

マイクロ波超音波による超伝導薄膜の研究

(臨界磁場 H_c の角度依存性)

赤尾 文雄*, 久保 芳生**

岡山理科大学 電子理学科*

三菱電機・材料研究所**

(昭和58年 9月20日 受理)

1 緒言

超伝導薄膜は種々な点でバルクの超伝導体とは異なるふるまいを示す。特に磁場の存在する場合、その臨界磁場に関して、ことなつた性質をもつ事が知られている。

バルクの資料に於いて、表面と絶縁体の境界面に平行に磁場を加えた時、バルクの臨界磁場を越えると内部では常伝導状態に転移するにも拘らず、表面層においては未だ超伝導状態が残っている。このいわゆる表面超伝導 (Surface Superconductivity) の存在は、バルクな超伝導体における表面での超伝導核生成の問題として、Saint-James と de Gennes¹⁾ によって Ginzburg-Landau (G-L) の式を絶縁体と接する超伝導表面での境界条件を用いて解かれ、その結果 G-L 理論の固有値は無限平面での解として導かれたものよりも小さな解をもつ事が導かれ、したがって表面での核生成の磁場 H_{c3} はバルクの臨界磁場 H_{c2} より大きくなることがわかつた。一方この問題は超伝導薄膜に於ける場合特に重要であり、又薄膜の場合二つの表面を考える必要があり、更に薄膜の厚さ d がコヒーレント長さ ξ に比べて長いか、短いかに依る効果を考慮しなければならない。ここで問題にするのは、これらの条件に於ける超伝導薄膜の臨界磁場の角度依存性に関して議論しようとするものである。

薄膜の臨界磁場の角度依存性に関しては Tinkham²⁾ 及び Saint-James³⁾ の理論がある。又 G-L 方程式を摂動論によって論じた Yamafuji⁴⁾ の理論がある。Tinkham によればフラクソイドの量子化に基づく簡単な物理的考察から $H_{c\perp}$ を磁場が膜の表面に垂直に加えられた場合の臨界磁場とし、表面に平行な場のそれを $H_{c\parallel}$ とすると、臨界磁場の角度依存性は次式で与えられる。

$$\frac{H_c(\theta) \sin\theta}{H_{c\perp}} + \left\{ \frac{H_c(\theta) \cos\theta}{H_{c\parallel}} \right\}^2 = 1 \quad (1)$$

ここで θ は膜面と磁場の間の角度を示す。

この論文において、われわれはマイクロ波超音波 (9.4 GHz) を用い、磁場を加えた場合の超伝導から常伝導相への転移にもとづく音波減衰の変化から表面超伝導の現象並びに

臨界磁場の角度依存性の理論の実験的な検証を行った。超音波を用いる超伝導薄膜の研究は Akao^{5) 6)} と Krätzig^{7) 8)} に依って行われている。マイクロ波超音波を用いることの優位性は $ql > 1$ (q : 音波の波数, l : 電子の平均寿命) の条件のもとに純粋な縦波又は横波を用いて薄膜の実験を可能にすること及び常伝導電子の数の変化が直接反映する点にある。ここでは高真空に於いて水晶トランスデューサー上に蒸着された Pb 超伝導薄膜を用い、主として臨界磁場角度依存性の測定と、その理論的取扱いについて議論した結果を報告する。

2 実験方法

9.4 GHz のマイクロ波超音波の発生と検出は、水晶などの圧電気結晶体を Fig. 1 に示す re-entrant 型のキャビティー中のマイクロ波電場の集中部分に挿入し、その端面での圧電気効果による表面励起によって行われる。用いた水晶の rod は X-cut であり、縦波

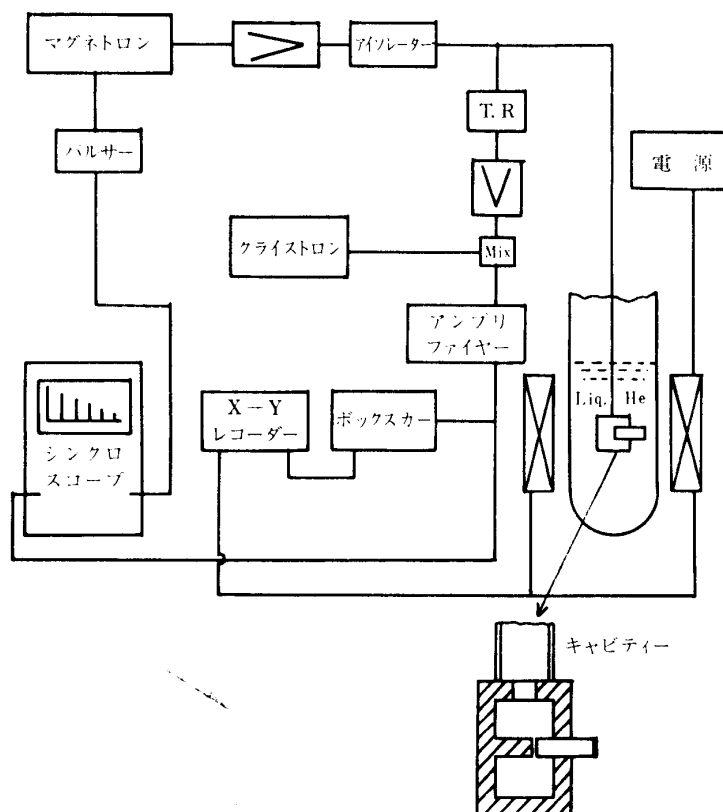


Fig. 1 マイクロ波超音波発生・検出装置図

を発生させる。励振するマイクロ波電磁場は $0.5 \sim 1.0 \mu \text{sec}$ のパルス変調されている。従って検出は音波が水晶 rod 中を伝播するための時間おくれのため、発生と同一キャビティーを用い、Fig. 1 に示す回路を用いて検出を行う。水晶 rod の他面の超伝導薄膜を高真空中で蒸着し、その上に酸化を防ぐため SiO_2 の被膜を蒸着する。水晶自体の音波減衰は極めて小さく、測定されるエコー図形の減衰は超伝導薄膜中の常伝導電子数を反映する。

3 実験結果

(a) 膜厚 d が coherent length に比べて小さい $400\sim 1500 \text{ \AA}$ の Pb 薄膜について。
 この場合の超音波減衰 α に対する磁場依存性を膜の表面に対する角度 θ をパラメーターとして測定したものを Fig. 2 に示す。図に於て、低磁場側の α の一定のところは Pb 薄膜

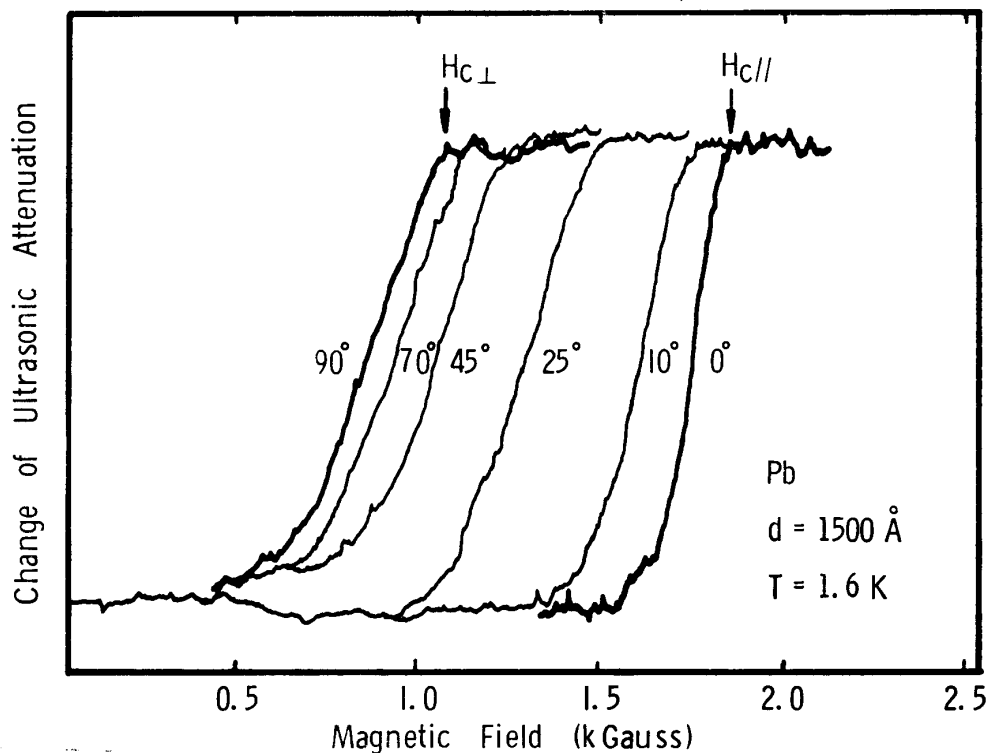


Fig. 2 膜厚の薄い場合における超音波減衰 α の磁場変化

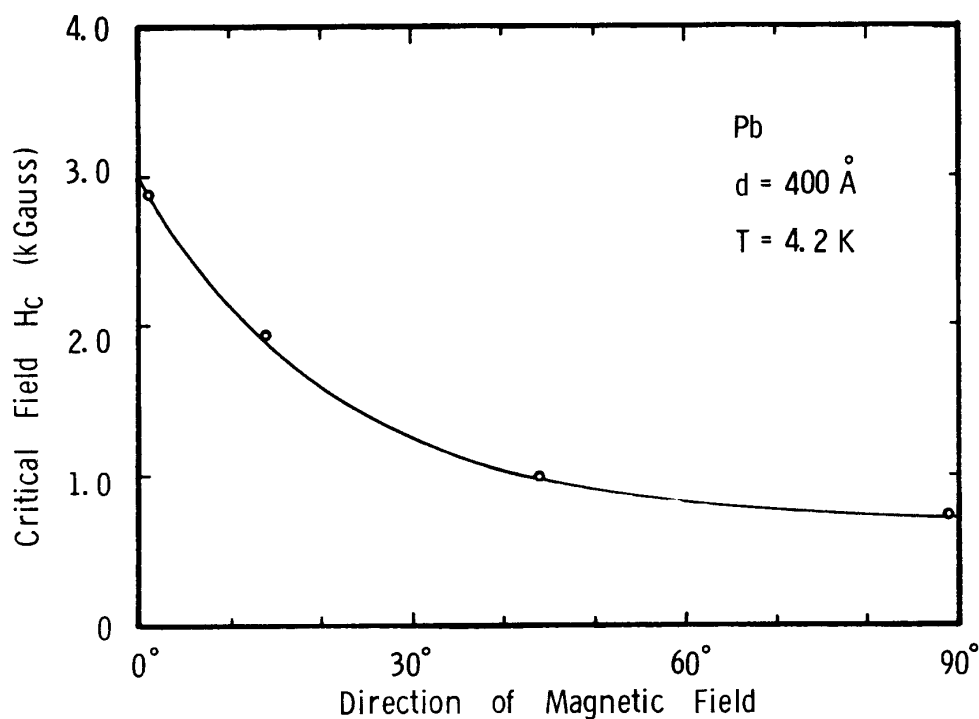
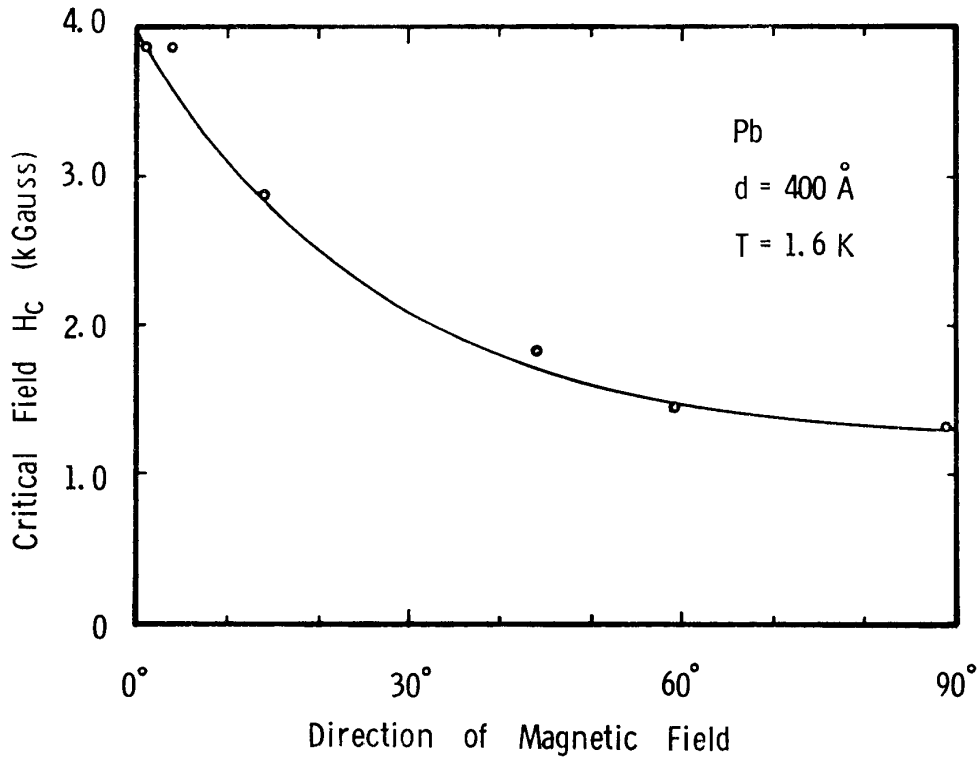
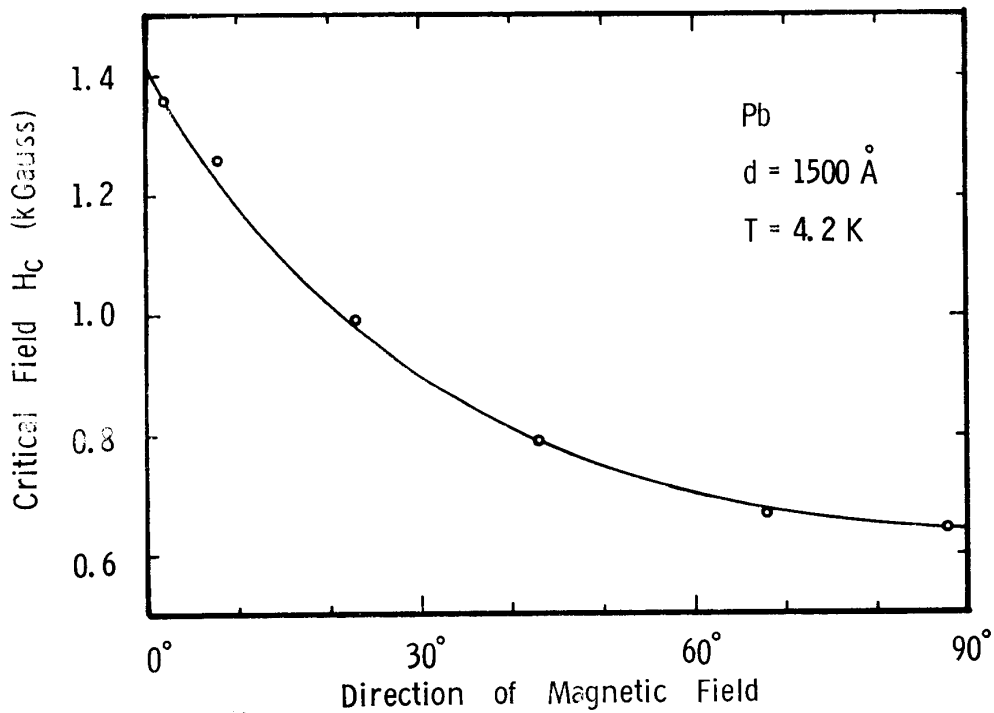
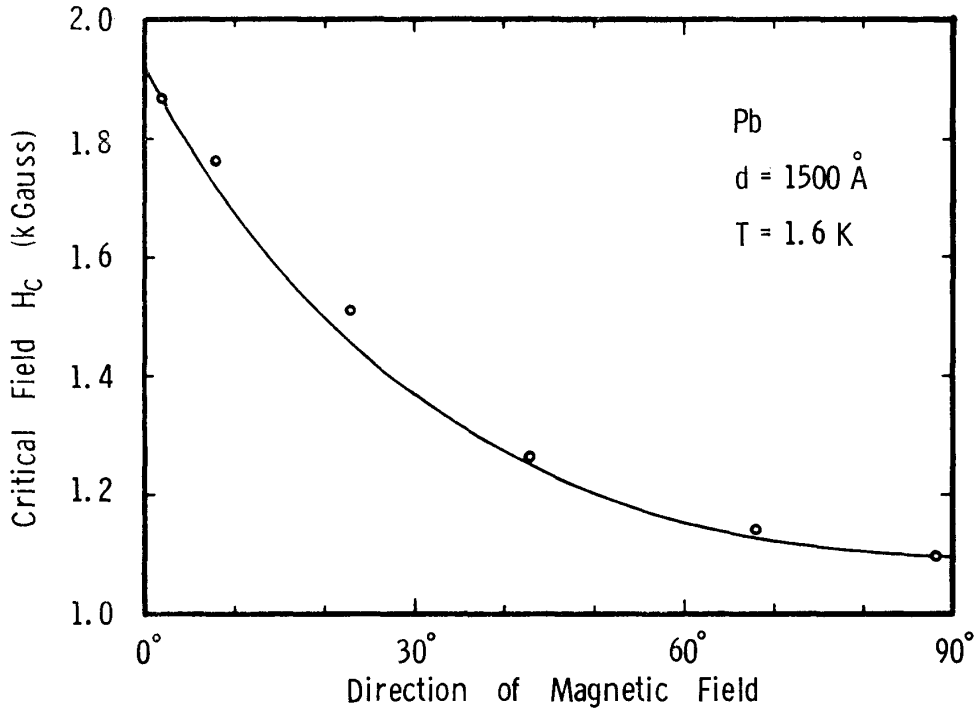


Fig. 3 臨界磁場 H_c の膜面に対する角度依存性

が超伝導状態にあることを示し、磁場の増加に伴い α は次第に増加し、臨界磁場 H_c で常伝導状態に転移し一定の値になる。図にみる様に、いづれの角度に於ても転移は二次転移を示す。これは $d \ll \xi$ においてオーダーパラメーター ψ^2 が $1 \sim 0$ へ連続転移を行うという理論的予想に一致している。次ぎに、膜厚と温度を変化させた場合、膜面に対する磁場

Fig. 4 H_c vs θ Fig. 5 H_c vs θ

Fig. 6 H_c vs θ

の角度 θ に対する減衰の変化を Fig. 3~6 に示す。図中の実線は(1)式から求めたものである。図から Tinkham の理論によって与えられた補間式がこの場合良く実験結果を説明することがわかる。

(b) 厚い薄膜の場合

膜厚 d が coherent length に比べて大きい場合、即ち $d > \xi$ の Pb 薄膜における θ をパラメーターとした場合の磁場に対する減衰の変化を $d=16200 \text{ \AA}$ と 10000 \AA に於て測定した結果を Fig. 7 と Fig. 8 に示す。

Fig. 7 は $T=4.2 \text{ K}$ 、Fig. 8 は 1.6 K の温度で測定され、平行磁場の場合いづれも理論的に予想される如く一次の転移を示す。又 4.2 K のもとでは表面超伝導はあらわれていないが、 1.6 K の場合は $\theta=0^\circ$ の附近に於て表面超伝導の現象が見られる。表面超伝導層の存在は α の急激な立上がり後のゆるやかな増加に対応している。

Saint-James と de Gennes⁽¹⁾ の理論に従えば、Pb の様な第 1 種超伝導体の場合表面超伝導のあらわれる条件は Ginzburg-Landau パラメーター $\kappa = \lambda/\xi$ (λ : temperature dependent penetration depth) が $0.418 \leq \kappa \leq 1/\sqrt{2}$ の条件の時に生じる。即ち温度の低い場合にこの条件が充たされ、表面超伝導があらわれる。

Fig. 10 を比べると、 $d=3500 \text{ \AA}$ 、 $T=4.2 \text{ K}$ の場合、表面超伝導はあらわれず、したがって Tinkham の補間式との一致は良いが、表面超伝導の生じる $T=1.6 \text{ K}$ の場合、一致は良くない(点線で示す)。

先に述べた Saint-James⁽³⁾ の理論を基礎に後述する如く摂動の零次近似として求めた補間式を図中実線によって示す。この場合 $\theta=60^\circ$ 附近に於いて臨界磁場 H_c の最小値が

存在するという実験結果とその傾向に於いて一致する事は注意すべきである。

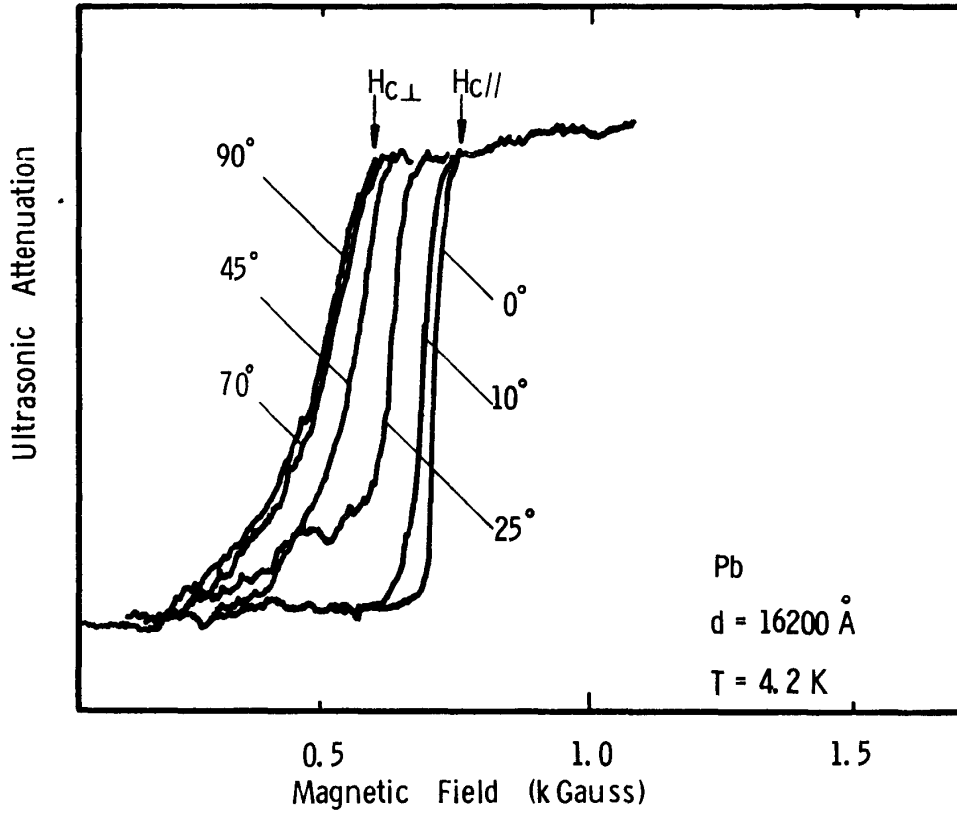


Fig. 7 膜厚の厚い場合における α の磁場変化

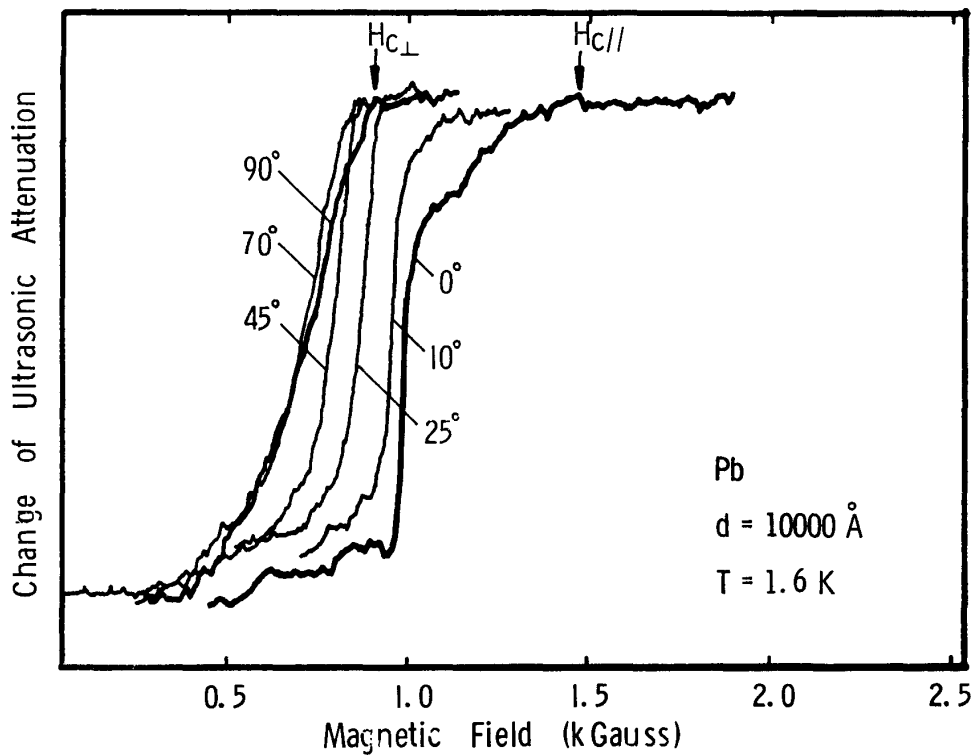


Fig. 8 α vs H

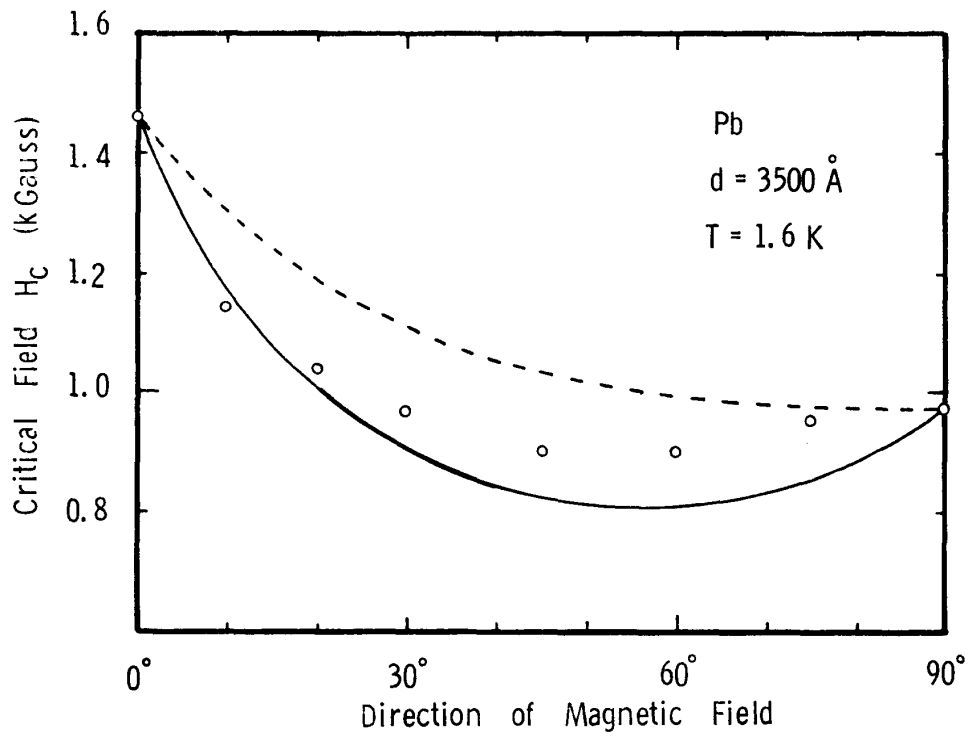


Fig. 9 H_c vs θ

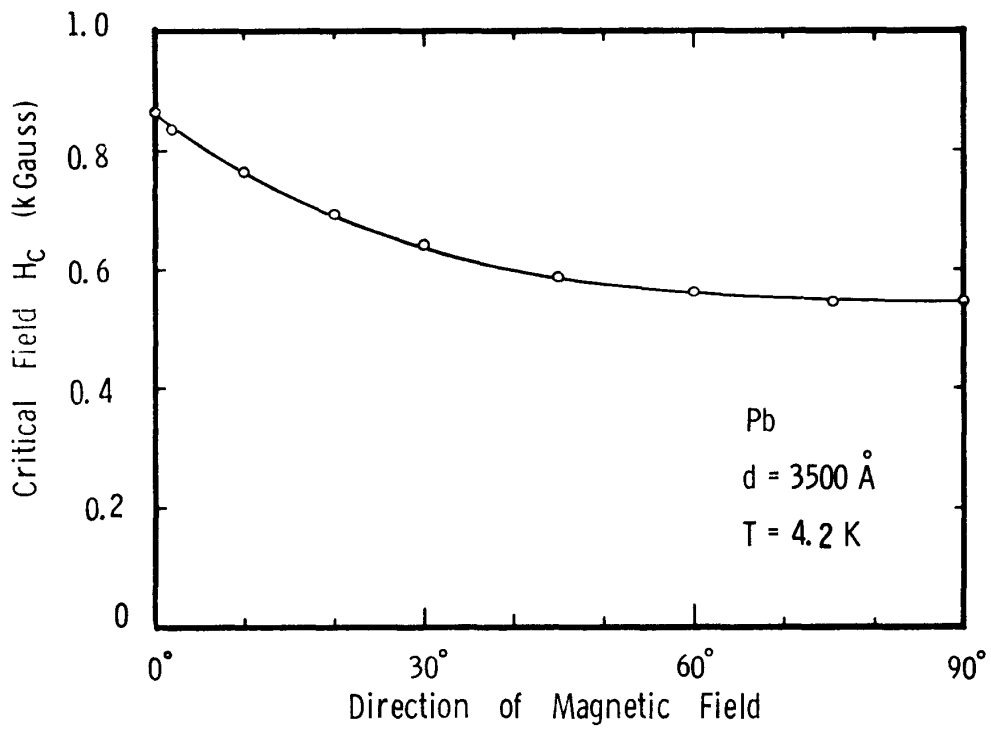
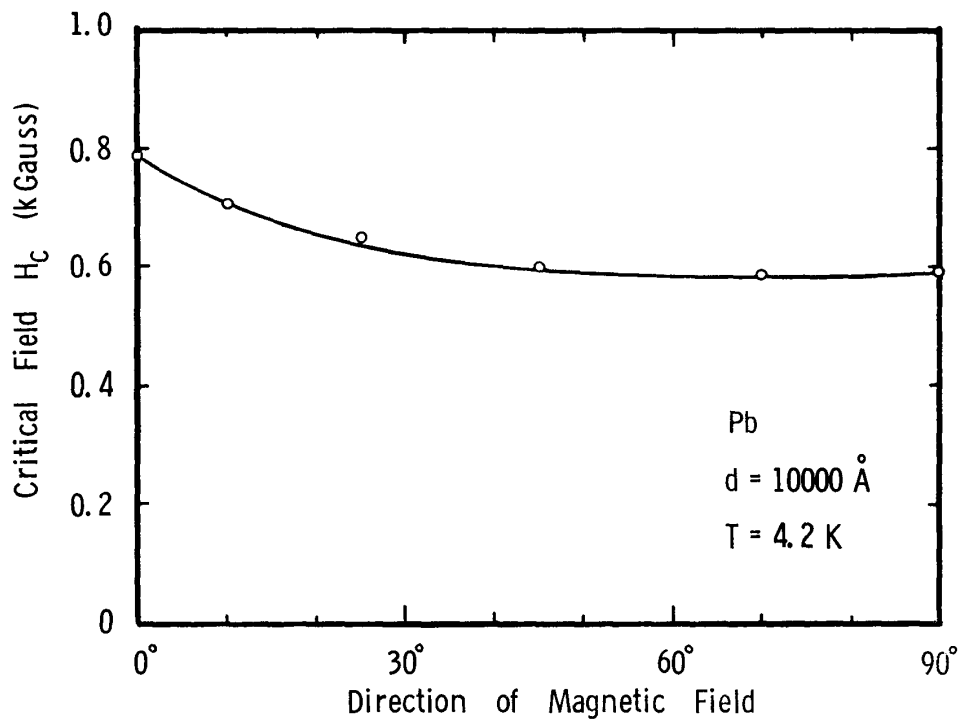
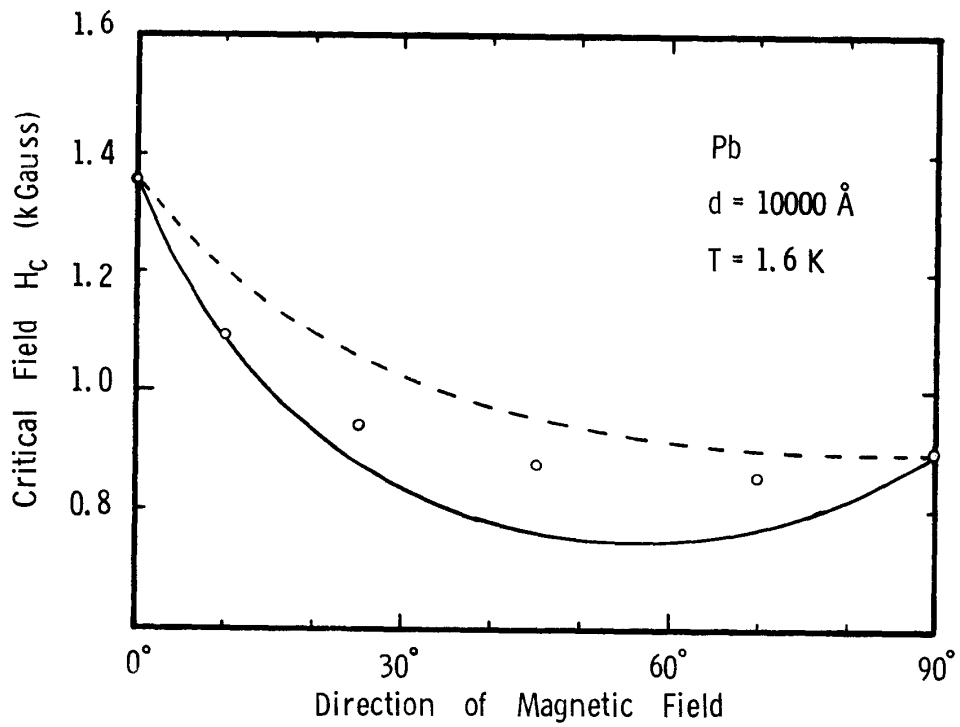


Fig. 10 H_c vs θ

Fig. 11 H_c vs θ Fig. 12 H_c vs θ

4 考察

超伝導薄膜の磁場中における振舞を議論することは、Ginzburg-Landau (G-L) 方程式を与えられた境界条件のもとに解くという問題を論じることである。よく知られている様に、この場合は線型化したG-L方程式が用いられる。

$$\frac{1}{2m} \left(-i\hbar \nabla - \frac{2e}{c} \mathbf{A} \right)^2 \psi(\mathbf{r}) + \alpha \psi(\mathbf{r}) = 0 \tag{2}$$

実験の条件を充たすベクトルポテンシャル \mathbf{A} を次の様にえらぶ。

$$\mathbf{A} = (0, Hx \cos \theta - Hz \sin \theta, 0) \tag{3}$$

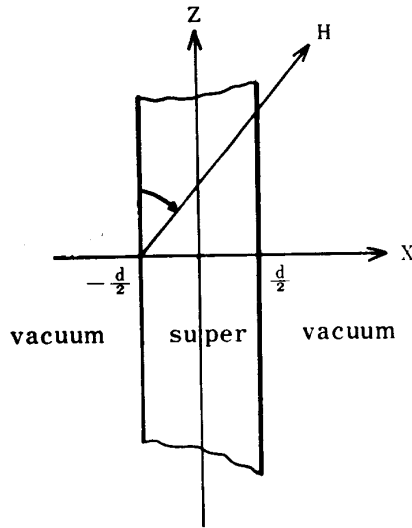


Fig. 13 膜の境界条件と磁場

境界条件は Fig. 3 によって、

$$x = \pm d/2 \quad \text{で} \quad \frac{\partial \psi}{\partial z} = 0 \tag{4}$$

となる。計算の便宜上次の無次元量を導入する。

$$\left. \begin{aligned} X &= \frac{x}{d/2}, \quad Y = \frac{y}{d/2}, \quad Z = \frac{z}{d/2} \\ h &= \frac{2eH}{\hbar c} (d/2)^2 = \frac{2\pi H}{\phi_0} (d/2)^2 \quad (\phi_0: \text{磁束量子}) \\ \epsilon &= -\frac{2m\alpha}{\hbar^2} (d/2)^2 = \frac{2\pi Hc_2}{\phi_0} (d/2)^2 \end{aligned} \right\} \tag{5}$$

但し α は自由エネルギー密度をオーダーパラメーターで展開した場合の2次の係数である。解の形として、

$$\psi(X, Y, Z) = e^{ikY \cos \theta} \phi(XZ) \tag{6}$$

をとり、(5)式に代入すると、

$$-\frac{\partial^2 \phi}{\partial X^2} - \frac{\partial^2 \phi}{\partial Z^2} + [k \cos \theta - hX \cos \theta + hZ \sin \theta]^2 \phi = \epsilon \phi \tag{7}$$

となる。境界条件はこの場合

$$X + \pm 1 \text{ で } \frac{\partial \psi}{\partial X} = 0 \quad (8)$$

である。 $d \ll \xi$ の場合は摂動論によって θ の全体の範囲にわたって核発生の臨界磁場の角度依存性を与える式を得ることが出来る。即ち小さな h に対して(7)式で $k=0$ とおくことが出来るので、非摂動方程式及び摂動項を

$$H_0 \psi_0 = -\frac{\partial^2 \psi_0}{\partial X^2} - \frac{\partial^2 \psi_0}{\partial Z^2} + h^2 Z \sin^2 \theta \psi_0 = \varepsilon_0 \psi_0 \quad (9)$$

$$H' = h^2 X^2 \cos^2 \theta - 2h^2 XZ \cos \theta \sin \theta \quad (10)$$

とおけて、一次の摂動補正項まで求めると

$$\left(\frac{H_C(\theta)}{H_{C\parallel}} \cos \theta \right)^2 + \frac{H_C(\theta)}{H_{C\perp}} \sin \theta = 1 \quad (11)$$

をうる。

これは Tinkham の(1)式と一致する。

次ぎに $d \gg \xi(T)$, $\lambda(T)$ での臨界磁場の角度依存性について考える。この場合は G-L 方程式に於いて $k=0$ とおく事が出来ず、(7)式を非動摂方程式と摂動項を次の様に分ける。

$$H_0 \psi_0 = -\frac{\partial^2 \psi_0}{\partial X^2} - \frac{\partial^2 \psi_0}{\partial Z^2} + \{(k-hX)^2 \cos^2 \theta + h^2 Z^2 \sin^2 \theta\} \psi_0 = \varepsilon_0 \psi_0 \quad (12)$$

$$H' = 2h(k-hX)Z \cos \theta \sin \theta \quad (13)$$

この時、非摂動方程式の固有値 ε_0 は

$$\varepsilon_0 = (2\lambda + 1)h \cos \theta + (2n + 1)h \sin \theta \quad (14)$$

となり、 ε_0 の最低の値は $n=0$, $\lambda=\lambda_0$ の時であるから、

$$\varepsilon_0^{\min} = (2\lambda_0 + 1)h \cos \theta + h \sin \theta \quad (15)$$

となる。一方一次の摂動補正項は零となる。そこで零次の近似をとると(15)式から次の補間式を得る。

$$\frac{H_C(\theta)}{H_{C\perp}} \sin \theta + \frac{H_C(\theta)}{H_{C\parallel}} \cos \theta = 1 \quad (16)$$

この式は Krätzig⁷⁾ によって別の取扱いで求められた結果に等しい。

以上の事から膜厚が $d \ll \xi$ なる場合は Tinkham の補間式が良い近似であるが、膜厚が ξ に比べて大きい様な場合でも、表面超伝導があらわれるようなオーダーパラメーター Ψ の形が全く異なった形になるという状況が発生するまでは、臨界磁場附近での Ψ の形として有効ポテンシャルの極小値が膜の中心にあり対称な形を想定する事が出来る。(Fig. 14 a 参照)

この様な場合は厚い薄膜の場合でも上の近似が有効である事が証明出来る。これは $T=4.2\text{ K}$ の厚い P_b 薄膜の場合に相当する。

一方、 $T=1.6\text{ K}$ における厚い膜の場合即ち Ψ の形が Fig. 14 b の様に表面超伝導が観測される場合では Fig. 10 と Fig. 12 にみられる如く Tinkham の補間式との一致は良くなく、又摂動方程式の零次の近似による(16)式とも一致は良くない。これは摂動項(10)式

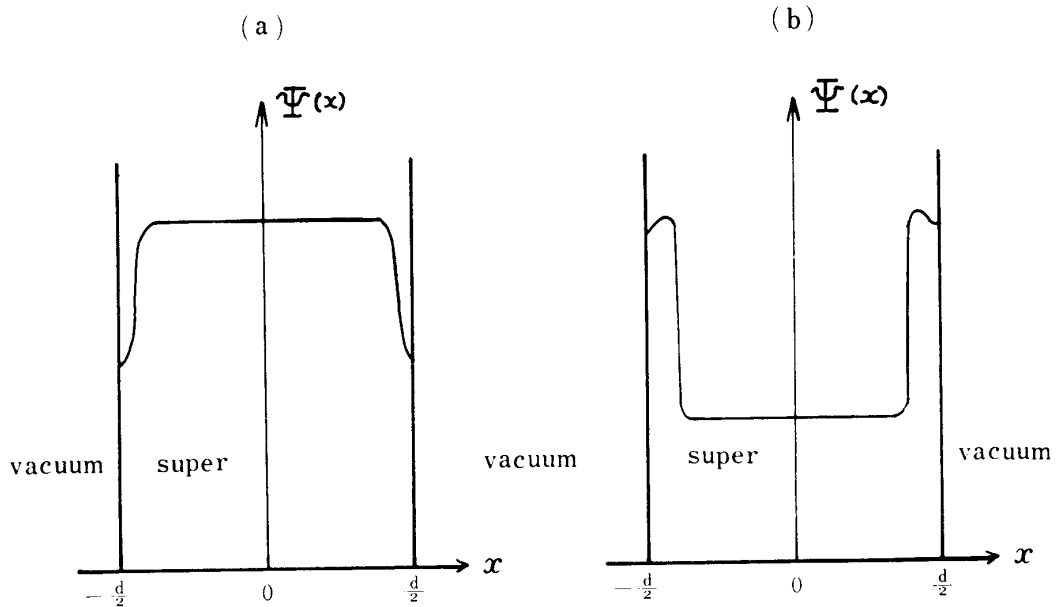


Fig. 14 a, b オーダーパラメーター Ψ の膜内における分布

の形から θ が小さい範囲では H' の影響は無視されるが、 H' の効果は $\theta = \pi/4$ の附近で最大となり、ここでは H' を無視出来なく二次の摂動の効果をおの場合正しく取り入れていないためであると思われる。従って $\theta = 30^\circ \sim 60^\circ$ に於いて実測値を大きく下まわるといふ結果をもたらす。これらに就いては今後の問題である。

5 結 語

超伝導薄膜として第1種超伝導体である P_b を用い、マイクロ波超音波の減衰の磁場依存性についての測定結果を述べた。これらの測定において臨界磁場の角度依存性に関しては Kräzig の SAW の研究と大体一致し、Tinkham 並びに Saint-James と de-Gennes の理論が膜厚の薄い場合には有効であるが、厚い膜で表面超伝導のあらわれる温度に於ては理論との一致は悪い、これに関して若干の考察を試み、その理由を論じた。

参 考 文 献

- 1) D. Saint-James and P.G. Gennes: Phys. Lett. **7**, 306 (1963).
- 2) M. Tinkham: Phys. Rev. **129**, 2413 (1963), and Introduction to Superconductivity (1973).
- 3) D. Saint-James, G. Sarama and E. J. Thomas: Type II Superconductivity, (1966).
- 4) K. Yamafui: Phys. Lett. **20**, 122 (1966).
- 5) F. Akao: Phys. Lett. **30A**, 409 (1969).
- 6) F. Akao: Phys. Lett. **40A**, 159 (1972).
- 7) F. Kraetzig and J. Keller: Phys. Stat. Sol. **42**, 729 (1970).
- 8) F. Kraetzig: Phys. Rev. **7**, 119 (1973).

Angular Dependence of Critical Magnetic Field in Superconducting P_b Films

Fumio AKAO* and Yoshio KUBO**

* *Department of Electronic Science, Okayama University of Science,
Ridai-cho 1-1 Okayama 700, Japan*

** *Material Reserch Laboratory, Mitsubishi Electric Corporation,*

Abstract

The angular dependence of the critical magnetic field H_c in superconductivity P_b films is studied by measuring the attenuation of GHz ultrasonic wave.

In the case of thin films (film thickness small compared to coherence length) the angular dependence of the critical magnetic field H_c shows good agreement with an interpolation formula derived by Tinkham.

In thick films exhibiting the surface superconductivity in a magnetic field parallel to the film the experimantal results deviate from the theory.

These results are discussed on the basis of the Ginzburg-Landau theory.