

学位論文(要約)

単原子層超伝導の研究：半導体表面上の
Tl-Pb 合金

(Study of one-atom-layer superconductors;
Tl-Pb alloy on semiconductor surfaces)

平成 29 年 12 月 博士(理学) 申請

東京大学大学院 理学系研究科 物理学専攻

中村 友謙

論文概要

本研究は、Si、Ge 基板上に 4 種類の (Tl, Pb) 合金系単原子層物質をエピタキシャル成長させ、うち 1 種類については走査トンネル顕微鏡/分光法 (STM/STS) による超伝導特性を報告する。また、残り 3 種については電気伝導測定による超伝導転移を報告し、それぞれの超伝導特性について議論する。

Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -(Tl, Pb) については STM/STS 測定の結果、トンネルスペクトルのフィッティングから形状から異方的でノードレスな超伝導ギャップを持つと考えられる。また、BCS 比を計算すると $2\Delta/k_B T_c \sim 8.6$ であり、フォノン機構の超伝導体であるならば強結合超伝導体であるといえる。さらに、渦糸中心でディップ構造が観測された。このディップ構造は電気伝導による臨界磁場 (~ 0.67 T) より大きな磁場領域でも存在し、 ~ 2.0 T で消失する。ディップ構造の起源として銅酸化物超伝導体に見られるような擬ギャップやマルチバンド効果が考えられる。しかし、どれも決定的であるとは言えず、ディップ構造の起源を確定するためにはさらなる実験が必要である。

Ge(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -(Tl, Pb)、Ge(111)- 3×3 -(Tl, Pb)、Si(111)- 4×4 -(Tl, Pb) について電気伝導測定を行い、初めて超伝導転移を観測した。転移温度はそれぞれ、2.03 K、0.83 K、0.80 K と求められた。Ge(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -(Tl, Pb) については、転移温度以下での低温領域で臨界磁場の増強が観測された。このようなふるまいは強結合超伝導体もしくはマルチバンド超伝導体において観察されている。強結合効果に由来する現象である場合、Si 基板では臨界磁場の増強がみられないことから、基板のフォノンがクーパー対の形成に関わっている可能性が示唆される。また、2 成分 GL 理論によるフィッティングは臨界磁場の温度依存性をよく再現し、Ge(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -(Tl, Pb) が 2 つのオーダーパラメータを持つことを支持している。 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造に更に Pb を蒸着して得られる Ge(111)- 3×3 -(Tl, Pb) と Si(111)- 4×4 -(Tl, Pb) については、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造の場合よりも転移温度が低下した。この理由として、そもそもの転移温度が低い場合と余剰 Tl がディスオーダーとしてはたらき、転移温度を抑制している可能性の 2 つが考えられる。

Abstract

In this thesis, The four kinds of Tl and Pb one-atomic-alloy on Si or Ge substrates are prepared. Superconducting property in one material by scanning tunneling microscopy/spectroscopy (STM/STS) is reported and discussed. Discoveries of superconductivity in the others by electrical transport measurement are reported and superconducting properties are discussed.

Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -(Tl, Pb) has anisotropic and nodeless superconducting gap considering its shape of STS spectra. Its BCS ratio ($2\Delta/k_B T_c$) is calculated to be 8.6. Therefore, if Cooper pairs are formed by phonons in Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -(Tl, Pb), it is strong coupling superconductor. The dip structure is observed at the center of vortices. It remains above 0.67 T which is critical field measured by transport measurement but it disappears above 2.0 T. There are three possible origins of the dip structure as follows: pseudo-gap observed in cuprate and multi-band effect but However, there is no established evidence. Further studies are needed in order to confirm origins of the dip structure.

Superconductivities of Ge(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -(Tl, Pb), Ge(111)- 3×3 -(Tl, Pb) and Si(111)- 4×4 -(Tl, Pb) are first measured by transport measurement. Transition temperature is 2.03 K, 0.83 K and 0.80 K respectively. Critical field is enhanced at low temperature region in Ge(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -(Tl, Pb). The similar situation is observed in strong coupling superconductor and multi-band superconductor. If the enhancement of the critical field is due to strong coupling, phonons of the Ge substrate seem to be involved formation of Cooper pairs because the enhancement of the critical field is not observed in Si substrate case. Fitting curves based on 2-component GL theory agree with the temperature dependence of critical field. It supports that Ge(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -(Tl, Pb) has 2-component order parameter. Deposition of Pb on $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ structure cause reconstruction to Ge(111)- 3×3 -(Tl, Pb) and Si(111)- 4×4 -(Tl, Pb). They shows lower critical temperature than $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ structure. Extra Tl seems to act as disorder and suppress critical temperature if it is not intrinsic property of Ge(111)- 3×3 -(Tl, Pb) and Si(111)- 4×4 -(Tl, Pb).

目 次

第 1 章	序論	1
1.1	研究の背景	1
1.1.1	超伝導	1
1.1.2	多バンド超伝導	2
1.1.3	空間反転対称性の破れた超伝導	2
1.1.4	超伝導超薄膜	3
1.1.5	表面超構造超伝導	4
1.2	本研究の目的	7
1.3	本論文の構成	8
第 2 章	理論的背景	9
2.1	表面超構造	9
2.2	空間反転対称性の破れと反対称スピン軌道相互作用	9
2.3	超伝導	12
2.3.1	London の現象論	12
2.3.2	Pippard の現象論	13
2.3.3	Ginzburg-Landau 理論	13
2.3.4	BCS 理論	19
2.3.5	強結合超伝導	24
2.3.6	二次元超伝導	26
2.3.7	多バンド超伝導	28
2.3.8	異方的超伝導	32
2.3.9	空間反転対称性の破れた超伝導	35
第 3 章	実験手法	37
3.1	走査トンネル顕微鏡法	37
3.1.1	走査トンネル顕微鏡	37
3.1.2	走査トンネル分光	40
3.1.3	実験装置	44
3.2	電気伝導測定	45
3.2.1	4 点プローブ法	45
3.2.2	実験装置	46
3.3	反射高速電子回折 (RHEED)	47

第 4 章	$\text{Si}(111)-\sqrt{3} \times \sqrt{3}-(\text{Tl}, \text{Pb})$ における STM/STS 測定	50
4.1	研究背景と目的	50
4.2	試料作成	55
4.3	トンネルスペクトルの温度・磁場特性	55
4.4	4 章のまとめ	55
第 5 章	半導体表面上 Tl-Pb 原子層合金の電気伝導特性	57
5.1	研究背景と目的	57
5.2	試料作成	60
5.3	電気伝導測定	61
5.4	5 章のまとめ	61
第 6 章	結論	62
6.1	総括	62
6.2	今後の展望	64
	謝辞	65
	引用文献	65

第1章 序論

1.1 研究の背景

1.1.1 超伝導

1911 年 Kamerlingh Onnes によって、Hg で「超伝導」が初めて発見された [1]。ゼロ抵抗やマイスナー効果といった特異な性質は、物性物理学の主要な問題として長らく議論されていたが、Bardeen、Cooper、Schrieffer の 3 名が提唱した BCS 理論によって一定の解決を見た [2]。BCS 理論によれば、超伝導状態はフォノンを媒介として電子間に引力相互作用が生じ、電子がペアを組むことで実現される低エネルギー基底状態であり、フェルミエネルギー近傍に超伝導ギャップと呼ばれるギャップ構造が現れる。この電子対はクーパー対と呼ばれる。超伝導転移温度 T_c は電子格子相互作用定数 λ が大きくなるにつれて上昇していくが、際限なく転移温度が上昇するわけではない。BCS 理論の範囲では T_c と λ は以下のような関係で結ばれている。

$$T_c \propto \exp\left(-\frac{1}{\lambda}\right) \quad (1.1)$$

ここで、 λ が大きくなってくると、この表式の中で $\lambda \rightarrow \lambda/(1+\lambda)$ というおきかえが必要となるため、 T_c は頭打ちとなる。また、BCS 理論ではクーロン斥力を無視しているが、クーロン斥力の効果を考慮するとクーロン斥力によって引力が弱まり、 T_c が抑えられることになる。以上のことから、 T_c は Debye 温度のエネルギースケール (\sim 数 100 K) の 10 % 程度、すなわち 30~40 K が上限であると考えられていた [3]。しかし、1980 年代に入り、Bednorz と Müller らに端を発する銅酸化物高温超伝導体によってこの常識は打ち破られた [4]。銅酸化物高温超伝導体においては、クーパー対の形成は非フォノン機構によるものであり、超伝導ギャップの対称性が等方的な s 波ではなく、d 波であるとされている。この超伝導ギャップの対称性を調べることができる実験手法として挙げられるのが角度分解光電子分光法 (ARPES) と走査トンネル顕微鏡/分光法 (STM/STS) である。高い転移温度を持つ銅酸化物超伝導体ならば、ARPES によって超伝導ギャップを角度分解しながら直接観察できるためである [5]。また、図 1.1(a) に示すように d 波の場合は、超伝導ギャップにノードが存在し準粒子の低エネルギー励起が許されるので、局所状態密度の形状が V 字型となる。s 波の場合は等方的に超伝導ギャップが開いているので U 字型となる。実際に STM/STS によって確かめられている [6, 7]。こうして、銅酸化物超伝導体の発見を皮切りに BCS 理論の枠組みを超える非従来型超伝導の研究が精力的に行われるようになった。

ここで、本論文での「非従来型超伝導」の定義を述べる。BCS 理論で重要な仮定は以下のようにまとめられる。

- クーパー対の重心運動量はゼロである。
- クーパー対はスピン一重項状態である。
- 超伝導ギャップが等方的である。
- 電子格子相互作用 λ が小さい (弱結合: $\lambda \ll 1$)。

以上の4つの仮定のどれか一つでも満たしていない超伝導を非従来型超伝導と呼ぶことにする。また、超伝導オーダーパラメータを2成分以上持つ超伝導 (multicomponent superconductivity) もまとめて非従来型超伝導と呼ぶことにする。

1.1.2 多バンド超伝導

超伝導体がフェルミ準位を横切る複数のバンドをもつとき、特に多バンド超伝導 (multi-band superconductor) と呼ばれる。各バンドのそれぞれについてオーダーパラメータが定義でき、多バンド超伝導ではバンド間・バンド内相互作用の強さによって、異なるバンドのオーダーパラメータがどのようにふるまうかが決定する。2バンド超伝導を例に考えると1つのバンドが超伝導転移し、もう一方のバンドで近接効果によって超伝導がふるまう場合は2ギャップ超伝導となる。この場合、超伝導オーダーパラメータは1つに還元され、2つのギャップは同じ転移温度を持つ。2つのバンドがそれぞれ超伝導転移し、バンド間相互作用が十分小さい場合は複数のオーダーパラメータを持つ超伝導 (多成分超伝導) と呼ばれる。1成分の場合と異なり、それぞれの超伝導ギャップの大きさが一致してもよい。多成分超伝導では量子磁束よりも小さな磁束 (分数磁束) を持つ渦糸など興味深い現象が预言されている [8,9]。また、多バンド超伝導体では臨界磁場が低温領域で増強するふるまいが報告されている [10,11]。これはそれぞれのバンドについてコヒーレンス長が定義でき、低温領域では小さい方のコヒーレンス長が臨界磁場を決め、臨界点近傍では大きい方のコヒーレンス長が臨界磁場を決定すると解釈される。

1.1.3 空間反転対称性の破れた超伝導

非従来型超伝導体の一種として、空間反転対称性のない結晶構造を持つ超伝導体が報告されている。空間反転対称性がある場合にはクーパー対の波動関数について軌道部分が偶パリティ (s, d 波など) ならばスピン部分は一重項、軌道部分が奇パリティ (p 波など) ならばスピン部分は三重項と決まっている。しかし、空間反転対称性が破れている場合は一重項と三重項が混合した状態が実現すると予測されている [12]。空間反転対称性の破れた超伝導体では、巨大な上部臨界磁場や磁気電気効果が预言されており [13]、実際に空間反転対称性の破れた結晶構造を持つ CeRhSi_3 [14] は、図 1.1(b) のような結晶構造を持ち、高圧下での臨界磁場が図 1.1(c) のようになっている。26 kbar の圧力下では、a 軸方向 7.5

T、c 軸方向で 20 T を超える臨界磁場をもつ。転移温度がおおよそ 1 K であるから、BCS 理論を仮定した場合のパウリ限界は $\mu_0 H_p(T) = 1.86 T_c \sim 2 (T)$ となる。パウリ限界を上回る大きな臨界磁場が空間反転対称性の破れによるものかどうか決定的な証拠はない。しかし、図 1.1(d) に示すように、他に発見された空間反転対称性の破れた結晶構造を持つ超伝導体においても、比較的大きな臨界磁場が観測されている [15]。

1.1.4 超伝導超薄膜

超伝導体を薄くしていった場合、どのようなことが起こるだろうか。Haviland、Goldman らによって Bi のアモルファス超薄膜が超伝導転移を示すことが見出された [16]。図 1.2(a) に各膜厚についての面抵抗の温度依存性を示す。膜厚が薄くなっていくにつれて常伝導状態での面抵抗も上昇し、クーパー対の量子化抵抗 $h/4e^2 = 6.45 k\Omega$ よりも大きくなると超伝導転移を示さず絶縁体的なふるまいをするようになる。電気伝導特性は量子化抵抗 $h/e^2 = 25.8 k\Omega$ を目安として抵抗が $25.8 k\Omega$ より大きくなると絶縁的なふるまいをする予測される (Ioffe-Regel 限界)。Bi アモルファス超薄膜では常伝導電子の量子化抵抗よりも低い抵抗で絶縁的なふるまいをするため、乱れ誘起超伝導-絶縁体転移と呼ばれ、量子相転移の一種として盛んに研究された。Bi アモルファス超薄膜の場合は一原子層の膜厚よりも厚い領域で絶縁体転移するため、薄くしていった極限である一原子層の系に対して超伝導が実現するかという疑問が生じる。

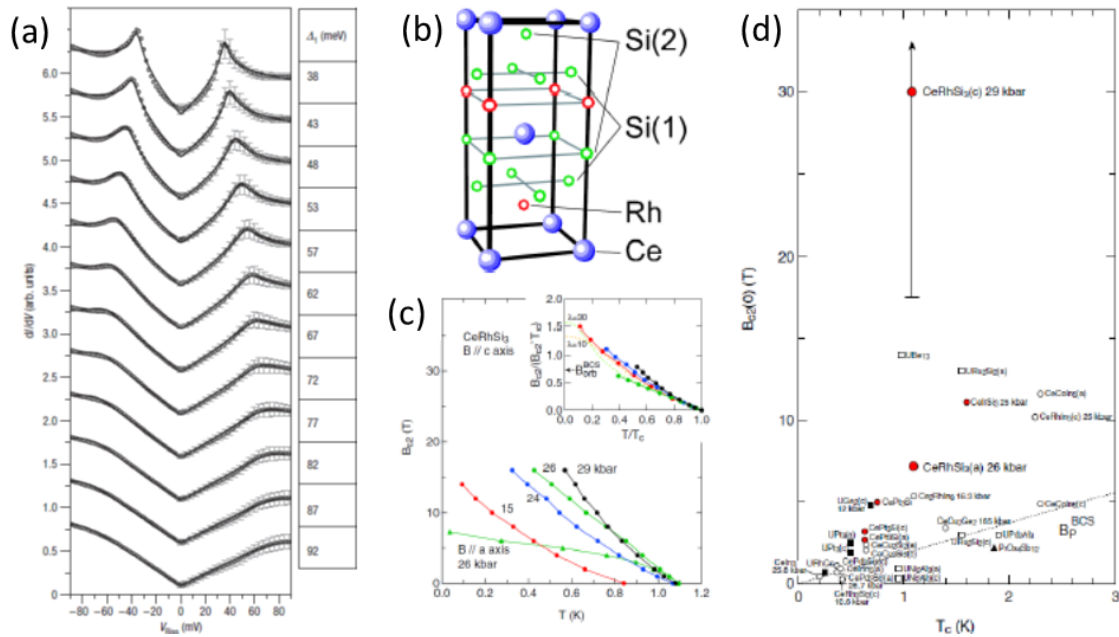


図 1.1: (a) $\text{BiBi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ の dI/dV と Dynes 関数によるフィッティング曲線 [6]。 (b) CeRhSi_3 の結晶構造 [14]。 (c) CeRhSi_3 の高圧下での臨界磁場の温度依存性 [15]。 (d) 様々な超伝導体の臨界磁場と転移温度 [15]。

1.1.5 表面超構造超伝導

もっとも薄い伝導体として、半導体基板上に金属を蒸着して得られる表面超構造が存在する。図 1.2(b) のように金属的な表面バンドを持つ表面超構造の例として $\text{Si}(111)-\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Ag}$ が挙げられるが、図 1.2(c) に示すように、低温で絶縁体的にふるまう [17]。このように金属的な表面状態を持ちながら、低温では局在の効果によって絶縁体的なふるまいをする表面超構造が多かった。加えて Mermin-Wagner の定理によれば、純粋な二次元系では有限温度において長距離秩序を持つ相は形成されない [18] ので、二次元の超伝導体は存在しないと考えられていた。しかしながら、 $\text{Si}(111)-\sqrt{7} \times \sqrt{3}\text{-In}$ のように低温領域でも金属的な伝導を示す超構造が報告された [19]。アモルファス Bi とは異なり表面超構造は結晶性が良く、局在が起こらなければ原子 1~2 層の薄さにしても抵抗値が量子化抵抗 (の $1/4$) を下回る。さらに、STS 測定によって $\text{Si}(111)\text{-SiC-Pb}$ 、 $\text{Si}(111)-\sqrt{7} \times \sqrt{3}\text{-Pb}$ 、 $\text{Si}(111)-\sqrt{7} \times \sqrt{3}\text{-In}$ の三種の超構造について超伝導ギャップが観測された [20]。図 1.3(a), (c), (e) に示すように、これらの超構造では Pb および In が 1~2 原子層として吸着している。図 1.3(b), (d), (f) は超伝導ギャップの温度依存性を表し、BCS 理論に従うことを示している。ついで、図 1.3(g), (h) に示されるように、電気伝導測定により $\text{Si}(111)-\sqrt{7} \times \sqrt{3}\text{-In}$ [21] と $\text{Si}(111)\text{-SiC-Pb}$ [22] について超伝導転移に伴うゼロ抵抗が観測された。また、超伝導転移

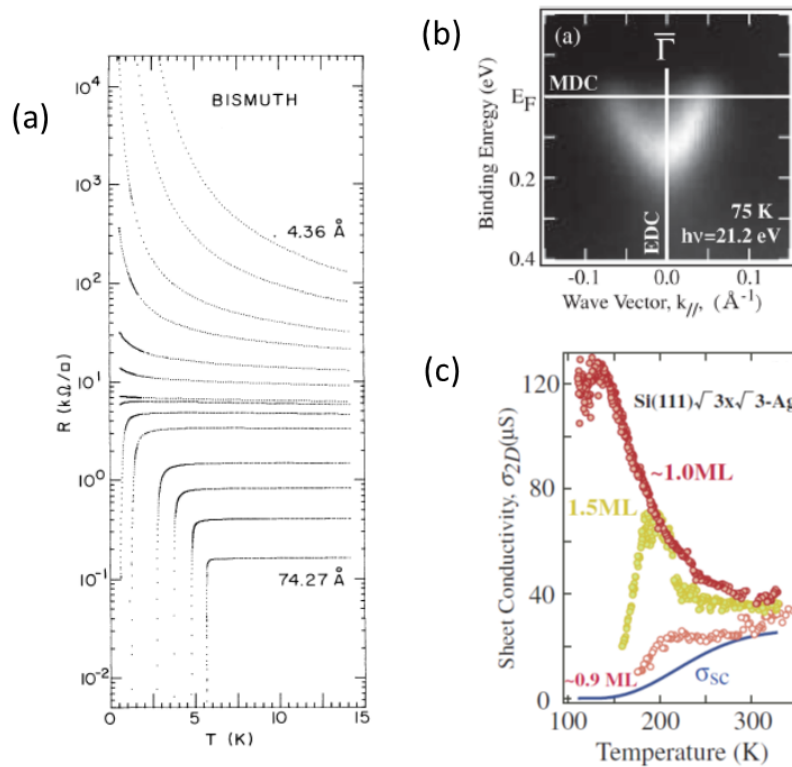


図 1.2: (a) アモルファス Bi 薄膜の面抵抗の温度依存性 [16]。 (b) 光電子分光による $\text{Si}(111)-\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Ag}$ の $\bar{\Gamma}$ 点まわりのバンド分散 [17]。 (c) 異なる Ag 像着量の $\text{Si}(111)-\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Ag}$ のシート伝導度の温度依存性 [17]

温度近傍で見られる抵抗の急激な減少が3次元系に比べ、緩やかなことが指摘された。これは2次元性が強くなった事による熱ゆらぎの効果が大きくなることに起因していると考えられている。低次元系では振幅ゆらぎによって転移温度より高温側でもクーパー対が形成されることで緩やかに抵抗が減少し始め、位相揺らぎによって転移点よりも低温側では抵抗が裾を引きながらゼロへ近づいていく。相関関数が距離に関してべきで減衰する準長距離秩序の発達は Mermin-Wagner の定理に抵触しないので、転移温度付近でコヒーレンス長程度の超伝導領域が各々の位相を持ち、更に低温の領域で初めて系全体の位相が揃うという描像が成り立つ。この二次元超伝導体に関する転移は Berezinskii-Kosterlitz-Thouless (BKT) 転移と呼ばれる [23]。

STS と電気伝導測定の結果により、1~2 原子層の2次元系であっても超伝導転移が起こることが明らかになった。しかしながら、基板である Si との相互作用によって純粋な2次元系ではないという指摘がなされている [20]。また、超伝導転移温度もバルク Pb、In に比べ低下しており超伝導ギャップのふるまいも BCS 理論に従うことから、これらの金属単体 (と基板) からなる超構造超伝導体の結果はバルクや薄膜の延長線上にあるという側面が強いと考えられている。

その一方で、半導体表面の濡れ性を活かしてバルク物質では見られないような組成・原子配列の2次元合金の研究が近年盛んに行われている [24-27]。Si(111)- 2×2 -(Au, Al) と Si(111)- 4×4 -(Tl, Bi) を例にあげると、図 1.4(a), (b) と (d), (e) のように元素比が一定で

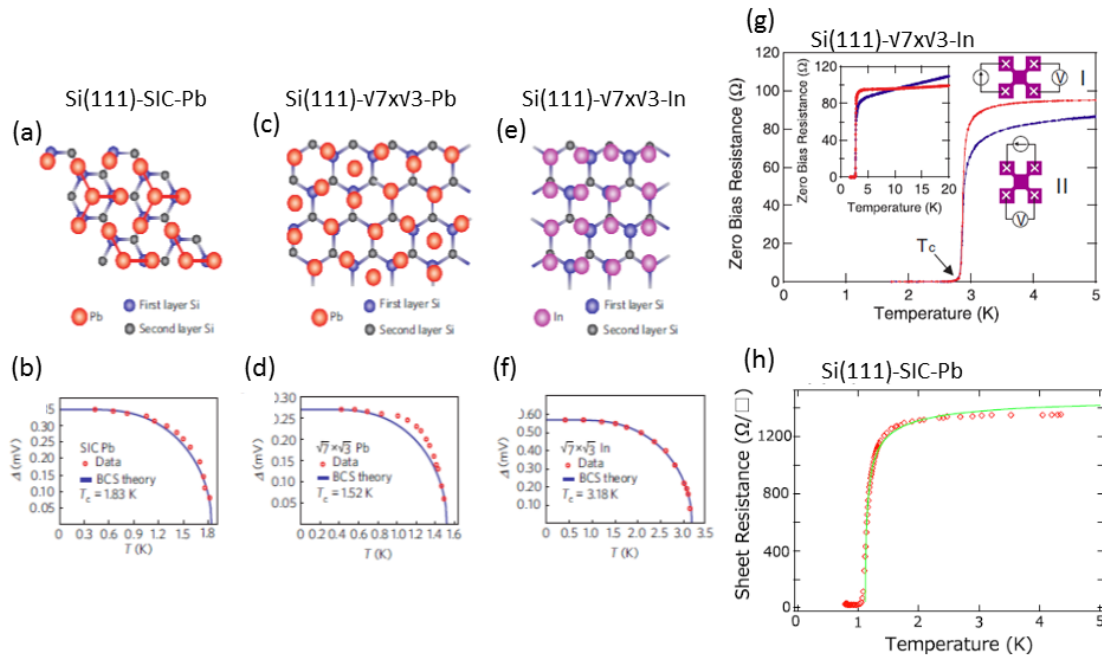


図 1.3: (a) Si(111)-SIC-Pb の構造モデル [20]。 (b) Si(111)-SIC-Pb の超伝導ギャップの温度依存性 [20]。 (c) Si(111)- $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ -Pb の構造モデル [20]。 (d) Si(111)- $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ -Pb の超伝導ギャップの温度依存性 [20]。 (e) Si(111)- $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ -In の構造モデル [20]。 (f) Si(111)- $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ -In の超伝導ギャップの温度依存性 [20]。 (g) Si(111)- $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ -In の面抵抗の温度依存性 [21]。 (h) Si(111)-SIC-Pb の面抵抗の温度依存性 [22]。

規則正しい原子配列をしており、図 1.4(c), (f) のように Rashba 効果によってスピン分裂したバンドを持つ。このように合金の材料に重元素を選ぶことで、スピン分裂した表面バンドを持つ 2 次元合金を比較的容易に作成することができる。Rashba 効果は空間反転対称性の破れによるポテンシャル勾配に起因する強いスピン軌道相互作用によって、非磁性体であってもエネルギーバンドのスピン縮退が解ける現象である。特に表面は固体と真空の境界であるから、面直方向に大きなポテンシャル勾配が存在し、表面超構造では大きな Rashba 効果が観測されている [28]。

Rashba 効果によってスピン分裂した表面バンドを持ち、超伝導転移する表面超構造は長らくみつかっていなかったが、2015 年に Matetskiy と Ichinokura によって、 $\text{Si}(111)-\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -(Tl, Pb) が $T_c = 2.25$ K で超伝導転移することが報告された [29]。その詳細については第 4 章で述べるが、最大で ~ 250 meV エネルギー分裂したバンドを持ち、2 組のスピン分裂したフェルミ面を持つ。したがって、スピン-重項クーパー対と三重項クーパー対の混成や多成分超伝導など非従来型超伝導の発現が期待されている。

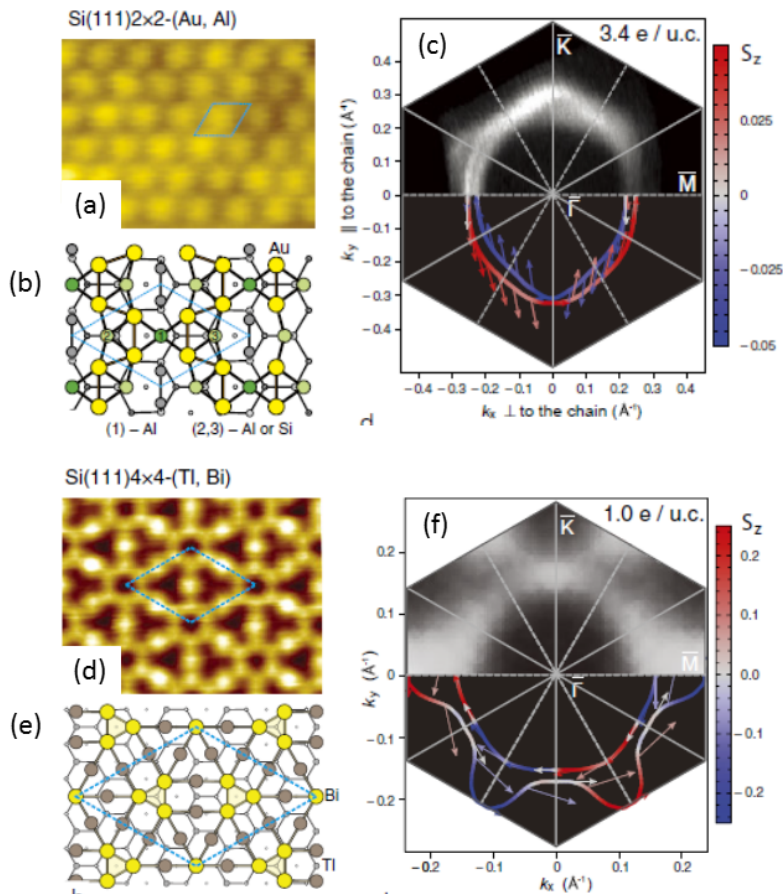


図 1.4: 半導体表面の 2 次元合金 [24](a) $\text{Si}(111)-2 \times 2$ -(Au, Al) の STM 像。(b) $\text{Si}(111)-2 \times 2$ -(Au, Al) の構造モデル。(c) $\text{Si}(111)-2 \times 2$ -(Au, Al) のフェルミ面。(d) $\text{Si}(111)-4 \times 4$ -(Tl, Bi) の STM 像。(e) $\text{Si}(111)-4 \times 4$ -(Tl, Bi) の構造モデル。(f) $\text{Si}(111)-4 \times 4$ -(Tl, Bi) のフェルミ面。

1.2 本研究の目的

本研究では、Rashba 効果によってスピン分裂したエネルギーバンドを持ち、複数のフェルミ面を持つ超伝導体 $\text{Si}(111)-\sqrt{3} \times \sqrt{3}-(\text{Tl}, \text{Pb})$ の STM/STS による物性評価を行い、BCS 理論による予測と比較することで非従来型超伝導の可能性を探った。 $\text{Si}(111)-\sqrt{3} \times \sqrt{3}-(\text{Tl}, \text{Pb})$ ではスピン-重項クーパー対と三重項クーパー対の混成による超伝導ギャップの異方性や 2 成分超伝導の実現による分数渦系の発生などが期待される。また、Rashba 効果によってスピン分裂したエネルギーバンドを持つ、超伝導候補物質の電気伝導測定を行い、強いスピン軌道相互作用をもつ超伝導体の物質群を広げることが目的として実験を行った。対象となる系は以下の 4 種類である。

- STM/STS 測定 : $\text{Si}(111)-\sqrt{3} \times \sqrt{3}-(\text{Tl}, \text{Pb})$
- 電気伝導測定 : $\text{Ge}(111)-\sqrt{3} \times \sqrt{3}-(\text{Tl}, \text{Pb})$
- 電気伝導測定 : $\text{Ge}(111)-3 \times 3-(\text{Tl}, \text{Pb})$
- 電気伝導測定 : $\text{Si}(111)-4 \times 4-(\text{Tl}, \text{Pb})$

また、以下の観点から解析と議論を行う。

$\text{Si}(111)-\sqrt{3} \times \sqrt{3}-(\text{Tl}, \text{Pb})$ の超伝導ギャップの構造

バルクの Pb, Tl はそれぞれ BCS 理論に従う超伝導体とされているが、Rashba 超伝導体ではスピン-重項クーパー対と三重項クーパー対の混成が期待され、超伝導ギャップに異方性が生じうる。STM/STS 測定によって、 dI/dV を測定し超伝導ギャップの形状から異方性について議論する。また、超伝導ギャップの温度依存性を測定し、先行研究である電気伝導測定の結果と比較する。

$\text{Si}(111)-\sqrt{3} \times \sqrt{3}-(\text{Tl}, \text{Pb})$ の渦糸構造

超伝導ギャップに異方性が存在する場合、異方性を反映して渦糸の空間構造にも異方性が生じうる。 $\text{Si}(111)-\sqrt{3} \times \sqrt{3}-(\text{Tl}, \text{Pb})$ についてゼロバイアスコンダクタンスマッピングにより渦糸を直接観察し、渦糸の構造について議論する。

$\text{Ge}(111)-\sqrt{3} \times \sqrt{3}-(\text{Tl}, \text{Pb})$ 超構造の伝導測定

Si 基板、Ge 基板の両方で同じ原子配列を持つ $\sqrt{3} \times \sqrt{3}-(\text{Tl}, \text{Pb})$ 超構造が形成されることが報告された。 $\text{Ge}(111)-\sqrt{3} \times \sqrt{3}-(\text{Tl}, \text{Pb})$ について電気伝導測定を行い、物性値を求め Si 基板の場合と比較しつつ議論する。

(Tl, Pb) 合金系超構造の電気伝導特性

Tl と Pb の組成比を変化させて得られる $\text{Ge}(111)\text{-}3\times 3\text{-(Tl, Pb)}$ と $\text{Si}(111)\text{-}4\times 4\text{-(Tl, Pb)}$ について電気伝導測定を行い、物性値を求め、その性質について議論する。

本研究は、ロシア、ウラジオストクの Far Eastern Federal University の Saranin グループ及び東京大学物性研究所長谷川幸雄研究室との共同研究である。電気伝導測定については長谷川修司研究室に設置されている極低温 4 端子電気伝導測定装置を使用し、筆者が実験を行った。STM/STS 測定については、東京大学物性研究所長谷川幸雄研究室に設置されている極低温 STM 装置を使用し、筆者と Howon Kim 氏が共同で実験を行った。

1.3 本論文の構成

第2章では、本研究で得られた実験結果の解析及び解釈に必要な理論や式などの導出を文献の引用を交えて紹介する。第3章では実験に用いた手法とその原理を述べる。また、使用した実験装置についても紹介する。第4章では $\text{Si}(111)\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Tl, Pb)}$ について、先行研究を紹介しつつ、本研究で行った走査トンネル顕微鏡/分光測定の結果を示し、考察する。第5章では、TlPb系原子層合金 $\text{Ge}(111)\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Tl, Pb)}$ 、 $\text{Ge}(111)\text{-}3\times 3\text{-(Tl, Pb)}$ 、 $\text{Si}(111)\text{-}4\times 4\text{-(Tl, Pb)}$ について、電子状態や原子配列などの先行研究を紹介したのち、本研究の電気伝導測定の結果を示し考察を行う。第6章では上記4種類の半導体基板上 TlPb 系原子層合金について得られた実験結果を比較し、本研究全体の結論を述べる。

第2章 理論的背景

第2章では、本研究で行った実験の結果を考察する上で必要となる基礎的な理論について述べる。はじめに、本研究の対象となる表面超構造に見られる二次元的な電子状態と空間反転対称性の破れが表面状態に及ぼす影響について説明する。次にBCS理論など超伝導について基礎的な事項を導出し、BCS理論の枠外にある非従来型超伝導について引用文献を示しつつ紹介する。

2.1 表面超構造

表面物理の世界では、固体と真空の境界のことを(固体の)表面と呼ぶ。この定義から表面では表面垂直方向に並進対称性が破れており、表面第一層の原子は結合する原子の数が固体内部の原子に比して少ないため未結合手を持つ。特に半導体表面は、共有結合の相手を失った電子で占められた未結合手(ダングリングボンド)を持つ。ダングリングボンドを占める電子はエネルギーが高く不安定であるため、外部から熱などのエネルギーを加えるとダングリングボンドの数を減らすように表面数層の原子の配列や結合長が変化し、新しい周期構造(超構造)をつくる(表面再構成)。例として、Si(111)表面は常温でユニットセルの7倍の周期を持つ 7×7 構造をとる。また、ダングリングボンドは金属原子によって終端することで安定化させることもでき、蒸着する金属種やその蒸着量によって多様な超構造をとることが知られている。表面超構造は固体内部とは異なるエネルギー分散を持った表面電子状態を持つが、この表面電子状態は空間的に表面近傍に局在しており、二次元的な電子状態を形成する。

2.2 空間反転対称性の破れと反対称スピン軌道相互作用

表面が固体内部と異なる点として、表面垂直方向への空間反転対称性の破れが挙げられる。表面に位置する原子は真空と固体に挟まれているため、異方的な電場勾配 ∇V を感じるようになる。電場勾配下にある電子はその軌道運動 \vec{k} とスピンの相互作用 \mathcal{H}_{SO} を受ける。スピン軌道相互作用を取り入れた電子のハミルトニアンは以下のように書ける。

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_t + \mathcal{H}_{SO} = \mathcal{H}_t + \frac{\hbar^2}{4mc^2} \vec{\sigma} \cdot (\nabla V \times \vec{k}) \quad (2.1)$$

ここで \mathcal{H}_t は電子の運動エネルギーを表すハミルトニアン、 $\hat{\sigma}$ はスピン演算子のベクトル表示である。このように空間反転対称性を破るスピン軌道相互作用を反対称スピン軌道

相互作用と呼ぶ。スピン軌道相互作用は電子スピンと有効磁場 ($\nabla V \times \vec{k}$) の相互作用とみなすことができる。表面の場合は電場勾配が表面垂直方向にあるとしてよく、表面垂直方向を z 軸にとると $\nabla V = (0, 0, E)$ と書ける。したがって、

$$\mathcal{H}_{SO} = \alpha(k_x \sigma_y - k_y \sigma_x) \equiv \alpha g(k) \cdot \hat{\sigma} \quad (2.2)$$

となり、この形の反対称スピン軌道相互作用は Rashba 型と呼ばれる ($g(k) = (-k_y, k_x, 0)$)。 α はスピン軌道相互作用の結合定数である。Rashba 型では有効磁場 ($\nabla V \times \vec{k}$) は面内方向となるので、電子のスピンは面内で運動量に垂直な方向に量子化される。電子の運動エネルギーを $\epsilon(k)$ とすると Rashba 型のスピン軌道相互作用を取り入れた電子のハミルトニアンは次のように行列表示できる。

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} \epsilon(k) & \alpha(k_y + ik_x) \\ \alpha(k_y - ik_x) & \epsilon(k) \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

このハミルトニアンは次のユニタリー行列によって対角化できる。

$$\mathcal{H} = (\vec{\phi}_+, \vec{\phi}_-) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & (k_y + ik_x)/\sqrt{k_x^2 + k_y^2} \\ -(k_y - ik_x)/\sqrt{k_x^2 + k_y^2} & 1 \end{pmatrix} \quad (2.4)$$

(2.3) の固有値は

$$E_{\pm}(k) = \epsilon(k) \pm \alpha \sqrt{k_x^2 + k_y^2} \quad (2.5)$$

となる。ここで $\vec{\phi}_{\pm}$ はそれぞれの固有値に対応する固有ベクトルである。したがって、スピン軌道相互作用により、エネルギーバンドが E_+ バンドと E_- バンドの2つに分裂することがわかる。また、それぞれのバンドについてスピン演算子の期待値を計算でき、

$$\langle \phi_+ | \vec{\sigma} | \phi_+ \rangle \propto (-k_y, k_x, 0) \quad (2.6)$$

$$\langle \phi_- | \vec{\sigma} | \phi_- \rangle \propto (k_y, -k_x, 0) \quad (2.7)$$

となるため、図 2.1 のように E_+ バンドでは反時計回り E_- バンドでは時計回りにスピンが配列する。また、(2.5) から、どちらのバンドが内側または外側に対応するかは α の符号によって変化することがわかる。

表面で初めて Rashba 型のスピン軌道相互作用によって分裂したエネルギーバンドが観測されたのは Au(111) 表面である。Le Shell らは光電子分光法を用いて、Au(111) の表面状態が図 2.2 のように二重になっていることを発見した。後に、スピン分解光電子分光法の発展によって、Au(111) 表面の二重になっている表面状態のスピンは互いに逆方向に配向していることが明らかになり、Au(111) 表面の二重バンドは Rashba 型のスピン軌道相互作用によるものであると結論された [30]。

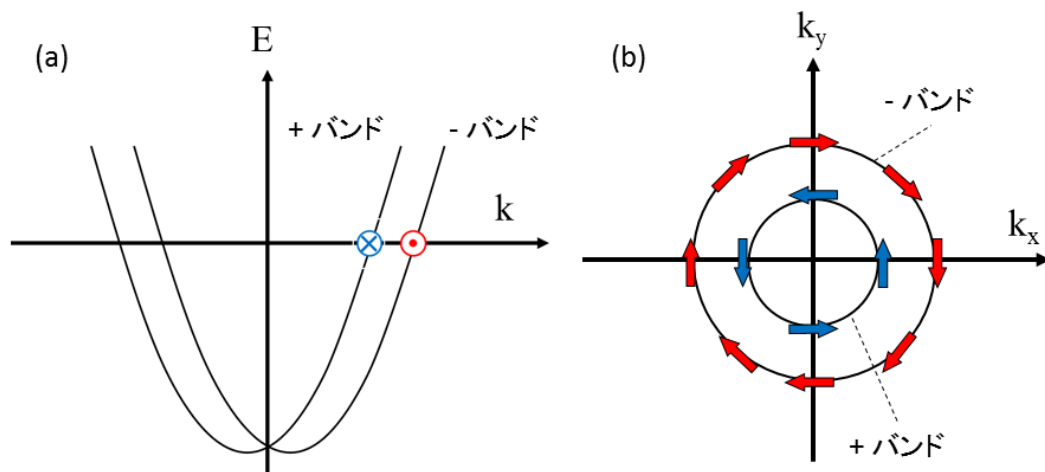


図 2.1: Rashba 型のスピン軌道相互作用 ($\alpha > 0$) によって分裂したエネルギーバンドの模式図

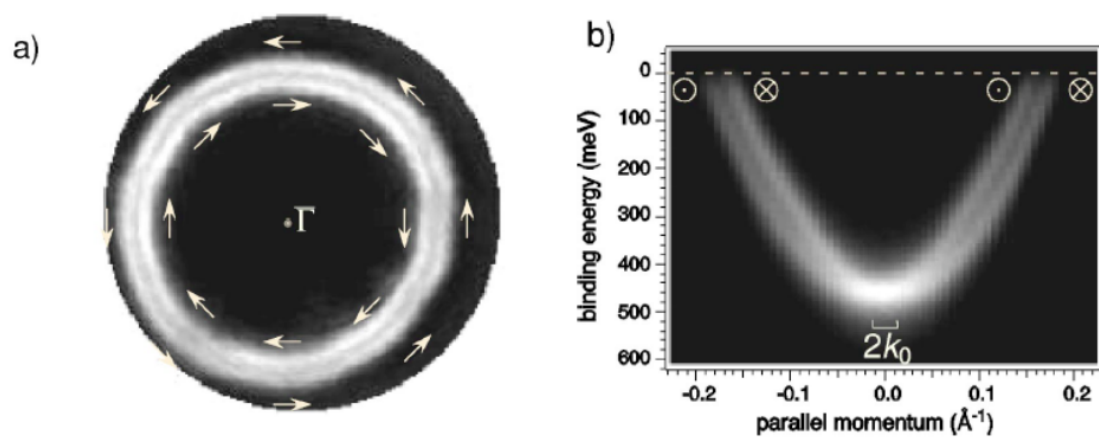


図 2.2: Au(111) 表面におけるフェルミ面と分散関係 [30]

2.3 超伝導

物質の中には冷却していくと特定の温度 (T_c) で常伝導相から超伝導相へ転移するものがある。この超伝導相は次の2つの性質によって常伝導相と区別される。

- (a) 完全導電性：超伝導体では電気抵抗がゼロとなる。
- (b) 完全反磁性：超伝導体では正味の磁束密度がゼロとなる。(マイスナー効果とも呼ばれる)

以下、これらの性質をもとにした現象論を紹介する。

2.3.1 London の現象論

超伝導相では常伝導成分 (n_n) と超伝導成分 (n_s) の2成分が存在するという2流体モデルを考える。超(常)伝導成分が運ぶ電流を $j_{s(n)}$ と表す。常伝導成分は Ohm の法則 $j_n = \sigma_n E$ に従い、超伝導成分は運動方程式 (2.8)

$$\frac{dj_s}{dt} = \frac{n_s e_s^2}{m_s} E \quad (2.8)$$

に従うとする。ここで e_s は超伝導成分の有効電荷、 m_s は有効質量である。更に、超伝導成分については以下の式を仮定する。

$$\nabla \times j_s = \frac{n_s e_s^2}{m_s} H \quad (2.9)$$

(2.9) は完全反磁性を定式化したものである。このことは Maxwell 方程式を用いて確かめることができる。Maxwell 方程式の一つ、 $\nabla \times H = \mu_0 j$ の rotation をとった式 $\nabla \times (\nabla \times H) = \mu_0 \nabla \times j$ に (2.9) を代入すると H に関する2階の線形微分方程式

$$\nabla^2 H = \frac{1}{\lambda_L^2} H \quad (2.10)$$

$$\lambda_L = \sqrt{\frac{m_s}{\mu_0 n_s e_s^2}} \quad (2.11)$$

この λ_L を London の侵入長と呼ぶ。半無限の超伝導体 ($z > 0$) に垂直に磁場が印加されている場合を考えると (2.10) の解は

$$H(z) = H_0 \exp\left(-\frac{z}{\lambda_L}\right) \quad (2.12)$$

となる。(2.12) は超伝導体表面から磁場が指数関数的に減衰し、超伝導体内部では磁場がゼロになる完全反磁性を示している。Maxwell 方程式を満たすベクトルポテンシャルの式 $B = \nabla \times A$ と (2.9) を比較すると

$$j_s = -\frac{n_s e_s^2}{m_s} A \quad (2.13)$$

が得られる。ベクトルポテンシャルの選び方には任意性があるので、(2.13) のように物理量がベクトルポテンシャルに比例してはならない。(2.13) はベクトルポテンシャルの選び方を指定しているので、超伝導相ではゲージ対称性が破れていることを意味している。超伝導体では電荷の湧き出しが無いいため $\nabla j_s = 0$ であるから、 $\nabla A = 0$ となるようにゲージを選ぶ必要がある (London ゲージ)。

2.3.2 Pippard の現象論

London の現象論によれば磁場侵入長 λ_L は超伝導成分 n_s のみに依存することになる。しかし、Pippard らは超伝導体内の不純物濃度の変化に対し、超伝導転移温度などの熱力学性質は鈍感である一方、磁場侵入長は著しく変化することを見出した [31]。Pippard はこの矛盾を解消するため、距離の次元を持つパラメータ ξ_0 (Pippard のコヒーレンス長) を導入し、 ξ_0 内の超伝導電子の運動は互いに強い相関にあるとした。ここで絶対零度での ξ_0 は不確定性関係 ($\Delta x \Delta p \sim \hbar$) によって決定され、

$$\xi_0 = \frac{\hbar v_F}{\pi \Delta(0)} \quad (2.14)$$

となる。ここで v_F はフェルミ速度、 $\Delta(0)$ は絶対零度での超伝導ギャップである。

2.3.3 Ginzburg-Landau 理論

超伝導転移の前後では比熱 (ギブスエネルギーの 2 階微分) の飛びが見られるため、超伝導転移は二次相転移のひとつであるとされる。Ginzburg と Landau は超伝導転移温度以下でのみ超伝導電子が存在しうることから、以下の式で表される複素擬波動関数 Ψ を定義した。

$$\Psi = \sqrt{n_s} e^{-i\phi} \quad (2.15)$$

ゲージ対称性のもとでは、ゲージ変換によって波動関数の位相を選ぶことができる。しかし、超伝導状態においてはゲージが一つの値を持つので、以下のように粒子の流れが有限の値を持ち、位相によって超伝導電流が駆動されることがわかる。

$$j_s = \frac{ie_s \hbar}{2m_s} (\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi) \quad (2.16)$$

$$= \frac{e_s \hbar}{m_s} n_s \nabla \phi \quad (2.17)$$

Ψ をオーダーパラメータとしたとき、自由エネルギー密度 $F[\Psi]$ を $|\Psi|^2$ で展開して4次までの項をとると以下ようになる。

$$F[\Psi] = F_0 + \alpha|\Psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\Psi|^4 \quad (2.18)$$

F_0 は常伝導状態の自由エネルギーを表す。この式で自由エネルギー $F[\Psi]$ を極小とするオーダーパラメータが熱平衡値を与える。 $|\Psi|$ が十分に大きいとき、4次の項が支配的になるため β の符号は正となる。仮に負であるとする、 $|\Psi|$ が無限大の極限で自由エネルギーが極小となり $|\Psi|$ の展開が無意味となるためである。次に、 α は $T = T_c$ で対称性が破れるよう $\alpha = a(T - T_c)$ ただし ($a > 0$) と選ぶ。自由エネルギーを極小とするオーダーパラメータを求めると、以下ようになる。

$$\Psi = 0 \quad (T_c < T) \quad (2.19)$$

$$= \pm \sqrt{\frac{a(T_c - T)}{\beta}} \quad (T < T_c) \quad (2.20)$$

$T < T_c$ では回転対称性を持つ原点で極小となる一方、 $T_c < T$ では回転対称性を持たない $\Psi = \pm \sqrt{a(T_c - T)/\beta}$ で極小となる。超伝導転移の前後で極小点の対称性が変化することがゲージ対称性の破れに相当する。

Ψ に空間依存性がある場合、自由エネルギーは Ψ の勾配を加え、空間積分したものになる。

$$F[\Psi] = F_0 + \int dV |\nabla \Psi|^2 + \alpha|\Psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\Psi|^4 \quad (2.21)$$

また、磁場が存在する場合にはナブラの置き換え ($\nabla \rightarrow \nabla - i(e_s/\hbar)A$) を行い、磁場のエネルギー $\mu_0 H^2/2$ を加えて、

$$F[\Psi] = F_0 + \int dV \frac{\hbar^2}{2m_s} |(\nabla - i\frac{e_s}{\hbar}A(r))\Psi|^2 + \alpha|\Psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\Psi|^4 + \frac{\mu_0}{2}(\nabla \times A(r))^2 \quad (2.22)$$

となる。この積分方程式についてオーダーパラメータ Ψ の変分をとり、自由エネルギーが最小となる条件を求めると、以下のような Ginzburg-Landau の微分方程式が得られる。

$$-\frac{\hbar^2}{2m_s}(\nabla - i\frac{e_s}{\hbar}A(r))^2\Psi(r) + \alpha\Psi(r) + \frac{\beta}{2}|\Psi(r)|^2\Psi(r) = 0 \quad (2.23)$$

(2.23) の解を考える。最も簡単な場合は $(\nabla - i\frac{e_s}{\hbar}A(r))\Psi = 0$ の場合であり、これは前述の擬波動関数が空間的に変化しない場合と同じ解を与える。この式に擬波動関数 $\Psi(r) = |\Psi(r)|e^{-i\phi(r)}$ を代入すると、実部と虚部から

$$\nabla|\Psi(r)| = 0 \quad (2.24)$$

$$A(r) = \frac{\hbar}{e_s}\nabla\phi(r) \quad (2.25)$$

の2式が得られる。ベクトルポテンシャル $A(r)$ は London ゲージを満たすならば任意にとることができるため、第2式は Ginzburg-Landau の微分方程式の解が無限に縮退しており、最安定点における擬波動関数の位相も任意であることを意味する。

GL コヒーレンス長と磁場侵入長

超伝導体と真空の境界を考える。 $x > 0$ の領域は超伝導体であり、境界を $x = 0$ 、境界条件を $\Psi(x = 0) = 0$ とする。この条件下で以下の一次元化された Ginzburg-Landau の微分方程式をとく。 $(A(r)=0 \text{ とする})$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_s} \frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) + \alpha \Psi(x) + \frac{\beta}{2} \Psi^3(x) = 0 \quad (2.26)$$

係数整理のため、以下のようにパラメータを定義し、規格化する。

$$\xi_{GL}^2 \equiv \frac{\hbar^2}{2m_s |\alpha|} \quad (2.27)$$

$$\Psi_0^2 = -\alpha/\beta (> 0), \quad f(x) = \Psi(x)/\Psi_0 \quad (2.28)$$

すると、(2.26) は以下ようになる。

$$-\xi_{GL}^2 \frac{d^2}{dx^2} f(x) - f(x) + f^3(x) = 0 \quad (2.29)$$

両辺に $2df/dx$ を乗じて整理すると、

$$\frac{d}{dx} \left\{ -\xi_{GL}^2 \left(\frac{d}{dx} f(x) \right)^2 - f^2(x) + \frac{1}{2} f^4(x) \right\} = 0 \quad (2.30)$$

波括弧の中は定数となる。超伝導体内部では (2.20) より $f(x \rightarrow +\infty) \rightarrow 1$ となるため、定数は $-1/2$ となり、以下のように整理できる。

$$\xi_{GL}^2 \left(\frac{d}{dx} f(x) \right)^2 = \frac{1}{2} (1 - f^2(x))^2 \quad (2.31)$$

したがって、

$$f(x) = \tanh\left(\frac{x}{\sqrt{2}\xi_{GL}}\right) \quad (2.32)$$

(2.32) からわかるように、擬波動関数は ξ_{GL} のスケールで空間変化することがわかる。これは、超伝導が局所的に壊れた場合、常伝導領域と超伝導領域の間は ξ_{GL} 程度の距離を持つことを意味する。この ξ_{GL} を GL コヒーレンス長と呼ぶ。また、 $\alpha = a(T_c - T)$ から、

$$\xi_{GL}(T) = \frac{\hbar}{\sqrt{2m_s a(T_c - T)}} \quad (2.33)$$

とかけ、GL コヒーレンス長は臨界温度で発散することがわかる。超伝導の特徴的な長さとして Pippard のコヒーレンス長 ξ_0 が存在するが、定義から GL コヒーレンス長とは一致しない。しかし、不純物の少ない clean な超伝導体においては絶対零度で同程度になると考えられている。

超伝導体が clean か dirty かは平均自由行程 l と Pippard のコヒーレンス長 ξ_0 の大小関係によって分類される。 $\xi_0 \ll l$ の場合を clean limit という。clean limit に不純物などの散乱体が入ると平均自由行程が短くなり、コヒーレンス長は以下のように修正を受ける。

$$\frac{1}{\xi} = \frac{1}{\xi_0} + \frac{1}{l} \quad (2.34)$$

この ξ を有効コヒーレンス長といい、通常は GL コヒーレンス長と一致する。式 (2.34) は有効コヒーレンス長が平均自由行程よりも小さくなることを示しており、系が比較的 clean な場合には成り立つが dirty limit ($\xi_0 \gg l$ の場合) には成り立たない。dirty limit では、代わりに以下の式が成立する。

$$\xi = 0.85\sqrt{\xi_0 l} \quad (2.35)$$

次に、磁場変化の特徴的なスケールについて考える。(2.22) を $A(r)$ について変分することで得られる流れの式

$$J_s(r) = -\frac{ie_s\hbar}{2m_s}\{\Psi(r)\nabla\Psi^*(r) - \Psi^*(r)\nabla\Psi(r)\} - \frac{e_s^2}{m_s}|\Psi(r)|^2 A(r) \quad (2.36)$$

に空間的に一様な解を代入すると、

$$J_s(r) = -\frac{e_s^2}{m_s}|\Psi(r)|^2 A \quad (2.37)$$

これと (2.13) との比較から、GL の侵入長 λ は London の侵入長 λ_L について ($n_s \rightarrow |\Psi|^2$) という置き換えをしたものに相当することがわかる。すなわち、

$$\lambda = \sqrt{-\frac{m_s\beta}{\mu_0 e_s^2 a(T_c - T)}} \quad (2.38)$$

となり、GL の侵入長は点温度で発散する。ここで磁場侵入長とコヒーレンス長の比 (GL パラメータ) について考える。

$$\kappa \equiv \frac{\lambda}{\xi} \quad (2.39)$$

ξ 、 λ とともに $(T_c - T)^{-1/2}$ の温度依存性を持つので、極低温まで拡張し $\kappa \sim \lambda(0)/\xi(0)$ として実験との比較を行うことが多い。超伝導体に磁場を印加した場合、真空と超伝導体の境界付近でのエネルギー密度へは2つの寄与が考えられる。1つは磁場の排除に伴うエネ

ルギー密度 ϵ_B で、もう一つはクーパー対の凝縮エネルギー密度 ϵ_{CP} である。これらは常伝導状態では 0 である一方で、超伝導体内部では相殺する。したがって、

$$\epsilon_B = -\epsilon_{CP} = \frac{B_c^2}{2\mu_0} V \quad (2.40)$$

が成り立つ。ここで V は体積である。しかし、2つのエネルギー密度は異なる減衰長 ξ 、 λ で空間変化するので、境界ではエネルギー密度に差が生じる。

$$\Delta\epsilon(x) = \epsilon_{CP} - \epsilon_B \sim \frac{B_c^2}{2\mu_0} \{(1 - e^{-x/\xi}) - (1 - e^{-x/\lambda})\} \quad (2.41)$$

これを積分すると境界層をつくるための界面エネルギーが求まる。

$$\Delta = \int_0^\infty dx \Delta\epsilon(x) = (\xi - \lambda) \frac{B_c^2}{2\mu_0} \quad (2.42)$$

したがって、 $\xi > \lambda$ の場合には、クーパー対の凝縮エネルギーが磁場侵入を許す事によるエネルギー利得を上回るため、自発的に超伝導体に常伝導領域を作ることはない。逆に、 $\xi < \lambda$ の場合には、自発的に常伝導領域をつくり、そこを磁束が貫通する。以上の考察から、GL パラメータは超伝導体が第一種であるか第二種であるかの指標となる。厳密には、次のように第 1 種・第 2 種超伝導体を分類できる。

$$\kappa < \frac{1}{\sqrt{2}} : \text{第 1 種超伝導体} \quad (2.43)$$

$$\kappa > \frac{1}{\sqrt{2}} : \text{第 2 種超伝導体} \quad (2.44)$$

ほとんどの単体超伝導体は第 1 種、化合物半導体は第 2 種に分類されることが知られている。本研究で扱う超伝導体は化合物超伝導体であるため、第 2 種と考えて良い。また、バルクでは第 1 種超伝導体であっても、十分に膜厚の薄い薄膜の場合には第 2 種超伝導体としてふるまう [32]。これは薄膜と真空、薄膜と基板の界面散乱の影響が大きくなるため平均自由行程が短くなり、コヒーレンス長が短くなるためであると考えられている。

上部臨界磁場 H_{c2}

第 2 種超伝導体について上部臨界磁場を考察する。 H_{c2} 近傍ではオーダーパラメータが小さいとして、(2.23) において $|\Psi|^3$ の項を無視すると以下のようにかける。

$$-\frac{\hbar^2}{2m_s} (\nabla - i \frac{e_s}{\hbar} A(r))^2 \Psi(r) + \alpha \Psi(r) = 0 \quad (2.45)$$

これを線型 GL 方程式という。これは Schrödinger 方程式と同じ形をしている。一樣な外部磁場が z 軸方向にかかっているとして、ベクトルポテンシャルを $A = (0, Bx, 0)$ と選ぶと

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \left(\frac{\partial}{\partial y} - \frac{ie_s B}{\hbar} x \right)^2 + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \Psi(r) = \frac{1}{\xi^2} \Psi(r) \quad (2.46)$$

となる。波動関数を $\Psi(r) = u_n(x)e^{ik_y y + ik_z z}$ と変数分離すると、

$$\left[-\frac{\hbar}{2m_s} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m_s \omega_c^2 (x - x_0)^2 \right] u_n(x) = \epsilon_n u_n(x) \quad (2.47)$$

とかける。ただし、 $\omega_c = e_s B / m_s$ 、 $x_0 = \hbar k_y / e_s B$ 、 $\epsilon_n = \hbar^2 / 2m_s (1/\xi^2 - k_z^2)$ である。これは一次元調和振動子の運動方程式と同じ形をしているので、右辺のエネルギー固有値は

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_c \quad (2.48)$$

となる。ここで $E_n = \epsilon_n$ であるから、

$$B = \frac{\phi_0}{2\pi(2n+1)} \left(\frac{1}{\xi^2} - k_z^2 \right) \quad (2.49)$$

(2.49) の最大値が臨界磁場となるので、 $n = 0$ 、 $k_z = 0$ のとき、

$$\mu_0 H_{c2} = \frac{\phi_0}{2\pi\xi(0)^2} \left(1 - \frac{T}{T_c} \right) \quad (2.50)$$

この式から、上部臨界磁場の温度依存性を測定することで絶対零度における GL コヒーレンス長を求めることができる。また、上部臨界磁場 H_{c2} と熱力学的臨界磁場 H_c とは以下の関係で結ばれる。

$$\mu_0 H_{c2} = \sqrt{2} \kappa H_c \quad (2.51)$$

この表式からわかるように、 $\kappa = 1/\sqrt{2}$ の値は $H_{c2} < H_c$ (第1種超伝導体) と $H_{c2} > H_c$ (第2種超伝導体) の境界となっていることがわかる。

渦糸状態

ここでは Ginzburg-Landau 理論を用いて、超伝導体に侵入した磁束が量子化されることを示す。侵入した磁束周りにとった閉曲線 C について、波動関数の位相を考えると、波動関数の一価性から

$$\oint_C \nabla \phi \cdot dl = 2\pi n \quad (2.52)$$

ここで、 n は整数である。(2.13)、(2.17) により、

$$\frac{e_s}{\hbar} \oint_C A(r) \cdot dl = 2\pi n \quad (2.53)$$

ストークスの定理より、ベクトルポテンシャルの線積分は閉曲線を貫く磁束であるから、(2.52) とあわせて

$$\phi = n \frac{\hbar}{e_s} = n \phi_0 \quad (2.54)$$

$$\phi_0 \equiv \frac{\hbar}{2e} = 2.07 \times 10^{-15} \text{ (Wb)} \quad (2.55)$$

超伝導体に侵入した磁束は渦糸と呼ばれ、渦糸の中心 (渦芯) では超伝導が壊れている。常伝導領域と超伝導領域の間には GL コヒーレンス長程度の境界領域が存在するので、渦芯の大きさは 2ξ 程度となる。また、磁場は λ のスケールで空間変化するので、渦糸の大きさは 2λ 程度になる。渦糸の周りでは超伝導電流が磁束を打ち消すように循環している。式 (2.50) の係数 $\phi_0/2\pi\xi(0)^2$ に着目すると、絶対零度での臨界磁場は磁束量子を渦芯の面積で割った値になっている。これは超伝導体の全領域が渦芯に貫かれたとき、超伝導が破れるという描像を意味する。

渦糸に働く力 f は、渦糸の位置におけるその渦糸以外からの超伝導電流 j_s を用いて以下のように表される。

$$f = j_s \times \phi_0 e_z \quad (2.56)$$

2つの渦糸からなる系を考えると、一方の渦糸が他方の渦糸のつくる超伝導電流から受ける力は互いに離れる方向となる。したがって、渦糸間には斥力が働くと考えてよく、多数の渦糸が存在する場合には互いに反発しあい、渦糸の取りうる配列は制限される。乱れの少ない理想的な超伝導体の場合には三角格子を組むことが Abrikosov によって指摘されている。しかしながら、欠陥などによって超伝導が弱められている場所では、磁場の侵入を許すことによるエネルギー利得が大きくなるため、優先的に磁束が侵入する。したがって、欠陥の多い超伝導体では渦糸が整列した三角格子を組まないことがある。

Andreev 束縛状態

渦芯ではペアポテンシャルに囲まれた量子井戸のような状態が実現しており、Andreev 束縛状態と呼ばれる低エネルギー励起が実現する。その束縛状態のエネルギーは $\sim \Delta(0)^2/E_F$ に量子化されている [33]。実験的には、図 2.3(a) のように走査トンネル分光の手法を用いてゼロバイアスでの束縛状態が観測されている [34]。このようなゼロバイアスコンダクタンスピークが観測されるのは clean limit の場合のみであり、dirty limit または平均自由行程がコヒーレンス長と同程度の場合は観測されないことが知られている。実際に、図 2.3(b) のように不純物を導入して平均自由行程を小さくすることによって、Andreev 束縛状態に対応するゼロバイアスコンダクタンスピークが減少していく様子が観察されている [35]。Pb 超薄膜などの超伝導超薄膜では渦糸上で束縛状態が観察されず [32]、これは表面及び基板との界面での散乱によって平均自由行程が短くなったためであると考えられている。ただし、Pb の膜厚 d が大きくなっていく ($d = 165$ nm) と束縛状態が観測されるようになる。同様に表面超構造超伝導体 Si(111)- $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ -In でも Andreev 束縛状態は観測されていない [36]。

2.3.4 BCS 理論

ここまで述べてきた超伝導に関する現象論は実験事実を正しく記述する一方で、その微視的な起源については言及していない。この節では、微視的ふるまいから構築された Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) 理論とその結果を紹介する。

Cooper 不安定性

Cooper は電子間に引力が存在すると仮定した場合、フェルミ球に電子を2つ付け加えるとフェルミ球状態ではない安定な束縛状態が生じることを指摘した。これは、フェルミ球状態が最安定ではなくなるという意味で Cooper 不安定性と呼ばれる。フェルミ球に2電子を付け加えることを考えたとき、最もエネルギーの低い状態は重心運動量が0の場合であると期待できる。すなわち2電子の波動関数は

$$\Psi(r_1, r_2) = \sum_k g(k) e^{ikr_1} e^{-ikr_2} = \sum_k g(k) e^{ikr} \quad (2.57)$$

とかける。ここで $g(k)$ は2電子を状態 $k, -k$ に見出す確率振幅、 $r = r_1 - r_2$ である。フェルミ粒子の波動関数は粒子の入れ替えについて反対称でなければならない ($\Psi_0(r_1, r_2) = -\Psi_0(r_2, r_1)$) ため、波動関数の軌道部分もしくはスピン部分のどちらかが反対称である必要がある。相互作用が引力であることから、2電子が近づくほうがよりエネルギーが小さくなるはずである。したがって、 $r = 0$ のときに波動関数が0となる「軌道反対称・スピン対称」の場合よりも、 $r = 0$ のときに波動関数が0とならない「軌道対称・スピン反対称」のほうがエネルギーが小さくなると考えられる。以上のことから、2電子は一重項状態となるべきである。

波動関数の軌道部分は以下の Schrödinger 方程式を満たす。

$$\left(-\frac{\hbar^2}{m} \nabla^2 + V(r) \right) \Psi(r) = E \Psi(r) \quad (2.58)$$

ここで $V(r)$ は引力相互作用を表す。(2.57) を代入すると、

$$g(k) (E - 2\epsilon(k)) = \sum_{k'} V(k, k') g(k') \quad (2.59)$$

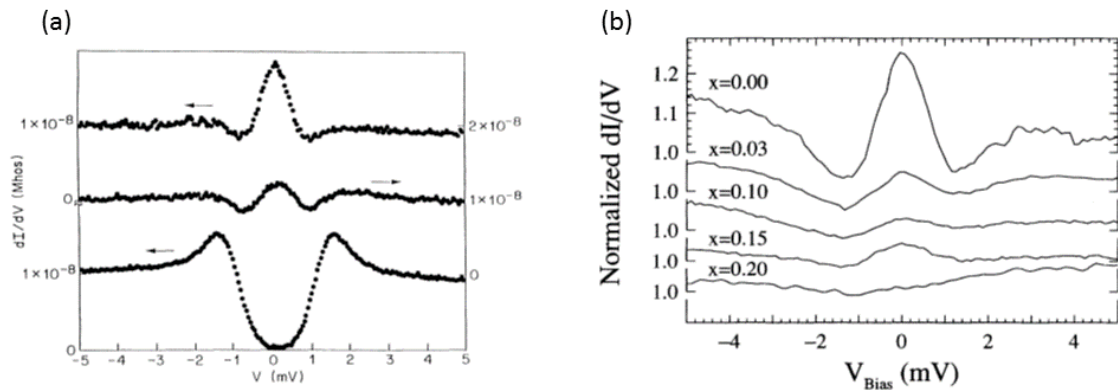


図 2.3: (a) NbSe₂ において渦系中心と外側で得られたトンネルスペクトル。上から渦系中心、中心から 7.5 nm、中心から 200 nm 離れた点でのスペクトルを表す。(b) Nb_{1-x}Ta_xSe₂ に対する渦系上でのトンネルスペクトル。 x は不純物である Ta の濃度に対応している。

となる。ただし、 $V(k, k')$ は $V(r)$ のフーリエ変換、 $\epsilon(k) = \hbar^2 k^2 / 2m$ である。ここで Cooper は $V(k, k')$ に波数依存性がなく、フェルミ波数近傍でのみ有限の値を持つと仮定した。すなわち、

$$V(k, k') = \begin{cases} -V & (k_F < k < k_F + k_c) \\ 0 & \text{それ以外} \end{cases} \quad (2.60)$$

ただし、 $k_c \ll k_F$ である。このとき (2.59) を変形すると

$$g(k) = V \frac{\sum_{k'} g(k')}{2\epsilon(k) - E} \quad (2.61)$$

両辺 k について和をとると、 $\sum_k g(k) = \sum_{k'} g(k')$ であるから、

$$\frac{1}{V} = \sum_k \frac{1}{2\epsilon(k) - E} \quad (2.62)$$

$$= \int_{E_F}^{E_F + \hbar\omega_c} d\epsilon \frac{N(\epsilon - E_F)}{2\epsilon(k) - E} \quad (2.63)$$

$$= \frac{1}{2} N(0) \ln \frac{2E_F - E + 2\hbar\omega_c}{2E_F - E} \quad (2.64)$$

$N(\epsilon - E_F)$ は状態密度を表し、フェルミエネルギー近傍では一定であるとした。ここで、弱結合近似 ($N(0)V \ll 1$) を用いると、

$$E \sim E_F - 2\hbar\omega_c \exp\left(-\frac{2}{N(0)V}\right) \quad (2.65)$$

これは引力相互作用 V が存在する場合、上述の仮定のもとで 2 電子は全体のエネルギーが下がるような束縛状態をつくることを意味する。ここで形成される束縛状態を Cooper 対という。(2.60) の仮定は引力相互作用がフォノンを介したものであるとすると正当化できる。なぜなら、固体中で最もエネルギーの高いフォノンは Debye 振動数 ω_D に対応するエネルギー $\hbar\omega_D$ を持ち、典型的な金属では $\hbar\omega_D \ll E_F$ だからである。

BCS 理論で重要な仮定は以下のようにまとめられる。

- Cooper 対の重心運動量はゼロである。
- Cooper 対はスピン一重項状態である。
- 超伝導ギャップが等方的である。
- 電子格子相互作用 λ が小さい (弱結合 : $\lambda \ll 1$)。

これらの仮定から外れた超伝導については様々な呼び方があるが、本論文ではまとめて非従来型超伝導と呼ぶことにする。

超伝導ギャップ

Cooper 不安定性によって、引力相互作用がある場合、自由電子のフェルミ球はよりエネルギーの低い基底状態に転移しうることがわかった。次に、この新たな基底状態では E_F 以下の電子の一部が E_F より上に再分布し、エネルギーギャップを形成することを示す。フェルミ面上のクーパー対の間での遷移は様々なものが考えられるが、 $(k \uparrow, -k \downarrow) \rightarrow (k' \uparrow, -k' \downarrow)$ の運動量が 0 となる遷移のみを考える (BCS 近似)。このとき、BCS ハミルトニアンは以下のようにかける。

$$\mathcal{H} = \sum_{k,\sigma} \xi(k) c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + \sum_{k,k'} V(k, k') c_{-k'\downarrow}^\dagger c_{k'\uparrow}^\dagger c_{k\uparrow} c_{-k\downarrow} \quad (2.66)$$

$c^\dagger(c)$ は電子の生成 (消滅) 演算子、 $\xi(k)$ は (化学ポテンシャルから測った) 電子のエネルギー分散、 $V(k, k')$ は引力相互作用を表す。ここで、 $\langle cc \rangle$ を平均場として選ぶと (2.66) は、

$$\mathcal{H}_{BCS} = \sum_{k,\sigma} \xi(k) c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} - \sum_k \Delta(k) (c_{-k\downarrow}^\dagger c_{k\uparrow}^\dagger + c_{k\uparrow} c_{-k\downarrow}) + \sum_k \Delta(k) \langle c_{-k\downarrow}^\dagger c_{k\uparrow}^\dagger \rangle \quad (2.67)$$

と書くことができる。 $\Delta(k)$ は $\langle cc \rangle$ を k について和をとったものであり、超伝導相のオーダーパラメータと考えることができる。なぜなら、 $\langle cc \rangle$ は電子の生成・消滅演算子に対するゲージ変換について不変でないからである。

$$\Delta(k) = - \sum_{k'} V(k, k') \langle c_{k'\uparrow} c_{-k'\downarrow} \rangle \quad (2.68)$$

(2.67) は以下の線型変換 (ボゴリューボフ変換) によって対角化できる。

$$\begin{cases} b_{k\uparrow} = u_k c_{k\uparrow} - v_k c_{-k\downarrow}^\dagger \\ b_{-k\downarrow}^\dagger = u_k^* c_{-k\downarrow} + v_k^* c_{k\uparrow}^\dagger \end{cases} \quad (2.69)$$

ここで定義した新たな生成・消滅演算子は超伝導状態から励起した準粒子に対するものであると考えることができる。クーパー対が励起 (破壊) されてできた 2 つの準粒子はこの生成・消滅演算子に従うので、 b, b^\dagger がフェルミオンの反交換関係を満たすように $|u_k|^2 + |v_k|^2 = 1$ と定める。(2.67) を (b, b^\dagger) で書き直すと、非対角項が 0 になる条件

$$2\xi(k)u_k v_k^* - \Delta(k)v_k^{*2} + \Delta(k)^* u_k^2 = 0 \quad (2.70)$$

が得られる。これと $|u_k|^2 + |v_k|^2 = 1$ から、

$$E(k) = \sqrt{\xi(k)^2 + |\Delta(k)|^2} \quad (2.71)$$

$$|u_k|^2 = \frac{1}{2} \left[1 + \frac{\xi(k)}{E(k)} \right], \quad |v_k|^2 = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{\xi(k)}{E(k)} \right] \quad (2.72)$$

と書くことができる。準粒子は相互作用しないフェルミオンであると考えられるので、温度 $k_B T = 1/\beta$ での平均個数はフェルミ分布に従う。すなわち、

$$\langle b_{k\uparrow}^\dagger b_{k\uparrow} \rangle = \langle b_{-k\downarrow}^\dagger b_{-k\downarrow} \rangle = f(E(k)) \quad (2.73)$$

ここで $f(E)$ はフェルミ分布関数である。これと (2.68)、(2.69) から、

$$\Delta(k) = - \sum_{k'} V(k, k') \frac{\Delta(k')}{2E} \tanh \left[\frac{1}{2} \beta E(k') \right] \quad (2.74)$$

これをギャップ方程式という。BCS の仮定のもとでは引力相互作用が等方的であるから、 $V(k, k') = -V$ と置くことができる。このとき、右辺が波数 k に依存しなくなるので、左辺の $\Delta(k)$ も等方的になる。ここで転移温度を求めるため、両辺を Δ で割り、 $E(k')$ で $\Delta \rightarrow 0$ を考えると、

$$1 \simeq -V \sum_{k'} \frac{1}{2E} \tanh \left[\frac{1}{2} \frac{\xi(k')}{k_B T_c} \right] \quad (2.75)$$

$$\simeq V D(E_F) \int_{-\omega_D}^{\omega_D} d\xi \frac{1}{2E} \tanh \left[\frac{1}{2} \frac{\xi(k')}{k_B T_c} \right] \quad (2.76)$$

$$\simeq \lambda \ln \left(\frac{2\gamma \hbar \omega_D}{\pi k_B T_c} \right) \quad (2.77)$$

ここで、 $\ln \gamma$ はオイラー数、 $\lambda = V D(E_F)$ 、 $D(E)$ は状態密度であり、 E_F 近傍では一定であるとした。また、 $k_B T_c \ll \hbar \omega_D$ を仮定している。この式から、 $\lambda > 0$ (引力) の場合のみ物理的な解が得られ、

$$k_B T_c = 1.13 \hbar \omega_D \exp \left(-\frac{1}{\lambda} \right) \quad (2.78)$$

となる。また、絶対零度における $\Delta(T=0)$ は (2.74) において $T=0$ として、

$$\Delta(0) = 2 \hbar \omega_D \exp \left(-\frac{1}{\lambda} \right) \quad (2.79)$$

が得られる。(2.78) と比較することで、BCS 理論の範囲内では物質固有の値によらない式

$$\frac{\Delta(0)}{k_B T_c} = 1.76 \quad (2.80)$$

が得られる。また、超伝導状態の状態密度 $N_s(E)$ は超伝導状態 E_k が常伝導状態 $\xi(k)$ と一対一に対応していることから、

$$N_s(E)dE = N_n(\xi)d\xi \quad (2.81)$$

とかける。したがって (2.72) から、

$$\frac{N_s(E)}{N_n(E_F)} = \begin{cases} 0 & (|E| < \Delta) \\ \frac{|E|}{\sqrt{E^2 - \Delta^2}} & (|E| > \Delta) \end{cases} \quad (2.82)$$

ただし、 E_F 近傍では、常伝導状態密度が一定であるとした。この結果からも E_F 近傍でエネルギーギャップが開くことがわかる。常伝導状態ではギャップ中にあった状態密度は $E = \pm\Delta$ に移動し、状態密度のピーク (コヒーレンスピーク) となる。

2.3.5 強結合超伝導

BCS 理論では電子と格子の相互作用が弱いものとして、最低次の摂動を採用した。しかし、超伝導体の中には電子格子相互作用が強く、BCS 理論が定量的に正しい結果を与えない場合も存在する。そのような超伝導体を強結合超伝導体と呼ぶ。電子格子相互作用の強さを表す電子格子相互作用定数 λ はフォノンのエネルギー分散 $\alpha^2 F(\omega)$ を用いて、以下のように表される。

$$\lambda = 2 \int_0^\infty \frac{d\omega}{\omega} \alpha^2 F(\omega) \quad (2.83)$$

λ の値としては BCS 理論に従うとされる Al は $\lambda = 0.18$ 、強結合超伝導体として知られる Pb は $\lambda = 0.39$ である。通常、単体金属では $\lambda = 0.2 \sim 0.4$ 程度に収まることが知られている [37]。

電子格子相互作用が強い場合 ($1 \leq \lambda$) は電子と格子のグリーン関数を用いた理論で取り扱うことができ、電子と格子の自己エネルギー補正を考える必要がある。電子の自己エネルギーを $\Sigma(\omega)$ とすると実部 $\text{Re}\Sigma(\omega)$ はフェルミ面の变形を記述し、虚部 $\text{Im}\Sigma(\omega)$ は準粒子に対するダンピング効果を与える。実部は非摂動的な効果を与えるので、以下では虚部について議論する。電子の自己エネルギーは以下の式で与えられる。

$$\Sigma(\omega) = \int_0^\infty dx \alpha^2 F(x) \int_0^\infty dz \left(\frac{1}{\omega - z - x + i\delta} + \frac{1}{\omega + z + x + i\delta} \right) \quad (2.84)$$

ここから先の計算を実行するためには物質固有のフォノン分散が必要だが、jellium model を仮定して近似的に Σ を計算する。電子はイオンの遮蔽されたクーロンポテンシャル

$$V(k) = \frac{4\pi e^2}{k^2 + k_s^2} \quad (2.85)$$

の中を運動すると仮定する。ここで $k_s = 6\pi n e^2 / E_F$ 、イオンは一価であり、Thomas-Fermi の誘電率を用いた。このモデルではフォノンは縦波のみが存在し、

$$\omega_k = \frac{4\pi n e^2 k^2}{M(k^2 + k_s^2)} \quad (2.86)$$

で与えられる。ここで M はイオン質量である。さらに、フェルミ面が等方的で散乱がフェルミ面内で起こると仮定したとき、フォノンのエネルギー分散は

$$\alpha^2 F(x) = \frac{k_s^2}{4k_F^2} \frac{x^2}{\Omega_p^2 - x} \quad (2.87)$$

と仮定できる。 Ω_p はイオンプラズマ振動数 ($\Omega_p = 4\pi n e^2 / M$) である。式 (2.83)、(2.87) から、電子格子相互作用は以下のように計算でき、

$$\lambda = \frac{k_s^2}{4k_F^2} \ln \left(1 + \frac{4k_F^2}{k_s^2} \right) \quad (2.88)$$

(2.84) と (2.87) から、自己エネルギーの虚部は以下のように与えられる。

$$\text{Im}\Sigma(\omega) = -\pi \frac{k_s^2}{4k_F^2} \left(\frac{\Omega_p}{2} \ln \frac{\Omega_p + \omega}{\Omega_p - \omega} - \omega \right) \quad (2.89)$$

$$\sim -\pi \frac{M}{4k_F^2 E_F} \omega^3 \quad (|\omega| \ll \Omega_p) \quad (2.90)$$

(2.90) の帰結として、重元素ほどダンピング効果が強いこと、 ω を T と思えば準粒子ダンピングの効果は T^3 に比例することが挙げられる。後者は有限温度では非弾性散乱によって Cooper ペアが組みにくくなることに相当し、 T_c を下げる効果となる。一方で絶対零度では $\text{Im}\Sigma \rightarrow 0$ となるので超伝導ギャップの大きさにはほとんど影響を与えることがない。したがって、強結合超伝導体では BCS 比 ($2\Delta(0)/k_B T_c$) が BCS 理論によるユニバーサルな値 3.53 より大きくなる。

また、 $1 \ll \lambda$ の場合、ダンピング効果の温度依存性によって図 (2.4) のように軌道臨界磁場が低温で増強するという計算結果が報告されている [38]。このときの軌道臨界磁場 (H_{c2}^{orb}) は dirty な三次元超伝導体の場合、

$$H_{c2}^{orb}(T) = \frac{2.20\phi_0 k_B T_c}{\hbar D} \left(1 - \frac{T}{T_c} \right) \quad (T \rightarrow T_c) \quad (2.91)$$

$$H_{c2}^{orb}(0) = \frac{1.08\phi_0 k_B T_c \sqrt{\lambda}}{\hbar D} \quad (T = 0) \quad (2.92)$$

とかける [38]。\$D\$ は拡散定数であり、系の次元を \$d\$ として \$D = v_F^2 \tau / d = v_F l / d\$ で与えられる。\$v_F\$ はフェルミ速度、\$\tau\$ は散乱時間、\$l\$ は平均自由行程である [39]。(2.91)、(2.92) を比べると、\$\lambda\$ が 4 より大きい場合、(2.92) の値が (2.91) の \$T=0\$ への外挿よりも大きくなるので、臨界磁場の温度依存性が正の曲率を持つようになる。このような特徴は、\$\lambda \sim 1\$ の領域では見られない [40]。

また、(2.91) から Pippard のコヒーレンス長の表式を用いて、臨界点近傍での強結合の場合の有効コヒーレンス長は以下のように計算できる。

$$H_{c2}^{orb}(T) = \frac{\phi_0}{2\pi\xi^2} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) \quad (2.93)$$

$$\xi^2 = \frac{1}{4.4\pi d} \frac{\Delta(0)}{k_B T_c} \xi_0 l \quad (2.94)$$

これは係数を除いて BCS の dirty limit の式 (2.35) と一致する。Si(111)-\$\sqrt{3} \times \sqrt{3}\$-(Tl, Pb) の場合は (\$d=2\$ とすれば二次元にも適用できるとして)、\$\xi = 0.56\sqrt{\xi_0 l}\$ とかける。

超伝導臨界温度についても、BCS 理論によって求められた式 (2.78) に対して補正が必要であり、McMillan によって強結合超伝導体 (\$\lambda \sim 1\$) の転移温度は以下のように求められた。

$$T_c = \frac{\hbar\omega_D}{1.45k_B} \exp\left(-\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu(1+0.62\lambda)}\right) \quad (2.95)$$

\$\mu\$ はクーロン斥力の強さを表すパラメータで、典型的には 0.1-0.15 程度の値をとる。この節は Tsuneto [41] の教科書を参考にした。

2.3.6 二次元超伝導

Mermin-Wagner の定理によれば、連続秩序変数によって記述される理想的な二次元以下の系においては有限温度で自発的に対称性が破れず、長距離秩序を持たないことが知ら

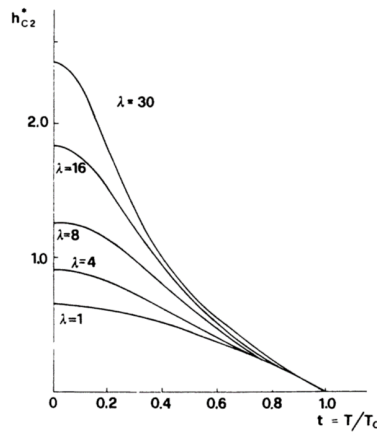


図 2.4: dirty な超伝導体における軌道臨界磁場の温度依存性 [38]

れている [18]。しかしながら、Berezinskii-Kosterlitz-Thouless (BKT) 転移の場合には低温相で距離に対してべき的に減衰するような相関関数を持つ (準長距離秩序)。相関長が系のサイズよりも大きくなると系全体がコヒーレントな超伝導状態が実現しうる。実際に、表面超構造のような 2 次元系において超伝導転移が確認されている [20–22]。

d 次元系全体が常伝導状態にあるとき、一組のクーパー対を生成するために必要なエネルギーは、単位体積あたり、超伝導凝集エネルギー $(\mu_0 H_{c2})^2 / 2$ が必要になる。秩序変数の変化はコヒーレンス体積 ξ^d の範囲で起きるので、

$$k_B T \sim \frac{(\mu_0 H_{c2})^2}{2} \xi^d \quad (2.96)$$

が成り立つ温度でクーパー対が形成される。この温度は系の体積がコヒーレンス体積より大きい場合 T_c より大きくなるので、 T_c よりも高温で常伝導抵抗の減少が始まる。これは振幅ゆらぎと呼ばれ、振幅ゆらぎによる T_c 近傍での電気抵抗率は以下のように補正される [42, 43]。

$$\rho = \frac{1}{\sigma_0 + \sigma_{AL} + \sigma_{MT}} \quad (2.97)$$

$$\sigma_{AL} = \frac{e^2}{16\hbar} \cdot \frac{T_c}{T - T_c} \quad (2.98)$$

$$\sigma_{MT} = \frac{e^2}{8\hbar} \cdot \frac{T_c}{T - (1 + \delta)T_c} \ln \frac{T - T_c}{\delta T_c} \quad (2.99)$$

σ_{AL} は Aslamazov-Larkin (AL) 項と呼ばれ、熱揺らぎによって生成されたクーパー対による抵抗率の減少を表す。また、 σ_{MT} は Maki-Thompson (MT) 項と呼ばれ、生成後にクーパー対が破壊されて生じた準粒子による抵抗率の減少を表す。したがって、MT 項は対破壊効果の強さを表すパラメータ (pair-breaking parameter) δ を含む。 δ は物質固有の値であり、典型的には 0.1 程度である。 δ が大きいことは、平均場的な超伝導から外れていることを意味する。

一方で、系全体が超伝導であるとき、(2.96) は渦系の生成を意味し、 T_c 以下でも有限の抵抗を生じる。これは位相ゆらぎと呼ばれ、超伝導アモルファス薄膜や表面超構造超伝導体のように、超伝導領域が Josephson 接合している超伝導ネットワークにおいて重要となる。一般に、それぞれの超伝導領域は異なる位相を持つため、準長距離秩序が発達していても各領域の位相ゆらぎが渦系と反渦系のペアとして励起されうる。十分に低温の領域では渦系対の間隔は小さいが、温度が上昇すると渦系対の励起が増えて渦対の間隔が大きくなる。 T_c 近傍のある温度 T_{BKT} を超える ($T_{BKT} < T < T_c$) と渦系対は乖離し、自由な渦系として励起されることになる。このときの転移は BKT 転移と呼ばれ、自由な渦系が生成される温度を BKT 転移温度 (T_{BKT}) という。

次に、自由な渦系の運動による電気抵抗を考える。一般に渦系が侵入した超伝導体に電場を印加すると、渦系は超電流によって発生した磁場を打ち消すように運動しようとする。渦系がピン止めされている場合は、Lorentz 力がピン止め力を上回ると、渦系が電流と垂直方向に運動し始める。 n_v 本の渦系が速度 v で移動したとき、今度は逆向きの電場

$$E = v \times (n_v \phi_0 e_z) \quad (2.100)$$

を生じる。ここで、 e_z は磁束方向の単位ベクトルを表す。これはクーパー対の運動に対しては抵抗となるので、有限の電気抵抗が生じることになる。これを磁束フロー抵抗という。BKT 転移の場合、磁束フロー抵抗は乖離した自由渦の本数に比例し、抵抗は以下のように表される [44]。

$$R \propto \exp \left[-2b \left(\frac{T_c - T_{BKT}}{T - T_{BKT}} \right) \right] \quad (2.101)$$

また、Epstein らは面抵抗の高い2次元超伝導体について、常伝導抵抗率 R_n から T_{BKT} を予測する式を導いた [23]。

$$\frac{T_{BKT}}{T_c} \sim \frac{1}{1 + 0.17R_n/R_c} \quad (2.102)$$

ここで、 $R_c = 4.11 \text{ k}\Omega$ である。

2.3.7 多バンド超伝導

多バンド超伝導の分類

フェルミ面を複数のエネルギーバンドが横切る超伝導体 (多バンド超伝導体) では、それぞれのバンドが異なるオーダーパラメータを持つ場合があり、表 (2.1) のようにバンド内相互作用の強さとバンド間相互作用の強さで超伝導の種別が分類されている [8]。

	バンド1内相互作用	バンド2内相互作用	バンド間相互作用	超伝導の種別
(1)	強い	弱い	強い	2ギャップ、1成分
(2)	強い	弱い	弱い	2ギャップ、1成分
(3)	強い	強い	強い	1ギャップ、1成分
(4)	弱い	弱い	強い	1ギャップ、1成分
(5)	強い	強い	弱い	2成分

表 2.1: 相互作用の強さによる超伝導のクラス分け [8]

(1) は近接効果によってバンド1の超伝導がバンド2に誘起されている超伝導体である。そのため、バンド1とバンド2の超伝導ギャップは大きさが異なり、強いバンド間相互作用をもつことから、式 (2.22) のような1成分のGL理論に還元できる。(2) も (1) と同様近接効果によってバンド2に超伝導が誘起されているが、バンド間相互作用が弱いので、通常の1成分GL理論からはずれる。しかし、拡張した1成分GL理論 [45] によって記述できる。(3) はそれぞれのバンドが超伝導転移しうるがバンド間相互作用が強いので、1ギャップ1成分の超伝導体となっている場合である。(4) はバンド内相互作用ではなく、バンド間相互作用によって超伝導が発現している場合である。このときの超伝導ギャップは

1 つであり、1 成分の GL 理論で記述できる。(5) はそれぞれのバンドで独立なオーダーパラメータを持つ場合である。2 バンド超伝導体の場合は、以下の式 (2.103) のような 2 成分 GL 理論で記述されることが多い。

$$F[\Psi] = F_0 + F_1 + F_2 + \int dV \left[\gamma(\Psi_1^\dagger \Psi_2 + \Psi_2^\dagger \Psi_1) + \frac{\mu_0}{2}(\nabla \times A(r))^2 \right] \quad (2.103)$$

$$F_i = \int dV K_i |(\nabla - i \frac{e_s}{\hbar} A(r)) \Psi_i|^2 + \alpha_i |\Psi_i|^2 + \beta_i |\Psi_i|^4 \quad (i = 1, 2) \quad (2.104)$$

第 4 項は Josephson 項と呼ばれ、バンド間の相互作用を表す。また、 γ はバンド間相互作用の強さを表す定数である。ここで、 K_i, α_i, β_i は常伝導状態の性質で決定される [10]。また、1 成分 GL 理論の場合と同様に $\Psi_1^\dagger, \Psi_2^\dagger$ で変分をとると、

$$-K_1 \left(\nabla - i \frac{e_s}{\hbar} A(r) \right)^2 \Psi_1 + \alpha_1 \Psi_1 + \gamma \Psi_2 + \beta_1 |\Psi_1|^2 \Psi_1 = 0 \quad (2.105)$$

$$-K_2 \left(\nabla - i \frac{e_s}{\hbar} A(r) \right)^2 \Psi_2 + \alpha_2 \Psi_2 + \gamma \Psi_1 + \beta_2 |\Psi_2|^2 \Psi_2 = 0 \quad (2.106)$$

のように 2 成分の GL 方程式が得られる。

2 成分超伝導体の渦糸

2 成分の超伝導体ではバンド間の位相揺らぎによる集団励起 (interband phase-difference soliton; i-soliton) が生じ、図 2.5(a),(b) のように i-soliton によってオーダーパラメータの位相スリップが起こることによって磁束量子の整数倍ではない磁束を持つ分数渦糸が実現するとされている [46, 47]。ここで、擬波動関数 (Ψ_1, Ψ_2) をそれぞれ $\Psi_i = \sqrt{N_i} \exp(i\theta_i)$ とすると、i-soliton による超伝導電流は

$$j_i = \frac{e\hbar N_i}{m_i} \nabla \theta_i, \quad j_1 + j_2 = 0 \quad (2.107)$$

となる。また、i-soliton によって生じるオーダーパラメータの相対位相差が 2π であるとする、

$$\oint_C (\nabla \theta_1 - \nabla \theta_2) \cdot d\mathbf{l} = \Delta \theta_1 - \Delta \theta_2 = 2\pi \quad (2.108)$$

より、i-soliton によるオーダーパラメータのトータルの位相スリップ $\Theta_{soliton}$ は、

$$\Theta_{soliton} = \Delta \theta_1 = 2\pi \left(1 - \frac{N_2 m_1}{N_1 m_2 + N_2 m_1} \right) = 2\pi(1 - R) \quad (2.109)$$

となる。この位相スリップにおいては一方のオーダーパラメータを基準とすれば、他方が 2π ずれ、一方は位相のずれがないと考えることもできる。

この位相スリップによって磁束の量子化条件は変更を受け、

$$\frac{e_s}{\hbar} \oint_C A(r) \cdot dl = 2\pi \left(n \pm \frac{\Theta_{soliton}}{2\pi} \right) \quad (2.110)$$

$$\Phi_1 = (1 - R)\Phi_0 \quad (2.111)$$

$$-\Phi_2 = -R\Phi_0 \quad (2.112)$$

となり、どちらのオーダーパラメータを基準にするかで2種類の分数磁束が現れる。分数磁束は図 2.5(c) のように、i-soliton の裾に位置するとされる。また、通常の量子化磁束が i-soliton と出会うと、図 2.5(d) のように異なる磁束を持つ分数渦系のクラスター (渦系分子) が実現すると理論的に予測されている。バンド間相互作用がそれほど小さくない場合には、i-soliton のサイズが小さくなるため分数渦系が重なりあって、量子化磁束をもつ渦系 (コンポジット渦系) となる。

Josephson 項を無視した相互作用のない2成分超伝導体では、磁束の非局在化や磁束の向きの反転 [48] が理論的に予言されている。また、磁場を印加していった場合の3次元系への磁束の侵入様式は Silaev [49] によって London 理論を用いて解析されている。彼の報告によれば、図 2.6 のように2段階にわたって磁化曲線にとびが現れる。最初の H_{S1} における磁化のとびは (分数) 渦系がはじめて表面近傍に侵入し始めた磁場に対応する。 $H_{S1} < H < H_{S2}$ の領域では分数渦系の数が増えていくが、 H_{S2} において分数渦系が重なってできるコンポジット渦系がバルク内部へ侵入し始める。 $H_{S2} < H$ では、コンポジット渦系によって磁化が決定される。

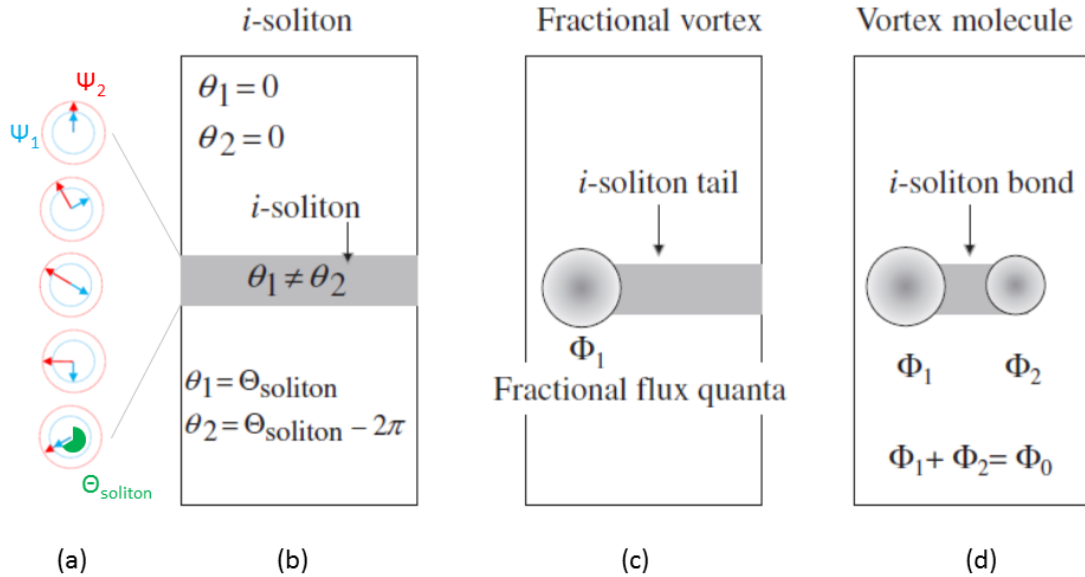


図 2.5: (a) i-soliton を横切るときの各オーダーパラメータ (Ψ_1, Ψ_2) の位相の変化。(b) i-soliton のみが存在し、渦系が存在しないときの模式図。(c) 分数渦系が存在するときの模式図。(d) 渦系分子が存在するときの模式図 [47]。

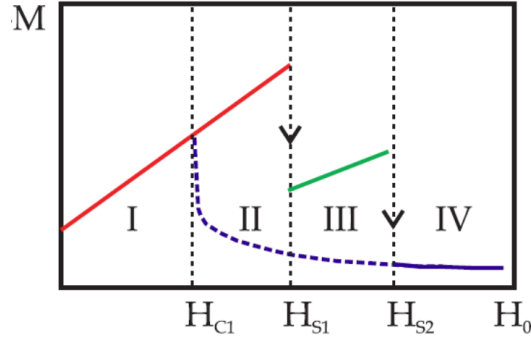


図 2.6: 2 成分超伝導体の磁化曲線。\$H_{S1}\$ でバルク表面近傍に分数渦系が入り始め、\$H_{S2}\$ でコンポジット渦系がバルク内部へ侵入していく [49]。

2 バンド超伝導体の臨界磁場

2 バンド超伝導体における臨界磁場の表式は、1 成分の場合と同様に高次の項を無視した線型 GL 方程式から求めることができる。\$\Psi_2 = C_0 \Psi_1\$ と擬波動関数がお互いに比例すると仮定し、\$h_{c2} = \frac{2\pi}{\phi_0} \mu_0 H_{c2}\$ としたとき、式 (2.105)、(2.106) から、

$$h_{c2} = - \left(\frac{\alpha_1}{K_1} + \frac{\gamma C_0}{K_1} \right) \quad (2.113)$$

$$h_{c2} = - \left(\frac{\alpha_2}{K_2} + \frac{\gamma}{C_0 K_2} \right) \quad (2.114)$$

となる。ここから \$C_0\$ を消去すると、

$$h_{c2} = - \left(\frac{\alpha_1}{2K_1} + \frac{\alpha_2}{2K_2} \right) + \sqrt{\left(\frac{\alpha_1}{2K_1} - \frac{\alpha_2}{2K_2} \right)^2 + \frac{\gamma^2}{K_1 K_2}} \quad (2.115)$$

という表式が得られる。\$\Psi_1\$ に対応するバンド 1 が \$\Psi_2\$ に対応するバンド 2 よりもペアリング相互作用が大きいとすると、\$\alpha_1 = -N_1 t\$、\$t \sim 1 - T/T_1\$、\$T_1 = (2\omega_D e^C / \pi) e^{-g_2/GN_1}\$、\$\alpha_2 = -N_2 t + \chi\$、\$\chi = (g_1 N_1 - g_2 N_2)/GN_1\$ とおける。ここで、\$N_i\$ は各バンドの状態密度、\$g_1\$ はバンド 1 のペアリング相互作用の強さを表す定数、\$g_2\$ はバンド 2 のペアリング相互作用の強さを表す定数、\$g_3\$ はバンド間散乱の強さを表す定数、\$G = g_1 g_2 - g_3^2\$、\$C\$ はオイラーの定数である。このとき、

$$h_{c2} = \left(\frac{N_1}{2K_1} + \frac{N_2}{2K_2} \right) t - \frac{\chi}{2K_2} + \sqrt{\left[\left(\frac{N_1}{2K_1} - \frac{N_2}{2K_2} \right) t + \frac{\chi}{2K_2} \right]^2 + \frac{\gamma^2}{K_1 K_2}} \quad (2.116)$$

が得られる [10]。また、\$K_i/N_i\$ は長さの 2 乗の次元を持つ定数で、1 成分の場合と同様に GL コヒーレンス長に対応すると解釈できる。各バンドでコヒーレンス長が異なる場合

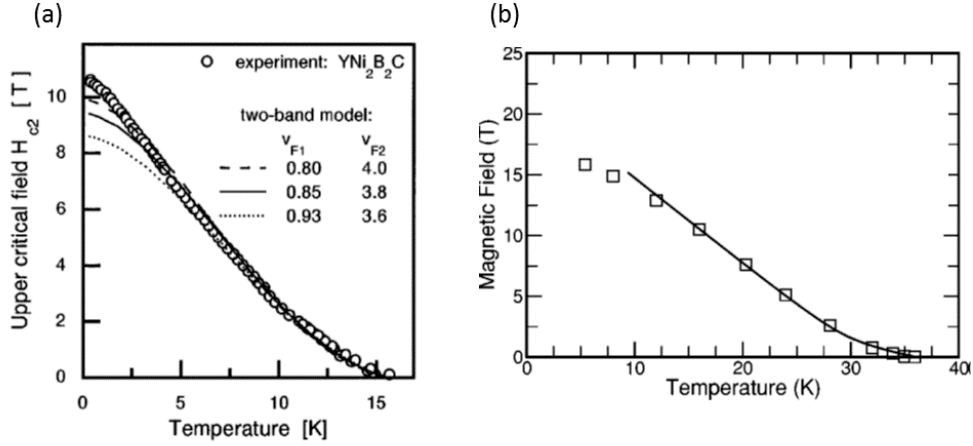


図 2.7: (a) $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ の上部臨界磁場の温度依存性と 2 バンドモデルによる理論曲線。白丸は実験値を示す [11]。 (b) MgB_2 の上部臨界磁場の温度依存性と 2 成分 GL モデルによる理論曲線。四角は実験値を示す [10, 50]。

は臨界磁場の温度依存性が 1 バンドの超伝導体と異なるふるまいをすることが報告されている [10, 11]。具体的には図 2.7 のように下に凸となる領域が現れる。これは、臨界温度近傍では臨界磁場はコヒーレンス長の大きいバンドによって決まり、低温領域ではコヒーレンス長の小さいバンドによって決まるためであると説明されている [8]。

2.3.8 異方的超伝導

BCS 理論では、スピンの反転しないクーパ対の遷移のみを考えていたが、より一般的にスピンに依存する相互作用を扱うため、 $(k\alpha, -k\beta) \rightarrow (k'\gamma, -k'\delta)$ という遷移も考えることにする。このときのハミルトニアンは以下のようにかける。

$$\mathcal{H} = \sum_{k,\sigma} \xi(k) c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{k,k'} \sum_{\alpha,\beta,\gamma,\delta} V_{\alpha\beta\gamma\delta}(k, k') c_{k\alpha}^\dagger c_{-k\beta}^\dagger c_{-k'\gamma} c_{k'\delta} \quad (2.117)$$

BCS 理論の場合と同様に $\langle cc \rangle$ を平均場として平均場近似すると、スピンに依存した項を含むので以下のように行列表示できる。

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_k \begin{pmatrix} c_{k\uparrow}^\dagger & c_{k\downarrow}^\dagger & c_{-k\uparrow} & c_{-k\downarrow} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \xi(k)\hat{\sigma}_0 & \hat{\Delta}(k) \\ \hat{\Delta}^*(k) & -\xi(k)\hat{\sigma}_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{k\uparrow} \\ c_{k\downarrow} \\ c_{-k\uparrow}^\dagger \\ c_{-k\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} \quad (2.118)$$

ここで、 $\hat{\sigma}_0$ は 2×2 の単位行列であり、超伝導ギャップ関数 $\hat{\Delta}(k)$ はスピン空間の 2×2 行列

$$\hat{\Delta}(k) = \begin{pmatrix} \Delta_{\uparrow\uparrow}(k) & \Delta_{\uparrow\downarrow}(k) \\ \Delta_{\downarrow\uparrow}(k) & \Delta_{\downarrow\downarrow}(k) \end{pmatrix} \quad (2.119)$$

と表される。この4種類の超伝導オーダーパラメータとその複素共役は以下のようになる。

$$\Delta_{\alpha\beta}(k) = \sum_{k'} \sum_{\gamma\delta} V_{\alpha\beta\gamma\delta}(k, k') \langle c_{-k'\gamma} c_{k'\delta} \rangle \quad (2.120)$$

$$\Delta_{\beta\alpha}^*(-k) = - \sum_{k'} \sum_{\gamma\delta} V_{\delta\gamma\beta\alpha}(k', k) \langle c_{k'\delta}^\dagger c_{-k'\gamma}^\dagger \rangle \quad (2.121)$$

ただし、フェルミ粒子の反対称性から、ギャップ関数は $\hat{\Delta}(k) = -\hat{\Delta}^t(-k)$ を満たす。スピン一重項超伝導の場合、対角項は0で $\Delta_{\uparrow\downarrow} = -\Delta_{\downarrow\uparrow} = \Psi(k)$ となるので

$$\hat{\Delta}(k) = \begin{pmatrix} 0 & \Psi(k) \\ -\Psi(k) & 0 \end{pmatrix} = i\sigma_y \Psi(k) \quad (2.122)$$

ここで、一重項の場合はスピン部分が反対称となるから、 $\Psi(k) = \Psi(-k)$ となる。これを代入したハミルトニアン (2.118) を対角化すると、

$$E(k) = \sqrt{\xi(k)^2 + |\Psi(k)|^2} \quad (2.123)$$

が導かれる。

スピン三重項超伝導の場合、クーパー対はスピン1の自由度を持つので、スピン状態の基底は3つ ($|\uparrow\uparrow\rangle$ 、 $|\downarrow\downarrow\rangle$ 、 $|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle$) 存在するが、それらをスピン空間での回転に便利な基底

$$\hat{x} = |S_x = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(-|\uparrow\uparrow\rangle + |\downarrow\downarrow\rangle) \quad (2.124)$$

$$\hat{y} = |S_y = 0\rangle = \frac{i}{\sqrt{2}}(|\uparrow\uparrow\rangle + |\downarrow\downarrow\rangle) \quad (2.125)$$

$$\hat{z} = |S_z = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (2.126)$$

に取り替えることを考える。基底 \hat{z} は合成スピン S の z 成分が0であることを意味している。すなわち、スピンの量子化軸を z 軸方向にとったとき、スピン状態が $|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle$ のみからできていることになる。一般に、 d -ベクトルに垂直な面内に向いているスピンによってクーパー対が作られていると解釈できる。波動関数の軌道部分は

$$\Delta_{\uparrow\uparrow}(k)|\uparrow\uparrow\rangle + \Delta_{\downarrow\downarrow}(k)|\downarrow\downarrow\rangle + \Delta_{\uparrow\downarrow}(k)(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) = \sqrt{2}[d_x(k)\hat{x} + d_y(k)\hat{y} + d_z(k)\hat{z}] \quad (2.127)$$

と d -ベクトル ($d(x) = (d_x(k), d_y(k), d_z(k))$) を用いて書き直すことができる。また、ギャップ関数は d -ベクトルを用いて、

$$\hat{\Delta}(k) = \begin{pmatrix} -d_x(k) + id_y(k) & d_z(k) \\ d_z(k) & d_x(k) + id_y(k) \end{pmatrix} = i(d(k) \cdot \sigma)\sigma_y \quad (2.128)$$

と表せる。スピン部分是对称なので、 $d(k) = -d(-k)$ が成り立つ。これを代入したハミルトニアン (2.118) を対角化すると、

$$E(k) = \sqrt{\xi(k)^2 + |d(k)|^2} \quad (2.129)$$

が得られる。

次に、具体的な超伝導ギャップの形を考える。系が等方的である場合 (回転に対して連続的な自由度を持つ場合)、相互作用 $V(k, k')$ は以下のように球面調和関数を使って展開することができる。

$$V(k, k') = \sum_l \sum_{m=-l}^l V_l(k, k') Y_{lm}(\theta_{kk'}, \phi) Y_{lm}^*(\theta_{kk'}, \phi) \quad (2.130)$$

クーパー対はフェルミ面近傍の電子で構成されるので、 $V(k, k') = V(k_F \hat{k}, k_F \hat{k}')$ と近似できるとした。ここで \hat{k}, \hat{k}' は単位ベクトルであり、この近似は2つの単位ベクトルの間の角度 $\theta_{kk'}$ のみの関数として扱うことに相当する。これをギャップ方程式 (2.74) に代入することで、 (l, m) に対する独立なギャップ方程式が得られ、

$$\Delta(k) = \Delta_{lm} Y_{lm}(\theta_{kk'}, \phi) \quad (2.131)$$

が解となり、最も高い転移温度 T_c を持つ軌道量子数 l の超伝導が実現する。これは、空間が等方的な場合、超伝導は軌道量子数 l で分類できることを示している。それぞれ電子の波動関数になぞらえて s ($l=0$), p ($l=1$), d ($l=2$), f ($l=3$)... 波超伝導と呼ばれる。s波の場合はBCS理論でみた等方的な超伝導ギャップに相当する。したがって、 $\Psi(k)$ と d-ベクトルの各成分は以下のようにある軌道量子数 l を持つ球面調和関数で展開できる。

$$\Psi(k) = \sum_{m=-l}^l a_{lm} Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (l = 0, 2, 4...) \quad (2.132)$$

$$d_i(k) = \sum_{m=-l}^l b_{lm}^i Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (i = x, y, z; l = 1, 3, 5...) \quad (2.133)$$

$l=1$ の場合を考えると、(2.133) の球面調和関数は以下のように与えられる。

$$Y_{1\pm 1}(\theta, \phi) \propto \sin\theta e^{\pm i\phi} = \hat{k}_x \pm i\hat{k}_y \quad (2.134)$$

$$Y_{10}(\theta, \phi) \propto \cos\theta = \hat{k}_z \quad (2.135)$$

Axial phase と呼ばれる相は $d(k) = \sqrt{3/2}(\hat{k}_x, \hat{k}_y, 0)$ で特徴づけられる。波動関数は $(-\hat{k}_x + i\hat{k}_y)|\uparrow\uparrow\rangle + (\hat{k}_x - i\hat{k}_y)|\downarrow\downarrow\rangle$ で表され、 $S_z = 1, l_z = -1$ と $S_z = -1, l_z = 1$ の重ね合わせに対応する。このときのギャップ関数は (2.129) より、 $\Delta(\theta) = \sqrt{3/2}\Delta\sin\theta$ となる。超

伝導ギャップは $\theta = 0, \pi$ (北極、南極) で消失し、ポイントノードを持つことがわかる。状態密度は (2.82) に代入して波数空間の全立体角で積分すればよく、

$$\frac{N_s(E)}{N_n(E_F)} = \frac{E}{4\pi} \int d\Omega \frac{1}{\sqrt{E^2 - 3/2\Delta^2 \cos^2\theta}} = \frac{E}{2\Delta} \ln \left| \frac{E + \Delta}{E - \Delta} \right| \quad (2.136)$$

となる。

Polar phase と呼ばれる相は $d(k) = \sqrt{3}(0, 0, \hat{k}_z)$ で特徴づけられる。波動関数は $\hat{k}_z(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle)$ で表され、 $S_z = 0, l_z = 0$ に対応する。このときのギャップ関数は、 $\Delta(\theta) = \sqrt{3}\Delta \cos\theta$ となる。超伝導ギャップは $\theta = \pi/2$ (赤道上) で消失し、ラインノードを持つことがわかる。状態密度は、

$$\frac{N_s(E)}{N_n(E_F)} = \begin{cases} \frac{E}{\Delta} \sin^{-1} \frac{\Delta}{E} & (E > \Delta) \\ \frac{\pi E}{2\Delta} & (E < \Delta) \end{cases} \quad (2.137)$$

となる。

低エネルギー領域では、ポイントノードをもつ場合 $N_s(E) \propto E^2$ 、ラインノードをもつ場合 $N_s(E) \propto E$ のエネルギー依存性がある。これはノードを持つことによる低エネルギー励起が許されるためである。

以上は回転に対して連続的な自由度を持つ場合であるが、現実の結晶は離散的な回転対称性しか持たない。この場合、量子数 m における $2l + 1$ 重の縮退は解け、異なる軌道量子数 l の状態も混成が許される。どのように混成するかは、目的の結晶が属する点群 G の既約表現によって分類される [51]。

2.3.9 空間反転対称性の破れた超伝導

結晶の空間反転対称性が破れている場合、パリティが保存されないためにスピン一重項とスピン三重項の混成が許される。実際の混成の度合いやどの状態が混成するかは電子間相互作用の強さとスピン軌道相互作用の強さ、結晶の対称性に依存する。

スピン一重項と三重項の混成が起こるときのギャップ関数は (2.122) と (2.128) を合わせて、

$$\hat{\Delta}(k) = i[e^{i\phi}\Psi(k)\sigma_0 + d(k) \cdot \sigma]\hat{\sigma}_y \quad (2.138)$$

と書くことができる。ここで ϕ は一重項と三重項の相対位相差である。このオーダーパラメータから BCS ハミルトニアンを構成し対角化すると、スピン分裂した2つのフェルミ面に対応する超伝導ギャップ Δ_+ と Δ_- は以下のようにかける [52]。

$$\Delta_{\pm}(k) = ||\Psi(k)| \pm |d(k)|| \quad (2.139)$$

ただしスピン一重項成分は s 波であるとした。ここで、空間反転対称性の破れの度合い α (Rashba 型の場合はラシュバパラメータに対応) が大きい場合は、三重項の d-ベクトルとスピン軌道相互作用の g ベクトルが平行な超伝導状態が最も安定であるから [52, 53]、理想的には

$$\Delta_{\pm}(k) = ||\Psi(k)| \pm \Delta_t|g(k)|| \quad (2.140)$$

という形になり、スピン軌道相互作用の形からスピン三重項成分の波数依存性を推測できる。ここで Δ_t は定数である。さらに、一重項が s 波の場合は $|\Psi(k)| = \Delta_s$ のように波数に依存しない定数とおけ、フェルミ面が円形の場合は角度 θ を用いて、

$$\Delta_{\pm}(k) = |\Delta_s \pm \Delta_t|g(\theta)|| \quad (2.141)$$

と書くことができる。

第3章 実験手法

この章では走査トンネル顕微鏡をはじめ、マイクロ四端子電気伝導測定装置など本研究で用いた実験手法について述べる。

3.1 走査トンネル顕微鏡法

3.1.1 走査トンネル顕微鏡

一般に、電位差のある2つの導体を接触させると、電位差が等しくなるように電子が2つの物体間を移動し、電流が流れる。非接触の場合においても、2つの導体間の距離が数 nm のオーダーであれば、電子がトンネルし電流が流れる。このときに流れる電流をトンネル電流と呼ぶ。

John Bardeen は十分に薄い絶縁体を挟んで接合した系を想定し、その間に流れるトンネル電流を定式化した。彼は接合前の段階でそれぞれの Schroödinger 方程式が解けており、その固有状態 ϕ_n が求められているという仮定から出発している [54]。

$t = 0$ において電子が左側の金属の状態 $\phi_n^{(L)}$ にいるとき、右側の金属の状態 $\phi_m^{(R)}$ に遷移する確率を考える。接合後のハミルトニアン \hat{H} とその期待値 ϵ_n を用いて、時刻 t の波動関数は

$$\psi(t) = \phi_n^{(L)} e^{-i\epsilon_n t/\hbar} + C_m(t) \phi_m^{(R)} e^{-i\epsilon_m t/\hbar} \quad (3.1)$$

と表される。これを時間依存する Schroödinger 方程式に代入し、 $\phi_m^{*(R)}$ をかけて積分すると、 $\phi_m^{(R)}$ の正規直交性から次のようになる。

$$\dot{C}_m(t) = \frac{1}{i\hbar} \phi_m^{(R)} | \hat{H} - \epsilon_n | \phi_n^{(L)} e^{i(\epsilon_n - \epsilon_m)t/\hbar} \quad (3.2)$$

これを t で積分すると、遷移行列要素は時間に依存しないので、

$$C_m(t) = \phi_m^{(R)} | \hat{H} - \epsilon_n | \phi_n^{(L)} \frac{1 - e^{i(\epsilon_n - \epsilon_m)t/\hbar}}{\epsilon_m - \epsilon_n} \quad (3.3)$$

十分に時間が経過した時、単位時間に電子が遷移する平均確率 $P_{n \rightarrow m}$ は、

$$P_{n \rightarrow m} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{|C_m(t)|^2}{t} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \phi_m^{(R)} | \hat{H} - \epsilon_n | \phi_n^{(L)} \rangle|^2 \delta(\epsilon_m - \epsilon_n) \quad (3.4)$$

と計算される。正味のトンネル電流は、左側の金属から右側の金属にトンネルする電子と右側の金属から左側の金属にトンネルする電子の差で与えられる。左から右に流れるトンネル電流は

$$I^{(L)} = 2e \sum_{m,n} f(\epsilon_n, \mu_L) P_{n \rightarrow m} \quad (3.5)$$

とかける。ただし、 $f(\epsilon_n, \mu_L) = 1/(1 + e^{\beta(\epsilon_n - \mu_L)})$ である。右の金属と左の金属の電位差が eV であるとき ($\mu_L = E_F, \mu_R = E_F + eV$)、正味のトンネル電流 ($I = I^{(L)} - I^{(R)}$) は以下の式で与えられる。

$$I = \frac{2e}{\hbar} \sum_{m,n} |W_{nm}|^2 \delta(\epsilon_m - \epsilon_n) [f(\epsilon_n) - f(\epsilon_m + eV)] \quad (3.6)$$

$$W_{nm} = \langle \phi_m^{(R)} | \hat{H} - \epsilon_n | \phi_n^{(L)} \rangle \quad (3.7)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m} \int_{S_R} \{ \phi_m^{*(R)} \nabla \phi_n^{(L)} - \phi_n^{*(L)} \nabla \phi_m^{(R)} \} \cdot \mathbf{n} dS \quad (3.8)$$

ここで、 $|W_{nm}|^2$ は遷移確率であり、(3.8) は Bardeen の表式と呼ばれる。トンネル電流は $1 = \int \delta(\epsilon - \epsilon_n) d\epsilon$ を導入することでエネルギー積分の形に書きなおすことができ、

$$I = \frac{2e}{\hbar} \int |W(\epsilon)|^2 \rho_L(\epsilon) \rho_R(\epsilon) \{f(\epsilon) - f(\epsilon + eV)\} d\epsilon \quad (3.9)$$

$$\rho_L(\epsilon) = \sum_n \delta(\epsilon - \epsilon_n), \quad \rho_R(\epsilon) = \sum_m \delta(\epsilon - \epsilon_m) \quad (3.10)$$

と整理できる。 $\rho(\epsilon)$ はそれぞれの金属における状態密度であり、 $W(\epsilon)$ は W_{nm} がエネルギーのみに依存することを仮定している。絶対零度では $f(\epsilon) = \theta(\epsilon)$ となるので、低バイアス領域では

$$I = \frac{2e}{\hbar} \int_0^{eV} |W(\epsilon)|^2 \rho_L(\epsilon) \rho_R(\epsilon) d\epsilon \quad (3.11)$$

と書くことができる。この表式から、トンネル電流は状態密度とトンネル確率によって決まることがわかる。金属間のポテンシャル障壁を矩形ポテンシャルであると仮定したとき、WKB(Wentzel-Kramers-Brillouin) 近似を用いて透過確率 $W(\epsilon)$ を計算すると、

$$W(\epsilon) \propto \exp \left[-2d \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{\phi_s + \phi_t}{2} + \frac{eV}{2} - E \right)} \right] \quad (3.12)$$

となる。ここで、 d は金属間の距離、 $\phi_{s(t)}$ は探針 (試料) の仕事関数であり、それぞれエネルギー障壁の厚さと高さに対応する。この式から、トンネル電流は距離に対して指数関数的に変化することがわかる。

1982 年、IBM チューリッヒ研究所の Binnig と Rohrer は、 $\text{CaIrSn}_4(110)$ 表面の単原子ステップを測定することに成功し [55]、ついで図 3.1(a) のように $\text{Si}(111)-7 \times 7$ 超構造の実空間像を得た [56]。このときに使用されたのが走査トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscopy; STM) である。STM ではバイアス電圧を印加しながら、鋭く尖らせた金属の探針 (Tip) を試料 (Sample) に近づけ、トンネル電流を検出する。トンネル電流は探針-試料間距離に指数関数的に依存するため、トンネル電流を一定に保ちながら探針を試料表面上で走査し、探針の表面垂直方向の変位を読み取ることで、表面の凹凸や原子構造などの実空間像を高い空間分解能で得ることができる。

STM 像の解釈を与える理論は Tersoff と Hamann によって提案された [57]。彼らは図 3.1(b) のように探針先端の形状を球であるとして、探針の波動関数に対して球対称な波動関数を仮定し、トンネル電流を考察した。低温・低バイアスの領域では、トンネル電流は

$$I \propto V \sum_{m,n} |W_{mn}|^2 \delta(\epsilon_m - E_F) \delta(\epsilon_n - E_F) \quad (3.13)$$

と書くことができる。ここで、探針から染み出す波動関数 Ψ_n を球面波

$$\Psi_m = \frac{c_t}{\sqrt{\Omega_t}} \frac{R}{|r - r_0|} e^{\kappa(R - |r - r_0|)} \quad (3.14)$$

また、表面から染み出す波動関数 Ψ_m は平面波の線形結合

$$\Psi_n = \frac{1}{\sqrt{\Omega_s}} \sum_G a_G e^{-z \sqrt{k^2 + |k_{||} + G|^2}} e^{i(k_{||} + G) \cdot x} \quad (3.15)$$

と書く。ここで、 $\Omega_{t(s)}$ は探針 (表面) の体積、 R は曲率半径、 κ は真空中の減衰係数を表す。(3.8) から W_{mn} を評価すると

$$|W_{mn}|^2 \propto \frac{R e^{\kappa R}}{\sqrt{\Omega_t}} \Psi_n(r_0) \quad (3.16)$$

したがって、トンネル電流は

$$I \propto V\phi^2 \frac{R^2 e^{2\kappa R}}{\kappa^4} \rho_t(E_F) \sum_n |\Psi_n(r_0)|^2 \delta(\epsilon_n - E_F) \quad (3.17)$$

$$\propto V\phi^2 \frac{R^2 e^{2\kappa R}}{\kappa^4} \rho_t(E_F) \rho_s(r_0, E_F) \quad (3.18)$$

となる。 ϕ は探針の仕事関数、 $\rho_t(E)$ は探針の状態密度である。この表式は Ψ_m に由来する e^r の項が入っておらず、探針が r_0 の一点に集約された形になっているので、 $D_t(E_F)$ は空間依存性を持たず、探針の状態密度が一定であるという仮定を(一部)正当化する。実際にトンネル電流の空間変化を決定するのは Ψ_n であり、(3.18)の和記号以降は探針を球と仮定した時の中心 r_0 のフェルミ準位における表面の状態密度 $\rho_s(r_0, E_F)$ を表している。したがって、Constant current modeでのSTM像は表面の局所状態密度の等高線をなぞったものであると解釈できる。表面の局所状態密度が原子スケールで変化している場合、STM像も原子スケールの空間分解能を示しうる。

3.1.2 走査トンネル分光

前節で見てきたように、トンネル電流は試料表面の凹凸だけではなく電子状態密度にも依存する。STM像を得る場合にはバイアス電圧を固定の上で試料表面を走査するが、電圧を変化させることによって試料表面の局所状態密度の情報を得ることもできる [58]。

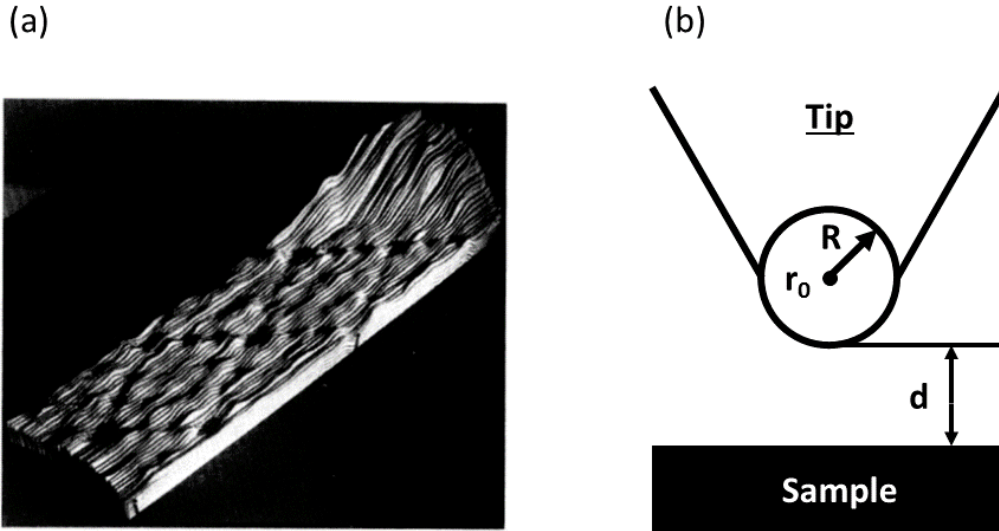


図 3.1: (a) STM による Si(111)-7×7 超構造の最初の実空間像 [56]。 (b) Tersoff-Hamann モデルの模式図。

(3.20) の両辺をバイアス電圧 V で微分することにより、

$$\frac{dI}{dV} = \frac{2e}{h} |W(eV)|^2 \rho_t(eV) \rho_s(eV) \quad (3.19)$$

$$\simeq \frac{2e}{h} |W(E_F)|^2 \rho_t(E_F) \rho_s(eV) \quad (3.20)$$

を得る。ただし、 eV は仕事関数より小さく、低バイアス領域ではトンネル確率 $|W|^2$ と探針の状態密度 ρ_t が一定であると仮定した。このような仮定のもとでは、試料の局所状態密度のみがバイアス電圧に依存するので、微分コンダクタンス (dI/dV) のバイアス電圧依存性を測定すれば、探針直下における試料の局所状態密度を知ることができる。試料表面の各点でこの測定を行うことで、表面電子状態のマッピングを行うことも可能である。

超伝導体の走査トンネル分光

本研究に関連の深い超伝導体のトンネル分光について説明する。超伝導転移温度 T_c 以上では、試料は超伝導ギャップを形成せず、通常の金属と同じく E_F 近傍では状態密度が一定であるとしてよいので、(3.20) より dI/dV は一定である。一方、転移温度以下では超伝導ギャップが形成されるので、クーパー対を準粒子に励起してトンネル電流を検出するためには 2Δ のエネルギーが必要となる。したがって、 dI/dV にも超伝導ギャップを反映したギャップ構造が現れる。

理想的には s 波超伝導体の場合 dI/dV は (2.82) を再現するが、いくつかの要因によってスペクトルがブロードになる。まず、考えられるのが、ロックイン測定による交流電圧の影響である。本研究ではバイアス電圧に振幅 ΔV の交流電圧を印加し、測定されたトンネル電流の交流成分 ΔI を測定することで dI/dV を得ている。しかし、 ΔV によって、 $\sim e\Delta V$ のエネルギー幅を持って測定することになるので、エネルギー分解能が悪化する。

また、実際には絶対零度を実現できないので、熱によるブロードニングも考えられる。これは、以下のようにフェルミ分布関数の微分との畳込み積分で考慮することができる。(3.9) をバイアス電圧で微分すると、

$$\frac{dI}{dV} \propto \int d\epsilon \rho_s(\epsilon) \left[-\frac{\partial f(\epsilon + eV)}{\partial V} \right] \quad (3.21)$$

$$\propto \int d\epsilon \frac{|\epsilon|}{\sqrt{\epsilon^2 - \Delta^2}} \left[\frac{\exp[(\epsilon + eV)/k_B T]}{k_B T \{1 + \exp[(\epsilon + eV)/k_B T]\}^2} \right] \quad (3.22)$$

となる。さらに、超伝導体の場合は準粒子の寿命 τ を考慮し、エネルギーについて $\epsilon \rightarrow \epsilon - i\Gamma$ という置きかえを行って得られる Dynes 関数がしばしば用いられる [59]。ただし、 $\Gamma = \hbar/\tau$ である。

$$\frac{dI}{dV} \propto \int d\epsilon \frac{|\epsilon - i\Gamma|}{\sqrt{(\epsilon - i\Gamma)^2 - \Delta^2}} \left[\frac{\exp[(\epsilon + eV)/k_B T]}{k_B T \{1 + \exp[(\epsilon + eV)/k_B T]\}^2} \right] \quad (3.23)$$

この式を用いて計算すると、図 3.2(a), (b) のようになる。超伝導体ギャップが異方性を持つ場合は全立体角で積分すればよく、

$$\frac{dI}{dV} \propto \int d\epsilon \int d\Omega \frac{|\epsilon - i\Gamma|}{\sqrt{(\epsilon - i\Gamma)^2 - \Delta(\theta, \phi)^2}} \left[\frac{\exp[(\epsilon + eV)/k_B T]}{k_B T \{1 + \exp[(\epsilon + eV)/k_B T]\}^2} \right] \quad (3.24)$$

となる。(3.24) は系が3次元の場合の式であり、2次元の場合はフェルミ球からフェルミ円となるので、全立体角ではなく円で積分すればよい。すなわち、

$$\frac{1}{4\pi} \int d\Omega = \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \sin\theta \, d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \rightarrow \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\theta \quad (3.25)$$

という置き換えを行い、

$$\frac{dI}{dV} \propto \int d\epsilon \int_0^{2\pi} d\theta \frac{|\epsilon - i\Gamma|}{\sqrt{(\epsilon - i\Gamma)^2 - \Delta(\theta)^2}} \left[\frac{\exp[(\epsilon + eV)/k_B T]}{k_B T \{1 + \exp[(\epsilon + eV)/k_B T]\}^2} \right] \quad (3.26)$$

となる。3次元の場合には立体角の $\sin\theta$ とギャップ関数の角度依存性の組み合わせによって、図 3.2(c) のようにラインノードやポイントノードを持つ場合の dI/dV を計算できる。一方、2次元の場合にはポイントノードしか存在せず、図 3.2(d) に示すように、 dI/dV はノードの個数や位置にほとんど影響を受けない。

超伝導ギャップを反映した dI/dV はトンネル接合の抵抗が十分高い場合に得られるが、トンネル抵抗を小さくしていくとギャップ構造は観察されなくなる。その臨界トンネル抵抗が量子化抵抗 $\hbar/2e^2 = 12.9 \, k\Omega$ (量子化コンダクタンス $G_0 = 77.4 \, \mu S$) であり、それ以下の抵抗ではポイントコンタクトになるため、Andreev 反射による微分コンダクタンスの増加が観測される [60]。

走査トンネル分光による渦糸観察

clean limit の場合は渦糸に束縛準位が形成される。また、clean limit でないの場合にも通常の超伝導体の場合は渦芯で超伝導状態が壊れているため、渦心と渦糸外で局所状態密度に差が現れる。したがって、着目する領域の各点でスペクトルを測定し特定の電圧での dI/dV の値を抜き出すことで、渦糸を可視化することができる。通常、局所状態密度の差が最大となるゼロバイアスの値を採用するゼロバイアスコンダクタンスマッピングがよく用いられる。

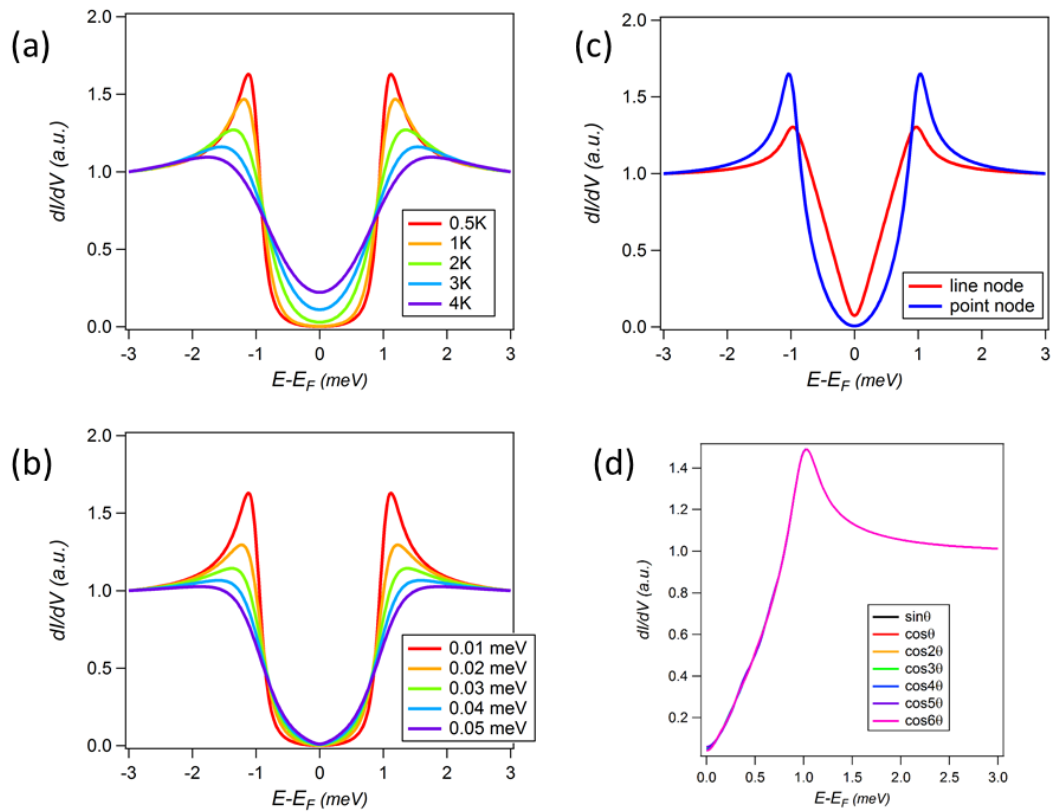


図 3.2: 計算によって得られる dI/dV (a) $\Delta = 1.0$ meV, $\Gamma = 0.01$ meV の条件で温度を変化させて計算された dI/dV 。 (b) $\Delta = 1.0$ meV, $T = 0.5$ K の条件で Γ を変化させて計算された dI/dV 。 (c) ラインノード ($\Delta(\theta) = \Delta \cos\theta$) とポイントノード ($\Delta(\theta) = \Delta \sin\theta$) をもつ場合の dI/dV 。ただし、 $\Delta = 1.0$ meV, $\Gamma = 0.01$ meV, $T = 0.5$ K。 (d) 様々なギャップ関数 $\Delta(\theta)$ で計算された二次元の dI/dV 。

3.1.3 実験装置

本研究で使用したユニソク社製低温高磁場超高真空 STM (USM-1300) の模式図を図 3.3(a)、写真を図 3.3(b) に示す (東大物性研 長谷川幸雄研究室)。装置全体が電磁シールドボックスに囲まれており、高周波ノイズや外部からの振動を低減させている。装置は、試料作成用のプレパレーションチャンバーと、STM ユニットが組み込まれたクライオスタットから構成されている。プレパレーションチャンバーではチャンバー外から導入した試料及び探針の脱ガス、半導体基板の清浄化や金属蒸着による試料作成が可能となっている。また、試料の成長過程を観察できるよう、反射高速電子回折 (RHEED) 装置が組み込まれている。クライオスタットは、図 3.3(c) に示すように、液体 ^4He デュワーと真空断熱層を隔てた内側に STM ユニットが存在する構成になっている。 ^3He pot と呼ばれる閉鎖容器に ^3He が封じられており、ソーブションポンプとヒーターによって ^3He の液化・減圧を行うことで STM ヘッドを 0.4 K 程度まで冷却可能である。STM ユニートを囲むようにソレノイド型超伝導マグネットが配置されており、試料垂直方向に 7T 程度の磁場を印加することができる。超伝導マグネットは ^4He デュワー内にあり、4.2K に保たれている。プレパレーションチャンバーとクライオスタットのどちらも超高真空に保たれており、プレパレーションチャンバーで作製した試料を STM 測定室まで直接搬送することにより、超高真空を破らずに極低温でのその場観察が可能である。また、チャンバー全体が除震台によって浮いているため、床からの振動を低減できるようになっている。

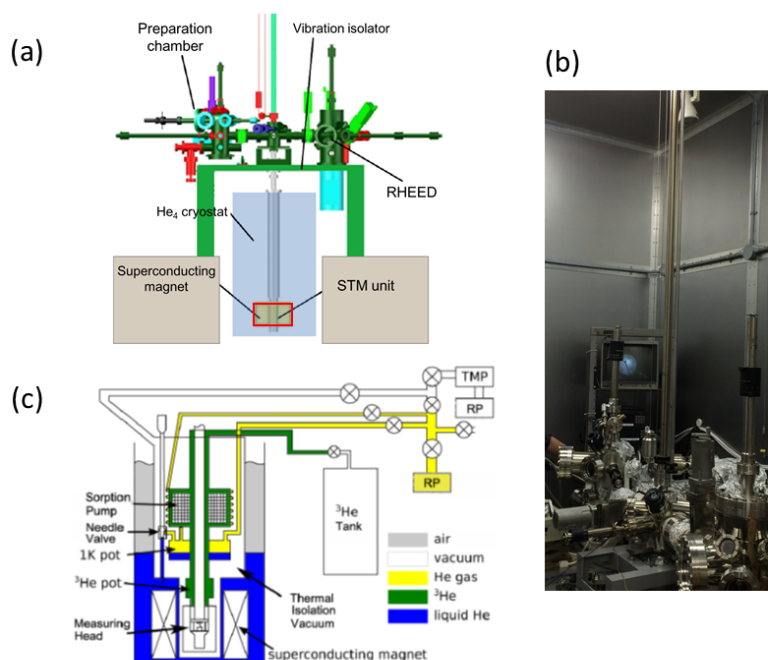


図 3.3: (a) USM-1300 の模式図 [61]。 (b) USM-1300 の写真。 (c) クライオスタットの模式図 [62, 63]

STM の制御には Nanonis 社製コントローラーを用いた。トンネル電流が一定になるようにピエゾ素子に電圧を加えることで、試料-探針間の距離を調節し、ピエゾ素子の伸縮をコンピューターに取り込んでトポグラフィ像を構成する。トンネル分光測定を行う場合には、フィードバック回路をホールドし、試料-探針間の距離を一定に保ったまま電圧を変化させる。トンネル電流の変化を測定することで I-V カーブを得られる。ロックインアンプからの変調電圧をバイアス電圧に重畳させ、ロックイン検出することで dI/dV を測定できる。また、超伝導ギャップ測定は 1meV 程度の微小な電圧領域の測定であり、コントローラーのみでのバイアス電圧出力では A/D 変換時に bit 落ちが生じる。これを防ぐために、1/100 倍率の抵抗分圧器 (divider) を挿入する。

3.2 電気伝導測定

3.2.1 4 点プローブ法

4 端子電気伝導測定法は、接触抵抗を受けない電気伝導の測定手法として知られている。本研究では、半導体基板上に作成した二次元系である表面超構造についての電気伝導測定を目的としている。極低温測定とそれ場測定を両立させるため、4 点プローブをピエゾ駆動させ、試料に接触させる手法を採用している。4 点プローブから注入される電流の通る経路は通常、バルク、空間電荷層、表面状態の 3 つである。着目しているのは表面状態の電気伝導度であるため、バルクと空間電荷層からの寄与を抑制する必要がある。空間的には表面からみて、表面状態、空間電荷層、バルクと位置しているので、端子間隔を狭くすることで相対的に表面状態からの寄与を大きくできる。また、半導体基板を使用する場合には、冷却することでバルクのキャリアが減少しバルクからの寄与を小さくすることもできる。本研究では、 $42.5 \sim 64.2 \Omega \cdot \text{cm}$ の Ge 基板、 $1 \sim 5 \Omega \cdot \text{cm}$ の n 型 Si 基板を用いており、30K 以下ではキャリアがフリーズアウトするので、実効的にバルクからの寄与は無視できるので、表面の金属的な 2 次元電気伝導測定が可能になっている。

2 次元平面上の位置ベクトル r_s, r_d にそれぞれ $+I, -I$ の電流源がある時の r_1 と r_2 の電位差を V 、面抵抗値を R_s とすると、4 端子測定で測定される抵抗 R_{exp} は

$$R_{\text{exp}} = \frac{R_s}{2\pi} \ln \frac{|r_1 - r_d| |r_2 - r_s|}{|r_1 - r_s| |r_2 - r_d|} \quad (3.27)$$

と書くことができる [64]。4 本のプローブが等間隔 s で一直線上に配置されている場合は、両端のプローブで電流を注入し、内側 2 本のプローブで電位差を測定するときは、

$$R_{\text{exp}} = \frac{\ln 2}{\pi} R_s \quad (3.28)$$

のように整理でき、試料の面抵抗 R_s を直接知ることができる。

本研究の手法では測定をするたびに試料とプローブを接触させることになるので、測定を繰り返すことでプローブ間隔にずれが生じることがある。プローブの接触点が一

隔でない場合、(3.28) では正確な面抵抗を測定することができない。4本のプローブのアプローチ位置を xy 平面上で点 $A(a, 0), B(b, 0), C(c, 0), D(d, 0)$ ただし $a < b < c < d$ とラベルする。(3.28) は A と D を電流注入端子、 B と C を電圧測定端子に選ぶことに対応する。電流注入端子と電圧測定端子の選び方 (configuration) を考えると、(3.27) から電流注入端子と電圧測定端子の入れ替えに対しては抵抗の符号が反転する。また、絶対値の異なる R_{exp} が得られる configuration は ${}_4C_2/2 = 3$ (通り) 考えられる。すなわち、

$$R_A = \frac{R_S}{2\pi} \ln \frac{(c-a)(d-b)}{(d-c)(b-a)} \quad (I : D \rightarrow A, V : CB \text{ 間}) \quad (3.29)$$

$$R_B = \frac{R_S}{2\pi} \ln \frac{(c-a)(d-b)}{(c-b)(d-a)} \quad (I : B \rightarrow A, V : CD \text{ 間}) \quad (3.30)$$

$$R_C = \frac{R_S}{2\pi} \ln \frac{(d-a)(c-b)}{(d-c)(b-a)} \quad (I : D \rightarrow B, V : DB \text{ 間}) \quad (3.31)$$

である。この3式から $R_c = R_A - R_B$ が成り立ち、独立な抵抗値は2通りしかないことがわかる。ここで R_A と R_B の間には恒等式

$$\exp\left(-\frac{2\pi R_A}{R_s}\right) + \exp\left(-\frac{2\pi R_B}{R_s}\right) = 1 \quad (3.32)$$

が成り立つ。 R_A と R_B を測定することで、プローブ間隔のずれに関わらず、試料の面抵抗 R_s を求めることができる。図 3.4(c) に R_A と R_B の選び方を示す。このように、2通りの configuration で測定を行うことを dual configuration 法といい、本研究では R_s をこの方法で求めている [65–67]。

試料面に垂直に磁場が印加されている場合には、ホール面抵抗を R_H とおくと

$$R_{\text{exp}} = \frac{R_S}{2\pi} \left(1 + \frac{R_H^2}{R_s^2}\right) \ln \frac{|r_1 - r_d||r_2 - r_s|}{|r_1 - r_s||r_2 - r_d|} \quad (3.33)$$

という補正が加わる [68]。第二項はホール効果を反映し、移動度が高い場合には高磁場側で影響することが考えられる。本研究では低磁場における超伝導転移を議論するので、ホール効果の影響を無視している。

3.2.2 実験装置

本研究では、ユニソク社製低温高磁場超高真空 STM (USM-1300) の STM ユニットの4端子プローブ仕様に改造した装置 [63] を用いた。具体的には STM ユニットの xy 方向のピエゾ素子への配線を排し、4端子プローブと電氣的なやり取りをするための配線や接触点が追加されている。STM ユニット以外の構成としては 3.1.3 の STM とほとんど同様であり、図 3.4(a), (b) のようにプレパレーションチャンバーとクライオスタットから構成されている。ただし、 ${}^3\text{He}$ pot に封じられているのは ${}^4\text{He}$ であり、試料の最低温は ~ 0.83 K となっている。4端子プローブは $\phi 100 \mu\text{m}$ の銅線を $200 \mu\text{m}$ 間隔に配置した図 3.4(d) のような形状をしている。この4端子プローブをピエゾ駆動により試料に接触させ、その場

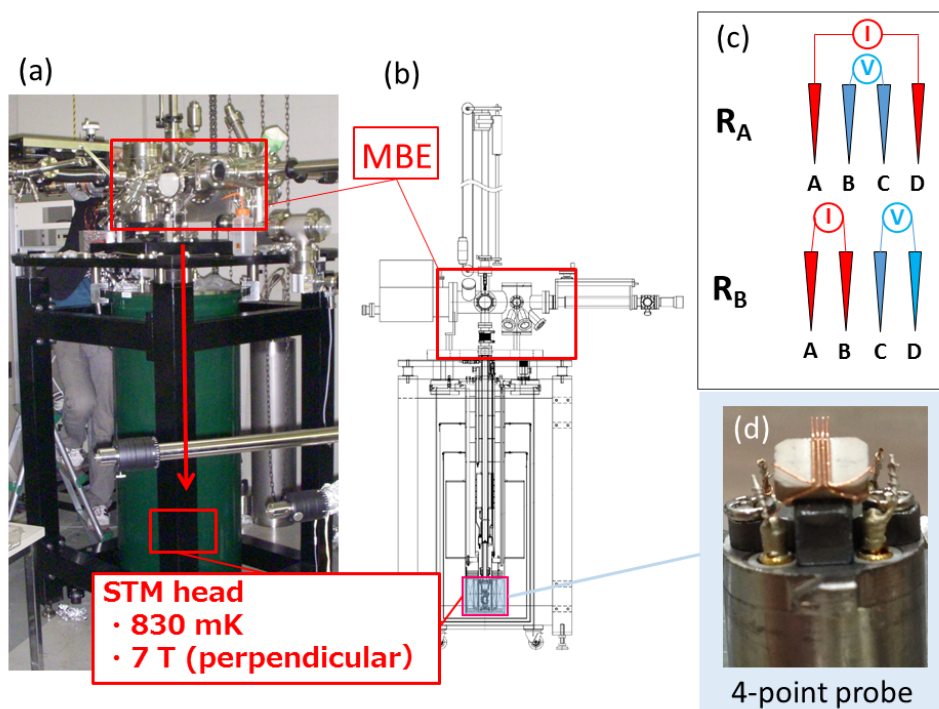


図 3.4: (a) 電気伝導測定装置の写真。(b) 電気伝導測定装置の模式図。(c) Dual Configuration で用いられる 2 種類のプローブ配置。(d) 実験に用いられる 4 端子プローブの写真。

で電気伝導測定を行う。試料とプローブは目視できないため、アプローチ中はプローブと試料間に電圧を印加し、通電を確認することによってアプローチの成否を判断する。

試料の温度はSTMヘッドに取り付けられた Cernox 抵抗温度センサー (Lake Shore Cryotronics Inc., cx-1030) にて測定している。このセンサーの温度誤差は磁場の影響を受けにくく、図 3.5 に示されるように $B=2.0\text{T}$ の磁場下で $\sim 2\text{K}$ では 1% 程度の温度誤差があるとされる。指数関数で外挿した場合、この装置での最低温度 $\sim 0.8\text{K}$ では $\sim 5\%$ 程度の温度誤差が生じると推定できる [69]。

電気伝導測定は直流で電流-電圧測定 (I-V 測定) を行い、原点付近での傾きを計算することで面抵抗を求めている。測定点は 10 kHz のレートで 5000 点程度取得するスキャンを常に行い、最小二乗法によって面抵抗を求める。高速動作するスイッチ回路をプログラムによって制御することで自動で複数の Configuration に対する面抵抗を求め、 R_A と R_B の値から (3.32) を用いて面抵抗率 R_S を得る。

3.3 反射高速電子回折 (RHEED)

固体表面の原子配列構造を解析する手段の一つに、反射高速電子回折 (Reflection High Energy Electron Diffraction, RHEED) がある。

電圧 V で加速された電子のドブロイ波長 λ は、

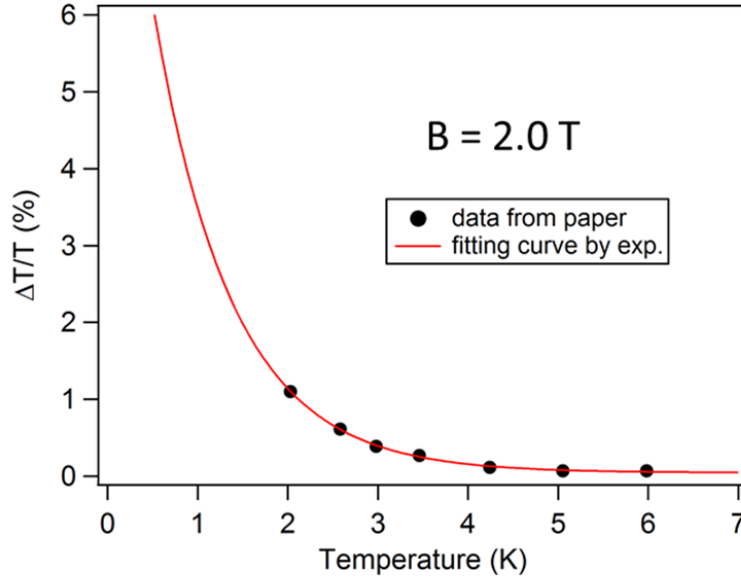


図 3.5: B=2.0T での Cernox 抵抗温度センサーの温度誤差。黒のデータ点は文献 [69] から引用。赤の曲線はデータ点を指数関数でのフィッティング。

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2meV}} = \sqrt{\frac{150.412}{V[\text{ボルト}]}} [\text{\AA}] \quad (\text{非相対論}) \quad (3.34)$$

で与えられ、15 keV 程度で加速された電子は $\lambda \sim 0.1 \text{\AA}$ であるから、固体表面の原子間隔と同程度であるため回折現象を起こす。これによる干渉縞のパターンを解析することにより、試料表面の原子構造の周期性を知ることができる。

入射電子線と回折電子線の波数をそれぞれ k_i, k_f とし、散乱ベクトルを $g = k_f - k_i$ とすると、表面構造からの回折電子波の振幅 $A(g)$ は散乱中心としての各原子からの散乱電子波の重ね合わせである。原子からの散乱波は球面波で原子散乱因子 $f(g)$ の振幅をもち、回折パターンは表面構造のユニットセルによって決まる。Laue 関数 $L(g)$ は回折スポットの位置を、結晶構造因子 $F(g)$ はスポットの強度を決定している。

$$\begin{aligned} A(g) &= \sum_{j(\text{all atoms})} f_j \exp(-i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}_j) \\ &= \underbrace{\left[\sum_{n(\text{all unit cell})} \exp(-i\mathbf{g} \cdot \mathbf{R}_n) \right]}_{L(g)} \times \underbrace{\left[\sum_{u(\text{in unit cell})} f_u \exp(-i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}_u) \right]}_{F(g)} \end{aligned} \quad (3.35)$$

Laue 関数 $L(g)$ は散乱ベクトル g が実空間での基本並進ベクトル a, b, c と整数 h, k, l を用いて

$$\mathbf{g} \cdot \mathbf{a} = h, \quad \mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = k, \quad \mathbf{g} \cdot \mathbf{c} = l \quad (3.36)$$

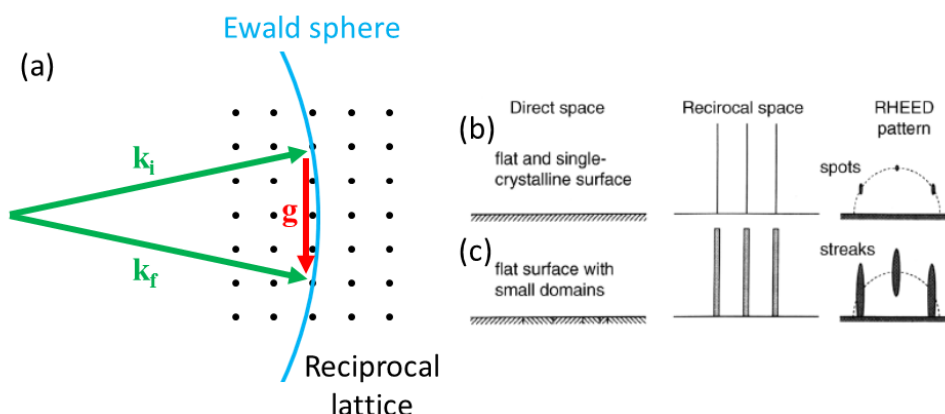


図 3.6: (a) Ewald の作図の模式図。入射 (反射) 波数 $k_{i(f)}$ と等しい半径を持つ Ewald 球の球面が結晶の逆格子点に重なる方向に反射回折線が現れる。(b) 試料表面が平坦な場合に対応する逆格子ロッド、RHEED パターンの特徴 [72]。(c) 試料表面が小さなドメインに分かれている場合に対応する逆格子ロッド、RHEED パターンの特徴 [72]。

となるとき鋭い主極大値をもち、これを Laue 条件という。これは

$$a^* = \frac{b \times c}{a \cdot (b \times c)}, \quad b^* = \frac{c \times a}{a \cdot (b \times c)}, \quad c^* = \frac{a \times b}{a \cdot (b \times c)} \quad (3.37)$$

で表される逆格子基本ベクトルを用いると

$$g = ha^* + kb^* + lc^* \quad (3.38)$$

と表され、表面構造のような 2 次元の場合はこの散乱ベクトルは表面に垂直に伸びる逆格子ロッドの位置ベクトルを示す。この条件はエワルドの方法 (図 3.6(a)) を用いるとより直観的に理解できる。回折条件は入射波数ベクトル (k_i) の始点を中心とした半径 $|k_i| = 1/\lambda$ の球 (エワルド球) を描き、これと逆格子ロッドの交点が回折波の進行方向を与え、実空間においてスクリーンまで到達し RHEED パターンを形成する。[70, 71]

ここで注意すべきは、Laue 関数 $L(g)$ には単位格子内原子配置の情報は含まれていないことである。すなわち、スポット位置から得られるのは結晶の周期性の情報のみである。同じ周期性を持つが、単位格子内の原子配置が異なる結晶については、結晶構造因子 $F(g)$ の違いに起因して各スポットの強度が異なる場合がある。

図 3.6(b) に示すように、試料表面が原子レベルで平坦な場合は逆格子ロッドが細くなるため、RHEED のスポットも点となる。一方で、表面の構造が電子ビームのコヒーレンス長より小さいドメインに分かれている場合は図 3.6(c) のように有限サイズ効果によって逆格子ロッドが太くなり、エワルド球面との交点が線状になるため、RHEED パターンはストリーク状になる。このように、RHEED パターンからは表面超構造の周期だけではなく、表面のモルフォロジーに関する情報を得ることができる。

第4章 Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -(Tl, Pb) におけるSTM/STS測定

4.1 研究背景と目的

Si や Ge といった半導体表面に Bi や Pb などの重元素を吸着して得られる単体金属からなる表面超構造では、Rashba 効果によって、スピン分裂したバンド構造を持つ系がいくつか報告されている。しかしながら、その多くは絶縁体的なバンド構造を持っていたり、金属的なバンド構造を持っていたりしても超伝導転移しないものであった。

2014 年、Gruznev らによって重金属元素を含む 2 種類の金属を蒸着し、金属的でスピン分裂したバンド構造を持つ合金系表面超構造が報告された [25, 26]。その中でも、Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -(Tl, Pb) は 1 原子層の Tl と 1/3 原子層の Pb が吸着して形成される表面超構造であり、 Γ 点を中心とした大きなフェルミ面を持ち、電子格子相互作用が大きいバンドを持つことから、超伝導発現の期待が寄せられていた。2015 年には、Matetskiy らは電気伝導測定によって超伝導転移を確認し、スピン分裂したバンド構造を持つ超伝導として表面系では初めての例となった [29]。

Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -(Tl, Pb) は、図 4.1(a) のようにカゴメ格子状に配列した Tl 原子と Tl の Trimer からなる六角形の中心に配置した Pb 原子によって構成されている。この構造モデルは図 4.1(b) の STM 像と図 4.2 のバンド分散を再現する。単位格子は図 4.1(a) の平行四辺形のようにとることができ、Si の 1×1 に対し 30° 回転した $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 周期を持っている。また、組成比は Tl:Pb = 3 : 1 である。

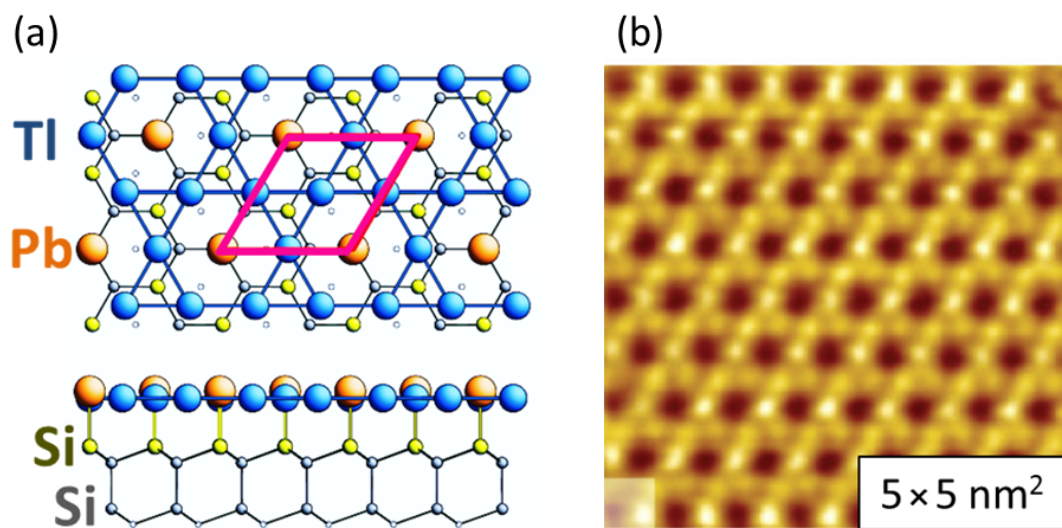


図 4.1: Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -(Tl, Pb) の構造モデル及びSTM 像。(a) 構造モデルと単位格子。
(b) 原子分解能での STM 像 (走査範囲: $5 \times 5 \text{ nm}^2$) [29]。

図 4.2(a), (d) は角度分解光電子分光 (ARPES) によって得られたバンド分散及びフェルミ面である。内側に二重となった円形のフェルミ面 (Σ_1, Σ'_1)、外側には二重となった六角形のフェルミ面 (Σ_2, Σ'_2) の計 4 本のバンドがフェルミ準位を横切っている。図 4.2(b), (c) はスピン軌道相互作用を考慮して DFT 計算されたバンド分散であり、4 本のバンドは 2 本のバンドがそれぞれ Rashba 分裂したものであることがわかる。内側と外側のフェルミ面ではスピン分裂が最大となる波数方向が異なっており、内側のフェルミ面 (Σ_1) では $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ 方向に波数分裂 $\Delta k_R = 0.038 \text{ \AA}^{-1}$ 、エネルギー分裂 $\Delta E_R = 250 \text{ meV}$ 、外側のフェルミ面 (Σ_2) では $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ 方向に波数分裂 $\Delta k_R = 0.050 \text{ \AA}^{-1}$ 、エネルギー分裂 $\Delta E_R = 140 \text{ meV}$ となっている。スピン分裂したフェルミ面が、式 (2.5) で見られるような単純な 2 重円でないのは結晶の対称性及び原子種の違いによる面内方向の電場勾配の存在によるものであると考えられる。ARPES で得られたスペクトルから、得られる物性値を表 4.1 のようにまとめた。ここで電子格子相互作用の大きさ λ はスペクトル幅の温度依存性をとることで見積もることができる。特筆すべきは Σ'_1 バンドが大きな電子格子相互作用 $\lambda = 1.58$ を持つことである。異なる波数を持つ状態については相互作用するフォノンが異なってもよく、状態密度も異なることから内側のバンドと外側のバンドで λ の値が一致しなくとも良い [73]。一方で、スピン分裂したバンドを持つことによる外因的な効果によって内側のバンド同士である Σ_1 と Σ'_1 の λ が異なると解釈されている [74]。

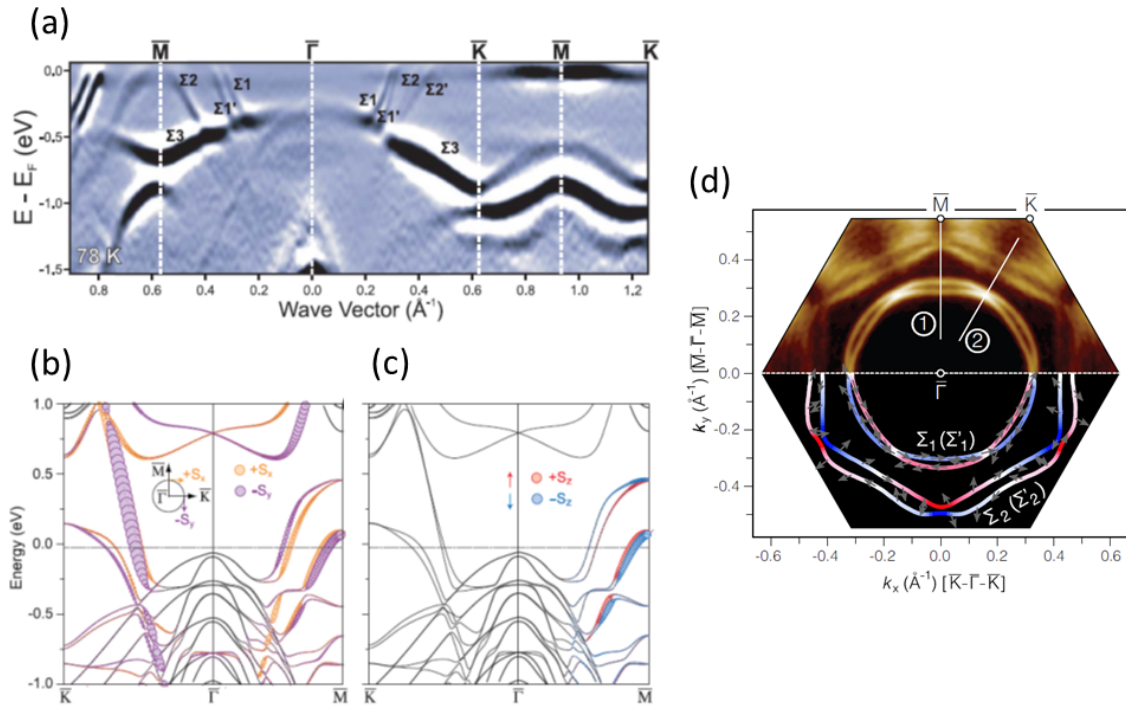


図 4.2: Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -(Tl, Pb) の電子状態 [29]。 (a) ARPES によるバンド分散。 (b), (c) スピン軌道相互作用を考慮した DFT 計算によるバンド分散。 (b) は面内スピン、(c) は面直スピンを色分けして示している。 (d) フェルミ面マッピング。矢印は面内スピン成分を、赤と青の色分けは面直スピン成分を表す。

分散	k_F (1/Å)	v_F (10^8 cm/s)	E_F (eV)	m^*/m	n (10^{14} cm $^{-2}$)	λ
Σ_1	0.30	1.28	1.27	0.27	0.7	0.60
Σ'_1	0.33	1.27	1.38	0.30	0.9	1.58
Σ_2	0.42	0.27	0.38	1.77	1.5	0.66
Σ'_2	0.44	0.25	0.36	2.02	1.7	0.59

表 4.1: ARPES によって得られた Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -(Tl, Pb) 構造の電子状態の解析結果 [29, 75]

図 4.3 は Matetskiy と Ichinokura が行った、電気伝導測定の結果である [29]。図 4.3(a) は固定磁場下でのシート抵抗の温度依存性を示す。ゼロ磁場下では 2K 近傍で急激な抵抗の減少が確認され、印加磁場を大きくしていくと、抵抗が急激に減少し始める温度が低温側にシフトしていく様子が見られる。図 4.3(b) は固定温度下での磁場依存性である。印加磁場を大きくしていくと、ある磁場でゼロ抵抗の状態から常伝導状態の抵抗値にもどる様子が見られる。また、温度を上げていくと常伝導状態に戻る磁場が小さくなっていく。ゼロ抵抗を示すことと磁場を加えると常伝導状態に戻ることから、Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -(Tl, Pb) は超伝導転移することが結論される。図 4.3(c) はゼロ磁場での抵抗の温度依存性の理論フィッティング結果 (赤線) を示しており、超伝導転移温度は 2.25K である。図 4.3(d) は各温度での臨界磁場をプロットしたグラフである。臨界磁場は、ある温度で抵抗値が常伝導抵抗の 1/2 になる磁場として定義されている。ここで GL 理論から、絶対零度での有効コヒーレンス長が外挿によって $\xi(0) = 22.3 \pm 0.02$ nm と求められている。伝導測定によって得られた物性値を表 4.2 にまとめる。ここで R_s は常伝導抵抗、 $\mu_0 H_{c2}(0)$ は絶対零度での臨界磁場である。

	R_s (Ω)	T_c (K)	$\mu_0 H_{c2}(0)$ (T)	$\xi(0)$ (nm)
Transport	338	2.25	0.67 ± 0.02	22.3 ± 0.02

表 4.2: 電気伝導測定によって得られた Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -(Tl, Pb) 構造の物性値 [29, 75]

研究の目的

これまで紹介してきたように、Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -(Tl, Pb) 構造は、空間反転対称性に起因するスピン分裂したバンドと 2 枚のフェルミ面を持つ超伝導体である。このような系ではパウリ限界を超えるような臨界磁場の増大などが期待されるが、マクロな電気伝導測定では観察されなかった。そこで、我々はミクロスケールで原子配列、電子状態を観測できる走査トンネル顕微鏡の手法を用いて Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -(Tl, Pb) 表面超構造が非従来型超伝導を発現するか検証した。強いスピン軌道相互作用によるスピナー重項クーパー対と三重項クーパー対の混成からは超伝導ギャップの異方性が、2 枚のフェルミ面からは複数

オーダーパラメータを持つ超伝導による分数渦糸の発生などの非 BCS 的な現象の発現が期待される。

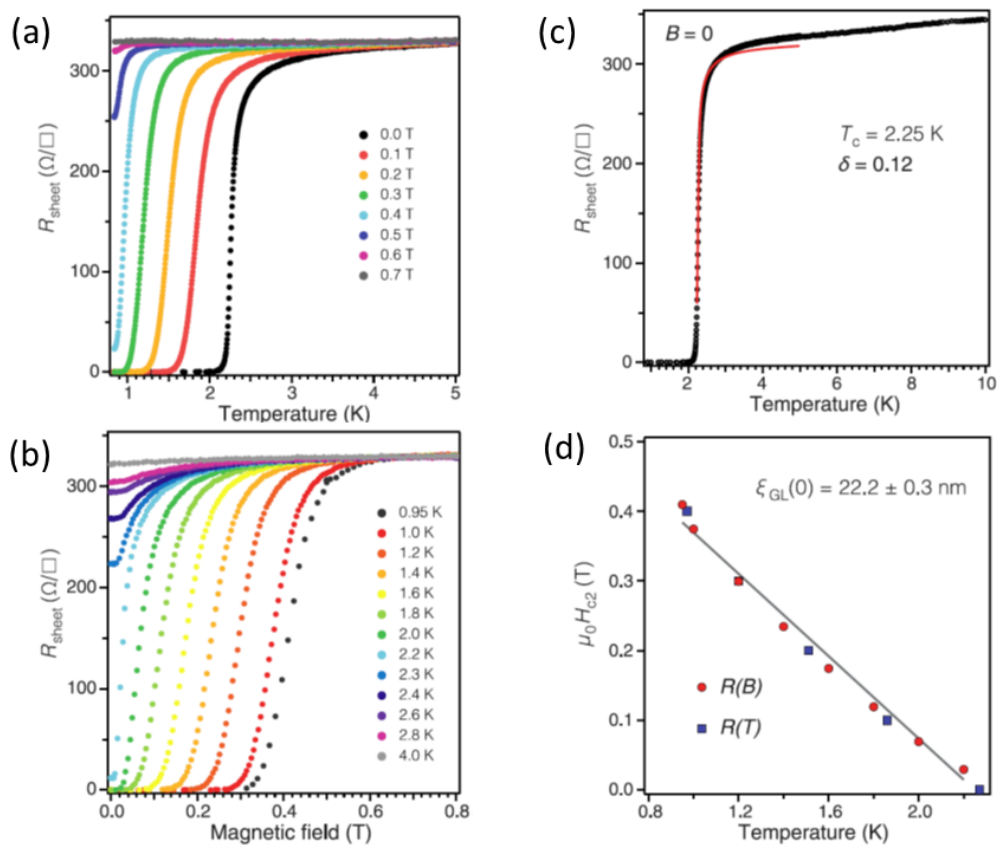


図 4.3: Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -(Tl, Pb) の電気抵抗測定の結果 [29]。 (a) 固定磁場下でのシート抵抗の温度依存性 (b) 固定温度下でのシート抵抗の磁場依存性 (c) ゼロ磁場下での温度依存性。赤線は (2.98) 式のフィッティング曲線 (d) 各温度での臨界磁場をプロットしたグラフ。臨界磁場は、それぞれの温度で抵抗値が常伝導抵抗の 1/2 になる磁場として定義した。

4.2 試料作成

5 年以内に雑誌等で刊行予定のため、非公開。

4.3 トンネルスペクトルの温度・磁場特性

5 年以内に雑誌等で刊行予定のため、非公開。

4.4 4章のまとめ

本章では、 $\text{Si}(111)-\sqrt{3} \times \sqrt{3}-(\text{Tl}, \text{Pb})$ 構造の試料作成及び STM/STS 測定を行い、初めて $\text{Si}(111)-\sqrt{3} \times \sqrt{3}-(\text{Tl}, \text{Pb})$ の超伝導ギャップを観察した。Dynes 関数によるフィッティングから、異方的でノードレスなギャップ構造を持つことを明らかにした。ギャップ関数は、 $\Delta(\theta)^2 = \Delta_0^2 + \Delta_1^2 \cos^2 \theta$ ($\Delta_0 = 0.33 \pm 0.05$ meV, $\Delta_1 = 0.93 \pm 0.03$ meV) である。しかし、超伝導ギャップの異方性が必ずしも一重項クーパー対と三重項クーパー対の混成を意味するわけではない。トンネルスペクトルはギャップ関数の角度の係数に鈍感であり、一重項クーパー対と三重項クーパー対の混成ならば 2 ギャップの特徴を持つスペクトルが観測されるはずだが、明確な 2 ギャップ的な特徴は見られなかった。また、ギャップが消失する温度から超伝導転移温度は 3.1 K と見積もられる。この転移温度と超伝導ギャップの大きさから、BCS 比は $2\Delta/k_B T_c \sim 8$ となるため、 $\text{Si}(111)-\sqrt{3} \times \sqrt{3}-(\text{Tl}, \text{Pb})$ 構造は強結合的な超伝導であると考えられる。

磁場を印加して行った測定では、渦系の大きさから有効コヒーレンス長が $\xi = 39.8 \pm 2.2$ nm と見積もられた。STM 像から見積もられた不純物濃度を用いて計算すると、各バンドごとの平均自由行程は $l_{\Sigma_0} \sim 20$ (nm)、 $l_{\Sigma_1} \sim 30$ (nm) となり Pippard のコヒーレンス長との比較から $\text{Si}(111)-\sqrt{3} \times \sqrt{3}-(\text{Tl}, \text{Pb})$ は Dirty な超伝導体であると考えられる。渦系中心や伝導による臨界磁場より大きな磁場領域でトンネルスペクトルにディップ構造が観測された。このディップ構造の起源として銅酸化物超伝導体に見られるような擬ギャップや複数バンドを持つことによって生じた分数渦系が考えられる。しかし、どちらのモデルも決定的であるとは言えず、ディップ構造の起源を確定するためには、より詳細な実験が必要である。以下の表 4.3、4.4 に、この章で得られた物性値をまとめる。 $\mu_0 H_D$ はディップ構造が消失するときの磁場、 $\xi(0)$ は渦系の大きさから見積もった有効コヒーレンス長、 ξ_0 は Pippard のコヒーレンス長、 ξ_{BCS} と ξ_{st} は BCS または強結合を仮定した場合の ξ_0 と l から見積もられた有効コヒーレンス長である。

	T_c (K)	Δ_0 (meV)	Δ_1 (meV)	$\mu_0 H_D$ (T)	$\xi(0)$ (nm)
STM/STS	3.1	0.33 ± 0.05	0.93 ± 0.03	2.0	39.8 ± 2.2

表 4.3: STM/STS によって得られた $\text{Si}(111)-\sqrt{3} \times \sqrt{3}-(\text{Tl}, \text{Pb})$ 構造の物性値

バンド	ξ_0 (nm)	l (nm)	ξ_{BCS} (nm)	ξ_{st} (nm)
Σ_0	230	~ 20	~ 60	~ 40
Σ_1	49	~ 30	~ 30	~ 20

表 4.4: STM/STS から推定された Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -(Tl, Pb) の各バンドの物性値

第5章 半導体表面上 Tl-Pb 原子層合金の電気伝導特性

5.1 研究背景と目的

第4章で示してきたように、 $\text{Si}(111)-\sqrt{3} \times \sqrt{3}-(\text{Tl}, \text{Pb})$ 表面超構造は非従来型超伝導の性質を示す。2017年、Gruznevらによって Ge 基板上にも Si 基板と同様の $\sqrt{3} \times \sqrt{3}-(\text{Tl}, \text{Pb})$ 構造が形成されることが報告された [24]。図 5.1(a) に示すように原子配列も Si 基板同様であり、構造上の違いは原子間の距離のみである。 $\text{Ge}(111)-\sqrt{3} \times \sqrt{3}-(\text{Tl}, \text{Pb})$ 構造の方が Tl-Tl ボンドが長くなっており、真空中に突き出した Pb 原子が Ge 基板に近づいている。これは Ge の格子定数が Si の格子定数より大きいことによる結合長の緩和によると考えられる。また、Si 基板の場合に比べ TlPb の層が基板から 0.02\AA 離れている。原子間隔の変化は図 5.1(b) の表にまとめられている。原子配列は変化せず、原子間隔のみが変化しているため、図 5.1(c)~(f) のように Si 基板の場合と類似のバンド構造を持つ。 Γ 点を中心とした大きなフェルミ面を3枚持ち、外側の2つはスピン分裂している。一番内側のフェルミ面は TlPb 合金が Ge 基板にホールドープすることで現れた Ge 基板のもので、Si 基板の場合では見られなかった基板由来のフェルミ面である。真ん中のフェルミ面を (Σ_1, Σ'_1) 、一番外側のフェルミ面を (Σ_2, Σ'_2) とする。 $\Sigma_1(\Sigma'_1)$ は $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ 方向に最大のスピン分裂を持ち、波数分裂 $\Delta k_R = 0.028\text{\AA}^{-1}$ 、エネルギー分裂 $\Delta E_R = 138(160)\text{ meV}$ である。Si 基板に比べ、波数分裂・エネルギー分裂共に小さい。 $\text{Ge}(111)-\sqrt{3} \times \sqrt{3}-(\text{Tl}, \text{Pb})$ 構造についての電子格子相互作用定数 λ に関する報告はないが、同じ構造を持つ $\text{Si}(111)-\sqrt{3} \times \sqrt{3}-(\text{Tl}, \text{Pb})$ 構造が超伝導転移を示すことから、 $\text{Ge}(111)-\sqrt{3} \times \sqrt{3}-(\text{Tl}, \text{Pb})$ 構造も超伝導転移を示すことが期待される。

$\text{Ge}(111)-\sqrt{3} \times \sqrt{3}-(\text{Tl}, \text{Pb})$ は、Si 基板上と同様に、1ML の Tl 吸着によって形成される $\text{Ge}(111)-1 \times 1-\text{Tl}$ に Pb を $1/3\text{ML}$ 蒸着することで得られるが、更に Pb を蒸着していくことで $\text{Ge}(111)-3 \times 3-(\text{Tl}, \text{Pb})$ に構造を変えることが報告された [24]。図 5.2(a) は低速電子回折 (LEED) パターンのスポット強度の変化を Pb の蒸着量に対してプロットしたグラフである。Pb が $1/3\text{ML}$ 蒸着されると $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造由来のスポット強度が最大となり、さらに Pb を蒸着すると $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ スポットの強度が減少し、 3×3 構造由来のスポットが現れ始める。これは Pb の蒸着により、表面超構造が $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ から 3×3 へと変化していることを示している。 $\text{Ge}(111)-3 \times 3-(\text{Tl}, \text{Pb})$ の構造モデルは図 5.2(b) が提案されており、Tl のトライマー (trimer) が Pb の六角形に囲まれている形になっている。Tl と Pb の比は $0.67:0.78$ となっている。六角形の中心に位置する Pb 原子は on-top site に位置するため、六角形の頂点を構成する Pb 原子は on-top site からずれ、図 5.2(b) 下段のように六角形全体が 9.04° 面内に回転する。同様の理由で Tl のトライマーも図 5.2(b) 下段のように回転

する。回転する方向の正負によって、2種類のドメインが存在しうる。この構造モデルから得られる STM シミュレーション (図 5.2(d)) は実際に測定された STM 像 (図 5.2(c)) を再現する。電子構造は図 5.2(e), (f) のようになっており、スピン分裂したバンド構造を持つ。最大の波数分裂及びエネルギー分裂の大きさは波数分裂 $\Delta k_R = 0.008 \text{ \AA}^{-1}$ 、エネルギー分裂 $\Delta E_R = 45 \text{ meV}$ であり、Ge(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -(Tl, Pb) に比べ小さい値である。

Ge 基板の場合と同様に Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -(Tl, Pb) に更に Pb を蒸着することで Si(111)- 4×4 -(Tl, Pb) に構造を変えることが報告された [27]。図 5.3(a) は LEED パターンのスポット強度を Pb の蒸着量に対してプロットしたもので、蒸着量を増やすと $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ から 4×4 に変化することがわかる。Si(111)- 4×4 -(Tl, Pb) の構造モデルとして図 5.3(b) 上段の構造が提案されている。 4×4 のユニットセルには 12 個の Pb 原子、9 個の Tl 原子が含まれ、Pb 原子は頂点を切り取られた三角形のような形状をとり、Tl はトライマーと Tl6 原子からなる三角形をとる。Ge(111)- 3×3 -(Tl, Pb) と同様ミラー対称性を失った C_3 対称性を持ち、各構成要素は図 5.3(b) 下段のように C_{3V} 対称性を持つ場合からある角度だけずれている。このずれは正負の 2 通りがあるので、エネルギー的には等価な 2 つのドメイン

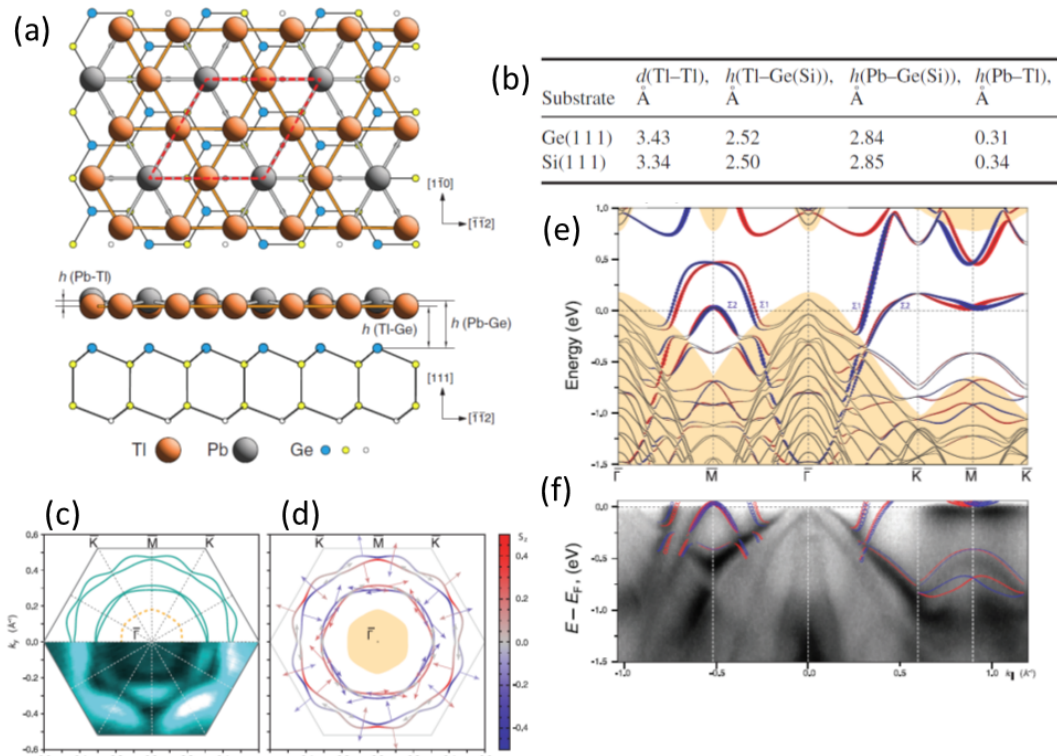


図 5.1: (a) Ge(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -(Tl, Pb) の構造モデル [24]。 (b) 角度分解光電子分光 (ARPES) と計算によるフェルミ面 [24]。 (c) スピンの向きを矢印とカラーコードで表した計算によるフェルミ面 [24]。 (d) Si 基板と Ge 基板それぞれの場合について原子間隔をまとめた表 [24]。各ボンドの名前は (a) 下段の図に対応している。 (e) Ge(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -(Tl, Pb) のスピンを考慮した計算によるバンド分散 [24]。赤と青の色がついている場所はそれぞれ逆向きのスピンを持つ。 (f) Ge(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -(Tl, Pb) の ARPES によるバンド分散 [24]。 (e) の計算結果を上から表示している。

に別れうる。図 5.3(d) は (b) の構造をもとに STM シミュレーションした像であり、実際の STM 像 (図 5.3(c)) を再現する。また、図 5.3(e) のようにバンド構造が計算されており、スピン分裂した 2 組の表面バンドがフェルミ面を横切っている。 $\bar{\Gamma}$ 点に近いバンドを S_1 、遠いバンドを S_2 とすると、 S_1 は $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ 方向に最大の波数分裂 $\Delta k_R = 0.045 \text{ \AA}^{-1}$ 、エネルギー分裂 $\Delta E_R = 77 \text{ meV}$ を持ち、 S_2 は $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ 方向に最大の波数分裂 $\Delta k_R = 0.047 \text{ \AA}^{-1}$ 、エネルギー分裂 $\Delta E_R = 105 \text{ meV}$ を持つ。Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -(Tl, Pb) に比べ波数分裂及びエネルギー分裂はともに小さい値となっている。

以上 3 種類の表面超構造の組成比と最大エネルギー分裂の大きさ ΔE_R 、最大波数分裂の大きさ Δk_R を表 5.1 にまとめた。

研究の目的

Ge(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -(Tl, Pb) は、Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -(Tl, Pb) と同様の原子配列・電子構造を持つため、超伝導転移することが期待される。また、超伝導転移した場合、スピン

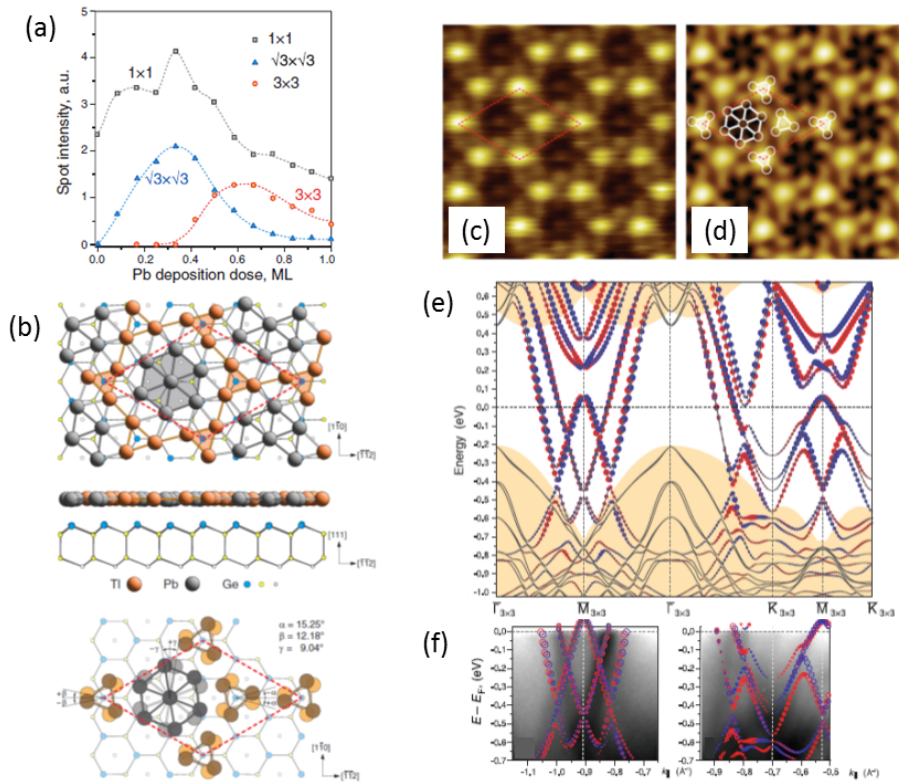


図 5.2: (a) 室温で Ge(111)-1 \times 1-Tl に対し Pb を蒸着していったときの低速電子線回折 (LEED) スポットの強度変化 [24]。 (b) Ge(111)-3 \times 3-(Tl, Pb) の構造モデル [24]。 (c) Ge(111)-3 \times 3-(Tl, Pb) の STM 像 [24]。 Vset = +0.2V (d) STM シミュレーションによる像 [24]。 (e) Ge(111)-1 \times 1-Tl のスピンを考慮した計算によるバンド分散 [24]。赤と青の色がついている場所はそれぞれ逆向きのスピンを持つ。 (f) Ge(111)-3 \times 3-(Tl, Pb) の ARPES によるバンド分散 [24]。 (e) の計算結果を上から表示している。

分裂したバンドを持つことから、パウリ限界を超える大きな臨界磁場や複数バンドを持つことによる低温での臨界磁場の増強といった非従来型超伝導の性質が発現するか検証するため、電気伝導測定を行った。また、先行研究である Si 基板上に作成した場合と比較し基板の違いが物性にどのような影響を与えるか比較しつつ議論する。また、Pb の蒸着量を増やすことで形成される Ge(111)- 3×3 -(Tl, Pb) 及び Si(111)- 4×4 -(Tl, Pb) について構造による物性の変化を調べるため電気伝導測定を行い、Tl-Pb 原子層合金系の性質を網羅的に調べた。

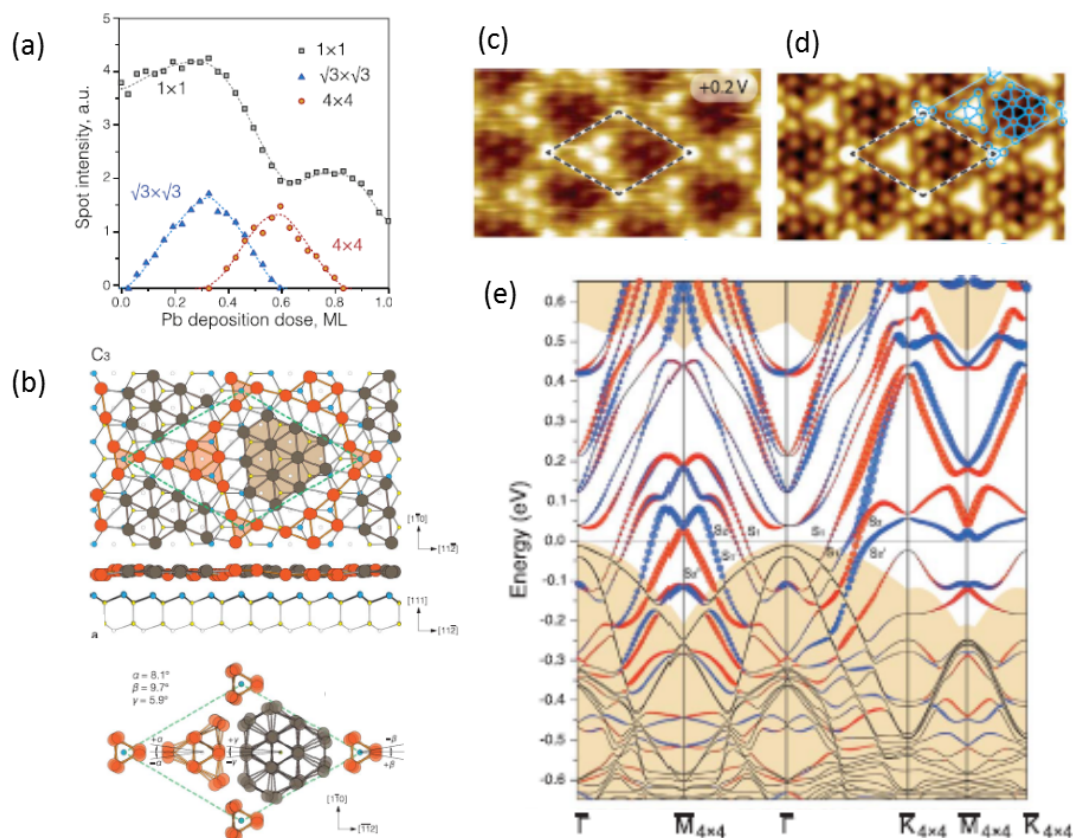


図 5.3: (a) 室温で Si(111)- 1×1 -Tl に対し Pb を蒸着していったときの低速電子線回折 (LEED) スポットの強度変化 [27]。 (b) Si(111)- 4×4 -(Tl, Pb) の構造モデル [27]。上段は C_3 対称性を持つ構造。下段は 2 つの等価な C_3 対称性を持つ構造の C_{3v} からのずれを表す。 (c) Si(111)- 4×4 -(Tl, Pb) の STM 像 ($V_{set} = +0.2$ V) と STM シミュレーションによる像 [27]。上段が測定した STM 像、下段は C_3 対称性を持つ構造の STM シミュレーション像。 (d) Si(111)- 4×4 -(Tl, Pb) のスピンを考慮した計算によるバンド分散 [27]。赤と青の色がついている場所はそれぞれ逆向きのスピンを持つ。

	Tl:Pb (ratio)	ΔE_R (meV)	Δk_R ($1/\text{\AA}$)
$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ (Si)	1 : 1/3	~ 250	~ 0.038
$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ (Ge)	1 : 1/3	~ 160	~ 0.028
3×3 (Ge)	0.67 : 0.78	~ 45	~ 0.008
4×4 (Si)	0.56 : 0.75	~ 105	~ 0.047

表 5.1: 先行研究による TlPb 系合金超構造の物性値 [24, 27]。構造モデルに対する Tl と Pb の比、ラシュバ効果による最大エネルギー分裂 ΔE_R 、最大波数分裂 Δk_R 。

5.2 試料作成

5 年以内に雑誌等で刊行予定のため、非公開。

5.3 電気伝導測定

5 年以内に雑誌等で刊行予定のため、非公開。

5.4 5章のまとめ

本章では $\text{Ge}(111)-\sqrt{3} \times \sqrt{3}-(\text{Tl}, \text{Pb})$ 、 $\text{Ge}(111)-3 \times 3-(\text{Tl}, \text{Pb})$ 、 $\text{Si}(111)-4 \times 4-(\text{Tl}, \text{Pb})$ の試料作成及び電気伝導測定を行い、そのそれぞれについて超伝導転移を観測した。 $\text{Ge}(111)-\sqrt{3} \times \sqrt{3}-(\text{Tl}, \text{Pb})$ については、Si 基板と同程度の転移温度や有効コヒーレンス長を持つことがわかった。また、Si 基板とは異なる点として、低温領域での臨界磁場の増強が観測された。これは強結合効果もしくは複数オーダーパラメータの効果によって引き起こされていると考えられる。

一方、 $\text{Ge}(111)-3 \times 3-(\text{Tl}, \text{Pb})$ と $\text{Si}(111)-4 \times 4-(\text{Tl}, \text{Pb})$ については試料の質の問題でゼロ抵抗や臨界磁場、GL コヒーレンス長を求めることはできなかった。これらの物性値を正確に求めるためには STM/STS による局所測定や試料作成法の改善が必要となり、今後の課題である。

以下の表 5.2 に、この章で得られた物性値をまとめる。 $\mu_0 H_{c2}(0)$ 、 $\xi(0)$ は 1 成分 GL 理論によって得られた臨界磁場とコヒーレンス長、 ξ_{Σ_0} 、 ξ_{Σ_1} は臨界磁場を常伝導抵抗の $1/2$ で定義した場合の 2 成分 GL 理論によって得られたコヒーレンス長である。

	R_s (Ω)	T_c (K)	$\mu_0 H_{c2}(0)$ (T)	$\xi(0)$ (nm)	ξ_{Σ_0} (nm)	ξ_{Σ_1} (nm)
$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ (Ge)	239	2.03	0.96 ± 0.06	18.5 ± 0.05	20 ± 3	10 ± 1
3×3 (Ge)	271	0.83	-	-	-	-
4×4 (Si)	2339	0.80	-	-	-	-

表 5.2: 電気伝導測定によって得られた TlPb 系合金超構造の物性値

第6章 結論

6.1 総括

本研究では、スピン分裂したバンドと2枚のフェルミ面を持つ超伝導体 $\text{Si}(111)-\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -(Tl, Pb) について初めて超伝導ギャップを測定した。以下に述べる本研究の結果から、この超伝導体は非従来型超伝導的な性質を示した。また、(Tl, Pb) 合金系超構造 $\text{Ge}(111)-\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -(Tl, Pb)、 $\text{Ge}(111)-3 \times 3$ -(Tl, Pb)、 $\text{Si}(111)-4 \times 4$ -(Tl, Pb) について電気伝導測定を行い、それぞれについて超伝導転移を初めて観測した。これらの結果について、1.2節で述べた観点から総括する。

$\text{Si}(111)-\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -(Tl, Pb) の超伝導ギャップの構造

STS 測定の結果、BCS 理論から予測される U 字型の超伝導ギャップではなく、V 字型の超伝導ギャップが観測された。等方的な超伝導ギャップ ($\Delta = \text{const.}$)、ノードが存在する超伝導ギャップ ($\Delta(\theta) = \Delta_1 \cos \theta$)、異方的ノードレス ($\Delta^2(\theta) = \Delta_0^2 + \Delta_1^2 \cos^2 \theta$) の3つの場合について Dynes 関数を用いてフィッティングを行った結果、異方的ノードレスを仮定した場合の計算が STS 測定によるスペクトルを最もよく再現した。したがって、 $\text{Si}(111)-\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -(Tl, Pb) は異方的でノードレスな超伝導ギャップを持つと考えられる。強いスピン軌道相互作用によってスピン一重項クーパー対と三重項クーパー対の混成が起こった場合も異方的な超伝導ギャップを持つが、2ギャップとなることが予言されており、明確な2ギャップの性質はトンネルスペクトルにあらわれていない。また、一重項同士との混成などによっても異方的ノードレスな超伝導ギャップが現れ得るため、スピン一重項クーパー対と三重項クーパー対の混成の証拠としては決定的ではない。

超伝導ギャップの温度依存性を測定したところ、 ~ 3.1 K で超伝導ギャップが消失した。これは電気伝導の測定による転移温度 2.25 K と同程度である。3.1 K を超伝導転移温度として BCS 比を計算すると $2\Delta/k_B T_c \sim 8$ であり、フォノン機構の超伝導体であるならば、 $\text{Si}(111)-\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -(Tl, Pb) は強結合超伝導体であるといえる。

$\text{Si}(111)-\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -(Tl, Pb) の渦糸構造

ゼロバイアスコンダクタンスマッピングの手法で渦糸を観察した結果、渦糸の空間構造は等方的な形をしているように見える。ここで渦糸の大きさから有効コヒーレンス長は $\xi = 39.8 \pm 2.2$ nm と見積もられる。異方的ノードレスなギャップを持つにも関わらず渦糸が等方的に見える理由として、 $\text{Si}(111)-\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -(Tl, Pb) が Dirty であるため、異方性が判別しにくくなっていると解釈できる。

渦糸を横断するように各点で dI/dV を測定したところ、渦糸中心でディップ構造が観測された。このディップ構造は伝導による臨界磁場 (~ 0.67 T) より大きな磁場領域でも存在し、2.0 T で消失する。ディップ構造の起源として銅酸化物超伝導体に見られるような擬ギャップや複数オーダーパラメータによる分数渦糸の効果が考えられる。しかし、どちらのモデルも決定的であるとは言えず、ディップ構造の起源を確定するためにはより詳細な実験が必要である。

$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -(Tl, Pb) 超構造の電気伝導特性

Ge(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -(Tl, Pb) の電気伝導測定を行い、初めて超伝導転移を観測した。その結果、Si 基板と同程度の超伝導転移温度 ($T_c=2.03$ K) や 1 成分 GL 理論を仮定した場合の臨界磁場 (0.96 ± 0.06 T) と有効コヒーレンス長 (18.5 ± 0.05 nm) を持つことがわかった。また、Si 基板とは異なり、転移温度以下での低温領域で臨界磁場の増強が観測された。このようなふるまいは強結合超伝導体もしくは 2 ギャップ超伝導体において観察されている。強結合効果に由来する現象である場合、Si 基板では臨界磁場の増強がみられないことから、基板のフォノンがクーパー対の形成に関わっている可能性が示唆される。また、2 成分 GL 理論で臨界磁場の温度依存性をフィッティングするとフィッティング曲線はデータ点を再現し、 $\xi_{\Sigma_0} = 20 \pm 3$ nm、 $\xi_{\Sigma_1} = 10 \pm 1$ nm が得られる。この値は 1 成分 GL 理論と同程度の妥当な値となっている。この結果は Ge(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -(Tl, Pb) が 2 つのオーダーパラメータを持つことを支持している。

Ge(111)-(Tl, Pb) 合金系超構造の電気伝導特性

Tl と Pb の組成比を変化させて得られる Ge(111)- 3×3 -(Tl, Pb) と Si(111)- 4×4 -(Tl, Pb) について電気伝導測定を行い、初めて超伝導転移を観測した。超伝導転移温度はそれぞれ 0.83 K, 0.80 K と $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -(Tl, Pb) 構造の場合よりも低下した。この理由として、そもそもの転移温度が低い場合と余剰 Tl がディスオーダーとしてはたらき、転移温度を抑制している可能性の 2 つが考えられる。また、転移温度が測定限界近傍であるため、臨界磁場や GL コヒーレンス長などの物性値を求めることはできなかった。

Si(111)- 4×4 -(Tl, Pb) については他の 3 つの (Tl, Pb) 合金系超伝導に比べ常伝導抵抗が一桁高く、温度を一定にして面抵抗の温度依存性を測定すると 1 点で交わるような様子が見られた。これは磁場誘起超伝導絶縁体転移に特徴的なふるまいである。Si 基板上に作成された Tl bilayer においても同様のふるまいが報告されており、Tl bilayer が電気抵抗に影響を与えている可能性がある。

6.2 今後の展望

本研究の結果から、新たに浮上した課題と研究を発展させるアイデアについてまとめる。

Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -(Tl, Pb) について

STS 測定によって得られるスペクトルは波数積分されており、何回対称な超伝導ギャップを持つかなど、どのような異方性を持っているか結論づけるのは難しい。そこで、極低温光電子分光によって直接超伝導ギャップを波数分解して観察する必要がある。また、Ge 基板上では低温領域で臨界磁場の増強が見られた一方で、Si 基板の場合は $T < 0.86$ K の領域ではそのようなふるまいは見られなかった。しかし、更に低温の領域 0.5-0.8 K では臨界磁場の増強が観測される可能性がある。0.5 K、 $B < 0.8$ T の領域で超伝導状態が保たれている場合、ディップ構造は超伝導ギャップに由来すると結論できる。

Ge(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -(Tl, Pb) について

STM/STS によって超伝導ギャップを測定し、Ge(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -(Tl, Pb) が強結合的であるか、複数ギャップを持つかを確認する必要がある。

Ge(111)- 3×3 -(Tl, Pb) と Si(111)- 4×4 -(Tl, Pb) について

本研究での作成法では原理的に余剰 Tl が発生してしまう。正確な超伝導転移温度を求める方法の1つとしてSTM/STSによる局所測定が考えられる。また、TlおよびPbの蒸着レートを正確に校正した上で基板に共蒸着し、適切な組成比で試料を作成することで試料の品質向上が見込める。

謝辞

長谷川先生をはじめとして非常に多くの方にご支援・ご協力の下、博士課程における研究を進めることができました。ここに御礼申し上げます。

指導教員である長谷川修司教授には、実験の技術から研究者としての立ち振舞いまで様々なことを学ばせて頂きました。常に前向きに、悲観的にならず一步一步やっていくことを学びました。私もこれから”うまくやっていける”ように頑張っていきたいと思えます。

高山あかり助教には、実験のプランニングの方法など、効率的な実験の方法を学ばせて頂きました。高山さんの提唱する危険察知能力をこれからますます鍛えていきたいと思えます。

秋山了太助教には、貴重な助言を多々いただきました。私の研究に関連しそうな論文や耳寄りな情報を教えてくださったりして、私も少し視野が広がったような気がします。

保原麗さんは、弱電からプログラミングまで広汎な知識で五年間に渡り、たびたび助けていただきました。困ったときはだいたい保原さんに相談していた気がします。

遠藤由大さん、Hongrui HUANG さん、遠山晴子さんには同じ mK ユーザーとして共に戦いました。未永く mK を大切にしておいて下さい。Di Fan さん、中西亮介さん、武内康範さん、宮内恵太さん、Shengpeng LIU さんとはメインとする実験装置が違ったため、なかなか一緒に一緒に実験をする機会はありませんでしたが、あまり良く知らないからこそセミナーが刺激的であり、また癒やしでもありました。

本論文の共同研究者である長谷川幸雄准教授や Dr. Howon Kim には STS の測定手法について、手取り足取り教えて頂きました。良い結果を残せたのもお二人のご尽力のおかげです。Prof. Alexander Saranin、Prof. Andrey Zotov、Prof. Gruznev、Dr. A. Matetskiy、Dr. L. V. Bondarenko、A. Y. Tupchaya の Saranin グループの皆様にはロシア滞在の際、非常に良くして頂きました。有意義な時間を過ごせたのはあなた方のおかげです。長谷川研究室から栄転された平原徹准教授には、修士論文や修士での研究をまとめて投稿する際に、手厚くご指導頂きました。また、時間を有効に使うということの大切さを教えて頂きました。長谷川研 OB の一ノ倉聖さん、福居直哉さんには研究のことばかりではなく、大学を出た後の進路などについてよく相談にのって頂きました。長谷川研究室に所属している間、様々な人と出会い、経験したことが代えがたい財産になっていると確信しています。最後に、長い長い学生延長戦に快く送り出してくれた両親に深く感謝致します。ここに挙げられなかった人々にも支えられ、学位論文を完成させることができました。皆様、本当にありがとうございました。

参考文献

- [1] H. K. Onnes: Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden **12** (1911) 1.
- [2] J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrieffer: Physical Review **108** (5) (1957) 1175.
- [3] 青木秀夫: 超伝導入門 (裳華房, 2009).
- [4] J. G. Bednorz and K. A. Müller: Zeitschrift für Physik B Condensed Matter **64** (1986) 189.
- [5] Z.-X. Shen, W. Spicer, D. King, D. Dessau and B. Wells: Science **267** (5196) (1995) 343.
- [6] J. Alldredge, J. Lee, K. McElroy, M. Wang, K. Fujita, Y. Kohsaka, C. Taylor, H. Eisaki, S. Uchida, P. Hirschfeld, *et al.*: Nature Physics **4** (4) (2008) 319.
- [7] Ø. Fischer, M. Kugler, I. Maggio-Aprile, C. Berthod and C. Renner: Reviews of Modern Physics **79** (1) (2007) 353.
- [8] Y. Tanaka: Superconductor Science and Technology **28** (3) (2015) 034002.
- [9] 門脇和男: 超伝導磁束状態の物理 (裳華房, 2017).
- [10] M. Zhitomirsky and V.-H. Dao: Physical Review B **69** (5) (2004) 054508.
- [11] S. Shulga, S.-L. Drechsler, G. Fuchs, K.-H. Müller, K. Winzer, M. Heinecke and K. Krug: Physical review letters **80** (8) (1998) 1730.
- [12] S. Fujimoto: Journal of the Physical Society of Japan **76** (2007) 051008.
- [13] 藤本聡: 日本物理学会誌 **63** (18).
- [14] N. Kimura, K. Ito, K. Saitoh, Y. Umeda, H. Aoki and T. Terashima: Physical review letters **95** (24) (2005) 247004.
- [15] N. Kimura, K. Ito, H. Aoki, S. Uji and T. Terashima: Physical review letters **98** (19) (2007) 197001.
- [16] D. Haviland, Y. Liu and A. Goldman: Physical Review Letters **62** (1989) 2180.

- [17] I. Matsuda, C. Liu, T. Hirahara, M. Ueno, T. Tanikawa, T. Kanagawa, R. Hobara, S. Yamazaki, S. Hasegawa and K. Kobayashi: Physical review letters **99** (14) (2007) 146805.
- [18] N. D. Mermin and H. Wagner: Physical Review Letters **17** (22) (1966) 1133.
- [19] S. Yamazaki, Y. Hosomura, I. Matsuda, R. Hobara, T. Eguchi, Y. Hasegawa and S. Hasegawa: Physical review letters **106** (11) (2011) 116802.
- [20] T. Zhang, P. Cheng, W.-J. Li, Y.-J. Sun, G. Wang, X.-G. Zhu, K. He, L. Wang, X. Ma, X. Chen, *et al.*: Nature Physics **6** (2) (2010) 104.
- [21] T. Uchihashi, P. Mishra, M. Aono and T. Nakayama: Physical review letters **107** (20) (2011) 207001.
- [22] M. Yamada, T. Hirahara and S. Hasegawa: Physical review letters **110** (23) (2013) 237001.
- [23] K. Epstein, A. Goldman and A. Kadin: Physical Review B **26** (7) (1982) 3950.
- [24] D. V. Gruznev, A. V. Zotov and A. A. Saranin: Japanese Journal of Applied Physics **56** (8S1) (2017) 08LA01.
- [25] D. V. Gruznev, L. V. Bondarenko, A. V. Matetskiy, A. A. Yakovlev, A. Y. Tupchaya, S. V. Eremeev, E. V. Chulkov, J.-P. Chou, C.-M. Wei, M.-Y. Lai, *et al.*: Scientific Reports **4** (2014) .
- [26] D. Gruznev, L. Bondarenko, A. Matetskiy, A. Tupchaya, A. Alekseev, C. Hsing, C. Wei, S. Eremeev, A. Zotov and A. Saranin: Physical Review B **91** (2015) 035421.
- [27] A. Mihalyuk, C. Hsing, C. Wei, D. Gruznev, L. Bondarenko, A. Tupchaya, A. Zotov and A. Saranin: Surface Science **657** (2017) 63.
- [28] S. Hatta, T. Aruga, Y. Ohtsubo and H. Okuyama: Physical Review B **80** (11) (2009) 113309.
- [29] A. Matetskiy, S. Ichinokura, L. Bondarenko, A. Tupchaya, D. Gruznev, A. Zotov, A. Saranin, R. Hobara, A. Takayama and S. Hasegawa: Physical review letters **115** (14) (2015) 147003.
- [30] S. LaShell, B. McDougall and E. Jensen: Physical Review Letters **77** (1996) 3419.
- [31] A. Pippard: *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*: Vol. 216 The Royal Society, 1953) p. 547.
- [32] Y. Ning, C. Song, Y. Wang, X. Chen, J. Jia, Q. Xue and X. Ma: Journal of Physics: Condensed Matter **22** (6) (2010) 065701.

- [33] C. Caroli, P. G. De Gennes and J. Matricon: Physics Letters **9** (4) (1964) 307.
- [34] J. D. Shore, M. Huang, A. T. Dorsey and J. P. Sethna: Physical review letters **62** (26) (1989) 3089.
- [35] C. Renner, A. Kent, P. Niedermann, Ø. Fischer and F. Lévy: Physical review letters **67** (12) (1991) 1650.
- [36] S. Yoshizawa, H. Kim, T. Kawakami, Y. Nagai, T. Nakayama, X. Hu, Y. Hasegawa and T. Uchihashi: Physical review letters **113** (24) (2014) 247004.
- [37] H. Ibach and H. Lüth: 固体物理学 21 世紀物質科学の基礎 (シュプリンガー・ジャパン, 2017).
- [38] L. Bulaevskii, O. Dolgov and M. Ptitsyn: Physical Review B **38** (16) (1988) 11290.
- [39] D. K. Ferry and S. M. Goodnick: *Transport in Nanostructures* (Cambridge University Press, 1997).
- [40] M. Schossmann and E. Schachinger: Physical Review B **33** (9) (1986) 6123.
- [41] T. Tsuneto: *Superconductivity and Superfluidity (2nd edition)* (Cambridge University Press, 1998).
- [42] A. Larkin and A. Varlamov: *Theory of Fluctuations in Superconductors* (Clarendon Press, 2005).
- [43] R. S. Thompson: Physical Review B **1** (1) (1970) 327.
- [44] 家泰弘, 川畑有郷, 斯波弘行, 鹿児島誠一: 超伝導 (朝倉書店, 2005).
- [45] A. Vagov, A. Shanenko, M. Milošević, V. Axt and F. Peeters: Physical Review B **86** (14) (2012) 144514.
- [46] Y. Tanaka: Physical review letters **88** (1) (2001) 017002.
- [47] Y. Tanaka, A. Crisan, D. D. Shivagan, A. Iyo, K. Tokiwa and T. Watanabe: Japanese journal of applied physics **46** (1R) (2007) 134.
- [48] E. Babaev, J. Jäykkä and M. Speight: Physical review letters **103** (23) (2009) 237002.
- [49] M. Silaev: Physical Review B **83** (14) (2011) 144519.
- [50] L. Lyard, P. Samuely, P. Szabo, T. Klein, C. Marcenat, L. Paulius, K. Kim, C. Jung, H.-S. Lee, B. Kang, *et al.*: Physical Review B **66** (18) (2002) 180502.
- [51] M. Sigrist and K. Ueda: Reviews of Modern physics **63** (2) (1991) 239.

- [52] M. Sigrist, D. Agterberg, P. Frigeri, N. Hayashi, R. Kaur, A. Koga, I. Milat and K. Wakabayashi: *AIP Conference Proceedings*: Vol. 816 AIP, (2006) p. 124.
- [53] 柳瀬陽一: 物性研究 **97** (2) (2011) 99.
- [54] J. Bardeen: *Physical Review Letters* **6** (2) (1961) 57.
- [55] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber and E. Weibel: *Physical review letters* **49** (1) (1982) 57.
- [56] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber and E. Weibel: *Physical review letters* **50** (2) (1983) 120.
- [57] J. Tersoff and D. Hamann: *Physical Review B* **31** (2) (1985) 805.
- [58] R. Becker, J. A. Golovchenko, D. Hamann and B. Swartzentruber: *Physical review letters* **55** (19) (1985) 2032.
- [59] R. Dynes, V. Narayanamurti and J. P. Garno: *Physical Review Letters* **41** (21) (1978) 1509.
- [60] N. Agrait, J. Rodrigo and S. Vieira: *Physical Review B* **46** (9) (1992) 5814.
- [61] 富永貴亮: Master's thesis: 東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻 (2011).
- [62] UNISOKU: *Operating manual for USM1300 3He cooling system (The revised edition on Jan. 11, 2011)* (–).
- [63] M. Yamada, T. Hirahara, R. Hobara, S. Hasegawa, H. Mizuno, Y. Miyatake and T. Nagamura: *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology* **10** (2012) 400.
- [64] F. Smits: *Bell Labs Technical Journal* **37** (3) (1958) 711.
- [65] L. Van der Pauw: *Philips Technical Review* **20** (1958) 220.
- [66] R. Rymaszewski: *Journal of Physics E: Scientific Instruments* **2** (1969) 170.
- [67] D. H. Petersen, R. Lin, T. M. Hansen, E. Rosseel, W. Vandervorst, C. Markvardsen, D. Kjær and P. F. Nielsen: *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* **26** (1) (2008) 362.
- [68] D. H. Petersen, O. Hansen, R. Lin and P. F. Nielsen: *Journal of Applied Physics* **104** (2008) 013710.
- [69] B. Brandt, D. Liu and L. Rubin: *Review of scientific instruments* **70** (1) (1999) 104.
- [70] 社団法人日本表面科学会: 第 51 回表面科学基礎講座テキスト (2011).

- [71] 東京大学理学部物理学教室: 物理学実験 II」解説書「電子回折」 (2012).
- [72] Ed. E. Kaufmann, N: *Characterization of Materials* (Wiley, 2012).
- [73] S. H. Uhm and H. W. Yeom: Physical Review B **86** (24) (2012) 245408.
- [74] S. Hatta, T. Noma, H. Okuyama and T. Aruga: Physical Review B **90** (24) (2014) 245407.
- [75] 一ノ倉聖: Ph.D. thesis: 東京大学大学院理学系研究科物理学専攻 (2016).