

学位論文 (要約)

超高真空中でのその場電気伝導測定を用いた  
半導体表面上の原子層超伝導の研究

(Atomic Layer Superconductors on Semiconductor Surfaces  
Studied by *in situ* Electrical Transport Measurements  
in Ultrahigh Vacuum)

平成 27 年 12 月博士 (理学) 申請

東京大学大学院理学系研究科  
物理学専攻

一ノ倉 聖



## 論文概要

本論文は、半導体基板上にエピタキシャル成長によって作製した3種類の単原子層、2原子層物質について、電気伝導測定による超伝導を報告し、その特性を論ずるものである。

従来の2次元超伝導体においては、超伝導 – 絶縁体、超伝導 – 常伝導の量子相転移に関する基礎的な物理が議論されてきた。近年は、半導体基板上の表面超構造や単原子層物質における2次元的な超伝導が注目を集め、界面における強い格子歪みや空間反転対称性の破れに由来する高い転移温度 ( $T_c$ ) や臨界磁場を持つ機能的超伝導が発見されている。本研究ではそのような特異な現象を求め、「大きな Rashba 効果を伴った超伝導」が期待される Tl, Pb 吸着 Si(111) 表面超構造と、理想的な2次元超伝導である「基板との相互作用が弱い超伝導」が期待される Tl 単原子層被膜構造、及び2層グラフェン層間化合物について、超高真空中での試料作製とその場での電気伝導測定を行った。

Tl 単原子層被膜構造は、絶縁体である Si(111) -  $1 \times 1$  - Tl の上に incommensurate に成長する金属的単原子層構造であるため、顕著な2次元性を持った超伝導の発現が期待される。本研究で初めて低温測定を行い、 $T_c = 0.96$  K での超伝導転移を観測した。絶縁体的な基板上に作製されることから、乱れの影響を強く受けた dirty limit 超伝導体であることがわかり、磁場誘起超伝導 – 絶縁体転移が観測された。

Tl, Pb 吸着 Si(111) 表面超構造は、Rashba 分裂と電子格子相互作用が異方的に増大した金属的電子状態を持つ単原子層構造であることが ARPES 測定によって示されていた。本研究によって、 $T_c = 2.26$  K で超伝導となることが明らかとなった。転移温度から考察すると、超伝導を担う電子状態は大きなスピン分裂を持つと考えられ、空間反転対称性の破れた超伝導体として優れた物質であることがわかった。

2層グラフェンは Ca のインターカレーションにより超伝導となることが期待されていたが、反応性の高い Ca を含むために試料作製が困難であり、その直接観測はなされていなかった。本研究では2層グラフェンへの Ca インターカレーションから電気伝導測定を一貫して超高真空中で行うことによって、Ca 2層グラフェン層間化合物が 2 K 以下で超伝導を示すことを明らかとした。一方で Li 2層グラフェン層間化合物は 0.8 K まで超伝導転移しなかった。本研究で明らかとなった2層グラフェン層間化合物における超伝導転移の元素依存性は ARPES、第一原理計算による予測と一致し、グラファイト層間化合物と同様の機構によって超伝導が発現していることがわかった。

## Abstract

In this thesis, discoveries of superconductivities in three kinds of materials with one- or two-atomic-layers by electrical transport measurement are reported and their properties are discussed.

In conventional two-dimensional superconductors, fundamental physics has been discussed about quantum phase transition from superconductor to insulator and from superconductor to metal. Recently, however, two-dimensional superconductivity in the reconstructed semiconductor surface or atomically thinned system are attracting much attention and functional superconductivities with such as high critical temperature ( $T_c$ ) or magnetic field are discovered, which originate from strong lattice strain at the interface or breaking of space-inversion-symmetry. In this study, for the sake of such noble phenomena, the author performed sample fabrications in ultrahigh vacuum (UHV) and *in situ* electrical transport measurements on Tl and Pb adsorbed Si(111) surface which is a candidate of a superconductor with large Rashba effect, and also for realizing ideal two-dimensional superconductor, atomically thin overlayer of Tl and metal-intercalated bilayer graphene which are expected to be superconductors weakly coupled to substrate.

Atomically thin overlayer of Tl is a metallic atom-layer which is incommensurately grown on insulating Si(111) -  $1 \times 1$  - Tl structure. Therefore, it is expected to show superconductivity with strong two-dimensionality. In this study, the author observed superconducting transition with the  $T_c$  of 0.96 K. It shows the properties of dirty limit superconductor and magnetically driven superconductor - insulator transition due to the strong disorder from the insulating substrate.

According to the angle-resolved photoemission (ARPES) studies, Tl and Pb adsorbed Si(111) surface is one-atom-layer metallic structure with anisotropically enhanced Rashba split and electron-phonon coupling. In this study, it is reported that the structure exhibits superconducting transition with the critical temperature of 2.26 K. The observed  $T_c$  indicates that the superconductivity originates from the electric state with large spin-splitting. Hence, the system turned out to be a promising candidate of a superconductor without space-inversion-symmetry.

Bilayer graphene (BLG) has been expected to be a superconductor by intercalating of Ca. However, no direct observation of superconductivity has been reported because it contains chemically reactive elements such as Ca. In this study, the author found that Ca-intercalated BLG exhibits superconducting transition with the critical temperature of 2 K by intercalating Ca into BLG and measurement of electrical transport without breaking vacuum. On the other hand, Li-intercalated BLG did not show superconductivity down to 0.8 K. These metallic species dependent superconductivity shows good agreement with the prediction by ARPES and *ab initio* calculation, which are based on the same origin of superconducting graphite intercalation compounds.

## 定数

- 素電荷  $e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$
- 電子質量  $m_e = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg} = 5.69 \times 10^{-12} \text{ eV} \cdot \text{s}^2/\text{m}^2 = 511 \text{ MeV}/c^2$
- Plank 定数  $h = 4.14 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}$
- Dirac 定数  $\hbar = h/2\pi = 6.58 \times 10^{-16} \text{ eV} \cdot \text{s}$
- Boltzmann 定数  $k_B = 8.62 \times 10^{-5} \text{ eV}/\text{K}$
- 磁束量子  $\phi_0 = h/2e = 2.07 \times 10^{-15} \text{ Wb}$
- von Klitzing 定数  $h/e^2 = 25.8 \text{ k}\Omega$



# 目次

第 1 章	序論	1
1.1	研究の背景	1
1.1.1	2次元電子系	1
1.1.2	半導体表面超構造	2
1.1.3	超伝導	4
1.1.4	2次元超伝導	5
1.1.5	半導体表面超構造における超伝導	6
1.1.6	原子層超伝導体	8
1.1.7	物質探索の指針	10
1.2	本研究の目的	10
1.3	本論文の構成	11
第 2 章	基礎理論	13
2.1	表面電子状態と空間反転対称性	13
2.1.1	Rashba 効果	14
2.2	常伝導の基礎	16
2.2.1	Drude の理論	17
2.2.2	Boltzmann 方程式	17
2.2.3	散乱機構	20
2.2.4	Ioffe-Regel の条件	21
2.3	超伝導の基礎	21
2.3.1	London 方程式	22
2.3.2	GL 理論	23
2.3.3	BCS 理論	30
2.3.4	Josephson 効果と臨界電流	40
2.4	特殊な超伝導	41

2.4.1	強結合超伝導体	41
2.4.2	2次元超伝導	43
2.4.3	乱れ誘起超伝導-絶縁体転移	48
2.4.4	空間反転対称性の破れた超伝導	49
第3章	実験技術	55
3.1	電子回折	55
3.2	電気伝導測定	58
3.2.1	4点プローブ法	58
3.3	実験装置	60
第4章	Tl単原子層被膜	63
4.1	研究の背景: Si(111) - $1 \times 1$ - Tl 構造	63
4.2	Si(111) - $6 \times 6$ - Tl 構造	64
4.2.1	原子構造	64
4.2.2	電子状態	65
4.2.3	研究の目的	67
4.3	Si(111) - $6 \times 6$ - Tl 構造の電気伝導測定	68
4.3.1	試料作製	68
4.3.2	Si(111) - $6 \times 6$ - Tl の特性	69
4.3.3	BKT 転移	73
4.3.4	考察	74
4.4	4章のまとめ	75
第5章	Rashba系単原子層構造	77
5.1	研究の背景: Rashba系表面超構造	77
5.2	Si(111) - $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ - (Tl, Pb) 構造	78
5.2.1	原子構造	78
5.2.2	電子状態	79
5.2.3	研究の目的	81
5.3	Si(111) - $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ - (Tl, Pb) 構造の電気伝導測定	81
5.3.1	試料作製	81
5.3.2	Si(111) - $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ - (Tl, Pb) の特性	82
5.3.3	考察	85
5.4	Tlが過剰な Si(111) - $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ - (Tl, Pb) 構造の電気伝導測定	86
5.4.1	試料作製	86

---

5.4.2	Tl が過剰な Si(111) - $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ - (Tl, Pb) の特性 . . . . .	87
5.5	BKT 転移 . . . . .	91
5.6	5 章のまとめ . . . . .	93
第 6 章	2 層グラフェン層間化合物 . . . . .	95
6.1	研究の背景: 炭素系超伝導体 . . . . .	95
6.1.1	グラファイト層間化合物 . . . . .	95
6.1.2	グラフェンへの元素修飾 . . . . .	100
6.2	2 層グラフェン層間化合物 . . . . .	103
6.2.1	SiC 基板上のグラフェン . . . . .	103
6.2.2	2 層グラフェン層間化合物の結晶構造 . . . . .	107
6.2.3	2 層グラフェン層間化合物の電子状態 . . . . .	109
6.2.4	研究の目的 . . . . .	110
6.3	2 層グラフェン層間化合物の電気伝導測定 . . . . .	113
6.3.1	試料作製 . . . . .	113
6.3.2	2 層グラフェンの特性 . . . . .	114
6.3.3	$C_6LiC_6$ , $C_6CaC_6$ の特性 . . . . .	116
6.3.4	超伝導特性の $C_6CaC_6$ 試料依存性 . . . . .	117
6.3.5	$C_6CaC_6$ の磁気抵抗測定 . . . . .	117
6.3.6	考察 . . . . .	119
6.4	6 章のまとめ . . . . .	121
第 7 章	結論 . . . . .	123
7.1	総論 . . . . .	123
7.2	本研究で得られた成果 . . . . .	126
7.3	今後の展望 . . . . .	126
謝辞	. . . . .	129
参考文献	. . . . .	131



# 第 1 章

## 序論

### 1.1 研究の背景

#### 1.1.1 2次元電子系

全ての2次元電子系は不規則ポテンシャルの下で容易に局在し、絶縁体的である。これは、1979年に Abraham らによって提出されたスケーリング理論の結論である<sup>1</sup>。スケーリング理論は2次元電子系が不規則ポテンシャルに脆弱であることを示した一方で、良い電気伝導度を示す場合には限りなく金属的になり、低温で局在の前駆的な振舞いを見せることを予言した。その後、この前駆現象は「弱局在」として定式化された<sup>2</sup>。弱局在は時間反転対称な後方散乱経路の重ね合わせによる定在波であるため、磁場によって弱められる。弱局在理論は Kawaguchi らなどにより2次元電子系で観測されていた負の磁気抵抗<sup>3,4</sup>を見事に説明した。さらに Hikami – Larkin – Nagaoka によってスピン軌道相互作用が強い場合には反弱局在が生じることも示された<sup>5</sup>。スピン軌道相互作用は、今日ではスピントロニクスにおける電流 – スピン流変換や、トポロジカル絶縁体や Rashba 効果においてスピン分裂を生じさせる重要な機構である。特にトポロジカル絶縁体の表面や、後述する Rashba 効果を持つ物質の多くは2次元系であり、電気伝導測定による弱局在、反弱局在効果の観測、解析によって物質の持つ多くの情報が引き出されている<sup>6</sup>。他にも1980年に量子ホール効果が発見され<sup>7</sup>、さらに2005年には単層グラファイトであるグラフェンが半整数量子ホール効果などの特異な物性を示すことが明らかとなり<sup>8-13</sup>、今日では2次元電子系は多様な物理現象の舞台であることがわかっている。

技術的な歴史を振り返ると、2次元電子系は1960年代に Si を用いて MOSFET(電界効果トランジスタ)が作製されて実現した。その後、分子ビームエピタキシー (MBE) による結晶成長技術が発展したことによって GaAs と AlGaAs などの接合が盛んに研究されるようになり、原子レベルに平坦な界面において移動度が  $10^6 \text{cm}^2/\text{Vs}$  にも及ぶ理想的

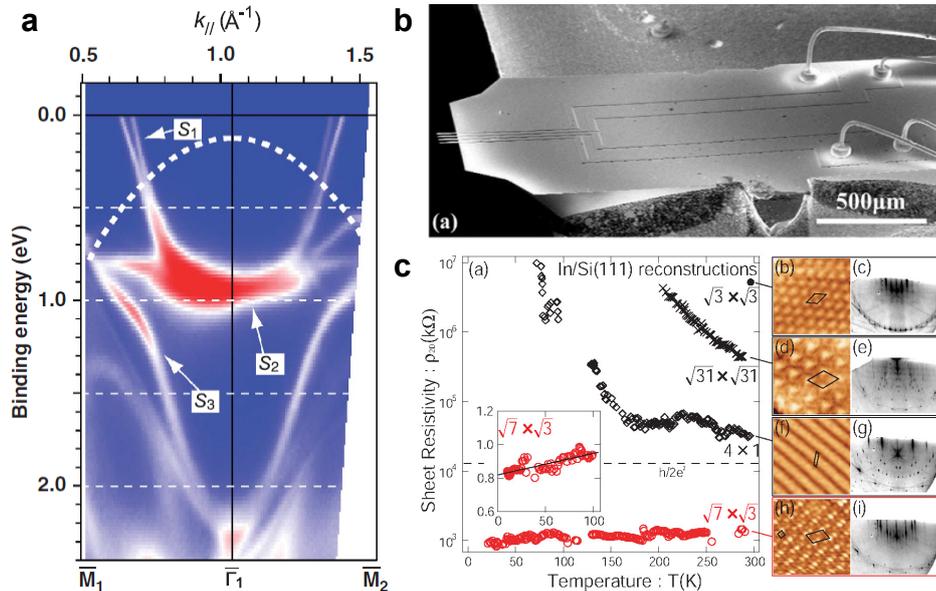


図 1.1 a, ARPES で観測された Ge(111) -  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ - Pb のバンド分散<sup>15</sup> . b, マイクロ 4 端子プローブの走査電子顕微鏡像<sup>16</sup> . c, 4 種類の In 吸着 Si(111) 表面超構造の電気伝導度の温度依存性<sup>17</sup> . 右は各構造の走査トンネル顕微鏡像, 及び反射高速電子回折図形 .

な 2 次元電子系が作製されるようになった<sup>14</sup> . これらの半導体微細加工は, 集積回路を作る上で工学的にも重要な意義を持ち, 急速に発展した . その過程において, 半導体表面の研究も盛んに行われるようになった .

### 1.1.2 半導体表面超構造

半導体結晶の内部では, それぞれの原子は隣接原子と共有結合をとることで安定化している . しかし, 結晶最上層である表面においては, 結合すべき原子がないので, 余剰な結合手であるダングリングボンドが生じる . この, エネルギー的に不安定なダングリングボンドの数を減らすために, 表面原子は自ら並び替えを起こす . これを「表面再構成」と呼び, それによってできた結晶内部と異なる周期構造を「表面超構造」という . 表面超構造は, 半導体を構成する元素種や表面の面方位に応じて多様な構造をとるが, 半導体表面に微量な金属原子を吸着させた場合には新たな自己組織化が生じ, さらに多種多様な構造が実現する . Si 表面だけでも, 吸着原子の種類と, 吸着量, 温度処理に応じて数百種類もの表面超構造が形成されることが知られている<sup>18</sup> . 表面超構造はバルクと異なる原子構造を持つため, 独自の「表面電子状態」を形成する . これは, 反転層やヘテロ界面と異なる新たな 2 次元電子系であり, 表面科学の発展とともに盛んに研究されてきた . その研究は表面汚染を避けるための超高真空, そして表面敏感性を要求するため, しばしばバル

ク物性の測定技術とは異なる独自の手法が用いられる。その代表例は走査トンネル顕微鏡 (STM) であり、非常に鋭く尖らせた探針の、さらにその最先端に位置する原子と表面原子の間のトンネル電流を検出することで、表面原子の構造を明らかとする手法である。さらに、トンネルスペクトルを分光することで、表面電子バンドも測定することができる (走査トンネル分光, STS)。加えて、光電子分光法も表面感性が高いためによく用いられる。特に、近年発達が目覚ましい角度分解光電子分光 (ARPES) はバンド分散を直接的に観測する強力な手段である。ARPES によって明らかとなった、固体表面における最も劇的な現象のひとつが「Rashba 効果」である。Rashba 効果とは、空間反転対称性の破れとスピン軌道相互作用によって生じるスピン分裂で、波数の方向と大きさに応じてスピンも方向と分裂幅を変える。そのため、波数空間において非常に複雑なスピン構造をとるが、第一原理計算手法やスピン分解 ARPES の発展によって詳細が明らかとなってきた。とりわけ、重原子の吸着した半導体表面ではしばしば大きな Rashba 効果が生じる。例えば、Ge(111) -  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  - Bi 構造では 270 meV のスピン分裂が観測されている<sup>19</sup>。しかし、この構造はバンド絶縁体であり、Fermi 面を持たない。他の多くの Rashba 効果を持つ半導体表面超構造も絶縁体的である。そのような中で、Ge(111) -  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  - Pb は 200 meV の大きな Rashba 効果と金属的な電子状態を両立させた稀有な例であり、スピントロニクスへの応用も期待される<sup>15</sup>(図 1.1 a)。

そのような表面特有の電子状態に由来するマクロな物性を研究する試みは、超高真空中での「その場」電気伝導測定の開発から始まった。バルク試料において行われるような電極付けは不可能であるため、図 1.1 b に示すマイクロ 4 端子プローブ<sup>16</sup>などを試料表面に接触させ、電極とする。このマイクロ 4 端子プローブを用い、Si(111) 上の様々な金属吸着表面の電気伝導度が調べられた。しかし、その多くはバンド構造が金属的であるにも関わらず、冷却に伴って伝導度が減少する振る舞いを見せた。表面超構造はドメイン壁などが自然と形成される例も多く、それによって波動関数が系全体に広がらないことが原因と考えられてきた。金属的な伝導を示す表面超構造として最初に発見されたのは Si(111) -  $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$  - In 構造である。Yamazaki らは In を Si(111) 面に吸着して作製される様々な表面超構造の電気伝導特性を調べた<sup>17</sup>。電気伝導度は構造に応じて数桁にわたって大きく変化し、さらにその温度依存性を見ると、最も In 密度が高い  $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$  構造のみが冷却に伴って抵抗が減少し、金属的な電気伝導を示した。さらに、その電気伝導特性は ARPES によるバンド分散から予測したキャリア密度や平均自由行程と定量的な一致を示した。これは、超高真空中では、汚染に影響されずに ARPES と同じ条件での電気伝導測定が可能であることを意味している。従って、表面超構造の研究においては (1) STM によって原子配列と morphology を明らかとし、(2) ARPES によって電子状態を測定し、(3) 電気伝導特性と比較するという包括的な研究が行われてきた。

では、この系をさらに冷却すると超伝導は生じるのであろうか？前節に述べたように、

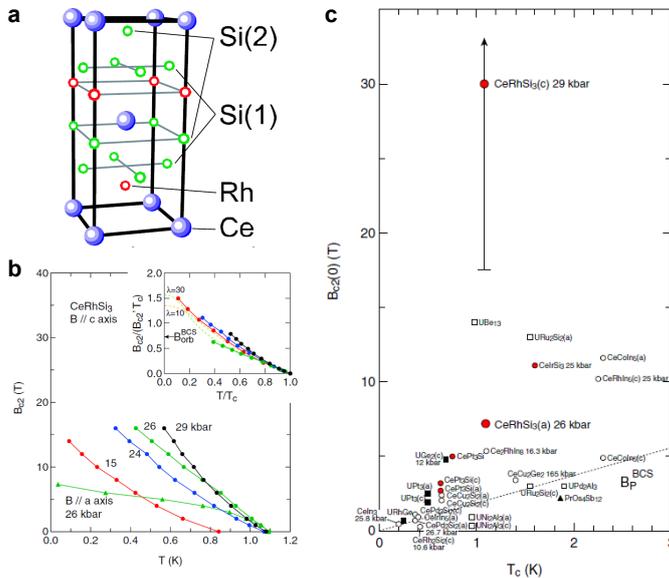


図 1.2 空間反転対称性のない超伝導体  $\text{CeRhSi}_3$  . a, 結晶構造の模式図<sup>21</sup>. b, 高圧下での臨界磁場の温度依存性<sup>22</sup>. c, 空間反転対称性のない超伝導体を含む, 臨界磁場の高い超伝導体の比較図<sup>22</sup>.

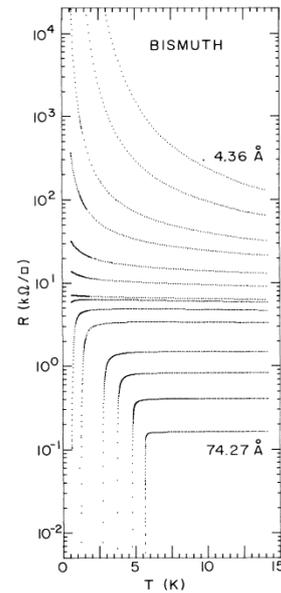


図 1.3 アモルファス Bi 薄膜の面抵抗の温度依存性<sup>23</sup>.  $6.45 \text{ k}\Omega$  を境に超伝導 – 絶縁体転移している.

2次元系では弱局在がしばしば生じ, また, Mermin-Wagner の定理によって有限温度では長距離秩序を持つ相は形成されないと言われている<sup>20</sup>. そのため, 表面状態では超伝導は生じないのではないかと考えられてきた.

### 1.1.3 超伝導

1911年, Kamerlingh Onnes により超伝導現象が水銀で発見されて以来<sup>24</sup>, 超伝導は物性物理学の花形として君臨してきた. ゼロ抵抗, 完全反磁性といった特異な性質は, その発見から長きにわたり理論家の頭を悩ませたが, Bardeen – Cooper – Schrieffer の3名が提唱した BCS 理論によって解決を見た<sup>25</sup>. BCS 理論によると, 超伝導は「フォノンによって媒介された引力によって電子がボゾン化し, Bose 凝縮した状態」とされる. ボゾン化した電子対は Cooper 対と呼ばれ, BCS 理論では Fermi 面上で等方的に形成される. 転移温度は電子格子相互作用が強くなるに従って上昇するが,  $30 - 40 \text{ K}$  程度が限界と考えられていた. この状況を打破したのが 1986年の Bednorz と Müller らによる銅酸化物超伝導体の発見であり<sup>26</sup>, 非フォノン機構, 異方的 Cooper 対による高温超伝導, エキゾチック超伝導の幕開けであった. 転移温度はその後も上昇を続け, 2015年12月現在, 大気圧下では  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  の  $133 \text{ K}$  が最高温度とされる<sup>27</sup>. このようなエキゾチックな超伝導体の電子状態の解明には光電子分光測定が大きく貢献してきた<sup>28</sup>. 高温

超伝導体の転移温度であれば、低温光電子分光で十分に超伝導ギャップが観測でき、さらに角度分解によってそのギャップの異方性を直接測定できるためである<sup>29</sup>。また、STMも低温、強磁場との相性が良く、銅酸化物超伝導体の Cooper 対の異方性<sup>30,31</sup>や渦糸格子の直接観察が行われてきた<sup>32</sup>。また、Fermi 面付近のバンド分散に生じる kink と呼ばれる折れ曲がり構造は、そのエネルギーにおいて多体効果によって準粒子が生じていることを示している。従って、光電子スペクトルの幅や温度依存性から、Cooper 対の生成機構に関わる電子格子相互作用や電子間相互作用に関して議論することもできる。

エキゾチック超伝導体のひとつに、空間反転対称性のない結晶構造を持つ物質群が発見されている。2.4.4 節で述べるが、空間反転対称性がある場合には、Cooper 対の波動関数の軌道部分が偶パリティ (s, d 波など) であればスピン部分は 1 重項、軌道部分が奇パリティ (p 波など) であればスピン部分は 3 重項である。しかし、空間反転対称性が破れている場合は 1, 3 重項が混合した状態になると言われている<sup>33,34</sup>。また、臨界磁場も著しく上昇すると予想されている<sup>33,34</sup>。ここでは例として、CeRhSi<sub>3</sub> を挙げる。CeRhSi<sub>3</sub> は図 1.2 a に示すような結晶構造をしており、正方晶 BaNiSn<sub>3</sub> 型で、空間群 *I4mm* (No. 107) に属し、空間反転対称性を持たない<sup>21</sup>。高圧下での磁気抵抗測定により、臨界磁場は図 1.2 b のように求められた。26 kbar での臨界磁場は、a 軸方向で 7.5 T、c 軸方向で 20 T を超えている<sup>22</sup>。この増大が空間反転対称性の破れに由来することは未だ確証は得られていないが、図 1.2 c の赤丸に示したように、他に発見された空間反転対称性の破れた結晶構造を持つ超伝導体でも比較的大きな臨界磁場が観測されている<sup>22</sup>。

以上のように、バルク物質においては、高い転移温度や臨界磁場を達成することを目標として、1980 年代から複雑な電子状態を持つ超伝導体が盛んに研究されてきた。ここで、銅酸化物超伝導体などは層状構造をしており、擬 2 次元的な性質がある。そのため、その発見によって 2 次元超伝導に関する物理も発展した。

#### 1.1.4 2 次元超伝導

2 次元超伝導の可能性は 1964 年、Ginzburg によってすでにその実現可能性が指摘されていた<sup>35</sup>が、実験的に作製されるようになったのは、高品質の薄膜試料が作製されるようになった 1980 年代である。中心的な役割を果たしたのは Goldman らで、液体 He 温度での蒸着や濡れ層の採用によって、ガラス基板上に高品質の Bi 膜を作製した<sup>23</sup>。図 1.3 に Bi 超薄膜の面抵抗の温度依存性を示す。膜厚が薄くなるほど常伝導抵抗が高くなり、4.36 Å で 6.5 kΩ を越えると絶縁体転移する。この抵抗値は Cooper 対の量子化抵抗  $h/4e^2$  に一致する。従って、常伝導電子の抵抗値  $h/2e^2$  よりも低い抵抗で絶縁体化が起こっており、Bloch 描像の破綻する通常の絶縁体転移ではないことが明らかとなった。これは乱れ誘起超伝導 – 絶縁体転移と呼ばれ、一種の量子相転移として盛んに研究が行われ

た<sup>36</sup>。

また，超伝導 – 常伝導転移の近傍では，抵抗の温度変化に「鈍り」が見られることがわかった．これは，2次元系が熱揺らぎを強く受けることの表れである．転移温度よりも高温では超伝導波動関数の「振幅揺らぎ」によって抵抗が滑らかに変化を始め，転移温度よりも低温では「位相揺らぎ」によって温度依存性が裾を引きながらゼロ抵抗に向かう．後者は特に乱れの強い2次元超伝導体で良く見られた．これはまさに前述した Mermin-Wagner の定理が提案した2次元系における長距離秩序の問題である．すなわち，乱れの強い系に散在するコヒーレンス長程度の島々は，転移温度付近で各々の位相を持って超伝導転移するが，系全体に長距離秩序が発達して位相が揃うのはより低温であるため，その間の温度では有限抵抗が生じるのである．この位相秩序に関する転移は Berezinskii – Kosterlitz – Thouless (BKT) 転移と呼ばれ<sup>37-41</sup>，微細加工技術が発達すると格子状の「超伝導ネットワーク」が作られて盛んに研究された<sup>42,43</sup>．

このように，薄膜超伝導体の研究は主に超伝導 – 絶縁体，超伝導 – 常伝導の量子相転移が議論されてきた．金属薄膜における超伝導の次には，MBE の発展により，半導体や絶縁体ベースの2次元電子系での超伝導が探索されるようになった．2007年に発見された，絶縁体である  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  ヘテロ接合面の2次元電子系<sup>44,45</sup>における超伝導は転移温度こそ 0.2 K と低いものの，面内磁場に対して比較的高い臨界磁場を持つことから2次元性の強さが指摘され<sup>45</sup>，界面近傍の 10 nm ほどの厚さが超伝導となっていることが明らかとなった．

一方で，STM を用いた超伝導研究も成熟し，2009年，Qin らによって Si(111) 上の Pb 吸着表面超構造における超伝導ギャップが報告された<sup>46</sup>．単原子層レベルの構造では，基板最表面の原子密度 [Si(111) 面では  $1 \text{ ML} = 7.84 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ ] を基準として，ML という単位で被覆量，ないしは膜厚を表す．これは  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  構造と  $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$  の混在した平均 2 ML の Pb が吸着した表面で，超伝導転移温度は 3.6 K であった．

### 1.1.5 半導体表面超構造における超伝導

2010年，Zhang らの STS 測定により，図 1.4 a – c に示すように，一様な Si(111) -  $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$  - Pb 構造において転移温度 1.52 K の超伝導が観測された<sup>47</sup>．被覆量は 6/5 ML であり，Pb 原子が単原子層として吸着することから ‘Superconductivity in one-atomic-layer’ として報告された．この論文では被覆量 4/3 ML の Si(111) - SIC - Pb ( $T_c = 1.83$  K，図 1.4 d)，6/5 ML の  $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$  - In ( $T_c = 3.18$  K，図 1.4 f) の超伝導も報告された．ほぼ同時期に，超高真空中の電気伝導測定装置においても 1 K 前後の低温が達成された<sup>49,51</sup>．2011年に Uchihashi らによって  $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$  - In ( $T_c = 2.8$  K，図 1.4 f)<sup>49</sup>，2013年に Yamada らによって SIC - Pb ( $T_c = 1.1$  K，図 1.4 e)<sup>48</sup> のゼロ抵抗状態への転移が

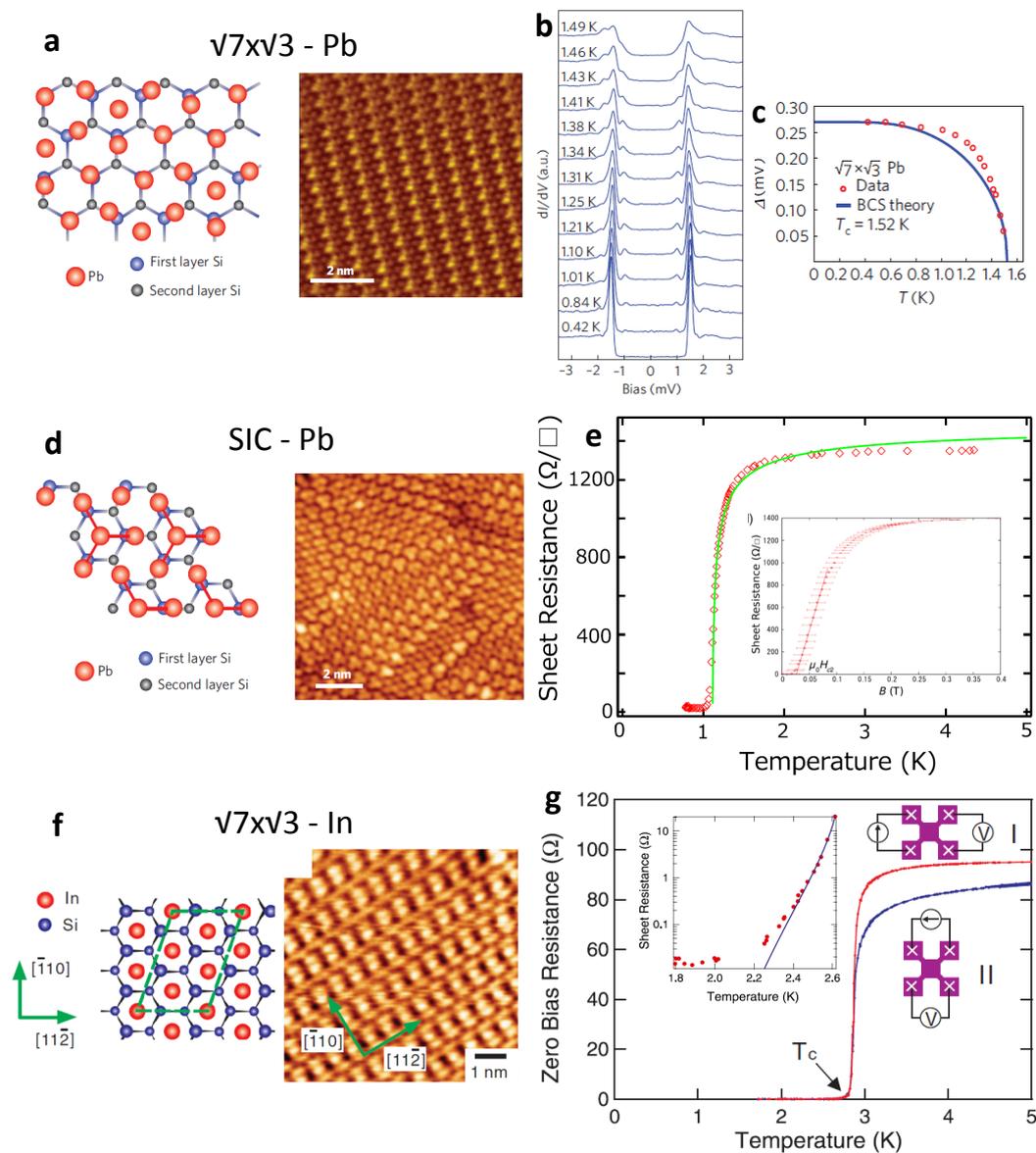


図 1.4 Si(111) 表面超構造における超伝導<sup>47-50</sup>。a - c,  $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ -Pb の a, 構造模式図と STM 像<sup>47</sup>, b, STS 測定による超伝導ギャップ<sup>47</sup>, c, 超伝導ギャップの温度依存性<sup>47</sup>。d, e SIC - Pb の d, 構造模式図と STM 像<sup>47</sup>, e, 電気伝導測定によるゼロ抵抗の観測<sup>48</sup>。挿入図は磁気抵抗測定の結果<sup>48</sup>。f, g  $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ -In の f, 構造模式図と STM 像<sup>49</sup>, g, 電気伝導測定によるゼロ抵抗の観測<sup>49</sup>。挿入図はゼロ抵抗付近の振る舞い<sup>50</sup>。

報告された。これらの研究により、単原子層の構造においてもマクロな超伝導が発現することが明らかとなった。Yamada らはゼロ磁場において熱揺らぎの影響によって転移温度よりも高温から抵抗の減少が生じていることを指摘し(図 1.4 e のフィッティング)、磁場印加による臨界磁場とコヒーレンス長の測定を行った。また、Uchihashi らは後の報告で

抵抗が有限の裾を引きながらゼロに近づいていることを指摘した (図 1.4 g の挿入図)<sup>50</sup> . しかし, この原因は位相揺らぎの他に残留磁場の影響が考えられるため, BKT 転移を観測したとはしていない.

### 問題点

このようにして, 超伝導はついに単原子層構造の物質においても存在することが明らかとなり, 2次元超伝導としての性質も観測されるようになった. しかし, 基板との相互作用が影響しており, 純粋な2次元系ではないとの指摘がある<sup>46,47</sup>. これらの構造を作製する際には, Pb や In を蒸着後に短時間, 高温のアニールを施すために, 最終的な被覆量を見積もることが難しく, その上, アニール前の蒸着量が多いほど転移温度が上昇する傾向がある<sup>48</sup>. つまり, 現状では, 超伝導を示す表面超構造は, 基板への「濡れ性の良さ」を活かして作製された単原子層相当の厚さを持つ超薄膜に過ぎず, 見られている現象は金属薄膜において観測されていたものの焼き直しに過ぎない. 実際, これまでに発見されている表面超構造における超伝導特性はどれも特殊なものではなく, 通常のBCS超伝導である. また, 吸着金属に対応するバルク物質と比べると超伝導転移温度も低い. むしろ, 表面超構造における超伝導の発見から波及して他の半導体や絶縁体基板上の原子層物質と基板の界面, あるいは単原子層相当に薄い系, すなわち原子層超伝導体における研究が盛んに行われるようになり, 特異な超伝導現象が発見されるようになった.

### 1.1.6 原子層超伝導体

GaN 基板上に成長した Ga 2原子層, 3原子層において STM 及び大気中の電気伝導測定によって超伝導が観測された (図 1.5 a)<sup>52,56</sup>. 2原子層では  $T_c = 5$  K と, バルクの Ga よりも高い転移温度を持ち, 臨界磁場もバルクよりも大きい. 特に面内磁場に対して 15 T の大きな臨界磁場を持つ. この測定から, 超伝導状態の厚さは 5.5 nm と見積もられており, また, 大気中を輸送して電気伝導測定を行うためのキャップ層が超伝導特性に影響しなかったことから, Ga と GaN の界面状態に由来する超伝導と解釈されている<sup>52</sup>. 3原子層では磁気抵抗に特徴的な温度依存性が生じ, 磁束グラス状態を観測したと主張されている<sup>56</sup>.

SrTiO<sub>3</sub> 基板上にエピタキシャル成長された 1 ユニットセルの FeSe が 60 K を超える温度で超伝導転移を示すことが, 超高真空中の 4 端子電気伝導測定, 追って ARPES 測定によって示された (図 1.5 b)<sup>53,57-62</sup>. バルク FeSe の転移温度は 10 K に満たないことから非常に注目を集めている. これも界面に由来すると解釈されており, 高い転移温度は基板との格子整合をとる際の歪みに原因があると考えられている.

Sekihara らによって GaAs 劈開面上に低温蒸着によって作製された Pb 単原子層薄膜

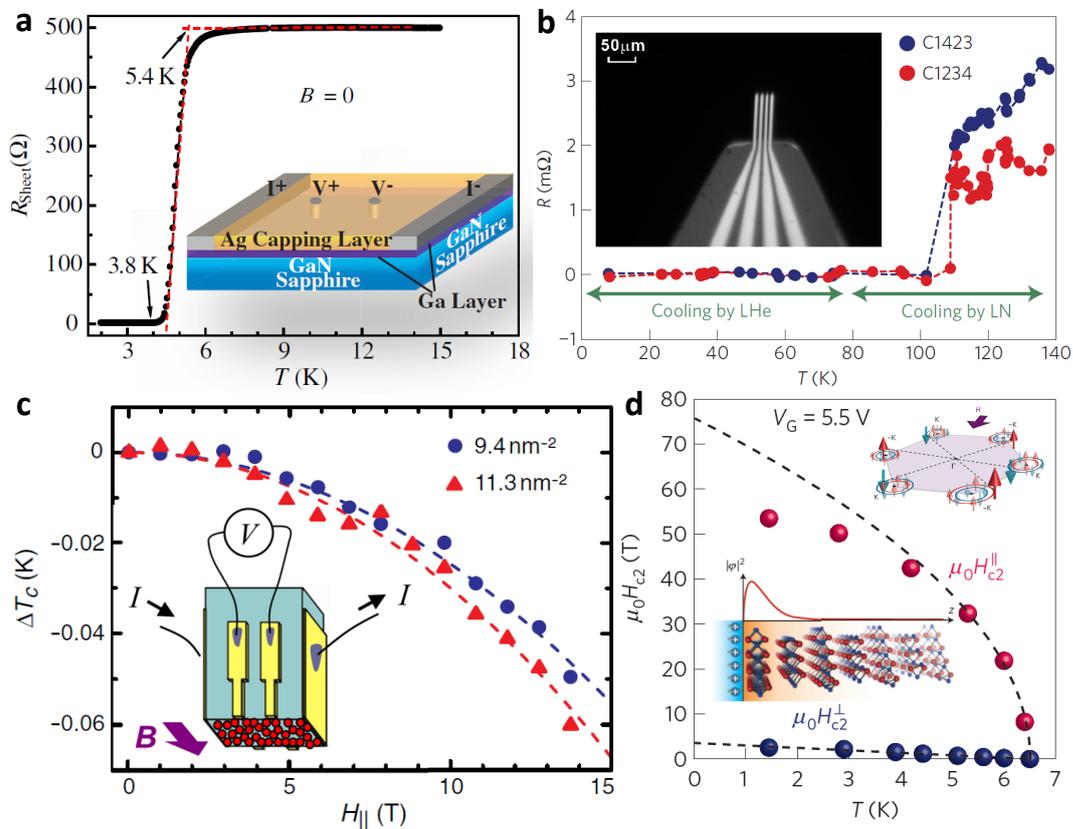


図 1.5 最近の原子層超伝導体の研究例<sup>52-55</sup>。a, GaN 基板上に成長した Ga 2 原子層の大気中の電気伝導測定によるゼロ抵抗の観測<sup>52</sup>。挿入図は電気伝導測定デバイスの模式図。b, SrTiO<sub>3</sub> 基板上にエピタキシャル成長された 1 ユニットセルの FeSe についての超高真空中の 4 端子電気伝導測定結果<sup>53</sup>。100 K を超える転移温度でゼロ抵抗が観測されている。挿入図はマイクロ 4 端子プローブの SEM 写真。c, GaAs 劈開面上に低温蒸着によって作製された Pb 単原子層薄膜における磁気抵抗測定<sup>54</sup>。15 T の面内臨界磁場を印加しても、超伝導転移温度の変化は小さい。挿入図は試料作製、及びその場電気伝導測定概念図。d, 電気 2 重層トランジスタによって誘起された MoS<sub>2</sub> 中の 2 次元超伝導の、臨界磁場の温度依存性<sup>55</sup>。52 T を超える面内臨界磁場が観測されている。挿入図はバンド構造と 2 次元電子系の模式図。

においては、15 T を超える巨大な面内臨界磁場が観測された (図 1.5 c)<sup>54</sup>。これは、薄膜の片側が基板、逆側が真空であることによって「空間反転対称性が破れた超伝導」としての性質を示したと考えられている。Pb が重元素であることから、強いスピン軌道相互作用と超伝導が共存している可能性は高い。

他には、近年注目を集めているのが、電気 2 重層を利用してイオン液体と絶縁体の界面に誘起された 2 次元超伝導体である<sup>55,63-66</sup>。最近の例では、層状物質である MoS<sub>2</sub> に電気 2 重層トランジスタを作製すると 1.5 nm の超伝導層を誘起できることが明らかとなっ

た<sup>55</sup>．使用された  $\text{MoS}_2$  は厚さ 20 nm の積層体だが，表面 2 – 3 原子層に超伝導が誘起されていると考えることが出来る．特筆すべきは面内方向の臨界磁場で，図 1.5 d のように 52 T を超える巨大な臨界磁場が観測された．図 1.5 d の挿入図に示すように， $\text{MoS}_2$  は谷自由度を持つ．さらに，面内での空間反転対称性の破れとスピン軌道相互作用によって伝導帯は Zeeman 型にスピン分裂している．そのため，スピンの方向が面直方向に強力に固定されており，面内方向の臨界磁場が上昇したと考えられる．

### 1.1.7 物質探索の指針

このように，2010 年以降は原子層薄膜超伝導体において興味深い現象が発見されている．それらは，基板上に作製されていることや，空間反転対称性が破れていることによって生じている．言い換えれば「純粋な 2 次元からずれている」ことが重要であり，バルク超伝導体とは異なる新しい機能を持った超伝導体が期待され始めている．

半導体表面超構造についても生来的に基板が主役であり，基板の元素種や面方位と吸着原子の協奏によって超構造が出来，表面電子状態が生じる．最も興味深い現象の一つは，1.1.2 節で挙げた Rashba 効果であり，空間反転対称性の破れがもたらす現象である．巨大な Rashba 効果は ARPES 測定によって探索が進んでいるが，測定できる温度領域が限られているため，超伝導も併せて観測された例はない．超高真空中で ARPES よりも低温にアクセスできる STM や電気伝導を併用することにより，バンド分散が良く定義された Rashba 系において超伝導を発見すれば，空間反転対称性の破れた超伝導としての有力な候補物質となる．

一方で，低次元超伝導体に関する本来の興味である，純粋な 2 次元系における超伝導の発現や揺らぎの影響を調べるためには「基板との相互作用が小さい単原子層」物質を探る必要がある．ARPES や STM によって，独立性の強い電子状態が観測されているものや，グラフェンのような，生来的な単原子層物質における超伝導の検出が望まれる．そのような物質は様々な基板上に作製，あるいは転写できる可能性があり，将来的にトランジスタ動作などを実現してさらに物質，デバイス設計の幅を広げると考えられる．

## 1.2 本研究の目的

以上の背景と指針に基づき，本研究では「Rashba 効果を持った超伝導体」と「基板との相互作用が弱い超伝導体」の実現を目的として実験を行った．具体的には，以下の 3 つの物質を対象とした．

1. 基板との相互作用が弱い超伝導体:  $\text{Si}(111) - 6 \times 6 - \text{Tl}$  構造
2. Rashba 効果を持つ超伝導体:  $\text{Si}(111) - \sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ - (\text{Tl}, \text{Pb})$  構造

### 3. 単原子層物質を用いた超伝導体: 2層グラフェン層間化合物

本研究は Vladivostok の Far Eastern Federal University の Saranin グループ, 及び東北大学高橋研究室との共同研究で行われた。Saranin グループからは  $\text{Si}(111) - 6 \times 6 - \text{Tl}$ ,  $\text{Si}(111) - \sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ - (\text{Tl}, \text{Pb})$  に関する ARPES, STM, 電子回折データを, 高橋研究室からは SiC 上に作製された 2 層グラフェン基板の提供を受けた。

本論文では, 筆者が長谷川研究室に設置されている反射型高速電子回折 - 極低温 4 端子電気伝導測定装置を用いて行った, 超高真空中での試料作製及びその場での電気伝導測定の結果をまとめ, 以下の観点に基づいて解析と議論を行う。

#### ARPES との対応

表面超構造の金属的電気伝導について行われていたように, ARPES によって観測された電子状態と電気伝導測定の結果の対応を調べる。特に, ARPES による超伝導の発現, 特性の予測が有効的であるかを論じる。

#### 2次元性

2次元超伝導体の特徴的な振幅, 位相揺らぎの影響や, 乱れ誘起超伝導 - 絶縁体転移の発現を議論する。特に, 基板との相互作用の強さに応じて 2次元性に変化が現れるか否かに着目する。

#### 電子格子相互作用

本研究では ARPES により大きな電子格子相互作用を持つことが判明した原子層物質について電気伝導測定を行った。常伝導, 超伝導特性への電子格子相互作用の影響を議論する。

#### 空間反転対称性の破れ

空間反転対称性の破れた超伝導体としての性質を持つかどうかを, 電磁氣的性質から議論する。

## 1.3 本論文の構成

第 2 章では本研究の実験結果の解釈に必要な事項を, 導出や文献の引用を行いながら記述する。第 3 章には実験に用いた手法の原理と実際の測定条件を記す。第 4, 5 章は,  $\text{Si}(111) - 1 \times 1 - \text{Tl}$  構造から出発して作製できる 2 つの構造,  $\text{Si}(111) - 6 \times 6 - \text{Tl}$  と  $\text{Si}(111) - \sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ - (\text{Tl}, \text{Pb})$  構造について, 先行研究と共同研究で明らかとなった

原子構造と電子状態について述べた後，電気伝導測定の結果を示し，電子状態をもとに考察を行う．第 6 章では，グラフェンにおける超伝導研究の歴史的背景から始め，2 層グラフェン層間化合物に関する実験結果を特にその電子状態と対応させた考察を行う．第 7 章では 3 つの物質について得られた結果を比較し，本研究全体の結論を述べる．

## 第 2 章

# 基礎理論

この章では本研究で得られた実験結果について解釈，考察を行うための基礎的な理論を述べる．まず，表面 2 次元系の電子状態について，物性に重要な影響を及ぼす Rashba 効果について記述する．本研究の中心である電子輸送と超伝導に関しては基礎的な事柄の導出を行い，発展的な事項については引用文献を用いて整理する．

### 2.1 表面電子状態と空間反転対称性

固体表面では表面垂直方向の並進対称性が破れており，また，多数の未結合手が存在する（ダングリングボンド）．ダングリングボンドはエネルギー的に不安定であるため，その数を最小とするように表面再構成や緩和が起きる．表面原子配列の変化とともに電子状態も変化し，表面状態と呼ばれる波動関数が表面に局在した 2 次元の電子状態を形成する．特に，半導体清浄表面に微量の金属原子を吸着させた場合，様々な超周期を持った再構成が生じるため新たな表面状態を創出できる．このような再構成表面は長きにわたり表面物理学の中心的な研究対象となってきた．

表面がバルクと異なる点において，物性に劇的な影響をもたらすのは対称性の有無である．空間反転対称性を有する結晶中の電子状態は， $\epsilon(\mathbf{k}, \uparrow) = \epsilon(-\mathbf{k}, \uparrow)$  が要請される．加えて，時間反転対称性が存在すると， $\epsilon(\mathbf{k}, \uparrow) = \epsilon(-\mathbf{k}, \downarrow)$  となるので，結局， $\epsilon(\mathbf{k}, \uparrow) = \epsilon(\mathbf{k}, \downarrow)$  となり，上向きと下向きのスピン状態は縮退している（Kramers 縮退）．他方，空間反転対称性が破れた系では，同じ  $\mathbf{k}$  で指定される状態であっても，スピンの向きによってエネルギーが異なる（ $\epsilon(\mathbf{k}, \uparrow) \neq \epsilon(\mathbf{k}, \downarrow)$ ）．つまり，スピン分裂することが許される．たとえバルクの結晶構造の対称性が保たれていても表面では空間反転対称性が破れているため，後述する Rashba 効果などの物性が期待される．

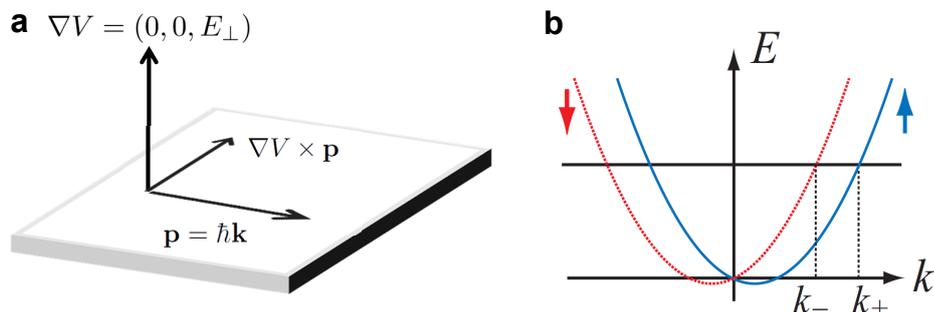


図 2.1 a, 表面を運動する自由電子の模式図. b, Rashba 分裂した 1 次元自由電子の分散関係.

### 2.1.1 Rashba 効果

空間反転対称性の破れはスピン軌道相互作用を通じて電子状態に影響する．スピン軌道相互作用を取り入れた自由電子のハミルトニアンは次のように表すことができる．

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{SO} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \frac{\hbar}{4m^2c^2}\sigma \cdot (\nabla V \times \mathbf{p}) \quad (2.1)$$

ここで， $\sigma$  はスピン演算子である．空間反転対称性のもとでは，ポテンシャル  $V(r)$  の対称性からスピン軌道相互作用項  $\hat{H}_{SO}$  の平均はゼロになる．しかし，空間反転対称性がない場合は有限の値となり，実効的に磁場として作用する．例えば，表面で電子が面内の運動量  $\mathbf{p}$  を持つとする．この電子は，表面垂直方向の大きなポテンシャル勾配  $\nabla V = (0, 0, E_\perp)$  を感じる．このとき，ベクトル積  $\nabla V \times \mathbf{p}$  は表面に平行で， $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$  に直交する方向を向くので，電子のスピンは，面内で波数  $\mathbf{k}$  に垂直な方向に量子化される．スピン分裂の大きさは波数  $k = |\mathbf{k}|$  に比例し，自由電子のエネルギーは，そのスピン状態に応じて

$$\epsilon(k) = \frac{\hbar^2}{2m}k^2 \pm \frac{\hbar^2 E_\perp}{4m^2c^2}k = \epsilon(k) \pm \alpha_R k \quad (2.2)$$

で表される 2 つのエネルギーバンドに分裂することになる． $k = 0$  で縮退し， $k$  に比例して分裂が大きくなる．また， $k$  の正負に応じて，上向きと下向きのスピン状態のエネルギーが反転する．通常の金属結晶での平均的な表面垂直方向のポテンシャル変化は 1 eV 程度なので，表面状態電子を 2 次元自由電子とみなすと，スピン分裂の大きさを表す Rashba パラメータは  $\alpha_R \sim 10^{-6} \text{eV}\text{\AA}$  となる．

以上が自由電子モデルによる Rashba 効果の定性的な理解である．しかし，実際の結晶表面ではこれよりはるかに大きなスピン分裂が観測される．表面において最初に Rashba 効果が観測されたのは Au(111) 表面である<sup>68</sup>．Au(111) 表面は， $\bar{\Gamma}$  点付近の射影ギャップ内に 2 次元自由電子的な表面状態バンドを有する．La Shell らは，ARPES のエネル

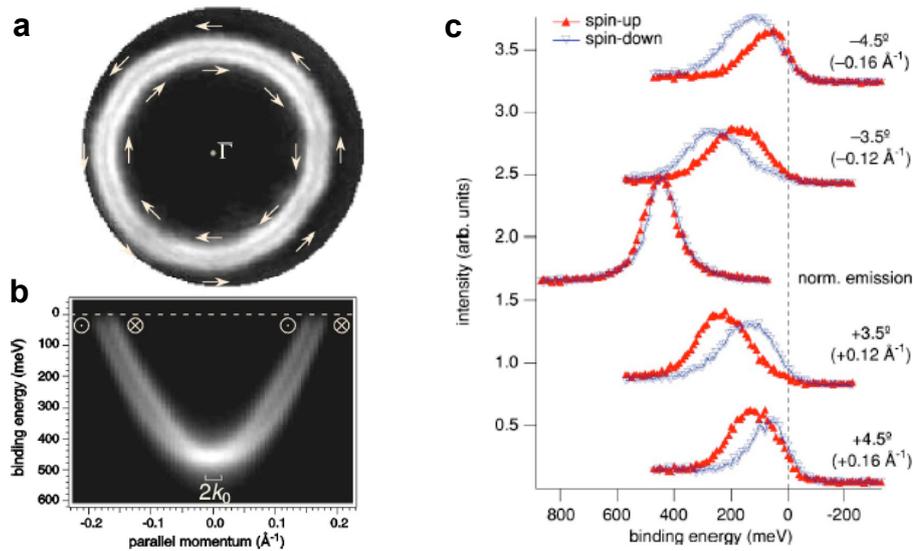


図 2.2 Au(111) 表面における Rashba 分裂.<sup>67</sup> a, Fermi 面. b, 分散関係. c, スピン分解 ARPES スペクトル.

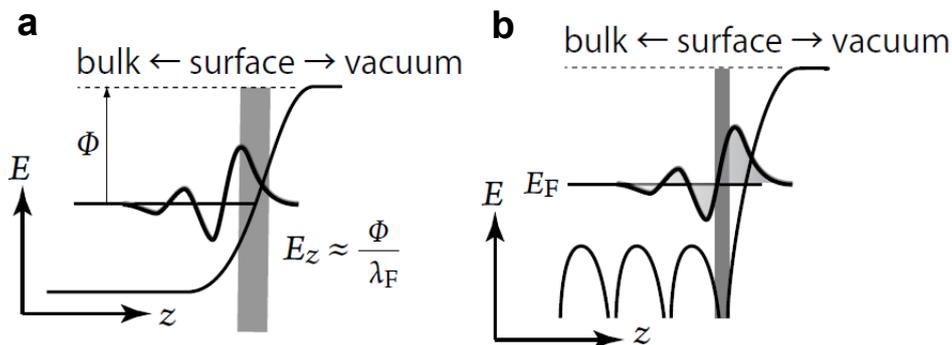


図 2.3 表面近傍の波動関数の模式図.<sup>69</sup> a, 自由電子の場合. b, 核ポテンシャルを考慮した場合.

ギー分解能の向上により，この表面状態バンドが 1 本のバンドではなく 2 本の近接したバンドからなることを見いだした．2 本のバンドは  $\bar{\Gamma}$  点で縮退し，エネルギー差は  $k$  に比例する．この特徴から，この分裂は Rashba 効果によるものと考えられた．しかし，Rashba パラメータを見積ると  $\alpha_R = 0.33 \text{ eV\AA}$  にもなり，自由電子モデルの予想よりも 5 桁も大きい．Au(111) 表面状態バンドは 2 次元面内で等方的であるから，Rashba 分裂した Fermi 面は同心円状になる．スピン軌道相互作用を取り入れた自由電子モデルから，Fermi 面上の電子のスピンは表面内で，2 つの円状 Fermi 面のスピンは互いに逆向きかつ円周方向に配向すると予想される．スピン分解光電子分光の発展により，Au(111) 表面状態バンドが実際にそのようなスピン構造を持つことが明らかとなり，表面において非常に大きな Rashba 分裂が生じることが確実となった<sup>67</sup>(図 2.2)．

表面 Rashba 効果の理解を目指し, Petersen らは, Au(111) 表面を, 面直方向の電場にさらされた Au(111) 単原子層で近似し, Au 6*p* 由来の電子状態をスピン軌道相互作用を考慮した強束縛近似で計算した<sup>70</sup>. この理論は, 空間反転対称性の破れによって Rashba 効果が生じる一方で, スピン分裂の大きさは自由電子モデルでは説明できず, 原子のスピン軌道相互作用に大きく依存することを示した. すなわち, Rashba 効果は重原子ほど大きくなる. Nagano らは様々な表面系に対してフルポテンシャル法第 1 原理電子状態計算を行い, Rashba スピン分裂の大きさが表面の重原子核近傍における波動関数の非対称性に大きく依存することを示した<sup>71</sup>. 定性的には次のように説明できる. Rashba 効果によるエネルギー分裂  $\Delta\epsilon$  は, 表面垂直方向 ( $z$  とする) のポテンシャル勾配  $E_{\perp} = \partial V/\partial z$ , 及び表面バンドの波動関数  $\psi$  によって

$$\Delta\epsilon \propto \int \frac{\partial V}{\partial z} |\psi|^2 d\mathbf{r} \quad (2.3)$$

と表される.  $E_{\perp} = \partial V/\partial z$  は, 図 2.3 b のように, 単純な表面電子状態の閉じ込めポテンシャルに加え, 表面原子核近傍のクーロンポテンシャルが強く影響する. これは重原子近傍で波動関数が大きな振幅を持つ場合では主要な寄与となる. 核近傍のポテンシャルは  $z$  軸に沿ってほぼ反対称であるから, 式 (2.3) で  $\Delta\epsilon$  が大きな値を取るには  $|\psi|^2$  が  $z$  軸に沿って非対称であればよい. すなわち, Rashba 分裂の大きさは波動関数の表面垂直方向での歪みの影響を受ける. まとめると, 大きな Rashba スピン分裂が生じる以下の 3 点が重要である.

1. 表面における重原子の存在.
2. 表面重原子核周辺への表面バンド波動関数の集中.
3. 重原子核近傍における表面バンド波動関数の表面垂直方向の非対称性 (歪み).

本節 2.1.1 は有賀らの解説<sup>69</sup> を参考にした.

## 2.2 常伝導の基礎

本研究では金属的な電子状態を持つ 2 次元系を対象とし, その超伝導特性を論ずる. 超伝導特性は電子格子相互作用の大きさや平均自由行程といった, 常伝導特性の影響を受ける. そこで, ここでは Drude の理論や Boltzman 方程式により, 伝導電子に関する基礎的な物理量を記述する. これらの物理量に関する ARPES 測定や高温域での電気伝導測定から, 極低温での超伝導特性を予想することができる.

### 2.2.1 Drude の理論

電場をかけると、伝導電子は電場方向に励起される。理想的には Brillouin ゾーンの端まで励起されて Bloch 振動を示すが、実際には散乱のためにある定常状態に落ち着く。

Drude は、電場中の電子の運動を古典力学的に記述するモデルを考えた。このモデルでは電子間の相互作用は無視し、散乱は単位時間当たり  $1/\tau$  の確率で起こる衝突とされる。 $\tau$  は緩和時間と呼ばれ、微視的なメカニズムとしては不純物散乱、格子との相互作用などがある。電場  $\mathbf{E}$  の元での電子の運動方程式は次のように書ける。

$$m^* \frac{d\mathbf{v}(t)}{dt} = e\mathbf{E} - m^* \frac{\mathbf{v}(t)}{\tau} \quad (2.4)$$

この式より、定常状態の電子の速度を求めることが出来る。

$$\mathbf{v} = \frac{e\tau}{m^*} \mathbf{E} = \mu \mathbf{E} \quad (2.5)$$

$\mu = e\tau/m^*$  は移動度と呼ばれる。緩和時間  $\tau$  が長く、有効質量  $m^*$  が小さいときに移動度が大きくなることがわかる。電子密度を  $n$  とすると単位面積あたりに通過する電荷、つまり電流は次のように表される。

$$\mathbf{j} = ne\mathbf{v} = \frac{ne^2\tau}{m^*} \mathbf{E} = ne\mu \mathbf{E} \quad (2.6)$$

よって、電気伝導度  $\sigma$  は  $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$  から次のようになる。

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m^*} = ne\mu \quad (2.7)$$

### 2.2.2 Boltzmann 方程式

Drude モデルでは個々の電子が独立に古典力学的運動を行うと仮定し、緩和時間、移動度といった物理量を導入した。実際の固体中の電子についても、マクロなパラメータとしてはこれらを用いることとなる。しかし、微視的には個々の粒子は量子状態をとっているため事情が異なる。電子は平衡状態では Fermi 分布関数に従ってエネルギーバンド中の各状態を占有する。電場の下では電子の分布関数は Boltzmann 方程式に従って変化する。その結果は、固体中の電子の集団での振舞いを与え、最終的にはバンド構造を前節で導入した量に結びつけることができる。

Boltzmann 方程式は以下のように表される .

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \mathbf{k}} \cdot \frac{\partial \mathbf{k}}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} \cdot \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t} = - \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{col} \quad (2.8)$$

ここで,  $f$  は外場, 散乱の下での電子分布関数である .  $(\partial f / \partial t)_{col}$  は不純物, 電子-格子, 電子-電子相互作用などによる散乱を表し, 散乱項と呼ばれる . 散乱項は, 電場によって加速されて平衡分布からずれた分布関数を元に戻す役割を果たすため, 次の形を仮定する .

$$- \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{col} = - \frac{f(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t) - f_0(\mathbf{k}, \mathbf{r})}{\tau} \quad (2.9)$$

$f_0(\mathbf{k})$  は Fermi 分布関数である . すなわち, 式 (2.9) は平衡分布からのずれに比例して緩和時間  $\tau$  の間に散乱項によって平衡分布に戻ることを表している . 式 (2.8) 左辺の第 2 項は, 静電場  $\mathbf{E}$  のもとでの運動  $\hbar \partial \mathbf{k} / \partial t = -e\mathbf{E}$  を用いて書き換える . 電場の 2 次以上の項を無視すると,  $(\partial f / \partial \mathbf{k}) \cdot (\partial \mathbf{k} / \partial t) = (-e\mathbf{E} / \hbar)(\partial f_0 / \partial \mathbf{k})$  となる . 定常状態の下で電子が一様に分布すると仮定すると (つまり,  $\partial \mathbf{k} / \partial \mathbf{r} = 0$ )  $\mathbf{r}$  と  $t$  に関する変化を無視でき, 式 (2.8) は次のように簡単化される .

$$f(\mathbf{k}) = f_0(\mathbf{k}) + \frac{e\tau \mathbf{E}}{\hbar} \frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{k}} \quad (2.10)$$

$f_0$  はエネルギー  $\epsilon(\mathbf{k})$  を通じて波数に依存する . また,  $d\epsilon / \hbar d\mathbf{k} = \mathbf{v}$  を用いると次のように微分変数を変換できる .

$$f(\mathbf{k}) = f_0(\mathbf{k}) + e\tau \mathbf{E} \cdot \mathbf{v} \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \quad (2.11)$$

こうして与えられる分布関数を用いて  $d$  次元の電流密度  $\mathbf{j} = nev$  を書き換えることが出来る .

$$\mathbf{j} = \int 2 \frac{d^d \mathbf{k}}{(2\pi)^d} f(\mathbf{k}) (-e) \mathbf{v} \quad (2.12)$$

書き換えには  $\mathbf{k}$  空間で 1 状態が占める体積を考慮した . 式 (2.11) を式 (2.12) に代入すると, Fermi 分布が奇関数であることから第 1 項の積分は無視することが出来る . また,  $\tau$  は  $k$  に依らないと仮定する .

$$\mathbf{j} = \frac{-2e^2 \tau}{(2\pi)^d} \int d^d \mathbf{k} (\mathbf{E} \cdot \mathbf{v}) \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \mathbf{v} \quad (2.13)$$

$d^d \mathbf{k}$  を  $d$  次元の面積要素  $dS$  と動径方向の線分要素  $dk$  に分離して  $dk = d\epsilon / \hbar v$  を用いる .

$$\mathbf{j} = \frac{-2e^2 \tau}{(2\pi)^d \hbar} \int dS d\epsilon \frac{\mathbf{E} \cdot \mathbf{v}}{v} \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \mathbf{v} \quad (2.14)$$

金属の典型的な Fermi 温度は  $10^4 - 10^5$  K 程度であり，室温以下は十分に低温とみなせる．従って， $\partial f_0/\partial \epsilon \sim -\delta(\epsilon - \epsilon_F)$  を用いて  $\epsilon$  に関する積分を実行できる．

$$\mathbf{j} = \frac{2e^2\tau}{(2\pi)^d\hbar} \int dS_F \frac{\mathbf{E} \cdot \mathbf{v}}{v} \quad (2.15)$$

すなわち，

$$j_i = \frac{2e^2\tau}{(2\pi)^d\hbar} \int dS_F \frac{E_j v_j}{v} v_i \quad (2.16)$$

伝導率テンソル  $\sigma_{ij}$  は， $j_i = \sigma_{ij} E_j$  より

$$\sigma_{ij} = \frac{2e^2\tau}{(2\pi)^d\hbar} \int dS_F \frac{v_i v_j}{v} \quad (2.17)$$

従って 2 次元の場合の伝導率テンソルは以下ようになる．

$$\sigma_{ij} = \frac{e^2\tau}{2\pi^2\hbar} \int dk_F \frac{v_i v_j}{v} \quad (2.18)$$

電流が一様で等方的に流れるならば，Fermi 面上では  $v_i = v_j = v = v_F$  だから， $\sigma_{ij}$  は次のように簡単になる．

$$\sigma = \frac{e^2\tau v_F}{4\pi^2\hbar} \int dk_F \quad (2.19)$$

2 次元自由電子では，Fermi 面上での単位面積あたりの状態密度は次のように与えられる．

$$N = \frac{1}{2\pi^2} \int \frac{dk_F}{\partial E/\partial k} = \frac{1}{2\pi^2\hbar} \int \frac{dk_F}{v_F} = \frac{m^*}{\pi\hbar^2} \quad (2.20)$$

従って， $\sigma$  は次のように簡単になる．

$$\sigma = \frac{e^2}{2} l v_F N = \frac{e^2 \tau k_F^2}{2\pi m^*} \quad (2.21)$$

ここで， $l = \tau v_F$  は平均自由行程である． $\sigma$  は平均自由行程  $l$ ，Fermi 速度 (波数)  $v_F(k_F)$ ，Fermi 面での状態密度  $N$  に比例することがわかる．さらに  $m^* v_F = \hbar k_F$  を用いると，

$$\sigma = \frac{e^2}{h} k_F l \quad (2.22)$$

2 次元の面抵抗率  $R_s = 1/\sigma$  を用いると，

$$l = \frac{1}{k_F} \cdot \frac{h/e^2}{R_s} \quad (2.23)$$

となり，平均自由行程を求めることができる．すなわち，Fermi 波長  $1/k_F$  に量子化抵抗  $h/e^2 = 25.8 \text{ k}\Omega$  と面抵抗  $R_s$  の比を乗じたものが平均自由行程である．本研究ではこの式を用いて平均自由行程を求める．

### Drude モデルとの対応

さらに，自由電子近似を行うと，式 (2.19) の積分，及び伝導帯の電子密度を次のように書き表せる．

$$\int dk_F = 2\pi k_F \quad (2.24)$$

$$n = \frac{k_F^2}{2\pi} \quad (2.25)$$

電気伝導率は， $v_F = \hbar k_F / m^*$  を用いると次のようになり，Drude の式 (2.7) に一致する．

$$\sigma = \frac{e^2 \tau n}{m^*} = e \mu n \quad (2.26)$$

伝導に寄与するのは Fermi 面上の電子である．しかし，Boltzmann 方程式より出発すると，最終的には伝導帯全体の電子密度によって電気伝導度が記述される．このことは，Drude モデルの妥当性を示している．

### バンド構造との対応

Boltzmann 描像を導入したことによって，バンド分散と電気伝導のパラメータの対応付けが可能になる．Fermi 波数  $k_F$ ，及び Fermi 面近傍でのバンド分散の傾き  $\partial E / \partial k (k = k_F)$  から，Fermi 速度

$$v_F = \frac{1}{\hbar} \left( \frac{\partial E}{\partial k} \right)_{k_F} \quad (2.27)$$

### 有効質量

$$m^* = \frac{\hbar k_F}{v_F} = \frac{\hbar^2 k_F}{\left( \frac{\partial E}{\partial k} \right)_{k_F}} \quad (2.28)$$

を求めることができる．キャリア密度  $n$  は，

$$n = \frac{\text{スピン縮退度} \times \text{Fermi 面の囲む面積}}{(2\pi)^2} \quad (2.29)$$

によって見積もることができる．

## 2.2.3 散乱機構

Matthiessen の規則によると，緩和時間  $\tau$  の逆数は，電子格子相互作用，電子間相互作用，そして不純物散乱の緩和時間 ( $\tau_{e-p}, \tau_{e-e}, \tau_{imp}$ ) の逆数の和で与えられる．

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{e-p}} + \frac{1}{\tau_{e-e}} + \frac{1}{\tau_{imp}} \quad (2.30)$$

式 (2.21) の逆数をとったものが、2次元の面抵抗率  $R_s$  である。緩和時間に Matthiessen の規則を用いると次のようになる。

$$\rho = \frac{2\pi m^*}{e^2 k_F^2} \left( \frac{1}{\tau_{e-p}} + \frac{1}{\tau_{e-e}} + \frac{1}{\tau_{imp}} \right) \quad (2.31)$$

Debye 温度よりも十分に低温ではフォノン散乱の寄与は減少し、式 (2.31) において不純物散乱、電子間散乱の項が重要となる。電子間散乱の寄与が小さい通常の金属では、電気抵抗率は絶対零度に向かって単調に減少し、不純物散乱による残留抵抗に落ち着く。しかし、不純物が多い系では低温で抵抗が増加に転じることがある。これは、不純物による不規則ポテンシャルのために波数が良い量子数とならず、波動関数が結晶全体に広がらずに局在することで説明され、Anderson 局在と呼ばれる。

#### 2.2.4 Ioffe-Regel の条件

散乱の影響下でも Bloch 描像が成立するには、平均自由行程  $l$  が Fermi 波長に比べて十分長くなければならない。すなわち

$$k_F l > 1 \quad (2.32)$$

である必要がある。式 (2.23) より、この条件は

$$R_s < \frac{h}{e^2} = 25.8 \text{ (k}\Omega\text{)} \quad (2.33)$$

が得られる。これは Ioffe-Regel の判定条件と呼ばれ、25.8 k $\Omega$  が電気伝導特性を決める大まかな目安である。すなわち、式 (2.33) が満たされれば低温まで金属的な電気伝導が期待でき、逆に  $R_s > 25.8 \text{ k}\Omega$  であれば絶縁体的な電気伝導を示すことが予測される。

## 2.3 超伝導の基礎

多くの金属や合金は低温に冷却するとある温度  $T_c$  以下で超伝導状態になる。超伝導を特徴づける基本的な性質は以下の二点である。

- 完全導体: 電気抵抗がゼロである。
- 完全反磁性 (Meissner 効果): 磁束の侵入が禁止される。

Meissner 状態はある臨界磁場で壊れ、超伝導体は常伝導状態へ転移する。臨界磁場が熱力学的臨界磁場  $H_c$  に一致するものを第 1 種超伝導体といい、その多くは Hg, Sn, Al などの単体元素金属である。一方で、多くの合金や化合物超伝導体は  $H_c$  よりも小さな下部臨界磁場  $H_{c1}$  から、超伝導状態を保ったまま磁束が侵入し始める。これを第 2 種超伝

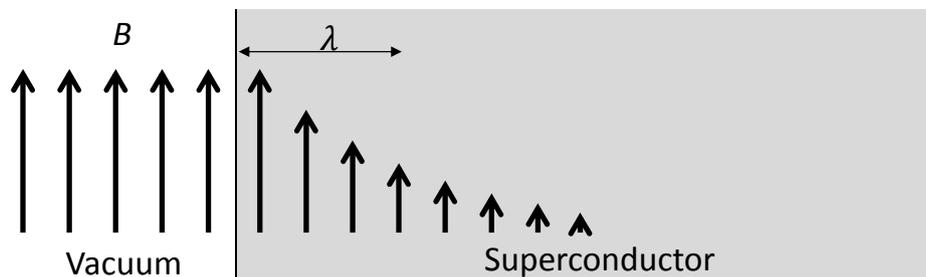


図 2.4 Meissner 効果の模式図．表面から磁場侵入長  $\lambda$  程度は有限の磁束密度が存在するが，試料内部は完全反磁性である．

導体といい，最終的に常伝導転移するのは上部臨界磁場  $H_{c2}$  である． $H_{c1} < H < H_{c2}$  は混合状態または渦糸状態と呼ばれる．渦糸と呼ばれる所以は，侵入した磁束の周りに超伝導電流の渦が生じることによる．

### 2.3.1 London 方程式

超伝導を記述した初期の理論として，London 方程式を紹介する<sup>72</sup>．これは，転移温度以下では  $n$  個の電子が  $n_s$  個の超伝導電子（超流体）と  $n_n$  個の常伝導電子（常流体）に分かれるとする，2 流体モデルに基づいており，古典力学，電磁気学を用いる現象論である．常流体の運ぶ電流  $\mathbf{J}_n = n_n e \mathbf{v}_n$  は通常の Ohm の法則を満たす．

$$\mathbf{J}_n = \sigma_n \mathbf{E} \quad (2.34)$$

超流体については，London 方程式と呼ばれる次の 2 式を仮定する．超伝導電子の有効質量，電荷を  $m_s, e_s$ ，局所的な磁場を  $\mathbf{h}$  として，

$$\frac{d\mathbf{J}_s}{dt} = \frac{n_s e_s^2}{m_s} \mathbf{E} \quad (2.35)$$

$$\nabla \times \mathbf{J}_s = -\frac{n_s e_s^2}{m_s} \mathbf{h} \quad (2.36)$$

式 (2.35) はゼロ抵抗を表す．すなわち，超伝導電子が自由粒子の運動方程式  $m_s (d\mathbf{v}/dt) = e_s \mathbf{E}$  に従うとして得られる．式 (2.36) は Meissner 効果を表す．このことは，Maxwell 方程式と組み合わせることで導かれる．変位電流や常伝導電子による電流は短時間で減衰するため，定常状態の Meissner 効果を考える際には無視できる．よって， $\nabla \times \mathbf{h} = \mu_0 \mathbf{J}_s$  の両辺の rotation をとった式

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{h}) = \mu_0 \nabla \times \mathbf{J}_s \quad (2.37)$$

に式 (2.36) を代入する．すると， $\mathbf{h}$  について 2 階の微分方程式を得る．

$$\nabla^2 \mathbf{h} = \frac{1}{\lambda^2} \mathbf{h} \quad (2.38)$$

$$\lambda \equiv \sqrt{\frac{m_s}{\mu_0 n_s e_s^2}} \quad (2.39)$$

ここで定義された  $\lambda$  を London 侵入長という．試料表面に平行な磁場をかけたとき，この微分方程式を解くと，磁場が

$$h_{\parallel} \propto \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right) \quad (2.40)$$

のように表面から  $\lambda$  程度の距離で減衰し，内部ではゼロになることがわかる (図 2.4)．これが Meissner 効果である．

式 (2.36) の局所磁場  $\mathbf{h}$  をベクトルポテンシャル  $\mathbf{A}$  で表すと以下の形を得る．

$$\mathbf{J}_s = -\frac{n_s e_s^2}{m_s} \mathbf{A} \quad (2.41)$$

この式の両辺を時間微分すると，式 (2.35) を得る．従って，これは London 方程式を 1 つにまとめたものと言える．通常，ベクトルポテンシャルのとり方には任意性があるため，物理量は  $\mathbf{A}$  に依存してはならない．従って，式 (2.41) が成り立つためには， $\mathbf{A}$  に特定のゲージを取らなければならない．このことは，超伝導転移に伴ってゲージ対称性が破れることを意味している．超伝導の系では電荷は溜まらないから， $\nabla \cdot \mathbf{J}_s = 0$  である．よって，

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = 0 \quad (2.42)$$

を満たすようにゲージをとる必要がある (London ゲージ)．

### 2.3.2 GL 理論

2 次相転移では，一般に転移に伴って対称性が自発的に破れる．London 方程式を認めると，超伝導転移においてはゲージ対称性が破れることがわかった．従って，微視的な起源はともかくとして，現象としては 2 次相転移の 1 つととらえることができる．Ginzburg-Landau 理論 (GL 理論) では，2 次相転移の一般論を用いて超伝導を記述する．

2 次相転移の代表例は強磁性転移である．Curie 温度よりも高温側では，多数のスピンがばらばらな方向を向いている (常磁性相)．Curie 温度以下では，スピンが特定の方向に揃い始め，磁化  $M$  が有限の値を持つようになる (強磁性相)．ミクロには，磁化が発生する起源は隣接スピン間の交換相互作用である．しかし，現象論的には，微視的な起源を無視してマクロな磁化  $M$  をパラメータとした自由エネルギー  $\mathcal{F}(M, T)$  によって系を記述

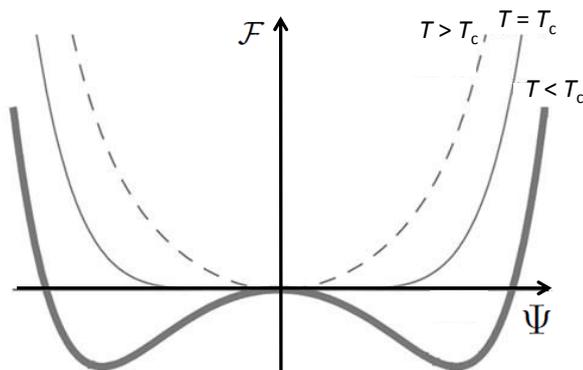


図 2.5 Ginzburg-Landau 理論における自由エネルギー  $\mathcal{F}(\Psi)$  の温度依存性． $T > T_c$  では原点に極小値を持つが， $T < T_c$  では 2 つの極値を持つ．

することが可能である． $M$  のような，高温側ではゼロ，低温側では有限の値を持つものをオーダーパラメータという．

量子統計力学において自発的に対称性が破れる例は Bose-Einstein 凝縮 (BEC) である．BEC においては，巨視的な数の粒子が同一の量子状態に収容される．その量子状態を巨視的波動関数といい，次のように記述する．

$$\Psi(\mathbf{r}) = |\Psi(\mathbf{r})|e^{-i\Phi} \quad (2.43)$$

つまり，対称性の破れによって「特定の方向に揃う」のは波動関数の位相である．これは，量子力学的にはゲージ対称性が破れたことに相当する．

#### 超伝導の巨視的波動関数と自発的対称性の破れ

London 理論によると，超伝導転移もゲージ対称性の破れを伴う．そのため，Ginzburg と Landau は超伝導状態が巨視的波動関数であると考えた．また，超伝導電子密度  $n_s$  は転移温度以下でのみ有限の値を持つことから，

$$\Psi = \sqrt{n_s}e^{-i\Phi} \quad (2.44)$$

とおくことにより，

$$|\Psi|^2 = n_s \quad (2.45)$$

をオーダーパラメータとすることを考えた．ここでは，簡単のために空間依存性を無視している．

ゲージ対称性のもとでは，波動関数の位相はゲージ変換によって取り除くことができるが，今はゲージ対称性が破れている．すると，系が持つ粒子の流れの密度が有限の値を持

つことになる。

$$\mathbf{J}_s = \frac{ie_s\hbar}{2m_s}(\Psi\nabla\Psi^* - \Psi^*\nabla\Psi) = \frac{e_s\hbar}{m_s}n_s\nabla\Phi \quad (2.46)$$

すなわち，位相によって超伝導電流が駆動される。

2次相転移の一般論に従い，相転移点近傍での系の自由エネルギー  $\mathcal{F}(|\Psi|^2, T)$  をオーダーパラメータ  $|\Psi|^2$  の冪で展開する。

$$\mathcal{F}[\Psi] = \mathcal{F}_0 + \alpha|\Psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\Psi|^4 \quad (2.47)$$

ここで， $\mathcal{F}_0$  は常伝導状態の自由エネルギーを表し， $\alpha(T) = a(T - T_c)$  であり， $a, \beta$  は正の定数である。この式は， $T = T_c$  において自発的に対称性が破れることを表している。なぜなら，自由エネルギーの極小を与える  $|\Psi|$  を計算すると，

$$|\Psi| = \begin{cases} 0 & (T > T_c) \\ \pm\sqrt{\frac{a(T_c - T)}{\beta}} & (T < T_c) \end{cases} \quad (2.48)$$

となる (図 2.5)。原点は回転対称であり， $T > T_c$  では原点が最安定である。一方， $T < T_c$  では，最安定点の周りで回転対称性が破れている。安定点の対称性が変化することが，ゲージ対称性の破れに対応する。

GL 方程式

以上の議論では巨視的波動関数の空間依存性を無視してきた。ここでは，振幅の空間変化を取り入れる ( $\Psi(\mathbf{r}) = |\Psi(\mathbf{r})|e^{-i\Phi}$ )。式 (2.47) で  $|\Psi(\mathbf{r})|$  を含む項について空間積分をとる。また，次の項を加える。

$$\int \frac{\hbar^2}{2m_s} |\nabla\Psi(\mathbf{r})|^2 dV \quad (2.49)$$

さらに，磁場  $\mathbf{H} = \nabla \times \mathbf{A}$  が印加された場合には， $\nabla \rightarrow \nabla - (ie_s/\hbar)\mathbf{A}$  の置き換えを行い，磁場のエネルギー  $(\mu_0/2)H^2$  が加わる。すると，自由エネルギーは次の形になる。

$$\begin{aligned} \mathcal{F}[\Psi] = & \mathcal{F}_0 \\ & + \int \left[ \frac{\hbar^2}{2m_s} \left| \left[ \nabla - \frac{ie_s}{\hbar} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r}) \right|^2 + \alpha|\Psi(\mathbf{r})|^2 + \frac{\beta}{2}|\Psi(\mathbf{r})|^4 + \frac{\mu_0}{2}(\nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}))^2 \right] dV \end{aligned} \quad (2.50)$$

この式の  $\Psi^*(\mathbf{r})$  と  $\mathbf{A}(\mathbf{r})$  に関する変分を取り，自由エネルギーが極小となる条件を求めると，以下の GL 方程式が得られる．

$$-\frac{\hbar^2}{2m_s} \left( \nabla - \frac{ie_s}{\hbar} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \right)^2 \Psi(\mathbf{r}) + \alpha \Psi(\mathbf{r}) + \beta |\Psi(\mathbf{r})|^2 \Psi(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.51)$$

$$\mathbf{J}_s(\mathbf{r}) = \frac{-ie_s \hbar}{2m_s} [\Psi^*(\mathbf{r}) \nabla \Psi(\mathbf{r}) - \Psi(\mathbf{r}) \nabla \Psi^*(\mathbf{r})] - \frac{e_s^2}{m_s} |\Psi(\mathbf{r})|^2 \mathbf{A}(\mathbf{r}) \quad (2.52)$$

一般化された GL 方程式 (2.51) の解について考える．最も簡単な解は図 2.5 の二つの極小点であり，これは  $\mathbf{A}(\mathbf{r}) = 0$  の場合である．式 (2.51) において  $[\nabla - (ie_s/\hbar)\mathbf{A}(\mathbf{r})]\Psi(\mathbf{r}) = 0$  とおくと，同じ自由エネルギーの解が得られる．この式に，位相の空間変化も撮り入れた巨視的波動関数  $\Psi(\mathbf{r}) = |\Psi(\mathbf{r})|e^{-i\Phi(\mathbf{r})}$  を代入すると，次の 2 式を得る．

$$\nabla |\Psi(\mathbf{r})| = 0 \quad (2.53)$$

$$\nabla \Phi(\mathbf{r}) - \frac{e_s}{\hbar} \mathbf{A}(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.54)$$

第 1 の式から，振幅  $|\Psi(\mathbf{r})|$  が空間的に一定であることが要請される．位相  $\Phi(\mathbf{r})$  について，第 2 の式から，

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{\hbar}{e_s} \nabla \Phi(\mathbf{r}) \quad (2.55)$$

となる．ベクトルポテンシャル  $\mathbf{A}(\mathbf{r})$  は，London ゲージ (2.42) を満たす限り，任意にとれる．すなわち，一般化された GL 方程式 (2.51) の解は無限に縮退している． $T > T_c$  では原点が最安定である．原点は回転対称であり，ゲージ対称性が保たれている．一方， $T < T_c$  では，無限に縮退した最安定地点のどこかに落ちる．すなわち，巨視的波動関数の位相が決まる．どの最安定地点の周りでも回転対称性が破れており，つまりはゲージ対称性が破れる．このとき選ばれる位相は，原点ではゲージ対称性が保たれていたため，任意である．

### GL コヒーレンス長

再び，巨視的量子状態  $|\Psi(\mathbf{r})|$  の空間変化を考える．例えば， $x > 0$  の半空間を超伝導体が占めるとする． $x = 0$  において巨視的波動関数がゼロになる ( $\Psi(0, y, z) = 0$ ) とすると，超伝導体内部とこの境界はどのように繋がるかを求める．問題は，1次元化された GL 方程式 (2.51)

$$-\frac{\hbar^2}{2m_s} \frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) + \alpha \Psi(x) + \beta \Psi^3(x) = 0 \quad (2.56)$$

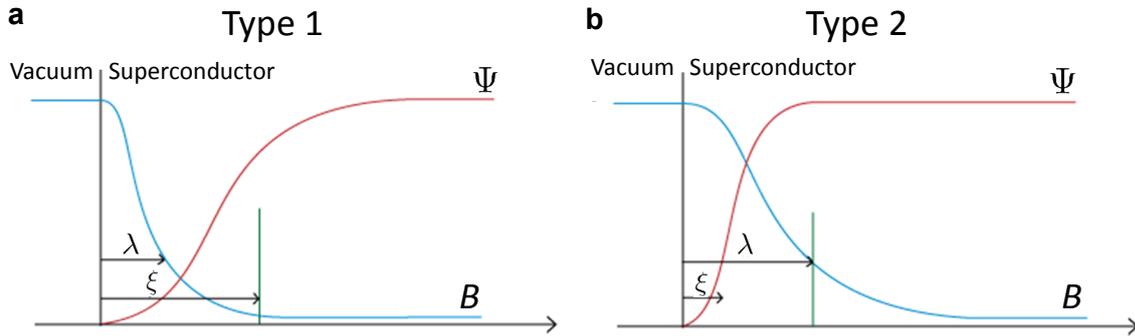


図 2.6 a, 第一種, b, 第二種超伝導体におけるコヒーレンス長と磁場侵入長の関係を表した模式図.

を, 境界条件  $\Psi(0) = 0$  で解くことに帰着される. 係数を簡単にするため,

$$\xi_{\text{GL}}^2 \equiv \frac{\hbar^2}{2m_s|\alpha|} \quad (2.57)$$

を定義し, 空間変化のない場合の解 (2.48) によって規格化された振幅  $\phi \equiv \Psi/\Psi_0$ ,  $\Psi_0 = \sqrt{|\alpha|/\beta}$  を使って書き直すと

$$-\xi_{\text{GL}}^2 \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) - \psi(x) + \psi^3(x) = 0 \quad (2.58)$$

両辺に  $2d\psi/dx$  を乗じて整理すると,

$$\frac{d}{dx} \left[ -\xi_{\text{GL}}^2 \left( \frac{d\psi(x)}{dx} \right)^2 - \psi(x)^2 + \frac{1}{2}\beta\psi^4(x) \right] = 0 \quad (2.59)$$

となるため, 角括弧の中は定数である. 超伝導体内部 ( $x \rightarrow +\infty$ ) では,  $\Psi \rightarrow \Psi_0$  となる. すると,

$$\xi_{\text{GL}}^2 \left( \frac{d\psi(x)}{dx} \right)^2 = \frac{1}{2}(1 - \psi^2(x))^2 \quad (2.60)$$

より

$$\psi(x) = \tanh \left( \frac{x}{\sqrt{2}\xi_{\text{GL}}} \right) \quad (2.61)$$

この結果から, 界面において強制的に  $\Psi(0, y, z) = 0$  としても,  $\xi_{\text{GL}}$  程度の距離で元の巨視的波動関数に回復することがわかる. 逆に言えば, 何らかの原因で超伝導のオーダーパラメータが空間的に変動しても (例えば, 局所的に壊されても), 急には変われず,  $\xi_{\text{GL}}$  程度の距離をかけて変化する. 巨視的波動関数が保たれる空間スケールを与えるという意味

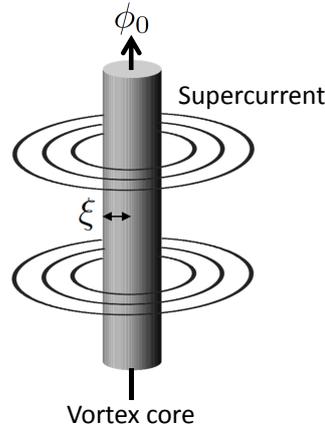


図 2.7 磁束の模式図 .

で,  $\xi_{\text{GL}}$  を GL コヒーレンス長という .  $\alpha = a(T - T_c)$  を用いると

$$\xi_{\text{GL}}(T) = \left( \frac{\hbar^2}{2m_s a T_c} \right)^{1/2} \left( 1 - \frac{T}{T_c} \right)^{-1/2} \quad (2.62)$$

従って GL コヒーレンス長は温度に依存し,  $T_c$  で発散する .

超伝導を特徴付けるもう 1 つの長さスケールである, London の侵入長との関係を見る . 式 (2.39) において  $n_s = |\Psi|^2$  とすると,

$$\lambda = \sqrt{\frac{m_s}{\mu_0 |\Psi|^2 e_s^2}} = \left( \frac{m_s \beta}{\mu_0 e_s^2 a T_c} \right)^{1/2} \left( 1 - \frac{T}{T_c} \right)^{-1/2} \quad (2.63)$$

式 (2.61) を用いると, 次の関係を得る .

$$\kappa \equiv \frac{\lambda}{\xi} = \frac{m_s}{e_s \hbar} \sqrt{\frac{2\beta}{\mu_0}} \quad (2.64)$$

ここで定義した,  $\kappa$  は GL パラメータと呼ばれる . 図のように,  $\kappa$  は超伝導体が第 1 種か第 2 種かを分ける目安となる .  $\kappa < 1/\sqrt{2}$  の場合に磁束の侵入はほとんどなく第 1 種,  $\kappa > 1/\sqrt{2}$  の場合に第 2 種である (図 2.6) .  $\kappa$  の値が決まる上で重要なのは, GL コヒーレンス長である . 後に述べるが, GL コヒーレンス長は電子の平均自由行程に影響を受けるため, 結局, 不純物や欠陥によって第 1 種か第 2 種かが決まることになる . 本研究では化合物超伝導体を扱うため, 第 2 種と考えて差し支えない .

### 磁束の量子化

超伝導体に侵入した磁束量子は渦糸と呼ばれる . 渦糸の中心は渦芯と呼ばれ, 超伝導が壊れている . 渦芯の常伝導状態は GL コヒーレンス長程度の距離をもって超伝導状態に回

復するので，渦芯の半径は  $\xi_{GL}(0)$  である．渦芯の周りでは超伝導電流が磁束を打ち消すように循環している (図 2.7)．

侵入した渦糸について，波動関数の 1 価性より，閉曲線  $C$  に関する線積分は

$$\oint_C \nabla\Phi \cdot d\mathbf{l} = 2\pi n \quad (2.65)$$

ここで， $n$  は整数である．式 (2.54) を用いると

$$\frac{e_s}{\hbar} \oint_C \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l} = 2\pi n \quad (2.66)$$

ベクトルポテンシャルの線積分は，閉曲線を貫く磁束である．

$$\oint_C \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l} = \int_S \mathbf{B} \cdot d\mathbf{S} = \phi \quad (2.67)$$

よって，磁束の量子化が導かれる．

$$\phi = n \frac{\hbar}{e_s} = n\phi_0 \quad (2.68)$$

上部臨界磁場の温度依存性

第 2 種超伝導体について，上部臨界磁場の振舞いを見ていく． $H_{c2}$  の近傍では秩序パラメータ  $\Psi$  の絶対値は小さいので，GL 方程式で  $\Psi^3$  の項を無視することができ，線形化された GL 方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m_s} \left[ \nabla - \frac{ie_s}{\hbar} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \right]^2 \Psi(\mathbf{r}) + \alpha \Psi(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.69)$$

が得られる．これは Schrödinger 方程式と同型であり， $-\alpha$  がエネルギーに対応する．1 様な外部磁場が  $z$  方向にかかっているとすると，ベクトルポテンシャルを  $\mathbf{A} = (0, Bx, 0)$  と選んで，

$$-\frac{\hbar^2}{2m_s} \left[ \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \left( \frac{\partial}{\partial y} - \frac{ie_s B}{\hbar} x \right)^2 + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \Psi = -\alpha \Psi \quad (2.70)$$

という式が得られ，この式は磁場中の自由電子の運動と同じ形をしている．波動関数を  $\Psi(x, y, z) = u_n(x) e^{ik_y y + ik_z z}$  と変数分離して項を整理すると，

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_s} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m_s \omega_c^2 (x - x_0)^2 \right] u_n(x) = \frac{\hbar^2}{2m_s} \left( \frac{1}{\xi_{GL}(T)^2} - k_z^2 \right) u_n(x) \quad (2.71)$$

である．ここで  $\omega_c = e_s B / m_s$ ， $x_0 = \hbar k_y / e_s B$  である．これは 1 次元調和振動子の方程式であるから，その固有値は

$$\varepsilon_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_c = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar \left( \frac{e_s B}{m_s} \right) \quad (2.72)$$

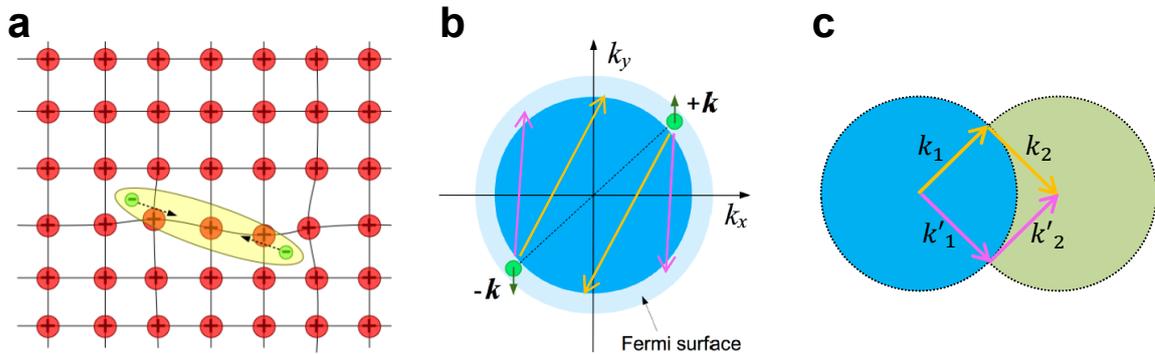


図 2.8 a, フォノンを介した引力相互作用の模式図<sup>73</sup>. b, BCS 理論における Cooper 対の模式図<sup>73</sup>. 桃色, 及び黄色の矢印は引力相互作用を与える散乱経路を示している. b, 重心運動量がゼロでない Cooper 対が形成された場合の, 引力相互作用を与える散乱経路.  $k'_1$  として許されるのは,  $k_1$  と  $k_1 + k_2$  を中心とした半径  $|k_1|$  の球が交わった点に限られる.

である. これが  $(\hbar/2m_s)(\xi_{GL}(T)^{-2} - k_z^2)$  と等しいはずであるので,

$$B = \frac{\phi_0}{2\pi(2n+1)} \left( \frac{1}{\xi_{GL}(T)^2} - k_z^2 \right) \quad (2.73)$$

となる. この最大値が  $H_{c2}$  の定義であり,

$$\mu_0 H_{c2} = \frac{\phi_0}{2\pi\xi_{GL}(T)^2} = \frac{\phi_0}{2\pi\xi_{GL}(0)^2} \left( 1 - \frac{T}{T_c} \right) \quad (2.74)$$

が得られる. よって, 上部臨界磁場の温度依存性を測定すると, 絶対零度における GL コヒーレンス長を実験的に求めることができる.

### 2.3.3 BCS 理論

ここまで述べてきた現象論は, 超伝導に関する実験事実を正しく記述している. しかし, 巨視的な数の電子がなぜ同一の量子状態をとるメカニズムについては答えがないままであった. 自由電子モデルでは, 絶対零度まで冷却しても常伝導状態のままである. 従って, 超伝導転移は, 何らかの電子相関によって生じた, より低いエネルギーの状態への転移と考えられる.

電子間の直接クーロン相互作用は斥力であるため, 電子系のエネルギーは高くなってしまふ. より低いエネルギーの状態を実現するには, 電子間に引力が働く必要がある. 2.2.3 節では, 電子がフォノン散乱の影響を受けて電気抵抗が変化することを見た. 電子格子相互作用は, 直感的には, 結晶格子はすなわち陽イオンであるため電子によって引き付けられ, 格子間隔が局所的に歪むという描像で捉えることができる. 結晶全体では電氣的に中

性であるため，局所的に歪んだ部分は正に帯電する．従って，ある電子が格子を歪めると，局所的な正電荷が他の電子を引き付ける．つまり，フォノンを介した電子間引力が働く (図 2.8 a) .

この電子間引力により，2 電子が対となることでボゾン化して BEC を起こす可能性が考えられるが，膨大な数の電子の多体問題を取り扱うことは容易ではない．そこで，Cooper は図 (2.8 b) のように Fermi 球のすぐ外側に引力相互作用を受ける 2 電子を付け加えたときに，どのような状態をとるかを考えた．このとき，最も有効に引力相互作用が働くのは， $\mathbf{k}, -\mathbf{k}$ ，つまり重心運動量  $\mathbf{K}$  がゼロであるように付け加える場合である． $\mathbf{K} = 0$  の場合は，図 2.8 b のように色々な経路の散乱で運動量が保存される．しかし， $\mathbf{K} \neq 0$  の場合は，運動量を保存する散乱経路が限られる (図 2.8 c) . よって，Cooper は  $\mathbf{K} = 0$  の仮定の下，2 電子の状態を考察した．

#### Cooper 不安定性

Fermi 面上に付け加えられた 2 電子系の波動関数を，軌道部分の波動関数  $\psi$  とスピン部分の波動関数  $\chi$  に分離して

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \mathbf{r}_2, \sigma_2) = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\chi(\sigma_1, \sigma_2) \quad (2.75)$$

と書く．仮定より，重心運動量はゼロであるから  $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  は 2 電子の相対座標  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$  の関数になる．フーリエ展開すると，

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{L^3} \sum_{\mathbf{k}} g(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.76)$$

ここで， $g(\mathbf{k})$  は 2 電子を状態  $\mathbf{k}$  と  $-\mathbf{k}$  に見出す確率振幅である．

軌道部分が満たす Schrödinger 方程式は

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m^*} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = (E + 2\epsilon_F)\psi(\mathbf{r}) \quad (2.77)$$

である． $V(\mathbf{r})$  は引力相互作用ポテンシャルであり， $E$  は 2 電子が付け加わったことによるエネルギーの増分である．フーリエ展開した波動関数を代入すると

$$\frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{m^*} g(\mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{k}'} g(\mathbf{k}') V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = (E + 2\epsilon_F)g(\mathbf{k}) \quad (2.78)$$

ここで，

$$V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \frac{1}{L^3} \int d\mathbf{r} V(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{k} - \mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}} \quad (2.79)$$

は  $V(\mathbf{r})$  のフーリエ変換である．

$V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$  はフォノンを介した引力相互作用である．よって，Debye 振動数を  $\omega_D$  と書くと， $\hbar\omega_D$  よりも大きなエネルギーのやり取りはできない．従って  $\mathbf{k}$  の範囲は

$$\epsilon_F - \hbar\omega_D < \epsilon_{\mathbf{k}} < \epsilon_F + \hbar\omega_D \quad (2.80)$$

に限られる．ここで， $\epsilon_{\mathbf{k}} = \hbar^2 k^2 / 2m^*$  と定義した．典型的な金属では  $\epsilon_F \gg \omega_D$  であるから，狭い範囲である．また，引力相互作用が等方的であるとする，

$$V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \begin{cases} -V_0 & (\epsilon_F - \hbar\omega_D < \epsilon_{\mathbf{k}}, \epsilon_{\mathbf{k}'} < \epsilon_F + \hbar\omega_D) \\ 0 & (\text{otherwise}) \end{cases} \quad (2.81)$$

と簡単化できる．

すると，式 (2.78) は次のようになる．

$$(-2\epsilon_{\mathbf{k}} + E + 2\epsilon_F) g(\mathbf{k}) = -V_0 \sum_{\mathbf{k}'} g(\mathbf{k}') \quad (2.82)$$

ここで，波動関数のスピン部分  $\chi(\sigma_1, \sigma_2)$  が一重項 (反対称) のとき，軌道部分是对称である．すると， $g(\mathbf{k}) = g(-\mathbf{k})$  となる．これを用いて， $\mathbf{k}$  に関する和を実行すると，

$$1 = V_0 \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{2\epsilon_{\mathbf{k}} - E - 2\epsilon_F} \quad (2.83)$$

$$= V_0 \int_0^{\hbar\omega_D} d\epsilon N(\epsilon_F + \epsilon) \frac{1}{2\epsilon - E} \quad (2.84)$$

$$= V_0 N(\epsilon_F) \ln \frac{E - 2\hbar\omega_D}{E} \quad (2.85)$$

ここで， $N(\epsilon)$  は状態密度であり，Fermi 面付近でほぼ一定としている．

$V_0 N(\epsilon_F) \ll 1$  の時，

$$E = -2\hbar\omega_D \exp\left(-\frac{2}{V_0 N(\epsilon_F)}\right) \quad (2.86)$$

となる．これは，引力相互作用  $-V_0$  のもとで2つの電子を Fermi 面上に付け加え，スピン一重項状態を作ると仮定すると，全体のエネルギーが下がることを意味する．ここで形成される束縛状態を Cooper 対という．このことは，どんなに小さな引力相互作用であっても，Fermi 面を不安定化させて新たな基底状態を生じる可能性を示している．

一方，スピンの三重項のとき，軌道部分是对称である．すると， $g(\mathbf{k}) = -g(-\mathbf{k})$  となる．その時，式 (2.82) の右辺はゼロになり，

$$E = 2(\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_F) \quad (2.87)$$

となり，正の値をとる．従って，2電子を付け加えても新たな安定状態は生じない．

以上の考察から，BCS 理論は次の仮定の下に構築される．

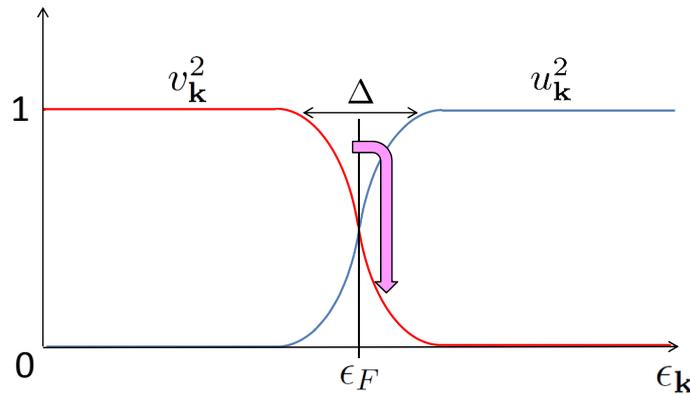


図 2.9 BCS 基底状態． $v_{\mathbf{k}}$  が対としての確率振幅である．常伝導の基底状態と比べると， $\epsilon_F$  付近のエネルギー幅  $\Delta$  程度の電子が再分布している．

1. Cooper 対の重心運動量はゼロである．
2. Cooper 対はスピン一重項をとる．
3. Cooper 対を作る引力相互作用は等方的である．

### BCS 基底状態

自由電子の基底状態は， $\epsilon_F$  以下を全て電子が占有している状態である．ここまで見たように， $\epsilon_F$  近傍の電子間に引力相互作用が働くと新たな基底状態が生じ， $\epsilon_F$  以下に分布していた電子の一部が  $\epsilon_F$  より上に再分布する．再分布は Cooper 対を単位として考えればよい．先の仮定に基づくと， $(\mathbf{k} \uparrow)$  と  $(-\mathbf{k} \downarrow)$  が同時に占有/非占有状態になる． $(\mathbf{k} \uparrow, -\mathbf{k} \downarrow)$  が占有されている状態を  $|1\rangle_{\mathbf{k}}$ ，非占有ならば  $|0\rangle_{\mathbf{k}}$  と表し，それぞれの確率振幅を  $v_{\mathbf{k}}$ ， $u_{\mathbf{k}}$  とする．両者の間には

$$v_{\mathbf{k}}^2 + u_{\mathbf{k}}^2 = 1 \quad (2.88)$$

の関係がある．

これらの表記を用いて，BCS 波動関数を次のように書き表す．

$$|\Psi\rangle = \prod_{\mathbf{k}} [u_{\mathbf{k}} |0\rangle_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} |1\rangle_{\mathbf{k}}] \quad (2.89)$$

常伝導基底状態は

$$\begin{cases} v_{\mathbf{k}} = 1, & u_{\mathbf{k}} = 0 & (|\mathbf{k}| < k_F) \\ v_{\mathbf{k}} = 0, & u_{\mathbf{k}} = 1 & (|\mathbf{k}| > k_F) \end{cases} \quad (2.90)$$

に対応する．BCS 基底状態を求めるために，Cooper 対に対する生成 (消滅) 演算子を

$\eta_{\mathbf{k}}^\dagger(\eta_{\mathbf{k}})$  とおく .

$$\eta_{\mathbf{k}}^\dagger |1\rangle_{\mathbf{k}} = 0 \quad (2.91)$$

$$\eta_{\mathbf{k}}^\dagger |0\rangle_{\mathbf{k}} = |1\rangle_{\mathbf{k}} \quad (2.92)$$

$$\eta_{\mathbf{k}} |1\rangle_{\mathbf{k}} = |0\rangle_{\mathbf{k}} \quad (2.93)$$

$$\eta_{\mathbf{k}} |0\rangle_{\mathbf{k}} = 0 \quad (2.94)$$

フォノンを介した散乱 ( $\mathbf{k} \uparrow, -\mathbf{k} \downarrow$ )  $\rightarrow$  ( $\mathbf{k}' \uparrow, -\mathbf{k}' \downarrow$ ) が生じると, 引力相互作用による利得がある. 仮定により, この引力相互作用は等方的であるため, 利得を定数  $V_0$  とおく. 先の生成, 消滅演算子を用いると, この過程は  $\eta_{\mathbf{k}'}^\dagger \eta_{\mathbf{k}}$  と表せる. よって, 引力相互作用のハミルトニアンは次のように書ける.

$$V = -V_0 \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \eta_{\mathbf{k}'}^\dagger \eta_{\mathbf{k}} \quad (2.95)$$

以前と同様に,  $\mathbf{k}$  に関する和は  $\epsilon_F - \hbar\omega_D < \epsilon_{\mathbf{k}} < \epsilon_F + \hbar\omega_D$  に限られる. 従って, 引力相互作用によるエネルギー減少の期待値は次式で与えられる.

$$\langle \Psi | V | \Psi \rangle = -V_0 \left[ \prod_{\mathbf{p}} \left( u_{\mathbf{p}} \langle 0 |_{\mathbf{p}} + v_{\mathbf{p}} \langle 1 |_{\mathbf{p}} \right) \left( \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \eta_{\mathbf{k}}^\dagger \eta_{\mathbf{k}'} \right) \prod_{\mathbf{p}'} \left( u_{\mathbf{p}'} |0\rangle_{\mathbf{p}'} + v_{\mathbf{p}'} |1\rangle_{\mathbf{p}'} \right) \right] \quad (2.96)$$

$\langle 1 | 1 \rangle_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ ,  $\langle 0 | 0 \rangle_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ ,  $\langle 0 | 1 \rangle_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = 0$  であるから,

$$\langle \Psi | V | \Psi \rangle = -V_0 \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}'} u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}'} \quad (2.97)$$

一方, 対生成によって運動エネルギー  $E_{\text{kin}}$  は増加する.

$$E_{\text{kin}} = 2 \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}^2 \quad (2.98)$$

ここで  $\epsilon_{\mathbf{k}} = \epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_F$  とおいた. 以上から, 全エネルギーの期待値  $W$  は,

$$W = 2 \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}^2 - V_0 \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}'} u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}'} \quad (2.99)$$

基底状態を求めるには,  $W$  が最小となるように  $v_{\mathbf{k}}, u_{\mathbf{k}}$  を決めればよい.  $\partial W / \partial v_{\mathbf{k}}^2 = 0$  より,

$$2\epsilon_{\mathbf{k}} - V_0 \frac{1 - 2v_{\mathbf{k}}^2}{v_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}} \sum_{\mathbf{k}'} u_{\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}'} = 0 \quad (2.100)$$

$\mathbf{k}'$  に関する和は定数であるから, これを

$$\Delta \equiv V_0 \sum_{\mathbf{k}'} u_{\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}'} \quad (2.101)$$

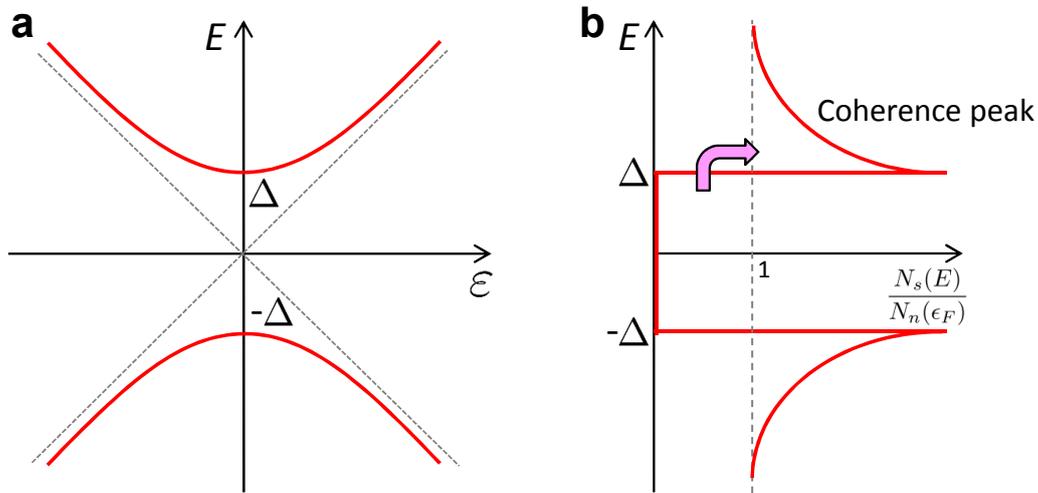


図 2.10 a, 準粒子の分散関係． $\epsilon_F$  を中心に  $2\Delta$  のギャップが開いている．b, BCS 基底状態における状態密度のエネルギー分布．Cooper 対生成により，ギャップ中の状態が移動し， $E = \pm\Delta$  にコヒーレンスピークを形成している．

とおく．すると，上式は

$$\frac{v_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}}{1 - 2v_{\mathbf{k}}^2} = \frac{\Delta}{2\epsilon_{\mathbf{k}}} \quad (2.102)$$

式 (2.88) より，

$$v_{\mathbf{k}}^4 - v_{\mathbf{k}}^2 + \frac{\Delta^2}{4E_{\mathbf{k}}^2} = 0 \quad (2.103)$$

$$E_{\mathbf{k}} = \sqrt{\epsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2} \quad (2.104)$$

という  $v_{\mathbf{k}}$  に関する 2 次方程式が得られる．これを解くと，

$$\begin{cases} u_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{\epsilon_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}} \right) \\ v_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{\epsilon_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}} \right) \end{cases} \quad (2.105)$$

を得る．従って，BCS 基底状態では，Fermi 面付近の  $\Delta$  程度の幅で  $\epsilon_F$  以下の電子が  $\epsilon_F$  上に対して再分布することがわかる (図 2.9)．

## 超伝導ギャップ

式 (2.101) に (2.105) を代入し,  $\Delta$  の大きさを求める.

$$\Delta = V_0 \sum_{\mathbf{k}} \left[ \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}} \right) \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}} \right) \right]^{1/2} \quad (2.106)$$

$$= \frac{1}{2} V_0 \sum_{\mathbf{k}} \left( \frac{E_{\mathbf{k}}^2 - \varepsilon_{\mathbf{k}}^2}{E_{\mathbf{k}}^2} \right)^{1/2} \quad (2.107)$$

$$= \frac{\Delta}{2} V_0 \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{(\varepsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2)^{1/2}} \quad (2.108)$$

$k'$  に関する和を積分にする.

$$1 = \frac{N(\varepsilon_F) V_0}{2} \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} \frac{1}{(\varepsilon^2 + \Delta^2)^{1/2}} d\varepsilon \quad (2.109)$$

$$= N(\varepsilon_F) V_0 \int_0^{\hbar\omega_D} \frac{1}{(\varepsilon^2 + \Delta^2)^{1/2}} d\varepsilon \quad (2.110)$$

$$= N(\varepsilon_F) V_0 \sinh^{-1} \left( \frac{\hbar\omega_D}{\Delta} \right) \quad (2.111)$$

従って

$$\frac{\hbar\omega_D}{\Delta} = \sinh \left( \frac{1}{N(\varepsilon_F) V_0} \right) \quad (2.112)$$

弱結合超伝導体では,  $N(\varepsilon_F) V_0 \ll 1$  を用いて

$$\Delta = 2\hbar\omega_D \exp \left( -\frac{1}{N(\varepsilon_F) V_0} \right) \quad (2.113)$$

$$= 2k_B \Theta_D \exp \left( -\frac{1}{N(\varepsilon_F) V_0} \right) \quad (2.114)$$

$\Theta_D$  は Debye 温度である.

$N(\varepsilon_F) V_0 \ll 1$  の近似ができない場合を強結合超伝導体といい, 電子格子相互作用ハミルトニアンを厳密に取り扱う必要がある. 強結合超伝導体の場合の BCS 理論の修正については後に述べる.

式 (2.104) の意味を考える. 求めた基底状態では, Fermi 面上の電子は対状態に分布している. 素励起は, 対状態の一方にのみ電子を付け加える操作である. すなわち, 準粒子の励起である. この操作では, 対形成による利得が得られず, 1 電子分の運動エネルギーだけ損をする. 式 (2.99) よりエネルギーの増分  $\delta E$  を求める.

$$\delta E = \varepsilon_{\mathbf{k}} - \left[ 2\varepsilon_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}^2 - 2V_0 v_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}'} u_{\mathbf{k}'} \right] \quad (2.115)$$

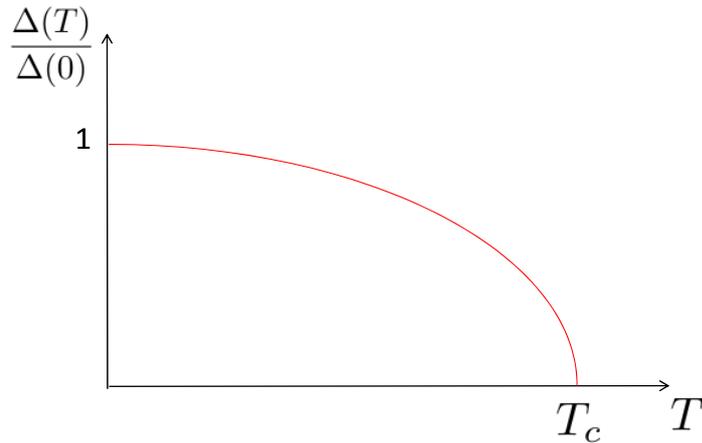


図 2.11 超伝導ギャップの温度依存性 .

式 (2.101) , (2.105) を用いると , 結局 ,  $\delta E$  は式 (2.104) の  $E_{\mathbf{k}}$  であることがわかる . よって , 超伝導状態の分散関係は

$$E_{\mathbf{k}} = \sqrt{\epsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2} \quad (2.116)$$

であり , 図 2.10 a のように  $2\Delta$  分のエネルギーギャップが生じていることがわかる .

状態密度  $N_s(E)$  に直すには , 超伝導状態  $E_{\mathbf{k}}$  が常伝導状態  $\epsilon_{\mathbf{k}}$  と 1 対 1 に対応することを用いる . すなわち , 常伝導状態密度を  $N_n(\epsilon)$  として

$$N_s(E)dE = N_n(\epsilon)d\epsilon \quad (2.117)$$

よって

$$N_s(E) = N_n(\epsilon) \frac{d\epsilon}{dE} \quad (2.118)$$

$$= N_n(\epsilon) \frac{d}{dE} \sqrt{E^2 - \Delta^2} \quad (2.119)$$

Fermi 準位近傍に着目すると ,  $N_n(\epsilon_F)$  は一定とみなせて

$$\frac{N_s(E)}{N_n(\epsilon_F)} = \begin{cases} 0 & (|E| < \Delta) \\ \frac{|E|}{\sqrt{E^2 - \Delta^2}} & (|E| > \Delta) \end{cases} \quad (2.120)$$

状態密度で見ると , やはり  $2\Delta$  のギャップが開き , 元はギャップ中にあった状態が  $E = \pm\Delta$  に移動する (図 2.10 b) . これをコヒーレンスピークという .

### 有限温度での超伝導ギャップ

ここまで , 基底状態において  $\Delta$  のギャップが開くことを見た . 有限温度では , Cooper 対が熱的に破壊され , 式 (2.116) の分散を持つ準粒子が励起される . すると  $\Delta$  は温度の上昇とともに減少し , 転移温度  $T_c$  で消失する .

準粒子は Fermi 統計に従う．

$$f(E_{\mathbf{k}}) = \frac{1}{\exp(E_{\mathbf{k}}/k_B T) + 1} \quad (2.121)$$

これを用いて，有限温度での Cooper 対の占有確率は  $1 - 2f(E_{\mathbf{k}})$  と表せる．有限温度でのギャップ  $\Delta(T)$  は，式 (2.110) の積分において Cooper 対の占有確率を考慮することで求められる．

$$1 = N(\epsilon_F) V_0 \int_0^{\hbar\omega_D} \frac{1 - 2f(E_{\mathbf{k}})}{(\epsilon^2 + \Delta^2)^{1/2}} d\epsilon \quad (2.122)$$

この式を数値的に計算すると，超伝導ギャップの温度依存性は図 2.11 のようになる．特に， $T_c$  近傍では

$$\frac{\Delta(T)}{\Delta(0)} \sim 1.74 \sqrt{1 - \frac{T}{T_c}} \quad (2.123)$$

となり，臨界温度に近づくと急激に Cooper 対の破壊が進んで，ギャップが減少することがわかる (図 2.11)．

また， $T_c$  について具体的な表式を得ることができる． $\Delta(T_c) = 0$  となることを用いて

$$1 = N(\epsilon_F) V_0 \int_0^{\hbar\omega_D} \frac{\tanh(\epsilon/2k_B T_c)}{\epsilon} d\epsilon \quad (2.124)$$

これより，

$$k_B T_c = 1.14 \hbar\omega_D \exp\left(-\frac{1}{N(\epsilon_F) V_0}\right) \quad (2.125)$$

を得る．

弱結合超伝導体に関する  $\Delta(0)$  の表式 (2.113) と比較すると，次のようなユニバーサルな関係を得る．

$$\frac{\Delta(0)}{k_B T_c} = 1.76 \quad (2.126)$$

### 現象論との対応

BCS 理論の成立<sup>25</sup> 後，BCS 理論を基に London 方程式 (2.41) が導出された<sup>74,75</sup>．すなわち，仮定されていた Meissner 効果に微視的な説明がなされた．また，Gor'cov は超伝導ギャップ  $\Delta$  の空間変化を求め，GL 理論で導入されたオーダーパラメータと同型の方程式に従うことを示した<sup>76</sup>．よって，超伝導は Cooper 対の形成による BEC であることが示され，現象論的に導かれた結論を認めることができる．仮に「超電子」と呼んでいた

ものは Cooper 対であり,  $e_s = 2e$ ,  $m_s = 2m^*$  と置きなおすことができる. 現象論の重要な結論をもう一度挙げる.

$$\text{磁場侵入長 } \lambda = \left( \frac{m^* \beta}{2\mu_0 e^2 a T_c} \right)^{1/2} \left( 1 - \frac{T}{T_c} \right)^{-1/2} \quad (2.127)$$

$$\text{磁束量子 } \phi_0 = \frac{h}{2e} = 2.07 \times 10^{-15} (\text{Wb}) \quad (2.128)$$

$$\text{GL コヒーレンス長 } \xi_{\text{GL}}(T) = \left( \frac{\hbar^2}{4m_* a T_c} \right)^{1/2} \left( 1 - \frac{T}{T_c} \right)^{-1/2} \quad (2.129)$$

$$\text{GL パラメータ } \kappa \equiv \frac{\lambda}{\xi} = \frac{m^*}{e\hbar} \sqrt{\frac{2\beta}{\mu_0}} \quad (2.130)$$

$$\text{上部臨界磁場 } \mu_0 H_{c2}(T) = \frac{\phi_0}{2\pi \xi_{\text{GL}}(0)^2} \left( 1 - \frac{T}{T_c} \right) \quad (2.131)$$

微視的には, 臨界磁場は磁場による Cooper 対の破壊に対応する. Lorentz 力によって  $\mathbf{k}$ ,  $-\mathbf{k}$  が引き剥がされる効果を軌道対破壊という. GL 理論により求めた臨界磁場は軌道対破壊の起きる磁場に対応する. また, 一重項 Cooper 対は Zeeman 効果によっても破壊される. これを常磁性対破壊という. 常磁性対破壊が起きる磁場を Pauli 限界といい, BCS 理論の範囲では絶対零度において  $\mu_0 H_p(T) = 1.86 T_c (\text{K})$  の関係がある. 通常は軌道対破壊が Pauli 限界よりも低磁場で起きる.

コヒーレンス長についても微視的な理解ができる. 超伝導ギャップに対する実空間の長さスケールは, 不確定性関係より

$$\xi_0 = \frac{\hbar v_F}{\pi \Delta(0)} \quad (2.132)$$

と表される. これは, Cooper 対の空間的広がりを表し (つまり,  $\xi_0$  程度の距離であれば, 互いに相手を感じることができ), Pippard のコヒーレンス長と呼ばれる. 超伝導状態がコヒーレンス長さにわたってしか変化できないのは, Cooper 対が有限の大きさを持つためである.

不純物が十分に少ない場合,  $T_c$  より十分低温では  $\xi_0$  は  $\xi_{\text{GL}}(0)$  に一致する. しかし, 不純物が含まれる場合は電子の平均自由行程  $l$  によって, 有効コヒーレンス長  $\xi$  が短くなる.

$$\frac{1}{\xi} = \frac{1}{\xi_0} + \frac{1}{l} \quad (2.133)$$

$\xi_0 \ll l$  の場合を clean limit ,  $\xi_0 \gg l$  の場合を dirty limit という . Dirty limit では ,

$$\xi = 0.85\sqrt{\xi_0 l} \quad (2.134)$$

が成り立つ . 有効コヒーレンス長は実際の磁場応答を決め , 通常は GL コヒーレンス長に一致する .

### 2.3.4 Josephson 効果と臨界電流

超伝導状態は巨視的波動関数で記述される . 二つの超伝導物質をを記述する巨視的波動関数を  $\Psi_i = \Delta_i(0)e^{i\Phi_i}$  ( $i = 1, 2$ ) とする . この二つの超伝導体を , 独立な位相をとったまま弱く結合させる (例えば , 十分に薄い絶縁層を介して接合する) と , 位相差による電流が流れる . これを Josephson 効果という . Josephson 接合を流れる電流密度は ,

$$J = J_c \sin(\Phi_2 - \Phi_1) \quad (2.135)$$

$$J_c \equiv \gamma \frac{e\hbar}{m^*} \Delta_1(0)\Delta_2(0) \quad (2.136)$$

で与えられる<sup>77</sup> .  $\gamma$  は超伝導体間の結合の強さを表し ,  $J_c$  はこの接合を流れる最大の電流密度である .

超伝導体中に欠陥や不純物が存在する場合 , それらを介して Josephson 接合が形成されることがある . 特に , アモルファス薄膜の超伝導体では , 島状の超伝導領域が Josephson 接合して広がる状況となることが多い<sup>78</sup> . 超伝導を示す半導体表面超構造では , 原子ステップにおいて Josephson 接合が形成されることが指摘されている . このような状況下では , 式 (2.136) によって表される電流値を越える電流が流れると , 超伝導が破壊される<sup>49, 78, 79</sup> . これを臨界電流 ( $I_c$ ) といい , 常伝導抵抗  $R_n$  と次の式で関連付けられる .

$$I_c(T) = \frac{\pi\Delta(T)}{2eR_n} \tanh\left(\frac{\Delta(T)}{2k_B T}\right) \quad (2.137)$$

一方 , クリーンな超伝導体の場合には , Cooper 対が破壊される値が臨界電流 ( $I_s$ ) となる<sup>80</sup> . 超伝導電流は , Cooper 対の重心運動量  $\mathbf{K}$  がゼロからずれることによって生ずる . 速度  $v_s$  の流れによって電流が駆動されているとき , 準粒子のエネルギーが  $\hbar k_F v_s$  だけシフトする . このシフト量が  $\Delta(T)$  に達すると対破壊が起きるから , 臨界電流は  $\Delta(T)$  に比例する . よって ,

$$I_s(T) \propto \left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right]^{3/2} \quad (2.138)$$

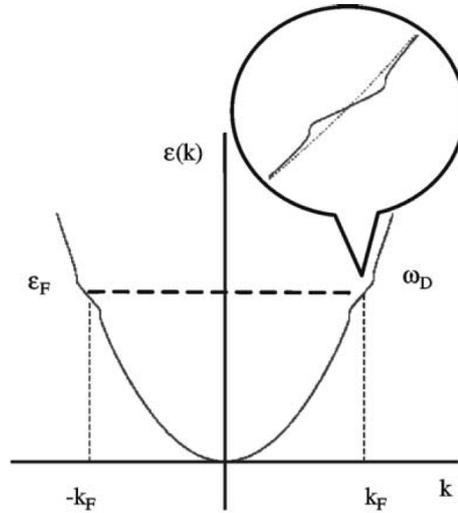


図 2.12 電子格子相互作用によって電子のエネルギー分散に現れる kink 構造の模式図<sup>81</sup> .

## 2.4 特殊な超伝導

### 2.4.1 強結合超伝導体

$\Lambda \equiv N(\epsilon_F)V_0$  は電子間引力の大きさを表す．フォノンを介して引力が発生している場合には電子格子相互作用定数と呼ばれ，一般的にはフォノンのエネルギースペクトル  $F(\omega)$  を反映する．

$$\Lambda = 2 \int_0^\infty \frac{d\omega}{\omega} \alpha^2 F(\omega) \quad (2.139)$$

Eliashberg は Gor'kov の議論を拡張し，電子格子相互作用の大きな場合を考察した．McMillan は  $\Lambda \sim 1$  の場合の転移温度を数値的に求めた．

$$T_c = \frac{\hbar\omega_D}{1.45k_B} \exp\left(-\frac{1.04(1+\Lambda)}{\Lambda - \mu^*(1+0.62\Lambda)}\right) \quad (2.140)$$

$\mu^*$  は電子間の Coulomb 斥力の強さを表すパラメータで，典型的には 0.1 – 0.15 程度の値である．Debye 温度  $\Theta_D$  を用いて表すと，

$$T_c = \frac{\Theta_D}{1.45} \exp\left(-\frac{1.04(1+\Lambda)}{\Lambda - \mu^*(1+0.62\Lambda)}\right) \quad (2.141)$$

また，弱結合の BCS 理論で成り立っていた式 (2.126)

$$\frac{\Delta(0)}{k_B T_c} = 1.76 \quad (2.142)$$

が成立しなくなる．実験的には，強結合超伝導体では右辺の定数が大きくなる．典型的にはバルク Pb( $\Lambda = 1.2 - 1.7$ )<sup>82</sup> で 2.19 が得られている<sup>83</sup>．本研究では電子格子相互作用定数が大きい物質を対象とするため，転移温度から超伝導ギャップの大きさを推定するには式 (2.126) を変形した

$$\Delta(0) = ak_B T_c \quad (2.143)$$

において  $a = 1.76 - 2.2$  の範囲で計算する．

一方で，電子格子相互作用は常伝導電子の有効質量を増大させる．

$$\Lambda = \frac{m' - m^*}{m^*} \quad (2.144)$$

$m^*$  が格子との相互作用のないときの有効質量で， $m'$  は増大した有効質量である．

金属の Fermi エネルギーが  $10^5$  K 程度であるのに対し，Debye 温度はエネルギーにして数百 K であるから，有効質量の増大は Fermi 面付近のわずかな領域でしか起こらない．従って，バンド分散には Fermi 面付近に折れ曲がり (kink) 構造が現れる (図 2.12)．近年の超伝導体研究では，この kink 構造を ARPES によって観測し，電子間相互作用の増大を論じるケースが多い<sup>81,84</sup>．

ARPES によって観測される光電子強度は，一般に次のように書ける<sup>85</sup>．

$$I(E, \mathbf{k}, T, h\nu) = [M(\mathbf{k}, h\nu)A(E, \mathbf{k}, T)f(E, T)] \otimes R_\theta \otimes R_E \quad (2.145)$$

ここで， $\mathbf{k}$  は光電子の表面平行方向の波数， $E$  はエネルギー， $M$  は行列要素， $f$  は Fermi 分布関数， $R_\theta$  と  $R_E$  はそれぞれ測定の角度，エネルギー分解能である． $A$  がスペクトル関数であり，相互作用がない場合には，1 電子近似の解  $\epsilon_0(\mathbf{k})$  に  $\delta$  関数的なピークを持つ．相互作用が存在すると，ピーク位置が  $\epsilon_0(\mathbf{k})$  からずれる．相互作用の下でのスペクトル関数  $A$  は次のような形になる．

$$A(E, \mathbf{k}, T) = \frac{\pi^{-1}|\Sigma''(E, T)|}{[E - \epsilon(\mathbf{k}) - \Sigma'(E, T)]^2 + \Sigma''(E, T)^2} \quad (2.146)$$

$\Sigma'$  と  $\Sigma''$  は自己エネルギーの実部と虚部である． $\Sigma'$  がピーク位置のシフト量に対応し， $(\Sigma'')^{-1}$  が準粒子の寿命を与える．通常の光電子分光では，角度つまり波数を固定 ( $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$ ) して electron distribution curve(EDC) を測定する．その時，スペクトル関数は

$$A(E, \mathbf{k}_0, T) = \frac{\pi^{-1}|\Sigma''(T)|}{[E - \epsilon(\mathbf{k}_0)]^2 + \Sigma''(T)^2} \quad (2.147)$$

これは  $\epsilon(\mathbf{k}_0)$  にピークを持ち，FWHM が  $\Delta E = 2|\Sigma''(T)|$  の Lorentze 関数である． $\Sigma'$  と  $\Sigma''$  は互いに Kramers-Kronig の関係を満たすので，実部と虚部の両方を求めることが

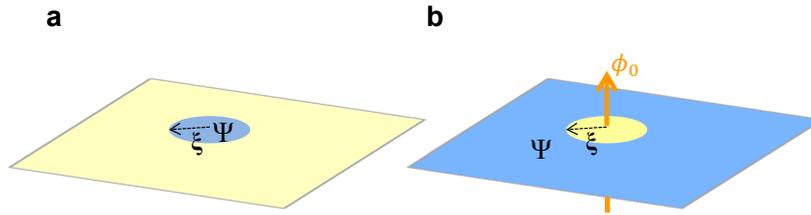


図 2.13 熱揺らぎの概念図．黄が常伝導，青が超伝導領域を表す．a, 振幅揺らぎ． $T > T_c$  でも熱揺らぎによって Cooper 対が生成される．b, 位相揺らぎ． $T < T_c$  では熱によって渦糸が生成される．

できるが，近年の光電子分光ではエネルギーを固定 ( $E_0$ ) し，波数の関数としてスペクトルを測定することも可能となった (momentum distribution curve, MDC)．Fermi 面付近であれば，分散は  $\epsilon(k) = v_F k$  と近似できる．スペクトル関数は，

$$A(E_0, k, T) = \frac{1}{v_F} \frac{\pi^{-1} |\Sigma''(E_0, T)/v_F|}{[k - (E_0 - \Sigma'(E_0, T))/v_F]^2 + [\Sigma''(E_0, T)/v_F]^2} \quad (2.148)$$

と表され，ピーク位置は  $(E_0 - \Sigma'(E_0, T))/v_F$  で FWHM は  $\Delta k = 2|\Sigma''(E_0, T)/v_F|$  である．相互作用として電子格子相互作用のみを仮定すると， $\Sigma''(T)$  は次のような表式で書ける．

$$\Sigma''(T) = \pi h \int_0^{\omega_D} d\omega' \alpha^2 F(\omega') [1 - f(\omega - \omega') + f_B(\omega') + f(\omega + \omega')] + W_0 \quad (2.149)$$

$\omega_D$  は Debye 振動数， $\alpha^2 F(\omega)$  は Eliashberg 関数， $f_B(\omega)$  と  $f(\omega)$  はそれぞれフォノン，電子の分布関数 (Bose 分布と Fermi 分布)， $W_0$  は不純物散乱による定数である．Debye 温度よりも高温の極限では， $\alpha^2 F(\omega)$  は電子格子相互作用定数  $\Lambda$  を用いて書き換えられる．

$$\Sigma''(T) = \pi \Lambda k_B T + W_0 \quad (2.150)$$

すなわち，光電子スペクトルのピークの FWHM，すなわち  $\Delta E$  が温度  $T$  に比例し，その比例定数が  $\Lambda$  を与える．よって ARPES スペクトルの温度依存性の解析によって，電子格子相互作用定数  $\Lambda$  を求めることができる．

### 2.4.2 2次元超伝導

層状物質や薄膜では，超伝導となる電子系の厚さがコヒーレンス長  $\xi_{GL}(0)$  よりも薄いことがある．このような物質を2次元超伝導体と呼ぶ．2次元となった場合の大きな違いとしては，面内磁場に対して軌道対破壊が抑制され，臨界磁場が Pauli 限界まで上昇することである．そのため，一般に臨界磁場に異方性が生じる<sup>45,52,54,55</sup>．

$d$ 次元系全体が常伝導状態であるとき，最初の一組の Cooper 対を生成するには単位体積あたり超伝導凝集エネルギー  $\mu_0 H_{c2}^{\parallel}/2$  が必要になる．変化はコヒーレンス体積  $\xi^d$  の範囲で起きる．従って，熱エネルギー  $k_B T$  が

$$k_B T \sim \xi^d \frac{\mu_0 H_{c2}^{\parallel}}{2} \quad (2.151)$$

を満たすときには， $T_c$  付近では熱揺らぎによって Cooper 対の生成が始まる．逆に，系全体が超伝導であるときには，渦糸が生成される (図 2.13)．具体的には前者は超伝導状態の振幅の揺らぎであり， $T_c$  よりも高温から抵抗を減少させる．後者は位相の揺らぎで， $T_c$  よりも低温で有限の残留抵抗を生じさせる．式 (2.151) からわかるように，次元  $d$  が小さいと必要な熱エネルギーが小さい．よって低次元系の超伝導では熱揺らぎの影響が大きくなる．

#### 振幅揺らぎ

振幅揺らぎによる  $T_c$  付近での電気抵抗率の補正は，以下のように表される<sup>86,87</sup>．

$$\rho = \frac{1}{\sigma_0 + \sigma_{\text{AL}} + \sigma_{\text{MT}}} \quad (2.152)$$

$$\sigma_{\text{AL}} = \frac{e^2}{16\hbar} \cdot \frac{T_c}{T - T_c} \quad (2.153)$$

$$\sigma_{\text{MT}} = \frac{e^2}{8\hbar} \cdot \frac{T_c}{T - (1 + \delta)T_c} \ln \frac{T - T_c}{\delta T_c} \quad (2.154)$$

$\sigma_{\text{AL}}$  は Aslamazov-Larkin(AL) 項と呼ばれ，揺らぎによって Cooper 対が生成されたために生じた抵抗率の減少である．生成後に Decay して生じた準粒子もさらに伝導度を増大させ，Maki-Thompson(MT) 項  $\sigma_{\text{MT}}$  が生じる．従って MT 項は対破壊効果の強さを表すパラメータ (pair-breaking parameter)  $\delta$  を含む． $\delta$  は物質固有の値で，典型的には 0.1 程度である． $\delta$  が大きいことは，平均場的な超伝導から外れていることを意味する．

#### 位相揺らぎ

位相揺らぎの効果は，超伝導アモルファス薄膜のように島状に超伝導領域が存在して，それらが Josephson 接合している「超伝導ネットワーク」において重要になる．超伝導ネットワークの巨視的波動関数は，各超伝導島において異なる位相を持ちうる．転移温度で振幅の秩序が発達しても，各島の位相の揺らぎが低エネルギーで励起される．

振幅秩序が発達している時，式 (2.50) で表される自由エネルギーはすでに最小化されている．位相揺らぎによるエネルギーの増分は，超伝導島間の Josephson 接合において

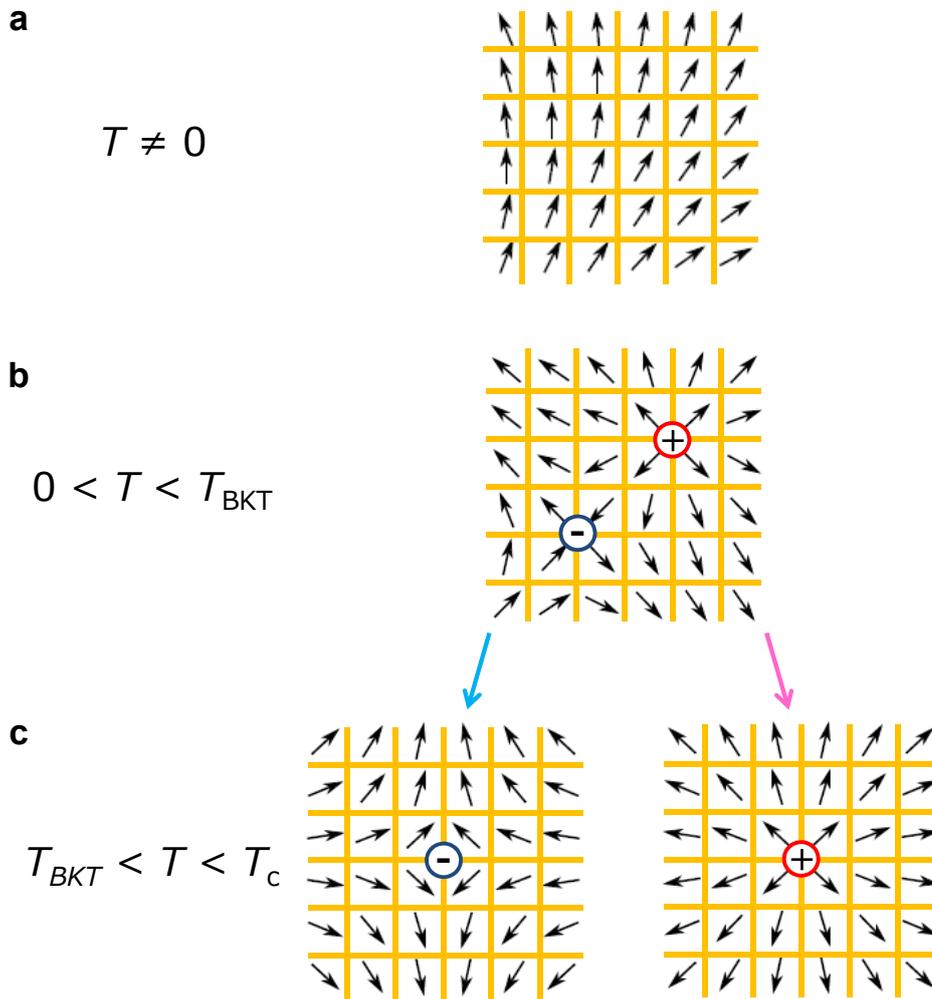


図 2.14 スピン系に置き換えた BKT 転移の概念図 . a, 純粋な二次元系では  $T \neq 0$  では長距離のスピนว波が存在するが, トポロジカル秩序は保たれている . b, 渦はトポロジカル秩序を乱すが, 対となることで低エネルギーで励起される . c, BKT 転移温度以上では渦対が乖離し, 自由に運動する .

生じると考えればよい . すなわち ,

$$\delta\mathcal{F} \sim \sum_{i,j} J_{i,j} \cos(\Phi_i - \Phi_j). \quad (2.155)$$

これは, 各島の位相を局在スピンとみなせば, 図に示すような 2 次元 XY スピンモデルのハミルトニアンと同じである . 以下, XY スピンモデルに置き換えて定性的な説明を行う .

純粋な 2 次元系には, 絶対零度以外では真の長距離秩序は存在しないという Mermin-Wagner の定理がある<sup>20</sup> . これは, 有限温度では, 長波長のスピนว波が励起され, 図 2.14 a に示すようにスピンの角度が長距離にわたって変化することを意味する . しかし, 任意の閉曲線に沿った角度変化の足し合わせはゼロを保とうとする . これを「トポロジカル秩

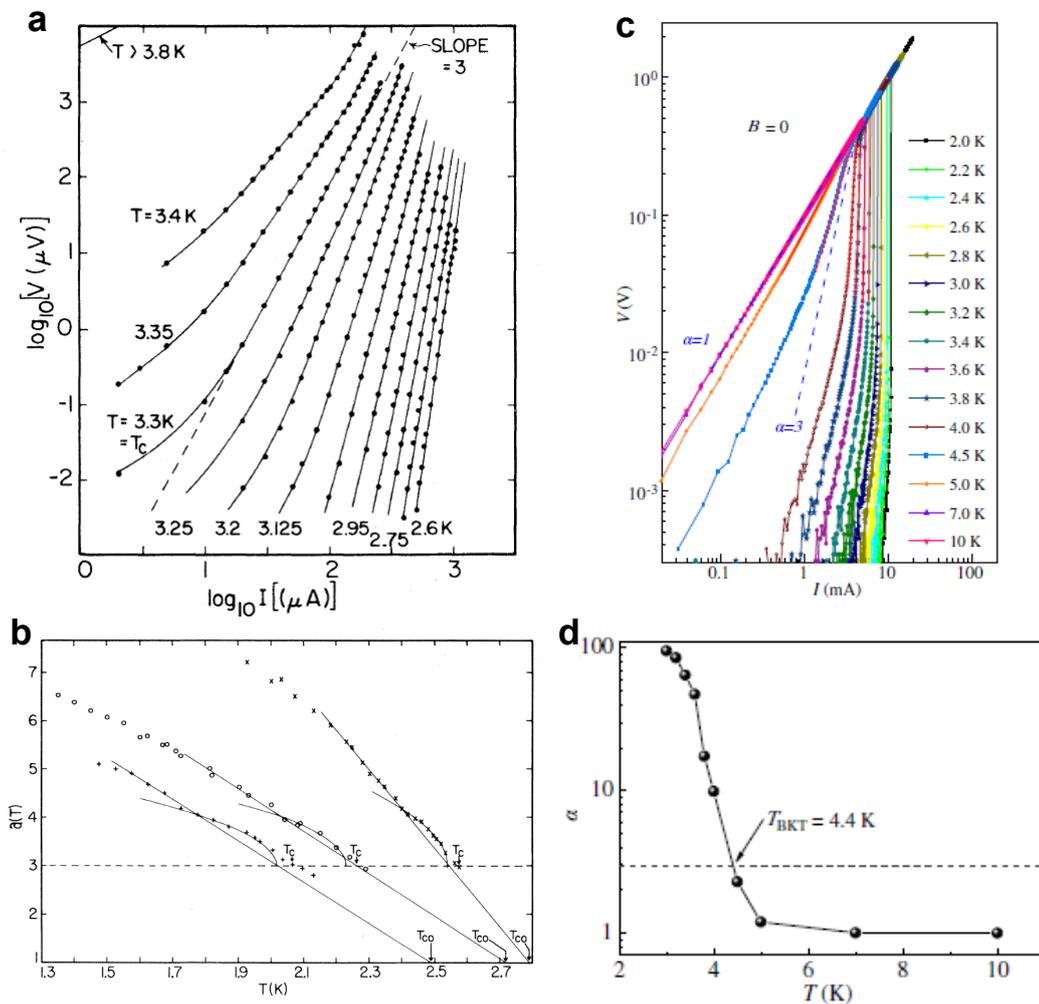


図 2.15 BKT 転移に関する先行研究 . a, b, Hg-Xe 薄膜の  $a$ , 温度に依存した電流 - 電圧特性 . b,  $V \propto I^a$  と書いた時の指数  $a$  の温度依存性<sup>37</sup>. c, d Ga 2 原子層薄膜に関する同様の実験結果<sup>52</sup>.

序」と呼ぶ . 図 2.14 b, c のような渦 (vortex) や反渦 (antivortex) が侵入するとトポロジカル秩序は乱される . 渦 (反渦) を囲む閉曲線に沿った角度の変化は  $2\pi$  ( $-2\pi$ ) になる . 渦は反渦と対で生成することにより , 低エネルギーで励起できる . 十分な低温では間隔の短い対が生成されるのみであるが (図 2.14 b) , 温度が上昇すると熱揺らぎにより渦対の励起が増え , 間隔も大きくなる .  $T_c$  近傍のある温度を越えると , もはや渦対は乖離し , 自由な渦が励起されるようになる (図 2.14 c) . これを Berezinskii-Kosterlitz-Thouless 転移 (BKT 転移) と呼び , 自由な渦が生成される温度を BKT 転移温度 ( $T_{BKT}$ ) という .

超伝導体においては , 渦は渦系に対応する . 渦系を囲む閉曲線に沿って , 波動関数が  $2\pi$  の Aharonov-Bohm 位相を獲得することによる . 一般に , 渦系が侵入した超伝導体に電場を印加すると , 超電流によって発生した磁場を打ち消すように渦系は運動しようとする

る．これは一種の Lorentz 力である．渦糸は欠陥にピン止めされているが，Lorentz 力がピン止め力を上回ると渦糸が電流と垂直方向に運動し始める． $n_v$  本の渦糸が速度  $\mathbf{v}_v$  で移動すると，今度は逆向きの電場

$$\mathbf{E} = \mathbf{v} \times (n_v \phi_0 \hat{\mathbf{z}}) \quad (2.156)$$

を発生させる ( $\hat{\mathbf{z}}$  は磁束方向の単位ベクトル)．これは Cooper 対の運動に対しては抵抗になるので，系に有限の電気抵抗が生じることになる (磁束フロー抵抗)．

BKT 転移の場合は渦対から乖離して生じた自由渦の本数に比例した電気抵抗が発生する<sup>88</sup>．

$$R \propto \exp \left[ -2b \left( \frac{T_c - T_{\text{BKT}}}{T - T_{\text{BKT}}} \right)^{1/2} \right] \quad (2.157)$$

この式を変形した次の形がよく用いられる．

$$T - T_{\text{BKT}} \propto \left( \frac{d \ln R}{dT} \right)^{-2/3} \quad (2.158)$$

超伝導ネットワークは，微細加工により精密に加工されたものの他には，Dirty limit の超伝導体において実現されると考えられる．Epstein らは面抵抗の高い 2 次元超伝導体に関して，常伝導抵抗率  $R_n$  から  $T_{\text{BKT}}$  を予測する式を導いた<sup>89</sup>．

$$\frac{T_{\text{BKT}}}{T_c} \sim \frac{1}{1 + 0.17 R_n / R_c} \quad (2.159)$$

ここで， $R_c = \hbar / e^2 = 4.11 \text{ k}\Omega$  である．

Lorentz 力は渦と反渦に対して逆向きに働くため， $T \sim T_{\text{BKT}}$  では，電流によっても渦対の解離が起きる．その電流の前後で，電流 - 電圧特性に特徴的な非線形性が現れる． $V \propto I^a$  と書いた時の指数  $a$  は  $T = T_{\text{BKT}}$  から 1 から 3 に跳ぶ．これを universal jump と呼ぶ．さらに，理論的には， $T_{\text{BKT}}$  近傍での  $a$  の温度依存性は，次の式に従うと言われている<sup>90</sup>．

$$a(T) = 3 + \pi \sqrt{\frac{T_{\text{BKT}} - T}{b(T_c - T_{\text{BKT}})}} \quad (2.160)$$

これは square root cusp と呼ばれる振る舞いである．1980 年代，超伝導アモルファス薄膜において盛んに電流 - 電圧特性の測定が行われた<sup>37-41</sup> が，square root cusp が観測された例は少ない．最近の原子層超伝導体においても測定の試みがあるが，universal jump を観測したという主張はあるものの<sup>44,52</sup>，square root cusp の観測例はないと言ってよい．理由としては，原子層超伝導体が純粋な 2 次元系ではないためである，という主張<sup>52</sup>と，残留磁束のフロー抵抗に埋もれてしまって観測できない，との主張<sup>50</sup>がある．

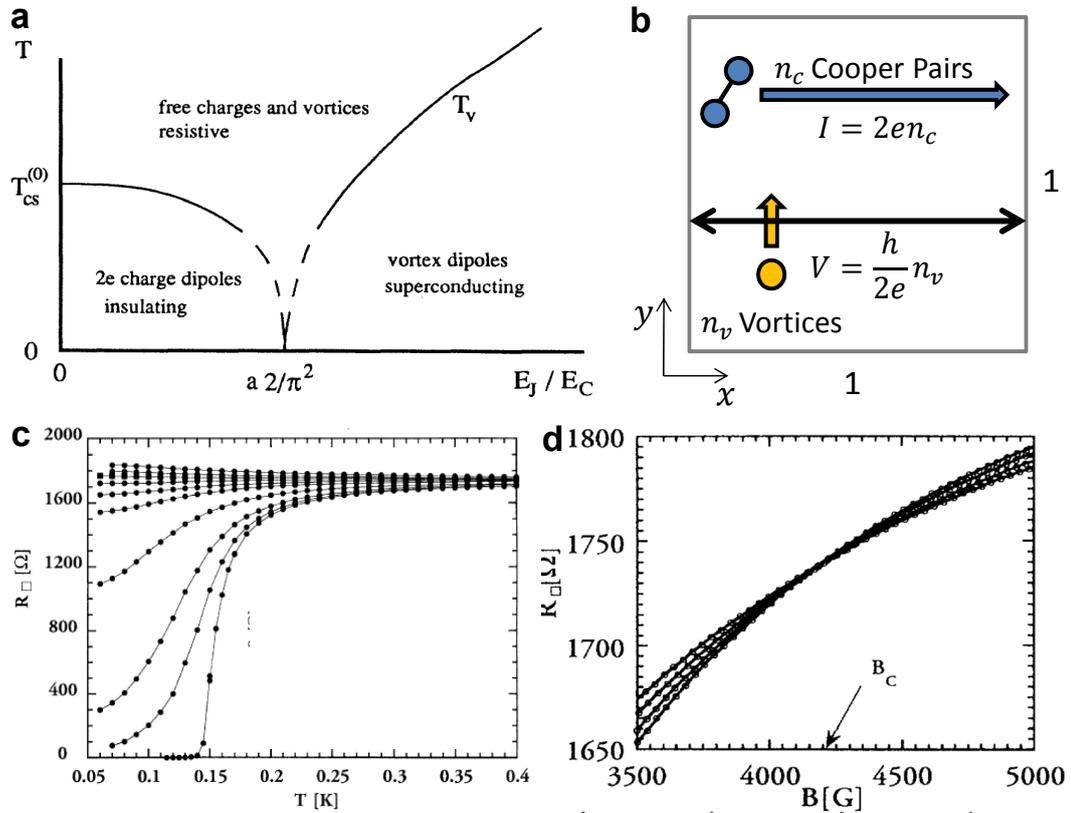


図 2.16 a, 乱れ誘起超伝導-絶縁体転移の相図<sup>91</sup>. 横軸は Josephson エネルギーとオンサイト Coulomb エネルギーの比だが, 常伝導抵抗の大きさに対応し, 臨界点は  $6.45\text{k}\Omega$  に対応する. b, 量子臨界点を与える考察. c - d, アモルファス MoGe 薄膜の電気伝導特性<sup>92</sup>. c, 温度, d, 磁場依存性.

### 2.4.3 乱れ誘起超伝導-絶縁体転移

さらに乱れが大きくなった場合, 基底状態が絶縁体的になることがある. これを乱れ誘起超伝導 - 絶縁体転移 (D-SIT) という.

通常の金属であっても, 2.2.4 節で述べたように

$$R_s < \frac{h}{e^2} = 25.8 \text{ (k}\Omega\text{)} \quad (2.161)$$

を境に Bloch 描像が破綻し, 絶縁体転移 (Anderson 局在) を起こす. D-SIT の場合は, Cooper 対の量子化抵抗

$$R_c = \frac{h}{4e^2} = 6.45 \text{ (k}\Omega\text{)} \quad (2.162)$$

が境になると言われている<sup>91</sup>. これを量子臨界点といい, 電場が Cooper 対を駆動するか, それとも渦糸を駆動するかの境界として理解できる (図 2.16 a). 図 2.16 b のように,

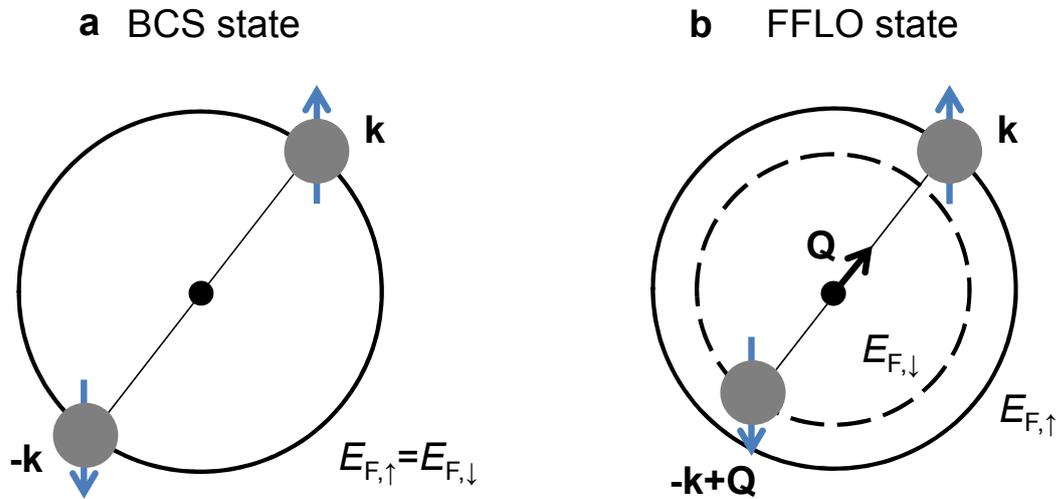


図 2.17 a, 通常の BCS 理論における Cooper 対の模式図 . b, FFLO 状態の Cooper 対の模式図 .

一边が単位長さの正方形試料を考える . 単位時間あたり  $n_c$  個の Cooper 対が  $x$  方向に通過し , 渦糸は  $n_v$  個が  $y$  方向に通過するとする .  $x$  方向の電流は  $I = 2en_c$  であり , 渦糸の運動に誘起される電圧は式 (2.156) より  $V = (h/2e)n_v$  である . 従って , Cooper 対の伝導度は

$$\sigma_c = \frac{I}{V} = \frac{4e^2}{h} \frac{n_c}{n_v} \quad (2.163)$$

である . 逆に , 渦糸の伝導度は

$$\sigma_v = \frac{4e^2}{h} \frac{n_v}{n_c} \quad (2.164)$$

である .  $n_c/n_v > 1$  の時には Cooper 対が高い伝導度を持つので系は超伝導体的で ,  $n_c/n_v < 1$  の時には渦糸が高い伝導度を持つので Cooper 対が駆動されず , 絶縁体的になる .

薄膜に関する D-SIT の研究としては節 Goldman らによる実験が最も有名であり<sup>23</sup> , 6.5 k $\Omega$  を境とした絶縁体転移が見られた . また , 量子臨界点に近い超伝導体は , 磁場中で絶縁体的な温度依存性を示す (図 2.16 c)<sup>92</sup> . このような場合には , 図 2.16 d のように , 磁場依存性に交点が見れる .

#### 2.4.4 空間反転対称性の破れた超伝導

1986 年の銅酸化物高温超伝導体の発見以降 , 「エキゾチック超伝導体」の研究が盛んに行われるようになった . エキゾチック超伝導とは , BCS 理論の枠組みで説明できない超

伝導現象を指す．すなわち，次の仮定のいずれかが破れている超伝導体をエキゾチック超伝導体という．

1. Cooper 対の重心運動量はゼロである．
2. Cooper 対はスピン一重項をとる．
3. Cooper 対を作る引力相互作用は等方的である．

3. により，BCS 理論においては等方的な超伝導ギャップ  $\Delta(0)$  が得られた． $\Delta(0)$  は巨視的波動関数の振幅を表すので，波動関数が等方的であるといえる．水素原子軌道の波動関数とのアナロジーから，このような等方的な超伝導を「s 波超伝導」という．引力相互作用に異方性がある場合，p, d, f, ... 波といった「異方的超伝導」が発現する．

異方的超伝導の場合，軌道波動関数の対称性が変わることがある．位置  $\mathbf{r}$ ，スピン変数  $\sigma$  として，電子 1 ( $\mathbf{r}_1, \sigma_1$ ) と電子 2 ( $\mathbf{r}_2, \sigma_2$ ) とを考え，それらの電子によって形成された Cooper 対の波動関数 (オーダーパラメータ)  $\Psi(\mathbf{r}, \sigma_1, \sigma_2) = \psi(\mathbf{r})\chi(\sigma_1, \sigma_2)$  ( $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ : 相対座標) を考える．軌道部分，スピン部分をパリティで分類すると

$$\text{偶関数} \quad \psi_{\text{even}}(-\mathbf{r}) = \psi_{\text{even}}(\mathbf{r}) \quad (2.165)$$

$$\text{奇関数} \quad \psi_{\text{odd}}(-\mathbf{r}) = -\psi_{\text{odd}}(\mathbf{r}) \quad (2.166)$$

$$\text{一重項} \quad \chi_s(\sigma_2, \sigma_1) = -\chi_s(\sigma_1, \sigma_2) \quad (2.167)$$

$$\text{三重項} \quad \chi_t(\sigma_2, \sigma_1) = \chi_t(\sigma_1, \sigma_2) \quad (2.168)$$

Pauli の排他率より，二つの電子の交換に対して波動関数は反対称でなければならない．すなわち，

$$\Psi(-\mathbf{r}, \sigma_2, \sigma_1) = -\Psi(\mathbf{r}, \sigma_1, \sigma_2) \quad (2.169)$$

よって，Cooper 対としては

$$\Psi_{\text{even},s}(\mathbf{r}, \sigma_1, \sigma_2) = \psi_{\text{even}}(\mathbf{r})\chi_s(\sigma_1, \sigma_2) \quad (2.170)$$

$$\Psi_{\text{odd},t}(\mathbf{r}, \sigma_1, \sigma_2) = \psi_{\text{odd}}(\mathbf{r})\chi_t(\sigma_1, \sigma_2) \quad (2.171)$$

が許される．軌道波動関数が反対称，つまり奇関数の場合，(2.171) に該当し，2. も破れて「スピン三重項」超伝導になる．

1. は，Zeeman 型にスピン分裂した Fermi 面において破れる可能性がある．2.3.3 節で述べたように，スピン縮退した Fermi 面では図 2.17 a のように重心運動量がゼロのスピン一重項対が最も多く作られる．一方，Zeeman 型にスピン分裂した Fermi 面上でスピン一重項を作ろうとすると，図 2.17 b のように重心運動量がノンゼロの対が最も多くなる．これを Fulde-Ferrell-Larkin-Ovchinnikov (FFLO) 状態という．

この他に，空間反転対称性のない系においてもエキゾチックな超伝導相が期待される．そのような系では，2.1.1 節で述べた Rashba 効果によって超伝導特性が影響される．

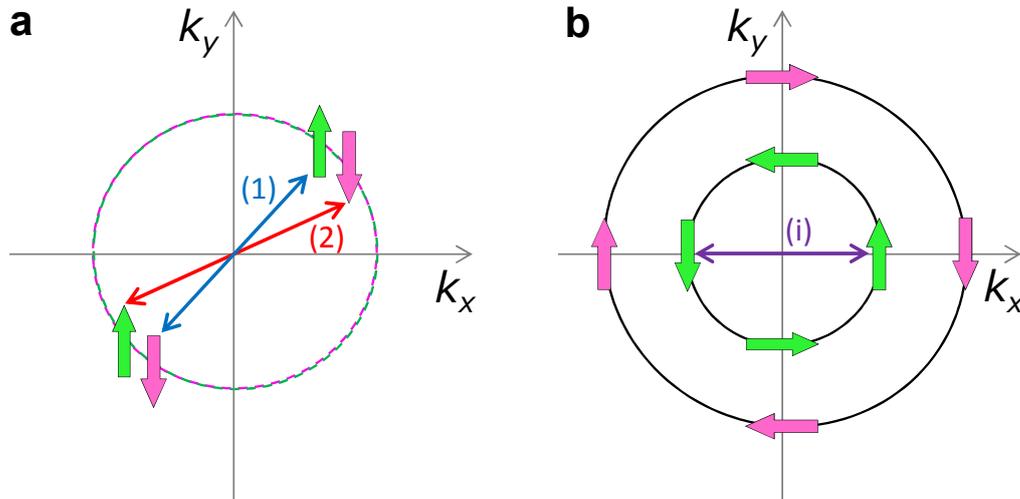


図 2.18 a, 通常の BCS 理論における Cooper 対の模式図 . b, Rashba 分裂した Fermi 面での Cooper 対生成の模式図 .

### スピン一重項と三重項の混成

空間反転対称性のない物質における超伝導では、スピン一重項状態とスピン三重項状態が混ざった Cooper 対の形成が期待されている<sup>93,94</sup>。空間反転演算子を  $P$  とすると、系に空間反転対称性がある場合、波動関数は  $P$  の固有状態である ( $P\Psi = \pm\Psi$ )。つまり、パリティが保存されている。演算子  $P$  は軌道部分にのみ作用し、 $P\psi_{\text{even}} = \psi_{\text{even}}$  (偶パリティ)、 $P\psi_{\text{odd}} = -\psi_{\text{odd}}$  (奇パリティ) である。 $\Psi = \Psi_{\text{even},s} + a\Psi_{\text{odd},t}$  のような混成状態を仮定すると、その空間反転は

$$P\Psi = \Psi_{\text{even},s} - a\Psi_{\text{odd},t} \neq \pm\Psi \quad (2.172)$$

となり、空間反転対称性の要請を満たさない (パリティが破れている)。従って、空間反転対称な系では混成状態は許されず、一方、空間反転対称性が破れていれば混成状態が許される。混成状態が実現するには、大きなスピン軌道相互作用が必要である。大きなスピン軌道相互作用のある系では、空間反転対称性の破れによって Fermi 面が Rashba 分裂する。

通常のスピン縮退した Fermi 面上で作られる一重項 Cooper 対は次のように書ける。

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left( \underbrace{|\mathbf{k}, \uparrow\rangle |-\mathbf{k}, \downarrow\rangle}_{(1)} - \underbrace{|\mathbf{k}, \downarrow\rangle |-\mathbf{k}, \uparrow\rangle}_{(2)} \right) \quad (2.173)$$

$\uparrow, \downarrow$  スピンの Fermi 面は縮退しているので、(1),(2) は図 2.18 a のようにとることができる。

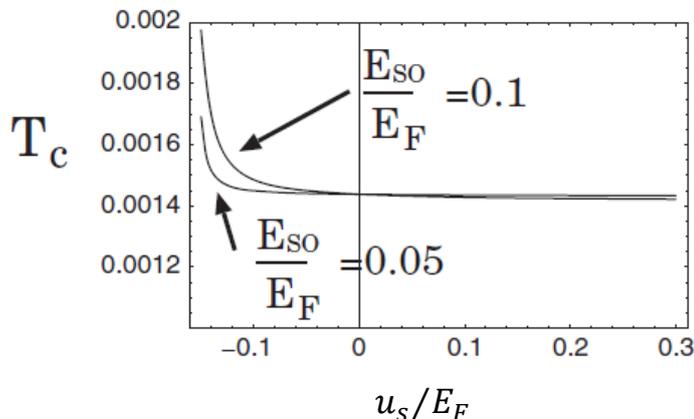


図 2.19 スピン一重項，三重項 Cooper 対の混成による超伝導転移温度の変化<sup>33</sup>。

Rashba 分裂した Fermi 面では，スピンは面内で Fermi 運動量と垂直な向きに決まっている． $(-k_y, k_x, 0)$  の方向にスピンの量子化軸をとって，上向きスピンを  $\sigma_\uparrow$ ，下向きスピンを  $\sigma_\downarrow$  と表す． $\mathbf{k}$ ， $-\mathbf{k}$  の Cooper 対を作ろうとすると，図 2.18 b のように，同一の Fermi 面から (i)  $|\mathbf{k}, \sigma_\uparrow\rangle |-\mathbf{k}, \sigma_\downarrow\rangle$  をとることができる．しかし，これは上向きスピンと下向きスピンの組み合わせではあるが，パリティは破れている．Rashba 効果によるエネルギー分裂幅  $E_{SO}$  が大きいときにはもう一方の Fermi 面が大きな半径  $|\mathbf{k}|$  を持つため，対応する (ii)  $|\mathbf{k}, \sigma_\downarrow\rangle |-\mathbf{k}, \sigma_\uparrow\rangle$  をとることができない．全体として反対称な波動関数を構成するには，次のように (i)  $|\mathbf{k}, \sigma_\uparrow\rangle |-\mathbf{k}, \sigma_\downarrow\rangle$  を二つに分けて，さらに  $(-|\mathbf{k}, \sigma_\downarrow\rangle |-\mathbf{k}, \sigma_\uparrow\rangle + |\mathbf{k}, \sigma_\downarrow\rangle |-\mathbf{k}, \sigma_\uparrow\rangle)/2 \equiv 0$  の 2 項を加えて一重項，三重項の混合した対を作ればよい．

$$\underbrace{|\mathbf{k}, \sigma_\uparrow\rangle |-\mathbf{k}, \sigma_\downarrow\rangle}_{(i)} = \frac{1}{2} \underbrace{(|\mathbf{k}, \sigma_\uparrow\rangle |-\mathbf{k}, \sigma_\downarrow\rangle - |\mathbf{k}, \sigma_\downarrow\rangle |-\mathbf{k}, \sigma_\uparrow\rangle)}_{\text{singlet}} \quad (2.174)$$

$$+ \frac{1}{2} \underbrace{(|\mathbf{k}, \sigma_\uparrow\rangle |-\mathbf{k}, \sigma_\downarrow\rangle + |\mathbf{k}, \sigma_\downarrow\rangle |-\mathbf{k}, \sigma_\uparrow\rangle)}_{\text{triplet}} \quad (2.175)$$

右辺一行目はスピン一重項状態であり，二行目はスピン三重項のうち，量子化軸への射影成分がゼロのものである． $z$  軸方向に量子化軸を取り直すと， $|\mathbf{k}, \uparrow\rangle |-\mathbf{k}, \uparrow\rangle$  または  $|\mathbf{k}, \downarrow\rangle |-\mathbf{k}, \downarrow\rangle$  に対応する．

実際の混成は一重項，三重項をそれぞれ構成する電子間相互作用の強さとスピン軌道相互作用の強さに依存する． $s$  波，一重項対の電子間相互作用を  $u_s$ ， $p$  波，三重項対の電子間相互作用を  $u_p$  とする．エネルギー分裂幅  $E_{SO}$  の Rashba 効果のもと， $u_p = -0.15E_F$  に固定して  $u_s$  を斥力 ( $u_s > 0$ ) から引力 ( $u_s < 0$ ) まで変化させたときの転移温度  $T_c$  を計算した結果が報告されている<sup>33</sup>．その計算結果を図 2.19 に引用する． $u_s \sim -0.15 = u_p$

	結晶構造 (SO相互作用の型)	$E_{SO}/E_F$ ( $E_{SO}$ (meV))	$T_c$ (K)	Type I/Type II の別	上部臨界磁場 (T)	超伝導ギャップの対称性	
CePt <sub>3</sub> Si	正方晶 (ラッシュバ型に類似)	0.05~0.2 (50~200)	0.75	Type II	3~5	拡張 $s+p$ 波?	
CeRhSi <sub>3</sub>		~0.1?	1.1	Type II	30 ( $H\parallel$ (001)) 7 ( $H\perp$ (001))	拡張 $s+p$ 波? または $d+f$ 波?	
CeIrSi <sub>3</sub>		~0.1?	1.6	Type II	30 ( $H\parallel$ (001)) 10 ( $H\perp$ (001))	拡張 $s+p$ 波? または $d+f$ 波?	
LaPt <sub>3</sub> Si		~0.1 (~100)	0.6	Type I	—	$s$ 波	
LaIrSi <sub>3</sub>		~0.1 (~100)	0.77	Type I	—	$s$ 波?	
LaRhSi <sub>3</sub>		~0.1?	1.9	Type I	—	$s$ 波?	
Li <sub>2</sub> Pd <sub>3</sub> B		立方晶 (ドレッセルハウス型 に類似)	~0.005 (~30)	8	Type II	2 (上限値)	$s$ 波
Li <sub>2</sub> Pt <sub>3</sub> B			~0.03 (~200)	2~3	Type II	6 (上限値)	? (非 $s$ 波)
Cd <sub>3</sub> Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub>			~0.07 (~68)	1	Type II	0.4	$s$ 波
Y <sub>2</sub> C <sub>3</sub>			~0.001 (2~15)	18	Type II	25	$s$ 波
UIr	単斜晶	?	0.14	Type II	0.0258	?	

図 2.20 空間反転対称性の破れた結晶構造を持つバルク物質<sup>34</sup> .

よりも引力相互作用が大きくなると、転移温度が著しく上昇する。これは、一重項、三重項対の形成が協調的に起こるためだと考えられている。また、 $E_{SO}/E_F = 0.1$  と  $E_{SO}/E_F = 0.05$  を比べると、 $E_{SO}/E_F$  が大きい方が協調効果が顕著である。

これまで、バルク物質では空間反転対称性の破れた結晶構造を持つ超伝導体が発見されている。それらの  $E_{SO}/E_F$  や  $T_c$  を図 2.20 に挙げる<sup>34</sup>。これらの系に関して、NMR のナイトシフト測定などにより Cooper 対の対称性が議論されているが、スピン一重項 - スピン三重項の混合に関する決定的な証拠には至っていない。

### 電磁氣的性質

Rashba 効果のある超伝導体に磁場を印加した場合を考える。磁場が面直の場合には、図 2.21 a のように、同一の Fermi 面内のスピンは一斉に傾く。図では、外円は  $+z$  方向、内円は  $-z$  方向に傾いている。Cooper 対は同一 Fermi 面内で形成されるので、面直磁場に対して常磁性対破壊が抑制される。しかし、通常は軌道対破壊効果によって臨界磁場が決まるため、この変化は観測されにくい。

磁場が面内の場合には、図 2.21 b のように変化する。スピン分布、Fermi 面形状が変化するため、面直磁場と比べると常磁性対破壊効果の抑制は顕著ではない。しかし、十分に薄い 2 次元超伝導体であれば軌道対破壊が無視でき、さらに、図 2.21 b のように面内磁場によって Fermi 面が偏心すると、オーダーパラメータの空間変調が起きると予想されている。クリーンな系ではストライプ相、不規則ポテンシャルの影響が強い系ではヘリカル相が生じる。ヘリカル相ができることによって巨大な臨界磁場が観測されたのが、GaAs 劈開面上に低温蒸着によって作製された Pb 単原子層薄膜である<sup>54</sup>。

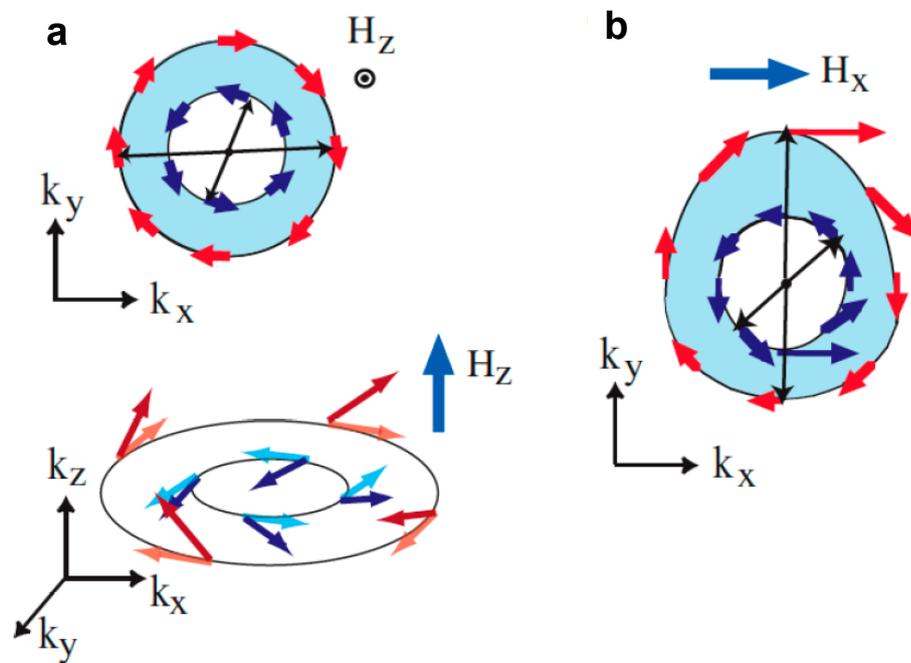


図 2.21 Rashba 分裂した Fermi 面に磁場を印加した場合のスピンの構造の模式図<sup>33</sup>。  
 a, 面直磁場 . b, 面内磁場 .

## 第 3 章

# 実験技術

### 3.1 電子回折

本研究では，半導体表面上に作成した表面超構造，及び原子層物質の結晶評価に反射高速電子回折 (Reflection High Energy Electron Diffraction, RHEED) を用いた．図 3.1 a のように，RHEED では電子線を試料表面に対して浅い角度で入射する．そのため，蒸着などを行いながら「その場」観察が可能であり，分子線エピタキシーによる試料作製でよく用いられる．

電圧  $V$  で加速された電子の de Broglie 波長  $\lambda$  は，

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2meV}} = \sqrt{\frac{150.412}{V[\text{ボルト}]}} [\text{\AA}] \quad (\text{非相対論}) \quad (3.1)$$

で与えられ，15 keV 程度で加速された電子は  $\lambda$  が原子間隔と同程度 ( $\lambda \sim 0.1 \text{ \AA}$ ) であるので，回折を起こす．

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

$$\begin{aligned} A(\mathbf{K}) &= \sum_{j(\text{all atoms})} f_j \exp(-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j) \\ &= \underbrace{\left[ \sum_{n(\text{all unit cell})} \exp(-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_n) \right]}_{L(\mathbf{K})} \times \underbrace{\left[ \sum_{u(\text{in unit cell})} f_u \exp(-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_u) \right]}_{F(\mathbf{K})} \end{aligned} \quad (3.2)$$

Laue 関数  $L(\mathbf{K})$  が主極大値を持つのは，散乱ベクトル  $\mathbf{K}$  が実空間での基本並進ベクトル

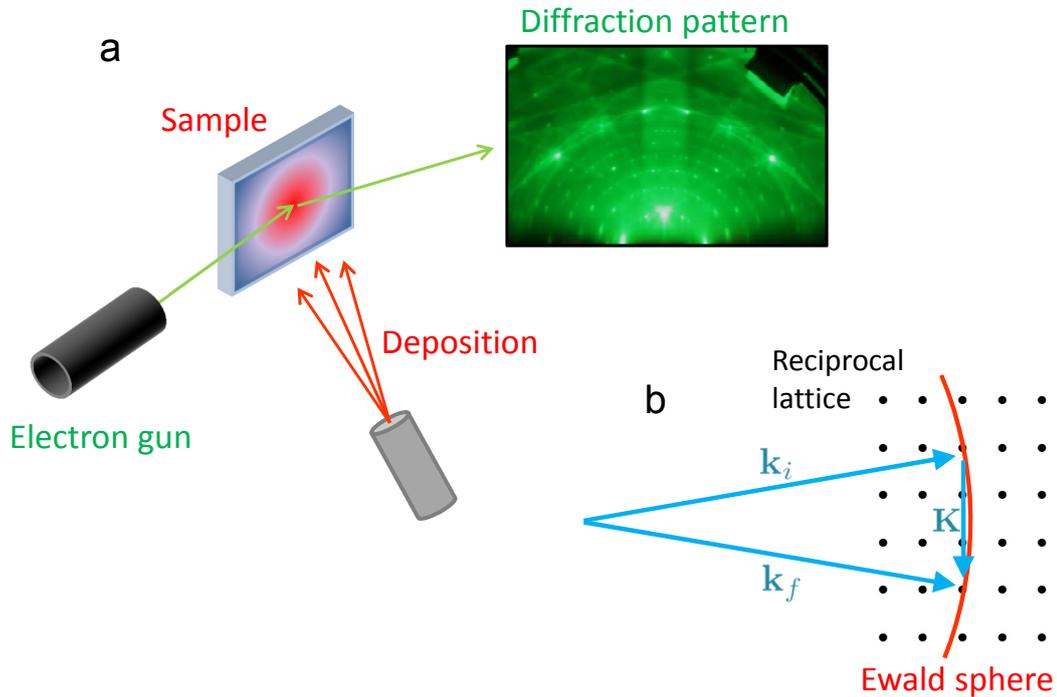


図 3.1 a, 分子線エピタキシーの模式図．超高真空中で蒸着しながら，その場で反射高速電子回折 (RHEED) 像を観察し，エピタキシャル成長を行う．b, Ewald の作図法の模式図．入射波数と等しい半径を持つ Ewald 球の球面が結晶の逆格子点に重なる方向に反射回折線が励起される．

a, b, c と整数  $h, k, l$  を用いて

$$\mathbf{K} \cdot \mathbf{a} = h, \quad \mathbf{K} \cdot \mathbf{b} = k, \quad \mathbf{K} \cdot \mathbf{c} = l \quad (3.3)$$

となるときである．これを Laue 条件という．逆格子基本ベクトル

$$\mathbf{a}^* = \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})}, \quad \mathbf{b}^* = \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})}, \quad \mathbf{c}^* = \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})} \quad (3.4)$$

を用いると，Laue 条件は

$$\mathbf{K} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \quad (3.5)$$

と表される．すなわち，この条件を満たす  $\mathbf{K}$  は逆格子ベクトルに他ならない．Ewald の作図法によると，入射電子線の波数ベクトル  $\mathbf{k}_i$  の終点が逆空間の原点と一致するように置いたとき，その始点を中心とした  $|\mathbf{k}_i|$  の球を描くと，球面が結晶の逆格子点に重なる方向に反射回折線が励起される (図 3.1 b)．逆格子点は，無限結晶では点であるが，有限結晶では結晶の大きさの逆数程度に広がる．すなわち，ある方向に  $L$  のサイズであった場合には，その方向に  $2\pi/L$  の幅を持つ．表面構造のような 2 次元結晶の場合は，面直方向に逆格子点が無限大に伸びる (逆格子ロッド)．大きさが  $L_x, L_y$  の 2 次元結晶に RHEED

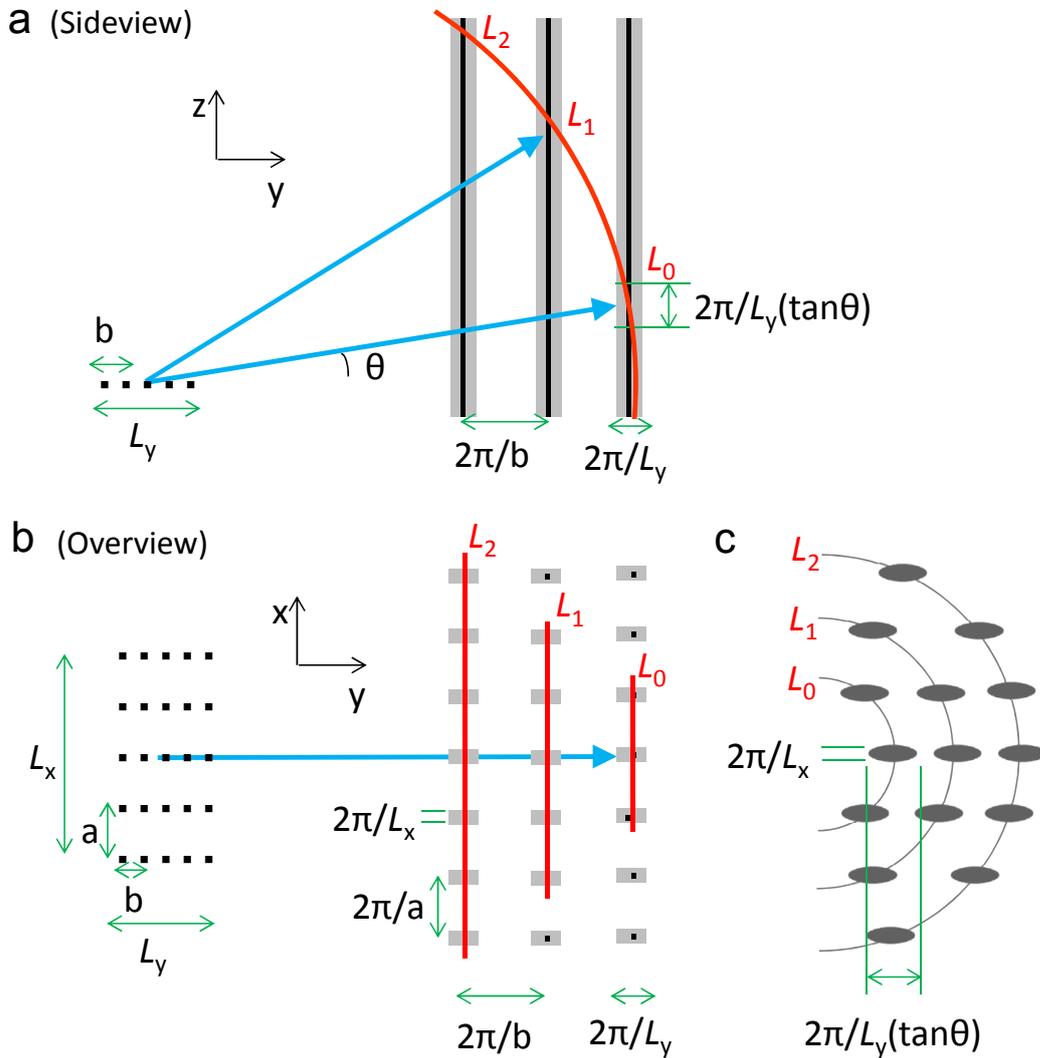


図 3.2 格子定数  $a, b$ , 大きさ  $L_x, L_y$  の有限結晶に対応する RHEED 図形の模式図 . a, 逆格子ロッドを横から見た図 . b, 逆格子ロッドを上から見た図 c, 期待される回折像 .

観察を行った際の模式図を図 3.2 に示す . c が実際に観察される RHEED 図形を表している . 出射角  $\theta$  の回折点のサイズは  $2\pi/L_x \times 2\pi/L_y(\tan\theta)$  となる .

本研究においては , 基板が  $2 \times 5 \text{ mm}^2$  程度 , 試料に照射される電子線の広がり は  $100 \mu\text{m}$  程度である . 回折点に広がりが見られる場合は回折点の幅や伸びからドメインサイズの見積もりが可能である .

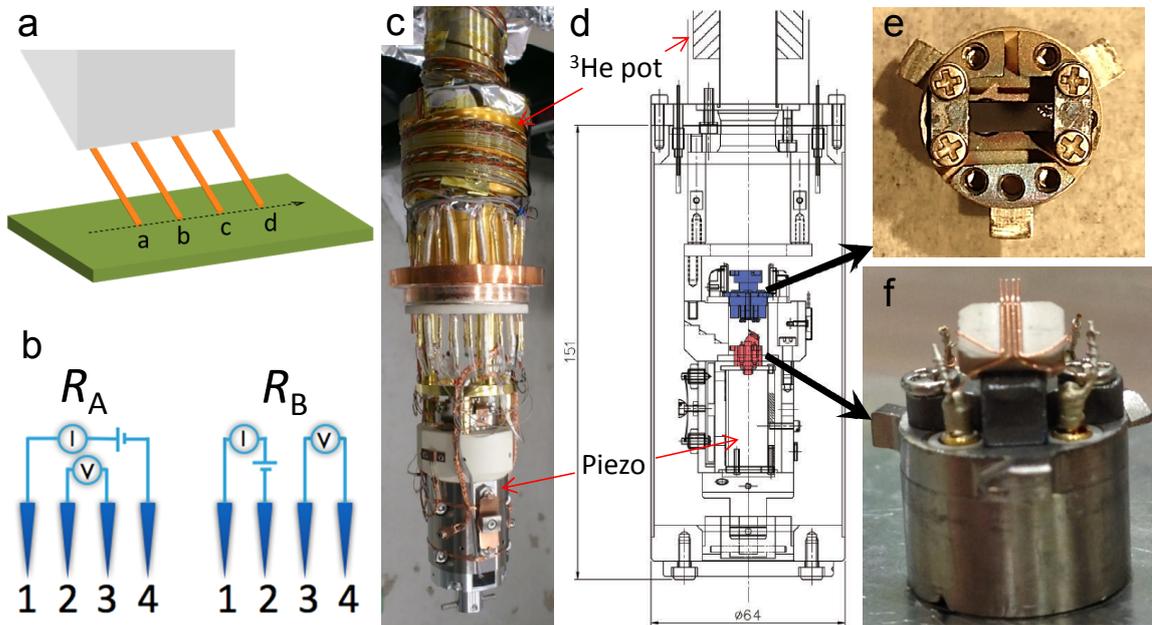


図 3.3 a, 4 点プローブ法の模式図 . b, Dual Configuration で用いられる 2 通りのプローブ配置 . c, d 測定装置の STM ヘッドの c, 写真及び d, 設計図 .  $^3\text{He}$  pot, ピエゾ素子の位置を矢印で示す . e, 試料ホルダの写真 . 電極間の, 試料の露出した部分が  $2 \times 5 \text{ mm}^2$  . f, 4 端子プローブの写真 .  $\phi 100 \mu\text{m}$  の銅線が間隔  $200 \mu\text{m}$  で並べられている .

## 3.2 電気伝導測定

### 3.2.1 4 点プローブ法

4 端子電気伝導測定は接触抵抗の影響を受けない電気伝導の測定法としてよく知られている . 4 端子を備えた素子を piezo 駆動などにより表面に接触させる方法は, 真空チャンバー内で行うことが出来る . 通常, 電流経路はバルク, 空間電荷層, そして表面状態を含む . 表面状態による電気伝導 (表面状態伝導) を調べるには, 他の電流経路を抑制する必要がある . 一つには, 多探針 STM<sup>95</sup> やマイクロ 4 端子プローブ<sup>17</sup> を用いて, 端子間隔を  $10 \mu\text{m}$  程度まで狭め, 相対的に表面状態伝導の寄与を大きくする方法がある . 半導体基板が表面において金属的電気伝導性を持つ場合には, 冷却によりバルク中の電気伝導度が減少することで表面状態伝導度の測定を達成できる<sup>96-98</sup> . 本研究では, 図 3.3 f に示す端子間隔  $200 \mu\text{m}$  の 4 端子プローブを用いているが, n 型の  $1.5 - 5 \Omega\cdot\text{cm}$  の Si 基板や, SiC 基板を用いており,  $50 \text{ K}$  以下では電気抵抗が  $\text{G}\Omega$  のオーダーまで上昇して実効的にバルク伝導が無視でき, 表面の金属的な 2 次元電気伝導を測定している .

試料の大きさは  $2 \times 5 \text{ mm}^2$  であるが，端の効果は無視でき，無限平面における 2 次元抵抗と同様である<sup>99</sup>．

2 次元平面上の位置ベクトル  $\mathbf{r}_+$ ,  $\mathbf{r}_-$  にそれぞれ  $+I$ ,  $-I$  の電流源がある時の  $\mathbf{r}_1$  と  $\mathbf{r}_2$  の電位差を  $V$ ，面抵抗値を  $R_S$  とすると，4 端子測定で測定される抵抗  $R_{\text{exp}}$  は

$$R_{\text{exp}} = \frac{V}{I} = \frac{R_S}{2\pi} \ln \frac{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_-| |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_+|}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_+| |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_-|} \quad (3.6)$$

と表される<sup>100</sup>．4 本のプローブが等間隔  $s$  で配置されているときには，外側 2 本のプローブに電流を流し，内側 2 本のプローブ間の電位差を測定することにより，

$$R_{\text{exp}} = \frac{V}{I} = \frac{R_S}{2\pi} \ln \frac{2s \cdot 2s}{s \cdot s} = \frac{\ln 2}{\pi} R_S \quad (3.7)$$

より試料の面抵抗率  $R_S$  を知ることができる．

接触点が等間隔でない場合は式 (3.7) では誤差が生じる．4 本のプローブのアプローチ位置を  $xy$  平面上で点  $A(a, 0)$ ,  $B(b, 0)$ ,  $C(c, 0)$ ,  $D(d, 0)$  ただし  $a < b < c < d$  とする (図 3.3 a)．

電流端子と電圧測定端子の選び方 (configuration と呼ぶ) を考えると，式 (3.6) を見れば明らかのように，端子の入れ替えに対しては符号が反転するのみで，互いに異なる抵抗測定値は

1. 点  $D$  から点  $A$  に電流を流し，点  $C$  と点  $B$  の電位差を測定して得られる抵抗  $R_A$
2. 点  $B$  から点  $A$  に電流を流し，点  $C$  と点  $D$  の電位差を測定して得られる抵抗  $R_B$
3. 点  $C$  から点  $A$  に電流を流し，点  $D$  と点  $B$  の電位差を測定して得られる抵抗  $R_C$

の 3 通りしかない． $R_A$  と  $R_B$  の端子の選び方を図 3.3 b に示す．これらは式 (3.6) より

$$R_A = \frac{R_S}{2\pi} \ln \frac{(c-a)(d-b)}{(d-c)(b-a)} \quad (3.8)$$

$$R_B = \frac{R_S}{2\pi} \ln \frac{(c-a)(d-b)}{(c-b)(d-a)} \quad (3.9)$$

$$R_C = \frac{R_S}{2\pi} \ln \frac{(d-a)(c-b)}{(d-c)(b-a)} \quad (3.10)$$

となり，これらより  $R_C = R_A - R_B$  であり，独立な抵抗測定値は 2 通りである (図 3.3 b)．

ここで

$$\exp\left(-\frac{2\pi R_A}{R_S}\right) + \exp\left(-\frac{2\pi R_B}{R_S}\right) = \frac{(d-c)(b-a)}{(c-a)(d-b)} + \frac{(c-b)(d-a)}{(c-a)(d-b)} = 1 \quad (3.11)$$

という恒等式が成り立つため， $R_A$  と  $R_B$  の測定により，プローブ間隔のずれに関わらず試料の面抵抗率  $R_S$  を求めることができる．このように，2 通りの configuration で測定

を行うことを dual configuration 法といい，本研究での測定値  $R_S$  はこの方法で求めている<sup>101-103</sup>．

試料面に垂直に磁場が印加されている場合に測定される抵抗値は，ホール面抵抗率を  $R_H$  とおくと

$$R_{\text{exp}} = \frac{V}{I} = \frac{R_S}{2\pi} \left( 1 + \frac{R_H^2}{R_S^2} \right) \ln \frac{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_-||\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_+|}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_+||\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_-|} \quad (3.12)$$

となる<sup>104</sup>．従って，ゼロ磁場と同様の測定を行うと  $R_S(1 + R_H^2/R_S^2)$  がデータ点となる．第二項はホール効果を反映し，移動度が高い場合には高磁場側で影響することが考えられるが本研究では低磁場における超伝導転移，量子干渉効果を議論するため，第二項の影響は無視できる．

### 3.3 実験装置

超高真空中の4端子法は1990年台初頭に開発され，多探針STM，低温マイクロ4端子プローブ法を経て発展してきたが，最低温度は10 K程度であり，超伝導や量子干渉効果の観測には至っていなかった．2010年台に入って1 K前後での電気伝導測定が可能となり，表面超構造における超伝導電流が観測されるようになった<sup>49</sup>．

本研究では，4端子プローブ仕様に改造された低温，強磁場，超高真空STM(Unisoku, USM1300)を用いた．試料準備室において，通電加熱による表面清浄化とRHEED観察及び蒸着法による試料作製を行った後，試料を大気にさらすことなく超高真空中で測定室(STMヘッド)へトランスファーする．<sup>3</sup>He pot と呼ばれる閉鎖空間に<sup>4</sup>Heが封じられており，ソープションポンプによって減圧されて810 mKまで冷却される．STMヘッドは<sup>3</sup>He pot に熱アンカーされており，また<sup>3</sup>He pot 及び1K pot 直近にトランスファーされる輻射シールドによって室温からの輻射を遮蔽する．以上の冷却機構(図3.4 d)により試料直近の温度計で最低温度830 mKを達成している．STMヘッドにはヒーターも取り付けられており，温度コントロールを行う．超伝導マグネットにより印加できる最大磁場は7 Tで，試料表面に対して面直である．

図3.3 fのような $\phi 100 \mu\text{m}$ の銅線を用いて作製された4端子プローブをSTMヘッド(図3.3 c, d)に取り付け，ピエゾ駆動により試料にアプローチしてその場で電気伝導測定を行う．

電気伝導測定は直流で電流 - 電圧測定 ( $I - V$  測定) を行い，原点付近での傾きから面抵抗を求めている．温度，磁場依存性の測定時には ( $I, V$ ) 測定点は10 kHzのレートで5000 - 10000点程度取得するスキャンを常に行い，最小二乗法によって面抵抗を求めていわゆるゼロバイアス抵抗としている．Jule熱の影響，及び非線形性の影響を避けるため，電流値は最大 $\pm 10 \mu\text{A}$ 程度の範囲で行っている．高速動作できるスイッチ回路を用

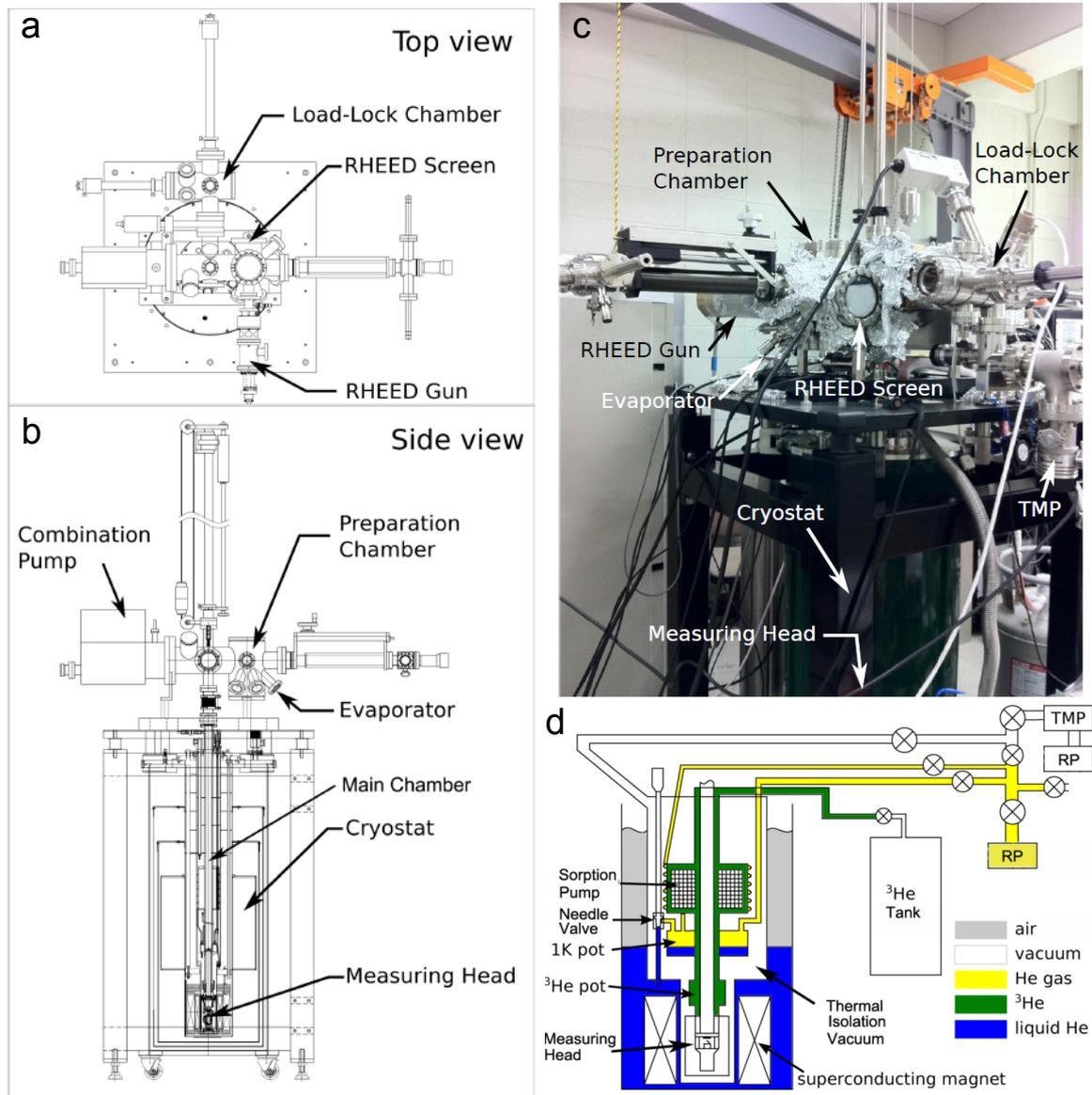


図 3.4 a, b, 実験装置の設計図 . a, 上面図 . b, 側面図 . c, 実験装置の写真 . d, 冷却システムの概念図<sup>51</sup> .

いてプログラム制御によって自動で複数の configuration による測定を行い, 前節で述べたように  $R_A$  と  $R_B$  の値から最終的な面抵抗率  $R_S$  を求めている .

このように, 複数種類の極限環境を組み合わせることにより, 表面超構造やアルカリ金属化合物中の超伝導測定が可能となった<sup>51</sup> .

#### 改良点

この装置は 2012 年から稼動しているが, 本研究ではいくつかの改良を行った .

まず測定プログラムを改良し, 試料温度の変化レートを従来の毎分 100 mK から 6 mK

に変更した。また、新たに試料の面抵抗の時間変化をモニターすることで、熱平衡を十分にとりながら測定を行うようにした。これらの改良により、転移点近傍の測定精度が向上した。

また、通常のゼロバイアス測定に加え、 $I - V$  特性の非線型性測定も行った。その際には、測定する電流範囲を  $\pm 250 \mu\text{A}$  に拡大し、特に超伝導臨界電流の測定時には Jule 熱の影響を避けるため、 $R_A$  の configuration での  $I - V$  スキャンを一度だけ行うプログラムを作製した。

## 第4章

本章については、5年以内に雑誌などで刊行予定のため非公開。



























## 第 5 章

# Rashba 系単原子層構造

### 5.1 研究の背景: Rashba 系表面超構造

半導体表面では, Bi や Pb といった重元素の吸着によって Rashba 効果を示す系が数多く報告されている. しかし, その多くは, 先に挙げた Si(111) -  $1 \times 1$  - Tl 構造のように絶縁的な電子状態を持つものが多く, Rashba 効果に特徴的な電気伝導特性の観測は望めなかった. 例外として, Ge(111) -  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  - Pb 構造は 200 meV という比較的大きな Rashba 分裂を持った金属的表面状態であることが Yaji らによって報告されている<sup>15</sup>. この構造は Hatta らの電気伝導測定により, 9 K まで金属的な伝導を保つことが知られている<sup>98</sup>. Rashba 効果の観測は電子状態に空間反転対称性の破れが影響していることの直接的な証拠であり, Ge(111) -  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  - Pb のように金属的な電気伝導特性を持つ場合には, 空間反転対称性の破れた超伝導の実現が期待される. しかし, これまでのところ, ARPES によって Rashba 効果が見積もられた系において超伝導も観測されたという例はない.

Ge(111) -  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  - Pb 以降は新たな候補物質が報告されていなかったが, Gruznev らは重元素を含む 2 種の金属を吸着させることで金属的な Rashba 系表面を容易に作製できることを報告した. これまで, Si(111) 面上について  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  - (Bi, Na)<sup>128</sup>,  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  - (Tl, Pb)<sup>128</sup>,  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  - (Tl, Sn)<sup>129</sup> 構造がそのような例として報告されている. その中でも, Si(111) -  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  - (Tl, Pb) 構造は 250 meV と大きな Rashba 分裂を持ち,  $\Gamma$  点を中心とした大きな Fermi 面を持つことから, 超伝導発現の期待がかかっていた. 本研究は Gruznev らとの共同研究で行われ, 次節から示す Si(111) -  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  - (Tl, Pb) 構造に関する STM, ARPES の測定結果の提供を受けた.

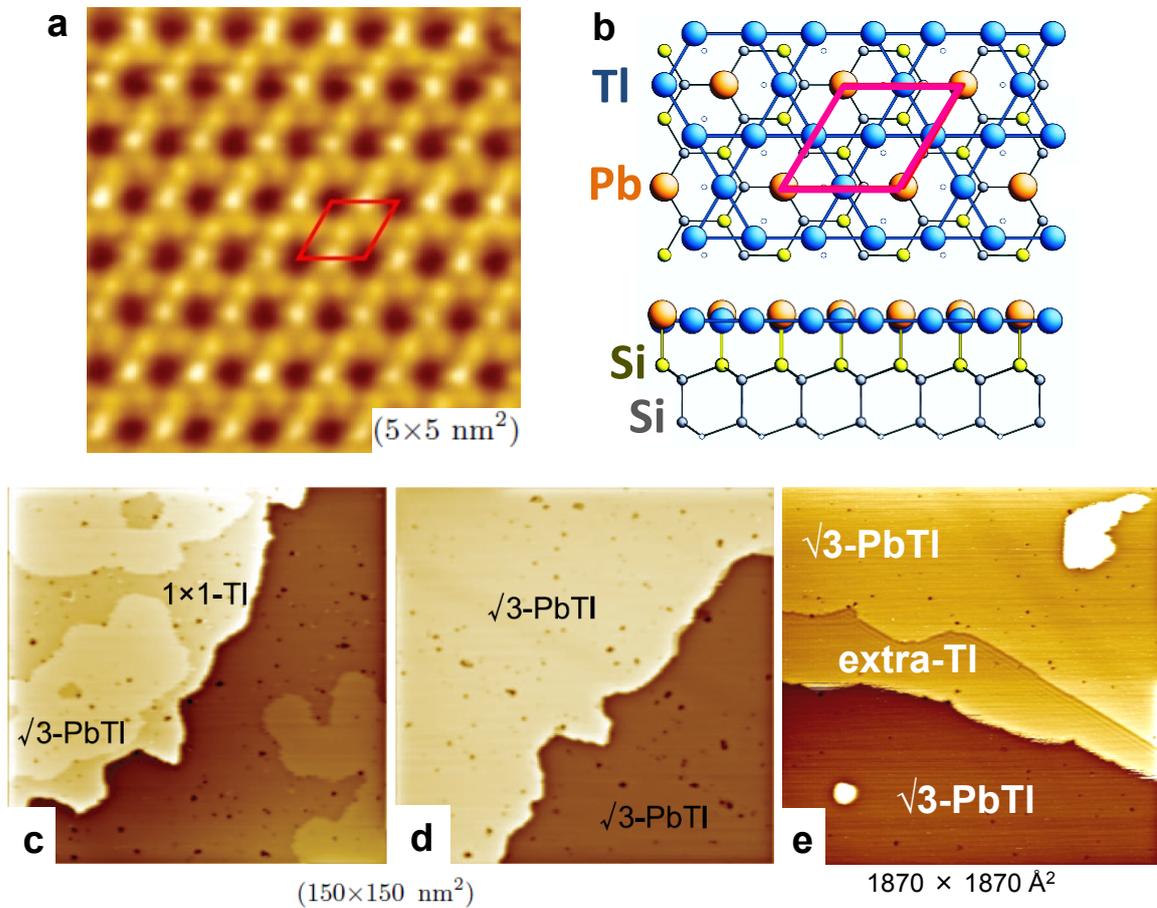


図 5.1 Si(111) -  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  - (Tl, Pb) の STM による構造観察の結果<sup>107</sup>. a, 原子分解能の STM 像 (測定範囲:  $50 \times 50 \text{ \AA}^2$ ). b, 構造モデル. c, Pb 蒸着途中,  $1/3$  ML 蒸着後の STM 像 ( $1500 \times 1500 \text{ \AA}^2$ ). e, Tl 過剰な Si(111) -  $1 \times 1$  - Tl 構造に Pb を  $1/3$  ML 蒸着して作製した Si(111) -  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  - (Tl, Pb) 構造の STM 像 ( $1870 \times 1870 \text{ \AA}^2$ ).

## 5.2 Si(111) - $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ - (Tl, Pb) 構造

### 5.2.1 原子構造

Si(111) -  $1 \times 1$  - Tl に, 室温で  $1/3$  ML の Pb を追加蒸着すると, 原子配列はがらりと変わって図 5.1 a に示すような六角形の格子状の STM 像が観測されるようになる. 後に示す ARPES 測定で求められたバンド分散を再現する構造モデルを図 5.1 b に示す. 六角形を構成するのは Tl 原子であり, Pb は六角形の中心 ( $T_4$  サイト) に位置する. 単位格子は b に示すようにとることができ,  $1 \times 1$  に対して  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  の周期を持つ. 断面図に示すように Tl と Pb は単原子層を Si(111) 上につくっており, Si 表面上に金属原子

分散	$k_F$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	$\Lambda$	$v_F$ ( $10^8$ cm/s)	$m^*/m_e$	$n$ ( $10^{14}$ cm $^{-2}$ )	$T_c$ (K) $_{\Theta_D = 79 \text{ K}}$	$T_c$ (K) $_{\Theta_D = 105 \text{ K}}$
$\Sigma_1$	0.30	0.60	1.28	0.27	0.7	0.8 – 1.5	1.1 – 2.0
$\Sigma'_1$	0.33	1.58	1.27	0.30	0.9	6.7 – 7.8	8.9 – 10
$\Sigma_2$	0.42	0.66	0.27	1.77	1.5	1.2 – 2.0	1.5 – 2.6
$\Sigma'_2$	0.44	0.59	0.25	2.02	1.7	0.7 – 1.4	1.0 – 1.9

表 5.1 ARPES によって得られた Si(111) -  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  - (Tl, Pb) 構造の電子状態の解析結果とバルク Tl, Pb の Debye 温度<sup>83</sup> を仮定した, 予想される転移温度.

が密集しているために各原子の波動関数同士が容易に重なり, 2 次元的な金属状態が実現している<sup>128</sup>. 試料作製中の STM 像は c, d のようになっており, Pb の蒸着に従って Si(111) -  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  - (Tl, Pb) 領域が広がっていく.

Si(111) -  $1 \times 1$  - Tl 構造では過剰な Tl は単原子としてランダムに吸着して残り, 表面に電子ドープする効果があった. しかし, Pb を蒸着後は Si(111) -  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  - (Tl, Pb) のテラス上には余剰の Tl 原子は残らず, 図 5.1 e に示すようにステップに堆積してしまう. 従って電子ドープの効果は望めず, 正確な組成において最も電気伝導度が高くなると予想される.

### 5.2.2 電子状態

Grunev らによる ARPES 測定によって得られた Si(111) -  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  - (Tl, Pb) のバンド分散を図 5.2 a に示す. 4 つの金属的なバンド分散 ( $\Sigma_1, \Sigma'_1, \Sigma_2, \Sigma'_2$ ) が観測されている. スピン軌道相互作用を取り入れた DFT 計算 (図 5.2 b) により, これらの 4 つの分散は Rashba 分裂した 2 組のバンドであることが明らかとなった.

この特異なスピン構造を ARPES によって観測された Fermi 面と合わせてプロットすると図 5.2 c のようになる. 概形としては, 内側のバンド  $\Sigma_1, \Sigma'_1$  は円形に近い Fermi 面を持ち, 外側のバンド  $\Sigma_2, \Sigma'_2$  は六角形に近い Fermi 面を持つ. 計算結果におけるグレーの矢印は面内スピン成分の向きを表し, 赤や青の濃い部分では面直成分が存在する.  $\bar{\Gamma}$ - $\bar{M}$  方向は最も面直に大きくスピン分裂している. 一方,  $\bar{\Gamma}$ - $\bar{K}$  方向では面直成分はなく, 内側の円形の Fermi 面についてはほとんど縮退している. 図 5.2 c に示した  $\bar{\Gamma}$ - $\bar{M}$  方向は  $\Sigma_1$  と  $\Sigma'_1$  の分裂幅が最大となる方向である. Fermi 面近傍のバンド分散は図 5.2 d 上図のようになっており, 波数方向に  $\Delta k_R = 0.038 \text{ \AA}^{-1}$ , エネルギー方向に  $\Delta E_R = 250 \text{ meV}$  分裂している. 同様に,  $\bar{\Gamma}$ - $\bar{M}$  方向は  $\Sigma_2$  と  $\Sigma'_2$  の分裂幅が最大となる方向である. Fermi 面近傍のバンド分散は図 5.2 d 下図で, 波数方向に  $\Delta k_R = 0.050 \text{ \AA}^{-1}$ , エネルギー方向に  $\Delta E_R = 140 \text{ meV}$  分裂している.

さらに, 同グループによって各分散の電子格子相互作用定数  $\Lambda$  が見積もられた. 図

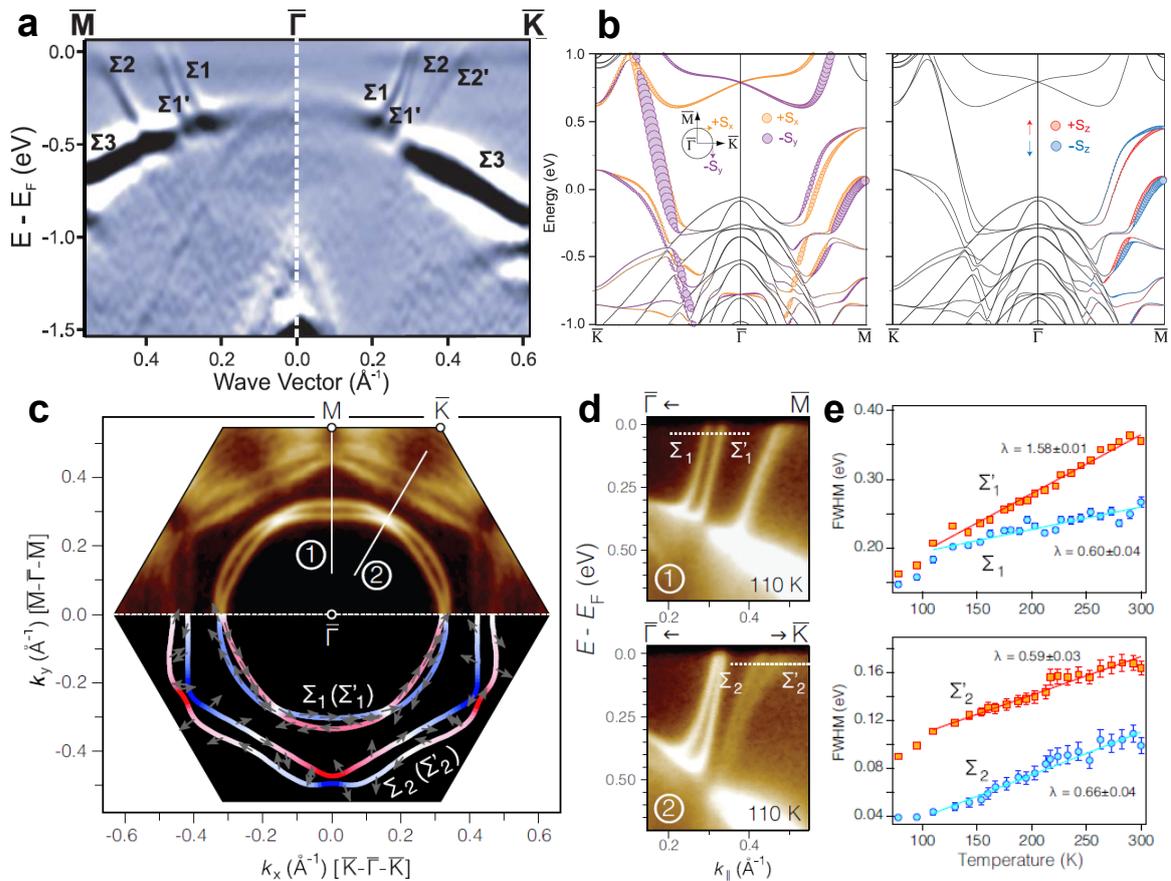


図 5.2 Si(111) -  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  - (Tl, Pb) の電子状態 . a, ARPES 測定によるバンド分散<sup>128</sup>. b, スピン軌道相互作用を考慮した DFT 計算結果<sup>128</sup>. 左は面内スピンで, 右は面直スピン . プロットの色はスピンの成分, 向きに対応し, 大きさはスピン偏極度を表す . c, Si(111) -  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  - (Tl, Pb) の Fermi 面マッピング<sup>107</sup>. 上半分が ARPES 測定結果で, 下半分がスピン軌道相互作用を考慮した DFT 計算結果による . グレーの矢印は面内スピン成分の向きを表し, 赤や青の濃淡は面直成分を表す . d, (上) $\bar{\Gamma}$ - $\bar{M}$  方向, (下) $\bar{\Gamma}$ - $\bar{K}$  方向の Fermi 面近傍のバンド分散<sup>107</sup>. e, 各分散  $\Sigma_1, \Sigma_1', \Sigma_2, \Sigma_2'$  の Fermi 面近傍のエネルギー方向のスペクトル幅の温度依存性 . 実線は線形フィッティングであり, 傾きが電子格子相互作用定数  $\Lambda$  を与える<sup>107</sup>.

5.2d に示した  $\bar{\Gamma}$ - $\bar{M}$  方向のバンド分散 (d 上図) から  $\Sigma_1, \Sigma_1', \bar{\Gamma}$ - $\bar{K}$  方向のバンド分散 (d 下図) から  $\Sigma_2, \Sigma_2'$  について, それぞれ Si(111) -  $6 \times 6$  - Tl と同様に Fermi 面近傍のエネルギー方向のスペクトル幅の温度依存性をプロットすると, 図 5.2 e のような結果となった . 注目すべきは,  $\Sigma_1'$  が大きな電子格子相互作用  $\Lambda = 1.58 \pm 0.01$  を持つことである . 他の分散  $\Sigma_1, \Sigma_2, \Sigma_2'$  は  $\Lambda \sim 0.6$  前後である . 異なる電子状態については相互作用するフォノン状態が異なるため, 違う  $\Lambda$  の値をとりうる<sup>130</sup>. つまり,  $(\Sigma_1, \Sigma_1')$  と  $(\Sigma_2, \Sigma_2')$  は波数が異なるため異なるフォノンと相互作用する . しかし  $(\Sigma_1$  と  $\Sigma_1')$  はもともとスピン縮退

していた対なので、波数に大きな差がない。Ge(111) -  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  - Pb でも Rashba 分裂した 2 本のバンドの ARPES 測定で異なる電子格子相互作用定数が観測された<sup>98</sup>。これは光電子分光における終状態効果であると説明されており、Si(111) -  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  - (Tl, Pb) においても同様であると考えられる。Fermi 波数  $k_F$ 、Fermi 速度  $v_F$ 、有効質量  $m^*$ 、キャリア密度  $n$  についても各バンド分散の測定結果から見積もった。さらに、測定された  $\Lambda$  と、バルク Tl, Pb の Debye 温度の文献値<sup>83</sup> を用い、McMillan の式 (2.141) から超伝導転移温度も推定した。その結果を表 5.1 にまとめる。 $\Lambda$  の値に応じて予想される転移温度に有意な差がある。

### 5.2.3 研究の目的

以上のように、Si(111) -  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  - (Tl, Pb) 構造は大きな Rashba 分裂を伴う単原子層構造である。Rashba 効果の存在は空間反転対称性の破れが影響していることを意味しており、エキゾチック超伝導の発現が期待される。しかし、Si(111) -  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  - (Tl, Pb) 構造の Fermi 面はスピン構造、電子格子相互作用ともに異方的で複雑であり、単純な Cooper 対生成が起こることは自明ではない。まず、この系において超伝導が発現するか否かを検証し、ARPES で観測された強い電子格子相互作用、Rashba 効果の影響を調べる。また、 $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$  - In,  $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$  - Pb, SIC - Pb とは作製方法が異なり、組成がよく定義されている。従って、再現性よく試料作製ができる。Si(111) -  $6 \times 6$  - Tl 構造では乱れの小さい試料を作製することが困難であったが、Si(111) -  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  - (Tl, Pb) 構造では蒸着量によってドーピングや欠陥を制御できることが期待される。これらの 2 つの観点、すなわち複雑な Fermi 面における超伝導発現及びその性質を調べ、また蒸着量による特性の制御を目的として、本研究では Si(111) -  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  - (Tl, Pb) 試料の作製と電気伝導測定を行った。まず、組成に従って作製した試料に関して述べ、次いで意図的に Tl を過剰とした試料について記述する。

## 5.3 Si(111) - $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ - (Tl, Pb) 構造の電気伝導測定

### 5.3.1 試料作製

Si(111) -  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  - (Tl, Pb) 構造は Si(111) -  $1 \times 1$  - Tl 構造に室温で 1/3 ML の Pb を蒸着することで容易に得られる。Pb の蒸着は Tl と同様にアルミナ製のるつぼに金属 Pb を入れ、るつぼ周りに巻かれたフィラメントを用いて通電加熱することで行った。蒸着量較正は、Si(111) -  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  - (Tl, Pb) の作製に先立って Si(111) - HIC/SIC - Pb 構造を作製し、その転移点を 3/4 ML として行った<sup>131</sup>。電気伝導測定を行った Si(111) -  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  - (Tl, Pb) 試料は図 5.3 b のような RHEED 図形を示し

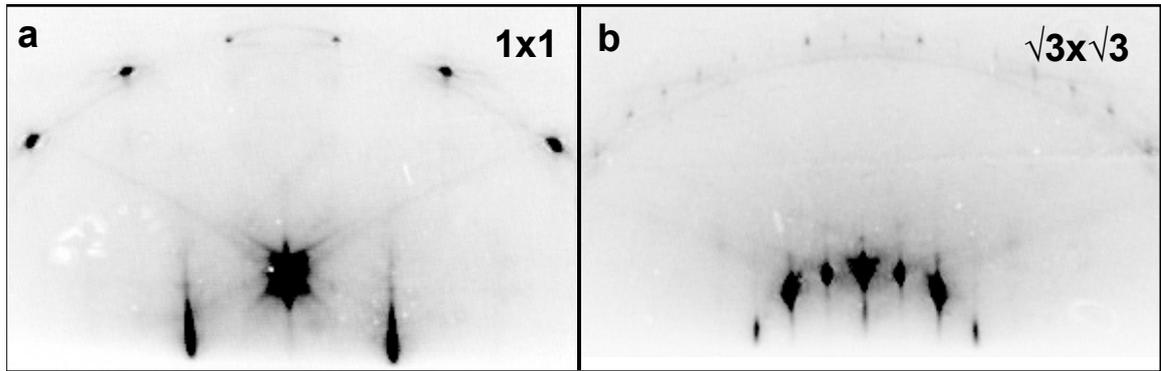


図 5.3 RHEED 図形 . a, Si(111) -  $1 \times 1$  - Tl . b, Si(111) -  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  - (Tl, Pb) .

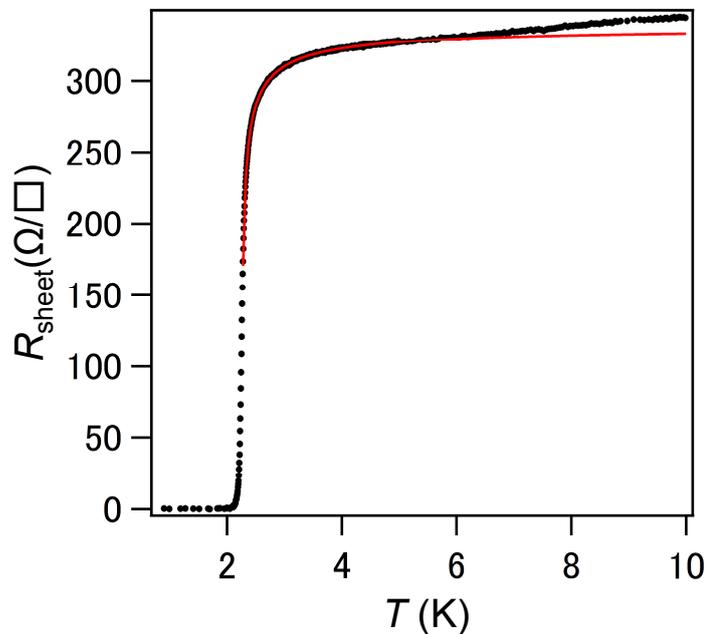


図 5.4 Si(111) -  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  - (Tl, Pb) の面抵抗の温度依存性  $R_{\text{sheet}}(T)$  . 2 K 付近で超伝導転移を示している . 赤の実線は低次元超伝導における振幅揺らぎを取り入れた式 (2.153) によるフィッティング結果 .

た . ややストリークのだが輝度の高い  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  スポットが見られ , 試料全体にわたる高品質な Si(111) -  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  - (Tl, Pb) 構造を確認できた .

### 5.3.2 Si(111) - $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ - (Tl, Pb) の特性

Si(111) -  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  - (Tl, Pb) の面抵抗の温度依存性  $R_{\text{sheet}}(T)$  を図 5.4 に示す . 10 K 以下では冷却につれて抵抗が減少し , 約 2 K で超伝導転移を示した . 転移点より高温側から緩やかに抵抗の減少が始まっており , 低次元性が現れている . 振幅揺らぎを取り

入れた式 (2.153)

$$\rho = \frac{1}{\sigma_0 + \sigma_{\text{AL}} + \sigma_{\text{MT}}} \quad (5.1)$$

$$\sigma_{\text{AL}} = \frac{e^2}{16\hbar} \cdot \frac{T_c}{T - T_c} \quad (5.2)$$

$$\sigma_{\text{MT}} = \frac{e^2}{8\hbar} \cdot \frac{T_c}{T - (1 + \delta)T_c} \ln \frac{T - T_c}{\delta T_c} \quad (5.3)$$

によるフィッティング結果を図 5.4 中に赤の実線で示す．緩やかな抵抗の減少を良く再現しており，フィッティングパラメータである転移温度は  $T_c = 2.2568 \pm 0.0002$  K，pair-breaking parameter は  $\delta = 0.0409 \pm 0.0002$  が得られた．

表 5.1 の，電子格子相互作用定数  $\Lambda$  による見積もりと，電気伝導測定から得られた転移温度を比較し，超伝導を担う電子状態を考察する． $\Lambda$  による見積もりは理想的な転移温度である．従って，電気伝導測定によって得られた  $T_c = 2.26$  K より高い転移温度を予測している電子状態が候補となる．Si(111) -  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  - (Tl, Pb) がバルク Pb と同等の Debye 温度  $\Theta_D = 105$  K を持っていれば， $\Lambda = 0.66$  の  $\Sigma_2$  が超伝導を担っていると考えられることができる．しかし，前述したように金属吸着表面超構造はバルクよりも低い Debye 温度を持つことが多い．また，Si(111) -  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  - (Tl, Pb) は Pb よりも Tl を主体とする構造であるため，Tl の Debye 温度を反映すると考えられる．従って， $\Lambda = 1.58$  の  $\Sigma'_1$  が超伝導を担っている可能性が高い． $\Sigma'_1$  において予測されている  $T_c = 6.7 - 10$  K よりも観測された転移温度が低いのは，Debye 温度がバルク Tl よりも低下しているか，意図しない欠陥によって超伝導が抑制されていると考えられる．

前述したように ARPES による電子格子相互作用定数の見積もりは終状態効果の影響を受ける<sup>98</sup> ため，定量的な一致を求めることは難しい．しかし，転移温度から考察する限り，強い電子格子相互作用が超伝導の発現に寄与している可能性は高いと言える．内側の Fermi 面においては， $\Delta E_R = 250$  meV という大きなスピン分裂が生じている．観測された  $T_c$  から式 (2.143) によって超伝導ギャップの大きさを見積もると， $\Delta(0) = 0.34 - 0.42$  meV を得る．従って， $\Delta E_R \gg \Delta(0)$  である．すなわち，スピン軌道相互作用によるスピン分裂のエネルギーが超伝導ギャップよりも十分に大きく，空間反転対称性の破れた超伝導体としての性質を持つことが期待できる．

推定される超伝導ギャップ及び ARPES で求めた  $\Sigma_1, \Sigma'_1$  のバンド分散の傾きから，式 (2.132) によって Pippard の長さを見積もると， $\xi_0 = 620 - 780$  nm となる．

常伝導抵抗 338  $\Omega$  及び ARPES で求めた Fermi 面から平均自由行程を求めるには，本来は波数依存性を考慮して式 (2.18) から求める必要があるが，数値計算が必要となる．ここでは近似的に 2 組のスピン分裂した分散を  $k_{F1}, k_{F2} = 0.32, 0.43 \text{ \AA}^{-1}$  の 2 組のスピン

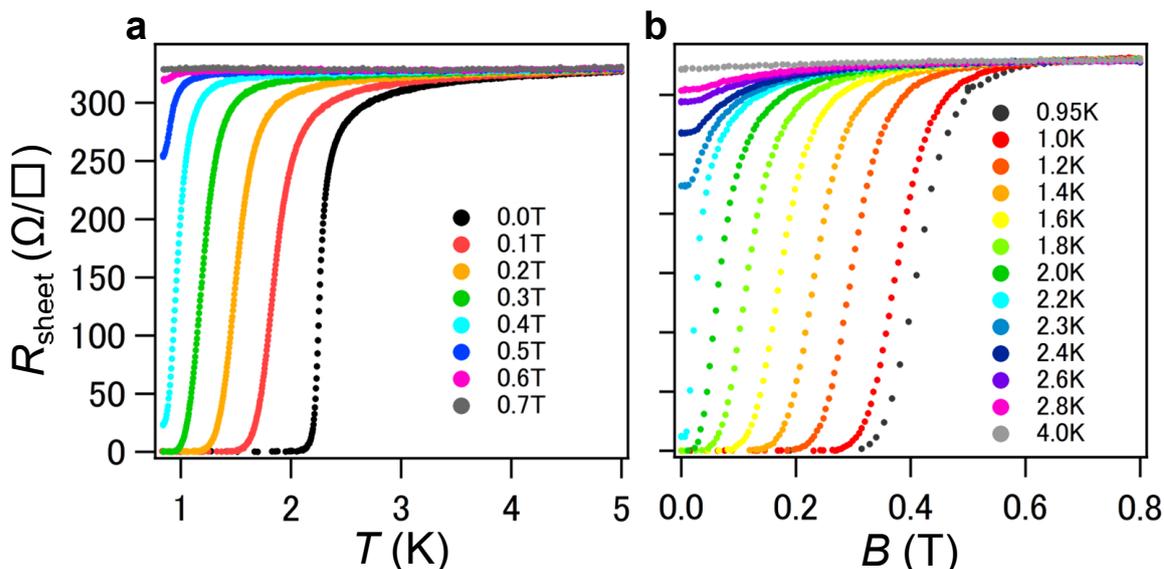


図 5.5 Si(111) -  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$  - (Tl, Pb) の面抵抗の温度, 磁場依存性  $R_{\text{sheet}}(T, B)$ .  
 a, 一定磁場中での温度変化 . b, 一定温度での磁場変化 .

縮退した自由電子バンドとする . すると式 (2.23) は次のように書ける .

$$l = \frac{1}{k_{F1} + k_{F2}} \cdot \frac{h/e^2}{R_s} \quad (5.4)$$

これより平均自由行程を見積もると  $l = 10 \text{ nm}$  を得る .

従って  $\xi_0 \gg l$  であり, dirty limit の式 (2.134) を仮定すると有効コヒーレンス長は  $\xi = 67 - 75 \text{ nm}$  と求められる .

#### 臨界磁場, コヒーレンス長

図 5.5 a に定磁場下での温度依存性, b に一定温度での磁場依存性を示す . Si(111) -  $6 \times 6$  - Tl と異なり, 磁場誘起絶縁体転移に特徴的な振る舞いは見られない .

これらの測定結果から, 常伝導抵抗の  $1/2$  を転移点として上部臨界磁場の温度依存性をプロットすると, 図 5.6 のようになる . 図 5.5 a から得られた点は赤丸で, 5.5 b から得られた点は青い四角形でプロットした . 両方のプロットがほぼ同一直線上に乗ったことから, 測定が高い精度で行われたことがわかる . このデータについて GL 理論によるフィッティングを行う .  $T_c$  についてはゼロ磁場での温度依存性のフィッティングによって得られた値  $2.26 \text{ K}$  を用い, 自由パラメータをコヒーレンス長  $\xi_{\text{GL}}(0)$  とすると,  $\xi_{\text{GL}}(0) = 22.3 \pm 0.2 \text{ nm}$  が得られ, 平均自由行程の 2 倍程度である . 一方先に求めた有効コヒーレンス長とは一致せず, dirty limit の式を適用できない . よって, Si(111) -  $6 \times 6$  - Tl と比べると乱れの少ない超伝導体であると言える . また, 外挿によって絶対零度での

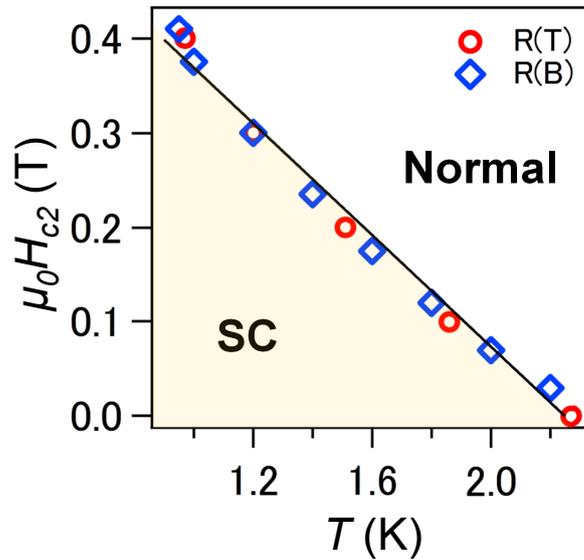


図 5.6 図 5.5 から得られた Si(111) -  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  - (Tl, Pb) の上部臨界磁場の温度依存性．図 5.5 a から得られた点は赤丸で，5.5 b から得られた点は青い四角形でプロットしている．実線は GL 理論によるフィッティング．

上部臨界磁場，すなわち軌道対破壊の起こる磁場を求めると  $\mu_0 H_{c2}(0) = 0.67 \pm 0.02$  T と求められた．これはバルク Tl の 0.02 T，Pb の 0.08 T<sup>83</sup> と比べると大きい値であるが，超伝導を示す他の表面超構造とは同程度の値であり<sup>48</sup>，表面の欠陥に磁束が侵入して臨界磁場が見かけ上大きくなっていると考えられる．BCS 理論の式  $\mu_0 H_p(T) = 1.86 T_c(K)$  より Pauli 限界を求めると， $\mu_0 H_p = 4.2$  T と求められる．よって，上部臨界磁場は軌道対破壊で起きていることがわかる．

### 5.3.3 考察

以上の電気伝導測定から，Si(111) -  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  - (Tl, Pb) 構造において大きな Rashba 分裂を伴ったバンドが超伝導を担っていることがわかった．さらに，最近，東京大学物性研究所長谷川研究室との共同研究で行われた 0.4 K における STS 測定により， $\Delta(0) \sim 0.7$  meV の超伝導ギャップと  $T_c \sim 3$  K の転移温度が観測された．トポグラフィ像から判断して欠陥の多い試料であったが，Si(111) -  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  - (Tl, Pb) 構造が形成されている領域での局所測定により，いずれも電気伝導測定よりも大きな値が得られた．マクロな測定では試料表面の全体に分布する欠陥の影響を受け，転移温度が低下すると考えられる<sup>47-49</sup>．転移温度 3 K が得られたことで前述の考察の正当性が確かめられ，電子格子相互作用の増大が超伝導に寄与していることが明らかとなった． $\Delta(0)/k_B T_c$  を計算すると，2.7 と大きな値が得られたことから，強結合的であることが示唆される．

従って、この系において空間反転対称性の破れた超伝導としての性質が期待される。しかし、面直磁場に対する応答には  $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$  - In などとの大きな違いは見られず、軌道対破壊が臨界磁場を決めていた。Rashba 効果に由来すると考えられる巨大な面内臨界磁場が観測されている<sup>54</sup> GaAs 上の Pb 単原子層膜においても、この系は面直方向の臨界磁場としては  $\mu_0 H_{c2}(0) = 0.6$  T が報告されており<sup>132</sup>、Si(111) -  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  - (Tl, Pb) と同程度である。Si(111) -  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  - (Tl, Pb) 構造についても面内磁場に対しては軌道対破壊効果が抑制され、大きな臨界磁場を持つことが期待される。

## 5.4 Tl が過剰な Si(111) - $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ - (Tl, Pb) 構造の電気伝導測定

図 5.1 e に示したように、Si(111) -  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  - (Tl, Pb) 構造の作製の際に Tl を 1 ML 以上蒸着すると、ステップに余剰の Tl 原子が堆積する。この構造の電気伝導特性への影響を調べる。

### 5.4.1 試料作製

図 5.7 a,b に Tl が過剰な試料の作製過程の RHEED 図形を示す。比較のために、c,d には正確な組成の試料の RHEED 図形 (図 5.3 a,b に同じ) を載せる。570 K で Tl を蒸着すると 1 ML で  $1 \times 1$  構造が形成される。Sakamoto らによると、余剰な Tl は単原子として表面に吸着し、LEED 図形は  $1 \times 1$  から変化しない<sup>106</sup>。Sakamoto らの研究では被服量は最大 1.12 ML であったが、本研究では 2 ML まで蒸着しても  $1 \times 1$  に変化が見られないことを確認した (図 5.7 a)。Si(111) -  $6 \times 6$  - Tl 構造を作製した際には、Tl 1 ML で  $1 \times 1$  構造を作製した後に 470 K 以下でもう 1 ML の Tl を蒸着した。570 K で蒸着を続けても  $6 \times 6$  構造には変化せず、図 4.4 d で見られたような Tl の 3 次元アイランドに由来する回折点も現れない。予備的に行われた室温付近の電気伝導測定 (図 4.2) においても 5.7 a の試料は金属的な温度変化を示さないことから、570 K で蒸着を続けても 2 層目は形成されないことがわかる (図 4.2)。従って、図 5.7 a の試料作製中において、過剰な Tl は単原子状態で表面に吸着し、1 - 2 ML のある被服量で飽和していると考えられる。図 5.7 c の 1 ML の試料と比べると、若干 (10)、(01) スポット強度が減少しており、表面の多量の Tl の存在が見て取れる。Pb を 1/3 ML 追加蒸着すると、図 5.7 b のように  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  構造に変化し、Si(111) -  $6 \times 6$  - Tl 構造が作製された。図 5.7 d の、1 ML の Si(111) -  $1 \times 1$  - Tl 構造から作製した Si(111) -  $6 \times 6$  - Tl 構造と比べると、やはり  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  スポット強度に若干の減少が見て取れる。これは STM で確認されていた、ステップ端に堆積した Tl の影響であると解釈できる。

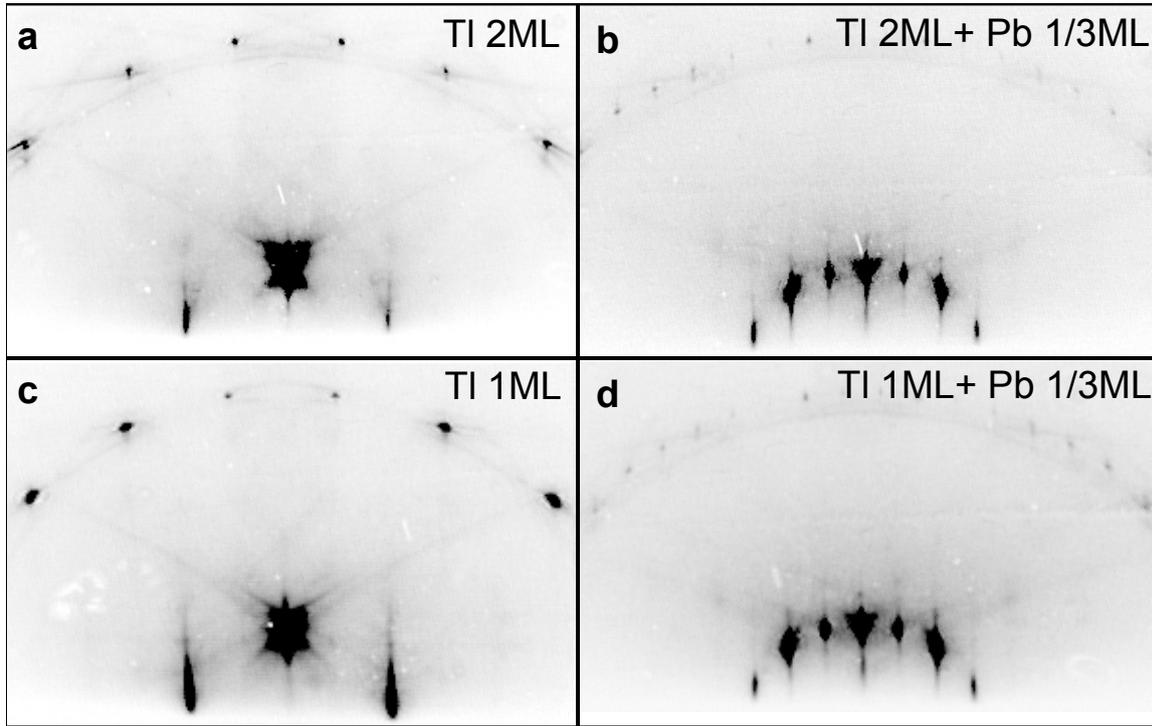


図 5.7 RHEED 図形 . a, Tl 2ML によって作製した Si(111) -  $1 \times 1$  - Tl 構造 . b, a に Pb1/3ML を蒸着して作製した Si(111) -  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  - (Tl, Pb) 構造 . c, d 図 (5.3) の a, b . c, Tl 1 ML によって作製した Si(111) -  $1 \times 1$  - Tl 試料 . d, Tl 1 ML に Pb 1/3ML を蒸着して作製した Si(111) -  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  - (Tl, Pb) 構造 .

以下に電気伝導測定の結果を示すが, Tl 2 ML から作製した図 5.7 b の試料を  $S^{2ML}$ , Tl 1 ML から作製した図 5.7 c の試料を  $S^{1ML}$  と記述する .

#### 5.4.2 Tl が過剰な Si(111) - $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ - (Tl, Pb) の特性

図 5.8 に  $S^{2ML}$  の面抵抗の温度依存性  $R_{sheet}(T)$  を示す . a では  $S^{2ML}$  と  $S^{1ML}$  の比較を行う .  $S^{1ML}$  と比べて  $S^{2ML}$  の常伝導抵抗は増大し, 2760  $\Omega$  になった . ステップ端に堆積した Tl によって disorder が導入された結果と考えられる . それに伴い, 平均自由行程は  $l = 1.2$  nm に低下した .

転移温度より高温からの抵抗の減少が見られており, 低次元性が現れている . 式 (2.153) によるフィッティングを行うと,  $T_c = 2.0145 \pm 0.0002$  K,  $\delta = 2.21 \pm 0.03$  を得た . 転移温度は  $S^{1ML}$  に比べて低下し, disorder の影響であると考えられる . 超伝導ギャップは  $\Delta(0) = 0.30 - 0.38$  meV, Pippard の長さは  $\xi_0 = 700 - 880$  nm と見積もられる . 従って,  $\xi_0 \gg l$  であり, dirty limit を仮定して式 (2.134) より有効コヒーレンス長  $\xi$  を求めると  $\xi = 25 - 28$  nm となる . 大きな pair-breaking parameter  $\delta$  は, 平均場近似からの逸脱

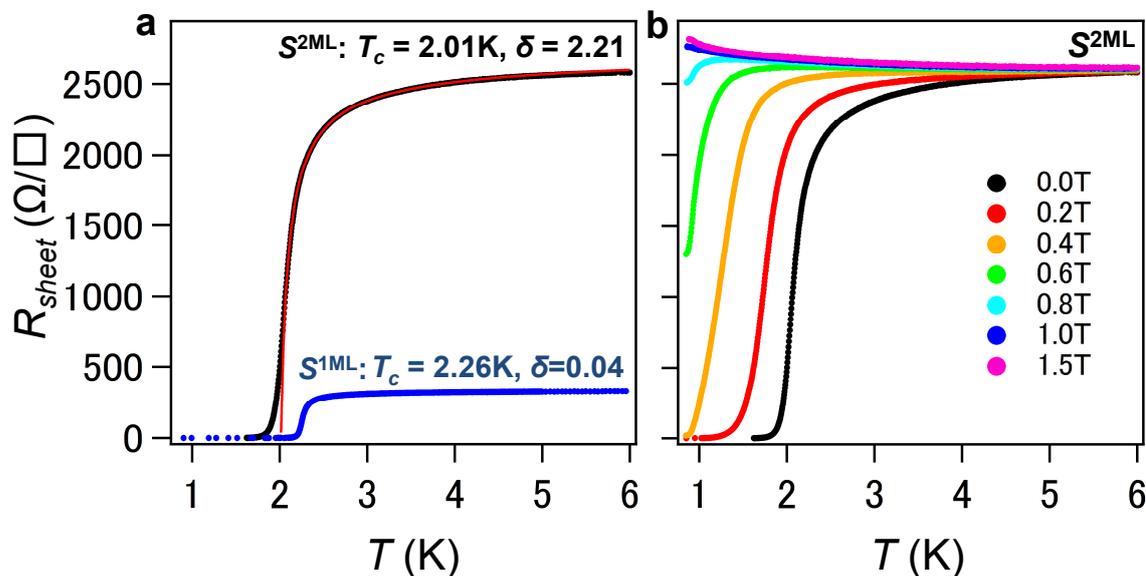


図 5.8 Tl 2 ML から作製した試料  $S^{2ML}$  の面抵抗の温度依存性  $R_{sheet}(T)$  . a, Tl 1 ML から作製した試料  $S^{1ML}$  との比較 . 黒丸が  $S^{2ML}$  の測定点, 赤線が式 (2.153) によるフィッティングの結果 . 青丸が  $S^{1ML}$  の測定結果 . b, 定磁場中での面抵抗の温度依存性  $R_{sheet}(T)$  .

が大きくなったことを示している .

#### 磁場誘起絶縁体転移

次に,  $S^{2ML}$  の一定磁場中での温度依存性を図 5.8 b に示す . Si(111) -  $6 \times 6$  - Tl と同様に, 磁場中で絶縁体的な温度依存性を示すようになる . 0.6 - 0.8 T では絶縁体的な領域と超伝導領域が共存しており, 1.0 T 以上で完全に絶縁体化している .

#### 臨界磁場, コヒーレンス長

GL 理論によってコヒーレンス長, 転移温度を見積もるために上部臨界磁場の温度依存性を求めた . 常伝導抵抗の  $1/2$  ( $= 1380 \Omega$ ) となる点を臨界点として磁場と温度の関係をプロットすると図 5.9 のようになる . GL 理論の式 (2.131) を用いてフィッティングを行うと, 転移温度  $T_c = 2.16 \pm 0.04$  K, コヒーレンス長  $\xi_{GL}(0) = 17.92 \pm 0.3$  nm が得られた . 転移温度が式 (2.153) による解析と異なるが, これは臨界点の定義の違いによる . 外挿によって絶対零度での上部臨界磁場を求めると  $\mu_0 H_{c2}(0) = 1.02 \pm 0.04$  T と求められた .  $S^{1ML}$  と比べ, やはり Disorder の影響で臨界磁場が見かけ上大きくなっている .

GL コヒーレンス長  $\xi_{GL}(0)$ , 平均自由行程  $l$ , 有効コヒーレンス長  $\xi$  を比べると, 1 ML よりも乱れの影響が強くなっていることがわかる .

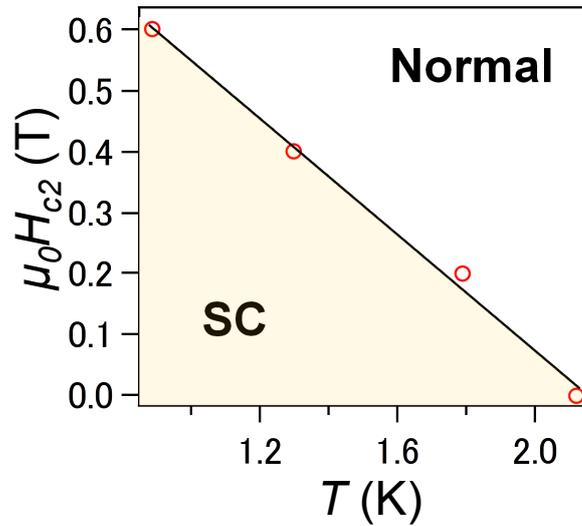


図 5.9 Tl 2 ML から作製した試料  $S^{2ML}$  について，図 5.8 b から得られた上部臨界磁場の温度依存性．実線は GL 理論によるフィッティング．

### 磁場依存性

図 5.10 a のように温度を 7 点に固定して磁場依存性  $R_{\text{sheet}}(B)$  を測定すると，交点が見れた．交点付近を拡大すると b のようになり，温度に応じて異なる交点をとっていることがわかる．このような振る舞いは，磁場誘起絶縁体転移を生じる 2 次元超伝導体において報告されている<sup>56, 121, 122</sup>．Xing らが GaN 基板上的 3 原子層 Ga 膜において報告された磁気抵抗効果を図 5.10 d に示す<sup>56</sup>．低温の  $R_{\text{sheet}}(B)$  曲線同士は高磁場側で交わり，高温になるにつれて低磁場側で交わっていく．近接する  $R_{\text{sheet}}(B)$  曲線，すなわち測定温度が最も近い曲線同士の交点は一種の臨界磁場とみなすことができるため， $B_c$  とする．その温度変化は図 5.10 d の挿入図のようになり，プラトー構造が生じる．プラトーよりも高温側の振る舞いは Werthamer-Helfand-Hohenberg (WHH) 理論<sup>133</sup> によってフィッティングできる．WHH 理論はスピン軌道散乱の効果を取り入れたものである．低温側では WHH 理論から逸脱して，臨界磁場が上昇する．Xing らはこの振る舞いは乱れに由来すると解釈した．乱れが強い 2 次元系には島状の超伝導領域が多数存在しており，磁束の侵入はランダムに分布する非超伝導領域から起こる．これを，乱れの少ない試料における磁束格子と対比して磁束ガラス状態といい，超伝導領域の局所的な臨界磁場は系全体の平均よりも大きくなる．高温では熱揺らぎの影響が大きいため長距離秩序は発達しないが，低温では Josephson 接合を介して系全体に長距離秩序が発達する．そのため，臨界磁場が上昇する．Si(111) -  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  - (Tl, Pb) 試料  $S^{2ML}$  においても，同様に近接する  $R_{\text{sheet}}(B)$  曲線の交点の温度変化をプロットすると，図 5.10 c のように高温側はプ

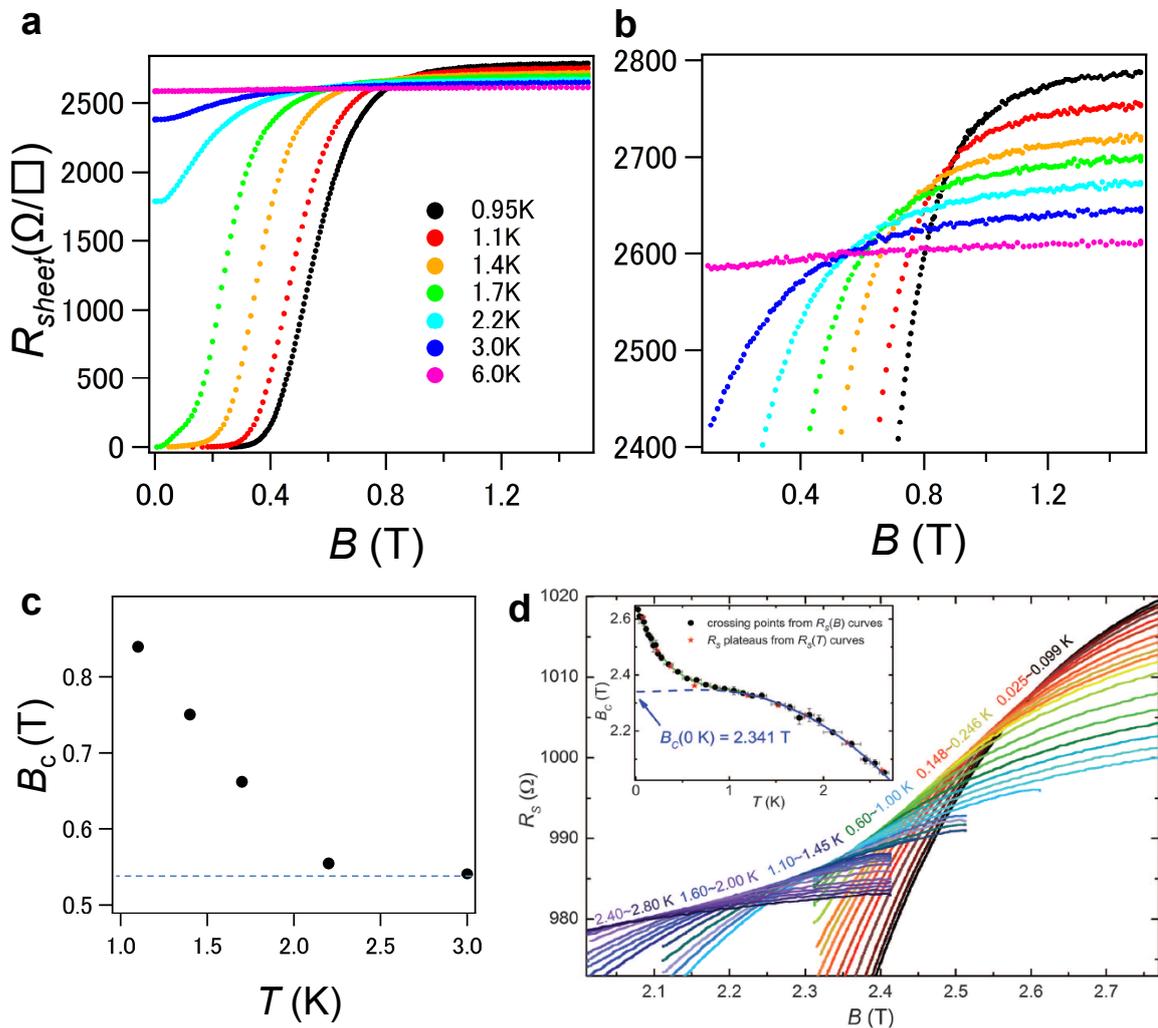


図 5.10 a,b TI 2 ML から作製した試料  $S^{2ML}$  の面抵抗の磁場依存性  $R_{sheet}(B)$  . 7 段階の温度に対して磁場依存性をプロットすると a のように交点が生じる . b は交点付近を拡大したプロット . c, 近接する  $R_{sheet}(B)$  曲線の交点の磁場を  $B_c$  として温度に対してプロットした図 . d, Xing らによる GaN 基板上的 3 原子層 Ga 膜における面抵抗の磁場依存性<sup>56</sup> . 挿入図は近接する  $R_{sheet}(B)$  曲線の交点の磁場を  $B_c$  として温度に対してプロットした図 . 挿入図の青の実線は Werthamer-Helfand-Hohenberg(WHH) 理論によるフィッティング .

ラトリー的な振る舞いで、冷却に従って臨界磁場が上昇する振る舞いが見られた。プラトーをとる臨界磁場はおよそ 0.54 T である (図 5.10 c の点線)。これは、図 5.8 b において超伝導と絶縁体領域が共存していた磁場 0.6 T に近い。より測定点を増やし、高温側でプラトー、すなわち WHH 理論に従う変化を確認する必要があるが、Xing らと同様の現象を観測しており、磁束ガラス相の存在を示唆している。しかし、元来 2 次元系では有限温度で磁束ガラス状態は生じないと言われている<sup>134</sup>。基板との結合により純粋な 2 次元でな

いために磁束グラスが生じているのか，それとも他の理由があるのか今後の研究で明らかとする必要がある．

## 5.5 BKT 転移

Si(111) -  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  - (Tl, Pb) 構造についても転移点近傍に着目し，BKT 転移の検討を行った．試料は Tl 1 ML, Pb 1/3 ML の試料を改めて作製した．その面抵抗の温度依存性を図 5.11 a に示す．式 (2.153) によるフィッティング結果を図 5.11 a 中に赤の実線で示す．緩やかな抵抗の減少を良く再現しており，フィッティングパラメータである転移温度は  $T_c = 1.7919 \pm 0.0003$  K, pair-breaking parameter は  $\delta = 0.122 \pm 0.001$  が得られた．これまでの二つの試料よりも転移温度が低下しているのは蒸着量の誤差が影響していると考えられる．節 4.3.3 で行ったように，BKT 転移温度を求める式 (2.159)<sup>89</sup> を用いると  $T_{\text{BKT}} = 1.74$  K と求められる．次に，熱的に乖離された渦対による磁束フロー抵抗，式 (2.158) に従った解析を行った．すなわち， $R_{\text{sheet}}(T)$  について自然対数を取り，温度  $T$  で微分した後に  $-2/3$  乗をとってプロットし，温度に対して線型な領域が現れるか調べた．図 5.11 b 下段に Si(111) -  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  - (Tl, Pb) に関する解析結果を示す．比較のために上段に図 5.11 a の結果を再度プロットしてある．1.71 - 1.75 K に  $(d \ln R / dT)^{-2/3}$  に比例する領域が現れた．この領域では上段では裾を引いており，熱的に乖離された渦対による磁束フロー抵抗であると考えられる．温度軸に外挿すると  $T_{\text{BKT}} = 1.66 \pm 0.01$  K が得られた．式 (2.159) から求められた  $T_{\text{BKT}} = 1.74$  K とは 5% 程度乖離しているものの，同程度の温度領域を示している．従って，抵抗の温度依存性図 5.11 b に見られる裾は渦対の乖離による磁束フロー抵抗に由来すると考えられる．0.90 - 2.00 K まで 0.1 K おきに  $I - V$  測定を行った結果を図 5.11 c に示す．両対数プロットで示しており， $V \sim I$  と  $V \sim I^3$  の傾きを点線で示してある．1.8 K 以下では非線形な  $I - V$  曲線が得られた．100  $\mu\text{V}$  の各  $I - V$  曲線の傾きをフィッティングによって求め，温度に対してプロットすると図 5.11 d のようになり，1.70 K 前後で傾き，すなわち  $V \sim I^a$  の指数  $a$  は 1 から 3 に変化している．この結果は温度依存性で求めた BKT 転移温度とおおむね良い一致を示している．しかし，図 5.11 c の 1.70 K の  $I - V$  曲線で  $V \sim I^3$  に従う領域は狭い．典型的な BKT 転移の報告である Hg-Xe 薄膜では 1 - 100  $\mu\text{V}$  で  $V \sim I^3$  の振る舞いが見られる．本研究でもより低電圧を精度良く測定できれば，はっきりとした転移が見られる可能性があると考えられる．

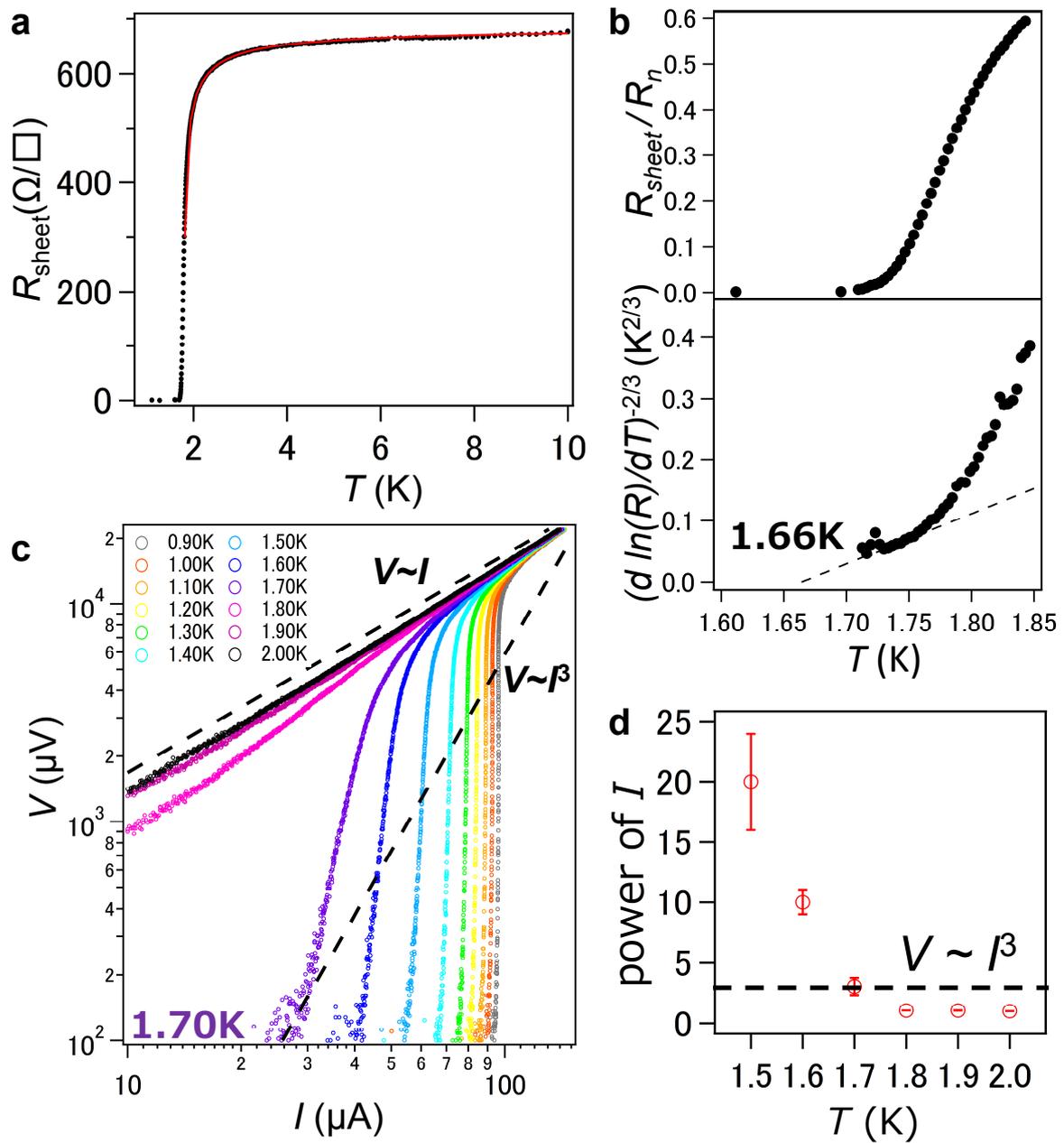


図 5.11 a, 新しい TI 1 ML, Pb 1/3 ML の試料の面抵抗の温度依存性 . b, (上) a のゼロ抵抗付近の拡大図 . (下) a から計算した, 渦対から乖離した自由渦の磁束フロー抵抗  $(d \ln R/dT)^{-2/3}$  の温度依存性 . b, 0.90 – 2.00 K の  $I - V$  曲線 . 点線は  $V \sim I$  と  $V \sim I^3$  のガイドライン . d, 各温度での  $I - V$  曲線  $V \sim I^a$  の指数  $a$  を求めたフィッティング結果 .  $a = 3$  となる温度は約 1.70 K .

## 5.6 5章のまとめ

本研究では, Si(111) -  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  - (Tl, Pb) 構造の試料作製及び電気伝導測定を行い,  $T_c = 2.26$  K の超伝導転移を観測した. この転移温度を ARPES によって求められた電子格子相互作用から Mcmillan の式 (2.141) を用いて予測される温度と比較すると, 強い電子格子相互作用が超伝導に影響していると考えられる. ARPES によって大きな電子格子相互作用定数  $\Lambda = 1.58$  が見積もられた電子状態は,  $\Delta E_R = 250$  meV と大きくスピン分裂した分散の一方であり, 転移温度から見積もられる超伝導ギャップ  $\Delta(0) = 0.34 - 0.42$  meV よりもスピン軌道相互作用エネルギーが大きい状況が実現している. 従って, 空間反転対称性の破れた超伝導としての性質を示すことが期待される. しかし, 面直磁場に対する上部臨界磁場は  $\mu_0 H_{c2}(0) = 0.67 \pm 0.02$  T であり, 明確な増大は見られなかった. 面直磁場では軌道対破壊によって容易に超伝導が壊されるためであると考えられ, 面内磁場に対する応答を調べるのが今後の課題である. GL コヒーレンス長さ  $\xi_{GL}(0)$  と Pippard の長さ  $\xi_0$ , 平均自由行程  $l$  を比較すると  $\xi_0 \gg \xi_{GL}(0) > l$  となり, 平均自由行程によってコヒーレンス長が制限された超伝導体である.

Tl の蒸着量を増やして意図的に乱れを導入した試料の作製及び電気伝導測定を行い, 転移温度が  $T_c = 2.01$  K まで低下することを観測した. 磁場中での絶縁体転移が観測されるようになり, さらに低温での臨界磁場の上昇が観測されたことから, 磁束グラス相が生じるようになったと考えられる. GL コヒーレンス長さ  $\xi_{GL}(0)$  と Pippard の長さ  $\xi_0$ , 平均自由行程  $l$  を比較すると  $\xi_0 > \xi_{GL}(0) \gg l$  となった. Si(111) -  $6 \times 6$  - Tl 構造においても同様の傾向が見られたことから, これは乱れの強い超伝導体に一般に生じると考えられる.

$T_c = 1.8$  K の試料について BKT 転移の検証を行うと, 超伝導転移温度近傍で磁束フローに由来すると思われる抵抗の振る舞いが見られ,  $T_{BKT} = 1.66 - 1.74$  K と推定された.  $I - V$  特性においては, 1.70 K 前後で  $V \sim I^a$  の指数  $a$  は 1 から 3 に変化しており, この結果は温度依存性で求めた BKT 転移温度とおおむね良い一致を示している. しかし, 図 5.11 c の 1.70 K の  $I - V$  曲線で  $V \sim I^3$  に従う領域は狭く,  $I - V$  測定で BKT 転移のシグナルを捉えるには低電圧領域の測定精度の向上が課題である.



## 第 6 章

# 2 層グラフェン層間化合物

### 6.1 研究の背景: 炭素系超伝導体

炭素原子を骨格とする物質群に関する研究は歴史が古く、1560 年代に黒鉛が発見されて以来、グラファイト、フラーレン、カーボンナノチューブ、そしてグラフェンといった多様な同素体が精力的に研究されてきた。1965 年、Hannay らによってグラファイト層間に K をインターカレートした  $KC_8$  が 200 mK 以下で超伝導性を示すことが報告され、グラファイト、及び挿入されたアルカリ金属は単体自身で超伝導を示さないことから、大きな注目を集めた<sup>135</sup>。その後、フラーレンがやはり K インターカレートにより 18 K で超伝導を示すことが Hebard らにより報告された<sup>136</sup>。カーボンナノチューブはドーピングがなくとも超伝導を示す場合があるが、合成や端子づけの方法に依存するため、超伝導の発現機構はわかっていない<sup>137</sup>。

これらはいずれも BCS 超伝導体であると言われており、電子格子相互作用が超伝導発現の鍵を握っている。フラーレンの場合は分子性物質ゆえに状態密度が高く、分子内振動を利用するため  $T_c$  が高い。カーボンナノチューブについては詳細がまだわかっていないが、直径が十分に小さければ 1 次元的な状態密度の発散が生じ、またチューブ直径方向のフォノンとの結合によって  $T_c$  は 64 K まで上昇すると言われている<sup>138</sup>。グラファイト超伝導に関しては、次に述べるようにインターカレートの元素種や組成によって電子格子相互作用が変化する。

#### 6.1.1 グラファイト層間化合物

グラファイトの層間に元素が侵入した化合物、グラファイト層間化合物 (Graphite-Intercalation-Compound, GIC) はグラファイトの平面層状構造を維持したまま反応物質が層間に侵入することにより合成される。GIC は化学材料としての興味の観点からも数

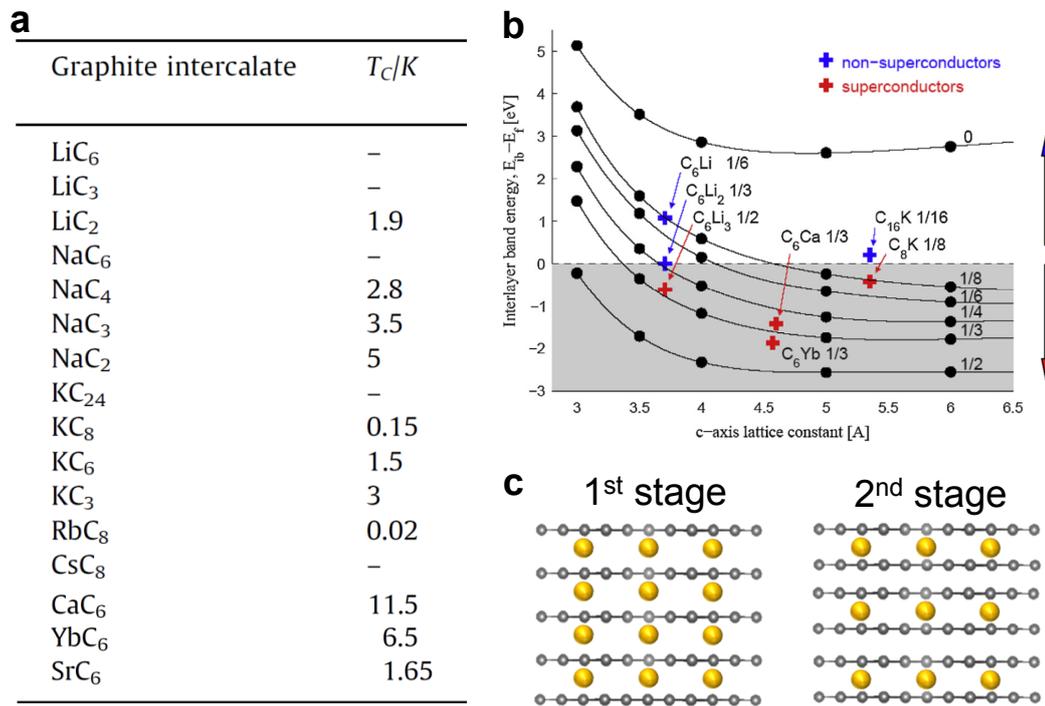


図 6.1 a, b, これまでに合成されたグラファイト層間化合物の例<sup>139</sup> . a, 組成と超伝導転移温度 . b, 層間電子状態のエネルギーと層間距離の関係 . 赤十字の物質では超伝導が観測されている . c, 第一ステージ (左), 第二ステージ (右) グラファイト層間化合物の概念図 .

多くの研究がなされ, 数 100 種を上回る化合物が発見されている . これらの物質の中には高い伝導度を持つものや磁性を示すものも数多くあり, 2 次元的構造という特徴から, 物性物理学の対象としても数多くの研究が行われてきた . 特にアルカリ, アルカリ土類元素のドーピングは超伝導の発現が期待され, 図 6.1 a のように多くの研究が行われてきた . このような中 2005 年, Weller らは, これまで合成が困難とされてきた  $C_6Yb$  および  $C_6Ca$  を合成し, その  $T_c$  がそれぞれ 6.5 K, 11.5 K であることを発見した<sup>142</sup>(図 6.2) . 特に  $C_6Ca$  の 11.5 K は, それまでの GIC の  $T_c$  を大きく上回ることもあり, 超伝導機構の解明を目指して精力的な研究が行われた . 超伝導状態での電子比熱の温度依存性, 磁場依存性, トンネルスペクトルのギャップ形状は  $C_6Ca$  の超伝導が有限のギャップを有する s 波超伝導であることを示している .

超伝導を担う電子状態を特定するため, 第一原理計算が盛んに行われた . Csányi らは  $C_6Yb$ ,  $C_6Ca$  に関して系統的なバンド計算を行った<sup>140</sup> . 図 6.2 d はグラファイトのバンド分散である . 非占有であるが,  $\Gamma$  点に自由電子的な状態が存在する . これは interlayer バンド (ILB) と呼ばれ, 層間に状態密度が集中したバンドである . 図 6.2 e は,  $C_6Yb$  の Yb 格子のみによるバンド分散である . 今度は  $\Gamma$  点に自由電子的な金属状態が存在する .

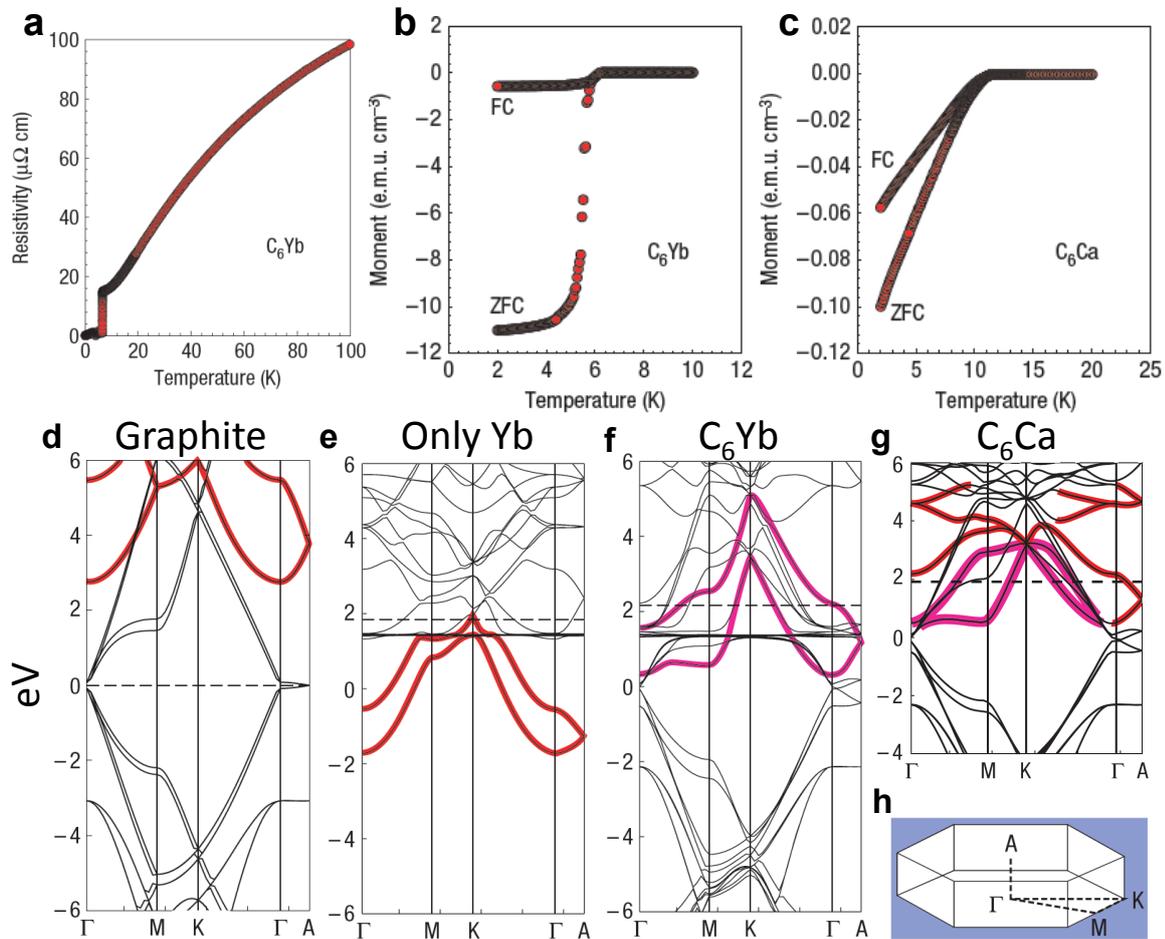


図 6.2 a,  $\text{C}_6\text{Yb}$  の電気抵抗率の温度依存性 . b, c, 磁化率の温度依存性 . b,  $\text{C}_6\text{Yb}$  , c,  $\text{C}_6\text{Ca}$  . d-g, DFT-LDA 法によって求められたバンド分散<sup>140</sup> . d, グラファイト . e,  $\text{C}_6\text{Yb}$  の Yb 格子のみ . f,  $\text{C}_6\text{Yb}$  . g,  $\text{C}_6\text{Ca}$  . 赤線は自由電子的なバンドで, 桃色の線は interlayer バンドと混成した状態 . h,  $\text{C}_6\text{Yb}$ ,  $\text{C}_6\text{Ca}$  の Brillouin ゾーン .

$\text{C}_6\text{Yb}$  でも  $\Gamma$  点に自由電子的な金属状態があり, グラファイトのみ, Yb のみの場合と比べると, 中間的な特徴を持つ (6.2 f) . この分散は ILB と Yb の 5d 軌道の混成したバンドと解釈されている . 図 6.2 g を見ると,  $\text{C}_6\text{Ca}$  でも同様に  $\Gamma$  点の自由電子的状態が Fermi 面の下にある . 各種の GIC に対してバンド計算を行い実験結果と比較すると, 超伝導が発現する GIC は Fermi 面以下にドーパントの軌道と混成した ILB を持つことがわかった . 従って, この電子状態 (以下ではグラファイトと同様に ILB と呼ぶ) が超伝導を担うと考えられている . Carandra らは,  $\text{C}_6\text{Ca}$  の場合は Ca の 4s, 3d, 4p 軌道が ILB に大きく寄与しており, さらに Eliashberg 関数  $\alpha^2F(\omega)$  の計算から, ILB と炭素原子の面間方向の振動 ( $C_z$  フォノン) との強い結合が超伝導に関与していると結論した .

図 6.1 b に示すように, 同じドーパントでも組成によって ILB の占有/非占有が異なる .

基本的にはドーパ量が多いほど ILB への電子ドーパが顕著であり、超伝導になりやすい。GIC の場合、インターカレートはグラファイト層間にランダムに行われるのではなく、複数枚おきに規則正しく侵入する。n-1 枚おきにインターカレントが侵入した組成を「第 n ステージ」と呼ぶ。第 1 ステージ、第 2 ステージ GIC の模式図を図 6.1 c に示す。高い転移温度を持つ  $C_6Ca$  や  $C_6Yb$  は第 1 ステージである。 $C_{12}Ca$  や  $C_{12}Yb$  といった第 2 ステージの GIC ではドーパ量が半減するために超伝導を示さない、または転移温度が低下すると予想されるが、実験的には合成されていない。

Sugawara らは  $C_6Ca$  バルク結晶に対して低温 ARPES によるバンド分散の測定を行った。図 6.3 a に示すように、K 点付近のグラファイト由来の  $\pi^*$  バンドに加え、 $\Gamma$  点に金属的な状態が観測されている。 $\Gamma$  点 Fermi 面の形状は円形であり、自由電子的であることがわかる (図 6.3 b)。 $Ca$  のインターカレーションによって形成される  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  超周期によって Brillouin ゾーンは縮小し、K 点にある  $\pi^*$  バンドが  $\Gamma$  点周辺に折りたたまれることが予想されるが、この場合は Fermi 面形状は六角形となるはずである。従って、この金属的な状態は  $\pi^*$  バンドではなく ILB であると結論される。ILB、及び  $\pi^*$  バンドの光電子スペクトルには、それぞれ  $C_z$  フォノンと  $C_{xy}$  フォノンとの結合による不連続な変化が観測されている。このことは、 $\pi^*$  バンドが二次元的である一方、ILB は三次元的な特性を持つために面直方向のフォノンと強く結合すると解釈できる。さらに、光電子スペクトルの温度依存性も測定されている (図 6.3 d)。 $\pi^*$  バンドでは Fermi エネルギーはスペクトル端の midpoint から動かず、Fermi 分布関数の温度変化で説明できる。一方、ILB ではスペクトル端が低温でシフトしており (Leading edge shift)、超伝導ギャップによる状態密度の変化が生じていることがわかる。シフト量から見積もられる超伝導ギャップの大きさは 2 meV である。また、Fermi 面上の異なる位置での測定によると、超伝導ギャップは等方的である (図 6.3 e)。

しかし、より最近の ARPES 測定では ILB と  $\pi^*$  バンドの両方でバンド分散に kink 構造、光電子スペクトルに Leading edge shift が観測され、双方の超伝導への寄与が主張されている<sup>143</sup>(図 6.4)。kink 構造の解析から見積もられる電子格子相互作用定数は、 $\pi^*$  バンド -  $C_{xy}$  フォノンで 0.20、 $\pi^*$  バンド -  $C_z$  フォノンで 0.23、ILB -  $C_z$  フォノンで 0.22 である。この主張はベースとなっている炭素構造、すなわちグラフェンシートが超伝導となる可能性を示唆している。

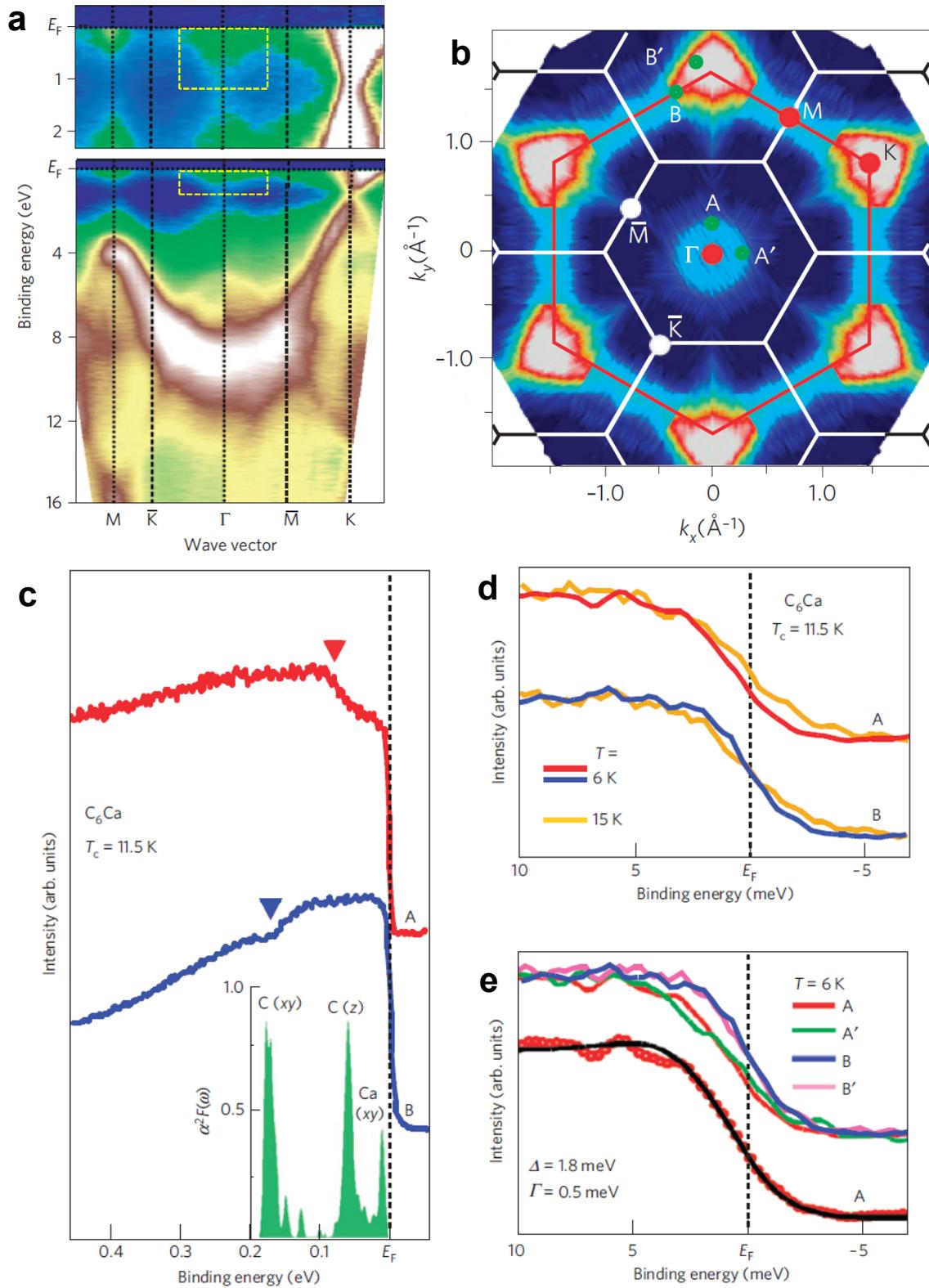


図 6.3  $C_6Ca$  に関する ARPES 実験結果<sup>141</sup>。a, バンド分散。枠内に Interlayer バンドが観測されている。b, Fermi 面マッピング。c, b で示した点 A, B における光電子スペクトルとフォノン状態密度スペクトル。d, e, 同じく光電子スペクトルの温度依存性。A, A', B, B' は b に示された点。

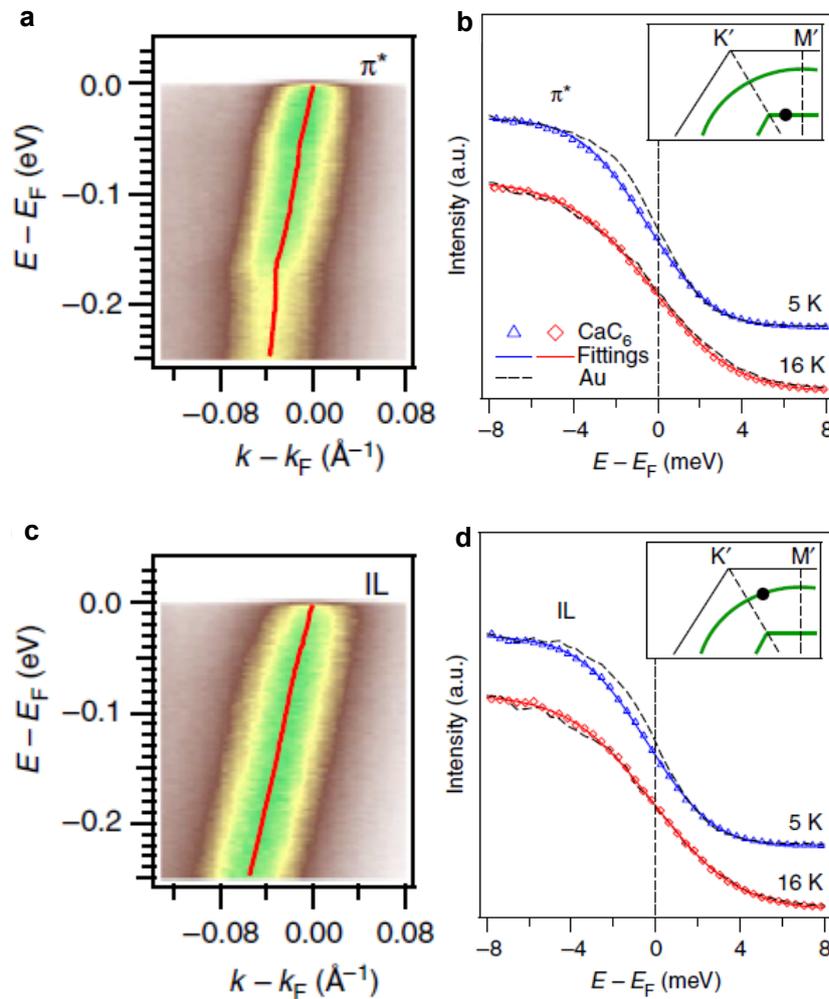


図 6.4  $C_6Ca$  に関する ARPES 実験結果<sup>143</sup>. a, b, Interlayer バンドの a, バンド分散, b, 光電子スペクトル. c, d,  $\pi^*$  バンドの c, バンド分散, d, 光電子スペクトル.

### 6.1.2 グラフェンへの元素修飾

単層グラファイトであるグラフェンは, 2004 年に Novoselov らによってスコッチ・テープを用いて単離されて以来<sup>8</sup>, 燎原の火のように世界中に研究が広がった. その理由は, 一つには異常量子ホール効果を始めとした特異な輸送特性<sup>9</sup> であり, 高い移動度<sup>12</sup> や極めて強い力学的強度<sup>13</sup> を持つことから, 新奇デバイスへの応用も期待されている.

グラフェンの作成方法としては, 機械的剥離だけでなく様々な基板上的エピタキシャル成長が可能である. その二つを組み合わせるとさらに基板選択の幅は広がり, 30 インチにもなる大面積のグラフェンを作成した後, PDMS などのフレキシブル基板や  $SiO_2$  上に転写してトランジスタ動作が可能である<sup>144, 151</sup> (図 6.5).

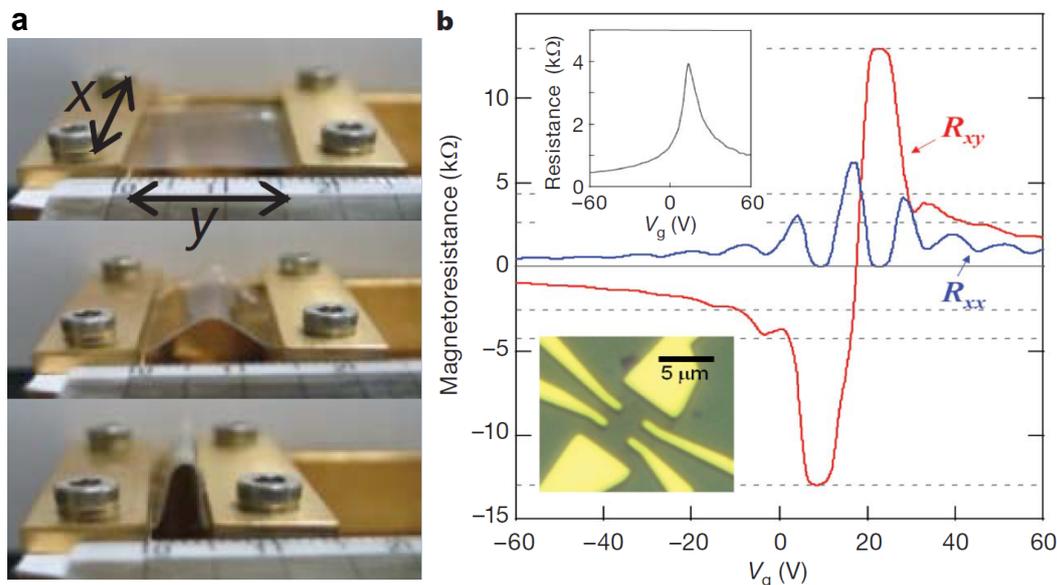


図 6.5 a, PDMS 上に転写されたグラフェン . b,  $\text{SiO}_2$  上に転写されたグラフェンの電気伝導特性 (1.6 K) . 8.8 T の面直磁場が印加されており, 横軸にゲート電圧  $V_g$  をとっている . キャリア密度の変化によって縦抵抗  $R_{xx}$  の消失と横抵抗  $R_{xy}$  の量子化が見られ, 量子ホール効果が観測されている<sup>144</sup> .

以上のような性質を持つグラフェンを用いて, 2次元超伝導体を作製する試みが数多く行われてきた . GIC とのアナロジーから, アルカリ金属及びアルカリ土類金属のドーピングが盛んに行われたが, それらの元素は反応性が高く, 大気中での取り扱いが困難である . そのため超高真空中での試料作製とその場での ARPES 測定が研究の中心であった .

これまでの ARPES 測定から, 単層グラフェンにアルカリ金属やアルカリ土類金属をドーピングすると,  $\pi^*$  バンドに kink 構造が見られ, 電子格子相互作用が増大することが明らかとなっている . 表 6.1 に先行研究の結果をまとめる . 注目すべきは Ludbrook らによる最近の報告で, Li ドーピングにより  $\Lambda = 0.58$  という大きな電子格子相互作用が観測された点である<sup>149</sup> . これは Fedorov らによって報告された<sup>147</sup>  $\Lambda = 0.29$  と比べて増大している . Ludbrook らの解釈は以下の通りである . 彼らは Li の蒸着, 及びその場での ARPES 測定を 8 K 以下の低温で行った . 低温では, Li はグラフェンと基板の界面にインターカレートすることなく, 表面で order する (図 6.6 a) . Profeta らの DFT-LDA 計算によると, 単層グラフェン上に図 6.6 a のような Li の吸着構造が形成された場合, ILB が Fermi 面以下に現れる . その結果,  $\pi^*$  バンドとの遷移によって  $C_z$  フォノンとの結合が強くなり, 合計の電子格子相互作用が大きくなる<sup>150</sup> . 実際, Ludbrook らの試料では  $\Gamma$  点に円形の Fermi 面が現れており, ILB が Fermi 面をよぎっていることがわかる (図 6.6 c) . その結果,  $\pi^*$  バンドの電子格子相互作用が増大し, さらに, 図 6.6 d のように超伝導ギャップが

ドーパント	基板	$\Lambda$	方位	著者
K	6H-SiC(0001)	0.3	$\Gamma$ M	Bostwick <sup>145</sup>
K	Ir(111)	0.28	$\Gamma$ M	Bianchi <sup>146</sup>
Li	Au/Ni(111)/W(110)	0.29	KM	Fedorov <sup>147</sup>
Na	Au/Ni(111)/W(110)	0.24	KM	Fedorov <sup>147</sup>
K	Au/Ni(111)/W(110)	0.22	KM	Fedorov <sup>147</sup>
Rb	Au/Ni(111)/W(110)	0.24	KM	Fedorov <sup>147</sup>
Cs	Au/Ni(111)/W(110)	0.15	KM	Fedorov <sup>147</sup>
Ca	Au/Ni(111)/W(110)	0.4	KM	Fedorov <sup>147</sup>
Yb	6H-SiC(0001)	0.43	$\Gamma$ K に垂直	Hwang <sup>148</sup>
Li	6H-SiC(0001)	0.58	$\Gamma$ K	Ludbrook <sup>149</sup>

表 6.1 アルカリ金属，アルカリ土類金属をドーブされた単層グラフェンにおける  $\pi^*$  バンドの電子格子相互作用定数  $\Lambda$  .

観測されたと主張している。 $\pi^*$  バンドの kink 構造，超伝導ギャップ，及び  $\Gamma$  点の ILB は Li 蒸着の後に試料を室温に戻すと観測されなくなり (図 6.6 e)，Li の order と ILB の存在が  $\pi^*$  バンドの超伝導ギャップの起源であるとしている。(Fedorov らは室温でドーピングを行った後にアニールを施している。)

以上のように，単層グラフェンでは光電子分光によって電子格子相互作用の増大と超伝導の兆候が見られているが、試料の評価は十分ではなく、「グラフェン超伝導」の明瞭な証拠とは言えない。Profeta らの主張するように，単層グラフェンが GIC と異なるドーパント依存性を持つことも自明ではなく，表面吸着，あるいはインターカレートといった構造の違いと電子状態の関係や，ILB と  $\pi^*$  バンドの相互作用についても詳細は述べられていない。現状，単層グラフェンへの元素修飾による超伝導の発現については，散発的な主張があるだけで統一的な見解に至っていないと言える。極低温 STM などを用いて，原子構造と，超伝導ギャップを含めた電子状態の関係を明らかにしていく必要がある。

一方，次節で述べる 2 層グラフェン層間化合物については，東北大学のグループを中心に ARPES，STM による統合的な研究が進んでいる。

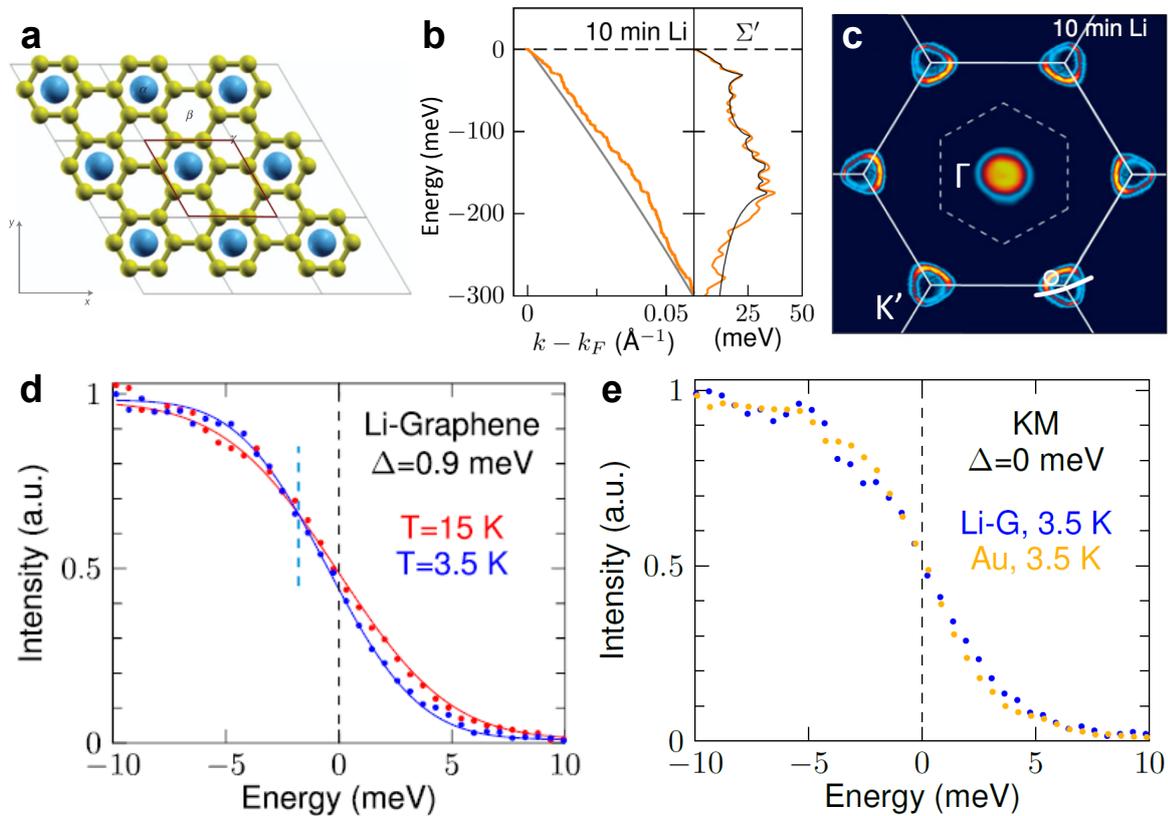


図 6.6 Ludbrook らによる Li 吸着単層グラフェンの ARPES 結果<sup>149</sup> . a, Li 吸着単層グラフェンの模式図<sup>150</sup> . b,  $\pi^*$  バンドの分散と自己エネルギーの実部  $\Sigma'$  . -30 meV に見られる kink が  $C_z$  フォノンとの強い結合を示している . c, Fermi 面 .  $\Gamma$  点に円形の Fermi 面が見られる . d, 光電子スペクトル . 3.5 K では, 0 meV (Fermi エネルギー) での状態密度が小さくなっており, 超伝導ギャップの存在を示唆している . e, Li 蒸着後, 一度室温に戻した試料の光電子スペクトル . Au のそれと比較すると, 超伝導ギャップは開いていない .

## 6.2 2層グラフェン層間化合物

### 6.2.1 SiC 基板上的グラフェン

大面積のグラフェンを作成する方法の一つに, SiC を 1100 以上に加熱することによって還元する方法 (脱離法) がある<sup>155</sup> . 図 6.7 a のように最表面から順に Si が脱離し, 残った炭素が再構成し, グラフェンがエピタキシャル成長する . SiC には Si で終端された (0001) 面 (Si 面) と C で終端された (000 $\bar{1}$ ) 面 (C 面) がある . Si 面でグラフェンを作製すると, SiC と結合したバッファ層の上にフリースタANDING 的なグラフェンができる . グラフェン層が金属的な伝導を示す一方, バッファ層は伝導に寄与しないことが知ら

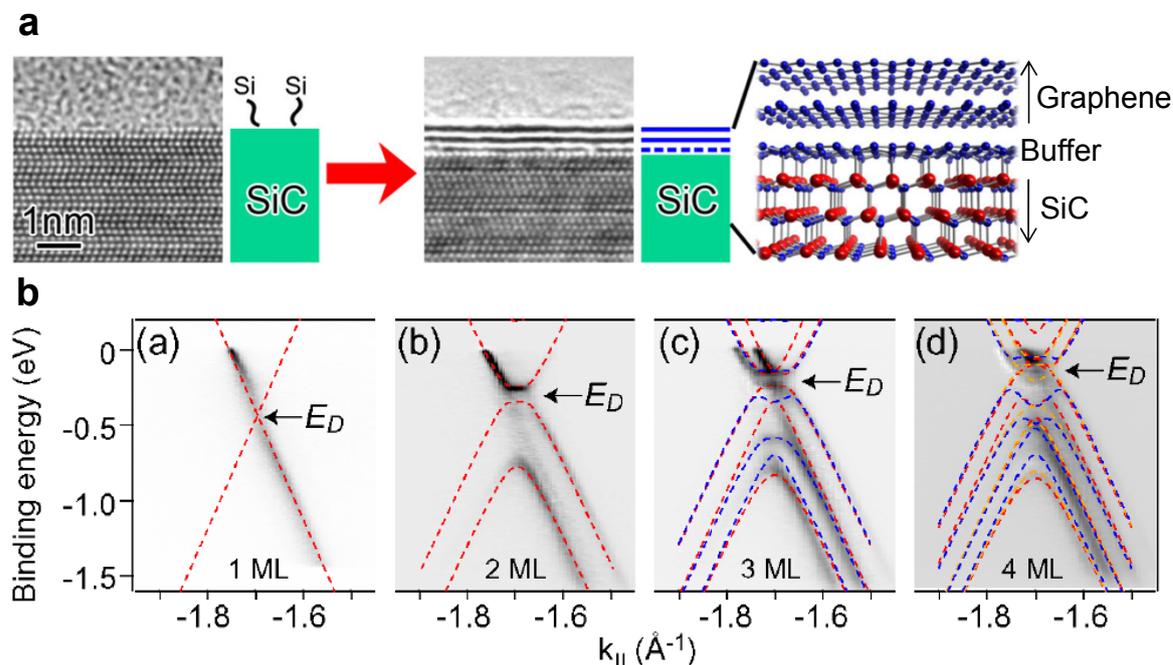


図 6.7 a, SiC の熱分解法の模式図, 及び SiC 上グラフェン断面の TEM 像<sup>152</sup>. b, SiC 上に作製された 1 - 4 層グラフェンの K 点付近のバンド分散<sup>153</sup>.  $\pi$  バンドが層数に応じて分裂している.

れている<sup>156</sup>. 加熱温度と時間を変化することで, 作製するグラフェンの層数制御を行うことができる. 作成後の層数確認は Raman 分光, LEEM などによっても行われるが,  $\pi$  バンドが層数に依存して分裂するため, 図 6.7 b のように ARPES を行うことで同定することができる<sup>153</sup>. 特に, 層間化合物の作製と測定は超高真空中で行う必要があるため, その場での ARPES 測定は有効な手段である.

Si 面上のグラフェンの電子回折図形には, 図 6.8 b の LEED 図形のように多数の回折スポットが現れる. SiC 表面の単位格子は Si を結ぶ点で構成される  $[\text{Si}(1 \times 1)]$ . これに対してグラフェンの単位格子  $[\text{C}(1 \times 1)]$  が  $90^\circ$  回転しているため, 双方のスポット  $[\text{C}(1 \times 1)$ ,  $[\text{Si}(1 \times 1)]$  が観測される. 加えて,  $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}R30^\circ$  の周期構造が見られる. これはバッファ層と SiC 基板が commensurate に格子整合しているために生じる. 図 6.8 b, c の単層・2層グラフェンの LEED 図形を比べると, 2層の方が  $\text{C}(1 \times 1)$  スポットが明るく, 広がっている.

本研究で得られた SiC, 単層グラフェン, 2層グラフェンの RHEED 図形を図 6.8 d-f に示す. LEED 図形との対応は図 6.8 a によって行う. 緑の点が  $\text{Si}(1 \times 1)$ , 橙の点が  $\text{C}(1 \times 1)$  に由来する. RHEED 電子線の入射方向は  $[11\bar{2}0]$  であるから, 図 6.8 a の  $[10\bar{1}0]$  方向に並んだ回折点が第 0-Laue ゾーン上に現れる.  $\text{Si}(1 \times 1)$ ,  $\text{C}(1 \times 1)$  に由来するスポットはそれぞれ緑, 橙の矢印で図 6.8 d - f に示している. 単層 (e) と 2層 (f) を比べると,

LEED と同様に 2 層の方が  $C(1 \times 1)$  スポットが明るく、広がっていることがわかる。

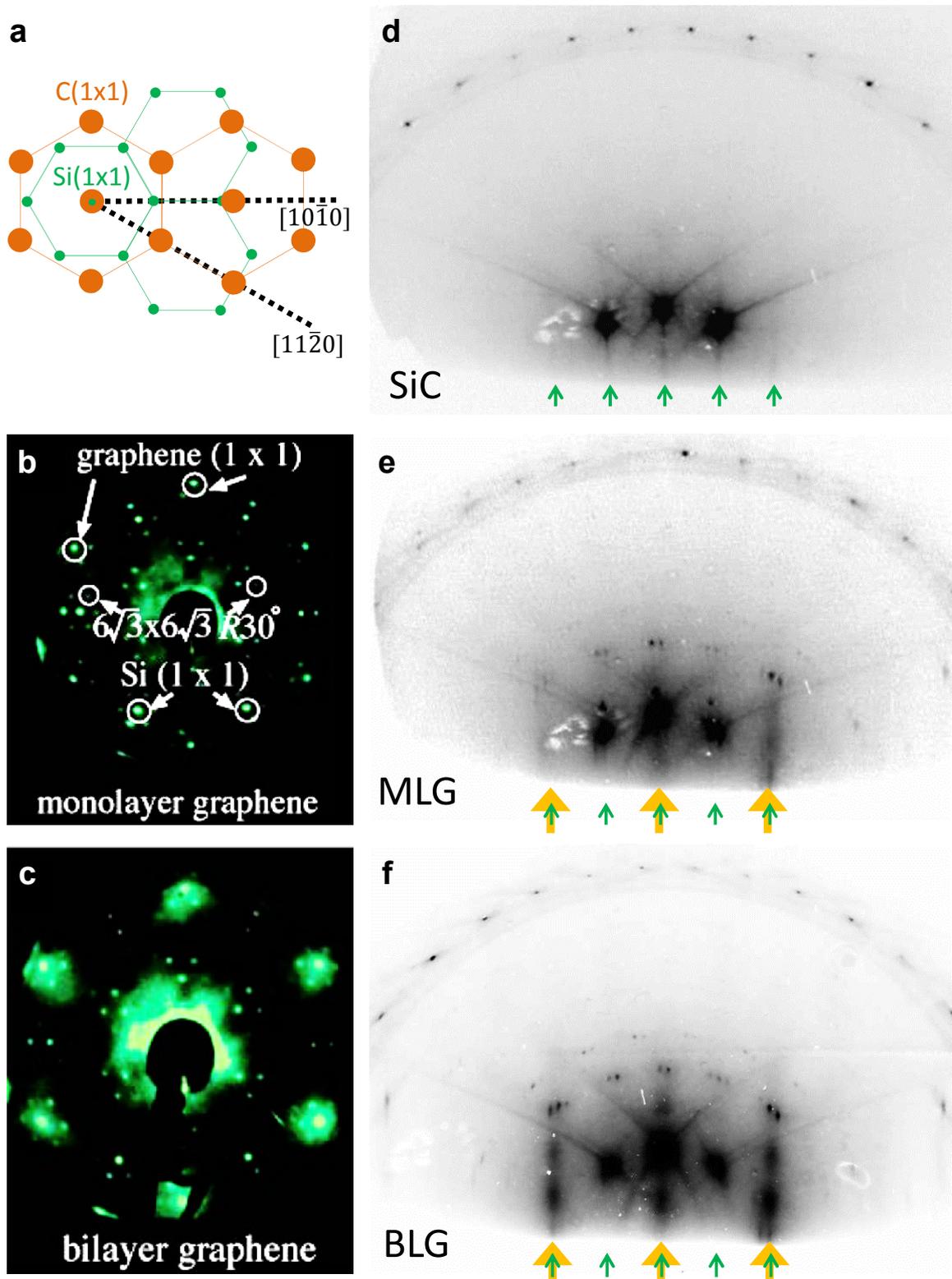


図 6.8 a, SiC 上のグラフェンの回折図形の模式図．緑の点が Si(1x1), 橙の点が C(1x1) に由来する．b, c, SiC 上の b, 単層, c, 2層グラフェンの LEED 図形<sup>154</sup>．d - f 本研究で得られた RHEED 図形．d, SiC 1x1 基板．e, f, SiC 上の e, 単層, f, 2層グラフェン．Si(1x1), C(1x1) に由来するスポットはそれぞれ緑, 橙の矢印で d - f に示している．

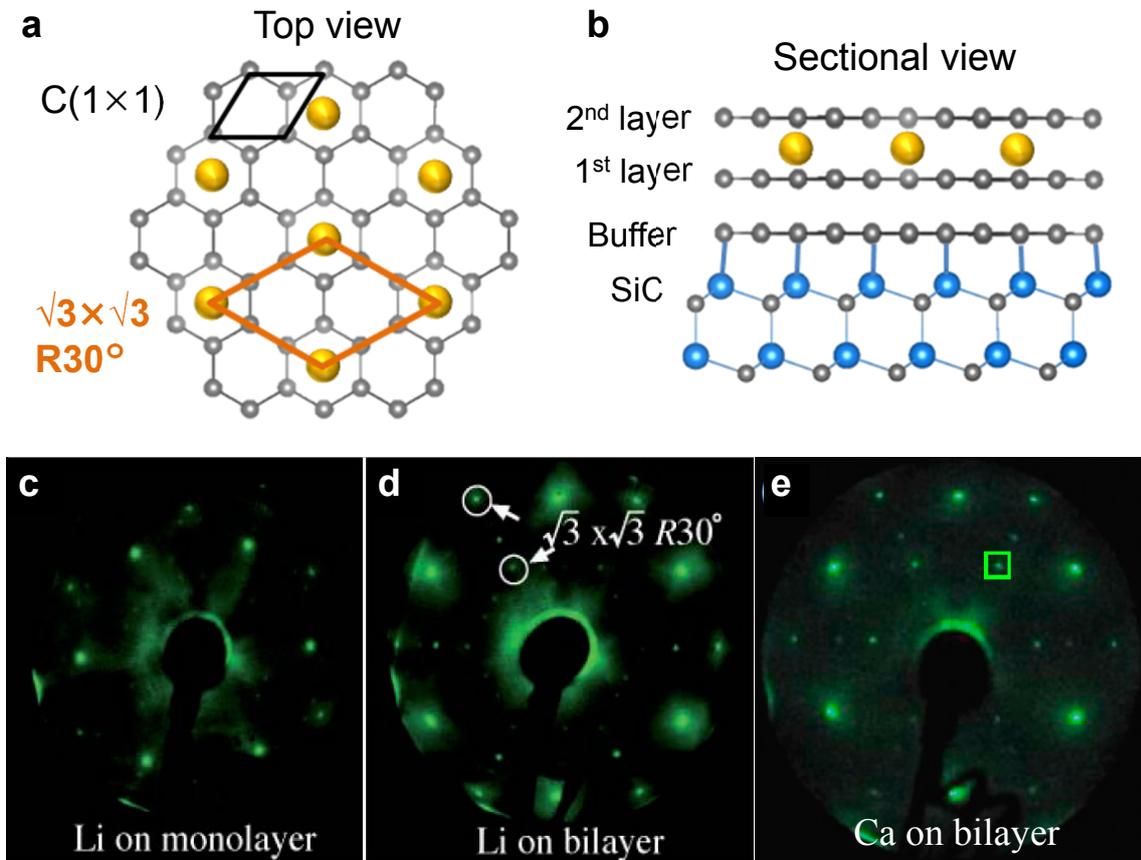


図 6.9 a, b, SiC 上の 2 層グラフェン層間化合物  $C_6LiC_6$  又は  $C_6CaC_6$  の模式的な結晶構造 . a, 上面図 , b, 側面図 . c, 単層グラフェンに Li を室温蒸着した後の LEED 図形<sup>154</sup> , d,  $C_6LiC_6$  の LEED 図形<sup>157</sup> . e,  $C_6CaC_6$  の LEED 図形<sup>157</sup> .

### 6.2.2 2層グラフェン層間化合物の結晶構造

SiC 上に作製した 2 層グラフェンに Li, Ca をインターカレートすると, 図 6.9 a に示すようにグラフェンの単位格子に対して  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  の単位格子をもって秩序化する . そのため, インターカレーションの有無は電子回折によって判別可能である . その組成から, 2 層グラフェンに Li, Ca をインターカレートした構造を, それぞれ  $C_6LiC_6$  ,  $C_6CaC_6$  と呼ぶ . これは図 6.1 c に示す第 2 ステージ GIC の最も薄い構造であるとみなせる . 2 層グラフェンに室温で Li を蒸着すると, 図 6.9 d のように LEED 図形に  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  スポットが現れる<sup>154</sup> . 単層グラフェンに同様の処理を行っても  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  構造は生じない (図 6.9 c) ことから, Li 原子はグラフェン最表面やバッファ層と第一グラフェン層間で秩序化しているのではなく, 2 層グラフェンにインターカレートして  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  構造を作っていることがわかる (図 6.9 b) . 状況証拠として, 図 6.9 d ではバッファ層に

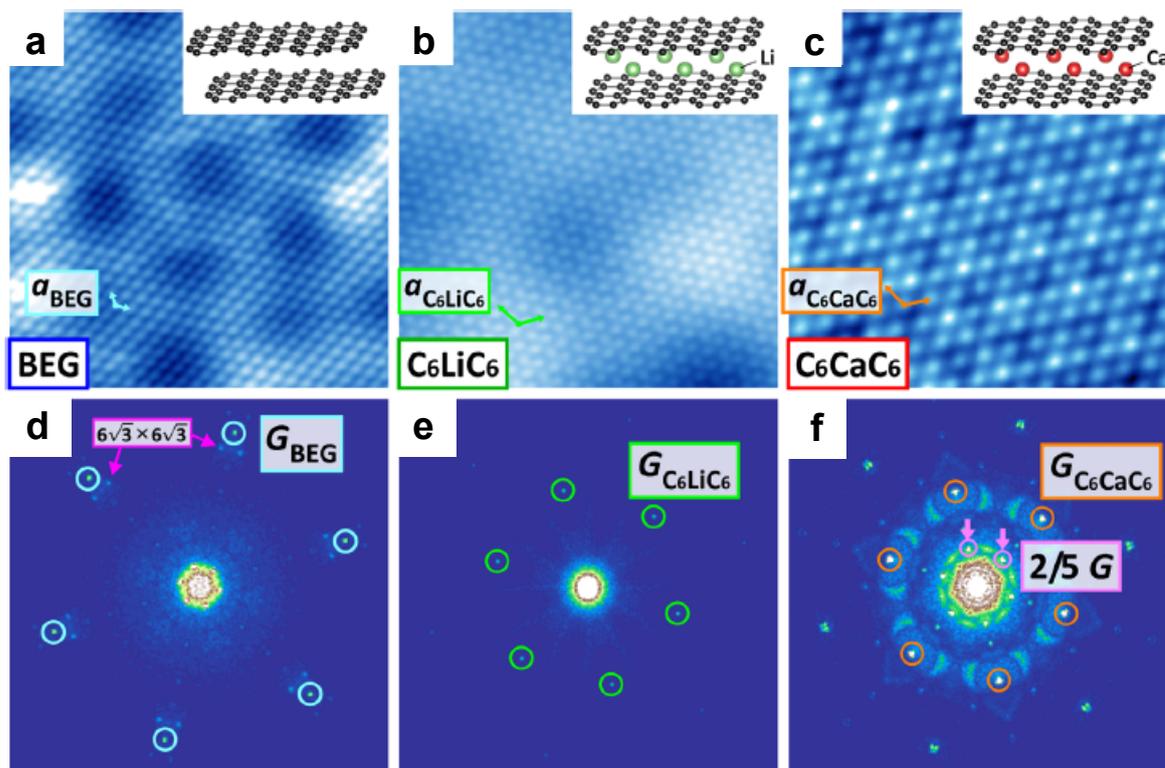


図 6.10 SiC 上の 2 層グラフェン，及びその層間化合物の STM 測定の結果<sup>158</sup>．a-c, スキャン範囲  $6 \times 6 \text{ nm}^2$  のトポグラフィ像．a, 2 層グラフェン ( $V_s = -0.5 \text{ V}$ ,  $I = 30 \text{ pA}$ )．b, C<sub>6</sub>LiC<sub>6</sub> ( $V_s = -0.1 \text{ V}$ ,  $I = 30 \text{ pA}$ )．c, C<sub>6</sub>CaC<sub>6</sub> ( $V_s = -0.1 \text{ V}$ ,  $I = 30 \text{ pA}$ )．挿入図は各結晶構造の模式図．d-f, a-c の高速 Fourier 変換図形．

由来する  $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}R30^\circ$  周期の超構造が極めて弱くなっている．これは Li がインターカレートしたことによって 2 層グラフェンの層間距離が拡大し，バッファ層が表面に対して深く分布しているためと考えられている<sup>154</sup>．

Li と異なり，Ca のインターカレーションは 2 層グラフェンに直接行うことができない<sup>157</sup>．これは Ca の原子半径が Li よりも 30% 大きいことに由来する．バルク Ca-GIC の場合，グラファイトを Li と Ca の合金中で加熱することで Ca インターカレーションを行う．Li と Ca の中で加熱すると，先に Li がインターカレートする．すると層間距離が拡大し，Ca が Li と置き換わることができる．2 層グラフェンに Ca インターカレーションを行う場合には，超高真空中で擬似的な方法がとられる．すなわち，初めに室温蒸着により Li をインターカレートした後に Ca も室温で蒸着し，ポストアニールによって Li と Ca の置換を促す．すると，LEED 図形は図 6.9 d から e のように， $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  スポットがより明るく，シャープに変化する<sup>157</sup>．

この LEED 図形の変化が Li から Ca への置換に由来することは STM 測定によって確かめられた<sup>158</sup>．図 6.10 a - c に 2 層グラフェン C<sub>6</sub>LiC<sub>6</sub>，C<sub>6</sub>CaC<sub>6</sub> の STM 像，d-f に

それらの Fourier 変換図形を示す．全ての STM 像のスキャン範囲は  $6 \times 6 \text{ nm}^2$  である．a では，グラファイトと同様のハニカム格子の他に，大きな周期を持つモアレ構造が明確に観測された．d より，このモアレは回折図形と同様に  $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}R30^\circ$  の周期を持ち，バッファ層と SiC 基板の干渉に由来することがわかる．Li をインターカレーションするとモアレは消え，e からわかるように弱い  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  構造が現れる ( $G_{C_6LiC_6}$ )．これは図 6.9 d の回折図形と一致する．さらに Ca をインターカレーションすると，STM 像は著しく変化する． $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  周期構造が実空間像でも明確になり，さらにその 2.5 倍周期の点が Fourier 変換図形 f に現れた ( $2/5G$ )．トポグラフィ像において  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  が明確に観測されたことは，Fermi 面付近にインターカレント由来の電子状態が存在することを示唆している．また，2.5 倍周期は  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  構造と SiC の格子定数差と一致することから，基板との格子整合条件に端を発する CDW であると結論された<sup>158</sup>． $C_6LiC_6$  において CDW が観測されない理由は，次節で述べるように Fermi 面形状に由来する．

### 6.2.3 2層グラフェン層間化合物の電子状態

図 6.11 に SiC 上の 2 層グラフェン，及び  $C_6LiC_6$ ， $C_6CaC_6$  の ARPES 測定結果を示す<sup>154,157</sup>．a の 2 層グラフェンにおいては，K 点に  $\pi$  バンド， $\Gamma$  点には  $\sigma$  バンドが見られる． $\pi$  バンドの頂上，いわゆる Dirac 点は Fermi エネルギー近傍に位置している． $E_F$  近傍の高分解能測定によると， $\pi^*$  バンドとの間には 0.12 eV 程度のギャップが生じており，SiC 基板との相互作用が無視できないことが知られている<sup>154</sup>．Fermi 波数は  $0.05 \text{ \AA}^{-1}$ ，Fermi 面の面積から求められたキャリア密度は 1 ユニットセルあたり 0.004 である． $\pi^*$  バンドの Fermi 速度は一般に  $10^6 \text{ m/s}$  程度である．b, c はそれぞれ  $C_6LiC_6$ ， $C_6CaC_6$  のバンド分散である．特徴としては，バンドが全体的に約 1.4 eV 高束縛エネルギー側にシフトしており，また， $\Gamma$  点に金属的状态が現れている．バンドのリジッドシフトは Li や Ca からの電子ドーピングがあることを示している． $\Gamma$  点の状態に関しては可能性が 2 つある．1 つはバルク  $C_6Ca$  で見られていた自由電子的状態 (ILB) であり，もう 1 つは Li, Ca によって導入された  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  超周期によって Brillouin ゾーンが縮小し，K 点の電子状態が折り返されて  $\Gamma$  点に現れる可能性がある．d, e に  $C_6LiC_6$ ， $C_6CaC_6$  の Fermi 面を示す．白の実線で示された六角形が  $C(1 \times 1)$  の Brillouin ゾーン，点線で示された六角形が  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  構造の Brillouin ゾーンである．K 点に見られる三角形の状態は  $\pi^*$  バンドに由来する．対応する 2 層グラフェンの Fermi 面 [d の挿入図 (白黒)] と比べると，バンドのシフトによって Fermi 波数が  $0.2 \text{ \AA}^{-1}$  となって面積が拡大しており，高分解能測定によると 2 つに分裂している<sup>154,157</sup>．この他の状態は一見複雑な形状をしているが，Brillouin ゾーンの折りたたみを考慮すると， $\Gamma$  点に見られる雪片状の状態を含めて

$\pi^*$  バンドの折り返しで説明できる。

しかし、 $\Gamma$  点近傍の高分解測定により、 $C_6CaC_6$  の場合はもう1つ状態があることがわかった<sup>157</sup>。図 6.11 h, i に示すように、折り返された  $\pi^*$  バンド ( $\pi_{inner}^*$ ,  $\pi_{outer}^*$  に分裂している) の他に放物線的な状態が存在している。 $\Gamma$ -K 方向 (h),  $\Gamma$ -M 方向 (i) で形状に差はなく、等方的なバンドであることから  $C_6Ca$  で見られていた ILB であると考えられる。一方、 $C_6LiC_6$  では g に示すように Fermi 面以下に ILB が存在しない。これらの ARPES 測定の結果は Mazin<sup>159</sup> や Jishi<sup>160</sup> らの計算結果と一致し、 $C_6CaC_6$  においてバルクと同様の ILB に起源を持つ超伝導が予測される。 $C_6CaC_6$  はバルク  $C_6Ca$  と比べて Ca 密度が  $1/2$  であるにも関わらず、ILB が Fermi 面以下に存在することは特筆すべき事項である。Fermi 面の面積から求められた1ユニットセルあたりのキャリア密度は  $C_6LiC_6$  で 1.07,  $C_6CaC_6$  で 2.02 である<sup>154,157</sup>。また、ILB の有効質量は放物線フィッティングにより  $m^* = 0.6m_e$  と求められている<sup>157</sup>。Fermi 波数は  $0.2 \text{ \AA}^{-1}$  なので、Fermi 速度は  $0.4 \times 10^6 \text{ m/s}$  と求められる。

前節で見られた CDW に対応する散乱ベクトル  $2/5G = q_{CDW}$  は、Fermi 面に対応させると  $\pi_{inner}^*$  バンド内の散乱であることがわかる (図 6.11 e 白矢印)<sup>158</sup>。 $C_6LiC_6$  の Fermi 面は  $C_6CaC_6$  のそれと比べて小さいので、 $\pi_{inner}^*$  バンド内の散乱が  $2/5G$  に一致せず、CDW が発現しない。低温での  $C_6CaC_6$  の STS スペクトルは f のようになり、5 K では 70 meV ほどのギャップが開いている。これが超伝導ギャップである可能性も検討されたが、7 T の強磁場下でも観測されていることから否定された。78 K ではギャップが見られないことから、 $5 < T < 78 \text{ K}$  に CDW 転移があることがわかる。

最近では、Rb を 80 – 90K において2層グラフェンに蒸着すると、バルク  $C_8Rb$  と同様にインターカレートして  $2 \times 2$  構造が形成されることが明らかとなった。 $C_8RbC_8$  と呼ばれるこの構造においても ILB が観測されており<sup>161</sup>、また、 $\pi^*$  バンドにおいて  $\Lambda = 0.16 - 0.41$  の異方的な電子格子相互作用が観測された<sup>162</sup>。しかし、式 (2.141) によって  $T_c$  を見積もると 4 mK 程度であるため、 $\pi^*$  バンドに由来する超伝導の観測は難しい。バルク  $C_8Rb$  の超伝導転移温度が  $T_c = 23 - 151 \text{ mK}$  であることを考えると、やはり ILB を起源とした超伝導が発現すると考えられる。

#### 6.2.4 研究の目的

以上のように、2層グラフェン層間化合物の原子構造、電子状態は ARPES と STM によってよく調べられている。特に、 $C_6CaC_6$  に関しては ILB の存在が実験的、理論的に確かめられており<sup>157,159,160</sup>、超伝導の発現が期待される。 $C_8RbC_8$  と異なり、試料作成に低温を必要としないことも利点である。

Liらは、SiC 上に作製した10層グラフェンについて、バルクと同様に Li-Ca 合金中で

熱することで Ca のインターカレーションに成功し、磁化測定によって  $T_c = 7 \text{ K}$  の超伝導を検出した<sup>163</sup>。このような多層グラフェンであっても、大気中では試料の汚染が避けられず、表面に意図的に Li-Ca 合金を残留させ、かつ磁化測定装置に短時間で移動させる必要がある<sup>163</sup>。従って、さらに薄い単層や2層グラフェンの層間化合物の超伝導測定を目指すには、超高真空中でインターカレーションを行い、その場で低温測定を行うことが有効である。

本研究では、ILB に由来する超伝導機構が2層グラフェンにおいても成立するか否かを検証すべく、Li-及び Ca-2層グラフェン層間化合物について超高真空中でのインターカレーションと電気伝導測定を行った。

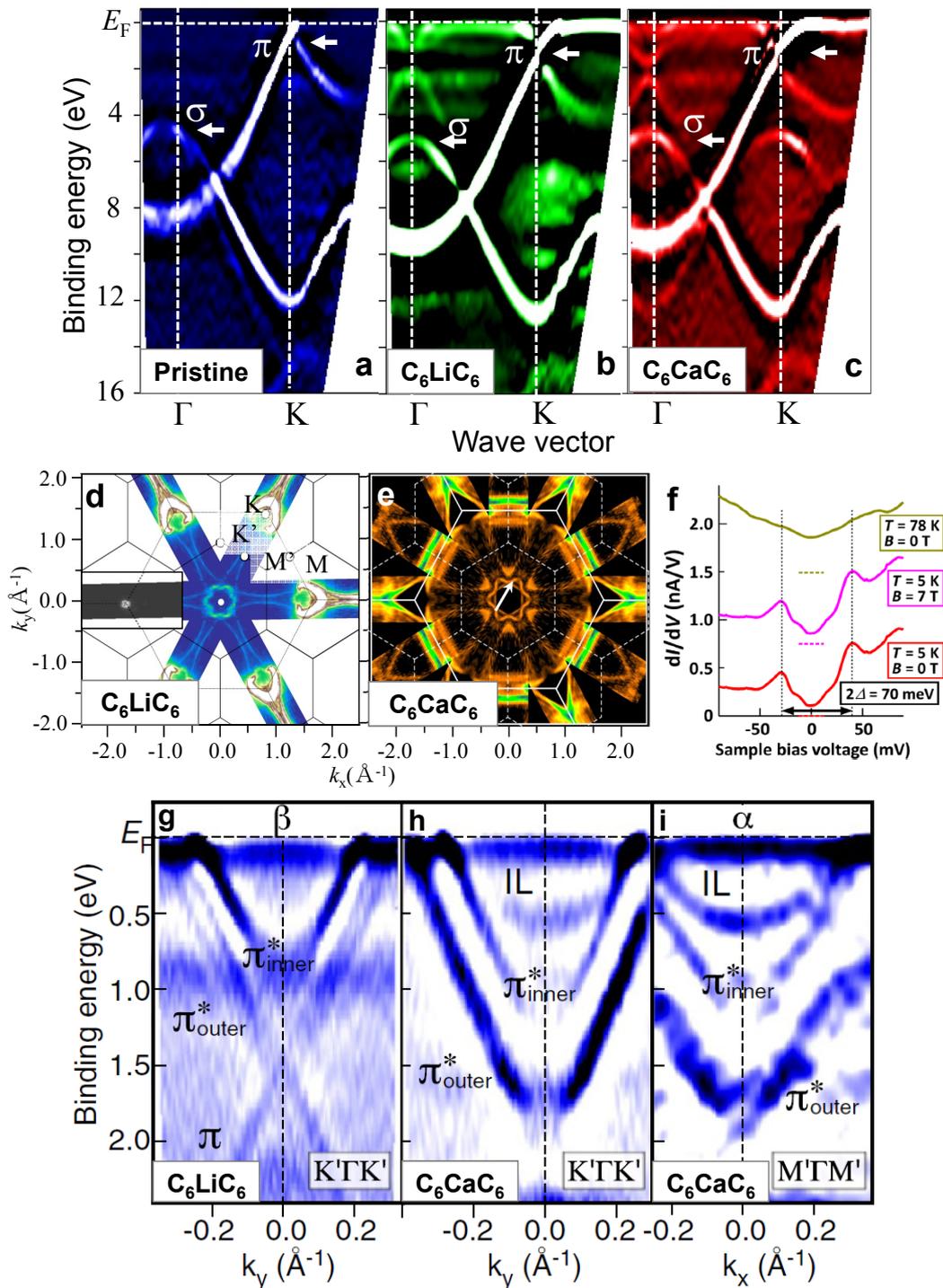


図 6.11 SiC 上の 2 層グラフェン，及びその層間化合物の分光測定の結果<sup>154, 157, 158</sup> . a-c, ARPES によって得られた  $\Gamma$ -K 方向のバンド分散 . 2 回微分を施している . a, 2 層グラフェン . b,  $C_6LiC_6$  . c,  $C_6CaC_6$  . d, e, ARPES によって得られた Fermi 面 . 白の実線がグラフェンの Brillouin ゾーン . 点線が  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$  構造の Brillouin ゾーンを表す . d,  $C_6LiC_6$  . 挿入図は 2 層グラフェンの Fermi 面 . e,  $C_6CaC_6$  . 白の矢印は CDW に対応する散乱ベクトル . f,  $C_6CaC_6$  の STS スペクトル . g - i, 高分解能 ARPES による  $\Gamma$  点近傍のバンド分散 . g,  $C_6LiC_6$  ,  $\Gamma$ -K 方向 . h, i,  $C_6CaC_6$  ,  $\Gamma$ -K ,  $\Gamma$ -M 方向 .

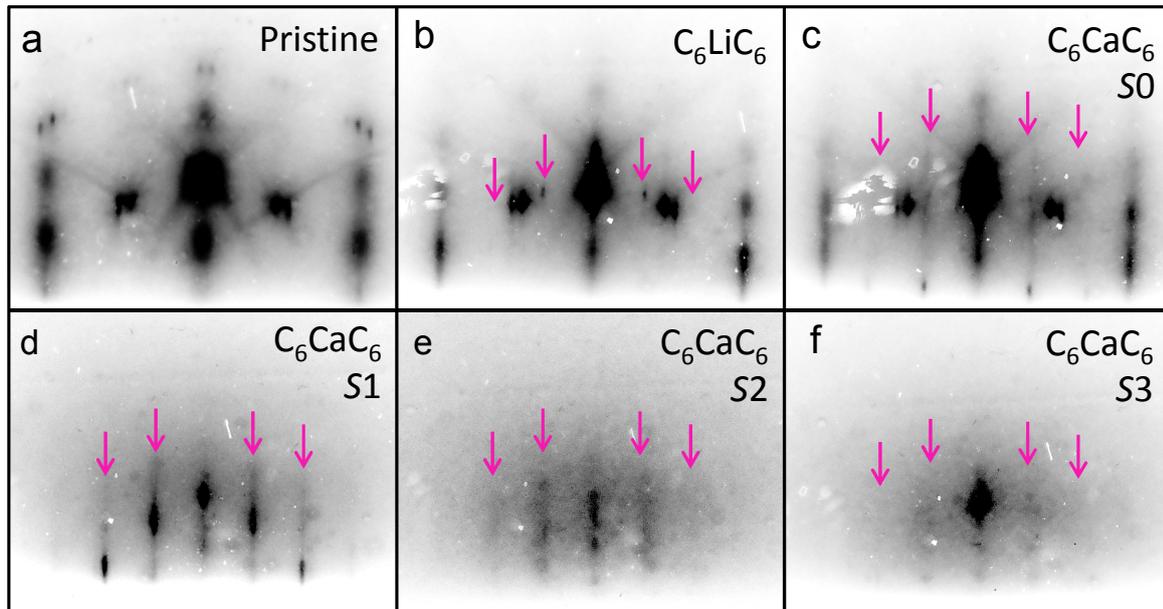


図 6.12 2層グラフェン,及びその層間化合物の RHEED 像．第 0Laue ゾーンを拡大している．a, 2層グラフェン．b,  $C_6LiC_6$ ．c, 一度の Li-Ca 置換で作製した  $C_6CaC_6$  (S0)．d, 複数回の Li-Ca の同時蒸着とアニールによって作製した  $C_6CaC_6$  (S1)．e, f, S1 と同様に作製した  $C_6CaC_6$ ．e, S2．f, S3．

## 6.3 2層グラフェン層間化合物の電気伝導測定

本研究は東北大学高橋研究室との共同研究として行われ, SiC 上に作製された 2層グラフェンの提供を受けた．2層グラフェンは n 型の 6H-SiC(0001) 基板を 0.1 MPa の Ar 雰囲気下で通電加熱によって 1550 K に熱することで作製され, ARPES によって 2層と同定されている．

### 6.3.1 試料作製

高橋研究室から提供された 2層グラフェンは, 大気中を搬送した後, 長谷川研究室に設置されている RHEED-4 端子電気伝導測定装置に導入され, 約 400 K, 数時間のアニリングによって表面を清浄化した．清浄化後の RHEED 像を図 6.12 a に示す．図 6.8 f と同様に  $C(1 \times 1)$ ,  $Si(1 \times 1)$ ,  $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}R30^\circ$  周期が観測されている．Li の蒸着は SAES Getters の Li ディスペンサーを用いた．Ca はアルミナ製のるつぼに入れ, るつぼに巻かれたフィラメントに通電することで蒸着を行うが, 反応性の高い Ca の汚染を防ぐ必要がある．Ar 雰囲気グローブボックス内でヤスリがけによって Ca 蒸着表面の酸化膜を除去し, 速やかに真空中に入れる．また, 真空中でもアルミナるつぼの内壁に Ca が

直接触れないよう、タンタル箔で内壁を覆っている。

室温で Li を蒸着すると図 6.12 b に矢印で示すように  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  スポットが現れ、 $C_6LiC_6$  の形成を確認した。Li と Ca を置換させるためには基板温度を約 145 K として Li を脱離する必要がある。通電加熱を用いるが、放射温度計の較正範囲外であるため、RHEED 観察を行いながら試料加熱電流を上昇させ、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  スポットが消失する電流を 145 mA とみなした。求めた電流値は放射温度計で測定できる最小値 200 mA を与える電流よりも十分に低く、Li の脱離が文献値と同程度の温度で起こっていることを確認した。

再び Li を蒸着し、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  構造を作製した。先ほど求めた Li の脱離電流を印加しながら Ca を蒸着すると、図 6.12 c のように  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  スポットがストリーク状に変化した。この変化は、Li の脱離電流を印加しながら Ca を蒸着すると再現性良く見られたため、Li-Ca の置換に由来すると考えられる。この段階の試料を  $S_0$  と呼ぶ。 $S_0$  に対して、更に Li の脱離電流を印加しながら Li と Ca の同時蒸着を行うと、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  ストリーク構造がより明るくなった。従って、 $S_0$  は  $C_6CaC_6$  形成の初期段階と考えられる。最終的には図 6.12 d のような RHEED 像が得られた。これは大面積の  $C_6CaC_6$  が作製されたと解釈できる。明確な  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  ストリーク構造の他に、バックグラウンドの増加が見られる。これは表面に残留した Ca によるものと考えられる。Shimizu らの STM 測定 (図 6.10) では表面に Ca は見られなかったが、本研究では試料全体で明確な  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  ストリーク構造を観測するために、やや過剰な蒸着を行ったために残留 Ca が生じたと思われる。図 6.12 d の RHEED 像に対応する試料を  $S_1$  と呼ぶ。他の SiC 基板上に同様の方法で作製した  $C_6CaC_6$  試料  $S_2$ ,  $S_3$  の RHEED 像を図 6.12 e,f に示す。

### 6.3.2 2 層グラフェンの特性

作製された試料は、各段階で低温の電気伝導測定ステージにトランスファーして測定を行った。まず、本研究で得られた代表的な 2 層グラフェンの面抵抗の温度依存性の測定結果を図 6.13 a に示す。20 K より高温では冷却とともに抵抗率が減少し、金属的な振る舞いが見られている。高温側の温度依存性を 0 K まで外挿すると 560  $\Omega$  である。

20 K よりも低温では抵抗率が増加する絶縁体的な傾向を示した。1.1.1 節で述べたように、2 次元系では低温で弱局在による抵抗の上昇が生じることが多い。弱局在は時間反転対称な後方散乱経路の重ね合わせによって定在波が生じるために起こる。よって、磁場によって時間反転対称性を破ると AB 位相によって弱局在は抑制される。一般には、伝導度の磁場依存性は次式で表される<sup>164</sup>。

$$\delta\sigma(B) = \frac{e^2}{2\pi^2\hbar} \left[ \psi \left( \frac{1}{2} + \frac{\hbar}{4el^2\phi B} \right) - \ln \left( \frac{\hbar}{4el^2\phi B} \right) \right] \quad (6.1)$$

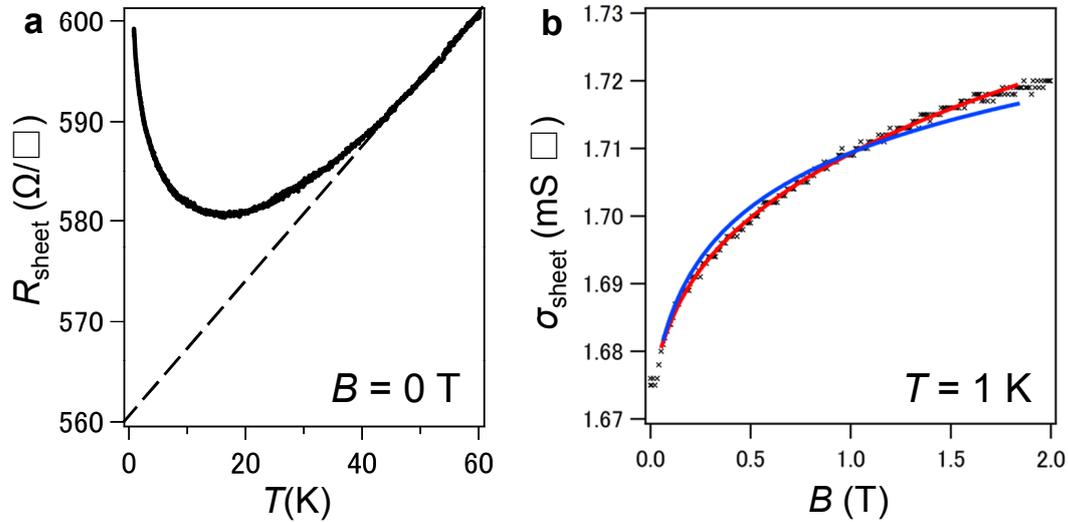


図 6.13 2層グラフェンの電気伝導特性．a, 温度依存性．b, 磁場依存性．赤線は2層グラフェンの式によるフィッティング，青線は単層グラフェンの式によるフィッティング．

ここで， $\psi(x)$  はディガンマ関数である．単層，2層グラフェンの場合にはこの式は次のように修正される<sup>165</sup>．

$$\begin{aligned} \delta\sigma(B) = \frac{e^2}{\pi^2\hbar} & \left[ \mathcal{F} \left( \frac{4e}{\hbar} l_\phi^2 B \right) \right. \\ & - \mathcal{F} \left( \frac{4e}{\hbar} \frac{B}{1/l_\phi^2 + 2/l_i^2} \right) \\ & \left. \mp 2\mathcal{F} \left( \frac{4e}{\hbar} \frac{B}{1/l_\phi^2 + 1/l_i^2 + 1/l_*^2} \right) \right] \end{aligned} \quad (6.2)$$

ここで， $\mathcal{F}(x) = \ln(x) + \Psi(1/2 + 1/x)$  である． $L_j$  ( $j = \phi, i, *$ ) はそれぞれ位相緩和長，バレー間及びバレー内散乱の緩和長である．第一項は通常の弱局在項で，第二，第三項はバレーの効果による補正項である．第三項の符号について，単層の場合は負で2層の場合には正であることが特徴であり，バレーの効果によって磁気抵抗の符号が変わりうることを意味している．1 K で磁気抵抗測定を行い，式 (6.2) の各緩和長をパラメータとしてフィッティングした．その結果を図 6.13 b に示す．赤線は第三項の符号を正にとりてフィッティングを行った結果であり，実験結果をよく再現している．一方で，第三項の符号を負にとった場合には良い一致が得られなかった．( $L_i = L_* = 0$  の極限，すなわち第二，第三項をゼロとすると b の青線のようにある程度近づく．) これらの解析から，本研究で用いたグラフェンの層数が2であることが電気伝導の観点からも確認された．赤線のフィッティングから得られた各緩和長は  $L_\phi = 117 \pm 7$  nm， $L_i = 55 \pm 8$  nm，

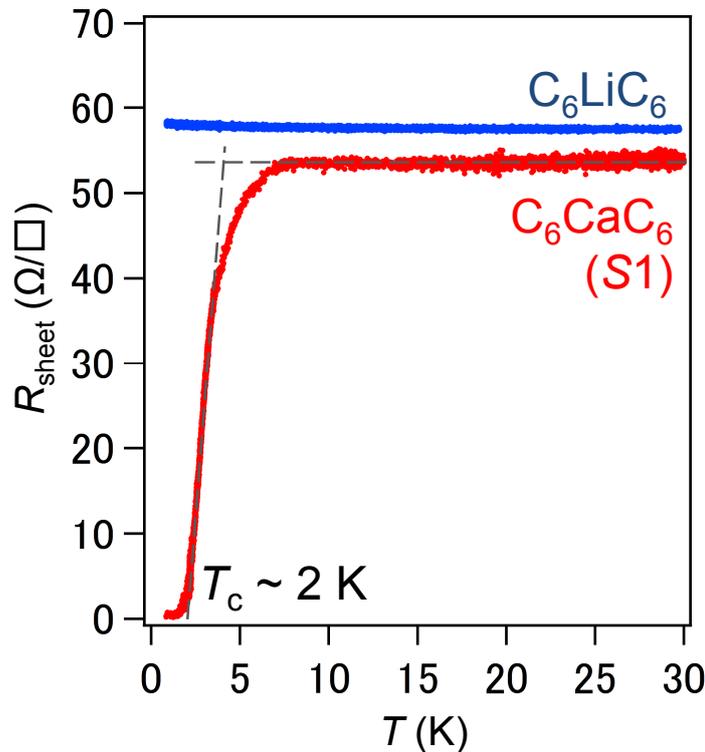


図 6.14  $C_6LiC_6$  (青線),  $C_6CaC_6$  (S1, 赤線) の面抵抗の温度依存性.  $C_6LiC_6$  は弱局在的な傾向を示している.  $C_6CaC_6$  は  $T_c = 2$  K で超伝導転移を示した. 点線は高温側と低温側からの超伝導秩序が始まる温度  $T_{onset}$  は約 4 K.

$L_* = 36 \pm 1$  nm となり,  $L_\phi > L_i > L_*$  であった. これは, Lara-Avila らによる SiC 上の単層グラフェンの電気伝導測定の結果 (1 K で  $L_\phi \sim 600$  nm,  $L_i \sim 180$  nm,  $L_* \sim 20$  nm)<sup>156</sup> と同じ傾向であり, 運動量緩和長が  $L_*$  程度であることを意味している. バレー内散乱は SiC 上にランダムに分布したドナーによる不規則ポテンシャルに由来し<sup>156</sup>, これが平均自由行程を決めていることがわかる.

### 6.3.3 $C_6LiC_6$ , $C_6CaC_6$ の特性

$C_6LiC_6$ ,  $C_6CaC_6$  (S1) についての測定結果を図 6.14 に示す. まず, 2層グラフェンと比べていずれも面抵抗が一桁減少した. これは Li や Ca からのキャリアドーブに由来すると考えられる. Li, Ca ドープによるキャリアドーブは, Fermi 面の面積から求められるとそれぞれ元の 2層グラフェンより 250 倍, 500 倍となるが, 伝導度の上昇は 10 倍に留まっている. これはインターカレーションやそれに伴う熱処理によって欠陥が生じたために, 移動度が下がったと解釈できる.  $C_6LiC_6$  は依然として弱局在的な傾向がある一方で,  $C_6CaC_6$  は  $T_c \sim 2$  K の超伝導転移を示した. この結果は ILB の有無に基づく超伝

導予測を支持する．すなわち，ILB が非占有である  $C_6LiC_6$  は超伝導にならず，ILB が占有されている  $C_6CaC_6$  は超伝導になる．超伝導のオーダーが始まる温度を  $T_{\text{onset}}$  と呼び，高温側と低温側から  $R_{\text{sheet}}(T)$  に引いた接線の交点によって定義すると  $T_{\text{onset}} \sim 4$  K である．抵抗の減少は 4 K より高温側から始まっており，定性的には 2.4.2 節で述べた振幅揺らぎが良く出ている．

式 (2.143) によって転移温度  $T_c \sim 2$  K を超伝導ギャップに換算すると， $\Delta(0) = 0.3 - 0.4$  meV となる．さらに，このギャップから式 (2.132) によって Pippard の長さを求める． $\pi^*$  バンドの Fermi 速度  $10^6$  m/s を用いると  $\xi_0 = 600 - 700$  nm，ILB の Fermi 速度  $0.4 \times 10^6$  m/s を用いると  $\xi_0 = 200 - 300$  nm と求められる．

### 6.3.4 超伝導特性の $C_6CaC_6$ 試料依存性

試料  $S0 - 3$  の特性を図 6.15 a に示す． $S2, 3$  はゼロ抵抗に達していないものの，超伝導転移は再現性良く見られた．転移温度の違いは  $S1 - 3$  の試料の質に由来すると考えられる．図 6.12 d - f の RHEED 図形から作製した強度プロットを図 6.15 b に示す．中央のピークは  $C(1 \times 1)$  に由来し，他のピークは  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ -Ca に由来する． $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  強度が大きい試料ほど 0.8 K における残留抵抗が小さい．最も  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  強度が大きい  $S1$  がゼロ抵抗に達したことは，層間の Ca の秩序が超伝導発現に重要であることを示している．また， $S0$  は全体として弱局在的な傾向を持ちながらも，冷却していくと最低温付近で極大をとり，わずかに抵抗が減少した．このことは， $S0$  は  $C_6CaC_6$  が試料の一部にでき始めている段階であるために，弱局在と超伝導が共存していることを示している．

### 6.3.5 $C_6CaC_6$ の磁気抵抗測定

コヒーレンス長の情報を得るために，試料  $S2$  について磁気抵抗効果の測定を行った．図 6.16 にその結果を示す．a は定磁場中の温度依存性を示しており，磁場の値が大きくなるほど  $T_{\text{onset}}$  が低温側にシフトする．b は定温での磁場依存性であり，同様に高温ほど臨界磁場が小さくなる．上部臨界磁場  $\mu_0 H_{c2}(T)$  を抵抗が常伝導状態の 1/2 まで減少する点によって定義すると， $\mu_0 H_{c2}(T)$  は c のように温度に対して線形に変化する．従って，式 (2.131) によってフィッティングすると絶対零度での GL コヒーレンス長を求めることができ， $\xi_{\text{GL}}(0) = 49 \pm 1$  nm を得た．元の 2 層グラフェンの質や，インターカレーションに伴う熱処理によってばらつきが生じると考えられるが， $S2$  の GL コヒーレンス長は  $S1$  の Pippard の長さよりも十分に短く，6.3.2 節で求めた元の 2 層グラフェンの弱局在の解析で得られたバレー内，バレー間散乱の緩和長と同程度のオーダーである．よって，コヒーレンス長が平均自由行程，すなわち，SiC 上にランダムに分布したドナーによる不

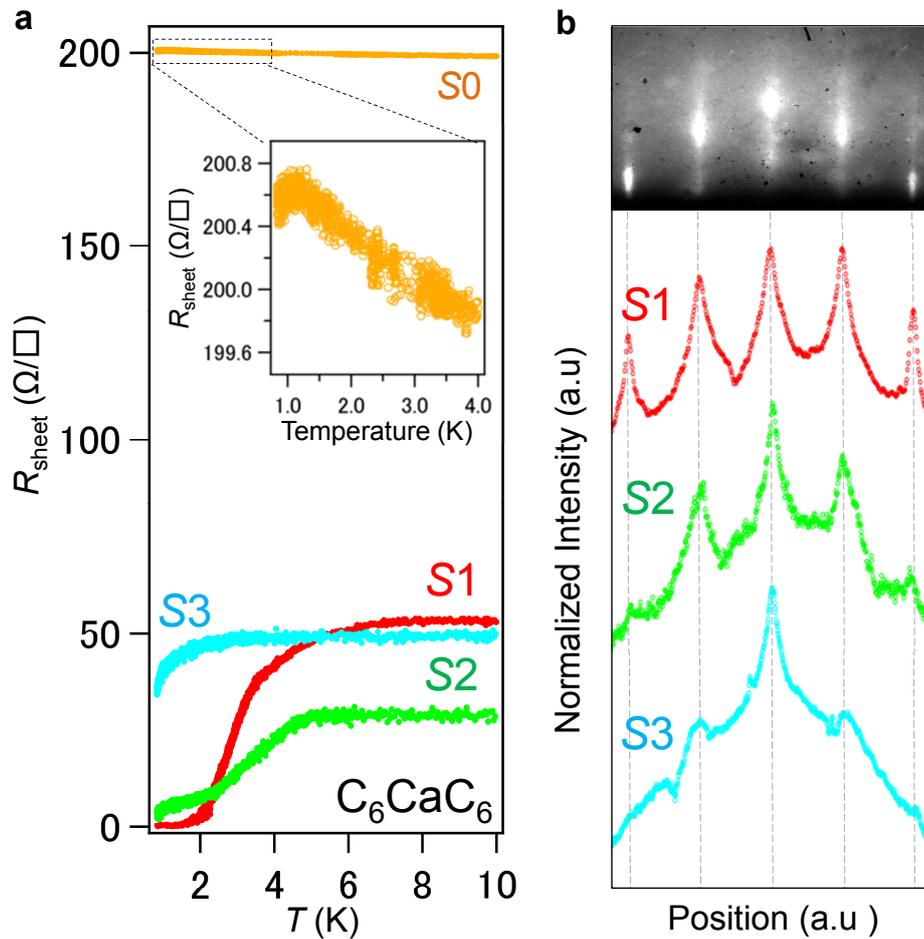


図 6.15 a,  $\text{C}_6\text{CaC}_6$  試料 S0 – 3 の面抵抗の温度依存性．挿入図は S0 の温度変化について，0.8 – 4 K を拡大した図．b, 試料 S1 – 3 の強度プロット．上に試料 S1 の RHEED 図形を示しており，横軸は RHEED 図形上の位置に対応する．縦軸にはプロット中央のピーク  $[\text{C}(1 \times 1)]$  のピーク強度で規格化された値を用いている．中央を除くピークは  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ\text{-Ca}$  に由来する．

規則ポテンシャルによる散乱長によって制限されていると推察される．しかしながら，バルク  $\text{C}_6\text{Ca}$  では面内のコヒーレンス長が  $\xi_{\text{GL}}(0) = 29 - 36 \text{ nm}$  であり， $\text{C}_6\text{CaC}_6$  と比べると若干短く，元のグラフェンの高い移動度を反映していると考えられる．

また，外挿によって絶対零度での上部臨界磁場を求めると， $\mu_0 H_{c2}(0) = 134 \pm 6 \text{ mT}$  と求められた．これはバルク  $\text{C}_6\text{Ca}$  の  $\mu_0 H_{c2}(0) \sim 400 \text{ mT}^{166}$  と比べると小さいが，同じオーダーである．半導体表面超構造の上部臨界磁場は吸着元素に対応するバルク超伝導体と比べると大きく上部臨界磁場が上昇していたが， $\text{C}_6\text{CaC}_6$  と  $\text{C}_6\text{Ca}$  の場合には同程度，あるいはバルク物質の方が大きい．これはと  $\text{C}_6\text{CaC}_6$  と  $\text{C}_6\text{Ca}$  の構造の類似性に由来し，多層物質から遊離された超伝導体の特徴であると考えられる．Ca をドーブした SiC 上の 50 層の多層グラフェンでは面内磁場で  $\mu_0 H_{c2}(0) \sim 30 \text{ mT}^{163}$  が観測されてお

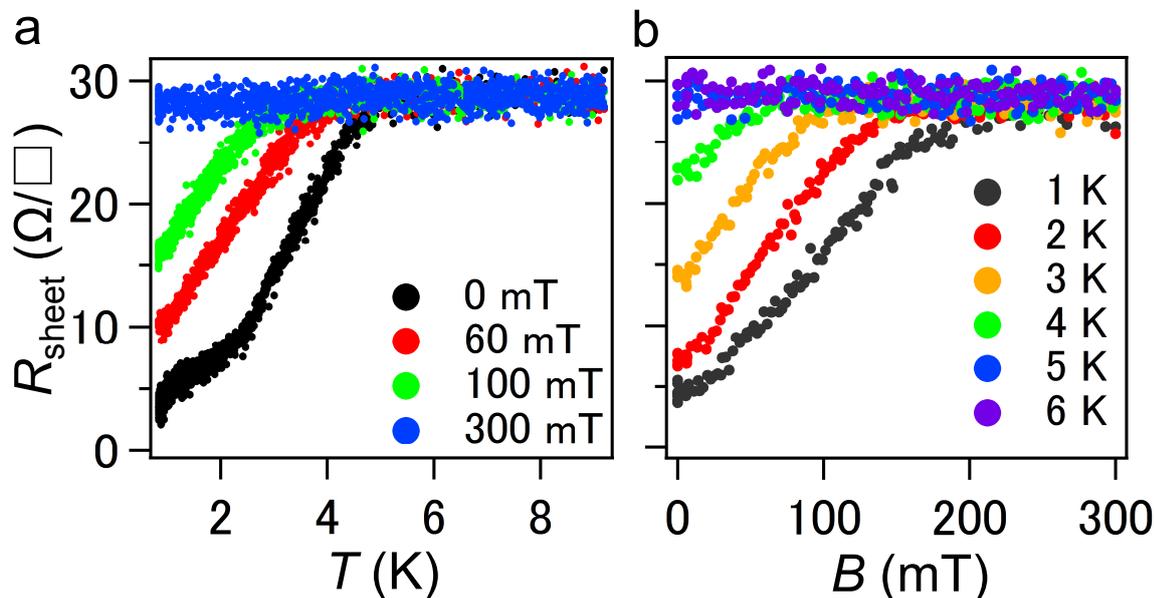


図 6.16  $C_6CaC_6$  (S2) の面抵抗の温度・磁場依存性．a, 定磁場中の温度依存性．b, 定温での磁場依存性．

り，2次元物質としては極端に小さい． $C_6CaC_6$  でも面内磁場を印加し，臨界磁場の大きさを比較することが今後の課題である．

### 6.3.6 考察

#### ドーパント依存性と超伝導を担う電子状態

$C_6LiC_6$  において超伝導が発現せず， $C_6CaC_6$  で超伝導が観測された本研究の結果は，バルク GIC における従来から考えられている超伝導発現機構によって説明できる．すなわち， $C_z$  フォノンと強く結合した ILB が Fermi 面以下に存在することが，超伝導発現の要件である．SiC(0001) 上に作製した  $C_6CaC_6$  では  $\pi^*$  バンドに 5 K で CDW が生じる<sup>158</sup>．CDW は超伝導を抑制する 경우가多く， $\pi^*$  バンドでの Cooper 対生成は CDW に妨げられている可能性がある．従って，SiC 上の  $C_6CaC_6$  では ILB において Cooper 対が生成されていると推測できる．

一方で，単層グラフェンや GIC 表面における光電子分光測定では，元素ドーピングによる  $\pi^*$  バンドの電子格子相互作用の増大や超伝導ギャップが多く報告されている<sup>145-149</sup>． $C_6CaC_6$  においても CDW が発現しない条件では  $\pi^*$  バンドに由来する超伝導を観測できる可能性がある．例えば，SiC(0001) 上の単層グラフェンは，水素雰囲気下でのアニールによってバッファ層を SiC から遊離して 2 層グラフェンを作製することができる<sup>167</sup>．あるいは，SiC(000 $\bar{1}$ ) 面，すなわち C 面ではバッファ層が形成されることなくグラフェンを

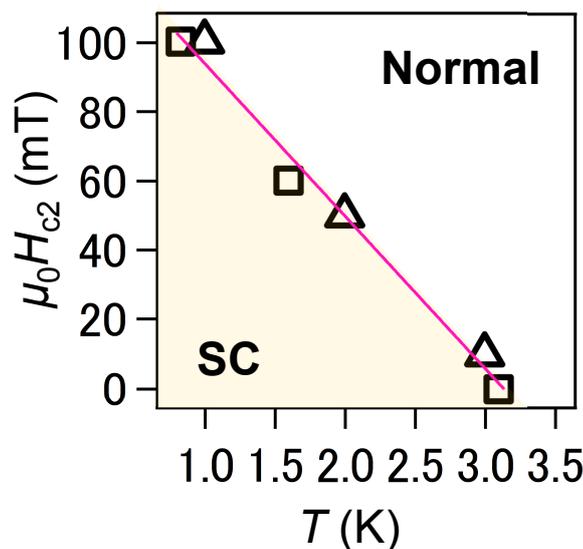


図 6.17 図 6.16 より得られた上部臨界磁場の温度依存性．上部臨界磁場  $\mu_0 H_{c2}(T)$  は抵抗が常伝導状態の 1/2 まで減少する点によって定義した．三角形のプロットは図 6.16 a から，四角形のプロットは図 6.16 b から得られた．実線は GL 理論の式 (2.131) によるフィッティング．

成長できる．これらのグラフェンはフリースタンディング性が強く，CDW が生成されないと考えられる．また，単層の場合とと比較した超伝導発現機構やドーパント依存性の違いは，今後実験的に明らかにする必要がある．例えば，Li を低温蒸着した単層グラフェンについて，STM 測定により構造の詳細を明らかにし，超伝導を STS や電気伝導によって検出することが当面の課題である．

#### ドーブ量と超伝導転移温度

$C_6CaC_6$  は Ca 密度が  $C_6Ca$  の 1/2 にも関わらず ILB が占有状態となることは以前に述べた通りである． $C_6CaC_6$  の超伝導転移温度 ( $T_c = 2$  K) がバルク  $C_6Ca$  ( $T_c = 11.5$  K)<sup>142, 166</sup> や Ca をドーブした多層グラフェン ( $T_c = 7$  K)<sup>163</sup> よりも低いことは，少ないドーブ量に由来すると考えられる．あるいは，CDW によって超伝導が抑制されている可能性も考えられる．

炭素 カルシウム 炭素シートの 1 ユニット構造である  $C_6CaC_6$  において超伝導が発現したことから類推すると，その積層構造  $C_{12}Ca$  も超伝導となることが予想される．そのような第 2 ステージの Ca-GIC はまだ合成されておらず，今後の結晶作製技術の進展を待つ必要がある．逆に，カルシウムがドーブされた単層グラフェン (単層  $C_6Ca$ ) はまだ作製例がないが， $C_6CaC_6$  がバルク  $C_6Ca$  と同等のコヒーレンス長，臨界磁場を持つことから考えて，単層  $C_6Ca$  シートの各々が  $C_6CaC_6$  と同様に超伝導となっている可能

性がある．単層  $C_6Ca$  の作製と低温測定も今後の課題として挙げられる．

## 6.4 6章のまとめ

本研究では，2層グラフェン層間化合物の試料作製及び電気伝導測定を行い， $C_6CaC_6$  について  $T_c \sim 2$  K の超伝導転移を観測した．転移温度よりも高温側から抵抗の減少が始まっており，振幅揺らぎの影響，つまり2次元性が定性的に現れている．一方で元の2層グラフェンや  $C_6LiC_6$  は弱局在的な傾向を示した．また，複数の  $C_6CaC_6$  試料の電気伝導測定結果と RHEED 強度を比較すると， $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  構造に由来する回折点の強度が大きいほど試料はゼロ抵抗に近づくことがわかった．これらの実験事実は，2層グラフェン層間化合物においてもバルク GIC と同様，超伝導の発現には ILB が占有される必要があり，インターカレートした Ca の結晶性が重要な役割を果たすことを示している．GL コヒーレンス長は平均自由行程と同程度であり，SiC 上にランダムに分布したドナーによる不規則ポテンシャルによる散乱長によって制限されていることがわかる．

本研究では，2層グラフェンという intrinsic な原子層物質をベースとした超伝導体を実現することに成功した．



## 第 7 章

# 結論

### 7.1 総論

本研究では，APRES 測定に基づいて超伝導の発現が期待されていた Si(111) -  $6 \times 6$  - Tl, Si(111) -  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  - (Tl, Pb) 構造そして Ca-2 層グラフェン層間化合物  $C_6CaC_6$  について電気伝導測定によって超伝導を初めて検出した．これらの物質について，1.2 節で述べた観点に基づいて議論する．

#### ARPES との対応

表面超構造においては，金属的な電子状態を持つにも関わらず低温での電気伝導は絶縁体的な振る舞いをするものが多い．これは，1.1.1 節において議論したように，2 次元では乱れの影響により容易に局在化が生じることと対応する．ことに表面超構造では原子ステップや構造欠陥が生じやすい．そのような乱れた系では ARPES と対応した議論をすることはできないため，可能な限り良質な試料を作製することが求められる．

本研究では，金属的な電子状態を持ち，かつ何らかの機構によって電子格子相互作用が増大した系について試料作製と電気伝導測定を行った．いずれも Ioffe-Regel の条件における金属的伝導の条件を満たし，さらに超伝導転移を示したことは，大枠として ARPES 測定結果に一致する．従って本研究では良質な試料の作製に成功したといえる．特に，Si(111) -  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  - (Tl, Pb) 構造については，観測された超伝導転移温度と ARPES によって得られた電子格子相互作用定数を比較することにより，電子格子相互作用が大きな状態が超伝導に寄与していると考察された．2 層グラフェン層間化合物のドーパント依存性についても，超伝導発現の傾向は ARPES 測定による予測と一致した．

以上から，良質な試料においては，ARPES 測定結果から超伝導について妥当な予測を行うことができると言える．ARPES 測定と一致しない電気伝導測定結果が得られた場合には，試料の質が十分でないことを考える必要がある．

## 2次元性

本研究で観測された全ての超伝導転移において、転移温度よりも高温から抵抗の減少が見られた。これは振幅揺らぎの影響と考えられ、低次元性が出ている。Si(111) -  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  - (Tl, Pb) では、式 (2.153) によるフィッティングによって定量的に良い一致を得た。Si(111) -  $6 \times 6$  - Tl や  $C_6CaC_6$  でもフィッティングを試みたが、実験データを再現する結果は得られなかった。前者では転移温度よりも高温で局在傾向があり、後者ではゼロ抵抗への減少が鋭くないために式 (2.153) が適用できなかったと考えられる。

位相揺らぎの影響としては、ゼロ抵抗付近で裾を引く振る舞いも各試料で見られた。渦対が乖離して生じた磁束による抵抗であると考えられる。Si(111) -  $6 \times 6$  - Tl について、温度依存性を解析すると BKT 転移温度  $T_{\text{BKT}} = 0.73$  K が得られた。これは本研究の測定可能温度範囲よりも低温である。測定可能な温度において  $I - V$  特性の測定を行った。0.88 K において電圧が電流の3乗に比例して変化したが、この温度ではすでに有限抵抗が生じており、BKT 転移温度とは考えられない。より低温で測定を行うと、低バイアス、臨界電流付近の  $I - V$  特性に universal jump や square root cusp が生じると予想される。Si(111) -  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  - (Tl, Pb) では、温度依存性を解析すると BKT 転移温度  $T_{\text{BKT}} = 1.7$  K が得られた。その温度で電圧が電流の3乗に比例して変化したが、 $I - V$  曲線の広い範囲でそのような振る舞いは見られなかった。こちらでも低バイアス領域での測定精度に課題が残った。

2次元超伝導体では、乱れ誘起超伝導 - 絶縁体転移がよく観測される。エピタキシャル成長した表面超構造は結晶性が良く、単原子層の薄さでも常伝導抵抗が数 100  $\Omega$  の試料を作製することが可能である。そのような試料は低温まで金属的伝導を保ち、超伝導転移する。本研究では、組成が正確な Si(111) -  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  - (Tl, Pb) 構造において常伝導抵抗が 338  $\Omega$  と低く、素直な超伝導転移が見られた。 $C_6CaC_6$  はグラフェンの伝導度の高さを反映して、54  $\Omega$  と低い常伝導抵抗を持つ。そのような試料においても GL コヒーレンス長は平均自由行程程度であり、やや dirty な超伝導体である。この傾向は SIC - Pb,  $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$  - In でも同様であり<sup>48</sup>、原子層レベルの超伝導体では一般に見られる傾向である。

Tl を過剰にした Si(111) -  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  - (Tl, Pb) 構造では乱れが導入され、磁場中で絶縁体転移を示した。磁場依存性を詳しく見ると、磁束グラス状態を示唆する振る舞いも見られた。Si(111) -  $6 \times 6$  - Tl 構造はより常伝導抵抗が高く、転移温度よりも高温では局在的な傾向を示した。さらに、磁場中では低温まで絶縁体的な温度依存性を示すようになった。これらの試料においては、式 (2.134) によって求めた有効コヒーレンス長が GL コヒーレンス長と同程度であり、dirty limit の条件を満たした。乱れの影響を強く受けた要因としては、ホストである Si(111) -  $1 \times 1$  - Tl 構造が絶縁体であり、欠陥領域が絶縁

体となることが挙げられる．特に Si(111) -  $6 \times 6$  - Tl 構造は，金属的な第 2 層の脆さから，被覆量の空間的なばらつきによって容易に第 1 層の Si(111) -  $1 \times 1$  - Tl 構造が露出するため，乱れの影響を取り除くことは難しい．

このように，各試料は何らかの 2 次元超伝導体としての性質を示した．Si(111) -  $6 \times 6$  - Tl 試料は基板から独立性の強い単原子層であるために 2 次元性が顕著に現れると予想したが，dirty な 2 次元超伝導体としての性質を良く示した．今後，面内磁場の印加によって磁気異方性の存在などを確かめることが望まれる．

### 電子格子相互作用

本研究の実験結果から，強い電子格子相互作用が影響した超伝導が見られたのは Si(111) -  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  - (Tl, Pb) 構造と  $C_6CaC_6$  である．前者は Mcmillan の式を用いた予測と観測された転移温度の比較により，電子格子相互作用の増大した電子状態が超伝導に寄与していると結論された．後者については，バルク GIC における先行研究に関連する．すなわち，GIC の超伝導の起源は強い電子格子相互作用を持つ層間電子状態であるといわれており，2 層グラフェン層間化合物においても，層間電子状態が超伝導に寄与していることが，本研究で得られたドーパント依存性から明らかとなった．

他方，Si(111) -  $6 \times 6$  - Tl のように乱れの多い試料においては電子格子相互作用の増大が特性に影響しているのか，判然としなかった．また，電子格子相互作用から予測される温度よりも低い転移温度が得られることについて，Debye 温度が低下しているためか，欠陥によって抑制されているためか現時点ではわからない．よって，真に電子格子相互作用に基づいて議論を行うには，表面における Debye 温度の測定を行う必要がある．Debye 温度は転移温度に比例するため，超伝導体の探索においても重要である．また，STS 測定による超伝導ギャップの直接観測も有効である．

### 空間反転対称性の破れ

本研究では，ARPES によって巨大な Rashba 効果が観測されている Si(111) -  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  - (Tl, Pb) 構造について超伝導転移を観測した．ARPES で Rashba 効果が観測されている物質において超伝導も観測された例は今までになく，空間反転対称性の破れによるエキゾチック超伝導の新たな候補物質を発見したと言える．同じく ARPES によって見積もられた電子格子相互作用定数と超伝導転移温度の比較から，250 meV の大きな Rashba 分裂をしている電子状態が超伝導に寄与していることがわかった．転移温度から見積もった超伝導ギャップは 0.4 meV 程度であり，スピンの分裂に比べて十分に小さい．よって，空間反転対称性の破れによる特異な超伝導特性を示す可能性が高い．面直磁場に対しては軌道対破壊で臨界磁場が決まっており，Pauli 限界の上昇は見られなかったが，面内磁場に対して巨大な臨界磁場を示すなどの性質が期待される．

## 7.2 本研究で得られた成果

本研究では「Rashba 効果を持った超伝導体」と「基板との相互作用が弱い超伝導体」の実現を目的として実験を行った。その結果、得られた成果を改めてまとめる。

Si(111) -  $6 \times 6$  - TI 構造

1. 被覆量 1 ML の単原子層構造における超伝導の検出
2. Dirty limit の超伝導体における磁場誘起超伝導 – 絶縁体転移の観測

Si(111) -  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  - (TI, Pb) 構造

1. ARPES によって巨大な Rashba 効果が観測された単原子層吸着構造における超伝導の検出
2. 超伝導の起源が強い電子格子相互作用とスピン分裂を持つ電子状態にあることを解明
3. 被覆量の調整によって乱れを導入し、磁場誘起超伝導 – 絶縁体転移を観測

$C_6CaC_6$  構造

1. グラフェン関連物質における、電気伝導測定による超伝導の検出
2. 超伝導の起源が強い電子格子相互作用を持つ層間電子状態にあることを解明

## 7.3 今後の展望

本研究で新しい Rashba 系超伝導物質を発見したことにより、空間反転対称性の破れた超伝導の研究が進展すると考えられる。また、TI 単原子層や 2 層グラフェンといった、基板との相互作用が弱い原子層物質において超伝導を発見したことにより、2 次元超伝導の基礎研究や、様々な基板を用いた原子層超伝導デバイスの応用研究も進展すると考えられる。

最後に、本研究で発見された物質群に関する研究を発展させる具体的なアイデアを挙げる。

早急に達成すべき課題

1.  $I - V$  測定による BKT 転移の観測

2. 乱れの影響を受けた原子層超伝導体における磁束グラス状態の詳細な測定，議論
3. STM/S 測定による超伝導ギャップの直接観測

#### 発展的な課題

1. 面内磁場の印加による磁気異方性の測定
2. 表面での Debye 温度の測定
3. 磁化測定による Meissner 効果の観測
4. 超伝導特性を損なわないキャップ層の開発
5. デバイス化，特に電気 2 重層トランジスタを始めとした電界効果デバイス



# 謝辞

博士課程における研究を遂行するにあたり、非常に多くの方にご支援をいただきました。この場を借りて御礼申し上げます。

指導教員である長谷川修司教授は、博士課程進学時に他大学、他分野から移動してきた私を研究室に快く受け入れて下さいました。私が困難な状況に陥っても、常に前向きに、積極的に研究ができるように助言や研究環境を与えて下さいました。先生の研究や指導に対する姿勢を肌で感じる事ができたことを、一生の財産としていきます。秋山了太助教は、私が焦燥に陥っても冷静に接していただき、前向きに研究を続けるための精神的なアドバイスをいただきました。電気伝導現象に関しても詳細に議論していただき、知見を与えて下さいました。高山あかり助教は、実験研究を遂行する難しさを説き、私が実験に対する心構えを見直すきっかけを与えて下さいました。研究室運営においても細部まで心を砕く姿勢を見せていただき、今後、研究を続けるにあたって必要な心構えができました。保原麗さんは、実験技術に関する相談、質問に常に気さくに乘って下さり、修理や改良にご尽力いただきました。研究そのものや、何よりも共同研究者に対する献身に私も倣い、研究者人生を歩みたいと思います。長谷川研究室からご栄転された平原徹東京工業大学準教授には、私が研究室に所属してから一年あまり、細部にわたるご指導をいただきました。物理に関して基礎的な事項からおろそかにせず、研究の第一線を常に意識しながら、緊張感を持って日々の実験、解析を行う姿勢を教えてくださいました。

秘書の田中京子さんは日々の事務手続きを行って下さり、ためらいなく研究室に足を運んで私の見落としにもご対応いただきました。卒業生の東野剛之さんは、私の素朴な質問も無下にせず真剣に考え、一から丁寧に指導して下さいました。特に、高山あかり助教、保原麗さんとともに、博士課程途中での研究テーマの変更について真剣に議論して下さいました。福居直哉さん、花塚真大さんは、物理を初めとする科学一般に対する見識と興味を持っておられ、無知な私にも嫌な顔一つせずに生産的な会話をして下さいました。卒業生の申東潤さん、白井 皓寅さんは修士課程の2年間において重要な成果を上げ、刺激を与えて下さいました。中村友謙さん、そして卒業生の久保高幸さんとは同時に研究室へ加入しました。ともに表面科学に入門する過程で、キャリアがほとんど変わらない私

の発言も無下にせず議論して下さいました。石原大嵩さん，遠藤由大さん，Di Fan さん，そして特別実験で長谷川研にいらした伊藤俊さん，野口亮さん，橋本嵩広さん，寒川崇生さんは日々の共同作業にご尽力いただきました。皆様に教える機会にも恵まれ，なんとか上手く説明しようと奮闘したことが私の財産となっています。

博士課程前半の共同研究者である物質・材料研究機構の鈴木拓博士には，真空・表面実験に不慣れな私に丁寧なご指導をいただき，投稿論文，学会発表の内容についてもご添削いただきました。本博士論文の共同研究者である東北大学の高橋隆教授，菅原克明助教，Vladivostok の Alexander Saranin 教授，Andrey Mateckiy 博士には試料作製方法から投稿論文の執筆に至るまで丁寧なご指導をいただきました。修士課程でお世話になった東北大学の平山祥郎教授，羽田野剛司博士，泉田渉助教，長瀬勝美さんには，博士課程進学に並行して行われた論文執筆をご指導いただきました。皆様のご指導は私の貴重な財産となっており，掲載された論文はその後のキャリアを積み重ねる上でとても重要な存在となりました。

学部から博士まで講義，面談，卒業研究でお世話になった先生方にも感謝いたします。この3年間の研究を通じて，初めて意味を理解できた教えがいくつもあります。最後に，27年間育てていただいた両親に，また，その過程で出会った友人たちにも感謝の意を表したいと思います。ありがとうございました。

## 参考文献

- [1] E. Abrahams, P. Anderson, D. Licciardello and T. Ramakrishnan: Physical Review Letters **42** (1979) 673.
- [2] L. P. Gor'kov, A. I. Larkin and D. E. Khmel'nitskii: JETP lett **30** (1979) 228.
- [3] Y. Kawaguchi, H. Kitahara and S. Kawaji: Surface Science **73** (1978) 520.
- [4] Y. Kawaguchi and S. Kawaji: Journal of the Physical Society of Japan **48** (1980) 699.
- [5] S. Hikami, A. I. Larkin and Y. Nagaoka: Progress of Theoretical Physics **63** (1980) 707.
- [6] Y. Ando: Journal of the Physical Society of Japan **82** (2013) 102001.
- [7] K. v. Klitzing, G. Dorda and M. Pepper: Physical Review Letters **45** (1980) 494.
- [8] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. Dubonos, , I. Grigorieva and A. Firsov: Science **306** (2004) 666.
- [9] K. Novoselov, A. K. Geim, S. Morozov, D. Jiang, M. Katsnelson, I. Grigorieva, S. Dubonos and A. Firsov: Nature **438** (2005) 197.
- [10] Y. Zhang, Y.-W. Tan, H. L. Stormer and P. Kim: Nature **438** (2005) 201.
- [11] K. Novoselov, E. McCann, S. Morozov, V. I. Fal'ko, M. Katsnelson, U. Zeitler, D. Jiang, F. Schedin and A. Geim: Nature Physics **2** (2006) 177.
- [12] K. S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S. Morozov, H. Stormer, U. Zeitler, J. Maan, G. Boebinger, P. Kim and A. Geim: Science **315** (2007) 1379.
- [13] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar and J. Hone: Science **321** (2008) 385.
- [14] R. Dingle, H. Störmer, A. Gossard and W. Wiegmann: Applied Physics Letters **33** (1978) 665.
- [15] K. Yaji, Y. Ohtsubo, S. Hatta, H. Okuyama, K. Miyamoto, T. Okuda, A. Kimura, H. Namatame, M. Taniguchi and T. Aruga: Nature Communications **1** (2010) .

- [16] T. Tanikawa, I. Matsuda, T. Kanagawa and S. Hasegawa: *Physical Review Letters* **93** (2004) 016801.
- [17] S. Yamazaki, Y. Hosomura, I. Matsuda, R. Hobara, T. Eguchi, Y. Hasegawa and S. Hasegawa: *Physical Review Letters* **106** (2011) 116802.
- [18] V. G. Lifshits, A. Saranin and A. Zotov: *Surface Phases on Silicon: Preparation, Structures, and Properties* (John Wiley and Sons, New York, NY (United States), 1995).
- [19] S. Hatta, T. Aruga, Y. Ohtsubo and H. Okuyama: *Physical Review B* **80** (2009) 113309.
- [20] N. D. Mermin and H. Wagner: *Physical Review Letters* **17** (1966) 1133.
- [21] N. Kimura, K. Ito, K. Saitoh, Y. Umeda, H. Aoki and T. Terashima: *Physical Review Letters* **95** (2005) 247004.
- [22] N. Kimura, K. Ito, H. Aoki, S. Uji and T. Terashima: *Physical Review Letters* **98** (2007) 197001.
- [23] D. Haviland, Y. Liu and A. Goldman: *Physical Review Letters* **62** (1989) 2180.
- [24] H. K. Onnes: *Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden* **12** (1911) 1.
- [25] J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrieffer: *Physical Review* **106** (1957) 162.
- [26] J. G. Bednorz and K. A. Müller: *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* **64** (1986) 189.
- [27] A. Schilling, M. Cantoni, J. Guo and H. Ott: *Nature* **363** (1993) 56.
- [28] A. Fujimori, E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida and B. Okai: *Phys. Rev. B* **35** (1987) 8814.
- [29] Z.-X. Shen, W. Spicer, D. King, D. Dessau and B. Wells: *Science* **267** (1995) 343.
- [30] H. Kambara, Y. Niimi, M. Ishikado, S. Uchida and H. Fukuyama: *Physical Review B* **76** (2007) 052506.
- [31] S. Pan, E. Hudson, K. Lang, H. Eisaki, S. Uchida and J. Davis: *Nature* **403** (2000) 746.
- [32] K. Matsuba, H. Sakata, N. Kosugi, H. Nishimori and N. Nishida: *Journal of the Physical Society of Japan* **72** (2003) 2153.
- [33] S. Fujimoto: *Journal of the Physical Society of Japan* **76** (2007) 051008.
- [34] 藤本聡: *日本物理學會誌* **63** (2008) 18.
- [35] V. Ginzburg: *Physics Letters* **13** (1964) 101.
- [36] A. M. Goldman and N. Marković: *Physics Today* **51** (1998) 39.
- [37] K. Epstein, A. Goldman and A. Kadin: *Physical Review Letters* **47** (1981) 534.

- 
- [38] A. Kadin, K. Epstein and A. Goldman: *Physical Review B* **27** (1983) 6691.
- [39] A. Fiory, A. Hebard and W. Glaberson: *Physical Review B* **28** (1983) 5075.
- [40] A. Hebard and A. Fiory: *Physical Review Letters* **50** (1983) 1603.
- [41] J. Garland and H. J. Lee: *Physical Review B* **36** (1987) 3638.
- [42] H. Van der Zant, M. Webster, J. Romijn and J. Mooij: *Physical Review B* **50** (1994) 340.
- [43] S. Herbert, Y. Jun, R. Newrock, C. Lobb, K. Ravindran, H.-K. Shin, D. Mast and S. Elhamri: *Physical Review B* **57** (1998) 1154.
- [44] N. Reyren, S. Thiel, A. Caviglia, L. F. Kourkoutis, G. Hammerl, C. Richter, C. Schneider, T. Kopp, A.-S. Rüetschi, D. Jaccard, *et al.*: *Science* **317** (2007) 1196.
- [45] N. Reyren, S. Gariglio, A. Caviglia, D. Jaccard, T. Schneider and J. Triscone: *Applied Physics Letters* **94** (2009) 112506.
- [46] S. Qin, J. Kim, Q. Niu and C.-K. Shih: *Science* **324** (2009) 1314.
- [47] T. Zhang, P. Cheng, W.-J. Li, Y.-J. Sun, G. Wang, X.-G. Zhu, K. He, L. Wang, X. Ma, X. Chen, *et al.*: *Nature Physics* **6** (2010) 104.
- [48] M. Yamada, T. Hirahara and S. Hasegawa: *Physical Review Letters* **110** (2013) 237001.
- [49] T. Uchihashi, P. Mishra, M. Aono and T. Nakayama: *Physical Review Letters* **107** (2011) 207001.
- [50] T. Uchihashi, P. Mishra and T. Nakayama: *Nanoscale Research Letters* **8** (2013) 1.
- [51] M. Yamada, T. Hirahara, R. Hobara, S. Hasegawa, H. Mizuno, Y. Miyatake and T. Nagamura: *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology* **10** (2012) 400.
- [52] H.-M. Zhang, Y. Sun, W. Li, J.-P. Peng, C.-L. Song, Y. Xing, Q. Zhang, J. Guan, Z. Li, Y. Zhao, *et al.*: *Physical Review Letters* **114** (2015) 107003.
- [53] J.-F. Ge, Z.-L. Liu, C. Liu, C.-L. Gao, D. Qian, Q.-K. Xue, Y. Liu and J.-F. Jia: *Nature Materials* **14** (2015) 285.
- [54] T. Sekihara, R. Masutomi and T. Okamoto: *Physical Review Letters* **111** (2013) 057005.
- [55] Y. Saito, Y. Nakamura, M. S. Bahramy, Y. Kohama, J. Ye, Y. Kasahara, Y. Nakagawa, M. Onga, M. Tokunaga, T. Nojima, *et al.*: *Nature Physics* **12** (2015) 144.
- [56] Y. Xing, H.-M. Zhang, H.-L. Fu, H. Liu, Y. Sun, J.-P. Peng, F. Wang, X. Lin,

- X.-C. Ma, Q.-K. Xue, *et al.*: *Science* **350** (2015) 542.
- [57] W. Qing-Yan, L. Zhi, Z. Wen-Hao, Z. Zuo-Cheng, Z. Jin-Song, L. Wei, D. Hao, O. Yun-Bo, D. Peng, C. Kai, *et al.*: *Chinese Physics Letters* **29** (2012) 037402.
- [58] D. Liu, W. Zhang, D. Mou, J. He, Y.-B. Ou, Q.-Y. Wang, Z. Li, L. Wang, L. Zhao, S. He, *et al.*: *Nature Communications* **3** (2012) .
- [59] S. He, J. He, W. Zhang, L. Zhao, D. Liu, X. Liu, D. Mou, Y.-B. Ou, Q.-Y. Wang, Z. Li, *et al.*: *Nature Materials* **12** (2013) 605.
- [60] S. Tan, Y. Zhang, M. Xia, Z. Ye, F. Chen, X. Xie, R. Peng, D. Xu, Q. Fan, H. Xu, *et al.*: *Nature Materials* **12** (2013) 634.
- [61] Y. Sun, W. Zhang, Y. Xing, F. Li, Y. Zhao, Z. Xia, L. Wang, X. Ma, Q.-K. Xue and J. Wang: *Scientific Reports* **4** (2014) .
- [62] Y. Miyata, K. Nakayama, K. Sugawara, T. Sato and T. Takahashi: *Nature Materials* **14** (2015) 775.
- [63] K. Ueno, S. Nakamura, H. Shimotani, A. Ohtomo, N. Kimura, T. Nojima, H. Aoki, Y. Iwasa and M. Kawasaki: *Nature Materials* **7** (2008) 855.
- [64] K. Ueno, T. Nojima, S. Yonezawa, M. Kawasaki, Y. Iwasa and Y. Maeno: *Physical Review B* **89** (2014) 020508.
- [65] W. Shi, J. Ye, Y. Zhang, R. Suzuki, M. Yoshida, J. Miyazaki, N. Inoue, Y. Saito and Y. Iwasa: *Scientific Reports* **5** (2015) .
- [66] Y. Saito, Y. Kasahara, J. Ye, Y. Iwasa and T. Nojima: *Science* **350** (2015) 409.
- [67] M. Hoesch, M. Muntwiler, V. Petrov, M. Hengsberger, L. Patthey, M. Shi, M. Falub, T. Greber and J. Osterwalder: *Physical Review B* **69** (2004) 241401.
- [68] S. LaShell, B. McDougall and E. Jensen: *Physical Review Letters* **77** (1996) 3419.
- [69] T. Aruga and H. Shinichiro: *Journal of the Vacuum Society of Japan* **52** (2009) 577.
- [70] L. Petersen and P. Hedegård: *Surface Science* **459** (2000) 49.
- [71] M. Nagano, A. Kodama, T. Shishidou and T. Oguchi: *Journal of Physics: Condensed Matter* **21** (2009) 064239.
- [72] F. London and H. London: *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*: Vol. 149 The Royal Society, 1935) p. 71.
- [73] M. Chernodub: *Strongly Interacting Matter in Magnetic Fields* (Springer, 2013) p. 143.
- [74] G. Rickayzen: *Physical Review* **111** (1958) 817.

- 
- [75] G. Wentzel: *Physical Review* **111** (1958) 1488.
- [76] L. P. Gorkov: *Sov. Phys. JETP* **9** (1959) 1364.
- [77] V. Ambegaokar and A. Baratoff: *Physical Review Letters* **10** (1963) 486.
- [78] S. Yoshizawa, H. Kim, T. Kawakami, Y. Nagai, T. Nakayama, X. Hu, Y. Hasegawa and T. Uchihashi: *Physical Review Letters* **113** (2014) 247004.
- [79] S. Yoshizawa, H. Kim, Y. Hasegawa and T. Uchihashi: *Physical Review B* **92** (2015) 041410.
- [80] J. Bardeen: *Reviews of Modern Physics* **34** (1962) 667.
- [81] E. Plummer, J. Shi, S.-J. Tang, E. Rotenberg and S. Kevan: *Progress in Surface Science* **74** (2003) 251.
- [82] C. K. Poole, H. A. Farach and R. J. Creswick: *Handbook of Superconductivity* (Academic Press, 1999).
- [83] C. Kittel: *Introduction to Solid State Physics* (Wiley, 2005).
- [84] G. D. Mahan: *Many-particle Physics* (Springer Science & Business Media, 2013).
- [85] J. Gayone, C. Kirkegaard, J. Wells, S. Hoffmann, Z. Li and P. Hofmann: *Applied Physics A* **80** (2005) 943.
- [86] A. Larkin and A. Varlamov: *Theory of Fluctuations in Superconductors* (Clarendon Press, 2005).
- [87] R. S. Thompson: *Physical Review B* **1** (1970) 327.
- [88] 家泰弘, 川畑有郷, 斯波弘行, 鹿児島誠一: *超伝導* (朝倉書店, 2005).
- [89] K. Epstein, A. Goldman and A. Kadin: *Physical Review B* **26** (1982) 3950.
- [90] J. Kosterlitz: *Journal of Physics C: Solid State Physics* **7** (1974) 1046.
- [91] R. Fazio and G. Schön: *Physical Review B* **43** (1991) 5307.
- [92] A. Yazdani and A. Kapitulnik: *Physical Review Letters* **74** (1995) 3037.
- [93] L. P. Gor'kov and E. I. Rashba: *Physical Review Letters* **87** (2001) 037004.
- [94] V. Edel'shtein: *Soviet physics JETP* **68** (1989) 1244.
- [95] S. Yoshimoto, Y. Murata, K. Kubo, K. Tomita, K. Motoyoshi, T. Kimura, H. Okino, R. Hobara, I. Matsuda, S.-i. Honda, *et al.*: *Nano Letters* **7** (2007) 956.
- [96] R. A. Smith: *Semiconductors* (Cambridge Univ. Press, 1978).
- [97] S. M. Sze and K. K. Ng: *Physics of Semiconductor Devices* (John Wiley & Sons, 2006).
- [98] S. Hatta, T. Noma, H. Okuyama and T. Aruga: *Physical Review B* **90** (2014) 245407.

- [99] 山田学: 修士論文 (2012).
- [100] F. Smits: Bell System Technical Journal **37** (1958) 711.
- [101] L. Van der Pauw: Philips Technical Review **20** (1958) 220.
- [102] R. Rymaszewski: Journal of Physics E: Scientific Instruments **2** (1969) 170.
- [103] D. H. Petersen, R. Lin, T. M. Hansen, E. Rosseel, W. Vandervorst, C. Markvardsen, D. Kjær and P. F. Nielsen: Journal of Vacuum Science & Technology B **26** (2008) 362.
- [104] D. H. Petersen, O. Hansen, R. Lin and P. F. Nielsen: Journal of Applied Physics **104** (2008) 013710.
- [105] S. Lee, H. Song, N. Kim, J. Chung, K. Kong, D. Ahn, H. Yi, B. Yu and H. Tochi-hara: Physical Review B **66** (2002) 233312.
- [106] K. Sakamoto, T.-H. Kim, T. Kuzumaki, B. Müller, Y. Yamamoto, M. Ohtaka, J. R. Osiecki, K. Miyamoto, Y. Takeichi, A. Harasawa, *et al.*: Nature Commu-nications **4** (2013) .
- [107] Vladivostok, F. E. F. University, Saranin 研究室の提供.
- [108] L. Vitali, F. P. Leisenberger, M. G. Ramsey and F. P. Netzer: Journal of Vacuum Science & Technology A **17** (1999) 1676.
- [109] V. Kotlyar, A. Saranin, A. Zotov and T. Kasyanova: Surface Science **543** (2003) L663.
- [110] T. Noda, S. Mizuno, J. Chung and H. Tochi-hara: Japanese journal of applied physics **42** (2003) L319.
- [111] K. Sakamoto, T. Oda, A. Kimura, K. Miyamoto, M. Tsujikawa, A. Imai, N. Ueno, H. Namatame, M. Taniguchi, P. Eriksson, *et al.*: Physical Review Letters **102** (2009) 096805.
- [112] S. D. Stolwijk, A. B. Schmidt, M. Donath, K. Sakamoto and P. Krüger: Physical Review Letters **111** (2013) 176402.
- [113] L. Vitali, M. Ramsey and F. Netzer: Surface Science **452** (2000) L281.
- [114] T. Baturina, A. Y. Mironov, V. Vinokur, M. Baklanov and C. Strunk: Physical Review Letters **99** (2007) 257003.
- [115] T. Baturina, C. Strunk, M. Baklanov and A. Satta: Physical Review Letters **98** (2007) 127003.
- [116] B. Sacépé, C. Chapelier, T. Baturina, V. Vinokur, M. Baklanov and M. Sanquer: Physical Review Letters **101** (2008) 157006.
- [117] A. Hebard and M. Paalanen: Physical Review Letters **65** (1990) 927.
- [118] G. Sambandamurthy, L. Engel, A. Johansson and D. Shahar: Physical Review

- Letters **92** (2004) 107005.
- [119] T. I. Baturina, D. R. Islamov, J. Bentner, C. Strunk, M. Baklanov and A. Satta: Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters **79** (2004) 337.
- [120] Y. Qin, C. L. Vicente and J. Yoon: Physical Review B **73** (2006) 100505.
- [121] J. Biscaras, N. Bergeal, S. Hurand, C. Feuillet-Palma, A. Rastogi, R. Budhani, M. Grilli, S. Caprara and J. Lesueur: Nature Materials **12** (2013) 542.
- [122] X. Shi, P. V. Lin, T. Sasagawa, V. Dobrosavljević and D. Popović: Nature Physics **10** (2014) 437.
- [123] J. Demuth, P. Marcus and D. Jepsen: Physical Review B **11** (1975) 1460.
- [124] B. Clark, R. Herman and R. Wallis: Physical Review **139** (1965) A860.
- [125] Y. Fukaya, A. Kawasuso, K. Hayashi and A. Ichimiya: Applied Surface Science **237** (2004) 29.
- [126] Y. Fukaya, A. Kawasuso, K. Hayashi and A. Ichimiya: Physical Review B **70** (2004) 245422.
- [127] Y. Fukaya, A. Kawasuso and A. Ichimiya: e-Journal of Surface Science and Nanotechnology **3** (2005) 228.
- [128] D. V. Gruznev, L. V. Bondarenko, A. V. Matetskiy, A. A. Yakovlev, A. Y. Tupchaya, S. V. Eremeev, E. V. Chulkov, J.-P. Chou, C.-M. Wei, M.-Y. Lai, *et al.*: Scientific Reports **4** (2014) .
- [129] D. Gruznev, L. Bondarenko, A. Matetskiy, A. Tupchaya, A. Alekseev, C. Hsing, C. Wei, S. Eremeev, A. Zotov and A. Saranin: Physical Review B **91** (2015) 035421.
- [130] S. H. Uhm and H. W. Yeom: Physical Review B **86** (2012) 245408.
- [131] K. Horikoshi, X. Tong, T. Nagao and S. Hasegawa: Physical Review B **60** (1999) 13287.
- [132] 関原貴之: 博士論文 (2014).
- [133] N. Werthamer, E. Helfand and P. Hohenberg: Physical Review **147** (1966) 295.
- [134] V. Vinokur, P. Kes and A. Koshelev: Physica C: Superconductivity **168** (1990) 29.
- [135] N. Hannay, T. Geballe, B. Matthias, K. Andres, P. Schmidt and D. MacNair: Physical Review Letters **14** (1965) 225.
- [136] A. Hebard, M. Rosseinsky, R. Haddon, D. Murphy, S. Glarum, T. Palstra, A. Ramirez and A. Karton: Nature **350** (1991) 600.
- [137] M. Kociaik, A. Y. Kasumov, S. Guéron, B. Reulet, I. Khodos, Y. B. Gorbatov, V. Volkov, L. Vaccarini and H. Bouchiat: Physical Review Letters **86** (2001)

- 2416.
- [138] R. Barnett, E. Demler and E. Kaxiras: *Physical Review B* **71** (2005) 035429.
- [139] R. P. Smith, T. E. Weller, C. A. Howard, M. P. Dean, K. C. Rahnejat, S. S. Saxena and M. Ellerby: *Physica C: Superconductivity and its Applications* **514** (2015) 50.
- [140] G. Csányi, P. Littlewood, A. H. Nevidomskyy, C. J. Pickard and B. Simons: *Nature Physics* **1** (2005) 42.
- [141] K. Sugawara, T. Sato and T. Takahashi: *Nature Physics* **5** (2009) 40.
- [142] T. E. Weller, M. Ellerby, S. S. Saxena, R. P. Smith and N. T. Skipper: *Nature Physics* **1** (2005) 39.
- [143] S.-L. Yang, J. Sobota, C. Howard, C. Pickard, M. Hashimoto, D. Lu, S.-K. Mo, P. Kirchmann and Z.-X. Shen: *Nature Communications* **5** (2014) .
- [144] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J.-H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Choi and B. H. Hong: *Nature* **457** (2009) 706.
- [145] A. Bostwick, T. Ohta, T. Seyller, K. Horn and E. Rotenberg: *Nature Physics* **3** (2007) 36.
- [146] M. Bianchi, E. Rienks, S. Lizzit, A. Baraldi, R. Balog, L. Hornekær and P. Hofmann: *Physical Review B* **81** (2010) 041403.
- [147] A. Fedorov, N. Verbitskiy, D. Haberer, C. Struzzi, L. Petaccia, D. Usachov, O. Vilkov, D. Vyalikh, J. Fink, M. Knupfer, *et al.*: *Nature Communications* **5** (2014) .
- [148] C. Hwang, D. Y. Kim, D. A. Siegel, K. T. Chan, J. Noffsinger, A. V. Fedorov, M. L. Cohen, B. Johansson, J. B. Neaton and A. Lanzara: *Physical Review B* **90** (2014) 115417.
- [149] B. Ludbrook, G. Levy, P. Nigge, M. Zonno, M. Schneider, D. Dvorak, C. Veenstra, S. Zhdanovich, D. Wong, P. Dosanjh, *et al.*: *Proceedings of the National Academy of Sciences* **112** (2015) 11795.
- [150] G. Profeta, M. Calandra and F. Mauri: *Nature Physics* **8** (2012) 131.
- [151] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. R. Kim, Y. I. Song, *et al.*: *Nature nanotechnology* **5** (2010) 574.
- [152] W. Norimatsu and M. Kusunoki: *Semiconductor Science and Technology* **29** (2014) 064009.
- [153] T. Ohta, A. Bostwick, J. L. McChesney, T. Seyller, K. Horn and E. Rotenberg: *Physical Review Letters* **98** (2007) 206802.
- [154] K. Sugawara, K. Kanetani, T. Sato and T. Takahashi: *AIP Advances* **1** (2011)

022103.

- [155] K. V. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G. L. Kellogg, L. Ley, J. L. McChesney, T. Ohta, S. A. Reshanov, J. Röhrl, *et al.*: *Nature Materials* **8** (2009) 203.
- [156] S. Lara-Avila, A. Tzalenchuk, S. Kubatkin, R. Yakimova, T. Janssen, K. Cedergren, T. Bergsten and V. Fal'ko: *Physical Review Letters* **107** (2011) 166602.
- [157] K. Kanetani, K. Sugawara, T. Sato, R. Shimizu, K. Iwaya, T. Hitosugi and T. Takahashi: *Proceedings of the National Academy of Sciences* **109** (2012) 19610.
- [158] R. Shimizu, K. Sugawara, K. Kanetani, K. Iwaya, T. Sato, T. Takahashi and T. Hitosugi: *Physical Review Letters* **114** (2015) 146103.
- [159] I. Mazin and A. Balatsky: *Philosophical Magazine Letters* **90** (2010) 731.
- [160] R. Jishi, D. Guzman and H. Alyahyaei: arXiv preprint arXiv:1107.1845.
- [161] J. Kleeman, K. Sugawara, T. Sato and T. Takahashi: *Physical Review B* **87** (2013) 195401.
- [162] J. Kleeman, K. Sugawara, T. Sato and T. Takahashi: *Journal of the Physical Society of Japan* **83** (2014) 124715.
- [163] K. Li, X. Feng, W. Zhang, Y. Ou, L. Chen, K. He, L.-L. Wang, L. Guo, G. Liu, Q.-K. Xue, *et al.*: *Applied Physics Letters* **103** (2013) 062601.
- [164] 長岡洋介, 安藤恒也, 高山一: *局在・量子ホール効果・密度波* (岩波書店, 2000).
- [165] E. McCann, K. Kechedzhi, V. I. Fal'ko, H. Suzuura, T. Ando and B. Altshuler: *Physical Review Letters* **97** (2006) 146805.
- [166] N. Emery, C. Hérold, M. d'Astuto, V. Garcia, C. Bellin, J. Marêché, P. Lagrange and G. Loupiau: *Physical Review Letters* **95** (2005) 087003.
- [167] K. Sugawara, T. Sato, K. Kanetani and T. Takahashi: *Journal of the Physical Society of Japan* **80** (2011) 024705.