

低温蒸着 in situ 法による超伝導-絶縁体転移の研究 : 乱れと超伝導

牧瀬, 圭正
九州大学大学院理学研究院物理学部門

川口, 尚
九州大学大学院理学研究院物理学部門

<https://doi.org/10.15017/11068>

出版情報 : 九州大学極低温実験室だより. 6, pp.3-12, 2005-08. 九州大学理学部極低温実験室
バージョン :
権利関係 :



低温蒸着 *in situ* 法による超伝導－絶縁体転移の研究

－ 乱れと超伝導 －

A study on the superconductor-insulator transition by means of quench-condensation and *in situ* measurement; the effects of disorder on superconductivity

九州大学大学院理学研究院物理学部門

Department of Physics, Faculty of Sciences, Kyushu University

牧瀬 圭正、川口 尚 Kazumasa Makise and Takasi Kawaguti

低温基板への真空蒸着装置によって、ミクロに乱れた薄膜の輸送特性を、その場測定で
きる。これを用いて測定した、SiO、Ge、Sb 下地膜上の低温蒸着非晶質ビスマス (Bi) 薄膜
の膜厚変化による超伝導体-絶縁体転移の結果について報告する。

An evaporator-cryostat composite for quench-condensed (q-c) films enables us to measure *in situ* the
transport properties of microscopically disordered films at low temperatures, in the vacuum
environment where a thin film is prepared. We report on the results of the thickness-tuned
superconductor-insulator transition of q-c Bi films on insulating SiO, Ge, and Sb underlayers, which
have been obtained by this equipment.

1 はじめに

系の乱れはオンネスによる超伝導の最初の発見とも関係があり、それ以後も
超伝導の理解の進展に陰に陽に作用してきた。オンネスは極低温で温度を下げ
た時、乱れの少ない金属の電気抵抗が増加と減少、どちらの振る舞いを示すか
という興味から実験をおこない、当時でも蒸留法で高純度のできる水銀で、ヘ
リウムを液化して3年後、超伝導を発見している。しかし、マイスナー効果に
ついては、試料の不均質や欠陥がその現象を覆い隠す原因であることが認識さ
れるのに手間取り、マイスナー達の発見までにかかなりの年月を要した。マイ
スナー効果とは、導体が静電場を排除する静電誘導（遮蔽）に対応するような静
磁場の排除が超伝導体でおこり、磁場に対して不透明になる現象である。その
ときの経緯が、逆に乱れが重要になる第二種超伝導体(超電導マグネットなど
に使用されている) の発見と重要性の認識では負に作用したといわれている。そ

の後も、超伝導状態への相転移点の近くの熱ゆらぎ効果の研究などに乱れた超伝導体が使われた。乱れを強くして電子の平均自由行程を短くすると単体金属超伝導体でも、コヒーレンス長（超伝導電子の密度が空間変化をするのに要する長さ）が短くなり、さらに薄膜にして低次元化することで、それまで超伝導では観測不可能とされていた熱ゆらぎ効果が顕著になってくる。

超伝導では不純物や乱れがあっても、それが時間反転対称性を破るような磁気不純物でなく、また電子間の引力やフェルミエネルギーでの状態密度を変えなければ、転移温度 T_c のような熱力学的な量は変わらない。これは乱れに関するアンダーソンの定理と呼ばれている。たとえば鉛は高純度の単結晶でも非晶質とみなせるような状態にしても T_c は 7.2 K からほとんどかわらない。しかしながら、“非晶質”の非常に薄い一様な膜にすると T_c は著しく低下する。非晶質膜のこのような T_c の減少は、ゆらぎ効果の実験データの解析の“副産物”として得られていて、基板や下地との近接効果とみなされていたが、物質にはよらないような普遍的な傾向があり、その理由ははっきりしないままであった。80 年代になって、これはアンダーソン局在の超伝導への効果で、遮蔽効果が弱まることによって電子間のクーロン斥力が増加し引力が弱まり、さらに電子の状態密度の減少にもよるとして説明された。非晶質膜の T_c の減少についての実験結果はこの理論と比較的よく一致する。しかし、このメカニズムを直接検証しようとする実験では確認されていない。そして、さらに数 nm 以下にまで膜厚を薄くすると超伝導を示さなくなり、逆に絶縁体のような電気抵抗の特性に変わってしまう。乱れた超伝導薄膜のこのような現象についての本格的な研究は 90 年代にはいつてからで、超伝導体－絶縁体転移(SIT)と呼ばれている。乱れは、その現象特有の長さとの大小関係で効果が異なる。原子配列がミクロに乱れている非晶質薄膜を作製する方法として「低温蒸着法」がある。この方法で 1954 年に発見された非晶質超伝導 Bi は、超伝導ゆらぎ効果の最初の実験に使われ、最近では SIT の研究に使われている。ここでは、はじめに、「低温蒸着 *in situ* 法」について記し、次に、現在おこなっている SIT の研究について報告する。

2. 低温蒸着 *in situ* 法

液体ヘリウムで冷やした基板上に真空蒸着によって薄膜試料を作製する方法は「低温蒸着法」と呼ばれている。飛来した原子や原子団は低温基板で急冷され、基板表面上の移動が抑制されるので、原子配列が極端に乱れた薄膜を作ることができる。金属単体でも Bi、Ga、Be、遷移金属のいくつかは非晶質超伝導体にすることができる。低温蒸着法は試料作製後、真空を破ることなく、その

まま低温での輸送現象などの測定 (*in situ* 測定) ができることもその特徴である。これによって、非常に薄い膜の実験でしばしば起こる再現性のとぼしさを改善できるし、また追加蒸着と測定を繰り返せば試料の膜厚が少しずつ異なる一連の試料で特性が変わっていく様子を詳細に調べることもできる。このように試料自体のパラメーターを詳細に変えることは、量子相転移に関係した実験では特に有用で、希釈冷凍機と組み合わせた低温蒸着装置も使われている。しかしながら、負の面もあり、試料作成に関しては複雑な工程が困難になるなど、試料作製と測定を引き続いておこなうことによる制約が伴う。試料のキャラクタリゼーションも *in situ* 法が必要なので難しくなる。SIT 近傍の膜厚 1.5nm 程度の超薄膜試料が連続膜なのか島状構造なのかはこの転移のモデルに関係する重要なことだが、STM や AFM による表面観察は、超薄膜での SIT の測定と同じ条件にした膜ではまだなされていない。装置は、基板や蒸着源や膜厚計がはいった蒸着槽全体を液体ヘリウムの中に浸してしまうタイプと通常の真空蒸着装置の上部に液体ヘリウム用のクライオスタットを乗せたようなタイプがある。前者は、ほとんどの内壁面が 4.2K に冷却されて残留ガスの吸着面になっているので超高真空になり、希釈冷凍機に取り付けやすく極低温での測定もできるが、蒸着条件など試料作製に関しては選択肢が少なくなる。後者は既製の電子銃を使えるなどの利点がある。われわれの装置は後者のタイプで、2 K 以下の液体 ^4He がはいった小さな 1 K ポットで ^3He ガスを液化させて ^3He ポットに溜め、これと熱接触させて基板を冷やしている。測定では、電気抵抗の 4 端子測定が出来るように Π 型のスリットがある蒸着用マスクを、電極を付けたガラス基板直前にとりつけておき、蒸着後は液体ヘリウム温度と液体窒素温度のシャッターを閉じて熱輻射による試料の温度上昇を少なくしている。

3 超伝導体－絶縁体転移

超伝導体の 2 次元とみなせるような系で、乱れやキャリアー濃度などを変えると低温の電気抵抗が超伝導から絶縁体の特性に変化する。この超伝導体－絶縁体転移 (SIT) と呼ばれる現象は、絶対零度で起こっている超伝導体から絶縁体への量子相転移を反映しているのではないかと考えられ興味を持たれてきた。その実験は、微視的な乱れをもつ均質な系とジョセフソンネットワーク系で行われている。均質な系では主にアモルファス薄膜や銅酸化物超伝導体[1-4]が、ネットワーク系では微細加工した微小トンネル接合列と微粒子薄膜[5,6]が用いられている。

超伝導体－絶縁体転移については、ボゾン系の量子相転移とみなすモデルが

提案された。このモデルではクーパー対とボルテックス（渦糸）をボゾンとみなし、転移点の超伝導側ではボルテックスは局在化し、クーパー対がボーズ凝縮して超伝導状態になり、絶縁体側では逆に、クーパー対が局在して、ボルテックスのボーズ凝縮が起こるとする。さらに、クーパー対とボルテックスの間に自己双対性が成り立たなくても、SIT が起こる臨界面抵抗 R_c は量子抵抗 ($R_Q=h/4e^2\sim 6.45k\Omega$) から大きくずれることはなく、相転移特有の普遍性を示すだろうと考えられている[7,8]。

一方、乱れによって遮蔽効果が減少して、電子間クーロン相互作用が増加し、状態密度が小さくなり、超伝導状態が消失するとする考えがある[9-11]。この考えでは絶縁体側では、もはやクーパー対は存在せず、単独の電子として局在する。 R_c は物質に依存するだろう。すなわち、 R_c は SIT のモデルと密接に関連している重要な量である。

これまでの実験の報告では、均質系に限っても、 R_c の値が R_Q に近い実験結果もあるが、同じ物質を用いた同じような作り方であっても研究グループによってかなり異なっている。この違いが、均質性を高めるために用いた下地膜 (Ge, SiO, Sb) が研究グループで異なることから生じているのか、それとも均質性の不完全さのような副次的なことによるのか、はっきりしていない。我々は、均質性と輸送特性に影響する可能性がある基板温度、基板の物質、真空度、蒸着速度などの薄膜作製条件をほぼ同じにして、下地膜の物質を変えたとき、SIT の臨界面抵抗 R_c と輸送特性がどのようになるかを調べた。

4 アモルファス Bi 薄膜の超伝導体－絶縁体転移

我々は試料として Bi を用いた。Bi 結晶は常圧では超伝導の性質を示さないが静水圧下で超伝導体になる。また、液体 He 温度の基板上に蒸着した薄膜はアモルファスになり超伝導を示す。さらに下地膜上に低温蒸着したアモルファス Bi 膜 (a-Bi) は、下地膜を用いない場合と比べてより均質とみなせる特性を示すという報告がある。そこで我々は厚さが異なる一連の a-Bi の抵抗-温度特性を調べるために、次のように実験を行った。液体 He 温度に保ったガラス基板に予め下地膜 (SiO, Ge, Sb) を 20 Å 蒸着し、その上に Bi を少しずつ蒸着する。電氣的導通が得られ、予定していた厚さになったら電気抵抗の温度依存性を 0.9–6K の温度範囲で測定する。その膜の上に Bi をさらにわずかに蒸着しては、電気抵抗の温度依存性を測定するということを繰り返し、Bi の膜厚を増加させた時の抵抗－温度特性の変化を多数の膜で調べた。

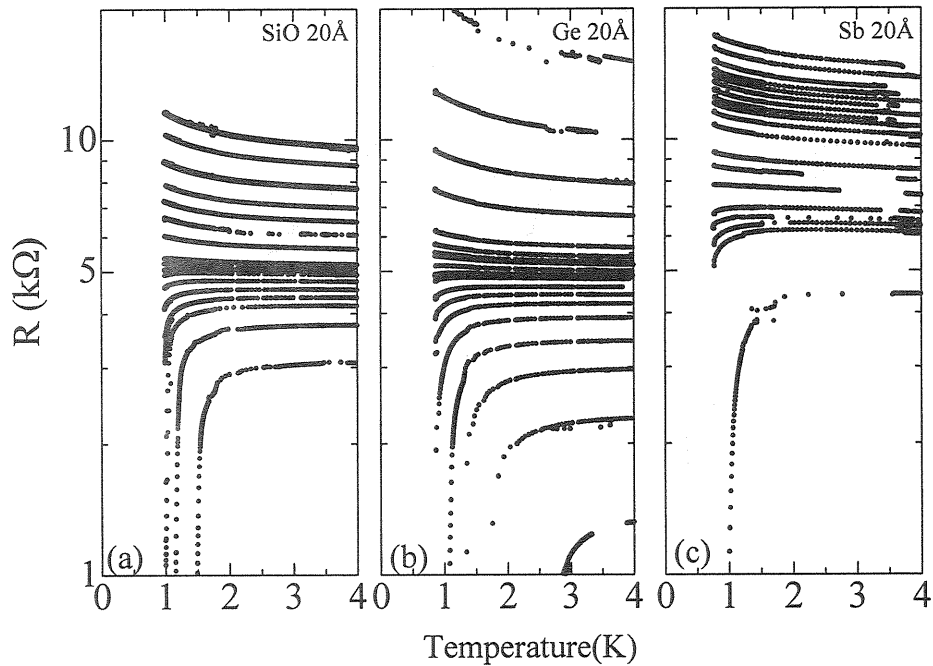


図1 面抵抗の温度依存性 左から(a)SiO,(b)Ge,(c)Sb 下地

図1は、厚さ20Åの3種類の下地膜 SiO, Ge, Sb 上の非晶質 Bi 薄膜の面抵抗の温度依存性 $R(T)$ で、SIT の様子を示している。面抵抗 R とは正方形に換算した時の薄膜の電気抵抗で

$$R = \frac{\rho}{d} = \frac{W}{L} R_{sam}$$

であらわされる。ここで R_{sam} は通常の4端子法で測定した試料膜の電気抵抗、 W は試料薄膜の幅、 L は電圧端子間の長さ、 d は試料の膜厚である。 R が大きい薄い膜は温度を下げると R が増加し、絶縁体的な振る舞いを示す。Bi を追加蒸着して d を増やすと R が減少して、超伝導的な特性に変わる。図1(a),(b)からわかるように、SiO, Ge, 下地上の a-Bi 膜では電気伝導特性が似ていて、ほぼ同じ面抵抗で絶縁体から超伝導の特性へ移りかわっている。しかし Sb 下地上の a-Bi 膜(図1(c))はもっと大きな面抵抗で転移している。この移り変わりの R と d (臨界面抵抗 R_c と臨界膜厚 d_c) を決めるため、 R と d の関係を最低温度領域のいくつかの異なる温度 (0.9–1.2K) で図2にプロットしている。

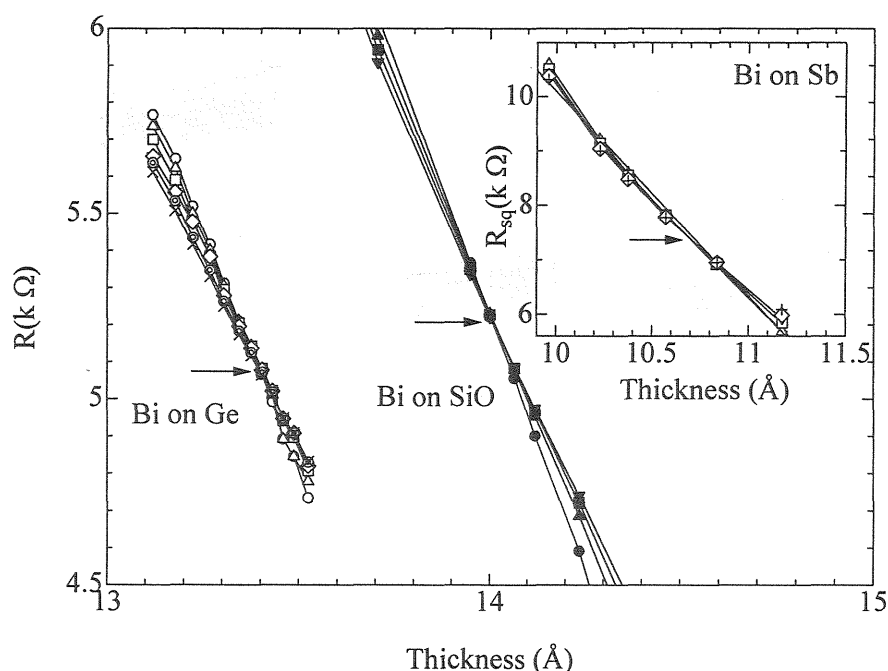


図2 面抵抗の膜厚依存性. 交差する点が臨界面抵抗 R_c と臨界膜厚 d_c .
温度範囲は 0.9–1.2K

矢印で示した交点から求めた値は、Ge 下地では、 $13.4 \text{ \AA}$ 、 $5.1 \text{ k}\Omega$ 、SiO 下地では $14.0 \text{ \AA}$ 、 $5.2 \text{ k}\Omega$ 、Sb 下地では $10.7 \text{ \AA}$ 、 $7.5 \text{ k}\Omega$ となり、Sb 下地では d_c が小さく、 R_c は大きくなるという結果を得た。

SiO、Ge、Sb のそれぞれの下地膜について、実験を数回繰り返して求めた R_c と d_c の結果を図3にまとめた。それぞれの下地膜に関して R_c と d_c の値に再現性がある。上記のように SiO と Ge の下地膜上の Bi 薄膜では、ほぼ同じ R_c と d_c をもつことが分かる。さらに SiO、Ge での値のばらつきよりも Sb 下地膜の場合の R_c の違いの方が大きく、 d_c が薄くなっている。

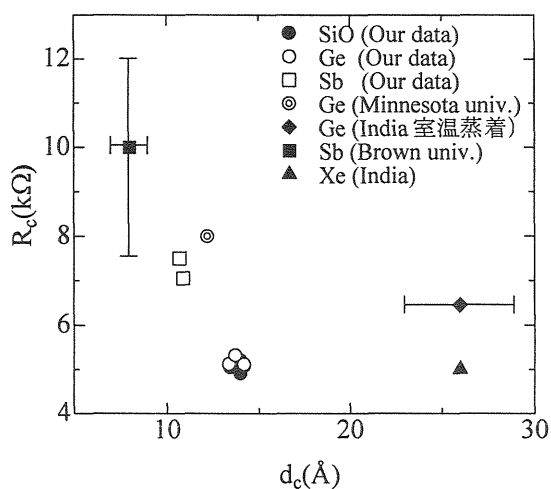


図3 異なる下地上の Bi 薄膜の臨界面抵抗 R_c と臨界膜厚 d_c

Chandrasekhar (India)らの低温蒸着 Bi 膜の結果は d_c が我々の 2 倍近く大きい、 R_c の値はほぼ同じである [12]。彼らは、表面構造の解析からグラニューな膜構造であると報告しており、これは Ge 下地を室温で蒸着したことによる可能性がある。ミネソタ大学とブラウン大学のグループでは下地膜も低温で蒸着しており、我々の試料作製条件に近いが R_c と d_c が異なっている [13,14]。転移近傍で超伝導側の $R(T)$ は低温に最大値を持つので実験で求まる R_c は低温で測定するほど大きくなる傾向がある。我々は 0.9K 近傍で決めたが、ミネソタ、ブラウン両大学のグループでは希釈冷凍機で得られる温度 ($\sim 100\text{mK}$) で求めている。その違いによるかもしれない。しかし、我々の結果と比較できる温度範囲 (0.9–5K) の $R(T)$ が異なっている。a-Bi は膜厚を増やすと 4K でも結晶化をおこすような不安定な膜なので、この違いのある部分は薄膜作製の時の条件 (基板温度、真空度、蒸着速度等) の違いによる可能性があり、今後の課題である。

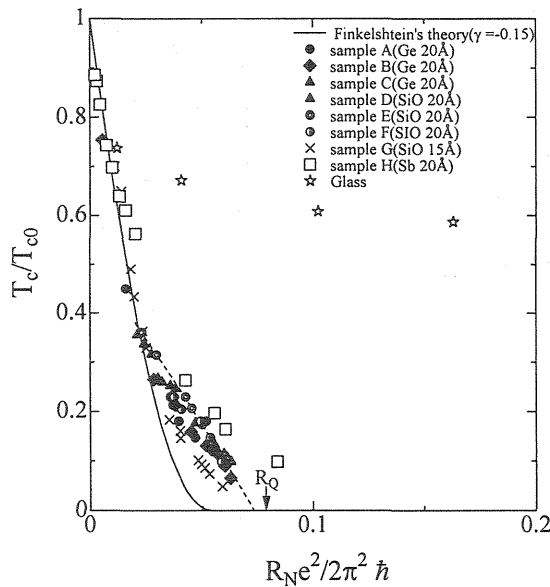


図 4 超伝導転移温度 T_c の常伝導面抵抗依存性

常伝導状態の面抵抗 R_N の値が増加すると、超伝導転移温度 T_c は減少する。図 4 で、縦軸は、面抵抗を 0 へ外挿して得られている厚い膜の T_{c0} (6.1K) で薄膜の T_c を規格化し、横軸は面抵抗を量子抵抗 ($e^2/2\pi^2\hbar$) で規格化した。3 種類の下地 SiO、Ge、Sb での結果に加え、比較としてガラス基板に直接蒸着した Bi 膜の結果もプロットした。下地上の a-Bi 膜では面抵抗の小さいところでは下地膜の物質に依らないが、面抵抗が大きくなると Sb 下地では減少が弱まる傾向にある。下地膜がない a-Bi 膜はグラニュー的な振る舞いをすることが以前より知られており、下地膜上の a-Bi 膜と依存性が明らかに異なる。この SiO、Ge 下地上の膜の T_c の R_N 依存性に理論結果をフィッティングさせた。この理論 [10] は一様な厚さで均質な乱れを持つ系に適用でき、弾性散乱時間

τ のみに依存する。面抵抗が大きい領域で実験結果より小さくなっている。SiO、Ge と比べると、Sbの方が面抵抗の小さい値で理論曲線からずれ始める。さらに SiO、Ge ではクーパ対による量子抵抗 R_Q に近づくように T_c が減少しているように見える。面抵抗の大きい領域では、この理論とは異なるメカニズムで T_c の減少が起こっているのかもしれない。

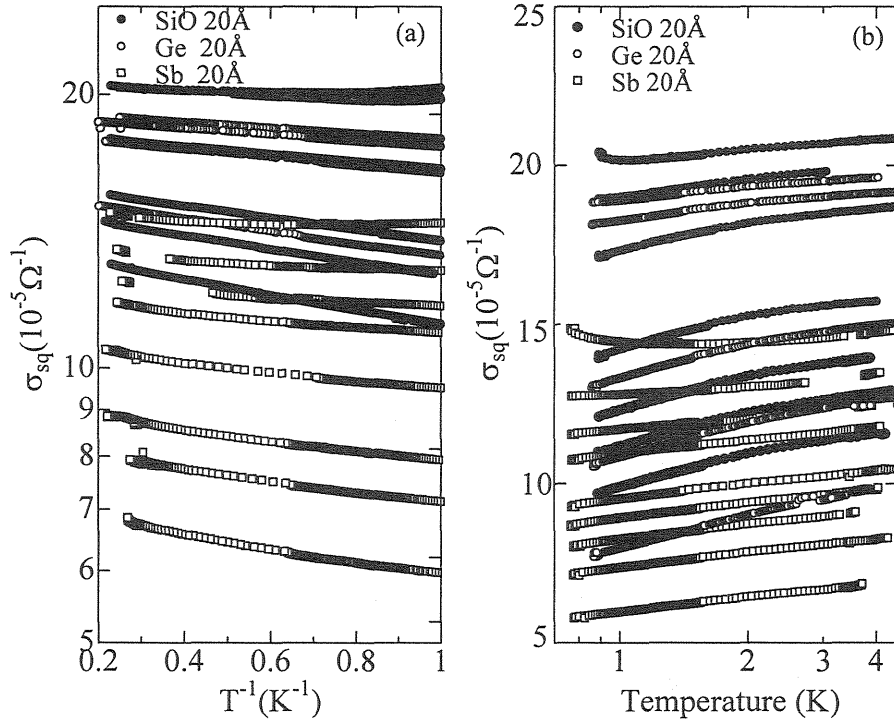


図5 コンダクタンスの温度依存性

絶縁体側の特性についての結果を図5に示す。図5(b)はコンダクタンス(面抵抗の逆数)を温度の対数でプロットした。SiO、Ge 下地上のBi膜は超伝導から絶縁体に移りかわる近傍では $\log T$ 的依存性である。しかしコンダクタンスが小さい絶縁体領域では $\log T$ 依存性よりも強い温度依存性を示す。図5(a)はコンダクタンスを温度の逆数でプロットしていて、SiO、Ge 上のBi膜では、温度範囲が狭いので、その温度性を決定できないが、ほぼ直線である。以前の研究で我々と同様なGe下地のa-Bi膜で温度 T の0.75乗の依存性を示す実験結果が報告されており、我々の結果と同じような温度依存性を示している[15]。

Sb下地の場合は温度依存性が異なっている。図5(b)からわかるように、絶縁体の広い範囲で $\log T$ 的な依存性を示している。そこで常伝導金属の弱局在領域のコンダクタンスの温度依存性の式

$$\sigma(T) = \sigma_0 + \alpha_T \frac{e^2}{2\pi\hbar} \ln T$$

を用いて α_T を求めると 0.5 程度となり、この値は以前に常伝導 Bi で報告されている値に近い。SiO、Ge ではこの依存性は臨界面抵抗近傍だけであるが、Sb 場合は面抵抗の大きい領域までつづいている。このような依存性について、Bergmann らは、低温蒸着した Sb 下地膜上の常伝導 Cu 薄膜が 500 Ω から 40k Ω の範囲でこの依存性を示すこと、さらに、Cu と接している Sb の 1 原子層が伝導的になってしまう可能性を指摘している[16]。半金属 Sb は低温蒸着すると非晶質で絶縁体になるので下地として使われているのだが、Sb 下地上の Bi 膜が SiO や Ge 下地の場合より臨界面抵抗が大きくなることと、なんらかの関係があるかもしれない。

5 まとめ

膜厚を変えた時、2 次元でおこる超伝導体-絶縁体転移を低温蒸着 *in-situ* 法で、Bi 超薄膜の下地膜の物質を変えて調べた。SiO、Ge 下地の a-Bi 膜では臨界面抵抗 R_c と臨界膜厚 d_c は SiO 下地では 5.2k Ω 、14.0 $\text{\AA}$ 、Ge 下地では 5.1k Ω 、13.4 $\text{\AA}$ となり、 R_c と d_c はほぼ等しい。Sb 下地では 7.5k Ω 、10.7 $\text{\AA}$ となり、SiO、Ge と比較して、 R_c が大きく、 d_c は小さくなるという結果を得た。超伝導側の特性は常伝導の面抵抗が小さい領域では、下地膜に依存せず面抵抗が増加するとともに超伝導転移温度 T_c は減少する。面抵抗が大きくなると、SiO、Ge 下地では量子抵抗に近づくように T_c が減少する。絶縁体側の電気輸送特性は SiO、Ge 下地と Sb 下地では異なる。SiO、Ge 下地ではアレニウスの温度依存性で、Sb 下地では常伝導体の弱局在領域と同じ対数的依存性になった。現在、a-Bi 膜で下地膜を変えたときの磁場誘起超伝導体-絶縁体転移への影響、および下地膜を用いない場合の a-Bi 膜の電気輸送特性についても研究を行っている。

6 参考文献

- [1] N. Markovic, C. Christiansen, A. M. Marc, W. H. Huber, and A. M. Goldman Phys. Rev. B **60**, 4320 (1990).
- [2] T. Kawaguti, B. Shinozaki, and Y. Fujimori, Jpn. J. Appl. Phys. **26** Suppl. 26-3, 1369 (1987).
- [3] S. Okuma, T. Terashima, and N. Kokubo, Solid State. Commun., **106**, 529 (1998).
- [4] S. Tanda, S. Ohzeki, T. Nakayama, Phys. Rev. Lett. **69**, 530 (1992).
- [5] M. Watanabe, H. Shimada, S. Kobayashi, and Y. Ootuka, J. Phys. Soc. Jpn, **66** 1419 (1982).

- [6] T. Yamaguchi, R. Yagi, A. Kanda, Y. Ootuka, and S. Kobayahi, Phys. Rev. Lett. **85**, 1974 (2000).
- [7] M.P.A. Fisher, Phys. Rev. Lett. **65** 923 (1990).
- [8] Cha. M.-C., M. P. A. Fisher, S.M. Girvin, M. Wallin and A. P. Young, Phys. Rev. B **44** 6883 (1991).
- [9] S. Maekawa and H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Jpn. **51** 1380 (1982).
H. Ebisawa, S. Maekawa, and H. Fukuyama, J Phys.Soc.Jpn.54,2257(1985)
- [10] A. M. Finkel'stein, Sov. Phys. JETP Lett. **45**, 46 (1987).
- [11] J. M. Valles,Jr.,R. C. Dynes, and J. P. Garno, Phys. Rev. Lett.69,3567(1992)
- [12] K. Das Gupta, G. Sabandamurthy, Swati S Somam, and N. Chandrasekhar, J. Phys.: Condens Matter **13** 889 (2001).
- [13] N. Markovic, C. Christiansen, A.M. Goldman, Phys. Rev. Lett. **81**, 5217 (1998).
- [14] J. A. Chervnak and J. M. Valles, Jr., Phys. Rev. B **59**, 11209 (1999)
- [15] N. Markovic, C. Christiansen, D. E. Grupp, A. M. Marc,G. Martinez-Arizala, and A. M. Goldman, Phys. Rev . B **62**, 2195 (2000).
- [16] H. White and G. Bergmann, Phys. Rev. B **40**, 11594(1989).