

超高分解能光電子分光を用いた 3d 遷移金属窒化物における 超伝導及び絶縁性の起源の研究

物質系専攻 56106 和泉 信哉

指導教員：辛 埴（教授）

キーワード：超伝導、フォノン異常、電子格子相互作用、強結合理論、非従来型絶縁体

序論

岩塩型遷移金属窒化物 MN ($M: 3d \sim 5d$ 遷移金属元素) は、9 ~ 11 個の価電子を有し、融点、硬度が共に高い物質として応用面からも研究されている。CrN を除けば、電気伝導性、熱伝導性に非常に優れており、中には比較的高い転移温度 ($T_c = 5 \sim 16$ K) を有した超伝導体も存在する。遷移金属窒化物及び関連する炭化物を価電子数ごとに分類したものを、表 1 に示した。ここで、太字は超伝導体、下線は絶縁体、それ以外は金属である。

特に注目したいのが TiN、ZrN、HfN のような価電子数 9 の物質と VN のような価電子数 10 の物質である。これらは高い転移温度を持つ超伝導体であり、中性子非弾性散乱の測定によって得られた音響フォノンの分散には異常なソフト化が生じていることが発見された。中でも TiN、VN において、そのソフト化は強く現れている [1,2]。一方、TiC のような価電子数 8 の物質は超伝導を示さず、音響フォノンのソフト化といったフォノン異常も観測されない。これらの結果は、この物質群において、フォノン異常と超伝導との間に密接な関係があることを示唆している。本研究では、フォノン異常が強く生じる VN、TiN を超高分解能光電子分光 (PES) で測定し、超伝導ギャップを含めた光電子スペクトルを観測することにより、フォノン異常、電子格子相互作用、超伝導の関係を詳細に議論する。

さらに、表 1 の遷移金属窒化物において、唯一 CrN のみが絶縁体であることが報告されており [3]、図 1 のように、低温で抵抗の値は上昇している。しかし、バンド計算よれば、CrN も E_F に高い状態密度を持つ金属であり、理論的には $T_c = 12.4$ K の超伝導を示すことが予想されている [4]。バンド計算が実験と合わないこ

とから、CrN の絶縁性の起源として強い電子相関による可能性 (Mott 絶縁体) や正確な見積も

表 1: 遷移金属窒化物超伝導体 (VE: 価電子数)

	8-VE	9-VE	10-VE	11-VE	
Nitride		TiN	VN	<u>CrN</u>	3d
		ZrN	NbN	MoN	4d
		HfN	TaN	WN	5d
Carbide	TiC	VC			3d
	ZrC	NbC			4d
	HfC	TaC			5d

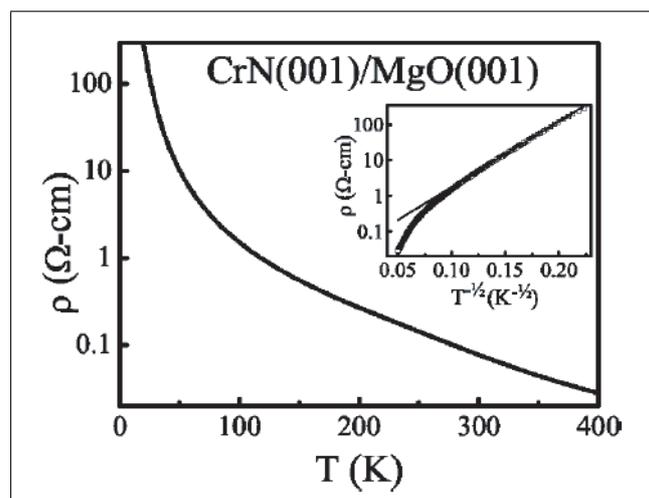


図 1: CrN における電気抵抗の温度依存性 [3]

りの難しい結晶場分裂の重要性などが考えられている。本研究では、超高分解能光電子分光で CrN の E_F 近傍の電子状態を観測することによって、その絶縁性の起源について議論する。

実験方法

試料は TiN、VN、CrN の多結晶焼結体を用いた。TiN と VN の超伝導転移温度は磁化率測定により、それぞれ 5.5 K、8.5 K と測定された。超高分解能光電子分光測定は、真空紫外レーザー ($h\nu = 6.994$ eV) を励起光源として用い、エネルギー分解能 $\Delta E = 1.5$ meV、到達最低温度 ~ 3.5 K で測定を行った。また、より広いエネルギー領域での光電子スペクトルを得るために、励起光源にヘリウム放電管 ($h\nu = 21.2$ eV(HeI), 40.8 eV(HeII)) を用いた測定も行った。

試料は超高真空中で破断することにより清浄表面を得た。測定中の真空度は 5×10^{-11} Torr 以下である。スペクトルのフェルミ準位は、試料と接している金のフェルミエッジから求めた。また、温度変化を測定する際には最後に最低温度に戻って測定することにより光電子スペクトルの再現性を確認した。特に絶縁体である CrN の測定にあたっては、周辺の金属からの光電子を拾わないように試料準備に十分留意した。

結果及び考察

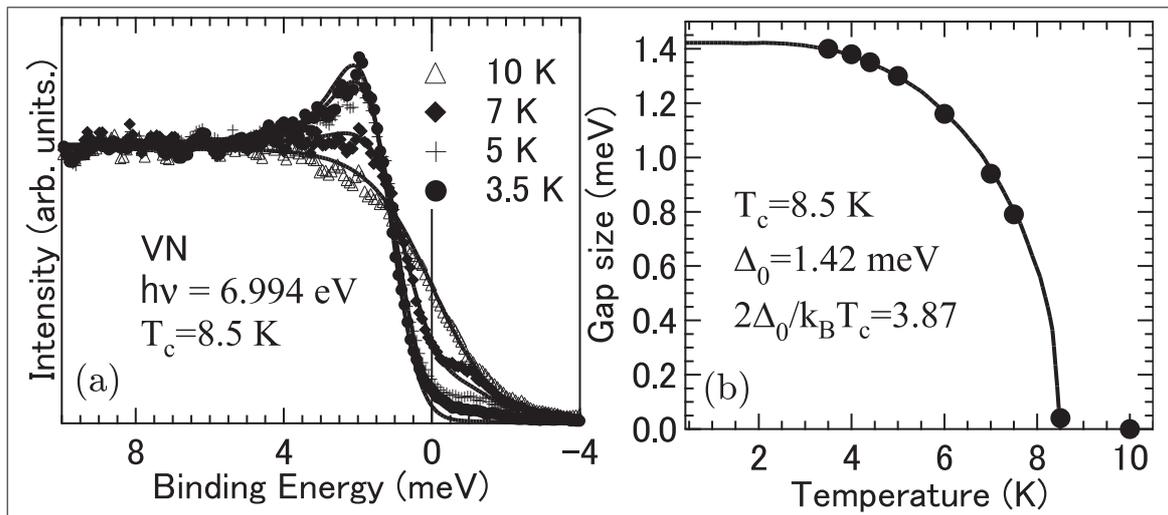


図 2: (a):VN の超高分解能光電子スペクトル (b):VN の超伝導ギャップサイズ温度依存性

レーザー光源 ($h\nu = 6.994$ eV) を用いた超高分解能光電子分光で得られた、VN の E_F 近傍における光電子スペクトルを図 2 に示した。図 2(a) を見ると、温度降下に伴う超伝導ギャップの形成を示す準粒子ピークの成長とエッジシフトをはっきりと観測することができる。BCS 超伝導状態を現象論的に記述する Dynes 関数でこれらの光電子スペクトルをフィッティングすることにより、超伝導ギャップサイズを得ることができる。図 2(b) にフィッティングによって得られたギャップサイズの温度依存性を示した。これを BCS 曲線によりフィッティングした結果、基底状態における VN の超伝導ギャップは $\Delta_0 = 1.42$ meV と見積もることができる。超伝導対形成の基となる電子格子相互作用の強さを表す還元ギャップは $2\Delta_0/k_B T_c = 3.87 > 3.52$ (BCS から得られた値) となり、VN は強結合の超伝導体であると言える。

さらに、広いエネルギー範囲での測定結果を図 3 に示す。30 \sim 40 meV 近傍と 60 \sim 70 meV 近傍に階段構造を観測した。VN の中性子非弾性散乱で得られたフォノンの分散 [1] から、これ

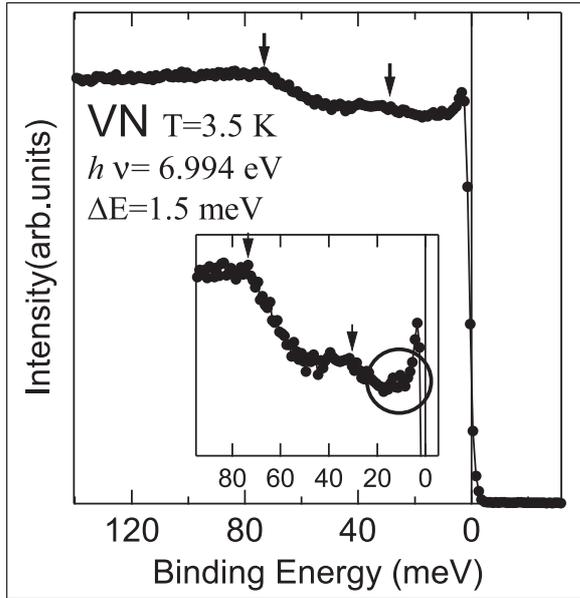


図 3: VN の光電子スペクトルを広範囲で測定

やはりフェルミエッジが観測された。この実験結果から、本測定に用いた CrN 試料は小さなフェルミエッジを持つ金属もしくは弱い絶縁体 (弱局在) であることが示唆される。その理由としては、N 欠損による組成ずれや試料の不均一 (金属相・絶縁相の分離) の可能性なども排除できず、更なる研究が必要である。

結論

光電子分光により、遷移金属窒化物 TiN、VN、CrN の測定を行った。

VN において明瞭な超伝導ギャップを観測し、還元ギャップが $2\Delta_0/k_B T_c = 3.87 > 3.52$ の強結合超伝導体であることが示唆された。また、18 meV 付近に特徴的な構造を観測し、フォノン異常と超伝導の密接な関係を見出した。さらに、30 ~ 40 meV には音響フォノン、60 ~ 70 meV には光学フォノンによるものと考えられる電子格子相互作用の構造を観測した。

また、絶縁体 CrN については、 E_F に明らかなフェルミエッジを観測した。このことから、本研究で用いた CrN 試料は、 E_F に小さな状態密度を持つ金属もしくは弱局在による絶縁体であることが示唆された。

参考文献

[1]W. Weber *et al.*, Phys. Rev. Lett. **43**, 868 (1979). [2]W. Kress *et al.*, Phys. Rev. B. **17**, 111 (1978). [3]D. Gall *et al.*, J. Appl. Phys. **91**, 5882 (2002). [4]D. A. Papaconstantopoulos *et al.*, Phys. Rev. B **31**, 751 (1985).

らの階段構造はそれぞれ音響フォノンと光学フォノンのバンド端エネルギー位置と非常に近いため、電子格子相互作用によって現れた構造であると考えられる。さらに、音響フォノンにおいて強いソフト化が見られるエネルギー領域 (○で示した 18 meV 近傍) においても、小さな構造が観測される。この構造は超伝導転移とともに現れており、強結合理論を基にした Eliashberg 解析で再現できた。このことから、VN におけるフォノン異常が超伝導に強く影響を与えていることが示唆される。

次に、絶縁体 CrN の E_F 近傍における光電子スペクトルを図 4 に示した。3.5 K のスペクトルにおいて、フェルミ準位 (E_F) で明確なフェルミエッジが観測された。破断による表面での金属不純物析出の可能性を打ち消すために、やすりがけによって清浄した表面で同様に光電子スペクトルを観測したところ、

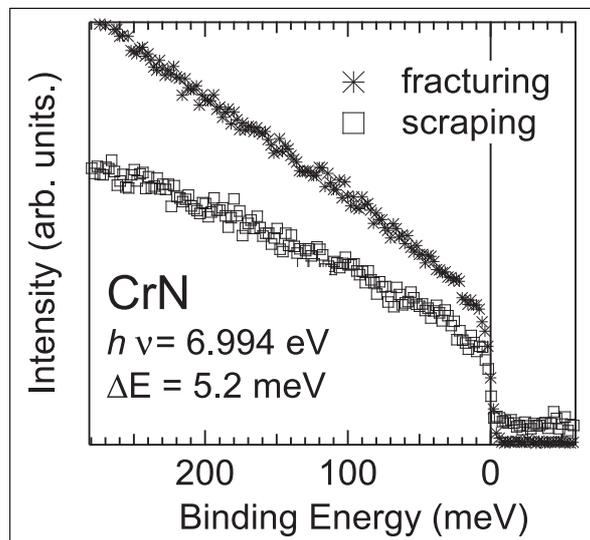


図 4: CrN の E_F 近傍における光電子スペクトル
*:破断 □:やすりがけ