずれ、乱れによる対破壊を示唆するトンネルスペクトル(コヒーレンスピークがブロードでZBCが高い)に移り変わっていることが分かる。このことは、試料内部のボロンは超伝導を発現するために必要不可欠なキャリアドープメントとして働くだけではなく、同時に乱れも導入していることを意味している。 $n = 6 \times 10^{21}$ cm $^{-3}$ 程度のボロン濃度では T_c は緩やかに増加するとともに乱れの効果も観測されていることから、乱れを抑制してボロンをドープすることができれば T_c は更に増加すると考えられる。本研究における中間的なボロン濃度の(111)配向薄膜で観測された超伝導特性の空間不均一はボロンの分布やその濃度のゆらぎと関連があると考えられる。今後は局所状態密度の空間変化とボロン位置の関係を明らかにすることが重要である。

(3) 渦糸内部の電子状態

磁場中においてトンネル分光を行うことで渦糸の配列を明らかにすることが可能であり、これまでの研究から超伝導ダイヤモンドにおける渦糸状態は渦糸ガラス的であることを示してきた。本研究では渦糸コア内のトンネルスペクトルを詳細に調べた。その結果、ゼロ磁場における状態密度が高い領域と低い領域のどちらにおいても渦糸コア中心のスペクトルは平坦で束縛準位は観測されなかった。このことはゼロ磁場の状態密度が高く超伝導のトンネルスペクトルを明瞭に定義できる領域においても乱れの影響を受けていることを示唆している。

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 15 件)

① T. Nishizaki, Y. Takano, M. Nagao, H. Kawarada, T. Sasaki, and N. Kobayashi, Spatial Variation of Tunneling Spectra in (111)-Oriented Films of Boron-Doped Diamond Probed by STM/STS, *Int. J. Mod. Phys. B*, 27 (2013) 1362014. (査読有)

DOI: 10.1142/S0217979213620142

② T. Nishizaki, S. Lee, Z. Horita, T. Sasaki, and N. Kobayashi, Superconducting Properties in Bulk nanostructured Niobium Prepared by High-Pressure Torsion, *Physica C* (2013) 印刷中 (査読有)

DOI: 10.1016/j.physc.2013.03.046

③ T. Nishizaki, Y. Nakajima, T. Tamegai, and N. Kobayashi, Surface Structure and Superconductivity in $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.93}\text{Co}_{0.07})_2\text{As}_2$ Probed by Scanning Tunneling Microscopy /Spectroscopy, *J. Phys. Soc. Jpn.* 80 (2011) 014710. (査読有)

DOI: 10.1143/JPSJ.80.014710

④ T. Nishizaki, Y. Nakajima, T. Tamegai, and N. Kobayashi, Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy in Iron-Pnictide Superconductor, *Physica C* 470 (2010) S342. (査読有)

DOI: 10.1016/j.physc.2009.10.112

⑤ K. Kudo, T. Nishizaki, D. Okamoto, N. Okumura, and N. Kobayashi, STM/STS Studies on the Energy Gap of Pb-Substituted $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+d}$ in Magnetic Fields, *Physica C* 470 (2010) S195. (査読有)

DOI: 10.1016/j.physc.2009.10.047

⑥ K. Shibata, T. Nishizaki, M. Maki, and N. Kobayashi, Local Spectroscopy and Vortex-Core Imaging on Chemically Wet-Etched Surfaces of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ by Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy, *Supercond. Sci. Technol.* 23 (2010) 085004. (査読有)

DOI: 10.1088/0953-2048/23/8/085004

[学会発表] (計 39 件)

① 西寄照和, 李昇原, 堀田善治, 佐々木孝彦, 小林典男, 微細結晶粒を持つナノ構造体における超伝導特性, 日本物理学会第 68 回年次大会, 広島大学東広島キャンパス, 東広島市, 2013 年 3 月 26 日-29 日

② 西寄照和, 李昇原, 堀田善治, 佐々木孝彦, 小林典男, バルクナノメタルの超伝

導: 微細結晶粒を持つナノ構造体の超伝導特性と超伝導材料開発へのインパクト, 金属材料研究所共同利用研究会「ナノ構造超伝導体の磁束構造」(仙台市), 2013 年 1 月 30 日, 31 日

③ T. Nishizaki, S. Lee, Z. Horita, T. Sasaki, and N. Kobayashi, Enhancement of the Upper Critical Field in Bulk Nanostructured Niobium Processed by High-Pressure Torsion, Summit of Material Science 2012 (SMS2012), Sendai, Japan, November 25-December 1, 2012.

④ T. Nishizaki, Y. Takano, M. Nagao, T. Takenouchi, H. Kawarada, T. Sasaki, and N. Kobayashi, Spatial Variation of Tunneling Spectra in (111)-Oriented Films of Boron-Doped Diamond Probed by STM/STS, Ninth International Conference on New Theories, Discoveries and Applications of Superconductors and Related Materials (New3SC-9), Frascati, Rome, Italy, September 16-20, 2012.

⑤ T. Nishizaki, S. Lee, Z. Horita, T. Sasaki, and N. Kobayashi, Superconductivity in Bulk Nanostructured Niobium Prepared by High-Pressure Torsion, Ninth International Conference on New Theories, Discoveries and Applications of Superconductors and Related Materials (New3SC-9), Frascati, Rome, Italy, September 16-20, 2012.

⑥ T. Nishizaki, STM Studies on Surface Atomic Structure and Vortex Imaging in $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.93}\text{Co}_{0.07})_2\text{As}_2$, International Workshop on Pathbreaking Phase Science in Superconductivity 2012 (PPSS2012), Osaka, Japan, January 13-15, 2012.

⑦ 西寄照和, 李昇原, 堀田善治, 小林典男, バルクナノメタルの超伝導特性, 第 19 回渦糸物理国内会議, 物質・材料研究機構(並木地区)(つくば市), 2011 年 12 月 7 日-9 日

⑧ T. Nishizaki, Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy in Iron-Pnictide Superconductor $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.93}\text{Co}_{0.07})_2\text{As}_2$, 13th International Workshop on Vortex Matter in Superconductors, Chicago, Illinois, USA, July 31-August 5, 2011.

6. 研究組織

(1)研究代表者

西寄 照和 (NISHIZAKI TERUKAZU)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号: 90261510

(2)研究分担者
()

研究者番号：

(3)連携研究者
高野 義彦 (TAKANO YOSHIHIKO)
独立行政法人物質・材料研究機構・超伝導
材料研究センター・グループリーダー
研究者番号： 10354341