

2層グラフェン層間化合物の2次元超伝導[†]高橋 隆^{1,2,3}・菅原克明^{2,3}・一ノ倉 聖⁴・高山あかり⁴・長谷川修司⁴¹東北大学大学院理学研究科 ☎ 980-8578 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-3²東北大学原子分子材料科学高等研究機構 ☎ 980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2 丁目 1-1³東北大学スピントロニクス学術連携研究教育センター ☎ 980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2 丁目 1-1⁴東京大学大学院理学系研究科 ☎ 113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1

(2017年3月28日受付; 2017年4月25日掲載決定)

Two-Dimensional Superconductivity in Intercalated Bilayer Graphene

Takashi TAKAHASHI^{1,2,3}, Katsuaki SUGAWARA^{2,3}, Satoru ICHINOKURA⁴, Akari TAKAYAMA⁴ and Shuji HASEGAWA⁴¹Department of Physics, Tohoku University, 6-3 Aramaki Aza Aoba, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8578²WPI-Advanced Institute for Material Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8577³Center for Spintronics Research Network, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8577⁴Department of Physics, University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033

(Received March 28, 2017; Accepted April 25, 2017)

We have fabricated alkali metal (Li, Rb, Cs) and alkaline-earth metal (Ca) intercalated bilayer graphene on SiC substrate, and characterized them by low-energy electron diffraction, angle-resolved photoemission spectroscopy, and 4-point-probe measurements. We observed a free-electron-like state in the center of the Brillouin zone, called “interlayer state”, as well as the folded π/π^* bands in Rb-, Cs-, and Ca-intercalated graphene, while it was absent in Li counterpart. Ca-intercalated bilayer graphene shows the zero-resistance below 4K, indicative of the two-dimensional superconductivity. These results suggest that the interlayer state plays an important role for the superconductivity in intercalated bilayer graphene.

KEYWORDS : graphene, superconductivity, ARPES, electrical transport

1. はじめに

近年、層状物質から1層の原子シートを作製する方法や nm スケールの微細加工技術の向上によって、グラファイトの1原子シートであるグラフェン¹⁾などの様々な原子層シートが作製され、その特異物性が次々と明らかになっている。最近では、超伝導体から量子ホール状態にあるグラフェンへのクーパー対注入による特異な界面状態形成²⁾や、空間反転対称性の破れた2次元超伝導^{3,4)}、さらに、FeSe 原子層における高温超伝導の発現⁵⁾など、原子層物質における超伝導に関連した新奇物性が報告されている。その一方で、最初に原子層物質と

して認知されたグラフェンでの超伝導発現の報告はない。その理由は、グラフェンが持つ特異なディラック電子状態にあると考えられる。超伝導の発現には、フェルミ準位近傍に有限な電子状態密度が存在することが必要である⁶⁾。しかしながら、ディラック電子は、フェルミ準位からの結合エネルギーに比例した線形の状態密度を持つことから、フェルミ準位上では状態密度がゼロとなる⁷⁾。このため、フェルミ準位近傍で十分な状態密度を確保できないと考えられる。逆に、何らかの方法でグラフェンのフェルミ準位近傍の状態密度を増加させることができれば、グラフェンに超伝導を誘起することが期待できる。この見地から、アルカリ金属などを吸着させ、吸着原子から π 軌道へ電子キャリア注入を行うことによって、グラフェンを超伝導体化する試みが行われている⁸⁻¹⁰⁾。しかしながら、吸着させた金属が大気中では不

[†] 第36回表面科学学術講演会(2016年11月29日~12月1日)にて発表

E-mail : t.takahashi@arpes.phys.tohoku.ac.jp

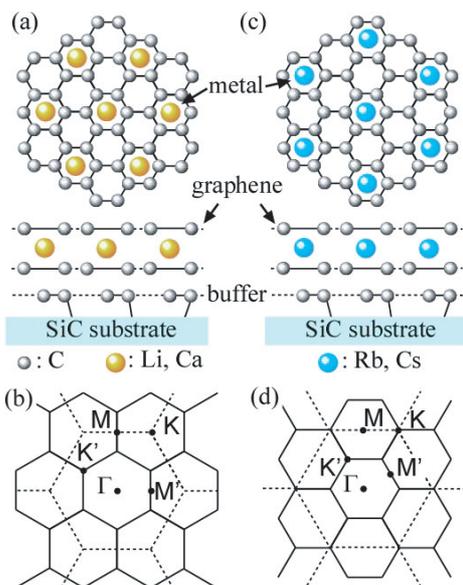


Fig. 1. (color online). (a) Schematic view of intercalated bilayer graphene C_6XC_6 ($X=Li, Ca$) on $SiC(0001)$. (b) Two-dimensional Brillouin zones of graphene (broken line) and C_6XC_6 (solid line). (c, d) Same as (a, b) but for C_6MC_6 ($M=Rb, Cs$).

安定であることなどから、その超伝導発現の確認が難しいという問題がある。

以上の背景を踏まえて我々は、2層グラフェンに金属原子を挿入した2層グラフェン層間化合物の作製を行い (Fig. 1), その2次元超伝導の可能性について研究した¹¹⁻¹⁵). その結果、カルシウム(Ca)を挿入した2層グラフェン層間化合物で、世界で初めて2次元超伝導を超高真空中での *in situ* 4端子電気伝導測定によって確認し¹⁵, その電子構造と超伝導発現機構を角度分解光電子分光(ARPES)を用いて明らかにした¹²). 本稿では、これらの研究結果について紹介する。

2. 試料作製

2層グラフェン層間化合物を作製するためには、母物質となる大面積かつ高品質な2層グラフェンが必要となる。2層グラフェンは、炭化硅素 SiC 単結晶表面に熱分解法で作製した¹⁶). SiC の熱分解法でグラフェンを作製する場合、用いる SiC 単結晶の面方位によってグラフェンの成長様式が異なることが知られている。たとえば、 $(000\bar{1})$ 面である炭素終端面を成長基板として用いた場合、成長したグラフェンは高配向熱分解グラファイト(HOPG)と同様に、面内方向にランダムなグラフェンとなる¹⁷). 一方、 (0001) 面である硅素終端面では、基板に対して方向が揃い、積層構造がABまたはABC積層を持つ高配向性グラフェンが成長する¹⁸). 本研究では、

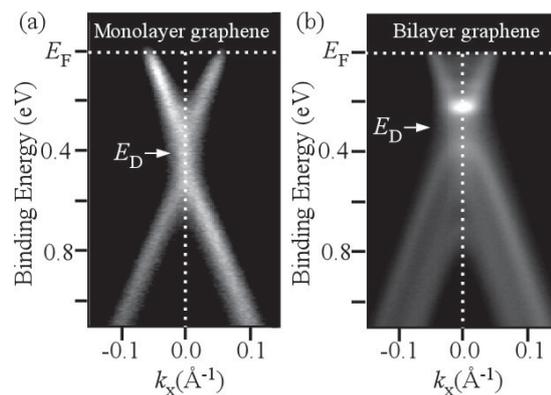


Fig. 2. Electronic band structure near E_F around the K point in the Brillouin zone for (a) monolayer and (b) bilayer graphene on $SiC(0001)$. E_D corresponds to the energy of Dirac point.

ABまたはABC積層構造を形成する (0001) 面を成長基板として用いた。Fig. 2に、 SiC 単結晶をArガス雰囲気中で $1400\sim 1500^\circ C$ で加熱することで、その表面に作製した2層グラフェンのARPESの実験結果を示す。 π バンドに由来する2本の放物線バンドと2本の π^* バンドが観測される。これらのバンド以外は観測されないことから、均一な2層グラフェンが SiC 上に作製されていることがわかる。

次に、2層グラフェン層間化合物の作製について述べる。具体的には、アルカリ金属のリチウム(Li)、ルビジウム(Rb)、セシウム(Cs)、および、アルカリ土類金属であるカルシウム(Ca)を挿入した2層グラフェン層間化合物について説明する¹¹⁻¹⁴). アルカリ金属(Li, Rb, Cs)2層グラフェン層間化合物は、超高真空中で2層グラフェン試料の表面にアルカリ金属をアルカリディスプレイ(SAES Getter社製)を用いて蒸着することで作製した。蒸着時のグラフェン基板の温度は、室温(Liの場合)または90K以下(Rb, Cs)で行った。蒸着後の低速電子線回折(LEED)の測定結果をFig. 3に示す。蒸着前のLEED像では、 $SiC(1\times 1)$ 構造とグラフェン (1×1) 構造に加えて、 $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}R30^\circ$ 構造が観測される。この構造は、 SiC 最表面とグラフェンシート間に形成されたバッファ層と呼ばれる炭素原子シートに起源を持つ。バッファ層は、グラフェンと類似の原子配置をもつが、 SiC と一部共有結合を形成しているため、 π バンドが消滅している。グラフェンの上にLiを蒸着した試料では、蒸着前には存在しなかったグラフェンとは異なる周期($\sqrt{3}\times\sqrt{3}R30^\circ$)が新たに現れている¹¹). この構造は、Li-グラファイト層間化合物(Li-GIC, C_6Li)で観測されるLEEDパターンと類似であることと、

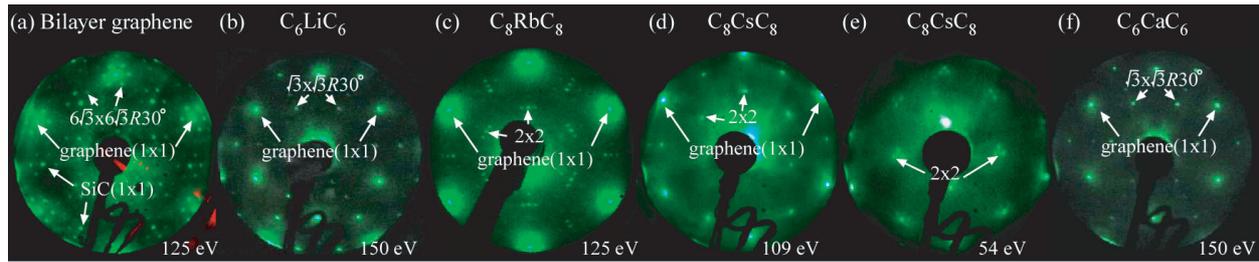


Fig. 3. (color online). Low energy electron diffraction patterns of (a) pristine bilayer graphene and (b) Li-, (c) Rb-, (d, e) Cs-, and (f) Ca-intercalated bilayer graphenes.

単層グラフェンにLiを蒸着してもこのLEEDパターンは観測されないことから、Liがグラフェン層間にインターカレートし、層間でLi原子が規則的に配列したLi₂層グラフェン層間化合物C₆LiC₆が作製されたことを示すものである。このことは、走査型トンネル顕微鏡 (STM) 実験からも確認された¹²⁾。一方、RbおよびCsの場合は、Rb蒸着後、新たにLiの場合とは異なる(2×2)の超周期構造が観測され¹³⁾、さらにCsでは、(2×2)構造の周りに、それとは異なる回折スポットが現れる¹⁴⁾。過去の研究では、グラファイト表面にRbやCsを蒸着した場合、RbではGICのC₈Rbと同様な(2×2)構造が、Csではそれに加えて、グラファイトに不整合的な構造が報告されており¹⁹⁾、今回観測された構造はそれらとよく似たパターンを示している。すなわち、RbまたはCsを蒸着することによって、Rbでは2層のグラフェン間にRb原子が規則的に整列したC₈RbC₈が、CsではCsがグラフェン層間にインターカレーションすることでC₈CsC₈が形成された後、余分なCs原子が不整合に吸着することでC_s-C_sC₈が形成されたと結論される。一方、アルカリ土類金属のCaは、単に2層グラフェン上に蒸着しても、このような規則的な構造が現れない。このことから、Caを単にグラフェンの表面に蒸着しただけでは、Caはグラフェンの層間に入り込まず、Ca-2層グラフェン層間化合物は形成されないことがわかった。そこで、“原子置換法”と我々が呼んでいるCaを2層グラフェン間へ挿入する新たな方法を考案した¹²⁾。原子置換法とは、まずC₆LiC₆を作製してグラフェン層間を上げた後Caを追蒸着し、次に、Liは蒸発脱離するがCaは脱離しない適当な温度までCa-C₆LiC₆を加熱することによって、Li原子とCa原子を置換する方法である。Caが吸着したCa-C₆LiC₆を加熱すると、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ の回折強度はいったん減少し、しばらくすると回復する¹²⁾。この振る舞いは、Liの脱離が起こった後、CaがバルクCaと同様な規則性を保ちながらグラフェン層間に入り込み、その結果C₆CaC₆が作製され

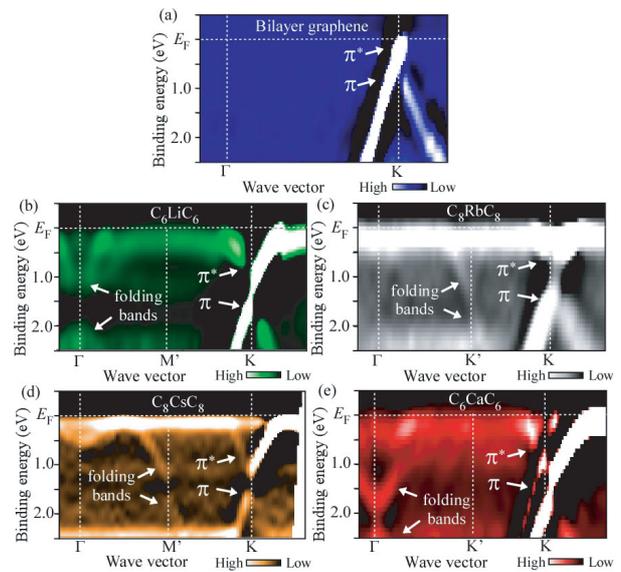


Fig. 4. (color online). Valence-band structure of (a) pristine bilayer graphene and (b) Li-, (c) Rb-, (d) Cs-, and (e) Ca-intercalated bilayer graphene. Band dispersions were obtained by second-derivative plots of ARPES spectral intensity as a function of binding energy and wave vector.

たことを示すものである¹²⁾。

3. 2層グラフェン層間化合物の電子状態

作製した2層グラフェン層間化合物の電子状態をARPESを用いて測定した¹¹⁻¹⁴⁾。Fig. 4 (b)-(e)に、Li, Rb, Cs, Caを挿入した2層グラフェン層間化合物の価電子帯バンド構造をARPESから決定した結果を示す。測定方向は、ブリルアンゾーンの Γ -K-M方向である。比較のためFig. 4 (a)に、何も挿入されていない2層グラフェンについての結果を示す。アルカリおよびアルカリ土類金属のインターカレーションによって、金属からグラフェンへの電子ドーピングが生じ、 π と π^* バンドの縮退点(ディラック点, E_D)が約1.0~1.5 eV程度高結合エネルギー側にシフトしていることがわかる。注目すべ

き点は、インターカレートした原子に依存して新たに出現するバンド構造が異なることである。LiやCa化合物では、 Γ 点の E_F 近傍において、2層グラフェンでは観測されない新たなバンドが出現している。これは、LiまたはCa-2層グラフェン層間化合物における金属原子が、層間において規則的超周期構造 ($\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ 構造) をとり、その結果K点における π/π^* バンドがその超周期構造を反映して折り返されたものと理解される。一方、RbおよびCs-化合物においては、 Γ 点とK点の中間周辺で新たなバンド分散が観測される。これは、LiまたはCaの場合とは異なる新たな規則的超周期構造 (2×2 構造) が形成され、その結果として折り返された π/π^* バンドに帰属される。さらに、Li, Rb, Cs, およびCa層間化合物の Γ 点周辺のバンド構造を詳細に見てみると (Fig. 5), Liでは π^* バンドに由来するバンド分散のみが観測される一方、Rb, Cs, Caでは、それに加えて、放物線的な自由電子バンドが観測される。この Γ 点に現れた新しい電子状態は、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ や 2×2 の超周期構造による π/π^* バンドの折り返しでは説明できず、バルクGICの超伝導発現に重要な役割を果たすと理論的に提案されていた“層間電子バンド” (Interlayer band) に対応するものと考えられる²⁰⁻²³。

観測された層間電子状態や折り返しバンド構造をより

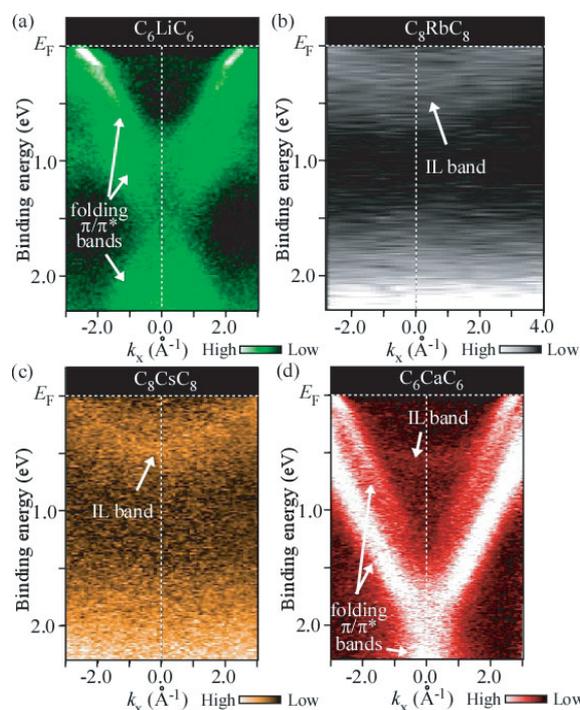


Fig. 5. (color online). ARPES intensity plots around the Γ point of (a) Li-, (b) Rb-, (c) Cs- and (d) Ca-intercalated bilayer graphene.

詳細に見る目的で、Fig. 6にARPESによって決定した2層グラフェン層間化合物のフェルミ面を示す¹¹⁻¹⁴。いずれの化合物のフェルミ面も2層グラフェンのものとは大きく異なり、複雑な形状を示す。一方、すべての化合物に共通して、2層グラフェンにおいて観測されるK点の微小フェルミ面が、電子ドーピング効果によって三角形のフェルミ面に拡大している。さらに詳細にフェルミ面形状の違いについて見てみる。まず、同じ超周期 $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ 構造を示すLi, Ca化合物では、 Γ 点周辺に、雪の結晶に似た閉じた電子的フェルミ面と、それらを囲むようにして、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ 構造に対応するM'点に向かって伸びたフェルミ面が観測される。しかし、LiおよびCaでは、そのフェルミ面の大きさが大きく異なる。観測されたバンド構造およびフェルミ面体積から電子密度を見積もると、Liでは $\sim 1e^-/\text{unit cell}$ であるのに対し、Caでは $\sim 2e^-/\text{unit cell}$ である。つまり、フェルミ面の大きさの違いは、1価のLi原子 (Li^{1+}) が1個の電子を、2価のCa原子 (Ca^{2+}) が2個の電子をグラフェンに供給したためと結論される。

一方、Rb, Cs層間化合物では、層間電子に由来する Γ 点を中心とした円形のフェルミ面と、 2×2 構造の第1ブリルアンゾーンのK'点 (グラフェンの Γ 点とK点の中間) にK点の三角形フェルミ面と類似の構造が観測される。Li, Ca化合物と同様に電子濃度を見積もったところ、Rb層間化合物では $\sim 1e^-/\text{unit cell}$ であり、Rbが1価であるため (Rb^{1+}) と説明される。一方、Cs化合物では、フェルミ面体積から計算される電子密度の総計は $\sim 1.5e^-/\text{unit cell}$ となり、Csが1価 (Cs^{1+}) であるに

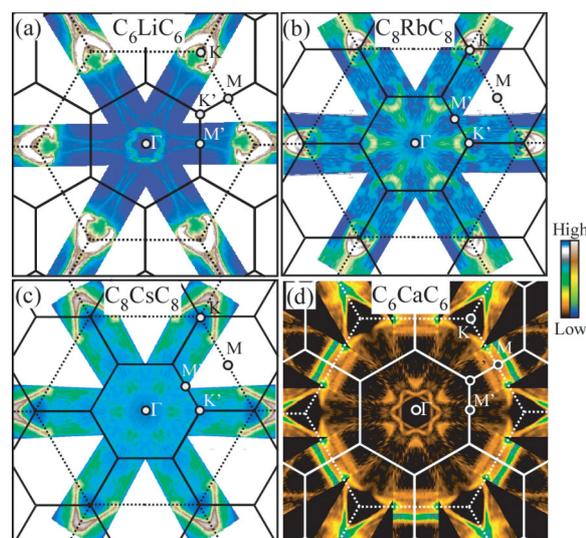


Fig. 6. (color online). Fermi surfaces of (a) Li-, (b) Rb- (c) Cs-, and (d) Ca-intercalated bilayer graphene.

もかわらず、見かけ上1個以上の電子がグラフェンに供給されているように見える。この原因は、前に示したLEEDの実験結果からも明らかのように、Cs-グラフェン層間化合物 (C_8CsC_8) 表面に余分なCs原子がランダムに吸着し、そこからのグラフェンへの電子ドープが追加で起きているためと考えられる。以上のバンド構造およびフェルミ面のARPESの測定結果から、Li-化合物を除くRb-, Cs-, Ca-2層グラフェン層間化合物においては、挿入原子からの電子が、 π^* 軌道に流れ込むと同時に、グラファイト層間に自由電子的な電子分布を持つ“層間電子バンド”にも流れ込んでいることを示している。

4. 2層グラフェン層間化合物の電気伝導測定

上述したように、ARPESによる電子状態の直接観測から、2層グラフェン層間化合物に超伝導が発現する可能性があることが見いだされた。これを実験的に直接確認するために、 C_6LiC_6 および C_6CaC_6 について超高真空中での *in situ* 4端子電気伝導測定によりシート抵抗を測定した (Fig. 7 (a), Fig. 7 (b))¹⁵。図からわかるよう

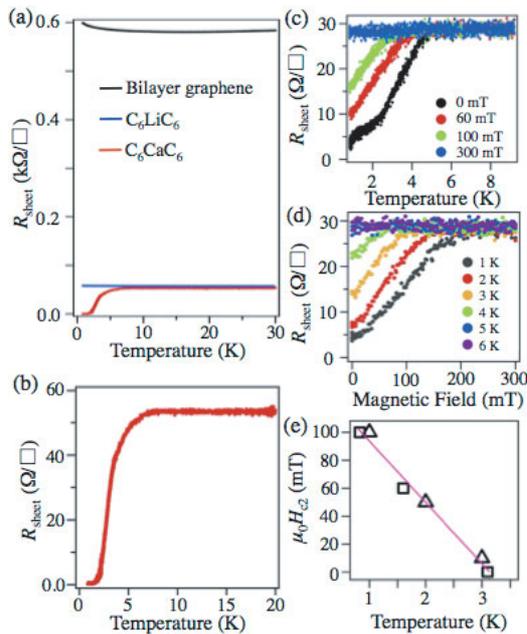


Fig. 7. (color online). (a) Temperature dependence of the electronic transport of pristine, Li- and Ca-intercalated bilayer graphene. (b) Expansion of (a) below 20 K for Ca-compound. (c) Sheet resistance (R_{sheet}) of C_6CaC_6 as a function of temperature under magnetic field of various magnitudes. (d) R_{sheet} as a function of magnetic field at various temperatures. (e) Temperature dependence of the upper critical field μ_0H_{c2} obtained from (c) (squares) and (d) (triangles). The value of μ_0H_{c2} is defined as the magnetic field where R_{sheet} drops to a half of normal-state resistance in (c) and (d). Solid line shows the fit with the Ginzburg-Landau theory.

に、2層グラフェンでは、高温から20 K周辺までは金属的な電気伝導を示すが、それ以下では絶縁体的な電気抵抗の上昇を示す。この振る舞いは、SiC上のグラフェンにおける電子-電子散乱および弱局在効果によるものと説明されている²⁴。Li層間化合物では、Liからの電子ドーピング効果によって、電気抵抗は2層グラフェンの約10%程度まで減少するが、低温においても(実験装置の冷却限界0.8 Kまで)超伝導は示さず、単に金属的な電気伝導を示す。一方、Ca層間化合物ではそれらとは大きく異なり、7 K付近で緩やかな抵抗値の減少を示し、4 K付近での急激な低下後、2 Kで電気抵抗ゼロを示している。さらに、外部面直磁場を印加中の電気抵抗の振る舞いを測定したところ (Fig. 7 (c)), 印加磁場強度に相関して、電気抵抗の上昇と電気抵抗の減少が始まる温度(つまり超伝導が発現する温度)が低温側にシフトしていることを観測した。以上の実験結果は、Ca-2層グラフェン層間化合物 (C_6CaC_6) が $T_c \sim 4$ Kの超伝導体であることを示すものである。上部臨界磁場 (Fig. 7 (e)) の値から、ギンツブルグ-ランダウ理論²⁵)によって0 Kにおける面内コヒーレンス長 $\xi(0)$ を見積もると、 $\xi(0) = 49$ nmとなる。この値は、 C_6CaC_6 の厚さ (~ 4.5 Å) よりもはるかに長い値であるため、面内に閉じ込められた2次元性の高い超伝導であることが示唆される。

5. まとめと今後の展望

本稿では、2層グラフェンにCaを規則的にインターカレートしたCa-2層グラフェン層間化合物 (C_6CaC_6) を作製し、それが $T_c \sim 4$ Kの超伝導体であることを見いだした研究成果について解説した。ARPESを用いた電子状態の研究と4端子法を用いた電気伝導の研究結果を総合すると、グラフェンを超伝導体化するためには、グラフェンの π^* 軌道のみならず自由電子的な“層間電子バンド”へ電荷供給が必要であることが明らかになった。本文で示したように、RbやCs2層グラフェン化合物においても、層間電子バンドが存在している。このことは、RbやCs2層グラフェン化合物も超伝導になることが期待されるため、今後これらの物質の電気伝導測定を行う予定である。また、インターカレートする金属原子の種類や比率、さらにグラフェンの枚数などを制御して、より高い超伝導転移温度を持つグラフェン層間化合物の開拓が期待される。さらに、本稿では触れなかったが、2次元超伝導では、Berexinskii-Kosterlitz-Thouless転移に伴う電流-電圧特性の特異な振る舞い²⁶)や、2次元グラフェン電子系におけるカイラル超伝導²⁷)の発現が期待されており、今後これらについても明らかにしたいと考えている。

文 献

- 1) K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I.V. Grigorieva, S.V. Dubonos and A.A. Firsov : *Nature* **438**, 197 (2005).
- 2) F. Amet, C.T. Ke, I.V. Borzenets, J. Wang, K. Watanabe, T. Taniguchi, R.S. Deacon, M. Yamamoto, Y. Bomze, S. Tarucha and G. Finkelstein : *Science* **352**, 966 (2016).
- 3) Y. Saito, Y. Nakamura, M.S. Bahramy, Y. Kohama, J. Ye, Y. Kasahara, Y. Nakagawa, M. Onga, M. Tokunaga, T. Nojima, Y. Yanase and Y. Iwasa : *Nat. Phys.* **12**, 144 (2016).
- 4) A.V. Matetskiy, S. Ichinokura, L.V. Bondarenko, A.Y. Tupchaya, D.V. Gruznev, A.V. Zotov, A.A. Saranin, R. Hobara, A. Takayama and S. Hasegawa : *Phys. Rev. Lett.* **115**, 147003 (2015).
- 5) J.F. Ge, Z.L. Liu, C. Liu, C.L. Gao, D. Qian, Q.K. Xue, Y. Liu and J.F. Jia : *Nat. Mater.* **14**, 285 (2015).
- 6) J. Bardeen, L.N. Cooper and J.R. Schrieffer : *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957).
- 7) A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov and A.K. Geim : *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2009).
- 8) G. Profeta, M. Calandra and F. Mauri : *Nat. Phys.* **8**, 131 (2012).
- 9) B.M. Ludbrook, G. Levy, P. Nigge, M. Zonno, M. Schneider, D.J. Dvorak, C.N. Veenstra, S. Zhdanovich, D. Wong, P. Dosanjh, C. Straßer, A. Stöhr, S. Forti, C.R. Ast, U. Starke and A. Damascelli : *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **112**, 11795 (2015).
- 10) J. Chapman, Y. Su, C.A. Howard, D. Kundys, A. Grigorenko, F. Guinea, A.K. Geim, I.V. Grigorieva and R.R. Nair : *Sci. Rep.* **6**, 23254 (2015).
- 11) K. Sugawara, K. Kanetani, T. Sato and T. Takahashi : *AIP Adv.* **1**, 022103 (2011).
- 12) K. Kanetani, K. Sugawara, T. Sato, R. Shimizu, K. Iwaya, T. Hitosugi and T. Takahashi : *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **109**, 109, 19610 (2012).
- 13) J. Kleeman, K. Sugawara, T. Sato and T. Takahashi : *Phys. Rev. B* **87**, 195401 (2013).
- 14) J. Kleeman, K. Sugawara, T. Sato and T. Takahashi : *J. Phys. : Condens. Matter* **28**, 204001 (2016).
- 15) S. Ichinokura, K. Sugawara, A. Takayama, T. Takahashi and S. Hasegawa : *ACS Nano* **10**, 2761 (2016).
- 16) K. Sugawara, T. Sato, K. Kanetani and T. Takahashi : *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 024705 (2011).
- 17) M. Sprinkle, D. Siegel, Y. Hu, J. Hicks, A. Tejada, A. Taleb-Ibrahimi, P. Le Fèvre, F. Bertran, S. Vizzini, H. Enriquez, S. Chiang, P. Soukiassian, C. Berger, W.A. de Heer, A. Lanzara and E.H. Conrad : *Phys. Rev. Lett.* **103**, 226803 (2009).
- 18) T. Ohta, A. Bostwick, J.L. McChesney, T. Seyller, K. Horn and E. Rotenberg : *Phys. Rev. Lett.* **98**, 260802 (2007).
- 19) M. Caragiu and S. Finberg : *J. Phys. : Condens. Matter* **17**, R995 (2005).
- 20) T. Ohno, K. Nakao and H. Kamimura : *J. Phys. Soc. Jpn.* **47**, 1125 (1979).
- 21) K. Sugawara, T. Sato and T. Takahashi : *Nat. Phys.* **5**, 40 (2009).
- 22) G. Csányi, P.B. Littlewood, A.H. Nevidomskyy, C.J. Pickard and B.D. Simons : *Nat. Phys.* **1**, 42 (2005).
- 23) R.A. Jishi, D.M. Guzman and H.M. Alyahyaei : *Adv. Studies Theor. Phys.* **5**, 703 (2011).
- 24) S. Lara-Avila, A. Tzalenchuk, S. Kubatkin, R. Yakimova, T.J.B. Janssen, K. Cedergren, T. Bergsten and V. Fal'ko : *Phys. Rev. Lett.* **107**, 166602 (2011).
- 25) M. Tinkham : "Introduction to Superconductivity" (Courier Corporation, New York, 2012) p. 110.
- 26) B. Halperin and D.R. Nelson : *J. Low Temp. Phys.* **36**, 599 (1979).
- 27) R. Nandkishore, L.S. Lecitov and A.V. Chubukov : *Nat. Phys.* **8**, 158 (2012).