

修士論文 (1990年度)

半導体-超伝導体接合での超伝導近接効果に対する光伝導の影響

阪大 理 小新堂 透

(1991年3月29日受理)

目 次

序章 研究の背景と目的

1. 序

2. 理 論

2-1 超伝導近接効果

2-2 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ IV-VI 族半導体

2-3 超伝導近接効果に対する光伝導の影響

第一部 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$; In, Pb 薄膜の作成と測定

3. $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$; In, Pb 薄膜の作成

3-1 メルトクエンチによるソースの作成

3-2 真空蒸着法による薄膜の作成

4. 測定方法と測定装置

5. 測定結果

6. 議論と考察

6-1 測定結果について

6-2 薄膜測定から微細加工による電極対の作成へ

第二部 半導体基板上における S-N-S 接合の作成と測定

7. 半導体基板と超伝導電極対の作成

7-1 半導体基板の作成

7-2 微細加工による電極対の作成

8. 測定方法と測定装置

9. 測定結果

10. 議論と考察、及び今後の課題

結 論

11. まとめ

11-1 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$; In, Pb 薄膜について

11-2 半導体基板上に作成した超伝導体電極対について

1 2. 謝辞

・参考文献

序 章 研究の背景と目的

1. 序

超伝導は非常に興味深い物理現象である。また、その応用面についても高い価値があり、盛んに研究されている。超伝導の示す主な物理的性質には、零抵抗、完全反磁性、磁束の量子化、比熱のとびなどがある。超伝導現象の物理的な理解には長い年月がかかったが、微視的にはバーディーン、クーパー、シュリーファールのBCS理論によって説明づけられた。これとは別に、ギンツブルグーランダウによって超伝導の巨視的な量子秩序状態の表現がなされた。

最近、物質の表面や異種の物質の接合における界面などの物理的性質について活発に研究が進められている。これらの研究は近年の電子工学での技術の進歩とともに発展してきたもので、電子デバイスのサイズが小さくなっている現在、メゾスコピック物理の問題として興味をもたれている。超伝導の分野でも、超伝導体と常伝導体、半導体、あるいは絶縁体との接合の問題について調べられてきた。この問題では非常に薄い絶縁体とのS-I-S接合で超伝導電子対が絶縁体を通り抜けるいわゆるジョセフソントンネリングがよく知られている。また、常伝導体との接合では、超伝導の秩序状態が常伝導体側に染みだす超伝導近接効果が生じる。近接効果を利用した超伝導デバイスとして超伝導トランジスターが注目されている¹⁾。

超伝導近接効果による常伝導体への超伝導状態の染みだしぐあいは人為的に変化させることができる。半導体の電子数密度を変化させて近接効果が制御できることがすでに報告されている¹⁾。本論文では、光を用いて半導体の電子数密度を変えることによって近接効果がどのように変化するか調べた。Inをドーブし、Pbを析出させた $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ($x=0.25$)の薄膜における超伝導近接効果に対する光励起の影響について報告し、議論する。さらに、微細加工を用いて半導体基板上に超伝導体の電極対を作成し、そこで近接効果を見ることを試み

た。この結果についても報告する。

2. 理 論

超伝導体と常伝導体の界面の問題は de Gennesによって理論的に詳しく研究された²⁾。その結果について以下に示す。また、本研究において主に使用した半導体 $Pb_{1-x}Sn_xTe$ について説明する。

§ 2-1 超伝導近接効果³⁾

超伝導体と常伝導体の接合では常伝導体側に超伝導状態が染みだす。超伝導状態は巨視的な量子秩序状態であり、ギンツブルグーランダウの方程式から得られる秩序パラメータを用いて表される。界面での染みだしの様子を図1(a)に示す。常伝導体では、超伝導状態 F はコヒーレント長 ξ_n に従って減衰する。

$$F \propto \exp(-x/\xi_n), \quad (1)$$

ξ_n は超伝導状態の空間的变化を表す特性長である。コヒーレント長の大きさは数 $\text{\AA}$ から数 μm に及ぶ。電子の平均自由行程 l が ξ_n に比べて充分小さい場合には、汚れた超伝導体の取扱いによって常伝導体側での ξ_n は次式のようなになる。

$$\begin{aligned} \xi_n &= (hD/2\pi k_B T)^{1/2} \\ &= (h v_F l / 6\pi k_B T)^{1/2} \quad (D = v_F l / 3 \quad l \ll \xi_n) \end{aligned} \quad (2)$$

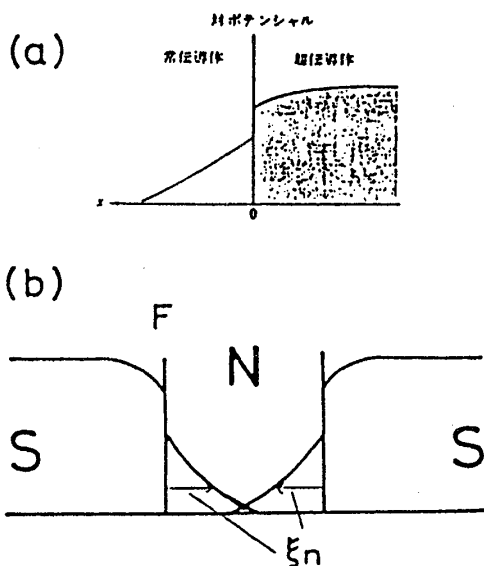


図1 (a) 超伝導体-常伝導体界面での超伝導近接効果
(b) S-N-S接合における超伝導状態のウィークリンク

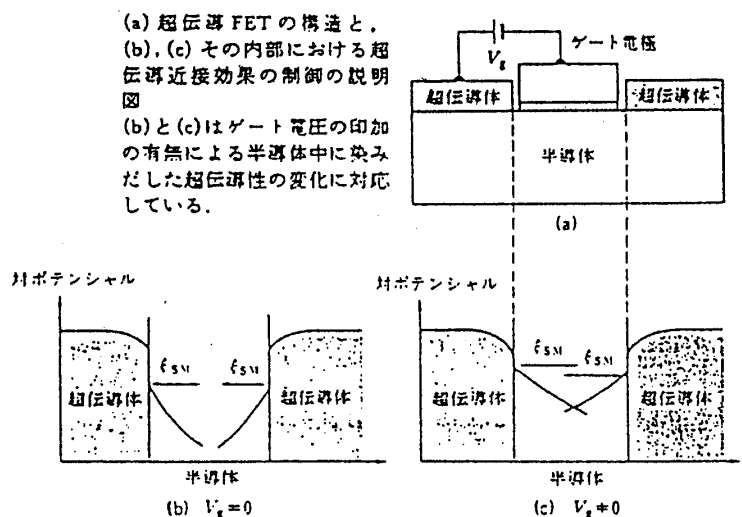


図2 超伝導近接効果の制御 (文献(1)より転載)

ここで D 、 T 、 v_F はそれぞれ常伝導体の拡散係数、温度、常伝導体中の電子のフェルミ速度である。 $l \ll \xi_n$ の時は ξ_n は次のように表される。

$$\xi_n = \hbar v_F / 2\pi k_B T \quad (l \ll \xi_n) \quad (3)$$

Seto らは、(2) 式を半導体に適用した⁴⁾。次式

$$\begin{aligned} v_F &= \hbar (3\pi^2 N)^{1/3} / m^* \\ l &= v_F \tau \\ \mu &= e\tau / m^* \end{aligned} \quad (4)$$

より、

$$\xi_n(N, T, \mu) = \left(\frac{\hbar^3 \mu}{6\pi k_B T e m^*} \right)^{1/2} (3\pi^2 N)^{1/3}, \quad (5)$$

である。ここで、 N 、 τ 、 μ 、 m^* はそれぞれ電子数密度、電子の平均散乱時間、易動度、電子の有効質量である。上式の通り、 ξ_n は $\mu^{1/2}$ 、 $N^{1/3}$ にそれぞれ比例する形となっている。 μ が高いほど、 N が大きいほど ξ_n は長くなる。この表式の T 依存性、 N 依存性は実験的に確認されている^{5, 6)}。図 1 (b) のような $S-N-S$ 接合では、超伝導体間の距離の半分に対して ξ_n が同程度であれば接合を通してクーパ対が流れる。また、電子数密度 N を変化させて、超伝導電流のオン・オフ動作が行なえる (図 2)。

§ 2-2 IV-VI 族半導体 $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ⁷⁾

$PbTe$ 、 $SnTe$ は IV-VI 族半導体であり、両者の合金である $Pb_{1-x}Sn_xTe$ もまた半導体である。 $Pb_{1-x}Sn_xTe$ は狭いエネルギーギャップを持つことから、赤外領域のレーザー、光検出器などに使われている。また、易動度が高く、誘電率が大きい、有効質量が小さい、等の特徴を持つ。エネルギーギャップ E_g は小さく、($PbTe$ で 190 meV)、 $PbTe$ と $SnTe$ ではバンドの対称性は反転している。すべての組成 X に対して固溶体をつくり、その結晶構造は $NaCl$ 型で、イオン結合性が強い。合金にした場合、 X が増えるとバンド反転が起こる。キャリアは化学組成からのずれ及び格子欠陥によって供給され、 10^{16} cm^{-3} 以下の低いキャリア数を持つ試料を作ることは難しい。

この半導体に In を不純物としてドーピングすると物性は劇的に変化する。Rosenberg は $PbTe$ に 1% の In をドーピングして、高い不純物濃度にも拘らずキャリア数が 2 桁小さくなることを発見した⁸⁾。その後、Akimov らが In をドーピングした試

料で圧力に対する半導体-金属-半導体転移、組成に対する金属-半導体-金属転移を発見した⁹⁾。K.Weiserらは $Pb_{1-x}Sn_xTe; In$ ($X=0.25$)において負の光伝導を観測し、深い不純物の配位座標モデルを提案した¹⁰⁾。Vulらは4.2 Kにおける永久光伝導を観測し、21 Kでの構造相転移を示唆した¹¹⁾。

邑瀬らはInをドーブした試料について、おもに遠赤外光吸収、電流磁気効果を実験手段として測定を行なった。化学ポテンシャル、バンド端質量、エネルギーギャップの組成依存性¹²⁾、有効質量のキャリア数依存性¹³⁾、 $X=0.25$ 付近でのフェルミ準位のピンニング、低温での大きな永久光伝導¹⁴⁾、等がこれまでに調べられている。化学ポテンシャルの組成依存性を図3に、永久光伝導を図4(a)にそれぞれ示す。Inをドーブしたときの電子状態については、電子-格子強結合モデルによって説明がなされている^{15, 16, 17)}。不純物として入ったInの原子位置が荷電状態に対して変化することで電子数を自己補償する。このモデルに基づいてIn不純物に対する配位座標とエネルギーの関係が計算された¹⁷⁾。その結果から、In不純物をドーブした時の様々な性質について説明がなされた。

一方、 $PbTe-SnTe$ 超格子の研究で、この超格子が4 K付近で超伝導を示す

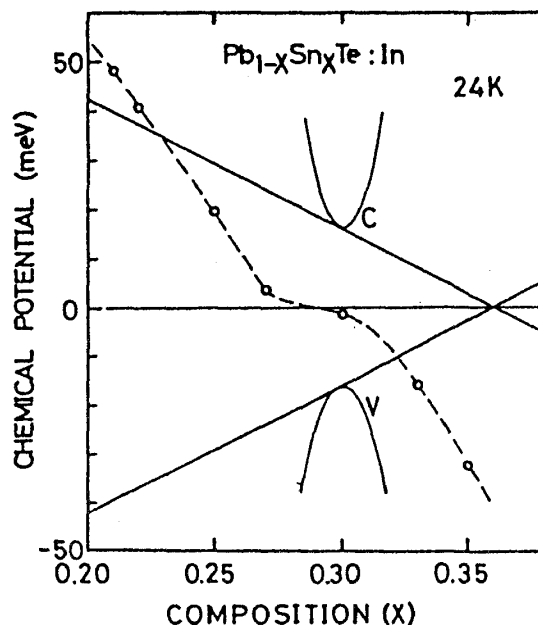


図3 Inをドーブした $Pb_{1-x}Sn_xTe$ における化学ポテンシャルの組成依存性¹²⁾。バンド端が実線で示されている。

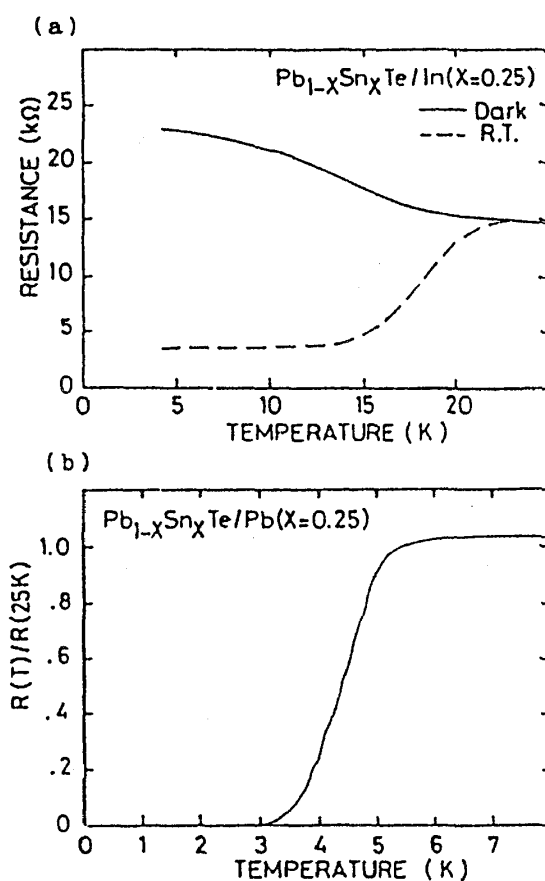


図4 (a) Inをドーブした $Pb_{1-x}Sn_xTe$ 薄膜の永久光伝導 (b) Pbを過剰に含む $Pb_{1-x}Sn_xTe$ 薄膜の超伝導転移

ことが報告された¹⁸⁾。半導体自身の超伝導転移温度は SnTe で 0.21 K であり、 PbTe もこのような高い温度で超伝導にはならないことから、これは PbTe 中に析出した Pb 粒の近接効果によるものと考えられた。そこで Pb を過剰にいたれた PbTe の薄膜を作成し、その近接効果が調べられた¹⁹⁾。実際、 Pb を 1% 過剰に混入した薄膜で超伝導転移が観測され(図4(b))、薄膜中での ξ_n は数十 nm であった。この結果は、薄膜中に ξ_n 程度の間隔で析出した Pb 粒を通して超伝導電流が流れるものと解釈された。

§2-3 超伝導近接効果に対する光伝導の影響

図2に示すように、半導体のキャリア数 N が変化すれば超伝導近接効果を制御することが可能である。これまでに、 Pb 合金と $p\text{-Si}$ ⁶⁾、 Nb と InAs ⁵⁾を用いて近接効果型の超伝導トランジスタが作成されている。超伝導トランジスタは高速、小電力等の特徴を持ち、その将来が期待されている。これは半導体にゲート電圧を加えることでキャリアの制御を行なっている。これに対して、光を照射してキャリア数が変わる光伝導現象を利用して近接効果をコントロールする試みはあまりなされていない。Giaeverは Pb と CdS を使ってトンネル接合を作り、電流-電圧特性が光の照射によって変化することを発見した²⁰⁾。これは CdS の光伝導によるものである。また、Deutcherらは CdS の基板上に In を島状に蒸着した試料を作成した。この試料では超伝導転移温度が光の照射によって 0.5 K 程度上昇した²¹⁾。 In をドーブした $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ ($x \sim 0.25$)の光伝導はバルクで 5 桁程度の抵抗の変化があり、大きなものである。そのため、 ξ_n の変化もまた大きくなることが期待できる。また、 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ の高い移動度や小さい有効質量は大きな ξ_n を得るのに都合がよい。そこで、 In をドーブし、 Pb の析出を含んだ $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 薄膜($\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}; \text{In}$, Pb)を作成し、光伝導による近接効果の変化を調べた。

第一部 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}; \text{In}$, Pb 薄膜の作成と測定

3. $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}; \text{In}$, Pb 薄膜の作成

$\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}; \text{In}$, Pb 薄膜は次の手順で作成された。

(1) 蒸着用ソース $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}; \text{In}$, Pb を作成する。

(2) 真空蒸着法により BaF_2 基板に薄膜を成長させる。

それぞれの手順について簡単に説明する。

§ 3-1 メルトクエンチによるソースの作成

それぞれ純度 99.9999% の元素 Pb 、 Sn 、 Te 、 InTe をエッチングして、最小桁 0.0001 g のメトラーにより計量する。計量した元素をコルツ管にいれ、管内を $2 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ の真空にして封じ切る。これを電気炉で約 950°C に加熱し、10 時間以上おく。途中、炉を揺らして各元素がよく混ざるようにする。最後に氷水に落としてクエンチする。

作成したソースは $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$; In , Pb ($x=0.25$, $\text{In } 1\%$) で、組成比は (Pb, Sn): $\text{Te}=51:49$ である。 Sn の組成比 $x=0.25$ のところでは、 Pb の析出していないバルクの $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$; In で大きな永久光伝導がみられる¹²⁾。 In は (Pb, Sn) に対してモル比 1% で混入してある。

§ 3-2 真空蒸着法による薄膜の作成

薄膜試料は真空蒸着で作成された。図 5 に蒸着装置の概略を示す。基板は BaF_2 の (111) 面を用いた。 PbTe 、 SnTe 、 BaF_2 の格子定数はそれぞれ $6.488 \text{ \AA}$ 、 $6.346 \text{ \AA}$ 、 $6.187 \text{ \AA}$ である。 $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ の格子定数は $6.453 \text{ \AA}$ であり、 BaF_2 との差は 4% 程度である。格子定数は比較的良くあっているが蒸着過程は熱平衡でないので、薄膜はエピタキシャル成長せずに多結晶になる。へき開によってできた (111) 面には自然に段差が生じ、余り望ましくない。蒸着にはできるだけ段差の少ないものを用いた。ソースと基板の温度は自動温度コントローラーによって $\pm 1^\circ\text{C}$ の範囲で制御する。試料の性質は両者の温度、蒸着時間などの蒸着時の条件に非常に敏感である。条件はすでに調べられていて、ソースが 650°C 、基板が 280°C である。蒸着条件は経験的に決められた。蒸

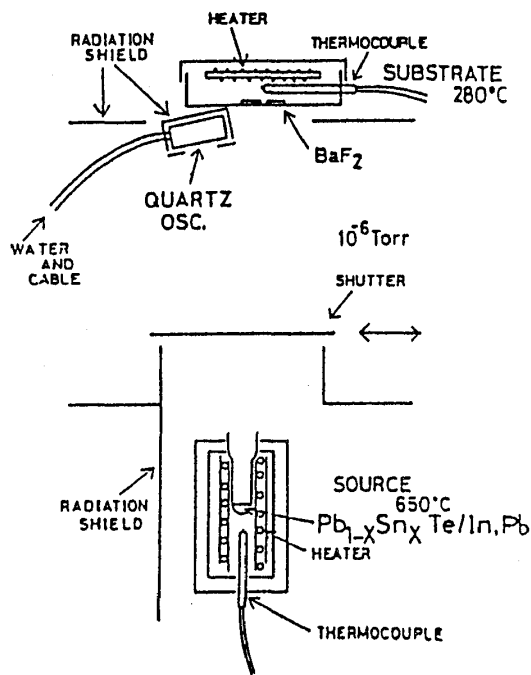


図 5 真空蒸着装置の概略図

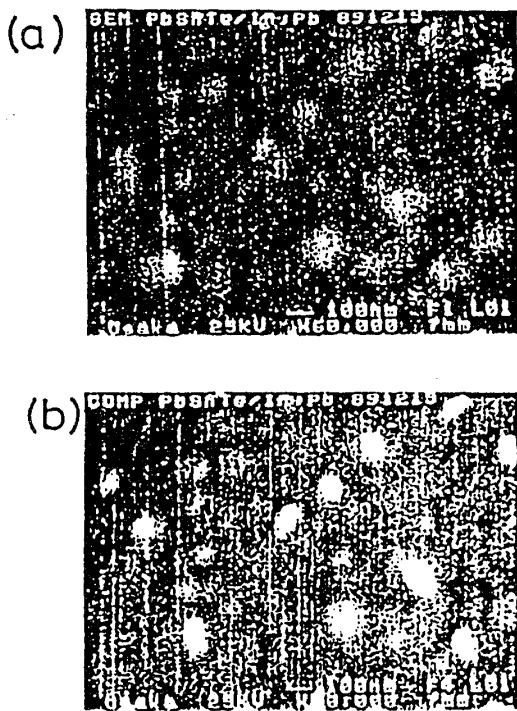


図6 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}:\text{In}$ Pb薄膜の電子顕微鏡写真
 (a) SEM像 白く見える部分がPb (60000倍)
 (b) COMP像 組成が推測できる
 白い部分には原子量の大きい原子がある。

着中の真空度は $2.94 \sim 14.3 \times 10^{-6}$ Torrである。基板はホールブリッジ型にマスクされている。膜厚は精度1%の水晶膜厚計によってモニターし、 $1.0 \mu\text{m}$ になるように蒸着した。ある一定の蒸着条件の下でいくつかの試料を作成した場合、それらは定性的に同じ性質を持つ。しかし、定量的にまったく同じ試料を作ることは不可能であった。このことは、ソースと基板の温度だけで薄膜の性質は制御できないことを意味している。薄膜の性質をさらに厳密に制御する場合は、ホット・ウォール法によって蒸着するなどの方法をとらなければならない。本実験ではむしろ熱的に非平衡なまま蒸着した方が、析出するPb粒の径が小さく望ましい性質を持った試料を作ることができる。

蒸着した薄膜は鏡面的に光っている。走査型電子顕微鏡でその表面を観察した。図6に表面の顕微鏡写真を示す。写真にみられる白い部分が析出したPbである。

4. 測定方法と測定装置

作成した薄膜について、抵抗の温度依存性とホール係数を測定した。その測定方法について説明する。

薄膜は長さ 4.1 mm 、幅 1.3 mm のホールブリッジ型に成型されている。電流端子、電圧端子、ホール端子のそれぞれに金線をInでハンダ付けし、基板をサンプルホルダーに固定する。抵抗の測定は低周波数(30 Hz)の交流ブリッジによって行なわれる。

測定は二重管構造のクライオスタットを用いて室温から約 1.5 K の間で行なわれる。温度測定には金/鉄-クロメル熱電対を用いる。試料に照射する光源は、室温の放射光、波長約 $1 \mu\text{m}$ のGaAs赤外発光ダイオード、波長約 $13 \mu\text{m}$ のPbSnTe赤外線レーザーの3種類を用いる。放射光の波長の幅は広いが温度

300 Kの放射光の中心波長は $48.0 \mu\text{m}$ であるので、主に波長約 $50 \mu\text{m}$ の遠赤外光があたっていると考える。これらの光を照射した測定を同時に行なうために図7に示すサンプルホルダーを使用した（このサンプルホルダーは抵抗測定のみで使用した）。光はサンプルの上方から照射される。放射光の照射はシャッターの開閉で行なう。ホール測定の際は光照射の状況が少し違っている。試料の周囲にラディエーション・ガードをつけて放射光を照射しない状態とLED光を照射した状態のそれぞれに

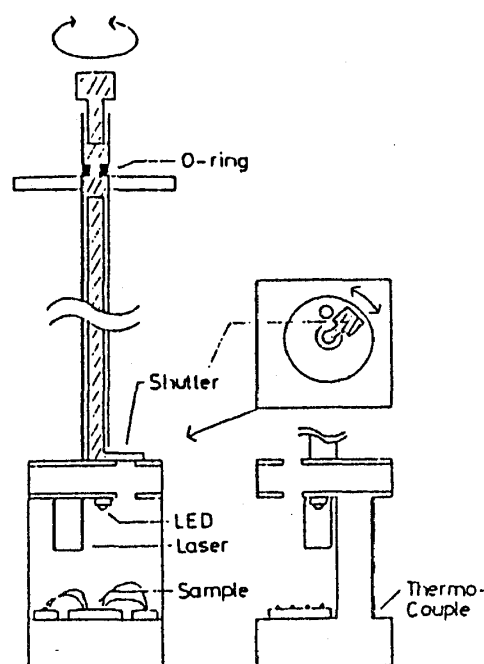


図7 測定用のサンプルホルダー。斜線部分を回転させて放射光の照射を行なう。

ついて測定を行なう。放射光の照射はラディエーション・ガードを外して行なう。レーザーは大きいためホール測定用のサンプルホルダーに装着できず、ホール測定はできなかった。

1個のサンプルについて照射する光の波長をいろいろ変えて測定するような時、測定温度、抵抗率に対するデータ同士の信頼性は重要な問題である。また、測定中は熱電対の冷接点をできるだけ一定の状態に保つように注意しなければならない。5時間以上の間隔をおいて測定した抵抗の温度依存性が一致していることから、本実験では精度の高い温度測定が行なわれたといえる。光を照射する時の光源の発熱も温度測定上の問題である。発熱の少ないLEDを使うときは測定中も電流を絞って光の照射を続けた。電流を流しているときの温度上昇は約 0.3 K であった。レーザーは発熱が大きく、照射による温度上昇は約 1.5 K であった。このため、測定の際はレーザー光の照射を止めた。放射光の照射の場合温度上昇は無視できるほど小さい。

5. 測定結果²³⁾

測定は2個の試料に対してなされた。2個の試料は定性的に同じであった。光を照射していないときの室温からの抵抗の温度変化を図8に示す。温度が下がる

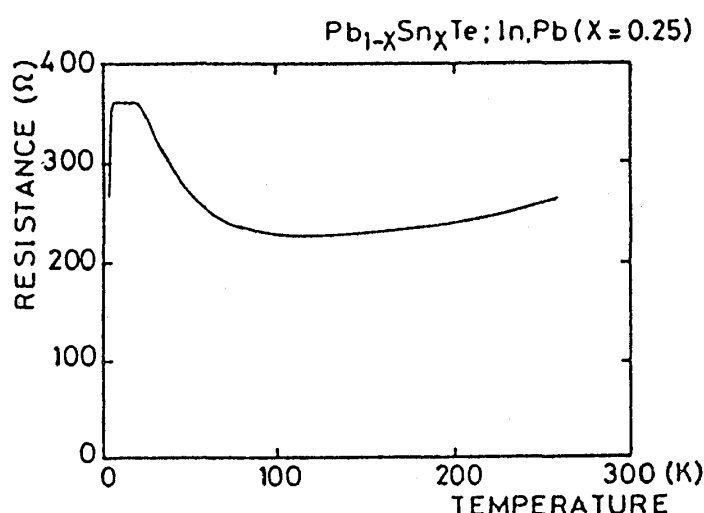


図8 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}; \text{In}, \text{Pb}$ 薄膜の抵抗の温度依存性 (サンプルB)。光は当てていない。

と抵抗は少し減少するが温度に比例した形ではなく、金属的ではない。さらに温度が下がると100 K位から抵抗は増加し始める。このような半導体的な振舞いは蒸着した試料がI V-V I 族半導体であることを意味している。Pbが過剰なPbTeの薄膜はこの領域においてより金属的な抵抗を示しており²⁴⁾、バルクの $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}; \text{In}$ は $X=0.25$ で絶縁体的な振舞いをする²²⁾。2個の試料のこの温度領域での振舞いはInをドーピングした結果である。抵抗は20 K程度で安定した後、5 K前後で急激に下がっている。20 K前後で安定するのは析出したPb粒の影響と思われる。5 K以下での急な減少は超伝導によるものである。転移温度 T_c はPbの7.2 Kより低い。Pbはわずかに($\sim 1\%$)過剰であるにもかかわらずこのような転移が生じることから、薄膜中に析出したPb粒の間で超伝導近接効果が起きていることが考えられる。

低温で、光の照射に対して抵抗がどの様に変化するか調べた。その温度依存性を図9 (a)、(b) に示す。光を照射すると抵抗は減っている。これはIn不

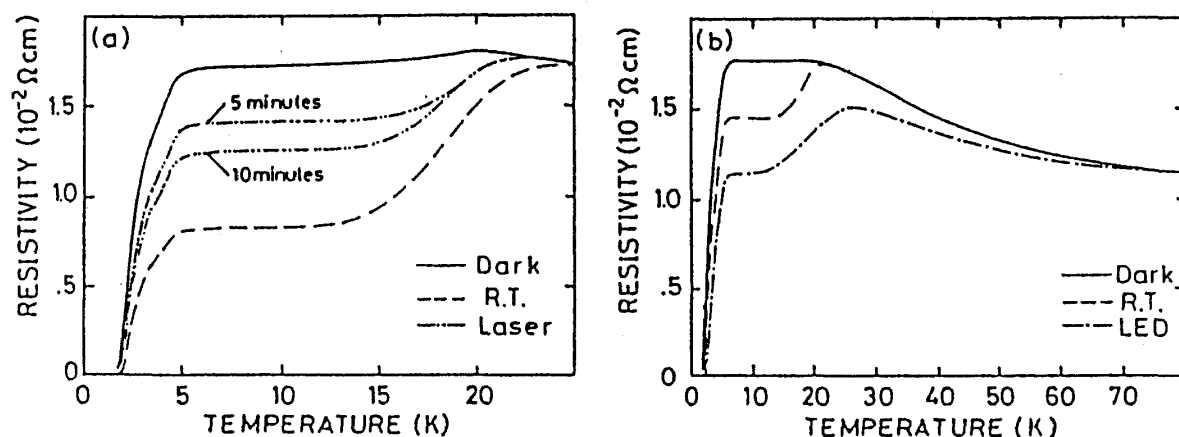


図9 いろいろな光の照射に対する低温での抵抗の温度依存性。光源は次の通り。

Dark : 光は当てていない R.T. : 室温の放射光
Laser : 遠赤外線レーザー LED : 発光ダイオード

(a) サンプルA レーザーの照射時間が示されている。

(b) サンプルB LED光の照射に対して高い温度で緩和している

純物による光伝導である。すべての光源に対して超伝導転移が起きている。光伝導による抵抗減少の程度は光源によって違うが、その原因が波長によるのか光源の光量によるのかは特に調べていない。抵抗の減少はLED光を照射した時に最も大きく、最大約60%減少している。単結晶の $Pb_{1-x}Sn_xTe$; Inでは光を照射したとき抵抗は5桁程度小さくなる事がわかっている²²⁾。今回の薄膜の測定ではそれほど強い光伝導現象は観測されなかった。レーザー光の照射時間を長くすると抵抗はより減少する(図9(a))。室温の放射光の照射時間に対する抵抗の変化を図10に示す。シャッターを開くと同時に抵抗は減少する。シャッターを閉じると光伝導はゆっくり緩和するが、数時間経っても有限の減少分が残る。これは光伝導が"永久"光伝導であることを示している。光伝導は温度が上がると緩和する。放射光とレーザー光の照射では15 K程度から緩和が始まり、25 K以上で完全に緩和している。

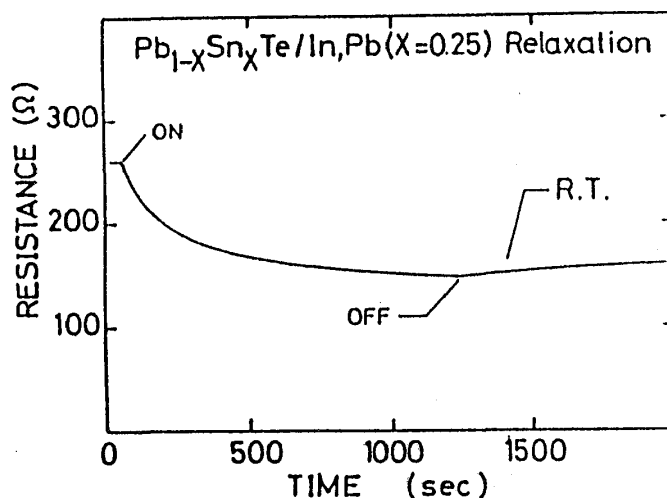


図10 室温の放射光の照射時間に対する抵抗の変化(サンプルA)。ON、OFFはそれぞれシャッターの開、閉を表す。

これは単結晶の $Pb_{1-x}Sn_xTe$; Inで報告された結果と一致している²²⁾。しかし、LED光の照射ではこれまでと違う緩和がみられる。緩和は10 K程度から始まり、25 Kより高温になっても残っている。緩和の様子はサンプルによって異なり、最高80 Kという高い緩和温度が得られた(図9(b))。

これから、光伝導によって超伝導転移がどの様に変わったかについてみる。低温部を拡大し、8 Kの値で規格化したグラフが次頁の図11である。超伝導転移の開始点は6 K前後だがはっきりと決定できない。転移の幅は広く、約4 Kに及んでいる。また、4 K前後で温度変化の傾きが変化している。4 K前後での傾きの変化は、ホット・ウォール法で作成した $PbTe$; Pb 薄膜でもっと顕著にみられる²⁴⁾。但し、この薄膜では転移開始点ははっきりしている。超伝導転移に関するこれらの性質はそれぞれの Pb 粒の間で近接効果が徐々に起こっていると考えることによって理解できる²⁴⁾。光を照射したとき転移温度が明らかに上昇しているのがわかる。温度の測定精度は0.01 K以下であり、この T_c の上

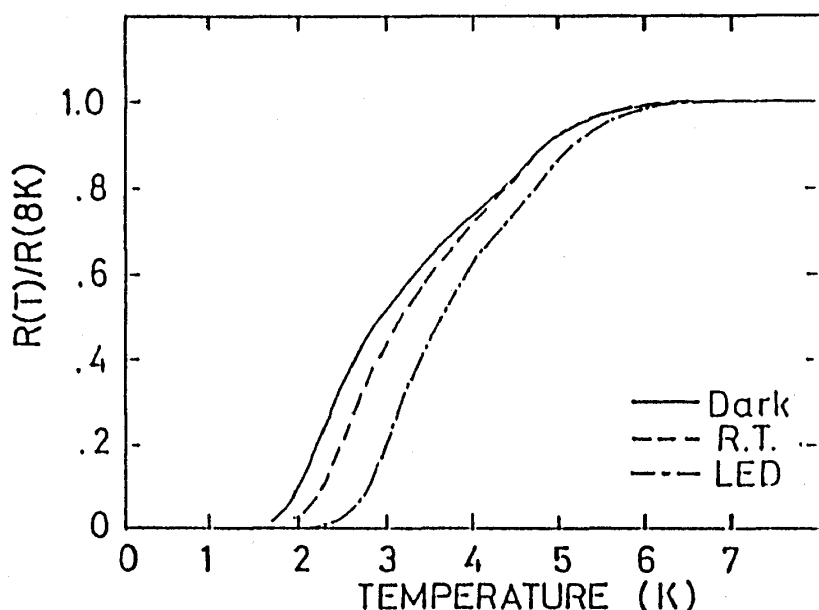


図11 8 Kの抵抗値で規格化した温度依存性 (サンプルB)

昇には再現性がある。温度の相対差の測定には光源の発熱によるヒーティングの影響はみられない。抵抗が常伝導状態の半分になる温度を超伝導転移温度 T_c とすると、放射光、レーザー光、LED光の照射に対してそれぞれ 0.25 K、0.18 K、0.67 K、 T_c が上昇した。一般的に、光伝導による抵抗の減少が大きい

いほど転移温度の上昇も大きくなる傾向がある。この相関について図12に示す。

ホール係数 R_H の低温での温度変化を測定し、キャリア数 N を決定した。 N と R_H は次式のような関係にある。

$$R_H = - (N e)^{-1} \quad (6)$$

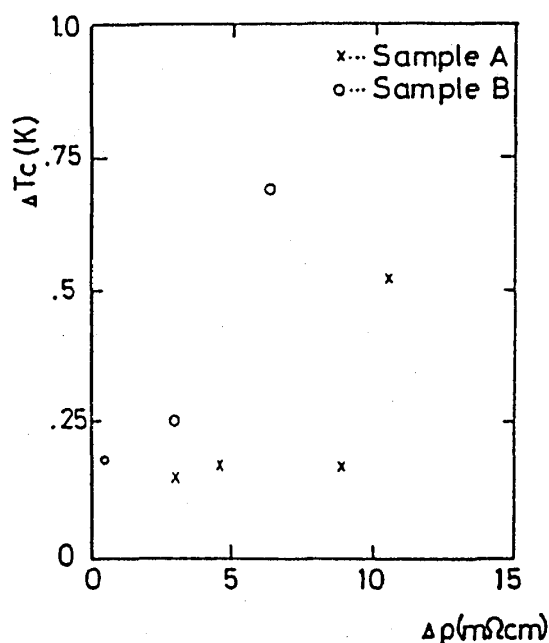


図12 転移温度の上昇幅と光伝導による常伝導状態の抵抗の減少との関係

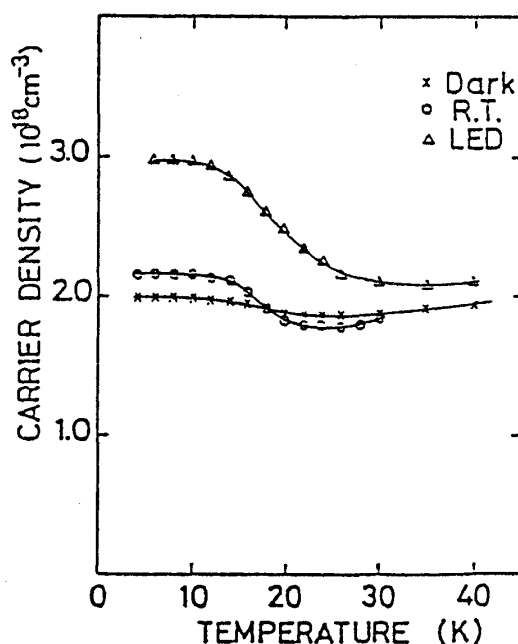


図13 光源を変えて測定したキャリア数の温度変化

図13にその結果を示す。グラフの曲線は目視によって引かれた。測定した試料はすべてn型である。単結晶の測定結果に比べるとキャリア数は4桁程度大きい。これは薄膜では欠陥がより多く、供給するキャリアが単結晶より多くなるためであると思われる。低温ではNはほぼ一定である。この温度領域ではInによるフェルミ準位のピンどめが起きていて、そのためにキャリア数が一定である。

光の照射によって低温における試料のキャリア数が増加している。10K以下の低温ではキャリア数は一定になる。これらの性質はIn不純物による光伝導が生じていることを証明している¹⁷⁾。室温の放射光を照射したときのキャリア数の増加分は低温部と25~30Kの部分との差であると思なせる。光を照射しない場合に対するキャリア数の増加は、室温の放射光、LED光でそれぞれ約20%、約50%である。いずれの場合も抵抗の減少の結果と同様で、 $Pb_{1-x}Sn_xTe$; Inの単結晶に比べるとキャリア数の増加は少ない。全体的に、薄膜にした事で光伝導の効果は単結晶に比較して弱くなっている。

6. 議論と考察

§6-1 測定結果について

蒸着した薄膜を測定した結果、光伝導効果と近接効果による超伝導転移が確かめられ、光の照射による転移温度 T_c の上昇が見出された。これから、薄膜の性質についてさらに考察、検討を行なう。

測定結果から、試料の coherence length などの特性長が計算できる。表1にその計算結果を示す。計算には式(4)、(5)、(6)を用いた。温度Tは6Kとした。また、電子の有効質量は本測定だけでは決定できない。ここではPbTeの値 $m^* = 0.052 m_0$ で代用した (m_0 は自由電子の

	ξ_n (nm)	l (nm)	T_c (K)	ΔT_c (K)
(A)				
Dark	19.4	8.82	2.49	--
R.T.	27.6	17.4	2.66	0.17
LED	28.4	17.0	3.01	0.52
(B)				
Dark	16.4	4.58	2.94	--
R.T.	17.8	5.25	3.19	0.25
LED	19.2	5.48	3.61	0.67

表1 薄膜の特性量。 ΔT_c は光を当てない場合と比較した転移温度の上昇幅。
計算は $T = 6K$ で行ない、 m^* はPbTeの有効質量を代用した。

質量である)。PbTeの有効質量の異方性は平均化してある。レーザー光を照射した測定については、ホール測定をしていないので計算は不可能である。計算によると、どちらのサンプルでも ξ_n は20 nm程度である。この値はこれまでの実験結果¹⁾と同程度の大きさである。Pb_{1-x}Sn_xTeはSiなどの他の半導体より高い易動度を持つ。そのため ξ_n がより大きくなることが期待された。しかし実際の ξ_n はそれほど大きくはならなかった。薄膜の易動度がそれほど大きくなかったせいであると思われる。真空蒸着した薄膜は多結晶質であり、そのうえPbが過剰に含まれているため、粒界や欠陥が多く、単結晶に比べて電子輸送は妨げられる。易動度を上げるためにはホットウォール法による蒸着で薄膜を作ることや基板をアニールして結晶性を良くすることなどが挙げられる。しかし、今回のような測定では、むしろ熱的に非平衡な蒸着で薄膜を作った方が小さい粒径のPb粒を析出させることができるので近接効果の測定には有利である。

図6の電子顕微鏡写真で、白い部分の直径は約50 ~ 200 nm、間隔は約100 ~ 300 nm程度である。超伝導体の間隔が2 ξ_n の数倍程度であれば常伝導体中には小さいながらもいくらかの超伝導状態が存在することができ、超伝導電流が流れることができる。 ξ_n は常に λ よりも大きい。しかし充分大きいとは言えないので、汚れた極限($\lambda \ll \xi_n$)が完全に成り立っているとは言えない。 ξ_n と λ の比が大きいサンプルBの方が T_c は高い。このことは、汚れた極限が成立しているかどうか近接効果に強く影響する可能性を示唆している。光を照射することで ξ_n は長くなっている。サンプルAでは1.5倍程度になっているが、サンプルBでは20%程度しか伸びていない。両者とも光源の違いによる ξ_n の差は余り見られない。光伝導によるキャリア数の増加が桁を変えるほど大きくないために ξ_n の伸びは小さい。しかし、 ξ_n が長いほど T_c の上昇幅 ΔT_c は大きくなっている傾向は、どちらの試料にもみられている。サンプルBの方が ξ_n の伸びは小さいが ΔT_c は大きいことから、 T_c の結果と同じく汚れた極限の成立が転移温度の変化にも重要な役割を担っていると考えられる。

計算の結果、期待したように光伝導によって ξ_n は伸びていることがわかった。このことから、光の照射によって超伝導転移温度が上昇した機構が次のように説明できる。

薄膜中に析出したPbの様子を次頁図14に模式的に示す。図中で、超伝導状

態の染みだしの様子をPbの周りの斜線部で表した。バルクのPbの転移温度以下ではPb粒から超伝導状態が染みだす（図14（a））。温度が下がるとともに染みだし距離 ξ_n は長くなり、Pb粒間に超伝導状態のオーバーラップが始まり、抵抗が下がり出す（ ξ_n は $T^{-1/2}$ に比例している。）。それぞれの粒間で超伝導状態が重なる温度が異なるために転移は少しずつ起こり、薄膜全体では転移の開始点ははっきりしない。そして充分低温では超伝導状態の重なりが薄膜全体に達し、抵抗はゼロになる。この過程は光の照射に関わらず同じである。光が薄膜に当たると（図14（b））、薄膜の表面付近で光伝導が起こり薄膜全体のキャリア数 N が増加する。 N の増加は染みだし距離 ξ_n を延長する。従って光を当てた場合は当てないときと同じ ξ_n をより高い温度で得る事ができる。つまりより高温で薄膜全体のオーバーラップが起こることになり、高い転移温度 T_c で超伝導転移する。

転移温度の上昇幅 ΔT_c は最大0.67 Kであった。 ξ_n の増加がもっとドラスティックに起こればさらに大きな ΔT_c が期待できる。薄膜ではそのような大きな光伝導が起きなかった事から、上昇幅をさらに大きくするためには単結晶の $Pb_{1-x}Sn_xTe$; Inの使用が望ましい。

LED光を照射したときに80 Kの高い緩和温度を持つ光伝導が観測された。抵抗の温度依存性を見ると、25 K以上で緩和する成分とそれ以上の温度で残っている成分の二種類に分かれている。LEDの光の波長は室温で950 nmであり、このような近赤外光に対して遠赤外領域での光伝導とは異なる種類の光伝導が起きている可能性がある。レーザー光の照射ではこれまでと同じ25 K程度の

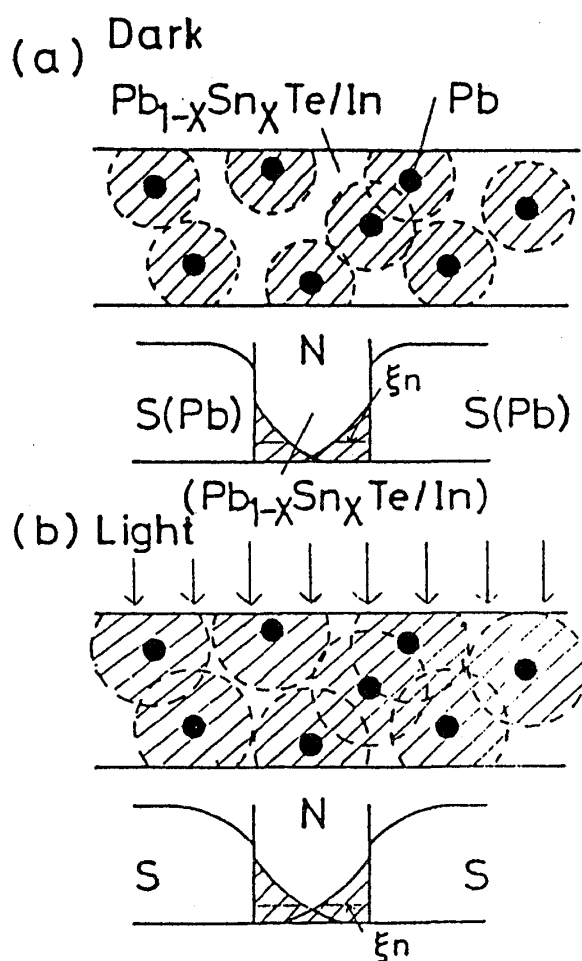


図14 $Pb_{1-x}Sn_xTe$; In薄膜中のPb粒による近接効果の模式図。超伝導状態が染みだす様子が斜線部分で表されている。
 (a) 光を当てない状態。
 (b) 光を照射した状態。染みだしが広がっている。

緩和をしている。レーザー光と室温の放射光では励起光のエネルギーがバンドギャップより低いのに対して、LED光のエネルギーは1300 meVでギャップの数倍程度である。励起光のエネルギーが低い場合の光伝導はIn不純物に対する配位座標モデルを用いてこれまでに説明された機構で起きると思われる。80 Kという高い緩和温度はこれまでのモデルでは説明できない。この光励起機構の解明は興味ある課題である。

§ 6-2 薄膜測定から微細加工による超伝導電極対の作成へ

これまでは超伝導体であるPbを半導体薄膜中に析出させて近接効果を調べてきた。そして光伝導による半導体中の電子数の増加に対して近接効果が変化することが確かめられた。薄膜を作って測定することには、次のような利点と欠点がある。

《利 点》

- (1) 試料を真空蒸着で簡単に作成できる。
- (2) 試料の性質を蒸着条件、ソースの組成などで変化させられる。
- (3) 超伝導体の間隔が短い接合が自然に得られる。

《欠 点》

- (4) Pbの析出状態について精細な情報が得られない。
- (5) 薄膜中には多数のS-N-S接合が存在する。従って測定はそれらの集合について行なわれることになり、単一の接合の状態を調べることができない。
- (6) 照射する光は薄膜の内部にはあまり進入できない。表面で起きる光伝導効果が試料全体で平均化されてしまう。
- (7) 薄膜にすることで光伝導効果が非常に弱くなる。そのために ξ_n の大きな変化が期待できない。

薄膜の試料で最も有効な利点は(3)である。多結晶中に析出するPb粒は数百nmの間隔で自然に分布する。偶然にも ξ_n と同程度の大きさの接合が得られたので測定には非常に好都合であった。しかしこれは同時に(4)、(5)などの欠点にもなっている。(4)は、超伝導体の間隔と ξ_n の関係の直接的な議論を不可能にしている。(5)のために、薄膜の超伝導転移は広い温度範囲にわた

って起こるものとなる。また、間隔が広い部分のためにPbのT_cより充分低温にしても有限の抵抗が残ることがある。単一のS-N-S接合を ξ_n の間隔で作ることができればこれらの問題を解決できる。接合の間隔は直視的にわかるので ξ_n との議論ができる。接合の集合の影響による広い温度範囲の超伝導転移はなくなり、鋭い転移になることが予想される。InをドーブしたPb_{1-x}Sn_xTeを使うことで光伝導によって ξ_n が大きく変化することを期待していたのだが、光を照射したときのキャリア数の変化が大きくないために ξ_n は最大1.5倍にしかならなかった。光伝導が抑制された事については、BaF₂に蒸着した薄膜は多結晶質なので単結晶に比べて欠陥が多く、キャリア数が大きいために、光伝導によるキャリアの影響が小さいこと、InがPbサイトと置換していないことなどがその理由として考えられる。より ξ_n を大きく変化させようとするならば、単結晶のPb_{1-x}Sn_xTe; Inを使用するのが適当である。以上の考察から、超伝導体の電極対を単結晶のPb_{1-x}Sn_xTe; In基板の上に作成し、S-N-S接合の近接効果と光伝導の影響をより詳しく調べようとした。

第二部 半導体基板上におけるS-N-S接合の作成と測定

7. 半導体基板の作成と超伝導電極対の微細加工

近接効果の測定を目的として半導体基板上に超伝導体の電極対を作成した。作成の過程は、半導体基板の作成と微細加工によってその表面に電極対を作成する工程に分かれている。電極の間隔がコヒーレント長 ξ_n に比べて余り大きすぎると電極間を超伝導電子対は通り抜けることができない。そのために電極対の間隔はサブミクロンのスケールが要求される。電極対の作成にはこの要求を満たす電子ビーム露光が利用された。電極対の微細加工は基礎工学部難波研究室と極限物質研究センターの協力の下で行なわれた。

§ 7-1 半導体基板の作成

微細加工に使用した半導体基板には次の3種類がある。

- ・ BaF₂基板に蒸着したPb_{1-x}Sn_xTe; In (X=0.25)
- ・ InドーブしたPb_{1-x}Sn_xTe単結晶
- ・ HEMT構造を持つGaAs-AlGaAs超格子

それぞれの材料に利点と欠点がある。それについては折りに触れて後述する。真空蒸着は3-2節と同じ方法で行なわれた。但しソース温度は600℃、基板温度は270℃である。GaAs-AlGaAs超格子は分子線エピタキシー法(MBE)によって成長させる。単結晶基板の作成は次のような手順で行なわれた。

(1) $Pb_{1-x}Sn_xTe$ 単結晶を作る。

(2) 単結晶にInをドーピングする。

(3) 表面を研磨し、エッチングする。

3種類の基板のうち単結晶基板の作成について手順を説明する。

・7-1-1 $Pb_{1-x}Sn_xTe$ 単結晶の気相成長

$Pb_{1-x}Sn_xTe$ 単結晶は気相成長法によって作成した²⁵⁾。3-1節と同じ方法でメルトクエンチのソースを作成する。ソースは $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ($X=0.25$)で、 $(Pb, Sn):Te=1:1$ の組成比にしてある。このソースを王水、アセトンでよく洗浄したコルツ管に適量入れ、500℃で2時間ガス出した後、 $1.0 \times 10^{-6} Torr$ の真空中で封じ切る。このアンプルを電気炉に入れて840℃に加熱する。アンプルは電気炉内で両端に3~4℃程度の温度差ができるように配置し、温度勾配を利用して気相成長する。7~10日間加熱して炉冷すると、1cm程の大きさの $Pb_{1-x}Sn_xTe$ 単結晶ができる。Snの組成 $X=0.25$ では840℃で $10^{17} \sim 10^{18} cm^{-3}$ のホール濃度を持ったp型の半導体になる。

・7-1-2 In不純物のドーピング

Inのドーピングには(1)アイソサーマルアニーリング法²⁵⁾と、(2)メルトクエンチ時にInを混入して気相成長させる方法の二通りを用いた。アイソサーマルアニーリング法はドーピングに時間がかかる、不純物濃度がわからない、等の欠点を持つがアニーリング時間を一定にすることで一定の不純物濃度の試料ができる。また、良質の試料を得ることができる。メルトクエンチ時に混入する方法はアニーリングの手間が省けるが、結晶性に難点を持つおそれがある。

(1) アイソサーマルアニーリング法

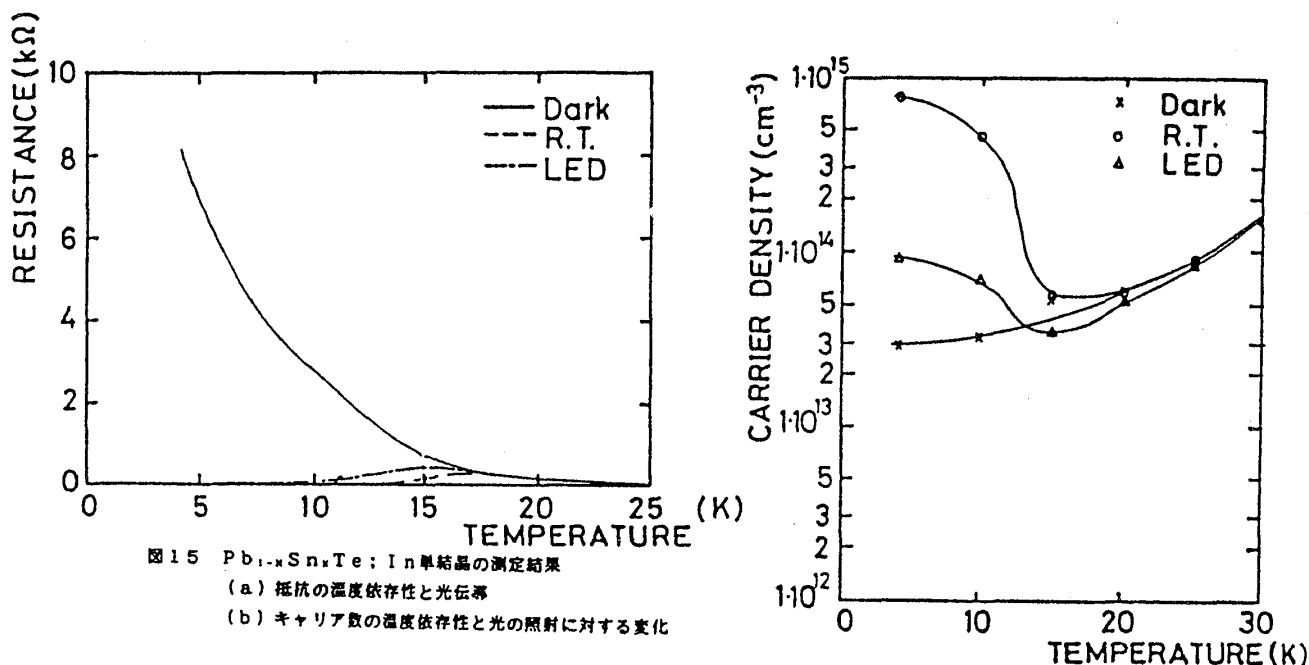
$Pb_{1-x}Sn_xTe$ 単結晶を(100)面に平行に厚さ約1mmのウェハーに切り出し、アセトンで洗浄する。コルツ管にInとともに入れ、 $1.0 \times 10^{-6} Torr$ に真空引きした後250TorrのArガスをいれて封じ切る。Arガ

スはアニール中の $Pb_{1-x}Sn_xTe$ の昇華を防ぐために封入する。このアンプルを温度勾配の小さい電気炉にいて、アニールする。700℃で10日間、650℃で7日間、600℃で8日間アニールする。700℃のアニールでInをドーブする。10日間のアニールでInはウェハー内に充分拡散すると思われる。650℃、600℃のアニールは $Pb_{1-x}Sn_xTe$ 中の欠陥を減らし、Inを一様に分布するためである²²⁾。

(2) メルトクエンチ時に混入する方法

7-1-1節に記した気相成長を行なうときに、Inを(Pb、Sn)に対してモル比1%で混入したソースを用いる。

Inをドーブした単結晶についてその電気伝導を測定した。アニールが済んだウェハーから測定用のサンプルを切り出す。およその大きさは、長さ5mm、幅2mm、厚さ1mmである。サンプルに測定用の白金線を放電溶接法でつける。抵抗の温度変化、ホール係数の測定、光伝導の測定を行なった。結果を図15に示す。温度を下げると抵抗は上昇する。さらに低温にすると抵抗の上昇は著しくなり、測定が困難になるほど高抵抗になった。この傾向はドーピングの方法によ



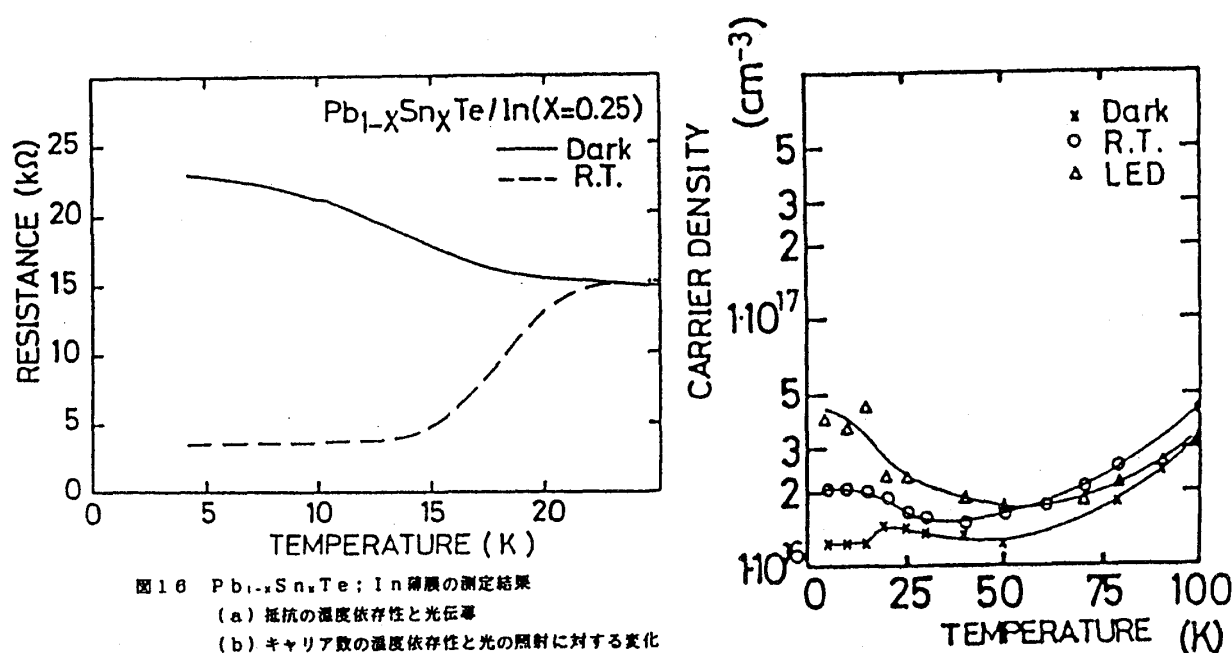


図16 $Pb_{1-x}Sn_xTe; In$ 薄膜の測定結果
(a) 抵抗の温度依存性と光伝導
(b) キャリア数の温度依存性と光の照射に対する変化

らず同じであった。ヘリウム温度での抵抗率は(2)のドーピング方法によるサンプルの方が3桁大きく、この方法ではあまり良質な試料を作れなかった。キャリア数は $Pb_{1-x}Sn_xTe; In$, Pb の薄膜に比べると4桁ほど小さくなっている。光伝導はどちらのサンプルにも見られた。室温の放射光を照射すると抵抗は3桁程度小さくなる。キャリア数の光の照射に対する増加も大きくなっている。 BaF_2 基板に真空蒸着で作った $Pb_{1-x}Sn_xTe; In$ ($X=0.25$, (Pb, Sn): $Te=1:1$) の光伝導を比較のために図16に示す。単結晶にすることで光伝導は明らかに大きくなっている事がわかる。

・7-1-3 結晶の研磨とエッチング

In をアニールしたウェハーはワイヤーソーで切り出したために表面に激しい段差がある。このままでは微細加工できないために表面を滑らかにする必要がある。ウェハーの研磨はアルミナ粉末で行なった。 $3\mu m$ 、 $1\mu m$ 、 $0.3\mu m$ の順に粒径を小さくして鏡面に研磨する。研磨の進み具合は表面を顕微鏡で観察して判断する。粒径を変えるときは粒子が残らないように純水で十分に超音波洗浄する。研磨によって表面の In 濃度は変わってしまう。研磨するほど In 濃度は減少する²⁶⁾。表面の In 濃度は光伝導に影響しやすい量であるが、ここでは研磨量に特別の注意は払われていない。研磨すると結晶の表面は荒れてしまうのでエッチングしてきれいな表面をだす。エッチングによってアルミナ粒子による

洗浄の傷は消えてエッチ・ピットができる。エッチングが不十分であると表面の傷は多く残ったままである。エッチングし過ぎると今度は大きなエッチ・ピットが多すぎて微細加工には適さない。小さいエッチ・ピットが少しできて、粒子の傷が少し残っているぐらいでエッチングを終了する。電子ビーム露光は $100\mu\text{m}$ 四方の広さに行なわれるので、結晶表面の中央にこの程度の平坦な部分ができなければ基板として使用できる。

§ 7-2 微細加工による電極対の作成

前節に記した方法で作成した半導体基板上に微細加工によって電極対を作った。加工の手順は以下の通りである。図17に手順を模式的に示した。

- (1) 電子ビーム露光により電極対のパターンを作成する。
- (2) 超伝導材料を蒸着し、リフトオフする。
- (3) 抵抗測定用電極のパターンを作成し、電極を蒸着、リフトオフする。

・ 7-2-1 電子ビーム露光

電子ビームレジストPMMAを基板に塗布し、ベーキングを行なう。PMMAは電子が当たった部分が現像で抜けるポジ・レジストである。基板をスピナに固定し、レジストを注射器で滴下する。注射器には $0.2\mu\text{m}$ 以上のゴミを除去するフィルターがつけられている。基板を回転させてレジストを表面に一様に塗り伸ばす。回転数は 8000rpm である。このときのレジストの厚さは数千Å程度である。レジストを塗布した基板を 170°C で2時間ベーキングする。

PMMAを塗った基板に電子線を露光する。露光には極限物質センターの描画用電子顕微鏡を利用する。基板の表面に電子線の焦点を合わせ、パターンを描画する。露光によって描いたパターンは図18のような形をしている。円内の拡大部分が電極対で、下の半導

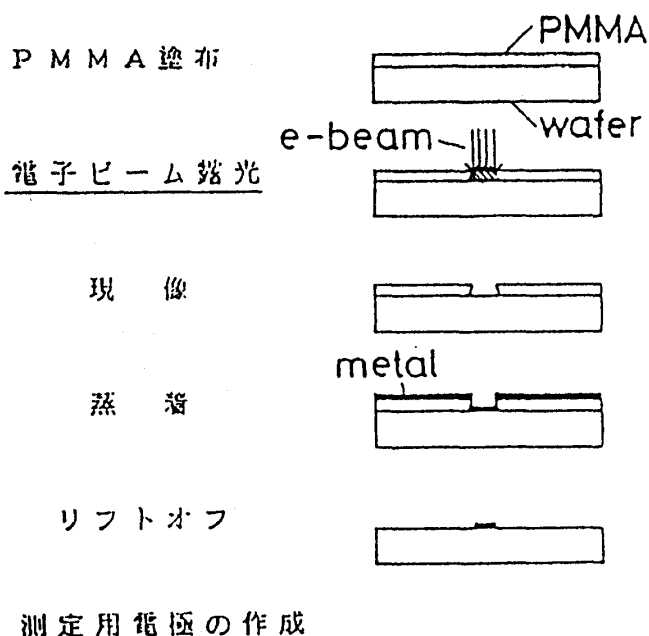


図17 微細加工による試料の作成手順

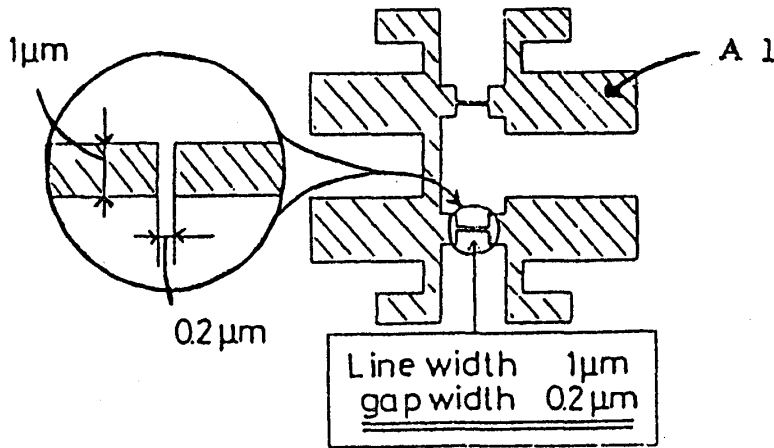


図18 電子ビーム露光で作られる電極対のパターン。円内に電極対部分の拡大図を示す。

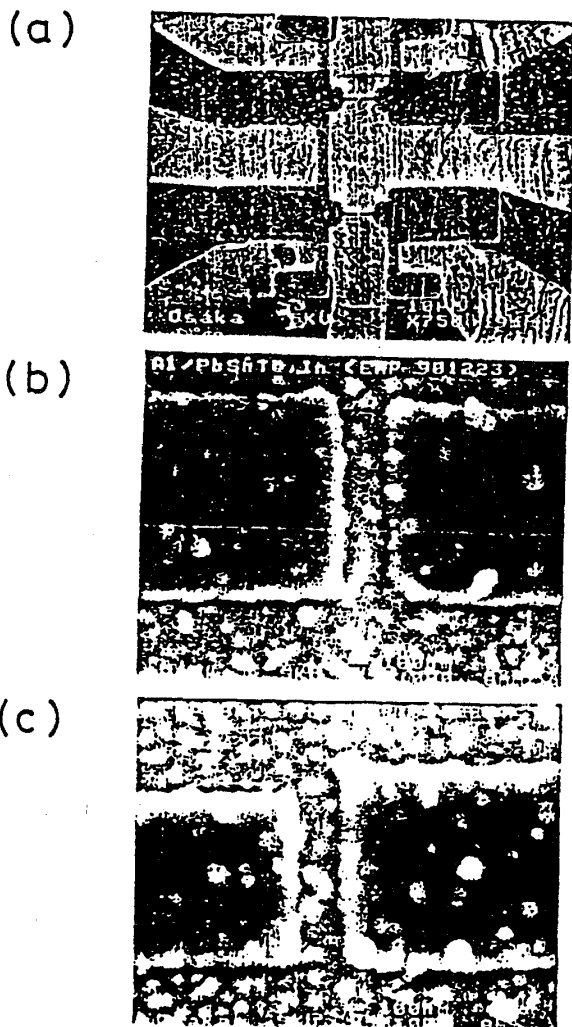


図19 Pbl-ISnITe; In基板上に作成したA1電極対の電子顕微鏡写真。(SEM像)
(a) 750倍。黒っぽく見える部分がA1。
(b) 接合部の拡大写真。(50000倍)
(c) もう一つの接合部分。(50000倍)

体部分を通してS-N-S接合ができる。焦点合わせの作業が正確にできていないと現像したパターンにぼけが生じる。また、フィラメントに流す電流の量と電子線の走査の速さでレジストに対するドーズ量が決定される。ドーズ量が適正でなければパターンはきれいに

にできない。露光作業では、これらの焦点合わせとドーズ量がパターンの細かい部分に決定的に影響する。それだけでなく、パターンのエッジ部分の形にも影響を及ぼす。露光がうまくできないとエッジがなまってしまい、リフトオフの時にパターンの部分も一緒にとれてしまう。ドーズ量は経験的に決定された。3種類の半導体基板のうち、

BaF₂に蒸着した薄膜ではこの作業に正確性を欠いた。BaF₂は絶縁体であり、電子顕微鏡でみるときに基板がチャージ・アップしてしまう。そのために焦点が合わせにくく、また正確な電流量もわからない。これらの理由から、露光が成功することは少なかった。露光したパターンはMIBKを用いて現像する。現像できているかどうかは光学顕微鏡で確認する。パターンができるまでこの作業を繰り返す。現

像作業によってもパターンの細かい部分の形が影響される。特に電極対のような細い溝の部分では、描画するとき電子が両側からもれてきてわずかに露光してしまう。そのため、電極対の間隔が狭すぎると現像したときに間がつながる。現像時間が長すぎても同じことが起こる。光学顕微鏡では、 $0.2\mu\text{m}$ 以下の狭いギャップは目で確認しにくく、最終的にパターンができているかは経験的に判断した。結果的に、露光できる最小の電極対幅は $0.2\mu\text{m}$ 程度であった。

・ 7-2-2 超伝導材料の蒸着

電子ビーム露光によって作成した電極対のパターンの上に超伝導材料を蒸着し、リフトオフする。蒸着は通常の真空蒸着法で行なう。PMMAの焦げつきを避けるために、蒸着するときは基板を加熱しない。蒸着後はトリクロロエチレンに1時間程度つけてPMMAを溶かし、リフトオフする。パターンができていることを光学顕微鏡で確認する。

〈蒸着材料について〉

当初超伝導材料にはPbが考えられていた。しかし実際に蒸着するとPbは平坦な膜を作らず、島状になってしまった。Pbを蒸着した基板の電子顕微鏡写真を図20に示す。このように一様に平坦でない膜ができることは望ましくない。Pbの蒸着条件を変化させたり、PbIn、PbInAu等のPb合金を使ったりしても同じ結果であった。Pbは後の工程で測定用電極を作るときにも問題があり、結局Pbの代わりの材料としてAlを使うことになった。Alは蒸着したときに表面で平坦、一様な薄膜になり、電極対としては良質のものができる。但し超伝導転移温度は 1.196K であり、このような低温の測定には液体 ^3He を使用しなければならない。

・ 7-2-3 測定用電極の作成

電子線露光で作成したパターンの上に
UV（紫外線）露光で測定用電極を重ね

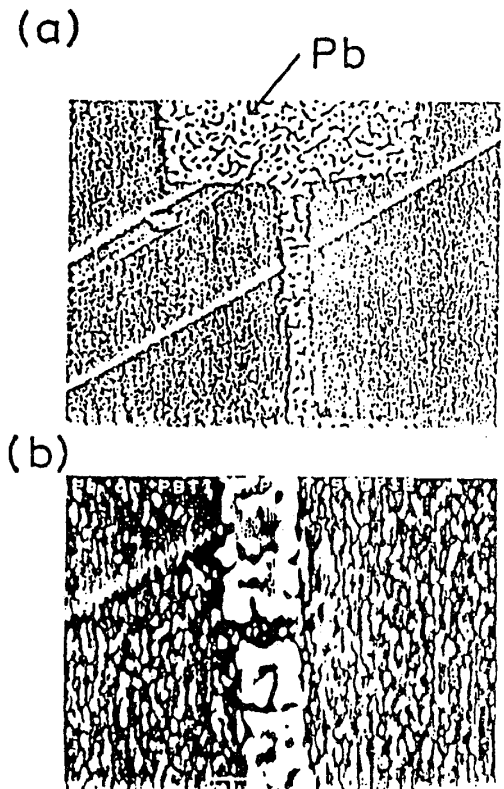


図20 Pb_{1-x}Sn_xTe:In基板上に蒸着したPb薄膜の電子顕微鏡写真
(a) 6500倍 料線はBaF₂基板のステップである
(b) 20000倍 中央の隙間が微細加工によって作られたもの

て作る。UV用のフォトレジストはポジレジストのAzである。PMMAの時と同様にスピナに固定してAzを滴下する。このときフィルターは使わない。スピナの回転数は5000rpm、ベーキング条件は70℃、10分である。UV露光装置にマスクをとりつけ、Azを塗布した基板をその下に電極が引き出せるように重ねる。紫外線を露光して現像する。パターンを顕微鏡で確認する。パターンができていれば、電極を蒸着し、アセトンにつけてリフトオフする。電極材料にはAuとAlのいずれかを用了。また、蒸着方法は真空蒸着の他にスパッタ蒸着を用了。

Azの現像液は弱アルカリ性であり、電極の材料によっては現像液と反応するものがある。Pbは現像液と反応し、現像によって引出し部分が溶けてしまうことがあった。Alはそのようなことはなかった。

以上のような手順を経て完成した電極対の顕微鏡写真を図19に示す。この試料の基板は $Pb_{1-x}Sn_xTe$; In単結晶、超伝導電極対はAlである。微細加工がこのように成功する確率は低かった。

〈GaAsと金属のオーミックコンタクトについて〉

GaAs-AlGaAs超格子を基板に使用した時の問題点について説明する。この基板は人工的に作った2次元電子面において非常に高い易動度を持つことから、大きな ξ_n を得ることが期待できる。一方、金属が半導体と接触したときに生じるショットキーバリアのために、ただ基板上にAlをつけただけでは、Alと2次元電子面の間でオーミックコンタクトをとることはできない。コンタクトをとるにはサンプルをアニールして金属と半導体の間に合金相を作る必要がある。微細加工を行なう前にAlとのコンタクトについて調べた結果、AlとGaAsの間にさらにAuGe合金（以後AuGeと書く）を挟んでアニールすることでオーミックコンタクトがとれることがわかった。アニールは電気炉内に混合比9:1のAr/H₂ガスを流して行なわれる。アニール温度は430℃、時間は3～7分である。この条件は経験的に決められた^{28, 29)}。

8. 測定方法と測定装置

作成した試料について抵抗測定を行なった。Alは1.196K（バルク）で超伝導転移を起こす。この温度を得るためには液体³He冷却装置を使用する。

測定用電極とのコンタクトは金線を銀ペーストで接着してとる。試料の上部には多数のラディエーションガードがついており、室温の放射光の照射は不可能である。そのため、光伝導を起こすにはGaAsの発光ダイオード（波長950nm）のみが用いられた。上部から室温の放射光が漏れて来る可能性があるので、サンプルの周囲に金属メッキした粘着テープを巻いてシールドした。温度依存性の他に磁気抵抗の測定も行なわれた。磁場測定はGaAsホール素子で行なった。

温度測定にはカーボン抵抗温度計を用いた。抵抗温度計は1 K以下の低温測定に適しているが、較正した後数カ月たつと少しずつ値がずれる傾向があった。絶対温度4 K程度で⁴Heの蒸気圧が示す温度とのずれは0.5 Kと大きく、絶対測定の精度は悪い。今回の測定では光伝導による転移温度の相対的な変化を見ることに主な目的があるので、絶対温度の精度はそれほど重大な問題にならない。

LEDの電流は液体³Heを用いた低温測定にとって大きな障害である。電流を0.01 mA程度流すと0.1 K程度の温度上昇を引き起こした。光の量は光伝導効果の大きさに影響する。電流量は温度の上昇と抵抗の減少の兼ねあいで決定した。測定中の電流量は最大0.05 mAであった。

9. 測定結果

作成した試料のうち、超伝導材料としてPbを蒸着したものは蒸着膜の状態が悪く、また、測定用電極をつけるときにPbが侵される等の問題があって、測定はうまくいかなかった。Pb薄膜の部分をも測っても抵抗の振舞いは半導体的であった。光を照射すると光伝導が起きる。しかし、超伝導転移はみられなかった。測定では、電流が下の半導体基板を流れてしまったものと思われる。基板としてBaF₂を使用した試料は露光の失敗が多く、また、つけた材料もPbだったために、上に述べたような原因から、超伝導転移はみられなかった。

GaAs-AlGaAs超格子にAuGeとAlをつけてアニールを行なった薄膜は超伝導転移を起こした。転移温度 T_c は約0.5 Kであり、アニールによるAlとAuGeの合金化のために T_c が下がっている。この試料は電極の間が40 μ mと離れていて、GaAsとのコンタクトはとれたが電極間は100 k Ω 程度の高抵抗であった。UV露光で作った練習用のサンプルではコンタクトをとることはできたが、微細加工で幅1 μ mの電極対を作ったときはアニールに失敗

し、抵抗が高すぎて測定できなかった。蒸着するAuGe、Alの膜厚、アニール温度、アニール時間などの条件をより詳細に調べてコンタクトを改善しなければならない。特にAuGeの膜厚が微妙に影響すると思われるので、膜厚等をさらに慎重に検討する必要がある。参考のため、微細加工で作った電極対の電子顕微鏡写真を図23に示す。

研磨した $Pb_{1-x}Sn_xTe$; Inの単結晶基板にAlを蒸着したサンプルでは、その薄膜部分は超伝導転移を起こした。転移温度は1.1 Kであった。図21中にAl薄膜の T_c が示されている。抵抗温度計の値がずれているために、実際より少し低い値を示していると思われる。バルクのAlよりいくらか T_c は下がっている。Alを薄膜にすると超伝導転移は上がるという報告があるが³⁰⁾、そうっていない。 T_c が下がるのは蒸着装置内に存在するNiなどの磁性不純物などが混入するためである。転移自体は狭い温度範囲でおきており、転移は第一種である。

微細加工によって作った超伝導電極対の抵抗の温度変化を図21、0.52 Kで測定した磁気抵抗を図22にそれぞれ示す。光を照射しない場合、温度が下がると抵抗値は上がっている。³He冷却装置の限界である0.4 Kまで下げても超

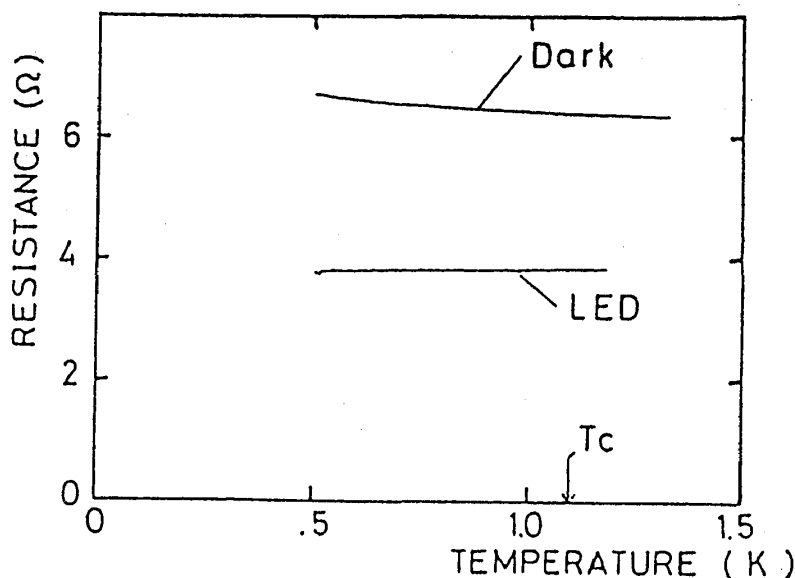


図21 $Pb_{1-x}Sn_xTe$; In基板上に作ったAl電極対における抵抗の温度依存性と光伝導。電極対の間隔は0.2 μm 。图中 T_c は蒸着したAl薄膜の超伝導転移温度。

伝導転移はみられない。磁場変化はほとんどなく、超伝導になっていないことがわかる。光を照射すると抵抗は半減する。温度依存性は低温での上昇がなくなり、ほとんど変化がなくなる。磁場変化を見ると、光を当てない場合に比べてゼロ磁場で正の磁気抵抗がみられる。変化の幅は小さい。また、それ以上の磁場でも緩やかな増加傾向がある。

10. 議論と考察、

及び今後の課題

半導体基板上に作った電極の測定では、測っている抵抗がどこを見ているかが問題になる。その判断の目安になるものは抵抗値そのものである。薄膜部分や電極対の抵抗が $k\Omega$ 以上になっているときは、電極の下

の抵抗の高い半導体部分を電流が流れていると考えられる。そのような状況が起こるのは、引出し電極と微細加工部分のコンタクト、あるいは銀ペーストの接着状態が良くないことが原因であると思われる。コンタクトがよい試料の測定ができることは非常に少なかった。電極対の抵抗が数 Ω であるような測定は図 21 の一例しかなかった。

この試料の電子顕微鏡写真を図 19 に示す。電極間の間隔は $0.2\mu m$ である。これが作ることのできる最小の間隔であった。半導体中の ξ_n は温度 1 K、光を照射しない状態で $1.62nm$ であり、電極間より極端に短い。光を照射しない場合の抵抗は温度を下げると上がっている。また、最低温度でも磁場依存性はみられない。このことから、光を当てないとき電極間は超伝導になっていないことがわかる。

LED の光を照射すると光伝導によって抵抗は半減している。注目すべき点はゼロ磁場付近の磁気抵抗である (図 22)。光を当てると磁場をかけたときに抵抗が増加する。この正の磁気抵抗は、電極間の超伝導状態が壊れることで起きたと考えることができる。LED の光を照射すると ξ_n は $13.7nm$ になる。この値は光を当てない場合に比べて 8 倍以上長くなっており、薄膜の結果に比べて ξ_n に与える光伝導の影響が大きいことがわかる。光を照射したときのコヒーレント長は電極間隔の半分に対して約 $1/7$ 程度であり、超伝導近接効果が生じて

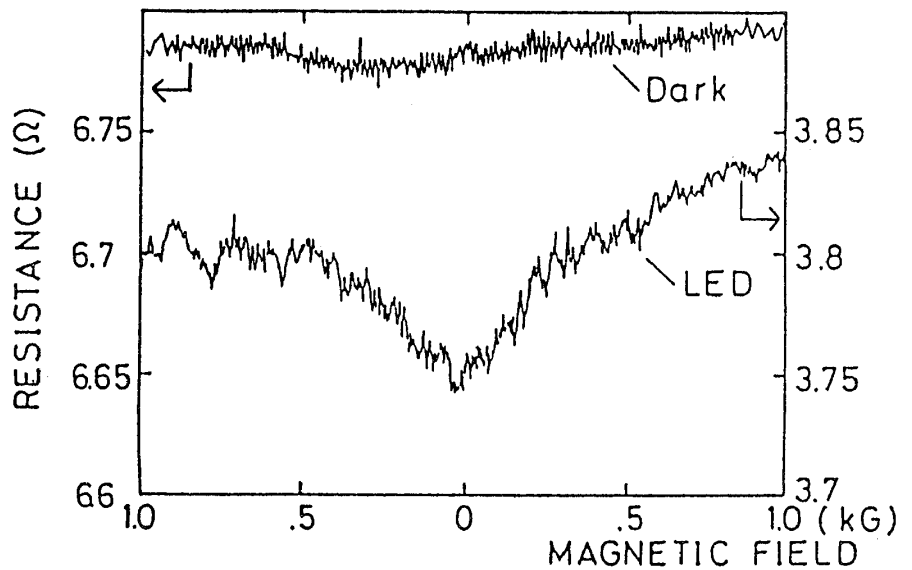


図 22 A1 電極対の抵抗の磁場依存性。測定温度は 0.52 K。

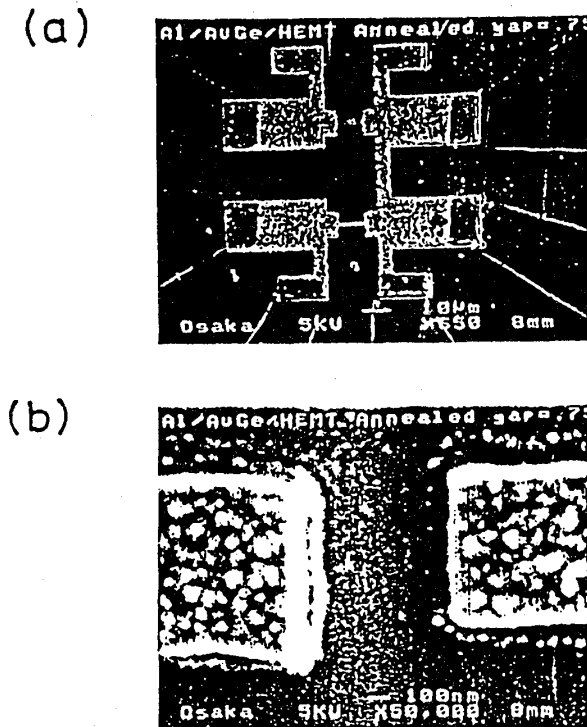


図23 GaAs-AlGaAs超格子上に作ったAl/AuGe合金電極対の電子顕微鏡写真。(SEM像)
(a) 650倍。
(b) 50000倍に於ける接合部の拡大写真。

いる可能性がある。ゼロ磁場付近での正の磁気抵抗が超伝導によるものだとは断言できないが、その可能性は否定できない。

Al/AuGe/GaAs-AlGaAsでは、薄膜部分での超伝導は確認されたが転移温度は低くなった。これは合金化のためである。アニールによって微細加工で作った電極間のオーミックコンタクトをとることはできなかった。この試料については実験回数が少なく、アニールの改善を図って試料の性質を向上できる可能性がある。前にも述べたが、この基板は高い移動度を持ち、大きな n を得ることができるので、さ

らに実験を重ねる価値があるといえる。

蒸着する超伝導材料について考える。当初用いたPbとその合金(PbIn、PbAuIn)では、蒸着によって平坦な膜が得られず、測定ができなかった。良質の膜を得るにはなんらかの工夫が必要である^{1, 27)}。Alに比べて高い転移温度をもち、 ^4He で測定が可能であるという利点を持つことから、Pbの適当な蒸着法を検討したい。また、高い転移温度を持つ超伝導体としてNbがある。Nbは融点が高く、蒸着には電子ビーム加熱蒸着を用いなければならない。今回の実験では使用しなかったが、Nbを用いて電極対を作ることとも考えられる。

結 論

1 1. まとめ

§ 1 1-1 Pb_{1-x}Sn_xTe; In, Pb薄膜について

Inをドーブし、Pbの析出を含むPb_{1-x}Sn_xTe (X=0.25) 薄膜に

において超伝導近接効果とその光依存性を調べた。この薄膜の測定で以下の事がわかった。

- ① 光伝導効果と近接効果による超伝導転移が共存する
- ② 光照射による超伝導転移温度 T_c の上昇が見出された
- ③ 光伝導によるキャリアの増加が近接効果の染みだし距離 ξ_n を長くする
- ④ 近赤外光の照射に対して光伝導の高い緩和温度が得られた

§ 1 1 - 2 半導体基板上に作成した超伝導体電極対について

微細加工技術の利用によって、半導体基板上に超伝導電極対を作成し、その近接効果を調べた。超伝導材料には Al 、基板には $Pb_{1-x}Sn_xTe$; In 単結晶の組合せを主に用いた。この研究で次のような結果が得られた。

- ① 微細加工によって電極対の最小間隔が 200 nm の試料の作成に成功した
- ② 基板に蒸着した薄膜の超伝導転移、光伝導による電極対間の抵抗の減少が確認された
- ③ 抵抗の磁場依存性の測定結果に、光を照射した場合に電極対間において近接効果による超伝導の兆しがみられた

今後、上記の物質の組合せ以外に、 Nb や高易動度 $GaAs-AlGaAs$ 超格子の使用などによって超伝導近接効果が期待される。

1 2. 謝 辞

この研究課題を与えてくださり、指導して下さった邑瀬和生先生に感謝致します。鷹岡貞夫先生には様々な実験手段を直接指導して頂きました。水貝俊治先生、井上恒一先生（現 大阪大学産業研究所）には折りに触れて実験方法などについて教えて頂きました。特に井上先生には薄膜の電子顕微鏡観察をしていただき、指導して下さいました。ここに感謝致します。

電子ビーム露光などの微細加工では、基礎工学部難波研究室、大阪大学極限物質センターの方々に協力して頂きました。高垣雪彦氏にはサブミクロン加工について指導して頂きました。また、ご多忙の所を無理にお願いして電子ビーム露光をして下さいました。そのほかの難波研究室の方々にも微細加工の作業の多くを手伝っていただきました。ありがとうございました。H E M T 構造の $GaAs$

- AlGaAs 超格子基板は、西清次氏（沖電気）から提供していただきました。また、篠原氏、西嶋氏（富士通）から PbSnTe 赤外線レーザーの提供を受けました。

実際に実験を進めるにあたって、音賢一氏をはじめとする邑瀬研究室の学生、OBの方々に協力して頂きました。どうも有難うございました。

参考文献

- 1) 川辺 潮 超伝導トランジスタ（物理学最前線 17、1987）
- 2) P.G.de Gennes, Superconductivity of Metals and Alloys (W.A.Benjamin, INC. New York 1966)
- 3) G.Deutcher and P.G.de Gennes, in Superconductivity, (Marcial Dekker, New York, 1969)p.1005.
- 4) J.Seto and T. Van Duzer, in Low Temperature Physics, LT-13, (edited by W.J.O'Sullivan, K.D.Timmerhaus and E.F.Hammel (Plenum, New York, 1972) Vol.3, p.328
- 5) H.Takayanagi and T.Kawakami, Phys.Rev.Lett. 54,2449(1985)
- 6) T.Nishino, E.Yamada and U.Kawabe, Phys.Rev.B 33,2042(1986)
- 7) 邑瀬和生 光物性ハンドブック、p.208（塩谷繁雄他編、朝倉書店 1984）
- 8) A.J.Rosenberg and F.Wald, J.Phys.Chem.Solids 26,1079(1965)
- 9) B.A.Akimov, L.I.Ryabova, O.B.Yatsenko, and S.M.Chudinov, Sov.Phys.Semi-cond. 13,441(1979)
- 10) K.W.Weiser, A.Klein and M.Ainhorn, Appl.Phys.Lett. 34,607(1979)
- 11) B.M.Vul, I.D.Voronova, G.A.Kalyuzhnaya, T.S.Mamedov, and T.Sh.Ragimova, JETP Lett. 29,18(1979)
- 12) S.Takaoka, T.Itoga and K.Murase, Jpn.J.Appl.Phys. 23,216(1984)
- 13) S.Takaoka, S.Shimomura, H.Takahashi and K.Murase in Digest 13th Int. Conf.IR&MM Waves (1988, Honolulu, USA)
- 14) S.Takaoka, S.Shimomura, H.Takahashi and K.Murase, Phys.Rev.B 40,5642 (1989)

- 15) P.W.Anderson, Phys.Rev.Lett. 34,953(1975)
- 16) D.Adler and E.J.Yoffa, Phys.Rev.Lett. 36,1197(1976)
- 17) 下村哲 大阪大学博士論文 (1987)
- 18) K.Murase,S.Ishida,S.Takaoka,T.Okumura,H.Fujiyasu,A.Ishida and M.Aoki
Surface Science 170,486(1986)
- 19) S.Takaoka,T.Sugita and K.Murase, Proc.18th Int. Conf. on Low Temperature Physics,(edited by Y.Nagaoka, Jpn.J.Appl.Phys, 1987) : Jpn.J. Appl.Phys. 26,1345(1987)1345
- 20) I.Giaever, Phys.Rev.Lett. 20,1286(1968)
- 21) G.Deutcher and M.L.Rappaport, Phys.Lett. 71A,471(1979)
- 22) 糸賀隆志 大阪大学修士論文 (1982)
- 23) T.Koshindo,S.Takaoka and K.Murase, Solid State Commun. 76,31(1990)
- 24) 杉田辰哉 大阪大学修士論文 (1988)
- 25) T.C.Harman, J.Nonmetals 1,183(1973)
- 26) 高橋洋 大阪大学修士論文 (1988)
- 27) 大原淳士、松本浩介、生熊充、青木亮三、小尾俣久、藤森啓安 '90秋の
分科会講演予稿集 第3分冊、p.372 (1990)
- 28) 沢崎立雄 物理学特別研究報告書 (1991)
- 29) 歳納太郎 物理学特別研究報告書 (1991)
- 30) P.N.Chubov,V,V,Eremenko,and Yu.A.Pilipenko, Sov.Phys.JETP 28,389
(1969)