



|              |   |
|--------------|---|
| 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          | <a href="https://doi.org/10.11501/3104989">https://doi.org/10.11501/3104989</a> |
| 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 |

|  |     |
|--|-----|
| <b>第5章 化合物半導体Pb(Tl)TeのTl不純物電子状態の観察</b>   | 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  |
| <br>   |     |
| <b>第6章 Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+y</sub>試料におけるトンネル分光特性</b> | 71  |
| 6-1 緒言   | 71  |
| 6-2 Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> CaCu <sub>2</sub> O <sub>8+y</sub> 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 |
| <br>   |     |
| <b>第7章 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub>試料におけるトンネル分光特性</b>                | 115 |
| 7-1 緒言   | 115 |
| 7-2 YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-y</sub> 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   | $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-y}$ 試料におけるトンネル分光特性 | ----- | 133 |
| 8-1   | 緒言  | ----- | 133 |
| 8-2   | $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-y}$ 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する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と、試料表面が極めて活性化の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、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、 $YBa_2Cu_3O_{7-\gamma}$ 及び $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-\gamma}$ 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 $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-\gamma}$ 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 $10\mu\text{m}^2\sim 1\text{mm}^2$ 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、

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

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、

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

となり、さらに  $k_B T \ll eV$  では積分の値が  $eV$  となるため、

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

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、

$$\begin{aligned} I_{ns} &= A |T|^2 N_2(0) \int_{-\infty}^{\infty} N_{1s}(E) [f(E) - f(E + eV)] dE \\ &= \frac{G_{nn}}{e} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{N_{1s}(E)}{N_1(0)} [f(E) - f(E + eV)] dE \end{aligned} \quad (2-4)$$

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。

$T = 0\text{ K}$  での BCS の与える準粒子励起状態密度関数は、

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

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  $T = 0\text{ K}$  では、超伝導体中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。

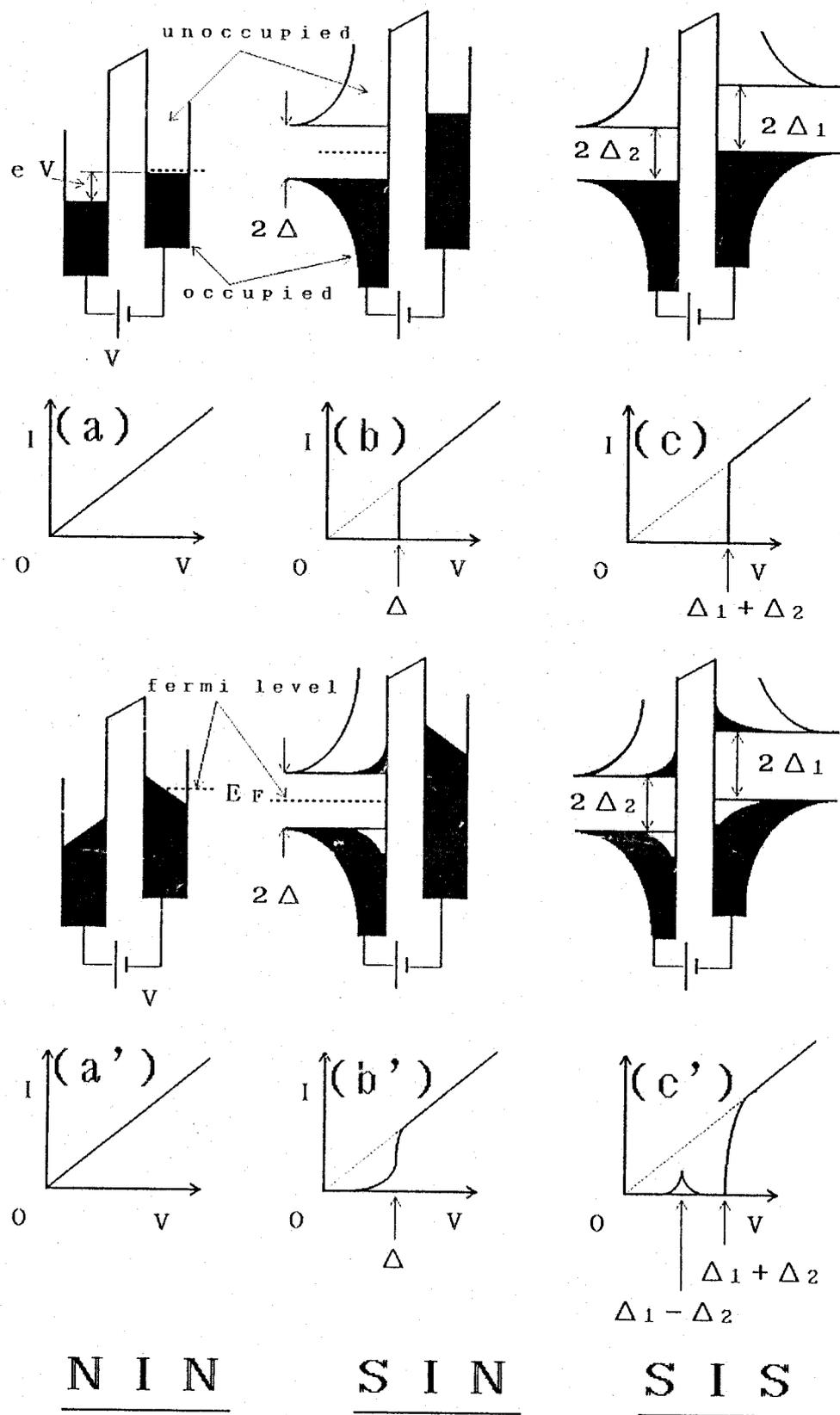


図2-1 常伝導金属または超伝導体で作られる任意の接合状態での観測される電流-電圧特性. 但し, (a)~(c):  $T=0K$ , (a')~(c'): 有限温度.

$T > 0 \text{ K}$ 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、 $eV = \Delta$ 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、

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

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

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

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  $\sim kT$  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  $N_s(eV)$  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  $Tl$  をドーピングした  $Pb(Tl)Te$  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、

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

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

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、 $\Delta_1$ 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、 $\Delta_2$ 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 $\Delta_1$ と $\Delta_2$ 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  $2\Delta$  についての、還元されたギャップ値  $2\Delta/k_B T_c$  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  $\Delta$  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  $3.52 < 2\Delta/k_B T_c$  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  $\Delta(\omega)$  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  $\Delta(\omega)$  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  $\Delta(\omega)$  は、

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

で表せる。ここで  $\phi(\omega)$  は次の積分で表せる。

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

また、 $Z(\omega)$  は自己エネルギーによる再規格化関数と呼ばれ、

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

により与えられる。これらの被積分関数はまた、

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

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

で表される。このうち  $N(\omega)$  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  $K_{\pm}(\omega, \omega')$  を通じて対結合のための媒介子スペクトル  $F(\Omega)$ 、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  $a^2(\Omega)$  が次のように組み込まれている。

$$K_{\pm}(\omega, \omega') = \int_0^{\infty} d\Omega \alpha^2(\Omega) F(\Omega) \times \left[ \frac{1}{\omega' + \omega + \Omega + i\delta} \pm \frac{1}{\omega' - \omega + \Omega - i\delta} \right] \quad (2-14)$$

そのために  $\Delta(\omega)$  を含む超伝導準粒子のエネルギー状態密度 (2-13) 式には  $\Delta(\omega)$  を通じて対形成に關与する媒介子強度スペクトル  $\alpha^2(\Omega) F(\Omega)$  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  $\Delta(\omega)$  に BCS 理論曲線からのずれが生じてくるのである。なお  $\mu^*$  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  $N(\omega)$  [ $\equiv N_T(eV)$ ] との間には、前節で述べたように、

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

の關係が成り立つので、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  $F(\Omega)$  が、トンネルスペクトル  $\sigma_{ns}(eV)$  上に BCS 理論から予想される  $\sigma_{BCS}$  からの偏差  $[1 - (\sigma_{ns}/\sigma_{BCS})]$  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關与の實際的機構としては、超伝導体内のギャップ  $\Delta$  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  $K_{\pm}(\omega, \omega')$  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  $F(\Omega)$  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 ( $2\Delta/k_B T_c$ ) 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 コンダクタンススペクトルのフォノンによる偏差  $[1 - (\sigma_{NS}/\sigma_{BCS})]$

| 超伝導物質              | $T_c$ (K) | $2\Delta/k_B T_c$ | $\sigma_{NS}/\sigma_{BCS}-1$ (%) |
|--------------------|-----------|-------------------|----------------------------------|
| 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]          | $8.8 \times 10^{-3}$             |
| Nb <sub>3</sub> Sn | 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  $T_c$  以上でもこの効果は現れ、しかも  $d\sigma/dV$  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  $\alpha^2(\Omega)F(\Omega)$  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  $F(\Omega)$  や理論計算による  $\alpha^2(\Omega)$  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。

まず、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マイ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  $\xi$  は、 $\xi_{a, b} \sim$  数 nm、 $\xi_c < 1$  nm 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。

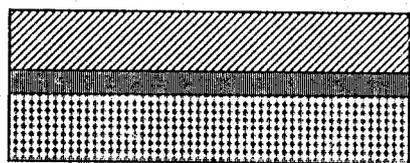
(b) 点接触型接合素子は、バルク試料の様に一般にその表面が平滑一様でなくトンネルバリアとしての絶縁層の均一な作成が期待できない場合に多用される方法である。この場合、例えば対向電極プローブとして Au などの自らが酸化性の強い金属を用い、その表面を酸化させたのち、その表面自然酸化膜をトンネルバリアとして接合を形成する。この方法は一般には膜積層型に必要な蒸着過程を要すことなく、また実際の接合形成において適当な接合点を試料表面上で選択したり、あるいは電極プローブの点接触圧を調整して好適なトンネル接合抵抗条件のもとでスペクトル観察ができるなどの長所のため現在トンネル研究者の間では最も広く普及している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

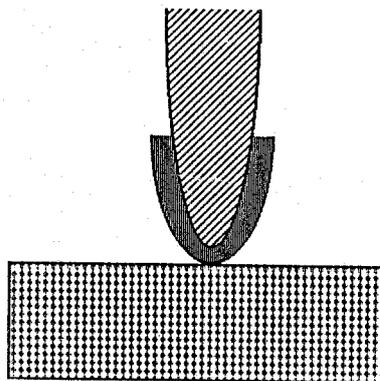
(d) 走査型トンネル顕微鏡 (STM) を用いたトンネルスペクトル観察 (STS) は [18]、現在では半導体をはじめ、あらゆる表面物性の分野で欠かすことのできないの研究分野の一角を占めつつある。

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  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  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。

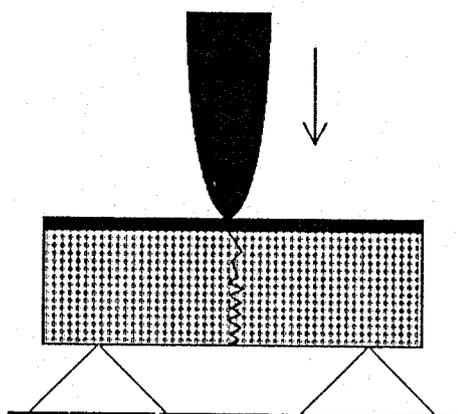
また、これら両者の特徴的な違いは観察対象となる運動量空間に対しても現れる。2-2 節のトンネル分光理論は一般にマクロ領域の接合に対してよい説明を与える。即ち膜積層型の場合、マクロ領域にわたるトンネル接合部を持っているため、一般に接合面内の電子の波数成分  $k_x$ 、 $k_y$  は平均化され、得られる情報はトンネル方向に平行な  $k_z$  について確定したものであるのに対し、STS では原子単位のマクロ領域 ( $\Delta x \sim$  数 Å) にトンネル領域が局限されるため、量子力学的な不確定性関係から、波数ベクトルの  $k_x$ 、 $k_y$  成分について広がった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



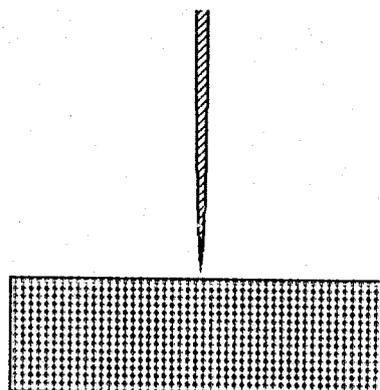
(a) 膜積層型



(b) 点接触型



(c) ブレイク型



(d) STM型

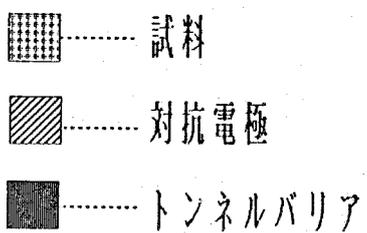


図 2 - 2 各種トンネル接合素子の概略図。

- (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) ブ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 Univ. 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  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  及び  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  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  $\text{CuO}_2$  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  $\text{CuO}_2$  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  $\text{CuO}_2$  面を流れ、このような  $\text{CuO}_2$  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。

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  は  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  型結晶構造となり、図3-1 (a) に示すように、 $\text{LaO}$  層と  $\text{CuO}_2$  層とが交互に積層した構造をとり、 $\text{La}$  の一部を  $\text{Sr}$  で置換した物質である。また、この  $\text{Cu}$  原子は酸素八面体構造の中心に位置する。 $\text{CuO}_2$  面へのホールドーピングはこのように  $\text{La}^{3+}$  サイトに  $\text{Sr}^{2+}$  を置換することにより行われ、 $\text{Sr}$  濃度  $x = 0.14$  付近で最高の超伝導臨界温度  $T_c = 38 \text{ K}$  を示す [4]。

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  は、 $\text{Bi}$  系物質群、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ 、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  $\text{Y}$  系や  $\text{La}$  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  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  の化学式で  $\text{Bi}$  イオンの価数を  $+3$  とすると、 $\text{Cu}$  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ふ。 $\text{CuO}_2$  面へのキャリアの供給は  $(\text{BiO})_2$  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  $\text{Bi}$  系では  $\text{BiO}$  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]。

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  は、図3-1 (C) に示すように2枚の  $\text{CuO}_2$  面と1本の  $\text{CuO}$  鎖を有する。2枚の  $\text{CuO}_2$  面に挟まれた  $\text{Y}$  の層には酸素が無く、また  $\text{CuO}$  鎖の酸素の出入りは容易である。 $\text{CuO}$  鎖に酸素が無い  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  の状態では、この  $\text{Cu}$  は2配位であり、経験的に  $\text{Cu}$  の価数は  $+1$  と考えられる。またこの時の  $\text{CuO}_2$  面の  $\text{Cu}$  の価数は  $+2$  であり、系は絶縁体になる。 $\text{CuO}$  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  $T_c = 90\text{K}$  の超伝導体 ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ) 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  $\text{CuO}_2$  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  $3\text{eV}$  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  $\text{CuO}_2$  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  $\text{CuO}_2$  面の電子状態についての研究は必要不可欠である。

この  $\text{CuO}_2$  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)  $\text{Cu}$  原子は  $\text{Cu}^{2+}$  ( $3d^9$ ) 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  $3d_{x^2-y^2}$  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)  $\text{Cu}$  の3d軌道エネルギー  $E_d$  と  $\text{O}$  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  $\text{Cu}$  一原子当り  $0.1 \sim 0.2$  個の正孔が  $\text{CuO}_2$  面にドーピングされている必要がある。

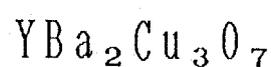
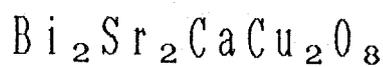
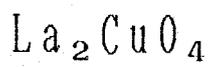
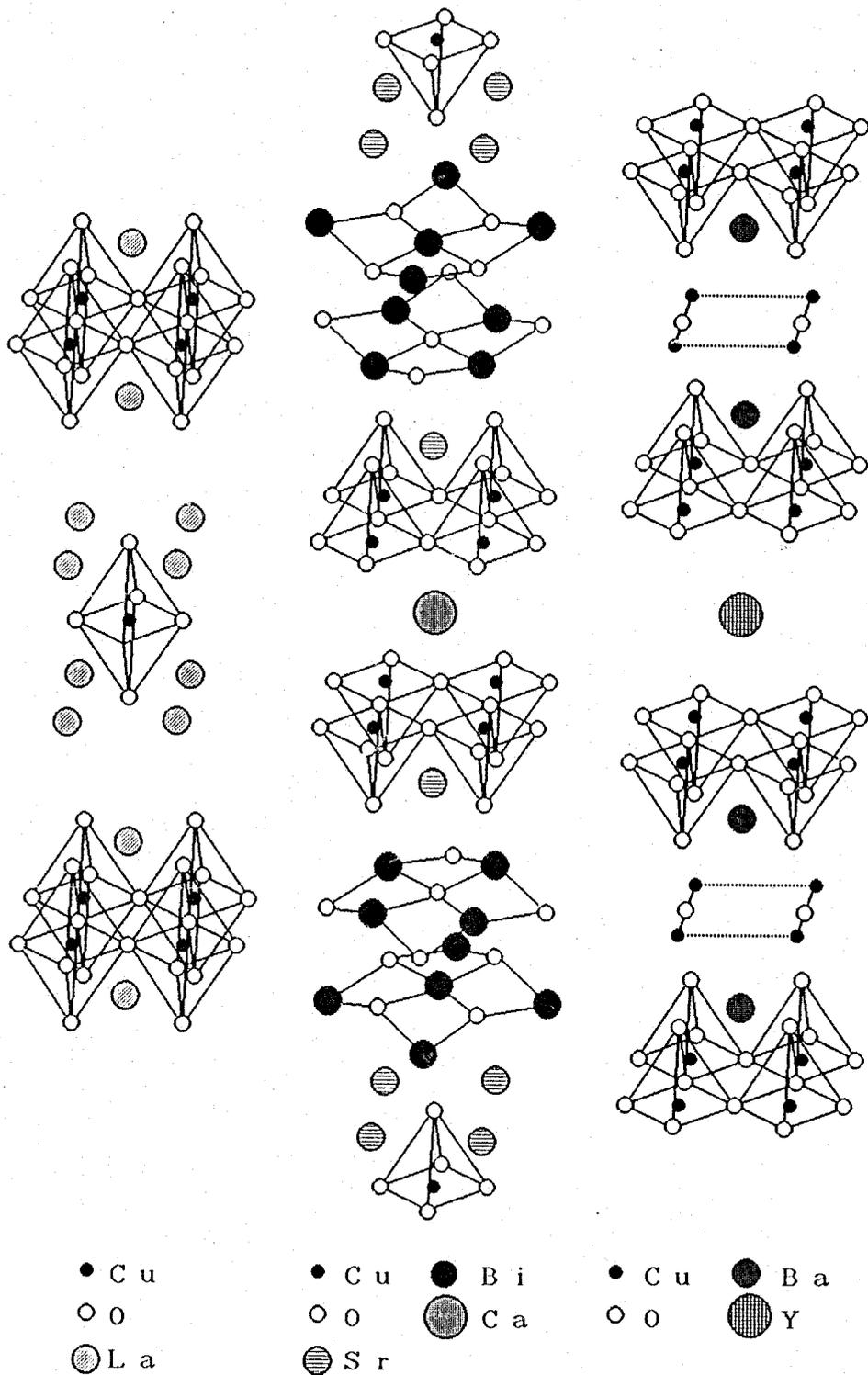


図3-1 本研究で用いる各酸化物高温超伝導体の結晶構造。

ドーピングされていないCuO<sub>2</sub>面の電子構造については、バンド計算で、上記の内(3)のE<sub>p</sub>≃E<sub>d</sub>が強調され、Cu 3dとO 2p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Cu 3d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>軌道とO 2p<sub>x</sub>あるいはO 2p<sub>y</sub>の軌道がCuO<sub>2</sub>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<sub>2</sub>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と反している。これは電子間に働く強いクーロン斥力エネルギーU(6~8 eV)のために、スピン2重縮退していたCu 3d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>軌道が分裂(Mott-Haburd型分裂)するためである。元来Cu 3dとO 2pの軌道エネルギーが近接しているため、O 2p軌道からつくられるバンドは分裂したCu 3d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O 2pバンドと伝導帯の上部Cu 3dバンドとの間にエネルギーギャップΔ<sub>CT</sub>が開いている。このギャップは電子をO 2pからCu 3d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<sup>2+</sup>(3d<sup>9</sup>)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<sub>2</sub>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。ドーピングされていないCuO<sub>2</sub>面をO 2p価電子帯とCu 3d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]。このことはドーピングされたCuO<sub>2</sub>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100 meVの範囲内)のこれら電子状態に

ついで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。

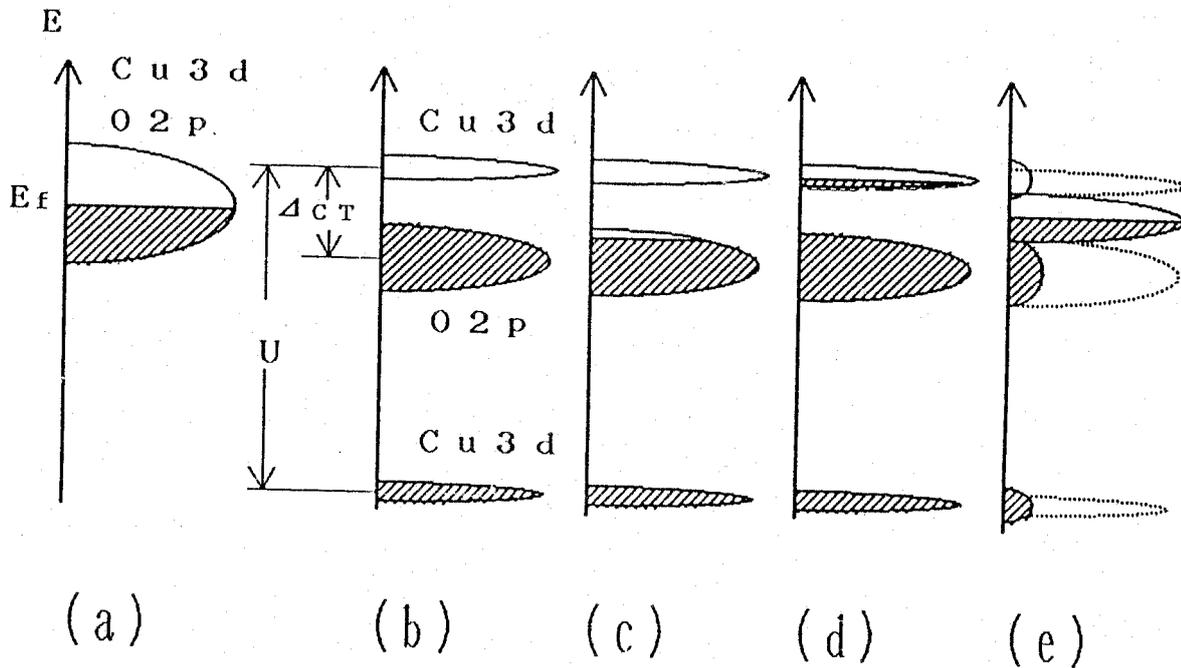


図3-2 (a)バンド計算から予想されるド-7°されていないCuO2面の電子構造(金属状態)。  
 (b)実際のド-7°されていないCuO2面の電子構造(CTギャップを有した絶縁体)。  
 (c)半導体で考えられる通常のホ-ド-7°機構(Efは価電子帯にかかる)。  
 (d)半導体で考えられる通常の電子ド-7°機構(Efは伝導帯にかかる)。  
 (e)実際の不純物バンド成長機構(Efは殆ど変化しない)。

### 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-対)の対称性及びその媒介子機構を知ることは重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  $V_{k, l, s_1, s_2, s_3, s_4} (< 0)$  と表したとき超伝導ギャップパラメータ  $\Delta(k)$  は、

$$\Delta_{s_1, s_2}(k) = - \sum_l \sum_{s_3, s_4} V_{k, l, s_1, s_2, s_3, s_4}(k, l) \times \langle c_{l s_3}, c_{-l s_4} \rangle \quad (3-1)$$

と表される。ただし  $s_i$  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、 $\langle \rangle$  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 ( $s_3 = -s_4$ ) 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  $\psi_0$  が偶パリティで、

$$|\psi_0| \propto \sum_{\mathbf{k}} g_{\mathbf{k}} c_0 s_{\mathbf{k}} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \quad (3-2)$$

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 ( $V_{k, l} = V_0$ ) であると考えているため、(3-1)のギャップパラメータ  $\Delta(k)$  は波数  $k$  によらない定数  $\Delta$  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(クーバー対)破壊の影響がなければ  $\Delta$  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、 $T = 0 \text{ K}$  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。

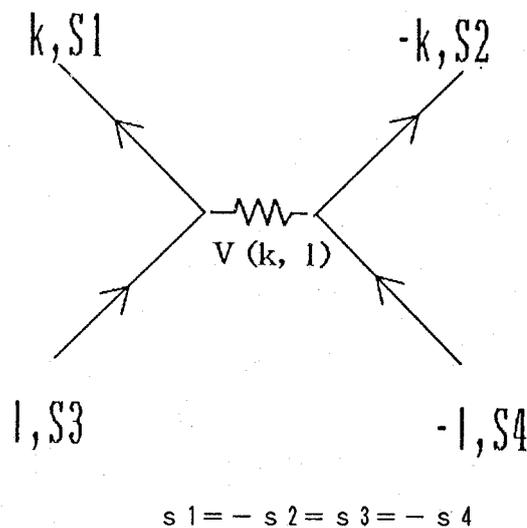


図3-3 電子間引力相互作用の概念図。

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バ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<sub>2</sub>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を持たないまでも  $\Delta(\mathbf{k})$  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]、またそのクーバー対のスピンも、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、 $\uparrow$  スピンと  $\downarrow$  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。

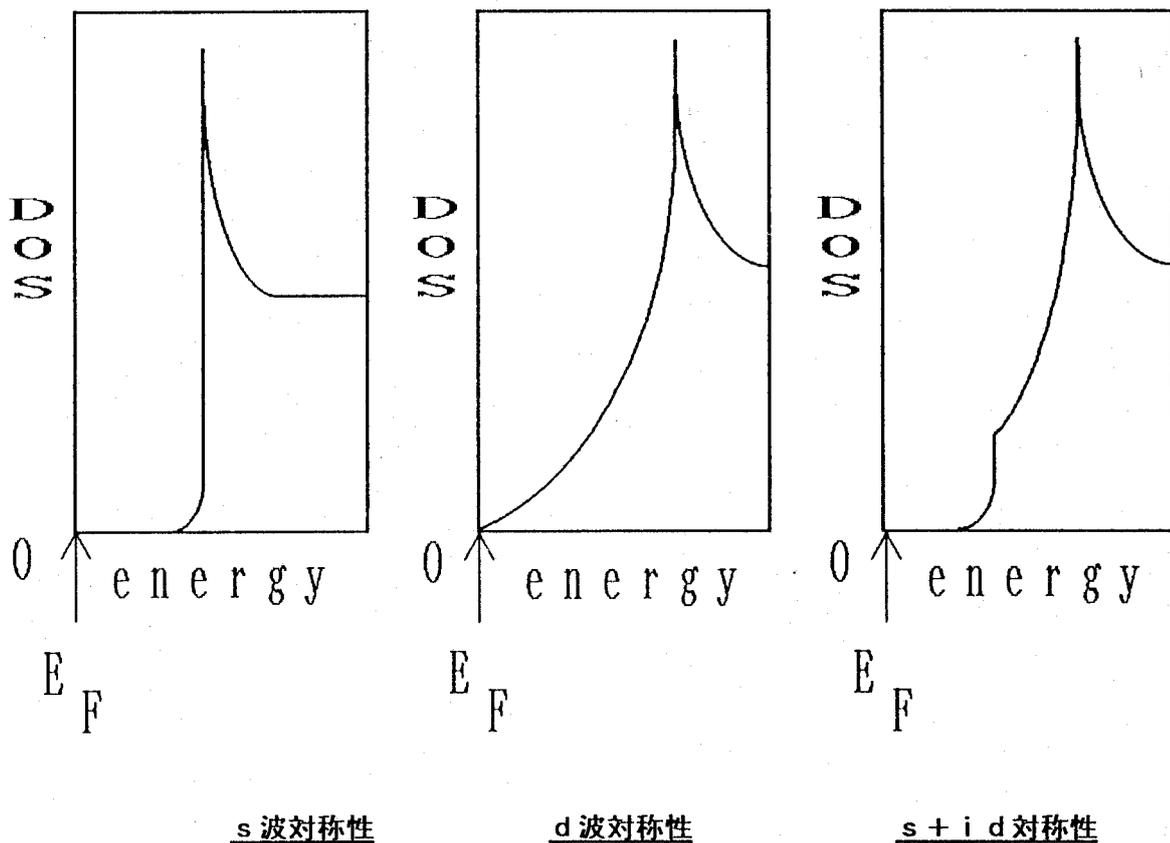


図 3-4 理論的に予想される超伝導ギャップ周辺のエネルギー-状態密度 (DOS) スペクトル特性 [19].

### 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マイ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. B* 50 (1994) 496.
- 2) M. Mukaida: *Advances in Superconductivity VII* (in print).
- 3) W. C. Lee, J. H. Cho and D. C. Jonston: *Phys. Rev. B* 43 (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. B* 46 (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 C* 178 (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. Sato and H. Inokuchi: *Physica B* 165-166 (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 B* 165-166 (1990) 1019.
- 13) H. Romberg, M. Alexander, N. Nücker, P. Adlman and J. Fink: *Phys. Rev. B* 42 (1990) 8868.
- 14) J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrieffer: *Phys. Rev.* 108 (1957) 1175.
- 15) K. Miyake, S. Schimitt-Rink and C. Varma: *Phys. Rev. B* 34 (1986) 6554.
- 16) D. Thelen, D. Pines and J. P. Lu: *Phys. Rev. B* 47 (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. B* 45 (1992) 7397.
- 19) Q. P. Li, B. E. C. Koltenbah and R. Joynt: *Phys. Rev. B* 48 (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 Scientific, 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。

まず、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 $2\Delta$ 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 $\delta$ 、角振動数 $\omega$ 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。

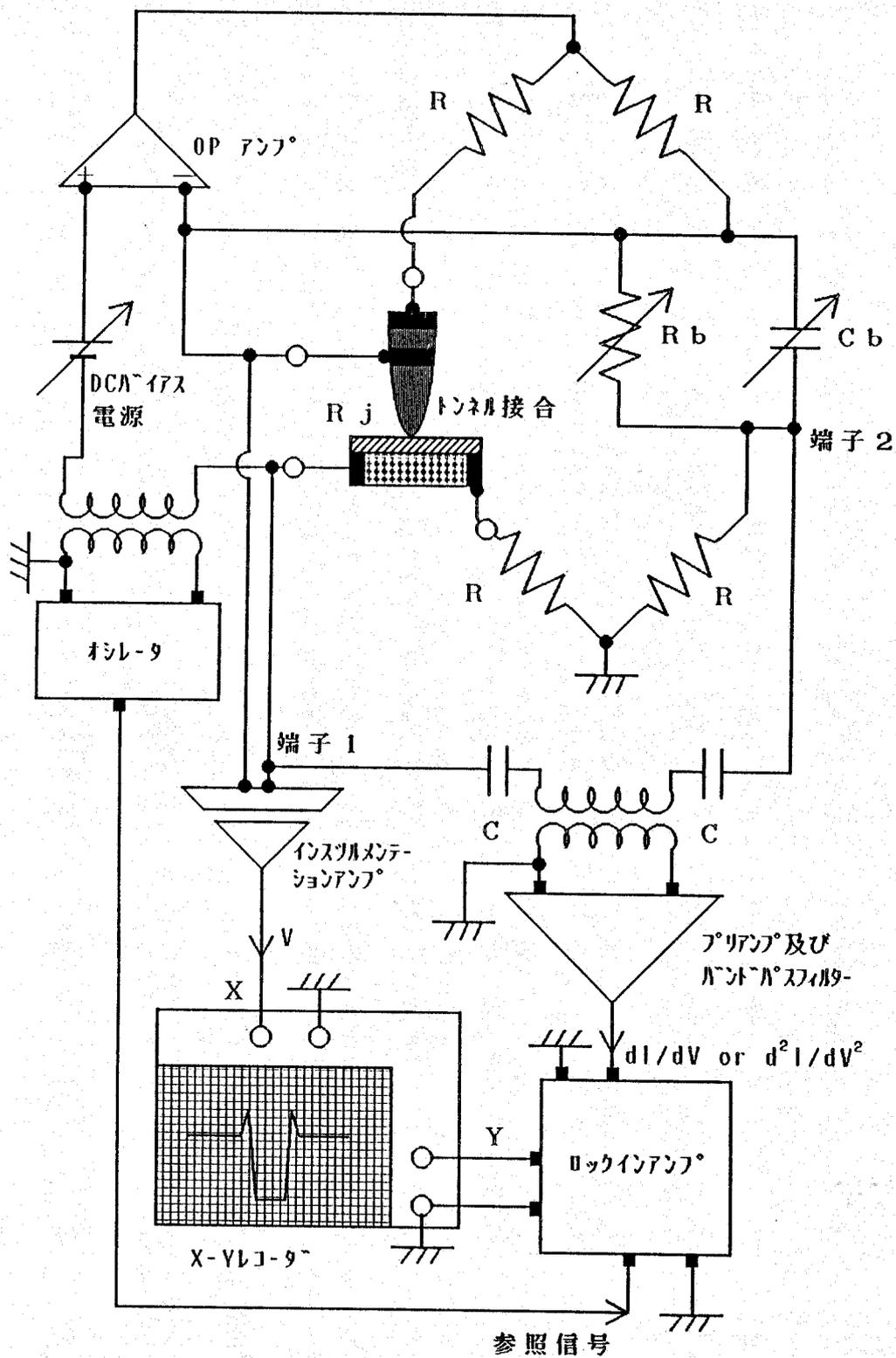
$$I(V) = I(V_0 + \delta \cos \omega t) \quad (4-1)$$

$V_0$ を中心に電流 $I(V)$ をTaylor展開すると、

$$\begin{aligned} I(V) &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \frac{d^n I}{dV^n} |_{V_0} (\delta \cos \omega t)^n \\ &= I(V_0) + \frac{dI}{dV} |_{V_0} \delta \cos \omega t + \frac{1}{4} \frac{d^2 I}{dV^2} |_{V_0} \delta^2 \cos 2\omega t + \dots \end{aligned} \quad (4-2)$$

となる。ここでわかるように、角振動数 $\omega$ の項の係数が $dI/dV$ 、また $2\omega$ 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、トンネル接合にかか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 $\omega$ 及び $2\omega$ 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 $\delta(dI/dV)\cos\omega t$ 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 $\omega$ 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 $\omega$ または $2\omega$ 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られた。



- 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
- オシロスコープ: 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  $1\text{ kHz}$  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  $1\text{ kHz}$  のバンドパスフィルターを通すことにより  $1\text{ kHz}$  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  $1\text{ kHz}$  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  $10^{11}\Omega$  程度を持つインストルメンテーションアンプを構成し、これを經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  $f = 500\text{ Hz}$  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เป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  $1\text{ mV} \sim 2\text{ mV}$  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  $4.2\text{ K}$  に冷却された試料室の試料ホルダー軸に  $M3 \times 0.5$  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、 $0.1 - 1.9\ \mu\text{m}/\text{sec}$  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  $T = 4.2\text{ K}$  においてのみの測定を行った。この  $T = 4.2\text{ K}$  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  $\text{In}$  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校正した銅-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。

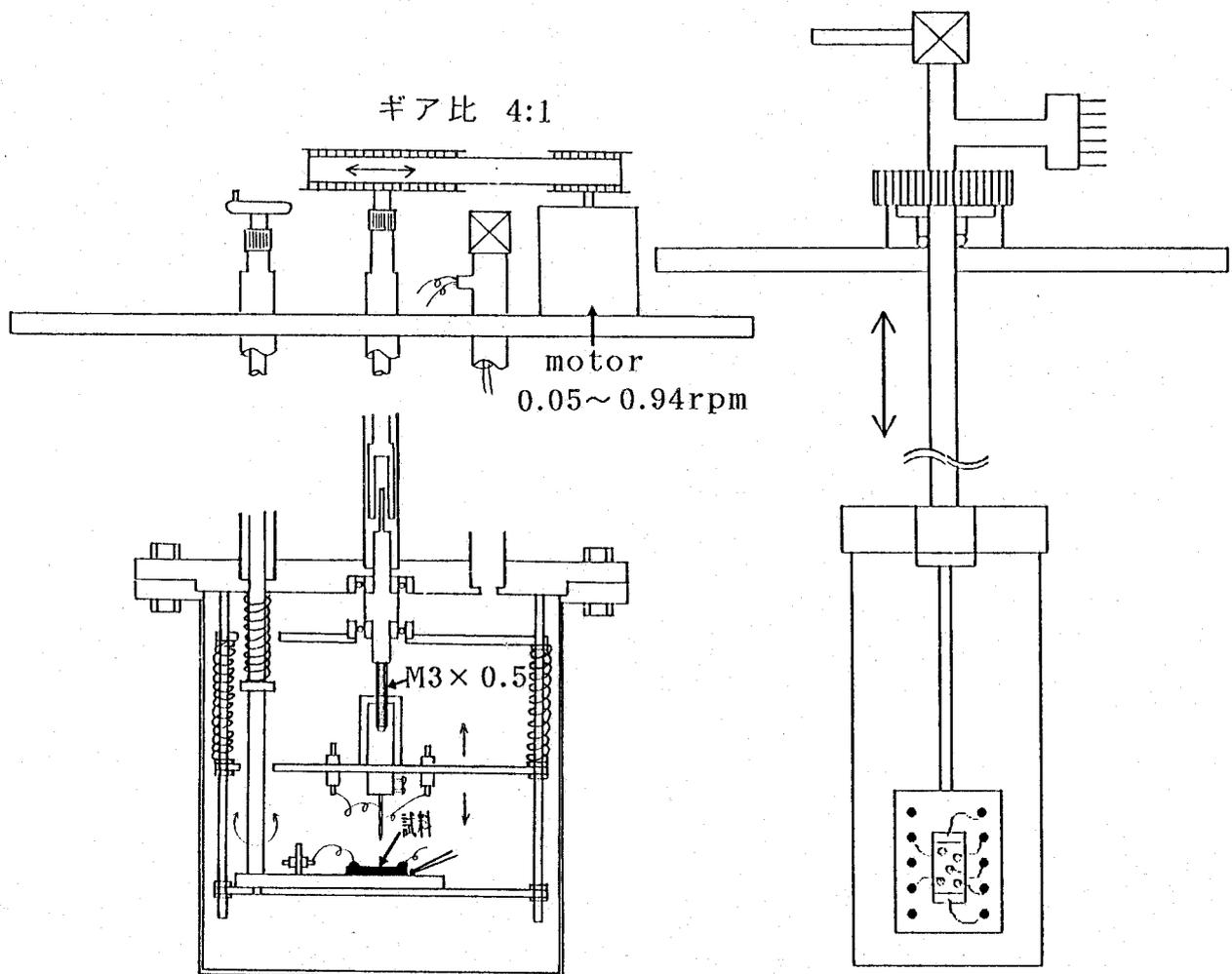


図4-2 点接触型トンネル分光用セル。

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/AlO<sub>x</sub>/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。この帯形状のAl膜試料にクロスさせて、やはり帯状のPb膜を上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 $\sigma(1.8K) [= dI/dV(T=1.8K)]$  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 $\sigma(8K)$ 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]。

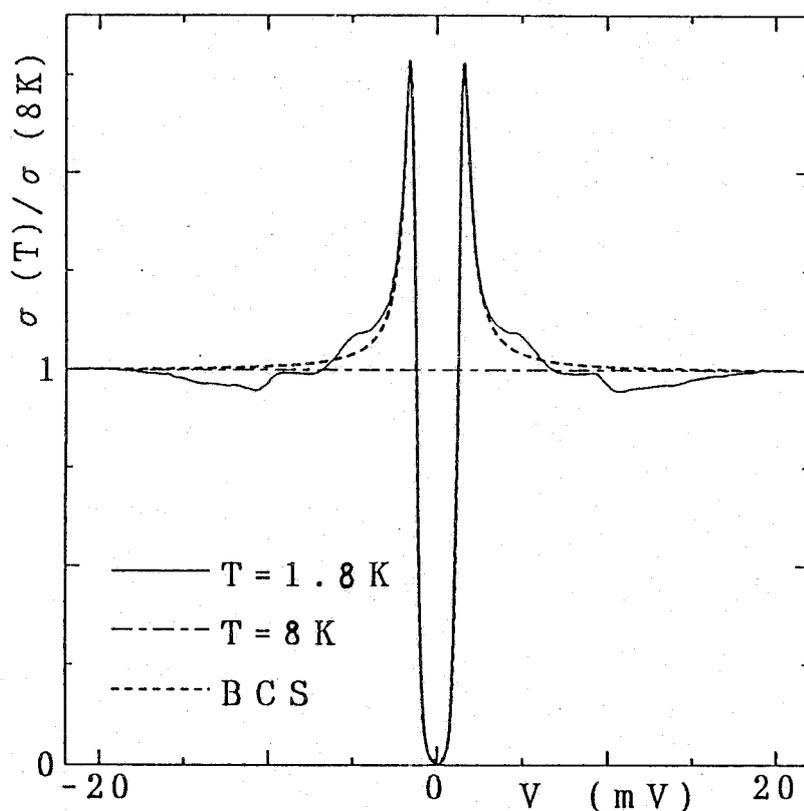


図4-4 Pb/AlO<sub>x</sub>/Al接合での規格化トンネルコンダクタンススペクトル(実線)とBCSコンダクタンススペクトル(点線)。破線はT=8Kの規格化トンネルコンダクタンススペクトル。

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 $\Delta$ ず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 $2\Delta$ で表される。この $2\Delta$ 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)  $2\Delta_{p-p}$  : 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)  $2\Delta_{int}$  : 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)  $2\Delta_{der}$  : 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)  $2\Delta_{fit}$  : 何等かの状態密度関数を仮定し、ギャップパラメータ $\Delta$ やぼやけ $\Gamma$ 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を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 $2\Delta_{ph}$ 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 $2\Delta$ として $2.72\text{ meV}$ が用いられている[3]。これに対し表4-1からは $2\Delta_{ph}$ 及び $2\Delta_{fit}$ 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 $2\Delta_{p-p}$ 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)  $\Delta_{p-p}$ あるいは(2)  $\Delta_{int}$ 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 $\Delta$ の値(単位: meV)。

| $2\Delta_{p-p}$ | $2\Delta_{int}$ | $2\Delta_{der}$ | $2\Delta_{fit}$ | $2\Delta_{ph}$ |
|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|
| 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 $\phi$ 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 $V \ll \phi$ として、

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

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

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

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)。

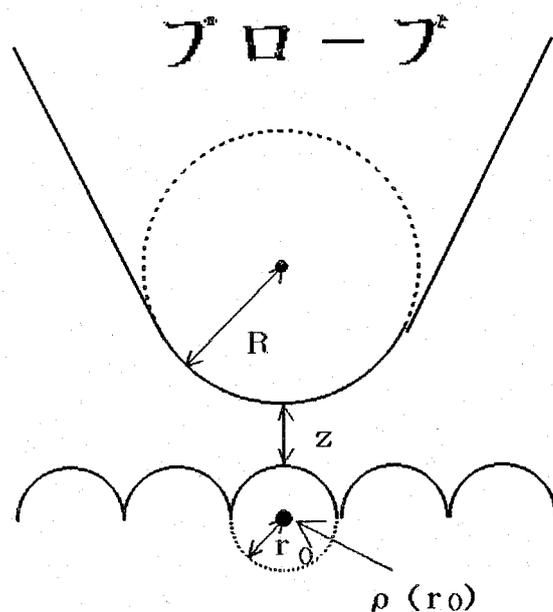


図4-5 試料表面上の局所領域における真空トンネルの概観。

また、

$$|\psi_v(r_0)|^2 \sim \exp[-2(z+R)/\lambda] \quad (4-6)$$

であるから、

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

となる。通常の金属清浄試料表面での仕事関数を  $1 \sim 5 \text{ eV}$  と考えると、 $\lambda \sim (0.1 \sim 0.2) \text{ nm}$  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ジタル量に変換するためのデジタル回路系
- (3) デ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。

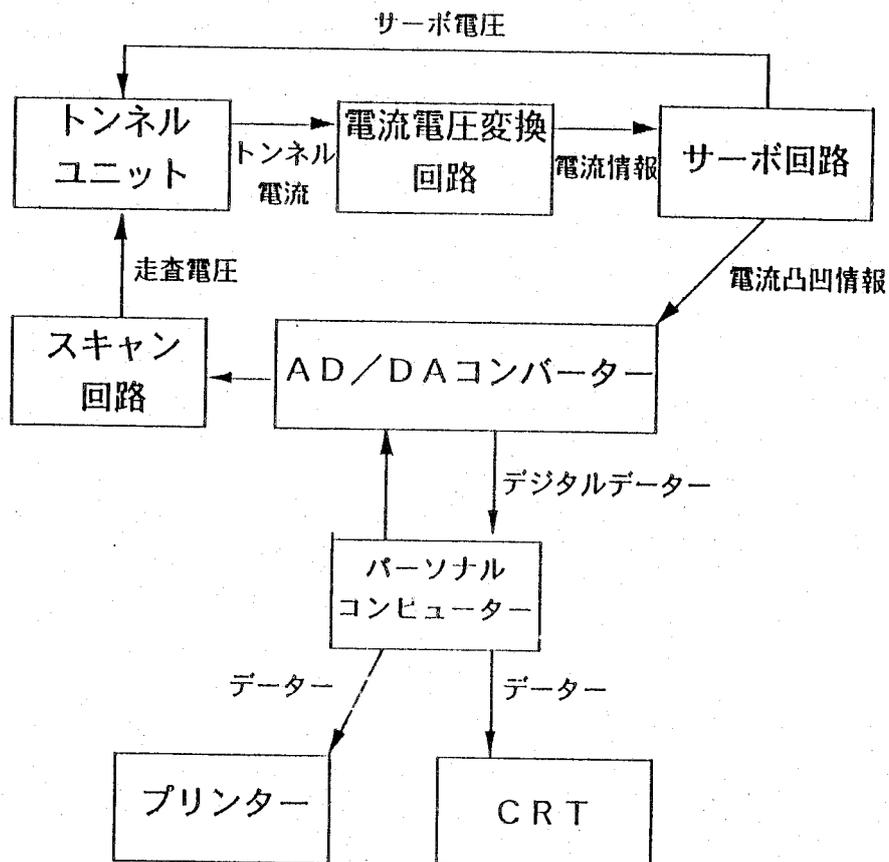


図4-6 STMシステム基本構成。

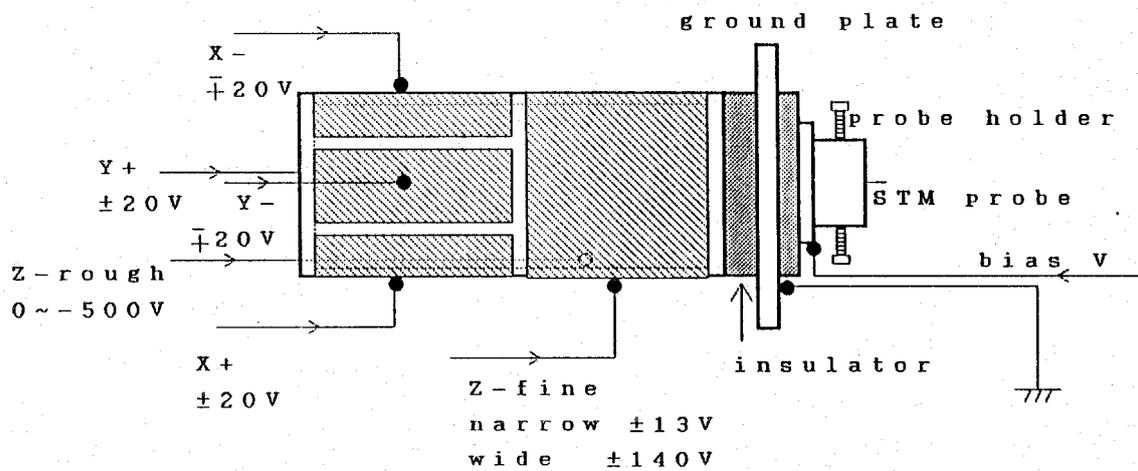
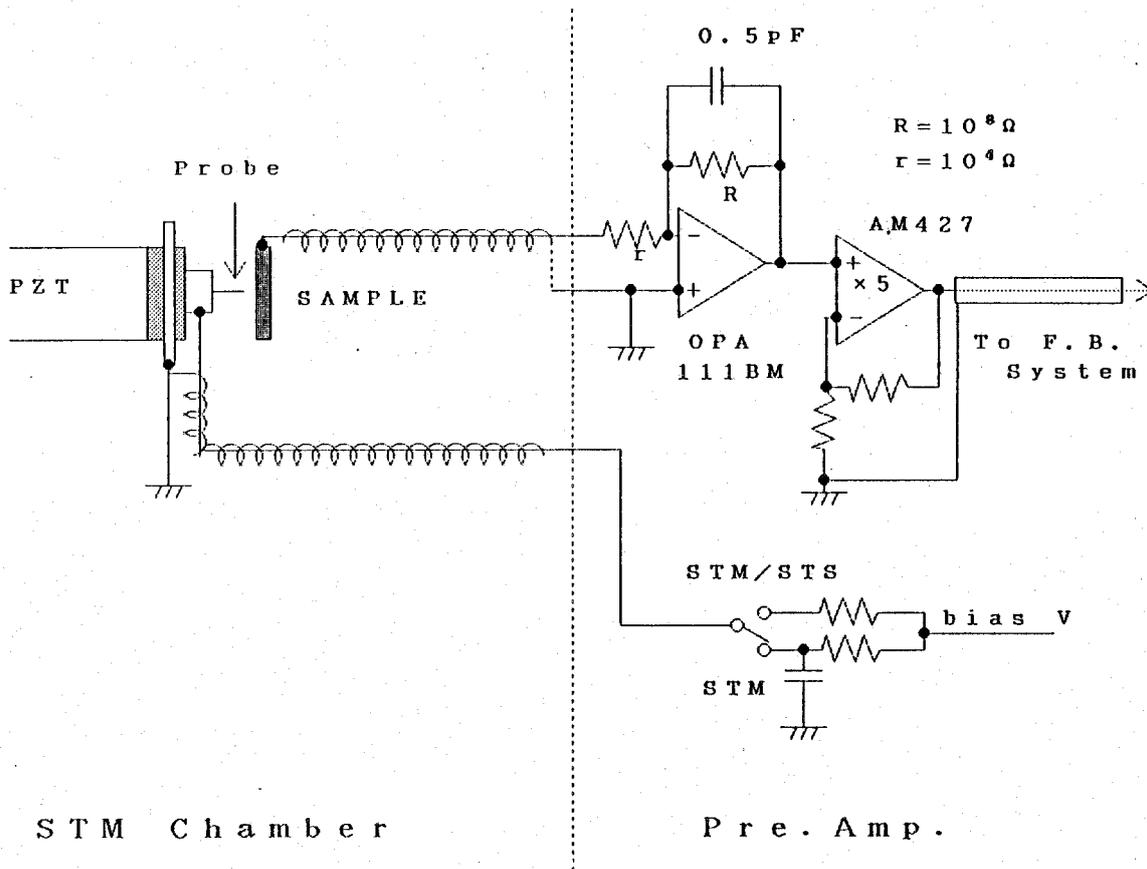


図4-7 フリアンプ部及びビイV電極配置。

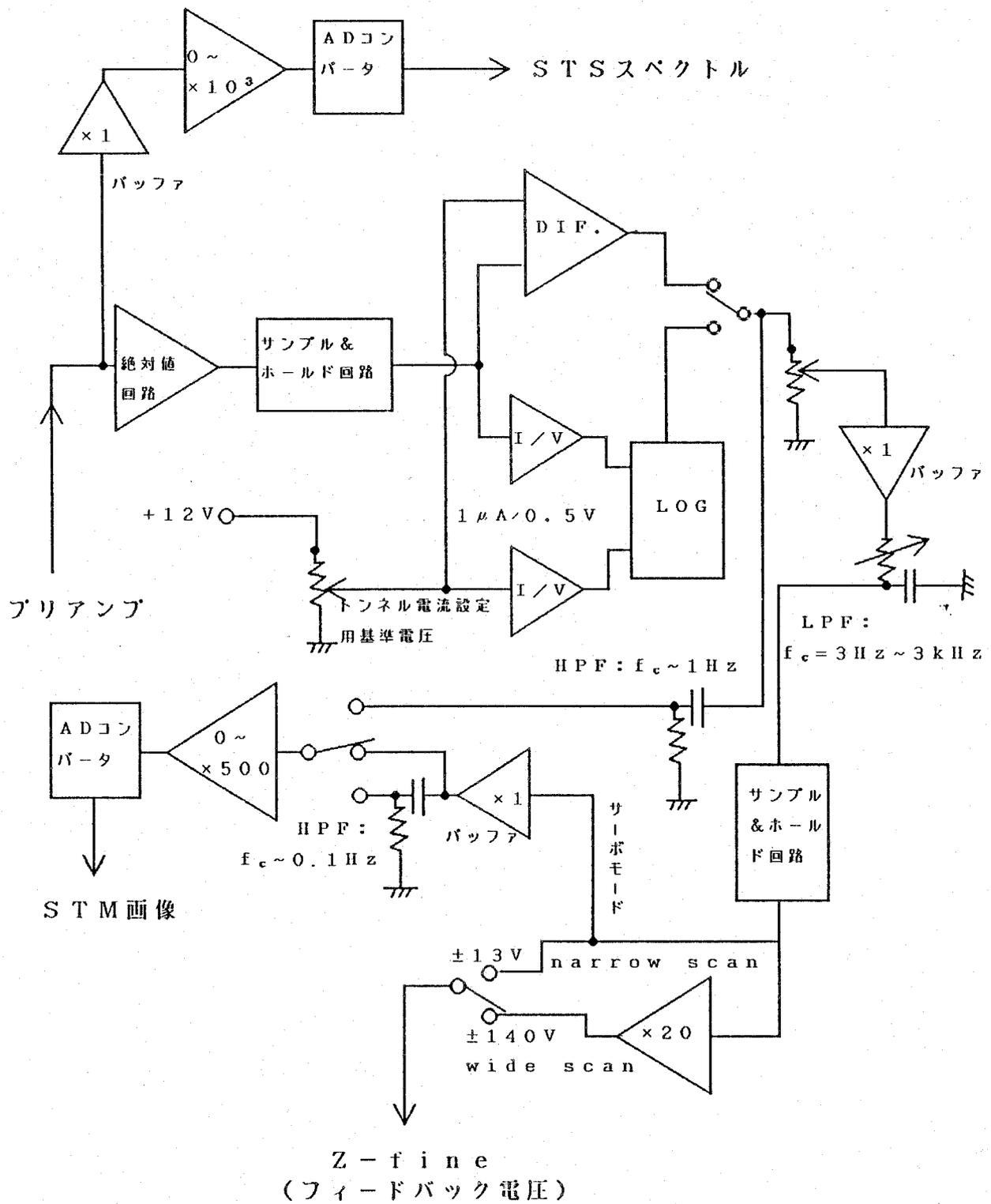


図4-8 STM探針制御用回路。

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(16 msec~1 sec)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手を行った。則ち、1 nAのトンネル電流を500 mV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0.5 pFのセラミックコンデンサを付加し、約3 kHz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を用いた。その概略図を図4-9に示す。また、 $T=5\text{ K}$ 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16 mm  $\phi$ 、肉厚0.2 mmのステンレス薄肉パイプ(長さ約50 cm)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(3 mm + 2 mm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0.2 mm  $\phi$ のポリエステル被覆マンガン線を用いた。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。

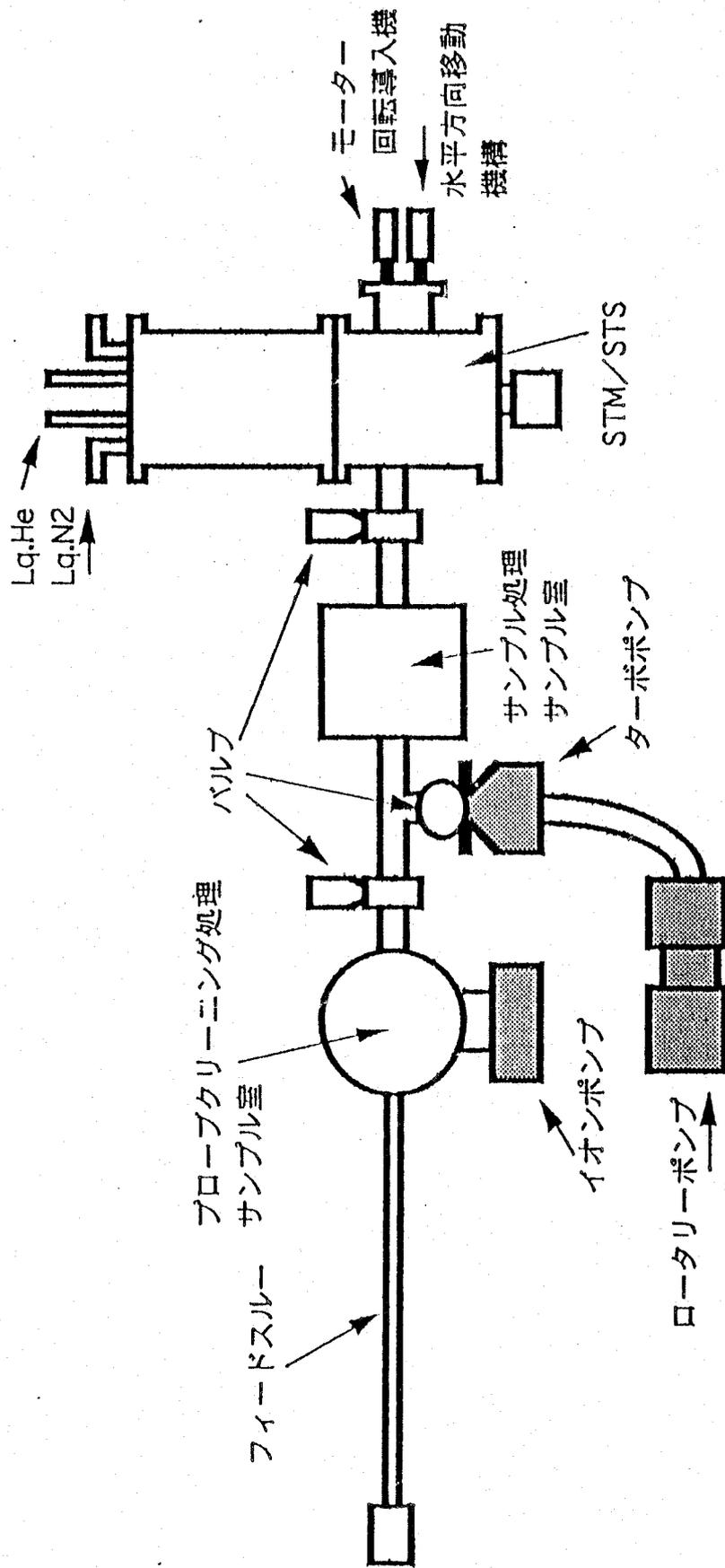
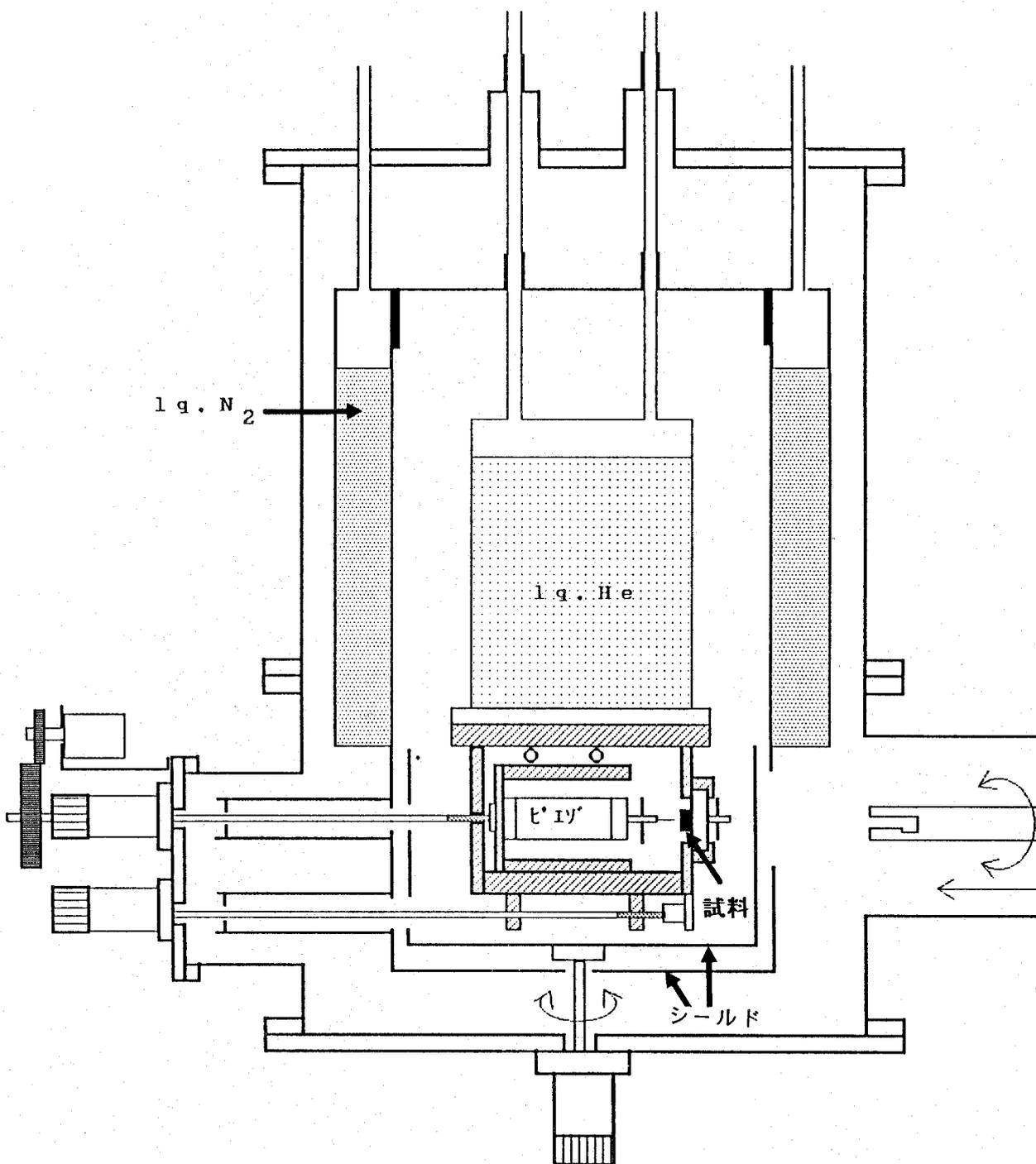


図 4-8 STMシステム概略図。



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。

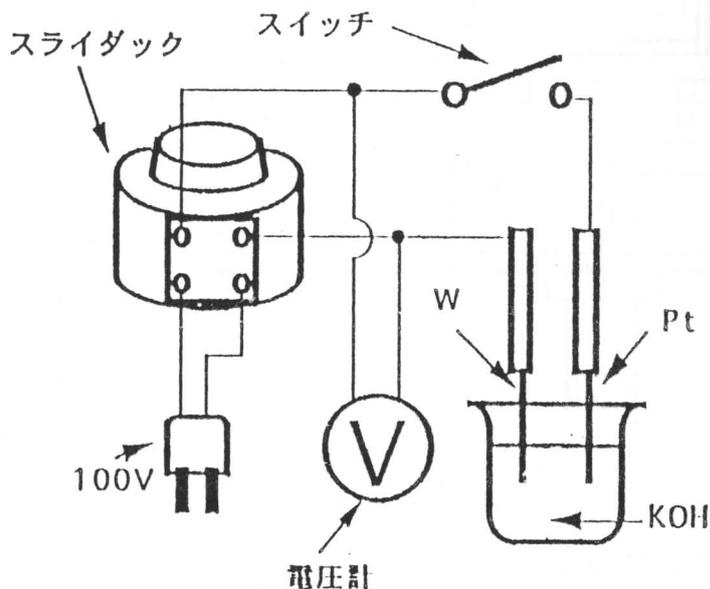


図4-11 タングステン線電解研磨用器具配置図。



図4-12 電解研磨されたプローブ先端の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1 Å低く見え、B原子はA原子より0.1 Å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、通常表面観察ではこのA原子対応の2.46 Å間隔の三角格子が観測される。

実際に  $T = 5 \text{ K}$  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  $10^{-7} \text{ Torr}$  程度の真空中で、tipバイアス電圧1 V、トンネル電流3.27 nA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、このよう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  $T = 5 \text{ K}$  でのピエソスキャンサイズ  $X$  [nm/V]、 $Y$  [nm/V] の較正を行った。

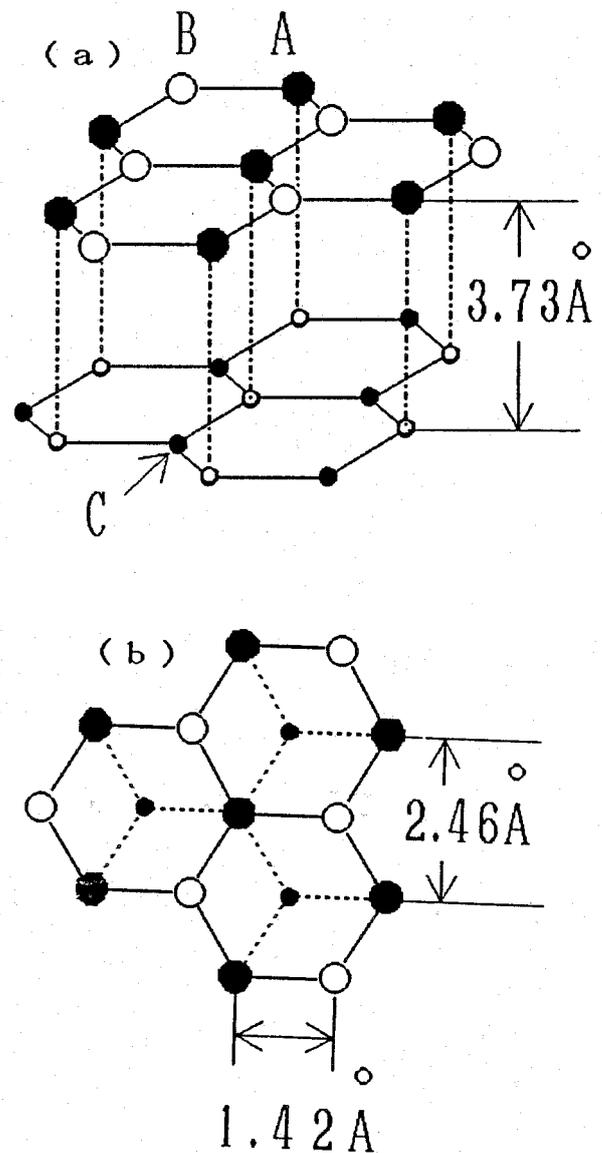
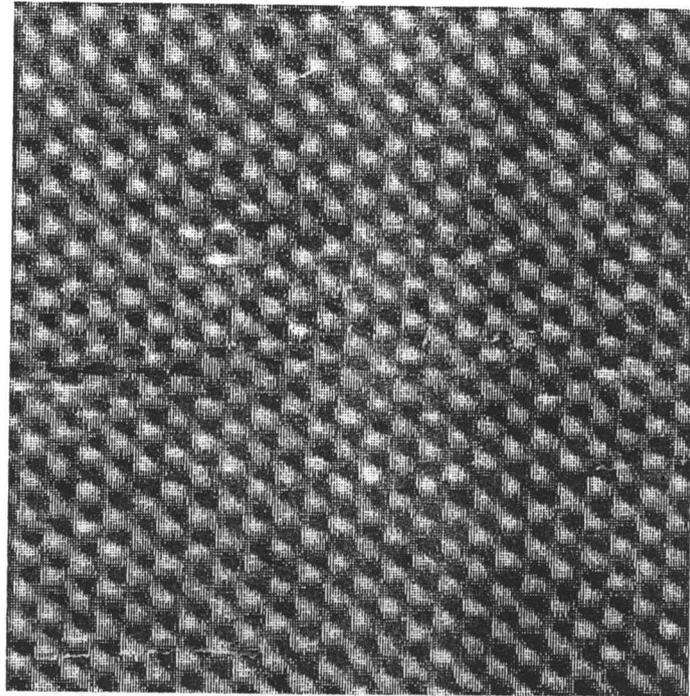


図4-13 (a)グラファイト結晶構造。  
(b)c面から見た原子配置図。

10.3 Å<sup>2</sup> XY



0 0.2 Å<sup>2</sup> Z

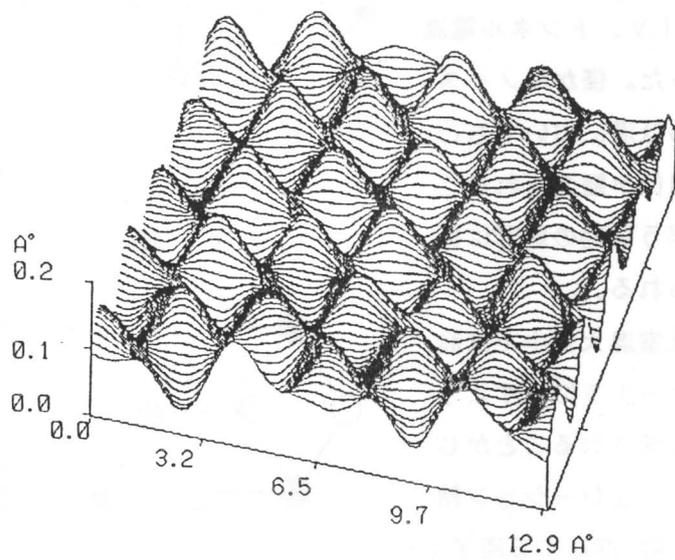
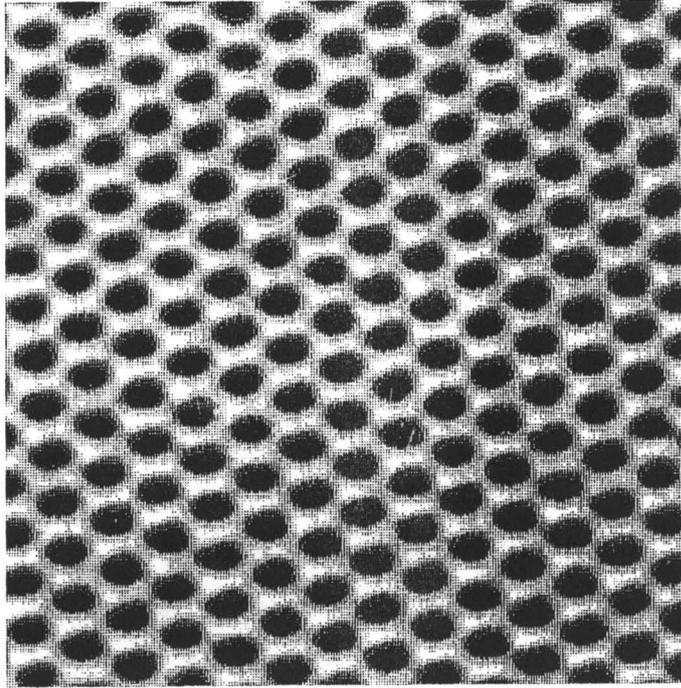


図 4 - 1 4 T=5Kのグラファイト表面で観測されたトポグラフィ像とその狭領域ラインスキャン像。

5.9Å XY



0 0.9Å Z

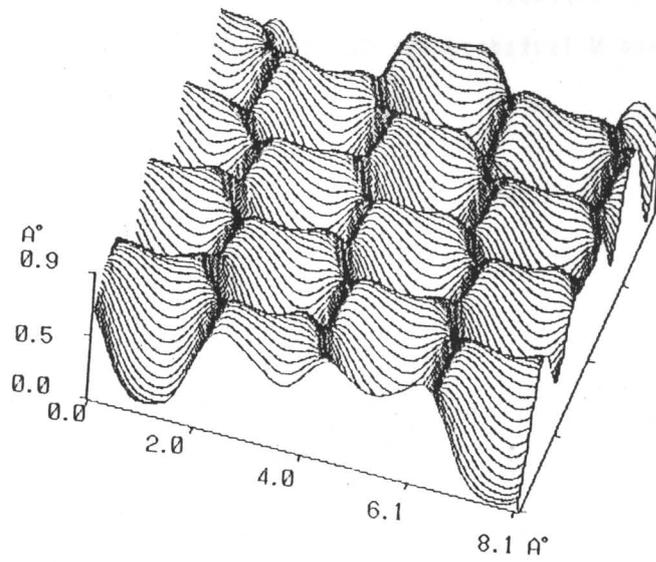


図4-15 室温のグラファイト表面で観測されたトポグラフィ像とその狭領域ラインスキャン像。

#### 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. Instrum. 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TI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 $E_g \sim 0.18 \text{ eV}$  ( $T = 0 \text{ K}$ )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 $\epsilon(0) = (1.5 \sim 3.0) \times 10^3$  ( $T = 4.2 \text{ K}$ ) [4, 5]及び光学的誘電率 $\epsilon(\infty) = 32.8$  ( $T = 300 \text{ K}$ ) [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 ( $p, n = 10^{16} \sim 10^{19} / \text{cm}^3$ ) 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 $\mu = (10^5 \sim 10^6) \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$  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 $\lambda = 4 \sim 30 \mu\text{m}$ 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ピング ( $\sim 1 \text{ at. \%}$ ) 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を少量ドーピングした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 $T_c \sim 1.4 \text{ K}$ の臨界温度を持つことを見いだした[14]。 $T_c$ 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1.4 Kという $T_c$ は金属超伝導体であるAlの $T_c (= 1.19 \text{ K})$ 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 $p \lesssim 10^{20} / \text{cm}^3$ 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)。

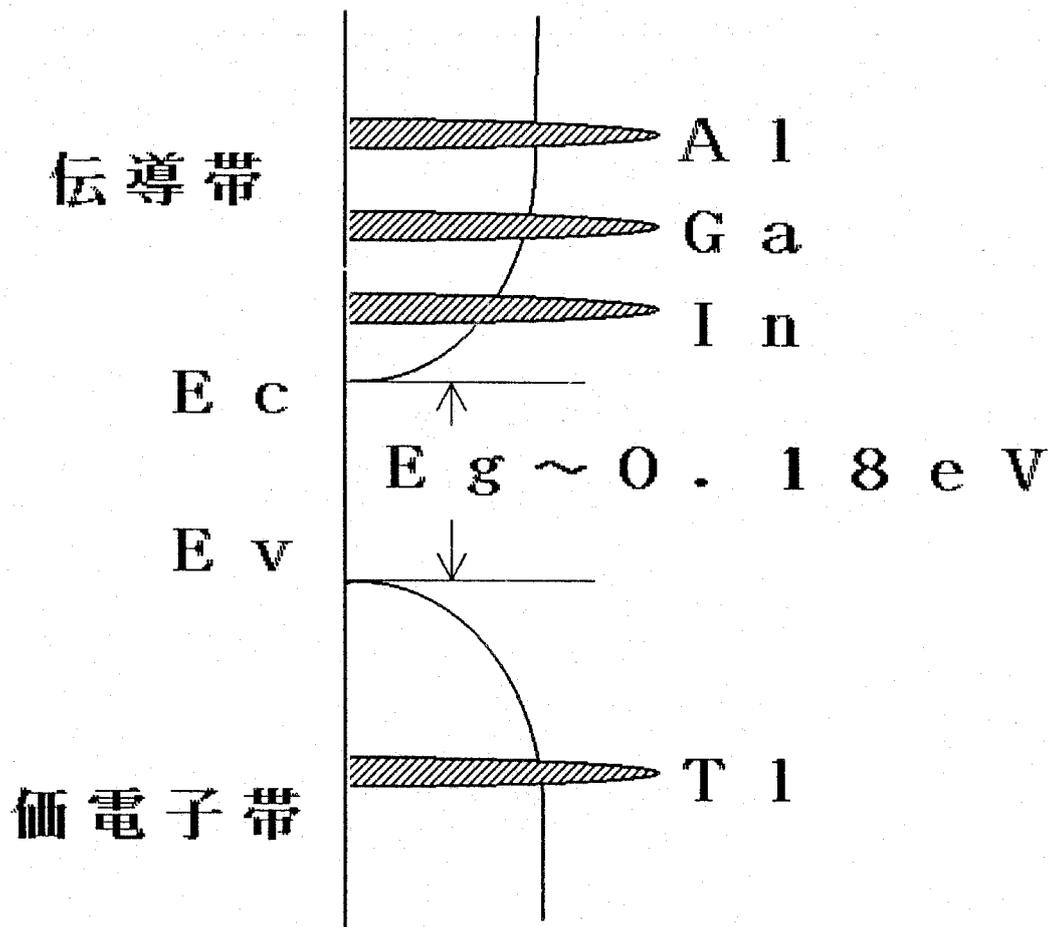


図5-1 PbTe中へのⅢ族元素ドープに伴う不純物バンド形成の様子。

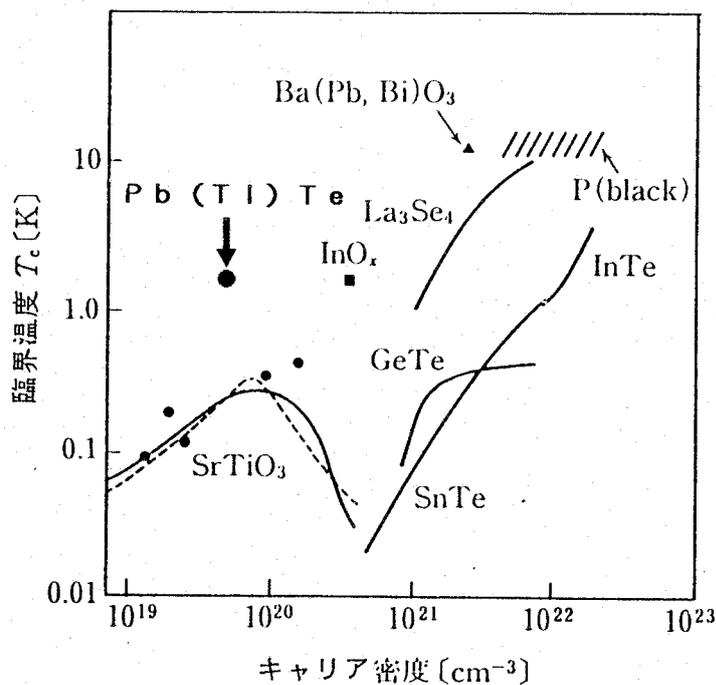


図5-2 低キャリア超伝導体の電子比熱係数と超伝導臨界温度との関係。

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(Tl)Te系においても超伝導が生じるTl濃度領域では上述のように価電子帯中にTl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 $T_c$ 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Tl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(Tl)Te系薄膜試料の特性

### 5-2-1 Pb(Tl)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ピング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(Tl)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 $T \lesssim 7.2$  Kで超伝導状態となるため、このPb(Tl)Te系の超伝導特性調べる上で非常に厄介な存在になってしまう。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

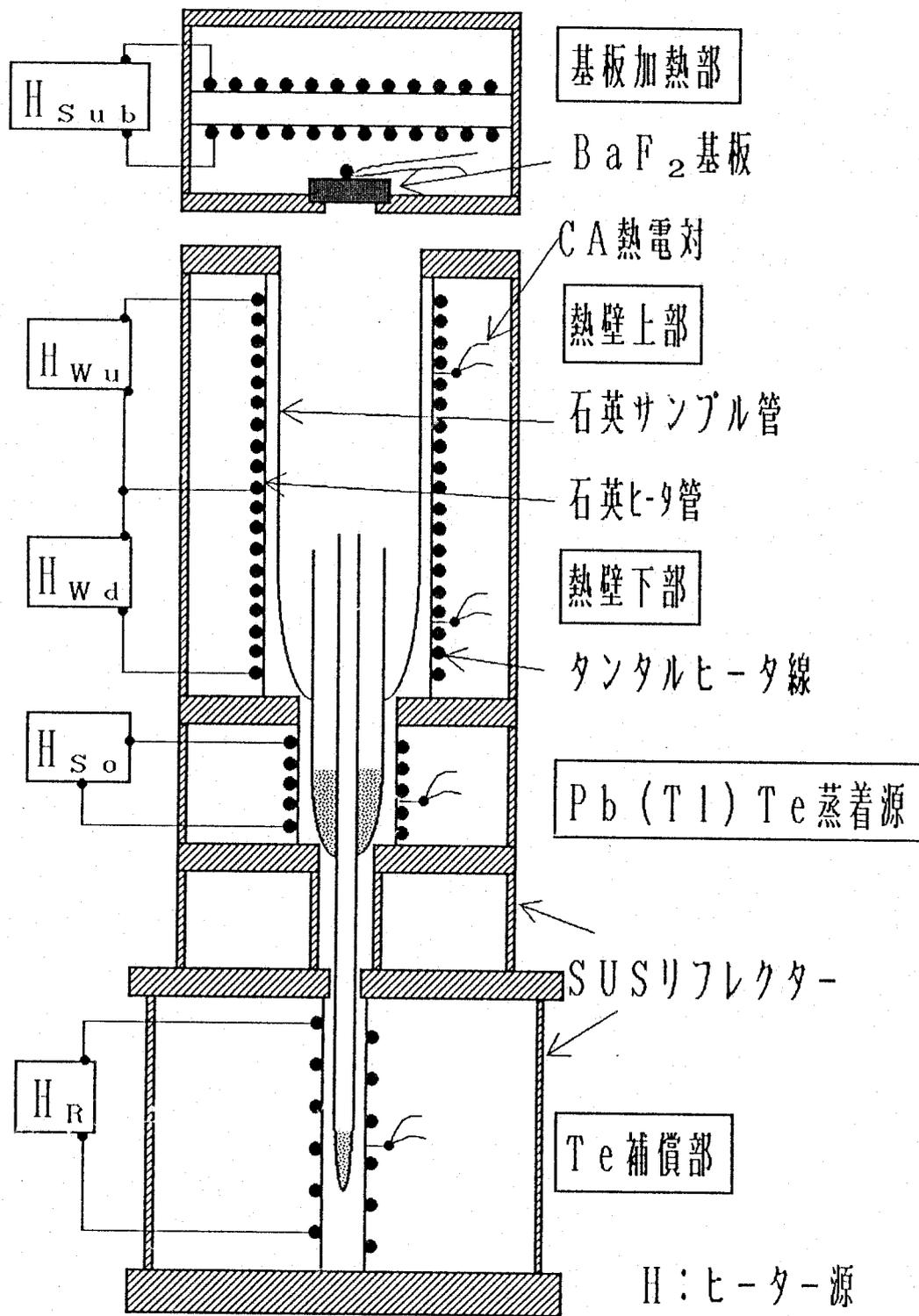


図 5 - 3 ホットウォールエピタキシャル (HWE) 蒸着装置。

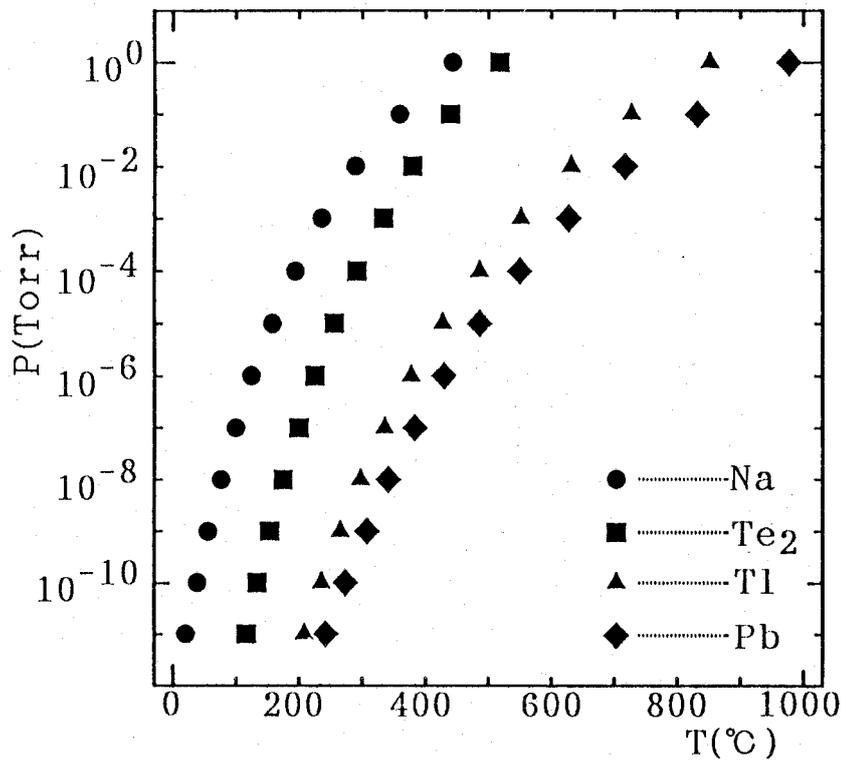


図5-4 Pb, Te, Tl, Na各元素の蒸気圧-温度特性 [18]。

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見られる。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ォール法により充分Teを補償したPb(Tl)Te薄膜試料を用いる実験を計画した。

このホットウォール各部には、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-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。

このホットウォ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<sub>2</sub>(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。

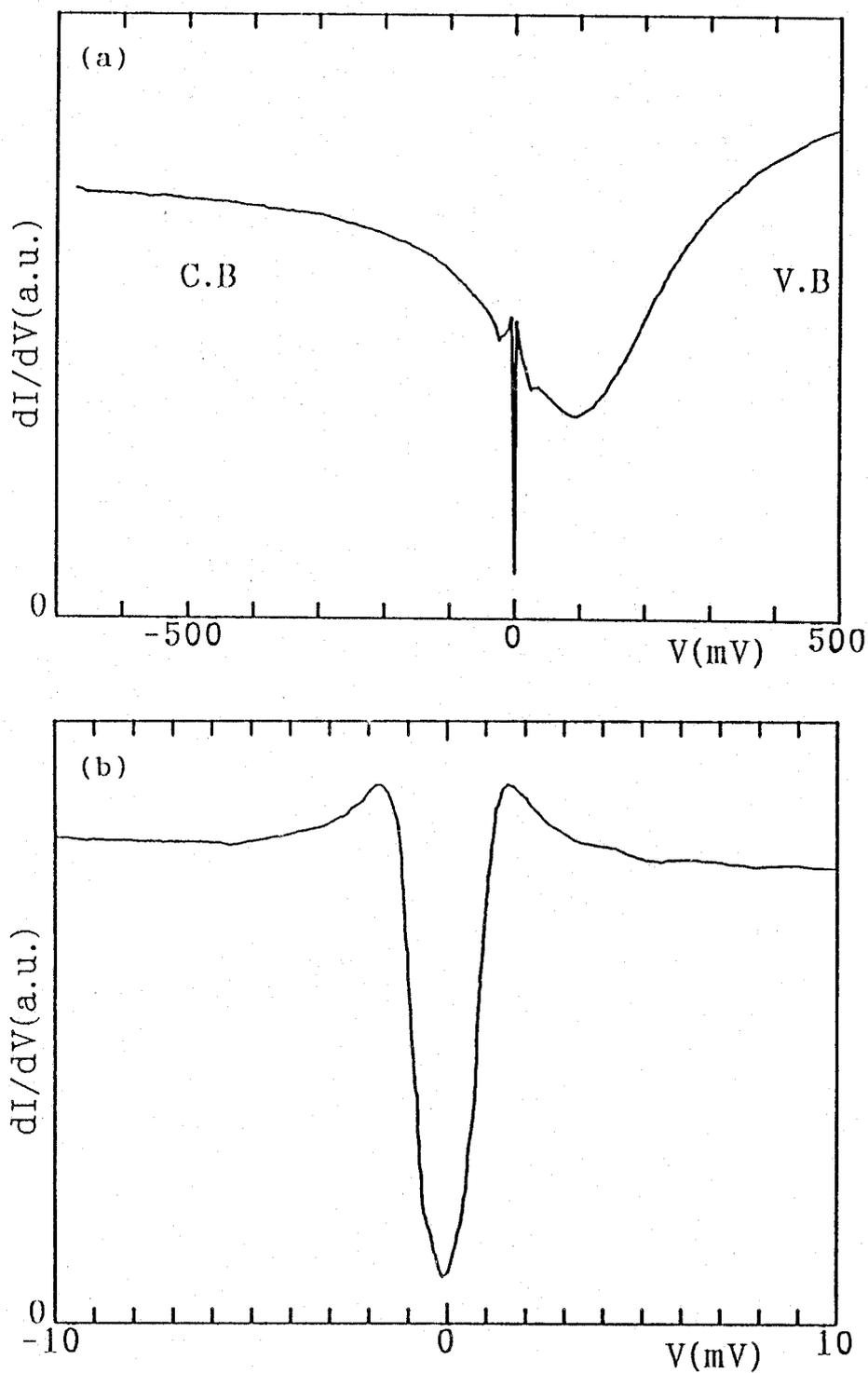


図5-5 n-タイプPbTe試料で観察されたPbの超伝導ギャップスペクトル( $T=1.6\text{K}$ )。トンネル接合はPbTe/BaF<sub>2</sub>(5nm)/Au膜積層型接合。バイアス電圧+側がフィルム面より下のエネルギーレベルに対応している。広範囲スペクトルにおけるギャップエッジ付近の鈍りからショットキバリアを利用していることが判断される。(a)高バイアス範囲スペクトル特性。(b)フィルム面近傍のスペクトル特性。Pbの超伝導ギャップが確認される。

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 $1.6$ at.%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 $N_{Tl}=0.8$ at.%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)<br>(Pb:Te=1:1.02)                    | ①PbTe+Tl <sub>2</sub> Te+Te または<br>②PbTe+Pb <sub>0.975</sub> Tl <sub>0.025</sub> Te+Te |
| ↓   | ↓  |
| 予備反応<br>450°C×4h<br>(at P=10 <sup>-6</sup> )    | 粉碎混合<br>↓↑   |
| ↓   | 仮焼き(石英アンプル管中)<br>(600°C×24h×2回)  |
| 加熱生成反応<br>930°C×12h<br>(at P=10 <sup>-6</sup> ) | ↓  |
| ↓   | 粉碎混合<br>↓  |
| PbTe多結晶試料                                       | 本焼(石英アンプル管中)<br>(600°C×100h)   |
|   | ↓  |
|   | Pb <sub>1-x</sub> Tl <sub>x</sub> Te <sub>1.02</sub> 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<br>N <sub>Tl</sub> (a.t.%) | Pbに対する各元素の組成比 |       |                         |
|-----------------------------------|---------------|-------|-------------------------|
|                                   | Pb            | Te    | Tl ( $\times 10^{-2}$ ) |
| 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                    |

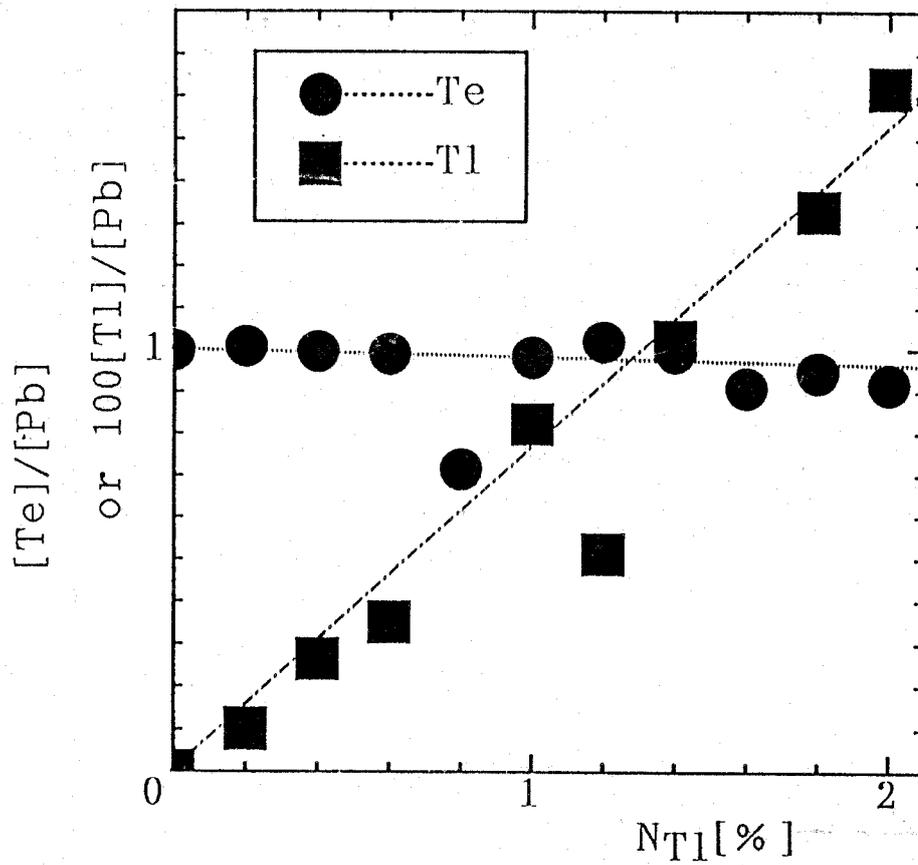


図5-7 Pb(Tl)Te焼結体のICP分析結果。

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Tl濃度を増加してもかなり低いホールキャリア濃度領域 $p \sim 10^{19}/\text{cm}^3$ 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Tlを膜内に均一に分布させるため、次のような比較的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 $350^\circ\text{C}$ より低い $300^\circ\text{C}$ 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Tl偏析の傾向は、ソースとして用いる焼結体の仕込み濃度1.3 at. %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Tl元素分布観察結果を図5-10にそれぞれ示す。

各Tl濃度の薄膜作製は、蒸着源として各々のTl仕込濃度の焼結体試料を装填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： $T_{\text{su}} = 260^\circ\text{C}$ 、Pb(Tl)Teソース温度： $T_{\text{so}} = 500^\circ\text{C}$ 、Teリザーバ温度： $T_{\text{R}} = 290^\circ\text{C}$ 、ホットウォール上部温度： $T_{\text{wu}} = 430^\circ\text{C}$ 、同下部温度： $T_{\text{wd}} = 510^\circ\text{C}$ 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 $H = 0.89\text{ T}$ で行った。また、各端子のリード線(金線 $30\ \mu\text{m}\ \phi$ )は金属In片(約 $0.5 \times 0.5 \times 0.5\text{ mm}^3$ )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。

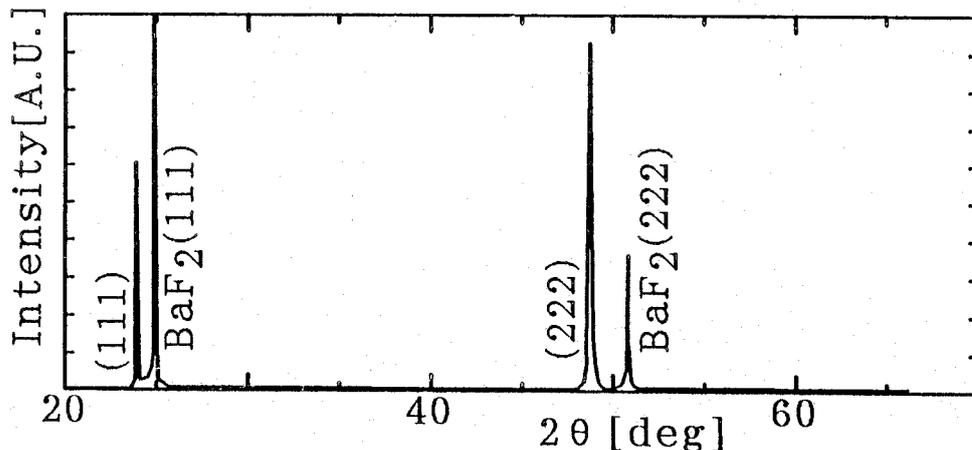


図5-8 (111)エピタキシャル成長薄膜試料のX線回折パターン。

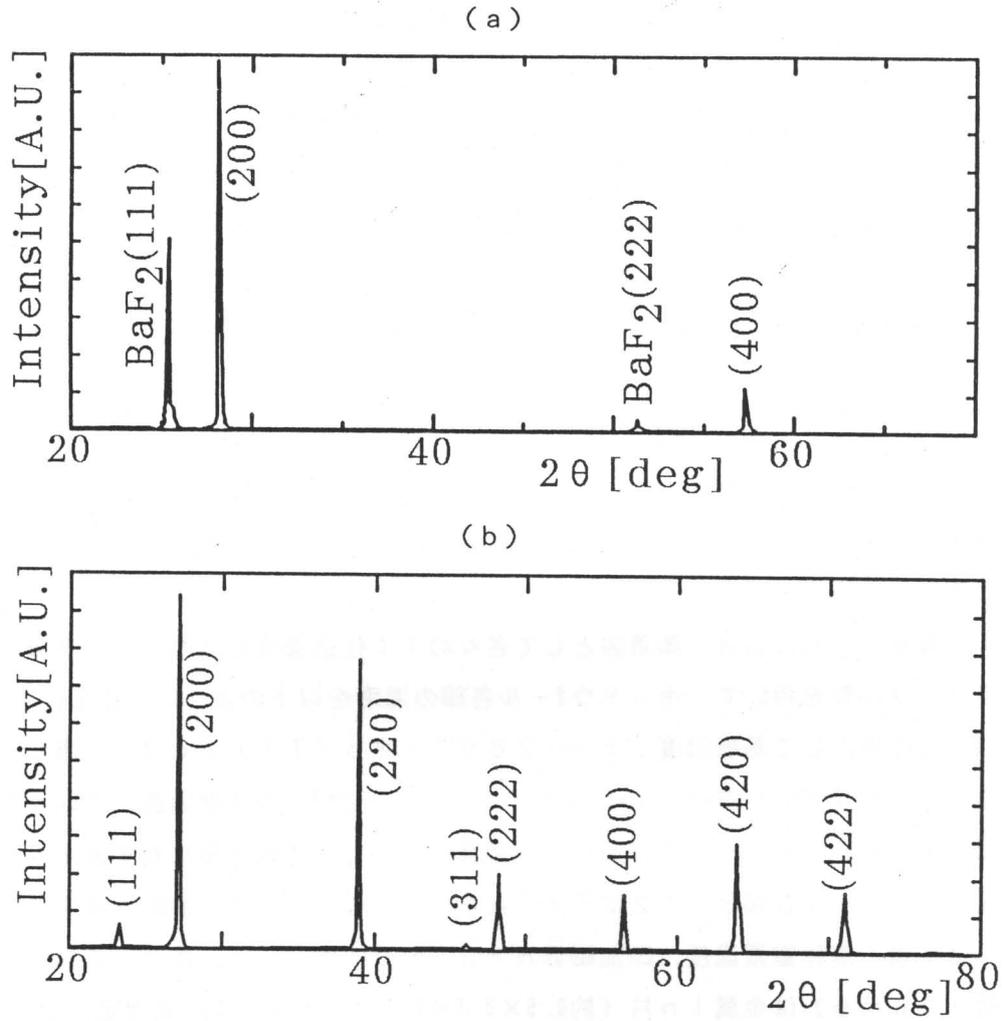


図5-9 作製した(a) (100)配向薄膜試料及び(b)バルク多結晶試料のX線回折パターン。

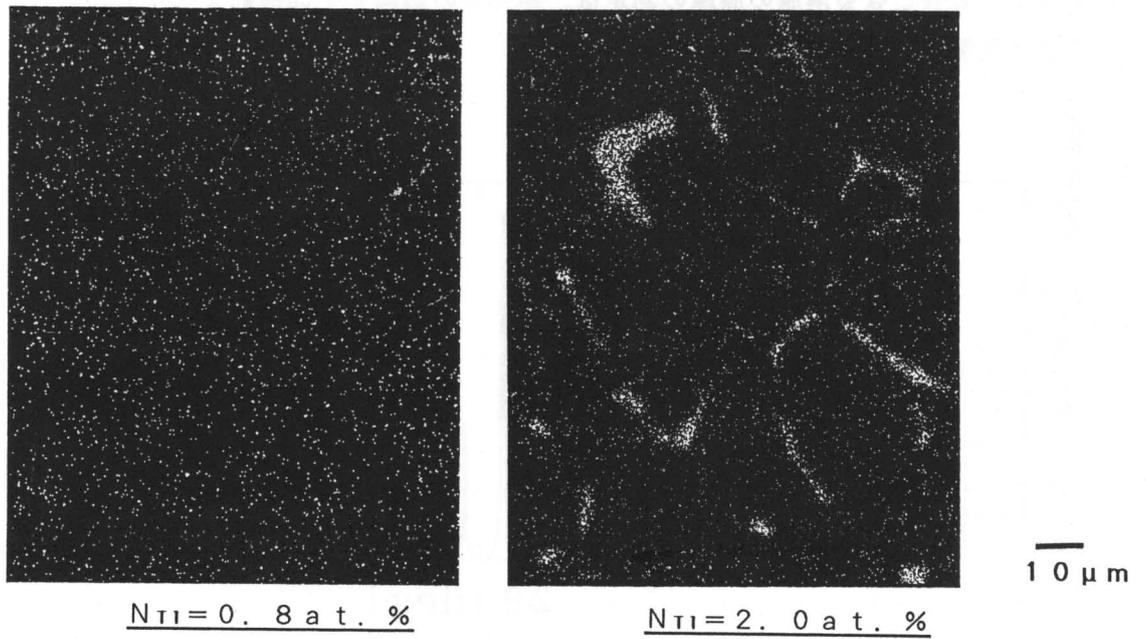


図5-10 EPMA観察による薄膜試料内のTi元素分布状態。

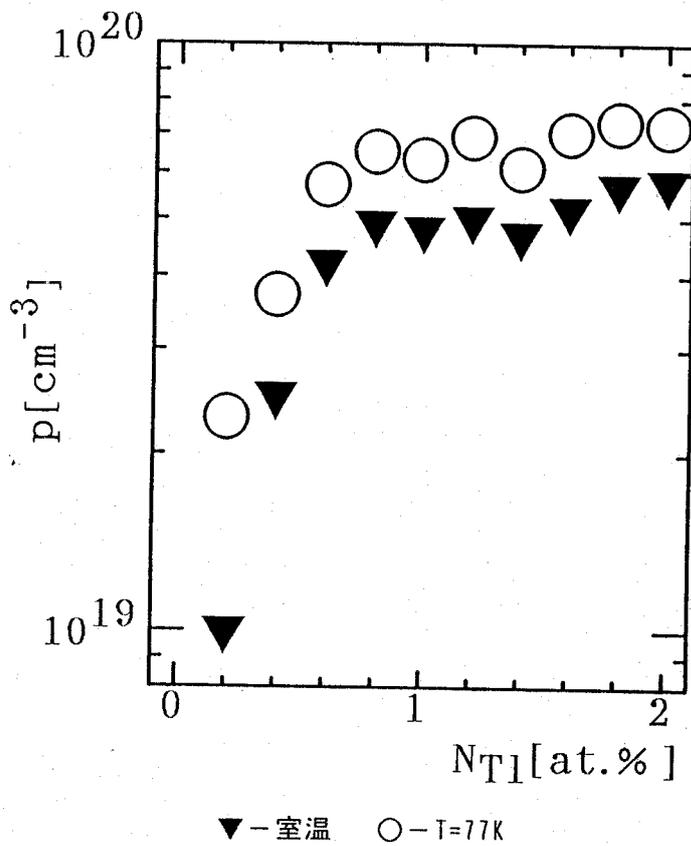


図5-11 蒸着膜のホールキャリア濃度 $p$ のTI仕込み濃度 $N_{T1}$ 依存性。

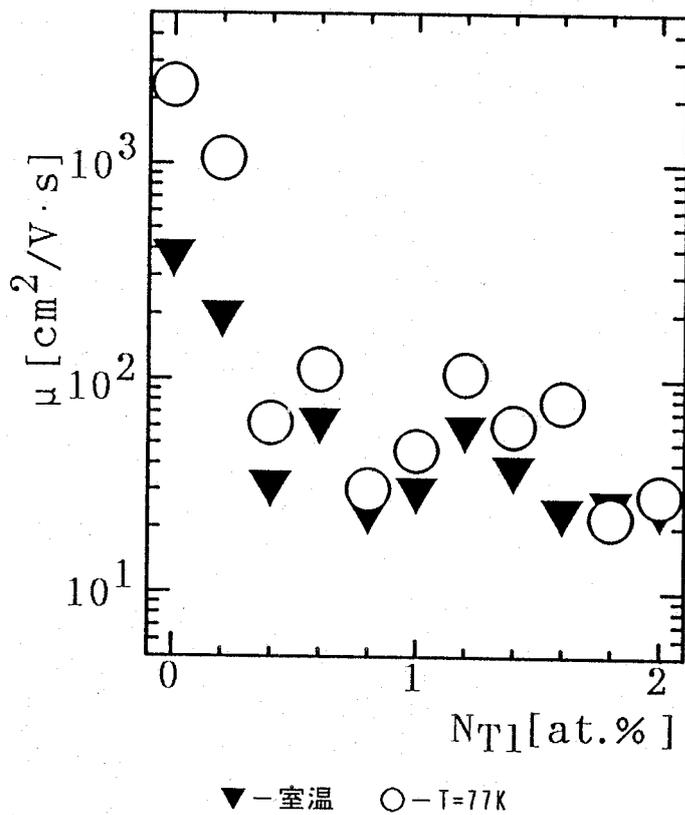


図5-12 蒸着膜のキャリア移動度 $\mu$ のTI仕込み濃度 $N_{T1}$ 依存性。

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 low 濃度の  $N_{Tl} = 0.6 \text{ at. } \%$  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 0.45 K まで冷却可能な  $\text{He}^3$  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  $\text{Tl}^{1+}$  の状態で  $\text{Pb}^{2+}$  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。1.0 at. %  $\leq N_{Tl}$  でこのキャリア変換率が半減している様子が見られる。これは Tl の母体  $\text{PbTe}$  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。

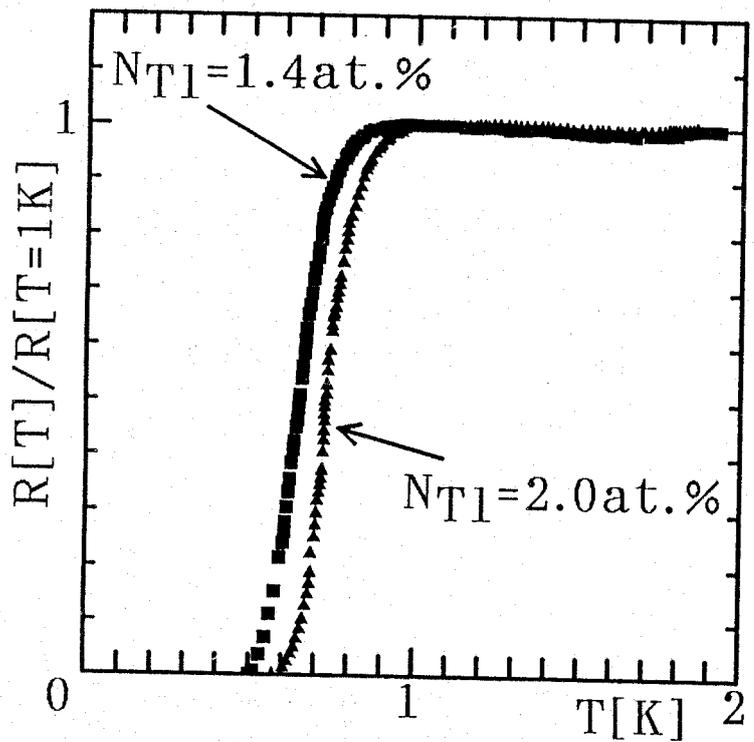


図 5-13 比較的高濃度 Tl  $\delta$ - $\gamma$  薄膜試料における R-T 特性。

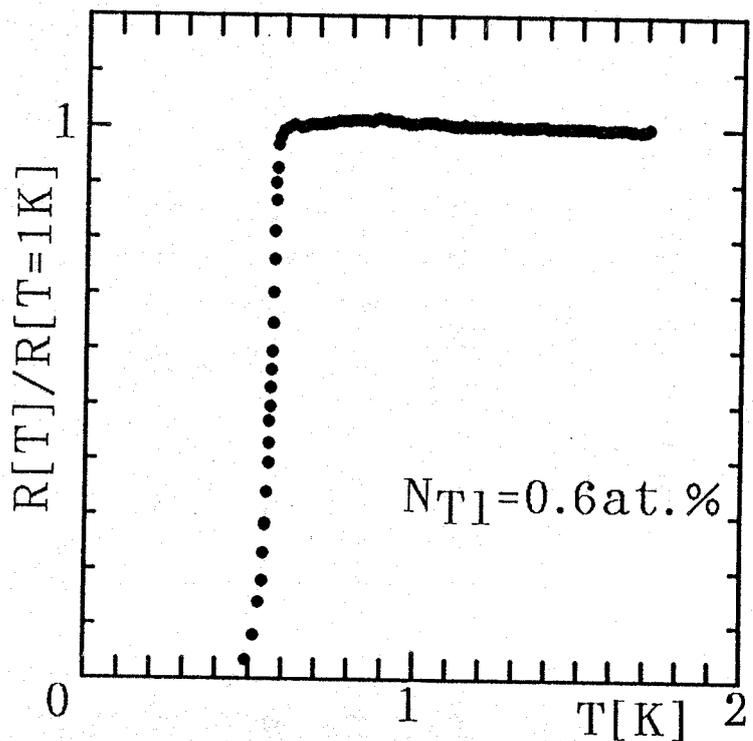


図 5-14 仕込 Tl 濃度  $N_{Tl} = 0.6 \text{ at. } \%$  を用いて作製した薄膜試料における R-T 特性。

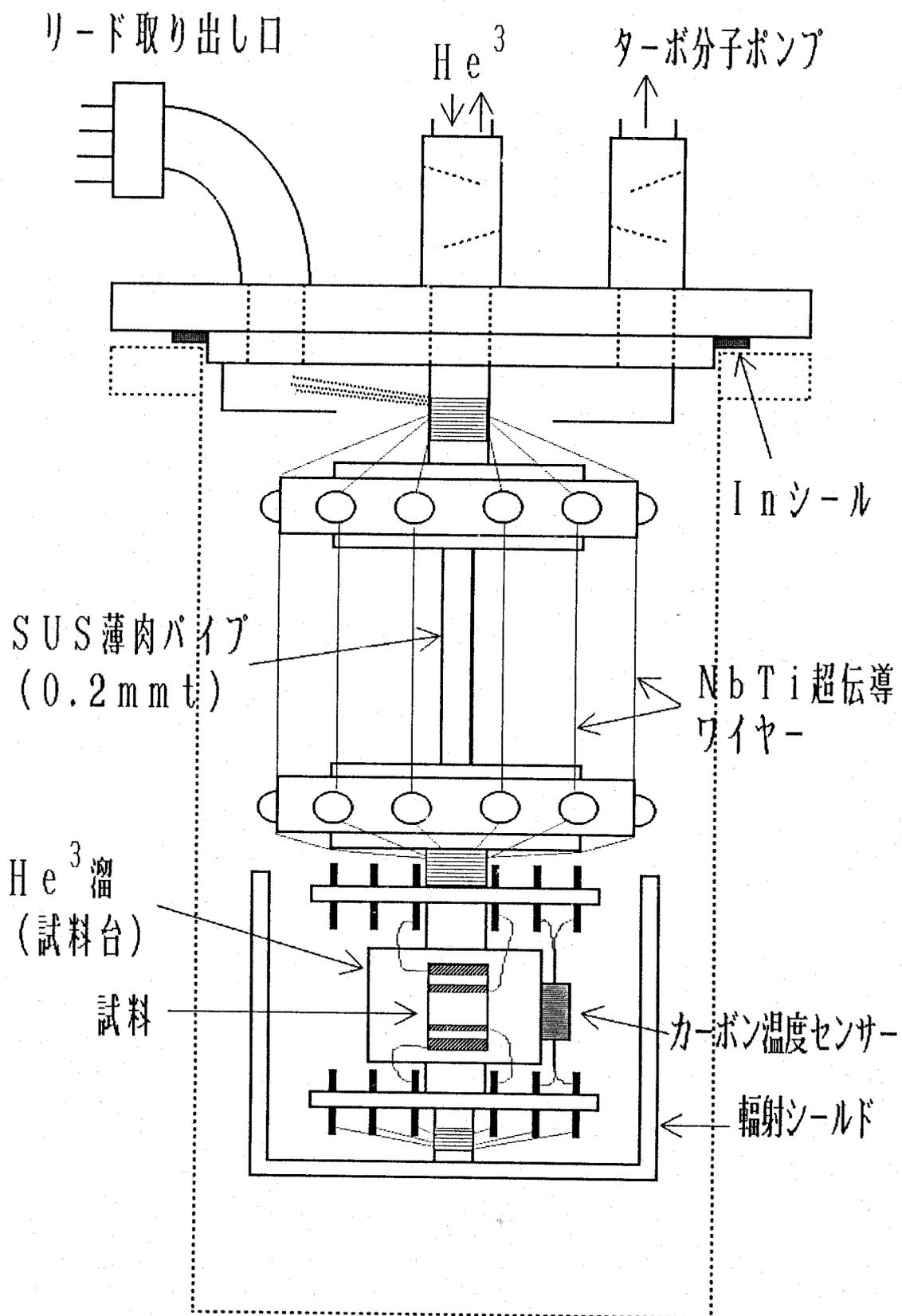


図5-15 He<sup>3</sup>クライオスタットの概略図。

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<br>$N_{TI}$ (at. %) | ホールキャリア濃度<br>$p$ ( $\times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) | キャリア変換率<br>(%) |
|----------------------------|---|----------------|
| 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           |

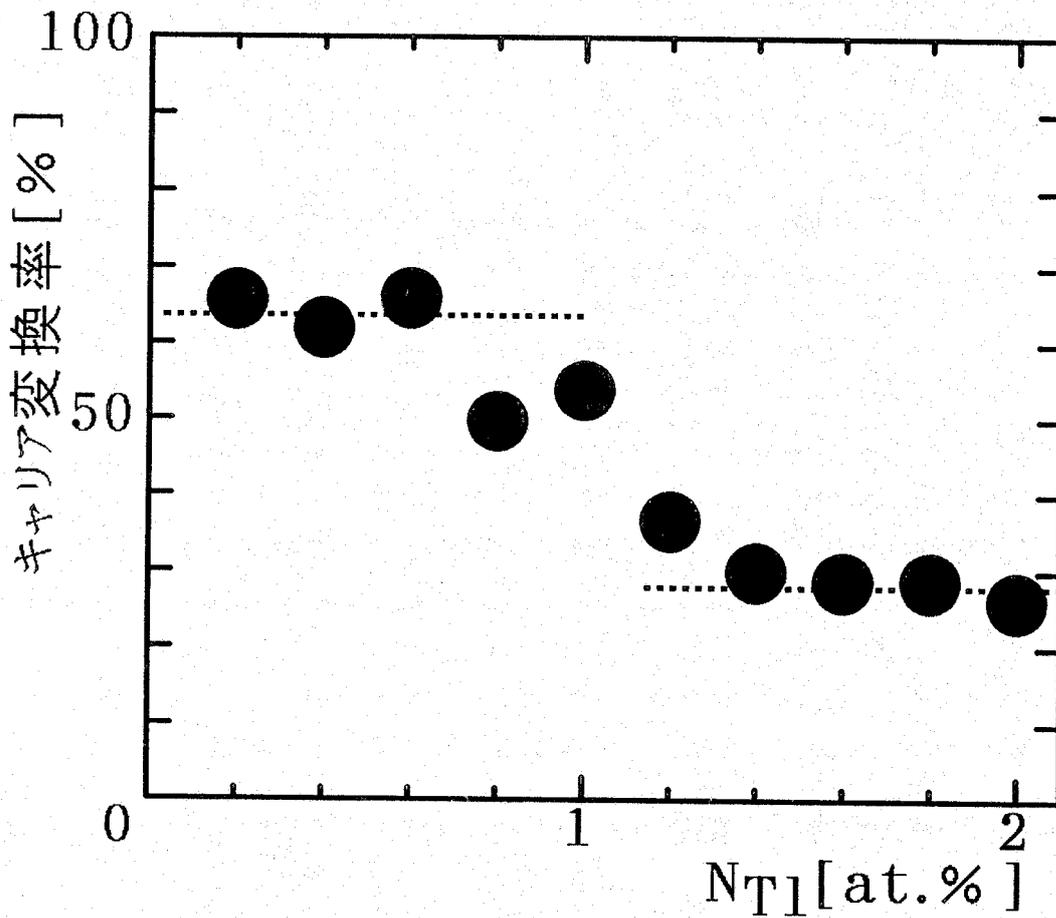


図5-16 仕込TI一原子当りの薄膜試料でのホールキャリアへの変換率。

### 5-2-2 Pb(Tl, 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Tlはその陽イオンPb<sup>2+</sup>サイトにTl<sup>1+</sup>の状態では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<sup>2-</sup>サイトにAs<sup>3-</sup>の状態では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良好に行われており、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 $(2 \sim 3) \times 10^{20} / \text{cm}^3$ まで増加させることが出来る。また他のIII族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Tlをドーピングした試料に対しさらに付加的にNaをドーピングした場合、Tl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Tlを均一にドーピングしたPb(Tl)Teに対し付加的にドーピングするNa量を変化させたPb(Tl, 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。

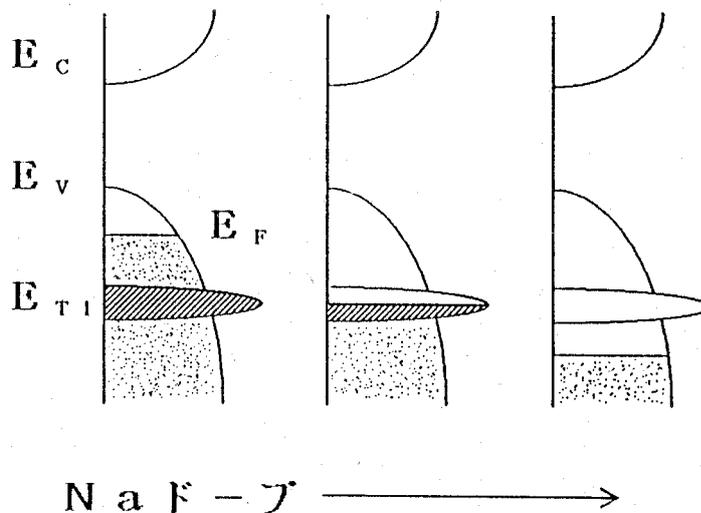


図5-17 Pb(Tl)Te中へのNa<sup>+</sup>-ドープ効果

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 $N_{Tl} = 0.8 \text{ at. \%}$ 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ドーブ量を調整した。この時の膜成長温度条件として $T_{su} = 290^\circ\text{C}$ 、 $T_{so} = T_{wo} = T_{wd} = 520^\circ\text{C}$ 、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 $290^\circ\text{C}$ より高い範囲で制御した。成長時間は40分とし、膜厚 $4500 \text{ \AA}$ から $5000 \text{ \AA}$ 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<sub>1.02</sub>に対しNaのドーブを行った場合のキャリア特性のリザーバ部温度 $T(\text{NaTe})$ 依存性を示す。見られるようにホールキャリア濃度はNaドーブ量の増加に伴い $p_{77} \sim 10^{20} / \text{cm}^3$ まで単調に増加し、移動度 $\mu_{77}$ 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、 $T = 77 \text{ K}$ において得られたホールキャリア濃度 $p_{77}$ 及び移動度 $\mu_{77}$ 、また超伝導転移温度 $T_c$ の $T(\text{NaTe})$ 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、 $T(\text{NaTe}) \sim 330^\circ\text{C}$ 及び $430^\circ\text{C}$ 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 $\mu_{77}$ 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 $T_c$ 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。

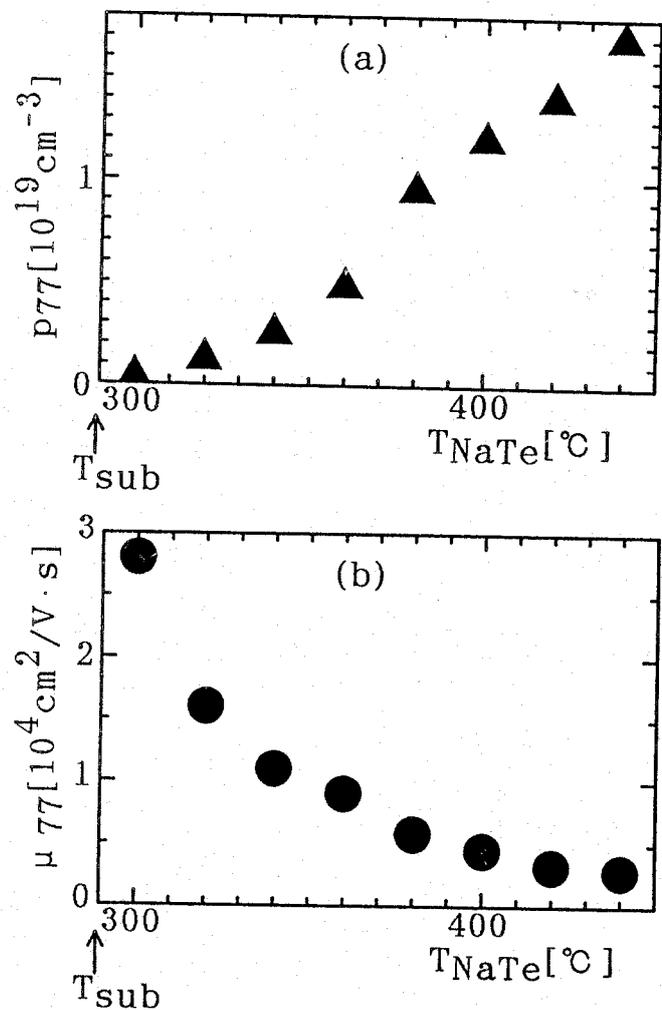


図5-18 NaドーブしたPbTe薄膜のキャリア特性(77K)。(a)ホールキャリア濃度 $p_{77}$ 、(b)移動度 $\mu_{77}$

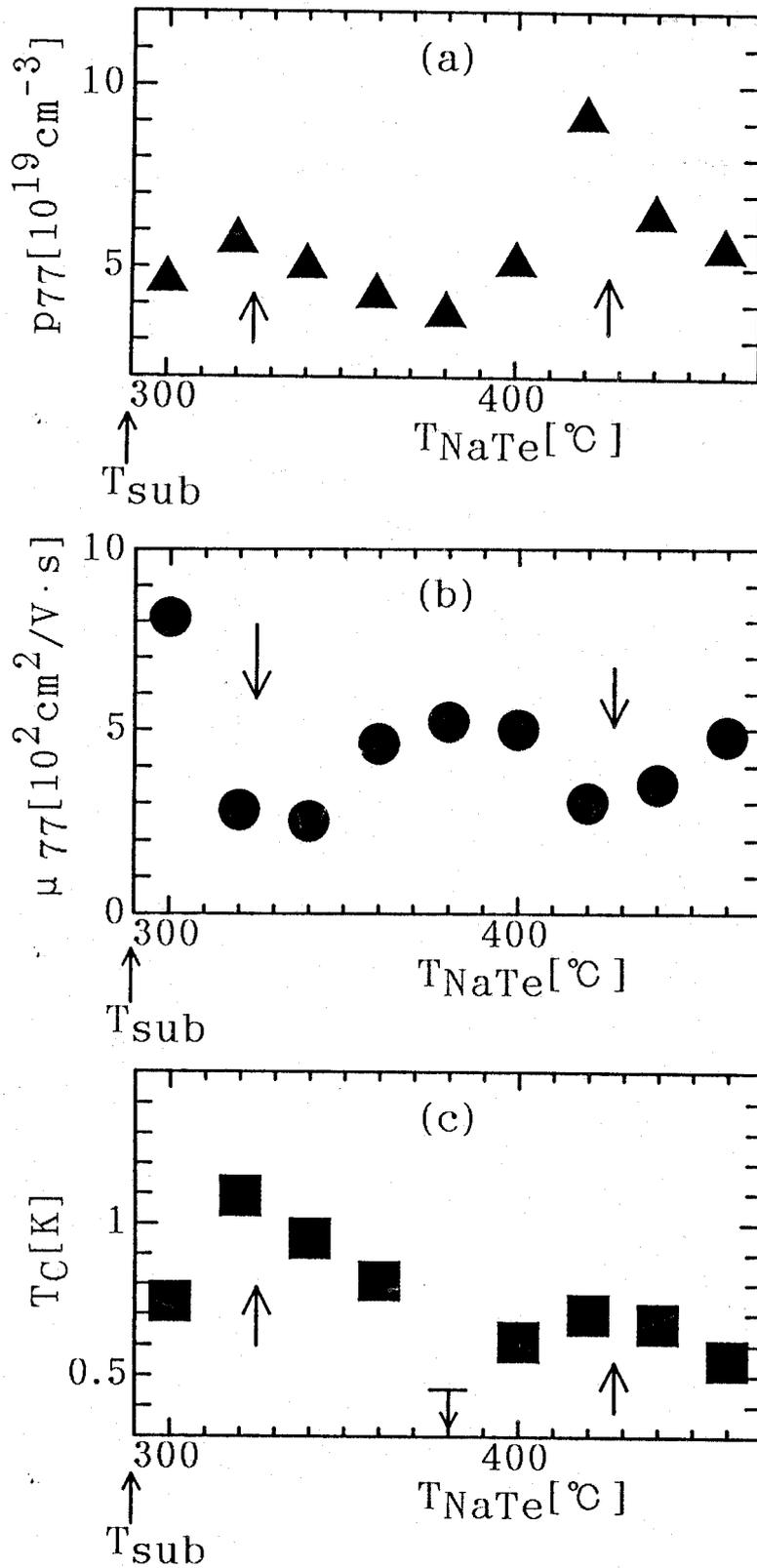


図5-19 NaドープしたPb(Tl)Te薄膜のキャリア特性。

(a) ホールキャリア濃度  $P77$

(b) 移動度  $\mu 77$

(c) 超伝導  $T_c$

### 5-3 PbTe (TI) におけるトンネル分光

図5-17で示されているようなTI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 $SiO_x$ または $Al_xO_y$ 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 $1 \times 0.1 \text{ mm}^2$ 及び $1 \times 0.2 \text{ mm}^2$ 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 $T_c$ と膜積層型トンネル接合作製条件。

| 試料 | Tl濃度 (at.%) | バリア (膜厚 Å)     | 対抗電極 | $T_c$ (K)       | $p_{77}$ ( $\text{cm}^{-3}$ ) | $\mu_{77}$ ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ) |
|----|-------------|----------------|------|-----------------|-------------------------------|--|
| S1 | 0.6         | $Al_xO_y$ (62) | Al   | $\lesssim 0.45$ | $1.42 \times 10^{19}$         | 724                                    |
| S2 | 1.2         | $SiO_x$ (70)   | Ag   | 1.04            | $8.79 \times 10^{19}$         | 107                                    |
| S3 | 1.3         | $Al_xO_y$ (62) | Al   | 1.08            | $8.69 \times 10^{19}$         | 42                                     |

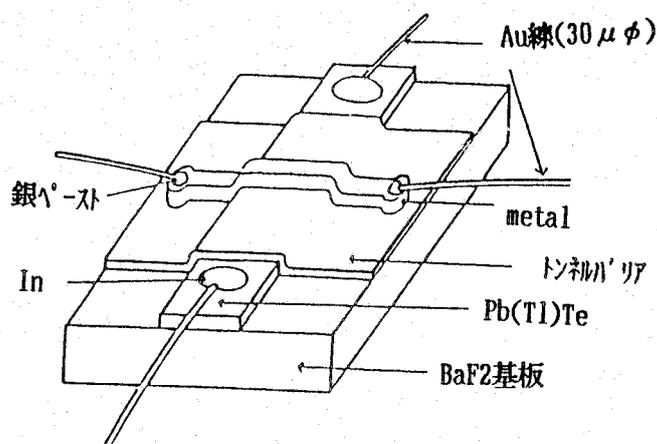


図5-20 膜積層型トンネル接合素子。

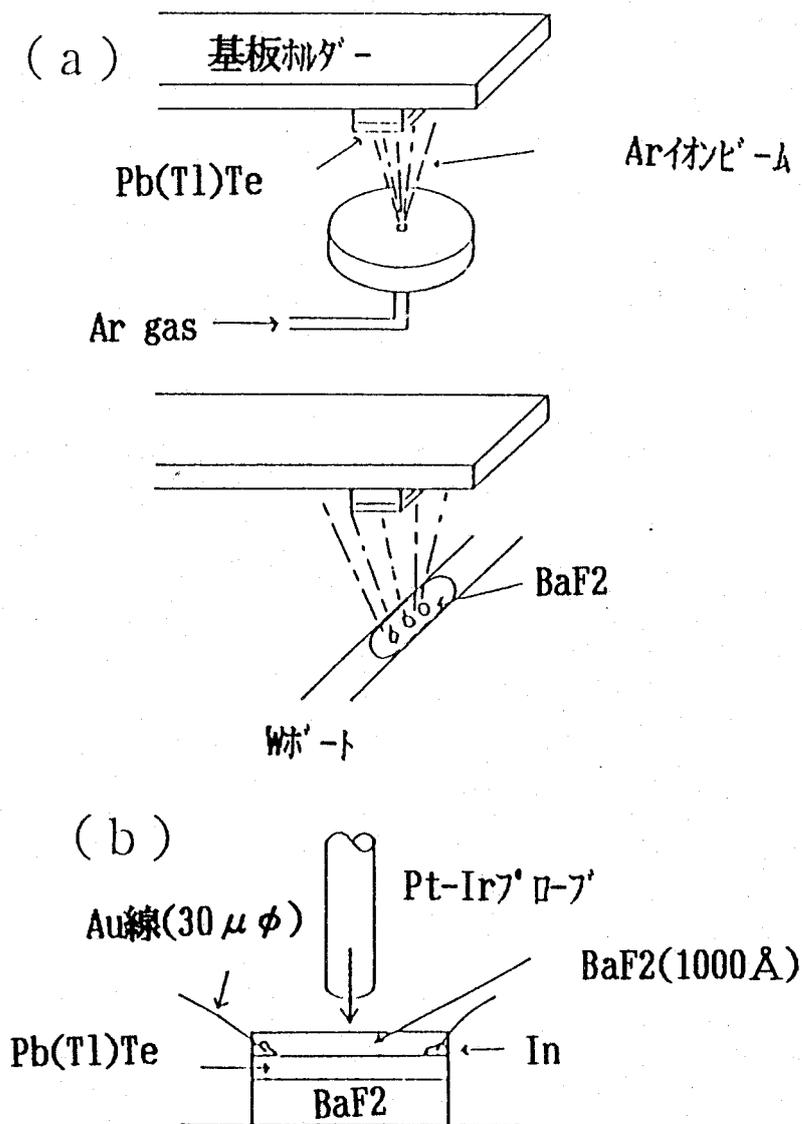


図5-21 点接触型トンネル接合作製法。

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  $T = 1.6 \text{ K}$  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  $E_F$  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  $\delta V_{p-p}$  を  $5 \text{ mV}$  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。

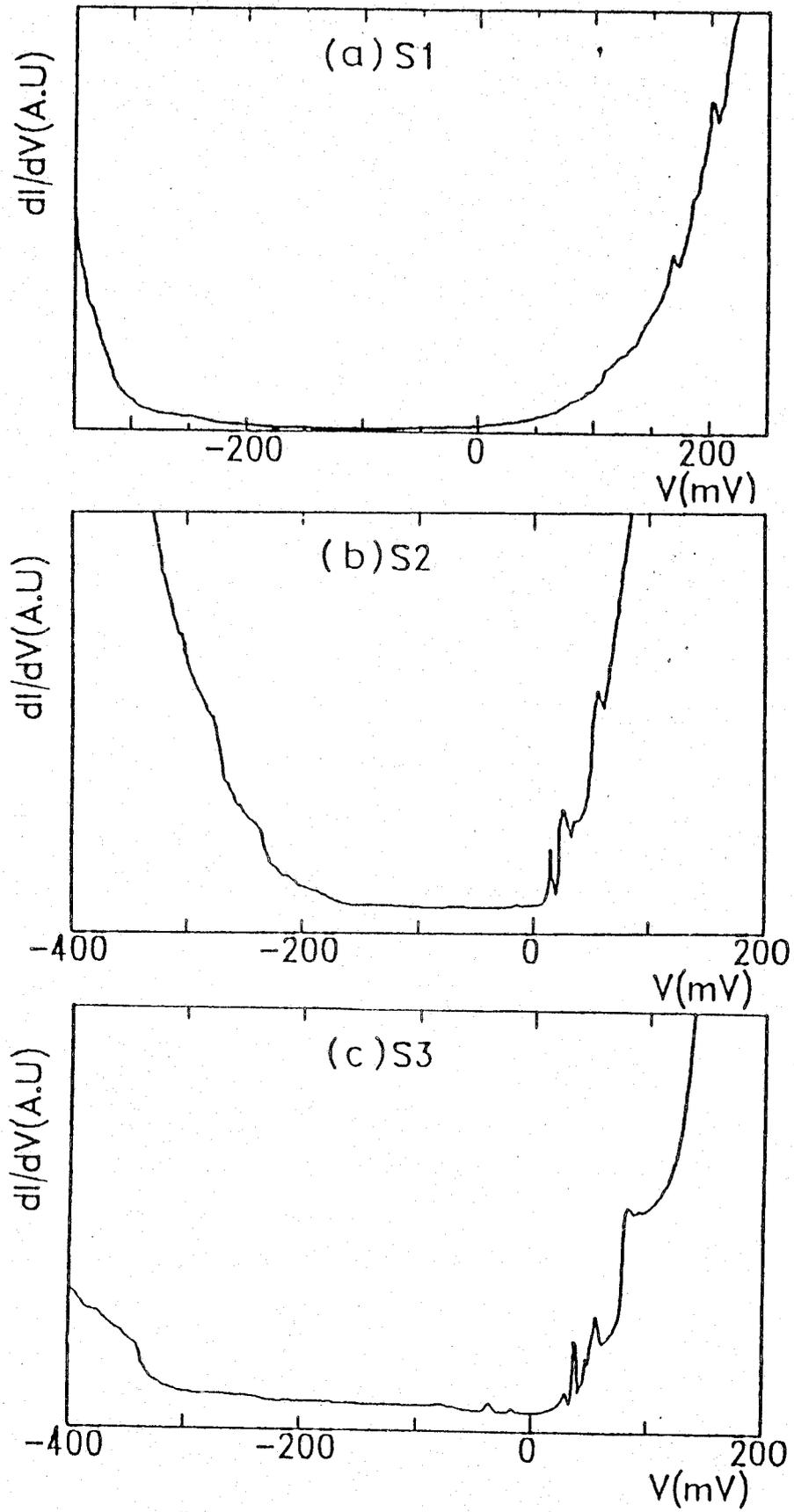


図5-22 S1~S3で観測された広範囲トネルスペクトル特性。

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  $\delta V_{p-p} = 500 \mu V$  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<sub>1</sub>、P<sub>2</sub>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  $1.3 \text{ at.}\%$ ) 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  $15 \text{ meV}$  と一定であるのは興味深い。

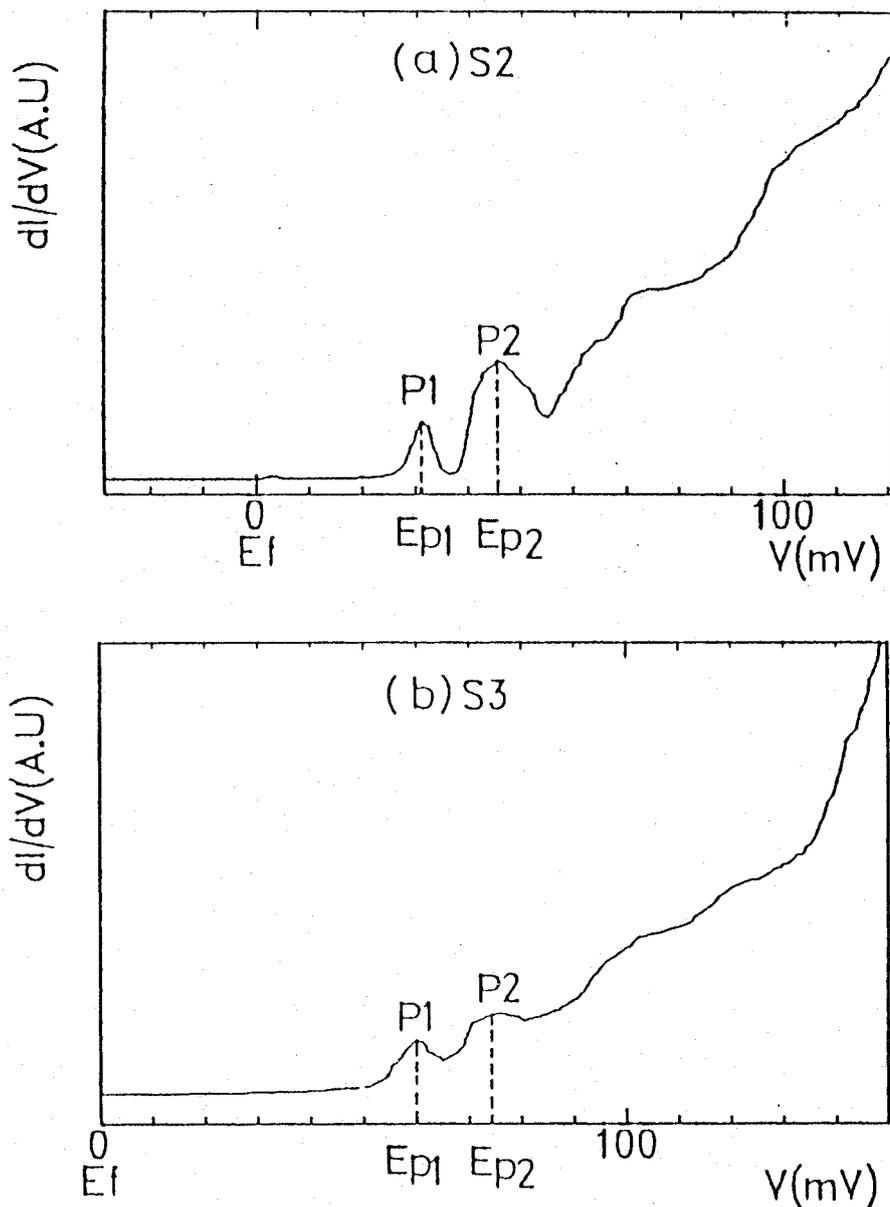


図5-23 S2及びS3のフェルミ面近傍の詳細なトンネルスペクトル特性。

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ピング効果を排除するために行った。この場合においても15 meV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。

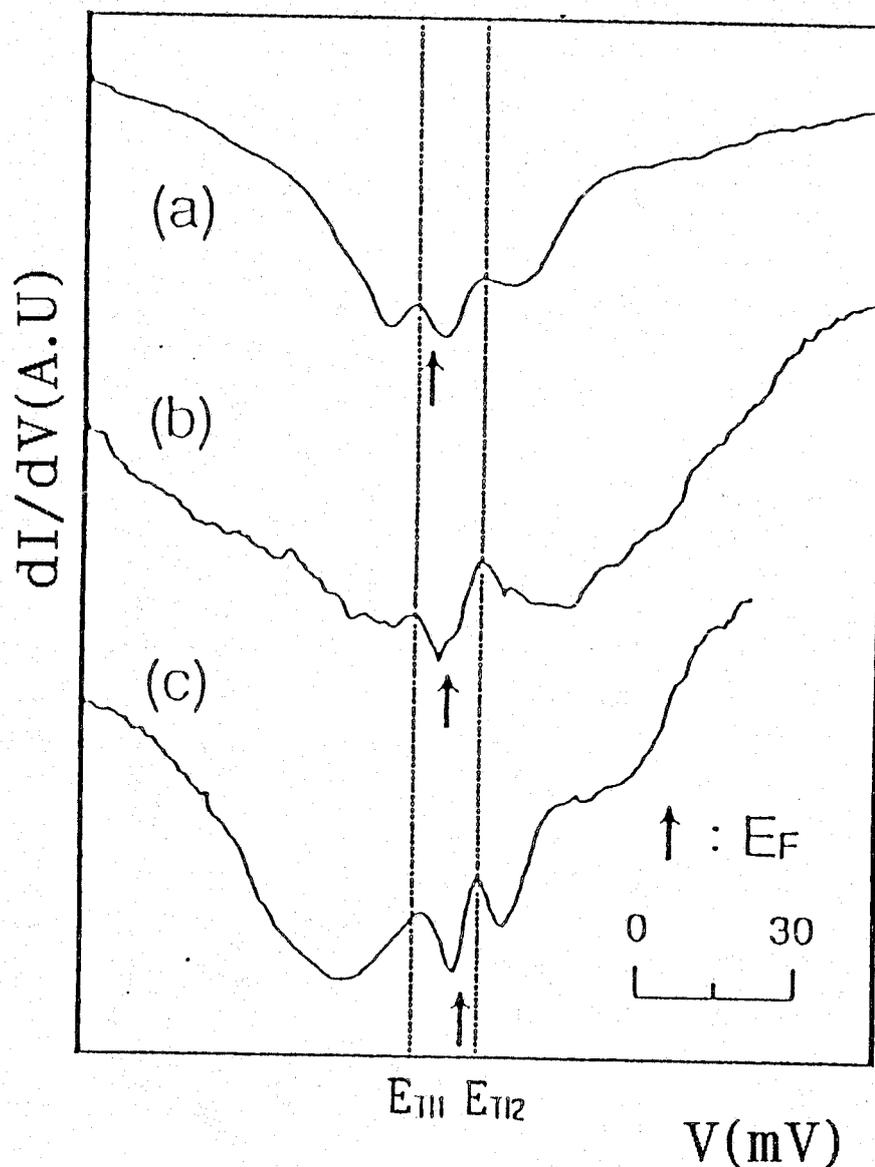


図5-24 点接触法により観測されたトンネルスペクトル特性。

(a)  $N_{T1}=0.6$  at. %,  $T_c$  (on) = 0.8 K

(b)  $N_{T1}=1.2$  at. %,  $T_c$  (on)  $\sim$  0.8 K

(c)  $N_{T1}=0.6$  at. %,  $T_c$  (on) = 0.9 K

#### 5-4 考察

Naの付加的なドーピング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TIをドーピングした系においてのみ観測されており、TI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 $\mu_{77}$ の落込みが観測されており、準局在化したこれらTI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TI不純物バンドは図5-22においてTIドーピング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30~60 meV程度上に位置しており、上記Naの付加的ドーピング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 $10^{-8} \sim 10^{-9}$  Torr台の高真空中で成長基板温度である $T = 290^\circ\text{C}$ 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TI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TI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ドーピング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TI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 $\Gamma$ 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 $\mu$ 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を付加的にドーピングした場合の結果を見ると $T(\text{NaTe}) \sim 330^\circ\text{C}$ 付近における移動度 $\mu_{77}$ の方が $T(\text{NaTe}) \sim 430^\circ\text{C}$ 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、 $T(\text{NaTe}) = 430^\circ\text{C}$ の領域ではよりNaのドーピング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  $T_c$  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  $T_c$  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T1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  $dI/dV$  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参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  $dI/dV$  -  $V$  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。

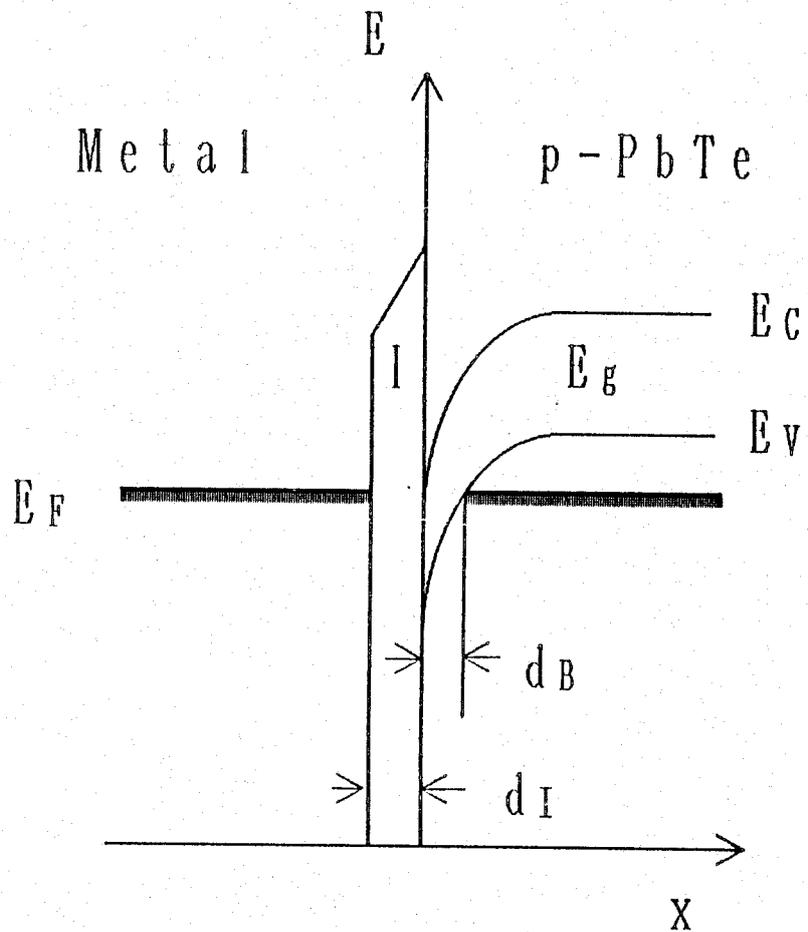


図5-25 トンネルバリア膜が非常に薄い場合の半導体試料表面のバンド湾曲の様子。

## 5-5 結言

ホットウォール法を用い一定量のTlを予めドーブしたPbTeに対し付加的にNaをドーブ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 $T_c$ 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. Atrous: 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. Adwلمان 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:「薄膜ハンドブック」(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 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ 試料におけるトンネル分光

### 6-1 緒言

高温超伝導を示す  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  ( $\text{Bi}2212$ ) 試料は、他の  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-y}$ 、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  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  $\text{BiO}/\text{BiO}$  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  $\text{Bi}2212$  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、その格子面のマイ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<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+x</sub>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  $\chi(T)$  測定の結果、超伝導転移開始温度  $T_c(\text{onset}) = 88 \pm 2 \text{ K}$ 、また超伝導転移終了温度  $T_c(R=0) = 82 \pm 2 \text{ K}$  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  $\chi(T)$  特性をそれぞれ図6-1、図6-2、図6-3に示す。

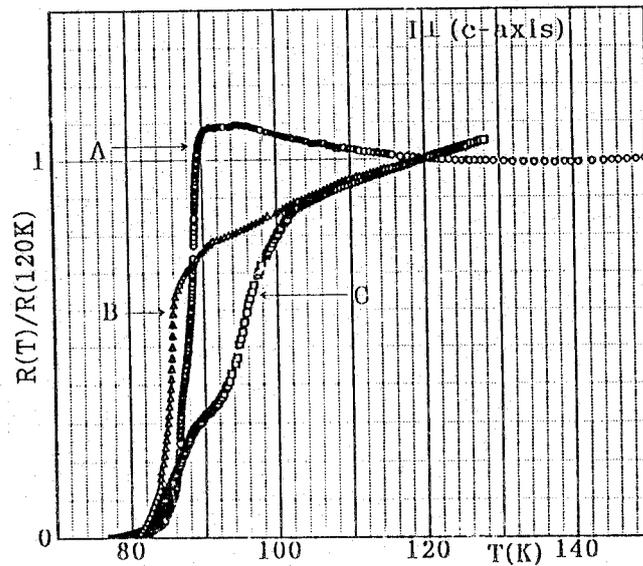


図6-1 単結晶試料の抵抗R-温度T特性。

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。

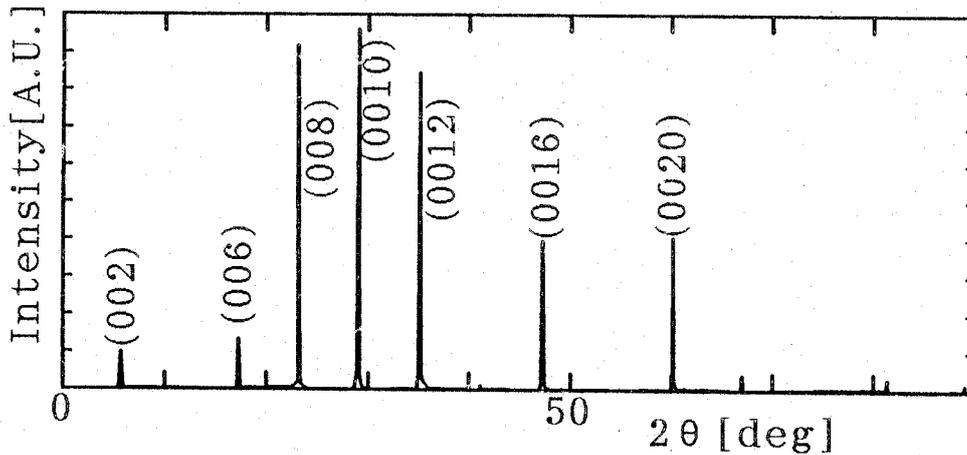


図6-2 トンネル測定用に用いた試料のX線回折パターン。

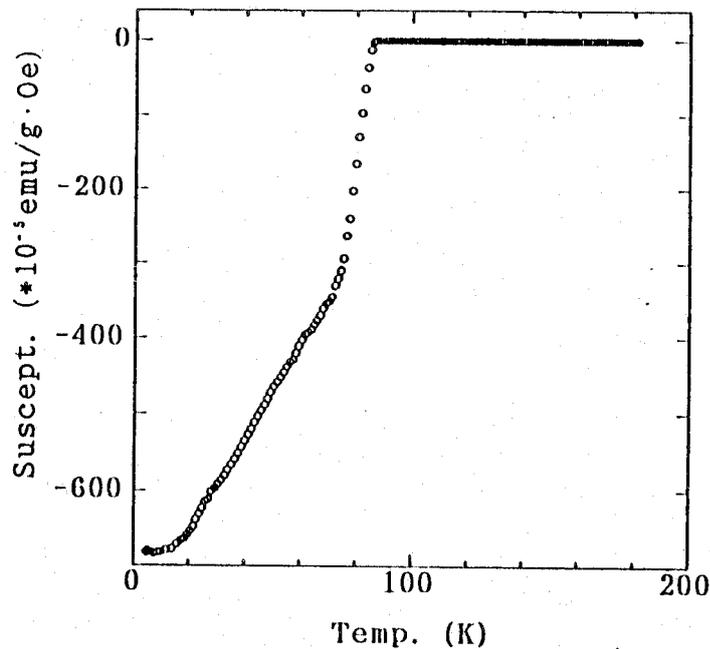


図6-3 トンネル測定用に用いた試料の代表的な磁化率  $\chi$ -温度  $T$  特性。

### 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 (a b 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$  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  $50 \mu\text{m}\phi$ ) を低接触抵抗で取り付けるため、 $P \sim 10^{-6} \text{ Torr}$  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  $1 \times 10^{-6}$  Torr 程度に再排気した後、ニードルバルブを調整することにより装置内に  $P_{O_2} = 5 \times 10^{-5}$  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、2 kW の E 型電子銃 (AN ELVA 製) を用いて数 nm から 10 nm 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  $2 \text{ nm/min}$  程度に調整した。

( $P_{O_2} \sim 10^{-5}$  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。

( $P_{O_2} \sim 10^{-4}$  Torr)

⑥酸素ガス導入を止め、再び  $1 \times 10^{-6}$  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  $200 \sim 300 \text{ nm}$  程度蒸着する。

( $P \sim 10^{-6}$  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共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  $1 \text{ mm}$  φ 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 本ず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  $10 \text{ m}\Omega$  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。

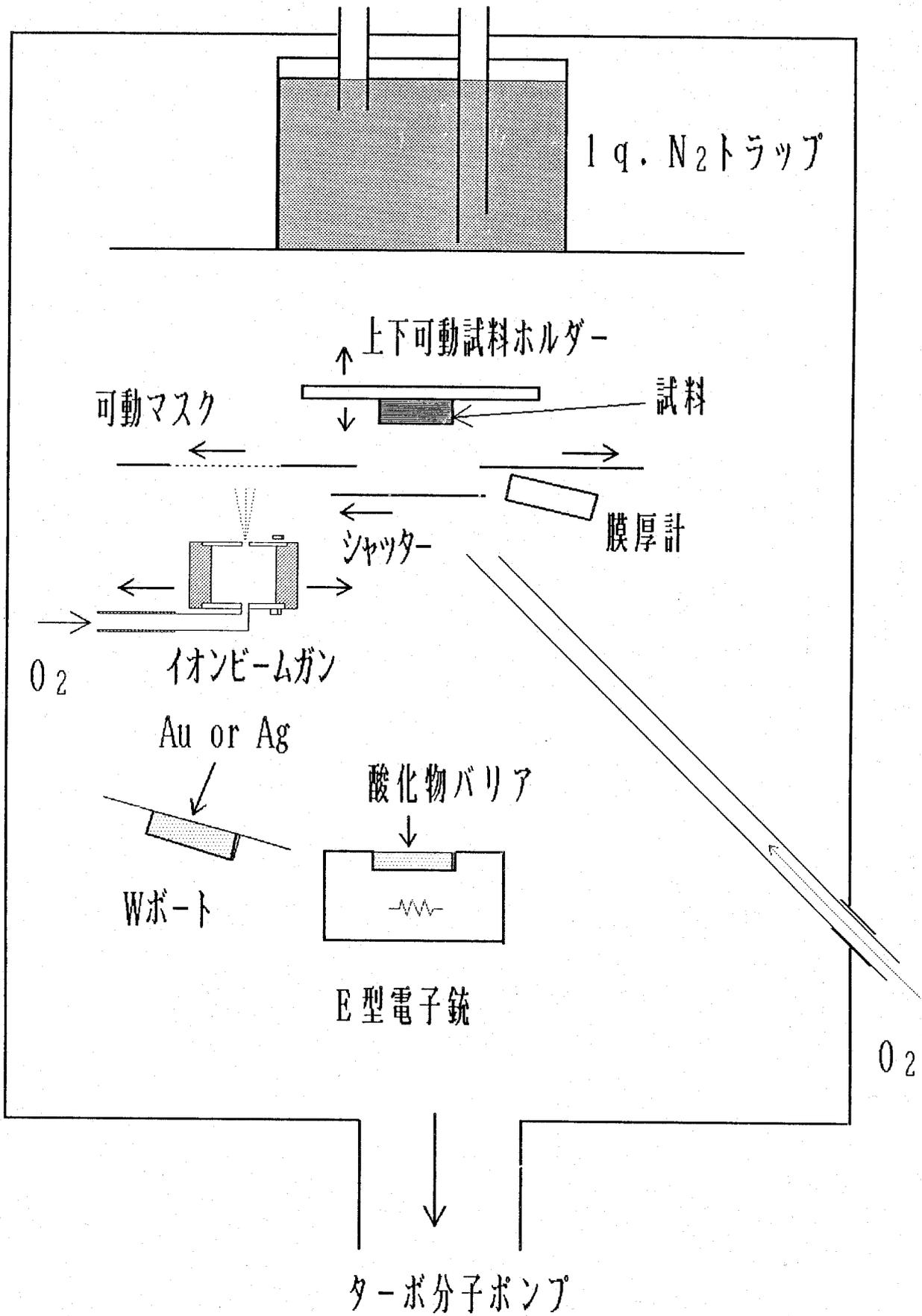


図6-4 膜積層型接合素子蒸着システム。

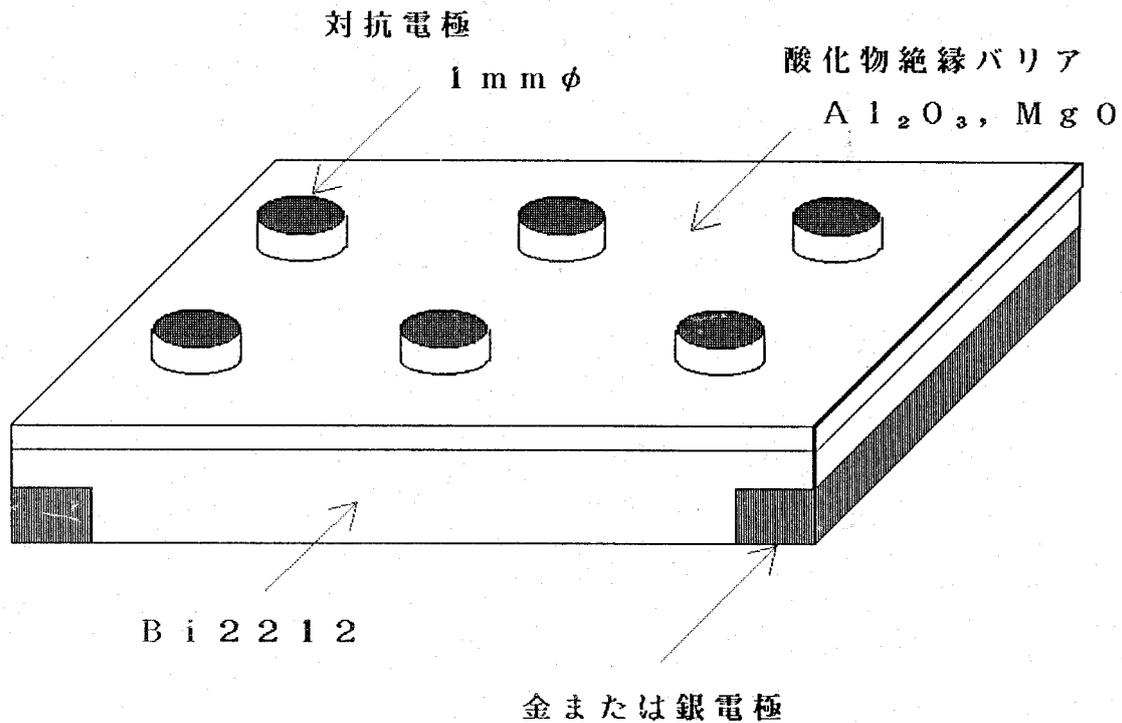


図6-5 作製した膜積層型素子。

### 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)  $\text{In}_2\text{O}_3$ 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 $500\mu\text{m}$ 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  $200\text{ nm}$  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 ( $200\text{ }\mu\text{m}$  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、

$$Au : 9.23 > Ag : 7.58 > Pb : 7.42 > Al : 5.97 > In : 5.79 \text{ (数値は各 eV)}$$

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  $0.1 \sim 0.3\text{ eV}$  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)。

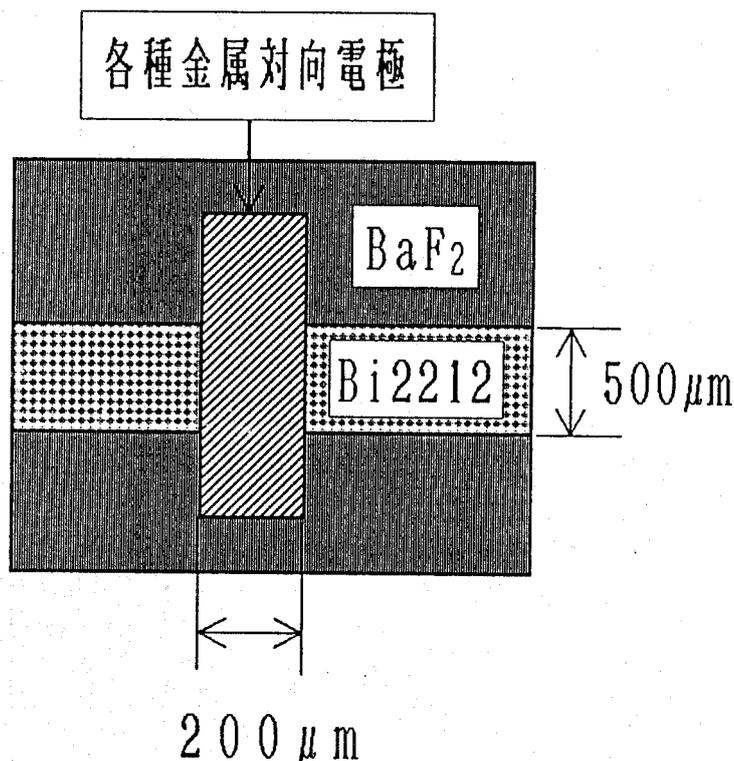


図 6-6 Metal/Bi2212 積層型素子。

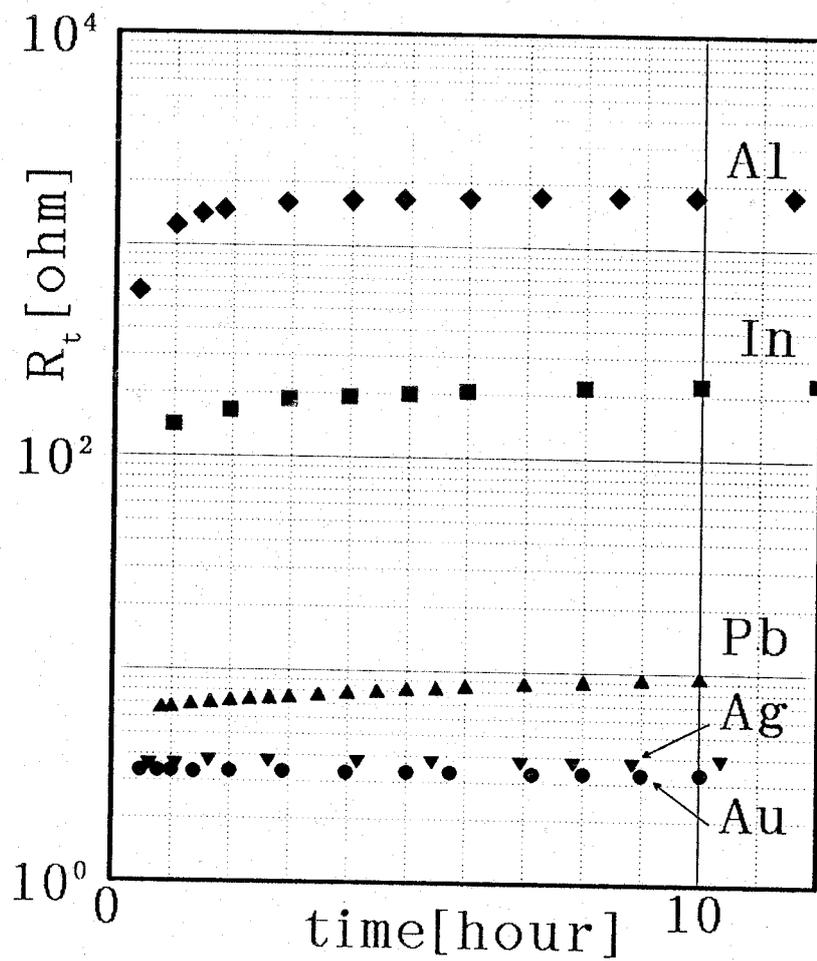


図6-7 Metal/Bi2212積層素子の接合抵抗の室温における経時変化。

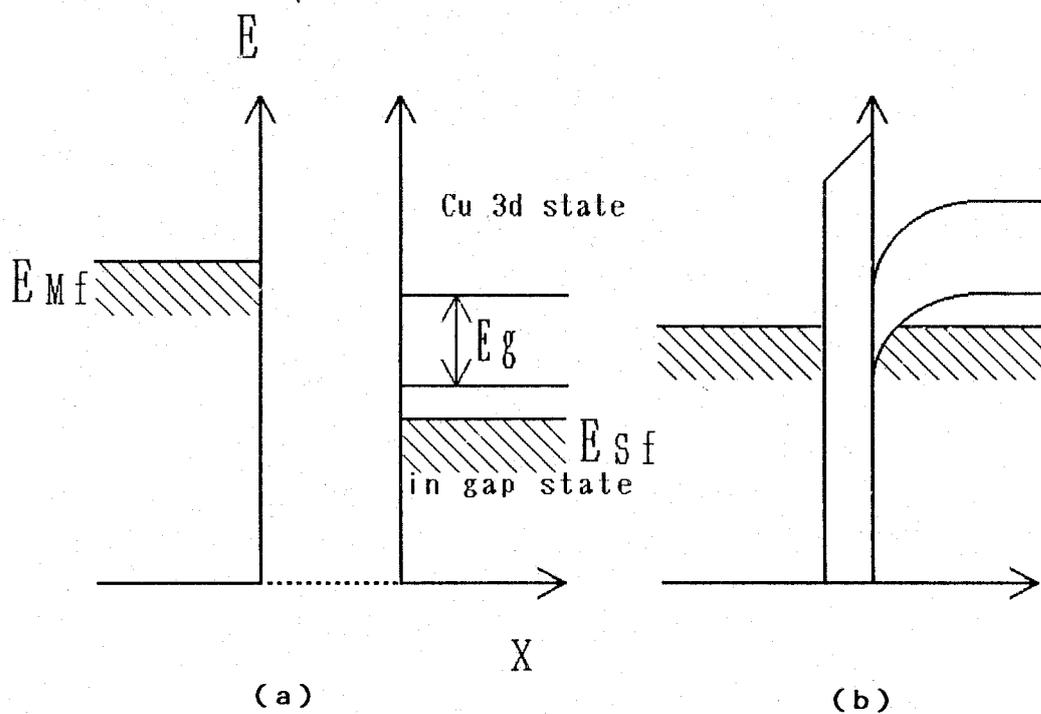


図6-8 金属/酸化物高温超伝導体接合で予想される接合界面のバンドの様子。  
(a)接合形成前、(b)接合形成後

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/Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>接合素子のトンネルスペクトル観察をT = 4.2 Kで行った。

図6-9(a)にAl/Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>接合で観察されたスペクトル特性を示す。E<sub>g</sub> ~ 0.2 eV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/Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>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Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>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(Δ<sub>Pb</sub> ~ 1.35 meV)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S|S'接合では、第2章で説明したようにV = ±(Δ<sub>s</sub> ± Δ<sub>s'</sub>)/eのところ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Δ<sub>s</sub>とΔ<sub>s'</sub>が独立に現れていることは、N|S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。

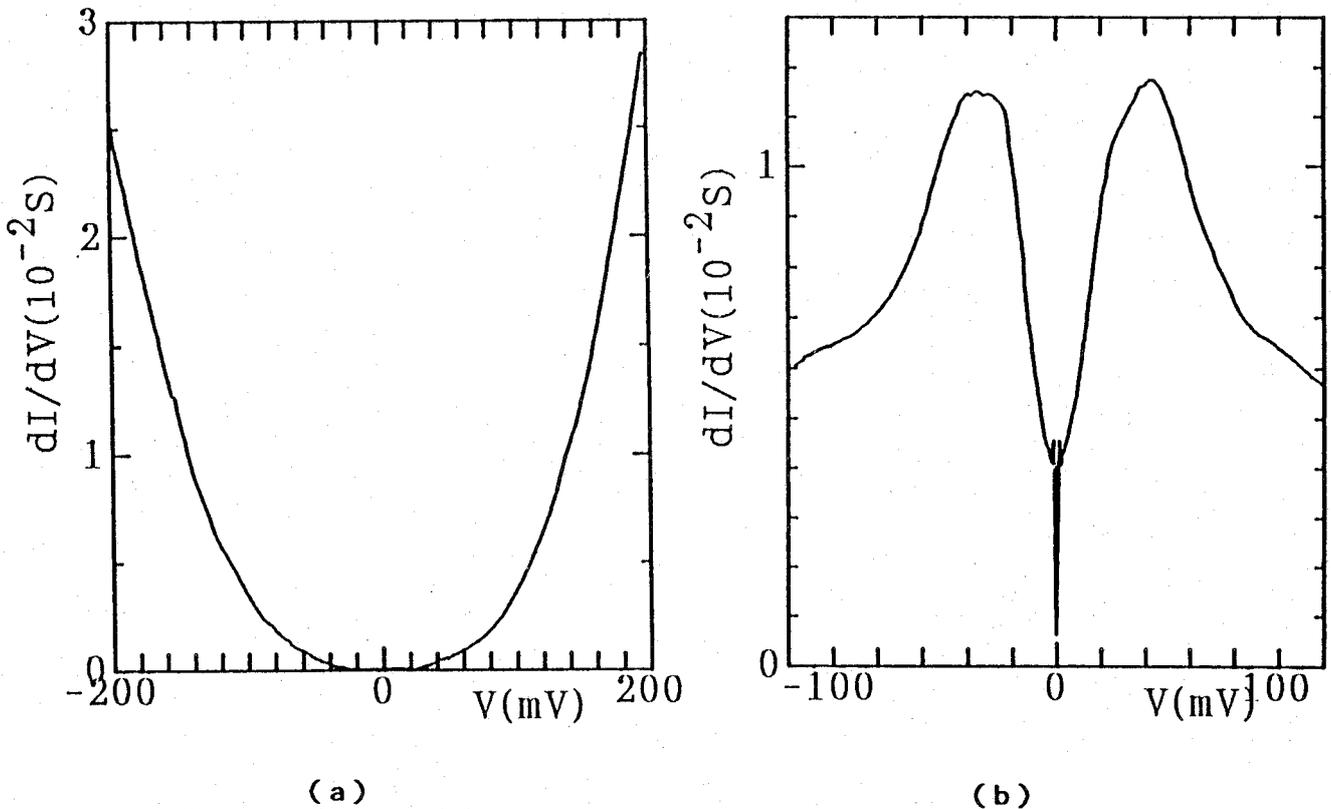


図6-9 金属/Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>接合におけるトンネルスペクトル特性(T = 4.2 K)。

(a) Al/Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>, (b) Pb/Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>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

$\text{In}_2\text{O}_3$ を用いた以下のような実験を行った。

この $\text{In}_2\text{O}_3$ は、無色透明で2.8 eV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 $\text{In}_2\text{O}$ 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、 $\text{In}_2\text{O}_x$ 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变化、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。

まず、酸素イオン照射処理時間の異なる各 $\text{In}_2\text{O}_x$ 膜（膜厚14 nm）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 $1 \text{ kV} \times 8 \mu\text{A} / \text{cm}^2$ （イオンビームガン内の放電電流2 mA）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、 $\text{In}_2\text{O} \rightarrow \text{In}_2\text{O}_3$ への酸化の進行度を示す黒色からほぼ透明へと膜色の变化の様子がはっきりと確認された。

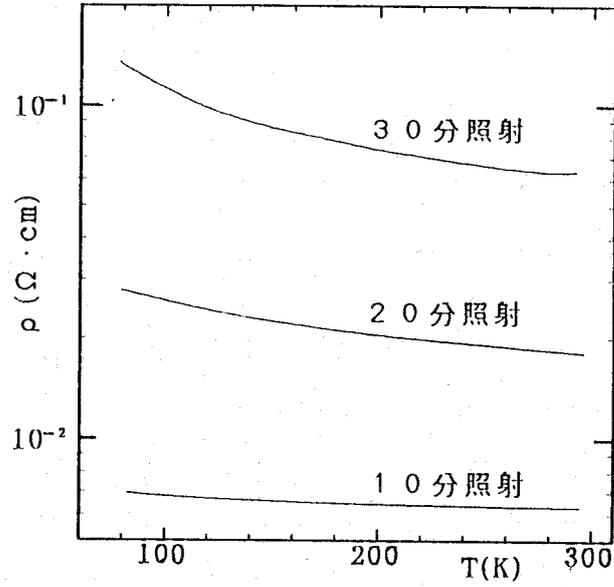


図6-10  $\text{In}_2\text{O}_3$  薄膜 (14nm) のR-T特性。

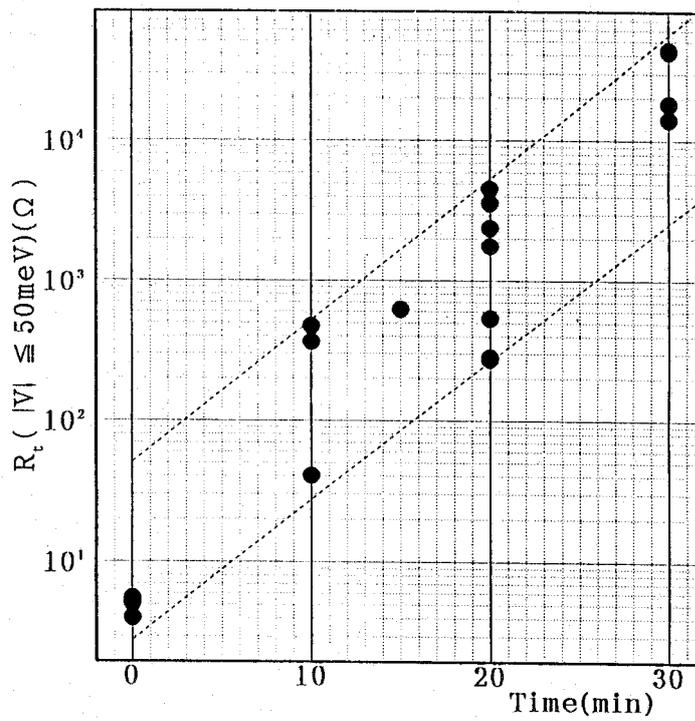


図6-11 Ag/ $\text{In}_2\text{O}_3$  (14nm)/Bi2212膜積層型素子の接合抵抗 $R_t$ の酸素イオン $\mu$ -照射時間依存性。

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  $\text{In}_2\text{O}_3$  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  $\text{Bi}_2\text{Te}_2$  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って行った。通常の接合ではこのバリア膜厚は  $10\text{nm}$  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、 $\text{In}_2\text{O}_3$  の膜厚は  $14\text{nm}$  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  $\pm 50\text{mV}$  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良好に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  $\text{In}_2\text{O}_3$  バリアにはなおオーミック伝導が存在するため、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  $\sigma_0/\sigma_p$  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  $T_c$  ( $R=0$ ) の  $T=82\text{K}$  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  $\text{Bi}$  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。

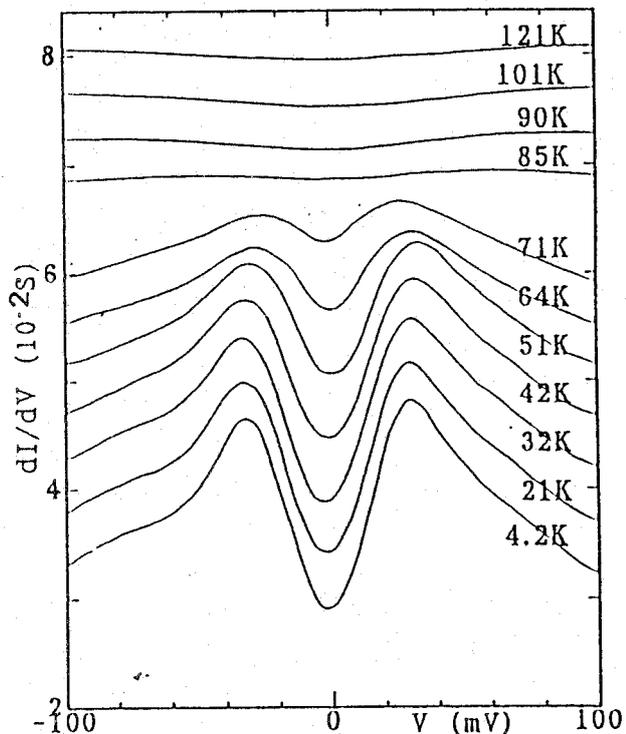


図6-12  $\text{Ag}/\text{In}_2\text{O}_3(14\text{nm})/\text{Bi}_2\text{Te}_2$  膜積層型素子のトンネルスペクトル特性 (イオンビーム照射  $10$  分)。

縦軸スケールは  $4.2\text{K}$  のスペクトルに対応。

### 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  および  $\text{MgO}$  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。

$\text{Al}_2\text{O}_3$  及び  $\text{MgO}$  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  $14\text{ nm}$  もの厚みに蒸着した場合、その接合抵抗がほぼ確実に数  $10\text{ M}\Omega$  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  $10\text{ nm}$  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。

$\text{Al}_2\text{O}_3$  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  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\gamma}$  試料及び第 8 章の  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\gamma}$  試料に対する膜積層型接合において一般によく観

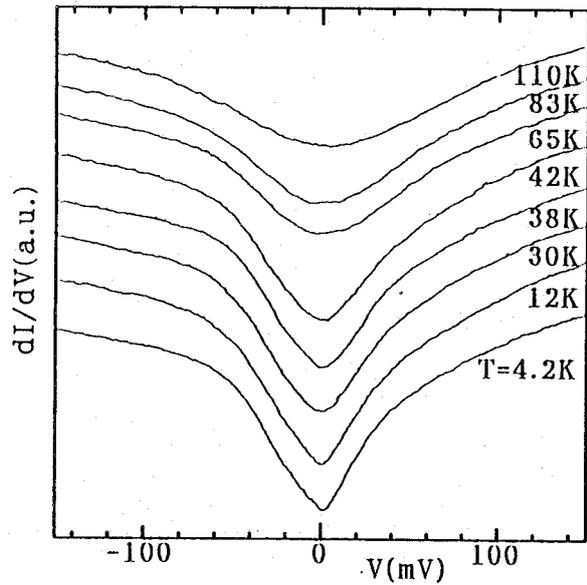


図 6-13  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $5\text{ nm}$ )/ $\text{Bi}2212$  のトンネルスペクトル特性 (イオン照射なし)。縦軸スケールは  $4.2\text{ K}$  のスペクトルに対応。

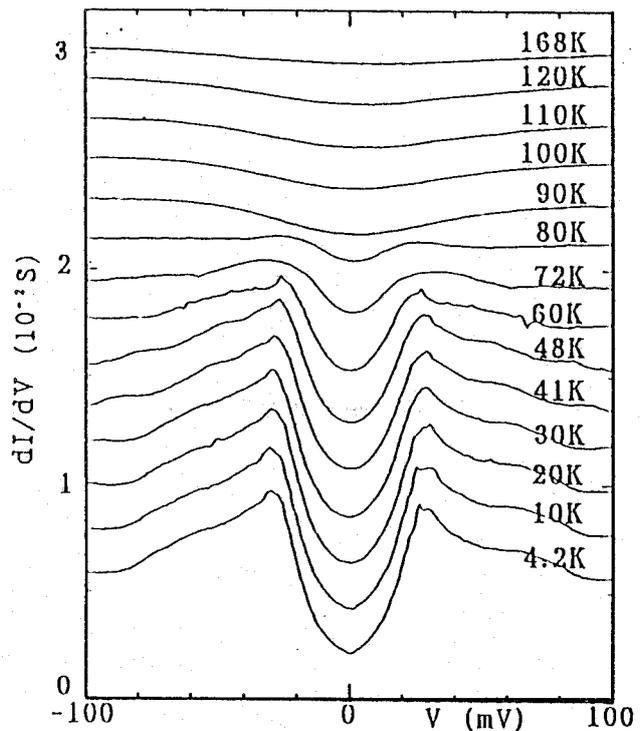


図 6-14  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $10\text{ nm}$ )/ $\text{Bi}2212$  のトンネルスペクトル特性 (イオン照射 20 分)。縦軸スケールは  $4.2\text{ K}$  のスペクトルに対応。

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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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 $\sigma_0/\sigma_p$ の値は、これらの  
 場合でそれぞれ22% (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、

29% (MgO) である。これら値はこれまでBi<sub>2</sub>212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 $2\Delta$ 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 $2\Delta_{p-p}=54\text{meV}$ 及び $2\Delta_1\sim 42\text{meV}$ 、また図6-  
 15の場合 $2\Delta_{p-p}=53\text{meV}$ 及び $2\Delta_1\sim 39\text{meV}$ 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。

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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>バリアの場合バルクの超伝導臨界温度 $T_c$ 直下の $T=80\text{K}$ 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、 $T_c$ 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/Bi<sub>2</sub>201/  
 Bi<sub>2</sub>212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。

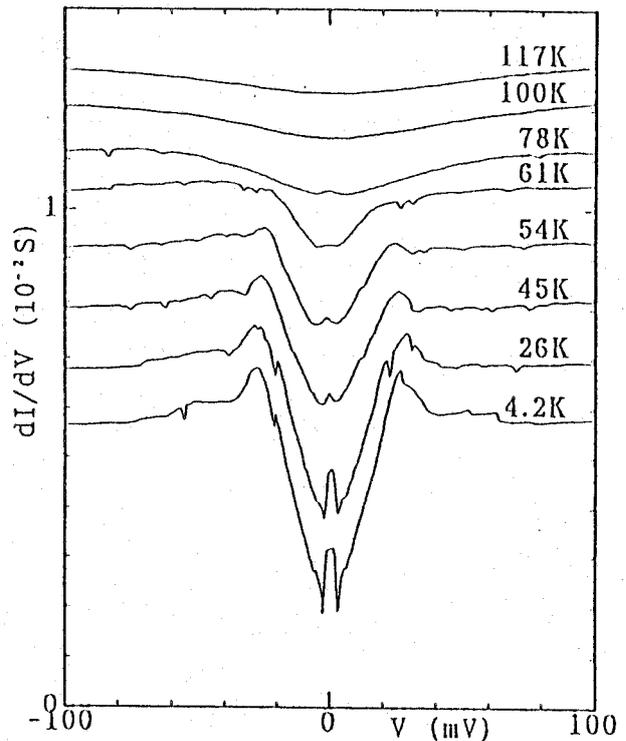


図6-15 Ag/MgO(10nm)/Bi<sub>2</sub>212のトンネルス  
 pektル特性 (イオン照射20分)  
 縦軸スケールは4.2Kのスペクトルに対応。

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る、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Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>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〔(M|)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、洗浄後空气中に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NbO<sub>x</sub>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(I S)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SiO<sub>x</sub>またはBaF<sub>2</sub>を使用し、そのバリア膜厚は10~100nmとした。SiO<sub>x</sub>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<sub>O<sub>2</sub></sub>~10<sup>-4</sup>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パー内に酸素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<sub>2</sub>の場合、10<sup>-6</sup>Torr程度の高真空中でタンゲ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M S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<sub>1</sub>S<sub>2</sub>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。

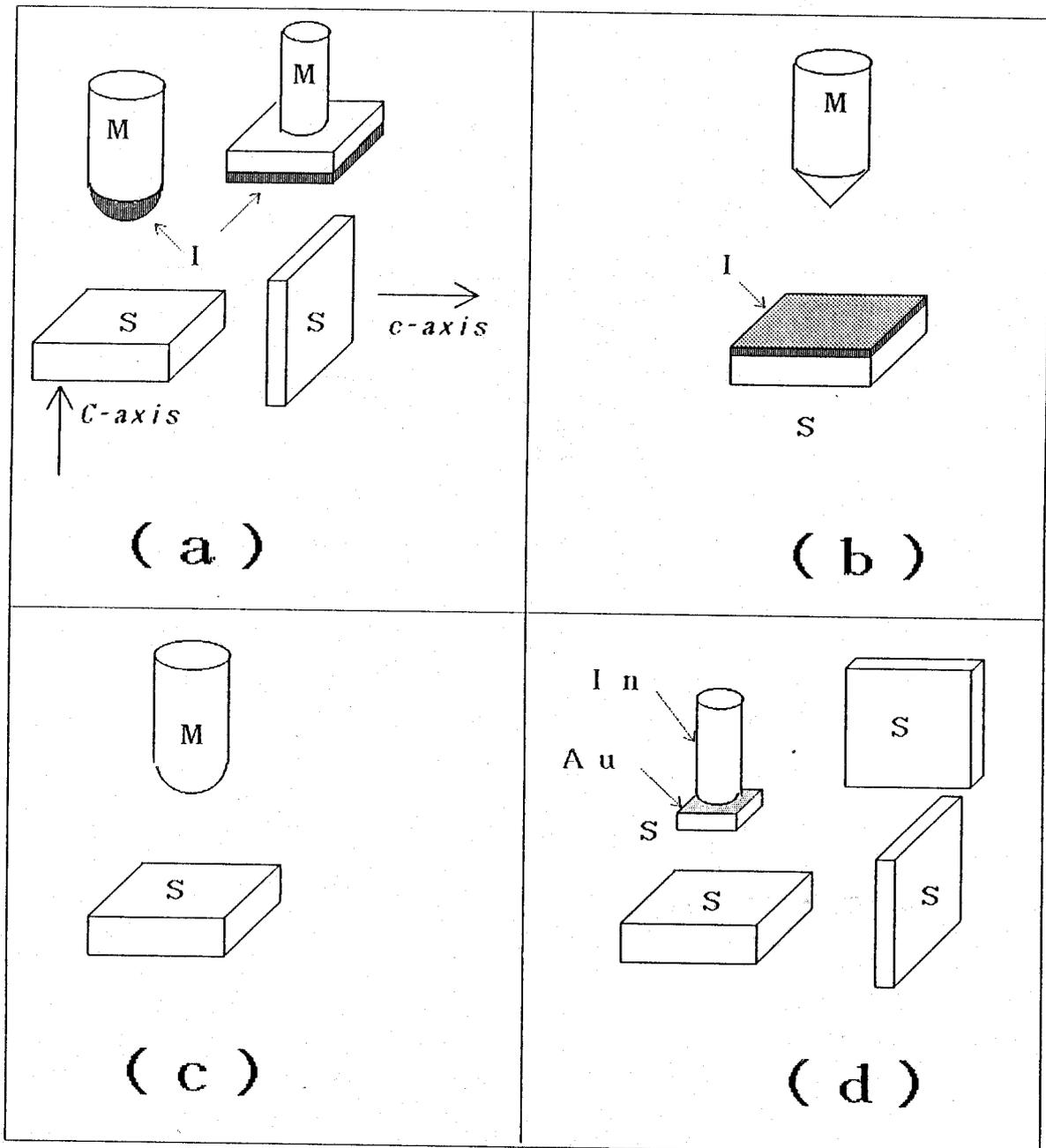


圖 6 - 1 6 各種點接觸型接合素子形成法。

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 $2\text{mm} \times 2\text{mm} \times 0.5\text{mm}$ )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( $10^{-4} \sim 10^{-2}$ 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 $T = 4.2\text{K}$ 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

まず、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(I S)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 $\Omega \sim$ 数 $10\Omega$ )、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(100 $\Omega$ 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、 $\sigma_0/\sigma_p$ の値

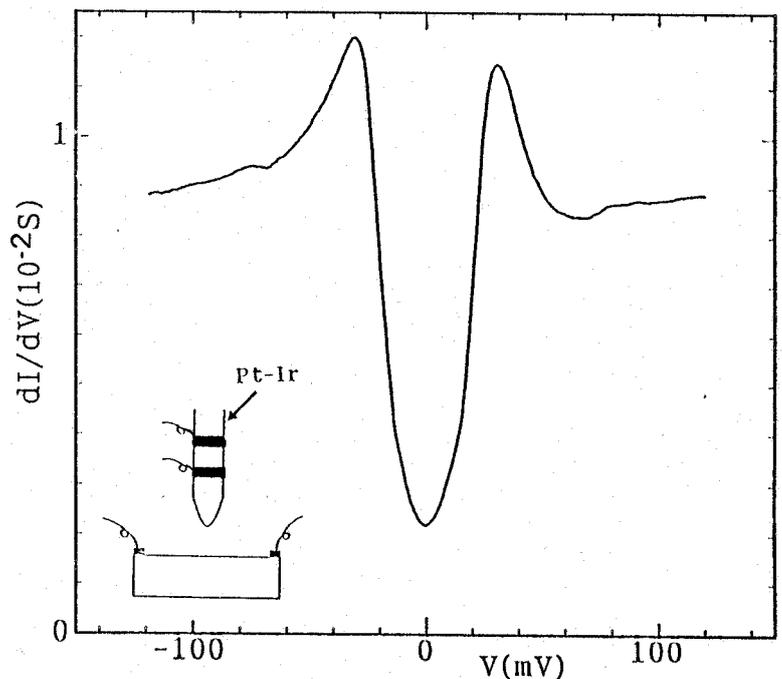


図6-17 Pt-Ir/Bi2212点接触型接合のトンネルスペクトル特性。

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、 $2\Delta_{p-p}=61\text{meV}$ 、また $2\Delta_1\sim 45\text{meV}$ 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 $5\text{meV}$ 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参与する粒子の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(S)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/(SiO<sub>x</sub>/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 $\sigma_0/\sigma_p$ 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 $2\Delta_{p-p}=57\text{meV}$ 及び $2\Delta_1\sim 43\text{meV}$ が見積られる。

さらに図6-19には劈開面間のS<sub>1</sub>S<sub>2</sub>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

$\Delta_1-\Delta_2$ 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 $\Delta$ (//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、弱いジョセフソンの接合を反映した0バイアス点でのコンダクタンスピークが一般によ

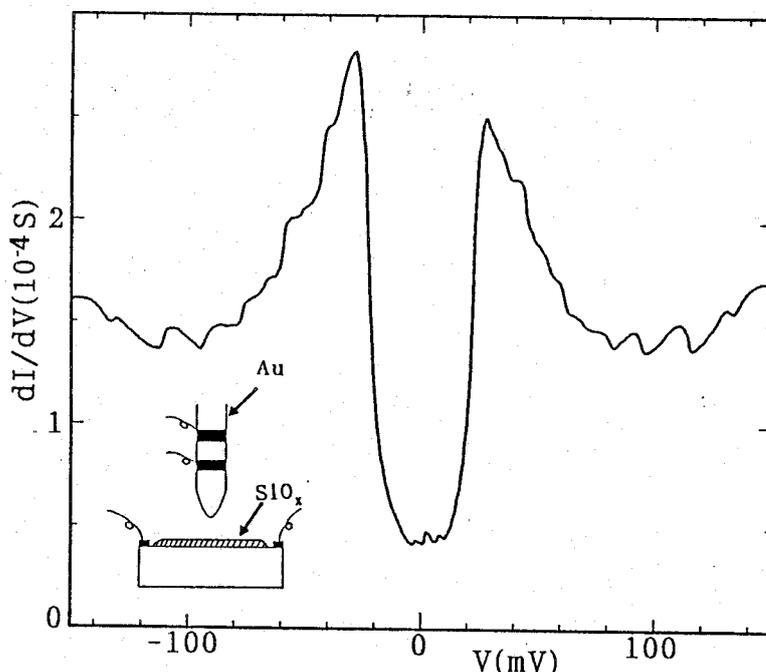


図6-18 Au/(SiO<sub>x</sub>/Bi2212)点接触型接合のトンネルスペクトル特性。

く観察された。

この場合観測されるギャップの大きさは  $4\Delta$  (//c-axis) に対応していると考えられ、 $4\Delta_{p-p} = 120 \text{ meV}$ 、 $4\Delta_1 \sim 80 \text{ meV}$  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  $2\Delta$  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。

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、 $2\Delta_{p-p}$  (//c-axis) =  $55 \pm 5 \text{ meV}$ 、また  $2\Delta_1$  (//c-axis) =  $42 \pm 2 \text{ meV}$  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  $\text{CuO}_2$  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結晶の破断部をこれに接触させた(MI)S型(AI/AIO<sub>x</sub>)/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  $2\Delta_{p-p} \sim 90 \text{ meV}$  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。

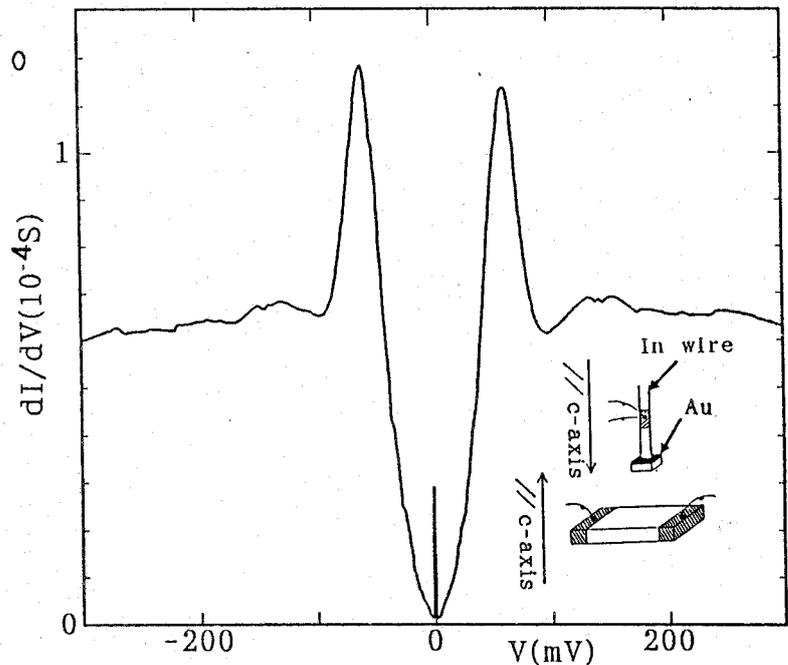


図6-19 結晶劈開面間のS<sub>1</sub>S<sub>2</sub>接合で観測されたトンネルスペクトル特性。

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<sub>1</sub>S<sub>2</sub>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<sub>2</sub>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、

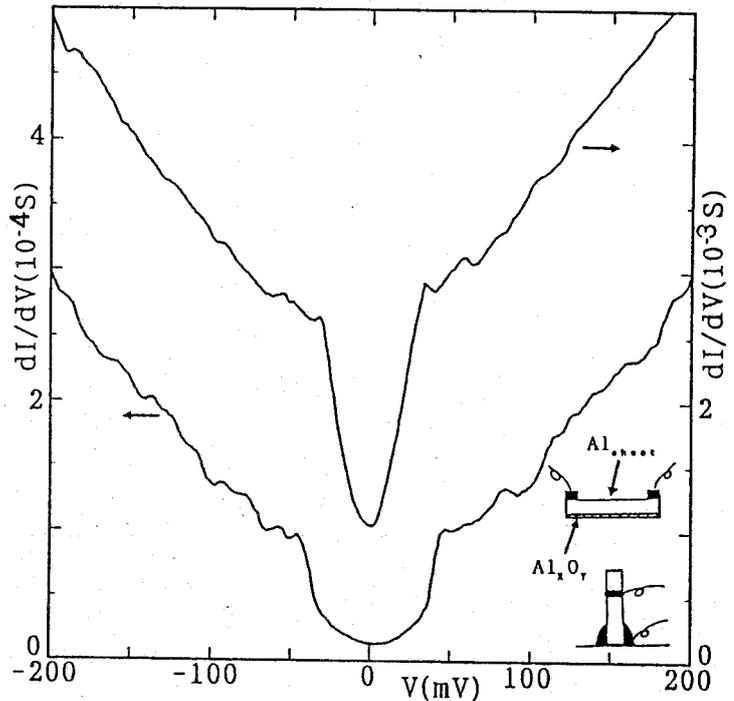


図6-20 (Al/Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub>)/Bi2212点接触接合のトンネルスペクトル特性。

$$25 \text{ meV} \lesssim 2 \Delta_{P-P}(\perp c\text{-axis}) \lesssim 100 \text{ meV} \quad (6-1)$$

$$\frac{\text{Max} \{ \Delta_{P-P}(\perp c\text{-axis}) \}}{\text{Min} \{ \Delta_{P-P}(\perp c\text{-axis}) \}} \sim 4 \quad (6-2)$$

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 $2 \Delta_{P-P}(c\text{-axis}) \sim 55 \text{ meV}$ と仮定し、各結晶面間でのギャップ異方性を見積ると、

$$0.45 \lesssim \frac{\Delta_{P-P}(\perp c\text{-axis})}{\Delta_{P-P}(\parallel c\text{-axis})} \lesssim 1.8 \quad (6-3)$$

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<sub>2</sub>面内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

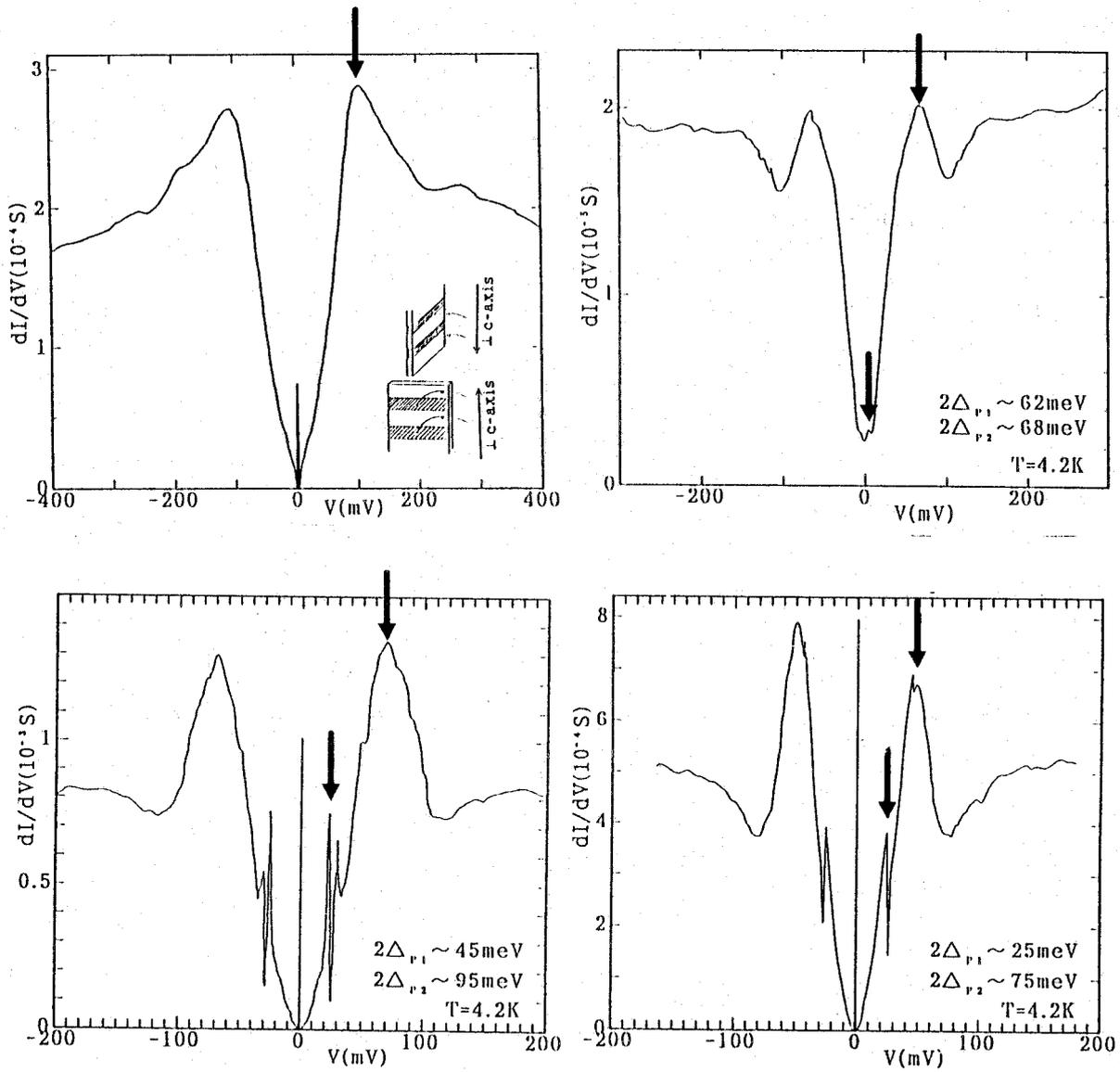


図6-2-1 結晶層断面間の $Si_1Si_2$ 接合で観測された代表的なトンネルスペクトル特性。  
 図中矢印は各 $\Delta_1 - \Delta_2$ 、 $\Delta_1 + \Delta_2$ に対応。

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<sub>2</sub>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<sub>2</sub>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、Bi<sub>2</sub>2<sub>1</sub>2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<sup>-6</sup>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Bi<sub>2</sub>2<sub>1</sub>2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<sub>2</sub>-Ca-CuO<sub>2</sub>-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、平坦なマイ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。

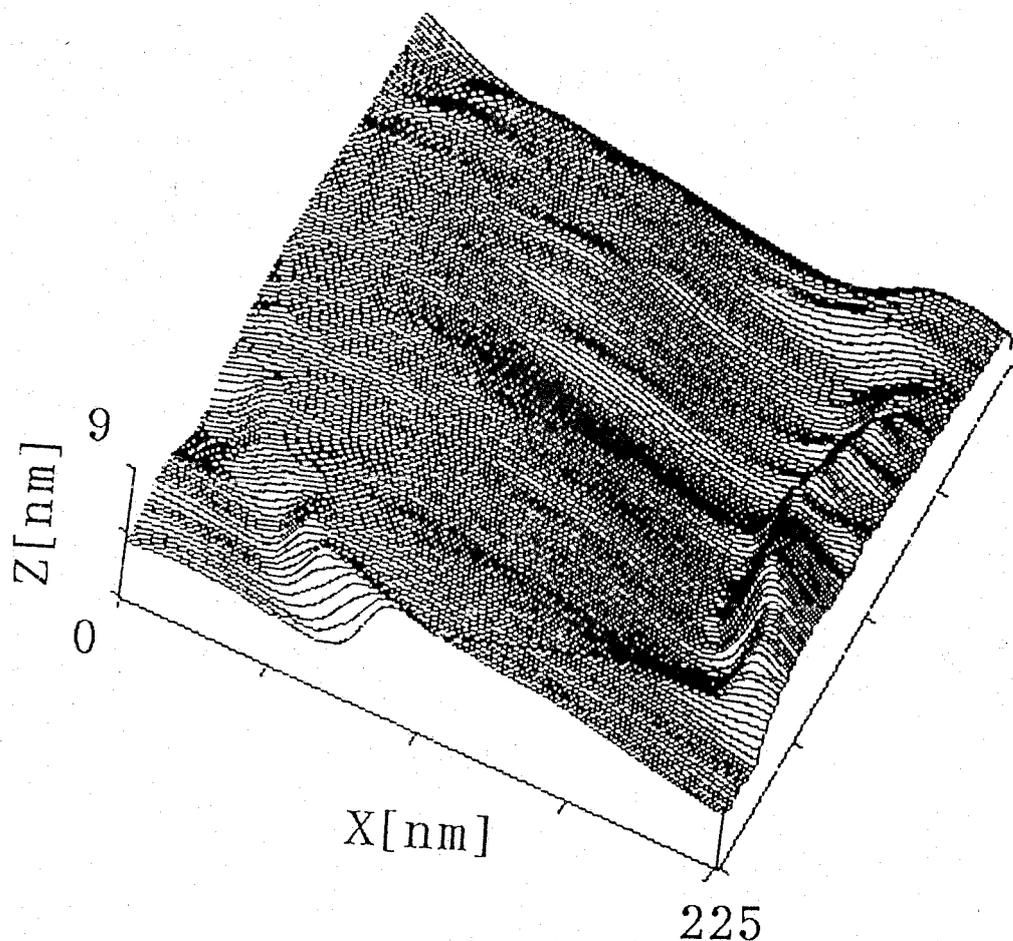


図6-22 室温での広範囲STMラインスキャン像(225nm×225nm)。  
V<sub>tip</sub>=-0.2V, I=180pAで観察。



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。 $V_{tip}=-0.10V$ 、 $I=1.12nA$ 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Bi<sub>2</sub>212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<sub>2</sub>O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<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\gamma$</sub> 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<sup>-10</sup>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<sub>2</sub>面からのトンネル確率が増大した結果、このCuO<sub>2</sub>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<sub>2</sub>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。

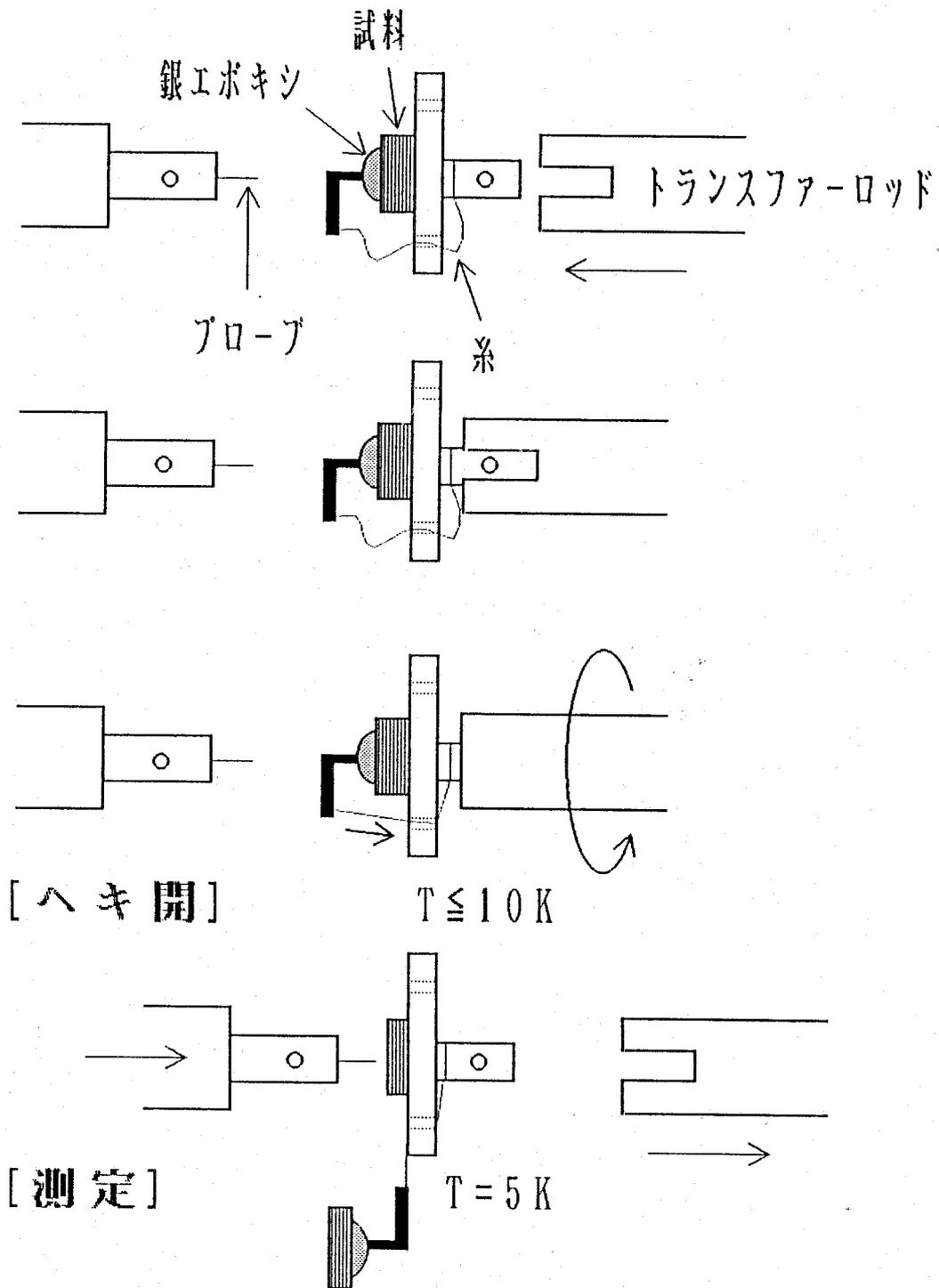


図6-24 極低温・超高真空中でのBi2212清浄劈開試料表面を作製するための装置とプロセス。

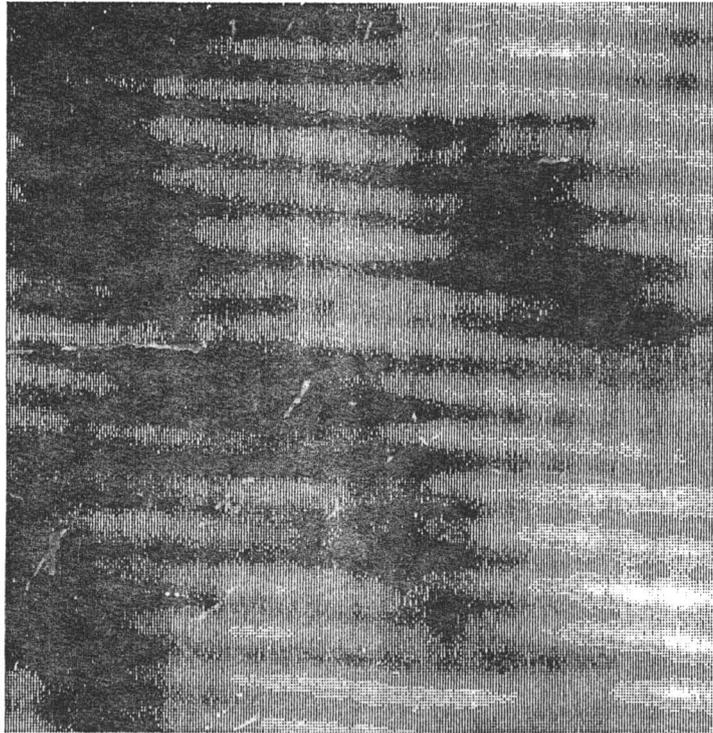


図6-25 図6-24の7°傾きにより得られた極清浄試料表面で観測された低温STM原子像 (5.6nm×5.6nm)。BiO表面对應の変調周期構造が見られる。  
 $V_{tip} = -0.10V$ ,  $I = 1.0nA$ 及び $T = 5K$ で観察。

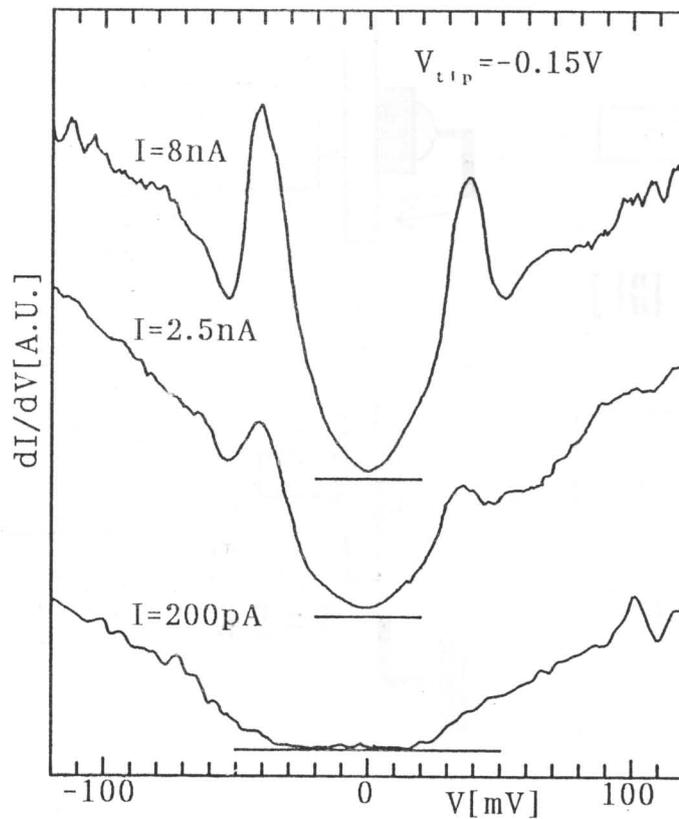


図6-26 図6-25のBiO表面上で観測されるトンネルスペクトルのtip-試料間距離依存性。  
 距離は、 $V_{tip} = -0.15V$ に固定し設定トンネル電流を変化させ制御した。

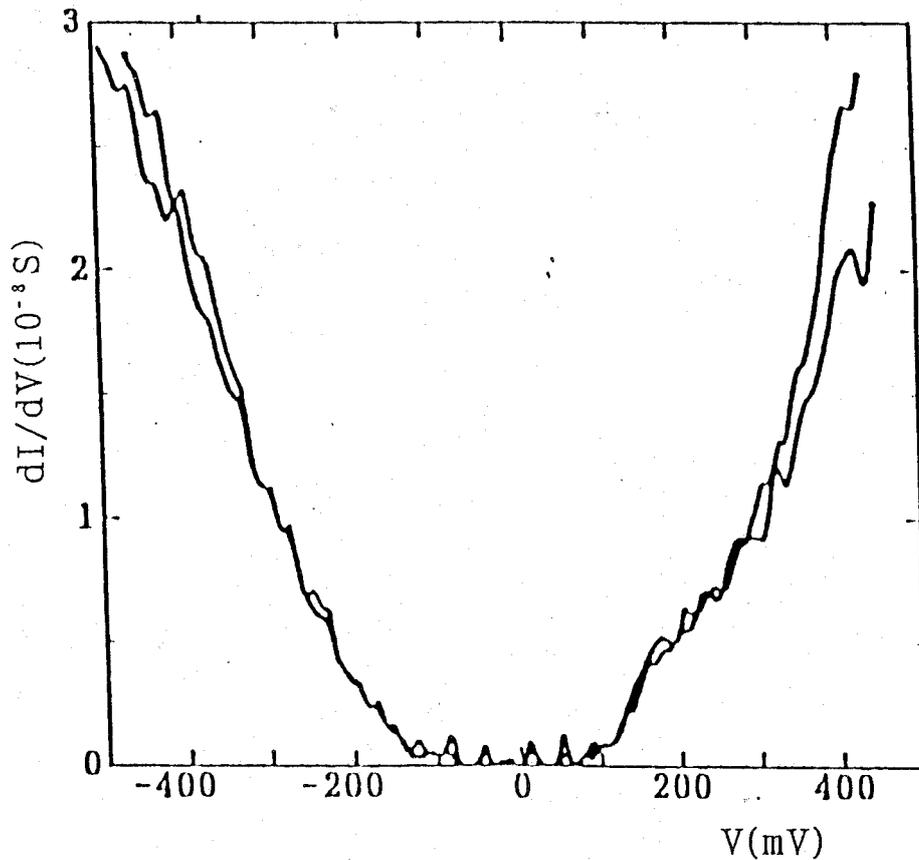


図6-27 図6-1中AのR-T特性を示す試料劈開面上で観察されたSTSスペクトル特性 ( $T=6\text{K}$ )。試料表面は超高真空中、室温で測定直前に劈開を行った。

この点に関して、著者が行ったBi<sub>2</sub>212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、 $T=5\text{K}$ 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 $V_{\text{tip}}=-0.15\text{V}$ 、 $I=90\text{pA}$ 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、 $10^{-8}\text{Torr}$ 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マイクロ表面領域は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 $1.6\text{nm}$ 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Bi<sub>2</sub>212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 $8 \times 8$ 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 $\Delta_{p-p} \sim 40 \text{ meV}$ 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 $I = 8 \text{ nA}$ 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 $I = 200 \text{ pA}$ 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マイクロ領域での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。

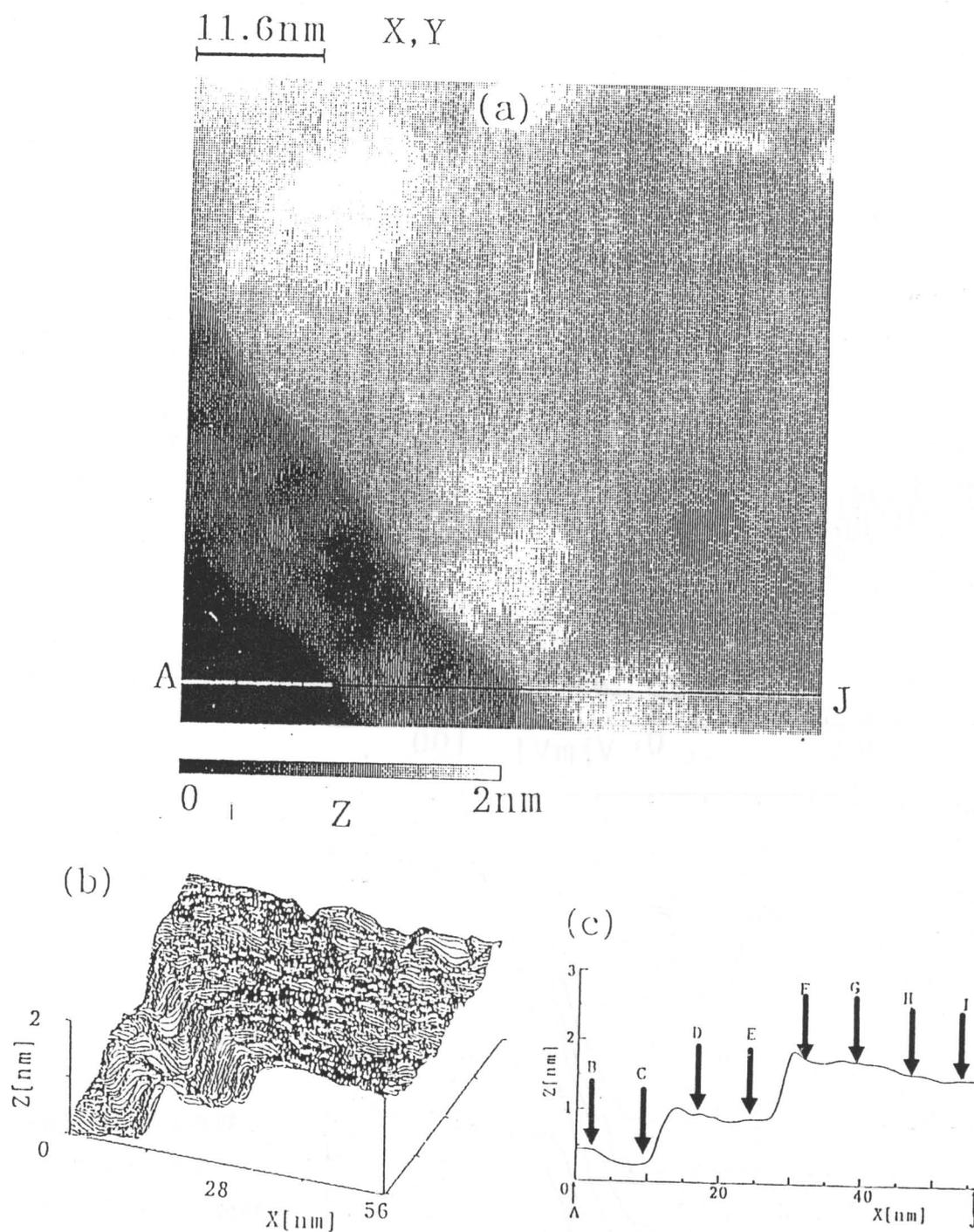


図6-28 室温大気中劈開された試料表面上で観察された特徴的な3つのテラス構造を示す低温STM像(54nm×54nm)。

(a) トポグラフィ像、(b) ラインスキャン像、(c) (a) 中ラインAJに沿ったラインプロファイル

測定条件:  $V_{tip} = -0.15V$ ,  $I = 90pA$

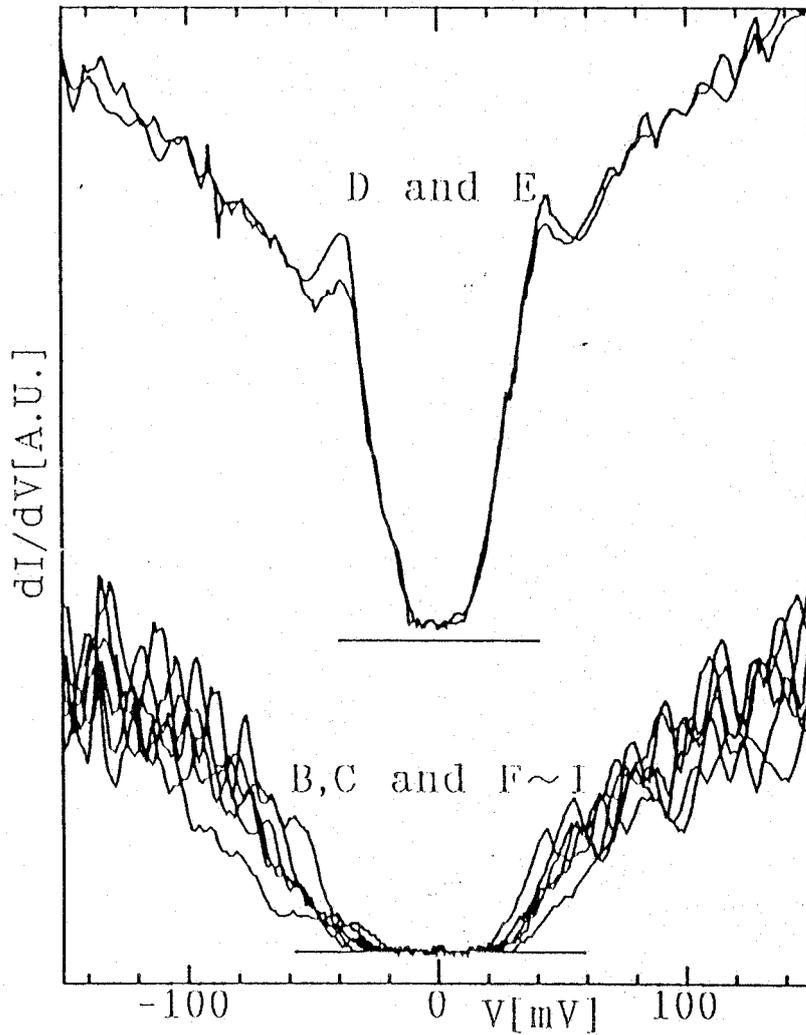


図6-29

図6-28(c)中のラインAJに沿ってのSTSスペクトル特性。スペクトルD, Eの下の挿入ラインは0コンダクタンスレベルに対応。

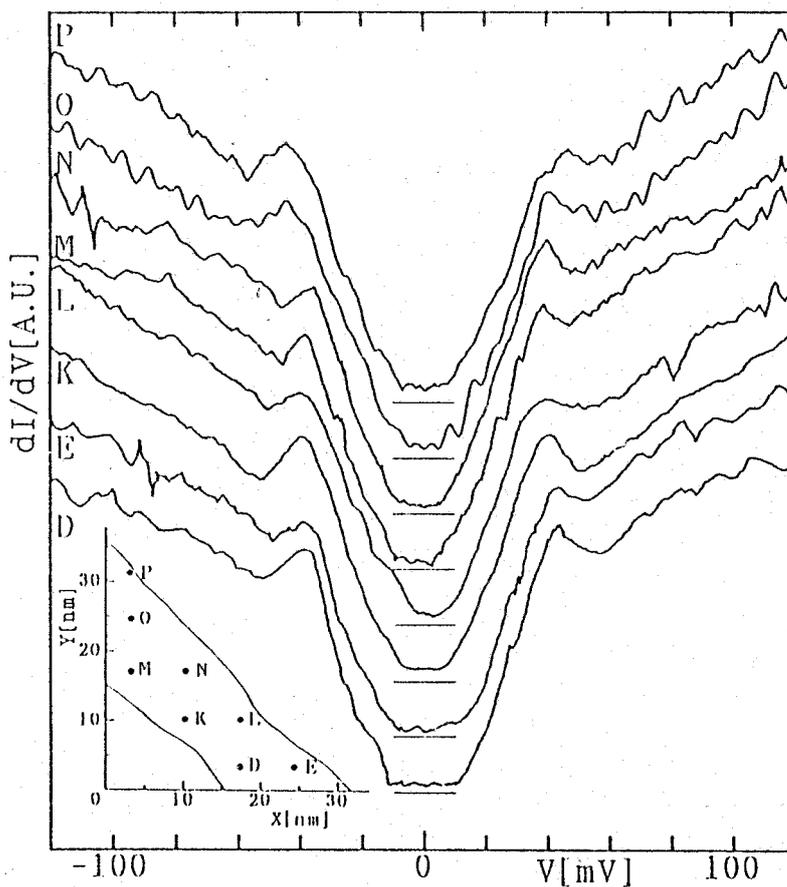


図6-30

中間テラス上の異なる8点で観測された超伝導ギャップ反映のトンネルスペクトル特性。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、各スペクトルの0コンダクタンスレベルに対応している。

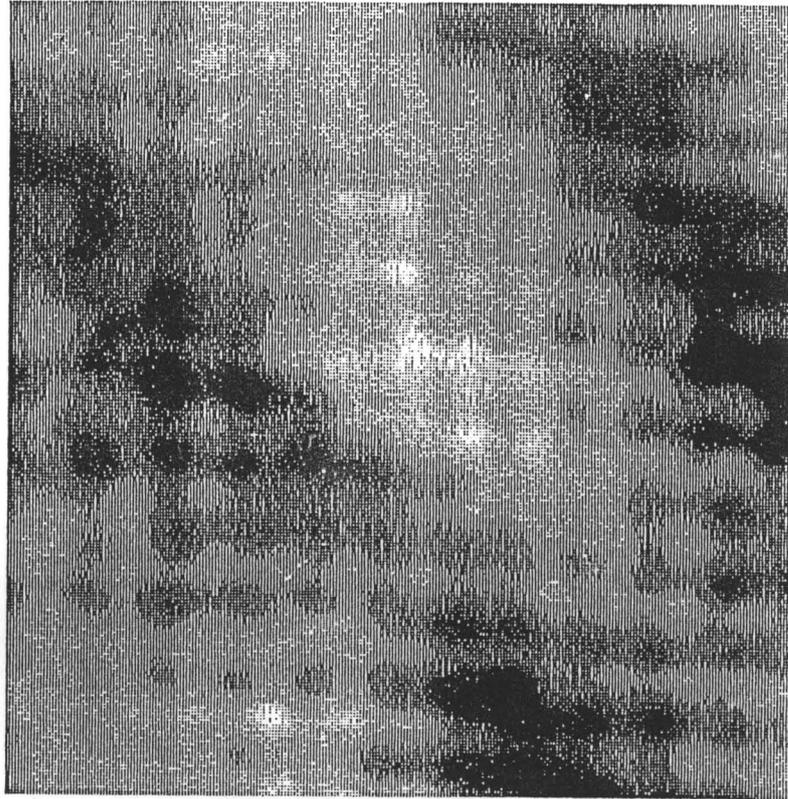


図6-31 図6-28(a)の中央部で観察された低温STM原子像(4nm×4nm)。BiO原子表面  
 対応の変調周期構造が見られる(測定条件: $V_{tip}=-0.1V$ ,  $I=1.2nA$ )。

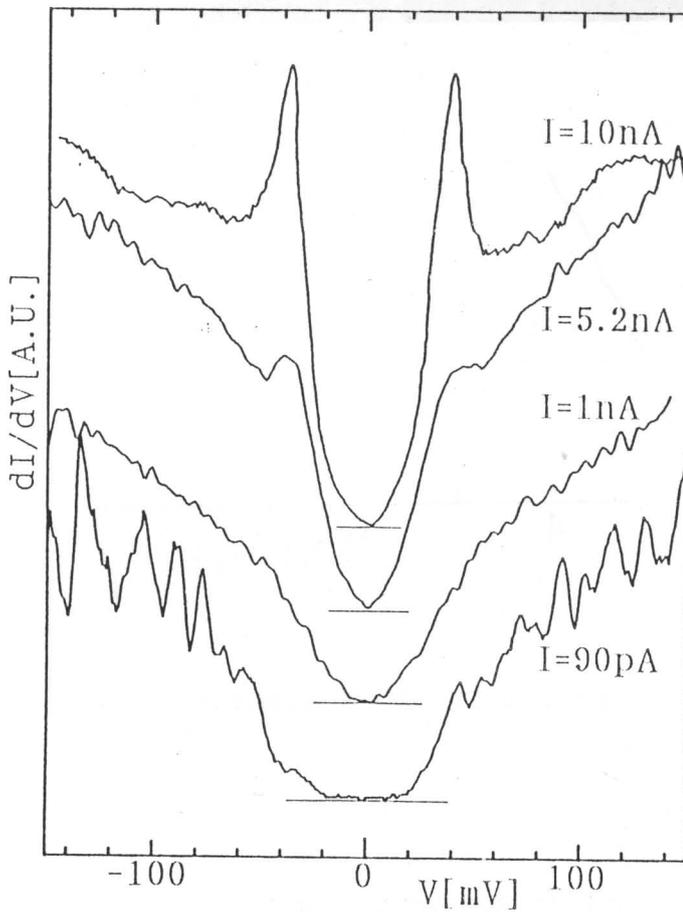


図6-32  
 図6-31のSTM像の中央で  
 観測されたトンネルスペクトル  
 の距離依存性。  
 極清浄試料表面で観察  
 された結果である図6-  
 26と同様の特性を示し  
 ている。  
 $tip$ -試料間距離変化は  
 $V_{tip}=-0.15V$ のもとでの  
 電流変化による。

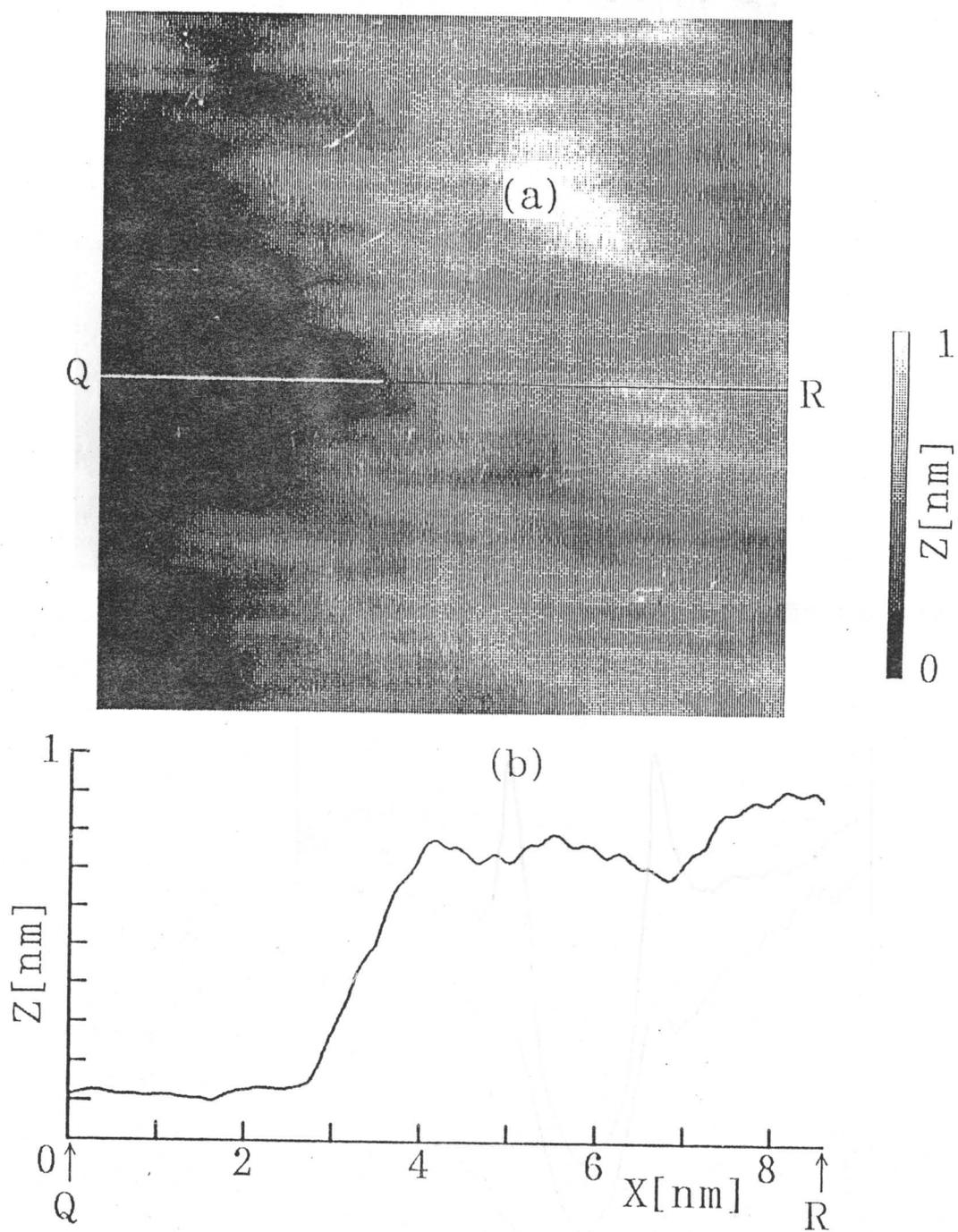


図6-33 中間テラスと上部テラスを含む領域での低温STM観察像(8.6nm×8.6nm)。

測定条件: $V_{tip} = -0.1V, I = 1nA$ 。

(a) トポグラフィ像。(b) 図(a)中ラインQRに沿ったラインプロファイル。

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が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<sub>2</sub>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<sub>2</sub>間の結合を断ち切るのに比べ、BiO/SrO/CuO<sub>2</sub>/Ca/CuO<sub>2</sub>/SrO/BiOにおける面对称中心の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。

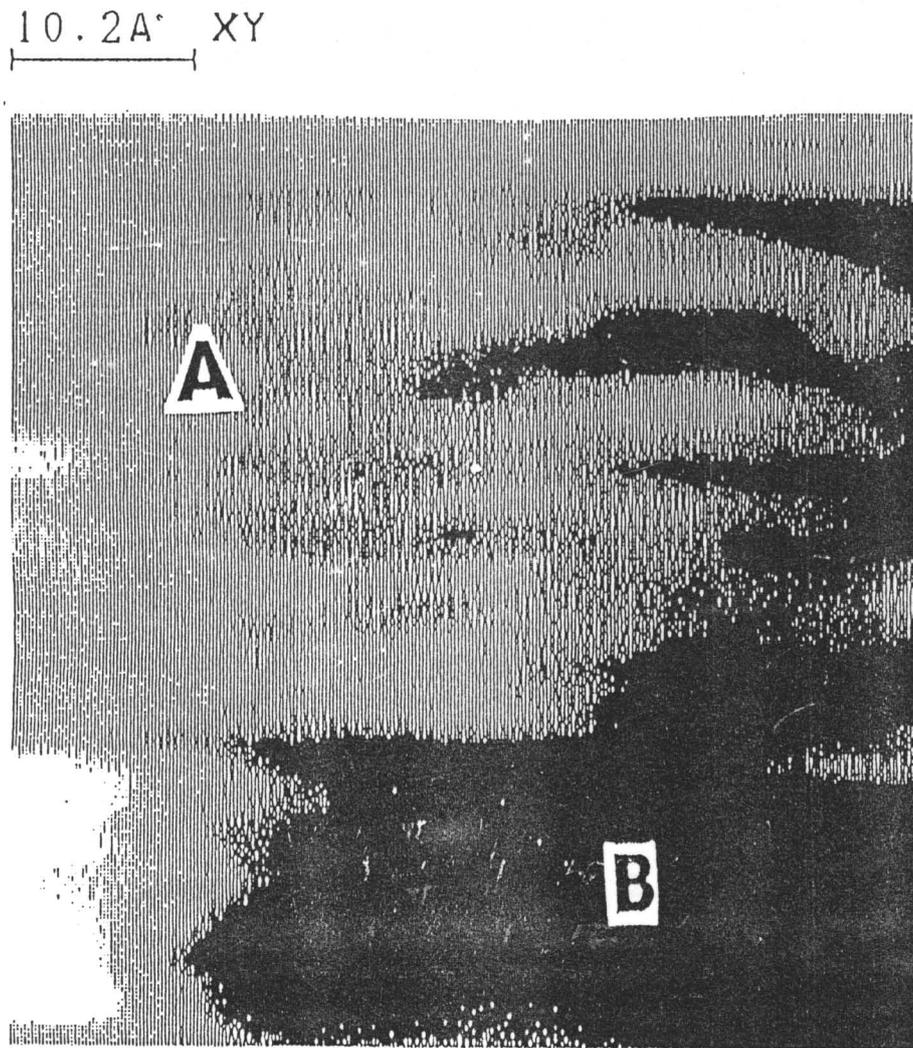


図6-34 BiO欠損部領域(B領域)を有したSTM像(T=6K)。電流可変モード観察。

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 ( $T=6$  K) 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<sub>2</sub>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バイアス付近ではほぼ電圧Vに比例したギャップレスd波の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

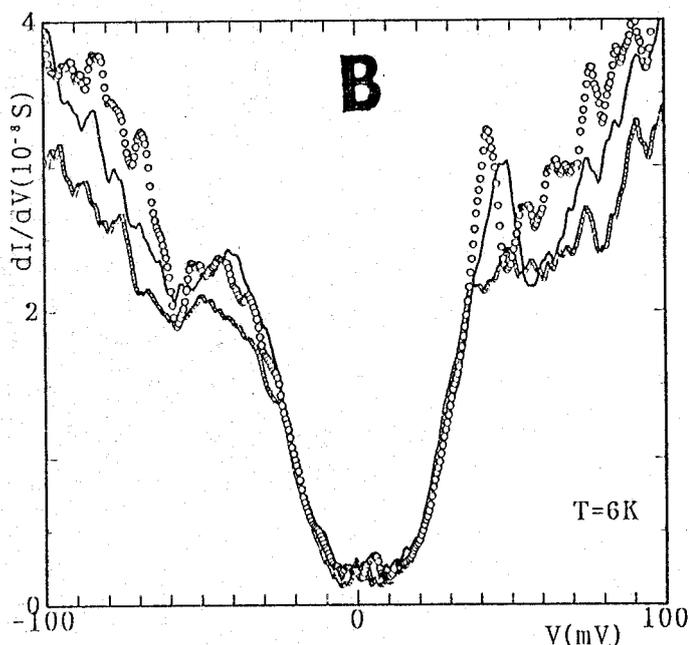
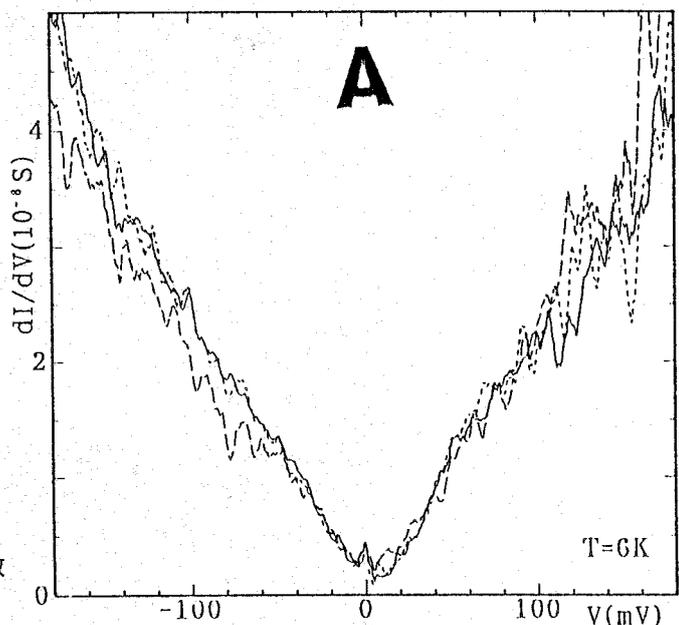


図6-35 図6-34各A及びB領域で再現性よく観察されたSTSスペクトル特性。B領域BiO欠損部では0バイアス近傍に低コンダクタンス平坦部領域がやはり観察されている。 $T=6$  K。

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<sub>2</sub>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<sub>2</sub>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 $2\Delta_{p-p} = (80 \sim 82) \text{ meV}$ 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  $k_x$ 、 $k_y$  ( $\text{CuO}_2$ 面内) 成分を部分的に拾うことになるためである。

$\text{CuO}_2$ 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 $\text{CuO}_2$ 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、

$$2\Delta_{\max} = 81 \pm 2 \text{ meV} \quad (6-4)$$

$$2\Delta_{\min} \sim 20 \text{ meV} \quad (6-5)$$

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

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 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_{10}$ 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 $\text{CuO}_2$ 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 $\text{CuO}_2$ 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の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 $\text{BiO}$ 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<sub>2</sub>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+i d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]、

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

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。

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

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 $a(\Delta k)$ 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 $\Delta k$ 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見える。この $\Gamma$ 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Bi<sub>2</sub>2<sub>1</sub>2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

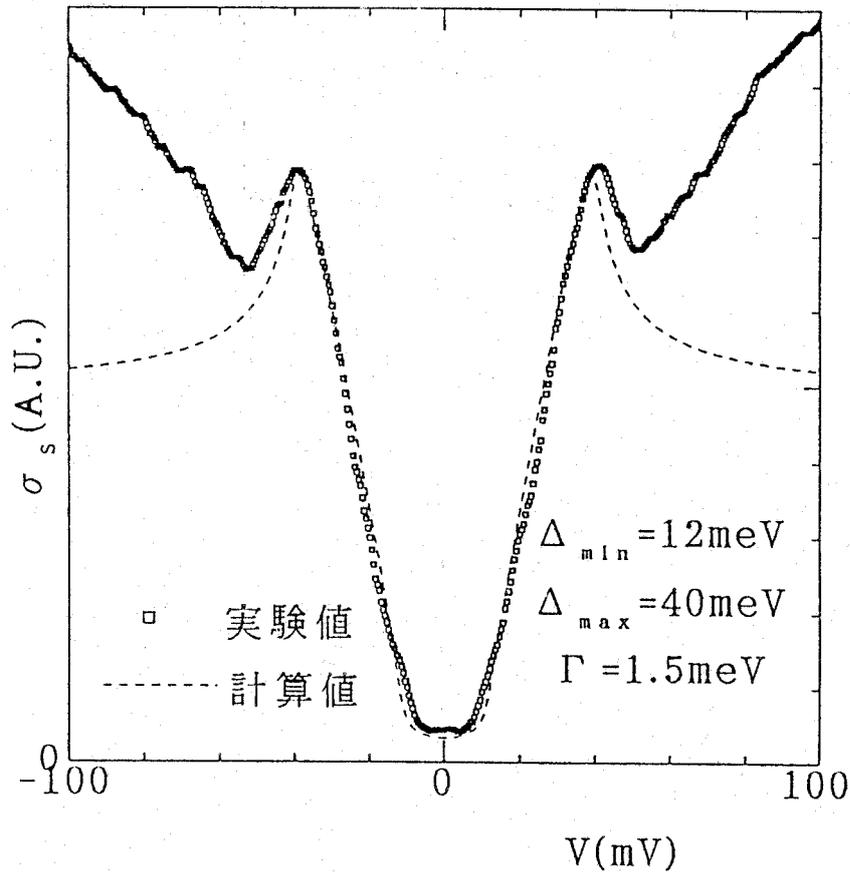


図6-36 簡単に $\gamma^*$ 異方性を取り入れた(6-8)式によるフィッティング結果。

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。対形成に關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Bi<sub>2</sub>Tl<sub>2</sub>で得られている一般化フォノン状態密度スペクトルPDO S [22]を図6-37に示す。まず、全体の $dI/dV \propto N_s(eV)$ を(6-7)式でフィッ

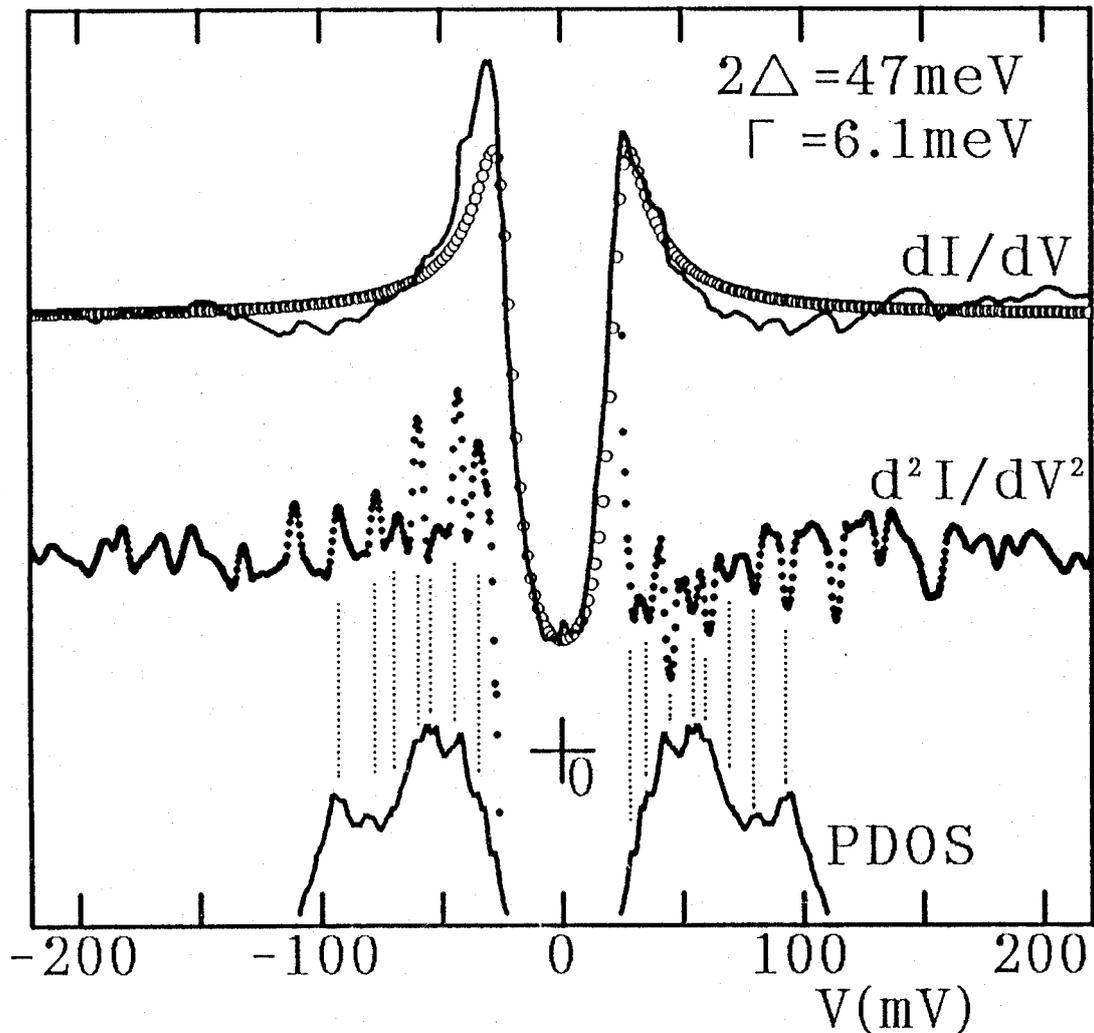


図6-37 図6-18の微細構造特性とフォノンスペクトルとの対応。

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、上述したクーバー対の異方的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に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。

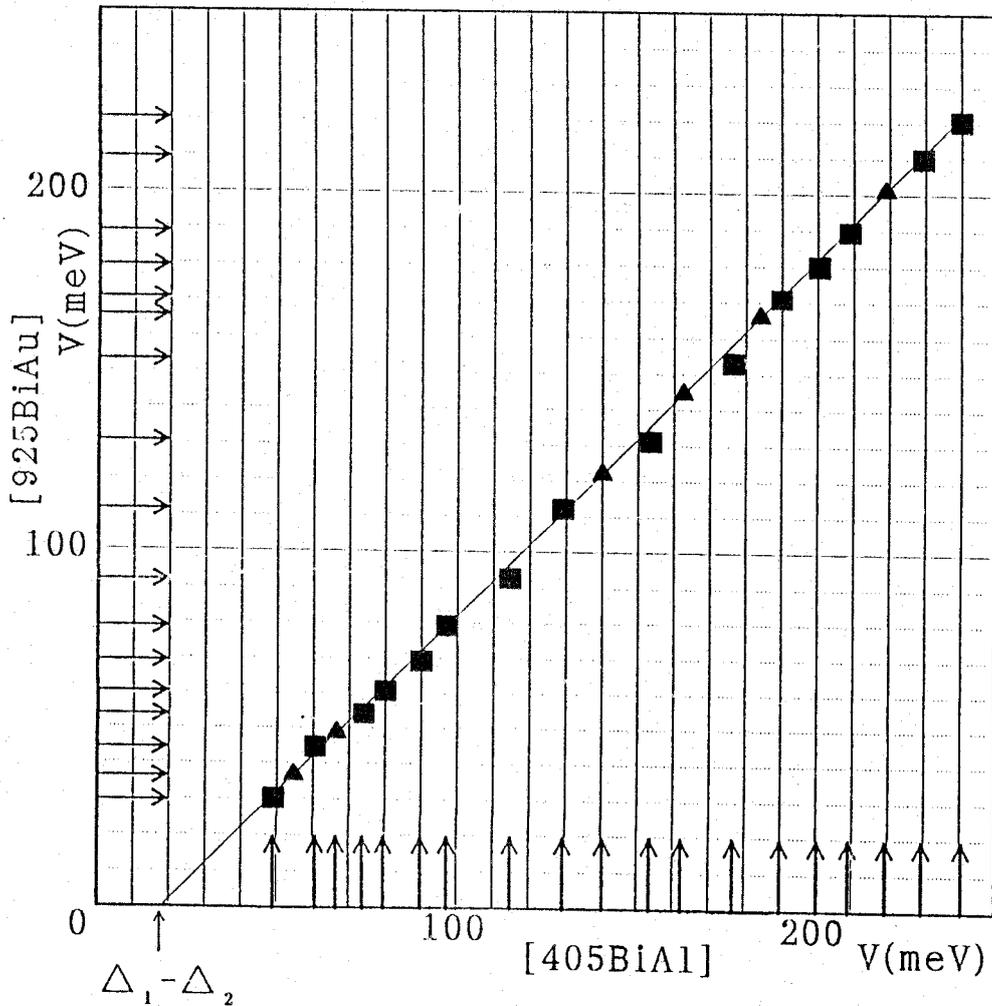


図6-38 図6-20下部のスペクトルで観察されたピーク位置(横軸)と図6-37のピーク位置(縦軸)との対応関係。

## 6-7 結言

本章では、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ 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 $\text{CuO}_2$ 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. Shibusaki, 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 C* 203 (1992) 68.
- 13) Z. Zhang and C. M. Lieber: *Phys. Rev. B* 46 (1992) 5845.
- 14) S. B. Samanta, P. K. Dutta, V. P. S. Awana, E. Gmelin and A. V. Narlikar: *Physica C* 178 (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<sup>2</sup>SHTSC (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. B* 48 (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. Adelman, 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. B* 47 (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 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\gamma}$ 試料におけるトンネル分光特性

### 7-1 緒言

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\gamma}$  (YBCO) は、 $\text{La-Ba-Cu-O}$  酸化物超伝導体発見の翌年に発見された液体窒素温度 ( $\sim 77\text{K}$ ) を超す臨界温度  $T_c$  ( $\sim 90\text{K}$ ) を有する最初の高温超伝導体 ( $T_c: 90\text{K}$  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  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_{10}$  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、 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_{10}$  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 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\gamma}$ 試料の特性

YBCO は  $\text{CuO}$  鎖サイトに過剰酸素を導入していくにつれて、 $\text{O}_{7-\gamma}$  の  $\gamma = 1$  の絶縁体から  $\gamma = 0$  の  $90\text{K}$  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  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_{10}$  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  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_{10}$  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、ここでは酸素ドーパ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。

S 1 : Y B C O (Y=0.1)バルク多結晶試料

臨界温度 :  $T_c = 90 \text{ K}$  (磁化率)

作製法 : 粉末焼結法

作製者 : 同和鉱業 (株)

S 2 : Y B C Oバルク単結晶試料

臨界温度 :  $T_c \sim 83 \text{ K}$  (磁化率)

作製法 : フラックス法

作製者 : N T T (株) 基礎研・日高義和氏

S 3 : c軸配向Y B C Oエピタクシャル薄膜試料

臨界温度 :  $T_c = 90 \text{ K}$  (抵抗  $R = 0$ )

作製法 : レーザーアブレーション法

作製者 : N T T (株) L S I 研・向田昌志氏

S 4 : c軸配向Y B C O薄膜試料

臨界温度 :  $T_c(\text{on}) = 90 \text{ K}$ 、 $T_c(R=0) = 55 \text{ K}$  (抵抗)

作製法 : R F 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

Y B C O 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 M I S 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 Y B C O バルク単結晶試料 (S 2) 表面上に B i 2 2 1 2 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、あるいはダイヤ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用いて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。

まず、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

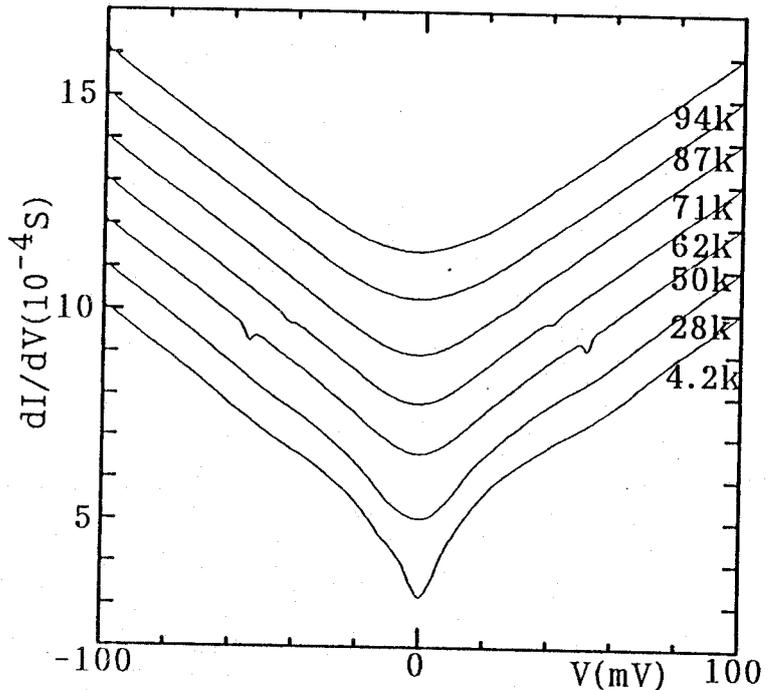


図7-1 Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/YBCO膜積層型接合におけるトンネルスペクトルの温度依存特性。縦軸はT=4.2Kのスペクトルに対応している。

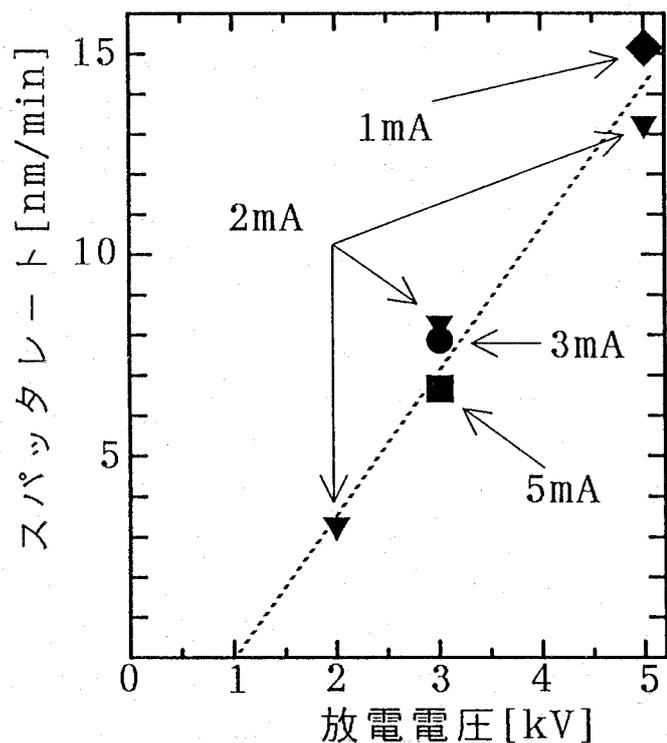


図7-2 YBCO薄膜試料のスパッタ率とガン放電条件との関係。図中にガンセル内の放電電流を示す。

表 7-1 スパッタ時間-接合抵抗特性。

| スパッタ時間 | R <sub>t</sub> (室温) | R <sub>t</sub> (4.2 K) |
|--------|---------------------|------------------------|
| 0分     | ~10 Ω               | ~10 Ω                  |
| 10分    | ~10 <sup>2</sup> Ω  | ~10 <sup>3</sup> Ω     |
| 20分    | ~10 <sup>4</sup> Ω  | ~10 <sup>5</sup> 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5 kV×放電電流2 mA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1 mmφ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ヤモンドスクレイパー（リョービ（株）パワフルダイヤモンド）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4.2 K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、試料表面の局所的な温度上昇を引き起こし、逆効果としての酸素の離脱、マイ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、1 kV×2 mA、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所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/Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/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。

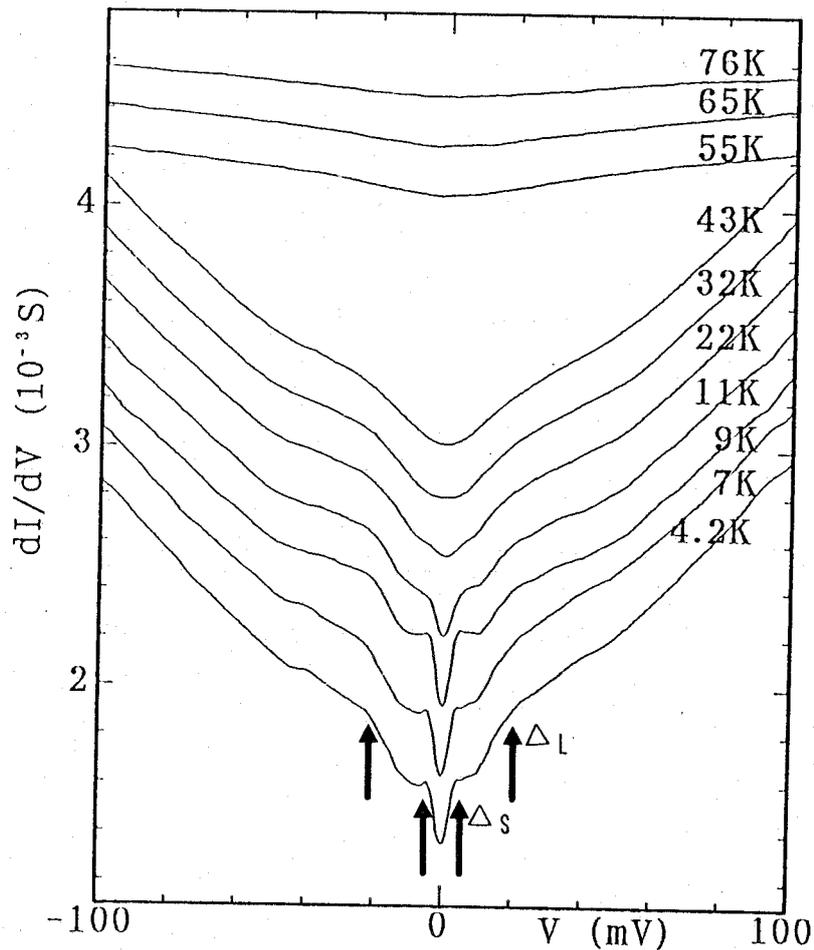


図7-3 YBCO/自然バリア/Pb接合で観測されたトンネルスペクトル特性。  
縦軸スケールは4.2Kのスペクトルに対応。

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 $T_c$ である83Kに比べてかなり低い温度( $T \sim 50$  K)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 $\Delta_L$ 、 $\Delta_S$ 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 $2\Delta_{P-P} \sim 8$  meVとかなりPbのそれ( $\sim 3$  meV)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 $\Delta_S$ が大きなギャップ $\Delta_L$ が消失する温度(40~50 K)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  $2\Delta$  は、ピーク間距離として無理に見積れば  $40\sim 50\text{ meV}$  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  $\sigma_0/\sigma_p$  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 ( I S ) 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:  $1\text{ mm}\phi$ ) 針を使用した。先端曲率半径は約  $10\ \mu\text{m}$  程度とした。

試料はセルにセットする直前にダイヤ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  $2\Delta_{p-p}\sim (40\sim 50)\text{ meV}$ 、また図 7-5 の単結晶試料 (S2) の場合で  $2\Delta_{p-p}\sim (70\sim 80)\text{ meV}$  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  $S_1|S_2$  接合を形成しているとすれば理解できる。

また、 $\sigma_0/\sigma_p$  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  $\sigma_0/\sigma_p$  に相当する値がいず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 $\sigma_0/\sigma_p \sim 0$ 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。

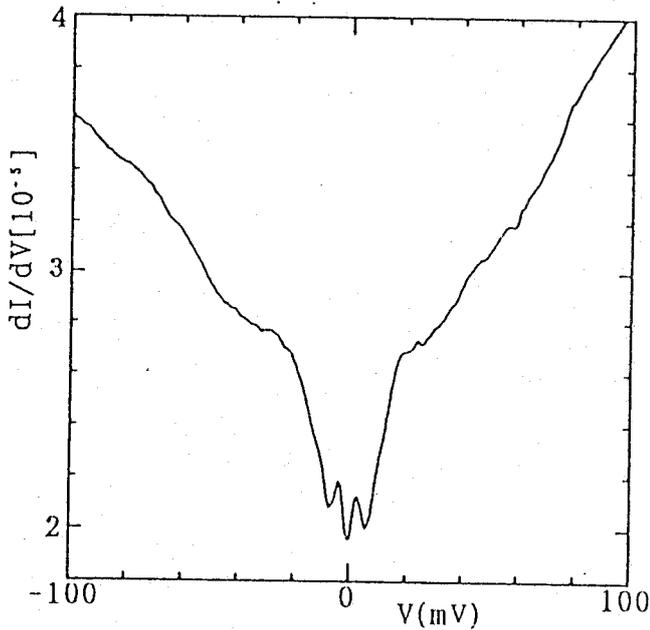


図7-4 W/YBCO (S1) 点接触型接合におけるトンネルスペクトル特性 ( $T=4.2\text{K}$ )。

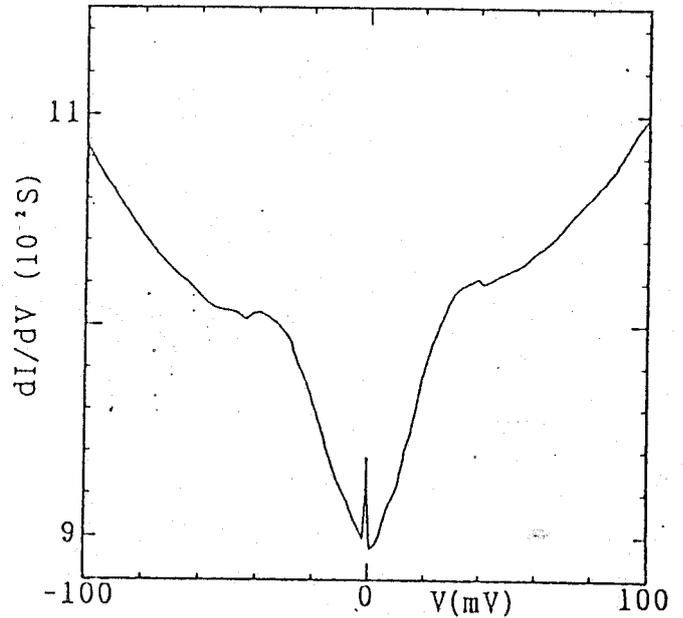


図7-5 W/YBCO (S2) 点接触型接合におけるトンネルスペクトル特性 ( $T=4.2\text{K}$ )。

## 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試料台の上でダイヤ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 $S_1|S_2$ 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。

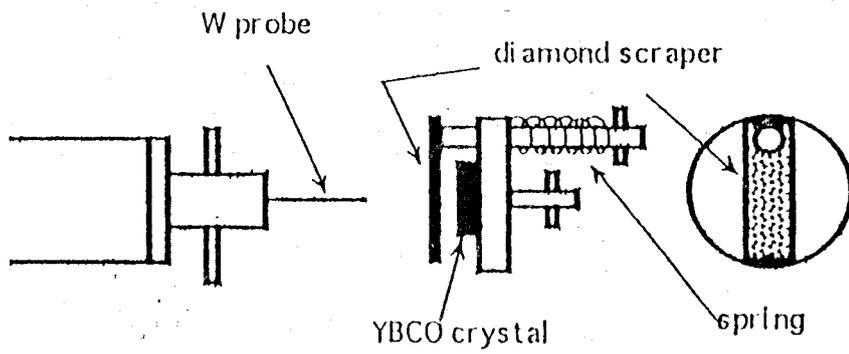
またこれとは別に、一般にエピタキシャル薄膜試料表面はバルク試料表面に比べて安定とされており、これらc軸配向のYBCO薄膜試料(S3及びS4)に対しては通常の真空ギャップを介したNIS接合によるSTSスペクトル観察も行った。

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 $T=5$ Kにて行った。

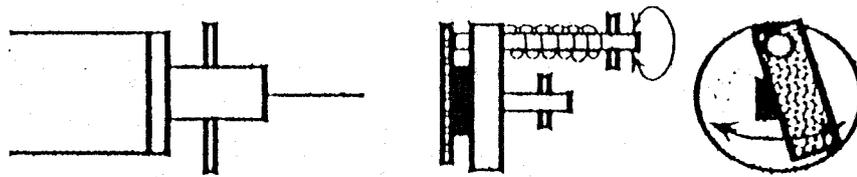
#### 7-5-2 トンネルスペクトル特性及び評価

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、エピタキシャル薄膜試料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。

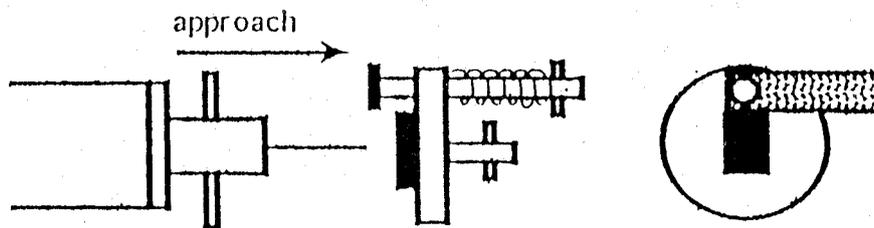
これらから見積られるギャップの値は試料S3で $2\Delta_{p-p} \sim 40$ meV、試料S4で35meV程度となっている。このS4試料のより小さなギャップの値は、その超伝導転移温度からもわかるように、試料内のより低 $T_c$ 相あるいは表面の劣化層の電子状態が影響しているものと思われる。



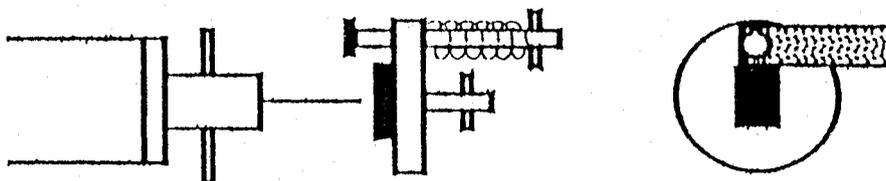
(a) Setting mode



(b) Scraping mode

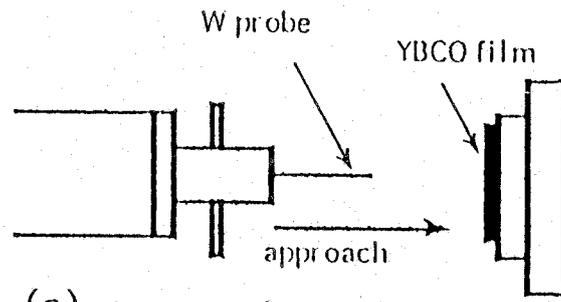


(c) Approach mode

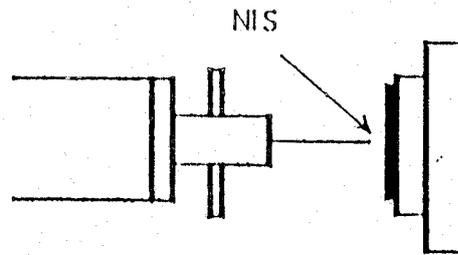


(d) Measurement mode

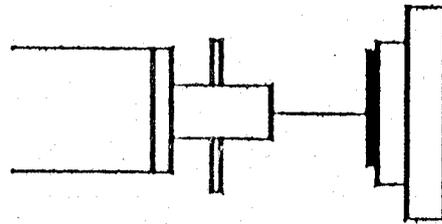
図7-6 ハル単結晶(S2) 清浄試料表面の形成法。



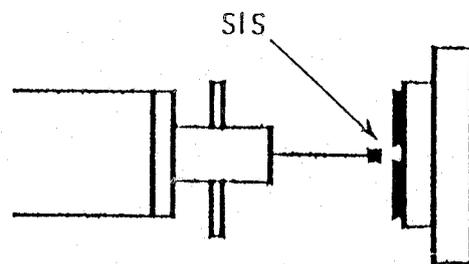
(a) Approach mode



(b) NIS mode



(c) Point contact mode



(d) SIS mode

図 7 - 7 薄膜試料を用いた極清浄試料面間SIS接合形成法。

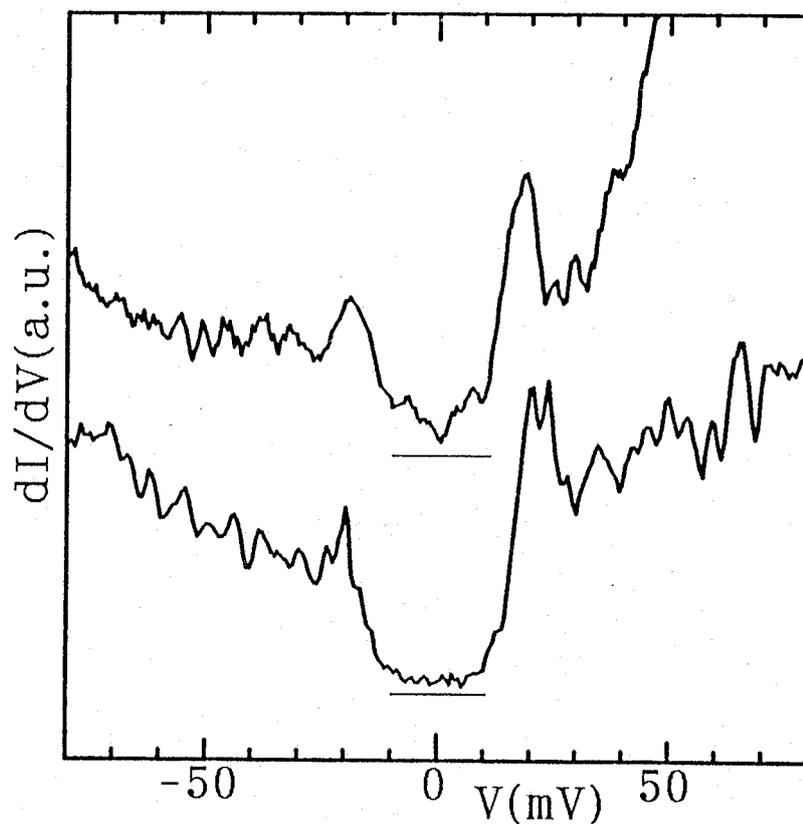


図 7-8 試料S3表面で観測された低温STSスペクトル特性。

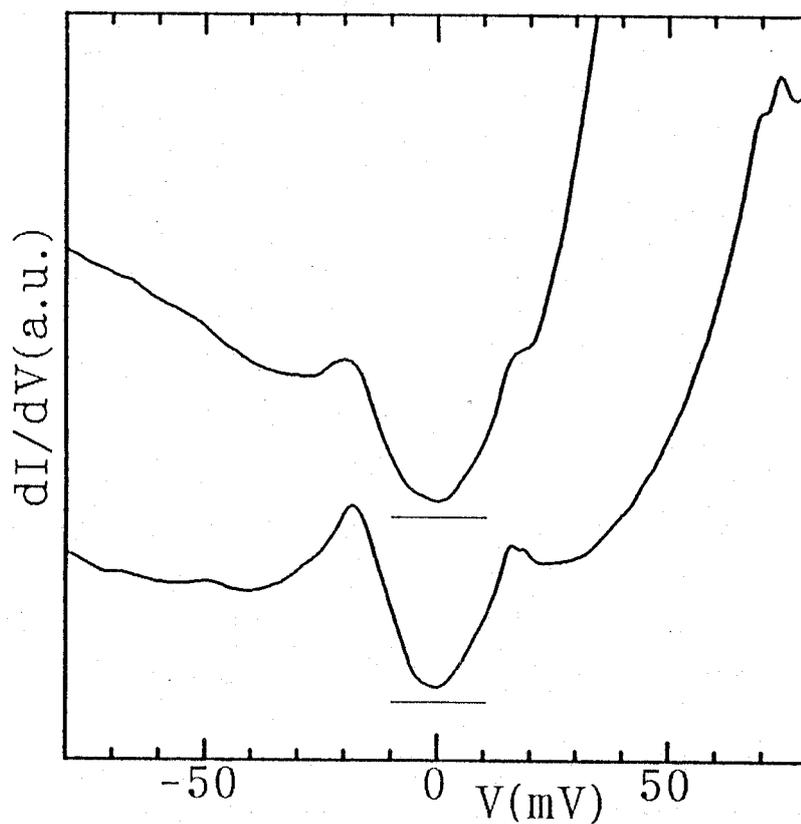


図 7-9 試料S4表面で観測された低温STSスペクトル特性。

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80~85 meV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 $2\Delta_{P-P}$ のちょうど倍程度の $4\Delta$ 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 $2\Delta$ 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なっている。図7-10に挿入し

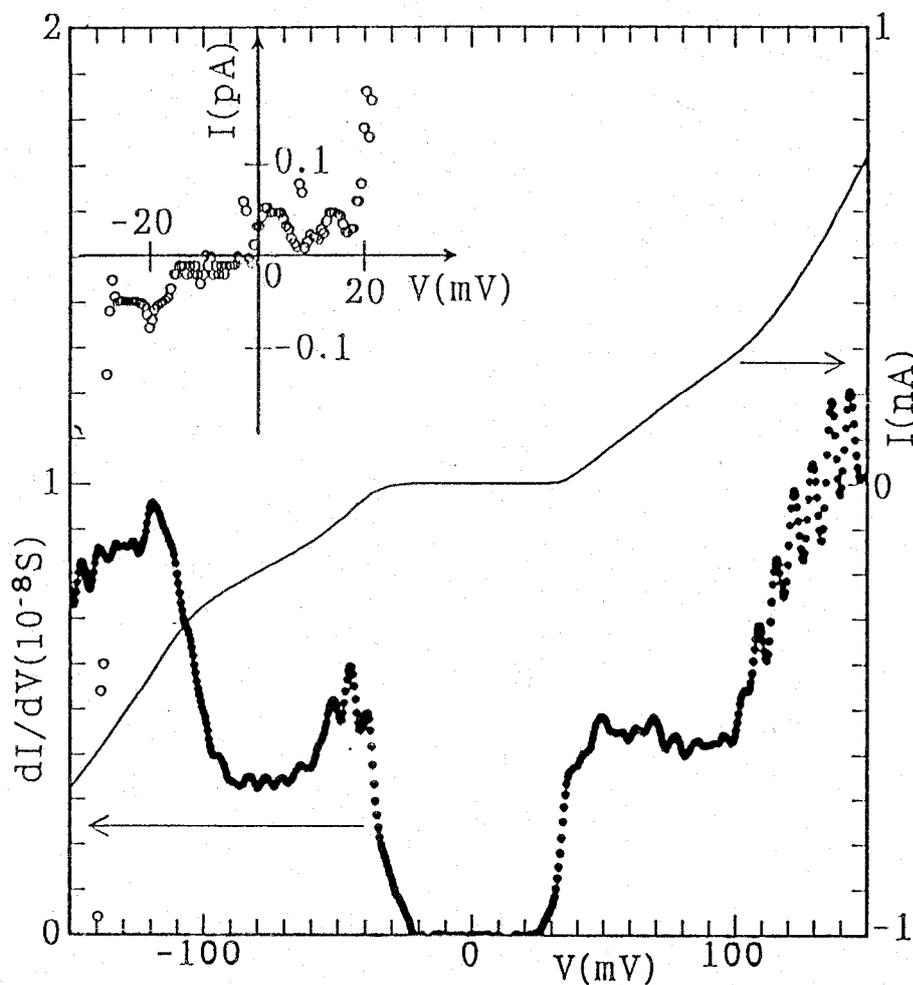


図7-10 S4試料に対して図7-7の処理を施した接合で観測されたトンネルスペクトル特性。  
 図中挿入図は、ゼロバイアス点付近の詳細なI-V曲線を示している。

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10 mVにおいて数100  $\Omega$ 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100 M $\Omega$ 程度の値(ギャップ内平坦部では約400 T $\Omega$ )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

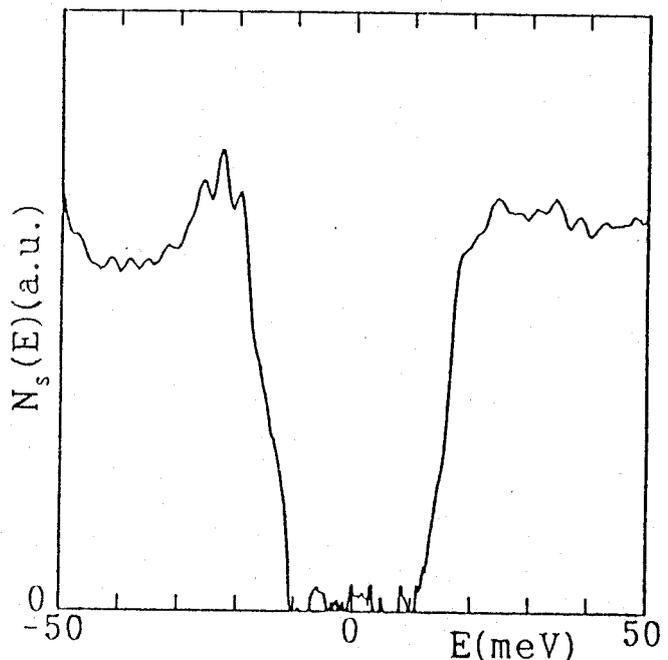


図7-11 図7-10から計算により求めた近似的な準粒子励起状態密度。

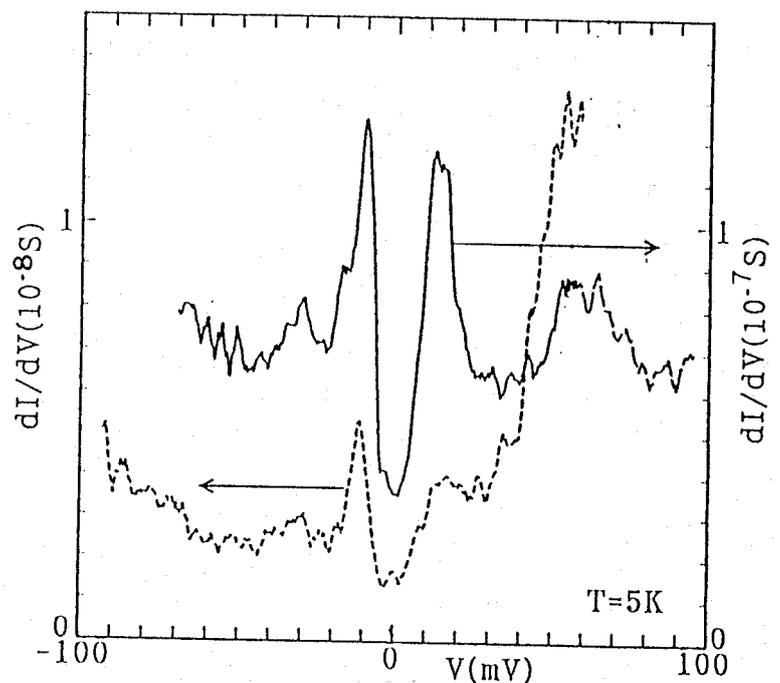


図7-12 冷却直前の室温大気中で20分間の研削処理を施した同一試料表面上の異なる点で測されたトンネルスペクトル例。

前に、冷却直前の室温超高真空中で十分にダイヤ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  $2\Delta_{p-p} =$

(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<sub>2</sub>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。

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เปクトル上にかんが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す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 [ $\sigma_0/\sigma_p$ 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。

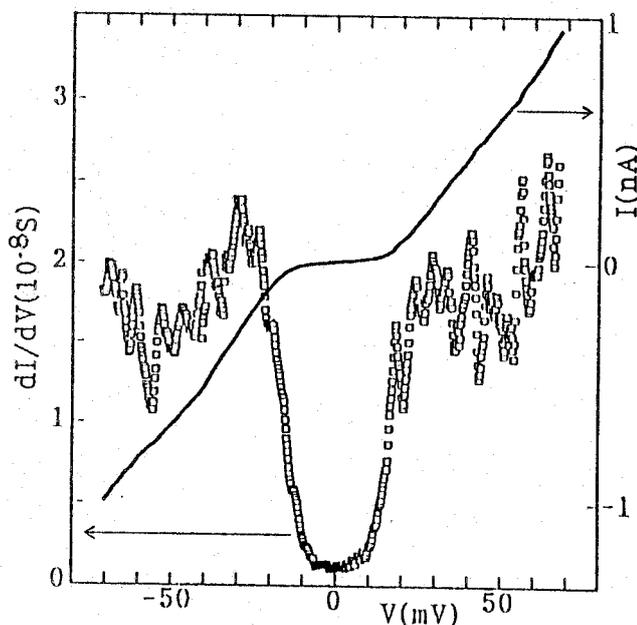


図7-13 図7-6の処理を十分に施した試料表面上で観測されたトンネルスペクトル特性。

## 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<sub>2</sub>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<sub>c</sub>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<sub>2</sub>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ーパラメータの浸み出し条件下ではこのT/T<sub>c</sub>=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、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T<sub>c</sub>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マイ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T<sub>c</sub>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、いず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0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ク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<sub>n</sub>~V<sub>n</sub>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。

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

ここで、

e : 素電荷

c<sub>j</sub> : 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 $2\Delta$ 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

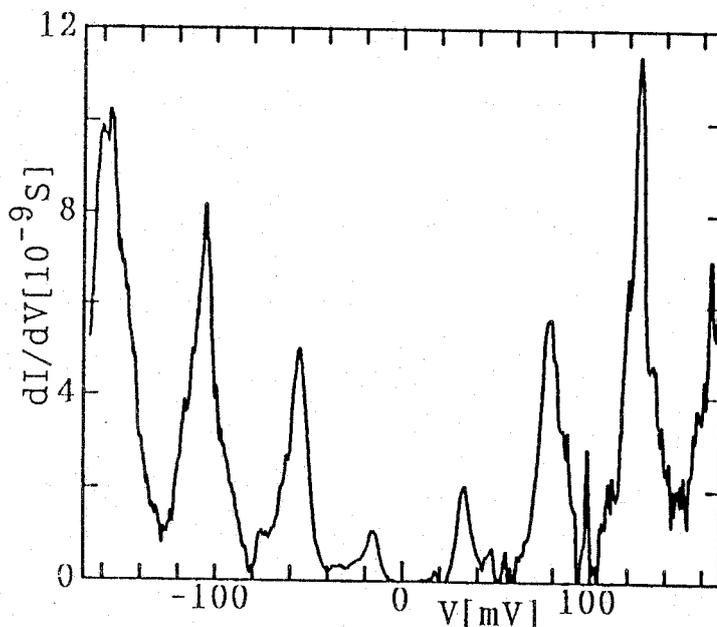


図7-14 Bi2212試料表面での低温STS観察で見られたチャージング効果。T=5K。

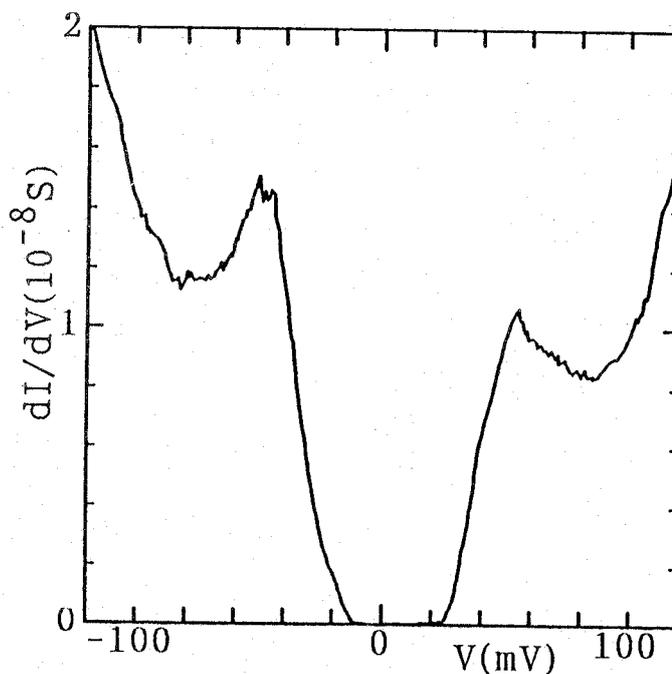


図7-15 図7-10と同様の接合方法で観察されたトンネルスペクトル特性。

者にほぼ共通して次の結果が得られた。

$$\frac{\Delta_{\max}}{\Delta_{\min}} \sim 2$$

(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ずれもフェルミ面の周りの有限ギャップを反映しており、Bi<sub>2</sub>2<sub>1</sub>2同様異方的s波あるいはs+i d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. B 45 (1992) 7397.
- 11) S. Tanaka, E. Ueda and M. Sato: Physica C 224 (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. Lundqvist: "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 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-y}$ 試料におけるトンネル分光特性

### 8-1 緒言

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-y}$  (LSCO) は結晶構造として  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  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  $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{CuO}_{4-y}$  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  $X \sim 0.14$  とすることにより  $T_{c\text{max}} \sim 38\text{K}$  の超伝導体となる [1-3]。

この 38 K も  $T_c$  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、 $\text{Bi}_2\text{Tl}_2$  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  $\text{Bi}_2\text{Tl}_2$ 、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 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-y}$ 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  $T_c$  を以下に示す。

$$\text{LSCO} (X=0.10) : T_c (R=0) = 21\text{K}$$

$$\text{LSCO} (X=0.14) : T_c (R=0) = 38\text{K}$$

$$\text{LSCO} (X=0.20) : T_c (R=0) = 32\text{K}$$

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。

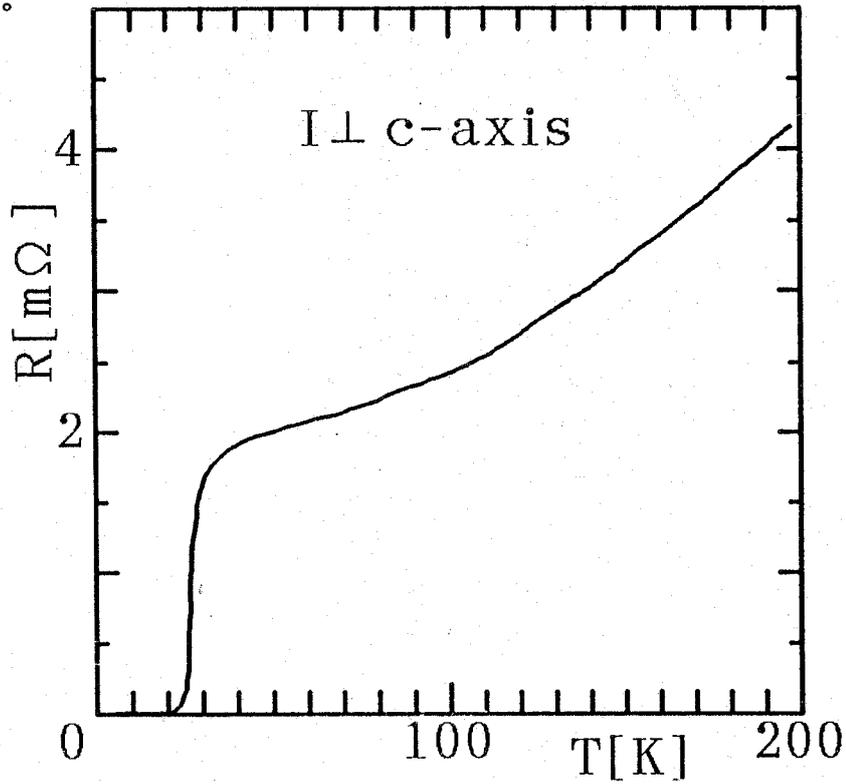


図8-1 LSCO ( $X=0.10$ )  $\text{H}^*$  単結晶試料  $ab$  面内の抵抗  $R$ -温度  $T$  特性。

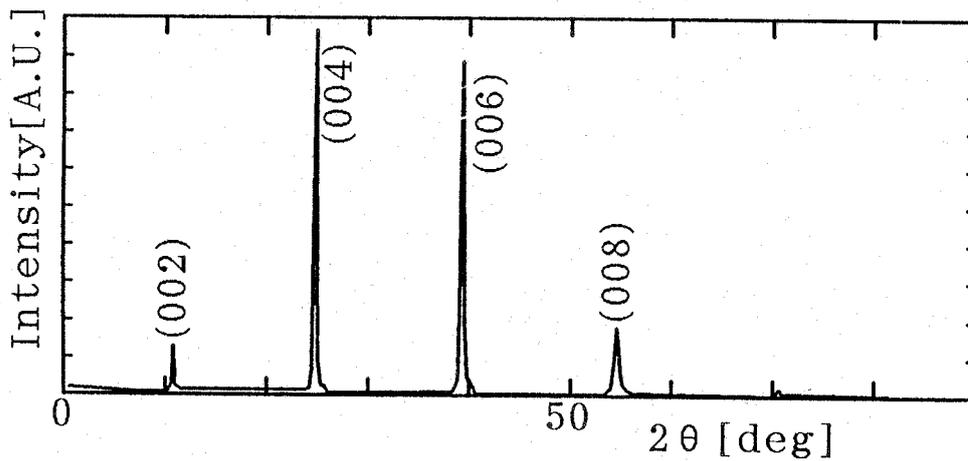


図8-2 LSCO ( $X=0.10$ ) 単結晶試料劈開  $ab$  面における X 線回折パターン。

### 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ヤ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ヤモンドスクレイパを取付け、その左右可動するダイヤ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。

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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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<sub>o</sub>/σ<sub>p</sub>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。

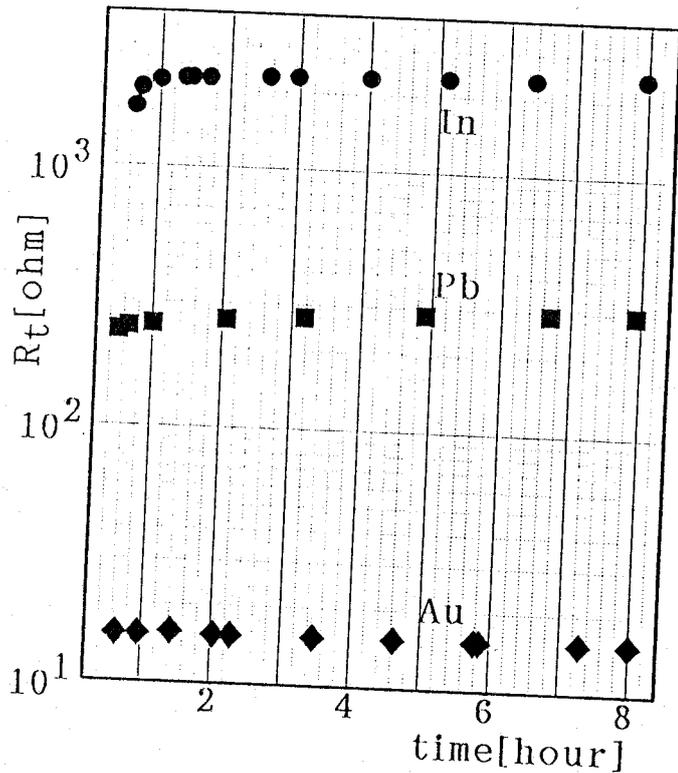


図8-3 各LSCO/金属接合の接合抵抗の室温における時間変化。抵抗RtはV<sub>175</sub>電圧領域±50mVの平均である。

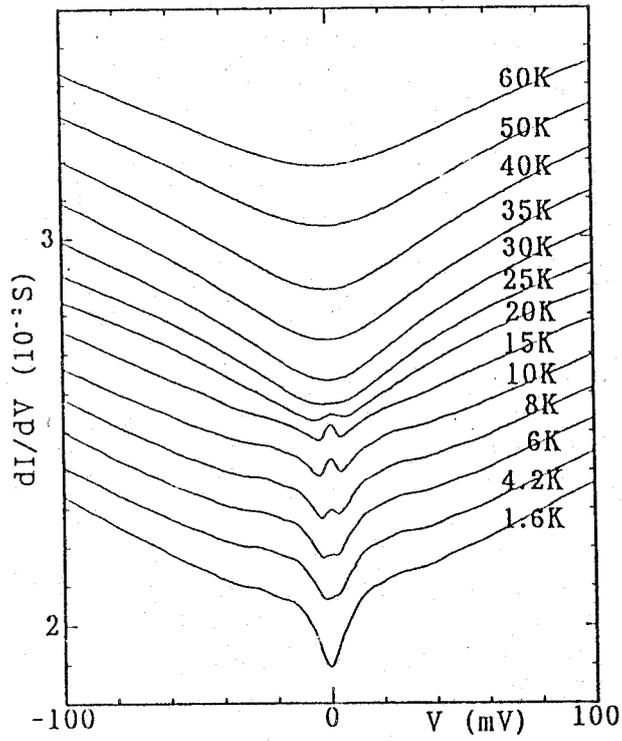


図 8 - 4 LSCO ( $X=0.20$ )/ $In_2O_3$  (14nm)/Ag接合のトンネルスペクトル特性。  
縦軸スケールは $T=1.6K$ のスペクトルに対応。

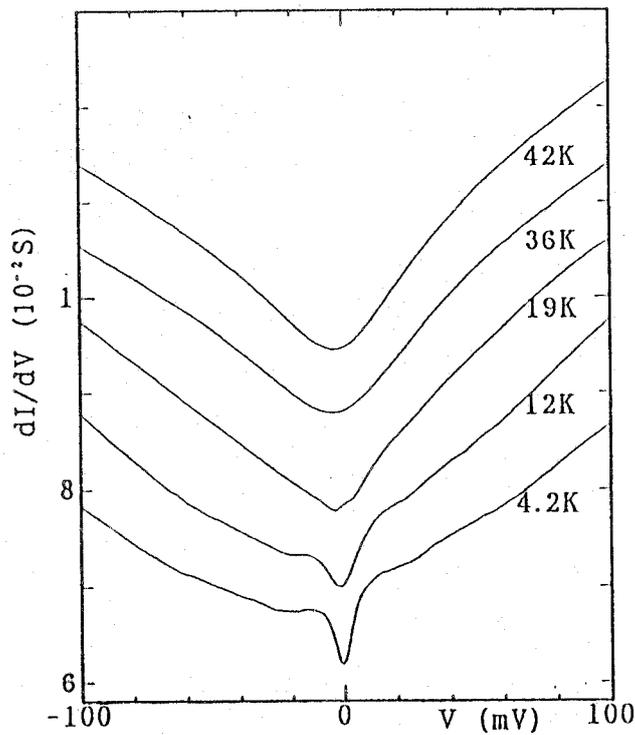


図 8 - 5 LSCO ( $X=0.20$ )/自然バリア/Ag接合のトンネルスペクトル特性。  
縦軸スケールは $T=4.2K$ のスペクトルに対応。

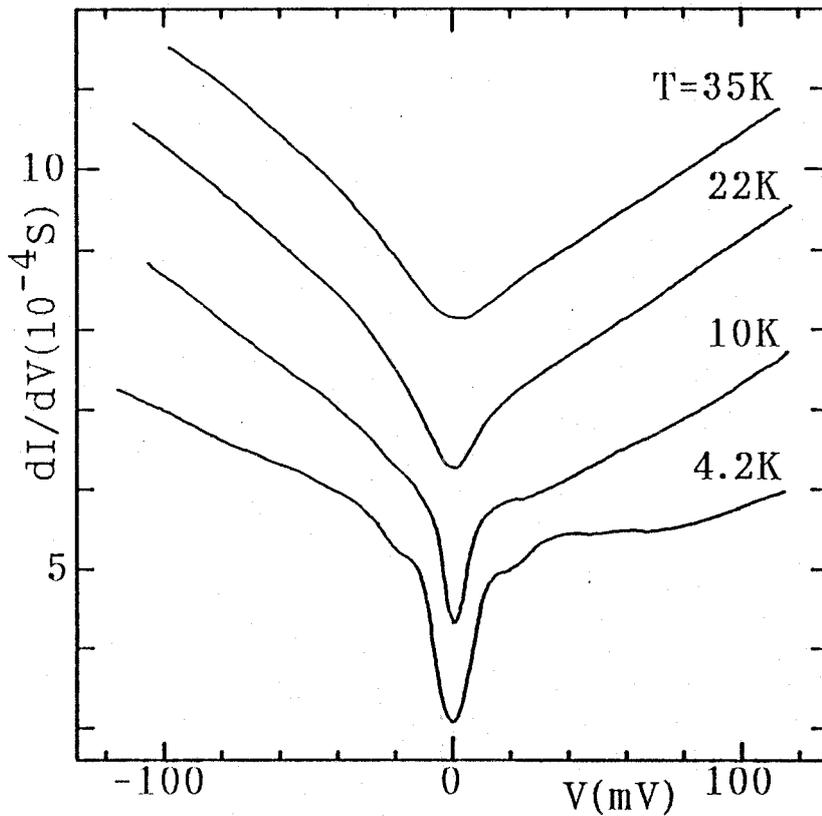


図8-6 LSCO (X=0.10) / 自然バリア / Au接合のトンネルスペクトル特性。  
縦軸スケールはT=4.2Kのスペクトルに対応。

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、それらのいずれもが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 $T_c$ 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

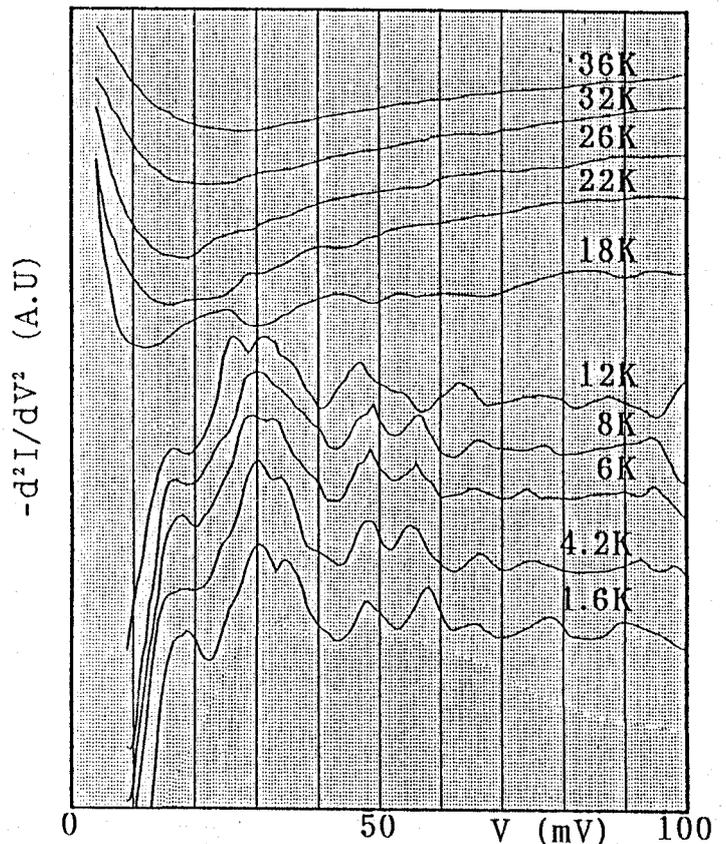


図8-7 図8-4のLSCO (X=0.20) / In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (14nm) / Ag接合の $d^2I/dV^2$ トンネルスペクトル特性。

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。 $\Delta$ の値を20 meV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 $\Delta = 20$  meVという値は、同一試料での図8-5の $2\Delta$ 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 $4\Delta$ 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 $S_1|S_2$ 接合を形成し、頻繁に $4\Delta$ 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 $T = 4.2$  K以上 $T_c$ 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 $T = 1.6$  K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 $ln_2O_3$ の半導体的な抵

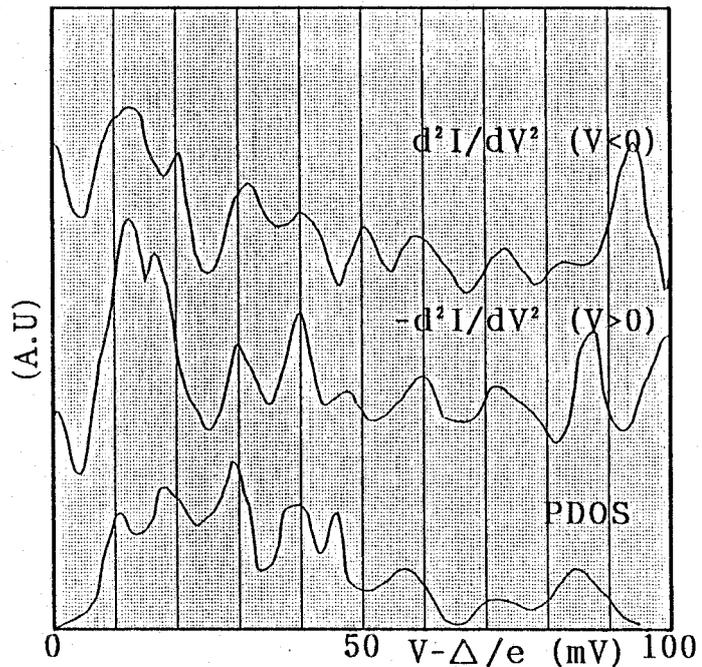


図8-8 図8-4の $T=1.6$ の $d^2I/dV^2$ スペクトルとRenkerらによるフォノンスペクトルPDOS [5]との対応。

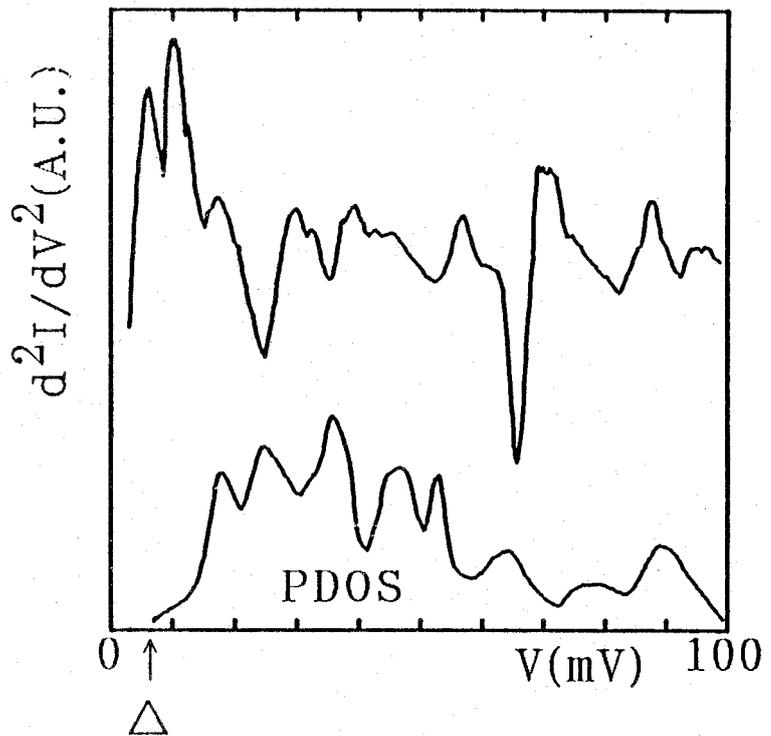


図8-9 LSCO(X=0.10)/自然バリア/In接合における $d^2I/dV^2$ スペクトルとRenkerらによるフォノンスペクトルPDOS [5]との対応。

抗-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 $\sigma_0/\sigma_p$ 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。

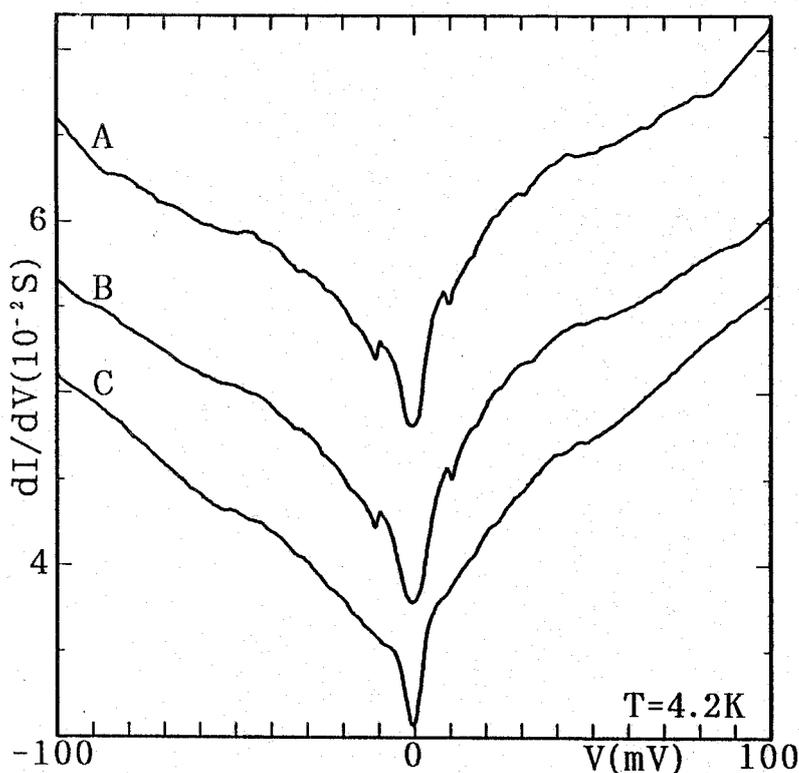


図8-10 W/LSCOの点接触型トンネルスペクトル特性。

しかしながら、これらスペクトルのいず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 $\Delta$ 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 $\hbar\omega \lesssim 60 \text{ meV}$ 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。

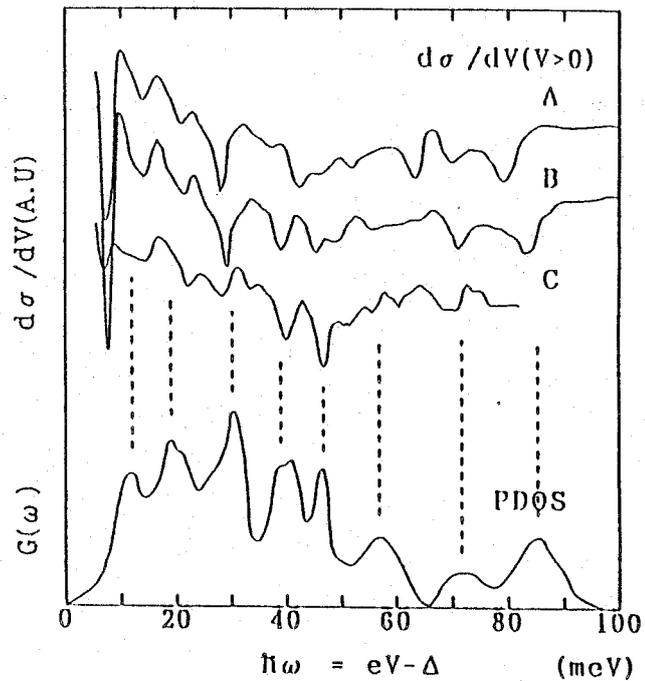


図8-11 図8-4の各スペクトルの2階微分スペクトル特性とRenkerらによるフォノンスペクトルPDOS [5]との対応。

## 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 $T \lesssim 12 \text{ K}$ 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STS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ヤ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 $\Delta$ 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 $\Delta$ 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 $T = 5\text{ K}$ である。

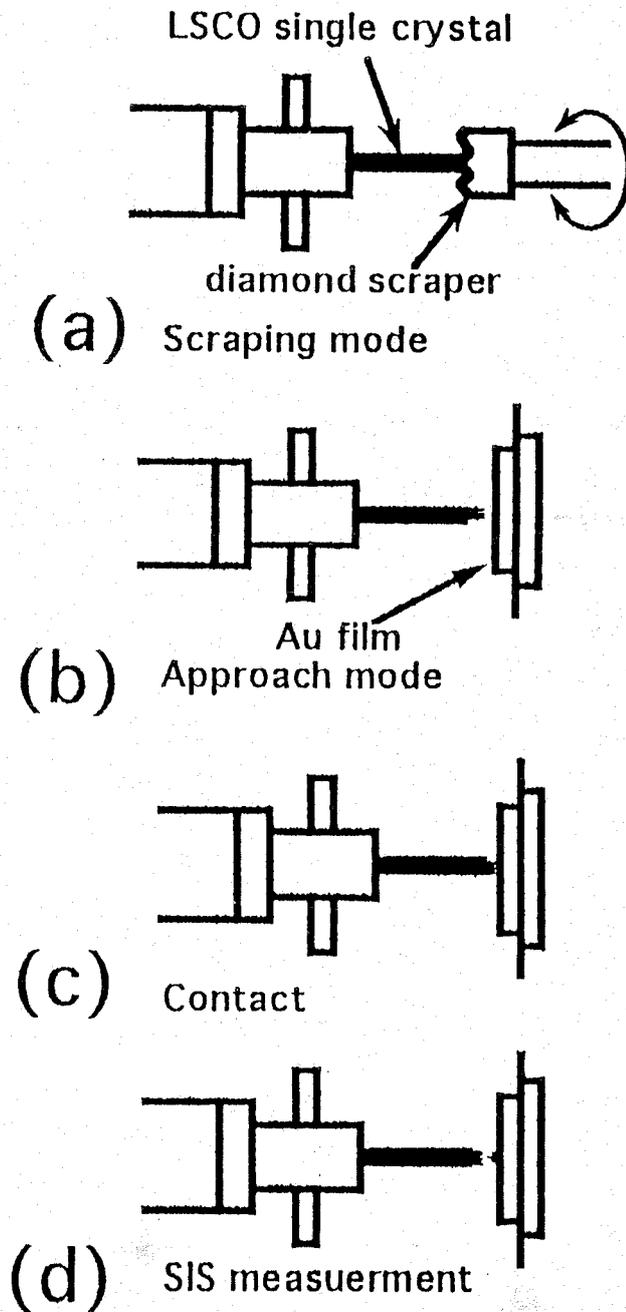


図8-12 極清浄試料表面間でのSISトンネル接合作製手順。

## 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 $\xi$ 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こと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NIS接合によるトンネルスペクトル特性を図8-14に示す。

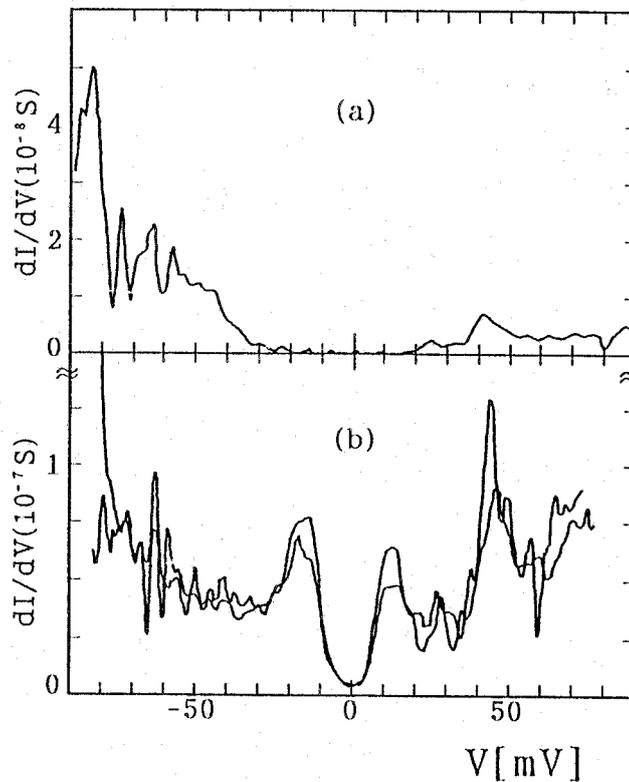


図8-13 NIS接合モードで観測されたトンネルスペクトル特性。

(a) 初期の研削処理において観察されたトンネルスペクトル特性。

(b) 充分研削処理を施した後観察された超伝導ギャップ構造。

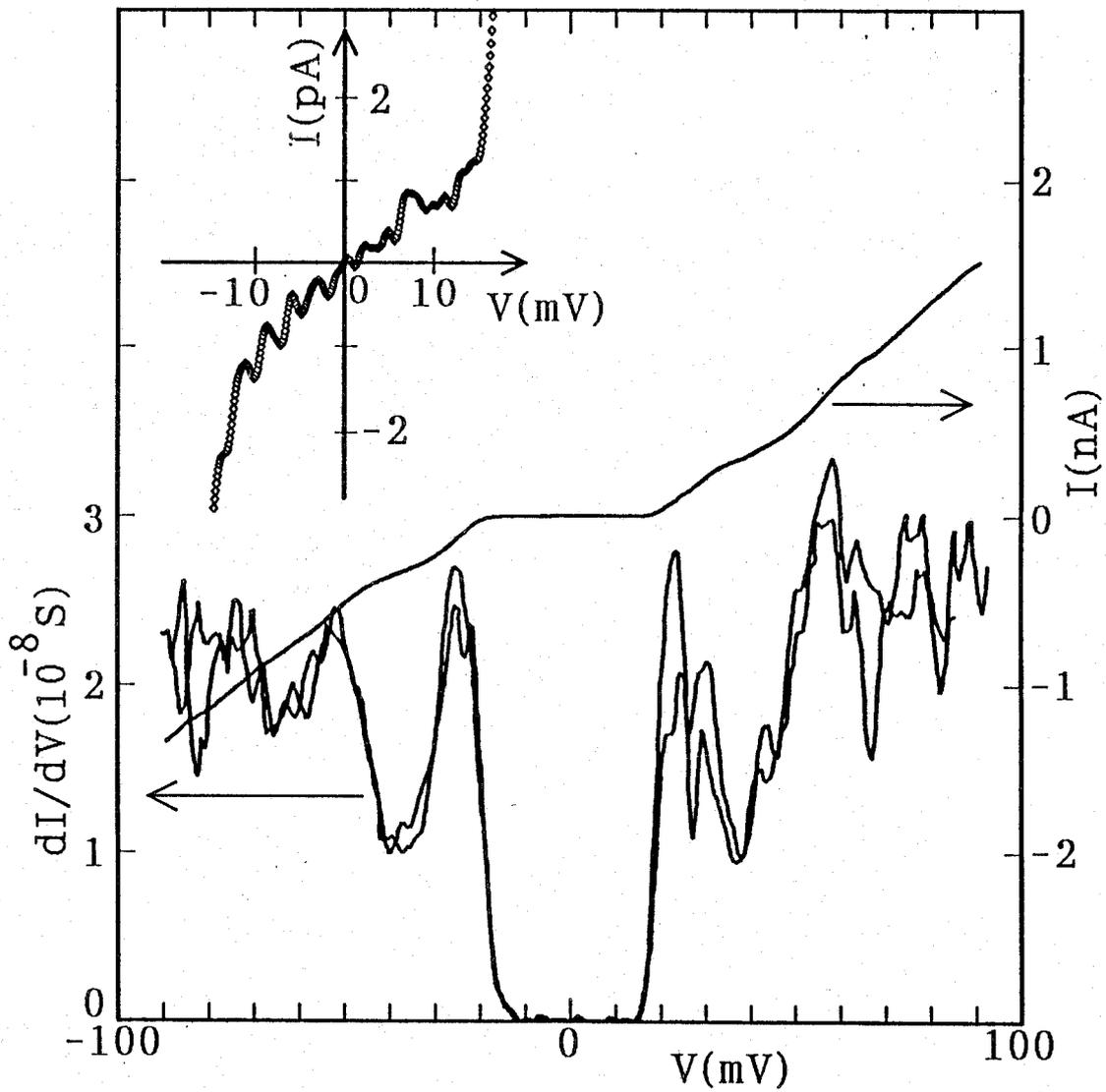


図8-14 SISEドで観測されたトンネルスペクトル特性。

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  $48 \text{ meV}$  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  $2\Delta_{P-P} \sim 26 \text{ meV}$  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  $4\Delta_{P-P}$  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な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  $N_s(E)$  のギャップ内形状を見るため、この  $N_s(E)$  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  $\mu\text{A}$  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  $N_s(E)$  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。

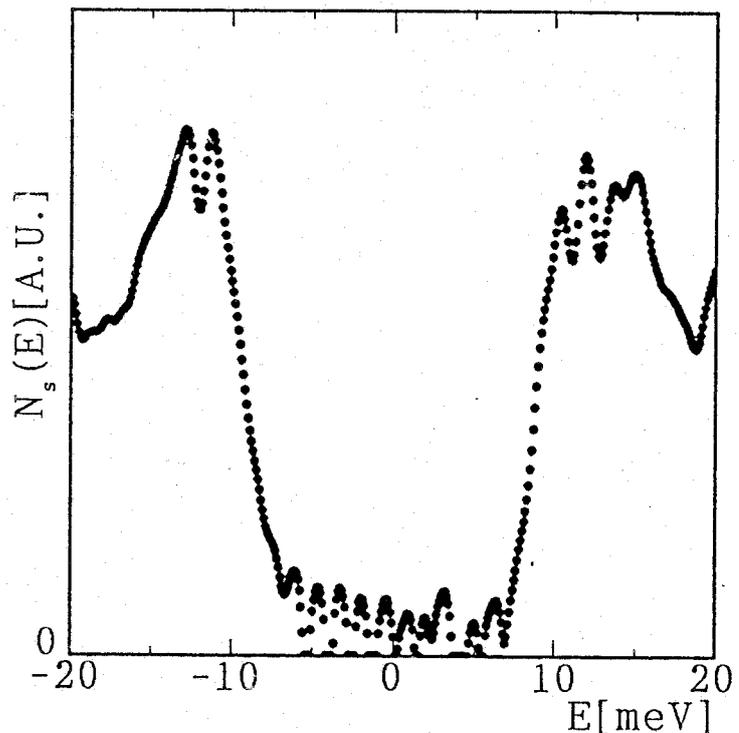


図 8-15 図 8-14 与えられる SIS コンダクタンススペクトルから近似計算により求めた準粒子状態密度スペクトル  $N_s(E)$ 。

## 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 $2\Delta_{\min} \sim 16 \text{ meV}$ 、またギャップ端のピーク間距離から $2\Delta_{\max} \sim 25 \text{ meV}$ 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、

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

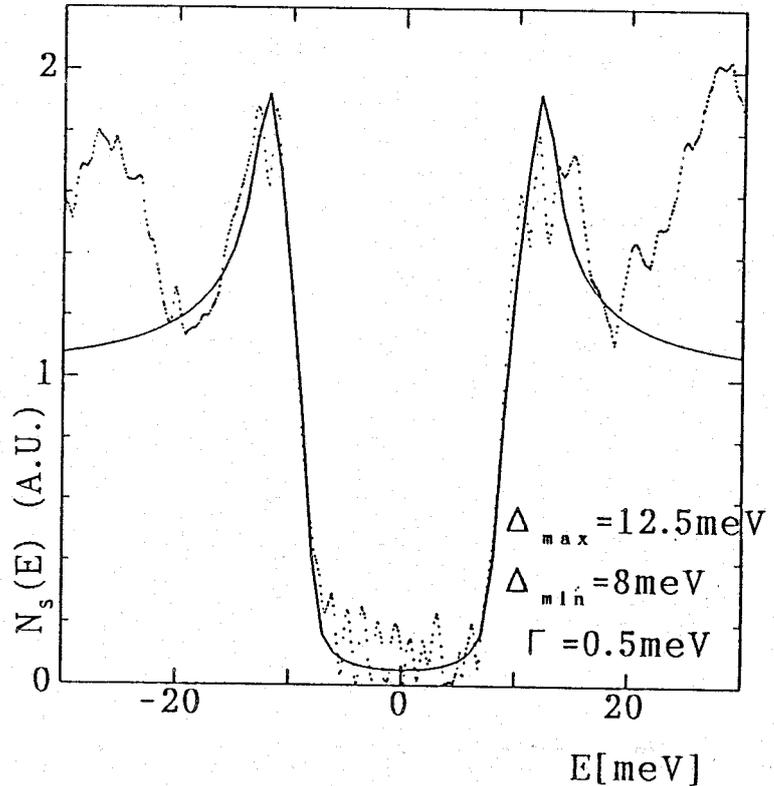


図8-16 (6-8)式による計算値スペクトルとの比較。

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<sub>2</sub>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關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關係を示している。

#### 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 and 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. Lundqvist: "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TI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TI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TI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TI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に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<sub>2</sub>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、いず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、

$$\begin{aligned} \text{Bi2212} &: \Delta_{\text{max}}/\Delta_{\text{min}} \sim 4 \\ \text{YBCO} &: \Delta_{\text{max}}/\Delta_{\text{min}} \sim 2 \\ \text{LSCO} &: \Delta_{\text{max}}/\Delta_{\text{min}} \sim 1.6 \end{aligned}$$

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ず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  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$  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  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ "  
H. Murakami, S. Ohbuchi and R. Aoki  
Physica C **235-240** (1994) 1887.
- 3) "Tunneling Observation of Optical-Phonon Mediation in High  $T_c$  Superconductivity"  
R. Aoki, H. Murakami and T. Kita  
Physica C **235-240** (1994) 1891.
- 4) "Observation of the Finite Superconducting Gap States in  $\text{La}_{1.86}\text{Sr}_{0.14}\text{CuO}_{4-x}$  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  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$  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 C185-189 (1991) 1065.
- 9) "Co-Existence of Three Classes of Phase-Transition up to 90K Including Superconductivity in  $\text{La}_{2-x}\text{CuO}_{4-y}$  System"  
R. Aoki, H. Murakami, K. Sakai, T. Nakamura, K. Kawasaki and R. Liang  
Physica C162-164 (1989) 921.
- 10) "Investigation of the Electronic Characteristics in Superconducting Narrow-Gap Semiconductor  $\text{Pb(Tl)Te}$ "  
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 C156 (1988) 405.

#### 国際会議 (査読有り)

- 1) "LT-STM/STS Study on  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ "  
H. Murakami, T. Kita and R. Aoki  
Advances in Superconductivity VII (1995) (in print), (ISS, Kitakyushu, 1994).
- 2) "Gap Value Determinations 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  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-y}$ /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 TI 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  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-y}$ /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、大淵修三、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」  
大淵修三、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(Tl)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(Tl)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、大淵修三、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、大淵修三、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、大淵修三、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、大淵修三、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」

大淵修三、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(Tl)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、大淵修三、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(1)」  
青木亮三、井登純一、太田裕之、大寺洋、塚一男、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(Tl)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(Tl)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)