

ニオブ/黒鉛複合系の
超伝導近接効果に関する研究

平成 17 年度

久保 俊晴

目次

第1章 序論	1
1.1 本研究の背景・目的	1
1.2 本論文の構成	4
第2章 理論的背景と材料の性質	5
2.1 超伝導現象と物質中のキャリア	5
2.1.1 電子間引力	5
2.1.2 対ハミルトニアンと相互作用係数	6
2.1.3 平均場近似と準粒子	7
2.1.4 超伝導体の転移温度	8
2.2 超伝導近接効果の理論	9
2.2.1 超伝導近接効果と転移温度	9
2.2.2 de Gennes による近接効果の理論	9
2.2.3 超伝導近接効果と上部臨界磁場	18
2.3 アンドレーエフ反射	24
2.4 ニオブ(niobium)の性質	28
2.5 黒鉛(graphite)の性質	30
2.4.1 黒鉛の結晶構造と電子構造	30
2.4.2 黒鉛のバンド構造	32

第3章 実験方法	39
3.1 試料の作成	39
3.1.1 基板の作成	39
3.1.2 KG 膜の作成	39
3.1.3 KG 膜厚測定	40
3.1.4 試料の選別とクリーニング	43
3.1.5 Nb 膜の作成	45
3.1.6 試料の加工	49
3.2 超伝導転移温度測定	51
3.2.1 測定系	51
3.2.2 温度測定法	54
3.2.3 測定手順	58
3.3 上部臨界磁場の測定	60
第4章 結果	64
4.1 膜厚	64
4.2 超伝導転移温度	68
4.2.1 測定の再現性	68
4.2.2 測定結果	68
4.3 上部臨界磁場	98

第5章 検討	110
5.1 超伝導転移温度	110
5.1.1 実験値の吟味	110
5.1.2 理論との比較	121
5.2 上部臨界磁場	127
第6章 結論	130
謝辞	132
参考文献	133
付録 本論文で用いた記号	136
著者の寄与になる発表論文	137

第 1 章 序論

1.1 本研究の背景・目的

超伝導は一見奇妙な物理現象である。通常の電気伝導においては電荷を運ぶキャリアが格子や不純物などにより散乱されるため有限の電気抵抗を示すが、ある種の物質においては室温から温度を低下させていくと有限の温度において電気抵抗が零になる。この現象は 1908 年にヘリウム(沸点 4.2K)の液化に成功したオランダの物理学者 Kamerlingh Onnes が 1911 年に水銀の電気抵抗を研究した際に発見し、超伝導と名付けられた。その後の超伝導現象に関する様々な研究により、零抵抗の他にも磁場中に置かれた超伝導体が磁束の侵入を完全に排除する完全反磁性(マイスナー効果)などが発見されるにおよび、それらの現象に対する理論的な考察から、超伝導はマクロな量子現象であることが認識されるようになった。それらの理論とは、超伝導がマクロな量子現象であることを初めて示した London 兄弟による London 理論(1935 年)や超伝導状態の空間変化を扱った Ginzburg と Landau による G-L 理論(1950 年)などの現象論である[1]。それに対して、ミクロなレベルから超伝導を説明する理論は 1957 年の Bardeen、Cooper、Schrieffer による BCS 理論を待たなければならなかった。なぜなら、BCS 理論は「超伝導現象とは、電子間の相互作用が格子振動などの素励起を介することにより実質的に引力相互作用となり、その結果マクロな数の電子の対が凝縮状態になることである」ことを明らかにしたが、このことは、相互作用のない常伝導状態に対して 1 電子同士の相互作用に関する摂動論を適用しても、決して明らかにならない事柄だからである。その後、1962 年には Josephson により、マクロな量子現象の帰結として、薄い絶縁体を挟んだ超伝導体間には超伝導体の「位相差」に依存した超伝導電流が流れることが予言された。この Josephson 効果は現在 SQUID(Superconducting Quantum Interference Device)として実用化され、 10^{-8} emu という微小磁気モーメントの測定も行えるようになっている[1]。

超伝導体とは超伝導性を示す物質のことであるが、それに対して超伝導状態にならない物質を常伝導体と呼ぶ。SQUID のように超伝導体を用いた複合構造にはマクロ

な量子デバイスへの進展が期待できるが、超伝導体の複合化として、超伝導体同士の複合の他、常伝導体と超伝導体との複合化も考えられる。

超伝導体 S に常伝導体 N を接合すると、その接合面において N 中に超伝導性が生じ、S 中の超伝導性は抑えられるという現象が起こる。この効果は超伝導近接効果と呼ばれ、1960 年代の初めから研究が行われてきた[2]。一般に S/N 2 層膜では、超伝導転移温度 T_C は近接効果によって S 単独膜のそれよりも低下し、その低下の度合は S、N 各膜中における超伝導の強さの空間変化に依存している。この超伝導性が空間変化する長さには電子-電子相互作用に依存する成分があるため、 T_C の低下量と S、N 各膜厚の関係を調べることにより、本来超伝導性を示さない N 中における電子-電子相互作用の強さや符号などを知ることができる[3-7]。また、超伝導近接効果による超伝導性の空間変化は T_C にのみ現れるのではなく、超伝導性が消失する磁場の値である臨界磁場 H_C にも出現する。超伝導体には第 1 種超伝導体と第 2 種超伝導体とがあり、これは磁場を印加することによるエネルギーの増加と超伝導状態であることによるエネルギーの低下の関係から決定される。すなわち、第 1 種超伝導体においては G-L のコヒーレンス長とよばれる超伝導性の空間変化を特徴づける長さ ξ_{GL} が超伝導体表面における磁場の進入深さ λ より長い ($\xi_{GL} > \lambda$) ため、超伝導体に磁束が侵入するとエネルギーが大きく増大することから、超伝導から常伝導への転移はある H_C において一斉に生じる。一方、第 2 種超伝導体においては λ と ξ_{GL} の関係が逆である ($\xi_{GL} < \lambda$) ため、下部臨界磁場においてまず磁束が部分的に超伝導体に侵入し、上部臨界磁場において超伝導性が完全に消失する。第 1 種、第 2 種どちらの場合においても超伝導近接効果は S/N 境界面における超伝導性を弱めることから H_C は近接効果により低下することが報告されている[8, 9]。 H_C は温度に依存することから、温度と S、N 各膜厚をパラメータとして H_C を測定することにより、 T_C の測定と同様に N 中における超伝導性についての情報を得ることができる。以上の S/N 2 層膜における T_C 、 H_C の低下は N 中の電子-電子相互作用を知る上で有用な情報である。

一方で、1985 年に日本の日立製作所および NTT 基礎研究所より、S/N/S 構造の超伝導トランジスタが報告された。これは、MOS 型のトランジスタ構造において、ソースおよびドレイン電極として超伝導体を用い、常伝導体である半導体中に生じる超伝導性をゲート電圧により制御するデバイスである。それ以後、S/N 界面を通した超伝導電流の特性に関する研究に関心が集まった[10, 11]。初期の研究においては、N として、平均自由行程 l が超伝導の相関距離を示すコヒーレンス長 ξ よりも短い、 $l < \xi$ であるような汚い系を扱っていたが、現在では $l > \xi$ であるようなきれいな N におい

て生じる、多重アンドレーエフ反射による束縛準位を介した超伝導電流に関する研究も行われている[12]。アンドレーエフ反射とは、N 中の電子が S/N 境界において負の質量を持つホールとして反射される現象である[12]。

本研究においては常伝導体として黒鉛に着目した。黒鉛はダイヤモンドと共に古くからその結晶構造がよく知られている炭素物質である。近年では同じ炭素の同素体として、炭素原子 60 個から形成されるサッカーボール型の分子であるフラーレンや、黒鉛が円筒状に丸まったカーボンナノチューブなどの新物質が相次いで発見され、炭素のもつ多様さが再認識されると共に、その原型としての黒鉛に再び関心が集まっている。ダイヤモンドは二つの面心立方格子が対角線方向に格子定数の 1/4 倍だけずれた、ダイヤモンド格子という結晶構造を有し、その電子構造は結晶中における電子の運動量とエネルギーの関係を表すバンド構造において、価電子帯と伝導帯の間に 5.5eV のエネルギーギャップが存在する絶縁体である。それに対し、黒鉛結晶は六方網面状に炭素原子が配置する平面が層状に積み重なった構造であり、異方性の高い物質であると共に、その電子構造は価電子帯と伝導帯が約 40meV 重なり、電子とホールが同数存在する半金属である。電気伝導に関しては、高い異方性を反映して、層(基底面)に垂直な c 軸方向の電気抵抗率 ρ_c は層方向の電気抵抗率 ρ_a の 100 倍ほどである[13]。このような異方性の大きい半金属である黒鉛と超伝導体との接合構造における物性は明らかではなく、超伝導デバイスにとって有用な特性を秘めている可能性がある。デバイスとしての応用を目指す場合には、特に薄膜に関する物性を知る必要があることから、超伝導体薄膜と黒鉛薄膜の接合について、その 2 層膜の転移温度、臨界磁場の振舞いを調べることを有益であると考えられる。

本研究の目的は黒鉛の膜厚を変化させた場合における、黒鉛と超伝導体との接合構造に関する情報を得ることである。すなわち、超伝導体として、超伝導元素の中では超伝導転移温度が最も高く、温度変化に対して欠陥が発生し難く強い安定性を有するニオブを用い、黒鉛結晶としては熔融鉄から析出する結晶性の高いキッシュグラフアイト(kish graphite: KG)を用いてニオブ/黒鉛複合膜を形成し、黒鉛の膜厚と超伝導転移温度および臨界磁場との関係を調べ、ニオブ/黒鉛複合膜における超伝導近接効果を明らかにすることである。

1.2 本論文の構成

本論文は6章で構成されている。

第1章では、超伝導現象と黒鉛について簡潔に述べ、本研究にいたる背景とその目的、および本論文の構成について述べる。

第2章では、超伝導現象の起源について述べた後、超伝導近接効果およびアンドレーエフ反射と呼ばれる現象の説明と、これまでになされている理論的な解析について述べる。また、超伝導体であるニオブの基本的な性質および、常伝導体である黒鉛の電子的な構造と膜厚の変化による電気伝導の変化について述べる。

第3章では、黒鉛薄膜の作成方法とその膜厚の測定方法を示した後、ニオブ/黒鉛複合膜を含む測定用試料の作成方法について述べる。また、超伝導転移温度および超伝導臨界磁場の測定方法を詳述する。

第4章では、各試料における転移温度の測定結果と、そこから得られる黒鉛薄膜の膜厚と転移温度との関係を示す。また、各試料の臨界磁場の測定結果および、その測定温度依存性を示す。

第5章では、黒鉛薄膜の膜厚と転移温度との関係を検討し、その振舞いの起源を検討する。また、上部臨界磁場の測定結果に対し転移温度の測定結果と矛盾のない説明を与える。

第6章では 本研究で得られた結果についてまとめる。

第 2 章 理論的背景と材料の性質

2.1 超伝導現象と物質中のキャリア

超伝導現象は、本来クーロン力によって反発する電子同士の間で、フォノンなどの素励起を仲介することによって引力が働き、マクロな数の電子が一つの状態に凝縮することにより生じる。これによって、一度運動量を獲得した電子集団は攪乱されずに電荷を運ぶことができる。以下、Bardeen、Cooper、Schrieffer により見出された、超伝導現象を考察する際の基本となる BCS 理論について述べる[14]。BCS 理論においては、電子-電子相互作用は簡単化のために定数 V と置かれるが、以下で述べるように、本来は電子系と素励起の全体から決まり、物質中の状態に応じて変化する量である。このことは本研究の結果を検討する上で非常に重要である。

2.1.1 電子間引力

BCS 理論は電子間引力を前提としているが、この引力は電子同士が何らかの自由度を介して相互作用することによって発生する。1986 年に発見された酸化物高温超伝導体は磁気的な揺らぎを媒介にしていると考えられている[1]が、ここでは最も一般的な電子・格子相互作用による引力を考える。

まず距離 $|\mathbf{r}|$ だけはなれた電子間に働く裸のクーロン相互作用

$$V(\mathbf{r}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}|} \quad (2.1)$$

をとって単位体積における $V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} V(\mathbf{q})e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}}$ で定義されるフーリエ係数 $V(\mathbf{q})$ を計算する。多くの電子を扱う多体量子論では、フーリエ変換する手法が一般的である。なぜならば、電子集団を一つの場と捉えたときに各フーリエ成分が電子の波に対応するからである。すると単位体積に対して、

$$V(\mathbf{q}) = \frac{e^2}{\epsilon_0\mathbf{q}^2} \quad (2.2)$$

となる。この $V(\mathbf{q})$ は常に正である。そこで、 $V(\mathbf{r})$ は時間 t にも依存するとして $V(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{q}, \omega} V(\mathbf{q}, \omega) e^{i(\mathbf{q}\mathbf{r} - \omega t)}$ を考える。また、(2.2)式における媒質の誘電関数 ϵ_0 は多電子系では影響を受けることを考慮してフーリエ係数 $V(\mathbf{q}, \omega)$ 中で定数である ϵ_0 を $\epsilon(\mathbf{q}, \omega)$ で置き換える。これにより $V(\mathbf{q})$ は ϵ_0 / ϵ 倍だけ小さくなる。 $\epsilon(\mathbf{q}, \omega)$ の最も明らかな効果は遮蔽の長さ $1/k_s \approx 0.1\text{nm}$ で特徴づけられる遮蔽効果であり、静的な ($\omega=0$) トーマス・フェルミの近似においては、

$$V(\mathbf{q}) = \frac{e^2}{\mathbf{q}^2 + k_s^2} \quad (2.3)$$

である。しかし、この場合においても $V(\mathbf{q})$ は正のままであり負にはならない。負の項は格子の運動を考慮して初めて現れる。格子を連続媒質として扱うジェリウム・モデルによれば、フォノン振動数を $\omega_{\mathbf{q}}$ として、

$$V(\mathbf{q}, \omega) = \frac{e^2}{\mathbf{q}^2 + k_s^2} + \frac{e^2}{\mathbf{q}^2 + k_s^2} \left(\frac{\omega_{\mathbf{q}}^2}{\omega^2 - \omega_{\mathbf{q}}^2} \right) \quad (2.4)$$

が得られる。第1項は(2.3)式の遮蔽されたクーロン斥力であり、第2項が $|\omega| < |\omega_{\mathbf{q}}|$ で負になるフォノンを介した相互作用である。(2.4)式は $\omega=0$ で0になる他、物質に関係なく $|\omega| < |\omega_{\mathbf{q}}|$ で常に負になるので実際の超伝導を扱うには簡単化されすぎているが、フォノンを介する相互作用が直接的な相互作用と同程度になりうることを理解する事ができる。

2.1.2 対ハミルトニアンと相互作用係数

多数の電子が先ほど導出した引力相互作用により電子対(Cooperにより見出されたのでクーパーペアと呼ばれる)を形成している場合、適切なハミルトニアンは次の対ハミルトニアンである。

$$H = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \xi_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}, \sigma}^{\dagger} a_{\mathbf{k}, \sigma} + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} a_{\mathbf{k} \uparrow}^{\dagger} a_{-\mathbf{k} \downarrow}^{\dagger} a_{-\mathbf{k} \downarrow} a_{\mathbf{k} \uparrow} \quad (2.5)$$

ここで $\xi_{\mathbf{k}}$ はフェルミエネルギー E_F を基準とした電子のエネルギーであり、 \mathbf{k} は電子の波数ベクトルを示している。また、 a^{\dagger} や a は電子の生成、消滅を表している。第1項は各電子のエネルギーの和であるが、第2項が電子の散乱による寄与であり、フーリエ係数 V のポテンシャルにより、反対向きの運動量(波数)とスピン($\uparrow \downarrow$)をもつ電

子対が別の電子対に散乱することを表している。

対ハミルトニアンで重要であるのが電子同士の相互作用ポテンシャルを表す $V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ である。しかし、これを正確に与えるのは極めて困難である。そこで通常は、相互作用の働く電子のエネルギーが、 E_F を基準としてフォノンエネルギーの最大値であるデバイエネルギー $\hbar\omega_D$ 程度であると考えて次のように簡略化する。

$$V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} = \begin{cases} -V & |\xi_{\mathbf{k}}|, |\xi_{\mathbf{k}'}| < \hbar\omega_D \\ 0 & (\text{otherwise}) \end{cases} \quad (2.6)$$

この近似は多くの超伝導元素で正しいことが示されている。逆に言えば、通常の超伝導体においては $V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ の構造はそれほど重要ではないといえる。

2.1.3 平均場近似と準粒子

金属や半導体などでは、着目している電子以外の電子からの影響を平均場とみなすことにより、その電子状態を説明することができるが、これは物質中に多くの電子が存在するためである。一般的な超伝導体においては1組のクーパーペアの広がりの中に $10^2 \sim 10^4$ 個ものクーパーペアの重心が存在するので、超伝導状態においても同様の平均場を追加することによってその電子状態を説明することができる。その際導入される平均場は次のペアポテンシャル Δ である。

$$\Delta = V \sum_{\mathbf{k}} \langle a_{\mathbf{k}\uparrow} a_{-\mathbf{k}\downarrow} \rangle \quad (2.7)$$

ここで和は $-\hbar\omega_D < \xi_{\mathbf{k}} < \hbar\omega_D$ をみたす \mathbf{k} についてとり、 $\langle \rangle$ は平均をとることを表している。また、絶対零度から超伝導体の温度を上げていくときに励起される準粒子(相互作用する粒子系においては自由粒子のように見える擬粒子が生じ、通常、準粒子と呼ばれる)の生成、消滅は次のボゴリューボフ変換で表される。

$$\alpha_{\mathbf{k}\uparrow} = u_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}\uparrow} + v_{\mathbf{k}} e^{i\theta} a_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} \quad \alpha_{\mathbf{k}\downarrow} = u_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}\downarrow} - v_{\mathbf{k}} e^{i\theta} a_{-\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} \quad (2.8)$$

ここで $u_{\mathbf{k}}, v_{\mathbf{k}}$ は次の条件を満たす実数である。

$$u_{\mathbf{k}}^2 + v_{\mathbf{k}}^2 = 1 \quad , \quad u_{\mathbf{k}} = u_{-\mathbf{k}} \quad , \quad v_{\mathbf{k}} = v_{-\mathbf{k}} \quad (2.9)$$

この変換によって(2.5)式のハミルトニアンは次の形になる。

$$H = \sum_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}} (\alpha_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} \alpha_{\mathbf{k}\uparrow} + \alpha_{\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} \alpha_{\mathbf{k}\downarrow}) + E_0 \quad (2.10)$$

$$E_{\mathbf{k}} = \sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + |\Delta|^2}, \quad u_{\mathbf{k}}^2 = \frac{E_{\mathbf{k}} + \xi_{\mathbf{k}}}{2E_{\mathbf{k}}}, \quad v_{\mathbf{k}}^2 = \frac{E_{\mathbf{k}} - \xi_{\mathbf{k}}}{2E_{\mathbf{k}}} \quad (2.11)$$

(2.10)式から超伝導の捉え方として、絶対零度においては準粒子が存在しない準粒子の真空であり、温度が上昇するにつれてエネルギー $E_{\mathbf{k}}$ の準粒子が生じるという見方ができることがわかる。この常伝導的な準粒子と超伝導を形成している電子を二つの流体として捉えるモデルを2流体モデルという。

2.1.4 超伝導体の転移温度

超伝導はペアポテンシャル Δ で特徴付けられるので、転移温度とは一般的に Δ が消滅する温度であるとみなすことができる。この転移温度は(2.7)式の a, a^{\dagger} に(2.8)式の逆変換を代入し、準粒子に関する平均量 $\langle \alpha^{\dagger} \alpha \rangle$ がフェルミディラック分布 $f(E_{\mathbf{k}})$ に従う(粒子の生成、消滅演算子の $\alpha^{\dagger} \alpha$ の平均量は粒子数を与える)ことを考慮すれば導出できる。すなわち、 Δ に関する自己無撞着な式

$$1 = N_F V \int_0^{\hbar\omega_D} d\xi \frac{1}{E_{\mathbf{k}}} \tanh \frac{E_{\mathbf{k}}}{2k_B T} \quad (2.12)$$

において、(2.11)式における $E_{\mathbf{k}}$ の表式に含まれる Δ を0とおくことにより、転移温度 T_C は次のように求まる。

$$k_B T_C \approx 1.14 \hbar \omega_D e^{-1/N_F V} \quad (2.13)$$

ここで N_F はフェルミエネルギーにおける状態密度であり、この式から T_C は $\hbar\omega_D$ と $N_F V$ によって決まることがわかる。

以上において、一様な超伝導体に対して成功を収めたBCS理論について述べたが、次節では、空間的に不均一な系で生じる超伝導近接効果について述べる。

2.2 超伝導近接効果の理論

2.2.1 超伝導近接効果と転移温度

前節では一般的な超伝導現象を説明する BCS 理論について述べたが、超伝導体を他の物質と複合化させた場合には空間的な不均一性が生じるので、様々な興味深い現象が観測される。特に、超伝導体 S に常伝導体 N を接合した場合には、超伝導臨界電流 I_C や超伝導転移温度 T_C が変化する現象が生じることが 1960 年代初めに認識され、現在超伝導近接効果と呼ばれている。S/N 2 層膜の超伝導転移温度を系統的に調べた実験としては、鉛と銅の Pb/Cu 複合膜の各膜厚と転移温度の関係を調べた Hilsh の実験[15]を挙げることができる。この実験では基板を 10.5K に冷却して蒸着することにより、それまで疑われていた原子レベルの拡散現象を排除し、近接効果という現象を明確なものにした。図 2-1 に Werthamer が論文中で使用した Hilsh の実験結果の図を示す([5]より抜粋)。横軸が Cu の膜厚 D_N 、縦軸が Pb/Cu 複合膜の転移温度 T_C の Pb 単独膜の転移温度 T_{CS} に対する比であり、Pb の膜厚 D_S がパラメータとなっている。この図から Cu の膜厚 D_N が大きくなると T_C/T_{CS} が指数関数的に低下し、ある膜厚でその低下が飽和する傾向にあることがわかる。Hilsh はこの、 $D_N=0$ において $T_C=T_{CS}$ であり、 D_N が増大するにつれて指数関数的に T_C が低下し、十分大きい D_N に対して $T_C=\Theta$ と一定値に飽和する結果にフィットする式として

$$T_C = T_{CS} - (T_{CS} - \Theta)(1 - e^{-D_N/a}) \quad (2.14)$$

を提示した。ここで Θ は $D_N \rightarrow \infty$ のときの T_C であり、 a は T_C の飽和する膜厚を決めるパラメータである。この結果を基に de Gennes と Werthamer は近接効果の理論を構築した。以下で転移温度の低下が小さいときに有効である de Gennes の理論を考える。

2.2.2 de Gennes による近接効果の理論

前節で述べたように de Gennes は Hilsh の結果をもとに理論を構築した[3, 4]。したがって、考える系は電子の平均自由行程 l が超伝導相関長(コヒーレンス長: ξ)よりも短い系($l < \xi$)であり、汚い系と呼ばれる。これに対し、 $l > \xi$ であるような系はきれいな系と呼ばれる。汚い系を考えることは、原子レベルの境界条件を考慮しなくてもよいという理論の構築に有利な条件を与える。

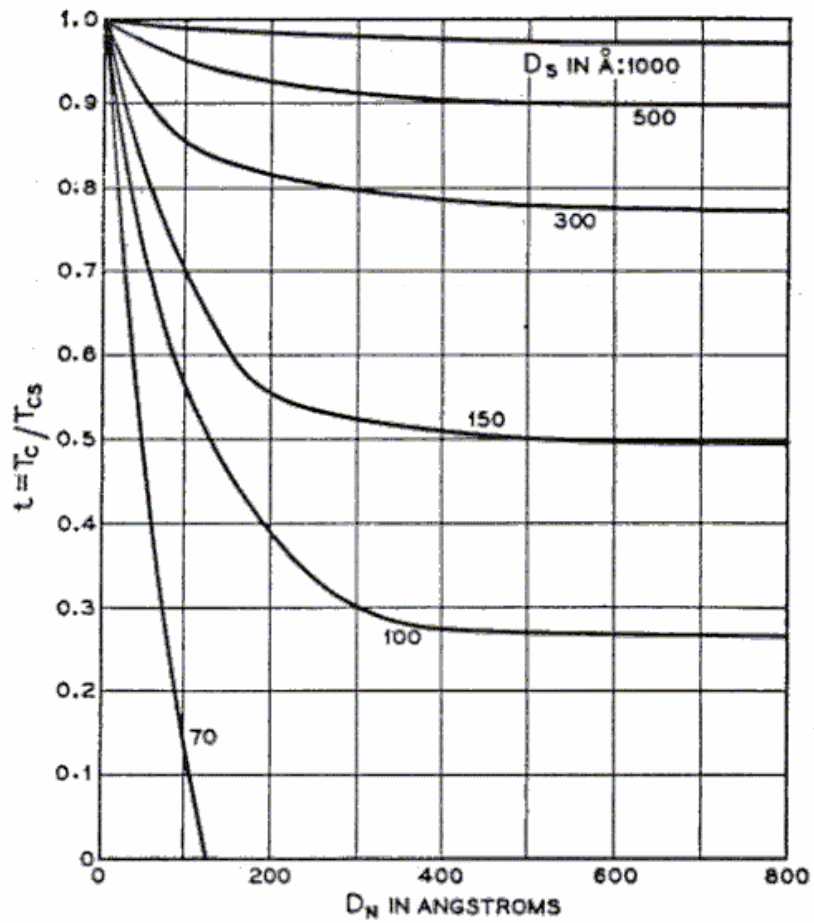


図 2-1 Hilsch の実験で得られた、Pb/Cu 2 層膜における
 転移温度と各膜厚の関係 (Werthamer による[5]から掲載)

基本となる方法は、摂動ポテンシャルのある系の熱平衡状態を統計力学的に扱う際に用いられる温度グリーン関数を使用した Gor'kov の方法[16]である。BCS 理論では系が一様であったため、超伝導の強さを表すペアポテンシャルは位置によらず一定値 Δ であったが、Gor'kov の理論においては位置に依存するペアポテンシャル $\Delta(\mathbf{r})$ を考える。転移温度近辺において $\Delta(\mathbf{r})$ は小さいと考え、 $\Delta(\mathbf{r})$ に関する摂動展開の一次までを考慮することで次の積分方程式が成り立つ。

$$\Delta(\mathbf{r}) = k_B T V(\mathbf{r}) \sum_{\omega} \int d\mathbf{r}' \Delta(\mathbf{r}') K_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (2.15)$$

$$K_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{nm} \frac{\phi_n^+(\mathbf{r}) \phi_m^+(\mathbf{r}) \phi_n(\mathbf{r}') \phi_m(\mathbf{r}')}{(\varepsilon_n - i\omega)(\varepsilon_m + i\omega)} \quad (2.16)$$

ここで、 ω は松原振動数であり、 $\omega = 2\pi k_B T (\nu + 1/2)$ で T は温度、 Σ_{ω} は $\nu = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ で和をとることを表している。また、 $\phi_n(\mathbf{r})$ は常伝導状態における波動関数であり、不純物などによる散乱の効果を含んでいるものとする。したがって、以下 $\phi_n(\mathbf{r})$ は進行波よりも定在波を想定して実数を仮定する。 ε_n は $\phi_n(\mathbf{r})$ に対応する、 E_F を基準としたエネルギー固有値であり、 $V(\mathbf{r})$ は位置に依存する電子-電子相互作用を表す。(2.15)式からわかるように積分核 $K_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ により $\Delta(\mathbf{r})$ の空間変化が決定されるので、問題は $K_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ を求めることに帰着する。de Gennes は考察する系が汚い系であることから、電子の運動に対して拡散方程式を適用し、 $K_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ を求めた。以下 de Gennes の理論を述べる。まず単一の超伝導体を考えてみると、この積分核は本質的に、あるエネルギー ε を有する電子の時刻 t と時刻 0 の位置に関する相関関数

$$\begin{aligned} g(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) &= \langle \delta(\mathbf{s}(t) - \mathbf{r}) \delta(\mathbf{s}(0) - \mathbf{r}') \rangle \\ &= \frac{1}{N(\varepsilon)} \sum_{n,m} \langle \phi_n(\mathbf{s}) | \delta(\mathbf{s} - \mathbf{r}) | \phi_m(\mathbf{s}) \rangle \langle \phi_m(\mathbf{s}) | \delta(\mathbf{s} - \mathbf{r}') | \phi_n(\mathbf{s}) \rangle e^{i(\varepsilon_n - \varepsilon_m)t/\hbar} \delta(\varepsilon - \varepsilon_n) \\ \mathbf{s}(t) &= e^{iHt/\hbar} \mathbf{s} e^{-iHt/\hbar} \end{aligned} \quad (2.17)$$

と結びついている。ここで、 $\langle \rangle$ はエネルギー ε での平均を示し、 $\delta(\mathbf{r})$ はデルタ関数、 $N(\varepsilon)$ はエネルギー ε における状態密度であり、 \mathbf{s} は位置演算子である。また、 H は 1 電子のハミルトニアンである。この $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t)$ を用いると(2.16)式は

$$K_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = N(0) \int d\varepsilon d\Omega g_{\Omega}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \frac{1}{\varepsilon - i\omega} \frac{1}{\varepsilon + \Omega + i\omega} \quad (2.18)$$

$$g_{\Omega}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \int \frac{dt}{2\pi\hbar} e^{i\Omega t/\hbar} g(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) \quad (2.19)$$

である。ここで、超伝導現象に関与する電子のエネルギーは、実際には E_F 程度であることを考慮した。さらに、今は汚れた系を考えているので、電子の動きは拡散方程式に従うとすると、 E_F における電子の拡散係数を D として次式が成立する。

$$\frac{\partial}{\partial t} g(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) - D\nabla^2 g(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) = \text{const} \times \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t) \quad (2.20)$$

(2.20)式で t は 0 を基準として正負両方を考えている。また、 $g_{\Omega}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ のフーリエ変換は次式のようにになる。

$$\begin{aligned} g_{\Omega}(\mathbf{q}) &= \int g_{\Omega}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} d\mathbf{r}' \\ &= \text{const}' \left\{ \frac{1}{i\Omega + \hbar D \mathbf{q}^2} + c.c. \right\} \end{aligned} \quad (2.21)$$

(2.18)式と(2.21)式から $K_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ のフーリエ係数は次式のように求められる。

$$K_{\omega}(\mathbf{q}) = \text{const} \times \int d\varepsilon d\Omega \frac{1}{\varepsilon - i\omega} \frac{1}{\varepsilon + \Omega + i\omega} \times \left\{ \frac{1}{i\Omega + \hbar D \mathbf{q}^2} + c.c. \right\} \quad (2.22)$$

(2.22)式を留数定理により積分すると

$$K_{\omega}(\mathbf{q}) = 2\pi N \frac{1}{2|\omega| + \hbar D \mathbf{q}^2} \quad (2.23)$$

と $K_{\omega}(\mathbf{q})$ が求まる。ここで(2.22)式の const' の決定には $\mathbf{q}=0$ の時を考えて(2.16)式の積分を用いる。すなわち、

$$\begin{aligned} \int K_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}' &= \sum_n \frac{1}{\varepsilon_n^2 + \omega^2} |\phi_n(\mathbf{r})|^2 \\ &= N(\mathbf{r}) \int \frac{d\varepsilon}{\varepsilon^2 + \omega^2} = \frac{\pi}{|\omega|} N(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.24)$$

ここで、 $N(\mathbf{r})$ はフェルミレベルの局所状態密度であり、(2.23)式では、一定値 N と置いている。

膜が等方的な場合は x 方向のみ考慮すると、(2.23)式を逆フーリエ変換して、

$$K_{\omega}(x, x') = \frac{1}{2\pi} \int K_{\omega}(q) e^{iq(x-x')} dq = \frac{\pi N}{2|\omega| \xi_{\omega}} e^{-|x-x'|/\xi_{\omega}} \quad (2.25)$$

$$\xi_{\omega} = \left(\frac{\hbar D}{2|\omega|} \right)^{1/2} \quad (2.26)$$

が得られる。この ξ_{ω} が $K_{\omega}(x, x')$ の有効な長さを与える。これは $\Delta(x)$ と $\Delta(x')$ の一般的な相関の長さを示しているのでコヒーレンス長と呼ばれる。

次に $x=0$ における y - z 面が接合面である 2 層膜を考える。この場合においても相関関数を用いた(2.20)式が成り立つと仮定すれば、(2.16)式で関数の極が計算に寄与する事を考慮に入れて(2.18)式および(2.20)式を用いて直接計算すれば、 $K_{\omega}(x, x')$ は次式を満たすことが示される。

$$2|\omega| K_{\omega}(x, x') - \hbar D(x) \frac{d^2}{dx^2} K_{\omega}(x, x') = 2\pi N(x) \delta(x - x') \quad (2.27)$$

ここで $D(x)$ 、 $N(x)$ は場所に依存する拡散定数およびフェルミレベルの状態密度を表している。この方程式が 2 種の金属の境界および表面において満たされるべき条件、すなわち、状態密度 N に対する超伝導電子の量 Δ/V (V は電子-電子相互作用定数、(2.7)式参照) が境界で連続である事、超伝導電子の境界を通した流れ $\mathbf{D} \cdot \mathbf{d}/dx(\Delta/V)$ が連続である事、さらに表面を通した流れがない事を考えれば、 $\Delta(x)$ が満たすべき境界条件は次のようになる。

$$\frac{\Delta(x)}{NV} = \text{continuous}, \quad \frac{D}{V} \frac{d\Delta(x)}{dx} = \text{continuous}, \quad \frac{d\Delta(x)}{dx} = 0 \quad (\text{free surface}) \quad (2.28)$$

したがって、 $\Delta(x)$ とその勾配は境界で連続にならず(2.28)式に示した量が連続になる(図 2-2 参照)。

次に複合膜の転移温度を考える。これは今まで述べた関係式において有限の $\Delta(x)$ が存在し得る温度ということになるが、すべての ω を考慮するのは難しいので最も長い ξ_{ω} を与える ω 、すなわち $\pm \pi k_B T$ のみを考慮する。このとき ξ は(2.26)式の ω に $\pi k_B T$ を代入すれば

$$\xi = \sqrt{\frac{\hbar D}{2\pi k_B T}} \quad (2.29)$$

である。この近似において $\Delta(x)$ は次のように求められる。

まず、 $K_\omega(x, x')$ の和を(2.30)式のように $\omega = \pi k_B T$ の項である K_0 とそれ以外に分け、それ以外の項は $x \sim x'$ においてのみ寄与すると考えて δ 関数で表す。

$$k_B T \sum_{\omega} K_\omega(x, x') \Rightarrow 2k_B T K_0(x, x') + CN(x)\delta(x - x') \quad (2.30)$$

ここで C は定数であり、以下のように求められる。まず、(2.24)式を用いると、(2.30)式の両辺を x' で積分して次式が得られる。

$$k_B T \sum_{\omega} \frac{\pi}{|\omega|} N(x) = 2k_B T N(x) \frac{1}{k_B T} + CN(x) \quad (2.31)$$

(2.15)式において $\Delta(\mathbf{r})$ を一定と置くと分かるように一様な超伝導体では

$$k_B T \sum_{\omega} \frac{\pi}{|\omega|} = \frac{1}{NV} = \ln \frac{1.14\hbar\omega_D}{k_B T} \quad (2.32)$$

である。ここで温度 T は転移温度 T_C に近いと考えていることから(2.13)式を用いた。

したがって(2.31)式と(2.32)式より

$$C = \ln \frac{1.14\hbar\omega_D}{k_B T} - 2 \quad (2.33)$$

である。(2.30)式を(2.15)式に代入すると(2.15)式は次式のように簡単化される。

$$\Delta(x)(1 - CN(x)V(x)) = 2V(x)k_B T \int K_0(x, x') \Delta(x') dx' \quad (2.34)$$

ここで、(2.27)式が成り立つと考えると、両辺に $2|\omega| - \hbar D(d^2/dx^2)$ を作用させることにより次式が得られる。

$$(1 - CNV)2\pi T \Delta(x) - \hbar D(d^2 \Delta(x)/dx^2) = 2NV \Delta(x) \quad (2.35)$$

詳細な計算は省略するが、(2.28)式からも類推されるようにこの近似で $\Delta(x)$ が満たすべき境界条件は以下のものである。

$$\Delta(x)(1 - CNV)/NV = \text{continuous}, \quad (D/V)(1 - CNV)(d\Delta(x)/dx) = \text{continuous} \quad (2.36)$$

(2.36)の境界条件のもとで(2.34)式を解くと、次式が得られる。

$$\begin{aligned} \triangle(x) \frac{1 - CNV}{NV} &= A \frac{\cos q(x - d_s)}{\cos qd_s} & x > 0 & \quad (\text{side S}) \\ \triangle(x) \frac{1 - CNV}{NV} &= A \frac{\cosh k(x + d_n)}{\cosh kd_n} & x < 0 & \quad (\text{side N}) \end{aligned} \quad (2.37)$$

$$q^2 = \frac{2\pi k_B T}{\hbar D} \left(-1 + \frac{2NV}{1 - CNV} \right), \quad k^2 = \frac{2\pi k_B T}{\hbar D} \left(1 - \frac{2NV}{1 - CNV} \right) \quad (2.38)$$

ここで A は定数である。この結果を図示すると図 2-2 のようになる。図中の b は S 側の $x=0$ における \triangle の値を外挿した直線と x 軸との交点の原点からの距離であり、外挿長(extrapolation length)と呼ばれる。以上の表式を用いると S/N 2 層膜の T_C は(以下 T_C^* とする)

$$T_C^* = T_\infty + 2\pi^2 \xi_S^2 T_C^S [b_\infty / (d_S + b_\infty)]^3 e^{-2kd_N} \quad (2.39)$$

と求まる。ここで T_C^S は S 単体の超伝導転移温度、 d_N は N の膜厚であり、 T_∞ 、 b_∞ は $d_N \rightarrow \infty$ における T_C^* と b である。この表式から T_C^* は d_N の増加に対して指数関数的に低下し、 k^{-1} の膜厚を目安にして T_∞ に飽和することがわかる。この振舞いは Hilsh による(2.14)式をよく再現している。したがって d_N と T_C^* の関係を調べることによって実験的に k を求めることができる。この時、(2.37)式における q と k は(2.38)式により与えられるので、(2.38)式から N 中における電子-電子相互作用定数 V を実験的に決定することもできる。

以上、汚い系についての de Genens の理論を述べたが、汚い系から、きれいな系($l > \xi$)への拡張が田中と塚田によってなされている[17-19]。

理論的な出発点としては汚い系の場合と同じように Gor'kov の方法を用いるので、基本方程式として(2.15)式を用いる。しかし、de Gennes が相関関数に対する拡散方程式を用いて $K_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ を求めたのに対し、田中と塚田はグリーン関数を用いて、ランダムに分散する不純物について厳密な計算で $K_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ を求めた。すなわち、先程と同様に x 方向のみ考慮し、不純物平均する前の常伝導状態の 1 体温度グリーン関数 $G_\omega^0(x, x')$ を用いると、 $K_\omega(x, x')$ は次式のように表される。

$$K_\omega(x, x') = \langle G_\omega^0(x, x') G_{-\omega}^0(x, x') \rangle \quad (2.40)$$

$\langle \rangle$ は不純物について平均することを示しており、この表式は(2.16)式と同等の式である。厳密な不純物平均の方法としては、まず、 $G_{\omega}^0(x, x')$ について不純物平均を行い、繰り込まれた1体グリーン関数 $G_{\omega}(x, x')$ を求める。次にこの $G_{\omega}(x, x')$ を用いて定義される2体グリーン関数 $K_{\omega}(x, x') = G_{\omega}(x, x') G_{\omega}(x, x')$ について、不純物の効果をラダータイプの足し算で計算することで、厳密な $K_{\omega}(x, x')$ を求めることができる。厳密な表式においても $K_{\omega}(x, x')$ の特徴は ξ_{ω} に集約される。コヒーレンス長 ξ_{ω} は一般的な表式として次式となる。

$$\xi_{\omega} = \frac{v_F \tau}{\sqrt{2|\omega'|\tau(1+2|\omega'|\tau)}} \quad (\omega' = \omega/\hbar) \quad (2.41)$$

ここで v_F はフェルミ速度であり、 τ は弾性散乱による緩和時間である。ここで(2.29)式の場合と同じように $\omega = \pi k_B T$ とすると、汚い極限($1 \gg |\omega'| \tau$)では(2.41)式は(2.29)式と一致する。またきれいな極限($1 \ll |\omega'| \tau$)では(2.41)式は次式で近似される。

$$\xi = \frac{\hbar v_F}{2\pi k_B T} \quad (2.42)$$

(2.42)式の ξ を用いれば(2.39)式が成り立つと考えられるので、きれいな系においても d_N の増加に対して T_c^* の指数関数的な減少が期待される。

以上の近接効果の理論を用いることにより、きれいな系、汚い系、また、その中間の系いずれにおいても、S/N 2層膜の各膜厚と転移温度の関係を調べることにより、SからNへの超伝導電子の侵入の長さやN中における電子-電子相互作用などの超伝導特性を知ることができる。

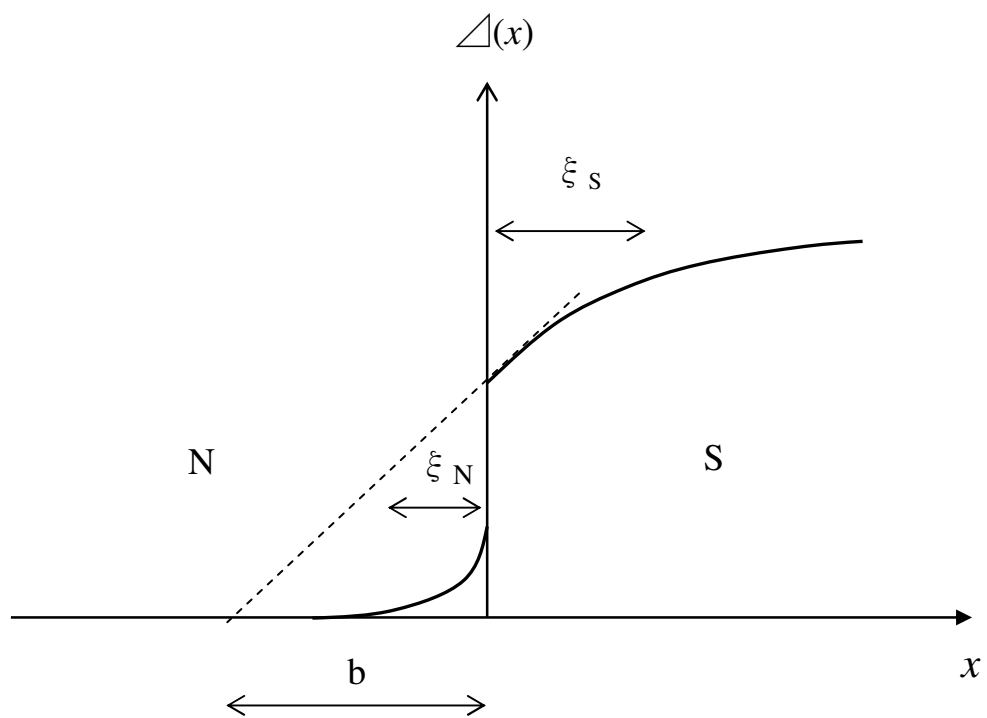


図 2-2 転移温度近傍における、S/N 複合膜中のペアポテンシャル $\Delta(\mathbf{r})$ の空間変化。 ξ : コヒーレンス長, b : 外挿長

2.2.3 超伝導近接効果と上部臨界磁場

前節で述べたように、S/N 境界面付近において $\Delta(\mathbf{r})$ は抑制されることから、S/N 2 層膜における臨界磁場もその影響を受けることが考えられ、実際に S/N 2 層膜の臨界磁場は S 単独膜の臨界磁場よりも低くなることが報告されている[8, 9]。

超伝導体に対する臨界磁場を考える際に基本となるのは、Ginzburg と Landau(以下 G-L とする)によって導かれた G-L 方程式である[20]。G-L は超伝導体における秩序パラメータ Ψ (これは Δ と同等であることが Gor'kov によって示された[16])を量子力学的な複素量であると考えた。そして、温度 T が転移温度 T_C に近いときには Ψ が小さいと考えられることから、ヘルムホルツの自由エネルギーを最小にする条件を適用して以下の関係式を導いた。

$$J = -\frac{\hbar e^*}{2m^* i} (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*) - \frac{e^{*2}}{m^*} |\Psi|^2 A \quad (2.43)$$

$$\nabla \times \nabla \times A = \mu_0 J \quad (2.44)$$

$$\alpha \Psi + \beta |\Psi|^2 \Psi + \frac{1}{2m^*} (-i\hbar \nabla + e^* A)^2 \Psi = 0 \quad (2.45)$$

ここで m^*, e^* は電子が対をなしていることから、それぞれ $2m, 2e$ であり、 α, β は温度 T の関数である。 J は Ψ を波動関数とした場合の量子力学的電流密度の表式と一致している。また、(2.44)式は Maxwell 方程式 $\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{J}$ と同じものである。(2.43)式と(2.45)式を G-L 方程式といい、これらの方程式を解くことにより Ψ の空間変化の様子を知ることができる。このとき Ψ はその大きさを変化させるのにある長さ ξ が必要となる。この長さは G-L のコヒーレンス長とよばれ、次式で定義される。

$$\xi_{GL}(T) = \frac{\hbar}{\sqrt{2m^* |\alpha(T)|}} \quad (2.46)$$

ここで、 $\alpha(T)$ を BCS のコヒーレンス長 ξ_0 と超伝導体の転移温度 T_C で規格化された温度 $t=T/T_C$ を用いて表すと、 ξ_{GL} は超伝導体がきれいな場合(超伝導体の平均自由行程 l が ξ_{GL} より大きい場合 : $l > \xi_{GL}$)と汚い場合($l < \xi_{GL}$)とで、次のようになる[21]。

$$\xi_{GL}(t) = 0.74 \frac{\xi_0}{\sqrt{1-t}} \quad (\text{clean}) \quad (2.47)$$

$$\xi_{GL}(t) = 0.855 \sqrt{\frac{\xi_0 l}{1-t}} \quad (\text{dirty}) \quad (2.48)$$

$$\xi_0 = 0.18 \frac{\hbar v_F}{k_B T_C} \quad (2.49)$$

次にバルク超伝導体の上部臨界磁場を考える。一般に超伝導体は第1種超伝導体と第2種超伝導体に分類され、第1種超伝導体においては ξ_{GL} が磁場の侵入長 λ よりも大きい ($\xi_{GL} > \lambda$) ために磁束が超伝導体に侵入するとエネルギーが増大するので、超伝導状態から常伝導状態への相転移は臨界磁場において一斉に起こるが、第2種超伝導体においては逆に $\xi_{GL} < \lambda$ であるため、磁束が部分的に侵入するほうがエネルギーが低下する。すなわち、下部臨界磁場において磁束が超伝導体中に入り込み、超伝導と常伝導の混合状態が生じる。この混合状態が消失するのが上部臨界磁場となる。第1種超伝導体と第2種超伝導体は λ / ξ_{GL} で定義される G-L パラメータ κ により判別され、 $\kappa < 1/\sqrt{2}$ であれば第1種超伝導体、 $\kappa > 1/\sqrt{2}$ であれば第2種超伝導体である。

バルクにおいても薄膜においてもその臨界磁場を考える基本は(2.45)式の G-L 方程式である。以下でバルク超伝導体の上部臨界磁場を導出する。上部臨界磁場近傍では Ψ の値は非常に小さいので(2.45)式の小線形項を無視した方程式

$$\left(-i\nabla + \frac{2\pi\mathbf{A}}{\Phi_0} \right)^2 \Psi = \frac{\Psi}{\xi_{GL}^2(T)} \quad \left(\Phi_0 = \frac{h}{2e} \right) \quad (2.50)$$

が成り立つ。ここで z 軸に平行な磁界 $\mathbf{H} = H\mathbf{e}_z$ に対して、ベクトルポテンシャル $\mathbf{A} = (0, \mu_0 Hx, 0)$ を採用すると(2.50)式は次式となる。

$$\left[-\nabla^2 - \frac{4\pi i}{\Phi_0} \mu_0 Hx \frac{\partial}{\partial y} + \left(\frac{2\pi\mu_0 H}{\Phi_0} \right)^2 x^2 \right] \Psi = \frac{\Psi}{\xi_{GL}^2} \quad (2.51)$$

ここで、

$$\Psi = \Psi_\infty e^{ik_y y} e^{ik_z z} f(x) \quad (2.52)$$

とすると、(2.51)式は次式で表される。

$$-\frac{d^2 f}{dx^2} + \left(\frac{2\pi\mu_0 H}{\Phi_0} \right)^2 (x-x_0)^2 f = \left(\frac{1}{\xi_{GL}^2} - k_z^2 \right) f \quad (2.53)$$

ここで x_0 は $-k_y \Phi_0 / 2\pi \mu_0 H$ であり、(2.53)式は $x=x_0$ を中心とした調和振動子の方程式

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{K}{2} (x-x_0)^2 \right] f(x) = \varepsilon f(x) \quad (2.54)$$

において

$$K = \frac{1}{m^*} \left(\frac{2\pi\hbar\mu_0 H}{\Phi_0} \right)^2, \quad \varepsilon = \left(\frac{\hbar^2}{2m^*} \right) \left(\frac{1}{\xi_{GL}^2} - k_z^2 \right) \quad (2.55)$$

とおいたものに等しい。(2.54)式の固有値は

$$\varepsilon = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega, \quad \omega = \left(\frac{K}{m^*} \right)^{1/2} \quad (2.56)$$

であるので、 H は次式で与えられる。

$$H = \frac{\Phi_0}{2\pi\mu_0(2n+1)} \left(\frac{1}{\xi_{GL}^2} - k_z^2 \right) \quad (2.57)$$

したがって、(2.57)式がとり得る最大値として上部臨界磁場 H_{C2} は

$$H_{C2} = \frac{\Phi_0}{2\pi\mu_0 \xi_{GL}^2} \quad (2.58)$$

と求まる。

以上は超伝導体の表面を考慮していないが、磁場に平行な表面がある場合には表面近傍 ξ_{GL} 程度の範囲に超伝導核が生成したほうがエネルギーを低下させることができる。これは、以下のように説明される。バルク超伝導体の内部では、(2.53)式においてポテンシャルに相当する項を $V(x)$ と置くと

$$V(x) = \frac{K}{2} (x-x_0)^2 = \frac{1}{2m^*} \left(\frac{2\pi\hbar\mu_0 H}{\Phi_0} \right)^2 (x-x_0)^2 \quad (2.59)$$

であるが、 $x=0$ に表面を持つ超伝導体の表面近傍における Ψ について、仮想的な $x<0$ の領域を用いて考えると、 $V(x)$ として次の形を考える事ができる(図 2-3 参照)。

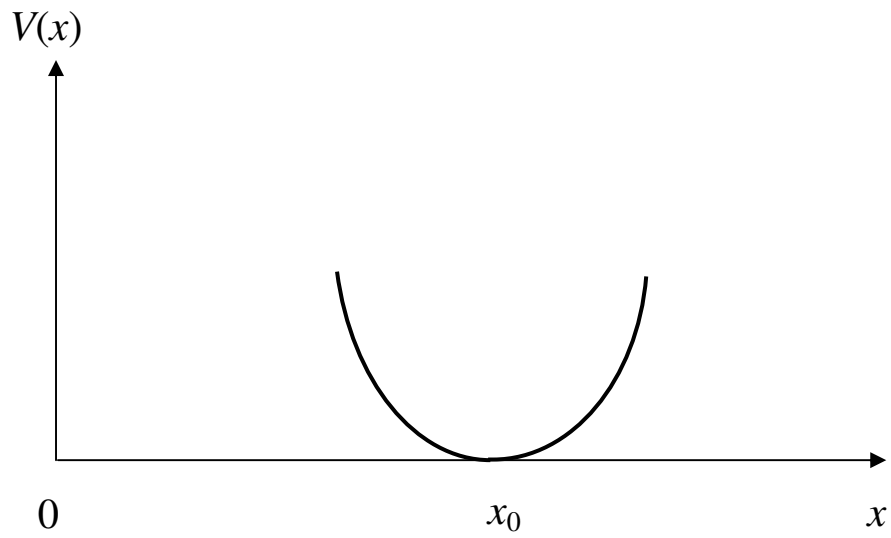
$$V(x) = \frac{1}{2m^*} \left(\frac{2\pi\hbar\mu_0 H}{\Phi_0} \right)^2 (x-x_0)^2 \quad (x > 0) \quad (2.60)$$

$$V(x) = V(-x) \quad (x < 0)$$

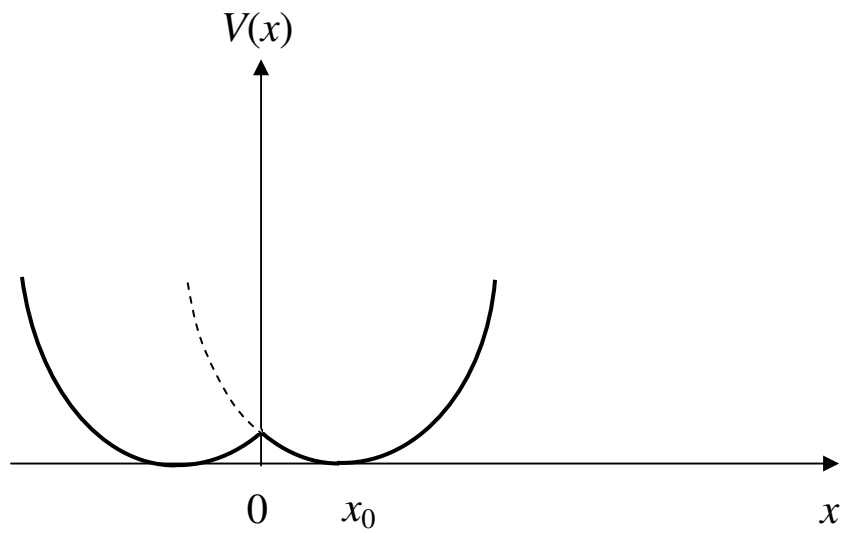
したがって、 $x < 0$ の領域においては、バルクの場合(図 2-3(b)における破線)と比較して $V(x)$ は小さくなることがわかる。(2.59)式から分かるように、このことは、 H が H_{C2} より大きくても、表面近傍であれば(2.53)式を満たす固有値が存在することを示している。このときの臨界磁場 H_{C3} は Saint-James と de Gennes の計算によれば $H_{C3} = 1.695H_{C2}$ となり[22]、上部臨界磁場を超えても超伝導体に表面が存在するならば、表面超伝導が存在することがわかる。

ここまではバルクの超伝導体の上部臨界磁場について言及してきたが、薄膜の臨界磁場、とくに S/N 複合膜の上部臨界磁場はどのようなになるであろうか。これは、前節の転移温度における場合と同様に境界条件に関する問題に帰着する。Fink らにより詳細な計算がなされているが[8, 23, 24]、S 単独膜の上部臨界磁場 H_c^s と S/N 複合膜の上部臨界磁場 H_c^* の差に関しては定性的に次のようなことがいえる。すなわち、S/N 境界で Ψ が抑えられる結果 H_c^* は H_c^s より低下するが、 ξ_{GL} は温度 T が低下するにつれて(2.47)、(2.48)式のように小さくなるので、その分 S/N 境界面が S の超伝導性に及ぼす影響は弱まる。なぜなら、 ξ_{GL} は超伝導体に加えられた摂動が及ぶ長さを表しているからである。つまり、温度が低下するにつれて H_c^s と H_c^* の差は縮まると予測できる。この振舞いは図 2-4 に示したように Pb と Cu の 2 層膜において観測されている[8]。図 2-4 では $H_{||}$ が超伝導体である Pb 単独膜の臨界磁場を示しており、 H_0 が Pb/Cu の S/N 2 層膜の臨界磁場を示している。また、その膜厚は Pb が 145nm、Cu が 138nm である。この図から、約 2K から 7K の測定温度の範囲内において、 H_0 は常に $H_{||}$ よりも低下しているが、温度 T が低下するにつれて、臨界磁場の差 $H_{||} - H_0$ が減少していくことがわかる。

以上のことから、温度と S、N 各膜厚をパラメータとして S/N 2 層膜の臨界磁場の振舞いを測定することにより、転移温度の測定と同様に N 中における超伝導特性についての情報が得られることがわかる。



(a)



(b)

図 2-3 臨界磁場の計算における超伝導体の内部と表面近傍とのポテンシャルの相違 (a)内部 (b)表面

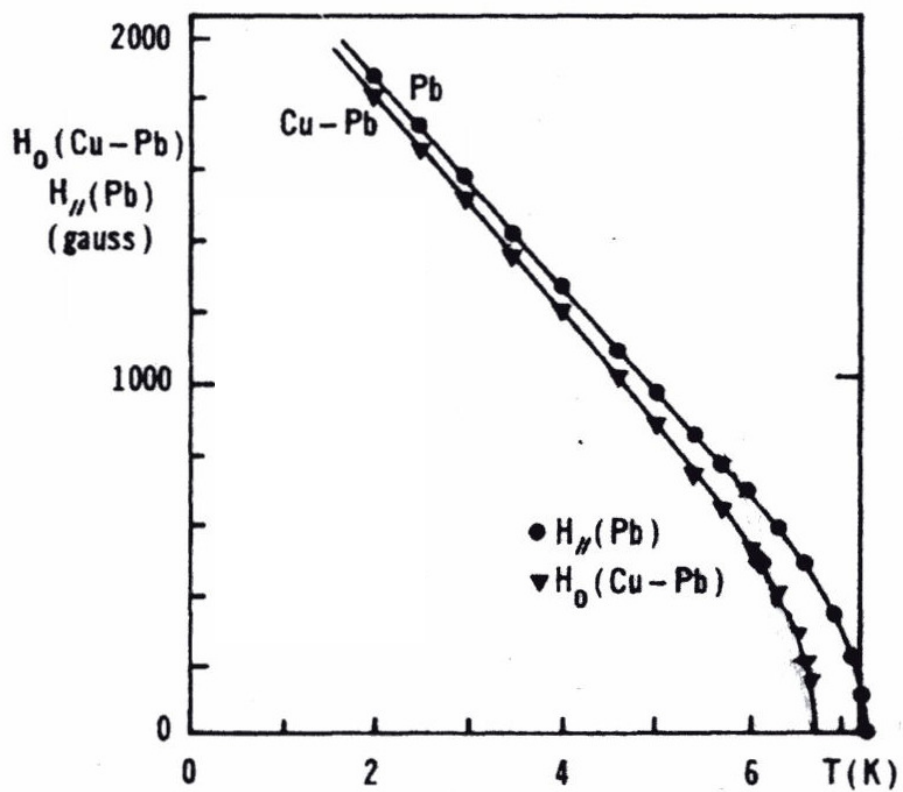


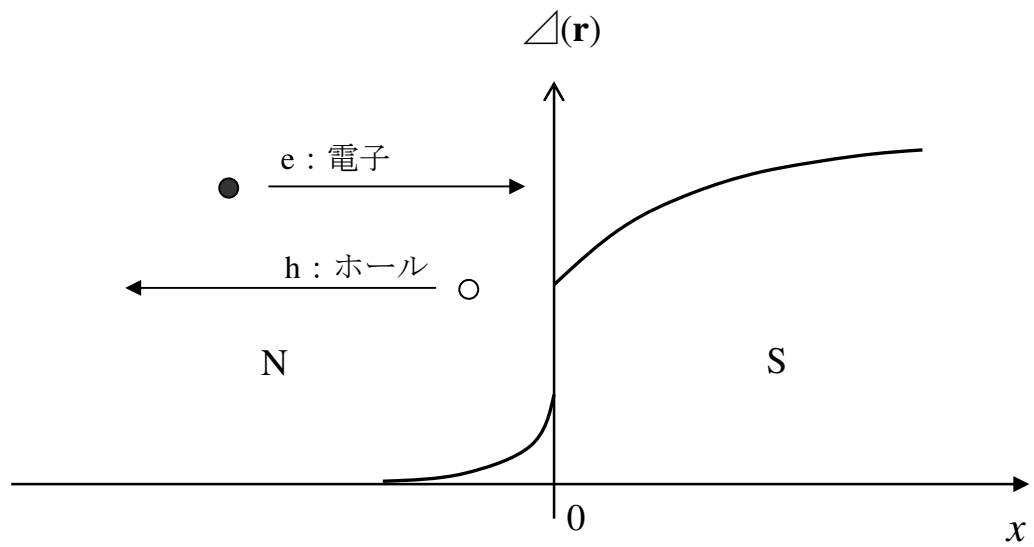
図 2-4 Pb/Cu 複合膜の温度と臨界磁場の関係 (Fink らによる[8]より掲載)

2.3 アンドレーエフ反射

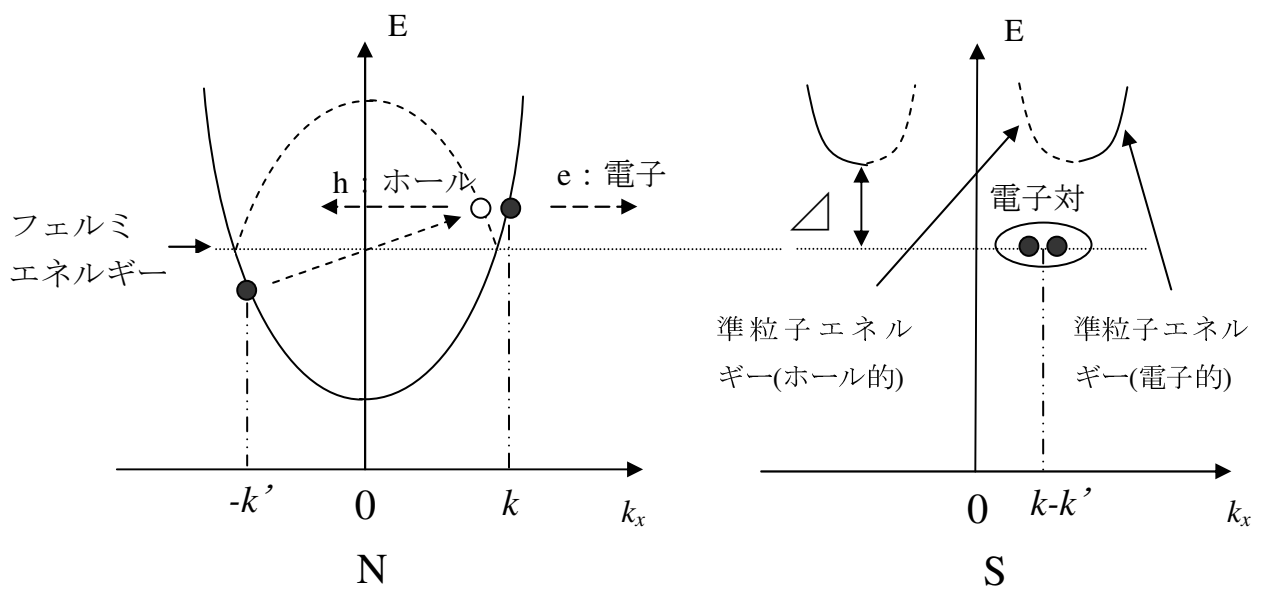
2.2 節においては、超伝導電子の S から N への滲み出しに関する超伝導近接効果について述べたが、S と N の接合において、N 中の準粒子という観点からは、アンドレーエフ反射と呼ばれる特異な現象が生じるので、以下この現象について述べる。

図 2-5(a)のように超伝導体 S と常伝導体 N の境界面に左から入射してきた電子は、そのエネルギーが S のペアポテンシャル Δ 以下であると、そのままでは S 中に進入することができない。なぜなら、2.1.3 節で述べたように S 中においては、準粒子は Δ 以上のエネルギーを持つ必要があるからである。しかし、図 2-5(b)に示されているようにフェルミエネルギー内のわずかに小さい逆向きの運動量をもつ電子と対になり、重心運動量を有するクーパーペアを形成することにより S 中に進入することができる。電子が取られた結果フェルミエネルギー内に生じた抜け穴をホールという粒子であるとみなせば、これは電子と逆の性質を持っていることから、入射電子が消え、入射電子の軌跡を逆向きに進むホールが生じたとみなすことができる。この現象は第 1 種超伝導体の中間状態における熱伝導現象の異常を研究していた Andreev によって 1964 年に明らかにされた[25-27]。中間状態というのは、試料の形状に依存する反磁場の効果によって第 1 種超伝導体においても超伝導状態と常伝導状態の混在する場合があり、このときの状態を指す。この抜け穴という描像は半導体中のホールと似ているが、半導体中の抜け穴が価電子バンドの頂点付近に生じることからホールは正の有効質量を持つとみなせることにに対し、アンドレーエフ反射のホールは伝導電子のフェルミエネルギー内に生じた抜け穴であり、バンドの分散関係がフェルミエネルギーに対して反転しているので、その有効質量は負と見なさなければならない。この様子を図 2-5(b)の N に対応する図に示した。ホールに対応するバンドが点線で示したものであり、電子に対応するバンドを裏返したものになる。S 中では、電子とホールは相関を有し、フェルミエネルギー上にエネルギーギャップ Δ が生じるが、N 中と同様に電子的準粒子とホールの準粒子が生じる(S 中の準粒子に関しては[29]を参照)。このアンドレーエフ反射は S と N の境界面における電子の接続が完全であれば、 Δ 以下のエネルギーで入射してくる電子に対して確率 1 で生じ、電子は必ずホールで反射されるが、実際には S と N の電子構造の相違や境界面の不整合などにより、電子のままで反射されたり、あるいは Δ 以上のエネルギーの電子ではそのまま S 中に進入したりする。これらの確率が全体で 1 になるようにすると、各過程の確率は図 2-6 のようになる。ここで横軸は準粒子のエネルギーで縦軸は各過程の確率であり、Z は S/N 界面において

電子が感じるポテンシャル障壁の大きさを表すパラメータである。A は電子がホールで反射されるアンドレーエフ反射、B は電子が電子で反射される通常の反射、C は電子が反射されずに S 中へ侵入する通常の透過、D は電子が準粒子として S へ侵入すると共に S 中のクーパーペアが 1 つ生成する過程を伴う透過(S 中では粒子数は保存しない)の確率を表している。図 2-6 から境界面における障壁が高くなるにつれてアンドレーエフ反射確率 A はペアポテンシャル Δ のエネルギーにピークを持つようになることがわかる。このアンドレーエフ反射はホールが電子で反射されるという逆の過程も起こることから、N の厚さが有限である場合、すなわち、S/N 2 層膜や S/N/S 構造における N 中で、アンドレーエフ反射の繰返しとその干渉効果により束縛状態を形成する。このことは、準粒子状態密度や系の比熱に影響を与える。したがって、扱う系が有限できれいな系であれば、近接効果と共にアンドレーエフ反射も考慮に入れる必要がある。



(a)



(b)

図 2-5 アンドレーエフ反射の様子。

(a)実空間における描像。 (b)バンド描像。
 実線は電子的、破線はホールのバンドを表

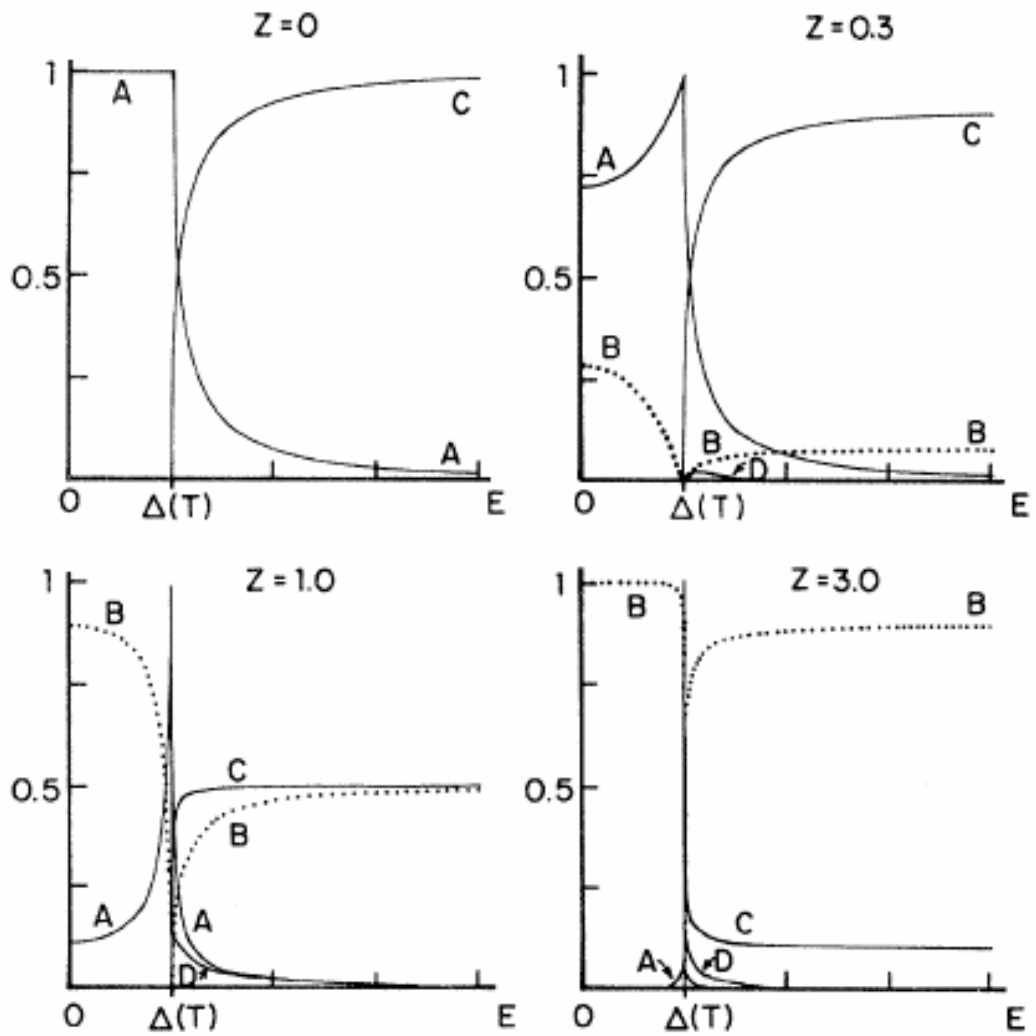


図 2-6 S/N 境界面における障壁と電子の反射および透過確率との関係。 Z は障壁の大きさを表すパラメータ。

A : アンドレーエフ反射

B : 通常の反射

C : 準粒子としての通常の透過

D : クーパーペアの生成を伴う準粒子としての透過

(Blonder らによる[28]より掲載)

2.4 ニオブ(niobium)の性質

ニオブ(niobium:Nb)は超伝導元素の中では T_C が最も高く、液体ヘリウムを減圧することなしに用いることができる。また、温度変化に対して強い構造安定性を持つことから、本研究で超伝導体として用いることにした。本研究で用いた Nb の主要なパラメータを表 2-1 に示す。表 2-1 からわかるようにバルク Nb の T_C は 9.25K であるが、蒸着などで作成した Nb 薄膜は一般に T_C が低下する。これは、成膜中に Nb が他の元素を取込みやすいため、De Sorbo により 0.93at. %の酸素の固溶で T_C は 1K 低下することが報告されている[31]。したがって、Nb の転移温度は蒸着速度および蒸着の真空度に依存するが、一般に膜厚が厚くなるほど蒸着装置内に付着した Nb により取込み作用が働いて、真空度が良くなり T_C は上昇する。図 2-7 に Nb の膜厚と転移温度の関係を示す。図 2-7 から膜厚が上昇するにつれ T_C が上昇することがわかる。膜厚が 300nm 程度から Nb 膜の T_C がバルクのものよりも高くなっているが、これは Nb 膜に働く応力の効果であると考えられている。また、BCS のコヒーレンス長に対応する 38nm の膜厚付近においては、 T_C は 7~8K であることや膜厚に対する T_C の変化が 0.05K/nm 程度であることがわかる。

表 2-1 Nb の主要なパラメータ ([29, 30]を参照)

パラメータ	値
転移温度 : T_C	9.25K
熱力学的臨界磁場 : H_C	2600Oe
エネルギーギャップ : Δ	1.5meV
BCS のコヒーレンス長 : ξ_0	38nm
デバイ温度 : θ_D	276K
電子比熱 : γ	7.8mJ/(mol · K ²)
格子定数 : a	0.33nm
結晶構造	体心立方格子
融点	2743K

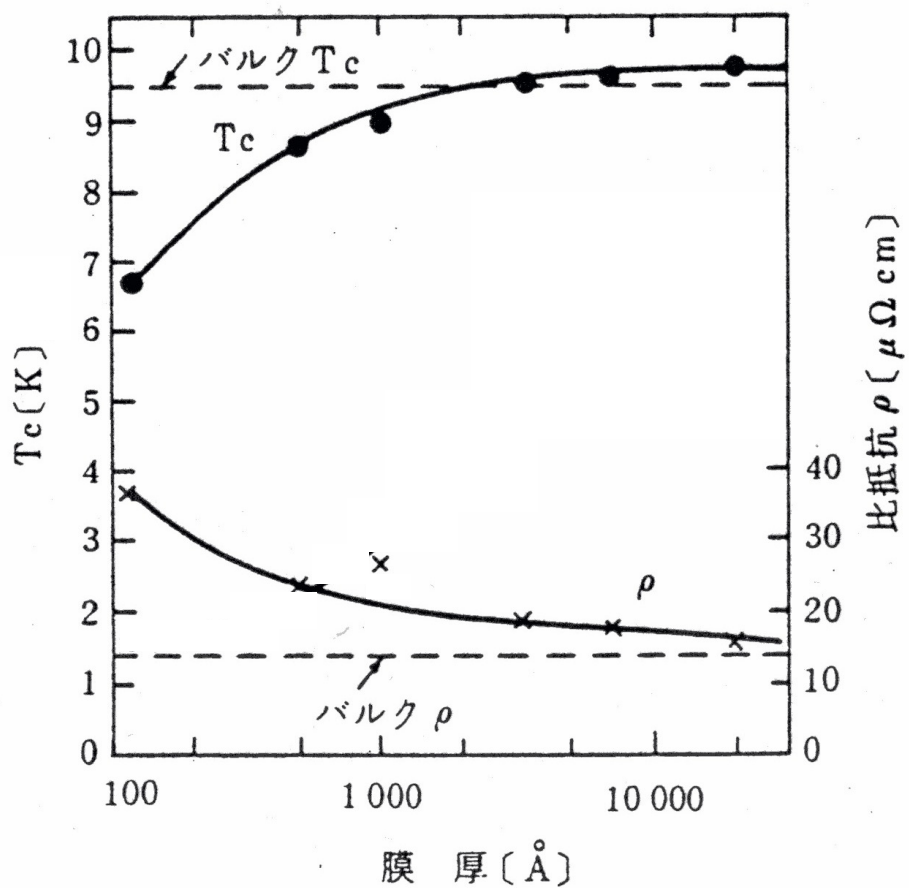


図 2-7 Nb 膜の膜厚と転移温度および抵抗率との関係

T_c : 転移温度 ρ : 比抵抗 (後藤らによる[32]より掲載)

2.5 黒鉛(graphite)の性質

本研究では、黒鉛の c 軸方向の膜厚を変化させた場合における、黒鉛と超伝導体との接合構造の特性に関する情報を得ることを目的としている。黒鉛は炭素原子からなる結晶であるが、炭素原子は種々の同素体を形成し、それぞれの物質が非常に興味深い性質を有している。以下で黒鉛の特徴について述べる。

2.5.1 黒鉛の結晶構造と電子構造

炭素は結晶性炭素と非晶質炭素に大きく分類される。結晶性炭素としては、古くからダイヤモンドと黒鉛(グラファイト)の二つが知られていたが、近年、炭素原子 60 個から形成されるサッカーボール型の分子であるフラーレンや、黒鉛が円筒状に丸まったカーボンナノチューブなどの新物質が相次いで発見され、炭素のもつ多様さが再認識されてきた。これらの同素体は同じ炭素からなる結晶でありながら、まったく異なった性質を示す。

黒鉛には天然に存在する天然黒鉛の他に人工的に作られる黒鉛がある。例えば炭化水素雰囲気中で黒鉛の基材を高温(2100°C)に加熱することにより、炭化水素の分解重合などで基材表面に炭素が沈積することによって得られる熱分解黒鉛(PG: Pyrolytic Graphite)や、融体の鉄をゆっくりと冷却して析出させることで得られるキッシュグラファイト(KG: Kish Graphite)などがある。KG は人工的に得られる黒鉛の中でも特に結晶性が高いと言われている黒鉛である。

黒鉛結晶は炭素原子が共有結合することにより生じた六角網面(基底面)が上下にファンデルワールス力によって結合することにより、図 2-8 に示した層状構造を形成している([13] 参照)。ここで基底面に着目し、その電子構造を詳しくみる。各炭素原子は 4 個の価電子を持つが、そのうち 3 個は σ 軌道に入るので σ 電子と呼ばれ、同じ面内の 3 個の隣接原子に属する σ 電子と結合する。残りの 1 電子は上下に伸びる π 軌道に入るので π 電子とよばれ、これもまた面内の隣接原子に属する π 電子と結合する。 π 電子は動きやすく、あるいは励起を受けやすいので、黒鉛に電気伝導性を付与すると考えられる。このために、黒鉛の電子的性質は、ほとんどこの π 電子の挙動によって決定されている。

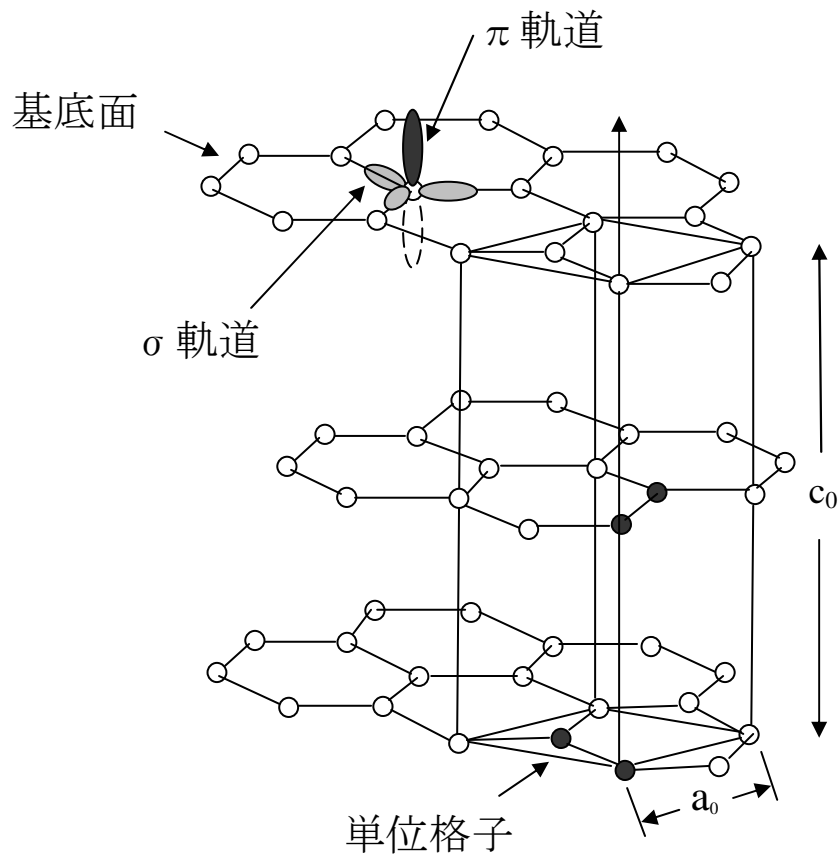


図 2-8 黒鉛の結晶構造。図中で黒い炭素原子は単位格子中の 4 つの格子点を表す。
 $a_0=0.241\text{nm}$, $c_0=0.671\text{nm}$

2.5.2 黒鉛のバンド構造

黒鉛のバンド構造は Coulson と Wallace により初めて計算され、基底面 1 層のグラファイト(通常グラフェンと呼ばれる)では、価電子帯と伝導体の接点にフェルミレベルが存在する零ギャップの半導体であることが示された[33, 34]。一方 3 次元黒鉛については、Slonczewski と Weiss がフェルミレベル付近で k - p 摂動と群論を用い以下のハミルトニアンを与えた。

$$H = \begin{pmatrix} E_1 & 0 & H_{13} & H_{13}^* \\ 0 & E_2 & H_{23} & -H_{23}^* \\ H_{13}^* & H_{23}^* & E_3 & H_{33} \\ H_{13} & -H_{23} & H_{33}^* & E_3 \end{pmatrix}, \quad \begin{aligned} H_{13} &= -\frac{1}{\sqrt{2}} \eta_1 k \exp(i\alpha) \\ H_{23} &= -\frac{1}{\sqrt{2}} \eta_2 k \exp(i\alpha) \\ H_{33} &= \eta_3 k \exp(i\alpha) \end{aligned} \quad (2.61)$$

ここで、 k は k_x - k_y 面内の波数ベクトル、 α は k_x 軸と k ベクトルとのなす角である。図 2-9 に黒鉛のブリルアンゾーンを示す。さらに McClure は層間の相互作用が小さいことに着目し、 z 方向にフーリエ展開することによって次の表式を得た[35]。

$$\begin{aligned} E_1 &= \gamma_6 + 2\gamma_1 \cos \phi + 2\gamma_5 \cos^2 \phi & \eta_1 &= \frac{\sqrt{3}}{2} a(\gamma_0 - 2\gamma_4 \cos \phi) \\ E_2 &= \gamma_6 - 2\gamma_1 \cos \phi + 2\gamma_5 \cos^2 \phi & \eta_2 &= \frac{\sqrt{3}}{2} a(\gamma_0 + 2\gamma_4 \cos \phi) \\ E_3 &= 2\gamma_2 \cos^2 \phi & \eta_3 &= \sqrt{3} a \gamma_3 \cos \phi \end{aligned} \quad (2.62)$$

ここで、 $\phi = c_0 k_z / 2$ 、 $\gamma_0 \sim \gamma_6$ はバンドパラメータである。その由来を図 2-10 に示した。現在得られている値は次のとおりである([36]を参照)。

$$\begin{aligned} \gamma_0 &: \text{面内の最近接原子同士の共鳴積分} \dots \dots \dots +2.85\text{eV} \\ \gamma_1 &: \text{隣接層の A タイプ原子同士の共鳴積分} \dots \dots \dots +0.31\text{eV} \\ \gamma_2 &: \text{一つおきの隣接層 B タイプ原子同士の共鳴積分} \dots \dots \dots -0.0185\text{eV} \\ \gamma_3 &: \text{隣接層の B タイプ原子同士の共鳴積分} \dots \dots \dots -0.29\text{eV} \\ \gamma_4 &: \text{タイプ A と隣接層のタイプ B の原子間の共鳴積分} \dots \dots \dots +0.18\text{eV} \\ \gamma_5 &: \text{一つおきの隣接層 A タイプ原子同士の共鳴積分} \dots \dots \dots -0.0185\text{eV} \\ \gamma_6 &: \text{A サイトと B サイトの違いによるエネルギーシフト} \dots \dots \dots +0.009\text{eV} \end{aligned} \quad (2.63)$$

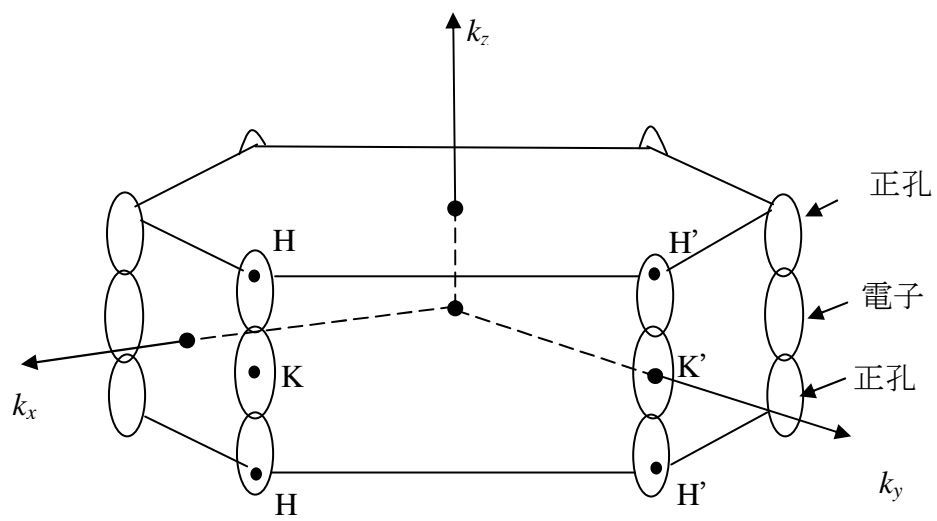


図 2-9 黒鉛のブリルアンゾーン。図中の楕円は電子および正孔のフェルミ面の模式図を示す。

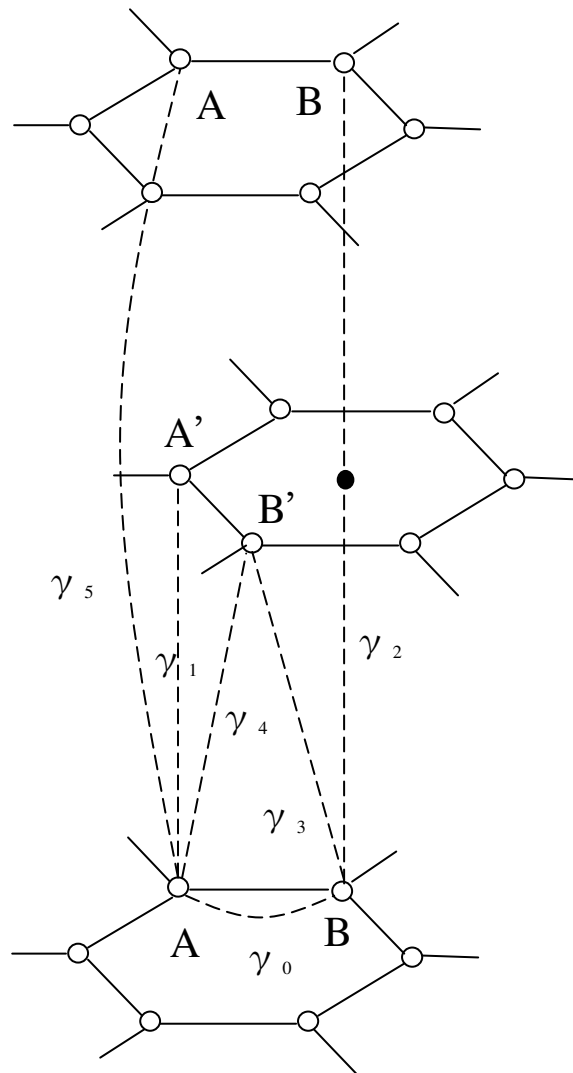


図 2-10 黒鉛における共鳴積分 γ パラメータ

(2.62)式に基づいたブリルアンゾーンの稜線近傍のバンド構造を図 2-11 に示す。ただし、フェルミ面の歪みの程度を表す γ_3 は 0 としてある。このバンド図から黒鉛はフェルミエネルギー $E_F = 0.022\text{eV}$ の半金属になることがわかる。図 2-12 に黒鉛のフェルミ面の形状を示す。この構造は de Haas-van Alphen 効果[37]、Shubnikov-de Haas 効果[38]、サイクロトロン共鳴[39]、磁気光反射[40]などの実験によって確認されている。

以上の電子構造を反映して、バルクの単結晶あるいは黒鉛化の進んだ熱分解黒鉛の基底面方向の電気抵抗率は室温で $5 \times 10^{-7} \Omega\text{m}$ 程度の低い値を示す[13]。これは多くの金属と比較しても大差のない値である。黒鉛は半金属であることから、自由電子と正孔をあわせて、キャリアは原子 1 万個あたり 1 個の割合である。その割には電気伝導率が高い理由は、基底面方向の移動度が大きいことにある。一方、基底面に垂直な方向の移動度は小さく、その方向の伝導率は低い。その比は室温で 100 の程度であるが、この値はバンド構造における有効質量の比とほぼ等しい。また、超伝導現象において重要であるフォノンスペクトルは、黒鉛の場合には他の金属、半金属と比較して高いエネルギーにピークがあることが特徴である。ピークのうち、最も支配的であるものは面内振動の 0.175eV のピークで、その次に主要なものは面外振動の 0.107eV のピークである。これは中性子線散乱によって確かめられている[41]。また、黒鉛のデバイ温度は先ほどのピーク値を反映して、面内振動にたいし約 2000K 、面外振動にたいし約 1100K と考えられ、他の金属、半金属に比べデバイエネルギー $h\omega_D$ がフェルミエネルギー E_F に対して異常に大きい[41]。したがって、黒鉛の電子、正孔に及ぼすフォノンの影響は小さくないと考えられる。

以上バルク黒鉛の電子的性質について述べたが、黒鉛薄膜に関してはその電子構造がバルクのものとは異なることが、基底面方向の電気伝導に関する実験において報告されている[42, 43]。図 2-13 に基底面方向の電気抵抗率の膜厚依存性を示す。この結果から、膜厚 100nm 近辺から表面散乱の影響が顕著になり、膜厚 50nm 以下でキャリア数密度が大きく変化することが示唆されている。

本研究においては、以上で述べた性質を持つ黒鉛と超伝導体であるニオブとの複合膜について、黒鉛の膜厚を変化させた場合における、黒鉛と超伝導体との接合構造に関する情報を得ることである。

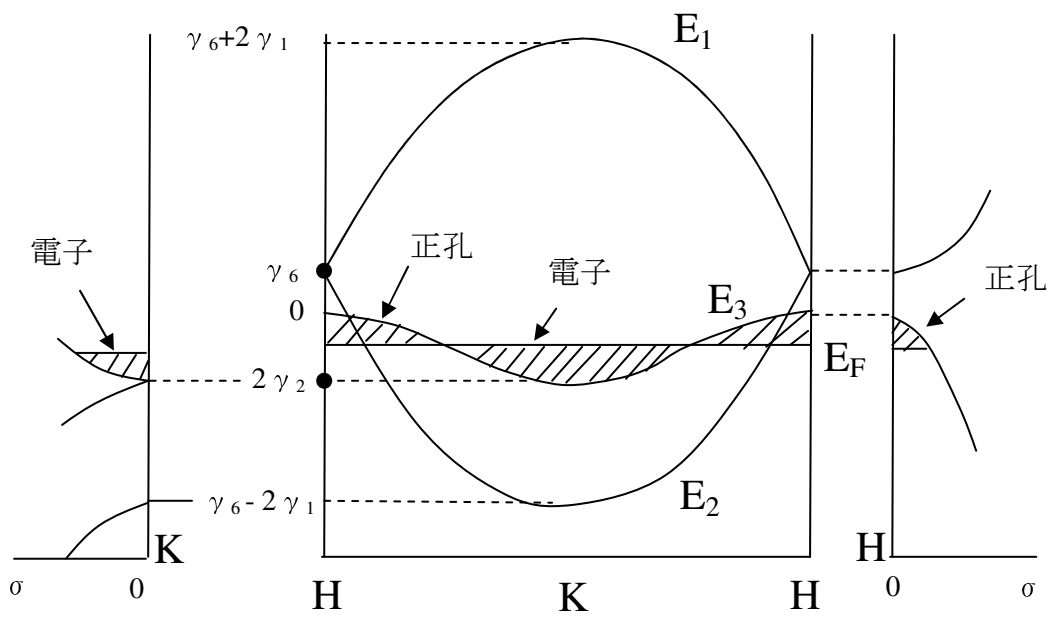


図 2-11 HKH に沿った黒鉛のバンド構造。σ は HKH 軸から遠ざかる方向(Shroeder らによる[40]を参照)

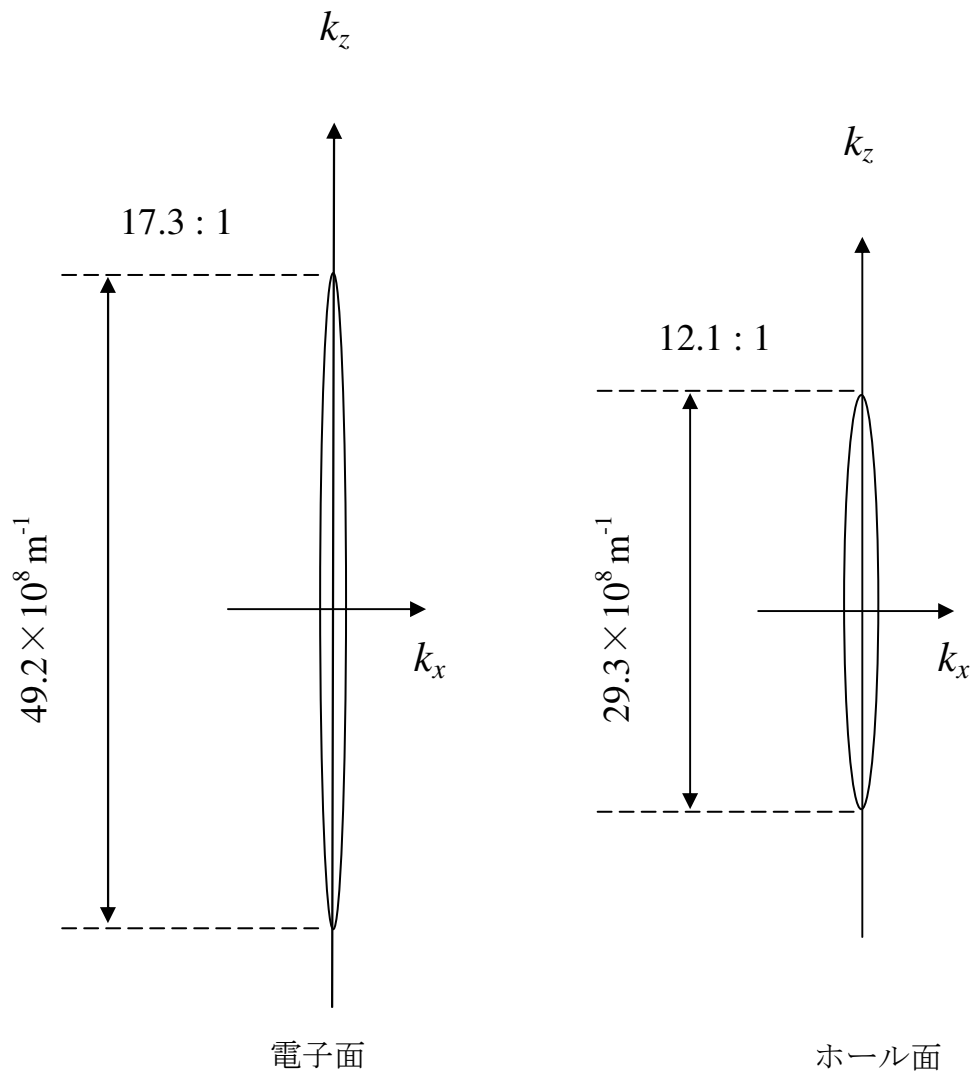


図 2-12 黒鉛のフェルミ面。図中の比率はフェルミ楕円体の縦軸と横軸の長さの比率を示す。

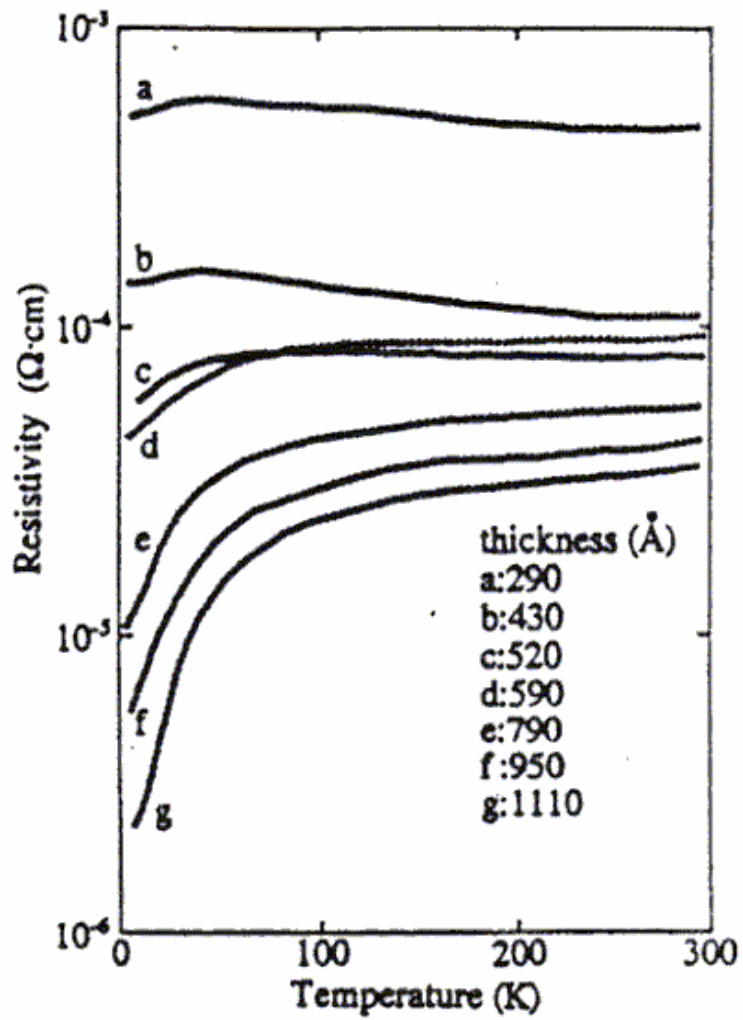


図 2-13 黒鉛薄膜の電気抵抗の温度依存性
(Ohashi らによる[42]より掲載)

第3章 実験方法

3.1 試料の作成

本研究では、ニオブ/黒鉛複合膜の超伝導転移温度と上部臨界磁場にたいする超伝導近接効果の影響を調べることが目的であるため、ニオブ膜を基板上および黒鉛薄膜上に同時に作成し、近接効果による変化を観察した。

3.1.1 基板の作成

本研究における基板は試料の超伝導転移温度を電氣的に測定するため絶縁体である必要がある。また、KG膜の膜厚測定にはHe-Neレーザー光の透過を用いているため、レーザー光の波長(632.8nm)において透過率が高いことも必要である。以上の条件を同時に満たす基板として熔融石英板を用いた。厚さ0.5mmの熔融石英板を7mm×5mmのサイズにカットして基板として用いた。切断面が、試料電極へ配線する銀線を傷つけないように基板の角を紙やすりで滑らかにした。この時、基板表面を傷つけないように頻繁に蒸留水で汚れを濯ぐようにした。角を取った後の基板の洗浄は次のようにして行った。まず、有機物用の洗浄剤アイクリーン(アズワン社製、成分：低泡性非イオン界面活性剤、水質軟化剤、無機ビルダー剤)の1~3%溶液で30分超音波洗浄した後、蒸留水で15分超音波洗浄することを3回繰り返す。最後は沸騰している純度99.5%のアルコール溶液中で洗浄してから、ろ紙を使ってすばやくアルコールを乾かした。その後、表面の汚れていないもの、傷ついていないものを選んで実験に使用した。

3.1.2 KG膜の作成

黒鉛は典型的な層状構造を持ち、層に垂直な方向の結合はファンデルワールス力による弱い結合である。したがって層間をはがすことはたやすい。本研究では結晶性の高い黒鉛であるバルクのキッシュグラファイト(kish graphite: KG)に対して、粘着テープによる劈開を数回繰り返すことにより黒鉛薄膜を作成した。黒鉛の結晶性は次式

で定義される比 RRR によって数値化し、評価される。

$$RRR = \frac{R(T = 300K)}{R(T = 4.2K)} \quad (3.1)$$

したがって、 RRR が大きいほど結晶性がよい。本研究において用いた KG バルク状結晶は $RRR=49.5$ であり、その値は一般的な黒鉛より高く非常に良い結晶であるといえる。粘着テープを用いて KG 薄膜を作成した後は、粘着テープの不要な部分を削ぎ落としてから、テープに付着した KG 薄膜をトルエン中に浸すことにより、KG 薄膜と粘着テープを分離した。分離した KG 薄膜はメッシュを用いてさらに別のトルエン溶液中に移した。この操作を 5 回ほど繰り返した後、最後にアセトン中で KG 膜を洗浄し基板上にすくい上げた。すくい上げた基板は、ろ紙の上で乾燥させた。作成された KG 膜の大きさは高々 1.0mm^2 程度であり、非常に小さいものである。作成した KG 薄膜の一例を図 3-1 に示す。

3.1.3 KG 膜厚測定

溶融石英基板上的 KG 膜の膜厚は He-Ne レーザー光(波長 632.8nm)による透過光測定により求めた。図 3-2 に測定系の概略図を示す。測定系は全て暗幕のなかに作られており、外部からの光が入らないようになっている。測定方法は、光源から出たレーザー光を光ファイバー(直径 0.2mm 程度)経由で試料に透過させ、フォトトランジスタ(東芝製 TPS601A)により、KG 膜がある部分とない部分での透過光強度比を検出して膜厚を算出する方法である。この際、光ファイバーの位置を微調節することにより、測定に用いる光量が大きく変動しないようにした。また、測定箇所には光ファイバーのコアから出た光が当たるように顕微鏡を見ながら位置を調節した後、顕微鏡の対物レンズの位置に取付けたフォトトランジスタで透過光強度を測定した。フォトトランジスタは内部光電効果を利用した素子であるため電流と透過光の光量が比例関係にあり、電流を求めることで透過光強度の相対値を求める事ができる。

KG 膜の膜厚 d_{KG} と透過光強度の関係式

$$I = I_0 \exp(-\alpha d_{KG}) \quad (3.2)$$

を用いて KG 膜の膜厚 d_{KG} を求めた。ここで、KG 膜がある部分の透過光強度を I とし、石英基板のみの部分の透過光強度を I_0 とした。また、 α は黒鉛の吸収係数 $0.321/\text{nm}$ を用い、式(3.2)より KG 膜の膜厚 d_{KG} を求めた。

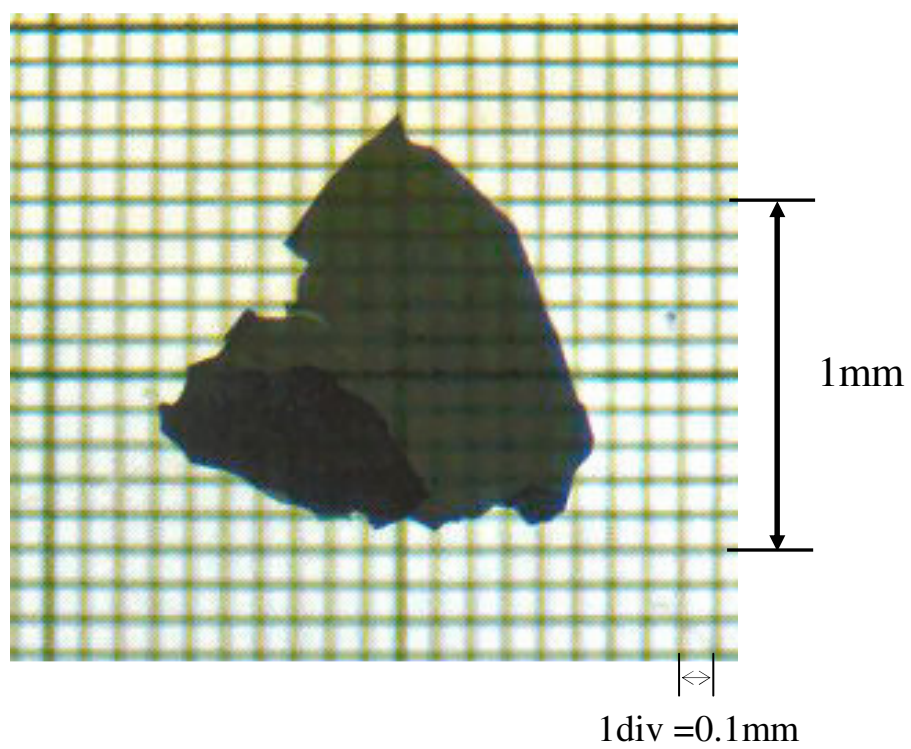


図 3-1 KG 薄膜の一例

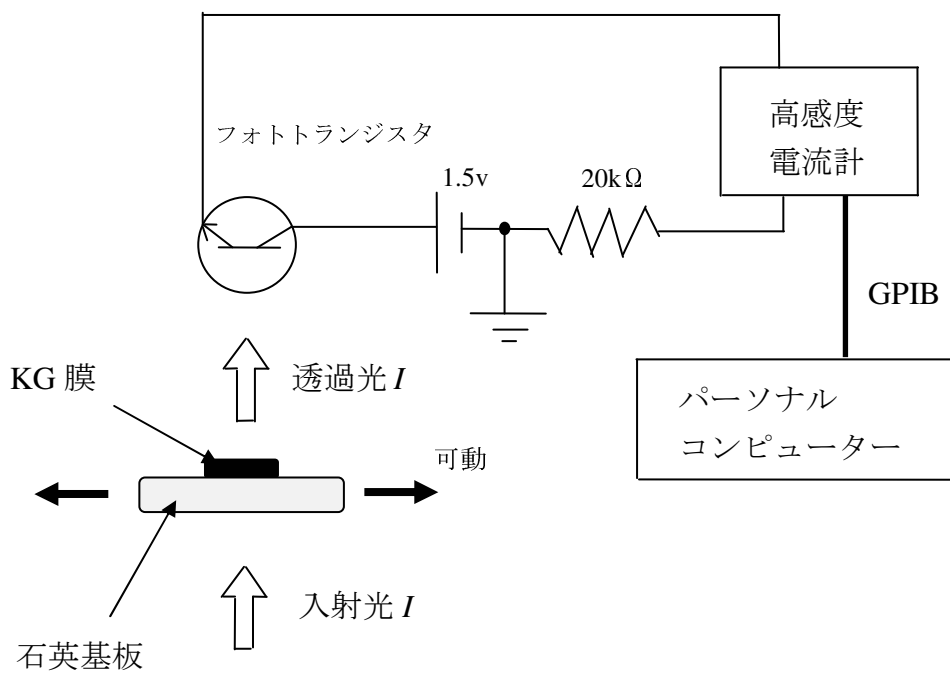


図 3-2 He-Ne レーザーを用いた膜厚測定系

3.1.4 試料の選別とクリーニング

作成した KG 薄膜の中から Nb と複合化するものを選ぶのであるが、その際実体顕微鏡下で薄膜表面を観察し、厚さが均質で、その表面が十分に平坦である試料を選別した。このとき特に光の反射の具合を重視した。すなわち、表面が平坦な試料、あるいは平坦な部分は、薄膜表面が非常に鏡面的である。試料を選別した結果、KG 薄膜の中で実際に使用したものは石英基板上に作成した試料の内 5% 程度であった。

KG 薄膜を選別した後、超伝導体と常伝導体の境界面が汚れていると近接効果が抑制されることが報告されていることから[44]、KG 膜表面についての汚れを洗浄するため、アルゴンイオンビーム照射によるクリーニングを行った。装置は XPS 装置に付属しているエッチングユニットを用い、KG 薄膜を載せた石英基板を真空チャンバに導入しターボポンプにより 10^{-4}Pa まで排気した後、アルゴンガスを導入して $9 \times 10^{-2}\text{Pa}$ でイオンビームを照射した。照射条件は 400eV 、イオン電流 300A/m^2 で 10sec とした。

Nb の形成方法は次節で述べるが、測定の都合から、クリーニングした後の試料に図 3-3 に示したようにマスクを取り付けた。今まで述べた KG 膜の作成手順を図 3-4 にまとめて示す。

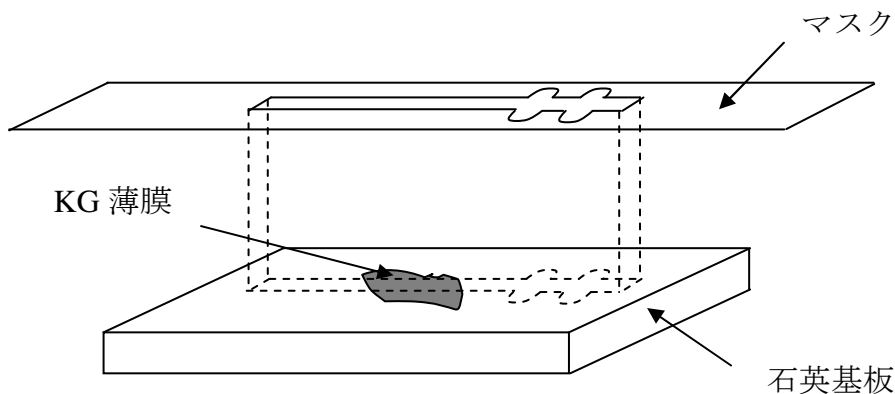


図 3-3 蒸着に用いるマスクの形状

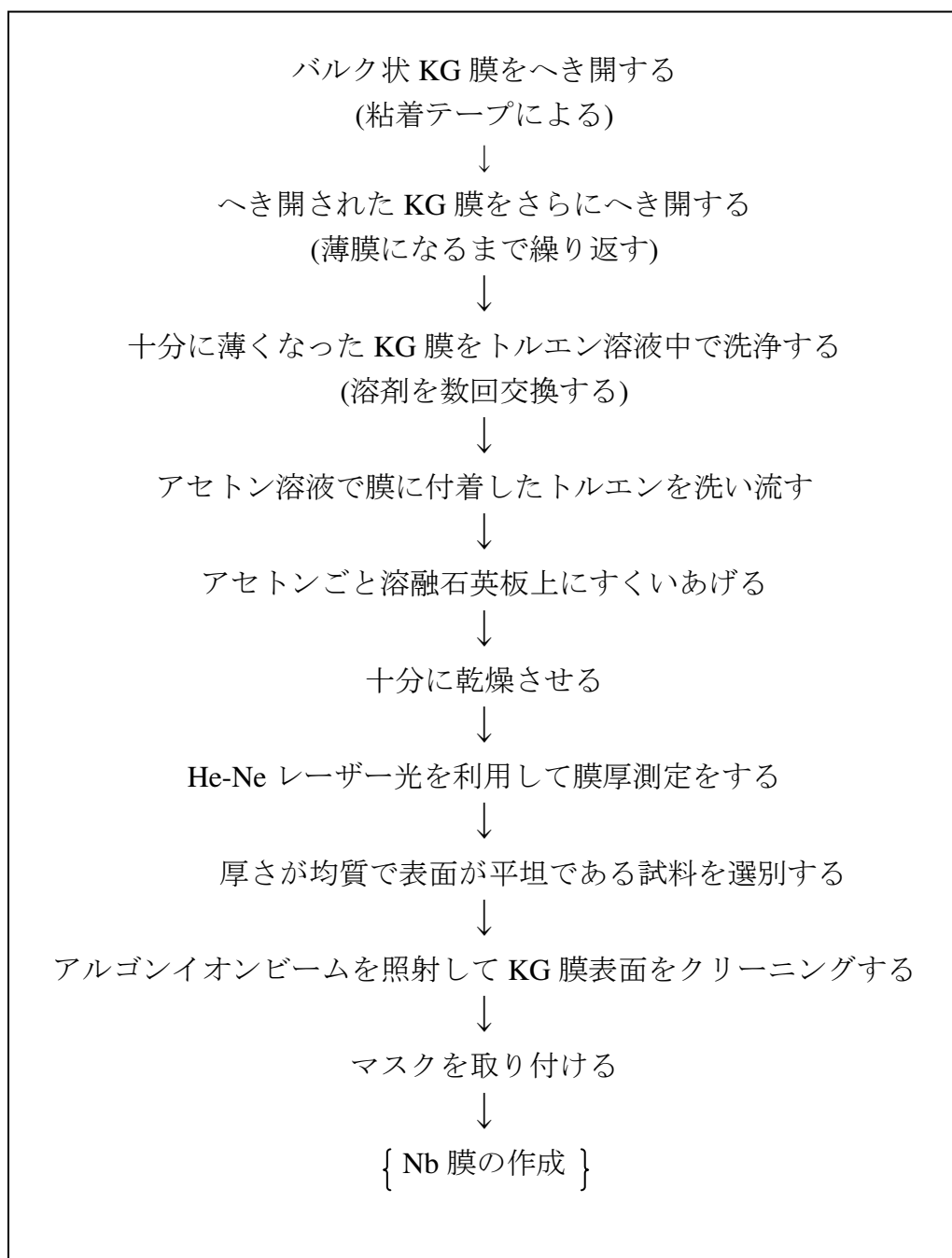


図 3-4 KG 膜作成手順

3.1.5 Nb 膜の作成

Nb 膜の作成には、電子ビーム蒸着法を用いた。電子ビーム蒸着法は真空蒸着法の一つであり、真空蒸着法とは真空中で固体(または液体)を加熱し、一度気体分子(原子)に分解した後、再び基板表面上に薄層として凝縮させる方法である。この方法はスパッタリング法、イオンビーム法と並ぶ薄膜形成技術である PVD 法(物理蒸着、physical vapor deposition)の代表的な方法の 1 つとして、現在、薄膜形成に広範に用いられている。電子ビーム蒸着法は目的とする蒸着材料に電子線を照射、加熱蒸発させるのが基本であり特徴として、

- ①電子線の集束により局所的な高温が得られる
- ②高純度の薄膜の形成が可能である
- ③高融点の材料に適用できる

などがあげられる。

今回用いた電子ビーム蒸着装置の模式図を図 3-5 に示す。基本的装置は排気系、真空容器(ベルジャー)、電子線加熱装置、蒸発源、シャッタおよび基板である。排気系には、ソープションポンプ、チタンサブリーメーションポンプ、イオンポンプを用いており、 10^{-6} Pa まで排気して高純度の膜を作成することが可能である。また、電子線加熱装置の基本的構成は、熱電子発生用 W 線フィラメント、電子加速電極、電子線収束電極、陽極(蒸発源)であるが、本研究で用いた電子ビーム蒸着装置は、電子線の収束を電場によって行う型ではなく、磁場によって収束させる磁場偏向型であり E 型電子銃と呼ばれている。この方式は以下の特徴を持つ[45]。

- ①蒸発材料による W 線フィラメントの損傷がない
- ②加速電圧を変化させることで蒸着材料を操作しながら加熱できる
- ③構造が比較的簡単で小型である
- ④超高真空領域での使用が可能である

本研究において超伝導体として用いた Nb は融点が 2743K と高く、また高純度が要求されるため、電子ビーム蒸着法は適した方法である。

Nb 膜の蒸着に際しては、Nb 膜における超伝導転移温度 T_c 、臨界磁場 H_c は第 2 章で述べたように数 at. % の不純物により大きく影響を受けるので[31]、蒸着時には良質の Nb 薄膜が得られるように注意しなければならない。それには不純物をなるべく取り込まないように Nb ペレットの純度、蒸着中の真空度を高くし、蒸着の成膜速度を速くする必要がある[32]。具体的には、蒸着の際に不純物原子が出てこないように、試料をセットする前に蒸着装置を半日ほどかけて良く掃除する。その後 Nb ペレット

として電子ビーム用の純度 99.95%(フルウチ化学社製、Type NBM-48035A)のものを用い、その Nb ペレットを蒸着時の真空度が高くなるように少しずつ加熱してガス出しを行う。ペレットに含まれる不純物としては、Ta が 400PPM 以下、W が 100PPM 以下、Mo と Zr が 50PPM 以下、Fe と Ni および Ti が 20PPM 以下となっている。基板への蒸着の際には成膜速度が速くなるように Nb が十分蒸発し始めるまで加熱し(ペレットが十分沸騰しているのを確認した後)、シャッタを開ける。蒸着時の条件を表 3-1 に示した。また、蒸着までの流れを図 3-6 に示す。

Nb 膜厚の制御は水晶振動子によって行った。水晶振動子とは発振器などに多用される固有振動数をもつ水晶板で、金属膜などが蒸着することによって固有振動数が変化する。この固有振動数の変化は付着した膜の厚さに比例しているため、この性質を利用して膜の厚さを測定することができる。固有振動数は温度の変化を受けやすいという難点もあるが、本研究では膜厚を BCS 理論のコヒーレンス長程度である 40nm に制御した。また、基板ホルダーを用いることにより、一度の蒸着で最大 12 個の試料を作成した。

以上のように十分注意をして蒸着を行ったが、蒸着時の条件の相違、基板ホルダー上の位置などにより、Nb 膜の T_c 、 H_c は異なったものになる。したがって、近接効果による影響を観察するためには同じ特性を持つ Nb 膜に対して、Nb 単独膜と Nb/KG 複合膜の T_c と H_c を比較する必要があることから、Nb 膜の蒸着は石英基板上および KG 膜上に同時に行った(図 3-7 を参照)。

表 3-1 蒸着時の条件

蒸発源	Nb
ビーム電圧	4.0kV
ビーム電流	250mA
到達真空度	10^{-6} Pa 台
成膜時の真空度	$1.2\sim 2.6 \times 10^{-5}$ Pa
蒸着速度	0.2~0.4nm/s

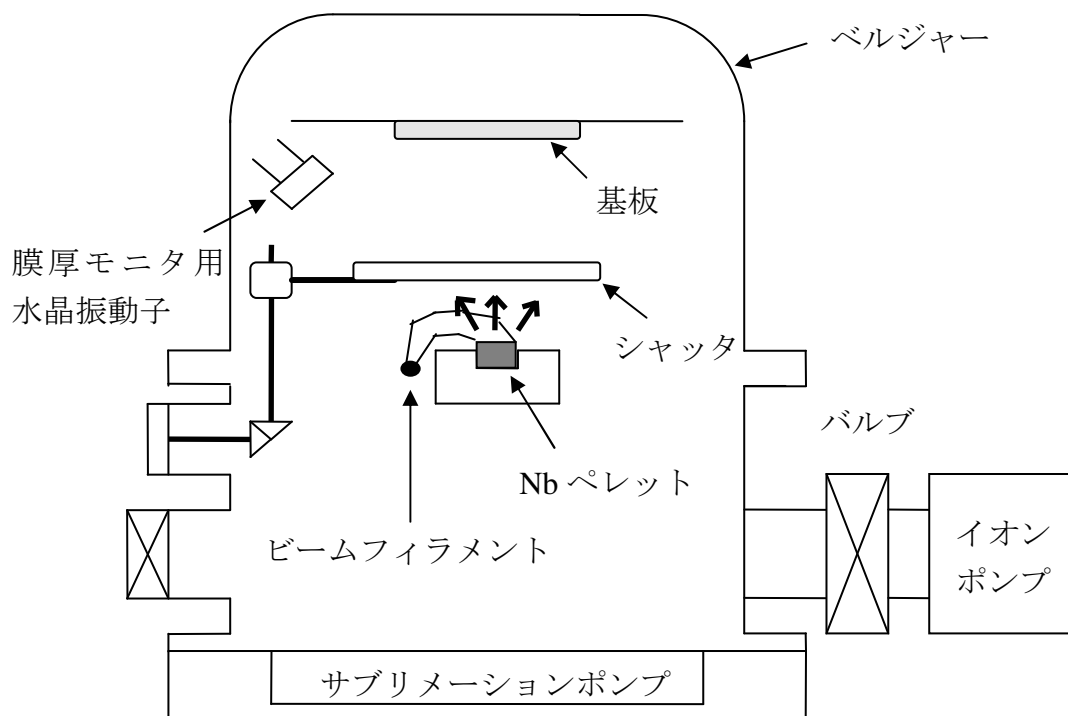


図 3-5 電子ビーム蒸着装置の構成

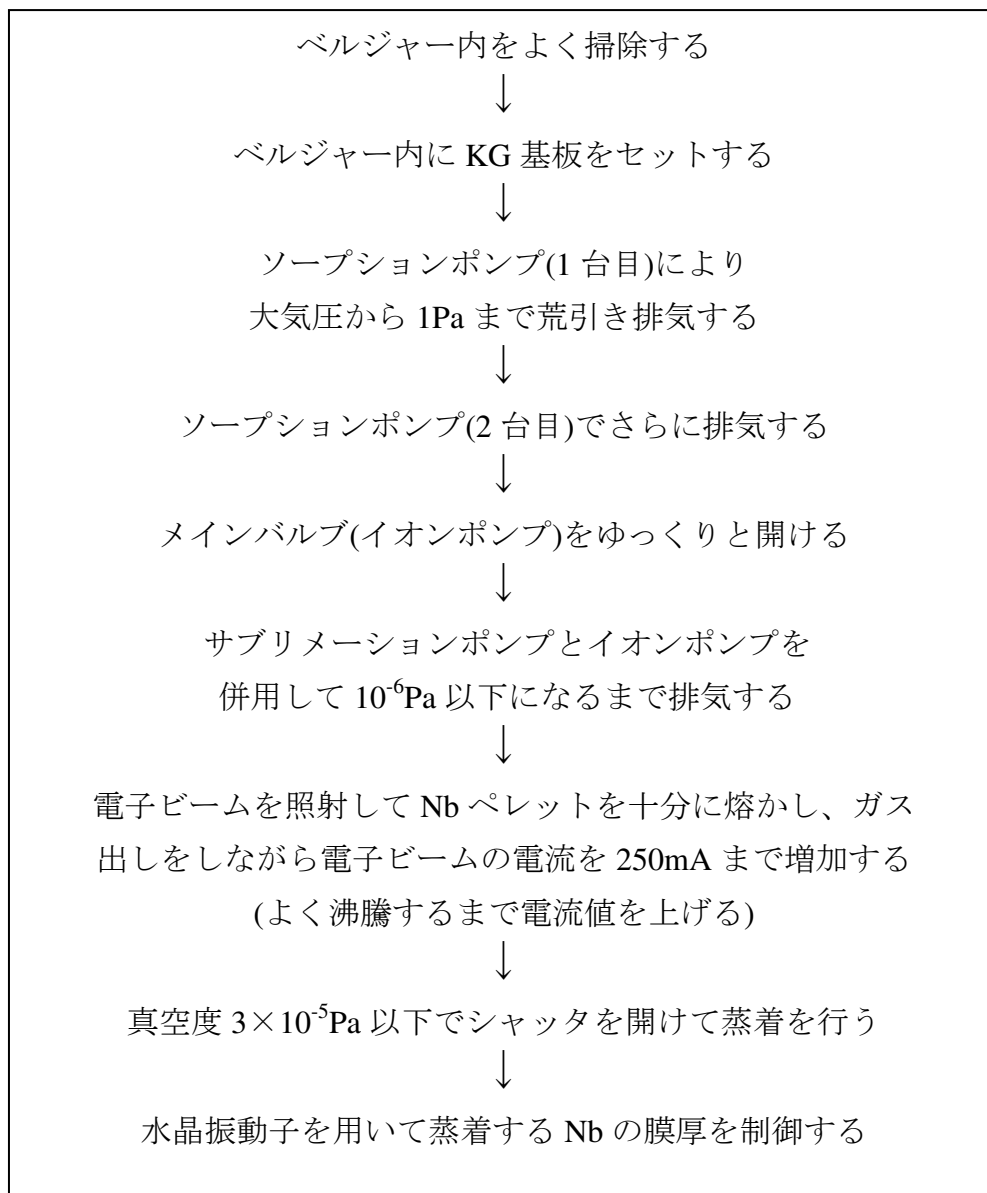


図 3-6 Nb 膜の蒸着手順

3.1.6 試料の加工

本研究で超伝導体、常伝導体として用いたニオブ、黒鉛共に常伝導状態における電気抵抗率が小さいため、Nb/KG 複合膜の電気抵抗率も小さいものとなり、Nb 膜、Nb/KG 複合膜の電極間の抵抗はそれぞれ数十 Ω 、数 Ω となる。したがって、単純に2端子で抵抗を測ると電極部の接触抵抗が無視できなくなることから、試料の抵抗の測定には4端子法を用いることにした。4端子法では、電流を流すための電極と電圧を測定する電極が異なるために、電極の抵抗は無視して考えることができるからである。

以上のことから、ニオブ蒸着後の試料を電極材料として、銀線と銀ペーストを使用し、図 3-7、図 3-8 に示すように加工した。この時、銀ペーストにはエヌ・イー・キャット社製の Flexible Silver Pastes #13 を酢酸イソブチルで薄めて使用した。図 3-7 は実際の試料であり、図 3-8 は試料の模式図である。

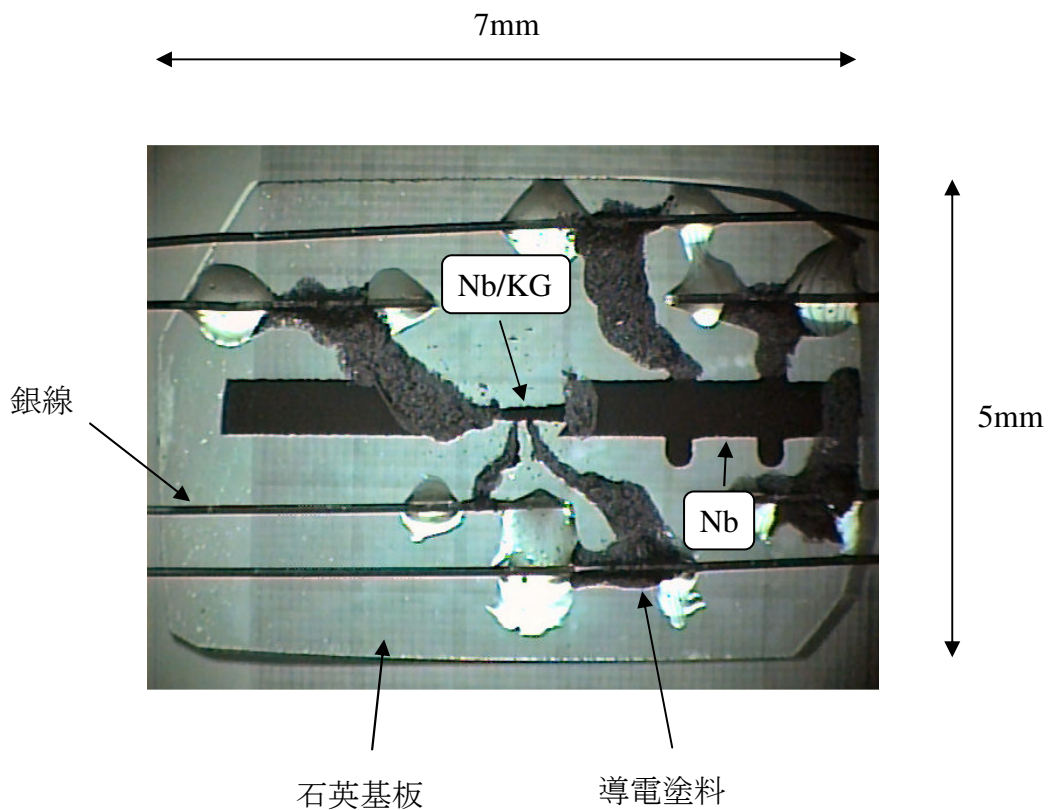
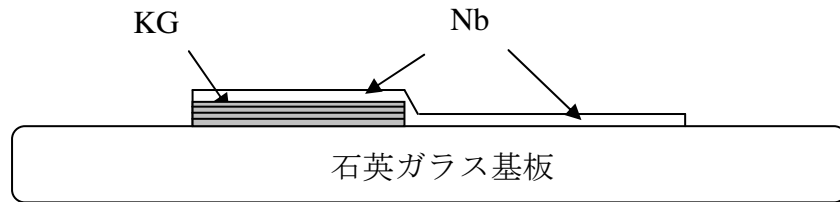
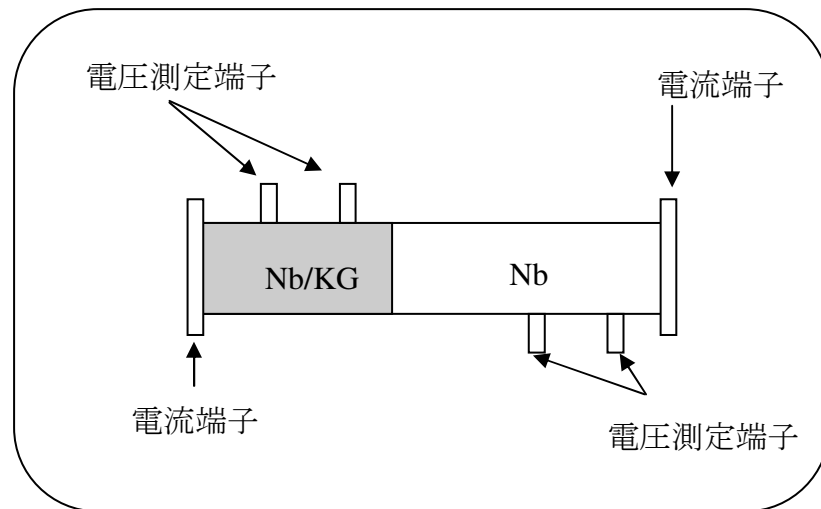


図 3-7 近接効果測定用試料



(a)



(b)

図 3-8 試料電極の取り付け(模式図)
(a) 断面図 (b) 電極の配置図

3.2 超伝導転移温度測定

本研究では Nb 膜と Nb/KG 複合膜の T_C のわずかな差を検出しなければならないため、同一の基板上にある Nb 膜と Nb/KG 複合膜それぞれの超伝導転移温度を同時に測定した。また、測定に際して十分な信頼性が得られるように注意した。

3.2.1 測定系

転移温度 T_C の測定には図 3-9 に示した測定系を使用した。図 3-10 は液体ヘリウムストレージ部分を拡大したものである。測定器はすべて GPIB に対応しており、試料 1 個につき 3~4 時間の測定時間中、正確にデータをとることが可能となっている。使用した測定器の名称とその働きを以下に示す。

- Keithley 製 Model 220 Programmable Current Source
試料に定電流を流すために用いた電流源。0.5pA から 20mA までの電流を設定可能である。
- Keithley 製 Model 182 Sensitive Digital Voltmeter
定電流の流れている Nb 及び Nb/KG 複合試料の電極間の電圧を測定するのに使用。1 μ V まで測定可能である。
- Keithley 製 Model 2001 Multimeter
熱電対の起電力を測定するために用いた。通常は 0.1 μ V まで測定可能であるが、次に述べるプリアンプと併用することで、より精密な測定が可能である。
- Keithley 製 Model 1801 Nanovolt Preamp
前出の電圧計 Model 2001 と組み合わせて使うことにより、電圧計単独の場合より測定精度が 2 桁向上する。ただし起電力が 2mV 以下の範囲でしか用いることができない。また、Model 182 よりも高精度であり、スキャナーを通すことができない。超伝導転移温度では試料の抵抗は 10^3 のオーダーで変化するのに対して、転移の際の温度幅はごくわずかであることから、高精度な電圧測定が要求される温度測定に用いた。

- Keithley 製 Model 705 Scanner

スキャナーで切り替えることにより、1台の電圧計で複数箇所の測定をすることができる。また、測定ごとに短絡させることにより電圧計の変動によるオフセットを防ぐことができる。

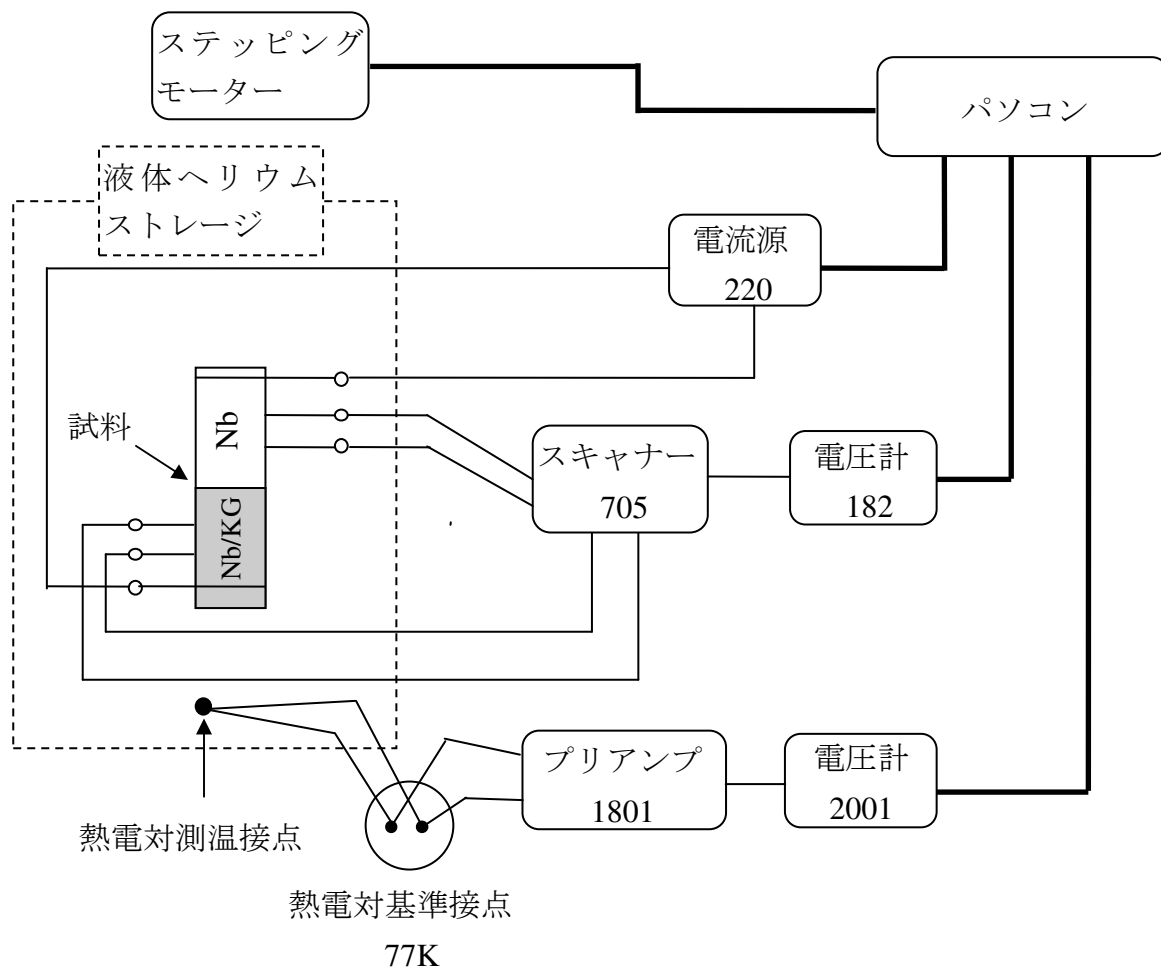


図 3-9 超伝導転移温度測定系 I

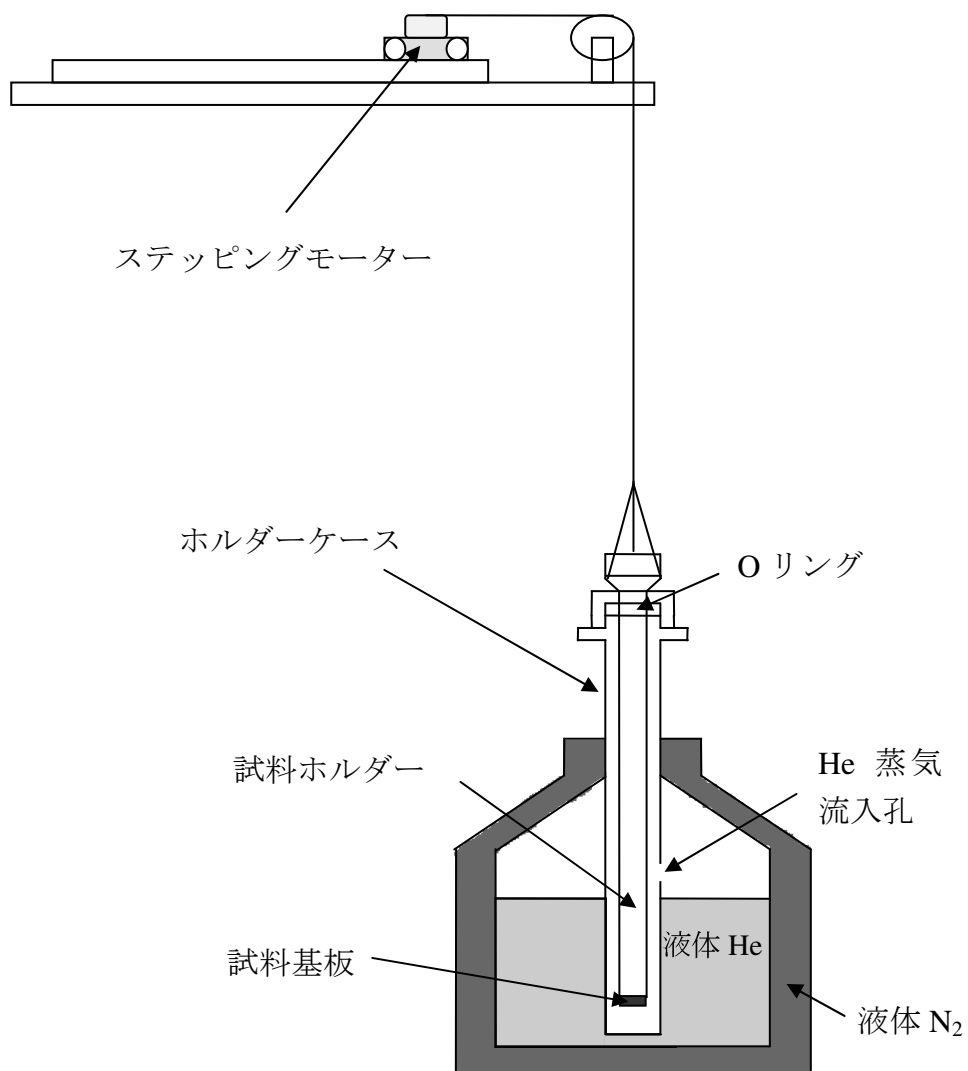


図 3-10 超伝導転移温度測定系 II

3.2.2 温度測定法

本研究では先に述べたように Nb 膜と Nb/KG 複合膜の T_c のわずかな差を検出しなければならぬため、温度測定には特に注意を払った。まず、単結晶 Nb の T_c は 9.25K であるので、 T_c の測定をするには試料の温度を 9.25K 以下の低温にしなければならない。本研究では図 3-10 に示したように棒状の試料ホルダーの先端部に試料を固定し、ヘリウムストレージ中に挿入することにより温度を降下させた。試料ホルダーの先端部を図 3-11 に示す。温度の変化は挿入する深さを変えることにより行った。深く挿入すると液体ヘリウム温度(4.2K)になり、引き上げると温度が上昇する。この際、Nb 膜と Nb/KG 複合膜の温度差がなくなるように、液体ヘリウム液面に対して試料基板が水平になるように注意した。また、ステッピングモーターを用いて 0.1mm 単位で試料ホルダーを上下させることにより、 T_c の測定を的確に行えるようにした。

温度は、試料の側に金+0.07%鉄対クロメル熱電対(イワタニクライオテクノ社製)を設置することにより測定した。 T_c の測定に際しては、熱電対の定点に高い安定性が求められる。そのため本研究では熱電対定点に液体窒素を用いた。氷定点ではなく液体窒素定点を用いることで氷の溶解による温度変化のリスクをなくし、かつ液体窒素容器を大容量化(10ℓ)することにより長時間の安定性を確保した。図 3-12 に 3 リットル容器と 10ℓ 容器における液体ヘリウム温度(4.2K)測定値の時間変化の様子を示した。この図から、10ℓ 容器を用いることで測定時間内において温度幅 0.03K の安定な定点が得られていることがわかる。さらに、検定された半導体センサー(Lake Shore Cryotronics Inc 製 DT-470-SD-13)を試料部に固定し、熱電対の起電力とセンサーの示す温度を比較することにより、熱電対の温度補正を行った。図 3-13 に標準データと補正したデータを示す。この図から転移温度付近で標準データとの違いが顕著であることがわかる。補正された温度を用いることにより、結果において示したように Nb の転移温度として 6~7K が得られたが、この値は一般的な Nb 薄膜の転移温度のデータとほぼ一致している[32]。

以上の注意点に加え、転移温度を測定する際に 20 秒に 1 回の測定サイクルに対して 3 サイクル分の 1 分間の温度変動幅が 0.05K 以下の場合のみ測定データを採取するようにし、Nb 膜の T_c に対する Nb/KG 複合膜の T_c の変化を 0.05K の精度で測定できるようにした。

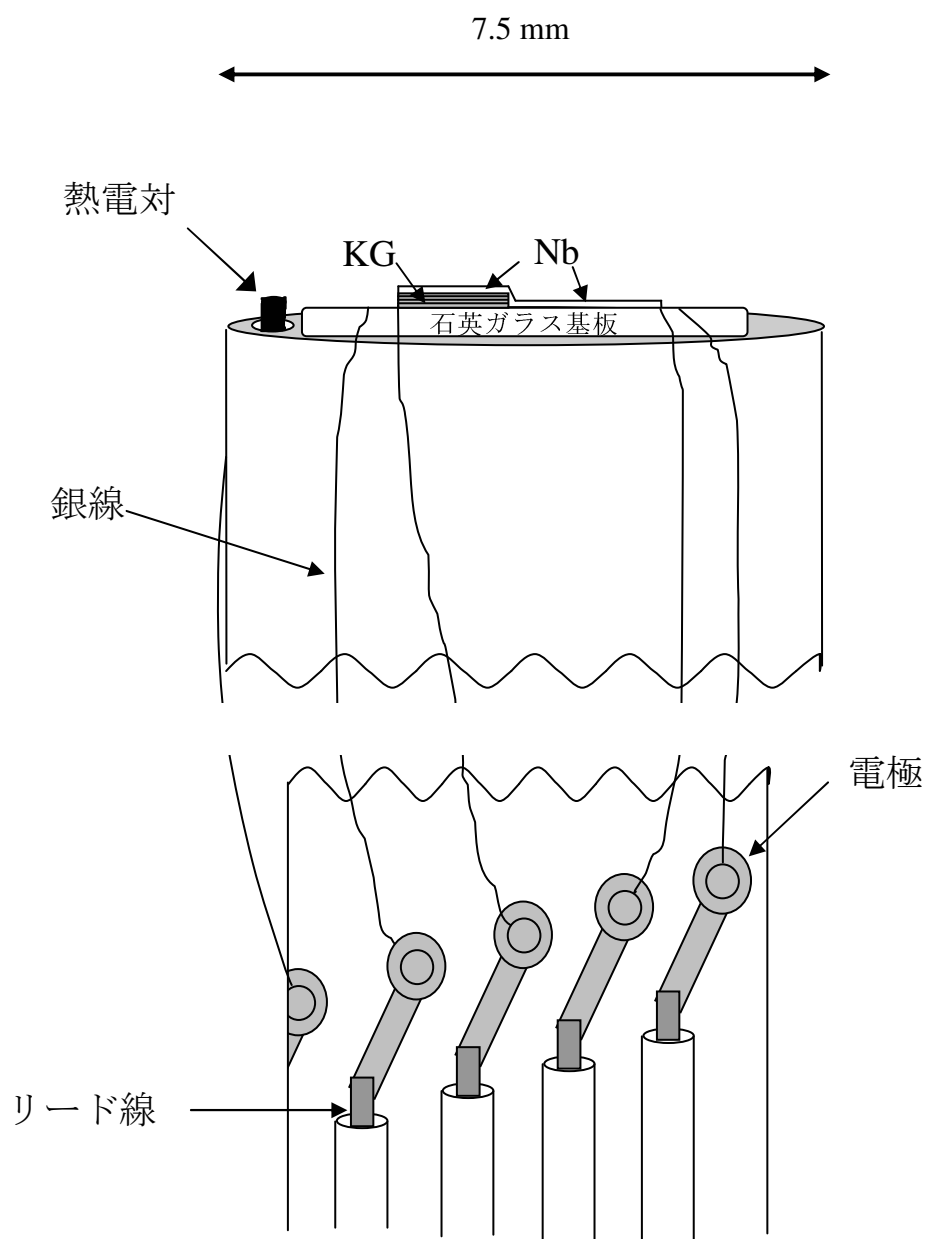


図 3-11 試料ホルダーの先端部分と配線の模式図
(試料の厚さは大きめに描いてある)

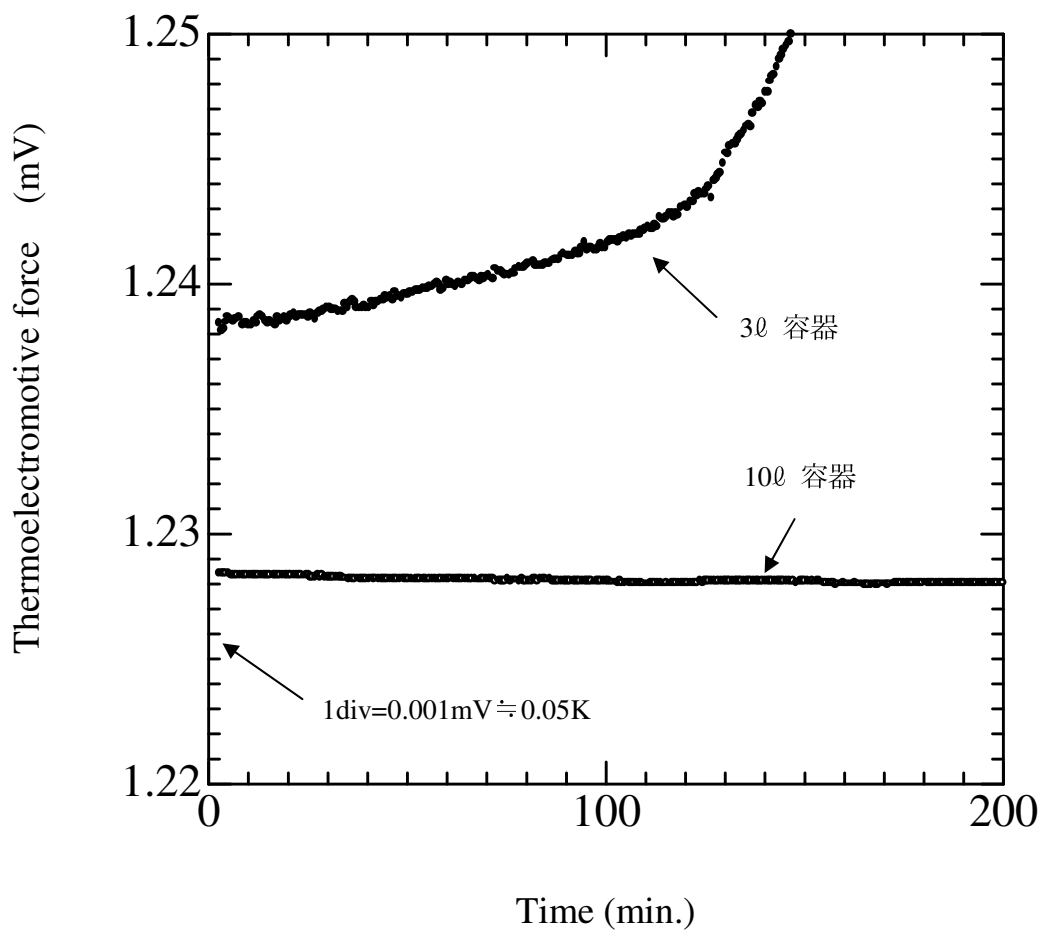


図 3-12 液体窒素定点の容器の容量と熱電対起電力の時間変化

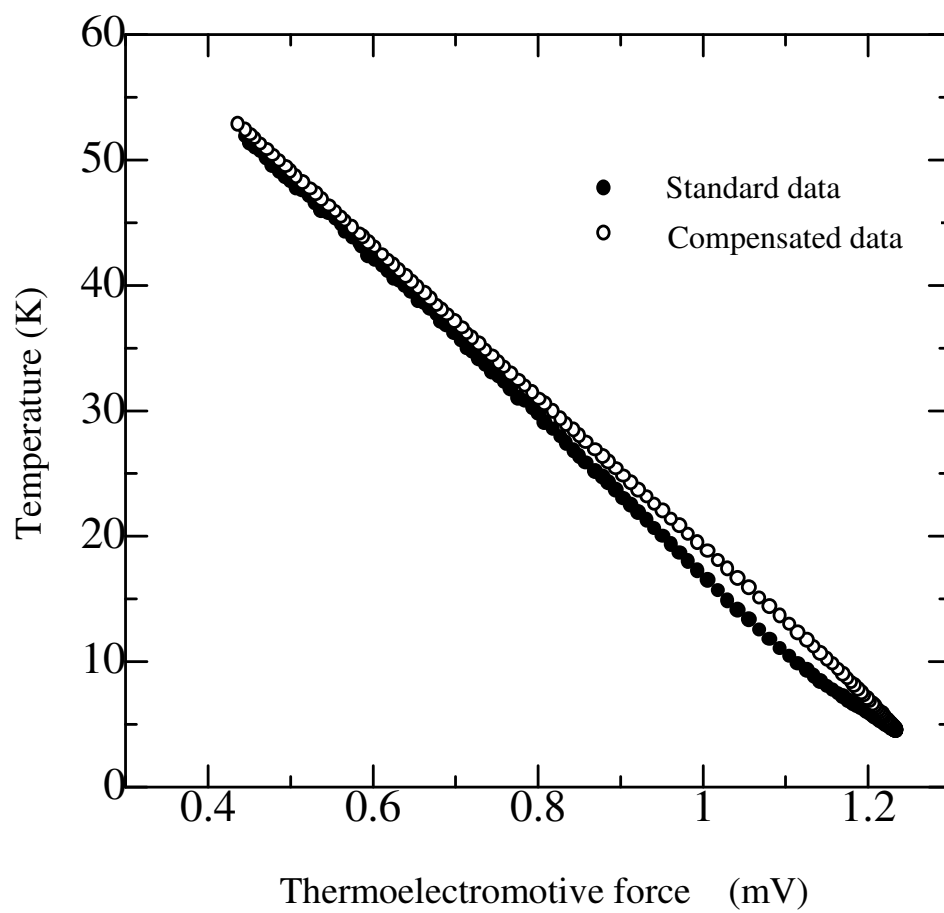


図 3-13 熱電対起電力と温度の関係

3.2.3 測定手順

前節までに述べた測定系を用い、以下の手順で測定を行った。まず、試料ホルダー先端に試料を取り付け、試料ホルダー上の電極に試料電極から出ている銀線を半田付けする。次に常温の状態では Nb 膜および Nb/KG 複合膜の I-V 特性を測定し、正しく測定できることを確認すると共に常温での抵抗値を記録する。その後あらかじめ液体ヘリウムストレージ中に挿入しておいたホルダーケース内に試料ホルダーを挿入する。この時、急激に試料ホルダーを挿入すると温度も急激に変化するため試料に亀裂が入ったり電極部が破壊されたりする可能性が高くなることから、2~3 時間かけて 4.2K まで冷やす。試料ホルダーをホルダーケースの底まで挿入した後、温度の平衡を確保するため 30 分程度待ってから測定を開始する。測定時にはステッピングモーターを用い最初に 1.5mm ずつ試料を引き上げていく。この時の測定と試料の引き上げの流れを Fig. 3-14 に示す。測定は Nb/KG 複合膜の抵抗、熱電対の起電力、Nb 膜の抵抗の順番でなされ、1 サイクルにおよそ 20 秒必要であり、1 サイクルの間に温度が急激に変化してしまうと測定誤差が生じることから、3 サイクル分の 1 分間の温度変動幅が 0.05K 以下の場合のみ測定データを採取するようにしている。また、測定に使用する電流密度は $10^5 \sim 10^6 \text{ A/m}^2$ である。これらの値は黒鉛の I-V 特性が線形の範囲内にあることから用いられ、電流密度を変化させても T_C は変化しないことを確認している。また、試料に流れる電流は常伝導状態においてジュール熱を発生させるが、本研究で用いた試料のジュール熱は T_C において $0.1 \mu \text{ W}$ 程度であり、発熱による温度変化は極めて小さいと考えられることから、電流は定常的に流すようにした。試料を引き上げながら 10K 程度まで測定し、転移温度 T_C が判明したならば、Nb 単独膜、Nb/KG 複合膜の T_C を 1~1.5 時間かけて細かく測定する。 T_C 付近を十分細かく測定した後は再びステッピングモーターを用いて試料を 1.5mm ずつ引き上げる。30K 程度まで測定した後、測定を終了する。測定終了後、電流値を変えて再び測定する場合には試料を再びホルダーケースの底まで挿入し、プログラムにおいて電流値を変えて同様の測定を繰り返す。次の試料に交換する場合には最初に挿入したときと同じように試料を痛めないように少しずつ引き上げていき、試料を交換して同様の測定を繰り返す。

10 リットルの液体ヘリウムは 7 日程度しか保存されないことに加え、5~6 日目には温度が極端に不安定になってくるため、測定は温度が安定な状態内で行う。

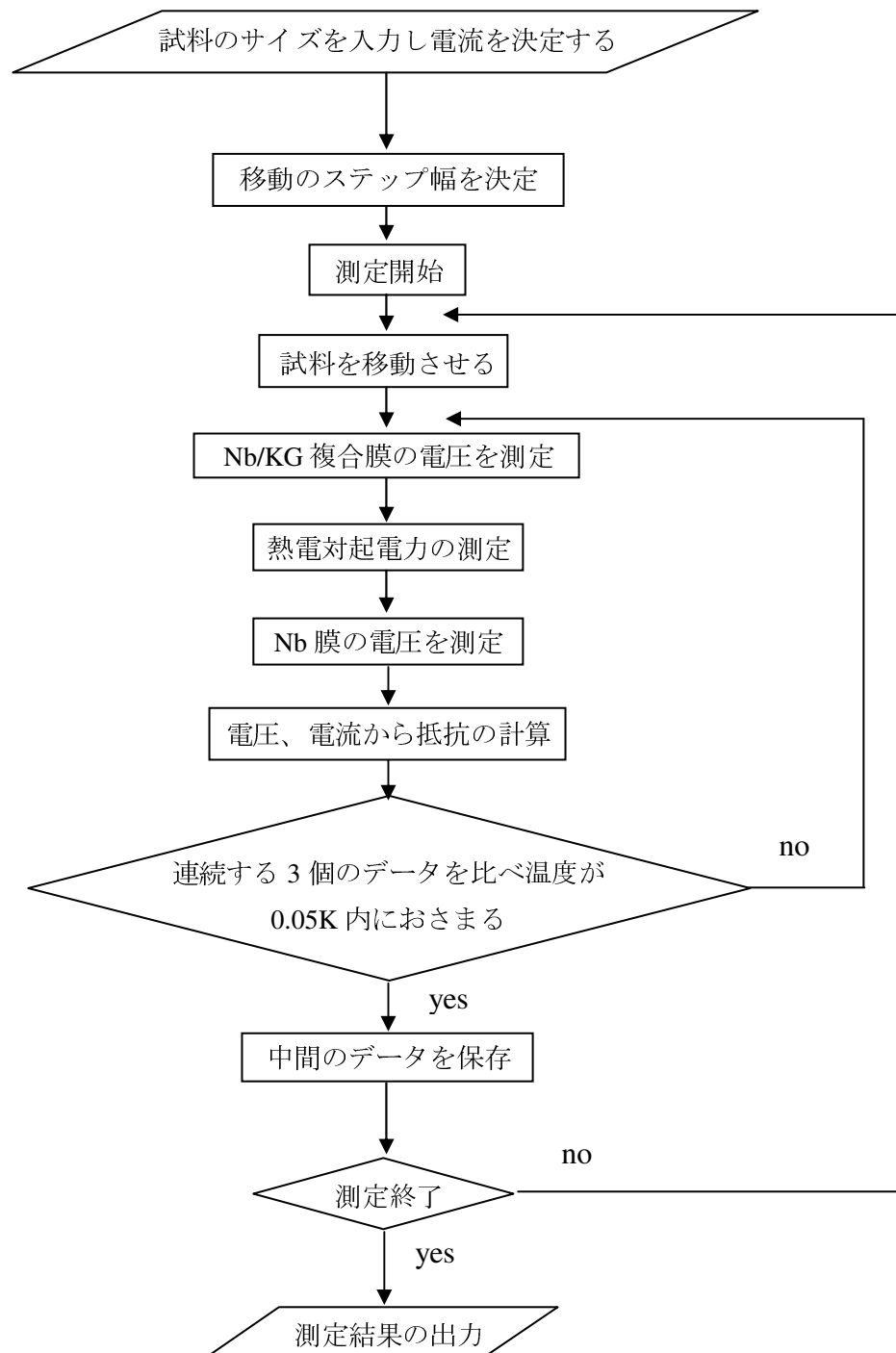


図 3-14 転移温度測定プログラムの流れ

3.3 上部臨界磁場の測定

超伝導性が消失する上部臨界磁場の決定に関しても基本的には前節で述べた方法と同様の電気抵抗測定を用いた。すなわち、磁場を薄膜表面に平行になるように印加し(図 3-15 を参照)、磁場の強さを大きくしていくときに有限の電気抵抗が生じる磁場の値を上部臨界磁場 H_c と定義する。測定系を図 3-16 に示す。電流源より電流を与えて、Nb 単独膜、Nb/KG 複合膜のそれぞれの電圧をスキャナーで切り替えながら電圧計で読み取る。さらに、電流値を確認するために 1nA まで測定可能である Keithley 製 Model 617 Programmable Electrometer を使用している。試料に流す電流密度は T_c の測定の場合と同様に $10^5 \sim 10^6 \text{ A/m}^2$ とした。本研究における Nb 膜の上部臨界磁場は 20~40kOe であったので、薄膜の辺に沿って電流 I と磁場 H の関係 $\oint H = I$ を適用すれば 20kOe に対応する臨界電流密度は 10^8 A/m^2 となり、測定電流密度はその 1/100 程度の大きさであることから、測定結果にはたかだか 200Oe 程度の影響を与えるのみである。磁場および温度のコントロールは SQUID(Quantum Design 社製、MPMS)により行った。温度の精度は 0.002K 程度である。SQUID で使用できる試料の大きさは最大で直径 8mm 程度であり、非常に狭い空間で配線を行う必要があることから、図 3-17 に示した試料台を作成して使用した。測定は以下の手順で行った。まず、試料台に試料を取り付け、試料台の電極に試料電極から出ている銀線を半田付けする。試料台を SQUID 用の試料ホルダーに取り付け、リード線を対応する電極に取り付ける。テスターで導通を確認した後 SQUID 内に挿入する。その後プログラムにより測定する。プログラムの流れは次のようになっている。

①指定した温度になるまで待機→②磁場を印加し平衡になるまで待機→③零点チェック→④温度チェック→⑤Nb 単独膜の電圧測定→⑥温度チェック→⑦Nb/KG 複合膜の電圧測定→⑧指定した温度での測定が終了するまで②~⑦を繰り返す→⑨次の温度にする場合は①に戻る。⑩全ての温度を測定して終了

測定条件としては外部磁場を 500Oe 刻みで 20~50kOe の範囲で測定した。また、測定温度 T は Nb の転移温度 T_c^s に対して $T/T_c^s = 0.85 \sim 0.95$ となる温度範囲で 3 つの温度条件について測定した。

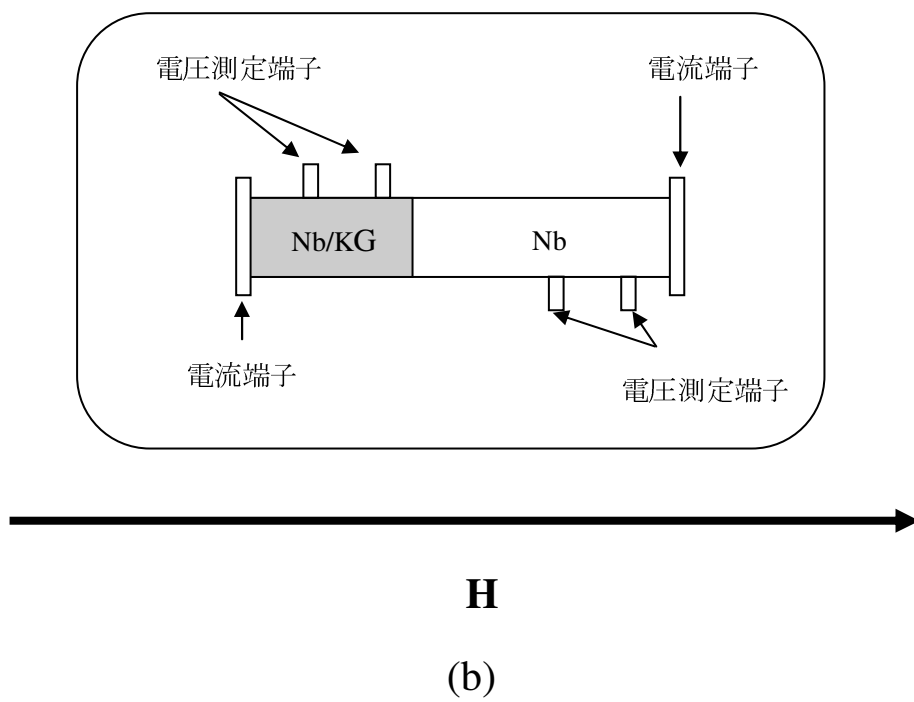
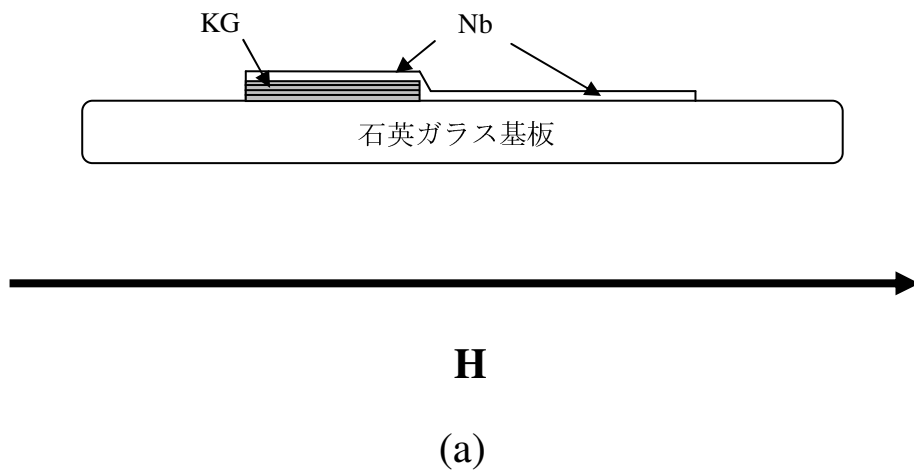


図 3-15 試料の模式図と印加磁場の向き。
 磁場は電流の方向、および Nb/KG 界面に
 対して平行になるように印加した。
 (a) 断面図 (b) 正面図

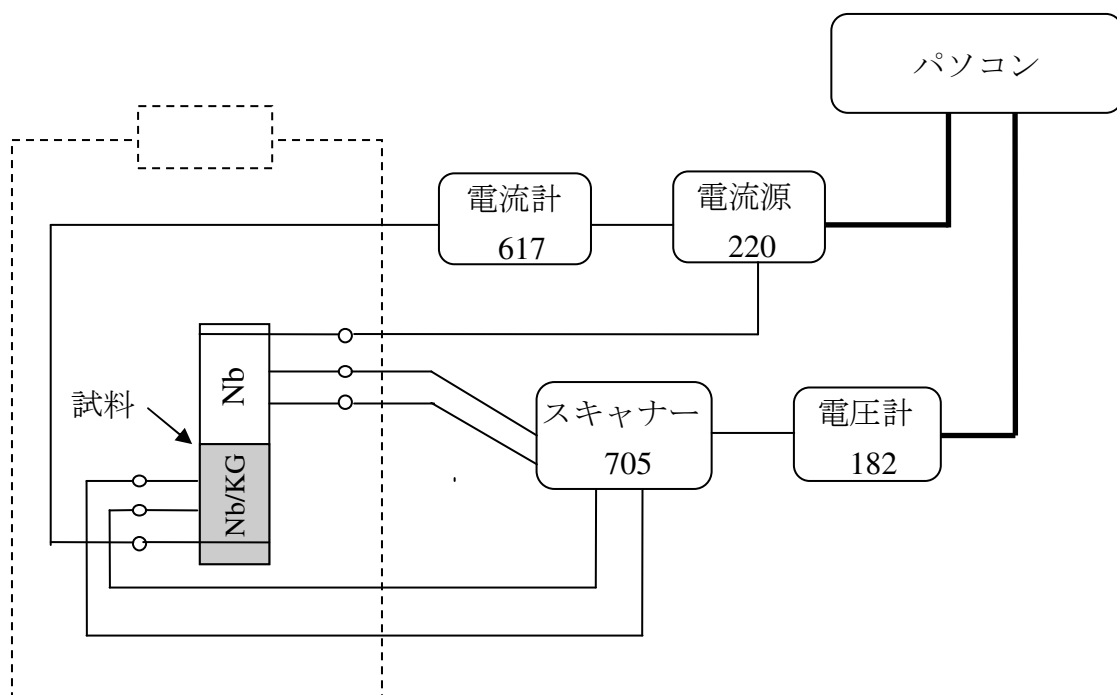


図 3-16 上部臨界磁場測定系

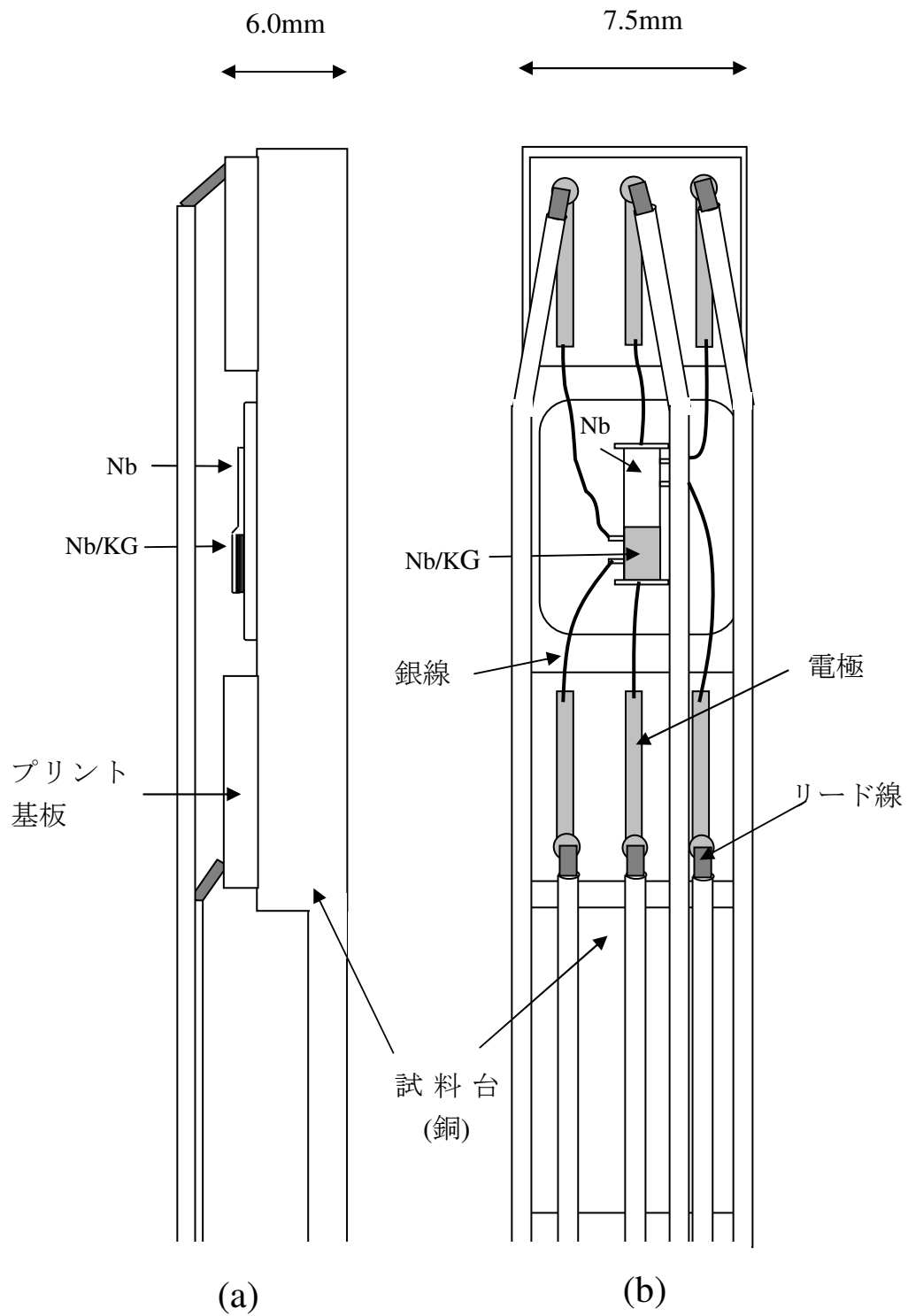


図 3-17 SQUID 測定用試料台
 (a) 断面図 (b) 正面図

第4章 結果

4.1 膜厚

本研究においては Nb 膜の膜厚を水晶振動子により制御したが、そのために必要である、水晶振動子の周波数変化と蒸着された Nb の膜厚との関係を図 4-1 に示した。この図の各プロットは基板ホルダー上の試料の平均値を示している。この結果から 22nm/kHz の関係が導き出される。また、同一の蒸着による基板ホルダーの位置による(1 回の蒸着で四隅まで含めて最大 16 個作成可能)膜厚分布の状況を周波数変化が 4kHz と 7.5kHz の場合について図 4-2 (a)、(b)にそれぞれ示す。ここで膜厚の測定には繰返し反射計を用いている。繰返し反射計の測定精度は 5~10nm 程度であるので[46]、100nm の膜厚を測定した場合の測定誤差は 5~10%である。図 4-2 より、基板ホルダー上の Nb 膜における平均値からの膜厚のずれは最大で±15%であることがわかる。

次に実際の測定に使用した試料の Nb 膜厚であるが、本研究では Nb のコヒーレンス長程度である 40nm の Nb 膜厚に対する近接効果測定を目的としたため、対応する水晶振動子の周波数は 1.8kHz であり、蒸着時間は 3~5 分である。振動子の周波数は熱による影響を受けやすいことから、蒸着開始後しばらくの間、通常減少するはずの周波数が逆に上昇する場合があります、この時間が長いほど Nb 膜厚の誤差が大きくなる。そこで Nb の膜厚を確認するため、触針式段差膜厚計(ULVAC 製、DEKTAK3030)を用いた膜厚測定を行った。測定結果の例として Nb 膜厚 40nm、KG 膜厚 70nm の試料を測定した結果を図 4-3 に示した。(a)図は Nb 単独膜、(b)図は Nb/KG 複合膜の測定結果である。図 4-3 の各図において、横軸は水平方向に測定用の針を動かした距離であり、縦軸が試料の凹凸を示している。各図の右下の白い四角で囲った値は測定結果において R と M の点線で挟まれている部分の膜厚の平均値を示している。測定する膜厚が Nb 膜では 40nm 程度であるので、測定台をなるべく水平にするなど細心の注意を払っても、図から明らかなようにベースラインに傾斜ができる。しかし、段差部分は明確に測定でき、同時に測定した試料の Nb 膜厚の測定値は±2.0nm 程度の変動であること、水晶振動子の周波数の上昇が見られないときには Nb 膜厚として 40nm を示すこ

とから、段差部分の測定値は信頼できると考えられる。測定に用いた針にかかる力は $5\sim 20 \times 10^{-3}g$ (g は重力加速度) で測定結果に影響を与えない範囲であることを確かめている。図 4-3(a) から Nb の膜厚は 40nm を示していることがわかる。さらに図 4-3(b) から、40nm を差し引いた分として KG 膜の膜厚を求めると KG 膜厚は 70nm となる。これらの値は Nb 膜については水晶振動子、KG 膜についてはレーザー光の透過量から求めた値とよく一致している。

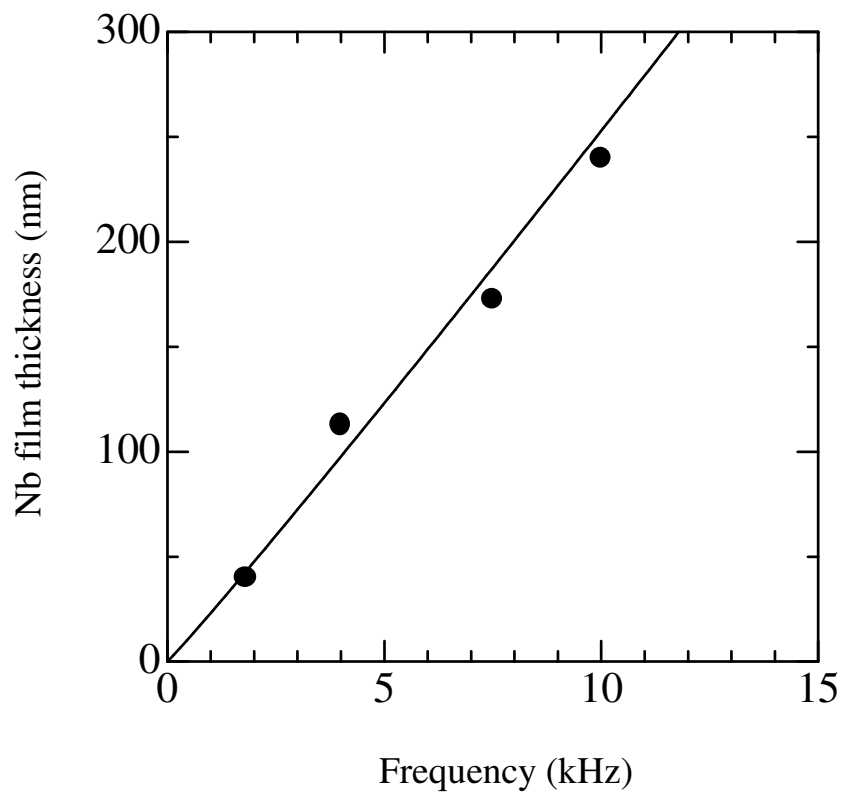


図 4-1 水晶振動子の周波数と Nb 膜厚の関係

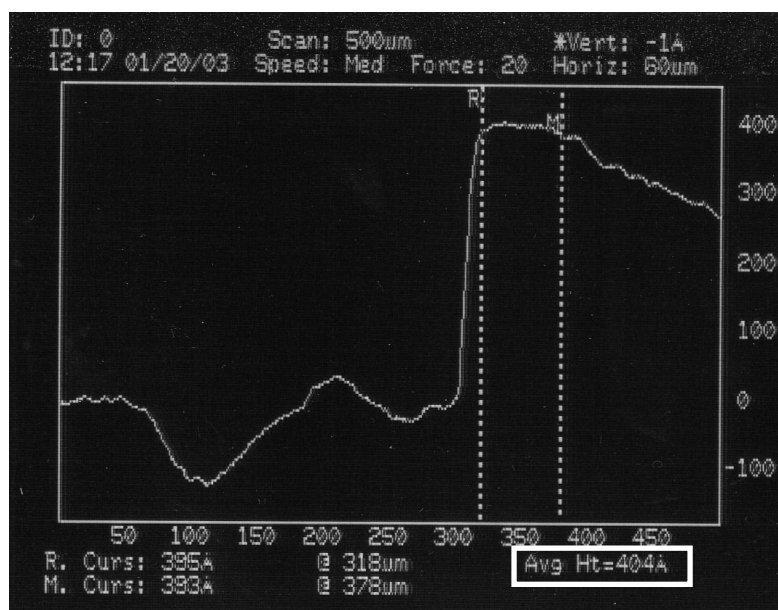
114	116	108	125
95	116	120	127
99	106	114	124
97	116		115

(a)

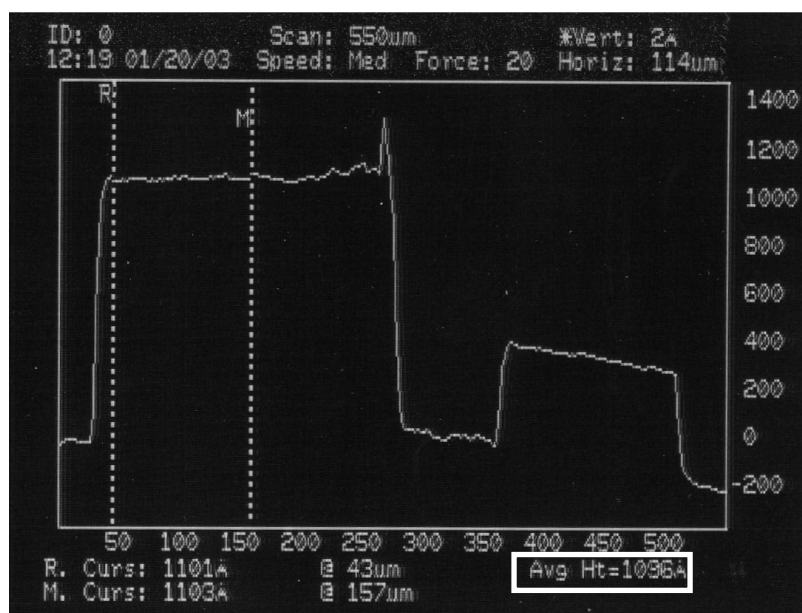
165	171	174	177
165	165	189	182
168	185	186	166
165	170	172	171

(b)

図 4-2 基板ホルダー上の位置と Nb 膜厚の関係(単位 : nm)
 (a)周波数変化 4kHz (b)周波数変化 7.5kHz



(a)



(b)

図 4-3 Nb 膜厚 40nm、KG 膜厚 70nm の試料に対する触針式段差計による測定の結果。図の横軸は針を水平に動かした距離を示し、縦軸は試料の凹凸を示している。右下白く囲った部分が点線で挟まれた部分の平均値である。

(a) Nb 単独膜 (b) Nb/KG 複合膜

4.2 超伝導転移温度

4.2.1 測定の実現性

まず、同一試料により電気抵抗測定の再現性を調べた結果として、Nb 単独膜の結果を図 4-4-1 に Nb/KG 複合膜の結果を図 4-4-2 に示す。図の横軸が温度で縦軸が抵抗 R である。 R は超伝導のオンセットの温度 T_0 における抵抗 R_0 で規格化してある。各図の(b)図は(a)図に示した測定から 1 週間後に再び測定した結果を重ねて描いたものである。この試料は Nb 膜厚が 27nm、KG 膜厚が 143nm であり、(a)図と(b)図は、0.05K の範囲内で完全に一致していることから実験結果の再現性については問題がないといえる。

次に、転移温度の電流密度依存性を測定した結果として、Nb 単独膜の結果を図 4-5-1 に Nb/KG 複合膜の結果を図 4-5-2 に示す。Nb の膜厚が 85nm、KG の膜厚が 106nm の試料である。図 4-5-1(a)、(b)図は Nb 単独膜にそれぞれ電流密度 $1.9 \times 10^6 \text{A/m}^2$ 、 $1.9 \times 10^7 \text{A/m}^2$ の電流を流した結果であり、10 倍の電流密度に対しても測定結果に変化がないことがわかる。また、図 4-5-2(a)、(b)図は Nb/KG 複合膜の Nb 膜にそれぞれ電流密度 $2.7 \times 10^6 \text{A/m}^2$ 、 $2.7 \times 10^7 \text{A/m}^2$ の電流を流した結果であり、Nb 単独膜の場合と同様に 10 倍の電流密度に対しても測定結果に変化がないことがわかる。このことは他の試料についても同様であり、本研究において試料に流す電流密度は転移温度に影響を及ぼさないことが確認された。

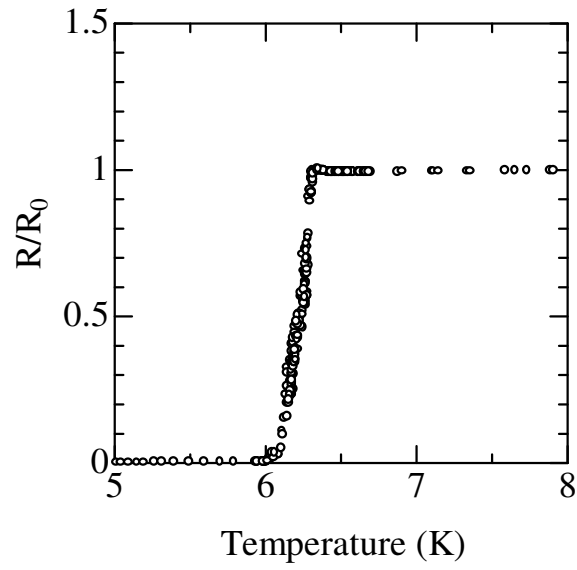
4.2.2 測定結果

まず、超伝導転移温度 T_c の正確な定義であるが、純粋な超伝導金属の場合には転移の幅は非常に鋭いものになるため T_c の決め方による差はほとんど現れないのに対し、蒸着膜においては一般に多結晶体であることや不純物が混入することなどにより、常伝導状態から超伝導状態への転移はある程度の温度幅をもって発生する。このような場合 T_c をどのように決定するかが問題となるが、本研究では T_c の定義として R が R_0 の半分になる時の温度とした。図 4-6 に T_c の定義を図示した。図は Nb 膜厚 85nm、KG 膜厚 106nm の試料であり T_c の定義が明瞭になるようにやや転移が鈍っている試料の結果を示した。図の様に Nb 単独膜の T_c を T_c^s 、Nb/KG 複合膜の T_c を T_c^* とする。

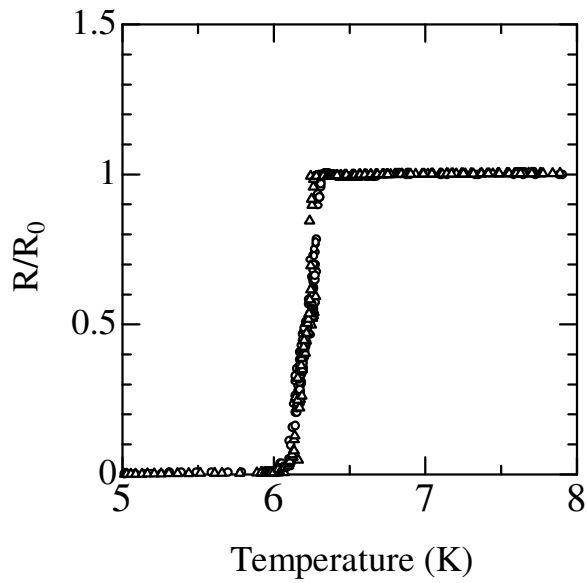
Nb 膜厚が 40nm の場合の測定結果の幾つかを図 4-7~4-25 に示す。(a)図は R を R_0 で規格化する前の測定結果であり、(b)図は規格化した後の結果である。各試料の Nb

膜の R_0 の値は $0.15\sim 0.30\ \mu\ \Omega\text{m}$ であり、Nb 単独膜の T_c の値(以下 T_c^s とする)は $6\sim 7\text{K}$ であった。これらの結果から T_c の振舞いとして、図 4-26~4-28 に示した 3 通りの場合があることがわかる。図 4-26 に示した結果は、Nb/KG 複合膜の T_c (以下 T_c^* とする)が T_c^s から最も大きく低下した試料のものであり、 T_c^* と T_c^s の差は約 0.3K である。de Gennes の理論によれば、この結果は Nb 中の超伝導電子が KG 中に浸透することにより、Nb/KG 界面の超伝導性を示すペアポテンシャル Δ が抑制されたからだと考えられる(図 2-2 参照)。それに対して図 4-27 に結果を示した試料においては T_c^* が T_c^s よりも約 0.2K 上昇した。これは、先ほどの de Gennes の理論およびその拡張である田中一塚田の理論からは予想されない結果である。図 4-28 に結果を示した試料では、 T_c^* は T_c^s からわずか 0.05K のみの低下を示した。これは図 4-26 と図 4-27 の結果の間の変化を示していると考えられる。

そこで、全ての試料について T_c^* の T_c^s に対する比 T_c^*/T_c^s と KG 膜厚の関係をプロットしたものを図 4-29 に示す。この図から分かるように T_c^*/T_c^s は KG の膜厚に対して、ほぼ周期的な変化を示し、その周期はおよそ 30nm である。さらにそのピーク値は 1.00 を超えている。つまり T_c^* のほうが T_c^s よりも高い値を示した。また、KG 膜厚が 100nm よりも厚い場合に測定結果に乱れが見られるが、これは次のように考えることができる。KG 母結晶をへき開し薄膜化する際、へき開を繰返す過程を経て結晶性の良い部分が KG 薄膜試料として残る。したがって、薄い膜ほど結晶の不完全性が少ない。一方で厚い試料ほど相対的に結晶の不完全性が多くなると考えられることから、KG 膜厚が厚い試料においては、KG 膜の結晶の不完全性が T_c^*/T_c^s の測定結果に影響を与えたと考えられる。以上の T_c の測定結果の原因については次章で検討する。

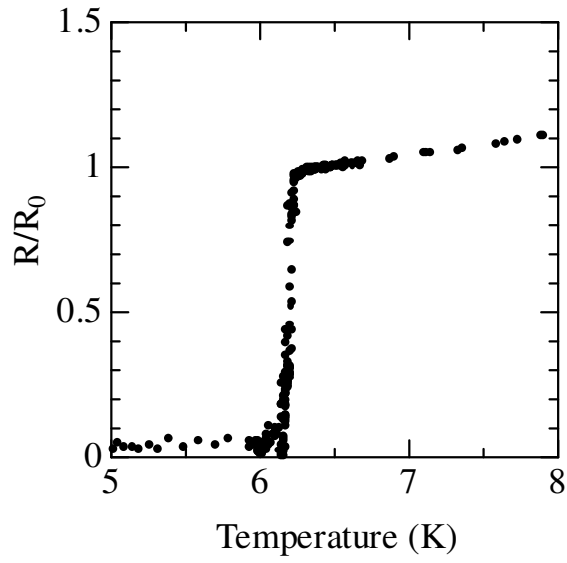


(a)

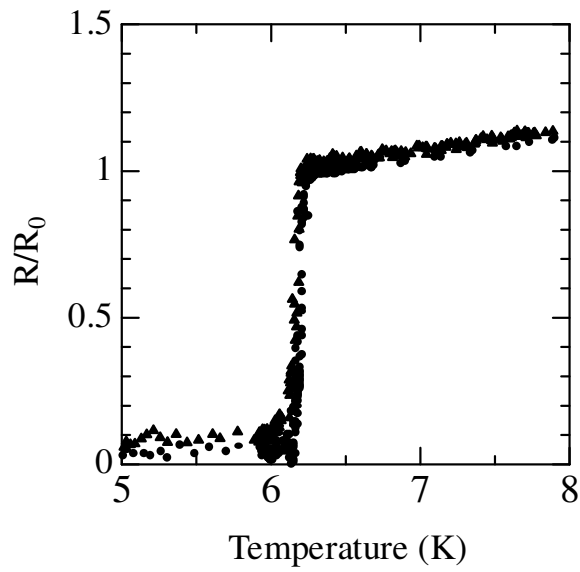


(b)

図 4-4-1 測定の再現性(Nb 単独膜)。(b)図△は、(a)図○で示した測定より 1 週間後の測定結果。

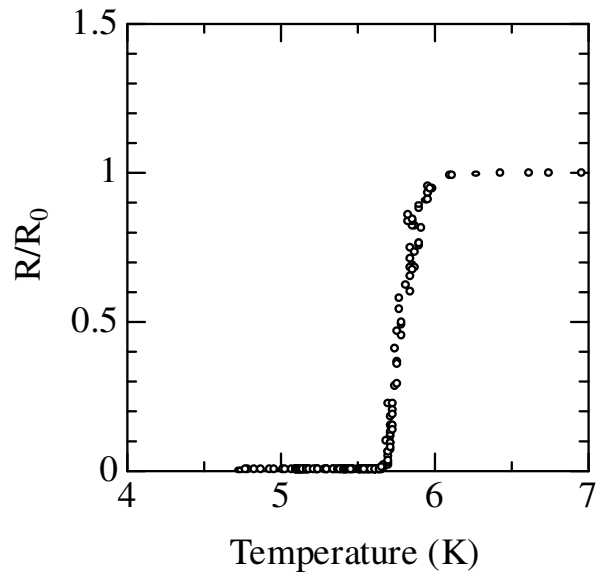


(a)

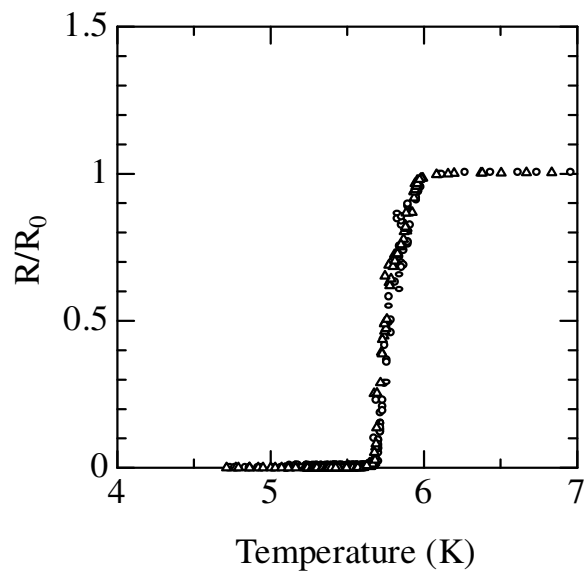


(b)

図 4-4-2 測定の再現性(Nb/KG 複合膜)。 (b)図▲は、(a)図●で示した測定より 1 週間後の測定結果。

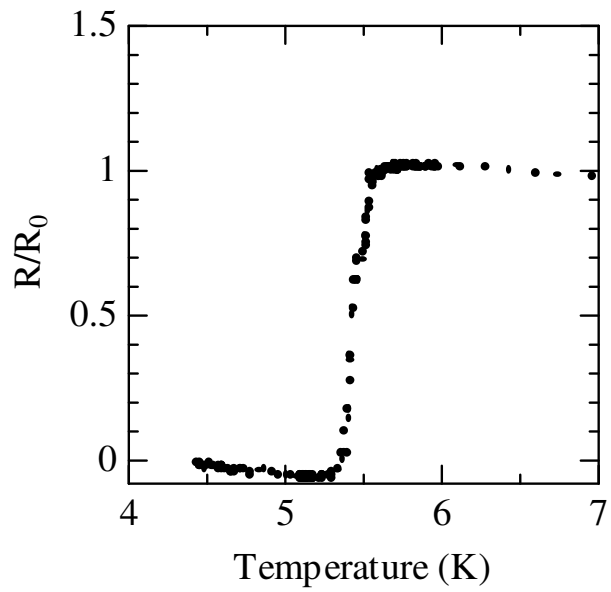


(a)

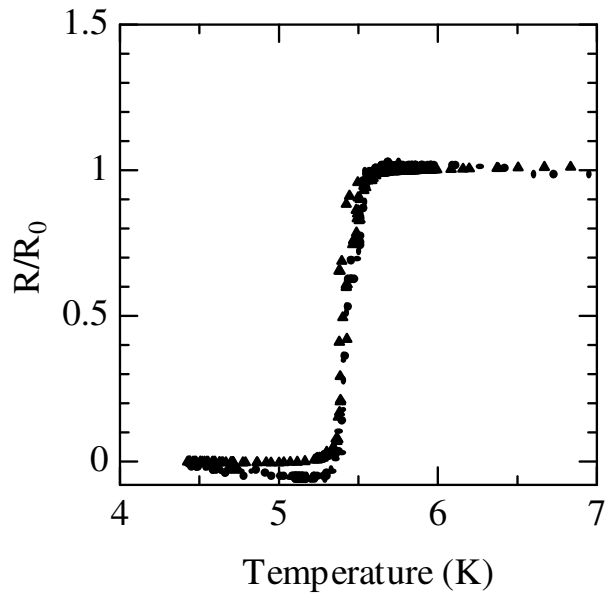


(b)

図 4-5-1 測定 of 電流値依存性(Nb 単独膜)
 ○ : 電流密度 $1.9 \times 10^6 \text{ A/m}^2$
 △ : 電流密度 $1.9 \times 10^7 \text{ A/m}^2$



(a)



(b)

図 4-5-2 測定 of 電流値依存性(Nb/KG 複合膜)
 ● : 電流密度 $2.7 \times 10^6 \text{ A/m}^2$
 ▲ : 電流密度 $2.7 \times 10^7 \text{ A/m}^2$

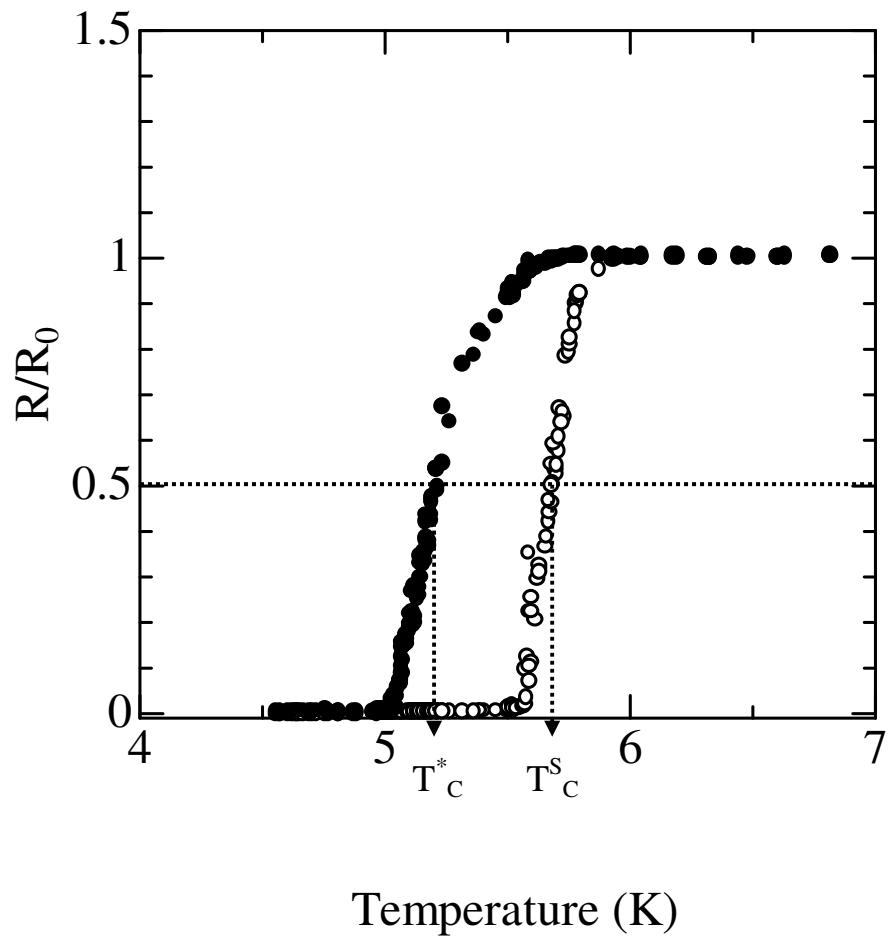
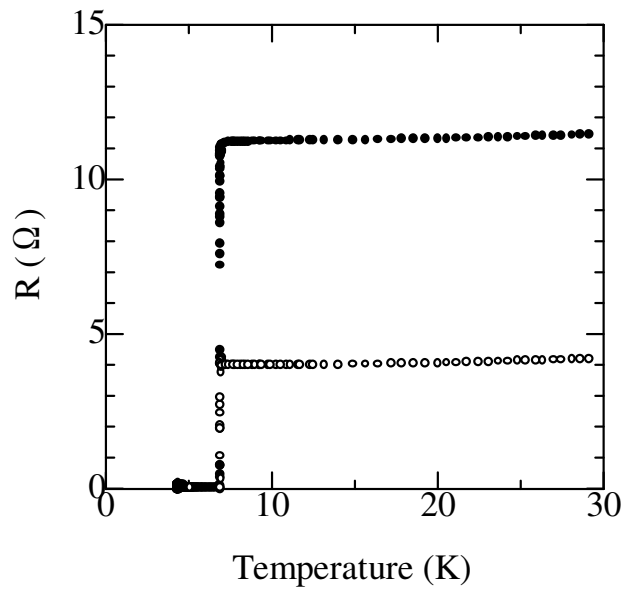
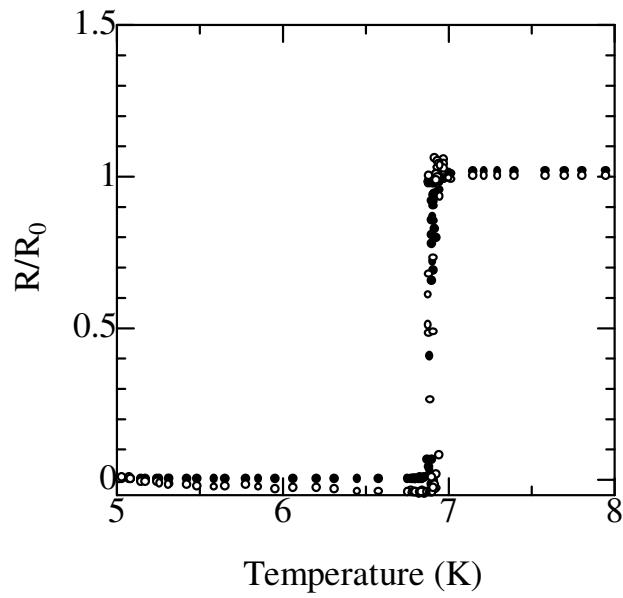


図 4-6 超伝導転移温度の定義
 ○ : Nb 単独膜 ● : Nb/KG 複合膜

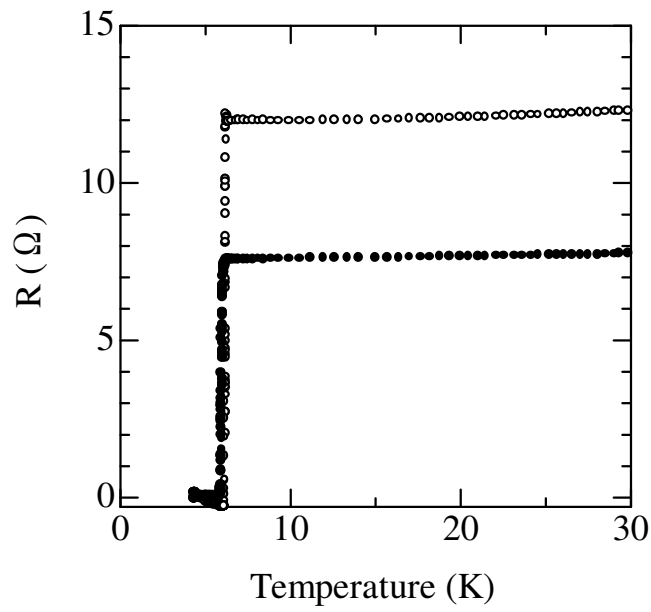


(a)

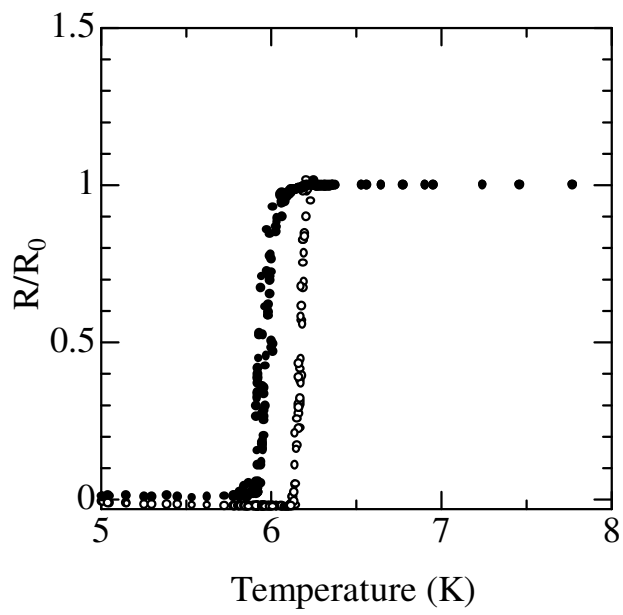


(b)

図 4-7 温度と抵抗の関係 (KG 膜厚 : 24nm)
 ○ : Nb 単独膜 ● : Nb/KG 複合膜

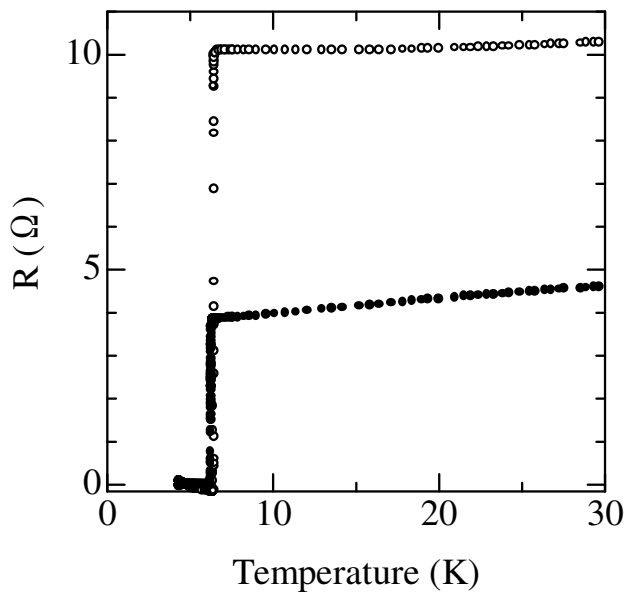


(a)

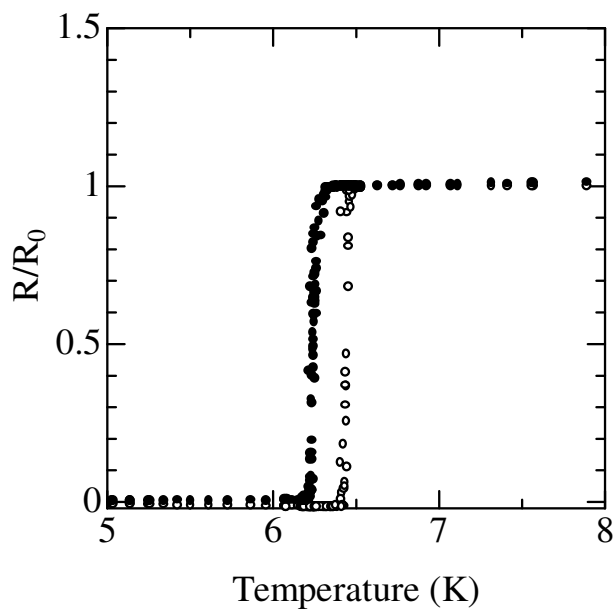


(b)

図 4-8 温度と抵抗の関係 (KG 膜厚 : 30nm)
 ○ : Nb 単独膜 ● : Nb/KG 複合膜

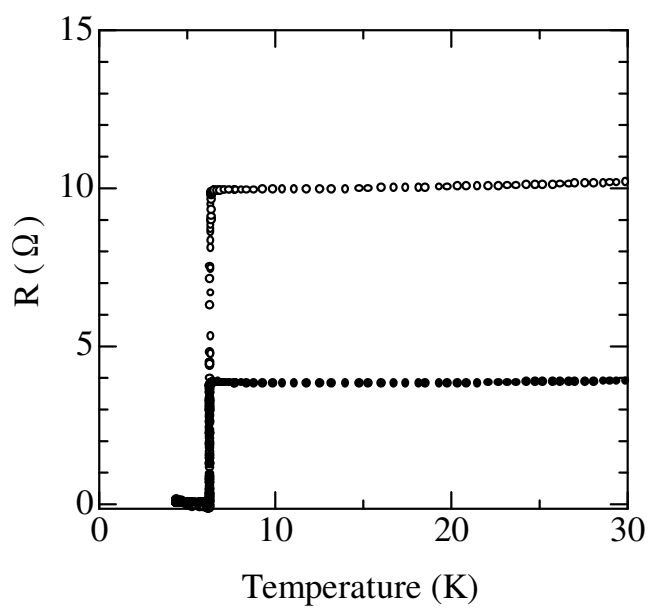


(a)

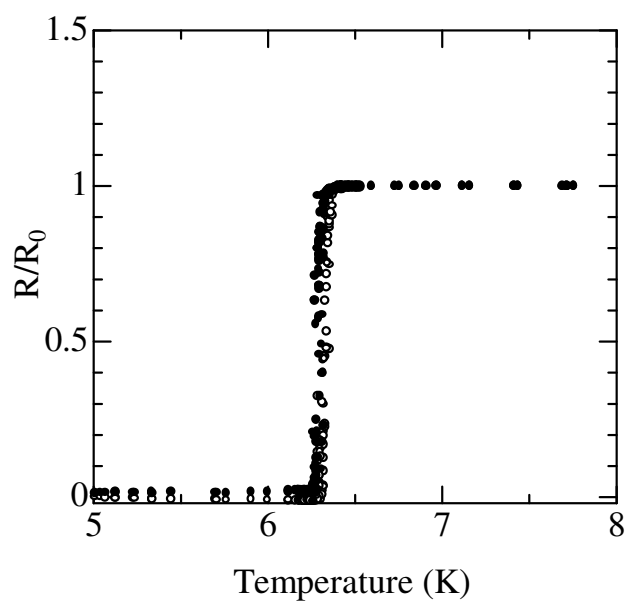


(b)

図 4-9 温度と抵抗の関係 (KG 膜厚 : 42nm)
 ○ : Nb 単独膜 ● : Nb/KG 複合膜

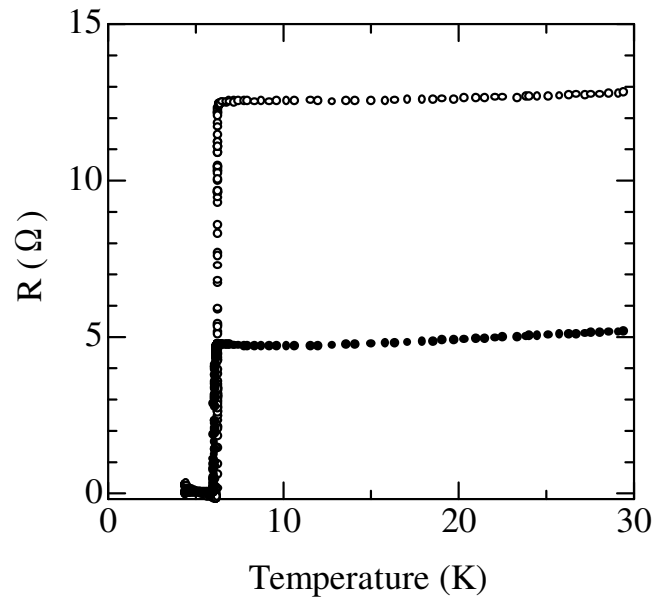


(a)

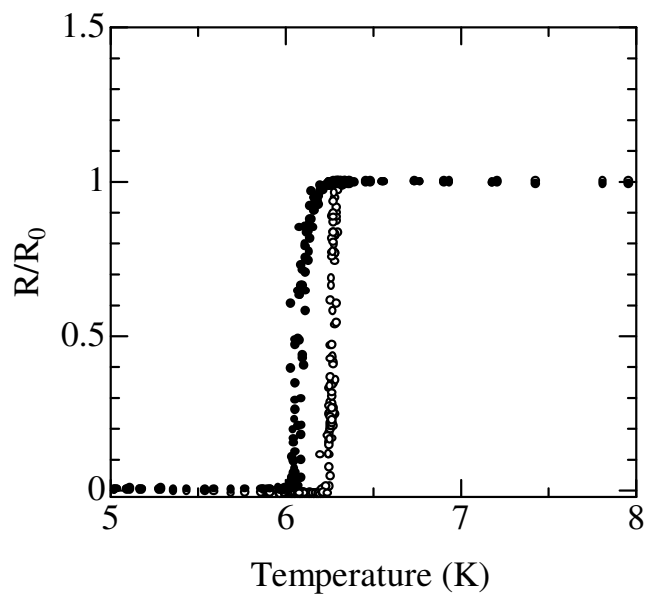


(b)

図 4-10 温度と抵抗の関係 (KG 膜厚 : 52nm)
 ○ : Nb 単独膜 ● : Nb/KG 複合膜

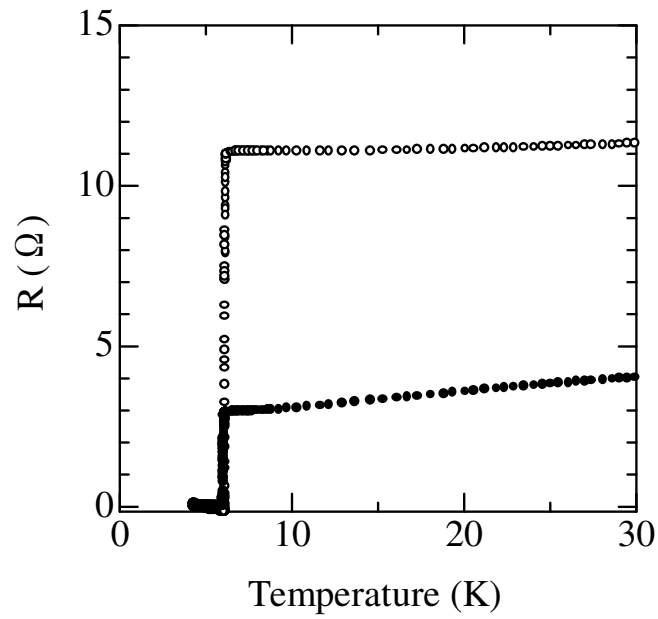


(a)

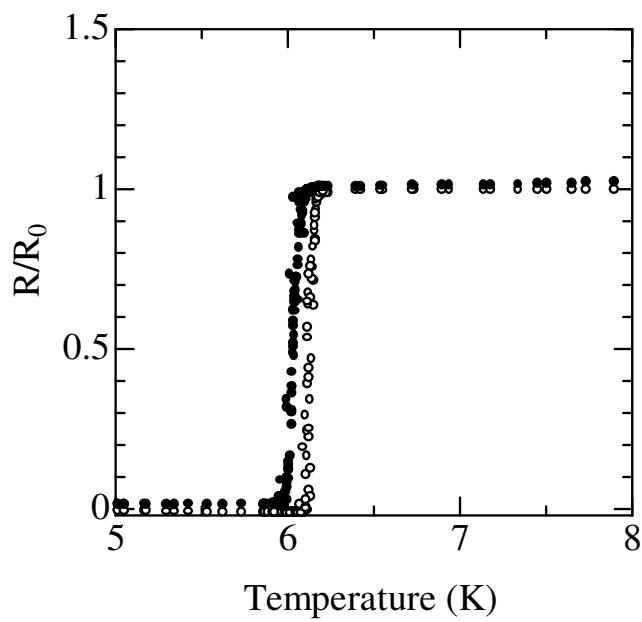


(b)

図 4-11 温度と抵抗の関係 (KG 膜厚 : 65nm)
 ○ : Nb 単独膜 ● : Nb/KG 複合膜

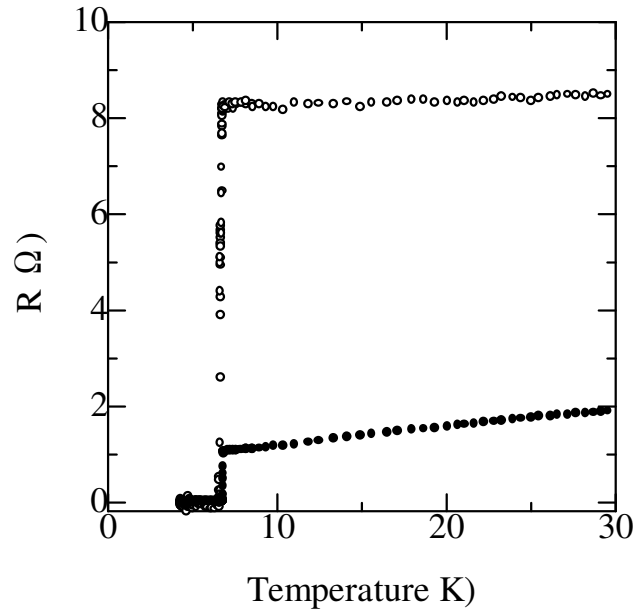


(a)

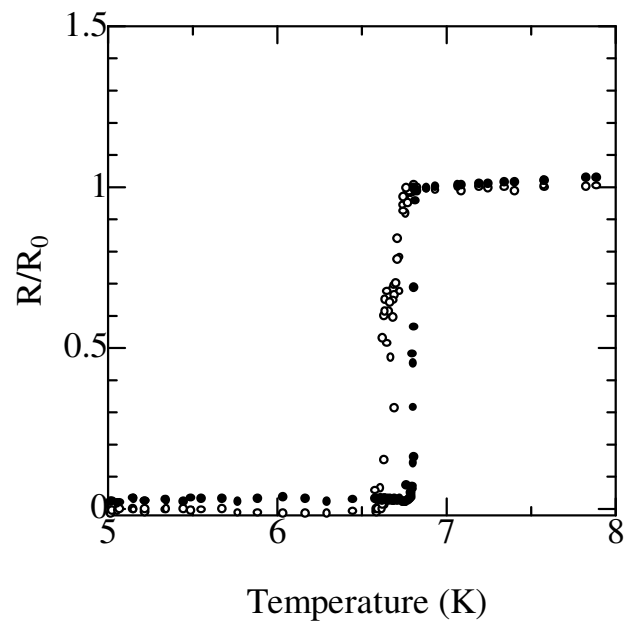


(b)

図 4-12 温度と抵抗の関係 (KG 膜厚 : 70nm)
 ○ : Nb 単独膜 ● : Nb/KG 複合膜

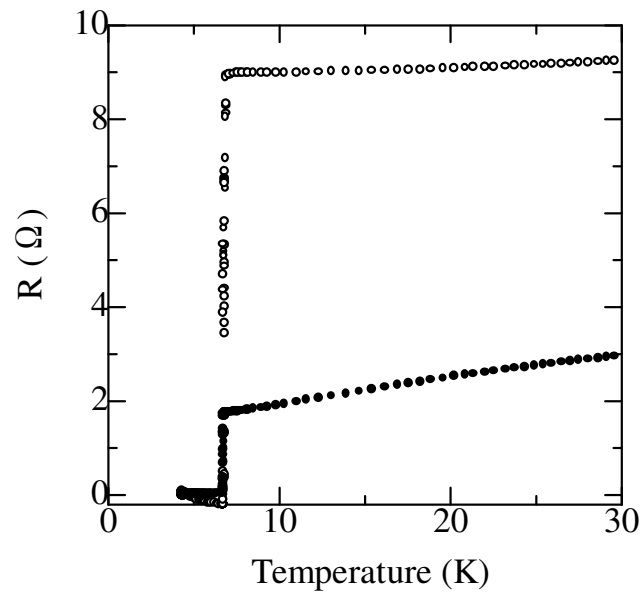


(a)

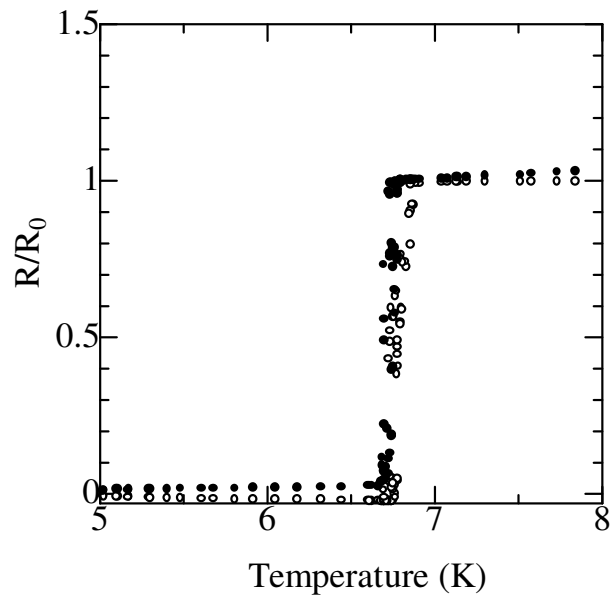


(b)

図 4-13 温度と抵抗の関係 (KG 膜厚 : 78nm)
 ○ : Nb 単独膜 ● : Nb/KG 複合膜

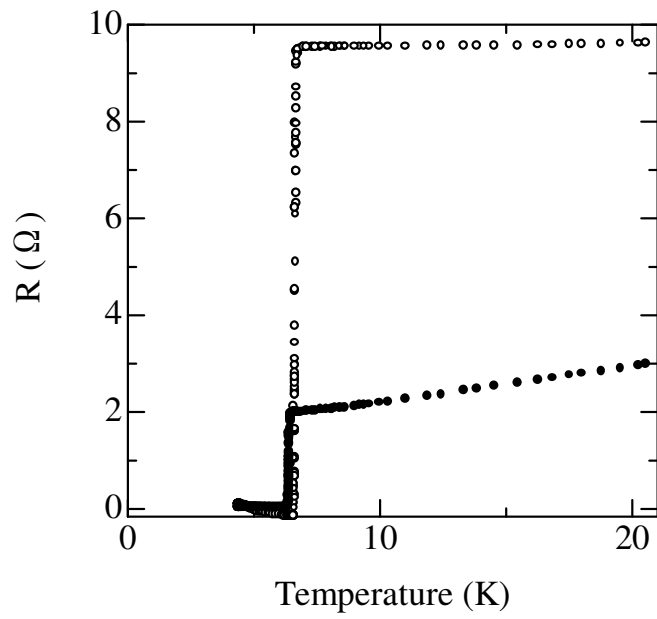


(a)

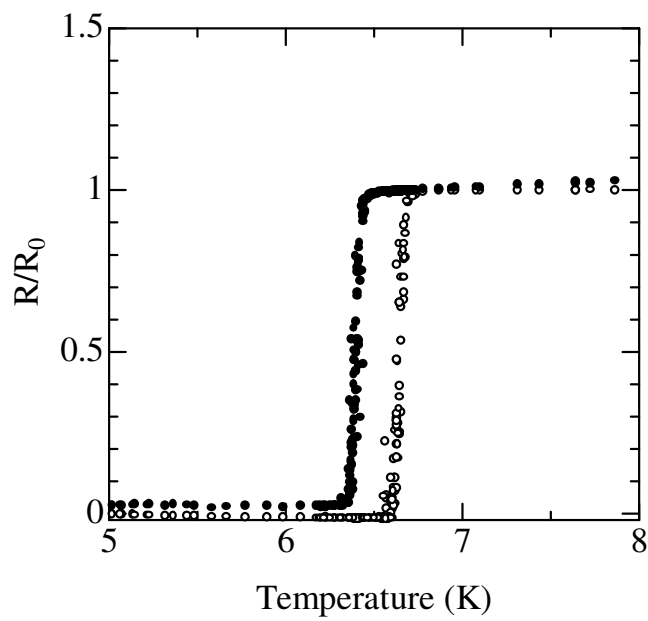


(b)

図 4-14 温度と抵抗の関係 (KG 膜厚 : 82nm)
 ○ : Nb 単独膜 ● : Nb/KG 複合膜

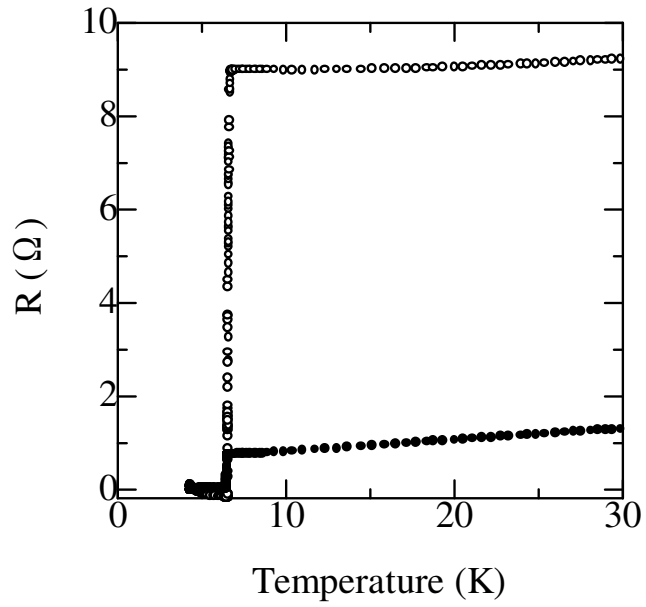


(a)

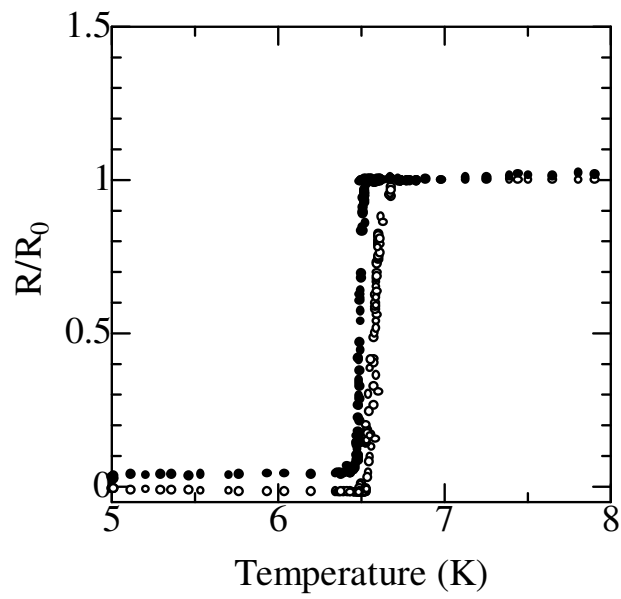


(b)

図 4-15 温度と抵抗の関係 (KG 膜厚 : 87nm)
 ○ : Nb 単独膜 ● : Nb/KG 複合膜



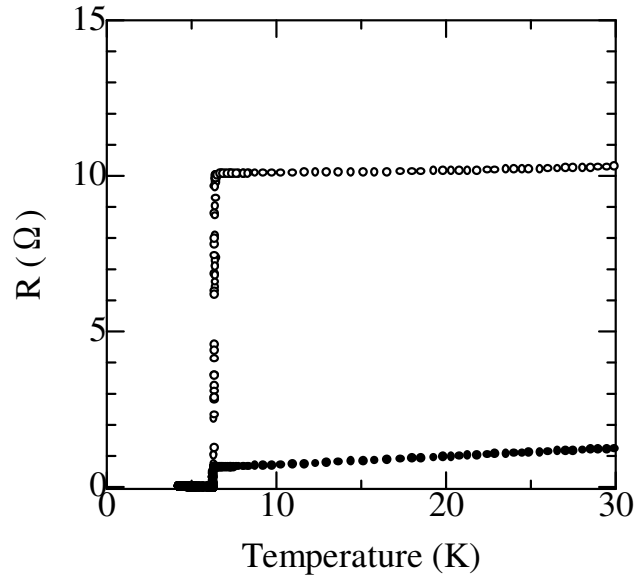
(a)



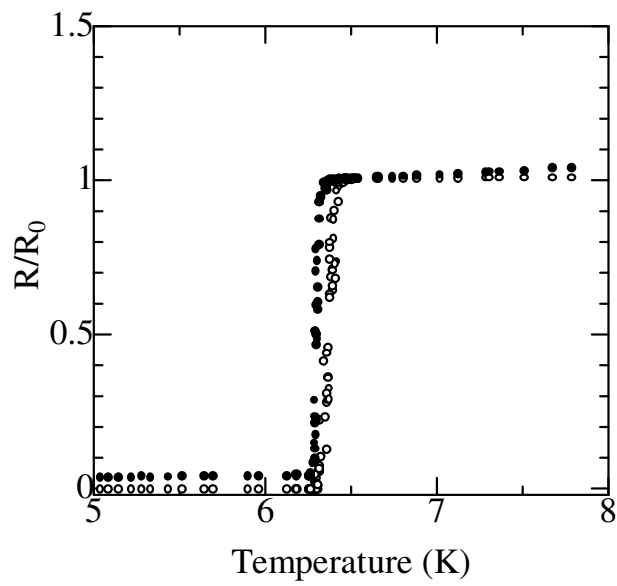
(b)

図 4-16 温度と抵抗の関係 (KG 膜厚 : 92nm)

○ : Nb 単独膜 ● : Nb/KG 複合膜

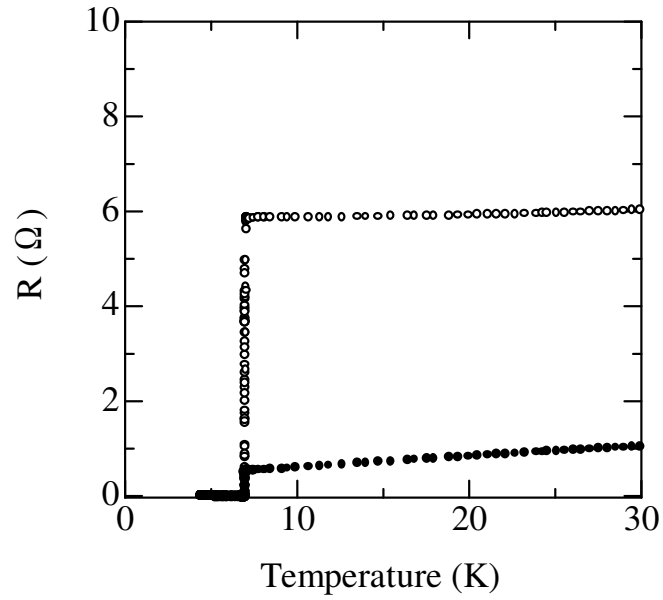


(a)

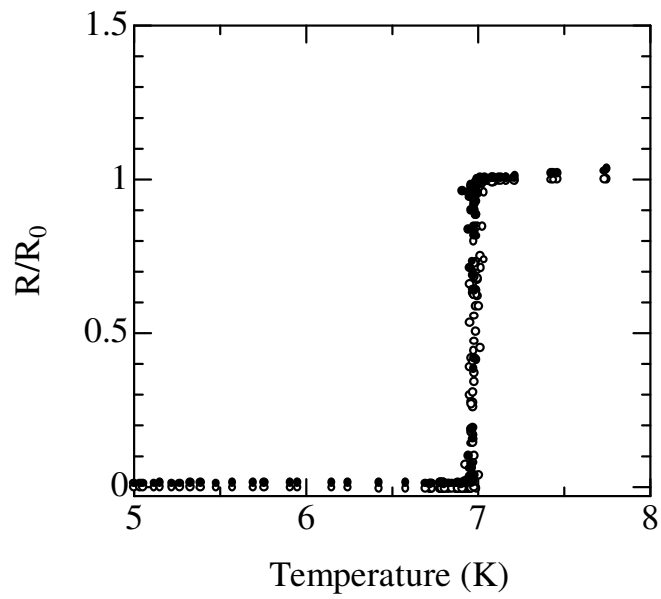


(b)

図 4-17 温度と抵抗の関係 (KG 膜厚 : 100nm)
 ○ : Nb 単独膜 ● : Nb/KG 複合膜



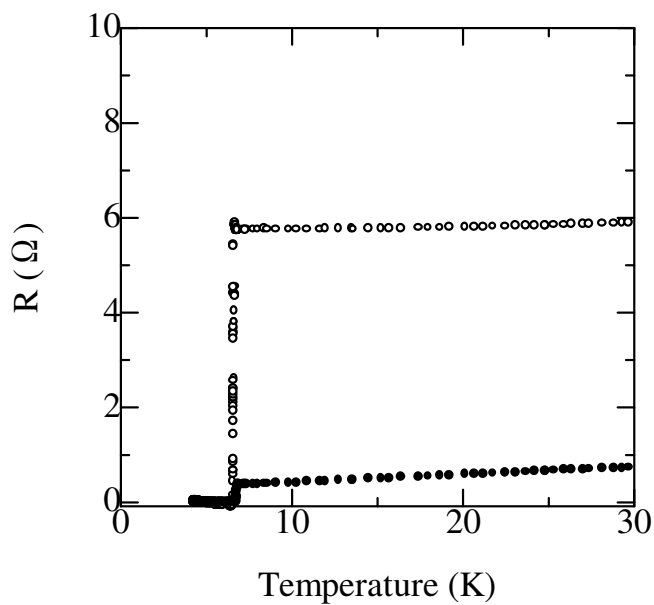
(a)



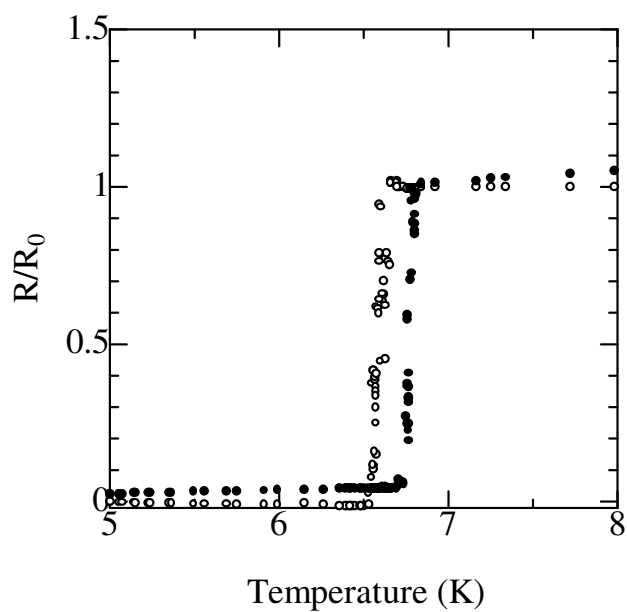
(b)

図 4-18 温度と抵抗の関係 (KG 膜厚 : 110nm)

○ : Nb 単独膜 ● : Nb/KG 複合膜

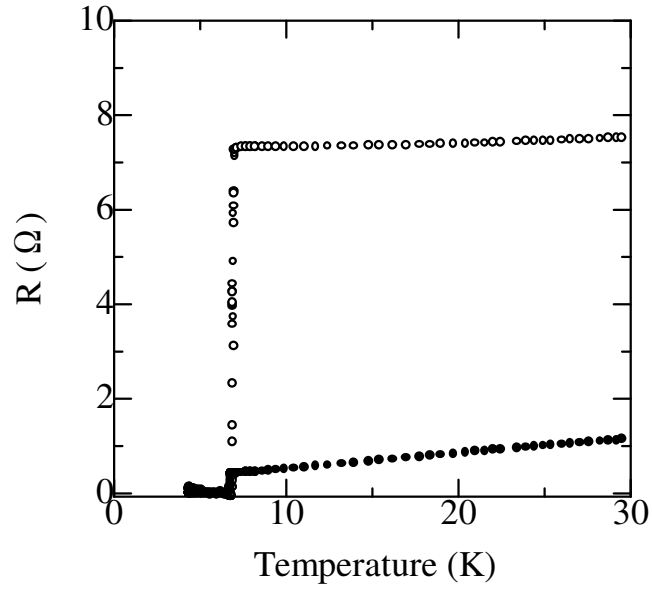


(a)

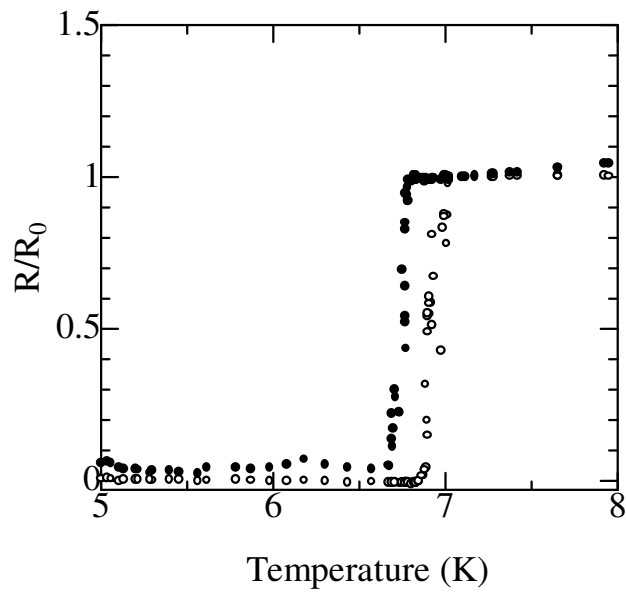


(b)

図 4-19 温度と抵抗の関係 (KG 膜厚 : 114nm)
 ○ : Nb 単独膜 ● : Nb/KG 複合膜

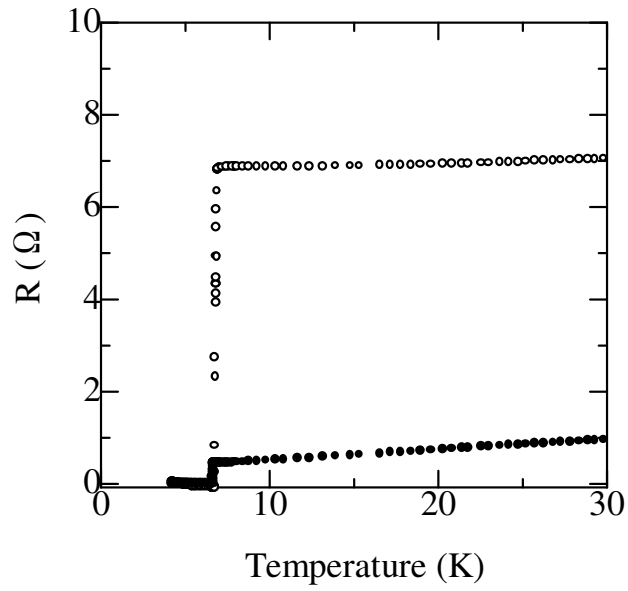


(a)

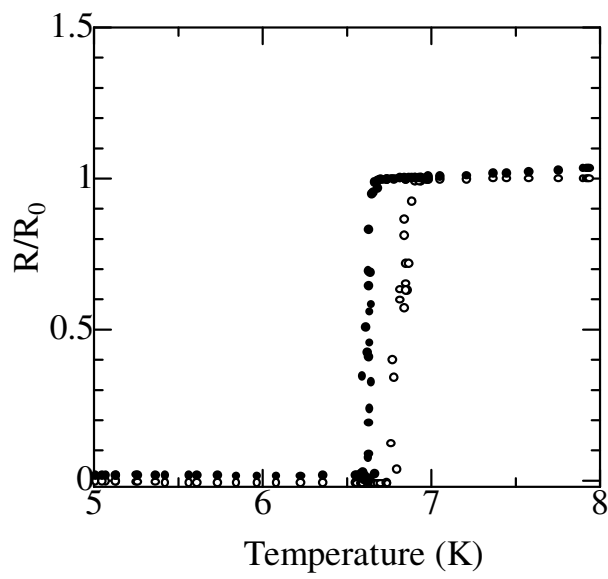


(b)

図 4-20 温度と抵抗の関係 (KG 膜厚 : 115nm)
 ○ : Nb 単独膜 ● : Nb/KG 複合膜

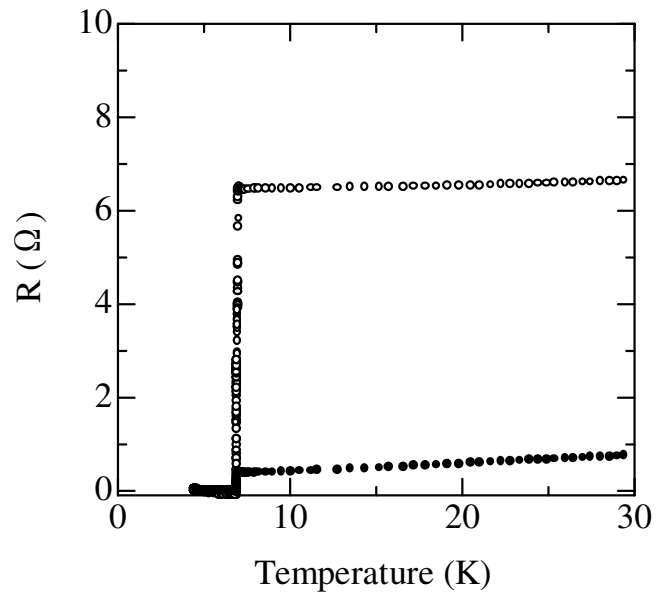


(a)

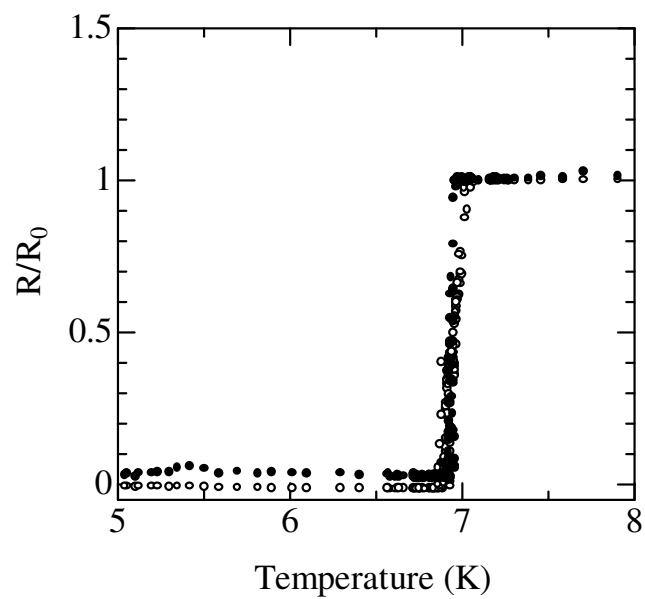


(b)

図 4-21 温度と抵抗の関係 (KG 膜厚 : 122nm)
 ○ : Nb 単独膜 ● : Nb/KG 複合膜

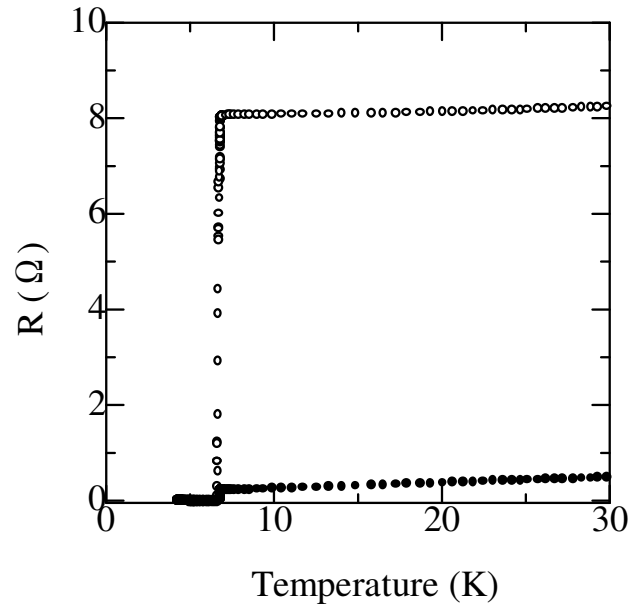


(a)

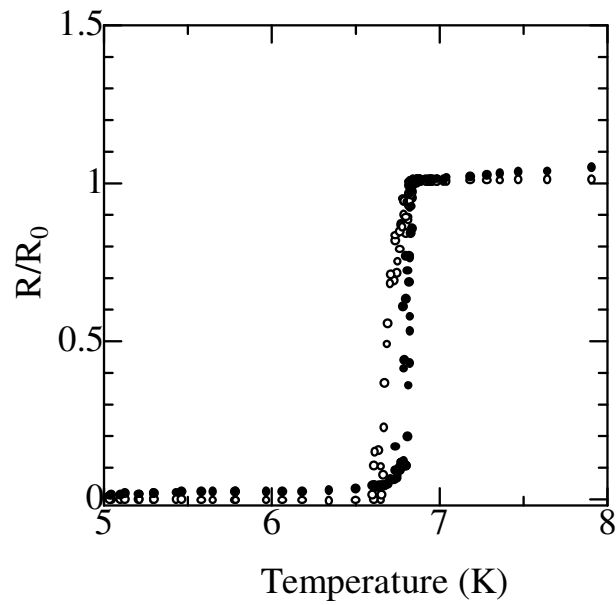


(b)

図 4-22 温度と抵抗の関係 (KG 膜厚 : 135nm)
 ○ : Nb 単独膜 ● : Nb/KG 複合膜

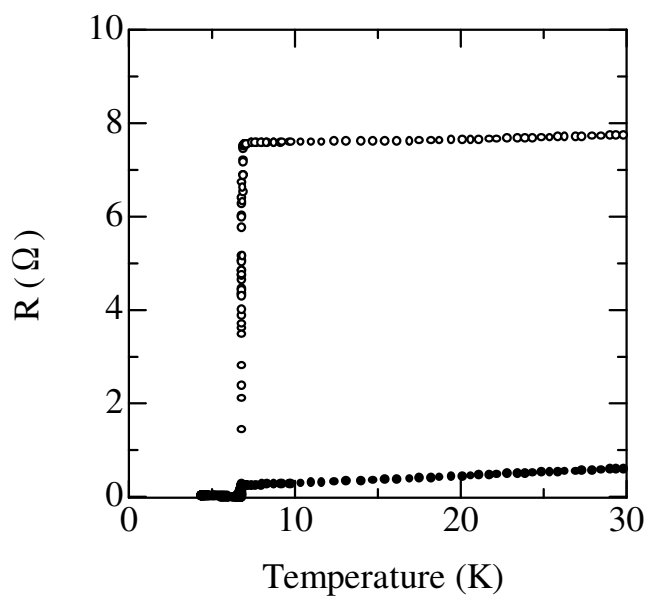


(a)

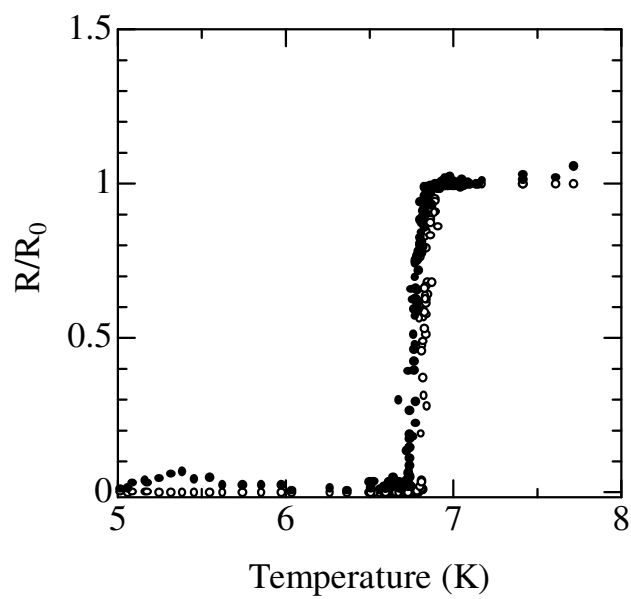


(b)

図 4-23 温度と抵抗の関係 (KG 膜厚 : 142nm)
 ○ : Nb 単独膜 ● : Nb/KG 複合膜

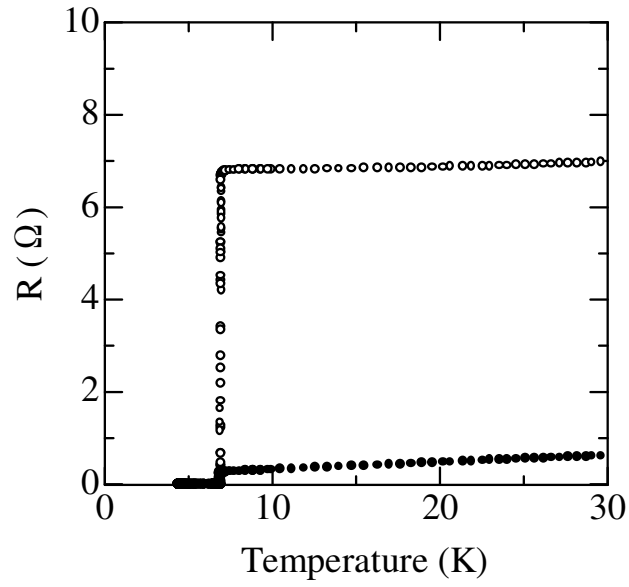


(a)

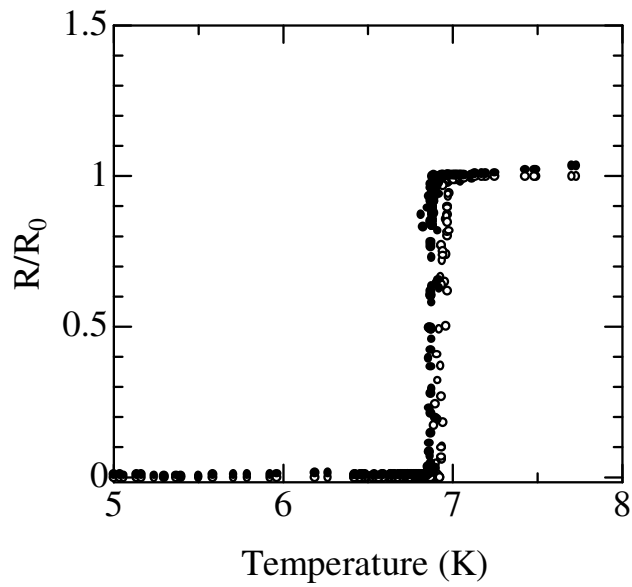


(b)

図 4-24 温度と抵抗の関係 (KG 膜厚 : 148nm)
 ○ : Nb 単独膜 ● : Nb/KG 複合膜



(a)



(b)

図 4-25 温度と抵抗の関係 (KG 膜厚 : 159nm)
 ○ : Nb 単独膜 ● : Nb/KG 複合膜

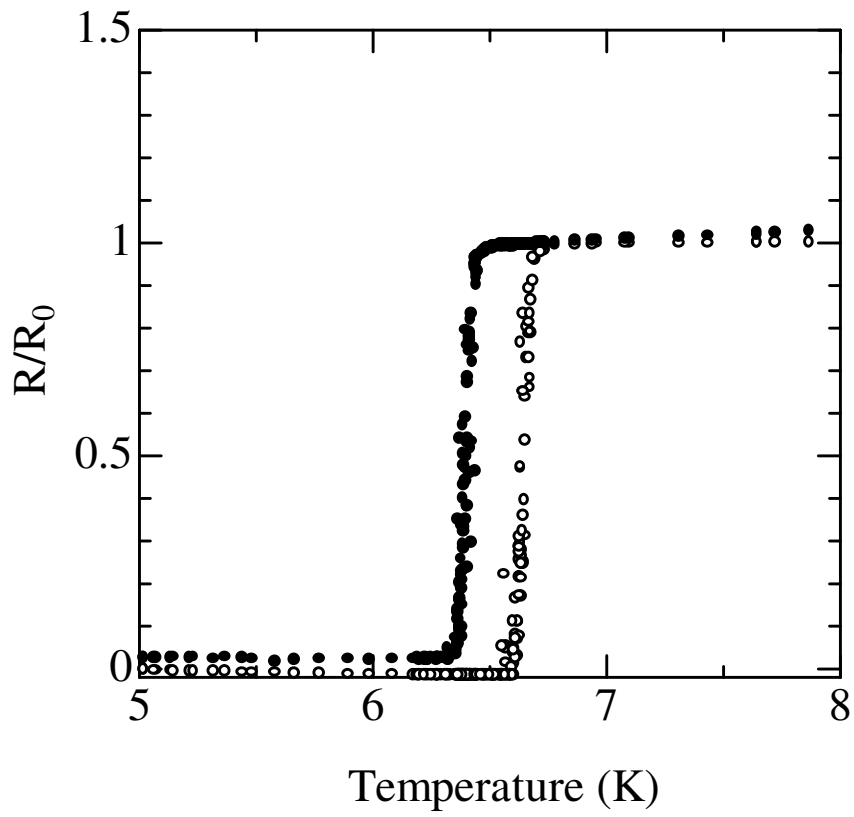


図 4-26 KG 膜厚 87nm における温度と抵抗の関係
 ○ : Nb 単独膜 ● : Nb/KG 複合膜

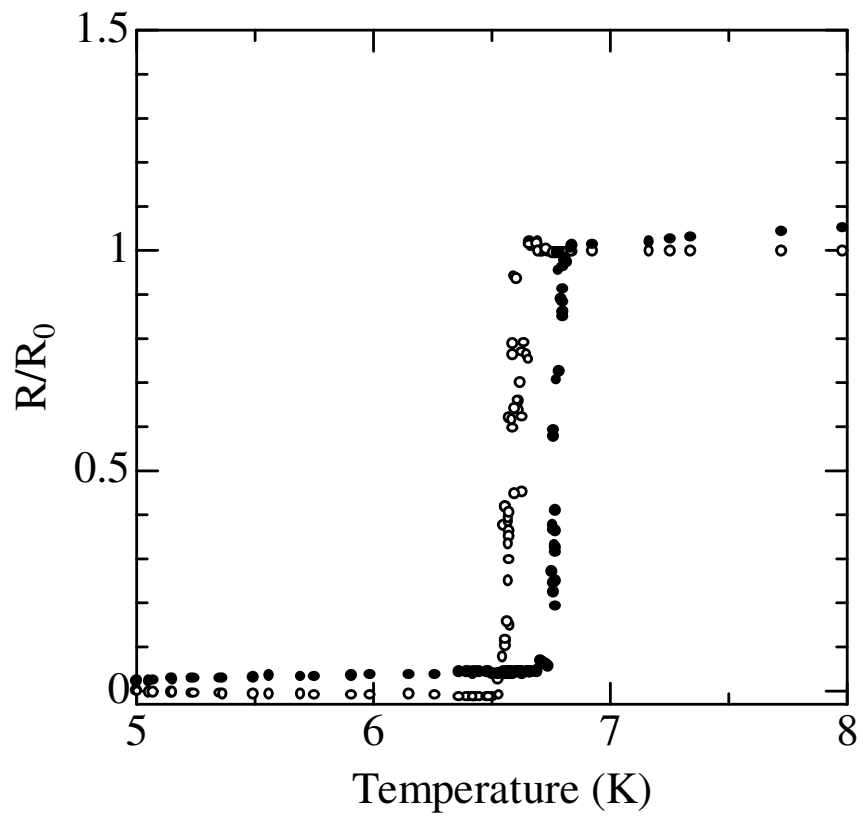


図 4-27 KG 膜厚 114nm における温度と抵抗の関係
 ○ : Nb 単独膜 ● : Nb/KG 複合膜

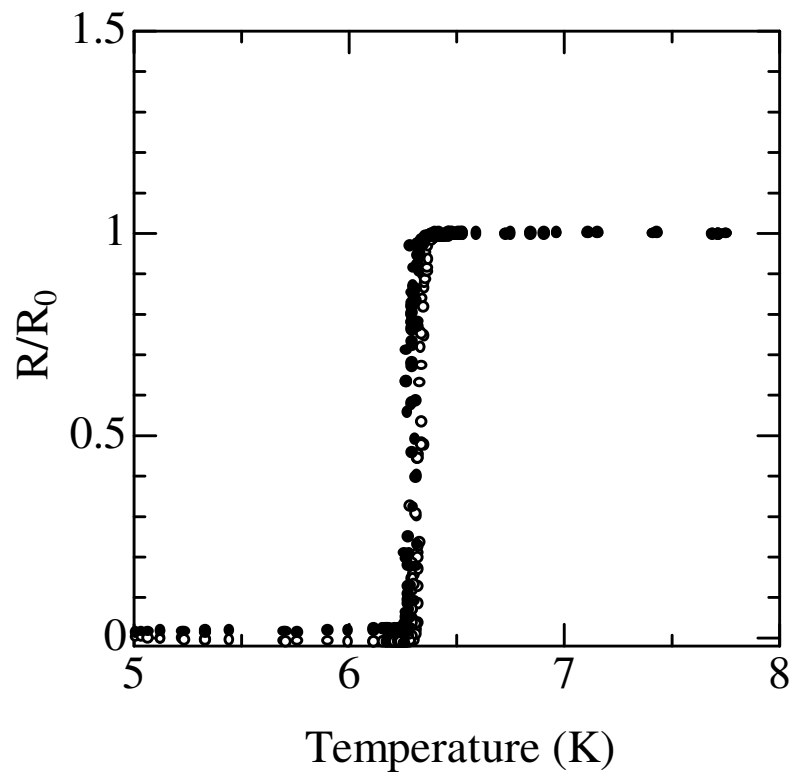


図 4-28 KG 膜厚 52nm における温度と抵抗の関係
 ○ : Nb 単独膜 ● : Nb/KG 複合膜

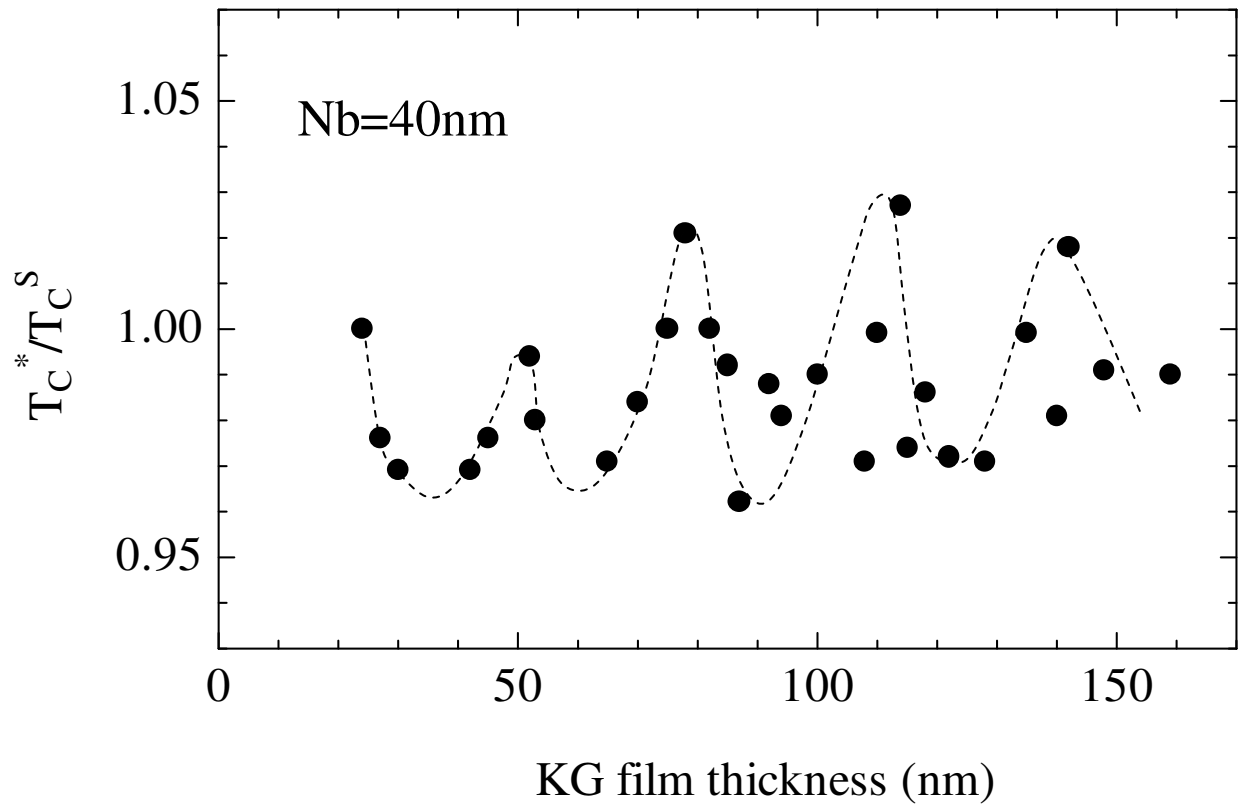


図 4-29 Nb/KG 複合膜と Nb 単独膜の転移温度比(T_C^*/T_C^S)と KG 膜厚との関係

4.3 上部臨界磁場

本測定に使用した試料は Nb 膜厚 40nm に対して、KG 膜厚 d_{KG} が 122nm、128nm、135nm、142nm の複合膜である。それぞれの試料における磁場 H と抵抗 R の関係を図 4-30~4-33 に示した。 R は常伝導転移した後の抵抗である R_0 で規格化している。また、図中の数字は Nb 膜の転移温度 T_c^S で規格化した測定温度 $t=T/T_c^S$ を表している。これらの図において、磁場を大きくしていくと Nb 単独膜の抵抗は、ある磁場で急激に増大し、後に緩やかに常伝導状態の抵抗値まで増加していく。これは Nb 膜の主要部分が常伝導転移した後、Nb 膜の端の部分が徐々に常伝導転移していくためであると考えられる。この原因は次のように説明される。電子ビーム蒸着による Nb 膜作成の際に蒸着用のマスクを使用しているが、KG 薄膜を覆う形で石英基板上に取付けていることもあり、石英基板と完全には密着していない(図 3-3 を参照)。そのため、Nb 単独膜の端の部分は膜厚が一定でないと考えられる。一般に、薄膜に平行に磁場を印加した場合の熱力学的臨界磁場は膜厚 d に反比例するため[47]、Nb 膜の主要部分が常伝導転移した後も、Nb 単独膜の端の膜厚が薄い部分の超伝導性が残存する。以上のことから、 T_c の測定の場合と同様に上部臨界磁場 H_c の定義を明確にする必要がある。本研究においては Nb 膜の本来の上部臨界磁場として超伝導から常伝導へ変化する際のオンセット時の磁場の値を用いた。図 4-34 に Nb 単独膜の H_c である H_c^S と Nb/KG 複合膜の H_c である H_c^* の定義を図示した。

次に、今回測定した試料すべてについての t と H_c の関係をそれぞれ図 4-35~4-38 に示す。また、比較のために各試料の d_{KG} と転移温度比 T_c^*/T_c^S の関係をプロットしたものを図 4-39 に示した。図 4-35~4-38 から、今回測定した温度範囲においては全ての試料で H_c^* は H_c^S よりも低下することがわかる。さらに H_c^* と H_c^S の差に注目すると、 d_{KG} が 122、128nm の試料(図 4-39 より $T_c^*/T_c^S < 1.00$ である)では、温度が低下するにつれて H_c^* と H_c^S の差が縮まるのに対し、 d_{KG} が 135、142nm の試料(図 4-39 より $T_c^*/T_c^S \geq 1.00$ である)では温度が低下するにつれて H_c^* と H_c^S の差が広がることになる。そこで、測定温度 $t=0.85$ における H_c^S と H_c^* の差 ΔH_c と KG 膜厚との関係をプロットしたものを図 4-40 に示した。図 4-39 と図 4-40 から、KG 膜厚の増大に対して T_c^*/T_c^S と同様に ΔH_c も増加することがわかる。以上の上部臨界磁場の振舞いの原因を次章で検討する。

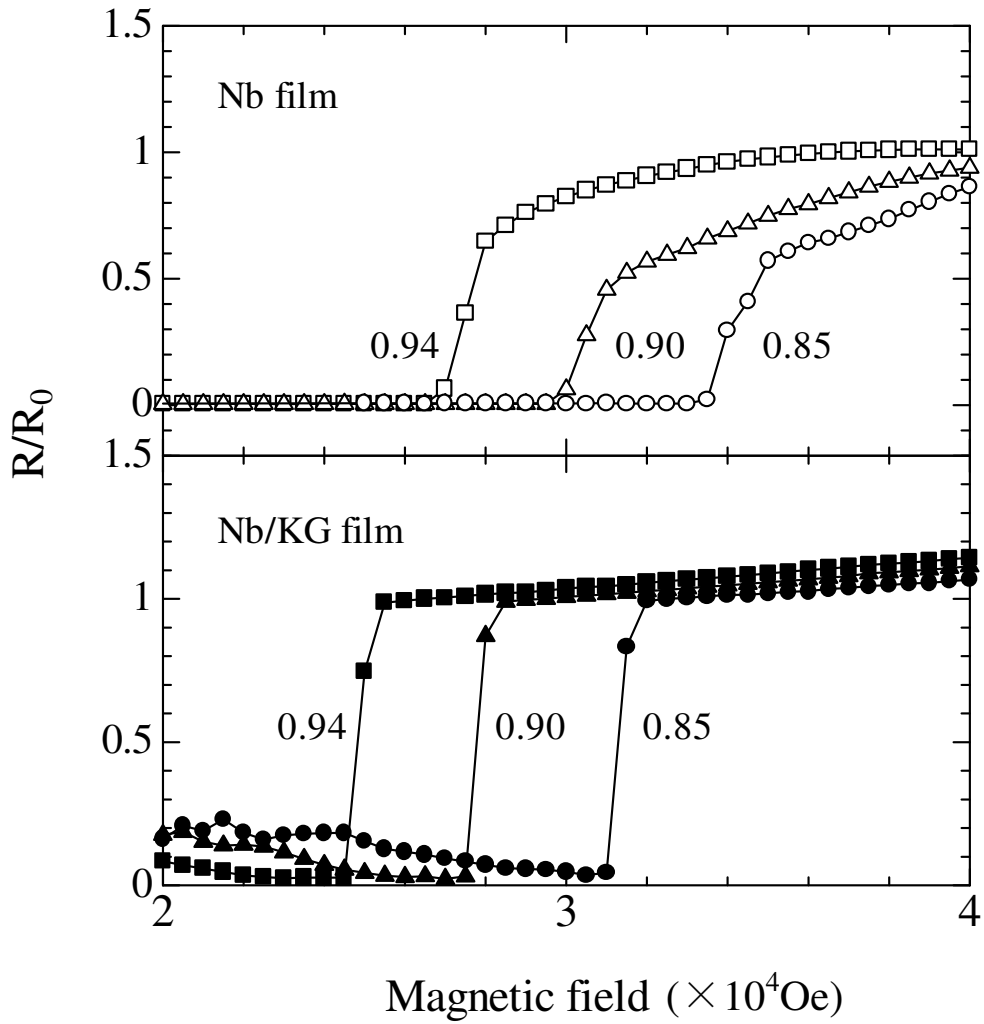


図 4-30 Nb 単独膜、Nb/KG 複合膜それぞれの磁場と抵抗の関係。図中の数字は測定温度 $t=T/T_c^s$ を示す。
Nb 膜厚：40nm KG 膜厚：122nm

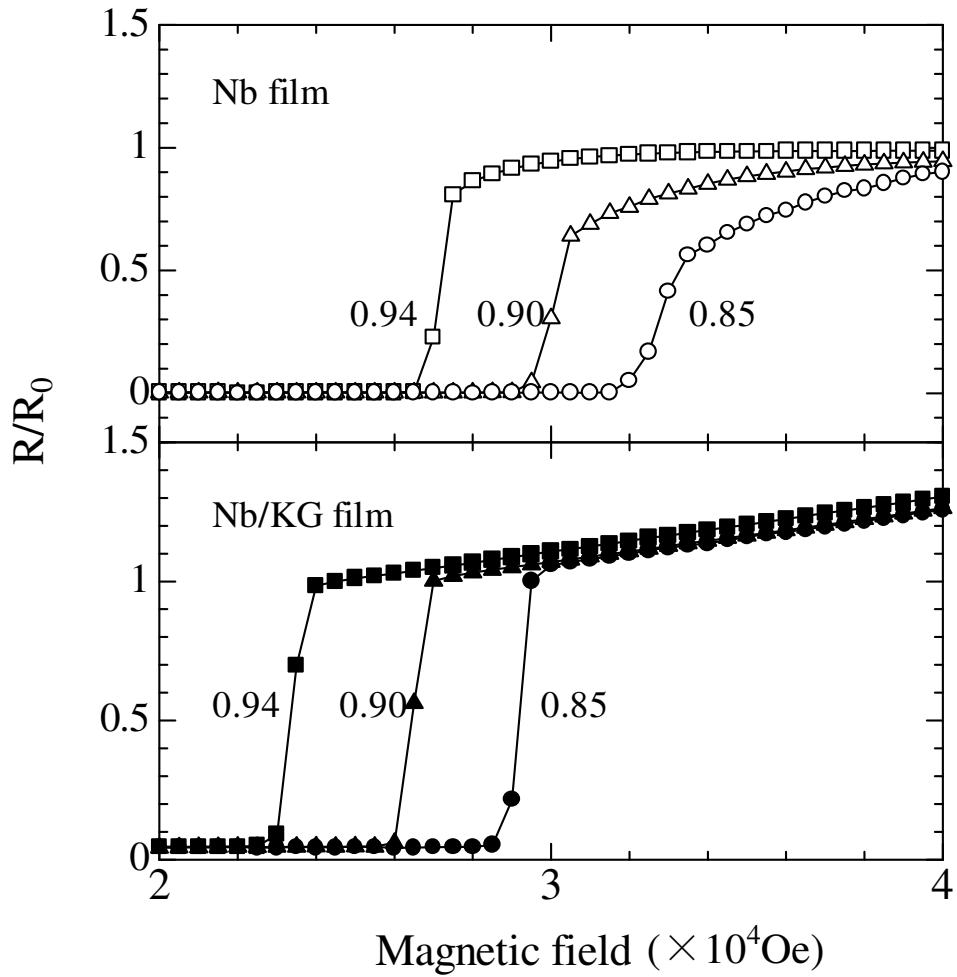


図 4-31 Nb 単独膜、Nb/KG 複合膜それぞれの磁場と抵抗の関係。図中の数字は測定温度 $t=T/T_c^s$ を示す。
Nb 膜厚：40nm KG 膜厚：128nm

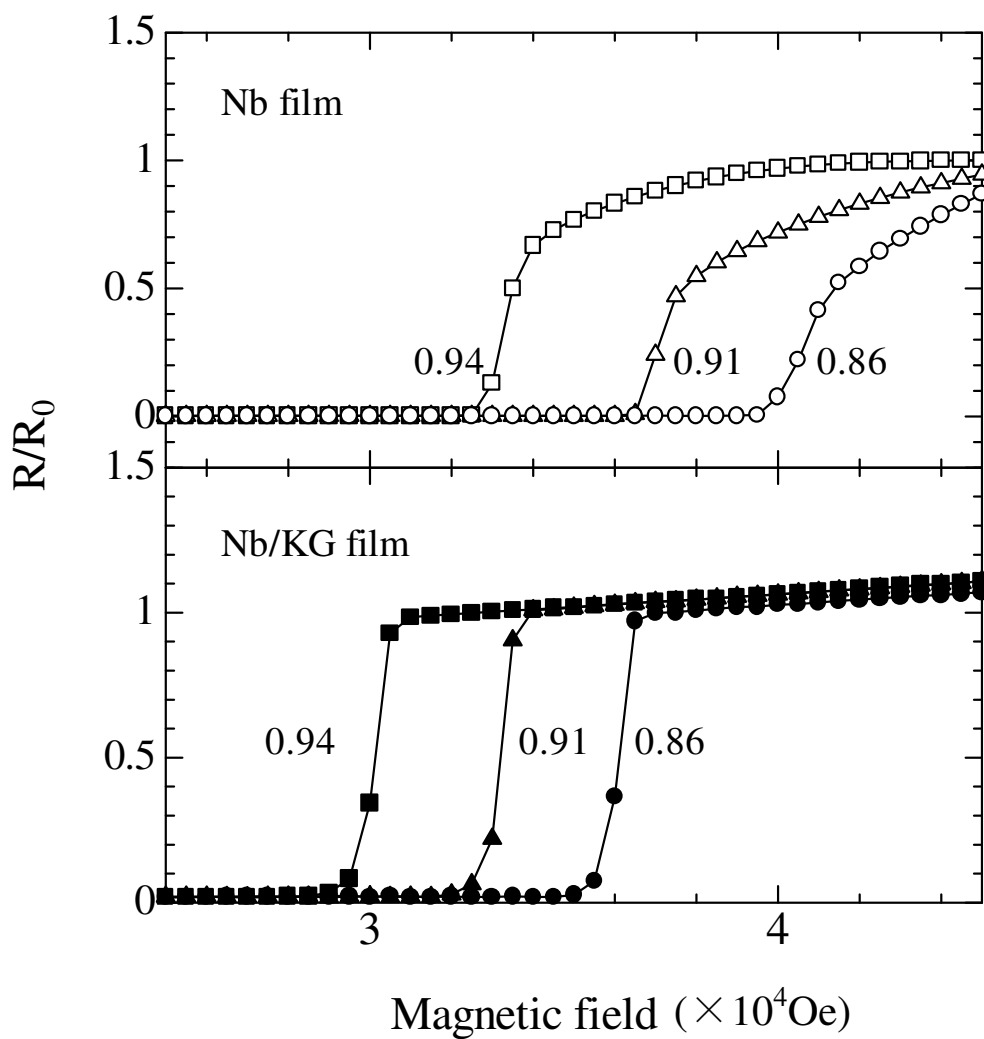


図 4-32 Nb 単独膜、Nb/KG 複合膜それぞれの磁場と抵抗の関係。図中の数字は測定温度 $t=T/T_c^s$ を示す。
Nb 膜厚 : 40nm KG 膜厚 : 135nm

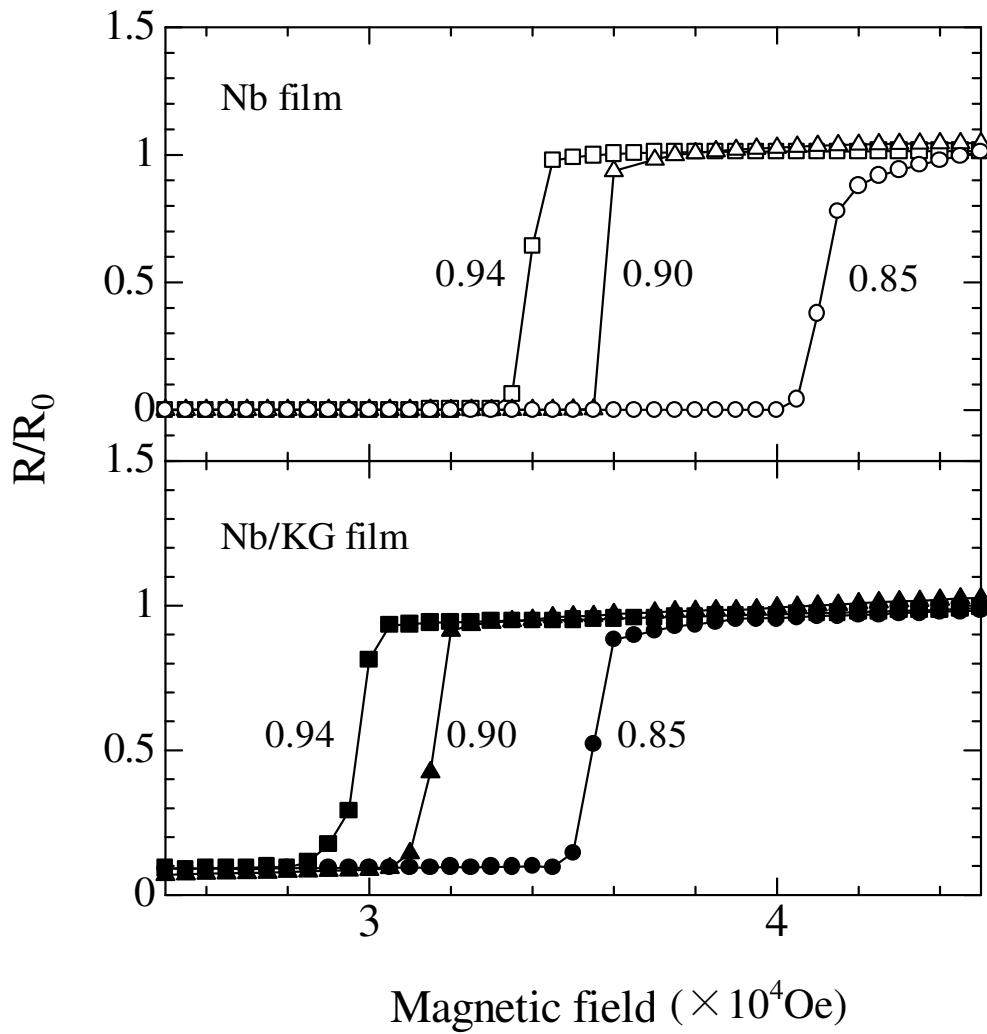


図 4-33 Nb 単独膜、Nb/KG 複合膜それぞれの磁場と抵抗の関係。図中の数字は測定温度 $t = T/T_c$ を示す。
Nb 膜厚 : 40nm KG 膜厚 : 142nm

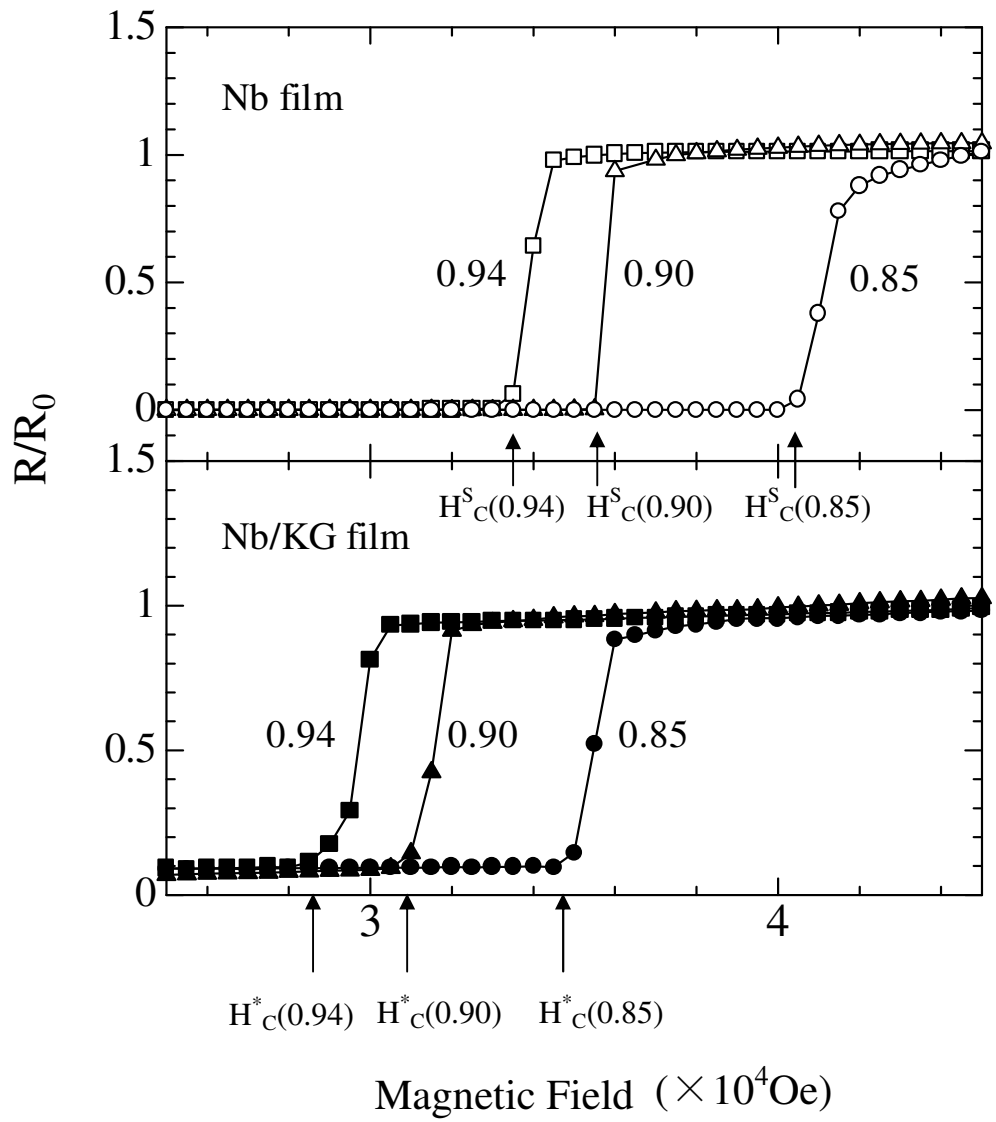


図 4-34 上部臨界磁場の定義

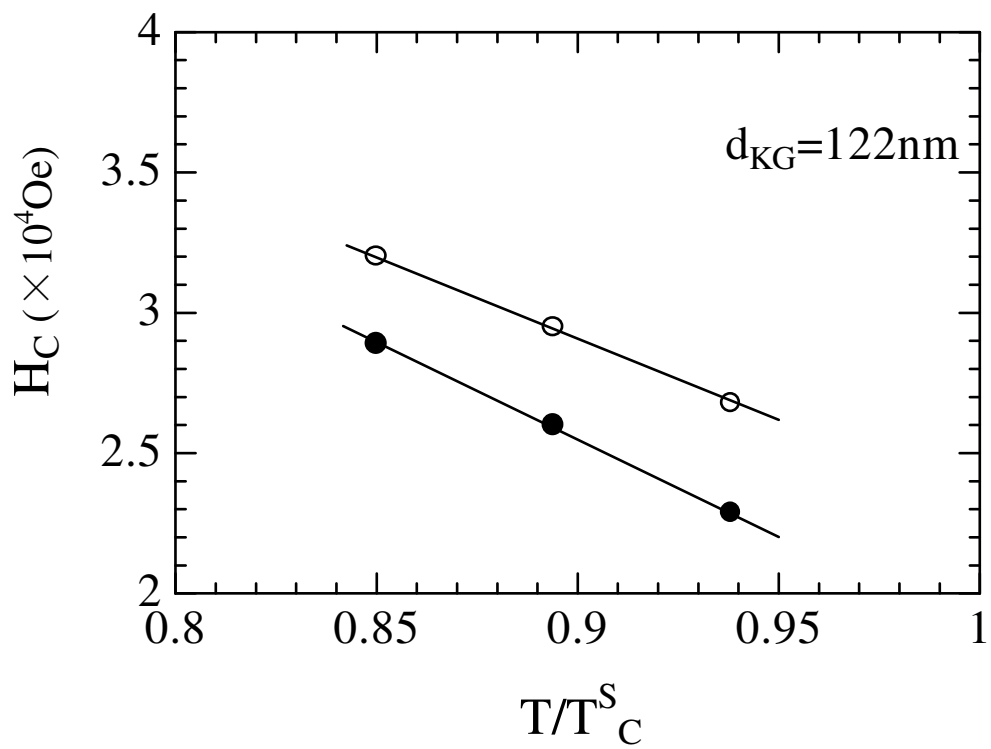


図 4-35 KG 膜厚 122nm の試料における
 温度と上部臨界磁場の関係
 ○ : Nb 単独膜 ● : Nb/KG 複合膜

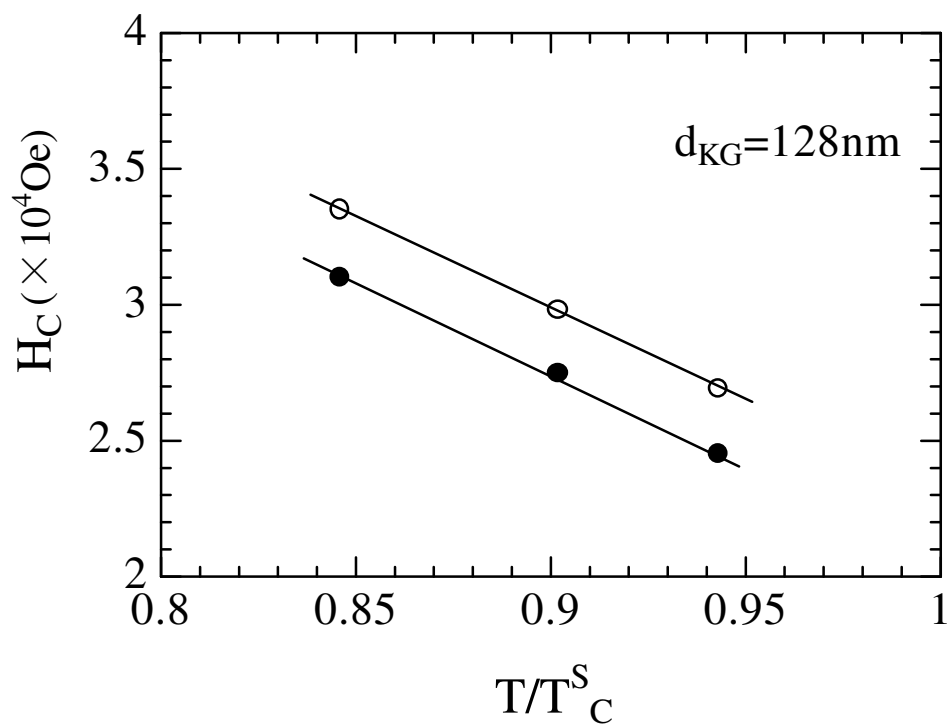


図 4-36 KG 膜厚 128nm の試料における
 温度と上部臨界磁場の関係
 ○ : Nb 単独膜 ● : Nb/KG 複合膜

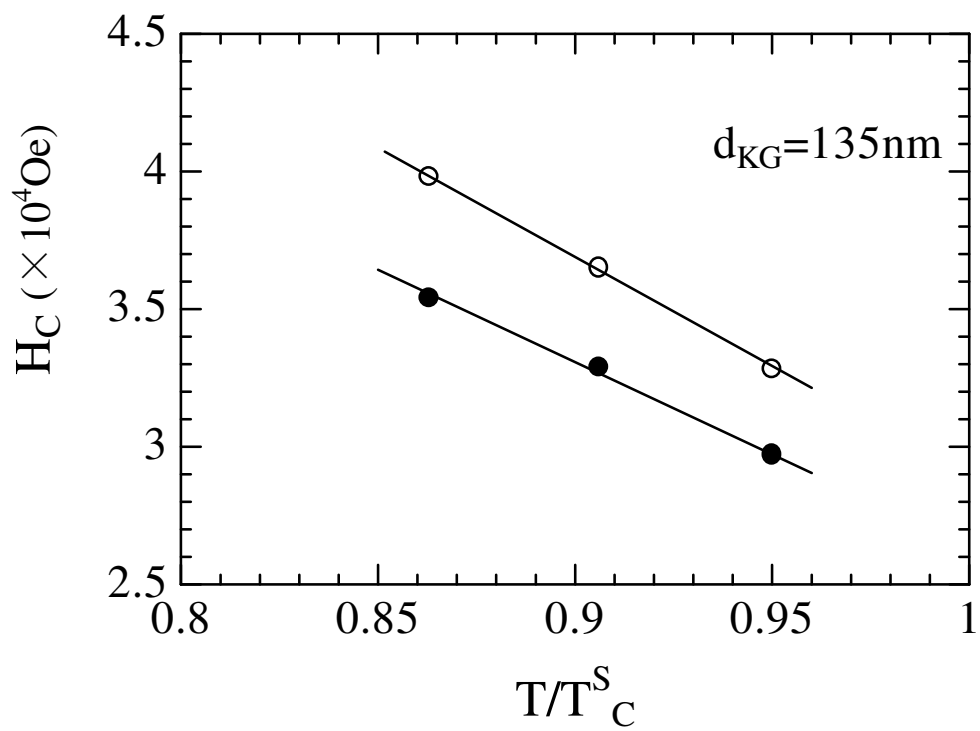


図 4-37 KG 膜厚 135nm の試料における
 温度と上部臨界磁場の関係
 ○ : Nb 単独膜 ● : Nb/KG 複合膜

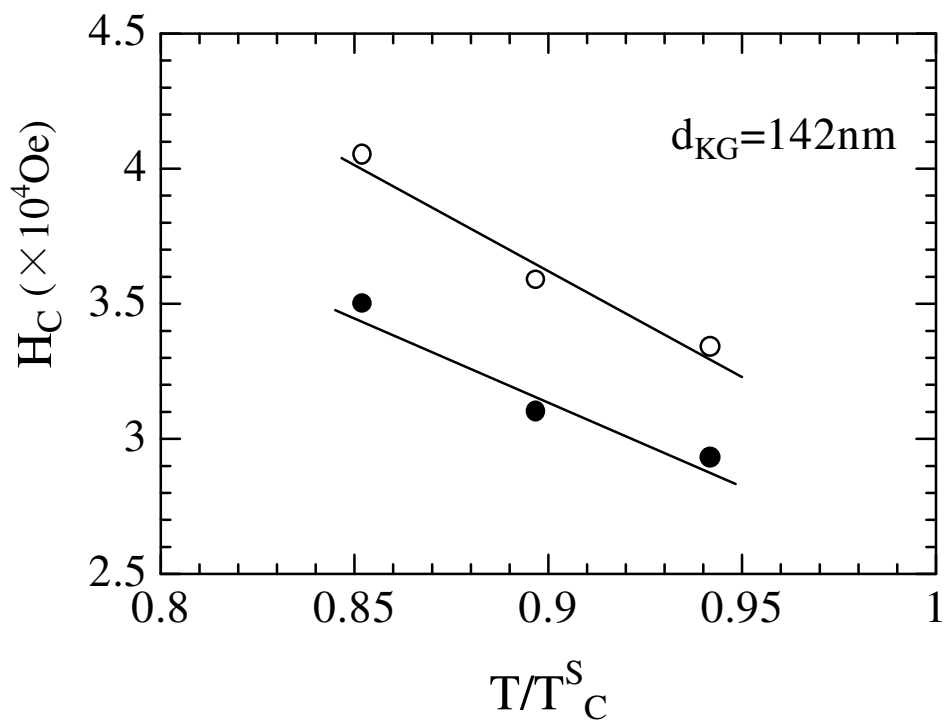


図 4-38 KG 膜厚 142nm の試料における
 温度と上部臨界磁場の関係
 ○ : Nb 単独膜 ● : Nb/KG 複合膜

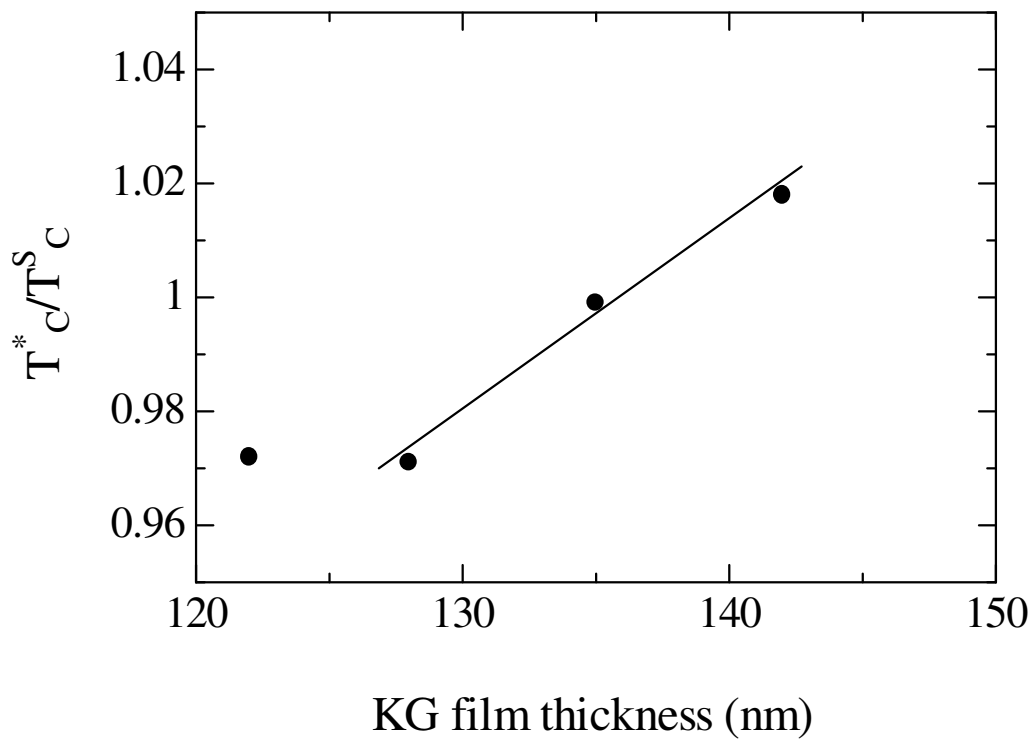


図 4-39 H_C を測定した試料における転移温度比 (T_c^*/T_c^S) と KG 膜厚との関係

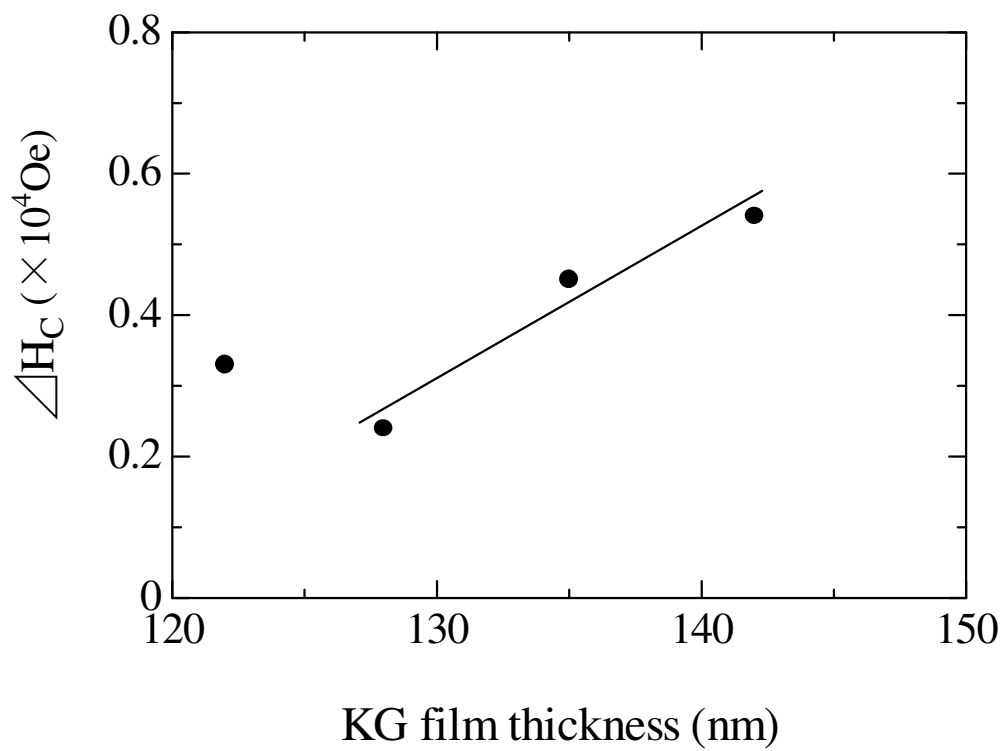


図 4-40 測定温度 T/T_c^s が 0.85 における ΔH_c ($=H_c^s - H_c^*$) と KG 膜厚との関係

第5章 検討

5.1 超伝導転移温度

結果において述べたように、Nb/KG 複合膜の転移温度の Nb 単独膜の転移温度に対する比 T_c^*/T_c^s は、KG 膜の膜厚 d_{KG} の増加に対して単調に減少するのではなく、周期的な変化を示した。また、そのピークにおける値は 1.00 を超えた。以下この原因について検討する。

5.1.1 実験値の吟味

まず、実験条件について検討する。結果で示したように同一試料において測定の実験値の再現性があり、電流値による影響もないことから、本研究において得られた T_c^* と T_c^s の相違は測定条件によって生じた結果ではなく、本来の転移温度 T_c を示していると考えられる。したがって問題となるのは以下の点である。すなわち、石英基板上の Nb 膜と KG 膜上の Nb 膜の T_c は近接効果が存在しなければ同じ値を示すのか？というものである。すなわち、基板上の位置の相違による T_c の変化の可能性と、石英基板上と KG 膜上の Nb 膜の膜質の相違による T_c の変化の可能性を考慮する必要がある。そこで、図 5-1 に蒸着に用いた基板ホルダー上の試料の位置と T_c^s の値を示した。この図から隣り合う試料における T_c^s の相違は最大で 0.32K であることがわかる。試料と試料の間隔は約 15mm であるのに対し、一つの試料における Nb 単独膜と Nb/KG 複合膜との距離は約 3mm であることから、位置による T_c の変化は最大で 0.06K 程度であると考えられる。したがって、基板上の位置による T_c の変化は、 T_c^* と T_c^s の相違の原因ではないことがわかる。

次に石英基板上の Nb 膜と KG 膜上の Nb 膜を X 線回折で調べた結果を図 5-2 に示す。X 線回折に用いた装置は BRUKER AXS 製、D8 DISCOVER with GADDS で測定条件は表 5-1 に示したとおりである。図 5-2 において、青で示した結果が石英基板上の Nb 膜のものであり、赤で示した結果が KG 膜上の Nb 膜のものである。それぞれの結果において Nb の(110)、(200)、(211)面に対するピークが現れている。ピークの部分を

拡大したものを図 5-3 から図 5-5 に示す。これらの図から、どのピークにおいても半値幅はほぼ等しいことがわかるが、ピーク位置については、ずれが見られる。そこで、まず(110)面のピークを示している図 5-3 の結果について考察すると、図から 2θ の半値幅はそれぞれ 1.10deg. で等しいことがわかるが、ピーク位置は石英基板上の Nb 膜で 38.84deg.、KG 膜上の Nb 膜で 39.02deg. である。この差がどの程度の格子間隔 d の相違となるのかを評価する。ブラッグ反射の式 $2d\sin\theta = \lambda$ において今回 X 線源に用いた $\text{CuK}\alpha$ における X 線の波長 0.15421nm を λ として用いると、石英基板上の Nb 膜に対して d は 0.2319nm、KG 膜上の Nb 膜に対して d は 0.2309nm と求まり、格子間隔の相違は 0.43% となる。次にこの結果を用いて(200)面と(211)面のピークを評価する。まず、(110)面の d の相違が Nb 膜に平行に加わる応力による歪から生じると考え、図 5-6(a)に示すように膜に平行な歪を ε とし、膜に垂直な歪を 2ε とする。このとき体積は一定とした。次に Nb 膜表面に入射角 $\alpha = 5\text{deg.}$ で進入する X 線に対し、 2θ の回折角を生じる格子面の法線が Nb 膜の法線に対して角度 ϕ 傾いているとすると、 $\phi = \theta - \alpha$ である(図 5-6(b)参照)。したがって、Nb 膜に対して ϕ 傾いている格子面の面間隔の歪 $\varepsilon(\phi)$ は、Nb 膜に平行な歪 ε と Nb 膜に垂直な歪 2ε から、 $\varepsilon(\phi) = \varepsilon \sin\phi - 2\varepsilon \cos\phi$ となる。(110)面に対しては石英基板上の Nb 膜の ϕ は約 14deg. であることから、面間隔の歪 $\varepsilon(14\text{deg.})$ は -1.6987ε である。一方、実験値から面間隔の歪は $0.2309/0.2319 - 1 = -4.312 \times 10^{-3}$ であるので、歪 ε は 2.54×10^{-3} と求まる。(200)面、(211)面の 2θ のピーク位置に関しては KG 膜上の Nb 膜の面間隔を d' 、回折角を $\theta + \Delta\theta$ とし、石英基板上の Nb 膜の場合をそれぞれ d 、 θ とすると、 $2d'\sin(\theta + \Delta\theta) = 2d\sin\theta$ より、 $\sin(\theta + \Delta\theta)/\sin\theta \doteq 1 + \Delta\theta \tan\theta = 1 - \varepsilon(\phi) = d/d'$ であるため、 $2\Delta\theta = -2\varepsilon(\phi) \tan\theta$ となる。よって、図 5-4、図 5-5 から KG 膜上の Nb 膜のピーク位置をそれぞれ $\theta = 28\text{deg.}$ 、 35deg. とすると、ピーク位置のずれ $2\Delta\theta$ はそれぞれ 0.22deg.、0.25deg. と評価される。これらの値は図 5-4、図 5-5 とほぼ一致することから、Nb 膜に生じる歪 ε は 2.54×10^{-3} であると考えられる。

次に先ほど求めた歪 $\varepsilon = 2.54 \times 10^{-3}$ がどの程度の T_c の変化を生じさせ得るかを以下で検討する。Nb 薄膜に関する格子定数と T_c の関係については C. T. Wu が報告している[48]。Wu の実験では、スパッタ法で Nb 膜を作成する際に Ar^+ の分圧を制御することにより、種々の格子定数を有する Nb 膜を作成し、その T_c を測定している。その結果によると、格子定数の 0.78% の変化に対して 0.05K の T_c の変化が生じる。この関係を本研究結果の歪に適用すると、0.25% に対する T_c の変化は 0.016K となり、本研究において得られた T_c の変化に対してわずかな値である。また、XRD 測定における

半値幅は石英基板上および KG 膜上で等しいことも考慮すると、石英基板上の Nb 膜と KG 膜上の Nb 膜の膜質の相違が T_c の変化の原因ではないと結論できる。

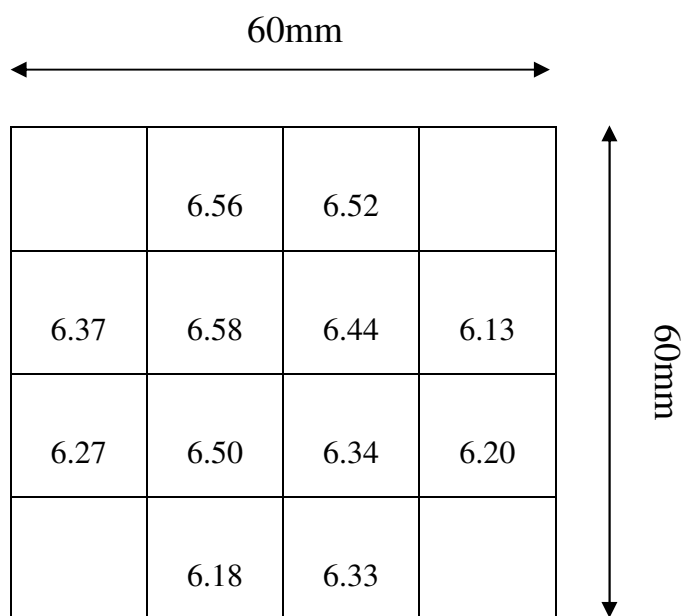


図 5-1 蒸着に用いた基板ホルダー上の位置と Nb 単独膜の転移温度の関係 (単位 : K)

表 5-1 XRD 装置の測定条件

コリメーター径	300 μ m ϕ (Mono Cap(全反射キャピラリーコリメータ)使用)
線源	Cu $K\alpha$
出力	40 kV 40 mA
検出器距離	15 cm
計数時間および総 frame 数	Total 20 min (total 3 frames)
測定法	Grating incidence (入射角 5 deg.)

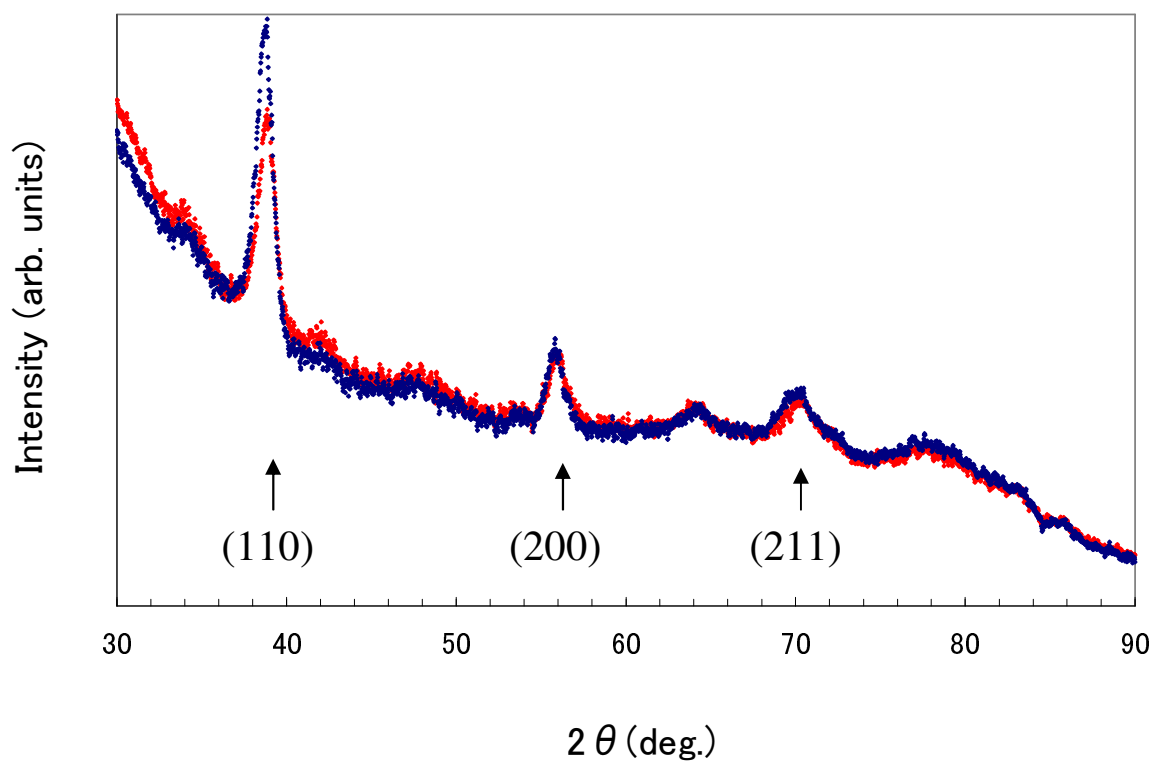


図 5-2 XRD による石英基板上の Nb 膜と KG 膜上の Nb 膜の測定結果。青：石英基板上 赤：KG 膜上

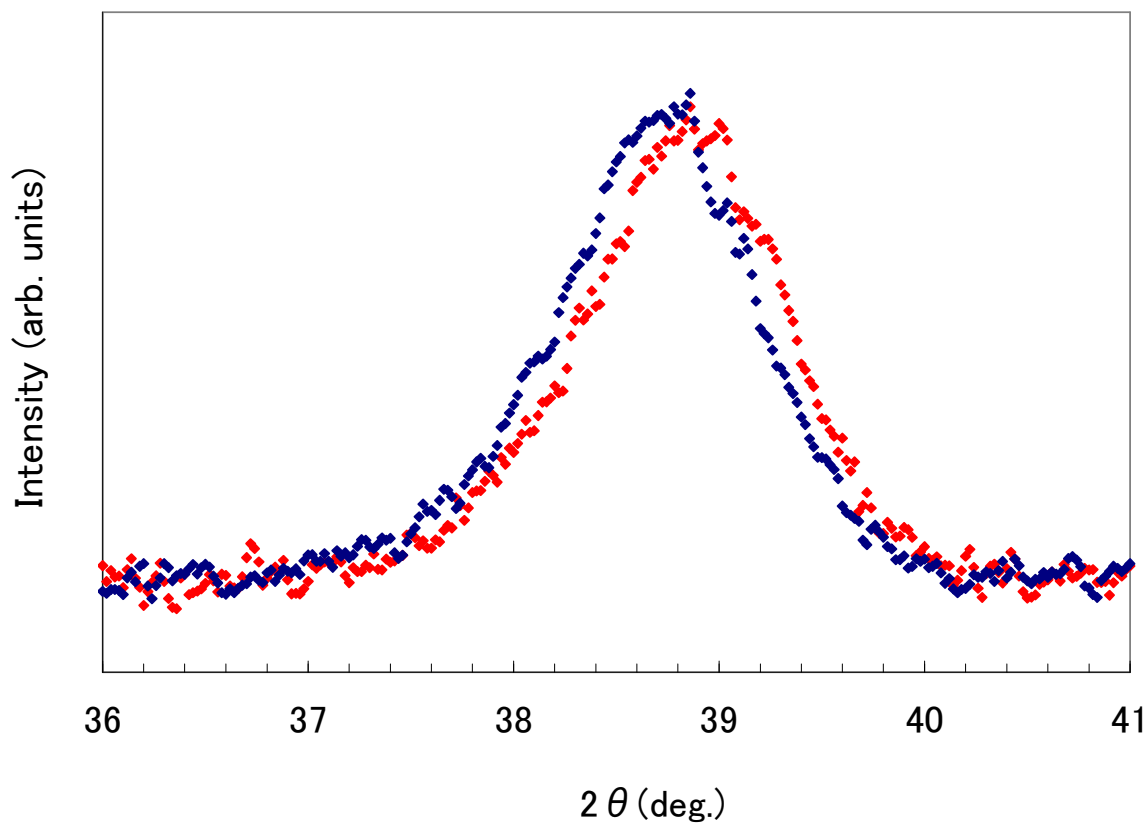


図 5-3 XRD による Nb の(110)ピークの様子
青：石英基板上 赤：KG 膜上

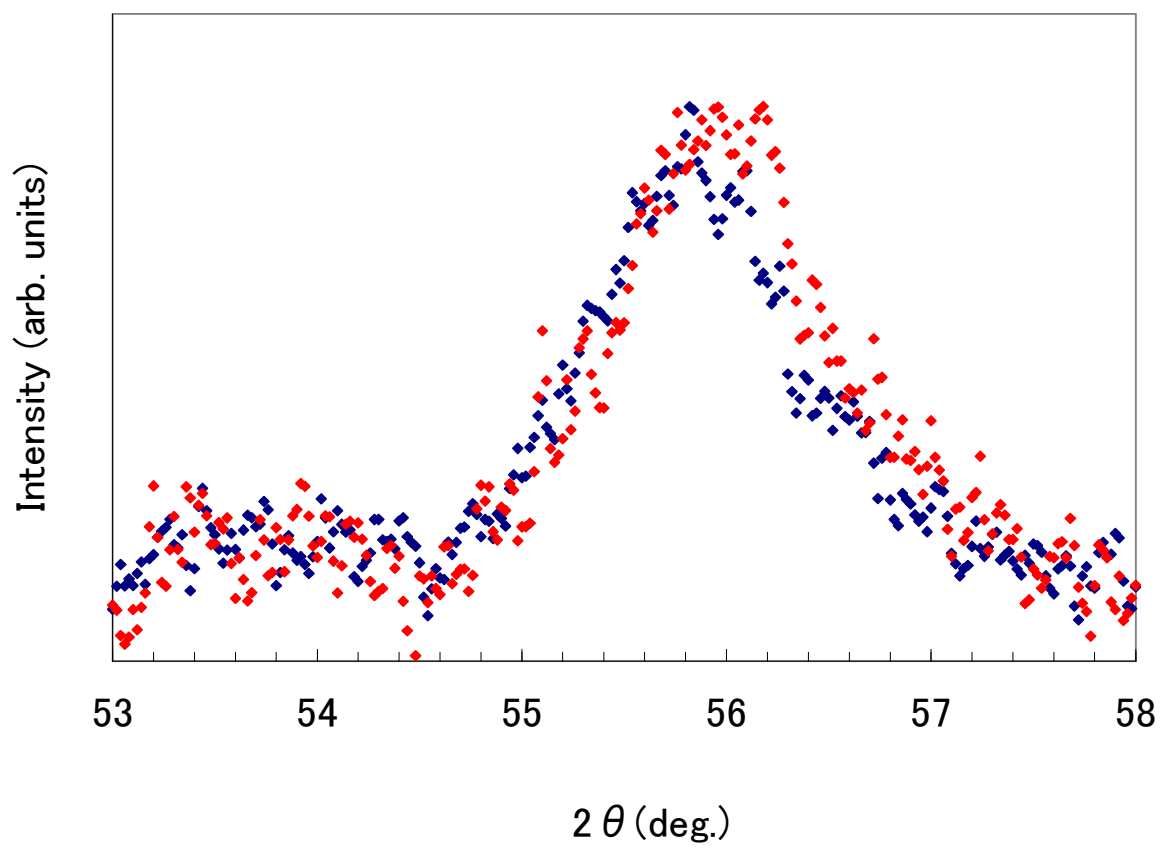


図 5-4 XRD による Nb の(200)ピークの様子
青：石英基板上 赤：KG 膜上

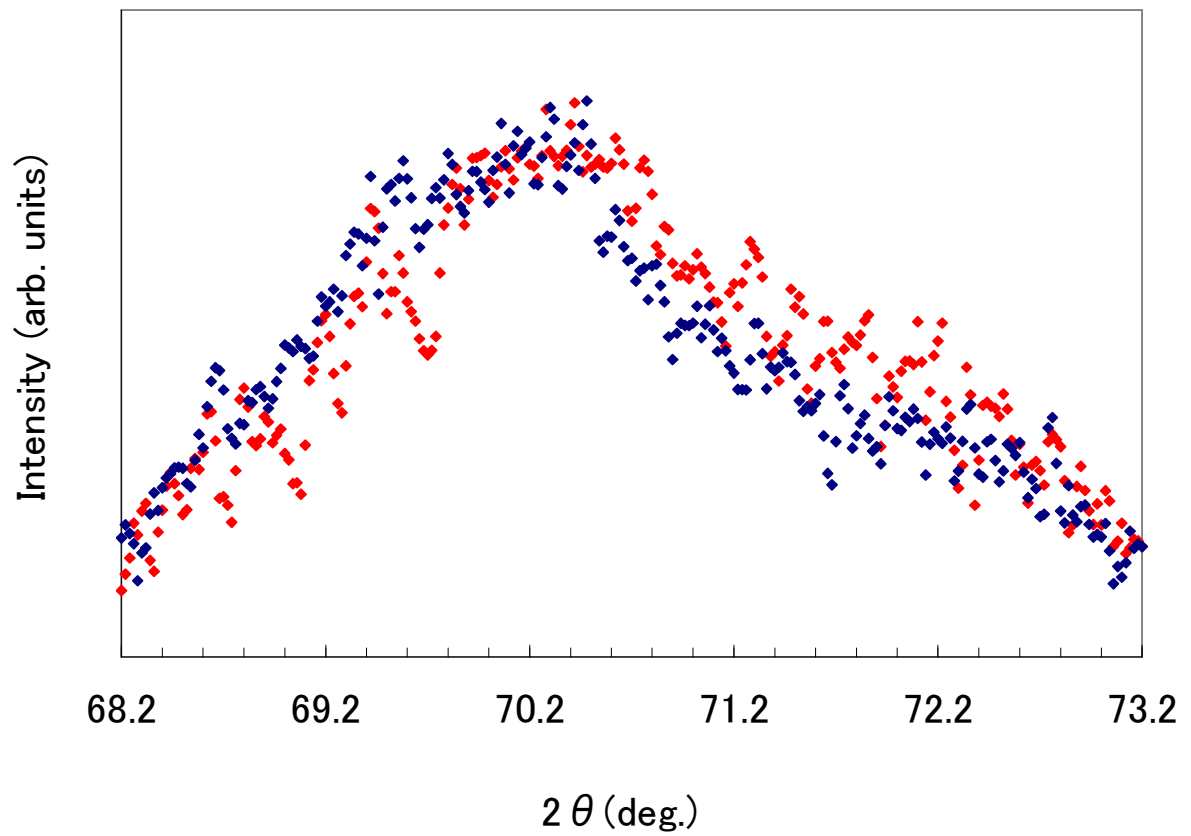
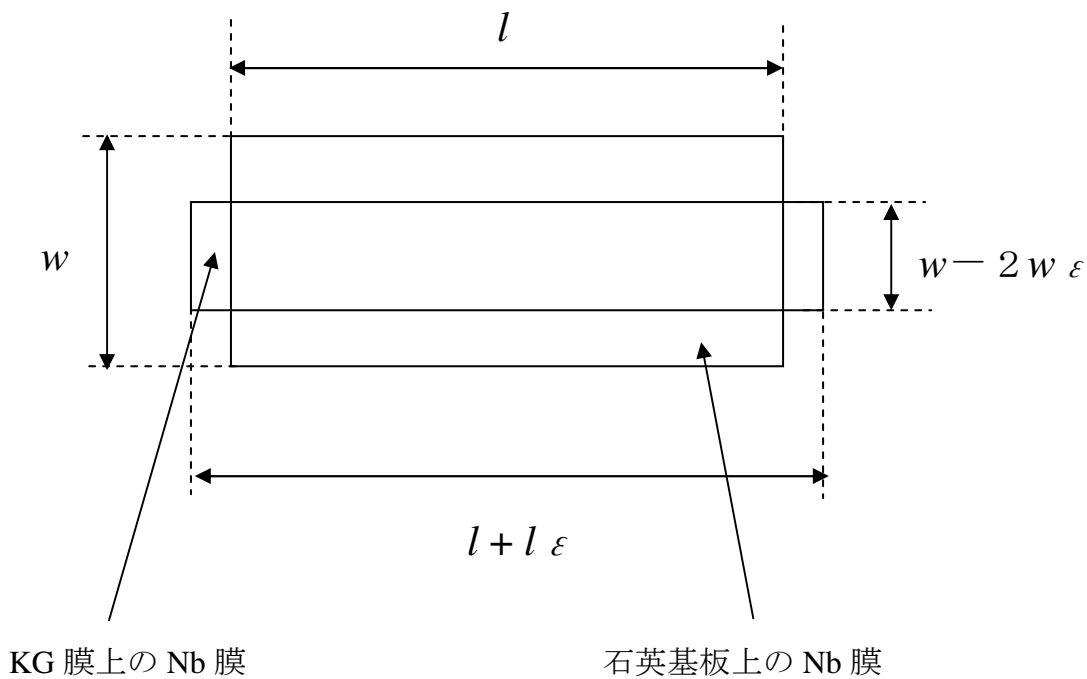
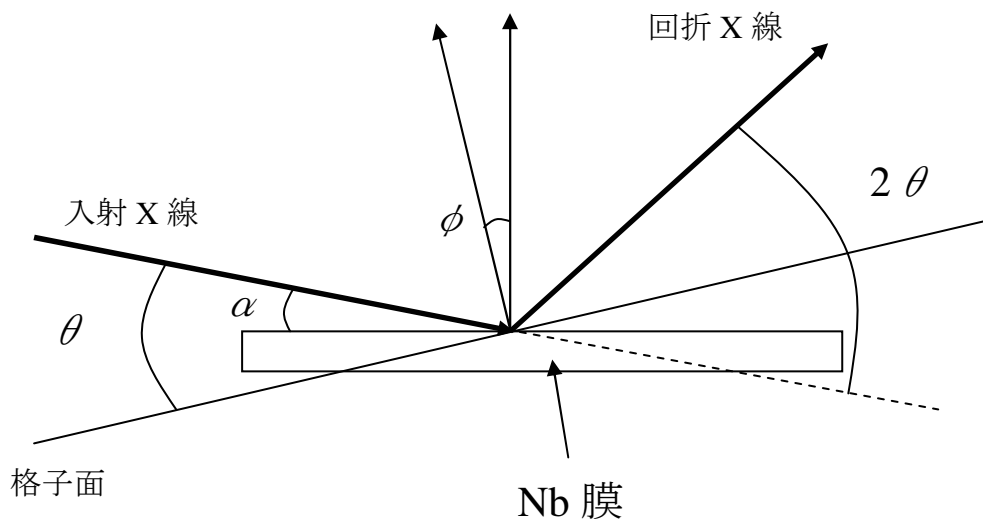


図 5-5 XRD による Nb の(211)ピークの様子
青：石英基板上 赤：KG 膜上



(a)



(b)

図 5-6 Nb 膜に生じる歪と X 線回折との関係
 (a) Nb 膜に生じる歪の模式図
 (b) X 線回折と結晶面の関係

これまで述べてきたことから、本研究において得られた結果は Nb 膜と KG 膜の電子的な相互作用によって生じていると考えることができる。また、図 5-7~5-11 に示しているように、同じ Nb 膜厚 40nm の試料において確認の為に KG 膜表面をクリーニングせずに Nb 膜を蒸着した試料では、KG 膜厚 62nm の試料で約 0.07K、KG 膜厚 90nm の試料で約 0.1K、 T_c^* が T_c^S から低下する他には T_c^* の顕著な変化がみられない。したがって、クリーニングしない試料では T_c^* の変化が抑制されると考えられる。さらに、実験数の不足で結果として使用できなかった他の Nb 膜厚の試料においても T_c^*/T_c^S に KG 膜厚依存性がみられた。これより、Nb 膜と KG 膜間の相互作用の存在が示唆される。

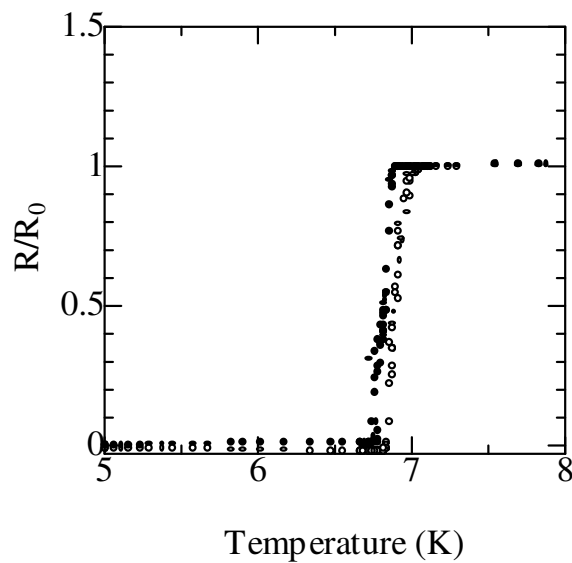


図 5-7 KG 膜表面をクリーニングせずに Nb を蒸着した試料の温度と抵抗の関係 (KG 膜厚 : 62nm)
○ : Nb 単独膜 ● : Nb/KG 複合膜

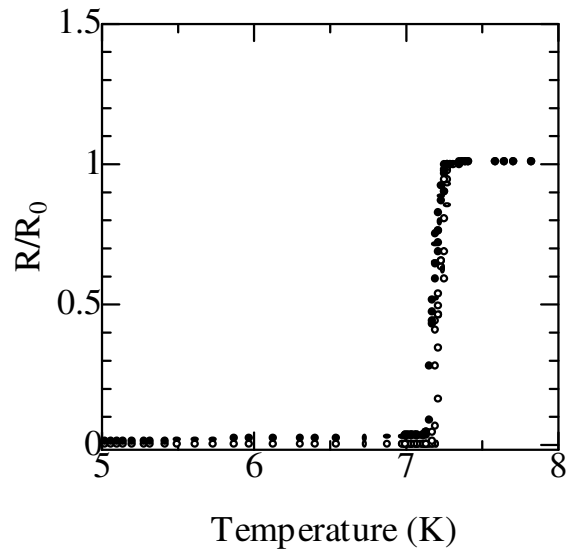


図 5-8 KG 膜表面をクリーニングせずに Nb を蒸着した試料の温度と抵抗の関係 (KG 膜厚 : 78nm)
○ : Nb 単独膜 ● : Nb/KG 複合膜

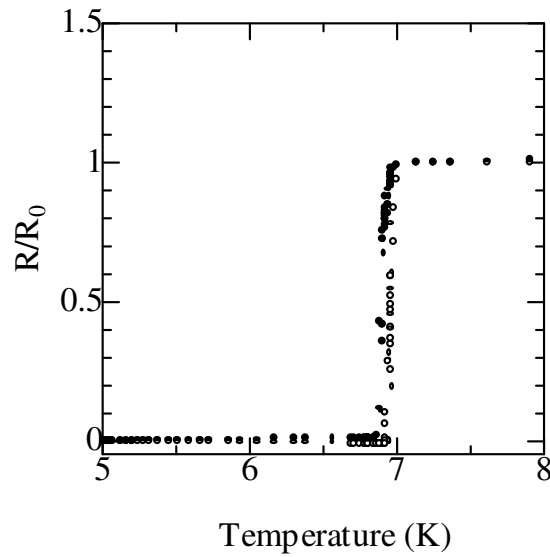


図 5-9 KG 膜表面をクリーニングせずに Nb を蒸着した試料の温度と抵抗の関係 (KG 膜厚 : 87nm)
○ : Nb 単独膜 ● : Nb/KG 複合膜

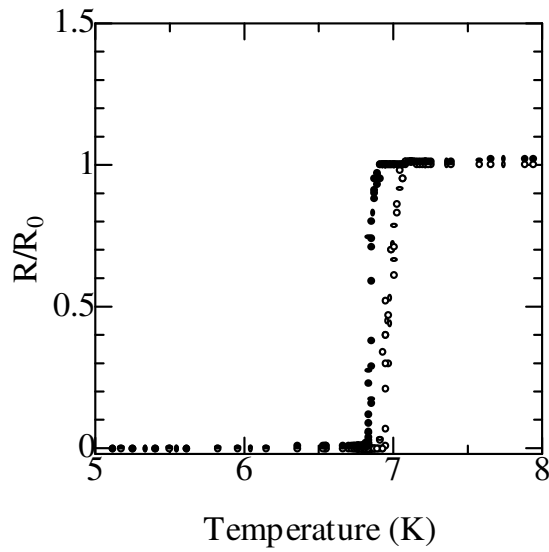


図 5-10 KG 膜表面をクリーニングせずに Nb を蒸着した試料の温度と抵抗の関係 (KG 膜厚 : 90nm)
○ : Nb 単独膜 ● : Nb/KG 複合膜

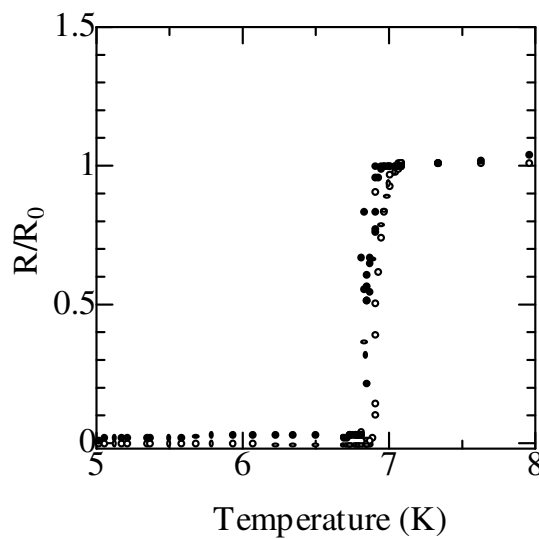


図 5-11 KG 膜表面をクリーニングせずに Nb を蒸着した試料の温度と抵抗の関係 (KG 膜厚 : 150nm)
○ : Nb 単独膜 ● : Nb/KG 複合膜

5.1.2 理論との比較

前節で述べてきたことから、Nb 膜と KG 膜間には相互作用が存在すると考えられるので、以下において第 2 章で述べた近接効果の理論に従って実験結果を検討する。

まず、KG 膜におけるコヒーレンス長を計算する。黒鉛は異方性が大きい、超伝導電子の進入深さに対応するコヒーレンス長は c 軸方向のみに関係するとし、黒鉛のキャリアである電子とホールは独立であるとする。c 軸方向のフェルミ波数 k_F と有効質量 m_z^* は[38]、[40]によれば、電子に対して $25 \times 10^8 \text{m}^{-1}$ 、 $14m_0$ 、ホールに対して $15 \times 10^8 \text{m}^{-1}$ 、 $5.7m_0$ である。これらの値を速度に対する一般的な表式

$$v_{F_z} = \frac{\hbar k_{F_z}}{m_z^*} \quad (5.1)$$

に代入すると、電子の速度は $2.0 \times 10^4 \text{m/s}$ 、ホールの速度は $3.0 \times 10^4 \text{m/s}$ となる。ここで、黒鉛薄膜の基底面内の電気伝導において、膜厚が 100nm 程度から薄膜表面での散乱による抵抗が増大し、50nm 以下の膜厚でキャリア数密度が変動するなどの顕著なサイズ効果を示すことを考慮すると[42]、電子、ホールの c 軸方向の平均自由行程 l_z は少なくとも 50nm 程度であると推定される。そこで、まず KG 膜は汚れた系であると仮定し、 $l_z=50\text{nm}$ を汚れた極限のコヒーレンス長の式である(2.29)式に用いると、温度 4.2K における c 軸方向のコヒーレンス長 ξ_z は、電子に対して 17nm、ホールに対して 21nm となる。ここで、c 軸方向の拡散定数 D_z として $D_z=v_{F_z} \cdot l_z$ とした。これらの ξ_z は l_z より短いので、汚れた系の定義 $\xi > l$ に反し、KG 膜を汚れた系とした仮定と矛盾する。したがって、クリーンな極限の ξ の表式である(2.42)式を用いると、温度 4.2K において ξ_z は電子に対して 5.9nm、ホールに対して 8.7nm と評価される。これらの ξ_z の値と図 2-1 および(2.39)式より期待される T_c^* の振舞いは、次のようなものである。すなわち、 d_{KG} が 10nm 程度で T_c^* の低下は飽和する。また、一般的に T_c^* の低下量は超伝導体 S から常伝導体 N へしみ出す超伝導電子の量が多いほど大きいので、N のキャリア数密度が大きいほどしみ出しの量が多くなり T_c^* はより低下する。したがって、黒鉛のキャリア数密度が金属の 1 万分の 1 と微少であることを考慮すれば、 T_c^* の低下量は、 d_{KG} が厚くなり飽和状態に達しても観測できないほど小さいものであると考えられる。

本研究において T_c^* は周期的な変化を示した。 T_c が周期的に振動する現象については、電子の平均自由行程が長い、きれいな超伝導体 S と常伝導体 N の積層構造である超伝導超格子に関して、田中と塚田によって理論的に本質をついた議論がなされて

いる[49, 50]。彼らの理論によれば、超伝導超格子の T_c が振動する原因は超格子の 1 周期の長さの変化に伴いそのバンド構造が変化し、その結果、超伝導超格子の常伝導状態における N_F が振動的に変化するためである。一般に超伝導体の T_c と常伝導状態における N_F は(2.13)式の関係で結びつけられている。以上は田中と塚田による超伝導超格子についての議論であるが、本研究においては超格子ではなく 2 層膜を扱っているので、超伝導超格子におけるような周期性から生じる常伝導状態の N_F の振動は期待できない。そこで、KG 膜中での電子の干渉効果を考える。すなわち、2.3 節で述べたように S と接合した N 中においてはアンドレーエフ反射が生じ、有限の厚さを持つ N 中で準粒子 (励起粒子としての電子またはホール) の干渉効果が生じる。この干渉効果は準粒子の状態密度を変化させることから、Nb/KG 境界領域における準粒子の状態密度が KG の膜厚に依存して変化することが考えられる。2.1.1 節で述べたように、本来電子-電子相互作用は種々の要因から決定され、例えば、半金属におけるプラズモンや絶縁体におけるエキシトンなど、フォノンとは別の素励起を利用して電子間に引力を働かせ、S と N の接合界面で T_c を上昇させようとする試みはこれまでになされてきた[51, 52]。KG 膜の場合、KG 膜厚の変化に伴い Nb/KG 境界領域において準粒子状態密度が変動し、境界領域の電子-電子相互作用を変化させると考えられる。その結果として T_c^* が KG 膜厚に対して周期的に変化したのであると考え得る。本研究結果は、Nb と KG の境界領域の電子-電子相互作用が KG 膜厚に依存することを示唆している。

クリーンな S/N 2 層膜における N 中の電子の干渉効果は、S である鉛と N である銀による Pb/Ag 2 層膜におけるトンネル効果において Rowell と McMillan によって最初に報告された[53]。図 5-12 に N 中の干渉の様子を示した。基本となる現象は 2.3 節で述べたアンドレーエフ反射であり、図中左側から S/N 境界面に入射した電子がアンドレーエフ反射され、生じたホールが電子と逆向きに進行する。N の他端に到達したホールが再び S/N 境界面に入射し、今度は先程とは逆に電子にアンドレーエフ反射される。その結果、N 中の電子は干渉を起こすことになり、N 中の状態密度が変化することになる。この過程を実時間グリーン関数によって表現すると次式のようになる。

$$\begin{aligned} \tilde{G}_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \tilde{G}_\omega^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \int d\bar{\mathbf{r}} \tilde{G}_\omega^0(\mathbf{r}, \bar{\mathbf{r}}) \Delta_\omega(\bar{\mathbf{r}}) \tau_1 \tilde{G}_\omega^0(\bar{\mathbf{r}}, \mathbf{r}') \\ &\quad + \int d\bar{\mathbf{r}} d\bar{\mathbf{r}}' \tilde{G}_\omega^0(\mathbf{r}, \bar{\mathbf{r}}) \Delta_\omega(\bar{\mathbf{r}}) \tau_1 \tilde{G}_\omega^0(\bar{\mathbf{r}}, \bar{\mathbf{r}}') \Delta_\omega(\bar{\mathbf{r}}') \tau_1 \tilde{G}_\omega^0(\bar{\mathbf{r}}', \mathbf{r}') \end{aligned} \quad (5.2)$$

$$\tilde{G}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') = -i \begin{pmatrix} \langle T \psi_{\uparrow}(\mathbf{r}, t) \psi_{\uparrow}^{\dagger}(\mathbf{r}', t') \rangle & \langle T \psi_{\uparrow}(\mathbf{r}, t) \psi_{\downarrow}(\mathbf{r}', t') \rangle \\ \langle T \psi_{\downarrow}^{\dagger}(\mathbf{r}, t) \psi_{\uparrow}^{\dagger}(\mathbf{r}', t') \rangle & \langle T \psi_{\downarrow}^{\dagger}(\mathbf{r}, t) \psi_{\downarrow}(\mathbf{r}', t') \rangle \end{pmatrix}, \quad (5.3)$$

$$\tilde{G}_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega(t-t')} \tilde{G}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') \quad (5.4)$$

$$\tau_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \tau_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \tau_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (5.5)$$

ここで、 $\psi(\mathbf{r}, t)$ は電子場の演算子であり、 T は演算子を時間の順序に並べる時間順序化演算子である。(5.2)式中の $\tilde{G}_{\omega}^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ は常伝導状態におけるグリーン関数であり、(5.3)式の $\tilde{G}_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ で非対角項を0としたものである。(5.3)式において対角項は超伝導状態における1体グリーン関数を、また、非対角項は超伝導状態を特徴づける異常グリーン関数を表している。(5.2)式の第2項は(2.15)式と同じ意味を有しており、超伝導体のペアポテンシャル $\Delta_{\omega}(\mathbf{r})$ によって、超伝導性、すなわち非対角項の異常グリーン関数が生じることを表している。(5.2)式の第3項が対角項に働き、準粒子状態密度の変動を与える項である。準粒子状態密度 $N(\omega)$ は対角項の虚部から計算されるので、 N の表面($x=0$)における $N(\omega)$ は次式で表される。

$$N(\omega) = \text{Im} \text{Tr} \tilde{G}_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{r}) \Big|_{x=0} \quad (5.6)$$

ここで $\Delta_{\omega}(\mathbf{r})$ と $\tilde{G}_{\omega}^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ に

$$\begin{aligned} \Delta_{\omega}(\mathbf{r}) &= 0, & 0 < x < d \\ &= \Delta_{\omega}, & x > d \end{aligned} \quad (5.7)$$

$$\tilde{G}_{\omega}^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \tilde{G}_{\omega}^0(R = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) = -\frac{m}{2\pi\hbar R} \exp(i\omega R / \hbar v_F) \times (i \sin k_F R + \tau_3 \cos k_F R) \quad (5.8)$$

を代入すれば(5.6)式は(5.9)式として求められる。

$$N(\omega) = N(0) \text{Re} \left[1 + \frac{\Delta_{\omega}^2}{2\omega^2} F \left(\frac{4d\omega}{\hbar v_F} \right) \right] \quad (5.9)$$

$$F(y) = \int_1^{\infty} \frac{\exp(ixy)}{x^2} dx \quad (5.10)$$

ここで ω は準粒子のエネルギー、 d は常伝導体の膜厚であり、また、(5.10)式に示した $F(y)$ が振動を表す項である。 y がおよそ 2π 変化するごとに $N(\omega)$ は周期的に変化することになる。したがって $N(\omega)$ は ω と d に対して周期的であり、特に膜厚 d に対しては、そのおよその周期は $4d\omega/\hbar v_F=2\pi$ より $d=\pi\hbar v_F/2\omega$ となる。Ag の表面におけるトンネル状態密度 $N_{Ag}(\omega)$ を測定した結果と、(5.9)式における Δ_ω および $F(y)$ の値を図 5-13 に示す。図 5-13 の上の図が $N_{Ag}(\omega)$ を示しており、横軸は準粒子のエネルギー ω で、縦軸が Ag の表面における状態密度 $N_{Ag}(\omega)$ を Ag 単結晶のフェルミエネルギーにおける状態密度 $N(0)$ で規格化したものである。また、実線が実験値、破線が理論値を示している。この図から、トンネル効果から得られた N_{Ag} が ω に対して理論値と同様に振動的に変化していることがわかる。この干渉効果による状態密度の振動周期はフェルミ面のある物質内の各部で成り立つ。そこで、我々の結果に(5.9)式を対応させてみると図 4-29 から KG 膜厚の周期はおよそ 30nm であることがわかるので、(5.1)式から計算した KG の c 軸方向のフェルミ速度 v_{Fz} とあわせると、対応するエネルギーは電子に対して 0.7meV、ホールに対して 1.1meV と求まる。これは 0K における Nb のペアポテンシャル Δ の値である 1.5meV と同じオーダーであることから、Nb/KG 複合膜においても Pb/Ag 複合膜の場合と同様の干渉効果が生じていると考えられる。このような干渉効果は、黒鉛薄膜の膜厚が薄くなって行き 100nm 程度になると薄膜表面まで散乱されずに到達する電子が増大し、表面散乱による抵抗が現れることと合致した結果である[42, 43]。

現在ではクリーンな 2 層膜の理論は S/N 境界面における電子の通常の反射やペアポテンシャルの空間変化を取り入れるなどの発展を遂げている[54-56]が、 T_c^*/T_c^S が 1.00 以上になるという現象は報告されていない。これは、N は超伝導性を示さないのので、超伝導を引起す N 中の電子-電子引力相互作用は弱いと考えるためである。しかし、本研究においては T_c^*/T_c^S が 1.00 以上になるという結果が得られた。この結果は、Nb/KG 境界面における準粒子状態密度の値によっては Nb の超伝導性が補強される場合があることを示唆している。

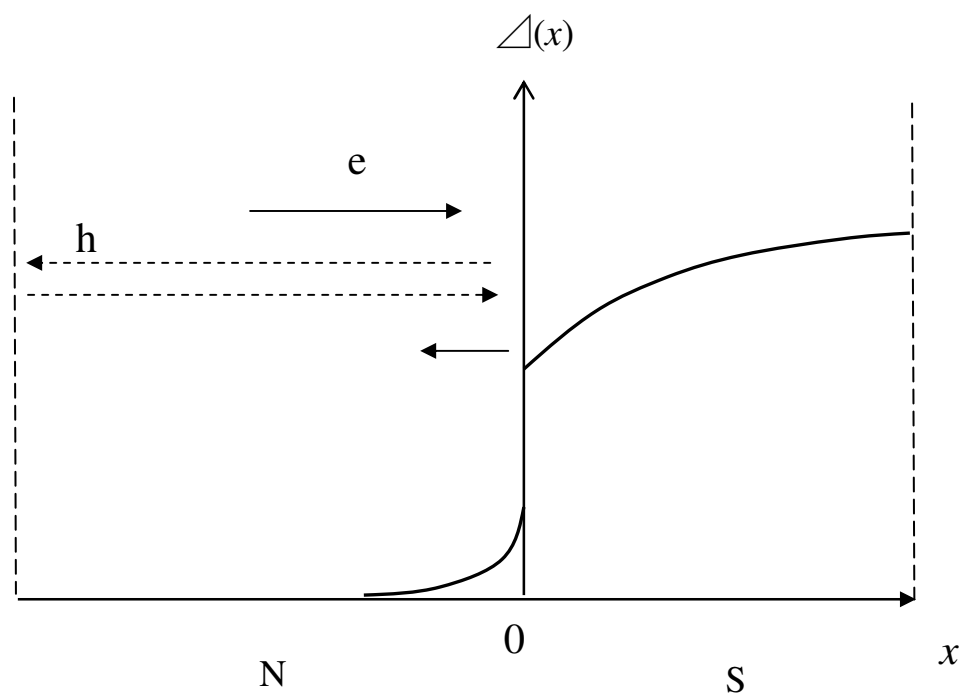


図 5-12 超伝導体に接合している常伝導体中の電子の干渉の様子。
 e 、 h はそれぞれ電子とアンドレーエフ反射によって生じるホールを示している。

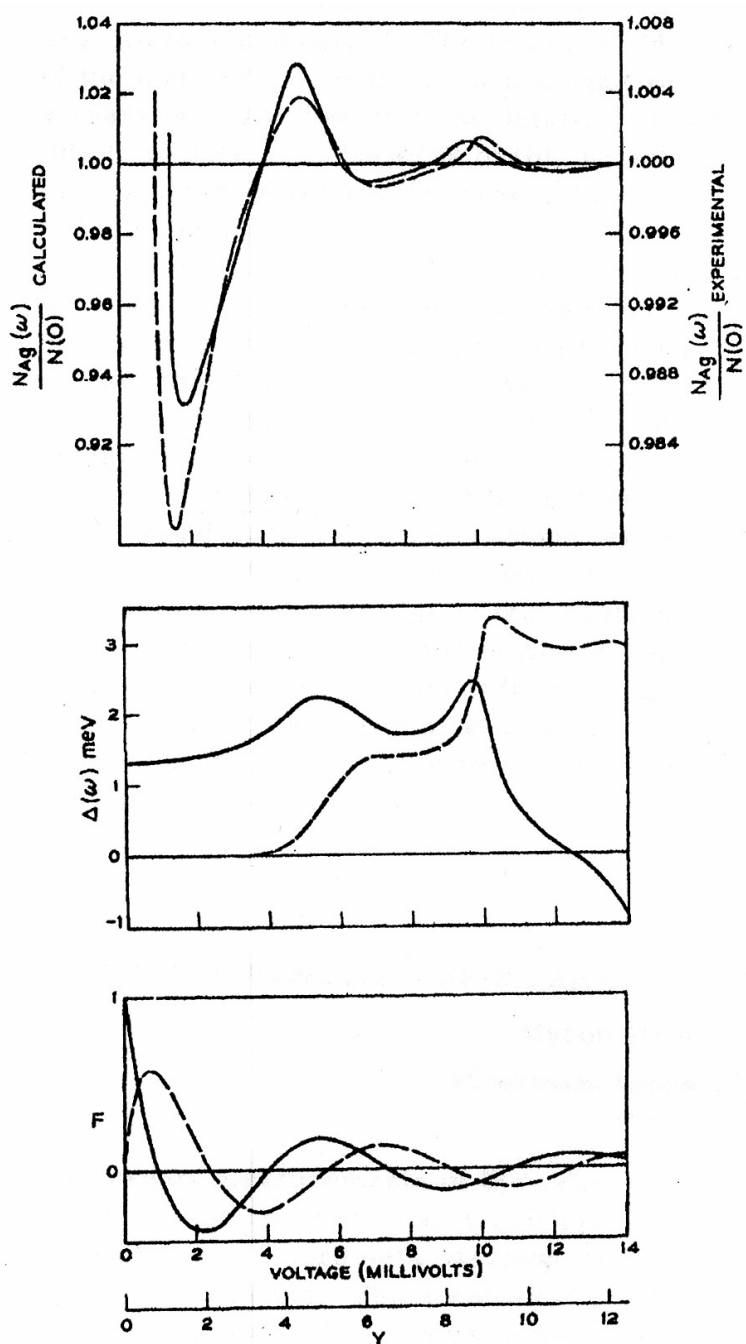


図 5-13 Pb/Ag 複合膜における、電子の干渉効果による Ag 表面の状態密度 $N_{Ag}(\omega)$ の振動。上の図が $N_{Ag}(\omega)$ を示し、実線が実験値、破線が理論値である。下および真中の図はそれぞれ $F(y)$ 、 Δ_{ω} の値を示し、実線が実数部、破線が虚数部の値である。
(Rowell らによる[53]より掲載)

5.2 上部臨界磁場

磁場を Nb/KG 界面に平行に印加した場合に、Nb/KG 複合膜の臨界磁場 H_c^* と Nb 膜の臨界磁場 H_c^s について以下の結果が得られた。

- 測定温度の範囲内($T/T_c^s = 0.85 \sim 0.95$)で H_c^* は H_c^s よりも低下する
- H_c^* と H_c^s の差 ΔH_c は、 $T_c^*/T_c^s < 1.00$ となる KG 膜厚の試料では温度の低下と共に縮まるが、 $T_c^*/T_c^s > 1.00$ となる KG 膜厚の試料では温度の低下と共に広がる
- 同一の測定温度においては ΔH_c は KG 膜厚に依存して変化する

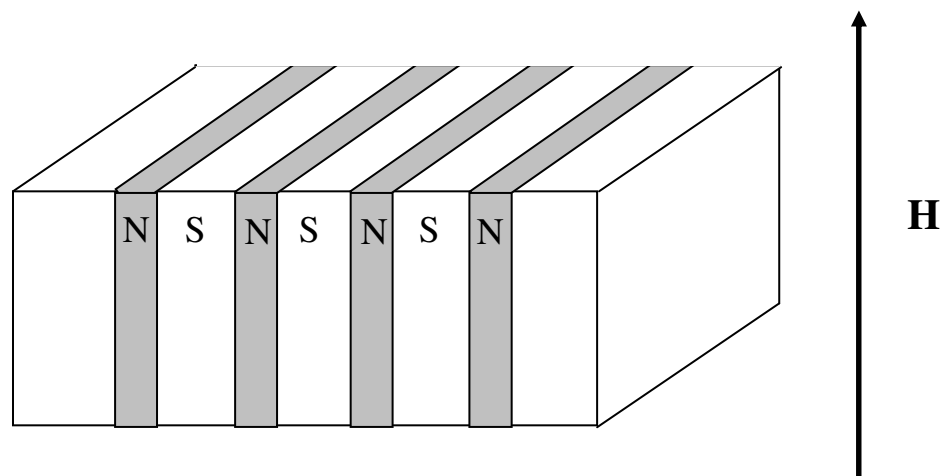
以下、この結果について検討する。

まず、Nb について 2.2.3 節で述べた G-L のコヒーレンス長を計算する。そのためには Nb 膜の平均自由行程 l を評価しなくてはならないが、これは Nb に対する $\rho l = 3.72 \times 10^{-10} \mu \Omega \text{m}^2$ という値を用いれば[57]、本研究で得られた $\rho = 0.15 \mu \Omega \text{m}$ に対して $l = 2.5 \text{nm}$ という値が得られる。したがって $l < \xi$ であり、前節で述べたように KG 膜はきれいな系であるのに対して Nb 膜は汚い系だと考えられる。そこで、(2.48)式の汚い極限における ξ_{GL} の表式を用いれば $\xi_{GL}(t)$ は以下のように評価される。すなわち、 $\xi_{GL}(0.95) = 37 \text{nm}$ 、 $\xi_{GL}(0.90) = 26 \text{nm}$ 、 $\xi_{GL}(0.85) = 22 \text{nm}$ である。よって、温度が低下するにつれて ξ_{GL} の値が Nb の膜厚よりも小さくなることから、 ΔH_c は温度の低下と共に縮小すると予測される。なぜなら、 ξ_{GL} の値が小さくなるということは Nb 膜の超伝導性に及ぼす Nb/KG 境界面の影響が小さくなることを意味するからである。この現象は電子の平均自由行程が短い、汚い S と N の超伝導超格子において、超伝導性が消失する上部臨界磁場 H_c の温度依存性が、温度の低下と共に 3 次元的なものから 2 次元的なものへと変化する現象として実際に観測されている[58-60]。S と N の超格子においては、超伝導転移温度 T_c 付近では S に及ぼす N の影響が大きいいため、その H_c は系全体の 3 次元的な超伝導性から決定される。一方、温度が低下すると S に及ぼす N の影響が弱まり、超格子は 2 次元的な S の層が並んだものと見なせるようになり、 H_c は 2 次元的な S 層の超伝導性から決定されるようになる。したがって、 T_c 付近においては H_c の温度依存性は 3 次元的であるが、温度が低下するにしたがい H_c の温度依存性は 2 次元的になる。しかしながら、この考え方は本研究で得られた $T_c^*/T_c^s < 1.00$ となる KG 膜厚の試料の結果を説明することはできるが、 $T_c^*/T_c^s > 1.00$ となる KG 膜

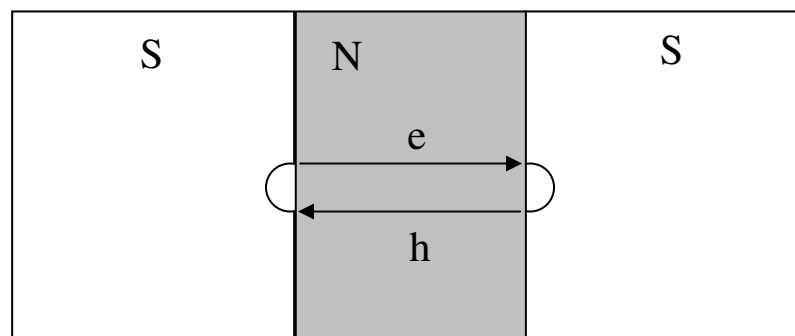
厚の試料の結果を説明することはできない。そこで、前節において T_c^*/T_c^S の KG 膜厚に対する周期性の原因として準粒子の干渉による Nb/KG 境界領域のキャリア相関の変化が示唆されたことを考慮すれば、本研究で得られた ΔH_C の温度依存性は、温度変化により Nb 中のペアポテンシャルや KG 膜中の準粒子の占有率分布が変化し、準粒子の干渉条件が KG 膜厚に対応して変化したことによると考えることができる。すなわち、 T_c^* に近づくにつれ、フェルミディラック分布に従って KG 中の励起粒子が増えると共に Nb 中のペアポテンシャルは減少し、準粒子の干渉条件が変化するのに伴い、Nb/KG 境界領域の電子-電子相互作用が変化する。この際、Nb/KG 境界領域のペアポテンシャルも干渉条件と自己無撞着に変化して行き、 ΔH_C を変化させると共に最終的には T_c^* の T_c^S からの変化をもたらすと考えられる。このような KG 膜中における準粒子の干渉による効果は、図 4-40 に示したように、同一の測定温度においては ΔH_C が KG 膜厚に依存することからも確認される。この ΔH_C の温度依存性に関する結果は、 T_c^*/T_c^S の KG 膜厚に対する周期的な結果が KG 膜中における準粒子の干渉効果から生じていることを裏付けている。

磁場が印加されている場合の干渉効果の例としては、第 1 種超伝導体の中間状態の比熱の異常を挙げることができる。2.3 節で述べたように、この異常は S/N 境界面におけるアンドレーエフ反射とその干渉効果を考慮することで解決された[25-27]。中間状態における超伝導体とアンドレーエフ反射の模式図を図 5-14 に示す。アンドレーエフ反射が図 5-14 の N 中で繰り返されることにより、N 中の電子の準位が量子化されて比熱に異常が生じる。しかしながら、中間状態はたかだか数百 Oe の磁場で生じるのに対し、本研究における 30~40kOe という強い磁場で同様の干渉効果が観測されるかどうかの問題である。KG 膜中で干渉効果が生じるためには電子、あるいはホールがサイクロトロン運動することなしに KG 膜中を往復しなくてはならない。したがって、KG 膜中で、電子または価電子帯のホールがどの程度磁場 H によって曲げられるかを調べる必要がある。その為には、 $r\omega = v$ 、 $\omega = eH/m^*$ (v : 速度、 m^* : 有効質量、 e : 粒子の電荷) で定義されるラーモア半径 r を評価すればよい。前節で用いた電子に対する値 $v=2.0 \times 10^4 \text{m/s}$ 、 $m^*=14m_0$ および、ホールに対する値 $v=3.0 \times 10^4 \text{m/s}$ 、 $m^*=5.7m_0$ を用いれば、 r は電子に対して 400nm、ホールに対して 240nm と評価される。これは KG の膜厚よりも大きいので、電子、ホールはサイクロトロン運動することなく KG 膜中を行き来できる。したがって、KG 膜表面の平坦さと合わせて考えれば、干渉効果は十分に起こり得る。また、測定温度は 5~6K と他のアンドレーエフ反射の実験[12] よりも比較的高温であることから、干渉効果は異なるエネルギー準位同士が熱ゆらぎ

により混ざり合うことで観測できなくなる可能性も考えられる。しかし、半金属である黒鉛と遷移金属であるニオブは電子のエネルギーバンド構造が大きく異なるため、Nb/KG 界面を通過する電子の感じるポテンシャル障壁は大きいと考えられ、このことはアンドレーエフ反射確率に図 2-6、 $Z=3.0$ の場合に示されているようなピーク構造が形成されることを意味する(Z はポテンシャル障壁の大きさを表す)。すなわち、このピーク構造に対応するエネルギーを有する電子のみが干渉を起こすことにより、本研究における比較的高い測定温度においても顕著な干渉効果が観測できたのである。



(a)



(b)

図 5-14 中間状態におけるアンドレーエフ反射

(a) 中間状態の模式図 (b) アンドレーエフ反射の様子

e : 電子 h : アンドレーエフ反射により生じたホール

第 6 章 結論

本研究では、超伝導体 S と常伝導体 N の接合構造において生じる超伝導近接効果に対し、常伝導体を異方性の大きい半金属である黒鉛でおきかえ、接合構造の超伝導近接効果を調べた。その際、超伝導体としてニオブ(niobium: Nb)を用い、黒鉛としてキッシュグラファイト(kish graphite: KG) を用いた Nb/KG 複合膜において、Nb/KG 複合膜の超伝導転移温度 T_c および上部臨界磁場 H_c を黒鉛の膜厚をパラメータとして調べた。その結果以下の事が見出された。

- Nb/KG 複合膜の転移温度 T_c^* と Nb 膜の転移温度 T_c^s の比 T_c^*/T_c^s は、従来の S/N 2 層膜におけるように、N の膜厚の増加に対して単調に減少するのではなく、周期的な変化をする。
- KG の膜厚に対する T_c^*/T_c^s の周期は約 30nm であり、 T_c^*/T_c^s のピーク値は 1.00 を超える。
- Nb/KG 複合膜の上部臨界磁場 H_c^* は Nb 膜の上部臨界磁場 H_c^s よりも測定温度 ($T=0.85 T_c^s \sim 0.95 T_c^s$) の範囲で低下する。
- H_c^* と H_c^s の差の温度依存性は試料の T_c^*/T_c^s の値と相関を持つ。すなわち、温度の低下に従い、 $T_c^*/T_c^s < 1.00$ の試料ではその差が縮まり、 $T_c^*/T_c^s \geq 1.00$ の試料ではその差が広がる。
- 同一の測定温度においては ΔH_c は KG 膜厚に依存して変化する

特に、 T_c^*/T_c^s のピーク値が 1.00 を超える、すなわち、 T_c^* が T_c^s よりも高い値を示す現象の理由として、KG 膜中の準粒子(励起粒子としての電子またはホール)の新たな干渉効果の発現が考えられる。Nb 膜と接合している KG 膜は電子の平均自由行程が膜厚と同程度である。したがって、KG 膜中において、Nb/KG 境界面で生じるアンド

レーエフ反射と KG/基板境界面での通常反射とによる電子の往復運動によって、波動としての電子に干渉が起こり、Nb のペアポテンシャルに対応するエネルギーを有する電子の状態密度が変動する。本来キャリア数の少ない黒鉛であるが、上記のような状況においては、KG 膜における状態密度の変動が Nb/KG 境界面における電子-電子相互作用を変化させると考えられる。 H_c^* と H_c^S の差 ($\Delta H_c: H_c^S - H_c^*$) の温度依存性はこの干渉効果の条件、すなわち、Nb のペアポテンシャルおよび KG 膜中の励起粒子の占有率分布が温度により変化することに起因する。同一の測定温度における ΔH_c が KG 膜厚に依存することは、 H_c の変化も T_c の変化と同様に KG 膜中の電子の干渉効果から生じることを示している。このような c 軸方向への電子の運動とその結果としての干渉効果は、黒鉛薄膜の膜厚が 100nm 程度になると薄膜表面まで散乱されずに到達する電子が増大し、表面散乱による抵抗が現れることと合致した結果である。この結果は超伝導体と接合した黒鉛薄膜中の電子の運動が起こす、黒鉛薄膜に特徴的な現象といえる。本研究から、KG 膜中における電子相関は、超伝導転移温度を高める働きをすることが明らかになった。

謝辞

本研究を完成するにあたり、慶應義塾大学理工学部物理情報工学科助教授 大橋良子先生には、試料の準備、測定方法、ならびにデータの解釈など全てにわたり多大な御指導と御助言を賜りました。ここに深く感謝致します。また、その他にも、物事を究めていくという研究者の姿勢を学んだことは、今後の著者の人生に非常に有益であらうと思います。改めて深く感謝致します。

同じく物理情報工学科 安西修一郎名誉教授、ならびに太田英二教授には、本研究に対する貴重な御意見、御指導を賜りました。心から感謝致します。

また、同じく物理情報工学科 椎木一夫教授、佐藤徹哉教授、ならびに的場正憲教授には本論文をまとめるに当たり、貴重な時間を割いて議論をして頂きました。ここに謹んで感謝致します。

慶應義塾大学理工学部電子工学科助教授 木下岳司先生には、電子ビーム蒸着装置の使用に際し、様々な御指導を頂きました。また、度重なる装置の不調にも御協力頂きました。心から感謝申し上げます。

既に御退職なされました武蔵工業大学教授 菱山幸宥先生、また現在、武蔵工業大学教授でいらっしゃいます 鏑木裕先生には、貴重なキッシュグラフアイト試料を提供して頂くと共に、学会などの場で貴重な御助言を頂いたことを深く感謝致します。

慶應義塾大学中央試験所の皆様には、液体ヘリウムの転送や測定装置の使用に際し、大変お世話になりました。有難うございました。

その他にも本研究を行う上で多くの方々のご援助を賜りました。特に大橋研究室で研究を共にした皆様や、電子ビーム蒸着を助けてくれた後輩の喜多村恒一君に感謝致します。また、慶應義塾大学学事振興資金による研究補助を受けたことをここに付記致します。

参考文献

- [1] 超伝導現象に関しては
P.G. de Gennes, *Superconductivity of Metals and Alloys* (Westview Press, 1999).
中嶋貞雄, 超伝導入門 (培風館, 1998).
御子柴宣夫, 鈴木克生, 超伝導物理入門 (培風館, 1998).
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, 1998).
などを参照.
- [2] G. Deutscher and P. G. de Gennes, in: R.D. Parks (Ed.), *Superconductivity* (Marcel Dekker, New York, 1969) p.1005.
- [3] P. G. de Gennes and E. Guyon, *Phys. Lett.* **3** (1963) 168.
- [4] P. G. de Gennes, *Rev. Mod. Phys.* **36** (1964) 225.
- [5] N. Werthamer, *Phys. Rev.* **132** (1963) 2440.
- [6] J. J. Hauser, H. C. Theuerer and N. R. Werthamer, *Phys. Rev.* **136** (1964) A637.
- [7] J. J. Hauser and H. C. Theuerer, *Phys. Lett.* **14** (1965) 270.
- [8] H.J. Fink, M. Sheikholeslam, A. Gilabert, J. P. Romagnan, J. C. Noiray and E. Guyon, *Phys. Rev. B* **14** (1976) 1052.
- [9] A. S. Sidorenko, C. Sürgers, H. v. Löhneysen, *Physica C* **370** (2002) 197.
- [10] T. Nishino, M. Miyake, Y. Harada and U. Kawabe, *IEEE Electron Device Lett.* EDL-6 (1985) 297.
- [11] H. Takayanagi and T. Kawakami, *Phys. Rev. Lett.* **54** (1985) 2449.
- [12] B. van Wees and H. Takayanagi, in: *Mesoscopic Electron Transport* (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1997) p.469.
- [13] 黒鉛の物性に関しては
水島三知, 岡田純, 炭素材料 (共立出版, 1970).
炭素材料学会編, 新・炭素材料入門 (リアライズ社, 1996).
M.S. Dresselhouse, G. Dresselhouse, K. Sugihara, I.L. Spain and H.A. Goldberg, *Graphite Fibers and Filaments*, (Springer-Verlag, New York, 1988).
などを参照.
- [14] J. Bardeen, L.N. Cooper and J.R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **108** (1957) 1175.

- [15] P. Hilsch, Z. Phys. **167** (1962) 511.
- [16] L.P. Gor'kov, J. Exptl. Theoret. Phys. (U.S.S.R) **37** (1959) 1407;
Soviet Phys. JETP **10** (1960) 998.
- [17] Y. Tanaka and M. Tsukada, Phys. Rev. B **37** (1988) 5095.
- [18] Y. Tanaka and M. Tsukada, Phys. Rev. B **37** (1988) 5087.
- [19] Y. Tanaka and M. Tsukada, Phys. Rev. B **42** (1990) 2066.
- [20] V. L. Ginzburg and L. D. Landau, Zh. Eksperim. i. Teor. Fiz. **20** (1950) 1064.
- [21] M. Tinkham, in: *Introduction to Superconductivity*
(Dover Publications, New York, 2004) p.119.
- [22] D. Saint-James and P. G. de Gennes, Phys. Lett. **7** (1963) 306.
- [23] H. J. Fink and A. G. Presson, Phys. Rev. B **1** (1970) 221.
- [24] H. J. Fink and P. Martinoli, J. Low Temp. Phys. **4** (1971) 305.
- [25] N. V. Zavaritskii, Pis'ma v Zh. Eksp. & Teor. Fiz. **2** (1965) 168;
JETP Lett. **2** (1965) 106.
- [26] A. F. Andreev, J. Exptl. Theoret. Phys. (U.S.S.R.) **46** (1964) 1823.
Soviet Phys. JETP **19** (1964) 1228.
- [27] A. F. Andreev, J. Exptl. Theoret. Phys. (U.S.S.R) **49** (1965) 655;
Soviet Phys. JETP **22** (1966) 455.
- [28] G. E. Blonder, M. Tinkham and T. M. Klapwijk, Phys. Rev. B **25** (1982) 4515.
- [29] T. Van Duzer and C. W. Turner, 原宏, 菅原昌敬 訳,
超伝導デバイスおよび回路の原理 (コロナ社, 1981).
- [30] 伊原英雄, 戸叶一正, 超伝導材料 (東京大学出版会, 1987).
- [31] W. De Sorbo, Phys. Rev. **132** (1963) 107.
- [32] 薄膜の作成・評価技術とその応用技術ハンドブック 第1編
(フジテクノシステム, 1984) p.88.
- [33] C. A. Coulson and R. Taylor, Proc. Phys. Soc. **65** (1952) 815.
- [34] P. R. Wallace, Phys. Rev. **71** (1947) 622.
- [35] J. W. McClure, Phys. Rev. **108** (1957) 612.
- [36] 日本金属学会編, 半導体と半金属 (アグネ技術センター, 1990) p.371.
- [37] J. A. Woolam, Phys. Rev. B **4** (1971) 3393.
- [38] D. E. Soule, J. W. McClure and L. B. Smith, Phys. Rev. **134** (1964) A453.
- [39] M. Suematsu and S. Tanuma, J. Phys. Soc. Jpn. **33** (1972) 1619.

- [40] P. R. Shroeder, M. S. Dresselhaus and A. Javan, Phys. Rev. Lett. **20** (1968) 1292.
- [41] 黒鉛の格子振動の実験的研究に関しては
G. Dolling and B. N. Brockhouse, Phys. Rev. **128** (1962) 1120.
を、理論的研究に関しては
J. A. Young and J. U. Koppel, J. Chem. Phys. **42** (1965) 357.
を参照。
- [42] Y. Ohashi, T. Koizumi, T. Yoshikawa, T. Hironaka and K. Shiiki,
TANSO **180** (1997) 235.
- [43] Y. Ohashi, T. Hironaka, T. Kubo and K. Shiiki, TANSO **195** (2000) 410.
- [44] T. Kawakami and H. Takayanagi, Appl. Phys. Lett. **46** (1985) 92.
- [45] 薄膜の作成・評価技術とその応用技術ハンドブック 第2編
(フジテクノシステム, 1984) p.251.
- [46] 金原 粲, 薄膜の基本技術 (東京大学出版会, 1990) p.108.
- [47] M. Tinkham, in: *Introduction to Superconductivity*
(Dover Publications, New York, 2004) p.131.
- [48] C. T. Wu, Thin Solid Films, **64** (1979) 103.
- [49] Y. Tanaka and M. Tsukada, Phys. Rev. B **40** (1989) 4482.
- [50] Y. Tanaka and M. Tsukada, J. Phys. Soc. Jpn. **60** (1991) 1327.
- [51] Y. E. Lozovik and V. I. Yudson, Sov. Phys. JETP **44** (1976) 389.
- [52] D. Allender, J. Bray and J. Bardeen, Phys. Rev. B **7** (1973) 1020.
- [53] J. M. Rowell and W. L. McMillan, Phys. Rev. Lett. **16** (1966) 453.
- [54] M. Ashida, J. Hara and K. Nagai, Phys. Rev. B **45** (1992) 828.
- [55] J. Hara, M. Ashida and K. Nagai, Phys. Rev. B **47** (1993) 11263.
- [56] Y. Nagato, K. Nagai and J. Hara, J. Low Temp. Phys. **93** (1993) 33.
- [57] A. F. Mayadas, R. B. Laibowitz, J. J. Cuomo, J. Appl. Phys. **43** (1972) 270.
- [58] S. Takahashi and M. Tachiki, Phys. Rev. B **33** (1986) 4620.
- [59] S. Takahashi and M. Tachiki, Phys. Rev. B **34** (1986) 3162.
- [60] R. T. W. Koperdraad and A. Lodder, Phys. Rev. B **51** (1995) 9026.

付録 本論文中で用いられた記号

m, m_0 : 自由電子の質量	b : 外挿長
$-e$: 電子の電荷	T : 温度
α : 吸収係数	T_C : 超伝導転移温度
k_s^{-1} : トーマス-フェルミの遮蔽長さ	T_C^* : 超伝導体(S)/常伝導体(N)複合膜の 転移温度
k_F : フェルミ波数	T_C^S : 超伝導体単独膜の転移温度
$\xi_{\mathbf{k}}$: 波数 \mathbf{k} を持つ電子のフェルミ準位を 基準としたエネルギー	T_0 : 常伝導から超伝導への転移の オンセット温度
$E_{\mathbf{k}}$: 超伝導体において波数 \mathbf{k} を持つ準粒子 のエネルギー	t : 超伝導体の転移温度で規格化された温度
E_F : フェルミエネルギー	A : ベクトルポテンシャル
N_F : フェルミエネルギーにおける状態密度	H : 磁場
γ : 電子比熱	H_C : (上部)臨界磁場
ρ : 比抵抗	H_C^* : 超伝導体(S)/常伝導体(N)複合膜の (上部)臨界磁場
ρ_a : 黒鉛の基底面方向の比抵抗	H_C^S : 超伝導体単独膜の(上部)臨界磁場
ρ_c : 黒鉛の c 軸方向の比抵抗	H_{C2} : 上部臨界磁場
θ : デバイ温度	H_{C3} : 表面超伝導の臨界磁場
ω_D : デバイのカットオフ周波数	I_C : 超伝導臨界電流
S : 超伝導体	d : 薄膜の膜厚
N : 常伝導体	κ : G-L パラメータ
V : 電子-電子相互作用定数	Ψ : 秩序パラメータ
Δ : 超伝導のペアポテンシャル	Φ_0 : 磁束量子(フラクソイド)
τ : 緩和時間	RRR : 温度 300K における抵抗の温度 4.2K における抵抗に対する比
D : 拡散定数	R_0 : 常伝導から超伝導への転移の オンセット時における抵抗値
l : 平均自由行程	R : 抵抗
v_F : フェルミ速度	
ξ_0 : BCS のコヒーレンス長	
ξ_{GL} : ギンツブルグ-ランダウ(G-L)の コヒーレンス長	
ξ_ω : 近接効果理論で用いられる コヒーレンス長	

著者の寄与になる発表論文

本研究に関する論文

I. 印刷発表論文

1. T. Kubo, Y. F. Ohashi and T. Kinoshita,
“Superconducting Transition Temperature of Niobium/Graphite Bilayers”,
Physica C **417** (2004) 58.
2. T. Kubo, Y. F. Ohashi and T. Kinoshita,
“Parallel Upper Critical Field of Niobium/Graphite Bilayers”,
Physica C **420** (2005) 78.

II. 口頭発表論文・国際会議

1. T. Kubo, T. Kinoshita and Y. Ohashi, “Superconducting Proximity Effect in Nb/Graphite Films”, The International Conference on Carbon in 2002, 15-20 September 2002 Beijing, China, Abstract CD-ROM, Oral Session 36 No. 2.
2. T. Kubo, Y.F. Ohashi and T. Kinoshita, “Superconducting Transition Temperature of Niobium/Graphite Bilayers”, International Symposium on Nano carbons 2004, 15-18 November 2004 Nagano, Japan, ISNC 2004 Nagano Program & Abstracts, p. 95.

III. 口頭発表論文・国内会議

1. 久保俊晴, 大橋良子, 椎木一夫, “ニオブ/黒鉛複合膜における超伝導近接効果”, 日本物理学会第55回年次大会, 2000年9月 新潟大学, 新潟, 日本物理学会講演概要集 第55巻 第2号 第4分冊, p. 675, 24pWF-4.
2. 久保俊晴, 木下岳司, 大橋良子, “ニオブ/黒鉛複合膜における超伝導近接効果”, 第28回炭素材料学会年会, 2001年12月 桐生市市民文化会館, 群馬, 第28回炭素材料学会年会 要旨集, p. 106.

3. 久保俊晴, 木下岳司, 大橋良子, “ニオブ/黒鉛複合膜における超伝導近接効果”, 日本物理学会第 57 回年次大会, 2002 年 3 月 立命館大学, 滋賀, 日本物理学会講演概要集 第 57 卷 第 1 号 第 4 分冊, p. 722, 24aXW-2.
4. 久保俊晴, 木下岳司, 安西修一郎, 大橋良子, “ニオブ/黒鉛複合膜における超伝導近接効果Ⅱ”, 日本物理学会第 59 回年次大会, 2004 年 3 月 九州大学, 福岡, 日本物理学会講演概要集 第 59 卷 第 1 号 第 4 分冊, p. 790, 27aYD-2.

その他の論文

I. 印刷発表論文

1. Y. Ohashi, T. Hironaka, T. Kubo and K. Shiiki, “Magnetoresistance Effect of Thin Films Made of Single Graphite Crystals”, Tanso **195** (2000) 410.