

博士論文

論文題目 走査型トンネル/マイクロ波顕微鏡の
高感度化と低温応用

氏名 高橋 英幸

目次

第1章	背景と目的	4
1.1	高温超伝導体の不均質な電子状態	4
1.2	近接場顕微鏡	7
1.2.1	エバネッセント場、近接場	7
1.2.2	初期のマイクロ波顕微鏡	9
1.3	AFM-SMM と STM-SMM	14
1.4	マイクロ波顕微鏡研究の課題	17
1.5	本研究の目的	22
第2章	マイクロ波顕微鏡の開発	24
2.1	SMM の原理と要素技術	24
2.1.1	マイクロ波共振測定に関する基礎事項	24
2.1.2	探針近傍の電磁場分布	25
2.1.3	STM の原理	29
2.2	STM-SMM の開発	31
2.2.1	実験環境の構築	31
2.2.2	測定用インサート	32
2.3	測定系	43
2.3.1	予備測定	51
第3章	近接場マイクロ波プローブの解析モデルの構築	53
3.1	モデル構築	53
3.1.1	分布定数回路モデル	53
3.1.2	試料インピーダンスによる共振特性の変化	57
3.1.3	近接場インピーダンス	58

3.2	実験	64
3.2.1	バルク Si の近接場応答測定	64
3.2.2	金属試料の近接場応答に見える表面汚染層の影響	69
3.2.3	伝導率の虚部による共振特性の変化	72
3.2.4	章のまとめ	73
第 4 章	鉄系超伝導体の不均質性の観測	75
4.1	$K_xFe_ySe_2$ のメゾスコピック相分離の観測	75
4.1.1	$K_xFe_ySe_2$ の基本的な物性	75
4.1.2	結晶育成評価	78
4.1.3	マイクロ波顕微鏡による観察	79
4.2	液体ヘリウム温度における $Fe(Se,Te)$ の不均質性の観測	92
4.2.1	$FeSe_{1-x}Te_x$ の基本的な物性と不均質性	92
4.2.2	結晶育成	94
4.2.3	観測結果	94
第 5 章	結論	99
付 録	磁場中マイクロ波表面インピーダンス測定による鉄系超伝導体の超伝導 ギャップ構造の研究	102
	参考文献	114

序文

走査型トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscope:STM) や走査型原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope:AFM) の発明をきっかけとして走査プローブ顕微鏡 (Scanning Probe Microscope:SPM) 技術は飛躍的に発展し、現在では物性研究に欠かせないツールとなっている。本論文の主題はSPMの一種である走査型マイクロ波顕微鏡 (Scanning Microwave Microscope: SMM) の研究である。この顕微鏡は局所的にマイクロ波領域の物性をプローブできる顕微鏡であり、その歴史はSTM以前までさかのぼるのだが、技術的な進歩は相対的に遅れている。しか近年の物質科学で、不均質な電子状態が研究対象となったり微細加工技術の発展によりナノからメゾのスケールの人工構造をデザインすることが可能になっていることを考えると、高性能なSMMが開発されれば、物性研究の現場において非常に価値の高いツールになると期待される。本論文の構成は以下のとおりである。まず第1章でSMM開発の動機を挙げたあと、これまでのSMMに関する研究を概観する。そして現状の課題と開発の方向性を示す。第2章ではSMMの原理について解説したのち、本研究において開発したSMMの設計コンセプトと具体的な装置開発手順についてまとめる。第3章ではSMM研究における重要課題の一つである、近接場マイクロ波プローブの振舞いについて理解する。第4章では開発したSMMを超伝導体の相分離の研究を行い、物性研究の有用なツールとなることを実証する。第5章では結論を示し、今後のSMM研究が目指すべき方向性を示す。

第1章 背景と目的

1.1 高温超伝導体の不均質な電子状態

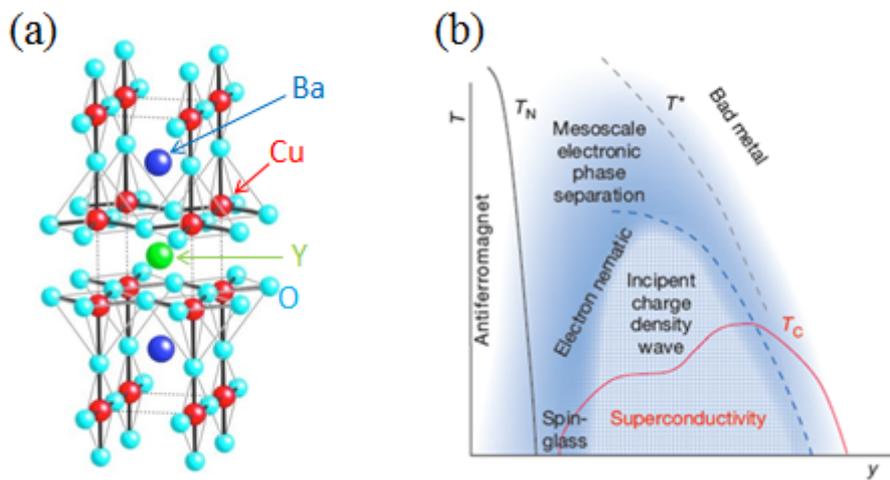


図 1.1: (a) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の結晶構造.(b) 現在提案されている銅酸化物高温超伝導体の電子相図 [5]。

本研究の直接のきっかけとなったのは、銅酸化物高温超伝導体の電子状態に関する報告である。銅酸化物高温超伝導体は、図 1.1(a) のように伝導面として機能する CuO_2 面と絶縁性のブロック層が積層した結晶構造を持つ物質である [1]。主な物質系としては $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($T_c \sim 93\text{K}$)、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ ($T_c \sim 109\text{K}$)、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($T_c \sim 40\text{K}$) などがある。母物質は強い電子相関の効果のためにモット絶縁体となり反強磁性を示す。しかし酸素欠損量を制御したり、構成元素を部分的に置換することにより CuO_2 面内にキャリアが導入されると超伝導が発現する。超伝導転移温度 (T_c) は歴史上初めて液体窒素温度 (77 K) を超え、現在まで最高で 150 K を超える T_c を持つ物質が報告されている。このような高い T_c は電子格子相互作用を引力相互作用とする従来超伝導体

のものをはるかに超えているため、超伝導の発現機構について活発に研究が行われている。すでに発見から30年近くが過ぎ、クーパー対の形成は反強磁性スピン揺らぎに媒介されており、超伝導波動関数は d 波対称性を持つことが明らかになっている。そのうえで現在の研究者の興味は超伝導が発現する舞台、すなわち電子相図の理解に集中している。銅酸化物の電子相図には、 T_c よりも上の温度から、Fermi 面上の状態密度が減少し始める擬ギャップ領域が存在する。擬ギャップが発現するメカニズムについては様々な主張があるが、近年のSTMや角度分解光電子分光などの先端的分光手法の進歩により、この領域について興味深い結果が得られてきている。

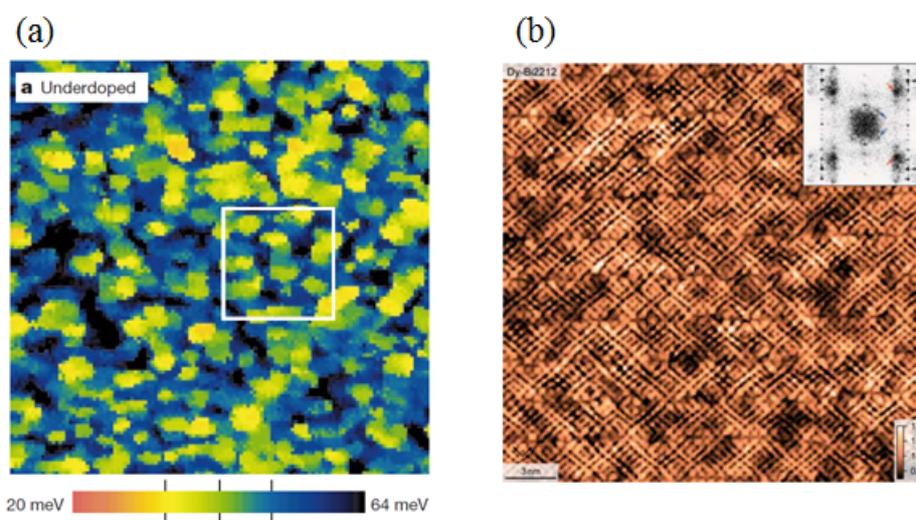


図 1.2: (a) アンダードープ Bi2212 の超伝導ギャップの大きさ空間分布 (56nm×56nm) [3]。 (b) 擬ギャップ領域の不均質な電子状態 (25nm×25nm) [4]。

図 1.2(a) はコーネル大学のグループが Bi2212 系銅酸化物のアンダードープ試料の超伝導ギャップの大きさの空間的な分布を STM/STS により観測した結果である。一見して空間的に均質ではないことがわかる。超伝導ギャップが発達した領域とそうでない領域が空間的に分離して観測され、それぞれの領域の大きさは典型的には $5 - 10 \text{ nm}^2$ 程度である。電子状態の不均質性は、超伝導ギャップよりもっと高い励起エネルギーにおいても存在し、図 1.2(b) のように短距離の電荷秩序と共存もしくは競合する様子が観測されている。重要なのはこのような不均質な電子状態は、不純物が少なく純良とされる試料においても観測され、また擬ギャップ領域にある銅酸化物高温超伝導体全般

に共通していることである。このような不均質な電子状態の中で発現し、かつ高い T_c を誇っていることは非常に興味深い。高温超伝導の発現機構を理解するためには、このような不均質な電子状態について詳細な研究が必要である。

STM/STS で示された擬ギャップ状態での他秩序かつ多秩序との競合 (図 1.1(b)) の証拠は他のプローブでも徐々に観測され始めている [5, 6]。このような電子状態の本質にもっと深く切り込むためには、局所的なスペクトロスコピーが必要ではないかと筆者は考える。STM/STS で主に得られるのは状態密度に関する情報であり、これは 1 粒子グリーン関数に相当する。一方、スペクトロスコピーにより分かるのは複素交流伝導度である。線形応答の範囲では交流伝導度は相関関数 (2 粒子グリーン関数から計算される) により表現される。すなわち交流伝導度には素励起のダイナミクスが如実に現れるのである。一般に物性の発現には素励起のダイナミクスが多大な寄与を果たしているため、SMM による局所的スペクトロスコピーの手法が確立されれば、このような空間的に複雑な姿を見せる系の研究を行うにあたって STM に匹敵する強力な手法となるはずである。

現実的には、現在の世界における SMM 研究の進展状況から考えると、銅酸化物高温超伝導体の不均質な電子状態の研究に適用するためには何段階にもわたるブレークスルーが必要である。したがってその例をここであげるのは極端すぎるかもしれない。しかし局所的スペクトロスコピーが重要となる研究対象は超伝導の分野だけをみても、他に多数存在する。

例えば超伝導体中の磁束量子である。超伝導体中において熱励起されて空間的に広がった準粒子と磁束量子内に束縛された準粒子は大きく異なる性格をもち [7, 8]、その性質について詳しく調べることで超伝導の発現機構にまでさかのぼることができる。現在までに渦糸コア内の準粒子のダイナミクスに迫る手段として空洞共振器摂動法による磁束フロー抵抗の測定が提案され、次第に明らかになりつつあるが [9, 102]、SMM により直接渦糸コアの中を覗くことができたならばさらに理解は飛躍的に進むと期待される。

試料育成が難しく、収率が悪かったり相分離を起こしてしまう不均質試料のキャラクタリゼーションはさらに現実的な応用となる。例えば鉄系超伝導体 [11] では $K_xFe_ySe_2$ に代表されるように結晶中のマイナー相においてのみ高い転移温度が実現している例がある [12]。このような超伝導体を研究するにあたっては、バルクの輸送測定からは結局は間接的な実験結果しか得られない。SMM を用いれば局所的かつ非接触で電気伝導

度を評価できるため、物質開発の現場でその価値が高まるだろう。

超伝導研究の例以外にも、局所的複素交流伝導度測定ニーズは物質科学の分野全体に共通して存在する。また、ナノテクノロジーの急激な発展と共に、産業的にも重要な装置となり得る。事実、類似の機能を持つ走査型容量顕微鏡やコンタクト AFM は、すでに半導体産業においてドーパント濃度を測定する手段として普及している。高性能の SMM が開発されれば多方面に大きなインパクトが与えられると期待される。

1.2 近接場顕微鏡

SMM は近接領域（電磁波生成源近傍）におけるマイクロ波の性質を利用する。そこで近接場の特徴と、通常のスペクトロスコピーの手法と異なる点について述べる。

1.2.1 エバネッセント場、近接場

通常のスペクトロスコピーでは、対象とする試料は均質であると仮定し、電磁波の透過率や反射率という観測量から伝導率や誘電率といった巨視的な物理量を抽出することで物性を議論する。では試料が空間的に不均質であり、電気特性の空間的な分布を知りたい場合はどのような実験を行えばよいだろうか。例として試料中に異なる電気特性を持つ A と B という相が混在している場合を考えることにする。単純には電磁波を当てる場所を変えながら、透過率や反射率を記録していく「走査型」のスペクトロスコピーを思いつく。この方法では、電磁波を絞り、試料に当たる面積を狭めることで空間分解能を高めることができるだろう。二つの相の大きさのスケールよりも空間分解能を高めれば、A、B それぞれの相は明確に分離できるはずである。しかしこの方法には、どれだけ顕微鏡の部品や測定条件等を理想的な条件に整えたとしても超えられない原理的な限界が存在する。なぜなら電磁波は回折性を持つため、波長程度の大きさ以下のサイズに集中させることができない。これを回折限界という。試料の不均質性の空間スケールが用いる電磁波の波長よりも小さい場合、得られる測定量は波長のスケールで平均化され、結果的に A 相と B 相を分離して観測することができなくなる。

しかし、エバネッセント場や、近接場と呼ばれる電磁場の性質を利用することで、波長を大きく下回るスケールの微小領域の光学的観察が可能になる。エバネッセント

場・近接場は混同されやすいが、本論文では発生させる際の特徴で両者を区別して紹介する。

エバネッセント場は電磁波の反射や回折現象に伴って生じるが、ここでは例として屈折現象を利用した発生法について述べる。屈折率の高い媒質から低い媒質側へ光が入射する場合、入射角が臨界角以上になると全反射を起こす。しかしこの場合も、低屈折率媒質側においても波数ベクトルの媒質境界に直交する成分は虚数として存在している。この虚数成分は、低屈折率媒質側に染み出し、かつ境界から遠ざかるにしたがって強度が指数関数的に減衰する電磁場があることを意味する。これがエバネッセント場である (図 1.3(a))。エバネッセント場の

- 物質の表面に局在し伝搬しない
- 局在の空間スケールが波長に依存しない

という特徴は、走査プローブ技術と相性が良く、進行波で問題になった「回折限界」を超えた分解能でのイメージングを可能とする。

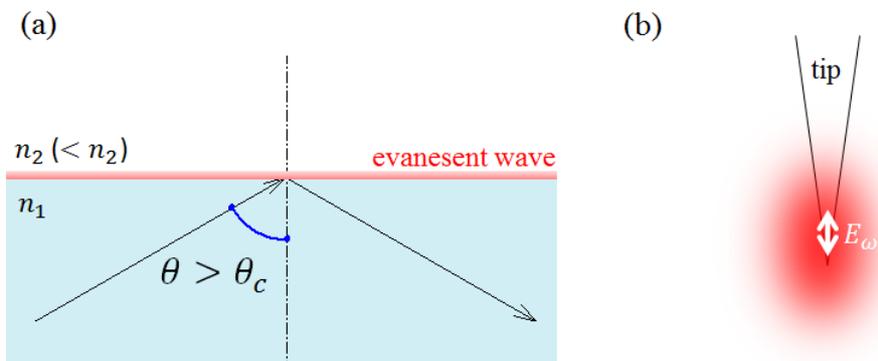


図 1.3: (a) 異なる屈折率を持つ媒質の境界でのエバネッセント光の発生。(b) 金属探針先端で振動する電気双極子による近接場の発生。

一方、近接場とは、電磁波発生源近傍（近接領域）に存在する電磁場である。電磁波発生源として、振動する電気双極子

$$\mathbf{p} = \int \mathbf{x}' \rho(\mathbf{x}') d^3 x' \quad (1.1)$$

を考えることにする。この双極子がつくる電磁場は以下のようになる。

$$\mathbf{B} = k^2(\mathbf{n} \times \mathbf{p}) \frac{e^{ikr}}{r} \left(1 - \frac{1}{ikr}\right) \quad (1.2)$$

$$\mathbf{E} = k^2(\mathbf{n} \times \mathbf{p}) \times \mathbf{n} \frac{e^{ikr}}{r} + [3\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}) - \mathbf{p}] \left(\frac{1}{r^3} - \frac{ik}{r^2}\right) e^{ikr} \quad (1.3)$$

$r \rightarrow \infty$ の極限をとると、振幅が r^{-1} で減衰する典型的な放射場の表式が導ける。

$$\mathbf{B} = k^2(\mathbf{n} \times \mathbf{p}) \frac{e^{ikr}}{r} \quad (1.4)$$

$$\mathbf{E} = \mathbf{B} \times \mathbf{n} \quad (1.5)$$

通常の光学測定で用いられるのは、この放射領域の性質を持つ電磁波である。一方、近接領域では $kr \ll 1$ と置くことにより、

$$\mathbf{B} = ik(\mathbf{n} \times \mathbf{p}) \frac{1}{r^2} \quad (1.6)$$

$$\mathbf{E} = [3\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}) - \mathbf{p}] \frac{1}{r^3} \quad (1.7)$$

となる。磁場成分は因子 $kr \ll 1$ の分だけ、電場成分より小さい。つまり近接場は電場的な性質を持っている。図 1.4 は双極子近傍の電磁場分布である。双極子の近傍に局在しているのが近接電場であり、 k_x 軸方向に延びているのが、放射領域の特徴を持つ伝搬波である。この図に象徴されるように、近接領域の電磁波もまた、表面に局在し、特徴的な空間スケールが波長に依存しないという特徴を持ち、空間分解能の高い走査型分光に用いることができる。実用的には、図 1.3(b) のように鋭利な金属探針先端に光を照射し電気双極子の振動を誘起する方法、または直接高周波電流を流す、要するに放射アンテナとして用いる方法が用いられる。

1.2.2 初期のマイクロ波顕微鏡

近接場の特徴を生かして、実際に顕微観察に用いることを初めに提案したのが E. H. Synge で、1928 年にまでさかのぼる [14]。彼は微小開口部を持つプローブを用いることにより、光の回折限界を破った光学的観察が可能であることを提唱した。

初めて far-field の回折限界を超えた観察が実現したのは、1972 年の Ash と Nicholls によるマイクロ波近接場を用いた顕微鏡 (図 1.5) である [15]。彼らはマイクロ波共振

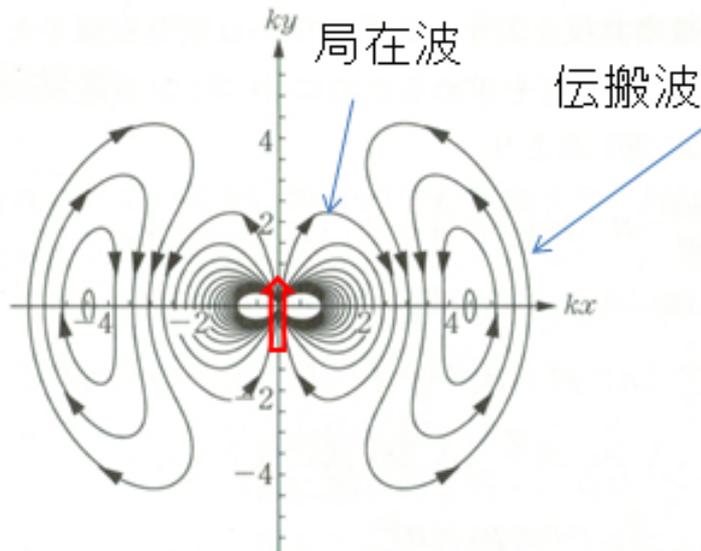


図 1.4: 振動する電気双極子により放射される電磁場 [13]。

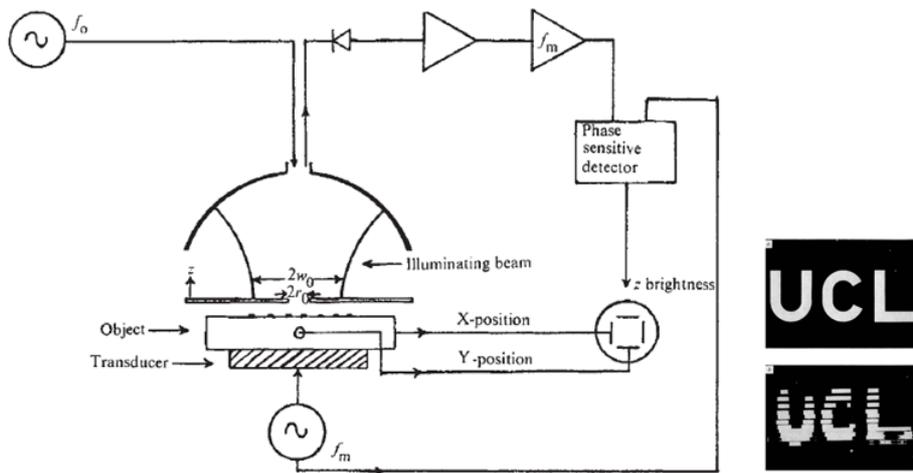


図 1.5: Ash-Nicholls によって作られた初のマイクロ波顕微鏡と取得された像 [15]。文字の太さは 2 mm。

器に微小開口を開けることで近接場を発生させ、近接場が試料にあたることによる共振周波数の変化を画像化することで、波長の 60 分の 1 の空間分解能を達成した。

Ash、Nicholls の成功の後、近接場顕微鏡は可視領域まで拡張された (近接場光学顕微鏡:SNOM) [16, 17]。マイクロ波領域に比べ、この周波数域での進展は目覚ましく、1991 年にはファイバースコープを用いて単分子の観測にまで成功している [18]。その後、金属探針を用いた散乱型 SNOM が開発され [19]、光学領域での技術はほぼ確立したといえる。一方でマイクロ波領域ではなかなか研究が進展しない時代が続いた。ネックとなったのは開口プローブの作製が難しいことだった。開口プローブでは開口部の大きさにより空間分解能が決まる。そもそもマイクロ波領域で用いられる導波管は SNOM など用いられるファイバースコープよりもサイズ自体が大きいため、開口プローブで空間分解能を高めるのは技術的に難しい。さらに開口部を小さくするほど外に染み出す電磁場は弱くなるため、高い検出感度が必要となる。

Wei-Xiang は散乱型 SNOM にヒントを得て図 1.6 の同軸共振器型の SMM を開発した [20]。彼らは同軸共振器の中心導体に鋭い金属探針を取り付けることによりマイクロ波近接場を発生させる方法を考案した。金属探針の先端に近接場を発生させるこのタイプ (Apertureless プローブ) では探針曲率が近接場の局在スケールおよび空間分解能を決める。そして探針先端では開口プローブよりも非常に強い電磁場が発生するため、局所応答の検出感度は飛躍的に向上した。開口プローブよりも簡単に作製が可能な点も大きな利点である。Wei らはこの装置により $1 \mu\text{m}$ を切る分解能を達成している。Apertureless 方式は他のタイプの共振プローブにも用いられ、例えば Tabib-Azar らはストリップライン共振器と組み合わせて用いている。[25]。

ただしこのタイプのプローブでは共振特性が探針-試料間距離に対して急峻に変化することがしばしば問題になる。試料に固有の電気特性の分布を知るためには、探針-試料間距離を一定に保つ必要がある。Wei らは探針を押さえつけることによって試料-探針間距離をゼロに保ちながら走査をすることで、良好な結果を得ている。しかしある程度以上の導電性がある試料ではこの方法は機能しない。なぜならこのプローブは片側 (試料側) 開放の同軸共振器として共振モードが決まっている。探針が導電性試料に接すると、試料側が短絡されると同時に共振器のトポロジーが変化し、それまで動作していた共振モードが消滅してしまう。これを回避するために導電性試料に対しては探針をある程度の距離を保って SMM を動作させることが必要である。

このようにプローブの共振特性が探針-試料間距離に対して急峻に変化するという特

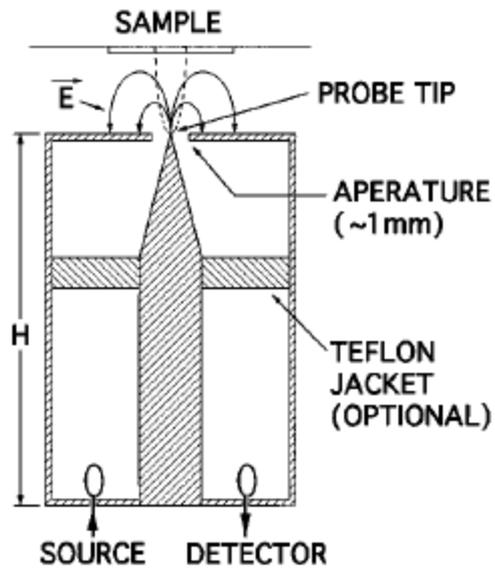


図 1.6: Wei、Xiang らによって開発された同軸共振器型 SMM プローブ。

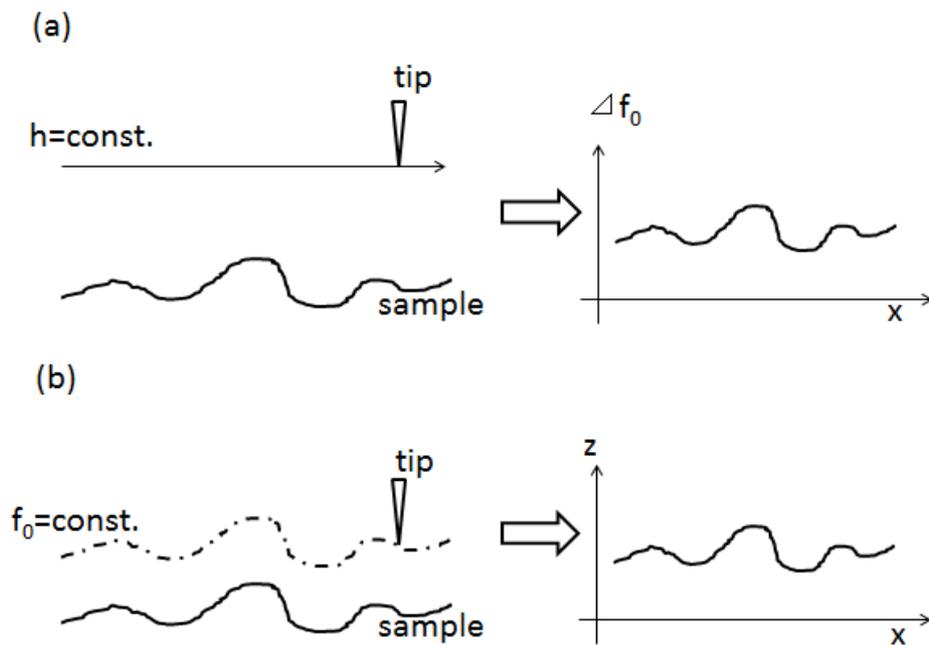


図 1.7: SMM による表面形状測定方法。(a) 高さ一定の走査方法。(b) 共振周波数をフィードバック信号とした走査方法。

徴はマイクロ波顕微鏡により伝導特性の評価を行う際には厄介な問題である。しかし逆に言えば、共振周波数を測定すれば試料探針間の距離を把握できることを意味する。Vlahacos は実際に試料からある程度プローブを離れた状態で水平に探針を動かし、共振周波数の変化からコインの表面形状を再現するデモンストレーションを行い、数十 μm 程度探針を離れた状態で 55 nm の垂直分解能を達成している [22]。A.Kim らはこの手法をさらに進め、共振周波数が一定になるように試料ステージの動作にフィードバックをかける方法を開発し、探針を 2 μm 離れた状態で 50 nm の水平分解能を達成している [23]。これらの手法では探針-試料間距離は任意の距離に設定できる。したがって一般の SPM よりも空間分解能は落ちるが、広範囲にわたり形状像を得られるという利点がある。

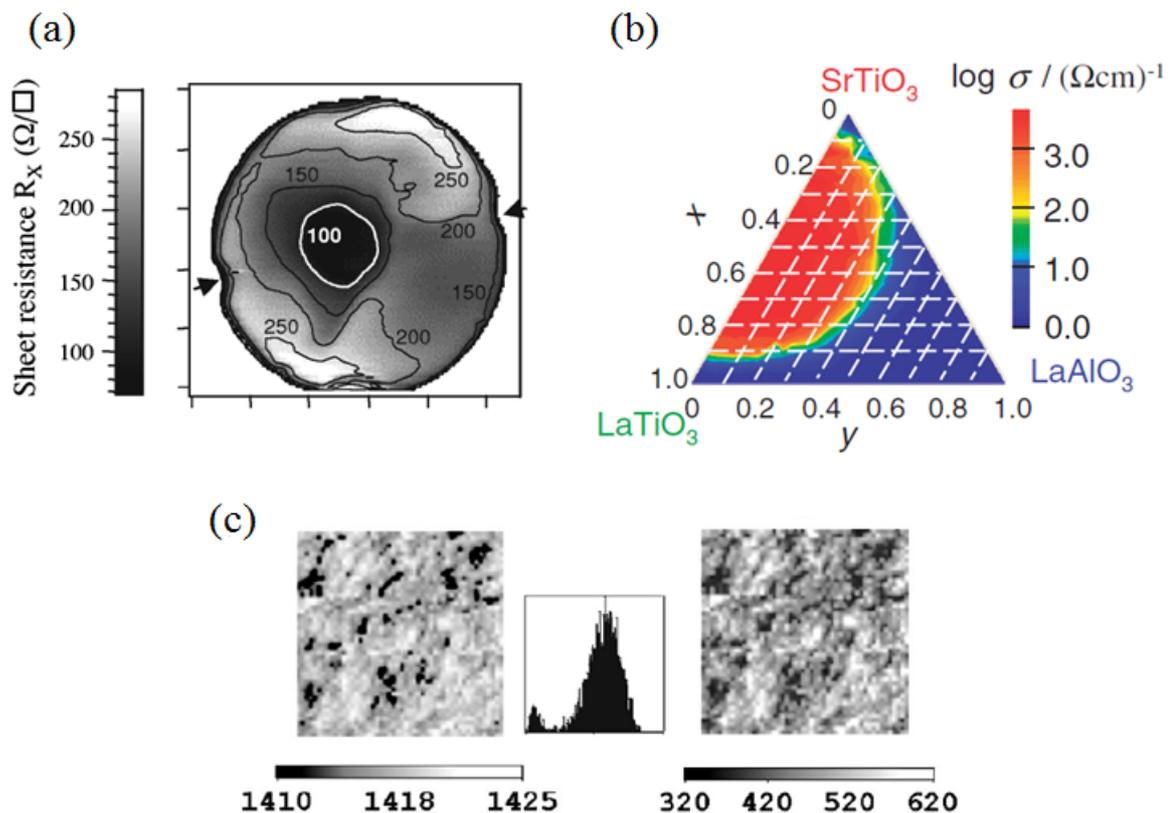


図 1.8: (a)Steinheuer らによる室温での YBCO 薄膜 (直径 5 cm) のシート抵抗測定結果 [27]。 (b) コンビナトリアル成膜された薄膜試料の伝導度評価 [53]。 (c) 金属-絶縁体転移を起こす CaRuO_3 薄膜の局所伝導度評価 (250 $\mu\text{m} \times 250 \mu\text{m}$) [35]。

SMMの表面形状の空間分解能が上がると同時に、局所的伝導度の評価手法の研究も進められた。Steinheuerらが、Q値と共振周波数を同時に測定することにより試料の伝導度に関する情報が得られることを示してからは多くのグループが同様の問題に取り組んでいる [26, 27]。主に金属薄膜を用いて伝導度評価手法が研究された [28, 29, 30]。また、低温環境で動作させることにより、超伝導物質の T_c のイメージングなどのデモンストレーションが行われている [31]。これらの実験では、試料との接触を防ぐために一定の高さで走査する方法や、薄膜試料の上に一定の厚さの絶縁相を堆積させるなどの工夫がなされている。

Mn 酸化物薄膜などの金属-絶縁体転移が観測される物質系の研究に応用された例も多い。伝導度が相転移に伴って何桁も変化するこの系では、初期のマイクロ波顕微鏡の感度でも十分観測可能である [52, 40, 50, 35]。また、SMMの非接触かつ局所的という特徴を生かして物質の電気特性の高速評価の用途にも効果的に用いられている。例えば、コンビナトリアル成膜された酸化物薄膜試料を測定することによって、ワンチップの薄膜で組成変化に対する伝導度の変化を研究した例がある [32, 53, 34]。

1.3 AFM-SMM と STM-SMM

前節まで概観してきた初期の SMM で達成される空間分解能は、せいぜいミクロンオーダーであった。SMMの空間分解能を高めるためには、いかにプローブ先端に電磁場が集中するような構造を作製し、それを試料のごく近傍で制御できるか、を突きつめる必要がある。初期の SMM では、探針を試料に接触させて走査したり、一定の高さで走査する方法が用いられていた。しかし接触法では探針の摩耗や試料へのダメージが懸念され、また、一定の高さを走査する方法も探針-試料間距離が $1 \mu\text{m}$ を切るような試料のごく近傍を走査することは難しい。走査技術により空間分解能が制限されてしまえば、近接場の特徴を生かし切ることができない。

A. Kim らの周波数フィードバックを用いた走査方法は一歩進んだ探針位置制御法と言える [23]。しかし共振周波数は試料探針間距離と局所的な試料特性の二つの量に依存して変化する。これは不均質な電気特性を持つ試料の走査をする場合は共振周波数の変化が距離の変化によるものか局所電気特性の変化によるものかわからなくなってしまうことを意味する。SMMで局所的伝導度測定を行うには独立に変化するパラメータをフィードバックに用いた位置制御が適している。

そこで近年は、STM や AFM などの表面形状評価手法として確立した走査技術と組み合わせ、STM-SMM もしくは AFM-SMM として用いる方法が主流になっている。この節ではこれらのフィードバック機構を持つ SMM としてどのようなものがこれまで報告されているか整理する。

STM-SMM

STM では先鋭化した金属探針と試料の間にバイアス電圧を印加し、距離が 1 nm 程度にまで近づいた時に流れ出すトンネル電流を一定に保つようピエゾステージにフィードバックをかけることによってサブナノレベルの精度で探針位置を制御することができる。STM-SMM 開発と類似する研究例としては、1990 年代にすでに STM のバイアス電圧として高周波を用いるというアイデアがすでにあつた [36, 37]。近接場としての性質を利用した実験は Knoll らによって初めて行われ、STM 探針をアンテナとして試料を透過するマイクロ波を検出することによって、垂直分解能 2 nm のマイクロ波像を得ている [38]。

SMM 側からアプローチして STM-SMM を電気特性評価に用いることに成功したのは Maryland 大学の研究グループで開発されたの装置が最初である (図 1.9) [39]。彼らは同軸ケーブルをトンネル電流とマイクロ波応答を同時に検出するプローブとして利用している。同軸ケーブルプローブの中心導体には STM 用の金属探針を取り付け、検出したトンネル電流をバイアス T (マイクロ波のシグナルと直流のシグナルを分離するデバイス) を通してフィードバック機構に送ることで、探針を試料から数 nm の高さに保ったまま非接触で試料からのマイクロ波応答を測定することを可能としている。のちに Machida らは同様の装置を製作し、SMM と STS が両立可能なことを示している [42, 43]。

また、Wei らが開発した同軸共振器タイプの STM-SMM も Lee らによって開発されている [44]。彼らの装置では共振器全体を探針と一体化させることにより、マイクロ波とトンネル電流の同時検出を行っている。共振器はピエゾチューブの内側に設置し、共振器プローブごと走査するというやや強引なセットアップであるが、2010 年に HOPG の原子像をとらえることにも成功している。

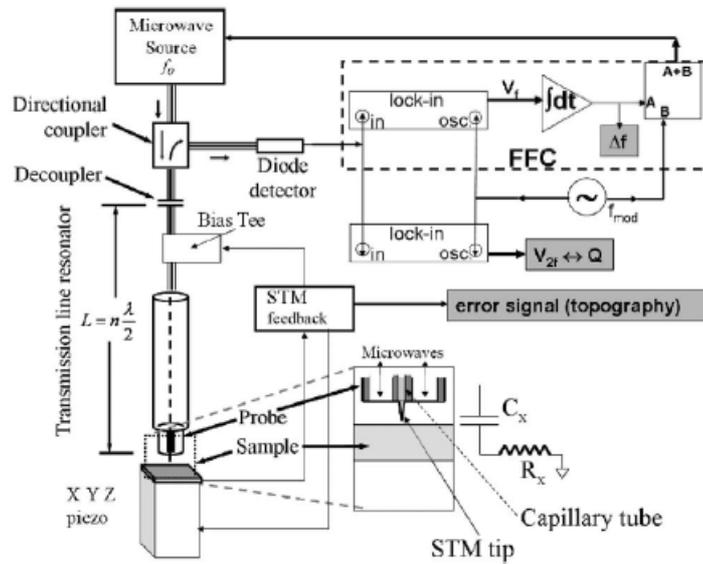


図 1.9: 同軸ケーブルをプローブとして使用した走査型マイクロ波顕微鏡 [40]。

AFM-SMM

AFMでは先端を錐状に加工したカンチレバーを表面形状を計測するプローブとして使用する。カンチレバーの先端を試料表面上で原子レベルの距離まで近づけると、原子間力による反発力が働き、カンチレバーの共振周波数が変化する。共振周波数を一定に保つことにより、STMと同様にサブナノ分解能で表面形状を得ることができる。AFMは物質を選ばない形状評価手法としてSTMよりも応用範囲が広く、SMMとの組み合わせに関してもSTM-SMMよりも圧倒的に多くのグループが取り組んでいる。AFMとしてはチューニングフォークに探針を取り付けるタイプのものと、カンチレバーをベースにしたものの二種類が報告されている。チューニングフォークを利用するものはWei-Xiangらの同軸共振器に取り付けて使用可能である [33, 34]。微小な平面共振回路をリソグラフィにより作製すれば、チューニングフォークに共振器全体を取り付けることもできる (図 1.10(d))。Nbで作製し極低温で動作させることにより Q が 20000 を超えるプローブも開発されている [48]。

一方カンチレバーをベースにしてマイクロ波顕微鏡を設計する場合、非共振の方法でマイクロ波応答を検出する方法が良く行われる [45, 21, 46, 47]。そのためにはカンチレバーを加工し、マイクロ波導波路としての機能を持たせる。通常プローブの特性イン

ピーダンスが 50Ω になるように設計して伝送路とのマッチングをとり、反射もしくは透過振幅と位相を測定する。プローブの作製プロセスは複雑であるが、近年微細加工技術が急速に発達するにつれ、様々な形状の AFM-SMM プローブが開発されている。

Stanford 大学のグループは集束イオンビームを用いた微細加工により、マイクロ波の入射・検出回路を分離した AFM-SMM プローブを作成した (図 1.10(c))[49]。このプローブを用いて低温で 100 nm 以下の分解能を達成している [50]。

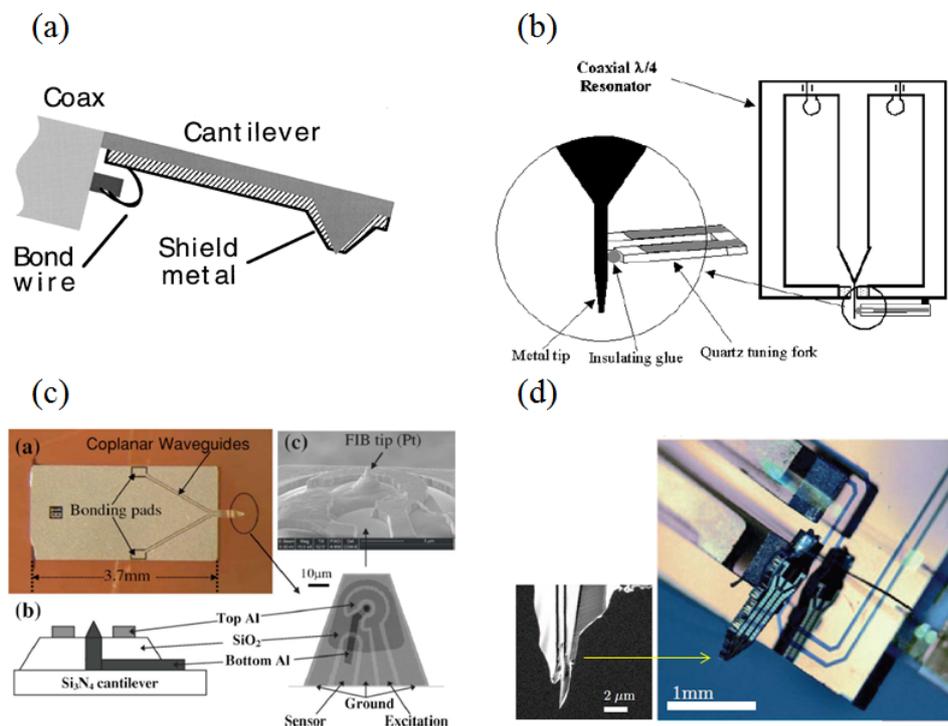


図 1.10: 様々な AFM-SMM プローブ (a) 金属コートしたカンチレバープローブ [45]。 (b) 同軸共振器プローブの探針とチューニングフォークを一体化したもの [34]。 (c) 入射部と検出部を隔てたカンチレバープローブ [49]。 (d) チューニングフォークに Nb 平面共振器を接着したプローブ [48]。

1.4 マイクロ波顕微鏡研究の課題

マイクロ波顕微鏡に STM や AFM の機能を付け加えることにより、とくにトポグラフィを把握しながら測定を行えるという点では性能は大幅に向上し、実際に物性研究の

現場でも応用され始めている。非接触で試料にダメージを与えることなく測定を行えるというコンタクト AFM などの接触型の走査プローブ顕微鏡にはない特長を持つため、さらに安定度や分解能に優れたマイクロ波顕微鏡を開発することができれば幅広い物性現象の観測へ用いられると期待できる。

STM-SMM と AFM-SMM とともに長所と短所があり、どちらが優れているとは一概には言えない。ただし本研究の動機となった超伝導研究に挑むにあたっては、STM-SMM の方が適している。安定度の高い SMM が開発できれば、STS を行いながらマイクロ波応答を測定することも可能になる。また、筆者の研究室における装置開発環境を考慮しても、STM-SMM の方が有利な点が多かった。AFM-SMM ではカンチレバーにマイクロ波導波路や共振器としての機能を組み込む必要があるが、カンチレバーは消耗品であるために、効率よい装置開発や実験を行うためにはリソグラフィ装置や集束イオンビーム加工装置などを自由に扱える環境が整っていることが必須である。一方で STM-SMM の方は、消耗品は探針のみであり、その作製方法は STM 分野の長年の蓄積により既に確立している。したがって主に導電性の物質に興味がある場合は STM-SMM にしたほうがよい。さらに寒剤中での測定を想定した場合も、STM-SMM の方が周辺のエレクトロニクスも含め、省スペースかつシンプルな構造に製作できる。

そこで本研究では STM-SMM の開発を行うこととした。本節では、筆者の研究開始時の走査型トンネル/マイクロ波顕微鏡研究における課題を整理し、新たな装置を立ち上げるにあたって目指した方向性について示す。

topography-free imaging

STM や AFM との組み合わせによって試料間距離を一定に保った走査が実現し、表面形状と共振プローブの変化を同時に取得することが可能になった。同時に共振プローブの振舞いが探針や表面形状に強く影響を受けることが明らかになった。

図 1.11(左)は Imtiaz らが STM-SMM によって得た $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ 薄膜のトポグラフとマイクロ波像である [40]。約 500nm 四方のマイクロ波像に鮮明なコントラストが現れているが、これは電気伝導度の変化を拾っているわけではない。トポグラフと比較すると、2つの像のコントラストの変化が現れる位置はほぼ完全に一致している。実はマイクロ波像に現れる変化は表面形状の変化によるアーティファクトである。AFM-SMM に関しても同様の報告がある [49]。この影響は探針試料間電気容量の変化で定性的に説

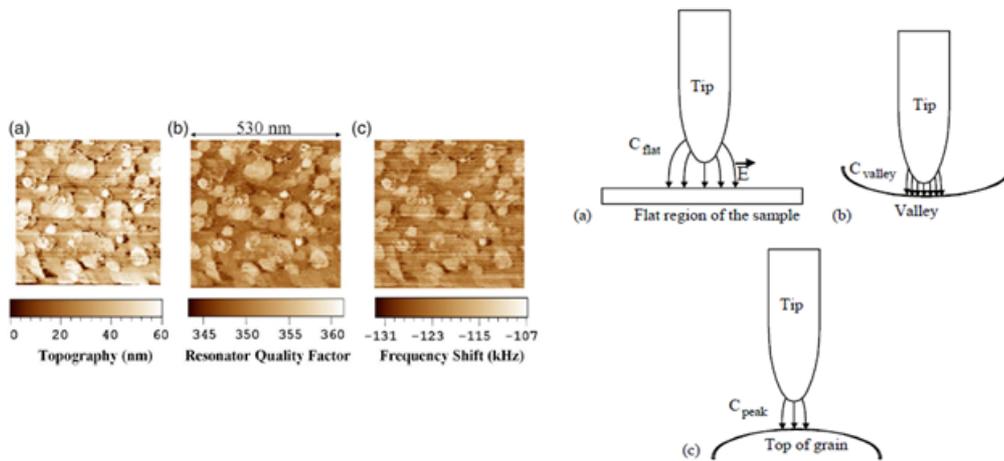


Fig. 2. Schematic of (a) Tip above flat region of the sample; (b) Tip in a valley; and (c) Tip above a grain. The relative capacitance values between the tip and the sample are $C_{\text{flat}} < C_{\text{valley}} < C_{\text{peak}}$.

図 1.11: (左) Imtiaz らの $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ 薄膜の測定結果。(右) 表面形状による試料-探針間容量の変化 [40]。

明される。SMM で用いられる探針は STM で使用されるものよりも大きい曲率半径のものが用いられる。表面に凹凸がある場合、谷の部分に針が置かれた場合と山の部分に置かれた場合を比較しよう (図 1.11 (右))。トンネル電流は探針の最先端部から流れるため、最先端の試料からの高さは常に一定に保たれる。しかし、針の有限の丸みにより谷に置かれた場合の方が探針先端に強い電場が生じ、電気容量が大きくなる。この結合容量の差により、走査中にプローブの特性が変化する [39, 40, 41]。

結合容量の変化によりマイクロ波像に現れるコントラストは伝導度の分布についての本質的な情報を覆い隠してしまう。したがって SMM の研究においては、表面の粗さにどう対処していくかというのが非常に重要な問題となる。図 1.12 に上げたのはトポグラフに依存しない像が得られた例である。図 1.12(a) は Si に局所的に B をドーピングしたことによる伝導度の空間変化をとらえている [39]。図 1.12(b) は磁場印加に伴い不均質に誘起される金属絶縁体転移を可視化している [50]。この二つの実験に共通しているのは、どちらも表面が非常にスムーズな試料を用いているということである。

トポグラフのコントラストを切り離す実験手法やデータ解析の手法の研究は進んでおらず、「トポグラフ・フリー」な像の取得が可能な試料は限られている。使用条件に制約が加わることは SMM を基礎物性研究へ応用するにあたって大きな障害となる。バ

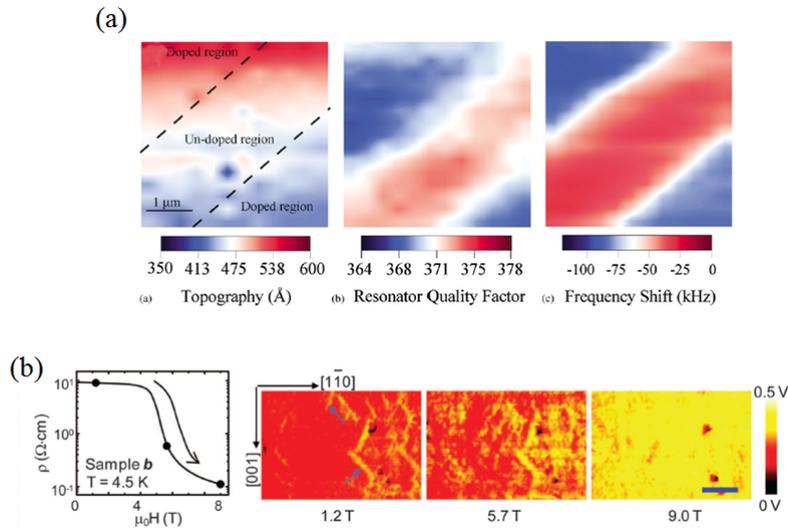


図 1.12: (a) 局所的に B をドーピングした Si の STM-SMM 像 [39]。 (b) $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 薄膜の磁場誘起金属絶縁体転移の AFM-SMM 像 [50]。スケールバーは $1 \mu\text{m}$

ルクマテリアルは通常多かれ少なかれ表面に粗さを持っている。SMM がそのような物質にまで使える汎用測定手段となるためには、トポグラフィとマイクロ波伝導度の寄与を分けて論じられるような手法の開発が必要不可欠である。

電気伝導度の定量評価手法の確立

マイクロ波顕微鏡研究において、電気伝導度の定量評価方法は重要な研究課題となっている。プローブによって解析手法は異なるので、ここでは主に同軸共振器プローブの解析手法についてまとめる。

古典的 SMM も含め、プローブの応答に関してこれまでさまざまな方法が考案されているが、主なアプローチとしては二つに大別される。一つは共振器摂動法によるアプローチである [51]。この方法ではまず探針-試料近傍、もしくは共振器全体の電磁界分布をモデル計算や電磁界解析シミュレータによるシミュレーションにより求める。続いてその結果をもとに試料におけるエネルギー損失を実際に計算し、共振特性の変化について議論する。Okazaki らは、有限要素法による電磁界シミュレーションにより探針近傍を含め共振器全体にたまったエネルギーを計算している [52, 53]。この方法はより厳密な方法と言えるが、実験データとの定量的整合性はそれほど良くない。Imtiaz

らはSTM-SMMの探針先端近傍の電磁場の近似的な表式から試料で起こるエネルギー損失を解析的に導出し [40]、Machida らも同様の評価を行っている [42, 43]。金属試料と半導体試料の差を説明することには成功しているが、しばしば報告されているQ値の伝導度に対する非単調な変化を説明できないという問題がある。

もう一つのアプローチはマイクロ波プローブを簡単な等価回路に置き換え、負荷として加わる試料インピーダンスによる回路特性の変化から試料の電気特性についての情報を得ようというアプローチである。等価回路の方法は、直観的な理解を可能にする。Gao-Xiang の公式など、誘電体を対象に一定の成功を収めている例があるが、半導体から金属領域に対してはあまり理解が進んでいない [24]。これはおそらく等価回路の構成方法に問題があることが原因となっている。

このように定量的な評価手法に関してはいまだ手さぐり状態であり確立しているとはいえない。とくに伝導度の高い領域においては定量的な検証例が少ない。また、STM-SMM に関しては試料-探針間距離が探針曲率よりも小さくなった時の共振プローブの振舞いを理解することが重要と考えられるが、まだ研究例はほとんどない。どのようなメカニズムによって試料-探針の相互作用が共振プローブに影響しているかという基本的な問題さえははっきりしていないのは問題である。

空間分解能の向上

SMMの空間分解能について論じる場合は注意が必要である。取得された画像の中にどれだけ小さい構造が見えたかというあいまいな意味でつかわれることも多い。さらに空間分解能と一口に言っても以下のように複数の意味で使われ、これらはしばしば混同される。

1. STM や AFM 像で定義される表面形状の空間分解能
2. マイクロ波応答から評価される表面形状の空間分解能
3. 電気特性の変化に対する空間分解能、すなわち位置的に接近した伝導度の異なる二点をマイクロ波像のコントラストとして分離できる能力

1 に関しては説明は不要であろう。2 は Vlahacos, Kim らの走査方法で得られる空間分解能を意味する [22, 23]。Lee は Vlahacos と同様の方法で、HOPG の原子像を得てい

る [44]。SMMにおいて最も重要なのは3の意味での空間分解能であるが、これは評価自体が難しい。なぜならトポグラフ・フリーのマイクロ波像を取得することが前提となる。

STM-SMMで空間分解能の優れた実験を行うためには、探針の曲率半径を小さくする必要があり。しかしこれは同時に、マイクロ波応答を検出する「センサー」を小さくすることに対応している。したがって、単に良い探針を作るというだけでは良いデータが得られない。むしろ重要なのは、マイクロ波プローブの感度を向上させることである。現在まで開発されているSTM-SMMはマイクロ波検出感度がけっして高いとは言えない。共振プローブのQ値は感度の指標となるが、せいぜい100のオーダーのものしか報告されていない。これは初期のSMMにも劣る値であり、その原因はSTMとの複合化により、マイクロ波プローブとしての性能が制限されていることにあると考えられる。

低温応用

本研究の動機となった超伝導研究をはじめ、幅広い分野への応用のためには、低温での測定に対応できなければならない。低温での利用に堪えられるような装置に関しては、報告がきわめて少ない。STM-SMMに関してはImtiazらが開発した共振プローブとして長い同軸ケーブルを用いたものタイプのみ報告されている [40]。彼らのプローブでは同軸ケーブルを室温部から低温部まで伸ばし、低温部におかれた試料を観察する仕組みになっている。

本来走査プローブ顕微鏡は、ノイズ・熱ドリフトの観点から考えれば低温化には大きなメリットがある。しかしこの実験配置は低温測定に適しているとは言えない。プローブ自体に300 Kもの熱勾配が付くため、装置特性のドリフトが大きくなり、長時間の測定はかなり厳しくなることが容易に想像できる。また、長い構造は振動を拾いやすいという点も測定上の不利となる。低温で安定した測定を目指す場合、新たな構造のプローブを開発する必要がある。

1.5 本研究の目的

以上を踏まえて、本研究では以下のことを目的とする。

- 高感度低温 STM-SMM の開発

まずは、これまで報告されているものよりも高感度かつ安定度の高い STM-SMM の開発を行う。STM と組み合わせても SMM の感度を損なわぬよう、構造を最適化する。また、寒剤中でも安定した測定が行えるようにこれまで報告のあるデザインを抜本的に改善する。

- 近接場応答の解析モデルの構築

高感度 STM-SMM が開発されれば、近接場測定に重要な、試料探針間距離が探針曲率よりも近くなった時の共振器の振舞いについてのデータが得られる。実験から理解するとともに、近接場マイクロ波応答の解析手法について研究する

- 高感度 STM-SMM の物性研究への応用に貢献する技術開発

高感度 STM-SMM を物性研究の現場で効果的に用いられるような技術開発を行う。具体的にはマイクロ波像に現れるトポグラフのコントラストを分離できる実験手法もしくは解析手法を開発する。また、不均質超伝導体の観察に適用し、STM-SMM により何がどこまで可能になるかを検証する。

第2章 マイクロ波顕微鏡の開発

2.1 SMMの原理と要素技術

2.1.1 マイクロ波共振測定に関する基礎事項

マイクロ波顕微鏡は近接場を発生する微小開口部や微小アンテナ（探針）を走査プローブの中に組み込み、可動ステージを用いて試料とプローブの相対的な位置を二次元的に変化させながら、ピクセル毎に試料の局所的な電気特性に応じて変化するマイクロ波応答を測定し記録していく。マイクロ波応答の検出方法としては、通常マイクロ波測定と同様に共振もしくは発振法と、非共振法に二別される。本研究では共振法により行う。そこでまずマイクロ波共振器の原理と、基本的な性質について解説する。

金属壁で囲まれた空間（共振器）の中では、空間の大きさによって決まる共振周波数付近の電磁波のみが、定在波を作って安定に存在することができる。共振器の中に含まれる異なる周波数を持つ電磁波の強度分布は共振周波数を中心にピーク状の構造を持つ。どれだけ鋭いピークを示すかの尺度となるのが、Q値であり、以下のように定義される。

$$Q = \omega_0 \frac{\text{蓄積されるエネルギー}}{\text{エネルギー損失}} \quad (2.1)$$

この定義から、蓄積されるエネルギーが時間的にどのように変動するかを書くことができる。

$$\frac{dU}{dt} = -\frac{\omega_0}{Q}U \quad (2.2)$$

$$U(t) = U_0 e^{-\omega_0 t/Q} \quad (2.3)$$

空洞内のエネルギーは初期値 U_0 から指数関数的に減衰し、Qが減衰の速さを決定する。このとき空洞内の電場の減衰の様子は

$$E(t) = E_0 e^{-\omega_0 t/2Q} e^{-i(\omega_0 + \Delta\omega)t} \quad (2.4)$$

というものである。ここで $\Delta\omega$ は共振周波数からのずれである。共振器内の電場は共振周波数の周りの周波数を持った電場の重ね合わせとなっている。

$$E(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega) e^{-i\omega t} d\omega \quad (2.5)$$

このフーリエ変換

$$E(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} E_0 e^{-\omega_0 t/2Q} e^{i(\omega - \omega_0 - \Delta\omega)t} dt \quad (2.6)$$

の積分は簡単に実行できて、

$$|E(\omega)|^2 \propto \frac{1}{(\omega - \omega_0 - \Delta\omega)^2 + (\omega_0/2Q)^2} \quad (2.7)$$

というローレンツ型の分布を持つ。共振器の Q 値は半値幅 Γ と

$$Q = \frac{\omega_0}{\Gamma} \quad (2.8)$$

の関係にある。実験では、Q 値の他に共振周波数も同時に測定する。ここで複素共振周波数シフト

$$\tilde{\omega} = f_0 - \frac{1}{2Q} \quad (2.9)$$

を定義すると便利である。なぜなら共振器内エネルギーの時間平均 $\langle W \rangle$ と $\tilde{\omega}$ の比は常に一定値をとることが保証されており、

$$\frac{\Delta\langle W \rangle}{\langle W \rangle} = \frac{\Delta\tilde{\omega}}{\tilde{\omega}} = \frac{\Delta f}{f_0} - \Delta \frac{1}{2Q} \quad (2.10)$$

という関係が成り立つ [84, 51]。したがって、共振特性の変化を追うことによって共振器の中で起こったエネルギー的な変化について知ることができる。これは共振器摂動法の原理であり、マイクロ波領域の物性測定に広く用いられている。SMM では探針先端のエネルギー的な変化を追うので、探針-試料近傍の電磁場の形を把握する必要がある。

2.1.2 探針近傍の電磁場分布

SMM において探針先端は、微小な電気双極子と考えることができる。すでに一章で、振動する孤立電気双極子が作る電磁場について述べた。この節では、もう少し進んで

電気双極子の近傍に導電性試料を置いた時、電磁場がどのような特徴を持つかについて述べる。

この種の議論については、アンテナ工学の分野で蓄積がある。King は無限に広がる導体平面近傍に電気双極子を置いた場合の電磁場分布を鏡像法により求めた [54]。図 2.1 において、Region2 の高さ d にあるのが実双極子、Region1 内にあるのが鏡像双極子である。単位ダイポールあたり生じる電磁場は

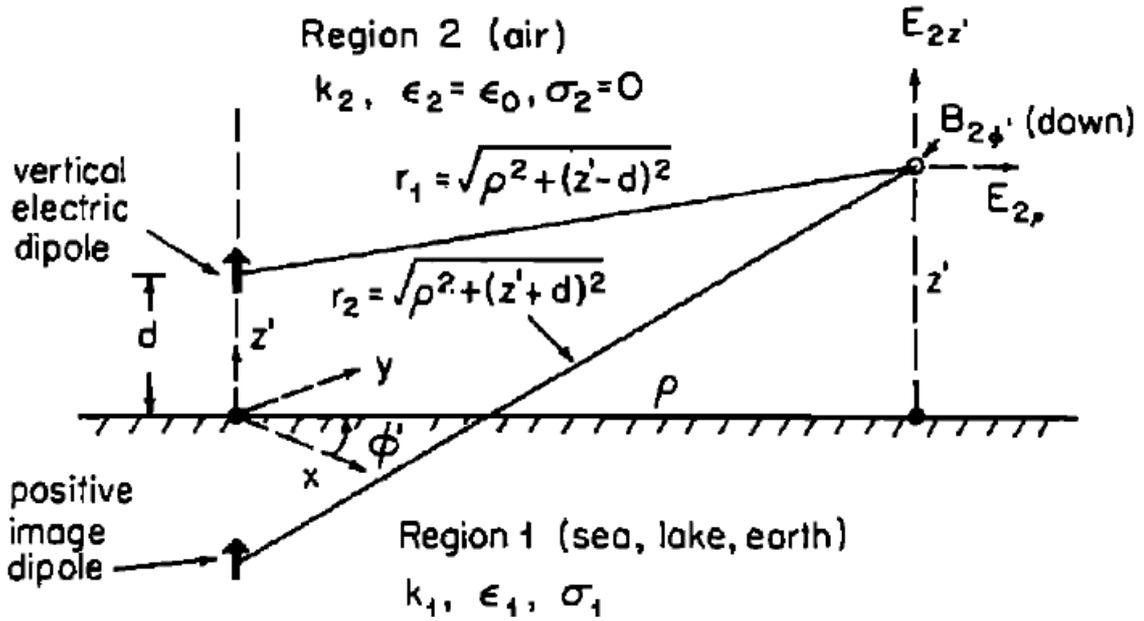


図 2.1: 導体平面上の振動する電気双極子 (Region2) が作る電磁場分布を計算するための King の問題設定。Region2 にあるのが鏡像双極子。

$$B_{2\phi'}(\rho, z') = \frac{i\mu_0}{2\pi} \int_0^\infty \left[\frac{e^{i\gamma_2|z'-d|}}{2\gamma_2} + \frac{e^{i\gamma_2(z'+d)}}{2\gamma_2} + k_1^2 e^{i\gamma_2(z'+d)} \left(\frac{1}{N} - \frac{1}{N_0} \right) \right] J_1(\lambda\rho) \lambda^2 d\lambda \quad (2.11)$$

$$E_{2\rho}(\rho, z') = \frac{i\omega\mu_0}{2\pi k_2^2} \int_0^\infty \left[\pm \frac{e^{i\gamma_2|z'-d|}}{2} + \frac{e^{i\gamma_2(z'+d)}}{2} \right. \\ \left. + k_2^2 e^{i\gamma_2(z'+d)} \gamma_2 \left(\frac{1}{N} - \frac{1}{N_0} \right) \right] J_1(\lambda\rho) \lambda^2 d\lambda \\ \left\{ \begin{array}{l} z' > d \\ 0 \leq z' \leq d \end{array} \right. \quad (2.12)$$

$$E_{2z'}(\rho, z') = -\frac{\omega\mu_0}{2\pi k_2^2} \int_0^\infty \left[\frac{e^{i\gamma_2|z'-d|}}{2\gamma_2} + \frac{e^{i\gamma_2(z'+d)}}{2\gamma_2} \right. \\ \left. + k_1^2 e^{i\gamma_2(z'+d)} \left(\frac{1}{N} - \frac{1}{N_0} \right) \right] J_0(\lambda\rho) \lambda^3 d\lambda \quad (2.13)$$

と書くことができる。ここで

$$k_1 = \omega \{ \mu_0 (\epsilon_1 + i\sigma_1/\omega) \}^{1/2} \quad (2.14)$$

$$k_2 = \omega (\mu_0 \epsilon_0)^{1/2} = \omega/c \quad (2.15)$$

$$N \equiv k_1^2 \gamma_2 + k_2^2 \gamma_1 \quad (2.16)$$

$$N_0 = k_1^2 \gamma_2 \quad (2.17)$$

$$\gamma_j = (k_j^2 - \lambda^2)^{1/2} \quad (2.18)$$

、 $J_\alpha(x)$ は第1種ベッセル関数である。左辺 E, B の下付き添え字は、成分の方向を表している。各式の右辺第一項は実ダイポールによる場を、第二項は鏡像ダイポールによる場を、第三項は遠方で重要となる表面波成分を表している。これらの積分は解析的に計算することができ、以下のように書きかだせる。

$$B_{2\phi'}(\rho, z') = -\frac{\mu_0}{2\pi} \left[\frac{e^{ik_2 r_1}}{2} \left(\frac{\rho}{r_1} \right) \left(\frac{ik_2}{r_1} - \frac{1}{r_1^2} \right) + \frac{e^{ik_2 r_2}}{2} \left(\frac{\rho}{r_2} \right) \left(\frac{ik_2}{r_2} - \frac{1}{r_2^2} \right) \right. \\ \left. - e^{ik_2 r_2} \frac{k_2^3}{k_1} \left(\frac{\pi}{k_2 r_2} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-iP} \mathcal{F}(P) \right] \quad (2.19)$$

$$\begin{aligned}
E_{2\rho}(\rho, z') = & -\frac{\omega\mu_0}{2\pi k_2} \left\{ \frac{e^{ik_2 r_1}}{2} \left(\frac{\rho}{r_1} \right) \left(\frac{z' - d}{r_1} \right) \left(\frac{ik_2}{r_1} - \frac{3}{r_1^2} - \frac{3i}{k_2 r_1^3} \right) \right. \\
& + \frac{e^{ik_2 r_2}}{2} \left(\frac{\rho}{r_2} \right) \left(\frac{z' + d}{r_2} \right) \left(\frac{ik_2}{r_2} - \frac{3}{r_2^2} - \frac{3i}{k_2 r_2^3} \right) \\
& \left. - \frac{k_2}{k_1} e^{ik_2 r_2} \left[\left(\frac{\rho}{r_2} \right) \left(\frac{ik_2}{r_2} - \frac{1}{r_2^2} \right) - \frac{k_2^{\frac{3}{2}}}{k_1} e^{-iP} \mathcal{F}(P) \right] \right\} \quad (2.20)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
E_{2z'}(\rho, z') = & \frac{\omega\mu_0}{2\pi k_2} \left\{ \frac{e^{ik_2 r_1}}{2} \left[\frac{ik_2}{r_1} - \frac{1}{r_1^2} - \frac{i}{k_2 r_1^3} - \left(\frac{z' - d}{r_1} \right)^2 \left(\frac{ik_2}{r_1} - \frac{3}{r_1^2} - \frac{3i}{k_2 r_1^3} \right) \right] \right. \\
& + \frac{e^{ik_2 r_2}}{2} \left[\frac{ik_2}{r_2} - \frac{1}{r_2^2} - \frac{i}{k_2 r_2^3} - \left(\frac{z' + d}{r_2} \right)^2 \left(\frac{ik_2}{r_2} - \frac{3}{r_2^2} - \frac{3i}{k_2 r_2^3} \right) \right] \\
& \left. - e^{ik_2 r_2} \frac{k_2^3}{k_1} \left(\frac{\pi}{k_2 r_2} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\rho}{r_2} \right) e^{-iP} \mathcal{F}(P) \right\} \quad (2.21)
\end{aligned}$$

ここで、

$$P = \frac{k_2^3 r_2}{2k_1^2} \left(\frac{k_2 r_2 + k_1(z' + d)}{k_2 \rho} \right)^2 \quad (2.22)$$

$$r_2 = [\rho^2 + (z' + d)^2]^{1/2} \quad (2.23)$$

$$\begin{aligned}
\mathcal{F}(P) &= \int_P^\infty \frac{e^{it}}{(2\pi t)^{1/2} dt} \\
&= \frac{1}{2}(1+i) - C_2(P) - iS_2(P) \quad (2.24)
\end{aligned}$$

$C_2(P) + iS_2(P)$ はフレネル積分である。近接場においては、 $k_2 r_1 \ll 1$ であることを用いると、磁場の ϕ' 成分と電場の ρ 成分は簡単な式となる。

$$B_{2\phi'}(\rho, 0) = -\frac{\mu_0}{2\pi} e^{ik_2 r_d} \left[\left(\frac{\rho}{r_d} \right) \left(\frac{ik_2}{r_d} - \frac{1}{r_d^2} \right) - \frac{k_2^3}{k_1} \left(\frac{\pi}{k_2 r_d} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-iP_d} \mathcal{F}(P_d) \right] \quad (2.25)$$

$$E_{2\rho}(\rho, 0) = \frac{\omega\mu_0}{2\pi k_1} e^{ik_2 r_d} \left[\left(\frac{\rho}{r_d} \right) \left(\frac{ik_2}{r_d} - \frac{1}{r_d^2} \right) - \frac{k_2^3}{k_1} \left(\frac{\pi}{k_2 r_d} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-iP_d} \mathcal{F}(P_d) \right] \quad (2.26)$$

となる。ここで

$$P_d = \frac{k_2^3 r_d^2}{2k_1} \left(\frac{k_2 r_d + k_1 d}{k_2 \rho} \right)^2 \quad (2.27)$$

$$r_d = (\rho^2 + d^2)^{1/2} \quad (2.28)$$

である。ここまで電気双極子の大きさは無限小としてきたが、現実の探針は有限の大きさを持つので、図 2.2 中に表したようなモデル化を行う。まず探針曲率半径を r_{tip} とすると、探針先端は半径 r_{tip} の球として近似できる。振動する電気双極子はこの球の中心に格納されていると考える [40]。

探針部分におけるマイクロ波パワーは-40dBm から-30dBm、ダイポールの大きさを $l = 100\text{nm}$ とすると、 $I_0 l = 10^{-11}\text{Am}$ のオーダーとなる。このときの探針近傍における電磁界強度を図 2.2 に示す。 $h \sim 0$ では探針曲率半径程度の範囲に電磁場が集中していることがわかる。探針が離れるにつれ、電磁場の広がりは大きくなっていき、ピーク位置での電磁界強度は減少していく。 $h \gg R$ の領域においてはピークを示す位置はほぼ h に等しくなる。

2.1.3 STM の原理

本研究で開発する SMM は、探針-試料間距離の制御に STM フィードバックを用いる。STM はビニツヒとローラーによって開発された表面計測手法である。金属の先端を鋭く加工した探針と半導体もしくは金属試料を向い合せ、電圧 V を印加した状態で距離を狭めていくと、距離が 1 nm 程度に達したくらいから試料の中の電子はトンネル効果によりポテンシャル障壁を通り抜け、針との間に電流が流れ始める。トンネル電流 I_t は以下の表式で表される。

$$I_t(r, z, V) \propto \int_{-\infty}^{\infty} \rho_{tip}(E) f(E) \text{LDOS}_{sample}(r, E) (1 - f(E + eV)) T(r, z, eV, E) dE \quad (2.29)$$

ここで、 $\rho_{tip}(E)$ は探針の占有されている電子状態密度、 $\text{LDOS}_{sample}(r, E)$ は試料の局所状態密度、 $f(E)$ はフェルミ分布関数である。 T は遷移確率で、表面から離れるに従い指数関数的に減衰する。減衰の速さはトンネル障壁の高さ、すなわち仕事関数 ϕ で決まる。

$$T(r, z, eV, E) \propto \exp(-2\kappa(r, eV, E)z) \quad (2.30)$$

$$\kappa(r, eV, E) = \frac{\sqrt{2m(\phi(r) - E + eV/2)}}{h} \quad (2.31)$$

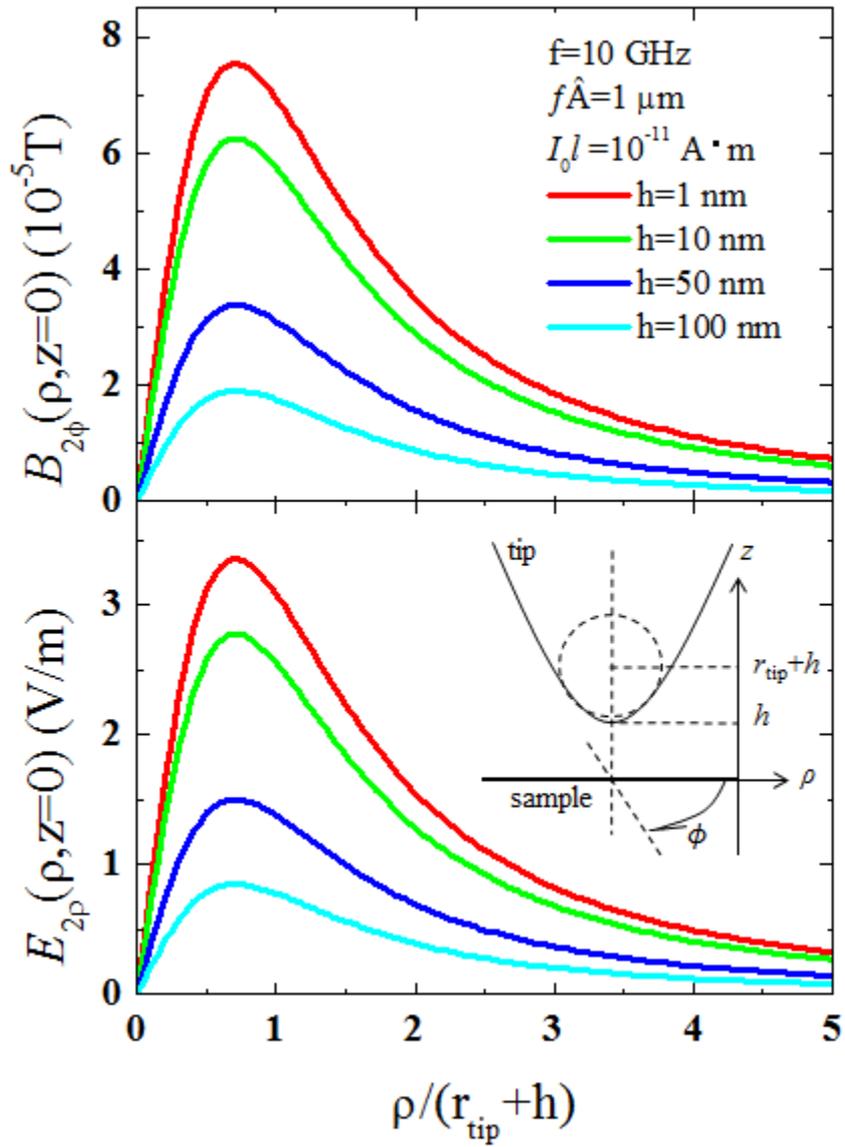


図 2.2: King の無限小ダイポールモデルにより計算される試料表面における電磁場分布。

もし、 $E, eV \ll \phi(r)$ であれば

$$I_t(r, z, V) \propto \exp(-2\kappa(r)z) \int_0^{eV} \text{LDOS}_{\text{sample}}(r, E) dE \quad (2.32)$$

$$\kappa(r) = \frac{\sqrt{2m\phi(r)}}{h} \sim 1 \text{ \AA} \quad (2.33)$$

距離に対してするどく減衰するので、トンネル電流を一定に保ちながら針の位置を記録することで高い垂直分解能を持った測定が可能になる。同時に十分鋭い針を用意すればトンネル電流は先端の原子 1 個に集中するため、水平分解能も高まり、原子分解能を得ることも可能になる。

2.2 STM-SMM の開発

2.2.1 実験環境の構築

筆者が本研究を開始した時、研究室では走査プローブ顕微鏡関連の装置は全く所有していなかったので装置の選定から取り組んだ。現在、STM や AFM 関連の技術は確立しており、超高真空チャンバーや除振台、低温測定の場合は寒剤デュワーを含めたシステムを一式で購入することも可能である。しかし改造を前提としない市販の装置にマイクロ波測定の機能を付け加えるというのは、極めて困難である。

研究開始時点における世界のマイクロ波顕微鏡研究の進展状況を考えると、まず性能の良いプローブを開発することが重要と考えられた。そこでまずプローブの形状を最適化した上でそれに合わせて周辺の装置を設計・購入するという方針を立てて研究を開始した。

除振台、デュワー等の自作が不可能な部分に関しても規格品を購入するのではなく、設計に関して細かな要望をだし、SMM 測定に最適化することを目指して研究環境を構築した。

デュワー

マイクロ波顕微鏡で 1 枚の画像を取得するには少なくとも十分程度の時間を要する。そのため、なるべく多くの画像を取得するためには、長時間安定して測定できる環境を整える必要がある。低温で走査プローブ顕微鏡を動作させる場合、機械式冷凍機は

振動が大きすぎるため使用できない。したがって寒剤を使用するが、実験が継続できる時間は寒剤の蒸発率で制限される。したがって長時間の実験にはなるべく大容量の寒剤デュワーを使用したほうが有利である。本研究では、容積 50 リットルの液体ヘリウムデュワー (International cryogenic 社製) を使用した。材質はアルミ製で、内部の液槽へとつながるネックの部分は熱流入をおさえるために FRP (繊維強化プラスチック) でできている。実験スペースの都合上、規格品のサイズよりも高さが低いものを特注した。高さを抑えた上で容積を確保するために、底部の測定スペースの大きさは、使用する超伝導マグネットのサイズに合わせて極力しぼり、その分液槽の内径を広くしている。一回の液体ヘリウムのトランスファーで 3、4 日連続で実験を継続することができた。

除振台

走査プローブ顕微鏡では、試料とプローブ間の距離を nm 以下の精度で制御する。そのため、装置が置かれた周囲の環境の振動、例えば建物自体の振動、機械などの振動源、音響ノイズの影響をもろに受けてしまう。そのため分解能を上げるためには、単に静かにすることのほかに、周囲の振動を直接装置に伝えないように適切な方法で除震を行うことが重要である。そこで測定を行う際は SMM 関連の測定装置以外の装置は電源を落として静かにし、除震には固有振動数 1Hz 以下の空気ばね式除振台 (神津精機製) を用いた。測定インサートを収める寒剤デュワーは上面に取り付けた SUS フランジを定盤 (1500 × 1500) 中心に開けた穴に引っ掛けるようにして吊り下げた。デュワーの高さに合わせて、規格のものよりも架台の足が短いものを特注した。

2.2.2 測定用インサート

この節では、最も重要なプローブ部分の構造について述べる。現在まで STM-SMM として、同軸ケーブルの中心導体をトンネル信号線として用いるタイプと、 $\lambda/4$ 同軸共振器を基本構造とするタイプの二種類のものが報告されている。第 1 章で紹介したように、低温測定が可能な STM-SMM としては、前者のものが唯一実績があり、高インピーダンス試料の測定に関しては一定の成果をあげている。ただし低インピーダンス試料 (例えば銅のバルク試料) からの応答を検出するのは難しく、また安定度の面でも問題があった。さらに優れた低温 STM-SMM を開発するためには、プローブのサイ

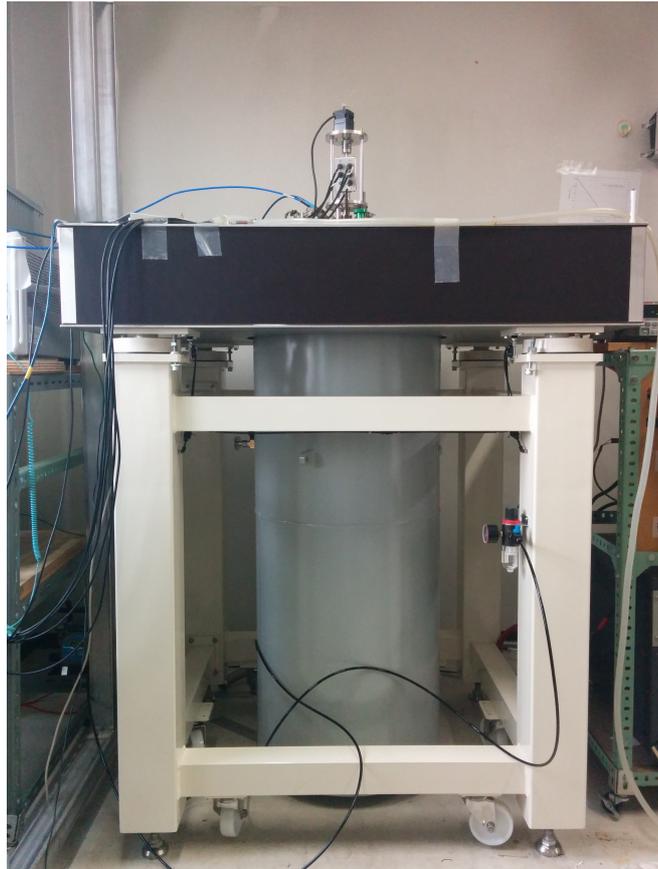


図 2.3: 除振台とデュワールの写真。

ズを小型化しクライオスタットの低温部に完全におさまるような設計をすることが必要である。プローブが冷却されることで、共振器の抵抗損失が減少し、Q値の大幅な向上も期待できる。小型化が可能という意味では、 $\lambda/4$ 同軸共振器を基本構造とするプローブを低温測定が可能ないようにアレンジすれば安定した測定が実現できそうである。

低温部分の構造

このようなコンセプトのもとで作製したインサートの低温部分の構造は図2.4のようになっている。全体の外径は $\phi 50$ で、内径2インチの超伝導マグネット内に納めることができる。内部のプローブ部分は全体が均一な温度になるように、大きな部品には熱伝導率の高い無酸素銅を使用した。共振器プローブ（共振周波数約10 GHz）は一番下に取り付け、探針は上を向いている。それに対向して試料を置く。試料はピエゾスキャナ（富士セラミックス、C-82、外径 $\phi 10$ 、内径 $\phi 9$ 、長さ30）上に銀ペーストで固定する。探針-試料の配置はLeeらの装置とは逆になっている[44]。Leeらはピエゾチューブの内側に共振器を貼り付け、共振器ごと首振り運動することによって走査を行っている。しかしこれはピエゾの共振周波数を大幅に下げたしまい、強度の面でも不安を残すため、できれば避けたい。またこのデザインでは必然的に径の大きなチューブを用いることになる。ピエゾのXY走査範囲はチューブスキャナの直径に反比例すること、低温ではピエゾの収縮は室温の1/5から1/10になることを考慮すると、寒剤中の測定では走査面積が非常に狭くなることが予想された。そのため試料側にピエゾスキャナを配置することとした。ピエゾスキャナのもう一端は可動ステージにエポキシ樹脂のスタイキャスト1266で接着し固定してある。可動ステージは二本のバネで粗動直進駆動用のピストンに押さえつけてぐらつかないようにしている。

粗動機構

直進ピストンは差動ねじによって駆動する。差動ネジはM5 \times 0.8の並目ねじとM4 \times 0.7の細目ねじの二段構造となっており、一回転でピッチの差分に対応する0.1mmだけ前進する。ねじは上部をT字型に加工し、回転シャフトにつけたフォークにより回す。フォークが取り付けられているシャフトは室温部まで伸びているため、余分な熱流入をさけるため、フォークとねじのはめあいにはゆるめにしてある。シャフトは磁気式回転導入機を介してステッピングモータに接続している。ステッピングモータ（オリエンタル

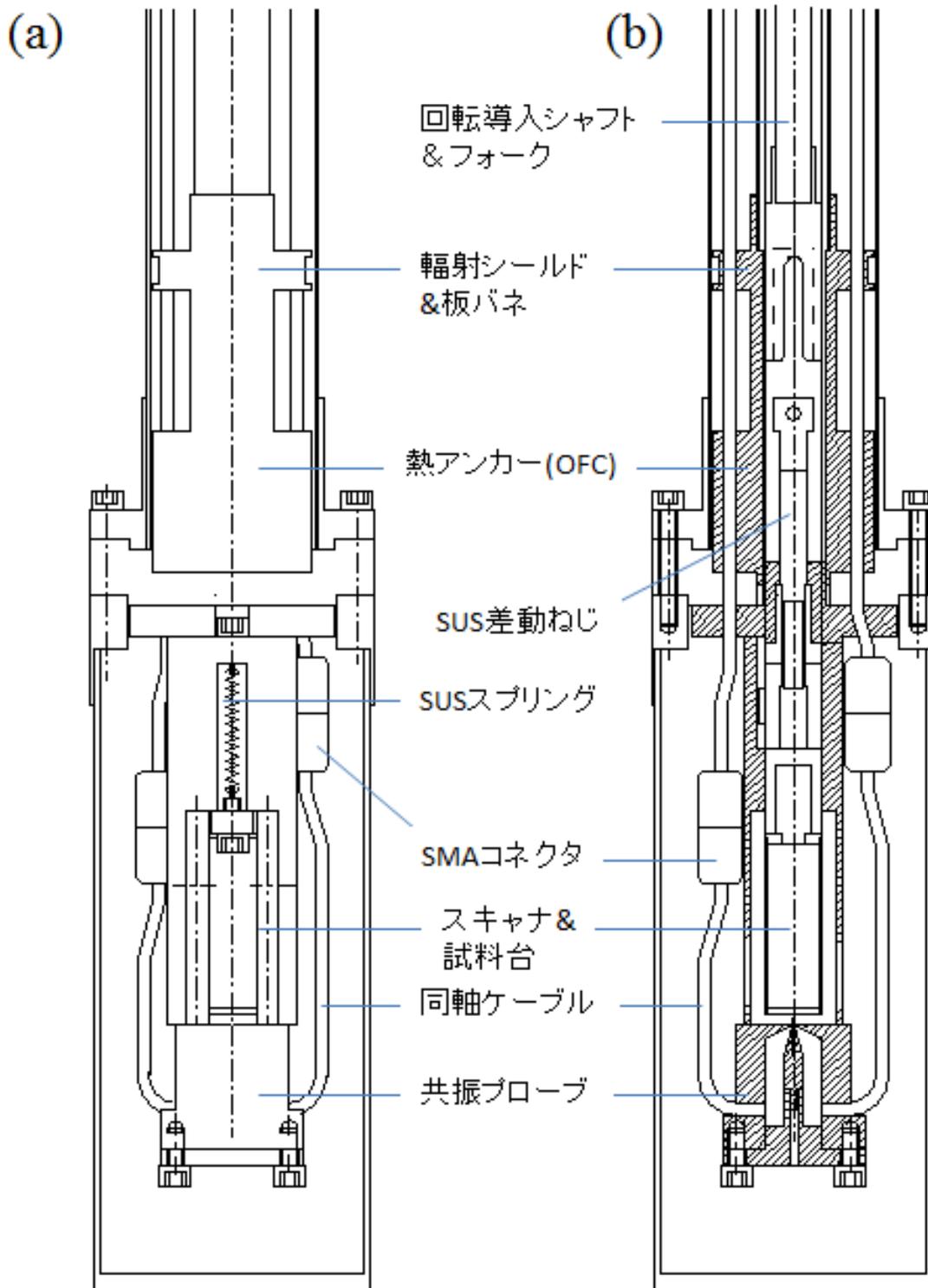


図 2.4: SMM インサートの低温部分の組図 (a) 側面。 (b) 断面。外径は 50 mm。

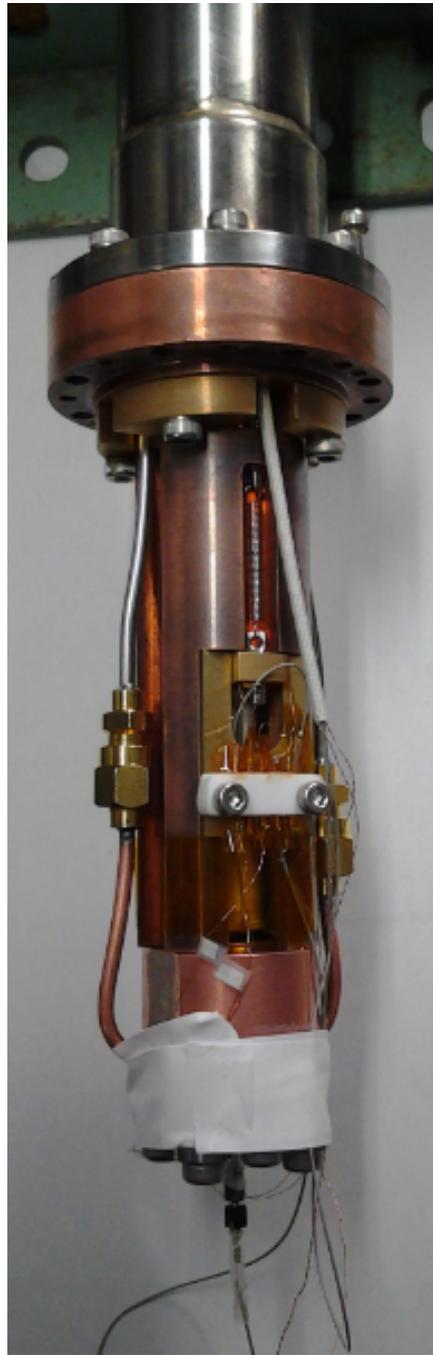


図 2.5: SMM インサートの低温部分の写真。

モーター PK543BW-T30) は低バックラッシのギヤを使用して 30000 パルス/回転まで減速している。つまり 1 パルスでは $0.1 \text{ mm}/30000 = 3 \text{ nm}$ 進むことになる。なお、低温の可動部は摩擦を減らすために同種金属の組合せを避けている。ピストンと可動ステージは真鍮を、差動ねじには SUS304 を用いている。



図 2.6: SMM インサートの上部の写真。

配線

配線はトンネル電流検出線として外径 1 mm の低温用極細同軸ケーブルを、ピエゾスキャナの駆動用にはリン青銅線 $\phi 100 \mu\text{m}$ を用いた。マイクロ波信号用の同軸ケーブルは低熱伝導率の CuNi 製のもの (外径 0.085 インチ) を用いている。配線の数が多くな

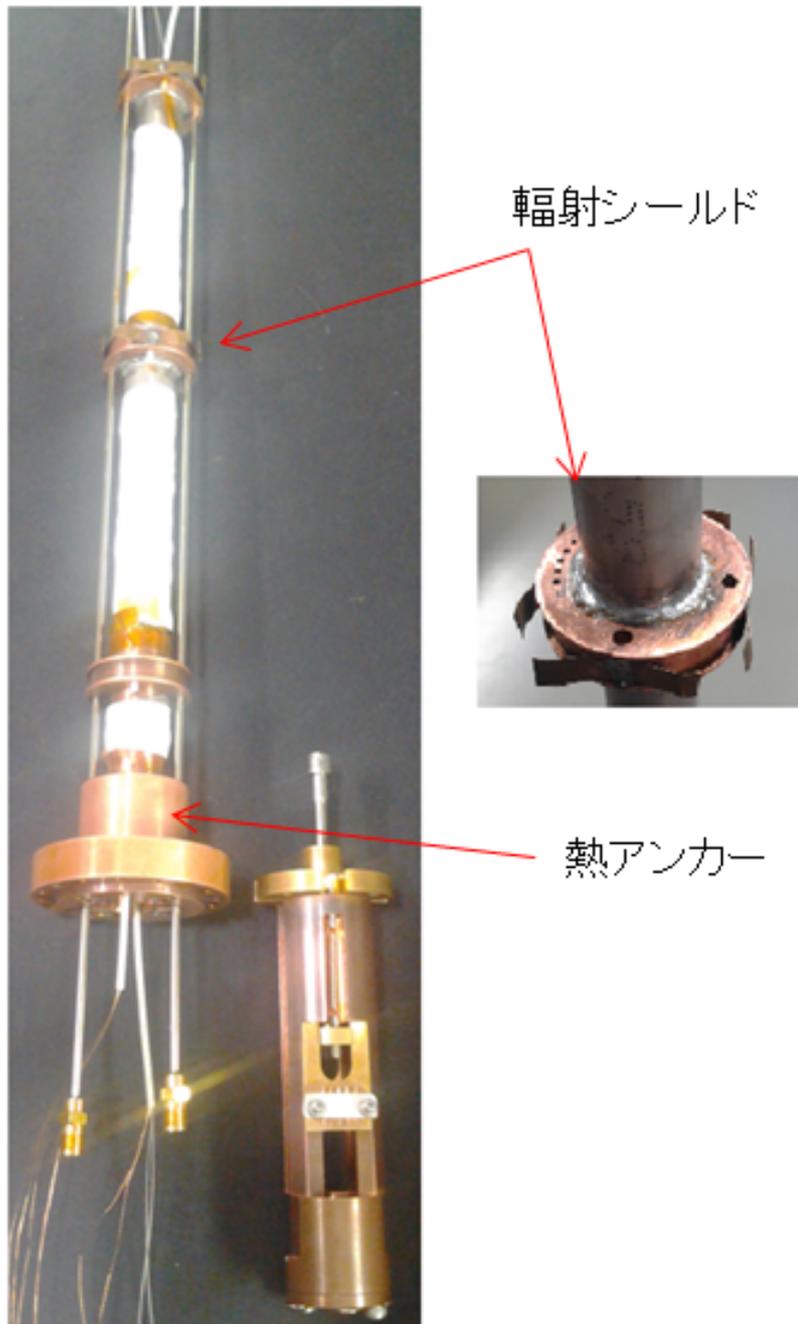


図 2.7: SMM インサート内の熱流入防止の機構。

るため、これらの配線を通した室温部分からの熱流入が無視できなくなる。筆者の経験上、低温でのマイクロ波測定はとにかく最低温度まで冷やすことが重要である。セミリジッドの同軸ケーブルは断面積が大きいいため特に熱流入が大きく、室温部と低温部の間のどこかでしっかり熱を逃がす機構を設けないと最低温まで冷えない。また、同軸ケーブルが低温部からどの長さまで冷えているかによって損失量が増えるため、寒剤の消費と共に低温での共振器の動作が不安定になったり共振特性のドリフトが起こり、安定した測定ができなくなる。そのため、SMMヘッド上部に体積の大きい無酸素銅製の熱アンカーを配置し、これらの配線がしっかり冷却されるようにしている。また、熱アンカーより上にも輻射シールドを3カ所に配置している。輻射シールドの側面にはリン青銅の板バネを取り付け、パイプ内壁に接している。これによりインサート内部から流入した熱を側面へと効率的に逃がすことができる。輻射シールドより上の部分ではケーブルは内壁に接しないように長さを調整した。これらの工夫により、共振器の熱的なドリフトは長時間の測定でもほとんど無視できるほどに抑えられた。

探針や試料の交換の際はコネクタ部分で共振器を切り離して作業を行う。試料が嫌気性物質の場合は改造した簡易アクリルグローブボックス中（乾燥窒素雰囲気）で試料のセットを行った。試料のセット後、インジウムシールでヘッド部を封じ、内部をロータリーポンプで引く作業と高純度ヘリウムガス置換を数回繰り返し、最終的にヘリウムガスで満たして測定を行った。

共振器プローブ

図 2.8(a) は作製した共振器プローブの図面である。電気伝導度の高い無酸素銅で作製した。Wei-Xiang のタイプの同軸共振器になっており、中心導体は外径 $\phi 3$ 、外部導体は内径 $\phi 10$ である。図 2.8(b) に測定に用いたモードである $3\lambda/4$ モードの電磁界解析シミュレータ WIPL-D による電磁場分布シミュレーションの結果を示す。TEM モードの $3\lambda/4$ モードは二次のモードであり、その下に最低次の $\lambda/4$ モードが存在する。共振器内の金属壁でのエネルギー損失のみを考えた場合、共振器の Q 値は高次になるにしたがって低下するため、高感度の測定のためには次数の低い方が有利である。しかしこのような開口部を持つ共振器の場合は、開口部での放射損失を考慮する必要がある。とくにこのような TEM モードの同軸共振器の場合、開口部において導波管の場合のような遮断波長が存在しない。そのため、開口部付近で電磁場が強くなるモードで動作

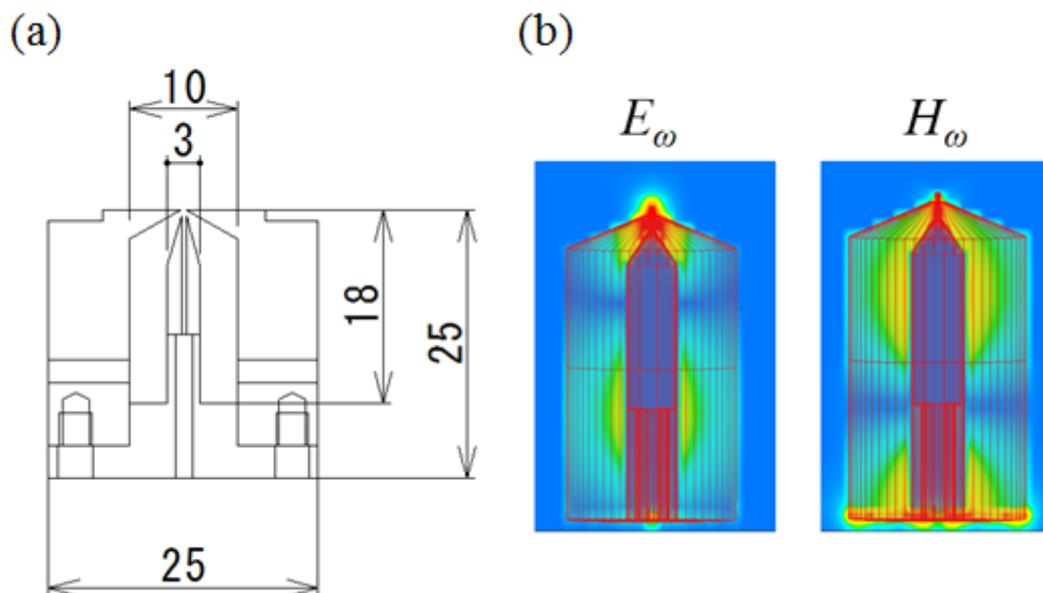


図 2.8: (a) 同軸共振器プローブの断面図と主要な寸法。(b) 共振器内の電磁場分布。

させる場合はそれなりに放射損失が生じることを認識していなければならない。特に $\lambda/4$ モードは電場のエネルギーのうち相当の部分が開口部付近に集中している分だけ、放射損失が大きくなり、せいぜい 100 のオーダーの Q 値しか得られない原因になっていると考えられる。また開口部から放射される電磁波は近接場応答の測定の際、大きなバックグラウンドの信号が乗る原因となり得る。過去の文献では同様の同軸型共振器を $\lambda/4$ モードで動作させているが、本研究ではこれらの点を考慮し、また STM の機能を持たせたいうえで性能を最適化するために $3\lambda/4$ モードを用いている。

中心導体は探針側と共振器底部側で二つの部品に分かれており、それぞれトンネル電流検出線と、マイクロ波回路のグラウンド（装置全体のグラウンドと同電位）と同電位になっている。中心導体（探針側）には STM 探針を挿しこむために軸方向に沿って $\phi 0.3$ の貫通穴を開けている。STM 探針は先端に触れないように注意しながらテーパをつけた側から挿しこむ。あらかじめ緩やかに曲げておくことでばね性をもたせ、穴の中でぐらつかないようにする。最終的に外部導体にあけた $\phi 0.6$ の穴から 0.5-1mm ほど共振器外部へ突き出すようにセットする。二つの部品の接着は絶縁ワニス GE7031 で行った。ワニスの塗布後、100 度以上の熱を加えて硬化処理を施すことにより、探針

交換の際に少々力が加かっても大丈夫なほどの強度を得られる。一般に共振器内にこのような接続構造があると共振器内の電磁場が乱されたり振動電流が横切るように流れることによりエネルギー損失が生じQ値が低下する。そのため磁場強度の節に当たる場所を絶縁部としている。この部分では導体に磁場による振動電流が誘起されないため、余分なエネルギー損失が生じない。絶縁部の有無により共振モードの形が変化がないことも確認された。

探針側の部品は底部側φ1.5の穴を通した低温用同軸ケーブルに接続する。外部導体の側面にはマイクロ波の入射用、検出用に二カ所の結合窓を開けている。同軸ケーブルとの結合は、ループアンテナによる誘導性結合で行う。アンテナのループ面はTEMモードの振動磁場との結合をよくするために、軸に直交する方向を向いている。ヒートサイクルを繰り返しても結合がずれないようにアンテナは共振器の外部導体にスタイクキャスト1266でしっかり固定した。

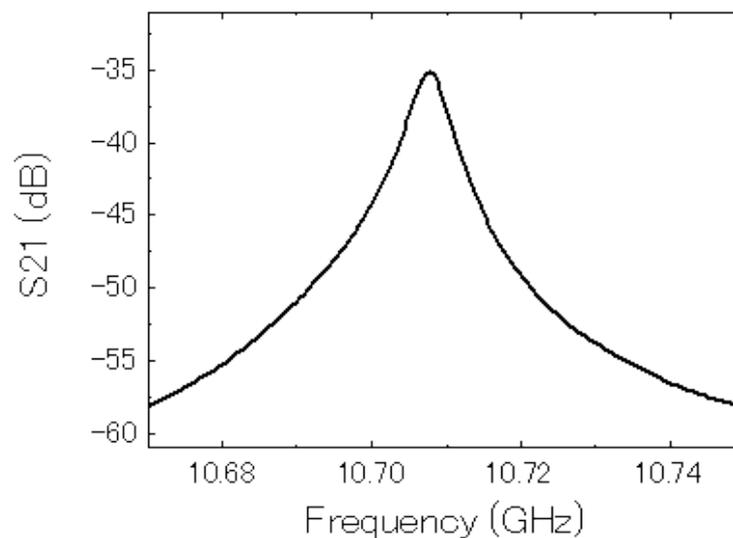


図 2.9: 液体ヘリウム温度における共振ピーク ($Q \sim 2300$)。

図 2.9 は共振器プローブの共振周波数付近での透過特性である。対称なローレンツ型のピークが得られた。Q値は室温でも1200-1400と高く、寒剤中の測定ではさらに上昇し液体窒素中で約2000、液体ヘリウム中では通常2300-2500を示す。これらはこれまで報告されているSTM-SMM装置の $Q = 400 - 600$ とくらべて圧倒的に高い値である。

探針作製

超高真空 STM にはタングステン探針がよく用いられる。直流研磨により頑丈で先端曲率半径が非常に小さい (100nm 以下) 探針が容易に得られるのが利点である。しかし容易に酸化してしまうため、長時間の大気への曝露は避けなければならないという欠点がある。本研究で製作した共振器プローブへの探針のセットの作業は大気中で行うため、測定前にすでに探針先端は酸化されてしまうと考えられる。この理由から本研究では、空気中で安定な Pt-Ir 探針を用いた。

Pt-Ir 探針は大気中の STM でよく用いられる。機械研磨、ようは針をニッパーで引きちぎるように切断した探針でも STM に用いることはできる。しかし SMM に用いる場合、共振プローブの振舞いを理解するにあたって先端曲率半径は重要な要素となる。ニッパーで切っただけの探針は、先端形状が不規則で探針先端は球では近似することができない。したがって整った先端形状をもつ探針を電解研磨で作製する必要がある。タングステンとは異なり、Pt-Ir は直流研磨は難しく、過去の文献でも交流研磨のものが多。研磨溶液には塩化カルシウム水溶液とアセトン、塩酸の混合溶液やシアン化合物の水溶液を用いる方法もあるが、本研究では文献 [58] にしたがって、無害かつ安価な塩化ナトリウム水溶液を用いた。電極の材質、電圧等研磨条件も大まかには文献を参照したが、最適な研磨条件は用いた器具などによって微妙に変化するので、最終的には試行錯誤して見つけ出す必要があった。

具体的には以下のように二段階でエッチングを行った。溶液は 2M の NaCl 水溶液を用いた。まず溶液を 30 ml をビーカーにいれる。Pt-Ir 線 (ϕ 0.3) は長さ 10 mm 程度に切って IC ソケットにセットし、液面下 1.5 mm まで浸す。対向電極には直径 5 mm のカーボン棒を用いた。まず AC25 V を印加してエッチングを始めると、バチバチという音とともに気泡が発生する。最初の電流値は約 500 mA である。25-30 分くらいすると、電流値が小さくなるとともに音が次第に小さくなる。電流値が 80 mA を切ったところでいったんエッチングを停止するし、溶液から取り出しエッチングの進行状況を確認する。このとき線にくびれができていれば一段階目のエッチングは成功である。このくびれは、気泡の発生により液面化に NaCl の濃度勾配が発生することにより形成されると考えらる。もしくびれができないようであれば、線を交換し電圧を少し上げて同じ手順を繰り返す。ただし電圧を上げすぎると、エッチングが進んだ時に液面付近でスパークが始まり、線が切れてしまうので、電流値が 150 mA くらいになったと

ここで電圧値を 25 V 付近に戻す必要がある。

次に新しい溶液に交換して二段階目のエッチングを行う。以降はスコープでエッチングの進行状況を観察しながら行う。まず、線をくびれた部分よりも深くまで浸し、AC5 V を 10 秒ほど印加する。これにより線の表面に気泡が発生し一段階目のエッチングの過程で付着した黒い汚れが落ちる。つづいてくびれの部分が液面より 1 mm くらい下になるくらいまで引き上げ、AC3 V に電圧を落とし研磨を再開する。くびれが細くなり、先端が落ちた瞬間に電圧を止める。図 2.10 はこの手順により得られた探針の電子顕微鏡像である。このように先端形状がスムーズな探針が得られる。SMM 測定には探針曲率半径が 100 nm 程度のものを選んで用いた。

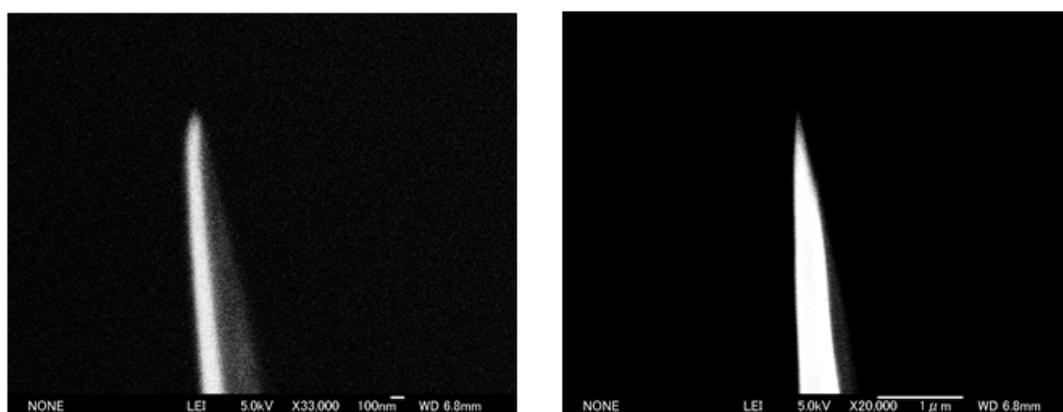


図 2.10: NaCl 水溶液を用いた交流電解研磨により得られた Pt-Ir 探針。

2.3 測定系

図 2.11 は本研究の STM フィードバックの構成である。基本的には一般的な構成と同じである。試料ステージはピエゾ素子の上に取り付けてあり、ピエゾに印加する電圧を制御することで微動制御を行う。通常の STM ではピエゾスキャナに探針を取り付けるが、本研究では探針は共振器プローブに固定されているため、このような逆の配置となっている。探針で検出したトンネル電流は高いゲインを持つ電流電圧変換回路に送られる。この回路は低入力バイアス電流のオペアンプを使用して簡単に自作できる。電圧に変換された信号は PI フィードバック回路に送られ、ピエゾスキャナに加えるべき電

圧が計算される。本研究ではSTMフィードバックの制御とデータ収録に Nanonis 社製

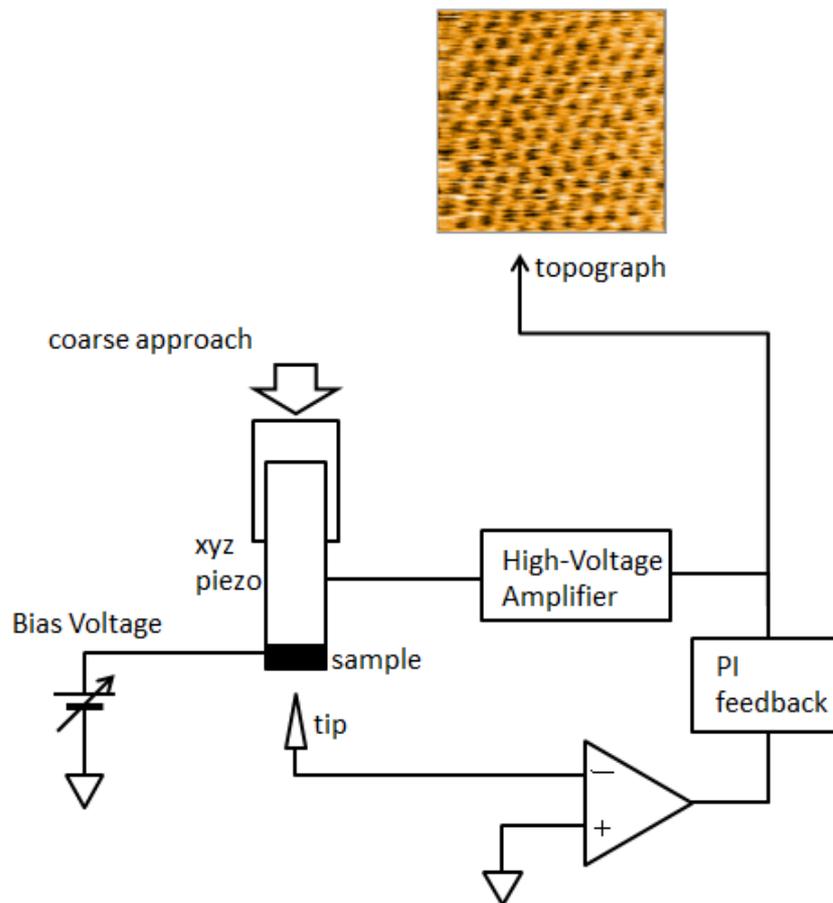


図 2.11: STM フィードバックのブロックダイアグラムと、開発した装置で得られた HOPG の原子像。

の SPM コントローラーを使用した。図 2.12 は Nanonis 社から提供されているカタログの一部である。SPM コントローラーはリアルタイムコントローラー (RC4) とデータ収録システム (SC4) から構成されている。SC4 にはそれぞれ 8 つのアナログ入力と出力端子が準備されている。トンネル電流はプリアンプで増幅された後、SC4 のアナログ入力とローパスフィルターを通し、RC4 に組み込まれている National Instruments(NI) 社のデータ収録ボードに送られる。A/D 変換された後、PI 制御に必要な演算が行われ、ピエゾスキャナの駆動電圧が決定される。D/A 変換・出力された印加用電圧信号は高電圧アンプで増幅される。RC4 は測定用 PC と TCP/IP 通信方式で接続され、実験パラメータの設定等は測定用 PC から専用のソフトウェアを用いて行う。

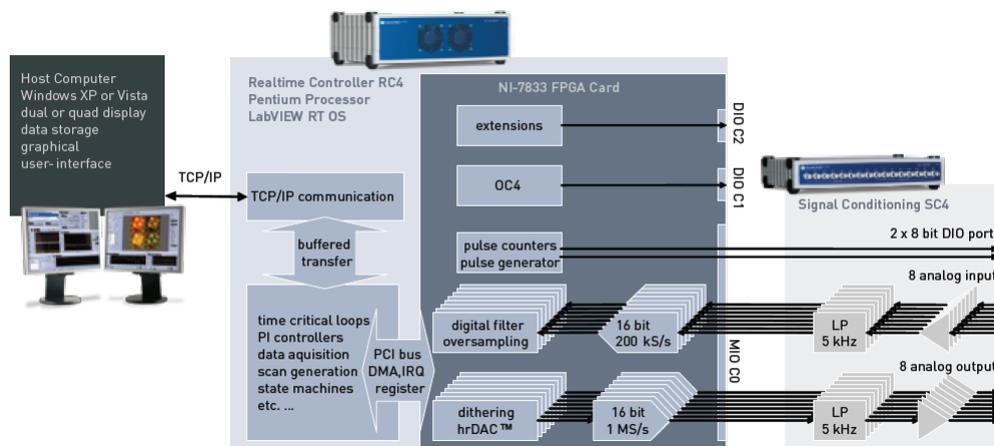


図 2.12: ナノニス社の SPM コントローラの構成。

SMM 測定系

本研究では共振測定を行うので、共振の Q 値と共振周波数 f を正確に評価することが重要である。その最も安直な方法はネットワークアナライザを用いて実際に透過波形を観測することである。本研究で測定システムを立ち上げた当初は、この方法で測定を行っていた。共振周波数付近の透過波形を PC に取り込み、ローレンツ曲線でフィッティングを行うことにより、共振周波数と Q 値を評価する。バルク測定で実績があり、精度が良いこと、後述の方法よりもシンプルな測定系を組めることなどからこの方法を採用していた。しかししばしば、マイクロ波の掃引の周期に合わせて探針位置が振動するなどの好ましくない挙動が現れた。この異常は室温、寒剤中間わず同じように観測された。残念ながらこの異常の原因が電氣的ノイズによるものか、熱的な影響なのか特定することはできなかった。共振器に入射するマイクロ波パワーを小さくすることである程度振動は抑制できるが、信号雑音比は落ちてしまう。さらに問題だったが、測定スピードの遅さであった。ベクトルネットワークアナライザのスイープレートは、スイープポイント数・平均回数・中間帯域幅で決まる。これらのパラメータを測定精度を損なわない程度に動作が最速になるよう設定しても、約 10pixel/sec の走査速度が限界であった。

透過波形を直接観測しなくとも何らかの方法で Q 値と f に関する方法を用いれば、共振特性の評価ができる。そこで周波数変調マイクロ波を用いて Q 値と共振周波数に

関係する振動成分をロックイン検出する方法を採用した [26]。図 2.13 に測定系のブロックダイアグラムを示す。まず、マイクロ波信号発生器 (HP83630A) から共振器プローブへ共振周波数を中心周波数として周波数変調した周波数が

$$f_{in} = f_0 + f_m \sin 2\pi f_c t \quad (2.34)$$

のマイクロ波を入射する。変調周期 f_c 、最大周波数偏移 f_m はマイクロ波信号発生器内の変調回路にかけるバイアス電圧によって制御できる。この測定では変調回路の感度を 10 MHz/V に設定した。このとき $\pm 1V$ 、10 kHz の正弦波をバイアスとして用いると、変調周期 10 kHz、最大周波数偏移が 10 MHz の周波数変調マイクロ波を生成できる。

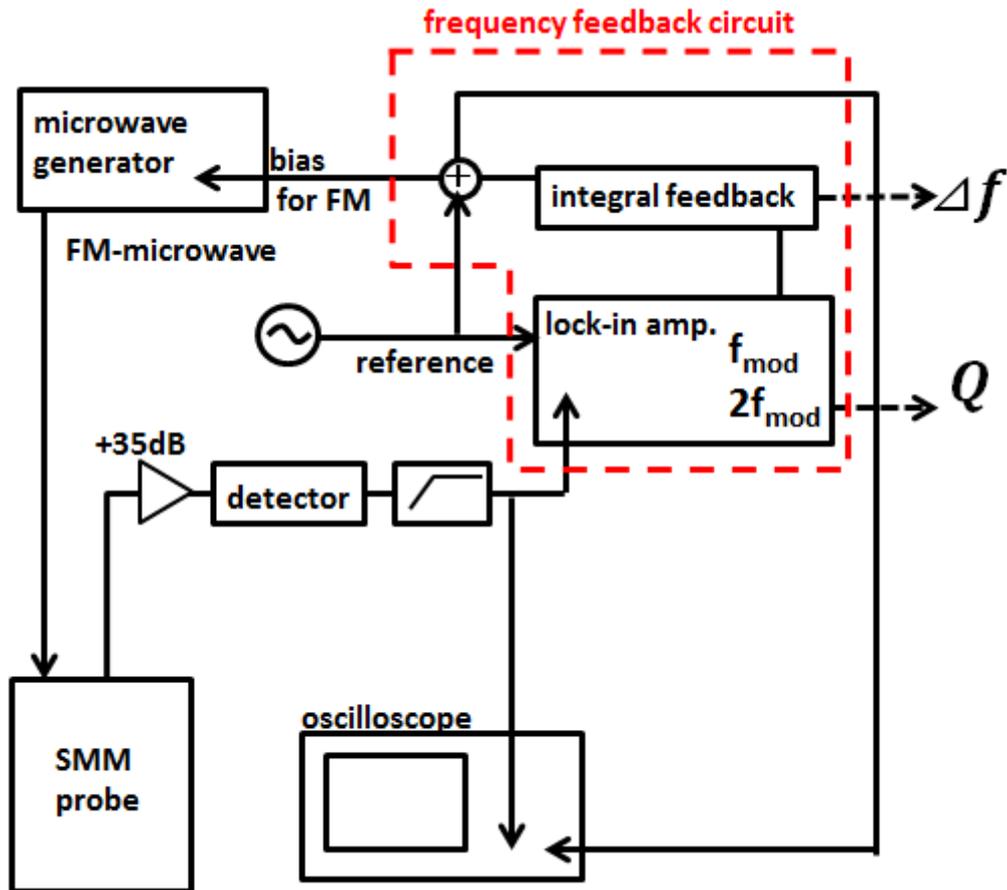


図 2.13: SMM 測定系のブロックダイアグラム。

共振器を透過したマイクロ波はゲインが 35 dB のマイクロ波増幅器 (HP8348A) を

通した後、ダイオードディテクタ (Agilent8473C) によって電圧に変換される。図 2.14 はオシロスコープに表示されるディテクタ出力である。共振周波数を中心周波数とした場合、周波数は変調の 1 周期の間に 2 度共振周波数を横切ることになる。そのためディテクタの出力は変調周期の 2 倍の周波数で振動する。透過パワー P [mW] とディテクタ出力の間には、

$$\log_{10} V = \alpha \log_{10} P + \beta \quad \alpha \simeq 1, \beta = 2.3 \quad (2.35)$$

の関係がある。

共振器プローブの透過波形はローレンツ型

$$P(\omega) \propto \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{\omega_0}{2Q}\right)^2} \quad (2.36)$$

となるので、 ω_0 を中心周波数として $\Delta\omega_m$ で FM 変調した場合、ディテクタ出力の変動 V_{2f} は、

$$\begin{aligned} V_{2f} &= 10^{\alpha \log_{10} P(\omega_0) + \beta} - 10^{\alpha \log_{10} P(\omega_0 + \Delta\omega_m) + \beta} \\ &= 10^\beta \cdot P(\omega_0)^\alpha \left(1 - 10^{\alpha \log_{10} \frac{P(\omega_0 + \Delta\omega)}{P(\omega_0)}} \right) \end{aligned} \quad (2.37)$$

となる。

$\Delta\omega_m$ を半値幅より十分小さくすれば、

$$\log_{10} \frac{P(\omega_0 + \Delta\omega)}{P(\omega_0)} = \log \left\{ 1 - \left(2 \frac{\Delta\omega_m}{\omega_0} Q \right)^2 \right\} \sim - \left(\frac{2\Delta\omega_m}{\omega_0} Q \right)^2 \quad (2.38)$$

となり、

$$\begin{aligned} V_{2f} &= 10^\beta \cdot P(\omega_0)^\alpha \left(1 - 10^{-\alpha \left(\frac{2\Delta\omega_m}{\omega_0} Q \right)^2} \right) \\ &= 10^\beta \cdot P(\omega_0)^\alpha \times \alpha \left(\frac{2\Delta\omega_m}{\omega_0} Q \right)^2 \end{aligned} \quad (2.39)$$

と変形される。

従って Q 値が変化した場合、 V_{2f} も変化し、変化前後を上付添字 0、1 で表すと、

$$\frac{V_{2f}^1}{V_{2f}^0} = \left(\frac{P^1(\omega_0)}{P^0(\omega_0)} \right)^{2\alpha} \times \left(\frac{Q^1}{Q^0} \right)^2 \propto \left(\frac{Q^1}{Q^0} \right)^4 \quad (2.40)$$

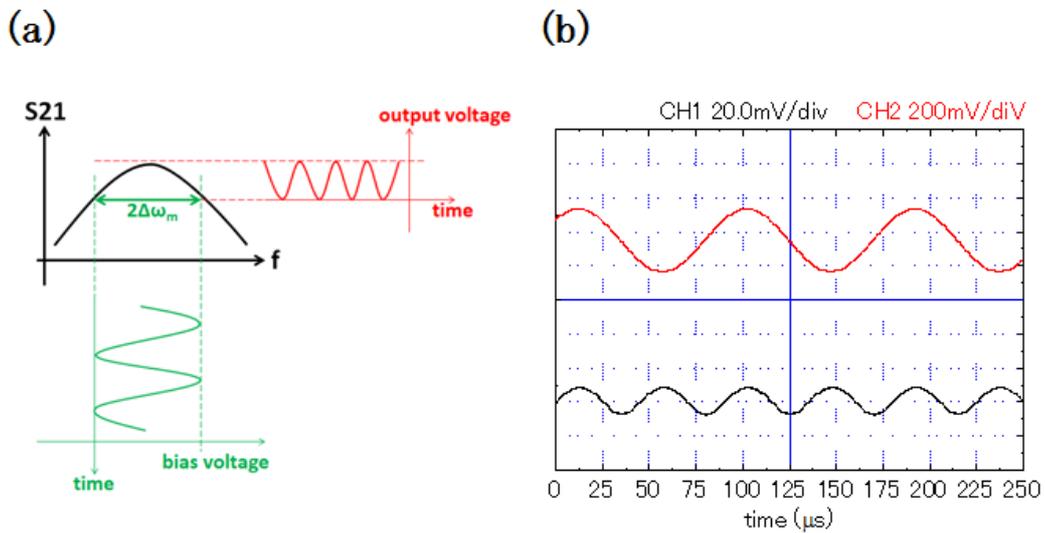


図 2.14: (a) 共振器プローブへ FM 変調マイクロ波を入射したときの V_{2f} の発生の様子。(b) 変調バイアス (CH1) と $2f_m$ で振動するディテクタ出力 (CH2)。

となる。

Q 値を正確に測定するためには、マイクロ波発生器で生成する変調マイクロ波の中心周波数が共振周波数と一致していることが重要である。共振周波数は走査中ピクセル毎に変化しているため、その都度中心周波数を共振周波数に合わせる必要がある。この制御を行うのは、ロックインアンプ、積分器、加算器からなる周波数フィードバック回路 (Frequency-Feedback circuit:FFC) である。積分器と加算器は図 2.15 に示した高精度オペアンプを用いたアナログ回路を用いた。中心周波数が共振周波数から外れると、ディテクタ出力波形はきれいな $2f$ の振動ではなくなり f_m の周波数の成分 V_f が混じる。この V_f をロックインアンプを用いて検出したのち、積分した値を、ファンクションジェネレータの出力波形に加算する。このフィードバック走査を行えば、信号発生器側で発振周波数を新たに指定しなおさなくとも共振周波数の変化に応じて、変調バイアス電圧を変化させ、 V_f を 0 に保つことができる (積分制御)。また、周波数シフトは積分器出力を読むことによりわかる。取得される V_f 、 V_{2f} は SC4 のアナログ入力を通し、SPM コントローラー上で処理される。

この周波数変調とロックイン検出の方法を用いることにより、プローブの共振特性

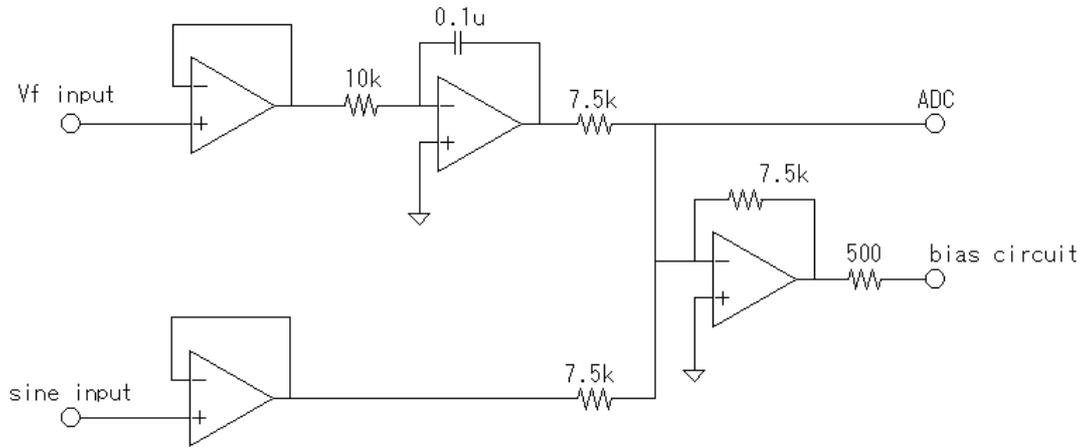


図 2.15: FFC のうち、積分器と加算器を構成する部分の回路図。

をネットワークアナライザを用いずに高速に評価することができる。欠点は、周波数ドリフトである。通常、マイクロ波発生器は、周波数ドリフトを防ぐために、内部に位相同期回路によるフィードバック回路をもっている。しかしこの測定では外部変調回路と直流結合する都合上、そのフィードバックをオープンにするせざるをえない。(マイクロ波発生器では、位相同期回路によるフィードバックを外さずに交流結合によって変調をかけることもできるが、この場合は FFC 回路を用いて共振周波数シフトを補正することができない。) 結果、信号発生器で発生する周波数は、最初に指定した周波数 (液晶モニタに表示されている周波数) から時間が経つにつれ次第にずれていってしまう。このドリフトの影響により周波数像の生画像は図 2.16 のように、傾斜がついたような像となってしまふ。このままの状態では像の中の重要な構造を視認しにくいので、取得後に図 2.16 中の x 方向に沿った行ごとの平均値をオフセットとして取り除く補正を行う。ただし、 y 方向への絶対値の変化についての信頼性は補正後・補正前ともほとんどないことに注意せねばならない。

周波数ドリフトは、FFC の動作には影響しないため、 V_{2f} に関しては基本的にドリフト・フリーである。室温や寒剤量などの温度変化が原因の同軸ケーブルの損失の変化は 1 時間程度の測定では無視できるほど小さく抑えられた。

変調周波数や入射パワー等、実験に使用した主なパラメータは表 2.1 にまとめた。

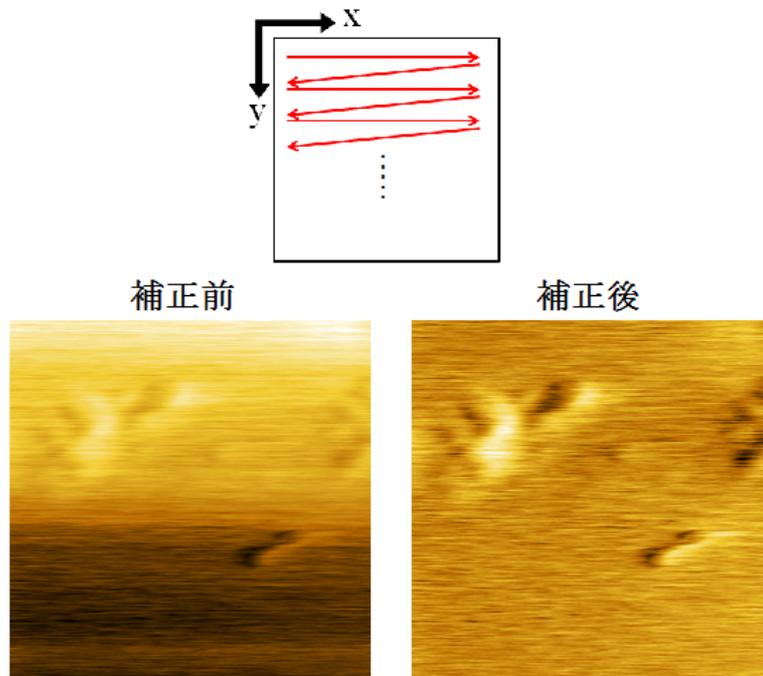


図 2.16: マイクロ波ソースのドリフトの周波数像への影響と、 x 方向の平均補正後の像。赤矢印は走査中の探針の動きを表している。視野は $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ 。

表 2.1: 実験条件

Q 値	1200 (300 K), 2300 (4.2 K)
共振周波数	10.7 GHz
変調周波数	1 kHz- 20 kHz
変調振幅	1 MHz- 4 MHz
入射パワー	-15 dBm- -5 dBm
走査範囲	43 nm/V (300 K), 7 nm/V (4.2 K)
磁場	0-8 T(4.2 K)

2.3.1 予備測定

図 2.17 は液体窒素温度 ($T = 77 \text{ K}$) における Bi_2Se_3 劈開表面のトポグラフ、Q 像、f 像である。トポグラフ像は試料の傾きを補正しているが、Q 像、f 像は補正を一切施さず生データの状態のものを示している。ここで Q_{av} 、 f_{av} は像中の全ピクセルの平均値を表している。これらの像は FFC によるマイクロ波検出系を構築する以前に、ネットワークアナライザを用いて取得したものであり、FFC で問題となるマイクロ波ソースのドリフトはない。したがって、SMM プロブ自体の性能が直接反映された像である。

トポグラフには、ステップ状の構造とフラットなテラスが現れている。Q 像にも f 像にもほとんど空間的な変化を伴っていないが、ステップ部分でのみ変化が現れる。これは、電気特性の変化によるものではなく表面の形状を反映した変化である [39]。物質の電気特性などの、物理的に重要な情報は含まれていないが、像の安定度に関しては特筆に値する。1 ピクセル毎に針を静止させながらマイクロ波を共振プロブに入射し透過波形を取り込むという非常に時間のかかるシーケンス (1 時間以上) で取得した像にもかかわらず、マイクロ波像に熱的なドリフトの影響はない。ステップの高さは 1 nm に満たないが、それでも探針はマイクロ波応答の変化を拾っている。また、液体窒素の沸騰による振動ノイズが懸念されたが、ほとんど性能を制限するなどの問題は起こらなかった。これらは、SMM ヘッドの小型化と高剛性化により長時間の安定性が確保されたことを意味している。

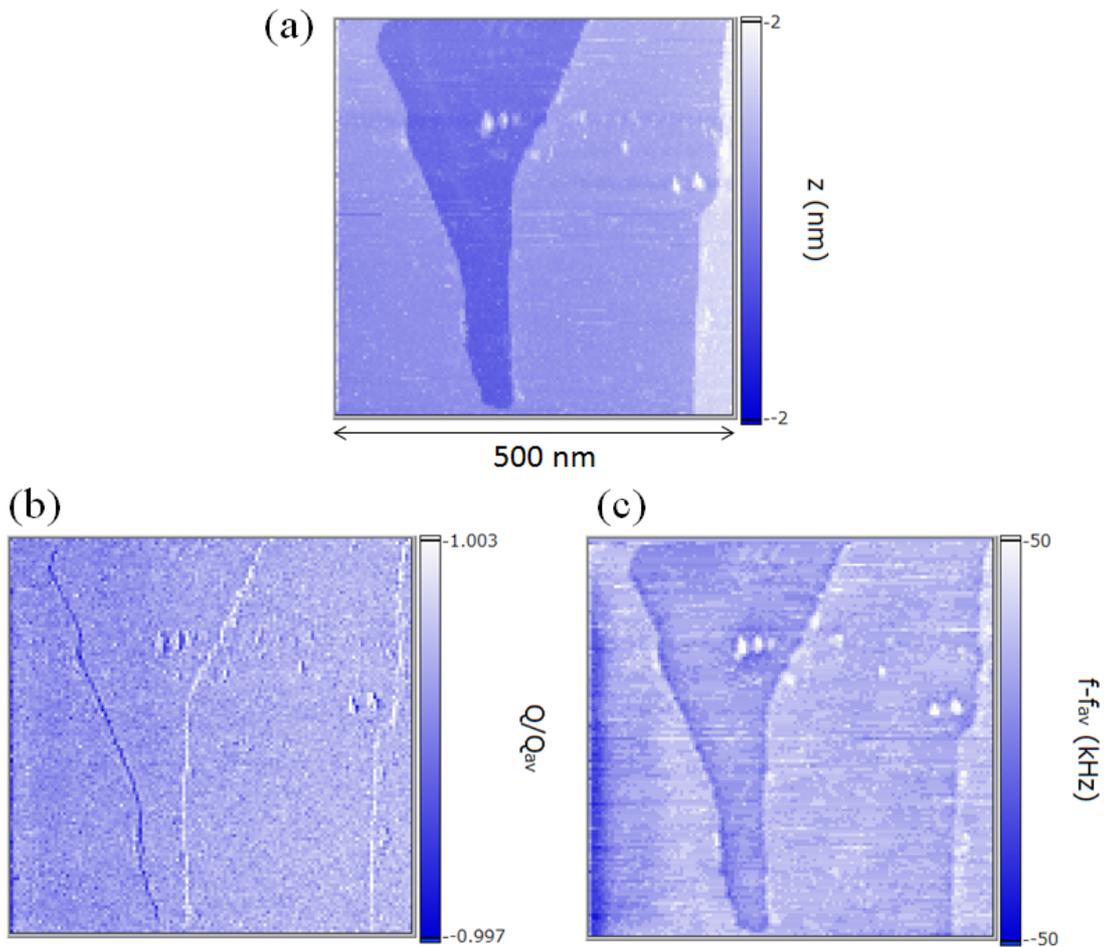


図 2.17: 定電流モードで取得した Bi_2Se_3 の (a) トポグラフ。(b) Q 像。(c) f 像。視野は $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$ 。

第3章 近接場マイクロ波プローブの解析モデルの構築

作製した TEM $3\lambda/4$ 共振器プローブは、SMM 研究初期から用いられてきた $\lambda/4$ 共振器プローブと基本構造は同じである。この種のプローブの歴史自体は長く、試料の伝導度によってどのような共振特性の変化が起こるかについて経験的には知られているが、定量的な研究例は意外なほど少ない。Gao-Xiang は等価回路モデルを提案し、誘電体に用いることのできる解析的表式を導いているが、彼らの等価回路構成方法はおそらく直観的に導出されたもので、問題がある [24]。

本章前半ではまずマイクロ波伝送理論を基礎にして、根拠を示しながら慎重に共振器プローブの等価回路を導く。後半では STM-SMM で重要な、試料近傍での共振特性の変化について計算と実験を交えて調べることにする。

3.1 モデル構築

3.1.1 分布定数回路モデル

共振プローブを分布定数線路でモデル化し、段階的に集中定数回路へ簡略化することによりその特性を考えることとする。製作した TEM $3\lambda/4$ 同軸共振器プローブは図 3.1 のような分布定数線路に置き換えることができる。この図において、同軸共振器プローブの探針側は左側の開放端に相当する。試料がない場合は $Z_L = \infty$ の場合に相当する。 $\gamma = \alpha + j\beta$ は、伝播定数と呼ばれる。実部 α は試料の損失と関係する減衰定数であり、伝送路が無損失であれば $\alpha = 0$ である。虚部は位相定数であり、媒質が空気の場合は $\beta = 2\pi/\lambda$ である。

このような伝送路において負荷 Z_{load} から距離 l の地点における入力インピーダンスは、

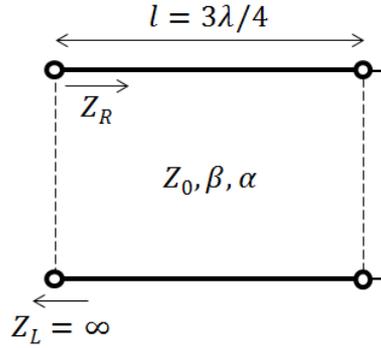


図 3.1: $3\lambda/4$ 同軸共振器と等価な分布定数線路。

$$Z_R = Z_0 \frac{Z_{\text{load}} + Z_0 \tanh \gamma l}{Z_{\text{load}} + Z_L \tanh \gamma l} \quad (3.1)$$

とかける [83]。ここで、 Z_0 は線路の特性インピーダンスであり、外径と内径の比 b/a を用いて

$$Z_0 = \sqrt{\frac{\mu}{\epsilon}} \frac{\ln b/a}{2\pi} \quad (3.2)$$

とかける。製作した共振器は $a = 3 \text{ mm}$ 、 $b = 10 \text{ mm}$ であるから $Z_0 = 70 \Omega$ と求められる。探針と逆側では、共振器は完全に閉じている。これは図 3.1 の右端のインピーダンスが短絡状態 ($Z_{\text{load}} = 0$) であることを意味する。したがってこの場合

$$Z_R = Z_0 \frac{\tanh \alpha l + j \tan \beta l}{1 + j \tanh \alpha l \tan \beta l} \quad (3.3)$$

となる。伝送路が無損失の時は、 $\alpha = 0$ の場合に相当する。このときは

$$Z_R = jZ_0 \tan \beta l \quad (3.4)$$

が得られる。共振条件は、 $Z_R + Z_L = 0$ より、

$$j \frac{1}{Z_0} \cot \beta l = \frac{1}{Z_L} \quad (3.5)$$

を得る。いま、 $Z_L = \infty$ であるから、 $\cot \beta l = 0$ のとき、すなわち

$$\beta l = \frac{\pi}{2}(2n - 1) \quad (n = 1, 2, 3 \dots) \quad (3.6)$$

のときに共振する。このとき、

$$l = \frac{\lambda}{4}(2n - 1) \quad (n = 1, 2, 3 \dots) \quad (3.7)$$

である。本研究で使用したモードは $n = 2$ の $3\lambda/4$ モードに相当する。

ここまでは無損失の場合を扱ってきたが、実際には伝送路では小さな損失が生じている。そこで $\alpha l \ll 1$ として損失を取り入れ、共振器プローブのQ値について議論する。このとき、 $\tanh \alpha l \simeq \alpha l$ であるから、 Z_R は

$$Z_R = Z_0 \frac{\alpha l \cot \beta l + j}{\cot \beta l + j \alpha l}$$

となる。ここで、 $l = 3\lambda/4$ 、 $\omega = \omega_0 + \Delta\omega$ かつ $\Delta\omega$ は十分小さいものとする

$$\cot \beta l = \cot\left(\frac{3\pi}{2} + \frac{3\pi\Delta\omega}{2\omega_0}\right) = -\tan\left(\frac{3\pi\Delta\omega}{2\omega_0}\right) \simeq -\frac{3\pi\Delta\omega}{2\omega_0} \quad (3.8)$$

であるから、

$$Z_R = Z_0 \frac{1 + 3j\alpha l \pi \Delta\omega / 2\omega_0}{\alpha l + 3j\pi \Delta\omega / 2\omega_0} \simeq \frac{Z_0}{\alpha l + 3j\pi \Delta\omega / 2\omega_0} \quad (3.9)$$

となる。ここでは $\Delta\omega/\omega_0 \ll 1$ であることを用いた。この表式はまさにRLC並列共振回路の入力インピーダンス

$$Z_{in} = \frac{1}{(1/R) + 2j\Delta\omega C} \quad (3.10)$$

と等価な形となっている。並列共振回路のQ値と共振周波数はそれぞれ

$$Q = \omega_0 RC \quad (3.11)$$

$$\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}} \quad (3.12)$$

と書くことができるので、これと比較することにより、本研究で用いた共振器プローブと対応する R と C をそれぞれ

$$R = \frac{Z_0}{\alpha l} \quad (3.13)$$

$$C = \frac{3\pi}{4\omega_0 Z_0} \quad (3.14)$$

と決定できる。具体的な値はQ値を実測することで決まり、等価回路の抵抗成分 R は $Q \sim 2000$ のとき

$$R = \frac{Z_0}{\alpha l} = \frac{2Z_0 Q}{\beta l} = \frac{2 \times 70 \times 2000}{3\pi/2} = 6 \times 10^4 \Omega \quad (3.15)$$

容量成分は

$$C = \frac{3\pi}{4\omega_0 Z_0} = 0.5 \text{ pF} \quad (3.16)$$

となる。

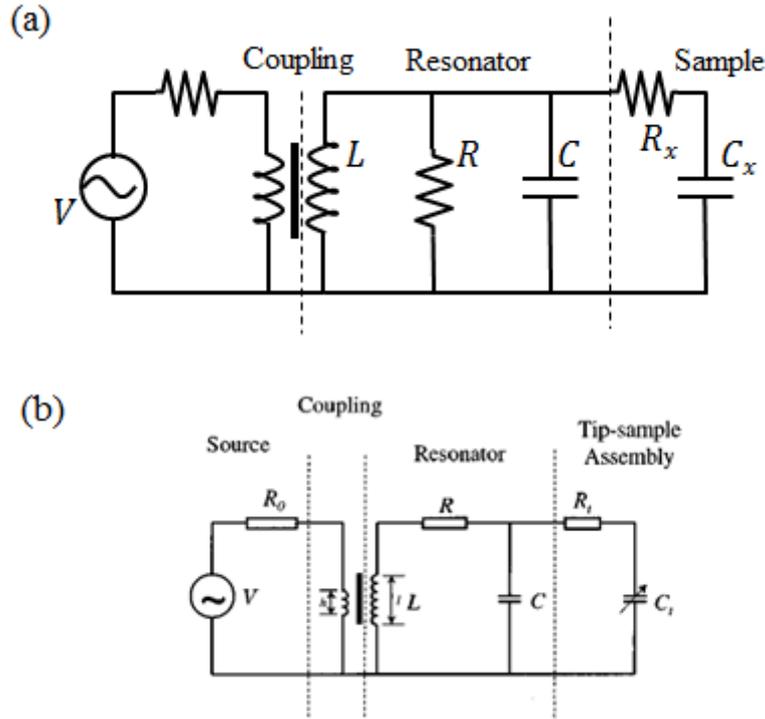


図 3.2: (a) 本研究で導出した等価回路。 (b)Gao-Xiang の等価回路。

Gaoらは直列共振回路で共振器プローブをモデル化している [24]。その際にRLCのパラメータとして同軸線路の伝送損失と特性インピーダンスの値をそのまま用いている。しかしこの手続きは誤りである。伝送線路から構成される共振器を扱う場合、厳密には線路の終端条件や共振条件を考慮したうえでインピーダンスの解析を行うのが正しい。Gaoらのモデルが一見正しく成功したように考えられてきたのは、このタイプの共振器プローブが主に誘電体をターゲットに用いられ、かつ主に周波数シフトのみが議論されてきたためと考えられる。図 3.2にあるように Gaoらの負荷の接続方式自体は、本章で新たに導入したモデルと変わりはない。この場合、共振周波数の容量性負荷に対する応答は、直列共振として考えた場合と並列共振として考えた場合でほとんど違いは現れないことになる。しかしQ値の変化を議論する際には、等価回路が

並列共振回路か直列共振回路かというのは本質的に重要である。なぜなら直列共振回路のQ値は $Q = 1/\omega RC$ と決まるのに対して直列共振回路のQ値は $Q = \omega RC$ となる。これらの共振回路の負荷に対する応答は大きく異なるので本研究のように導電性試料を扱う場合は注意が必要である。

3.1.2 試料インピーダンスによる共振特性の変化

続いて、共振器プローブに負荷が加わった時の共振特性の変化について考える。探針付近には強い近接電場が存在しており、試料が接近すると周囲の電場分布は試料に引き寄せられるように変化する [54]。試料内でのエネルギー損失が無視できる場合は試料からの応答はリアクティブで、探針試料間容量 C_L で特徴づけることができる。試料内でのエネルギー損失を無視できない場合は C_L を介して直列に抵抗性負荷 R_L が接続されていると考えることができる。図 3.3はこの時の探針-試料近傍におけるインピーダンスネットワークを模式的に表したものである。この図に示されているように、厳密には C_L のほかに試料-外部導体間の容量 C_{out} が存在する。しかしその値は、平行平板モデルで近似すると pF のオーダーであることがわかり、一般的な STM 探針と試料間容量 (1-10 fF) に比べるとはるかに大きい。したがって C_L と C_{out} の直列容量はほぼ C_L のみで決まることになる。つまり今の場合 C_{out} を無視して議論を進めて何ら問題ない。

共振器プローブに負荷インピーダンス

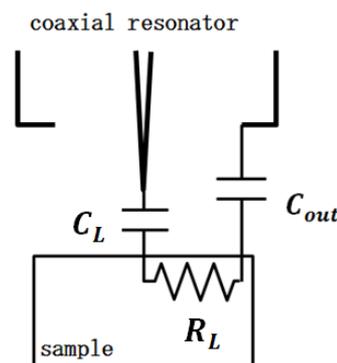


図 3.3: 探針-試料間インピーダンスの模式図

$$Z_L = R_L + \frac{1}{j\omega C_L} \quad (3.17)$$

が接続された場合の共振特性の変化をを新たに計算しなおすことにする。このとき等価回路の R 成分は

$$R' = R \frac{1 + (\omega C_L R_L)^2}{1 + (\omega C_L R)(\omega C_L R_L) + (\omega C_L R_L)^2} \quad (3.18)$$

と変化するので、Q 値は

$$Q \simeq \omega_0 R C \frac{1 + (\omega C_L R_L)^2}{1 + (\omega C_L R)(\omega C_L R_L) + (\omega C_L R_L)^2} \quad (3.19)$$

となる。共振周波数は主に容量成分の変化 ΔC に依存する。新たな共振周波数は、

$$f' = \frac{1}{\sqrt{L(C + \Delta C)}} = f_0 \left(1 - \frac{\Delta C}{C}\right) \quad (3.20)$$

であり、シフト量は、

$$\frac{\Delta f}{f_0} = -\frac{1}{2} \frac{C_L}{1 + (\omega C_L R_L)^2} \quad (3.21)$$

と計算される。図 3.4 は、 R_L に対する共振特性の変化を示したものである。Q 値は R_L に対して非単調な変化を見せ、 $\omega C_L R_L = 1$ の時に最小になる。無負荷時の Q (Q_0) の値にも大きく依存する。同一試料に対して測定を行う場合、 Q_0 の値が大きいほど有利であることが示されている。一方、共振周波数のシフト量は R_L に対して単調に減少する。最も変化が大きい領域は、Q 値のピークを生じる位置と一致している。共振周波数の変化は Q_0 に依存しない。これは式 3.21 に Q_0 を決める重要なパラメータである R が含まれないことから明らかである。

同一共振器の測定で（つまり Q_0 を固定して） C_L が変化したときの共振特性の変化を示したのが図 3.5 である。 C_L の値によって Q 値が最小になる R_L の位置が変化するだけでなく、その変化の大きさも大きく変化する。とくに共振周波数は C_L に大きく依存する。低 R_L では式 3.21 において $\omega C_L R_L \ll 1$ となるため、 C_L のみによって決まる極限值に近づく。

3.1.3 近接場インピーダンス

ここまで共振器プローブに負荷インピーダンスが接続されたときの変化を、等価な集中定数回路を用いて導いた。しかし R_L と C_L の中身についてはまだ踏み込んでい

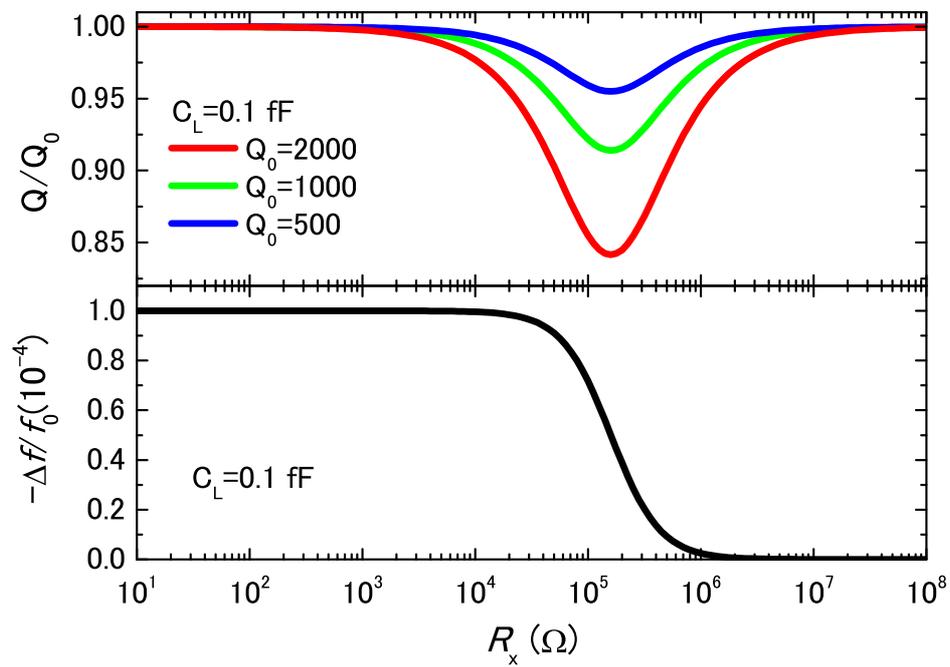


図 3.4: 共振器プローブの応答の Q_0 依存性。共振周波数は Q 値に依存しないのでまとめて黒線で示している。

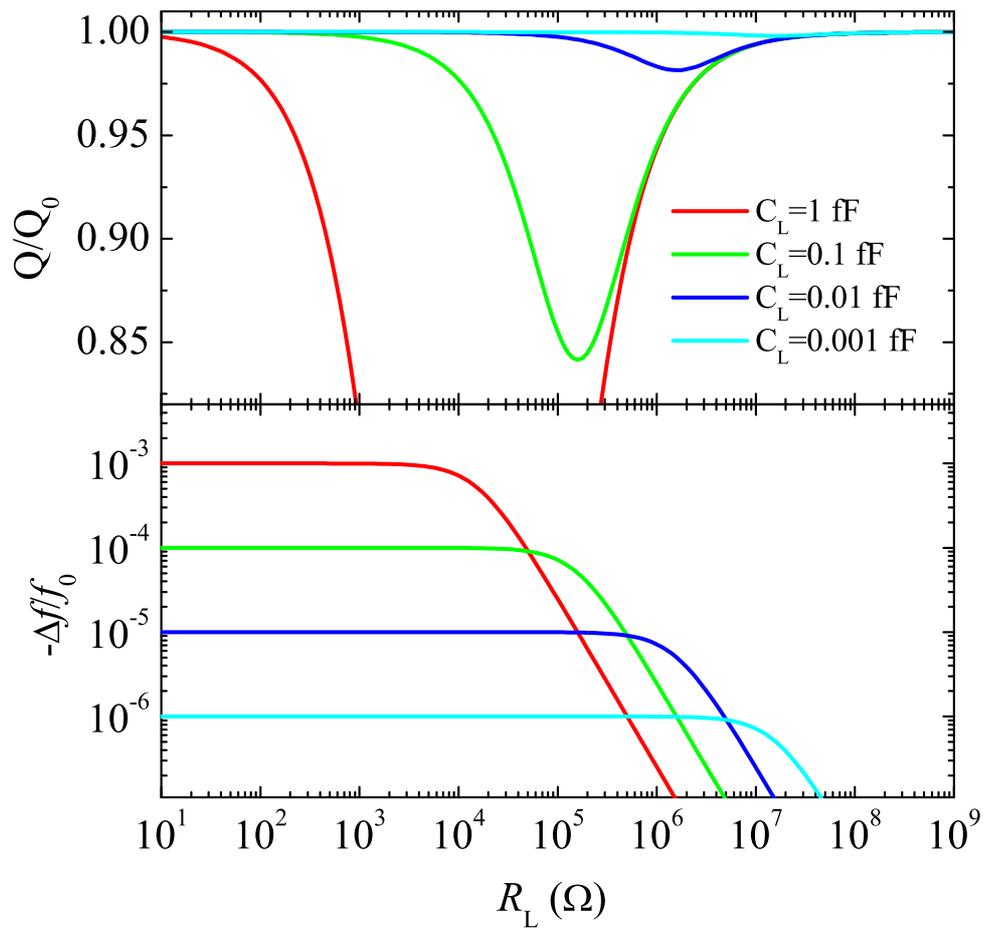


図 3.5: 共振特性の R_L 、 C_L 依存性。

い。これらのパラメータが実際の実験状況や試料の電気特性によってどのように決まるかを考える必要がある。まず R_L に関してはすでに探針-試料部分を二端子線形受動回路として扱い、ポインティングの定理を適用することにより、試料インピーダンスを導く方法が用いられているのでここで取り上げることにする [85, 55]。

図 3.6 のように境界 S に囲まれた領域 V 内に存在する試料へマイクロ波が入射する状況を考える。 I_i 、 V_i はそれぞれ調和関数的な時間変動を示す複素入力電流、複素入力電圧である。単位時間当たりに面積 S_i を持つ共振器開口部を通過して V 内に流れ込んでくる複素入力エネルギーは $\frac{1}{2}I_i^*V_i$ である。ここでは以下の複素量のポインティングの定理が成り立つ。

$$\frac{1}{2}I_i^*V_i = \frac{1}{2} \int_V \mathbf{J}^* \cdot \mathbf{E} d^3x + \oint_{S-S_i} \mathbf{S} \cdot \mathbf{n} da + 2\omega \int_V (w_m - w_e) d^3x \quad (3.22)$$

第一項は、ジュール損失を第二項は表面積 $S - S_i$ の部分から流出するエネルギー、すなわち放射損失を表している。 \mathbf{S} はポインティングベクトルで、法線ベクトルは境界 S から外向きにとった。第三項は試料内に蓄積しているエネルギーである。この関係式から複素入力インピーダンス $Z = R + jX$ の実部と虚部はそれぞれ

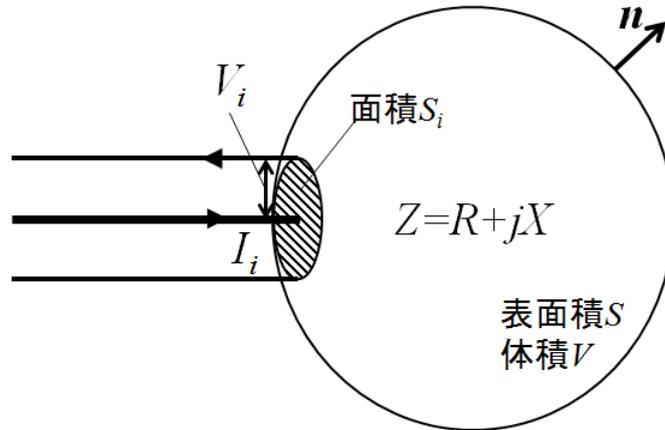


図 3.6: 二端子線形受動電磁気系。

$$R = \frac{1}{|I_i|^2} \left\{ \text{Re} \int_V \mathbf{J}^* \cdot \mathbf{E} d^3x + 2 \oint_{S-S_i} \mathbf{S} \cdot \mathbf{n} da + 4\omega \text{Im} \int_V (w_m - w_e) d^3x \right\} \quad (3.23)$$

$$X = \frac{1}{|I_i|^2} \left\{ \text{Im} \int_V \mathbf{J}^* \cdot \mathbf{E} d^3x - 4\omega \text{Re} \int_V (w_m - w_e) d^3x \right\} \quad (3.24)$$

となる。電磁場のエネルギーは実数として扱える。また、近接場を扱う場合は電磁場は領域 V 内に完全に局在しているものとして扱うため、放射損失項を無視する。したがって近接場インピーダンスは以下のように書くことができる。

$$R \simeq \frac{1}{|I_i|^2} \int_V \sigma_1 |\mathbf{E}|^2 d^3x \quad (3.25)$$

$$X \simeq \frac{1}{|I_i|^2} \left\{ \int_V \sigma_2 |\mathbf{E}|^2 d^3x - 4w \int_V (w_m - w_e) d^3x \right\} \quad (3.26)$$

これらの表式は、近接場インピーダンスは試料内でのエネルギー損失により決まり、近接場リアクタンスは領域内にたまっている電磁場のエネルギーにより決まることを意味している。この表式が示すように、試料内の電場分布がわかれば近接場インピーダンスを求めることができるが、非常に困難な作業となる。しかし近接場の性質を利用することで、近似的な表式に落とすことができる。

今、探針の先端に近接場が完全に局在していると仮定する。近接場の局在スケールを D とすると、試料内にわたる積分領域を D^3 程度の体積に狭めることができる。この領域での平均的な電場強度は $|\mathbf{E}| \sim V_i/D$ で与えられる。また、一般に近接場領域では電場が支配的となるため $\omega_m \ll \omega_e$ とすることができる。これらの仮定のもとで近接場インピーダンス Z_x は

$$Z_x \sim \frac{1}{\{\sigma_1 + j(\sigma_2 + \omega\epsilon_1)\}D} \quad (3.27)$$

と表現される。金属、半導体、誘電体の各領域では

$$Z_x = \begin{cases} \frac{1}{(\sigma_1 + j\omega\epsilon_1)D} & (\text{半導体}) \\ \frac{1}{\sigma_1 D} & (\text{金属}) \\ \frac{1}{j\omega\epsilon_1 D} & (\text{誘電体}) \end{cases}$$

となる。なお、ここで用いた局在スケール D は、King のモデルでは探針曲率半径と探針高さの和 $r_{\text{tip}} + h$ 程度になる。

続いて考えるべきは、探針-試料間の結合容量 C_x である。一般に STM 探針と試料の間に存在する静電容量は 1-10 fF のオーダーとされる。しかし C_x にこの見積りを適用

することはできない。なぜなら探針先端の D^3 の領域に局在する近接場のエネルギー損失を考える場合、探針-試料は D^2 程度の面積を持つ領域でしか結合していないことになるからである。この有効的な面積により構成されるキャパシタの容量を平行平板近似 ($C_x \sim \epsilon D^2/h$ 、 $D=100$ nm、探針高さ $h=1-100$ nm) で評価すると $C_x \sim 10^{-18}-10^{-16}$ F という小さな値が得られる。

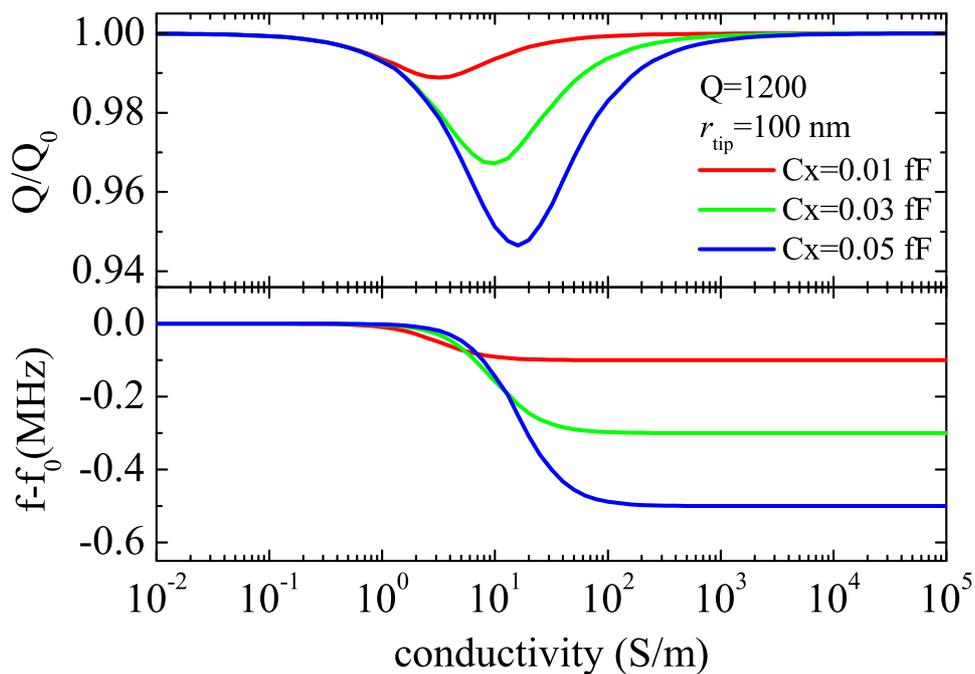


図 3.7: 共振特性の試料伝導度と C_x 依存性。

以上により近接場インピーダンスの表式が得られたので、図 3.5 をより現実的なパラメータを用いて図 3.7 にプロットしなおすことにする。この結果より、探針の曲率半径が 50 nm から 100 nm の範囲にあれば、Q 値が最少となるのは伝導度が 10^2 S/m 付近の半導体領域であると予測できる。

3.2 実験

3.2.1 バルク Si の近接場応答測定

前節まで行ってきたモデル計算を実験から検証するために、電気伝導率の異なる Si ウエハ試料を用意し、近接場マイクロ波応答を測定した。Si はドーピングによって電気伝導度を半導体領域 ($\sigma \sim 0.1 \text{ S/m}$) から金属領域 ($\sigma \sim 10^4 \text{ S/m}$) まで振ったものを用意した。

図 3.8(b)、(c) は、それぞれ同一の探針で異なる Si 試料に対し、共振特性の探針高さ依存性を測定した結果である。探針は先端曲率が約 100 nm のものを用いた。バイアス電圧を 1 V としてトンネル電流が流れ始める位置を $h = 0$ と置き、Q 値は $h = 100 \text{ nm}$ での値で規格化し、周波数は $h = 100 \text{ nm}$ からのシフト量として示している (図 3.8(a))。伝導度によって大きな差が現れた。とくに 10^4 S/m 、 10^3 S/m の試料と、 $10\text{-}20 \text{ S/m}$ の試料での違いが際立っており、Q 値、周波数シフトの変化の大きさが逆転するという明らかな違いが見られた。 $\sigma \sim 0.1 \text{ S/m}$ の試料では他の試料と比べて変化が小さく、とくに Q 値にはほとんど変化が見られなかった。金属的な試料の $h < 100 \text{ nm}$ 以下での周波数の変化量は、 100 kHz から 1 MHz ($\Delta f/f_0 \sim 10^{-4}\text{-}10^{-5}$) のオーダーである。近接場領域での共振周波数の変化は、 $\omega C_x R_x \ll 1$ のとき、すなわち金属極限においては、ほぼ C_x の変化に支配されるのだった。等価な集中定数回路における容量成分は $C = 0.5 \text{ pF}$ であったので、この周波数シフトを容量の変化に換算すると $0.01 \text{ fF}\text{-}0.1 \text{ fF}$ のオーダーとなる。このオーダーは先の節で並行平板近似を用いて導かれた値と一致している。

周波数と Q 値の変化はある程度対応していて、周波数が大きく変化する位置では Q にも大きな変化が見られる。 $h \ll r_{\text{tip}}$ の領域において、局在スケール D (King モデルにおいては $\sim r_{\text{tip}} + h$) は緩やかに変化するので、 h 依存性に大きな影響を与えるのは近接場インピーダンス $R_x (= 1/\sigma/D)$ よりも C_x である。探針-試料の結合度に Q 値が大きく依存することは、図 3.5 ですでに示した通りである。

さらに探針が試料から大きく離れた領域での共振特性の変化を図 3.9 に示す。 $h \gg r_{\text{tip}}$ の領域の変化は 100 nm 以下で観測された変化と比べれば非常に緩やかな変化であるが、単純に無視することはできない。バックグラウンドの大きさは試料の伝導率に大きく依存し、特に $10\text{-}20 \text{ S/m}$ 付近の伝導率を持つ試料の場合には大きな変化が観測された。近接場インピーダンスを導出して以降、近接場は完全に D^3 の空間領域に局在す

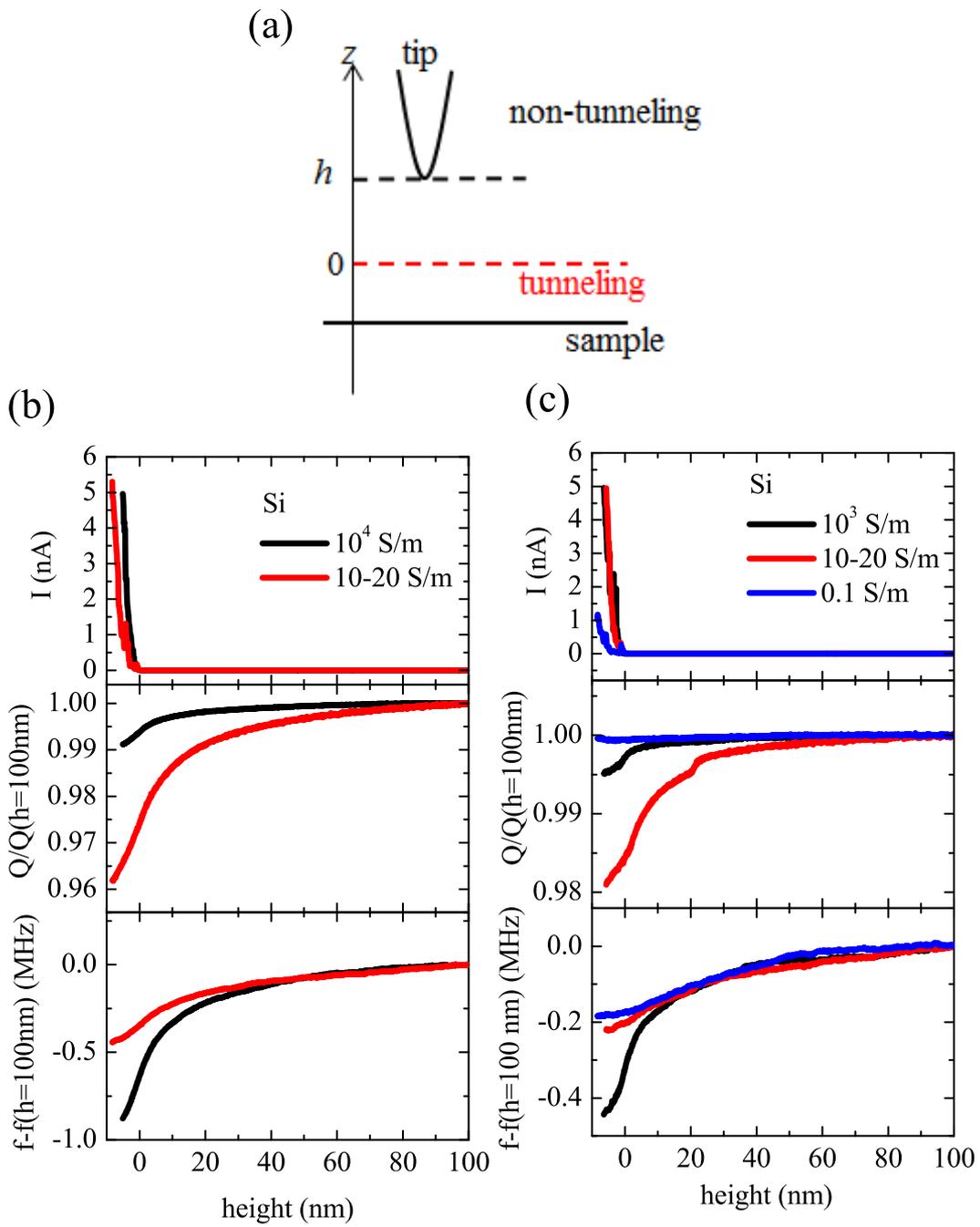


図 3.8: (a) この図における h の定義。(b)(c) それぞれ異なる探針で測定した共振特性の h 依存性。

るものと近似してきた。探針の高さ h を増加させると、局在スケールは次第に大きくなるとともに近接場インピーダンスは小さくなる。また、 C_x も h が増えるにつれて減少していく。したがって、図 3.9 のような高さでも共振特性が変化し続けることは説明できない。

この変化が生じる原因は理想的な局在スケール D より広がった電磁場によるエネルギー損失にある。第 2 章において探針-試料近傍の電磁場を導出した結果 (図 2.2) からわかるとおり、近接場は探針から曲率半径程度までの領域で非常に強くなるとはいっても、遠方ではべき乗的な距離依存性で減衰する。つまり表面から指数関数的に減衰するエバネッセント波のように電場強度に対して明確なカットオフが存在しない。これは Apertureless プロブでは避けられない性質である。この場合、近接場の完全な局在性を仮定する近似は粗すぎるということになる。

また、King のモデルではダイポールの大きさは無限小とし、探針先端は球として近似していた。しかし実際に使う探針は、有限の大きさを持つダイポールであり、形状も先端こそ球面で近似できるが、全体的な形は球とは程遠い。このことを考えても、針先端近傍だけでなく、もっと広いスケールに電磁場が広がっていると考えるのが自然である。

理想的な局在スケール D からはみ出した分の電場も、試料探針間の容量を介して試料と結合する。電磁場の広がり大きい分、「もれた」部分による近接場インピーダンスは小さくなる。しかしこの電磁場の広がり D^2 よりもずっと大きいため、寄生結合容量は $h \ll r_{\text{tip}}$ で探針先端の部分に生じる結合容量 C_x の値よりも大きくなる。アプローチ前 ($h \sim 0.3\text{mm}$) と後 ($h \ll r_{\text{tip}}$) で共振周波数は 10-20 MHz 変化することから、寄生結合容量は 1-10 fF 程度 (一般的な意味での STM 探針-試料間容量と同程度) と見積もれる。結果として「もれた」電磁場により生じる負荷インピーダンスは共振器に観測可能なほどのエネルギー損失を生じさせるのに十分な値となる。

幸いなことに、トンネル領域付近での共振特性の変化はこのバックグラウンドの変化よりも急激な変化として観測され、完全にとはいえないものバックグラウンドから分離して議論することができる。図 3.10 は探針のアプローチ前後におけるインピーダンスネットワークの変化の様子を絵的に示したものである。 $h \gg r_{\text{tip}}$ では近接場は寄生容量を介して試料と結合している。アプローチ終了が近づくと、近接場は急激に狭い領域に集中し始める。このとき、それまで存在していた寄生容量に並列に、探針先端のごく近傍のみに結合容量 C_x を介して試料と結合するチャンネルが出現する。

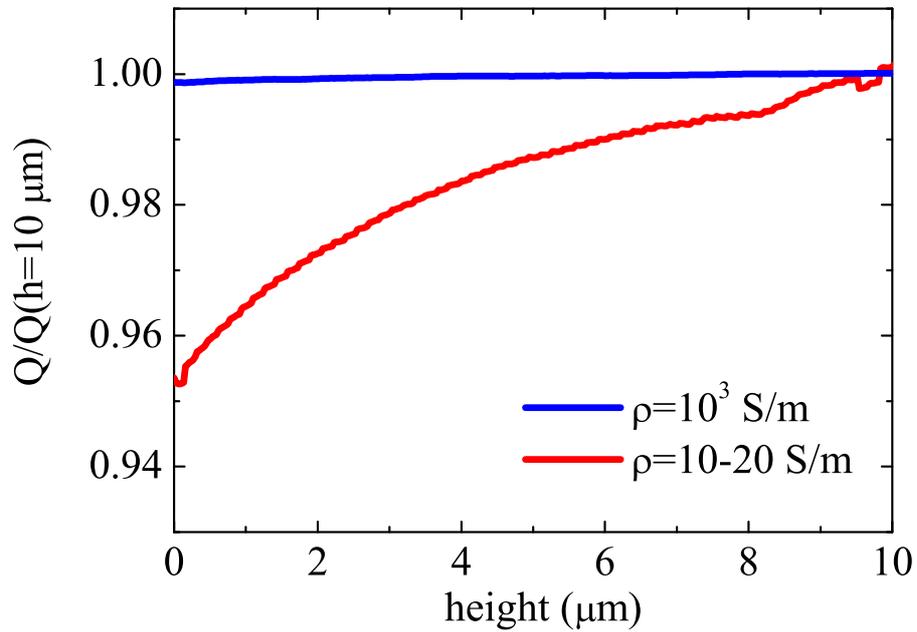


図 3.9: アプローチに伴う Q 値の変化。

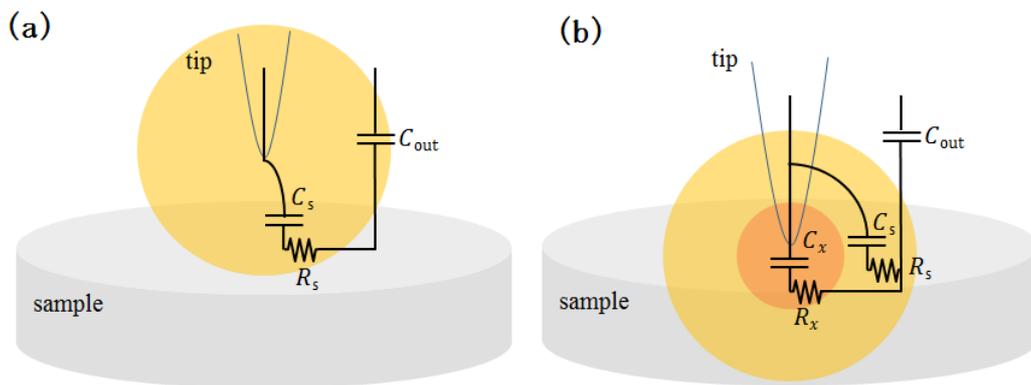


図 3.10: アプローチ前後における探針近傍のインピーダンスネットワーク。(a) がアプローチ前で、(b) がアプローチ後。淡いオレンジ色がバックグラウンドとして影響を与えるチャンネルを、濃いオレンジ色が探針に集中するチャンネル。

寄生的な結合チャンネルが存在することを考慮に入れると、トンネル領域付近の実験データを理解するには前節のモデルにおける無負荷 Q をバックグラウンドを含めた状態（図3.10(a)）の Q と読み替える必要があることがわかる。そこで本論文では、探針-先端の近接場による急激な共振特性の変化が生じる h よりも十分大きい $h \simeq 100$ nmでの Q 、共振周波数を無負荷 Q としている。これはあくまで便宜的な設定であり、 h の位置をどこに置くかであいまいさが生じるため、データの検討の際は厳密な議論はできない。しかし、共振器プローブの振舞いのある程度定量的に理解することはできる。

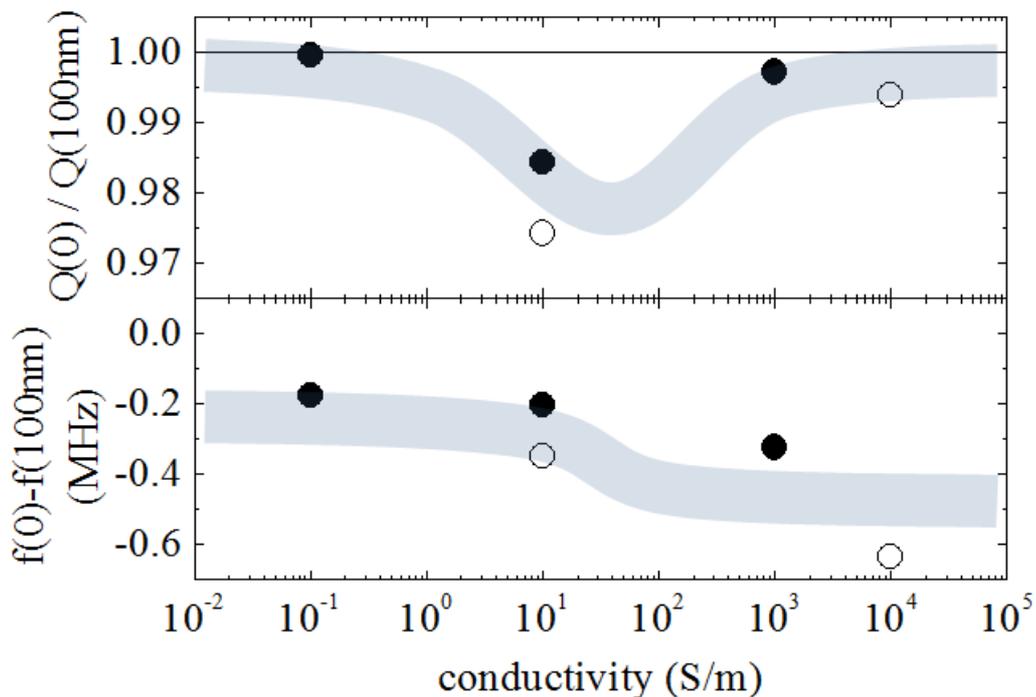


図 3.11: 室温で測定した異なる伝導度を持つ Si ウエハに対する共振特性の変化の大きさをアイガイド（青帯）と共に示した図。白丸、黒丸はそれぞれ同一の探針での測定結果（白は図 3.8(a)、黒は図 3.8(b)）を示している。

図 3.8 の結果について 100 nm 以下での共振特性の変化の大きさを抜き出して図 3.11 にプロットした。半導体領域で ($\sigma \sim 10\text{-}20$ S/m) Q にピーク構造があらわれることがわかる。一方で周波数のシフト量は伝導度が上がるにしたがって単調に増加する。これらの結果はモデル計算の結果（図 3.7）と一致し、 $h < r_{tip}$ の領域にかざれば近接場の完全な局在を仮定することが良い近似となっていることがわかる。

3.2.2 金属試料の近接場応答に見える表面汚染層の影響

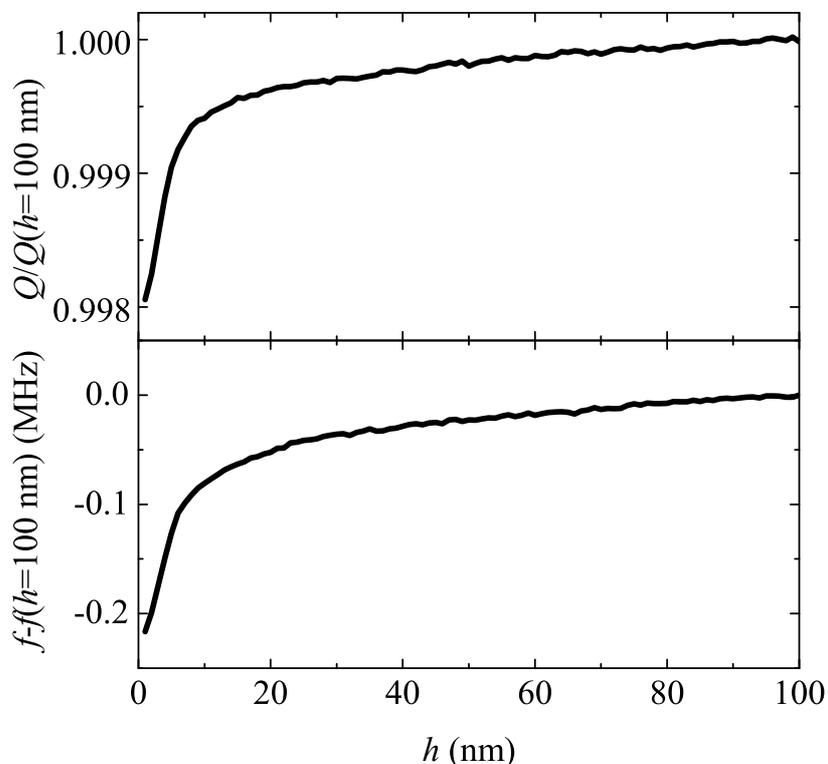


図 3.12: $\text{FeSe}_{0.33}\text{Te}_{0.67}$ ($\sigma_1 = 10^5 \text{ S/m}$) に対する共振特性の高さ依存性 ($T = 4.2 \text{ K}$)。

モデル計算からは、 $\sigma > 10^5 \text{ S/m}$ の伝導率を持つ金属試料の近接場損失（Q値の変化）は非常に小さいという結果が導かれる（図 3.7）。したがって、試料表面近傍で、半導体試料で観測されたようなバックグラウンドから分離できるほどの Q 値の変化は現れないと予想される。しかしその予想に反して金属試料に対して Q の高さ依存性を測定すると、図 3.12 のようなカーブが観測される。表面近傍の $h < 5\text{-}10 \text{ nm}$ で鋭い変化が現れている。

この変化は、半導体の場合は、 C_x の表面近傍での急激な変化に伴う損失の増大として自然に説明されたものである。しかし金属領域では、Q 値の変化は半導体ほど C_x に敏感ではない。この変化をあえて C_x の増加で説明するならば、 C_x は何桁も増大しなければならない。その場合は実際に共振周波数にあらわれる 100 kHz オーダーのシフ

トよりもはるかに大きいシフトが観測されるはずである。したがってこの変化は、 C_x の増大以外の他の原因によって生じているはずである。この振舞いを説明できない限り、前節のモデルは不十分であると言わざるを得ない。

この変化は、直観的には表面近傍でのみ大きくなる抵抗性負荷が存在することを意味している。つまり近接場インピーダンスとは異なる他のエネルギー損失機構を考慮しなければいけないことになる。この問題に対して、Lee らの HOPG に対する 2010 年の報告は重大なヒントとなる。彼らは HOPG の原子像を STM-SMM により観測した際、図 3.13 左に示すようにトンネル領域において Q 値の急激な変化が生じることを報告している [44]。彼らはこの現象がトンネル接合間を流れる高周波電流によるエネルギー損失によるものではないかと推論していた。ごく最近、Reznik は Lee らの結果に刺激を受け、

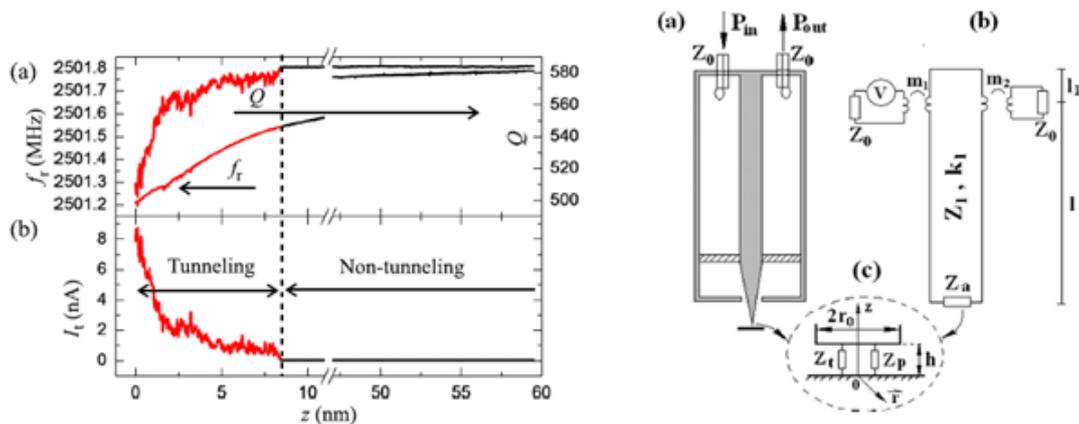


図 3.13: (左) Lee らの HOPG に対する実験結果 [44]。 (右) Lee らの実験結果を説明するために Reznik が用いた回路モデル [56]。 Z_p が結合容量、 Z_t が AC トンネルインピーダンスの寄与を表している。

「AC トンネルインピーダンス」によるエネルギー損失機構を提案している [56]。そして図 3.13 右のような回路モデルを用い、 $R_t(h) = R_0(1 + (h/h_0)^{1.31})$ ($R_0 = 7.7 \times 10^5 \Omega$, $h_0 = 0.66$ nm) という h 依存性を仮定した計算により Lee らの実験結果を再現することに成功している。

そこで本研究のモデルにも Reznik の提案にしたがい、図 3.13 右のように探針-試料間の結合容量と並列に「AC トンネルインピーダンス」の寄与を R_t として付け加えて共振特性の伝導度依存性の計算をしておすと、図 3.14 の結果が得られる。 $\sigma < 10^2$ S/m

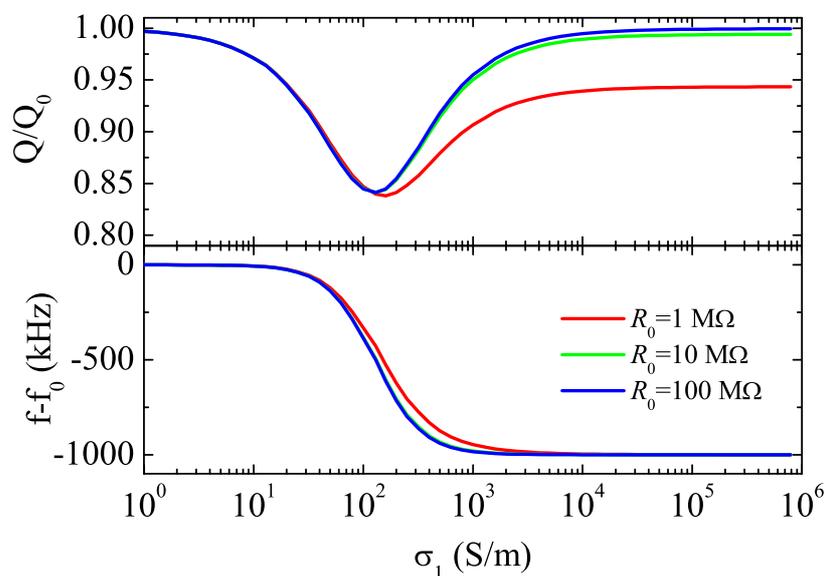


図 3.14: R_t を取り入れた場合の Q 値の試料伝導度依存性。

の半導体領域においては、近接場インピーダンスのみを考慮した場合と、ほとんど差は現れない。一方金属領域では R_t が十分大きければ Q に影響はないが、 $10 \text{ M}\Omega$ ほどになると、実験でも十分観測可能なほどの Q 値の変化が現れてくる。

このように一見、「AC トンネルインピーダンス」を導入しすると実験結果を説明できるように見えるが、図 3.12 の結果は、Q 値、共振周波数の両方の急激な変化が DC トンネル領域よりも探針が 5-10 nm 程度離れた領域からすでに観測されているという点で、Lee らの結果とは異なっている。したがって、その起源を Lee や Reznik の主張するようにトンネル効果とすることができるかについては疑問が残る。しかしトンネル効果による損失とは違うメカニズムがあるとしても、それが探針-試料近傍に近接場インピーダンス以外のエネルギー損失をもたらす抵抗性負荷として存在していることは明らかである。

筆者はここで観測されているものはトンネル効果ではなく、汚染層を介して高周波電流が流れることによるエネルギー損失と考えている。本研究では試料のセット、測定共に超高真空の清浄な環境で行ってはいないため、試料表面に数 nm の厚さの汚染層が発生しやすい。図 3.15 のように、探針が汚染層に突入すると、探針-試料間のイン

ピーダンスネットワークが変化し、抵抗成分が出現する。これにより、共振特性がトンネルインピーダンスによる損失が発生した時と同じような変化を見せたと考えられる。

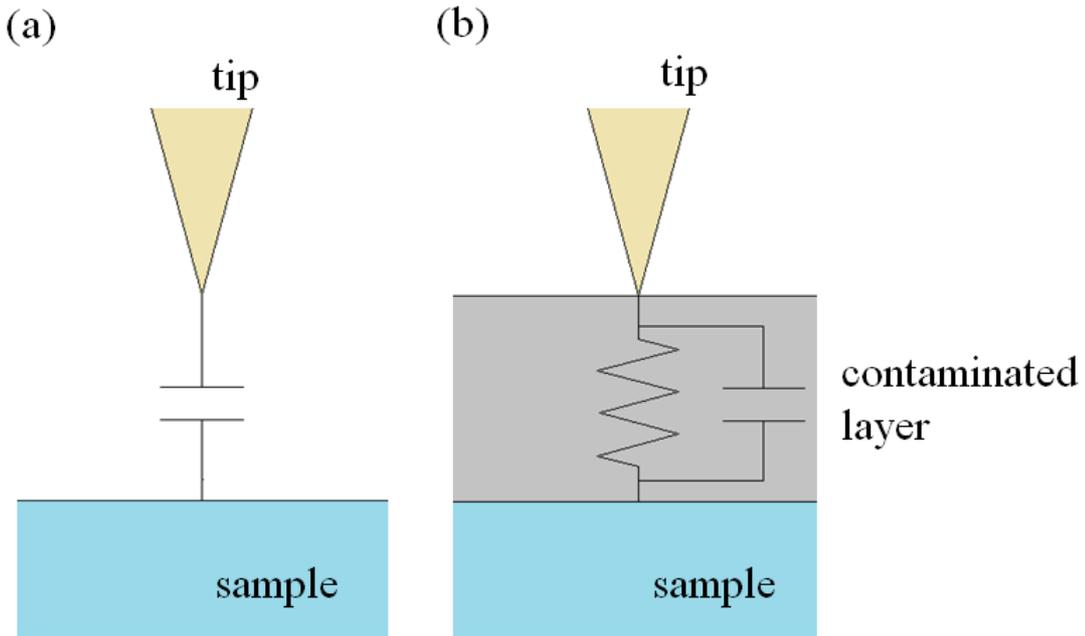


図 3.15: 汚染層による探針-試料間インピーダンスの変化。

3.2.3 伝導率の虚部による共振特性の変化

超伝導状態では、伝導度の実部よりもむしろ虚部が重要なパラメータとなる。なぜなら伝導度は常流体と超流体の二流体モデルの範囲では

$$\sigma_1 = \frac{n_n e^2}{m\omega} \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (3.28)$$

$$\sigma_2 = \frac{n_n e^2}{m\omega} \frac{(\omega\tau)^2}{1 + (\omega\tau)^2} + \frac{n_s e^2}{m\omega} \quad (3.29)$$

と表される。 n 、 m 、 τ はそれぞれ準粒子密度、有効質量、緩和時間である。 $\omega\tau \ll 1$ である常伝導状態において σ_2 は無視できるが、超伝導状態では超流体密度で決まるため、大きな値を持つ。一方で σ_1 は常流体密度によって決まる。そのため、超伝導転移温度より十分低温では $\sigma_1 \ll \sigma_2$ となる。高温超伝導体では、準粒子散乱の抑制効果により

超伝導転移温度以下で σ_1 が増加する現象が多く報告されているが、それでも $\sigma_1 \ll \sigma_2$ となるという点では古典的な超伝導体と変わりはない。

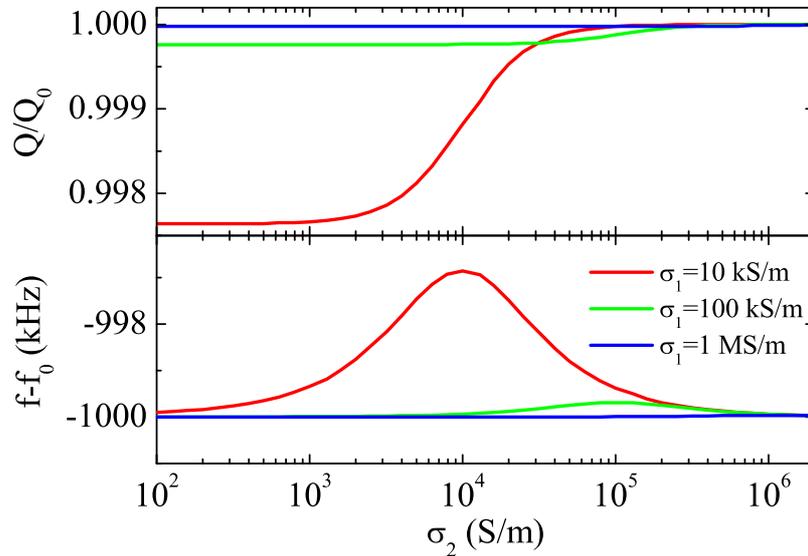


図 3.16: プローブ共振特性の σ_2 依存性。用いたパラメータは $Q_0 = 2000$ 、 $C_x = 10^{-16}$ F、 $r_{\text{tip}} = 50$ nm。

図 3.16 は σ_1 固定のもとで σ_2 を変化させた場合の共振特性の変化である。Q 値は σ_2 に対して単調に変化し、 $\sigma_1 = \sigma_2$ 付近で急激に変化する。 $\sigma_1 \ll \sigma_2$ の領域においては、Q 値は無負荷時の値に接近する。共振周波数は非単調な変化を見せるが、やはり特徴的な変化は $\sigma_1 = \sigma_2$ の時に起こる。このピークの両側の領域においては共振周波数はほとんど変化していない。このように超伝導試料に対してはこのような定性的にも明らかに変化が観測されると予想される。

3.2.4 章のまとめ

半導体・金属・超伝導体に対して共振器プローブの振舞いに関する回路モデルを組み立てた。計算・実験両面からのアプローチを含む、やや入り組んだ議論となったが、以下のシンプルな結論で統一的に理解できる。

共振器プローブの振舞いを理解することは、並列共振回路に接続されたインピーダンスネットワークの構成要素とその具体的な値を理解することと同義である。エネルギー損失源として、近接場インピーダンスと結合インピーダンスの二つの機構が存在する。半導体の場合は、近接場インピーダンスが支配的でその特徴は、 Q の非単調な伝導度依存性に現れる。一方、金属の場合は結合インピーダンスが支配的となる。結合インピーダンスの微視的な機構は現時点では不明だが、Reznik らの主張するトンネル効果による損失と、結合容量の虚部としての効果のいずれかと考えられる。

第4章 鉄系超伝導体の不均質性の観測

本章では開発した SMM で二つの鉄カルコゲナイド超伝導体の不均質性の観測を試みる。一つは $K_xFe_ySe_2$ ($x \sim 0.8$, $y = 1.6-2$) である [12]。この物質では、組成の異なる二つの相がメゾスケールで混在しており、バルクの実験手法によりこれらのうち一方が半導体的でもう一方は金属的であることが示唆されている。この系を対象にして実験を行う最大の利点は、相分離の空間的構造が特徴的なことである。そのため表面形状由来のコントラストが取り除かれれば、相分離のパターンが伝導度の変化として明瞭に観測されるはずである。相分離の特徴的なサイズスケールは約 $1 \mu\text{m}$ であり、開発した SMM であれば十分に観測可能と予想される。マイクロ波顕微鏡により電気伝導度の空間的な変化をマッピングするデモンストレーションを行うとともに、表面形状の変化が SMM に与える影響について研究するのもに適した系であるといえる。

もう一つは $Fe(\text{Se},\text{Te})$ である [60]。この超伝導体においてはいわゆる過剰鉄サイトによるミクロな ($\sim \text{nm}$) 不均質性と、 $Fe\text{-Se}$ と $Fe\text{-Te}$ の結合長のアンバランスによるメゾスケールの不均質性が存在している。この二種類のサイズスケールの異なる不均質性が SMM によってどのように可視化されるかについても興味深い。

4.1 $K_xFe_ySe_2$ のメゾスコピック相分離の観測

4.1.1 $K_xFe_ySe_2$ の基本的な物性

$K_xFe_ySe_2$ は 2010 年に Guo らによって発見された $T_c = 32 \text{ K}$ という高い転移温度を持つ超伝導体である。初期の研究においては結晶構造は図 4.1(a) の ThCr_2Si_2 型構造とされ、いわゆる 122 系の鉄系超伝導体に分類されていた。類縁物質としては、 K サイトが他のアルカリ金属元素で置換された、 $\text{Cs}_x\text{Fe}_y\text{Se}_2$ や $\text{Rb}_x\text{Fe}_y\text{Se}_2$ などが報告されている [61, 62]。この超伝導体は、その高い転移温度のためのみではなく、以下に述べるような他の鉄系超伝導体では現れないさまざまな異常な物性が観測されたため注目を集

めた。

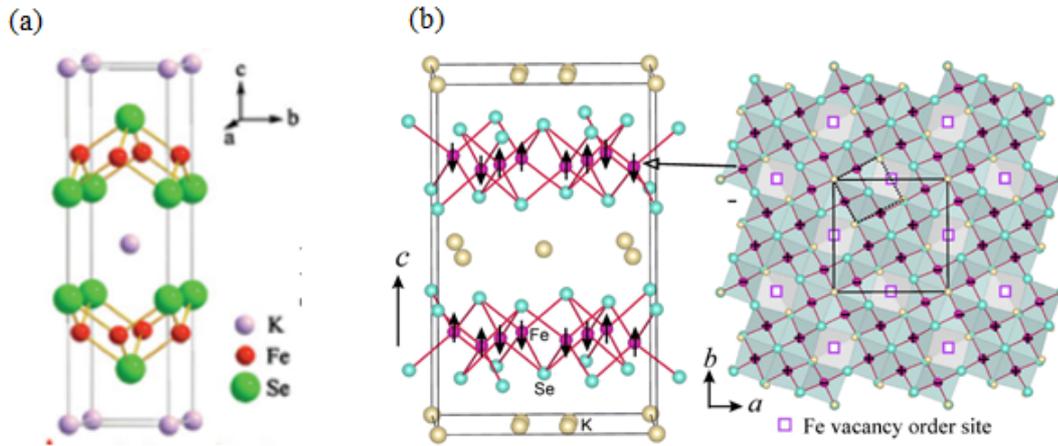


図 4.1: (a) 初期に提唱されていた 122 構造 [12]。 (b) 中性子回折により決定された Fe 欠損がオーダーした $K_2Fe_4Se_5$ の結晶構造 [63]。

- 直流抵抗率の振舞いは通常の金属とはかけ離れている [12]。まず、その大きさは室温で約 $1 \Omega\text{cm}$ のオーダーである。そもそも鉄系超伝導体の母物質は金属であり、他の鉄系超伝導体では直流抵抗率は大きくてもせいぜい $\text{m}\Omega\text{cm}$ のオーダーである。また、温度依存性も特徴的である。温度に対して非単調に変化し、ブロードなピーク構造を持つ。ピークを示す温度は試料により異なり、50-300 K の間に分布している。
- 詳しい組成分析の結果によると、K と Fe の欠損が非常に多い。122 組成から K サイト、Fe サイトともに 20% 程度も欠損してむしろ $K_2Fe_4Se_5$ という組成比で書くことができる。さらに中性子回折実験の結果によると Fe 欠損サイトは図 4.1(b) に示すように規則的に配列しており、特徴的な磁気秩序を引き起こしていることがわかった [63]。観測される磁気モーメントの値は非常に大きく鉄原子 1 個当たり $3.31\mu_B$ もの値が報告されており、ネール点も $T_N > 500 \text{ K}$ と高い [63, 65]。典型的な鉄系超伝導体の母物質は遍歴的な反強磁性体であり、鉄原子あたりの磁気モーメントは小さい [64]。また、母物質の磁気秩序が抑制されたうえで超伝導

が発現するというのが通常理解である。 $K_xFe_ySe_2$ がこのように強烈な磁性と超伝導を共存させているとしたら驚きである。

- 組成分析の結果に基づいてバンド計算を行うと、バンドギャップが 500meV 程度の半導体になる [73]。

発見されてしばらく、これらの異常な物性が注目され、磁性と超伝導の関係や絶縁体的基底状態の可能性が注目を集めた。しかし、徐々に SEM や STM などの局所的プローブを用いた研究により、バルクプローブによる測定結果はこの系の超伝導に対して本質的ではないことが明らかになっていった。[65, 66, 67]。

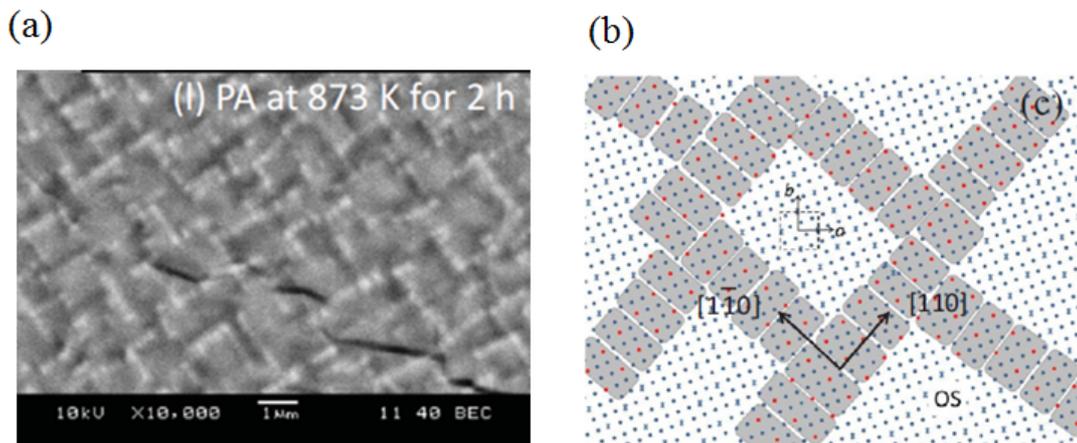


図 4.2: (a) 後方散乱 SEM によって観測される $K_xFe_ySe_2$ の組成の空間分布 [67]。 (b) マイナー相のネットワークパターンと結晶方位との関係。

図 4.2 は後方散乱 SEM により、 $K_xFe_ySe_2$ 結晶中の組成の空間的変化を濃淡として可視化したものである。このように結晶中の化学組成は一様ではなく、黒いバックグラウンドの中に組成の異なるマイナー相が白く浮き出ている。詳細なエネルギー分散型 X 線分析 (EDS) の結果によると、黒い領域では組成比は $K_2Fe_4Se_5$ であり、白いマイナー相はそれよりも Fe を多く含む [71]。ただし正確な組成比については $K_{0.3}Fe_2Se_2$ [68] や $K_2Fe_7Se_8$ [71] などの主張がなされているが、まだコンセンサスは得られていない。マイナー相は $[110]$ 、 $[1\bar{1}0]$ の直交する方向に整列し、ネットワークを組んで広がる様子が観測される [67, 82]。Ding らはポストアニールの条件を系統的に変化させつつ、この微

細構造とバルク輸送特性との関係を調べている [71]。その結果によると、アニール条件によって微細構造の形状や密度はさまざまに変化し、微細構造の密度が上がりネットワークのつながりがよくなると金属性が改善し、バルクの超伝導が発現する傾向がある。これは、組成の異なる領域では伝導性も大きく異なり、金属的かつ超伝導を担っているのはネットワーク状に広がったマイナー相であることを示唆している。相分離が存在することを前提として考えると、先にあげた数々の異常な観測結果も、超伝導の発現とは本質的な関係はなく、磁性、絶縁性はすべて主相が担っていると考えることが最も自然な理解となる。

バルクの測定からすでにマイナー相が金属的であることが間接的に示されているとはいえ、局所的に伝導特性を測ることは重要である。実は類縁物質の $\text{Rb}_x\text{Fe}_y\text{Se}_2$ については近接場光学顕微鏡により空間的な伝導度の変化を観測した報告はすでになされている [70]。しかし、SEM/EDS による詳しい組成分析の結果が報告される以前であったためか、彼らは観測された微細構造を劈開に伴い現れる見かけ上の変化として片づけてしまっている。したがって、新しい見解をもとにマイクロ波顕微鏡を用いて再び局所伝導度測定を行うことは意義があるといえよう。

4.1.2 結晶育成評価

結晶育成は Guo らの報告に基づきセルフフラックス法で行った [12]。まず Ar 雰囲気グローブボックス中で Fe(99.99%) と Se(99.999%) の粒状原料を 1:1 のモル比で秤量したのち、石英管に真空二重封管し、1050 度まで昇温する。石英管を二重にするのは溶融体が固化する際に体積が膨張して石英管が割れるためである。また、1000 度以上の高温では石英管を酸素が透過しやすくなるので、酸化を防ぐために外側の管には高温で酸素と反応性の高い Zr の粒 (3 mm 角程度) を入れておく。炉冷し、これを前駆体として用いる。

続いて K(99%) と FeSe 前駆体を 1:2 のモル比で秤量しアルミナタンマン管に入れる。さらにステンレスるつぼにいれ食い込み継手を用いて封じる。石英管は高温で K 蒸気と反応しもろくなるため適当ではない。ステンレスるつぼなら 1000 度以上の高温でも強度を保つことができ、封管作業もグローブボックス内で行えるので非常に便利である [72]。続いて 1030 度まで昇温し、2 時間キープしたのち炉冷すると図 4.3 中の写真のような結晶が得られる。

Weyeneth らの報告によると、マイナー相による微細構造は $T = 530$ K 付近で起こる鉄欠損サイトのオーダーに伴い準安定状態として出現する [69]。そのため超伝導性の良い試料を得るには 530 K 以上の高温から急冷することが重要であると考えられる。しかしステンレスるつぼは熱伝導率が低く、熱容量も大きいため十分な速度で冷却することができなかった。こうして育成された試料は炉冷直後 (as-grown) の状態では図 4.3 に示すように超伝導状態に転移しかけるものの、ゼロ抵抗は観測されなかった。そこで文献 [71] に従いポストアニールを行った。as-grown 結晶を石英管 (外径 $\phi 8$ 、内径 $\phi 6$) に封じ、2 時間程度真空中、400 °C の温度でアニールしたのちに冷水で急冷したところ、ゼロ抵抗が発現する試料が得られた。すでに報告されていたとおり、直流抵抗率は $\rho \sim 1 \text{ } \Omega\text{cm}$ と非常に高く、150 K 付近でブロードなピーク構造も観測された。SMM 観察にはこのうち batch A ($T_c = 24$ K) と batch B ($T_c = 30$ K) を用いた。

4.1.3 マイクロ波顕微鏡による観察

この結晶は育成後も扱いに注意を要する。水との反応性が非常に高いため、大気に曝露されると、数分のうちに光沢が失われ結晶自体が崩壊していく。STM は表面敏感な手法であり、測定試料は清浄な表面が用意されることが望ましい。そこで、本試料の SMM へのセッティングはグローブボックス中でおこなった。グローブボックスは材質がアクリルの簡易型のものの底部に穴を開け、SMM ヘッドが付いているインサート下部を挿しこんだ状態で作業できるように改造した。置換ガスは窒素ガスで、内部の雰囲気モニターできるように酸素濃度計を内部に設置した。窒素ガスを数時間フローし、酸素濃度系の値が 0 を示してから作業を開始した。試料をセットし、真空に引くまでの一連の作業は約 15 分で完了させた。

定電流モードでの観察

図 4.4 は、室温において定電流モードで同時に取得した $\text{K}_x\text{Fe}_y\text{Se}_2$ のトポグラフ、 Q 値、共振周波数 f の像である。マイクロ波像 (Q 、 f 像) では、二種類の変化が観測されている。一つはトポグラフに大きな変化がある領域で同時に起こる変化で、もう一つはフラットな領域での変化である。まず前者の変化に着目すると、トポグラフにおいて探針位置が高い部分では Q 値、 f とも高くなっている。これは STM タイプ、AFM タイプ問わず SMM でしばしば問題になる、表面の粗さに起因するコントラストであり、

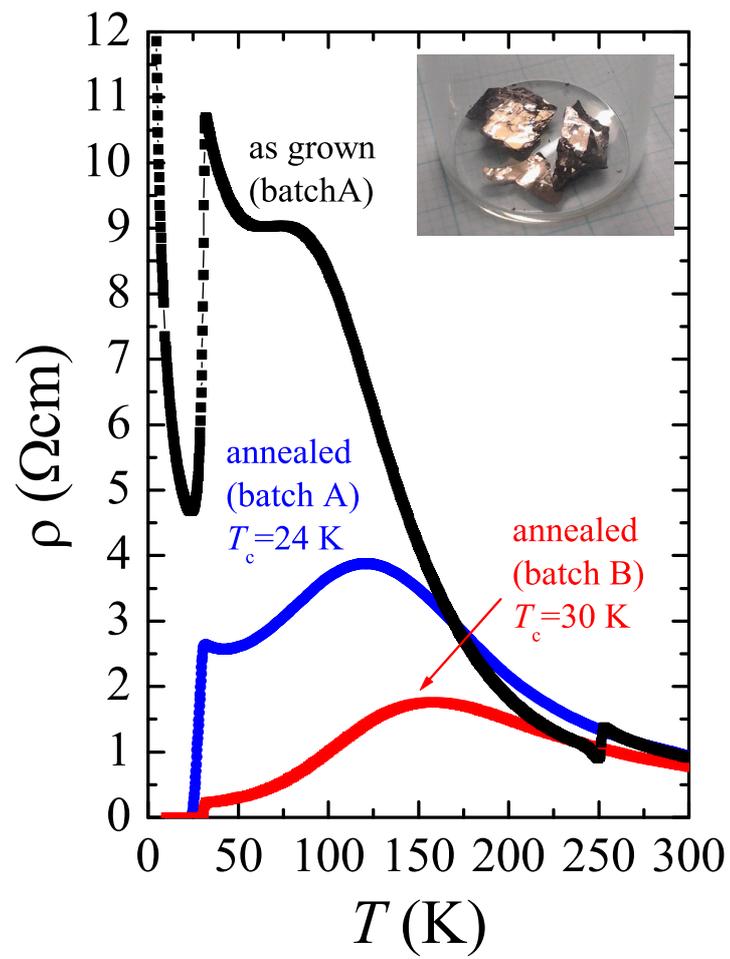


図 4.3: $\text{K}_x\text{Fe}_y\text{Se}_2$ 結晶の直流抵抗率と結晶の写真。

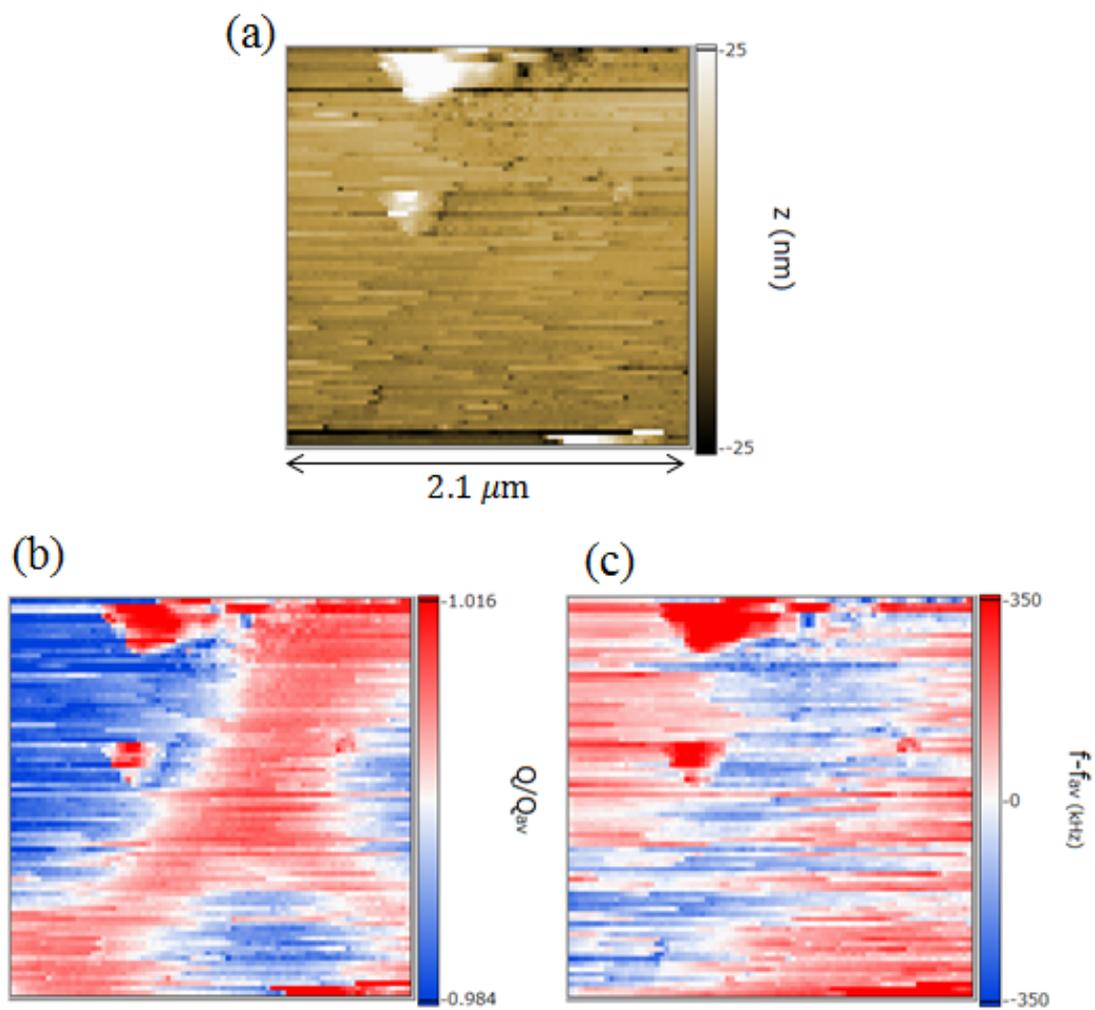


図 4.4: 室温において定電流モード ($V = 2 \text{ V}$ 、 $I_t = 0.02 \text{ nA}$) で取得した $\text{K}_x\text{Fe}_y\text{Se}_2$ の (a) トポグラフ。(b)Q 像。(c)f 像。

試料の電気特性の分布を反映したものではない [39, 40, 49]。原因は結合容量 C_x の局所的変化にある。モデル計算の結果 (図 3.7) から容量の変化の影響を考察できる。試料表面において、くぼんだ部分に針が置かれたとき C_x は増加する。このとき、 Q 値と f は低下する。逆にこぶ状に盛り上がった場所に針が置かれた場合は C_x は減少し Q 値と f とともに増加することになる。

重要なのは、凹凸から離れたフラットな部分での共振特性の変化である。とくに Q 値ではこの変化が明確に観測されている。 f 像の方はマイクロ波ソースのドリフトの影響で Q 像よりも不明瞭ではあるが、 Q の変化があるのとほぼ同じ場所で変化していることが確認できる。フラットな部分における Q 値、 f の変化の方向は、トポグラフに追従する変化とは異なり、 Q 値が大きくなる領域では逆に f は下がっている。このことから、この変化はトポ像の分解能では確認できないほど小さな起伏によって引き起こされたものでもなく、試料の電気特性の変化により生じていることがわかる。 $K_xFe_ySe_2$ の場合はもっとも可能性が高いのは報告されているような金属相と半導体相の相分離である。

金属相は他の鉄系超伝導体と同じくらいの抵抗率 $1\text{ m}\Omega\text{cm}$ を、絶縁相ではこの物質の典型的な電気抵抗率の値、 $1\text{ }\Omega\text{cm}$ を仮定し、図 3.7 のモデル計算の結果と照らし合わせると、両相とも Q 値のピーク構造が現れるよりも高伝導度領域にあり、金属相の方が Q 値の変化は小さく、周波数シフトは大きい。したがって Q 像において赤い領域が金属相、青い領域を絶縁相に対応している。

さらに広い領域のスキャンを行ったのが図 4.5 である。図 4.5 の中には 40 nm の大きなステップや、多数のゴミが存在している。その結果安定な定電流モードの動作を妨げられ、多数のストリーク上のノイズとなって表れている。しかし、粗い像の中にも図 4.4 で見られた、トポグラフに依存しない変化が現れている。図 4.5 の中では白い部分が金属的領域、青いバックグラウンドの部分が半導体的領域に相当する。金属領域は広い視野全体にわたって網のように張り巡らされており、この構造は後方散乱 SEM で観測された組成の空間的变化と対応付けられ、主相 ($K_xFe_ySe_2$) とマイナー相 (Fe-rich 相) の伝導性はそれぞれ半導体的、金属的と決定される。

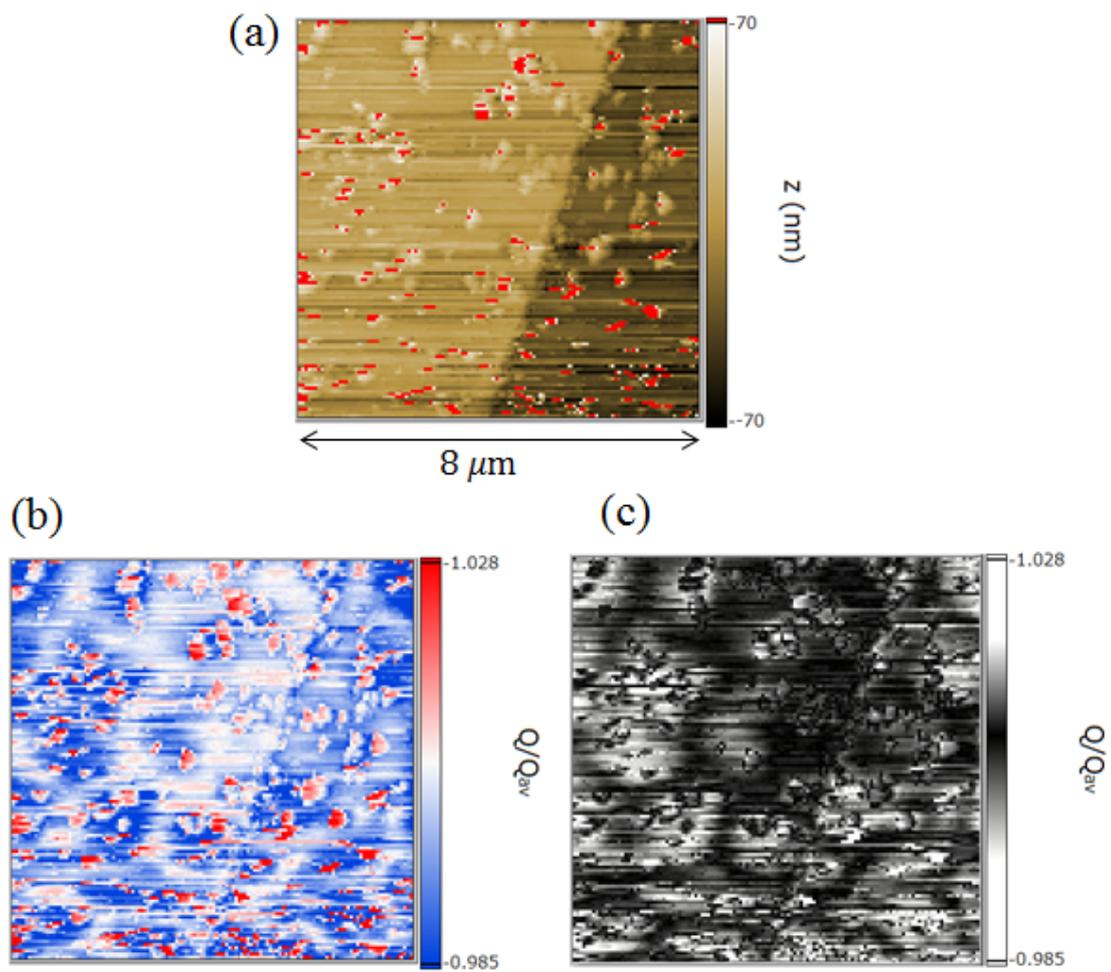


図 4.5: 図 4.4 よりも広い領域で定電流モード ($V = 2 \text{ V}$ 、 $I_t = 0.02 \text{ nA}$) で取得した $\text{K}_x\text{Fe}_y\text{Se}_2$ の (a) トポグラフ。(b)Q 像。(c)(b)に現れたネットワークを黒で強調した像。

定 Q 値モードでの観察

定電流モードで質の良いマイクロ波像を取得するためには、まずトポグラフを取得する精度を上げることが前提となる。探針が試料の上でゴミに当たるなどして動きが乱れると、 C_x がゆらぐことによりマイクロ波像も乱れてしまう。また、探針の先端の形状が微妙に変わるだけでも、データは不連続に変化してしまう。グローブボックス中で試料の準備を行うなどの細心の注意を払っていても、やはり水分に敏感な $K_xFe_ySe_2$ の測定は難しく、測定の歩留まりは非常に悪かった。図 4.4 や図 4.5 のような像を得るには、運も必要で、走査自体はできても像がノイズに埋もれ、伝導度の変化が全く分からないことも多かった。

そこで異なる方法でのスキャンを試すことにした。一般に走査プローブ顕微鏡では、試料近傍でのみ検出され、表面からプローブが離れるにしたがって急激に減衰する量をフィードバック信号として探針-試料間距離を制御することにより高い分解能の観察を可能としている。マイクロ波顕微鏡の場合、フィードバックとしてトンネル電流以外の量を用いて走査することが可能である。共振プローブの Q 値、 f は探針-試料間距離に対して単調に変化し、しかも試料近傍では鋭く変化する。そこでこれらの量が一定になるような制御を行えば、探針位置を試料付近に保つことができる。すでに第 1 章で触れたように、 f をフィードバック信号として用いる走査方法は Kim らにより行われ、硬貨の形状像を得るデモンストレーションが行われている [23]。均質な導体を試料とした場合は、探針-試料間結合容量 C_x のみにより f が決定される。容量は h に非常に敏感なため、詳細な形状像を取得することができる。本研究で構築した測定系では、マイクロ波ソースのドリフトにより周波数を一定に保つことは不可能だった。しかし Q 値を一定に保つことは可能である。Q 値も f と同様に h に依存する量であるから、定 Q モードでも f と同様の走査方法が可能である。

それでは異なる電気特性を持った領域が混在している測定試料に対してこの方法を行ったら SMM はどのような挙動を示すだろうか。不均質試料の場合、 f を決めるパラメータとして、 C_x のほかに R_x が重要となる。 R_x が違う領域間を針が移動するとき、 R_x の変化に抗って値を一定に保つために、針の位置が上下することになる。例えば、探針先端でのエネルギーロスが増える領域では探針-試料間距離を広げる方向に変化するし、逆にロスが小さい領域では針は試料に近づく方向に変化するだろう。このような変化を空間的にマッピングすれば、針の軌跡を通して試料内の電気特性の不均質性

を知ることができる期待される。

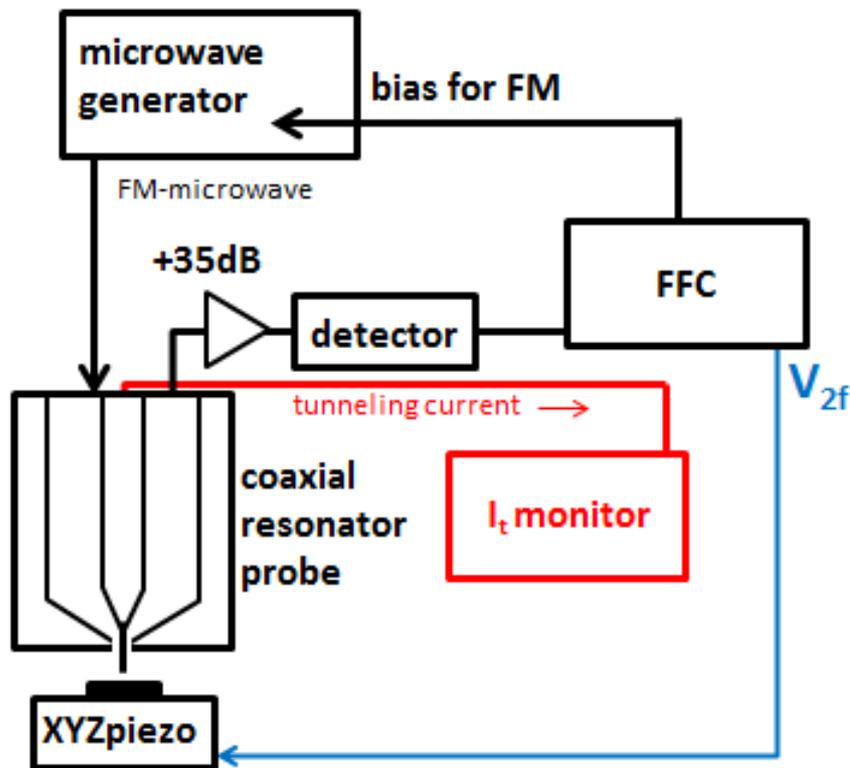


図 4.6: 定 Q 値モードにおけるフィードバック機構。

定 Q 値モードでの走査は具体的には以下のように行う。まず、探針制御のためのフィードバックをトンネル電流から図 4.6 のように V_{2f} に切り替える。つづいて図 4.7(c) のように Q 値 (V_{2f}) の高さに対する変化を把握したのち、トンネル領域よりも 10-20 nm 針が離れた状態になるように Q のセットポイントを決める。スキャン速度には注意が必要である、なぜなら V_{2f} の応答速度はロックインアンプの時定数で決まる。 V_{2f} のシグナルを PI フィードバックで処理する場合、PI フィードバックの時定数はロックインアンプの時定数よりも長い値に設定する必要がある。つまりこの走査方法で測定を行う場合は可能な限りゆっくり行うほうが良い。トンネル電流はフィードバックから切り離れた後も常にモニターし続ける。フィードバックの時定数が長いため、トポグラフに大きな変化があると、探針の動きが変化に追従できず、最悪の場合試料と衝突してしまう。これを防ぐためにトンネル電流はフィードバックから切り離れた以降もモ

ニターし続け、一定以上になったらすぐに走査を止めるようにする。走査が停止した場合は、 Q のセットポイントを上げ、もう一度スキャンをやり直す。

Q の適切なセットポイントを見つけるのはコツがいる。トンネル電流のように、表面付近で非常に鋭く減衰する量をフィードバック信号とする場合、セットポイントはある程度粗く決めてしまってもトポグラフの取得には問題は起こらないだろう。しかし Q 値は、トンネル電流などよりも長いスケールで変化する。探針が試料から離れるほど、距離に対して Q の変化は緩やかになるため、垂直分解能は低下する。垂直分解能を高めるためには、探針が試料に近くなるようにセットポイントを決めた方が得ではあるが、この場合は試料との接触のリスクが増すことになる。結局は、実験を行いながら表面のラフさ、伝導度の変化による探針位置の変化、 Q の高さ依存性などに関する情報を把握しながら手さぐりでセットポイントを決めることになる。

セットポイントの設定がやや難しく、測定にも長い時間（典型的には一時間以上）がかかるが、一度適当な条件を見つけ、マイクロ波回路のドリフトが小さく抑えられれば問題なく測定できる。いまの場合の試料のように若干表面が荒れている場合でも、針がトンネル電流領域よりも離れた状態で走査を行えるため、トンネル電流をモニターしてさえいれば定電流モードよりも安定した像が得られる。

図 4.7 に定 Q 値モードで取得した z 像と f 像を示す。 z 像は探針の軌跡の像である。(a)、(b) は同一試料中の異なる領域で取得したものである。二枚の画像で試料に対する走査方向はそろえてある。まず z 像に着目すると、(a) の方にはドメイン状の構造が現れている。ドメインの大きさは平均して数百 nm から $1 \mu\text{m}$ 程度である。一方で (b) の方は (a) のようにはドメインの形状がはっきりせず、全体的にぼやけた像になっている。このように z 像には二つの領域で得られる像の中に共通点を見出すことはできない。

しかし f 像に注目すると、(a)、(b) によく似た性質が現れていることがわかる。どちらの領域においても、 z 像よりもドメイン上の構造ははっきりしており、各ドメインはある程度の間隔を持って存在しているが、ドメイン間の隙間に着目すると、像中に矢印で示したように、直交した方向に拡がるという特徴がある。さらに二枚の像でその向きは揃っている。この特徴は、定電流モードですでに観測した相分離構造のものと一致し、周波数が高い方へシフトする領域、低い方へシフトする領域はそれぞれ半導体相、金属相に対応付けられる。

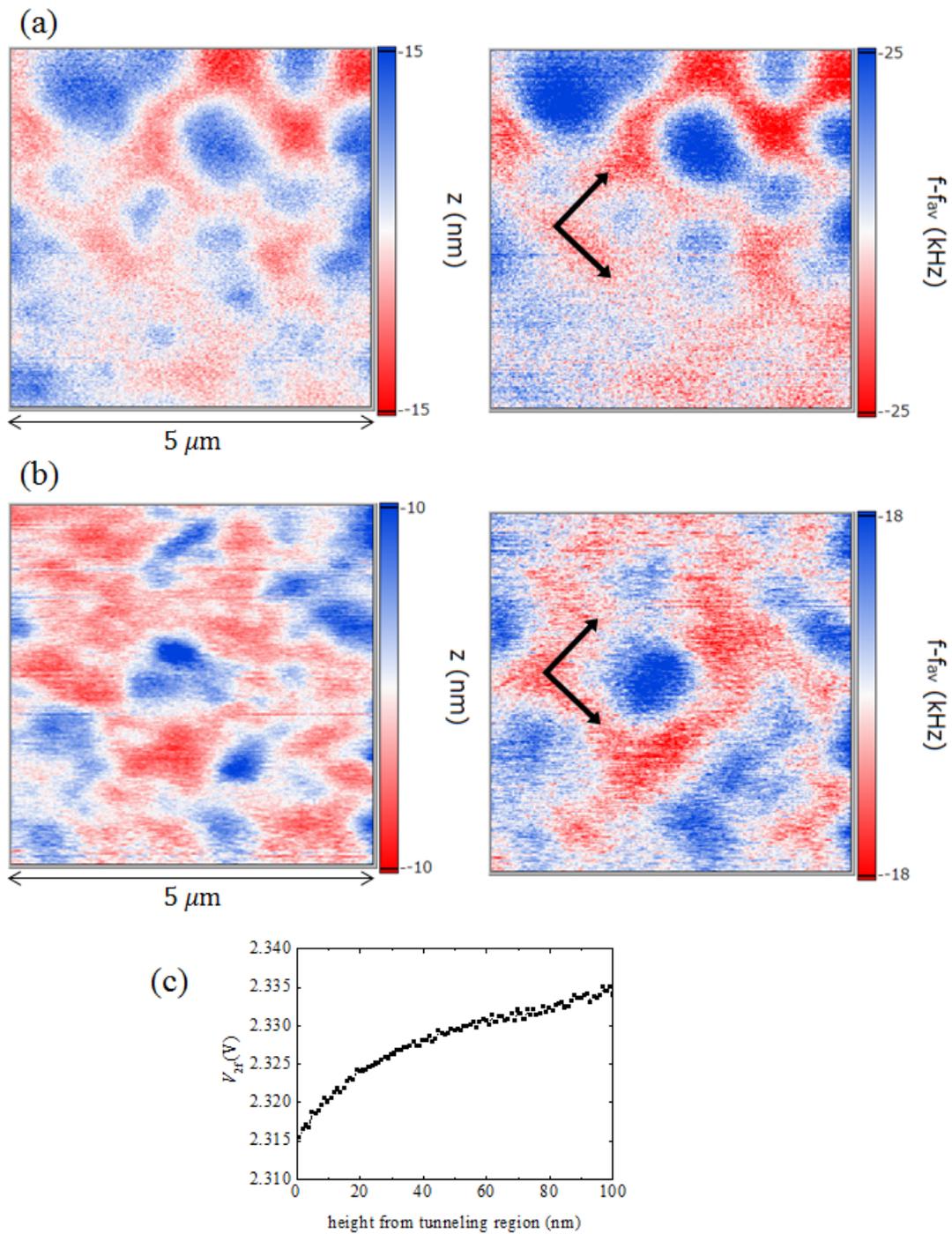


図 4.7: (a)、(b)それぞれ異なる領域において定 Q 値モードで取得した z 像と f 像。(c) は定 Q 値モードのフィードバック信号 V_{2f} の高さ依存性。

考察: 定 Q 値モードにおける z 像、 f 像の意味

なぜ z 像よりも f 像に相分離構造の特徴が現れたかは以下のように説明できる。Q

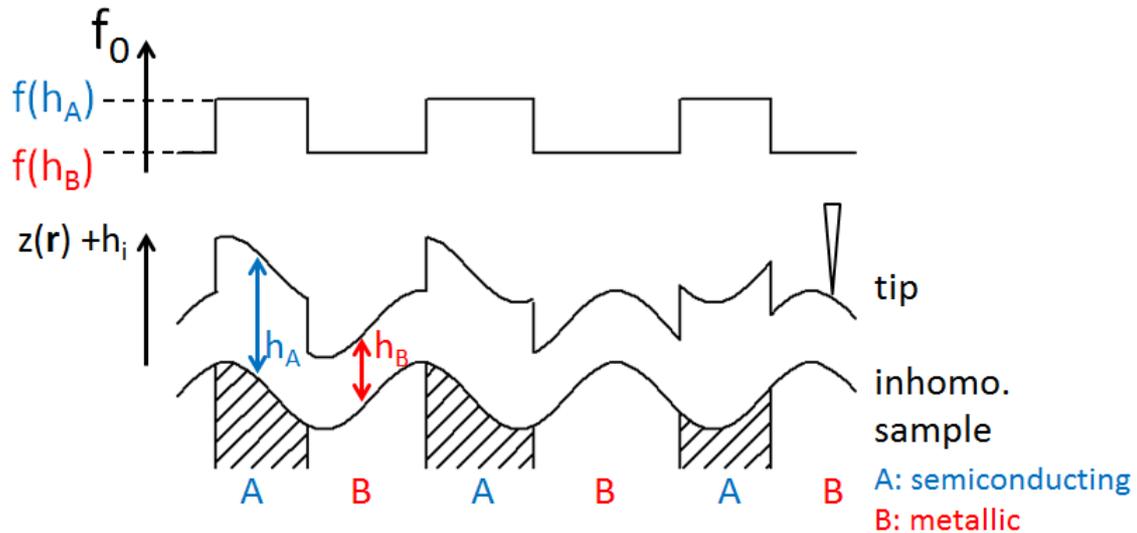


図 4.8: constant Q mode 測定 の 概念 図。

値、 f は h に対して単調に増加し、 $Q(h)$ 、 $f(h)$ の具体的な形は試料の電気特性に依存する。図 4.8 のように試料内に電気特性の異なる A、B という相が混在している場合、 i 相 ($i=A$ or B) において $Q(h) = Q_{\text{set}}$ となる高さを h_i と定義すると、 z 像にプロットされるのは、表面の z 座標と h_i の和 $z(r) + h_i$ である。図 4.7(a)、(b) の z 像の大きな違いは、表面形状 ($z(r)$) の違いにより現れていると考えられる。しかし、各領域で表面からの高さが一定に保たれていれば、 $f(h)$ は領域の境界を横切るとにステップ状に変化する。つまり定 Q 値モードでは、 f 像は理想的には表面形状の影響が省かれた像となる。理想的には、というのは C_x の影響を無視できる場合という意味である。 C_x は定 Q 値モードでの走査中も変動しうる。ただし、この走査法では探針はトンネル領域よりも離れた位置を移動するため、定電流モードでの走査と比べると、 C_x の揺らぎがマイクロ波像に与える影響はずっと小さくなる。

第 1 章でふれたように、これまでの SMM 研究では、トポグラフの影響を取り除く唯一の手段は、平坦な試料を用意することだった。それだけにトポグラフのコントラストが軽減された像が走査モードを変更するだけで得られるというのは、非常に重要な

結果である。

空間分解能

以上により、異なる2つの動作モードで相分離を電気伝導度の空間変化として可視化することに成功したと同時に、SEMで観測されていたFe-richなマイナー相が金属的電気伝導を担っていることの直接の証拠を得た。また、得られた像はトポグラフに依存しない真のマイクロ波像と言えるから、それぞれの走査モードでの空間分解能を評価が可能になる。

マイクロ波顕微鏡における空間分解能は、「位置的に接近した伝導度の異なる二点をマイクロ波像のコントラストとして分離できる能力」と定義できる。まず定電流モードでの走査における、半導体相と金属相を横切ったときのQ値の変化を図4.9に示す。Q値の変化は、相境界において250 nm程度の幅を持って起こっている。定Qモードで同様に評価したのが図4.10である。この図ではラインの方向をネットワークの方向に沿ってとっている。異なる境界で、Q値の変化する幅にばらつきがみられるが、最小幅は200 nmであった。

報告されているデータのSEMをよく見ると、ネットワーク状の構造はさらに細かく分かれており、ドメインが敷石状に連なっていることがわかる[71]。しかし敷石同志の間隔は100 nm以下のため、マイクロ波像では観測できていない。

これらの事実から、この測定で達成されている空間分解能は、約200 nmであると結論できる。

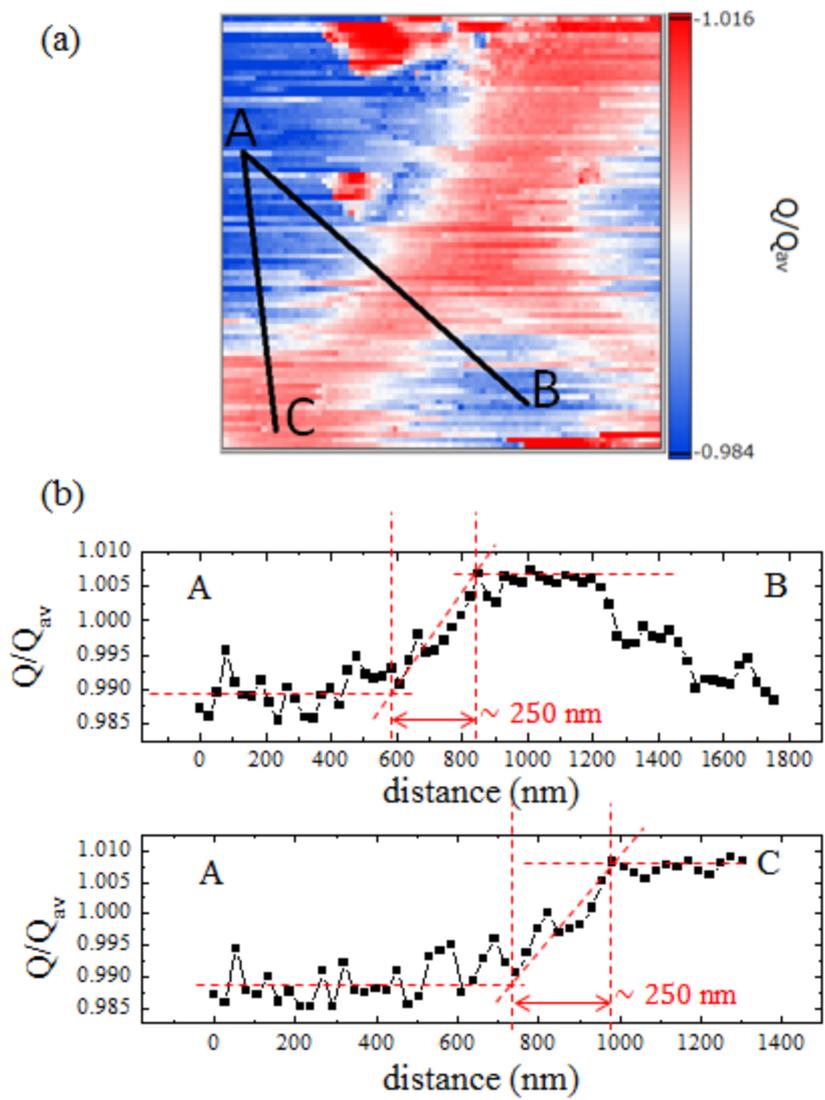


図 4.9: 定電流モードでの空間分解能の評価。

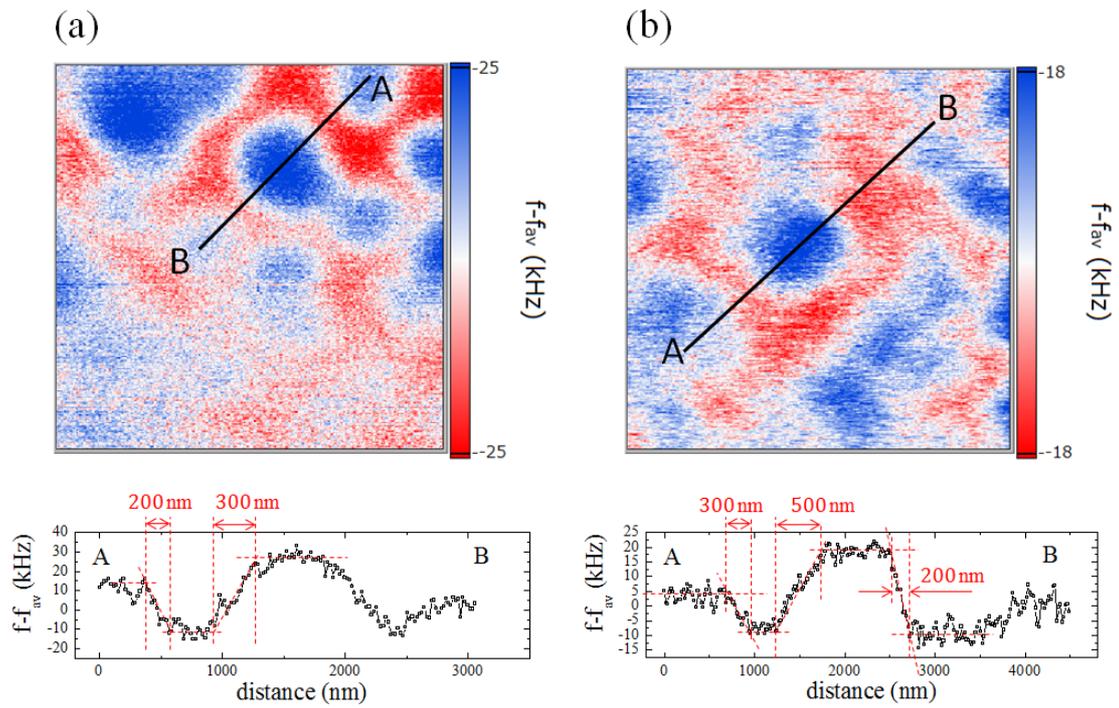


図 4.10: 定 Q 値モードでの空間分解能の評価。(a)(b) はそれぞれ 4.7(a)、(b) に対応している。

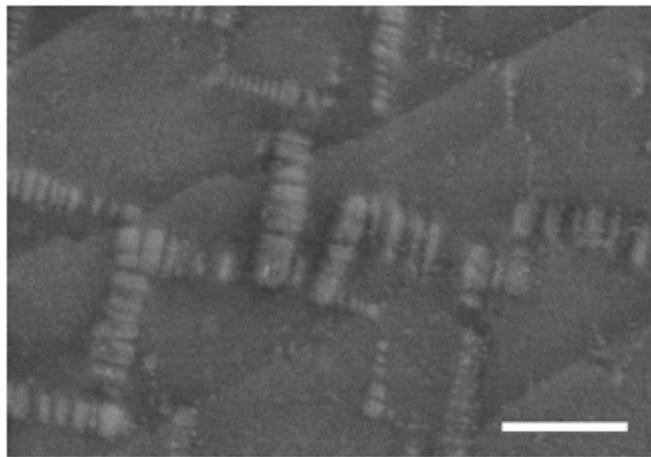


図 4.11: $K_xFe_ySe_2$ 結晶中の金属相のネットワーク構造の拡大図。スケールバーは $1 \mu\text{m}$ [71]。

4.2 液体ヘリウム温度における Fe(Se,Te) の不均質性の観測

前章までは主に室温におけるデータについて議論してきた。本章では、液体ヘリウム中において Fe(Se,Te) の不均質性の観測を行う。低温応用により生まれる共振プローブの感度の向上、熱雑音・ドリフトの減少というメリットを生かし、低インピーダンス試料の測定にどこまで踏み込むことができるか検証するのが本節の最大の興味・目的である。

4.2.1 FeSe_{1-x}Te_x の基本的な物性と不均質性

FeSe_{1-x}Te_x は鉄系超伝導体の 11 系に分類され、図 4.12(a) の PbO 構造を持つ [59]。Se/Te 比を変化させることにより、超伝導転移温度は図 4.12(c) のように変化し、 $x = 0.4 - 0.5$ の時最大の $T_c \sim 14$ K が発現する。鉄を含む伝導面のみからなる非常に単純な結晶構造のため、鉄系超伝導の発現機構を研究するのに最適な系として活発に研究がおこなわれている [87]。この物質においては二種類の不均質性が報告されている。一つは

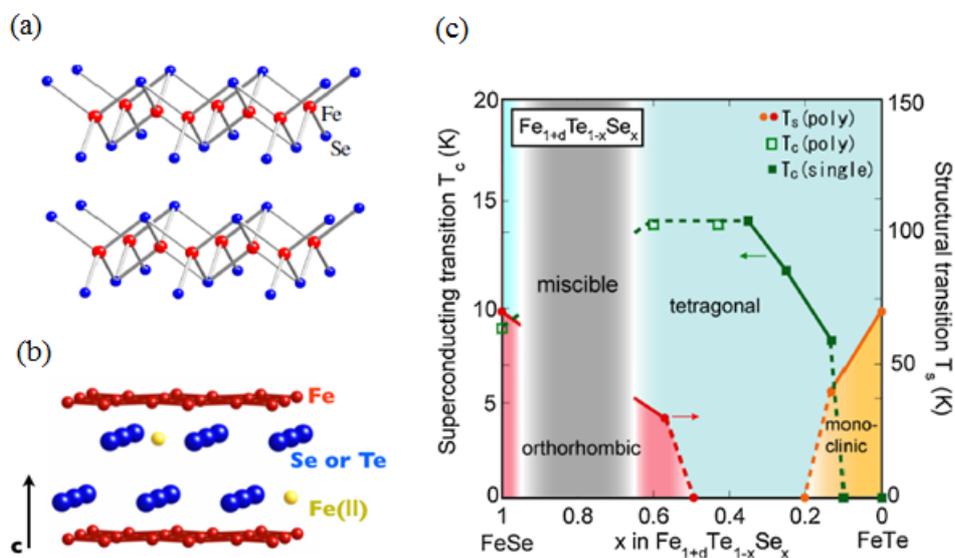


図 4.12: (a) FeSe の結晶構造。(b) 層間の過剰鉄サイト [74]。(c) Fe(Se,Te) の電子相図 [75]。

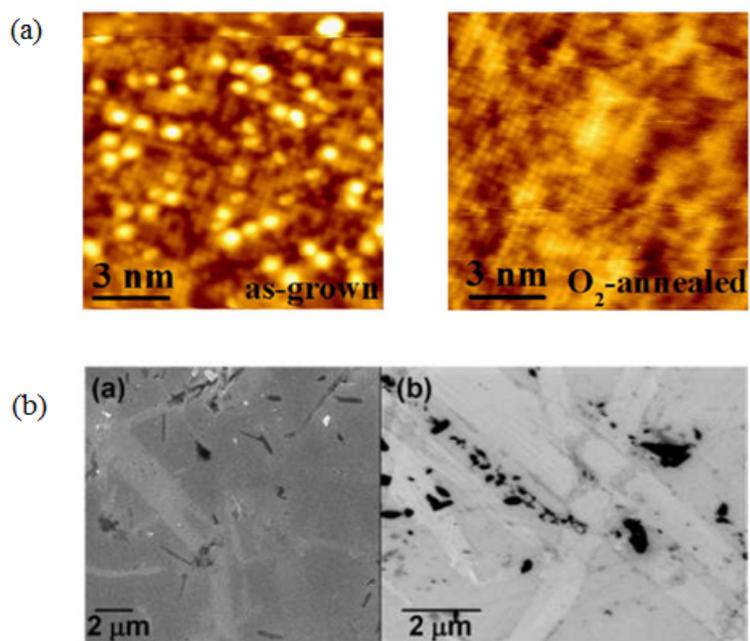


図 4.13: (a)Fe(Se,Te) 劈開表面のSTM トポグラフ。左が as-grown 試料で右がアニール後の試料。左図で光っているのが Fe(2) サイトの過剰鉄 [78]。 (b)Fe(Se,Te) の SEM 像。組成の異なる相が線状に現れている [81]。

わゆる過剰鉄由来の不均質性である。結晶構造中には、Fe-Se の伝導面以外にも層間に Fe が入ることができるサイト (図 4.12(b) 中の Fe(2) に相当) が存在する。このサイトに入った Fe は局在スピンをもつ磁性不純物となり、超伝導に負の影響を与える [74, 79]。もう一つの不均質性は、Fe-Se と Fe-Te の結合長のアンバランスによって引き起こされるものである。Joseph らは、 $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 試料においても Fe-Se と Fe-Te の結合長さは中間的な値はとらず、むしろ母物質の FeSe と FeTe 中の結合長に近いことを報告している [80]。この結合長のアンバランスは、結晶中の Se/Te 比の不均質を誘発する。後方散乱 SEM では Se/Te 比の異なる相が分離して存在している様子が観測されている [81, 82]。図 4.13 に示すように過剰鉄由来の不均質性は、nm スケールで非常に小さいが、後者の相分離のスケールは典型的には $1\ \mu\text{m}$ 程度であり、現在の空間分解能で十分観測可能と予想される。

4.2.2 結晶育成

$\text{FeSe}_x\text{Te}_{1-x}$ 単結晶は、セルフフラックス法により育成した。まず、Ar 雰囲気グローブボックス中で Fe (99.9%)、Se (99.999%)、Te (99.9999%)、の grain を Fe:Se:Te=1:0.4:0.6 の仕込み比で秤量したのち、石英管に二重に真空封管する。Se の急激な昇華を防ぐために $400\ ^\circ\text{C}$ 、 $650\ ^\circ\text{C}$ 、 $1000\ ^\circ\text{C}$ と段階的に昇温し 36 時間キープし、その後 $-2\ ^\circ\text{C}/\text{h}$ で降温する。育成された試料は EDS による組成分析を行った結果、仕込み組成からやや Se/Te 比がずれ、Se:Te=1:2 だった。過剰鉄由来の不均質性は適当な条件のもとでアニールを施すことによって解消されることが知られており、これまでに様々なアニール条件が提案されている [76, 77, 78]。ただし本研究ではむしろ不均質な物質でどのような応答が帰ってくるかに興味があるため、そのような処理を施さない (as-grown) 状態のものを用いる。直流電気抵抗率測定を行った結果、図 4.14 のように 8K でゼロ抵抗を示し、転移幅は約 5 K であった。

4.2.3 観測結果

SMM による観察は液体ヘリウム中 ($T = 4.2\ \text{K}$) で行った。この物質に対して得られる典型的な像は図 4.15(a) のようなものである。マイクロ波像の空間変化とトポグラフの変化はほぼ完全に対応している。これもやはり $\text{K}_x\text{Fe}_y\text{Se}_2$ の観察 (図 4.4、4.5) で現

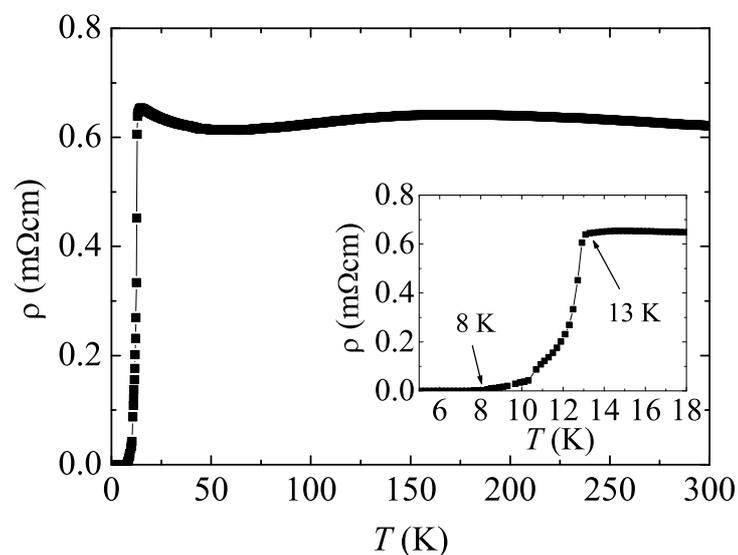


図 4.14: SMM 観察に用いた $\text{FeSe}_{0.33}\text{Te}_{0.67}$ 単結晶の電気抵抗率。

れたのと同じ表面形状に依存する変化で、試料の物性とは無関係なものである。ここで見えている表面の凹凸は、1 nm 程度の小さいものであるが、それでも像を取得するとこのような形状効果が必ずといっていいほど観測された。トポグラフのコントラストが障害となり伝導度の空間変化を観測することは容易ではないが、明らかに伝導度の変化でしか説明することのできない像も得られた。

図 4.15(b) は図 4.15(a) とは別領域の定電流像である。この領域の Q 像にもトポグラフのコントラストが強くあらわれているが、それに加えて他のコントラストが重なって像の左上が相対的に明るく見えているのがわかる。図 4.16 はこの領域の定 Q 値モードで取得した周波数像である。この像では定電流モードで現れていた表面の凹凸の影響が消えている。その結果、定電流モードの像では視認できなかった、直線状の境界を挟んで電気特性の異なる二領域にはっきりと分かれている様子が観測できる。それぞれの領域で共振特性の h 依存性を測定すると、明確な違いが現れる。図 4.16(c) は図 4.16(a) 中の A-D に対応する場所での共振特性の h 依存性を比較したプロットである。図 4.16(a) 左上の青い領域では赤い領域よりも高い Q 値が観測されるが、その違いはすでに $h > 100$ nm 以上の高さから現れている。探針が試料から高さ h にある場合の

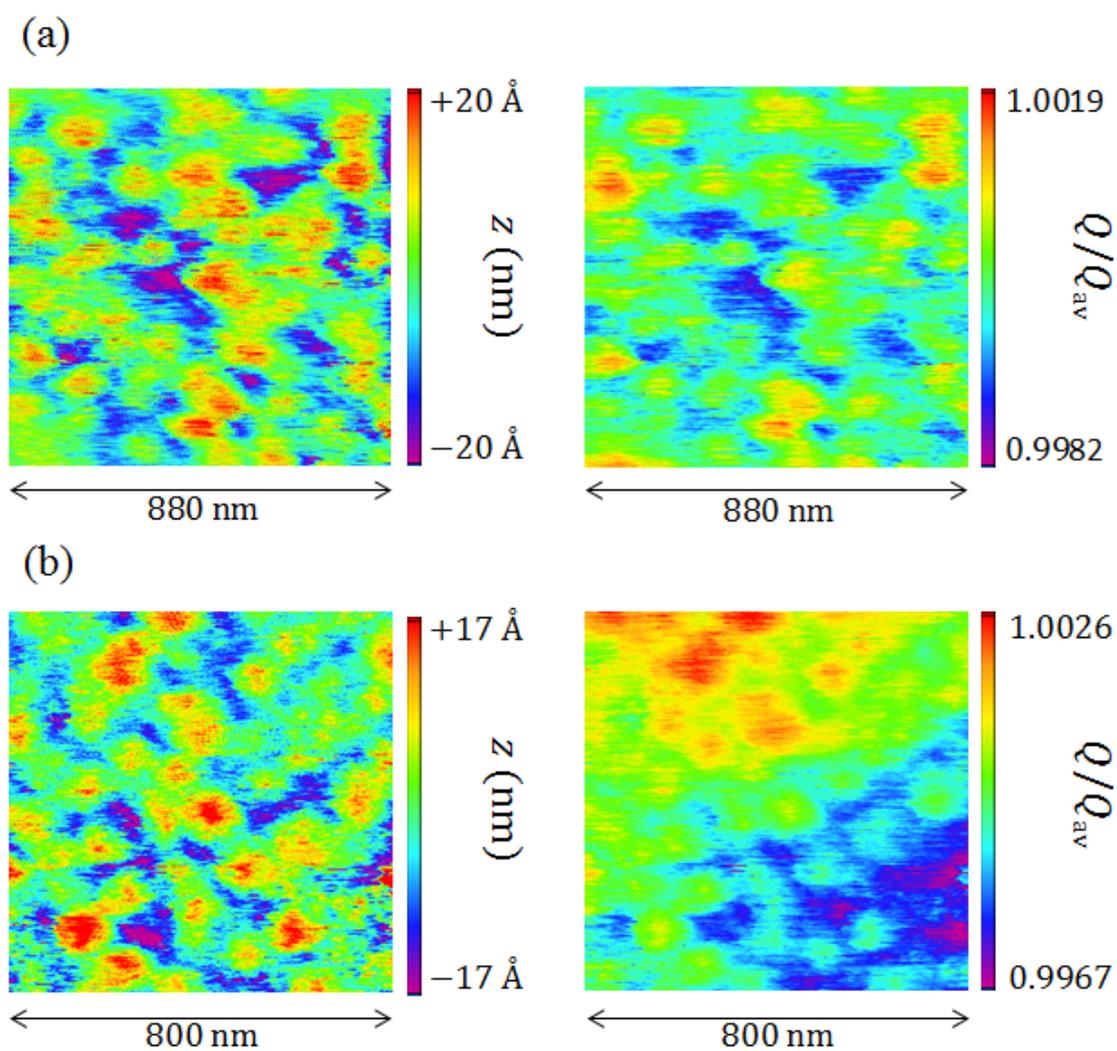


図 4.15: $T = 4.2$ K にて定電流モードで ($V = 100$ mV、 $I_t = 50$ pA) で取得された Fe(Se,Te) 表面のトポグラフとマイクロ波像。(a) 典型的な像。(b) トポグラフのコントラストの上に伝導度のコントラストが乗った像。

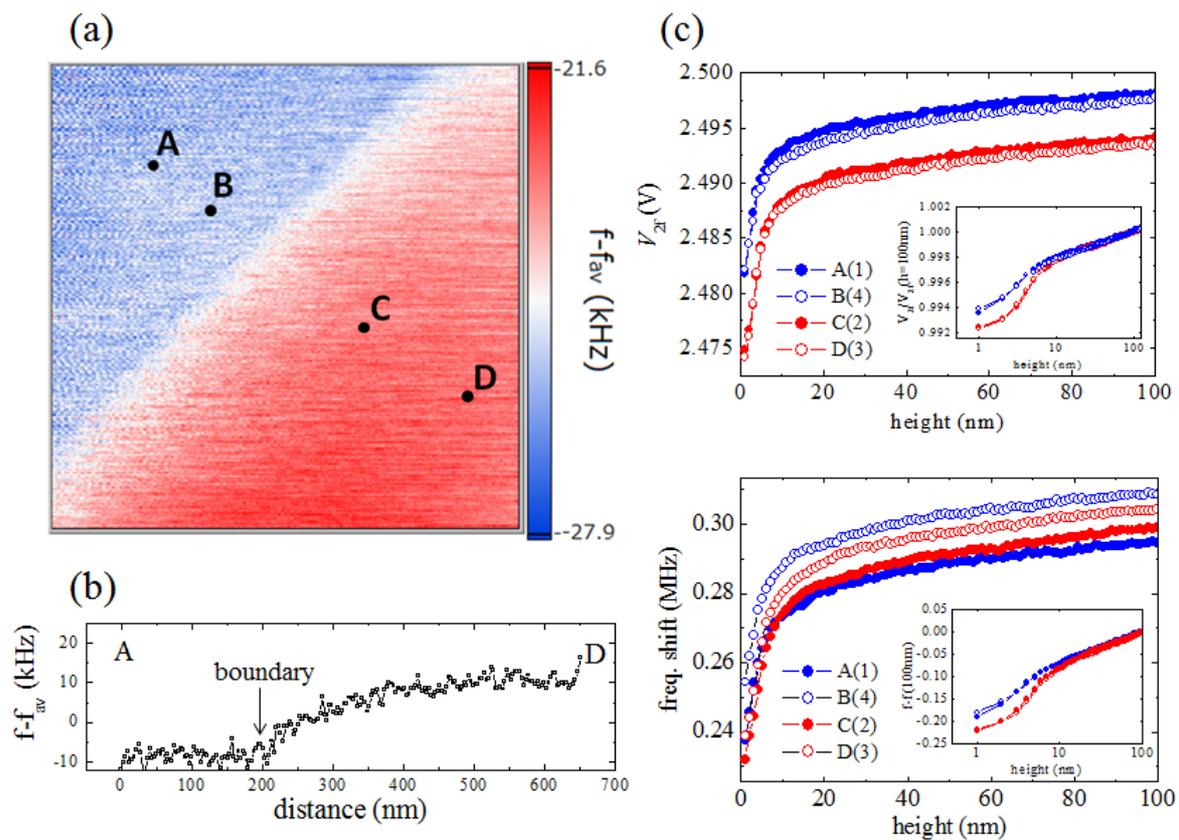


図 4.16: (a) 図 4.15(b) に対応する領域の定 Q 値モードでの f 像。 $V_{2f} = 2.492$ V で測定した。(b)(a) 中の A-D までのラインスキャン。(c)(a) 中の A-D における共振特性の高さ依存性。

近接場の局在スケールはおおよそ $r_{\text{tip}} + h$ であるから、このデータは、電気伝導度の不均質性の空間スケールが 100 nm より十分大きいということを表している。おそらく二つの領域が、視野の外にも大きく広がっていると考えられる。

f の変化を議論する際にははマイクロ波ソースの周波数ドリフトを考慮しなければならない。そのため、図 4.16(c) には測定の順番 (A→C→D→B の順番で約 1 分おきに測定を行った) を記している。ドリフトは周波数が増加する方にほぼ一定の速さで起こっている。このドリフトの影響を考慮しても f の方には Q 値のように絶対値に関して明らかな変化は起こっていない。変化があるとしてもそれは 1 kHz 以下の非常に小さい変化である。

Q 値のみに変化が現れることは、伝導度の虚部、すなわち超伝導が関係していることを意味する。3.2.3 節で議論したように、 $\sigma_1 \ll \sigma_2$ の極限にある超伝導領域と $\sigma_2 \ll \sigma_1$ の極限にある金属領域は、 f からは区別がつかないが Q 値の方には明確に違いが現れ、超伝導の場合のほうが高い Q 値が観測される。したがって図 4.16 では青の領域が超伝導の領域、赤の領域が金属領域に対応していると結論できる。このサイズスケールから考えると、Fe-Se と Fe-Te の結合長のアンバランスによる相分離をみているものと考えられる。

最後に $h < 10$ nm での共振特性の変化に関して注意しておきたい。この領域での変化は試料固有の電気特性の変化によるものではなく、3.2.2 節で議論した汚染層による外因的な効果である。このような場合、定 Q 値モードでの測定のセットポイントは、探針高さが汚染層よりも高い位置にあるように決める必要がある。図 4.16 のスキャンの際にもこの点に留意してセットポイントを設定している。

第5章 結論

本研究では、液体ヘリウム温度まで動作可能な高感度 SMM を開発し、物性研究へ効果的に応用出来るような技術開発を行うことを目的とした。以下に重要な結果をまとめる。

- STM-SMM の高感度化・高安定化の達成

TEM $3\lambda/4$ ($f_0 = 10.7$ GHz) モードで動作する SMM プローブを製作した。STM と複合化しても SMM の性能が制限されないような工夫を行い、これまで報告のあった STM-SMM を 2-5 倍上回る Q 値 (室温で 1200-1400、4.2 K で 2300-2500) が達成された。この成功により、大幅に感度が向上した。さらに小型化や熱的な設計を工夫することにより安定度も増し、寒剤中で長時間測定が行えるようになった。表 5.1 にすでに報告のある他グループの STM-SMM の性能との比較を示した。

表 5.1: 他グループの STM-SMM との比較

	Q 値	プローブ全長	温度範囲	伝導度分解能
Imtiaz <i>et al.</i> [39]	400	~ 1 m	4.2 K-室温	< 1 μm
Lee <i>et al.</i> [44]	500-600	~ 30 mm	室温	不明
本研究	> 1000	~ 25 mm	4.2 K, 77 K, 室温	< 200 nm

- 共振器プローブの振舞いの正しい解析モデル

伝送理論に基づいた等価回路解析により、広い伝導度領域での共振器プローブの振舞いに関して有用なモデルを構築した。同時にこれまでたびたび用いられてきたモデルの誤りを指摘した。STM-SMM の高感度化により、実験の面からの検証も可能になった。

- トポグラフィの影響を大きく軽減する走査方法の実現

プローブの高感度化により、定Q値モードでの測定が可能になった。この走査方法により取得される共振周波数像は、定電流モードでしばしば問題となるトポグラフィに起因するコントラストを大きく軽減されることを示した。

- 鉄カルコゲナイドの相分離の観測

高感度SMMを用いて鉄カルコゲナイド超伝導体中のメゾスコピック相分離を200 nmの空間分解能で観測した。これにより $K_xFe_ySe_2$ のメゾスコピック相分離において、マイナー相であるFe-rich相が金属的電気伝導を担っていることの直接的な証拠を得た。

Fe(Se,Te)に対しては、液体ヘリウム温度の観察で超伝導相と非超伝導相を分離して観測することができた。これまでSMMは、金属と絶縁体が共存する試料の研究に多く適用されてきたが、低インピーダンスの物質を見分けることは難しかった[35, 50]。プローブの高感度化により、今後より広い領域へSMMが応用できると期待される。

今後の展望

SMMの高感度化により実現された定Q値モードでの動作は、トポグラフィを大きく軽減する走査手法として、これまでトポグラフィ由来のコントラストに悩まされてきたSMMにとって画期的な成果である。本研究の測定系ではこの走査方法は動作が遅いのが欠点であったが、より高速な共振特性評価方法を用いれば、この点は解決される。SMMの物性研究手段としての応用の幅はますます広がると期待される。

STM-SMMプローブの高感度化に関してはまだ改善の余地が残っているが、方針は立てやすい。低温においては、共振器の超伝導化や誘電体を複合的に用いる方法など、他のマイクロ波共振測定技術を応用することが可能だ。Q値の向上はS/N比の向上以上の効果が期待されるので、ぜひ挑戦すべき技術開発である。

新たな課題も浮き彫りになった。STM-SMMで100 nmを切る空間分解能を達成するために、そして金属試料からの局所応答を定量的な議論を可能にするためには、本研究でたびたび障害となった表面の汚染の問題を解決しなければならない。そのためには、超高真空化などを含め、より探針の先端の状態が安定する、制御された環境での実験を行う必要があるが、これはSTMの研究においてはすでに常套手段として確立

している。SMM と組み合わせることによって、技術的に難しい部分もあるが、決して不可能ではない。この問題が解決されれば、本研究のきっかけとなった銅酸化物の不均質電子状態や渦糸コア内電子状態の研究へとさらに前進すると考えている。

付 録 磁場中マイクロ波表面インピーダンス測定による鉄系超伝導体の超伝導ギャップ構造の研究

マイクロ波顕微鏡に関する研究と並行して、鉄系超伝導体のマイクロ波応答に関する研究を行った。この研究は、筆者が修士論文 [86] にまとめた、ゼロ磁場におけるマイクロ波表面インピーダンス測定による鉄系超伝導体の超伝導ギャップ構造の研究と連続するものである。博士課程在籍中にはこの手法を磁場中まで拡張し、新たな知見を得ることができた [9]。本論文の主題からはそれるが、補遺として付け加えておく。

鉄系超伝導体の超伝導対称性

2008年、東工大のグループにより鉄を含む超伝導体 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ (超伝導転移温度 $T_c = 28$ K) が発見された [11]。従来、磁性元素は超伝導と相性が悪いと考えられて来たため、磁性の象徴とも言える Fe を含む層が電気伝導を担っているにもかかわらず超伝導が発現し、且つ高い T_c をもたらすこの物質の発見は研究者に衝撃を与えた。その後、鉄を含む超伝導体の探索から、新しい超伝導体が相次いで発見され、現在 T_c は 55 K まで上昇している。これは銅酸化物高温超伝導体に次ぐ記録である (図 A)。高い T_c が実現する理由を解明するために、物性研究が精力的に行われており、とくにクーパ対の引力相互作用と密接な関係がある超伝導の波動関数の対称性の解明は鉄系超伝導体研究においても重要な課題となっている。

超伝導対称性の最大の候補とされているのは、フェルミ面のネスティングにより増強された反強磁性ゆらぎが媒介する符号反転 s 波 (s_{\pm} 波) である (図 B) [89, 90]。筆者は修士課程において 11 系 $\text{Fe}(\text{Se}, \text{Te})$ 、111 系 LiFeAs の低エネルギー準粒子励起に関する研究を行ったが、その結果も超伝導ギャップにノードが存在しない s_{\pm} 波でよく説明できるものだった [86]。しかし数ある鉄系超伝導体の中には、磁場侵入長や熱伝導度

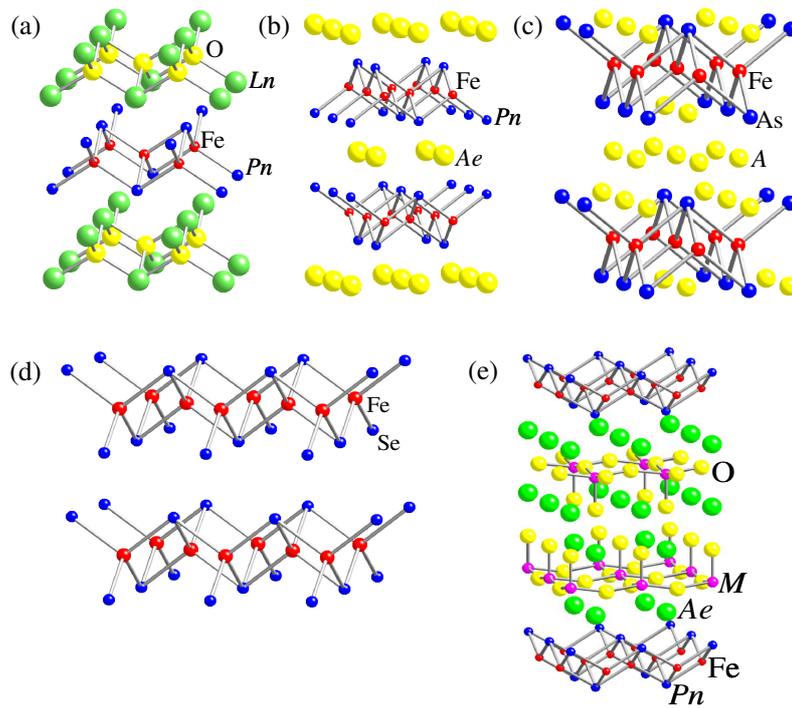


図 A: 鉄系超伝導体の代表的な結晶構造。組成式中の各構成元素の比を表す略称で呼ばれる。(a)1111系 (b)122系 (c)111系 (d)11系 (e)42226系。

などの測定により、超伝導ギャップにノードの存在が示唆される物質が存在する。その中でも興味深いのが、 $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ 、 LaFePO 、 LiFeP などの As サイトを P に置換した物質である [91, 92, 93]。理論的には、P 置換によりフェルミ面の三次元性が増したとき（したがってネスティングの方向も三次元性が増す）に三次元的な形状のノードが出現する可能性が議論されていた [94]。

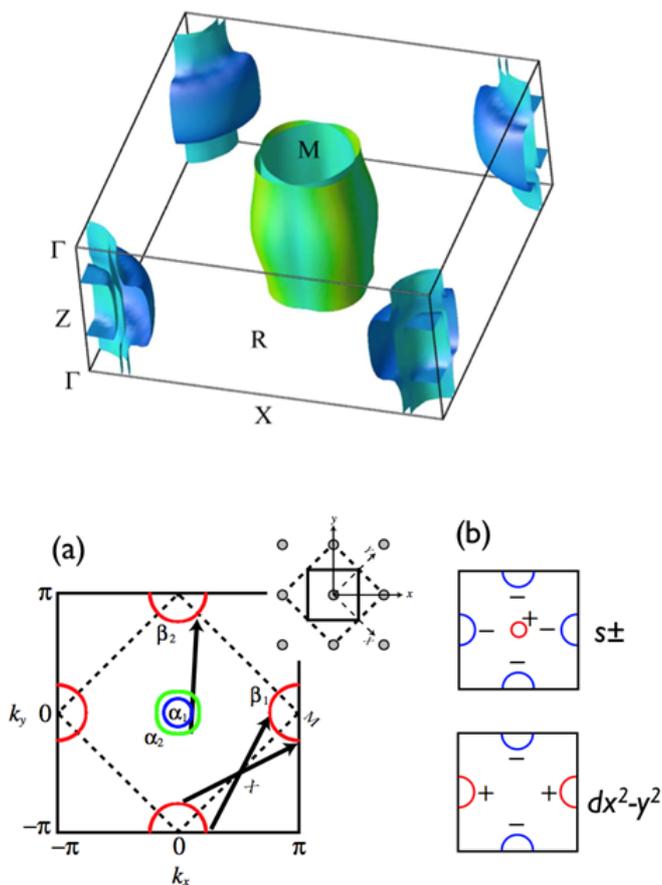


図 B: (上) LaFeAsO のフェルミ面 [88]。 Γ 点周りのフェルミ面はホールの、M 点まわりのフェルミ面は電子的の性質を持つ。(下) スピン揺らぎに媒介される異方的超伝導の概念図。

そこで着目したのが $\text{SrFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ である。 Ba^{2+} よりも Sr^{2+} のイオン半径は小さいため、 $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ よりもさらに三次元性が顕著になる。この物質のマイクロ波表面インピーダンスの研究から、P 置換系における次元性の変化と超伝導ギャップ構造

の関係について明らかにすべく実験を行った。

実験方法

測定は共振器摂動法で行った。図 C に示すようにマイクロ波の波長程度の大きさを持つ円筒形の空洞内は電磁場の共振モードが存在する共振器となる。その透過スペクトルを測定すると、共振周波数付近に鋭いピーク構造が観測される。試料を共振器の中心に置いたとき、共振ピークの周波数や Q 値が変化するが、その変化量から試料の表面インピーダンス ($Z_s = R_s - iX_s$) を導出できる (詳細は筆者修士論文 [86] を参考にされたい)。 X_s は磁場侵入長 λ に比例する。 $\lambda \gg \xi$ のとき、 λ は London の侵入長 λ_L とみなすことができる。また、磁場中の測定では Z_s から磁束フロー抵抗 ρ_f を抽出することができる。 λ_L 、 ρ_f とともに低エネルギーの準粒子励起に敏感な物理量で、その温度・磁場依存性から超伝導ギャップ構造を議論することができる [95]。

実験は 19、44 GHz の空洞共振器を用いて行った。無負荷時の Q 値はそれぞれ約 63000、26000 である。測定は最低温度 1.6 K で、最高磁場 8 T の条件で行った。

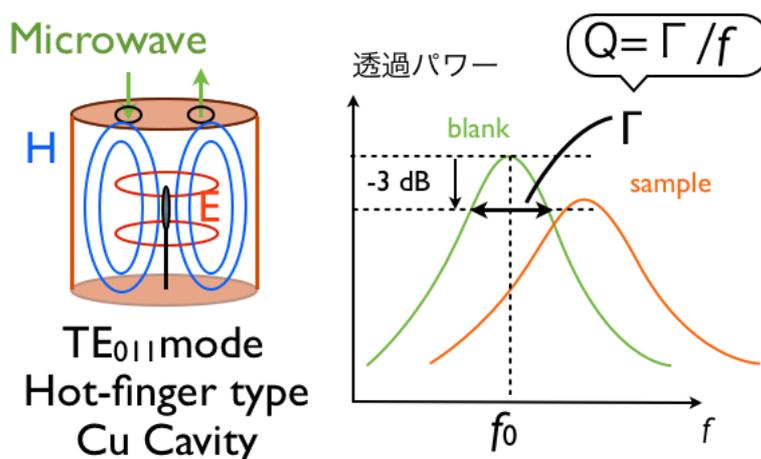


図 C: 空洞共振器摂動法の原理

試料は物性研究所の北川健太郎博士 (現高知大) らから提供を受けた self-flux 法で育成された $\text{SrFe}_2(\text{As}_{0.7}\text{P}_{0.3})_2$ 単結晶 ($T_c = 25$ K) を用いた。図 D に示すように、鋭い超伝導転移を示す純良な単結晶である。マイクロ波測定用の試料は劈開後、 $0.5 \times 0.5 \times 0.1$ mm³ の大きさになるように整形した。

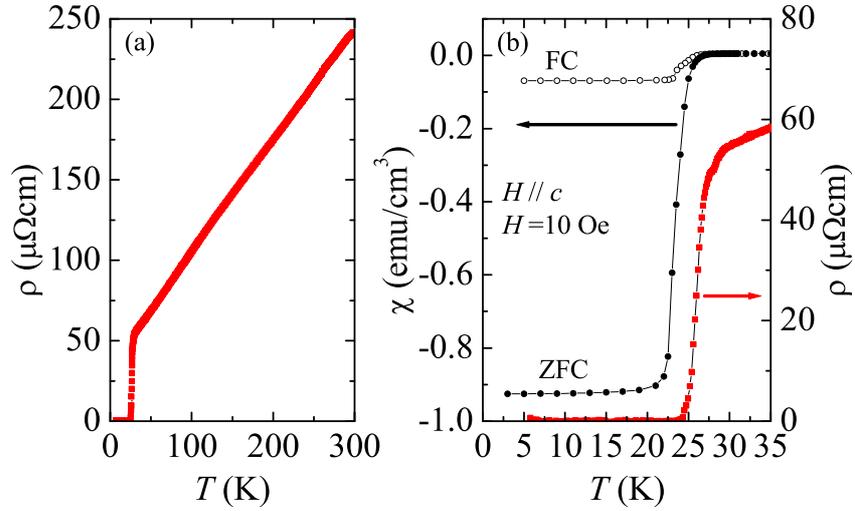


図 D: (a)SrFe₂(As_{0.7}P_{0.3})₂ 単結晶の電気抵抗率 (b) T_c 近傍での直流抵抗率と磁化率。

結果

表面インピーダンス

図 E は 44GHz での SrFe₂(As_{0.7}P_{0.3})₂ 単結晶の表面インピーダンスの温度依存性である。常伝導状態の R_s と X_s の温度依存性は良く一致しており、Hagen-Rubens limit ($R_s = X_s = \sqrt{\mu_0 \omega \rho / 2} = \frac{1}{2} \mu_0 \omega \delta$) にあることがわかり、(μ_0 , ω , ρ , δ はそれぞれ真空の透磁率、角周波数、直流抵抗率、表皮深さ) 表面インピーダンスの絶対値まで決定することができる。 X_s から 0 K における $\lambda_L (= X_s / \mu_0 \omega)$ は 270 ± 10 nm と決定される (図 F)。この値は他の最適ドーピングの 122 系物質と同程度である [91, 96]。図 F のインセットに示したように、異なる周波数で測定した超流体密度 ($\lambda_L^2(0) / \lambda_L^2(T) = n_s(T) / n_s(0)$) は良く一致しており、 λ_L の絶対値が正確に測定出来ていることを示している。

$T \ll T_c/2$ の低温では、ノードレス超伝導体の超流体密度は

$$\frac{n_s(T)}{n_s(0)} = 1 - \sqrt{\frac{2\pi\Delta_{\min}}{k_B T}} \exp\left(-\frac{\Delta_{\min}}{k_B T}\right)$$

と表される。ここで Δ_{\min} はフェルミ面上での超伝導ギャップの最小値である。一方でラインノードのある超伝導体では

$$\frac{n_s(T)}{n_s(0)} = 1 - \alpha T$$

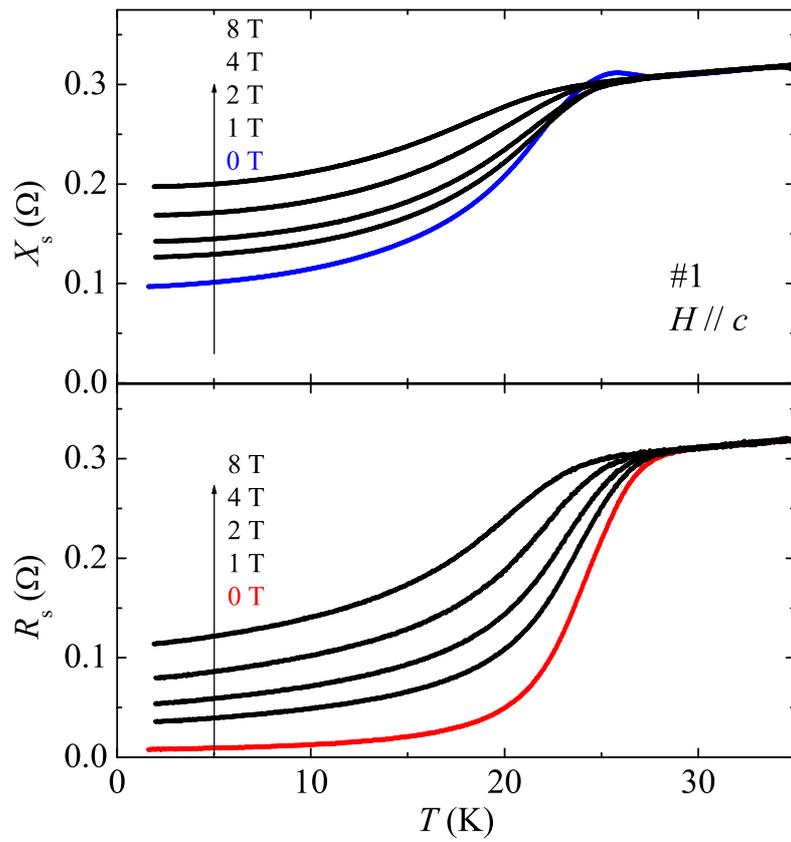


図 E: 44GHz での $\text{SrFe}_2(\text{As}_{0.7}\text{P}_{0.3})_2$ 単結晶の表面インピーダンスの温度依存性。

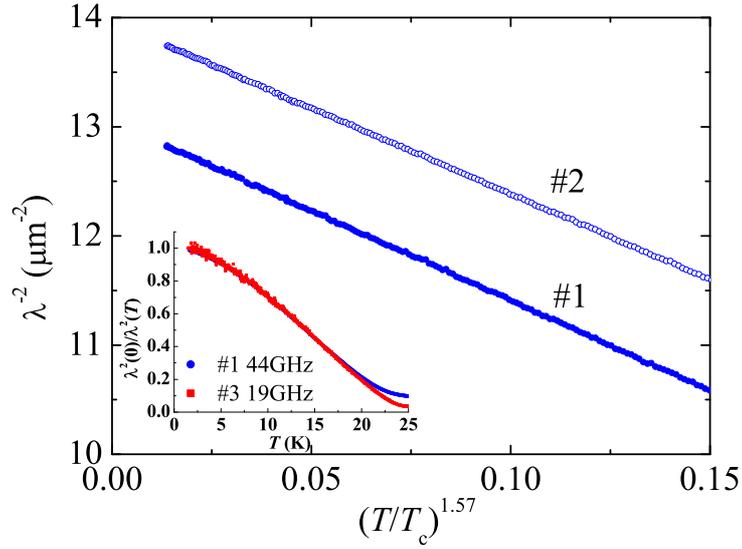


図 F: 44GHz で測定した $\text{SrFe}_2(\text{As}_{0.7}\text{P}_{0.3})_2$ 単結晶の磁場侵入長の温度依存性。#2 のデータは $+1\mu\text{m}^{-2}$ だけシフトしてある。インセットは異なる周波数で測定した超流体密度 $\lambda_L^2(0)/\lambda_L^2(T) = n_s(T)/n_s(0)$ の温度依存性。

となる (α は比例定数)。ここで $\delta\lambda_L/\lambda_L(0) \ll 1$ のとき、 $n_s(T)/n_s(0) \simeq 1 - 2\delta\lambda_L/\lambda_L(0)$ であるので、 n_s の温度依存性は λ_L と同じであることを注意しておく。 $\text{BaFe}_2(\text{As}_{0.67}\text{P}_{0.33})_2$ では λ_L に T に比例する項が観測されており、ラインノードがある強い証拠とされている [91]。しかし $\text{SrFe}_2(\text{As}_{0.7}\text{P}_{0.3})_2$ の λ_L は T に比例するというよりもむしろ広い温度領域で $T^{1.6}$ に比例していることがわかる。磁場侵入長の温度のべき乗に比例する振舞いは多くの鉄系超伝導体で観測されているが、多くの場合、そのべきは 2 よりも大きい。 s 波超伝導体の場合、 λ_L の温度依存性は本質的には指数関数的であるが、非磁性不純物が導入されるとその濃度が増えるにしたがって大きい方から 2 へと近づいていく。言い換えると T^2 の温度依存性は disordered limit を意味する [97]。しかし $\text{SrFe}_2(\text{As}_{0.7}\text{P}_{0.3})_2$ の残留抵抗は $50 \mu\Omega\text{cm}$ 程度であり、 T^2 の振舞いが観測されている Ni ドープや Co ドープ系よりもかなり小さい [97, 98]。これは $T^{1.6}$ の振舞いが不純物により誘起されたものではなくこの物質にとって本質的であることを示している。

1 よりも大きいべきはギャップ構造の中に、ラインノードの他に低エネルギーでの準粒子励起を活発にさせる領域が存在することを示唆している。例えば理論的には、Mishra らは鉄系超伝導体のようなマルチギャップの系においてラインノードがあるギャップの他に、ノードレスかつ振幅の変調が大きいギャップが存在するときに 1.5-2 のべきが現

れることを示している [99]。

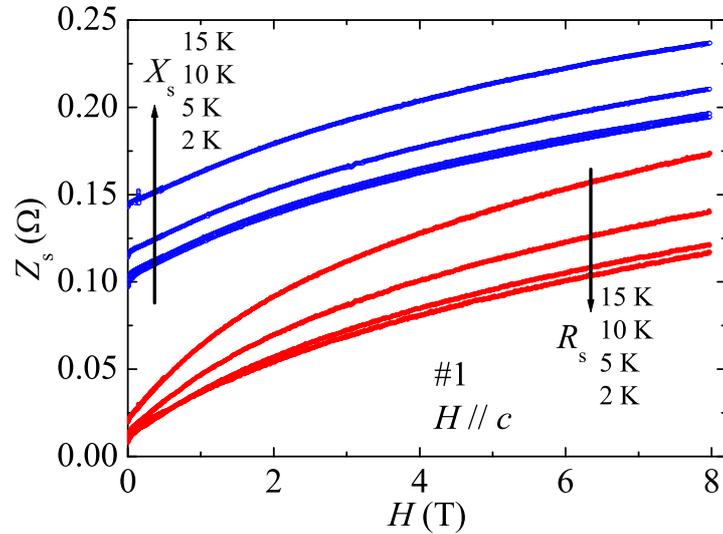


図 G: 44GHz での $\text{SrFe}_2(\text{As}_{0.7}\text{P}_{0.3})_2$ 単結晶の表面インピーダンスの磁場依存性（ゼロ磁場冷却後に測定）。

磁束フロー抵抗

ギャップ構造に関してさらなる情報を得るために、続いて磁場中で Z_s を測定し、 ρ_f を抽出した。図 G は Z_s の磁場依存性である。測定は磁場中冷却とゼロ磁場冷却の両条件で行ったが、0.5 T 以上ではほぼ完全にデータは一致した。したがって 0.5 T 以上の磁場領域では渦糸は試料に均質に分布していると考えられる。磁場下の Z_s の解析には Coffey-Clem モデルを用いた [100]。このモデルでは常流体や磁束クリープの影響が無視できる T_c より十分低温の温度領域の Z_s は

$$Z_s = -i\mu_0\omega\sqrt{\lambda_L^2 + (i/2)\tilde{\delta}_f^2(1 - i\omega_p/\omega)^{-1}}$$

と表される。ここで $\tilde{\delta}_f = \sqrt{2\rho_f/\mu_0\omega}$ である。この式からデピンング周波数 ω_p と ρ_f が計算できる。

図 H(a) は ω_p の磁場依存性である。横軸は上部臨界磁場 $H_{c2} = 50$ T で規格化してある。 ω_p は低温低磁場で大きくなり 2 K、1 T で 30 GHz を超える。この値は $\text{LaFeAsO}_{0.9}\text{F}_{0.1}$ の 6 GHz、 LiFeAs の 3 GHz よりも大きい [101, 102]。また、渦糸の粘性係数 $\eta = \mu_0 H \phi_0 / \rho_f$

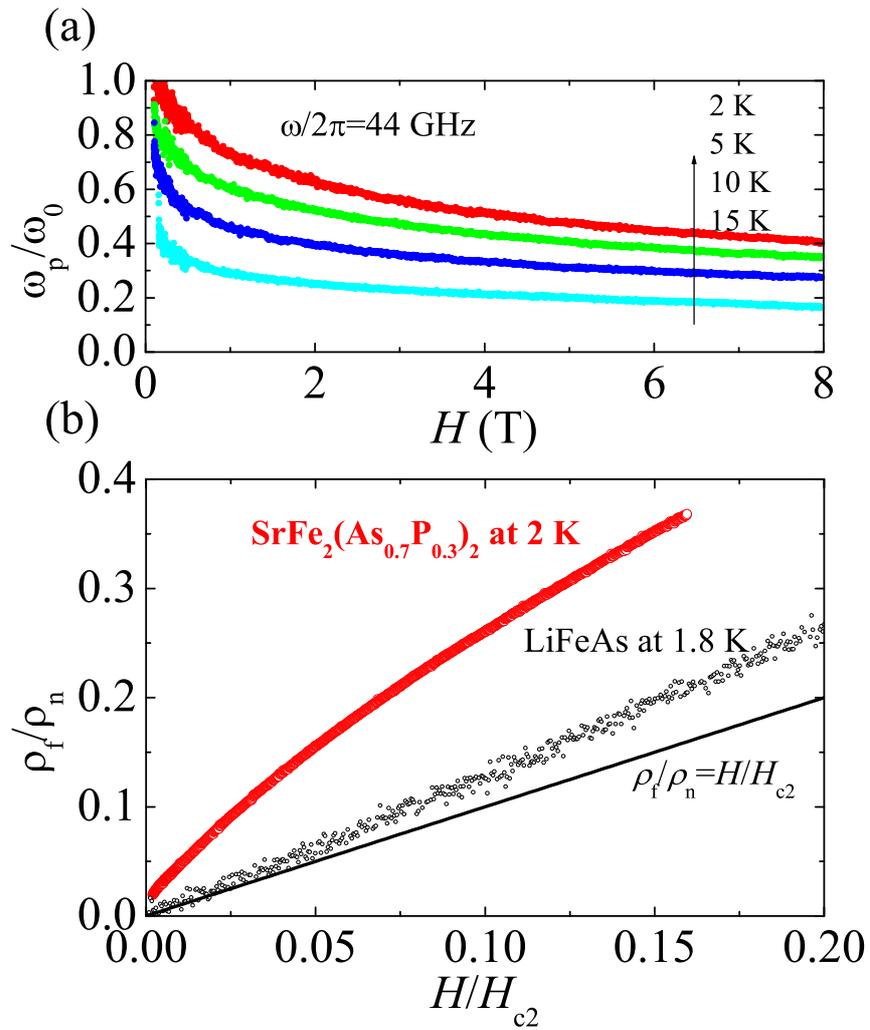


図 H: $\text{SrFe}_2(\text{As}_{0.7}\text{P}_{0.3})_2$ の (a) デピニング周波数。 (b) 磁束フロー抵抗。

も見積もれる。このパラメータは渦糸コアの離散量子準位 $\omega_c \sim \Delta^2/E_F$ と $\eta = \pi\hbar n_c \omega_c \tau$ (n_c , τ はコア内のキャリア密度と準粒子緩和時間) の関係にある。 $\omega_c \tau$ は 10^{-1} のオーダーで、渦糸コアは moderately clean 領域にある。

図 H(b) は ρ_f の磁場依存性である。明らかに ρ_f は従来超伝導体で観測される Bardeen-Stephen の関係 ($\rho_f/\rho_n = H/H_{c2}$ [103]) やノードレス超伝導体の LiFeAs ($\rho_f/\rho_n = 1.3H/H_{c2}$ [102]) よりも急激に増大する。Kopnin-Volovik の理論によれば、moderately clean の領域では ρ_f は

$$\frac{\rho_f}{\rho_n} = \frac{\omega_c^{\max}}{\langle \omega_c(\mathbf{k}) \rangle_{FS}} \frac{H}{H_{c2}}$$

とかける [104]。ここで $\langle \dots \rangle_{FS}$ はフェルミ面にわたっての平均値を表している。 s 波超伝導体の場合、この表式は Bardeen-Stephen の関係に帰着される。しかし超伝導ギャップがノードを持つ場合、 ω_c は \mathbf{k} に依存するため、 $\omega_c^{\max}/\langle \omega_c(\mathbf{k}) \rangle_{FS}$ は 1 よりも大きくなる。例えばラインノードを持つ超伝導体では $\rho_f/\rho_n = 2H/H_{c2}$ となることが報告されている [105]。

この物質の ρ_f に関して、強調しておきたい異常な特徴は二つある。一つはすでに述べたように低磁場領域での異常な増大である。Goryo らの現象論モデルでは、マルチギャップ超伝導体の場合、異なるフェルミ面上で励起された準粒子の ρ_f への寄与は並列回路における合成抵抗の表式のように、 $\rho_f^{-1} = \rho_{f,1}^{-1} + \rho_{f,2}^{-1} + \dots$ と書くことができる [106]。したがって仮に一部のフェルミ面にノードが存在したとしても、他のノードレスギャップから来る項により実際に観測される ρ_f は、単一バンドかつラインノードを持つ超伝導体よりも抑制されるはずである。もう一つの特徴は磁場に対して非線形な振舞いである。Kopnin-Volovik らの理論では ρ_f は低磁場で磁場に線形に増加する [104]。また、LiFeAs をはじめ、ほとんどの鉄系超伝導体では H -linear な振舞いが観測されている [102, 107]。

実はこれらの特徴は MgB_2 においても報告されている [108]。 MgB_2 は二つのギャップを持つ超伝導体で、その二つのギャップの比は約 3 である。Shibata らはこれらの特徴が現れる理由を以下のように説明している。小さい方のギャップはより磁場に対して敏感なため、磁場を増加させるにしたがって小さいギャップ上に励起される準粒子は急激に増加し ρ_f を増加させる。その後小さいギャップでの準粒子励起は H_{c2} より十分低い磁場で飽和してしまい、高磁場側ほど ρ_f は緩やかな増大を見せる。 $\text{SrFe}_2(\text{As}_{0.7}\text{P}_{0.3})_2$ もまたマルチギャップの超伝導体であるから、ここで観測されている振舞いが非常に小

さいギャップからくるものと理解するのがごく自然である。つまり、 ρ_f もまた λ_L と同様に超伝導ギャップ構造が極めて異方的なことを示している。

考察

$\text{SrFe}_2(\text{As}_{0.7}\text{P}_{0.3})_2$ と $\text{BaFe}_2(\text{As}_{0.67}\text{P}_{0.33})_2$ の低エネルギー準粒子励起の特徴を比較してみることにする。 λ_L は二つの物質で温度依存性が異なり、 $\text{BaFe}_2(\text{As}_{0.67}\text{P}_{0.33})_2$ では λ_L は T -linear に変化するのに対して $\text{SrFe}_2(\text{As}_{0.7}\text{P}_{0.3})_2$ では $T^{1.6}$ に比例する。このことから両物質ともラインノードがあるという点では共通しているが、超伝導ギャップ全体の異方性には違いがあることがわかる。二物質の準粒子励起の性質が異なることは、核磁気緩和率や磁場中比熱の測定からも示唆されている [109]。 $\text{SrFe}_2(\text{As}_{0.7}\text{P}_{0.3})_2$ では磁場中で非常に大きい残留状態密度が観測される。これは、数 T の磁場をかけるだけでほぼ潰れてしまう非常に小さな超伝導ギャップが存在することを意味しており、 ρ_f の低磁場での急激な増大と整合している。

では、超伝導ギャップの中のノード、もしくは振幅が大きく変化する位置はフェルミ面のどの領域にあるのだろうか。残念ながら本研究で得られた実験結果のみから決定的な議論をすることはできない。ただし、 $\text{BaFe}_2(\text{As}_{0.67}\text{P}_{0.33})_2$ よりも $\text{SrFe}_2(\text{As}_{0.7}\text{P}_{0.3})_2$ で準粒子励起が活発になること、 $\text{SrFe}_2(\text{As}_{0.7}\text{P}_{0.3})_2$ で観測された $\lambda \propto T^{1.6}$ の振舞いが、Suzuki らが提案しているギャップ構造 [94] を仮定して計算により導ける [99] ことから、フェルミ面上の k_z 方向の分散が大きくなる部分にある可能性は高い。

結論

$\text{SrFe}_2(\text{As}_{0.7}\text{P}_{0.3})_2$ と $\text{BaFe}_2(\text{As}_{0.67}\text{P}_{0.33})_2$ では低エネルギー準粒子励起の性質が異なる。この違いをフェルミ面の三次元性と関連付けて考えると、フェルミ面で k_z 方向の分散が大きくなる部分で超伝導ギャップの振幅が大きく変化していると理解できる。ただし、その違いは超伝導転移温度に大きな影響を与えているようには見えない。さらなる詳細な研究によって超伝導ギャップ形状な具体的な形状や、複数の d 軌道のうちどの軌道の寄与により変化が起きるのか、などが明らかになれば、鉄超伝導発現に関する重要な知見が得られると期待される。

謝辞

本研究を遂行する中でお世話になった方々にこの場をお借りしてお礼いたします。

まず指導教官である東京大学総合文化研究科の前田京剛教授には、本当に感謝しています。結果が出ない時期が長かったですが、温かく（ときには厳しく）見守って頂きました。SMM 開発は、先生の着想に基づいたものでした。大変やりがいのあるテーマに出会うことができ非常にうれしく思っております。

当研究室の助教である今井良宗博士に感謝します。共同研究者として研究開始当初から多くの助言を頂きました。また、実験のしやすい環境を整えてくださいました。

理化学研究所創発物性科学研究センターの花栗哲郎博士、東京大学大学院総合文化研究科助教の安武裕輔博士に感謝します。お二人にはSTM 開発に関して様々な相談に乗っていただきました。また、安武博士には本研究で試料としてしようとしたSi ウエハを提供していただきました。

低温センターの石坂彰技官、松葉健技官には液体ヘリウムの安定供給という本研究をささえるところで協力していただき、ありがとうございました。

工作室の大庭義秋技官、中島教男技官には、工作機械の使い方を教わりました。おかげさまで、ある程度使えるようになりました。ありがとうございました。

前田研究室の先輩である太田健介博士、中村大輔博士をはじめ、研究室の先輩・後輩の皆様に感謝します。おかげさまで快適な研究室生活を送ることができました。

両親・家族には経済的に支えてもらっただけでなく、機械工作の専門家として多くの助言をもらいました。

最後に、日々の生活においてすべての面で支えてくれた妻沙織に感謝します。

参考文献

- [1] J. G. Bednortz and K. A. Muller, Z. Phys. B **64**, 189 (1986).
- [2] 内野倉國光, 前田京剛, 寺崎一郎, 「高温超伝導体の物性」(培風館 1995) .
- [3] K. M. Lang *et al.*, Nature **415**, 412 (2002).
- [4] Y. Kohsaka *et al.*, Science **315**, 1380 (2007).
- [5] E. Fradkin and S. A. Kivelson., Nature Phys. **8**, 864 (2012).
- [6] J. Chang *et al.*, Nature Phys. **8**, 871 (2012).
- [7] C. Caroli *et al.*, Phys. Rev. **9**, 307 (1964).
- [8] H. F. Hess *et al.*, Phys. Rev. Lett. **62**, 214 (1989).
- [9] H. Takahashi *et al.*, Phys. Rev. B **86**, 144525 (2012).
- [10] T. Okada *et al.*, Phys. Rev. B **86**, 064516 (2012).
- [11] Y. Kamihara *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **130**, 3296 (2008).
- [12] J. Guo *et al.*, Phys. Rev. B **82**, 180520(R) (2010).
- [13] 大津元一・小林潔 「近接場光の基礎」, オーム社 (2003).
- [14] E. H. Synge, Phil. Mag. C **6**, 356 (1972).
- [15] E. A. Ash and G. Nicholls, Nature **237**, 510 (1972).
- [16] D. W. Pohl *et al.*, Appl. Phys. Lett. **44**, 651 (1984).
- [17] E. Betzig *et al.*, Appl. Phys. Lett. **51**, 2088 (1987).

- [18] E. Betzig *et al.*, Science **251**, 1468 (1991).
- [19] F. Zenhausern *et al.*, Appl. Phys. Lett. **65**, 1623 (1994).
- [20] T. Wei *et al.*, Appl. Phys. Lett. **68**, 3506 (1996).
- [21] M. Tabib-Azar and Y. Wang, IEEE, Trans, Microwave Theory Tech. **52**, 971 (2004).
- [22] C. P. Vlahacos *et al.*, Appl. Phys. Lett. **72**, 1778 (1998).
- [23] A. Kim *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **74**, 3164 (2003).
- [24] C. Gao and X.-D. Xiang., Rev. Sci. Instrum. **69**, 3846 (1998).
- [25] M. Tabib-Azar *et al.*, Appl. Phys. Lett. **70**, 1725 (1999).
- [26] D. E. Steinheuer *et al.*, Appl. Phys. Lett. **71**, 1736 (1997).
- [27] D. E. Steinheuer *et al.*, Appl. Phys. Lett. **72**, 861 (1997).
- [28] M. Tabib-Azar *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **71**, 2414 (2000).
- [29] W. Park *et al.*, Appl. Phys. Lett. **79**, 2642 (2001).
- [30] Z. Wang *et al.*, Appl. Phys. Lett. **86**, 153118 (2005).
- [31] I. Takeuchi *et al.*, Appl. Phys. Lett. **71**, 2026 (1997).
- [32] Y. Yoo *et al.*, Phys. Rev. B **63**, 224421 (2001).
- [33] M. S. Kim *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **74**, 3675 (2003).
- [34] C. Gao *et al.*, Meas. Sci. Technol. **16**, 248 (2005).
- [35] S. Hyun *et al.*, Appl. Phys. Lett. **80**, 1574 (2002).
- [36] S. J. Stranick and P. S. Weiss, Rev. Sci. Instrum. **65**, 918 (1994).
- [37] L. A. Bumm and P. S. Weiss, Rev. Sci. Instrum. **66**, 4140 (1995).

- [38] B. Knoll *et al.*, Appl. Phys. Lett. **70**, 2667 (1997).
- [39] Atif Imtiaz and Steven M. Anlage., Ultramicroscopy **94**, 209 (2003).
- [40] Atif Imtiaz and Steven M. Anlage., J. Appl. Phys. **100**, 044304 (2006).
- [41] A. Imtiaz *et al.*, Appl. Phys. Lett. **90**, 143106 (2007).
- [42] T. Machida *et al.*, Appl. Phys. Express **2**, 025006 (2010).
- [43] T. Machida *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **49**, 116701 (2010).
- [44] J. Lee *et al.*, Appl. Phys. Lett. **97**, 183111 (2010).
- [45] D. W. van der Weide, Appl. Phys. Lett. **70**, 677 (1997).
- [46] L. Zhang *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **81**, 123708 (2010).
- [47] L. Zhang *et al.*, Appl. Phys. Express **5**, 016602 (2012).
- [48] S. E. de Graaf *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **84**, 023706 (2013).
- [49] K. Lai *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **78**, 063702 (2007).
- [50] K. Lai *et al.*, Science **329**, 190 (2010).
- [51] O. Klein *et al.*, Int. J. Infrared and Millimeter waves **14**, 2423 (1993).
- [52] S. Okazaki *et al.*, Appl. Surf. Sci. **252**, 2615 (2005).
- [53] S. Okazaki *et al.*, Appl. Phys. Express **1**, 055003 (2008).
- [54] Ronald W. P. King, Radio Science **25**, 149 (1990).
- [55] A. N. Reznik and N. V. Yurasova, Tech. Phys. **49**, 485 (2004).
- [56] A. N. Reznik., Appl. Phys. Lett. **105**, 083512 (2014).
- [57] G. Binnig *et al.*, Surf. Sci. **126**, 236 (1983).

- [58] <http://www.ttakami.com/PtIrTip/PtIrTip-j.html>, 白金イリジウム探針の電界研磨作製法と問題点, 高見 知秀
- [59] F. C. Hsu *et al.*, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **105**, 14262 (2008).
- [60] M. H. Fang *et al.*, Phys. Rev. B. **78**, 224503 (2008).
- [61] J. J. Ying *et al.*, Phys. Rev. B **83**, 212502 (2011).
- [62] A. F. Wang *et al.*, Phys. Rev. B **83**, 060512(R) (2011).
- [63] W. Bao *et al.*, Chin. Phys. Lett. **28**, 086104 (2009).
- [64] J. Dong *et al.*, Europhys. Lett. **83**, 27006 (2008).
- [65] D. H. Ryan *et al.*, Phys. Rev. B **83**, 104526 (2011).
- [66] W. Li *et al.*, Nature Phys. **8**, 126 (2012).
- [67] Y. Liu *et al.*, Phys. Rev. B **86**, 144507 (2012).
- [68] Y. Texier *et al.*, Phys. Rev. Lett. **108**, 237002 (2012).
- [69] S. Weyeneth *et al.*, Phys. Rev. B **86**, 134530 (2012).
- [70] A. Charnukha *et al.*, Phys. Rev. Lett. **109**, 017003 (2012).
- [71] X. Ding *et al.*, Nature Comm. **4**, 1897 (2013).
- [72] K. Kihou *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 124713 (2010).
- [73] X. -W. Yan *et al.*, Phys. Rev. B **83**, 233205 (2011).
- [74] B. C. Sales *et al.*, Phys. Rev. B **79**, 094521 (2009).
- [75] Y. Mizuguchi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 102001 (2010).
- [76] T. Taen *et al.*, Phys. Rev. B **80**, 092502 (2009).
- [77] T. Noji *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 084711 (2010).

- [78] Y. Sun *et al.*, *Sci. Rep.* **4**, 4585 (2014).
- [79] T. Liu *et al.*, *Phys. Rev. B* **80**, 174509 (2010).
- [80] B. Joseph *et al.*, *J. Phys. Condens. Matter* **22**, 485702 (2010).
- [81] S. C. Speller *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 192504 (2011).
- [82] S. C. Speller *et al.*, *Supercond. Sci. Technol.* **25**, 084023 (2012).
- [83] D. M. Pozar, *Microwave Engineering*, John Wiley & Sons, Inc., New York (1998).
- [84] C. H. Papas, *J. Appl. Phys.* **25**, 1552 (1954).
- [85] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, 3rd Edition, Wiley, New York (1999).
- [86] 高橋 英幸, 東京大学大学院総合文化研究科修士学位論文 (2011).
- [87] 前田京剛, 今井良宗, 高橋英幸, 固体物理 46 (2011) 453-477.
- [88] D. J. Singh and M.-H. Du, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 237003 (2008).
- [89] I. I. Mazin *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 057003 (2008).
- [90] K. Kuroki *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 087004 (2008).
- [91] K. Hashimoto *et al.*, *Phys. Rev. B* **81**, 220501 (2010).
- [92] J. D. Fletcher *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 147001 (2009).
- [93] K. Hashimoto *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 047003 (2012).
- [94] K. Suzuki *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 013710 (2011).
- [95] 岡田達典, 東京大学大学院総合文化研究科修士学位論文 (2013).
- [96] R. Prozorov *et al.*, *Rep. Prog. Phys.* **74**, 124505 (2011).
- [97] H. Kim *et al.*, *Phys. Rev. B* **82**, 060518 (2010).
- [98] R. T. Gordon *et al.*, *Phys. Rev. B* **79**, 100596 (2009).

- [99] V. Mishra *et al.*, Phys. Rev. B **84**, 014524 (2011).
- [100] M. W. Coffey and J. R. Clem, Phys. Rev. Lett. **67**, 386 (1991).
- [101] A. Narduzzo *et al.*, Phys. Rev. B **78**, 012507 (2008).
- [102] T. Okada *et al.*, Phys. Rev. B **86**, 064516 (2012).
- [103] J. Bardeen and M. J. Stephen, Phys. Rev. *140*, A1197 (1965).
- [104] N. B. Kopnin *et al.*, Phys. Rev. Lett. **79**, 1377 (1997).
- [105] Y. Matsuda *et al.*, Phys. Rev. B **66**, 014527 (2002).
- [106] J. Goryo and H. Matsukawa, J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 1394 (2005).
- [107] T. Okada *et al.*, Phys. Rev. B **91**, 054510 (2015).
- [108] A. Shibata *et al.*, Phys. Rev. B **68**, 060501 (2003).
- [109] T. Dulguun *et al.*, Phys. Rev. B **85**, 144515 (2012).