

|           |                                                                                                                     |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 氏 名       | 坪 井 猛 文<br>つば い たけ ふみ                                                                                               |
| 学 位 の 種 類 | 理 学 博 士                                                                                                             |
| 学 位 記 番 号 | 論 理 博 第 573 号                                                                                                       |
| 学位授与の日付   | 昭 和 52 年 7 月 23 日                                                                                                   |
| 学位授与の要件   | 学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当                                                                                             |
| 学位論文題目    | <b>Electrical Conduction in Ensembles of Tunneling-Coupled<br/>Fine Particles of Tin</b><br>(トンネル結合した錫微粒子系における電気伝導) |

論文調査委員 (主査) 教 授 恒 藤 敏 彦 教 授 端 恒 夫 教 授 中 井 祥 夫

### 論 文 内 容 の 要 旨

金属微粒子の物性の研究は、有限系における電子状態など興味ある問題に関連し、最近注目を集めている。その実験的研究では、用いられる試料の製造において、とくに粒子の大きさおよび粒子間の電気的絶縁を正確に制御することが要求される。

申請者は、①真空中に少量の錫を蒸着することにより微粒子を作り、②その表面に放電による  $O_2^+$  イオンを衝突させることにより  $10\text{\AA}$  程度の薄い酸化膜を形成させ、①②の操作を繰り返すことにより層状に積み重なった微粒子の集合体を製造している。この時、粒子の大きさは錫の蒸着量により、直径  $30\text{\AA}$  から  $3000\text{\AA}$  の範囲内で制御される。粒子間の電気的絶縁性（結合度）は酸化条件により、粒子の大きさとは独立に制御される。酸化条件を適当に選ぶことにより、電子系としては孤立しているという微粒子としての特性を失なうことなく粒子間にトンネル電流を流すことが可能になる。

本論文は2部から成り、いずれも上記の方法で製造した錫微粒子系における電気伝導を議論している。

I 部では、微粒子の製法を述べた後、粒子サイズが小さく又粒子間結合が弱い場合について電気伝導の機構を議論している。申請者は電気伝導の温度依存性の測定より、①電気伝導  $\sigma$  は  $\sigma = \sigma_0 \exp -\sqrt{T_a/T}$  で表わされること、②  $T_a$  は粒子間結合度に依らず、粒子サイズ  $d$  のみに依り、 $d^{-2}$  に比例すること、③  $T_a$  は粒子層数が増すと増加すること、④錫粒子が超伝導状態においても、電気伝導度は上記の式で表わされるが、 $T_a$  は常伝導の場合よりも増加すること、を見出している。さらに、申請者は、微粒子系を粒子が一次元的に連なった多数の鎖の束と考え、この束における熱活性化トンネルによる電気伝導度を計算した。この場合、活性化エネルギーの役割を果たすものは粒子の大きさに依存する帯電エネルギーおよび超伝導エネルギーギャップであり、粒子間の化学ポテンシャルの不整列および粒度分布により活性化エネルギーが分布していることを考慮して、上記の実験結果を説明するのに成功した。

II 部は、同じ錫微粒子系において粒子間結合が強く、粒子が超伝導状態において粒子間にジョセフソン電流が流れる場合を扱っている。申請者は、電気伝導度の温度依存性の測定より、①粒子の  $T_c$  よ

り低いある温度  $T_0$  よりも高い温度領域 ( $T_c > T > T_0$ ) では、電気伝導度は粒子間に流れるジョゼフソン電流のゆらぎにより説明されること、②  $T_0$  より低い温度では、各粒子の超伝導秩序パラメーターの位相がコヒーレントになっていると考えられること、③  $T_c - T_0$  は粒子間結合度に逆比例すること、④ 粒子サイズが小さくなると  $T_0$  は減少すること、を見出している。なお、申請者は、実験結果④は、粒子内電子数と超伝導位相とが互いに共軛変数であるため粒子サイズの減少による粒子の帯電エネルギーの増大が超伝導位相の不確定性を増加させ、粒子間ジョゼフソン結合を弱めていることを示唆するものである、と指摘している。

なお、参考論文 3, 4 は本論文の前駆となった研究であり、参考論文 1, 2 は上記錫微粒子系の電子比熱を測定し、超伝導秩序パラメーターのゆらぎについて議論している。

### 論文審査の結果の要旨

申請者は、錫微粒子系を真空蒸着法およびグロー放電酸化法を組合わせた巧妙な方法で製造し、得られた微粒子系が次のような特徴を持つことを実験的に確かめている。① 粒子サイズと粒子間結合度とが独立に制御される。② 粒子間を流れる電流は酸化膜を通してのトンネル効果による。③ 時効効果により酸化膜を通してのトンネル確率は減少し、これを利用することにより、粒子サイズ、粒度分布、粒子の配置を殆んど変えることなく、粒子間結合度のみを減少させることができる。④ 粒子の配置は層状構造を形成している。⑤ 粒子のパッキングおよび粒子間の熱接触は、他の製法による微粒子系に比べて格段によい。

微粒子の集合体における電気伝導に関しては、従来、数編の報告があるが、いずれも試料における粒子間の電氣的結合の機構が明らかでない。すなわち、粒子間にはトンネル電流以外、熱電子放射あるいは粒子が直接接触していることによる結合の可能性が除去できていなかった。そのため、従来の研究においては、観測結果から得られる微粒子の物性についての結論に明確さを欠いている。

I 部の実験において申請者は、上記の特徴②、④に見られるように粒子間結合の機構および粒子の配置構造のはっきりした試料を用い、実験結果の解析および一次元モデルに基づいた計算を信頼性の高いものにした。その結果、微粒子系の電気伝導は、粒子の帯電エネルギーを活性化エネルギーとした熱活性化トンネルによることを明らかにしている。又、申請者は試料の特徴③を利用し、トンネル障壁の厚さが活性化エネルギーに寄与しないことを明らかにしているが、これは従来の研究者が指摘し得なかった点である。

II 部における実験と関連する従来の研究としては、P. Pellan らのものがある。Pellan らは Nb と Ta の直径約  $170\mu$  の粒子の集合体における超伝導位相のコヒーレンスを議論している。これに対し申請者は、直径  $2000\text{\AA}$  前後の粒子系を用いて同様の議論をしている。この程度の小さい粒子においては、粒子の帯電エネルギーが熱エネルギーと同程度になり、粒子間のジョゼフソン結合度に影響を与えることが予想されるが、実験的に確かめられていなかった。申請者は試料の特徴③を利用して、巧みに、帯電エネルギーの効果のみを引き出すことに成功しており、その結果、上記の予想の正しさを裏づけている。

以上のように、申請者の一連の研究は、従来の微粒子には見られない種々の特徴を備えた微粒子系を製造し、それらの特徴を生かした観測を行なうことにより、微粒子の物性を明確に把握しようとするものである。そして、このような試料は将来、微粒子の種々の物性測定において有用なものと考えられる。又、微粒子の物性を粒子サイズだけでなく、粒子間結合度をも制御して観測することは、単に観測手段を増すだけでなく、今後の微粒子の物性研究において新しい視点を確立するものと言える。

なお、参考論文1，2は上記の試料の特徴⑤を生かして電子比熱の測定を行なったものであり、0次元超伝導体における秩序パラメーターのゆらぎを比熱で観測した世界で最初のものである。以上を総合して、申請者が微粒子の物性研究の分野において、すぐれた研究能力と豊かな学識を持っていることがうかがわれる。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。