

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	酸化物高温超伝導体ランプエッジ型接合におけるトンネリングの研究
Title(English)	
著者(和文)	今和泉卓也
Author(English)	takuya imaizumi
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第5963号, 授与年月日:2005年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor of Science, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第5963号, Conferred date:2005/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

平成16年度
東京工業大学
理工学研究科物性物理学専攻
学位論文

酸化物高温超伝導体ランプエッジ型接合
におけるトンネリングの研究

著者 今和泉 卓也
 (02D02016)
指導教官 井口家成 教授

平成17年3月

目次

第1章 序論	1
1.1 本研究の背景	1
1.2 本論文の構成	2
第2章 超伝導の一般論	5
2.1 超伝導の基本的性質	5
2.1.1 完全導電性とマイスナー効果	5
2.1.2 第1種超伝導体と第2種超伝導体	5
2.1.3 磁束の量子化	6
2.1.4 超伝導トンネル効果の一般論	6
2.2 BCS 理論	9
2.2.1 Cooper 対（電子対）の発見	9
2.2.2 BCS 理論におけるハミルトニアン	9
2.2.3 ギャップ方程式	12
2.2.4 BCS 波動関数と準粒子描像	14
参考文献	16
第3章 異方的超伝導接合系の理論	17
3.1 従来型超伝導体と非従来型超伝導体	17
3.1.1 Conventional Superconductor (従来型金属系超伝導体)	17
3.1.2 Unconventional Superconductor (銅酸化物超伝導体)	17
3.2 銅酸化物超伝導体とペアポテンシャル対称性	18
3.3 Bogoliubov-de Gennes 方程式 (BdG 方程式)	19
3.4 超伝導と常伝導との界面で起こる Andreev 反射と ZES	21
3.4.1 はじめに ～位相敏感なトンネル効果の重要性について～	21
3.4.2 2次元 SN 接合系における BdG 方程式	22
3.4.3 BdG 方程式の一般解	23
3.4.4 入射電子に対する SN 界面での散乱プロセス	24
3.4.5 N/S 界面での散乱の具体例	26
3.4.6 Zero Energy State (ZES) の形成	27
3.4.7 2次元常伝導-超伝導 (N/S) 接合系におけるコンダクタンス	32
参考文献	38

第4章	薄膜や接合の作製・加工・評価法	40
4.1	試料の作製に関する各プロセス	40
4.1.1	薄膜作製（真空蒸着）	40
4.1.2	薄膜作製（PLD 法）	40
4.1.3	フォトリソグラフィ技術	43
4.1.4	ドライエッチング（Ar イオンミリング）	45
4.1.5	超伝導体薄膜・接合作製加工装置	47
4.2	ランプエッジ型接合の作製	49
4.2.1	ランプエッジ型接合の構造	49
4.2.2	一般的なランプエッジ型接合の作製プロセス	49
4.3	試料の評価	50
4.3.1	各種測定に用いる装置	50
4.3.2	試料の電気抵抗の温度依存性（ R - T 特性）	51
4.3.3	電流－電圧特性（ I - V 特性）	52
4.3.4	微分コンダクタンス－電圧特性（ dI/dV - V 特性）	52
4.3.5	X 線による高温超伝導体薄膜の結晶成長の評価	52
4.3.6	原子間力顕微鏡（AFM）観察	53
	参考文献	54
第5章	作製した薄膜の特性	55
5.1	銅酸化物超伝導体薄膜の評価	55
5.1.1	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi-2212) 薄膜	56
5.1.2	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) 薄膜	62
5.1.3	$\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ (NCCO) 薄膜	64
5.1.4	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSCO) 薄膜	74
5.2	常伝導金属薄膜・金属超伝導体薄膜の評価	75
5.2.1	対電極となる金属の選定	75
5.2.2	Au 薄膜の作製と評価	75
5.2.3	金属系超伝導体薄膜の作製と評価	79
	参考文献	81
第6章	「銅酸化物超伝導体/銅酸化物超伝導体」型ヘテロ接合の作製と特性	82
6.1	材料となる銅酸化物超伝導体の特徴	82
6.1.1	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 薄膜	82
6.1.2	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜	84
6.2	銅酸化物超伝導体ジョセフソン接合の物理に関する諸々の研究	85
6.3	YBCO/Bi-2212 接合の作製プロセス	86
6.4	高温超伝導体ランプエッジ型ヘテロ接合の特性	89
6.4.1	準粒子トンネル接合	89

6.4.2	Andreev 反射の影響を大きく受けた接合	97
6.4.3	有限の I_C を持つ接合	99
	参考文献	102
第 7 章	「銅酸化物超伝導体/金属」型ヘテロ接合の作製と特性	103
7.1	材料となる酸化物超伝導体の特徴	103
7.1.1	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 薄膜	103
7.1.2	$\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ 薄膜	103
7.1.3	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 薄膜	106
7.2	US/N 型接合におけるトンネリング研究の展開	107
7.3	Bi-2212/Au 接合の作製プロセス	108
7.3.1	メタルマスクを用いたプロセス	108
7.3.2	接合のための Bi-2212 薄膜作製プロセス	109
7.3.3	界面でのコンタクトを改善させるプロセス	111
7.4	Bi-2212/Au 接合の再現性・均一性	114
7.5	Bi-2212/Au トンネル接合のコンダクタンス特性	115
7.5.1	接合ラインの精度とコンダクタンス	115
7.6	LSCO 接合のコンダクタンス特性	121
7.6.1	主な作製プロセス	121
7.6.2	ZBCP の温度依存性	122
7.7	NCCO/Au 接合作製プロセス・コンダクタンス特性	124
7.7.1	接合プロセスにおける NCCO 薄膜の超伝導性劣化への耐性	124
7.7.2	NCCO/Au 接合の特性	126
	参考文献	128
第 8 章	本研究の結論	129
付 録 A	研究業績	135

第1章 序論

1.1 本研究の背景

銅酸化物高温超伝導体の発見がなされてから早十数年が経過しようとしているが、その超伝導発現機構をはじめ、擬ギャップの問題、ペアリング対称性など、その多くの特異な物性についていまだ明らかになっていない部分がある。そのため、発見から現在に至るまで多くの研究者が、その物性について理論的側面・実験的側面から様々な研究を重ねてきた。特に、物性物理の実験分野では、様々な種類の超伝導体についての物性研究がなされ、その一方で工学的な分野では、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (=YBCO)等を用いてのジョセフソン接合作製を試みるなど、実用を視野に入れた研究がなされてきた。

完全に決め付けることはできないが、物性物理の分野ではその基礎物性を中心に、工学的分野では素子・薄膜・線材等の応用面を中心に、研究が進められてきたという傾向はある。基礎物性においては、当然といえば当然であるが、その目的のために単結晶やバルクが用いられてきた。それによって、多くのことが判明し、酸化物超伝導体の研究の進展に大変貢献しているのだが、その一方で薄膜や接合を用いた研究は少ない(特に日本において)。理由としては、再現性や作製の難しさといった問題が挙げられると思う。反対に、薄膜・素子作製などの応用の分野の研究では、酸化物超伝導体("US"=Unconventional Superconductor)の特異な物理をあまり考慮せず、従来の金属系超伝導体と同様な扱いをしてしまうケースもしばしば見受けられる。

将来的に実用的なことも含めて考えると、バルク・単結晶のみならず、接合素子の物理に関する実験は非常に重要だが、絶対数としてはまだ少ないといえる。また、接合の物理は、物理学としても、バルク・単結晶のそれとは違った興味深いトピックスも内包している。その代表的な例が超伝導接合の界面である。詳しく言えば、マクロな超伝導位相に対して sensitive にトンネル接合のコンダクタンスが反応するという特徴である。特に、異方的な超伝導パラメータを持つ場合などでは、ゼロバイアスコンダクタンスピーク(「ZBCP」= Zero Bias Conductance Peak)と呼ばれるゼロ電圧異常が現れ、この現象は従来の金属系超伝導接合で用いたような古典的概念では説明できないものである。また接合は、近接効果に代表されるように、超伝導それ自体のみならず、つながる相手によって接合界面の状態密度が変化するなど、特有な性質も持っている。

位相に敏感であるという特徴は、問題を複雑にし、研究者の中には、酸化物高

高温超伝導体の異方性を取り上げ、「憎き d -wave」と言う者もいる。確かに、金属系超伝導によるジョセフソン接合が再現性良く高品質な状態で作製されている現在、冷凍機の発達も手伝って、高温超伝導体による「従来の」ジョセフソン接合実現の意義は薄れているといえる。ただ逆に、“ π -junction”などの異方的な位相変化を利用した接合については、酸化物超伝導体特有なものであり、量子コンピュータなど提案される応用例を見ても、実現する意義が十分あるものになっている。そこで、本研究では、それらの事項を見据えた上で、酸化物超伝導体接合系の界面と酸化物超伝導体の異方性(ペアリング対称性)の関係を検証するべく、様々な酸化物超伝導体でトンネル接合を作製し、それらのコンダクタンス特性を調べた。また、接合の実験では、ただ闇雲に作製しても再現性の良いものは得にくく、接合の品質が一番のネックになってくるので、薄膜の品質や接合プロセスの最適化には深い注意を払って実験を行った。

1.2 本論文の構成

本研究は、様々な酸化物超伝導体薄膜を用いて接合を作製し、接合界面と酸化物超伝導体の異方性(ペアリング対称性)の関係を検証することを大きな目的とした。先に述べたように、異方的超伝導体の接合界面は非常に sensitive で、界面のモロロジーがその特性に大きな影響を与えてしまいかねない。そのため、界面や薄膜の状態・特性やその再現性を良く見極めた上で接合の実験をしないと、本来と異なる不適当な結論を導き出してしまう恐れが十分にある。本研究では、そのような危険性を認識し、単に作製した接合の特性についてだけではなく、接合ラインの精度による特性の変化を観測したり、あるいは接合幅と接合コンダクタンスの関係から均一性の議論を行ったりするなど、接合の諸性質がトンネル効果にどのような影響を与えうるかについても議論を行っている。また、1つだけでなく、いくつかの銅酸化物超伝導体を用いて接合作製を試みているので、それらをまとめて比較検討することができた。今回使用した酸化物超伝導体は YBCO, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (=Bi-2212), $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (=LSCO), $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (=NCCO) といったようにホールドーピングから電子ドーピング超伝導体まで多岐にわたる。これらの薄膜をできるだけ接合作製に適した形で最適化するというのも、目的の1つである。これらの薄膜の最適化実現は、さらに接合のレパートリーを拡げることにつながり、今後の基礎物性・応用のどちらの研究発展にも大きな貢献をする。

多くのパターンの試料について、1つのまとまった研究として作製・測定を行っていて、統一的で比較しやすいというのが本研究の特色といえる。これだけの酸化物超伝導体薄膜の作製について最適化をし、適当なプロセスを見つけ出して、接合作製・測定を行った例は極めて少ない。以下に、各章での概要を述べておく。

第1章

本章である。本研究の背景や本論文の目的・構成について述べている。

第2章

ここでは、BCS ハミルトニアンなど、基本的かつ最低限の超伝導に関する理論について述べる。トンネル効果の一般論やギャップ方程式、準粒子描像についてが、本研究と深く関連する事項である。

第3章

第3章では、より具体的に本研究に即した理論、異方的超伝導体接合系の理論を展開する。ここで重要なのは、BdG 方程式と、その解から導かれるゼロエネルギー状態という一種の共鳴状態の存在である。ここで、異方的超伝導体接合系のトンネリングコンダクタンスが位相に敏感になりうることや、ペアリング対称性が密接に関連しうることが理解できる。

第4章

第4章では、薄膜や接合を作製する際の蒸着方法や用いた装置、そのプロセスについて詳しく述べている。さらに、作製した試料について、その評価方法や測定手法について記述している。以上が、本研究を行うための準備段階といえる。

第5章

第5章では、本研究で作製した薄膜について焦点を絞って、薄膜の作製プロセスからその特性評価まで、詳細に述べている。接合作製において、薄膜作製という分野は再現性良く同程度の質のものができることが強く望まれるので、細かく記述しているのである。またここで質というのは、接合作製の観点から言って大きく2つに分けられる。高い超伝導性(超伝導転移温度・臨界電流密度とその劣化に対する耐性)と滑らかな表面性(パーティクル量、グレインサイズなど)である。とりあえず薄膜単体でどの程度の質のものが作製できるかを確認している意味もあるので、Bi-2212 薄膜のように、後の章でより接合に即した薄膜作製プロセスに変更しているケースもある。

第6章

第6章でいよいよ接合の作製・特性について述べる。この章では、異種銅酸化物超伝導体接合 (YBCO/Bi-2212 接合) について実験結果を報告する。作製プロセスが複雑なので、やや詳しく書いてある。これらの接合のコンダクタンス特性はいくつかのパターンが見られ、それぞれについて第3章で述べた理論を本研究用アレンジして解析を行い、ペアリング対称性について言及している。また、ジョセフソン効果も見られたので、それについても考察を与えている。

第7章

ここでは、前章とは違い、銅酸化物超伝導体/金属接合について、その作製と特性について述べている。銅酸化物超伝導体については、Bi-2212, LSCO, NCCO 接合の3種類について作製・特性測定を行った。ここで重要なのは銅酸化物超伝導体と金属との電氣的コンタクトをいかに良くするかである。特に何も処置をせずに、順番に薄膜を蒸着するだけでは、接合抵抗が高くなってしまうので、まず改善プロセスについて述べている。その後、トンネリングコンダクタンス特性を中心に測定を行い、やはり第3章で述べた理論を生かして、ペアリング対称性との関連について考察している。

第8章

最後に、第8章で本研究の総括を行う。

第2章 超伝導の一般論

2.1 超伝導の基本的性質

2.1.1 完全導電性とマイスナー効果

超伝導は発見されてからまだ100年を経ている。最初の超伝導は、1911年に発見された。Kamerlingh Onnes は比較的高純度な Hg 試料が $T_c = 4.2\text{K}$ において電気抵抗が0になるという結果（完全導電性）を得た（ T_c は超伝導転移温度）[1]。

$$\rho = 0 \quad (2.1)$$

また、Onnes は電流密度がある値以上になると超伝導が壊れること（臨界電流密度 J_c の存在）、磁場を印加したときもある値以上で超伝導が壊れること（臨界磁場 H_c の存在）を見出した。

さらに、超伝導体は外部磁場が弱ければ、磁場を内部に通さないという性質を持っている。この効果はマイスナー効果（完全反磁性）と呼ばれ、1933年に Meissner と Ochsenfeld によって、Sn と Pb を用いた実験で発見された [2]。転移温度 T_c 以上での印加磁場の有無によらず、 T_c 以下の超伝導状態では超伝導体から磁場が排除されてしまうので、超伝導体内部では

$$\mathbf{B} = 0 \quad (2.2)$$

が成り立つことになる。この効果は、先の完全導電性（ $\rho = 0$ ）からは導けず、 $\rho = 0$ とは独立な基本的性質である。

2.1.2 第1種超伝導体と第2種超伝導体

外部磁場 H を強くしていくと、超伝導状態が壊れて常伝導状態になるが、このとき超伝導状態の壊れ方が大きく分けて2種類ある。1つは、ある熱力学的臨界磁場 H_c を境にマイスナー状態から一気に常伝導状態に転移して磁場が入ってしまうもので、このような超伝導物質は第1種超伝導体と呼ばれ、Pb, Sn, Al など純粋な超伝導単体金属の多くはこの種類に属する。それに対して、熱力学的臨界磁場 H_c よりも小さい下部臨界磁場 H_{c1} から徐々に超伝導体内に磁場が侵入し始め、 H_c よりも高い上部臨界磁場 H_{c2} で反磁性が完全に消失するまで、混合状態（渦

糸状態)として超伝導状態を維持する種類も存在する。この種の超伝導体は第2種超伝導体と呼ばれ、多くの合金・化合物が、単体金属ではNb, V, Tcがこれに属する。また、銅酸化物高温超伝導体も第2種高温超伝導体である。本研究に関連する” π -junction”は、磁場分布がその物性を調べる上で鍵となるので、SSM観測を行う際には第2種の方が好ましいと考えられる。

2.1.3 磁束の量子化

超伝導リングに超伝導電流 $I_S(j_S)$ が流れている状態では、リング内には循環電流のつくる磁場が存在する。その磁場を面積分すると超伝導体に取り囲まれた中空部を貫く磁束 $\Phi = LI_S$ が求まる (L はリングの自己インダクタンス)。このとき、内部の磁束はある小さな普遍量 Φ_0 で量子化される。この磁束の量子化は、1950年にLondonによって予言された。London兄弟は、電磁気学的立場から超伝導の性質を考察してマイスナー効果の物理的意味を明らかにした [3] [4]。

実際に1961年、磁束の量子化の実験的検証がなされた。実験で得られた磁束量子 Φ_0 の値は、 $2.07 \times 10^{-15} \text{ Wb}$ であった。この値は、Planck定数を h 、素電荷 e とすると、 h/e ではなく $h/2e$ に対応していることが分かった。

$$\Phi_0 = \frac{h}{2e} = 2.07 \times 10^{-15} \text{ Wb} \quad (2.3)$$

このことは、超伝導電流を担う粒子の電荷が e ではなく $2e$ であることを示しており、超伝導状態では電子が対を形成しているという事実の重要な証拠になっている。磁束の量子化は、超伝導体で囲まれた空間を貫く磁束は Φ_0 以上小さく分割できないことを意味している。このため、第2種超伝導体の混合状態でみられる磁場の侵入も、磁束 Φ_0 を単位として起きている。実際に超伝導体をSQUID顕微鏡 [5] [6] で観察すると、トラップされた磁束が Φ_0 に量子化されて観測できる。

2.1.4 超伝導トンネル効果の一般論

超伝導接合におけるトンネル電流

2つの電極 (常伝導金属または超伝導体) が非常に薄い絶縁体を挟んでいるような場合、電子 (または準粒子) は量子力学的なトンネル効果によって絶縁体を通り抜けることができる。その結果、トンネル電流が流れることになる。電極2に正電圧 V を加えた場合、電極1と2の化学ポテンシャル ($T = 0$ ではフェルミエネルギーと等価) 間に電極1の $\mathbf{k}_1$ 状態にあった電子 (準粒子) が電極2の $\mathbf{k}_2$ 状態へトンネルする単位時間あたりの遷移確率は、黄金則 (the Golden rule) により、

$$w(1 \rightarrow 2) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle 2 | \mathcal{H}_T | 1 \rangle|^2 N_2(E) \quad (2.4)$$

で与えられる。 $\mathcal{H}_T$ はトンネル過程を記述するハミルトニアン, $N_2(E)$ は電極 2 の状態密度, $E = E_2 - E_F = E_1 - E_F + eV$ である。 $\langle 2|\mathcal{H}_T|1\rangle = T_{21}$ とおくと, 着目している電子遷移による 1 から 2 への電流密度は, 接合面積を A として,

$$J = \frac{2\pi e}{\hbar A} |T_{21}|^2 N_2(E) \quad (2.5)$$

と表せる。よって 1 から 2 への電子流はフェルミ分布関数を考慮して,

$$F_{12} = \frac{4\pi}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} |T_{21}|^2 N_1(E - eV) N_2(E) f(E - eV) [1 - f(E)] dE \quad (2.6)$$

となり, 逆に 2 から 1 への電子流は,

$$F_{21} = \frac{4\pi}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} |T_{12}|^2 N_1(E - eV) N_2(E) f(E) [1 - f(E - eV)] dE \quad (2.7)$$

となるので, 2 式の差をとり, $|T_{21}|^2 = |T_{12}|^2 = |\mathcal{T}|^2$ のようにフェルミ面での値で近似すると, 2 から 1 への全電流は次のようになる。

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} |\mathcal{T}|^2 \int_{-\infty}^{\infty} N_1(E - eV) N_2(E) [f(E - eV) - f(E)] dE \quad (2.8)$$

この式は常伝導-超伝導接合系でも, 超伝導-超伝導接合でも, s -wave あるいはバリアが十分高いときには適用できる。ただしバリアが高いときでも, 状態密度として意味を持つのはバルクの状態密度ではなく, 界面の局所状態密度であることに注意する (s -wave, 回転していない $d_{x^2-y^2}$ -wave のときは, 局所状態密度はバルクの状態密度に一致する)。

しかしこの公式は, 後に述べるように, $d_{x^2-y^2}$ -wave などのペアポテンシャルの符号が反転するような対称性を持つ超伝導体の接合系では一般には成立しない。なぜなら, この式ではペアポテンシャルの位相の効果がまったく取り入れられていないからである (振幅のみを考慮している)。この効果は接合のバリアがある程度低いと顕著に表れてくる可能性がある。このことは, ZBCP (ゼロコンダクタンスピーク) の問題と関連する。

ジョセフソン接合

電子の波動性が巨視的スケールで出現した状態が超伝導状態であることを, 最も劇的に示したのがジョセフソン効果 (Josephson effect) である [7]。1962 年, 当時大学院生であった Josephson は超伝導トンネル効果の理論的研究を行い, 次のような結論を得た。

(1) 直流ジョセフソン効果

超伝導体 1 (位相 θ_1) と超伝導体 2 (位相 θ_2) のトンネル接合には, 電圧 0

で Cooper 対のトンネル電流（電流密度を J_S とする）が流れ、その大きさは2つの超伝導体の位相差（ $\phi = \theta_2 - \theta_1$ ）に依存する。

(2) 交流ジョセフソン効果

直流電圧 V がかかっている状態では、 V に比例する周波数の交流電流が流れる。

ジョセフソン効果の基本式（Josephson equation）は次の2式である。

$$J_S = J_C \sin \phi \quad (2.9)$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{2eV}{\hbar} \quad (2.10)$$

よって、これらの式から、 J_S と V の関係が得られる。

まず、 $V = 0$ では $\phi = \phi_0$ となり、 $-|J_C|$ から $|J_C|$ までの直流電流が流れる（つまり、電流源からトンネル接合に $-|J_C| < J < |J_C|$ の電流を流すことにより、接合の両側の2つの超伝導体の位相差を制御していると見ることができる）。

次に、 $V = \text{const.}$ の場合、

$$\begin{aligned} J_S &= J_C \sin \left(\frac{2eV}{\hbar} t + \phi_0 \right) \\ &= J_C \sin (2\pi f_J t + \phi_0) \end{aligned} \quad (2.11)$$

$$f_J = \frac{2eV}{\hbar} = 483.60 \text{ MHz}/\mu\text{V} \quad (2.12)$$

となり、ジョセフソン周波数 f_J で振動する交流電流が流れることがわかる。

また、 V に交流電圧が加わった場合は、電流-電圧特性（ I - V 特性）において、交流電圧の周波数 f に対応した次式の電圧値になったときにシャピロステップ（Shapiro step）とよばれる電流ステップ構造が見られる [8]。

$$V_{\text{Shapiro}} = n \frac{\hbar f}{2e} = n \Phi_0 f \quad (n \text{ は整数}) \quad (2.13)$$

2.2 BCS 理論

ここでは、BCS 理論について述べる。BCS 理論というと、酸化物超伝導体においては全く通用しないものと思われがちだが、必ずしもそうではない。ここで登場する「ペアポテンシャル」などは、超伝導体において共通の重要な概念であり、本研究にも関連する事項であるので、ややページを割いて説明する。重要なことは、いわゆる BCS 超伝導体は等方的な電子間引力相互作用なのに対して、異方的な引力相互作用の場合を考えることである。そのため、ここでは一般的な BCS 理論とは違って、なるべく運動量 $\mathbf{k}$ を残したまま記述するようにした。

2.2.1 Cooper 対（電子対）の発見

Cooper は Fermi 面上の 2 個の電子の間に引力が働くとき、それがどんなに小さくても全系のエネルギーが下がり、Fermi 球が不安定になることを示した。この議論は、Fermi 面は堅固だとして追加された 2 つの電子を特に取り出しそのみに注目していて、他にたくさんあるはずの 2 つの電子対を考慮していないという点で、不完全ではある。しかし、この概念は本質を明らかにしていて、超伝導理論を構築する際の重要な手がかりとなった。

電子間引力相互作用の機構として、金属系超伝導体の場合、フォノン（格子振動）を媒介とした実効的な電子間引力相互作用があるが、銅酸化物高温超伝導体や重い電子系超伝導体では、フォノンによる引力機構では説明できず（同位体実験）、フォノン以外にも電子間引力を引き起こす機構はいくつか提案されている。例えば、「電气的分極」を励起として利用する可能性 [9] や、「スピン揺らぎ」を利用する可能性 [10] などである。後者の場合は、液体 ^3He においてそれを支持する実験事実がある。また、銅酸化物高温超伝導体や重い電子系超伝導体でも有力視されている。だが、いずれも確定的なものとは言えない。

Cooper 対の密度

Cooper 対の広がり $\Delta|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \approx 1\mu\text{m}$ 程度というかなり大きな値である。一方、低温 $T \ll T_c$ における対の密度は $n \approx 10\text{nm}^{-3} = 10^{10}\mu\text{m}^{-3}$ なので、1 つの対が占める領域の中に他の対が 10^{10} 個程度も存在していることになる。それゆえ、平均場近似を行う妥当性は十分にある [11]。

2.2.2 BCS 理論におけるハミルトニアン

BCS 理論の概要を説明する [12]。金属超伝導体においては、電子間相互作用はフォノンを媒介としているために等方的となる。そのため、相互作用について $\mathbf{k}$ 依存性を排除して記述されがちである。しかし、本研究が $\mathbf{k}$ 依存性を持つとされ

る銅酸化物高温超伝導体を用いたものであるので、singlet 対を仮定しつつも、あえてなるべく $\mathbf{k}$ 依存性を落とさないより一般的な議論で記述しておくことにする。(p-wave のような triplet 対を仮定した場合では後に述べるように電子間相互作用の対称性が悪くなるため、よりややこしくなる。)

対ハミルトニアン

エネルギーバンド $\varepsilon(\mathbf{k})$ をもつ電子間で引力相互作用があり、その相互作用項が $V(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ で与えられるような場合を考える。先述のように電子対の全運動量が0のときのみを考慮するとハミルトニアンは、

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}' \quad (2.14)$$

$$= \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon(\mathbf{k}) a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\sigma\sigma'} V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{-\mathbf{k}\sigma'}^\dagger a_{-\mathbf{k}'\sigma'} a_{\mathbf{k}'\sigma} \quad (2.15)$$

となる。ただし、 $a^\dagger, a$ は電子の生成・消滅演算子である。様々な電子間相互作用の中で、スピンの向きが互いに逆な場合のみ ($S = 0$: singlet 対のみ) 相互作用を残すとする、スピンについての和が単純に2倍とみなせて、

$$\mathcal{H}' = \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}\downarrow} a_{\mathbf{k}\uparrow} \quad (2.16)$$

と書ける。

平均場ハミルトニアンとペアポテンシャルの導入

ここで平均場近似を取り入れて演算子を2つに減らす (平均場近似の妥当性は前節で述べた)。ここで、 $a^\dagger a^\dagger a a \rightarrow \langle a^\dagger a \rangle a^\dagger a$ のような平均場の項は、通常の電子散乱過程を表し、超伝導性に対する寄与を持たず対形成に無関係である。そこで、他のハミルトニアン項に含め、準粒子の性質に繰り込んでしまうものとする、超伝導性に寄与する項としての平均場ハミルトニアンは、

$$\begin{aligned} \mathcal{H}'_{\text{MF}} &= \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \left[\langle a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \rangle + \left\{ a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger - \langle a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \rangle \right\} \right] \\ &\quad \times \left[\langle a_{-\mathbf{k}'\downarrow} a_{\mathbf{k}'\uparrow} \rangle + \left\{ a_{-\mathbf{k}'\downarrow} a_{\mathbf{k}'\uparrow} - \langle a_{-\mathbf{k}'\downarrow} a_{\mathbf{k}'\uparrow} \rangle \right\} \right] \\ &\simeq - \sum_{\mathbf{k}} \left[\Delta(\mathbf{k}) a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger + \Delta^*(\mathbf{k}) a_{-\mathbf{k}\downarrow} a_{\mathbf{k}\uparrow} \right] + \sum_{\mathbf{k}} \Delta(\mathbf{k}) \langle a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \rangle \quad (2.17) \end{aligned}$$

となる。途中で、singlet 対であることによる相互作用の対称性 $V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = V(\mathbf{k}', \mathbf{k})^*$ を用いた。また、第1式の $\{\dots\dots\}$ どちらの積を無視した (揺らぎを無視した)。上式で現れた

$$\Delta(\mathbf{k}) \equiv - \sum_{\mathbf{k}'} V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \langle a_{-\mathbf{k}'\downarrow} a_{\mathbf{k}'\uparrow} \rangle \quad (2.18)$$

は**ペアポテンシャル**（超伝導ギャップに対応）と呼ばれるもので、一般に複素数である。ここで導入した $\langle aa \rangle, \langle a^\dagger a^\dagger \rangle$ のような消滅（生成）演算子同士の積の平均値は、異常平均と呼ばれ、粒子数が確定した状態では必ず 0 になる量である。もちろんその場合には、ペアポテンシャルは意味を持たない。しかし、上に示した平均場ハミルトニアン $\mathcal{H}'_{\text{MF}}$ もまた粒子数保存則を破っており（ゲージ不変性を壊しており）、電子対を生成する項と消滅させる項を持つ。それゆえこのハミルトニアンにおいては $\langle aa \rangle, \langle a^\dagger a^\dagger \rangle$ のような平均値は 0 でなくてもよくなる。このように、「0 でない異常平均を持つ」ことは超伝導状態の基本的な特徴であるといえる。

大正準集合におけるハミルトニアン

粒子数が不定なケースを考えているので、大正準集合を用いて考える必要がある。

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H} &= \mathcal{H}_{\text{MF}} - \mu \mathcal{N} \\
 &= \sum_{\mathbf{k}\sigma} [\varepsilon(\mathbf{k}) - \mu] a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}\sigma} - \sum_{\mathbf{k}} \left[\Delta(\mathbf{k}) a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger + \Delta^*(\mathbf{k}) a_{-\mathbf{k}\downarrow} a_{\mathbf{k}\uparrow} \right] + \sum_{\mathbf{k}} \Delta(\mathbf{k}) \langle a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \rangle \\
 &= \sum_{\mathbf{k}} \left(a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}\downarrow} \right) \begin{pmatrix} \xi(\mathbf{k}) & -\Delta(\mathbf{k}) \\ -\Delta^*(\mathbf{k}) & -\xi(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \\ a_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} + E_{\text{S}} \quad (E_{\text{S}} = \text{const.}) \quad (2.19)
 \end{aligned}$$

となる。ただし、 $\xi(\mathbf{k})$ は化学ポテンシャル μ からのエネルギー

$$\xi(\mathbf{k}) = \varepsilon(\mathbf{k}) - \mu \quad (2.20)$$

で定義される量である。低温では、フェルミエネルギー ε_F から測ったエネルギーとみることができる。

ハミルトニアンの対角化（Bogoliubov 変換による準粒子の決定）

行列表示を見て理解できるとおり、電子、ホール ($a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger, a_{\mathbf{k}\sigma}$) はこのハミルトニアンの下では基本粒子ではない。そこで、行列を対角化して、**自由粒子として扱える基本粒子**（これを「準粒子」とよぶ）を見つける。対角化すると、

$$\begin{pmatrix} \xi(\mathbf{k}) & -\Delta(\mathbf{k}) \\ -\Delta^*(\mathbf{k}) & -\xi(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \mapsto \begin{pmatrix} E(\mathbf{k}) & 0 \\ 0 & -E(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \quad (2.21)$$

となる。ここで、

$$E(\mathbf{k}) \equiv \sqrt{\xi(\mathbf{k})^2 + |\Delta(\mathbf{k})|^2} \quad (2.22)$$

$$u(\mathbf{k}) \equiv \sqrt{\frac{E(\mathbf{k}) + \xi(\mathbf{k})}{2E(\mathbf{k})}}, v(\mathbf{k}) \equiv \sqrt{\frac{E(\mathbf{k}) - \xi(\mathbf{k})}{2E(\mathbf{k})}} \quad (2.23)$$

である。このとき、基底も変換されて、

$$\left\{ \begin{array}{l} \begin{pmatrix} a_{\mathbf{k}\uparrow} \\ a_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} \mapsto \begin{pmatrix} \alpha_{\mathbf{k}\uparrow} \\ \alpha_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u(\mathbf{k}) & -v(\mathbf{k})e^{i\arg\Delta(\mathbf{k})} \\ v(\mathbf{k})e^{-i\arg\Delta(\mathbf{k})} & u(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{\mathbf{k}\uparrow} \\ a_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \\ a_{-\mathbf{k}\downarrow} \end{pmatrix} \mapsto \begin{pmatrix} \alpha_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \\ \alpha_{-\mathbf{k}\downarrow} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u(\mathbf{k}) & -v(\mathbf{k})e^{-i\arg\Delta(\mathbf{k})} \\ v(\mathbf{k})e^{i\arg\Delta(\mathbf{k})} & u(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \\ a_{-\mathbf{k}\downarrow} \end{pmatrix} \end{array} \right. \quad (2.24)$$

となる。この変換は Bogoliubov 変換と呼ばれ、これにより変換された粒子 $\alpha, \alpha^\dagger$ が準粒子である。超伝導を扱う場合における準粒子というのは通常このことを指す。準粒子は、仮想フェルミ粒子と捉えることができ、イメージとしては**ある部分は電子、残りはホール**といえよいのだろうか、とらえづらい粒子である。準粒子の電荷は、素電荷の整数倍ではなく、次のように与えられる。

$$q(\mathbf{k}) = |u(\mathbf{k})|^2 \cdot e + |v(\mathbf{k})|^2 \cdot (-e) \quad (2.25)$$

準粒子の生成・消滅によって質量保存則や電荷保存則が冒されているように見えるかもしれないが、準粒子の生成・消滅に伴う質量・電荷の過不足は、凝縮している電子対とのやり取りから生じるもので、これらの保存則を破るものではない。さて、この Bogoliubov 変換を行うと、ハミルトニアンは次のようになる。

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= E_s + \sum_{\mathbf{k}} (\alpha_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \alpha_{-\mathbf{k}\downarrow}) \begin{pmatrix} E(\mathbf{k}) & 0 \\ 0 & -E(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_{\mathbf{k}\uparrow} \\ \alpha_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} \\ &= E_s + \sum_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) (\alpha_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \alpha_{\mathbf{k}\uparrow} + \alpha_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \alpha_{-\mathbf{k}\downarrow}) \end{aligned} \quad (2.26)$$

この式からわかるように、 E_s が超伝導体の基底状態のエネルギーで、残りの部分が準粒子の項となっていて、基底状態からの素励起を記述している。結局、準粒子は、**系のエネルギー素励起に対応する仮想フェルミ粒子**と捉えることができる。それゆえ、 $E(\mathbf{k})$ は素励起のエネルギー、すなわち準粒子のエネルギーと見ることができる。そこで、準粒子の分散関係を図 2.1 に示す。

2.2.3 ギャップ方程式

前節で導入したペアポテンシャル $\Delta(\mathbf{k})$ は、秩序パラメータとも呼ばれ、超伝導エネルギーギャップに対応する重要な物理量である。ここでは、前節の式からギャップ方程式を導き、解を求めるのが比較的容易な引力相互作用が等方的な s -wave 超伝導体について議論する。

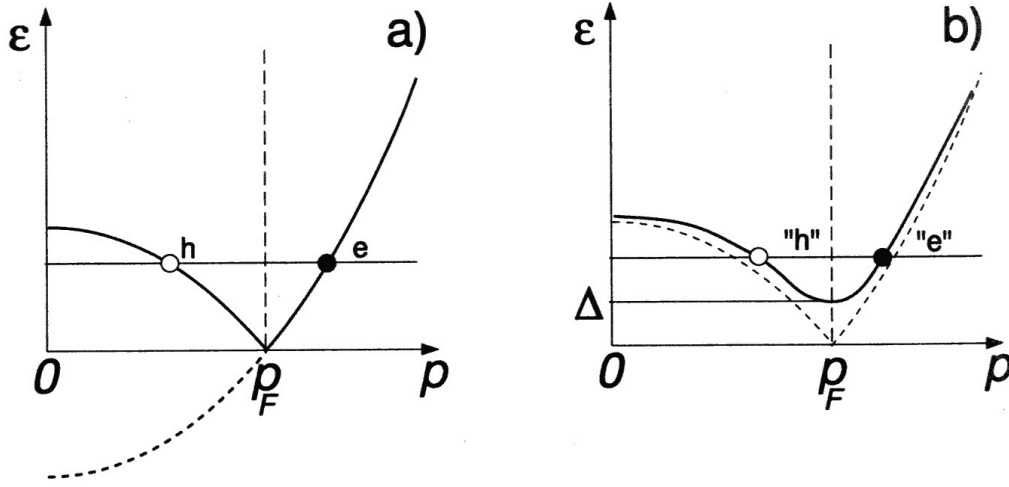


図 2.1: 分散関係 a) 常伝導金属の電子とホール分散関係 b) 超伝導体の電子的準粒子とホールの準粒子の分散関係

ギャップ方程式の導出

ペアポテンシャル $\Delta(\mathbf{k})$ を定義した式において、同様に Bogoliubov 変換を施すと、

$$\begin{aligned} \Delta(\mathbf{k}) = & - \sum_{\mathbf{k}'} V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \left[u(\mathbf{k}) v(\mathbf{k}') e^{i \arg \Delta(\mathbf{k})} \left\{ \langle \alpha_{-\mathbf{k}'\downarrow} \alpha_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \rangle - \langle \alpha_{\mathbf{k}'\uparrow}^\dagger \alpha_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle \right\} \right. \\ & \left. + u(\mathbf{k})^2 \langle \alpha_{-\mathbf{k}'\downarrow} \alpha_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle - v(\mathbf{k})^2 e^{2i \arg \Delta(\mathbf{k})} \langle \alpha_{\mathbf{k}'\uparrow}^\dagger \alpha_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \rangle \right] \quad (2.27) \end{aligned}$$

となる。準粒子はフェルミ粒子であるので、 $\langle \alpha^\dagger \alpha \rangle$ はフェルミ統計に従う。また準粒子の異常平均は 0 であるので（0 でないのは電子の異常平均である），

$$\begin{aligned} \Delta(\mathbf{k}) &= - \sum_{\mathbf{k}'} V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \frac{\Delta(\mathbf{k}')}{2E(\mathbf{k}')} [1 - 2f(E(\mathbf{k}'))] \\ &= - \sum_{\mathbf{k}'} V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \frac{\Delta(\mathbf{k}')}{2E(\mathbf{k}')} \tanh \left(\frac{1}{2} \beta E(\mathbf{k}') \right) \quad (2.28) \end{aligned}$$

と表せる。ここで f はフェルミ分布関数 $f(x) = 1/(e^{\beta x} + 1)$ とした（準粒子は生成消滅するので熱平衡状態では化学ポテンシャルは 0 である）。この式を BCS の **ギャップ方程式** という。ここから、例えば s -wave 超伝導体のギャップ温度依存性が数値的に求めることができ、図 2.2 のようになる。この依存性は、本研究のデータ解析・考察の際に用いられている [13]。

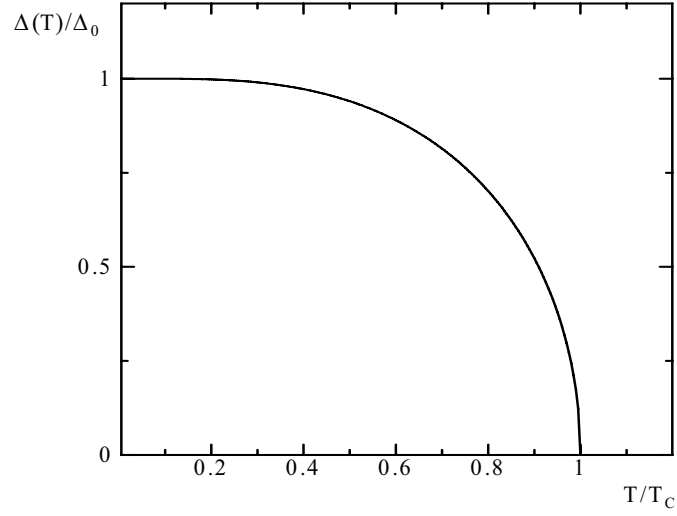


図 2.2: 超伝導ギャップの温度依存性

2.2.4 BCS 波動関数と準粒子描像

BCS 基底状態

対角化されたハミルトニアンを見ると，系は個々のエネルギーが $E(\mathbf{k})$ のフェルミ粒子で構成される自由粒子系として扱えるので準粒子がまったく存在しない，「準粒子に関する真空」が系の基底状態である。基底状態を $|\Phi_g\rangle$ とすると，定義により $a_{\mathbf{k}\uparrow}|\Phi_g\rangle = a_{-\mathbf{k}\downarrow}|\Phi_g\rangle = 0$ ，つまり

$$[u(\mathbf{k})a_{\mathbf{k}\uparrow} - v(\mathbf{k})e^{i\arg\Delta(\mathbf{k})}a_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger]|\Phi_g\rangle = 0, \quad [u(\mathbf{k})a_{-\mathbf{k}\downarrow} + v(\mathbf{k})e^{i\arg\Delta(\mathbf{k})}a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger]|\Phi_g\rangle = 0 \quad (2.29)$$

とならなければならない。よって，電子数が 0 の「電子に関する真空」を $|0\rangle$ とすると $|\Phi_g\rangle$ は

$$|\Phi_g\rangle = \prod_{\mathbf{k}} \left(u(\mathbf{k}) + e^{i\arg\Delta(\mathbf{k})} v(\mathbf{k}) a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \right) |0\rangle \quad (2.30)$$

と表せる。これが BCS 基底状態の波動関数である。この波動関数は粒子数が揺らいでいるが，揺らぎの大きさは粒子数の大きい極限で無視できる。上式に示された波動関数 $|\Phi_g\rangle$ は BCS 理論の中で最も重要な結果といえる。

準粒子を作用させた励起状態

準粒子が 1 つ生成したときの状態関数の例を計算すると次のようになる。

$$a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger |\Phi_g\rangle = a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \prod_{l \neq \mathbf{k}} \left(u(l) + e^{i\arg\Delta(l)} v(l) a_{l\uparrow}^\dagger a_{-l\downarrow}^\dagger \right) |0\rangle \quad (2.31)$$

つまり, $\alpha_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger$ を BCS 基底状態に作用させると,

$$\left(u(\mathbf{k}) + e^{i \arg \Delta(\mathbf{k})} v(\mathbf{k}) a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger\right) \rightarrow a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \quad (2.32)$$

という因子の置き換えが生じる。

具体的には,

(i) $\xi(\mathbf{k}) > \hbar\omega_D$ (Fermi 面近傍を除く Fermi 球の外側領域) では, $u(\mathbf{k}) = 1$, $v(\mathbf{k}) = 0$ なので,

$$1 \rightarrow a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \quad (2.33)$$

となり, BCS 基底状態に $(\mathbf{k}\uparrow)$ の電子が 1 つ生成される。

(ii) $\xi(\mathbf{k}) < -\hbar\omega_D$ (Fermi 面近傍を除く Fermi 球の内側領域) では, $u(\mathbf{k}) = 0$, $v(\mathbf{k}) = 1$ なので,

$$e^{i \arg \Delta(\mathbf{k})} a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \rightarrow a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \quad (2.34)$$

より, BCS 基底状態から $(-\mathbf{k}\downarrow)$ の電子が 1 つ消滅 ($(\mathbf{k}\uparrow)$ のホールが 1 つ生成) される。

(iii) $\mathbf{k}$ が Fermi 面近傍にある場合は, $u(\mathbf{k}), v(\mathbf{k}) > 0$ なので, $\alpha_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger$ の作用は $(\mathbf{k}\uparrow)$ の電子の生成と $(-\mathbf{k}\downarrow)$ の電子の消滅 ($(\mathbf{k}\uparrow)$ のホールの生成) の効果が混合したものになる。

準粒子の状態密度

$\mathbf{k}$ についての和を積分になおすと,

$$\sum_{\mathbf{k}} \simeq \int d\xi D(\varepsilon + \xi) \simeq D_0 \int dE \frac{d\xi}{dE} \quad (2.35)$$

となるので, 常伝導状態での状態密度 D_0 で規格化された準粒子の状態密度 $N_{\mathbf{k}}(E)$ は次のように求まる。

$$N_{\mathbf{k}}(E) \equiv \left| \frac{d\xi}{dE} \right| = \frac{|E|}{\sqrt{E^2 - |\Delta(\mathbf{k})|^2}} \quad (2.36)$$

$\Delta(\mathbf{k})$ の $\mathbf{k}$ 依存性がない場合 (*s*-wave) の $N(E)$ を図 3.9 に示す。 $\Delta(\mathbf{k})$ が $\mathbf{k}$ に依存している場合でも, この式は超伝導体のバルクの状態密度としては正しい。しかし, トンネル接合や STM などの実験において超伝導体界面の局所状態密度を考える際にはこの式は不適当である。なぜなら, 後に述べるように超伝導体界面では, ペアポテンシャルの持つ位相の影響を受けやすい状況にあるからである。高温超伝導体トンネル接合においてしばしば観測されているゼロバイアスコンダクタンスピーク (ZBCP) も, このようなことに由来していると考えられる。

参考文献

- [1] H.Kamerlingh Onnes : Leiden Comm. 120b, 122b, 124c (1911)
- [2] W. Meissner and R. Ochsenfeld : Naturwissenschaften **21** 787 (1933)
- [3] F. London and H. London : Proc. Roy. Soc. **A149** 71 (1935)
- [4] F. London : *Superfluid*, Vol. **1** (Wiley, New York, 1950), reprinted by Dover Publications (1961)
- [5] T. Morooka, S. Nakayama, A. Odawara, and K. Chinone : Jpn. J. Appl. Phys. **38** L119 (1999)
- [6] 茅根一夫, 師岡利光, 中山哲: ”SQUID 顕微鏡の現状と応用について” 日本磁気学会 (2000)
- [7] B.D.Josephson : Phys.Letters **1** 251 (1962)
- [8] S.Shapiro : Phys. Rev. Lett. **11** 80 (1963)
- [9] W.A.Little : Phys. Rev. **134** A1416 (1964)
- [10] K. Miyake, S. Schmitt-Rink and C. M. Varma : Phys. Rev. B **34** 6554 (1986)
- [11] A.M. ザゴスキンの著, 樺沢宇紀 訳 「多体系の量子論」 シュプリンガー・フェアラーク東京
- [12] J.Bardeen, L.N.Cooper and J.R.Schrieffer : Phys.Rev. **108** 1175 (1957)
- [13] 御子柴 宣夫, 鈴木 克生: 「超伝導物理入門」 培風館

第3章 異方的超伝導接合系の理論

3.1 従来型超伝導体と非従来型超伝導体

3.1.1 Conventional Superconductor (従来型金属系超伝導体)

1911 年, Onnes が Hg の超伝導を発見して以来, T_c の最高記録は年を追うごとに少しずつ上昇していった。1973 年には, Nb_3Ge が $T_c=23K$ を記録した。しかしその後は, 長い間 T_c の上昇は見られず, 高温超伝導体の発見の時代に入っていた。

しかし, 2001 年に Akimitsu らによって, MgB_2 が $T_c=39K$ という今までの金属系超伝導体と比べてはるかに高い T_c をもつことが発見された [1]。高い T_c だが, 最近のトンネルスペクトル・NMR・比熱の測定結果によると, やはり金属系超伝導体と同様, s 波超伝導体であると見られている [2] [3] [4] (異方的 s 波超伝導体だと考えられている)。つまり, 現段階では, 金属系超伝導体はいくつかの修正を伴うものもあれ, ペアリング対称性は s -wave であると考えられるため, おしなべて従来型であり, 銅酸化物超伝導体の特異性とは対照的であるとして, "Conventional Superconductor" と呼ばれる。 s -wave では, 超伝導位相があらゆる運動量空間で同じになっているので, 本研究での phase sensitive な実験には, s -wave 超伝導体単体では影響を及ぼさない。

3.1.2 Unconventional Superconductor (銅酸化物超伝導体)

電気伝導性を示す酸化物は早い段階から知られており, 超伝導体についても, 酸化物高温超伝導体発見以前に $SrTiO_{3-\delta}$ ($T_c \sim 0.3K$), $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ ($T_c \sim 12K$) といったペロブスカイト構造を持ったものが見つかった [5]。

そして 1986 年, Bednorz と Müller によって $30K$ を超える La-Ba-Cu-O 系の高温超伝導体の発見が示唆された [6]。その年の 11 月には Tanaka らによって, 高温超伝導体の本体が $(La_{1-x}Ba_x)_2CuO_{4-\delta}$ (δ : 酸素欠損量) であることやマイスナー効果を示すことが確認され [7], これをきっかけとして翌年にかけていわゆる「高温超伝導フィーバー」が巻き起こり, 世界各地で研究が盛んに行われた。

この世界規模での集中的な研究は, 高温超伝導物質の探索・合成と物性について目覚ましい進展をもたらした。すでに 1987 年初頭には, T_c が $90K$ を超える画期的な銅酸化物高温超伝導体として $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ が Chu らによって発見されるに

至った [8]。その後も多くの類縁体が発見され、同年末から 1988 年初頭にかけては、いわゆる「Bi 系銅酸化物高温超伝導体」(例: $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ $T_C \sim 110\text{K}$)、「Tl 系銅酸化物高温超伝導体」(例: $\text{Tl}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ $T_C \sim 125\text{K}$)が発見され、 T_C の記録はこの期間、頻繁に塗り替えられた [9] [10]。しかしその後、 T_C は期待以上には伸びず、現在は常圧下では $\text{Hg}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ が $T_C \sim 134\text{K}$ を示しているのが最高とされている。

銅酸化物高温超伝導体は、孤立した CuO_2 面を持ち、そこでの Cu の有効価数が +2 より高くなった状態 (ホールドーピング) で高温超伝導が実現している。それに対し、1988 年には、Cu の有効価数が逆に +2 よりも低くなっている電子ドーピングによる高温超伝導が発現することが見出され [11]、 CuO_2 面でのキャリアのドーピング (ハーフフィリングからのずれ) が本質的なことが確認された。

このような点から類推されるように、高温超伝導の発現機構は、従来の金属系超伝導体の電子-フォノン相互作用で説明される発現機構とは異なるものと考えられている。実際に、従来の超伝導体では観測されなかったような実験結果も存在しており、フィーバーが一段落した感のある現在においても、応用のみならず物性としてもいまだ十分に魅力ある物質であるといえる。

3.2 銅酸化物超伝導体とペアポテンシャル対称性

銅酸化物高温超伝導体では、親物質がモット絶縁体であるため [12]、反強磁性相互作用 J が重要になる。 CuO_2 面では Cu イオン上のスピンの隣同士で反強磁性相互作用 $J \sim t^2/\Delta$ をおよぼしあっている。そこにホールをドーピングさせていくと、ホールはスピンと場所を交換しながら電荷を持って移動することになる。ホールは反強磁性相互作用を壊すため、それと J とがバランスするときに超伝導状態が出現することが示唆される。このとき、ペアポテンシャル対称性 (Cooper 対の波動関数対称性) は、従来の金属系超伝導体とは異なり、次式で表される $d_{x^2-y^2}$ -wave となる。

$$\Delta(\mathbf{k}) = \Delta_d(\cos k_x - \cos k_y) \quad (3.1)$$

ここで重要なのは、波数 $\mathbf{k}$ に依存していて、かつペアポテンシャルの符号が $\mathbf{k}$ によって反転することである。このことが後述するように、高温超伝導体の特異的な実験結果と関係してくる。

図 3.1 に $d_{x^2-y^2}$ -wave をはじめ、超伝導のペアポテンシャルとして提案されてきた様々な対称性を示す。

銅酸化物超伝導体の数種類については、 $d_{x^2-y^2}$ -wave 対称性を支持する実験結果が多くあり、YBCO などは確定的になりつつにある。

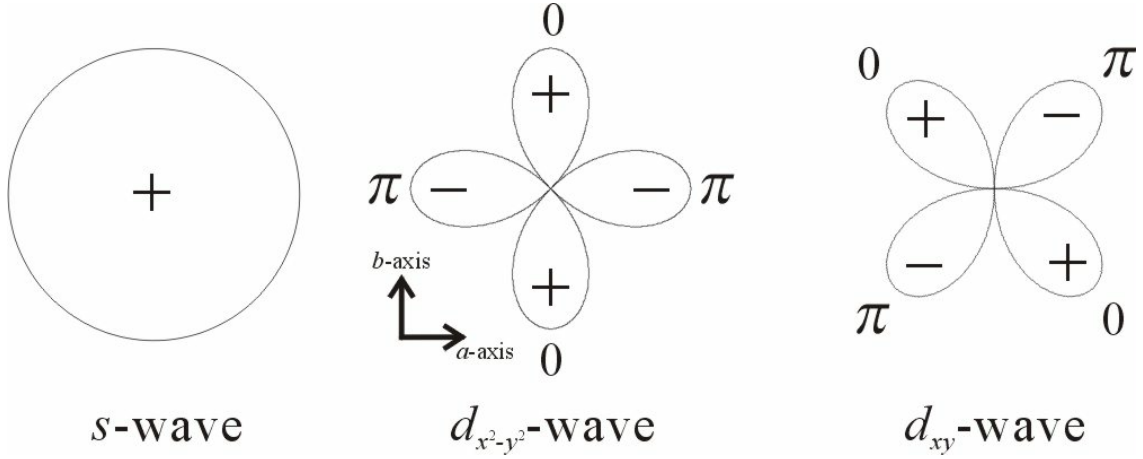


図 3.1: ペアポテンシャルの対称性

3.3 Bogoliubov-de Gennes 方程式 (BdG 方程式)

ここでは, Bogoliubov-de Gennes 方程式について述べる。準粒子は, それぞれ逆向きのスピンを持つ電子の励起とホールの励起のコヒーレントな混合状態であるといえるが, Bogoliubov-de Gennes 方程式は, その電子の励起とホールの励起の各成分の確率振幅を与える非常に有用な式であるといえる。また, この式の下で異方的超伝導体 (銅酸化物高温超伝導体— $d_{x^2-y^2}$ -wave—などを含む) の立場で議論を進めていくと, ゼロエネルギー状態 (ZES) の形成, ゼロバイアスコンダクタンスピーク (ZBCP) の起源, ジョセフソン最大電流の温度依存性の異常など, 従来の BCS 理論では説明し得ない多くの興味深い物理現象を説明できるため, 特に接合系においても非常に重要な意味を持つ式だといえる。

前章でも述べた通り, 大正準集合のハミルトニアンは次のように書ける。

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= \mathcal{H}_{\text{MF}} - \mu\mathcal{N} \\ &= \sum_{\mathbf{k}\sigma} \xi(\mathbf{k}) a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}\sigma} - \sum_{\mathbf{k}} \left[\Delta(\mathbf{k}) a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger + \Delta^*(\mathbf{k}) a_{-\mathbf{k}\downarrow} a_{\mathbf{k}\uparrow} \right] + \text{const.} \quad (3.2)\end{aligned}$$

ここで, 表面接合系を視野に入れ, 空間変化のスケールがコヒーレンス長程度で, 局所的に BCS 理論が成立しているものとして, 座標表示へと拡張する。そこで, 次のように場の演算子を用いて書き直すと,

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= \sum_{\sigma} \int d\mathbf{r} \Psi_{\sigma}^\dagger(\mathbf{r}, t) \left\{ \frac{1}{2m} (-i\hbar\nabla \pm e\mathbf{A})^2 + U(\mathbf{r}) - E_F \right\} \Psi_{\sigma}(\mathbf{r}, t) \\ &\quad - \int d\mathbf{r} \left\{ \Delta(\mathbf{r}) \Psi_{\uparrow}^\dagger(\mathbf{r}, t) \Psi_{\downarrow}^\dagger(\mathbf{r}, t) + \Delta^*(\mathbf{r}) \Psi_{\downarrow}(\mathbf{r}, t) \Psi_{\uparrow}(\mathbf{r}, t) \right\} + \text{const.} \quad (3.3)\end{aligned}$$

$$\Delta(\mathbf{r}) \equiv g(\mathbf{r}) \langle \Psi_{\downarrow}(\mathbf{r}, t) \Psi_{\uparrow}(\mathbf{r}, t) \rangle \quad (3.4)$$

となる。ただし、 $\pm$ は電子(+) $\cdot$ ホール励起(-)を表す。ここで、Heisenburg 方程式 $i\hbar\dot{\psi} = [\psi, \mathcal{H}]$ を用いれば、

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi_{\uparrow}(\mathbf{r}, t) &= [\Psi_{\uparrow}(\mathbf{r}, t), \mathcal{H}] \\ &= \left\{ \frac{1}{2m} (-i\hbar\nabla + e\mathbf{A})^2 + U(\mathbf{r}) - E_F \right\} \Psi_{\uparrow}(\mathbf{r}, t) + \Delta(\mathbf{r})\Psi_{\downarrow}^{\dagger}(\mathbf{r}, t) \end{aligned} \quad (3.5)$$

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi_{\downarrow}^{\dagger}(\mathbf{r}, t) &= [\Psi_{\downarrow}^{\dagger}(\mathbf{r}, t), \mathcal{H}] \\ &= \left\{ \frac{1}{2m} (-i\hbar\nabla - e\mathbf{A})^2 + U(\mathbf{r}) - E_F \right\} \Psi_{\downarrow}^{\dagger}(\mathbf{r}, t) + \Delta^*(\mathbf{r})\Psi_{\uparrow}(\mathbf{r}, t) \end{aligned} \quad (3.6)$$

と表せる。ここで、 $\alpha_{n\uparrow} \rightarrow \alpha_{n\uparrow}(t) = \alpha_{n\uparrow}e^{-iE_nt/\hbar}$, $\alpha_{n\downarrow}^{\dagger} \rightarrow \alpha_{n\downarrow}^{\dagger}(t) = \alpha_{n\downarrow}^{\dagger}e^{iE_nt/\hbar}$ と時間に依存する表示に置き換えると、Bogoliubov 変換より、場の演算子は次のように表せる。

$$\Psi_{\uparrow}(\mathbf{r}, t) = \sum_n \left[\alpha_{n\uparrow}u_n(\mathbf{r})e^{-iE_nt/\hbar} - \alpha_{n\downarrow}^{\dagger}v_n^*(\mathbf{r})e^{iE_nt/\hbar} \right] \quad (3.7)$$

$$\Psi_{\downarrow}^*(\mathbf{r}, t) = \sum_n \left[\alpha_{n\uparrow}v_n(\mathbf{r})e^{-iE_nt/\hbar} + \alpha_{n\downarrow}^{\dagger}v_n^*(\mathbf{r})e^{iE_nt/\hbar} \right] \quad (3.8)$$

$$\Psi_{\uparrow}^{\dagger}(\mathbf{r}, t) = \sum_n \left[\alpha_{n\uparrow}^{\dagger}u_n^*(\mathbf{r})e^{iE_nt/\hbar} - \alpha_{n\downarrow}v_n^*(\mathbf{r})e^{-iE_nt/\hbar} \right] \quad (3.9)$$

$$\Psi_{\downarrow}(\mathbf{r}, t) = \sum_n \left[\alpha_{n\uparrow}^{\dagger}v_n^*(\mathbf{r})e^{iE_nt/\hbar} + \alpha_{n\downarrow}u_n^*(\mathbf{r})e^{-iE_nt/\hbar} \right] \quad (3.10)$$

これらの式を代入すると、

$$\begin{cases} E_n u_n(\mathbf{r}) = \left\{ -\frac{1}{2m} (-i\hbar\nabla - e\mathbf{A})^2 + U(\mathbf{r}) - E_F \right\} u_n(\mathbf{r}) + \Delta(\mathbf{r})v_n(\mathbf{r}) \\ -E_n v_n(\mathbf{r}) = \left\{ -\frac{1}{2m} (-i\hbar\nabla + e\mathbf{A})^2 + U(\mathbf{r}) - E_F \right\} v_n(\mathbf{r}) - \Delta^*(\mathbf{r})u_n(\mathbf{r}) \end{cases} \quad (3.11)$$

となるので、運動エネルギーとポテンシャルの演算子とその共役演算子を $\hat{h}_0$, $\hat{h}_0^*$ で表記すると、次式のような Bogoliubov-de Gennes (BdG) 方程式を得る。

$$\begin{pmatrix} \hat{h}_0 & \Delta(\mathbf{r}) \\ \Delta^*(\mathbf{r}) & -\hat{h}_0^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_n(\mathbf{r}) \\ v_n(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = E_n \begin{pmatrix} u_n(\mathbf{r}) \\ v_n(\mathbf{r}) \end{pmatrix} \quad (3.12)$$

磁場がなければ、 $\hat{h}_0^* = \hat{h}_0$ なので $\hat{h}_0$ のみを考慮すればよい。この式から、直接に励起エネルギーやペアポテンシャル、およびコヒーレンス因子の間の一般的な関係式を導くこともできる。次節では、BdG 方程式を本研究対象である接合系に適用していくことにする。

3.4 超伝導と常伝導との界面で起こる Andreev 反射と ZES

ここでは、本研究に密接に関連する理論を説明する。一般に、接合系のトンネリングコンダクタンスは、両電極のギャップエネルギーや状態密度などに依存して、位相には鈍感な Probe だと思われがちである。だが、実際は位相に敏感である場合がある [13]。その例として、異方的超伝導接合系がある。つまり、これらの接合作製とその理論は、ペアリング対称性を考察する上で非常に重要である。

3.4.1 はじめに ～位相敏感なトンネル効果の重要性について～

銅酸化物超伝導体が発見されてから、その電氣的構造やペアリング構造を明らかにしようと多くの実験が行われてきた。超伝導状態だけでなく常伝導状態においても異常金属的特性が報告されている。「非従来型」超伝導状態、つまりペアリング状態が磁氣的相互作用を基にしている $d_{x^2-y^2}$ 波ペアリング状態の可能性が提案されているが、そのペアリング対称性というトピックスは、その構造と密接に関係するため、物性研究の上で非常に重要である。

実験的にペアポテンシャル対称性を決定するためには、大きく分けて、次の2つの方法が考えられる。

- (i) Phase insensitive な実験（ペアポテンシャルの node の観測→振幅が重要）
- (ii) Phase sensitive な実験（ペアポテンシャルの符号変化の観測→位相が重要）

(i) に関しては、高精度な測定で、ペアポテンシャルの node の存在が明確に観測されている [14] [15]。だがこの場合、異方的 s -wave との区別がしばらく限界がある。

(ii) においては、位相に敏感な測定であるので、 s と d を区別しやすいという長所がある。そこで、これ以降、異方的な位相に起因するトンネリングコンダクタンスはどのようになるのかを述べる。これらの理論は、一見複雑なトンネリング観測結果に、近接効果やペアリング対称性に関する情報を与えてくれるので、本研究での考察に多く用いられた。

また、トンネリングコンダクタンスに限らず、ジョセフソン効果に関しても、異方的位相の効果を反映し得る。その代表例である π -junction という概念も広く知られており、本研究においても大きく関連するトピックスである。これらは量子コンピュータなど、応用面でも高いポテンシャルを持っており、超伝導素子の中でも最もエキサイティングな分野の1つといえる [16] [17] [18]。

3.4.2 2次元 SN 接合系における BdG 方程式

Andreev 反射は、ペアポテンシャルが空間的に変化する場合に現れるユニークな準粒子運動の過程であり、Andreev が 1964 年に提案したものである [19]。超伝導体において見られる異常な現象の多くは、この効果を起源としていると考えられるので、非常に重要な効果といえる。Andreev 反射の特性は、BdG 方程式を用いて簡単に説明される。

様々な接合系について Tanaka, Kashiwaya らによって理論的な計算がなされ、異方的超伝導トンネル接合系の分野は近年急速に発展してきている [20] [21]。

ここでは、最も典型的なケースの 1 つとして、常伝導金属 (N) と超伝導体 (S) で接合を作った場合の界面 (N/S 界面) における Andreev 反射の存在やその特徴を、BdG 方程式が成立しているものとして導く。

まず、系を次のように仮定する。N/S 界面を x 軸に垂直にとり、界面を $x = 0$ とする 2 次元接合系を考える。界面は完全に平坦であるとする。このとき、ペアポテンシャルを

$$\begin{aligned}\Delta(\boldsymbol{\gamma}, \mathbf{r}) &= \Delta(\boldsymbol{\gamma})\Theta(x) \\ &= \begin{cases} \Delta(\boldsymbol{\gamma}) & (x > 0 \cdots \text{超伝導体領域}) \\ 0 & (x < 0 \cdots \text{常伝導金属領域}) \end{cases} \end{aligned} \quad (3.13)$$

(ただし、 $\Theta(x)$ はヘヴィサイドステップ関数)

のようにステップ関数的なものとする (図 3.2 参照。実際のペアポテンシャルは、前章のギャップ方程式からセルフコンシステントに決まるべきものなので、N/S 界面付近でコヒーレンス長 $\xi \sim \hbar v_F / \pi |\Delta|$ 程度の範囲でたるんでいるが、当面の問題については小さな補正を生じるだけであり、考慮しなくてもよい)。ここで、ペアポテンシャル $\Delta(\boldsymbol{\gamma})$ が外部位相を含んでいることに注意しておく。なお、 $\boldsymbol{\gamma}$ は $\mathbf{k}$ 空間での方向を与える単位ベクトルである (準古典近似内では、フェルミエネルギーが十分に大きいため ($E, |\Delta(\boldsymbol{\gamma})| \ll E_F$), 波数ベクトル $\mathbf{k}$ も $\mathbf{k}_F$ に fix されていると考えられ、その場合には結果的に波数ベクトルの方向のみを考慮すればよいことになる)。有効質量についても、同じ値 m とみなす (m が異なっている場合でも、本質的な変更はない)。

先程の BdG 方程式は、このとき次のように書ける。ここで、 $u(\boldsymbol{\gamma}, \mathbf{r}), v(\boldsymbol{\gamma}, \mathbf{r})$ はそれぞれ電子、ホール波の波動関数である。

$$\begin{pmatrix} h_0(\mathbf{r}) & \Delta(\boldsymbol{\gamma})\Theta(x) \\ \Delta(\boldsymbol{\gamma})\Theta(x) & -h_0(\mathbf{r}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u(\boldsymbol{\gamma}, \mathbf{r}) \\ v(\boldsymbol{\gamma}, \mathbf{r}) \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} u(\boldsymbol{\gamma}, \mathbf{r}) \\ v(\boldsymbol{\gamma}, \mathbf{r}) \end{pmatrix} \quad (3.14)$$

ここで、 $h_0 = -\hbar^2 \nabla^2 / 2m - E_F$ である。

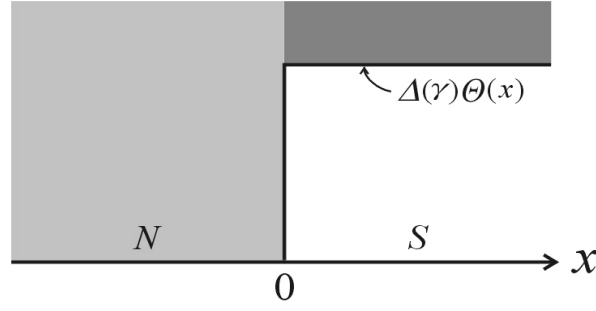


図 3.2: 仮定したペアポテンシャル

3.4.3 BdG 方程式の一般解

常伝導領域

常伝導金属領域 ($x < 0$) では、通常の Schrödinger 方程式に帰着するので、その一般解は

$$u(\mathbf{r}) = \sum_i a_i e^{i \frac{\sqrt{2m(E_F + E)}}{\hbar} \gamma_i \cdot \mathbf{r}} \equiv \sum_i a_i e^{ik_N^+ \gamma_i \cdot \mathbf{r}} \quad (3.15)$$

$$v(\mathbf{r}) = \sum_i b_i e^{i \frac{\sqrt{2m(E_F - E)}}{\hbar} \gamma_i \cdot \mathbf{r}} \equiv \sum_i b_i e^{ik_N^- \gamma_i \cdot \mathbf{r}} \quad (3.16)$$

である。

超伝導領域

超伝導体領域 ($x > 0$) ではこのままでは解けず、与式を対角化して解くと、

$$u(\mathbf{r}) = \sum_i \left[A_i \alpha(\gamma_i) e^{ik_{S_i}^+ \gamma_i \cdot \mathbf{r}} + B_i \beta(\gamma_i) e^{ik_{S_i}^- \gamma_i \cdot \mathbf{r}} \right] \quad (3.17)$$

$$v(\mathbf{r}) = \sum_i e^{-i \arg \Delta(\gamma_i)} \left[A_i \beta(\gamma_i) e^{ik_{S_i}^+ \gamma_i \cdot \mathbf{r}} + B_i \alpha(\gamma_i) e^{ik_{S_i}^- \gamma_i \cdot \mathbf{r}} \right] \quad (3.18)$$

$$k_{S_i}^\pm \equiv \frac{\sqrt{2m(E_F \pm \Omega(\gamma_i))}}{\hbar} \quad (3.19)$$

$$\alpha(\gamma) = \sqrt{\frac{E + \Omega(\gamma)}{2E}}, \quad \beta(\gamma) = \sqrt{\frac{E - \Omega(\gamma)}{2E}} \quad (3.20)$$

$$(3.21)$$

となる。ここで現れる $\pm \Omega(\gamma) \equiv \pm \sqrt{E^2 - |\Delta(\gamma)|^2}$ は、超伝導体領域における γ のモードの電子的あるいはホル的準粒子のエネルギーとみることができる。 γ_i は k 空間の任意の単位ベクトルである。

各領域での波動関数（一般解）

$k_{S_i}^\pm \simeq k_S^\pm$ とすれば、波動関数 $\Psi(\mathbf{r})$ は

$$\Psi_N(\mathbf{r}) = \sum_i \left[a_i \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} e^{ik_N^+ \gamma_i \cdot \mathbf{r}} + b_i \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} e^{ik_N^- \gamma_i \cdot \mathbf{r}} \right] \quad (3.22)$$

$$\Psi_S(\mathbf{r}) = \sum_i \left[A_i \begin{pmatrix} \alpha(\gamma_i) \\ \beta(\gamma_i) e^{-i \arg \Delta(\gamma_i)} \end{pmatrix} e^{ik_S^+ \gamma_i \cdot \mathbf{r}} + B_i \begin{pmatrix} \beta(\gamma_i) \\ \alpha(\gamma_i) e^{-i \arg \Delta(\gamma_i)} \end{pmatrix} e^{ik_S^- \gamma_i \cdot \mathbf{r}} \right] \quad (3.23)$$

と書ける。

3.4.4 入射電子に対する SN 界面での散乱プロセス

さて、系の対称性より y 方向の運動量は保存されている。このことより、電子あるいはホールがある γ で常伝導金属領域 (N) から N/S 界面に入射してきた場合、運動量保存則を満たすためには図 3.3 のように、その後の運動として次の 4 つのプロセスしかないことがわかる。

- (a) ホールが界面で反射する (Andreev 反射)
- (b) 電子が界面で反射する (Normal 反射)
- (c) 電子的準粒子 (ELQ) として超伝導領域に透過する
- (d) ホールの (HLQ) として超伝導領域に透過する

さらに準古典近似 ($E, |\Delta(\gamma)| \ll E_F$) の範囲では、 $k_N^\pm \simeq k_S^\pm \simeq k_F$ としてよい ($\mathbf{k}$ が異なっても結果に本質的な変更はない)。この条件をも考慮すると、 $k_{N_y}^\pm \simeq k_{S_y}^\pm \simeq k_{F_y}$ となるので、4 つのプロセスのそれぞれの運動の角度も γ か $-\gamma$ のみに限られてしまう。この 4 つのプロセスのうち、電子 (ホール) の入射してきた経路を、界面で反射したホール (電子) がそのままどって戻っていくプロセス (retroreflectivity) が Andreev 反射である。

それでは、どれくらい Andreev 反射などのプロセスの寄与はあるのだろうか [22]。より実際の系に近づけるために、接合間のバリアを新しいパラメータとして含めて計算してみる。ここでは、 δ 関数的なバリアとして、 $H\delta(x)$ を仮定する (図 3.4)。あとは、常伝導金属と超伝導体での波動関数が求まっているので、 δ 関数を含む場合の接続条件

$$\Psi(\mathbf{r})|_{x=0+} = \Psi(\mathbf{r})|_{x=0-} \quad (3.24)$$

$$\left. \frac{\partial \Psi(\mathbf{r})}{\partial x} \right|_{x=0+} - \left. \frac{\partial \Psi(\mathbf{r})}{\partial x} \right|_{x=0-} = \frac{2mH}{\hbar^2} \Psi(\mathbf{r}) \Big|_{x=0} \quad (3.25)$$

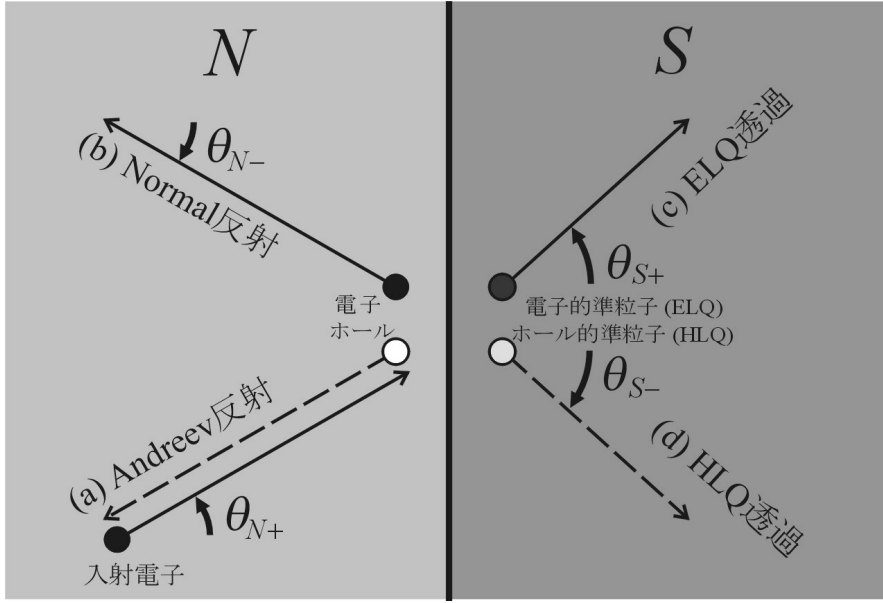


図 3.3: N/S 界面での 4 つの散乱プロセス

を用いれば、ある電子（ホール）の入射に対するそれぞれのプロセスの振幅が求まるはずである。

ここでは、常伝導金属領域から電子が右上に角度 θ で N/S 界面に入射してくる場合を考える。BdG 方程式における一般解と波数 $\mathbf{k}$ に関する条件をあわせて考慮すれば、

$$\Psi_N(\mathbf{r}) = e^{ik_F \boldsymbol{\gamma} \cdot \mathbf{r}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + a e^{ik_F \boldsymbol{\gamma} \cdot \mathbf{r}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} + b e^{-ik_F \boldsymbol{\gamma}' \cdot \mathbf{r}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.26)$$

$$\Psi_S(\mathbf{r}) = c e^{ik_F \boldsymbol{\gamma} \cdot \mathbf{r}} \begin{pmatrix} \alpha(\boldsymbol{\gamma}) \\ \beta(\boldsymbol{\gamma}) e^{-i \arg \Delta(\boldsymbol{\gamma})} \end{pmatrix} + d e^{-ik_F \boldsymbol{\gamma}' \cdot \mathbf{r}} \begin{pmatrix} \beta(\boldsymbol{\gamma}') \\ \alpha(\boldsymbol{\gamma}') e^{-i \arg \Delta(\boldsymbol{\gamma}')} \end{pmatrix} \quad (3.27)$$

ただし、

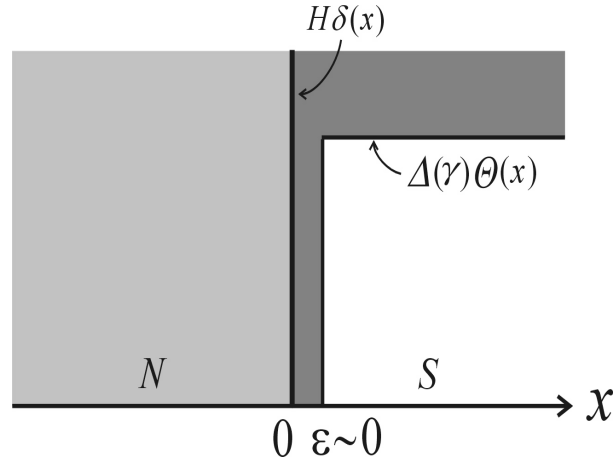
$$\boldsymbol{\gamma} = (\cos \theta, \sin \theta), \quad \boldsymbol{\gamma}' = (\cos(-\theta), \sin(-\theta)) = (\cos \theta, -\sin \theta) \quad (3.28)$$

である。

これらの式を上 の接続条件の式に代入すると、電子の入射に対するそれぞれのプロセスの振幅が求まって、

$$a(E, \boldsymbol{\gamma}) = \frac{e^{-i \arg \Delta(\boldsymbol{\gamma})} \alpha(\boldsymbol{\gamma}') \beta(\boldsymbol{\gamma})}{(1 + Z'^2) \alpha(\boldsymbol{\gamma}) \alpha(\boldsymbol{\gamma}') - Z'^2 \beta(\boldsymbol{\gamma}) \beta(\boldsymbol{\gamma}') e^{i \arg [\Delta(\boldsymbol{\gamma}') / \Delta(\boldsymbol{\gamma})]}} \quad (3.29)$$

$$b(E, \boldsymbol{\gamma}) = \frac{Z'(i + Z')[\beta(\boldsymbol{\gamma}) \beta(\boldsymbol{\gamma}') e^{i \arg [\Delta(\boldsymbol{\gamma}') / \Delta(\boldsymbol{\gamma})]} - \alpha(\boldsymbol{\gamma}) \alpha(\boldsymbol{\gamma}')] }{(1 + Z'^2) \alpha(\boldsymbol{\gamma}) \alpha(\boldsymbol{\gamma}') - Z'^2 \beta(\boldsymbol{\gamma}) \beta(\boldsymbol{\gamma}') e^{i \arg [\Delta(\boldsymbol{\gamma}') / \Delta(\boldsymbol{\gamma})]}} \quad (3.30)$$

図 3.4: 仮定した δ 関数的バリア

$$c(E, \gamma) = \frac{(1 - iZ')\alpha(\gamma')}{(1 + Z'^2)\alpha(\gamma)\alpha(\gamma') - Z'^2\beta(\gamma)\beta(\gamma')e^{i\arg[\Delta(\gamma')/\Delta(\gamma)]}} \quad (3.31)$$

$$d(E, \gamma) = \frac{iZ'\beta(\gamma)e^{i\arg[\Delta(\gamma')/\Delta(\gamma)]}}{(1 + Z'^2)\alpha(\gamma)\alpha(\gamma') - Z'^2\beta(\gamma)\beta(\gamma')e^{i\arg[\Delta(\gamma')/\Delta(\gamma)]}} \quad (3.32)$$

$$Z' = \frac{mH}{\hbar^2 k_F \cos \theta} \quad (3.33)$$

となる。 Z' は計算の際に現れる無次元バリアパラメータで、 θ の関数になっていることに注意する。

3.4.5 N/S 界面での散乱の具体例

超伝導トンネル接合系におけるコンダクタンス特性のイメージを与えるのを手助けしてくれるという意味合いも含めて、ここで特殊な場合について、上式から得られる結果をまとめておく。

(i) $H = \infty$ ($Z = \infty$) のとき (界面に十分に高いバリアがある場合)

界面に十分高いバリアがあるとするとき、

$$\begin{cases} b = -1 \\ a, c, d = 0 \end{cases} \quad (3.34)$$

となり、入射した電子は、界面ですべて電子として反射される。そのため、この場合はコンダクタンスは0となり、電流はまったく流れない。

(ii) $H = 0$ ($Z = 0$) のとき (界面にバリアがない場合)

次に、界面にまったくバリアがない場合は、

$$\begin{cases} a = \frac{\beta(\gamma)}{\alpha(\gamma)} e^{-i \arg \Delta(\gamma)} \\ c = \frac{1}{\alpha(\gamma)} \\ b, d = 0 \end{cases} \quad (3.35)$$

となる。つまりバリアが存在しなければ、反射電子が存在しないことがわかる。また、バリアパラメータ Z が小さいほど、Andreev 反射が起こりやすくなることも推測される。

さらに、 $E < |\Delta(\gamma)|$ であれば、Andreev 反射したホールは反射する際に、 E に依存した位相 φ_{eh} を受け取ることも注目すべき結果である。この概念が次節での ZES (ゼロエネルギー状態) 形成において重要になっている。

もう 1 つ重要なこととして、Andreev 反射したホール・透過した電子的準粒子の振幅の式が、入射電子の方向 γ のみで表され、 γ' には依存しないことが挙げられる。すなわち、バリアがない場合は、各入射電子方向 γ に対して 1 次元の問題に帰着される。

そのため、あまり現実的ではないが N/S 接合間にバリアが存在しない場合、ペアポテンシャルの位相が γ (あるいは $\mathbf{k}$) によって変化する超伝導体 ($d_{x^2-y^2}$ -wave など) でも、ペアポテンシャルの位相が γ (あるいは $\mathbf{k}$) によって変化しない超伝導体 (s -wave など) と同様に、ZBCP を見出すことができないことを意味している。なぜなら、後述するように、N/S 接合で ZBCP が存在するためには、ある γ に関する散乱過程において γ' に依存する項があることが必要で、さらにその γ' に対応するペアポテンシャル $\Delta(\gamma')$ の位相が $\Delta(\gamma)$ の位相と異なっていなければならないからである。これらのことは次々節の具体的なバリアパラメータ Z での微分コンダクタンスの議論で示される。

3.4.6 Zero Energy State (ZES) の形成

ここでは、今までの N/S 接合についての考察を用いて、超伝導体の位相によって ZES (Zero Energy State : ゼロエネルギー状態) が形成され得ることについて議論する。この ZES が形成される可能性は、1994 年に Hu によって指摘された [23]。ZES は、MGS (Mid Gap State) とも呼ばれる。ZES はペアポテンシャルの位相に敏感であるため、 d -wave 超伝導体などのペアポテンシャルの対称性を検証する際に、非常に重要な概念となる。

ZES が形成される系はいくつか考えられるが、ここでは図 3.5 のようにバリアのない $S_L/N/S_R$ 接合を考える。前節で述べたように、バリアがないので 1 次元系を考慮すれば十分である。左 (右) の超伝導体のギャップエネルギーを $\Delta_{L(R)}$ とし、

常伝導金属 N の長さを d_N とする。

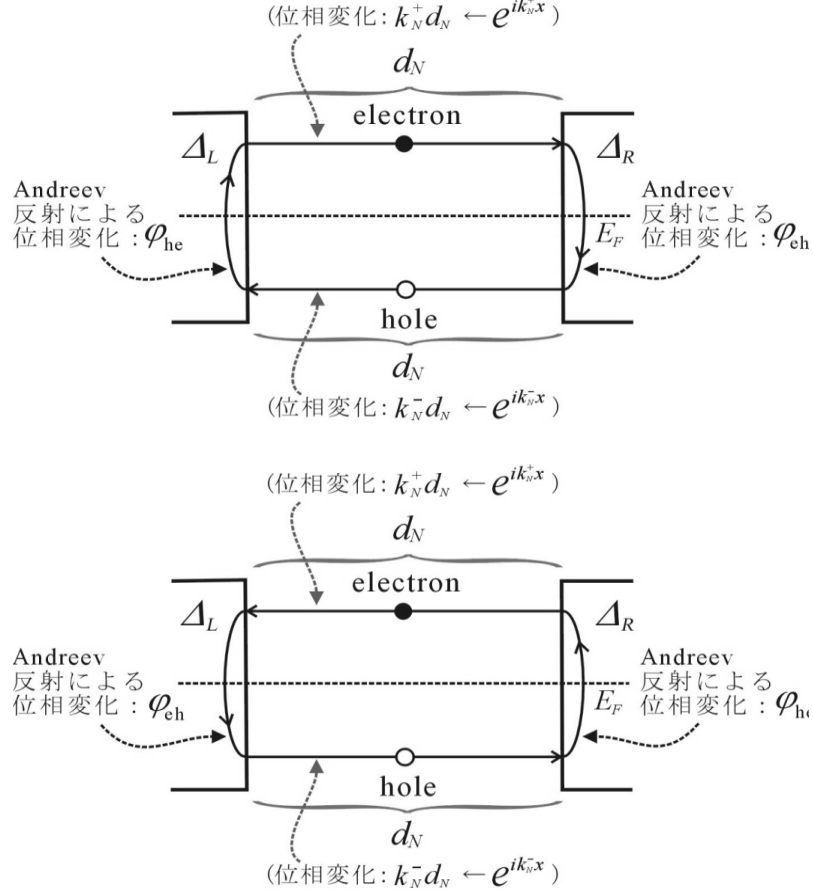


図 3.5: バリアのない SNS 接合と互いに共役なループ

超伝導ギャップよりも小さいエネルギーを持った電子 ($E < |\Delta_{L(R)}|$) が界面 L に入射した場合を考える。このとき、電子では反射せず、ホールが Andreev 反射する。その Andreev 反射の振幅は、前節より、

$$\begin{aligned}
 a(E, \gamma) &= \frac{\beta(\gamma)}{\alpha(\gamma)} e^{-i \arg \Delta_R(\gamma)} \\
 &= \frac{E - i \sqrt{|\Delta_R(\gamma)|^2 - E^2}}{|\Delta_R(\gamma)|} e^{-i \arg \Delta_R(\gamma)} \\
 &= \exp \left[-i \left\{ \cos^{-1} \left(\frac{E}{|\Delta_R(\gamma)|} \right) + \arg \Delta_R(\gamma) \right\} \right] \quad (3.36)
 \end{aligned}$$

となる。ゆえに、電子が界面 R でホールで反射される際に受ける位相を φ_R^{eh} とす

ると,

$$\varphi_R^{eh}(E, \gamma) = -\cos^{-1}\left(\frac{E}{|\Delta_R(\gamma)|}\right) - \arg\Delta_R(\gamma) \quad (3.37)$$

と求まる。

その後反射されたホールは、界面 R で今度は電子で Andreev 反射される。この場合も同様に BdG 方程式を用いて各散乱プロセスの振幅 $\tilde{a}, \tilde{b}, \tilde{c}, \tilde{d}$ が計算できる。バリアパラメータ $Z = 0$ のとき、界面 L での Andreev 反射の振幅は、

$$\begin{aligned} \tilde{a}(E, \gamma) &= \frac{\beta(\gamma)}{\alpha(\gamma)} e^{i\arg\Delta_L(\gamma)} \\ &= \exp\left[-i\left\{\cos^{-1}\left(\frac{E}{|\Delta_L(\gamma)|}\right) - \arg\Delta_L(\gamma)\right\}\right] \end{aligned} \quad (3.38)$$

となり、その際受け取る散乱位相 φ_L^{he} は、

$$\varphi_L^{he}(E, \gamma) = -\cos^{-1}\left(\frac{E}{|\Delta_L(\gamma)|}\right) + \arg\Delta_L(\gamma) \quad (3.39)$$

となる。またその他に、実際は、常伝導金属領域においても電子・ホールの遍歴によって位相は $2\theta_N(E, d_N)$ だけ変化する。 $\theta_N(E, d_N)$ は、 $E \ll E_F$ において、

$$\begin{aligned} 2\theta_N(E, d_N) &= (k_N^+ - k_N^-)d \\ \theta_N(E, d_N) &\simeq \frac{2d_NE}{\hbar v_F} \end{aligned} \quad (3.40)$$

と書ける（つまり、BdG 方程式を解く際、 $k_N^+ \simeq k_N^- \simeq k_F$ と近似したが、もう少し近似の精度を上げると一定値ではなくエネルギー E に依存して、 $k_N^\pm(E) \simeq k_F \pm E/\hbar v_F$ と展開できるということである）。

Andreev 反射された電子は、界面 R で再びホールで Andreev 反射される。つまり、この運動はループを描くことになる。ループ一周分の位相シフトは

$$-\cos^{-1}\left(\frac{E}{|\Delta_L(\gamma)|}\right) - \cos^{-1}\left(\frac{E}{|\Delta_R(\gamma)|}\right) + \{\arg\Delta_L(\gamma) - \arg\Delta_R(\gamma)\} + 2\theta_N(E, d_N) \quad (3.41)$$

である。またこのループと共役なループが存在する。それは、界面 R にホールが入射した場合である。この場合も、同様にループ 1 周分の位相シフトが計算できて、

$$-\cos^{-1}\left(\frac{E}{|\Delta_L(\gamma)|}\right) - \cos^{-1}\left(\frac{E}{|\Delta_R(\gamma)|}\right) - \{\arg\Delta_L(\gamma) - \arg\Delta_R(\gamma)\} + 2\theta_N(E, d_N) \quad (3.42)$$

となる。ループを描く場合、位相は一周で $2\pi n$ (n は整数) でなければならないという半古典的量子条件があるので、上の2式は次の式を満たさなければならない。

$$-\cos^{-1}\left(\frac{E}{|\Delta_L(\gamma)|}\right) - \cos^{-1}\left(\frac{E}{|\Delta_R(\gamma)|}\right) \pm \varphi(\gamma) + 2\theta_N(E, d_N) = 2\pi n \quad (3.43)$$

$$\varphi(\gamma) \equiv \arg\Delta_L(\gamma) - \arg\Delta_R(\gamma) = \arg\left(\frac{\Delta_L(\gamma)}{\Delta_R(\gamma)}\right) \quad (3.44)$$

ここで、上式の $\pm$ がそれぞれ共役な2つのループに対応している。また、 φ は左右の超伝導体の位相差であり、この式から位相はその差（相対的位相）だけが意味を持つことがわかる。

この共役な関係にある2つのループがそれぞれ上式を満たすためには、どんなエネルギー E でもよいというわけにはいかない。すなわち、ある位相差 $\varphi(\gamma)$ に対して、エネルギー E_b の束縛状態（バリアが完全に0でない場合も考慮すると、厳密にはある種の共鳴状態）が決まることになる。

実際、簡単のために左右の超伝導体ギャップが等しい、つまり $\Delta_L(\gamma) = \Delta_R(\gamma) = \Delta_0(\gamma)$ とすると上式は、

$$\frac{E_b}{|\Delta_0(\gamma)|} = \cos\left[\theta_N(E_b, d_N) \pm \frac{\varphi(\gamma)}{2}\right] \quad (3.45)$$

となる。さらに常伝導金属の長さ d_N がだいたい超伝導コヒーレンス長 ξ_0 程度だと仮定すると、 $d_N \simeq \xi_0 = \hbar v_F / |\Delta_0(\gamma)|$ だから、

$$\frac{E_b}{|\Delta_0(\gamma)|} = \cos\left[\frac{E_b}{|\Delta_0(\gamma)|} \pm \frac{\varphi(\gamma)}{2}\right] \quad (3.46)$$

が束縛状態のエネルギー E_b を求める式となる。各ループに関して $E(\varphi)$ のグラフを図3.6に示す。

これで、ある $\varphi(\gamma)$ に対する各ループのエネルギー E_b がわかったわけだが、グラフを見れば理解できるように、両方のループを同時に満たすことができるのは $\varphi(\gamma) = n\pi$ のときだけである。もし、2つのループで基底状態のエネルギー準位が異なっているとしたら、それは準粒子状態の時間反転対称性の破れに対応することになる。

つまり、時間反転対称性が破られていないという立場では、束縛（共鳴）状態が存在するためには、 $\varphi(\gamma) = 0, \pi$ でなければならないということになる。これに対応するエネルギー準位はそれぞれ「0準位」、「 π 準位」と呼ばれる。特に注目すべきなのは、

$$\varphi(\gamma) = \pi \text{ のとき, } E_b = 0 \text{ で量子条件を満たす}$$

という点である。この $E_b = 0$ の準粒子状態がゼロエネルギー状態(ZES)である。ZESは、 $\varphi(\gamma) = \pi$ （すなわちペアポテンシャルの符号が反転する）の下では非常

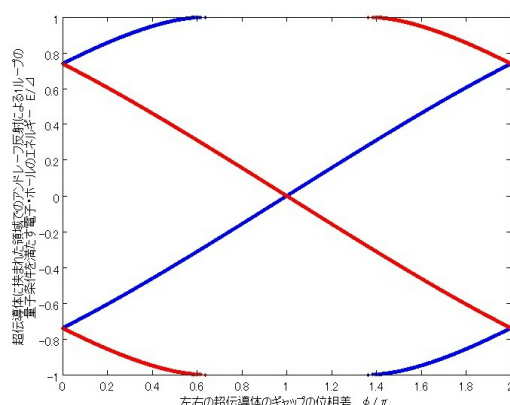


図 3.6: 共役な関係のループでの左右の位相差 φ に対する束縛エネルギー E_b の関係

に普遍的な現象で、 d_N の長さによらずに実現する ($d_N = 0$ ですら実現できることになる)。

ZES が形成される例

ZES が存在しうるケースとして、まず、運動量空間で位相が異なる異方的超伝導体界面が考えられる。このことは、本研究のトンネリング観測と密接に関係する。なぜなら、もし扱っている超伝導体が d -wave であるならば、 d -wave 超伝導体の対電極に常伝導金属がある場合を考えると、図 3.7 のように S/N/S 接合と同様のループができる。ゆえに、角度によっては ZES が形成されることがわかる。また、常伝導体の長さが 0 になっても ZES が形成されていてよいとされるので、ZES は d -wave 超伝導体の表面基底状態になっていると考えられる 他にも、ペアポテン

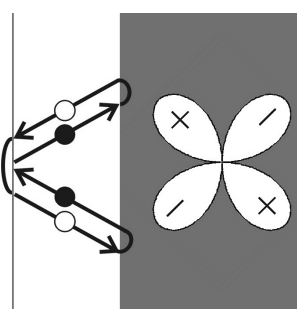


図 3.7: ZES が形成される接合例

シャルが空間振動すると仮定した場合に起こったり、磁束の核の中心で起こったりするとされている。

位相・超伝導コヒーレンスを保持できる条件とは？

例えば、N/S接合系で、 $Z = 0$ での電子の Andreev 反射を考えると ($k_N^+ \simeq k_N^- \simeq k_F$ ではなくもう少し高精度な近似の $k_N^\pm(E) \simeq k_F \pm E/\hbar v_F$ とする)，電子とホール
の常伝導領域での波動関数は、

$$\Psi_{\text{eh}}(x, E) \simeq \begin{pmatrix} e^{i\frac{E}{\hbar v_F}x} \\ e^{-i\arg\Delta - i\cos^{-1}\frac{E}{\Delta} - i\frac{E}{\hbar v_F}x} \end{pmatrix} e^{ik_F x} \quad (3.47)$$

となる (ただし、 v_F は常伝導金属中の Fermi 速度である。また、ペアポテンシャルの $\mathbf{k}$ あるいは γ 依存性は、ここでの議論ではさほど重要ではないので無視してある)。よって、この過程での位相シフト量は、

$$\arg\Delta + \cos^{-1}\frac{E}{\Delta} + \frac{2E}{\hbar v_F}x \quad (3.48)$$

となり、この式において座標に依存する項は $2Ex/\hbar v_F$ である。これは波動関数 Ψ_{eh} の電子とホール成分の位相シフト量の意味を持つ。

もし $E = 0$ ならば、この成分の位相シフトはないため、界面から十分離れた電子間相互作用がない常伝導領域でも、相対位相 $\arg\Delta + \cos^{-1}(E/\Delta)$ が常に保たれ、超伝導コヒーレンスが保持される (retroreflectivity が実現し、ZES: ゼロエネルギー束縛状態が形成されることに関連する)。

一方、 $E \neq 0$ ならば、電子・ホール成分の相対位相が界面から離れるほど相対位相が変化してしまい、コヒーレンスが保たれなくなる。すなわち、 $E \neq 0$ では、界面から $l_E \approx \frac{\hbar v_F}{2E}$ 程度離れると (相対位相が 1 程度になると) 電子とホールの径路が放射状に拡がり (完全な retroreflectivity が実現せず)、超伝導コヒーレンスが保持できなくなるということになる ($E \neq 0$ であれば、‘束縛状態’ではなくある種の‘共鳴状態’になるということに対応している)。

以上のように、常伝導金属自体が超伝導状態になることはないが、外部から超伝導相関を誘発される効果を**近接効果**と呼ぶ。もちろん逆に、N/S界面付近でペアポテンシャルがバルク内部の値よりも小さくなっていく効果も近接効果である (図 3.8)。

また、有限温度では、電子・ホール間の相関は、 $l_T \approx \frac{\hbar v_F}{k_B T}$ の距離で減衰する。この長さは、清浄な常伝導金属のコヒーレンス長と呼ばれる (‘清浄’とは相関長が、電子の平均自由行程よりも十分長いことを示す)。

3.4.7 2次元常伝導-超伝導 (N/S) 接合系におけるコンダクタンス

各散乱プロセスにおける確率振幅

前々節で述べた N/S 界面における散乱過程の議論から、2次元 N/S 接合系におけるコンダクタンス特性が求められる。入射した電子の界面での 4 つの散乱プロ

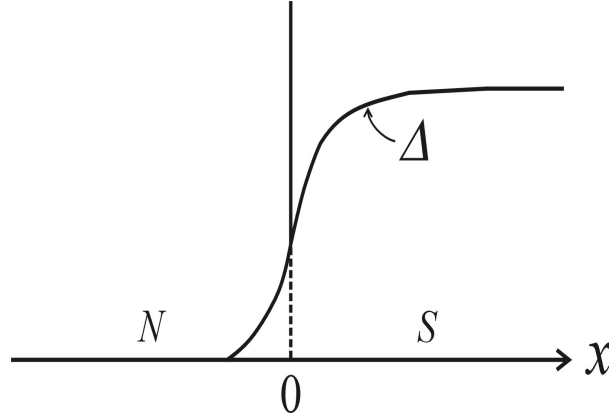


図 3.8: 近接効果によるペアポテンシャルの空間変化

セスを考慮し、すでにそれぞれの確率振幅を求めた。そこで、今後のためにそれらを物理的に分かりやすく変形した式を次に示す。電子入射方向ベクトル γ と界面の法線とでなす角度 θ と電子のエネルギー E に対して、それぞれ絶対値の 2 乗をとって、

$$A(E, \theta) = \frac{\sigma_N^2 |\Gamma_+|^2}{|1 + (\sigma_N - 1) \Gamma_+ \Gamma_- e^{i(\phi_- - \phi_+)}|^2} \quad (3.49)$$

…… (Andreev 反射)

$$B(E, \theta) = \frac{(1 - \sigma_N) |1 - \Gamma_+ \Gamma_- e^{i(\phi_- - \phi_+)}|^2}{|1 + (\sigma_N - 1) \Gamma_+ \Gamma_- e^{i(\phi_- - \phi_+)}|^2} \quad (3.50)$$

…… (Normal 反射)

$$C(E, \theta) = \frac{\sigma_N (1 - |\Gamma_+|^2)}{|1 + (\sigma_N - 1) \Gamma_+ \Gamma_- e^{i(\phi_- - \phi_+)}|^2} \quad (3.51)$$

…… (超伝導体内に透過)

$$D(E, \theta) = \frac{(1 - \sigma_N) \sigma_N |\Gamma_+|^2 (1 - |\Gamma_-|^2)}{|1 + (\sigma_N - 1) \Gamma_+ \Gamma_- e^{i(\phi_- - \phi_+)}|^2} \quad (3.52)$$

…… (Andreev 反射後 Normal 反射し、超伝導体内に透過)

となる。ただし、

$$\Gamma_{\pm} = \Gamma_{\pm}(E, \theta) = \frac{\beta(E, \pm\theta)}{\alpha(E, \pm\theta)} = \frac{E - \Omega_{\pm}}{|\Delta(\pm\theta)|}, \quad \Omega_{\pm} = \sqrt{E^2 - |\Delta(\pm\theta)|^2} \quad (3.53)$$

$$\sigma_N = \sigma_N(\theta) = \frac{1}{1 + Z^2(\theta)} = \frac{\cos^2 \theta}{\cos^2 \theta + Z^2}, \quad Z = \frac{mH}{\hbar k_F} \quad (3.54)$$

$$\phi_{\pm} = \phi_{\pm}(\theta) = \arg \Delta(\pm\theta) = \frac{\Delta(\pm\theta)}{|\Delta(\pm\theta)|} \quad (3.55)$$

である。物理的な意味としては、 $\Gamma_{\pm}$ は、準粒子における電子とホールの混合比に対応する量で、例えば、

$$|\Gamma_{\pm}| = \left| \frac{E - \sqrt{E^2 - |\Delta(\pm\theta)|^2}}{E + \sqrt{E^2 - |\Delta(\pm\theta)|^2}} \right| \begin{cases} < 1 & (E > |\Delta(\pm\theta)| \text{ のとき}) \\ = 1 & (E \leq |\Delta(\pm\theta)| \text{ のとき}) \\ = 0 & (\text{常伝導金属のとき}) \end{cases} \quad (3.56)$$

$$\Gamma_{\pm} = \cos^{-1} \left(\frac{E}{|\Delta(\pm\theta)|} \right) \quad \text{if } E < |\Delta(\pm\theta)| \quad (3.57)$$

となり、入射した電子（ホール）のエネルギーがギャップエネルギー以下であれば、Andreev 反射した際に受け取る位相を表す。また、N/N 接合であるような場合は、 $\Gamma_{\pm} \rightarrow 0$ とすればよいことがわかる。実際に $\Gamma_{\pm} \rightarrow 0$ とすると、各プロセスの確率振幅は、

$$A(E, \theta) = D(E, \theta) \rightarrow 0 \quad (3.58)$$

$$B(E, \theta) \rightarrow 1 - \sigma_N \quad (3.59)$$

$$C(E, \theta) \rightarrow \sigma_N \quad (3.60)$$

となり、通常の常伝導接合の結果を反映する。しかも、 $B(E, \theta)$ と $C(E, \theta)$ の表式から、 σ_N は常伝導状態におけるコンダクタンスを表していることがわかる。つまり σ_N は、 $0 \leq \sigma_N \leq 1$ で、接合間のバリアが十分に高いとき（「トンネル極限 (tunneling limit)」とよばれる） $\sigma_N \rightarrow 0$ とおき、バリアがないときには $\sigma_N \rightarrow 1$ とおけばよい。また、 $\phi_{\pm}$ はペアポテンシャルの位相を表し、

$$\begin{aligned} e^{i(\phi_- - \phi_+)} &= e^{-i \arg \frac{\Delta(-\theta)}{\Delta(\theta)}} \\ &= \begin{cases} 1 & (+\theta \text{ 方向と } -\theta \text{ 方向でペアポテンシャルの符号が同じとき}) \\ -1 & (+\theta \text{ 方向と } -\theta \text{ 方向でペアポテンシャルの符号が異なるとき}) \end{cases} \end{aligned} \quad (3.61)$$

となり、ペアポテンシャルの位相そのものが大事なのではなく、相対的な位相差が大事なことがわかる。

2次元 N/S 接合系におけるコンダクタンス

ここでは、N/S 接合のコンダクタンスを BTK 理論をもとに考える [24]。常伝導領域に電圧 eV をかけたとき、フェルミ分布関数を用いて、常伝導金属領域では $f(E - eV)$ 〈電子〉, $1 - f(-E + eV)$ 〈ホール〉, 超伝導体領域では $f(E)$ 〈準粒子〉の分布で粒子が存在すると考えるのである。ゆえに、入射成分の分布 $f_{\rightarrow}$ と反射成分の分布 $f_{\leftarrow}$ は、

$$f_{\rightarrow} = 1 \cdot f(E - eV) \quad (3.62)$$

$$f_{\leftarrow} = A(E, \theta)[1 - f(-E + eV)] + B(E, \theta)f(E - eV) + C(E, \theta)f(E) + D(E, \theta)f(E) \quad (3.63)$$

となる。よってこのとき、BTK 理論によれば、断面積が S の接合に流れる電流を一般に

$$I_{\text{NS}} = D_0 e v_F S \int_{-\infty}^{\infty} dE [f_{\rightarrow} - f_{\leftarrow}] \quad (3.64)$$

と表せるが、この2次元系接合については、**接合の幅が有限であるので入射の方向が接合に対して垂直な成分だけでなく様々な方向からの入射が期待される**。しかも、 $d_{x^2-y^2}$ -wave など異方的超伝導体を仮定した場合、入射方向 θ によって電流・コンダクタンスが変化することも今までの議論から容易に想像される。そこで、この場合は全入射方向を考慮して、

$$I_{\text{NS}}(V) = D_0 e v_F S \int_{-\pi/2}^{\pi/2} d\theta g(\theta) \int_{-\infty}^{\infty} dE [f_{\rightarrow} - f_{\leftarrow}] \quad (3.65)$$

おくべきとされる。 $g(\theta)$ は各入射方向に対する‘重み’の関数である (θ に関する状態密度とも表現できよう)。 $D_0 = 2/hv_F$ として、保存則を用いて実際に計算すると、トータルの電流は次式で表される。

$$I_{\text{NS}}(V) = \frac{2e}{h} S \int_{-\pi/2}^{\pi/2} d\theta g(\theta) \int_{-\infty}^{\infty} dE [f(E - eV) - f(E)][1 + A(E, \theta) - B(E, \theta)] \quad (3.66)$$

ゆえに単位面積あたりの微分コンダクタンスは、

$$\sigma(V) = \frac{\partial I_{\text{NS}}}{\partial V} = -\frac{2e^2}{h} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} d\theta g(\theta) \int_{-\infty}^{\infty} dE \frac{\partial f(E - eV)}{\partial V} [1 + A(E, \theta) - B(E, \theta)] \quad (3.67)$$

となる。特に $T = 0$ では、

$$\begin{aligned} \lim_{T \rightarrow 0} \sigma(V) &\rightarrow \frac{2e^2}{h} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} d\theta g(\theta) \int_{-\infty}^{\infty} dE \delta(E - eV) [1 + A(E, \theta) - B(E, \theta)] \\ &= \frac{2e^2}{h} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} d\theta g(\theta) [1 + A(eV, \theta) - B(eV, \theta)] \\ &= \frac{2e^2}{h} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} d\theta g(\theta) \hat{\sigma}_S(V, \theta) \end{aligned} \quad (3.68)$$

と書ける。よって、以前導出した $\hat{\sigma}_S(V, \theta)$ は N/S 接合において、各 θ に対する微分コンダクタンスであることがわかる。ここで、 $\hat{\sigma}_S(V, \theta)$ を常伝導状態のコンダクタンス $\sigma_N(\theta)$ で規格化した量 $\hat{\sigma}_R(V, \theta)$ を導入すると、

$$\hat{\sigma}_R(V, \theta) \equiv \frac{\hat{\sigma}_S(V, \theta)}{\sigma_N(\theta)} = \frac{1 + \sigma_N |\Gamma_+|^2 + (\sigma_N - 1) |\Gamma_+ \Gamma_-|^2}{|1 + (\sigma_N - 1) \Gamma_+ \Gamma_- e^{i(\phi_- - \phi_+)}|^2} \quad (3.69)$$

となるから、トータルの規格化されたコンダクタンス $\sigma_T(V)$ は次式で定義できる。

$$\sigma_T(V) = \frac{\int_{-\pi/2}^{\pi/2} d\theta g(\theta) \sigma_N(\theta) \hat{\sigma}_R(V, \theta)}{\int_{-\pi/2}^{\pi/2} d\theta g(\theta) \sigma_N(\theta)} \quad (3.70)$$

この式を用いて s -wave, d -wave の各々のコンダクタンス ($T = 0$) について, $g(\theta) = \cos \theta$ として, 様々なパラメータ (Z , 接合角度) で求めた結果を図 3.9~3.11 に示す。ペアポテンシャルの対称性の違いや, バリアの大きさ, 接合法線方向と d -wave とのずれ, などのパラメータによって様々な微分コンダクタンス特性を示し, 中でも, ずれ角の存在する d -wave 接合コンダクタンスでは, ゼロ電圧に ZES に起因する特異なピーク構造 (ZBCP : Zero Bias Conductance Peak) が現れ, 非常に興味深い。

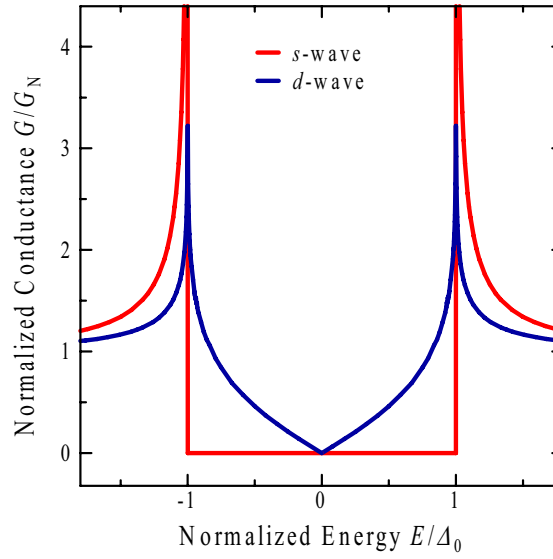
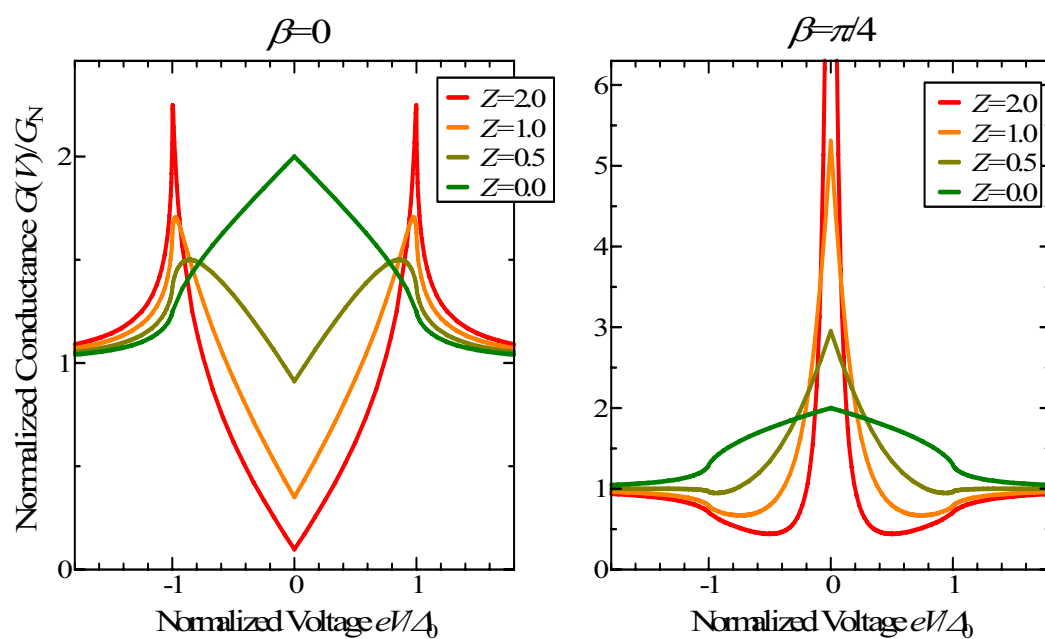
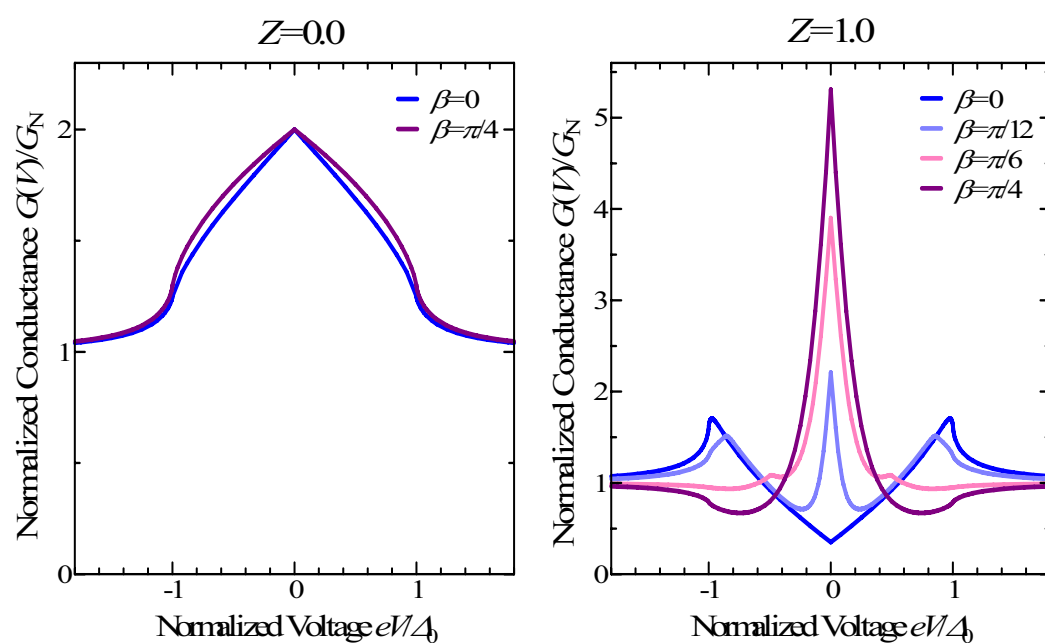


図 3.9: s -wave と $d_{x^2-y^2}$ -wave のコンダクタンス。Tunneling Limit。 $d_{x^2-y^2}$ -wave はずれ角 0° 。

図 3.10: ずれ角 β の有無それぞれに対するコンダクタンス Z 依存性 ($T=0$)図 3.11: $Z=0, Z=1$ に対するコンダクタンスのずれ角 β 依存性 ($T=0$)

参考文献

- [1] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, and J. Akimitsu : Nature 410, **63** (2001)
- [2] P. Seneor *et al* : Phys. Rev. B **65** 12505 (2002)
- [3] H. Kotegawa *et al* : Phys. Rev. B **66** 64516 (2002)
- [4] A. I. Posazhennikova, T. Dahm, K. Maki : Europhys. Lett. **60** 134-140 (2002)
- [5] 津田 惟雄, 藤森 淳, 那須 奎一郎, 白鳥 紀一: 「電気伝導性酸化物 (改訂版)」 裳華房
- [6] J.G.Bednorz and K.A.Müller : Z. Phys. **B64** 189 (1986)
- [7] S. Uchida, H. Takagi, S. Tanaka and K. Kitazawa : Jpn. J. Appl. Phys. **26** L1 (1987)
- [8] M.K.Wu, J.R.Ashburn, C.J.Torng, P.H.Hor, R.L.Meng, L.Gao, Z.J.Huang, Y.Q.Wang and C.W.Chu : Phys.Rev.Lett. **58** 908 (1987)
- [9] H.Maeda, Y.Tanaka, M.Fukutomi and T.Asano : Jpn.J.Appl.Phys. **27** L209 (1987)
- [10] Z. Z. Sheng and A. H. Hermann : Nature **332** 138 (1988)
- [11] Y. Tokuma, T. Takagi and S. Uchida : Nature **337** 345 (1989)
- [12] 斯波 弘行: 「パリティ物理学コース 固体の電子論」 丸善
- [13] 高柳 英明: 「現代物理最前線 3」『超伝導と常伝導の謎の境界』 共立出版
- [14] W.N.Hardy *et al*: Phys.Rev.Lett. **70** 3999 (1993)
- [15] Z.X.Shen *et al* : Phys.Rev.Lett. **70** 1553 (1993)
- [16] E. Goldobin *et al* : Phys. Rev. Lett. **92** 57005 (2004)
- [17] W. Guichard *et al* : Phys. Rev. Lett. **90** 167001 (2003)

- [18] Hans Hilgenkamp *et al* : Nature **422** 50 (2003)
- [19] A. F. Andreev: Sov. Phys.-JETP **19** 1228 (1964)
- [20] Y. Tanaka and S. Kashiwaya: Phys. Rev. Lett. **74** 3451 (1995)
- [21] S.Kashiwaya and Y.Tanaka : Rep. Prog. Phys. **63** 1641-1724 (2000)
- [22] C. Bruder : Phys. Rev. B **41** 4017 (1990)
- [23] C. R. Hu : Phys.Rev.Lett. **72** 1526 (1994)
- [24] Blonder G E, Tinkham M and Klapwijk T M : Phys. Rev. B **25** 4515 (1982)

第4章 薄膜や接合の作製・加工・評価法

4.1 試料の作製に関する各プロセス

4.1.1 薄膜作製（真空蒸着）

本研究では、次に述べることになる PLD 法により薄膜を主に作製したのだが、一部は金属薄膜を真空蒸着によって作製する場合もあった。そこで、真空蒸着の主な条件等について、ここでは記述することにする。

真空蒸着で作製した薄膜の種類としては、金 (Ag)，銀 (Ag)，鉛 (Pb)，鉛インジウム合金 (Pb-In ratio=9:1) がある。PLD 法と比較して良い点としては、

- (a) 物質によっては PLD 蒸着用チャンバーをひどく汚染する恐れがあり、それを回避できる
- (b) 作製条件がそれほど厳しくなく適当な薄膜が得られる
- (c) 膜厚が容易にモニターできる

といったことが挙げられる。作製方法はごく一般的なもので、バック真空度が $10^{-6} \sim 10^{-7}$ Torr 程度の状態で、ボートに乗せた金属粒を電流により加熱・蒸発させて、蒸発の先にセットしたサンプルに目的の物質を蒸着した。膜厚は膜厚モニターで観測できる。

4.1.2 薄膜作製（PLD 法）

本研究では、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi-2212) 薄膜をはじめとする様々な高温酸化物超伝導体薄膜、あるいは SrTiO_3 (STO) などの絶縁体薄膜、Nb, Au などの金属薄膜といったように、多種にわたって薄膜を作製した。薄膜作製方法としては、LPE 法などいくつかの方法があるが [1]、本研究における薄膜の多くは、パルスレーザーアブレーション法 (PLD 法:Pulsed Laser Deposition Method) で作製した [2] [3]。

この方法は、目的の物質のターゲットにパルスレーザーを照射することにより、ターゲットから電子・原子・分子・ラジカル・クラスター等がプラズマブルーム内に

放出され、基板に堆積されていくというものである。プルーム (plume) というのは、レーザーがターゲットに照射される際に見られるプラズマ発光のことで、例えば、図 4.1 や図 4.2 のようにガスバーナーの炎に似た形状になっている。この 2 つの超伝導体に限らず、金属も含めターゲットの物質・成膜時圧力などによって色・大きさが異なる。



図 4.1: PLD 法による YBCO の成膜の様子

PLD 法の一般的な長所としては、

- (a) 成膜速度が比較的速い
- (b) ほぼ同一の組成で剥離物が堆積されていくので組成のずれが少ない
- (c) 多くの成膜に関するパラメータを独立に制御しやすい
- (d) 低温度での堆積が可能である

といった事項が挙げられるが、基板上の薄膜の結晶成長を考慮すると高温での堆積が必要とされるので、酸化物高温超伝導体の薄膜作製という点においては、(d) は

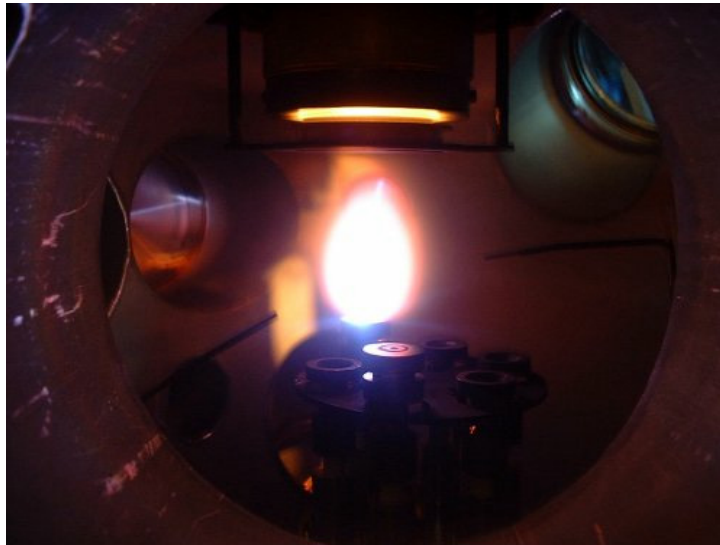


図 4.2: PLD 法による Bi-2212 の成膜の様子

必ずしも当てはまらない。しかし、(b), (c) に関しては、酸化物高温超伝導体の薄膜作製に有利であると考えられる。残念ながら、酸化物高温超伝導体は元来、構成している元素を複数種類持ち、その元素の組成比が複雑で、かつ組成のずれがその物質の超伝導性に大きな影響を与えてしまうという厄介な性質を有している。そのため、もともと組成のずれが少ない状態で成膜できる PLD 法は、酸化物高温超伝導体の薄膜作製にとっては (b) の点から、適当だといえるのである。また、酸化物高温超伝導体はその名の通り、酸素がその超伝導性に大きく影響するため、多くの場合、酸素圧下で作製されることが望ましい。(c) のように PLD 法では目的の酸素雰囲気で作製することができるというのは大変なメリットである。PLD 法の自由度の高さが、物質・目的によって成膜温度・酸素雰囲気を変えることを比較的容易にしている。この他に、測定設備の観点からも、PLD 法ではエネルギー源がレーザーであるため、チェンバーの構造自体は他の蒸着用のものよりも簡単なものでよくなるという利点もあるといえよう。

その反面、PLD 法の短所もあり、一般に

- (a') クラスタ等が発生する
- (b') 大面積の堆積が難しい
- (c') 成膜過程がいまだ詳細によく理解されていない

などが挙げられる。本研究では $5\text{mm} \times 5\text{mm}$ の基板上での薄膜堆積を行っているため、(b') についてはそれほど問題にはならない。しかし、(a') は薄膜で接合などの素子を作製する場合に深刻な影響を及ぼす可能性があり、実際、PLD 法による酸化物高温超伝導体の薄膜作製に関する最大の問題の 1 つである。そのため、なるべ

くクラスタが少なくなるような最適な条件下で成膜をすることが重要になる。また同時に、接合の形状を決めるパターニングの作業も重要になる。

本研究で用いたパルスレーザーはKrFエキシマーレーザー（LAMBDA PHYSIKS 社製レーザー発生装置，波長 248nm，エネルギー 220～300mJ）を用いた。酸化物超伝導体ではパルス周波数 1～2Hz，金属では 10Hz の頻度で集光されたレーザーがターゲットに照射されるようにした。金属の方が高頻度で照射するのは，薄膜の堆積速度が酸化物超伝導体のそれと比べて低いからである。また，ターゲットの一部のみがレーザーに照射されるのを防ぐために，ターゲットを回転させながら，薄膜を基板に堆積させた。なお，基板は必要であれば加熱した状態で蒸着した。



図 4.3: PLD 法で用いた KrF エキシマーレーザー発振装置

4.1.3 フトリソグラフィ技術

本研究では，超伝導薄膜を目的の接合の形状にするために，フトリソグラフィ技術を採用した。この技術は半導体分野でも広く活用されているもので，次節で述べるドライエッチングとともに用いることで，比較的容易に微細な加工が可能になる。

この技術の概要（図 4.4）としては，基板上にフォトレジストを薄く塗り（～1 μ m），その上に目的のパターンが描かれたマスクを密着させ，露光を行う。そうすると，現像液に対して，感光した部分（感光していない部分）が溶け出し，パターンの通りにフォトレジストが残るというものである。感光した部分が溶け出すフォトレジストが「ポジ型」，感光していない部分が溶け出すフォトレジストが

「ネガ型」と呼ばれる。

使用したフォトレジストは「ポジ型」のSHIPLEY FAR EAST社製S1400-31である。フォトレジストを基板上に薄く平坦に塗るためにスピナーを用いた。スピナーは、基板をポンプで引いて固定した状態で、あらかじめ決めておいた回転数で回転させ、余分なフォトレジストを振り落として平坦に塗ることができる。本研究では、まず最初の5秒間で500回転/分（～8回転/秒）の回転数、その後25秒間で7000回転/分（～120回転/秒）の回転数で回転させた。それから、フォトレジストと基板との密着性を高くするため、90～100℃で1分間フォトレジストを塗った基板を加熱する（pre-baking プリベーキング）。

露光では、マスクアライナー（MIKASA製）で試料基板とマスクをあわせる。マスクはクロムマスクで、日本フィルコン社製と東京工業大学製の2種類を使用した。日本フィルコン社製のクロムマスクは、高価ではあるがマスクパターンがシャープで、接合部などのより高精度のパターン形成が可能になる。また、露光に用いる光は高圧水銀灯光（波長405nm、エネルギー13mW/cm²）で、露光時間は45～50秒程度とした。現像はSHIPLEY FAR EAST社製MF-319という現像液で15～30秒程度で行った。これでフォトリソグラフィーでの作業の目的はほぼ達成されているように見えるが、最後に基板を再び約100℃で5分間加熱する（post-baking ポストベーキング）。これは、加熱することでフォトレジストが再び流れ出し（reflow）、パターンのエッジ部分をより直線的でシャープにするためである。接合作製という実験の性格上、このプロセスも大事である。

スピナー	回転数 (rpm)	回転時間 (s)
1st	500	5
2nd	7000	25
ベーキング	温度 (℃)	時間 (s)
pre-baking	90～100	60
post-baking	100	300
露光	時間 (s)	
developing	45～50	

表 4.1: フォトリソグラフィー技術における加工条件

ただし、ベーキングについては、高温であるほどその効果はあるとされるが、あまりに高温で加熱してしまうとフォトレジストを剥離させることができなくなってしまう。もし剥離ができなければ、接合に電極を取ることができず、電気輸送現象の観測ができないという本末転倒な結果になってしまう。接合の上部電極におけるパターンのシャープさは、接合界面の清浄さ・シャープさには依存しない

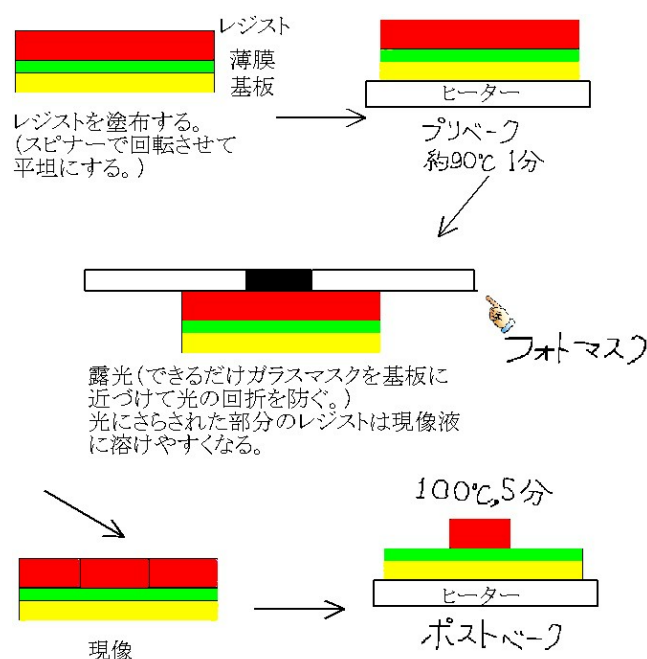


図 4.4: フトリソグラフィー技術の概要

と考えられ, post-baking は必要以上のプロセスとなりうるため行わなかった。殊に, 銅酸化物超伝導体と金属のヘテロ接合においては, 上部電極の金属に余計な熱を加えるべきでないという観点からも, 「余計なことはしない」という姿勢でプロセス設計をした。つまり, 本研究では, 超伝導薄膜を切り出した面 (ランプ面) を伝導面とするランプエッジ接合作製を主に考えているので, ランプ面を形成する部分のパターンはより直線的であることが望ましく, そこにのみ post-baking プロセスを導入した。詳しくは, 下の表に示す。

ベーキングの種類	接合用試料パターンニング		非接合試料 (薄膜のみ)
	下部電極の場合	上部電極の場合	
pre-baking	○	○	○
post-baking	○	×	○

表 4.2: 各プロセスでのパターンニングにおけるベーキング処理

4.1.4 ドライエッチング (Ar イオンミリング)

目的のパターンのフォトリソレジストが薄膜上に塗られた後は, パターン通りに薄膜を削り出す必要がある。この際に行うプロセスの1つがドライエッチング (dry

etching) である。硝酸・リン酸などの薬品を用いて、選択的に薄膜を溶かし出してパターンを形成するウェットエッチング (wet etching) に対応してそのように呼ばれる。ウェットエッチングではパターンのエッジ部分が凸凹になってしまうのに対して、ドライエッチングの場合、エッジ部分は比較にならないほどシャープで、目的のパターン通りに形成できる。

そのため、本研究ではドライエッチング法を採用した。本研究でのドライエッチング法はいわゆるスパッタエッチングと呼ばれる部類に入るもので、希ガス (Ar, Kr, Xe など) をイオン化させ、さらに非常に高い速度で試料に衝突させ、衝突部を物理的に削り取ってしまう方法である。このように試料を削り取る方法は、Ar イオンミリングとも呼ばれる。照射イオンに方向性があるため、サイドエッチングを少なくできる利点を持っている。

希ガスは Ar ガス、イオン源としてカウフマン型イオン源を使用した。また、Ar イオンが飛ばされるイオンガンの発射部分に、ニュートライザーフィラメント (Neutralizer Filament : タングステン線) を取り付け、電荷を持った Ar イオンをなるべく中性化し、試料がチャージアップしないようにされてある。また、エッチングの状況を確認できるよう、チャンバーに観察窓を設けて、リアルタイムで観ながら作業した。これにより、ある程度、目的の薄膜が削れたかどうかの見当がつく。

Ar イオンミリングを行う際、留意すべきことの1つとしてエッチング率 (etching rate) がある。物質の種類、あるいは構成元素によってエッチング率が異なるので、イオンの加速電圧、イオン入射角度などを最適化することが必要とされる。イオン入射角度については、角度がランプ面のモホロジーに影響を与えるという報告もある [4]。

また、もう1つ留意すべきことがある。それは、Ar イオンミリングによる超伝導性の劣化である。この点については、いくつかの研究がなされてきている [5] [6]。この劣化は主に超伝導薄膜から酸素が欠損してしまうことが原因である。これを極力防ぐための有効な手段の1つとして、試料があまり高温にならないようにすることが考えられる。そのため、Ar イオンミリングを行う際は、常に基板冷却水が流れて基板を冷やしているようにしてある。しかし、それでも冷却が十分ではないため、本研究では、Ar イオンミリングを3分ごとに行い、インターバルとして5分間 Ar イオンビームを停止し冷却する時間を設けるという方法を採用した。だが、それでも超伝導性の劣化を完全に避けることはできない。そこで、超伝導性の改善のための工夫が必要になってくる (Bi-2212/Au 接合の節を参照)。

以上のことを踏まえ、本研究では2通りのプリセットを準備し、下表のような条件でミリングを行った。1つ目は、接合形状を作るための薄膜の削りだし、2つ目は、1度大気にさらした接合界面をクリーニングする目的で用いた。

ちなみに、この Ar イオンミリングプロセスによる酸化物高温超伝導体の超伝導性の劣化は完全に防ぐことはほぼ不可能と考えられる。むしろその性質を利用し

	Milling	Cleaning
目的	薄膜の加工	接合界面の清浄化
バック真空度	10^{-7} Torr	10^{-7} Torr
Ar 流量	3.0sccm	3.0sccm
Ar 雰囲気	1.4×10^{-4} Torr	1.4×10^{-4} Torr
O ₂ (プラズマ) 流量	なし	3.0sccm
O ₂ (プラズマ) 雰囲気	なし	0.8×10^{-4} Torr
加速電圧	800V	900V
Beam 電流	40mA	40mA
Beam 電圧	250V	150V
1 ターンのイオンガン照射	3min	2～3min
インターバル	5min	5min
基板回転	あり	あり
基板に対するイオンガン角度	45°～90°	45°

表 4.3: イオンガンによるドライエッチング条件

て、超伝導劣化層をバリア層としたランプエッジ型ジョセフソン接合（一般に「界面改質型ジョセフソン接合（IEJ = Interface Engineering Junction）」と呼ばれる）が作製できることが見出されている程で、ランプエッジ型ジョセフソン接合作製手段の1つになっている [7] [8]。また、Ar イオンミリングによる超伝導性の劣化の度合いは、高温超伝導体の種類にも依存すると考えられる。

4.1.5 超伝導体薄膜・接合作製加工装置

本研究では、上に述べた PLD 蒸着・Ar イオンミリングプロセスを、主に、図 4.5 に示す超伝導体薄膜・接合作製加工装置で行った。この装置の特徴は、ミリングのできる”Etching Chamber”と PLD 蒸着のできる”Deposition Chamber”が”Load-lock Chamber”で連結されていて、*in-situ*(大気にさらさない)で薄膜を加工できるようになっている。ミリングで薄膜をドライエッチングした後、そのままその上に新たな薄膜を蒸着するといったことが可能である。この仕組みは、清浄な界面を持つ接合を作製するに当たって、重要である。また、この装置の各チャンバーにはターボ分子ポンプが設備されていて、短時間でチャンバー内を高真空状態にすることができ、最高で 10^{-8} Torr 半ばまで到達する。

チャンバー内の試料の加熱は、ランプヒータ（図 4.6）によって行われた。最大出力は 1.5kW で、チャンバー内ガス圧や反射ミラーの状態にもよるが、900℃程度まで加熱することができる。抵抗加熱型ヒータと違って、温度コントロールがしやすく、また酸素雰囲気中での使用にも比較的強いので、酸化物薄膜を作製す

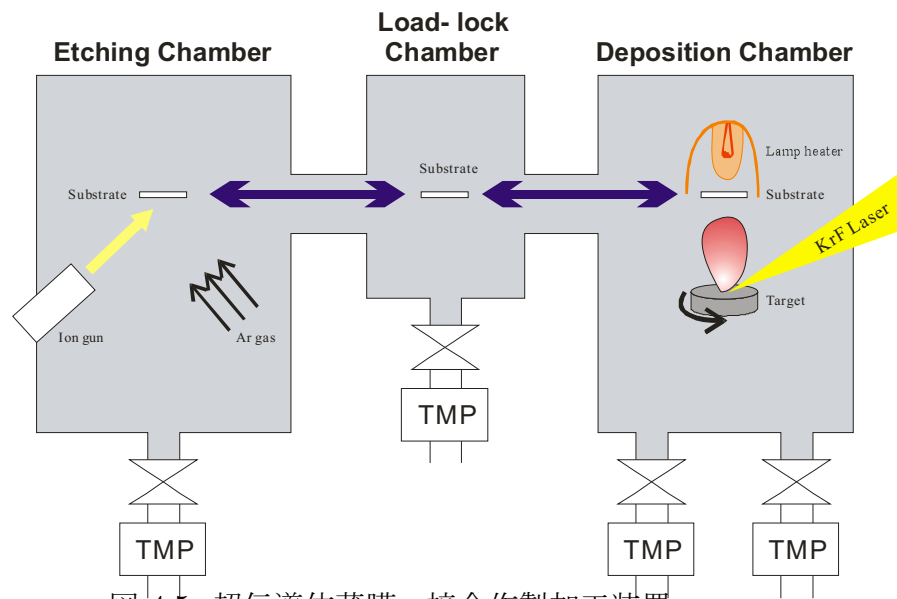


図 4.5: 超伝導体薄膜・接合作製加工装置

るのには適している。



図 4.6: ランプヒータの写真。単体 (左) とセットされた状態を下から見たもの (右)

4.2 ランプエッジ型接合の作製

4.2.1 ランプエッジ型接合の構造

ランプエッジ型接合とは，図 4.7 のように ab 面内の伝導が主になるという特徴をもつ接合である。適当なバリアを接合間にはさむ事で，ジョセフソン接合の実現も可能である。

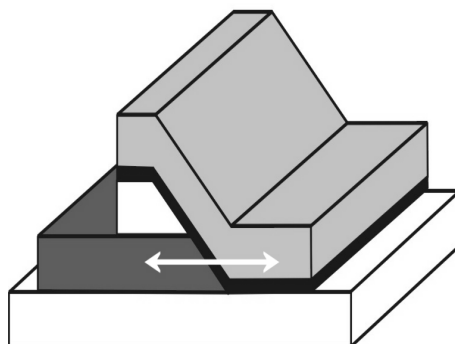


図 4.7: ランプエッジ接合の構造

4.2.2 一般的なランプエッジ型接合の作製プロセス

本研究では，主に前節に述べたプロセスを用いて，高温超伝導体を用いた幾つもの種類のランプエッジ型接合の作製を試みた。異種高温超伝導体ランプエッジ型接合の作製では，主に YBCO を下部電極として用いた。また，金属とのトンネルリングを調べる実験では，調べたい高温超伝導体 (Bi-2212, NCCO, LSCO) を下部電極に用いた。

そのため，それぞれ若干のプロセスの違いはあるが，ここでは，共通する大まかな操作手順 (図 4.8) について記述する。

- ① 基板を用意する
- ② 下部電極として検証したい超伝導体薄膜を PLD 蒸着
 c 軸方向の伝導を防ぐ層間絶縁膜を PLD 蒸着
- ③ フォトリソグラフィ技術・Ar イオンミリングによりランプ接合界面を形成
ランプ接合界面をクリーニング
- ④ *in-situ* で接合界面上にバリア層あるいは対電極を PLD 蒸着
- ⑤ 再びフォトリソグラフィ技術・Ar イオンミリングにより，
最終的な接合形状を形成

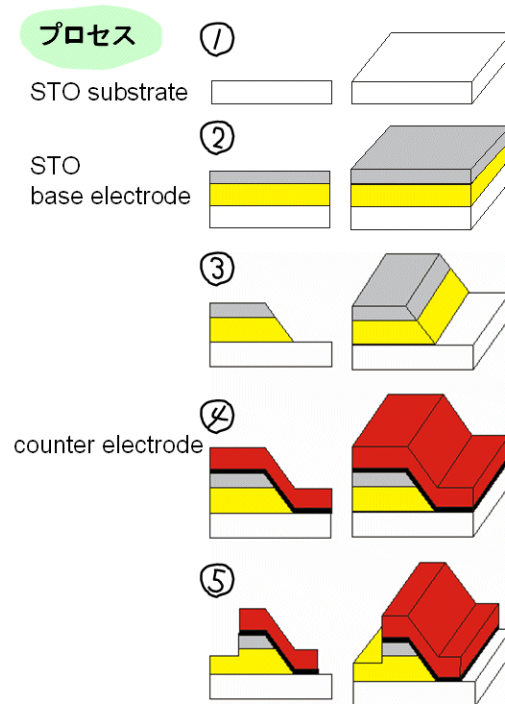


図 4.8: 主な接合作製操作手順

4.3 試料の評価

4.3.1 各種測定に用いる装置

本研究での実験結果は、主に試料をクライオスタットに取り付け、液体 He で低温に冷やし、電気伝導特性やマイクロ波応答などを測定することで得られている [9] [10]。

試料温度測定

試料測定の際には、もちろん試料を冷却しなければならない。試料の冷却は、試料が内部に取り付けられているクライオスタットを、液体 He タンクに浸していく方法で行った。また、試料温度の測定のために、試料付近に温度計を取りつけた。なお、温度計は他の校正済み温度計を用いて校正した。

マイクロ波照射特性測定

試料にマイクロ波を照射するために、クライオスタットにマイクロ波導波管を装着し、外部から試料部分までマイクロ波を導入できるようになっている。

4.3.2 試料の電気抵抗の温度依存性 (R - T 特性)

作製した薄膜試料が超伝導性を示すかどうかを調べることは、言うまでもなく必須な事項である。その超伝導性の良し悪しを評価する手段の1つとして、電気抵抗の温度依存性の測定がある。

電気抵抗の測定は、主に四端子法で行われた。四端子法では、試料につながれている端子が電流バイアス用（2つ）と電圧計測用（2つ）とで区別されていて、微小な定電流 I ($I = 1 \sim 100\mu\text{A}$ 程度) に対して発生する電圧 V を測定することで、オームの法則から抵抗値 R を算出している。端子が電流と電圧で分離されているため、端子部分の接触抵抗を測定せずに試料部分のみの抵抗を測定できる。また、定電流の流れる方向を変えながら測定しているので、電流方向によらない抵抗をカットすることもできるため、より誤差の少ない電気抵抗測定ができる。だが、オームの法則から抵抗を求めるということは、すなわち、電流-電圧特性の線形性を仮定しているので、異常金属や半導体的な物質を扱う場合は、低温になればなるほど、非線形性が強くなるケースが多いので注意しておく必要がある。ただ、通常、超伝導体試料の抵抗-温度特性を測定し、その試料の転移温度を知ろうとする場合は、特にこの方法で問題はない（試料の状態密度などのように、任意の電圧に対する厳密に電気抵抗を測定したい場合は、次の電流-電圧特性のところで述べる）。 R - T 特性の測定は、すべて GPIB インターフェイスを用いて PC から制御して行った。図 4.9 は、 R - T 特性用の測定プログラム（自作）である [11]。

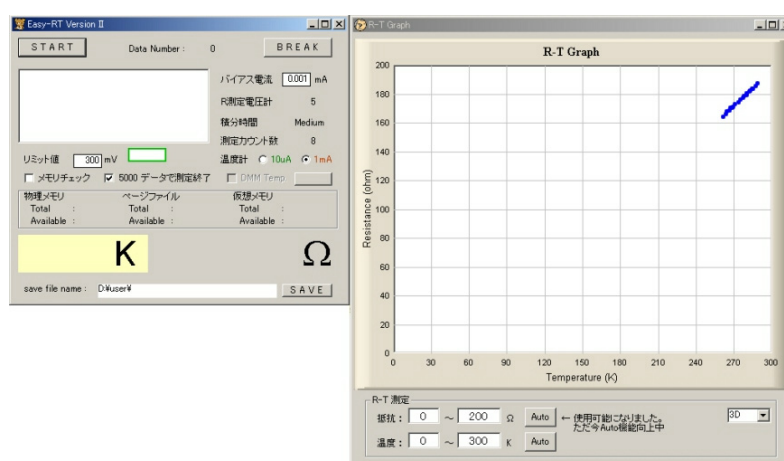


図 4.9: R - T 特性用の測定プログラム (Visual Basic 6.0 SP6)

本研究では、四端子法は R - T 特性の測定だけでなく、試料の測定全般に用いられた。四端子法は、原理は簡単ではあるが試料とは直接に関係ない抵抗をカットできるため、測定において必須とした。

4.3.3 電流－電圧特性 (I - V 特性)

I - V 特性を測ることは、その試料の電気伝導特性を調べるための最もベースとなる測定である。測定方法は R - T 特性と同様に四端子法で、定電流バイアスを変化させつつ、それぞれの電流値 I のときに試料に発生する電圧 V を測定することで、試料の I - V 特性を得た。

実際に用いた具体的な測定装置としては、まず電流源としてファンクションジェネレーターを用いた。ファンクションジェネレーターで作り出した三角波形の電圧が、接合と直列につながられている抵抗 (10Ω) にかかるようにし、抵抗にかかる電圧を測定することで試料に流れる電流を測定している。流す電流を変化させるためには、ファンクションジェネレーターの電圧を変化させればよい。流している電流とともに試料にかかる電圧を測定すれば、試料の I - V 特性が得られることになる。

測定している I - V 特性を可視化するため、大雑把に言って、①アナログ、②デジタルの方法がある。本研究において、アナログデータに対応するのは X-Y レコーダーで、デジタルデータは電子計測器から GPIB インターフェイスを通して PC に取り込まれた。X-Y レコーダーは、ペンレコーダーであるためファンクションジェネレーターで電流値を適当な速さでスイープさせれば I - V 特性の全体像がつかむのが比較的容易になるという利点がある。デジタルマルチメーター（デジタル電圧計）で測定した電流・電圧のデータを、GPIB を用いてコンピュータに取りこみ、デジタル化したデータとして I - V 特性を計測することもできる。それに対し、デジタルデータとして取りこむ場合は、X-Y レコーダーのように連続的に I - V 特性を描くことができないため、ファンクションジェネレーターのスイープを十分にゆっくり行う必要があるため、 I - V 特性の全体像をつかむのに時間がかかるという欠点がある。しかし、あらかじめデジタルデータで測定しておく、次項で述べる微分コンダクタンスの算出のように、後の解析作業が X-Y レコーダーによるものよりも、はるかに容易で信頼性のあるものになる。そのため、試料測定はそれぞれの利点を踏まえて、使い分けることが大切といえる。

4.3.4 微分コンダクタンス－電圧特性 (dI/dV - V 特性)

微分コンダクタンス特性は、ロックインアンプ (lock-in amp) を用いるか、あるいは I - V 特性のデータから数値的に微分 (除算) して得られた。

4.3.5 X 線による高温超伝導体薄膜の結晶成長の評価

本研究ではランプエッジ型接合を用いた ab 面でのジョセフソン効果の検証も目的の1つになっていることもあり、作製した高温超伝導体薄膜が c 軸配向で結晶成長していることが必要とされる。そこで、元応用物理学科学生実験で用いられて

いた X 線装置を利用して評価を行った。

また、基板の上に成長させた薄膜の面内配向を、研究協力課に依頼して評価した。

4.3.6 原子間力顕微鏡（AFM）観察

原子間力顕微鏡（Atomic Force Microscope）は、試料と探針の間に働く原子間力（斥力範囲）を用いて、試料表面の高さ情報を詳細に計測できる装置である。これにより高温超伝導体薄膜の表面の平坦性を評価することができる。本研究では、SEIKO 電子工業社製「SFA300」という AFM を用いた。ランプエッジ型接合においては、その構造ゆえに、とりわけ平坦性が重要になってくるのでその評価は大切な事項である。

AFM では、カンチレバーの変位を光テコや光波干渉等によって検出できるので、その変位を一定にするための制御信号で高さ情報を計測できるようになっている。

AFM の長所として、次のような点が挙げられる。

- (a) 高い分解能（面内方向：0.2～0.3nm，垂直方向：0.01nm）を持つ
- (b) 物質の電気伝導性にあまり関わらず、測定できる
- (c) 大気中でもある程度良い精度で、測定できる
- (d) 試料表面の吸着力や硬度等も測定できる

一方で、次のような短所もある。

- (a') 観察視野を広げるにつれて、試料表面の高さ情報がならされてしまう
- (b') 走査速度が比較的遅い
- (c') 試料の測定位置の決定がやや難しい

参考文献

- [1] R. S. Liu, Y. T. Huang, P. T. Wu, J. J. Chu : Jpn. J. Appl. Phys. **27** L1470-L1472 (1988)
- [2] Bäuerle D : *Laser Processing and Chemistry* Berlin:Springer (1996)
- [3] D. Bäuerle : Supercond. Sci. Technol. **11** 968-972 (1998)
- [4] L. M. Wang *et al* Physica C **341-348** 2729-2730 (2000)
- [5] D. H. A. Blank, H. Rogalla : J. Mater. Res. **12** 2952-2957 (1997)
- [6] C. Horstmann *et al* : Physica C **302** 176-182 (1998)
- [7] B. H. Moeckly and K. Char : Appl. Phys. Lett. **71** 2526 (1997)
- [8] Y. Ishimaru *et al* : Advances in Superconductivity **14** 1327-1333 (2002)
- [9] 小林 俊一, 櫛田 孝司 編: 「実験物理学講座③ 基礎技術Ⅲ-測定技術」 丸善
- [10] 小林 俊一, 大塚 洋一 編: 「実験物理学講座⑪ 輸送現象測定」 丸善
- [11] 金藤 仁: 「自動計測システムのための Visual Basic 6 入門」 技術評論社

第5章 作製した薄膜の特性

5.1 銅酸化物超伝導体薄膜の評価

接合の作製・測定において、良質な薄膜を作製できるように条件を整え、また薄膜の特性を評価しておくことは非常に重要である。良質というのは、接合作製においては次の事項が鍵となる。

- (a) 超伝導転移温度 T_c が高い（バルクに近い、あるいはそれ以上）
- (b) 臨界電流密度 J_c が高い
- (c) 化合物に関しては、結晶の配向性（ ab 面, c 軸方向）
- (d) 薄膜表面のスムーズさ

一般のランプエッジ型接合においては、(a)(b) は必須事項であろう。また、(d) についても重要ではあるが、上部電極よりも、特に下部電極の出来がポイントである。スムーズであることも当然大事だが、 ab 面の電気輸送を観測したいので、薄膜中のパーティクル密度が少ないことが、接合を考える上では重要となる。なぜなら、パーティクルがあまりに多いと、接合面（ランプ面）を切り出す際に、不純物が存在する界面になってしまい、接合部の均一性を壊し、正しく測定できない恐れがあるからである。

本研究では、様々な銅酸化物高温超伝導体での ab 面のトンネリング特性を観測することが、大きな目的の1つであるから、調べたい高温超伝導体薄膜を下部電極に用いた。銅酸化物高温超伝導体は結晶性がよくないと、良好な超伝導性を示さないなので、本研究のように、 ab 面を検証するためであれば、上部よりも下部に適している。その意味で、(c) の項もこの場合キーポイントとなる。もちろん、ランプ面にちゃんと結晶成長していれば、特に問題はないが、もう1つ大きな問題があって、本研究では、銅酸化物超伝導体と金属とのトンネル効果を観ることもしているので、プロセス上の問題が存在するのである。すなわち、高温超伝導体の前に金属薄膜を先に蒸着させると、高温超伝導体の成膜温度で、金属薄膜が蒸発したりあるいは酸化等の激しい劣化が起こったりして接合の作製自体が不可能になるのである。このようなことから、超伝導性の他に、下部電極の高温超伝導体薄膜の表面の滑らかさやパーティクル量にも留意して実験を行った。

5.1.1 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi-2212) 薄膜

Bi-2212 は実用上有望視されている高温超伝導体薄膜の1つであるが、先に述べたとおり、良好な超伝導性を得るための作製条件が厳しく、そのため作製例が比較的乏しい。数少ないPLD法による作製例としては、産業総合研究所によるBi-2212薄膜などが上げられる程度である [1]。そこで、まず、それなりに高い超伝導転移温度の薄膜がベーシックなものとして準備できるよう、いくつかの条件を設定した。

銅酸化物超伝導体薄膜を作製する際に重要となってくるのは、主に、基板の種類、成膜温度、酸素圧であるが、前者の2つは主に単結晶薄膜のエピタキシャル成長に、後者は薄膜成長はもちろん、薄膜内の酸素ドーパ量に大きく関係してくる。

実際、成膜条件を見出す実験について、以下述べていくことにする。

基板とのマッチング

また、基板の種類だが、これは簡単にいえば格子マッチングで決まる。接合にする際は、さらにその他の物質との相性や作製プロセスに適するよう考慮した上で選択することが望ましいが、Bi-2212 薄膜を下部電極に用いた接合の場合は、やはり格子マッチングが最も効いてくる。作製が接合の材料物質の中で最もデリケートだからである。そこで、いくつかの代表的な基板と Bi-2212 結晶とのマッチングを下の表に示す。LSAO 基板の方がマッチングがいいように思われるが、成長する結晶よりも基板の格子定数が小さいとうまく結晶が成長せず、好ましくない場合が多い。

	格子定数 (nm)	ミスマッチ率 (%)
Bi-2212 (110) 方向 unit 長さ	0.382	-
SrTiO ₃ (100) 基板	0.391	2.36
MgO(100) 基板	0.421	10.21
LSAO(100) 基板	0.376	-1.57

表 5.1: Bi-2212 結晶と代表的な基板との格子マッチング

実際、同じ条件（成膜温度の最適化等は以下で述べる）で MgO 基板上と STO 基板上にそれぞれ作ってみたところ、STO 基板の方が、高い超伝導転移温度が得られ、MgO 基板の場合、成膜条件が厳しいとわかった。基板依存性の一例を示す。

また、超伝導臨界電流密度 J_c についても、表のように、STO 基板の方が良好であった。

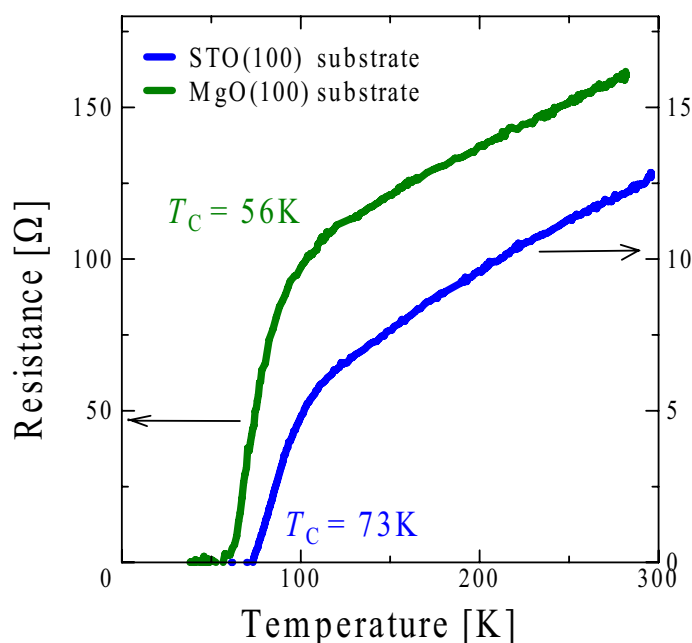


図 5.1: Bi-2212 薄膜の抵抗-温度特性における基板依存性

成膜温度

次に、成膜温度についてであるが、放射温度計の表示で $800\sim 830\text{ }^{\circ}\text{C}$ が適当な温度だった。低すぎると結晶がエピタキシャル成長せずに超伝導転移をしないものになり、見た目にもわかるほど、表面に光沢のない状態となる。また高すぎると、Bi-2212 薄膜表面に針状結晶が析出した（図 5.2 が SEM 像，5.3 が光学顕微鏡像，5.4 は適切な温度で成膜した時の光学顕微鏡像）。この場合も、析出がひどい時は膜の色が白っぽくなり、外見でその違いがわかる。

この針状析出物は、X 線による半定量元素分析（下表）から、薄膜平坦面と比べて相対的に Bi 元素が Poor であることがわかった。このことより、あまりに高温にしすぎると、融点が $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 程度である Bi 元素が、薄膜から抜けていってしまうことがわかった。

Bi-2212 薄膜 元素比	Sample 1		Sample 2	
	Bi/Ca	Bi/Cu	Bi/Ca	Bi/Cu
薄膜平坦部	1.4	0.7	1.4	0.7
針状結晶	0.4	0.2	0.8	0.4

表 5.2: X 線による半定数元素分析

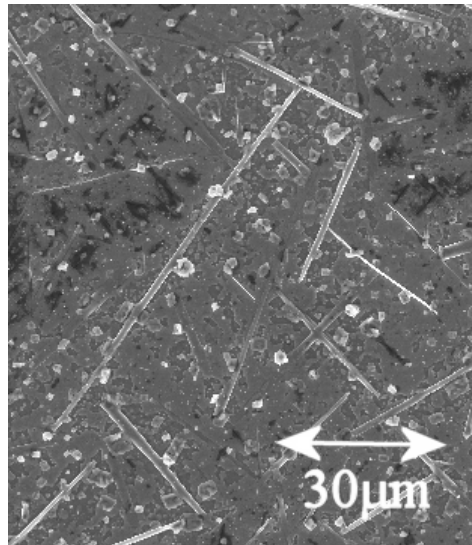


図 5.2: 過度に高温で成膜した Bi-2212 薄膜の表面（針状析出物） - SEM 像

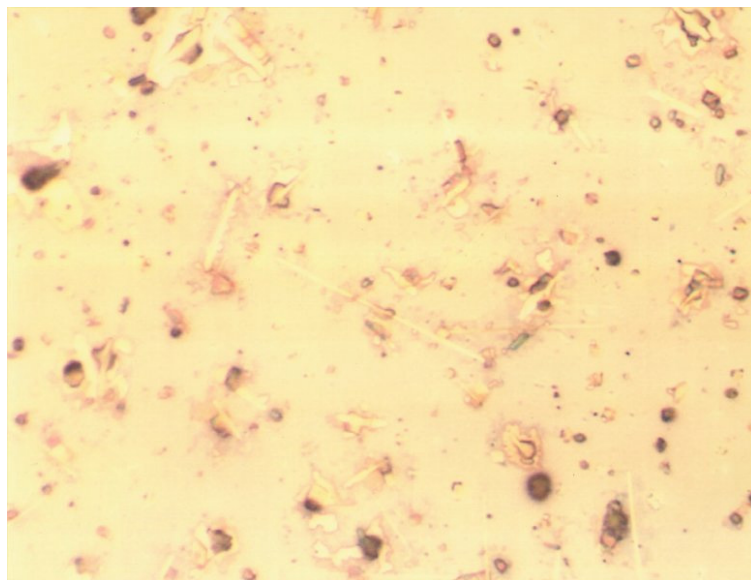


図 5.3: 過度に高温で成膜した Bi-2212 薄膜の表面（針状析出物） - 光学顕微鏡像

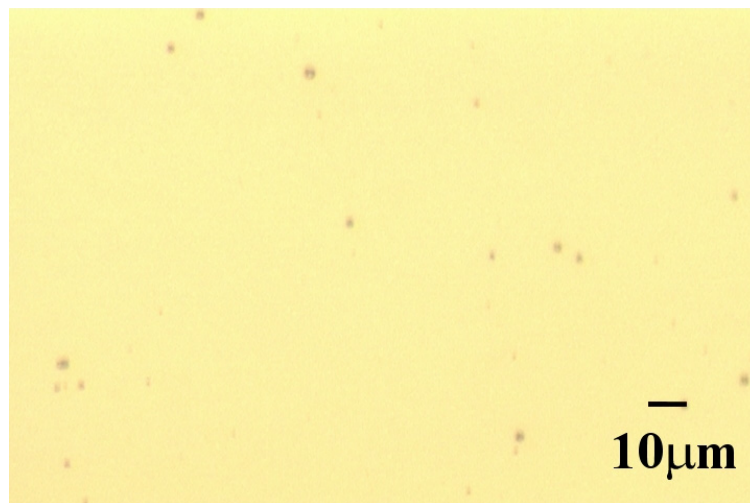


図 5.4: 適切な温度で成膜した Bi-2212 薄膜の表面 - 光学顕微鏡像

成膜時酸素圧

また、PLD 成膜中の酸素圧であるが、400mTorr 前後で行った。さらに成膜後、高温時に酸素を封入し室温へと冷却させる。この酸素圧は 40Torr に設定した。760Torr, 40Torr, 酸素封入なしで抵抗-温度特性を比較すると、図のように 40Torr 程度封入させたときの特性が良かった。このことは、40Torr でも 760Torr でも特性にほとんど差異が見られない YBCO 薄膜と対照的である。これは、先に述べた酸素ドーパ量の可変域が YBCO と Bi-2212 とで異なり、Bi-2212 薄膜はオーバードーピングになりやすいことを反映していると考えられる。またその一方で、このプロセスがないと、薄膜中に十分に酸素が入らず超伝導性を帯びないこともわかる。酸化物超伝導体、特に Bi-2212 薄膜においては、成膜中酸素圧も重要だが、その後の酸素のプロセスがより重要だといえる。

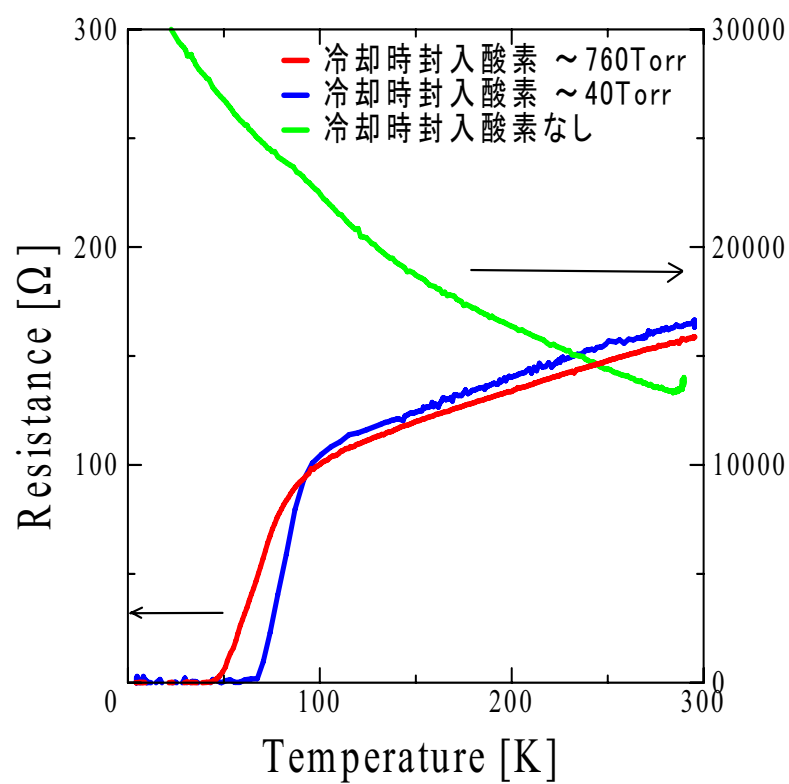


図 5.5: 冷却前の各封入酸素量での Bi-2212 薄膜の抵抗-温度特性の違い

主要プロセスの条件

これらの結果から，Bi-2212 薄膜作製の主なプロセスの条件は表 5.3 のように表せる。

バック真空度	$10^{-6} \sim 10^{-8} \text{Torr}$
成膜温度	800～830 °C (パイロメータ値)
成膜時酸素圧	0.4Torr
冷却前酸素封入圧	40Torr

表 5.3: Bi-2212 薄膜作製の主なプロセス条件

結晶性の評価

また，この薄膜が正しく STO 基板上に結晶成長しているかを確認した。

面内配向については，図 5.6 のように STO 基板上に c 軸配向していることがわかった。

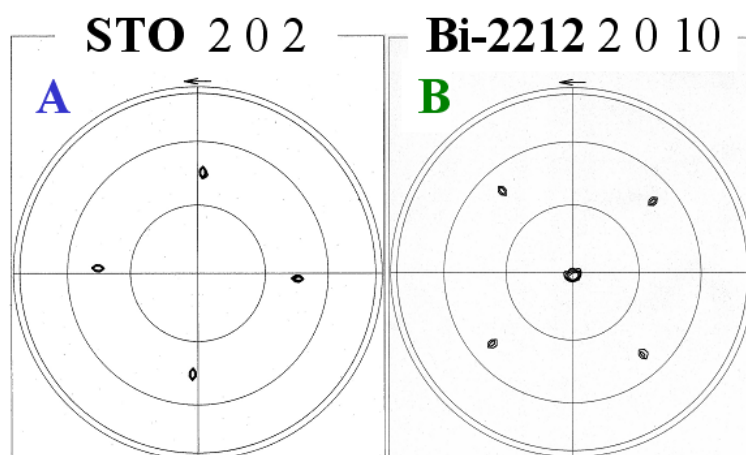


図 5.6: STO(100) 基板と基板上の Bi-2212 薄膜の XRD 極点図形

STO 基板に対して Bi-2212 薄膜の結晶が 45° 回転して堆積していることが確認された。重ねて述べることになるが，これは CuO_2 面の回転を意味せず，結晶学的な a 軸と b 軸が 45° 回転しているだけで， CuO_2 面は STO 基板に対して 'cube on cube' で成長している。以上のような結果を踏まえ，本研究ではすべての作製する接合に STO 基板を採用した。

5.1.2 YBa₂Cu₃O_{7- δ} (YBCO) 薄膜

高温超伝導の歴史の上で、かなり早い段階で作製されてきた薄膜として、YBCO 薄膜が挙げられる。そのため、最も広く作製されてきた物質で、PLD 法による薄膜の報告も多く [2] [3], Bi-2212 薄膜のそれとは非常に対照的である。その理由の1つは、良好な超伝導性を示す薄膜作製条件（酸素圧、成膜温度、基板など）が他の超伝導体薄膜に比べて広範なことである。それゆえ、本研究室でもすでに比較的良好な YBCO 薄膜を得られる条件は最適化されており、本研究でもその条件に沿って、YBCO 薄膜を作製した。

本研究では、主に Bi-2212 との異種高温超伝導体接合の作製を視野に入れ、STO (5mm×5mm) 基板を採用した。金属とのトンネル接合については、すでに当研究室を含め、あらゆる研究者によってよく調べられているので、今回は扱わなかった。成膜条件は次の通りである。

バック真空度	$10^{-6} \sim 10^{-8} \text{Torr}$
成膜温度	800 °C 前後 (パイロメータ値)
成膜時酸素圧	0.2 Torr
冷却前酸素封入圧	40 ~ 200 Torr

表 5.4: YBCO 薄膜の主な作製条件

この条件で作製した YBCO 薄膜の抵抗の温度依存性を図 5.7 に示す。

Bi-2212 薄膜に比べて、転移温度 T_c で一気に超伝導転移していることがわかる。つまり、転移が始まってから抵抗値が 0 になるまでの温度幅 δT が小さい。ここにおいても、薄膜の酸素ドーピング量が安定していることが反映されている。また、YBCO 薄膜の特徴として、 T_c が 90K 程度で超伝導転移温度の幅が小さい良質なものは、抵抗が温度に比例する ($\rho \propto T$) が、この薄膜も比例している。

$T = 4.2\text{K}$ において、ウェットエッチングにより形成した幅 $15 \sim 30\mu\text{m}$ 程度のストリップラインの I - V 特性を測定することによって電流密度を求めたところ、 $J_c \sim 10\text{MA}/\text{cm}^2$ という非常に高い値が得られた。

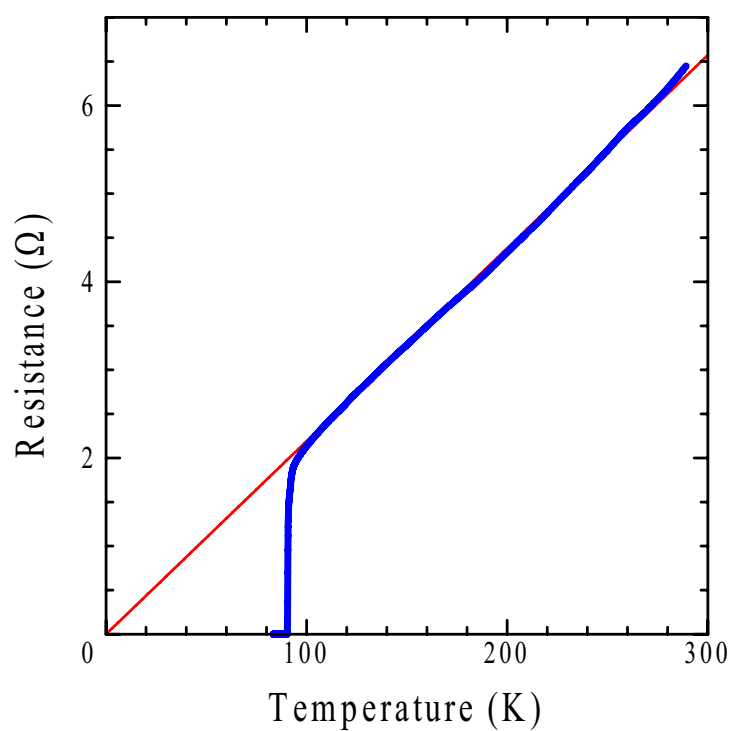


図 5.7: YBCO 薄膜の抵抗-温度依存性。 $T_C \simeq 90\text{K}$ が得られている。

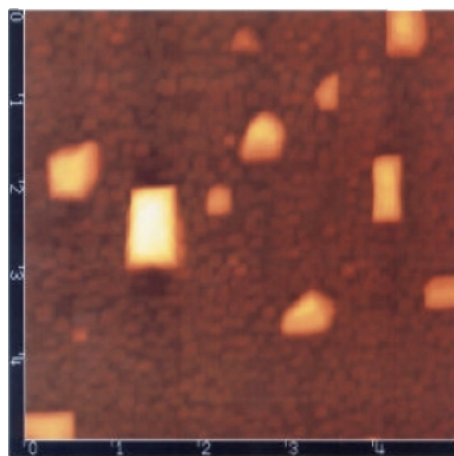


図 5.8: YBCO 薄膜表面の AFM 像 ($5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$)

5.1.3 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ (NCCO) 薄膜

Bi-2212 薄膜同様、NCCO 薄膜も PLD 法による作製例は乏しい [4]。数例あるものの、最近の報告ではなく、NCCO 薄膜においてはプロセスが確立していないのが現状である。ただし、Bi-2212 と大きく異なるのは、Bi-2212 がホールドーピング超伝導体であるのに対し、NCCO が電子ドーピング超伝導体であるということである。しかしながら一方で、この電子ドーピング超伝導体についての研究は、銅酸化物の超伝導発現機構とも関連する物理的に非常に興味深い問題である。

電子ドーピングという状況は、プロセスの大きな変更を必要とする。YBCO や Bi-2212 は、酸素雰囲気中で加熱しながら薄膜を酸化させていくのとは反対に、NCCO 薄膜は何らかの還元プロセスを導入し、条件を最適化した [5]。

成膜温度・酸素圧

成膜温度は $^{\circ}\text{C}$ 、成膜時酸素圧は 300mTorr 程度で行った。これらの値が、下に述べるプロセスにおいて最も適当なものであった。当初は、還元プロセスを導入することを踏まえて、成膜時酸素圧を 50mTorr 程度と低めに成膜していたのだが、良好な結果は得られなかった。還元するにしても、成膜時には、ある程度の酸素圧が必要だということがわかった。

成膜後酸素雰囲気（還元）

蒸着後の還元プロセスであるが、成膜後、そのまま酸素を抜いてバック真空度が $\sim 10^{-6}$ Torr の高真空の状態にして、保持した。このときの抵抗-温度特性 (R - T 特性) は図 5.9 のように、いずれも超伝導にならなかった。また、蒸着後、真空中そのまま室温へ冷却させた場合も、低温に行くほど高抵抗になってしまった。

グラフから、高真空での還元処理は効いているものの、その制御が難しいことがわかった。そこで、成膜後、成膜時酸素圧から徐々にガスを抜いていき、徐々に低い真空状態にする還元プロセスを導入した。やや複雑なので、図 5.10 にプロセスを示すこととする。

なお、アニール温度は 700°C で保持時間は 30 分とした。保持後、ヒーターを切って室温まで冷やすわけであるが、低いとはいえ真空なので、室温になるまでに 1 時間 30 分程度はかかる。このプロセスを導入すると、ほとんどが超伝導に転移した (図 5.11)。 700°C 保持時間は、30 分前後を試したところ、30 分が最適であることがわかった (図 5.12)。

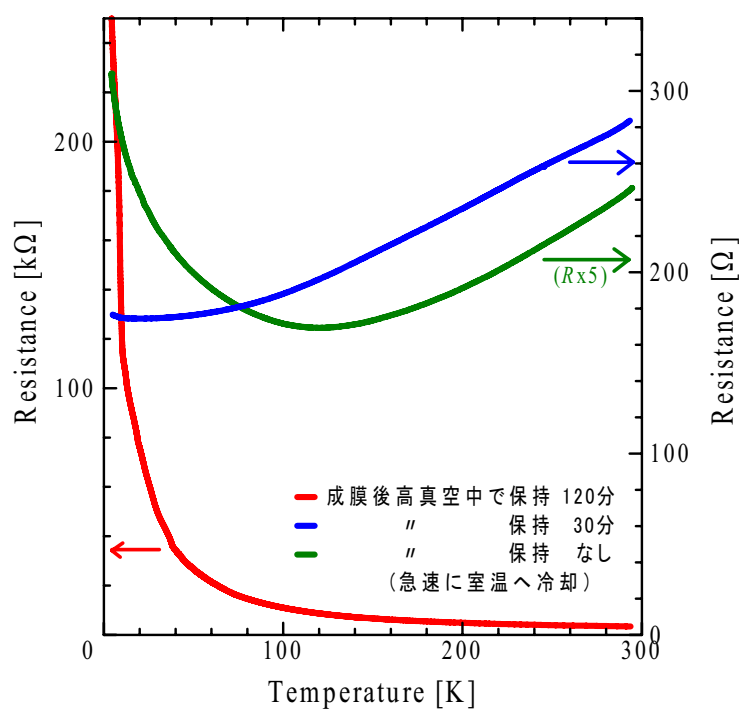


図 5.9: 蒸着後、真空状態で熱処理した場合の NCCO 薄膜の R - T 特性 (緑ラインは比較のため 5 倍してある)

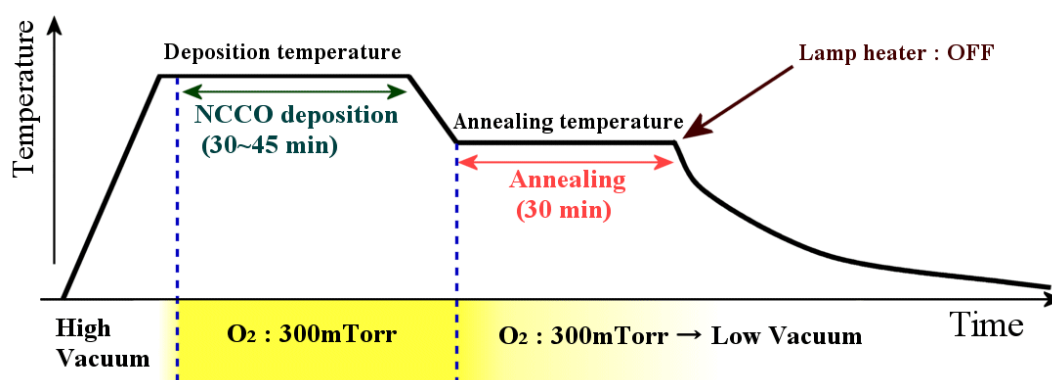


図 5.10: NCCO 薄膜作製プロセス (徐々に低い真空状態にする還元プロセス)

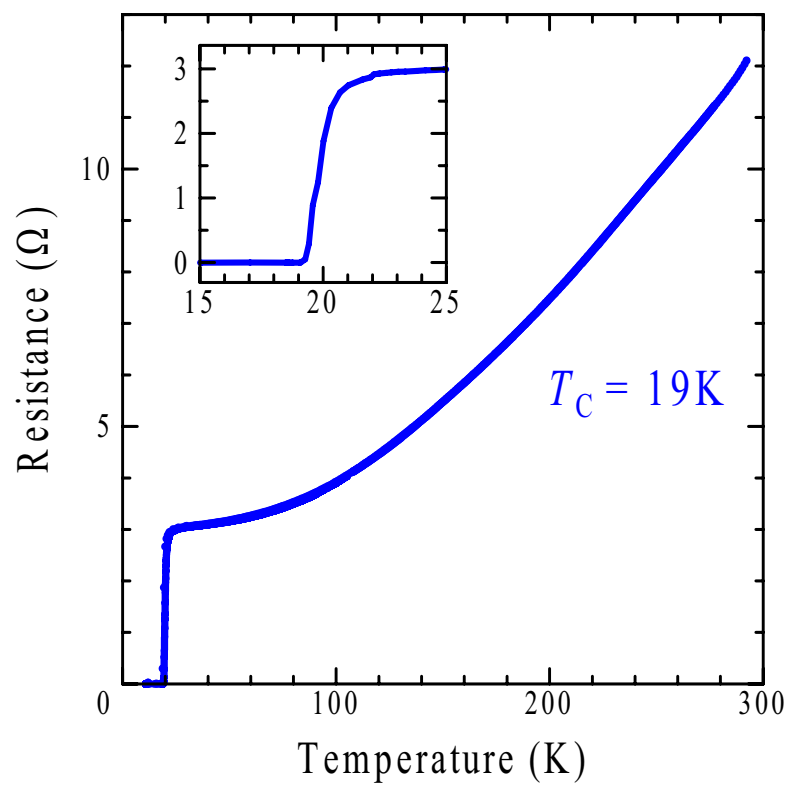


図 5.11: 低真空還元プロセス導入後の NCCO 薄膜 R - T 特性

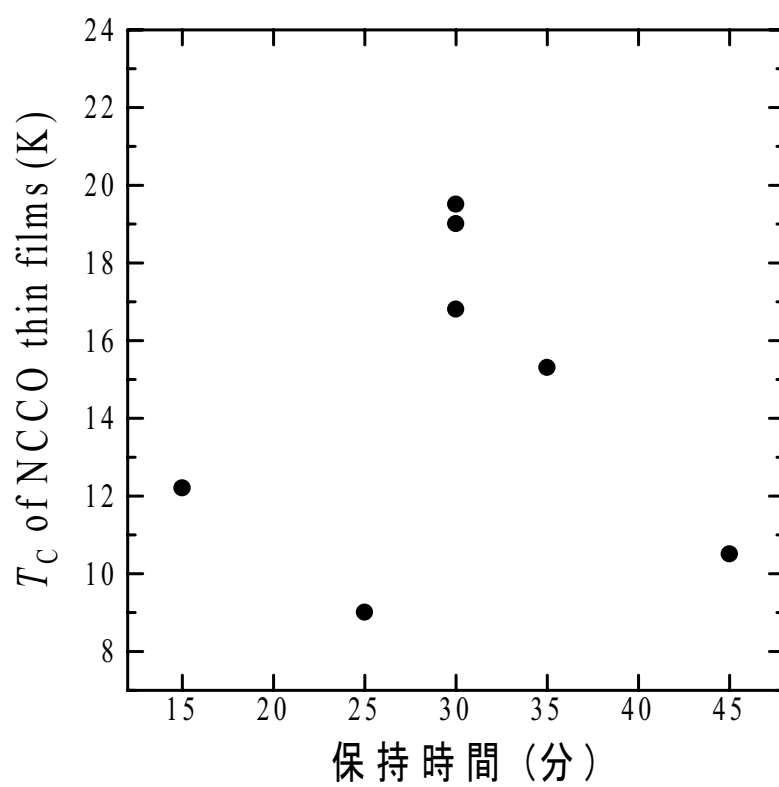


図 5.12: 700 °C還元熱処理の保持時間による NCCO 薄膜の T_c の違い

薄膜表面の評価

これらの方法で作製した NCCO 薄膜の表面は、光学顕微鏡の画像 (図 5.13) から、他の薄膜よりも析出するパーティクルが少ないことがわかった。このことは、接合作製にとってはアドバンテージである。

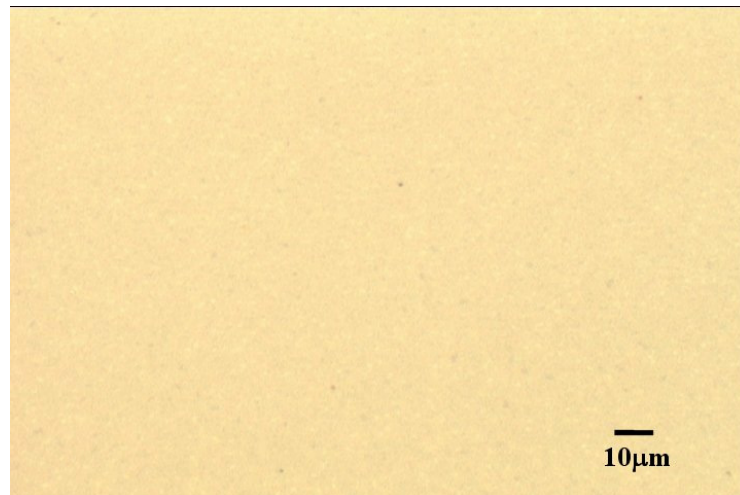


図 5.13: NCCO 薄膜表面の光学顕微鏡像

また、表面を AFM で観察した Grain 像が図 5.14 である。

AFM 像から、グレインは基板の軸に沿って成長している様子がわかる。またこの結果から、このプロセスでの NCCO 膜厚や蒸着レートは表のように求められた。

抵抗率・臨界電流密度の評価

さらにこの AFM 観察した膜に関しては、strip line をドライエッチングにより切り出した。そして、他の薄膜同様、抵抗率 (図 5.15)・臨界電流密度 (図 5.16) の測定を行った。

Ar イオンミリングによるドライエッチングを経ても、 T_c は低下していなかった。 J_c - T 特性では、BCS 理論で計算される上に凸なカーブとは若干外れているが、4.2K で $J_c = 2.4 \text{ MA/cm}^2$ という値は、他の報告例と比較しても薄膜としては高い数値であった。なお、高温超伝導体薄膜の場合、 J_c - T 特性は、BCS 理論カーブとそれほど一致しないことが多い。

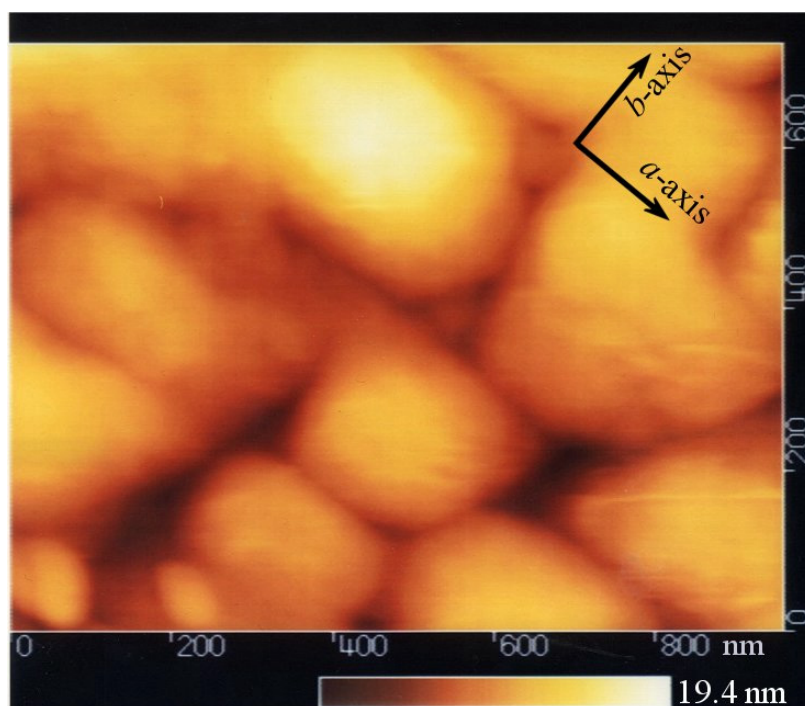


図 5.14: NCCO 薄膜のグレイン (STO 基板の軸にそって成長している)

結晶性の評価と T_c との関係

次に、結晶性の評価について結果を述べる。ストリップラインを切り出した薄膜について、X 線回折を行った。図 5.17 が NCCO 薄膜の X 線回折パターンであるが、(002 l) ピークが見られ、結晶性の良い c -軸配向薄膜であることがわかった。また、算出される c -軸長 (表 5.5) もバルクの値に極めて近かった。

peak index	2θ (deg)	c -axis (nm)
00 4	29.582	1.2069
00 6	45.023	1.2071
00 8	61.382	1.2073
0010	79.265	1.2076
NCCO バルク		1.207

表 5.5: 作製した NCCO 薄膜の c -軸長とバルク c -軸長

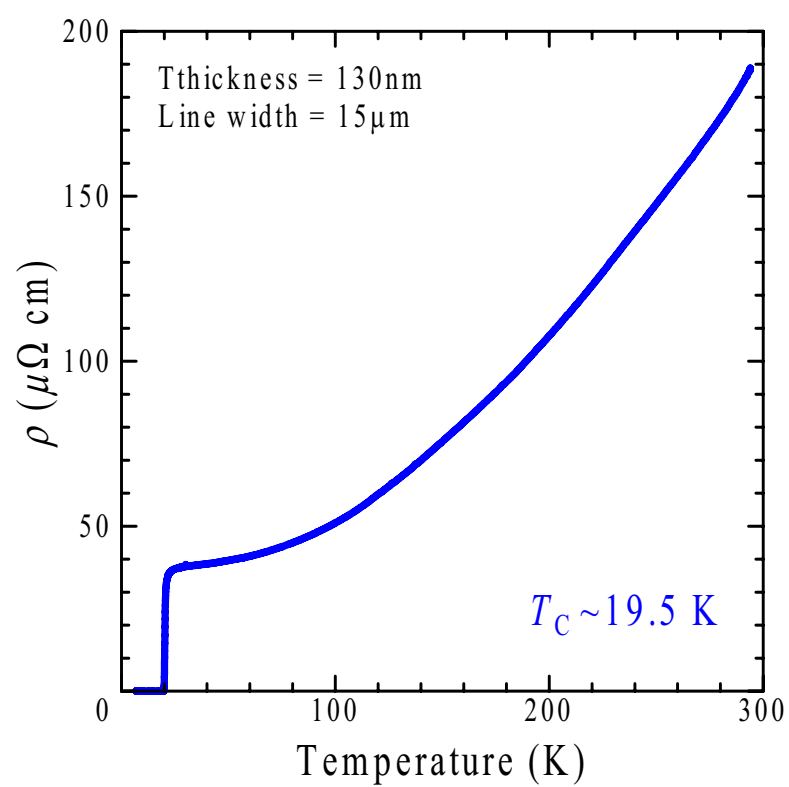
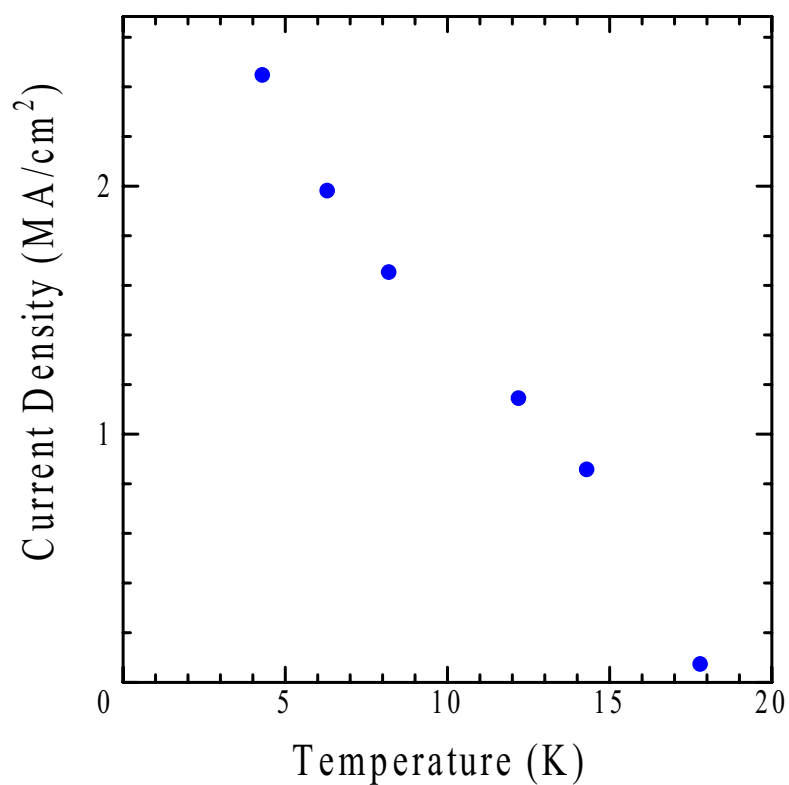
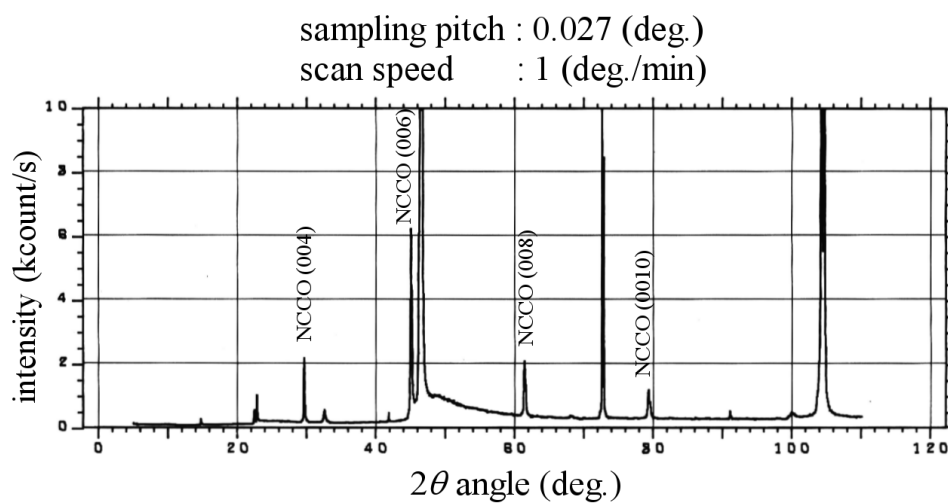


図 5.15: ストリップライン NCCO 薄膜における抵抗率-温度 (ρ - T) 依存性

図 5.16: NCCO 薄膜の臨界電流密度-温度 (J_c - T) 依存性図 5.17: NCCO 薄膜の X 線回折パターン : (002 l) ピークが見られる

また、他の薄膜についても結晶性を同様に X 線回折で評価した。誤差の小さい (0010) ピークから c -軸長を決定し、 T_c との関係を示したのが図 5.18 である。

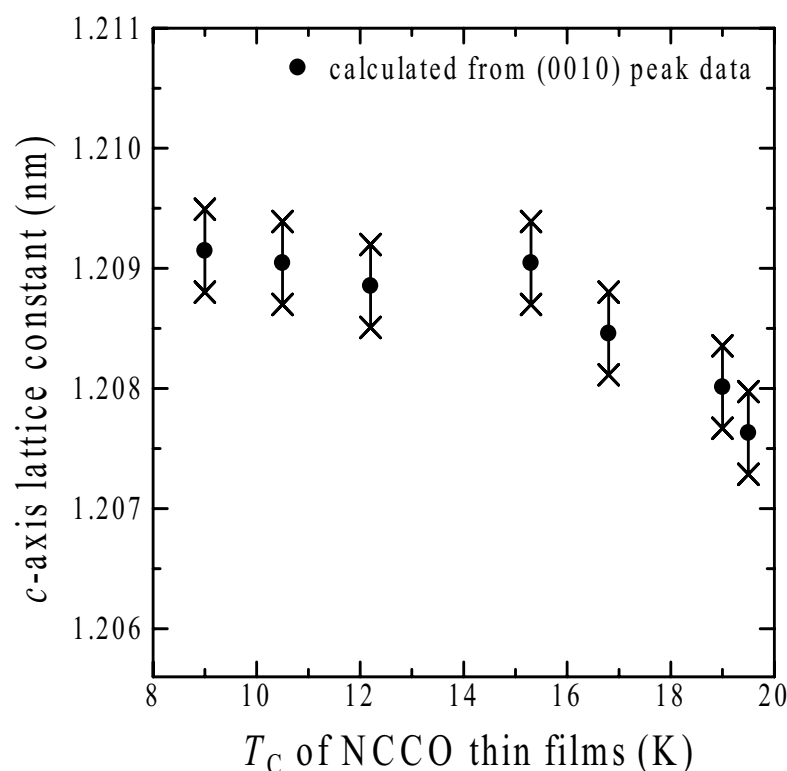


図 5.18: NCCO 薄膜の c -軸長と T_c との関係

グラフから、 c -軸長と T_c は非常によく対応しており、バルクの c -軸長よりも長くなるにつれ、 T_c が低くなることがわかる。長いということは、薄膜内にまだ余分な酸素が存在していると考えられ、それが超伝導性を弱めているものと思われる。

レーザーエネルギーと T_c との関係

NCCO 薄膜の場合、電子ドーピング・還元プロセスといった事項以外に、他の高温超伝導体と異なる特徴が作製において認められた。それは、図 5.19 に見られるように、PLD 蒸着で使用したエキシマーレーザーのエネルギーの値で、やや薄膜の T_c の変動が見られたということである（ただし、これまで述べたプロセスの再現性・信頼性は失われない。条件を比較検討する際は 1~2 日中に全試料を作製するからである。）。YBCO や Bi-2212 については、極端に低いエネルギーでなければ、他の成膜条件が適切な場合、それほど影響しない。この特徴は、むしろ後に述べる金属超伝導体 Nb, NbN と通じるところがあるので興味深い現象である。

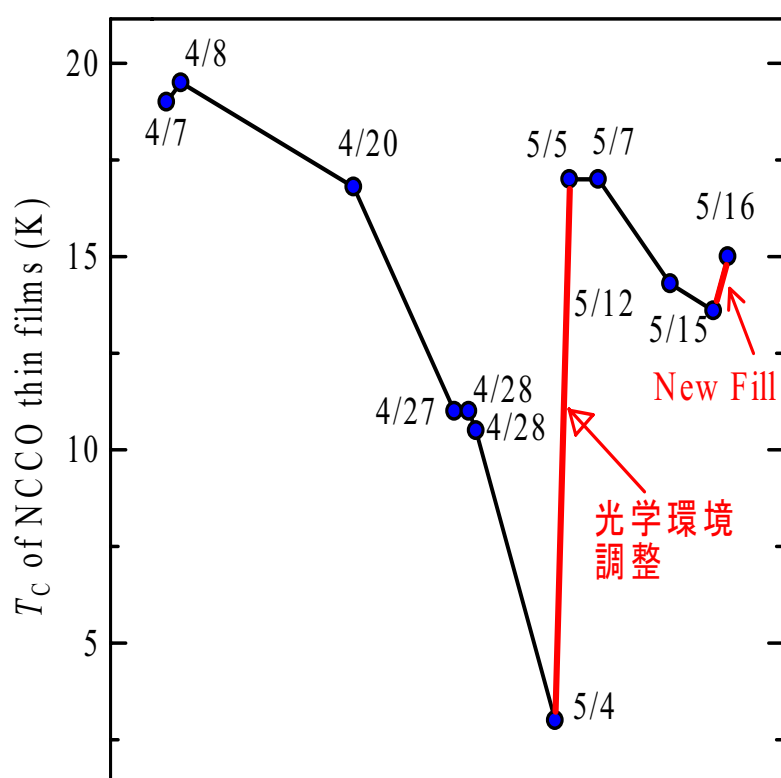


図 5.19: 最適化された同じプロセスで作製された NCCO 薄膜の T_c と作製日時の関係。日時が経過すると、レーザーエネルギーは低下する。New Fill と呼ばれるガス交換作業をすることで再びエネルギーを上げることができる。またレーザーの光路を調整することでも、結果としてエネルギーが上がる。

5.1.4 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSCO) 薄膜

LSCO の電気的特性が測定されるのは、主に単結晶を用いた ARPES や STM などの実験である [6] [7]。ただ、LSCO の単結晶は Bi-2212 のそれと違って、へき開性がないため、清浄な試料表面が得られにくいという欠点がある。この点において、薄膜を用いた接合による測定は、大きなアドバンテージとなり得る。LSCO 薄膜の作製についても、例が少なく、一般に困難と言われているが、当研究室では、すでに作製条件の最適化がなされているので、ここでは、それらについて簡単に述べることにする。

LSCO 薄膜 ($x=0.15$) を作製するにあたり、 $\text{LaSrAlO}_4(001)$ 単結晶基板上に蒸着させる。LSCO($a = 0.3777\text{nm}$) と LSAO($a = 0.3755\text{nm}$) では、格子マッチングが比較的良いというのが、その理由であるが、さらに厳密に言えば、LSAO のほうがやや格子定数が小さいことによる LSCO 結晶の「エピタキシャル歪み効果」(LSCO 薄膜の a 軸が LSAO 基板の影響を受けてやや縮むという報告がある [8]。)のおかげで、LSCO バルク級あるいはそれ以上の高い転移温度が期待できるという点もそのメリットとして挙げられる。主な作製条件を、表 5.6 に示す。

バック真空度	$10^{-6}\sim 10^{-8}\text{Torr}$
成膜温度	640°C
成膜時酸素圧	50mTorr
成膜後熱処理温度	430°C
成膜後熱処理時酸素圧	300Torr
成膜後熱処理時間	120 分
冷却中酸素圧	300Torr

表 5.6: LSCO 薄膜の主な作製条件

また、薄膜の特性は表 5.7 のようになり、エピタキシャル歪み効果が T_c を高めていることも分かる。

T_c	$\sim 37\text{K}$
J_c	$4\times 10^5\text{A}/\text{cm}^2$
c 軸長	1.325nm
(バルク値)	1.323nm

表 5.7: LSCO 薄膜の特性

5.2 常伝導金属薄膜・金属超伝導体薄膜の評価

本研究では、酸化物超伝導体との接合では、異種の酸化物超伝導体（異種高温超伝導体接合）あるいは常伝導金属薄膜・金属超伝導体薄膜（高温超伝導体-金属接合）を対電極として用いている。これらの対電極は、酸化物超伝導体の物性研究において、probeの役割を果たすこととなる。それゆえ、高温超伝導体-常伝導金属（金属超伝導体）接合（すなわち、US/N接合。US=Unconventional Superconductor, N=Normal metal）を作製する際、高温超伝導体の対電極として何を用いるか、あるいはその金属薄膜はどのような特性（とりわけ、抵抗などの電気的特性、薄膜にしたときの表面の様子）かを調べておくことは重要である [9] [10]。

5.2.1 対電極となる金属の選定

銅酸化物超伝導-金属接合では、しばしば金属電極としてAgが用いられてきた。だが、Agは酸化しやすく、酸化物超伝導体の対電極として用いる場合、ネイティブな接合バリアを作ってしまう可能性がかなり高い。SN接合ではそういった高めのバリアであってもコンダクタンス測定に関しては、「トンネル極限」に近い範囲での測定は可能であり、意味のあることではある。だが、“ π -junction”のもととなるSNS型ジョセフソン接合まで将来的な視野を持つとすれば、それは好ましくない [11]。SNS型ジョセフソン接合が流れるメカニズムは、単にバリアの高さということだけではなく、SとSの間のN領域で束縛状態（共鳴状態）を作る必要があり、接合サイズに比べて平均自由行程が長いものが適しているなど、物質の特性長が効いてくるためである [12]。それらを踏まえ、なるべく、それらとの反応性が低く、清浄な平均自由行程が長めな金属を選ぶべきであろう。そういったいくつかの理由から見ても、酸化物超伝導体と直接触れ合う物質を何にするかは、接合作製プランを立てる上でも最も肝要な事項である。以上のことから、Auあるいは金属系超伝導体を用いることとした。

5.2.2 Au薄膜の作製と評価

本研究で作製したAu薄膜は、真空蒸着あるいはPLD蒸着によるものであった。数年前までは、真空蒸着のみで行っていた。それは、蒸着しながら膜厚のモニタができ、かつ比較的平坦な薄膜が得られたからであった。一方、PLD法で作製した膜は、当初、薄膜表面に析出するパーティクルがやや多く、接合作製には不向きだと考えていた。しかし、PLD法で蒸着するということは、すなわち、接合にとって最も重要な部分である界面を大気にさらすことなく、対電極（この場合Au

電極)を蒸着できるという、極めて大きなメリットがあることを意味している。そこで、PLD法によるAu薄膜の作製条件の最適化を試みた。

PLD法によるAu薄膜の作製条件

以前は室温で蒸着していたが、ヒータ設定温度を300～400℃にして基板を加熱して蒸着することにした。また、作製当初のAu薄膜上には、多くのパーティクルが形成されてしまっていた。Au薄膜の場合、このパーティクルはAuのかたまりで、PLD蒸着の際に大きなまま基板上に着いてしまったものと思われる(酸化物の場合、パーティクルは組成ずれや不純物に由来することが多い)。PLD蒸着である以上、多かれ少なかれ、パーティクルが生じるのはやむを得ないし、またそれらが接合界面付近に存在しなければ、上部対電極であるということを考えれば、接合自体に大きな影響は及ぼさないと思われる。すなわち、パーティクルの密度を低くするように作製することが、接合作製においては大事だと考えたのである。この目的のため、ターゲットと基板との距離をより離して蒸着した。金属の場合、レーザー照射後のプルームの指向性が低く、また、酸素ガスのない真空中で蒸着するので、酸化物薄膜よりも距離を遠ざけることによる劣化はないだろうと考えたのである。

以上のように変更しプロセスについて、下表に示す。

	初期のプロセス	変更したプロセス
バック真空度	$10^{-6} \sim 10^{-7}$ Torr	$10^{-6} \sim 10^{-7}$ Torr
ガス雰囲気	Ar : 2×10^{-4} Torr	なし
ヒータ設定温度	室温 (OFF)	300～400℃
レーザーパルス周波数	10Hz	10Hz
成膜時間	1～4min	1～4min
プルーム-基板距離	プルームに基板が 当たる位置	プルームの先端から 基板を少し離す位置

表 5.8: PLD 蒸着による Au 薄膜の主な作製条件

作製したAu薄膜の膜厚・表面性

このように作製したAu薄膜の表面の様子を図5.20に示す。下の2枚の写真は、どちらもプロセス改善後のPLD蒸着されたAu薄膜(同条件で作製)の光学顕微鏡像であるが、プロセス改善前の表面と比べて、パーティクル析出密度が低く、再現性良く均一なAu薄膜が得られることがわかった。

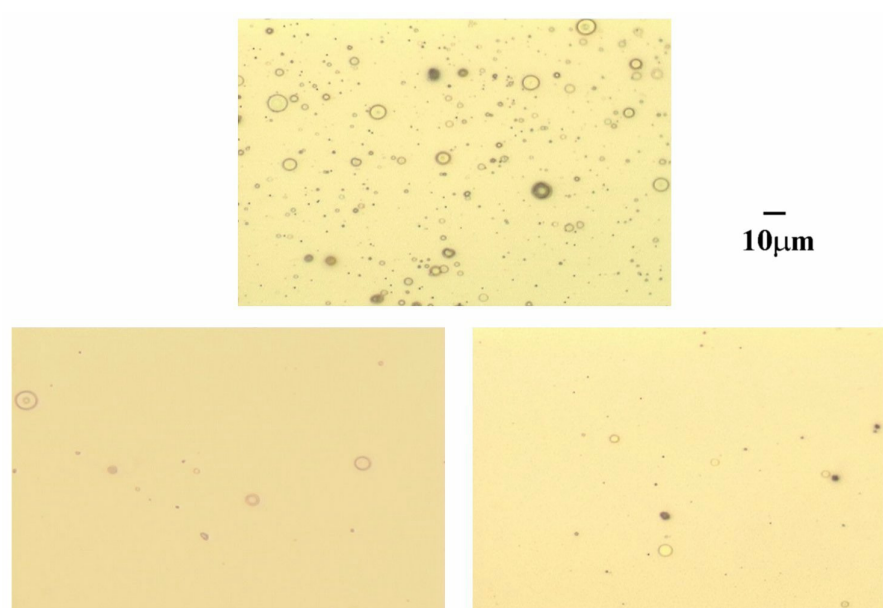


図 5.20: PLD 蒸着された Au 薄膜の光学顕微鏡像。プロセス改善前 (上) とプロセス改善後 (下)

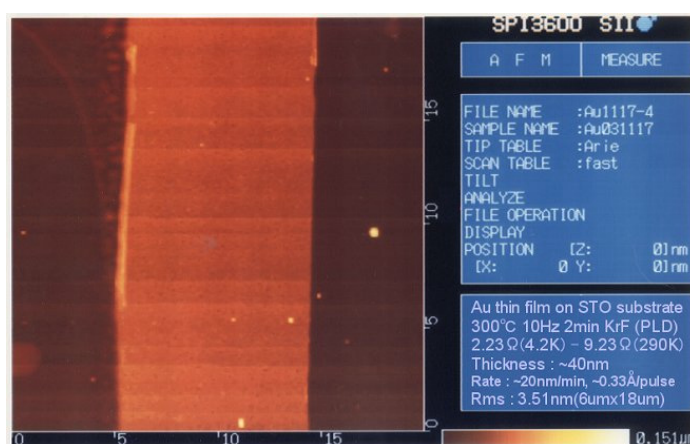


図 5.21: PLD 蒸着された Au ストリップラインの AFM 像 (淵にあるのは、フォトリソの残り)。

作製した Au 薄膜の抵抗率

次に、作製した Au 薄膜の抵抗率-温度特性の測定を行った。SN 接合系においては、とにかく超伝導電極に目を向けがちであるが、実際、対電極である金属層の抵抗率の測定は重要なファクターである。なぜなら、SN 接合のコンダクタンスは、厳密には、金属側の特性が”dirty”か”clean”かによっても影響を受けうるからである（dirty であること自体が悪いわけではなく、dirty に基づいた議論が必要になるということ）。この測定においても、酸化物超伝導体のときと同様、ドライエッチングによりストリップラインを作っている。この測定結果についても、プロセス改善前後で図 5.22 に示す。プロセスの変更で、抵抗率の値が大きく押し下げられていることがわかる。バルク値 ($\rho \sim 2.2$ @ 293K, ~ 2.04 @ 273K) と比較することは正確ではないが、値自体も適当な値に近づき、表面性のみならず、抵抗値も良質なものになったといえる。

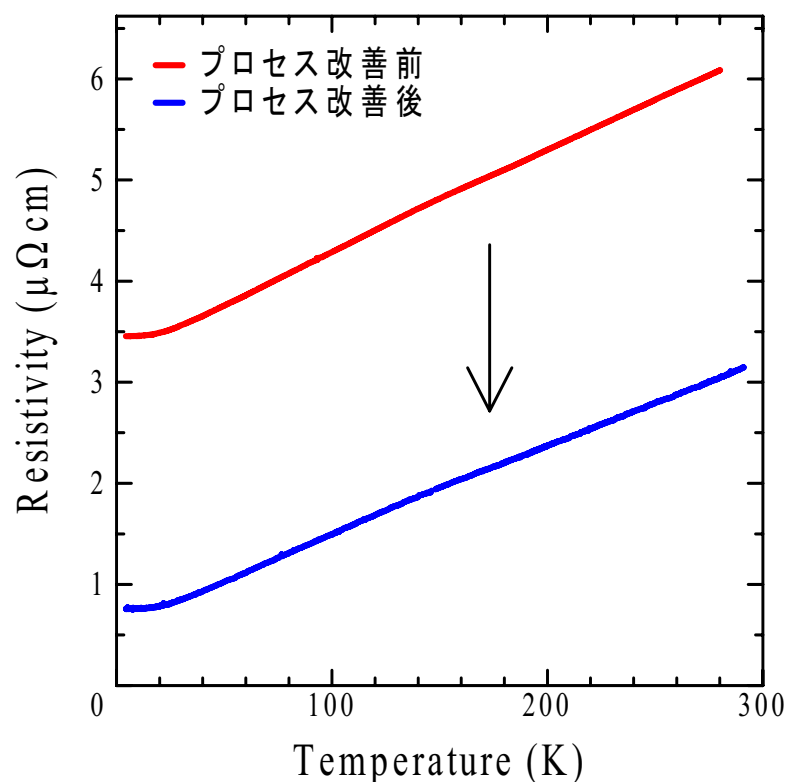


図 5.22: 作製した Au 薄膜の抵抗率-温度特性

5.2.3 金属系超伝導体薄膜の作製と評価

本研究では、酸化物超伝導体接合における上部対電極として、Au 薄膜を採用した。さらに、いくつかの接合では、Au 薄膜の上にさらに金属系超伝導体薄膜を蒸着させた。この場合の目的は、電極で発生する抵抗を最小限に抑えるというだけでなく、SN 接合のみならず SNS 接合を視野に入れることができるという点にある。金属系超伝導体であれば、 s 波- d 波接合になり得るため、この技術の確立は、 π -junction といったインテリジェントデバイスの実現に直接貢献する、不可欠な分野であり、非常に重要な研究となる。本研究では、Pb(または Pb-In 合金)、Nb、NbN の薄膜作製を試みた。いずれも、BCS 理論でよく記述される s 波超伝導体であり、「従来型」超伝導体である。

Pb 系超伝導体薄膜

Pb あるいは Pb-In 合金 (9:1) の薄膜は、チャンバーの汚染の問題もあるので、主に真空蒸着で異なるチャンバーで作製した。そのため、*in-situ* プロセスが適用できないといった欠点がある。

Nb 系超伝導体薄膜

本研究では、Nb、NbN 薄膜を作製した。Nb の融点は高いので、真空蒸着ではなく、スパッタリング蒸着で作られるのが一般的である [13]。ただ、本研究では *in-situ* プロセスを適用したいため、PLD 法で作製することを試みた。Nb 系超伝導体についても、PLD 法での作製例は少ない [14]。作製条件に関しては、Au 薄膜を参考に、やはり 300~400 °C に試料を加熱し、プルームからやや距離をとった形で行った。特性が良くなるだけでなく、これらの Nb 系薄膜は必ず Au 薄膜上に蒸着されるので、Au 薄膜が蒸着された後、そのまま *in-situ* でスムーズにさらに蒸着できるというメリットがある。作製条件を表に示し、 R - T 特性を図 5.23 に表す。

	Nb	NbN
バック真空度	$10^{-6} \sim 10^{-7}$ Torr	$10^{-6} \sim 10^{-7}$ Torr
ガス雰囲気	なし	N ₂ : 60mTorr
ヒータ設定温度	300~400 °C	630 °C
レーザーパルス周波数	10Hz	10Hz
成膜時間	10~20min	10~20min
プルーム-基板距離	プルームの先端から 基板を少し離す位置	プルームの先端から 基板を少し離す位置

表 5.9: PLD 蒸着による Nb・NbN 薄膜の主な作製条件

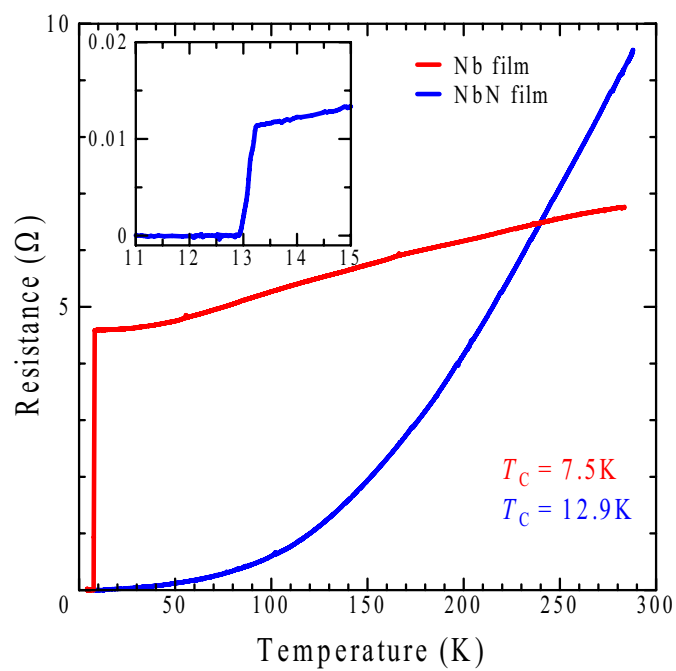


図 5.23: 作製した Nb・NbN 薄膜の抵抗-温度特性

また, Nb 系超伝導体は, レーザーのエネルギー値が高い方が高い T_c が得られることや, 蒸着レートが 2nm/min と異常に低い値であることがわかった。

参考文献

- [1] E. Kume, H. Fujino, X. Zhao, S. Sakai : Advances in Superconductivity **16** 1354-1357 (2004)
- [2] X. D. Wu *et al* : Appl. Phys. Lett. **56** 1481-1483 (1990)
- [3] V. Boffa *et al* : Physica C **260** 111-116 (1996)
- [4] Wen-Tai Lin and Yung-Fu Chen : Appl. Phys. Lett. **64** 2157 (1994)
- [5] S. N. Mao *et al* :Appl. Phys. Lett. **66** no.16, 2137-2139 (1995)
- [6] T. Kato, H. Morimoto, A. Katagiri, S. Okitsu, H. Sakata : Advances in Superconductivity **15** 221-223 (2003)
- [7] T. Kato*et al* : Advances in Superconductivity **16** 250-253 (2004)
- [8] H. Sato, A. Tsukada, M. Naito, and A. Matsuda : Phys. Rev. B **61** 12447 (1999)
- [9] Y. Tanaka *et al* : Phys. Rev. B **69** 144519 (2004)
- [10] N. E. Nagaev : Phys. Rev. B **64** 081304(R) (2001)
- [11] Henk-Jan H. Smilde *et al* : Appl. Phys. Lett. **80** No. 24 4579 (2002)
- [12] Y. Asano : Phys. Rev. B **64** 014511 (2001)
- [13] Zhen Wang, Akira Kawakami, Yoshinori Uzawa, and Bokuji Komiyamaa : J. Appl. Phys. **79** 7837 (1996)
- [14] A. B. Kaul, T. D. Sands, Theodore Van Duzer : J. Mater. Res. **16** 1223-1226 (2001)

第6章 「銅酸化物超伝導体/銅酸化物超伝導体」型ヘテロ接合の作製と特性

6.1 材料となる銅酸化物超伝導体の特徴

6.1.1 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 薄膜

元素周期表第6周期の重元素 Hg, Tl, Pb, Bi によりブロック層が形成される銅酸化物は最も高い T_C を示す物質である。このグループに属する Bi 系超伝導体の $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi-2212) は異方性が非常に高い (2次元性が強い) ことが知られている。例えば, Rare Earth 123 系 (RE-123 system) の一種である YBCO と比較して, 異方性パラメータが $10^3 \sim 10^4$ 倍という高い異方性パラメータを持っている。異方性パラメータとは, m_c, m_{ab} をそれぞれ c 軸方向, ab 面の準粒子の有効質量, ξ_c, ξ_{ab} をそれぞれのコヒーレンス長として,

$$\gamma = \sqrt{\frac{m_c}{m_{ab}}} = \frac{\xi_c}{\xi_{ab}} \quad (6.1)$$

で定義される。実際, Bi-2212 の単結晶では, 内部が伝導層と絶縁層が交互に重なっている構造が顕著になっているため, c 軸方向に電流を流すと, それだけでジョセフソン効果が観測される (イントリンシックジョセフソン効果 [1] [2])。また, YBCO に比べて水にも強く (YBCO では Ba が水に弱く劣化しやすい), 線材などの材料の応用へのポテンシャルも高い。その上, 物性の観点でも十分興味深い物質でもある。特にその高い2次元性は, ab 面内のペアポテンシャルの検証といったような高温超伝導体に特有な物性測定には, 非常に有利にはたらく。先ほど述べたように, c 軸方向には電流が流れにくいのである。高温超伝導体のペアポテンシャル対称性に興味を持って行っている本研究において, まさに適切な物質であると言える。

ヘリウムフリー冷凍機の機能進化に言い表されるように冷却環境の改善が進み, 金属超伝導体のジョセフソン素子のスタビリティが上がっていく中, 酸化物超伝導体によるジョセフソン素子は作製ですらいまだ困難を伴っている。その中でアドバンテージとしては, 従来の s 波の位相差によるジョセフソントンネリングではなく, 空間で位相が π 変化する d 波影響を受けたトンネリングが起こり得ると言

うことだろう。このことは、量子コンピューティングの候補たりえる” π -junction”といった、高度なデバイスの可能性を意味しており、それだけに、基礎物性的にも工学的にも非常にポテンシャルの高い興味深い題材だといえる。

だが、Bi-2212 の薄膜の作製については、良質な膜を作るのが困難とされ、実際、YBCO などの RE-123 系のそれと比べても、はるかに報告例が少ない。その原因の 1 つとしてまず挙げられるのが、Bi-2212 薄膜内の酸素ドーパ量の制御性の問題である（これについては、後に詳しく述べることにする）。Bi-2212 では、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ における δ の値が成膜条件によって変化しやすく、結果として最適ドーパではなく、オーバードープ ($\delta > 0$) あるいはアンダードーパ ($\delta < 0$) の状態になりやすい。それに比べて YBCO は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の δ は正の値をほぼとらない（厳密に言うと、オーバードープ領域が非常に狭い）。そのため YBCO に関しては、酸素を薄膜内に十分にに取り込めるようなプロセスを採用すれば、比較的容易に最適ドーパに近い形で、良質な薄膜が得られる。そういった理由から、Bi-2212 の薄膜作製は難しいのである。

これらのグループに属する Bi 系超伝導体の Bi-2212 を採用した、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ はこのグループではそれほど高い T_C を持っておらず、最高で 80K と報告されている。物質構造の特徴としては、

- (i) BiO-BiO₂ 重層をブロック層に含む特異な層状構造を持つ（図 6.1）
- (ii) BiO-BiO 層間は 0.33nm と Bi-O 結合距離に比べて著しく離れており、ファンデアワールス力により弱結合している
- (iii) 弱い層間結合のため、層面に強い碧開性を示す
- (iv) BiO-BiO₂ 重層内に $\delta = 0.2$ 個の O が取り込まれることに起因する、サブセルの約 4.8 倍の周期をもつ変調構造があり、斜方晶になっている

などが挙げられる。特に、弱い層間結合の存在は線材化を容易にしているばかりでなく、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ の他に例を見ない強い異方性を実現している。もちろん $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ のそれと比べてもはるかに高い異方性パラメータを示す。

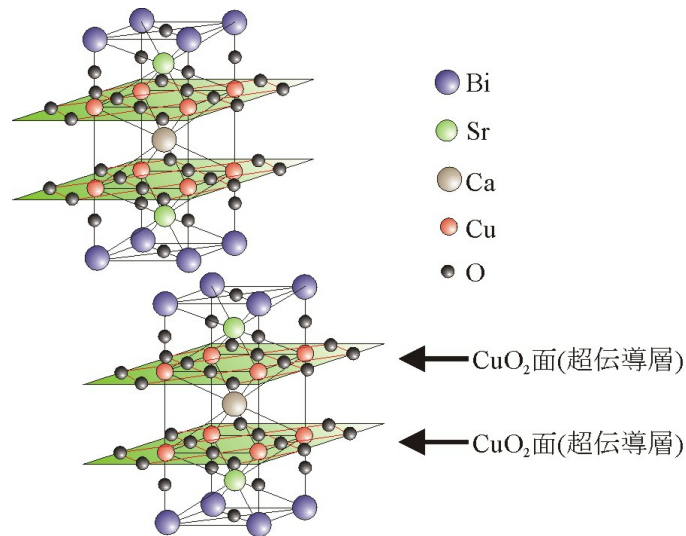


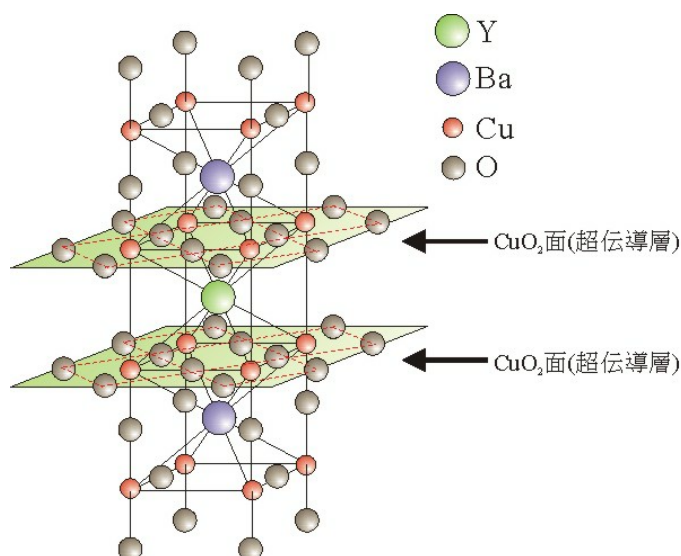
図 6.1: $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ の結晶構造

6.1.2 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜

この物質は T_C が初めて液体窒素温度 77K を越えた超伝導体として有名である ($T_C = 90\text{K}$)。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ は RE123 系超伝導体（希土類 123 系超伝導体）の代表的なものの 1 つで、高温超伝導体の中でも常圧で化学的に安定、でかつ作製が比較的容易なことから広域に採用されている物質である。物質構造の特徴としては、

- (i) ペロブスカイト構造 ABO_3 の A 位置に Y と Ba, B 位置に Cu をおいた構造を持つ
- (ii) Y と Ba が Ba-Y-Ba と並ぶ 3 倍周期の構造を持つ
- (iii) 底面の酸素は b 軸上の $(0, 1/2, 0)$ 位置のみを選択的に共有し, b 軸方向に Cu-O-Cu の 1 次元鎖が存在するが, $\delta \neq 0$ のときには δ だけ酸素が欠落する
- (iv) δ の増加 ($\delta = 0 \sim 1$) とともに次第に斜方晶から正方晶に近づく
- (v) Y をはさむ CuO_5 ピラミッドの底面になる CuO_2 面が存在する

などが挙げられる。また、この構造ゆえに高温超伝導体の中では最も異方性が低い物質の 1 つである。これはすなわち、次式で定義される異方性パラメータが低いことを意味する。

図 6.2: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の結晶構造

6.2 銅酸化物超伝導体ジョセフソン接合の物理に関する諸々の研究

ここでは、銅酸化物超伝導体接合について実際の実験結果を記述していく前に、銅酸化物超伝導体ジョセフソン接合に関して、いくつかの重要な研究結果を述べていくことにする。ただし、IEJ など作製プロセスといったテクニカルな分野ではなく、物理的なトピックスに的を絞っておく。

銅酸化物超伝導体ジョセフソン接合において、物理的側面の代表的なものといえば、すでに何度か記してきたが、ペアリング対称性が与える諸々の効果である。すなわち、ペアリング対称性に関する事項、Current Phase Relation(CPR) が非常に大きな興味となっている。

例えば、銅酸化物超伝導体の多くについて有力候補となっている *d*-wave であるが、*d*-wave 同士で作製したジョセフソン接合の場合、いくつか特徴的な現象が現れる。トリクリスタル基板上に、Grain Boundary ジョセフソン接合として YBCO 薄膜を作製し、走査型 SQUID 顕微鏡で半整数量子磁束を観測する実験も行われたが、この磁束の存在が確認され、YBCO の *d*-wave 対称性はかなり決定的になった [3] [4]。

また、Grain Boundary による接合でなくとも、接合ずれ角が存在して、かつそのジオメトリーにおいてフラストレーションが大きいようなとき、ジョセフソン電流の異常な振る舞いとして、*d*-wave 対称性が関係してくることが知られている。ジョセフソン電流は、

$$J_C \sim I_1 \sin \phi + I_2 \sin 2\phi$$

のように表せ、 $\sin \phi$ だけでなく、 $\sin 2\phi$ にも依存するようになるとされる。このCPRという関係を検証するために用いられた接合の1つが、バイクリスタル基板上のGrain Boundary ジョセフソン接合である。この接合は、本研究のランプエッジ接合とは形状が異なるが、Il'ichev らはYBCO 薄膜を用いて接合を作製し、 $\sin 2\phi$ 項の影響が小さくないことを示した [5]。この場合、ジョセフソン電流 J_c の温度依存性は、従来の Ambegaokar-Baratoff(AB) 理論曲線 [6] から、サプレスされる形になる [7]。

また、Grain Boundary でなくとも、両電極の超伝導体の結晶角をずらす構造を作ることで、ジョセフソン電流と接合構造の関係を検証し、やはり、ペアリング対称性を決定しようとする実験も行われた [8]。

以上、高温超伝導体薄膜ならではの、ペアリング対称性に関連する実験の現状を見てきたが、やはり、ほとんどがYBCOによるものである。ゆえに、YBCOが *d*-wave であることはまず間違いないと言い切れよう。また、Bi-2212については、*d*-wave であることが示唆されているが、その高い異方性がどれだけ如実にこれらの特異な現象を見せてくれるのかはよくわかっていない。だが、実現すればYBCOのそれよりも強烈なインパクトを与える結果になりうると考えられ、この興味も、以下に述べるBi-2212/YBCO接合の研究のモチベーションとなっている。また、さらに他の物質については、いくつか実験があるものもあるが、絶対数が圧倒的に少なく、ペアリング対称性の決定はまだ研究の余地が大いにあり、この点は次章の高温超伝導体/金属接合に関する実験のモチベーションの1つになっている。

6.3 YBCO/Bi-2212 接合の作製プロセス

前章までに述べた薄膜単体の作製プロセスを踏まえ、下部電極がYBCO、上部電極がBi-2212の異種酸化物超伝導体ヘテロ接合の作製にプロセスについて述べる。

1. 下部電極成膜

- (a) 成膜チャンバーにSTO基板を入れ、 10^{-6} Torr以下まで真空引きする。
- (b) PLD法によりYBCO薄膜を150~200nm堆積させる(詳細は前述)。
- (c) YBCO蒸着後、室温に冷やし、再びランプヒーターで加熱する。
- (d) O_2 流量30.0sccm、 O_2 雰囲気をついて 2.0×10^{-1} Torrにする。
- (e) KrFレーザーパルス周波数を2Hzに設定して20分、層間絶縁膜としてSTO薄膜を蒸着する。
- (f) 蒸着終了後、直ちに酸素を200~500Torr封入し、ヒーターを切って室温に自然冷却させる。
- (g) 基板ホルダーが冷えたら、試料を取り出す。

2. 下部電極パターニング

- (a) 試料上へ、露光装置等を用いて、目的の形状にフォトレジストを塗布する (詳細は前述)。
- (b) エッチングチャンバーに試料を入れ、真空引きする。
- (c) イオンガンを用いて、ドライエッチングを施し、下部薄膜をパターニングする (イオンガン角度:45°)。
- (d) 数ターンミリングを行い、試料が目的の形状に加工され、その後冷えたら、試料を取り出す。
- (e) フォトレジストを除去する。

3. 接合界面クリーニング・in-situ プロセスでの上部電極成膜

- (a) エッチングチャンバーに試料を入れ、真空引きをする。
- (b) イオンガンを Cleaning 用の設定にして、接合界面 (ランプ面) のクリーニングを行う (詳細は前述)。
- (c) 試料が冷えたら、チャンバーの基板搬送機構を用いて試料を in-situ で成膜チャンバーに搬送する。
- (d) 試料をランプヒーターで加熱する。
- (e) O₂ 流量 30.0sccm, O₂ 雰囲気 を 4.0×10^{-1} Torr にする。
- (f) パルス周波数 2Hz で PBCO を 30 秒成膜する。(人工的にバリアを用いない場合はこの手順を飛ばす)
- (g) Bi-2212 薄膜を蒸着する (詳細は前述)。
- (h) 蒸着終了後、直ちに酸素を 40Torr 程度封入し、ヒーターを切って室温に自然冷却させる。
- (i) 基板ホルダーが冷えたら、試料を取り出す。

4. パターニング・接合形状完成

- (a) 下部薄膜のパターニングと同様な手順でパターニングする (イオンガン角度:90°, 垂直)。
- (b) フォトレジストを除去する。

以上の過程を経て、試料を作製する。図 6.3 に概略を示す。

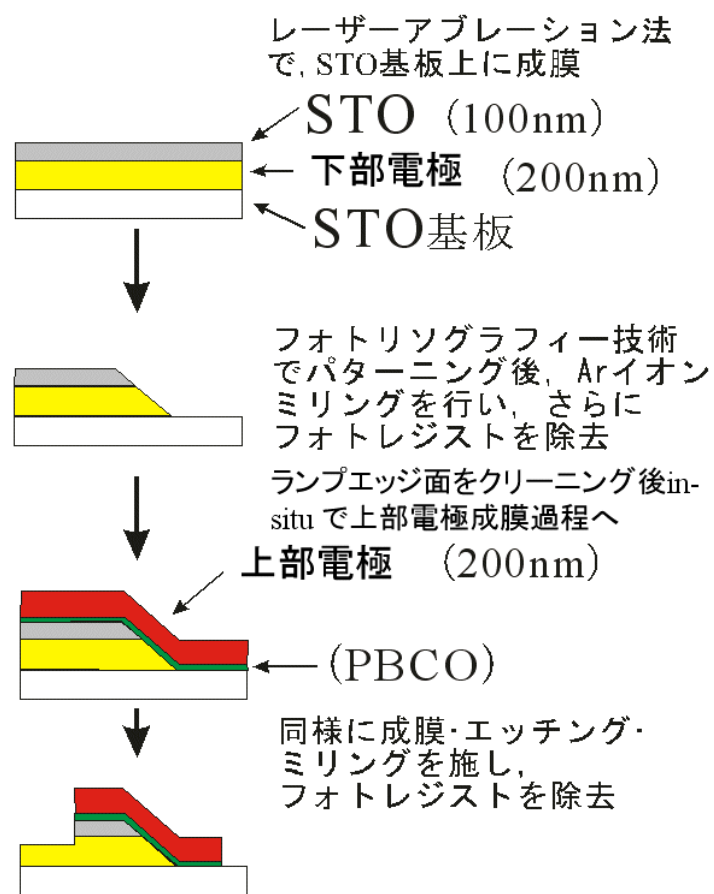


図 6.3: YBCO/Bi-2212 接合作製の概略図

6.4 高温超伝導体ランプエッジ型ヘテロ接合の特性

こうして作製したランプエッジ型接合について測定を行ったので，ここではそれらの特性について議論する。今回，測定された試料は a 軸が界面に垂直な接合が主であった（図 6.4）。

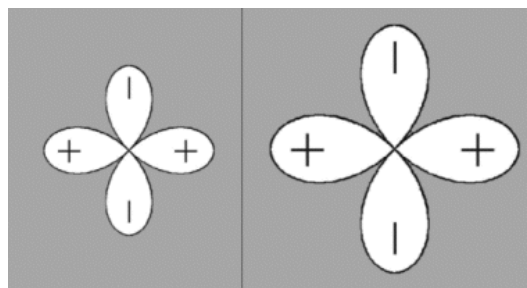


図 6.4: 結晶角のずれがない $d_L/I/d_R$ 接合の模式図

6.4.1 準粒子トンネル接合

電極・接合部の抵抗-温度依存性

作製した接合の多くは，まだ接合間のバリアが高いと思われ， $T = 4.2\text{K}$ においても接合部の抵抗が残留した。だが，そのような接合であっても，準粒子トンネル電流とみられる効果がいくつか観測された。

まず，接合における抵抗-温度特性を図 6.5 に示す。

2つの電極の超伝導転移が接合の抵抗-温度特性からもみてとれる。また，2つの超伝導転移後も接合部分の抵抗が残留しており，かつその抵抗値も一定ではなく，温度に依存して変化していることもわかる。

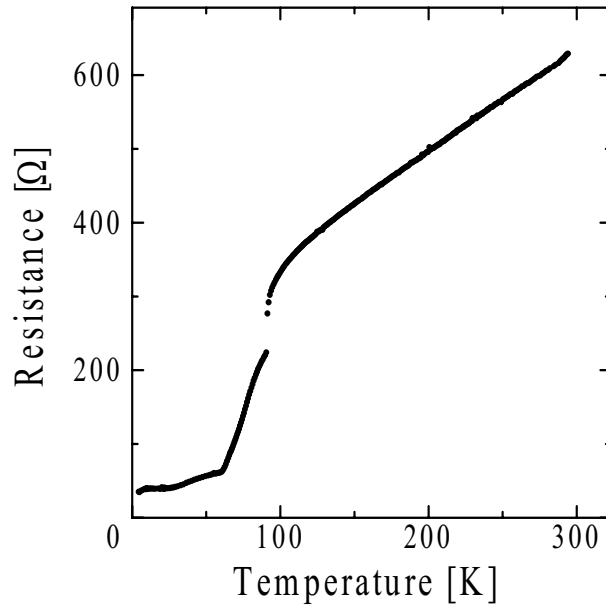


図 6.5: ヘテロ接合の抵抗－温度依存性: その 1。電極自体は Bi-2212 が 63K, YBCO が 87K で転移

ヘテロ接合の微分コンダクタンス特性

例えば, 他の接合について抵抗－温度依存性をみると, 同様に電極は超伝導転移しているが, 接合では抵抗が低温で再び増加するような変化を見せている (図 6.6)。

この接合の電流－電圧特性は準粒子トンネル効果を示唆する振る舞いを表したため, 微分コンダクタンス特性 (dI/dV - V 特性) を測定したところ, 図 6.7, 6.8 で示されるような特性を示した。

この図より, 60meV 付近にギャップ構造を反映したものと思われるピークが見られた。つまり, Bi-2212 のギャップ Δ_B と YBCO のギャップ Δ_Y の和と考えられる。 $T = 18.9\text{K}$ 以上では Δ_B と Δ_Y の和を示す構造の内側にもいくつかの構造がわずかながら確認できた。それは有限電圧でのやや小さめなピーク構造とゼロ電圧でのピーク構造であった。そこで, $d_{x^2-y^2}$ -wave 超伝導体同士の準粒子トンネル接合では, どのように微分コンダクタンスが観測されるべきものなのかを考察してみることにした。

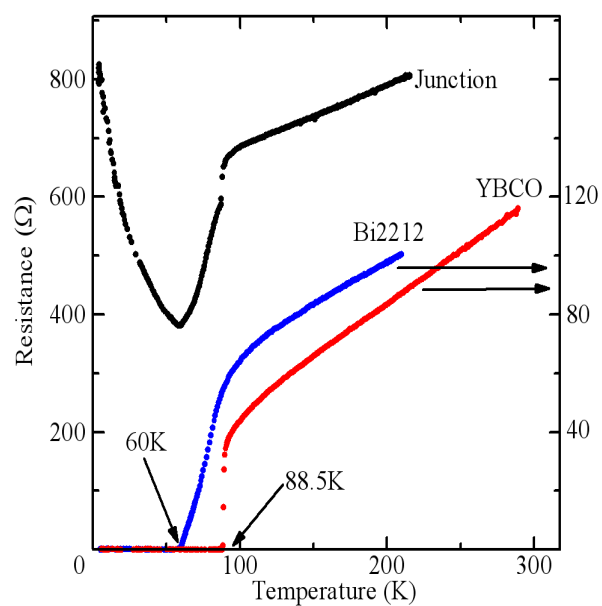


図 6.6: ヘテロ接合の抵抗－温度依存性: その 2。電極自体は Bi-2212 が 60K, YBCO が 88.5K で転移しているのに対し, 接合の抵抗は低温になるにつれ抵抗が増加していく。

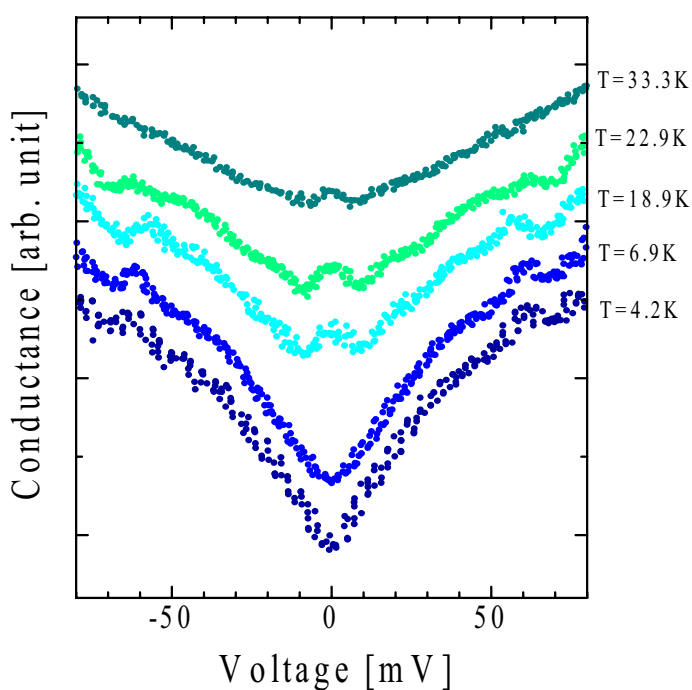


図 6.7: ヘテロ接合の微分コンダクタンス特性: その 1。

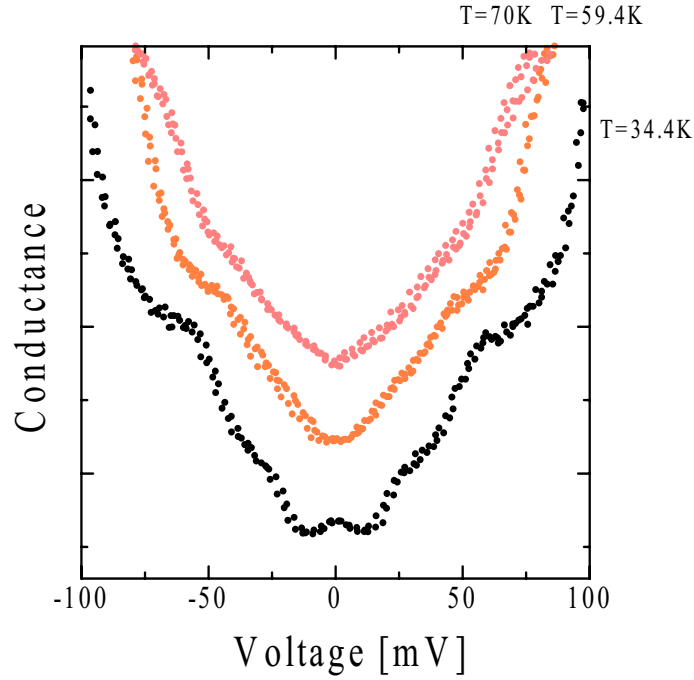


図 6.8: ヘテロ接合の微分コンダクタンス特性：その2。

ヘテロ接合の微分コンダクタンス特性に関する一般的考察と実験結果との関係

ここでは、超伝導体同士の接合（S/I/S 接合）準粒子トンネル効果について考える。金属系超伝導体によるヘテロ接合においては、2つのギャップの和と差を反映した微分コンダクタンス特性が得られることは、かなり前に発見されている。その場合には、Blonder, Tinkham, Klapwijk らによる BTK 理論を用いて準粒子の状態密度の式を利用した次の公式で良い説明が与えられることがわかっている。

$$\begin{aligned}
 I &= \frac{4\pi e}{\hbar} |\mathcal{T}|^2 \int_{-\infty}^{\infty} N_{BCS}^L(E - eV) N_{BCS}^R(E) [f(E - eV) - f(E)] dE \\
 &= \frac{4\pi e}{\hbar} |\mathcal{T}|^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{|E - eV|}{\sqrt{(E - eV)^2 - |\Delta|^2}} \frac{|E|}{\sqrt{E^2 - |\Delta|^2}} [f(E - eV) - f(E)] dE
 \end{aligned}
 \tag{6.2}$$

しかし、超伝導体の種類が高温超伝導体（ $d_{x^2-y^2}$ -wave）になると、この式は正しくない。

まず1つの理由が、ギャップの絶対値が $\mathbf{k}$ に依存して変化するという点である。接合は有限の幅を持つので、電流の担い手である準粒子の入射方向が、界面に垂直な成分のみであるとは限らない。そうすると、準粒子の感じるギャップの値も入射角度によって異なってくるため、 Δ を $\Delta(\theta)$ と置き換えねばならない。このとき、

式は,

$$I \propto \int_{-\pi/2}^{\pi/2} d\theta g(\theta) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{|E - eV|}{\sqrt{(E - eV)^2 - |\Delta(\theta)|^2}} \frac{|E|}{\sqrt{E^2 - |\Delta(\theta)|^2}} [f(E - eV) - f(E)] dE \quad (6.3)$$

となる。

しかし、これも厳密には正しくない。なぜなら、これらの状態密度は超伝導体のバルクのもので、界面の状態密度とは必ずしも一致するものではないからである。すなわち、ペアポテンシャルのうちの振幅であるギャップのみに注目していて、ペアポテンシャルの位相を考慮していないのである。

ここでは、十分界面のバリアが高い場合 (tunneling limit) を考えている。そこで、位相を考慮した局所状態密度は次のように表されることがわかっている。

$$\begin{aligned} N_k(E, \theta) &= \frac{|\Delta(\theta)\Delta(-\theta)|^2 - |(E - \Omega_-)(E - \Omega_+)|^2}{||\Delta(\theta)\Delta(-\theta)| - (E - \Omega_-)(E - \Omega_+)e^{i(\phi_- - \phi_+)}|^2} \\ &= \text{Re} \left[\frac{|\Delta(\theta)\Delta(-\theta)| + (E - \Omega_-)(E - \Omega_+)e^{i(\phi_- - \phi_+)}}{|\Delta(\theta)\Delta(-\theta)| - (E - \Omega_-)(E - \Omega_+)e^{i(\phi_- - \phi_+)}} \right] \end{aligned} \quad (6.4)$$

そこで、この式を BTK 理論に基づく次式に代入してみる [9]。

$$I(V) \propto \int_{-\pi/2}^{\pi/2} d\theta \int_{-\infty}^{\infty} N_k^L(E - i\Gamma^L, \theta) N_k^R(E - V - i\Gamma^R, \theta) [f(E - eV) - f(E)] dE \quad (6.5)$$

ただし、 $\Gamma^{L(R)}$ は $E = 0$ での直流ジョセフソン電流の存在による発散を防いでいる実験に即したパラメータである。ゆえに tunneling limit では上式の両辺を電圧 V で微分すれば得られることになる。

ここで、 $N_k(E, \theta) = N_{\text{BCS}}(E, \theta)$ のように表面の状態密度がバルクの状態密度と等価になるためには、左右の超伝導体で同時に $\Delta_{L(R)}(\theta) = \Delta_{L(R)}(-\theta)$ が成り立っていないといけない (コンダクタンスと状態密度との関係を図 6.9 に示す)。

① ZBCP について

ZBCP が完全に出ないための条件は N/S 接合よりもさらに厳しいものであるといえる。本研究の接合のエッジ部分はフォトリソグラフィ技術によって、マスクアライメントで形成されるため、ほぼ d -wave に対してずれ角のない 0° になっているはずだが、必ずしも正確ではなく完全な 0° にはなっていないおそれがある。また完全にフラットで不純物の皆無な接合とはいえず、界面に関係のない部分で散乱が起きている可能性も否定できない。どちらにせよ、 $\Delta_{L(R)}(\theta) = \Delta_{L(R)}(-\theta)$ が成立していない条件下では、散乱過程に 4 つあるいは 2 つの異なるペアポテンシャルが混在することになり、結果的に ZBCP が生まれることになる。この節で見てきた微分コンダクタンスの図はすべて 0° だが、ZBCP が見られている。これは、以上のように $d/I/d$ 接合系が非常に ZBCP が出やすい系であるためと考えられ、逆にいえばその ZBCP の存在が、YBCO や Bi-2212 のペアポテンシャルが d

コンダクタンス (phase sensitive)

表面局所状態密度 (phase sensitive)

$$\hat{\sigma}_R(E, \theta) = \frac{1 + \sigma_N |\Gamma_+|^2 + (\sigma_N - 1) |\Gamma_+ \Gamma_-|^2}{|1 + (\sigma_N - 1) \Gamma_+ \Gamma_- e^{i(\phi_- - \phi_+)}|^2} \quad N_k(E, \theta) = \frac{|\Delta(\theta) \Delta(-\theta)|^2 - |(E - \Omega_-)(E - \Omega_+)|^2}{||\Delta(\theta) \Delta(-\theta)| - (E - \Omega_-)(E - \Omega_+) e^{i(\phi_- - \phi_+)}|^2}$$

tunneling limit *i.e.* $\sigma_N \rightarrow 0$

$\Delta(\theta) = \Delta(-\theta)$ $\Delta(\theta) = \Delta(-\theta)$

コンダクタンス (phase insensitive)

バルク状態密度 (phase insensitive)

$$\hat{\sigma}_s(E, \theta) = \frac{1 + \sigma_N |\Gamma|^2 + (\sigma_N - 1) |\Gamma|^4}{|1 + (\sigma_N - 1) \Gamma^2|^2} \quad N_{\text{BCS}}(E, \theta) = \frac{|E|}{\sqrt{E^2 - |\Delta(\theta)|^2}}$$

tunneling limit *i.e.* $\sigma_N \rightarrow 0$

図 6.9: コンダクタンス $\hat{\sigma}(E, \theta)$ と状態密度 $N(E, \theta)$ との関係。それぞれ位相に敏感な場合とそうでない場合に分けて示してある。

波である可能性を支持しているともみることができる。

低温で ZBCP が消えているが、このような結果はあまり報告されていない。他の作製した接合の中には、従来どおり温度が高くなるにつれて、ピーク高が低くなっていくものもあった。原因として、この接合の場合は低温で抵抗値が上がっているため、そのことが影響しているようにも思える。だが、ZBCP はバリアが高いほどピークが弱くなるとは限らず、第3章で述べた通り、ZBCP が出現するためにはむしろある程度のバリアが必要であるので、その議論はあまり正しくないように思える。むしろバリアの高さというより、理論では考慮していない散乱などの問題に関連するバリアの性質によるものではないかと考えられる。

②有限電圧での微分コンダクタンス構造について

次に、ZBCP ではなく有限電圧下でのギャップ構造について考える。ここでは1つの立場として、 $\Delta_{L(R)}(\theta) = \Delta_{L(R)}(-\theta)$ と仮定して tunneling limit (σ_N) のもとで、ゼロバイアスでない場所において、どのような特性になるべきなのを見積もることとする。上式に具体的な値を代入するため、エネルギーを異種の超伝導体のうち、大きいほうの超伝導ギャップの最大値 $|\Delta_0|$ で規格化する。このとき、表面

状態密度の表式を

$$\begin{aligned}\tilde{N}_k(\varepsilon, \delta_+, \delta_-) &= 1 + 2\text{Re} \frac{|\delta_+ \delta_-|}{(|\varepsilon| - \sqrt{\varepsilon^2 - |\delta_+|^2})(|\varepsilon| + \sqrt{\varepsilon^2 - |\delta_-|^2})e^{i(\phi_- - \phi_+)} - |\delta_+ \delta_-|} \\ &= 1 + 2n_k(\varepsilon, \delta_+, \delta_-)\end{aligned}\quad (6.6)$$

とすると、電流—電圧特性は、

$$\begin{aligned}I(V) &\propto \int_{-\pi/2}^{\pi/2} d\theta \int_{-\infty}^{\infty} \left[1 + 2n_k^L \left(\frac{E - i\Gamma^L}{|\Delta_0|}, \frac{\Delta_L(\theta)}{|\Delta_0|}, \frac{\Delta_L(-\theta)}{|\Delta_0|} \right) \right] \\ &\times \left[1 + 2n_k^R \left(\frac{E - V - i\Gamma^R}{|\Delta_0|}, \frac{\Delta_R(\theta)}{|\Delta_0|}, \frac{\Delta_L(-\theta)}{|\Delta_0|} \right) \right] [f(E - eV) - f(E)] dE\end{aligned}\quad (6.7)$$

となるので、これで数値計算すればよい。図 6.10・6.11 にギャップ比が 1:2 のときの計算結果の例を示す。

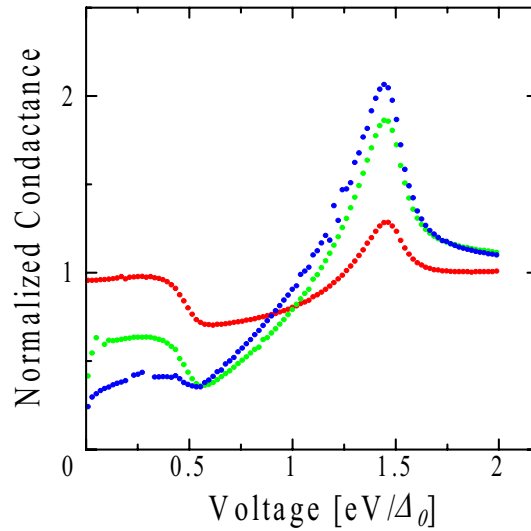


図 6.10: ギャップ比が 1:2 のときの各温度による微分コンダクタンス特性。 $\Gamma^L = \Gamma^R = 0.05$ とした。温度の比は、赤:緑:青 = 15:5:1。

この図から、tunneling limit では 2 つの超伝導体のギャップの和と差でピーク構造がみられることがわかる。また、ギャップ構造は d 波の方がぼやけること、ギャップの差の部分のピークは温度が高い方が見やすいこともわかる。ギャップの差が高温の方が見やすいのは励起した準粒子による電流だからである。これは、低温でギャップの差による構造が判別しづらい原因の 1 つといえる。このグラフを用いて、実験データとの比較を行うと、図 6.12 のようになる。

この微分コンダクタンスから見積もられる Bi-2212, YBCO のギャップは $\Delta_B \simeq 40\text{meV}$, $\Delta_Y \simeq 20\text{meV}$ で、他の実験の値とほぼコンシステントである。このこと

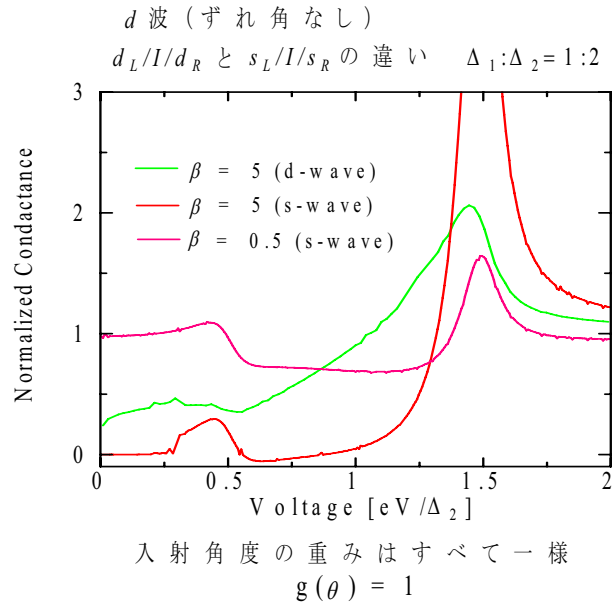


図 6.11: ギャップ比が 1:2 のときの s 波と d 波による微分コンダクタンス特性の違い。 $\Gamma^L = \Gamma^R = 0.05$ とした。

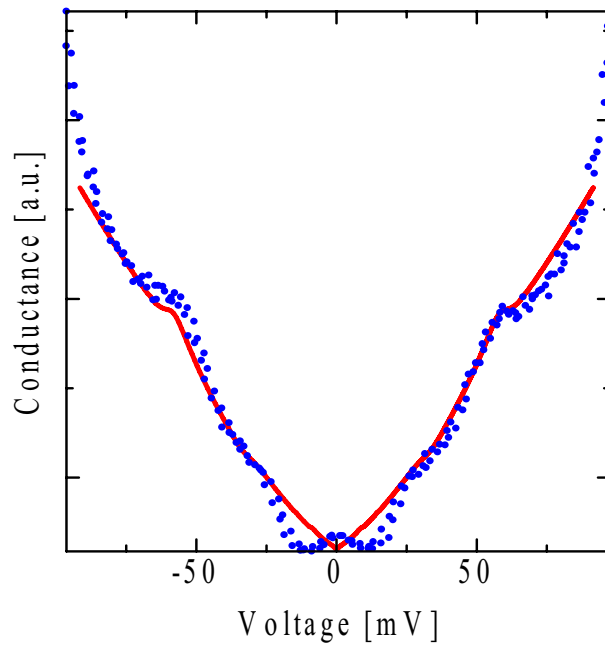


図 6.12: 実験データとのフィッティング。温度パラメータは $T^{-1} \propto \beta = 5$ としてある。

から、定性的には有限の電圧のピーク構造は、従来の BTK 理論を採用して説明することができる。このように、2 倍程度も大きさの異なる 2 つのギャップを反映したトンネルコンダクタンスの測定に成功したのは、今までに例のない初めてのことである。金属超伝導体による異種接合トンネリングの実験では、すでに観測されているが [10] [11]、高温超伝導体の系でも、条件によっては、同様に観測されることが示されたことになる。

また、接合によっては、今まで仮定してきた tunneling limit ではなく、透過率が多少大きい場合になってくると、Andreev 反射が存在するようになるため、非常に複雑な形の微分コンダクタンスになることが予想される。そのため、常に tunneling limit として扱うべきなのかは留意しておくべきことだろう。この接合については抵抗も高いので、tunneling limit として考えることも 1 つの可能性として妥当であると思われるが、Andreev 反射のような効果が若干見えている可能性も一方で否定できない。実際に、Andreev 反射の効果が現れていると思われる接合について、次項で述べる。

6.4.2 Andreev 反射の影響を大きく受けた接合

抵抗値が 70~200 Ω 程度と比較的低い接合では、図 6.13 のような特性が見られた。

Tunneling 極限に代表される下に凸な構造とは違って、ギャップ内部の方が高いコンダクタンスを示している。このような構造は、Andreev 反射に由来するものと考えられる。さらに、MAR(多重 Andreev 反射)の可能性も考えられる。多重 Andreev 反射は S/N/S 接合で見られ得るもので、Andreev 反射によってペアポテンシャルの作る「量子井戸」内で複数回反射される現象である。ギャップの大きさの異なる高温超伝導体間の多重 Andreev 反射については、理論的に解析するのは非常に複雑である。ただ、接合バリアが低くなればゼロバイアス付近がもり上がる形になることは定性的に理解できる。温度が上昇するにつれ、その凸の具合が弱まっていく点もコンシステントである。バリア Z が低いような US/N/US 接合は、実験的に報告例の少ないデータである。

前項での接合とは異なり、本項の Andreev 反射の効果が見られる接合においては (tunneling limit ではない接合においては)、超伝導バルク状態密度を用いた従来の BTK 理論が通用しないことが示された。

なお、本研究のような異種 (RE123 系と Bi-2212 系) 銅酸化物超伝導体接合の実験は、もちろん他に存在せず、単純に比較はできないが、Koren らのグループが作製した YBCO 系ランプエッジ型接合のコンダクタンス特性測定結果において、定性的に似ているデータが得られている [12] [13]。この YBCO 系接合は同種接合のため、Andreev 多重反射という解釈で説明されうる [14]。Andreev 多重反射に関しては、高温超伝導体ではないが、NTT の高柳らの 2 次元半導体を用いた実験によって、理論に沿った非常にコンシステントな結果が得られ、Andreev 多重反

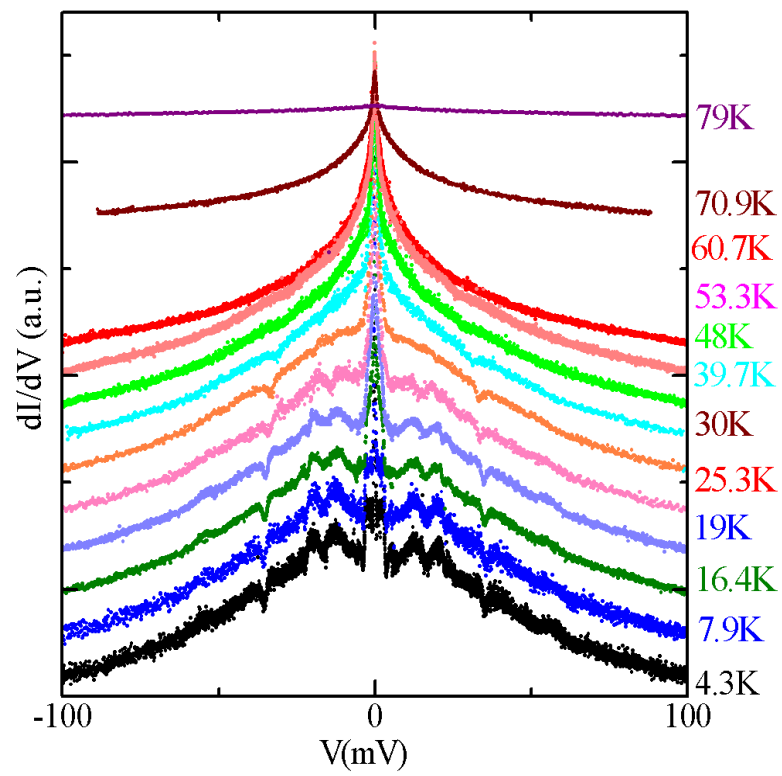


図 6.13: YBCO/Bi-2212 接合の微分コンダクタンス特性。温度は $T = 4.2\text{K}$ 。

射という過程の正当性は確かめられている [15]。本研究の場合，異種であるため，ギャップエネルギーの相違などが解析を複雑にしているといえる。逆に，測定結果の複雑さが Andreev 反射の影響の大きさを表しているといえよう。

6.4.3 有限の I_C を持つ接合

ヘテロ接合の中には，有限の I_C を持つ特性の接合もあった。その接合の電流—電圧特性を図 6.14 に示す。

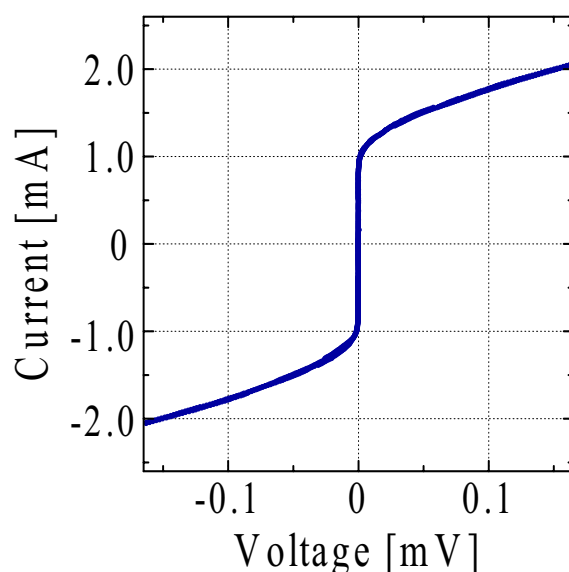


図 6.14: 有限の I_C を持つ接合の電流—電圧特性

接合の I_C は 1mA であった。磁場応答を測定したが，特に I_C の変調などは見られなかった。しかし，マイクロ波応答に対しては，わずかながらではあるがシャピロステップが観測された（図 6.16, 6.15）。

マイクロ波応答することから，ジョセフソン効果がわずかながら存在していると考えられるものの，界面にピンホールができている可能性もあり，良好なジョセフソン接合を作製するためにはより界面の制御が必要であることを示唆しているともいえる。その反面，接合間で超伝導電流が流れたということは，YBCO と Bi-2212 の間のイントリンシックなバリアがジョセフソン接合の可能性を否定するほど大きいものではないともいえる。

また，このシャピロステップには微弱ながら，subharmonic なステップ構造も見られる [16]。この原因として，接合の内部にマイクロブリッジがあり，接合自体が dc-SQUID のようになっていると考えることによって説明できる [17]。このことも，接合の不均一性を表していると思われる。

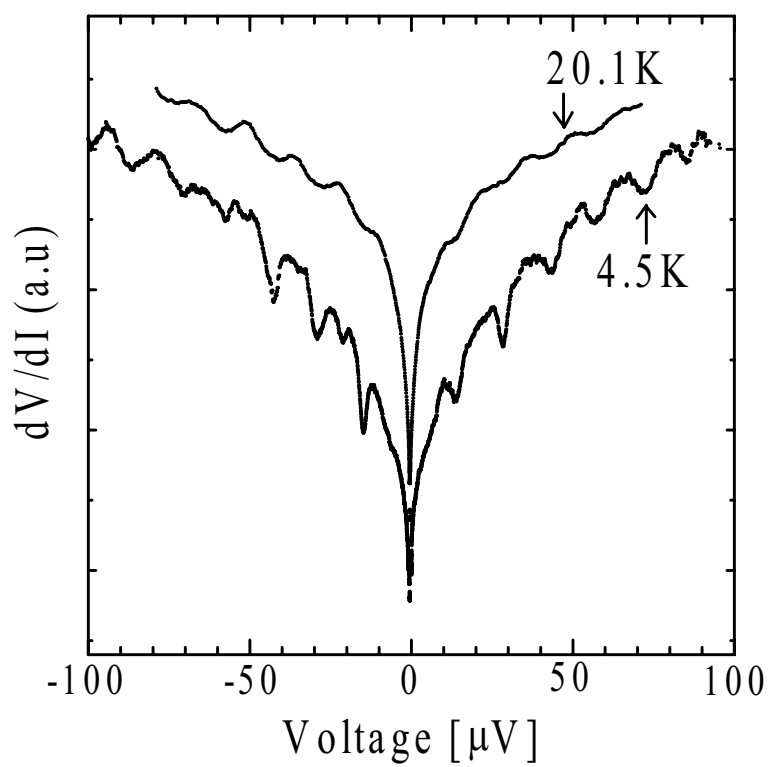


図 6.15: 7GHz のマイクロ波に対する応答

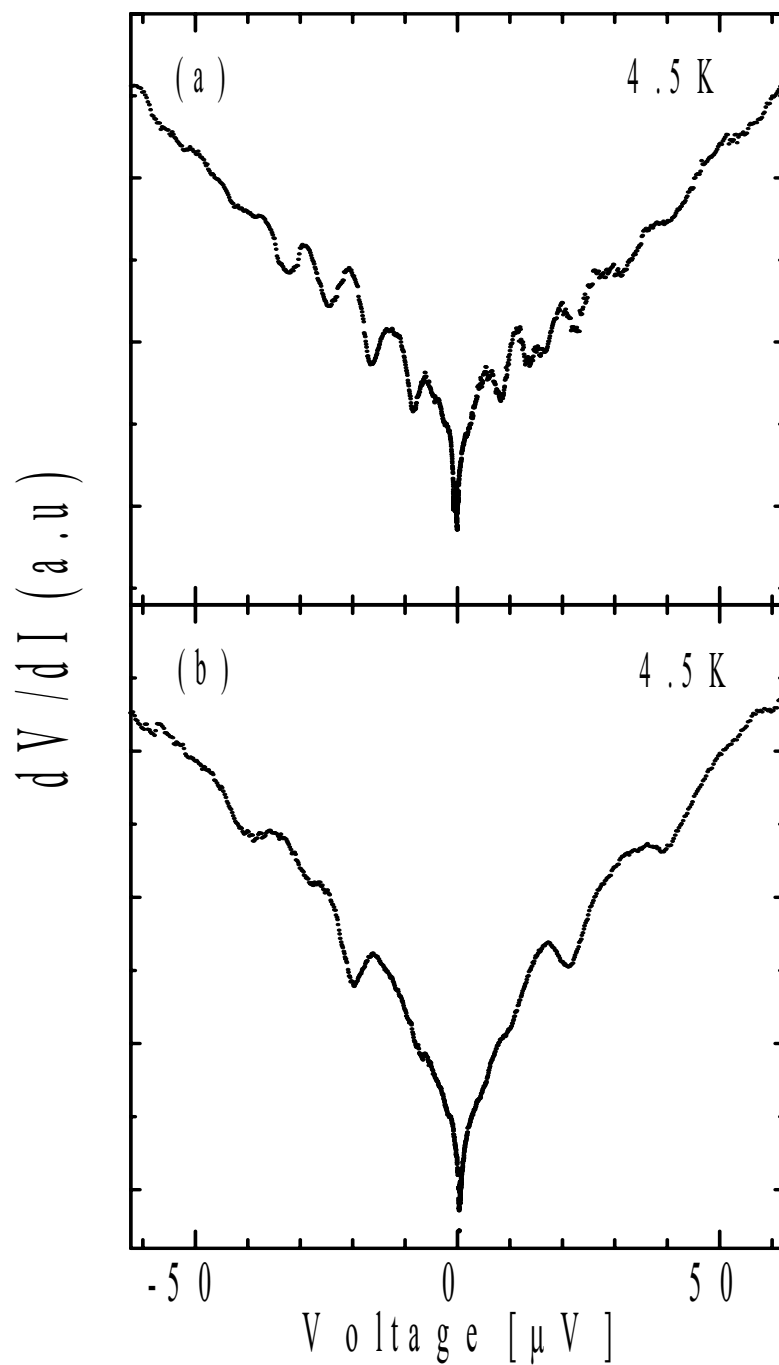


図 6.16: 4GHz と 10GHz のマイクロ波に対する応答

参考文献

- [1] R. Kleiner, F. Steinmeyer, G. Kunkel and P. Müller : Phys. Rev. Lett. **68** 2394-2397 (1992)
- [2] R. Kleiner and P. Müller : Phys. Rev. B **68** 1327-1341 (1994)
- [3] C. C. Tsuei *et al* : Phys. Rev. Lett. **73** 593 (1994)
- [4] C. C. Tsuei *et al* : Phys. Rev. Lett. **76** 1336 (1996)
- [5] E. Il'ichev *et al* : Phys. Rev. Lett. **86** 5369 (2001)
- [6] Ambegaokar V. and A. Baratoff : Phys. Rev. Lett. **10** 486-489 (1963)
- [7] E. Il'ichev : Physica C **367** 79-85 (2002)
- [8] H. Arie *et al* : Phys. Rev. B **62** 11864 (2000)
- [9] A. バローネ, G. パルテノ 共著, 太田 浩, 山下 努 共訳: 「ジョセフソン効果の物理と応用」 近代科学社
- [10] Nicol J, S. Shapiro, and P. H. Smith : Phys. Rev. Lett. **5** 461-464 (1960)
- [11] Taylor B. N., E. Burstein, D. N. Langenberg : Bull. Am. Phys. Soc. **7** 190 (1962)
- [12] O. Neshar and G. Koren : Phys. Rev. B **60** 9287 (1999)
- [13] O. Neshar and G. Koren : Appl. Phys. Lett. **74** 3392 (1999)
- [14] M. Octavio, M. Tinkham, G. E. Blonder and T. M. Klapwijk : Phys. Rev. B **27** 6739 (1983)
- [15] H. Takayanagi and T. Kawakami : Phys. Rev. Lett. **54** 2449 (1985)
- [16] H. F. Sakeek *et al* : Physica C **258** 1 (1996)
- [17] E. A. Early, A. F. Clark, C. J. Lobb : Physica C **245** 308 (1995)

第7章 「銅酸化物超伝導体/金属」型 ヘテロ接合の作製と特性

7.1 材料となる酸化物超伝導体の特徴

7.1.1 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 薄膜

前章で述べたので、割愛する。

7.1.2 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ 薄膜

$\text{Ln}_2\text{CuO}_4(\text{T}, \text{T}^*, \text{T}') 構造とドーピング$

高温超伝導の舞台となる2次元面は CuO_2 面である。適当な条件下であれば、高温超伝導を示すことが知られている CuO_2 面は3種類あり、図7.1のようなパターンがある [1]。

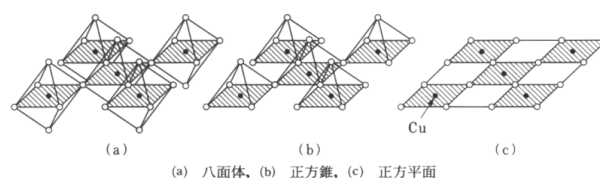
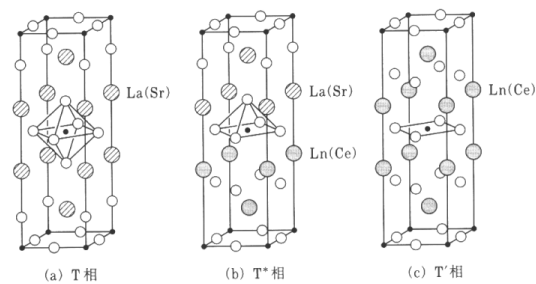


図 7.1: Cu-O2 次元面のパターン

図を見ればわかるように、Cu-O 結合パターンが、八面体、正方錐、正方平面の3種類がある。(a)~(c)の形状の CuO_2 面を具現し、かつくり返しのユニットセル内にただ1層の CuO_2 面を持つ構造(図7.2)を、それぞれ次のように呼んでいる。

- (a)T相 Cu サイトの上下に酸素（頂点酸素）が配位して Cu-O 八面体を作る
- (b)T*相 片方にのみ頂点酸素を持ち、Cu-O ピラミッドを作る
- (c)T'相 頂点酸素を持たず、正方形の CuO_4 のみで平面を形成する

図 7.2: 単層 CuO_2 面をもつ Ln_2CuO_4 (T, T*, T') 構造

構造	Ln サイトに入る原子	代表物質
T 相	La	La_2CuO_4
T* 相	La:Dy=1:1	$(\text{La,Dy})_2\text{CuO}_4$
T' 相	Nd, Pr, Sm, Eu, Gd	Nd_2CuO_4

構造	キャリア導入	置換イオン例	ドーピング物質例
T 相	p 型	Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+}	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$
T* 相	p 型	(T・T 相の両方)	
T' 相	n 型	Ce^{4+} , Th^{4+}	$\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$

表 7.1: 各相構造と酸化物超伝導体の母物質・関連物質

銅酸化物超伝導体関連の物質の組成として、各構造で場合分けすると表のようになる。

つまり、NCCOはT'相構造の Nd_2CuO_4 を母物質として、 Ce^{4+} を置換させた電子ドープ型酸化物超伝導体である。p型ドーピングに比べ、このn型ドーピングの銅酸化物超伝導体は少なく、他の例としては、NdをPrに変えた $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ 、最近、農工大の内藤らのグループで作製されている $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ というものがあるが、やはりバラエティーに富んではいるとはいえない。だが、銅酸化物超伝導体の物性研究において、p型、n型で電子物性にどのような変化が起こるのかや、pとnの対称性を調べることは非常に重要である。ホール型超伝導体を多く扱ってきて、様々なプロセスを確立してきた私たちが、それらを生かして電子ドープ超伝導体についても、ぜひ研究して比較検討したいというのが、本研究のNCCO薄膜・接合作製へのモチベーションの1つである。pとnの対称性といっても、完全に対称でないところが非常に面白いわけで、例えば、ドーピング量と超伝導相の関係(図7.3のような表示が一般的であるが、いまだ確定的なものとはいえない)も、電子ドープとホールドープで様子が異なっている。相図だけでなく、ペアリング対称性についても、現在、はっきりした結論は出ていない。つまり、YBCOなどのホールドープ超伝導体は、一般に $d_{x^2-y^2}$ -waveであることがほぼわかってきているが、電子ドープ超伝導体についてはいまだ不確定なのである。本研究では、この点に注目して、実験を行った。

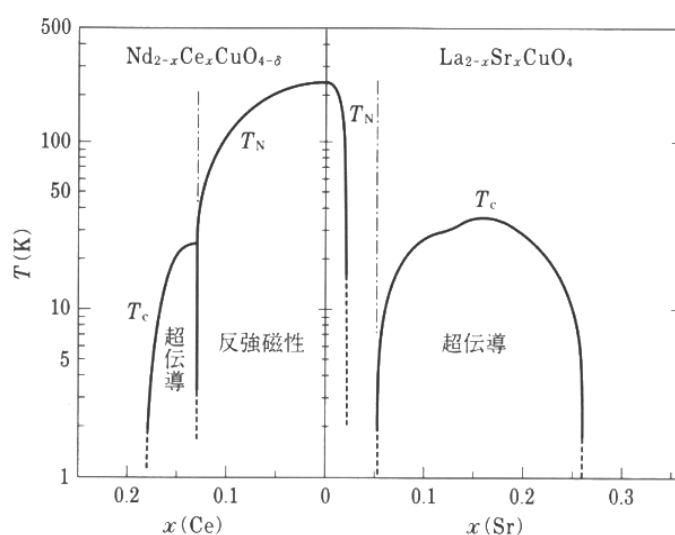


図 7.3: 電子・ホールドープ超伝導体の電子相図の1例

7.1.3 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 薄膜

銅酸化物超伝導体の歴史の上では初期に発見された物質でもあり，ドーピングの問題（phase diagram, 1/8 問題。）などに代表されるように，その基礎物性は超伝導の発現との関連も深く，起源を探る上で，詳しく調べておくべき材料の1つである。本研究では，酸化物超伝導体ランプエッジ型接合作製技術が生かして，このLSCOを「接合」を通して調べることにした。その理由としては，へき開性が弱く，STM観測が難しいという中で，接合を用いてのトンネル分光が他に比べて有効になり得るという点が挙げられる。実際のところ，トンネル接合では観測例が少なく，YBCOなどとは異なり，オーダーパラメータ対称性の問題も未だ解決されたとはいえない。また，他の実験手法で観測されている擬ギャップについては，われわれの知る限りでは観測例が無く，未知な部分が多く残っているのである。

7.2 US/N 型接合におけるトンネリング研究の展開

実際の具体的な実験結果について述べる前に、ここでは、銅酸化物高温超伝導体/金属接合に関連した、この分野の研究展開や現状などについて簡単に言及する。

銅酸化物高温超伝導体の発見後、初期の頃から、トンネル分光を行おうと多くの実験が行われていたが、当初は、その異方性をあまり視野に入れていないものも多く、トンネル電流の流れる方向 (ab 面/ c 軸方向) が明確でないものや、 c 軸に沿ったものもあった。また、すでにこれまでに述べてきた、ペアリング対称性・ZES に由来する特異なコンダクタンス特性、とりわけ ZBCP について深い議論がなされるようになる前から、実験的には ZBCP がすでに観測されていた。ただ、当時は、ペアリング対称性がコンダクタンスに影響を及ぼしていることを想定していない場合もあり、どれだけ制御性良く接合を作製・測定していたのかは、やや疑問が残る点もある。

さて、銅酸化物高温超伝導体/金属トンネル接合の研究の展開だが、前章のジョセフソン接合の場合と同様、やはり YBCO 薄膜を用いたものが多い。接合ずれ角のある YBCO/金属接合では、ほとんどが ZBCP のあるコンダクタンス特性を示した [2]- [8]。このことから、YBCO が d -wave であることはトンネルコンダクタンス特性からも裏付けられたといえる。また、 ab 面に沿ったトンネル分光は、ペアリング対称性の解明に非常に有用であることがわかる。

他の高温超伝導体薄膜による接合を用いたトンネル分光については、やはり YBCO よりも少数で、Bi 系では Cucolo ら、Sinha らが ZBCP を観測している [9] [10]。一方、LSCO 薄膜による LSCO/金属トンネル接合は、例がなく、これから述べる結果は非常に意義深いものだといえる。また、電子ドープ銅酸化物超伝導体については、NCCO の STS データでは ZBCP が観測されず、 s -wave を支持する結果になっている [11]。だが、角度光電子分光 (ARPES) の実験では、 d -wave を支持する結果が得られており、また同じ電子ドープの $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (PCCO) では、 $x = 0.15$ の場合、PCCO/Ag 接合において、やはり ZBCP が観測されないなど、電子ドープについてはまだ多くの問題が残っている [12] [13]。

さらに、US/N 型接合を作製するメリットとして、将来的に US/N/US 型のジョセフソン接合が作製されれば、最近さらに注目を集めてきている“ π -junction”を実現できることになる。本研究では、 π -junction の実現までカバーし切れなかったが、ここで少し触れておきたいと思う。

まず、 d 波超伝導体の角と s 波超伝導体とを接合にした、いわゆる「コーナー接合」が提案されたのが、 π -junction の歴史の大きな第 1 歩であった。これは、ペアポテンシャルの内部位相は、ジョセフソン接合間の 2 つの超伝導体の外部位相差と等価に扱うことができるとする Sigrist, Rice による理論によるものであった [14] [15]。つまり、 s 波と d 波超伝導体の間のジョセフソン接合が a 軸と b 軸を横切って作られれば、これらの方向の位相差によって π -junction が形成されることが期待できる、というわけである。この考えを初めに実現したのが、Wollman らによる YBCO

単結晶/Pb コーナー接合であった [16] [17]。その後、YBCO と Nb による実験も行われた [18]。そして、最近、YBCO 薄膜と Nb 薄膜によるランプエッジ π 接合が Hilgenkamp らによって実現された [19]。さらに、走査型 SQUID 顕微鏡により、コーナー接合に半整数量子磁束を観測し、注目を集めた [20]。

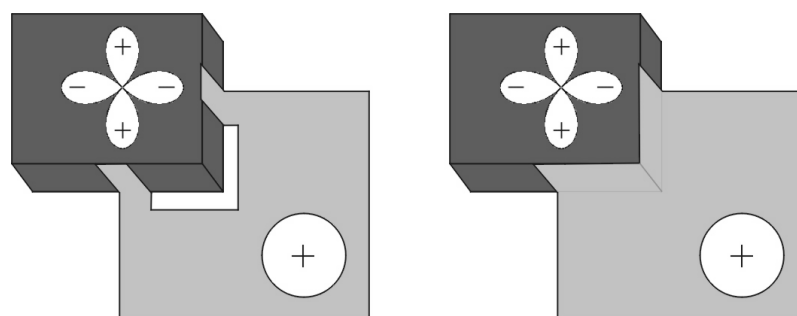


図 7.4: Wollman らによる π -junction の実験

7.3 Bi-2212/Au 接合の作製プロセス

前章でも用いた Bi-2212 薄膜による、US/N 接合の作製を試みた。ここでは、主に Nb などの金属系超伝導体は蒸着せず、単に Bi-2212 の特性・ d -wave によるコンダクタンスを調査するため、Bi-2212/Au 接合に的を絞った。接合作製中の薄膜劣化や、酸化物超伝導体と金属の電氣的コンタクトの問題が、プロセス上、重要な事項であると考え、以下に述べるような改善を行った。

7.3.1 メタルマスクを用いたプロセス

接合の電氣的特性を測定するには、目的の接合形状を作るだけでなく、測定回路内に組み込めるよう、電極をとらなければならない。上部電極は最後に蒸着するので、外部にさらけ出されていて容易に電極は取れるが、下部電極については、層状構造になっていて、埋まっている形になっているので、そのままでは電極は取れない。そこで、最後のドライエッチングの際に、ややオーバーエッチングする形で下部電極を削り出して電極を取っていた。しかしこのとき、下部電極は削り出される際に、Ar イオンミリングによる薄膜の劣化が起こってしまうことがわかった。そこで、下部電極の一部については、その上部に何も堆積されず全工程でさらけ出されたままの状態、目的の接合形状を形成できるよう、メタルマスクを導入した。このプロセスにより、下部電極の劣化が防げ、またオーバーエッチングで測定不可能になることも回避できた。

7.3.2 接合のための Bi-2212 薄膜作製プロセス

Bi-2212 薄膜は前述の通り，酸素のドーパ量に超伝導性， T_c が敏感である。そのため Bi-2212 については，接合作製中に薄膜中の酸素が抜けていってしまい，Bi-2212 蒸着直後に比べ接合完成後の方が劣化してしまう問題があった。そこで，薄膜蒸着時にはやや酸素がオーバードープ気味になるようにして，接合完成時に適当な超伝導性を持っているようにした。

具体的には，Bi-2212 薄膜をやや低温で PLD 蒸着させ，その後高温にして，酸素雰囲気中で 30 分程度保持するというものである。この高温での酸素雰囲気中の熱処理で，酸素が多めにドーパされることを期待しているのである。ただ，高温での処理は，Bi が作る酸化物の融点 (800 °C 付近) に近く，全体として Bi 元素が減少してしまう傾向があるという欠点を持つ。実際，Bi-2212 薄膜の X 線による半定量元素分析 (表 5.2) でも，Bi 元素の割合は期待される値よりも小さかったこともあり，その問題を解決するため，PLD 蒸着において元となるターゲットの元素組成比を Bi 元素をやや多く含む形に変更した。いくつかの組成比で作製したところ，Bi:Sr:Ca=2.3:2:1 の組成比を持つターゲットを使用したときが，最も高い T_c を示したので，Bi-2212 薄膜を作製するときには，このターゲットを用いた。

バック真空度	$10^{-6} \sim 10^{-8} \text{Torr}$
成膜温度	800~830 °C (パイロメータ値)
成膜時酸素圧	0.4Torr
成膜後熱処理温度	(成膜温度 + 30) °C
成膜後熱処理時酸素圧	0.4Torr
成膜後熱処理時間	30 分
冷却前酸素封入圧	40Torr

表 7.2: 接合に適した Bi-2212 薄膜の作製条件

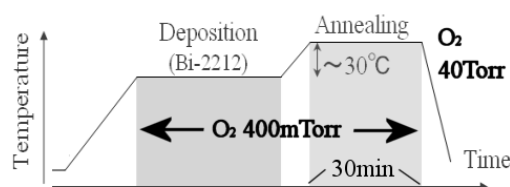


図 7.5: Bi-2212 薄膜作製プロセス

このプロセスにより，接合完成後，再現性良く，常に Bi-2212 電極が $T_c=80\text{K}$ 程度を示す良質な薄膜を作することに成功した。図 7.6 は，このプロセスで作製した Bi-2212 薄膜について，蒸着直後の薄膜の R - T 特性と，接合作製プロセスを経た

薄膜の R - T 特性を比較したものである。10K 程度、改善されていることがわかるが、これは Bi-2212 薄膜の酸素の抜けやすさや、Bi-2212 を用いた接合作製の難しさを示している。今回、このプロセス変更により、問題は大きく改善されたと考えている。

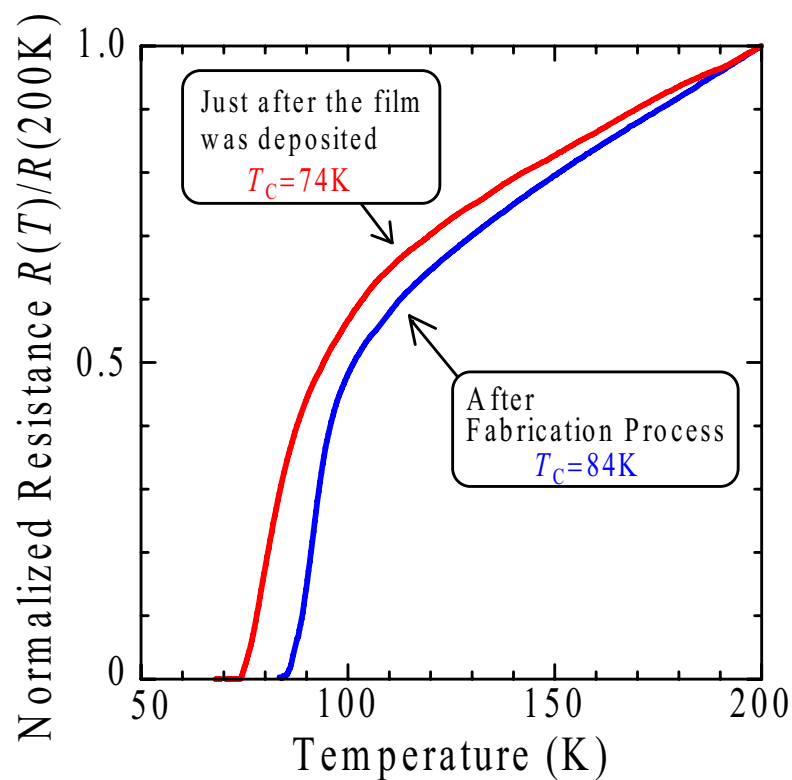


図 7.6: 蒸着直後 (赤) と接合完成後 (青) の Bi-2212 薄膜 R - T 特性の比較

7.3.3 界面でのコンタクトを改善させるプロセス

以上の方法で、Bi-2212/Au 接合を作製し、コンダクタンスを測定しようとしたところ、Bi-2212 電極は $T_c \sim 80K$ で転移しているものの、接合抵抗が非常に大きくなってしまった (図 7.7)。

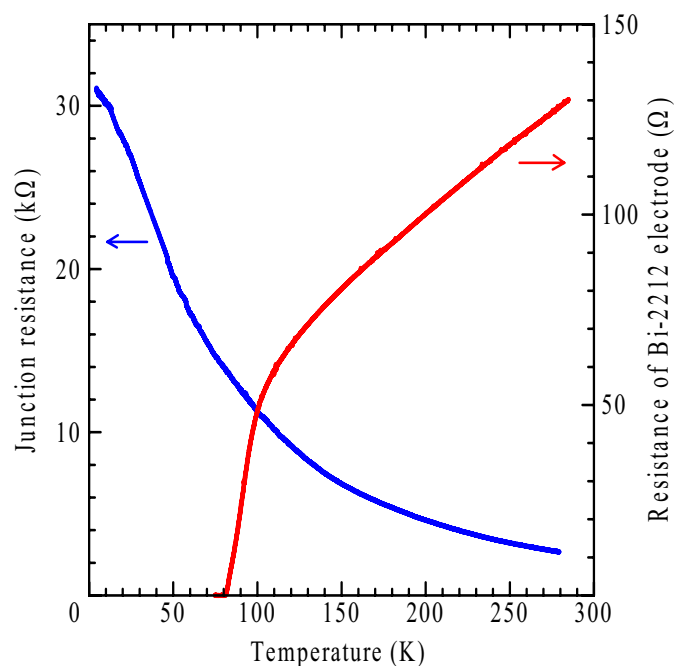


図 7.7: Bi-2212/Au 接合の接合抵抗-温度依存性と Bi-2212 電極の抵抗-温度依存性

Bi-2212 のランプ面が劣化して大きなバリアとなっているか、ランプ面に Au を蒸着させたときにうまく馴染んでいないかで、抵抗が高くなっていると考えられる。Au 薄膜を蒸着するにあたって、接合界面に何らかの処理をする必要があるといえる。そこで、Au 薄膜を蒸着する前に、試料を加熱し、酸素雰囲気中で Bi-2212 を interlayer として微量蒸着させる、という方法を導入した。主な条件・操作は、表 7.3・図 7.8 の通りである。

バック真空度	$10^{-6} \sim 10^{-7}$ Torr
酸素雰囲気	0.4 Torr
ヒータ設定温度	800 ~ 830 °C
レーザーパルス周波数	1 Hz
蒸着時間	90 sec
レーザーショット数	90 shots

表 7.3: Au 蒸着前の Bi-2212 interlayer 蒸着条件

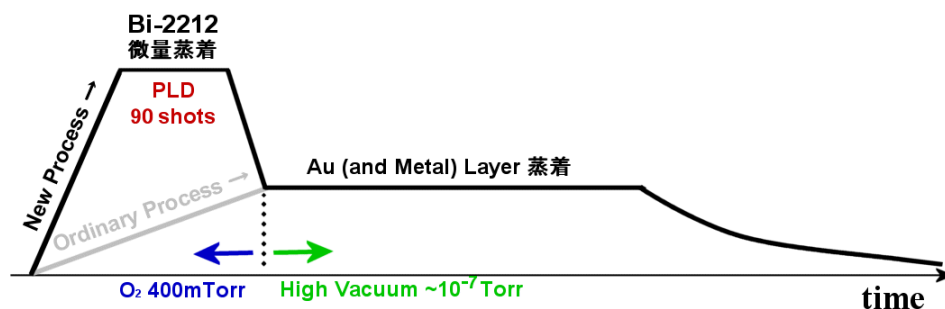


図 7.8: Bi-2212interlayer 蒸着から金属薄膜 (上部電極) 成膜まで

この方法で作製した接合は、先程のものと比較して、かなり接合抵抗を下げることができ、良好な US/N コンタクトを取ることができた (図 7.9)。Bi-2212 接合において、interlayer が接合抵抗を下げるという事実は初めて示されたことになる。interlayer の方法が、あらゆる酸化物超伝導体/金属コンタクトに良い影響を与える可能性がある。高い接合抵抗の原因は、ランプ面付近の Bi-2212 の劣化であると考えている。

接合部と Bi-2212 電極部が、ともに同様の依存性を示していることから、どちらも良質な薄膜であるといえる。

なお、Bi-2212 の interlayer に関して、レーザー 90 発程度の蒸着では、基板全体にわたって電氣的に繋がるほどの量ではないことは確認している。

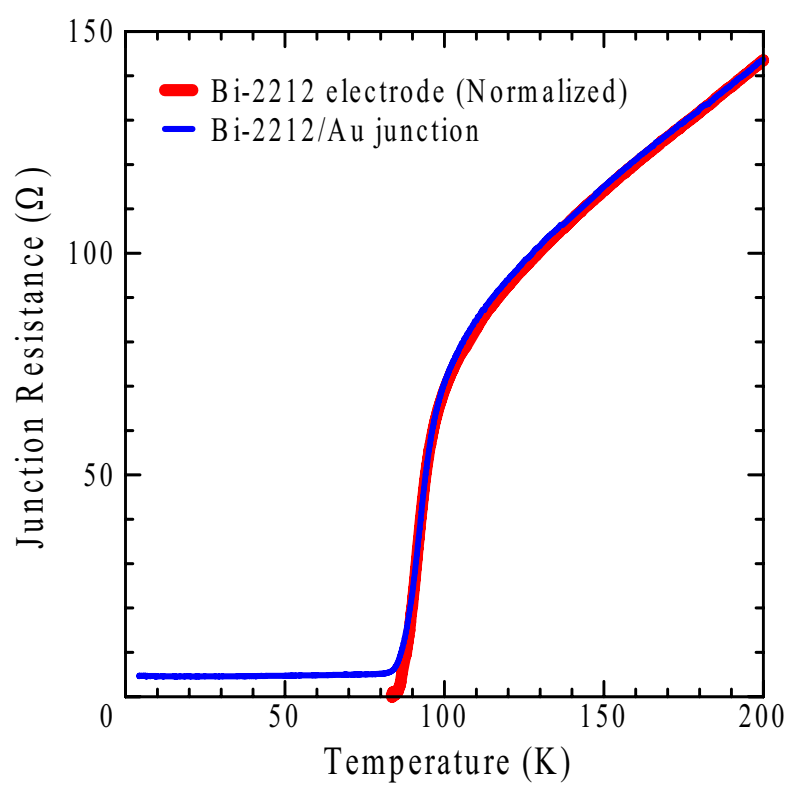


図 7.9: Bi-2212 interlayer を含んだ Bi-2212/Au 接合の接合抵抗-温度依存性と Bi-2212 電極の抵抗-温度依存性。Bi-2212 電極 (赤) の曲線は, 200K の接合抵抗で規格化してある。

7.4 Bi-2212/Au 接合の再現性・均一性

次に、これまで提案してきたプロセスで作製した Bi-2212/Au 接合について、低い接合抵抗を再現性良く実現できたか、また、接合の均一性について議論する。

1つの基板上に、接合幅の異なる3つの接合 (width=20 μ m, 40 μ m, 100 μ m) を作製した。まず、注目すべきことは、この方法で作製された試料はすべて接合抵抗の低いものが実現できた。このことは、今まで述べてきた方法が、Bi-2212 と金属の接合にいかにより有効なものであるかを示しているといえる。図 7.10 に作製した接合コンダクタンス (抵抗) を表す。

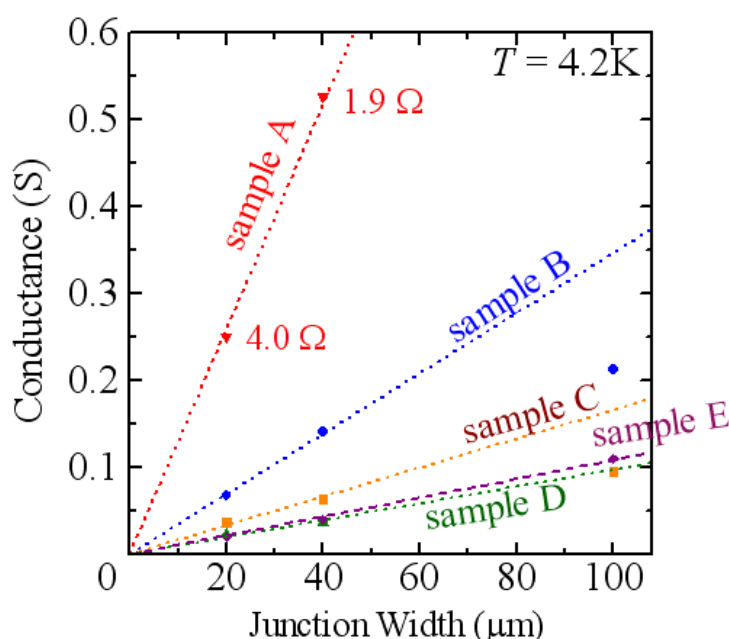


図 7.10: 5つ (A~E) の試料上のそれぞれの Bi-2212/Au 接合コンダクタンスと接合幅の関係

グラフから、再現性良く接合抵抗を低く抑えられているだけでなく、20 μ m, 40 μ m については、接合コンダクタンスと接合幅がほぼ比例関係にあることがわかった。100 μ m については、比例関係からやや外れていることを考慮すると、この方法では、少なくとも幅が40 μ mの接合までは、電気伝導が接合界面において均一になされていると考えられる。また、100 μ mの接合幅に関して、比例関係を下回るコンダクタンスであったことから、100 μ m くらいのオーダーになってくると、さすがに何らかの不純物や欠陥が接合界面に存在してしまい、コンダクタンスを下げる結果になっていると考察できる。逆に言えば、40 μ m 程度までの接合幅であれば、均一で清浄な接合を作製できていることになる。

7.5 Bi-2212/Au トンネル接合のコンダクタンス特性

ここでは、作製した Bi-2212/Au トンネル接合のコンダクタンス特性の測定結果とそれに対する考察を与える。考察については、Bi-2212 のペアリング対称性との関連に重きをおいて行った。特に、現在のところあまり調べられていない、接合ラインとコンダクタンス・ZBCP の関係や、ZBCP の温度依存性について議論している点が、本研究の特徴である。

7.5.1 接合ラインの精度とコンダクタンス

まず、接合ラインの精度、つまり接合界面の直線性、がどれだけのようコンダクタンス特性に影響を与えるのかを調べた。超伝導トンネル接合については、単純なモデルで考えられることが多いが、接合界面の直線性を考慮に入れた実験は今までなされていない。確かに、従来型超伝導体であれば、その等方性から影響はあまりないかもしれないが、異方性が効いてくるような状況では実際どうなるか、というのは、ペアリング対称性とも関連した非常に興味深い事項なのである。

ライン精度とマスクパターン

本研究において、接合形状にエッチングするために使用したマスクは2種類ある。1つは、本大学製のマスクで、もう1つは、日本フィルコン株式会社製のマスクであった。それぞれのマスクを用いた接合ラインの写真を図 7.4 に示す。

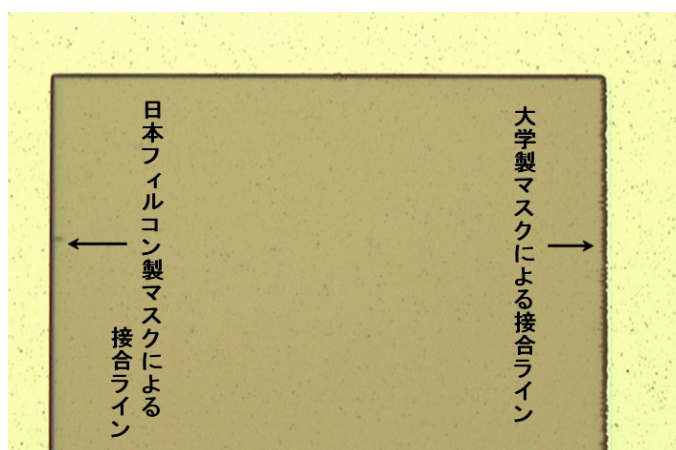


図 7.11: マスクの種類と接合ラインの精度。本大学製 (右側) によるものは、直線性が良くないのに対し、日本フィルコン社製 (左・上側) によるものは比較的ラインが真っ直ぐである。

各々のトンネリングコンダクタンス

このように、2つの異なるマスクで接合を作製して、US/N 接合のトンネリングコンダクタンスがどうなるか、特に異方的超伝導に由来する ZBCP に注目して調べた。

なお、理論の章でも説明したが、*d*-wave などの異方的超伝導のトンネリングの場合、接合の結晶ずれ角が存在していれば(ずれ角が 0° でなければ)、ZBCP が生じてしまう。このとき、ZBCP の由来が、接合ラインの精度によるものか、単純に接合ずれ角によるものか、区別が付きづらくなってしまう。そこで、本研究では、Bi-2212/Au 接合は、主に接合の結晶ずれがない、いわゆる 0° の接合を作製した。前章の YBCO/Bi-2212 接合において、ずれ角のあるコンダクタンス特性から ZBCP が観測されていることから、今ここで再び結晶ずれのある接合について測定することの意義も少ないように思えることも、その理由の1つである。

マスク別に作製したずれ角 0° の接合についていくつか作製を試み、コンダクタンス特性を測定したところ、ZBCP の有無については、以下のような結果になった。

エッチング時使用マスク	接合ライン精度	ZBCP 出現率	
東京工業大学製	低	100 %	4/4
日本フィルコン社製	高	57 %	4/7

表 7.4: エッチング時の使用マスクとその接合コンダクタンスにおける ZBCP の出現率(接合幅 $40\mu\text{m}$ 以下)

この結果から、接合ラインの精度が比較的高い場合のみ、ZBCP のないコンダクタンスを持つ接合を作製することが可能であるということがいえる。すなわち、ZBCP は接合ラインのジグザグ構造やわずかなずれによって、容易に生成されてしまうということである。精度の悪い本大学製マスクのケースでは、100 %の確率で ZBCP が観測されてしまった。ゆえに、 μm 、サブマイクロオーダーのジグザグ構造の存在が、結果としてずれ角を 0° にしたつもりでも、ラインの粗さによってずれ角のある接合の集まりとして機能してしまい、ZBCP に影響を与えていると考えられる。このように、非常に敏感に ZBCP 構造が現れるということは、Bi-2212 が *d* 波超伝導体であることを改めて示唆しているといえる。また、Bi-2212 においては、接合ずれ角とコンダクタンスとの依存性を議論する際には、接合ラインの精度を正しく見極めたうえで行わなければならないことが判明したといえる。当然、ラインの直線性のほかにも、界面に不純物・欠陥がないことが求められ、これらのことはやはり、接合界面の状態がコンダクタンスへ敏感に影響を与えうる、phase-sensitive な異方的超伝導体接合系を反映した結果だと考察できる。

実際のコンダクタンス特性の様子は図 7.12 のようになる。左側のグラフが、ラインの粗い Bi-2212/Au 接合でのコンダクタンス、右側がラインのシャープな接合のコンダクタンスのグラフであるが、明瞭に ZBCP の有無を確認できる興味深い

結果となった。

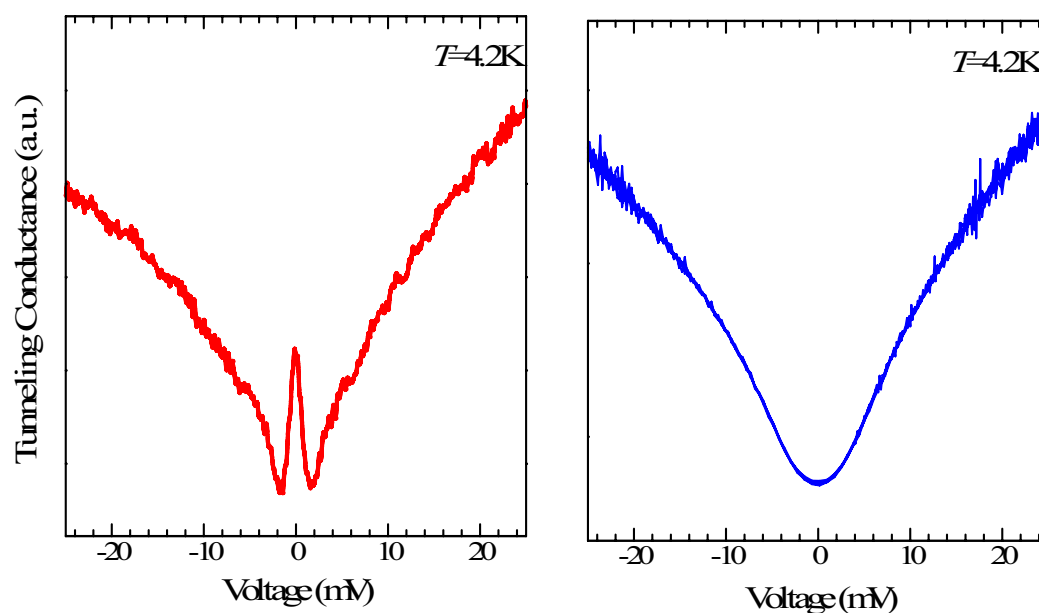


図 7.12: Bi-2212/Au 接合 (ずれ角 0°) のコンダクタンス特性 ($T=4.2\text{K}$)。ラインの粗い接合 (左) とラインのシャープな接合 (右) でともに接合幅が $20\mu\text{m}$ 。ZBCP の有無が明瞭に観測できた。

なお、測定では常に酸化物超伝導体電極側を－に、金属電極側を＋にして行ったが、電圧が正の場合のコンダクタンスの方が、負の場合のコンダクタンスよりも少し大きい非対称な形の特性になった。このことは、この試料だけでなく全ての US/N 接合のコンダクタンス特性において見られ、US/US 接合とは対照的であった。

コンダクタンス特性の温度変化

他のラインの粗めな接合についても、コンダクタンス特性 (図 7.13) を示す。

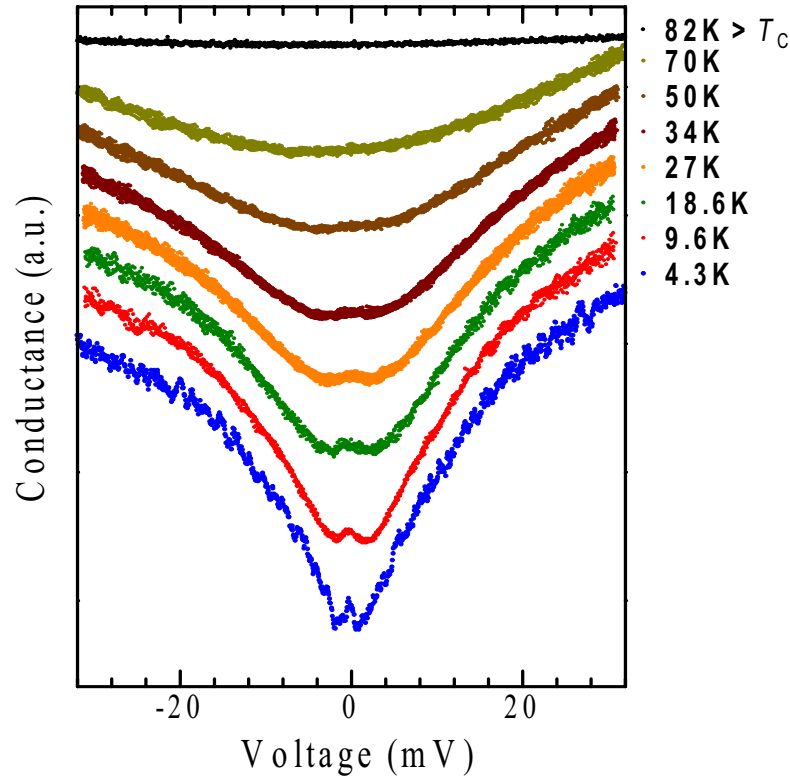


図 7.13: Bi-2212/Au 接合コンダクタンスの温度依存性。

異方的ペアリング対称性に特有の (U 字型ではない) V 字型のコンダクタンスが見られる。しかし測定温度が、Bi-2212 電極の $T_c \sim 80\text{K}$ を超えると、途端に水平なコンダクタンス特性 (オーミックな特性) に変化することから、低温での構造は Bi-2212 の超伝導性に由来しているといえる。さらに、 T_c より高温で際立った構造がないことから、本研究での Bi-2212 薄膜の ab 面では、 T_c 以上での大きな擬ギャップ構造は持っていないと考えられる。今回の Bi-2212 薄膜は $T_c = 80\text{K}$ と高い値であることから optimal な薄膜であるといえるので、optimal に近い Bi-2212 では T_c 以上で大きな擬ギャップ構造はないと考えられる。また、optimal に近い Bi-2212 の超伝導ギャップ構造は 20meV 程度と推測され、YBCO/Bi-2212 接合の際の Bi-2212 よりも小さい値であった。これは、YBCO/Bi-2212 接合での Bi-2212 薄膜が、作製プロセスの違いでやや underdope 寄りであったことによると考えられる。また、ZBCP に注目するとすれば、その温度依存性に関しては、ZBCP の高さは温度が高くなるにつれ低くなっていくことがわかる。このことは、トンネリングコンダクタンスの理論式から導かれる結果とコンシステントである。

$$G_S(V) \propto \int_{-\pi/2}^{\pi/2} d\theta \cos \theta \int_{-\infty}^{\infty} dE \frac{\partial f(E-V)}{\partial V} \frac{1 + \sigma_N |\Gamma_+|^2 + (\sigma_N - 1) |\Gamma_+ \Gamma_-|^2}{|1 + (\sigma_N - 1) \Gamma_+ \Gamma_- e^{i(\phi_- - \phi_+)}|^2} \sigma_N$$

このコンダクタンスを, $T=0$ での常伝導コンダクタンス値 G_N で規格化しようとするとき, すなわち,

$$\begin{aligned} G_N &\propto \int_{-\pi/2}^{\pi/2} d\theta \cos \theta \sigma_N(\theta) \\ &= \int_{-\pi/2}^{\pi/2} d\theta \cos \theta \frac{\cos^2(\theta)}{\cos^2(\theta) + Z^2} \\ &= 2 \left[1 - \frac{Z^2}{\sqrt{1+Z^2}} \operatorname{arctanh} \left(\frac{1}{\sqrt{1+Z^2}} \right) \right] \end{aligned}$$

で規格化すればよいことになる。つまり, 有限温度での規格化コンダクタンス $G(V)$ は,

$$G(V) = \frac{\int_{-\pi/2}^{\pi/2} d\theta \cos \theta \int_{-\infty}^{\infty} dE \frac{\partial f(E-V)}{\partial V} \frac{1 + \sigma_N |\Gamma_+|^2 + (\sigma_N - 1) |\Gamma_+ \Gamma_-|^2}{|1 + (\sigma_N - 1) \Gamma_+ \Gamma_- e^{i(\phi_- - \phi_+)}|^2} \sigma_N}{2 \left[1 - \frac{Z^2}{\sqrt{1+Z^2}} \operatorname{arctanh} \left(\frac{1}{\sqrt{1+Z^2}} \right) \right]}$$

で表せる。温度は, Fermi 分布関数 $f(E, T)$ とギャップ温度依存性 (近似式, d -wave) $\Delta(T)$

$$\begin{aligned} f(E, T) &= \frac{1}{1 + \exp(E/k_B T)} \\ \Delta(T) &= \Delta_0 \cos[2(\theta - \alpha)] \sqrt{\cos \left(\frac{\pi}{2} \frac{T^2}{T_C^2} \right)} \quad (\alpha : \text{接合ずれ角}) \end{aligned}$$

を通じてコンダクタンスに影響している。この式により, コンダクタンスの温度依存性について, 実験と比較・評価することができる。この方法の重要なポイントとしては, ZBCP の温度依存性について調べることができるという点が挙げられる。

まず, ZBCP も含めたコンダクタンスの温度依存性の計算結果を図 7.14 に示す。温度が上昇するのに伴って, ZBCP の高さが低くなっている事, ゼロバイアス付近における下に凸な構造が鈍っていく事など, 温度依存性は, 実験結果と定性的に一致しているといえる。

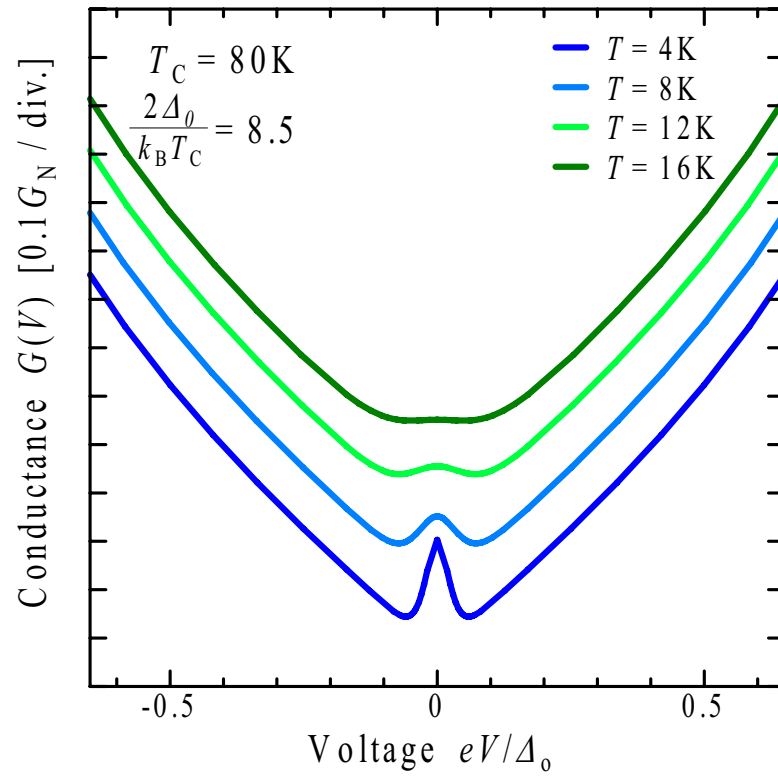


図 7.14: 数値計算から求めたコンダクタンスの温度依存性。本研究のパラメータに対応させるため、 $\beta=\pi/60$, $Z=1.5$, $2\Delta_0/k_B T_C=8.5$, $T_C=80\text{ K}$ とした。

7.6 LSCO 接合のコンダクタンス特性

7.6.1 主な作製プロセス

主な作製プロセスを図 7.15 に示す。

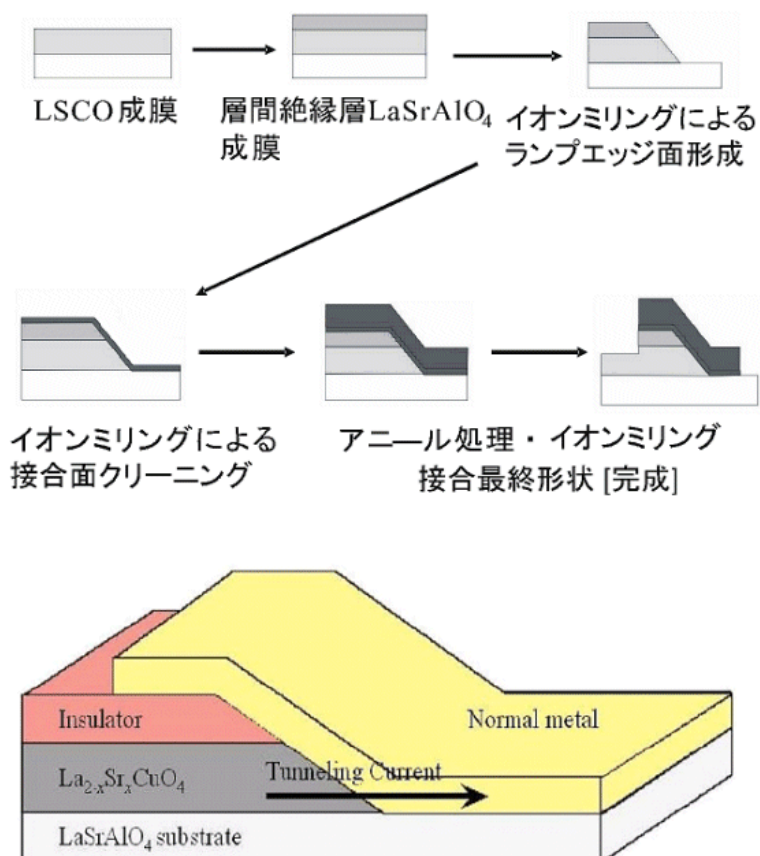


図 7.15: LSCO 接合の主な作製プロセス

7.6.2 ZBCP の温度依存性

図 7.16 に見るように、接合ずれ角が最も大きい $\pi/4$ の場合、ZBCP が観測されたことから、LSCO は *d*-wave 超伝導体であることが示唆された。

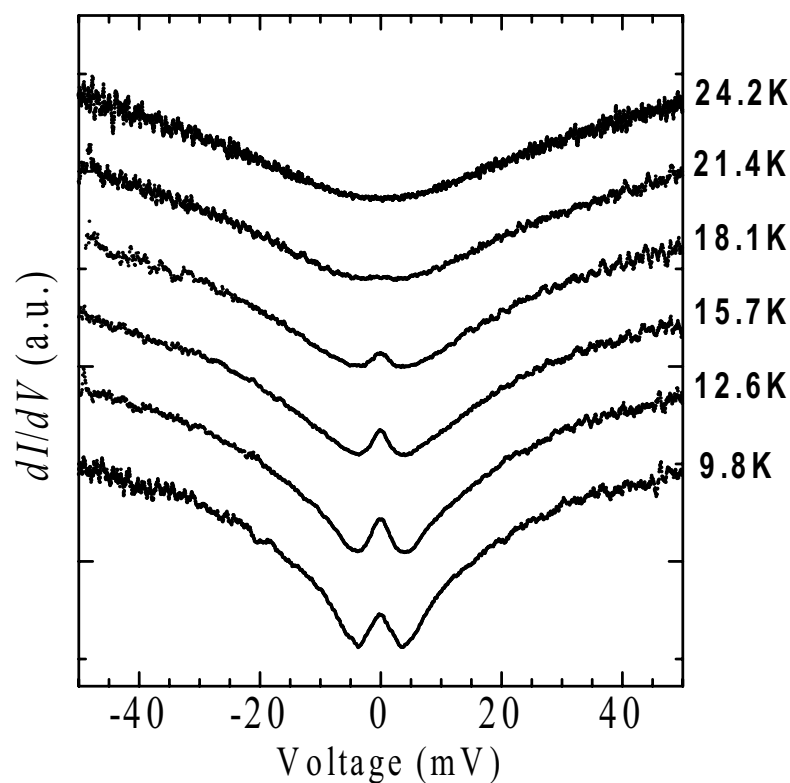


図 7.16: 接合ずれ角 $\pi/4$ の接合におけるトンネリングコンダクタンスの温度依存性。ここでも ZBCP が明瞭に観測されている。

また、Bi-2212 接合と同様の ZBCP の温度依存性を示すことから、LSCO 接合も Bi-2212 接合も、ZBCP の由来は同じであると考えられる。つまり、 T_c の違いこそあれ、ZBCP のメカニズムは同じで、LSCO も *d*-wave なのだと考察できる。先述の理論式と実験結果を比べると図 7.17 のようになった。

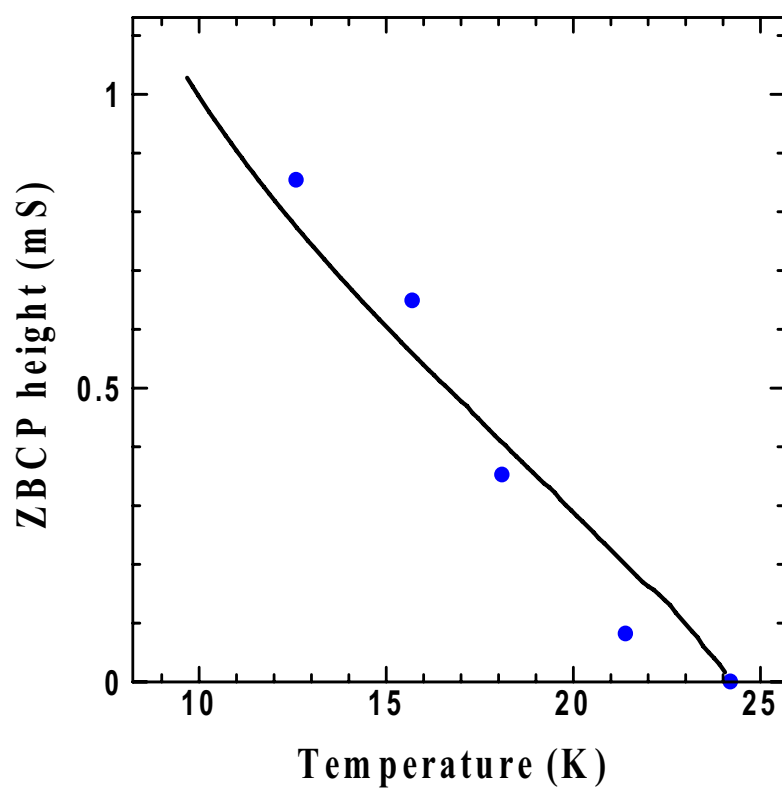


図 7.17: LSCO 接合の ZBCP 温度依存性 (実験値と数値計算)。

7.7 NCCO/Au接合作製プロセス・コンダクタンス特性

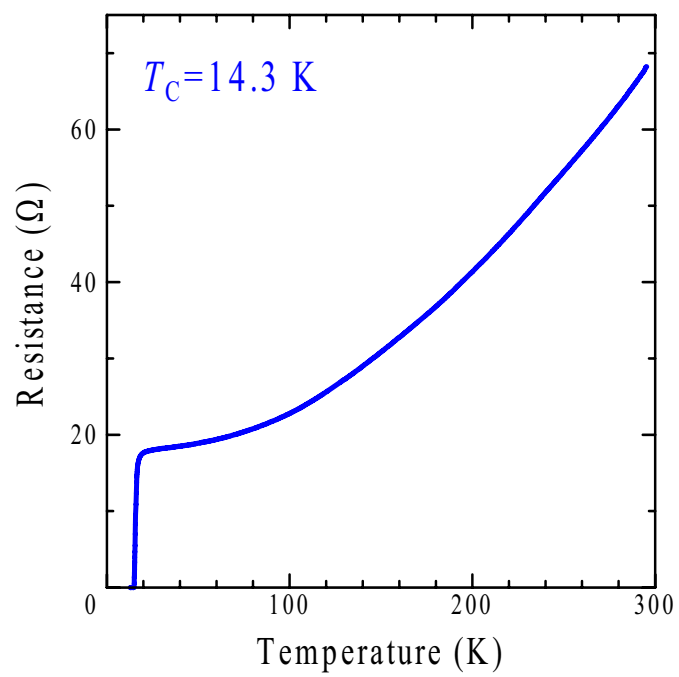
ここでは、電子ドープ超伝導体の接合におけるトンネル効果を調べた。電子ドープ酸化物超伝導体としてNCCO薄膜を用いた。YBCO, Bi-2212, LSCOといった代表的なホールドープ酸化物超伝導体については、すでに *d*-wave であることが本研究で示唆されたわけだが、電子ドープのNCCOではどうなるかが本項での最も重要な点である。

7.7.1 接合プロセスにおけるNCCO薄膜の超伝導性劣化への耐性

まず、NCCO薄膜は先に述べた通り、Bi-2212などと違って真空中で還元処理をする必要がある。そのため、NCCO接合作製に際して確認しておくべき事項がある。NCCO薄膜をPLD蒸着した後に、層間絶縁膜としてSTO薄膜を高温(600℃程度)・酸素雰囲気下で蒸着することになるわけだが、その時に再び酸素にさらされて下部電極のNCCO薄膜が劣化してしまわないかということである。また、ArイオンミリングによるNCCO薄膜のオーバーエッチングがもたらす影響についても確認する必要がある。

そこで、次の実験を行った。NCCO薄膜を前に述べた適切な条件で作製し、STO薄膜を蒸着した。その後、STO薄膜をArイオンミリングで削り去り、NCCO薄膜を削りだして、電極を取り *R-T* 特性を測定した。結果は図7.18のようになった。

この作製した日時のレーザーエネルギーや、本試料の前後に作製したNCCO薄膜の特性から、 T_c は15~17K程度であったと推測されるので、接合作製が不可能なほど、これらのプロセスがNCCO薄膜を劇的に劣化させるわけではないことがわかった。実際、この後作製したNCCO接合について、NCCO電極が $T_c=17K$ とといった高品質な接合も存在した。

図 7.18: Ar ミリングで削りだした NCCO 薄膜の R - T 特性

7.7.2 NCCO/Au 接合の特性

NCCO 接合における抵抗-温度依存性

NCCO の場合, Bi-2212 とは異なり, コンダクタンス特性において, ZBCP が現れるか否かを観測したいので, LSCO 接合同様, 接合ずれ角のある試料を作製した。NCCO 電極は $T_c=17\text{K}$ で転移し, 接合抵抗も低温にいくにしたがって低くなった (図 7.19)。

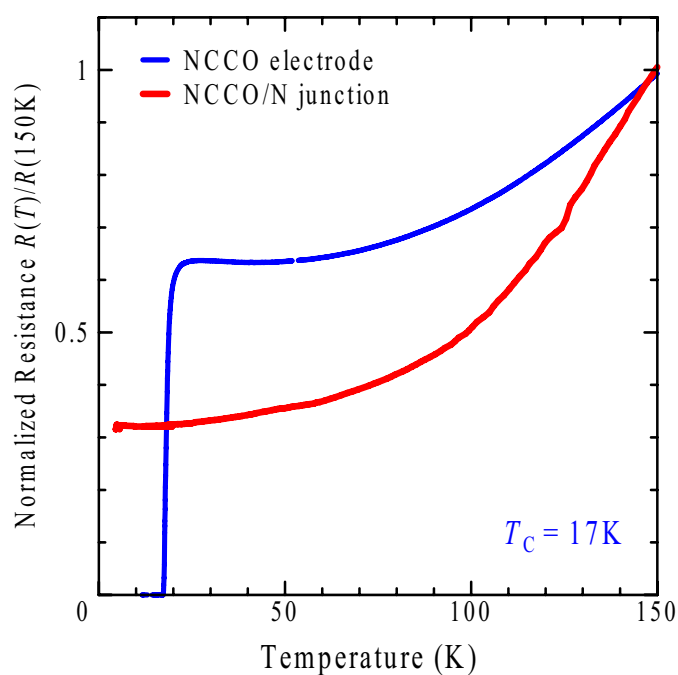


図 7.19: NCCO/Au 接合の接合抵抗-温度依存性と NCCO 電極の抵抗-温度依存性

NCCO 接合におけるコンダクタンス特性

接合ずれ角 30° の接合を作製したところ、図 7.20 のようなトンネリングコンダクタンス特性が観測された。

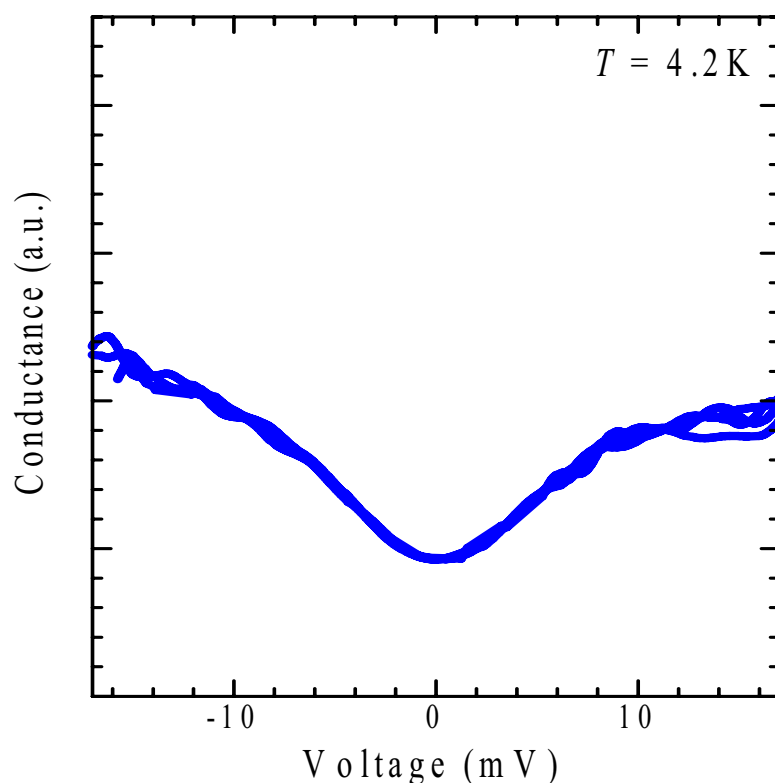


図 7.20: 接合ずれ角 30° の NCCO/Au 接合におけるコンダクタンス特性。ZBCP は観測されなかった。

注目すべきは、ZBCP が現れていないことである。Bi-2212 接合でも見てきたように、異方的超伝導体を考えたとき、コンダクタンス特性は位相に sensitive で、多少のずれや欠陥などで容易に ZBCP が現れやすいということがわかっている。それに対し、この NCCO 接合では、接合ずれ角が 30° であるにもかかわらず、低温 $T=4.2\text{K}$ でも ZBCP が見られなかった。いくつかの接合について測定を試みたが、いずれも ZBCP は見られなかった。このことは、Bi-2212 接合において、ZBCP が現れないような接合ずれ角のない試料を作っても、そのうちのいくつかは ZBCP が現れてしまったのとは対照的で、NCCO は本質的に ZBCP を生まない物質であると考えられる。このことは、接合界面での超伝導位相の符号の変化が起こりえないということを意味するので、NCCO は他の酸化物超伝導体とは異なり、*d*-wave ではないということが示唆される。また、超伝導ギャップの振幅はおよそ 10meV と見積もられた。

参考文献

- [1] 立木 昌, 藤田 敏三 編: 「高温超伝導の科学」 裳華房
- [2] Geerk J, Xi X X and Linker G : Z. Phys. B **7** 329 (1988)
- [3] Iguchi I and Wen Z : Physica C **178** 1 (1991)
- [4] Lesueur J *et al* : Physica C **191** 325 (1992)
- [5] Sanders S C *et al* : Appl. Phys. Lett. **65** 2232 (1994)
- [6] Covington M *et al* : Czech. J. Phys. **46** 1341 (1996)
- [7] Ekin J W *et al* : Phys. Rev. B **56** 13746 (1997)
- [8] Wang W W *et al* : Phys. Rev. B **60** 4272 (1999)
- [9] Cucolo A M *et al* : Phys. Rev. B **49** 1308 (1994)
- [10] Sinha S and Ng K-W : Phys. Rev. Lett. **80** 1308 (1998)
- [11] S. Kashiwaya *et al* : Phys. Rev. B **57** 8680 (1998)
- [12] A. Biswas *et al* : Phys. Rev. B **64** 104519 (2002)
- [13] A. Biswas *et al* : Phys. Rev. Lett. **88** 207004 (2002)
- [14] M. Sigrist and T. M. Rice : J. Phys. Soc. Jpn. **61** 4283 (1992)
- [15] M. Sigrist and T. M. Rice : Rev. Mod. Phys. **67** 503 (1995)
- [16] D. A. Wollman, D. J. Van Harlingen, J. Giapintzakis and D. M. Ginsberg : Phys. Rev. Lett. **71** 2134 (1993)
- [17] D. A. Wollman, D. J. Van Harlingen, J. Giapintzakis and D. M. Ginsberg : Phys. Rev. Lett. **74** 797 (1995)
- [18] D. A. Brawner and H. R. Ott : Phys. Rev. B **50** 6530 (1994)
- [19] H. J. H. Smilde *et al* : Phys. Rev. Lett. **88** 057004 (2002)
- [20] H. Hilgenkamp *et al* : Nature **422** 50 (2003)

第8章 本研究の結論

薄膜作製について

作製条件は、同じ銅酸化物超伝導体というカテゴリーであっても、それぞれの物質でかなり異なっていて、いずれの物質も、今まで薄膜化はおろか接合作製に用いられる傾向にはなかったが、今回、条件を最適化し、接合作製に堪える良質な試料を作ることができた。これらの薄膜作製に関する知識・技術は、今後の様々な超伝導素子の設計・実現に大いに役立ち、また物性研究の発展に寄与する。以下に、それぞれの薄膜について判明したことなどを各論としてまとめることにする。

Bi-2212 薄膜は、接合作製プロセス中、酸素ドーピング量に変化しやすいことがわかった。そのため、最初の薄膜成膜時にやや酸素がオーバードープになるよう適切な条件を見出しておくことが必要で、やや低温で蒸着してから高温・酸素雰囲気下で保持する成膜方法が適当であり、ターゲット組成比においては、Bi リッチにしておくことが有効なことも分かった。これらのプロセス改善により、 $T_c \sim 80\text{K}$ の Bi-2212 電極がコンスタントに得られるようになった。Bi-2212 薄膜の PLD 蒸着は報告例が少なく、さらには、ここまで接合作製を視野に入れての作製プロセスの研究は今までに無い。これらの成果は、Bi-2212 接合実現へと研究をステップアップさせていくために不可欠な要素であり、接合の物理に関する実験を行うにあたり非常に有益であった。

NCCO 薄膜は、超伝導性を持つためには、還元プロセスが必要であった。この薄膜も、他と同様、あるいはそれ以上に PLD 蒸着例がなく、特に還元ガスを用いずに NCCO 薄膜を作製したというのは稀である。還元させる際、高真空下で還元処理をするよりも、低い真空度で処理する方が制御性が高かった。本研究の中で最も作製条件が厳しかったといえるが、最適化を繰り返し、結果として再現性良く超伝導転移させることができた。また、他の酸化物超伝導体とは様子が違って、レーザーエネルギーが高い方が高い転移温度を持つ良質な薄膜が得られることが分かった。薄膜表面は、本研究で用いた銅酸化物超伝導体の中で最も滑らかな不純物・欠陥の少ない物質であった。さらに、今回作製した NCCO 薄膜は J_c も MA/cm^2 オーダーと高く、接合による物性研究に十分堪えるレベルまで到達できたことが大きな収穫である。将来的には、ジョセフソントンネリングの研究等も可能であり、電子ドーピング超伝導体の基礎物性研究に貢献するに十分なポテンシャルを持っている。

銅酸化物超伝導接合

接合作製プロセスにおいて、銅酸化物超伝導体と金属とで良い電氣的コンタクトをとることに、当初困難な問題があったが、金属層の蒸着前、接合界面に Bi-2212 を interlayer として微量蒸着するプロセスを加えたところ、接合抵抗を格段に下げることに成功した。接合幅 $40\mu\text{m}$ 以下程度の接合で、均一性が確認できた。この作製手法は、*s*-N-*d* ジョセフソン接合を実現するために、あらゆる超伝導体で応用可能であると考えている。

また、接合界面付近のモホロジーとトンネル効果の影響を調べたところ、接合のエッジがシャープでなく、マイクロ・サブマイクロオーダーでところどころ揺らいでいる場合、設計した接合ずれ角によらず ZBCP というピーク構造が必ず生じてしまうことが分かった。このことは、Bi-2212 の異方的なペアリング対称性 (*d*-wave) を強く示唆するというだけでなく、異方的超伝導接合においては、界面の乱れが容易に ZBCP を生んでしまう性質を持っているという重要な事実を示している。この性質は理論的に予想されていたが、このような方法で実験的に証明したのは初めてである。現在まで、超伝導接合系に関して ZBCP の有無についての様々な報告・議論がなされてきたが、接合界面の評価無しに ZBCP の存在のみで *d*-wave であると結論付けることは、そういった理由から、危険性をはらんだ論理展開であることがわかった。ZBCP が存在する場合は、それだけでなくむしろ ZBCP の無いジオメトリーでの実験結果も合わせて提示すべきだろう。この事実は、接合作製におけるテクニカルな問題であるが、それと同時に、まさに異方性に強く関連した現象なのだと結論付けられる。

異種の銅酸化物超伝導体を用いた YBCO/Bi-2212 ヘテロ接合では、Andreev 反射の効果が大きい準粒子トンネリングとそうでない従来の Tunneling Limit 寄りのトンネリング、あるいはジョセフソン効果、といったように多彩なタイプの接合が作製できた。YBCO を用いた接合は報告例が多いが、両電極がカテゴリーの異なる銅酸化物超伝導体薄膜で作製した接合例は無かった。これは、それぞれの薄膜の作製条件が異なり、同一基板上に堆積させることが非常に難しいからである。本研究は、実験・検討を重ね、適切な条件を見出し実現したというところに、1つ大きな特徴があるといえる。コンダクタンス特性を測定したところ、有限電圧の領域では、金属系超伝導体の場合と同様、ギャップを反映したコンダクタンス特性になり、YBCO と Bi-2212 のギャップエネルギーが見積もられたが、ゼロ電圧付近では ZBCP が見られ、これらの物質のペアポテンシャルの異方性 (*d*-wave) が示唆された。今まで YBCO など単種類で観測されていたギャップ構造・ZBCP が、異種銅酸化物超伝導接合でも観測できるということが初めて分かった。また、異種銅酸化物超伝導接合でもジョセフソン効果が実現できるということも、初めて実験的に示された。

一方、銅酸化物超伝導体/金属接合では、コンダクタンス特性において、いくつかの接合で ZBCP が観測された。その存在の有無だけで、温度依存性についてあまり調べられてこなかった ZBCP であるが、本研究ではその点についても注目して測定を行った。観測できた Bi-2212 接合・LSCO 接合について数値解析・考察を行ったところ、田仲-柏谷による理論モデルが実験データに対して定性的にコンシステントな結果を与えることから、そのモデルの正当性が改めて示されたといえる。また、Bi-2212, LSCO において、接合ジオメトリーによる ZBCP の有無が観測されたのに対して、NCCO では全く ZBCP は出現しなかった。このことから、Bi-2212, LSCO はペアポテンシャルが異方的位相変化を持った *d*-wave 超伝導体であるが、NCCO はそういった位相変化をもたない超伝導体 (*s*-wave or anisotropic *s*-wave) であると結論できる。両者の違いは、まさにホールドープ超伝導体 (Bi-2212, LSCO) か、電子ドープ超伝導体 (NCCO) か、という点にあり、ホールドープと電子ドープとで超伝導発現の機構が異なっている可能性がある。ただ、このことに関して、さらに明確な結論を求めるためには、他の電子ドープ物質で同様な実験を行って、さらなる検証を行う必要性もあると考えている。だが、本研究の結果だけでも、十分議論に値する非常に興味深い結果であり、SQUID による磁場分布観測実験などの他の実験ともあわせて、今後も重要なトピックスになるであろう。

謝辞

本論文を執筆するにあたりまして、大学院修士課程より懇切なるご指導とご鞭撻を賜りました東京工業大学物性物理学専攻 井口家成 教授に謹んで感謝の意を表します。また、本論文の審査を担当して頂きました、東京工業大学物性物理学専攻 奥田雄一 教授、押川正毅 助教授、南不二雄 教授、同極低温システム研究センター 大熊哲 助教授に心より感謝致します。

また、試料作製や装置のことなど様々な助言をいただきました内山 哲治助手、大学院在籍中もいろいろな相談に乗っていただきました旧応物談話室の阿部さん、研究やその他の会話において拙い自分の英語に辛抱強く耳を傾けて頂いた元研究員のアルバレスさんに感謝いたします。研究だけでなく全てのことに親身になっていただきました、我がよき先輩で研究室 OB の、有江さん、王さん、久米さん、杉本さん、安田さん、山崎さん、小林さん、高橋さん、山口さん、茶木さん、山崎さん、本当にありがとうございました。そして、生原さん、河合さん、三宅さん、埴岡さん、学年は違えども気軽に付き合ってください、ともに充実した研究生生活を送ることができました。心より感謝いたします。君島さん、竹田さん、古賀さん、早瀬さん、渡辺さん、富田さん、皆川さん、みなさんが研究室にいてくれたおかげで、研究生生活を楽しく過ごすことができました。ありがとうございました。応物事務室の伴さん、内田さん、阿見寺さんはじめ、事務に携わってくださったみなさん、感謝いたします。また、8年間も大学に在籍していた私を財政面でも精神面でも支えてくれた家族に感謝いたします。そして、様々な相談に乗ってもらった地元や大学同期の友人に感謝いたします。

長い間、同じ研究室に在籍していましたが、こう振り返ってみると、本当にたくさんの方に支えられて今の自分がいるんだと痛感しています。こうして文章にしてみると、無機質で硬い印象になってしまっていますが、本当に感謝の気持ちでいっぱいです。本当にありがとうございました。

なお、本研究は、科学技術振興事業団 戦略的基礎研究推進事業 (CREST-JST) の支援、日本学術振興会 特別研究員 (DC2) の支援を受けて遂行されました。ここに、感謝の意を表しまして謝辞とさせていただきます。

感謝

今和泉卓也

付 録 A 研究業績

論文雑誌等

1. 今和泉 卓也, 小林 寛和, 井口 家成, 田仲 由喜夫, 柏谷 聡
 ”高温超伝導体ランプエッジ型接合を用いた異方的 d 波ジョセフソン電流の
 検証”
 信学技報 SCE **2000-28~36** 43-48 (2000)
2. H. Kobayashi, T. Imaizumi, I. Iguchi, Y. Tanaka and S. Kashiwaya
 ”Angle-dependent Josephson current in high- T_C $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ramp-edge
 junctions”
 Physica C **357-360** 1567-1571 (2001)
3. 河合 智行, 今和泉 卓也, 内山 哲治, 井口 家成
 ” $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ランプエッジ型ヘテロジャンクションの作
 製と特性評価”
 信学技報 SCE **2001-24~32** 37-42 (2001)
4. T. Imaizumi, T. Kawai, T. Uchiyama and I. Iguchi
 ”Fabrication of ramp-edge type junctions with different high- T_C supercon-
 ductor electrodes”
 Physica C **367** 272-275 (2002)
5. I. Iguchi, T. Imaizumi, T. Kawai, Y. Tanaka and S. Kashiwaya
 ”Josephson and Quasiparticle Tunneling in Anisotropic High- T_C d -Wave Su-
 perconductors”
 IEICE Trans. Electron., E**85**-C, NO.3 789-796 (2002)
6. T. Imaizumi, T. Kawai, T. Uchiyama, I. Iguchi
 ”Tunneling between dissimilar high- T_c oxide superconductors”
 Phys. Rev. Lett. **89** no.1 17005 (2002)

7. T. Imaizumi, T. Kawai, T. Uchiyama, I. Iguchi
 "Tunnel junctions using different high- T_c superconductors"
 J. Low Temp. Phys., **131** no. 5/6 809-813 (2003)
8. T. Miyake, T. Imaizumi, I. Iguchi
 " d -wave anisotropy and coexistence of the superconducting gap and pseudo-gap in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4/\text{Ag}$ junctions"
 Phys. Rev. B **68** no.21 214520 (2003)
9. Takuya Imaizumi, Shigeaki Hayase, Tetsuji Uchiyama and Ienari Iguchi
 "The fabrication process of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}/\text{Au}$ /conventional superconductor junctions"
 IEEE Transactions and Journals (to be published) (2004)

国際学会等

1. T. Imaizumi, T. Kawai, T. Uchiyama, and I. Iguchi
 "Fabrication of ramp-edge type junctions with different high- T_c superconductor electrodes"
 International Symposium of Superconducting Device Physics (SDP2001), Tokyo, Japan (2001)
2. T. Imaizumi, T. Kawai, T. Uchiyama, I. Iguchi
 "Tunnel junctions using different high- T_c superconductors"
 International Conference on Physics and Chemistry of Molecular and Oxide Superconductors (MOS2002), Hsinchu, Taiwan (2002)
3. Takuya Imaizumi, Shigeaki Hayase, Tetsuji Uchiyama and Ienari Iguchi
 "The fabrication process of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}/\text{Au}$ /conventional superconductor junctions"
 Applied Superconductivity Conference (ASC2004), Jacksonville, USA (2004)
4. Ienari Iguchi, Akira Sugimoto, Tomohiro Takeda, Takuya Imaizumi, Hiroko Koga, Tetsuji Uchiyama
 "Static magnetic image of vortices, Meissner state and pseudogap state in high- T_c oxide and MgB_2 superconductors"
 The Second CREST-NANOFAB Workshop (NFS2004), The XII-th Vortex Physics Workshop of Japan (VPJ12), Osaka, Japan (2004)

国内学会等

1. 今和泉 卓也, 小林 寛和, 河合 智行, 井口 家成
 ”高温超伝導体ランプエッジ型接合を用いた異方的 d 波ジョセフソン電流の検証”
 超伝導エレクトロニクス研究会, 山形市厚生年金休暇センター, 2000 年 10 月
2. 今和泉 卓也, 小林 寛和, 河合 智行, 井口 家成
 ”YBCO,Bi-2212 を電極とする異種高温超伝導体ランプエッジ接合構造の作製”
 第 48 回応用物理学関係連合講演会, 明治大学, 2001 年 3 月
3. 今和泉 卓也, 河合智行, 内山哲治, 井口家成
 ”異種高温超伝導体薄膜を用いた接合におけるトンネル効果”
 日本物理学会 2002 年秋季大会, 中部大学, 2002 年 9 月
4. 今和泉 卓也, 河合智行, 内山哲治, 井口家成
 ”高温超伝導体薄膜を用いたランプエッジ型接合におけるトンネル効果”
 超伝導・低温工学関連合同研究会, 大阪市立大学文化交流センター, 2002 年 12 月
5. 今和泉 卓也, 河合智行, 内山哲治, 井口家成
 ” $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ と $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ を用いたランプエッジヘテロ接合の特性”
 第 50 回応用物理学関係連合講演会, 神奈川大学, 2003 年 3 月
6. 今和泉 卓也, 早瀬 茂昭, 内山 哲治, 井口 家成
 ” $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}/\text{Au}/\text{Pb-In}$ ランプエッジ型接合の作製プロセス”
 第 51 回応用物理学関係連合講演会, 東京工科大学, 2004 年 3 月

その他 学会誌における誌上発表等

1. 井口 家成, 小林 寛和, 今和泉 卓也
 ” d 波超伝導接合”
 応用物理, 第 71 巻 第 1 号 p.52-56 (2002)

改訂
05/02/21, 06:17

