

高温超伝導体-半導体接合によるトンネル伝導度測定  
を用いた超伝導機構の研究

メタデータ	言語: ja 出版者: 静岡大学 公開日: 2012-01-11 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 田中, 将嗣 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="https://doi.org/10.14945/00006341">https://doi.org/10.14945/00006341</a>

高温超伝導体 - 半導体接合による  
トンネル伝導度測定を用いた超伝導機構の研究

大 学 院 理 工 学 研 究 科

物質科学専攻

田中 将嗣

## Abstract

高温超伝導体は銅酸化物超伝導体のほかに、近年発見された金属間化合物超伝導体である  $\text{MgB}_2$  や鉄系超伝導体などがあるが、1986 年にはじめて酸化物高温超伝導体が発見されて以来、その超伝導発現機構をめぐって数多くの議論がなされている。

これら高温超伝導体の超伝導発現機構を調べるために、トンネル伝導度測定を用いた研究を行った。トンネル伝導度測定によって得られる微分伝導度曲線は、電子の状態密度を反映するため、超伝導状態の電子状態密度を調べることでその発現機構を知る有力な手がかりとなる。

本研究では、 $\text{MgB}_2$  と鉄系超伝導体  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  の多結晶を作製し、これらの物質に半導体を接触させてトンネル接合を作る手法を導入した。半導体は Zn を過剰にドーピングした p 型縮退半導体 GaAs で、半導体内部にできるバリアをトンネルバリアとする。金属間化合物高温超伝導体に対しては現在までこの手法は用いられておらず、その有益性を示すことも本研究の目的のひとつであった。この手法は従来のトンネル手法と比較して接合を作ることや超伝導 gap に関係した構造を得ることが容易であり、多結晶を用いているにも関わらず単結晶や薄膜を使った他の実験の結果ともよく一致した。

測定で得られた超伝導 gap に関係した構造を、gap エネルギーの外側の領域における微細構造とともに解析を行った。この微細構造は phonon のエネルギー領域に存在するため、s-wave Eliashberg 方程式を用いた計算と比較し、これらの超伝導体における電子-phonon 相互作用の影響について調べた。

計算結果と実験との比較をすることで、この微細構造が電子-phonon 相互作用によるものであることがわかり、本研究で用いた手法の有益性を示すことができた。この結果より、これらの超伝導体における超伝導発現機構は、電子-phonon 相互作用が少なからず影響を与えていることが推察できる。

Not only cuprate superconductor, but recently discovered  $\text{MgB}_2$  and Fe-based intermetallic superconductors are known as High Temperature Superconductor (HTSC). After discovery of these superconductors since 1986, a tremendous amount of study of superconducting mechanism has been done all over the world.

To reveal the superconducting mechanism of HTSC, we used tunneling conductance measurement. Since a conductance curve obtained from tunneling measurement reflects electron density of states, our study leads to breakthrough of the superconducting mechanism.

In this study, we sintered polycrystalline samples of  $\text{MgB}_2$  and  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  and introduced an unique method of fabricating tunneling junction by simply pressing degenerate GaAs semiconductor to these materials. The GaAs is a p-type single crystal in which Zn was excessively doped. A tunneling barrier was made in the semiconductor when GaAs was contacted to superconductor.

Applying this method to these materials, we easily obtained gap related structures which are comparable to other experimental results. The obtained gap related structures were analyzed together with fine structures which are in outer range of the superconducting gap energy region. Since the fine structures included phonon energy region, we compared with calculation results using s-wave Eliashberg equations. And we discussed influence of electron-phonon interaction to the superconducting mechanism of these materials.

It was concluded that the fine structures were the reflection of electron-phonon interaction. Thus these results show the availability of the method and infer contribution of electron-phonon interaction to superconducting mechanism of intermetallic superconductor.

# 目次

1	研究の背景	2
2	序論	9
2.1	超伝導状態での状態密度	10
2.2	電子のトンネル	11
2.3	伝導度中の電子-phonon 相互作用の影響	15
2.4	Eliashberg 方程式	17
3	実験	19
3.1	超伝導体の作製	20
3.2	試料の評価	23
3.3	トンネル伝導度測定	35
4	考察	43
4.1	MgB <sub>2</sub> における phonon 構造	44
4.2	鉄系超伝導体の phonon 構造	53
4.3	伝導度曲線の再現性	65
5	結論	69

# 1 研究の背景

Hg の超伝導転移が 1911 年に発見されて以来 [1], 有機超伝導体, 重い電子系, 銅酸化物超伝導体など 2000 種類にも及ぶ超伝導体が発見され, 様々な研究がなされており, これらの超伝導の発現機構を明らかにすることは, 長年の懸案となっている. 超伝導は電子が対を作り, その対がすべてただ 1 つの大きな量子状態にあり, 全体として位相のそろったマクロな量子現象といわれているが, 電子の対形成の引力を媒介とするものについてはこれまでに多くの議論がなされてきた.

電子間引力の手がかりとして同位体効果の発見があった [2, 3]. 同一の超伝導物質での異なる同位体からなる試料の超伝導転移温度  $T_c$  を比較すると, 同位体の質量  $M$  との間に

$$M^\alpha T_c = \text{const.}$$

という関係がある. 得られている  $\alpha$  の値を表 1 に示す. 多くの超伝導物質について  $\alpha$  は 0.5 に近い値をとる. 異なる同位体試料間で, 電子構造は同一であり, 格子振動スペクトル

表 1 同位体効果の  $\alpha$  の実験値.

Substance	$\alpha$	Substance	$\alpha$
Zn	$0.45 \pm 0.05$	Ru	$0.00 \pm 0.05$
Cd	$0.32 \pm 0.07$	Os	$0.15 \pm 0.05$
Sn	$0.47 \pm 0.02$	Mo	0.33
Hg	$0.50 \pm 0.03$	Nb <sub>3</sub> Sn	$0.08 \pm 0.02$
Pb	$0.49 \pm 0.02$	Zr	$0.00 \pm 0.05$

のみが  $M$  の違いによって異なることから、格子振動が超伝導に本質的な意味で関与していることが示唆された。

Cooper は図 1 のように Fermi 面の直上にある 2 つの電子を考えてそれらの間に引力相互作用が働くとしたとき、着目する 2 つの電子はいかに弱くても引力相互作用が存在すれば電子対の束縛状態が形成されるということを示した [4]。つまり Fermi 面は無限小の引力相互作用に対して不安定であり、電子対を形成する方がエネルギー的に得になるということである。この電子間引力は同位体効果を踏まえて phonon の交換相互作用によっているとされた。この電子が対状態を形成するということを基本にして 1957 年に Bardeen-Cooper-Schriffer による理論 (BCS 理論) が発表された [5]。BCS は電子対の対凝縮の可能性を考え、微視的な立場に基づき、多体問題としての理論を構築した。この結果から得られる帰結が超伝導体のさまざまな性質を矛盾なく説明できることが示され、超伝

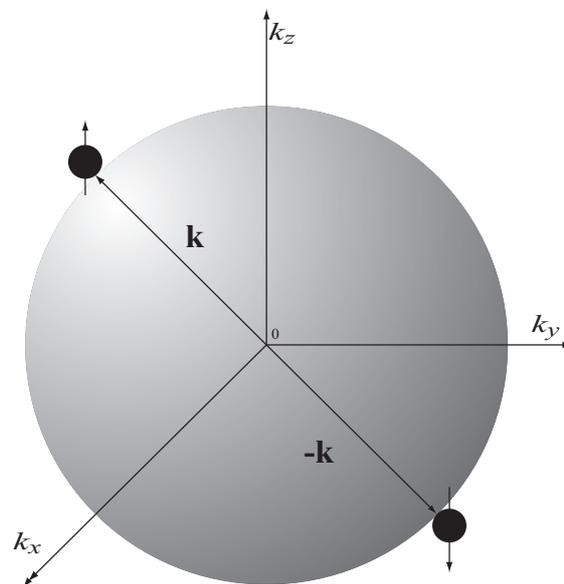


図 1 Cooper pair の模式図. Fermi 面上の、スピンの反対称な 2 つの電子の間に引力が働く場合、それらは Cooper pair を形成する。

導現象の基本的なところは解決をみた.

BCS 理論の枠組の中で得られる超伝導 gap パラメータ  $\Delta$  と  $T_c$  の間の関係,

$$2\Delta/k_B T_c = 3.52$$

と, 実験の値を比較すると, それまでの超伝導体とは非常によい一致をした. 表 2 は種々の超伝導元素の  $2\Delta$ ,  $2\Delta/k_B T_c$  である. 一方, Pb, Hg のように BCS 理論からはずれるものもあり, これらは電子-phonon 結合の強い超伝導体で, 強結合超伝導体と呼ばれ, 単純な BCS 理論では説明がつかず, 電子-phonon 相互作用にもっと現実的な phonon スペクトルを考慮しなければならなかった.

1986 年に酸化物超伝導体が発見され [6], BCS 理論では  $\sim 30 - 40$  K が限界とされてきた転移温度を大幅に更新し, 1 年半余りの間に  $T_c$  は 100 K を超えるまでに至った. そしてこの発現機構を解明するための研究は世界的で膨大な数に及んだ. 超伝導体に穴をあけると, その穴を貫く磁束は磁束量子  $\Psi_0 = h/2e = 2.07 \times 10^{-15}$  Wb の整数倍に限ら

表 2 種々の元素の超伝導パラメータ.

Substance	$T_c$ (K)	$2\Delta$ (meV)	$2\Delta/k_B T_c$
Al	1.18	0.34	3.3
Sn	3.72	1.15	3.5
In	3.40	1.05	3.6
Pb	7.19	2.67	4.3
Nb	9.20	3.05	3.8
Hg	4.15	1.65	4.6

れるという、磁束の量子化とよばれる性質が知られているが (ここでの分母の因子 2 は電子対に起因する), 酸化物超伝導体が発見されてすぐ後の 1987 年に, この磁束量子化の実験がなされ, 磁束の単位が従来型超伝導体のものと同じであることが示された [7]. また, Josephson 接合に周波数  $\nu$  をもつマイクロ波を照射しながら電流-電圧特性を測定すると Shapiro ステップと呼ばれる電圧の跳びが観測されるが, 酸化物超伝導体の接合においてその跳びは  $h\nu/2e$  であった [8]. ここでの分母の因子 2 も電子が対を作っていることを示す. つまり酸化物超伝導体でも電子が対を形成していることが明らかにされた. 一方で, BCS の  $T_c$  限界を大きく超えている上, 同位体効果が少なく, phonon 以外のものが対形成の媒体であり, 従来の超伝導体とはまったく違う機構であるとも言われたが, phonon 機構を支持する実験も多く存在し, 未だに決定的な解決には至っていない.

酸化物超伝導体の発見後, 15 年経った 2001 年に, 金属間の超伝導体である  $MgB_2$  が  $T_c = 39$  K の高い転移温度を示したことは記憶に新しい [9]. 酸化物超伝導体を除けば, それまでの金属間超伝導体で最高の  $T_c$  をもつ  $Nb_3Ge$  の 23 K を大きく更新したことで, 新たな超伝導体への期待も高まり, 超伝導発現機構に関する研究が促進された.

さらに 2008 年には Fe をベースとした転移温度  $T_c = 26$  K をもつ F ドープの  $LaFeAsO_{1-x}F_x$  が発見された [10]. Fe は強磁性体であることから, 超伝導との共存が難しいとされていたが, この発見によりそれまでの常識を覆し, 新たな超伝導物質の可能性を広げることになった. 鉄系超伝導体は非超伝導の母物質である  $LnFeAsO$  ( $Ln$ :ランタノイド系元素) や  $AeFe_2As_2$  ( $Ae = Ba, Sr, Ca, Eu$ ) から, 多くの FeAs 系超伝導体が発見されている (以下それぞれ 1111 系, 122 系とよぶ). これらの母物質を超伝導にするためには 1111 系で O を欠損させること [11–13] や 122 系で  $Ae$  の置換を行うこと [14–17] によってキャリアをドープする必要があり, それによって現在  $T_c$  はそれぞれ 56 K, 38 K

まで高められている。

鉄系超伝導体に関する研究は FeAs 系だけでなく, FeSe 系, FeP 系など多岐に渡っており, 酸化物超伝導体が発見されたときを彷彿とさせるようなめざましい発展をしている。これまでに発見されている鉄系超伝導体のいくつかの組成と性質を表 3 に一覧で示した。

これら新旧超伝導体の超伝導機構を明らかにする最も有力な手法の一つに, トンネル分光を使った電子状態の解明があり, 古くから行われてきた。1962 年に Giaever は Al と

表 3 鉄系超伝導体の性質。

結晶型	組成	母相 超伝導転移 (K)		キャリアドーブ	
		常圧	高圧	ドーブ種 (サイト)	超伝導転移 (K)
1111	$LnFePO$ $Ln = La-Sm, Gd$	3 – 7	9	F(O)	7
				Ca(La)	
	$RFeAsO$ $R = Y, La-Ho$	—	10 – 21	F(O)	26 – 55
				欠損 (O)	28 – 55
				Co(Fe)	7 – 18
				Ni(Fe)	7 – 11
				Sr(Ln)	14 – 25
				Th(Ln)	56
	$AeFeAsF$ $Ae = Ca, Sr, Eu$	—	—	Co(Fe)	4 – 23
				Ni(Fe)	20
$Ln(Ae)$				32 – 55	
122	$AeFe_2P_2$ $Ae = Ca, Sr, Ba$	—	—	—	—
				$A(Ae)$ *	20 – 38
				Co(Fe)	20 – 22
				Ni(Fe)	10
11	$Fe_{1+x}Se$	8	37	P(As)	30
				Te(Se)	13.5
21113	$Sr_2ScFePO_3$	17	—	—	—
	$Sr_2ScFeAsO_3$	—	—	Ti(Sc)	7
	$Sr_2CrFeAsO_3$	—	—	Ti(Cr)	30
	$Sr_2VFeAsO_3$	37	46	—	—
	$Ca_2ScFeAsO_3$	—	—	Ti(Cr)	37
32225	$Sr_3Sc_2Fe_2As_2O_5$	—	—	Ti(Sc)	45

\*  $A = Na, K, Rb, Cs$ .

Pb でトンネル素子を作り, これを使って BCS により予言された状態密度とエネルギーギャップの温度依存性を確かめた [18]. トンネル効果とはよく知られているように粒子がもつエネルギーよりも高いポテンシャルバリア内を通り抜ける確率が量子力学的に 0 でないために起こる現象である. 超伝導体と常伝導体間に薄い障壁層を挟み bias 電圧を印加すると電位差のみでなく電子状態にも依存したトンネル電流が流れる. 従ってこの電流-電圧特性を解析することにより超伝導体の Fermi 面近傍における電子状態についての情報が得られる. つまり, 常伝導金属側をフラットバンドで近似すれば, 十分低温においては微分伝導度が直接超伝導体側の電子状態密度を反映したものとなる.

現在までに, 鉄系超伝導体に対してもこのトンネル効果を用いた scanning tunneling microscopy/spectroscopy (STM/STS) [19–21] や, point-contact Andreev Reflection (PCAR) [22] などの実験が数多くなされ, 従来の物質同様に多大な貢献をしている.

一方で, これらの手法は接合を作るのにいくつか困難がある. たとえば STM/STS は表面に敏感であるため, 原子的に flat できれいな表面をもつ試料を要求するが, 小さすぎる試料に対してはへき開がしづらい. 今日までには 122 系の単結晶は得られているものの, 1111 系物質に関しては非常に小さな単結晶しか得られておらず, STM/STS は 122 系の  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  や  $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  に対する実験がほとんどで, 1111 系に対しては多結晶を用いた STS がいくつかされている程度である.

そこで, 接合を作る困難を減らすために本研究では半導体を用いたトンネル手法を導入し, 実験を行った. 他の実験と比して, 本研究の GaAs を用いた手法は多結晶体に単純に押し付けるだけでよく,  $\text{MgB}_2$  や鉄系超伝導体のような金属系超伝導体に対しては特に有効であると考え実験を試みた.

本論文においてはこれまでに行ったトンネル実験の結果と合わせて,  $\text{MgB}_2$  と鉄系超伝

導体で得られた結果の解析を行う。2章でトンネルスペクトルを解析するにあたっての準備をし、3章で各実験ごとの結果、4章でそれらの解析、5章で本研究の結論と今後の研究課題について述べる。

## 2 序論

この章ではトンネルスペクトルを解析するための理論的準備をする。トンネル伝導度測定による微分伝導度が電子の状態密度を反映することを常伝導体同士のトンネル, 常伝導体-超伝導体のトンネル, 超伝導体-超伝導体のトンネル, の3つの場合に分けて示す。

また, 強結合超伝導体において電子-phonon 相互作用による伝導度中の微細構造がどのように現れるか示し, 4章で行う解析で使う Eliashberg 方程式の詳細を記述する。

## 2.1 超伝導状態での状態密度

電子の状態密度は超伝導状態になると Fermi 面付近に超伝導 gap が出現する。超伝導状態の状態密度  $N_S(E)$  は

$$\frac{N_S(E)}{N_N(E)} = \begin{cases} \frac{|E|}{(E^2 - \Delta^2)^{1/2}} & (|E| > \Delta) \\ 0 & (|E| < \Delta) \end{cases} \quad (1)$$

のように書くことができる。  $N_N(E)$  は常伝導状態での電子の状態密度であり、  $2\Delta$  は超伝導 gap の大きさ、  $E$  は Fermi 面を基準にしている。 図 2 に示されているように  $|E| < \Delta$  で消滅した状態は  $|E| > \Delta$  に押しやられ、  $E = \pm\Delta$  のところで発散する。 実際は強結合理論を用いるとこの発散は起こらない。 また金属の Fermi エネルギーは数 eV のオーダーであるが、  $2\Delta$  は数 meV ~ 数十 meV なので、 常伝導状態の状態密度はエネルギーに依存せず、 Fermi 面での状態密度  $N_N(0)$  と等しいと考え、  $N_N(E) = N_N(0)$  とすることができる。

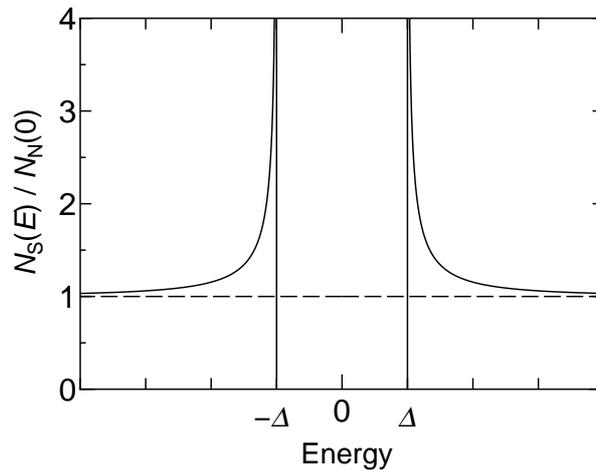


図 2 超伝導状態での電子の状態密度.

## 2.2 電子のトンネル

トンネル電流の計算は半導体モデルを使用することができる。ここでは、常伝導金属は Fermi 準位の上下で連続にエネルギー準位が分布し、状態密度がエネルギーに依存しない  $N(0)$  である独立粒子のエネルギー状態を持つものとして扱い、一方超伝導体は独立粒子の状態密度を持つ普通の半導体として扱う。  $T = 0$  では Fermi 面までの全ての状態は満たされているとし、  $T > 0$  では占有数は Fermi 分布関数によって与えられるとする。

このモデルによると、二つの金属の相対的な Fermi 面の位置を外から与えられたポテンシャルの差  $eV$  になるようにあわせるとき、電子はエネルギーを変えずにトンネルする。つまり、水平なトンネル遷移が起こる。従って、電流をもたらす全ての寄与を初歩的な方法で加え上げることができる。

独立粒子近似の範囲内で、物質 1 から物質 2 へ電子がトンネルする場合、まず物質 1 側でそのエネルギーに電子が存在しなければならないから、その占有確率  $f_1(E)$  及び状態密度  $N_1(E)$  に比例する。また、電子の移動先の状態が空いていなければならないから、物質 2 での空いている確率  $[1 - f_2(E)]$  及び状態密度  $N_2(E)$  にも比例する。このとき、物質 1 から物質 2 へのトンネル電流は、  $|T|$  をエネルギーが等しい状態間のトンネル遷移行列要素、  $\mathcal{A}$  を比例定数として、

$$I_{1 \rightarrow 2} = \mathcal{A} \int_{-\infty}^{\infty} dE |T|^2 N_1(E) f_1(E) N_2(E) [1 - f_2(E)] \quad (2)$$

と書ける。同様にして、2 から 1 へのトンネル電流は、

$$I_{2 \rightarrow 1} = \mathcal{A} \int_{-\infty}^{\infty} dE |T|^2 N_2(E) f_2(E) N_1(E) [1 - f_1(E)] \quad (3)$$

となる. 従ってこれら 2 式の差をとると接合を流れる正味の電流が得られ,

$$I = \mathcal{A} \int_{-\infty}^{\infty} dE |T|^2 N_1(E) N_2(E) [f_1(E) - f_2(E)]. \quad (4)$$

$|T|$  が電子のエネルギーによらないとし, 接合の両端に電位差  $V$  が印加されているときは,

$$I = \mathcal{A} |T|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dE N_1(E) N_2(E + eV) [f(E) - f(E + eV)] \quad (5)$$

となる.

物質がともに常伝導金属である場合 (Normal-Insulator-Normal; N-I-N 接合),  $eV$  が Fermi エネルギーに比べて十分小さい値であれば, 両金属の状態密度を一定 ( $N_1(E) = N_1(0)$ ,  $N_2(E) = N_2(0)$ ) であると考えることができる.  $f(E) - f(E + eV)$  は  $T = 0$  で幅  $eV$ , 高さ 1 の長方形なので積分すると  $eV$  となり式 (5) は

$$I_{\text{NN}} = \mathcal{A} |T|^2 N_1(0) N_2(0) eV \quad (6)$$

となる.  $\mathcal{A} |T|^2 N_1(0) N_2(0) e$  は全て定数なので, これを常伝導間の伝導度  $G_{\text{NN}}$  とおけば,

$$I_{\text{NN}} = G_{\text{NN}} V \quad (7)$$

となり, トンネル接合を流れる電流はオームの法則と同様, 加えた電圧に比例することがわかる.

次に, 一方の物質が超伝導状態にあるとき (Superconductor-Insulator-Normal; S-I-N 接合) を考える. 物質 1 が超伝導体であるとする,  $N_1(E) = N_1(0) |E| / \sqrt{(E^2 - \Delta^2)}$ ,  $N_2(E) = N_2(0)$  とおいて, 式 (5) は

$$\begin{aligned} I_{\text{SN}} &= \mathcal{A} |T|^2 N_2(0) \int_{-\infty}^{\infty} dE N_{1\text{S}}(E) [f(E) - f(E + eV)] \\ &= \frac{G_{\text{NN}}}{e} \int_{-\infty}^{\infty} dE \frac{N_{1\text{S}}(E)}{N_1(0)} [f(E) - f(E + eV)] \\ &= \frac{G_{\text{NN}}}{e} \int_{-\infty}^{\infty} dE \frac{|E|}{\sqrt{(E^2 - \Delta^2)}} [f(E) - f(E + eV)] \end{aligned} \quad (8)$$

と書ける. ここで  $G_{\text{NN}}$  は  $V$  に依存しない明確な伝導度である.

$T = 0$  では, 超伝導体にひとつの励起を作るのに十分なエネルギーは化学ポテンシャルの差によって供給されなければならないため,  $e|V| \geq \Delta$  となるまではトンネル電流は流れない. また, ホールと電子の励起は同じエネルギーを持っているため, 電流の大きさは  $V$  の符号によらない.  $T > 0$  では, すでにできている励起のエネルギーのためにより低い電圧でトンネルが起こり,  $eV < \Delta$  の電圧に対してわずかな電流が流れる.

$V$  の関数として微分伝導度  $dI/dV$  を考えると, 式 (8) から

$$G_{\text{SN}} = \frac{dI_{\text{SN}}}{dV} = G_{\text{NN}} \int_{-\infty}^{\infty} dE \frac{N_{1\text{S}}(E)}{N_1(0)} \left[ -\frac{\partial f(E + eV)}{\partial(eV)} \right] \quad (9)$$

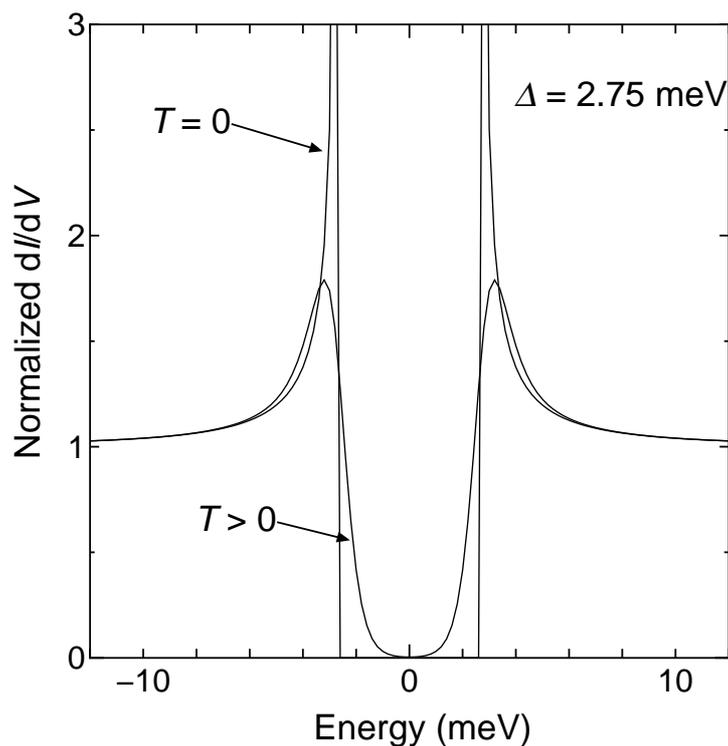


図 3 gap が等方的な BCS 超伝導体で期待される微分伝導度曲線. gap 端のところに状態密度の形に対応した鋭い peak ができるのが特徴.

となる。このとき、

$$-\frac{\partial f(E + eV)}{\partial(eV)} = \frac{\exp\{(E + eV)/k_B T\}}{k_B T \{1 + \exp[(E + eV)/k_B T]\}^2} \quad (10)$$

は中心が  $E = -eV$  の釣鐘型の関数で、 $k_B T \rightarrow 0$  で  $\delta$  関数となるので、

$$G_{\text{SN}}|_{T=0} = \left. \frac{dI_{\text{SN}}}{dV} \right|_{T=0} = G_{\text{NN}} \frac{N_{1\text{S}}(e|V|)}{N_1(0)} \quad (11)$$

に近づく。従って、低温の極限では微分伝導度は状態密度を直接測ることになる。  $T > 0$  の有限温度では、重み関数の幅のために、伝導度はエネルギー軸で  $\sim k_B T$  だけならされた状態密度を与える。図 3 に gap が等方的な BCS 超伝導体で期待される伝導度曲線を示す。

最後にどちらの物質も超伝導体の場合 (Superconductor-Insulator-Superconductor; S-I-S 接合), BCS 状態密度の寄与がどちらの物質に対してもあるので、

$$\begin{aligned} I_{\text{SS}} &= \frac{G_{\text{NN}}}{e} \int_{-\infty}^{\infty} dE \frac{N_{1\text{S}}(E)}{N_1(0)} \cdot \frac{N_{2\text{S}}(E + eV)}{N_2(0)} \cdot [f(E) - f(E + eV)] \\ &= \frac{G_{\text{NN}}}{e} \int_{-\infty}^{\infty} dE \frac{|E|}{[E^2 - \Delta_1^2]^{1/2}} \cdot \frac{|E + eV|}{[(E + eV)^2 - \Delta_2^2]^{1/2}} \cdot [f(E) - f(E + eV)] \quad (12) \end{aligned}$$

と書ける。この式は解析的に積分できないが、 $V = \pm|\Delta_2 - \Delta_1|/e$  のところで対数的な発散をし、 $V = (\Delta_1 + \Delta_2)/e$  のところで不連続な電流ジャンプが起こる。また、物質 1 も物質 2 も同じ超伝導体のとき対数発散は消失し、 $T \neq 0$  では  $V < 2\Delta/e$  において励起された準粒子のトンネルによる熱励起電流のみが流れる。

### 2.3 伝導度中の電子-phonon 相互作用の影響

強結合超伝導体における電子状態中には、その強い電子-phonon 相互作用の時間遅れの効果が反映され、励起状態の有限の緩和時間を考慮していない BCS 弱結合近似から予想される電子状態密度からのずれとして微細構造が現れる。このずれは Cooper 対を形成するための引力相互作用を引き起こす媒介 phonon スペクトル  $F(\omega)$  の特性エネルギー

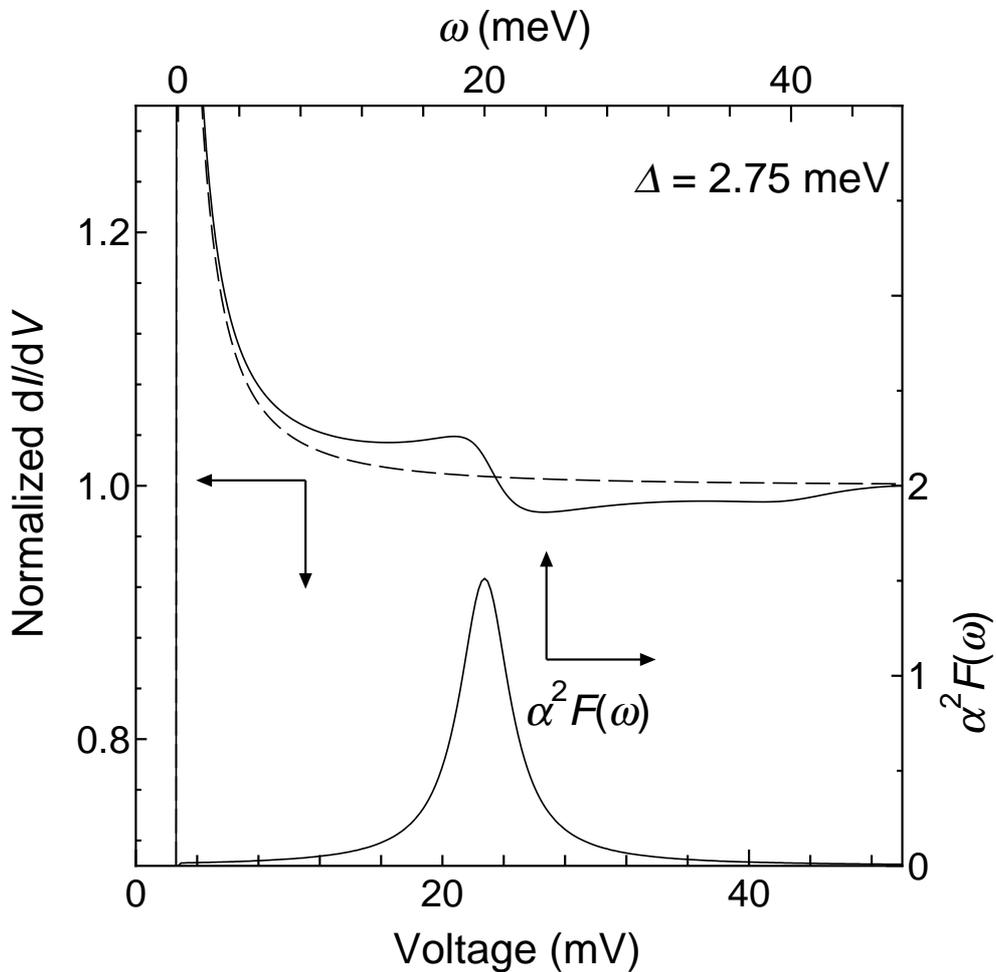


図4  $dI/dV$  曲線中の phonon 構造. 計算は一番下のモデル  $\alpha^2 F(\omega)$  を用いて行った. gap 端 ( $\Delta = 2.75$  meV) を原点として構造が現れる.

位置に現れることが実験的及び理論的に示されている。即ち, 2 階微分伝導度スペクトル  $d^2I/dV^2 - V$  が, 電子-phonon 結合定数  $\alpha(\omega)$  との積の形  $\alpha^2(\omega)F(\omega)$  を反映し, 各特性 phonon スペクトルピークはその  $d^2I/dV^2 - V$  スペクトル中に gap 端 ( $eV = \pm\Delta$ ) から測って正 bias で負, 負 bias で正の peak としてそれぞれ現れる。図 4 にモデル  $\alpha^2F(\omega)$  を仮定したときの伝導度曲線中の構造を示した。

## 2.4 Eliashberg 方程式

決定した  $\alpha^2 F(\omega)$  を Marsiglio-Schossmann-Carbotte (MSC)-Eliashberg 方程式に適用することで、有限温度での伝導度を決定することができる [23].

$$\begin{aligned} \tilde{\omega}(\omega) = & \omega + \int_0^\infty d\Omega \alpha^2 F(\Omega) [K_+(\Omega - \omega) - K_+(\Omega + \omega)] \\ & + i\pi \int_0^\infty d\Omega \alpha^2 F(\Omega) \left[ \frac{\tilde{\omega}(\omega - \Omega)}{[\tilde{\omega}^2(\omega - \Omega) - \tilde{\Delta}^2(\omega - \Omega)]^{1/2}} \{n(\Omega) + f(\Omega - \omega)\} \right. \\ & \left. + \frac{\tilde{\omega}(\omega + \Omega)}{[\tilde{\omega}^2(\omega + \Omega) - \tilde{\Delta}^2(\omega + \Omega)]^{1/2}} \{n(\Omega) + f(\Omega + \omega)\} \right], \quad (13) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \tilde{\Delta}(\omega) = & \int_0^\infty d\Omega \alpha^2 F(\Omega) [K_-(\Omega - \omega) + K_-(\Omega + \omega)] \\ & - 2\pi k_B T \mu^* \sum_{m=0}^\infty \theta(\omega_c - |\omega_m|) \frac{\tilde{\Delta}_m}{[\tilde{\omega}_m^2 + \tilde{\Delta}_m^2]^{1/2}} \\ & + i\pi \int_0^\infty d\Omega \alpha^2 F(\omega) \left[ \frac{\tilde{\Delta}(\omega - \Omega)}{[\tilde{\omega}^2(\omega - \Omega) - \tilde{\Delta}^2(\omega - \Omega)]^{1/2}} \{n(\Omega) + f(\Omega - \omega)\} \right. \\ & \left. + \frac{\tilde{\Delta}(\omega + \Omega)}{[\tilde{\omega}^2(\omega + \Omega) - \tilde{\Delta}^2(\omega + \Omega)]^{1/2}} \{n(\Omega) + f(\Omega + \omega)\} \right], \quad (14) \end{aligned}$$

ここで、

$$K_+(\omega) = 2\pi k_B T \sum_{m=0}^\infty \frac{\tilde{\omega}_m}{[\tilde{\omega}_m^2 + \tilde{\Delta}_m^2]^{1/2}} \frac{\omega_m}{\omega_m^2 + \omega^2}, \quad (15)$$

$$K_-(\omega) = 2\pi k_B T \sum_{m=0}^\infty \frac{\tilde{\Delta}_m}{[\tilde{\omega}_m^2 + \tilde{\Delta}_m^2]^{1/2}} \frac{\omega}{\omega_m^2 + \omega^2}. \quad (16)$$

これらの計算における  $\omega, \Omega$  はそれぞれ電子と phonon の振動数 ( $\hbar = 1$ ) で、 $f(\omega)$ ,  $n(\Omega)$  はそれぞれ電子と phonon の分布関数.  $\alpha^2 F(\omega)$  はすでに述べたように電子-phonon 相互作用のスペクトル関数で、 $\mu^*$  は Coulomb repulsion,  $\omega_c$  は Coulomb pseudopotential

に対するカットオフ振動数である。  $\theta$  関数は正の引数に対しては 1, 負の引数に対しては 0 となる関数である。 4 章にて行う解析では  $\mu^* = 0.12$ ,  $\omega_c = 500$  meV として計算している。

この方程式の変数  $\omega$ ,  $\Delta$  は以下の imaginary-axis Eliashberg 方程式に従う。

$$\tilde{\omega}_n = \omega_n + \pi k_B T \sum_{m=-\infty}^{\infty} \lambda(n-m) \frac{\tilde{\omega}_m}{[\tilde{\omega}_m^2 + \tilde{\Delta}_m^2]^{1/2}}, \quad (17)$$

$$\tilde{\Delta}_n = \pi k_B T \sum_{m=-\infty}^{\infty} [\lambda(n-m) - \mu^* \theta(\omega_c - |\omega_m|)] \frac{\tilde{\Delta}_m}{[\tilde{\omega}_m^2 + \tilde{\Delta}_m^2]^{1/2}}, \quad (18)$$

ここで,

$$\lambda(n-m) = \int_0^{\infty} d\Omega \frac{2\Omega \alpha^2 F(\Omega)}{(\omega_n - \omega_m)^2 + \Omega^2}, \quad (19)$$

$$\omega_n = (2n+1)\pi k_B T. \quad (20)$$

これらの (MSC)-Eliashberg 方程式を解くと, 状態密度が

$$\frac{N_S(\omega)}{N_N(0)} = \text{Re} \left( \frac{\tilde{\omega}(\omega)}{[\tilde{\omega}^2 - \tilde{\Delta}^2(\omega)]^{1/2}} \right), \quad (21)$$

のように得られる。添え字の S と N はそれぞれ超伝導, 常伝導を表す。

最終的に, トンネル接合に対しての規格化された伝導度  $G = dI/dV$  は,

$$\frac{G_S(\omega)}{G_N(\omega)} = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \left( -\frac{\partial f(\omega' - \omega)}{\partial \omega'} \right) \frac{N_S(\omega')}{N_N(0)}, \quad (22)$$

と表される。 4 章ではトンネル行列要素は定数と仮定して計算を行っている。 gap  $\Delta_0$  は, 以下の式で定義する。

$$\text{Re } \tilde{\omega}(\Delta_0) = \text{Re } \tilde{\Delta}(\Delta_0). \quad (23)$$

### 3 実験

この章では本研究における実験結果について述べる。測定を行ったそれぞれの試料の作製方法、作製した試料を評価した結果、トンネル伝導度測定の方法と結果を示す。試料の評価は抵抗の温度依存性、X線回折を行い、 $T_c$ 、格子定数を見積もった。主要なトンネル伝導度測定の結果については次章で詳しく取り上げて解析する。

Bi#1 や Nd#1 などの記号は便宜上つけた試料の番号で、作製法が異なるものもあれば、単に別々に作製しただけのものもある。トンネル伝導度測定において同じ試料番号にもかかわらずスペクトルが異なることがあるのは、試料は同一であっても接合が異なっていることを意味する。ここでの接合とは試料の超伝導部分と Au または GaAs を接触させる度に行えるトンネル素子を含んだ接触面の意味で、一般的にトンネル測定において厳密にまったく同じ接合をつくる、または維持しつづけることは技術的に難しい。この章での結果以外にも実験自体は数多く行って、載せた測定データ数の数倍～数十倍のデータを取っているが、接合がうまくいかなかったり、振動などの原因により測定中に接合が変わったりすることもありたびたびある。

## 3.1 超伝導体の作製

### 3.1.1 Bi系酸化物超伝導体の単結晶

主に  $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{1.1}\text{Cu}_{1.9}\text{O}_{8+\delta}$  の単結晶 (以下 Bi2212) をセルフフラックス法で育成した。  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CuO}$  の粉末をそれぞれ量りとり、混ぜ合わせた粉末を 1073 K で 20 h 焼結する。それを再び粉にして 1093 K で 30 h 焼結し、さらに再び粉にする。これは試料の均一性を高めるためと、未反応部分をなくすためである。この作業を 4 回繰り返す、計 60 g の試料を坩堝に入れる。図 5 のような温度勾配機能のついた縦置ききの坩堝炉で 12 h かけて 1253 K まで上げ、0.6 K/h の速さで 1078 K まで下げる。この炉は中心付近が最高温度になり、上下に行くに従って温度は低下する。中心より下に坩堝を置くことにより、坩堝の上と下で温度差をつけるようにし、下から単結晶が成長するようになっている。

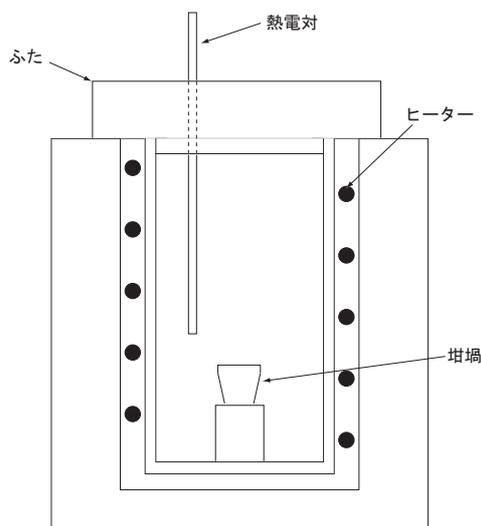


図 5 坩堝炉概観。炉の中心付近が最高温度で、上下に行くに従って温度は低下する。中心より下に坩堝を置くことによって下から単結晶が育成するようになっている。

### 3.1.2 電子ドーピング型銅酸化物超伝導体

主に  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$  の多結晶体 (以下 NCCO) を以下のように作製した.  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{CuO}$  の粉末をそれぞれ量りとり, 空气中で混ぜ合わせ, 1223 K で 10 h 焼結するのを 2 回繰り返す. こののち, 試料を錠剤にして 1423 K で 10 h 焼く. 焼きあがったら図 6 のような雰囲気炉を用いて He ガスを流しながら anneal する. anneal の方法はいくつか試しているが代表的なものは 1173 K で 20 h を 2 回繰り返したり, 1323 K で 10 h 焼いたのち 823 K で 10 h 焼いたりという方法をとった.

### 3.1.3 $\text{MgB}_2$

$\text{MgB}_2$  多結晶体は以下のように作製した. Mg 粉末と B 粉末を  $\text{Mg}:\text{B} = 1.1:2$  となるように量りとり, 空气中で混ぜ合わせたのち約 40 MPa の圧力をかけてペレットにしてステンレスチューブに入れる. 前述のものと同様の雰囲気炉を用いて  $\text{H}_2$  ガスを流しながら 1073 K で 8 時間の熱処理を行った. 少々 Mg を過剰に入れているのは, Mg と B の融点の違いにより, 熱処理の段階での Mg の欠損を考慮したことによる.

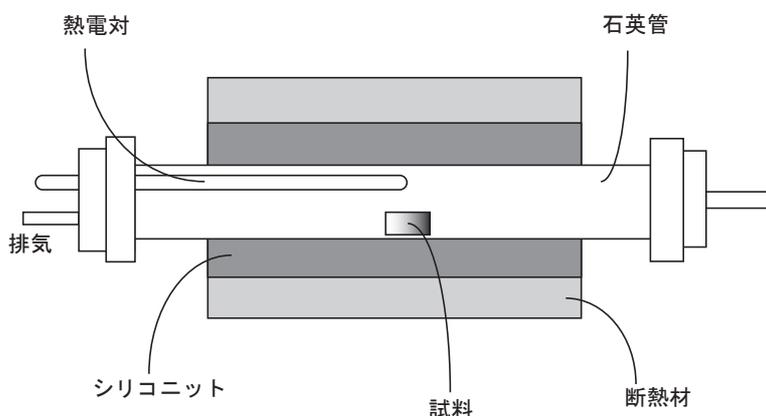


図 6 雰囲気炉概観. 内部を真空中に引いた後各種ガスを流しながら温度を上げる.

#### 3.1.4 Fe 系超伝導体

$Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ (以下 BKFA),  $BaFe_{2-x}Co_xAs_2$ (以下 BFCA) 多結晶体は以下のように作製した.  $BaCO_3$ ,  $K_2CO_3$ , Fe, As 粉末, または  $BaCO_3$ , Fe, Co, As 粉末を空气中で混ぜた後, ステンレスチューブにいれて 873 K 程度で仮焼きし, 再び混ぜ合わせて 30MPa 程度の圧力をかけてペレットにしたものを 1123 K で 15 h ほどかけて焼結させる. 仮焼きの段階で, As の 573 K 以下での欠損を防ぐために 50 K/h で 873 K まで温度を上げている. また, 888 K あたりで昇華するため, 873 K の行程を入れて Fe, その他としっかり反応させることが重要である. BKFA に関しては K を含むため, あまり高温にしすぎると K の蒸気圧によって石英管が割れてしまい危険であるが, 1123 K の温度域でも欠損する量が多いため, 作ろうとする組成の 2 倍の量を秤量している. これらの焼結過程は前述の雰囲気炉を用いて,  $H_2$  ガスを流しながら行った.

## 3.2 試料の評価

試料の超伝導転移温度  $T_c$  は 4 端子法による DC 電気抵抗測定で決定した。抵抗が下がり始めた温度と 0 になった温度の中間の値を  $T_c$  としている。作製した試料の 4 箇所金蒸着した後、線径  $0.05\phi$  mm の導線を銀ペイントで接着し (図 7)、室温から液体ヘリウム温度までの範囲で測定する。

冷却を開始する前に、DC 電源を使ってあらかじめ  $I - V$  特性を測定し、電流による発熱の影響が無い電流を流した。熱起電力の影響を消すため、正負両方向の電流を流して測定した電圧の平均値をとって電気抵抗が計算されるようになっている。液体ヘリウム温度まで冷却する過程と、室温に上昇するまでの過程の両方で抵抗測定を行なう。図 8 のような 2 重になったガラスデュワーの内側に液体窒素を入れ、予冷したのち、液体窒素をおいだして、液体ヘリウムを入れる。外側のデュワーには室温からの熱流入を防ぐため液体窒素を満たしている。

降温時の抵抗測定では、液体ヘリウムを入れる段階で温度が急激に下がるうえ、温度計

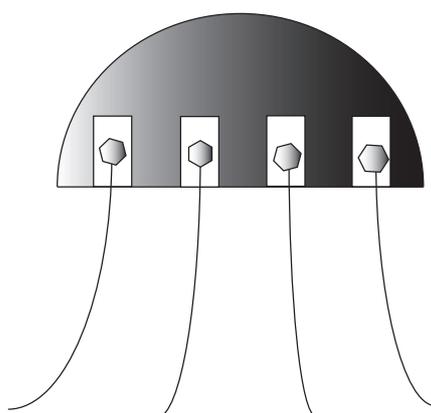


図 7 銀ペイントした試料の概略図。

と試料の間に温度差が生じることもあるため、転移点がはっきりしない。そのため、昇温時のデータで  $T_c$  を決定している。

また多結晶体については粉末 X 線回折 (XRD) を用いて格子定数も決定した。それぞれの試料についての代表的な結果を以下に示す。

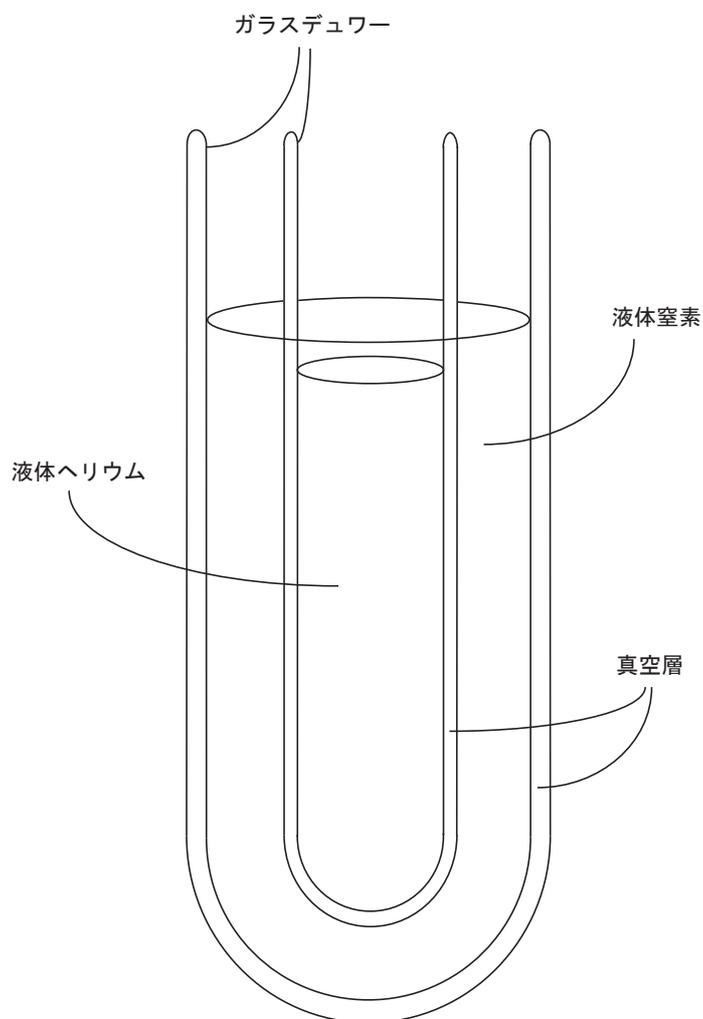


図 8 ガラスデュワー概観。一番内側に後述の測定装置を設置する。

### 3.2.1 酸化物超伝導体

Bi2212 の抵抗測定の結果を図 9 に示す. 作製した試料の  $T_c$  は 88.0 – 92.0 K 程度だった. 抵抗が常伝導状態の 90% になった温度と 10% になった温度の差を転移幅  $\Delta T_c$  とすると,  $\Delta T_c = 2.3 - 3.1$  K であった. へき開したときの面や厚みなどにもよるが,  $T_c$  が 90 K を超えているものもあり, よい結晶が成長している部分もあったと思われるが, 転移幅も比較的広く, 完全に均一だったわけではないと考えられる.

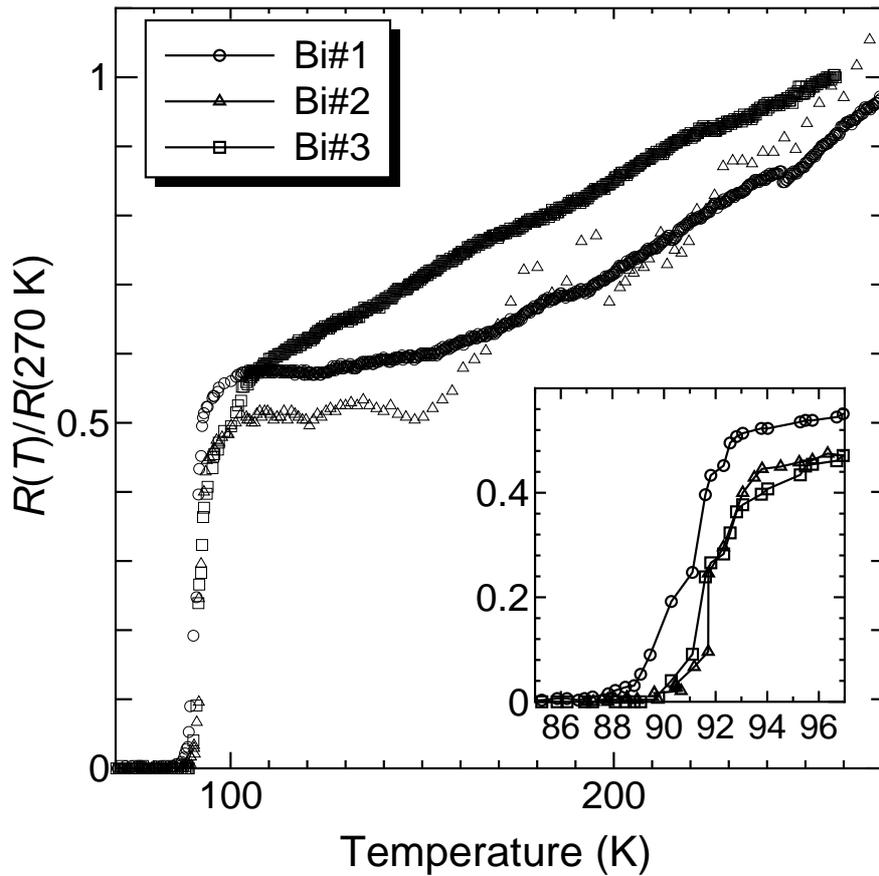


図 9 Bi2212 の抵抗温度依存性.  $T = 270$  K の値で規格化してある. 右下図は  $T_c$  近傍の拡大図.

NCCO の抵抗測定の結果を図 10 に示す.  $T_c = 13.0 - 20.0$  K,  $\Delta T_c = 6.4 - 7.8$  K 程度だった. NCCO は anneal の仕方や焼結後真空中に保存するかどうかにより, 酸素の欠損量が変わり, 半導体的な挙動が抑制される. 転移点近傍をよく見ると, 半導体的挙動が抑えられているものの方が  $T_c$  が高く, 最適なドーピングに近づく. 転移が 2 段階になっているように見えるものもあるが, これは試料の均一性の問題で, 一様に超伝導にならなかったことによると考えるのが妥当かもしれない.  $T_c$  は最初に抵抗が落ち始めた温度と完全に 0 になった温度の中間を取って決めたため,  $\Delta T_c$  は広がっている.

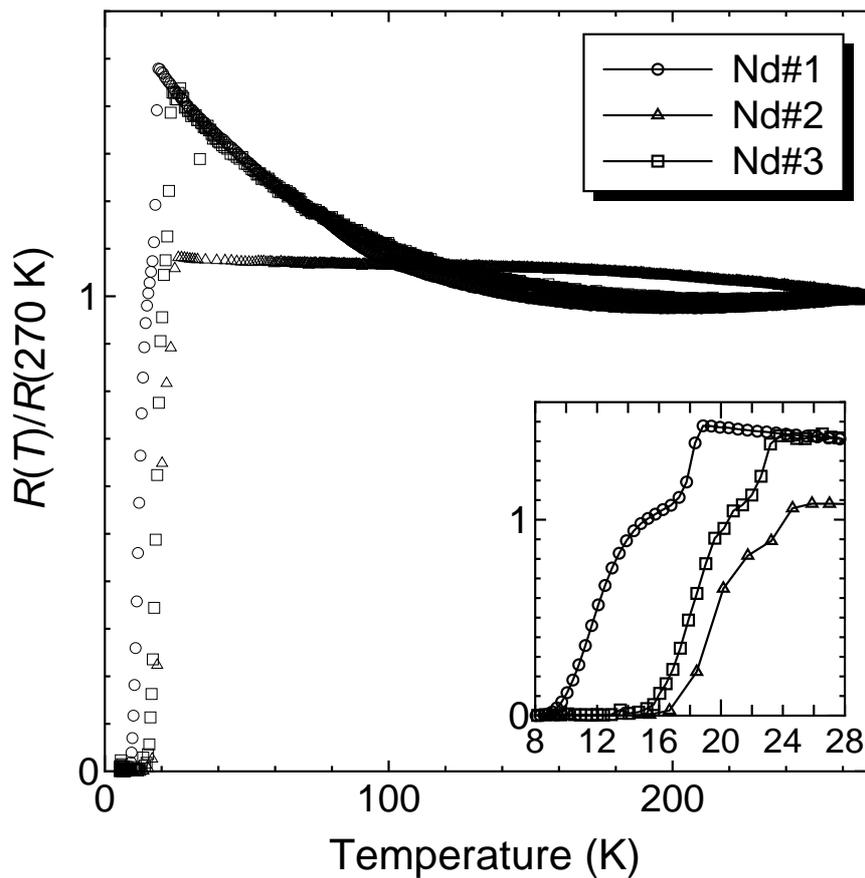


図 10 NCCO の抵抗温度依存性.  $T = 270$  K の値で規格化してある. 右下図は  $T_c$  近傍の拡大図.

NCCO は多結晶体を作製したため、XRD を用いて格子定数を見積もっている。anneal の仕方や保存状態によって格子定数に違いが見られる。格子定数は  $a = 0.3956 - 0.3960$  nm,  $c = 1.2107 - 1.2133$  nm と見積もった。[24] の結果と比べると、 $c$  軸長はよく一致するが、 $a$  軸は少々大きすぎる。 $c$  軸から判断すると  $x \sim 0.05 - 0.16$  に対応する。この  $x$  は電子ドープ型の酸化物超伝導体としては少なすぎるようにも思えるが、 $x = 0.035 - 2.0$  で超伝導が発現するという報告もある [25] ため、超伝導転移が起こってもおかしいことではない。また、 $T_c$  を考慮すると、かなり不足なドープのものもできていたことがわかる。

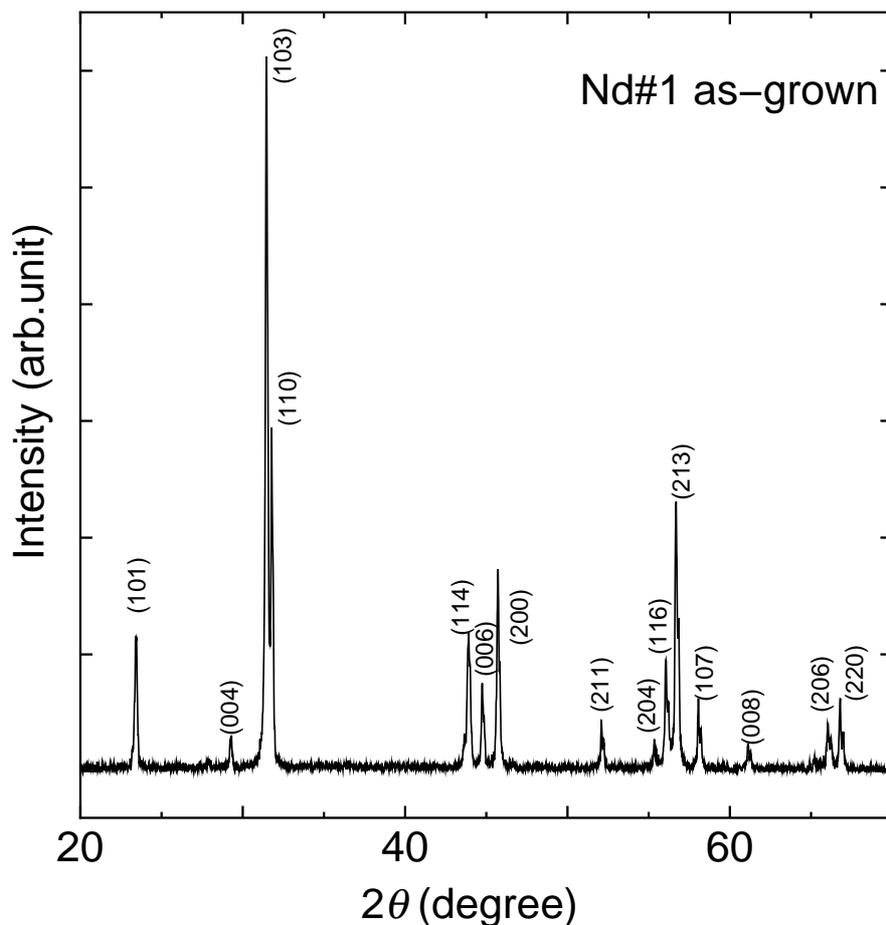


図 11 anneal していない NCCO の XRD 結果。anneal しても peak 位置に大差はない。

### 3.2.2 MgB<sub>2</sub>

MgB<sub>2</sub> の抵抗測定の結果を以下に示す.  $T_c$  は 34.0 – 37.3 K 程度で,  $\Delta T_c = 0.50 - 0.81$  K だった. 他の実験の単結晶や薄膜, 高圧で合成した試料では  $\Delta T_c = 0.3 - 0.7$  K という報告があり [26–28], これらと同程度であることから多結晶体にしては均一性は高いと考えられる.

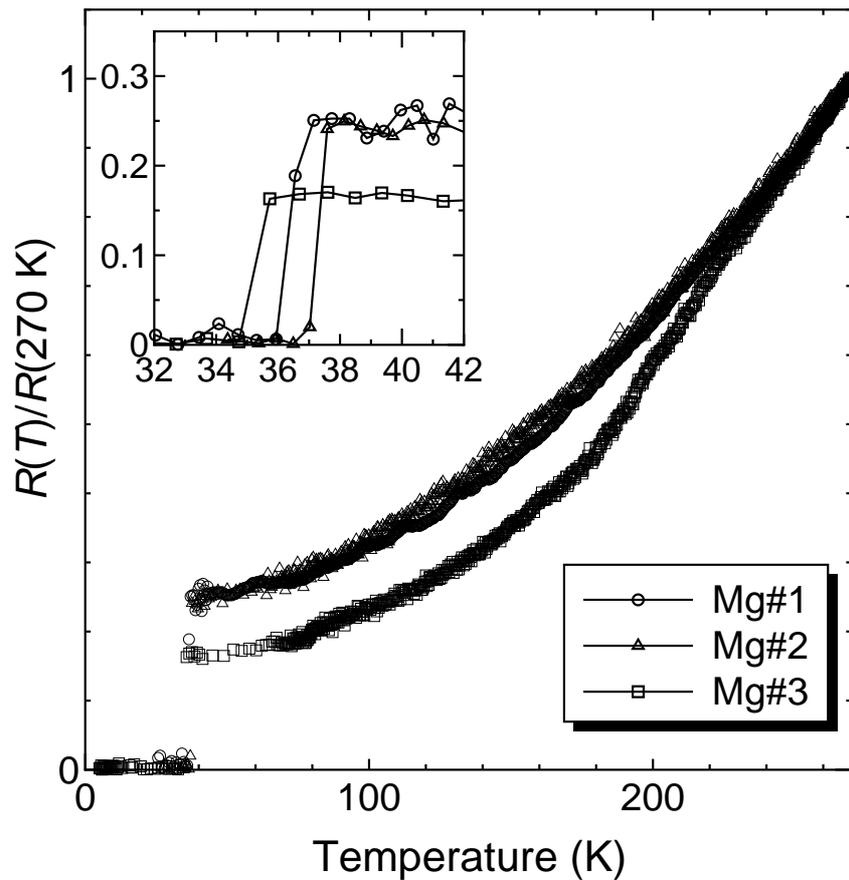


図 12 MgB<sub>2</sub> の結果.  $T = 270$  K の値で規格化してある. 左上図は  $T_c$  近傍の拡大図.

MgB<sub>2</sub> の XRD 結果を図 13 に示す. わずかに不純物による peak が見られるが, ほぼ単相であると考えられる. この結果より見積もった格子定数は  $a = 0.3086$  nm,  $c = 0.3523$  nm であった. 他の試料の結果では  $a = 0.3087 - 0.3089$  nm,  $c = 0.3524 - 0.3528$  nm で, [9] の結果とよく一致した.

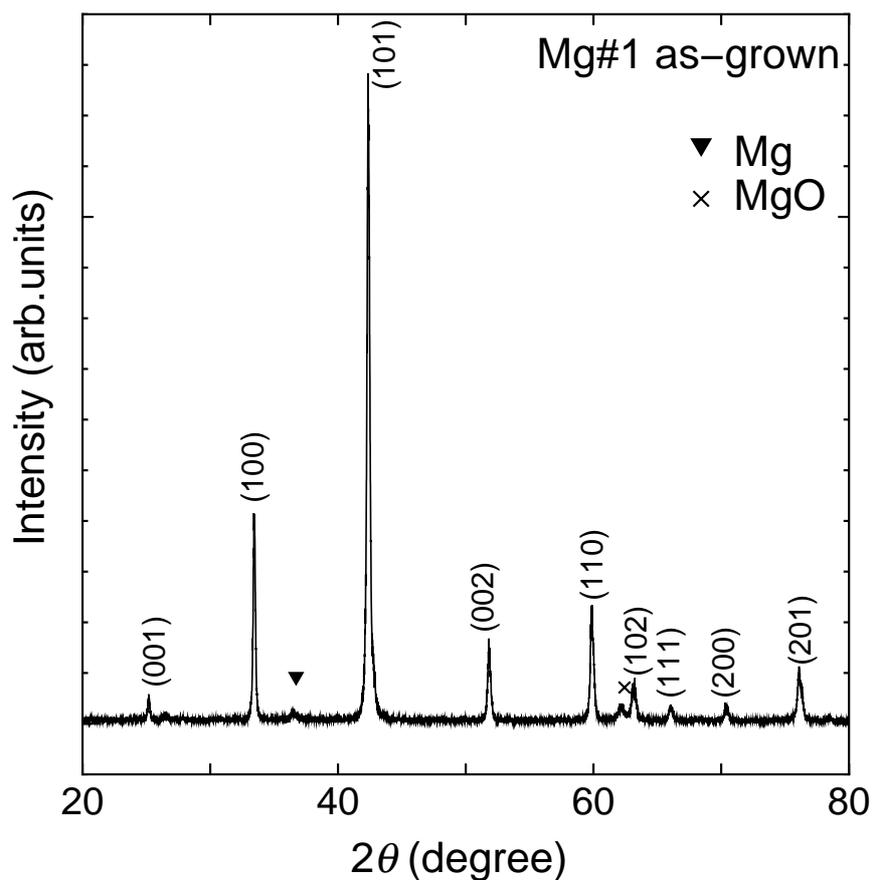


図 13 MgB<sub>2</sub> の XRD 結果. 若干の不純物 peak は見られる.

### 3.2.3 Fe 系超伝導体

BKFA の抵抗測定の結果を図 14 に示す. 作製した試料の  $T_c$  は  $30.0 - 38.2$  K,  $\Delta T_c = 1.2 - 3.1$  K 程度だった. BKFA は K の制御が難しく, 一様に Ba サイトが置換されず, 細かく見ると試料や測定部分ごとに  $T_c$  や  $\Delta T_c$  が異なることもあったがバルクとしてみると毎回超伝導転移は確認できた.

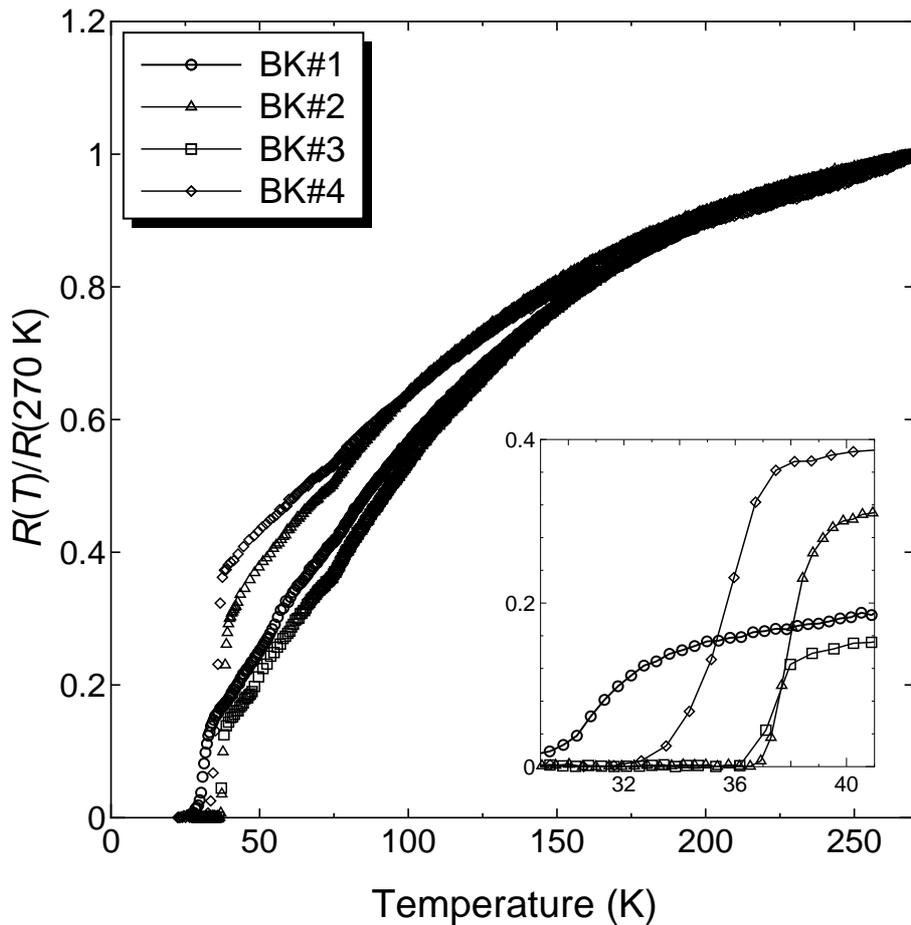


図 14  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  の結果.  $T = 270$  K の値で規格化してある. 右下図は  $T_c$  近傍の拡大図.

BKFA の XRD の結果を図 15 に示す。FeAs や Fe<sub>2</sub>As 相による不純物 peak が見られ、純度はあまり高くない。この結果より格子定数は  $a = 0.3906$  nm,  $c = 1.3430$  nm と見積もった。これは [29] によると  $x = 0.4 - 0.5$  に対応する。他の試料の結果では  $a = 0.3907 - 0.3930$  nm,  $c = 1.314 - 1.358$  nm 程度となり、ドーブ量も  $x = 0.15 - 0.6$  とばらつきがあった。

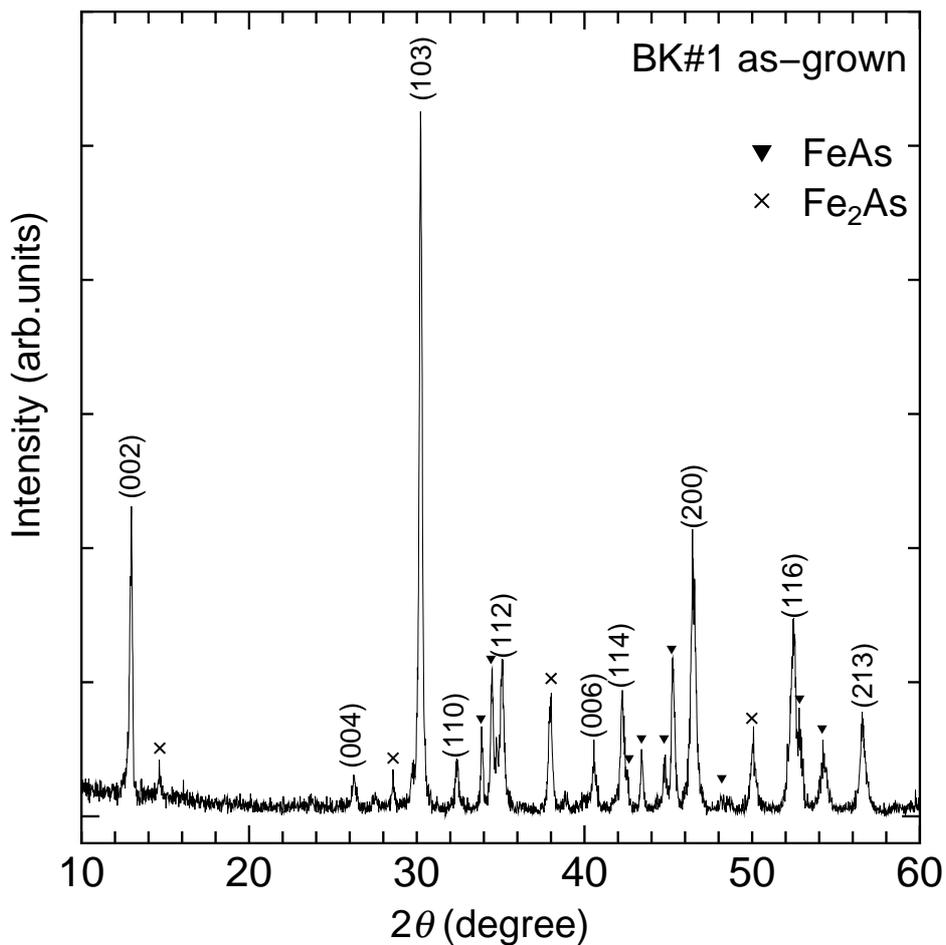


図 15 Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> の結果. 不純物による peak が見られる.

BFCA の抵抗測定の結果を図 16 に示す. 作製した試料の  $T_c$  は 22.4 – 27.7 K,  $\Delta T_c = 0.9 – 2.0$  K 程度だった. BFCA は完全に金属間の反応であるため比較的制御しやすいが, これも細かく見ると  $T_c$  や  $\Delta T_c$  が試料や測定部分ごとに異なることもあった. Co ドープのない, または少ない物質においては反強磁性転移に伴う抵抗の変化が報告されているが [30], 作製した物質においてはこれらは見られず, 毎回超伝導転移を確認することができた.

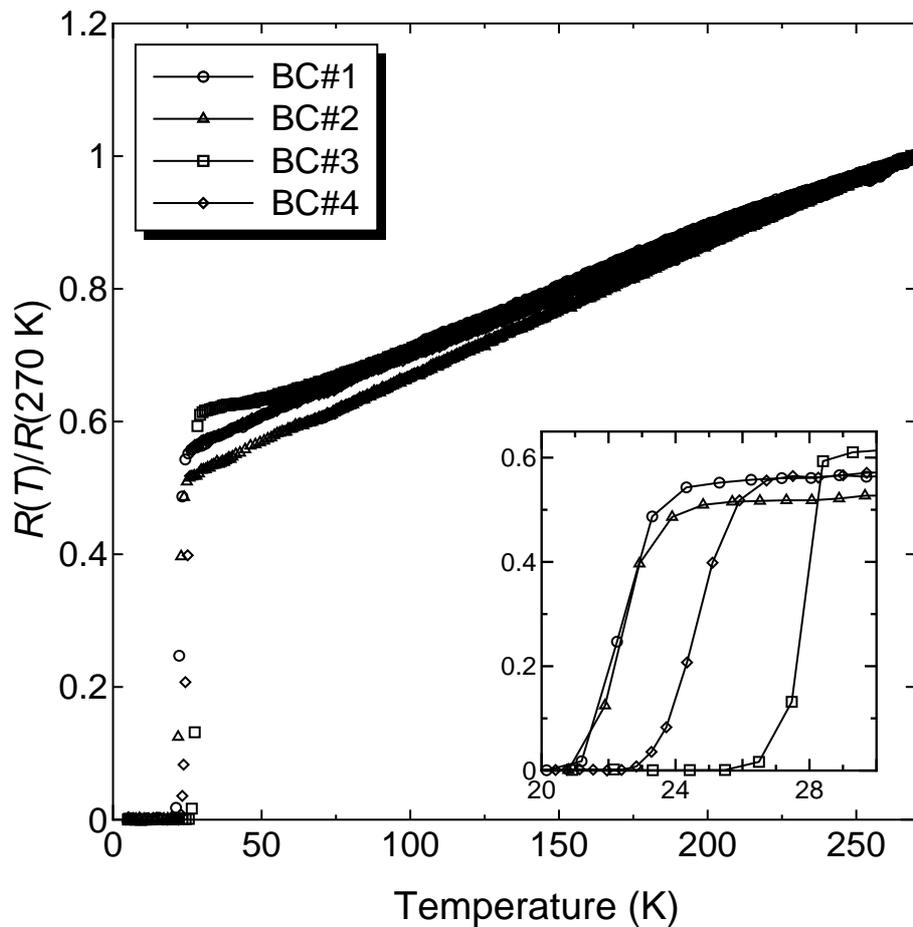


図 16 BaFe<sub>2-x</sub>Co<sub>x</sub>As<sub>2</sub> の結果.  $T = 270$  K の値で規格化してある. 右下図は  $T_c$  近傍の拡大図.

BaFe<sub>1.8</sub>Co<sub>0.2</sub>As<sub>2</sub> の XRD の結果を図 17 に示す. 不純物による peak は見られず, ほぼ単相の試料であると考えられる. この結果より格子定数は  $a = 0.39654$  nm,  $c = 1.2978$  nm 程度と見積もった. 他の試料の結果では  $a = 0.39653 - 0.39656$  nm,  $c = 1.2975 - 1.2982$  nm であり, ばらつきも少なく [31] の結果ともよく一致している.

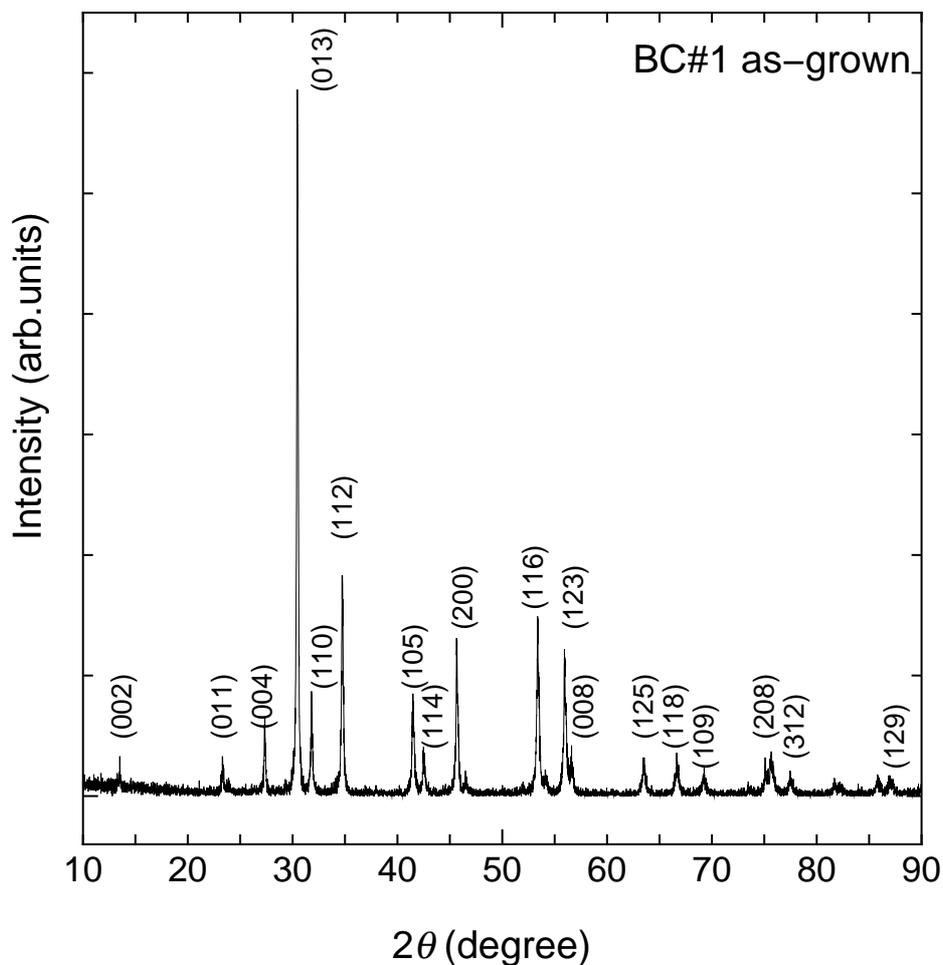


図 17 BaFe<sub>1.8</sub>Co<sub>0.2</sub>As<sub>2</sub> の結果. 不純物による peak はほとんど見られない.

表 4 測定結果のまとめ

Accession id.	$T_c$ (K)	$\Delta T_c$ (K)	$a$ (nm)	$c$ (nm)
Bi#1	90.7	3.1	—	—
Bi#2	92.0	2.3	—	—
Bi#3	91.7	2.5	—	—
Nd#1	14.1	7.9	0.3960	1.2128
Nd#2	20.1	6.6	0.3959	1.2115
Nd#3	19.5	6.6	0.3959	1.2131
Mg#1	36.6	0.6	0.3086	0.3523
Mg#2	37.3	0.5	0.3087	0.3524
Mg#3	35.2	0.8	0.3089	0.3524
BK#1	31.1	2.3	0.3908	1.3430
BK#2	38.2	1.7	0.3930	1.3144
BK#3	37.4	1.2	0.3924	1.3146
BK#4	35.3	2.7	0.3912	1.3584
BC#1	22.4	1.9	0.3965	1.2978
BC#2	22.3	1.5	0.3967	1.2978
BC#3	27.7	0.9	0.3965	1.2979
BC#4	24.6	2.0	0.3966	1.2982

### 3.3 トンネル伝導度測定

トンネル伝導度の測定は、まず試料をエポキシ樹脂で固定したのち、図 18 のように設置する。試料を乗せる台は低温でも熱伝導が悪くならないように銅でできており、側面にあけた穴に温度計とヒーターを挿入する。図右下のケースをかぶせ、インジウムパッキングして内部を真空にしたのち、熱交換用のガスとして室温で約 1 気圧程度のヘリウムガスを入れる。対向電極は Au-tip, GaAs を使い、4.2 K で試料に押し当ててトンネル接合を作る。上部についているマイクロメータヘッドを回すことにより、Au-tip や GaAs が回らずに上下し、試料にあたるようになっている。

測定回路は図 19 で示されているような装置になっている。接合にはロックインアンプ

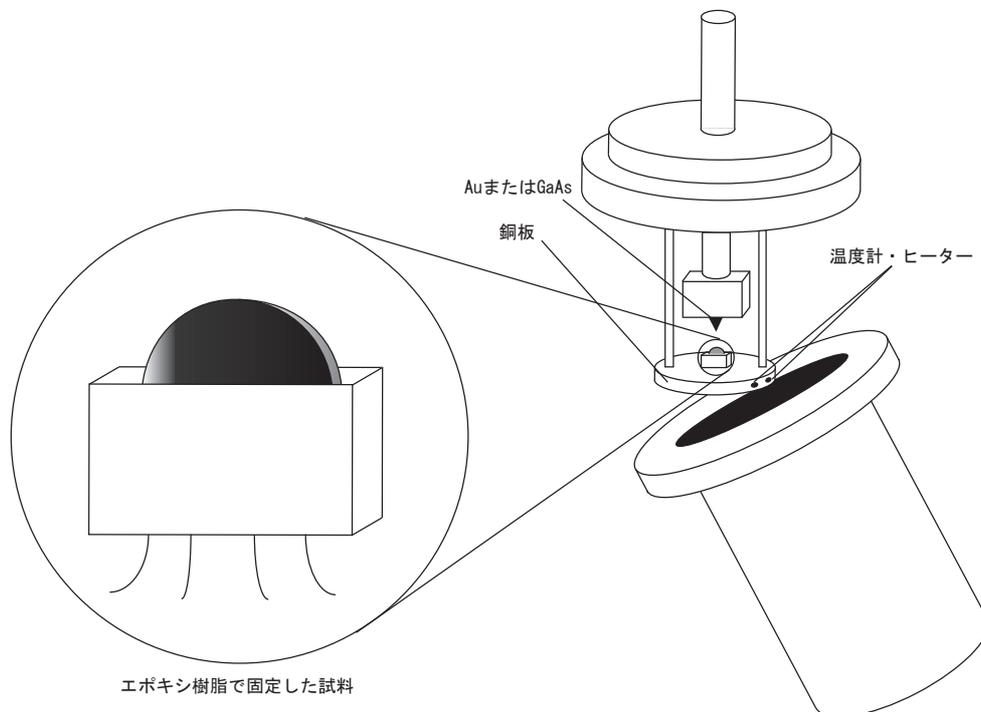


図 18 トンネル伝導度測定時の概略図.

の内部発信機による 0.5 – 1.0 kHz の交流電圧と、DC 電源からの直流電圧が抵抗と直列にかかっている。直列抵抗は接合の抵抗値の 10 倍以上の値を用いることで、接合抵抗の変化に関係なく同じ電流が流れるようになっている。そして、接合の電圧はデジタルマルチメータで直流電圧、ロックインアンプで交流電圧を測定する。ロックインアンプとは、ある周波数を持つ交流信号に対して同じ周波数の交流信号を測定するもので、ひどいノイズの中からも同周波数の交流信号を取り出すことができる仕組みになっている。ここでの同周波数の交流電圧の振幅は微分抵抗  $dV/dI$  に相当する。正バイアス電圧によって電子は超伝導側に流れ込み、Fermi 準位より下の電子状態を調べることに対応する。

Au を用いた方法は、試料表面の劣化層や結晶内のリザーバー層の原子などによる自然バリアをトンネルバリアとする。これは押し付ける力の強さがとても微妙で、振動にも非常に弱く接合を作るのが難しいだけでなく、トンネルバリアの性質から原子レベルでの平坦なへき開面があることが望ましい。このような、金属を電極とする方法は一般的に用い

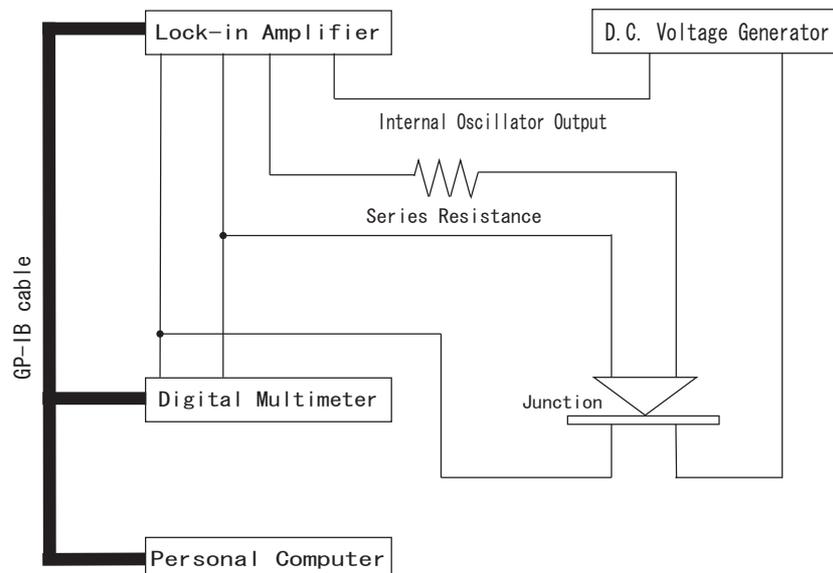


図 19 トンネル伝導度測定の配線図

られている方法で, 他には Pt または Pt/Ir や Cu などを電極として用いている実験や, Ag ペイントを落とすなどして接合を作る際に工夫をしている PCAR の実験などもある [32].

一方, GaAs を用いた方法は半導体内部にできるバリアをトンネルバリアとする. この方法は 1969 年にはじめて用いられた方法で [33], 以前は酸化物に対しても行われ, 明確な phonon 構造まで得られたことがある [34]. バリアができる際には測定する試料の仕事関数が問題になるため, 必ずしも全ての物質に対して有効とはいいきれないが, 酸化物のようなもろい物質よりも金属的な物質の方がよい結果が出やすい傾向があったため, MgB<sub>2</sub> や鉄系のような金属間超伝導体に対しては簡単にスペクトルを得られることが期待される. 用いる GaAs は Zn を  $3.800 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  程度に過剰ドーピングした p 型縮退半導体で, 室温での抵抗率は  $0.002 \text{ } \Omega\text{-cm}$  程度である. GaAs を使ってトンネルスペクトルを測定するときには, バリアが半導体内部にあることから, 試料表面が酸化などして絶縁体となっていた場合, 電子はトンネルすることができない. つまり試料との接触面のうちで, 試料側が超伝導になっている部分とだけトンネルし, スペクトルが得られることになる. 言い換えれば GaAs がトンネルに適した部分を自動で探すということである. この手法は試料に GaAs を単純に押し付けるだけでよく, 比較的安定していて従来のトンネル実験などの接合を作る際の困難を減らすことができる. 他の実験では単結晶を用いて得る gap の構造を, 本研究では作製が比較的容易な多結晶でも得ることができている. 現在のところ, この半導体を使ったトンネル伝導度測定を MgB<sub>2</sub> や鉄系超伝導体に対して行っているのは我々だけで, 得られたスペクトルを使った解析を次章で詳しく述べる.

この章では, これまでに行ったトンネル伝導度測定において得られたスペクトルを示す.

### 3.3.1 酸化物超伝導体

酸化物超伝導体に対しても半導体を用いた手法を試みたが、解析に足る gap 構造が得られなかったため、Au との接合による結果を示す。図 20 は Bi2212 - Au 接合の結果である。それぞれの伝導度曲線は高 bias 側から内挿した関数で割ることによりノーマライズしている。この結果における  $V_{pp}$  は 55.0 – 105.4 meV で、gap 値  $2\Delta$  と考えるには少々大きすぎる。これは、試料の不均一性により、gap 端がブロード化されて、 $V_{pp}$  が大きく見えてしまっていることと、何度か Au-tip を押し当てた際に Au 側に試料が付着し、S-I-S 接合ができあがってしまったことに起因すると考えられる。

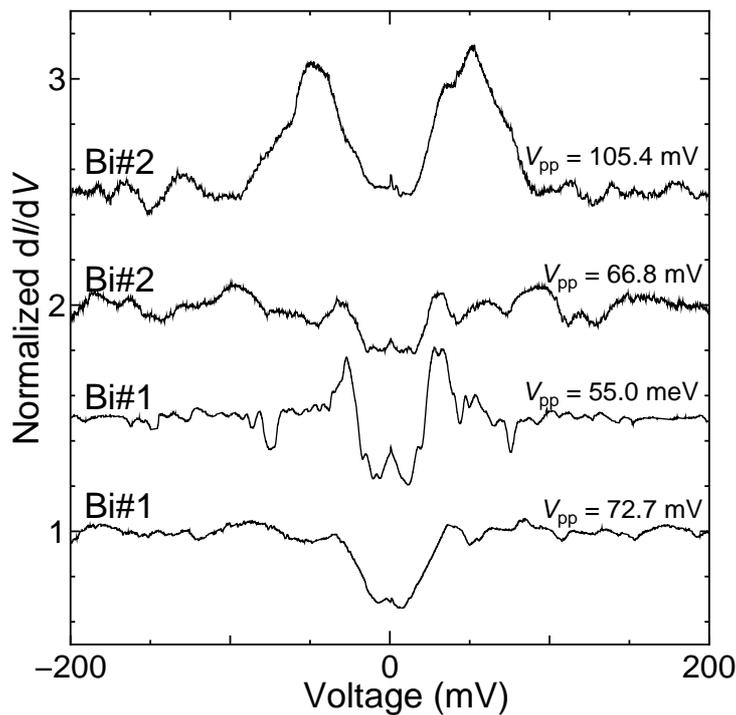


図 20  $T = 4.2$  K での Bi2212 - Au 接合における微分伝導度。高 bias 側から内挿した関数で割ることにより規格化した。見易さのため上に 0.5 ずつずらしてある。

図 21 は NCCO - Au 接合の結果である.  $2\Delta = 7.7 - 12.5$  meV,  $2\Delta/k_B T_c = 4.5 - 10.7$  程度だった. Nd#1 に見られるように, gap 値が少々大きすぎる結果も得られている. これは  $T_c$  や格子定数からも判断できるようにかなり不足ドープ領域の試料であると考えれば gap が大きくなることにも納得がいく. または Bi2212 と同様に不均一性による gap のブロードニングも考慮すると,  $2\Delta = 6.4 - 7.4$  meV 程度で fit させることができ, 実際の gap の大きさは他のものと同じ程度であると思われる. これらの結果を除けば,  $2\Delta = 7.7 - 8.7$  meV,  $2\Delta/k_B T_c = 4.5 - 5.0$  程度となり, [35-38] とよく一致する.

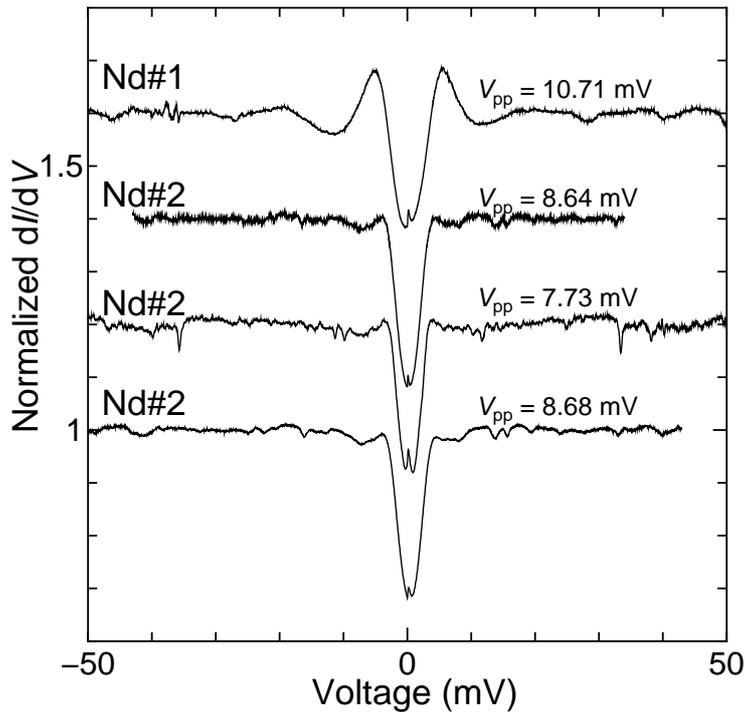


図 21  $T = 4.2$  K での NCCO - Au 接合における微分伝導度. 高 bias 側から内挿した関数で割ることにより規格化した. 見易さのため上に 0.2 ずつずらしてある.

### 3.3.2 MgB<sub>2</sub>

MgB<sub>2</sub> - GaAs 接合のトンネル測定の結果を図 22 に示す.  $V \sim \pm 3$  mV 付近に明確な gap 構造が見られる. MgB<sub>2</sub> は 3 次元的な  $\pi$  - band からの寄与による小さな gap と, 2 次元的な  $\sigma$  - band からの寄与による大きな gap の 2 重の gap 構造を持つ超伝導体といわれている [39]. 得られた伝導度の中では 2 重 gap 構造がはっきり現れているスペクトルはなかったが, 図のように小さい方の gap に相当すると思われる大きさの gap 構造はほぼすべての実験で比較的容易に得ることができた. ここでやっている実験では多結晶体を用いている上, 試料と半導体の接触面積も原子スケールに比べれば非常に大きい. そのため, トンネルはさまざまな方向を向いた結晶全体からの積分値になる. 従って 3 次元的な  $\pi$  - band の方が検出しやすく, 大きい gap より小さい gap が観測されやすいと考えられる.

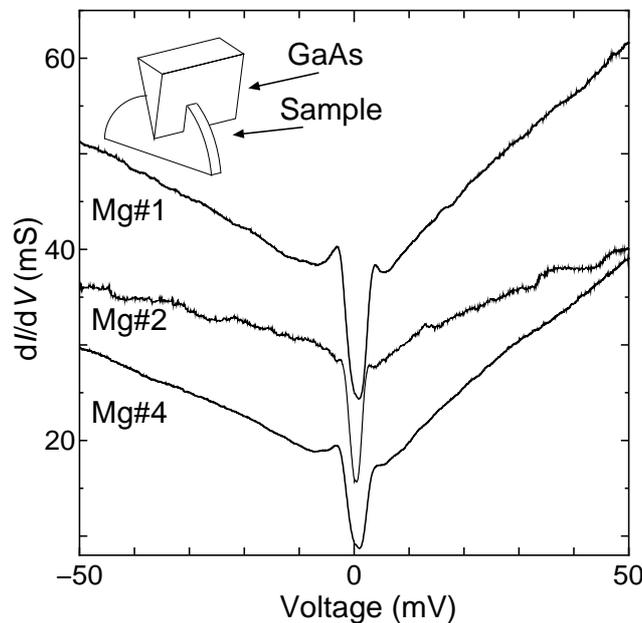


図 22 異なる試料で得られた  $T = 4.2$  K での MgB<sub>2</sub> - GaAs 接合における微分伝導度. 見易さのため一番下の曲線は 10 mS 下にずらしてある. 挿入図は接合の概略.

### 3.3.3 鉄系超伝導体

図 23 は BKFA - GaAs 接合における微分伝導度曲線である。明確なコヒーレンスピークは見られないが、傾きの変化が矢印のところで現れていて、下側の曲線では  $V \sim \pm 9$  mV のところに小さな peak がある。これらの構造は gap エネルギー領域にあるため、超伝導 gap に関係した構造であると考えられる。peak が明確でないのは、試料の不純物が影響しているためだと思われる。この微分伝導度曲線と前述の  $\text{MgB}_2$  の gap について、次章で解析を行う。

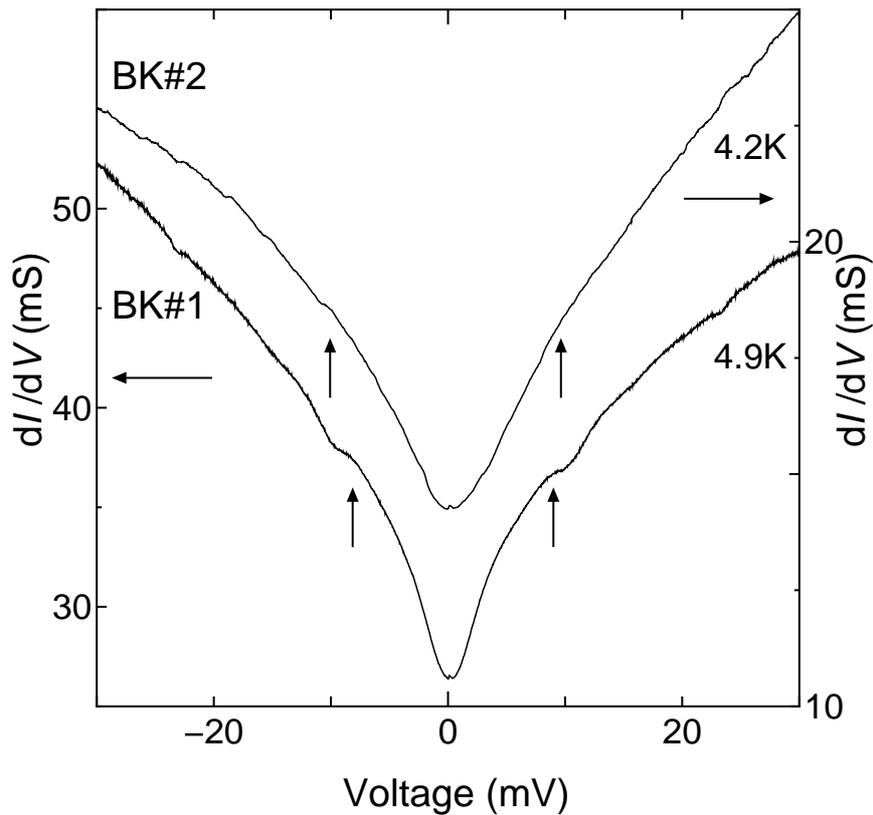


図 23 異なる試料で得られた BKFA - GaAs 接合における微分伝導度。gap に関係すると思われる構造が矢印で示す場所に見られる。

BFCA - GaAs 接合におけるトンネル測定の結果を図 24 に示す. gap に関する特徴的な構造は得られなかった. gap 構造が得られない正確な理由はよくわからないが, 前述のように試料と半導体との相性によるものか, Fe と Co の置換であるため XRD では不純物がないように見えるが実は Co で置換できていた Fe 部分が少なく, 超伝導になっている体積が全体の 2 割程度でバルク抵抗としては超伝導となるが, 伝導度としては gap の寄与が見えない, などの理由が考えられる.

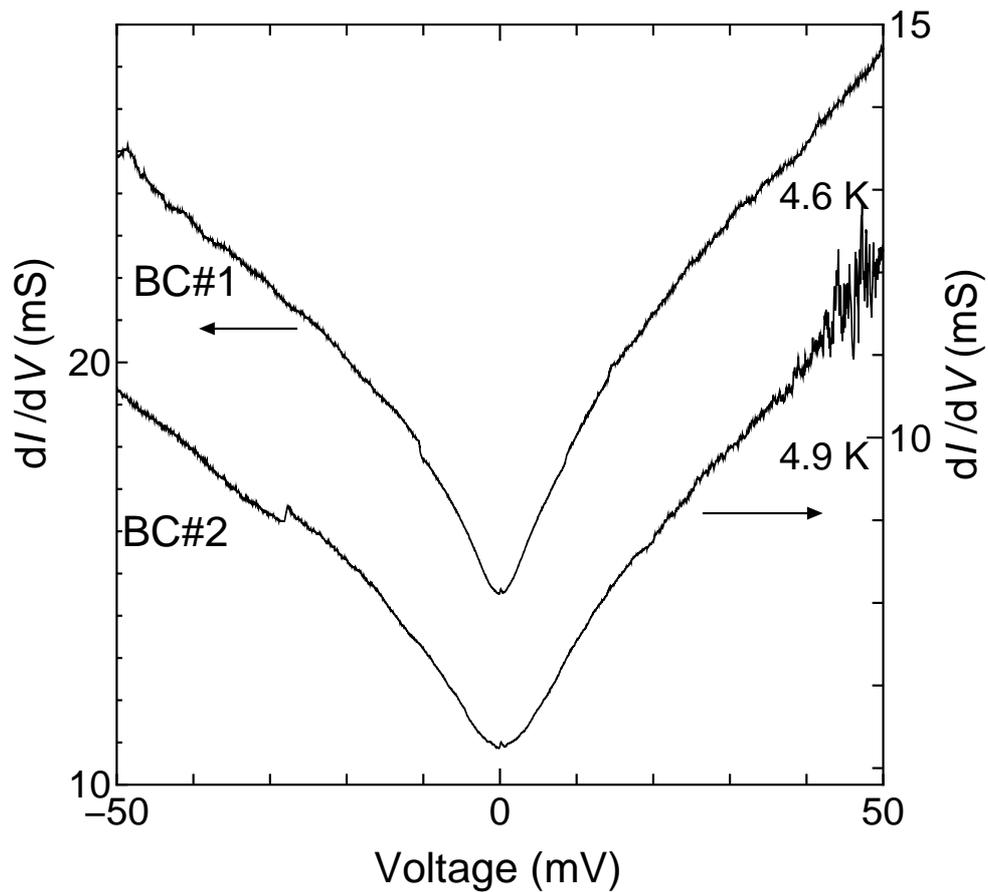


図 24 BFCA - GaAs 接合における微分伝導度. gap のエネルギー領域には特徴的な構造は見られない.

## 4 考察

この章ではトンネル伝導度測定によって得られた  $\text{MgB}_2$  と BKFA の微分伝導度曲線を Eliashberg 方程式を用いて解析した結果について述べる. 中性子散乱実験の phonon 状態密度関数に様々な重みをかけて電子-phonon スペクトル関数  $\alpha^2 F(\omega)$  を仮定し, それを用いることで計算を行う. 得られた gap 構造と, gap 構造の外側の領域にある微細構造とを計算の結果と比較し, これらの超伝導体における電子-phonon 相互作用による影響を考察する.

#### 4.1 MgB<sub>2</sub> における phonon 構造

図 25 は Mg#1 - GaAs 接合における伝導度曲線の温度依存性である. peak 間電圧  $V_{pp}$  は 6.94 mV で, これを gap 値とすると  $2\Delta = 6.94$  meV,  $2\Delta/k_B T_c = 2.19$  であった. これは 3D- $\pi$  band に対応した小さい gap であると考えられる. 他の接合から得られた値は  $2\Delta = 5.20 - 7.12$  meV,  $2\Delta/k_B T_c = 1.65 - 2.34$  であり, [39-43] の結果ともよく一致する. 温度の上昇に伴って gap に関係した構造は徐々に消えていき, 77 K 付近では特徴的

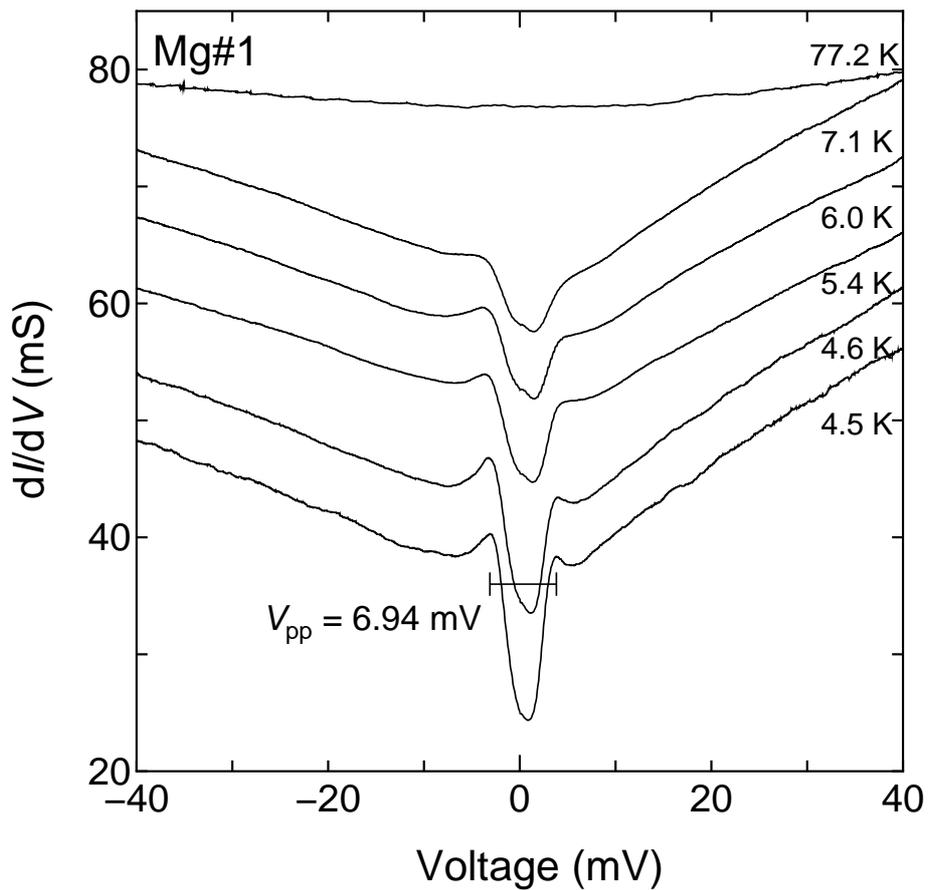


図 25 図 22 の一番上の曲線の温度依存性. 軸は 4.5 K の線に対してのもので, 他のものは上方に動かしてある.

な構造は見られない。

中性子散乱実験から得た phonon 状態密度 (generalized phonon density of states: GPDS) [44] に様々な重みをかけて,  $\alpha^2 F(\omega)$  を以下のように仮定する (図 26).

$$\text{N} : \alpha^2 F(\omega) = \text{const.} \times \text{GPDS}$$

$$\text{A} : \alpha^2 F(\omega) = \text{const.} \times \text{GPDS} \times \omega$$

$$\text{B} : \alpha^2 F(\omega) = \text{const.} \times \text{GPDS} \times (\omega_c - \omega)$$

$$\text{C} : \alpha^2 F(\omega) = \text{const.} \times \text{GPDS} \times \omega^2$$

ここで  $\omega_c = 110 \text{ meV}$  とした. これらを用いて, 2章で述べた Eliashberg 方程式より

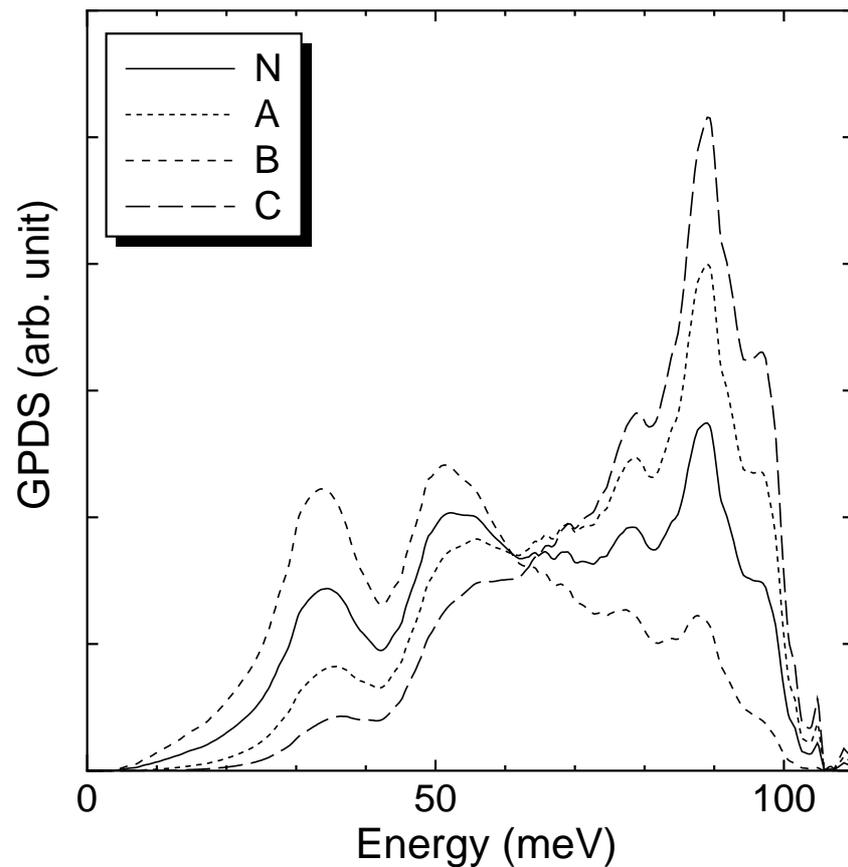


図 26 重みをかけた GPDS. これらを定数倍して  $\alpha^2 F(\omega)$  を仮定する.

$dI/dV$ ,  $2\Delta$ ,  $T_c$  を計算し, その結果を図 27- 28 に示す.  $\mu^*$  の正確な値はわからないが, 0.10 – 0.15 の範囲で計算を行ってもあまり違いがなく, 本質的な意味を変えないことから, ここでは  $\mu^* = 0.12$  として計算した結果を示している.

図中の  $\lambda \equiv 2 \int_0^\infty d\omega \alpha^2 F(\omega)/\omega$  は Coupling constant である. [45] によると  $T_c$  や  $\Delta$  を決める際に,  $\lambda$  よりも  $\alpha^2 F(\omega)$  の下側の面積  $S \equiv \int_0^\infty d\omega \alpha^2 F(\omega)$  の方が比較が便利であるため,  $S$  も同時に示してある.

図 27 は実験で得られた  $T_c$  を再現するように計算した結果である. もっとも実験値に近づいたものでさえ  $2\Delta = 11.6$  meV であり,  $\text{MgB}_2$  の  $T_c$  を説明するような gap 値は得られなかったが, 高エネルギー側の phonon の寄与を強くすることで実験の値に近づく傾向があることがわかる.

また図 28 は実験で得られた  $2\Delta$  を再現するように計算した結果である. これも高エネルギー側の寄与を強くすることで実験値に近づく傾向があることはわかるが, 実際の  $T_c$  を説明できるような結果は得られない.

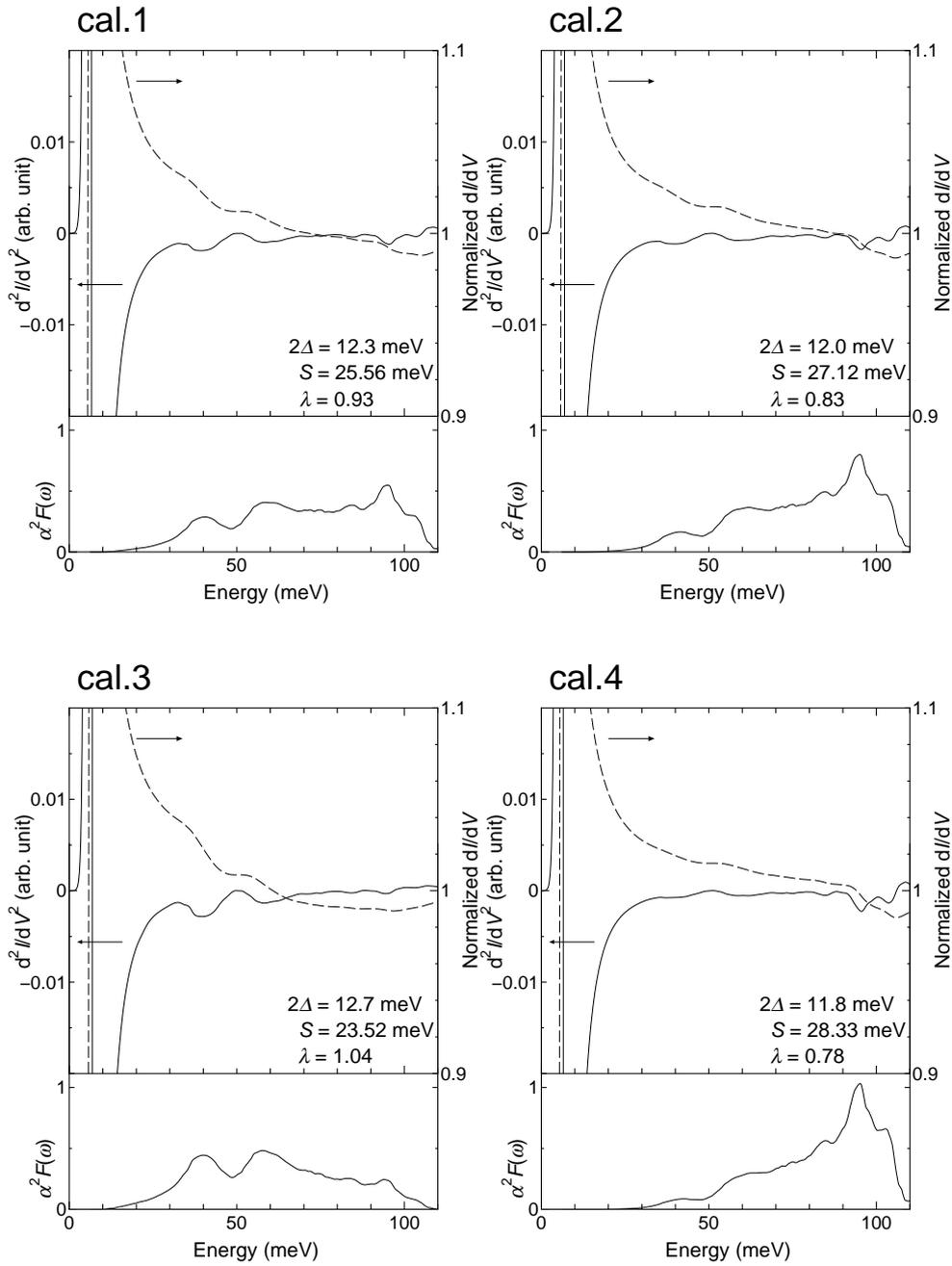


図 27  $T_c = 36.6$  K となるように計算した  $dI/dV$ ,  $d^2I/dV^2$  と  $\alpha^2 F(\omega)$ .  $\alpha^2 F(\omega)$  はそれぞれの gap 値に合わせて軸方向に動かしてある.

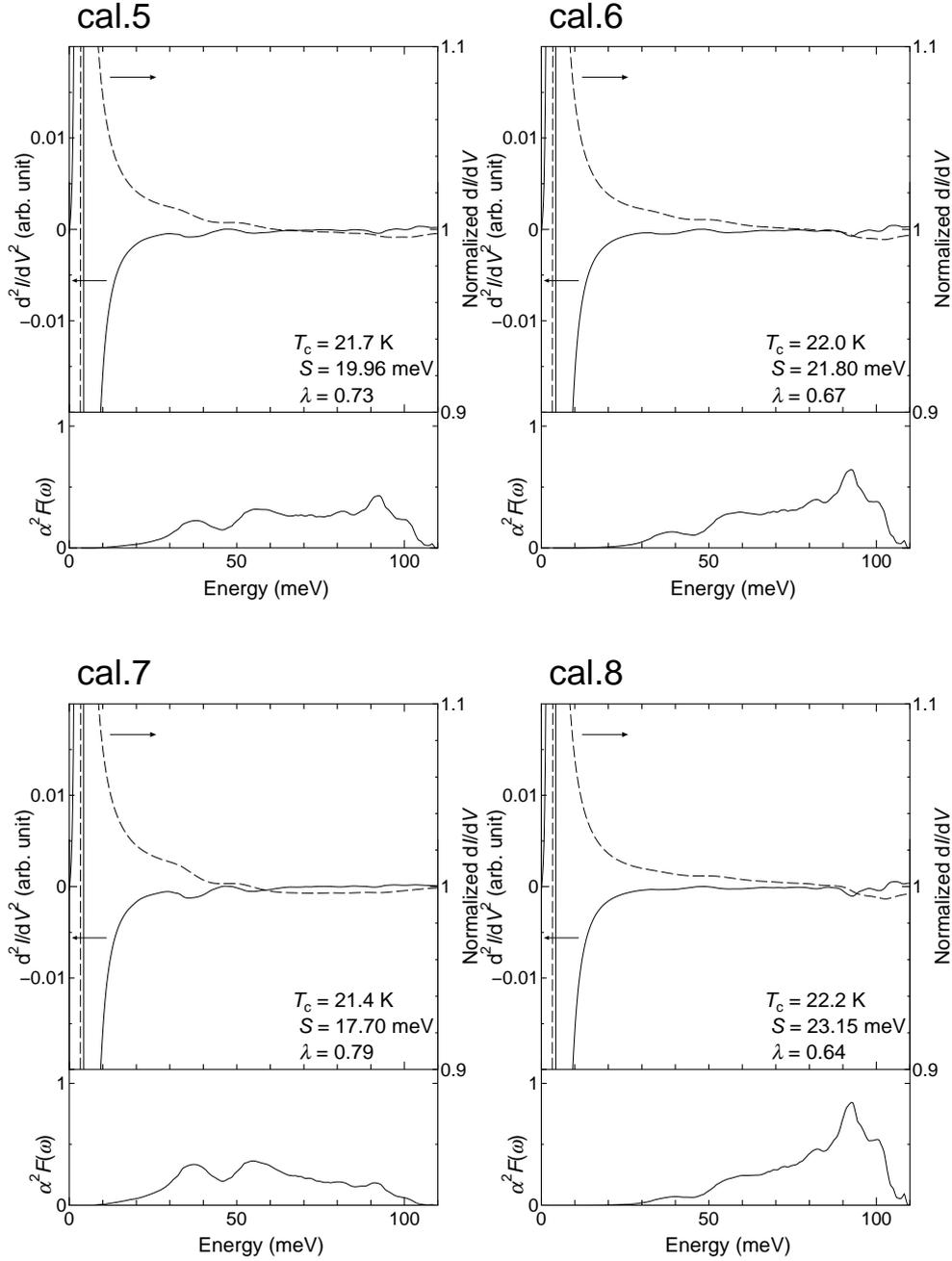


図 28  $2\Delta = 6.94$  meV となるように計算した  $dI/dV$ ,  $d^2I/dV^2$  と  $\alpha^2 F(\omega)$ .  $\alpha^2 F(\omega)$  は  $\Delta = 3.47$  meV だけ軸方向に動かしてある.

表 5 MgB<sub>2</sub> 計算結果のまとめ.

Accession no.	$T_c$ (K)	$2\Delta$ (meV)	$S$ (meV)	$\lambda$	$\alpha^2 F(\omega)$ *
Mes.	36.6	6.94	—	—	—
cal.1	36.6	12.3	23.56	0.93	N
cal.2	36.6	12.0	27.12	0.84	A
cal.3	36.6	12.7	23.52	1.05	B
cal.4	36.6	11.6	28.33	0.79	C
cal.5	21.7	6.94	19.96	0.73	N
cal.6	22.0	6.94	21.80	0.67	A
cal.7	21.4	6.94	17.70	0.79	B
cal.8	22.2	6.94	23.15	0.64	C

\* N: const.  $\times$  GPDS; A: const.  $\times$  GPDS  $\times \omega$ ; B: const.  $\times$  GPDS  $\times (\omega_c - \omega)$ ;

C: const.  $\times$  GPDS  $\times \omega^2$ .

cal.5 の  $dI/dV$  を数値的に微分し, 実験によるものと比較したものを図 29 に示す. この領域においては  $\alpha^2 F(\omega)$  での phonon の peak が  $d^2I/dV^2$  の dip に対応する. phonon による構造のいくつかは計算と実験で同程度である.

図 30 に他のいくつかの実験結果とこの計算結果を示す. これらの phonon による構造は [43] の結果とも  $\sim 58$  meV 付近の構造を除いて大体一致している. 本研究での結果で得られていない  $\sim 58$  meV 付近の phonon 構造は  $\pi$ -band と  $\sigma$ -band の band 間相互作用であり, 検出できている gap が  $\pi$ -band における gap であると考えれば  $\sigma$ -band からの寄

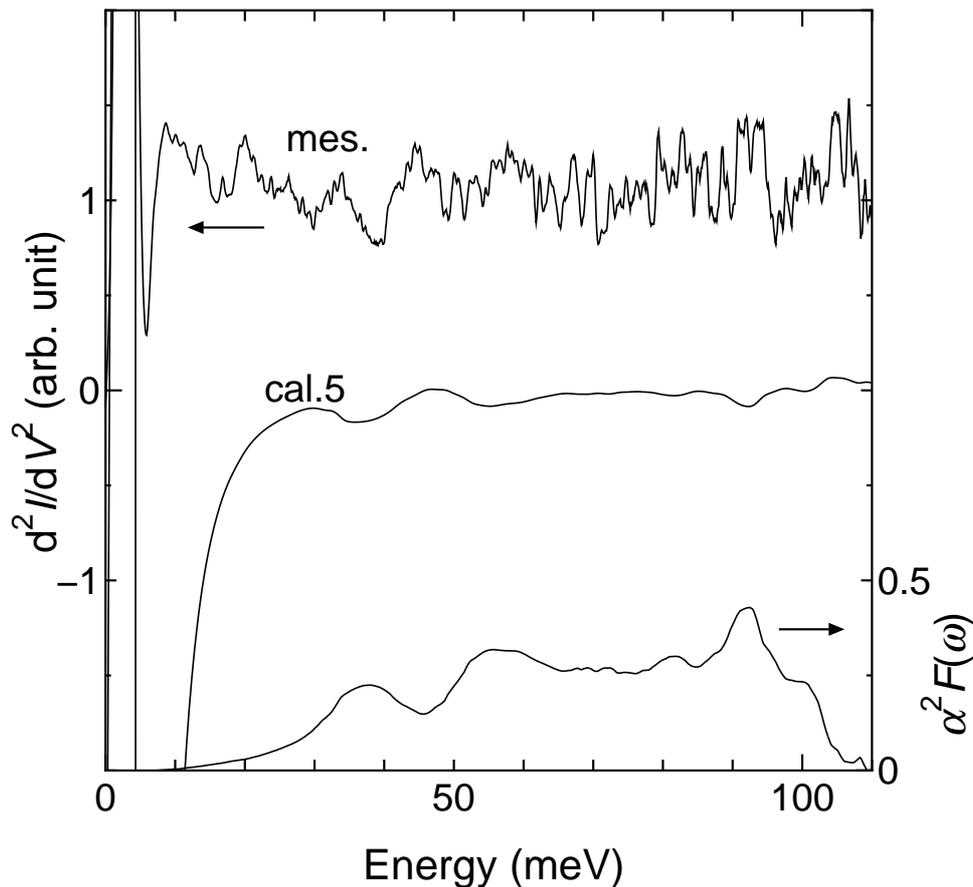


図 29 計算による  $d^2I/dV^2$  と実験結果との比較. このエネルギー領域では phonon の peak が  $d^2I/dV^2$  の dip に対応する.  $\alpha^2 F(\omega)$  は  $\Delta = 3.47$  meV だけずらしてある.

与が現れないことは妥当である。計算と一致しなかった実験の  $T_c$  も、この構造による寄与を含めれば説明が付きそうである。さらに、ab 面内以外のトンネル結果では  $\sigma$ -band からの  $\alpha^2F(\omega)$  への寄与が 1% 程度であるという報告 [46] も考慮すれば、今回の多結晶体で行った実験で得られている gap 端から測った位置に  $\pi$ -band による phonon の構造が現れていることも説明ができる。従って今回の結果は gap 構造だけでなく phonon による構造も得ることができていたと結論することができ、 $\sigma$ -band からの gap の寄与を考慮

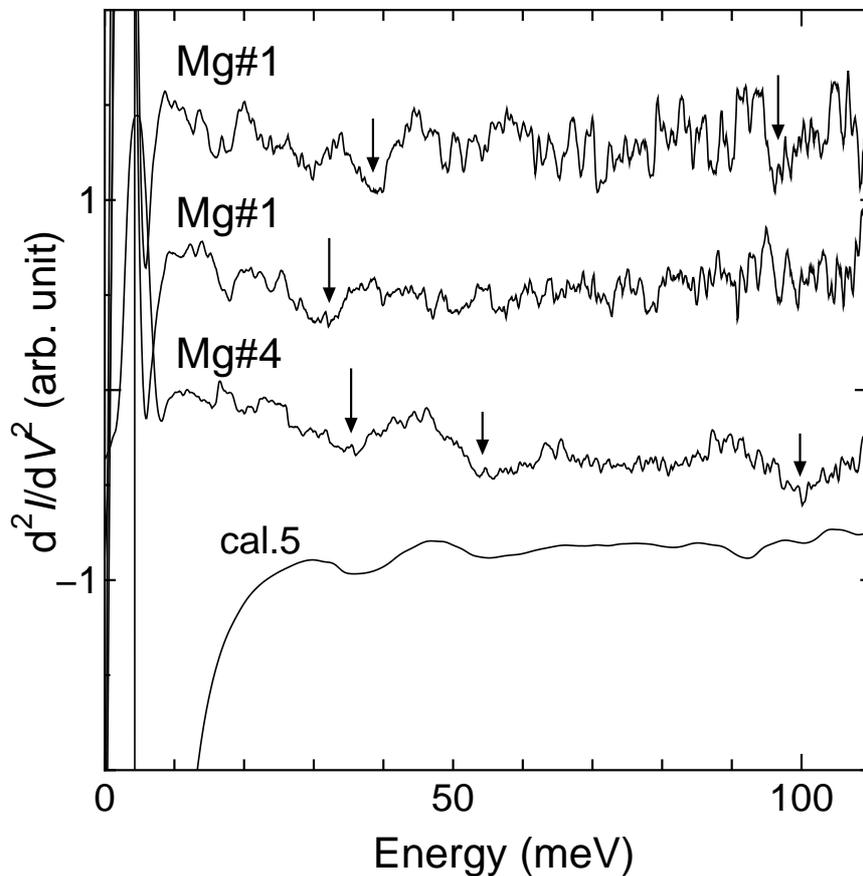


図 30 計算による  $d^2I/dV^2$  といくつかの実験結果との比較。上の 2 つの曲線は同一試料で接合が異なる。矢印で示した部分で phonon の構造との対応が見られる。それぞれの曲線は見易さのために上下にずらしてある。

すれば  $\text{MgB}_2$  の超伝導機構は電子-phonon 相互作用の関与を支持することが推察できる。一方で,  $\text{MgB}_2$  の超伝導機構を電子-phonon 相互作用で結論付けるには, 電子-phonon 相互作用の強さに関する議論が必要であるが, この実験だけでは判断がつかないため, より良質の試料を用いたさらなる実験精度の向上と他の実験との比較による解析が今後期待される。

## 4.2 鉄系超伝導体の phonon 構造

図 31 は BK#1 - GaAs 接合における伝導度曲線の温度依存性である.  $V_{pp}$  は 18.0 mV で, これから  $2\Delta = 18.0$  meV,  $2\Delta/k_B T_c = 6.8$  と決めた. これらの値は同様の  $T_c$  をもつ  $Sr_{1-x}K_xFe_2As_2$  に対する STM の結果,  $2\Delta = 20$  meV,  $2\Delta/k_B T_c = 7.3$  [47] や, BKFA

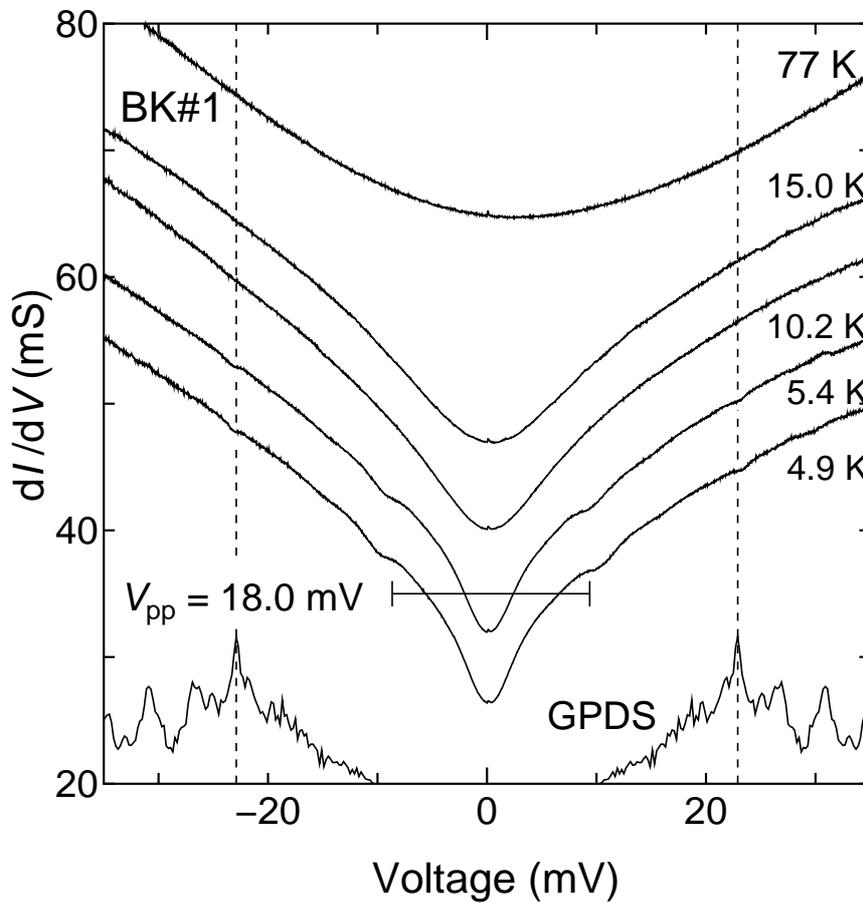


図 31 図 23 の下側の曲線の温度依存性. 軸は 4.9 K の線に対してのもので, 他のものは上方に 5mS ずつ動かしてある. 点線は後に議論する phonon の位置を示している. 一番下の線は中性子散乱実験による  $BaFe_2As_2$  の phonon 状態密度で, bias 方向に 10.3 mV ずらしてある.

に対する PCAR の結果  $2\Delta_L \sim 18.4$  meV,  $2\Delta_L/k_B T_c \sim 9$  [22] と同程度であった。温度が上昇するにつれて, gap に関係した構造は消失しているが, 15 K でも超伝導からの寄与と考えられる伝導度の減少は存在している。77 K では特徴的な構造は見られない。一番下の曲線は非弾性中性子散乱実験の結果による BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> の GPDS [48] である。

4.9 K と 5.4 K の曲線で  $V \sim \pm 23$  mV のところ (点線で示した位置) に微細な構造が見られる。これら  $V \sim \pm 23$  mV の構造の起源はいくつか要因が考えられる。一つ目は S-I-S 接合が試料内部にできあがってしまっているという可能性。この場合, S-I-S 接合による寄与が Ba122 - GaAs 接合による寄与の 2 倍の位置に peak ができ, 2 つの構造が伝導度曲線に現れる。しかし, 今回の結果においては 2 番目の gap を  $\Delta_2 = 23.0$  meV とすると, 一つ目の値の 2 倍である  $2\Delta_1 = 18.0$  meV と比べて大きすぎる。従って S-I-S 接合の可能性は否定される。

2 つ目の考えられる可能性として, 異なる band からの 2 重 gap 構造を検出したことが挙げられる。しかし, これについても大きいほうの gap 値  $2\Delta_L$  は 40 meV 以上となってしまう, このような大きなサイズの gap は今までのところ報告されていない上, もしそれが gap であれば  $T_c$  はもっと高くなるはずである。従ってこの可能性も否定される。

以上のことより,  $V \sim \pm 23$  mV の微細構造は何らかの相互作用をこのエネルギー領域で検出していることになり, ここは phonon のエネルギー領域であるため, GPDS の peak が対応していると考えerことは妥当である。

GPDS の低エネルギー側の peak がこれらの構造に寄与するとして, GPDS を両方の bias 方向にずらし, その原点から  $2\Delta$  を見積もると 20.6 meV で,  $2\Delta/k_B T_c = 7.7$  だった。上記の  $V_{pp}$  から決めた  $2\Delta$  とも近いので, このあたりの領域に gap が存在していると考えられる。

他の実験結果は full-gap 超伝導を示唆しているため [49–51], s-wave Eliashberg 方程式を用いて電子-phonon 相互作用について解析する.

MgB<sub>2</sub> と同様に,  $\alpha^2 F(\omega)$  を以下のように仮定する.

$$\text{N} : \alpha^2 F(\omega) = \text{const.} \times \text{GPDS}$$

$$\text{A} : \alpha^2 F(\omega) = \text{const.} \times \text{GPDS} \times \omega$$

$$\text{B} : \alpha^2 F(\omega) = \text{const.} \times \text{GPDS} \times (\omega_c - \omega)$$

$$\text{C} : \alpha^2 F(\omega) = \text{const.} \times \text{GPDS} \times (\omega_c - \omega)^2$$

ここでは  $\omega_c = 40$  meV とした. この計算においても  $\mu^*$  をいろいろ変えて計算したが, MgB<sub>2</sub> 同様本質的な意味を変えなかったため,  $\mu^* = 0.12$  とした結果を示している.

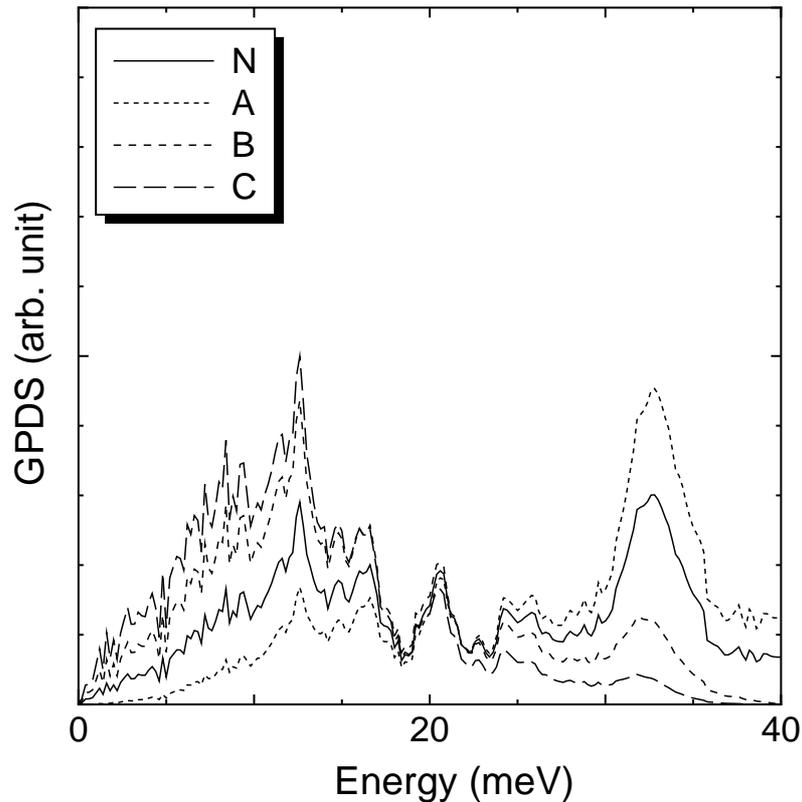


図 32 重みをかけた GPDS. これらを定数倍して  $\alpha^2 F(\omega)$  を仮定する.

図 33 は実験で得られた  $T_c = 31.1$  K を再現するように計算した結果である．前に重み  
をかけた場合の方が実験の gap 値に近づく傾向があることがわかる． $2\Delta$  を実験の値に近  
づけるためには、もっと高い  $T_c$  になるように計算しなければならない．

実験の  $V_{pp}$  から求めた gap 値  $2\Delta = 18.0$  meV と、GPDS から見積もった gap 値  
 $2\Delta = 20.6$  meV にあわせるように計算した結果は図 34, 35 にそれぞれ示す．ここで  
も前に重みをかけたものが実験の  $T_c$  に近づく傾向がある．完全な再現にはいたってな  
いが、cal.12 の結果はこの物質で想定できる  $T_c$  であり、正確な  $\alpha^2F(\omega)$  がわかれば、電  
子-phonon 相互作用で説明がつくかもしれない．

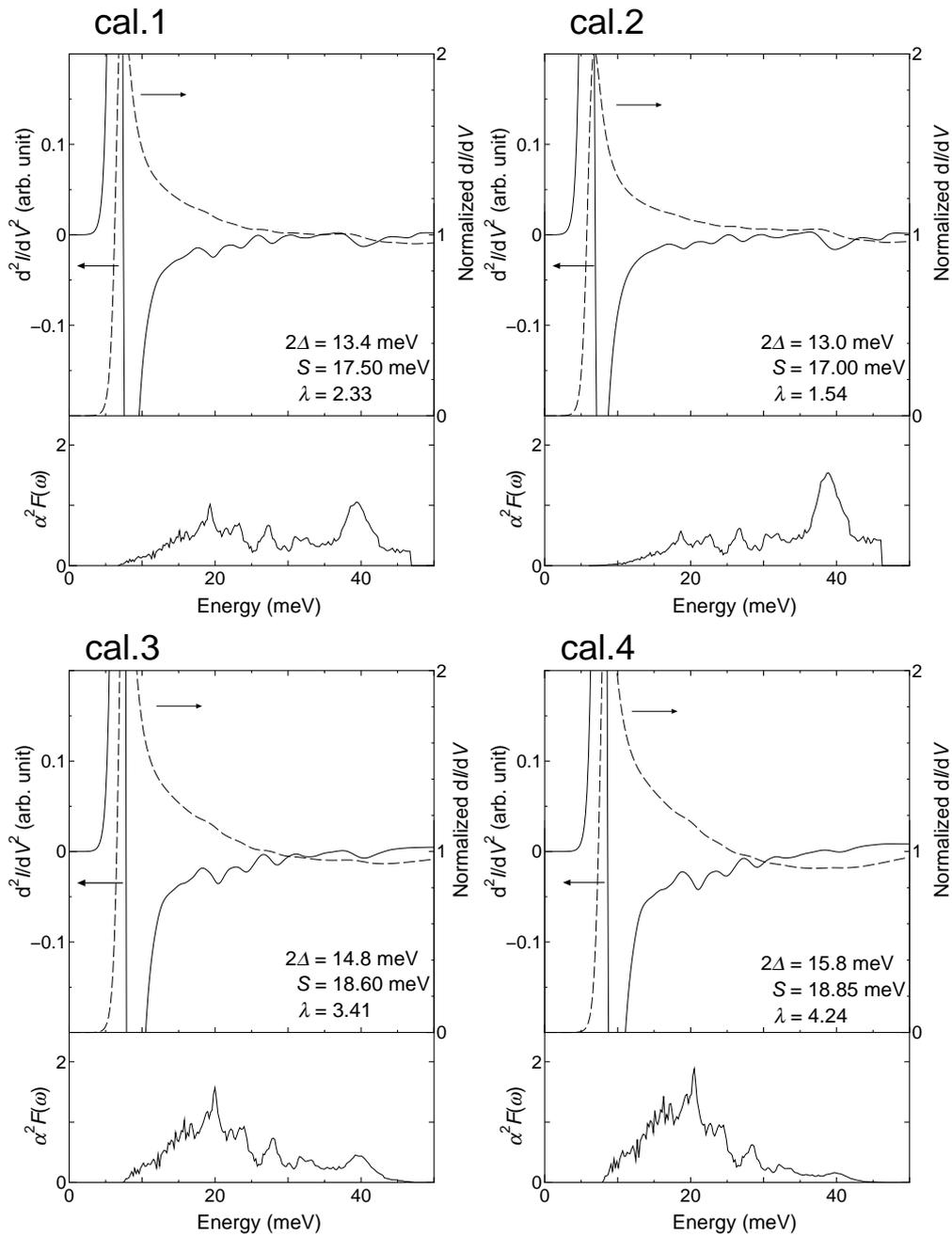


図 33  $T_c = 31.1$  K となるように計算した  $dI/dV$ ,  $d^2I/dV^2$  と  $\alpha^2 F(\omega)$ .  $\alpha^2 F(\omega)$  はそれぞれの gap 値に合わせて軸方向に動かしてある.

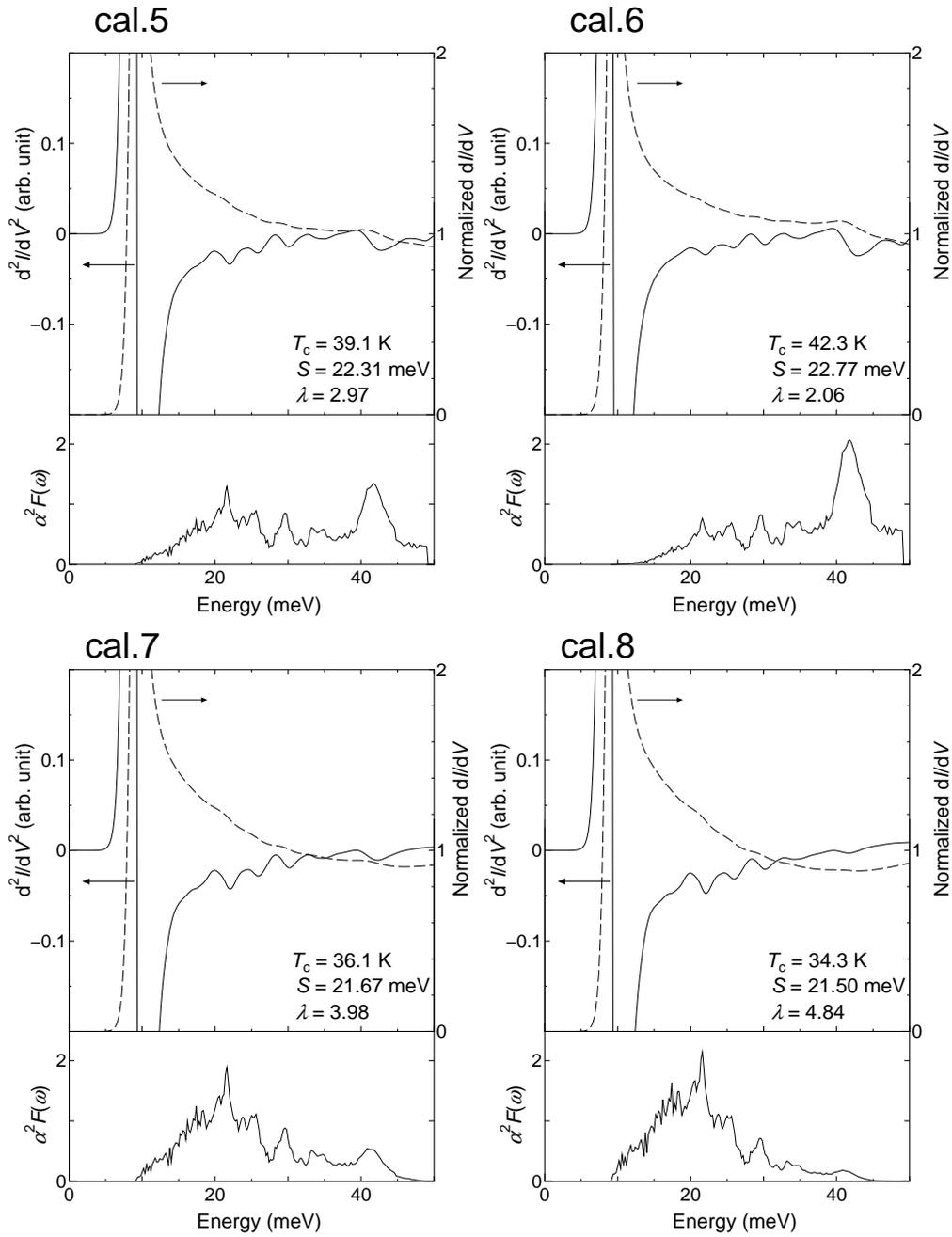


図 34  $2\Delta = 18.0$  meV となるように計算した  $dI/dV$ ,  $d^2I/dV^2$  と  $\alpha^2 F(\omega)$ .  $\alpha^2 F(\omega)$  は  $\Delta = 9.0$  meV だけ軸方向に動かしてある.

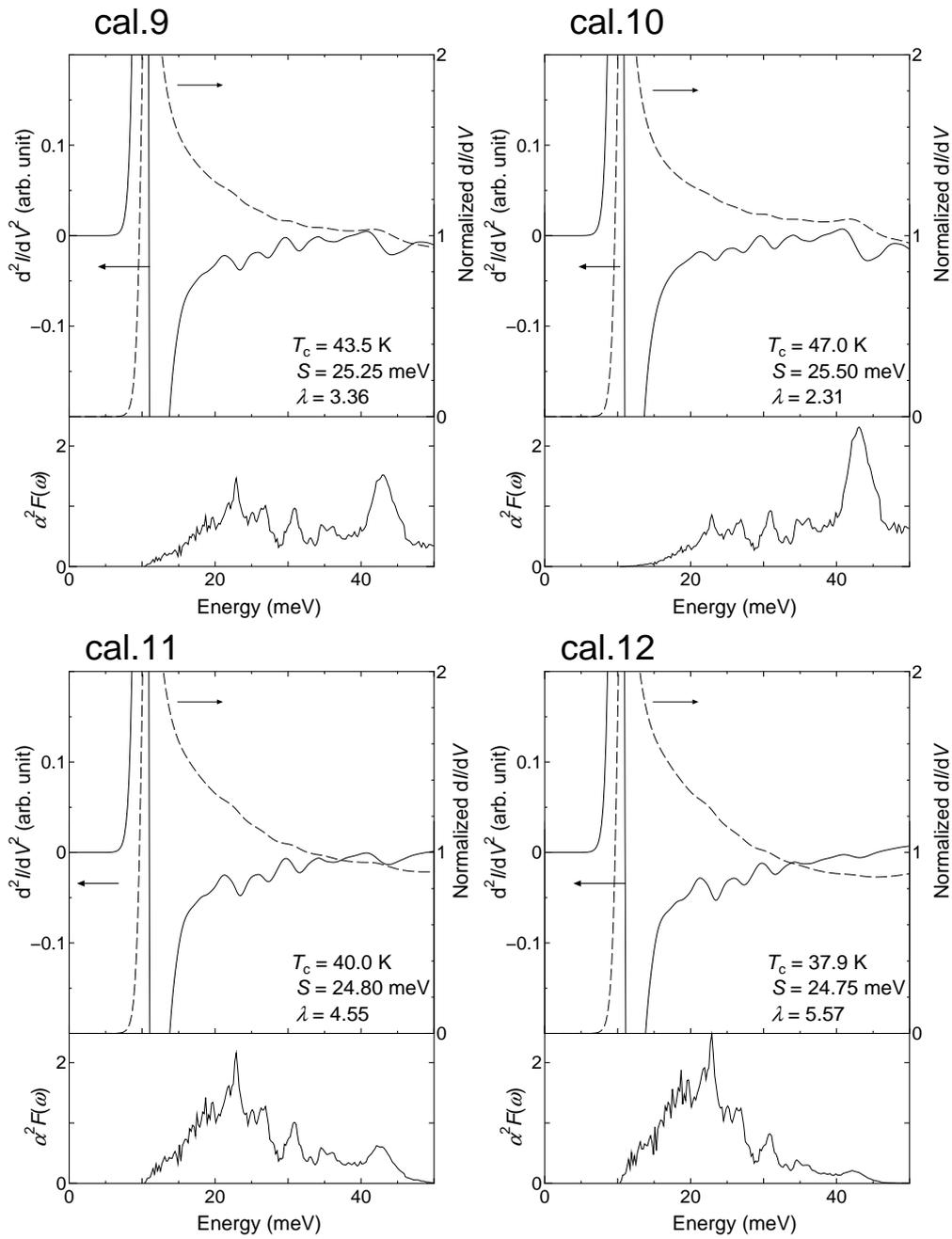


図 35  $2\Delta = 20.6 \text{ meV}$  となるように計算した  $dI/dV$ ,  $d^2I/dV^2$  と  $\alpha^2 F(\omega)$ .  $\alpha^2 F(\omega)$  は  $\Delta = 10.3 \text{ meV}$  だけ軸方向に動かしてある.

表 6 BKFA 計算結果のまとめ.

Accession no.	$T_c$ (K)	$2\Delta$ (meV)	$S$ (meV)	$\lambda$	$\alpha^2 F(\omega)$ *
Mes.	31.1	18.0	—	—	—
cal.1	31.1	13.4	17.50	2.41	N
cal.2	31.1	13.0	17.00	1.56	A
cal.3	31.1	14.8	18.60	3.59	B
cal.4	31.1	15.8	18.85	4.50	C
cal.5	39.1	18.0	22.31	3.08	N
cal.6	42.3	18.0	22.77	4.18	A
cal.7	36.1	18.0	21.67	4.18	B
cal.8	34.3	18.0	21.50	5.14	C
cal.9	43.5	20.6	25.25	3.48	N
cal.10	47.0	20.6	25.50	2.34	A
cal.11	40.0	20.6	24.80	4.78	B
cal.12	37.9	20.6	24.75	5.91	C

\* N: const.  $\times$  GPDS; A: const.  $\times$  GPDS  $\times \omega$ ; B: const.  $\times$  GPDS  $\times (\omega_c - \omega)$ ;

C: const.  $\times$  GPDS  $\times (\omega_c - \omega)^2$ .

$T_c$  と  $2\Delta$  の両方を数値的に再現できるか試みることも重要であるが, 正確ではない  $\alpha^2 F(\omega)$  を使っているため, いかにも再現しようと本質的な意味をもたない. この計算の主旨は,  $V \sim \pm 23$  mV の微細構造と phonon による構造との関係を明らかにすることである.

cal.5, cal9 の計算結果と実験の結果を数値的に微分した  $d^2 I/dV^2$  曲線を比較して図 36 に示す. これらは  $\lambda$  の値が optical spectroscopy の結果  $\lambda = 3.4$  [52] と同じ程度である. この領域では  $d^2 I/dV^2$  曲線における dip が phonon の peak 位置に対応している.

どちらの計算による曲線も低エネルギー側の最初の dip は実験の  $d^2 I/dV^2$  と同程度のエネルギー位置である (図中に点線で示した位置). これは実験で得られた  $V \sim \pm 23$  mV の微細構造が phonon に起因するもので, gap の値とも矛盾しないことを示している.

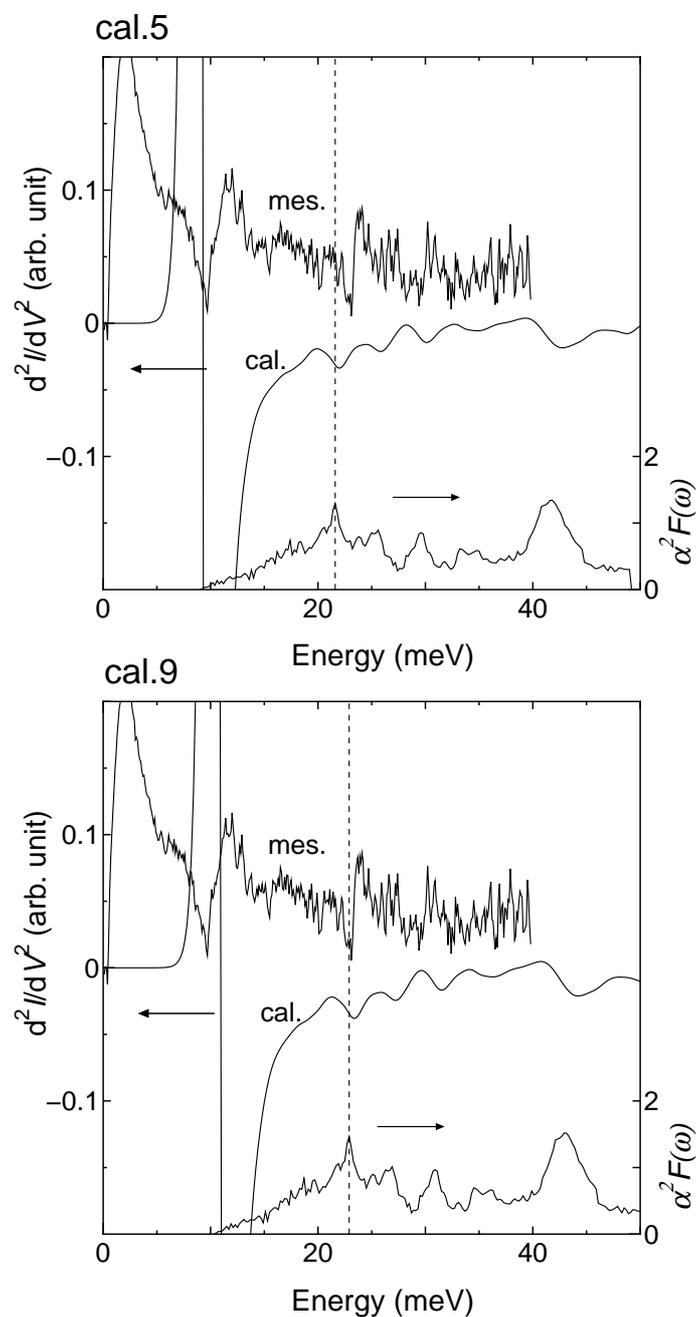


図 36 cal.5, cal.9 による計算と実験の結果の  $d^2I/dV^2$  曲線. 一番下の線は仮定した  $\alpha^2 F(\omega)$ . この範囲では  $d^2I/dV^2$  における dip が phonon の peak 位置に対応する.  $\alpha^2 F(\omega)$  はそれぞれ  $\Delta = 9.0, 10.3$  meV だけずらしてある. 点線は phonon 位置を比較しやすくするために引いた.

計算によるものは phonon の peak や dip が少し broad で、実験による結果との逸脱があるように見える。これはおそらく GPDS の実験値を使って計算したため、もし phonon の peak がもっと鋭ければ計算による  $d^2I/dV^2$  ももっと鋭くなるはずである。実際に、[48] 中の計算による phonon 状態密度はもっと鋭い形をしており、この逸脱は実験の結果を必ずしも否定するものではない。

また、低 bias 側に重みをかけたものを図 37 に示す。必然低 bias 側の phonon peak が鋭くなり、これと実験結果を比較するとより近い結果となることがわかる。温度が減少するにつれて、 $\lambda$  は増加し、 $\alpha^2F(\omega)$  は低 bias 側の peak を強めるという報告 [52] とも一致する。

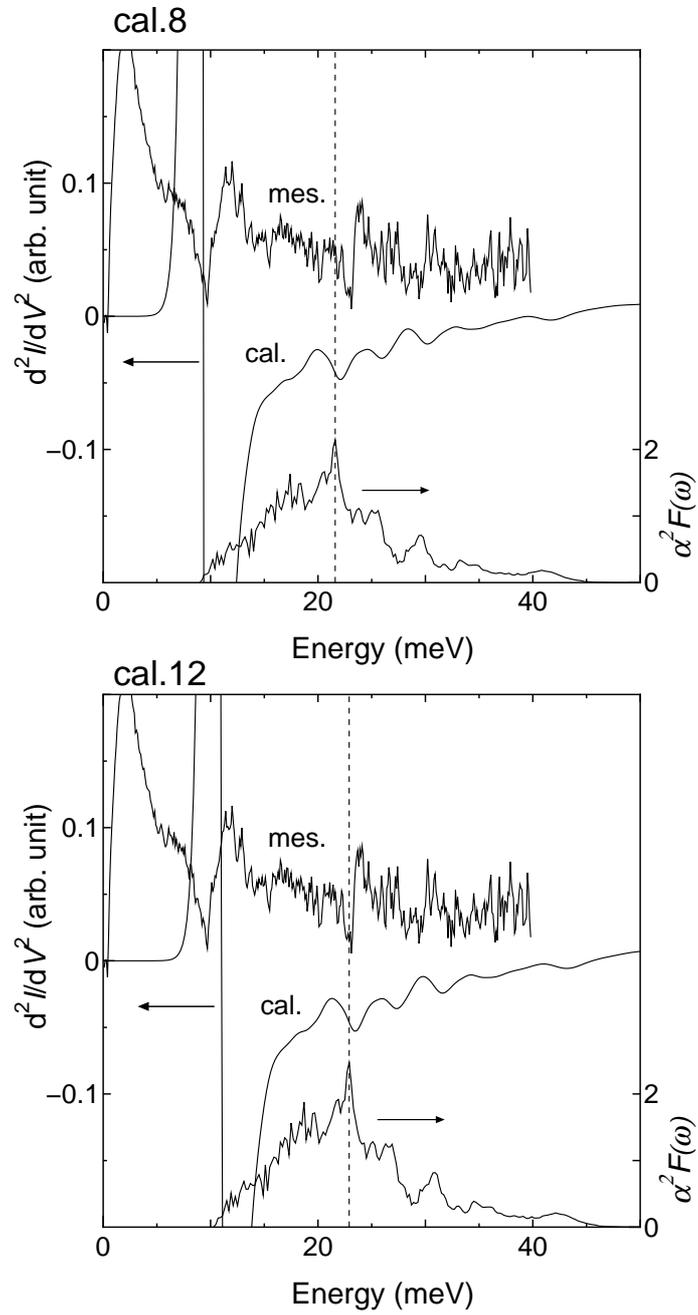


図 37 cal.8, cal.12 による計算と実験の結果の  $d^2I/dV^2$  曲線. 一番下の線は仮定した  $\alpha^2F(\omega)$ .  $\alpha^2F(\omega)$  はそれぞれ  $\Delta = 9.0, 10.3$  meV だけずらしてある. 点線は phonon 位置を比較しやすくするために引いた.

### 4.3 伝導度曲線の再現性

最後に伝導度曲線の gap 構造の再現性について述べておく.  $\text{MgB}_2$  における測定では, 図 38 に示すようにほぼ毎回の測定において明確な gap 構造を得ることができた.

一方鉄系の超伝導体においては, 図 23 の上側の曲線のように, 特徴的な構造が現れなかった, あるいは現れてもわずかな傾きの変化があったのみという伝導度曲線も存在した. この理由としては主に試料内部における不純物による効果ではないかと思われ, 図 15 を

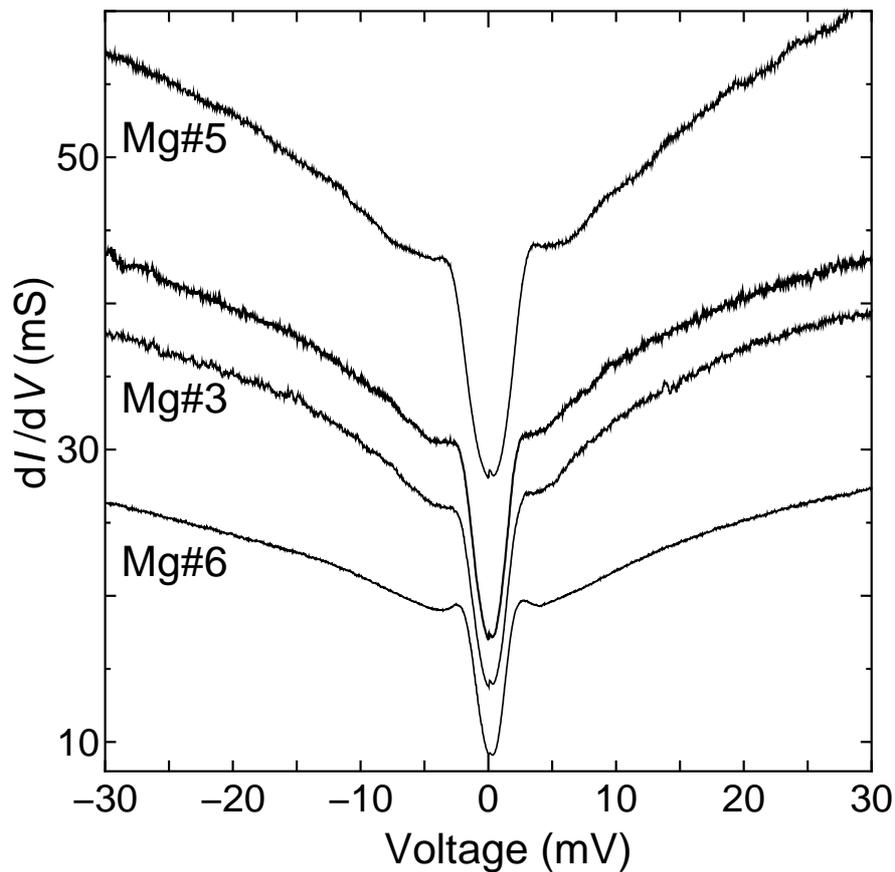


図 38 異なる接合における  $T = 4.2$  K での微分伝導度曲線. ほぼ毎回の測定で明確な gap が観測できている.

見ても明らかなように、XRD スペクトルですら検出可能なほどの不純物相があり、これが影響すると考えることができる。

図 39 に gap に関連した構造の得られた曲線と、それを平滑化した曲線を示す。1 番上は、図 23 の下側の曲線、2 番目はそれを平滑化した曲線、3、4 番目は gap に関連した構造が見えない曲線である。平滑化した曲線は 3、4 番目の gap の見えない曲線と類似した曲線になっている。トンネル分光では表面極近傍の電子状態についての情報しか得られないため、マクロ領域接合の場合、領域全体にわたる平均的な電子状態が観測される。従って多分に存在する不純物によって散乱を受けた結果、低  $T_c$  化された、あるいは本質的に常伝導

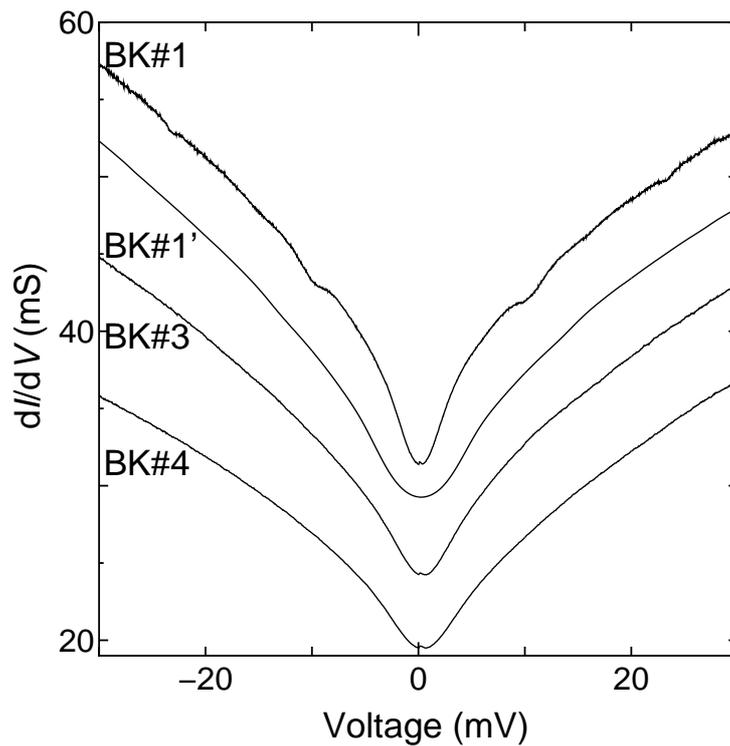


図 39 gap 構造の現れた曲線を平滑化したものと gap の現れなかった曲線との比較。1 番上は図 23 の下側の曲線、2 番目はそれを平滑化したもの、3、4 番目は gap の見えていない曲線。

的な表面領域の電子状態の反映のため、超伝導 gap のないスペクトルが観測されたのではないかと考えられる。

図 40 に、gap の得られていない曲線を gap 領域で拡大した図を示す。生データではわかりにくいですが、2 階微分した曲線で見ると矢印で示した場所で傾きの変化があることがわかる。点線は  $V = \pm 9$  mV に引いてあるが、これは前述の伝導度の gap のエネルギー位置と同程度である。この傾きの変化は、ほぼ毎回 gap エネルギー領域で観測することがで

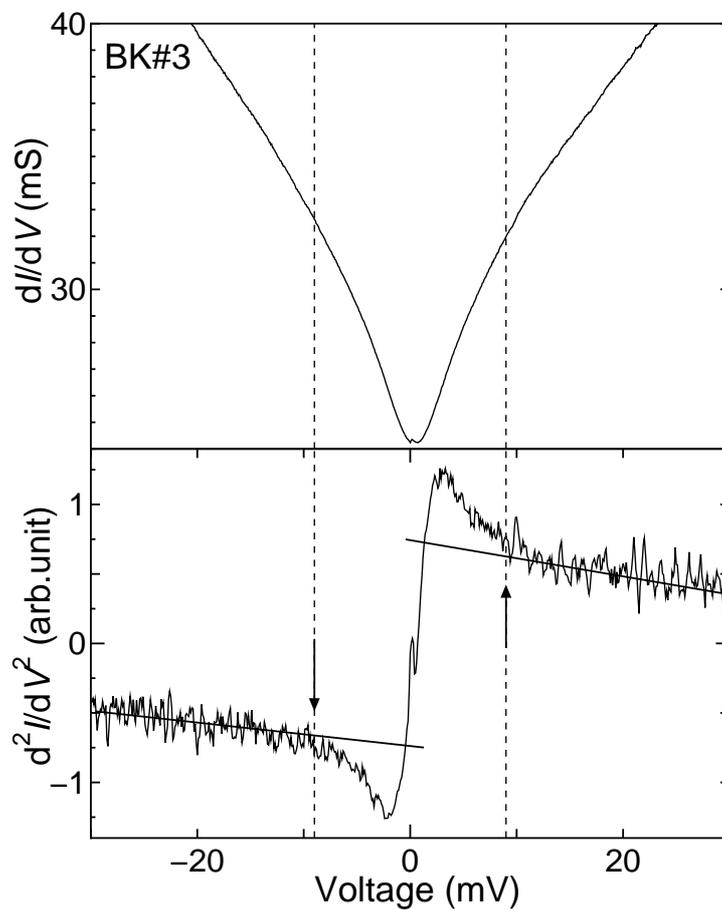


図 40 gap 構造の現れなかった曲線とそれを数値的に微分したもの。矢印で示したエネルギー位置に傾きの変化があることがわかる。明確な構造が得られなかった曲線でも、gap 位置近傍での傾きの変化は毎回観測された。

きた. このことは, gap に関係した構造が明確ではないにしても毎回検出されていることを示している. 従って不純物の少ない多結晶体, あるいは単結晶で測定を行えば, もっと peak の鋭い伝導度が得られると考えられる. 今後はそういった良質の試料で測定を行い, より精度の高い解析をすることが期待される.

## 5 結論

本研究では、銅酸化物超伝導体、 $\text{MgB}_2$ 、鉄系超伝導体のような高温超伝導体に対してトンネル伝導度測定を用いた研究を行った。金属間化合物高温超伝導体に p 型縮退半導体 GaAs を接触させてトンネル接合を作る手法を導入し、超伝導 gap に関係した構造を得ることに成功した。この手法は半導体内部にできるバリアをトンネルバリアとして用いるため、結晶表面の問題などの困難を減らすことができ、トンネル接合を作る上で、大きな改善をもたらすことができた。試料の均一性が高ければほぼ毎回 gap の構造は観測することができる。

金属間化合物高温超伝導体に対してこの手法を用いたのは本研究がはじめてであり、得られる結果の有益性を吟味することも目的のひとつであった。

実験に用いた試料は主に  $\text{MgB}_2$  や鉄系超伝導体  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  で、多結晶体の試料を用いているにも関わらず gap に関係した構造が得られ、得られた gap 値は他の単結晶などを用いて得られている実験とよい一致を示した。また、gap 構造の外側のエネルギー領域に他の相互作用に起因する構造も検出ができた。この構造は phonon のエネルギー領域に現れていたため、非弾性中性子散乱実験による phonon 状態密度からスペクトル関数  $\alpha^2F(\omega)$  を仮定し、s-wave Eliashberg 方程式を用いて電子-phonon 相互作用について解析した。

多結晶体を用いているため、 $\text{MgB}_2$  の 2 重 gap 構造を得ることはできなかったが、 $\pi$ -band に寄与する電子-phonon 相互作用による構造も検出できた。この結果から、 $\sigma$ -band からの寄与による構造の検出ができれば、 $T_c$  の説明もつくと思われ、 $\text{MgB}_2$  の超伝導機構は電子-phonon 相互作用の影響を受けていると結論できる。

また、鉄系超伝導体は低エネルギー側の phonon による構造が計算と実験のものと同程度であり、これも電子-phonon 相互作用に関係する構造を検出できていたことを示す。計算の結果、 $\alpha^2 F(\omega)$  に適当な重みをかけることでこの物質系で考えられる  $T_c$  まで再現することができ、phonon が少なからず超伝導へ寄与していることが示せた。従ってどちらの超伝導体においても超伝導機構を解明する上で重要な結果を得ることができ、半導体を用いる本研究の有益性を支持するものであったと結論できる。

今後の展望としては、より純度・均一性の高い多結晶体または単結晶を準備し、それを用いて同実験を行うことにより、より精度の高い解析を可能とすることが期待される。もっと鋭い peak の立つ伝導度曲線を観測し、さらに明確な phonon による構造を得ることができれば、正確な  $\alpha^2 F(\omega)$  を得ることができ、超伝導機構の解明にさらなる発展をもたらすことができる。

また、本研究で用いた手法は多結晶体に適用して比較的容易に gap 構造を得ることができたため、現在のところ大型の単結晶を得るのが難しい物質、たとえば 1111 系の鉄系超伝導体などを作製し、実験を行うことでさらに有益な解析も可能になると考えられる。

## 参考文献

- [1] H.K. Onnes, Akad. van Wetenschappen **14**, 113, 818 (1911)
- [2] E. Maxwell, Phys. Rev. **78**, 477 (1950)
- [3] C.A. Reynolds, B. Serin, W.H. Wright, L.B. Nesbitt, Phys. Rev. **78**, 487 (1950)
- [4] L.N. Cooper, Phys. Rev. **104**, 1189 (1956)
- [5] J. Bardeen, L.N. Cooper, J.R. Schrieffer, Phys. Rev. **108**, 1175 (1957)
- [6] J.G. Bednorz, K.A. Müller, Z. Phys. B **64**, 189 (1986)
- [7] C.E. Gough, M.S. Colclough, E.M. Forgan, R.G. Jordan, M. Keene, C.M. Muirhead, A.I.M. Rae, N. Thomas, J.S. Abell, S. Sutton, Nature **326**, 855 (1987)
- [8] J.S. Tsai, Y. Kubo, J. Tabuchi, Phys. Rev. Lett. **58**, 1979 (1987)
- [9] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu, Nature **410**, 63 (2001)
- [10] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, H. Hosono, J. Am. Chem. Soc. **130**, 3296 (2008)
- [11] X.H. Chen, T. Wu, G. Wu, R.H. Liu, H. Chen, D.F. Fang, Nature **453**, 761 (2008)
- [12] G.F. Chen, Z. Li, D. Wu, G. Li, W.Z. Hu, J. Dong, P. Zheng, J.L. Luo, N.L. Wang, Phys. Rev. Lett. **100**, 247002. (2008)
- [13] Z.A. Ren, G.C. Che, X.L. Dong, J. Yang, W. Lu, W. Yi, X.L. Shen, Z.C. Li, L.L. Sun, F. Zhou, Z.X. Zhao, Europhys. Lett. **83**, 17002 (2008)
- [14] M. Rotter, M. Tegel, D. Johrendt, Phys. Rev. Lett. **101**, 107006 (2008)

- [15] K. Sasmal, B. Lv, B. Lorenz, A.M. Guloy, F. Chen, Y.Y. Xue, C. Chu, Phys. Rev. Lett. **101**, 107007 (2008)
- [16] M.S. Torikachvili, S.L. Bud'ko, N. Ni, P.C. Canfield, Phys. Rev. Lett. **101**, 057006 (2008)
- [17] H.S. Jeevan, Z. Hossain, D. Kasinathan, H. Rosner, C. Geibel, P. Gegenwart, Phys. Rev. B **78**, 092406 (2008)
- [18] I. Giaever, H.R. Hart, K. Megerle, Phys. Rev. **126**, 941 (1962)
- [19] Y. Yin, M. Zech, T.L. Williams, J.E. Hoffman, Physica C **469**, 535 (2009)
- [20] Y. Yin, M. Zech, T.L. Williams, X.F. Wang, G. Wu, X.H. Chen, J.E. Hoffman, Phys. Rev. Lett. **102**, 097002 (2009)
- [21] F. Massee, Y. Huang, R. Huisman, S. de Jong, J.B. Goedkoop, M.S. Golden, Phys. Rev. B **79**, 220517 (2009)
- [22] P. Samuely, Z. Pribulová, P. Szabó, G. Pristáš, S.L. Bud'ko, P.C. Canfield, Physica C **469**, 507 (2009)
- [23] Y. Shiina, D. Shimada, A. Mottate, Y. Ohyagi, N. Tsuda, J. Phys. Soc. Jpn. **64**, 2577 (1995)
- [24] E. Wang, J.M. Tarascon, L.H. Greene, G.W. Hull, W.R. McKinnon, Phys. Rev. B **41**, 6582 (1990)
- [25] T.W. Klimczuk, W. Sadowski, P.W. Klamut, B. Dabrowski, Physica C **341**, 395 (2000)
- [26] C.U. Jung, M.S. Park, W.N. Kang, M.S. Kim, S.Y. Lee, S.I. Lee, Physica C **353**(3-4), 162 (2001)

- [27] W.N. Kang, H.J. Kim, E.M. Choi, C.U. Jung, S.I. Lee, *Science* **292**(5521), 1521 (2001)
- [28] S. Lee, H. Mori, T. Masui, Y. Eltsev, A. Yamamoto, S. Tajima, *J. Phys. soc. Jpn.* **70**, 2255 (2001)
- [29] M. Rotter, M. Pangerl, M. Tegel, D. Johrendt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 7949 (2008)
- [30] J.H. Chu, J.G. Analytis, C. Kucharczyk, I.R. Fisher, *Phys. Rev. B* **79**, 014506 (2009)
- [31] A.S. Sefat, R. Jin, M.A. McGuire, B.C. Sales, D.J. Singh, D. Mandrus, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 117004 (2008)
- [32] R.S. Gonnelli, D. Daghero, G.A. Ummarino, M. Tortello, D. Delaude, V.A. Stepanov, J. Karpinski, *Physica C* **456**, 134 (2007)
- [33] N. Tsuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **8**, 582 (1969)
- [34] D. Shimada, Y. Shiina, A. Mottate, Y. Ohyagi, N. Tsuda, *Phys. Rev. B* **51**(22), 16495 (1995). DOI 10.1103/PhysRevB.51.16495
- [35] I. Takeuchi, J.S. Tsai, T. Manako, Y. Kubo, *Phys. Rev. B* **40**, 9286 (1989)
- [36] T. Ekino, J. Akimitsu, *Phys. Rev. B* **40**, 7364 (1989)
- [37] D.H. Wu, J. Mao, S.N. Mao, J.L. Peng, X.X. Xi, T. Venkatesan, R.L. Greene, S.M. Anlage, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 85 (1993)
- [38] B. Stadlober, G. Krug, R. Nemetschek, R. Hackl, J.L. Cobb, J.T. Markert, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4911 (1995)
- [39] A.M. Cucolo, F. Bobba, F. Giubileo, D. Roditchev, *Physica A* **339**, 112 (2004)

- [40] P. Samuely, P. Szabó, J. Kačmarčík, T. Klein, A.G.M. Jansen, *Physica C* **385**, 244 (2003)
- [41] H. Schmidt, J.F. Zasadzinski, K.E. Gray, D.G. Hinks, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 127002 (2002)
- [42] R.S. Gonnelli, D. Daghero, G.A. Ummarino, V.A. Stepanov, J. Jun, S.M. Kazakov, J. Karpinski, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 247004 (2002)
- [43] J. Geerk, R. Schneider, G. Linker, A.G. Zaitsev, R. Heid, K.P. Bohnen, H. v. Löhneysen, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 227005 (2005)
- [44] R. Osborn, E.A. Goremychkin, A.I. Kolesnikov, D.G. Hinks, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 017005 (2001)
- [45] Y. Shiina, Y.O. Nakamura, *Solid State Commun.* **76**, 1189 (1990)
- [46] O.V. Dolgov, R.S. Gonnelli, G.A. Ummarino, A.A. Golubov, S.V. Shulga, J. Kortus, *Phys. Rev. B* **68**, 132503 (2003)
- [47] M.C. Boyer, K. Chatterjee, W.D. Wise, G.F. Chen, J.L. Luo, N.L. Wang, E.W. Hudson, arXiv:0806.4400. (2008)
- [48] M. Zbiri, H. Schober, M.R. Johnson, S. Rols, R. Mittal, Y. Su, M. Rotter, D. Johnrendt, *Phys. Rev. B* **79**, 064511 (2009)
- [49] G. Mu, H. Luo, Z. Wang, L. Shan, C. Ren, H.H. Wen, *Phys. Rev. B* **79**, 174501 (2009)
- [50] K. Hashimoto, T. Shibauchi, T. Kato, K. Ikada, R. Okazaki, H. Shishido, M. Ishikado, H. Kito, A. Iyo, H. Eisaki, S. Shamoto, Y. Matsuda, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 017002 (2009)

- [51] K. Nakayama, T. Sato, P. Richard, Y.M. Xu, Y. Sekiba, S. Souma, G.F. Chen, J.L. Luo, N.L. Wang, H. Ding, T. Takahashi, *Europhys. Lett.* **85**, 67002 (2009)
- [52] J. Yang, D. Hüvonen, U. Nagel, T. Rõõm, N. Ni, P.C. Canfield, S.L. Bud'ko, J.P. Carbotte, T. Timusk, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 187003 (2009)

## 謝辞

この研究全般において長いことご指導くださった静岡大理学部 嶋田大介准教授にこそよりお礼申し上げます。会社との両立と浅学非才ゆえになかなか思うように研究が進まない時期にも暖かく見守っていただけたことが私の研究生生活の励みになりました。そして研究分野だけでなく、その他もろもろの幅広い知識も授けていただき、やっとここまでたどり着くことができました。

また、ご多忙にも関わらずこの論文の審査の労にあたられ、有益なるご教示をいただきました静岡大学創造科学技術大学院 富田誠教授、山崎昌一教授、和田秀樹教授にも厚くお礼申しあげます。和田先生には試料評価にあたって使用した粉末 X 線回折装置もお借りしたことをここで重ねてお礼申しあげます。

他大学でありながら、数々の助言・ご指導をいただいた浜松医科大学 笹倉裕之教授にも、感謝の気持ちでいっぱいです。今後ともまだしばらくご迷惑をおかけすると思いますが、よろしく願いいたします。

さらに、実験器具の作製など、細かい要求にも関わらず、惜しみなく相談に乗ってくださった工作センターの池谷さんにもこの場でお礼を申しあげます。いろいろご迷惑をおかけしましたが、おかげさまでよい研究を進めることができました。

最後に幼少の頃より惜しめない援助と理解をいただいた両親をはじめ、私にかかわったすべての方々に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。