

XPS による MgB_2 内電子状態の温度依存性の研究

黒澤 伸元・新井 浩史・奥沢 誠

群馬大学教育学部物理学教室

(2003年9月5日受理)

XPS Study on the Dependence of Electronic States on the Temperature in MgB_2

Nobuchika KUROSAWA, Hirofumi ARAI,

and Makoto OKUSAWA

Department of Physics, Faculty of Education, Gunma University,

Maebashi, Gunma 371-8510, Japan

(Accepted September 5, 2003)

Abstract

We have measured, at room temperature and 16K, the $\text{B}1s$, $\text{Mg}2s$, and $\text{Mg}2p$ XPS spectra, and the MgKLL Auger spectra of MgB_2 , which has the highest T_c (39K) except for the high- T_c superconducting cuprates. For comparison, we have also measured the $\text{C}1s$ XPS spectra of graphite, a C atom of which is in the same isoelectronic sequence as a B atom of MgB_2 is.

As for the peak positions between the XPS spectra taken at room temperature and 16K, the difference is not observed in the spectra derived from Mg core-levels. As a result, it might be thought that $\Delta q \approx 0$, where Δq is an amount of the change of the valence charge in an atom. This means that the valence charge of the Mg atom hardly change, and agrees with other experimental results.

On the other hand, the $\text{B}1s$ spectra might reveal that $\Delta q \gtrsim 0$, and this is contrary to the case of $\text{C}1s$ spectra. This implies that the amount of the valence charge of a B atom almost remains or increases with temperature decreasing. The result seems not to agree with other experimental results in which the valence electrons tend to be localized in a honeycomb plain constructed from B atoms in the superconducting phase.

第1章 序 論

MgB_2 が39K以下で超伝導を示すことが2001年に発見された¹⁾。これは現在のところ、非銅酸化物系としては最も高い転移温度(T_c)を持つ物質である。1970年に、Cooperらが MgB_2 と同様の結晶構造タイプを持つ一連の物質(YB_2 , ZrB_2 , NbB_2 , MoB_2)の超伝導(B-richの NbB_2 : $T_c=3.87\text{K}$, $\text{Zr}_{0.13}\text{Mo}_{0.87}\text{B}_2$: $T_c\sim 11\text{K}$)を報告している²⁾。また1979年にLeyarovskaらが MB_2 (M: Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo)化合物の超伝導(NbB_2 : $T_c=0.62\text{K}$)を報告している³⁾。このように六方晶二硼化物に関する研究は古くから行われていた。しかしながら、 MgB_2 は見過ごされ調べられることはなかった。

1957年に固体の超伝導現象を説明するためにBCS(Bardeen-Cooper-Schrieffer)理論が出現し⁴⁾、超伝導に関する理解が進んだが、 MgB_2 の超伝導現象発見当初はこの理論では T_c の高さを説明することが困難である可能性が指摘されていた。このため MgB_2 は、研究対象として大変な注目を集め、世界各地で超伝導特性等の基礎研究、線材化技術、超伝導デバイス開発等の応用研究が意欲的に進められている。現在、 MgB_2 の超伝導現象はフォノンを媒介としたBCSタイプの超伝導として解釈されつつある。

MgB_2 はまた、産業面でも注目されている。高温超伝導を示すセラミックスは、価格が高く、扱いにくい。例えば、毒性を持っているために生成が難しいこと、生成時に酸素の量が重要となり生成が難しいこと、湿度などに弱いため扱いにくいことなどがあげられる。これに対し MgB_2 は、非常に軽くて安価で、かつ環境に優しい元素からなり、また高温超伝導を示すセラミックスに比べ、非常に生成・加工がしやすく、大量に手に入れることが容易である。このような物質についての理解を深め、超伝導機構の解明を行っていくことは、きわめて重要なことである。

X線光電子分光法(XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy)は、固体の分析を行うための重要な手法の一つである。XPSの一つの利用法として、内殻準位の結合エネルギーにおける化学シフトの測定から、その原子の結合状態を容易に推測する方法がある。このため、XPSはESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)とも呼ばれ、広く活用されている。本研究はこの方法に基づいて MgB_2 の結合状態の知見を得ようとするものである。

電子分光法の中で、XPSと並んで現在最も多用されている手法として、放出オージェ電子のエネルギーを測定するオージェ電子分光法(AES: Auger Electron Spectroscopy)がある。AESは通常電子線励起によるが、X線によってもオージェ電子は励起・放出されるため、XPSスペクトル中においてもオージェ電子の寄与が出現し、これをオージェピークと通常呼称している。

電子線照射AESと比較したとき、XPSスペクトルに重畳するX線励起AESは放射光を用いない場合、実用的な微小領域分析径がはるかに大きく、強度も弱いことが挙げられる。しかし、電子線照射AESでは、入射電子の非弾性散乱による信号強度が強く、オージェ信号を抽出するためには、一般に変調分光法を用いざるを得ない。これに対し、X線励起AESでは、直接オージェスペクトルが得られるため、このオージェスペクトルの形状を議論に供することが可能である。本研究に

においても XPS とともに X 線励起 AES を利用する。

本研究の目的は、室温と極低温における MgB₂ の XPS スペクトルと AES スペクトルを測定し、それらの形状を比較することにより、MgB₂ の常伝導状態と超伝導状態における電子状態とその差に関する知見を得ることである。このため、本研究では、試料の温度をパラメータとし、B1s、Mg2s、Mg2p 及び MgKLL Auger スペクトルを測定・解析した。さらにグラファイトを参照物質として B1s について同様の測定を行い MgB₂ と比較した。これはグラファイトが MgB₂ の B で構成されるハニカムと同じ構造をもち、また等電子数シーケンスに属するために比較に最適であるからである。

本論文では、第 2 章で MgB₂ の物性、第 3 章で実験方法について説明し、第 4 章で結果及び考察、第 5 章で結論について述べる。

第 2 章 化学シフトと MgB₂ の諸性質

2.1 XPS における化学シフト

XPS ではエネルギー保存則を利用して、放出光電子が存在していた軌道の結合エネルギーを知ることができる。各軌道電子の結合エネルギーの値は元素に特有であるので、この値を検出することにより物質の元素同定に用いることができる。また、同一元素の同一軌道の結合エネルギーは注目している原子のまわりの状態・環境によりわずかに変化するため、この変化量（化学シフト）を測定することにより、元素の状態分析が可能である。本研究では化学シフトを利用して、電子状態の知見を得る。

一般に、 a 準位の結合エネルギー $E_{b(a)}$ は、Koopmans の定理から、ほぼ軌道エネルギーの絶対値 ($-\epsilon_{(a)}$) で与えられる。主要な 3 種の補正である、緩和エネルギー E_{relax} 、相対論的效果 (E_{relat}) 及び始状態と終状態の電子相関エネルギーの違い ΔE_{corr} を考慮すると、結合エネルギー $E_{b(a)}$ は次のように表すことができる。

$$E_{b(a)} = -\epsilon_{(a)} - E_{\text{relax}} + E_{\text{relat}} + \Delta E_{\text{corr}}. \quad (1)$$

内殻の軌道エネルギーは、注目している原子の核の正電荷による引力作用と他のすべての核外電子の負電荷による反発作用、及び周囲の原子の作る静電ポテンシャルのバランスにより決まるため、例えば物質の結合状態が変わると軌道エネルギー $-\epsilon_{(a)}$ は変化する。この変化量は、

$$-\Delta \epsilon_{(a)} = C \Delta q + \Delta V \quad (2)$$

で表される。ここで、 q は注目している原子の価電荷、 C は価電荷と内殻準位の軌道電子との相互作用係数である。 V は、固体物理学ではしばしば Madelung ポテンシャルと呼ばれているもので、周囲の原子 j の価電荷 q_j が注目している原子の位置に及ぼす静電ポテンシャルの総和で、

$$V = \sum q_j / R_j$$

と表される。ただし、 R_j は原子 j と注目している原子の中心間距離である。

以上のように、何らかの変化による物質の価電子状態及び光電子放出に対するその応答の違いなどにより、 $E_{b(a)}$ は変化する。この変化量 $\Delta E_{b(a)}$ を化学シフトという。不対電子対を持つ遷移金属や希

土類金属を除けば、化学シフトは

$$\Delta E_{b(a)} \approx -\Delta \epsilon_{(a)} = C \Delta q + \Delta V \quad (3)$$

と表されることが知られている。

内殻準位の主量子数が価電子帯を形成する準位のそれより小さい場合には、(2)式における C の内殻準位依存性は小さく、 q を古典的に平均半径 r_v の球面に分布した電荷として取り扱うことができる。この場合、価電荷によるポテンシャルは球内のどの点においても等しく q/r_v となる。したがって化学シフトの大きさは、内殻軌道が異なってもあまり変わらず、電荷の差が同じであればイオン半径が小さい原子ほど大きくなる。

2.2 MgB₂の諸性質

MgB₂が39K以下で超伝導を示す¹⁾。

超伝導現象は、1911年に Kamerlingh Onnes により水銀で発見された。このとき臨界温度 T_c は4Kであった。その後 T_c を上昇させる努力がなされ、金属系超伝導(LTS: Low Temperature Superconductor)の T_c は1970年代に Nb₃Ge の23Kまで上昇した。このLTSは現在、磁気共鳴画像(MRI)などに利用されている。

1986年には Bednorz と Müller により銅酸化物でできた高温超伝導体(HTS: High Temperature Superconductor)が発見され T_c は飛躍的に上昇した。この発見の後、次々と酸化物の高温超伝導体が発見された。これらの酸化物には、その構成元素と構造に共通点が見られる。どの物質においても、銅原子と酸素原子が平面上に並んでおり(CuO₂面)、またこれがそれぞれ異なるやり方で層状に重なっているのである。

一般に Koopmans の定理により、実効的なクーロン斥力が小さい場合には電子相関を完全に無視し一電子近似することができる。ところが、電子どうしの実効的なクーロン斥力が無視できない強相関電子系では電子が自由度を失い、各格子点に局在化する(モット絶縁体)。CuO₂平面を持つ高温超伝導体の母体は、それ自身では絶縁体で、ある温度以下で反強磁性になる。ところが、ここにホール(正孔)をドーピングする(電子数を減少させる)と超伝導が現れる。これは、ホールをドーピングすることにより電子相関が弱くなり、電子の自由度が増すためである。

2001年、MgB₂が39Kで超伝導体になることが発見された²⁾。図1に直流電気抵抗率の温度依存性³⁾を示す。これは、金属超伝導体だけでなく、バルクの非銅系超伝導体としては最高の T_c を持つ。

図2に MgB₂の結晶構造を示す。この物質は、金属元素 Mg により形成される三角格子と B 元素により形成される蜂の巣格子(ハニカム)とが互いに層状になっている。これまで報告されているバンド計算⁴⁾によると、MgB₂の Mg はほぼ+2価でイオン化している。Mg 原子軌道は弱い静電的摂動を受け、若干の変形を示しながらもほぼ球状の原子軌道を持つ。また面間の Mg 原子と B 原子の結合はほとんどみられない⁵⁾。種類の異なる既存の研究結果⁶⁾では、MgB₂の Mg は蜂の巣格子状に並んだ B 原子1個あたり1個の電子を供給しているとするバンド計算の結果と一致している。このこと

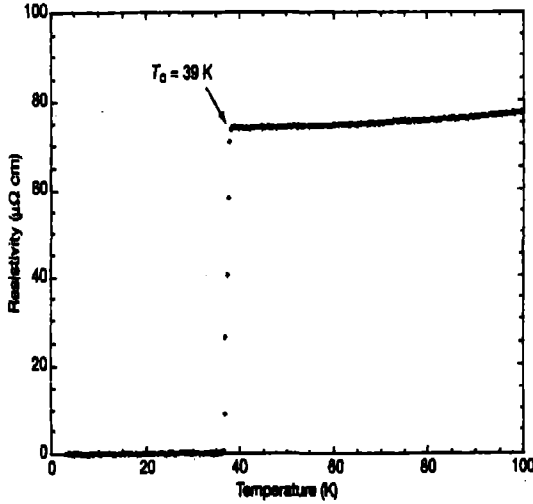
図1 MgB_2 における直流電気抵抗率の温度依存性

表1 室温と15Kにおける結晶パラメータ

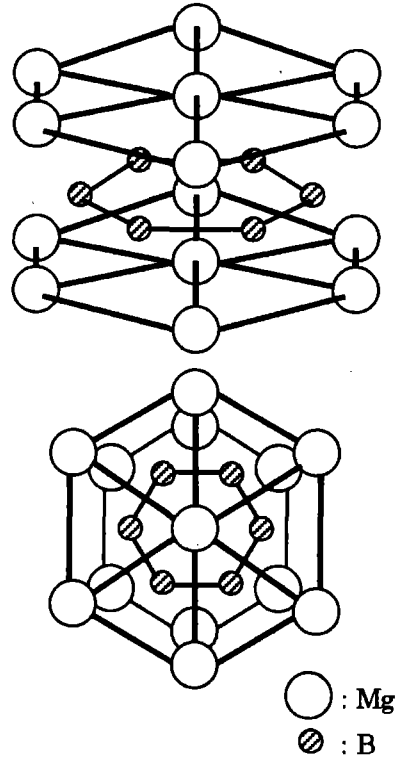
パラメータ	室温 (Å)	15K (Å)
格子定数	a=3.08831	a=3.08365
	c=3.52415	c=3.51504
B-B 距離	1.78304	1.78035
Mg-B 距離	2.50682	2.50170

により、B 原子により形成されている二次元面は B 原子より電子が 1 個多い C 原子によって形成されるグラファイトと同じことになり、 MgB_2 のバンド構造はグラファイトと対応させることができる。B- の電子配置は $(2s)^2(2p)^2$ であり、C と等電子数シーケンスを作る。共有結合によりハニカムを形成しており、各 B 原子は 3 配位をとる。このとき、B 原子は 3 つの sp^2 軌道と π 軌道になる 1 つの p 軌道をとるのがよい近似である。

種類の異なる既存の研究結果⁷⁾によると、Mg 原子は室温と極低温での原子周辺の電子数は変わらないことがわかった。一方、B 原子は室温と極低温での原子周辺の電子密度分布が異なり、降温に伴って B のハニカムに価電子がわずかに局在化することが考えられる⁸⁾。さらに、秋光らの研究の結果、室温・極低温間における構造相転移がないことが判明した⁹⁾。また、 MgB_2 は降温にともない 0.2% 以下の変化であるが結晶の収縮が観測されている⁷⁾。表 1 に室温と 15K におけるパラメータを示す。

第3章 実 験

使用した試料は MgB_2 粉末 (純度 99%、レアメタリック株式会社: Lot. No.20515-71) である。試料は、大気圧下の瑪瑙製乳鉢中で細粉末化され、エタノールを用いて基板に塗りつけられた後、真

図2 MgB_2 の結晶構造

空槽内に取り付けられた。測定は 1.4×10^{-10} Torr 以下の圧力下、以下の手順で Mg2s 準位、2p 準位、及び B1s 準位 XPS スペクトル、更に MgKLL Auger スペクトルに対して行われた。

- 1) Au4f 準位 XPS スペクトルを標準として、装置の仕事関数と最適な測定位置を設定する。
- 2) 室温において、作製した MgB₂ 試料について測定する。
- 3) 冷凍機により MgB₂ 試料を約 16K まで冷却し測定する。
- 4) データ測定後、再び 1) の測定をし、仕事関数のずれがないことを確認する。

第4章 結果及び考察

本研究では、MgB₂ の XPS スペクトルを室温と極低温において測定し、それらの形状を解析比較して、MgB₂ の常伝導状態と超伝導状態における電子状態について知見を得ることを試みた。以下、結果と考察とに分けて述べる。なお、本研究における電子エネルギー分析装置のエネルギー分解幅はおよそ 1.1eV であった。

4.1 結果

図3に MgB₂ の Mg2s 及び Mg2p XPS スペクトルを示す。縦軸は強度 (相対的な電子の個数) であり、横軸は結合エネルギーである。図中の 300K は測定時の試料温度を示す。すべての測定は 300K

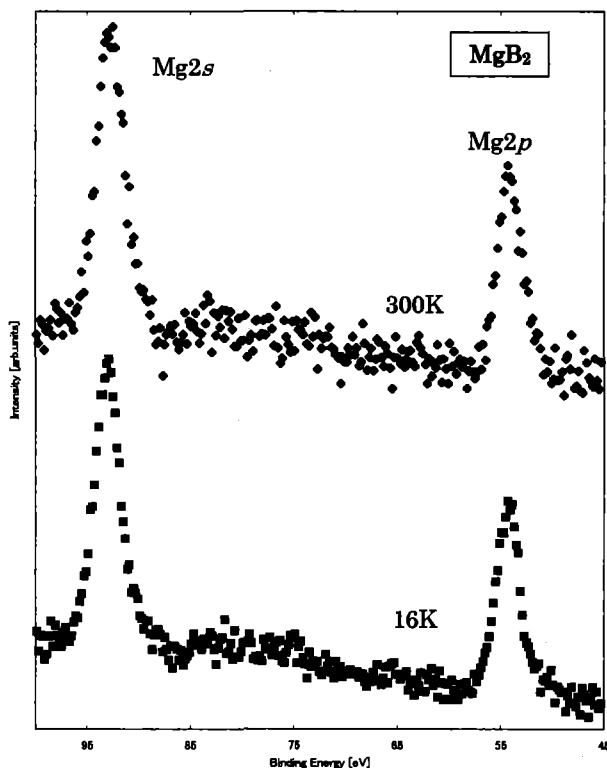


図3 MgB₂ の Mg2s 及び Mg2p XPS スペクトル

と16Kで行われた。これら測定時の温度は以後同様に図中に示されている。Mg2*p*のピークとMg2*s*のピークが認められる。Mg2*p*のピークとMg2*s*のピークのFWHM (Full Width Half Maximum) はそれぞれ1.8eV、1.8eVで、Mg2*p*線にはスピン-軌道分裂は観測されていない。これら2つのピークの強度を比較すると、2*s*のピーク強度が2*p*のピーク強度のおよそ1.2倍である。2*s*の電子占有数は2個、2*p*の電子占有数は6個であるので、得られた結果から、遷移確率は2*s*電子のほうが2*p*電子と比較して約3.6倍大きいと見積もられる。また、300Kと16Kとのスペクトルを比較すると、位置、形状に有為の変化は見られない。

図4にMgB₂のMgKLL Auger スペクトルを示す。図には他のXPSスペクトルとの比較に便利のように、結合エネルギーを図上部に、また、オージェ遷移エネルギーと直接結びつく運動エネルギーを図下部に表示してある。図中にはいくつかのAugerピークが認められる。高結合エネルギー側からそれぞれKL₁L₁、KL₁L₂₃、及びKL₂₃L₂₃ Auger主線であり、KL₁L₂₃主線とKL₂₃L₂₃主線との間のエネルギー領域に複雑な構造も認められる。300Kと16Kとで比較すると、①と②の構造の形状に少し差があるが、全体として大差はない。オージェ遷移確率がKLLオージェでは遷移に関与する電子数に比例するとするとスペクトルの強度は上記のAuger遷移の順に1:12:15になる。一方測定値は

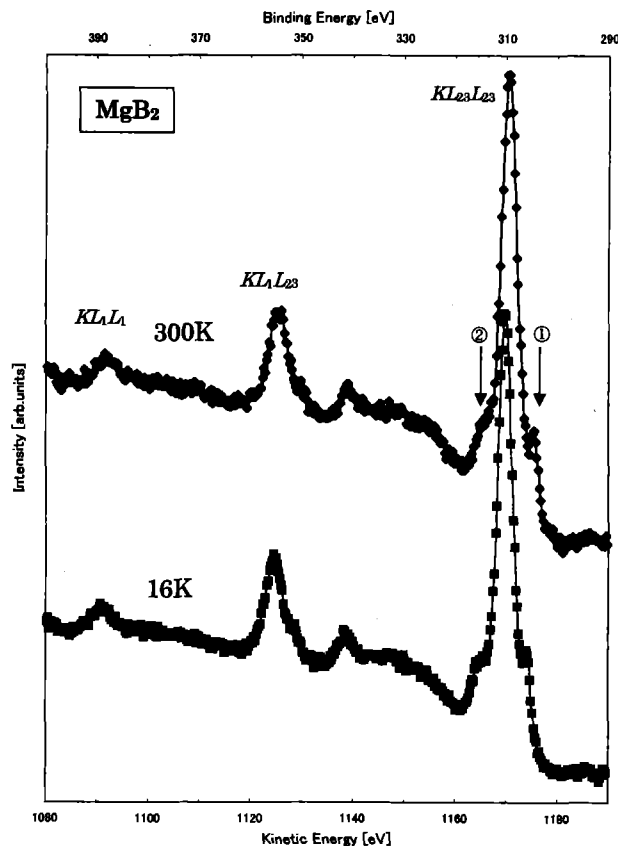


図4 MgB₂のMgKLL Auger スペクトル。300Kと16KのスペクトルはKL₂₃L₂₃のピーク強度でノーマライズしてある

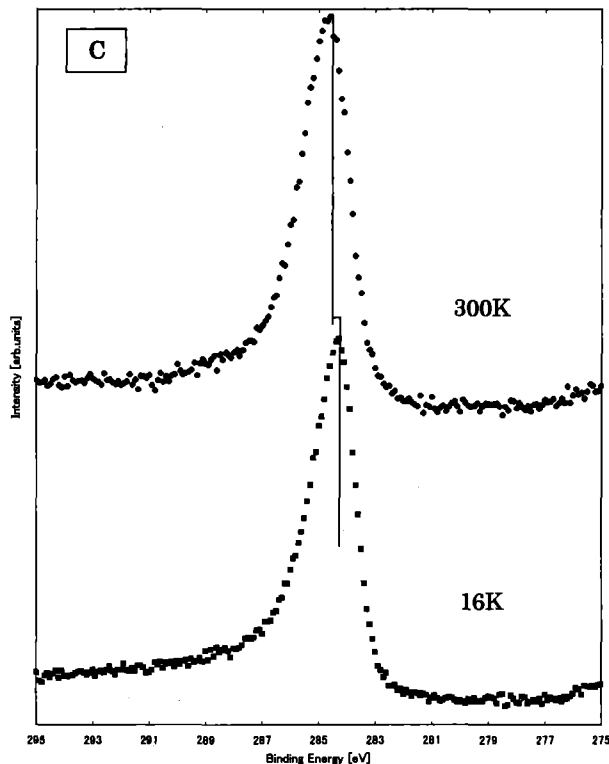
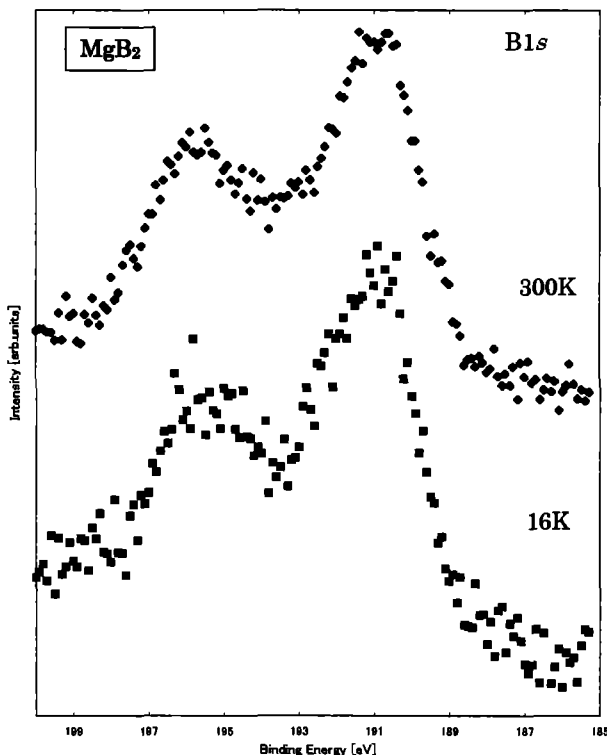


図5 グラファイトのC1sXPSスペクトル

Auger 主線のピーク値で比較すると、300K では 1 : 3 : 11、16K では 1 : 4 : 15 であるので、異なる殻が関与するオージェ遷移の方が単純な予想よりも強度が弱くなるが、これは KL_1L_2 主線と KL_2L_2 主線の間エネルギー領域に複雑な構造に強度が移動しているとも考えられる。

図5に参照物質として測定したグラファイトのC1sXPSスペクトルを示す。300Kにおける1s軌道の結合エネルギーは284.6eVであり、16Kにおける1s軌道の結合エネルギーは284.3eVであった。300Kと16Kのスペクトルを比較すると、降温に伴いピークが低結合側へ0.3eVシフトしている。FWHMは、1.1eVである。

図6に MgB_2 のB1sXPSスペクトルを示す。単体のBにおける1s準位のピークは1本であるが、本研究で測定した MgB_2 におけるB1sピークは二つの山に分かれている。高結合エネルギー側のピークは、繰り返し測定を行う中で時間経過とともに少しずつ強度が大きくなるという傾向が見られた。このことから、表面の酸化により観測されたものであると推測できる。一方、低結合エネルギー側のピークはこのような表面の酸化状態に特有な傾向を示さないことからバルク固有のピークと考えられる。このピークは、300Kから16Kに降温したときに、ずれがないかもしくはC1sと反対に高結合エネルギー側にシフトしているように見える。

図 6 MgB_2 の $B1s$ スペクトル

4.2 考察

種類の異なるいくつかの研究から、室温と極低温では MgB_2 の B 原子周辺の電子密度分布が異なり、降温に伴って B のハニカムに価電子がわずかに局在化していると考えられることは、2.2 で述べた。ここで B 元素の内殻電子に注目すると、B 元素に価電子が局在化しているので、電子による反発作用が大きくなるため、内殻 XPS スペクトル上では化学シフトが起こると予想される。シフトする方向は低結合エネルギー側である。以上のことを考慮し、本研究で得られた結果を検討する。

MgB_2 中における Mg 原子は、室温・極低温間での原子周辺の電子密度分布は変わらないことがわかっている⁷⁾。また、室温・極低温間における構造相転移はないことも判明している⁹⁾。したがって、XPS スペクトルにおいてピークはシフトしないと推測される。本研究で得られた結果では、 $\text{Mg}2s$ 準位、 $\text{Mg}2p$ 準位と MgKLL Auger のピークは降温にともなうシフトは見られなかった。この結果は $\Delta E_b \approx 0$ を意味するから、(3) 式から $\Delta \epsilon \approx 0$ となることがわかる。Madelung ポテンシャルの変化を無視すれば、 $q \approx 0$ となる。つまり、注目している Mg 原子の価電荷の変化量はほぼ 0 であるということになる。この結果は、既存のデータ⁷⁾と矛盾しない結果である。

$B1s$ 準位線について考察する。単体の B における $B1s$ 準位のピークは 1 つであるのに対し、本研究で測定した MgB_2 の $B1s$ 準位のピークは 2 つに分裂している。高結合エネルギー側のピークは表面の酸化により現れたピークであり、低結合エネルギー側のピークは MgB_2 バルク状態の B の $1s$ で

あると推察できることは結果で述べた。次に 300K と 16K における低結合エネルギー側のピークにおけるエネルギーの差異について検討する。既存の研究結果⁹⁾は、室温と極低温での B 原子周辺の電子密度分布が異なり、降温に伴って B のハニカムに価電子がわずかに局在化していることを示している。この結果から予測されるピーク位置の変化は、低結合エネルギー側へのシフトである。また、 MgB_2 内の B と同じ構造をもち、等電子数シーケンスに属するグラファイトの C1s ピークは、降温にともない低結合エネルギー側に 0.3eV シフトしていることが本研究によって得られている。以上の 2つの点から、B1s ピークは低結合エネルギー側にシフトすると予測される。ところが、本研究で得られた結果はこれとは異なり、降温にともなう変化がないかもしくは C1s とは反対に高結合エネルギー側にシフトしているように見える。このことから、上で述べた Mg の場合同様、 $\Delta E_b \geq 0$ となり、これより $\Delta q \geq 0$ となる。この結果は既存の結果⁹⁾と一致しないように見える。

グラファイトは、室温においても極低温においても共に常伝導状態であり、 MgB_2 とは極低温において異なる性質を示す。上記のようなグラファイトと異なる傾向が MgB_2 の B サイトの XPS スペクトル内に観測されたことは、 MgB_2 の常伝導状態から超伝導状態への相転移に関わる電子状態の変化と妥当な対応を示しており、更にこの変化は B 原子により形成されるハニカムに由来することが示唆される。一方、本研究で得られた B1s 準位線のシフトの方向は、既存の研究結果⁹⁾から予想される方向と反対である。現時点で、本研究で得られたグラファイトの結果と表 1 に示された 1%以下の格子状態数の変化を含む既存の研究結果⁹⁾との両者と矛盾のない B1s スペクトルの温度依存性の解釈は得られていない。

本研究は粉末試料を用いて行われたものである。今後、表面汚染のない *in situ* で作製された試料での再測定・検討が必要であろう。

第 5 章 結 論

以下に結論を箇条書きにして示す。

- (1) MgB_2 の B1s 準位、 $\text{Mg}2s$ 準位 $2p$ 準位の XPS スペクトル、 MgKLLAuger スペクトルを、室温と 16K とで測定し、 MgB_2 の常伝導状態と超伝導状態における電子状態とその差異を調べた。また、グラファイトを参照物質として同様の測定を行った。
- (2) MgB_2 の $\text{Mg}2s$ 準位、 $\text{Mg}2p$ 準位と MgKLLAuger のピーク位置は室温と 16K とで差異はみられない。この結果より $\Delta q \approx 0$ であると考えられる。これは、注目している Mg 原子の価電荷の温度による変化量はほぼ 0 であることを意味し、他種の実験結果と一致する。
- (3) 16K での MgB_2 の B1s XPS スペクトル位置は、室温と比較して差異がないかもしくは高結合側にシフトしているように見える。これは、等電子数シーケンスをなすグラファイトの C1s が低結合エネルギー側へシフトするのとは対照的である。この結果より $\Delta q \geq 0$ であると考えられる。これは、注目している B 原子の価電荷の変化量は降温とともにほぼ 0 かもしくは正であることを意味する。この結果は降温にともない電荷密度分布が変化し、B のハニカムに

価電子が局在化するという他種の実験結果と一致しないように見える。

参考文献

- 1) Jun Nagamatsu, Norimasa Nakagawa, Takahiro Muranaka, Yuji Zenitani, Jun Akimitsu : *Nature* **410**, 63 (2001).
- 2) A.S.Cooper, E.Corenzwit, L.D.Longinotti, B.T.Matthias and W.H.Zachariasen : *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **6**, 313 (1970).
- 3) L.Leyarovska and E.Leyarovski : *J.Less-Common Met.* **67**, 249 (1979).
- 4) J.Bardeen, L.N.Cooper, and J.R.Schrieffer : *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957).
- 5) J.Kortus, I.I.Mazin, K.D.Belashenko, V.P.Antropov and L.L.Boyer : *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4656 (2001).
- 6) T.Takahashi, T.Sato, S.Souma, T.Muranaka, J.Akimitsu : *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4915 (2001).
- 7) 村中隆弘, 秋光 純 : *固体物理* **36**, 815 (2001).
- 8) Eiji NISHIBORI, Masaki TAKATA, Makoto SAKATA, Hiroshi TANAKA, Takahiro MURANAKA, Jun AKIMITU : *J.Phys. Soc. Jpn.* **70**, 2252 (2001).
- 9) 秋光 純, 村中隆弘, 西堀英治, 高田昌樹, 坂田 誠 : *固体物理* **37**, 587 (2002).