The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	量子トンネルスペクトル測定による超伝導電子状態に関する研究
Author(s)	村上, 博成
Citation	大阪大学, 1995, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3104989
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

量子トンネルスペクトル測定による超伝導電子状態に関する研究

1995年

村上 博成

量子トンネルスペクトル測定による超伝導電子状態に関する研究

1995年

村上 博成

目次

第１章　序論 ---------- １
　１－１　本研究の目的 ---------- １
　１－２　本論文の構成 ---------- ２
　　参考文献 ---------- ３

第２章　量子トンネル現象 ---------- ４
　２－１　緒言 ---------- ４
　２－２　トンネル分光理論 ---------- ４
　２－３　Ｅｌｉａｓｈｂｅｒｇギャップ方程式 ---------- ８
　２－４　トンネル分光用各種接合素子の特性 ---------- １２
　２－５　結言 ---------- １５
　　参考文献 ---------- １５

第３章　酸化物高温超伝導体 ---------- １６
　３－１　緒言 ---------- １６
　３－２　酸化物高温超伝導体の結晶構造 ---------- １６
　３－３　酸化物高温超伝導体の電子構造 ---------- １７
　３－４　酸化物高温超伝導体の電子対の対称性及び対形成の媒介子機構 ---------- ２０
　３－３　結言 ---------- ２３
　　参考文献 ---------- ２４

第４章　トンネル分光測定システムの作製と評価 ---------- ２５
　４－１　緒言 ---------- ２５
　４－２　交流変調法によるトンネル分光測定システム ---------- ２６
　　４－２－１　交流変調用ブリッジ回路 ---------- ２６
　　４－２－２　トンネル分光用セル ---------- ２８
　　４－２－３　Ｐｂの超伝導ギャップ観察によるブリッジ回路の評価 ---------- ３０
　４－３　ＳＴＭ分光用トンネル測定システム ---------- ３２
　　４－３－１　ＳＴＭ／ＳＴＳ制御システム ---------- ３２
　　４－３－２　ＳＴＭクライオスタット ---------- ３７
　　４－３－３　ＳＴＭ探針の作製法 ---------- ４０
　　４－３－４　標準単結晶試料表面での原子像観察によるＳＴＭシステムの評価 -- ４１
　４－４　結言 ---------- ４４
　　参考文献 ---------- ４４

第５章　化合物半導体Ｐｂ（Ｔｌ）ＴｅのＴｌ不純物電子状態の観察 ---------- ４５
５－１　緒言 ---------- ４５
５－２　Ｐｂ（Ｔｌ）Ｔｅ系薄膜試料の特性 ---------- ４７
５－２－１　Ｐｂ（Ｔｌ）Ｔｅ薄膜試料の作製及び評価 ---------- ４７
５－２－２　Ｐｂ（Ｔｌ，Ｎａ）Ｔｅ薄膜試料の超伝導及びキャリア特性 ---------- ５９
５－３　Ｐｂ（Ｔｌ）Ｔｅにおけるトンネル分光 ---------- ６２
５－４　考察 ---------- ６７
５－５　結言 ---------- ６９
参考文献 ---------- ６９

第６章　$Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+Y}$試料におけるトンネル分光特性 ---------- ７１
６－１　緒言 ---------- ７１
６－２　$Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+Y}$試料の特性 ---------- ７２
６－３　膜積層型トンネル分光 ---------- ７３
６－３－１　膜積層型接合素子の作製法 ---------- ７３
６－３－２　接合素子作製のための予備実験 ---------- ７６
６－３－３　トンネルスペクトル特性の評価 ---------- ８３
６－４　点接触型トンネル分光 ---------- ８５
６－４－１　点接触型接合素子の作製法 ---------- ８５
６－４－２　トンネルスペクトル特性の評価 ---------- ８８
６－５　ＳＴＭ分光 ---------- ９３
６－５－１　室温におけるＳＴＭ像観察 ---------- ９３
６－５－２　低温ＳＴＭ／ＳＴＳ観察及び評価 ---------- ９５
６－６　超伝導電子状態についての考察 ---------- １０８
６－７　結言 ---------- １１３
参考文献 ---------- １１３

第７章　$YBa_2Cu_3O_{7-Y}$試料におけるトンネル分光特性 ---------- １１５
７－１　緒言 ---------- １１５
７－２　$YBa_2Cu_3O_{7-Y}$試料の特性 ---------- １１５
７－３　膜積層型トンネル分光特性及び評価 ---------- １１６
７－４　点接触型トンネル分光特性及び評価 ---------- １２０
７－５　ＳＴＳ及びマイクロブレイク型トンネル分光 ---------- １２１
７－５－１　極清浄試料表面を用いたトンネル接合の作製法 ---------- １２１
７－５－２　トンネルスペクトル特性の評価 ---------- １２２
７－６　超伝導電子状態についての考察 ---------- １２９
７－７　結言 ---------- １３１
参考文献 ---------- １３１

第８章　$La_{2-x}Sr_xCuO_{4-y}$試料におけるトンネル分光特性 ---------- １３３
８－１　緒言 ---------- １３３
８－２　$La_{2-x}Sr_xCuO_{4-y}$試料の特性 ---------- １３３
８－３　膜積層型トンネル分光特性及び評価 ---------- １３４
８－４　点接触型トンネル分光特性及び評価 ---------- １３９
８－５　ＳＴＳ及びマイクロブレイク型トンネル分光 ---------- １４０
８－５－１　極清浄試料表面を用いたトンネル接合の作製法 ---------- １４０
８－５－２　トンネルスペクトル特性の評価 ---------- １４２
８－６　超伝導電子状態についての考察 ---------- １４５
８－７　結言 ---------- １４５
参考文献 ---------- １４６

第９章　結論 ---------- １４７

謝辞 ---------- １４９

研究業績目録 ---------- １５０

第1章 序論

1－1　本研究の目的

１９８６年のＩＢＭチューリッヒ研究所のBednorzとMüllerによる銅系酸化物超伝導体の発見は[1]、沈滞気味であった超伝導研究分野を一気に活性化させ、超伝導研究者の長年の夢であった液体窒素温度（７７Ｋ）以上の超伝導臨界温度を有する高温超伝導物質を数多くもたらした。

この非常に高い臨界温度を有する高温超伝導体は、マイクロエレクトロニクス応用分野（高周波受動素子、超伝導量子干渉素子、ジョセフソン素子集積回路、超伝導三端子素子）、電力応用分野（超伝導発電機、超伝導送電ケーブル、超伝導変圧器、超伝導限流器）、また高エネルギー物理学分野の研究やＭＲＩ等の医用診断において現在必要不可欠の存在となっている高磁界発生用の超伝導マグネット等への応用が期待されている。

また、これら高温超伝導発現機構を解明し、超伝導現象固有の臨界温度、臨界磁界、臨界電流のより大きな物質を探索することは、科学的にも技術的にも極めて重要な研究課題であり、現在その解明に向けて積極的な研究が成されている[2-5]。

この高温超伝導発現機構を解明するためには、その超伝導電子状態に関しての情報が必要不可欠である。この情報を得る方法として、高いエネルギー分解能を有する量子トンネル分光法による研究は非常に有効であると考えられる[6]。

酸化物高温超伝導体の発見以来、このトンネル分光法を用いた研究は非常に数多くの研究者によって行われてきたが、高温酸化物超伝導体特有の非常に短い超伝導コヒーレンス長ξ、試料表面が極めて活性なために簡単に生じてしまう表面劣化、またこれら高温超伝導体が多層構造、即ち本質的伝導層とキャリア供給のためのブロック層のように異なる電子状態で構成されることから、これまでに報告されているトンネルスペクトル特性は様々で、未だ研究者間においても統一的な見解が得られていないのが実状である[7-9]。

一方、このトンネル分光測定に用いる接合素子の１つに膜積層型トンネル素子があるが、良好なトンネル接合界面特性を有した接合素子開発を行うことは、上記マイクロエレクトロニクス分野への応用を考えるとき、必要不可欠な研究課題である。特に酸化物超伝導体特有の接合界面反応によって生じる試料表面劣化を如何に制御するかが現在重要な問題とされている[10]。

本論文では、酸化物高温超伝導体でのトンネル分光研究におけるこれら諸問題を解決し、良好なトンネルスペクトル特性を得るための接合作製の最適化条件を探るため、種々のトンネル接合法を用いて行った比較検討研究についての結果を述べるとともに、これらの実験法によって得られた超伝導電子状態に関する知見についての考察がなされている。

また、酸化物高温超伝導体と同様、その超伝導の発現が母体物質のバンド構造中に生じた不純物バンドの形成と密接な関係にある、化合物半導体Ｐｂ（Ｔｌ）Ｔｅに関して[11]、著者がこれまでに行った超伝導特性の解析、ならびにトンネル分光法による電子状態観察結果についても述べている。

１－２　本論文の構成

本論文は、本章を含めて９章から構成されている。以下に、各章の概要を示す。

第２章では、本研究で取り扱うトンネル現象の一般について述べるとともに、この現象を用いたトンネル分光理論、及び超伝導電子対の対称性及び電子対形成のための媒介子機構といったミクロな電子状態とトンネルスペクトル特性との関係について述べる。また実際に使われる各種トンネル接合素子の特性についての説明を行う。

第３章では、酸化物高温超伝導体の一般的性質として、その結晶構造及びエネルギー的に広範囲な領域での電子構造について述べるとともに、現在高温超伝導発現機構解明の上で最も問題となっている超伝導電子対の対称性及びその形成のための媒介子機構について触れる。

第４章では、一般にトンネル分光測定の際に用いられる交流変調法によるトンネルスペクトロメータの製作と、これを用いた標準的試料Ｐｂの超伝導ギャップ観察結果について、そのギャップ評価法と合わせて述べる。また、低温での試料の特定原子位置でのスペクトル観察を目的として製作した低温ＳＴＭ／ＳＴＳシステムの構成と、その評価のために行われた標準的単結晶試料ＨＯＰＧグラファイトでの原子像観察結果について述べる。

第５章では、酸化物高温超伝導体と同様、少数キャリア電子状態がその超伝導の出現に深く関わっているとされるⅣ－Ⅵ族化合物半導体Ｐｂ（Ｔｌ）Ｔｅの超伝導特性、ならびに電子状態について、ホットウォール法により作製した良質薄膜試料を用いて行った一連の研究成果を述べる。ここでは、母体ＰｂＴｅの価電子帯中に準局在化した２種類のＴｌ不純物電子状態の存在が、トンネル分光観察の結果初めて確認された。

第６章では、高温酸化物$Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$単結晶試料を用いたトンネル分光実験結果を述べる。ここでは、先ず膜積層型接合作製時に酸素イオンビーム照射を行うことで、比較的良好なトンネルスペクトル特性を与える接合素子が得られた結果が述べる。また点接触法による各種トンネル接合を用いて超伝導ギャップの各結晶軸方向の異方性を観測した結果、さらに超伝導電子対形成のための媒介子機構としてフォノンが関与していることを示すスペクトルが得られているのでこれらの結果について述べる。また最も顕著な成果として、原子分解能を持った低温ＳＴＭ／ＳＴＳ観察から、本質的超伝導層とされているCuO_2面の超伝導電子状態を、より直接的に捕らえた実験結果が述べる。これら結果を総合して超伝導電子対の対称性及び対形成に関与する媒介子機構について議論する。

第７章及び第８章では、$YBa_2Cu_3O_{7-Y}$及び$La_{2-x}Sr_xCuO_{4-Y}$酸化物高温超伝導体試料に対して行われた一連の膜積層型、点接触型及びＳＴＳ型接合によるトンネル分光観察結果が述べる。これら物質は$Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$と異なり試料の表面劣化がさらに著しいため、これまで良好なトンネル特性を示す接合を形成することは非常に困難とされていた。本研究では、低温、超高真空中で極清浄試料表面を用意することにより、この表面劣化を殆ど受けていない試料表面上でのトンネルスペクトル観察に成功した。

また$La_{2-x}Sr_xCuO_{4-Y}$試料においては$Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$試料の場合と同様、対形成の媒介子機構としてやはりフォノンが関与している可能性を示す結果が得られており、これら高温超伝導体物質の超伝導電子対の対称性（ギャップ異方性）と併せて議論する。

第９章では本研究で得られた結果について総括する。

参考文献

1) J. G. Bednorz and K. A. Müller: Z. Phys. B64 (1986) 189.

2) N. Bulut and D. J. Scalapino: Phys. Rev. Lett. 68 (1992) 9151.

3) Q. P. Li, B. E. C. Koltenbah and T. Joynt: Phys. Rev. B48 (1993) 437.

4) P. W. Anderson: Physica C185-189 (1991) 11.

5) T. Moriya, Y. Takahashi and K. Ueda: J. Phys. Soc. Jpn. 59 (1990) 2905.

6) E. L. Wolf: "Principles of Electron Tunneling Spectroscopy", Oxford Univ. Press (New York, Clarendon, Oxford, 1985).

7) J. R. Kirtley: Int. Mod. Phys., B4 (1940) 201.

8) T. Hasegawa, M. Nantoh and K. Kitazawa: Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) L276.

9) A. Chang, Z. Y. Rong,, Y. M. Ivanchenco, L. Farun and E. L. Wolf: Phys. Rev. B46 (1992) 5692.

10) A. Edger, C. J. Adkins and S. J. Chandler: J. Phys. C20 (1987) L1009.

11) I. A. Chernik and S. N. Lykov: Sov. Phys. Solid 23 (10) (1981) 1724.

第2章　量子トンネル現象

２－１　緒言

本研究では、量子トンネル現象をもたらすような接合素子、即ち２つの導電性物質（超伝導体、半導体あるいは常伝導金属）間に人工的にポテンシャル障壁の高い絶縁体を挿入した接合素子を作製し、これらの接合にバイアス電圧を加えて観測されるトンネル効果に由来した非線形電流－電圧特性スペクトルから超伝導体さらには半導体ギャップ構造を含む電子状態の測定解析実験を行うことを目的としている。

本章では、この超伝導あるいは半導体の電子状態がこのトンネル分光とどの様に関わっているかを述べ、さらに、これらスペクトルを観察するために必要な各種トンネル接合素子の特性及び問題点について概観する。

２－２　トンネル分光理論

ここでは半導体の電子状態、及び超伝導体の準粒子励起状態密度の観察を目的としており、超伝導電子対のトンネル効果（ジョセフソン効果）は取り扱わない。よって、このトンネル分光を、簡単に「半導体モデル」を用いて説明することにする[1]。この方法を用いれば、常伝導金属の電子状態はフェルミ準位の上下で連続に分布し、その密度がＮ（Ｅ）である独立粒子のエネルギー状態として簡単に理解できる。一方超伝導体としては、簡単のためＢＣＳ超伝導体の場合[2]を取り扱う。

いま、独立粒子近似の範囲内で、図２－１（ａ）、（ａ'）に示すような［金属（あるいは半導体）］／［絶縁体］／［金属］から成るマクロな接合領域（数１０μm^2～１mm^2程度）を有するトンネル素子を考える。

接合にかけるバイアス電圧Ｖがフェルミエネルギーにたいして充分小さい場合、トンネル電流に寄与するのはフェルミ準位近傍の電子だけなので、理想的なトンネル障壁を仮定すればトンネル遷移確率$|T|^2$を一定とし、流れるトンネル電流は、

$$I = A|T|^2 \int_{-\infty}^{\infty} N_1(E)\, N_2(E+eV) \times [f(E) - f(E+eV)]\, dE \qquad (2-1)$$

と表すことができる。ただし、ここでは粒子のトンネル方向に対して垂直な方向の運動量及

びエネルギーは保存されるものとする。またｆ（Ｅ）はフェルミ分布関数である。

２つの金属が共に常伝導状態にある場合、さらにこの常伝導金属のフェルミ準位近傍の電子状態密度を一定、即ち$N_1(E)=N_1(0)$かつ$N_2(E+eV)=N_2(0)$と仮定すると、

$$I_{nn}=A|T|^2N_1(0)\,N_2(0)\int_{-\infty}^{\infty}[f(E)-f(E+eV)]\,dE \qquad (2-2)$$

となり、さらに$k_BT \ll eV$では積分の値がｅＶとなるため、

$$I_{nn}=[A|T|^2N_1(0)\,N_2(0)\,e]\,V=G_{nn}V \qquad (2-3)$$

と接合は「オーム的」となり、Ｖに依らない伝導率G_{nn}をもち、これは温度Ｔにも依らないことを示している（図２－１（ａ）、（ａ'）参照）。

一方の金属が超伝導状態にあるときには、

$$I_{ns}=A|T|^2N_2(0)\int_{-\infty}^{\infty}N_{1s}(E)\,[f(E)-f(E+eV)]\,dE$$

$$=\frac{G_{nn}}{e}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{N_{1s}(E)}{N_1(0)}\,[f(E)-f(E+eV)]\,dE \qquad (2-4)$$

となる。一般にこの表式をＢＣＳの準粒子状態密度スペクトル$N_s(E)$を用いて定量的に計算するには数値積分に頼らなければならないが、定性的な振舞いは容易に描くことができる。

Ｔ＝０ＫでのＢＣＳの与える準粒子励起状態密度関数は、

$$\frac{N_s(E)}{N_n(0)}=\begin{cases}\dfrac{|E|}{(E^2-\Delta^2)^{1/2}} & (|E|>\Delta)\\ 0 & (|E|<\Delta)\end{cases} \qquad (2-5)$$

という簡単な式により与えられる。図２－１（ｂ）に示すようにＴ＝０Ｋでは、超伝導体中に一つの励起粒子を作るのに必要なエネルギーは化学ポテンシャルの差によって供給されなければならないので、$e|V|>\Delta$となるまでトンネル電流は流れない。また正孔と電子の励起は同じエネルギーを持っているので、電流の大きさはＶの符号に依らず、Ｉ－Ｖ特性は正負バイアス領域で反対称的に生じる。

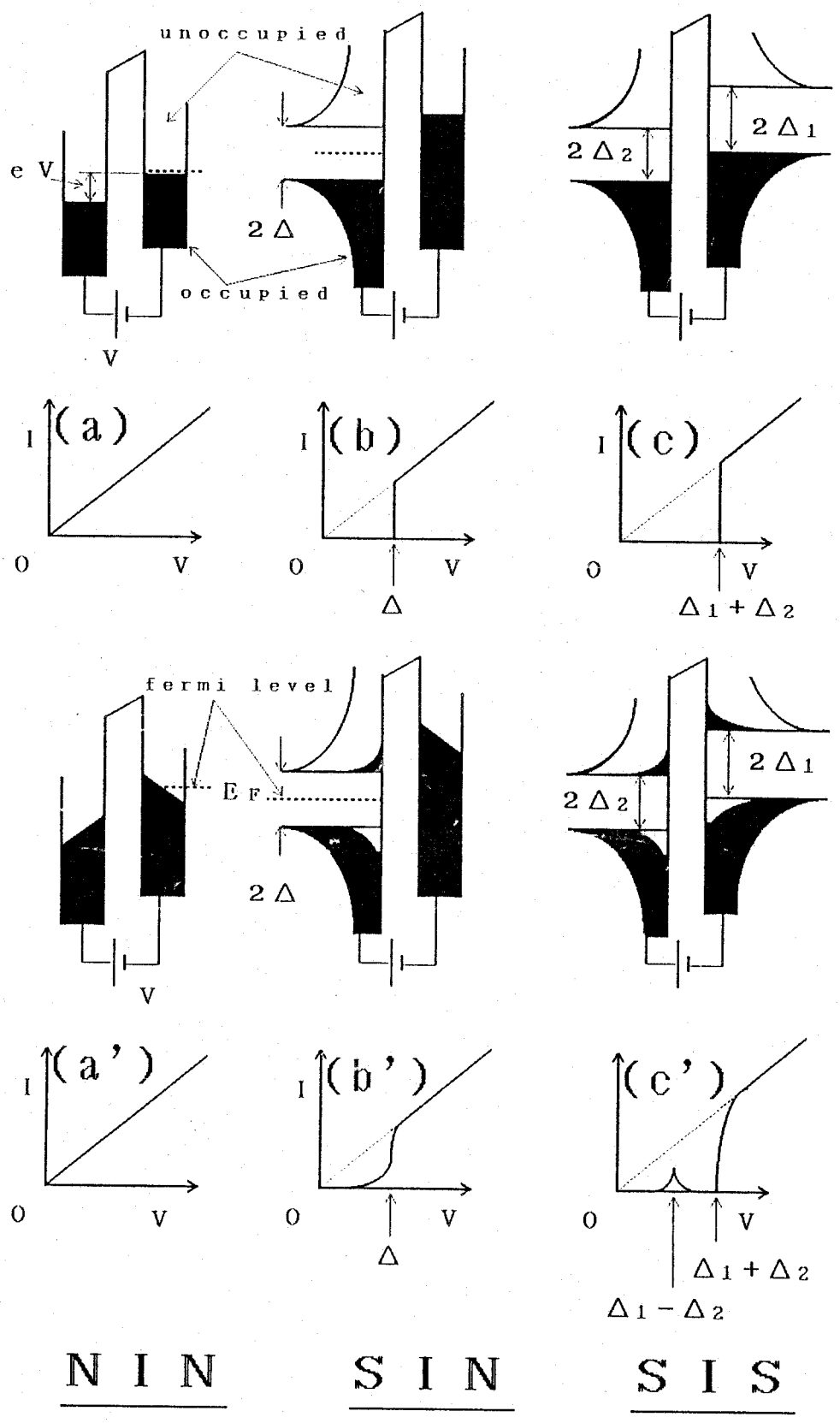


図２－１　常伝導金属または超伝導体で作られる任意の接合状態での観測される電流-電圧特性。但し、(a)～(c):T=0K、(a')～(c'):有限温度。

Ｔ＞０Ｋでは、すでに励起された準粒子のエネルギーのためより低い電圧でもトンネル電流が生じ、ｅＶ＝△よりも低い電圧に対して電流は指数関数的な尾を持って立ち上がる（図２－１（ｂ'））。

Ｖの関数として微分伝導率ｄＩ/ｄＶを考えると、理論と実験とをさらにはっきりと比較できる。

式（２－４）から、

$$G_{ns}=\frac{dI_{ns}}{dV}=G_{nn}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{N_{1s}(E)}{N_1(0)}\left[\frac{-\partial f(E+eV)}{\partial(eV)}\right]dE \qquad (2-6)$$

－［∂ｆ（Ｅ＋ｅＶ）／∂（ｅＶ）］はＥ＝－ｅＶにピークをもち、幅が～ｋＴで面積が１のつり鐘型の重み関数であるから、これはｋＴ→０で、

$$G_{ns}\Big|_{T=0}=\frac{dI_{ns}}{dV}\Big|_{T=0}=G_{nn}\frac{N_{1s}(e|V|)}{N_1(0)} \qquad (2-7)$$

に近づく。従って低温の極限では微分伝導率は直接状態密度を測ることになる。また、有限温度では、重み関数の幅のために、伝導率はエネルギー軸で～ｋＴだけ平均化された状態密度を与える。

ここで示したように、トンネル微分伝導率ｄＩ/ｄＶは対向電極を常伝導金属とした場合、試料のエネルギー軸に関しての状態密度Ｎｓ（ｅＶ）を与えることが示された。この結果は超伝導体に限らず、エネルギーギャップや不純物電子状態などの超伝導体と同様、特徴的な電子状態を有する半導体の場合でも成立する。本研究では実際に酸化物高温超伝導体と同様に、その超伝導発現において準局在化した不純物バンドの形成が重要視されている、Ⅳ－Ⅵ族化合物ナローギャップ半導体ＰｂＴｅにⅢ族のＴｌをドープしたＰｂ（Ｔｌ）Ｔｅにおいて、トンネル分光法を用いることによりこの準局在化したＴｌ不純物電子状態の観察も行った。この詳しい結果については第５章で述べられる。

最後に、２つの金属が共に超伝導体であるときには、（２－１）式は、

$$G_{ss}=\frac{G_{nn}}{e}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{N_{1s}(E)}{N_1(0)}\frac{N_{2s}(E+eV)}{N_2(0)}\times[f(E)-f(E+eV)]\,dE \qquad (2-8)$$

$$= \frac{G_{nn}}{e} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{|E|}{[E^2-\Delta_1^2]^{1/2}} \frac{|E+eV|}{[(E+eV)^2-\Delta_1^2]^{1/2}} \times [f(E)-f(E+eV)]\,dE \qquad (2-9)$$

になる。ＢＣＳの準粒子励起状態密度関数（２－５）を（２－９）式に用いる時は、$|E|<\Delta_1$と$|E+eV|<\Delta_2$のエネルギー領域は積分から除かれる。完全な電流－電圧曲線を得るためにはここでも数値積分が必要であるが[2]、定性的な様子は図２－１（ｃ）、（ｃ'）に示したようになる。Ｔ＝０Ｋでは$eV=\Delta_1+\Delta_2$になるまで電流は流れない。この電流に達したとき一方に正孔を、もう一方に電子を作るのに必要なエネルギーと両側でのポテンシャルの差が等しくなる。超伝導ギャップの端では状態密度はＴ＝０Ｋで無限大であるので、$eV=\Delta_1+\Delta_2$でI_{ss}に不連続な飛びが現れる（ｃ）。温度が有限の場合には熱的に励起された準粒子が存在するので、これよりも低い電圧でも電流が流れ得る。
$|eV|=|\Delta_1-\Delta_2|$では、Δ_1にある状態密度のピークにいる熱的に励起された準粒子が、Δ_2にピークをもつ状態へトンネルするのに必要なエネルギーがちょうど供給されるので、ここで鋭い電流の増加が起こる。
このピークの存在によって、$|\Delta_1-\Delta_2|<eV<\Delta_1+\Delta_2$の間に$dI/dV<0$なる負性抵抗領域が生じる。

このｅＶ＝$|\Delta_1-\Delta_2|$と、$\Delta_1+\Delta_2$に鋭いｄＩ／ｄＶのピークが現れることを利用すると、トンネル曲線からΔ_1とΔ_2を容易に決定することができる。この意味で超伝導－超伝導トンネルの方が超伝導－常伝導トンネルよりもギャップを決定するという意味では優れている。

ここで述べたように、トンネル分光法では超伝導に特有のギャップの大きさを直接観察することができる。酸化物高温超伝導体で現在最も問題となっている超伝導電子対の対称性を探る上で、第３章でも述べるようにギャップの異方性に関する情報は非常に重要となり、トンネル方向に対して垂直な運動量が保存される、ここで説明したようなトンネル過程では、各結晶面でのギャップ観察が可能となるし、また２－４節で述べられるＳＴＭ分光の場合、その接合領域が極端に小さく量子化されるため、局所的な電子状態密度についてかなり広い運動量空間にわたって積分した情報を観測することになり、この方法においてもギャップの異方性に関する情報が得られる。

２－３ Ｅｌｉａｓｈｂｅｒｇギャップ方程式

トンネル分光法は、強結合超伝導体において電子対を形成するための媒介子スペクトルを

直接与えてくれる実験手段としてもよく知られている[2]。

超伝導電子間の引力の強さ（超伝導強結合度）を表す量として超伝導ギャップ２Δについての、還元されたギャップ値２Δ／$k_B T_c$の大きさが一般によく使われる。ＢＣＳ理論ではこの値が３．５２程度の弱結合超伝導体を取り扱っており、基底状態ではギャップパラメータΔを実数の定数として扱うことで全ての実験結果をかなりよく説明できる結果が得られる（ＢＣＳ弱結合理論）。しかしながら、電子間引力相互作用が比較的大きな強結合超伝導体では、これが３．５２＜２Δ／$k_B T_c$となり、また一般にこのギャップパラメータを複素数かつエネルギーに依存する量Δ（ω）として取り扱う必要が生じてくる。

Eliashbergは、ＢＣＳ理論をさらに展開して、この超伝導エネルギーギャップΔ（ω）を決定するため種々の特性パラメータを含むギャップ方程式を導入した[3]。

それによるとエネルギーギャップΔ（ω）は、

$$\Delta(\omega) = \frac{\phi(\omega)}{Z(\omega)} \qquad (2-9)$$

で表せる。ここでφ（ω）は次の積分で表せる。

$$\phi(\omega) = \int_0^{\omega_c} d\omega' P(\omega') \left[K_+(\omega, \omega') - \mu^*\right] \qquad (2-10)$$

また、Ｚ（ω）は自己エネルギーによる再規格化関数と呼ばれ、

$$\left[1 - Z(\omega)\right]\omega = \int_0^{\infty} d\omega' N(\omega') K_-(\omega, \omega') \qquad (2-11)$$

により与えられる。これらの被積分関数はまた、

$$P(\omega) = \mathrm{Re}\left\{\frac{\Delta(\omega)}{\left[\omega^2 - \Delta^2(\omega)\right]^{1/2}}\right\} \qquad (2-12)$$

$$N(\omega) = \mathrm{Re}\left\{\frac{|\omega|}{\left[\omega^2 - \Delta^2(\omega)\right]^{1/2}}\right\} \qquad (2-13)$$

で表される。このうちＮ（ω）は（２－５）のN_s（Ｅ）に対応するものである。

（２－１０）、（２－１１）における積分核には$K_\pm$（ω，ω'）を通じて対結合のための媒介子スペクトルＦ（Ω）、及び電子と媒介子の相互作用の強さを表す結合パラメータα^2（Ω）が次のように組み込まれている。

$$K_{\pm}(\omega,\omega') = \int_{0}^{\infty} d\Omega\, \alpha^{2}(\Omega)\, F(\Omega)$$

$$\times \left[\frac{1}{\omega'+\omega+\Omega+i\delta} \pm \frac{1}{\omega'-\omega+\Omega-i\delta} \right] \qquad (2-14)$$

そのためにΔ（ω）を含む超伝導準粒子のエネルギー状態密度（２－１３）式にはΔ（ω）を通じて対形成に関与する媒介子強度スペクトルα^{2}（Ω）Ｆ（Ω）が反映され、その結果として電子－媒介子相互作用の強い強結合超伝導体ではΔ（ω）にＢＣＳ理論曲線からのずれが生じてくるのである。なおμ*は、遮蔽された電子間の反撥的クーロンポテンシャルである。

一方、本研究で取り扱うトンネル理論によれば、トンネル接合を用いて観測されるＩ－Ｖ特性から得られる規格化された微分コンダクタンスと上記準粒子状態密度Ｎ（ω）［$\equiv N_T$（ｅＶ）］との間には、前節で述べたように、

$$\sigma_{ns}(eV) \equiv (dI/dV)_s/(dI/dV)_n \propto N_T(eV) \qquad (2-15)$$

の関係が成り立つので、結局、電子－媒介子相互作用の大きな超伝導体では未知の媒介子スペクトルＦ（Ω）が、トンネルスペクトルσ_{ns}（ｅＶ）上にＢＣＳ理論から予想されるσ_{BCS}からの偏差［１－（σ_{ns}/σ_{BCS}）］として観測されることが期待される（第４章図４－４参照）。

トンネル過程への媒介子関与の実際的機構としては、超伝導体内のギャップΔより上のエネルギーレベルに接合を通じてトンネル注入された準粒子がフォノンなどの媒介子（$\hbar\omega_{ph}$）を吸収放出して電子対を形成し、超伝導基底状態に凝縮する過程で引力相互作用ポテンシャルの行列成分K_{+}（ω，ω'）を感じてトンネル確率が決まるわけであるが、（２－１４）式の$K_{\pm}$積分においてＦ（Ω）のcut-offやピーク点$\hbar\omega_{ph}$があると、$|eV|=\Delta+\hbar\omega_{ph}$のバイアス位置で$\sigma_{ns}$（ｅＶ）が正バイアス側で急減、また負バイアス側では急増することになり、正負バイアス領域で$d\sigma_s/dV$（$=d^2I/dV^2$）がそれぞれ負ピーク、正ピークを持つことになる。従来型のＢＣＳ超伝導体におけるこのトンネルコンダクタンススペクトル上に現れる偏差$\delta\sigma_{ns}/\sigma_{BCS}$の値を表２-１にに示す。

この表に示すようにＢＣＳ理論曲線からの偏差として現れる微細構造の大きさは、上述の超伝導強結合度（$2\Delta/k_BT_c$）に強く依存しており、一般に強結合超伝導体として知られている金属Ｐｂ及びＨｇ、またＡ１５型化合物超伝導体のNb_3Sn等においてのみ精度良く観測される程度に現れる。この点に関して、酸化物高温超伝導体は一般に強結合超伝導体

であることが確認されており、トンネル分光法によるこれら媒介子の観察が期待されている。

表２－１　ｺﾝﾀﾞｸﾀﾝｽｽﾍﾟｸﾄﾙのﾌｫﾉﾝによる偏差［１－（σ_{ns}/σ_{BCS}）］

超伝導物質	Tc (K)	$2\Delta/k_BT_c$	$\sigma_{ns}/\sigma_{BCS}-1$ (%)
Ｐｂ	７．２	４．３８　[4]	５．２３
Ｈｇ	４．１５	４．６１　[5]	３．７
Ｔａ	４．４７	３．６６　[6]	０．３３
Ｖ	５．４０	３．５　[7]	０．２２
Ａｌ	１．１８	３．５０　[8]	8.8×10^{-3}
Nb_3Sn	１８．３	４．８　[9]	４．４

最もこれ以外に、フォノンなどの媒介子スペクトルがトンネル特性に反映される機構がある。トンネル注入準粒子がフォノンなどの媒介子と単純に非弾性散乱を起こす場合がこれに相当し、この場合には、超伝導にかかわらずＴc以上でもこの効果は現れ、しかもｄσ/ｄＶスペクトルへの反映が逆向きのピークとなって現れることから超伝導電子対形成媒介子機構によるものとは区別することができる。

実際、Giaeverは強結合超伝導体Ｐｂにおいて初めてトンネルスペクトルの精密な測定実験を行い、d^2I/dV^2スペクトルのピーク位置が中性子非弾性散乱などで観測されたフォノンスペクトルと良い対応を示すことを確認した[10]。また、McMillanとRowellはさらにトンネル分光法により観測されたd^2I/dV^2スペクトルの実測曲線データをEliashbergのギャップ方程式中に導入し、積分方程式に含まれているα^2（Ω）Ｆ（Ω）フォノン強度スペクトルを数値計算によって算出することを試みて、それが実測のフォノンデータＦ（Ω）や理論計算によるα^2（Ω）等とよく合致することを検証した[4]。

２－４　トンネル分光用各種接合素子の特性

この節では、これまで述べてきたトンネル分光を実際に測定する際に必要となるトンネル分光素子の種類と、それら各種接合法の特徴について述べる。

先ず、これらトンネル分光用の代表的接合素子としては、以下のようなものがある。

（ａ）膜積層型トンネル接合素子
（ｂ）点接触型トンネル接合素子
（ｃ）ブレイク型トンネル接合素子
（ｄ）ＳＴＭ型トンネル接合素子

これら接合素子の一般的形状を図２－２（ａ）～（ｄ）に示し、また各トンネル接合素子の特性について以下に述べる。

（ａ）膜積層型素子は、蒸着法により接合を形成するため、接合面積が広く大きなトンネル電流確率も得られる。また、素子自体が非常に安定で、より高次の２階微分トンネルスペクトル特性の観察、あるいはスペクトルの温度依存性または磁場依存性といった外部環境の変化に対してほぼ同一の接合状態でのスペクトル観察を可能にしてくれる。しかし面内の欠陥点やミクロなピンホールによる非トンネル電流の可能性があり、一般にトンネル特性が平均化されて鈍化する傾向がある。特に、酸化物高温超伝導体に応用する場合、第６章以下で述べられるようにその接合界面で生じる構成元素の拡散反応あるいは化学反応による試料表面の劣化が問題となっている[12,13]。酸化物高温超伝導体の超伝導コヒーレンス長さξは、$\xi_{a,b}$～数ｎｍ、ξ_c＜１ｎｍとされており[14]、このコヒーレンス長さのオーダーで清浄で急峻な界面を有するトンネル接合を作製することは技術的に難しく、これら酸化物超伝導体における膜積層型接合で良質のトンネル特性を得ることは非常に困難とされている。

（ｂ）点接触型接合素子は、バルク試料の様に一般にその表面が平滑一様でなくトンネルバリアとしての絶縁層の均一な作成が期待できない場合に多用される方法である。この場合、例えば対向電極プローブとしてＡｌなどの自らが酸化性の強い金属を用い、その表面を酸化させたのち、その表面自然酸化膜をトンネルバリアとして接合を形成する。この方法は一般には膜積層型で必要な蒸着過程を要すことなく、また実際の接合形成において適当な接合点を試料表面上で選択したり、あるいは電極プローブの点接触圧を調整して好適なトンネル接合抵抗条件のもとでスペクトル観察ができるなどの長所のため現在トンネル研究者の間では最も広く普及している手法である[15]。

（ｃ）ブレイク型接合素子はある意味で（ｂ）の点接触型接合と同じであるが、酸化物高温超伝導体のように測定試料表面の特性が常温・空気中での劣化のため変質したり、あるいは膜積層型接合素子などの形状を作った場合、上部バリア物質との間で何等かの界面反応を起こしてしまうような試料に対して特に有効な方法である。このトンネル接合は、極低温に冷却された板状あるいは針状試料の一部を機械的に割って現れた清浄試料表面間で、真空あるいは表面に形成される半導体的絶縁層を介した接合であるため超伝導－超伝導接合となる[16,17]。

（ｄ）走査型トンネル顕微鏡（ＳＴＭ）を用いたトンネルスペクトル観察(ＳＴＳ)は[18]、現在では半導体をはじめ、あらゆる表面物性の分野で欠かすことのできないの研究分野の一角を占めつつある。

酸化物高温超伝導体の分野においても、長谷川らによる低温での$Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$単結晶試料劈開面上での原子像観察およびＳＴＳ観察を発端として急速に浸透してきた測定法である[19]。低温領域での観察は未だ確立しているとは言えないまでも、絶縁層として理想的な真空をトンネルバリアとして用いており、このＳＴＭ表面原子像観察と組み合わせることにより、例えば、ミクロ領域の特定サイトでのトンネルスペクトル特性の観察等が可能で非常に有効である。一方短所としては、このように真空をトンネルバリアとして用いているため、観測するトンネル電流の大きさがせいぜい数ｎＡと小さいため良好なＳ/Ｎ比が得にくいこと、また、僅かな外的振動や温度変化によっても、ミクロ接合への時間的安定性が得にくい等、ちょうど膜積層型接合と対照的な性質を有している。これらに対し、点接触型はちょうど中間的な性質を有していると言える。

また、これら両者の特徴的な違いは観察対象となる運動量空間に対しても現れる。２－２節のトンネル分光理論は一般にマクロ領域の接合に対してよい説明を与える。即ち膜積層型の場合、マクロ領域にわたるトンネル接合部を持っているため、一般に接合面内の電子の波数成分k_x、k_yは平均化され、得られる情報はトンネル方向に平行なk_zについて確定したものであるのに対し、ＳＴＳでは原子単位のミクロ領域（Δx～数Å）にトンネル領域が局限されるため、量子力学的な不確定性関係から、波数ベクトルのk_x、k_y成分について広がった領域の観測をすることになりｋ空間内でいろいろな方向の電子状態についての平均的な情報を得ることになる[20]。

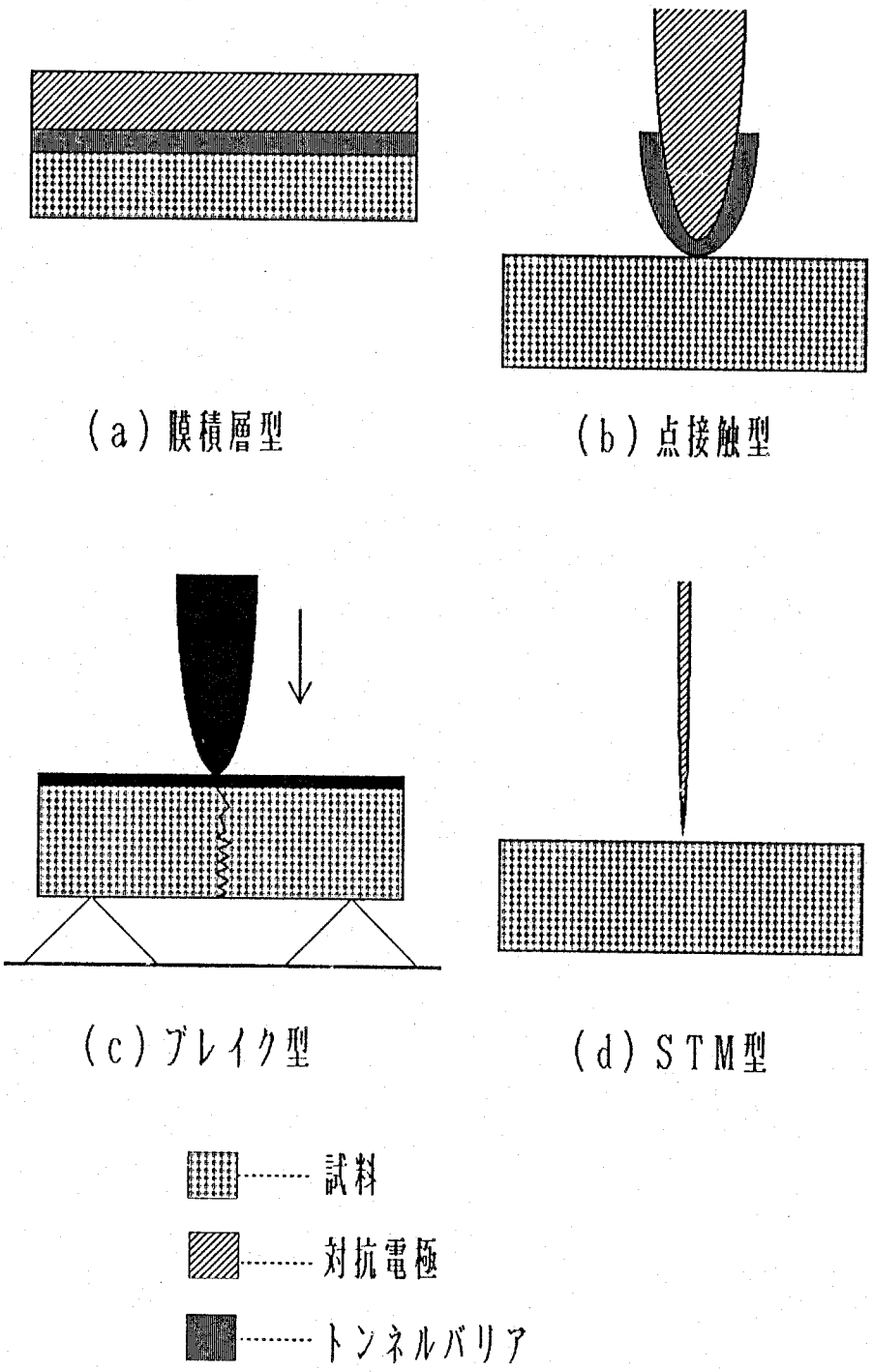


図２－２　各種ﾄﾝﾈﾙ接合素子の概略図。
(a) 膜積層型ﾄﾝﾈﾙ接合素子
(b) 点接触型ﾄﾝﾈﾙ接合素子
(c) ﾌﾞﾚｲｸ型ﾄﾝﾈﾙ接合素子
(d) STM型ﾄﾝﾈﾙ接合素子

２－４　結言

本章では、トンネル現象およびこれを用いた基本的なトンネル分光理論について簡単に述べた。また、Eliashbergギャップ方程式についても簡単に触れ、トンネル分光法が超伝導ミクロ電子状態と密接に関わっていることを説明した。

また、実際にトンネルスペクトルを観察する上で必要となる各種トンネル接合の特性についても簡単に触れてみた。本研究では、実際にここで紹介した４つの接合形成法の全てを用いた比較検討実験が試みられており、それら結果については第５章以下で述べる。

参考文献

1) E. L. Wolf:"Principles of Electron Tunneling Spectroscopy", Oxford Unv. Press (New York, Clarendon, Oxford, 1985).

2) J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrieffer:Phys. Rev. 108 (1957) 1175.

3) G. M. Eliashberg:Sov. Phys. JETP 11 (1960) 696.

4) W. L. McMillan and J. M. Rowell:Phys. Rev. Lett. 14 (1965) 108

5) W. N. Hubin and D. M. Ginsberg:Phys. Rev. 188 (1969) 716.

6) L. Y. L. Shen:Phys. Rev. Lett. 24 (1970) 1104.

7) R. J. Noer:Phys. Rev. B12 (1975) 4882.

8) B. L. Blackford and R. H. March:Phys. Rev. 186 (1969) 397.

9) L. J. Vieland and A. W. Wickland: Phys. Rev. 166 (1968) 424.

10) I. Giaever, H. R. Hart and K. Megerle:Phys. Rev. 126 (1962) 941.

11) J. R. Kirtley:Int. Mod. Phys. B4 (1990) 201.

12) S. B. Wong, J. J. Vajo, A. Hunter and C. Nieh:Appl. Phys. Lett. 59 (1991) 724.

13) P. S. Asoka Kumar, S. Mahamuni, A. S. Nigavekar and S. K. Kulkarni:J. Appl. Phys. 71 (1992) 2783.

14) W. C. Lee, J. H. Cho and D. C. Jonston:Phys. Rev. B443 (1991) 457.

15) T. Ekino and J. Akimitsu:Phys. Rev. B40 (1989) 6902.

16) J. Moreland and P. K. Hansma:Rev. Sci. Instrum. 45 (1984) 399.

17) H. J. Tao, F. Lu, G. Zhang and E. L. Wolf:Physica C224 (1994) 117.

18) G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel:Phys. Rev. Lett. 49 (1982) 57.

19) T. Hasegawa, M. Nantoh and K. Kitazawa:Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) L276.

20) J. Tersoff and D. R. Hamann:Phys. Rev. B31 (1985) 805.

第3章　酸化物高温超伝導体

３－１　緒言

前章では量子トンネル分光観察により、超伝導ギャップ構造、あるいは半導体のバンドギャップ及び不純物バンド構造といった、導電性物質のフェルミ面近傍の状態密度に関する詳細な情報が得られることを述べた。

本章では、本研究で実際に観察対象となる酸化物高温超伝導体の一般的性質として知られている、結晶構造及びエネルギー的に広い意味での電子構造について述べるとともに、現在この高温超伝導発現機構を探る上で最も議論の対象となっている超伝導電子対の対称性及び対形成のための媒介子機構についても述べる。

３－２　酸化物高温超伝導体の結晶構造

ここでは、本研究で取り扱う高温超伝導体である$La_{2-x}Sr_xCuO_4$、$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$及び$YBa_2Cu_3O_7$の結晶構造について述べる。

これら物質は一般に層状ペロブスカイト型構造と呼ばれており、共通の結晶構造としてCuO_2層とイオン結晶層とが交互に積層した層状化合物である。このため、電気伝導度、臨界磁界、臨界電流、熱伝導度、機械的性質などに結晶軸方向（層面内方向と垂直方向）による強い異方性が現れる[1-3]。またこれらの超伝導の発現は、このイオン結晶層からホールをCuO_2面に注入することにより生じることがわかっており、電流は主としてこのCuO_2面を流れ、このようなCuO_2面が結晶単位胞の中に１枚以上含まれている。

以下に実際の各結晶構造について述べる。

<u>$La_{2-x}Sr_xCuO_4$</u>はK_2NiF_4型結晶構造となり、図３－１（ａ）に示すように、ＬａＯ層とCuO_2層とが交互に積層した構造をとり、Ｌａの一部をＳｒで置換した物質である。また、このＣｕ原子は酸素八面体構造の中心に位置する。CuO_2面へのホールドーピングはこのようにLa^{3+}サイトにSr^{2+}を置換することにより行われ、Ｓｒ濃度Ｘ＝０．１４付近で最高の超伝導臨界温度Ｔｃ＝３８Ｋを示す[4]。

<u>$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$</u>は、Ｂｉ系物質群、$Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$、のｎ＝２に相当する化合物で、その結晶構造を図３－１（ｂ）に示す。これら一群の物質はＹ系やＬａ系と異なり希土類元素を含んでいない。またｎ＝３までの物質は固相反応法により得られるが、

ｎ＝４以上の単一相の試料は薄膜においてのみ得られている。
このＢｉ$_2$Ｓｒ$_2$ＣａＣｕ$_2$Ｏ$_8$の化学式でＢｉイオンの価数を＋３とすると、Ｃｕの価数は＋２となり、伝導に与るキャリアは無くなってしまう。ＣｕＯ$_2$面へのキャリアの供給は（ＢｉＯ）$_2$面間に存在する過剰酸素によると考えられている。これに関連してＢｉ系ではＢｉＯ面での変調構造が確認されている。この変調構造の詳細については第７章のＳＴＭを用いた表面原子像観察によって直接示される[5-7]。

ＹＢａ$_2$Ｃｕ$_3$Ｏ$_7$は、図３－１（Ｃ）に示すように２枚のＣｕＯ$_2$面と１本のＣｕＯ鎖を有する。２枚のＣｕＯ$_2$面に挟まれたＹの層には酸素が無く、またＣｕＯ鎖の酸素の出入りは容易である。ＣｕＯ鎖に酸素が無いＹＢａ$_2$Ｃｕ$_3$Ｏ$_6$の状態では、このＣｕは２配位であり、経験的にＣｕの価数は＋１と考えられる。またこの時のＣｕＯ$_2$面のＣｕの価数は＋２であり、系は絶縁体になる。ＣｕＯ鎖の酸素の濃度を変えることにより、絶縁体から臨界温度Ｔ$_c$＝９０Ｋの超伝導体（ＹＢａ$_2$Ｃｕ$_3$Ｏ$_7$）まで変わることが知られている[8]。

３－３　酸化物高温超伝導体の電子構造

高温超伝導体はＣｕＯ$_2$面と他の原子層との積層構造となっており、電子構造はこの結晶構造を反映して強い２次元性を示すものと考えられる。フェルミ準位近傍（上下約３ｅＶの範囲内）の電子構造は数１０種にも及ぶ酸化物高温超伝導体に共通なＣｕＯ$_2$面内の電子状態が決めており、高温超伝導発現機構の解明にとってこのＣｕＯ$_2$面の電子状態についての研究は必要不可欠である。

このＣｕＯ$_2$面の電子構造により特徴づけられる性質としては以下のような事が考えられる。

（１）層状結晶構造に由来する２次元的電子状態。
（２）Ｃｕ原子はＣｕ$^{2+}$（３ｄ^9）の電子配置をもち、１０個の電子を収容できる３ｄ軌道の一番上の軌道３ｄx^2-y^2に孔が一つあいている。この孔のＳ＝１／２のスピンに対応した磁気モーメントが生じる。
（３）Ｃｕの３ｄ軌道エネルギーＥ$_d$とＯの２ｐ軌道エネルギーＥ$_p$が近接しており、これらの間に電荷移動が生じ得る。
（４）これらに加えて、高温超伝導性を示すためにはＣｕ一原子当り０．１～０．２個の正孔がＣｕＯ$_2$面にドープされている必要がある。

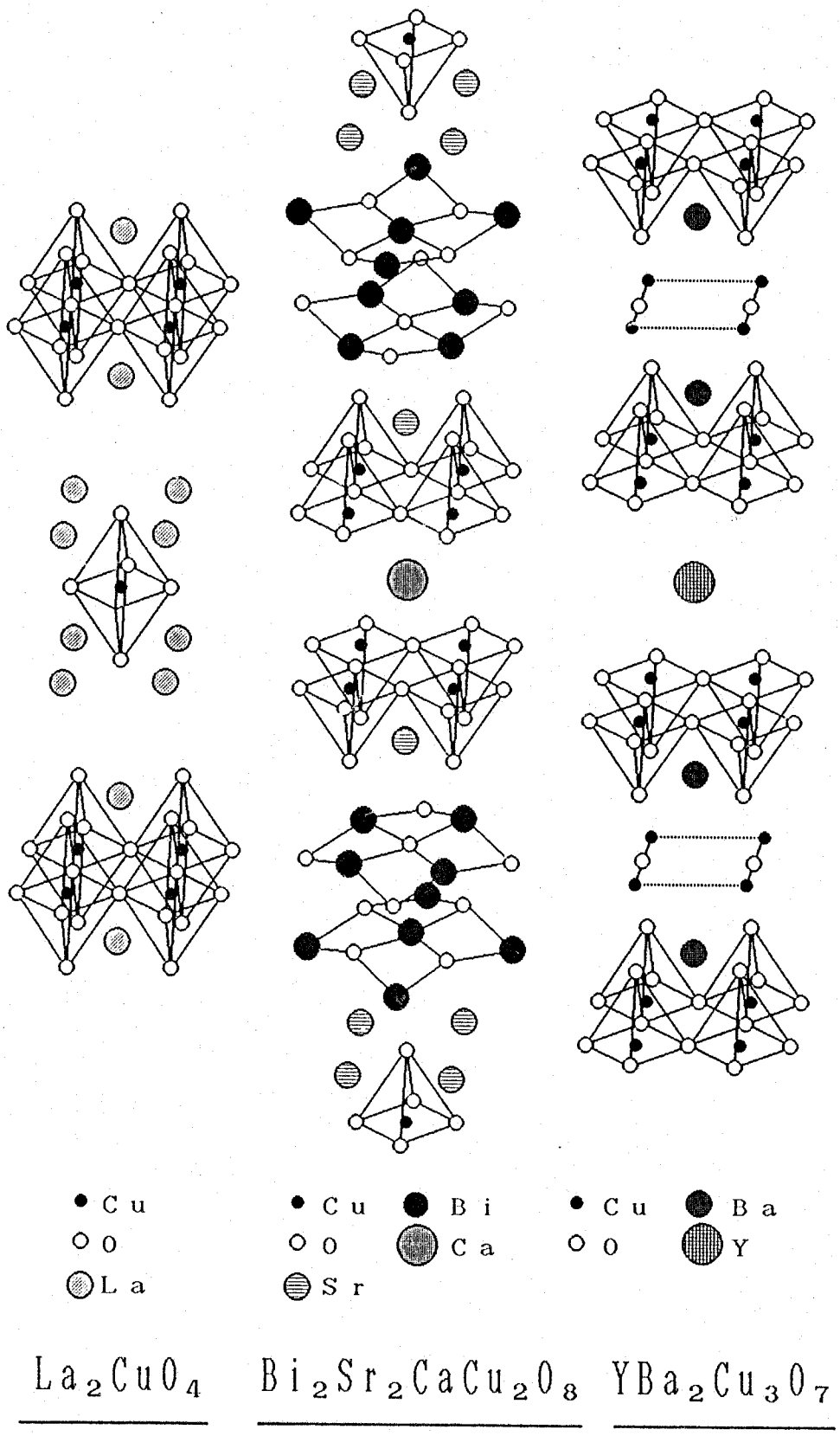


図３－１　本研究で用いる各酸化物高温超伝導体の結晶構造。

ドープされていないＣｕO_2面の電子構造については、バンド計算で、上記の内（３）の$E_p \simeq E_d$が強調され、Ｃｕ３ｄとＯ２ｐ軌道が強く混成した伝導帯の存在が予想されている[9]。即ち３ｄ軌道のうち最もエネルギーの高いＣｕ３ｄx^2-y^2軌道とＯ２p_xあるいはＯ２p_yの軌道がＣｕO_2面内で強く混成し、結合軌道と反結合軌道とに分裂する。ドーピングがなされていない時には、ＣｕO_2面内の電子は、図３－２（ａ）のようにこの反結合軌道から作られる伝導帯をちょうど半分満たした金属状態になると予想される。しかしながら現実の物質は絶縁体であることが判っており、このバンド計算による結果は事実に反している。これは電子間に働く強いクーロン斥力エネルギーＵ（６～８ｅＶ）のために、スピン２重縮退していたＣｕ３ｄx^2-y^2軌道が分裂（Mott-Haburd型分裂）するためである。元来Ｃｕ３ｄとＯ２ｐの軌道エネルギーが近接しているため、Ｏ２ｐ軌道からつくられるバンドは分裂したＣｕ３ｄバンドの間に入って図３－２（ｂ）に示すような絶縁体状態が実現していると考えられる。そして価電子帯のＯ２ｐバンドと伝導帯の上部Ｃｕ３ｄバンドとの間にエネルギーギャップΔ_{CT}が開いている。このギャップは電子をＯ２ｐからＣｕ３ｄへ遷移するのに必要なエネルギーという意味で電荷移動ギャップと呼ばれている。また図３－２（ｂ）のようなエネルギー構造の物質を電荷移動型絶縁体と呼ぶ。この電荷移動ギャップの存在は高温超伝導体の母体となるさまざまな銅系酸化物絶縁体で光吸収、光電子分光実験で確認されている[10,11]。この電荷移動型絶縁体状態では、Ｃｕの化学的イオン価はCu^{2+}（３d^9）となり、３ｄ軌道にあいた正孔のＳ＝１／２のスピンによる磁気モーメントが存在することになる。このＣｕサイトのスピンは酸素原子を介した超交換相互作用により、面内で隣どうし強く反強磁性結合をしていることが中性子回折やラマン散乱実験で明らかにされている[12]。

一方、このＣｕO_2面へのドーピングは、元素置換あるいは酸化還元により行われる。ドーピングにより図３－２（ｂ）の電荷移動絶縁体電子構造が受ける変化を探ることが高温超伝導体の電子構造、そしてその機構を理解する上での中心的課題となる。ドープされていないＣｕO_2面をＯ２ｐ価電子帯とＣｕ３ｄ伝導帯との間にギャップのある半導体としてみると、正孔ドーピングの場合、初めは価電子帯の上のエネルギーギャップ内に不純物帯をつくり、高濃度になるとフェルミ準位が価電子帯にかかった図３－２（ｃ）のような金属電子状態が実現する。当然、電子ドーピングの場合は、フェルミ準位が伝導帯にかかった図３－２（ｄ）のようになる。しかし、光電子分光実験では、フェルミ準位は正孔・電子両タイプのドーピングでその位置をほとんど変化させず、常にこのエネルギーギャップのまん中近くにあることが示されている[13]。このことはドープされたＣｕO_2面の電子構造は、図３－２（ｃ）や（ｄ）のような半導体モデルで表されるものではなく、図３－２（ｅ）に模式的に示したギャップ中につくられた不純物電子状態がこの系の超伝導出現にとって重要な役割を演じていることになる。これをin-gap stateという。

このギャップ内電子状態の本質を理解することは高温超伝導発現機構の解明につながる。特に、トンネル分光法はフェルミ面近傍（±数１００ｍｅＶの範囲内）のこれら電子状態に

ついての詳細な観察を行える実験手段であり、これら高温超伝導体の機構解明の上で欠かせない実験手段となり得る。

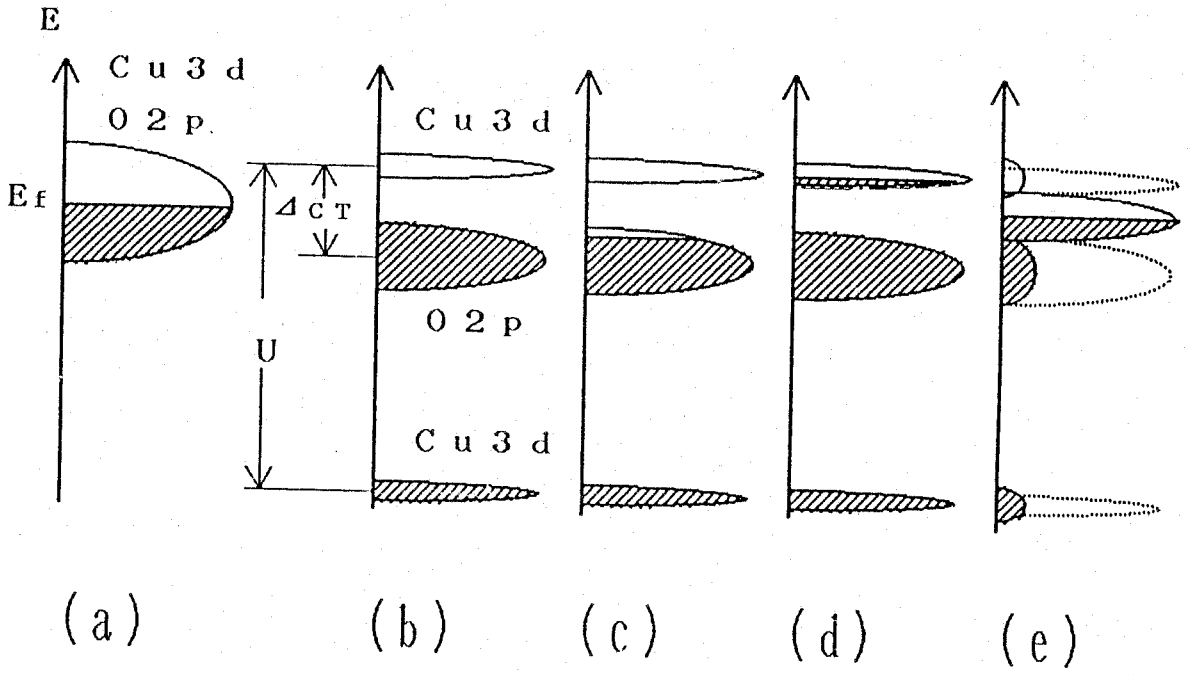


図３－２ (a)ﾊﾞﾝﾄﾞ計算から予想されるﾄﾞｰﾌﾟされていないCuO2面の電子構造(金属状態)。
(b)実際のﾄﾞｰﾌﾟされていないCuO2面の電子構造(CTｷﾞｬｯﾌﾟを有した絶縁体)。
(c)半導体で考えられる通常のﾎｰﾙﾄﾞｰﾌﾟ機構(Efは価電子帯にかかる)。
(d)半導体で考えられる通常の電子ﾄﾞｰﾌﾟ機構(Efは伝導帯にかかる)。
(e)実際の不純物ﾊﾞﾝﾄﾞ成長機構(Efは殆ど変化しない)。

３－４　酸化物高温超伝導体の電子対の対称性及び対形成の媒介子機構

第一章で述べたように酸化物高温超伝導体の発現機構を解明することは、より高いＴcの超伝導体物質を探求する上でも欠くことのできない要点であり、特にこの発現機構を解明する上で、超伝導電子対（クーパー対）の対称性及びその媒介子機構を知ることは枢要な課題の一つである。

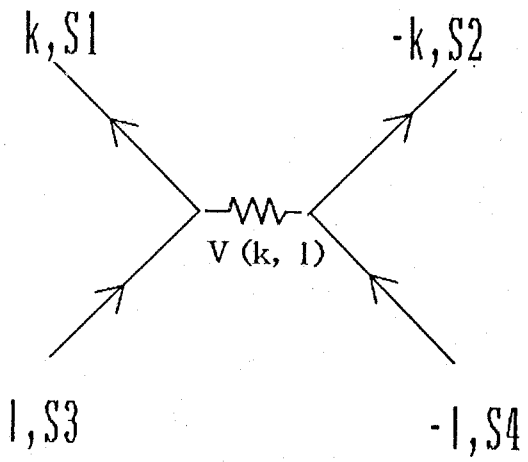
図３－３に示すように、電子間の引力相互作用を$V_{k1,s1,s2,s3,s4}$（＜０）と表したとき超伝導ギャップパラメータ$\Delta(\mathbf{k})$は、

$$\Delta_{s1,s2}(\mathbf{k}) = -\sum_{1}\sum_{s3,s4} V_{k,1,s1,s2,s3,s4}(\mathbf{k},\ 1) \times \langle c_{1s3},\ c_{-1s4} \rangle \qquad (3-1)$$

と表される。ただしｓｉはスピン指数、ｋ、ｌは電子の波数ベクトル、ｃは電子の消滅演算子を表し、＜＞は平均値を表す。従来型のＢＣＳ超伝導体では[14]、この電子間引力相互作用はフォノン引力によっており、この引力相互作用は↑スピンと↓スピンを持った２つの電子間（ｓ３＝－ｓ４）に働いている。なぜなら、この一重項結合では軌道波動関数ψ_0が偶パリティで、

$$|\psi_0| \propto \sum_{k \in k_F} g_k \cos \mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \qquad (3-2)$$

となり、電子同士が互いに近接する確率振幅が三重項結合状態に比べて大きくなるからである。さらに、ＢＣＳ理論では、この引力相互作用がｋ空間内で等方的（$V_{k,1} = V_0$）であると考えているため、（３－１）のギャップパラメータ$\Delta(\mathbf{k})$は波数$\mathbf{k}$によらない定数Δとなる（一重項ｓ波）。このため十分低温において、不純物散乱等による電子対（クーパー対）破壊の影響がなければΔは準粒子励起子スペクトル上に現れるギャップに等しく、ｓ波超伝導体ではフェルミ面近傍のいたるところで同じ大きさの等方的なギャップが開くことになる。このため、第２章で述べたようにトンネル分光法により観察される準粒子励起子スペクトルは、Ｔ＝０Ｋにおいてエネルギー$|eV| < \Delta$の領域で０あり、また常伝導状態でこの領域に存在した状態がギャップ外周辺領域に押し出されるため、このギャップ端エネルギー位置$eV = \pm\Delta$に鋭い発散と外部に増大が観測される。



ｓ１＝－ｓ２＝ｓ３＝－ｓ４

図３－３　電子間引力相互作用の概念図。

この等方的ｓ波超伝導状態に対し、別の場合として同一軌道内粒子間には、強い斥力が働く場合でも別の軌道電子間に有限の到達距離を持つ引力相互作用により、粒子がやや離れた状態でクーパー対を形成することが可能とされている。この場合の引力相互作用はｋ空間内で異方的であり、対のスピンは一重項状態及び三重項状態をもとり得る。重い電子系（ｆ電子系）の超伝導ではこのような異方的超伝導が実現されているとも指摘されており、この系の引力相互作用の起源は反強磁性的スピン揺らぎと考えられている[15]。
ドーピングを行っていない酸化物高温超伝導体の場合でも、３－３節で述べたように
CuO_2面のＣｕサイトスピンは酸素原子を介した超交換相互作用により反強磁性秩序状態にあることが知られている。そのため、これにキャリアを注入して生じる超伝導状態ではやはりこの反強磁性的なスピン揺らぎによる遠距離引力相互作用がｄ波的異方性を持つ超伝導状態を実現しているという説明も試みられている[16,17]。

ここで述べたように超伝導電子対の対称性（ギャップの異方性）に関する知見は、上に述べたように引力相互作用と密接に結び付いているため、超伝導発現機構解明のための重要な手がかりとなり得る。

この異方性を持った超伝導状態では、$\Delta(\mathbf{k})$がｋ空間内で一定ではなく、あるｋに対して$\Delta=0$の節を持つことが予想される[18]。それがフェルミ面と交点を持てば、トンネルスペクトルの$|eV|<\Delta_{max}$のエネルギー領域においても有限の状態密度を持ち、いわゆるギャップレス超伝導体となる。

これに対し、フェルミ面とは交点は持たないまでも$\Delta(\mathbf{k})$依存性がある場合が異方的（拡張）ｓ波超伝導体に相当する。

これら、各対称性を持った超伝導体で理論的に予想されているギャップ周辺の状態密度スペクトルを図３－４に示す[19]。
この酸化物超伝導体においても、超伝導キャリアは電荷２ｅを持つ対を形成していることは比較的初期の量子化磁束の測定、あるいはジョセフソン効果の実験結果から知られており[20,21]、またそのクーパー対のスピンも、磁気的特性を探れるＮＭＲの実験結果から従来型の金属系の超伝導体と同様、↑スピンと↓スピンから形成される一重項状態にあることが一般的に認識されている。しかしながら、それが一重項ｓ波状態か、一重項ｄ波状態なのか、あるいはそれらの混在した状態なのかについては現在でもかなり議論のあるところで、高温超伝導発現機構解明に向けての世界的レベルでの大きな研究の流れの焦点の一つとなっている。

本研究では、第２章で述べたように準粒子励起状態密度を、最も高いエネルギー分解能で観察可能なトンネル分光法による測定解析実験により、この超伝導電子対の対称性及びその媒介子機構の探求をその主たる研究目的とする。

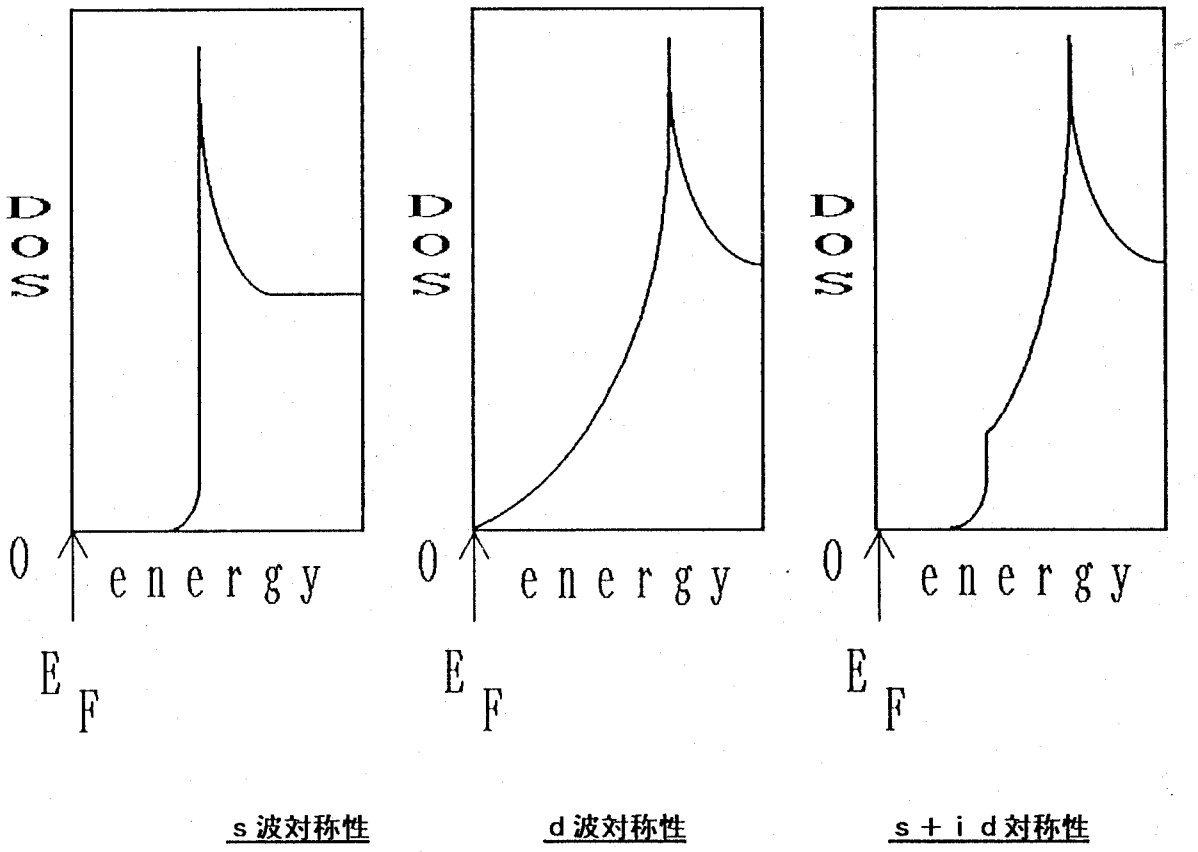


図３－４　理論的に予想される超伝導ｷﾞｬｯﾌﾟ周辺のｴﾈﾙｷﾞｰ状態密度(DOS)ｽﾍﾟｸﾄﾙ特性[19]。

３－５　結言

本章では、第６章以下で述べられる酸化物高温超伝導体の一般的性質、及び現在高温超伝導発現機構の解明に絡んで世界的に最も議論の的となっている高温超伝導電子対の対称性（超伝導ギャップの異方性）、あるいは電子間引力相互作用を引き起こす対媒介子機構に関して述べた。

第２章で述べたように、トンネル分光法は数ある測定手段の中でも、これら超伝導ギャップ異方性及び対形成のための媒介子機構といった超伝導ミクロ電子状態をより直接的にしかも高エネルギー分解能で観察できる唯一の手段であり、これらを理解する上で必要不可欠な存在と言える。

参考文献

1) X. H. Hou, W. J. Zhu, J. Q. Li, J. W. Li, J. W. Xiong, F. W. Wu, Y. Z. Huang and Z. X. Zhao:Phys. Rev. B50 (1994) 496.

2) M. Mukaida:Advances in Superconductivity VII (in print).

3) W. C. Lee, J. H. Cho and D. C. Jonston:Phys. Rev. B43 (1991) 457.

4) I. Tanaka, K. Yamane and H. Kojima:J. Crystal Growth 93 (3) (1989) 711.

5) Z. Zhang and C. M. Lieber:Phys. Rev. B46 (1992) 5845.

6) T. Hasegawa, M. Nantoh and K. Kitazawa:Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) L276.

7) S. B. Samanta, P. K. Dutta, V. P. S. Awana, E. Gmelin and A. V. Narlika:Physica C178 (1991) 171.

8) T. Itoh, K. Takenaka and S. Uchida:Phys. Rev. Lett. 70 (1993) 3995.

9) W. E. Pickett:Rev. Mod. Phys. 61 (1989) 433.

10) T. Takahashi, H. Matsuyama, K. Kamiya, T. Watanabe, K. Sakai, H. Yoshida, S. Sito and H. Inokuchi:Physica B165-166 (1990) 1221.

11) C. G. Olson, R. Liu, A. B. Yang, D. W. Lynch, A. J. Arko, R. S. List, B. W. Veal, Y. C. Chang, P. Z. Jiang and A. P. Paulikas:Science 245 (1989) 731.

12) T. Tohyama and S. Maekawa:Physica B165-166 (1990) 1019.

13) H. Romberg, M. Alexander, N. Nücker, P. Adwlman and J. Fink:Phys. Rev. B42 (1990) 8868.

14) J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrieffer:Phys. Rev. 108 (1957) 1175.

15) K. Miyake, S. Schimmitt-Rink and C. Varma:Phys. rev. B34 (1986) 6554.

16) D. Thelen, D. Pines and J. P. Lu:Phys. Rev. B47 (1993) 9151.

17) T. Moriya, Y. Takahashi and K. Ueda:J. Phys. Soc. Jpn. 59 (1990) 2905.

18) C. Zhou and H. J. Schulz:Phys. rev. B45 (1992) 7397.

19) Q. P. Li, B. E. C. Koltenbah and R. Joynt:Phys. Rev. B48 (1992) 437.

20) J. S. Tsai, Y. Kubo and J. Tabuchi:Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 1979.

21) C. E. Gough, M. S. Colclough, E. M. Forgan, R. G. Jordan, M. Keene, C. M. Muirhead, A. I. M. Rae, N. Thomas, J. S. Abell and S. Sutton:Nature 326 (30 April, 1987).

22) J. Annet, N. Goldenfeld and S. R. Renn:in Physica Properties of High Temperature Superconductors II, ed D. M. Ginsburg (World Scientiffic, 1990).

第4章　トンネル分光測定システムの作製と評価

4－1　緒言

トンネル分光実験では、測定対象となるトンネル電流の大きさが小さいため、良好なＳＮ比のもとで如何に本質的なトンネル電流情報を得るかが最も重要な要素となる。

このトンネルスペクトルを観測する方法の一つに交流変調法がある[1]。これはロックインアンプを用いて第２章で述べたｄＩ/ｄＶまたはd^2I/dV^2等の後述の物理量に関係するそれぞれの高調波成分のみを各バイアス電圧において効率よく観測する手法である。バンドパスフィルター等を併用することによりかなり効率よく必要なスペクトル情報を得ることができるため、一般に古くから用いられてきた方法である。もう一つの簡便な方法は、最近コンピュータの普及により用いられるようになった方法で、接合の電流（Ｉ）－電圧（Ｖ）特性をディジタル量として計算機に取り込み、これらを数値的に計算して微分スペクトルを得る方法である。しかしながらこの方法では、ＳＮ比に充分気を付けないと、実際のトンネル電流中に含まれるノイズのためディジタル処理による差分が強調されあまり良い結果は得られない。またこの方法では外来ノイズも含めて計算を行うため、二次以上の微分スペクトル（d^2I/dV^2スペクトル）解析は殆ど物理的意味を持たない程度と言って差し支えない。

本研究では、第２章で述べた各種トンネル接合を用いての実験を行う上で、接合状態が比較的安定な膜積層型及び点接触型トンネルスペクトル観察では交流変調法によるスペクトル観察を行った。また、振動及び温度ドリフト等の影響を受け易いＳＴＭ型及びブレイク接合型トンネルスペクトル観察では、かなり短時間（数１０ｍｓｅｃ～数ｓｅｃ程度）でのＩ－Ｖ測定が必要となるため、これら諸量をディジタル量として計算機に取り込み、計算によりｄＩ/ｄＶスペクトルを導出した。

また、ここではこれら構成したトンネル分光測定システムの評価を行った。

先ず、交流変調回路の評価には標準的超伝導試料であるＰｂの超伝導ギャップ構造を実際に観察した。また第６章以下で実際に観察される酸化物高温超伝導体の超伝導ギャップスペクトルから最適なギャップの値２△を評価するため、このＰｂの超伝導ギャップの値を、一般に用いられている代表的ないくつかの方法により見積り比較検討を行った。

一方、ＳＴＭシステムの評価には、やはり標準試料としてよく使われるＨＯＰＧグラファイトの単結晶試料劈開面を使用し、室温及び低温での原子像観察を行った。

４－２交流変調法によるトンネル分光測定システム

４－２－１　交流変調用ブリッジ回路

フェルミ面に対して、電圧にしてV_0だけ離れたレベルの状態密度を測定するには、トンネル接合にかかる電圧をＶ、その時接合に流れる電流をＩとした時、第２章で述べた結果より、$dI/dV|_{V_0}$の値を測定することになる。このｄＩ/ｄＶを精度良く測定するための交流変調法について以下に簡単に述べる。

トンネル接合に、直流バイアス電圧V_0に重ねて小さな変調振幅δ、角振動数ωを持つ交流電圧を印加する。このときトンネル接合を流れる電流Ｉは次の電圧Ｖの関数となる。

$$I(V) = I(V_0 + \delta \cos \omega t) \qquad (4-1)$$

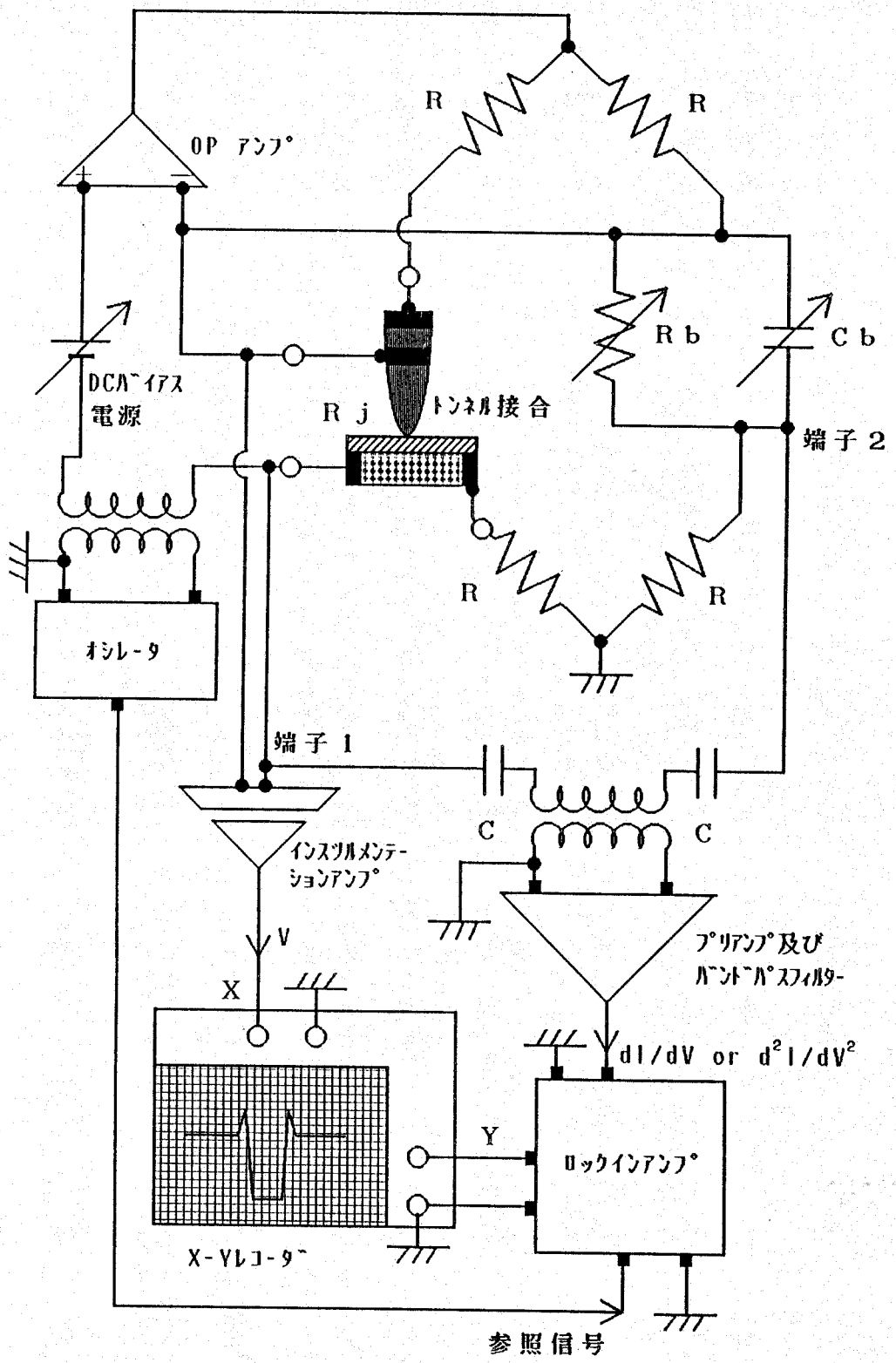
V_0を中心に電流Ｉ（Ｖ）をTaylor展開すると、

$$I(V) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \frac{d^n I}{dV^n}\Big|_{V_0} (\delta \cos \omega t)^n$$

$$= I(V_0) + \frac{dI}{dV}\Big|_{V_0} \delta \cos \omega t + \frac{1}{4} \frac{d^2 I}{dV^2}\Big|_{V_0} \delta^2 \cos 2\omega t + \text{--------} \qquad (4-2)$$

となる。ここでわかるように、角振動数ωの項の係数がｄＩ/ｄＶ、また２ωの項の係数がd^2I/dV^2に各々比例していることがわかる。よって、トンネル接合にかける直流バイアス電圧をゆっくりと変化させながら、これら興味の対象となるω及び２ωの周波数成分を効率よくロックインアンプを用いて測定すれば、第２章で述べた状態密度及び対媒介子スペクトル等に相当する物理的情報が得られることになる。

この測定を精度よく行うため、Moodyらにより考案されたトンネル分光測定回路[2]を基本としたスペクトロメータを作製した。作製したトンネル検出器の回路図を図４－１に示す。トンネル接合からは４端子を取り出し、リード線の抵抗、接触抵抗及びその非線形性を排除している。Ｉ（Ｖ）に対してδ（ｄＩ/ｄＶ）ｃｏｓωｔの信号は非常に小さく、この微小信号を効率よく取り出すためブリッジ回路を組んでいる。この回路にはケルビンダブルブリッジを用いている。信号レベルとして最も大きなωに依存しないＩ（V_0）の項は、バランス用の可変抵抗R_bによってキャンセルすることにより、興味あるωまたは２ωの成分を効率よく検出する訳である。また接合の容量成分が影響する場合を考慮してバランス用可変コンデンサーも取り付けた。



ロックインアンプ：PAR MODEL 5210
プリアンプ　：PAR MODEL 113
X-Yレコーダ　：YOKOGAWA MODEL 3025
オシレータ　：KENWOOD AG 252
OP アンプ　：DATEL AM427B

図４－１　高調波検出ブリッジ回路。

実際のｄＩ/ｄＶスペクトル測定では、この交流変調信号周波数ｆとして、発振器からの通常１ｋＨｚの信号を用いた。これはオペアンプを通してトンネル接合にかけられると同時に参照信号としてロックインアンプへ送られる。またバイアス電圧掃引用の直流電圧もこのオペアンプを通して接合にかけるが、この電源にはオペアンプを用いた積分回路を構成し、時定数決定用の入力抵抗を選択することにより掃引時間を選べるようにした。

端子１、２から取り出された信号は、プリアンプ及び１ｋＨｚのバンドパスフィルターを通すことにより１ｋＨｚの信号のみを精度よく増幅する。この増幅された信号はロックインアンプ内でさらに参照信号と位相検波され、純粋な１ｋＨｚの信号の振幅の大きさを適当な直流電圧に増幅して、Ｘ－Ｙレコーダのｙ軸へ出力される。一方、トンネル接合にかかるバイアス電圧は、Ｘ－Ｙレコーダのｘ軸に入力される訳であるが、Ｘ－Ｙレコーダの入力インピーダンスは一般に交流成分に対しては比較的小さいため、トンネル接合に対して並列接続となるこの入力インピーダンスによる影響をなくすため、入力インピーダンスとして$10^{11}\Omega$程度を持つインスツルメンテーションアンプを構成し、これを経由して入力している。

また２階微分スペクトルd^2I/dV^2の観察は、変調信号の周波数をｆ＝５００Ｈｚとし、ロックインアンプで２倍振動数２ｆの信号を位相検波することにより抽出する。

この、ブリッジ回路を用いて膜積層型及び点接触型トンネル接合に対するスペクトル観察を行った。通常のスペクトル測定では、素子の安定性によって個々の条件は異なるが、全バイアス掃引時間として１０分～３０分程度、また直接エネルギー分解能となる交流変調信号振幅は１ｍＶ～２ｍＶとした。

４－２－２　トンネル分光用セル

図４－２に、ここで使用する点接触型トンネル分光用セルの概略図を示す。対向電極プローブと試料間の接合抵抗は、上部フランジに取り付けられたＤＣモータの微動によって調節される。このＤＣモータの回転軸は液体ヘリウム中で４．２Ｋに冷却された試料室の試料ホルダー軸にＭ３×０．５のステンレスネジを通じて間接的に連結されており、このモータの回転速度を変えることにより、０．１－１．９μｍ／ｓｅｃの範囲でプローブの上昇・下降速度を制御することができる。また銅製試料ホルダー軸は、フランジ上部に取り付けてある別の回転軸に直結している。試料表面上のある一点での測定の後これを回転することにより試料位置を変化させ、同一あるいは異なる試料表面上の異なる点での繰り返し測定が可能である。この点接触型分光用セルでは、温度を変化させながら同一接合条件を維持することは系の熱膨張のため困難である。このためＴ＝４．２Ｋにおいてのみの測定を行った。このＴ＝４．２Ｋで試料温度を均一に保つため、熱交換用ガスとして常温において１気圧のヘリウムガスをセル内に耐低温Ｉｎシールを用いて封入し実験を行った。

また図４－３には、膜積層型トンネル分光用セルの概略図を示す。試料室の試料ホルダーは電子回路製作用に用いられるフェノール系のプリント基板を加工し使用した。できるだけ多くの接合素子に対して実験ができるよう、リード線取り出し用として実際は１２本のターミナル端子を取り付けてある。この試料室は試料取付後、低温半田（融点約７８℃）を用いてシールし、内部には熱交換用ヘリウムガスを導入した。この膜積層型素子では、その構造が安定していることから温度を変化させた状態での測定が可能である。ここではこの温度制御を、液体ヘリウム液面に対しセルの位置を各高さに調整保持することにより行った。このため、希望の任意の温度で測定することはかなり困難であるが、特別に熱源を用いないため試料温度は全体にわたってほぼ均一になることが期待される。またこの温度測定には液体ヘリウム温度及び液体窒素温度で較正した銅－コンスタンタン熱電対を使用し、測温部接点は試料ホルダー内の試料セット位置に埋め込み固定した。

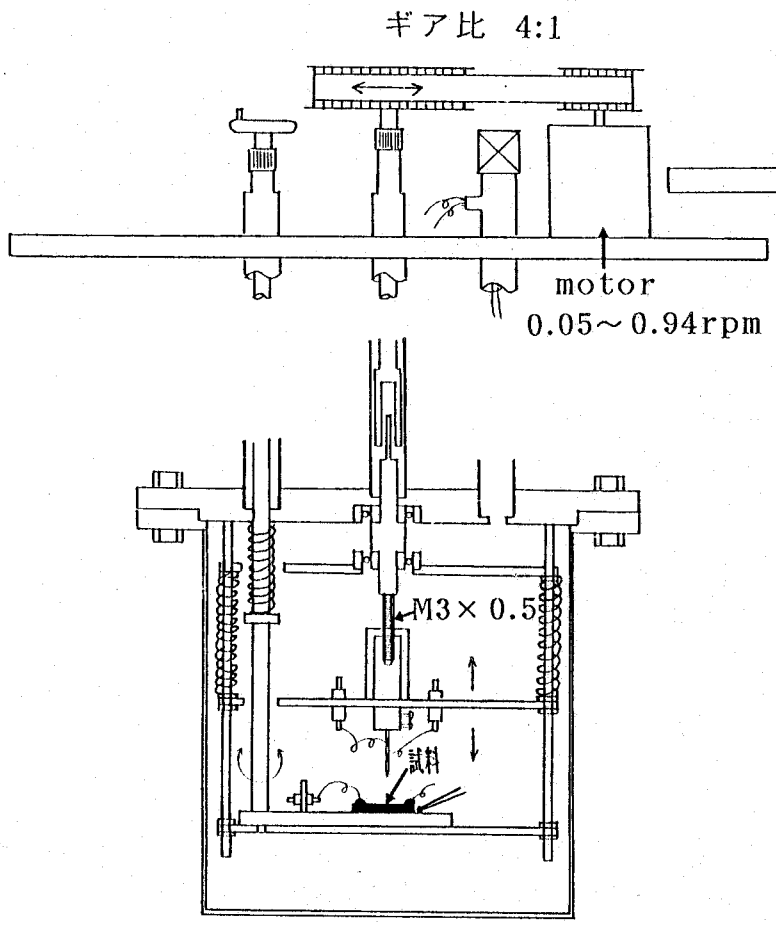


図４－２　点接触型ﾄﾝﾈﾙ分光用ｾﾙ。

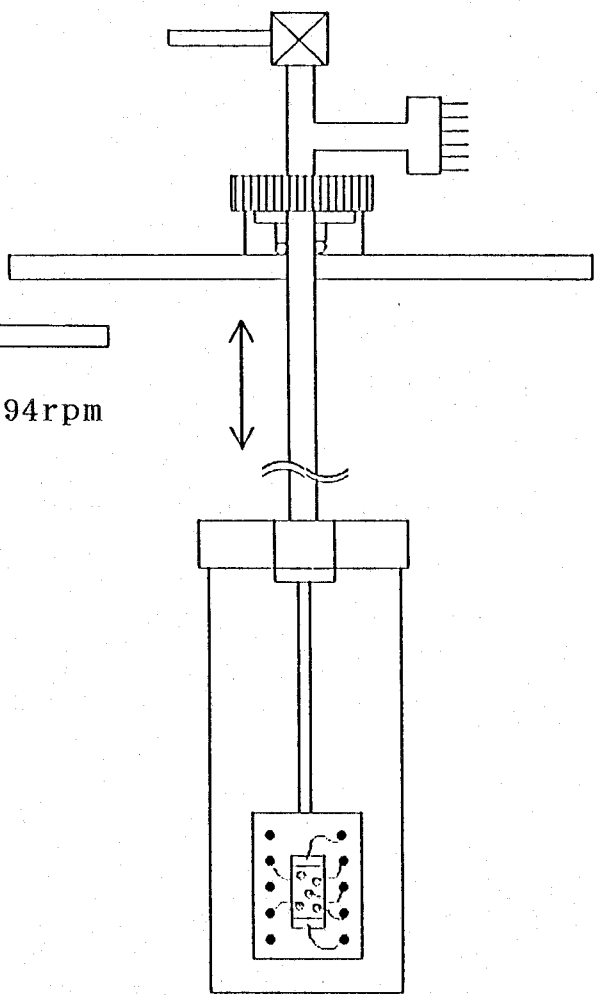


図４－３　膜積層型ﾄﾝﾈﾙ分光用ｾﾙ。

４－２－３　Ｐｂの超伝導ギャップ観察によるブリッジ回路の評価

作製した回路装置の性能評価のため、Ｐｂの超伝導電子状態の観察を行った。トンネル接合法として、膜積層型のＡｌ／ＡｌＯx／Ｐｂ接合を使用した。この作製には、先ず対向電極であるＡｌ膜を蒸着し、この膜表面を酸素中１０分間の自然酸化処理を施した。この帯状形状のＡｌ膜試料にクロスさせて、やはり帯状のＰｂ膜を上に蒸着することにより作製した。図４－４に実際Ｔ＝１．８Ｋで観測されたσ(1.8K)［＝ｄＩ/ｄＶ（T=1.8K）］トンネルコンダクタンススペクトルをＴ＝８Ｋの常伝導状態スペクトルσ(8K)で規格化したスペクトルを示す。また点線としてＢＣＳの準粒子励起状態密度関数（２－５）式をトンネル電流表式（２－６）に代入したうえで、さらにフェルミ分布関数にＴ＝１．８Ｋの温度による熱ぼやけの影響を取り入れて計算した結果も示してある。トンネル分光では、第２章でも述べたようにバイアス０の点がフェルミレベルに対応しており、このフェルミ面の周りに明瞭な超伝導ギャップ構造が確認できる。この１．８Ｋの規格化されたスペクトルのギャップ周辺の対称な微細構造（|Ｖ|～５ｍＶと９ｍＶ付近でのＢＣＳ曲線からのずれ）は第２章で述べたＰｂのフォノンスペクトルの反映である[3]。

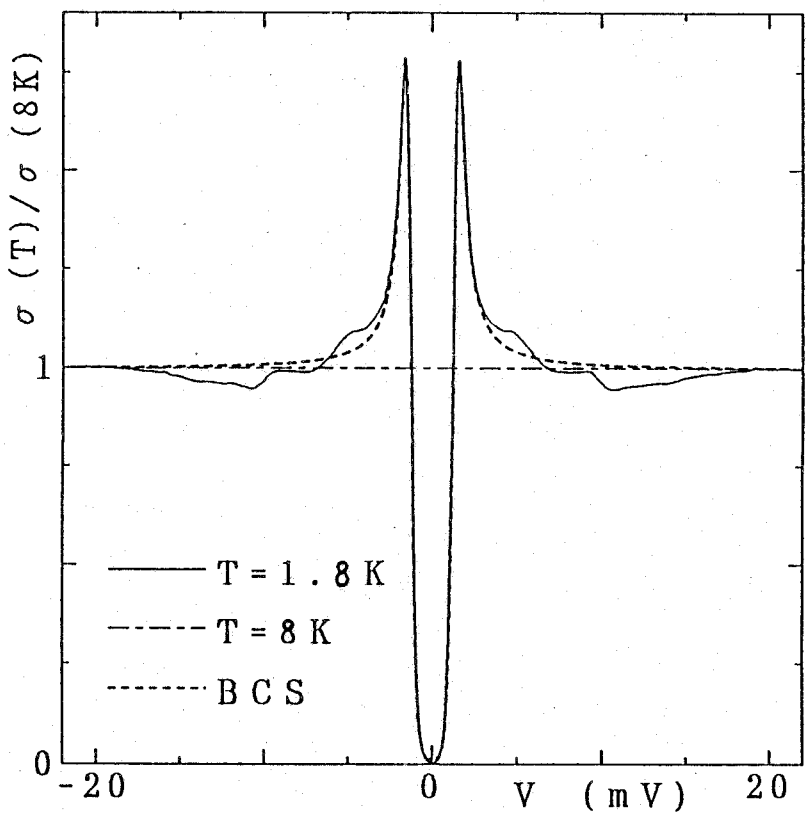


図４－４　Pb/AlOx/Al接合での規格化ﾄﾝﾈﾙｺﾝﾀﾞｸﾀﾝｽｽﾍﾟｸﾄﾙ（実線）と
BCSｺﾝﾀﾞｸﾀﾝｽｽﾍﾟｸﾄﾙ（点線）。
破線はT=8Kの規格化ﾄﾝﾈﾙｺﾝﾀﾞｸﾀﾝｽｽﾍﾟｸﾄﾙ。

超伝導体におけるギャップの大きさは、これがフェルミレベルを中心として上下に△づつ存在しているという意味から、半導体などの表記法とは異なり通常２△で表される。この２△を実際のトンネルスペクトルから見積る方法として、以下のような方法が一般に広く用いられている。

１）２Δ_{p-p}：最も簡便な方法として、ギャップ端に現れるピーク位置のエネルギー差から決定する方法（ピーク間法）。

２）２Δ_{int}：常伝導状態のスペクトルを実際に観測するか、またはそれが困難な場合には、高バイアス領域からの滑らかな内挿線でそれを推定し、これと超伝導状態で観測されるスペクトルの超伝導ギャップ壁との２交点間のエネルギー差から決定する方法（内挿法）。

３）２Δ_{der}：ギャップ内勾配の最も急峻な点、即ち２階微分スペクトル上のギャップ端付近に現れる極小及び極大点を与える２点間のエネルギー差から決定する方法（２階微分法）。

４）２Δ_{fit}：何等かの状態密度関数を仮定し、ギャップパラメータ△やぼやけΓ等の各パラメータを変化させたときに実測スペクトルに最もフィットする場合のギャップパラメータ値でもって決定する方法（フィッティング法）。

以上４つの方法がこれまでに多く採用されているが、表４－１にこの観測されたスペクトルに対してこれら４つの決定法による比較を行った結果を示す。また、このスペクトル特性評価のため、Ｐｂ等のＢＣＳ強結合超伝導体では、上述したように対媒介のために働くフォノン反映のスペクトルがギャップ端からの２階微分コンダクタンススペクトル上に明瞭に現れるので、これと中性子非弾性散乱など別の方法で観測されたフォノン状態密度スペクトルとを対応させ、その原点エネルギー位置から決定した２Δ_{ph}の値も参考として載せてある。

このＰｂの超伝導ギャップの値は過去の研究においてかなり正確に調べられており、一般にギャップの値２△として２．７２ｍｅＶが用いられている[3]。これに対し表４－１からは２Δ_{ph}及び２Δ_{fit}の値が、この標準的な値にかなり精度良く一致している様子がわかる。また最も簡便な方法として多用されている２Δ_{p-p}の値は、これら標準的な値に対して１８％程度も過剰な見積結果を与えている。また他の簡便な（２）及び（３）による方法は逆に８％程度の不足見積の結果を与えている。

実際、酸化物高温超伝導体においてギャップの評価を行うに当たっては、それらの対形成のための媒介子機構も今のところ判明しておらず、このかなり精度の良い結果を与える

$2\Delta_{ph}$に相当する方法を採用することはできない。また通常よく用いられているフィッティング法は、完全なｓ波超伝導体に見られる等方的ギャップに対して与えられる式が殆どであり、酸化物高温超伝導体のようにギャップ異方性が考えられる系に対しては安易に採用する訳には行かない。そこで便宜上、通常は（１）$\Delta_{p\text{-}p}$あるいは（２）Δ_{int}による方法を用いた簡単な評価を行い、最終考察としてこの異方性を考慮した何等かのギャップ関数を仮定したフィッティング法による評価も行うこととする。

表４－１　各種ギャップ評価法による２△の値（単位：ｍｅＶ）。

$2\Delta_{p\text{-}p}$	$2\Delta_{int}$	$2\Delta_{der}$	$2\Delta_{fit}$	$2\Delta_{ph}$
３．２０	２．４５	２．５３	２．７４	２．７

４－３　ＳＴＭ分光用トンネル測定システム

４－３－１　ＳＴＭ／ＳＴＳ制御システム

いま、先端曲率半径Ｒの対向電極金属プローブと導電性試料が真空中で距離ｚだけ離れた状態を考える。このｚが数ｎｍ程度と非常に小さい場合、仕事関数φよりも低いバイアス電圧Ｖを印加すると、電子は量子トンネル効果により真空ポテンシャル障壁を通過し両者の間に電流が流れる。この場合のトンネル電流は、第２章で述べたような、平滑でかつマクロ接合領域を有したトンネル素子に対する簡単な理論では取り扱えず、Tersoffらの解説によればトンネル電流をＩ、またＶ≪φとして、

$$I = \sigma V \qquad (4-3)$$

$$\sigma \sim 0.1 R^2 \exp(2R/\lambda)\, \rho(r_0; E_F) \qquad (4-4)$$

$$\rho(r_0; E_F) = \sum_{\nu} |\psi_{\nu}(r_0)|^2 \delta(E_{\nu} - E) \qquad (4-5)$$

と表される[4]。ここで$\lambda = \hbar/(2m\phi)^{1/2}$は試料の表面波動関数$\psi_{\nu}$の試料外の真空中での減衰距離、ｍは電子の質量、式（４－５）は試料電子の曲率半径中心r_0における局所状態密度である（図４－５参照）。

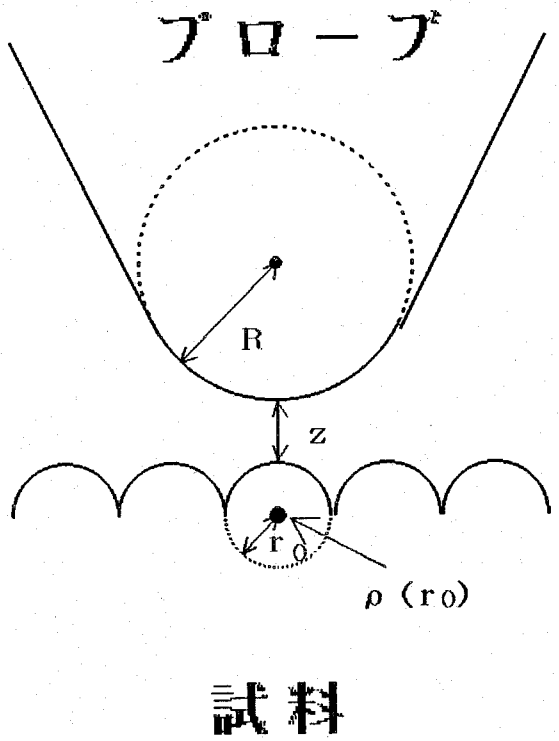


図４－５　試料表面上の局所領域における真空トンネルの概観。

また、

$$|\psi_{\nu}(r_0)|^2 \sim \exp[-2(z+R)/\lambda] \qquad (4-6)$$

であるから、

$$I \propto \exp(-2z/\lambda) \qquad (4-7)$$

となる。通常の金属清浄試料表面での仕事関数を１～５ｅＶと考えると、λ～（０．１～０．２）ｎｍとなる。このように減衰距離が短いため、トンネル電流は原子スケールでの距離変化に対して非常に敏感に反応することになる。

ＳＴＭでは、まさにこの性質を利用して原子スケールの分解能で試料表面の原子の凹凸に対応した像観察を行うわけである。この観察を行うためには先端の非常に鋭い金属プローブと、そのトンネル電流を常に一定に保つように帰還作動する圧電体微動素子が必要である。実際のＳＴＭ像は、一つの方法としてこのトンネル電流を（理想的には）一定に保ちながらｘ、ｙ方向のスキャンを行い、この圧電素子に加えるｚ方向の制御電圧を画像処理化する方法（定電流モード）、また別の方法としてかなり平坦な試料表面上では、このｚ方向の制御電圧を一定、またはかなり抑えることにより、その際生じるトンネル電流の設定電流値から

の偏差を画像処理化することにより得られる（可変電流モード）。

このような測定を行うためのＳＴＭシステムの基本構成は、一般に次の構成からなる（図４－６参照）。

（１）主として電流－電圧変換回路及びフィードバック制御のための回路からなるアナログ回路系

（２）アナログ量としてのサーボ電圧あるいは電流変化分に相当する電圧情報をパーソナルコンピュータへ取り込むために必要なディジタル量に変換するためのディジタル回路系

（３）ディジタル量として送られてきた信号を画像処理化するためのソフトウェアシステム

本研究では、この（２）、（３）に相当するものとしてユニソクＵＳ－３０１システムを使用し、全体のＳＮ比及びレスポンス特性を決めてしまう（１）のアナログ系回路部は自作したものを使用した。また、微動制御用の圧電素子アクチュエータとして富士セラミック社製シングルチューブピエゾ素子を用いた。この自作したアナログ回路系を図４－７及び図４－８に示す。

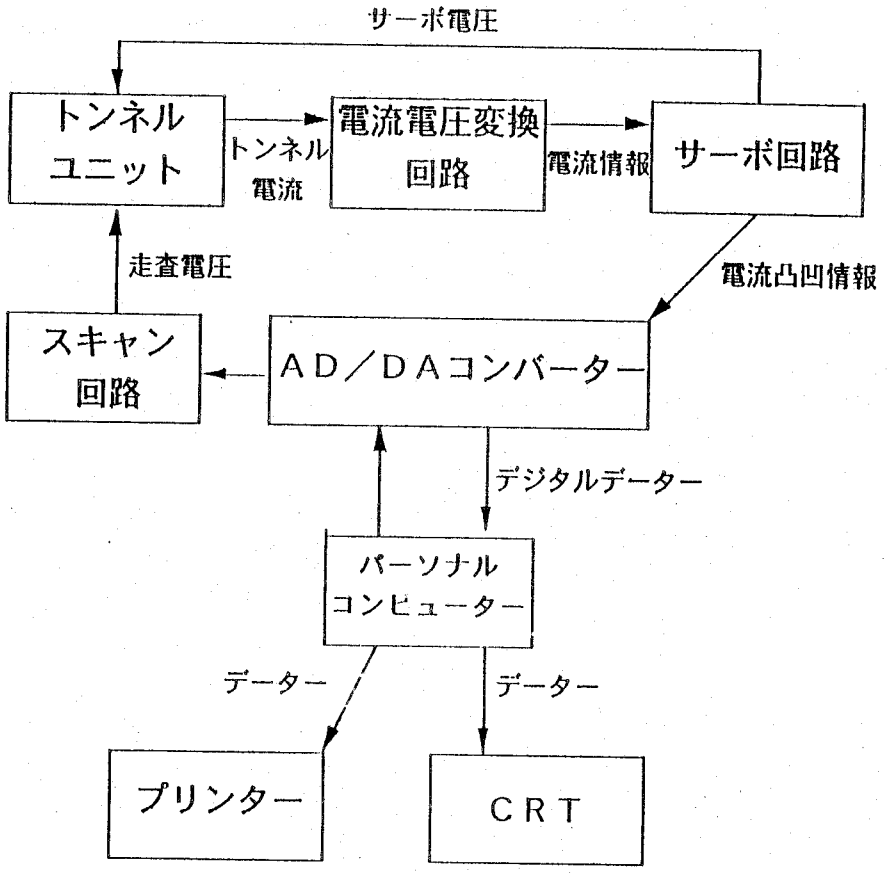
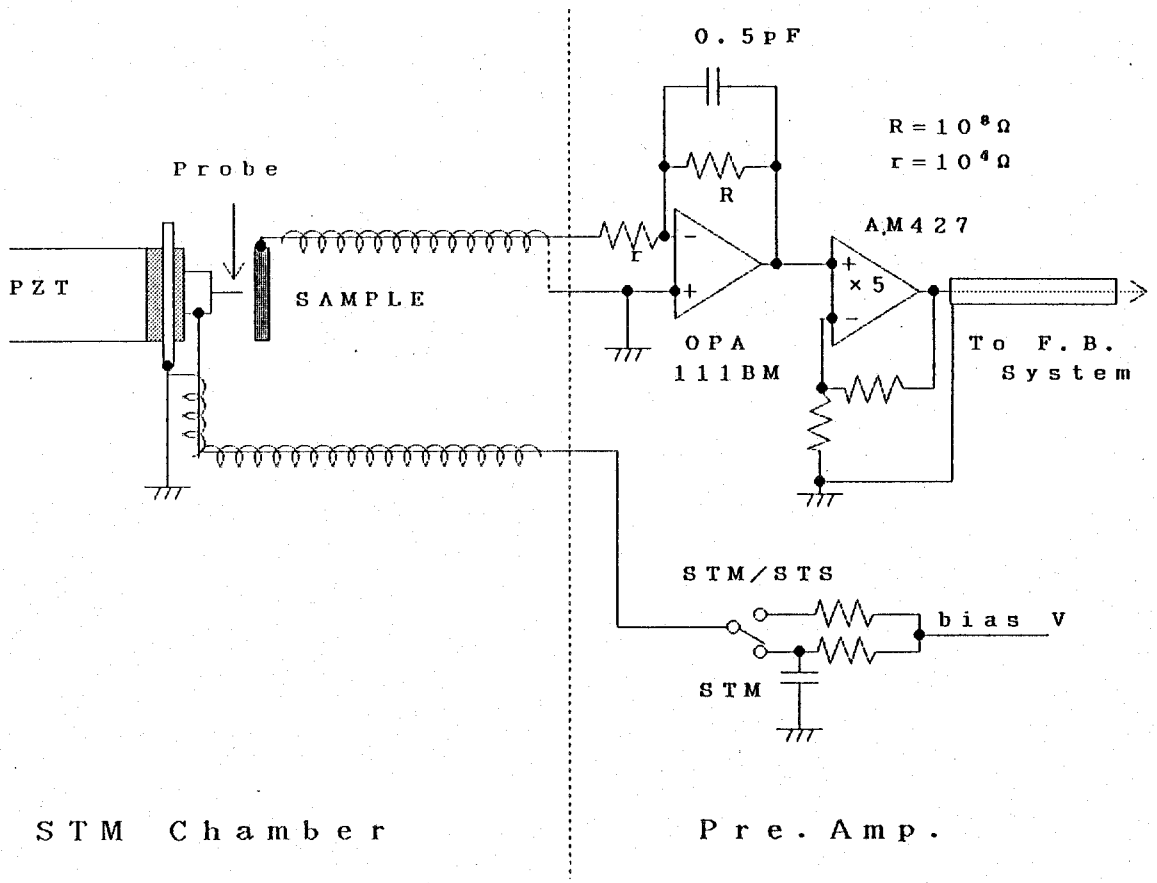


図４－６　STMｼｽﾃﾑ基本構成。



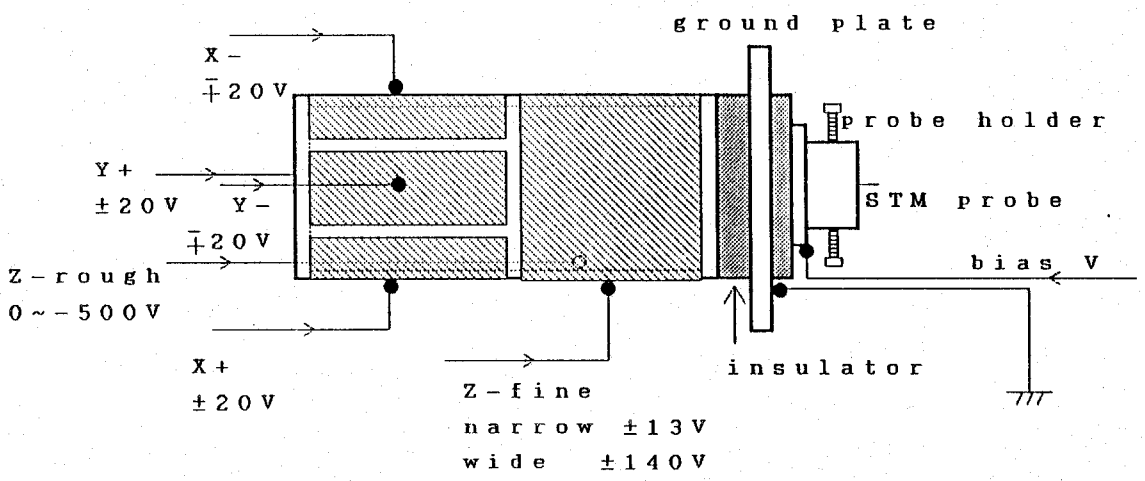


図４－７　ﾌﾟﾘｱﾝﾌﾟ部及びﾋﾟｴｿﾞ電極配置。

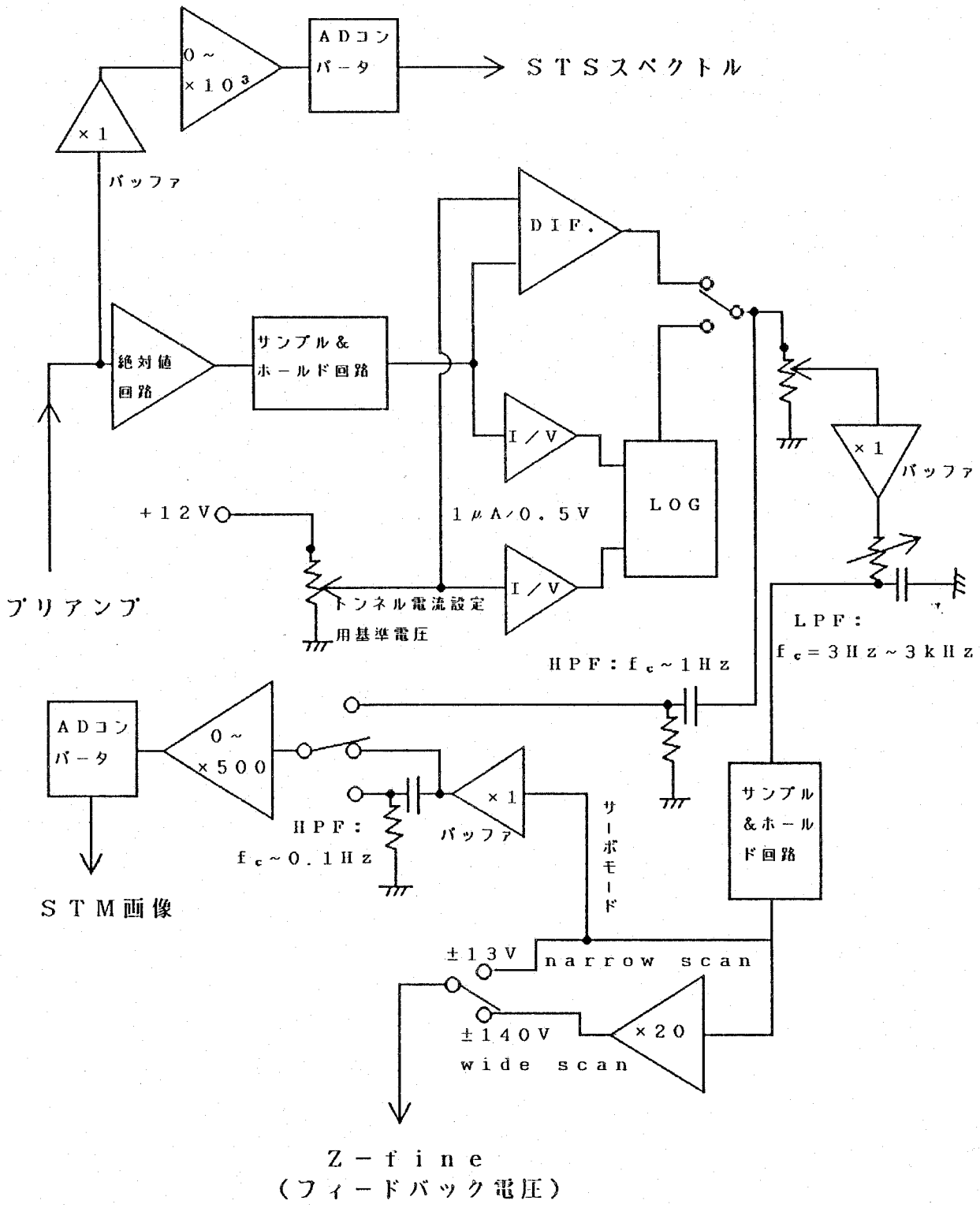


図４－８ STM探針制御用回路。

また、ＳＴＳ測定は図４－８中のサンプル／ホールド回路をディジタル信号により制御し、ＳＴＳ測定中はこれをホールドモードにし、その時点でのＸ、Ｙ方向のピエゾスキャン電圧も一定とすることですばやく（１６ｍｓｅｃ～１ｓｅｃ）バイアス電圧を掃引することによりスペクトル観察を行った。

実際の回路構成において、図４－７に示す初段のプリアンプ部は全回路系のＳＮ比を決定してしまうので最も注意を要する部分である。この初段のプリアンプは市販のオペアンプの中でも最も電流性ノイズの小さいＢＢ社のＯＰＡ１１１ＢＭを使用し、$10^8\Omega$の帰還抵抗で反転増幅型の電流／電圧変換回路を構成した。また、このチャンバー側面からコントロールユニットまでのライン上に乗ってくる外来ノイズによる影響を極力抑えるため、このプリアンプ部でさらに５倍のゲインをとって信号の送出を行った。則ち、１ｎＡのトンネル電流を５００ｍＶの電圧に変換しフィードバック回路へ伝送した。またノイズ軽減のため、このＯＰＡ１１１の帰還抵抗に０．５ｐＦのセラミックコンデンサを付加し、約３ｋＨｚの遮断周波数を持つ一次のローパスフィルター構成にした。

図４－８のフィードバック回路へ送られてきた信号は絶対値回路を経由した後、ログアンプあるいは差動アンプで設定電流と比較されＣＲ積分器に導入し、適当なゲインのもとでピエゾアクチュエータＺ－ｆｉｎｅに帰還する。また積分器の時定数は実際の観察試料表面上で予想される原子数、及びスキャンスピードを考慮して決定できるよう可変調整できるようにしてある。

４－３－２　ＳＴＭクライオスタット

本実験で使用したＳＴＭ／ＳＴＳクライオスタットは、超高真空中での試料及びプローブの交換、試料の超高真空中劈開、プローブの超高真空中加熱処理等を可能とするよう特別に設計したものを用いた。その概略図を図４－９に示す。また、Ｔ＝５Ｋに低温冷却可能なクライオスタット部の概略図を図４－１０に示す。液体ヘリウムの蒸発に伴う振動の影響を極力抑えるため、室温からの熱流入を極力抑えなければならないが、このため内部ヘリウムコンテナは外径１６ｍｍφ、肉厚０．２ｍｍのステンレス薄肉パイプ（長さ約５０ｃｍ）３本で上部フランジから吊り下げている。また、このコンテナ底面との接触により間接冷却されるＳＴＭ測定用試料室は、温度を効率よく下げるため、このヘリウムコンテナの底面にＩｎ－Ｇａ合金を介して接触固定してあり、その周りは完全に液体窒素温度の銅板（３ｍｍ＋２ｍｍの二重構造）でシールドされるよう工夫してある。また全ての電流及び電圧リード線には０．２ｍｍφのポリエステル被覆マンガニン線を用いた。このクライオスタットの現在の一般的仕様は図４－１０中に示すものである。また、試料温度は金（鉄）－クロメル熱電対とカーボン温度センサーでモニターした。

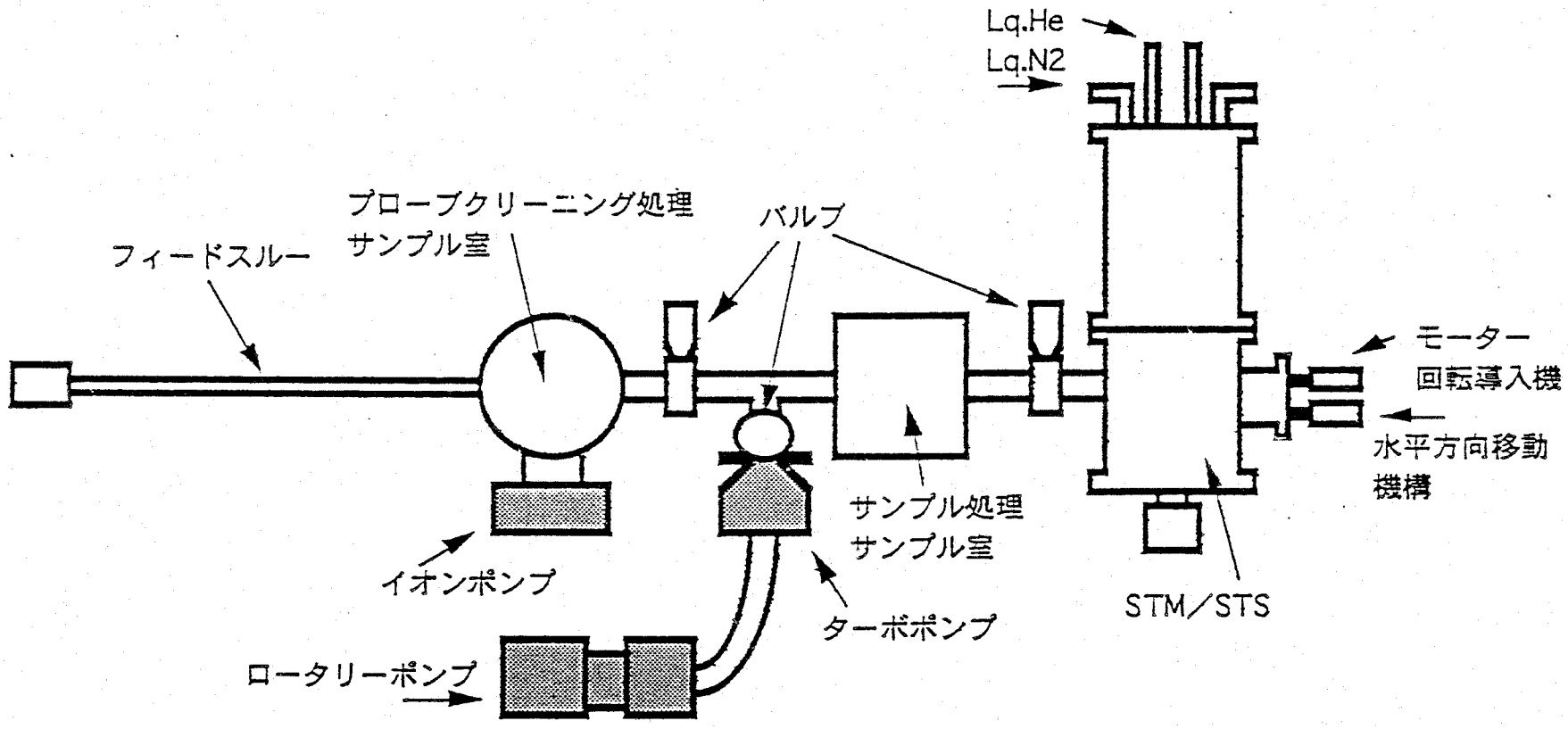
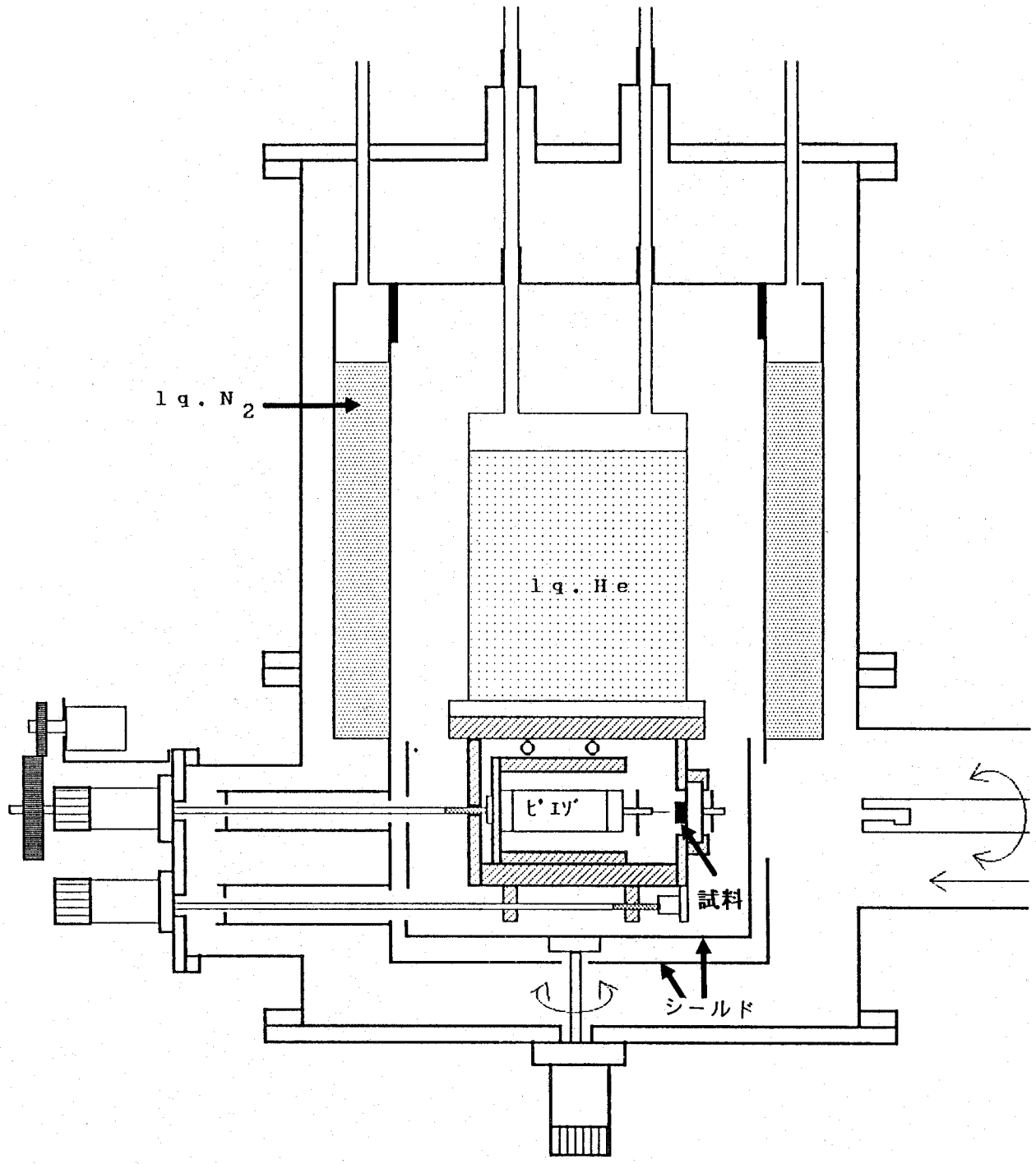


図４－８ STMｼｽﾃﾑ概略図.



液体Ｈｅ容量　　：1ﾘｯﾄﾙ

連続運転可能時間：13時間以上(at T=5K)

最低到達温度　　：5K

測定時真空度　　：10^{-10}Torr以下

図４－９ 低温STM/STSｸﾗｲｵｽﾀｯﾄ。

４－３－３　ＳＴＭ探針の作製法

ＳＴＭ用の探針は、タングステンを電解研磨したものを使用した。また、この電解研磨液としては１ＭのＫＯＨ水溶液を使用した。実際の作製は図４－１１に示す電極配置で行い、タングステン先端の２ｍｍ程度を液面に浸した状態で交流電圧３０Ｖを印加することにより溶解研磨を行う。なお対抗電極としては白金を使用し、タングステンの線径は０．２ｍｍφのものを使用した。例として、現在の作製条件で加工したプローブ先端のＳＥＭ像を図４－１２に示す。先端曲率半径として１００ｎｍ程度の形状のものが得られている様子がわかる。実際の測定で原子像が観察できる場合には、この先端部の最も突出した１個あるいは２～３個の原子がプローブとして働いているものと思われる。

この探針先端の形状は、良好なＳＴＭ像観察にとって最も重要な要素の一つであり[5, 6]、この製作法については現在なお研究中である。

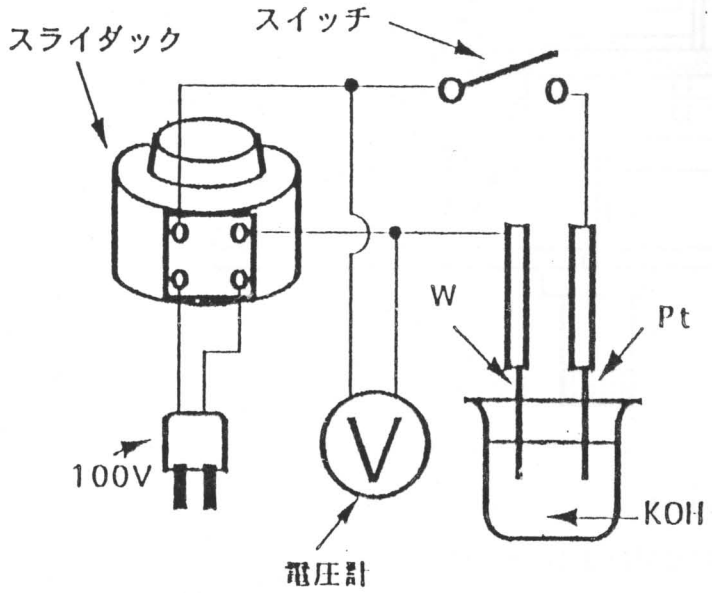


図４－１１　ﾀﾝｸﾞｽﾃﾝ線電解研磨用器具配置図.

図４－１２　電解研磨されたﾌﾟﾛｰﾌﾞ先端のSEM像.

４－３－４　標準単結晶試料表面での原子像観察によるＳＴＭシステムの評価

実際に構成したＳＴＭシステムの評価を、標準単結晶試料として知られるＨＯＰＧグラファイト劈開面で行った。図４－１３（ａ）、（ｂ）にグラファイトの結晶構造及びｃ面から見た原子配置図をそれぞれ示す。ここに見られるように、上層の原子の下にも原子の存在するＡ原子位置と、その下に原子のないＢ原子位置、また上層に原子がなくて下層にのみ原子が存在するＣ原子位置があることがわかる。これら原子に対する詳しい局所状態密度の計算結果からは、ＳＴＭ像の凹凸としてＡ原子よりＣ原子は１Å低く見え、Ｂ原子はＡ原子より０．１Å低く見えることが予想されている[7]。この場合Ａ原子は山、Ｃ原子は谷、またＢ原子は鞍点となる。このため、通常の表面観察ではこのＡ原子対応の２．４６Å間隔の三角格子が観測される。

実際に　Ｔ＝５Ｋの低温で観測したＳＴＭ像を図４－１４に示す。拡大したこのラインスキャン像においてはっきりと確認されるように、上述したＡ原子対応の原子像が観察されている。なお、試料は室温劈開後、予備排気処理過程を経て低温ＳＴＭ試料室に導入され、ＳＴＭ像観察は10^{-7}Ｔｏｒｒ程度の真空中で、tipバイアス電圧１Ｖ、トンネル電流３．２７ｎＡの条件で行った。僅かにノイズラインが見られるが、この低温においてもこのように原子対応のＳＴＭ像が観測されることから、寒剤の蒸発等に伴う振動の影響はあまり受けていないと考えられる。

またこのような原子像は室温大気中では簡単に観測され、中には図４－１５に示すようにＢ原子も反映した像が観測されることがしばしばある。Issikiらのシミュレーション結果に従うと[8]、まさに先端に存在する原子１個がプローブとなっている場合に限り、この様な像が観測されることが示されている。

格子サイズが既知のグラファイトについてのこれら一連の観察結果を利用して、室温及びＴ＝５Ｋでのピエゾスキャンサイズ Ｘ［ｎｍ／Ｖ］、Ｙ［ｎｍ／Ｖ］の較正を行った。

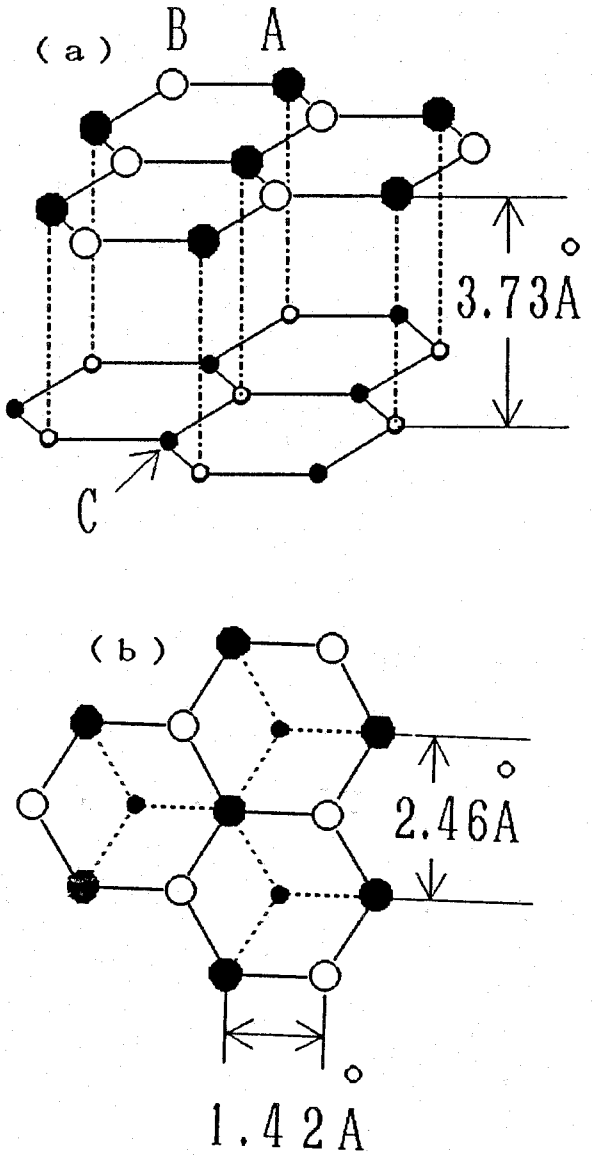
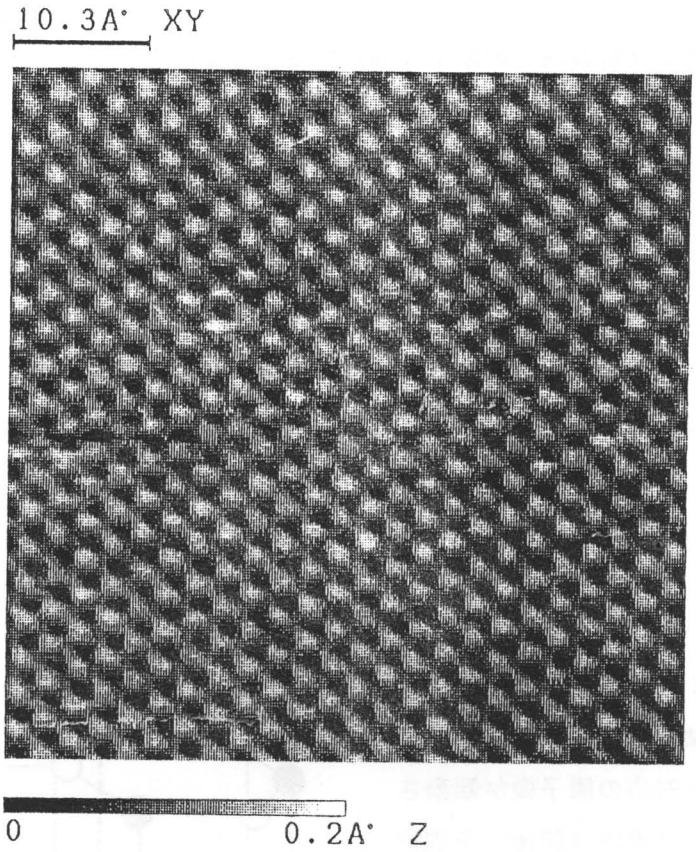


図４－１３　(a)ｸﾞﾗﾌｧｲﾄ結晶構造。
(b)ｃ面から見た原子配置図。



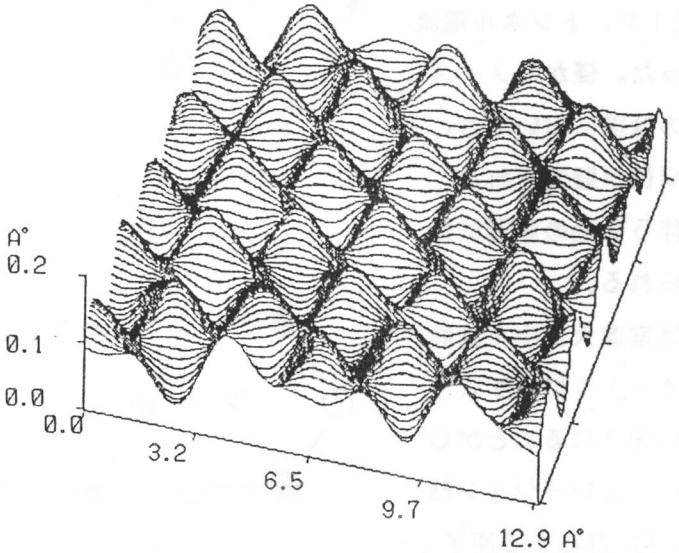
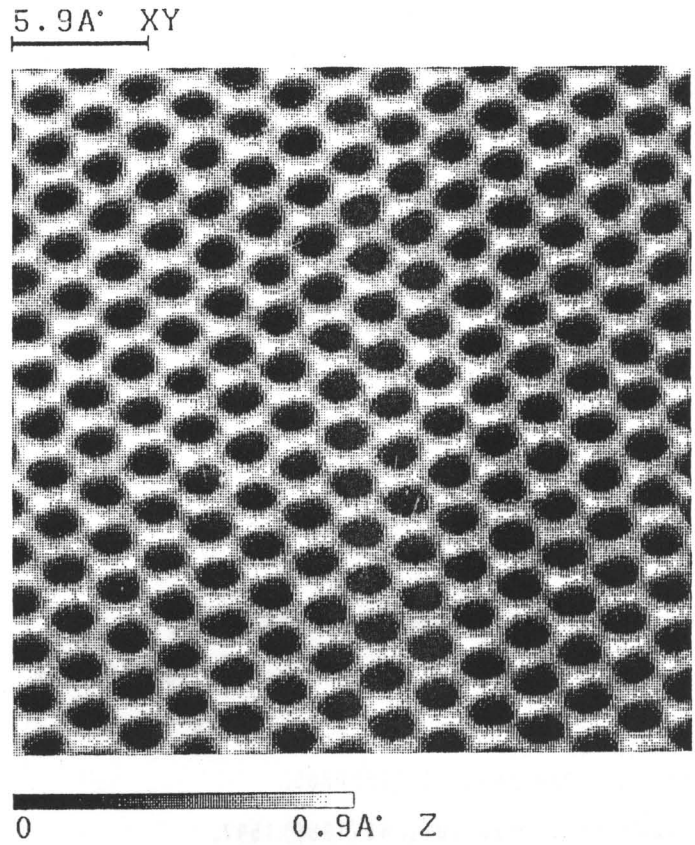


図４－１４　T=5Kのｸﾞﾗﾌｧｲﾄ表面で観測されたﾄﾎﾟｸﾞﾗﾌ像と
その狭領域ﾗｲﾝｽｷｬﾝ像。



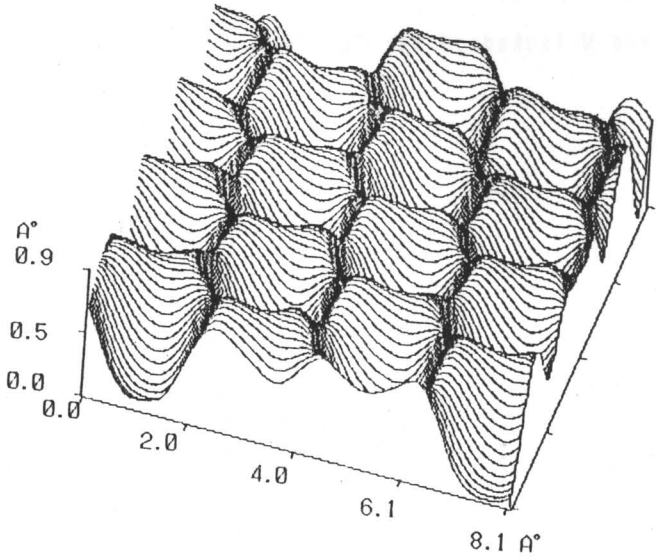


図４－１５ 室温のｸﾞﾗﾌｧｲﾄ表面で観測されたﾄﾎﾟｸﾞﾗﾌ像と
その狭領域ﾗｲﾝｽｷｬﾝ像。

４－４　結言

超伝導電子状態観察用のトンネル分光システムの作製及び評価を行った。特に、原子分解能を持った低温ＳＴＭシステムの作製及び評価ができたことは、今後、層状構造を成す酸化物高温超伝導体において各層毎の電子状態の評価観察実験を行う上で非常に有力な手段を得たことを意味する。

参考文献

1) D. E. Thomas and J. M. Rowell: Rev. Sci. Instrum. 36 (1965) 1301.

2) M. V. Moody, J. L. Paterson and R. L. Ciali: Rev. Sci. Imstrum. 50 (1979) 903.

3) W. L. McMillan and J. M. Rowell: Phys. Rev. Lett. 25 (1965) 108.

4) J. Tersoff and D. R. Hamann: Phys. Rev. B31 (1985) 805.

5) Y. Kuk and P. J. Silverman: Appl. Phys. Lett. 48 (1986) 1597.

6) H. W. Fink: IBM J. Res. & Dev. 30 (1986) 596.

7) A. Selloni: Phys. Rev. B31 (1985) 2602.

8) N. Issiki, K. Kobayashi and M. Tsukada: J. Vac. Sci. Technol. B9 (1991) 475.

第5章 化合物半導体Ｐｂ（Ｔｌ）ＴｅのＴｌ不純物電子状態の観察

５－１　緒言

Ⅳ－Ⅵ族化合物ＰｂＴｅはバンドギャップとしてＥｇ～０．１８ｅＶ（Ｔ＝０Ｋ）を持つナローギャップ半導体であり[1]、結晶構造はＮａＣｌ型の立方格子である。その結合様式としては共有結合性を帯びたイオン結合をとっており[2,3]、そのため強誘電的な構造不安定性に起因する異常に大きな静的誘電率ε(0)＝(１．５～３．０)×１０^{3}（Ｔ＝４．２Ｋ）[4,5]及び光学的誘電率ε(∞)＝３２．８（Ｔ＝３００Ｋ）[6]を有している。

ＰｂＴｅは化学量論比からのずれにより比較的高濃度キャリア（ｐ、ｎ＝１０^{16}～１０^{19}／cm^{3}）を持つにも関わらず、この大きな静誘電特性のため格子欠陥や不純物によるポテンシャルが遮蔽され、結果として大きなキャリア移動度μ＝(１０^{5}～１０^{6})cm^{2}/V･sを持っている[7]。この大きな移動度は半導体デバイスへの応用を考えた場合非常に重要視される。

また大きな光学的誘電率のため格子の周期ポテンシャルの深さも遮蔽され、小さなエネルギーギャップが実現されている。このギャップは直接遷移型として存在し、波長λ＝４～３０μｍの赤外領域におけるレーザーダイオードや光検出器として注目されている物質である[8,9]。

ＰｂＴｅ中への不純物ドーピングの研究は数多く行われており、その中でもⅢ族元素（Ｔｌ、Ｉｎ、Ｇａ及びＡｌ）はＰｂＴｅのギャップ中でなくその周辺のバンド中に準局在化した不純物電子状態を形成することが輸送現象及び光吸収スペクトルの研究から報告されている[10-13]。図５－１に示すように、これらⅢ族元素のうちＴｌのみアクセプターとして働き価電子帯中に、他の元素はドナーとして働き伝導帯中にそれぞれ不純物電子状態を形成する。中でもＴｌ及びＩｎをある程度以上ドープ（～１ａｔ.％）した試料では、伝導キャリアの激しい共鳴散乱が引き起こされることが知られている[10,12]。

１９８１年にChernik、Lykovらは、ＴｌをＰｂ（Ｔｌ）Ｔｅ焼結体試料において、この共鳴散乱が生じ始めると同時に超伝導が出現し、最高でＴc～１．４Ｋの臨界温度を持つことを見いだした[14]。Ｔcにおける比熱の飛びのシャープさからこの系の超伝導が単に不純物周辺にとどまらずバルク試料全体の性質であることを報告している。
この１．４ＫというＴcは金属超伝導体であるＡｌのＴc(＝１．１９Ｋ)と同程度である。しかしながら、そのホールキャリア濃度がｐ≲１０^{20}／cm^{3}の程度で単純金属のＡｌよりも２～３桁程度小さい事実は、自由電子近似でフェルミ面の状態密度Ｎ（０）はＡｌに比べ１桁ほど小さいことを意味し、その超伝導発現において非常に大きな電子間引力相互作用が働いていることを示している（図５－２参照）。

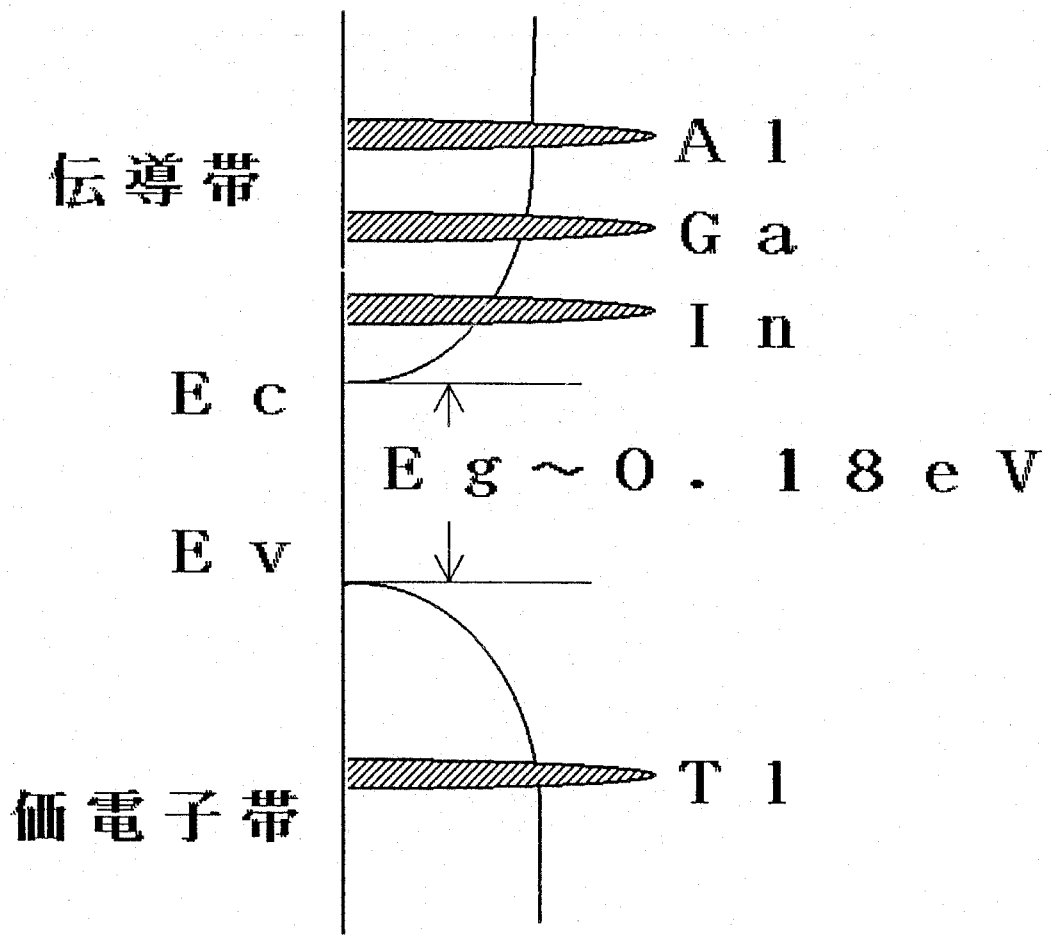


図５－１　PbTe中へのIII族元素ﾄﾞｰﾋﾟﾝｸﾞに伴う不純物ﾊﾞﾝﾄﾞ形成の様子。

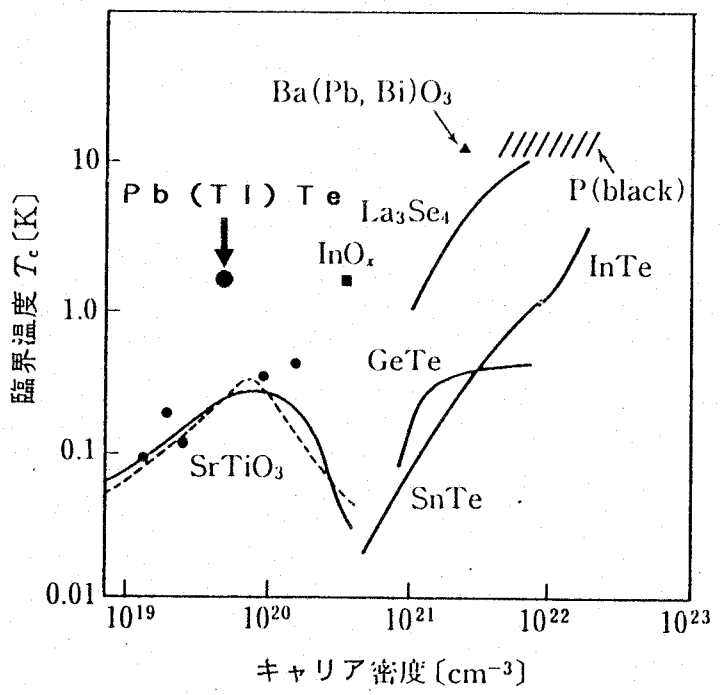


図５－２　低ｷｬﾘｱ超伝導体の電子比熱係数と超伝導臨界温度との関係。

また第３章で述べたように、酸化物高温超伝導体の場合にもキャリアを導入することにより電荷移動型ギャップ（ＣＴギャップ）中に不純物電子状態がつくられ、この不純物バンドの成長と共に高温超伝導が出現していることが光電子分光等の実験結果として既に確かめられている[15]。即ち、酸化物高温超伝導体との共通点として、このＰｂ（ＴＩ）Ｔｅ系においても超伝導が生じるＴＩ濃度領域では上述のように価電子帯中にＴＩ不純物バンドが形成されていると考えられており、さらには酸化物高温超伝導体と同様低キャリアであるにも関わらず、かなり高いＴcを有していることは非常に興味深い。

第２章で述べたように、本研究で扱うトンネル分光法は、超伝導体の準粒子状態密度に限らず半導体の電子状態密度も観察できる手段である。その高エネルギー分解能を用いてこのＴＩ不純物バンドを直接観察し、その上で系の超伝導及びキャリア特性との比較検討を行うことは、これら発現機構の解明に向けて非常に有益な結果をもたらすものと考えられる。

本章では、この系の超伝導及びキャリア特性、さらにはトンネル分光法による電子状態観察を行うため、Ｈｏｔ－Ｗａｌｌ法（ホットウォール法）により作製した良質薄膜試料を用いて行った研究結果について述べる。

５－２　Ｐｂ（ＴＩ）Ｔｅ系薄膜試料の特性

５－２－１　Ｐｂ（ＴＩ）Ｔｅ薄膜試料の作製及び評価

Ⅳ－Ⅵ族及びⅡ－Ⅵ族化合物半導体のエピタクシャル薄膜作製用に開発された蒸着法としてホットウォール法がある[16]。この蒸着法は、この名の通り系全体を熱い壁で閉じ、蒸発源から基板までをほぼ熱平衡状態に保つことによって、蒸発した分子が基板にたどり着くまでに熱い壁と十分熱交換を繰り返させ、エネルギーの揃った分子をゆっくりと基板上に蒸着させる方法である。ＰｂＴｅ用としての装置概略図を図５－３に示す。この方法のもう一つの特徴は、ここに見られるように、最下段にＴｅ蒸発源を設けていることである。ＴｅはＰｂに対して蒸気圧がかなり高く（図５－４参照）、通常の蒸着法では確実にＴｅの欠損が生じてしまう。Ｔｅの欠損はＰｂＴｅ結晶をイオン結合的に考えると電子ドープを行うのと同様なため、結果として作製される薄膜試料はｎ－タイプのものだけになってしまう。このため最下段部はＴｅの補償用として用いられる。このＴｅリザーバ部の温度を制御することによりｎ－タイプからｐ－タイプまでの薄膜試料を制御作製することが可能となる。

特にＰｂ（ＴＩ）Ｔｅの超伝導特性について調べる場合、このＴｅ過剰欠損はＰｂの析出相を誘起してしまう可能性がある。このＰｂの析出相はＴ≲７．２Ｋで超伝導状態となるため、このＰｂ（ＴＩ）Ｔｅ系の超伝導特性調べる上で非常に厄介な存在となってしまう。実際、このようにＴｅ欠損のｎ型$PbTe_{1-y}$薄膜試料において観測したトンネルスペクトル

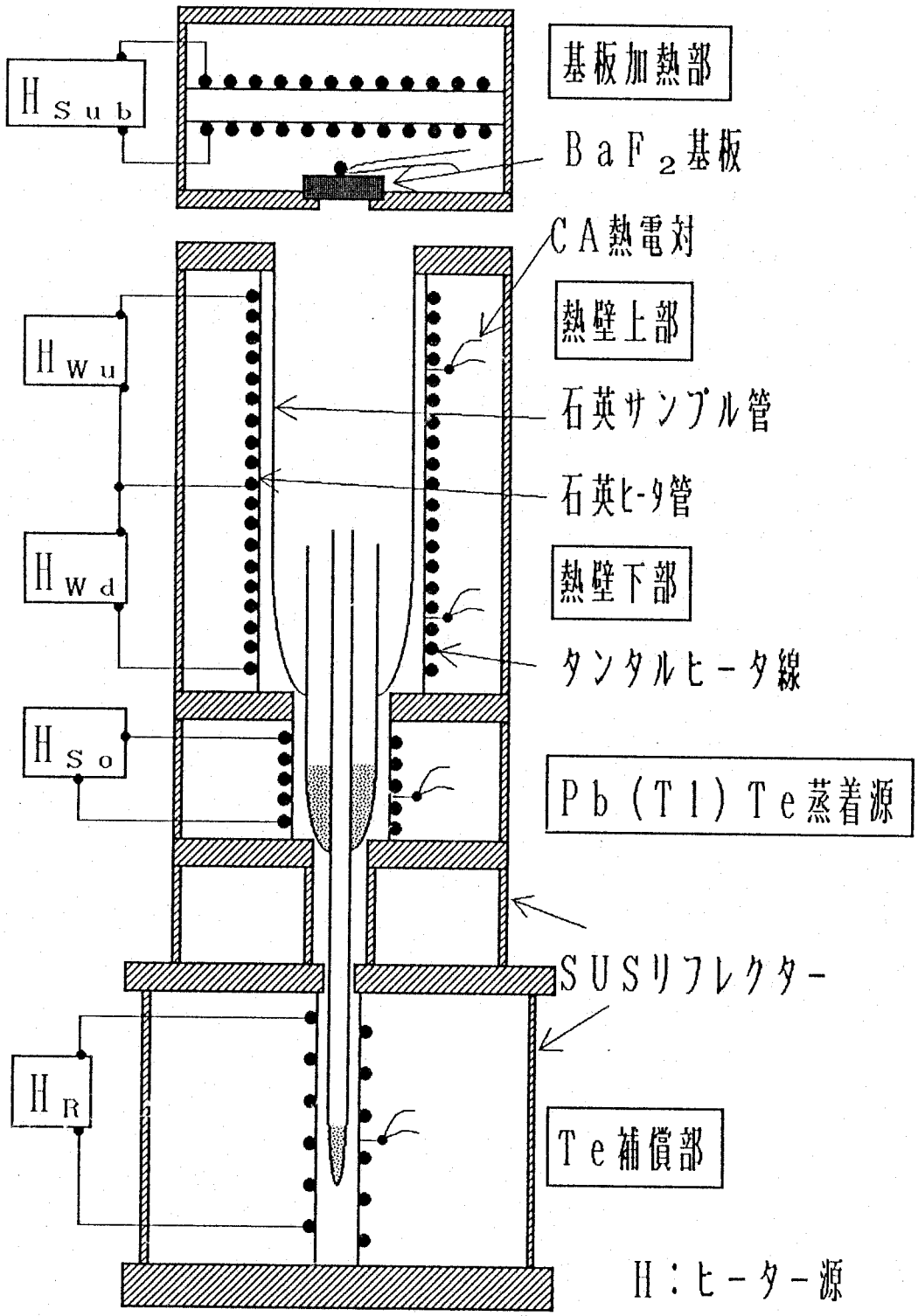


図５－３　ホットウオールエピタキシャル(HWE)蒸着装置。

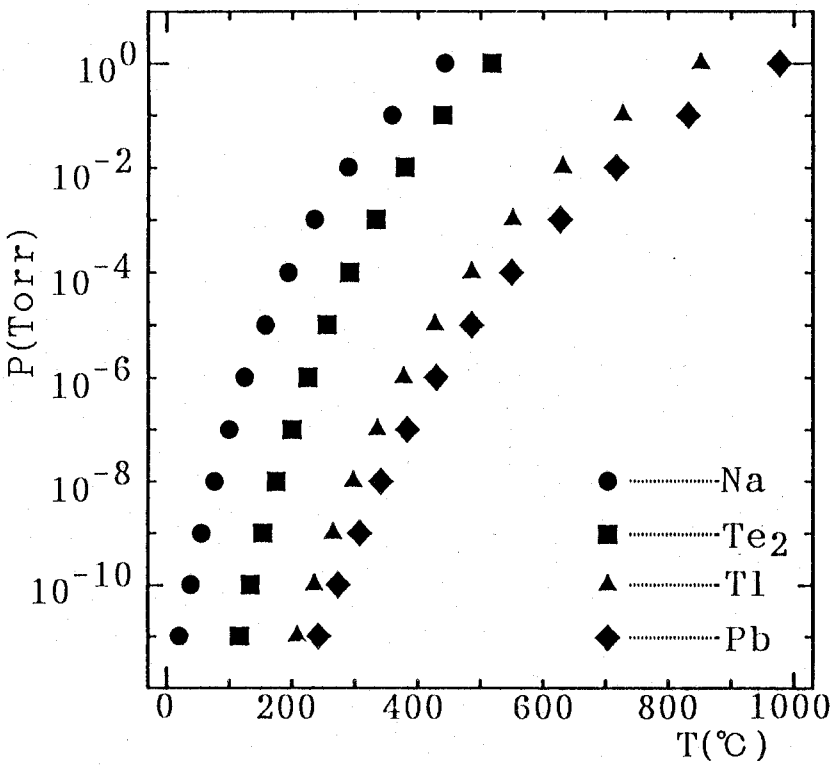


図５－４　Pb, Te, Tl, Na各元素の蒸気圧－温度特性[18]。

特性を図５－５に示す。フェルミ面に対応する０バイアス点近傍にＰｂの超伝導ギャップ構造がはっきりと現れている様子がわかる。また、このＰｂの析出が進むと近接効果により薄膜試料が超伝導状態になるという報告もあり[17]、ここではこのホットウオール法により充分Ｔｅを補償したＰｂ（Ｔｌ）Ｔｅ薄膜試料を用いる実験を計画した。

このホットウオール各部には、タンタル線（０．６ｍｍφ）を加熱用ヒータとして使用し、これを予め溝加工を施した各部の石英管上に等間隔に巻き付けて構成した。また、蒸着試料を実際に仕込むサンプル管には石英管を加工したものを用いている。各部温度はヒータ管側面に取り付けたクロメルーアルメル熱電対（ＣＡ熱電対）によってモニターして、市販のリレー式温度調節器を用いて制御した。

このホットウオール蒸着装置を用いてＰｂ（Ｔｌ）Ｔｅ良質薄膜試料を作製するにあたって、基板にはＰｂＴｅと熱膨張係数及び格子常数のほぼ等しいＢａF_2（１１１）単結晶劈開基板を使用した。図５－３のＰｂＴｅ蒸着源には予めＴｌを導入したＰｂ（Ｔｌ）Ｔｅ焼結体試料を仕込んで蒸着を行った。

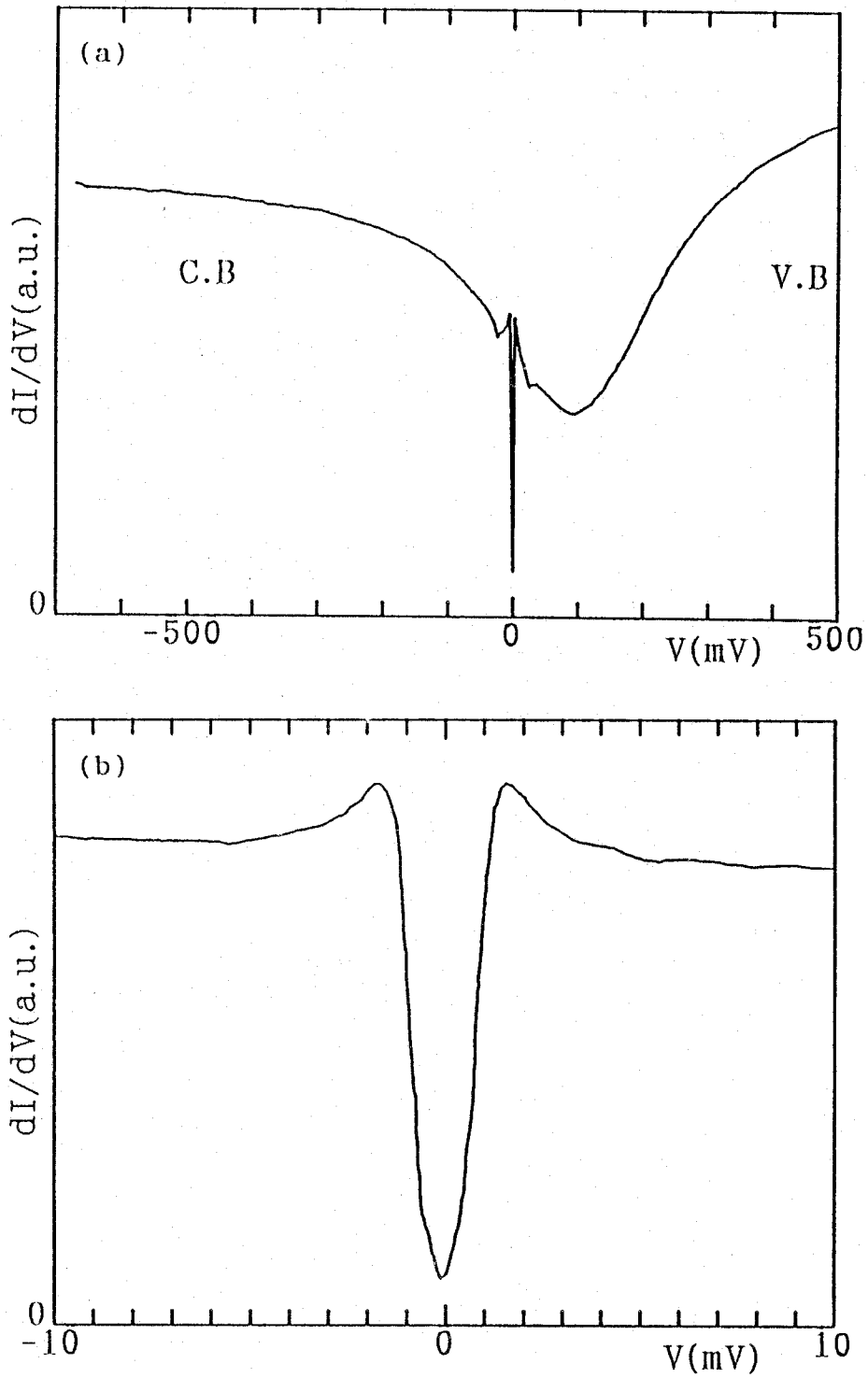


図５－５　n-ﾀｲﾌﾟPbTe試料で観察されたPbの超伝導ｷﾞｬｯﾌﾟｽﾍﾟｸﾄﾙ(T=1.6K)。ﾄﾝﾈﾙ接合はPbTe/BaF2(5nm)/Au膜積層型接合。ﾊﾞｲｱｽ電圧+側がﾌｪﾙﾐ面より下のｴﾈﾙｷﾞｰﾚﾍﾞﾙに対応している。広範囲ｽﾍﾟｸﾄﾙにおけるｷﾞｬｯﾌﾟｴｯｼﾞ付近の鈍りからｼｮｯﾄｷｰﾊﾞﾘｱを利用していることが判断される。
(a)高ﾊﾞｲｱｽ範囲ｽﾍﾟｸﾄﾙ特性。
(b)ﾌｪﾙﾐ面近傍のｽﾍﾟｸﾄﾙ特性。Pbの超伝導ｷﾞｬｯﾌﾟが確認される。

この焼結体試料作製のプロセスを図５－６に示す。この焼結は原料と共に常温１気圧のＡｒガスを同時に石英アンプル管に封入して行った。またそれぞれのＴｌ仕込み濃度に対し、作成した実際の焼結体でのＴｌ含有量をＩＣＰ分析した一例を表５－１及び図５－７に示す（図５－６の過程①の条件で作製）。焼結体での実際のＴｌ含有量は、仕込みＴｌ量に対してほぼ比例関係が得られているものの、絶対値としてはやや低く現れている。これはＴｌ自体のＰｂＴｅ中への固溶限界が本来０．６ａｔ．％程度とされており[19]、またその蒸気圧が比較的高いことから、焼結時の偏析さらには蒸発離脱等が影響しているものと考えられる。またＴｌ濃度N_{Tl}＝１．２及び１．６ａｔ．％の試料ではこの全体の傾向を表す比例関係からのずれも認められる。これはかなり高濃度のため試料内部でのＴｌ析出などが強く影響しているものと考え、実際の蒸着源試料としての仕込時には、これら得られた焼結体ペレットを再び細かく（２ｍｍ角程度）砕き混合均質化して使用した。さらにこの表で見られるN_{Tl}＝０．８ａｔ．％のような試料については、Ｔｅ含有量においてさえも根本的な組成ずれが認められるので再度原料段階からの作製をやり直した。

この図５－６の過程①と②を比較した場合、②の方が一般に生成焼結体試料の組成ずれは生じにくく、通常はこちらの方法で作製した。

[PbTe]	[Pb(Tl)Te]
Pb+Te(各5N)	①PbTe+Tl_2Te+Te　または
(Pb:Te=1:1.02)	②PbTe+$Pb_{0.975}Tl_{0.025}$Te+Te
↓	↓
予備反応	粉砕混合
450℃×4h	↓↑
(at P=10^{-6})	仮焼き(石英ｱﾝﾌﾟﾙ管中)
↓	(600℃×24h×2回)
加熱生成反応	↓
930℃×12h	粉砕混合
(at P=10^{-6})	↓
↓	本焼(石英ｱﾝﾌﾟﾙ管中)
PbTe多結晶試料	(600℃×100h)
	↓
	$Pb_{1-x}Tl_xTe_{1.02}$焼結体試料

図５－６　焼結体試料作製手順。

表５－１　Pb(Tl)Te焼結体試料のICP組成分析結果。

仕込Ｔｌ濃度	Ｐｂに対する各元素の組成比		
N_{Tl}（ａｔ．％）	Ｐｂ	Ｔｅ	Ｔｌ（×１０$^{-2}$）
０	１	０．９９７	０
０．２	１	１．００７	０．０９９６
０．４	１	０．９９４	０．２６３
０．６	１	０．９８９	０．３５０
０．８	１	０．７１３	２．６１
１．０	１	０．９８１	０．８２１
１．２	１	１．０１７	０．５１１
１．４	１	０．９９５	１．０２
１．６	１	０．９０７	１．９２
１．８	１	０．９４４	１．３３
２．０	１	０．９１６	１．６２

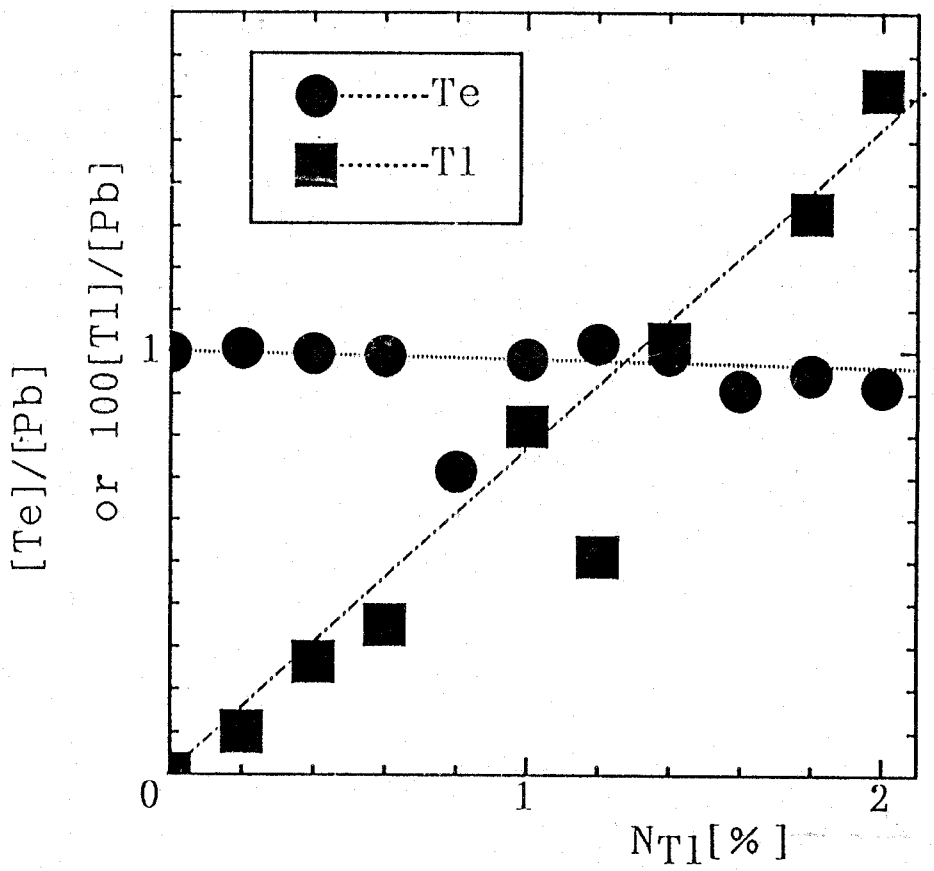


図５－７　Pb(Tl)Te焼結体のICP分析結果。

ここでは、当初エピキシャル成長した薄膜試料で各種特性観察を試みたが、良質の（１１１）成長薄膜を作製したにもかかわらず（図５－８参照）、結果として固溶限界の問題があり、仕込ＴＩ濃度を増加してもかなり低いホールキャリア濃度領域ｐ～１０^{19}/cm^{3}での飽和が生じ超伝導現象を示す薄膜試料は得られなかった。よってある程度ＴＩを膜内に均一に分布させるため、次のような比較的非平衡条件下で成長させた（１００）軸配向の薄膜試料の作製を行った。即ち、基板温度をエピタキシャル成長温度３５０℃より低い３００℃以下として、蒸着速度を早くすることで比較的良質な（１００）配向薄膜試料が再現性よく作製できた。

しかし、この場合でもＴＩ偏析の傾向は、ソースとして用いる焼結体の仕込み濃度１．３ａｔ．％以上では認められた。これら（１００）配向薄膜試料及び焼結体試料のＸ線回折パターンを図５－９に、またＥＰＭＡによる薄膜試料内でのＴＩ元素分布観察結果を図５－１０にそれぞれ示す。

各ＴＩ濃度の薄膜作製は、蒸着源として各々のＴＩ仕込濃度の焼結体試料を装塡した専用の石英サンプル管を用いて、ホットウォール各部の温度を以下のように一定に保って行った。

その一つの例として基板温度：T_{su}＝２６０℃、Ｐｂ（ＴＩ）Ｔｅソース温度：T_{so}＝５００℃、Ｔｅリザーバ温度：T_R＝２９０℃、ホットウォール上部温度：T_{wu}＝４３０℃、同下部温度：T_{wd}＝５１０℃で作製した生成膜について、各仕込量に対するキャリアパラメータを図５－１１及び図５－１２に示す。なお、このホール効果の測定は通常の６端子法で、温度Ｔは室温と液体窒素温度、印加磁界Ｈ＝０．８９Ｔで行った。また、各端子のリード線（金線３０μｍφ）は金属Ｉｎ片（約0.5×0.5×0.5mm^3）を用いて圧着固定したのちこれを加熱溶解することにより試料端子部に強固に取り付けた。これら各キャリアパラメータを決定する上で必要となる薄膜の膜厚の測定は、赤外光の透過光干渉振動スペクトルあるいは繰り返し光反射干渉計で行った。

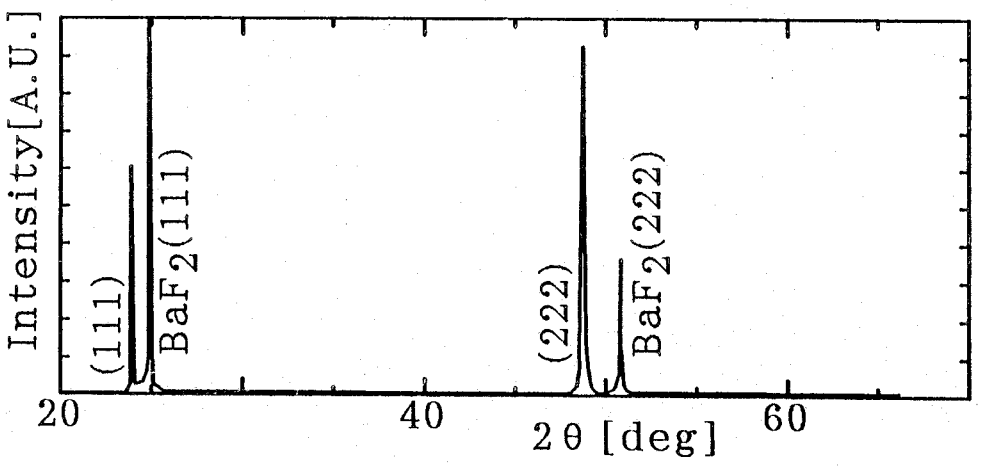


図５－８　(111)ｴﾋﾟﾀｷｼｬﾙ成長薄膜試料のX線回折ﾊﾟﾀｰﾝ.

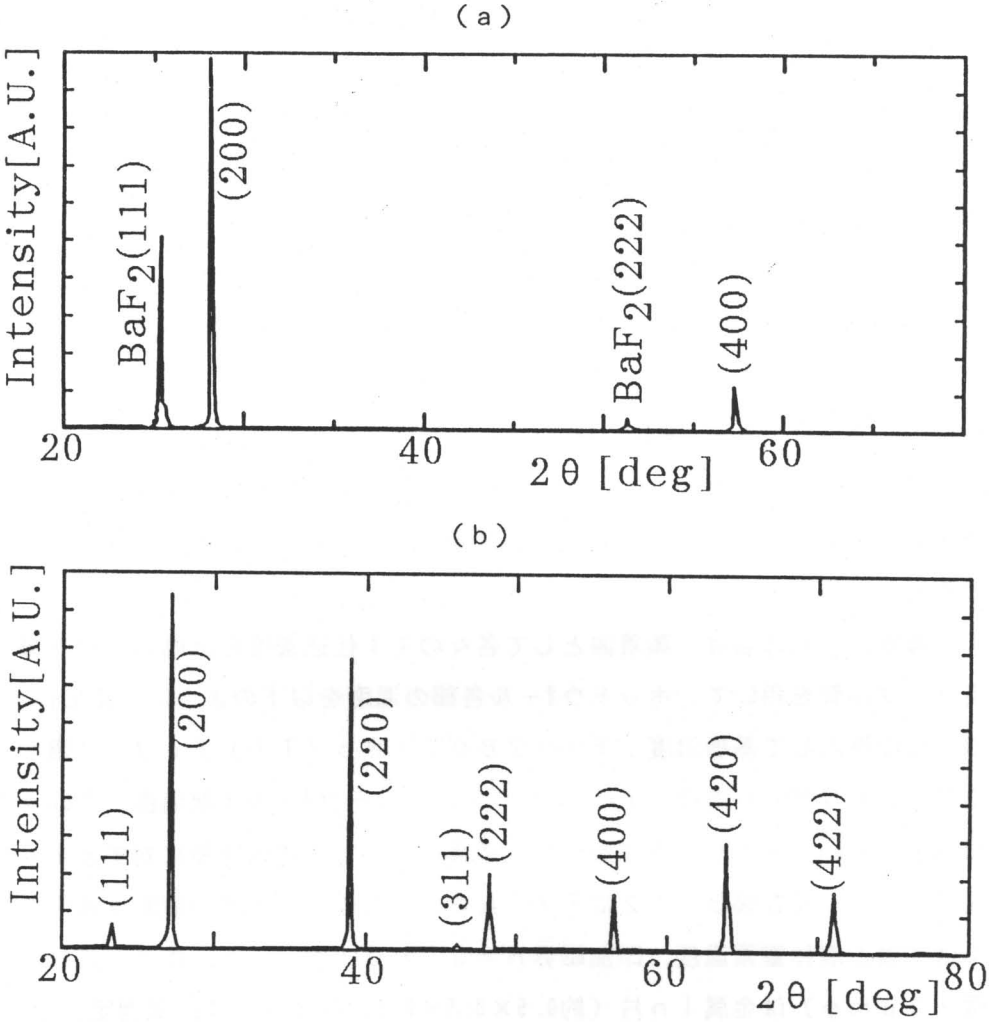


図５－９　作製した(a)(100)配向薄膜試料及び(b)ﾊﾞﾙｸ多結晶試料ののX線回折ﾊﾟﾀｰﾝ。

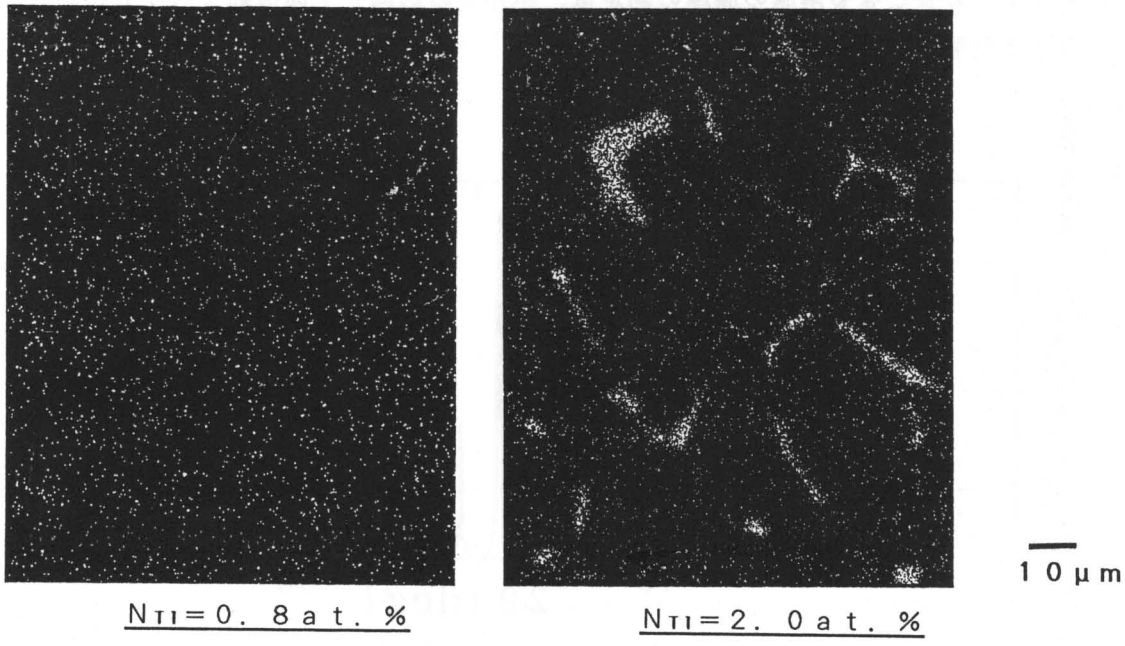


図５－１０　EPMA観察による薄膜試料内のTI元素分布状態。

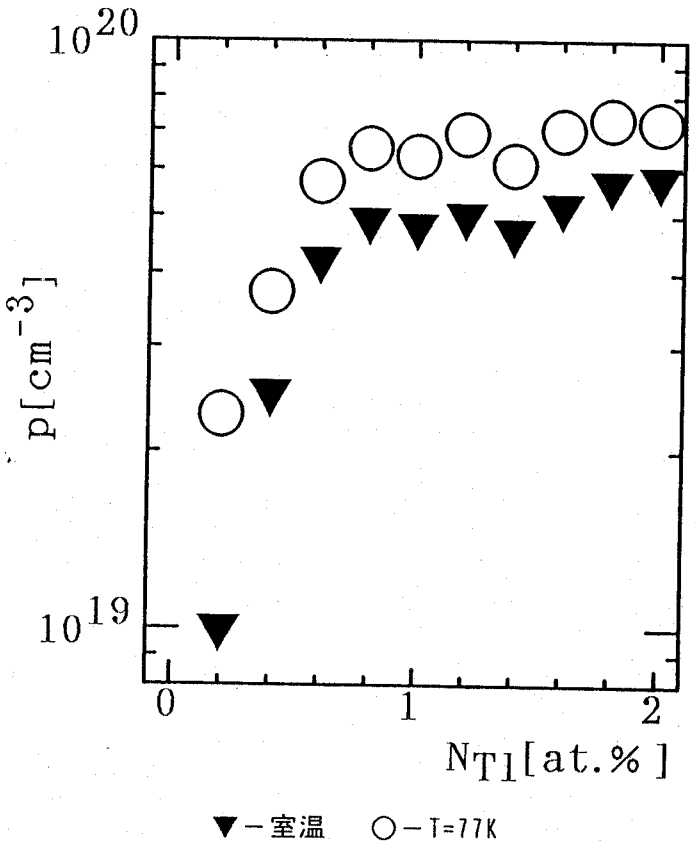


図５－１１　蒸着膜のﾎｰﾙｷｬﾘｱ濃度pのTl仕込み濃度N_{Tl}依存性。

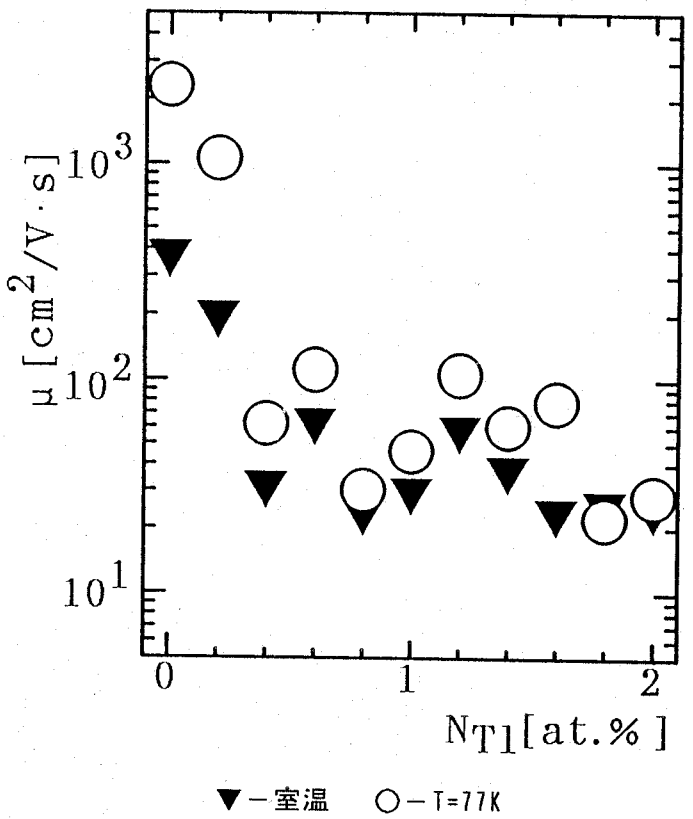


図５－１２　蒸着膜のｷｬﾘｱ移動度μのTl仕込み濃度N_{Tl}依存性。

またこれらのうち仕込Ｔｌ濃度［N_{Tl}］が高濃度の場合に見られた超伝導転移の代表的な特性を図５－１３に、また比較的低濃度のN_{Tl}＝０．６ａｔ．％の場合を図５－１４にそれぞれ示す。図５－１３からわかるように、膜内にＴｌ析出が生じている高濃度試料ではブロードな転移を示している様子が見られる。なおこれら抵抗Ｒ－温度Ｔ測定は０．４５Ｋまで冷却可能なＨｅ^{3}クライオスタットを自作し使用した（図５－１５参照）。

これら試料に対し測定したホールキャリア濃度ｐから、Ｔｌ原子１個がホール１個を供給するものとして、則ちＴｌ$^{1+}$の状態でＰｂ$^{2+}$イオンサイトに置換すると仮定して、簡単に仕込Ｔｌ量に対するキャリアへの変換効率を計算した結果を表５－２及び図５－１６に示す。１．０ａｔ．％≲N_{Tl}でこのキャリア変換率が半減している様子がわかる。これはＴｌの母体ＰｂＴｅ微結晶界面への析出が大きく関係しているものと考えられる。このＴｌ析出による影響を極力排除し、かつ系の超伝導とキャリア特性の関係をより系統的に調べることを目的として次節に述べる実験を行った。

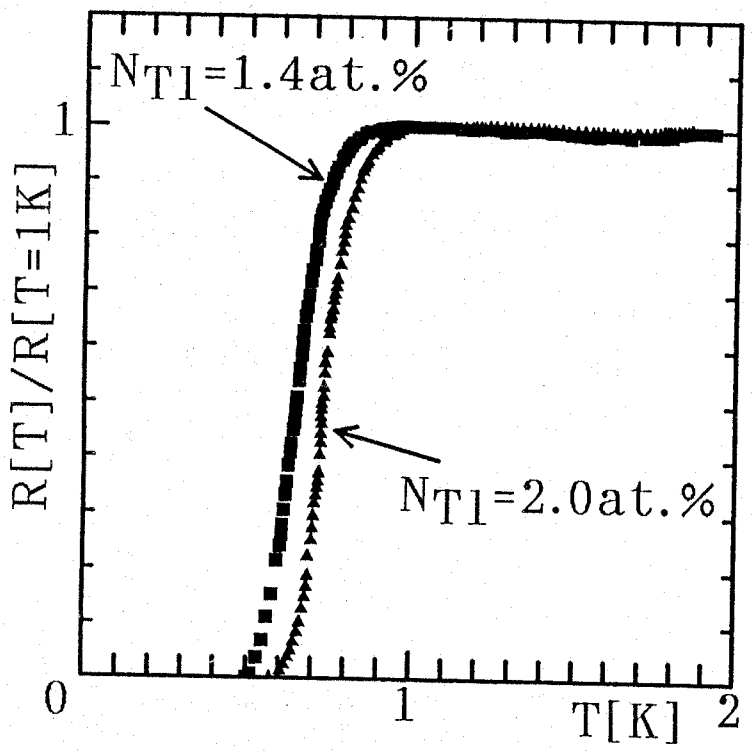


図５－１３　比較的高濃度Tlﾄﾞｰﾌﾟ薄膜試料におけるR-T特性。

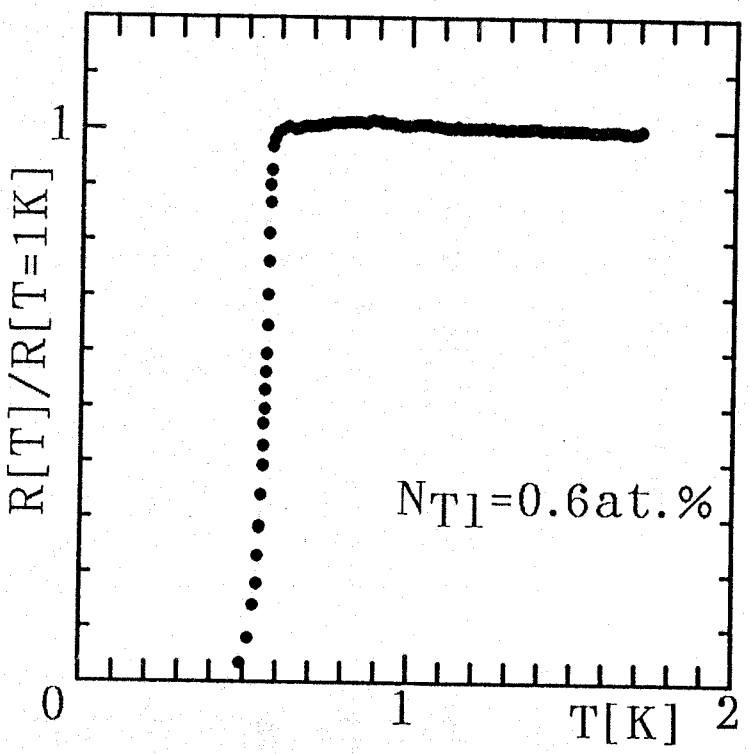


図５－１４　仕込Tl濃度N_{Tl}=0.6at.%を用いて作製した薄膜試料におけるR-T特性。

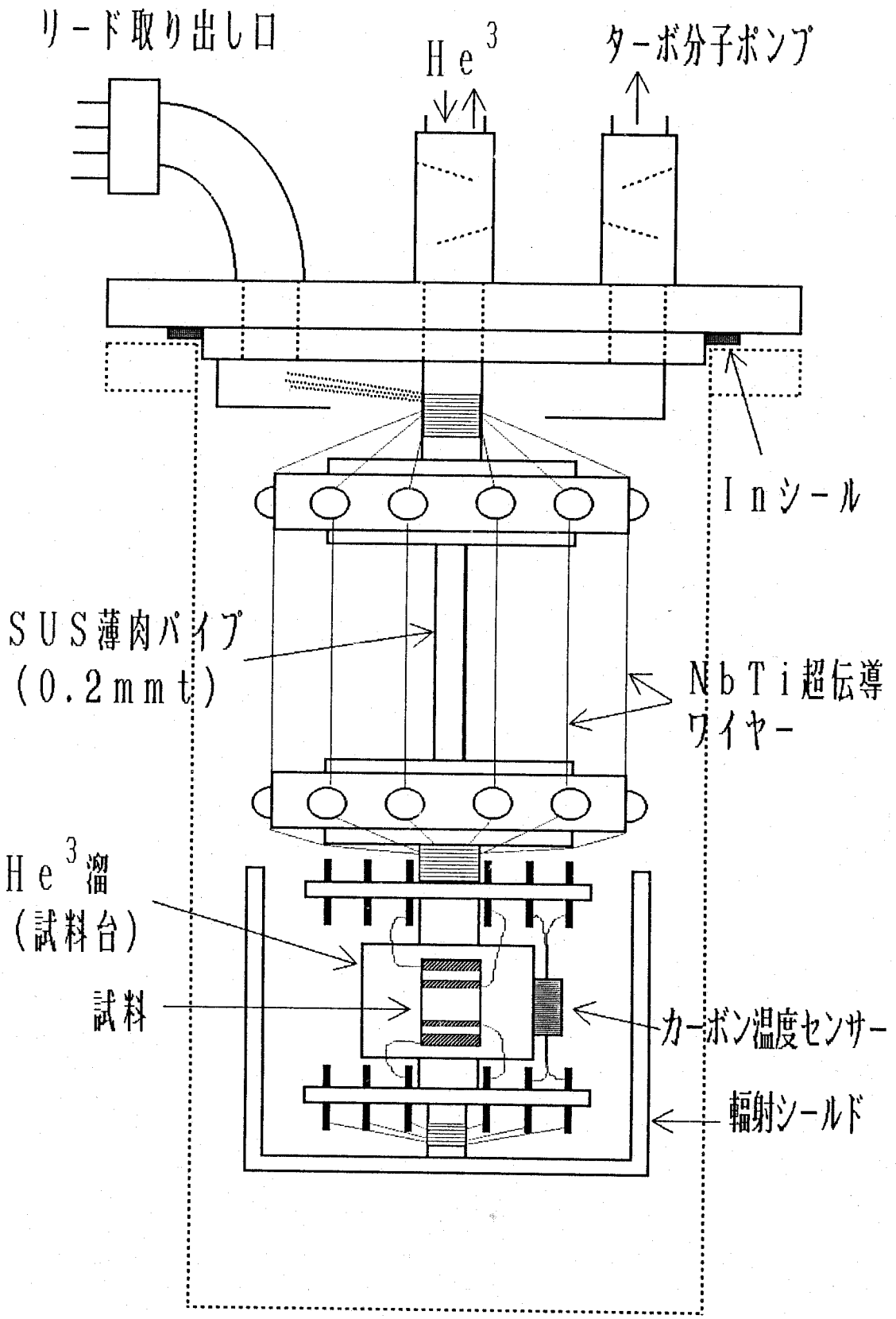


図５－１５ He³クライオスタットの概略図。

表５－２　計算により求めた実際のｷｬﾘｱ変換率

仕込ＴＩ濃度	ホールキャリア濃度	キャリア変換率
N_{TI}（ａｔ．％）	ｐ（×１０^{19}ｃｍ$^{-3}$）	（％）
０．２	１．９４	６５．６
０．４	３．６６	６１．９
０．６	５．８４	６５．８
０．８	５．８８	４９．６
１．０	７．９５	５３．７
１．２	６．４８	３６．５
１．４	６．１８	２９．８
１．６	６．７７	２８．６
１．８	７．６３	２８．６
２．０	７．７０	２６．０

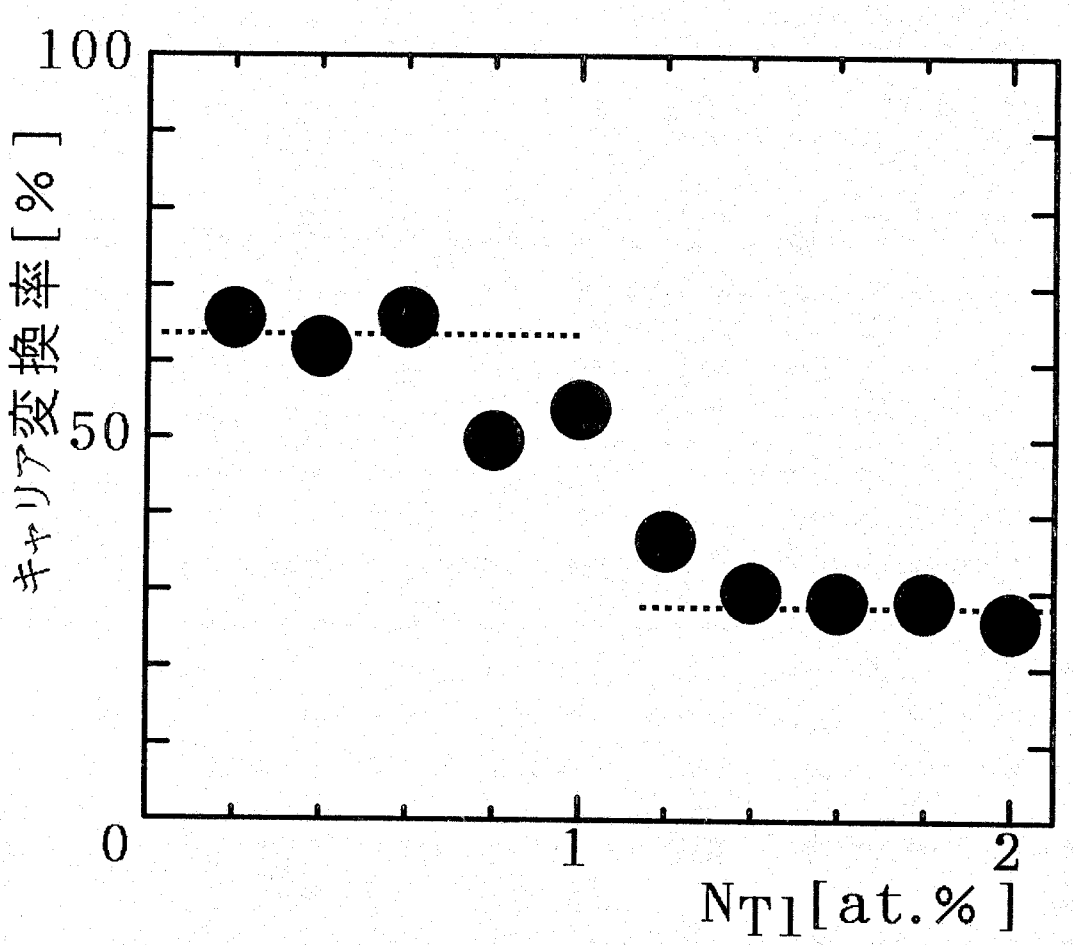


図５－１６　仕込Tl一原子当りの薄膜試料でのﾎｰﾙｷｬﾘｱへの変換率。

５－２－２　Ｐｂ（ＴＩ，Ｎａ）Ｔｅ薄膜試料超伝導及びキャリア特性

ＰｂＴｅを純粋にイオン結合性結晶と考えた場合、このＰｂＴｅに対しＴＩはその陽イオンＰｂ$^{2+}$サイトにＴＩ$^{1+}$の状態で置換するためアクセプタとして働くと思われるが、同様の機構でアルカリ金属であるＬｉ、Ｋ及びＮａもアクセプタとして働くことが知られている[20,21]。この他の元素で純粋にアクセオプタとしてのみ働くものとしてはＡｓが知られている[10,22]。この場合Ａｓはその陰イオンＴｅ$^{2-}$サイトにＡｓ$^{3-}$の状態で置換しているものと思われる。

これらアクセプタとして働く不純物のうちＮａについての研究は比較的よく行われており、深いアクセプタ準位を持つため系のホールキャリア濃度を（２～３）×１０^{20}／cm^{3}まで増加させることが出来る。また他のⅢ属元素の場合のように準局在化した不純物電子状態は形成せず、Ｎａはただ単に価電子帯中にホールを供給する働きをすることが判っている。そこで、あらかじめ一定量のＴＩをドープした試料に対しさらに付加的にＮａをドープした場合、ＴＩの不純物状態に対して単にフェルミレベルE_fのみを移動させることが可能となる。

このことから一定量のＴＩを均一にドープしたＰｂ（ＴＩ）Ｔｅに対し付加的にドープするＮａ量を変化させたＰｂ（ＴＩ，Ｎａ）Ｔｅ試料のキャリア特性及び超伝導特性を観測することにより、図５－１７に示すようにこの系での共鳴散乱効果を観測できる可能性がある。

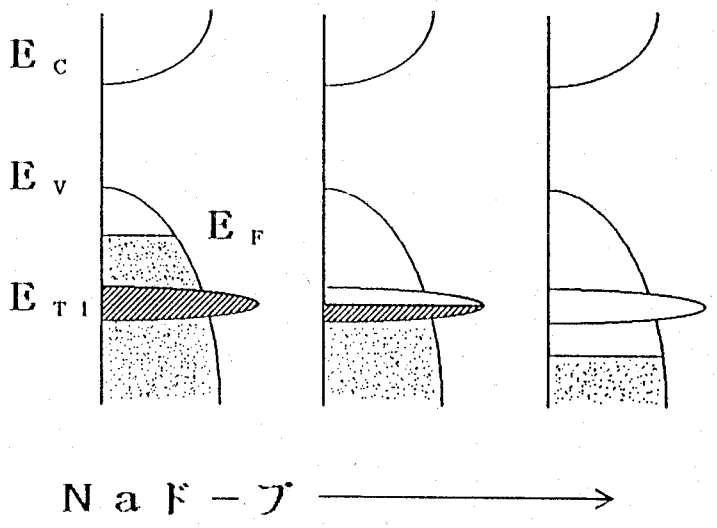


図５－１７　Pb(TI)Te中へのNaﾄﾞｰﾋﾟﾝｸﾞ効果

これら薄膜の作製時には、Ｔｌ不純物の均一な分布及びＴｌ不純物バンドの形成が期待できるＴｌ濃度N_{Tl}＝０．８ａｔ．％に固定した$Pb_{1-x}Tl_xTe_{1.02}$（Ｘ＝０．００８）焼結体蒸着源（図５－６過程②で作製）を用意して、さらにリザーバ部にＮａＴｅを仕込んだ。則ち、このリザーバ部の温度によりＮａＴｅ蒸気圧を制御し、Ｎａドープ量を調整した。この時の膜成長温度条件としてT_{su}＝２９０℃、T_{so}＝T_{wu}＝T_{wd}＝５２０℃、またこのＮａＴｅ部の温度は基板におけるＮａの再蒸発を考慮に入れ２９０℃より高い範囲で制御した。成長時間は４０分とし、膜厚４５００Åから５０００Åのものを作製した。またＰｂ（Ｔｌ）Ｔｅ蒸着源のＮａによる汚染、あるいはＮａの蒸気圧が非常に高いために生じるＮａＴｅの組成ずれを考慮して、各蒸着膜作製毎に等量の各蒸着源試料を仕込んだ新しいサンプル管を用意した。作製した薄膜試料におけるキャリア特性を見るため、ホール効果測定、抵抗測定を行い１バンドモデルで解析した。

図５－１８に参考のためＴｌを含んでいない$PbTe_{1.02}$に対しＮａのドープを行った場合のキャリア特性のリザーバ部温度Ｔ(ＮａＴｅ)依存性を示す。見られるようにホールキャリア濃度はＮａドープ量の増加に伴いp_{77}～10^{20}／cm^3まで単調に増加し、移動度μ_{77}もこれに伴い単調に減少している様子がわかる。

一方、図５－１９にＰｂ（Ｔｌ）Ｔｅの場合について、Ｔ＝７７Ｋにおいて得られたホールキャリア濃度p_{77}及び移動度μ_{77}、また超伝導転移温度Ｔｃの Ｔ(ＮａＴｅ)依存性を示す。Ｔｌを含んでいない場合には見られなかった特徴的なこととして、Ｔ（ＮａＴｅ）～３３０℃及び４３０℃付近の二つの領域においてp_{77}が極大値をとり、これと同時にμ_{77}の極小が現れ、さらに興味ある結果としてこれらと同時にＴｃの極大が観測されている。これら得られた結果についてはトンネル分光法による結果と併せて後の５－４節で考察する。

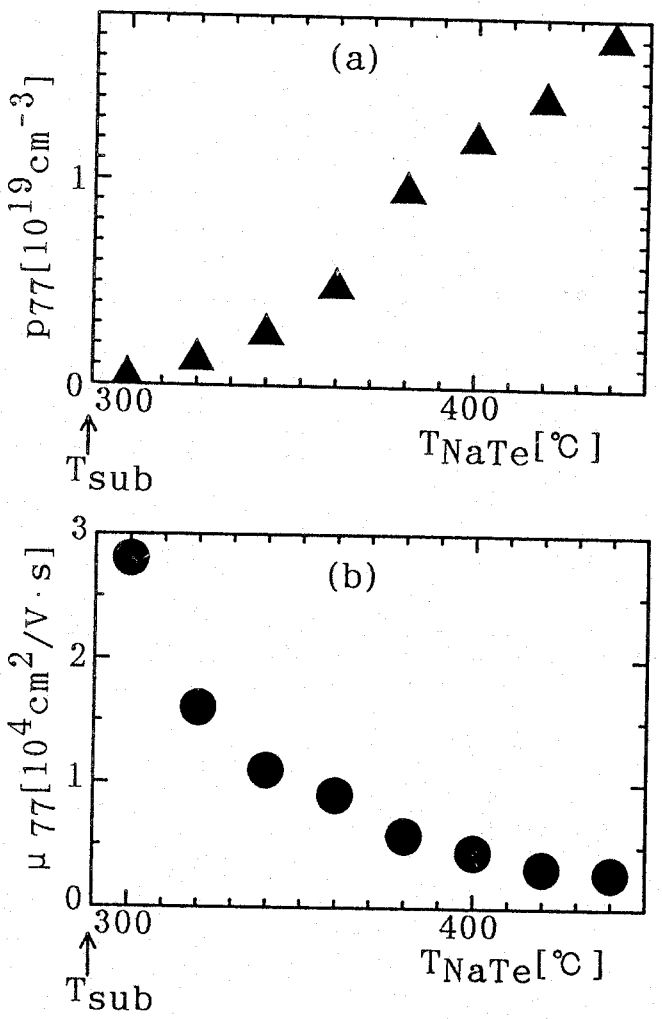


図５－１８　NaﾄﾞｰﾌﾟしたｐｂTe薄膜のｷｬﾘｱ特性(77K)。
(a)ﾎｰﾙｷｬﾘｱ濃度P77、(b)移動度μ77

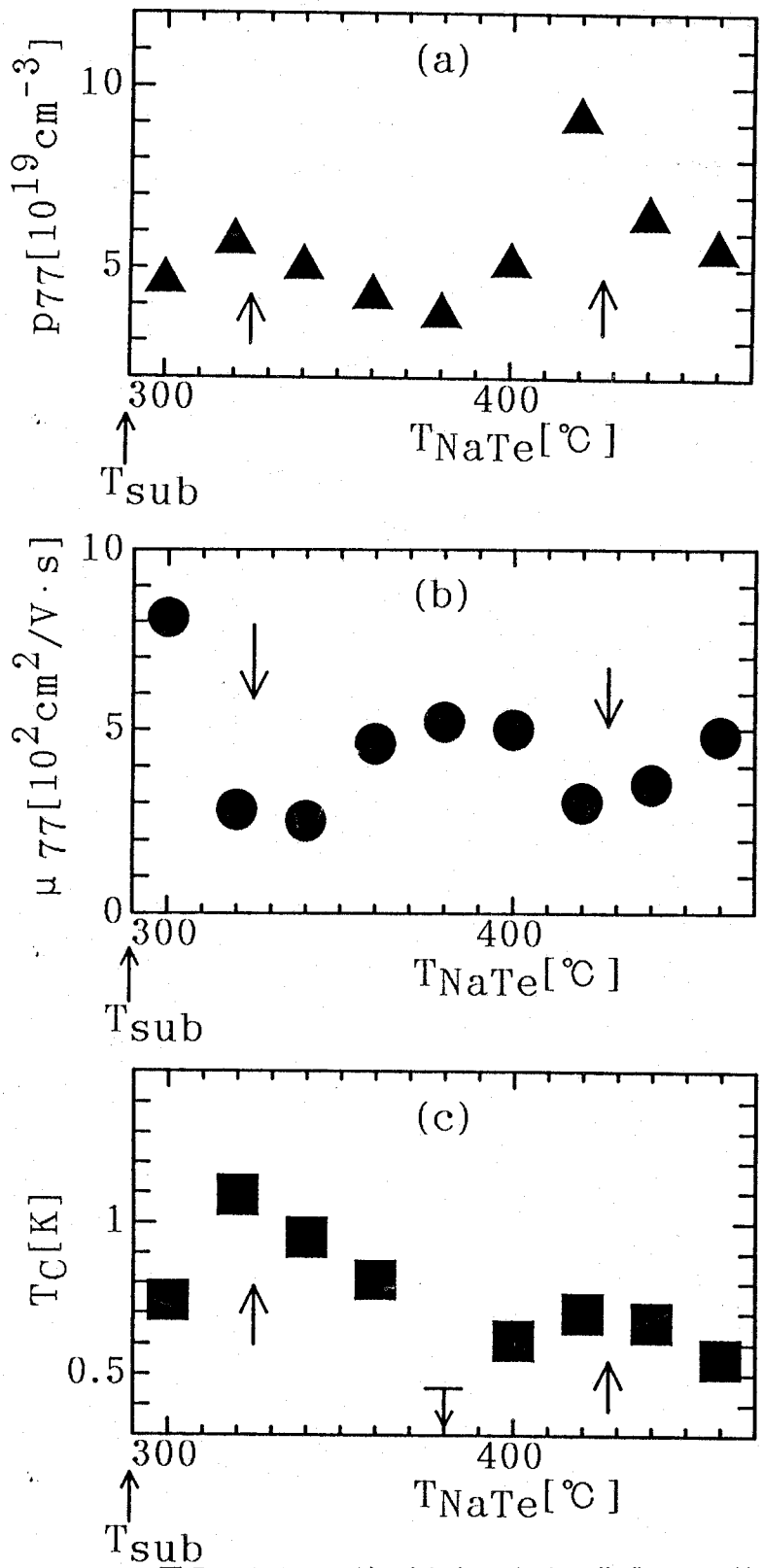


図５－１９　Naドープしたpb(Tl)Te薄膜のキャリア特性。

(a)ホールキャリア濃度P77

(b)移動度μ77

(c)超伝導Tc

５－３　ＰｂＴｅ（Ｔｌ）におけるトンネル分光

図５－１７で示されているようなＴｌによる不純物状態をトンネル分光で観察するための接合は、表５－３及び図５－２０に示すような膜積層型ＭＩＳトンネル接合及び図５－２１により準備された点接触型ＭＩＳトンネル接合を用いた。この膜積層型トンネルバリアとしてはＳｉＯxまたはＡｌxＯyを用い、対抗電極としてはＡｇまたはＡｌ膜を用いた。なお膜積層型の接合部面積としてはバリアの評価を行うため１×０．１ｍｍ^{2}及び１×０．２ｍｍ^{2}の２種類を用意した。

表５－３　S1～S3各試料のｷｬﾘｱ特性及び超伝導Tcと膜積層型ﾄﾝﾈﾙ接合作製条件。

試料	Tl濃度(at.%)	ﾊﾞﾘｱ(膜厚Å)	対抗電極	Tc (K)	p_{77} (cm^{-3})	μ_{77} (cm^2/Vs)
Ｓ１	0.6	AlxOy (62)	Al	≲0.45	1.42×10^{19}	724
Ｓ２	1.2	SiOx (70)	Ag	1.04	8.79×10^{19}	107
Ｓ３	1.3	AlxOy (62)	Al	1.08	8.69×10^{19}	42

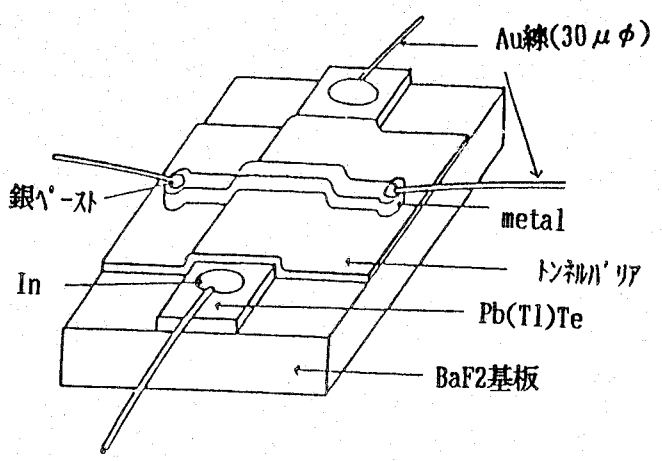


図５－２０　膜積層型ﾄﾝﾈﾙ接合素子.

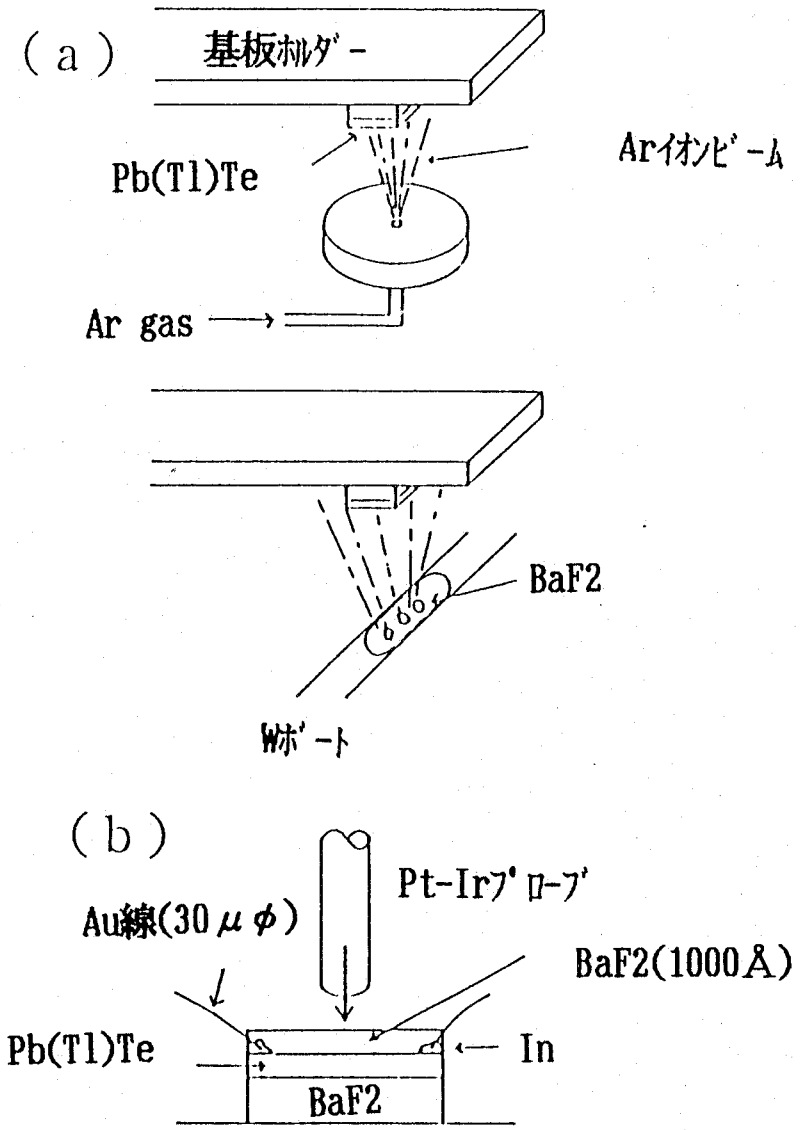


図５－２１　点接触型トンネル接合作製法。

これら作製した接合におけるトンネルスペクトルの観察を交流変調法によりＴ＝１．６Ｋにおいて行った。図５－２２（ａ)～(ｃ)に表５－３の各膜積層型試料において観察したｄＩ/ｄＶ－Ｖトンネルスペクトルを示す。ここでバイアス電圧Ｖ＝０のレベルが各試料のフェルミレベルＥｆに対応している。この測定においてはエネルギー分解能の目安となる変調電圧δＶp-pを５ｍＶとした。なお接合にかけるバイアス電圧は対抗電極側を正に取っており、図中正方向が試料のフェルミレベルよりも低いレベル即ち価電子帯下方を表している。これら各スペクトルのバイアス電圧正の領域に共通してＴｌ不純物バンドと思われる特徴的なピーク構造が再現性よく見られている。

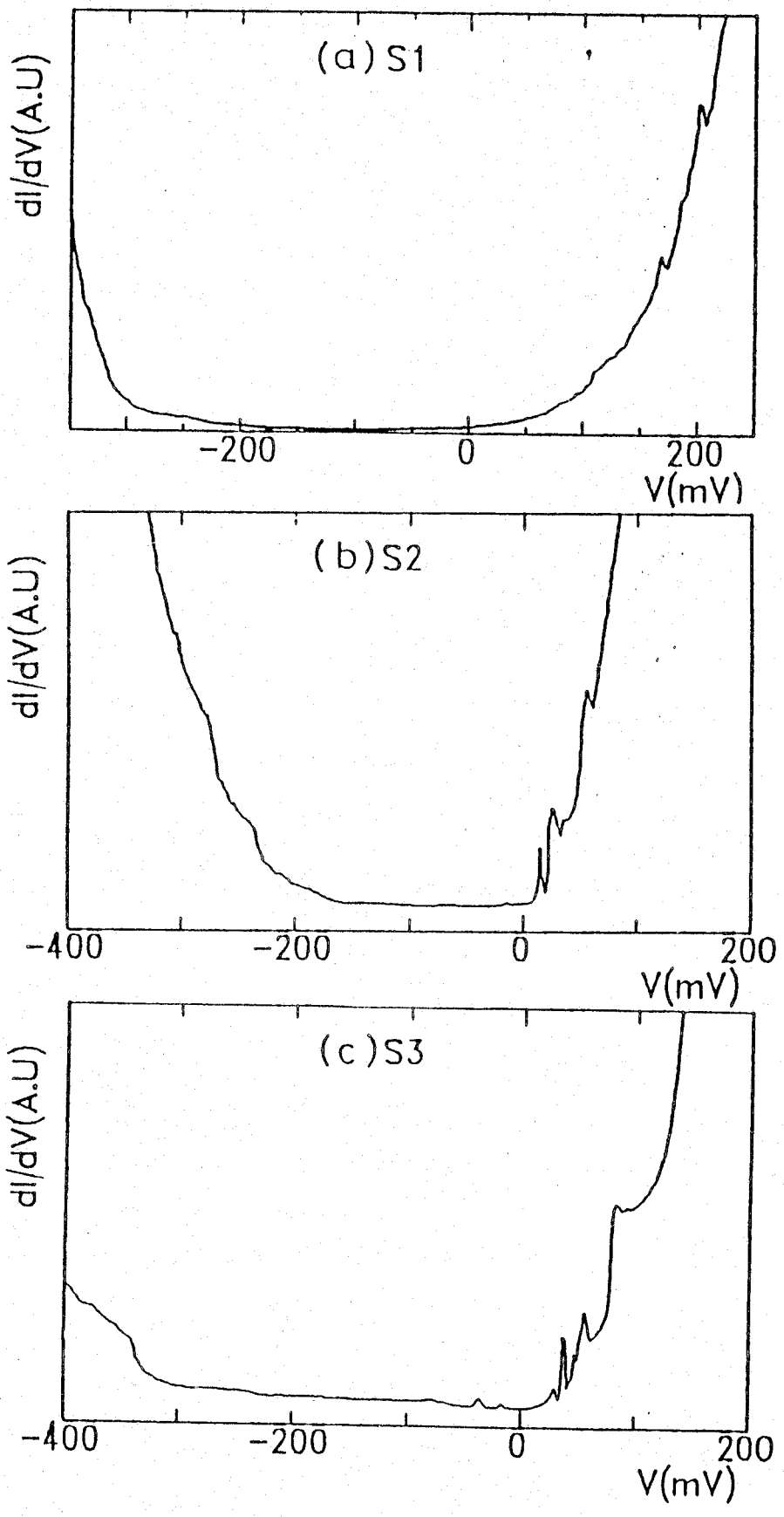
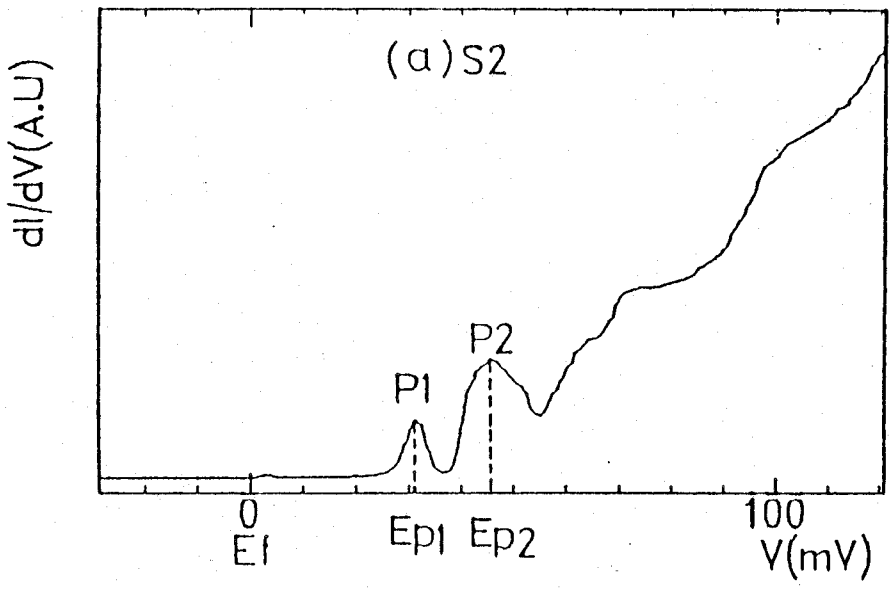


図５－２２　S1～S3で観測された広範囲ﾄﾝﾈﾙｽﾍﾟｸﾄﾙ特性。

これらピーク構造をより詳細に観察するため、変調電圧を小さくして、ゆっくりバイアス電圧をsweepすることによりエネルギー分解能を上げ、これらピーク周辺のスペクトルを観察した。図５－２３(a)、(b)に比較的鋭いピークを持ったＳ２、Ｓ３に対し変調電圧δV_{p-p}＝５００μＶで観察したｄＩ/ｄＶ－Ｖトンネルスペクトルを示す。これらＳ２、Ｓ３に共通して明瞭な２つのピークP_1、P_2が現れている。これら２つの試料において対応するピークの半値幅が異なるのは蒸着源におけるＴＩ濃度の違い（Ｓ２、Ｓ３でそれぞれN_{TI}＝１．２と１．３ａｔ.%）というよりは、おそらく薄膜試料内のＴＩの不均一な分布によるものと思われる。

しかしながらこの半値幅の変化にも関わらず、Ｓ２、Ｓ３両者においてピーク間のエネルギー差Ｅ(P_2)－Ｅ(P_1)が約１５ｍｅＶと一定であるのは興味深い。



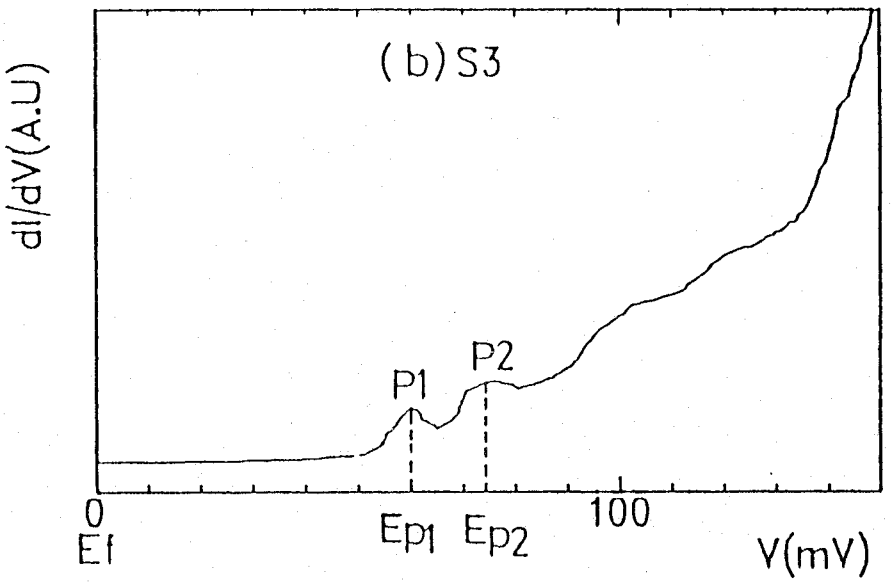


図５－２３　S2及びS3のﾌｪﾙﾐ面近傍の詳細なﾄﾝﾈﾙｽﾍﾟｸﾄﾙ特性。

また点接触法によるトンネルスペクトル測定結果を図５－２４に示す。図５－２１（ａ）に示される接合形成時のイオンビームエッチング処理は、試料表面のＴｅの離脱による電子ドープ効果を排除するために行った。この場合においても１５ｍｅＶのエネルギー差をもった２つのピークが異なる試料表面上で再現性よく観測されており、これら２つの状態がＰｂＴｅ価電子帯中に準局在化した２つのＴｌ不純物バンドであることを強く示している。

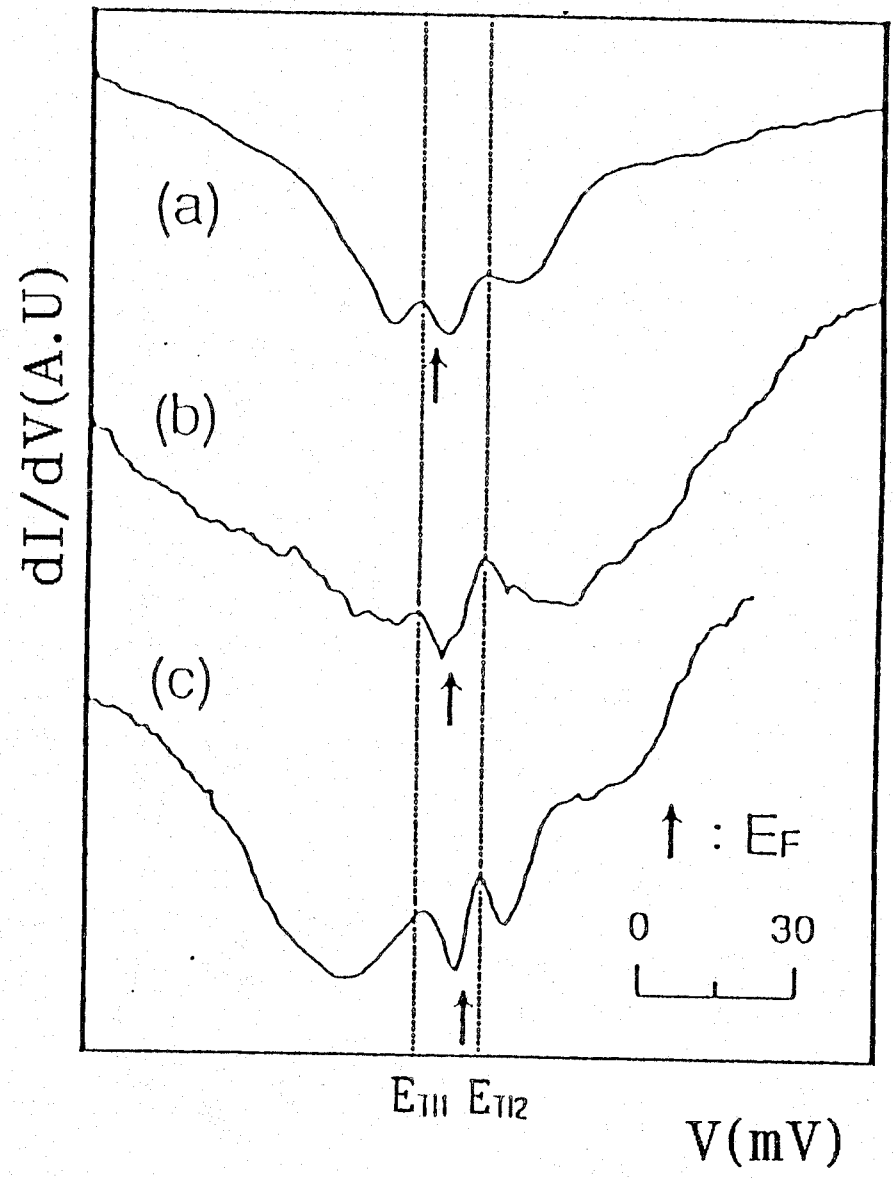


図５－２４　点接触法により観測されたﾄﾝﾈﾙｽﾍﾟｸﾄﾙ特性。

(a) N_{Tl}=0.6at.%, Tc(on)=0.8K

(b) N_{Tl}=1.2at.%, Tc(on)～0.8K

(c) N_{Tl}=0.6at.%, Tc(on)=0.9K

５－４　考察

Ｎａの付加的なドープを行った試料における実験結果である図５－１９に示されているホールキャリア濃度p_{77}の極大は、これら試料が縮退した半導体であることを考えると、図５－１７のように状態密度に極大値が存在するものと考えられる。このような特性はＴｌをドープした系においてのみ観測されており、Ｔｌ不純物電子状態が形成されていることを間接的に示している。これと同領域において移動度μ_{77}の落込みが観測されており、準局在化したこれらＴｌ不純物バンドにおいて、伝導キャリアの共鳴散乱が生じていることを意味している。またこれらと一致して超伝導T_cは極大値を示しており、この共鳴散乱現象がこの系の超伝導の出現に深く関わっていることを示唆している。

一方、トンネルスペクトル測定により観察されたＴｌ不純物バンドは図５－２２においてＴｌドープの増加に伴い成長し、フェルミレベルを表す０バイアス点がこれら不純物バンドに接近していく様子が認められる。しかしながら、膜積層型試料の場合このフェルミレベルE_fは超伝導特性を示すＳ２及びＳ３の試料でさえ、この最初のピークから３０～６０ｍｅＶ程度上に位置しており、上記Ｎａの付加的ドープにより得た結果と一致していないように思える。これは薄膜試料が作製後10^{-8}～10^{-9}Ｔｏｒｒ台の高真空中で成長基板温度であるＴ＝２９０℃程度から徐冷されるため、トンネル測定対象となる試料表面から比較的蒸気圧の高いＴｅの過剰分及びＴｌがこの温度領域で徐々に離脱したためと思われる。即ちＴｅ及びＴｌの欠損はホールキャリアの減少をもたらすため表面層のフェルミレベルE_fが内部に比べ相対的に高くなっているものと考えられる。またこのことは表面エッチング処理を施した点接触型の場合に改善されていることからはっきりと確認できる。

またこのトンネル分光により再現性よく観察された２つの状態密度ピークに対応する構造は、Ｎａドープの結果とも一致しており共鳴散乱を引き起こす準局在化したこのＴｌ不純物バンドが少なくとも２つ存在することを示している。

この共鳴散乱によって伝導キャリアがこれら不純物バンドに束縛される平均時間t_{res}は不確定性原理よりバンド幅をΓとして$\hbar/\Gamma$程度で表され、この不純物バンドがより局在化していれば伝導に寄与する母体バンドのキャリアがこの不純物レベルにより強く束縛される（滞在時間が長い）ことになる。このことは観測にかかる移動度μの低下をもたらすことになる。このことからより半値幅の小さいと思われるP_1における共鳴散乱がP_2におけるよりも、より強く生じることが予想されるが、実際Ｎａを付加的にドープした場合の結果を見てみるとＴ(ＮａＴｅ)～３３０℃付近における移動度μ_{77}の方がＴ（ＮａＴｅ）～４３０℃のものに比べ若干小さくなっている。ここで期待されるような移動度の差が両者において顕著に現れないのは、Ｔ(ＮａＴｅ)＝４３０℃の領域ではよりＮａのドープがすすんでいるため、図５－１８に示されるようにこの過剰Ｎａによるキャリアの散乱効果が付加的に加わっているためと考えられる。

また、超伝導Ｔｃの変化を見てみるとホールキャリア濃度が第２のピークでより大きいにも関わらず最初のピークでのＴｃの値が第２のピークのものに比べ１．５倍程度大きくなっている。この結果はＴｌ不純物準位における伝導キャリアの共鳴散乱効果がこの系の超伝導を強めている証拠をより直接的に与えている。

また非常に興味のあるこの不純物状態の状態密度であるが、一般にはトンネルコンダクタンスｄｌ/ｄＶは第２章で述べたように試料の状態密度に比例するがそれ以外にトンネルに関与する粒子のトンネル確率も関与する。ところがこれにはトンネル粒子の有効質量のファクターが入っているため簡単ではない。特にこのように準局在化したレベルの状態密度については、かなり詳細な計算が必要であり今後の検討課題である。

また、これら不純物バンドの存在するエネルギーレベルの観測については非常に興味あるところであるが、これら金属／絶縁体／半導体接合においてはそれらの仕事関数の違いにより図５－２５に示すように状態密度の小さい半導体側の界面付近のバンドは湾曲してしまい付加的な空乏層領域が形成される。この図からわかるように、その結果、バリア障壁の形状がバイアス電圧に依存してくるため、得られるｄｌ/ｄＶ－Ｖスペクトルからギャップ禁制帯の両端の位置等を正確に決定するのは一般に難しくなってしまう。この点に関しては、今後、超高真空中でイオンビームエッチング処理を施した試料表面上で理想的な真空バリアが利用できるＳＴＳ観察により、さらに詳しいことが判明するものと思われる。

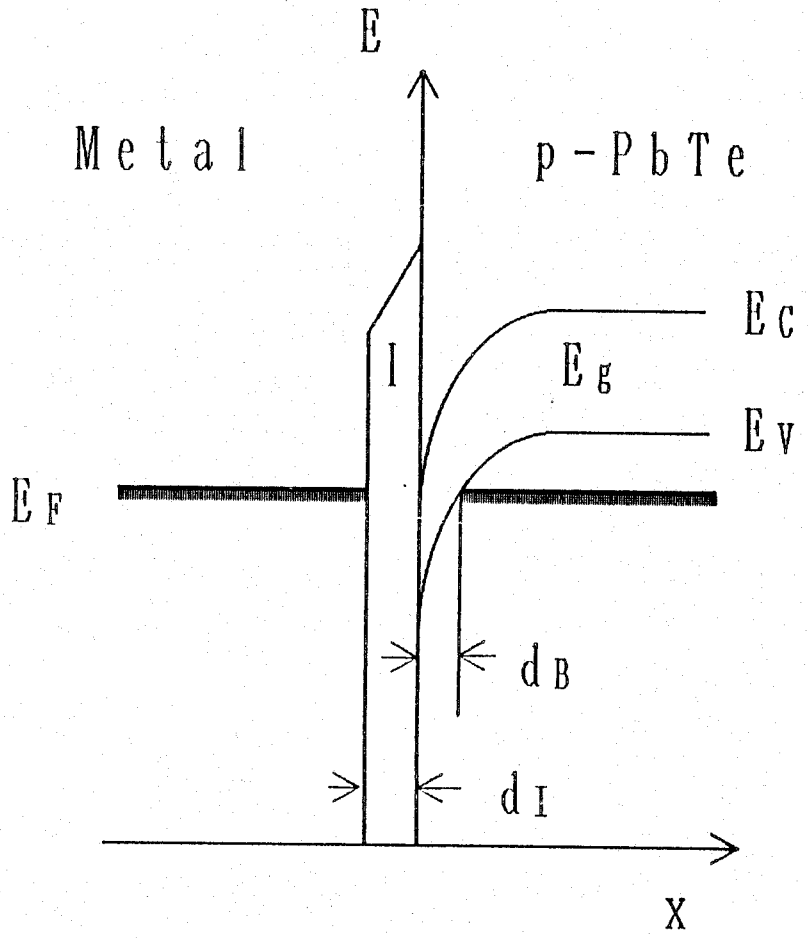


図５－２５　ﾄﾝﾈﾙﾊﾞﾘｱ膜が非常に薄い場合の半導体試料表面のﾊﾞﾝﾄﾞ湾曲の様子。

５－５　結言

ホットウオール法を用い一定量のＴｌを予めドープしたＰｂＴｅに対し付加的にＮａをドープした薄膜試料を作製し、フェルミレベルを変化させた場合のキャリア特性及び超伝導特性を観察した。

その結果２つのＴｌ不純物電子状態の存在を示唆するキャリア特性が得られ、これらＴｌ不純物電子状態での共鳴散乱により伝導キャリアの準束縛状態が出現することを見いだした。また、まさにこの状態において超伝導Ｔcが確かに強められることが判明した。

一方、トンネル分光法を用いた詳細な電子状態の観察結果からＰｂＴｅ価電子帯中に２つの準局在化したＴｌ不純物バンドが存在することが確認できた。トンネル分光法を用いて、このような不純物電子状態を直接観察したという例はこれまでに数例あるのみで[23]非常に興味深い結果と言える。

参考文献

1) H. Preier: Appl. Phys. 20 (1979) 189.

2) P. B. Littlewood: J. Phys. C13 (1980) 4875.

3) Yu. I. Ravich, B. A. Efimova and I. A. Smirnov: "Semiconducting Lead Chalcogenides" (Plenum Press, New York-London, 1970).

4) G. M. T. Foley and D. N. Langenberg: Phys. Rev. B15 (1977) 4830.

5) H. Lehmann, G. Nimtz, L. D. Haas and T. Jakobus: Appl. Phys. 25 (1981) 291.

6) G. Lucovsky and R. M. White: Phys. Rev. B8 (1973) 660.

7) L. Palmetshofer, K. H. Gresslehner, L. Ratschbacher and A. Lopez-Otero: "Lecture Notes in Physics" vol. 152 (Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1982) p. 391.

8) 笠井一郎: 応用物理41 (1972) 377.

9) 植田隆一、大槻修: 応用物理43 (1974) 562.

10) A. J. Atrauss: J. Electron. Mat. 2 (1973) 553.

11) A. N. Veis, V. I. Kaidanov, S. A. Nemov, S. N. Emelin, A. Ya. Ksendzov and Yu. K. Shalabutov: Sov. Phys. Semicond. 13 (1979) 106.

12) A. J. Rosenberg and F. Wald: J. Phys. Chem. Sol. 26 (1965) 1079.

13) A. N. Veis, V. I. Kaidanov, N. A. Kostyleva, R. B. Mel'nik and Yu. I. Ukhanov: Sov. Phys. Semicond. 7 (1973) 630.

14) I. A. Chernik and S. N. Lykov: Sov. Phys. Solid State 23 (1981) 81

15) H. Romberg, M. Alexander, N. Nücker, P. Adwlman and J. Fink: Phys. Rev. B42 (1990) 8868.

16) A. Lopez-Otero: Thin Solid Films 49 (1978) 3.

17) K. Murase, S. Takaoka and T. Sugita: Jpn. J. Appl. Phys. Series 1 Superconducting Material (1988) 132.

18) 日本学術振興会編:「薄膜ﾊﾝﾄﾞﾌﾞｯｸ」(ｵｰﾑ社、1983) p. 910.

19) Z. Feit, A. Zemel, D. Edger and I. Sternberg: "Lecture Notes in Physics" vol. 152 (Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1982) p. 69.

20) A. J. Crocker: J. Phys. Chem. Solids 28 (1967) 1903.

21) B. F. Gruzinov, I. A. Drabkin, G. F. Zakharyugina, A. V. Matveenko and I. V. Nel'son: Sov. Phys. Semicond. 13 (1979) 190.

22) J. P. Donnelly and T. C. Harman: Solid State Electronics 18 (1975) 1144.

23) V. I. Kaidanov, S. A. Rykov and M. A. Rykova: Sov. Phys. Solid State 31 (1989) 1316.

第6章 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$試料におけるトンネル分光

6－1 緒言

高温超伝導を示す$Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$（Ｂｉ２２１２）試料は、他の$La_{2-x}Sr_xCuO_{4-y}$、$YBa_2Cu_3O_{7-y}$と比べて表面安定性があり空気中での劣化がそれほど著しくなく、また単結晶試料を用いれば単位結晶格子のＢｉＯ／ＢｉＯダブル層間での劈開性があるため、比較的清浄で平坦な試料劈開面をトンネル分光測定用に利用できる。

ここでは、このような特性を有したＢｉ２２１２試料に対し以下に述べる観点から各種トンネル接合素子を用いたスペクトル観察を行った。またこれら得られた結果についての評価検討を行う。

1）膜積層型トンネル分光

膜積層型接合における接合界面での試料特性の劣化は、酸化物高温超伝導体を用いたマイクロエレクトロニクス回路（特にジョセフソン集積回路、高温超伝導ベース三端子素子等）を作製する上で最も重要な問題点となっている[1]。ここではこの問題を克服するため、種々の膜積層型接合法について比較検討実験を行うことにより、良好な接合界面特性を有する簡便なトンネル接合素子形成法を探索する。

2）点接触型トンネル分光

層状構造を成す酸化物高温超伝導体で予想される超伝導ギャップ異方性は[2,3]、上記の回路素子への応用を考える上で把握しておかねばならない要素である。ここでは、単結晶試料各結晶面上での種々の点接触型接合を用いたトンネルスペクトル観察により、この各結晶軸方向でのギャップ異方性に関する情報を得る。

3）ＳＴＭ分光

第４章で述べた原子分解能を持つ低温ＳＴＭ／ＳＴＳにより、単結晶試料清浄劈開表面上で原子配列像（あるいは表面像）を実際にＳＴＭで観察し、その格子面のミクロ特定領域の局所的な電子状態に対応するＳＴＳトンネルスペクトル観察を行うことで、この層状構造をなす高温超伝導体物質の各層毎の電子状態についての情報を得る。

６－２　$Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$試料の特性

ここで使用した試料は、溶媒移動浮遊帯域溶融法（ＴＳＦＺ法）により、神戸製鋼所の志垣一郎氏が作製した良質単結晶試料を用いた[4]。実際のトンネル測定用試料としては、電気抵抗Ｒ（Ｔ）及び磁化率χ（Ｔ）測定の結果、超伝導転移開始温度Ｔc（onset）＝８８±２Ｋ、また超伝導転移終了温度Ｔc（R=0）＝８２±２Ｋのものを使用した。試料の代表的なＲ（Ｔ）、試料劈開面でのＸ線回折パターン及びχ（Ｔ）特性をそれぞれ図６－１、図６－２、図６－３に示す。

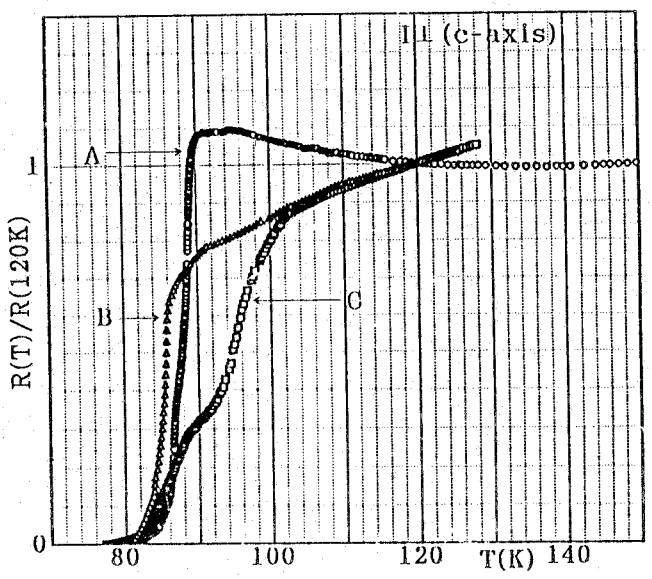


図６－１　単結晶試料の抵抗R-温度T特性。
試料Cにおいて高温超伝導層であるBi2223相の混成が認められる。
ﾄﾝﾈﾙ測定用には、AまたはBに代表されるR-T特性を示す試料を使用した。

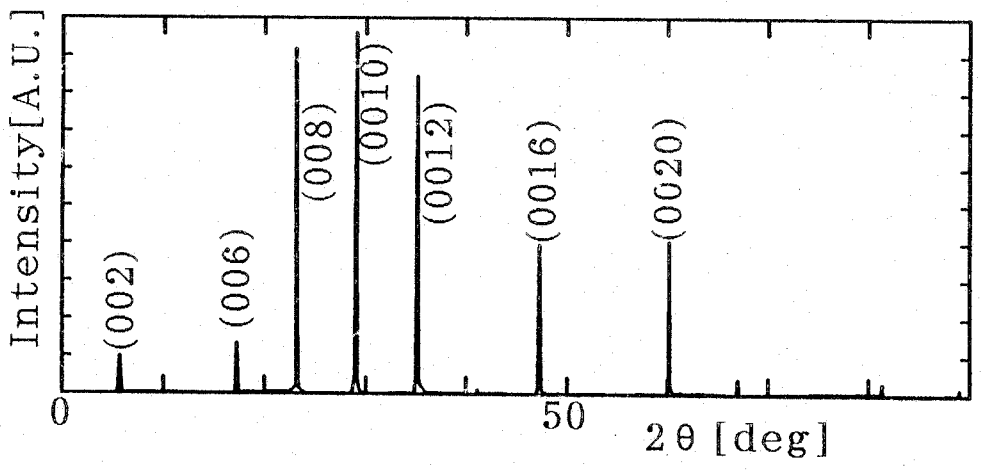


図６－２　ﾄﾝﾈﾙ測定用に用いた試料のX線回折ﾊﾟﾀｰﾝ。

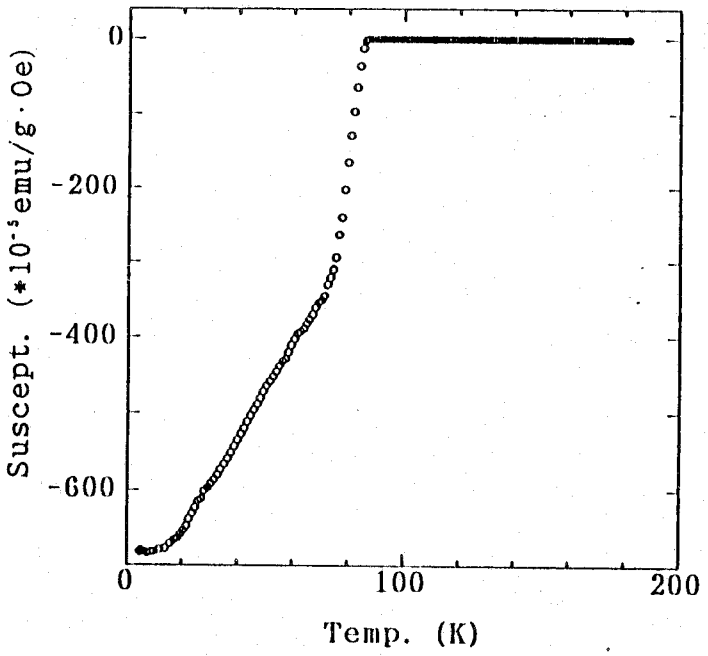


図６－３　ﾄﾝﾈﾙ測定用に用いた試料の代表的な磁化率χ-温度T特性。

６－３　膜積層型トンネル分光

６－３－１　膜積層型接合素子の作製法

膜積層型トンネル接合素子作製用に構成した真空蒸着システムを図６－４に示す。トンネル接合素子は室温で平坦清浄な試料劈開面（ａｂ面）を用意し、蒸着用真空チャンバー内でマスクパターンの切り替えを行うことにより、一度の真空排気操作のもとでトンネル人工バリア及び対抗電極金属を次々と蒸着し形成した。またここでは接合界面反応を抑えるため素子作製時の試料基板温度は室温とした。バリア膜としてはAl_2O_3、ＭｇＯ等の酸化物を用いたが、この室温蒸着によってアモルファス的なバリア膜となった。実際の作製手順を以下に示す。

①試料用の電流、電圧リード線（金線：３０または５０μｍφ）を低接触抵抗で取り付けるため、Ｐ～10^{-6}Ｔｏｒｒにおいて用いる板状単結晶試料の両端の裏面及び側面にまたがって金または銀膜を予め真空蒸着する（図６－５参照）。

②試料を一旦大気中に取り出し、単結晶試料の清浄劈開表面を室温大気中で粘着テープを用いて劈開し、その清浄表面試料をすぐに蒸着装置の試料ホルダーに固定し真空引きを開始する。

③蒸着システムの到達真空度１×１０$^{-6}$Ｔｏｒｒ程度に再排気して後、ニードルバルブを調整することにより装置内にP_{O2}＝５×１０$^{-5}$Ｔｏｒｒ程度の酸素ガスを導入する。

④ステンレス製マスクパターンをトンネルバリア用にセットし、２ｋＷのＥ型電子銃（ＡＮＥＬＶＡ製）を用いて数ｎｍから１０ｎｍ程度の膜厚となるよう酸化物絶縁体材料を蒸着する。この時の平均蒸着レートは酸素ガスとの反応を十分行わせるため２ｎｍ／ｍｉｎ程度に調整した。
（P_{O2}～１０$^{-5}$　Ｔｏｒｒ）

⑤酸化物絶縁バリア膜蒸着後、自作の簡単なイオンビームガンを用いて酸素イオン照射を数１０分行う。これにより酸化物バリア膜内の酸素欠損を補い膜質を強固にするとともに、バリア物質と試料間で生じる界面反応を抑制した。
（P_{O2}～１０$^{-4}$Ｔｏｒｒ）

⑥酸素ガス導入を止め、再び１×１０$^{-6}$Ｔｏｒｒ以下程度の真空度を得た後、マスクパターンを対抗電極用に切り替えバリア膜上に金または銀を２００～３００ｎｍ程度蒸着する。
（Ｐ～１０$^{-6}$Ｔｏｒｒ）

⑦試料を取り出しリード用金線の取付を導電性銀ペースト（藤倉化成（株）ドータイトＤ－５５０）を用いて行い測定を開始する。

以上の手順により、トンネル接合素子の作製を行った。この試料作製に要する時間は約２～３時間程度必要とし、作製した素子の評価をすぐ行えるようトンネル分光用セルは、第２章で述べたように、液体ヘリウム中への挿入型を作製し用いた。

これらトンネル絶縁バリアとして本研究では、Al_2O_3及びMgOを用い、膜厚は蒸着中に水晶発振式膜厚計でモニターした。またこの膜厚計は予め各バリア物質に対し繰り返し光反射干渉計による較正を行った。

対抗電極のパターンはなるべく多くの接合素子を確保するため、ＳＵＳのマスクパターン上に１ｍｍφの格子状の孔を多く形成しこれを通して蒸着した（図６－５参照）。このため各対抗電極パターンにはそれぞれ１本づつのリード線を取付け、上記測定セル内のターミナル端子において電流、電圧リード用の二つに分割するという変則四端子法での測定を行った。この場合、金のリード線と対抗電極金属間の接合は完全にオーミック的と考えられ、実際これによる測定への影響は数１０ｍΩ程度以下の線形な特性抵抗がトンネル接合に直列に入った程度の影響しか与えなかった。

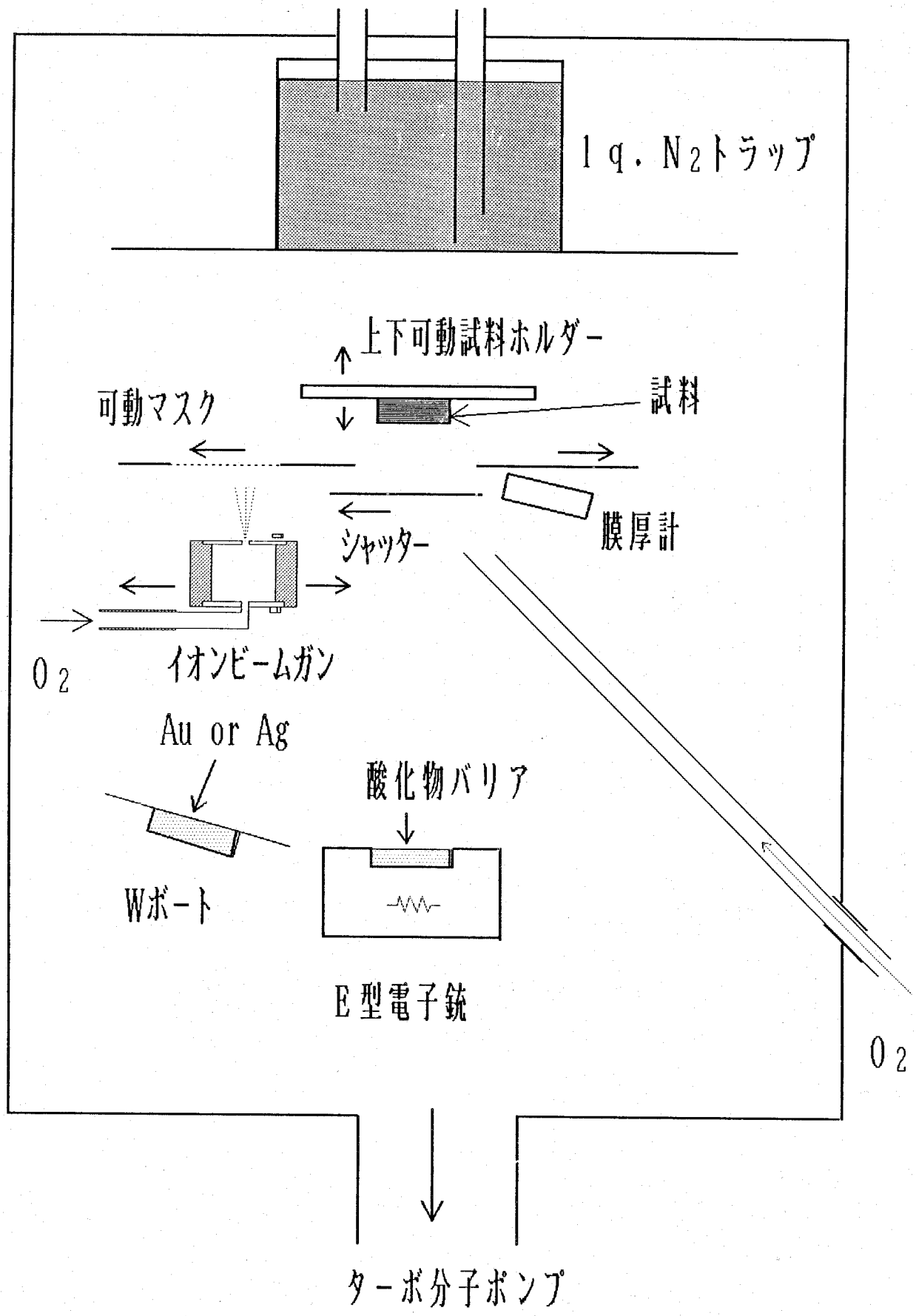


図６－４　膜積層型接合素子蒸着システム。

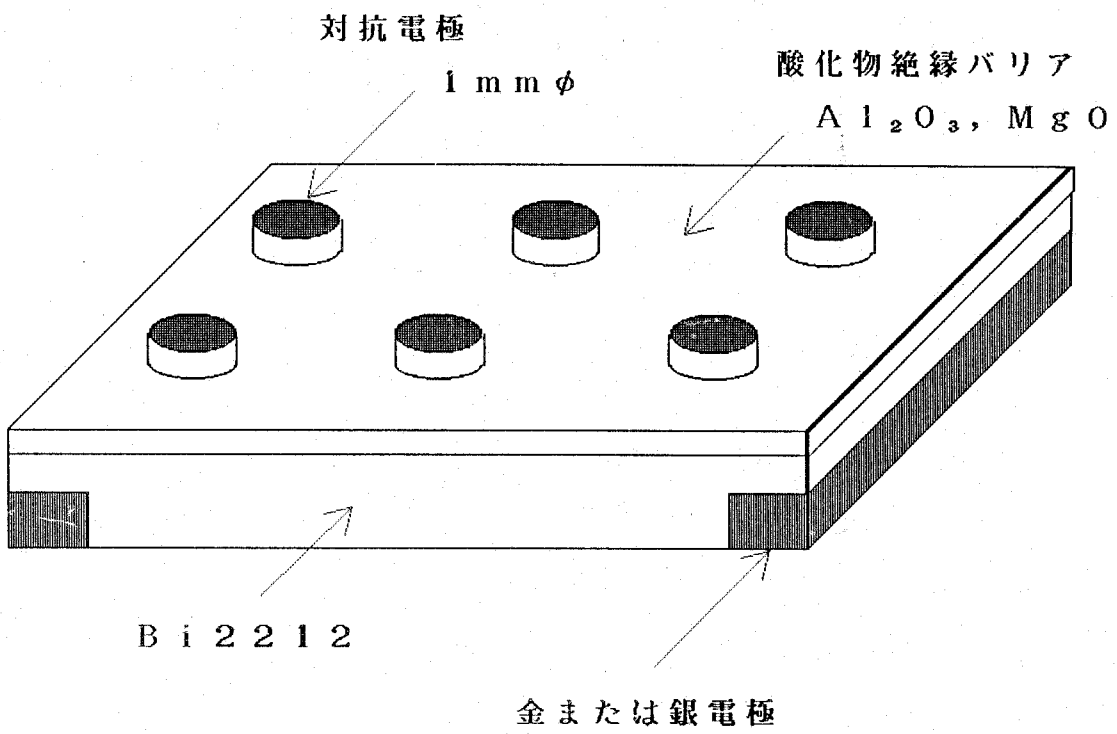


図６－５ 作製した膜積層型素子.

６－３－２ 接合素子作製のための予備実験

実際の金属／絶縁体／高温超伝導体トンネル接合を作製する上での予備実験として、以下の実験を行った。

（Ｉ）絶縁体を介さない金属／高温超伝導体接合の界面反応による接合抵抗R_tの経時変化の観察

（II）In_2O_3を用い、手順⑤の酸素イオン照射の効果確認実験

以下にこれら予備実験の結果について述べる。

（Ｉ）金属／高温超伝導体接合素子

これら接合の接合抵抗の時間変化を対抗電極の金属として金、銀、鉛、インジウム、アルミニウムを用いて調べた。接合作製法は上記方法とは異なり、金属蒸着後はなるべく迅速に測定を開始する必要があるので、図６－６に示す様に予め約５００μｍ幅のスリットを残し

た両端に絶縁バッファ層としてＢａF_2を約２００ｎｍ蒸着し、連続してこのスリットと直交する配置で対向電極金属（２００μｍ幅）を蒸着した。なお、この測定は試料をセルにセットした後ヘリウムガスで置換封入密閉した状態の室温雰囲気中で行った。

この場合得られた結果を図６－７に示す。Ａｕ、Ａｇといった比較的酸化の生じない金属の場合、その接合抵抗の温度変化は殆ど見られないのに対し、Ａｌ、Ｉｎといった比較的酸化し易い金属を対向電極とした場合、接合形成後最初の１～２時間程度の間にかなりの接合抵抗の増大が見られ、その後飽和してゆく様子がわかる。

この結果を各金属の第一イオン化エネルギーを例にとって考えてみると、

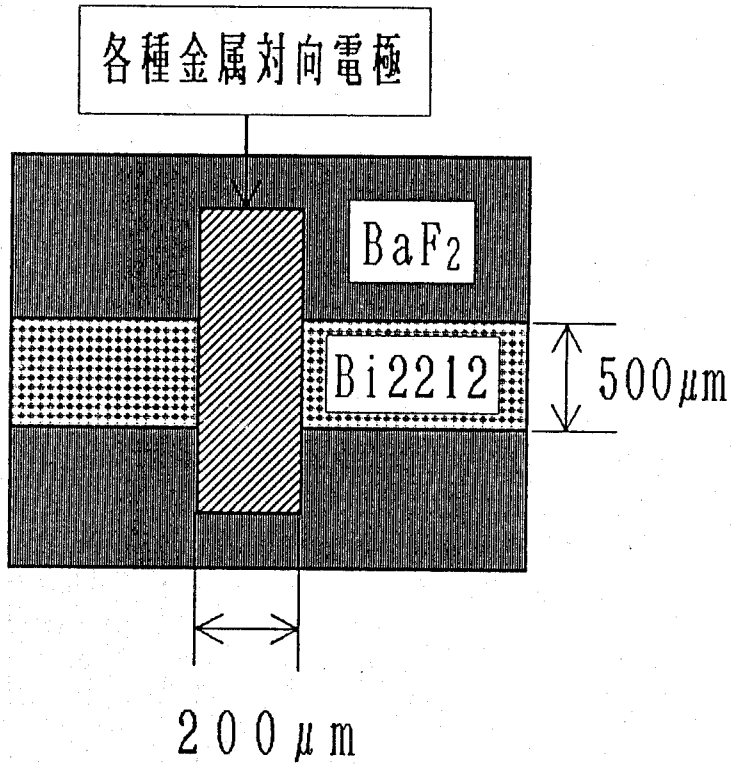


図６－６　Metal/Bi2212積層型素子。

Ａｕ：9.23＞Ａｇ：7.58＞Ｐｂ：7.42＞Ａｌ：5.97＞Ｉｎ：5.79（数値は各ｅＶ）

となっており[5]、この接合抵抗の増大の主な原因はおそらく接合界面反応による試料表面領域からの酸素の拡散取り込みによる表面劣化層の形成、及びこれにより界面の金属試料表面で形成される酸化物バリアといった二重バリア構造の形成が主たる原因と考えられる。

このように、比較的安定とされているＢｉ２２１２試料においても、接合界面での酸素の拡散による表面劣化の可能性が確認された。

また、これら各接合における蒸着直後の接合抵抗の値が仕事関数の小さな金属[6]の場合により大きくなる傾向を示している。これについては６－５節の結果からもわかるように、Ｂｉ２２１２単結晶試料の劈開では、一般に０．１～０．３ｅＶ程度の半導体ギャップ中にフェルミレベルをもったＢｉＯ面が表面に現れることがわかっており（図６－２６、６－２７参照）、仮にこの試料表面領域での正孔濃度が酸素抜け等の影響で系の平均的な正孔濃度に比べてかなり少なくなっているとすれば、各対向電極金属との界面で生じるバンド湾曲の程度の違いを反映している可能性もあり興味深い（図６－８参照）。

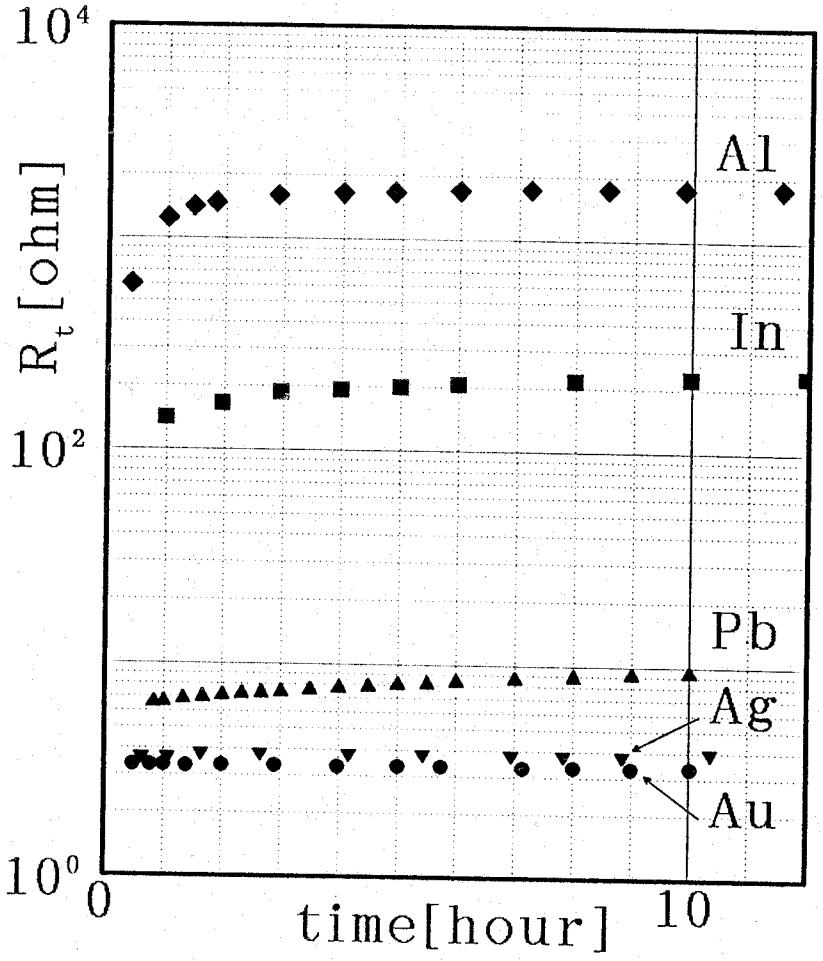


図６－７　Metal/Bi2212積層素子の接合抵抗の室温における経時変化。

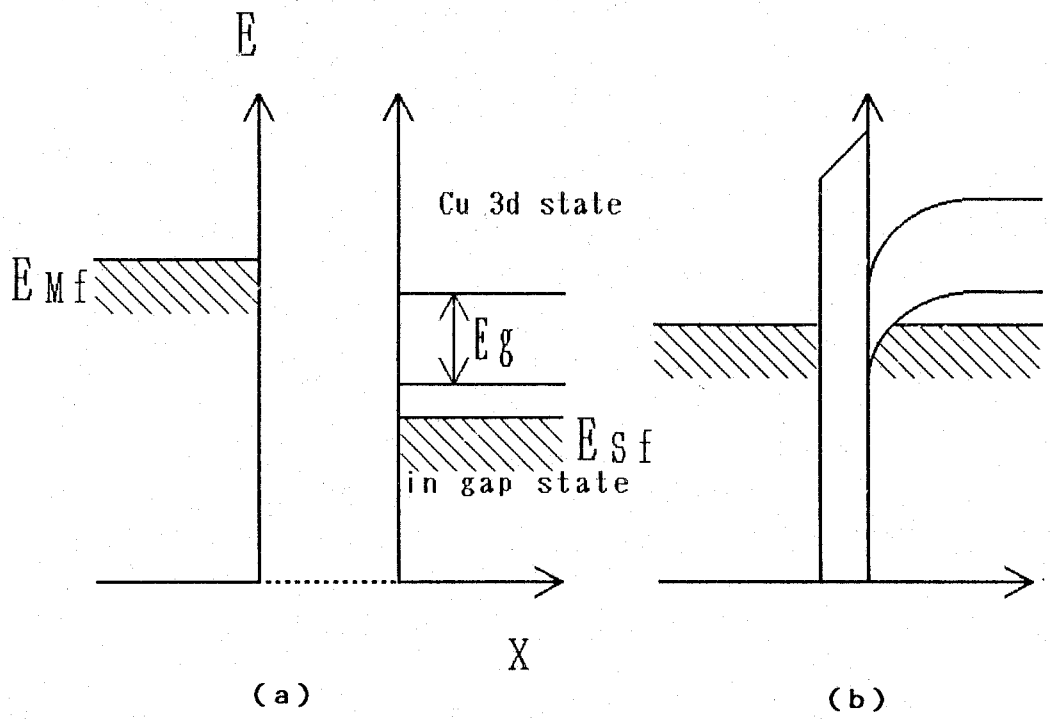


図６－８　金属/酸化物高温超伝導体接合で予想される接合界面のﾊﾞﾝﾄﾞの様子。
(a)接合形成前、(b)接合形成後

この場合の試料表面の劣化の程度を実際に見るため、これら金属／Ｂｉ２２１２接合素子のトンネルスペクトル観察をＴ＝４．２Ｋで行った。

図６－９（ａ）にＡｌ／Ｂｉ２２１２接合で観察されたスペクトル特性を示す。Ｅg～０．２ｅＶの半導体ギャップの開いた電子状態を反映しており、界面反応により試料表面付近で超伝導特性が消失している様子がはっきりと確認される。

また図６－９（ｂ）にＰｂ／Ｂｉ２２１２接合で観察されたトンネルスペクトル特性を示す。この場合図６－７からもわかるようにＡｌの場合ほど表面劣化は著しくないため、スペクトル上にＢｉ２２１２の超伝導ギャップを反映した構造が見られている。それと同時にこの０バイアス点付近にＰｂの超伝導ギャップ構造（△Pb～１．３５ｍｅＶ）が独立にはっきりと現れている。通常２つの超伝導体間のＳＩＳ’接合では、第２章で説明したように Ｖ＝±（△s±△s’）／ｅのところにコンダクタンスピーク構造が生じるのであるが、このように△sと△s’が独立に現れていることは、ＮＩＳ接合即ち試料表面上の劣化により常伝導金属的な領域が誘起されていることを意味している。

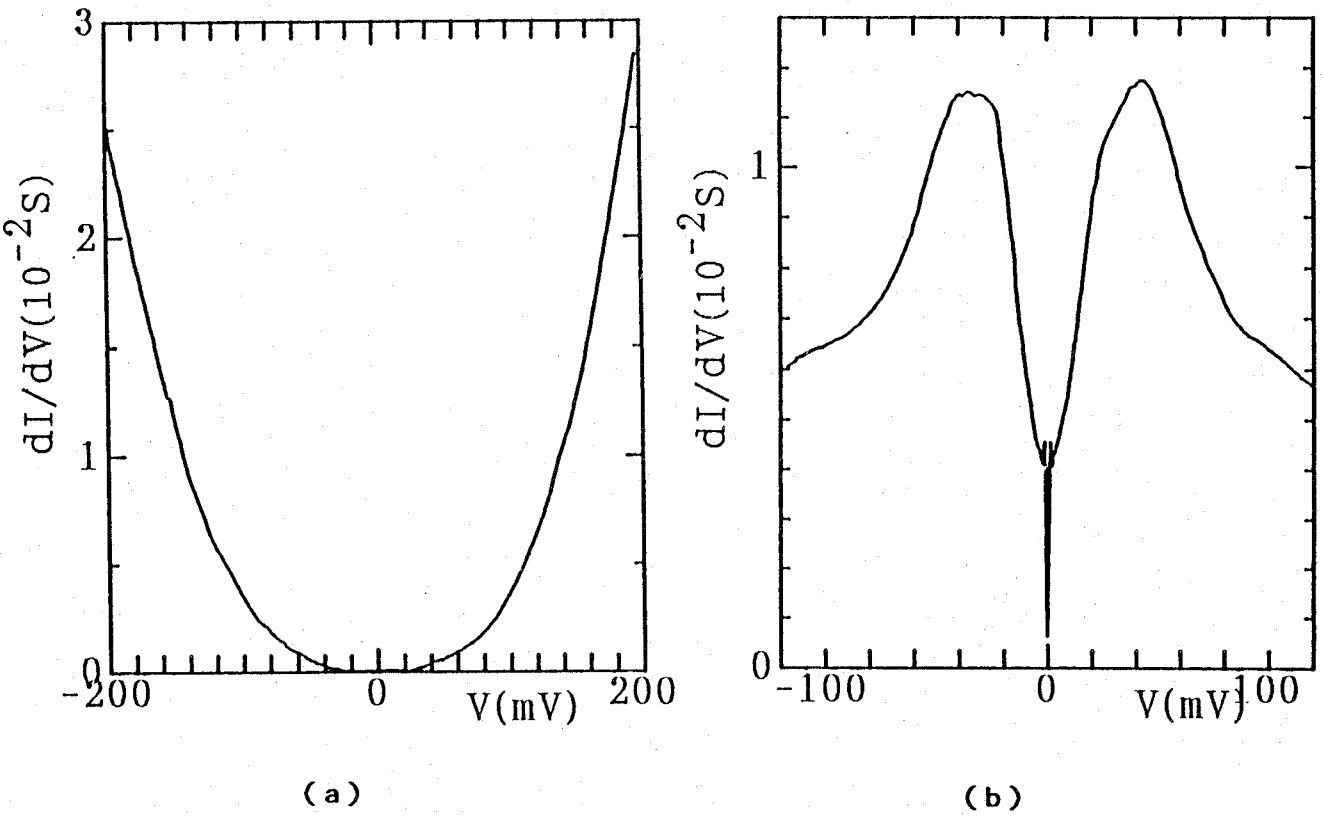


図６－９　金属/Bi2212接合におけるﾄﾝﾈﾙｽﾍﾟｸﾄﾙ特性(T=4.2K)。
(a)Al/Bi2212, (b)Pb/Bi2212接合。

これらに対しＡｕあるいはＡｇを対向電極とした場合、それら接合素子は殆どオーミック的特性を示した。またこれらの低温での接合抵抗は室温で観測した場合と殆ど同程度の値を示し、試料表面上にトンネルバリアとなり得る半導体的（あるいは絶縁体的）な劣化層の形成が界面反応により殆ど生じていないことが判明した。

一般に金属／酸化物絶縁体／酸化物高温超伝導体接合を形成する上で必要となる酸化物バリアの蒸着は真空中で行うため、この蒸着時に部分的に酸素解離が生じる。これによって生成された金属状の原子（一般にイオン化エネルギーが小さな金属である）が飛来して試料表面上に蒸着された場合、界面ではここで調べたような、その後の酸素原子の界面拡散反応による超伝導酸化物試料の表面特性劣化が生じてしまう可能性がある。

この結果は、酸化物絶縁体物質蒸着中及び蒸着後には少なくとも何等かの方法で酸素の補償を行うことが望ましいことを明確に示している。この酸化を促進する方法の一つとして、一般に酸化物超伝導体薄膜試料作製時によく用いられる活性なオゾンガス導入はかなり有効と考えられるが[7]、ここでは安全性及びより簡単な方法を探索するという観点から、これら酸化物バリア膜蒸着時にはドライ酸素の導入を行い、この蒸着直後により活性な酸素イオン照射を行うことにした。このイオンシャワー効果について以下に述べる。

（II）酸素イオン照射効果

この蒸着時の酸素ガス導入とは別に、ここでは特別に酸化物絶縁体バリア蒸着後なるべくすぐの段階で、より活性な酸素イオン照射を試みた。この効果について調べるためIn_2O_3を用いた以下のような実験を行った。

このIn_2O_3は、無色透明で２．８ｅＶ程度のギャップを持つ絶縁体に近い半導体である。また、高温の還元雰囲気中では酸素解離のため、黒色で電気伝導性のあるIn_2Oへと変化していくことが知られている。これらの性質を利用して、イオンビームガンによる酸素イオン照射の有効性を確かめる実験を試みた。即ち、InO_x蒸着膜への酸素イオン照射時間変化による薄膜自体の電気抵抗の変化及び視覚確認による蒸着膜色の変化、またこれを用いて実際のトンネル接合素子を構成した場合の接合抵抗の変化等について調べてみた。

先ず、酸素イオン照射処理時間の異なる各In_2O_x膜（膜厚１４ｎｍ）試料における、面内方向の電気抵抗率の温度依存性を調べた。試料は、透明ガラス基板上に蒸着した。この酸素イオンビームの照射は蒸着膜のスパッタ蒸発が無視できる条件、則ち試料表面での照射ビーム強度１ｋＶ×８μＡ／cm^2（イオンビームガン内の放電電流２ｍＡ）で、試料とガンの配置などその他の条件は全く同一にして照射時間のみを変化させた。このような処理を受けた試料の、先ず視覚で確認できる変化として、照射時間を長くするに伴い、In_2O→In_2O_3への酸化の進行度を示す黒色からほぼ透明へと膜色の変化の様子がはっきりと確認された。

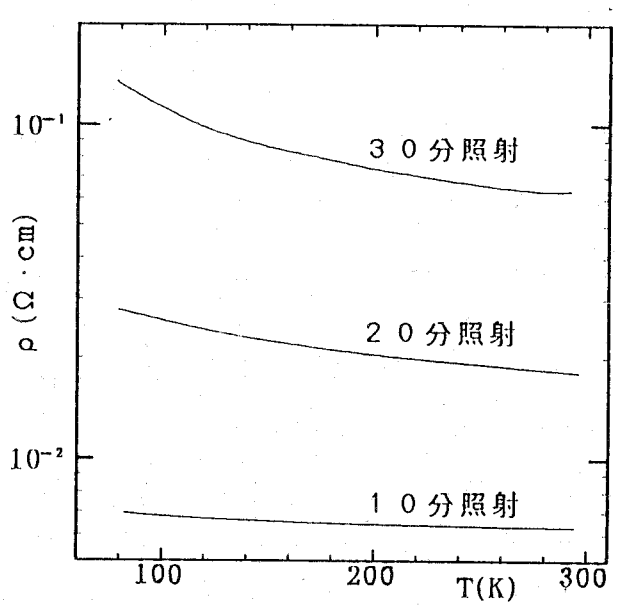


図６－１０　In_2O_3薄膜(14nm)のR-T特性。

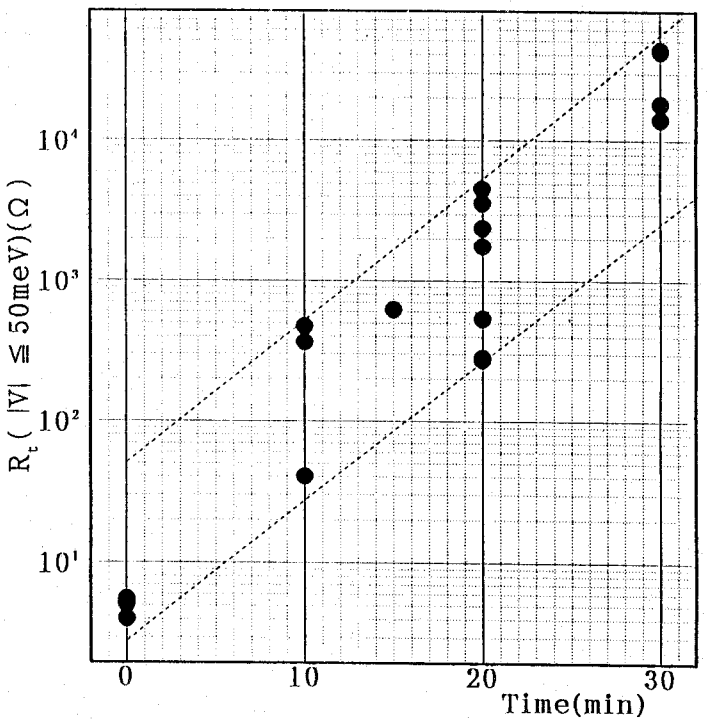


図６－１１　Ag/In_2O_3(14nm)/Bi2212膜積層型素子の接合抵抗Rtの酸素ｲｵﾝﾋﾞｰﾑ照射時間依存性。

実際の電気抵抗率の室温から液体窒素温度までの温度依存性を図６－１０に示す。先ず照射時間の増加に伴い、抵抗の値が明確に増加している結果が得られた。また、抵抗の温度依存性もほぼ金属的なものから半導体的なものへと変化している様子がわかる。この結果は酸素イオンビーム照射処理が酸素の離脱を確かに補償している様子を、少なくともこのIn_2O_x膜について示している。

また、この処理法の制御性を調べるために実際にＢｉ２２１２試料の上にトンネル接合素子を形成し、その接合抵抗の照射処理時間依存性を観察した。接合形成は前節で述べた方法に従い行った。通常の接合ではこのバリア膜厚は１０ｎｍ以下で作製するが上記実験との比較及び接合部におけるピンホールの出現を抑えるため、In_2O_xの膜厚は１４ｎｍとした。図６－１１に観測された結果を示す。ここでトンネル抵抗は室温で観測されたＩ－Ｖ曲線のバイアス電圧±５０ｍＶでの平均コンダクタンスから求めている。この結果が示すように、蒸着膜の凹凸あるいは実際に照射されるビームの強度分布に起因する１桁程度の抵抗値のばらつきは見られるが比較的よく制御されている様子がわかる。

実際、これら接合素子を用いて観測されたトンネルスペクトルの温度依存特性を図６－１２に示す。ここに示す結果は、照射時間１０分の接合において観測された結果である。

スペクトルの０バイアス点の周りに明らかに超伝導ギャップ構造が確認される。このIn_2O_3バリアにはなおオーミック伝導が存在するために、トンネル接合の良否の判定対象となるギャップ端ピーク位置コンダクタンスに対する０バイアス点コンダクタンスの比σ_0/σ_pの値は約６０％程度とかなり大きな値となっている。しかしながら、ここで問題としている界面反応による試料表面の劣化がこの１０分照射の試料においてはさほど生じている様子は無く、超伝導ギャップ構造反映のスペクトルが、バルクＴc（Ｒ＝０）のＴ＝８２Ｋ付近まで明瞭に観測されている。

これら結果が示すように、この酸素イオン照射はＢｉ系酸化物絶縁材料の酸素離脱に対する補償用として十分有効に作用するものと考えられる。

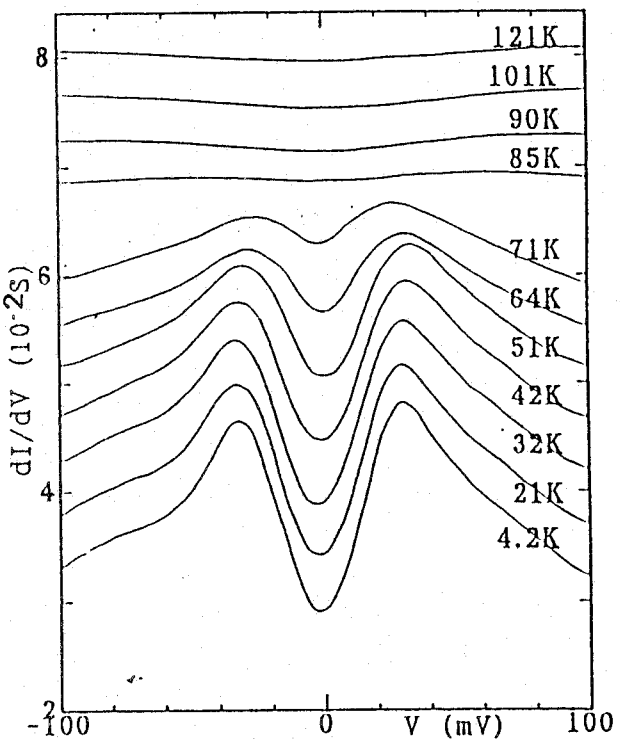


図６－１２ Ag/In_2O_3(14nm)/Bi2212膜積層型素子のﾄﾝﾈﾙｽﾍﾟｸﾄﾙ特性(ｲｵﾝﾋﾞｰﾑ照射10分)。
縦軸ｽｹｰﾙは4.2Kのｽﾍﾟｸﾄﾙに対応。

６－３－３　トンネルスペクトル特性の評価

上記予備実験結果に基づき、ここでは実際のトンネルバリアとして有効なAl_2O_3およびMgOを用いたトンネル接合により観察されるトンネルスペクトル特性を評価する。

Al_2O_3及びMgOといった実際の高絶縁バリア材料に対しても、本来前節で述べたと同様の特性測定実験を試みるべきであるが、これら物質を１４ｎｍもの厚みに蒸着した場合、その接合抵抗がほぼ確実に数１０ＭΩ以上のかなり高抵抗となってしまうこと、また、適当な接合抵抗をもたらす１０ｎｍ以下の膜厚ではピンホールあるいは表面粗さなどの影響により再現性のある結果が得られない等のため、ここでは酸素イオン照射処理を行わずに作製した接合との比較検討を行うことにした。

Al_2O_3トンネルバリアに対して、酸素イオン照射処理を行わない接合素子で観測された代表的なトンネルスペクトル特性を図６－１３に示す。０バイアス付近に超伝導ギャップ構造の反映とみられるdip構造が観察され、またその構造が温度の上昇に伴って消失していく様子が確認される。しかしながら、超伝導ギャップ構造特有のギャップ端発散構造は見られず、またスペクトル全体が鈍った構造を示している。このようなスペクトル特性は、第７章の$YBa_2Cu_3O_{7-y}$試料及び第８章の$La_{2-x}Sr_xCuO_{4-y}$試料に対する膜積層型接合において一般によく観

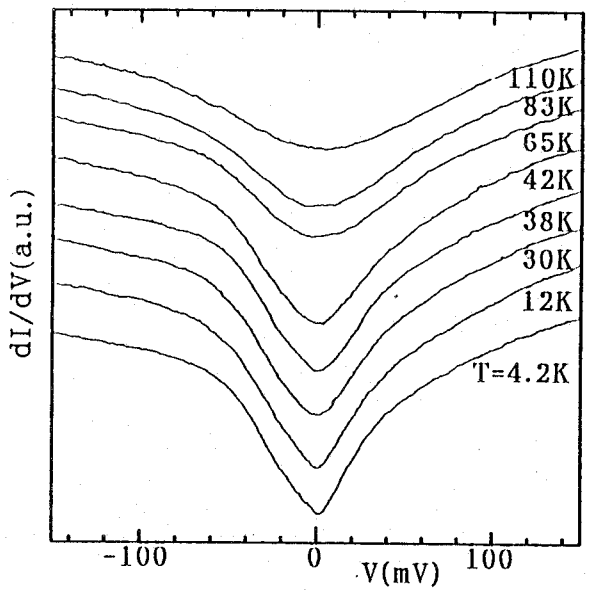


図６－１３　Ag/Al2O3(5nm)/Bi2212のﾄﾝﾈﾙｽﾍﾟｸﾄﾙ特性（ｲｵﾝﾋﾞｰﾑ照射なし）。縦軸ｽｹｰﾙは4.2Kのｽﾍﾟｸﾄﾙに対応。

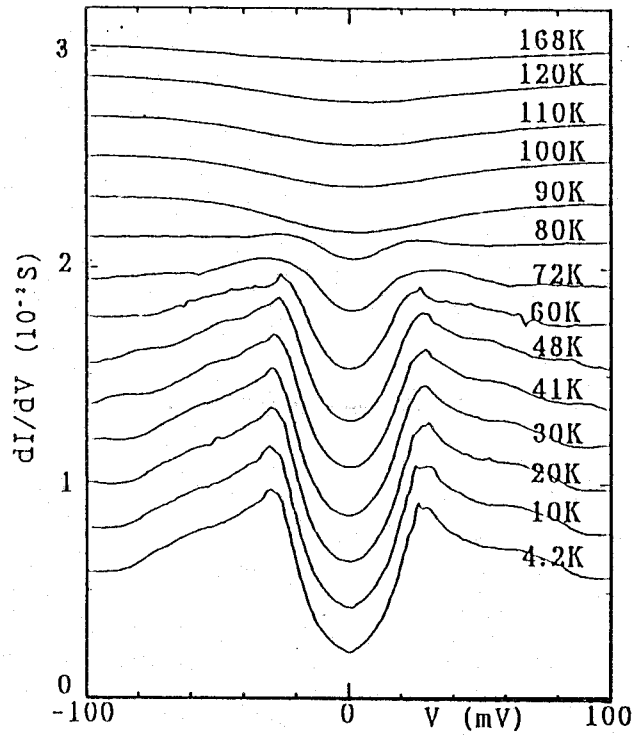


図６－１４　Ag/Al2O3(10nm)/Bi2212のﾄﾝﾈﾙｽﾍﾟｸﾄﾙ特性（ｲｵﾝﾋﾞｰﾑ照射20分）。縦軸ｽｹｰﾙは4.2Kのｽﾍﾟｸﾄﾙに対応。

測されるスペクトルと類似のもので、接合界面の拡散及び化学反応によって生じる試料表面劣化部の電子状態を主に反映しているものと考えられる。

一方、この酸素イオン照射処理を施した接合の代表的なトンネルスペクトル特性を図６－１４（Al_2O_3バリア）及び図６－１５（ＭｇＯバリア）にそれぞれ示す。バリア膜厚は共に１０ｎｍ、また酸素照射時間は２０分である。図６－１３と比較して明らかに鮮明な超伝導ギャップ構造の特性が現れている。

これらスペクトル観察では、０バイアス点でのコンダクタンスレベルはバリア膜内のミクロなピンホール、あるいは試料表面の僅かな特性劣化などの影響のためか０付近まで落ちることはなかったが、トンネル接合の質を反映する上述のσ_0/σ_pの値は、これらの場合でそれぞれ２２％（Al_2O_3）、２９％（ＭｇＯ）である。これら値はこれまでＢｉ２２１２に対する膜積層型トンネルスペクトルとして報告されている他の結果[8,9]と比較してもかなり低い値を有しており、接合の良好性を反映している。また超伝導ギャップの大きさ２Δは、第４章で述べたギャップ決定法に従うと図６－１４の場合で$2\Delta_{p\text{-}p}$＝５４ｍｅＶ及び$2\Delta_1$～４２ｍｅＶ、また図６－１５の場合$2\Delta_{p\text{-}p}$＝５３ｍｅＶ及び$2\Delta_1$～３９ｍｅＶとなっている。同様の接合形態で観測される結果もほぼ一致しており、試料劈開面での超伝導ギャップの本質的な値を示していると言える。

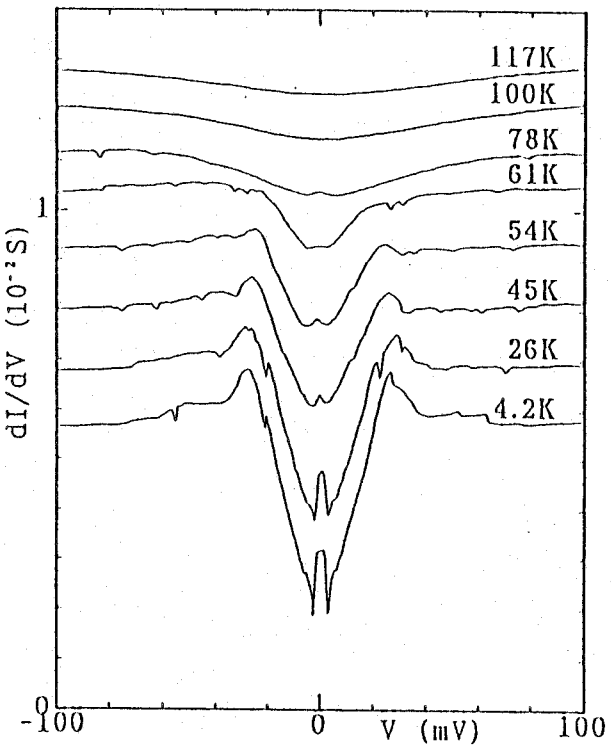


図６－１５ Ag/MgO(10nm)/Bi2212のﾄﾝﾈﾙｽﾍﾟｸﾄﾙ特性（ｲｵﾝﾋﾞｰﾑ照射20分）
縦軸ｽｹｰﾙは4.2Kのｽﾍﾟｸﾄﾙに対応。

ここでの課題である良好な接合界面制御については、これらスペクトルの温度依存特性が示すように、特にAl_2O_3バリアの場合バルクの超伝導臨界温度Ｔc直下のＴ＝８０Ｋにおいてさえ、明確な超伝導ギャップ構造の反映が観測されており、この非常に簡便な方法によりかなり試料界面特性の制御された良好な接合素子が形成されていることがわかる。このように、Ｔc近傍の温度領域において明瞭な超伝導ギャップ構造が観測された例として、阪大・松本らによるレーザーＭＢＥを用いてエピタキシャル成長させたＡｕ／Ｂｉ２２０１／Ｂｉ２２１２人工超格子薄膜接合[10]などかなり界面制御されたトンネル接合においてのみ幾つか報告されている。

今回の方法ではこのバリア膜生成に５分程度の蒸着時間を要しており、この間に生じる界面反応が当然考えられる。この影響を極力少なくするため、現在、蒸着中の酸素イオン照射処理も計画している。これとは別に図６－７の結果から、例えば界面反応があまり生じないことが期待されるＰｂの酸化物バリアの使用はこの特性改善にとって有効かもしれない。

また、今回使用したバリア膜は室温蒸着のためアモルファス的であることがｘ線回折観察の結果判明している。今後この膜積層型素子を用いてギャップ周辺のより詳細な対形成に関与する媒介子スペクトルの反映等を観察するには、このバリア膜の膜質の改善が必要と思われる。即ち、現在のアモルファス的なバリア膜内に存在するランダムな欠陥準位におけるトンネル粒子の非弾性的な散乱を極力抑制する必要がある。このためには今後酸素イオン照射のもとで高温蒸着を行うなどの方法により結晶性バリア膜を用いたトンネル接合素子におけるスペクトル観察が必要と思われる。

６－４　点接触型トンネル分光

６－４－１　点接触型接合素子の作製法

膜積層型接合素子の場合、ピンホール等の影響を考慮すると厚み１０ｎｍ程度のバリア膜をある程度均一に試料表面上に蒸着する必要があり、測定対象となる試料表面の形状によっては多くの技術的困難さをもたらすことがある。本章で扱うＢｉ２２１２単結晶試料の層状構造に対して垂直な層断面などのように、一般に劈開性がなくマクロスケールでステップが存在する試料表面に対しては特に困難である。このような場合には対向電極となるプローブとの間で何等かのトンネルバリアを介して、試料と接触させることにより接合を形成する点接触型素子の方が有利である。

ここでは種々のタイプの点接触型接合素子を各結晶面上で形成しトンネルスペクトル観察を行うことで、各結晶軸方向（結晶ｃ軸方向とｃ軸に垂直な面内方向）におけるギャップ異方性を観察した。

この点接触法による一連の実験には、一つの単結晶試料ロッドを板状試料に分割し使用した。実際の接合形状としては以下に示す素子を形成しトンネルスペクトル観察を行った（図６－１６参照）。

（ａ）最も一般的な方法として、対向電極プローブ表面上に絶縁バリア膜を形成し、これを単結晶試料結晶面上の各位置に軽く接触させる（金属Ｍ／絶縁体Ｉ）／超伝導体Ｓ接合［（ＭＩ）Ｓ接合］。この接合形成には、対向電極プローブとしてＡｌの線（線径１ｍｍφ、先端径１ｍｍφ）または板を用い、表面を研磨、洗浄後空気中に２４時間

程度放置することにより、表面に形成される自然酸化膜をトンネルバリアとして用いた[11]。また、Ｎｂプローブの先端を化成液（エチレングリコール液）中で陽極酸化することにより形成されるＮｂＯx膜をトンネルバリアとして用いる方法も採用した。

（ｂ）酸化物高温超伝導体の点接触型接合形成法において、本研究でおそらく初めて試みられた方法として、単結晶試料劈開面上に膜積層型接合作製時と同様、高絶縁性酸化膜バリアを予め蒸着し、このバリア膜の上から対向電極金属を接触させるＭ（ＩＳ）接合を採用した。この方法の利点は、（ａ）の様にプローブ側にバリア膜を形成した場合、実際の測定時に何度か接合形成を繰り返すうちに表面絶縁層が破壊される可能性があるのに対し、この場合は接合点を移動することにより何度でも良好な接合を繰り返し形成できることである。
この場合、この酸化膜バリアとしてＳｉＯxまたはＢａF_2を使用し、そのバリア膜厚は１０～１００ｎｍとした。ＳｉＯxの場合、蒸着源としてＳｉＯを使用し、蒸着はＳｉＯ昇華用に特別に作られたチィムニータイプのＴａ製坩堝（日本電球工業製）を使用した。なお蒸着時の酸素圧力はP_{O2}～10^{-4}Ｔｏｒｒ程度とし、蒸着レートは最初の１０ｎｍ蒸着時には約０．７ｎｍ／ｍｉｎとした。またさらに厚く蒸着する場合、残りのバリア膜蒸着レートは２ｎｍ／ｍｉｎとした。最初の１０ｎｍ蒸着後は常に蒸着チャンバー内に酸素１気圧を導入し２時間室温で放置した。また、厚く（１０ｎｍ以上）バリア膜を蒸着した場合には、全蒸着終了後同様の処理をさらに１２時間から１５時間程度施した。またＢａF_2の場合、10^{-6}Ｔｏｒｒ程度の高真空中でタングステンボートを用いた加熱蒸発により１０ｎｍ／ｍｉｎ程度のレートで蒸着を行った。対向電極は、その先端径を５０μｍ程度に研磨加工後洗浄したＡｕ（１ｍｍφ）またはＰｔ-Ｉｒ線（５００μｍφ）を用いた。

（ｃ）単結晶試料各結晶面上に本質的に表面状態として（あるいは劣化により）存在する試料表面の半導体（あるいは絶縁体）層を利用し、特別に人工絶縁バリアを用いないＭＳ接合。この場合対向電極としてＩｎ（２ｍｍφ）、Ａｕ（５００μｍφ）、Ｐｔ-Ｉｒ（５００μｍφ）あるいはＮｂ線（１ｍｍφ）を使用した。Ｉｎの場合、その先端はただ単にステンレスカッターで切断することにより得られる平坦な断面を使用した。また、他の金属プローブの場合には、接触時に試料を傷つけないよう先端はなるべく大きな曲率半径５００μｍ～１ｍｍとなるよう加工したものを使用した。

（ｄ）第２章で述べたように、より明瞭なギャップ端発散構造が期待される[12]単結晶同志の試料各結晶面間で形成したS_1S_2接合。試料はステンレス製回転刃で機械的に切断し、この際得られる薄片試料（厚み５００μｍ程度）を使用した。

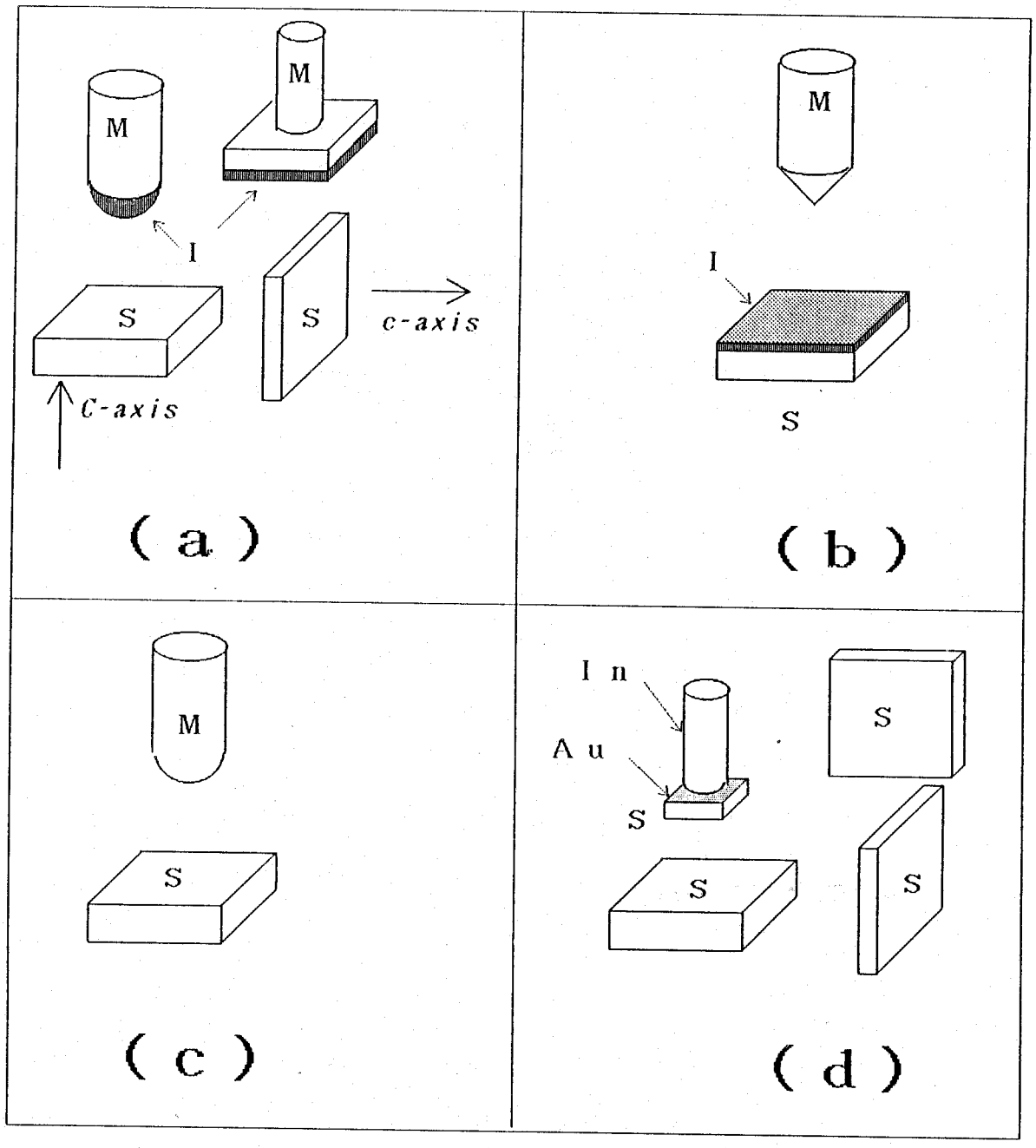


図６－１６　各種点接触型接合素子形成法。

必要となる超伝導体試料へのリード線の取付は、膜積層型の場合と同様予め試料表面上の２カ所に金または銀蒸着を施し、その上から金線を銀ペーストにより接着した。但し、劈開面間のS_1S_2接合の場合、図６－１６（ｄ）のように上部試料（約２㎜×２㎜×０．５㎜）の上面一面に金蒸着を施し、これにＩｎ清浄切断面を圧着することにより試料の支持及び電極リードをとった。よってこの場合三端子法による測定となるため、金膜と試料間に存在する接合抵抗へのバイアス分割を考慮する必要があるが、前節でも述べたようにこの金膜と試料間の接合抵抗は実際の試料S_1S_2間の接合抵抗に比べて非常に小さく（10^{-4}～10^{-2}倍程度）、またほぼ線形抵抗関係が成立するためこの影響は無視した。

また、これら接合形成のために使われる試料表面は、上記接合法の（ｂ）及び（ｄ）の過程を除き測定セルへの装着直前の劈開または切り出しにより得られたものを使用した。

また測定温度は全てＴ＝４．２Ｋで点接触型分光セル内に熱交換用ヘリウムガスを導入した状態で行われた。

６－４－２　トンネルスペクトル特性の評価

先ず、膜積層型により観測されたトンネルスペクトル特性との比較を行うため、単結晶試料劈開面上のＭＳ、Ｍ（ＩＳ）及びS_1S_2型点接触法により観測されたトンネルスペクトル各特性について述べる。

図６－１７に、ＭＳ接合の代表例として、対向電極をＰｔ-Ｉｒとした場合に観測されたスペクトル特性を示す。前節の金属／超伝導体膜積層型接合における図６－７の結果からある程度予想がつくように、Ａｕと同様仕事関数の比較的大きなＰｔ-Ｉｒを直接試料表面に接触させた場合、接合の接触抵抗は非常に小さく（数Ω～数１０Ω）、かつその制御は困難であった。このスペクトルはこの際制御できた最大の接合抵抗領域（１００Ω程度）において観測されたものである。この超伝導ギャップ構造は、かなり明瞭なものを示している。ただし、σo／σpの値

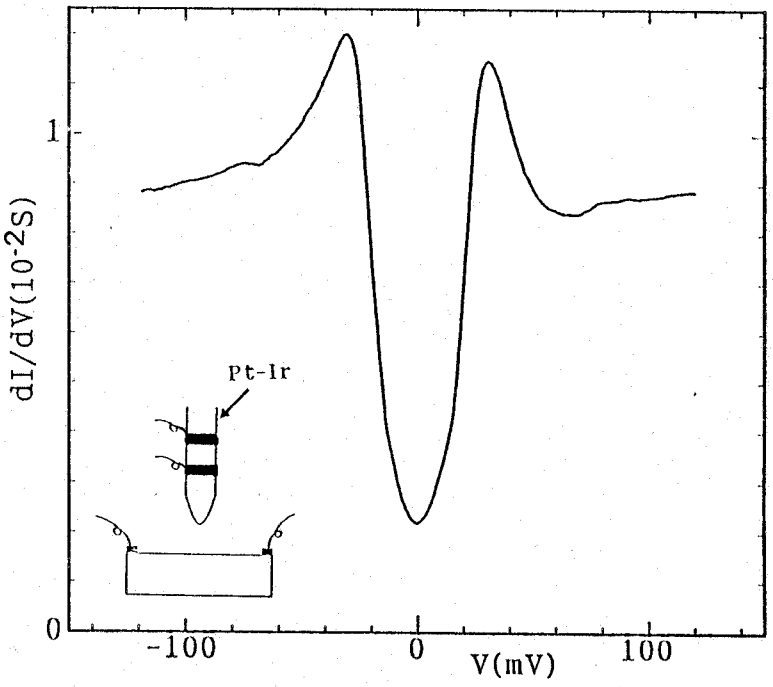


図６－１７　Pt-Ir/Bi2212点接触型接合のﾄﾝﾈﾙｽﾍﾟｸﾄﾙ特性。

は約２６％と膜積層型の場合に観察された値と同程度の値を示している。次にギャップの大きさであるが、２Δ_{p-p}＝６１ｍｅＶ、また２Δ_{1}～４５ｍｅＶが見積られ、膜積層型接合の場合と比べて本質的に同程度であるが、共に５ｍｅＶ程度大きな値を取っている事がわかる。この僅かな違いは膜積層型のような広い領域にわたる接合部を持つ場合に比べて、接合抵抗を大きくするため接合面積をかなり小さくしているため、ＳＴＭ型で見られるようなトンネルに関与する粒子のｋ空間内での不確定性原理による広がり、あるいは場合によっては試料表面接合部に湾曲歪などが生じている可能性があり、そのため結晶ｃ軸に対して垂直な面内方向のより大きな超伝導ギャップ成分の情報を取り込んでいる可能性が考えられる。

次にＭ（ＩＳ）型接合での代表例として図６－１８に、人工バリア膜を使用したＡｕ／（ＳｉＯx／Ｂｉ２２１２）点接触接合において観測されたトンネルスペクトル特性を示す。かなり明瞭な超伝導ギャップ構造が得られている。またσ_0／σ_pの値を見積ると約１６％となっており、上記Ｐｔ－Ｉｒの場合と比較してバリア膜が有効に働いていることを示している。ここで非常に興味深い点として第４章で示したＰｂの超伝導ギャップ周辺に見られたような左右対称で明瞭な微細構造が見られている。この点に関しては６－６節において述べるフォノンスペクトルの反映と考えられる。このギャップの大きさとしては２Δ_{p-p}＝５７ｍｅＶ及び２Δ_{1}～４３ｍｅＶが見積られる。

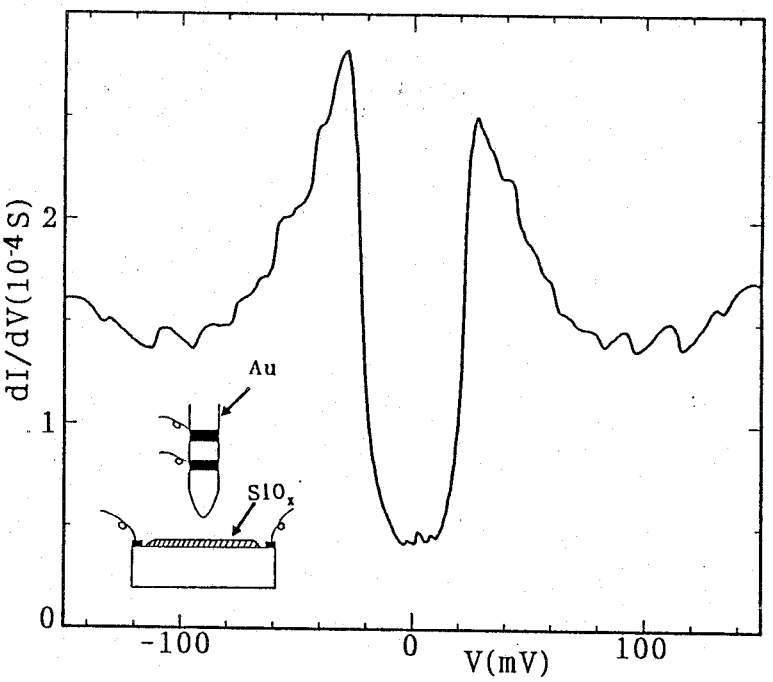


図６－１８　Au/(SiOx/Bi2212)点接触型接合のﾄﾝﾈﾙｽﾍﾟｸﾄﾙ特性。

さらに図６－１９には劈開面間のＳ$_1$Ｓ$_2$接合で観測されたトンネルスペクトルの代表的特性を示す。接合構成は図中挿入図に従っている。観測されたこのスペクトルはΔ_1－Δ_2に起因するギャップ内カスプ構造を示しておらず、結晶ｃ軸方向固有のΔ(//c-axis)の情報を持った面間の接合が形成されているものと考えられる。また、超伝導体間の接合で一般に見られる特徴を反映して、０バイアス点に関してかなり左右対称なスペクトル構造で、かつ明瞭な超伝導ギャップ構造が見られている。さらにこれら接合においては、弱いジョセフソン的接合を反映した０バイアス点でのコンダクタンスピークが一般によ

く観察された。

この場合観測されるギャップの大きさは４△(//c-axis)に対応していると考えられ、４Δ_{p-p}＝１２０ｍｅＶ、４Δ_1 ～８０ｍｅＶが見積られる。この値は、上記の対抗電極を常伝導金属とした場合の２△の結果とほぼ正確に一致していることがわかる。

これらをまとめると、膜積層型及び劈開面上での点接触型接合において観測された超伝導ギャップの値は本質的に結晶ｃ軸方向のギャップの大きさを反映しているものと考えられる。

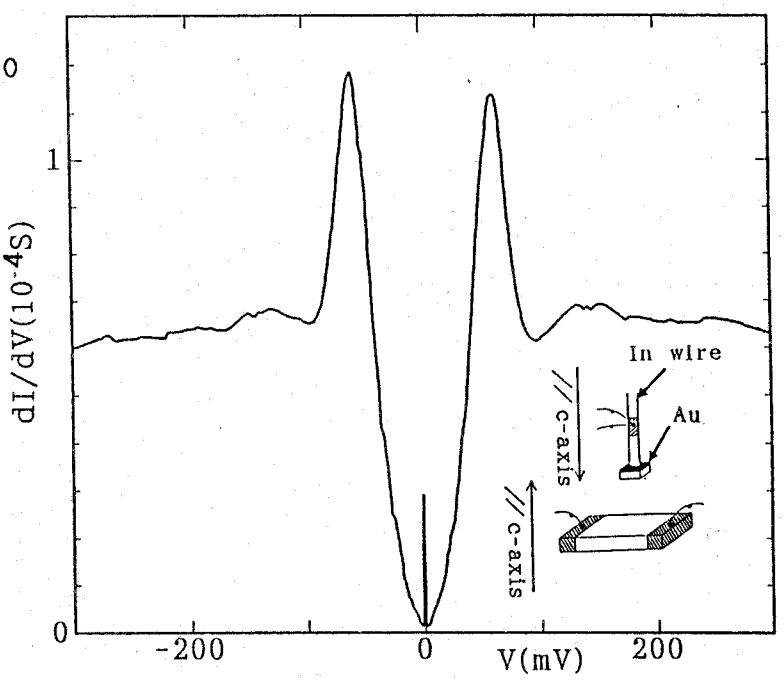


図６－１９　結晶劈開面間のS_1S_2接合で観測されたﾄﾝﾈﾙｽﾍﾟｸﾄﾙ特性。

この結晶ｃ軸方向には完全な２次元バンド計算の結果としては、有限の超伝導ギャップが存在しえないという説もあるが、ここで見たように種々の接合形態（素子の違い、有効トンネル接合面積の違い等）でかなり再現性のあるギャップ値が得られており、何等かの３次元性の存在を示唆している。それは本質的であり、少なくともトンネル粒子のscattering等による効果とは異なった結果を与えている。

この劈開面上での一連のスペクトル観察の結果として、２Δ_{p-p}(//c-axis)＝５５±５ｍｅＶ、また２Δ_1(//c-axis)＝４２±２ｍｅＶが結論された。　一方、銅系酸化物超伝導体の超伝導を本質的に担っているCuO_2面が顕に現れている結晶層断面（結晶ｃ軸に垂直な面）でのトンネルスペクトル観察を行うことは、ギャップ異方性及び本質的超伝導電子状態の観察という観点から非常に興味深い。

図６－２０には接合作製法（ａ）に従い表面を自然酸化させたＡｌ板を対向電極として試料試料結晶の破断部をこれに接触させた（ＭＩ）Ｓ型（Ａｌ／ＡｌＯx）／Ｂｉ２２１２点接触接合において観測されたトンネルスペクトル特性を示す。明らかに超伝導ギャップ反映のスペクトル構造が現れている。これらから見積られるギャップの大きさはかなり変化に富み最大で２Δ_{p-p}～９０ｍｅＶのものも観測された。しかしながらここで観測されたギャップ構造は超伝導特有のギャップ端ピーク構造の反映もない不明瞭な構造を与えていることがわかる。

ＳＩＳ接合では図６－１９に示すように、このギャップ端発散部状態密度の積としてトンネルスペクトル上に反映されるため、より明瞭な超伝導ギャップ構造の反映が期待される。この点を利用して、各結晶層断面間でのS_1S_2点接触型接合によるスペクトル観察を行った。観測されたスペクトルのいくつかを図６－２１に示す。この場合、ｃ軸に垂直なCuO_2面内のギャップ異方性、あるいは結晶をなす各層間でのギャップの違いを反映して、$V=\pm|\Delta_1-\Delta_2|/e$に相当するバイアス点でカスプ構造が確認されている。実際のスペクトル上のピーク点バイアス位置に$(\Delta_1-\Delta_2)/e$、$(\Delta_1+\Delta_2)/e$を対応させてこれらギャップの大きさを各測定スペクトルから見積ると、

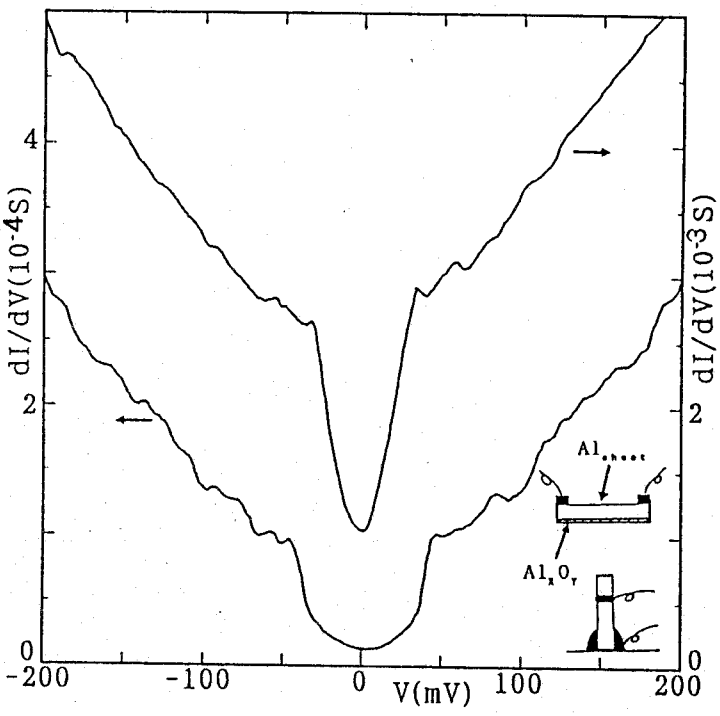


図６－２０　(Al/AlxOy)/Bi2212点接触接合のﾄﾝﾈﾙｽﾍﾟｸﾄﾙ特性。

$$25\,\mathrm{meV} \lesssim 2\Delta_{p\text{-}p}(\perp c\text{-axis}) \lesssim 100\,\mathrm{meV} \qquad (6-1)$$

$$\frac{\mathrm{Max}\ \{\Delta_{p\text{-}p}(\perp c\text{-axis})\}}{\mathrm{Min}\ \{\Delta_{p\text{-}p}(\perp c\text{-axis})\}} \sim 4 \qquad (6-2)$$

の結果が得られた。

これに対し結晶ｃ軸方向のギャップの大きさを$2\Delta_{p\text{-}p}(c\text{-axis}) \sim 55\,\mathrm{meV}$と仮定し、各結晶面間でのギャップ異方性を見積ると、

$$0.45 \lesssim \frac{\Delta_{p\text{-}p}(\perp c\text{-axis})}{\Delta_{p\text{-}p}(//c\text{-axis})} \lesssim 1.8 \qquad (6-3)$$

となる。

このように各種点接触型トンネルスペクトル観察により各結晶軸方向、特にCuO_2面内での超伝導ギャップ異方性（あるいは各層毎の超伝導オーダーパラメータの違い）を反映し

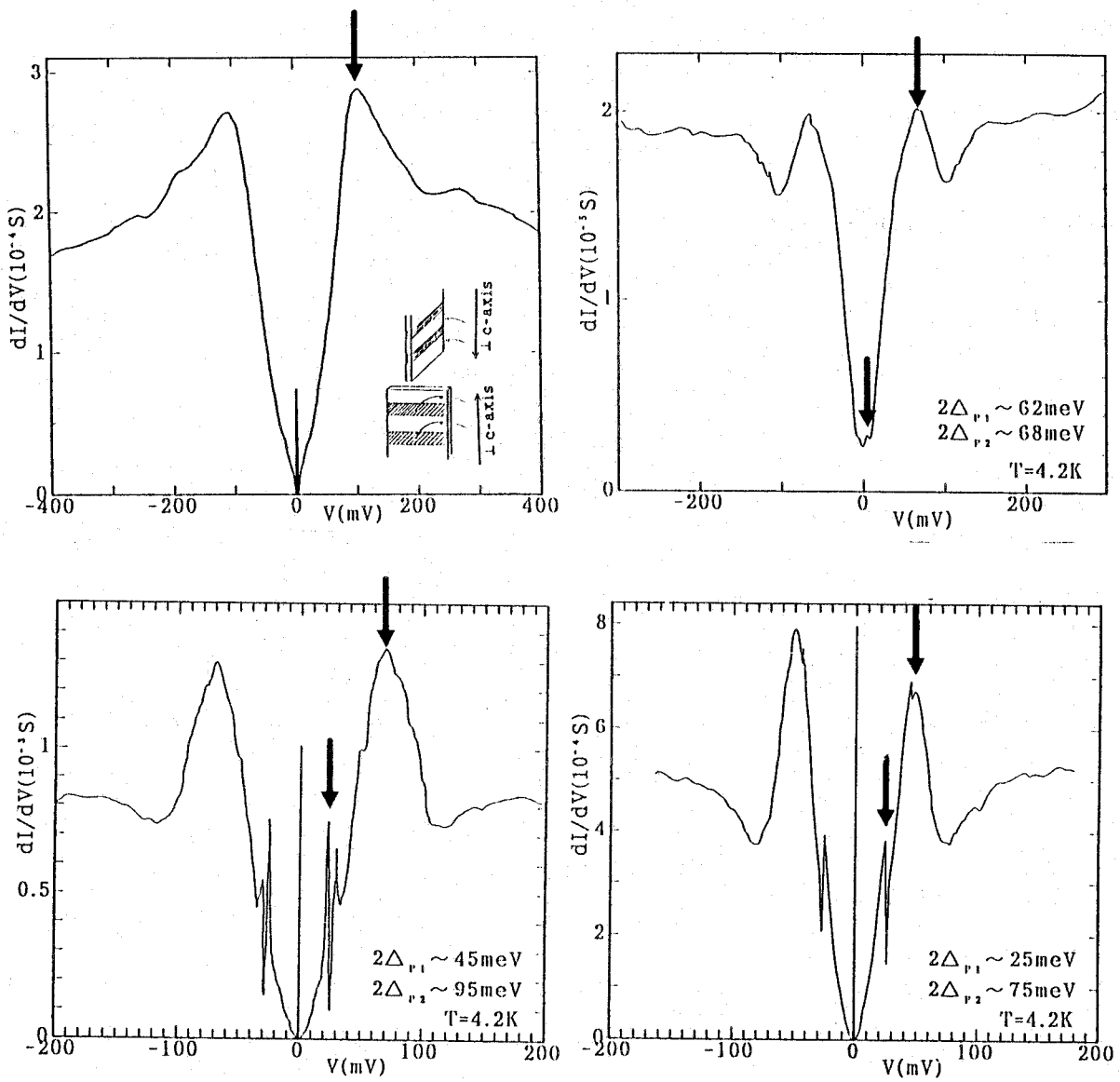


図６－２１　結晶層断面間のS_1S_2接合で観測された代表的なﾄﾝﾈﾙｽﾍﾟｸﾄﾙ特性。
図中矢印は各$\Delta_1-\Delta_2$、$\Delta_1+\Delta_2$に対応。

た情報が得られた。この層断面で観察されたいくつかの超伝導ギャップの起源については、この系を構成しているＢｉＯ、ＳｒＯ、CuO_2及びＣａ各層間での超伝導ギャップの違いか、それとも本質的超伝導を担っているとされるCuO_2面内でのギャップ異方性かという二つの異なる解釈ができるが、これら点接触接合がマクロ領域にわたる接合でありミクロの接合部の状態は不明であることを考えると両者を区別することはできない。この点については次節低温ＳＴＭ／ＳＴＳを用いたミクロ領域での観察に基づいてさらに詳しい結果を述べる。

６－５　ＳＴＭ分光

６－５－１　室温におけるＳＴＭ像観察

第４章で構成したＳＴＭ／ＳＴＳシステムによる、Ｂｉ２２１２単結晶試料劈開面における低温での原子配列像観察及びスペクトル観察を行うための予備実験として、先ず室温におけるＳＴＭ像観察を試みた。この室温においてはこれまでにも数多くＳＴＭを用いた原子像観察の成功例は報告されているが[13,14]、グラファイト等の表面原子像観察に比べるとはるかに困難であり、経験的にはフィードバック時定数の選定、フィードバック量の加減、プローブ先端の形状及び試料劈開面の質等、実に様々な要因に対して最も適切な環境条件が揃った時にのみ原子像が観察されるように思われる。ここでは少なくともこの試料の質の影響を軽減するため、室温観察の結果、原子像観察に成功した試料について繰り返し劈開することにより観察実験を行った。

ここで用いた試料はかなり劈開性が良く、サイズは約３ｍｍ（横）×３ｍｍ（縦）×１ｍｍ（厚み）程度のものを使用した（この室温観察時点で）。これを専用の銅製試料ホルダー上に銀エポキシ系導電性樹脂で固定し使用した。

この室温観察に用いた試料は、室温大気中にて粘着性テープを用いて劈開したものを直ちにＳＴＭ予備排気室に導入し、10^{-6}Ｔｏｒｒ程度の真空度が達成されて後ゲートバルブを通してＳＴＭ観察用試料室に導入した。

また、対向電極プローブは第４章で述べた方法に従い準備された。プローブホルダーへの固定はプローブ自体の機械的固有振動数を高く維持するため[15]、通常プローブホルダー先端からプローブtip先端までの距離を１．５ｍｍ程度と極力短くして用いた。

図６－２２に２２５ｎｍ×２２５ｎｍとＳＴＭ観察ではかなり広範な領域にわたる表面像観察結果の代表例を示す。高さにして約４．５ｎｍ程度のステップ構造が観察されている。このようなステップ構造は室温での広範囲観察によって時々観測されるが、通常観察されるの段差はＢｉ２２１２結晶ｃ軸方向の単位胞長さの半分であるｃ／２～１．５ｎｍ（ＢｉＯ

－ＳｒＯ－ＣｕＯ$_2$－Ｃａ－ＣｕＯ$_2$－ＳｒＯ－ＢｉＯの長さ）の整数倍に相当していた。これは劈開の際に、この結晶において最も弱いファンデルワールス的な力で結合しているＢｉＯ／ＢｉＯ二重層間での劈開が容易に生じることを考えれば理解できる。

また、図６－２３にこの図６－２２の中央部のＢｉＯ表面と考えられる、平坦なミクロ領域で観測したＳＴＭ像を示す。鮮明な表面原子像対応のＳＴＭ像が観察されており、第３章で述べたＢｉＯ面の過剰酸素による結晶ｂ軸に沿った特徴的な変調周期構造（原子約５コの周期）が観測されている。また、これら像として観測されている原子はＢｉ原子かＯ原子であるが、配列像の規則性からＢｉ原子と考えられる。また、この正方格子状の原子配列から求まる最近接原子間距離は約０．３８ｎｍとＸ線回折から与えられる結果とほぼ一致している。

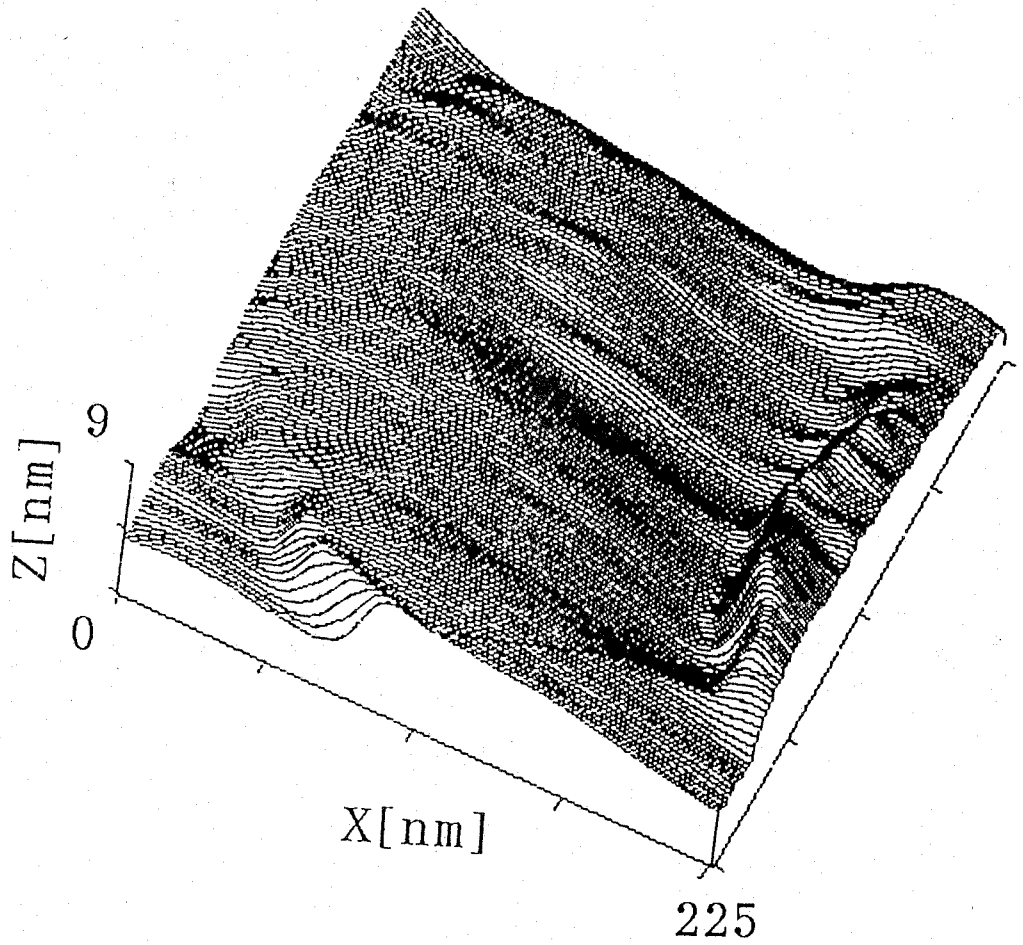


図６－２２　室温での広範囲STMﾗｲﾝｽｷｬﾝ像(225nm×225nm)。
Vtip=-0.2V, I=180pAで観察。

図６－２３　室温の劈開表面上で観察されたSTM原子像(8nm×8nm)、BiO特有の変調周期構造が見られる。Vtip=-0.10V、I=1.12nAで観察。

６－５－２　低温ＳＴＭ／ＳＴＳ観察及び評価

図６－２３のような鮮明な原子像を極低温で観察した例は、これまであまり多く報告されてはいない[16,17]。

その主な理由としては、冷却するために使用する寒剤（液体窒素及び液体ヘリウム）の蒸発に伴う振動の影響、微動素子アクチュエータとして用いるピエゾ素子の感度、即ち一定電圧当り変化できる長さの、低温領域での低下等が考えられる。ここでは、これらの点にかなり配慮しＳＴＭシステムの改良を積み重ねた結果、ここで紹介するようにＴ＝５Ｋでの原子配列像観察及びそれら観察像上の特定位置でのスペクトル観察に成功したので以下に述べる。

測定には、上記室温で原子像観察に成功した高品質試料を、繰り返し劈開し直すことにより得た清浄劈開試料表面を用いた。

一般にＢｉ２２１２単結晶試料の劈開ではこれまで述べてきたように、その最表面は

ＢｉＯ原子層で覆われており、その表面ＢｉＯ層は極低温で系が超伝導状態にある場合でさえ常伝導半導体的性質を示すことが、長谷川らの同じく低温ＳＴＭ／ＳＴＳを用いた実験結果としてかなり以前に報告されている[16]。しかしながらその試料表面は室温大気中劈開により得られたものであり、この場合大気中でのH_2O吸着等による表面の超伝導特性劣化の可能性も考えられる。Edwardsらは、変質し易い$YBa_2Cu_3O_{7-Y}$バルク単結晶試料の表面劣化を抑制するため、超高真空中かつ２０Ｋ以下の低温という環境下で試料劈開し、その場で観察することにより表面原子像、及びかなり明瞭な超伝導ギャップ構造の観察に成功している[18]。

この表面ＢｉＯ層の本質的電子状態を観察するため、特別に試料固定用ホルダーを改良し図６－２４に示す手順に従ってＳＴＭ／ＳＴＳ試料室内の、超高真空中（10^{-10}Ｔｏｒｒ以下）かつ極低温（１０Ｋ以下）といった条件下で、このＢｉ２２１２試料に対しては初めて試料表面を低温劈開しその場でＳＴＭ／ＳＴＳ観察を行った。　図６－２５に観察した表面原子像を示す。図６－２３と同様ＢｉＯ原子面特有の結晶ｂ軸方向に沿った変調周期構造が見られる。また、この像の中心部において一定のtipバイアス電圧Ｖ＝－０．１５Ｖのもとで、トンネル設定電流を変化させた場合に観測されたＳＴＳトンネルスペクトル特性を図６－２６に示す。この場合設定トンネル電流のＩ＝２００ｐＡ→２．５ｎＡ→８ｎＡへの変化は、tip-試料間の距離が短くなることに対応する。このＩ＝２００ｐＡの場合、tip－試料間の距離は比較的離れており、主として表面ＢｉＯ層の電子状態のみが反映されているものと考えられるが、このように半導体特有のギャップ構造を示し、表面ＢｉＯ層が本質的常伝導体として振舞っている様子がわかる。ここで観測した電子状態は６０ｍｅＶ程度の半導体ギャップ構造を示しているが、このギャップの大きさは酸素のドーピングの程度によってかなり変化し、例えば試料の抵抗－温度曲線が超伝導転移温度以上の温度領域で半導体的振舞いを示すような試料（図６－１Ｃ参照）では、図６－２７に示すように最大で２５０ｍｅＶ程度のものが観測されることもある。

また、設定電流Ｉを大きくするに従い、図６－２６のＩ＝２．５ｎＡ、８ｎＡの場合に見られるようなギャップ端に状態密度の発散部を有した超伝導ギャップ構造が現れてくる様子がわかる。これは、tipが試料表面に近づくにつれ、ＢｉＯ層の下方に存在するCuO_2面からのトンネル確率が増大した結果、このCuO_2超伝導電子状態がスペクトル上に反映されたとして解釈できる。しかしながらここで得られた結果は、この劈開面上から観測される超伝導ギャップスペクトルは少なくともこの常伝導半導体的な表面ＢｉＯ層を介して観測されており、CuO_2面特有の超伝導電子状態の直接観察は、この劈開面上でのトンネル測定では本質的に困難であることを意味している。またこのことは、これまでに述べてきた膜積層及び点接触法等のマクロ接合領域を有したトンネルスペクトル観察で見られた超伝導ギャップ構造についても言えることである。

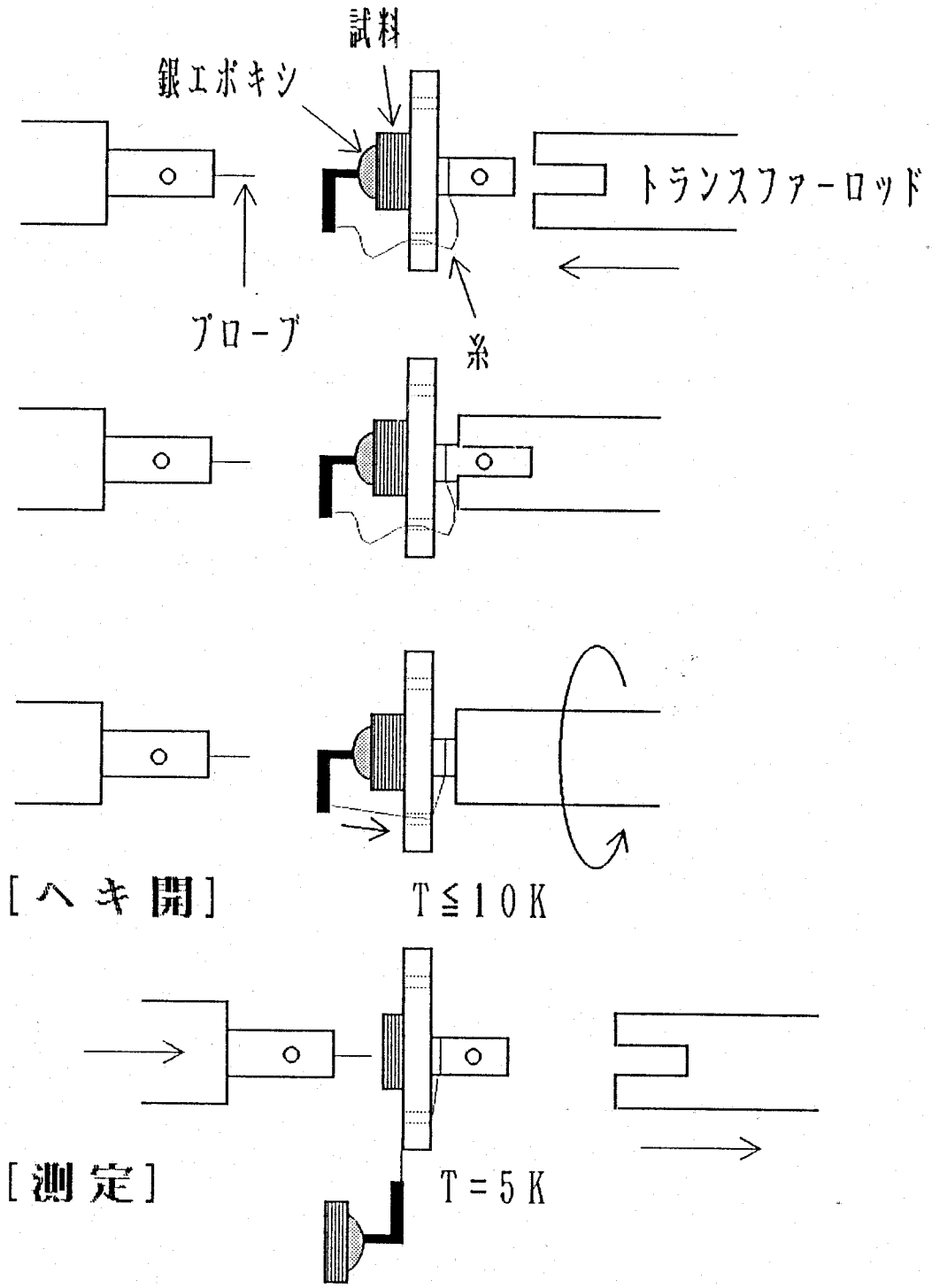


図６－２４　極低温・超高真空中でのBi2212清浄劈開試料表面を作製するための装置とﾌﾟﾛｾｽ。

図６－２５　図6-24のﾌﾟﾛｾｽにより得られた極清浄試料表面で観測された低温STM原子像(5.6nm×5.6nm)。BiO表面対応の変調周期構造が見られる。
Vtip=-0.10V、I=1.0nA及びT=5Kで観察。

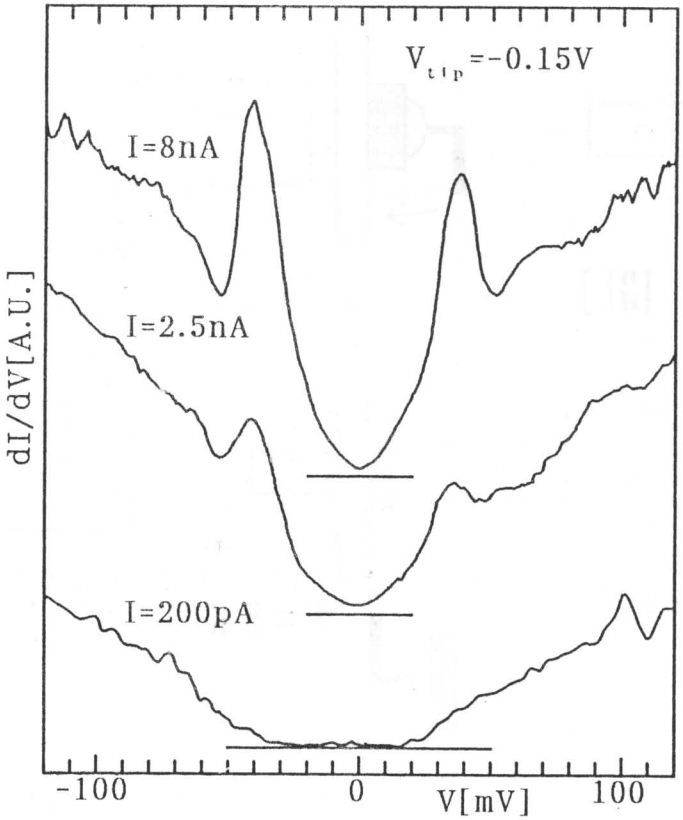


図６－２６　図6-25のBiO表面上で観測されるﾄﾝﾈﾙｽﾍﾟｸﾄﾙのtip-試料間距離依存性。
距離は、Vtip=-0.15Vに固定し設定ﾄﾝﾈﾙ電流を変化させ制御した。

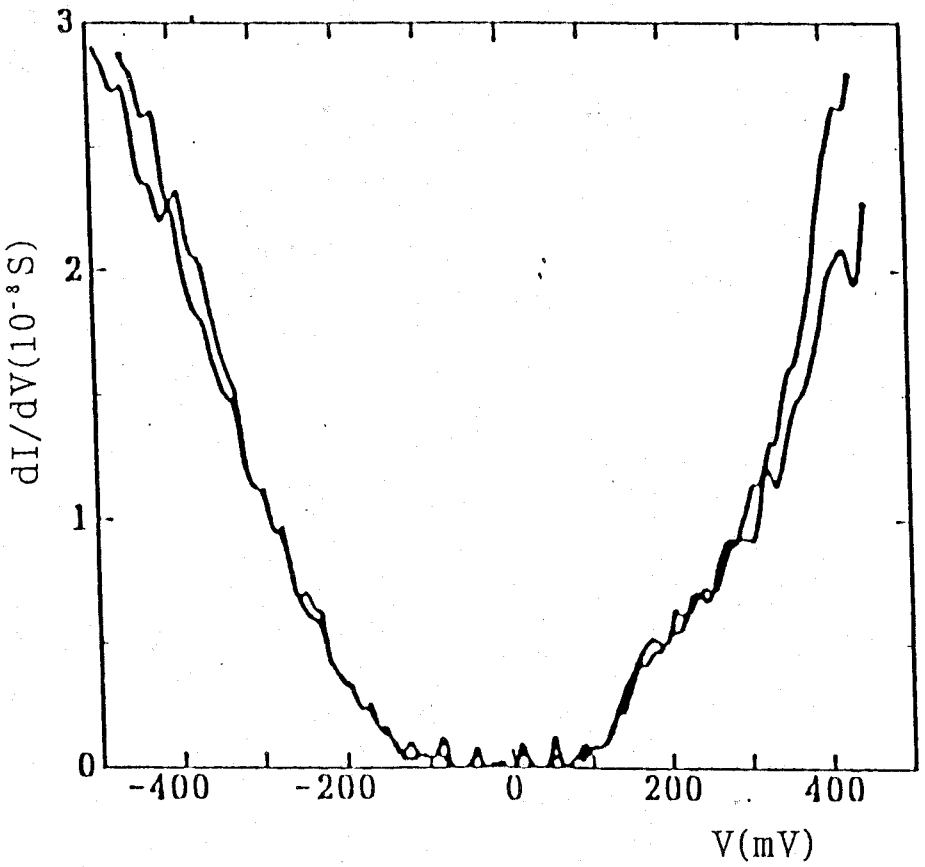


図６－２７　図6-1中AのR-T特性を示す試料劈開面上で観察されたSTSｽﾍﾟｸﾄﾙ特性(T=6K)。
試料表面は超高真空中、室温で測定直前に劈開を行った。

この点に関して、著者が行ったＢｉ２２１２劈開面上の特定位置での低温ＳＴＭ／ＳＴＳ観察結果において、非常に興味深い結果が数例得られているので以下に述べる。

図６－２８（ａ）に、Ｔ＝５Ｋで試料劈開表面上の比較的広範囲で観測されたＳＴＭ像を示す。なおＳＴＭ観察条件はV_{tip}＝－０．１５Ｖ、Ｉ＝９０ｐＡである。また試料は大気中室温劈開後、直ちにＳＴＭシステム中に導入され、予備排気処理後、１０$^{-8}$Ｔｏｒｒの高真空中で冷却されたＳＴＭ試料台に装着して測定を行った。

この図６－２８（ａ）のtopograph像が示すように、この観察された試料ミクロ表面領域は３つの特徴的なテラス構造（上部テラス、中間テラス及び下部テラス）から構成されていることがわかる。このことは図６－２８（ｂ）のラインスキャン像、及び図６－２８（ａ）中のラインＡＪに沿ったラインプロファイル図６－２８（ｃ）によってはっきりと確認される。ここで興味深いことは、この上部テラスと下部テラスの段差が約１．６ｎｍとほぼｃ／２に対応しているのに対し、中間テラスがこれらのほぼ中間に位置していることである。これと同様Ｂｉ２２１２劈開面においてｃ／２よりも小さなステップが存在することは、これまでにDavidovらによる試料劈開表面上での広範囲室温ＳＴＭ観察結果でも報告されている[19]。

これら各テラスについてのより詳細な情報を得るため、ＳＴＭ像が観測されたtip－試料

間距離条件のもとで、観察像中の８×８格子点上でのＳＴＳスペクトル観察を行った。図６－２９にラインＡＪに沿った図６－２８（ｃ）中のＢからＩの各測定点で観測された結果を示す。ここに示すように、下部テラス上のＢ、Ｃ及び上部テラス上のＦからＩの各点でほとんど同じ半導体ギャップ特性を示すスペクトルが観測されており、またこれらは上部及び下部テラス上の他の測定点においても再現性よく観察された。これらに対し中間テラス上でのＤ及びＥではΔ_{p-p}～４０ｍｅＶの超伝導ギャップ構造が明瞭に観測された。ただし、図６－２６で観察されたギャップ構造（例えばＩ＝８ｎＡのスペクトル）とは明らかに異なり、ギャップ内０バイアス点近傍の有限領域にわたって平坦な低コンダクタンス（バックグラウンドの約５％程度）部を有した超伝導ギャップスペクトルが観察されている。また、この超伝導ギャップ構造は図６－３０に示すように、中間テラス上の異なる８点においても再現性良く観測された。

これらＳＴＳによる結果から、同じ電子状態を示す上部及び下部テラスは同じ原子面から構成されているものと考えられる。また中間テラス部がこれらとは本質的に異なる層から形成されていることを明確に示している。

この上・下部テラス上で観測された半導体的なスペクトル特性は、同一試料の低温劈開表面のＢｉＯ面上で観測されたスペクトル図６－２６のＩ＝２００ｐＡの場合と同様の特性を有しており、これら両テラス領域がＢｉＯ面に対応しているものと思われる。この点を明らかにするため、図６－２８（ａ）の上部テラス上でのより詳細な原子像観察を行った。図６－３１に観測されたＳＴＭ像を示す。図６－２９及び図６－２５と同様ＢｉＯ固有の変調周期構造が観測されており、これら上・下部両テラス領域が確かにＢｉＯ原子面に対応していることがわかる。また図６－３２に図６－２６と同様tip－試料間の距離を変化させた場合のスペクトル特性を示すが、全く同様のスペクトル変化が観察されており、この大気中室温劈開後直ちに真空中へ移送する過程で少なくともＢｉＯ試料表面が殆ど劣化をしていない様子がわかる。

それではこのＢｉＯ面とは異なる中間テラス面は何かという疑問が当然生じる。この点を明らかにするためこの領域についても原子像観察を試みたが、結果としてこの領域における原子像観察には成功しなかった。図６－３３（ａ）にその際の結果として、この中間テラスと上部テラスの両テラス領域を含んだミクロ領域でのＳＴＭ像を示す。原子像観察を目的として、フィードバック回路の時定数をかなり小さくしているため、このようなステップ構造を含んだ領域での観察はかなり像自体が不鮮明なものとなっている。図６－３３（ａ）のＱＲに沿ったラインプロファイル図６－３３（ｂ）が示すように、この上部テラス領域でははっきりとＢｉ原子の配列に対応したレスポンスが見られるのに対し、中間テラス領域上では原子対応のレスポンスが全く得られていないことがわかる。あるいはこのレスポンスは中間テラスのより金属的な電子状態を反映しているものとも考えられる。

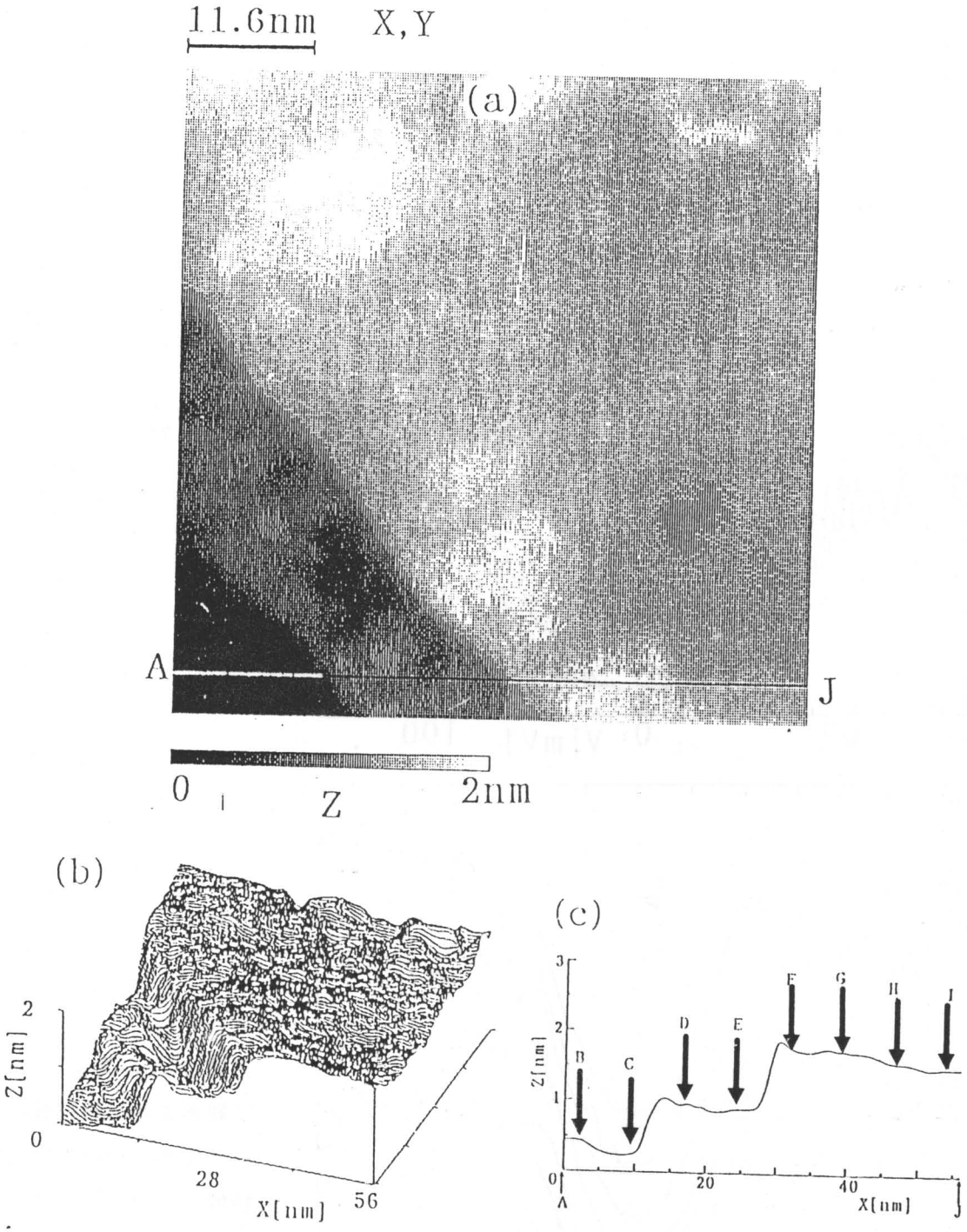


図６－２８　室温大気中劈開された試料表面上で観察された特徴的な3つのﾃﾗｽ構造を示す低温STM像(54nm×54nm)。

(a)ﾄﾎﾟｸﾞﾗﾌ像、(b)ﾗｲﾝｽｷｬﾝ像、(c)(a)中ﾗｲﾝAJに沿ったﾗｲﾝﾌﾟﾛﾌｧｲﾙ

測定条件:Vtip=-0.15V、I=90pA

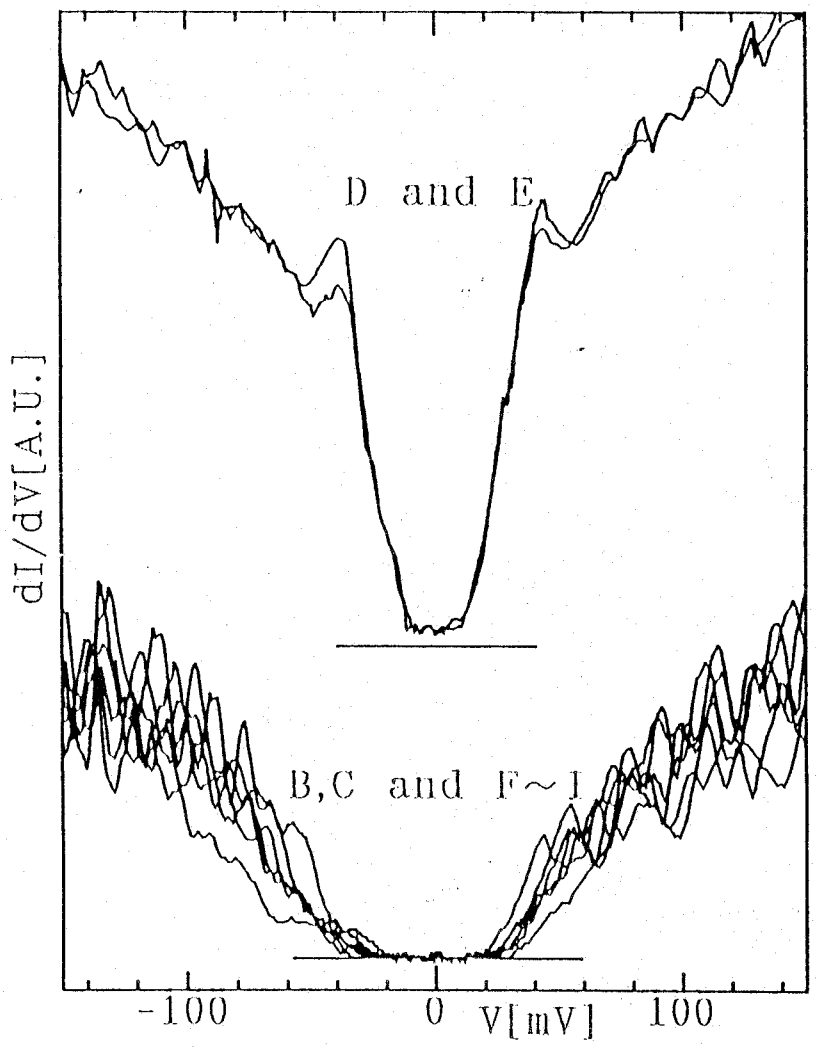


図６－２９

図6-28(c)中のﾗｲﾝAJに沿ってのSTSｽﾍﾟｸﾄﾙ特性。ｽﾍﾟｸﾄﾙD, Eの下の挿入ﾗｲﾝは0ｺﾝﾀﾞｸﾀﾝｽﾚﾍﾞﾙに対応。

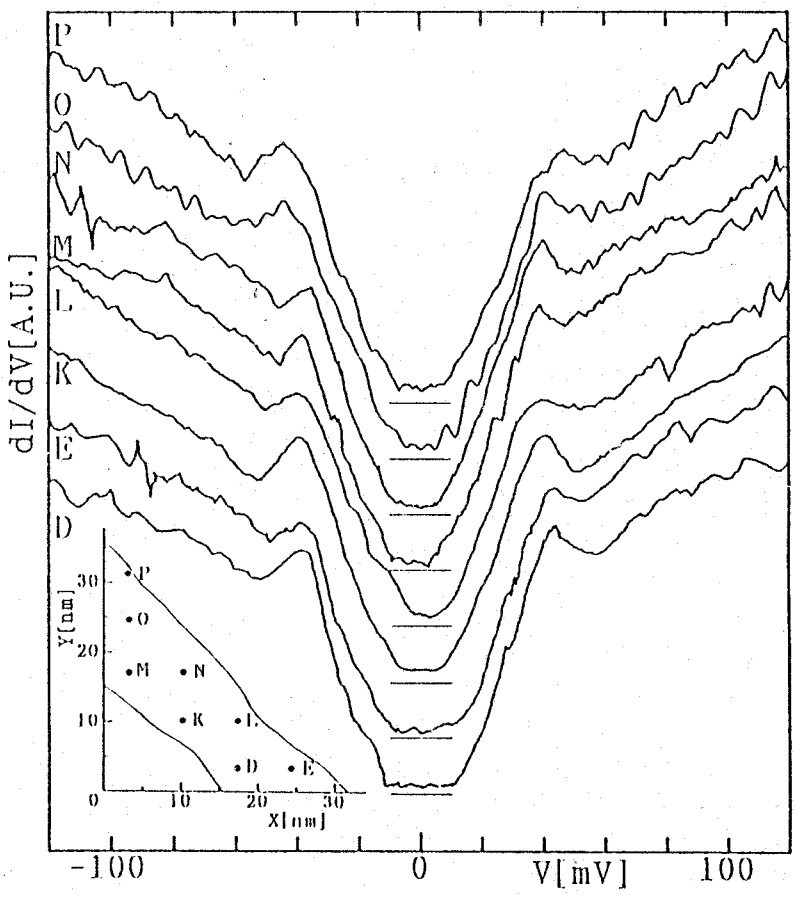


図６－３０

中間ﾃﾗｽ上の異なる8点で観測された超伝導ｷﾞｬｯﾌﾟ反映のﾄﾝﾈﾙｽﾍﾟｸﾄﾙ特性。

挿入図は図6-28(a)の概略図と各測定点を示す。また各挿入ﾗｲﾝは、各ｽﾍﾟｸﾄﾙの0ｺﾝﾀﾞｸﾀﾝｽﾚﾍﾞﾙに対応している。

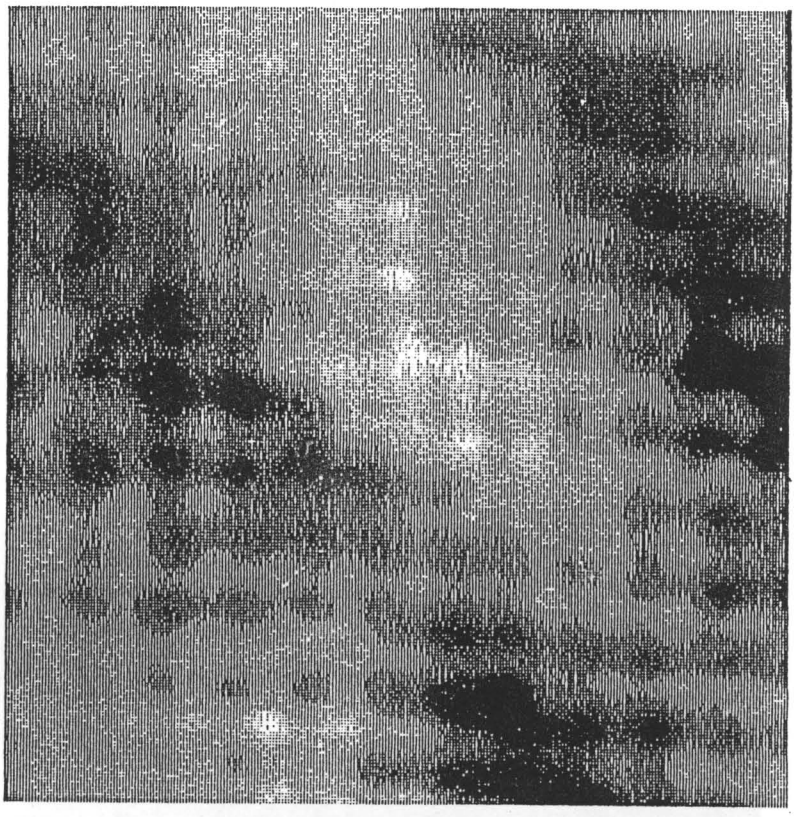


図６－３１　図6-28(a)の中央部で観察された低温STM原子像(4nm×4nm)。BiO原子表面対応の変調周期構造が見られる(測定条件:Vtip=-0.1V、I=1.2nA)。

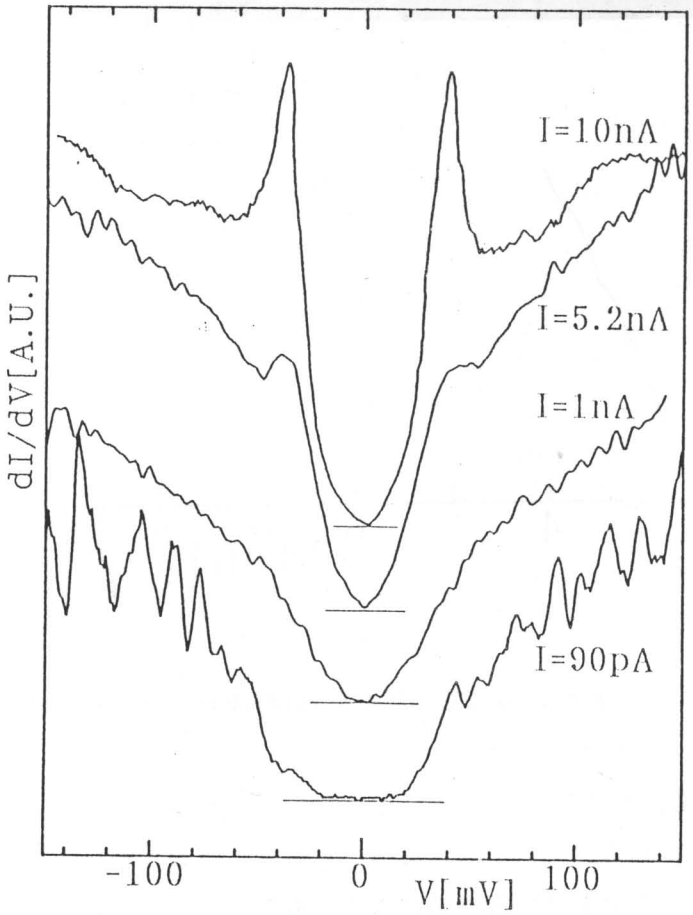


図６－３２
図6-31のSTM像の中央で観測されたﾄﾝﾈﾙｽﾍﾟｸﾄﾙの距離依存性。
極清浄試料表面で観察された結果である図6-26と同様の特性を示している。
tip-試料間距離変化はVtip=-0.15Vのもとでの電流変化による。

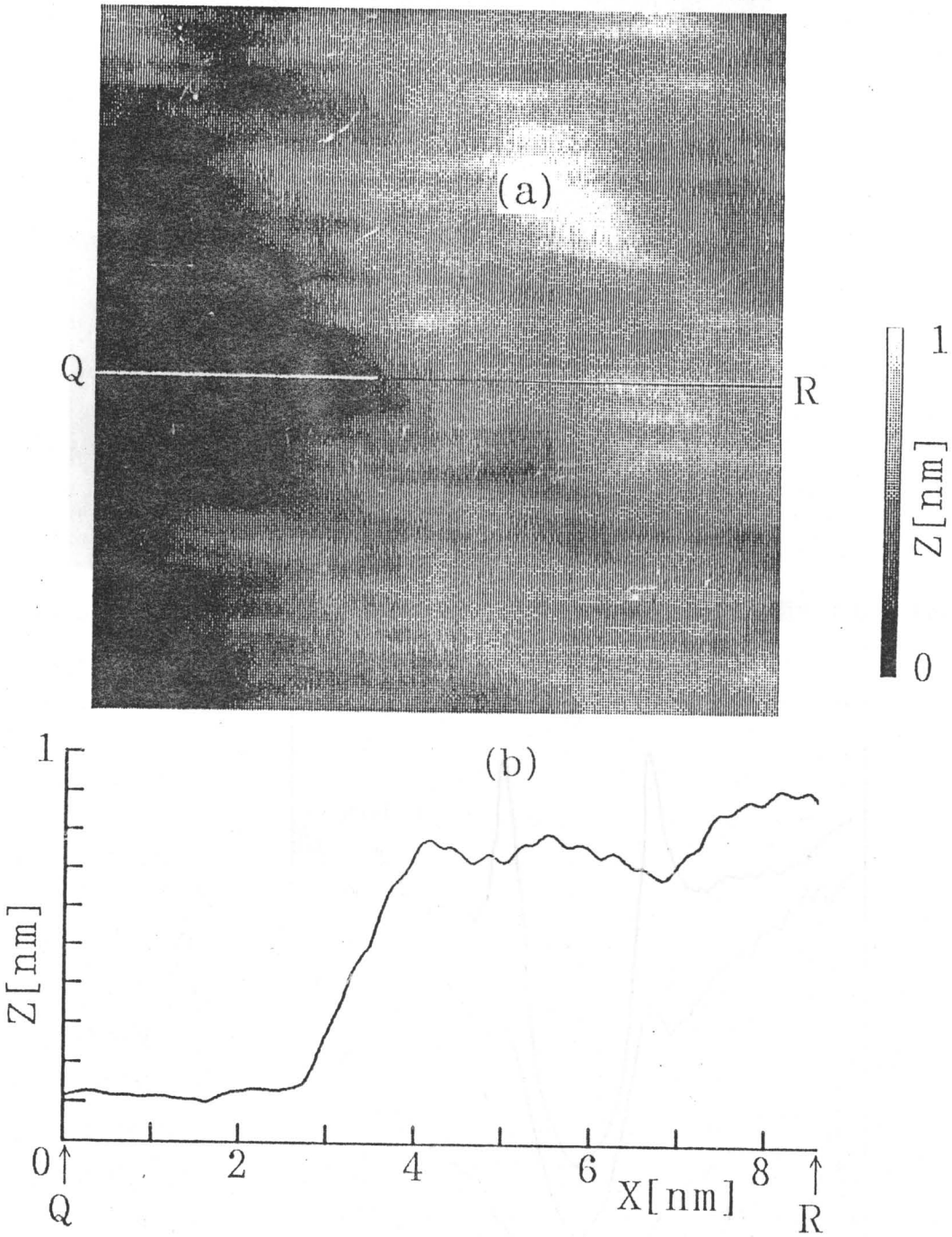


図６－３３　中間ﾃﾗｽと上部ﾃﾗｽを含む領域での低温STM観察像(8.6nm×8.6nm)。
測定条件:Vtip=-0.1V, I=1nA。
(a)ﾄﾎﾟｸﾞﾗﾌ像。(b)図(a)中ﾗｲﾝQRに沿ったﾗｲﾝﾌﾟﾛﾌｧｲﾙ。
上部ﾃﾗｽ上ではBi原子対応の周期構造が見られている。また大きな波状起伏はBiO面の変調周期構造によるとみられる。

ＳＴＭ像から得られる高さについての情報は、一般に同一原子面から構成されている場合には、実空間での高さ情報をある程度正確に反映したものとなるが、このように異なる電子状態をもった２つの領域の高さについては一概に比較できないことが第２章の結果からもわかる。このため、この試料劈開の際に偶然現れたと考えられる中間テラスを厳密に特定することはできないが、一つの可能性としては、このように原子像が得られないこと、またtip－試料間の距離が比較的離れている状態でさえ超伝導ギャップ構造が観測されていることから、CuO_2ならびにＣａが露出したより金属的な面であることが考えられる。実際、より強固である３次元イオン結合的なＢｉＯ／ＳｒＯ／CuO_2間の結合を断ち切るのに比べ、ＢｉＯ／ＳｒＯ／CuO_2／Ｃａ／CuO_2／ＳｒＯ／ＢｉＯにおける面対称中心のＣａ面サイトでの劈開が生じる可能性の方がまだ高いと思われる。

これと同様、超伝導ギャップ内の０バイアス点近傍に低コンダクタンスな有限ギャップ構造を示すスペクトル観察が長谷川らによって成されているが、彼らの場合も対応する領域での原子像観察には成功していない。

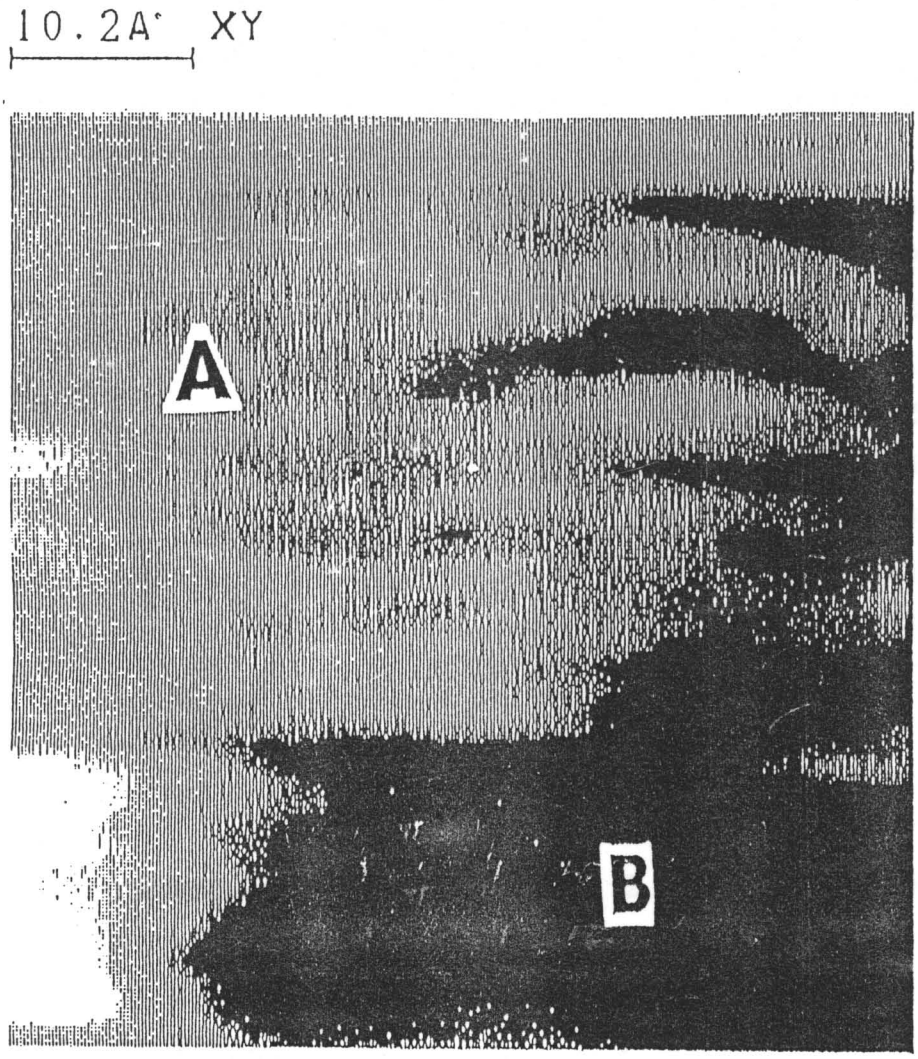


図６－３４　BiO欠損部領域(B領域)を有したSTM像(T=6K)。電流可変ﾓｰﾄﾞ観察。

また、著者の行った実験においても、これと同様の結果がかなり初期の低温ＳＴＭ／ＳＴＳ観察において一度だけ得られている。その結果を図６－３４に示す。これは超高真空中（１０$^{-10}$Ｔｏｒｒ以下）での室温劈開により得た試料劈開面上での可変電流モードにて観測したＳＴＭ像（Ｔ＝６Ｋ）である。像中、黒く表れている試料表面の陥没した領域（Ｂ領域）の存在が確認できる。このＢ領域においてもやはり図６－３５（Ｂ）に示すように図６－３０と同じ特徴を持った超伝導ギャップ構造が再現性よく観測された。

このように、これらＣｕＯ$_2$面本来の超伝導電子状態をより直接的に反映できるＢｉＯ原子面欠損部領域で観察される超伝導ギャップ構造は、このＢｉＯ原子面上から観測される超伝導ギャップ構造とは特徴が明らかに異なっていることがはっきりと確認された。特にＢｉＯ表面上から観察されるギャップ構造特性が半導体であるＢｉＯ電子状態の影響を受けて、ギャップ内０バイアス付近でほぼ電圧Ｖに比例したギャップレスｄ波的特徴を示すのに対し、これら欠損部領域で観察されるより本質的と思われる超伝導ギャップ構造は、０バイアス点近傍に有限幅のギャップ構造を表す低コンダクタンス（５％程度）平坦部領域を有してい

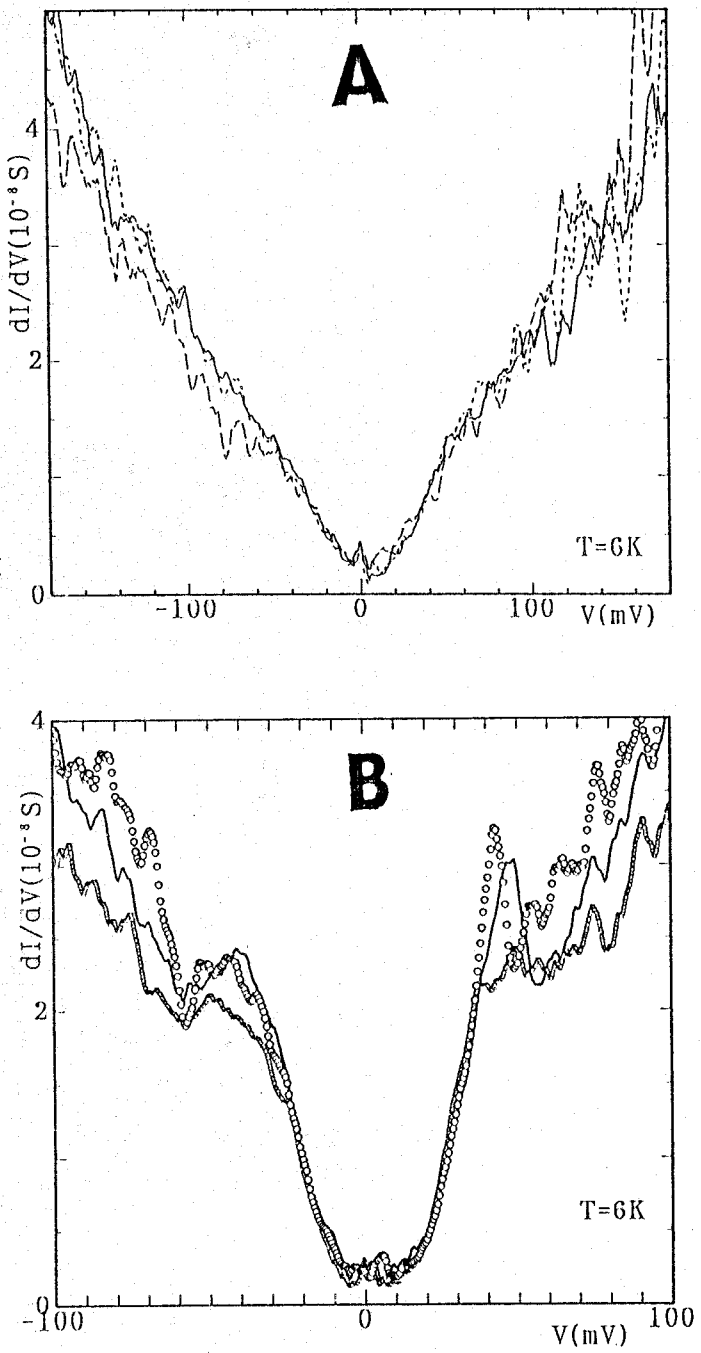


図６－３５　図6-34各A及びB領域で再現性よく観察されたSTSｽﾍﾟｸﾄﾙ特性。
B領域BiO欠損部では0ﾊﾞｲｱｽ近傍に抵ｺﾝﾀﾞｸﾀﾝｽ平坦部領域がやはり観察されている。T=6K。

ることがわかる。

この常伝導半導体状態にある表面ＢｉＯの電子状態が、この層を通して観察される超伝導ギャップ構造を、見かけ上ギャップレス的なものとしてしまう機構として次のような可能性が考えられる。

①CuO_2面へのホール供給のために必要なＢｉＯ面への過剰酸素導入に伴うＢｉＯ半導体ギャップ内の不純物準位の存在

この系を超伝導にするために必要なＢｉＯ面への酸素の過剰ドーピングは、このＢｉＯ半導体ギャップ中に多くの不純物準位をもたらすものと思われる。このようなバンドギャップを介して粒子がトンネルする場合、第２章で述べた非弾性トンネル過程が生じる可能性がある。この場合、たとえバイアス電圧Ｖによるトンネル電子のエネルギーレベルｅＶが超伝導ギャップ内に相当する場合でも、それが透過するＢｉＯの半導体ギャップ内不純物レベルに合致すれば非弾性的な過程としてトンネル電流が生じてしまい、見かけ上の超伝導ギャップ内状態密度をもたらしてしまう。

②tip－ＢｉＯ表面の接触による試料接合界面でのバンド湾曲の影響

このＢｉＯ表面上からトンネル測定する場合、CuO_2超伝導電子状態に由来した超伝導ギャップの反映がスペクトル上に見られる場合、プローブtip先端はＢｉＯ表面とかなり接近あるいは接触状態にあるものと考えられる。この場合図６－１８に示したように、この縮退した半導体である試料表面にはバンド端湾曲が生じてしまう可能性がある。このバイアス依存性を持ったショットキーバリアを介したトンネル接合では、さらにＰｂＴｅ中に析出したＰｂの超伝導ギャップ構造（第５章図５－５）でも同様のことが見られたが、本来ｋ空間内でほぼ等方的に有限ギャップの開いたこのＰｂのギャップ構造さえ、見かけ上ギャップレス的なものになってしまうことがある。それは図６－１８のようにバリアの厚みや高さの実効値に分布があるため、結果として超伝導ギャップ端などのスペクトル構造に平均化のぼやけが生じるためである。

また、これらギャップの値が、ｃ軸方向に沿った測定であるにも関わらず、かなり大きめのギャップ構造を示していることがいづれのスペクトルにおいても認められる。ギャップ端ピーク位置から求まるギャップの大きさはいづれも$2\Delta_{p\text{-}p}$＝（８０～８２）ｍｅＶとなっており、点接触法の結果を考えると結晶層面内方向のギャップの反映があるものと思われる。これは第２章で述べたように、このＳＴＳによる測定では有効トンネル接合面積が原子サイズ程度に量子化され不確定性原理が働くため、トンネル電子のｋ空間分布に広がりを持ち、

ギャップのｋx、ｋｙ（ＣｕＯ$_2$面内）成分を部分的に拾うことになるためである。

ＣｕＯ$_2$面の超伝導電子状態をより直接的に反映していると考えられる図６－２８の中間テラス上で観察された超伝導ギャップ構造あるいは図６－３５Ｂの超伝導ギャップ構造から、このＣｕＯ$_2$面内のギャップ異方性を、最大値としてギャップ端ピーク位置、また最小値として０バイアス付近の平坦なコンダクタンス領域からそれぞれ簡単に見積ると、

$$2\Delta_{max} = 81 \pm 2\,\mathrm{meV} \qquad (6-4)$$

$$2\Delta_{min} \sim 20\,\mathrm{meV} \qquad (6-5)$$

$$\frac{\Delta_{max}}{\Delta_{min}} \sim 4 \qquad (6-6)$$

となり、点接触法による面内異方性の結果（６－２）とほぼ一致した結果が得られた。

６－６　超伝導電子状態についての考察

現在高温超伝導発現と絡んで最も議論の中心となっている超伝導電子対の対称性について、これらＢｉ２２１２単結晶試料について得られたギャップ構造特性から考察を行ってみる。

本章では、超高真空中極低温における劈開試料表面での低温ＳＴＭ／ＳＴＳ観察結果から、これまで一般に言われてきたように、この系の本質的超伝導特性を決定しているのがＣｕＯ$_2$面であることを確認した。またその二次元的構造に由来してこのＣｕＯ$_2$面内方向においてかなり大きな超伝導ギャップ異方性が存在することも明かにした。

この結果は、明らかに単一ギャップを持った等方的ｓ波対称性でこの超伝導を説明することは不可能であることを示している。この対称性を決める上で議論の対象とすべきものは、ｋ空間内のある領域でギャップがフェルミ面と交点を持ったｄ波ギャップレス超伝導体、ギャップがｋ空間内でかなり異方的ではあるがフェルミ面とは交点を持たない拡張（異方的）ｓ波超伝導体、あるいは物理的実態はわからないがこれらの混合状態である。

これまでに報告されているトンネル分光観察の結果は、第１章でも述べたように各研究者間で統一的見解は得られておらず、この分野においてさえ未だ混沌とした状況が続いている。しかしながら本研究で明らかにしたように、本質的超伝導電子状態を考えるには、少なくともＢｉＯ層の常伝導半導体電子状態の寄与が無視できる状態で観察されたスペクトルに対して行うべきである。その意味で、本研究の各層毎の電子状態の反映をとらえたスペクトル観察は未だ例がなく、この本質的超伝導状態を考える上で非常に有効な結果だと言える。

この超伝導CuO_2面の本質的超伝導電子状態をより直接的に反映した図６－３０及び図６－３５Ｂのスペクトルについて考える。これらは原子分解能を持ったプローブを使った測定結果であるため、トンネルに関与する粒子はｋ空間内のかなりの領域にわたっていると考えられる。このことは、即ちこれらスペクトルが第３章図３－５の全ｋ空間内で積分された超伝導電子状態密度[20]との比較を行うことを可能にしてくれる。

図３－５のｄ波超伝導体の場合、ギャップ内フェルミ面近傍の状態密度はエネルギーに対してほぼ比例関係にあり、少なくともここで観察されたフェルミ面付近の平坦性を説明することはできない。よってこの実験結果から考えれば、純粋なｄ波超伝導体ではあり得ないことになる。よって、異方的ｓ波か、あるいはｓ＋ｉｄ超伝導体である可能性があるが、ここで得られた結果を異方的ｓ波超伝導体と仮定して以下に観察された超伝導ギャップ構造のフィッティング法による評価を行った。

ここでは、単一等方的ギャップの場合のスペクトル解析によく使われるDynesらによる次の状態密度を表す式[21]、

$$N_{Dynes}(eV,\Gamma,\Delta) \propto \mathrm{Re}\left[\frac{|eV-i\Gamma|}{\{(eV-i\Gamma)^2-\Delta^2\}^{1/2}}\right] \qquad (6-7)$$

を用い、ギャップの異方性を最も簡単に考慮した次の式によるフィッティング法を試みた。

$$N(eV,\Gamma,\Delta_{max},\Delta_{min}) \propto \int_{\Delta_{min}}^{\Delta_{max}} a(\Delta k)\, N_{Dynes}(eV,\Gamma,\Delta k)\, d\Delta k \qquad (6-8)$$

なお、ここでは簡単化のため異方的なギャップの値を等方的に取り入れた。即ち重み関数ａ（Δｋ）を一定として計算してみた。この簡単な取扱いを行ったのは、より現実的に考えた場合各ｋ空間内での異方的なギャップの大きさΔkだけでなく、実際にトンネルに寄与する粒子が、それぞれの方向の常伝導状態密度をbaseにしているため、超伝導酸化物試料のバンド構造についての知識が定量的に得られない限り正確な取り扱いができないためこの方法で試みることにした。但しこの場合規格化のための常伝導状態のスペクトルがわからないので、ギャップ付近においてのみ考慮する。

この６－８式を用いてフィッティングした結果を図６－３６に示す。ギャップ壁においてかなりフィットした結果が得られている様子がわかる。このΓの値は本来超伝導準粒子の寿命の逆数として考えられているが、このＢｉ２２１２の場合異種電子状態を持った領域からの寄与を考慮しなければならず、今のところ、ただ単にこれら要因により引き起こされるぼやけの要素としてのみ考えている。

それでは、この対形成に関与する媒介子は一体何かという問題が生じてくるが、一般にはＰｂで観測されるようなトンネルコンダクタンスｄＩ/ｄＶの微細構造は、いくつかのスペ

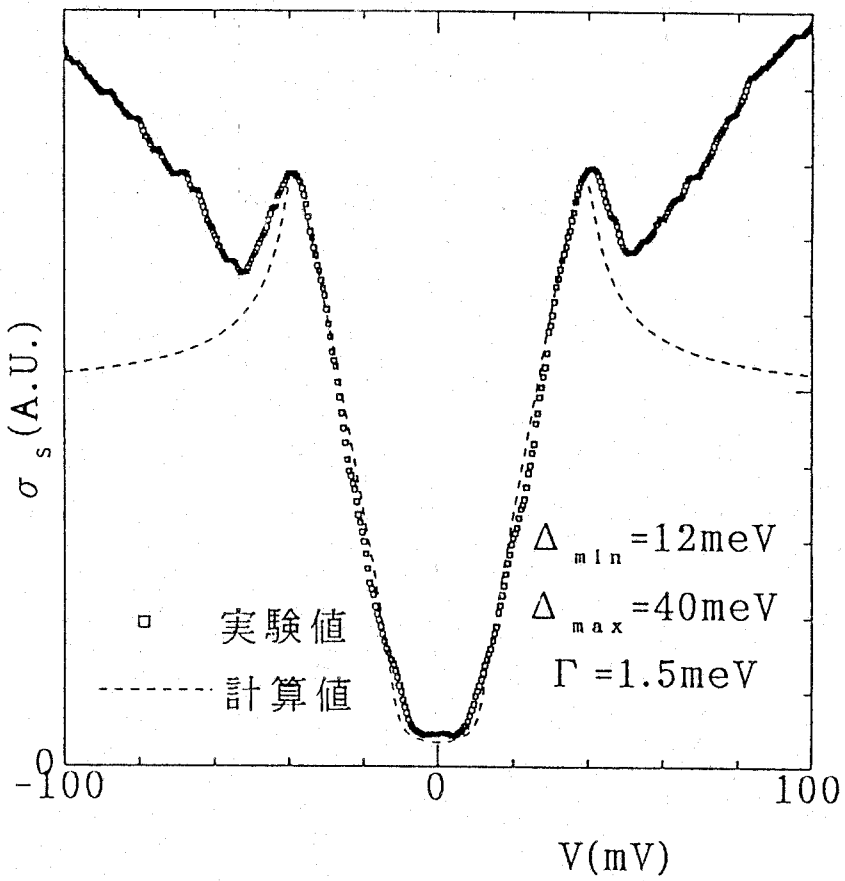


図６－３６　簡単にｷﾞｬﾌﾟ異方性を取り入れた(6-8)式によるﾌｨｯﾃｨﾝｸﾞ結果。

クトル例を除いて数多くは観測されていない。この原因としていくつか考えられるが、主なものの１つとして、このように異方的な超伝導体の場合、一般にある程度異方的なギャップ分布を反映して、広がったスペクトルが観測されることになる。対形成に関与する媒介子スペクトルは超伝導ギャップ端をそのエネルギー原点として現れてくるため、このような状況では重なり効果により実際の微細構造がぼやけてしまうことが十分考えられる。また前節で考察したように、ＢｉＯ半導体ギャップ中の不純物準位を介した非弾性トンネル過程、あるいは接合界面におけるバンド湾曲の影響等も考えられる。

しかしながら、このような微細構造の反映を示すスペクトルが観測される場合があり、その代表的な例として図６－１８が挙げられる。この場合、ｃ軸方向の単一ギャップをかなり正確に反映しており、またギャップ構造自体も０バイアス点近傍にやや平坦領域が見られる。このスペクトルに対し、高バイアス側のスペクトルからバックグラウンドを直線で仮定し式（６－７）でフィットしたスペクトル、その２階微分スペクトル特性、及びRenkerらの中性子非弾性散乱によりＢｉ２２１２で得られている一般化フォノン状態密度スペクトルＰＤＯＳ[22]を図６－３７に示す。先ず、全体のｄＩ/ｄＶ∝Ｎs（ｅＶ）を（６－７）式でフィッ

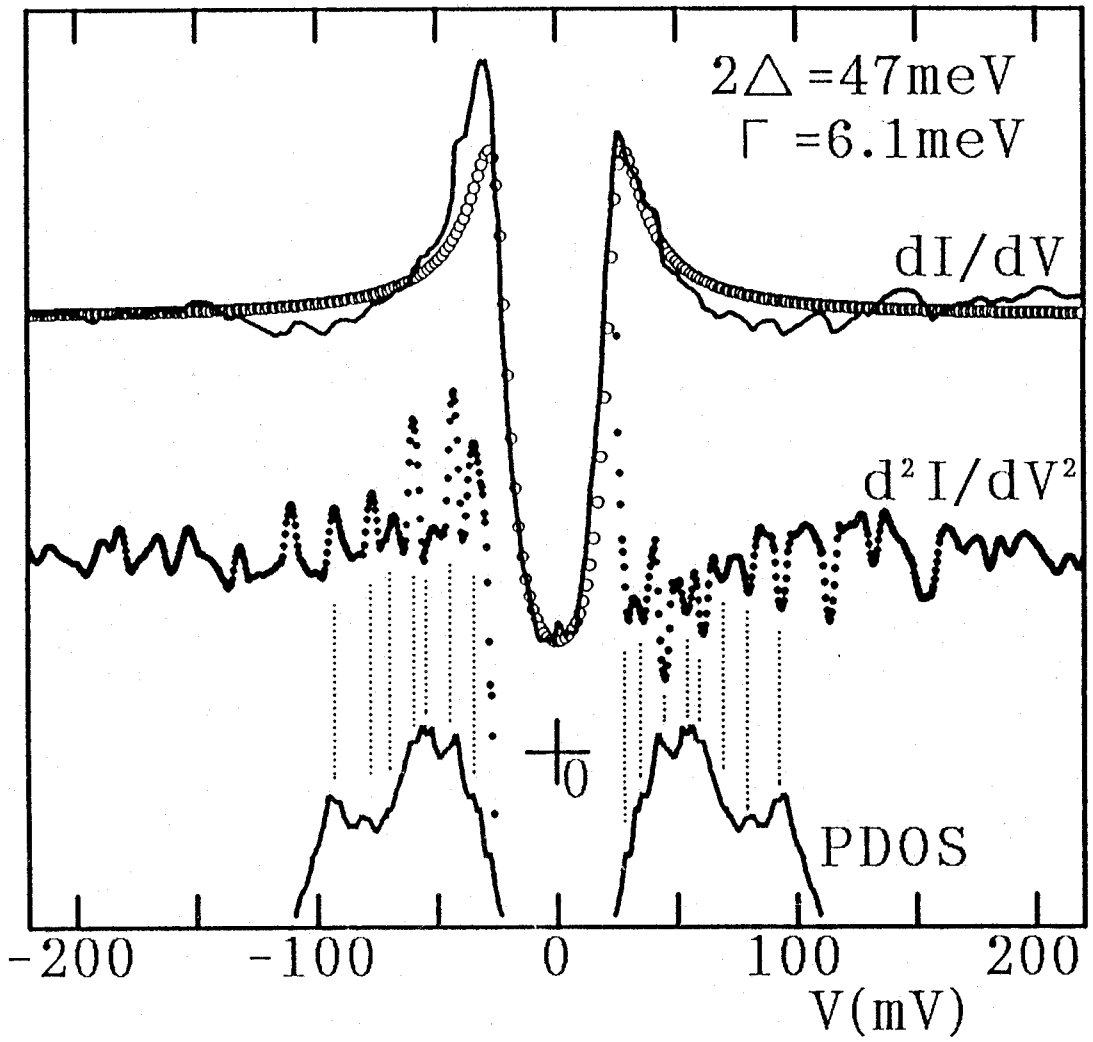


図６－３７　図6-18の微細構造特性とﾌｫﾉﾝｽﾍﾟｸﾄﾙとの対応。
図中計算曲線は式(6-7)による。

トさせた結果であるが、この単一ギャップ表示でかなりよくフィットしている様子がわかる。また、フォノンスペクトルピークとの対応であるが、第２章で述べたように正バイアス側での負ピーク、負バイアス側での正ピークが共に実際のＰＤＯＳフォノンピークとよく対応している様子がわかる。

酸化物超伝導体の対形成媒介子機構としては、ｓ波の場合フォノン、電荷揺らぎ等が考えられており、またｄ波の場合反強磁性スピン揺らぎ等が考えられている[23,24]。この点からすると、この得られたフォノンスペクトルとの対応性は、上述したクーパー対の異方的ｓ波の対称性から考えると最も整合性はよい。

一方、ここに見られるようにシングルフォノン領域のさらに外側の高エネルギー側にも対称的な微細構造がはっきりと認められる。これらピーク構造は例えば図６－２０の下部の

ｄＩ/ｄＶスペクトルをさらに微分した２階微分スペクトル上に現れるピーク位置と比較した場合、図６－３８に示すように比較的良い再現性が得られていることがわかる。これらピークは高調波フォノンを対応させることによっても説明することはできるが、従来型のＢＣＳ超伝導体の場合この様な高調波フォノンは一般に強度的に一桁以上弱く、これをもって説明を試みるのは非常に困難である[25]。むしろ何か別の媒介子スペクトルを反映している可能性もあり非常に興味深い点である。

これまでに観測されたいくつかのこのような微細構造は、各スペクトル間でエネルギー位置などに関しては一応定性的な一致は見られるものの、ピーク強度等の定量的再現性は今のところ充分ではなく、この点に関しては温度依存性を含めてさらに探究が必要である。

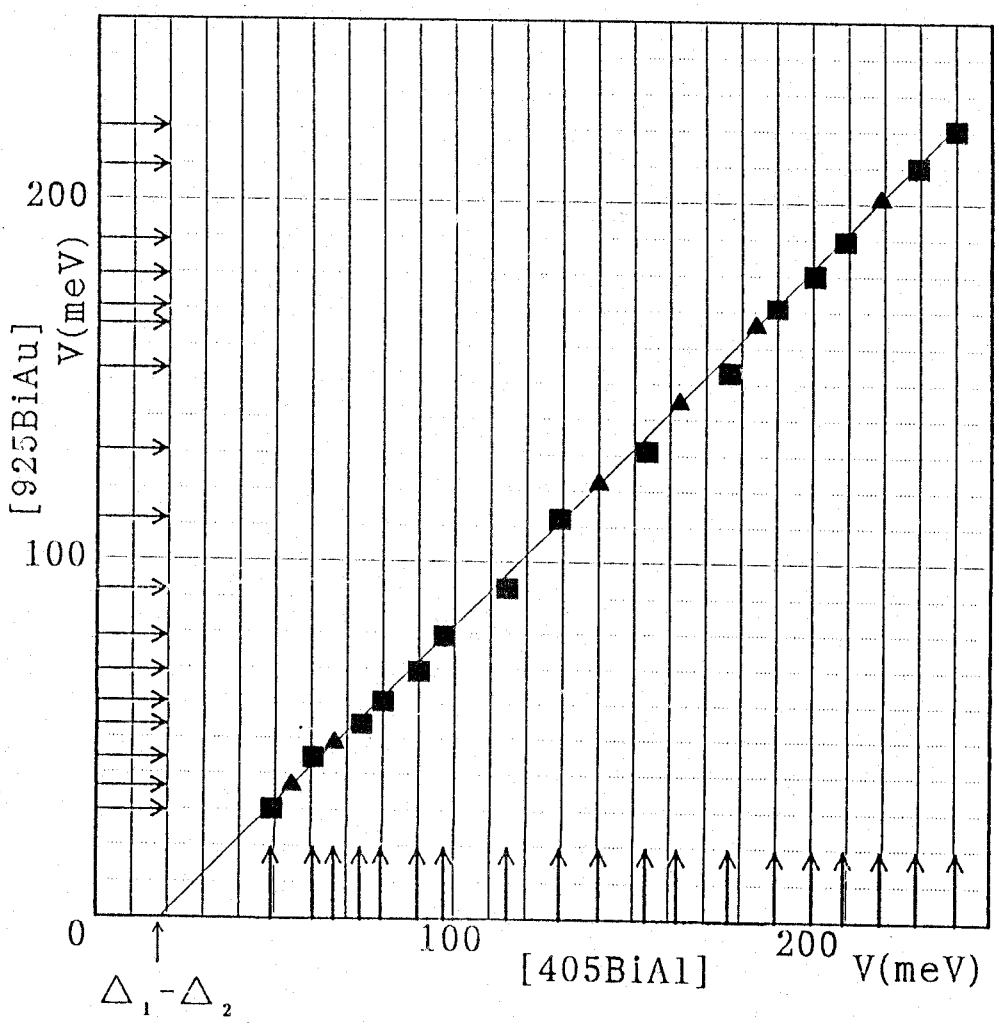


図６－３８　図6-20下部のｽﾍﾟｸﾄﾙで観察されたﾋﾟｰｸ位置(横軸)と図6-37のﾋﾟｰｸ位置(縦軸)との対応関係。

6－7　結言

本章では、$Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$単結晶試料に対し、各種様々なトンネル分光技術を駆使して観測されたスペクトル特性を示し、それらに対する評価を行った。

膜積層型接合を用いた実験では、作製時に酸素イオンビーム照射を行うことで、試料の界面特性を比較的良好に制御したトンネル接合素子の作製を行った。このイオンビーム照射自体はかなり簡単な方法のため、今後これら接合を作製する上でかなり有効と思われる。

点接触法による各種トンネル接合を用いた実験結果からは、ギャップの異方性に関する結果が得られた。さらに、再現性の追求を必要とする結果ではあるが、超伝導電子対形成のための媒介子機構としてフォノンが関与している可能性を示す結果がいくつか得られた。

また最も顕著な成果として、原子分解能を有する低温ＳＴＭ／ＳＴＳ観察から、ミクロな試料表面上での位置が同定できる条件下で本質的超伝導層とされているCuO_2面の超伝導電子状態をより直接的にスペクトルとして観察することに成功した。不確定性原理から、ここで関与するトンネル粒子がｋ空間内でのかなりの広がりに対応したものと仮定すれば、この結果は本質的にｄ波超伝導体では説明できず、かなり異方的なｓ波超伝導体か、物理的な実態はわからないがこれら状態の混在したｓ＋ｉｄ超伝導状態に相当する結果を与えている。

参考文献

1) P. S. A. Kumar, S. Mahamuni, A. S. Nigavekar and S. K. Kulkarni: J. Appl. Phys. 71 (1992) 2783.

2) D. Mandrus, L. Forro, D. Koller and L. Mihaly: Nature 351 (1991) 460.

3) J. Kane. Q. Chen, K. W. Ng and H. J. Tao: Phys. Rev. Lett. 72 (1994) 128.

4) I. Shigaki, K. Kitahama, K. Shibutani, S. Hayashi, R. Ogawa, Y. Kawate, T. kawai, S. Kawai, M. Matsumoto and J. Shirafuji: Jpn. J. appl. Phys. 29 (1979) L2013.

5) R. C. Weast: handbook of Chemistry and Physics" 55th ed. (1974-1975) B. 63.

6) H. B. Michaelson: J. Appl. Phys. 48 (1977) 4729.

7) S. Migita, H. Ota, Z. Mori, K. Sakai and R. Aoki: Advances in Superconductivity VII (in print).

8) S. Fujita, K. Nakao, T. Sugimoto, K. Uehara and Y. Shiohara: Physica C199 (1992) 135.

9) K. Yamano, K. Shimaoka, K. Takahashi, T. Usuki, Y. Yoshisato and S. Nakano: Jpn. J. Appl. Phys. : 31 (1992) 1765.

10) T. Matsumoto, T. kawai, K. Kitahama, S. Kawai, I. Shigaki and Y. kawate: Proc. of 2nd Internat. Sympo. on Phys. and Chem. of Oxide Supercon. (Tokyo. 1991)

11) T. Ekino and J. Akimitsu: Phys. Rev. B40 (1989) 6902.

12) L. Buschmann, M. Boekholt and G. Güntherodt: Physica C203 (1992) 68.

13) Z. Zhang and C. M. Lieber: Phys. Rev. B46 (1992) 5845.

14) S. B. Samanta, P. K. Dutta, V. P. S. Awana, E. Gmelin and A. V. Narlikar: Physica C178 (1991) 171.

15) D. W. Pohl: IBM J. Res. Develop. 30 (1986) 417.

16) T. Hasegawa. M. Nantoh and K. Kitazawa: Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) L276.

17) C. Manabe, M. oda and M. Ido: Proc. of 4th Internat. Conf. on M^2SHTSC (Grenoble, 1994) (in print).

18) H. L. Edwards, J. T. Markert and A. L. de Lozanne: Phys. Rev. Lett. 69 (1992) 2967.

19) D. N. Davydov, A. Quivy, P. Diko, R. Deltour, M. Mehbod and M. Ye: Solid State Commun. 86 (1993) 267.

20) Q. P. Li, B. E. C. Koltenbah and R. Joynt: Phys. Rev. B48 (1992) 437.

21) R. C. dynes, V. Narayanamurti and J. P. Garno: Phys. rev. Lett. 41 (1978) 1509.

22) B. Renker, F. Gompf, D. Ewert, P. Adelmann, H. Schmidt, E. Gering and H. Mutka: Z. Phys. B-Condensed Matter 77 (1989) 65.

23) D. Thelen, D. Pines and J. P. Lu: Phys. Rev. B47 (1993) 9151.

24) H. Kohno and K. Yamada: Prog. Theo. Phys. 85 (1991) 13.

25) E. Burstein and S. Lundqvist: "Tunneling Phenomena in Solids" (Plenum Press New York, 1969) p. 276.

第7章　$YBa_2Cu_3O_{7-Y}$試料におけるトンネル分光特性

７－１　緒言

$YBa_2Cu_3O_{7-Y}$（ＹＢＣＯ）は、Ｌａ－Ｂａ－Ｃｕ－Ｏ酸化物超伝導体発見の翌年に発見された液体窒素温度（～７７Ｋ）を超す臨界温度Ｔｃ（～９０Ｋ）を有する最初の高温超伝導体（Ｔｃ：９０Ｋ級）である[1]。このため酸化物超伝導体の中ではかなり歴史も古く、現在最も実用化に向けての研究が成されている物質でもある[2,3]。

一方、このＹＢＣＯバルク単結晶試料は前章のＢｉ２２１２試料と異なり安定な劈開試料表面を持たず試料表面が化学的に活性で、空気中での水分との反応、また真空中においても酸素解離等による表面劣化が著しく生じることがよく知られている。現在では、特に薄膜試料でかなり高品質エピタクシャル膜が作製されるようになってきたため緻密で安定な結晶表面となり、この点についてはかなり改善されつつある[4]。

しかしながら、このトンネル分光観察を行う測定対象物質として見たとき、これが試料極表面のみの電子状態についての観察を行う手段であるため、表面にほんの僅かに存在する劣化領域の電子状態がスペクトル特性に影響を与えてしまう[5,6]。

ここではこの表面劣化の問題を解決し、バルクの電子状態を反映した再現性のあるトンネルスペクトル観察を行うことを目的として、Ｂｉ２２１２の場合と同様種々の接合素子を用いた比較検討実験を試みた。その結果、かなり高品質薄膜試料表面あるいは超高真空中極低温下で用意した極清浄試料表面においてのみ、この表面劣化層の影響を殆ど受けていない良質なトンネルスペクトル観察に成功した。

７－２　$YBa_2Cu_3O_{7-Y}$試料の特性

ＹＢＣＯはＣｕＯ鎖サイトに過剰酸素を導入していくにつれて、O_{7-y}のｙ＝１の絶縁体からｙ＝０の９０Ｋ級の転移温度を示す超伝導体へと変化していく。またＹＢＣＯバルク単結晶試料は上述したようにＢｉ２２１２単結晶試料とは異なり、特定の安定な劈開面はなく、また劈開自体も困難である。このためＢｉ２２１２で行ったように同一結晶試料を繰り返し使用した異なるトンネル接合法による比較検討実験は困難である。よって、ここでは酸素ドープ量がほぼ同程度と考えられるいくつかの試料を用い実験を行った。

測定に用いた試料について以下に示す。

Ｓ１：ＹＢＣＯ（Y=0.1)バルク多結晶試料

臨界温度：Ｔｃ＝９０Ｋ（磁化率）

作製法　：粉末焼結法

作製者　：同和鉱業（株）

Ｓ２：ＹＢＣＯバルク単結晶試料

臨界温度：Ｔｃ～８３Ｋ（磁化率）

作製法　：フラックス法

作製者　：ＮＴＴ（株）基礎研・日高義和氏

Ｓ３：ｃ軸配向ＹＢＣＯエピタクシャル薄膜試料

臨界温度：Ｔｃ＝９０Ｋ（抵抗Ｒ＝０）

作製法　：レーザーアブレーション法

作製者　：ＮＴＴ（株）ＬＳＩ研・向田昌志氏

Ｓ４：ｃ軸配向ＹＢＣＯ薄膜試料

臨界温度：Ｔｃ(on)＝９０Ｋ、Ｔｃ(R=0)＝５５Ｋ（抵抗）

作製法　：ＲＦマグネトロンスパッタ法

作製者　：大阪大学超伝導ｴﾚｸﾄﾛﾆｸｽ研究ｾﾝﾀｰ・萩行正憲助教授

７－３　膜積層型トンネル分光特性及び評価

ＹＢＣＯは上述したようにその表面が非常に化学的に活性なため、この試料表面上に理想的なＭＩＳ型トンネル接合を構成するのは非常に困難である[7,8]。このため、これまでは逆にこの表面劣化層（自然バリア）を利用してトンネル接合を作製する方法が数多く試みられてきた[5]。

それ以外の方法として、ここではＹＢＣＯバルク単結晶試料（Ｓ２）表面上にＢｉ２２１２試料に対して行ったと同様の手続きでの素子作製も試みた。素子作製を行う試料表面処理として、真空蒸着チャンバーへの導入直前にステンレスカッターによる劈開、あるいはダイアモンドスクレーパによる表面研磨処理を行った。結果的にはバリア膜を蒸着する以前の真空排気過程、及び人工バリア膜堆積中の界面反応によって生じる試料表面特性劣化のため、実際のトンネル接合抵抗は第６章でも述べたバリア二重構造［自然バリア＋人工バリア］形

成に起因してかなり大きく、良好なトンネルスペクトル特性の観察には至らなかった。その代表例を図７－１に示す。全体的にＶ字型のスペクトル構造を示しており、超伝導ギャップ構造の明瞭な反映は２８Ｋ以上で殆ど見られていない。

また、バリア膜蒸着前に形成される自然バリア膜を、この人工バリア膜蒸着直前に除去する目的で、前章のイオンビームガンをイオンビームエッチング装置として使用し、以下のような実験をバルク単結晶試料表面に対して行った。

先ず、ＹＢＣＯバルク単結晶試料（Ｓ２）表面でのスパッタ率を見積るために、別のＹＢＣＯ薄膜試料を細片に分割し、各イオンビーム強度で全ての膜エッチングが終了するまでの時間を測定した。これらの試料の初めの膜厚は繰り返し光反射干渉計で決定したなおここで述べる実験では、スパッタイオン源としてＡｒガスを用いている。

この方法により決定された膜スパッタ率を図７－２に示す。イオン加速電圧の増加に伴いスパッタ率の増加が確認される。またイオンガンの極板間の各一定放電電圧に対し、ガンセル内の放電電流が大きくなるにつれこのスパッタ率の低下が見られている。これは一定放電電圧のもとで電流を増加さ

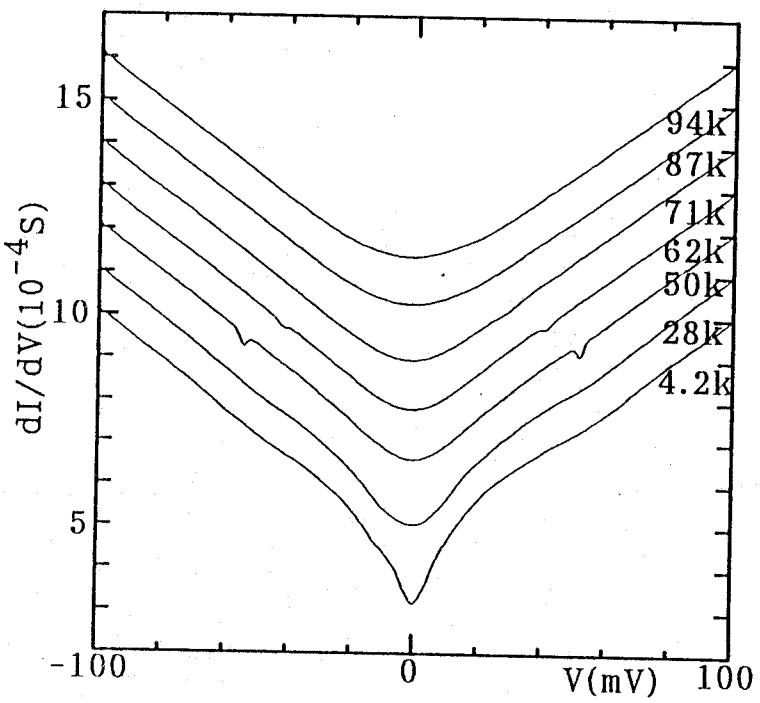


図７－１　Ag/Al2O3/YBCO膜積層型接合におけるﾄﾝﾈﾙｽﾍﾟｸﾄﾙの温度依存特性。縦軸はT=4.2Kのｽﾍﾟｸﾄﾙに対応している。

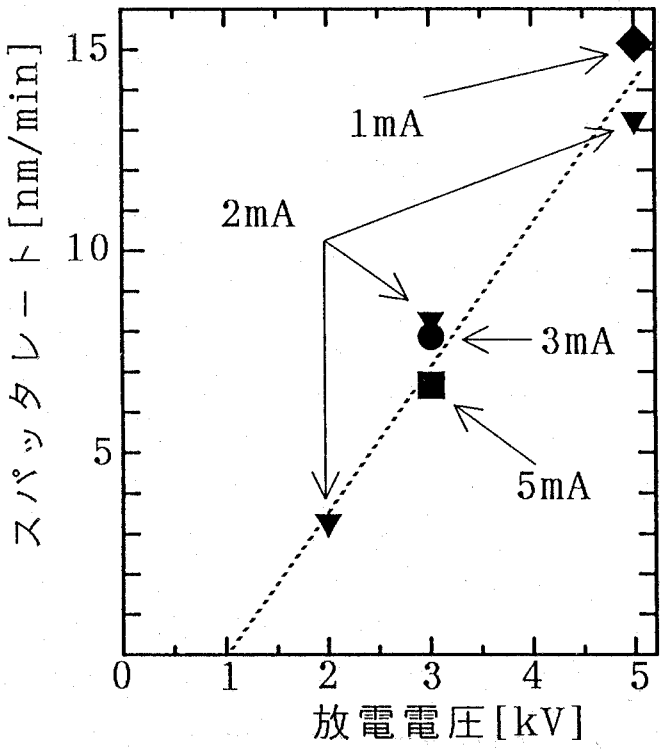


図７－２　YBCO薄膜試料のｽﾊﾟｯﾀ率とｶﾞﾝ放電条件との関係。図中にｶﾞﾝｾﾙ内の放電電流を示す。

表７－１　ｽﾊﾟｯﾀ時間－接合抵抗特性。

スパッタ時間	Ｒｔ（室温）	Ｒｔ（４．２Ｋ）
０分	～１０Ω	～１０Ω
１０分	～１０^{2}Ω	～１０^{3}Ω
２０分	～１０^{4}Ω	～１０^{5}Ω

せることは、イオンのmean free pathを短くすることに相当し、結果的にイオンビームの指向性がなくなったためと思われる。

この予備実験の後、実際に放電電圧５ｋＶ×放電電流２ｍＡで、バルク単結晶試料表面に対してイオンビーム照射を行った後、接合対向電極をＡｇとしたＡｇ／ＹＢＣＯ接合を作製してみた。Ａｇの蒸着はＢｉ２２１２の場合と同じく１ｍｍφのホールをもつマスクを通して行った。またＹＢＣＯ試料表面はチャンバー導入直前にダイアモンドスクレイパー（リョービ（株）パワフルダイヤ）で研磨してから導入した。イオン照射時間は０分、１０分、２０分として、さらに各々の場合について３回繰り返し再現性を確かめた。観測された室温及び４．２Ｋでの接合抵抗のおおまかな値を表７－１に示す。

この結果を見てわかるように、期待とは逆にエッチング処理を行ったことで接合抵抗が増大している様子がわかる。これと同様の結果が酸素イオンでエッチングを行った場合にも観測された。この結果は、かなり強度的に強いイオンビームであるため、試料表面の局部的な温度上昇を引き起こし、逆効果としての酸素の離脱、ミクロ表面領域での部分融解あるいは特定構成元素の選択スパッタ等により、表面劣化をより促進させてしまったのかもしれない。

この結果を踏まえて、図７－２の結果からスパッタが殆ど生じないと考えられる放電条件、１ｋＶ×２ｍＡ、での酸素照射処理をＡｇ膜蒸着直前に施してみたが、この場合にも試料表面の局部的な温度上昇による酸素解離の方がより著しく生じたのか表７－１と定性的に同じ傾向が見られたのみである。

このように種々の膜積層型接合素子を作製して良好な界面特性を持ったトンネル素子の探索を行ってみたが、このＹＢＣＯバルク単結晶試料を使った場合、唯一超伝導ギャップ構造が比較的はっきりと観察されたのは、自然バリア膜を利用したトンネル接合素子のみであった。その代表的トンネルスペクトルとして、Ｐｂ／自然バリア／ＹＢＣＯ接合で観察された結果を図７－３に示す。なお試料側のリード線はＢｉ２２１２の場合と同様に、予めＹＢＣＯ結晶面上に銀蒸着を施し、その上から銀ペーストで取り付けた。この自然バリアを積極的に使用する唯一の利点は、第４章でのＰｂ／ＡｌxＯy／Ａｌ膜積層型接合のようにピンホールのない一様なバリア膜を利用できる点のみである。

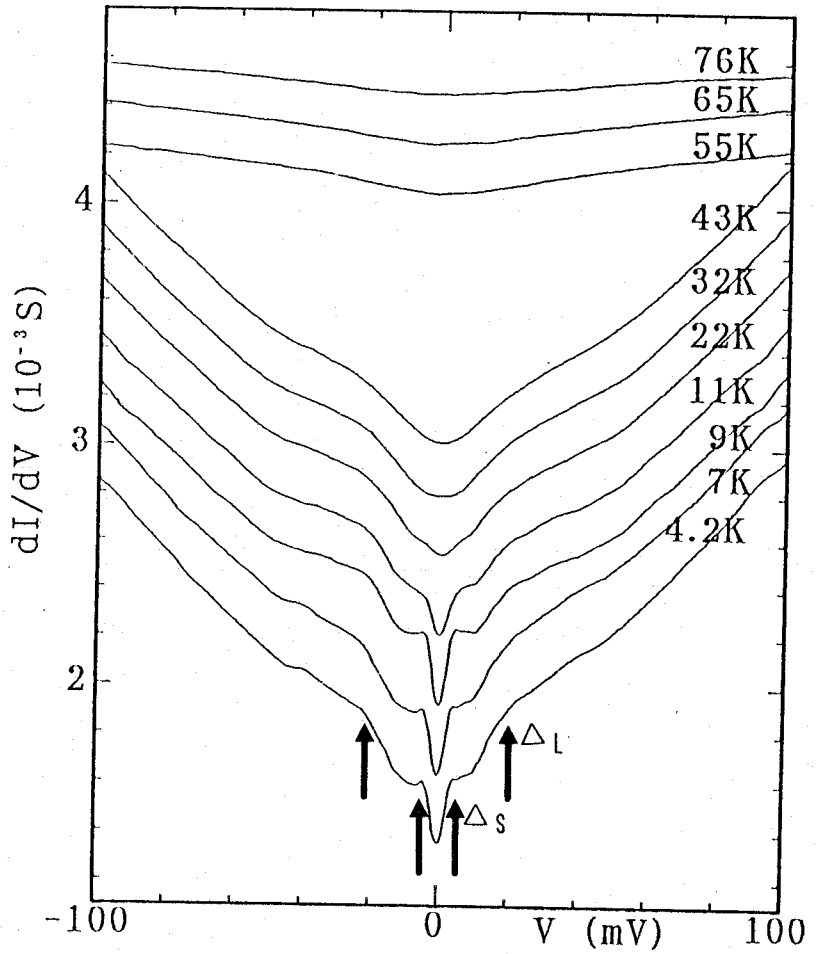


図７－３　YBCO/自然ﾊﾞﾘｱ/Pb接合で観測されたﾄﾝﾈﾙｽﾍﾟｸﾄﾙ特性。
縦軸ｽｹｰﾙは4.2Kのｽﾍﾟｸﾄﾙに対応。

この図７－３に見られるように、積極的に表面劣化層を使用しているためバルクのＴcである８３Ｋに比べてかなり低い温度（Ｔ～５０Ｋ）で超伝導ギャップ構造が消失している様子がわかる。

唯一興味ある点として、０バイアス点の周りに大小２つの超伝導ギャップ△L、△S構造が現れている。対抗電極がＰｂであるため、例えばＹＢＣＯ試料表面の劣化により生じた常伝導領域との常伝導体／絶縁体／Ｐｂトンネル接合を考えればＰｂの超伝導ギャップ構造が現れてもおかしくはないが、ここで見られるようにその構造は少なくとも２２Ｋ付近まで確認でき、さらにそのピーク間から見積られるギャップの大きさも２△P-P～８ｍｅＶとかなりＰｂのそれ（～３ｍｅＶ）に比べて大きな値を示している。またこの小さなギャップ△Sが大きなギャップ△Lが消失する温度（４０～５０Ｋ）のちょうど半分程度の温度領域で消失していることも興味深い。これについては後ほどの各種接合法による結果と併せて７－５節

で考察する。なお、ここでこの大きい方のギャップの値２△Lは、ピーク間距離として無理に見積れば４０～５０ｍｅＶ程度であり、一般にＹＢＣＯで観察されているギャップの大きさと同程度である[5,6,9]。一方第６章では、トンネル接合の質を評価する方法として、０バイアス点のギャップ端ピーク位置に対するコンダクタンスレベル比σ0／σpの値を参考とした。ここでもその値をこの大きい方のギャップについて見積ってみると、約８０％となっておりこの自然バリア膜を使用した場合試料表面の劣化により形成される常伝導電子状態の影響がかなりあることが推測される。

７－４　点接触型トンネル分光特性及び評価

前節の結果からもわかるように、第６章でかなり有効な方法であったＭ（ＩＳ）型の点接触型トンネル接合素子を用いたスペクトル観察は、このＹＢＣＯにおいては逆に表面の劣化を促進させてしまう恐れがあり有効とは思えない。よってここでは膜積層型の結果を踏まえてＭＳ型の試料表面自然バリアを利用したトンネル分光実験を行った。

対向電極金属としては、電解研磨したＷ（線径：１ｍｍφ）針を使用した。先端曲率半径は約１０μｍ程度とした。

試料はセルにセットする直前にダイアモンドスクレイパーでその表面を研磨処理し、生じた試料表面上の研磨微粒子はＨｅガスフローにより吹き飛ばした。

結果として観測されたスペクトル特性を図７－４及び図７－５に示す。これら図７－４及び図７－５におけるギャップの大きさであるが、図７－４の多結晶試料（Ｓ１）の場合、この大きい方のギャップ構造から２Δ_{p-p}～（４０～５０）ｍｅＶ、また図７－５の単結晶試料（Ｓ２）の場合で２Δ_{p-p}～（７０～８０）ｍｅＶとなっている。このように図７－５で見積られるギャップの値は、一方の２倍程度になっていることがわかる。この原因について考えてみると、図７－５では０バイアス点にコンダクタンスピーク構造が現れており、これは前章のS_1S_2接合の場合よく見られた構造である。この場合の接合がこれに対応している可能性としては、研磨の際に生じた微粒子が試料表面上に残留し、バルク試料表面との間でS_1ｌS_2接合を形成しているとすれば理解できる。

また、σ0／σpの値は図７－４の場合で約７０％、もう一方で約９０％にもなっており、トンネル接合としての質が如何に悪いかがわかる。

これまでのトンネル分光法によりこのＹＢＣＯについて報告されてきた結果は、このσ0／σpに相当する値がいづれもこの程度に大きな値を示すものがほとんどであり[5,6,9,10]、これら結果から超伝導電子対の対称性を論ずることはできない。にもかかわらずその観測されたギャップ構造のみから単純に判断して、この物質がギャップレスｄ波超伝導体であることを主張しているケースもあるが[10]、例えギャップレス超伝導体であっても、本来

ギャップの節が存在するのはｋ空間内のある限られた線上あるいは点上であり[11]、それら特定方向の運動量を持った粒子を選択的にトンネル過程に関与させない限り、スペクトル上の０バイアスコンダクタンスは本来０となるべきである。よって、この点を議論するには少なくともσ0／σp～０となるようなスペクトル観察が必要不可欠であり、次節で述べる清浄試料表面を用いたスペクトル観察を行った。

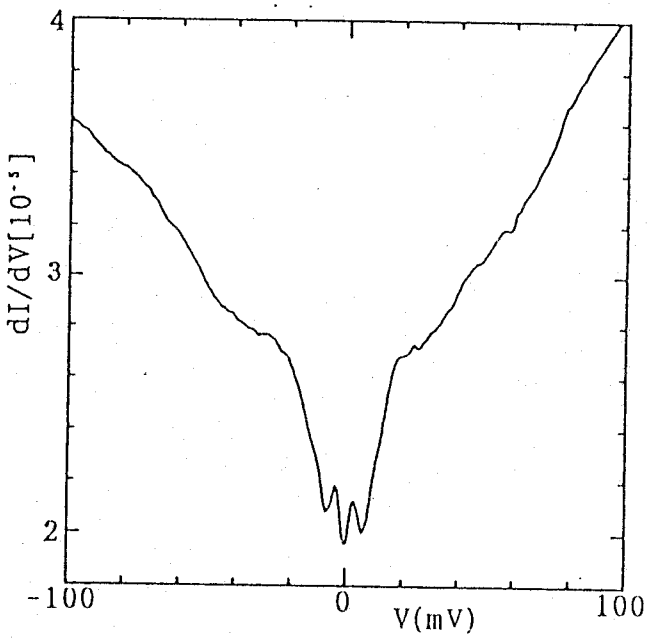


図７－４　W/YBCO(S1)点接触型接合におけるﾄﾝﾈﾙｽﾍﾟｸﾄﾙ特性(T=4.2K)。

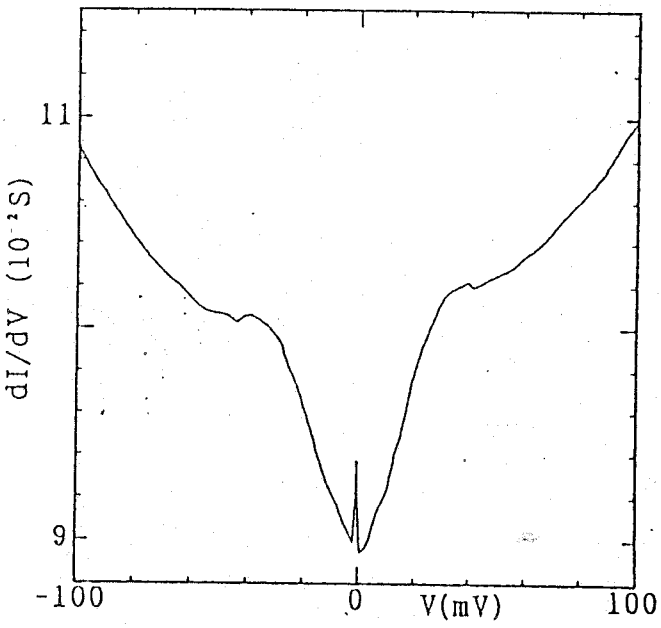


図７－５　W/YBCO(S2)点接触型接合におけるﾄﾝﾈﾙｽﾍﾟｸﾄﾙ特性(T=4.2K)。

７－５　ＳＴＳ及びＳＴＳマイクロブレイク型トンネル分光

７－５－１　極清浄試料表面を用いたトンネル接合の作製法

これまで行った膜積層及び点接触型接合素子でのスペクトル特性観察から、このＹＢＣＯバルク体試料にたいしては、一般に行われている素子作製法による限り良質なトンネル特性を有する素子の構成は困難であることが判明した。

ＳＴＭの場合真空ギャップをトンネルバリアとして利用するため、これまで問題となってきた人工バリアの蒸着及びその界面での反応、あるいは故意に自然バリアを形成することなしにスペクトル観察できる利点がある。しかしながら、劣化が生じる以前の真に清浄な試料

表面を用意しなければならない問題は依然として残されている。この問題の解決策として、ここでは前章でも行ったようにＳＴＭ／ＳＴＳ試料室内の超高真空中・極低温下で極清浄試料表面をその場で作製し、これを用いたトンネルスペクトル観察を試みた[12]。

実際に行った方法として、バルク単結晶試料（Ｓ２）に対しては超高真空中の低温ＳＴＭ／ＳＴＳ試料台の上でダイアモンドスクレーパを用いて表面研磨した後、タングステンプローブとの間でＮＩＳ接合を形成した。また薄膜試料（Ｓ４）に対しては一旦タングステンプローブの先端を試料表面中に突き刺した後、僅かに後退させることで試料表面から削り取られてプローブ先端に付着したマイクロ清浄微粒子表面と削られた薄膜清浄断面間でのS_1ＩＳ$_2$接合を形成しスペクトル観察を行った。これは一種のマイクロブレイク接合と考えられる。それら作成過程をそれぞれ単結晶、薄膜各試料の場合について図７－６及び図７－７に示す。

またこれとは別に、一般にエピタキシャル薄膜試料表面はバルク試料表面に比べて安定とされており、これらｃ軸配向のＹＢＣＯ薄膜試料（Ｓ３及びＳ４）に対しては通常の真空ギャップを介したＮＩＳ接合によるＳＴＳスペクトル観察も行った。

なおこれら表面処理中及び測定中の真空度はいずれも10^{-10}Ｔｏｒｒ程度、また図７－６の処理中の試料温度は１２Ｋ以下であった。測定は全てＴ＝５Ｋにて行った。

７－５－２　トンネルスペクトル特性及び評価

先ず、薄膜試料に対して通常のＮＩＳ型ＳＴＳ測定で観察した代表的なスペクトル特性を図７－８（Ｓ３試料）及び図７－９（Ｓ４試料）にそれぞれ示す。これら図中の挿入線は各々の０コンダクタンスレベルに対応している。これら各スペクトルのかなり小さな０コンダクタンスレベルは、実際に薄膜試料表面がバルク試料表面に比べてかなり安定であることを示している。超伝導ギャップ構造特性は試料によってかなり異なっており、エピタクシャル薄膜試料Ｓ３では０バイアス点近傍のかなり広い領域にわたって平坦な低コンダクタンス領域を示すものがいくつか観察された。また中にはここにも見られるように、膜積層型及び点接触型接合で観察されたような、より小さなギャップも有したダブルギャップ構造を示すスペクトルもいくつか観察されている。一方図７－９に示すＳ４薄膜試料表面では、一般にかなり鈍ったギャップ構造特性を示すものしか観察されておらず、ギャップ端ピーク構造も試料Ｓ３に比べかなりブロードとなっている。

これらから見積られるギャップの値は試料Ｓ３で２Δ_{p-p}～４０ｍｅＶ、試料Ｓ４で３５ｍｅＶ程度となっている。このＳ４試料のより小さなギャップの値は、その超伝導転移温度からもわかるように、試料内のより低Ｔc相あるいは表面の劣化層の電子状態が影響しているものと思われる。

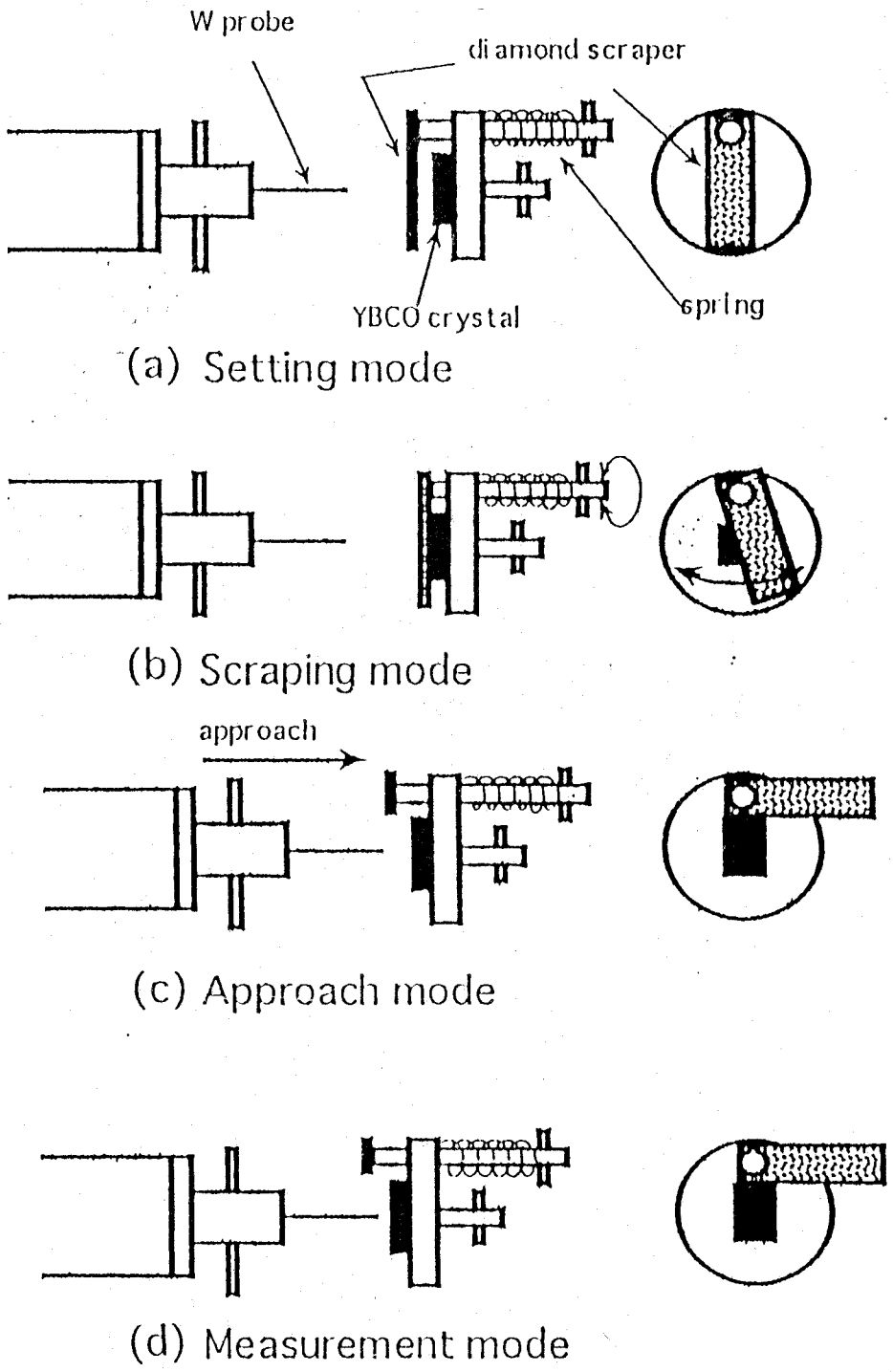


図７－６　ﾊﾞﾙｸ単結晶(S2)清浄試料表面の形成法。

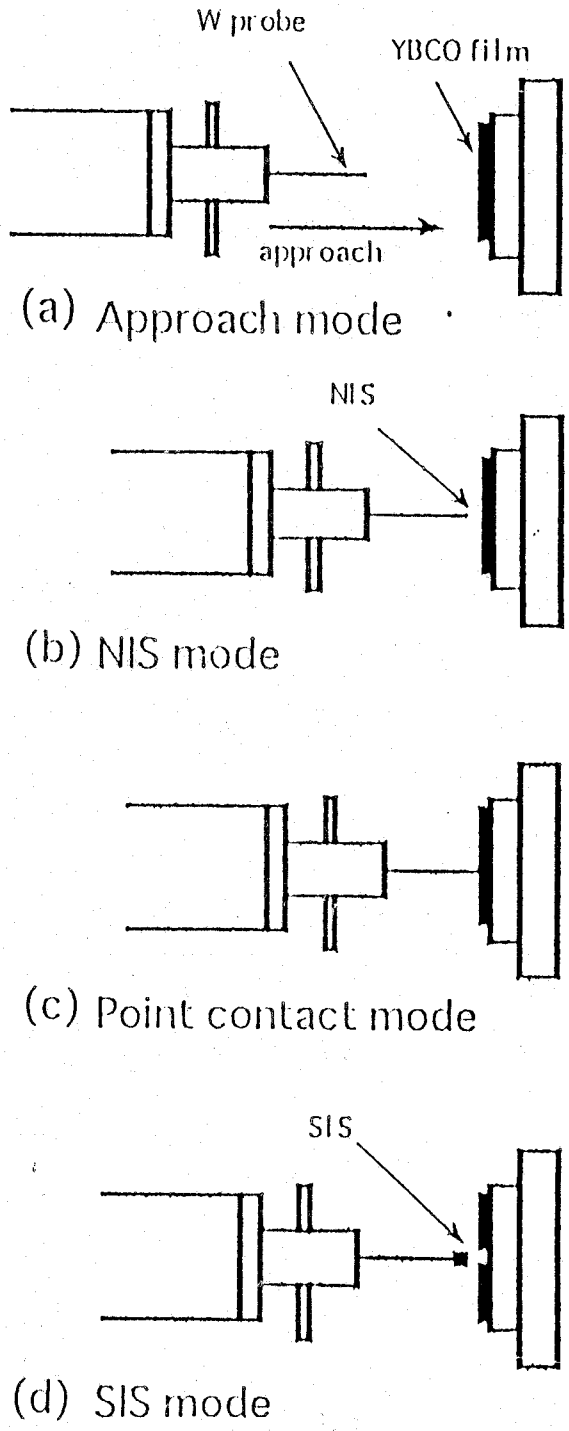


図７－７　薄膜試料を用いた極清浄試料面間SIS接合形成法。

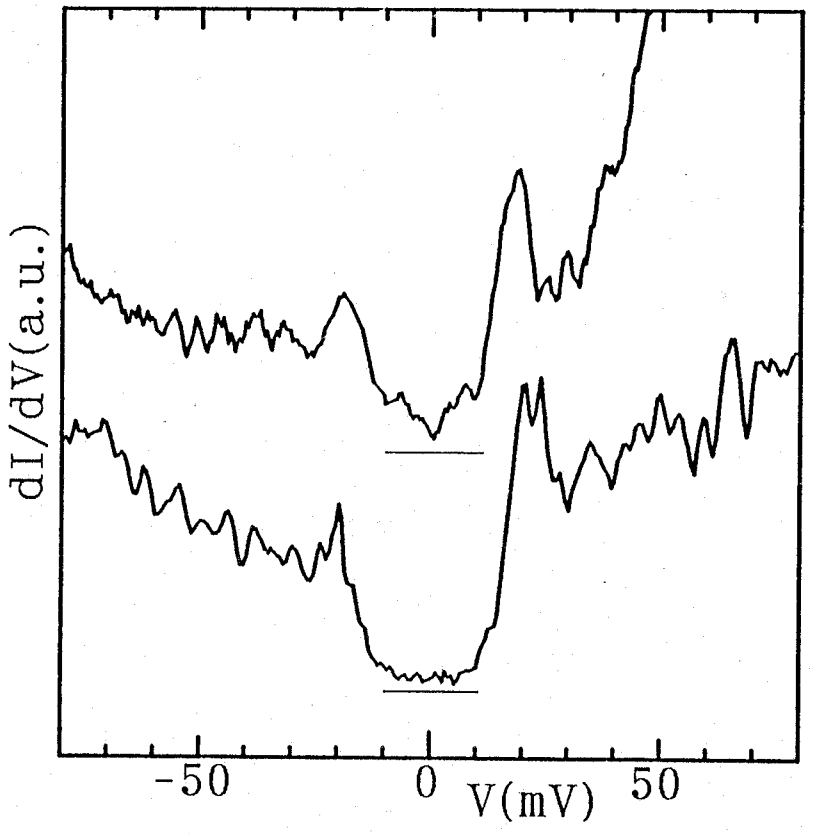


図７－８　試料S3表面で観測された低温STSｽﾍﾟｸﾄﾙ特性。

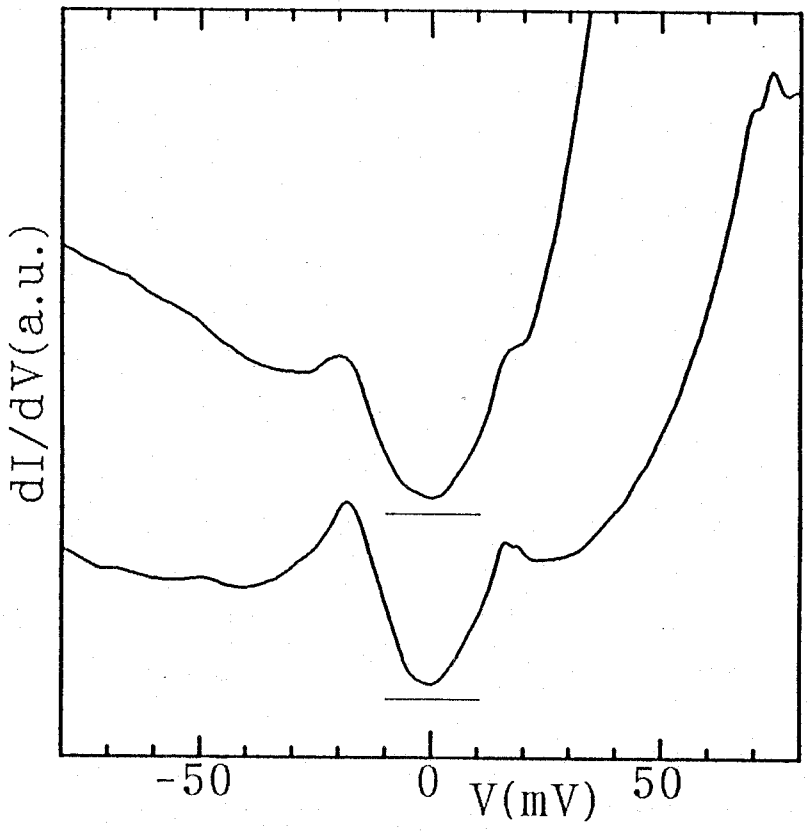


図７－９　試料S4表面で観測された低温STSｽﾍﾟｸﾄﾙ特性。

このＳ４試料に対してさらに、図７－７の手順に従ってマイクロブレイクＳＩＳ接合を作成した場合に観察されたスペクトル特性を図７－１０に示す。この観測されたスペクトルは見かけ上完全に０レベルのギャップ内コンダクタンスを示しており、またギャップの値もピーク間で８０～８５ｍｅＶ程度と大きな値を示している。この値は例えば試料Ｓ３のＮＩＳ接合で観測されたギャップ２Δ_{p-p}のちょうど倍程度の４△に相当し、この観察された結果が実際ＳＩＳ接合により観察されるギャップ構造に対応していることを示している。このギャップ内の広い領域にわたる０コンダクタンスレベルであるが、第２章でも述べたようにＳＩＳ接合の場合それらを構成する超伝導電子状態が全く同じであるならば、その状態密度の２乗に比例したコンダクタンススペクトルを与える[13]。このため、実際の準粒子状態密度を近似的に評価するには、例えば各コンダクタンス値の平方根を取るなどの処置が必要になる。この処理を行った結果を図７－１１に示す。ここでは実際の２△エネルギー尺度に対応させるため、このエネルギー横軸もバイアス電圧の半分にしている。図７－１０に挿入し

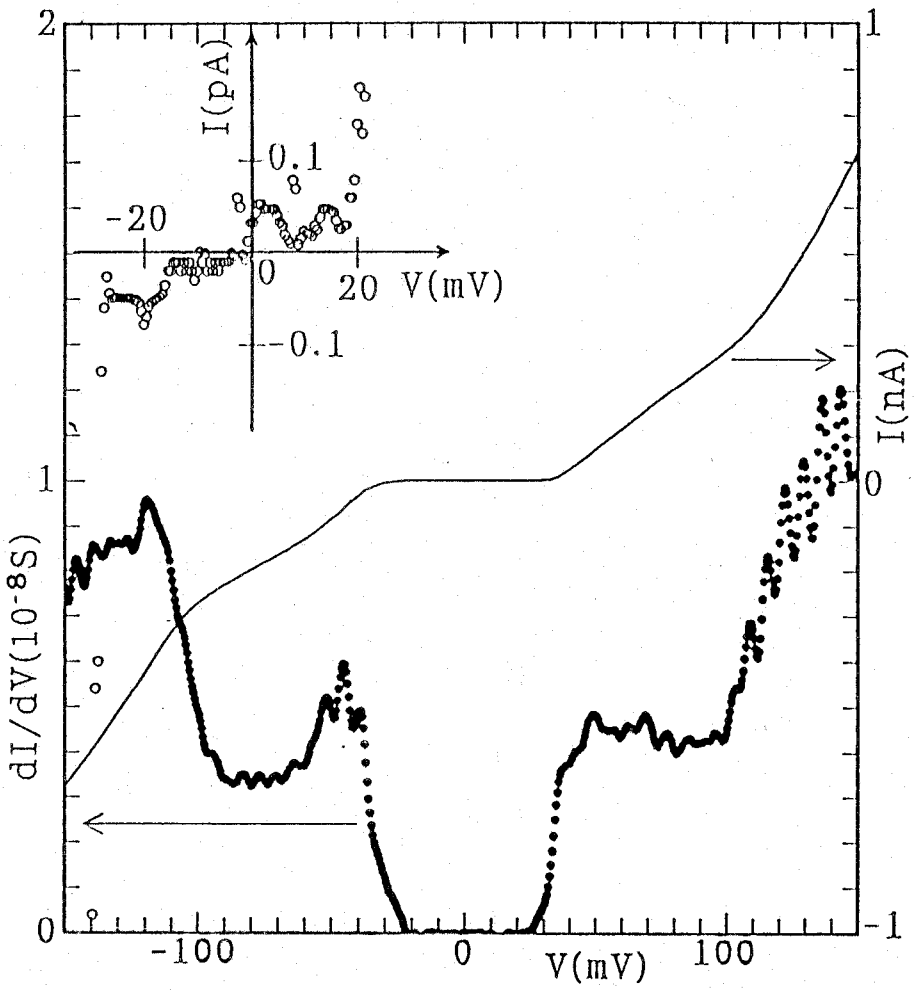


図７－１０　S4試料に対して図7-7の処理を施した接合で観測されたﾄﾝﾈﾙｽﾍﾟｸﾄﾙ特性。
図中挿入図は、ｾﾞﾛﾊﾞｲｱｽ点付近の詳細なI-V曲線を示している。

た０バイアス付近の詳細なＩ－Ｖ曲線が示すように、この数１０$^{-1}$ｐＡ程度の電流レベルになるとかなり外来ノイズが乗っていることがわかる。このため図７－１１の結果においてもギャップ内でこのノイズが反映して現れているが、やはり殆ど０レベルで有限な平坦ギャップ内コンダクタンス領域を有していることがわかる。

このような方法でＳＩＳ接合を形成した場合の問題点として、電極プローブ先端と、削り取られてプローブ先端に付着しているマイクロ微結晶間の接合抵抗の影響を考慮する必要がある。即ちこの接合部へのバイアス分割を考慮しなければならない。この点に関しては、図７－７の過程Ｃでは接合抵抗がバイアス電圧１０ｍＶにおいて数１００Ω以下程度になるまでＷプローブを試料表面中に突き刺しており、これに対し実際の図７－１０の接合抵抗がギャップ外においても数１００ＭΩ程度の値（ギャップ内平坦部では約４００ＴΩ）となっていることから、このバイアス分割の影響は殆ど無視できると考えた。

次に、バルク単結晶試料（Ｓ２）の清浄化表面に対してトンネルスペクトル観察を行った結果を示す。比較のため図７－６の処理を行う

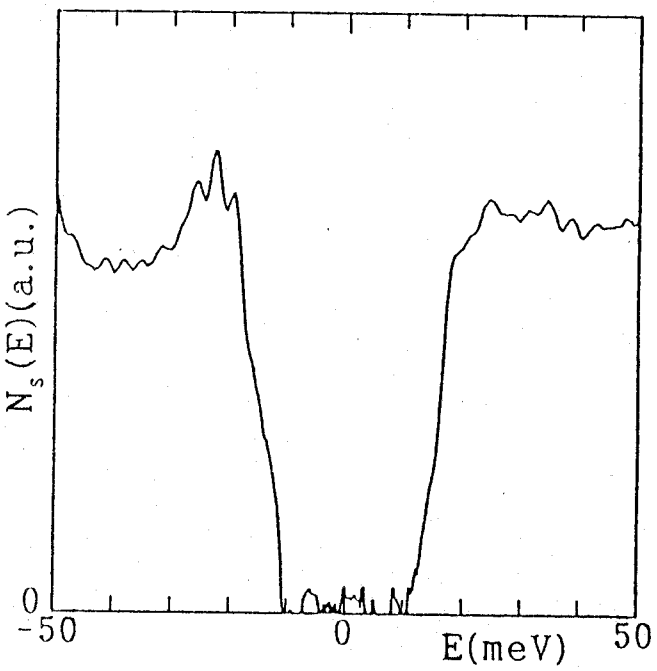


図７－１１　図7-10から計算により求めた近似的な準粒子励起状態密度。

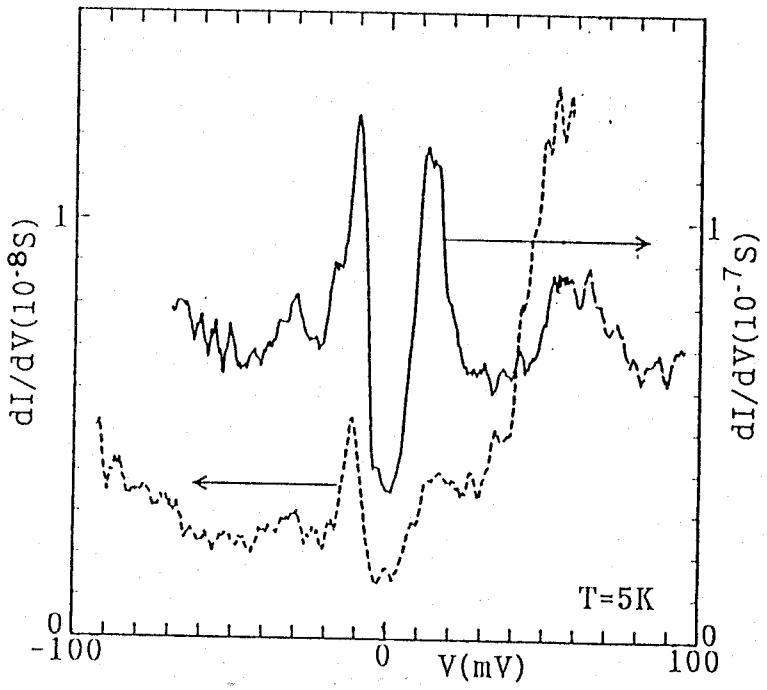


図７－１２　冷却直前の室温大気中で20分間の研削処理を施した同一試料表面上の異なる点で測されたﾄﾝﾈﾙｽﾍﾟｸﾄﾙ例。

前に、冷却直前の室温超高真空中で十分にダイアモンドスクレイパーによる表面研削処理を施した（２０分程度の研削処理）試料表面において観察された結果を図７－１２に、また図７－６の処理を繰り返すうちに観察されたスペクトル特性を図７－１３にそれぞれ示す。これら両者を比べると、図７－１２で与えられるスペクトルは０バイアスコンダクタンスレベルも３０％とかなり大きく、またギャップの値も２Δ_{p-p}＝（２０～３０）ｍｅＶと小さいことが確認できる。この結果は、研磨されたバルク単結晶試料表面の場合、室温高真空中でその表面劣化がかなりの急速度で進行してしまうことを意味している。しかしながら、この急速な劣化傾向をそのままバルクの性質と考えるには若干問題がある。例えばこの研磨されたバルク単結晶試料表面がかなり無秩序な表面状態にあるため、一般に言われているようにCuO_2面内の面内方向での酸素の拡散離脱が生じ易いため、この表面の劣化が強く生じたと考える事もできる。

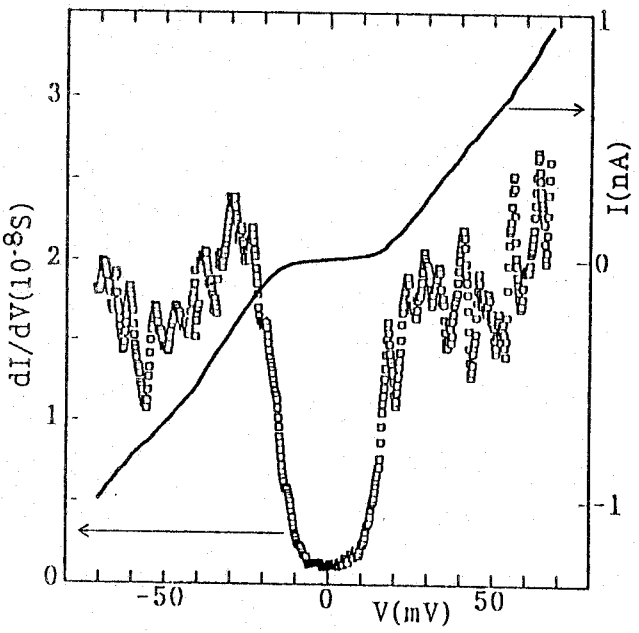


図７－１３　図7-6の処理を充分に施した試料表面上で観測されたﾄﾝﾈﾙｽﾍﾟｸﾄﾙ特性。

一方、図７－１３の超伝導ギャップ構造については、ギャップ周辺のスペクトル上にかなりのノイズが見られるが、このギャップ内構造は再現性よく観察されており、これもまた有限のギャップ構造を示している。これは図７－６の研削処理を繰り返し行うことにより新鮮清浄な界面が得られたものと推測される。

以上ここでは、低温ＳＴＭ／ＳＴＳシステムを利用することにより、かなり再現性よく良質［σ_0／σ_pの値が小さい］のトンネル特性を有した接合素子を形成することができた。また、ｃ軸配向薄膜試料表面では一般に言われているように比較的表面状態が安定していることが本研究においても観察された。

７－６　超伝導電子状態についての考察

先ず、これまで何度となく再現性よく観察されてきた、小さなギャップ構造であるが、ＹＢＣＯの場合CuO_2の他にＣｕＯ鎖サイトが存在し、このサイトの超伝導の可能性が議論されている、しかしながら膜積層型の場合見られたように、これらギャップはバルクの臨界温度点まで観測されず、その観測臨界点T_cはバルクの半分程度である結果が得られた。立木らは、このＣｕＯサイトの超伝導がCuO_2超伝導層からの近接効果によって生じると主張しており[14]、適当な超伝導オーダパラメータの浸み出し条件下ではこのＴ／Ｔc＝０．５当りで消失するという結果も得られている。このこと自体は非常に興味深いが、この膜積層型実験で得られた結果は母体の超伝導自体５０Ｋ程度とバルクのＴcに比べかなり低くなっており、この結果を彼らの結果に結び付けるのは早計過ぎる。例えば、ただ単に試料表面上のミクロ劣化領域における、より小さな超伝導ギャップ構造を観察している可能性も充分考えられる。この点を確認するには、今後低温ＳＴＭ／ＳＴＳによる清浄薄膜試料（例えばａ軸配向薄膜）表面上の特定原子サイトでのスペクトル観察、あるいはその接合界面でバルクＴcを備えた膜積層型素子によるスペクトルの温度依存性及び磁場依存性等の観察が必要不可欠であると思われる。

またギャップの異方性に関しては、良好な特性を有した接合からは、いづれも明確な有限ギャップの存在を与える結果が得られている。このＹＢＣＯのＳＩＳ接合で観察された図７－１０のスペクトルのようにギャップ内コンダクタンスが殆どＯレベルの構造を与える要因として、例えば量子化された接合容量に起因するチャージング効果またはクーロンブロッケイド等が考えられる[15,16]。しかしながらこれらの場合そのギャップの大きさは接合容量にかなり強く依存するため、接合を成す電極試料間の距離に対して顕著なレスポンスを示して変化するはずであり、さらに（７－１）の表現式で与えられるようなバイアス電圧点Ｖ～V_nにおいて特徴的な周期的ピーク構造を示すことが知られている。

$$V_n \propto n\,[e/c_j] \qquad (7-1)$$

ここで、

e　：素電荷

c_j　：量子化された接合容量

n　：整数（≒０）

しかしながら、ここで得られた観測結果は、このように種々の接合において（例えば図７－８、図７－１０、図７－１３）大体一定のギャップ値を示しており、またそのような周期ピーク構造は別の場合に観察されている。即ち、本研究の低温ＳＴＭを用いた分光実験でも図７－１４に示すようにチャージング効果と思われるスペクトルを観察したことがあるが、こ

の場合０バイアス近傍のギャップ構造は非常に不安定で僅かな接合状態の変化に対してピークエネルギー位置は著しく変化した。一方、この図７－１０のスペクトルと同程度のギャップを有するスペクトルは、同一試料表面上の異なる位置で新たに形成したＳＩＳ接合においても再現性よく観察されており（図７－１５参照）、またそのギャップの大きさが他のＮＩＳ接合で観察された２△のほぼ２倍の値を示していることから考えても、本研究で観測されたスペクトル構造は本質的なＹＢＣＯの超伝導ギャップ構造に起因するものと考えられる。

この系についても今後良質薄膜試料表面を用いることによりＢｉ２２１２試料劈開面で行われたと同様の原子像観察可能な環境のもとでのチェックは必要であるが、この接合の違い、試料の違いにも関わらず再現性よく有限ギャップ構造が得られており、これら結果はｄ波超伝導体とは明確に異なる特徴を示している[11, 17]。

ここでＢｉ２２１２の場合と同様異方的ｓ波超伝導体と仮定して、比較的ピークのはっきりしたスペクトル図７－８及び図７－１１のギャップ内平坦部及びピーク間距離から簡単にギャップの最小値及び最大値をそれぞれ見積り、そのギャップ異方性を評価すると、両

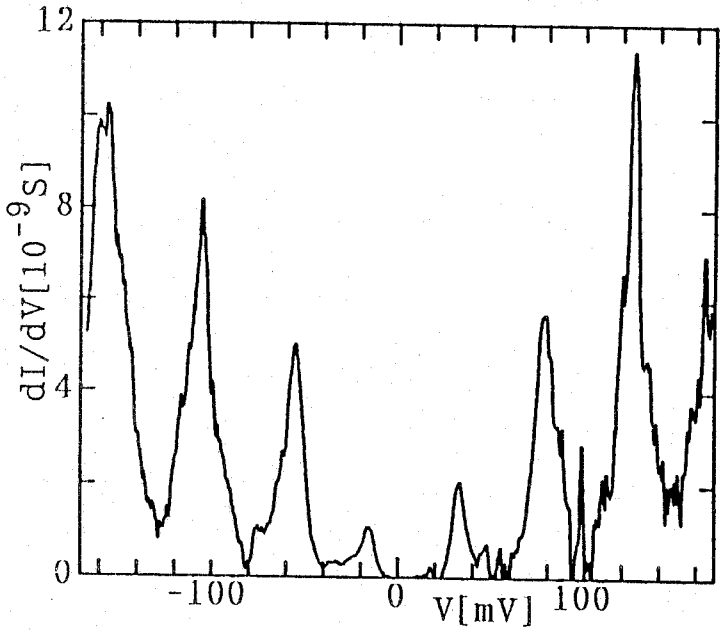


図７－１４　Bi2212試料表面での低温STS観察で見られたﾁｬｰｼﾞｿﾝｸﾞ効果。T=5K。

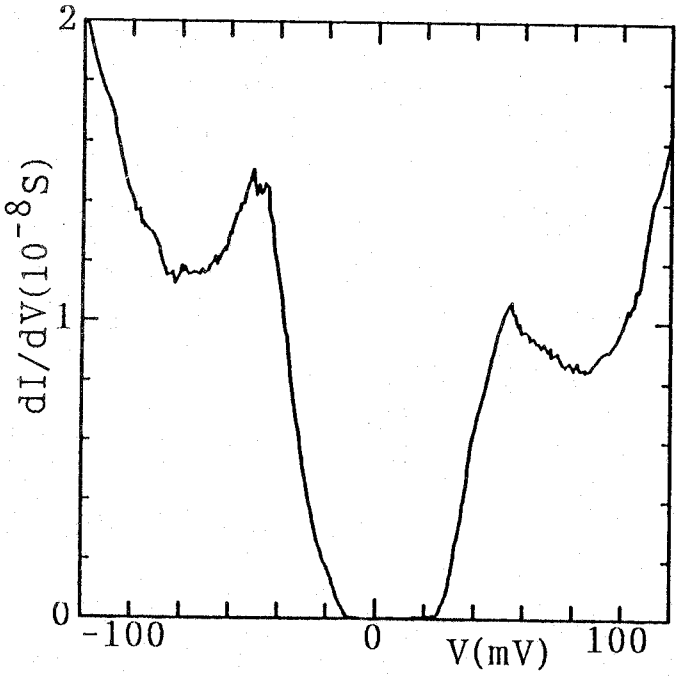


図７－１５　図7-10と同様の接合方法で観察されたﾄﾝﾈﾙｽﾍﾟｸﾄﾙ特性。

者にほぼ共通して次の結果が得られた。

$$\frac{\Delta max}{\Delta min} \sim 2 \qquad (7-2)$$

7－7　結言

ここでは、試料表面の劣化が著しいＹＢＣＯに対して良好なトンネル特性を示す接合形成を行うため、種々のトンネル素子を用いたスペクトル観察を行った。その結果、良好な接合界面を有したＳＴＳ型接合で観測されたギャップスペクトルはいづれもフェルミ面の周りの有限ギャップを反映しており、Ｂｉ２２１２同様異方的ｓ波あるいはｓ＋ｉｄ機構による超伝導機構を考えざるをえない結果を得た。

また本研究では試料の関係から行えなかったが、マイクロエレクトロニクス応用あるいは対形成媒介子機構探索のためにも、表面が比較的安定な薄膜試料に対して今後より良質な膜積層型接合素子作製法に関する研究が必要である。

参考文献

1) M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. O. Wang and C. W. Chu: Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 908.

2) M. Schilling, D. Reimer and U. Merkt: Appl. Phys. Lett. 64 (1994) 2584.

3) K. Char, L. Antognazza and T. H. Geballe: Appl. Phys. Lett. 65 (1994) 904.

4) M. Mukaida: Advances in Superconductivity VII (in print).

5) M. Gurvitch, J. M. Valles, A. M. Cucolo, R. C. Dynes, J. P. Garno, L. F. Schneemeyer and J. V. Waszczak: Phys. Rev. Lett. 63 (1989) 1008.

6) A. Edgar, C. J. Adkins and S. J. Chandler: J. Phys. C: Solid State Phys. 20 (1987) L1009.

7) S. E. Russek, S. C. Sanders, A. Roshko and J. W. Ekin: Appl. Phys. Lett. 64 (1994) 3649.

8) S. B. Wong, J. J. Vajo, A. T. Hunter and C. W. Nieh: Appl. Phys. Lett. 59 (1991) 724.

9) J. R. Kirtley, R. T. Collins, Z. Schlesinger, W. J. Gallagher, R. L. Sandstrom, T. R. Dinger and D. A. Chance: Phys. Rev. B. 35 (1987) 8846.

10) C. Zhou and H. J. Schulz: Phys. Rev. B45 (1992) 7397.

11) S. Tanaka, E. Ueda and M. Sato: Physica C224 (1994) 126.

12) H. L. Edwards, J. T. Markert and A. L. de Lozanne: Phys. Rev. Lett. 69 (1992) 2967.

13) E. Bulstein and S. Lundquvist:"Tunneling Phenomena in Solids"(Plenum New York, 1969).

14) M. Tachiki and S. Takahashi:Solid State Commun. 70(1989)291.

15) H. Grabert and M. Devoret, ed. :"Single Charge Tunneling"(Plenum New York, 1992).

16) J. B. Barner and S. T. Ruggiero:Phys. Rev. Lett. 59(1987)807.

17) Q. P. Li, B. E. C. Koltenbah and R. Joynt:Phys. Rev. B48(1992)437.

第8章 $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-y}$試料におけるトンネル分光特性

8－1 緒言

$La_{2-x}Sr_xCuO_{4-y}$（LSCO）は結晶構造としてK_2NiF_4型構造をとり、最初にBednorzとMüllerによって発見された酸化物高温超伝導体$(La_{1-x}Ba_x)_2CuO_{4-y}$のBa元素をSr元素で置換することにより得られた超伝導物質である。このLaサイトに置換するSr濃度をX～0．14とすることによりT_{cmax}～38Kの超伝導体となる[1-3]。

この38KもTcは他の銅系酸化物超伝導体に比べそれほど高くはないが、最も簡単な結晶構造を持っているため、高温超伝導体の基本的な超伝導性質を理解する上では非常に重要な物質である。またこの簡単な結晶構造を、Bi2212及びYBCOのものと比較した場合、より3次元的電子構造を有している可能性があり、これまで述べてきたBi2212、YBCOにおける超伝導ギャップ異方性との比較という点においても非常に興味のある物質である。

しかしながら、このLSCOも前章のYBCOと同様に、その表面劣化が著しく、トンネル分光実験を行う上では非常に扱いにくい物質の一つである[4]。よってこのLSCOの場合もYBCOと同様、膜積層及び点接触トンネル分光法により良質なスペクトル観察を行うのは困難である。

ここではこれら方法の他に、この試料表面劣化を極力抑制できる環境下で準備した極清浄試料面間でのマイクロブレイク接合法による、高信頼性のトンネルスペクトル観察を行った。

8－2 $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-y}$試料の特性

本実験で用いた試料は、山梨大・児島研においてTSFZ法により作製されたバルク単結晶試料である[1-3]。

実際測定に用いた試料の組成と超伝導Tcを以下に示す。

LSCO（X＝0．10）：Tc（R＝0）＝21K
LSCO（X＝0．14）：Tc（R＝0）＝38K
LSCO（X＝0．20）：Tc（R＝0）＝32K

またこれら試料の抵抗R－温度T特性、及び劈開されたab面におけるX線回折パターンの代表例を、X＝0．10単結晶試料について観察した結果をそれぞれ図8－1及び図8－

２に示す。

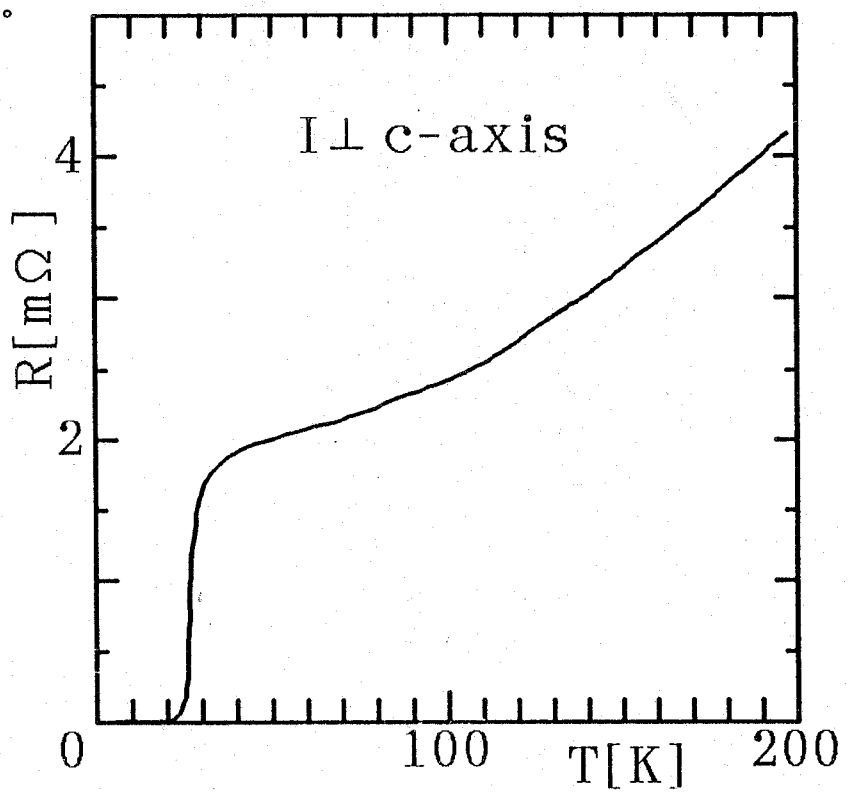


図８－１　LSCO(X=0.10)ﾊﾞﾙｸ単結晶試料ab面内の抵抗R-温度T特性。

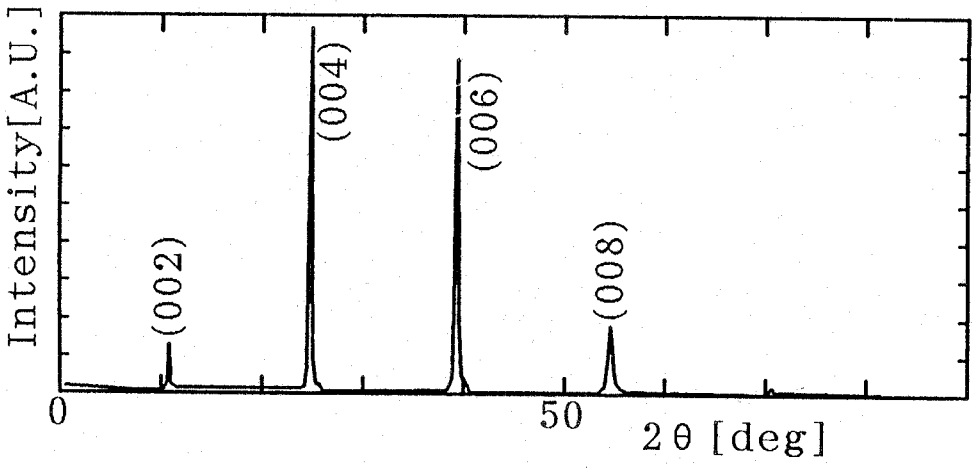


図８－２　LSCO(X=0.10)単結晶試料劈開ab面におけるX線回折ﾊﾟﾀｰﾝ。

８－３　膜積層型トンネル分光特性及び評価

膜積層型接合として、人工バリア及び自然バリアを用いたものを作製した。ここでもＹＢＣＯ同様イオンビームガンを用いた表面処理法を試みたが、結果はＹＢＣＯの場合と殆ど同様であった。そのためここでは別の劣化層除去法として、これら接合作製直前の試料表面を

真空蒸着チャンバー内でダイアモンドスクレイパを用いて研磨処理した。この操作は図６－４の膜積層型接合素子作製用真空蒸着チャンバー内の可動マスク取り付け用ステンレスプレート上にダイアモンドスクレイパを取付け、その左右可動するダイアモンド粒付着面に対して試料表面を押し付けることにより行った。この研磨終了直後、対抗電極金属あるいはトンネル人工バリアを蒸着した。この人工バリアを用いる場合は第６章で述べたと同様の酸素イオンビーム照射処理を行った。

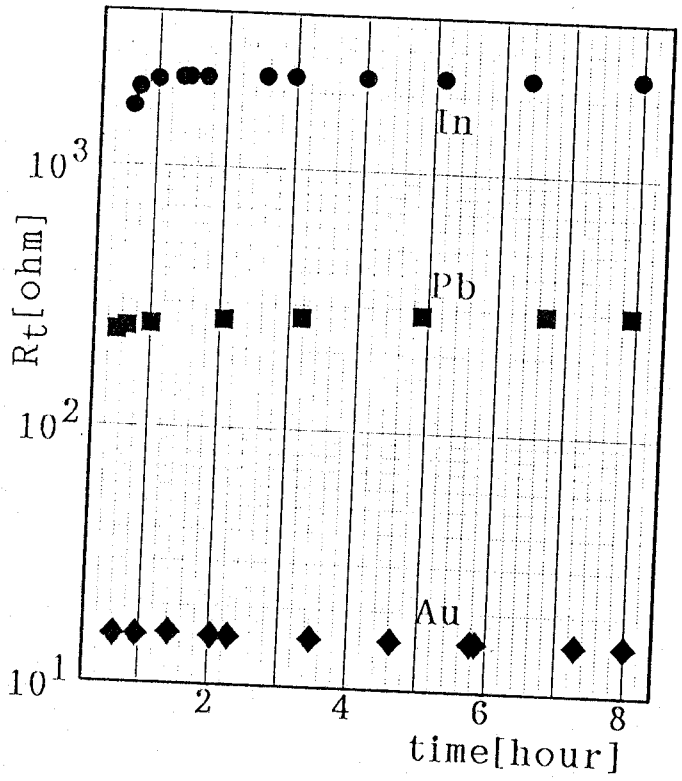


図８－３　各LSCO/金属接合の接合抵抗の室温における時間変化。抵抗Rtはバイアス電圧領域±50mVの平均である。

またこのようにして作製した金属／ＬＳＣＯ（Ｘ＝０．２０）接合に対して、第６章図６－７に相当する接合抵抗の時間変化を観察した結果を図８－３に示す。対抗電極金属としてＡｕ、Ｐｂ、Ｉｎを使用し、トンネル接合部は１ｍｍφの円形状とした。ここに見られるように、定性的な振舞いはＢｉ２２２１２の場合と殆ど同じであるが、接合部面積が図６－７のＢｉ２２１２の場合に比べ７～８倍程度大きくなっているにもかかわらず、これら接合抵抗の値が１桁程度大きくなっており、ＬＳＣＯ試料表面が化学的に活性で変質変化しやすいことを示している。

代表的なトンネルスペクトルとして以下の接合を用いて観察されたものを示す。

ＬＳＣＯ（Ｘ＝０．２０）／In_2O_3（１４ｎｍ）／Ａｇ　：（図８－４）
ＬＳＣＯ（Ｘ＝０．２０）／自然バリア／Ａｇ　：（図８－５）
ＬＳＣＯ（Ｘ＝０．１０）／自然バリア／Ａｕ　：（図８－６）

なおこのIn_2O_3バリアの場合、酸素イオン照射は１０分行った。これらのｄＩ/ｄＶスペクトルにも見られるように、この膜積層型接合素子では表面劣化のため明瞭な超伝導ギャップ構造は見られず、またσ_0/σ_pの値も７０～９０％程度とＹＢＣＯにおける結果と同様に非常に大きなものとなっている。

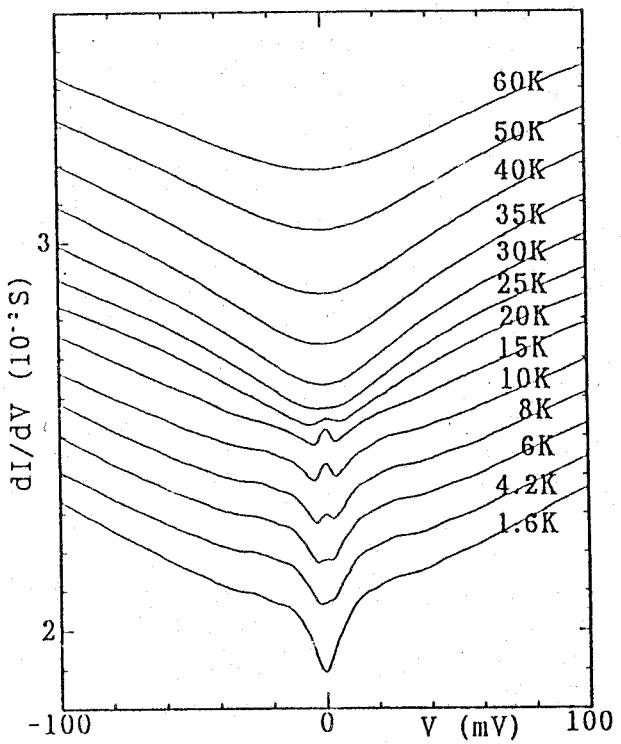


図８－４　LSCO(X=0.20)/In_2O_3(14nm)/Ag接合のﾄﾝﾈﾙｽﾍﾟｸﾄﾙ特性。
縦軸ｽｹｰﾙはT=1.6Kのｽﾍﾟｸﾄﾙに対応。

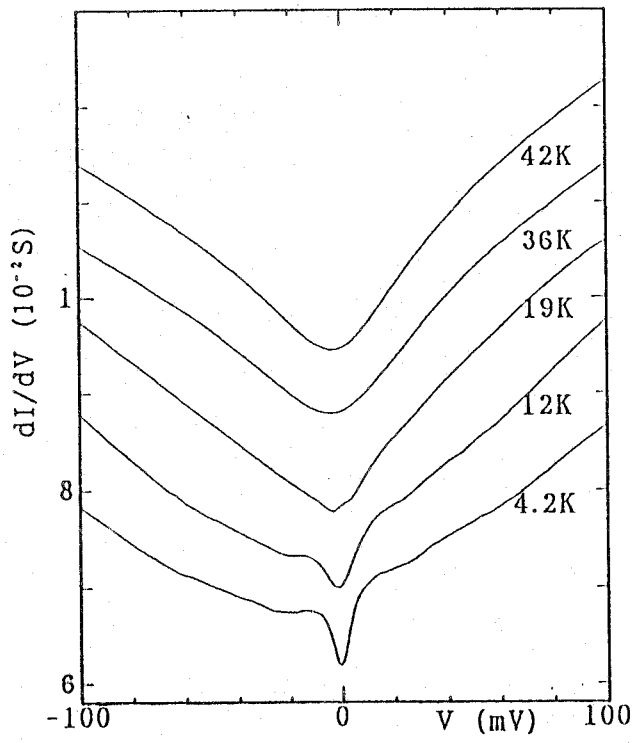


図８－５　LSCO(X=0.20)/自然ﾊﾞﾘｱ/Ag接合のﾄﾝﾈﾙｽﾍﾟｸﾄﾙ特性。
縦軸ｽｹｰﾙはT=4.2Kのｽﾍﾟｸﾄﾙに対応。

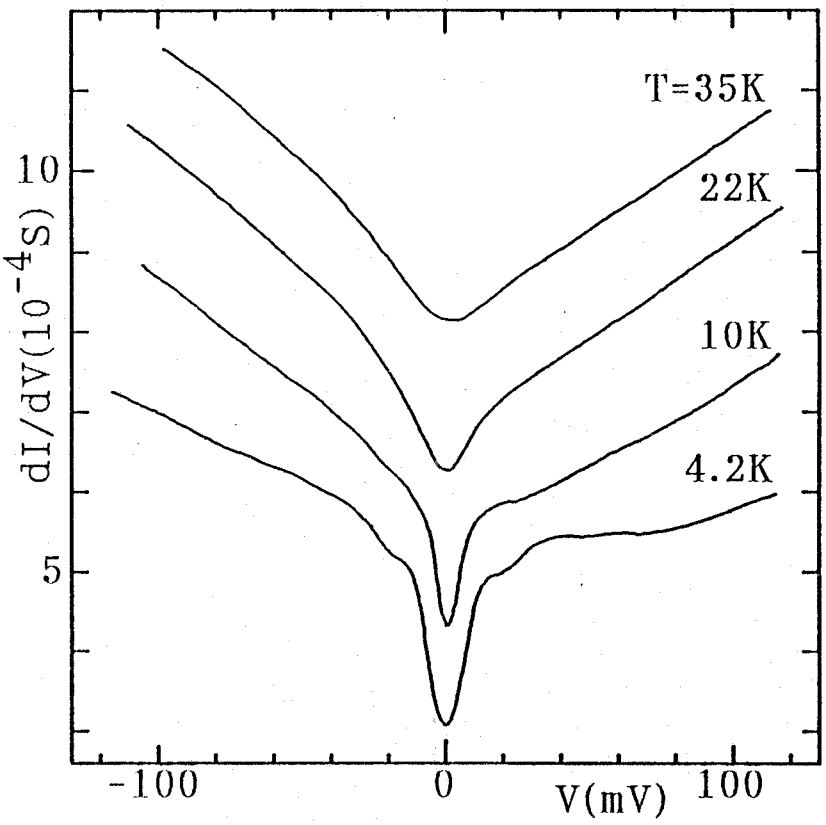


図８－６　LSCO(X=0.10)/自然ﾊﾞﾘｱ/Au接合のﾄﾝﾈﾙｽﾍﾟｸﾄﾙ特性。
縦軸ｽｹｰﾙはT=4.2Kのｽﾍﾟﾄﾙに対応。

しかしながら、このＬＳＣＯの場合それらの２階微分スペクトル観察においてかなりの頻度でギャップ外周辺の左右対称な微細構造が観察され、それらのいづれもがRenkerらにより観測されているフォノンスペクトルピークとの間で比較的良い一致を示す結果が得られている[5]。その代表例として図８－４におけるｄＩ/ｄＶスペクトルを再微分したd^2I/dV^2スペクトルの温度変化を図８－７に示す。ここに見られるようにギャップ周辺のこれら微細構造が温度の上昇と共に減衰し、バルクＴc以下の２６Ｋで殆ど消失している様子がわかる。この特性は、微細構造

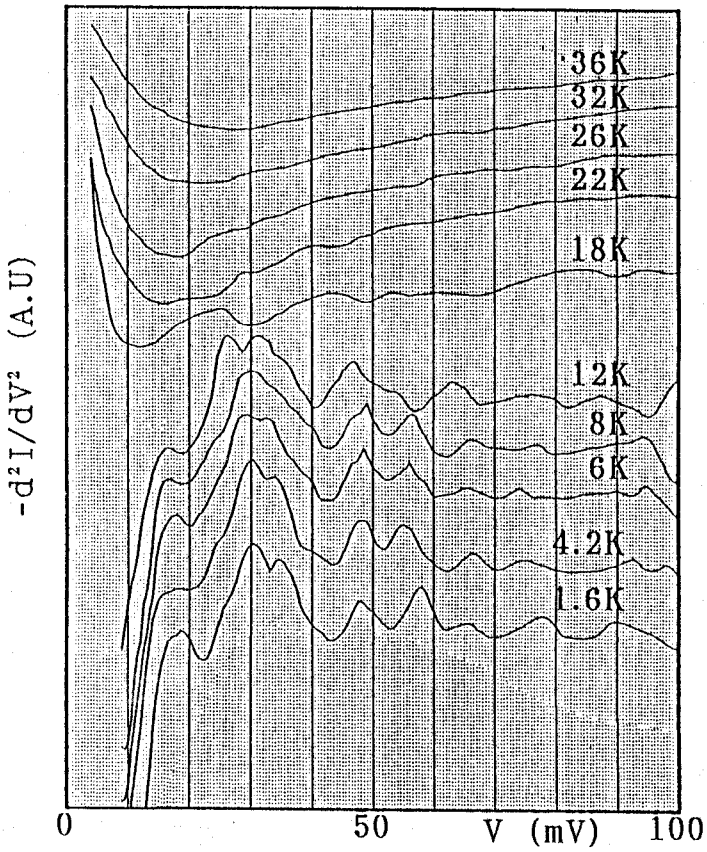


図８－７　図8-4のLSCO(X=0.20)/In2O3(14nm)/Ag接合のd^2I/dV^2ﾄﾝﾈﾙｽﾍﾟｸﾄﾙ特性。

がスペクトルが単純な常伝導フォノン比弾性散乱などによるものでなく、ギャップ方程式を通じて超伝導機構に関するものであることを意味している。これらスペクトル構造と、Renkerらの中性子非弾性散乱による結果の比較を図８－８に示す。△の値を２０ｍｅＶとして一致させると、かなりよい精度で一致していることがわかる。しかしながらこの△＝２０ｍｅＶという値は、同一試料での図８－５の２△に比べ、また後述のＳＴＳを使った場合の結果を考えても非常に大きく、倍程度の値となっていることがわかる。この倍程度の大きさのギャップ４△の起源として、超伝導（Ｓ）－超伝導（Ｓ）接合が考えられる。一般にこの方法で作製した接合素子の場合、真空中研磨した際に試料表面上に残留付着している研磨微粒子ともとの試料表面間でＳ$_1$ｌＳ$_2$接合を形成し、頻繁に４△対応と思われるギャップ構造が観察された。この場合熱的なsmearing効果を考えるとＴ＝４．２Ｋ以上Ｔc以下で現れている０バイアス点近傍のコンダクタンスピークはジョセフソン効果によるものと思われるがその場合には、、本来観察最低温度であるＴ＝１．６Ｋにおいて最も顕著に現れることが期待される。しかしながらこのバリア膜として使用しているIn_2O_3の半導体的な抵

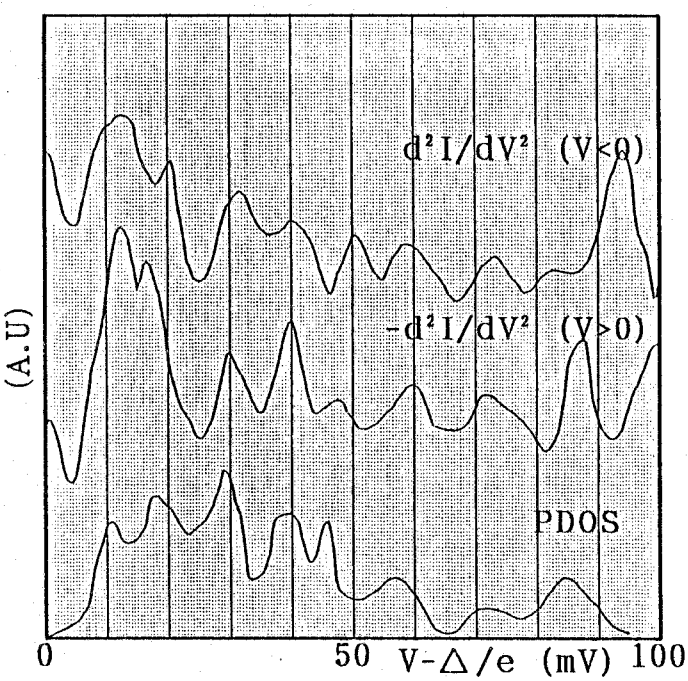


図８－８　図8-4のT=1.6のd²I/dV²ｽﾍﾟｸﾄﾙとRenkerらよるﾌｫﾉﾝｽﾍﾟｸﾄﾙPDOS [5] との対応。

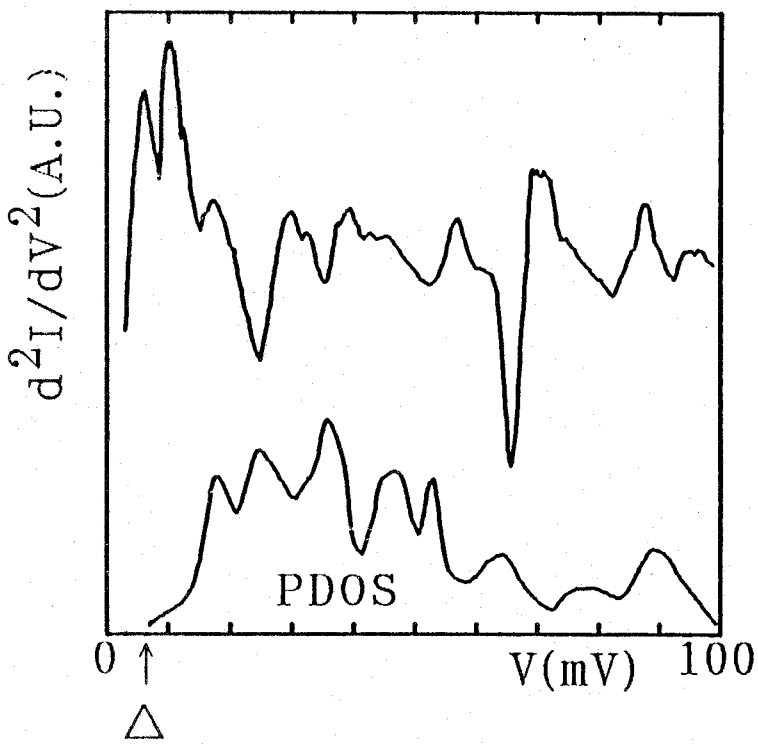


図８－９　LSCO(X=0.10)/自然ﾊﾞﾘｱ/In接合におけるd²I/dV²ｽﾍﾟｸﾄﾙとRenkerらによるﾌｫﾉﾝｽﾍﾟｸﾄﾙPDOS [5] との対応。

抗ー温度特性（図６－１０参照）のため、この最低観察温度においてはトンネルバリアの実質的高さが高くなる効果により、このＳＩＳ弱く生じているジョセフソン結合がさらに弱められたものと考えられる。

また代表例として図８－９にも示すように、フォノンスペクトルとの対応は、一般にこの系ではよく観測される傾向にあり、この系の本質的超伝導電子状態の特性を反映しているものと考えられる。

８－４　点接触型トンネル分光特性及び評価

点接触型接合素子としては、試料表面の自然バリアを利用したものを構成した。

この代表例としてＷ／自然バリア／ＬＳＣＯ接合のトンネルスペクトル特性を図８－１０に示す。なお試料表面は劈開により得た平坦面を使用し、劈開後１０分ほどリード線取付のため大気中に曝した後、Ｈｅガス封入された。

ここに示した３つのスペクトルＡ、Ｂ、Ｃは、この同一試料表面上の異なる点で観測されたものである。これらのσ_0/σ_pの値は前述の膜積層型、あるいはこのような点接触型でこれまで一般に報告されている結果[6-8]と同様に、かなり大きな値８０％程度を示している。

またギャップの大きさについては同一試料表面上であるにもかかわらず、$2\Delta_{p-p}$で約８ｍｅＶから１８ｍｅＶとかなり幅のある値が観察された。これは、これら酸化物高温超伝導体試料の超伝導コヒーレンス長が数Å程度と非常に短いため[9]、おそらく劣化により生じた試料表面付近の深さ方向の超伝導オーダーパラメータの分布が反映されたものと考えられる。

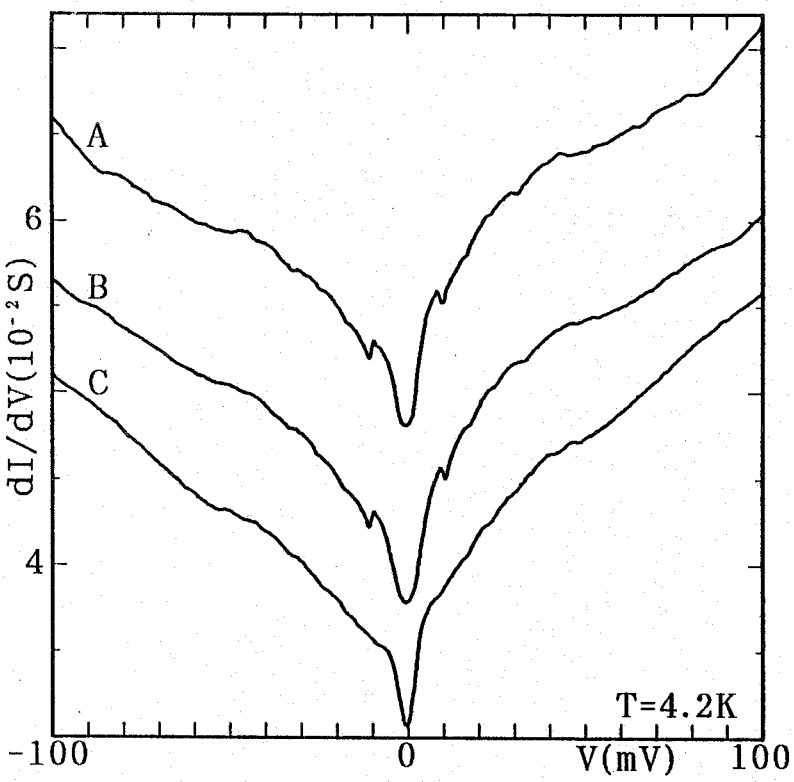


図８－１０　W/LSCOの点接触型ﾄﾝﾈﾙｽﾍﾟｸﾄﾙ特性。

しかしながら、これらスペクトルのいづれもが膜積層型の場合と同様、そのギャップ周辺に対称な微細構造を示していることがわかる。これら各接合状態で観察した２階微分スペクトル特性を図８－１１に示す。ここでRenkerらによるフォノンスペクトルの原点は、内挿法により求めた超伝導ギャップΔの値程度とした。また、ここには正バイアス側の結果のみを示している。このように点接合位置、接合条件、さらにはギャップの大きさが異なるにも関わらず、この点接触法による結果も$\hbar\omega \lesssim$６０ｍｅＶのエネルギー領域においてかなり再現性よくフォノンピークとの間で対応関係を示している。

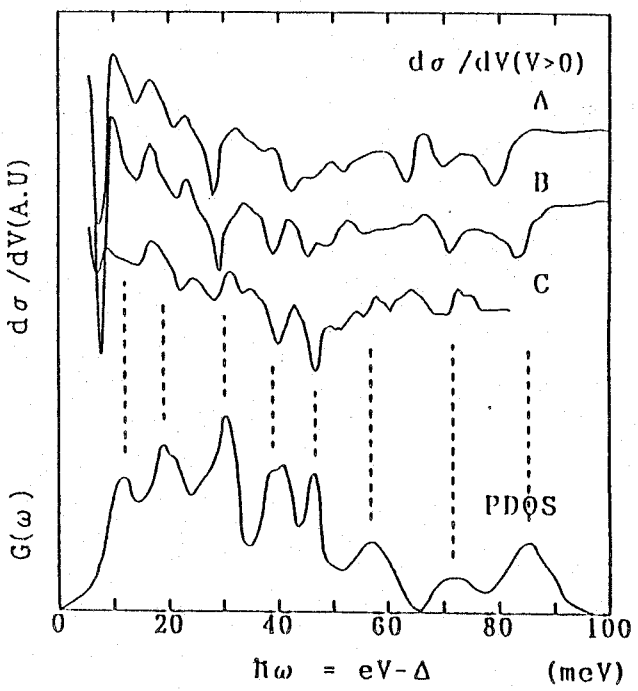


図８－１１　図8-4の各ｽﾍﾟｸﾄﾙの2階微分ｽﾍﾟｸﾄﾙ特性とRenkerらによるﾌｫﾉﾝｽﾍﾟｸﾄﾙPDOS [5] との対応。

８－５　ＳＴＳ及びＳＴＳマイクロブレイク型トンネル分光

８－５－１　極清浄試料表面を用いたトンネル接合の作製法

これまでの膜積層及び点接触法による結果から明らかなように、このＬＳＣＯバルク単結晶試料も
ＹＢＣＯと同様に、その試料表面劣化のため良質な界面状態を有したトンネル接合素子の形成が非常に困難であることがわかる。よって、より高信頼性及び再現性のある超伝導ギャップ構造の観察を目的としてＹＢＣＯと同じく超高真空中かつＴ$\lesssim$１２Ｋの環境下で、ダイヤモンドスクレイパーによる試料表面研削処理をＳＴＭ／ＳＴＳ試料台上で施した。この得られた極清浄試料表面を用いて、その場でマイクロブレイク型ＳＩＳ接合によるスペクトル観察を行った。（図８－１２参照）。

この際の表面研削処理簡単化のため、ここでは柱状ＬＳＣＯ試料をプローブホルダーに銀

エポキシで固定し、図４－８のフィードスルーロッド先端にダイアモンドスクレイパを取付けこの表面研削処理を行った。

また対向電極としては金属蒸着膜を用い、この金属としては図８－１２（ｄ）のＳＩＳ接合形成時のマイクロ清浄微粒子との間の接触抵抗を充分小さくするためにＡｕを用いた。ＳＩＳ接合によるギャップ４△観察に先立ち、先ず充分研磨した試料ロッド先端とＡｕ膜との間でＮＩＳ接合による観察を行った[10]。これにより比較的明瞭な超伝導ギャップ２△構造が観察された。その後さらに数分間の研削処理を施し、図８－１２（ｃ）に示すように試料ロッド先端を金薄膜上に押し付けた。この状態から試料ロッドプローブを僅かに後退させることにより、研削処理で生じてロッド先端に付着している試料微粒子をＡｕ膜上に付着させた。このＡｕ膜上に付着した清浄研磨微粒子と清浄試料ロッド先端間で図８－１２（ｄ）のようなＳＩＳトンネル接合を形成した。なお測定時の温度はＴ＝５Ｋである。

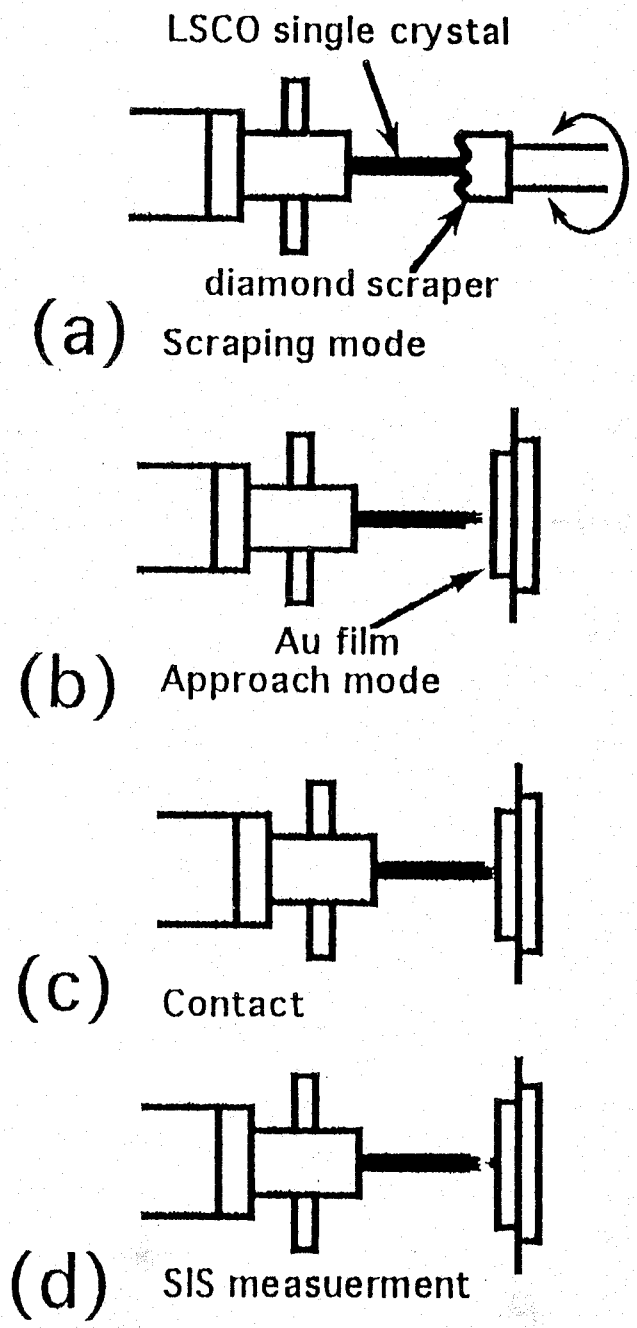


図８－１２　極清浄試料表面間でのSISﾄﾝﾈﾙ接合作製手順。

８－５－２　トンネルスペクトル特性の評価

この予備的に行ったＮＩＳ接合で観察されたスペクトル特性を図８－１３（ａ）、（ｂ）にそれぞれ示す。最初数回にわたる研削処理を施した試料表面上では、図（ａ）に見られるように試料表面の劣化層の電子状態をかなり反映して、半導体的な電子状態しか観察されなかった。この研削処理をさらに充分繰り返すことにより、この表面劣化層の電子状態に重畳して０バイアス付近に超伝導ギャップ構造を有したスペクトルが観察された（図ｂ）。このように、この極低温研削法により得られた試料表面上で、これまで表面劣化の著しいＬＳＣＯ試料ではほとんど観測できなかった０バイアス付近のかなり低レベルコンダクタンス（５％程度）が実現された。

この結果はコヒーレンス長ξの極端に短い酸化物超伝導体におけるトンネルスペクトル観察において、試料表面の清浄さがいかに重要であるかを顕著に示している。また上述したようにこのＮＩＳ接合による測定後、さらに１０分程度の表面研削処理を行って形成したマイクロブレイクＳＩＳ接合によるトンネルスペクトル特性を図８－１４に示す。

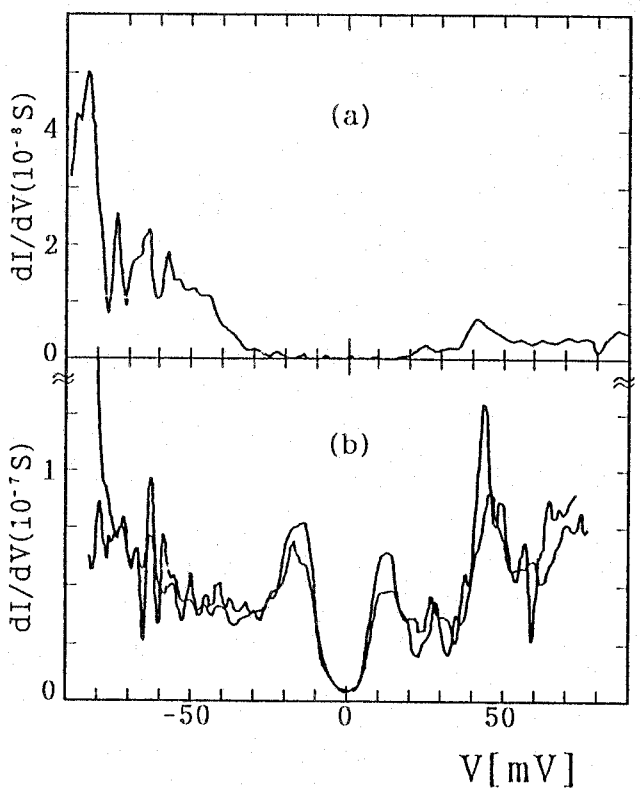


図８－１３　NIS接合ﾓｰﾄﾞで観測されたﾄﾝﾈﾙｽﾍﾟｸﾄﾙ特性。
(a) 初期の研削処理において観察されたﾄﾝﾈﾙｽﾍﾟｸﾄﾙ特性。
(b) 充分研削処理を施した後観察された超伝導ｷﾞｬｯﾌﾟ構造。

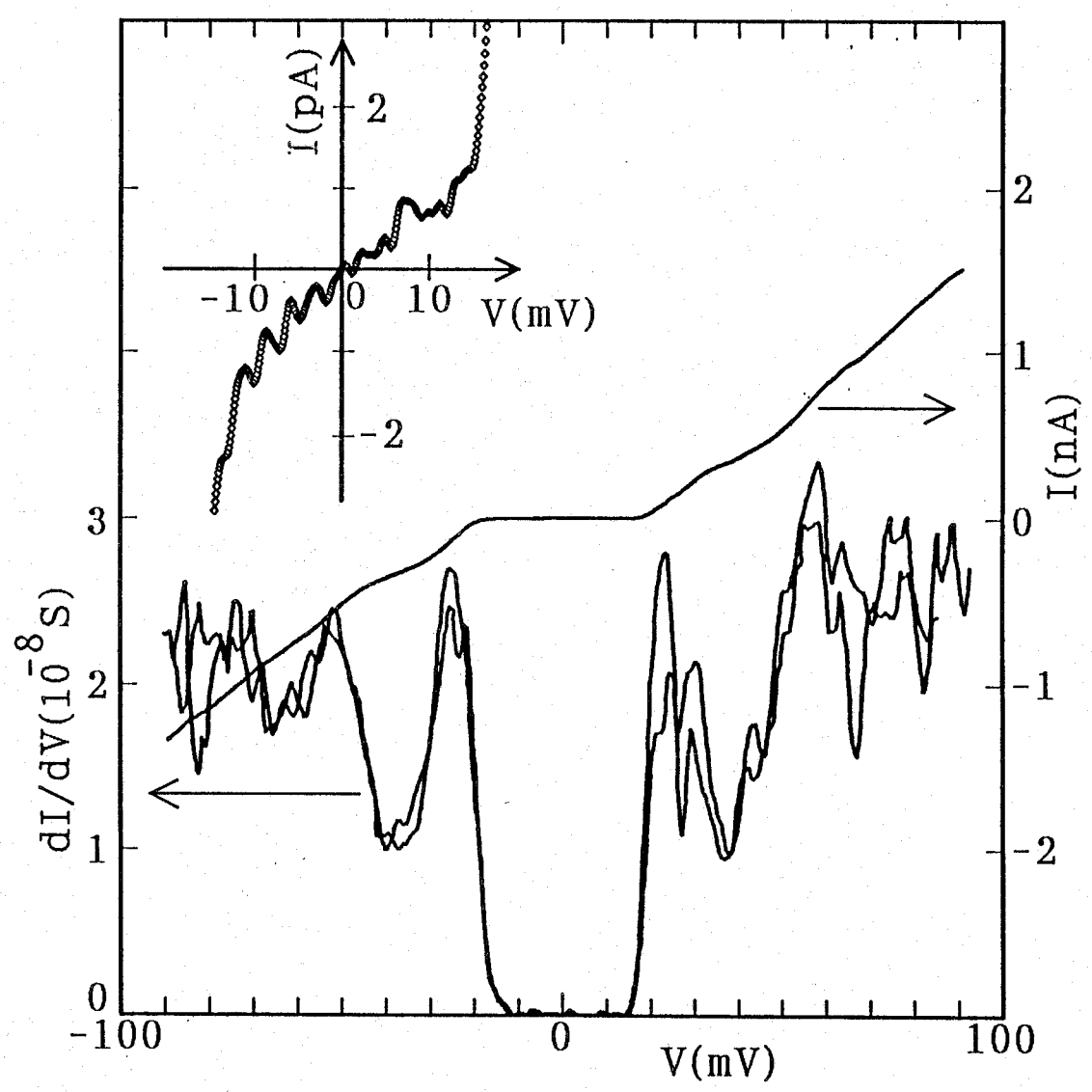


図８－１４　SISﾓｰﾄﾞで観測されたﾄﾝﾈﾙｽﾍﾟｸﾄﾙ特性。

図中内挿図は０バイアス点近傍の詳細な電流－電圧特性を示している。

この場合に観測されたギャップ値はピーク間で４８ｍｅＶであった。これを図８－１３（ｂ）のＮＩＳ接合により観察したギャップの値２Δ_{p-p}～２６ｍｅＶと比較すると、図８－１４より与えられるギャップ構造は確かにＳＩＳ接合による４Δ_{p-p}であることがわかる。

このＳＩＳ接合により観察されたギャップ構造は非常に明瞭であり、ギャップ内に０バイアス近傍の有限領域にわたってほぼ０の低コンダクタンス領域が認められる。しかしながら、前章同様ＳＩＳ接合の場合、観測されるコンダクタンスｄＩ/ｄＶは電子状態密度の平方に比例するため、このギャップ構造がこのように明確になることは当然のこととして期待される。そこで、図８－１４の挿入図に示す詳細な電流－電圧曲線から実際このギャップ内状態密度のレベルを簡単に計算してみると、ギャップ外レベルの約７％以下程度であることがわかる。

さらに前章と同様の手続きで、この準粒子状態密度Ｎｓ（Ｅ）のギャップ内形状を見るため、このＮｓ（Ｅ）を観測されたコンダクタンススペクトルの平方根をとることにより簡単に導出してみた。この結果を図８－１５に示す。図８－１４に見られる０．数ｐＡ程度の電気的外来ノイズのためギャップ底部はかなり波打っているが、このＮｓ（Ｅ）スペクトルからも明らかなようにギャップ内に低レベルの平坦部領域が存在していることが判る。またこの結果は、任意にＡｕ膜上に配置されたマイクロ微粒子と、結晶先端間で観測されたスペクトルであるためトンネル過程にｋ空間内の特定方向の選択性があるとは考えにくく、やはりこのＬＳＣＯにおいてもＹＢＣＯ及びＢｉ２２１２と同様有限な超伝導ギャップが存在する可能性を示している。

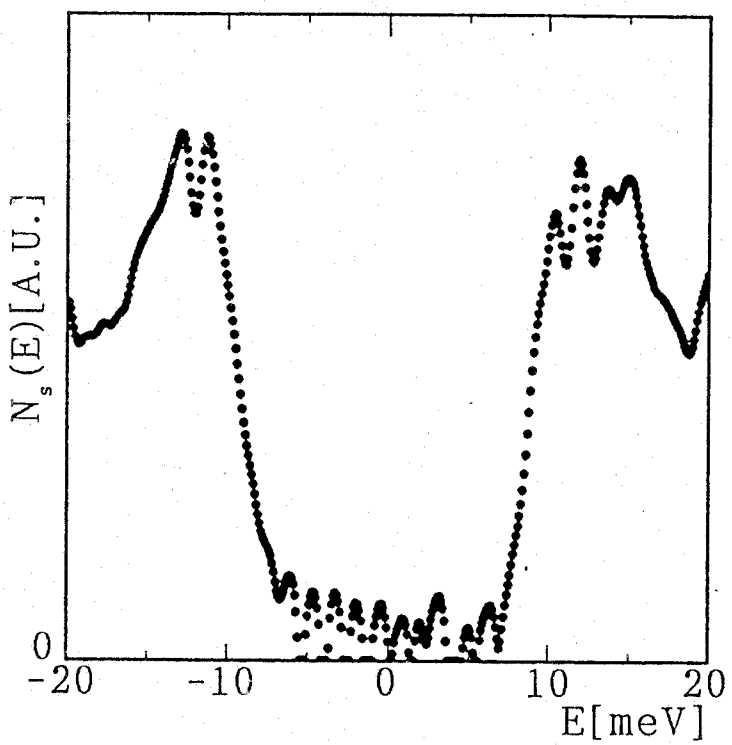


図８－１５　図8-14与えられるSISｺﾝﾀﾞｸﾀﾝｽｽﾍﾟｸﾄﾙから近似計算により求めた準粒子状態密度ｽﾍﾟｸﾄﾙNs(E)。

８－６　超伝導電子状態についての考察

このＬＳＣＯの場合のギャップ異方性を第６章、第７章と同様に簡単に見積ってみると、ギャップ内平坦部低コンダクタンス領域の幅から２Δ_{min}～１６ｍｅＶ、またギャップ端のピーク間距離から２Δ_{max}～２５ｍｅＶが見積れる。これらの値を用いた第６章（６－８）式による計算結果と観測スペクトルとの比較を図８－１６に示す。ギャップ壁付近ではかなりよくフィットしている様子がわかる。

よってこの場合のギャップ異方性は、

$$\frac{\Delta max}{\Delta min} \sim 1.6 \quad (8-1)$$

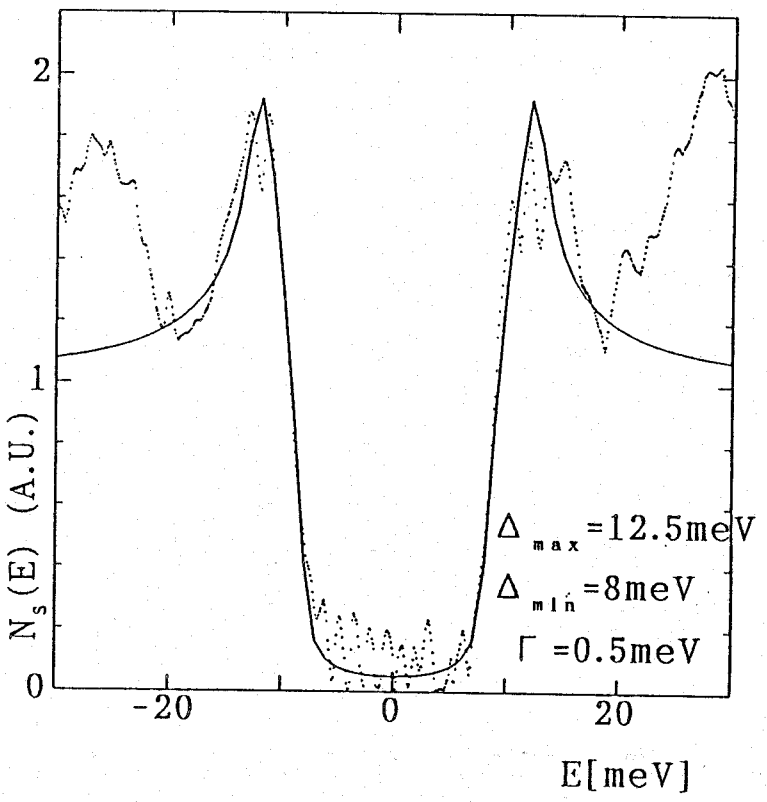


図８－１６　(6-8)式による計算値ｽﾍﾟｸﾄﾙとの比較。

程度と考えられ、これまでＢｉ２２１２及びＹＢＣＯで得られた結果に比べかなり小さくなっており、CuO_2面内のギャップ異方性、あるいは各結晶面でのギャップ異方性があまり無いことがわかる。この結果はこの物質が他と比べて、その電子状態がより３次元的で等方的であることを意味しており、その比較的単純な結晶構造からもある程度推察される結果と言える。またこのｋ空間内でより等法的な超伝導ギャップパラメータを有していることが、上述のような膜積層型及び点接触型でギャップ端外に現れるフォノンスペクトルが比較的容易、頻繁に観察される事実につながっている可能性が強い。

８－７　結言

最も簡単な結晶構造を有したＬＳＣＯのギャップ異方性が調べられた。その結果はＢｉ２２１２及びＹＢＣＯと同様の異方的ｓ波である可能性を与えている。この仮定のもとで求められたギャップ異方性ファクターは、そのより３次元的な結晶構造に由来して比較的小さな

値となっていることが判明した。この結果が、トンネル分光実験での対形成に関与する媒介子機構の探索をより容易にしてくれるためか、膜積層型及び点接触型トンネル実験において、かなりの頻度でギャップ周辺の微細構造が確認でき、またこれら微細構造が再現性よくフォノンスペクトルピークとの間で良い対応関係を示している。

参考文献

1) H. Kojima and I. Tanaka: Jpn. J. Appl. Phys. Ser. 7 (1992) 76.

2) I. Tanaka, Y. Yamane and H. Kojima: J. Crystal Growth 96 (1989) 711.

3) M. Naitoh, A. Matsuda, S. Kambe, K. Kitazawa, I. Tanaka and H. Kojima: Phys. Rev. B41 (1990) 4823.

4) J. R. Kirtley: Internat. J. Mod. Phys. B4 (1990) 201.

5) B. Renker, F. Gompf, E. Gering, N. Nücker, D. Ewert, W. Reichardt amd H. Rietschel: Z. Phys. B-Condensed Matter 67 (1987) 15.

6) L. N. Bulaevski, O. V. Dolgov, I. P. Kazakov, S. N. Maksimovskii, M. O. Ptisyn, V. A. Atephanov and S. I. Vedeneev: Supercon. Sci. Technol. 1 (1988) 205.

7) T. Ekino, J. Akimitsu, M. Sato and S. Hosoya: Solid State Commun. 62 (1987) 535.

8) T. Ekino and J. Akimitsu: Jpn. J. Appl. Phys. Ser. 7 (1992) 260.

9) W. C. Lee, J. H. Cho and D. C. Jonston: Pjys. rev. B43 (1991) 457.

10) E. Bulstein and S. Lundquvist: "Tunneling Phenomena in Solids" (Plenum, New York, 1969) p. 255.

第9章 結論

先ず、各章実験において得られた結果をまとめて列記する。

第４章では、超伝導電子状態観察用のトンネル分光システムの作製および評価を行った。特に、極低温において原子分解能を有する安定動作のＳＴＭ／ＳＴＳシステムの開発を行ったことは、多層構造を成す高温酸化物超伝導体の本質的超伝導電子状態を探る上で、非常に有力な手段を得たことになる。

第５章では、ホットウォール法によりナローギャップの外にＴｌ不純物局在状態を有し、それに対するフェルミレベルをＮａドーピングによって制御したＰｂ（Ｔｌ，Ｎａ）Ｔｅ薄膜試料を作製し、キャリア特性および超伝導特性を観察した。また、トンネル分光法を用いた電子状態の直接観察により、ＰｂＴｅ価電子帯中に準局在化したＴｌ不純物バンドが２つ形成されていることをこの系において初めて確認した。

この２つの準局在化したＴｌ不純物バンドの存在を示唆する結果はＰｂ（Ｔｌ，Ｎａ）Ｔｅ薄膜試料におけるキャリアの濃度、移導度特性からも得られており、これら２つのＴｌ不純物電子状態で伝導キャリアの準束縛状態が出現することを見いだした。また、まさにこの状態において超伝導Ｔcが確かに強められることが判明し、この系の超伝導発現と、これら準局在バンドのおける伝導キャリアの共鳴散乱現象とが密接な関係にあることが確かめられた。

トンネル分光法を用いて、このような不純物電子状態を再現性よく観察したという報告例は、これまでにほとんどなく非常に興味深い結果といえる。

第６章では、酸化物高温超伝導体の中でも最も試料表面が安定とされているＢｉ２２１２単結晶試料に対し、各種様々なトンネル分光技術を駆使して観察したスペクトル特性を示し、それらに対する評価を行った。

膜積層型接合を用いた実験では、試料作製後急速に進行してしまう界面反応による試料表面の特性劣化を抑制するため、蒸着直後の酸化物バリア膜内の酸素欠損を酸素イオンビーム照射を行うことにより補償した。これにより比較的良好なトンネルスペクトル特性を与える接合素子を得ることができた。このイオンビーム照射自体は非常に簡便な方法であり、良好な接合界面特性を備えた膜積層型素子を作製する上でかなり有効な方法と思われる。

点接触法による各種トンネル接合を用いた実験結果からは、ギャップ異方性に関する情報が得られた。さらに、再現性の確認を必要とする結果ではあるが、超伝導電子対形成のための媒介子機構としてフォノン関与の可能性が得られている。

また最も顕著な成果として、原子分解能を持った低温ＳＴＭ／ＳＴＳ観察から、ミクロな試料表面上での位置が同定できる条件下で、本質的超伝導層とされているCuO_2面の超伝導電子状態を、より直接的にスペクトルとして観察することに成功した。不確定性原理から、ここで関与するトンネル粒子がｋ空間内でのかなりの広がりに対応するものと仮定すれば、この結果は本質的にｄ波超伝導体では説明できず、異方的ｓ波超伝導体、あるいはｓ＋ｉｄ

超伝導状態と整合性がよい。

第７章では、試料表面の劣化が著しいＹＢＣＯに対して良好なトンネル特性を持った接合形成を行うため、良質薄膜試料に対して通常のＮＩＳ接合、および超高真空中極低温下で用意した極清浄試料表面を用いてＮＩＳ及びでのマイクロブレイクＳＩＳ接合によるスペクトル観察を行った。

その結果観測されたギャップスペクトルは、いづれも異方的ではあるが有限の超伝導ギャップの存在を示唆している。

第８章では、酸化物高温超伝導体の中で最も簡単な結晶構造を有したＬＳＣＯのギャップ異方性を調べるため、超高真空中極低温下で準備した極清浄試料表面を用いたＮＩＳ及びＳＩＳトンネルスペクトル観察を行った。

その結果はＢｉ２２１２およびＹＢＣＯと同様の異方的ｓ波である可能性を強く示している。これら各超伝導体について簡単に見積ったギャップ異方性のファクターは、

Ｂｉ２２１２：△max／△min～４
ＹＢＣＯ　：△max／△min～２
ＬＳＣＯ　：△max／△min～１．６

となっており、このＬＳＣＯの場合に最も小さな超伝導ギャップ異方性が観察されている。また、この小さなギャップ異方性は、より３次元性を有する基本的な結晶構造からも推測できる結果である。

ｋ空間内でより等方的な超伝導ギャップを有しているためか、膜積層および点接触型トンネル接合を用いて観察されたスペクトル上に、かなりの頻度でギャップ周辺にフォノンスペクトルを反映する微細構造が確認できた。

以上本研究で得られた結果を総括すると、

①トンネル分光法は、フェルミ面近傍の超伝導体あるいは半導体の電子状態の情報を与える測定手段として極めて有効であることがわかった。

②各種酸化物高温超伝導体Ｂｉ２２１２、ＹＢＣＯ、ＬＳＣＯについてのトンネル分光観察を通じて、最も良好な接合界面状態が実現されている場合はいづれの試料においても有限の超伝導ギャップ構造が観測された。これらは単純なｄ波対称性とは格段に異なる特性を与えている。

③フォノンが高温超伝導電子対（クーパー対）媒介に何等かの関与をしていることが判明した。

謝辞

本論文を結ぶにあたり、本研究の遂行及び論文作成に際し、終始直接御指導、御鞭撻を賜り、また数多くの心あたたまる励ましと御配慮を賜りました大阪大学工学部青木亮三教授に衷心からの感謝の意を表します。

論文作成にあたり、御懇篤なる御指導を頂くと共に数多くの御教示を賜りました大阪大学工学部白藤純嗣教授、平木昭夫教授、ならびに大阪大学超伝導エレクトロニクス研究センター村上吉繁教授に深く感謝の意と御礼の言葉を申し上げます。

本研究を遂行及び本論文を作成にあたり、数多くの心あたたまる励ましを賜りました大阪大学工学部佐々木孝友教授に深く感謝致します。

本研究の大半は著者が大阪大学工学部在職中に行ったものであり、数多くの御配慮を賜った大阪大学工学部松浦虔士教授、熊谷貞俊教授、辻毅一郎教授、小牧省三教授、伊藤利道助教授に深く感謝致します。

また、著者が九州大学大学院理学研究科在学当時、常に心あたたまる励ましと御指導頂いた現鹿児島大学工学部宮崎智行教授、元九州大学理学部相澤辰男講師に深く感謝致します。

研究遂行にあたって、数多くの御教示、御討論頂いた大阪大学超伝導エレクトロニクス研究センター萩行正憲助教授、大阪大学工学部堺一男講師に深く感謝致します。

本研究は、「大阪大学－（株）神戸製鋼所共同研究」ならびに科学技術振興調整費「超伝導材料開発のためのデータベース構築に関する研究」の一環として行われたものであり、（株）神戸製鋼所・超伝導・低温技術センター川手剛雄所長、ならびに金属材料研究所関係各位に深く感謝致します。

また、貴重な試料を提供して頂いた（株）神戸製鋼所志垣一郎主任研究員をはじめとする関係各位に深く感謝致します。

トンネル分光測定に関して、直接御指導頂いた（株）神戸製鋼所林征治主任研究員、溝俣洋一研究員に深く感謝致します。

本研究の遂行にあたり、御協力頂いた大阪大学工学部大寺洋技官、および電気工学科電気工学基礎論講座卒業生ならびに在学生諸氏に深く感謝致します。

また寒剤利用において、御協力頂いた大阪大学低温センター（吹田分室）脇坂義美、牧山博美両氏に深く感謝致します。

最後に、著者が本研究を遂行する上での日常生活全般において理解と援助をしてくれた妻ちか子、ならびに妻の両親に深く感謝します。

研究業績目録

学術論文

1)"Observation of Multi-Stage Superconducting Gap States in $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ Crystal Surface by LT-STM/STS"
H. Murakami and R. Aoki
J. Phys. Soc. Jpn. **64** (1995) (in print).

2)"Tunneling Observation of the Finite Superconducting Gap in $YBa_2Cu_3O_Y$"
H. Murakami, S. Ohbuchi and R. Aoki
Physica C**235-240** (1994) 1887.

3)"Tunneling Observation of Optical-Phonon Mediation in High Tc Superconductivity"
R. Aoki, H. Murakami and T. Kita
Physica C**235-240** (1994) 1891.

4)"Observation of the Finite Superconducting Gap States in $La_{1.86}Sr_{0.14}CuO_{4-x}$ by Electron Tunneling"
H. Murakami, S. Ohbuchi and R. Aoki
J. Phys. Soc. Jpn. **63** (1994) 2653.

5)"Tunneling Observation of Phonon Contribution to the Pairing Interaction in Oxide Superconductors"
R. Aoki, H. Murakami and T. Kita
Physica C**225** (1994) 1.

6)"Investigation of Gap Anisotropy of $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ Single Crystal by Electron Tunneling"
H. Murakami and R. Aoki
IEICE Trans. Electron. **E76-C** (1993) 1303.

7)"Evidence of Phonon-Assistance on Electronic Transport and the Pairing Interaction in Oxide Superconductors"
R. Aoki, H. Murakami and T. Nakamura
IEICE Trans. Electron. **E76-C** (1993) 1310.

8)"Possibility of Phonon Assisted Electronic Excitation for the Pairing Interaction in High Tc Superconductors"
R. Aoki, K. Sakai, H. Murakami, T. Nakamura, H. Kawaji and M. Itoh
Physica C**185-189** (1991) 1065.

9)"Co-Existence of Three Classes of Phase-Transition up to 90K Including Superconductivity in $La_{2-x}CuO_{4-y}$ System"
R. Aoki, H. Murakami, K. Sakai, T. Nakamura, K. Kawasaki and R. Liang
Physica C**162-164** (1989) 921.

10)"Investigation of the Electronic Characteristics in Superconducting Narrow-Gap Semiconductor Pb(Tl)Te"
H. Murakami, T. Migita, Y. Mizomata, Y. Inoue and R. Aoki
Jpn. J. Appl. Phys. **Series 1, Supercon. Mat.** (1988) 135.

11)"Superconductivity and Magnetism in Co Substituted YBCO Compounds"
R. Aoki, S. Takahashi, H. Murakami, T. Nakamura, T. Nakamura, Y. Takagi and R. Liang
Physica C**156** (1988) 405.

国際会議（査読有り）

1)"LT-STM/STS Study on $Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$"
H. Murakami, T. Kita and R. Aoki
Advances in Superconductivity VII (1995) (in print), (ISS, Kitakyushu, 1994).

2)"Gap Value Deterninations on the Tunneling Spectrum"
T. Kita, D. Akasako, H. Murakami and R. Aoki
Advances in Superconductivity VII (1995) (in print), (ISS, Kitakyushu, 1994).

3)"Tunneling Investigation of the Cooper-pairing Mediator's Spectrum in High Tc Superconductors"
R. Aoki, H. Murakami, T. Kita, Y. Nishio and M. Shirai
Proc. of 2nd Internat. Sympo. on HTSC and Tunneling (Donetsk, 1994) (in print).

4)"Electron Tunneling Studies of High-Tc Superconductors"
H.Murakami, S.Ohbuchi, S.Hiramatsu and R.Aoki
Advances in Superconductivity VI (1994)93, (ISS, Hiroshima, 1993).

5)"Tunneling Characteristics of $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-y}$/Metal Contact"
R.Aoki, H.Murakami, K.Sakai and K.Yamada
Advances in Superconductivity III (1992)173, (ISS, Tokyo, 1991).

国際会議（査読無し）

1)"Tunneling Spectrum Characteristics under Different Barrier Conditions on Superconducting BSCCO(2212) Single Crystal"
H.Murakami, S.Morimoto, R.Aoki, I.Shigaki and Y.kawate
Proc.of Internat.Workshop on Phys.and Tech.of HTS Artificial Structures for Josephson Electronics(1991, Tokyo)49.

2)"Superconductivity Relating to Tl Localized State in Narrow-Gap Semiconductor PbTe"
H.Murakami, Y.Mizomata and R.Aoki
Proc.of Internat.Sympo.on New develop.in Appl.Supercon.(1988, Osaka)181.

3)"Tunneling Characteristics of $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-y}$/Metal Contact"
K.Sakai, H.Murakami, K.Yamada, T.Kanai and R.Aoki
Proc.of 2nd Internat.Sympo. on Superconductivity and its Relating Character in Layered Compounds(1990, Yokohama).

その他研究報告

1)「酸化物高温超伝導体のトンネルスペクトロスコピー」
村上博成、青木亮三
大阪大学低温センターだより、Ｎｏ．８４（１９９３）１１

2)「酸化物超伝導体における低温ＳＴＳ観察」
村上博成、喜多敏幸、青木亮三
大阪大学超伝導ｴﾚｸﾄﾛﾆｸｽ研究ｾﾝﾀｰ報告、第３巻（１９９４）３２

3)「超伝導トンネルスペクトル解析のためのEliashberg方程式の線形化近似について」
青木亮三、村上博成、白井正文、西尾好正
大阪大学超伝導ｴﾚｸﾄﾛﾆｸｽ研究ｾﾝﾀｰ報告、第３巻（１９９４）３８

4)「Ｂｉ単結晶試料におけるトンネルスペクトル観察」
村上博成、平松真一、大渕修三、青木亮三
大阪大学超伝導ｴﾚｸﾄﾛﾆｸｽ研究ｾﾝﾀｰ報告、第２巻（１９９３）２７

5)「超伝導酸化物ＢＳＣＣＯのトンネル分光における電子対媒介励起子スペクトル」
青木亮三、村上博成、服部渉
大阪大学超伝導ｴﾚｸﾄﾛﾆｸｽ研究ｾﾝﾀｰ報告、第２巻（１９９３）３５

6)「トンネルスペクトルにおける超伝導ギャップ決定法」
大渕修三、村上博成、青木亮三
大阪大学超伝導ｴﾚｸﾄﾛﾆｸｽ研究ｾﾝﾀｰ報告、第２巻（１９９３）４３

7)「Ｎａｒｒｏｗ－ｇａｐ半導体Ｐｂ（ＴＩ）Ｔｅの超伝導と電子状態」
服部渉、藤本修一、村上博成、青木亮三
大阪大学超伝導ｴﾚｸﾄﾛﾆｸｽ研究ｾﾝﾀｰ報告、第２巻（１９９３）９１

8)「ＢＳＣＣＯ（２２１２）単結晶試料のトンネルスペクトル特性」
村上博成、森本茂行、織田重史、青木亮三
大阪大学超伝導ｴﾚｸﾄﾛﾆｸｽ研究ｾﾝﾀｰ報告、第１巻（１９９２）４０

9)「ｎａｒｒｏｗ－ｇａｐ半導体ＰｂＴｅ（ＴＩ）の超伝導と電子状態」
村上博成、服部渉、青木亮三
大阪大学超伝導ｴﾚｸﾄﾛﾆｸｽ研究ｾﾝﾀｰ報告、第１巻（１９９２）８９

10)「ＢＳＣＣＯ（２２１２）／ＧａＡｓ接合のトンネルスペクトル特性」
森本茂行、織田重史、村上博成、青木亮三
大阪大学超伝導ｴﾚｸﾄﾛﾆｸｽ研究ｾﾝﾀｰ報告、第１巻（１９９２）４８

11)「Ｌａ系超伝導酸化物のＩ－Ｖ特性」
山田克信、堺一男、村上博成、青木亮三
大阪大学超伝導ｴﾚｸﾄﾛﾆｸｽ研究ｾﾝﾀｰ報告、第１巻（１９９２）５３

12)「広面積トンネル接合によるＬａ系超伝導酸化物のバンド構造の追求」
金井俊喜、森本茂行、堺一男、村上博成、青木亮三
大阪大学超伝導ｴﾚｸﾄﾛﾆｸｽ研究ｾﾝﾀｰ報告、第１巻（１９９２）５７

国内学会発表（１９８８年以降）

1)「トンネル分光法におけるエネルギーギャップの決定法」
喜多敏幸、赤迫大輔、福間克哉、村上博成、青木亮三
日本物理学会秋の分科会、５ａＹＥ５（静岡大学，１９９４）

2)「酸化物超伝導体のトンネル分光」
村上博成、大渕修三、青木亮三
日本物理学会第４９回年会、３０ｐＷＢ１１（福岡工業大学，１９９３）

3)「各種酸化物超伝導体のトンネル分光」
村上博成、大渕修三、平松真一、青木亮三
日本物理学秋の分科会、１５ａＥ４（岡山大学、１９９３）

4)「膜積層型による酸化物超伝導体のトンネル分光測定」
平松真一、大渕修三、村上博成、青木亮三
日本物理学秋の分科会、１５ａＥ５（岡山大学，１９９３）

5)「ＢＳＣＣＯ（２２１２）のトンネルスペクトル特性」
村上博成、大渕修三、平松真一青木亮三、志垣一郎、川手剛雄
日本物理学会第４８回年会、３１ｐＰＳＢ１５（東北大学、１９９３）

6)「ＢＳＣＣＯ単結晶のトンネルスペクトル解析」
大渕修三、村上博成、青木亮三
日本物理学会第４８回年会、３１ｐＰＳＢ１７（東北大学，１９９３）

7)「Ｎａｒｒｏｗ－ｇａｐ半導体Ｐｂ（ＴＩ）Ｔｅの超伝導と電子状態」
服部渉、藤本修一、村上博成、青木亮三
日本物理学会第４８回年会、３１ｐＴ５（東北大学，１９９３）

8)「ＢＳＣＣＯ（２２１２）単結晶のトンネルスペクトル特性」
村上博成、大渕修三、青木亮三、志垣一郎、川手剛雄
日本物理学秋の分科会、２６ｐＰＳＡ３８（東大教養，１９９２）

9)「高温超伝導酸化物／金属の界面バリアーを用いたトンネル分光特性」
青木亮三、村上博成、織田重史
第５３回日本応用物理学会学術講演会、１８ｐＬ１０（関西大学、１９９２）

10)「ＢＳＣＣＯ（２２１２）単結晶のトンネルスペクトル特性」
村上博成、森本茂行、青木亮三、志垣一郎、川手剛雄
日本物理学会第４７回年会、３０ａＡ２（慶応大学、１９９２）

11)「ＧａＡｓ／ＢＳＣＣＯ（２２１２）接合のトンネルスペクトル特性」
織田重史、森本茂行、村上博成、青木亮三、志垣一郎、川手剛雄
日本物理学会第４７回年会、２８ｐＰＳ１１１（慶応大学、１９９２）

12)「酸化物超伝導体における長距離近接効果現象（Ｉ）」
青木亮三、井登純一、太田裕之、大寺洋、堺一男、村上博成
日本物理学会第４７回年会、２９ｐＺＣ１２（慶応大学、１９９２）

13)「ＢＳＣＣＯ（２２１２）単結晶のトンネルスペクトル特性」
森本茂行、村上博成、青木亮三、志垣一郎、川手剛雄
第５２回応用物理学会学術講演会１１ｐＲＢ３（岡山理科大学、１９９１）

14)「ｎａｒｒｏｗ－ｇａｐ半導体ＰｂＴｅ（ＴＩ）系の超伝導と電子状態Ⅳ」
村上博成、織田重史、青木亮三
日本物理学会春の分科会、２７ａＺＢ６（学習院大学、１９９１）

15)「ｎａｒｒｏｗ－ｇａｐ半導体ＰｂＴｅ（ＴＩ）系の超伝導と電子状態Ⅲ」
村上博成、森本茂行、青木亮三
日本物理学会秋の分科会（岐阜大学、１９９０）

16)「ｎａｒｒｏｗ－ｇａｐ半導体ＰｂＴｅ（ＴＩ）系薄膜の超伝導II」
村上博成、溝俣洋一、青木亮三
日本物理学会秋の分科会、５ａＢ１６（広島大学、１９８８）

17)「ｎａｒｒｏｗ－ｇａｐ半導体ＰｂＴｅ（ＴＩ）系薄膜の超伝導」
村上博成、右田貴久、溝俣洋一、青木亮三
日本物理学会第４３回年会、３１ａＬ２（日本大学、１９８８）

18)「点接触型スペクトロメータの実験」
溝俣洋一、井上優一、右田貴久、村上博成、青木亮三
日本物理学会第４３回年会、３１ａＬ３（日本大学、１９８８）