

## 第3章 高分解能光電子分光装置

### 3.1 光電子分光装置の概要

本研究で用いた光電子分光装置は、東京大学物性研究所にある極超高分解能光電子分光装置(1号機)とレーザー励起極低温超高分解能光電子分光装置(2号機)である。2台の装置の全景を図 3.1 と図 3.2 に載せた。

これらの高分解能光電子分光装置の特徴は、大きく分けて4つある。

1. 高い冷却性能
2. 超高真空槽
3. 励起光源
4. アナライザー(電子分析器)

中でも、励起光源とアナライザーは装置全体のエネルギー分解能を決定する大きな要素である。アナライザーの分解能を  $\Delta E_a$ 、励起光源の自然幅を  $\Delta E_{h\nu}$  とすると、装置全体のエネルギー分解能  $\Delta E$  は

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta E_a)^2 + (\Delta E_{h\nu})^2 + \dots} \quad (3.1.1)$$

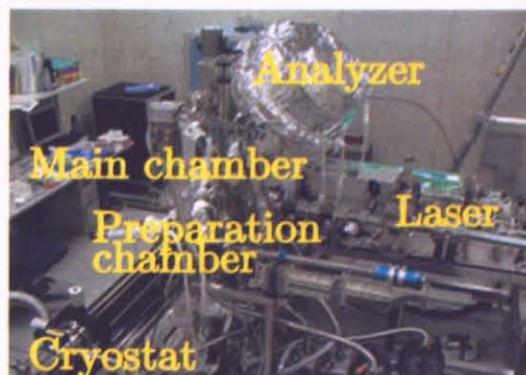
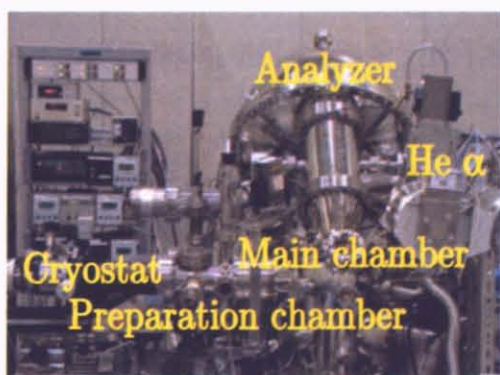


図 3.1: 極超高分解能光電子分光装置全景    図 3.2: レーザー励起光電子分光装置全景

と書ける [23]。2号機ではレーザーを励起光源とすることによって、世界最高の分解能  $\Delta E = 360 \mu\text{eV}$  [22] を達成し、1号機でも He 放電管を励起光源とすることで、世界トップクラスの分解能  $\Delta E = 1.4 \text{ meV}$  [20] を達成した。1号機と2号機は、励起光源の部分以外の構造は基本的に同じようになっているが、この励起光源の違いで、装置の性能、役割が大きく違ってくる。

以上を踏まえて、光電子分光装置の特徴とそれぞれの役割を説明していく<sup>1</sup>。

## 3.2 冷却機構

エネルギー分解能の向上と共に、それに見合うだけの冷却機能も高めなければならない。試料を冷却する装置として、液体 He 連続流型クライオスタットを使用している。連続流型以外にも He 循環型の冷凍機もあるが、液体 He 連続流型の方が冷却時間、冷却能力ともに優れている。

さらに、クライオスタットの先端に取り付けてある銅製の延長棒に、サンプルホルダーをネジで固定できようになっている。これによって、熱接触が良くなり、試料が良く冷却できる構造になっている。

また、試料は真空槽の外、室温から来る熱放射の影響を受けてしまうため、それを遮蔽するために、円筒状の銅製熱遮蔽板を取り付けてある。この銅製熱遮蔽板に He 循環型クライオスタットを取り付けることによって、遮蔽板自体を低温に保っている。

以上を組み合わせることによって、1号機では到達最低温度 4 K を記録した。

液体 He 連続流型クライオスタットには、もう一つ大きな利点がある。減圧装置を取り付けられるのである。2号機ではこの減圧装置を使うことにより、さらに到達最低温度を液体 He 温度以下の 2.7 K まで下げた。

## 3.3 超高真空槽

それぞれの真空槽の役割を、レーザー励起光電子分光装置 (2号機) の概略図 3.3 をもとに説明していく。

光電子分光装置は、試料保管槽 (Sample bank)、試料輸送槽 (Transfer chamber)、準備槽 (Preparation chamber)、測定槽 (Main chamber) の超高真空槽に分かれている。それぞれバルブで仕切られていて、ターボ分子ポンプやスクロールポンプを繋いだ真空排気系を用いて高真空状態を保っている<sup>2</sup>。

まず始めに、試料保管槽の真空をやぶり、サンプルプレートに固定された測定試料を試料保管槽に入れる。ターボ分子ポンプとスクロールポンプを使って、真空度が  $10^{-7} \sim 10^{-8}$

<sup>1</sup>装置に関するより詳細な説明は [20, 21] 参照

<sup>2</sup>1号機の場合、試料保管槽と試料輸送槽は繋がっている。また、準備槽にはターボ分子ポンプやスクロールポンプといった真空装置は付いていないので、試料保管槽や測定槽と接続して真空にする。

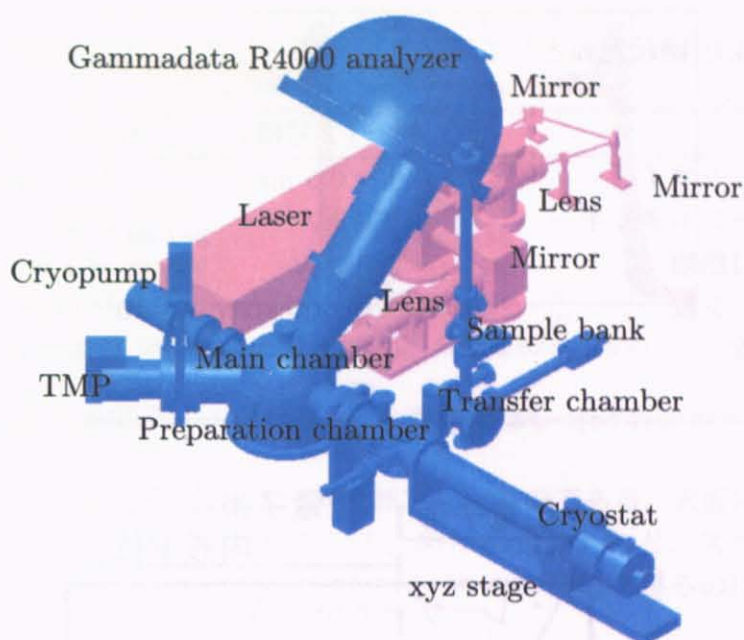


図 3.3: 高分解能光電子分光装置の概略図

Torr になるまで真空引きをする<sup>3</sup>。その後、試料輸送槽を経由させ、準備槽へ移送する。この準備槽では、サンプルプレートをクライオスタットにネジで固定する作業や、清浄面を作成するために、試料の破断またはやすりがけといった作業を行う。この準備槽での真空度は  $10^{-10} \sim 10^{-11}$  Torr に保たれている。最後に測定槽へ移送する。励起光を試料に照射し、飛び出してきた光電子をアナライザーで取り込んでエネルギー分解する。この測定槽での真空度は  $10^{-11} \sim 10^{-12}$  Torr 程度の超高真空に保たれている。

### 3.4 励起光源

1号機と2号機の最も大きな違いがこの励起光源である。1号機ではHe放電管、2号機ではレーザーを励起光源として用いている。装置全体の分解能の定義式(3.1.1)から、光源で最も自然幅の小さいHe放電管の自然幅も最高でも約1 meV程度なので、この光源を用いている以上、装置全体の分解能は1 meV以下を達成することはできない。そこで、2号機は励起光として自然幅が260  $\mu\text{eV}$ 程度のレーザーを用いた。

励起光源をレーザーに使用すると、バルクの情報が得られやすいという大きな利点が生まれてくる。光電子の平均自由行程(脱出深さ)とエネルギーの関係を示したユニバーサルカーブを図3.4に示す[24]。励起光源として使用される紫外線やX線は物質に対して数千Å～数 $\mu\text{m}$ 入り込むが、励起された光電子は様々な脱励起過程によりエネルギー

<sup>3</sup>試料の清浄表面を出す方法の一つとしてアニールがあるが、それもこの槽で行われる。

表 3.1: 励起光源として用いたレーザーと He 放電管の比較 [23]

	レーザー (2号機)	HeI $\alpha$ (1号機)
スポットサイズ	0.2 $\mu\text{m}$ ~ 0.5 mm	3 ~ 5 mm
光子エネルギー	6.994 eV	21.218 eV
光源自然幅	~ 260 $\mu\text{eV}$	~ 1 meV
光子数	$2.2 \times 10^{15}$ photons/sec	~ $10^{13}$ photons/sec
周波数	80 MHz	連続光
偏光	可	不可

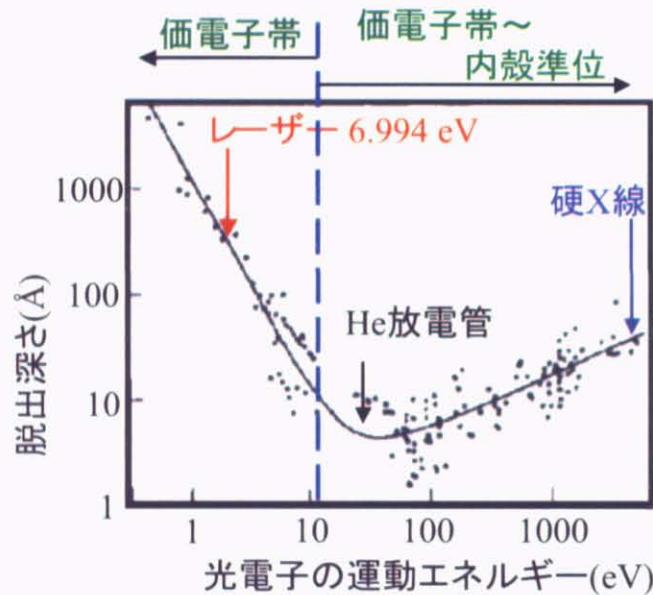


図 3.4: 光電子の運動エネルギーと脱出深さ [24]

を失い緩和してしまうため、それほど奥から表面に脱出できない。その励起過程で最も大きな影響を与えるのが、バンド間遷移である。したがって、そのエネルギースケールである数十 eV のエネルギーを持った光電子が最もよく散乱されてエネルギーを失ってしまう。図 3.4 の矢印はそれぞれレーザー、HeI $\alpha$  放電管、硬 X 線に対応している。

低いエネルギーを持つ電子はバンド間遷移できず、また高いエネルギーを持つ電子は衝突断面積(クロスセクション)が減少するため、50 eV 付近に極小値を持つカーブを形作っている。図 3.4 から、光電子分光実験は一般に脱出深さが数十 Å であることが分かるが、多くの光電子分光データの蓄積とその解析の結果から、光電子スペクトルは十分に多くの固体バルクの情報を与えることが確認されている。特に、レーザーで励起した光電子の脱出深さは ~ 100 Å と深く、バルク敏感であると言われるのもこのためである。

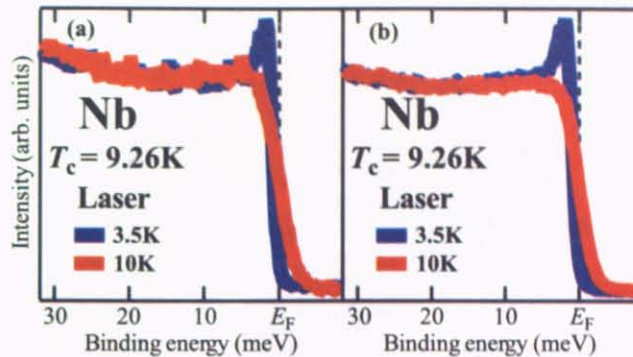


図 3.5: Nb の光電子スペクトル:(a) 表面処理なし (b) 表面処理あり [23]

図 3.5 はレーザーを励起光源として Nb を測定したものである。表面処理をしていない試料 (a) と表面処理をした試料 (b) と比較して、 $S/N$  の差はあれど、スペクトルが再現していることが分かる。この点からもレーザーはバルクの情報を得るのに適していると言える。

しかし、光電子分光が表面に敏感な実験であることは事実であり、測定の際の試料表面作成には細心の注意が必要である。表面の酸化、吸着といった試料本来の性質を妨げる要因を取り除くために、真空中にてアニール、破断、やすりがけといった清浄表面の作成作業をする必要がある。

だが、レーザー励起光電子分光も万能な実験ではない。レーザーは励起光のエネルギーが低いがために、 $E_F$  からの測定可能なエネルギー範囲が狭いことも意味する。実際、2号機で測定可能なエネルギー範囲は  $E_B \sim 2$  eV 程度である。つまり、価電子帯全域にわたるような広範囲を測定することはできない。一方、1号機は、価電子帯全域をカバーできる<sup>4</sup>といった利点がある (図 3.4)。このように、価電子帯などの広いエネルギー領域を測定するときは1号機を、 $E_F$  近傍を詳細に測定したい場合には2号機を用いることで、これらの2台の装置は互いに相補的な関係にある。

### 3.5 アナライザー

2台の実験装置では、静電半球型アナライザーを用いている (図 3.6)。式 (3.1.1) より、アナライザーの分解能は装置全体の分解能に大きく寄与している。アナライザー自身の分解能は

$$\Delta E_a = \frac{E_p \omega}{2R} \quad (3.5.1)$$

で表される。ここで  $E_p$  はパスエネルギー、 $\omega$  は入射スリット幅、 $R$  はアナライザーの半径である。

<sup>4</sup>He 放電管のエネルギー範囲は  $h\nu = 20 \sim 40$  eV

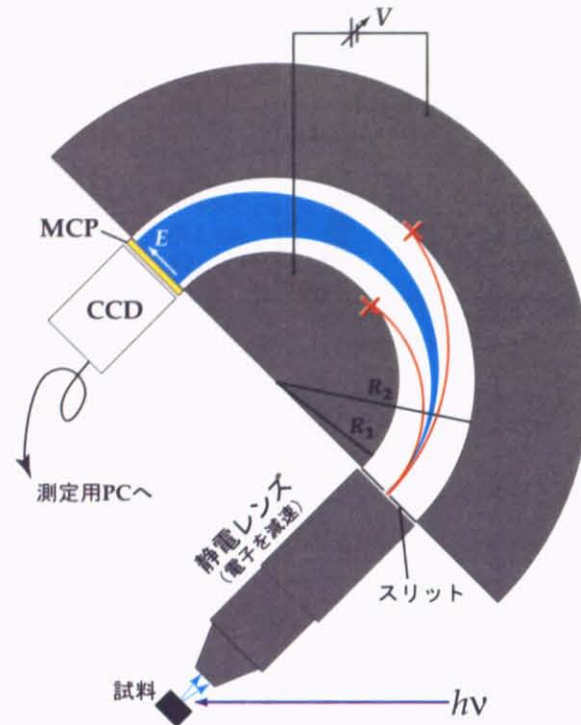


図 3.6: 静電半球型アナライザーの概略図

本研究で用いたアナライザーの半径は  $R = 200 \text{ mm}$  である。2号機の場合、最小のスリット幅  $100 \mu\text{m}$ 、最小パスエネルギー  $1 \text{ eV}$  の状態で測定すると、 $\Delta E_a \sim 250 \mu\text{eV}$  の分解能を得ることができる。したがって、装置全体のエネルギー分解能は式 (3.1.1) より  $\Delta E \sim 360 \mu\text{eV}$  となる。この分解能は理論上の最高値に達していると言える。一方、1号機の場合、励起光源のエネルギー分解能が  $\Delta E_{h\nu} \sim 1 \text{ meV}$ 、アナライザーの分解能も  $\Delta E_a \sim 1 \text{ meV}$  なので、この組み合わせで式 (3.1.1) に当てはめると装置全体の分解能は  $\Delta E \sim 1.4 \text{ meV}$  程度になる [23]。

ところで、光電子分光は Binding Energy を得るために  $E_F$  を決める必要がある。その  $E_F$  を決定するために、通常は試料と金との間に電氣的接触を取って電荷の移動がないようにし、金の光電子スペクトルから  $E_F$  を決定している。ところが、この方法だと、試料と金の仕事関数  $W$  が異なった値を取るため、式 (2.1.2) よりアナライザーから直接得られる情報である  $E_{kin}$  に試料と金との間でずれが生じ、一見、 $E_F$  の位置も  $W$  によってずれる可能性があるように見える。

しかし、実際の測定では金を使って  $E_F$  を決定することに何ら問題も無い。ここで、図 3.7 に光電子とアナライザーのエネルギー関係図を示す。アナライザーから得られる電子の情報を  $E_A$ 、アナライザーの仕事関数を  $W_A$ 、阻止電圧を  $V_R$  と記した。エネルギー保

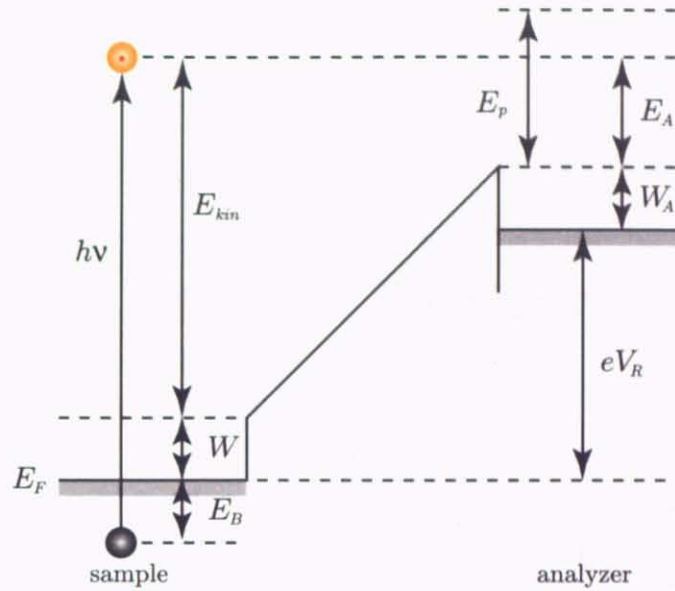


図 3.7: 光電子とアナライザーのエネルギー関係図

存則より

$$h\nu = E_B + eV_R + W_A + E_A \quad (3.5.2)$$

と表せる。ここで注意したいのが、光電子分光の原理ではあたかも  $E_{kin}$  を直接観測しているように見えるが、実際は、アナライザーから得られる電子の情報  $E_A$  を観測しているということである。式 (3.5.2) から、この  $E_A$  と  $E_B$  の関係を見るのに、試料の仕事関数は全く影響しないことがわかる。大事なのは、試料と金の電氣的平衡状態を作るだけでなく、アナライザーとも金属的接触をとり平衡状態を保つことである。

以下、1号機と2号機のスペックをまとめる [20]。

表 3.2: 1号機と2号機のスペック

	1号機	2号機
energy resolution	1.4 eV	0.36 eV
angle resolution	$\pm 0.1$ deg	$\pm 0.1$ deg
到達最低温度	4 K	2.7 K

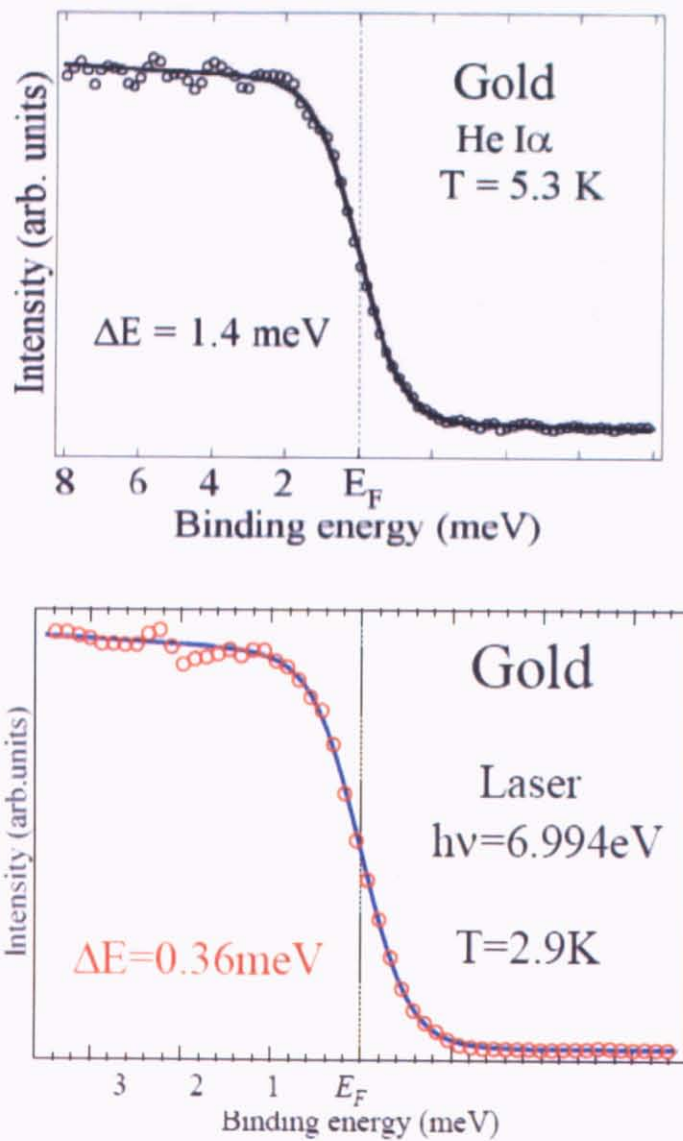


図 3.8: He 放電管とレーザーの分解能 [20]



## 第4章 超伝導体VN及びTiNの光電子分光

遷移金属窒化物の中には、比較的高い転移温度 ( $T_c = 5.5 \sim 16$  K) を持つ超伝導体が存在する。これらの物質における、過去の中性子非弾性散乱の結果から音響フォノンの異常なソフト化が共通して観測されており [25, 26, 27, 28]、フォノン異常、電子格子相互作用、超伝導が互いに強く関連している可能性があることを示唆している。

そこで本研究では、高分解能、極低温、バルク敏感な測定が可能となった超高分解能光電子装置を用いて [22]、フェルミ準位近傍の電子状態を詳細に測定し、以上の関係を電子状態の立場から議論し考察を行う。

### 4.1 遷移金属窒化物の物性

遷移金属窒化物は岩塩型結晶構造をとり、熱伝導性と電気伝導性が共に優れている。さらに、一部の遷移金属窒化物の融点とその硬さの基準値として Mohs Hardness<sup>1</sup> を以下の表 4.1 にまとめた。表 4.1 を見ると、遷移金属窒化物は非常に高い融点を持ち、非常に

表 4.1: 遷移金属窒化物の性質

	Melting Point	Mohs Hardness
TiN	3200 K	9 ~ 10
VN	2300 K	-
ZrN	3300 K	8.0
NbN	2300 K	8.0
TaN	3400 K	8.0

<sup>1</sup>この MohsHardness は  
 8.0:Topaz ( $\text{Al}_2\text{SiO}_2(\text{OH}^-, \text{F}^-)_2$ )  
 9.0:Corundum ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )  
 10:Diamond (C)  
 を基準としたものである。

硬い物質であることが分かる。特に、TiN はダイヤモンドと同じくらいの硬い物質であるため、研磨剤に使われることがある。

遷移金属窒化物を価電子数 (Valence electron) ごとに分類すると表 4.2 のようになる。この価電子数とは遷移金属の最外殻電子数と N 2s 2p の電子数を示す。太字で書かれている遷移金属窒化物は超伝導状態を示し、CrN だけは絶縁体である。ここで、遷移金属炭化物と比較してみる。TiC、ZrC、HfC が金属であるのに対し、VC、NbC、TaC は超伝導状態を示している。このことから、価電子数 8 の場合には超伝導状態を示さないが、価電子数 9 以上になると超伝導状態を示すものが出てくることが分かる。

また、これらの遷移金属窒化物、炭化物の中に、音響フォノンの構造に鋭いソフト化が生じているものがある。遷移金属窒化物の中では、価電子数 9 の物質である TiN、ZrN、HfN と価電子数 10 の物質である VN で報告されている [25, 26, 27, 28]。一方、遷移金属炭化物では価電子数 9 の物質である VC、NbC、TaC において報告されているが、TiC、ZrC、HfC といった価電子数 8 の物質では音響フォノンにおける異常は生じていない [29, 30]。以上より、価電子数 8 の物質においては超伝導状態もフォノン異常も生じない一方で、価電子数 9 の物質と価電子数 10 の VN では超伝導状態もフォノン異常も生じていることがわかる。よって、この結果は、この系において超伝導状態、フォノン異常、電子格子相互作用の 3 つが互いに関連している可能性があることを示唆している。

表 4.2: 遷移金属窒化物超伝導体

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

#### 4.1.1 フォノン異常の分類と比較

フォノン異常について詳細に見ていくことにする。TiN<sub>0.98</sub>、VN<sub>0.86</sub>、ZrN<sub>0.93</sub>、HfN<sub>0.94</sub> の単結晶において、中性子非弾性散乱による実験が報告されている。得られたフォノン分散を図 4.1 に示した。VN においては X 点近傍、TiN、ZrN、HfN においては  $\Gamma$  点から X 点にかけて、縦波の音響フォノン<sup>2</sup>が極端にソフト化している部分が見られる。

<sup>2</sup>縦波は TiN、VN、ZrN では  $\Delta$ 、HfN では  $\bullet$  で示している。

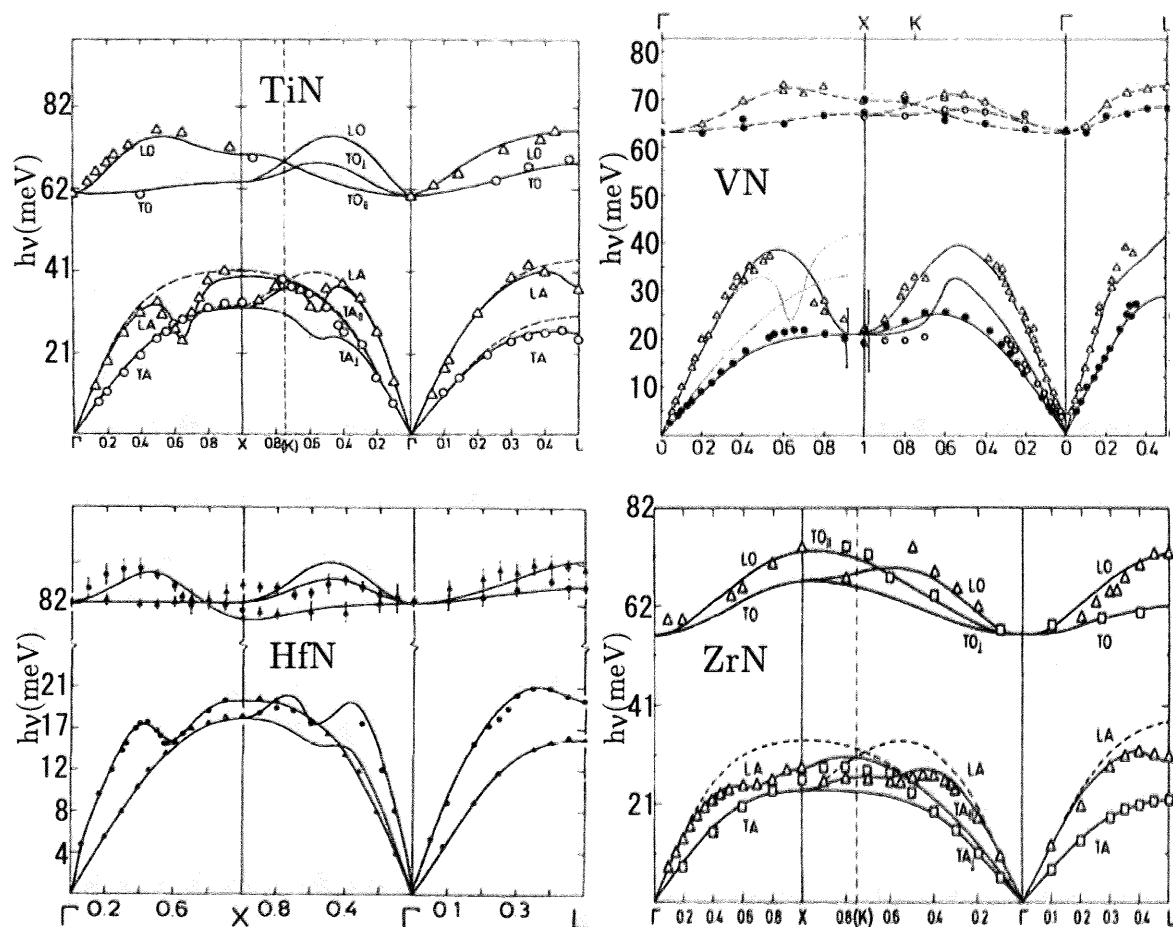


図 4.1: 中性子非弾性散乱によるフォノン分散 [25, 26, 27, 28]

表 4.3: 遷移金属窒化物及び炭化物超伝導体におけるフォノン異常の特徴 [28]

Compound	Position $\Gamma \rightarrow X$	Anomalies Width	Depth(meV)
TiN	0.65	0.3	12
ZrN	0.68	0.5	2.1
HfN	0.58	0.6	4.1
VN	1.0	0.7	18
NbC	0.65	0.4	7.4
TaC	0.65	0.6	5.0

これがフォノン異常である。中でも、VN と TiN では、そのソフト化が著しくフォノン異常が強く出ている物質であることが確認できる。

さらに、各物質のフォノン異常の特徴を表 4.3 にまとめた。それぞれの数字は、 $\Gamma$  点から  $X$  点方向にフォノン異常によるソフト化が生じている座標、ピーク幅、ピーク深さを表したものである。それぞれの特徴を比べてみると、価電子数 9 の TiN、ZrN、HfN、NbC、TaC のソフト化が生じている位置がほぼ一致しており、価電子数 10 の VN だけが  $X$  点近傍に生じている。

### 4.1.2 フォノン異常の起源

フォノンのソフト化の位置、強さ、価電子数の関係を非直交 Tight-Binding 近似 (NTB) [31, 32] を用いて計算した結果を図 4.2 に示した [26]。図 4.2 左のグラフの軸は、それぞれ  $\Gamma$  点から  $X$  点方向への座標、価電子数 (VE)、電子格子相互作用によるフォノンのソフト化の強さ ( $-D_2$ ) を表している。この計算結果は図 4.1 で示した中性子非弾性散乱による実験結果とよい一致を示しており、特に縦波の音響フォノンのフォノン異常をよく

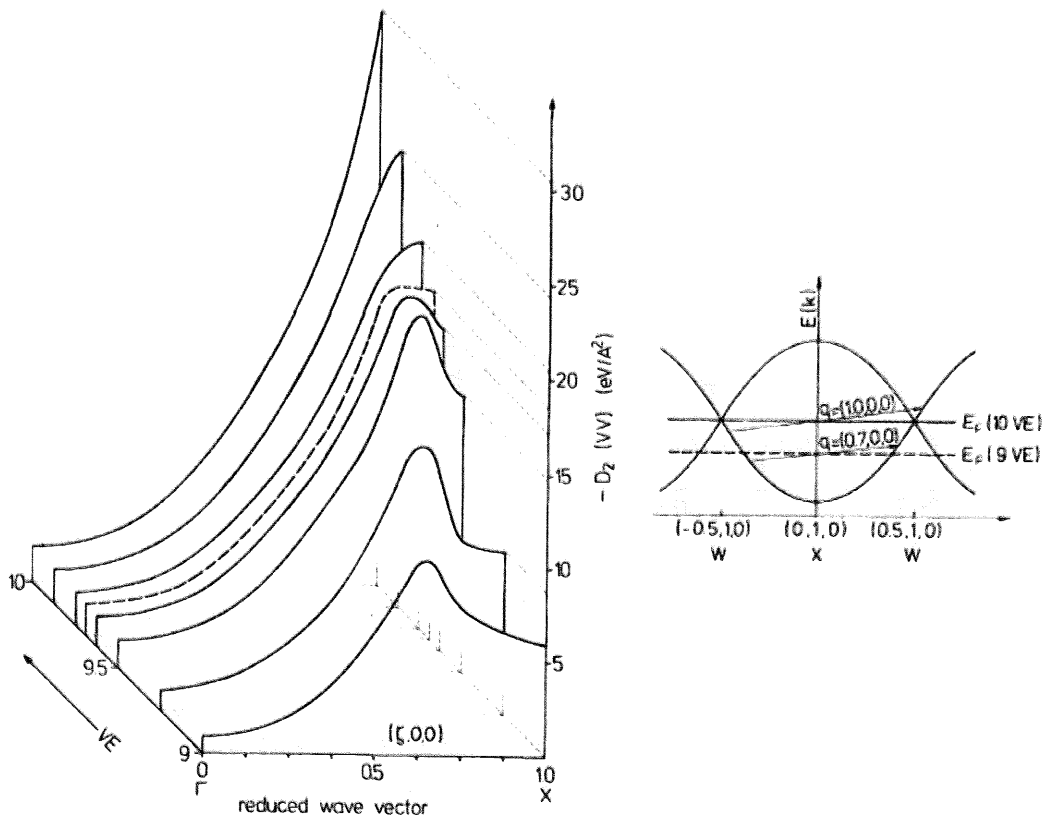


図 4.2: フォノン異常の場所及び大きさを価電子数ごとに表示 [26]

描写している。VNの場合、価電子数は10であるため、図4.2ではX点にフォノンのソフト化の鋭いピークを持たなければならない。しかし、図4.1ではソフト化はそれほど鋭くない。これは中性子非弾性散乱で用いた試料がVN<sub>1.0</sub>ではなく、VN<sub>0.86</sub> というように窒素が抜けていることが原因であると考えられる。窒素が抜けたVN<sub>0.86</sub>の価電子数を9.65に対応させて計算<sup>3</sup>を行うと中性子非弾性散乱の結果とよく一致する。さらに、図4.1のTiNとVNのフォノンのソフト化の位置を比較するとTiN<sup>4</sup>の方がVNよりもX点からΓ点方向へ離れた位置にソフト化が観測される。このソフト化の位置はフォノン波数に起因する。図4.2右は計算で得られた電子のバンド分散であり、価電子数10のときの $E_F$ (10 VE)と価電子数9のときの $E_F$ (9 VE)が書かれている。この図は、価電子数10のとき $E_F$ 近傍同士を結ぶフォノン波数が $q \sim 1.0$ で、価電子数が10から9に近づくにつれて $E_F$ の位置はずれていき、価電子数9になる頃にはフォノン波数も $q \sim 0.7$ に近づいていくことを表したグラフである。非直交 Tight-Binding 近似から、このフォノン波数と図4.2左のピーク位置が一致していることが分かる。ちょうどΓ点からフォノン波数分X点方向へ進んだ場所、価電子数9ならばΓ点から $q \sim 0.7$ の場所にソフト化のピークが観測される。表4.3で記したように、価電子数が同じであるならばソフト化が生じている場所も近くなるのはそのためである。

### 4.1.3 遷移金属窒化物超伝導体の特徴のまとめ

ここで、表4.4を元に超伝導としての遷移金属窒化物の特徴を振り返ってみる。遷移金属窒化物において、フォノン異常が生じているものは超伝導状態になることは前述した。表4.4で示されている通り、超伝導状態とフォノン異常の関連性を見るためには超伝導ギャップの情報が不足している。フォノン異常が生じるほど強い電子格子相互作用が働いているため、超伝導体としての電子格子対形成機構 (pairing mechanism) も強い、すなわち強結合の超伝導体である可能性がある。表4.4に記入されている、還元ギャップ  $2\Delta_0/k_B T_c$  は電子格子対形成機構の強さを表す値である。

表 4.4: 遷移金属窒化物超伝導体の特徴

	TiN	VN	ZrN	HfN
Valence electron	9-VE	10-VE	9-VE	9-VE
Phonon anomalies	Strong	Strong	Weak	Weak
Transition temperature	5.5 K	8.5 K	10.7 K	8.8 K
$2\Delta_0/k_B T_c$	No-data	3.92 ?	No-data	No-data

<sup>3</sup>図4.2で破線のグラフに相当する。

<sup>4</sup>このTiNはTiN<sub>0.98</sub>で、ほぼ1.0に近い。

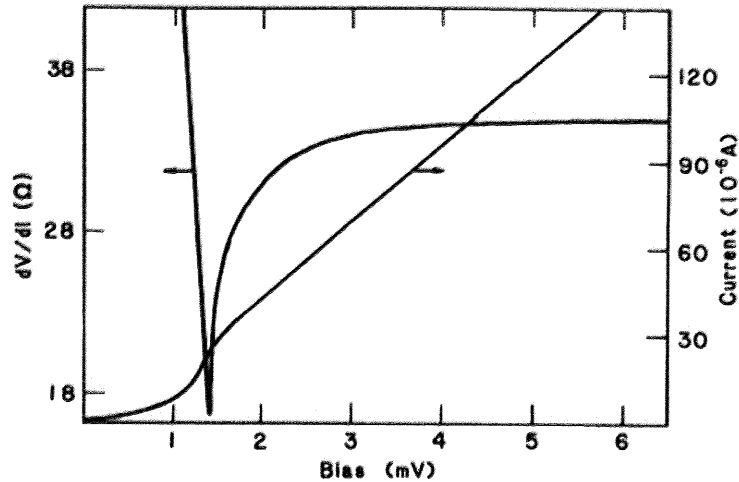


図 4.3: Tunneling による VN の超伝導ギャップ [33]

VN に関しては Tunneling による実験で超伝導ギャップが測定されている。その結果を図 4.3 に示した。超伝導ピーク位置から推定された超伝導ギャップ  $\Delta_0$  を用いると還元ギャップは  $2\Delta_0/k_B T_c = 3.92$  となり、典型的な BCS 超伝導体の  $2\Delta_0/k_B T_c = 3.52$  より大きい。そのため、VN に関しては強結合の超伝導体であると言える。しかし、Tunneling の実験は再現性が取れないことや、図 4.3 を見てもらえば分かるように、超伝導スペクトルがあまりよく取れていないことから、このデータでこれ以上議論することは難しい。この系における超伝導を詳細に議論するためには、超伝導スペクトルのより詳細な測定が必要不可欠である。

## 4.2 研究目的

遷移金属窒化物において興味深いのは、TiN、ZrN、HfN のような価電子数 9 の物質と VN といった価電子数 10 の物質は一般の金属超伝導体と比べて高い転移温度を持った超伝導体であること、そしてこれらの物質は音響フォノンに鋭いソフト化が見られることである。一方で TiC のような価電子数 8 の物質には、このようなフォノン異常は見られず、なおかつ超伝導性も示さない。フォノン異常の起源は電子格子相互作用であると報告されている [26]。これらの結果から、超伝導、フォノン異常、電子格子相互作用の間には密接な関係があると推測することができる。

本研究では、遷移金属窒化物の中でもフォノン異常が強い物質である TiN、VN を用いて超伝導ギャップの直接観測を試みた。そして、ギャップサイズの測定によって強結合の超伝導体であるのか、弱結合の超伝導体であるのかを決定し、フェルミ準位近傍のスペクトルを詳細に測ることによって、超伝導、フォノン異常、電子格子相互作用との間

の関連性を調べることを目的とする。

### 4.3 実験条件と方法

本研究で用いた TiN、VN 試料は理化学研究所竹中康司氏らのグループにより作成された焼結体多結晶試料である。超伝導転移温度は図 4.4 の磁化率測定によって、それぞれ TiN:  $T_c = 5.5$  K、VN:  $T_c = 8.5$  K であることが分かっている。光電子分光測定では、励起光源としてレーザー光源 ( $h\nu = 6.994$  eV) を用いた。最高分解能は 1.5 meV、到達最低温は  $T = 3.5$  K である。

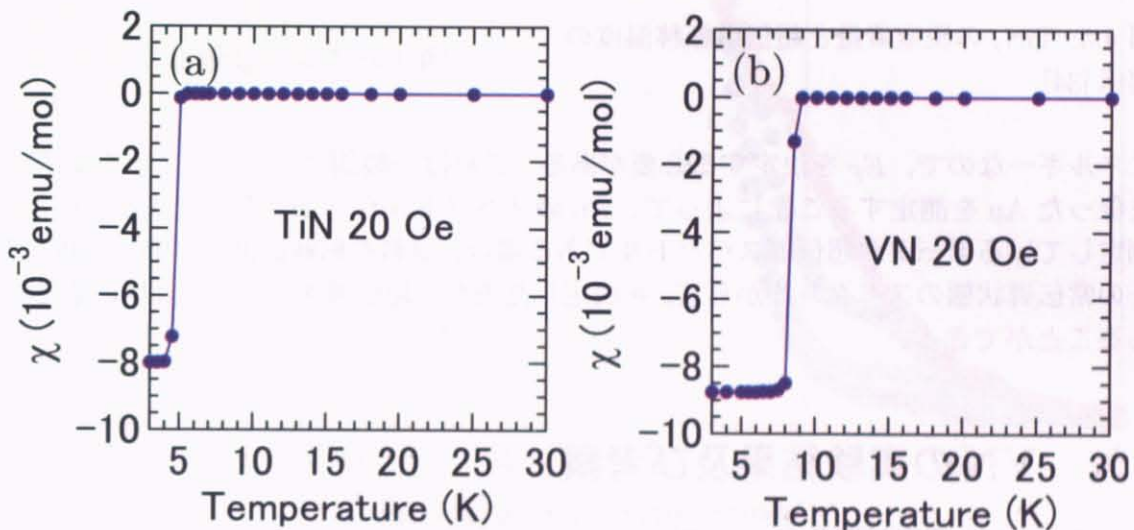


図 4.4: 磁化率測定 (a):TiN (b):VN (理化学研究所の竹中康司氏からの提供)

光電子分光測定を行い清浄表面を作成する上で、単結晶試料は非常に有利である。しかし、TiN、VN で単結晶を作るためには、相当の高温高压下で結合させなければならない。単結晶を作成できる程度まで、高温にしてしまうと窒素が抜けてしまう可能性がある。ここで TiN を例に、脱窒素量と超伝導転移温度の関係を図 4.5 に示した。この図を見ると窒素が  $x \sim 0.5$  程度逸脱しただけで、超伝導転移温度が  $T_c \sim 2$  K 以下に下がってしまう。これでは本研究目的に沿わないので、今回は窒素の欠損による影響を防ぐために焼結体試料を用いた。

次にサンプル取り付けから測定までの過程を述べる。まず、サンプルプレート (Cu 板) にサンプルを銀ペーストで固定する。銀ペーストからの励起光電子を観測するのを防ぐために、銀ペーストをエアロダック (C) で覆う。光電子分光装置の超高真空層である準備槽までサンプルを輸送し、到達最低温度まで冷却する。サンプルの清浄表面を得るために超高真空層下、極低温下でサンプルを破断する。その後、測定槽までサンプルを輸送し、レーザー光源で励起した光電子を測定する。ここで観測されるのは光電子の運動

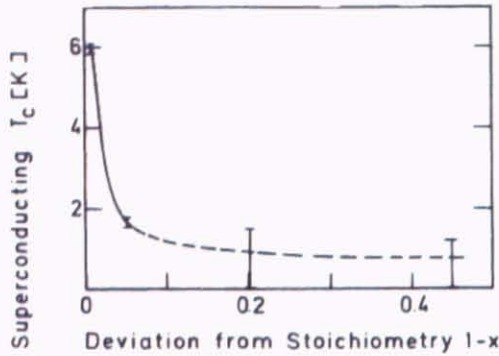


図 4.5:  $\text{TiN}_x$  の脱窒素量と超伝導転移温度の関係 [34]

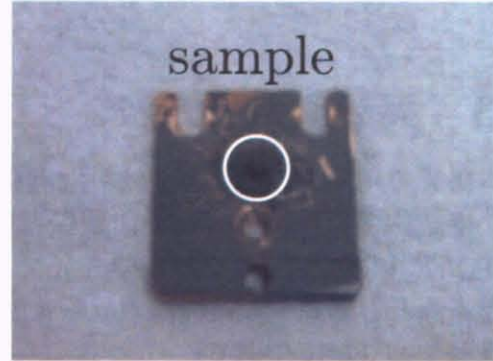


図 4.6: サンプル取りつけ例

エネルギーなので、 $E_F$  を決定する必要がある。これは一般的に、サンプルと電気的接触を保った Au を測定することによって、Au のスペクトルから  $E_F$  を決定する。しかし、測定しているデータが超伝導スペクトルである場合、試料を転移温度より高い温度にし、その常伝導状態のスペクトルから  $E_F$  を決定した方が、超伝導ギャップをより正確に見積もることができる。

## 4.4 VN の実験結果及び考察

### 4.4.1 VN の超伝導ギャップ

レーザー光源 ( $h\nu = 6.994 \text{ eV}$ ) を用いた VN の  $E_F$  近傍での光電子分光測定の結果を図 4.7 に示した。これは VN の高分解能光電子スペクトルの温度依存性を測定したものである。エネルギー分解能は  $\Delta E = 1.5 \text{ meV}$  で測定した。VN の転移温度  $T_c = 8.5 \text{ K}$  以下では超伝導ピークの成長、エッジシフトをはっきりと観測することができた。また、 $T_c$  より高い温度  $T = 10 \text{ K}$  ではフェルミ・ディラック関数にしたがっていることが分かる。ここで、それぞれの温度に関して超伝導ギャップを見積もる必要がある。しかし、図 1.1 と見比べて分かるように、光電子分光実験で得られた結果と BCS 理論によるスペクトルの形が大きく異なっている。それは式 (1.1.15) において、温度の効果、分解能の効果、準粒子の寿命の効果が含まれていないことが原因である。そこで、準粒子の寿命の効果を考慮した現象論的 BCS 超伝導状態を示す Dynes 関数 [35]、フェルミ・ディラック関数、分解能関数を用いてフィッティングすることにより、超伝導ギャップを見積もることとする。



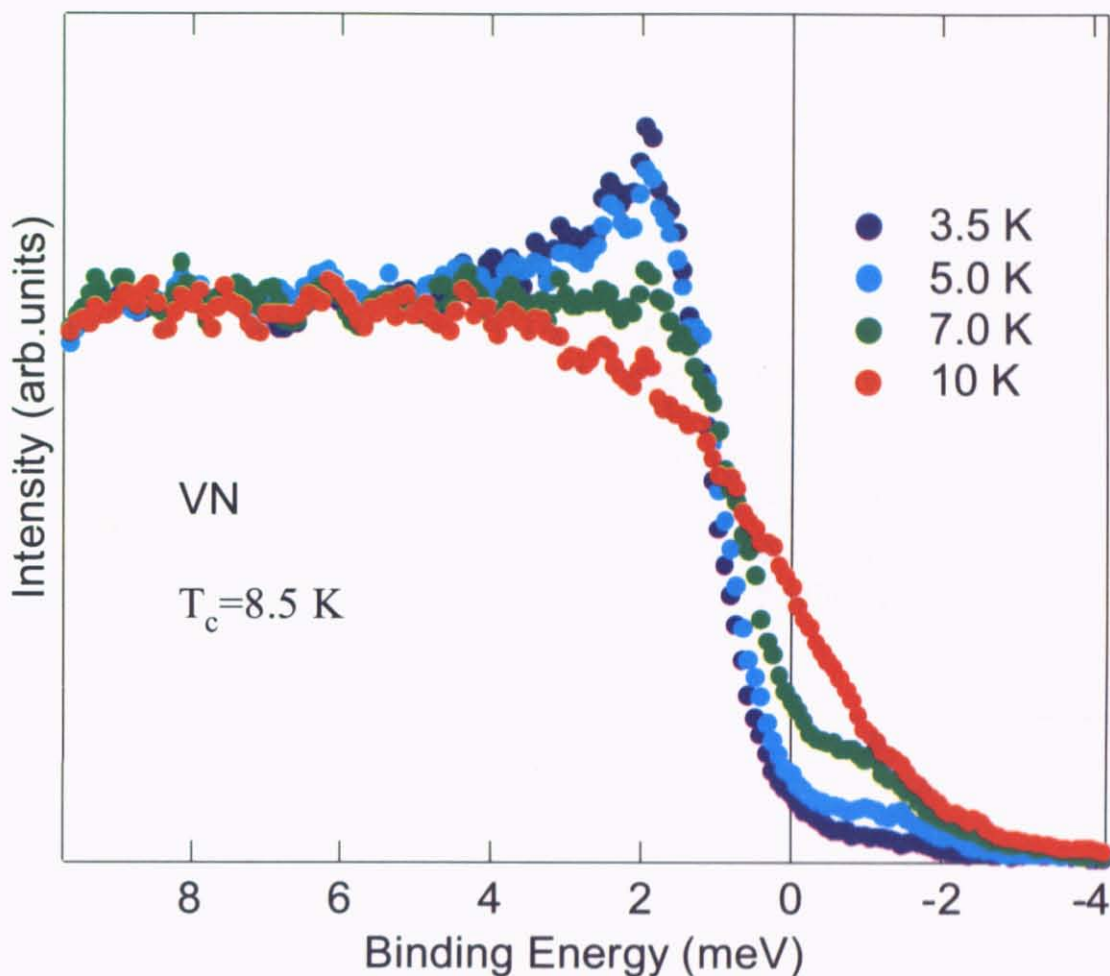


図 4.7: VN 超伝導光電子スペクトル温度依存性

#### 4.4.2 Dynes 関数による超伝導スペクトル解析

第1章では、式(1.1.15)より超伝導状態においてフェルミ準位近傍では超伝導ギャップ  $\Delta_0$  が開き、 $E \rightarrow \pm|\Delta_0|$  では準粒子ピークが観測できることを確認した [11]。しかし、この場合 Cooper 対の寿命は無限に長いことが仮定されている。実際にはフォノンや不純物による散乱などの理由により有限の寿命をもつ。この寿命の効果は実際の光電子スペクトルにも影響を与えるので、BCS 理論の計算で得られた状態密度と光電子分光実験で得られたスペクトルは直接比較することができない。そこで、寿命の効果を取り入れた現象論的 BCS 超伝導状態の状態密度を示す Dynes 関数 [35] を媒体として光電子スペクトルを比較する手続きを見ていくことにする。

Dynes 関数は

$$D(E_B, \Delta, \Gamma) = \text{Re} \left[ E_B - \frac{i\Gamma}{\sqrt{(E_B - i\Gamma)^2 - \Delta^2}} \right] \quad (4.4.1)$$

で与えられる。ここで  $\Delta$  は超伝導ギャップ、 $E_B$  は結合エネルギー、 $\Gamma$  は準粒子の寿命  $\tau$  に反比例するパラメータであり、 $\Gamma = \hbar/\tau$  で表される。

実験で得られたスペクトルと比較するためには、図 4.8 で示した手続きを経る必要がある。図 4.8(a) は Dynes 関数による BCS 超伝導体の状態密度を示す。これに温度の効果を取り込むために図 4.8(d) のフェルミ・ディラック関数を掛ける。すると、得られたスペクトル図 4.8(b) は占有状態密度を示すことが分かる。また、分解能の効果を取り込むために図 4.8(e) のガウス関数を畳み込み積分をすることにより、図 4.8(c) のフィッティング関数を得ることができる。このフィッティング関数で光電子スペクトルをフィッティングすることにより、超伝導ギャップの大きさなどの重要な情報を得ることができる<sup>5</sup>。

<sup>5</sup>図 4.8(c) を見て分かるように、この図の準粒子ピークと状態密度の準粒子ピークの位置は異なるので、光電子スペクトルからでは正確な超伝導ギャップを見積もることはできない。それゆえ、このような数値解析による判断が必要なのである。

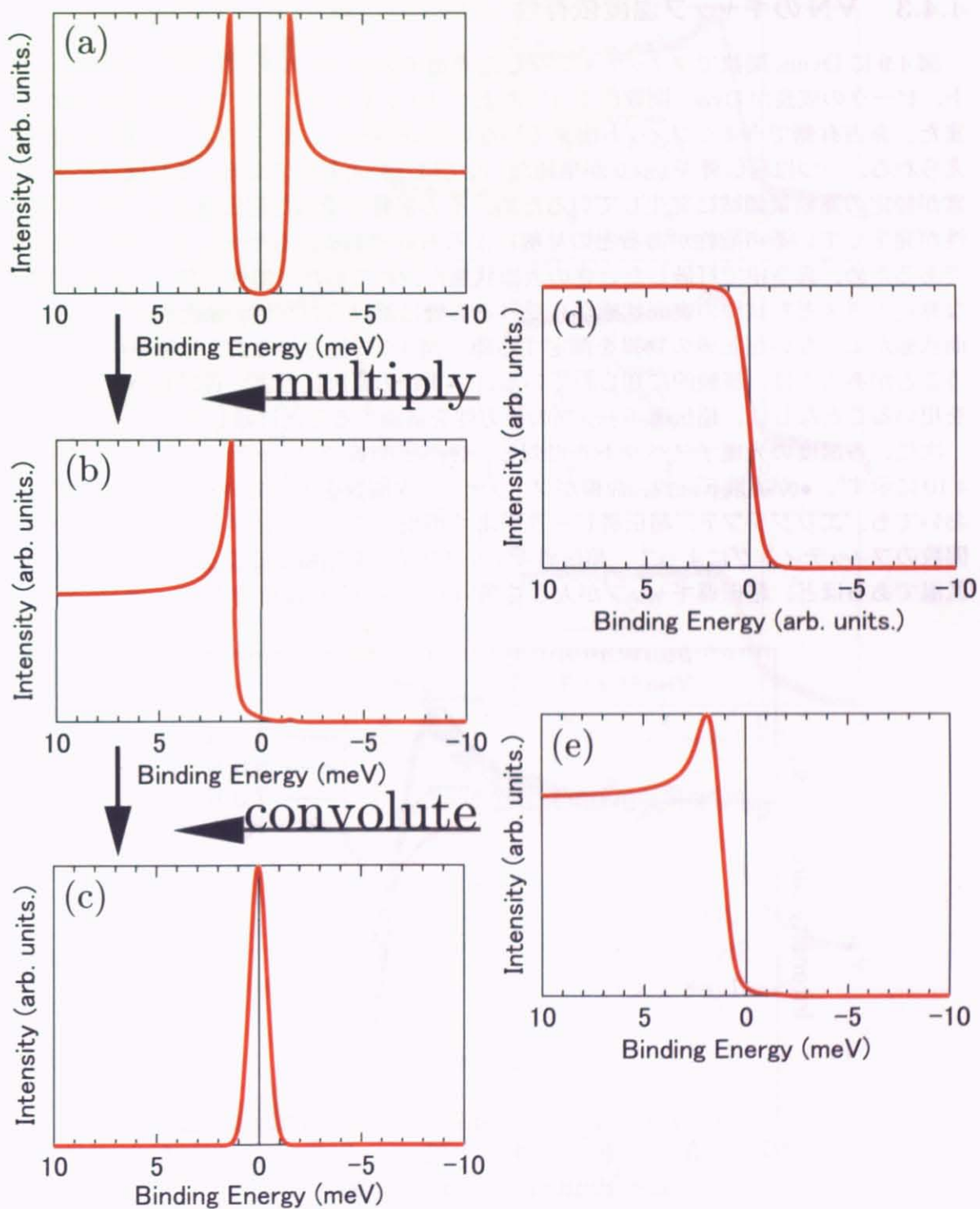


図 4.8: 光電子スペクトル解析:(a) 状態密度 (Dynes 関数) (b) 占有状態密度 (c) フィットティング関数 (d) フェルミ・ディラック関数 (e) ガウス関数

### 4.4.3 VN のギャップ温度依存性

図 4.9 に Dynes 関数でフィッティングした光電子スペクトルを示した。エッジのシフト、ピークの成長が Dynes 関数によって、よくフィッティングされていることが分かる。また、非占有側でうまくフィット出来ていない部分がある。それには、二つの原因が考えられる。一つは超伝導ギャップが単純な s 波ではない可能性である。これはフォノン異常が特定の運動量領域に発生しているため、その影響を受けた超伝導ギャップにも異方性が発生している可能性があるとの見解によるものである。もう一つは、VN が焼結体であるため、真空中で打破したときの表面状態が荒れていた可能性である。バルク敏感な測定と言えども試料の表面状態から受ける影響は避けられない。また、このように表面状態がよくない超伝導の物質を測定する際、図 4.9 で見られるように裾を引いてしまうことがあるのは、経験的に知られている。いずれの原因にせよ、質の良い単結晶試料を用いることなしに、超伝導ギャップの異方性を議論することは難しい。

次に、各温度の光電子スペクトルに対し、Dynes 関数でフィッティングした結果を図 4.10 に示す<sup>6</sup>。●が実験データ、曲線がフィッティング関数を表している。各温度いずれにおいても、エッジシフト、超伝導ピークをよく再現していることが分かる。この Dynes 関数のフィッティングによって、超伝導ギャップサイズを見積もることができた。温度が低温であるほど、超伝導ギャップが大きく開いていることが確認できる。

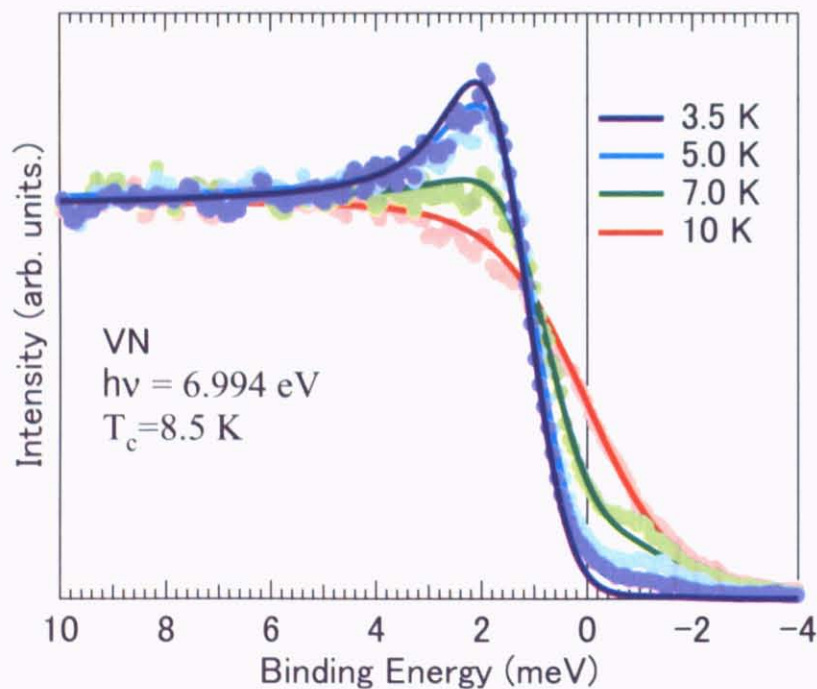


図 4.9: VN の超伝導スペクトルを Dynes 関数でフィッティング

<sup>6</sup>転移温度以上の 10 K ではフェルミ・ディラック関数でフィッティングした。

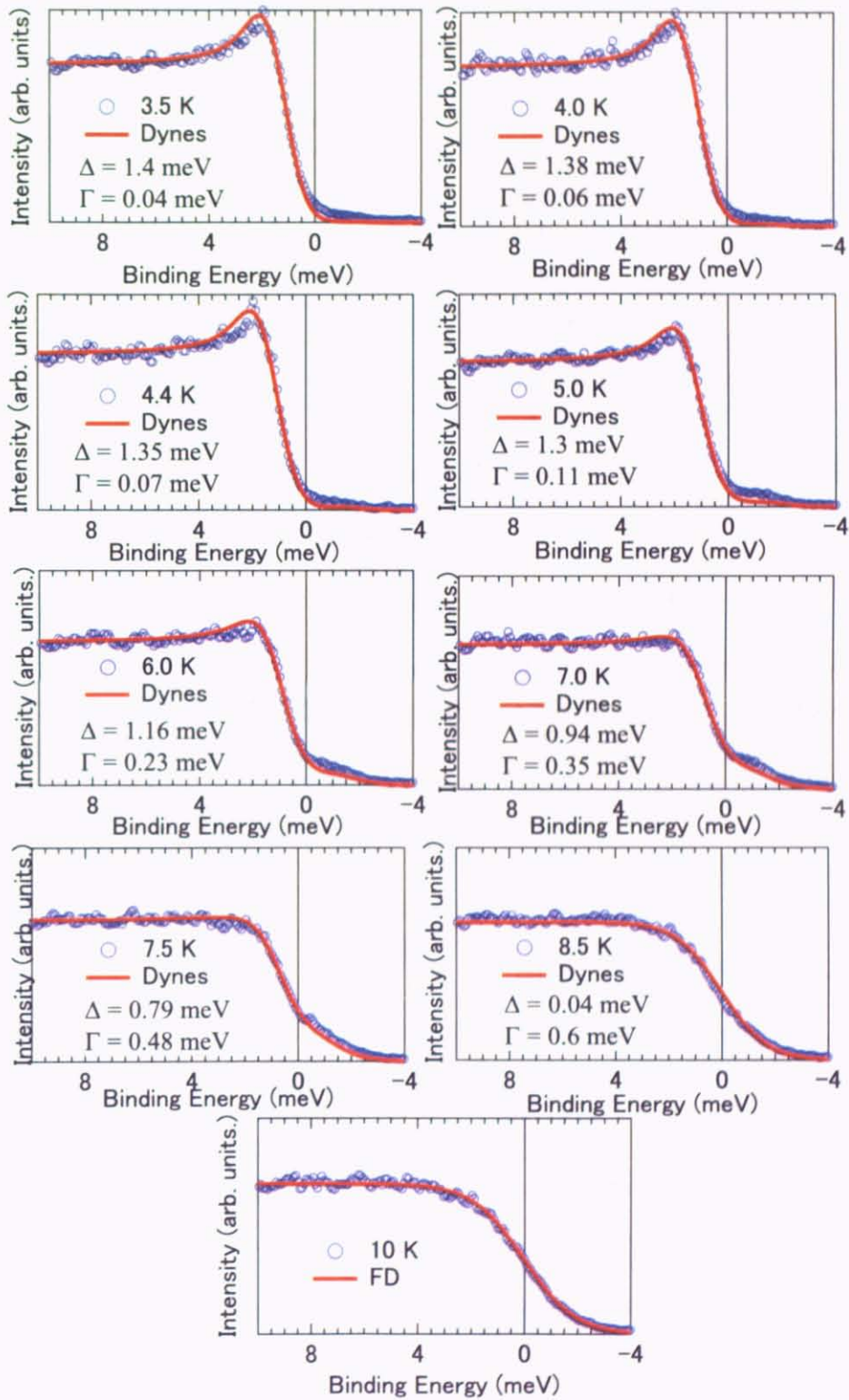


図 4.10: 各温度における Dynes 関数によるフィッティング

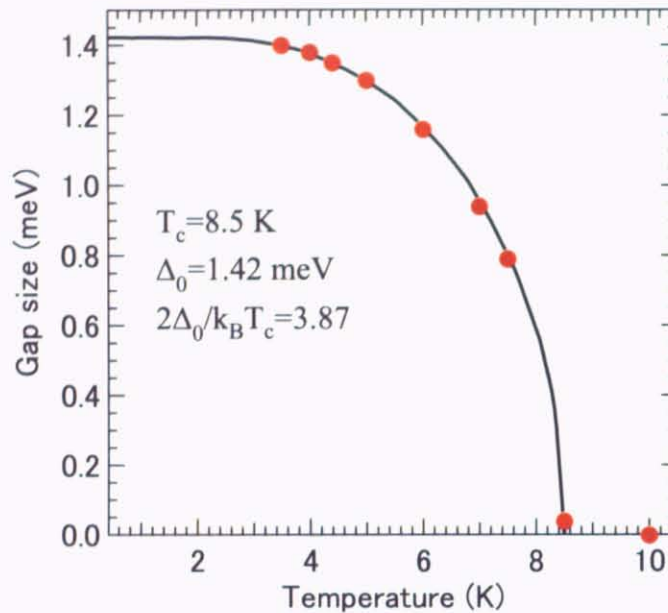


図 4.11: VN の超伝導ギャップ温度依存性

フィッティングによって得られた超伝導ギャップの温度依存性を図 4.11 に示す。超伝導ギャップの温度変化に BCS 曲線 (図 4.11 中の曲線) を重ねることで  $T = 0$  K における、超伝導ギャップサイズ  $\Delta_0$  を見積もることができる。その結果、超伝導ギャップは  $\Delta_0 = 1.42$  meV であることが分かる。ここから、還元ギャップ  $2\Delta_0/k_B T_c = 3.87$  と求めることができる。これは式 (1.1.25) より BCS 理論の還元ギャップ  $2\Delta_0/k_B T_c = 3.52$  より大きいので、VN は強結合超伝導体であると言える。

#### 4.4.4 VN のフォノンの構造

さらに広いエネルギー領域で測定した結果を図 4.12 に表した。30 meV 近傍と 70 meV 近傍に階段構造を確認することができる。中性子非弾性散乱から得られたフォノン分散から、これらは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。また、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 (赤いラインで示した 18 meV 近傍) においても、小さな構造が観測される。

中性子非弾性散乱から得られた強いソフト化が見られるエネルギー領域よりも、その強いソフト化によって生じた電子格子相互作用による構造 (18 meV 近傍の光電子スペクトル) のエネルギー領域の方が低エネルギー側にシフトしているのは、中性子非弾性散乱で用いた試料が  $\text{VN}_{0.86}$  であるのに対して、光電子分光実験で用いた試料が限りなく  $\text{VN}_{1.0}$  に近いためである。図 4.13 を見て分かるように  $\text{VN}_{1.0}$  に近くなるとフォノン異常は低エネルギー側にシフトする。

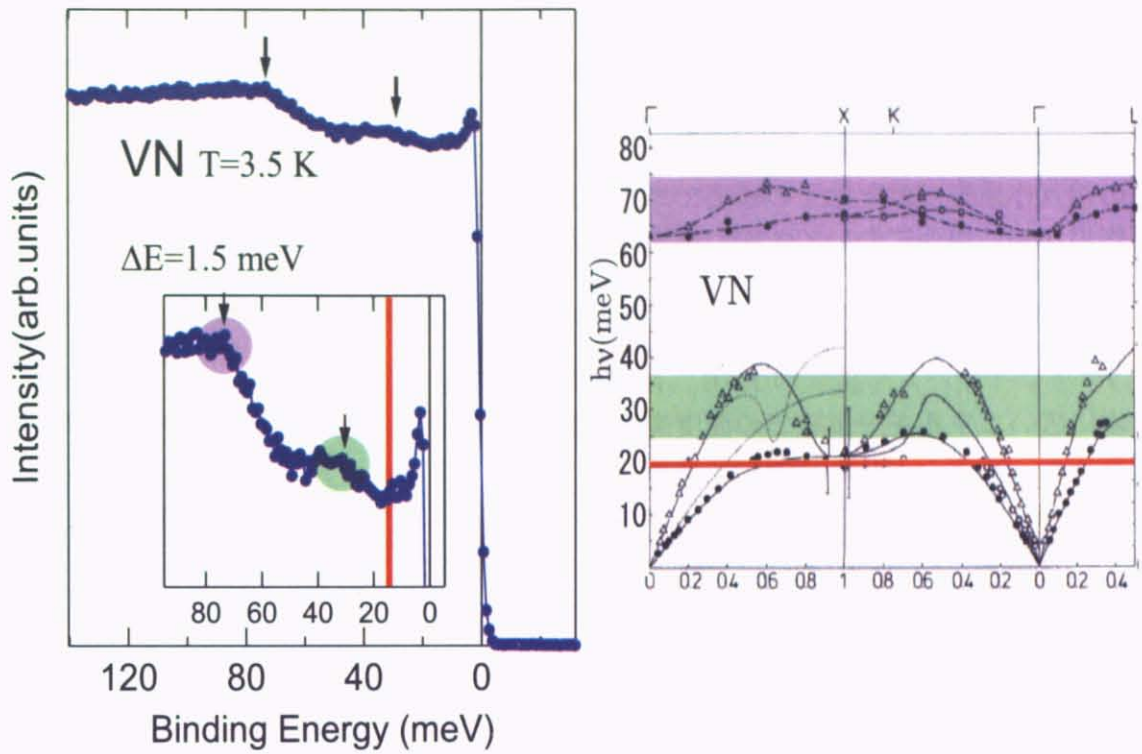


図 4.12: VN のフォノンの構造とフォノン分散 [26]

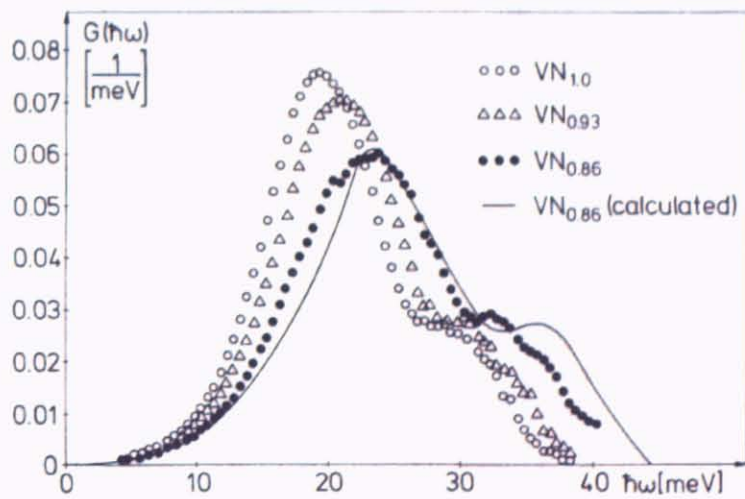


図 4.13: 窒素量とフォノン異常の状態密度との関係 [26]

また、フォノンのソフト化が生じているエネルギー領域の方が音響フォノンが生じているエネルギー領域よりもフォノンの状態密度が大きいので、一見光電子スペクトルで観測できる構造も大きくならなければいけないように思える。しかし、光電子スペクトルで観測しているのはあくまで電子状態である。階段構造として現れたものはフォノンとの相互作用を受けた電子の構造である。そのため、光電子スペクトルでは電子格子相互作用が強い場所において、鋭い構造を観測することができる。

#### 4.4.5 フォノン構造の温度依存性

次に広いエネルギー領域での温度変化を図 4.14 に示す。まず、高温領域のグラフを見てみると、50 K ~ 150 K において音響フォノンと光学フォノンの構造が残っていることが分かる。これは超伝導転移温度よりも遥かに高い温度でこのように構造が残っているため、これらの構造は超伝導に関連しないことを意味している。一方、低温領域において転移温度前後での温度変化について見ていくと、転移温度より高い温度で超伝導による準粒子ピークが消えることが確認できる。

ここで、もしフォノン異常と超伝導との間に何らかの関わりがあるなら、これらの光電子スペクトルから見出せるものがあるかどうかを見ていく必要がある。そこで、図 4.15

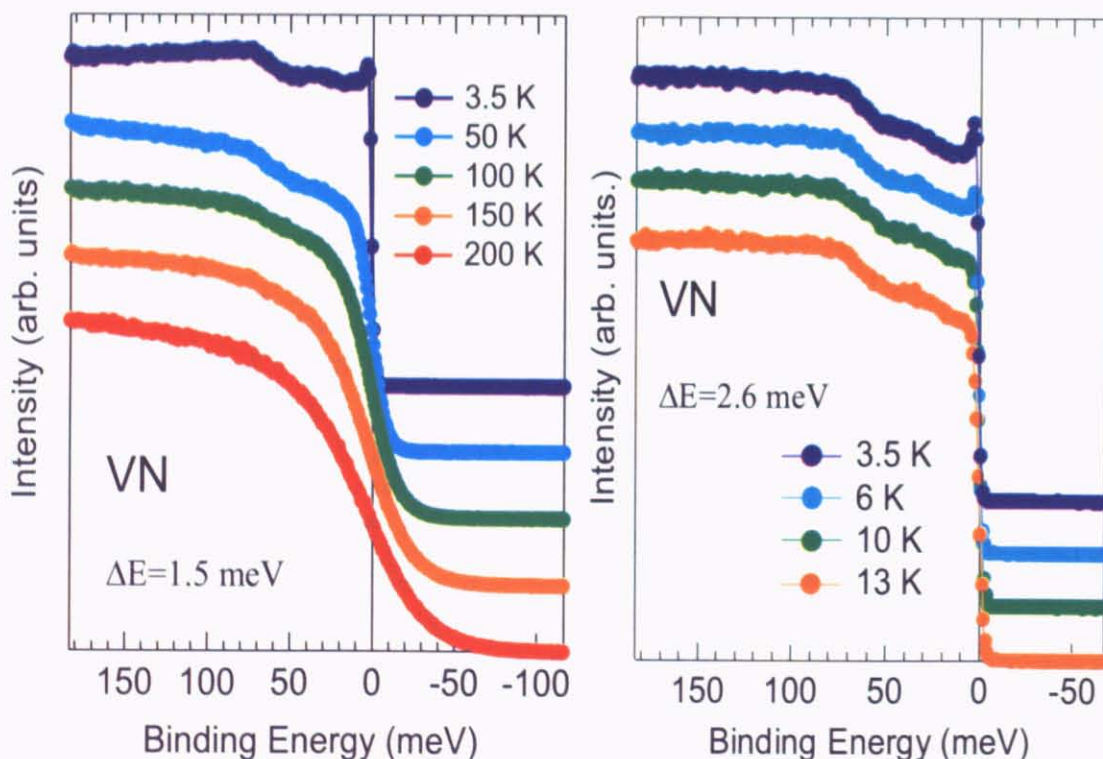


図 4.14: フォノンの構造の温度依存性 左: 高温領域 右: 低温領域



左にフォノンのソフト化が強く出ている 20 meV 近傍を拡大し、それぞれの温度における光電子スペクトルを見比べてみた。超伝導状態の光電子スペクトルは常伝導状態の光電子スペクトルと比べて、約 20 meV (矢印のある場所) 以下において若干、右肩上がりになっていることを確認した。これはフェルミ・ディラックの効果による温度ぼけであるのか、フォノン異常により出現した構造であるのかを確かめる必要がある。

ここで、これらの光電子スペクトルに対し、次のような解析をする。

1. 13 K の光電子スペクトルを 13 K のフェルミ・ディラック関数で割る
2. その 13 K の常伝導スペクトルで 3.5 K、6 K、10 K の光電子スペクトルをそれぞれ割る

一つ目の解析は各光電子スペクトルからフェルミ・ディラックによる温度の効果を取り除いてあげるために行う。大事なのが二つ目の解析である。各温度の光電子スペクトルを常伝導状態の光電子スペクトルで割ることによって、残った構造はすべて超伝導に寄与した構造となる。この解析を行った結果を図 4.15 右に示した。赤いラインは 13 K にお

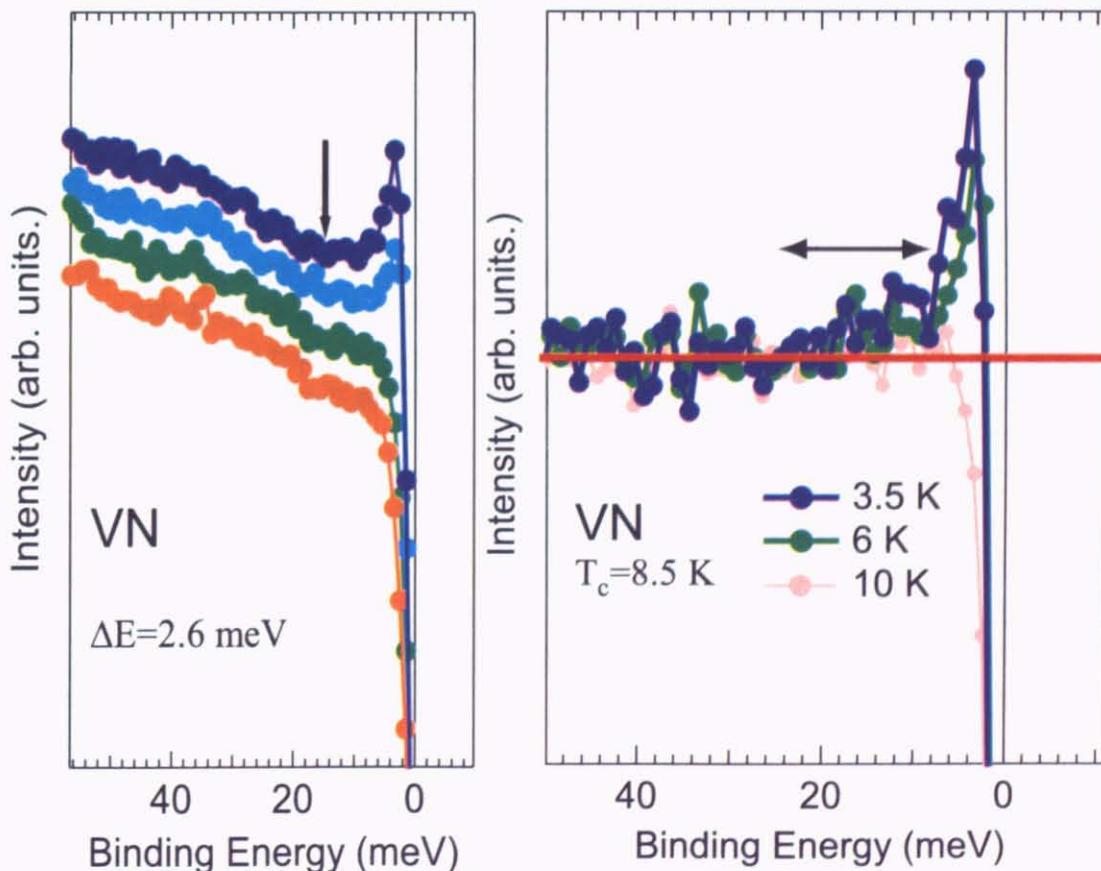


図 4.15: 左：フォノン構造拡大図 右：解析後

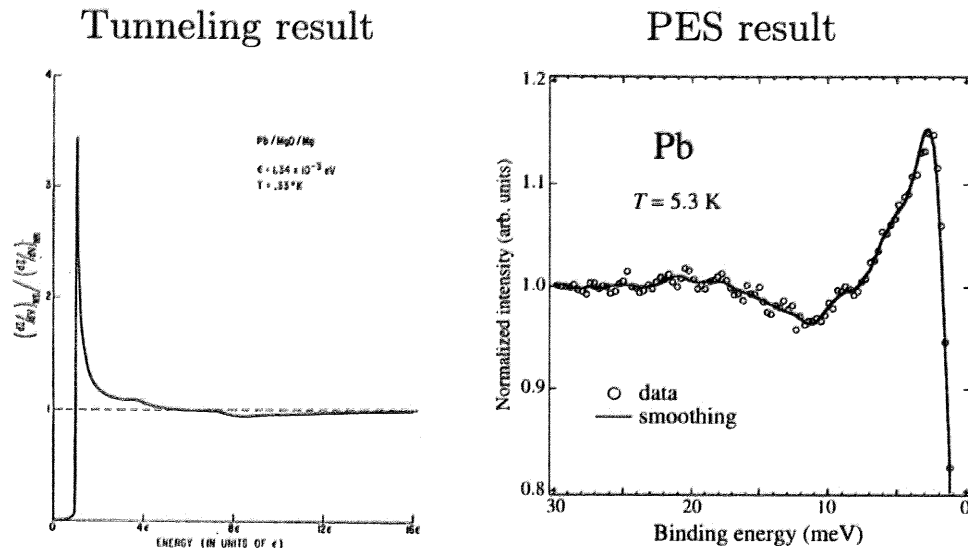


図 4.16: 左 : Tunneling による Pb スペクトル [36] 右 : PES による Pb スペクトル [37]

けるスペクトルの位置を示したものである。図 4.15 右では、超伝導状態の構造だけ残っているのので、超伝導による準粒子ピークは、はっきりと観測することができる。さらに、フォノンのソフト化が生じている 20 meV 近傍から低エネルギー側（矢印が引いてある範囲）では、常伝導スペクトルと比べて右肩上がりの構造が生じていることが分かる。これによって、フォノン異常を生じさせている電子格子相互作用は、実は超伝導状態の出現にも寄与していると言える。

また、この結果を後押しする理論として強結合理論があげられる [9]。強結合理論は、還元ギャップ  $2\Delta_0/k_B T_c > 3.52$  (BCS 理論による値、式 (1.1.25) 参照) を満たす強結合の超伝導体であるとき、その超伝導スペクトルは BCS 理論から導き出される準粒子ピーク構造（図 1.1 参照）だけでなく、フォノンの影響を受けた構造が超伝導スペクトル中に現れることを特徴としている。

図 4.16 に Tunneling で測定された Pb のスペクトルと光電子分光実験で測定された Pb のスペクトルを例にあげた。Pb は  $2\Delta_0/k_B T_c = 4.9$  の強結合超伝導体である [37]。これにも BCS 理論から導き出される準粒子ピークの外に、5 meV、9 meV 近傍に階段構造を観測することができる。これは Pb におけるフォノンの状態密度も 5 meV、9 meV 近傍にピークが現れることから [9]、これらの階段構造もフォノンの影響を強く受けたために生じた構造であると考えられる。

## 4.5 強結合理論による解析

前節の結論を元に、強結合理論を適用することにより、図 4.15 のスペクトルを再現しようと試みた。強結合理論の参考文献を先に挙げておく [8, 9, 38, 39, 40, 41, 42]。スペ

クトルを再現するためにはまず、状態密度を求める必要がある。電子の状態密度は

$$N(\omega)/N_0 = \text{Re} \frac{|\omega|}{\sqrt{\omega^2 - \Delta^2(\omega)}} \quad (4.5.1)$$

と表すことができる [41]。この関係式を記述するためにはギャップ関数  $\Delta(\omega)$  を求める必要がある。強結合の超伝導体において、 $\Delta(\omega)$  に良い近似を与えるのが Eliashberg 方程式 [8] である。Eliashberg 方程式を積分方程式として書き下すと

$$[1 - Z(\omega)]\omega = \int_{\Delta_0}^{\infty} dz \text{Re} \frac{z}{\sqrt{z^2 - \Delta^2(z)}} \lambda^+(\omega, z) \quad (4.5.2)$$

$$Z(\omega)\Delta(\omega) = \int_{\Delta_0}^{\infty} dz \text{Re} \frac{\Delta(z)}{\sqrt{z^2 - \Delta^2(z)}} \{\lambda^-(\omega, z) - \mu^*\} \quad (4.5.3)$$

となる [41]。式 (4.5.3) はクーロン相互作用に関する擬ポテンシャル  $\mu^*$  が含んでいることに注意したい。ここで

$$\lambda^{\pm}(\omega, z) = \int_0^{\infty} dx \alpha^2 F(x) \left( \frac{1}{\omega + z + x - i\delta} \pm \frac{1}{\omega - z - x + i\delta} \right) \quad (4.5.4)$$

である。また、 $\Delta_0 = \Delta(\Delta_0)$  と定義した。

要するに、 $\Delta(\omega)$  は  $\alpha^2 F(\omega)$  と  $\mu^*$  を与えることによって式 (4.5.2)、式 (4.5.3) の Eliashberg 方程式から、決定することができ、式 (4.5.1) より電子の状態密度を求めることができる。 $\alpha^2 F(\omega)$  についてももう少し深く踏み込んでみる。 $\alpha^2 F(\omega)$  は電子格子相互作用の大きさを示し

$$\alpha^2 F(\omega) \equiv D(\varepsilon_F) |M_{kk'}|^2 \rho_{ph}(\omega) \quad (4.5.5)$$

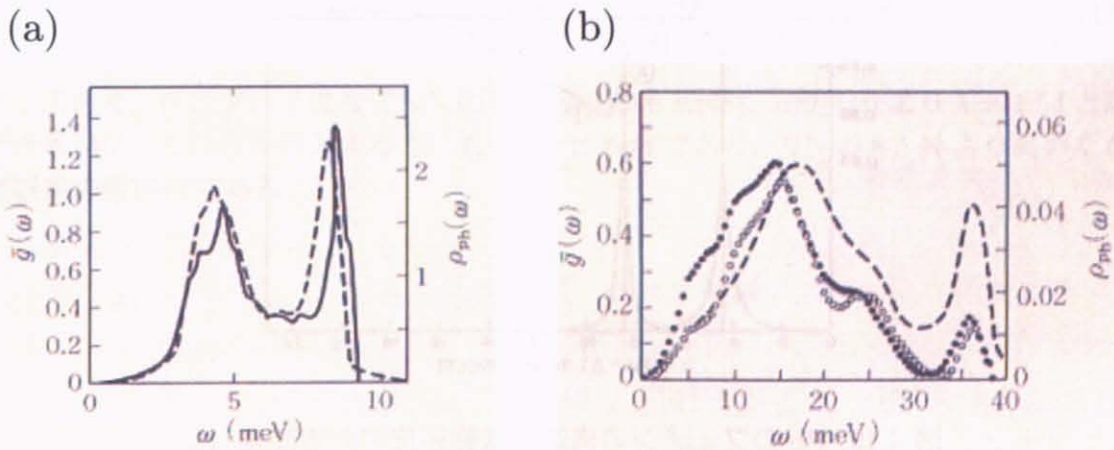


図 4.17: (a): 実線は Pb に対する  $\alpha^2 F$ 。破線は Pb のフォノンの状態密度 [9]。(b): Nb<sub>3</sub>Al の  $\alpha^2 F$  (●と○は  $T_c = 16.4, 14.0$  K の試料)。破線はフォノンのスペクトル密度 [43]。

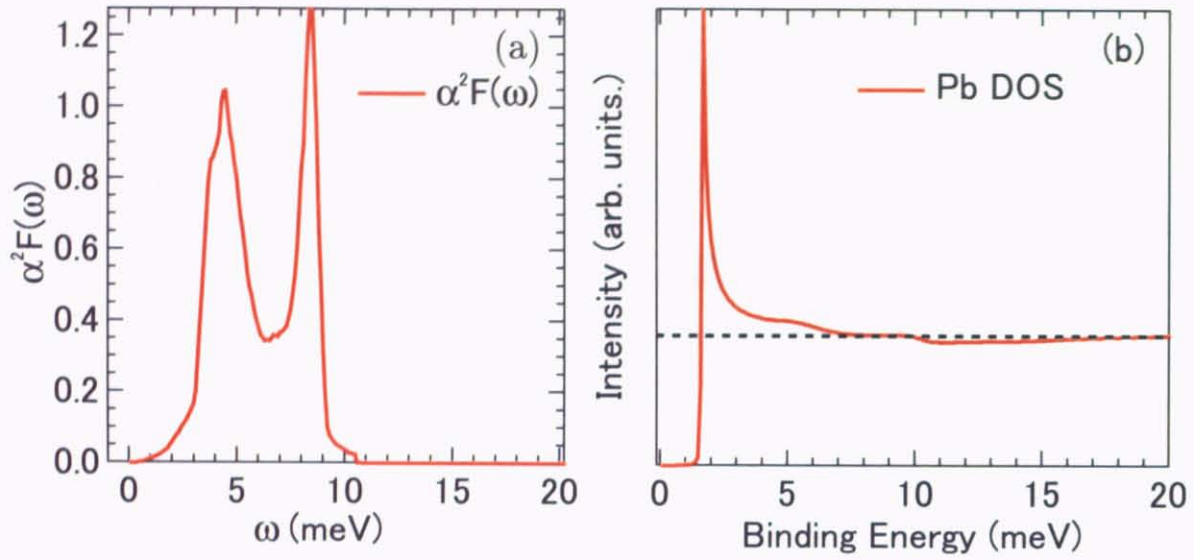


図 4.18: (a) : Pb の  $\alpha^2 F(\omega)$ [38] (b) : Pb の電子状態密度

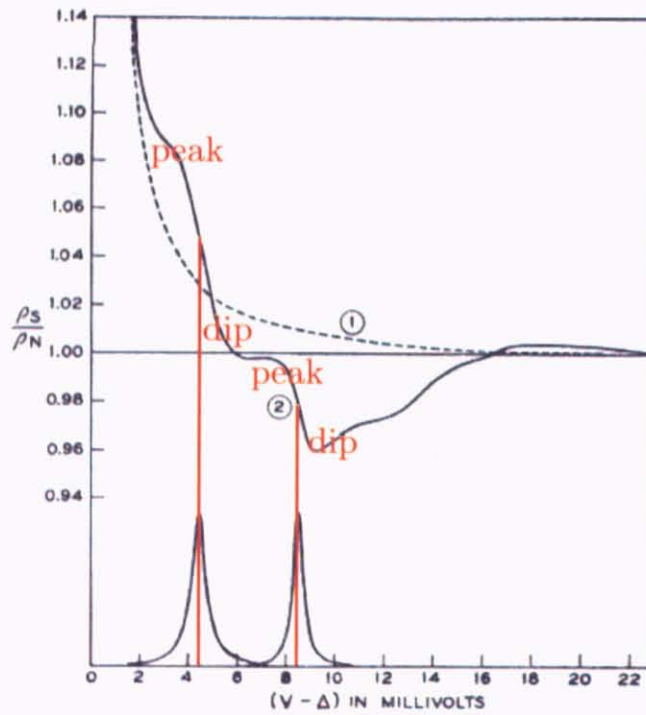


図 4.19: Pb のフォノンの構造と状態密度の対応関係 [45]

と表すことができる。ここで、 $\rho_{ph}(\omega)$  はフォノンのスペクトル密度、 $|M_{kk'}|$  は個々の系の特徴を担う行列要素である。また、Tunneling によって測定されたデータと  $\Delta_0$  から  $\alpha^2 F(\omega)$  を求めたグラフを図 4.17 に示した [41]。興味深いことに、中性子回折で得られたフォノンの状態密度と類似していることが分かる。

ここで、典型的な強結合超伝導体である Pb を用いて試算した結果を図 4.18 に示した。 $\alpha^2 F(\omega)$  は図 4.18(a) を用いて、 $\mu^* = 0.12$  として Eliashberg 方程式で計算し、Pb の状態密度を求めた結果、図 4.18(b) のようになった。これを Tunneling によって得られた図 4.16 左のスペクトルと比較すると、同じエネルギー位置に階段構造が見られ、この計算結果はスペクトルを再現したとすることができる<sup>7</sup>。さらに、 $\alpha^2 F(\omega)$  とスペクトルの関連性を図 4.19 に示した。図 4.19 上の実線は Tunneling の実験によって得られた Pb の状態密度、破線は BCS の状態密度を表している。その階段構造と図 4.19 下のフォノン状態密度と対応させて比較すると、フォノン状態密度のピークを中心に電子状態密度にピーク構造とディップ構造を生じさせていることが分かる [45]。

Pb と同様の計算を VN にも適用した。図 4.20(a) に示したのは VN における  $\alpha^2 F(\omega)$  である [46]。その結果、 $\mu^* = 0.375$  のとき光電子スペクトルと最もよく一致する状態密度を得ることができた。しかし、第 4.4.2 節の Dynes 関数による超伝導スペクトル解析でも述べたように、状態密度と観測スペクトルは必ずしも一致するわけではない。そこで、得られた状態密度にエネルギー分解能  $\Delta E = 2.6$  meV の効果を畳み込み積分した結果、図 4.15 で見た右肩上がりの構造を、図 4.20(b) で示したように、強結合理論によって再現することができた。これより、フォノン異常による電子格子相互作用は超伝導にも寄与していることに関する理論的な裏づけが成された。

ここで、フィッティングによって得られた  $\mu^*$  から、VN の超伝導転移温度を McMillan の式 [47]

$$T_c = \frac{\Theta}{1.45} \exp \left[ -\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0.62\lambda)} \right] \quad (4.5.6)$$

より求める。 $\Theta$  はデバイ温度で VN の場合  $\Theta = 806$  K [48]、 $\alpha^2 F(\omega)$  より  $\lambda = 1.54$  と計算できる [46]。これらを代入すると、 $T_c \sim 20$  K 程度であり、VN の 8.5 K より高めだが測定誤差の範囲内である。

<sup>7</sup>Pb の参考文献 [44, 45]

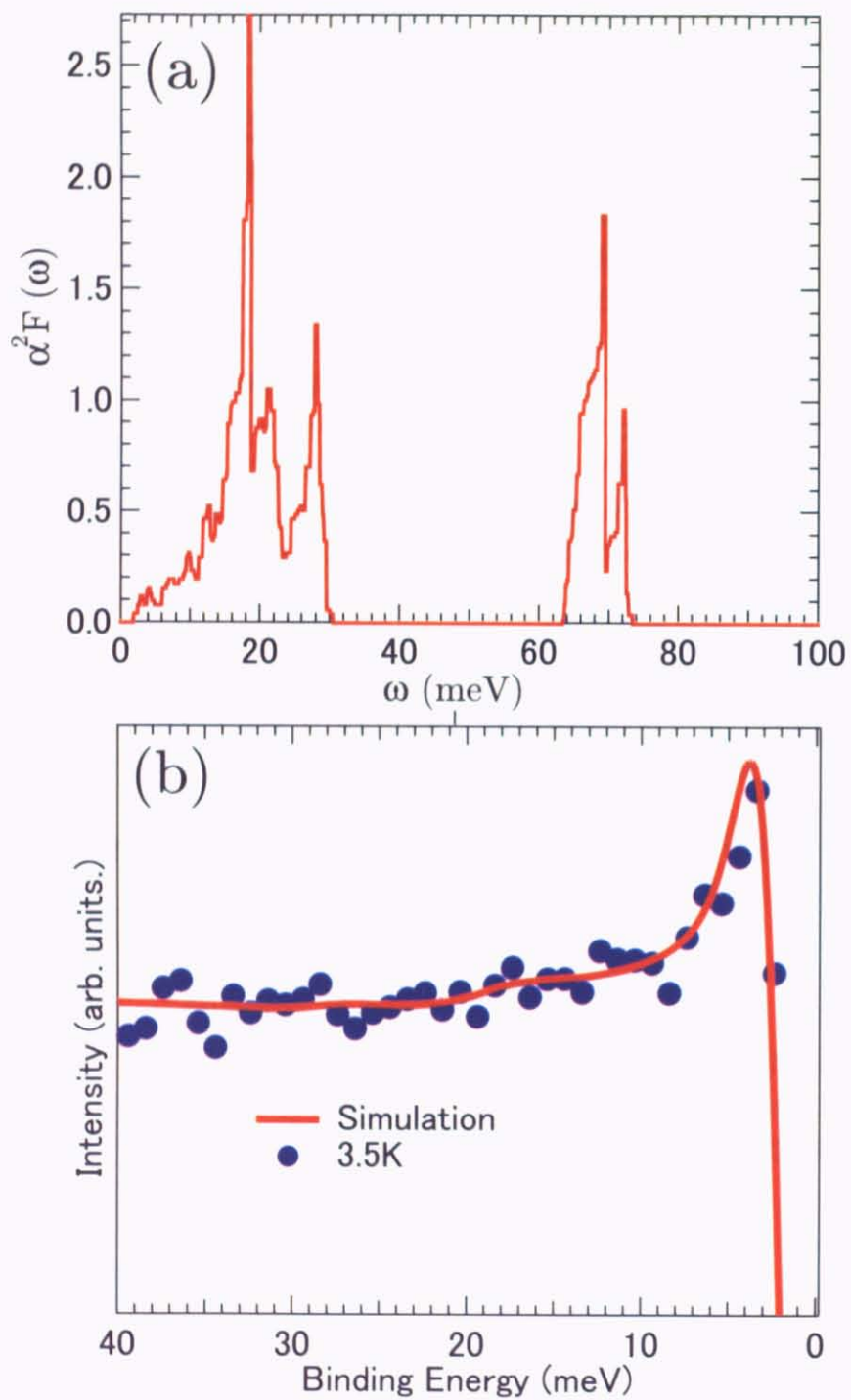


図 4.20: (a) : VN の  $\alpha^2 F(\omega)$ [46] (b) : VN の電子状態密度

## 4.6 TiN の実験結果及び考察

レーザー光源 ( $h\nu = 6.994$  eV) を用いた TiN の  $E_F$  近傍での光電子分光測定の結果を図 4.21 に示した。  $T_c = 5.5$  K であるので、到達最低温の  $T = 3.5$  K で超伝導ギャップ、準粒子ピークが観測できることを期待したが、エネルギー分解能が  $\Delta E = 2.5$  meV 程度で良くないため、はっきりとは観測できなかった。分解能が上がらない原因は、表面状態、焼結具合によるものと推測される。試料の焼結があまりよくないと、その物質本来のスペクトルを反映しにくくなることは経験的に知られている。Dynes 関数によるフィッティングの結果、 $\Delta < 0.4$  meV 程度のギャップが開いていることを確認した。ここで、特徴が近い物質である VN と同じくらいの強さで電子格子相互作用が生じているという仮定の基で、TiN がどのくらいの超伝導ギャップが開いているかを推計してみた。TiN の還元ギャップを VN と同じ  $2\Delta_0/k_B T_c = 3.87$  とすると、図 4.22 のように BCS 曲線仮定することができる。光電子分光装置の到達最低温度は 3.5 K 程度なので、TiN を 3.5 K で測定すれば、 $\Delta = 0.82$  meV 程度の超伝導ギャップが開く計算となる。この結果と光電子スペクトルで得られた  $\Delta < 0.4$  meV は差が大きいので、 $E_F$  近傍における光電子スペクトルは物質本来のスペクトルを反映していない可能性がある。

さらに広いエネルギー領域での測定を図 4.23 に示した。VN と同様に 40 meV 近傍と 70 meV 近傍にそれぞれピーク構造と階段構造を観測した。中性子非弾性散乱のから得られたフォノン分散から、これらの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。また、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 (赤いラインで示した 20 meV 近傍) においても、構造が観測される。

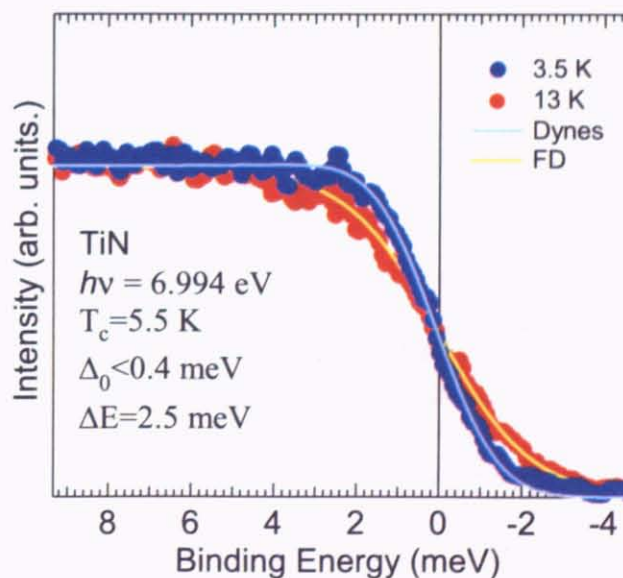


図 4.21: TiN 超伝導光電子スペクトル温度依存性

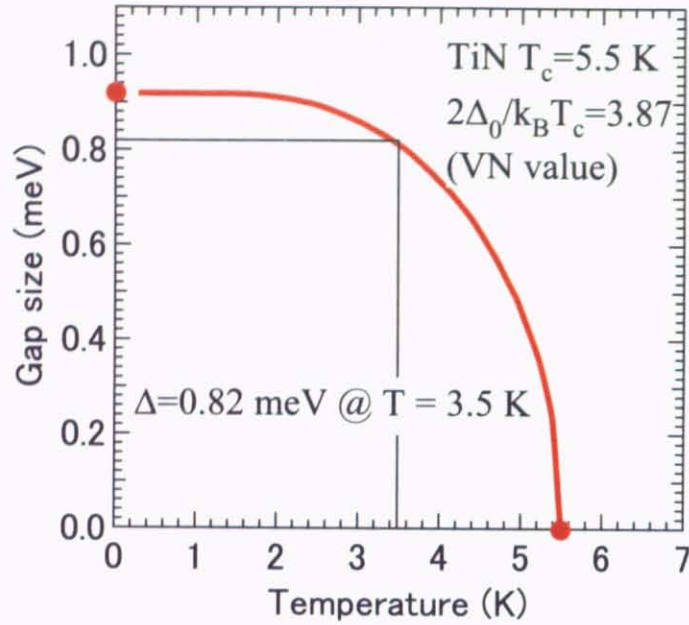


図 4.22: TiN の超伝導ギャップ温度依存性

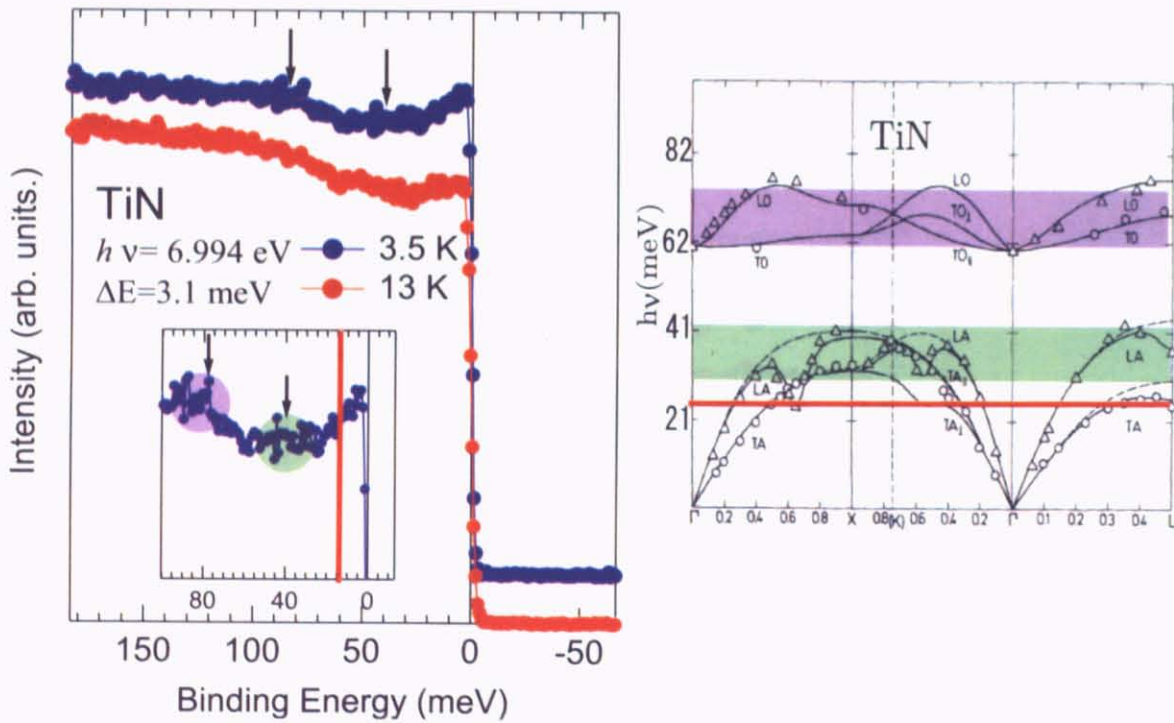


図 4.23: TiN のフォノンの構造とフォノン分散 [25]



## 第5章 絶縁体 CrN の光電子分光

### 5.1 CrN の物性及び研究目的

岩塩型結晶構造遷移金属窒化物 CrN は、ネール温度  $T_N = 273 \sim 286$  K で磁気転移を伴う構造相転移を生じ、低温領域では反強磁性を示す斜方晶、高温領域では常磁性を示す立方晶の結晶構造をとる物質である [49]。また、第 4.1 節の表 4.2 において唯一絶縁性を示す遷移金属窒化物であり、図 5.1 の抵抗率の温度依存性からもその様子が伺える。

しかし、図 5.2(a) のバンド計算によれば、CrN に関してもフェルミ準位に高い状態密度を持つ金属であり、理論的には転移温度  $T_c = 12.4$  K の超伝導を示すことが予想されている [50]。このバンド計算に反強磁性の効果を導入したバンド計算 [51]、さらにネール温度における構造相転移を再現したバンド計算 [52] においても、やはりフェルミ準位に高い状態密度が存在し CrN は金属的な性質を示すことが報告されている。

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正確な見積もりが難しい結晶場分裂がバンド計算よりも実際の方が大きい可能性や強い Hund 結合が働き Mott 絶縁体となっている可能性などが挙げられる。本研究では、超高分解能光電子分光で CrN のフェルミ準位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。

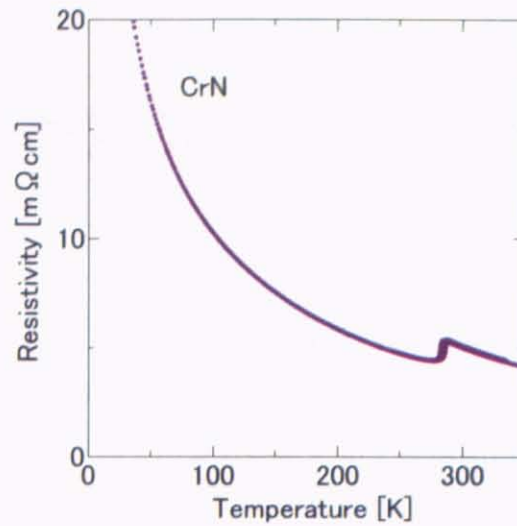


図 5.1: 本測定に用いた CrN における抵抗率の温度依存性 (理化学研究所の竹中康司氏からの提供)

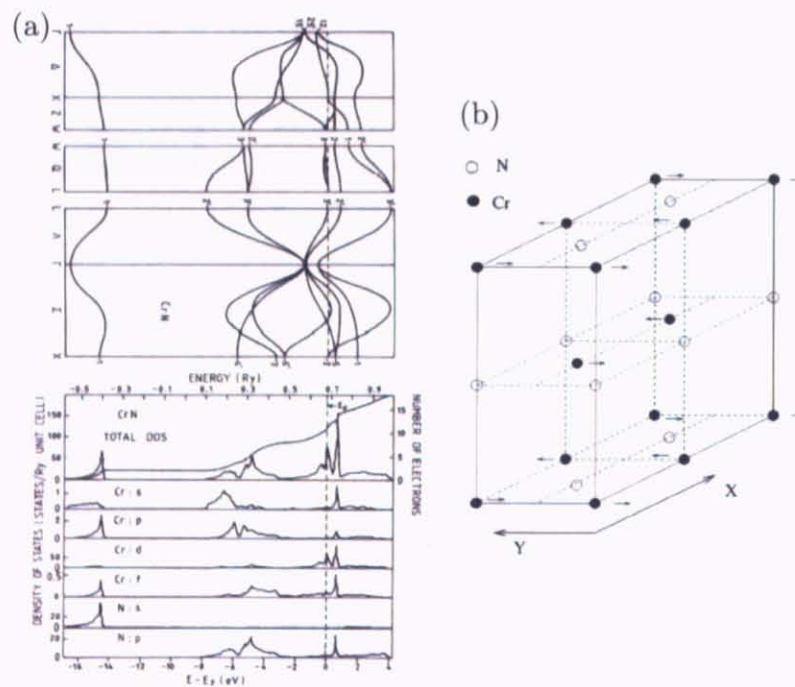


図 5.2: (a):CrN のバンド分散と状態密度 [50] (b):反強磁性を示す CrN の斜方晶結晶構造 [51]

## 5.2 実験条件と方法

本研究で用いた CrN 試料は理化学研究所竹中康司氏らのグループにより作成された焼結体多結晶試料である。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  $\Delta E = 5$  meV 程度、到達最低温度  $\sim 3.5$  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) 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  $5 \times 10^{-11}$  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端から求めた。また、絶縁体試料であるために、周囲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。

## 5.3 CrN の実験結果及び考察

CrN における光電子スペクトルを図 5.3 に示した。3.5 K のスペクトルにおいて、フェルミ準位で明確なフェルミ端が観測された。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、やはりフェルミ端が観測された。

このフェルミ端が試料周囲、特に金蒸着されたネジからの光電子を拾って観測される可能性があるため、CrN 試料周りの光電子スペクトルを同時に測定した。その結果を図 5.4 に示す。測定した光電子は、CrN 試料、金蒸着されたネジ、これらの間にある銅板と銀ペーストである。CrN の絶縁性を確かめる趣旨で実験を行ったので、銅板と銀ペーストの光電子を拾わないように、これらを予めエアロダック (C) で覆っている。ここで、観測スペクトルを見てみると、CrN 試料と金蒸着されたネジでは高いフェルミ端が観測されるが、それらの間にある銅板と銀ペーストではそれほど高いフェルミ端は観測されない。したがって、CrN 試料の測定の際には、金蒸着されたネジを始め、銅板や銀ペーストからの光電子の影響を受けず、CrN 本来の光電子スペクトルを反映していると言える。

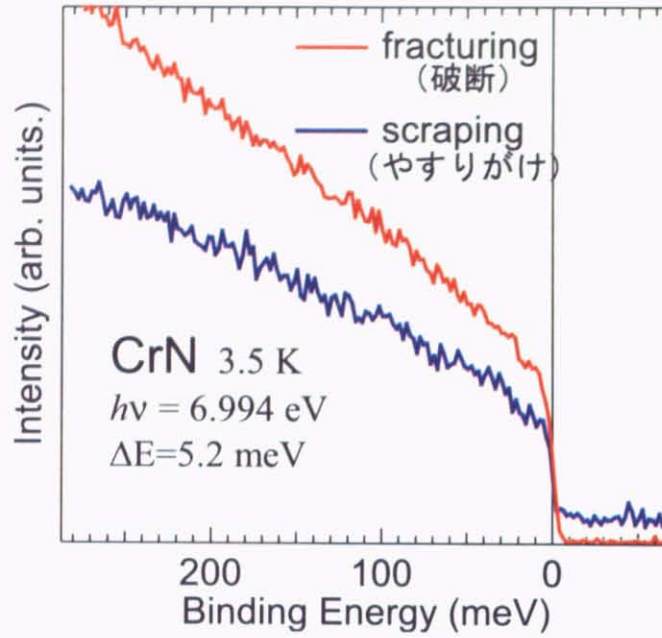


図 5.3: CrN の  $E_F$  近傍における光電子スペクトル (破断とやすりがけの比較)

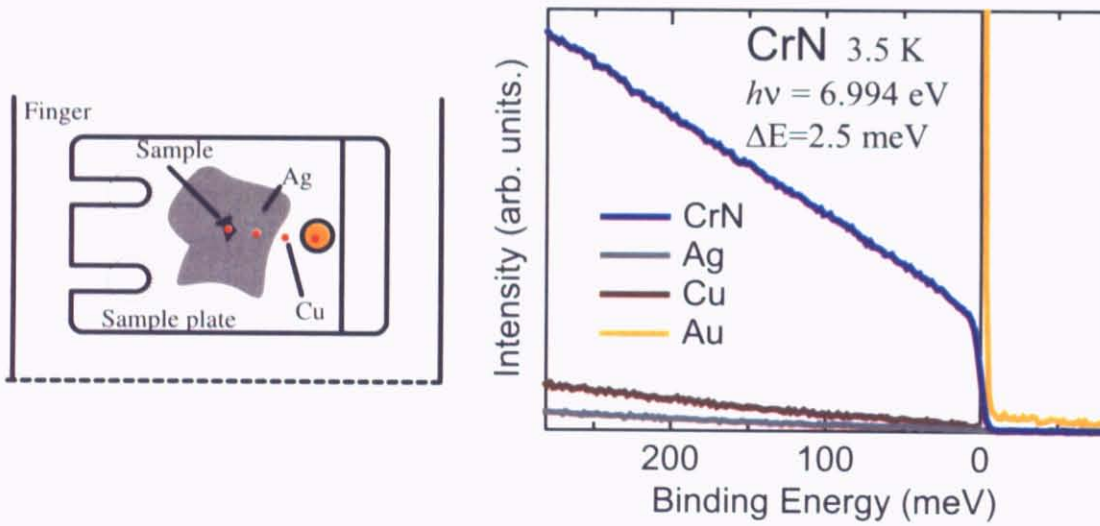


図 5.4: 左: 実験時のサンプルプレート。測定箇所を赤い点で記した。左から CrN 試料、銀ペースト、銅板、金蒸着したネジ。右: CrN 試料周りにおける光電子スペクトル

フェルミ端以外の構造を調べるために、価電子帯全体の測定をヘリウム放電管について行い、その光電子スペクトルを図5.5に示した。価電子帯のスペクトル図5.5(b)を見るとVNは $E_F$ に向かって強度が増えるのに対し、CrNは0.8 eVでピークを持ち $E_F$ に向かって減少している。これは、過去に観測された光電子スペクトル[49]とよく類似している。しかし、レーザー光源を用いたときと同様に、図5.5(a)において、フェルミ準位近傍でフェルミ端を観測した。また、VNとフェルミ端の高さを比較したところ、CrNはヘリウム放電管、レーザー光源の両方において1/5～1/10程度のフェルミ端を持つ物質であることが分かる。これら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端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、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ないので、更なる研究が必要である。

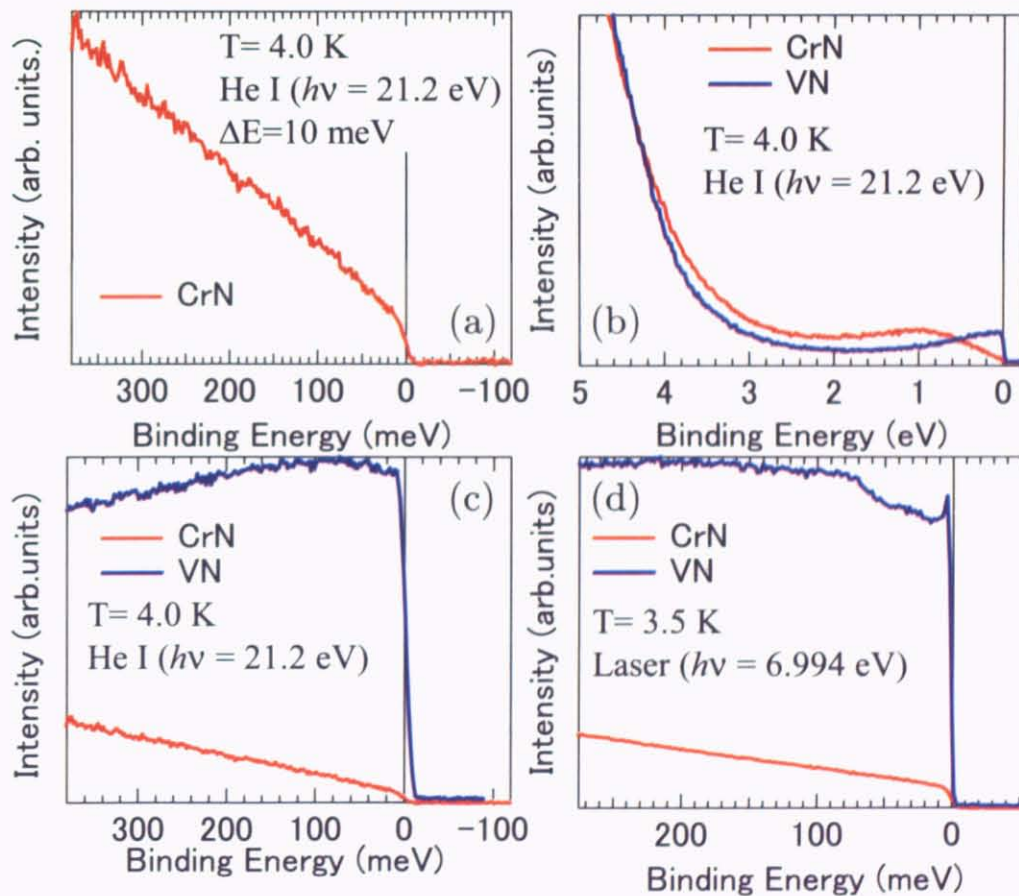


図 5.5: (a):ヘリウム放電管によるCrNのフェルミ準位近傍におけるスペクトル (b):ヘリウム放電管によるCrNとVNのスペクトルの比較(広範囲) (c):ヘリウム放電管によるCrNとVNのスペクトルの比較(フェルミ準位近傍) (d):真空紫外レーザーによるCrNとVNのフェルミ準位近傍におけるスペクトル

## 第6章 結論

本研究では、超高分解能光電子分光法を用いて、遷移金属窒化物 TiN、VN、CrN のフェルミ準位近傍における電子構造の研究を行った。

### 超伝導体 VN

VN において明瞭な超伝導ギャップを観測した。ギャップサイズは  $\Delta_0 = 1.42$  meV であり、還元ギャップは  $2\Delta_0/k_B T_c = 3.87 > 3.52$  の強結合超伝導体であることが示唆される。また、18 meV 付近に特徴的な構造を観測し、強結合理論を用いたフィッティングによりフォノン異常と超伝導が電子相互作用を媒介として密接に関連していることを見出した。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、この系においては強い電子格子相互作用が働いていることが示唆される。

### 超伝導体 TiN

TiN において VN と同様に 40 meV 付近には音響フォノン、70 meV 付近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、20 meV 近傍に音響フォノンの異常から生じると考えられる電子格子相互作用の構造を観測した。これより、この系においては強い電子格子相互作用が働いていることが示唆される。

### 絶縁体 CrN

絶縁体 CrN については、フェルミ準位に明らかなフェルミ端を観測した。このことから、本研究で用いた CrN 試料は、フェルミ準位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。

## 付録A Green関数

### A.1 基底状態における Green 関数

ハイゼンベルグ表示の演算子  $A(t)$ 、 $B(t')$  に対して

$$G_{AB}(t, t') = -i \langle T[A(t) B(t')] \rangle \quad (\text{A.1.1})$$

で定義される。ここで  $T$  は時間配列演算子 (time ordered operator) であり、左から右へと時間  $t$  が減っていくように並べる。演算子が2つのみの場合は

$$T[A(t) B(t')] = A(t) B(t') \theta(t - t') \mp B(t') A(t) \theta(t' - t) \quad (\text{A.1.2})$$

と書ける。第二項の因子  $\mp$  は、ボーズ粒子のとき  $+$ 、フェルミ粒子のとき  $-$  である。また、 $\theta$  関数はステップ関数であり

$$\theta(x) = \begin{cases} 1 & (x > 0) \\ 0 & (x < 0) \end{cases} \quad (\text{A.1.3})$$

である。式 (A.1.1) の両辺を  $t$  で微分して整理すると

$$i \frac{\partial}{\partial t} G_{AB}(t, t') + \frac{i}{\hbar} \langle T[[A(t), H], B(t')] \rangle = \delta(t - t') \langle [A(t), B(t')]_{\mp} \rangle \quad (\text{A.1.4})$$

となる。ここで、 $A = \psi(\mathbf{r})$ 、 $B = \psi^\dagger(\mathbf{r})$  と場の演算子を取ったときを考える。この場合 Green 関数を  $\mathbf{r}, t$  を  $x$  として、単に  $G(x, x')$  と書くことにする。式 (A.1.4) の右辺は

$$\delta(t - t') \langle [\psi(\mathbf{r}), \psi^\dagger(\mathbf{r}')]_{\mp} \rangle = \delta(t - t') \delta^{(3)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \delta(x - x') \quad (\text{A.1.5})$$

となる。また

$$\frac{1}{\hbar} [\psi(\mathbf{r}), H] = L\psi(\mathbf{r}) \quad (\text{A.1.6})$$

と書けば、式 (A.1.4) は

$$\left( i \frac{\partial}{\partial t} - L \right) G(x, x') = \delta(x - x') \quad (\text{A.1.7})$$

となる。ここで、数学的な意味での Green 関数  $G(x, y)$  の定義を考える。数学では

$$L\left(\frac{d}{dx}, x\right) f(x) = u(x) \quad (\text{A.1.8})$$

という  $x$  の関数  $f(x)$  に対する線形微分方程式があるときに

$$LG(x, y) = \delta(x - y) \quad (\text{A.1.9})$$

を満たす  $G(x, y)$  を  $L$  の Green 関数と呼ぶ。物理的な意味での Green 関数は Schrödinger 方程式

$$\left(i\frac{\partial}{\partial t} - L\right)\psi(x) = 0 \quad (\text{A.1.10})$$

というように、数学的な意味での Green 関数の形をしている。しかし、一般に相互作用のある場合は、 $L$  は  $\psi$  について線形ではないので、式 (A.1.8) に対する Green 関数とは異なっている。もし、粒子間に相互作用がなければ、 $L$  は  $\psi$  について線形となり、式 (A.1.10) は自由な波動場の方程式になる。そして、式 (A.1.7) は  $G(x, x')$  がその数学的な意味での Green 関数になっていることを示している。ここで、数学的な意味での Green 関数  $G(x, y)$  は  $y$  から出る波、または  $y$  に入る波の  $x$  の振幅を表しており、波の伝播関数と呼ばれることもある。また、相互作用がある場合でも

$$G(x - x') = -i\langle T[\psi(x)\psi^\dagger(x')] \rangle \quad (\text{A.1.11})$$

は  $x'$  で生じた粒子が  $x$  で消えるまでの振る舞いを表しており、この意味で粒子の伝播関数という意味を持っている。

また、式 (A.1.4) の方程式を満たすものは  $G_{AB}$  だけとは限らず、例えば次の関数

$$G_{AB}^R(t, t') = -i\langle [A(t), B(t')]_{\mp} \rangle \theta(t - t') \quad (\text{A.1.12})$$

$$G_{AB}^A(t, t') = i\langle [A(t), B(t')]_{\mp} \rangle \theta(t' - t) \quad (\text{A.1.13})$$

も満たしている。 $G^R$  は  $t < t'$  では 0 で、 $t > t'$  でのみ 0 ではない。つまり、 $t'$  におきたこと  $B$  がそれより後の時刻  $t$  で  $A$  に与える影響を表しており、遅延 Green 関数 (retarded Green's function) と呼ばれている。 $G^A$  はこれとは逆で先進 Green 関数 (advanced Green's function) と呼ばれている。これらは  $G$  と密接な関係にある。

## A.2 有限温度における Green 関数

有限温度では、基底状態における期待値のかわりに、密度演算子

$$\begin{aligned} \rho &= e^{-\beta(H - \mu N)} / \Xi \\ \Xi &= \text{Tr} [e^{-\beta(H - \mu N)}] \end{aligned} \quad (\text{A.2.1})$$



を使った平均値を使えばよい。この  $\rho$  を使った平均を  $Tr[\rho \cdots] = \langle \cdots \rangle$  と表せば、式 (A.1.12)、式 (A.1.13) と全く同じ式で  $\mathcal{G}^R$ 、 $\mathcal{G}^A$  が定義できる。この2つと数学的に密接な関係のあるものは、ただ単に密度演算子を用いて平均値を取ったものではなく、時間の変数を  $t = -i\tau$ 、 $t' = -i\tau'$  として  $\tau$ 、 $\tau'$  としたものがあある。つまり

$$A(\tau) = e^{\tau K/\hbar} A e^{-\tau K/\hbar}$$

$$K = H - \mu N \quad (\text{A.2.2})$$

として、

$$\mathcal{G}_{AB}(\tau, \tau') = -\langle T_\tau [A(\tau) B(\tau')] \rangle \quad (\text{A.2.3})$$

を使うと便利ながことが多い。これを温度 Green 関数 (thermal Green's function) と呼ぶ。

また、温度 Green 関数は次の方程式を満たしている。

$$-\frac{\partial}{\partial \tau} \mathcal{G} = \delta^{(4)}(x - x') - \langle T_\tau [[K, \psi(x)] \psi^\dagger(x')] \rangle \quad (\text{A.2.4})$$

次に、式 (A.2.3) に現れる演算子として、場の演算子を取ることにする。

$$A(\tau) \rightarrow \Psi(\mathbf{r}, \tau) \quad (\text{A.2.5})$$

$$B(\tau') \rightarrow \Psi^\dagger(\mathbf{r}', \tau') \quad (\text{A.2.6})$$

すると、式 (A.2.3) は

$$\mathcal{G}_{\Psi\Psi^\dagger}(\tau, \tau') \equiv \mathcal{G}(\tau, \tau') = -\langle T_\tau \Psi(\tau) \Psi^\dagger(\tau') \rangle \quad (\text{A.2.7})$$

と書ける。一般的性質として、この関数は  $\tau - \tau'$  だけに依存することが証明される。そこで、 $\tau - \tau' \rightarrow \tau$  と新たに置き換えると

$$\mathcal{G}(\tau + \beta) = \pm \mathcal{G}(\tau) \quad (\text{A.2.8})$$

という関係式が成立する。ここで  $+$  はボーズ粒子、 $-$  はフェルミ粒子である。式 (A.2.7) で、 $\tau, \tau'$  の変域は  $0 \leq \tau, \tau' \leq \beta$  で与えられる。このため、式 (A.2.8) に対する変域は  $-\beta \leq \tau \leq \beta$  となる。その変域内で  $\mathcal{G}(\tau)$  をフーリエ展開すると

$$\mathcal{G}(\tau) = \frac{1}{\beta} \sum_l \mathcal{G}(i\omega_l) \exp(-i\omega_l \tau) \quad (\text{A.2.9})$$

となる。式 (A.2.8) のため、可能な  $\omega_l$  の値は

$$\omega_l = \frac{2l\pi}{\beta} \quad \text{ボーズ粒子} \quad (\text{A.2.10})$$

$$\omega_l = \frac{(2l+1)\pi}{\beta} \quad \text{フェルミ粒子} \quad (\text{A.2.11})$$

$$(l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots) \quad (\text{A.2.12})$$

という周波数になる。この周波数は松原周波数とよばれ、量子統計力学に温度 Green 関数法を適用する際に重要な役割を演じる。

## 付録B Eliashberg計算結果

第4.5節では強結合理論によるEliashberg方程式を解いてギャップ関数を導出し、電子状態密度を求めていった。この章では計算過程で出現した重要なパラメータを記す。これらのパラメータに関する詳細はこれを参照されたい [44]。

### B.1 Pbの数値計算

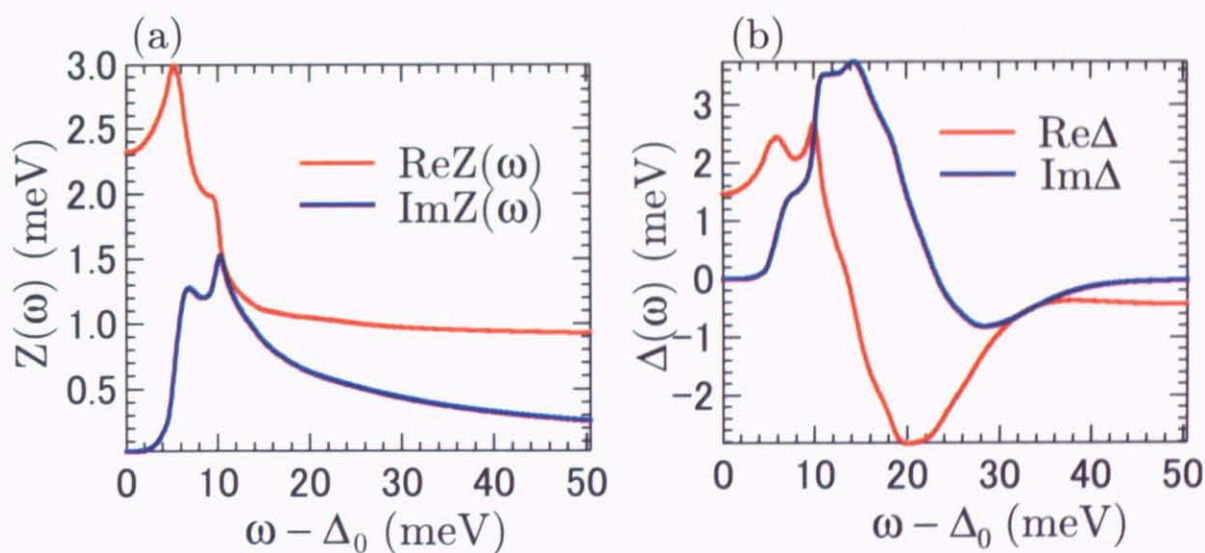


図 B.1: (a):超伝導状態のPbに対して計算されたくりこみ関数  $Z(\omega)$  の実部と虚部 (b):Pbにおける  $\Delta(\omega)$  の実部と虚部 参考文献 [41] の90ページとの良い一致を示している

## B.2 VNの数値計算

### B.2.1 $\alpha^2 F(\omega)$ より計算したパラメータ

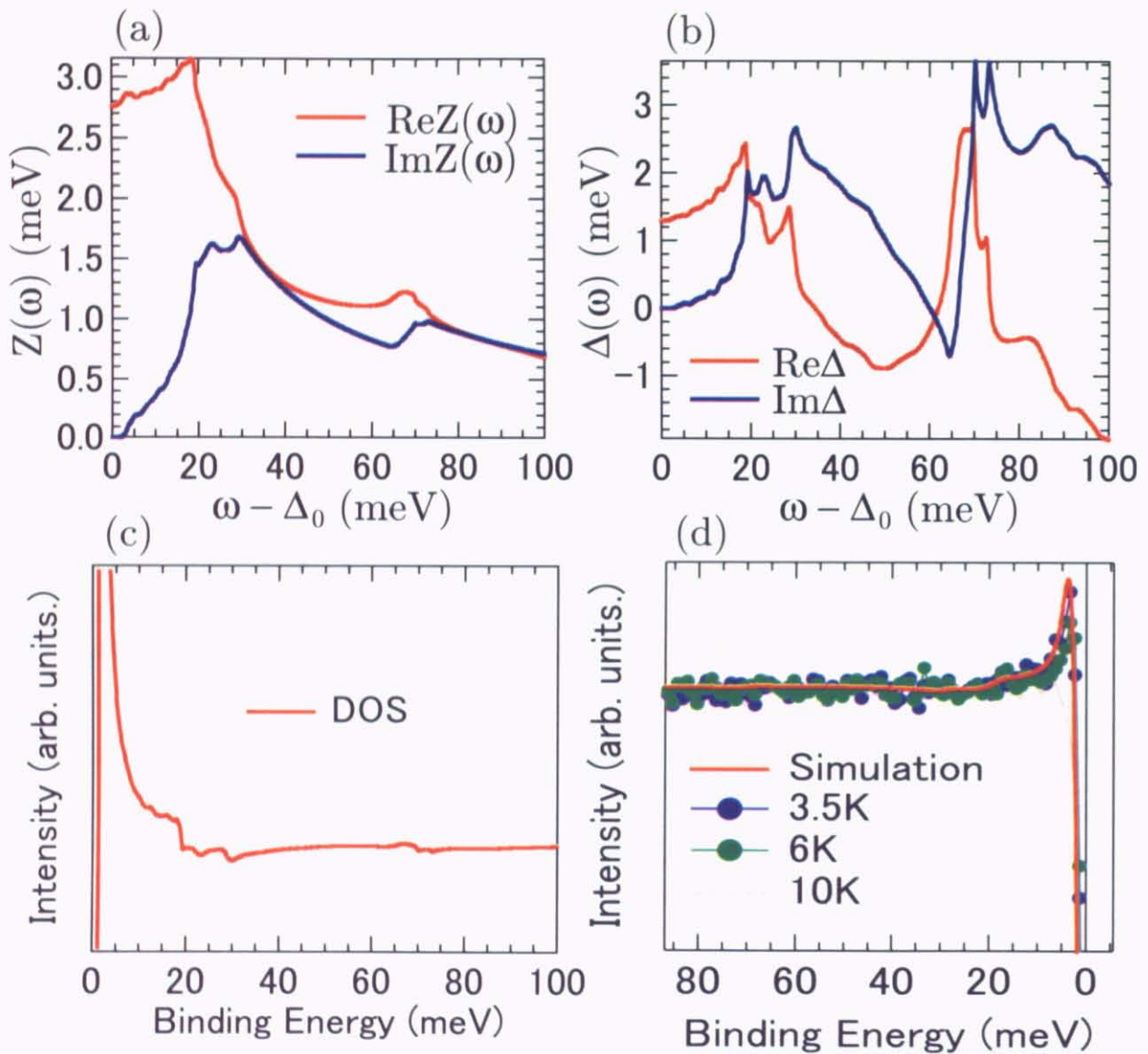


図 B.2: (a):超伝導状態のVNに対して計算されたくりこみ関数  $Z(\omega)$  の実部と虚部 (b):VN における  $\Delta(\omega)$  の実部と虚部 (c):ギャップ関数から求められたVNの電子状態 (d):第4.5節で示した計算結果の広い範囲

### B.2.2 フォノンの状態密度より計算した超伝導電子状態密度

第4.5節において、 $\alpha^2 F(\omega)$ とフォノンの状態密度の形状が似ていることを確認した。そこで、 $VN_{1.0}$ を用いてEliashberg方程式より求められたギャップ関数からフィッティングをしたものを図B.4に示した。フォノンの状態密度の縦軸とクーロン相互作用の擬ポテンシャル $\mu^*$ をパラメータに用いて、フィッティングすると図B.2(d)におけるフィッティングと大きくはずれないことを確認した。

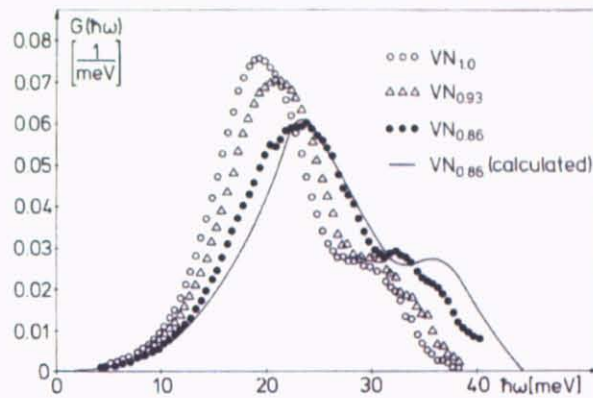


図 B.3: 窒素量とフォノン異常の状態密度との関係 [26]

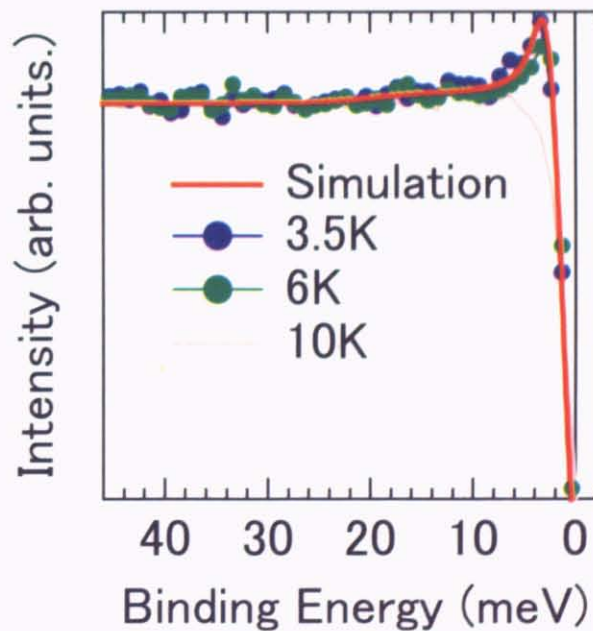


図 B.4: フォノンの状態密度から計算したフィッティング関数

## 参考文献

- [1] H.K. Onnes, Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden. No.108 (1908).
- [2] H.K. Onnes, Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden. No.119, 120, 122 (1911).
- [3] J. Bardeen, L.N. Cooper, J.R. Schrieffer, Phys. Rev. **108**, 1175 (1957).
- [4] W. Meissner, R. Ochsenfeld, Naturwissenschaften. **21**, 787 (1933).
- [5] L.P. Gor'kov, *Sov. Phys. JEPT* **7**, 505, (1958).
- [6] 黒木和彦, 青木秀夫, 「多体電子論 II 超伝導」 東京大学出版会 (1999).
- [7] A.A. Abrikosov, L.P. Gor'kov, and I.E. Dzyaloshinskii, *Methods of Quantum Field Theory in Statistical Mechanics*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J. (1963).
- [8] G.M. Eliashberg, *Zh. Eksperim. Teor. Fiz.* **38**, 996, (1960) [*Soviet Phys. JETP* **11**, 696, (1960)].
- [9] R.D. Parks ed., *Superconductivity*, Vol.1,2, (Marcel Dekker, 1969).
- [10] L.N. Cooper, Phys. Rev. **104**, 1189 (1956).
- [11] J.R. Schrieffer, *Theory of Superconductivity* (Perseus Books, Reading, MA, 1983).
- [12] V.N. Ginzburg and L. D. Landau, J. Exptl. Theoret. Phys. (USSR) **20**, 1064 (1950).
- [13] H. Fröhlich, Phys. Rev. **79**, 845 (1950).
- [14] E. Maxwell, Phys. Rev. **78**, 477 (1950).
- [15] C.A. Reynolds, B. Serin, W. H. Wright, and L. B. Nesbitt, Phys. Rev. **78**, 487 (1950).
- [16] A.B. Migdal, *Zh. Eksperim. Teor. Fiz.* **34**, 1438, (1958) [*Soviet Phys. JETP* **7**, 996, (1958)].
- [17] A. Einstein, Ann. Phys. (Leipzig) **17**, 132 (1905).

- [18] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy*, 3rd ed. (Springer-Verlag, Berlin, 2003).
- [19] 高橋隆. 固体物理, **29**, 25, (1994).
- [20] 木須孝幸. 東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻 博士論文, (2004).
- [21] 馬場輝久. 東京大学大学院光学系研究科物理工学専攻 修士論文, (2004).
- [22] T.Kiss, F.Kanetaka, T.Yokoya, T.Shimajima, K.Kanai, S.Shin, Y.Onuki, T.Togashi, C.Zhang, C.T.Chen, and S.Watanabe, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 057001 (2005).
- [23] 木須孝幸, 富樫格, 辛埴, 渡辺俊太郎, 固体物理. **40**, 353 (2005).
- [24] M.P.Seah and W.A.Dench. *Surface and Interface Analysis*, **1**, 2, (1979).
- [25] W. Kress *et al.*, *Phys. Rev.* **B17**, 111 (1978).
- [26] W. Weber *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 868 (1979).
- [27] A. N. Christensen *et al.*, *Phys. Rev.* **B19**, 5699 (1979).
- [28] A. N. Christensen *et al.*, *Phys. Rev.* **B28**, 977 (1983).
- [29] H. G. Smith and W. Gläser, *Phys. Rev. Lett.* **25**, 1611 (1970).
- [30] H. G. Smith, *Phys. Rev. Lett.* **29**, 353 (1972).
- [31] C. M. Varma and W. Weber, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1094 (1977).
- [32] C. M. Varma and W. Wever, *Phys. Rev.* **B19**, 6142 (1979).
- [33] B. R. Zhao, L. Chen, and H. L. Luo, *Phys. Rev.* **B29**, 6198 (1984).
- [34] W. Spengler *et al.*, *Phys. Rev.* **B17**, 1095 (1978).
- [35] R.C. Dynes, V. Narayanamurti, J.P. Garno, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 1509 (1978).
- [36] I. Giaever *et al.*, *Phys. Rev.* **126**, 941 (1962).
- [37] A. Chainani *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1996 (2000).
- [38] W. L. McMillan and J. M. Rowell, *Phys. Rev. Lett.* **14**, 108 (1965).
- [39] S. Tsuda and K. Ishizaka, (private communication).
- [40] S. Souma, H. Komoda, Y. Iida, T. Sato, T. Takahashi, S. Kunii, *JESRP* **144-147** 503-506 (2005).

- 
- [41] 恒藤敏彦, 「超伝導・超流動」岩波書店 (2001).
- [42] M. Crisan, *THEORY OF SUPERCONDUCTIVITY* World Scientific (1989).
- [43] J. Kwo and T. H. Geballe, *Phys. Rev.* **B23**, 3230 (1981).
- [44] J. R. Schrieffer, D. J. Scalapino, and J. W. Wilkins, *Phys. Rev. Lett.* **10**, 336 (1963).
- [45] J. M. Rowell and L. Kopf, *Phys. Rev.* **137**, A907 (1965).
- [46] H. Rietschel, H. Winter and W. Reichardt, *Phys. Rev.* **B22**, 4284 (1980).
- [47] W. L. McMillan, *Phys. Rev.* **167**, 331 (1968).
- [48] W. Wolf, R. Podloucky, *Philosophical Magazine* **B79**, 839-858, (1999).
- [49] D. Gall, C.-S. Shin, R. T. Haasch, I. Petrov, and J. E. Greene, *J. Appl. Phys.* **91**, 5882 (2002).
- [50] D. A. Papaconstantopoulos, W. E. Pickett, B. M. Klein and L. L. Boyer, *Phys. Rev.* **B31**, 752 (1985).
- [51] A. Filippetti, W. E. Pickett, and B. M. Klein, *Phys. Rev.* **B59**, 7043 (1999).
- [52] Alessio Filippetti and Nicola A. Hill, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 5166 (2000).

## 謝辞

本研究に取り組む機会を与えていただいた辛埴教授には心から感謝いたします。常に最良の研究環境を整えていただいたおかげで修士課程の学生生活をとても密度の濃い、実りの多いものとすることができました。

理化学研究所の竹中康司先生には貴重な試料をいただき、その試料から多くの情報を得ることができました。また、連絡を密に取り合って成されたディスカッションは大変有意義なものでした。深く感謝しております。

時には叱咤し、時には厳しく指導してくださった石坂香子助手には感謝の言葉を言い表せないほど大変お世話になりました。特に、研究面において計画から解析、考察、データの見せ方まであらゆる面で指導していただいた上、不勉強な私の疑問にも快く答えていただき、大変感謝しております。

竹内智之博士には数日間という短い間でしたが、物性研究所にて研究に対する姿勢、データの見方、解析の方法などを教えていただきました。感謝しております。特に、SPring-8に関するお話しは、私にとって大変興味深いものでした。

木須孝幸博士は私の研究の進み具合を常に気にしてくださいました。また、研究が行き詰ったときや実験装置にトラブルがあったり、何か困ったことがあったときには、いつも率先して解決に導いてくださいました。感謝しております。

津田俊輔博士には研究に関するディスカッションに常に応じていただきました。特に、本論文の山場でもある強結合理論のテーマを提案してくださったおかげで、研究テーマをより一層深めることができました。感謝しております。

Mulazzi Mattia 博士には英語での中間発表に不安を抱える私に的確かつ親切に意見を言ってくださいました。そのおかげで、中間発表では自信を持って発表することができました。感謝しております。

馬場輝久氏はいつも絶妙なタイミングで参考文献を紹介してくださいました。また、研究以上に日常生活の面では、この上なくお世話になりました。馬場輝久氏と夜な夜な語



り合った日々は今でも覚えています。ありがとうございました。

下志万貴博氏は最も信頼のおける先輩として慕っていました。真剣な相談に関しては常に率直な意見を言うてくださいました。また、実験室の所々にある下志万アートは徹夜で実験している私の士気を何度も高めてくれました。ありがとうございました。

下山田篤史氏には私が扱うのに苦労した1号機の使い方を教えていただきました。また、面倒をよく見ていただき、突発的な頼みごとでさえ快く応じてくださいました。ありがとうございました。

秋元達也氏とは唯一の同期としてこの2年間苦楽を共にしてきました。修士課程の生活において、互いに助け合っていける仲になれたことは非常に大きいと思っています。本論文の完成は彼との助け合いがあったからこそだと思っています。ありがとうございました。

大川万里生氏にはソフトからハードまで、PCに関することを数多く教えていただきました。また、彼が提供してくれた2000を超えるクラシック曲集には何度となく研究疲れした頭と体を癒していただきました。ありがとうございました。

柴田亜矢子氏には事務の面で大変お世話になりました。感謝しております。

また、去年卒業して行かれた溝上智大氏と柴田裕希氏に感謝の言葉を申し上げます。

そして、今まで私を支えて下さった、千葉大学の先生方、友人達、そして家族に改めて感謝の言葉を申し上げます。

この論文をもって、物理を学んできた6年間をここに完遂する。