



Title	高温超伝導体YBCOの電磁応答に関する研究
Author(s)	長島, 健
Citation	大阪大学, 1996, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3128784
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

高温超伝導体YBCOの電磁応答に関する研究

Study of Electromagnetic Response
of High- T_c Superconductor YBCO

1996年

長島 健

Takeshi Nagashima

目次

第一章	序論		
	1-1	高温超伝導体に関するこれまでの研究	1
	1-2	本研究の目的	3
	1-3	本論文の構成	3
第二章	高温超伝導体の物理的性質		
	2-1	序	4
	2-2	高温超伝導体の構造と物性	
	2-2-1	結晶構造およびCuO ₂ 面の性質	4
	2-2-2	YBa ₂ Cu ₃ O _{7.8} の物性	9
	2-2-3	他の酸化物高温超伝導体	11
	2-3	電磁応答	
	2-3-1	電磁応答の定義	13
	2-3-2	電磁応答の測定法	14
	2-3-3	磁場侵入長	15
	2-4	超伝導の理論	
	2-4-1	BCS理論およびMattis-Bardeenの理論	17
	2-4-2	電子対の対称性	22
	2-4-3	二流体モデル	26
	2-5	まとめ	29
第三章	測定装置および試料		
	3-1	序	31
	3-2	測定原理	31
	3-3	干渉分光計	36
	3-4	測定精度の評価	43
	3-5	試料	
	3-5-1	c軸配向YBCO薄膜	45
	3-5-2	a軸配向YBCO薄膜	50
第四章	面内および面間の電磁応答		
	4-1	序	56
	4-2	面内応答(c軸配向薄膜)の測定結果および考察	
	4-2-1	測定結果	58

4-2-2	透過率および位相シフトの周波数依存性	61
4-2-3	BCS理論との比較	61
4-2-4	二流体モデルによる解析	64
4-2-5	他の報告との比較	67
4-3	面間応答 (a軸配向薄膜) の測定結果および考察	
4-3-1	測定結果	69
4-3-2	二流体モデルによる解析	76
4-3-3	残留抵抗の影響	76
4-3-4	空洞共振器法との比較	80
4-3-5	異方性	81
4-4	まとめ	86
第五章 電子対の対称性		
5-1	序	87
5-2	面間磁場侵入長の温度変化	
5-2-1	KlemmとLiuの理論との比較	88
5-2-2	様々な異方性を持った物質との比較	90
5-3	ミリ波応答の弱磁場依存性	
5-3-1	理論	92
5-3-2	測定方法	93
5-3-3	面間応答の弱磁場依存性	100
5-3-4	面内応答の弱磁場依存性	103
5-4	超薄膜試料の面内磁場侵入長 (膜厚依存性)	106
5-5	まとめ	110
第六章 総括		
		111
参考文献		
		113
発表論文リスト		
		118
謝辞		
		119

第一章 序論

1-1 高温超伝導体に関するこれまでの研究

1986年, J.G. Bednorz と K.A. Müller により 30K を越える超伝導転移温度を持つ $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ が発見された[1]. この発見は, 最高の超伝導転移温度をそれまで長い間越えることのできなかつた Nb 系の 23K から飛躍的に向上させたのみでなく, はじめて高温超伝導の実現の可能性を示唆した. 実際に歴史上最初に液体窒素温度 77K 以上で超伝導を示した物質は $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ と同じくイットリウムまたは希土類元素 L を含む銅酸化物 $\text{L}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ であり, その超伝導転移温度は 91~93K にも達する[2].

Bednorz と Müller の発見から銅酸化物を中心に高温超伝導体物質の探索が精力的に行われた. その結果, 数年の間に様々な高温超伝導体が発見され, 転移温度は飛躍的に向上した. 現在まで高温超伝導体として確認されている酸化物は, 大まかに転移温度が 20~40K の La 系, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ に代表される転移温度が約 90K の Y 系, Bi 系, Tl 系そして Hg 系に分類できる. Bi 系及び Tl 系では転移温度が 130K を越える物質もある. 現在最も高い転移温度を示す物質は Hg 系の $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{CuO}_{8+\delta}$ で, 高圧下で転移温度 164K を示す[3]. これらの銅酸化物高温超伝導体はすべて層状構造を持ち, 必ず銅 Cu と酸素 O からなる層 (CuO_2 面) を持つ. これまでの物質探索で得られた経験から「高温超伝導は適度にキャリアのドーピングされた CuO_2 面を持つ物質で実現する」ことがわかっている.

高温超伝導体の発見と同時に, それらの物性に関する研究も盛んに行われた. 高温超伝導体の物性研究は二つに大別できる. 一方は高温超伝導体の転移温度以上での物性に注目し, その特徴から高温超伝導の発現機構を解明しようとする研究であり, 他方は転移温度以下の超伝導特性を研究するものである. 従来の金属超伝導体では, 転移温度以上 (常伝導状態) では基本的に通常の金属電子論で理解される. ところが高温超伝導体では転移温度以上の常伝導状態からして異常であり, バンド理論が適用できないことが初期の段階から指摘されてきた[4].

一方, 高温超伝導体の超伝導状態は従来型の金属超伝導体とも異なっている. 従来の金属超伝導体の超伝導発現機構については 1957 年に Bardeen, Cooper, Schrieffer らによって発表された理論 (BCS 理論) [5] によって良く説明されることが知られている. かなり初

期の段階で、高温超伝導体のジョセフソン接合で見られるシャピロステップの間隔[6]およびNMRのナイトシフトの温度依存性[7]から、高温超伝導体でもBCS理論で示された電子対が形成されていることが指摘された。しかし、以下に示すような様々な点で高温超伝導体はBCS理論及び金属超伝導体とは異なった振る舞いを示すことが明らかにされていた。

- 転移温度及び超伝導ギャップがBCS理論では説明できないほど大きい[8,9].
- 高温超伝導体では同位体効果が観測されないか非常に小さい[10,11].
- 核磁気共鳴などの実験においてコヒーレンスピークが観測されない[12,13].
- 電子対の空間的な広がりを示すコヒーレンス長に大きな異方性がある[14].

など

これらの異常な振る舞いを明らかにするためには高温超伝導の発現機構、言い換えれば電子対形成のための引力相互作用の起源を特定することが必要である。引力を引き起こす相互作用は以下の事柄に反映される。

- 電子対の対称性
- 準粒子の散乱機構及びその異方性

両者はともに超伝導状態での性質である。実験的に超伝導状態を調べる方法として、超伝導体のマイクロ波から遠赤外領域の電磁波に対する応答（複素電気伝導度など）を測定する手法がある。この方法では超伝導ギャップよりも小さなエネルギーの電磁波をプローブ光として用いることで、超伝導電子対を励起せずにその性質を調べることができる。従来型の金属超伝導体においても電磁応答の測定はBCS理論の有用性を決定づけ[15,16]、重要な役割を果たした。高温超伝導体のマイクロ波から遠赤外領域における電磁波の侵入長は1000~2000Å以上であるので、電磁応答は表面状態に影響されにくく、試料のバルクな性質を反映する。したがって電磁応答は良好な表面を得にくい高温超伝導体に対しても有力な手法となりうる。

1-2 本研究の目的

本研究では、超伝導状態にある高温超伝導体のミリ波領域における電磁応答（ミリ波応答）から、電子対の対称性、キャリアの異方的な伝導について明らかにすることを目的としている。測定にはマッハ・ツェンダー型干渉分光計を用いている。この分光計では、従来のマイクロ波および遠赤外領域における測定手法とは異なり、何らの仮定も必要とせず、各周波数で試料の複素屈折率または複素電気伝導度の実部と虚部を独立に求めることができる。測定周波数は75~170GHzの間で可変であり、さらに周波数を固定し温度変化を精密に測定することもできる。

本研究では以上の手法を用いて高温超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ （YBCO）の超伝導状態における電磁応答を測定した。ミリ波領域での測定は、これまでほとんど行われておらず、この領域で電磁応答がどのような振る舞いを示すかを調べることは重要な課題となっている。さらに、それらの電磁応答の測定結果から、異方的なキャリアの伝導機構および電子対の対称性について考察した。

1-3 本論文の構成

本論文は6つの章より構成される。

第二章では高温超伝導体、特に本研究で主に扱った $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ （以下YBCOと呼ぶ）の物理的性質（結晶構造、電子状態）について概説する。また、第二章では電磁応答の概念や超伝導理論についても述べる。第三章では本研究で用いた測定原理および装置について解説する。また測定に用いた試料についても述べる。第四章では超伝導状態におけるYBCOのミリ波応答の異方性を測定し、異方的なキャリアの伝導機構について考察する。第五章では、YBCOのミリ波応答の温度依存性および外部磁場依存性の測定を行い、電子対の対称性を調べた。第六章では、本研究で得られた結果を総括し、本論文の結論とする。

第二章 高温超伝導体の物理的性質

2-1 序

本章では、後の章での議論に用いる、高温超伝導体の基本的な物性および超伝導理論について述べる。2-2で高温超伝導体の特徴的な結晶構造について説明する。銅酸化物高温超伝導体は共通して CuO_2 面を持ち、その面内の電子は超伝導を担うと考えられているので、 CuO_2 面の電子状態について簡単に解説する。2-3では、これまでの電磁応答に関する研究について概説する。この節では後の章で用いる電磁応答に関係した量の定義も行う。2-4で超伝導の理論について述べる。従来型金属超伝導体に対して有効なBCS理論およびそれを土台とした電磁応答の理論について紹介する。次に第五章で議論した電子対の対称性について説明する。最後に、現象論ではあるが、高温超伝導体の電磁応答の解析に一般的に用いられている二流体モデルについて述べる。本研究でも第四章と第五章で、二流体モデルを用いた解析を行っている。

2-2 高温超伝導体の構造と物性

2-2-1 結晶構造および CuO_2 面の性質

銅酸化物高温超伝導体は層状物質である。そして銅酸化物高温超伝導体は必ずCuとOからなる2次元正方格子 CuO_2 面をもっている。図2-1に本研究で調べた高温超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ の結晶構造を示した。(δについては2-2-2で説明する。)結晶軸のc軸方向に CuO 層、 BaO 層、 CuO_2 面、Y層、 CuO_2 面、 BaO 層が、この順で積層した構造となっている。 CuO_2 面は単位胞中に2枚存在している。他の代表的な銅酸化物高温超伝導体の結晶構造を図2-2に示す。いずれも CuO_2 面を含んでいる。高温超伝導は CuO_2 面に適度にキャリアをドーピングすることにより生じると考えられている。(後にふれるように、キャリアをドーピングする方法は物質によって異なっている。)

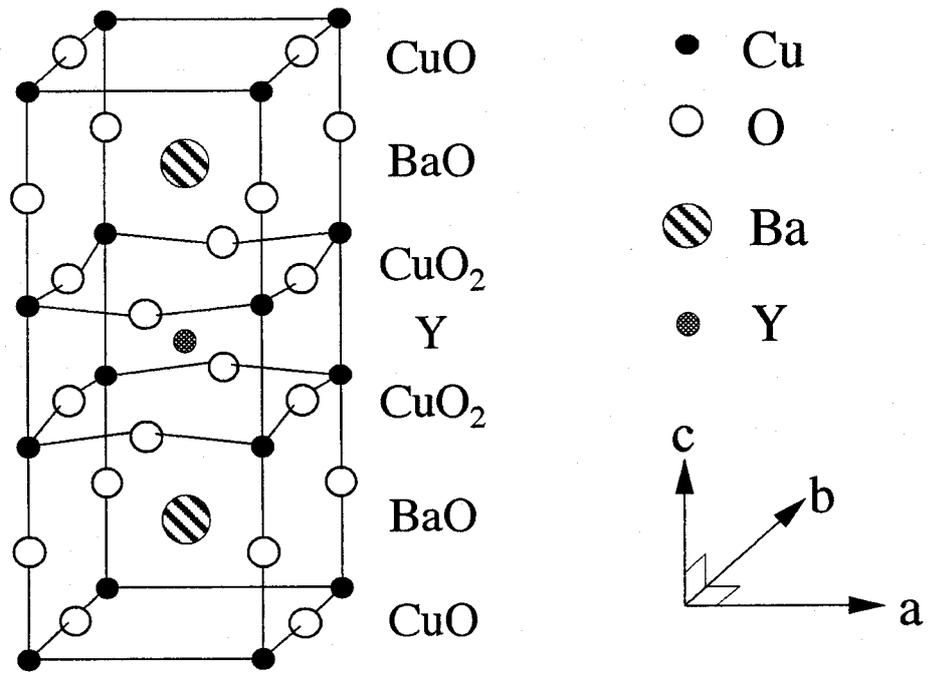


図 2 - 1 YBa₂Cu₃O_{7-δ}の結晶構造.

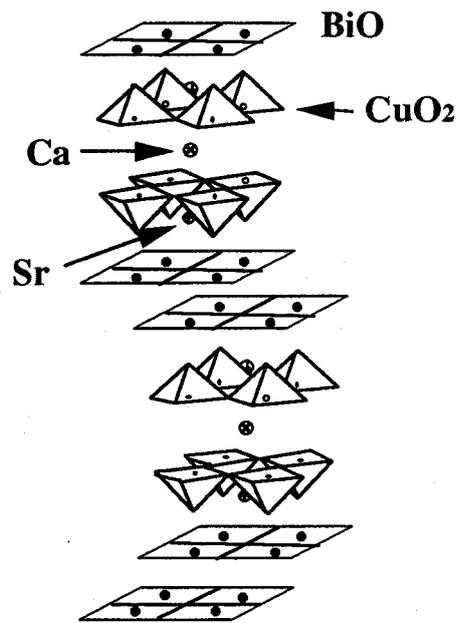


図 2 - 2 (a) Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ}の結晶構造.
 直線は酸素原子を結んだものである.

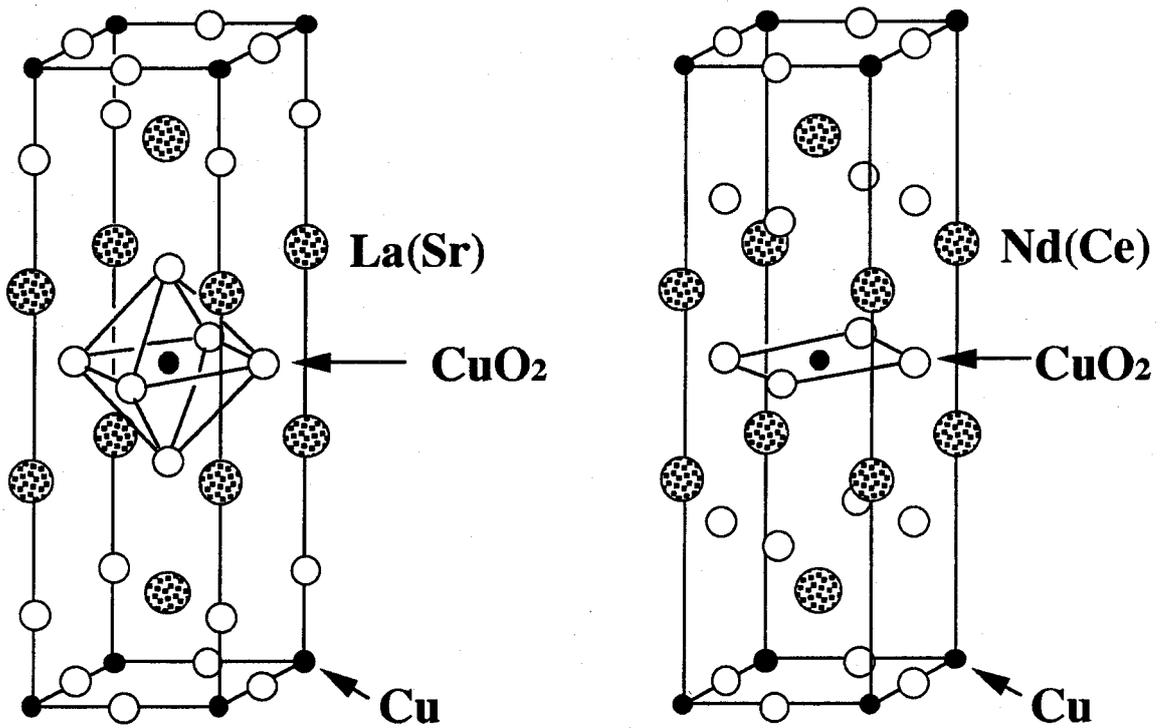


図 2 - 2 (b) $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の結晶構造.

図 2 - 2 (c) $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ の結晶構造.

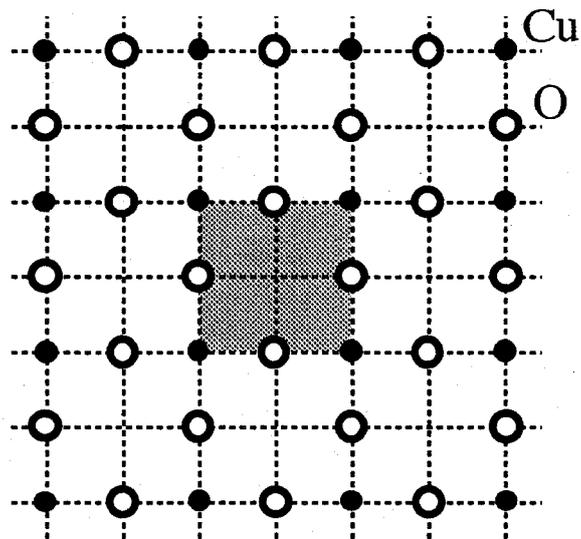


図 2 - 3 CuO_2 面の構造.

図2-3にCuO₂面の構造を示す。Cuイオンは正方格子の頂点を占め、Oイオンは辺の midpoint に位置している。キャリアがドーピングされていない場合には、Cuイオンは+2価、Oイオンは-2価をとる。図2-3の単位胞にはCuイオンが1個、Oイオンが2個含まれるので、CuO₂面は単位胞あたり-2価になっている。実際の結晶では電気的中性条件が保たれなければならないので、CuO₂面は上下を正に帯電したブロックに挟み込まれている。このCuO₂面が高温超伝導を担う伝導面となっていることからわかるように、銅酸化物高温超伝導体の物性は異方的である。第四章では電磁応答の異方性を調べている。

次に、CuO₂面の電子状態について概説する。先にも述べたようにキャリアがドーピングされていない場合にはCu²⁺およびO²⁻となっている。Cu²⁺イオンの電子配置は(3d)⁹となり、最外殻に9個の3d電子をもつ。3d軌道はスピン自由度を含めて10個の電子を収容することができるので、Cu²⁺は1個のホールを持つことになる。一方、O²⁻イオンの電子状態を考えると、Oの2p軌道はすべて電子によって占有されている。Cu1サイトあたりにホールが1個できるから、通常は金属となるはずであるが、実際には絶縁体であることから、電子構造は図2-4のようになっていると考えられている。Cu²⁺イオンの3d電子はイオン核に比較的強く局在しており、3dバンドは強い電子間クーロン斥力により図2-4のように分裂する。Cu1サイトあたりに1個のホールが収容され、O2pバンドは全て電子によって占有されているが、強い斥力のため、Cuサイトのホールは隣のCuサイトに飛び移ることができず、いわゆるモット絶縁体となっている。

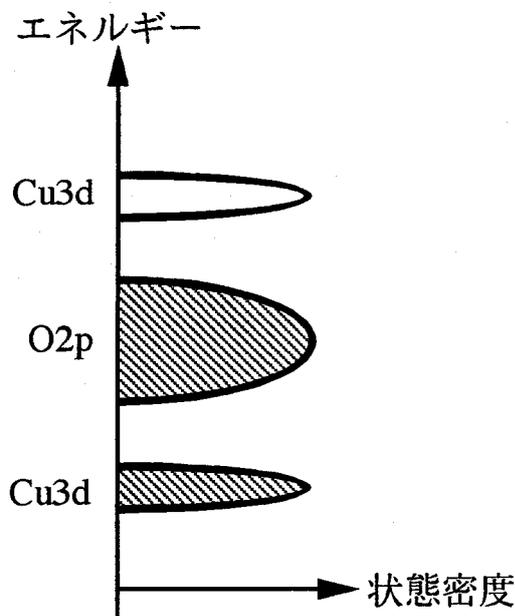


図2-4 キャリヤーがドーピングされていないCuO₂面の電子構造。

このようなCuO₂面にキャリア（ここではホールを考える）をドーピングすると金属的な伝導を示すようになる。この状態での電子構造は未だに明らかにされていないが、光吸収の測定[17]などから、だいたい図2-5(a)または(b)のようになっていると考えられている。どちらも、ホールのドーピングによってCu3d軌道とO2p軌道が混成したバンドが形成されるとするものである。そのバンドはフェルミ・エネルギーを横切り、CuO₂面は電気伝導を示す。

以上のCuO₂面の電子構造は、バンド計算からは全く予想されなかった[4,18]。CuO₂面の電子状態の理解、ひいては高温超伝導の解明のためには、基本的に自由キャリアを扱うバンド理論ではなく、代わりに強い電子相関を考慮した理論が必要とされている[19]。

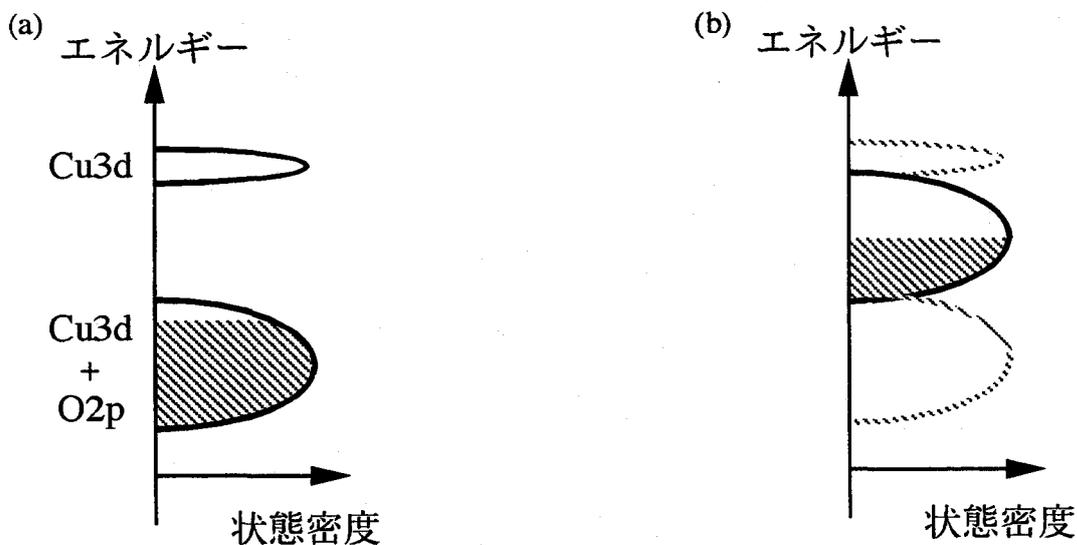


図2-5 キャリヤーがドーピングされたCuO₂面の電子構造。

2-2-2 YBa₂Cu₃O_{7-δ}の物性

YBa₂Cu₃O_{7-δ}が他の銅酸化物高温超伝導体と比較して特徴的なのは、CuO₂面以外にもCuを含み、そのCuとOがb軸方向に一次元鎖状に配列した構造を持つことである。これは図2-1のCuOと記した部分にあり、CuO鎖と呼ばれている。以下に述べるようにYBa₂Cu₃O_{7-δ}においてはこのCuO鎖が重要な影響を及ぼす。CuO鎖中のOは解離（欠損）しやすく、外界の酸素分圧・温度などに応じて可逆的に結合・解離する。YBa₂Cu₃O_{7-δ}のδは完全に酸化された状態と比した酸素欠損の量を表している。また、CuO鎖のためにYBCOの結晶構造は斜方晶の対称性を示し、δ=0の場合、格子定数はa=3.82Å, b=3.89Å, c=11.69Å程度である。δ=1ではa=bの正方晶になる。なお、YBa₂Cu₃O_{7-δ}は以降、YBCOと書くことにする。

CuO鎖中の酸素量は系のキャリアー濃度と深く関係している。すなわち、YBCOでは酸素量7-δに応じてCuO₂面へのホールのドーピングがおこる。それに応じて超伝導転移温度T_cも変化する。7-δとT_cの関係を図2-6に示す。酸素量が多いほど、CuO₂面へのホールのドーピング量が多くなり、だいたいの傾向としてT_cも上昇する。ただし、T_cが最大値の93Kとなる最適酸素量は7-δ=6.95 (δ=0.05) 付近であることが知られている。7-δがこれ以上大きくなると、逆にT_cは下がる。7-δが最適酸素量よりも少なくてもT_cは下がるが、ある範囲の酸素量でT_cが60Kで一定の値をとっている。このように、YBCOにはT_c~90K, 60Kの二つの安定な超伝導相が存在し、それぞれ「90K相」、「60K相」と呼ばれている。

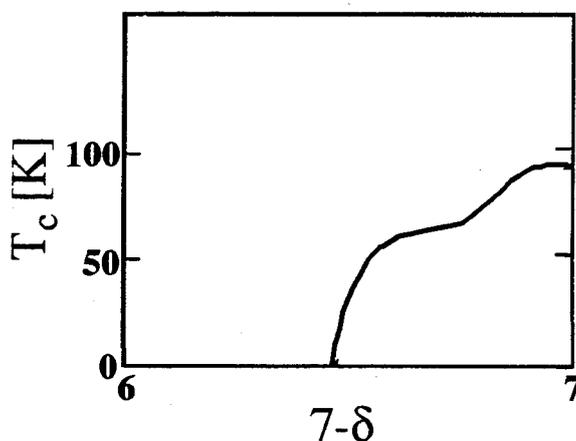


図2-6 YBCOの酸素量7-δとT_cの関係。

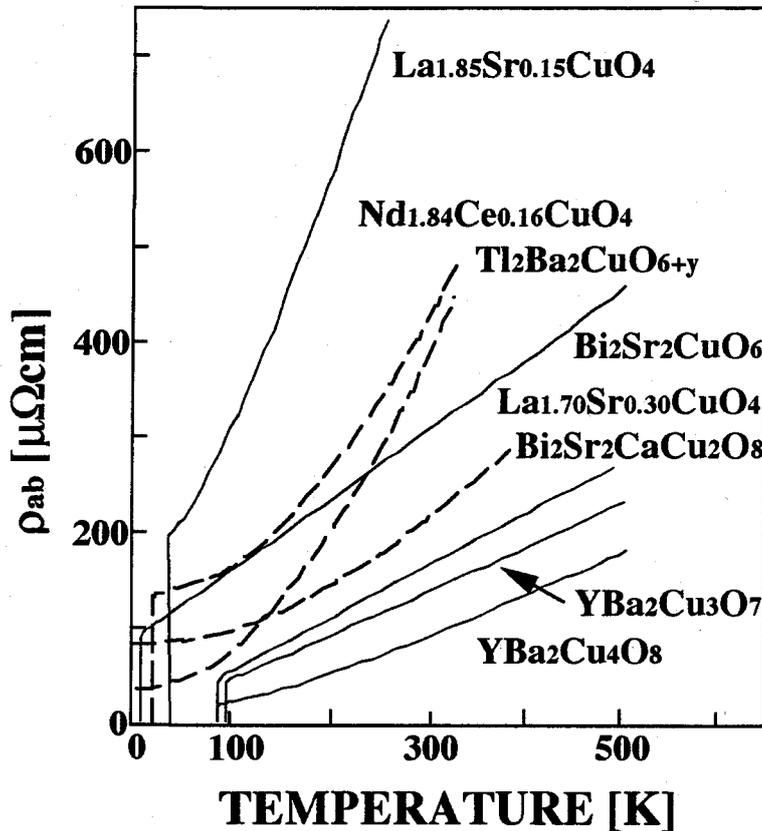


図 2-7 様々な物質のab面方向の直流抵抗率[22].

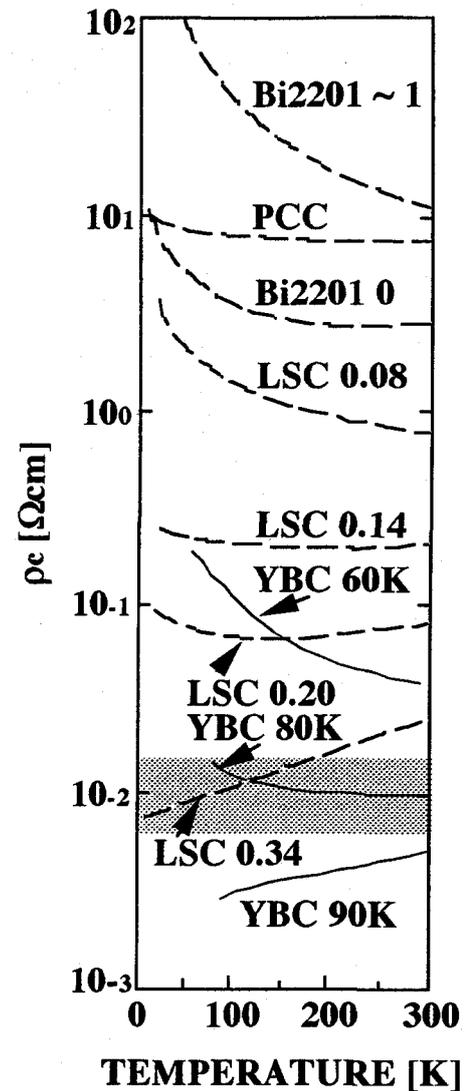


図 2-8 様々な物質のc軸方向の直流抵抗率[23].

十分に酸化されている場合、CuO鎖自体も伝導度が高い、すなわちCuO鎖上に自由キャリアが存在することが、遠赤外偏光反射率測定から報告されている[20,21]。さらに、このCuO鎖上の自由キャリアは T_c 以下でも超伝導キャリアにならず、抵抗を持った常伝導キャリアのままであることが報告されている[20,21]。このCuO鎖上の常伝導キャリアは第四章および第五章でふれるようにミリ波応答にも影響を及ぼす。

2-2-1で述べたように銅酸化物高温超伝導体の物性は、c軸方向とab面方向とで異なり、異方的であると期待されるが、YBCOの異方性は酸素量 δ に大きく依存する。電流をab面方向（すなわち、CuO₂面に平行）に流した場合の T_c 以上の直流抵抗率 ρ_{ab} は、図2-7に示すようにYBCOを含めほとんどの物質について温度に対しほぼ線形な、金属的な振る舞いを示す[22]。ところが、c軸方向の直流抵抗率 ρ_c は、図2-8に示すようにYBCO以外の物

質では、温度の下降とともに増大するような半導体的な振る舞いを示す[23]。一方、十分に酸化された90K相のYBCOでは ρ_c は温度に対しほぼ比例し、金属的な振る舞いを示す。90K相のYBCOでは T_c 直上での ρ_c と ρ_{ab} の比は $\rho_c/\rho_{ab} \sim 70$ 程度と、他の物質と比して異方性は最も小さくなっている。ところが、酸素量の少ない60K相のYBCOでは、 ρ_c は他の物質と同じように、半導体的な振る舞いを示している。そして異方性は60K相のYBCOでは T_c 直上で $\rho_c/\rho_{ab} \sim 1700$ と増大している。このように、YBCOの異方性は酸素量によって変化する。すなわち、YBCOでは層間の結合の強さが酸素量に依存する。これはCuO鎖の存在が関与しているためと考えられている[23]。

2-2-3 他の銅酸化物高温超伝導体

本節では、後の章で本研究で調べたYBCOと比較して議論する物質について簡単に説明する。

● $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (略称BSCCO)

結晶構造は図2-2(a)に示した。 T_c は80K程度である。ここでの δ は Bi_2O_2 面に取り込まれている過剰酸素の量を示す。この過剰酸素がキャリアの供給源であるとする考え方や、それとは異なってキャリアであるホールは自発的に CuO_2 面にドーピングされるという報告もある[24]。BSCCOの特徴は層間の結合が非常に弱いことで、 T_c 直上での ρ_c/ρ_{ab} は 10^4 以上になる。劈開性が良いため、大きく、きれいな表面を必要とする測定（光電子分光法、トンネル分光法など）に用いることができる。

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

結晶構造は図2-2(b)に示した。 T_c は $x=0.15$ のとき最大の37Kを示す。母物質は La_2CuO_4 である。+3価のLaイオンを+2価のSrイオンで置換することにより、 CuO_2 面にホールがドーピングされる。構造が単純で、十分な大きさを持った良質の結晶が得られるため、物性測定全般に良く用いられる。最適ドーピング領域では、 T_c 直上での ρ_c/ρ_{ab} は450程度である[23]。

● $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (略称NCCO)

結晶構造は図2-2(c)に示した. この物質の最大の特徴は, 多くの高温超伝導体がホールドーピング型であるのに対し, 電子ドーピング型であることである. 母物質は Nd_2CuO_4 である. +3価のNdイオンを+4価のCeイオンで置換することにより, CuO_2 面に電子がドーピングされる. T_c は $x=0.15$ のとき22K程度を示す.

● $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (略称Y124)

結晶構造を図2-9に示す. Y124の特徴は, YBCOにおける CuO 鎖が単位胞中に重なって2本存在することである. このため, CuO_2 面同士の結合が弱まり, YBCOよりも大きな異方性を示す. また, b 軸に平行な CuO 鎖が2本になるため, a 軸方向と b 軸方向の直流抵抗率(それぞれ ρ_a と ρ_b)は異方性を示す[25]. T_c 直上の ρ_b/ρ_a および ρ_c/ρ_b の値はそれぞれ150と400程度になる.

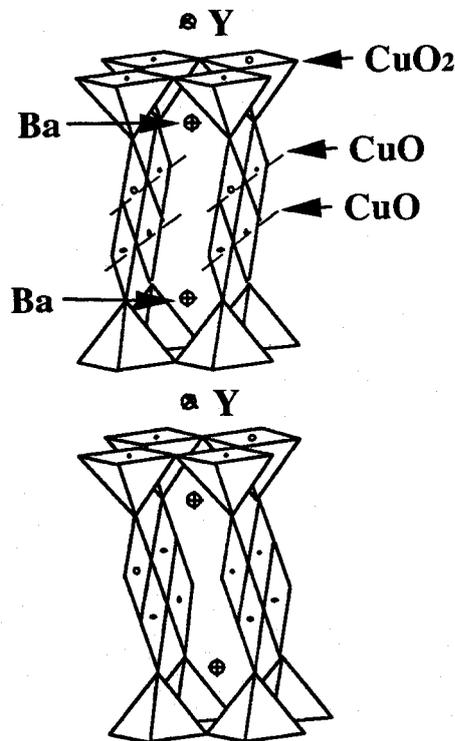


図2-9 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ の結晶構造.

2-3 電磁応答

2-3-1 電磁応答の定義

「電磁応答」について説明する。物質に角周波数 ω の偏光した電磁波が入射した場合、物質中には次式に示される電流 \mathbf{j} が流れる。

$$\mathbf{j}(\omega, T) = \sigma(\omega, T) \mathbf{E}(\omega) \quad (2-1)$$

ここで \mathbf{E} は電磁波の電場ベクトルである。 \mathbf{E} の2乗以上に比例する項は無視できる程度の大きさであることを仮定している。(2-1)は物質中には \mathbf{E} に比例した電流が流れることを示しているが、その比例係数 σ は物質に固有な量になっている。 σ は一般に、電磁波の角周波数 ω と物質の温度 T の関数になっている。また、 σ は電磁波の偏光方向にも依存する。この $\sigma(\omega, T)$ は複素数であるため($\sigma = \sigma_1 - i\sigma_2$)、「複素電気伝導度」と呼ばれる。電流 \mathbf{j} が流れるとき、発生するジュール熱は $\sigma_1 E^2$ である。ジュール熱のエネルギーは電磁波から供給される。すなわち、実部 σ_1 は電磁波の吸収に比例した量になっている。虚部 σ_2 はリアクタンス成分の存在を示しており、 σ_2 がゼロでないときは、物質中の電場（電気回路の言葉で言うと交流電圧に相当）と実際に流れる交流電流には位相差が生じる。この場合、電場は表面から内部に向かうほど減衰し、物質の内部には一部の電磁波しか侵入できず、残りは反射される。このように σ_2 は電磁波の反射またはスクリーニングの度合いを示す量になっている。

複素電気伝導度と複素誘電率 $\epsilon = \epsilon_1 - i\epsilon_2$ は以下の一般的な関係で結ばれている。

$$\sigma_1 = \frac{\omega \epsilon_2}{4\pi}, \quad \sigma_2 = \frac{\omega (\epsilon_\infty - \epsilon_1)}{4\pi} \quad (2-2)$$

ϵ_∞ は高周波数領域での誘電関数である。さらに、複素誘電率は複素屈折率 $N = n - ik$ を用いて次のように表される。

$$\varepsilon_1 = n^2 - \kappa^2, \quad \varepsilon_2 = 2n\kappa \quad (2-3)$$

電磁応答とは、物質の電磁波に対する反射率や透過率を決定するような物質に固有な量、すなわち、複素電気伝導度、複素屈折率、複素誘電率、あるいはそれから求められた量を指す。超伝導物性の分野では、「超伝導体の電磁応答」という場合、超伝導状態における、超伝導ギャップよりも小さいエネルギーの電磁波に対する応答を指すことが多い。この場合、電磁応答の温度変化が問題にされる。超伝導ギャップ付近、およびそれ以上のエネルギーの電磁波に対する応答は「光学応答」と呼ばれ、この場合、主に周波数依存性が問題にされる。

2-3-2 電磁応答の測定法

図2-10に超伝導体の電磁応答および光学応答の主な測定法を示した。図中の 2Δ は超伝導ギャップの大きさを示している。これまで電磁応答の測定は、主にマイクロ波領域で空洞共振器法を用いて行われてきた。これは空洞共振器の一部を超伝導体で置き換えることにより生じた、共振周波数の変化および共振線の幅の変化を測定し、それらから表面インピーダンス、磁場侵入長あるいは複素電気伝導度を求める方法である。変化量から複素電気伝導度などを求めるため、その絶対値を知るには、常伝導状態での表面インピーダンスの実部と虚部を等しいと置くなどの、なんらかの仮定が必要である。また、共振器という構造上、周波数は一点のみとなる。しかし、100K程度までなら、電磁応答の温度変化を精密に測定できる。

遠赤外領域では、フーリエ分光法を用いてこれまで盛んに光学応答測定が行われている。この手法は遠赤外領域の透過率または反射率から、複素電気伝導度の周波数変化を一度に求めることができるという特徴を持つが、クラマース・クロニツヒ変換を用いるため、透過率または反射率データの外挿が必要である。すなわち、複素電気伝導度の測定結果には何らかの仮定が含まれている。また、スペクトロスコピックな手法であるため、温度変化を連続的に、かつ精密に測定するのは困難である。

以上のマイクロ波領域および遠赤外領域ではこれまで多く研究がなされてきた。ところ

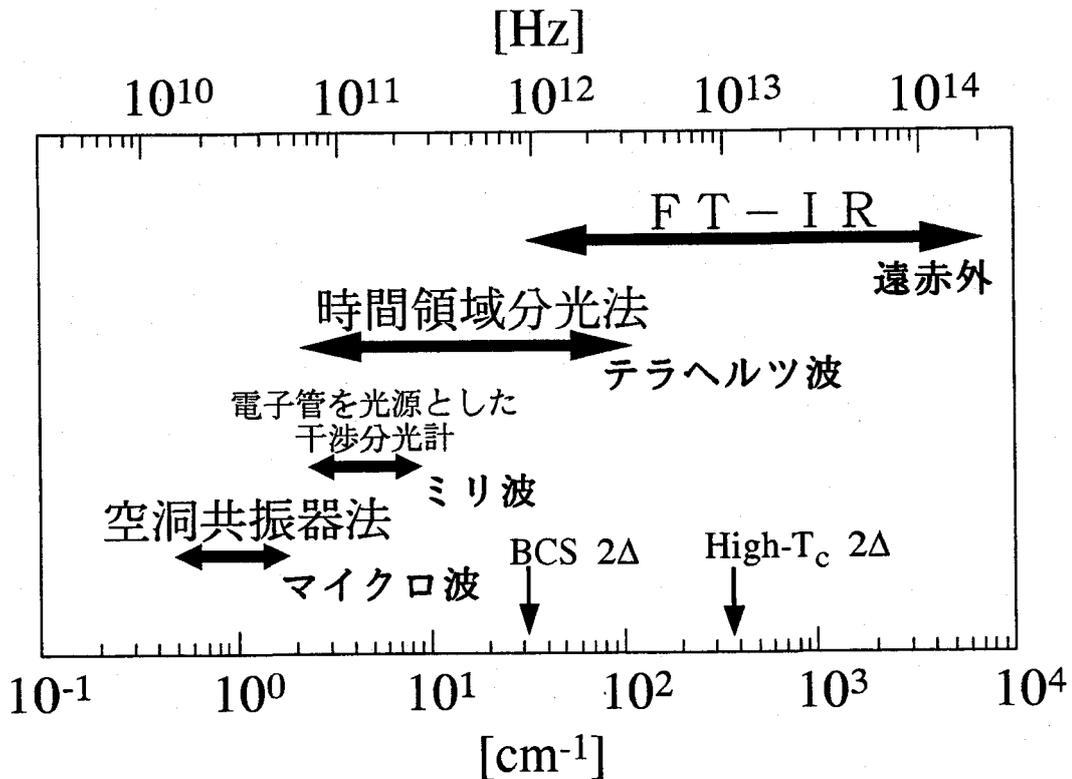


図 2-10 超伝導体の電磁応答および光学応答の主な測定法.

が、これらの中間の周波数領域である、ミリ波領域ではほとんど研究はなされていない。この周波数領域に対しては有効な分光法が開発されていなかったためである。そこで本研究では、我々の研究室で試作された、後進波管を光源としたマッハ・ツェンダー型干渉分光計を用いて高温超伝導体薄膜のミリ波領域における電磁応答を測定した。この干渉分光計によって、第三章で詳しく述べるように、薄膜の複素光学定数の実部と虚部を、なんら仮定を必要とせず独立に求めることができる。このタイプの干渉分光計は世界でも数台稼働しているのみである。

2-3-3 磁場侵入長

本節では磁場侵入長について説明する。超伝導状態における電磁応答測定では、マイクロ波領域の空洞共振器法を用いた磁場侵入長の温度依存性が最も良く調べられている。このため、超伝導の理論でも磁場侵入長の温度依存性が計算されることが多い。本研究でも磁場侵入長の温度依存性を測定している。

図2-11に、超伝導状態にある高温超伝導体試料に、ab面（CuO₂面）に平行に静磁場B_aを印加した場合に流れる遮蔽電流の様子を模式的に示した。B_aは下部臨界磁場以下で、試料はマイスナー状態にあるとする。遮蔽電流は超伝導キャリアの流れであり、試料の表面付近を矢印の向きに流れる。遮蔽電流はab面方向とc軸方向に流れるが、通常は高温超伝導体の異方性を反映してab面方向の遮蔽電流密度はc軸方向に比べ大きくなっている。印加磁場は、遮蔽電流が流れている領域（図2-11でハッチした部分）には侵入できるが、試料表面から指数関数的に減少する。印加磁場が試料表面から指数関数的に減衰し、1/eになる深さを磁場侵入長λと呼ぶ。遮蔽電流密度の異方性を反映して、高温超伝導体の磁場侵入長は異方性を持ち、図2-11で示したようにλ_{ab}とλ_cの二種類が存在する。λの添字は超伝導遮蔽電流の流れる方向を示している。前者を「面内磁場侵入長」、後者を「面間磁場侵入長」と呼ぶ。これらの「面内」および「面間」も、やはり超伝導遮蔽電流の流れる方向を示している。

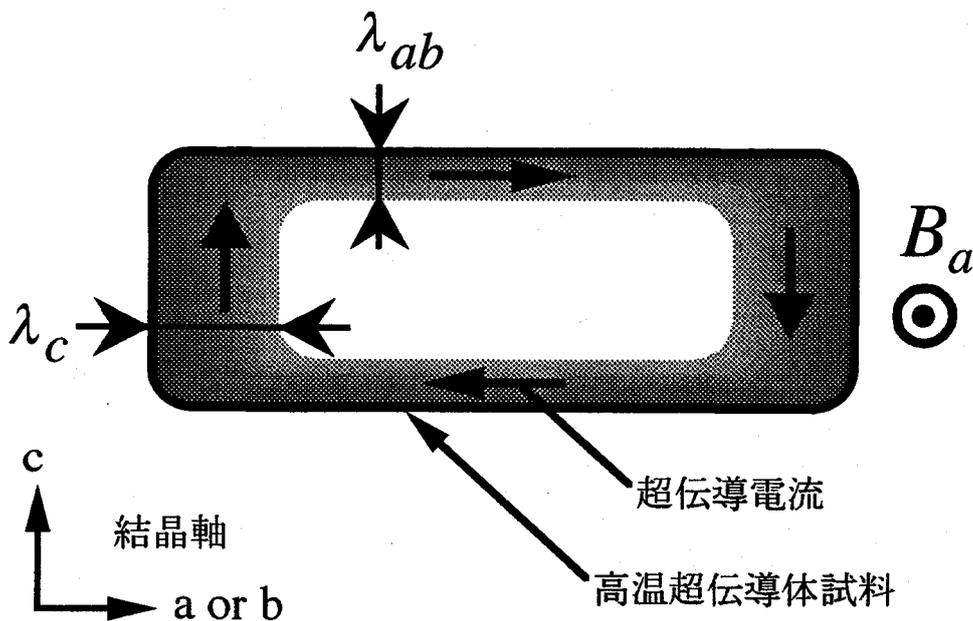


図2-11 高温超伝導体の磁場侵入長。
λ_{ab}は面内磁場侵入長，λ_cは面間磁場侵入長。

静磁場が超伝導遮蔽電流によって遮蔽される様子はロンドン理論によって良く記述されることがわかっている。この理論は局所的な電気力学が成立していると仮定しているが、これは高温超伝導体では良い近似となる。ロンドン理論によれば、等方的な結晶では磁場侵入長 λ は超伝導キャリア密度 n_s を用いて次式のように記述される。

$$\lambda = \sqrt{\frac{m^* c^2}{4\pi e^2 n_s}} \quad (2-4)$$

e は電子1個の電荷、 m^* はキャリアの有効質量である。高温超伝導体を異方的3次元結晶と考える場合には、 λ_{ab} と λ_c はそれぞれ、(2-4)の m^* を ab 面に平行な方向のキャリアの有効質量 m_{ab}^* と c 軸方向の有効質量 m_c^* に置き換えることで与えられる。これに対し、高温超伝導体が本質的に CuO_2 の2次元面で生じるものとし、 c 軸方向には別の伝導機構を仮定するようなモデルがある。このようなモデルでは、直接的には c 軸方向の臨界電流が λ_c を決定する。しかし、臨界電流の寄与を n_s/m^* に繰り込むことで、(2-4)を使用するが多い。この場合、 n_s および m^* それ自体には明確な物理的意味はなくなる。

2-4 超伝導の理論

2-4-1 BCS理論およびMattis-Bardeenの理論

従来型金属超伝導体の性質は、1957年にBardeen, CooperとSchriefferによって提案された超伝導理論、いわゆるBCS理論で良く説明されることが知られている[5]。高温超伝導体の物性を議論する際にも、まず実験結果がBCS理論からの予想と合っているかどうかが出発点となることが多い。

BCS理論によれば、超伝導転移温度以下で、超伝導を担う電子（すなわち抵抗ゼロで動く電子）は2個ずつの対を形成する。2個の電子は、運動量の大きさが同じだが向きが互いに逆、そしてスピンの向きも互いに逆になっている。記号で書くと、 $\mathbf{k}\uparrow$ と $-\mathbf{k}\downarrow$ の電子である。（ \mathbf{k} は運動量または波数ベクトル、 \uparrow と \downarrow はそれぞれ1/2と-1/2の電子のスピンを示

す。この2個1組の電子の対は提案者の名前をとってクーパー対と呼ばれる。また本研究でも用いているように電子対という呼び方もある。対を形成している電子の間にはクーロン斥力に打ち勝つ引力が働く。このため、2個の電子は互いにある程度近づいて動き回っている。2個の電子の平均距離はコヒーレンス長と呼ばれ、従来型金属超伝導体では絶対零度付近で 10^4cm 程度になっている。コヒーレンス長は、電子対の波動関数の空間的広がりを表す、と言い換えることもできる。電子対を形成するための、クーロン斥力に打ち勝つ引力は、BCS理論では電子-格子相互作用、すなわち電子とフォノンの相互作用に求められている。引力の起源については、電子対の対称性と関連して2-4-2で詳しく述べる。

2個の電子の間に引力が働く時、それらは束縛状態を作るので、電子対を破壊し常伝導電子に戻す（常伝導電子を励起する）には、ある程度のエネルギーが必要になる。このため、超伝導状態における電子構造を模式的に示すと図2-12のようになる。常伝導状態では、フェルミ・エネルギーまで電子が占有している。フェルミ面近傍にあった電子は対を形成し、電子1個あたり Δ だけエネルギーが低下する。（ Δ は超伝導オーダーパラメータと呼ばれ、温度にのみ依存する。）すなわち、フェルミ・エネルギー E_F を中心に 2Δ のギャップが開く。 2Δ は超伝導ギャップと呼ばれる。ギャップ端の状態密度は発散している。電子対を形成し、エネルギーの低下した電子はギャップの下端に凝縮している。この電子対を破壊し、ギャップの上に励起するには 2Δ だけのエネルギーが必要となる。励起された常伝導キャリアは準粒子と呼ばれる。

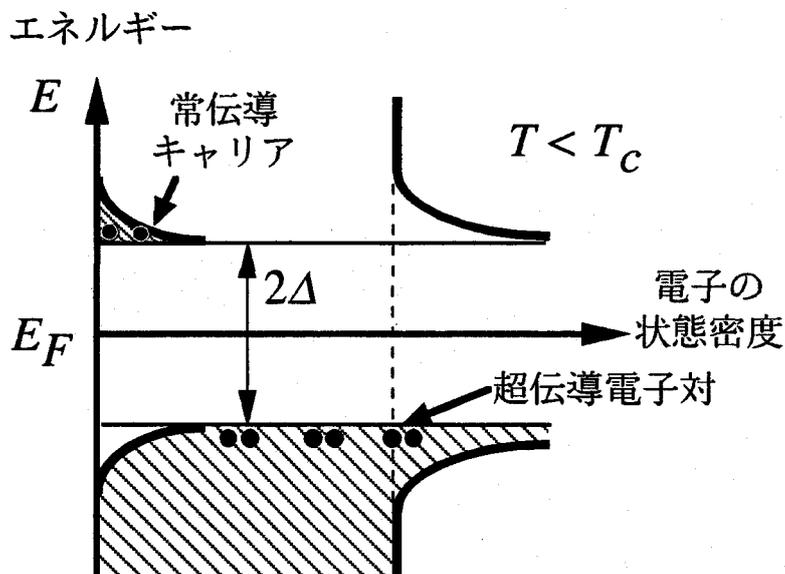


図2-12 超伝導状態の電子構造.

絶対零度での 2Δ の大きさはBCS理論では $3.5k_B T_c$ と予想されているが、これは従来型の金属超伝導体に対してはだいたい合っている。なお、BCS理論から予想される Δ の温度依存性を図2-13に示す。

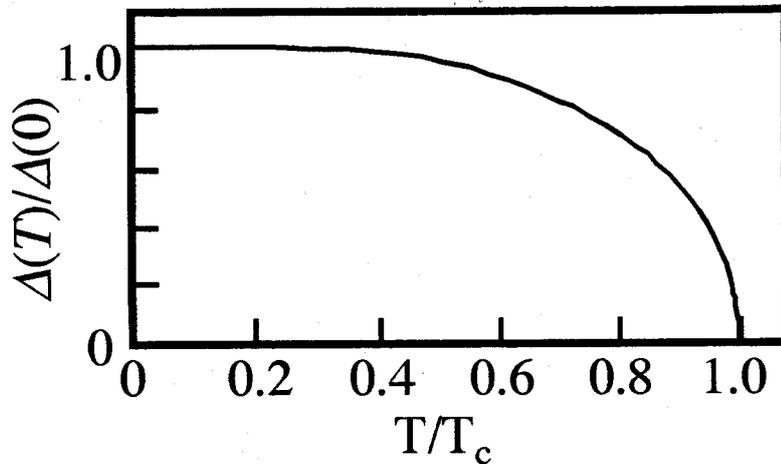


図2-13 BCS理論で予想される超伝導オーダーパラメータの温度依存性。

このようなBCS理論をもとにした電磁応答の理論がMattisとBardeenによって提案された[26]。この理論は、従来型金属超伝導体でなりたっているような、コヒーレンス長が電子の平均自由行程より十分長い場合を仮定している。Mattis-Bardeen理論から予想される複素電気伝導度の実部の周波数変化を図2-14に示す。温度が絶対零度および $T_c/2$ の場合をそれぞれ実線と破線で示している。電磁波のエネルギーが超伝導ギャップ以上の領域では、フォトンが電子対を破壊して、ギャップ以上のエネルギーを持った準粒子または常伝導キャリアを励起するために吸収される。このため、 2Δ 以上で σ_1 は増大している。電磁波のエネルギーが超伝導ギャップ以下の領域では、電子対は電磁波によって破壊されることはない。図2-14の破線に示すように、有限の温度では 2Δ 以下でも熱的に励起された準粒子による自由キャリア的な吸収 ($\omega=0$ にピークを持ち、半値幅が準粒子のダンピング $1/\tau$ 程度の σ_1) が現れる。このような周波数依存性は、従来型金属超伝導体については、実験的にも観測されている[27]。なお、直流での伝導度 $\sigma_1(\omega=0)$ は非常に大きくなっているが、これは散乱を受けない超伝導電子による寄与が重畳しているためである。

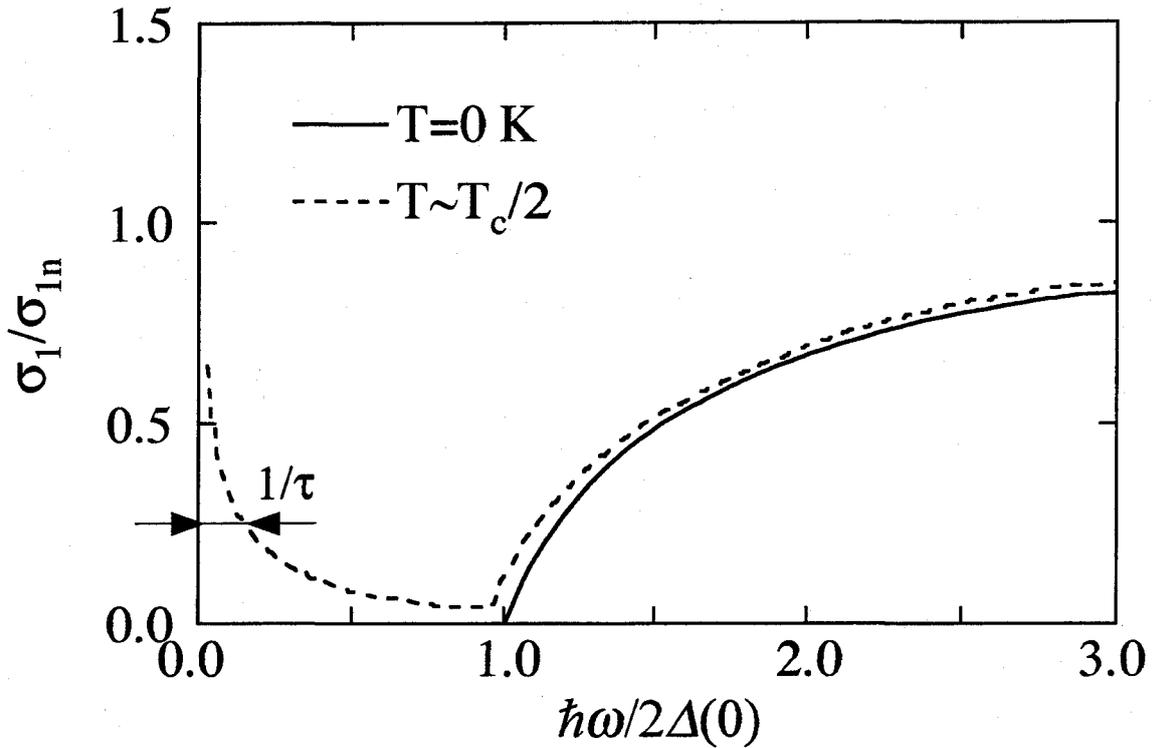


図 2 - 1 4 Mattis-Bardeen理論から予想される超伝導体の複素電気伝導度の実部の周波数変化.

次に、Mattis-Bardeen理論から予想される複素電気伝導度の温度変化について述べる。電磁波のエネルギー $\hbar\omega$ が Δ よりも小さい場合、複素電気伝導度の実部 σ_1 と虚部 σ_2 はそれぞれ(2-5)と(2-6)で与えられる。

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_{1n}} = \frac{2}{\hbar\omega} \int_{\Delta}^{\infty} [f(\varepsilon) - f(\varepsilon + \hbar\omega)] g(\varepsilon) d\varepsilon \quad (2-5)$$

$$g(\varepsilon) \text{ は, } g(\varepsilon) = \frac{\varepsilon^2 + \Delta^2 + \hbar\omega\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon^2 - \Delta^2} \sqrt{(\varepsilon + \hbar\omega)^2 - \Delta^2}}$$

$$\frac{\sigma_2}{\sigma_{1n}} = \frac{1}{\hbar\omega} \int_{-\Delta}^{\Delta} \frac{[1 - 2f(\varepsilon + \hbar\omega)][\varepsilon^2 + \Delta^2 + \hbar\omega\varepsilon]}{\sqrt{\Delta^2 - \varepsilon^2} \sqrt{(\varepsilon + \hbar\omega)^2 - \Delta^2}} d\varepsilon \quad (2-6)$$

σ_1 と σ_2 は常伝導状態における複素電気伝導度の実部 σ_{1n} で規格化されている。 ε はフェルミ・エネルギーから測ったエネルギーである。 $f(\varepsilon)$ は次式に示すフェルミ分布関数である。

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{1 + \exp(\varepsilon/k_B T)} \quad (2-7)$$

k_B はボルツマン定数である。低周波数の極限では ($\hbar\omega \ll 2\Delta$) , (2-6)は(2-8)のように近似できる。

$$\frac{\sigma_2}{\sigma_{1n}} = \frac{\pi\Delta}{\hbar\omega} \tanh \frac{\Delta}{2k_B T} \quad (2-8)$$

(2-5)の積分において $g(\varepsilon)$ は $\varepsilon=\Delta$ で発散し、 σ_1 も発散してしまう。そこで現実の結晶で生じているように、電子準位のぼやけ Γ を取り入れてみる。実際の計算においては、(2-5)の $g(\varepsilon)$ 中の ε を $\varepsilon+i\Gamma$ で置き換えて σ_1/σ_{1n} の数値計算を行う。結果は複素数になるが、 σ_1/σ_{1n} としては実部のみをとる。 Γ はぼやけなので非常に小さな値である。 $\Gamma=0.01\Delta(T=0K)$ としてミリ波領域における σ_1/σ_{1n} の温度変化を計算した結果を図2-15に示す。また、図2-15には(2-7)を用いて虚部 σ_2/σ_{1n} の温度変化を計算した結果も示している。(2-8)では準位のぼやけ Γ を考慮しなくても発散しない。(2-5)および(2-8)において、超伝導オーダーパラメータの温度依存性は図2-13に示したBCS理論から予想される $\Delta(T)$ を用いた。実部 σ_1 は T_c 直下にピークを形成している。このピークは超伝導ギャップが開いたことにより、ギャップ端で状態密度が発散すること、および電子対が形成されたことによる電子の散乱確率への影響(コヒーレンス効果)に起因する。ともにBCS理論で予想される効果であり、 $\sigma_1(T)$ において T_c 直下にピークが形成されることはBCS理論に従う超伝導体の特色となっている。実際に、空洞共振器法を用いて測定された金属超伝導体Pbの σ_1 には T_c 直下にピークが観測されている[28]。 T_c 直下でピークを形成した後、温度の下降とともに σ_1 は指数関数的に減少している。これは温度の低下とともに熱的に励起された、吸収に寄与する準粒子が指数関数的に減少することを反映している。

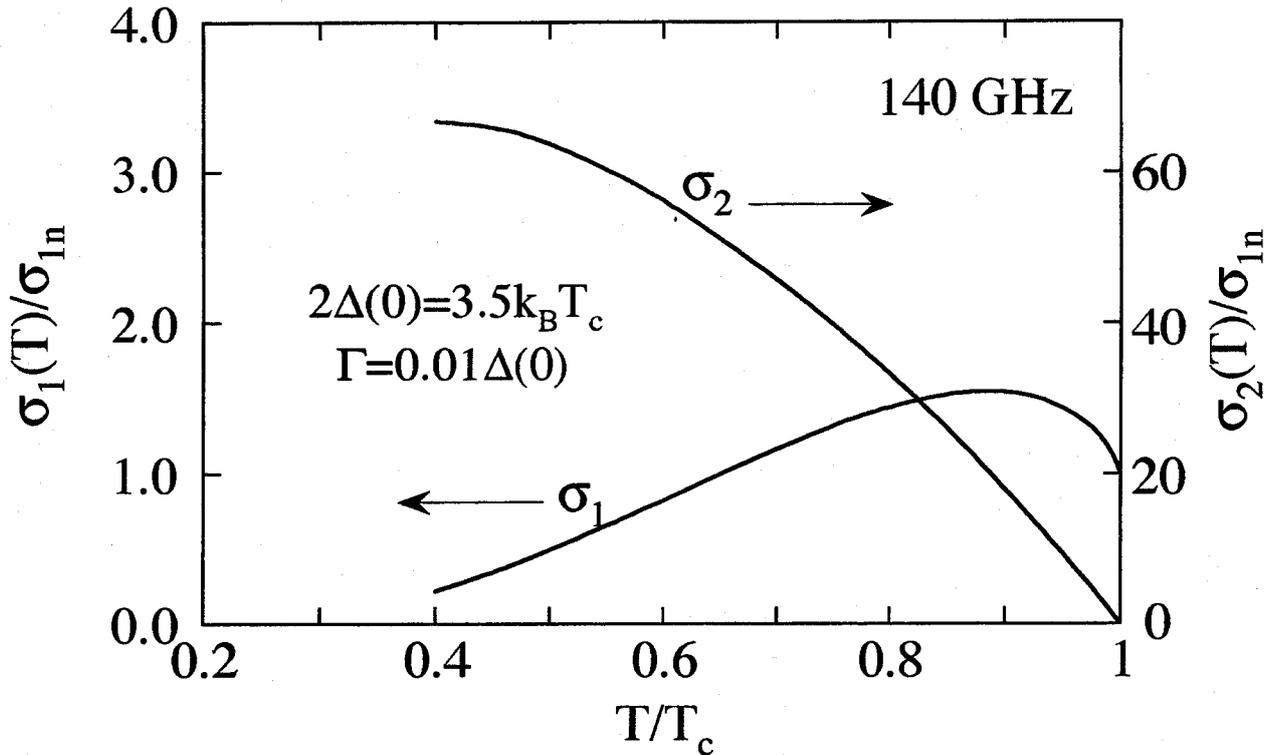


図 2 - 1 5 Mattis-Bardeen理論から予想される超伝導体の複素電気伝導度の温度変化.

2 - 4 - 2 電子対の対称性

電子対を形成する 2 個の電子は $\mathbf{k}\uparrow$ と $\mathbf{k}\downarrow$ の状態にある。これは高温超伝導体でも成り立っていることが、ジョセフソン接合のシャピロステップ[6]やNMRのナイトシフトの温度依存性[7]などの実験から立証されている。電子対において、2 個の電子は一種の束縛状態を作るが、高温超伝導体では、それがどのような対称性を持つかが問題になっている。電子対の 2 個の電子はスピンの互いに反平行であることを考慮すると、対称性は以下に示すようになる。

電子1と2からなる電子対の波動関数 $\Psi(\mathbf{r}_1, s_1; \mathbf{r}_2, s_2)$ を考える。 \mathbf{r} , s はそれぞれ空間座標とスピン座標を表している。また添字 1, 2 はそれぞれ電子 1, 2 の座標であることを示している。スピン-軌道相互作用を無視すると、 $\Psi(\mathbf{r}_1, s_1; \mathbf{r}_2, s_2)$ は空間部分とスピン部分の積として書くことができる。

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; s_1, s_2) = \psi(\mathbf{r})\chi(s_1, s_2) \quad (2-9)$$

なお、2個の電子が超伝導電子対である場合には、軌道部分 ψ は相対座標 $\mathbf{r}=\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2$ のみの関数となることを用いている。電子対ではスピンは反平行で全スピン S は $S=0$ となっている。波動関数 Ψ のスピン部分 χ は次のようになる。

$$\chi = [\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2]/\sqrt{2} \quad (2-10)$$

α と β はそれぞれ上向きスピンと下向きスピンの状態を表す。電子1と2を交換したとき(添字1, 2を交換する), χ は電子の交換に対して符号を変え、反対称である。ところで、今考えている系はフェルミ粒子系であるので、その全波動関数 Ψ は粒子(電子)の交換に対して反対称でなくてはならない。したがって先に述べた波動関数のスピン部分が反対称であることから、波動関数の空間部分は以下のように電子1と2の交換に対して対称でなければならない。

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi(-\mathbf{r}) \quad (2-11)$$

もし、 ψ が(相対座標に関する)軌道角運動量 $l=i\mathbf{r}\times\nabla$ の固有関数になっているとすると、 l の固有値 $L=0,1,2,\dots$ で分類できる。波動関数の空間部分が対称であるのは L が $L=0, 2, \dots$ (s状態,d状態, \dots)の場合である。これらの状態は $S=0$ でスピン部分は縮退していないためスピン1重項状態と呼ばれる。以上の議論は簡単のため2個の電子のみ(1対の電子対のみ)を考えたが、一般的な多電子系では電子2個ずつが同様な電子対を形成すると考える。多電子系の理論であるBCS理論で扱われた電子対はスピン1重項状態でかつs状態の軌道角運動量を持つ。これはしばしば簡単化してs状態またはs波の対称性を持つ、などと言う。他の状態も同様な呼び方がされる。 $L=2$ の状態は縮退しており、d波の場合はさらに5つの状態に分類できる。

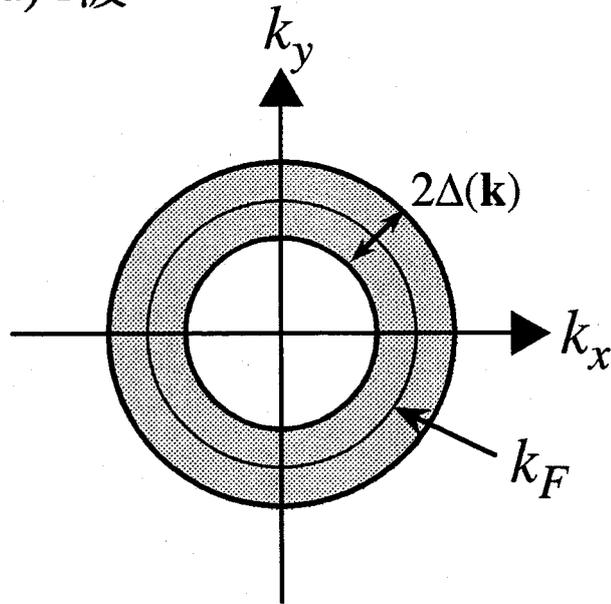
電子対の波動関数は、超伝導オーダーパラメータ(あるいはギャップ)の分布と考えることもできる。このため電子対の波動関数を \mathbf{k} 空間へフーリエ変換したものは、超伝導オーダーパラメータの \mathbf{k} 空間における分布 $\Delta(\mathbf{k})$ を示している。ここで、実空間で電子対の波動関数がs(d)波の対称性を持っている場合には、 \mathbf{k} 空間で $\Delta(\mathbf{k})$ は同様にs(d)波の対称性

を持つことがわかっている。またこの逆も成り立っている。電子対がs波またはd波の対称性を持つ場合に、 k 空間での $\Delta(k)$ を模式的に示すと、それぞれ図2-16(a)および(b)のようになる。図2-16では簡単のために、2次元系の場合を示している。図2-16(a)に示すようにs波の対称性を持つ場合は、超伝導ギャップはフェルミ波数 k_F を中心に等方的に開いている。図2-16(b)では $d_{x^2-y^2}$ 波の対称性を持つ場合を示しているが、超伝導ギャップは異方的であり、方向によっては $\Delta(k)=0$ になっている部分がある。すなわち、超伝導ギャップが消失している部分が存在する。超伝導ギャップが消失している部分は「ノード (node)」と呼ばれるが、このノードの存在は、d波の対称性をもつ電子対 (超伝導体) の特徴となっている。

BCS理論の電子対はs波の対称性を持つ。BCS理論では、電子対を形成するためのクーロン斥力に打ち勝つ引力は、電子-格子相互作用、すなわち電子とフォノンの相互作用に求められている。この相互作用の場合、フェルミ・エネルギーを中心としたあるエネルギー範囲 (フォノンのデバイ周波数程度のエネルギー) にある電子の間には、どのような波数ベクトルをもつ対に対しても同じ大きさの引力が働くという近似が可能になる。このため、超伝導ギャップは k 空間で等方的、すなわちs波の対称性を持つ。したがって電子対の波動関数もs波の対称性を持つことになる。

このようなフォノンを媒介とした引力に対して、電子間の相互作用が強い系ではスピン波を媒介とする引力による電子対の形成が考えられている。例えば、「重い電子系」と呼ばれる超伝導体 (UPt_3 , UBe_{13} , $CeCu_2Si_2$ など) である。これらの系の超伝導転移温度は1Kと低いが、超伝導を示す伝導電子の有効質量が自由電子の場合の1000倍にもなることが知られており、かつ隣り合うスピンの向きを互いに逆にしようとする相互作用 (反強磁性的スピンゆらぎ) が非常に強いことが多くの実験からわかっている。電子間に働くクーロン斥力により、電子は動きにくくなっているため、非常に重い有効質量を示す。電子間のクーロン反発が強い系であるにもかかわらず、反強磁性的なスピン波 (ゆらぎ) を媒介とする引力により、電子対が形成されると考えられている。この場合、クーロン斥力を小さくするため、電子同士がやや離れた状態で対が形成される。すると電子対の波動関数は等方的であるよりは、むしろ異方的な対称性を持つ方が安定な場合がある。スピンゆらぎが反強磁性的な場合、d波の対称性を持つことが理論的に予想されている[29]。実験的には、d波の対称性を持つ場合に予想される、超伝導ギャップ中のノードの存在が示されている[30]。

(a) s波



(b) d波

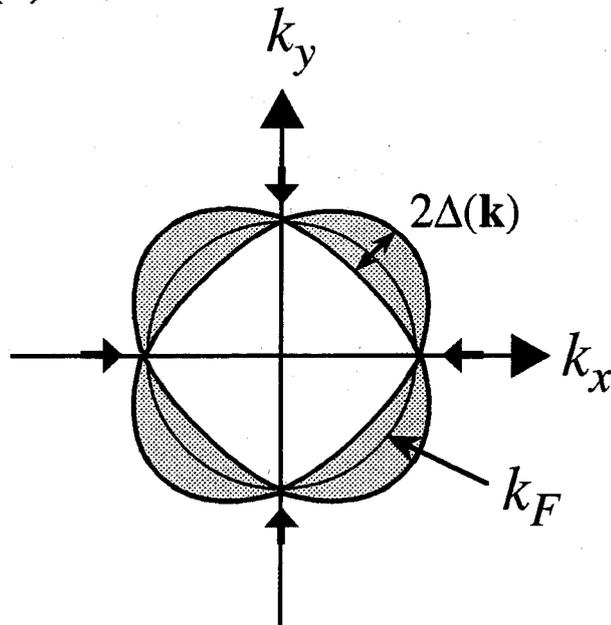


図 2 - 1 6 超伝導オーダーパラメータ Δ の波数ベクトル依存性を模式的に示した図. (a)電子対がs波の対称性を持つ場合, (b)電子対がd波の対称性を持つ場合である. d波の状態は5種類あるが, (b)では $d_{x^2-y^2}$ の場合を示している. 矢印はノードを示している. k_F はフェルミ波数.

このように、超伝導体の電子対の対称性は、引力相互作用の原因と極めて密接な関係を持っている。したがって、超伝導状態で電子対の性質を調べることにより、超伝導発現機構についての重要な情報を得ることが可能である。

最後に、電子対の対称性の違いが超伝導体の電磁応答にどのように反映されるかについて簡単に述べる。電子対がs波の対称性を持つ場合、超伝導ギャップはk空間で等方的である。このため準粒子の励起は熱活性型となり、様々な物理量が超伝導転移温度 T_c より十分低温で $\exp(-\Delta/k_B T)$ に比例した変化、すなわち指数関数的な変化を示す。磁場侵入長も温度に対して指数関数的に変化すると予想される。一方、ノードを持つd波超伝導体の場合には、s波の場合とは対照的にどんな小さなエネルギーの準粒子でも励起することが可能になるので、物理量は温度に対して T^n のようにべき乗で変化する[30]。nの値はノードの向き（k空間でノードが点状に分布するかあるいは線状に分布するかなど）に対応して決まる[30]。高温超伝導体でd波の対称性を持つと仮定した場合、群論による分類によれば、ノードは全て線状であることが示されている[31,32]。d波の対称性を持ち、かつ線状ノードが存在する場合、磁場侵入長は T_c より十分低温で温度T（すなわち $n=1$ ）に比例して変化することが予想される[30]。このように T_c より十分低温で磁場侵入長の温度依存性は電子対の対称性に依存するため、逆にこれを対称性の判定に用いることができる。

以上の判定法は従来より提案されていたもので、高温超伝導体の特徴的な層状構造およびキャリアの異方的な伝導機構は考慮されていない。最近、これらを考慮した理論が提案され、面間磁場侵入長の温度依存性がより有力な判定法であると主張されている[33]。また、磁場侵入長の温度依存性とは独立な、磁場侵入長の弱磁場依存性を用いた判定法も提案されている[34]。第五章では、これらの新しい判定法にもとづいて、電磁応答測定からYBCOの電子対の対称性の判定を試みている。

2-4-3 二流体モデル

マイクロ波領域の電磁応答は二流体モデルで良く説明されることが知られている[35]。本研究でも二流体モデルを用いて実験結果を解析する。本節では二流体モデルについて詳しく説明する。

二流体モデルでは超伝導状態においてキャリアーは2種類あると考える。すなわち、常伝導キャリアーと超伝導キャリアーである。常伝導キャリアーは散乱を受け、エネルギー損失に関与する。BCS理論の準粒子や残留常伝導相のキャリアーは、この常伝導キャリアーとして扱う。超伝導キャリアーは散乱されず、直流の超伝導電流に関与する。超伝導キャリアーはBCS理論の超伝導電子対に対応する。電磁波が超伝導体に入射した場合、超伝導キャリアーと常伝導キャリアーは等しい電場 E を受ける。超伝導キャリアーと常伝導キャリアーの運動方程式はそれぞれ(2-12)と(2-13)のように書ける。

$$m^* \frac{d\mathbf{v}_s(\mathbf{r}_s, t)}{dt} = e\mathbf{E}(\mathbf{r}_s, t) \quad (2-12)$$

$$m^* \frac{d^2\mathbf{v}_n(\mathbf{r}_n, t)}{dt^2} + \frac{m^*}{\tau} \mathbf{v}_n(\mathbf{r}_n, t) = e\mathbf{E}(\mathbf{r}_n, t) \quad (2-13)$$

$\mathbf{v}_s = d\mathbf{r}_s/dt$ と $\mathbf{v}_n = d\mathbf{r}_n/dt$ はそれぞれ超伝導キャリアーおよび常伝導キャリアーの速度である。以上の表式では、超伝導キャリアーに対して局所的電気力学を仮定（すなわちキャリアーの運動がその場所の局所的な電場だけで決まることを仮定）しているが、平均自由行程に比べ電子対のコヒーレンス長が十分短い高温超伝導体に対しては良い近似となる。また、常伝導キャリアーはその速度 \mathbf{v}_n に比例した減衰項を持つと仮定し、散乱の効果を取り入れている。 e は電気素量の大きさをもち、キャリアーがホールなら正、電子なら負となる。 m^* はキャリアーの有効質量、 \mathbf{r}_s と \mathbf{r}_n はそれぞれ超伝導キャリアーと常伝導キャリアーの位置、 τ は常伝導キャリアーの散乱時間である。

電場ベクトル \mathbf{E} を $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp(-i\omega t)$ と置いて(2-12)と(2-13)からそれぞれ \mathbf{r}_s と \mathbf{r}_n を求め、分極を計算する。それらを足し合わせ複素誘電率 $\epsilon = \epsilon_1 - i\epsilon_2$ を求めると

$$\epsilon_1 = \epsilon_\infty - \left[\frac{\omega_{ps}^2}{\omega^2} + \frac{\omega_{pn}^2 \tau^2}{\omega^2 \tau^2 + 1} \right] \quad (2-14)$$

$$\epsilon_2 = \frac{\omega_{pn}^2 \tau}{\omega(\omega^2 \tau^2 + 1)} \quad (2-15)$$

$$\text{ただし, } \omega_{ps} = \sqrt{\frac{4\pi e^2 n_s}{m^*}}, \quad \omega_{pn} = \sqrt{\frac{4\pi e^2 n_n}{m^*}}$$

となる。 ω_p および ω_m はそれぞれ超伝導キャリアと常伝導キャリアによるプラズマ角周波数である。 n_s , n_n はそれぞれ超伝導キャリア密度および常伝導キャリア密度である。二流体モデルでは全キャリア密度 $n = n_s + n_n$ は保存される。(2-14), (2-15) および (2-2) から、二流体モデルでは超伝導状態における複素電気伝導度 $\sigma = \sigma_1 - i\sigma_2$ は以下のように記述される。

$$\sigma_1 = \frac{e^2 n_n \tau}{m^* (\omega^2 \tau^2 + 1)} \quad (2-16)$$

$$\sigma_2 = \frac{e^2 n_s}{m^* \omega} + \frac{e^2 \omega n_n \tau^2}{m^* (\omega^2 \tau^2 + 1)} \quad (2-17)$$

(2-16) と (2-17) から常伝導キャリアの散乱確率 $1/\tau$ を求めると次式のようになる。

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\omega_p^2 - 4\pi\omega\sigma_2}{4\pi\sigma_1} \quad (2-18)$$

ω_p は常伝導状態におけるプラズマ角周波数であり (2-19) で定義されるが、実際には ω_p は後に示す (2-23) で算出する。

$$\omega_p \equiv \sqrt{\frac{4\pi e^2 n}{m^*}} \quad (2-19)$$

(2-16), (2-17) および (2-18) を用いると、全キャリア密度 n で規格化された超伝導キャリア密度 n_s は以下のようになる。

$$\frac{n_s}{n} = 1 - \frac{4\pi\sigma_1 (\omega^2 \tau^2 + 1)}{\omega_p^2 \tau} \quad (2-20)$$

常伝導状態においては、キャリアは全て常伝導キャリアになる。したがって、(2-16) と (2-17) で n_s をゼロとし、 n_n を n と書き換えると、(2-21) と (2-22) のような常伝導状態での複素電気伝導度 $\sigma_n = \sigma_{1n} - i\sigma_{2n}$ が得られる。これらは金属中の自由キャリアの応答を記述するドルーデ理論の表式と一致している。

$$\sigma_{1n} = \frac{e^2 n \tau}{m^* (\omega^2 \tau^2 + 1)} \quad (2-21)$$

$$\sigma_{2n} = \frac{e^2 \omega n \tau^2}{m^* (\omega^2 \tau^2 + 1)} \quad (2-22)$$

(2-21)と(2-22)を解くと、常伝導状態におけるプラズマ角周波数 ω_p は次のようになる。

$$\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi\omega(\sigma_{1n}^2 + \sigma_{2n}^2)}{\sigma_{2n}}} \quad (2-23)$$

また、 $\omega\tau \ll 1$ が成り立っている場合には、(2-22)から超伝導状態における複素電気伝導度の虚部 σ_2 は以下のように近似できる。

$$\sigma_2 = \frac{e^2 n_s}{m^* \omega} \quad (2-24)$$

さらに、(2-24)とロンドン理論(2-4)を組み合わせると、磁場侵入長は次式のように近似される。

$$\lambda = \sqrt{\frac{c^2}{4\pi\omega\sigma_2}} \quad (2-25)$$

2-5 まとめ

本章では、高温超伝導体の基本的な物性および超伝導理論について述べた。2-2で高温超伝導体の特徴的な結晶構造について説明し、銅酸化物高温超伝導体は大きな異方性を持つことを示した。また、本研究で調べたYBCOの特徴を指摘した。特にCuO鎖上のキャリアが特異な振る舞いを示すことを述べた。2-3では、これまでの電磁応答の研究について概説した。この節では後の章で用いる電磁応答に関係した量の定義も行った。特に異方的な磁場侵入長について詳しく説明した。2-4で超伝導の理論について述べた。従来型金

属超伝導体に対して有力なBCS理論およびそれを土台とした電磁応答の理論について紹介した。次に第五章で議論する電子対の対称性について説明した。電子対の対称性が、対形成のための引力相互作用を反映することを述べた。最後に、本研究で電磁応答の解析に用いた二流体モデルについて述べた。

第三章 測定装置および試料

3-1 序

本研究では複素屈折率等の測定には後進波管を光源とするマッハ・ツェンダー型干渉分光計を用いている。この分光計の特徴は、各周波数で電磁波の透過率と位相シフトの両方を測定できるため、通常の遠赤外反射率測定の場合とは異なり全周波数領域の情報を必要とせず、またクラーマス・クロニッヒ変換に頼ることなく物質の複素屈折率または複素電気伝導度（実部と虚部）を求めることができる点にある。試料として基板上に作製された高温超伝導体薄膜を用いる。本章ではまずこのような試料の複素電気伝導度の測定原理について述べ、次にマッハ・ツェンダー型干渉分光計について解説する。最後に、異なる配向性を持った2種のYBCO薄膜試料の特性などについて述べる。

3-2 測定原理

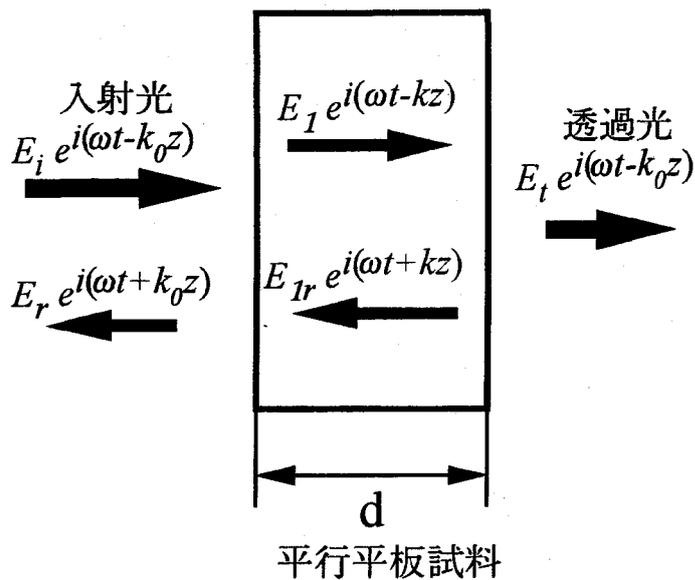
まず薄膜の基板の光学定数の測定原理について述べる。図3-1(a)に示されるように真空中の厚さ d の平行平板試料（基板）に波長 λ （角周波数 ω ，真空中の波数 $k_0=\omega/c$ ， c は真空中での光速）の平面電磁波が垂直入射する場合を考える。試料の複素屈折率を $n-ik$ とすると電磁波の透過率 Tr と試料を挿入したことによる位相の変化 ϕ は、試料内部での多重反射を考慮すると

$$Tr = E \frac{(1-R)^2 + 4R \sin^2 \psi}{(1-RE)^2 + 4RE \sin^2(N+\psi)} \quad (3-1)$$

$$\tan\left(\phi - N + \frac{2\pi d}{\lambda}\right) = \frac{-R \sin 2\psi + RE \sin 2(N+\psi) - R^2 E \sin 2N}{1 - R \cos 2\psi - RE \cos 2(N+\psi) + R^2 E \cos 2N} \quad (3-2)$$

と表される[36]。ここで E ， N ， R および ψ は n および k を用いて次のように表される。

(a)



(b)

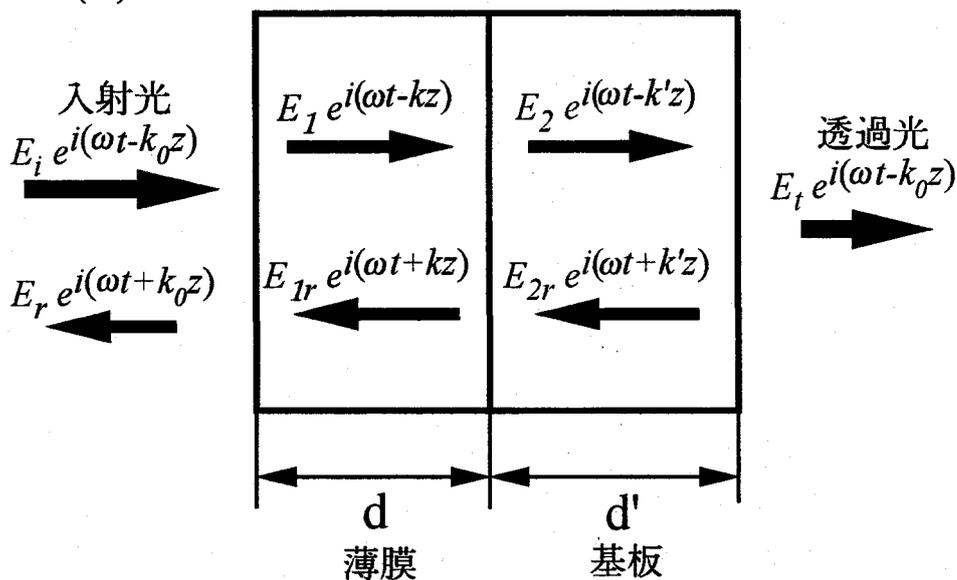


図 3 - 1 (a)平行平板試料, および(b)2層からなる平行平板試料を透過する電磁波の反射と透過.

$$E = \exp\left(-\frac{4\pi\kappa d}{\lambda}\right), \quad N = \frac{2\pi n d}{\lambda}, \quad R = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2}, \quad \tan\psi = \frac{2\kappa}{n^2 + \kappa^2 - 1}$$

Eは試料内部での減衰を, Nは試料を1回透過した場合の位相の変化を表している. また, Rとψは試料表面での反射率とその位相である. これらE, N, Rおよびψはnおよびκの関数である. Trとφは3-3で述べるマッハ・ツェンダー型干渉分光計を用いて測定できるので, 原理的には(3-1)式および(3-2)式からnおよびκを求めることが可能である. しかし, これらの式は非常に複雑でnとκをTrとφの関数として陽に解くことは困難である. そこで, (3-1)式および(3-2)式を変形して,

$$\kappa = -\frac{\lambda}{4\pi d} \ln \frac{\lambda}{C} \quad (3-1)$$

$$C = \frac{(1-R)^2 + 4R\sin^2\psi}{(1-RE)^2 + 4RE\sin^2(N+\psi)}$$

$$n = \frac{\lambda}{2\pi d} \left[\phi + \frac{2\pi d}{\lambda} \tan^{-1} D \right] \quad (3-2)$$

$$D = \frac{-R\sin 2\psi + RE\sin 2(N+\psi) - R^2 E\sin 2N}{1 - R\cos 2\psi - RE\cos 2(N+\psi) + R^2 E\cos 2N}$$

とし, これらの式が

$$\begin{aligned} n &= f_1(n, \kappa, T, \phi) \\ \kappa &= f_2(n, \kappa, T, \phi) \end{aligned} \quad (3-3)$$

と表されるので, n, κの適当な初期値から出発してj番目のn, κがわかれば,

$$\begin{aligned} n_{j+1} &= f_1(n_j, \kappa_j, T, \phi) \\ \kappa_{j+1} &= f_2(n_j, \kappa_j, T, \phi) \end{aligned} \quad (3-4)$$

のようにj+1番目が求められ, 逐次近似することができる. 初期値としては, 多重反射を

無視して得た近似値を使った。実際の計算では10回程度の反復計算で収束し、 n , κ が求められた。この際、注意しなければならないことは位相のシフト ϕ が干渉の次数に依存することである。この次数のとり方によって、 n , κ はいろいろな値をとり得る。しかし、ある程度試料に応じてその値は予想できるので、屈折率 n が適当な値となるように次数を決定すればよい。

次に基板上に作製された薄膜の光学定数の測定原理について述べる。この手法は後で述べる基板上に作製された高温超伝導体薄膜の複素屈折率または複素電気伝導度の測定に用いられる。先に述べた単一の平行平板試料の透過率および位相シフトの計算を図3-1(b)に示されるような2層からなる平行平板試料の場合に拡張することを考える。1層目が複素屈折率 $n-i\kappa$ の薄膜、2層目が複素屈折率 $n'-i\kappa'$ の基板に相当する。それぞれの層内での多重反射を考慮して電磁波の複素振幅を図3-1(b)に示すように表す。なお、試料に垂直入射する入射電磁波の伝搬方向を z 軸方向にとっている。 $k_0=\omega/c$, $k=k_0(n-i\kappa)$, $k'=k_0(n'-i\kappa')$ はそれぞれ真空中、薄膜、基板内を伝播する電磁波の波数である。各境界で電場 E が連続であることを考慮して複素透過率 $E_t/E_i=Tr^{1/2}\exp(-i\phi)$ を計算すると以下のようなになる。

$$\sqrt{Tr}\exp(-i\phi) = \frac{2k_0}{t_{22}(k'+k_0)e^{i(k-k_0)(d+d')} - t_{12}(k'-k_0)e^{-i(k'+k_0)(d+d')}} \quad (3-5)$$

Tr は強度透過率、 ϕ は位相シフトである。 t_{22} , t_{12} は以下の式で与えられる行列 T_1 , T_2 の積 T_2T_1 の要素である。

$$T_1 = \frac{1}{2k} \begin{pmatrix} k+k_0 & k-k_0 \\ k-k_0 & k+k_0 \end{pmatrix}, \quad T_2 = \frac{1}{2k'} \begin{pmatrix} (k'+k)e^{-i(k-k')d} & (k'-k)e^{i(k+k')d} \\ (k'-k)e^{-i(k+k')d} & (k'+k)e^{i(k-k')d} \end{pmatrix} \quad (3-6)$$

$$T_2T_1 = \begin{pmatrix} t_{11} & t_{12} \\ t_{21} & t_{22} \end{pmatrix}$$

(3-5)式は非常に複雑な形をしているが、基板の複素屈折率を $n'=1$, $\kappa'=0$ とすると（即ち基板が存在しないと仮定した場合）、先に述べた単一の平行平板試料の複素透過率に帰着されることが示される。

実際の測定ではまず、薄膜が作製されていない基板（基板は単一平行平板である）を用

意し、先に述べた方法で基板の複素屈折率 $n'-ik'$ を求める。次に薄膜試料の透過率と位相シフト、即ち(3-5)式の左辺の Tr と ϕ を測定する。測定された n' 、 κ' 、 Tr 、 ϕ から(3-5)と(3-6)を用いて薄膜の複素屈折率の実部 n 、虚部 κ を一意に求めることができる。しかし、単一の平行平板の場合と同様に、 n と κ を Tr と ϕ の陽な関数として解くことは困難である。そこで数値計算を用いるのであるが、単一の平行平板の場合の(3-1')、(3-2')式に対応する逐次近似法に適した式が見つからなかったため次の(3-7)に示すような関数 $F(n,\kappa)$ を作り、シンプレックス法によって $F(n,\kappa)$ が極小値をとるような n と κ を求めることにした。一般的にはシンプレックス法は解の精度や収束速度は他の手法よりも劣るが、比較的方法が単純であること、局所的な極小点（偽の解）に陥りにくい、などの利点を持っている。

$$F(n,\kappa) = A[\sqrt{Tr(n,\kappa)} - \sqrt{Tr_m}]^2 + B[\phi(n,\kappa) - \phi_m]^2 \quad (3-7)$$

ここで関数 $Tr(n,\kappa)$ と $\phi(n,\kappa)$ は n と κ が与えられたとき(3-5)で計算される透過率と位相シフトである。 Tr_m と ϕ_m はそれぞれ測定された透過率と位相シフトである。 A と B は重み係数であり、(3-7)の右辺の第1項と第2項が同程度の大きさになるような値にした。計算は多くの場合収束し、 $F(n,\kappa)$ の極小値を見つけることができる。極小値を与える n 、 κ が薄膜の複素屈折率である。このとき(3-7)の計算回数は100回以内であり、解は重み係数 A 、 B そして n 、 κ の初期値の委細にはほとんど影響されないことがわかった。得られた解 n 、 κ を(3-5)に代入して Tr と ϕ を計算すると、誤差1%以内で測定値であるそれぞれ Tr_m と ϕ_m に一致する。

以上のようにして求められた薄膜の複素屈折率 $n-ik$ から、(2-3)を用いて複素誘電率 $\epsilon_1-i\epsilon_2$ が求められる。さらに、(2-2)を用いると $\epsilon_1-i\epsilon_2$ から複素電気伝導度 $\sigma_1-i\sigma_2$ が求められる。(2-2)中の ϵ_∞ の値は、第四章で詳しく述べるように、主に赤外反射率測定で報告されている値を参考にして決定した。但し、高温超伝導体では通常、 ϵ_∞ の値はミリ波領域での ϵ_1 に比べて2から3桁程度小さいため、 ϵ_∞ の値の詳細は複素電気伝導度にはほとんど影響を及ぼさない。

3-3 干渉分光計

我々の研究室で開発された対称マッハ・ツェンダー型干渉分光計[36]の模式図を図3-2に示す。また、装置全体の写真を図3-3に示す。干渉分光計に使用するチューナブルな単色光源として、後進波管(BWO)を採用した。現段階では、後進波管は固体素子光源(GaAs, InPガンダイオード)に比べて出力強度及びその周波数分布, 走査の容易さ, 経済性などの点で優れている。我々の研究室では発振周波数領域が75~110GHzと110~170GHzの2種類のBWO(どちらもシーメンス社)を使用している。発振周波数はBWOスイーパーへの外部印加電圧を変化させることでコントロールできる。BWOで発振されたミリ波は円形ホーンLから自由空間へ放出される。このミリ波は非常にコヒーレンシーが高いため光学素子からの反射光やエッジでの回折光などによって測定精度の低下をもたらす不要な干渉が生じやすい。我々の干渉分光計ではできるだけ反射光の影響を避けるため、集光系には旧ソ連のKozlovらのグループで開発されたEpsilon分光器のような誘電体レンズは用いずに[37], 凹面鏡を用いた。また、光学素子のエッジでの回折効果を少なくするため、反射鏡の径をできるだけ大きくし(直径100mm), 反射鏡の径よりも少し小さな穴をあけた電磁波吸収体エコソルブを反射鏡の前に置いた。さらに、精密な測定を行うために試料光と参照光の光路が対称な光学系にした。

ホーンLから放出されたミリ波は、軸外し放物面鏡 M_1 で平行光束となり、ビームスプリッター BS_1 (スペカック社, ワイヤグリッド25 μm スペーシング)によって互いに垂直な偏光を持つ2つの光束に分けられる。一方の光(試料光と呼ぶ)は平面鏡 M_2 , 凹面鏡 M_3 を通り, 試料部で集光される。試料部を通過したミリ波は凹面鏡 M_4 で再び平行光束になり平面鏡 M_5 , M_6 を通り, ビームコンバイナー BS_2 (BS_1 と同一仕様)に導かれる。 BS_1 と BS_2 のワイヤグリッドの向きは互いに垂直である。他方の光(参照光と呼ぶ)は試料光と対称な光路を通る。すなわち平面鏡 M_7 , M_8 を通り, 凹面鏡 M_9 で絞られた後, 凹面鏡 M_{10} , 平面鏡 M_{11} を通過して BS_2 に導かれる。

試料光と参照光の同じ偏光成分を偏光子P(BS_1 , BS_2 と同一仕様であり, ワイヤグリッドの向きは BS_1 , BS_2 のそれぞれに対し45°の角度をなす)で選び, 両光を干渉させた後, 軸外し放物面鏡 M_{12} で検知器D上に集光する。超伝導体薄膜試料の測定では透過光強度が著しく小さいため, 検知器は感度の良い, 液体ヘリウム温度に冷却されたInSbホットエレ

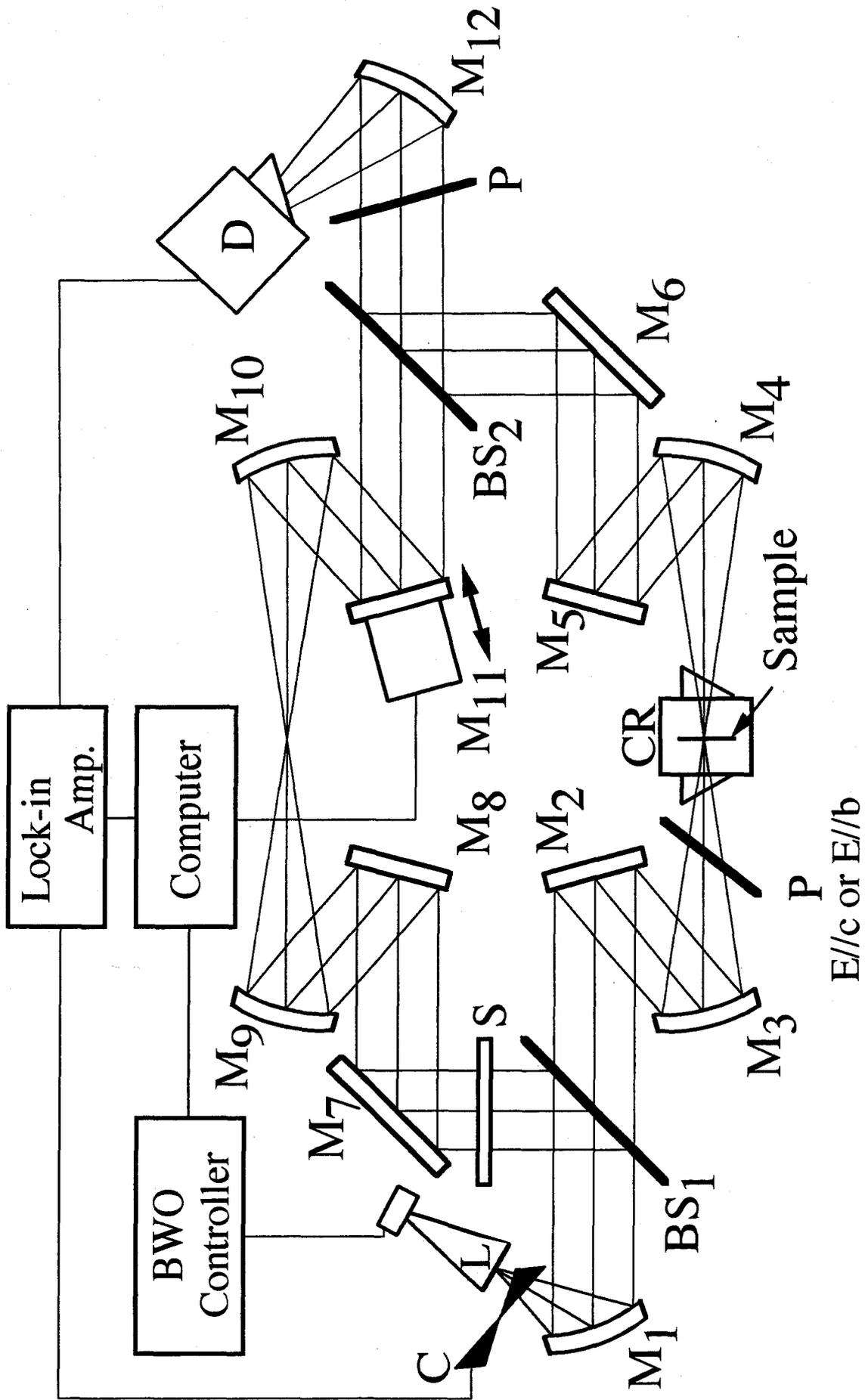


図3-2 マッハ・ツェンダー型干渉分光計の模式図。

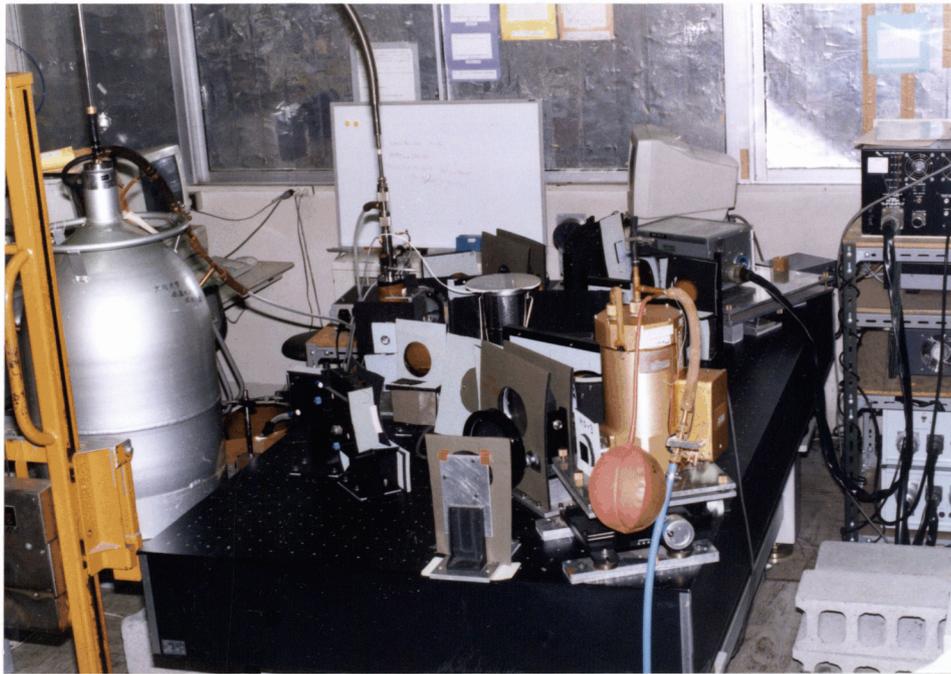


図 3 - 3 測定システムの外観.

クトロンボロメーターを使用した。検出信号は、光源と M_1 との間に置かれたチョッパーC（チョッピング周波数32Hz）に同期した信号成分をロックイン・アンプで増幅した後、コンピューターに取り込まれる。

なお、 M_3 、 M_4 、 M_9 、 M_{10} はすべて同じ焦点距離（ $f=500\text{mm}$ ）の凹面鏡である。また、 M_{11} はコンピューター制御されたパルスモーター駆動の可動ステージ（1パルスで $1\mu\text{m}$ 移動可能）の上に置かれている（図3-4）。 M_{11} を動かすことによって、参照光の光路長を変化させることができる。以上の光学系は外部からの振動を避けるため空気バネを使用した防振台上に置かれている。

試料位置でのミリ波のスポットサイズは直径約20mmである。 M_3 の焦点距離はスポットサイズよりも十分大きいので、ミリ波は試料に対しほぼ垂直入射する。試料は、温度可変ヘリウム連続フロー式クライオスタット（オックスフォード社、10~300K可変）のサンプルホルダー上に置かれる。クライオスタットの写真を図3-5に示す。試料の上にアパーチャー（大きさ $20\times 20\text{mm}^2$ 、厚さ0.5mmの銅板の中心に直径7mmの穴を開けたもの）を置き、それをサンプルホルダーにネジ止めすることで試料を固定した。この時、ネジを強く締めすぎるとアパーチャーとサンプルホルダーの間に挟まれた試料が割れてしまう場合が

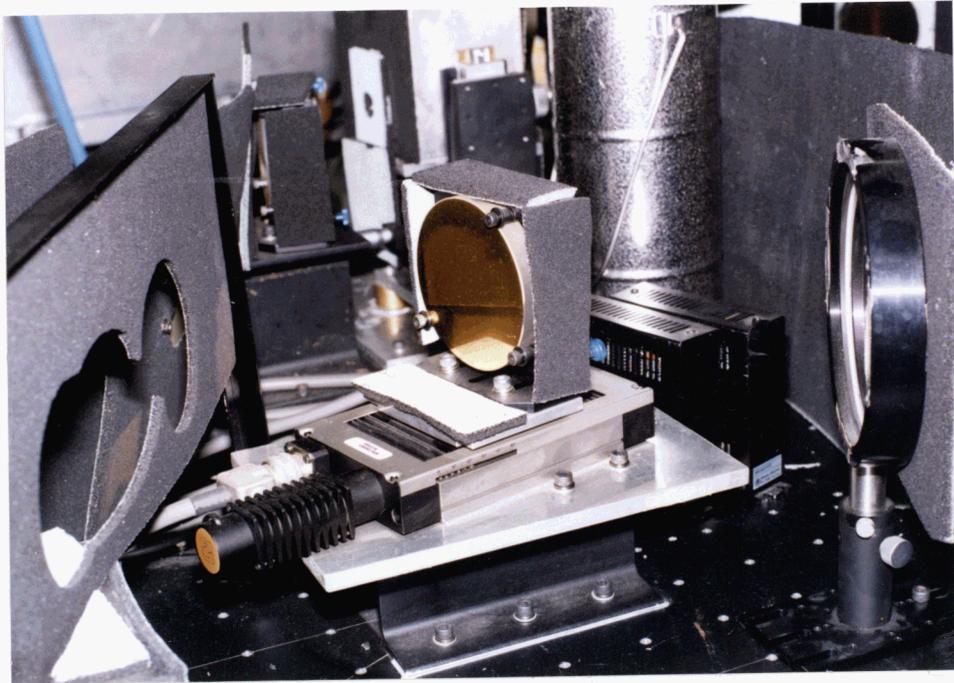


図 3 - 4 可動ステージの上に置かれたM₁₁.

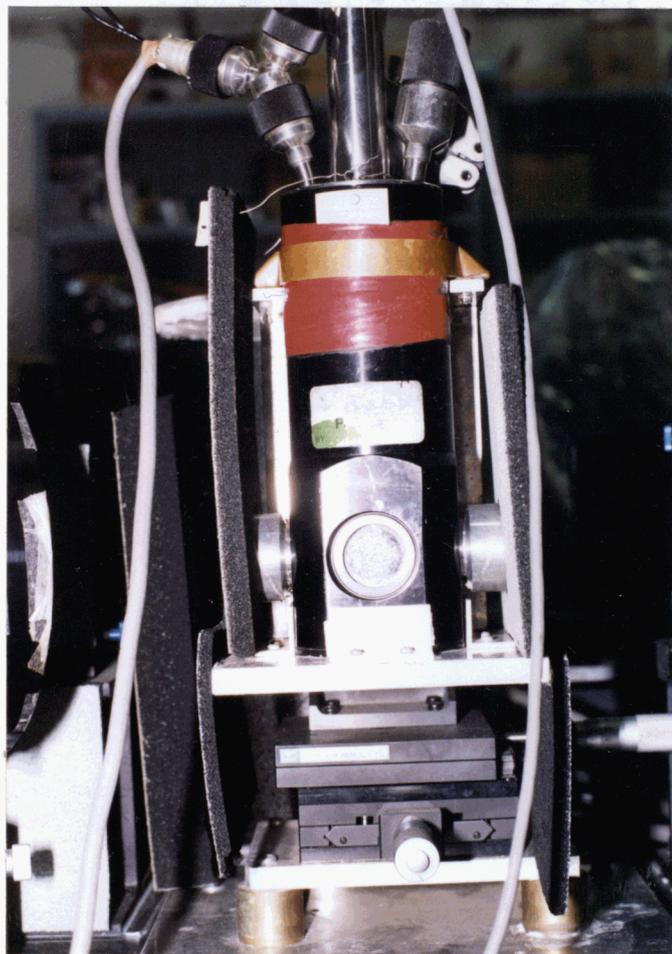


図 3 - 5 クライオスタットの外観.

あるので、注意を要する。3-3節で述べるようにクライオスタット内の電磁波の乱反射を低減するために、輻射シールドの表面および内側、銅製のアパーチャーの表面など、金属の露出している部分に電磁波吸収体エコソルブ（厚さ3~5mm程度）を張り付けた（図3-6）。クライオスタットの窓には、窓材内部でのミリ波の多重反射による干渉をさけるため、厚さ70 μm の薄いマイラーシートを用いた。また、入り口の窓と出口の窓の間および窓と試料の間でミリ波の多重反射が生じるのを防ぐため、図3-7に示すように、入り口の窓と出口の窓はそれぞれ光軸に対し約30°ずつ、互いに約60°の角度をなすようにした。（なお、図3-8に示すように、InSbボロメーターのクライオスタットの電磁波の入り口の窓も同様の構造にした。）クライオスタットの輻射シールドには電磁波吸収体を張り付けているが、これがわずかにクライオスタットの外壁と接触する場合が生じた。このような場合、外壁が若干冷却されてしまい、クライオスタットの窓に水滴がついた。これは窓に窒素ガスを吹き付けるか、ファンにより送風することで解消された。

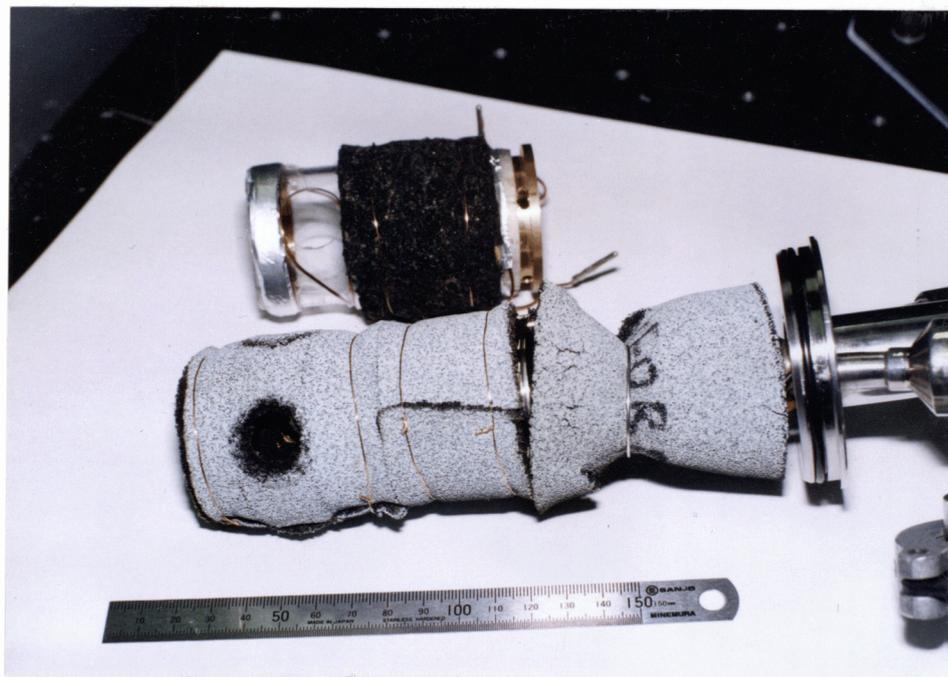


図3-6 クライオスタットの外壁を取り外し、内部を露出した様子。上側に見えているのは磁場印加用のソレノイド。下側が通常の測定に用いたクライオスタットの内部の様子。電磁波吸収体でおおわれている。

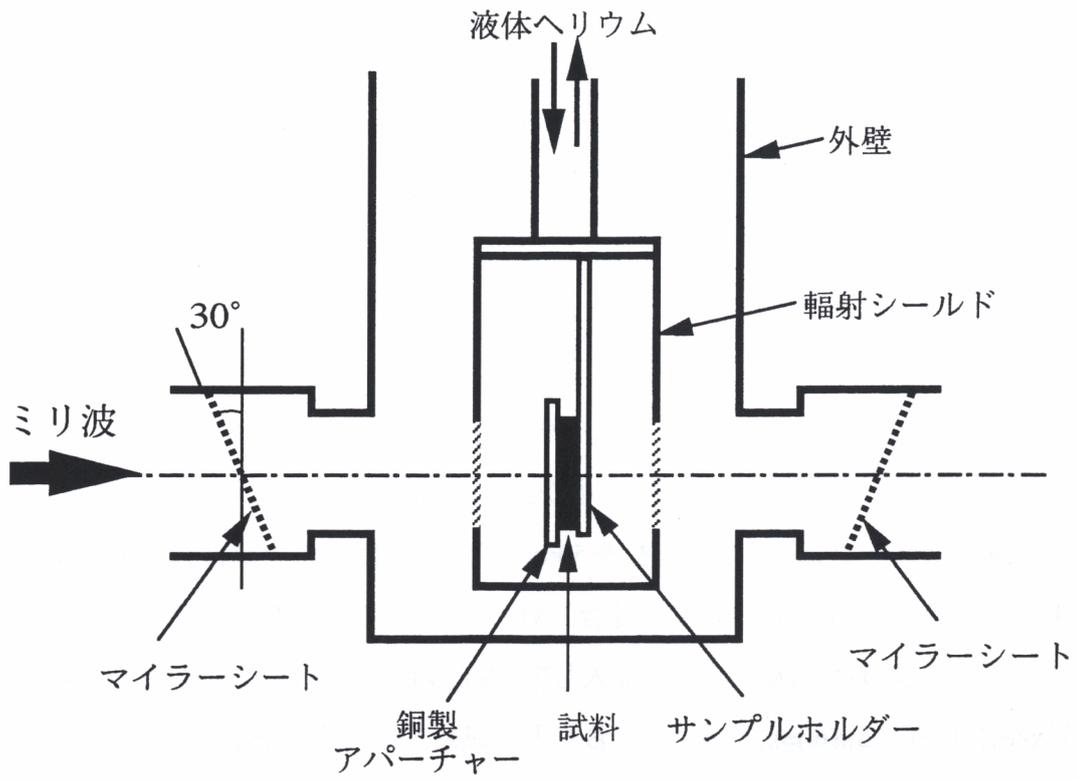


図3-7 クライオスタットの窓部の断面.

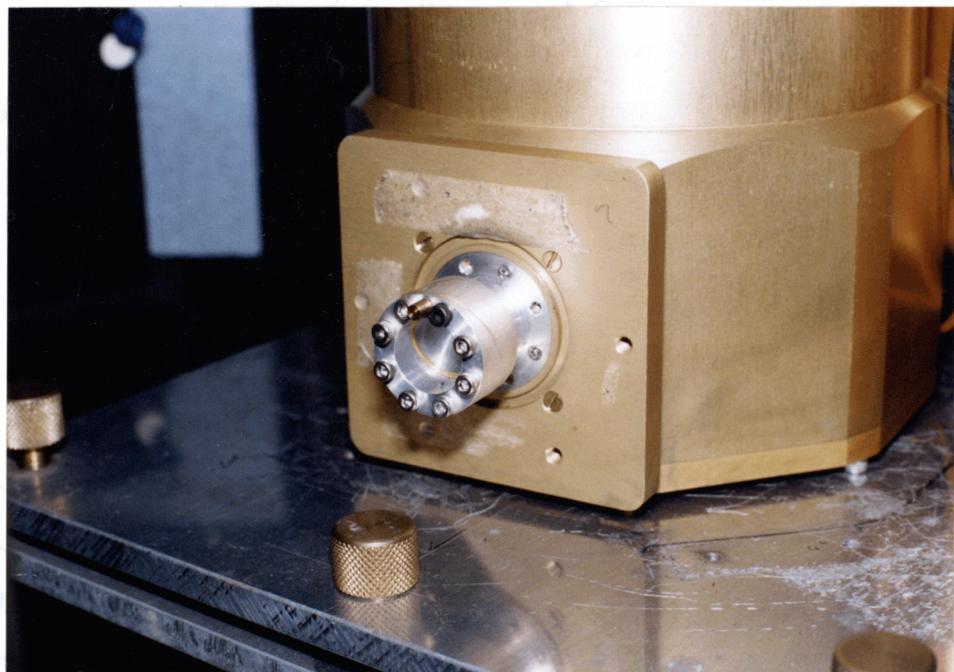


図3-8 検知器の電磁波の入り口の窓.

次に、上に述べたマッハ・ツェンダー型干渉分光計を用いて試料のミリ波透過率 T_r と、ミリ波が試料を透過することによって生じる位相のシフト ϕ を測定する方法について述べる。透過率 T_r の測定はシャッターSを閉じて試料光の光路のみを用いて行われる。試料部に試料を置いたときと置かないときの透過光の強度を測定し、両者の比をとることで透過率を求める。

位相シフト ϕ の測定はシャッターSを開いて両方の光路を用いて行われる。まず試料部に測定試料を入れずに参照光側の平面鏡 M_{11} を移動させ、信号強度が最大になる位置 $x_0(\omega)$ (ω はミリ波の角周波数)を求める。実際の測定では、信号強度すなわち干渉パターンが最大となる位置は、ピーク位置付近で M_{11} を50mm間隔で10回(測定周波数が110~170GHzの場合)あるいは11回(75~110GHzの場合)移動し、その時の信号強度を2次関数でフィッティングして求めた。次に試料を挿入して同様の測定を行い、干渉パターンが最大になる位置 x を求める。 $\Delta x(\omega)=x(\omega)-x_0(\omega)$ とおくと、試料を入れたことによる参照光と試料光の光路差の変化 $h(\omega)$ は、

$$\begin{aligned} h(\omega) &= \left[\frac{2 \Delta x(\omega)}{\cos \theta} \right] - 2 \Delta x(\omega) \tan \theta \sin \theta \\ &= 2 \Delta x(\omega) \cos \theta \end{aligned} \quad (3-8)$$

と表される(図3-9)。 θ は平面鏡 M_{11} への入射角であり、この光学系では $\tan(2\theta)=0.5$ となっている。(3-8)式を用いて $h(\omega)$ より位相シフト $\phi(\omega)$ が求められる。

$$\phi(\omega) = \frac{\omega h(\omega)}{c} + 2N\pi \quad (3-9)$$

ここで c は真空中での光速、 N は整数で干渉の次数を表す。

先にも述べたが、ミリ波光源のコヒーレンシーが良いため各種光学エレメント間で不要な干渉が生じやすく、測定精度の低下を招く。特に、試料表面と放射ホーンの間で干渉が生じることがしばしばある。この場合には、試料を光軸から約 10° 傾け、試料表面での反射光がホーンに戻らないようにすることでS/N比がかなり改善される。このときの T_r 、 ϕ の式は(3-1)、(3-2)または(3-5)よりも複雑になる。

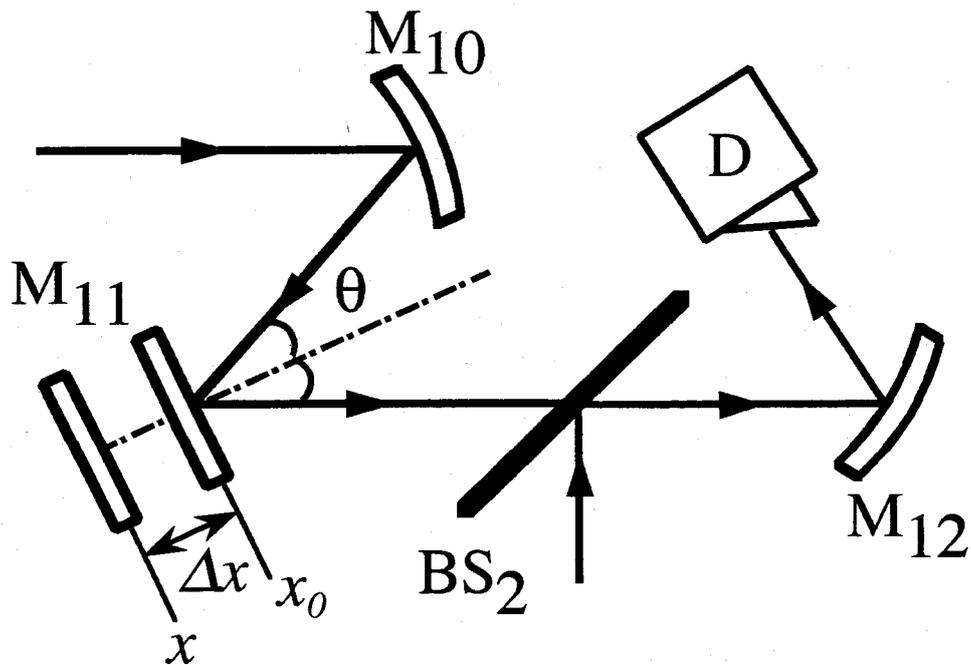


図 3 - 9 参照光側の可動鏡 M_{11} による位相補償.

3 - 4 測定精度の評価

本研究で使用した装置では以下のような問題点がある。試料をクライオスタットに入れた場合、試料に入射したミリ波のかなりの割合が試料表面で反射されるが、この光の一部はクライオスタット内を乱反射して抜けてくる。真空断熱を必要とするためにクライオスタット内には隙間が存在し漏れ光は不可避である。このため通常は、漏れ光の存在により、透過率および位相シフトの測定精度の低下がもたらされる。以下では試料をクライオスタット内に入れたときの測定値の信頼性について議論する。

まずクライオスタットを使用しない場合について、リンをドーピングしたn-Siウェハー（抵抗率 $0.8\sim 1.2\Omega\text{cm}$ 、厚さ 0.495mm ）の複素屈折率の測定結果を図3-10に示す。キャリア濃度が高く、かつ厚みのある試料であるため、超伝導体薄膜と同様に透過率は小さくなっている。試料の透過率は $110\sim 170\text{GHz}$ の間で $2.3\times 10^{-3}\sim 3.8\times 10^{-3}$ 以下であった。試料の直径は 100mm に対して、入射するミリ波のスポット径が 20mm であり、アパーチャーによる回折光がなく、また周りに壁がないので反射光の乱反射が生じないことからほとんど漏れ光は存在しないと考えられる。

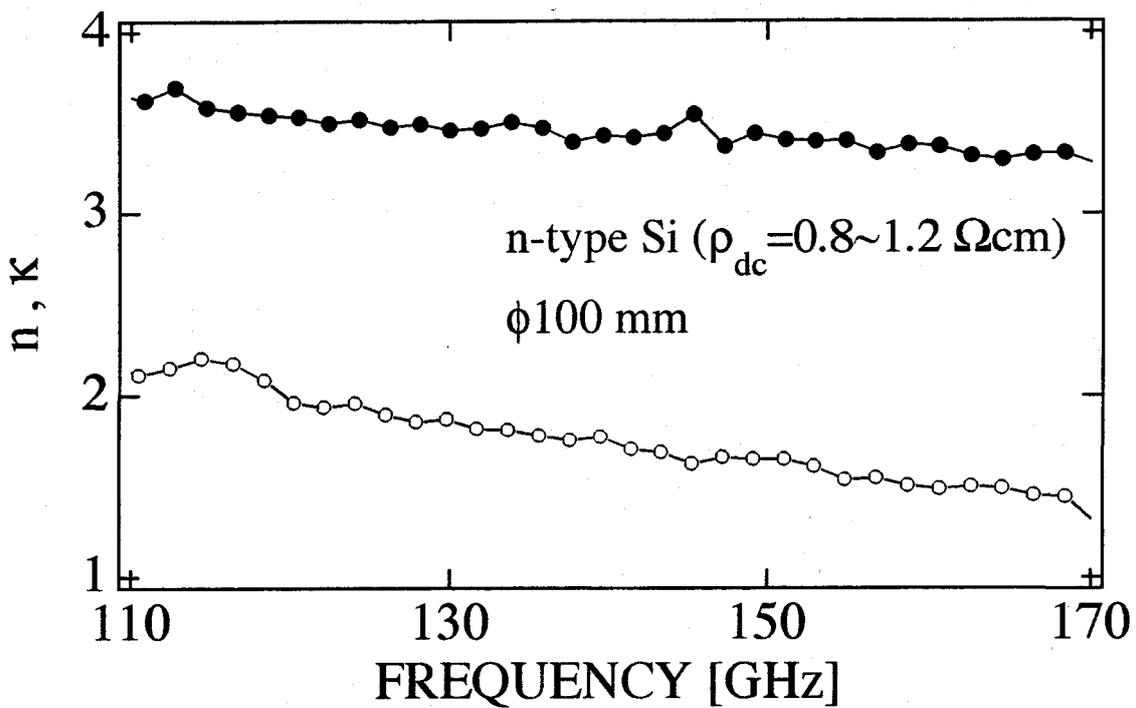


図3-10 低抵抗率Siウェハラの複素屈折率.
 サンプルクライオスタットを使用せず, 漏れ光の影響が無視できる場合.

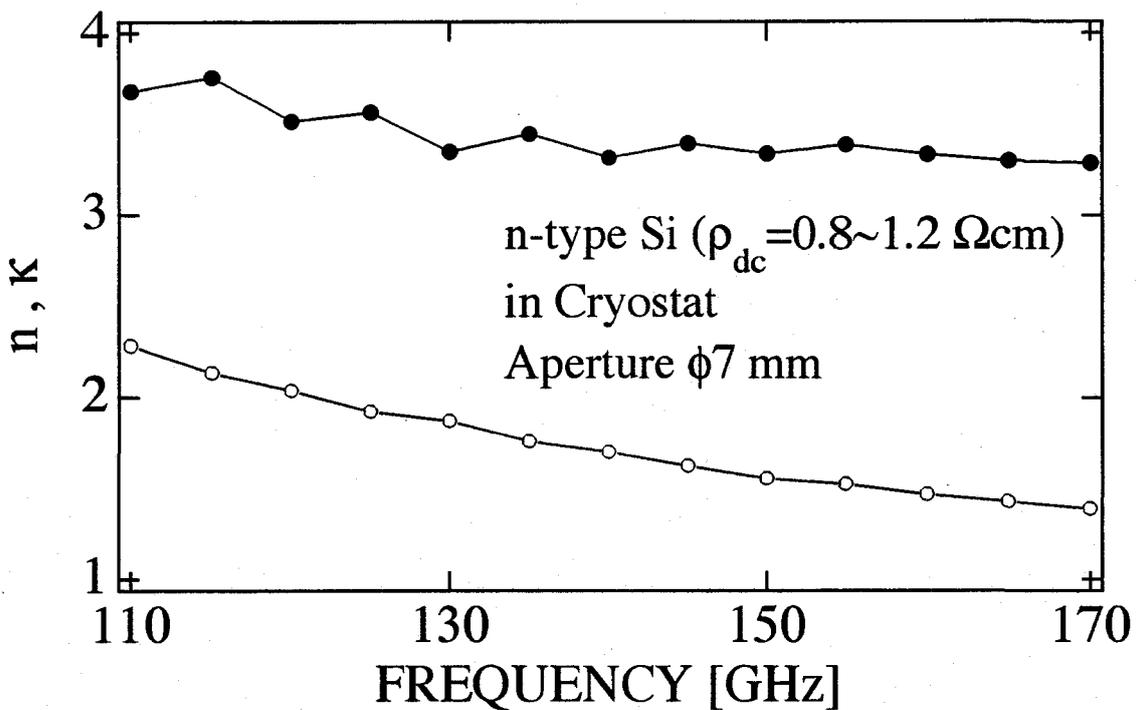


図3-11 低抵抗率Siウェハラの複素屈折率.
 試料をサンプルクライオスタットに装着した場合.

先にも述べたように、試料をクライオスタット内に装着して測定する場合、通常は漏れ光の影響が無視できない。そこで、クライオスタット内の、輻射シールドの表面および内側、銅製のアパーチャーの表面など金属の露出している部分に電磁波吸収体エコソルブ（厚さ3~5mm程度）を張り付けた。このようなクライオスタットを使用した場合にn-Siウェハー（前述のウェハーと同一）の複素屈折率を測定した結果を図3-11に示す。ただしクライオスタットに装着するためウェハーを割り、断片を試料として用いた。また直径7mmのアパーチャーを使用した。図3-11の結果は漏れ光がほとんどない場合の測定結果と一致しており、データのばらつきも同程度であった。すなわち、クライオスタット内に電磁波吸収体を張り付けたことにより漏れ光は軽減され、透過率が小さくとも 10^{-3} 程度までであれば漏れ光の測定結果に対する影響は無視できることがわかった。

3-5 試料

測定に用いた試料は配向軸の異なる2種の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 薄膜（以下、YBCO薄膜）である。一方はMgOあるいは LaAlO_3 基板上に作製されたc軸配向YBCO薄膜であり、他方は LaSrGaO_4 基板上に作製されたa軸配向YBCO薄膜である。前者は面内の、後者は面間の複素電気伝導度の測定に用いられる。

3-5-1 c軸配向YBCO薄膜

本研究では2種類のc軸配向YBCO薄膜を用いた。

まず、1つ目はMgO(100)単結晶基板（大きさ $12 \times 9 \text{mm}^2$ 、厚さ0.49mm）上にレーザー・アブレーション法により作製されたc軸配向YBCO薄膜である。MgO基板の格子定数は 4.2\AA であるので $a=3.823 \text{\AA}$ 、 $b=3.886 \text{\AA}$ であるYBCO薄膜と基板は格子整合をとらないが、比較的良質の結晶が安価に得られることから多用されている。

本研究では試料の透過率測定を行うため、基板はミリ波に対し透明なものが望ましい。

MgO基板は、以下に示すようにミリ波領域で屈折率が小さいため、透過率は十分大きく、以上の要求を満たしている。図3-12にMgO基板の透過率と位相シフトの周波数依存性の測定結果を示している。透過率の周波数変化は主に基板内でのミリ波の多重反射による干渉効果によるものである。

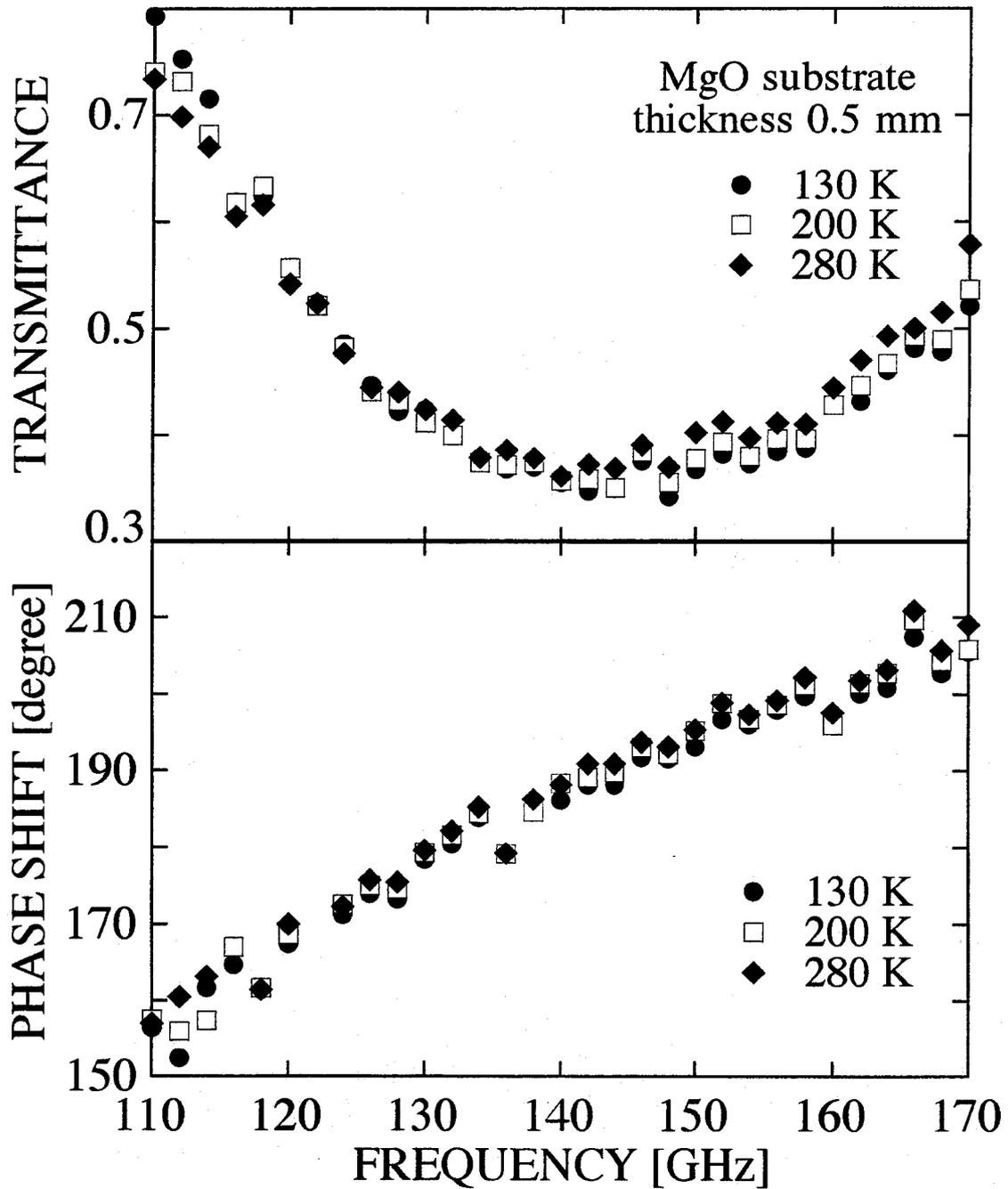


図3-12 MgO基板の透過率（上）と位相シフト（下）の周波数依存性を様々な温度で測定した結果。どちらも温度変化はほとんどない。透過率の周波数変化は基板中のミリ波の干渉効果の影響である。

図3-12の透過率および位相シフトからMgO基板の複素屈折率を求めると図3-13に示すようになる。MgOの屈折率は $n \sim 3$ 、消衰係数は $k \sim 0$ であり、温度変化およびミリ波領域での周波数変化はほとんどなく、本研究の試料の基板材料として適している。一方、SrTiO₃(100)基板は、MgO基板よりもYBCOとの格子整合性が高く、良質の薄膜が得られやすいことが知られている。ところが、図3-14に示すようにSrTiO₃はミリ波領域で透過率が小さくなっており、本研究の測定には向かない。図3-14のデータからSrTiO₃の光学定数を求めると、屈折率は $n \sim 25$ 、消衰係数は $k \sim 0$ となった。この結果はマイクロ波領域で報告されている値と矛盾しない[38]。また、ミリ波領域では周波数変化は観測されなかった。(図3-14に見られる透過率のピークは基板内の電磁波の多重反射による干渉効果によるものである。)

通常、基板温度が高い場合(700°C程度)にはMgO基板上のYBCOはc軸配向となる。c軸は基板に対し垂直になっているが、a軸(b軸)はMgO基板の[010]軸あるいは[001]軸に平行に配向しており(場所により配向の方向が異なっている)、いわゆる双晶となっている。アブレーション終了後、酸素を流しながら温度を下げ、十分に酸化させた。膜厚は1000Åであり、超伝導転移温度は89K、転移幅(10-90%)は1K以下で良質な試料と考えられる。またX線回折測定を行ったところ、(00n)線のみが現れ、試料はc軸配向していることが確認された。

もう一つのc軸配向YBCO薄膜は、LaAlO₃基板(大きさ10×10mm²、厚さ0.5mm)上にレーザー・アブレーション法により作製された膜厚が300Åのc軸配向YBCO薄膜である。超伝導転移温度は88Kであった。

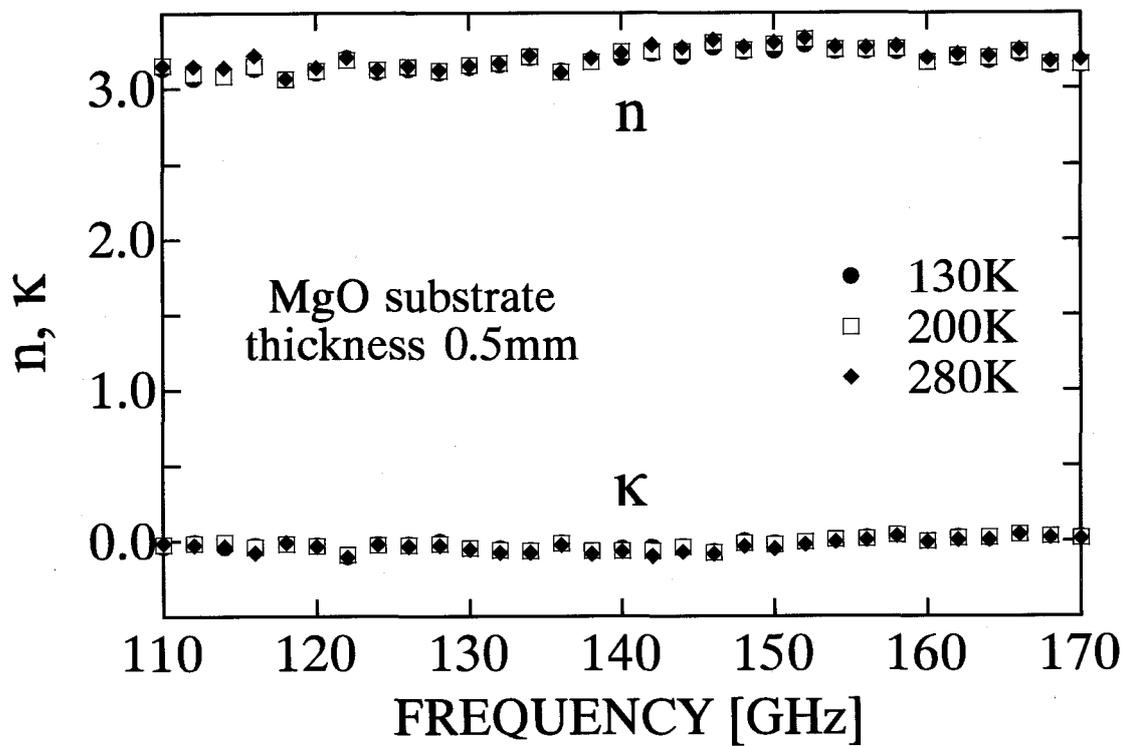


図 3 - 1 3 MgO基板の複素屈折率.

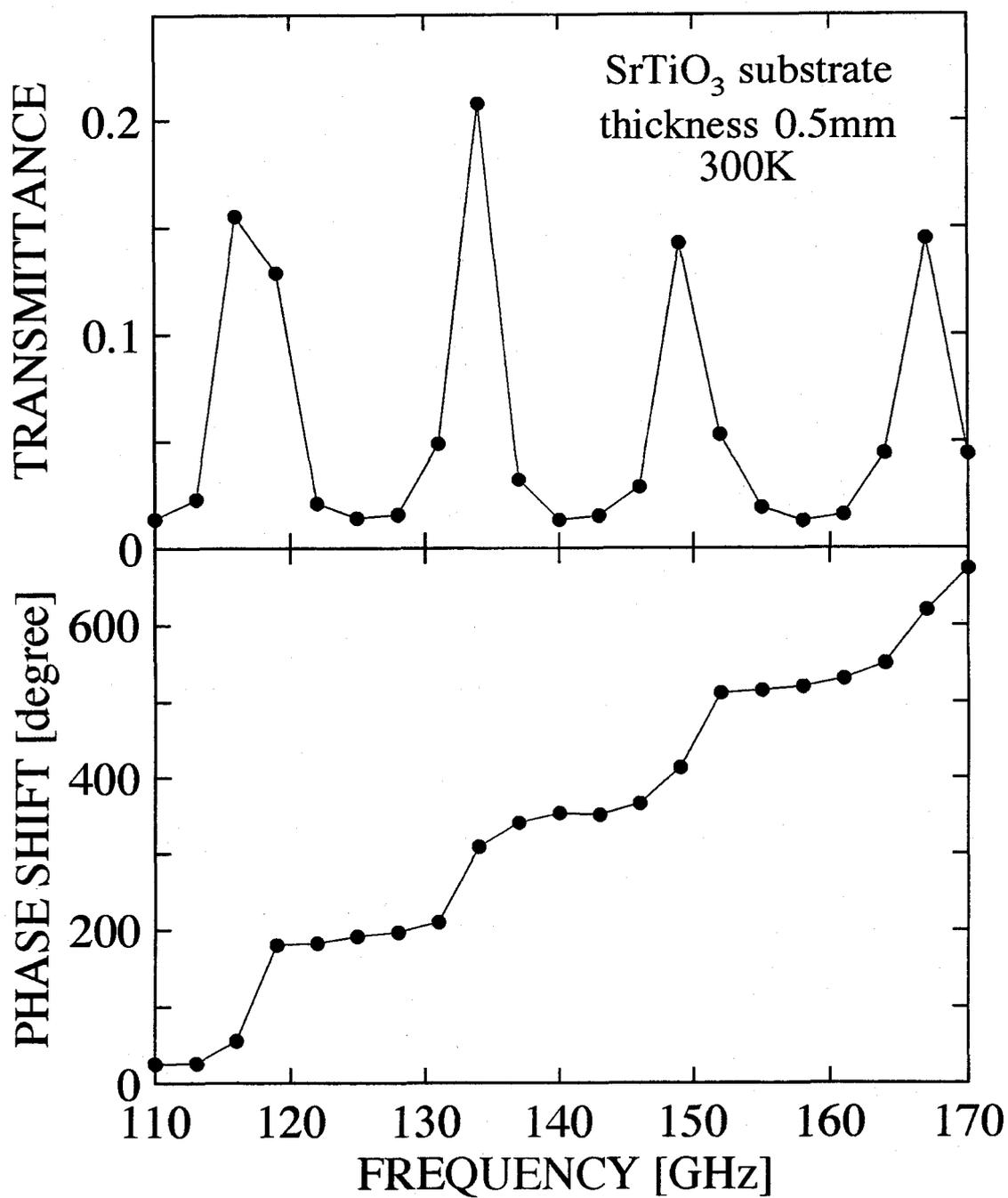


図3-14 SrTiO₃基板の透過率（上）と位相シフト（下）の周波数依存性.

3-5-2 a軸配向YBCO薄膜

a軸配向YBCO薄膜（bおよびc軸も基板に平行な面内で配向）は $\text{LaSrGaO}_4(100)$ 単結晶基板上に作製されている。まず $\text{LaSrGaO}_4(100)$ 単結晶基板（以下、LSGO基板）という特殊な基板について説明する。一般的に酸化物超伝導体はc軸配向性が強く、基板の物質によらずc軸配向の膜が得られている。しかしながら、積層型ジョセフソン接合素子（超伝導膜／絶縁膜／超伝導膜）を作製し動作させることを考えた場合、ab面が積層方向に対し平行な(100)または(110)配向膜のほうが有用である。これは酸化物超伝導体のab面方向のコヒーレンス長はc軸方向に比べ数倍長いため、c軸配向膜を使用した場合に比べ絶縁層を厚くでき、ジョセフソン接合の作製が容易になるためである。YBCOのコヒーレンス長は絶対零度において、ab面方向で 16\AA 、c軸方向で 3\AA 程度になっている[39]。このため種々の方法[40,41]にてc軸配向性を抑え(100)または(110)膜を作製する試みがなされているが、十分な膜の特性が得られないなどの問題があり、必ずしも成功していない。

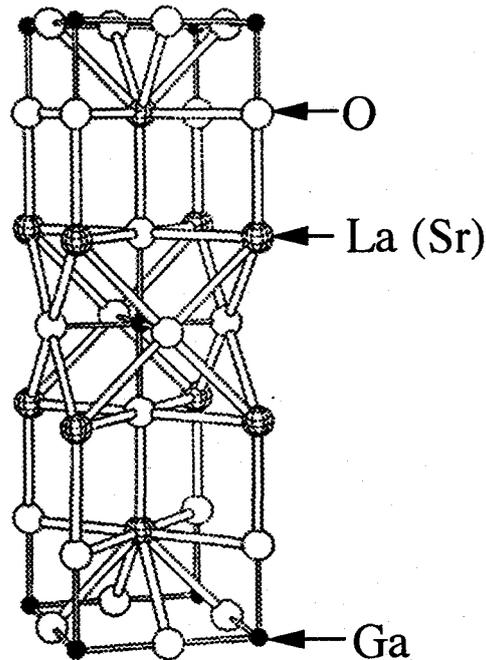


図 3-15 LaSrGaO_4 の結晶構造.

高温超伝導体の基板として様々な物質が候補として挙げられているが、構造相転移により基板中に双晶を含む、誘電率が高い、結晶性が十分に良くない、など問題があるものが多い。LSGOには以上のような問題はなく、優れた超伝導体基板になりうることを期待される。LSGOの結晶構造は K_2NiF_4 型構造であり、YBCOとの構造的類似性が高い(図3-15)。また格子定数は比較的YBCOに近く、 $a=3.843\text{\AA}$ 、 $c=12.681\text{\AA}$ である。これらのことからLSGOの(100)面基板の上にYBCO膜を成膜すれば良好なa軸配向膜が得られることが期待される。LSGO単結晶基板の上のa軸配向膜はWenらによって初めて作製された[42]。これ以降、LSGO(100)面基板の上にa軸配向膜を成膜する試みが精力的になされ、現在ではかなり良好な膜が得られるようになった[43]。

LSGO(100)面基板のミリ波領域における透過率と位相シフトの温度依存性を幾つかの周波数で測定した結果を図3-16に示す。透過率は、やはり基板内のミリ波の多重反射による干渉効果の影響を受けている。図3-16の透過率と位相シフトから、LSGOの複素屈折率の温度変化を求めると図3-17のようになった。図3-17に示されているように温度変化はほとんどない。また、周波数スキャン測定から複素屈折率は周波数変化もほとんどないことを確認した。さらに、複素屈折率は[010]軸方向と[001]軸方向では等しくなっており、異方性を示さないことを確認した。このようにLSGO(100)面基板の屈折率は若干MgO基板より大きいものの、透過率は十分に大きく、本研究の測定に支障はない。なお、以上の結果はマイクロ波領域におけるLSGOの誘電率測定の報告と矛盾しない[44]。

本研究で使用したa軸配向YBCO薄膜はLSGO(100)基板(大きさ $10\times 10\text{mm}^2$ 、厚さ 0.5mm)上にArFレーザー・アブレーション法により作製されたものである[43]。この試料はNTTシステム・エレクトロニクス研究所の向田昌志氏と宮澤信太郎氏に作製していただいた。膜厚は 2500\AA である。CuK α 線を用いたX線回折測定の結果からYBCO薄膜のa軸は基板に垂直に配向しており、さらにX線 ϕ スキャン測定およびRHEEDパターンからa軸配向膜のc軸はLSGO基板の[001]軸に配向していることが確かめられている[43]。またTEM像でもCuO $_2$ 面は基板の[010]軸に沿って配向していることが観測された。したがってa軸配向膜はa、b、c3軸とも配向している。

TEM像を拡大してみるとb軸方向に欠陥が見られる。 K_2NiF_4 型(100)構造基板を用いるとYBCOとの結晶構造の違いにより生じるantiphase-domainが発生する[45]。これはc軸は一方方向に配向しているがdomain境界でYBCOのCuO $_2$ 面が隣のYBCOのCuO鎖につながる欠陥で

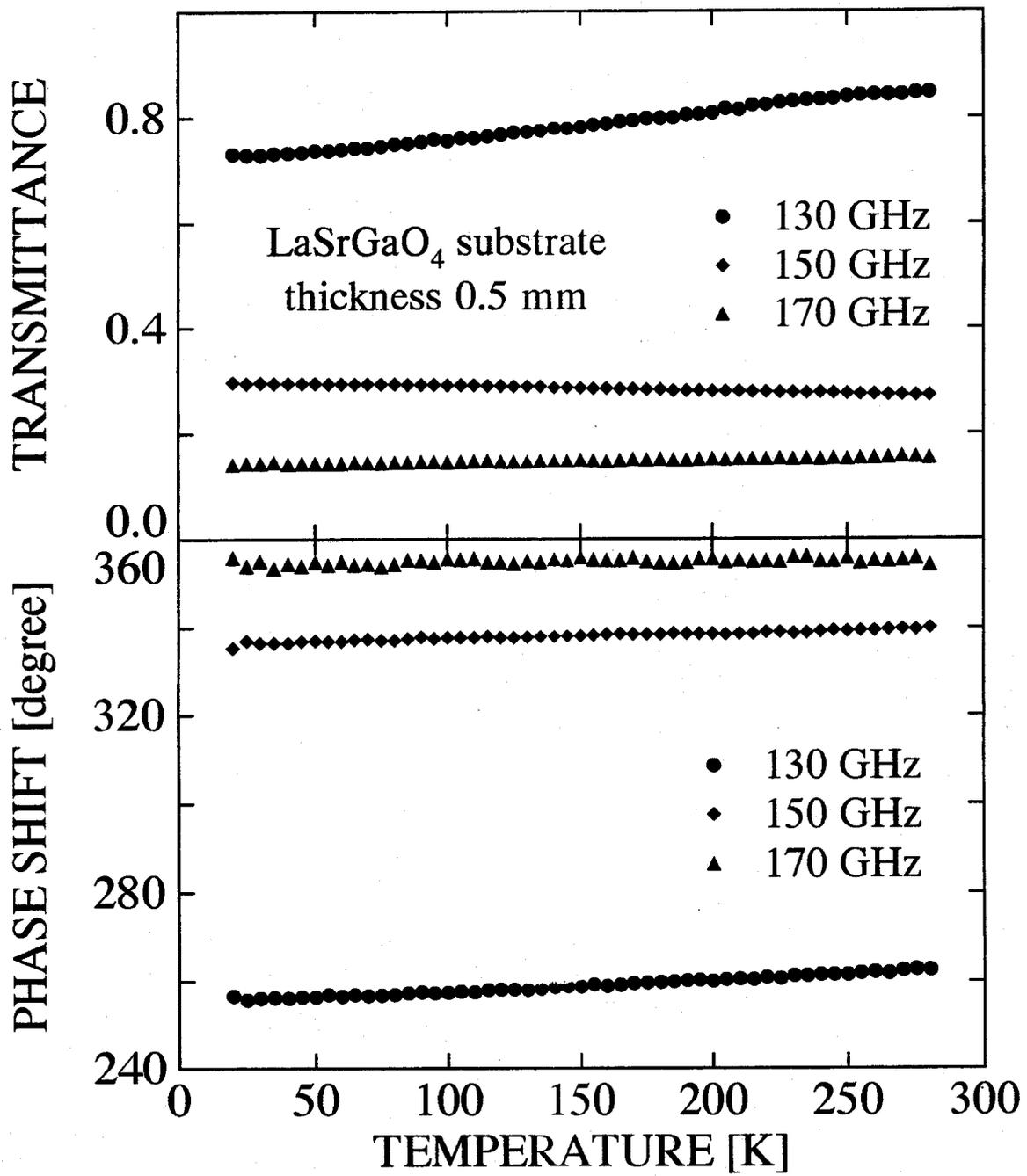


図 3-16 LaSrGaO₄基板の透過率（上）と位相シフト（下）の温度依存性をいくつかの周波数で測定した結果。

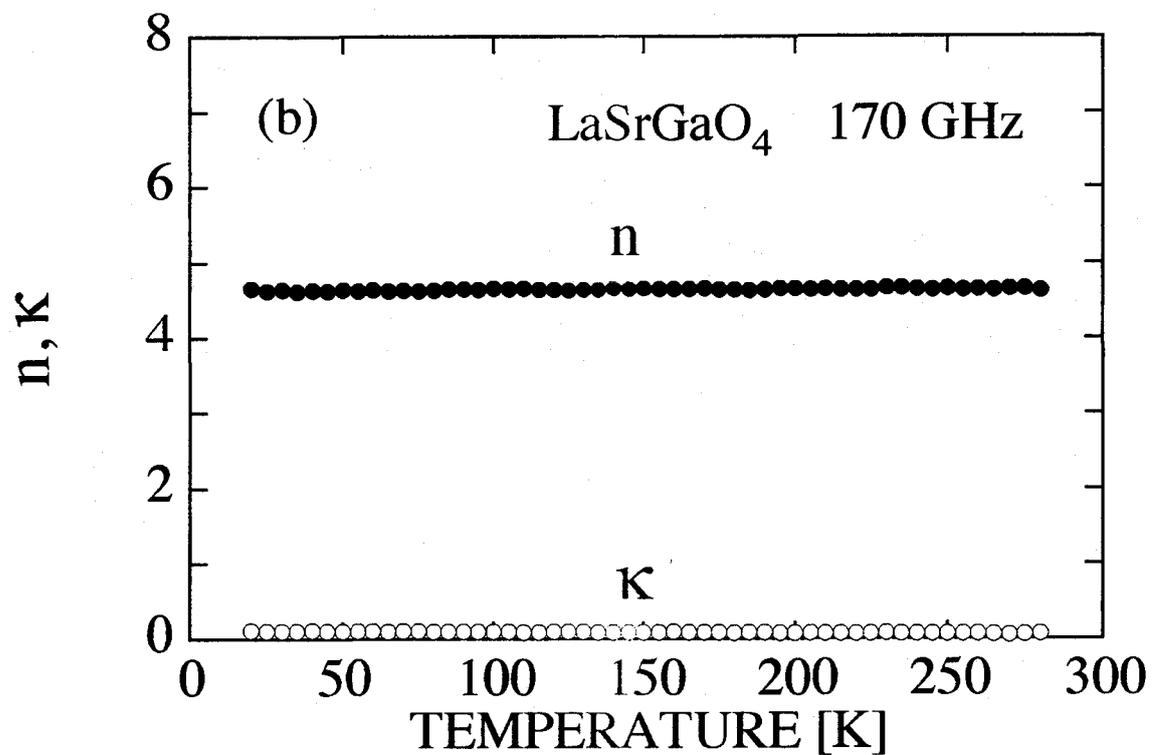
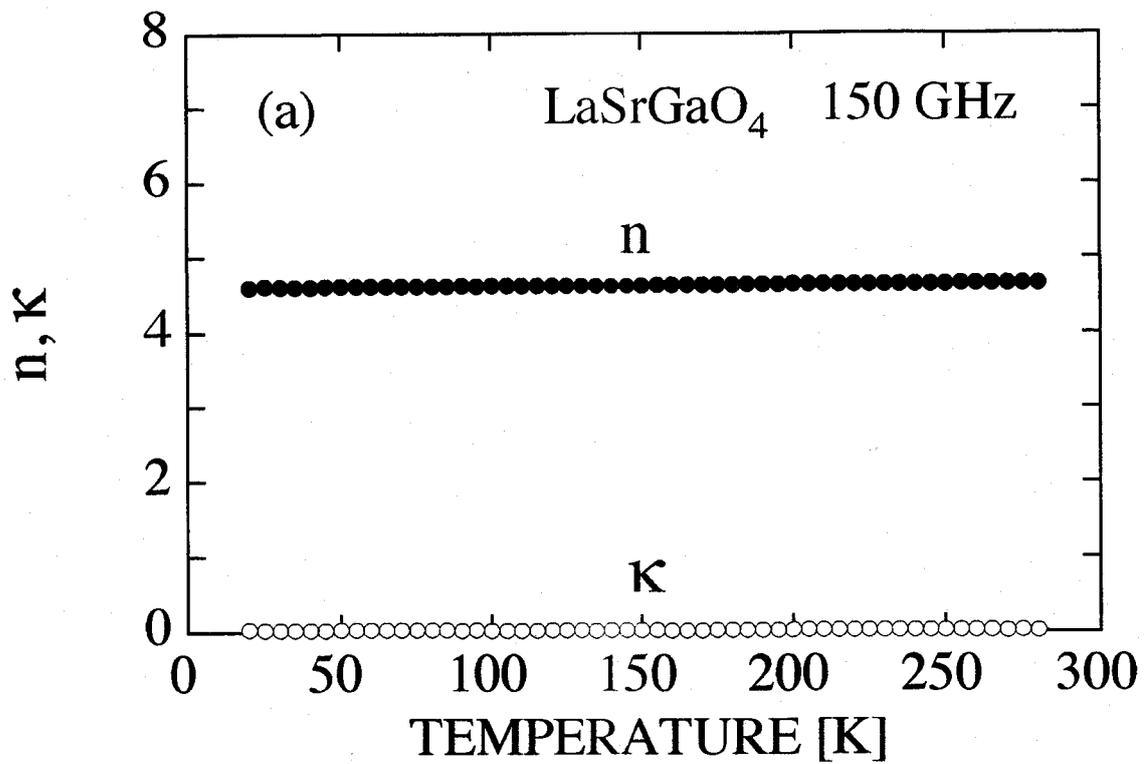


図3-17 LaSrGaO_4 の複素屈折率の温度依存性。
 (a)と(b)はそれぞれ測定周波数が150GHzと170GHzの
 場合を示している。

ある。TEM像で見られる欠陥はこの antiphase-domainによるものであると考えられている [45]。

図3-18に4端子法で測定したa軸配向膜の直流抵抗の温度変化を示す。図3-18の縦軸は任意単位である。常伝導状態では抵抗率は温度の一次関数である。直流抵抗は温度の下降とともに90Kから急激に減少し、81Kでほぼゼロになる。転移幅(90-10%)は約4Kとなっている。

試料の酸素量 $7-\delta$ はラマン散乱測定により調べた。図3-19にa軸配向膜のラマンスペクトルを示す。Cu(1)-O(4)の伸縮振動に対応するフォノン線が 501cm^{-1} に観測されている。このフォノンの周波数は酸素量 $7-\delta$ に依存することが知られている[46]。 501cm^{-1} というピーク周波数から本研究で使用したa軸配向膜の酸素欠損量は $\delta\sim 0.05$ と見積もられ、ほとんど十分に酸化されていると考えられる。

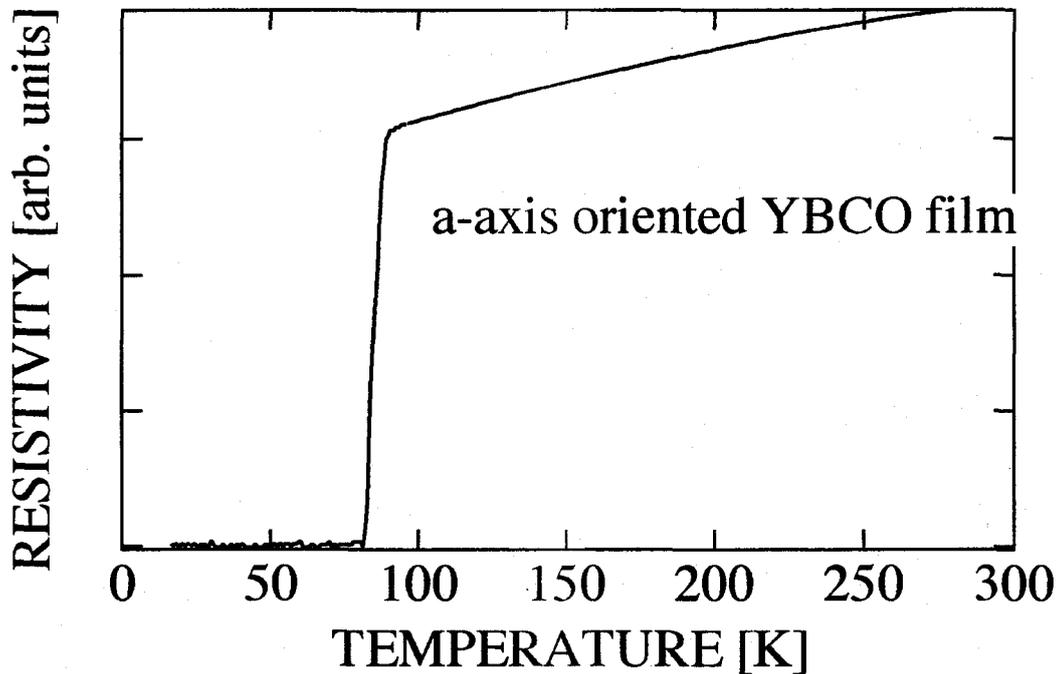


図3-18 LSGO(100)基板の上に作製されたa軸配向YBCO薄膜の直流抵抗率の温度変化。

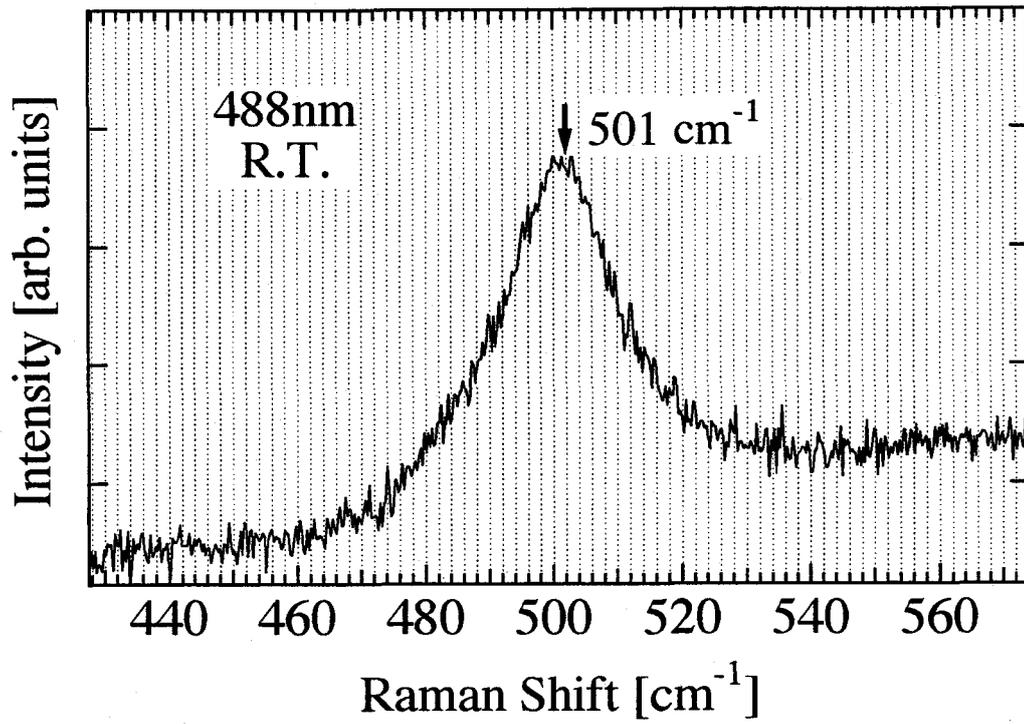


図 3 - 1 9 a軸配向YBCO薄膜のラマンスペクトル.

第四章 面内および面間の電磁応答

4-1 序

銅酸化物高温超伝導体は層状物質であり、電気伝導は積層方向であるc軸方向とそれと垂直なab面方向とでは異方性があることが期待される。実際に、常伝導状態における直流抵抗率の大きさと温度依存性は大きな異方性を示すことが多くの銅酸化物高温超伝導体について報告されている[23,47]。

これまでのところ、電磁応答測定はab面方向（電場ベクトルEの方向がab面に平行な場合）については多く行われている[48-53]。マイクロ波から遠赤外領域における面内（ab面方向）の複素電気伝導度の実部 σ_{lab} の温度依存性は、コヒーレンス効果[54]、電子対の対称性[55]、準粒子の散乱機構などを反映するため重要であり、幾つかのグループにより測定がなされている。報告された実験結果で共通しているのは σ_{lab} は超伝導転移温度 T_c 以下で温度の下降とともに増大しピークに達した後、減少することである。ところが、ピークの位置は T_c 直下に存在する場合[48-50]と、かなり低温に存在する場合[51-53]に分類される。後者の場合、 σ_{lab} は温度の下降とともにピークまで緩やかに増大する。ピークの位置はここのように大別して2種類に分類できるが、どちらの場合でも報告によって位置は異なっている。またピークの大きさも報告によってかなり異なっている。一方、2-4-2で述べたように、面内磁場侵入長の温度依存性は超伝導オーダーパラメータまたは電子対の対称性に依存するとされている。磁場侵入長の温度依存性は高温超伝導体発見の当初盛んに行われたが、最近の良質な単結晶を用いた測定により初期の測定結果を見直す必要が生じている。こういった事情から面内電磁応答を、種々の試料について様々な周波数で測定することが必要とされている。

最近になって、高温超伝導体の異方的な電子状態を理解するために、 CuO_2 面間のカップリングまたはc軸方向のキャリアの伝導機構について興味を持たれるようになってきた。BSCCO単結晶の超伝導状態におけるc軸方向の電流-電圧特性は、大きなヒステリシスを示し、かつ無数の分岐を持つ[56]。このような振る舞いは単純なSIS型Josephson-Coupled-Layer (JCL) モデルで説明されると言われている。またYBCO単結晶におけるc軸方向の抵抗率の磁場依存性の測定結果から、単位胞内の2枚の CuO_2 面のジョセフソン結

合と単位胞間のCuO₂面のジョセフソン結合が存在する可能性が指摘されている[57]. このように直流測定からはc軸方向にはCuO₂面がジョセフソン結合していることが示唆されている. 超伝導状態におけるc軸方向のキャリアの伝導機構を明らかにするためには直流での測定のみだけでなく, マイクロ波から遠赤外領域での面間電磁応答の温度依存性を調べるのが重要である. ところが面内の測定が数多く行われているのに対し, 電場ベクトルの方向がc軸に平行な場合 ($E//c$) の面間電磁応答の測定はほとんど行われていなかった. これはc軸方向に十分な厚みを持った単結晶試料が得にくいこと, 高温超伝導で重要であるのはab面に平行なCuO₂面内の伝導特性であると考えられ, 研究がab面内の伝導機構に集中したことなどによるためである. 最近になって, 以下に示すような, マイクロ波領域の空洞共振器法を用いた面間電磁応答の測定結果がいくつか報告された. LSCOの面間磁場侵入長の温度依存性 $\lambda_c(T)$ が測定され[58], $\lambda_c(T)$ の振る舞いは単純なJosephson-Coupled-Layerモデル(このモデルについては4-3-5で詳しく述べる)で説明されるとしている. YBCOの $\lambda_c(T)$ については, 酸素が不足した試料についてはHardyらによって[59], 十分に酸化された試料についてはMaoらによって測定されている[60]. なお, Maoらはこの十分に酸化された試料についてマイクロ波領域における面間複素電気伝導度の実部の温度依存性 $\sigma_{ic}(T)$ も導出している. 一方, Kitanoらによって様々な酸素量を持ったYBCOのマイクロ波領域での $\sigma_{ic}(T)$ が測定されている[61]. Kitanoらによって測定された十分に酸化された試料についての $\sigma_{ic}(T)$ は T_c 直下で温度の下降とともに増大するのに対し, Maoらによって測定された $\sigma_{ic}(T)$ は $T/T_c \sim 0.6$ 以下になるまでほとんど増大しない. 両者は同様なマイクロ波領域の空洞共振器法を用いているのにもかかわらず, このようにデータに差異が見られる. 4-2-4で詳しく考察するように, この不一致は空洞共振器法を用いて $\lambda_c(T)$ および $\sigma_{ic}(T)$ を求める際にともなう不確定性によるものであると考えられる. このような事情からc軸方向の電磁応答については未だに不明であり, 空洞共振器法以外の方法でYBCOの面間電磁応答を調べる必要がある. なお, 遠赤外領域のフーリエ分光法を用いてYBCOの面間電磁応答が測定されているが[62], T_c 以下でのデータは一点(6K)のみで, 精密な温度依存性の測定はなされていない.

以上の背景から, 本研究では配向の異なる2種類のYBCO薄膜を用いてab面方向とc軸方向のミリ波応答の温度依存性を測定した. それぞれの測定結果および考察について述べ, 次に両者を比較して電磁応答の異方性についてまとめる.

4-2 面内応答（c軸配向薄膜）の測定結果および考察

4-2-1 測定結果

MgO基板（厚さ0.49mm）上に作製された、膜厚が1000Åのc軸配向薄膜（3-5-1参照）についてミリ波透過率と位相シフトの温度依存性を様々な周波数で測定した結果を図4-1に示す。試料に入射するミリ波の電場ベクトルはYBCO薄膜のab面に平行（ $E//ab$ ）になっているので面内応答が測定される。極低温では試料を透過したミリ波の強度が非常に小さくなるため、位相シフトの測定が困難になる。そのため図4-1では40K以上の測定結果を示している。

透過率は温度の下降とともに減少するが超伝導転移温度 T_c 以下で減少の割合が急激に増大している。膜厚が1000Åの試料は転移幅は1K程度であるが、透過率は直ちに落ちきることはなく、60Kまで緩やかに減少している。そして40K付近まで完全にはゼロにならず、わずかながらミリ波は透過している。

位相シフトは T_c 以上では温度変化はほとんどない。温度の下降とともに T_c 以下で減少を始める。70から80K付近まで減少した後は、ほとんど温度変化はなくなっている。

透過率と位相シフトから、3-2で述べた基板上的薄膜の複素光学定数を求める方法を用いて、YBCO薄膜の面内の複素屈折率 $n_{ab}-ik_{ab}$ 及び複素電気伝導度 $\sigma_{1ab}-i\sigma_{2ab}$ を求めた結果をそれぞれ図4-2と図4-3に示す。どちらも系統的な周波数変化は観測されなかった。このため図4-2と図4-3には140GHzのデータのみを示している。図4-2の k_{ab} の値から、 T_c より十分低温でのミリ波の侵入長（表皮厚さ）は約1400Åと見積もられる。図4-3の σ_{1ab} は T_c 以下で温度の下降とともに増大する。40Kまで σ_{1ab} はピークを形成せずに増大しているが、40K付近では増大の割合が小さくなり、飽和する傾向が見られる。 σ_{2ab} は T_c 以下でミリ波のスクリーニングに寄与する超伝導キャリアの密度が温度の下降とともに増大するのにもなって増加している。十分低温では40K付近の増大の割合が小さくなっている。

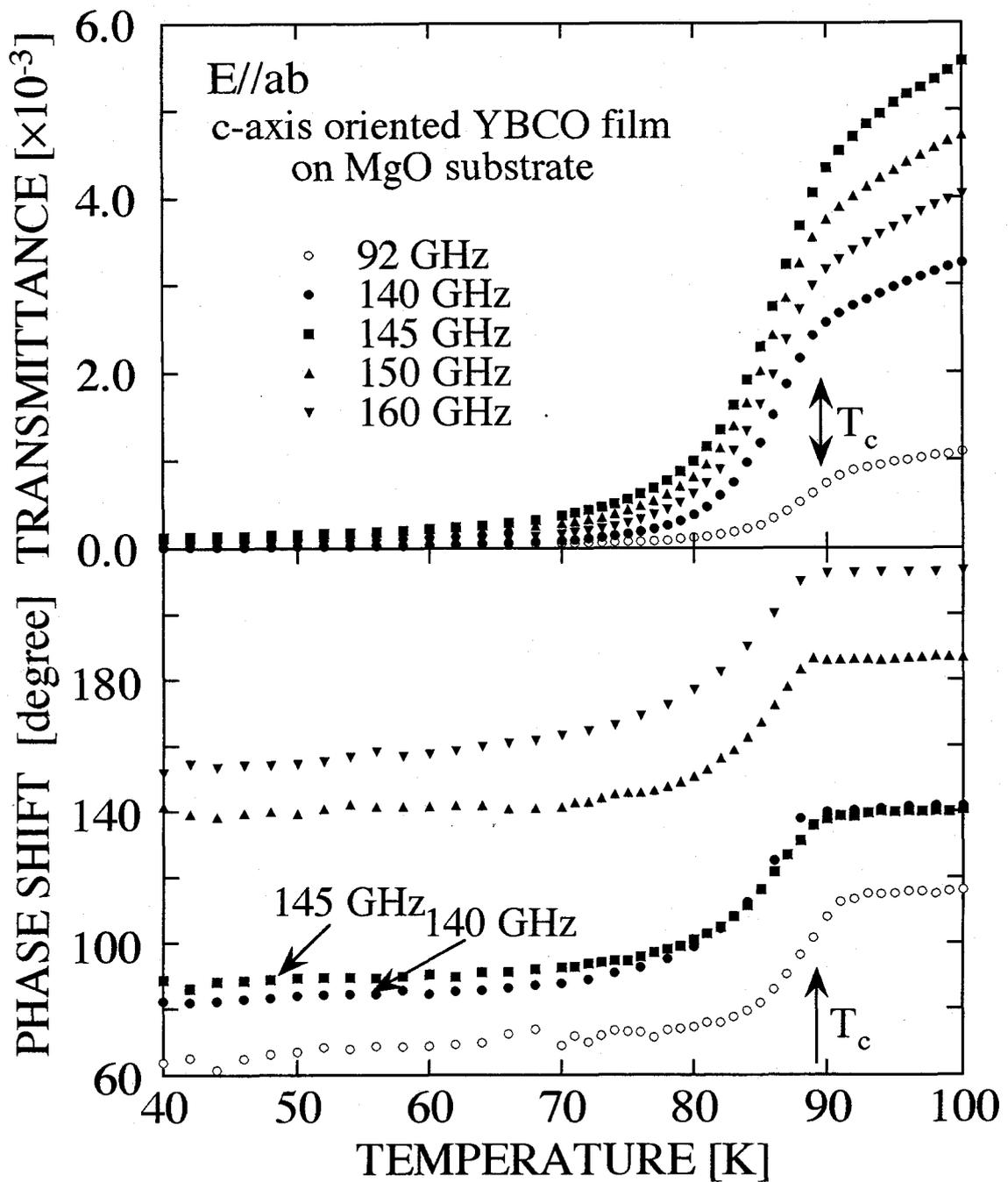


図4-1 膜厚が1000 Åのc軸配向YBCO薄膜についてのミリ波透過率 T_r (上) と位相シフト ϕ (下) の温度依存性.

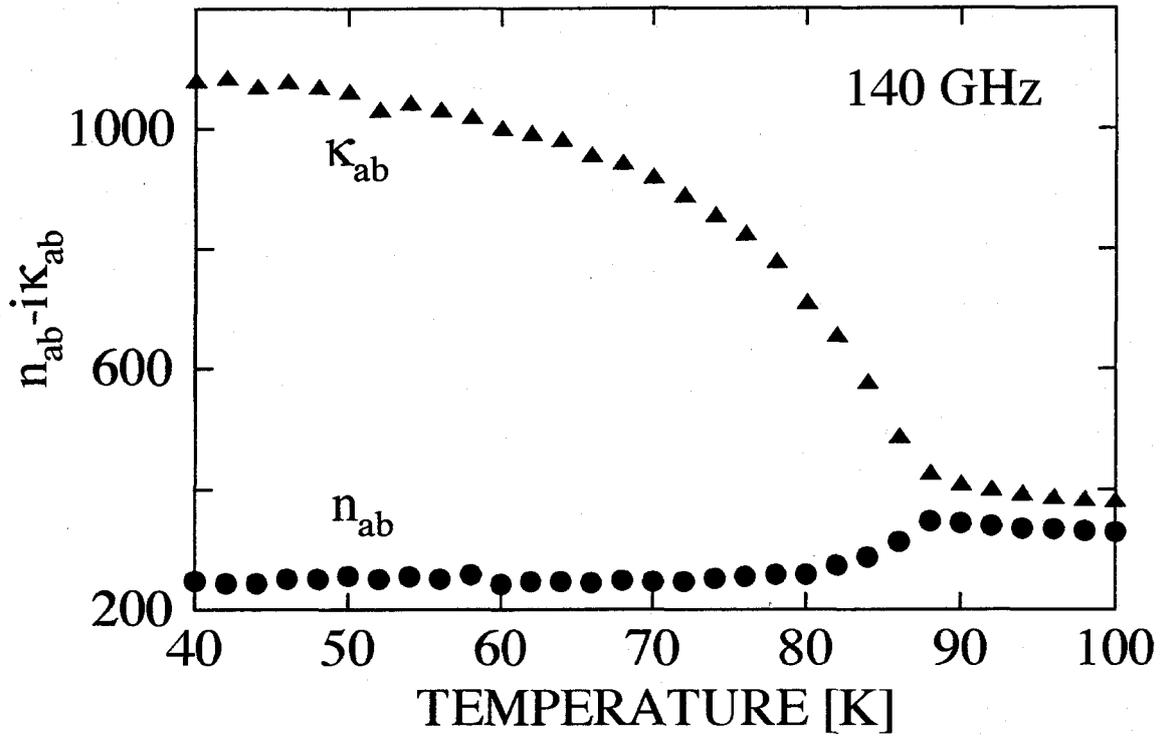


図4-2 c軸配向YBCO薄膜の面内複素屈折率の温度依存性.

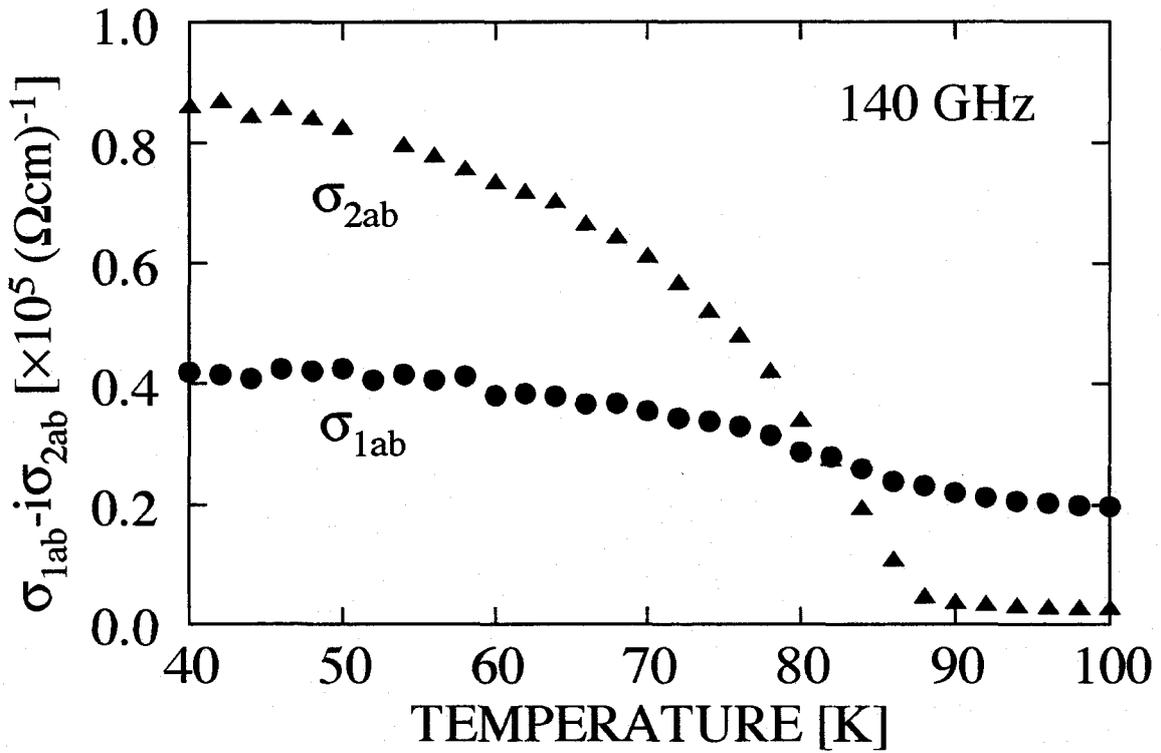


図4-3 c軸配向YBCO薄膜の面内複素電気伝導度の温度依存性.

4-2-2 透過率および位相シフトの周波数依存性

透過率と位相シフトの周波数依存性を見るために、100Kでのそれぞれの値を周波数を横軸にしてプロットしたものを図4-4に示す。広い範囲を見るために、図4-1に示したデータの他に92GHzでの値を付け加えている。透過率は145GHz付近で極大値をとり、位相シフトは145GHzを中心にして大きく変化している。これは測定に用いたミリ波の波長とMgO基板の厚さ(0.5mm)が同じオーダーであるため、基板中でのミリ波の多重反射による干渉効果が現れるためである。図4-4中の実線はYBCO薄膜の複素屈折率あるいは複素電気伝導度を周波数によらず一定と仮定した場合に(3-5)および(3-6)式を用いて透過率と位相シフトを計算した結果である。測定値と計算値の傾向がほぼ一致していることから、透過率と位相シフトの周波数依存性はMgO基板内のミリ波の干渉効果による影響が大きく、YBCO薄膜の複素屈折率あるいは複素電気伝導度の周波数変化は本研究の周波数領域では非常に小さいと考えられる。図4-2と図4-3のYBCO薄膜の複素屈折率および複素電気伝導度に系統的な周波数変化が観測されないのは、このように周波数変化が(あったとしても)非常に小さく、測定誤差範囲内で一致しているためと考えられる。

4-2-3 BCS理論との比較

従来の金属超伝導体の複素電気伝導度の温度依存性はBCS理論で良く説明されることが知られている[28]。以下では140GHzのデータ(図4-3)をBCS理論から予想される値と比較する。BCS理論をもとにした複素電気伝導度がMattisとBardeenによって導かれている[26]。2-4-1で述べたようにMattisとBardeenの理論から求められる複素電気伝導度は低周波数領域ではギャップの異方性や準位のぼやけを取り入れない限り発散してしまうことがわかる。そこで $0.01\Delta(0)$ と $0.02\Delta(0)$ (ここで $\Delta(0)$ は絶対零度での超伝導オーダーパラメータ)の準位のぼやけ Γ がある場合を仮定して実部 σ_{1ab} を計算すると図4-5(上)の実線のようになる。ここで超伝導ギャップの大きさはBCS理論から導かれた $2\Delta(0)=3.5k_B T_c$ と、この物質で報告されているもののうちで比較的大きな値である $2\Delta(0)=8.0k_B T_c$ [20]との場合について計算している。虚部 σ_{2ab} については低周波極限での近似式(2-8)を用いる。この場合は Γ を

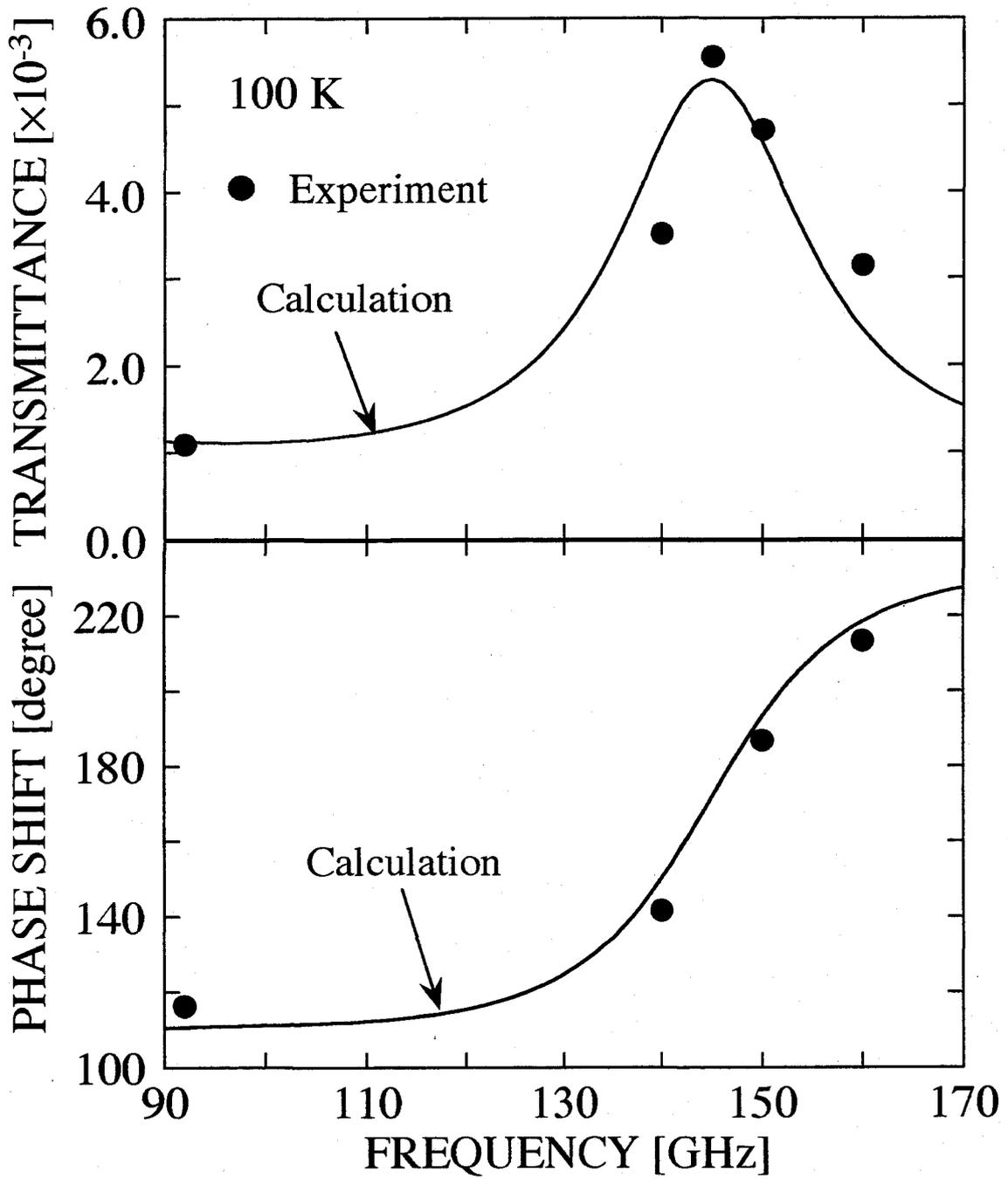


図4-4 100Kでの透過率 Tr (上) と位相シフト ϕ (下) の周波数依存性. 実線は計算値を示している.

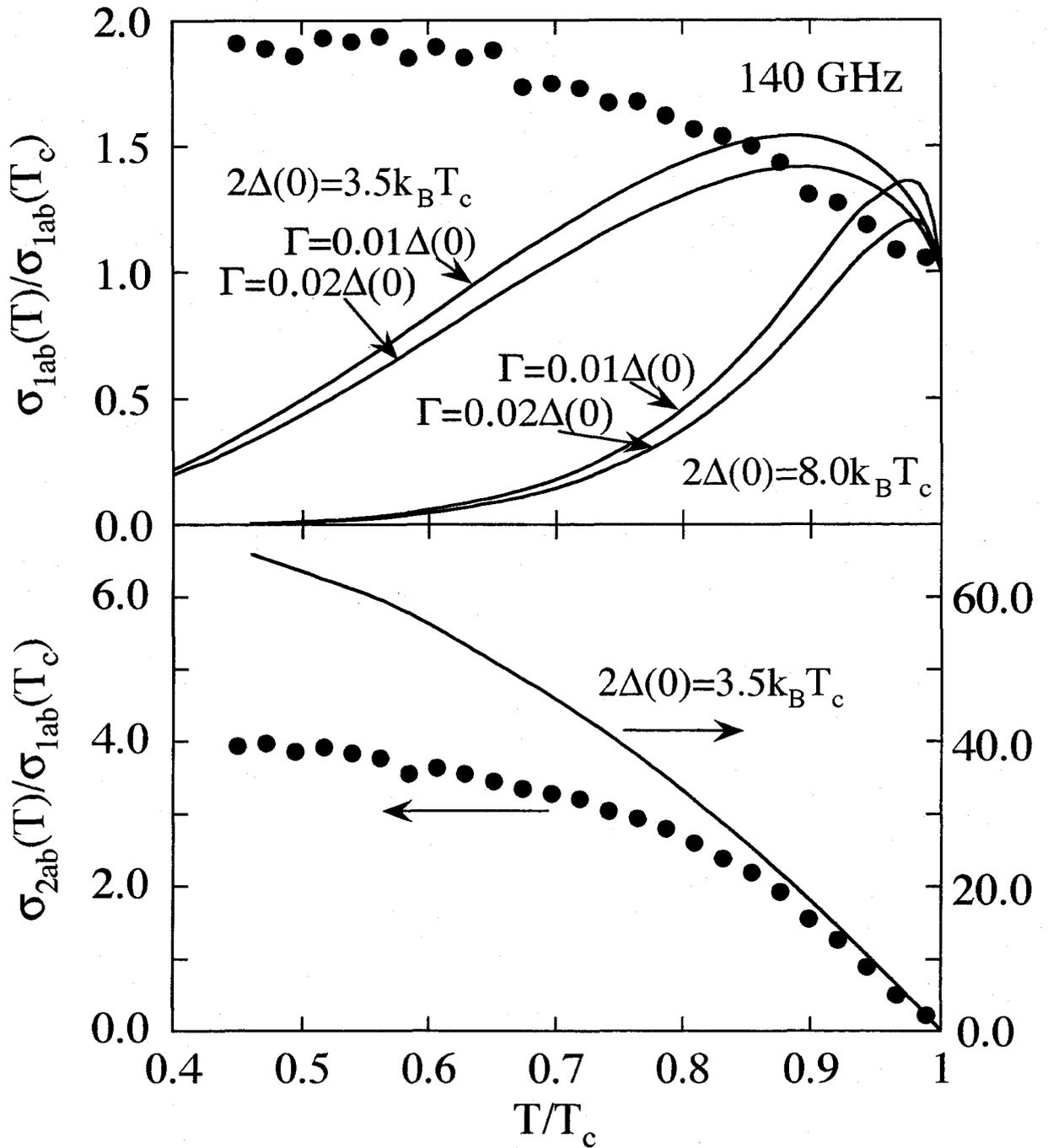


図4-5 測定から得られた面内複素電気伝導度 $\sigma_{1ab}-i\sigma_{2ab}$ の温度依存性(実線)とBCS理論から予想される値との比較.

考慮しなくても発散しない。140GHzの場合に σ_{2ab} を計算した結果を図4-5（下）の実線に示す。 σ_{2ab} の計算値は仮定した超伝導ギャップが大きいほど測定値とのずれが大きくなった。このため $2\Delta(0)=3.5k_B T_c$ の場合のみを示す。なお、図4-5の縦軸は T_c での σ_{1ab} の値 $\sigma_{1ab}(T_c)$ で規格化されている。また図4-5中の黒丸は図4-3のデータを示している。まず σ_{1ab} についてであるが、図4-5（上）で見られるようにBCS理論から予測される値は T_c 直下でピークを形成する。このピークはコヒーレンス効果によるものである。これに対し測定結果はピークを形成せずに40Kまで増加するのみである。 σ_{1ab} の計算値を測定結果にフィットさせるためには $\Delta(0)$ を非常に小さくする必要がある。しかしそれはYBCOの超伝導ギャップの大きさが $2\Delta(0)=3.5k_B T_c$ よりも大きいという報告がほとんどであることから不合理である。 σ_{2ab} については計算値は測定結果の温度変化を大まかには再現しているものの、絶対値が大きく異なっている。 $\Delta(0)$ を小さくすると測定値に近づくが、やはり小さすぎて不合理である。

このようにオリジナルの（狭義の）BCS理論では測定で得られたYBCOの面内複素電気伝導度の温度変化あるいは絶対値を再現することは困難である。狭義のBCS理論では弱結合の機構を仮定しているが、高温超伝導体では強結合機構が実現している可能性がある。またBCS理論では電子対の対称性を等方的なs波と仮定しているが、高温超伝導体においては異方的（d波）である可能性がある。電子対および超伝導ギャップの対称性については第五章で議論する。また4-2-4で述べるように試料の残留抵抗成分が複素電気伝導度の温度変化に影響を及ぼしている。以上のことはBCS的な超伝導を否定するものではないが、測定結果との正確な比較の為にはこれらのことを考慮する必要がある。

4-2-4 二流体モデルによる解析

2-4-3でも述べたとおり、従来の金属超伝導体のマイクロ波領域の電磁波に対する応答は二流体モデルによって良く記述される[35]。このモデルでは超伝導状態においてキャリアは超伝導キャリアと常伝導キャリアの2種類に分類されると考える。二流体モデルはコヒーレンス効果を無視したモデルであるが、BCS理論と対応させるならば、超伝導キャリアは電子対である。本研究で用いたミリ波のエネルギーは3から 6cm^{-1} 程度で

YBCOの超伝導ギャップ（数百 cm^{-1} 程度）よりもはるかに小さいため、 T_c 直下を除いて、入射電磁波が電子対を破壊し準粒子を励起する効果は無視してよい。したがって常伝導キャリアーとしては熱的に励起された準粒子および本質的に超伝導に寄与しないキャリアー（残留常伝導キャリアー）を考える。2-4-3で述べた方法（(2-18), (2-20)および(2-23)式）で、測定で得られた面内複素電気伝導度（図4-3）から常伝導キャリアーの散乱確率 $1/\tau_{ab}$ および超伝導キャリアー密度 n_s の温度依存性を求めるとそれぞれ図4-6および図4-7のようになった。図4-7の縦軸は全キャリアー密度 n で規格化されている。

常伝導キャリアーの散乱確率 $1/\tau_{ab}$ は常伝導状態（ T_c 以上）では通常の金属と同様に温度にほぼ比例して変化している。温度の下降とともに $1/\tau_{ab}$ は減少するが、 T_c 以下で急激に減少している。減少は40Kまで続いているが、50K以下ではほとんど変化していない。(2-16)式は、高温超伝導体では低周波数で $\omega\tau \ll 1$ になるため $\sigma_{lab}(T) \sim [1-n_s(T)]\tau_{ab}(T)$ と近似することができるが、これは $\sigma_{lab}(T)$ の温度依存性は $1-n_s(T)$ と $\tau_{ab}(T)$ の競合で決まることを示している。 $1-n_s(T)$ は T_c 以下で減少するから、 $\sigma_{lab}(T)$ の増大は $\tau_{ab}(T)$ が急激に増大する、あるいは図4-6に示したように $1/\tau_{ab}(T)$ が急激に減少していることに対応している。残留抵抗等が小さく、極低温で $1-n_s(T)$ が十分に小さくなる場合には $\sigma_{lab}(T)$ は減少に転じる可能性がある。すなわち T_c より十分低温で $\sigma_{lab}(T)$ にピークが生じることが期待される。実際にこのようなピークが観測されている[51,53,63,]。

T_c 以下で急激に $1/\tau_{ab}$ が減少することは以下のように考えられる。もし電子対形成に関与している主要機構が狭義のBCS理論の通りフォノンであるとすれば超伝導転移を起こしてもその励起スペクトルに本質的な変更はないので、準粒子の散乱確率は T_c で急激には変化しないと考えられる。逆にいうと、 T_c 以下で急激に $1/\tau_{ab}$ が減少するということは、常伝導状態での支配的な散乱機構ならびに電子対形成の機構が電子的なものであることを強く示唆している。

超伝導キャリアー密度 n_s は T_c 以上では予想されるようにゼロになっている。 T_c 以下では温度の下降とともに増大するが、40K付近では増加の割合が小さくなっている。従来の金属超伝導体の場合、図4-7の実線に示す $n_s/n=1-(T/T_c)^4$ が測定結果によくフィットすることが知られている。この式によれば40Kでは n_s/n はほぼ1になる。これに対しYBCOについての測定結果は $n_s/n \sim 0.4$ である。

n_s/n が T_c より十分低温で1に達しないのは、 T_c より十分低温で（1）かなりの割合で常伝

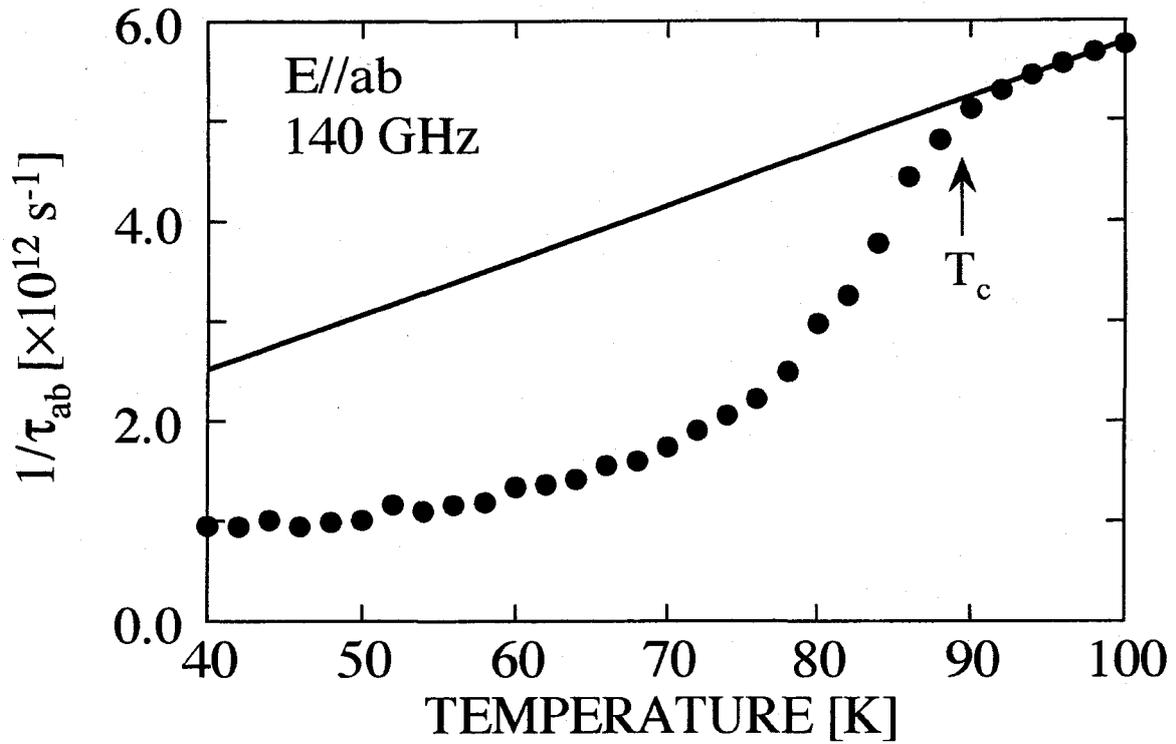


図4-6 面内複素電気伝導度 $\sigma_{1ab}-i\sigma_{2ab}$ の測定値から二流体モデルを仮定して求めた常伝導キャリアの散乱確率 $1/\tau_{ab}$ の温度依存性.

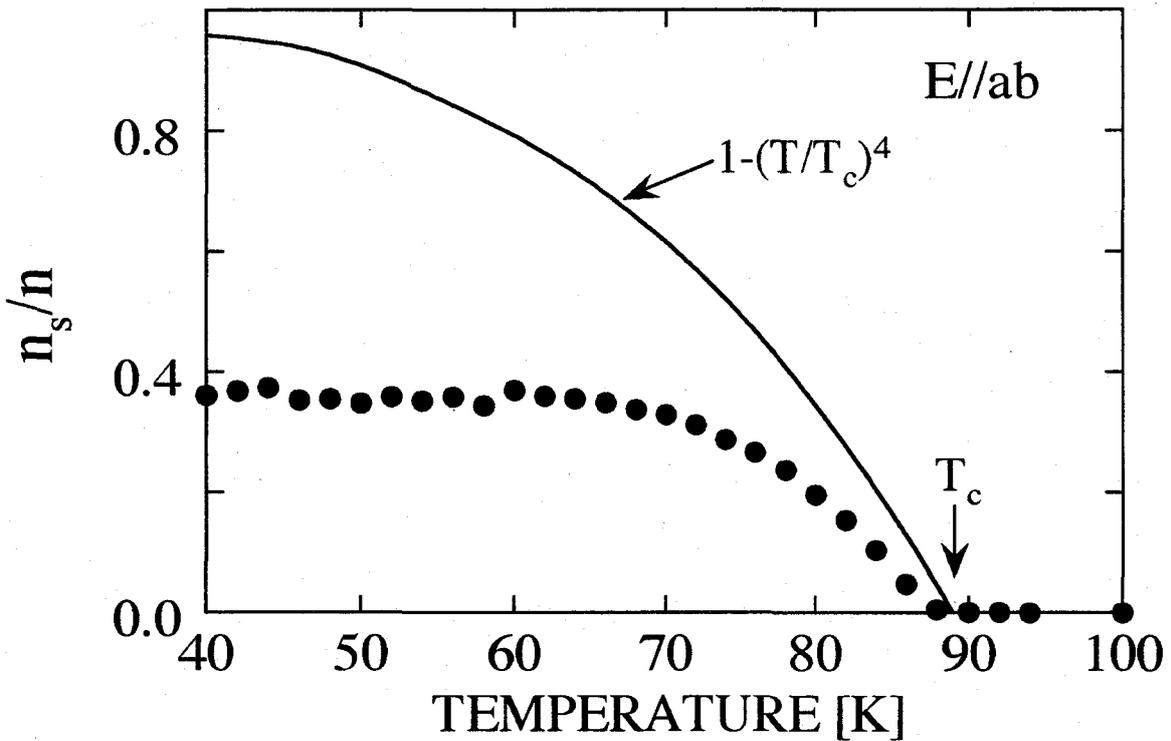


図4-7 面内複素電気伝導度 $\sigma_{1ab}-i\sigma_{2ab}$ の測定値から二流体モデルを仮定して求めた超伝導キャリア密度 n_s の温度依存性.

導キャリアが残存しているため、および(2)試料を透過しない漏れ光の影響のためと考えられる。(1)の本質的に超伝導に寄与しないキャリア(残留常伝導キャリア)は2種類あり、一つは試料の品質に関するものである。YBCO薄膜中では超伝導にならない部分または超伝導になっても局所的に T_c がかなり低くなっている部分が存在することが予想される。これらの部分では40Kでもキャリアは常伝導キャリアのままである。もう一種類はYBCOの構造中にあるCuOの1次元鎖上のキャリアである[20,21]。CuO鎖はキャリア密度が比較的大きい部分であるが、その上のキャリアは本質的に超伝導に寄与せず、常伝導キャリアのままであるとされている。YBCO薄膜の超伝導転移温度および転移幅をみると試料の品質は高いと考えられ、したがって残留常伝導キャリアとしては後者のタイプが多くを占めていると考えられる。

図4-1に示した透過率は50K以下では 10^{-5} 台であり、ミリ波は試料をほとんど透過しない。 T_c 以下より十分低温では、透過率および位相シフトにおいて(2)の漏れ光の寄与が支配的になっていると考えられる。漏れ光の存在により、測定で得られた透過率は実際の試料の透過率よりも増大している。すなわち電磁波の遮蔽が弱まっているように見える。電磁波の遮蔽に寄与するのは主として超伝導キャリアであるから、漏れ光の存在は超伝導キャリア密度を少なく見積もらせる。(1)と(2)は同時に生じているが、両者の面内複素電気伝導度に対する寄与を分離する方法はない。

4-2-5 他の報告との比較

マイクロ波領域においては、複素電気伝導度の測定は空洞共振器法を用いて行われることが多い[49,51,52]。テラヘルツ波領域では時間領域分光法を用いた測定が行われている[53]。これらの測定では実部 σ_{1ab} の温度依存性が示されることが多く、虚部 σ_{2ab} についてはあまり示されない。むしろ、 σ_{2ab} の温度依存性は、第五章で詳しく述べるように σ_{2ab} と(2-25)の関係式で結ばれている磁場侵入長 λ_{ab} の温度依存性として示されることが多い。ここでは実部 σ_{1ab} の温度変化を中心に議論する。また測定対象はYBCOの単結晶試料に集中している。各領域で報告されている σ_{1ab} の温度依存性をまとめると表4-1のようになる。文献[52]の T_c 直下のシャープなピークは超伝導転移温度の幅による外的な要因によるものであ

表4-1 これまでに報告されている面内複素電気伝導度の実部 σ_{1ab} の温度依存性.

測定周波数	ピークの形状	ピークの温度	$\sigma_{1ab}(T)/\sigma_{1ab}(T_c)$ の 最大値	文献
50 MHz	シャープ	T_c 直下	~200	[50]
2 GHz	ブロード	~30K	~30以上	[63]
2.95 GHz	ブロード	~30K	~30以上	[51]
10 GHz	35K以下で飽和	/	~45	[52]
75~170 GHz	50K以下で飽和		~2	本研究
0.5 THz	ブロード	70K	1.7	[53]
2 THz	ブロード	75K	1.1	[53]

るとされている。これを除くとマイクロ波、テラヘルツ波そして本研究のミリ波領域での σ_{1ab} は共通して T_c 以下で温度の下降とともに増大し、ブロードなピークを形成するか飽和の傾向を示す。 T_c 以下での σ_{1ab} の増大およびブロードなピークは前述したように常伝導キャリアの散乱確率が T_c 以下で急激に減少することによるものである。飽和の傾向を示す場合でも、残留抵抗を差し引くことにより、飽和を開始する温度以下でピークを形成する可能性がある[52]。 T_c 以下での $\sigma_{1ab}(T)/\sigma_{1ab}(T_c)$ の最大値は周波数の増大とともに減少する傾向が見られる。またピークの温度または飽和を開始する温度は周波数の増大とともに上昇している。このような振る舞いは以下のように二流体モデルを用いて定性的に説明できる。常伝導キャリアの散乱確率 $1/\tau_{ab}$ と常伝導キャリア密度 $n-n_s$ の温度依存性がわかっているれば、(2-16)式を用いて $\sigma_{1ab}(T)$ を計算することができる。 n_s は温度のみで決まり、測定周波数には依存しない。遠赤外反射率測定から $1/\tau_{ab}$ は周波数に依存する可能性が指摘されているが[64]、ここではまず $1/\tau_{ab}$ に周波数変化はないものと仮定する。文献[63]で示されている $1/\tau_{ab}(T)$ （測定周波数2GHz）および $n-n_s(T)$ を(2-16)式に代入し、角周波数 ω を2GHz, 140GHz, 1THzとした場合に $\sigma_{1ab}(T)$ を計算した結果を図4-8に示す。ピークの大きさは周波数の増大とともに減少しかつピークを与える温度は上昇しており、先に指摘した傾向を定性的に再現している。すなわち、ここで指摘したピークの位置および大きさの周波数依存性の原因の一つは、 $\tau_{ab}(T)$ の特異な温度変化から生じるものであると結論される。

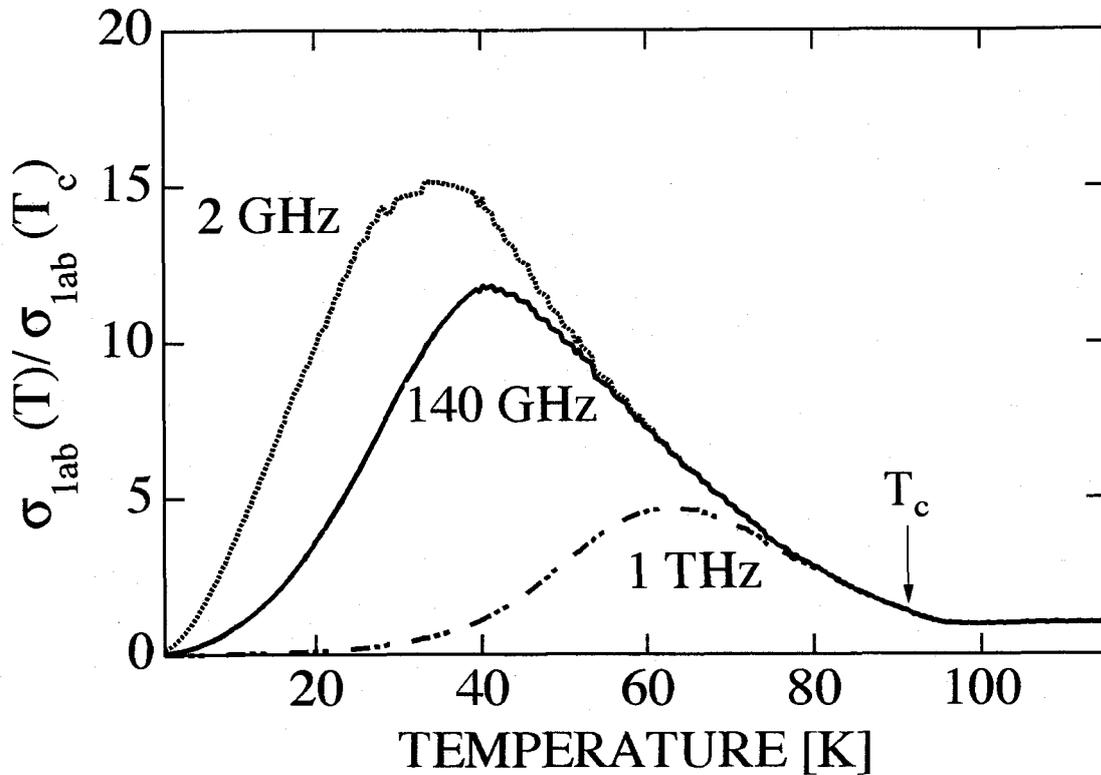


図4-8 面内複素電気伝導度の実部 $\sigma_{lab}(T)$ の周波数依存性の計算結果.

4-3 面間応答 (a軸配向薄膜) の測定結果および考察

4-3-1 測定結果

LaSrGaO₄(100)基板 (厚さ0.5mm) 上に作製された, 膜厚が2500Åのa,b,c 3軸配向薄膜 (3-5-2参照) についてのミリ波透過率と位相シフトの温度依存性を様々な周波数で測定した結果を図4-9に示す. ここでは面間応答を測定するため試料に入射するミリ波の電場ベクトルはYBCO薄膜のc軸に平行 ($E//c$) にしている. 140GHzにおいて透過率 $Tr(T)$ は T_c 以下で温度の下降とともに単調に減少している. これに対し150GHzでは T_c 以下で $Tr(T)$ に「こぶ」が生じている. さらに160GHzでは T_c より十分低温でブロードなピークが見られる. これらのこぶやピークは4-2-1で示した $E//ab$ の場合の透過率の温度依存性には見られないものである. 図4-9に示した透過率と位相シフトから4-2-1と同じ方法で得られたYBCO薄膜の面間の複素屈折率 $n_c - i\kappa_c$ を図4-10に示す. κ_c は $E//ab$ の場合の消衰係数 κ_{ab} に比べ全温度領域で1桁程度小さくなっている. このことから, 図4-9に示した $Tr(T)$ の特異な周

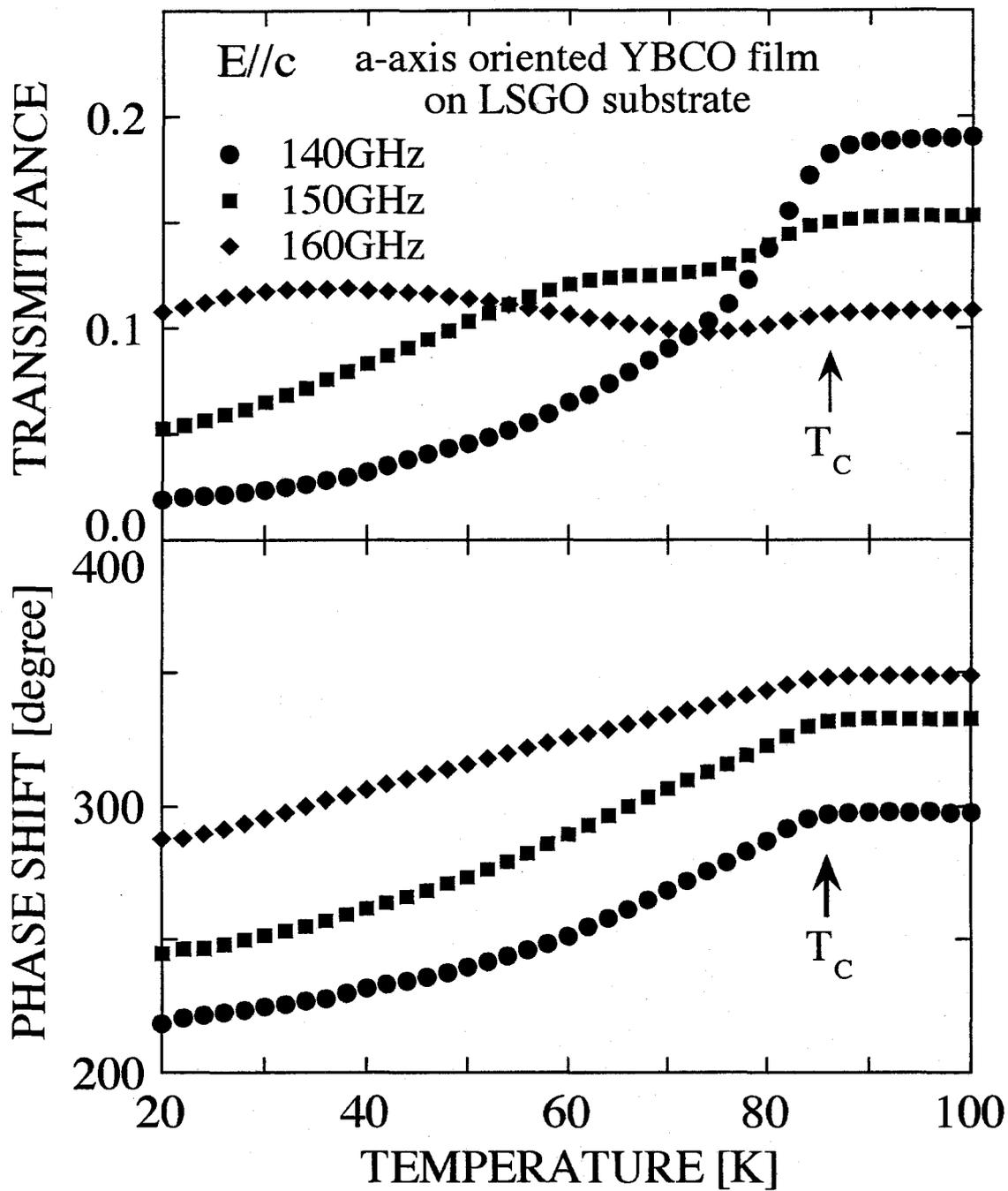


図4-9 a軸配向YBCO薄膜についてのミリ波透過率 T_r (上)と位相シフト ϕ (下)の温度依存性.

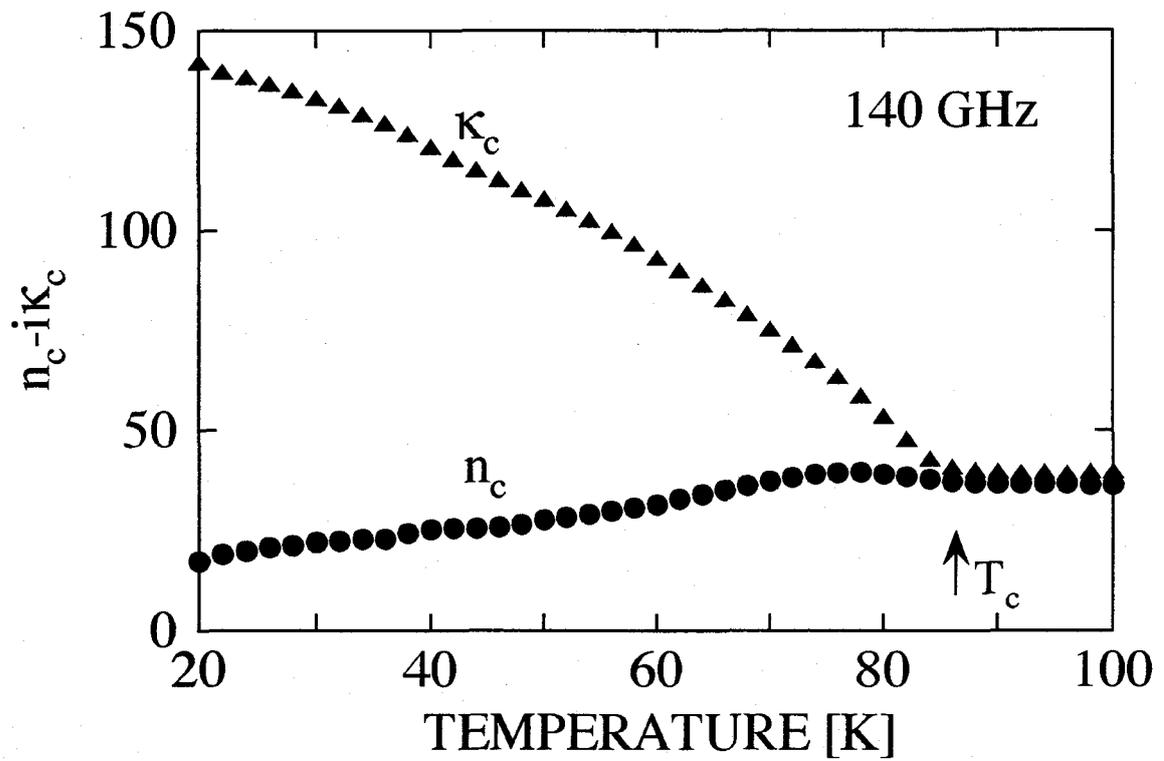


図4-10 a軸配向YBCO薄膜の面間複素屈折率の温度依存性.

E//c YBCO 2500Å on LSGO 0.5mm

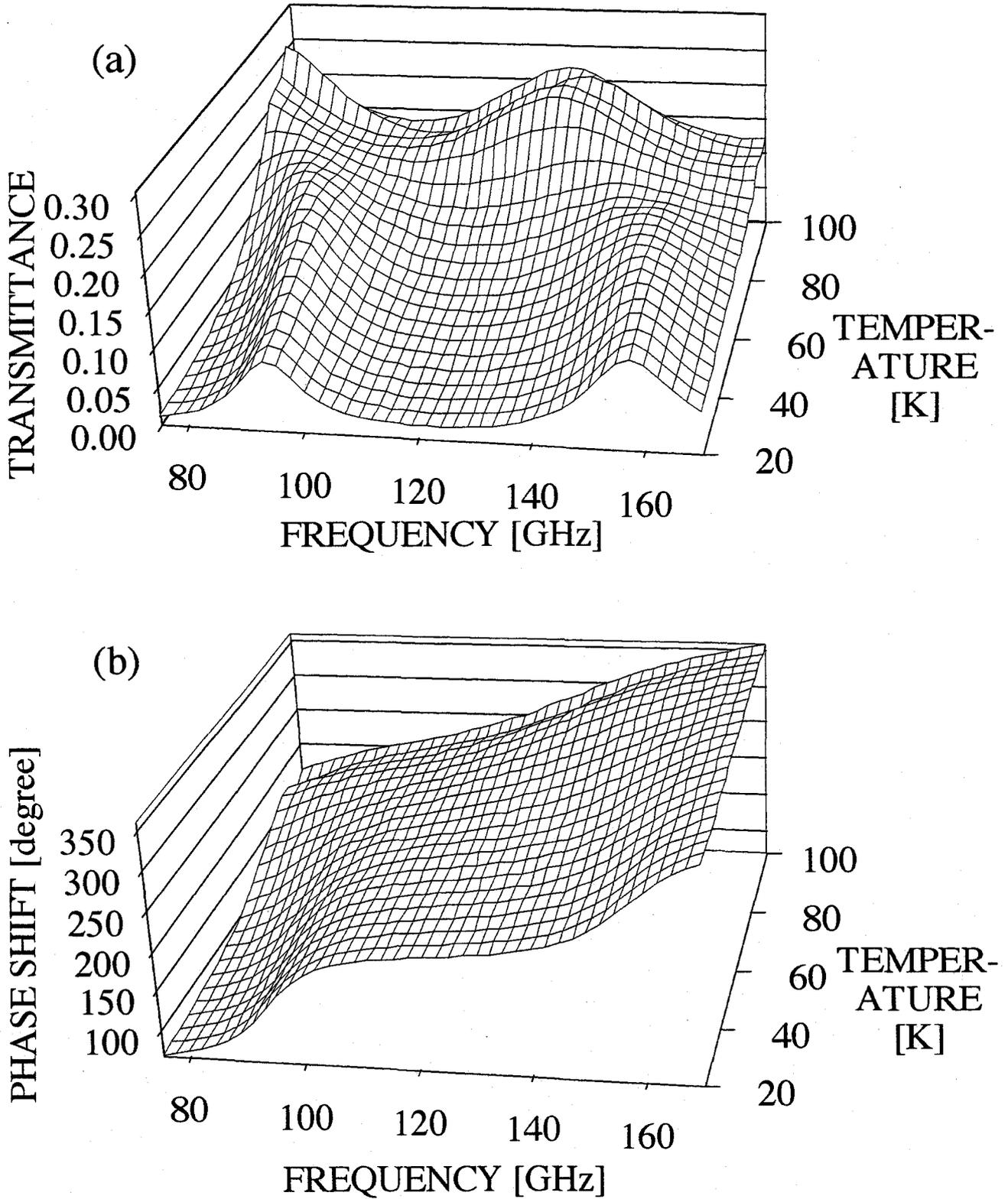


図4-11 二流体モデルを用いて、E//cの場合の
(a)透過率と(b)位相シフトを計算した結果.

波数変化は以下のように考えられる。E//abの場合、薄膜の消衰係数 κ_{ab} (図4-2) が大きい
ためミリ波は薄膜中ですぐに減衰し、薄膜中で多重反射が生じにくくなっている。これに
対し、E//cでは消衰係数がE//abの場合に比べ桁程度小さくなっているため、ミリ波は薄
膜中で数多くの多重反射を引き起こし、干渉によって上述した透過率の特異な周波数変化
が生じる。このTr(T)の特異な周波数変化は、図4-11に示すように、二流体モデルを使っ
た計算によって半定量的に再現できる。

図4-11は以下のようにして得られた。まず、4-3-2でも述べるように、140GHzにおける
面間複素電気伝導度から二流体モデルを用いて、全キャリア密度 n で規格化された超伝
導キャリア密度 n_s/n の温度依存性、面間の常伝導キャリアの散乱確率 $1/\tau_c$ の温度依存性、
および全キャリア密度と有効質量の比 n/m_0^* を求めた。これらを(2-14)および(2-15)に代
入して75~170GHzの複素誘電率の温度依存性を計算した。このとき n_s/n 、 $1/\tau_c$ および n/m_0^*
には周波数変化はないものと仮定した。また、(2-14)中の ϵ_∞ は遠赤外領域で報告されてい
る値[62]を参考にして、 $\epsilon_\infty=4$ とおいた。ただし、3-1で述べたように ϵ_∞ の値は複素誘電率に
はほとんど影響を及ぼさない。複素誘電率から(2-3)を用いて複素屈折率を求め、それを
(3-5)および(3-6)に代入して透過率と位相シフトを計算した結果を、図4-11に示した。

図4-11(a)を見ると、薄膜内および基板内でのミリ波の多重反射による干渉効果のため、
透過率にピークが生じている。ところが、ピークの位置は超伝導転移温度 T_c 以上と T_c より
十分低温では大きく異なっている。例えば、 T_c 以上では、160GHz付近は透過率の谷になっ
ている。一方、 T_c より十分低温では、透過率は160GHz付近でピークを形成している。図
4-11(a)は、図4-9に示した透過率の特異な温度変化をほぼ再現している。

図4-12にE//cの場合の透過率と位相シフトから求めた面間複素電気伝導度 $\sigma_{1c} - i\sigma_{2c}$ の温度
依存性を示す。 $\sigma_{1c} - i\sigma_{2c}$ には系統的な周波数変化は観測されず、各周波数での結果は測定誤
差範囲内で一致した。このため図4-12では140GHzのデータのみを示している。全温度領
域で、面間複素電気伝導度の実部、虚部とも図4-3に示した面内の値よりもそれぞれ2桁
程度小さくなっている。実部 σ_{1c} は T_c 以下で温度の下降とともに増大する。 T_c 以下での σ_{1c}
の増大はKitanoらによるマイクロ波領域での測定結果と一致している[61]。これに対し
Maoらによって得られた σ_{1c} は $T/T_c \sim 0.6$ 以下になるまで増大しない[60]。これらの $\sigma_{1c}(T)$ の振
る舞いの差異は、4-3-4で考察するように文献[60]における σ_{1c} の測定が不正確であるためと
考えられる。 T_c 以下での $\sigma_{1c}(T)/\sigma_{1c}(T_c)$ の最大値は140GHzで約1.9となっており、マイクロ波

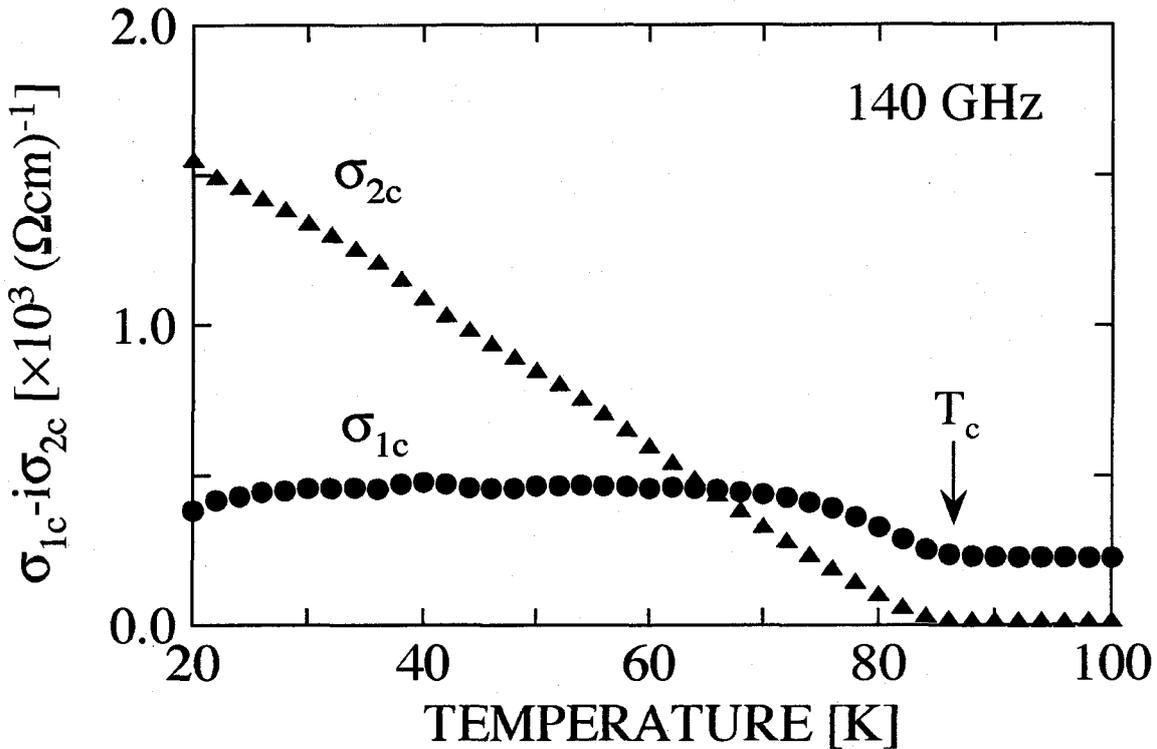


図4-12 a軸配向YBCO薄膜の面間複素電気伝導度の温度依存性.

領域での測定で得られている値 (≥ 60) [61]よりもはるかに小さい. 周波数の増大とともに T_c 以下での $\sigma_{1c}(T)$ の増大が小さくなっているように見える. このような傾向は4-2-5で指摘したように面内の伝導度 $\sigma_{1ab}(T)$ においても観測されている. 図4-12に示した $\sigma_{1c}(T)$ において, T_c より十分低温では増大は見られず, 飽和する傾向を示している.

面間複素電気伝導度の虚部 $\sigma_{2c}(T)$ は T_c 以下で温度の下降とともに温度に対しほぼ線形に増大する. このような振る舞いは, T_c より十分低温で飽和の傾向を見せる面内の場合の $\sigma_{2ab}(T)$ [52,65] と異なっている.

面間のキャリアの伝導機構の理論では面間磁場侵入長 $\lambda_c(T)$ が計算されることが多い. また他の高温超伝導体における面間応答の測定結果と比較する際にも有用なので, 面間複素電気伝導度から(2-4)と(2-20)を用いて $\lambda_c(T)$ を求めた. 結果を図4-13に示す. 図4-13では横軸は T_c で規格化された温度, 縦軸は $\lambda_c(T)$ を絶対零度での値 $\lambda_c(0)$ で規格化し, さらに逆数の2乗をとった $\lambda_c^2(0)/\lambda_c^2(T)$ である. 近似式(2-25)からわかるように $\lambda_c^2(T)$ は $\sigma_{2c}(T)$ にほぼ比例するので, 予想されるとおり $\lambda_c^2(T)$ は温度に対しほぼ線形に変化している. このような振る舞いはMaoらの結果[60]とは異なっている. 文献[60]での $\lambda_c^2(T)$ は $T/T_c \sim 0.6$ 以下になる

まであまり増大せず、 $T/T_c \sim 0.6$ 以下で温度の下降とともに急激に増大するが、 $T/T_c \sim 0.35$ で「肩」が現れている。

測定の最低温度は10Kであるが、 $\lambda_c^2(T)$ の線形性が絶対零度まで続いていると仮定し、外挿により絶対零度での $\lambda_c(T)$ の値を求めると $\lambda_c(0) \sim 2.3 \mu\text{m}$ となった。本研究の $\lambda_c(0)$ は十分に酸化されたYBCO単結晶について遠赤外反射率測定から得られた値 $\lambda_c(0) \sim 1 \mu\text{m}$ [62]よりも大きくなっている。3-5-2で述べたように、本研究で用いた試料はラマン散乱測定から同様に十分に酸化されている。ところが、YBCOの $\lambda_c(0)$ は非常に酸素量に敏感であるため、ごくわずかな酸素の欠損によっても $\lambda_c(0)$ は著しく増大する[66]。本研究の大きな $\lambda_c(0)$ は、用いた試料の酸素量がごくわずかではあるが文献[62]の試料よりも少ないためと考えられる。

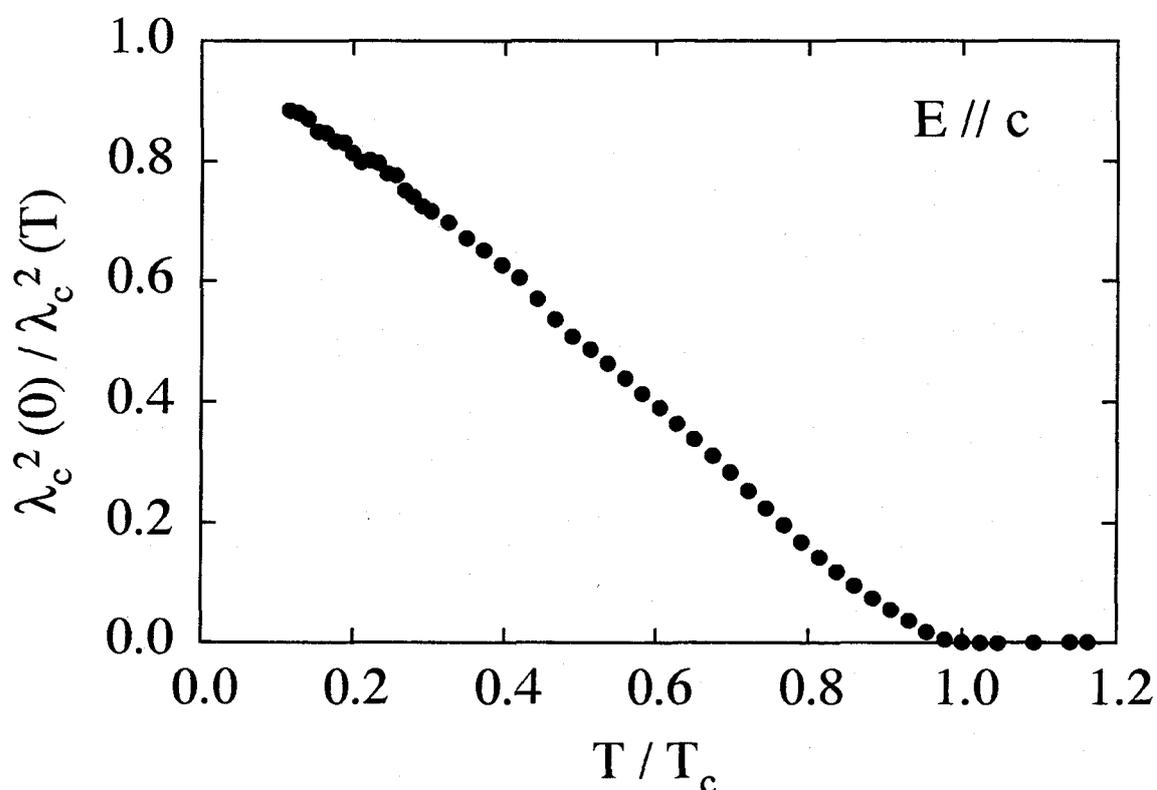


図4-13 面間磁場侵入長 λ_c の温度依存性.

4-3-2 二流体モデルによる解析

面間複素電気伝導度から二流体モデルを用いて超伝導キャリア密度 n_s と面間の常伝導キャリアの散乱確率 $1/\tau_c$ の温度依存性が求められる。 n_s の温度依存性は、 n_s と(2-4)の関係で結ばれている磁場侵入長 λ_c の温度依存性として第五章で詳しく議論する。 T_c での $1/\tau_c$ の値は約 1×10^{13} Hzであり、この値は十分に酸化されたYBCO単結晶試料のマイクロ波領域での値 2×10^{14} Hzよりも小さい[61]。面内の場合と同様に $1/\tau_c$ は T_c 直下で温度の下降とともに急激に減少する。このような振る舞いは先ほどのマイクロ波領域の測定結果と一致している。

面内の遠赤外反射率の測定から、常伝導状態において面内の有効質量が低周波数で増大することが報告されている[64]。これはキャリアが自由キャリア的でなく、なんらかの励起スペクトルと強く相互作用していることを示している[64]。面内に対し面間の有効質量は今まで報告がない。そこで図4-12の $\sigma_{ic} - i\sigma_{2c}$ から常伝導状態におけるキャリアの面間の有効質量 m_c^* を以下のようにして見積もった。本研究のミリ波測定から得られるのは n/m_c^* である。 $(n$ は全キャリア密度) 図4-12の $\sigma_{ic} - i\sigma_{2c}$ から(2-19)と(2-23)を用いて n/m_c^* を計算すると、140GHzにおいて $n/m_c^* \sim (9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3})/m_c$ となる。ここで m_c は電子の静止質量である。Schützmannらによって十分に酸化されたYBCOの遠赤外領域での面間反射率測定から n/m_c という量が求められている[62]。 m_c は有効質量 m_c^* を全周波数領域にわたって平均したものである。文献[62]の $n/m_c \sim (4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3})/m_c$ と本研究で得られたミリ波領域での $n/m_c^* \sim (9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3})/m_c$ から $m_c^*/m_c \sim 40$ という値が得られる。このように面内と同様、面間の有効質量 m_c^* は低周波数で増大することを示している。有効質量の低周波数での増大は面内の場合にはキャリアがなんらかの励起と強く相互作用していることを示すと先に述べたが、面間の場合にこの描像が適用できるか否かは現在のところ不明である。

4-3-3 残留抵抗の影響

十分に酸化された別の試料について面間複素電気伝導度の測定を行ったところ、図4-14のようになった。図4-12とは異なり、図4-14の実部 $\sigma_{ic}(T)$ には T_c 以下でブロードなピークが見られる。4-2-4で述べたが、 T_c より十分低温で面内応答は残留抵抗または漏れ光の影響

を大きく受ける。しかし、面間応答の場合は、透過率が十分大きいとため漏れ光の影響は無視できる。そこで残留抵抗が $\sigma_{1c}(T)$ および $\sigma_{2c}(T)$ に対して及ぼす影響を以下のようにして調べた。

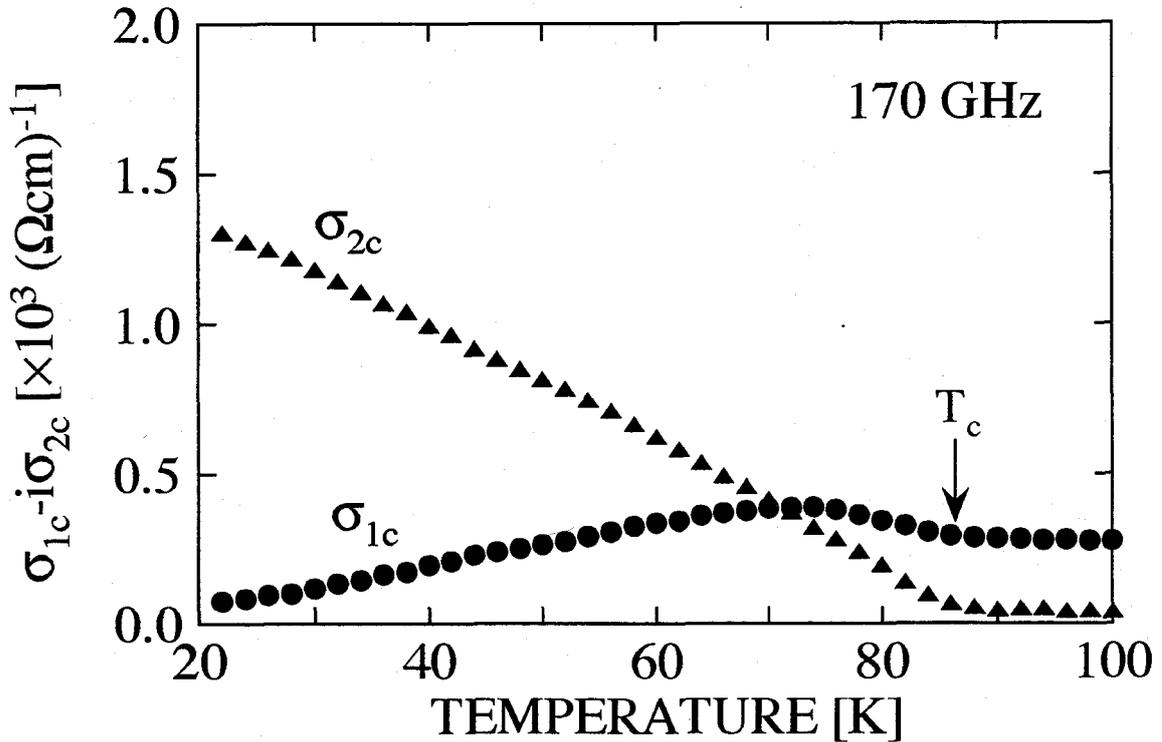


図4-14 別の十分に酸化された試料についての面間複素電気伝導度の測定結果。

図4-12に示した $\sigma_{1c} - i\sigma_{2c}$ から残留抵抗を取り除くことを考える。残留抵抗を取り除くには幾つか方法が考えられるが、必ずなんらかの仮定が必要である。以下に述べる方法は物理的に合理的と思われ、かつマイクロ波領域の空洞共振器法で一般的に行われているものである[52]。一般的に表面インピーダンス $R_s + iX_s$ は複素電気伝導度 $\sigma_1 - i\sigma_2$ と次の関係式で結ばれている。

$$R_s + iX_s = \sqrt{\frac{i\omega\mu_0}{\sigma_1 - i\sigma_2}} \quad (4-1)$$

μ_0 は真空の透磁率である。(4-1)ではMKS単位系を用いていることに注意) (4-1)を用いて、 $\sigma_{1c} - i\sigma_{2c}$ から面間の表面インピーダンス $R_{sc} + iX_{sc}$ の温度依存性を求めると図4-15のようになる。残留抵抗のない理想的な超伝導体では表面抵抗 R_{sc} は絶対零度でゼロになる。(d

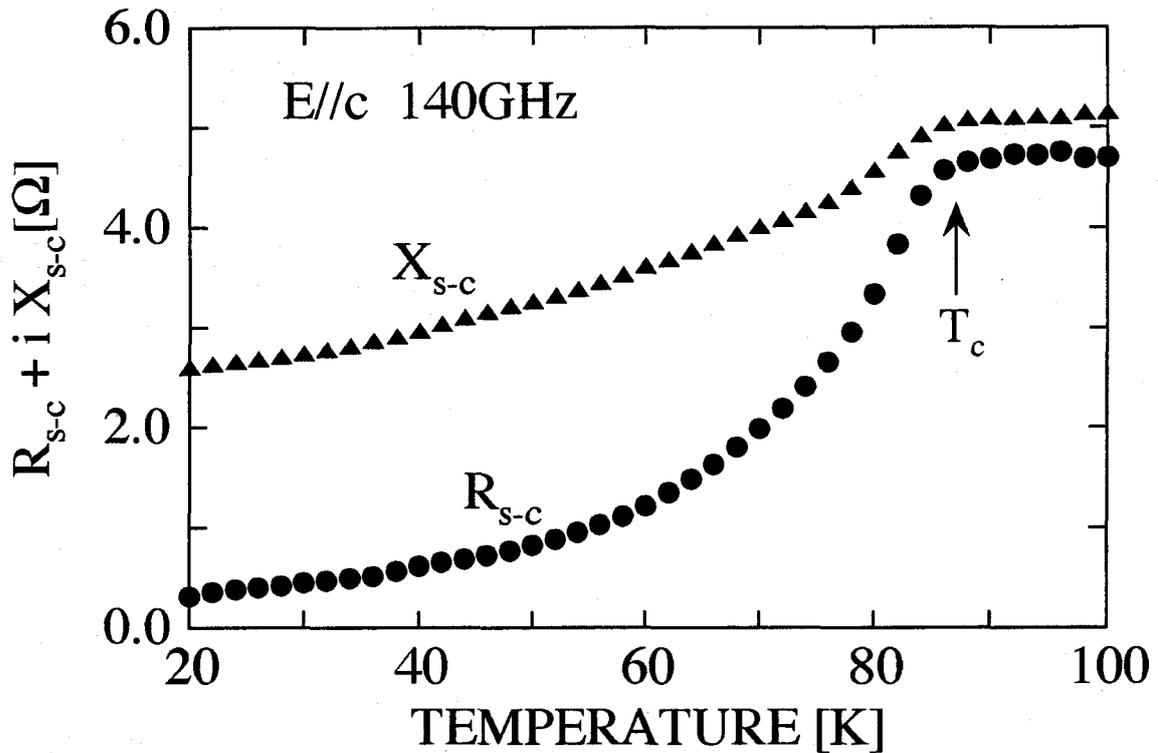


図4-15 面間の表面インピーダンス $R_{s-c}+iX_{s-c}$ の温度依存性.

超伝導体ではゼロではなく、非常に小さいが有限の値になると予想されている[67].) そこで絶対零度での R_{s-c} を残留抵抗と考える. 図4-15の $R_{s-c}(T)$ を絶対零度まで外挿すると残留抵抗は $R_{s-c}(T=0K) \sim 0.3\Omega$ と見積もられる. 残留抵抗は温度に依存しない定数と仮定し, $R_{s-c}(T) - R_{s-c}(T=0K)$ と $X_{s-c}(T)$ から再び(4-1)を用いて残留抵抗を差し引いた面内複素電気伝導度 $\sigma'_{1c} - i\sigma'_{2c}$ を計算すると図4-16のようになる. T_c での σ'_{1c} の値は残留抵抗を差し引く前すなわち $\sigma_{1c}(T_c)$ とほとんど同じ値である. しかし $\sigma_{1c}(T)$ と異なり, $\sigma'_{1c}(T)$ は70Kを中心としてブロードなピークを持つ. ピークの大きさは $1.6\sigma'_{1c}(T_c)$ である. ピークを与える温度はマイクロ波領域において報告されている温度よりも高い[61]. ブロードなピークを与える温度は測定周波数の増大とともに高くなっているように見える. このような振る舞いは4-2-5で指摘したような面内の伝導度 $\sigma_{1ab}(T)$ の周波数変化でも観測されている. 別の試料における $\sigma_{1c}(T)$ (図4-14)は残留抵抗を差し引いた $\sigma'_{1c}(T)$ と同様な振る舞いを示している. すなわち図4-14の試料は残留抵抗が小さい試料であると考えられる. このように T_c より十分低温での $\sigma_{1c}(T)$ の振る舞いは試料の残留抵抗の大きさに依存している.

一方, 虚部 $\sigma_{2c}(T)$ は T_c 以下で温度に対しほぼ線形に変化しているが, いずれの試料でも

同様な振る舞いを示している。また、残留抵抗の差し引きは図4-16に示したように $\sigma_{2c}(T)$ の温度変化にはほとんど影響を及ぼさない。残留抵抗を差し引いた σ'_{2c} は σ_{2c} に比べ全体的にわずかに増大しているのみである。以上の事柄から $\sigma_{2c}(T)$ の温度に対する線形性は十分に酸化されたYBCOの本質的な性質であると考えられる。また磁場侵入長 λ_c の温度変化も全ての試料で同様な振る舞いを示し、かつ残留抵抗の差し引きによってもほとんど変化しない。したがって λ_c の温度変化も $\sigma_{2c}(T)$ と同様にYBCOの本質的な性質であると考えられる。このため以下では主として $\lambda_c(T)$ あるいは $\lambda_c^2(0)/\lambda_c^2(T)$ の振る舞いについて議論する。

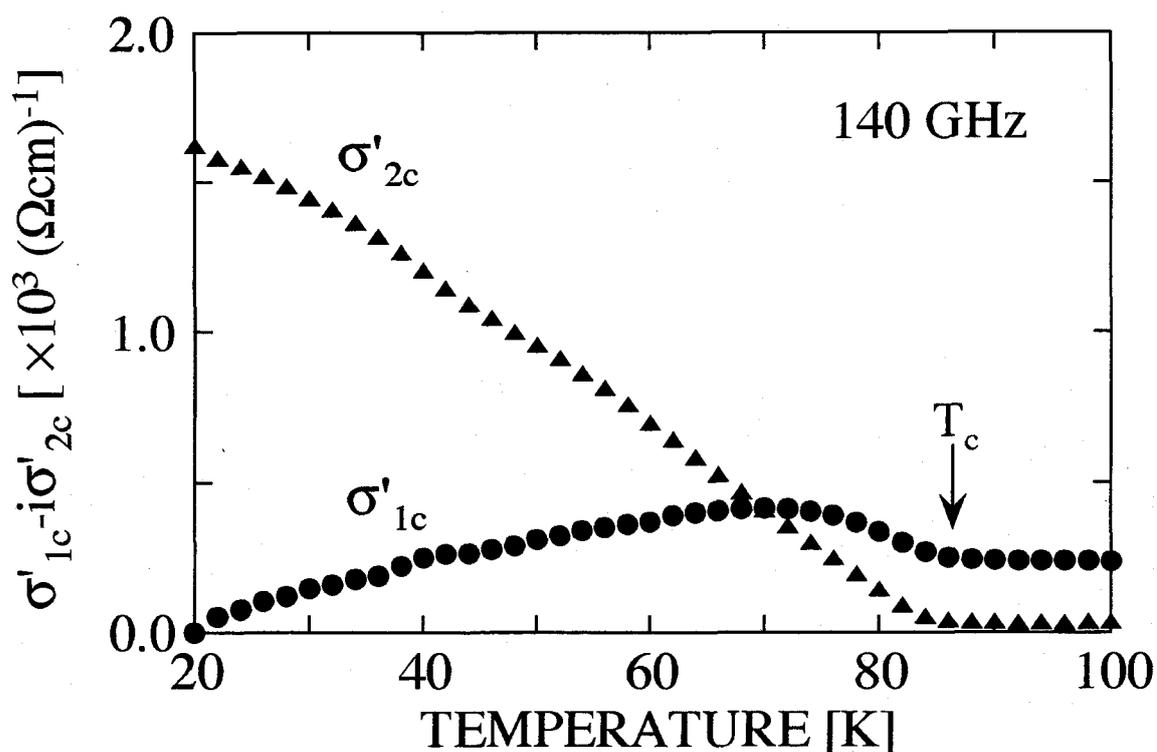


図4-16 残留抵抗を差し引いた面間複素電気伝導度 $\sigma'_{1c} - i\sigma'_{2c}$ の温度依存性。

4-3-4 空洞共振器法との比較

4-3-1で述べたように、本研究で得られている $\sigma_{ic}(T)$ および磁場侵入長 $\lambda_c(T)$ の温度変化は、Maoらによって空洞共振器法を用いて測定された結果[60]とは異なっている。なお、Maoらの用いた試料は十分に酸化されたYBCO単結晶である。一方、Maoらと同様な空洞共振器法を用いてKitanoらによって得られた $\sigma_{ic}(T)$ は定性的には本研究で得られた結果と同様な振る舞いを示している[61]。以下では空洞共振器法で面間電磁応答を測定する場合、試料の形状および寸法の因子が結果に影響を及ぼす可能性があることを示す。

マイクロ波領域の空洞共振器法では直接に面間電磁応答を測定することはできない。面間電磁応答を求めるために、マイクロ波の磁場を試料の(1) c軸に平行にした場合の表面インピーダンスと(2) c軸に垂直にした場合の表面インピーダンスが測定される。

(1)の配置ではマイクロ波の磁場によって誘起された電流がab面内を流れるので、面内の表面インピーダンス $Z_{s-ab} = R_{s-ab} + iX_{s-ab}$ が得られる。(2)の配置では誘起された電流はab面内とc軸方向の両方を流れるので、測定される表面インピーダンス $Z_{s-eff} = R_{s-eff} + iX_{s-eff}$ には面内表面インピーダンス Z_{s-ab} と面間表面インピーダンス $Z_{s-c} = R_{s-c} + iX_{s-c}$ の両方の寄与が含まれる。面間応答は $R_{s-eff} + iX_{s-eff}$ と $R_{s-ab} + iX_{s-ab}$ から以下の式を用いて求められる。

$$\lambda_c = [\lambda_{eff}(l+h) - \lambda_{ab}l]/t \quad (4-2)$$

$$R_{s-c} = [R_{s-eff}(l+h) - R_{s-ab}l]/t \quad (4-3)$$

ここで t は試料のc軸方向の厚み、 l 、 h はそれぞれa、b軸方向の長さを表す。また(4-2)ではマイクロ波領域で良い近似である $X_s \propto \omega\lambda$ を用いている。文献[60]における l 、 h および t の大きさはそれぞれ1mm、1mm、15~25 μ m程度で、c軸方向に極めて薄い試料である。このため R_{s-eff} と λ_{eff} において面間応答の寄与は存在するものの、面内の寄与に比べかなり小さくなっている。例えば λ_{eff} と λ_{ab} はそれぞれ1250Åと1230Å(いずれも絶対零度への外挿値)であり、面間応答の寄与が小さいため両者の差は小さくなっている。(4-2)をみると λ_c は λ_{eff} と λ_{ab} のわずかな差を大きな形状因子 $(l+h)t$ および l/t (50から100程度)で拡大した形になっている。このとき λ_{eff} と λ_{ab} の測定誤差も大きく拡大される。このため l 、 h および t の選び方により

$\lambda_c(T)$ の振る舞いは大きく変わるが、試料が微小、かつ試料を正確に直方体に整形するのが困難なため、これらを正確に測定するのは容易ではないと考えられる。文献[60]における複雑な $\lambda_c(T)$ の振る舞いは、このような間接的な電磁応答の測定に伴う試料の形状の因子によるものと考えられる。

以上の議論は(4-3)の R_{sc} についてもなりたつ。したがって文献[60]で $R_{sc}(T)$ と $\lambda_c(T)$ から導出された $\sigma_{ic}(T)$ の振る舞いも形状因子の影響を大きく受けていると考えられる。同様な空洞共振器法を用いてKitanoらによって得られた $\sigma_{ic}(T)$ [61]が定性的には本研究で得られた結果と同様な振る舞いを示しているのは、Kitanoらの測定では試料がc軸方向に十分な厚みを持っているため、形状因子の影響を受けにくいためと考えられる。

本研究で面間電磁応答を測定する場合には、試料に入射するミリ波の電場ベクトルをc軸方向に平行にしている。このため、電流はc軸方向にのみ流れ、直接的に面間電磁応答が測定できる。図4-12および図4-13示したように、本研究で測定された $\sigma_{ic}(T)$ および $\lambda_c(T)$ はばらつきが小さく、精度の高い結果になっている。

4-3-5 異方性

本研究で得られた直流抵抗率や電磁応答などの諸量の異方性をまとめると表4-2のようになる。電磁応答は大きな異方性を持つ。また複素電気伝導度の虚部および磁場侵入長の温度変化は面内と面間とでは異なっている。これらは面内と面間とではキャリアの伝導機構が異なっている可能性を示唆している。面内の伝導は、通常は自由キャリア的であるとされている。これに対し、面間のキャリアの伝導機構については超伝導状態において CuO_2 面がc軸方向にジョセフソン・カップリングしているとするモデルが提案されている。BSCCOのc軸方向の臨界電流密度の温度依存性 $j_c(T)$ [56]およびLSCOの面間磁場侵入長の温度依存性 $\lambda_c(T)$ [58]は、Josephson-Coupled-Layer(JCL)モデル[68]で良く説明される。これは、図4-17のようにc軸方向に交互に積層した、 CuO_2 面からなる超伝導層Sと絶縁層IがSIS型のジョセフソン接合を形成しているとするモデルである。さらにS層はBCS的超伝導体であると仮定される。すなわちs波の対称性を持つものとする。このような仮定のもとではc軸方向の臨界電流 j_c はAmbegaokar-Baratoff (A-B)の理論[69]で与えられる[58]。

表 4 - 2 本研究で得られたYBCOの諸量の異方性.

量 (温度)	ρ [Ωcm] (T_c)	σ_1 [$(\Omega\text{cm})^{-1}$] (40 K / T_c)	σ_2 [$(\Omega\text{cm})^{-1}$] (40 K / T_c)	n (40 K / T_c)	κ (40 K / T_c)	ω_p [cm^{-1}]	$1/\tau$ [Hz] (T_c)	λ [mm] (0 K)
面内	4×10^{-3}	$4.2 \times 10^4 / 2.2 \times 10^4$	$8.6 \times 10^4 / 3.9 \times 10^3$	250 / 345	1080 / 420	6050	5.0×10^{12}	0.42
面間	2×10^{-4}	$4.8 \times 10^2 / 2.4 \times 10^2$	$1.1 \times 10^3 / 24$	25 / 37	121 / 41	880	9.2×10^{12}	2.3

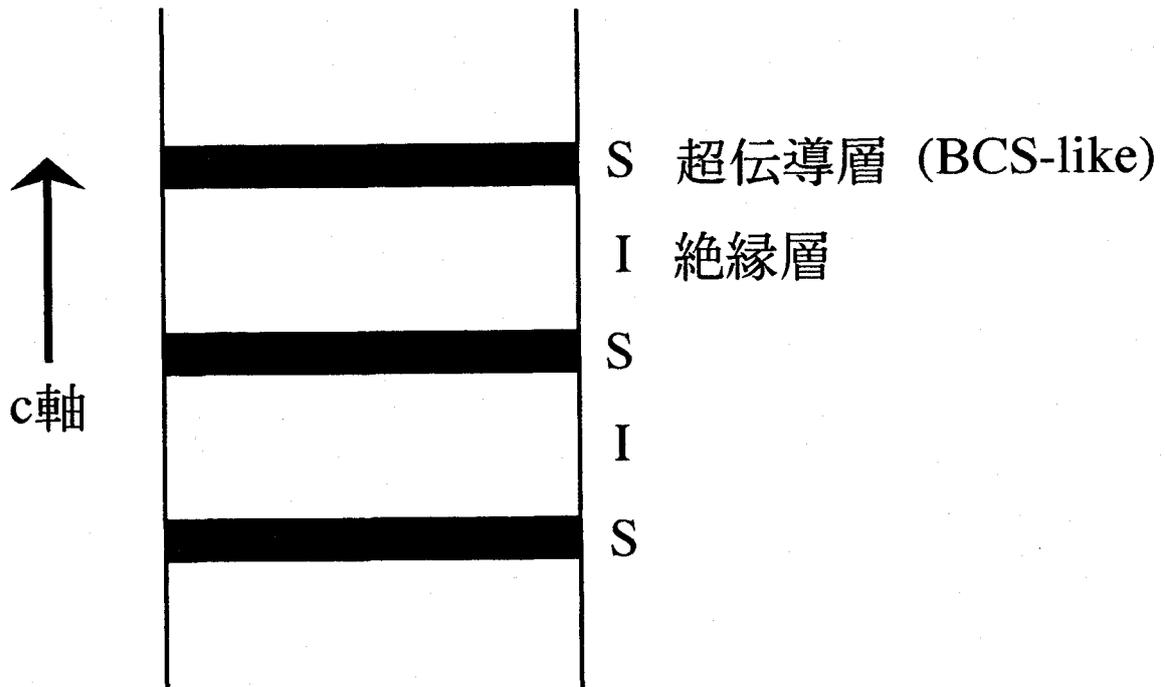


図4-17 SIS型Josephson-Coupled-Layer Model.

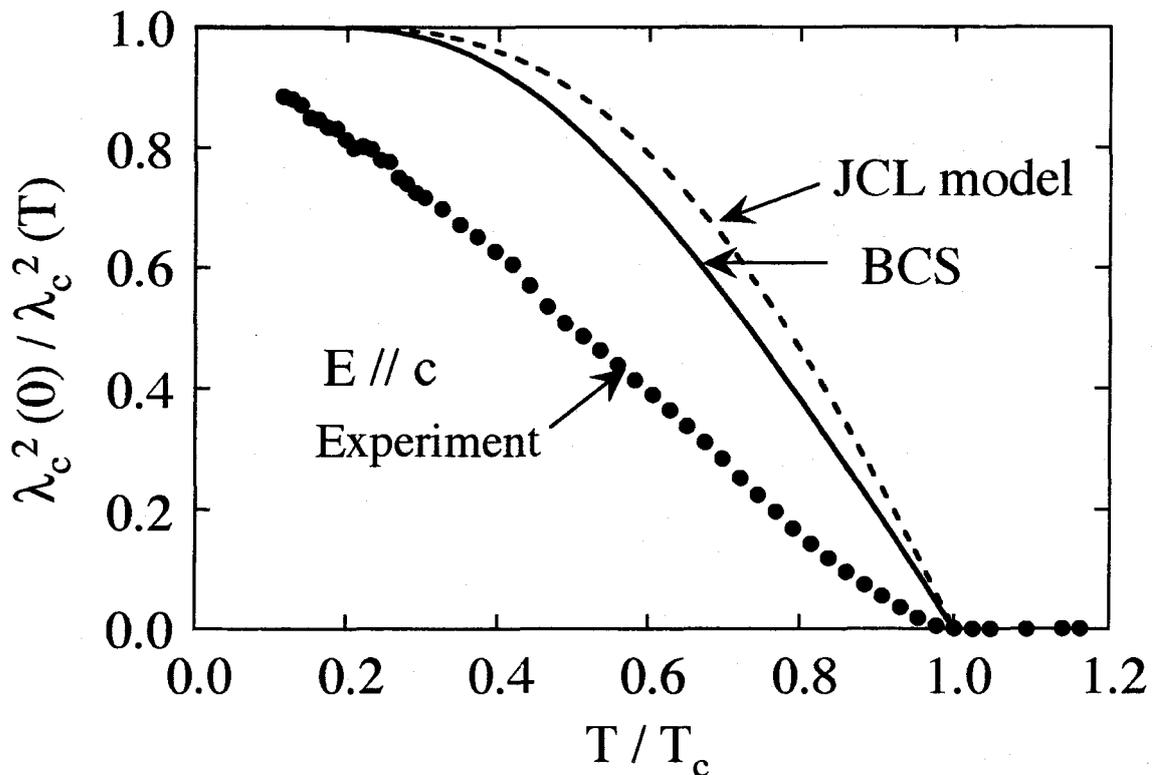


図4-18 JCLモデルから予想される面間磁場侵入長 λ_c の温度依存性.

$\lambda_c^2(0)/\lambda_c^2(T)$ を規格化された温度 T/T_c に対してプロットしている.

BSCCOのc軸方向の臨界電流密度の温度依存性 $j_c(T)$ は、A-B理論の予想とほぼ一致している[56]。さらにBSCCOのc軸方向の電流-電圧特性は大きなヒステリシスを示し、かつ無数の分岐を持つ[56]。これはSIS型のジョセフソン接合が直列に並んでいることを示しており、BSCCOに対するJCLモデルの有用性を決定づけている。JCLモデルでは λ_c^{-2} は j_c に比例する。JCLモデルから予想される $\lambda_c(T)$ を図4-18に示す。 $\lambda_c^{-2}(T)$ は T_c 以下で温度の下降とともに急激に増大し、 $T/T_c \sim 0.3$ 以下で飽和している。このような、極低温で強い飽和を示すような λ_c^{-2} の振る舞いはA-B理論の $j_c(T)$ の温度変化に対応しているので、「A-B的な振る舞い」と呼ぶことにする。比較のために図4-18には局所的極限（高温超伝導体に対して良い近似となる）を仮定した場合に、s波のBCS理論から予想される $\lambda_c(T)$ を実線で示している。マイクロ波測定から得られたLSCOの $\lambda_c(T)$ はA-B的な振る舞いを示しており、図4-18に示した曲線で良くフィットされる[58]。

図4-13に示した本研究で得られた十分に酸化されたYBCOの $\lambda_c(T)$ を、再び図4-18に黒い丸で示した。前述したとおり、 $\lambda_c^{-2}(T)$ は温度に対しほぼ線形に変化し、 T_c より十分低温でも飽和は見られずA-B的でない。すなわちJCLモデルの予想とは異なっている。十分に酸化されたYBCOのCuO鎖上には T_c 以下でも超伝導に寄与しないキャリアが存在すると考えられている[20,21]。このCuO鎖上の常伝導キャリアはab面に平行に常伝導金属層Nを形成する。したがって十分に酸化されたYBCOについてはSIS型ではなく、N層を考慮に入れる必要がある。最近になってそのような理論がKlemmとLiu[33]、AtkinsonとCarbotte[70]によって報告され、それぞれ図4-19、図4-20に示すようなモデルをもとに $\lambda_c(T)$ が計算されている。これらの理論では $\lambda_c(T)$ の振る舞いはN層の存在だけでなく、S層中の電子対の対称性に依存する可能性が指摘されている。本研究で得られた $\lambda_c(T)$ とKlemmとLiu、またはAtkinsonとCarbotteによる計算結果との比較は、電子対の対称性と関連して第五章で詳しく述べる。

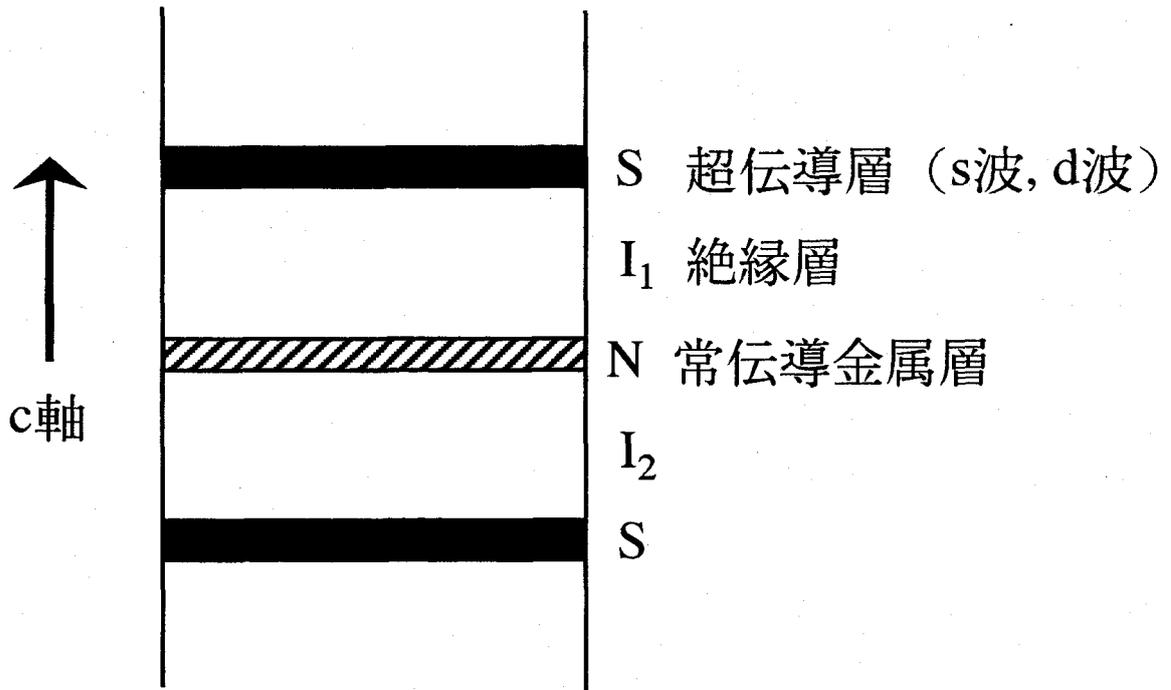


図 4 - 1 9 KlemmとLiuによって提案されたモデル[33].

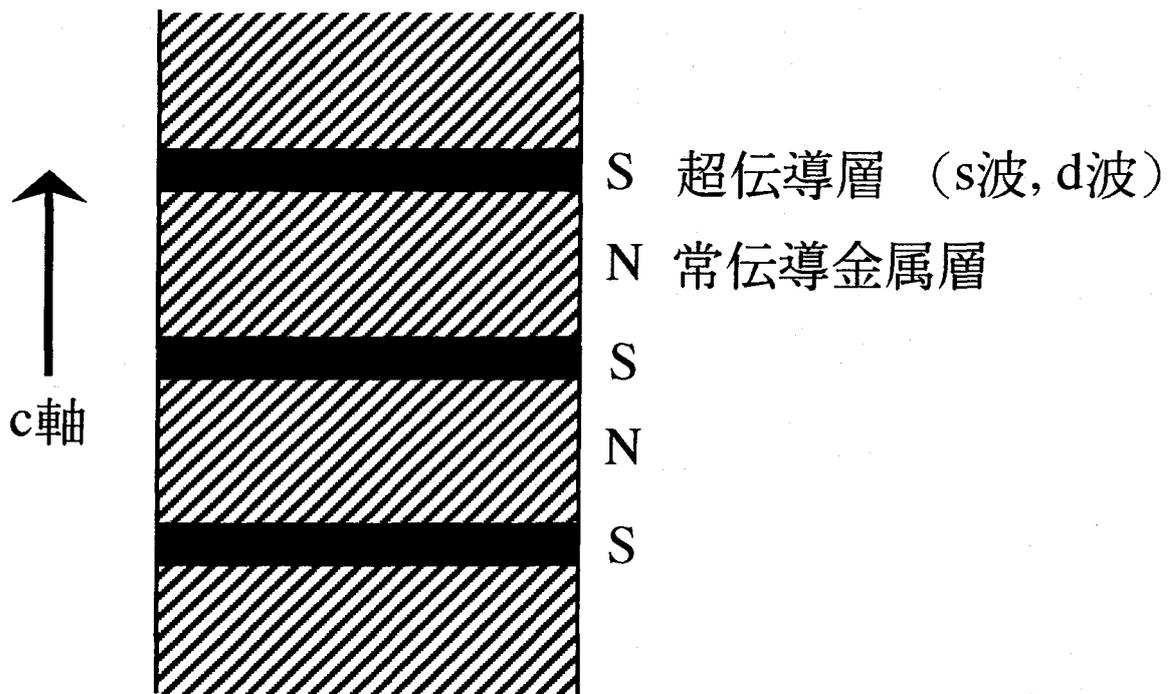


図 4 - 2 0 AtkinsonとCarbotteのモデル[70].

4-4 まとめ

十分に酸化されたYBCO薄膜のミリ波領域における面内および面間の複素電気伝導度の温度依存性を測定した。

面内応答を二流体モデルを用いて解析した結果、超伝導転移温度以下で常伝導キャリアの散乱確率が急激に減少することが明らかになった。散乱確率のこのような特異な温度変化は、常伝導状態での支配的な散乱機構ならびに電子対形成の機構が電子的なものであることを示唆している。また面内応答は超伝導転移温度より十分低温では、残留常伝導キャリアまたは試料を透過しない漏れ光の影響を大きく受けていることを示した。

今まで面間応答の測定は空洞共振器法でしか行われていなかったが、本研究の手法がより直接的で精度の高い測定方法であることを示した。面間応答は面内応答と比べ大きさおよび温度変化が異なっており、電磁応答には大きな異方性があることを明らかにした。このことは面内と面間とではキャリアの伝導機構が異なっている可能性を示唆している。また超伝導が本質的に CuO_2 面で生じるとする考え方とも矛盾しない。しかし、十分に酸化されたYBCOの面間応答の変化を説明するためには、常伝導金属層の存在および電子対の対称性を考慮する必要があることを指摘した。

第五章 電子対の対称性

5-1 序

2-4-2で述べたように電子対の対称性は、電子対形成のための引力相互作用の原因と極めて密接な関係を持っている。したがって、超伝導状態で高温超伝導体の電子対の対称性を調べることは重要である。本章ではミリ波応答の温度依存性および磁場依存性からYBCOの電子対の対称性について議論する。

高温超伝導体の電子対の対称性は角度分解光電子分光法[71,72]またはトンネル分光法[73,74]などでも調べることができるが、未だに一致した結論は得られていない。これは、以上の手法では、測定結果が試料の表面状態に敏感であることが主な原因と考えられている。これに対し、高温超伝導体にたいするマイクロ波、ミリ波または遠赤外光の侵入長は 1000\AA 以上あるため、電磁応答は試料の表面状態によらない固有な性質を反映する。したがって電磁応答測定は電子対の対称性を調べるのに有力な手法であると考えられる。

電磁応答から電子対の対称性を調べる場合、2-4-2で述べたように、超伝導転移温度 T_c より十分低温での面内磁場侵入長 λ_{ab} の温度依存性が議論されることが最も多い。これまで、YBCOを含む多くの物質で、 T_c より十分低温で λ_{ab} が温度の2乗 T^2 に比例することが報告されていた[75-78]。 T^2 項は欠陥や不純物により出現すると考えられている[79,80]。最近Hardyらは、 T_c より十分低温で、非常に良質とされるYBCO単結晶について、空洞共振器法から得られた λ_{ab} が明確に温度に比例することを示し、YBCOはd波の対称性を持っていることを主張した[80]。ところが、Kleinらはやはり非常に良質とされるYBCO薄膜において、低温で熱活性型に振る舞う λ_{ab} を得ており、s波の対称性を主張している[81]。Kleinらは、試料が一様に酸化されていない場合、Hardyらの結果のように λ_{ab} が温度に対し線形になる可能性があることを指摘している。さらに、電子ドーパ系のNCCOの λ_{ab} は、薄膜および単結晶でs波の熱活性型の変化を示している[82]。このように T_c より十分低温での λ_{ab} の温度変化は、同じ物質でさえもデータが一致していない状況であり、さらに非s波超伝導的な振る舞いが試料固有の現象かそれとも外的要因によるのか完全には原因が特定されていない。このため、 T_c より十分低温における λ_{ab} の温度変化からの議論は膠着状態にある。このため、以下のような新しい対称性の判定方法が提案されている。

まず1つ目は、4-3-5で触れたKlemmとLiuによって提案された面間磁場侵入長 λ_c の温度依存性から判定する方法である[33]。彼らは、YBCOの特殊な構造を考慮したモデルでは、 $\lambda_c(T)$ の振る舞いは電子対の対称性に大きく依存すると主張した。したがって、実験からYBCOの $\lambda_c(T)$ を測定すれば対称性の判定に用いることができるとしている。

もう1つはYipとSaulsによって提案された方法で、面内磁場侵入長の弱磁場依存性 $\lambda_{ab}(H)$ を判定に用いるものである[34]。この方法は温度依存性とは独立の検証手段である。したがって温度依存性および磁場依存性の測定を同一の試料について行うことで、信頼性の高い判定を行うことができると期待される。しかし、現在までそのような研究はなされていない。

そこで本研究では、a軸配向YBCO薄膜についてのミリ波応答測定から、面間磁場侵入長の温度依存性 $\lambda_c(T)$ および面内の磁場侵入長の弱磁場依存性 $\lambda_{ab}(H)$ を調べた。 $(\lambda_c(T)$ の温度依存性の測定結果については4-3-1で述べた。)5-2で $\lambda_c(T)$ について、5-3で $\lambda_{ab}(H)$ について議論する。両者はともにd波の対称性を持つことを示唆している。最後に、この結果と面内の磁場侵入長 $\lambda_{ab}(T)$ の温度変化の整合性について議論する。

5-2 面間磁場侵入長の温度変化

5-2-1 KlemmとLiuの理論との比較

KlemmとLiuによって提案された理論[33]は以下のようなものである。YBCOにはCuO鎖上に、 T_c 以下でも本質的に超伝導に寄与しないキャリアが存在する[20,21]。KlemmとLiuはそれらがab面に平行な常伝導金属層Nを形成すると考え、YBCOについて図4-19に示すようなモデルを提案した。キャリアはS層とN層の間をトンネリングまたはホッピングにより移動する。彼らは、このモデルをもとにS層がs波または $d_{x^2-y^2}$ 波の対称性を持つ場合に、 λ_{ab} と λ_c の温度依存性を計算した。その結果、図5-1に示すように、 $\lambda_{ab}(T)$ の振る舞いはs波でもd波でもほとんど差がなく、どちらも T_c より十分低温で温度に対し線形に変化する。すなわち、 $\lambda_{ab}(T)$ の振る舞いは電子対の対称性を判定するための根拠としては使えな

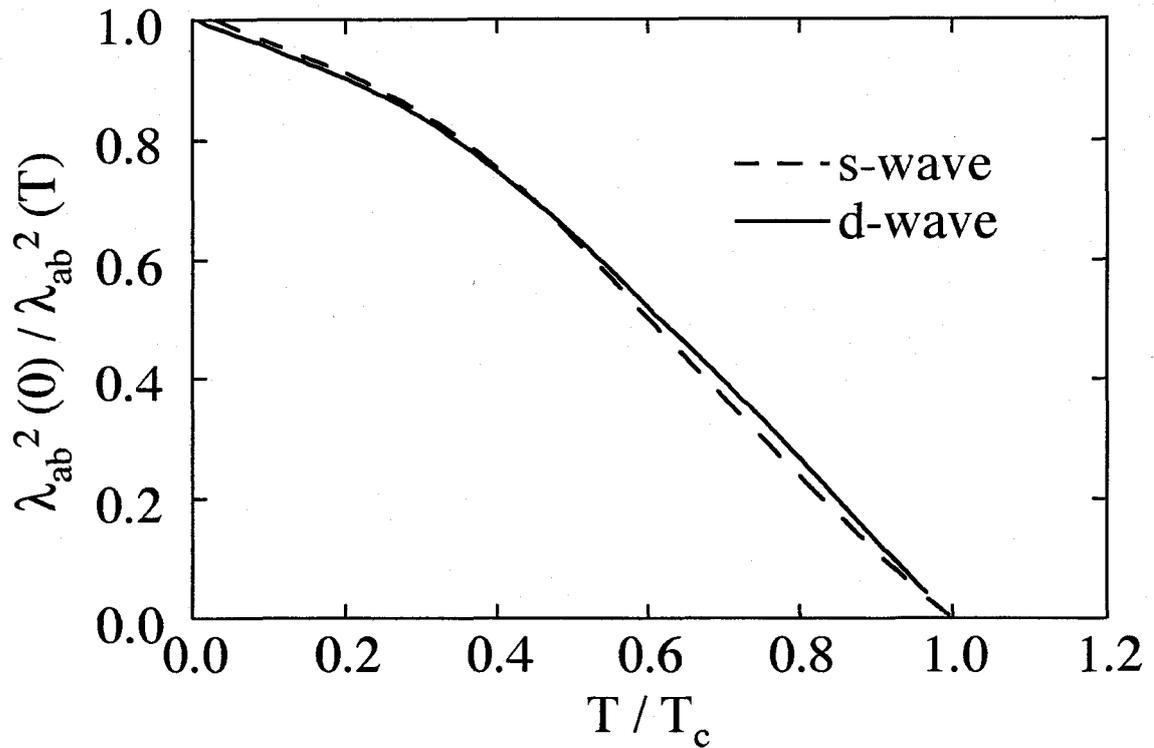


図5-1 KlemmとLiuの理論から計算された $\lambda_{ab}(T)$.
破線と実線はそれぞれs波とd波を仮定した場合の計算結果.

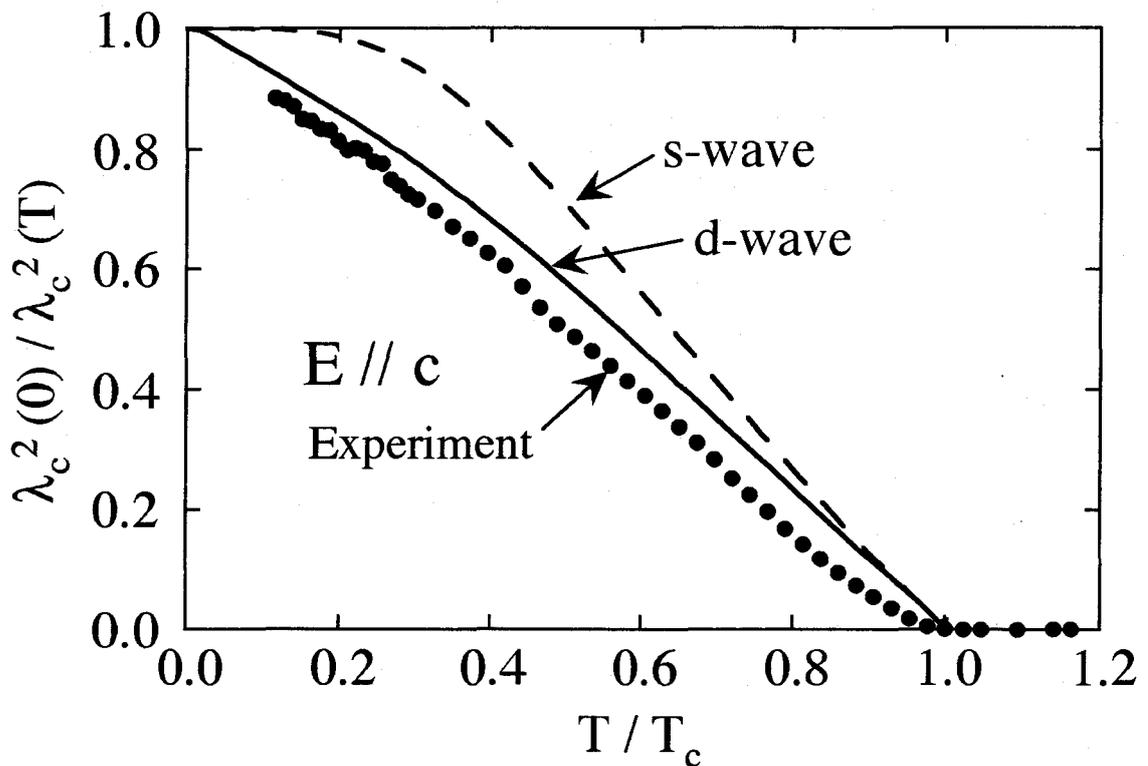


図5-2 本研究の測定から得られた $\lambda_c^2(0)/\lambda_c^2(T)$ (黒丸) と KlemmとLiuの理論の計算値との比較.
破線と実線はそれぞれs波とd波を仮定した場合の計算結果.

い、という結果が得られている。彼らは $\lambda_{ab}(T)$ が電子対の対称性にほとんど依存しないのは、N層の存在によるものとしている。

層間の結合の強さ等のパラメータをBonnらによって測定された $\lambda_{ab}(T)$ [83]にあうように決め、 $\lambda_c(T)$ を計算すると、 $\lambda_c(T)$ の振る舞いはs波とd波で大きく異なるという結果が得られる。このことから、KlemmとLiuは面間電磁応答の測定が(YBCOについての)新しい電子対の対称性の判定手段となりうると主張している。KlemmとLiuの理論ではs波の対称性を仮定した場合には、図5-2の破線に示すように $\lambda_c^2(0)/\lambda_c^2(T)$ は T_c より十分低温で、超伝導ギャップが等方的に開くことを反映して、熱活性化型の指数関数的な振る舞いを示す。すなわち、s波の $\lambda_c^2(0)/\lambda_c^2(T)$ には T_c より十分低温で飽和が見られる。これに対し、図5-2の実線に示すようにd波を仮定した場合、 $\lambda_c^2(0)/\lambda_c^2(T)$ は T_c より十分低温まで温度に対しほぼ線形に変化する。

本研究で得られた $\lambda_c^2(0)/\lambda_c^2(T)$ (図5-2の黒い丸)は、 $T/T_c=0.11$ まで温度に対しほぼ線形に変化している。すなわち、十分に酸化されたYBCOの面間磁場侵入長の温度依存性は、KlemmとLiuの理論のd波の場合に一致している。

5-2-2 様々な異方性をもった物質との比較

LSCO[58]、酸素が欠損した $YBa_2Cu_3O_{6.6}$ [59]、およびCuO鎖の二重層をもつ $YBa_2Cu_4O_8$ [66]の $\lambda_c^2(0)/\lambda_c^2(T)$ には T_c より十分低温で飽和が見られ、4-3-5で述べたs波のA-B的な振る舞いが観測されている。すなわち、これらの物質の $\lambda_c^2(0)/\lambda_c^2(T)$ は、Y系でさえも、本研究の十分に酸化されたYBCOの場合とは異なって、s波のような振る舞いを示している。

以上に述べた物質を異方性の大きい順に並べると、 $YBa_2Cu_3O_{6.6}$ 、LSCO、 $YBa_2Cu_4O_8$ 、最後に本研究の十分に酸化されたYBCOとなる。 T_c におけるc軸方向とab面内の直流抵抗率の比 ρ_c/ρ_{ab} を示すとそれぞれ1700[23,59]、450[23]、150~400[25,66]、40程度となっている。このように本研究のYBCO以外の物質では異方性が大きく、S層間の結合が弱まっていると考えられる。一方、多くの銅酸化物高温超伝導体は、2-2で述べたように、多くの共通点をもつ。このことから、一般に銅酸化物高温超伝導体は、本研究で調べた十分に酸化さ

れたYBCOと同様に、d波の対称性を持つと考えられる。もしこれが正しいとすると、十分に酸化されたYBCO以外の物質について報告されたA-B (s波) 的な $\lambda_c^2(0)/\lambda_c^2(T)$ については、以下のように考えられる。十分に酸化されたYBCOのような異方性の小さい物質では、本研究で示したように $\lambda_c^2(0)/\lambda_c^2(T)$ は温度に対し線形になるが、異方性の大きな物質ではたとえd波の対称性をもっている、 T_c より十分低温でA-B的な振る舞いに見られるような飽和を示すようになる。(このことは、異方性が比較的小さい十分に酸化されたYBCOの $\lambda_c^2(0)/\lambda_c^2(T)$ が対称性に大きく依存することを否定するものではない。)ここで指摘した $\lambda_c^2(0)/\lambda_c^2(T)$ の異方性に対する依存性は、Y系(すなわち $YBa_2Cu_3O_{6.6}$ 、 $YBa_2Cu_4O_8$ および十分に酸化されたYBCO)についてはAtkinsonとCarbotteによって理論的に予想された傾向と一致している[70]。

最近になって、JacobsらによってBSCCOの $\lambda_c^2(0)/\lambda_c^2(T)$ がマイクロ波領域の空洞共振器法によって測定され、 $\lambda_c^2(0)/\lambda_c^2(T)$ は温度に対しほぼ線形に変化することが示された[84]。BSCCOは非常に大きな異方性をもっているため、先に指摘した異方性依存性によれば、 $\lambda_c^2(0)/\lambda_c^2(T)$ は T_c より十分低温で飽和するはずであるが、Jacobsらの結果はこれを否定している。ところが、 $\lambda_c^2(0)/\lambda_c^2(T)$ はc軸方向の臨界電流密度 $j_c(T)$ と同様な振る舞いを示すはずであるが[68]、Jacobsらによって得られた温度に対し線形な $\lambda_c^2(0)/\lambda_c^2(T)$ は、BSCCOの $j_c(T)$ がA-B (s波) 的な振る舞いを示すこと[56]と矛盾している。このように、現在のところ、BSCCOのc軸方向の伝導の特性については混沌とした状態にある。原因の一つとして考えられるのは、BSCCOの λ_c が非常に長いことである。このため、ある程度温度が上昇して $2\lambda_c$ が試料のab面方向の長さと同程度になると、(4-2)および(4-3)式は良い近似でなくなり、 λ_c の正確な導出が不可能となる。これが、 λ_c の温度依存性を乱している可能性がある。今後、さらに大きな試料での測定をするなどの検証が必要であると思われる。

5-3 ミリ波応答の弱磁場依存性

5-3-1 理論

YipとSaulsによって、超伝導転移温度 T_c より十分低温、かつマイスナー状態において弱い外部磁場 H によって対破壊が生じ（すなわち超伝導キャリア密度が減少する）、磁場侵入長が伸びることが理論的に予想されている[34]。外部磁場 H を ab 面に平行にした場合、面内の磁場侵入長 λ_{ab} が伸びると予想されているが、さらに彼らは λ_{ab} の変化分 $\Delta\lambda_{ab}(H)=\lambda_{ab}(H)-\lambda_{ab}(H=0)$ の外部磁場依存性は超伝導オーダーパラメータの対称性に依存すると主張している。 $\Delta\lambda_{ab}(H)$ は、 s 波の対称性を持つ場合には H^2 に比例し、 d 波の対称性を持つ場合には H に比例すると予想されている。

$\Delta\lambda_{ab}(H)$ の磁場依存性は定性的には以下のように考えられる。外部磁場 H が印加されると、すなわち系に磁場による摂動が加わると、超伝導状態にある準位の一部が、超伝導ギャップ以上の準位と混じる場合が生じる。すなわち電子対が破壊され、(5-1)で与えられる実効的な超伝導キャリア密度 $n_s(H)$ が減少する。

$$\lambda_{ab}(H)=\sqrt{\frac{m^*c^2}{4\pi e^2 n_s(H)}} \quad (5-1)$$

ここで、「実効的な」としたのは、 $n_s(H)$ は外部磁場による摂動の効果を繰り込んだものであり、温度のみで決まる通常の超伝導キャリア密度とは異なるためである。 s 波の場合、超伝導ギャップは等方的に開いているので、磁場による摂動の影響をうけにくく（準位の混じりが小さい）、近似的に $\Delta\lambda_{ab}(H)$ は $(H/H_0)^2$ に比例する。（ H_0 は物質および試料の形状によって決まる定数であり、本研究の場合は H_0 は下部臨界磁場程度となる[34]。）これに対し、 d 波の場合は超伝導ギャップは異方的で、さらにギャップが消失するノードがある。ノードの付近ではギャップの大きさは小さくなっているため、弱い磁場に対しても対破壊が生じやすい。このため、近似的には $\Delta\lambda_{ab}(H)$ は H/H_0 に比例する。

5-3-2 測定方法

試料に外部磁場を印加したときのミリ波透過率の変化を測定するため、マッハ・ツェンダー型干渉分光計のシャッターSを閉じ、試料光のパスのみを用いる(図3-2)。

外部磁場は図5-3のようなクライオスタット内のソレノイドに電流を流すことにより印加した。試料を覆っている輻射シールドを取り外し、かわりに図3-6に示すような、アクリルの円筒に銅線(非常に薄い皮膜で絶縁されている)を巻いて作ったソレノイドを装着した。試料はソレノイドの中心軸上に置かれることになる。ソレノイドに流す電流はクライオスタットのコネクタに接続された外部電流源により供給した。

ミリ波の光路を遮らないよう、ソレノイドの一部は銅線は巻かれておらず、かつアクリルの円筒には入射口および出射口を設けた。なお、クライオスタット内の電磁波の乱反射による回り込みを防ぐため、ソレノイドは入射口および出射口以外の部分は電磁波吸収体エコソルブで覆った(図3-6)。試料位置付近でのソレノイドの中心軸に対する磁場の平行性を高めるため、図5-3のように銅線は試料の上下に巻いた。ただし、巻数は試料の上と下とで異なっている。しかし、試料位置付近での磁場の大きさをホール素子を用いたガウス・メーターで測定したところ、磁場のソレノイドの中心軸に垂直な方向の成分は、中心軸に平行な成分に対し最大で5%程度で、平行性は十分に保たれている。以降、磁場は中心軸に平行な成分のみを考える。なお、先ほどのガウス・メーターを用いて、ソレノイドを流れる電流の大きさで試料位置での磁場の大きさを校正した。

外部磁場を印加するためソレノイドに電流を流すと発熱し、試料の温度が上昇する。発熱を最小限にするには、巻数は減るが、径の太い銅線を巻き、電流を多く流して磁場の大きさを稼ぐほうが有利である。本研究のソレノイドでは $\phi 1\text{mm}$ の銅線を用いている。これにより、本研究で必要な大きさの磁場(10gauss以下)を印加する場合は、ソレノイドの発熱による試料の温度上昇はほとんどない。

試料はa軸配向YBCO薄膜を用いた。測定の配置を図5-4に示す。YipとSaulsの理論にしたがって、外部磁場は試料のb軸に平行に印加した。すなわち、ソレノイドの中心軸にb軸が平行になるように試料を置いた。試料に入射するミリ波の電場ベクトルEはクライオスタットの前に置いたワイヤーグリッドによって、試料のb軸またはc軸に平行にした。

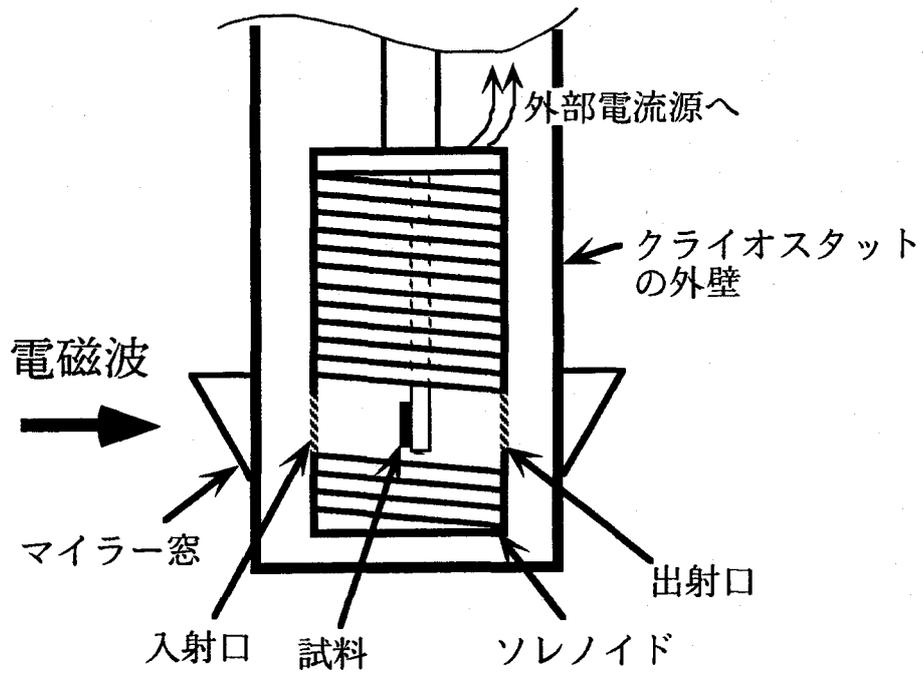


図5-3 クライオスタット内のソレノイド.

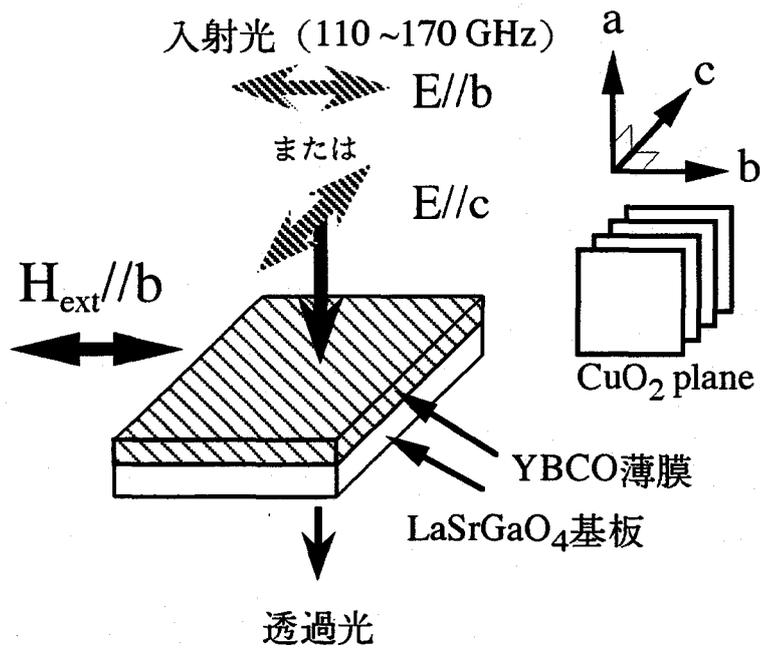


図5-4 ミリ波測定的外部磁場印加測定における磁場及び電場の配置

外部磁場の印加に伴う透過率の変化は非常に小さい。このため、以下に示すような方法を用いて透過率の微小な変化を検出した。検出系の概略図を図5-5に示す。試料に交流磁場を印加するため、ファンクション・ジェネレータから正弦波を発振させ、その交流電流を高速電流増幅器により増幅した後、ソレノイドに接続した。高速電流増幅器の出力の一部はロックイン・アンプの参照信号として用いた。ミリ波の周波数および試料の温度を固定した状態で、試料に周波数 $f=21.6\text{Hz}$ の交流磁場 H を印加し、それと同期したミリ波透過強度の変化の $2f$ 成分 $\Delta P(H)=P(H)-P(H=0)$ をロックイン・アンプで検出した。いわゆる、変調分光法と呼ばれる手法を用いている。 $2f$ 成分を検知するのは、外部磁場が ab 面にある限り、図5-6に模式的に示すように透過率の変化 $\Delta \text{Tr}(H)=\text{Tr}(H)-\text{Tr}(H=0)$ は、外部磁場の大きさのみに依存し、その符号（向き）には依存せず、 $2f$ の周期をもつためである。以上の測定では、図3-2の光学的チョッパー C は使用しない。リファレンスとして、外部磁場を印加せずに、通常の、光学的チョッパーを使用した試料の透過強度 $P(H=0)$ の測定を行った。 $\Delta P(H)/P(H=0)$ は、透過率の相対変化 $\Delta \text{Tr}(H)/\text{Tr}(H=0)$ と等しい。以上の手法で $\Delta \text{Tr}(H)/\text{Tr}(H=0)$ を様々な周波数および温度において測定した。なお、後に詳しく述べるように、 $\Delta \text{Tr}(H)/\text{Tr}(H=0)$ は正または負の値をとる。 $\Delta \text{Tr}(H)/\text{Tr}(H=0)$ の符号を正確に判定するため、ロックイン・アンプの参照信号のオフセット位相は測定中は一定にした。

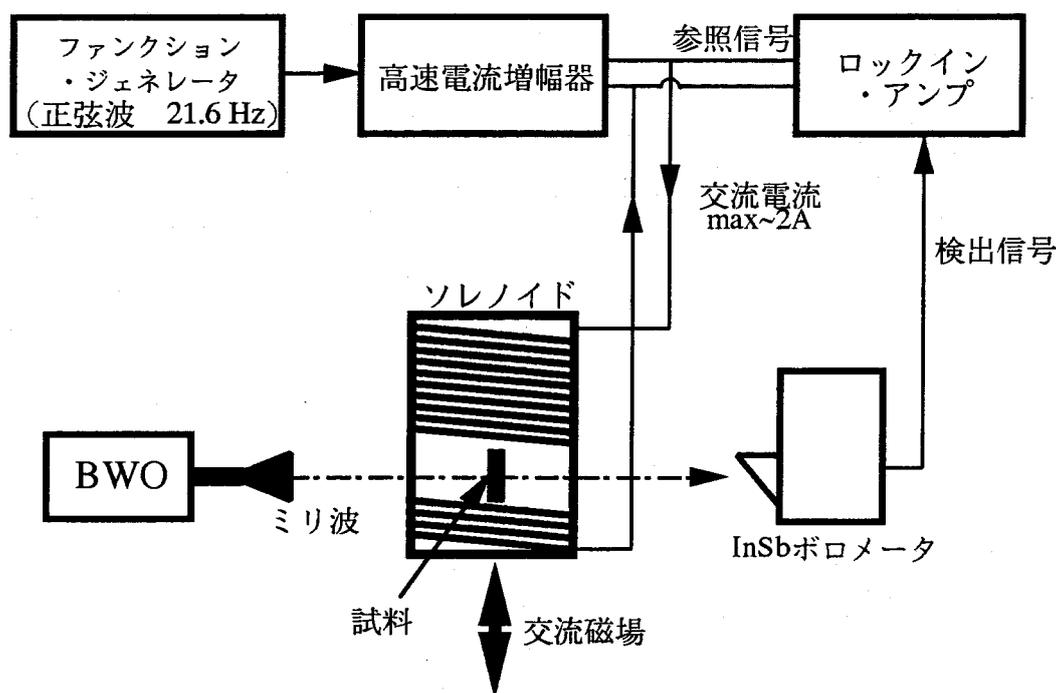


図5-5 磁場変調透過率測定における検出系の概略図

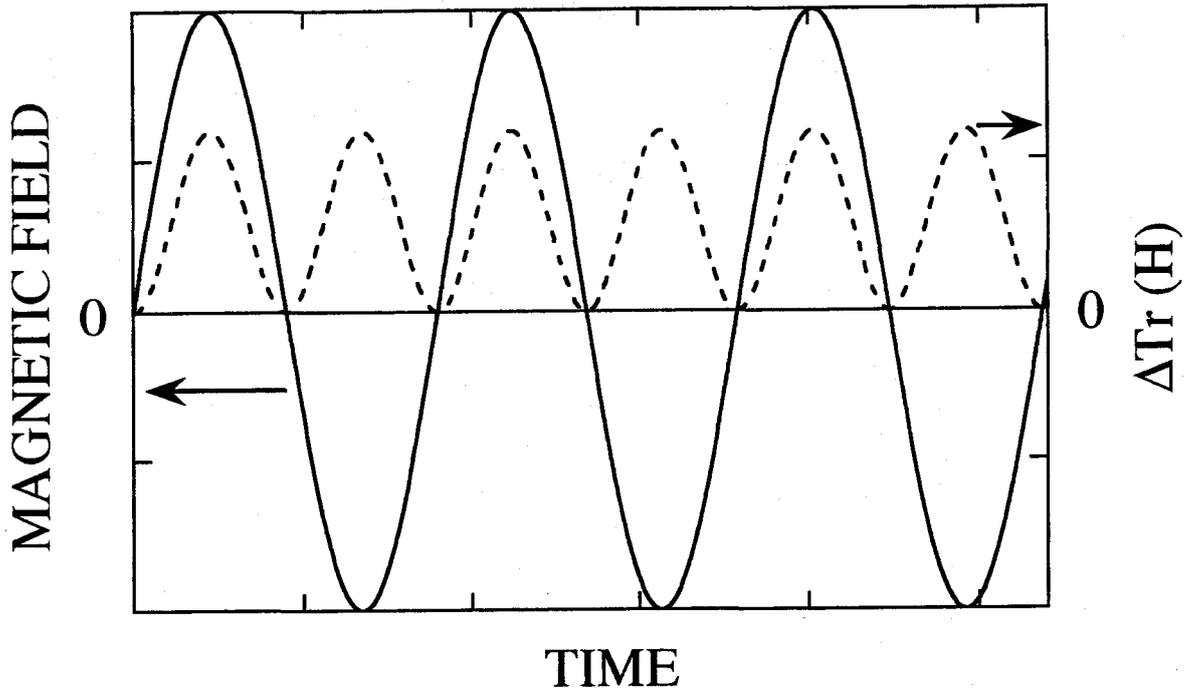


図5-6 外部印加交流磁場と透過率の変化の関係。

次に、 $\Delta Tr(H)/Tr(H=0)$ から $\Delta\lambda(H)$ ($E//b$ の場合は $\Delta\lambda_{ab}(H)$ 、 $E//c$ の場合は $\Delta\lambda_c(H)$)を以下のようにして導出した。二流体モデルでは超伝導状態の誘電関数は以下のように記述される。

$$\epsilon(H) = \epsilon_{\infty} - \frac{\omega_{ps}(H)^2}{\omega^2} - \frac{\omega_{pn}^2}{\omega(\omega + i\Gamma)} \quad (5-2)$$

$$\omega_{ps}(H) = \sqrt{\frac{4\pi e^2 n_s(H)}{m^*}}, \quad \omega_{pn} = \sqrt{\frac{4\pi e^2 n_n}{m^*}} \quad (5-3)$$

$\omega_{ps}(H)$ および $\omega_{pn}(H)$ は外部磁場 H に依存するパラメーターで、 $H=0$ の場合にはそれぞれ超伝導キャリアおよび常伝導キャリアのプラズマ角周波数になる。誘電関数(5-2)から薄膜の複素屈折率を計算し、それを(3-5)および(3-6)に代入し、基板および薄膜中でのミリ波の多重反射を考慮した試料の透過率 $Tr(H)$ を計算することができる。ここで、準粒子の散乱確率 $\Gamma=1/\tau$ およびキャリアの有効質量 m^* と全キャリア密度 n の比 n/m^* は外部磁場の印加によって変化しないものと仮定し、 $H=0$ の場合の透過率および位相シフト測定から得ら

れた $1/\tau$ および n/m^* を用いる。全キャリア密度で規格化された超伝導キャリア密度 $n_s(H=0)/n$ も、あらかじめ外部磁場を印加しない場合の透過率および位相シフト測定から求めておく。また、(5-2)中の ϵ_∞ は高周波数領域での誘電率であるが、遠赤外反射率測定で報告されている値[20]を参考にして $\epsilon_\infty=4$ とする。

以上の仮定のもとでは、 $\text{Tr}(H)$ は $n_s(H)$ （あるいは $n_n(H)$ ）のみの関数となる。したがって、測定で得られた $\Delta\text{Tr}(H)/\text{Tr}(H=0)$ から $n_s(H)$ （あるいは $n_n(H)$ ）を、数値計算により求めることができる。 $n_s(H)$ と $n_n(H)$ の和は、外部磁場が存在しない場合（ $H=0$ ）には $n=n_s+n_n$ となり、保存する。しかし、 H が有限の大きさを持つ場合には、 $n_s(H)$ は摂動の効果を繰り込んだものであるため、 $n_s(H)$ と $n_n(H)$ の和が必ずしも保存する必要はない。ここでは $n_n(H)$ が $n_n(H=0)$ と等しく、 $n_s(H)$ のみが変化すると仮定して（ $n_n(H)=n_n(H=0)$ ）、 $\Delta\text{Tr}(H)/\text{Tr}(H=0)$ から $n_s(H)$ を求めた。なお、 $n_s(H)$ と $n_n(H)$ の和が保存すると仮定した場合（ $n_n(H)=n-n_s(H)$ ）でも、ほとんど同じ $n_s(H)$ が得られた。超伝導状態では電磁波は、主に超伝導キャリアによってスクリーニングされるため、 $\text{Tr}(H)$ はほとんど $n_s(H)$ の値のみで決まると考えられる。 $n_n(H)=n-n_s(H)$ を仮定した場合と、 $n_n(H)=n_n(H=0)$ を仮定した場合で、 $\text{Tr}(H)$ から求めた $n_s(H)$ が一致したのは、 $n_n(H)$ が多少変化しても $\text{Tr}(H)$ にはほとんど影響を及ぼさないためと考えられる。このようにして得られた $n_s(H)$ から(5-1)を用いて

$$\frac{\Delta\lambda(H)}{\lambda(H=0)} = \frac{[\lambda(H)-\lambda(H=0)]}{\lambda(H=0)} \quad (5-4)$$

が求められる。

基板および薄膜中でのミリ波の多重反射による干渉効果のため、 $\Delta\text{Tr}(H)/\text{Tr}(H=0)$ は負の値をとることがある。これは以下に示すような二流体モデルを用いた数値計算によって確かめられる。まず、 d 波の場合に期待されるような、外部磁場に対し線形に増大する磁場侵入長 $\lambda(H)=\lambda(H=0)[1-(2/3)(H/H_0)]$ を仮定した[34]。ここで $\lambda(H=0)$ は、図4-3に示した面内複素電気伝導度の温度依存性から(2-4)と(2-20)を用いて求めた。 H_0 は H/b の場合におけるYBCOの下部臨界磁場の大きさ[85]を考慮し、かつ計算された $\Delta\text{Tr}(H)/\text{Tr}(H=0)$ が実際の測定から得られる程度の値になるように500gaussと仮定した。また、本来なら H_0 は温度変化を示すが、ここでは簡単のために60K以下では、温度変化はないものと仮定した。このような $\lambda(H=0)$ から(5-1)を用いて $n_s(H)$ を求めた。さらに、図4-3に示した面内複素電気伝導度

から(2-18), (2-19)および(2-23)を用いて $n_s(H=0)/n$, $\Gamma=1/\tau$ および n/m^* を求めた. これらの量と $n_s(H)$ から二流体モデル(5-2)を用いて誘電関数および複素屈折率を求めた. なお, $\Gamma=1/\tau$ および n/m^* は外部磁場の印加によって変化しないと仮定した. それを(3-5)に代入して $\Delta\text{Tr}(H)/\text{Tr}(H=0)$ を計算した結果を図5-7に示す. $\Delta\text{Tr}(H)/\text{Tr}(H=0)$ は $\Delta\lambda(H)$ と同様な振る舞いを示すことがわかる. 図5-7(a)では $\Delta\text{Tr}(H)/\text{Tr}(H=0)$ はいずれの温度でも正である. ところが, 周波数を変えると図5-7(b)のように $\Delta\text{Tr}(H)/\text{Tr}(H=0)$ は温度によっては符号を変える場合がある. ミリ波をスクリーニングする実効的な超伝導キャリアー密度 $n_s(H)$ が減少すると仮定しているので, Tr は増大するはずである. これに反して $\Delta\text{Tr}(H)/\text{Tr}(H=0)$ が負になるのは, 基板および薄膜中でのミリ波の多重反射による干渉効果のためと考えられる. 周波数および温度を固定し, 外部磁場の強さのみを変化させる場合は, 高磁場まで $\Delta\text{Tr}(H)/\text{Tr}(H=0)$ は単調に変化するのみで, 符号の反転は生じない. これは, 対破壊の効果による薄膜の屈折率の変化は, ミリ波の多重反射による干渉効果を大きく変えるほど大きくないことを示している.

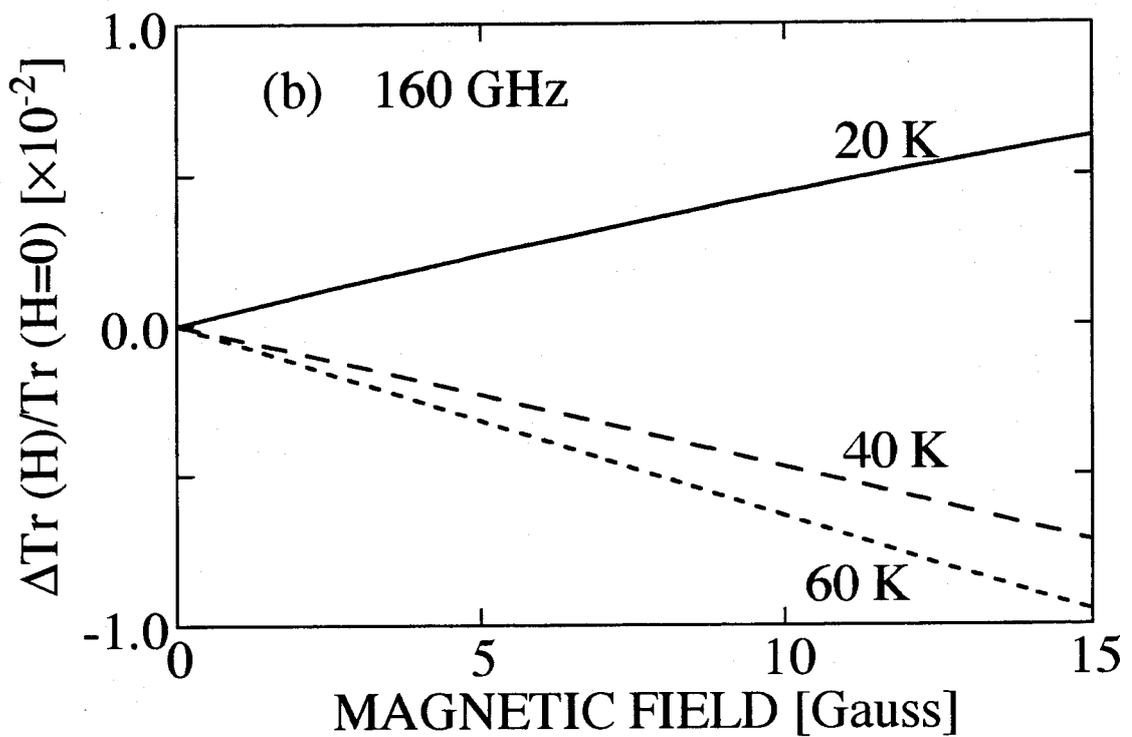
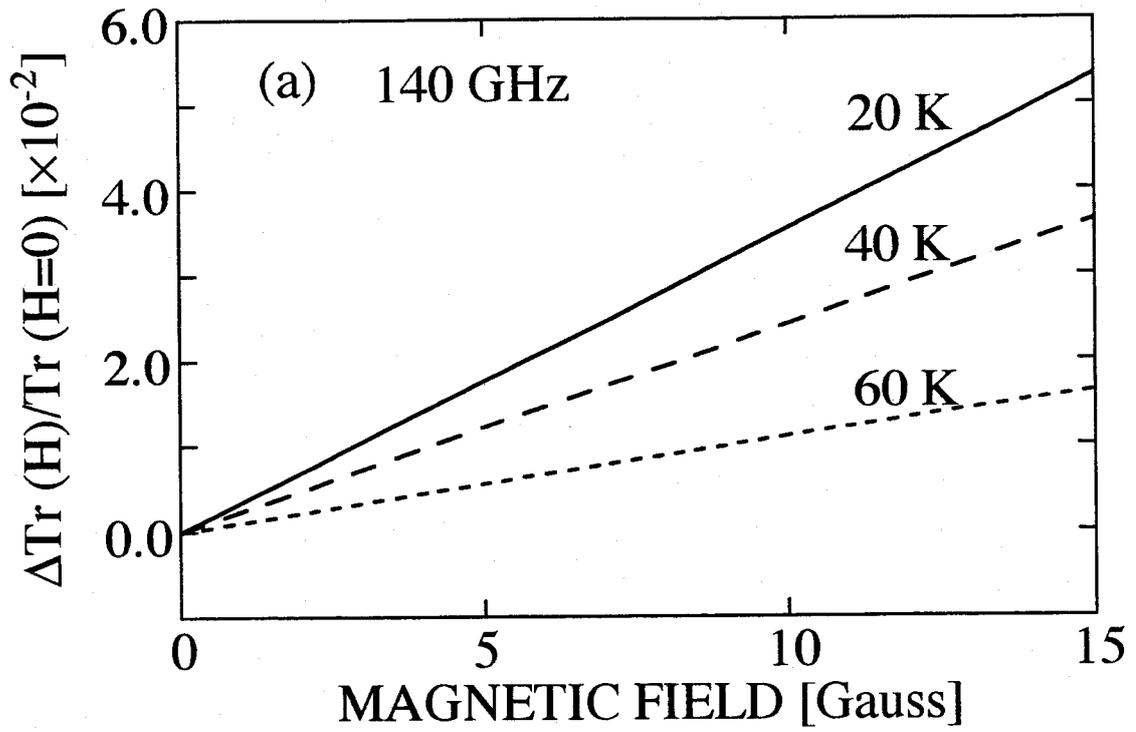


図5-7 二流体モデルによる $\Delta\text{Tr}(H)/\text{Tr}(H=0)$ の計算結果.

$\lambda(H)$ は外部印加磁場に対し線形に変化するものと仮定している.

5-3-3 面間応答の弱磁場依存性

H//b, E//cの場合の $\Delta\text{Tr}(H)/\text{Tr}(H=0)$ の測定結果を図5-8に示す。なお、YipとSaulsらの理論では、この配置に対する解析はできないことを注意しておく。すなわち、結果は電子対の対称性の判定には用いることができない。図5-8(a)に140GHz, 図5-8(b)に160GHzにおける結果を示す。図5-8(a)では、超伝導転移温度より十分低温で、 $\Delta\text{Tr}(H)/\text{Tr}(H=0)$ は磁場の増加とともに増大するが、いずれも9gauss付近で飽和している。また低磁場でピークが生じている場合もある。温度の下降とともに $\Delta\text{Tr}(H)/\text{Tr}(H=0)$ は全体的に小さくなり、60K以上ではほとんど変化はなくなっている。40Kおよび45Kでは外部磁場の増大とともに $\Delta\text{Tr}(H)/\text{Tr}(H=0)$ は正から負になっているが、図5-8(b)に示した160GHzの $\Delta\text{Tr}(H)/\text{Tr}(H=0)$ は、45K以下では大きく負に振れている。また、50K以上ではほとんど変化はなくなっている。5-3-2で述べたように、図5-8で見られるような、温度を固定して外部磁場を掃引したときに現れる $\Delta\text{Tr}(H)/\text{Tr}(H=0)$ の符号の反転は、基板および薄膜中の多重反射による干渉効果では起こり得ない。このようにH//b, E//cの配置では $\Delta\text{Tr}(H)/\text{Tr}(H=0)$ は複雑な振る舞いを示している。

図5-8(a)から求めた $\Delta\lambda_c(H)/\lambda_c(H=0)$ の磁場依存性を図5-9に示す。 $\Delta\lambda_c(H)/\lambda_c(H=0)$ も $\Delta\text{Tr}(H)/\text{Tr}(H=0)$ に対応して複雑な振る舞いを示している。

YipとSaulsらの理論では、この配置に対する解析はできない。E//cであるので、c軸方向の伝導機構を考慮して解析する必要がある。たとえば、BSCCOでは、c軸方向にSIS型のIntrinsic-Josephson接合を形成していることを反映して、c軸方向の臨界電流はab面に平行な外部磁場の印加によって変調されることが報告されている[56]。c軸方向の臨界電流が変調されれば、 λ_c も変化すると考えられる。そこで比較のために、BSCCOと同様にYBCOはSIS型接合が積層した構造(すなわちJCLモデル)を持つと仮定して解析を試みる。YBCOの単位胞中の3つの層 CuO_2 -Y- CuO_2 が超伝導層Sを形成しているとし、他の層が絶縁層Iを形成していると仮定する。すなわち、単位胞間のジョセフソン接合を考える。このときにab面に平行な外部磁場Hの印加によりc軸方向の臨界電流 I_c は次式のように変調される[56]。

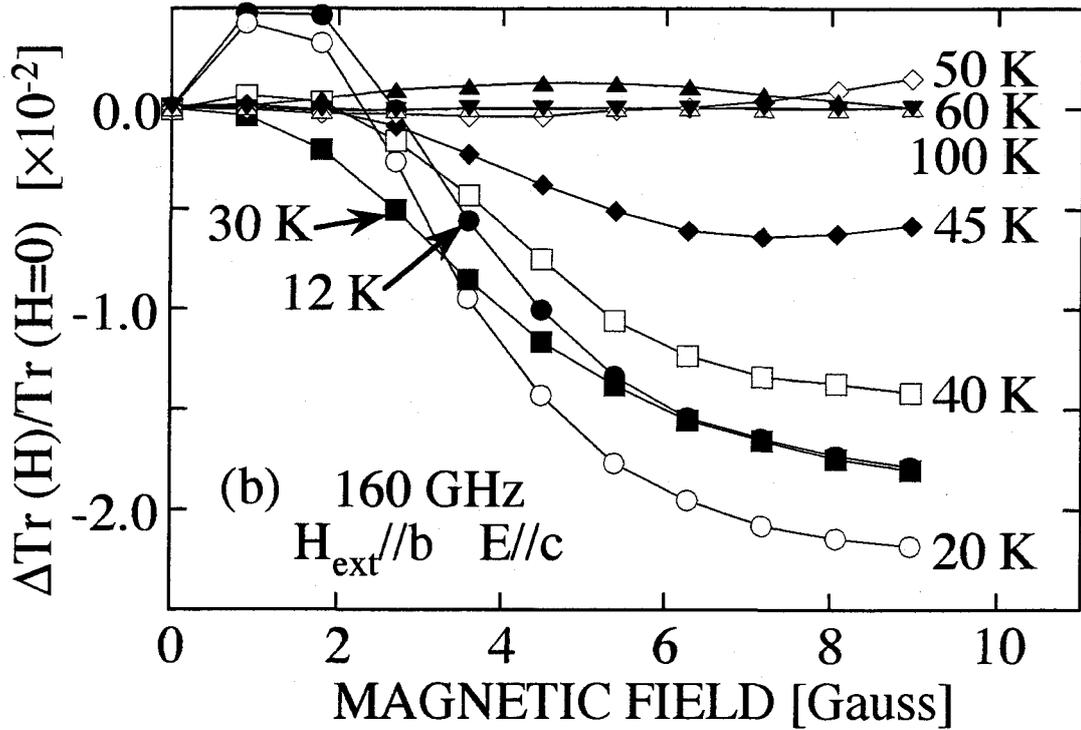
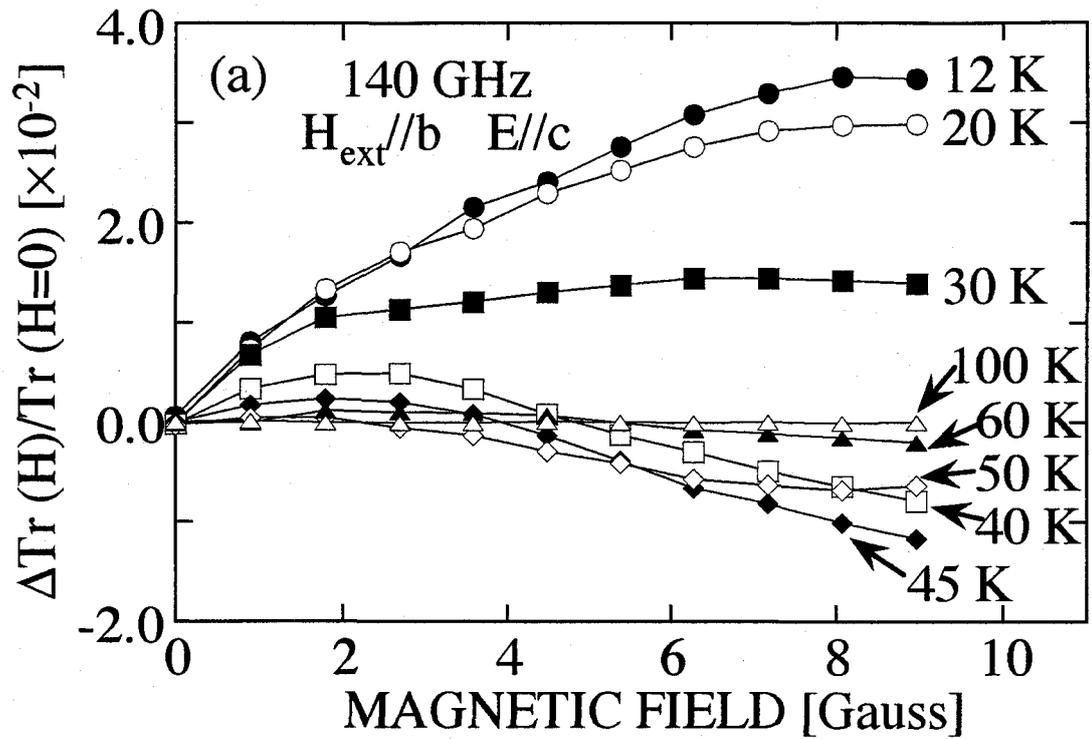


図5-8 面間応答の外部磁場依存性.
 外部磁場 $H//b$, $E//c$ の場合の $\Delta\text{Tr}(H)/\text{Tr}(H=0)$ を示している.
 (a)と(b)はそれぞれ140GHzと160GHzにおける測定結果を示している.

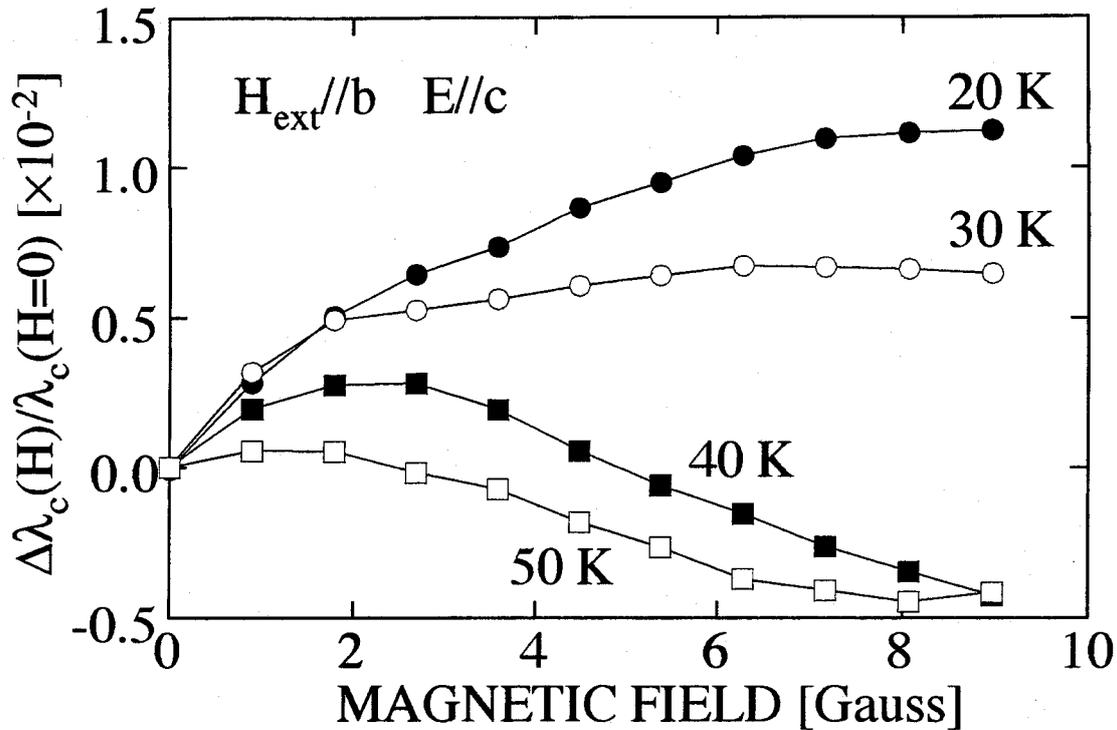


図5-9 面間磁場侵入長の外部磁場依存性. 測定配置はH//b, E//c.

$$I_c(H) = I_c(0) \left| \frac{\sin(\pi H L d / \Phi_0)}{\pi H L d / \Phi_0} \right| \quad (5-5)$$

$I_c(H=0)$ は磁場が印加されていない時の臨界電流密度, Φ_0 は磁束量子である. $\Phi=HLd$ は一つの接合に侵入した磁束である. L はS層間の距離で, c 軸方向の格子定数の 12\AA となる. d は接合の幅で, 膜厚の 2500\AA となる. 本研究で印加した最大の磁場は $H=10\text{gauss}$ である. $H=10\text{gauss}$ のとき, (5-5)を用いて I_c の変化率を求めると $[I_c(H=0)-I_c(10\text{gauss})]/I_c(0)=3.5\times 10^{-8}$ となった. SIS型接合が積層した構造を持つ場合, λ_c は次式で与えられる[58].

$$\lambda_c = \sqrt{\frac{c\Phi_0}{8\pi^2 d I_c}} \quad (5-6)$$

(5-6)を用いると近似的に, $\Delta\lambda_c(H)/\lambda_c(H=0) \sim [I_c(H=0)-I_c(H)]/I_c(0)$ となる. したがって, 以上のモデルによれば, 本研究で用いた磁場程度では $\Delta\lambda_c(H)/\lambda_c(H=0)$ は正の値を持ち, 最大でも 10^{-8} 程度であることが予想される. ところが, 図5-9のように, 測定から得られた $\Delta\lambda_c(H)/\lambda_c(H=0)$ は負の値をとる場合もあり, 最大で 10^2 程度になっている.

以上のように, 単純なJCLモデルでは面間応答の外部磁場依存性は説明できない. この

ことは、YBCOでは、BSCCOで見られたc軸方向の臨界電流の外部磁場依存性は観測されず[56]、単純なJCLモデルでは説明できないことと矛盾しない。面間応答の磁場依存性も5-1で述べた温度依存性と同様に、常伝導金属層および電子対の対称性を考慮した解析が必要であると思われる。

5-3-4 面内応答の弱磁場依存性

YipとSaulsらの理論の配置、すなわちH//b, E//bの配置での $\Delta Tr(H)/Tr(H=0)$ の測定結果を図5-10に示す。図5-10(a)の140GHzにおいては $\Delta Tr(H)/Tr(H=0)$ は精度が低く、系統的な磁場依存性は観測されていない。これはMgO基板中におけるミリ波の干渉効果のため $Tr(H=0)$ が小さくなっているためと考えられる。これに対し、図5-10(b)の160GHzの場合には $Tr(H=0)$ が比較的大きく、ばらつきの少ないデータが得られている。超伝導転移温度 T_c より十分低温では $\Delta Tr(H)/Tr(H=0)$ は磁場に対し、ほぼ線形に変化している。この温度領域では $\Delta Tr(H)/Tr(H=0)$ は最大で 10^2 程度となっており、変調分光法で測定する値としては非常に大きくなっている。温度の増大とともに、 $\Delta Tr(H)/Tr(H=0)$ の値は全体的に減少し、 T_c 以下であるのにも関わらず、40K以上ではほとんど変化はなくなっている。これは $Tr(H=0)$ が温度の上昇とともに増大するだけでなく、 $\Delta Tr(H)$ が減少していき、40K以上ではほとんどゼロになることに対応している。なお、常伝導状態においても $\Delta Tr(H)$ はゼロである。

図5-10(b)に示したH//b, E//bの配置での $\Delta Tr(H)/Tr(H=0)$ をYipとSaulsらの理論を用いて解析することを考える。彼らの理論はマイスナー状態を仮定しているので、試料内部の磁場の強さは下部臨界磁場よりも小さくなっている必要がある。反磁場効果により、試料内部での磁場の強さ H_i は、通常は試料に印加した外部磁場Hよりも大きくなる。 H_i は $H_i=H/(1-n)$ で与えられる。nは反磁場係数で、試料の形状に依存する。例えば試料が球であれば $n=1/3$ である。試料が回転楕円体の場合、反磁場係数は図5-11のようになる。図5-11から、印加した磁場の方向に試料が十分長ければ、 $n \rightarrow 0$ と近似できる。本研究では印加磁場はH//b, すなわち薄膜に平行になっている。磁場に平行な方向の長さが10mm、垂直な方向が膜厚の2500Å（回転楕円体の直径に相当）であることを考慮すると、 $n \rightarrow 0$ がなりたっていると考えられる。

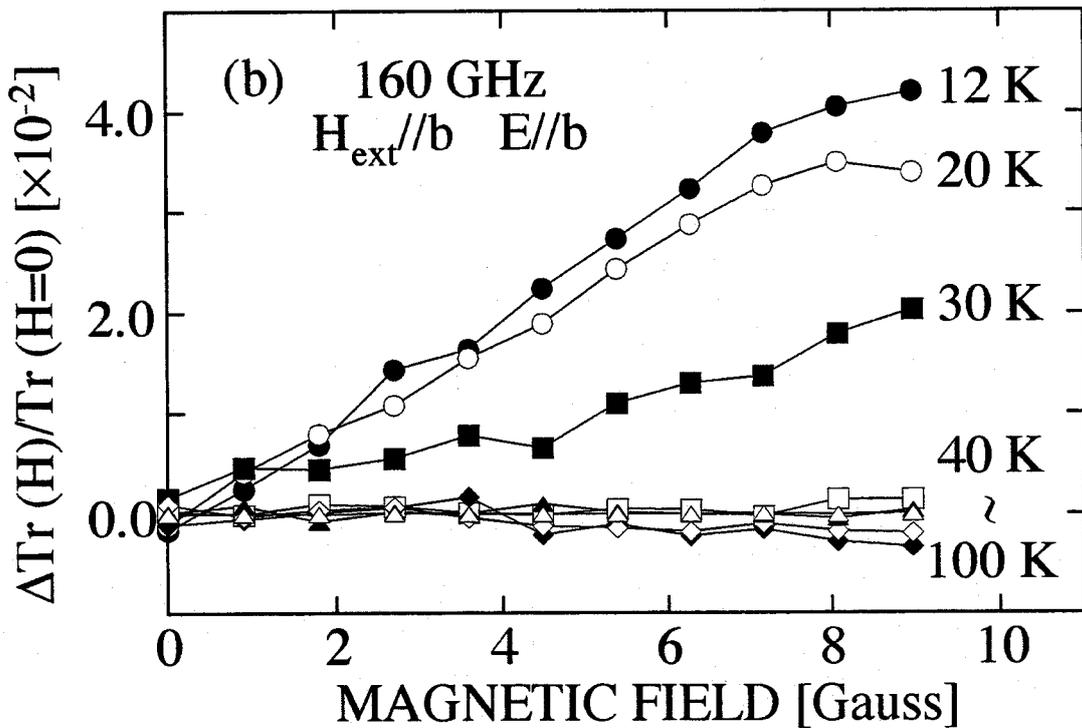
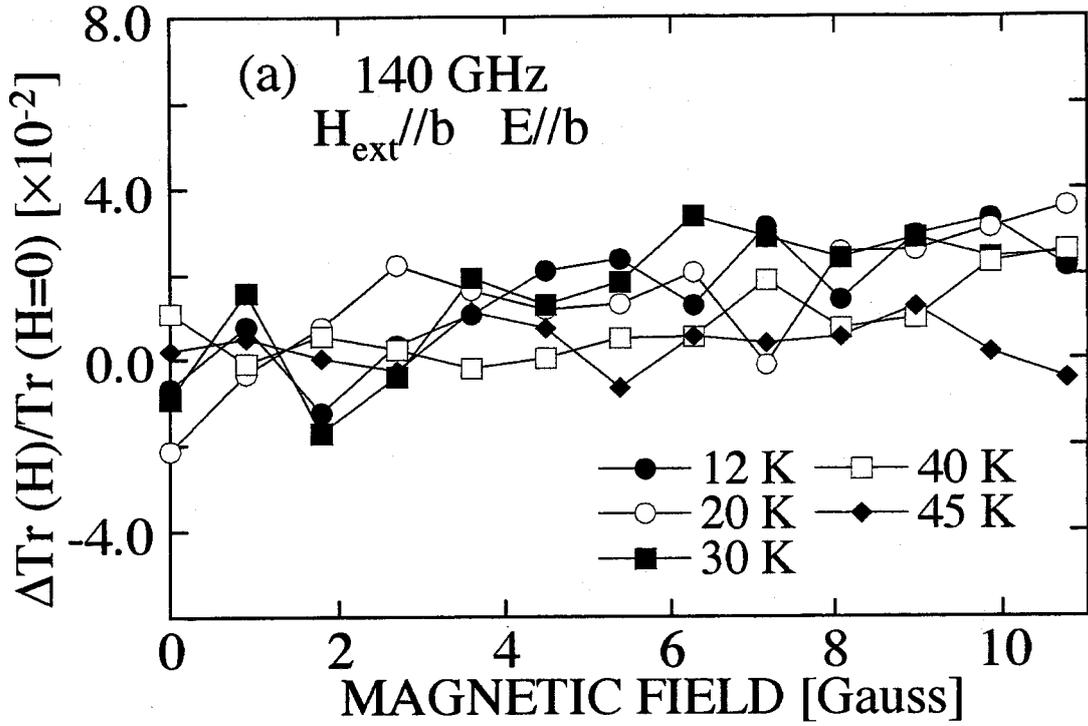


図5-10 面内応答の外部磁場依存性.
外部磁場 $H//b$, $E//b$ の場合の $\Delta\text{Tr}(H)/\text{Tr}(H=0)$ を示している.
(a)と(b)はそれぞれ140GHzと160GHzにおける測定結果を示している.

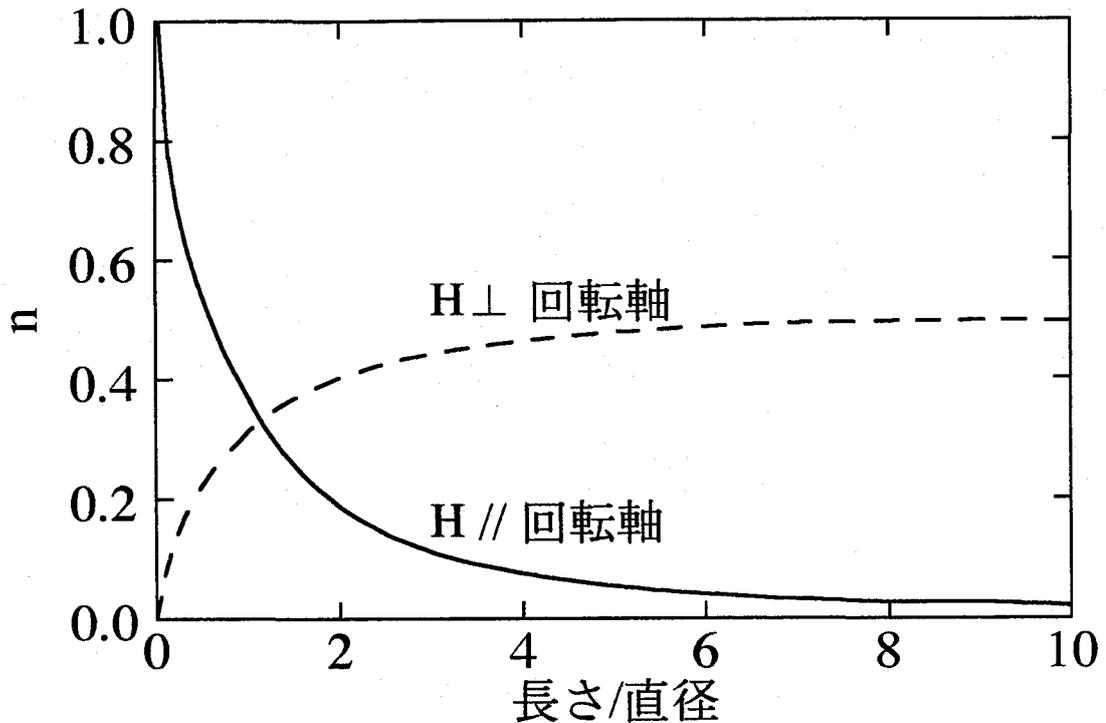


図5-11 試料が回転楕円体の場合の反磁場係数. 横軸は回転楕円体の長さを直径で規格化したものである. 実線は磁場の向きが回転楕円体の回転軸に平行な場合, 破線は中心軸に対し垂直な場合.

よってb軸に平行な成分については外部磁場と試料内部の磁場の強さはほぼ等しい. 磁場の方向がab面に平行な場合のYBCOの下部臨界磁場の大きさは250gauss程度[85]である. 本研究で印加した磁場は最大で約9gaussで, 下部臨界磁場よりも十分に小さく, 試料はマイスナー状態にあると考えられる.

図5-10(b)の $\Delta T_r(H)/T_r(H=0)$ から求めた $\Delta\lambda_{ab}(H)/\lambda_{ab}(H)$ を図5-12に示す. 40K以上では負になる場合があるが, これは薄膜内および基板中のミリ波の干渉効果を完全には除去できなかったためと考えられる. 12Kおよび20K, すなわち超伝導転移温度 T_c より十分低温では, $\Delta\lambda_{ab}(H)/\lambda_{ab}(H=0)$ は外部磁場に対してほぼ線形に変化している. このような振る舞いはYipとSaulsらの理論のd波の場合に一致している.

温度が上昇すると, $\Delta\lambda_{ab}(H)/\lambda_{ab}(H=0)$ は小さくなり, 40K以上ではたとえ T_c 以下でも, ほとんどゼロになっている. このことから, 以下のように考えられる. T_c より十分低温では, 熱的な対破壊の効果が小さく, 磁場の印加による対破壊が支配的になっていると考えられる. 高温では, この関係が逆転し, 磁場の印加による対破壊は相対的に無視できる程度になる. したがって $\Delta\lambda_{ab}(H)/\lambda_{ab}(H=0)$ はほとんどゼロになる.

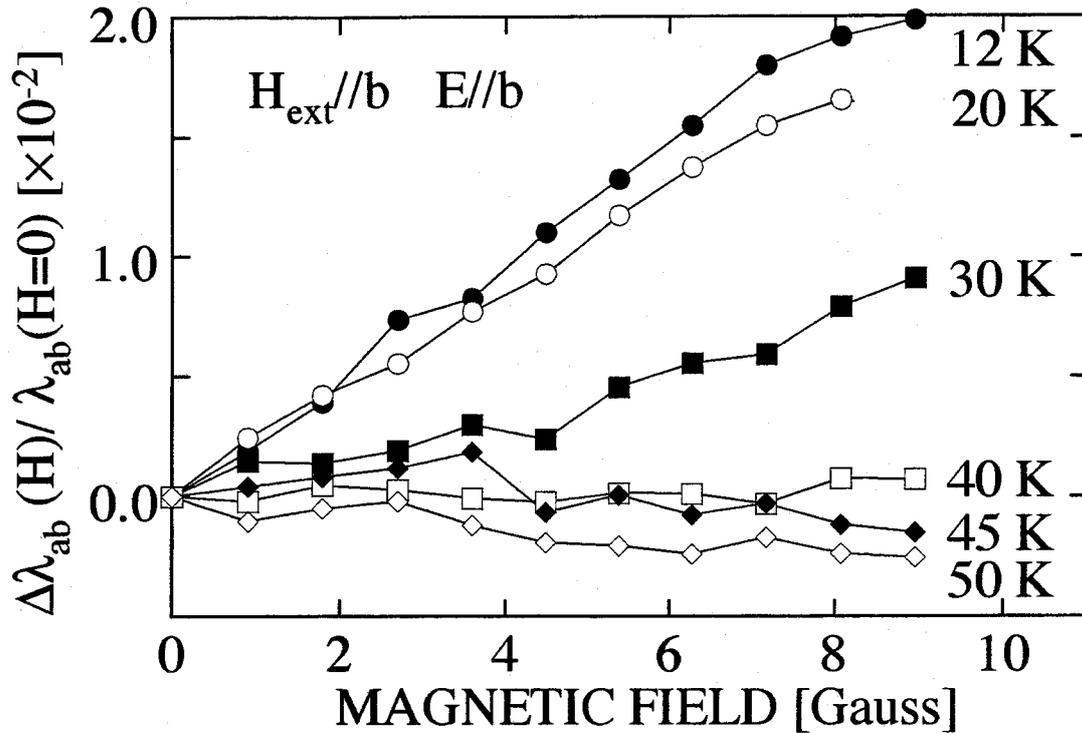


図5-12 面内磁場侵入長の外部磁場依存性. 測定配置はH//b, E//b.

5-4 超薄膜試料の面内磁場侵入長 (膜厚依存性)

面間磁場侵入長の温度依存性および面内磁場侵入長の磁場依存性はともに、YBCOの電子対はd波の対称性を持つことを示している。ところが、4-2で得られた面内複素電気伝導度から導出した面内磁場侵入長 (図は示していない) は、d波の場合に予想される振る舞いと異なり、低温で強い飽和を示す。4-2の膜厚が1000Åの試料の測定において、低温では試料を透過したミリ波の強度が非常に小さくなるため、透過率および位相シフトが十分な精度で測定されておらず、そのため磁場侵入長の温度依存性は正確でない可能性がある。

そこで透過率を大きくするため、膜厚が300Åの薄いc軸配向YBCO薄膜の透過率および位相シフト測定から、4-2と同じ方法で磁場侵入長の温度依存性を求めた。まず、透過率および位相シフトの温度依存性を図5-13に示す。超伝導転移温度(88K)直下に透過率にピークが生じているが、これは薄膜の膜厚が非常に薄い場合に、干渉効果によって現れるものであることを二流体モデルを用いた数値計算で確認した。透過率は測定最低温度の13Kにおいて 4.1×10^{-3} となっており、 T_c より十分低温でも十分な精度で測定可能な大きさを

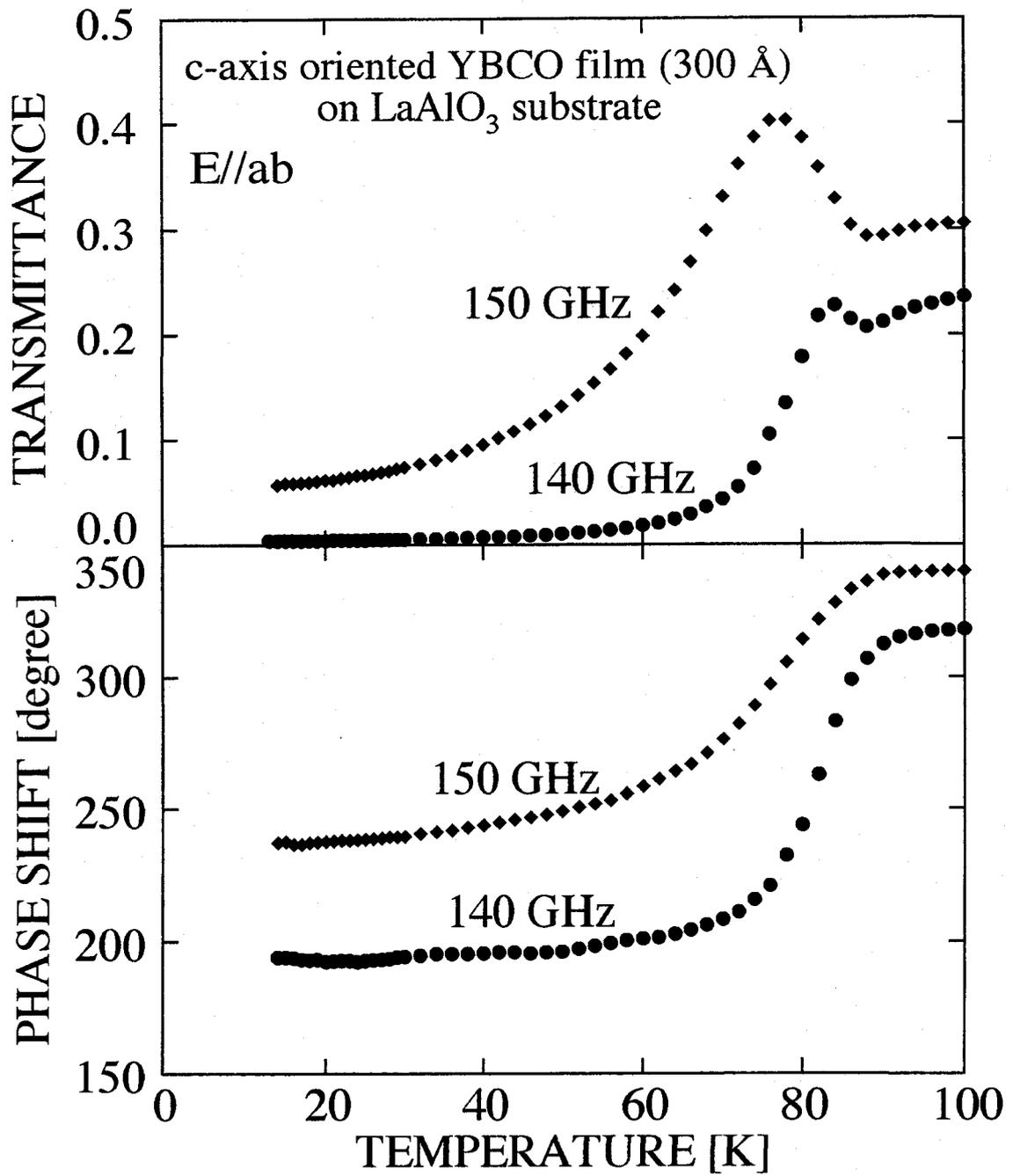


図5-13 膜厚が300 Åのc軸配向YBCO薄膜についてのミリ波透過率(上)と位相シフト(下)の温度依存性.

持っている。150GHzにおける透過率および位相シフトから薄膜の面内複素電気伝導度を求めた結果を図5-14に示す。実部 σ_{1ab} は T_c 以下で温度の下降とともに増大をする。増大は測定最低温度の13Kまで続いている。このような振る舞いは図4-3に示した膜厚が1000Åの試料の σ_{1ab} と同様である。4-2-4で述べたように σ_{1ab} が T_c 以下で温度の下降とともに増大し続ける原因として2つの要素が考えられる。すなわち、(1) T_c より十分低温でも常伝導キャリアが残存していること、および(2) 試料を透過しない漏れ光の影響である。膜厚が300Åの試料では図5-13に示したように、透過率は 4.1×10^{-3} 以上になっており、(2)の漏れ光の影響はほとんど無視できると考えられる。また、膜厚が300Åと非常に薄いため、試料の品質はさほど高いとは考えられない。したがって、 σ_{1ab} の低温での増大は(1)の常伝導キャリアの残存に起因していると考えるのが妥当である。虚部 σ_{2ab} も T_c 以下で温度の下降とともに増大する。 T_c より十分低温では増大の割合は減少するものの、図4-3の膜厚が1000Åの試料の σ_{2ab} とは異なって、飽和は観測されない。

図5-14の面内複素電気伝導度から磁場侵入長を求めた結果を図5-15の黒い丸で示す。図5-15の横軸は転移温度で規格化された温度で、縦軸は $\lambda_{ab}^2(0)/\lambda_{ab}^2(T)$ になっている。 $\lambda_{ab}(0)$ の測定結果を外挿して求めると、 $\lambda_{ab}(0) \sim 6300\text{Å}$ となった。この値は単結晶試料および膜厚が1000Åの試料に比べ大きくなっている。(図4-3に示した膜厚が1000Åの試料の面内複素電気伝導度から、同様の方法で絶対零度における面内磁場侵入長を求めたところ、 $\lambda_{ab}(0) \sim 4200\text{Å}$ となった。) 膜厚が300Åの試料の $\lambda_{ab}^2(0)/\lambda_{ab}^2(T)$ は、図5-15の点線で示したs波のBCS理論の予想とは異なり、低温で飽和は見られない。0.3 T_c 以下で $\lambda_{ab}^2(0)/\lambda_{ab}^2(T)$ (または $\Delta\lambda_{ab}(T)$)は温度に対し線形であるように見えるが、これがYBCOに固有な性質かどうかは、試料の品質の問題があるので断言はできない。

KlemmとLiuの理論から予想される $\lambda_{ab}^2(0)/\lambda_{ab}^2(T)$ (図5-15の破線および実線)は飽和を示さず、低温で強い線形性を示している。膜厚が300Åの試料の $\lambda_{ab}^2(0)/\lambda_{ab}^2(T)$ は、1000Åの試料に比べ、これらの曲線に近づいている。このように、超薄膜における $\lambda_{ab}(T)$ の測定結果は、試料の品質に問題はあるものの、KlemmとLiuの理論のd波の場合に矛盾しないと結論される。

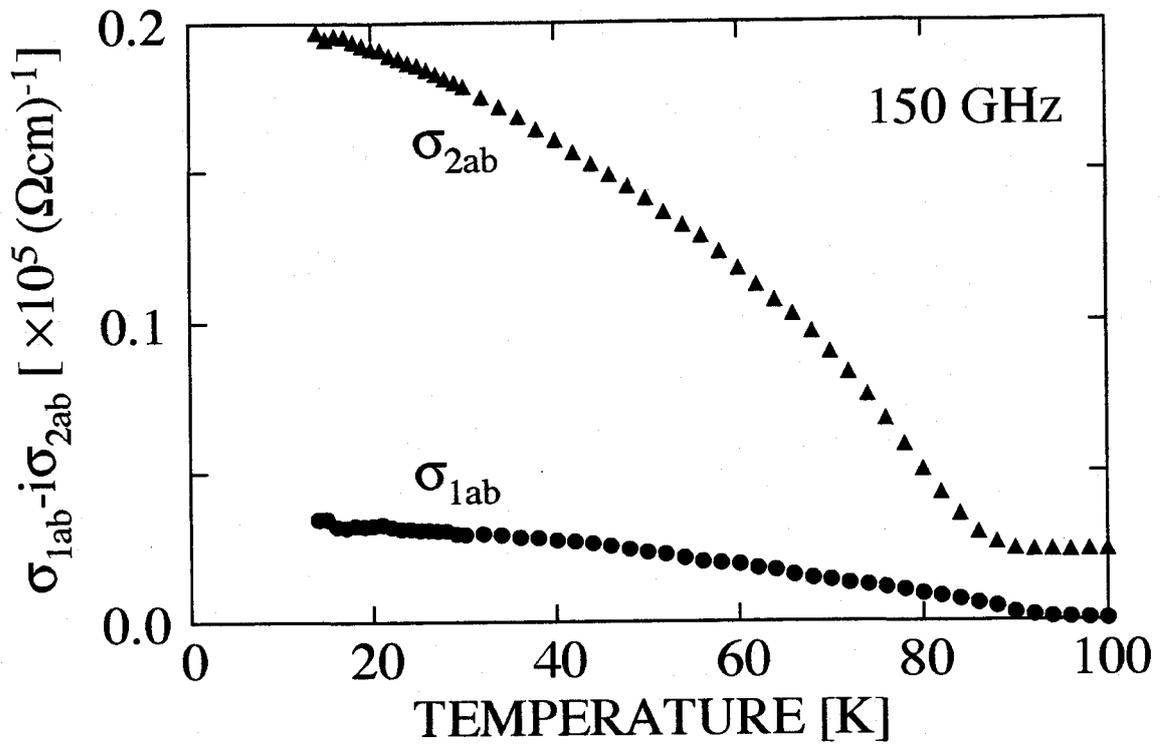


図5-14 膜厚が300 Åのc軸配向YBCO薄膜の面内複素電気伝導度の温度依存性.

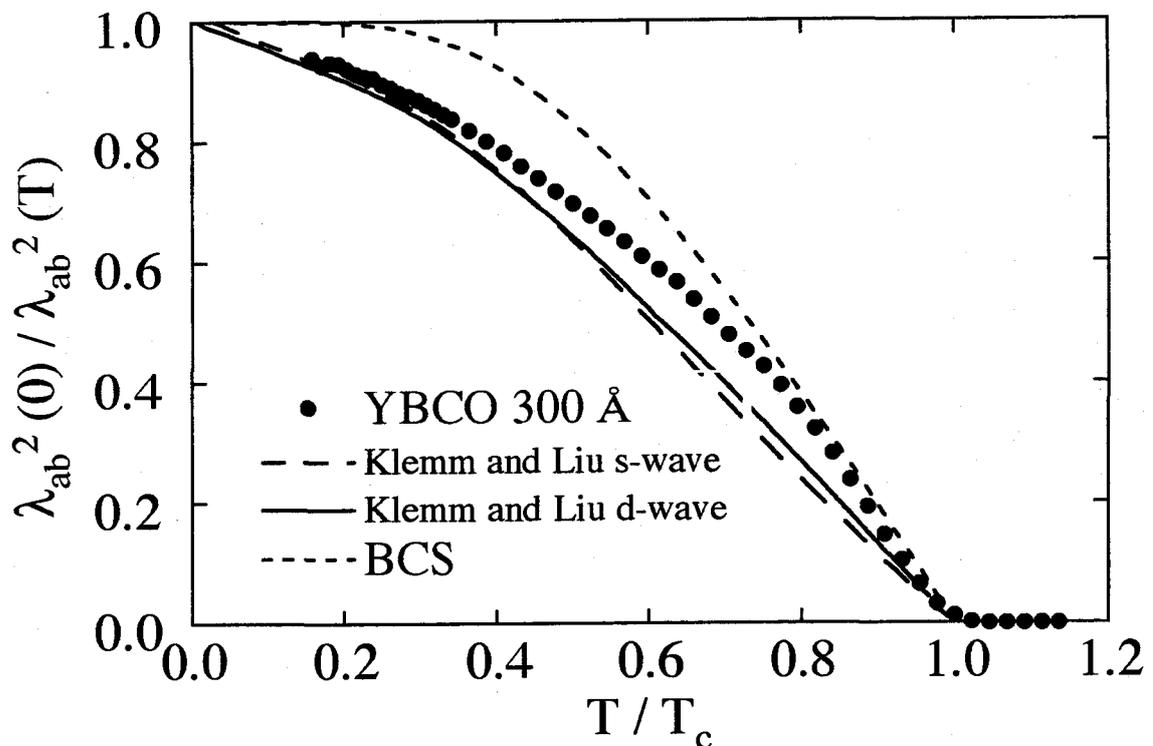


図5-15 膜厚が300 Åのc軸配向YBCO薄膜の面内磁場侵入長の温度依存性.
 点線はs波のBCS理論から予想される $\lambda_{ab}^2(0)/\lambda_{ab}^2(T)$.
 破線および実線は, KlemmとLiuの理論でそれぞれs波とd波を仮定した場合に予想される $\lambda_{ab}^2(0)/\lambda_{ab}^2(T)$.

5-5 まとめ

YBCO薄膜のミリ波応答測定から、面間磁場侵入長の温度依存性と面内磁場侵入長の弱磁場依存性を求めた。これらは電子対の対称性に対する新しく、かつ有効な判定法であることが理論的に提唱されている。面間磁場侵入長は温度に対してほぼ線形に変化し、電子対がd波の対称性を持つことを示している。面内磁場侵入長は、超伝導転移温度より十分低温で、外部磁場に対してほぼ線形に変化し、これもd波の対称性を支持している。なお、両測定で同一の試料を用いた。両者の判定法は独立な原理に基づくものであるが、同一の結論が得られ、判定の信頼度は高いと考えられる。

以上の判定法ではd波の対称性をもつことが示唆された。この結果と、面内磁場侵入長の温度変化が矛盾しないかどうかを調べるため、透過率の高い超薄膜の磁場侵入長の温度依存性を測定した。その結果、面内磁場侵入長の温度変化は、s波の場合に予想される低温での強い飽和は示さず、d波の場合に予想される振る舞いと矛盾しないことがわかった。

このように電磁応答測定の結果は、YBCOの電子対はd波の対称性を持つことを強く示唆している。

第六章 総括

高温超伝導の発現機構，言い換えれば超伝導キャリアである電子対形成のための引力相互作用の起源を解明することは，物性物理の最も重大な問題の一つである．引力を引き起こす相互作用は，超伝導状態におけるキャリアの伝導機構および電子対の対称性に反映されるため，これらを明らかにすることは重要な課題となっている．

本研究では，高温超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO)のキャリアの伝導機構および電子対の対称性について知見を得ることを目的として，超伝導状態においてミリ波領域での電磁応答を測定した．測定にはマッハ・ツェンダー型干渉分光計を使用している．この測定手法は従来の超伝導体の電磁応答測定法には見られない特徴的なもので，試料としてa, b, cの3軸配向YBCO薄膜を用いることにより，これまで困難とされてきたYBCOのc軸方向の電磁応答の精度の高い測定が可能になった．これにより，超伝導状態におけるYBCOの異方的なキャリアの伝導を明らかにした．また，最近提案された2種類の有力な判定法にもとづき，電磁応答からYBCOの電子対の対称性を調べた．

以下に本論文の内容を総括する．

第一章では本研究の背景と目的，そしてその意義について述べた．

第二章では，後の章での議論に用いる，高温超伝導体の基本的な物性について述べた．特に本研究で用いたYBCOの構造あるいは異方性が，他の高温超伝導体と比べ特異であることを指摘した．また，第二章では超伝導および電磁応答の理論について概説した．

第三章では本研究でのミリ波領域(75~170GHz)における電磁応答の測定原理および試料について述べた．本研究で測定に用いたマッハ・ツェンダー型干渉分光計の測定原理および特徴を解説した．さらに，基板上に作製された高温超伝導体薄膜の複素光学定数を求める方法を示した．最後に試料として用いた，異なる配向性を持った2種のYBCO薄膜の特性について述べた．

第四章では，十分に酸化されたYBCO薄膜のミリ波領域における面内(ab面内， CuO_2 面に平行)および面間(c軸方向)の複素電気伝導度の温度変化の測定を行った．

面内複素電気伝導度の温度変化を二流体モデルを用いて解析し，超伝導転移温度以下で常伝導キャリアの散乱確率が急激に減少することを明らかにした．散乱確率のこのよう

な特異な温度変化は、常伝導状態での支配的な散乱機構ならびに電子対形成の機構が、従来型金属超伝導体とは異なり、強い電子相関に起因することを示唆している。また超伝導転移温度より十分低温における、面内複素電気伝導度への残留常伝導キャリアーまたは試料を透過しない漏れ光の影響について考察した。

今まで、超伝導状態における面間複素電気伝導度の温度変化測定は空洞共振器法で行われておらず、しかも結果の信頼性は低かったが、本研究の手法はより直接的で精度の高い測定方法であることを示した。面間複素電気伝導度は面内の場合と比べ、実部および虚部とも2桁程度小さく、さらにそれらの温度変化も異なっており、電磁応答には大きな異方性があることを明らかにした。このことは面内と面間とではキャリアーの伝導機構が異なっている可能性を示唆しており、超伝導は本質的に CuO_2 面で生じると考えた。さらに、本研究で用いたような十分に酸化されたYBCOの面間応答の変化を説明するためには常伝導金属層の存在および電子対の対称性を考慮する必要があることを指摘した。

第五章では、YBCO薄膜のミリ波応答測定から、面間磁場侵入長の温度依存性と面内磁場侵入長の弱磁場依存性を求めた。これらは電子対の対称性の新しく、かつ有効な判定法であることが理論的に提唱されている。前者の面間磁場侵入長は温度に対してほぼ線形に変化し、電子対がd波の対称性を持つことを示している。後者の面内磁場侵入長は、超伝導転移温度より十分低温で、外部磁場に対してほぼ線形に変化し、これもd波の対称性を支持している。なお、二者の判定法に対して同一の試料を用いた。これらの判定法は、それぞれ互いに独立なパラメータ（温度、外部磁場）を変化させたものであるが、同一の結論が得られ、判定の信頼度は高いと考えられる。

以上の判定法から、YBCOの電子対はd波の対称性をもつことが示唆された。この結果が、面内磁場侵入長の温度変化に矛盾しないかどうかを調べるため、透過率が高く、精度の高い測定が可能となる超薄膜（膜厚 300\AA ）の磁場侵入長の温度依存性を測定した。その結果、面内磁場侵入長の温度変化は、s波の場合に予想される低温での強い飽和は示さず、d波の場合に予想される振る舞いと矛盾しないことがわかった。このように電磁応答測定の結果は、YBCOはd波の対称性を持つことを強く示している。

参考文献

- [1] J.G. Bednorz and K.A. Müller, *Z. Phys.* **B64**, 189 (1986).
- [2] S. Hikami, T. Hirai and S. Kagoshima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L314 (1987).
- [3] L. Gao, Y.Y. Xue, F. Chen, Q. Xiong, R.L. Meng, D. Ramirez, C.W. Chu, J.H. Eggert and H.K. Mao, *Phys. Rev.* **B50**, 4260 (1994).
- [4] W.E. Pickett, *Rev. Mod. Phys.* **61**, 433 (1989).
- [5] J. Bardeen, L.N. Cooper and J.R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957).
- [6] T. Yamashita, A. Kawakami, T. Nishihara, Y. Hirotsu and M. Takata, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L635 (1987).
T. Yamashita, A. Kawakami, T. Nishihara, Y. Hirotsu and K. Kishio, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L671 (1987).
- [7] S.E. Barrett, D.J. Durand, C.H. Pennington, C.P. Slichter, T.A. Friedmann, J.P. Rice and D.M. Ginsberg, *Phys. Rev.* **B41**, 6283 (1990).
- [8] R.T. Collins, Z. Schlesinger, F. Holtzberg, C. Feild, U. Welp, G.W. Crabtree, J.Z. Liu and Y. Fang, *Phys. Rev.* **B43**, 8701 (1991).
- [9] D.B. Tanner and T. Timusk: Optical Properties of High- T_c Cuprates, in "Physical Properties of High Temperature Superconductors III", D.M. Ginsberg (ed.) (World Scientific, 1992).
- [10] J.P. Frank, J. Jung, M.A-K. Mohamed, S. Gyax and G.I. Sproule, *Phys. Rev.* **B44**, 5318 (1991).
- [11] H.J. Bornemann, D.E. Morris and H.B. Liu, *Physica C* **182**, 132 (1991).
- [12] T. Imai, T. Shimizu, T. Tsuda, H. Yasuoka, T. Takabatake, Y. Nakazawa and M. Ishikawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **57**, 1771 (1988).
- [13] S.E. Barret, J.A. Martundale, D. J. Durand, C.H. Pennington, C.P. Slichter, T.A. Friedmann, J.P. Rice and D.M. Ginsberg, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 108 (1991).
- [14] U. Welp, M. Grimsditch, H. You, W. K. Kwok, M. M. Fang, G. W. Crabtree and J.Z. Lin, *Physica C* **161**, 1 (1989).
- [15] L. H. Palmer and M. Tinkham, *Phys. Rev.* **165**, 588 (1968).
- [16] K. Holczer, O. Klein and G. Grüner, *Solid Stat. Commun.* **78**, 875 (1991).

- [17] 内田慎一：固体物理 **25**, 690 (1990).
- [18] L.F. Mattheiss, Phys. Rev. Lett. **58**, 1028 (1987).
- [19] N.P. Ong, Z.Z. Wang, J. Clayhold, J.M. Tarascon, L.H. Greene and W.R. McKinnon, Phys. Rev. **B35**, 8807 (1987).
- [20] Z. Schlesinger, R. T. Collins, F. Holtzberg, C. Feild, S. H. Blanton, U. Welp, G. W. Crabtree, Y. Fang and J. Z. Liu, Phys. Rev. Lett. **65**, 801 (1990).
- [21] B. Koch, H. P. Geserich and Th. Wolf, Solid State Commun. **71**, 495 (1989).
- [22] Y. Iye: in "Physical Properties of High Temperature Superconductors III", D.M. Ginsberg (ed.) (World Scientific, 1992).
- [23] T. Ito, H. Takagi, T. Ido, S. Ishibashi and S. Uchida, Nature **350**, 596 (1991).
- [24] S. Massidda, J. Yu and A.J. Freeman, Physica **C152**, 251 (1988).
- [25] B. Bucher, P. Steiner, J. Karpinski, E. Kaldis and P. Wachter, Phys. Rev. Lett. **70**, 2012 (1993).
- [26] D. C. Mattis and J. Bardeen, Phys. Rev. **111**, 412 (1958).
- [27] L. H. Palmer and M. Tinkham, Phys. Rev. **165**, 588 (1968).
- [28] K. Holczer, O. Klein and G. Grüner, Solid Stat. Commun. **78**, 875 (1991).
- [29] D.J. Scalapino, E. Loh Jr. and J.E. Hirsch, Phys. Rev. **B34**, 8190 (1986).
- [30] F. Gross, B.S. Chandrasekhar, D. Einzel, K. Amdres, P.J. Hirschfeld, H.R. Ott, J. Beurs, Z. Fisk and J.L. Smith, Z. Phys. **B64**, 175 (1986).
- [31] J. Annet, Adv. Phys. **39**, 83 (1990).
- [32] M. Sigrist and T.M. Rice, Z. Phys. **B68**, 9 (1987); M. Sigrist and K. Ueda, Rev. Mod. Phys. **63**, 239 (1991).
- [33] R.A. Klemm and S.H. Liu, Phys. Rev. Lett. **74**, 2343 (1995).
- [34] S.K. Yip and J.A. Sauls, Phys. Rev. Lett. **69**, 2264 (1992).
- [35] J. I. Gittleman and B. Rosenblum, Proc. IEEE **52**, 1138 (1964).
- [36] 中島信一, 服部武志, 萩行正憲, 山本愛士, 阪井清美, 三石明善, 橋本忍, 応用物理 **59**, 1093 (1990).
- [37] G.Z. Kozlov, A.M. Prokhorov and A.A. Volkov: Problems in Solid State Physics, ed. A.M. Prokhorov (MIR Publishers, Moscow, 1984), p.19.

- [38] Y. Kobayashi, J. Sato and K. Yajima, *Trans. IEICE E* **72**, 290 (1989).
- [39] U. Welp, W.K. Kwok, G.W. Crabtree, K.G. Vandervoort and J.Z. Liu, *Phys Rev. Lett.* **62**, 1908 (1989).
- [40] T. Terashima and Y. Bando, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 2232 (1988).
- [41] T. Akikawa and H. Itozaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, L2199 (1988).
- [42] Z. Wen, I. Iguchi, K. Nakamura, *J. Appl. Phys.* **69**, 7363 (1991).
- [43] M. Mukaida and S. Miyazawa, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 999 (1993).
- [44] T. Konaka, M. Sato, H. Asano and S. Kubo, *J. Supercond.* **4**, 283 (1991).
- [45] S. Miyazawa and M. Mukaida, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, L1177 (1996).
- [46] M. Hangyo, S. Nakashima, K. Mizoguchi, A. Fujii, A. Mitsuishi and T. Yotsuya, *Solid State Commun.* **65**, 835 (1988).
- [47] T.A. Friedmann, M.W. Rabin, J. Giapintzakis, J.P. Rice and D.M. Ginsberg, *Phys. Rev. B* **42**, 6217 (1990).
- [48] P. Lunkenheimer, A. Loidl, C. Tomé-Rosa and H. Adrian, *Physica C* **201**, 13 (1992).
- [49] K. Holczer, L. Forro, L. Mihály and G. Grüner, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 152 (1991).
- [50] H. K. Olsson and R. H. Koch, *Physica C* **185-189**, 1847 (1991).
- [51] D. A. Bonn, P. Dosanjh, R. Liang and W. N. Hardy, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2390 (1992).
- [52] T. Shibauchi, A. Maeda, H. Kitano, T. Honda and K. Uchinokura, *Physica C* **203**, 315 (1992).
- [53] M. C. Nuss, P. M. Mankiewich, M. L. O'Malley and E. H. Westerwick, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 3305 (1991).
- [54] J. R. Schrieffer, "Theory of Superconductivity" (The Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc., 1964), Chapter 3.
- [55] S. Fujimoto, *Prog. Theor. Phys.* **89**, 333 (1993).
藤本 聡, 堀田 貴嗣, 山田 耕作 : *固体物理* **28**, 24 (1993).
- [56] R. Kleiner and P. Müller, *Phys. Rev. B* **49**, 1327 (1994).
- [57] D.C. Ling, G. Yong, J.T. Chen and L.E. Wenger, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2011 (1994).
- [58] T. Shibauchi, H. Kitano, K. Uchinokura, A. Maeda, T. Kimura and K. Kishio, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2263 (1995).

- [59] W.N. Hardy, D.A. Bonn, R. Liang, S. Kamal and K. Zhang, in *Advances in Superconductivity VII, Proceedings of the 7th International Symposium on Superconductivity*, edited by K. Yamafuji and T. Morishita (Springer, Tokyo, 1995), p.191.
- [60] J. Mao, D.H. Wu, J.L. Peng, R.L. Greene and S.M. Anlage, *Phys. Rev.* **B51**, 3316 (1995).
- [61] H. Kitano, T. Shibauchi, K. Uchinokura, A. Maeda, H. Asaoka and H. Takei, *Phys. Rev.* **B51**, 1401 (1995).
- [62] J. Schützmann, S. Tajima, S. Miyamoto and S. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 174 (1994).
- [63] D.A. Bonn, R. Liang, T.M. Riseman, D.J. Baar, D.C. Morgan, K. Zhang, P. Dosanjh, T.L. Duty, A. MacFarlane, G.D. Morris, J.H. Brewer, W.N. Hardy, C. Kallin and A.J. Berlinsky, *Phys. Rev.* **B47**, 11314 (1993).
- [64] G.A. Thomas, J. Orestein, D.H. Rapkine, A.J. Millis, R.N. Bhatt, L.F. Schneemeyer and J.V. Waszczak, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1313 (1988).
- [65] T. Nagashima, M. Hangyo, S. Nakashima and Y. Murakami, in *Advances in Superconductivity VI, Proceedings of the 6th International Symposium on Superconductivity*, edited by T. Fujita and Y. Shiohara (Springer, Tokyo, 1994), p.209.
- [66] D.N. Basov, T. Timusk, B. Dabrowski and J.D. Jorgensen, *Phys. Rev.* **B50**, 3511 (1994).
- [67] P.J. Hirschfeld, W.O. Putukka and D.J. Scalapino, *Phys. Rev.* **B50**, 10250 (1994).
- [68] J.R. Clem, *Physica C* **162-164**, 1137 (1989).
- [69] V. Ambegaokar and A. Baratoff, *Phys. Rev. Lett.* **10**, 486 (1963); erratum **11**, 104 (1963).
- [70] W.A. Atkinson and J.P. Carbotte, *Phys. Rev.* **B51**, 16371 (1995).
- [71] C.G. Olson, R. Liu, D.W. Lynch, R.S. List, A.J. Arko, B.W. Veal, Y.C. Chang, P.Z. Jiang and A.P. Paulikas, *Solid State Commun.* **76**, 411 (1990).
- [72] Z.X. Shen, D.S. Dessau, B.O. Wells, D.M. King, W.E. Spicer, A.J. Arko, D. Marshall, L.W. Lombardo, A. Kapiulnik, P. Dickinson, S. Doniach, J. DiCarlo, A.G. Loeser and C.H. Park, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1553 (1993).
- [73] H.L. Edwards, J.T. Markert and L.de Lozanne, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2967 (1992).
- [74] K. Ichimura and K. Nomura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **62**, 3661 (1993).
- [75] J. Annett, N. Goldenfeld and S.R. Renn, *Phys. Rev.* **B43**, 2778 (1991).
- [76] J.R. Cooper et al., *Solid State Commun.* **75**, 737 (1990).

- [77] A. Maeda et al., Phys. Rev. **B46**, 14234 (1992).
- [78] M.R. Beasley et al., Physica **C209**, 43 (1993).
- [79] D. Achkir, M. Poirier, D.A. Bonn, R. Liang and W.N. Hardy, Phys. Rev. **B48**, 13184 (1993).
- [80] W.N. Hardy, D.A. Bonn, D.C. Morgan, R. Liang and K. Zhang, Phys. Rev. Lett. **70**, 3999 (1993).
- [81] N. Klein, N. Tellmann, H. Shulz, K. Urban, S.A. Wolf and V.Z. Kresin, Phys. Rev. Lett. **71**, 3355 (1993).
- [82] D.H. Wu, J. Mao, S.N. Mao, J.L. Peng, X.X. Xi, T. Venkatesan, R.L. Greene and S.M. Anlage, Phys. Rev. Lett. **70**, 85 (1993).
- [83] D.A. Bonn et al., Phys. Rev. **B50**, 4051 (1994).
- [84] T. Jacobs, S. Sridhar, Q. Li, G.D. Gu and N. Koshizuka, Phys. Rev. Lett. **75**, 4516 (1995).
- [85] D.H. Wu and S. Sridhar, Phys. Rev. Lett. **65**, 2074 (1990).

発表論文リスト

- (1) M. Hangyo, T. Nagashima, N. Nagasaki, S. Nakashima, T. Eami and Y. Murakami:
"Transmittance of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ thin films in the millimeter-wave region"
IEEE Transactions on Applied Superconductivity 3 (1993) 1737.
- (2) T. Nagashima, N. Nagatomo, M. Hangyo, S. Nakashima, T. Enami and Y. Murakami:
"Dielectric constants of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ thin films in the millimeter-wave region"
Advances in Superconductivity V (1993) 161.
- (3) T. Nagashima, N. Nakajima, M. Hangyo, S. Nakashima, and Y. Murakami:
"Temperature dependence of complex conductivity of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ thin films
in millimeter-wave region"
Advances in Superconductivity VI (1994) 209.
- (4) T. Nagashima, S. Harada, M. Hangyo, and S. Nakashima:
"Electromagnetic response of YBCO films in the millimeter-wave region for $\mathbf{E} // \mathbf{ab}$ and $\mathbf{E} // \mathbf{c}$ "
Proc. 20th Int. Conf. on Infrared and Millimeter Waves, Orland, 1995, p. 231
- (5) T. Nagashima, S. Harada, M. Hangyo and S. Nakashima:
"Inter-plane electromagnetic response of a-axis oriented YBCO films
in the millimeter-wave region and its dependence on weak magnetic field"
Czechoslovak Journal of Physics, Suppl. S2 46 (1996) 1097.
- (6) T. Nagashima, S. Harada, M. Hangyo, S. Nakashima, M. Mukaida and S. Miyazawa:
" Inter-plane electromagnetic response of a-axis oriented YBCO films
in the millimeter-wave region "
Physica C 271 (1996) (to be published).

解説論文

萩行 正憲, 長島 健, 中島 信一:
「分散型ミリ波干渉分光計」
固体物理 31 (1996) 335.

謝辞

本研究は、大阪大学大学院工学研究科応用物理学専攻において行ったものである。本研究の遂行にあたり御指導頂いた中島信一教授ならびに本学超伝導エレクトロニクス研究センター萩行正憲教授に心から感謝し、お礼を申し上げます。本論文の作成にあたり、本学大学院工学研究科興地斐男教授ならびに志水隆一教授に御指導と御助言を頂きました。ここに御礼申し上げます。

終始適切な御助言と励ましを頂きました本学大学院工学研究科播磨弘助教授に感謝いたします。また日々の研究においてお世話になった本学大学院工学研究科溝口幸司助手と木曾田賢治氏に感謝いたします。

本学低温センター吹田分室の脇坂義美氏ならびに牧山博美氏には、実験に必要な寒剤を供給して頂いただけでなく、常に温かく励まして頂きました。深く感謝の意を表します。

共同研究者として実験等の協力や有益な議論をして頂いた、本学大学院工学研究科修士課程の原田真氏ならびに式井慎一氏に心から感謝いたします。

本学超伝導エレクトロニクス研究センター卒業生中島規雄氏（現東芝）には、本研究の初期の段階で実験に協力して頂きました。感謝の意を表します。

c軸配向薄膜試料を作製していただいた本大学基礎工学部小林猛教授に感謝いたします。

a軸配向薄膜試料を作製していただいたNTTシステムエレクトロニクス研究所の向田昌志氏と宮澤信太郎氏に感謝いたします。

最後に、これまで共に研究生生活を送ってきた中島研究室の皆様に感謝いたします。