

令和元年6月26日現在

機関番号：33302

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K05997

研究課題名(和文) a軸/非c軸配向のBi-2223単結晶薄膜によるプラナー型新構造THz素子の作製

研究課題名(英文) Preparation of planar-type novel structured THz device using a-axis/non-c axis oriented Bi-2223 epitaxial film

研究代表者

遠藤 和弘 (Endo, Kazuhiro)

金沢工業大学・工学研究科・教授

研究者番号：50356606

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：我々は、高温超伝導体を使い、新メカニズムに拠る、高性能テラヘルツ(THz)素子の実現を目指し、Bi系超伝導薄膜の高品質化を進めてきた。その過程で、非c軸配向の単結晶膜を用いると、表面に電極を設けるだけの極めて簡単な構造で、実用化に向け解決すべき最大の課題、「高強度のTHz波を発振する素子」が出来ることを着想した。

薄膜作製は、独自に開発したMOCVD法に拠り、格子エンジニアリング、テンプレート、傾斜基板法などの新しいコンセプトを駆使し行った。その結果、c軸が1方向にのみ傾いて揃った、双晶の無い(twin-free)高品質(117)Bi-2212の非c軸配向エピタキシャル膜の作製に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

インパクトファクター(IF)の高いMaterials(IF=2.972)など、多数の学術誌で発表。ガン診断、食品検査、危険物探知など、X線に替わる非破壊検査法として、「安全で安心な」素子への実用が期待されているTHz波。その最大の課題である「強度問題」を解決する、全く新しい素子構造を提示。それを実現するために不可欠な、双晶の無い(twin-free)、非c軸配向の高品質Bi-2212エピタキシャル膜の作製の成功。大型基板単結晶の育成を行い、IFの高い論文誌(Crystal Growth & Design, IF=3.972)で発表。twin-freeの実証：特開2016-222467。

研究成果の概要(英文)：A new concept of a THz device was proposed based on the single crystal film of high temperature superconductors (HTS) with a non c-axis orientation. This is a simple planar structure and has a high potential to challenge the performance enhancement of THz devices. To obtain the non c-axis orientation and excellent quality of the thin films, fabrication was performed by using the ideas of film-substrate lattice matching engineering, "template" or two-temperature growth (growth starts at a low temperature and continues at a higher one), and modification of the 2D layer-by-layer growth to a step-flow growth when vicinal substrates are used. Experiments were conducted on an original, unique, and custom made MOCVD machine and we succeeded in producing superconducting twin-free high-quality (117) Bi-2212 non c-axis epitaxial films. The films are considered suitable for fabrication of novel planar THz devices, but further research is needed.

研究分野：材料科学

キーワード：ピスマス系超伝導体 薄膜 配向制御 非c軸配向 テラヘルツ発振 固有ジョセフソン接合 プラナー型新構造素子 MOCVD法

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

テラヘルツ (THz) 波はガン細胞の検出や X 線に替わる非破壊検査法として、「安全で安心な」デバイスへの応用が期待されているが、「暗黒の光」と呼ばれるように、電磁波の中でもその研究は少ない。

立木 昌は、高温超伝導体の固有ジョセフソン接合 (IJJ) を使ってテラヘルツ波を発振できることを理論的に予見したが (M. Tachiki, et al., “Electromagnetic Phenomena Related to a Low-frequency Plasma in Cuprate Superconductors”, Phys. Rev. B **50**, 7065-7084, 1994.)、その理論の正しさは、アルゴン国立研究所で実験的に検証され (L. Ozyuzer, et al., Science, **318**, 1291-1293, 2007.)、当該分野で大きなインパクトを与えた。

この IJJ からの THz 波の発振は、周波数が可変で、コヒーレントかつ連続な単色光が実現できる、従来の量子カスケードレーザーにはない優れた特長を持つ。しかし、アルゴン国立研究所の実験では、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$  (Bi-2212) のバルク結晶が使われており、発振強度が  $0.5 \mu\text{W}$  で低く、実用化に必要な mW レベルの発振強度にはほど遠い。この THz 波の「強度問題」は、実用化に向けてブレークスルーするべき最大の問題となっている。これを解決するため、本研究ではバルク結晶ではなく、薄膜に着目した。

遠藤 和弘 (研究代表者) は最高の臨界電流密度  $J_c$  を持つ  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  (Bi-2223) 単結晶薄膜の作製に世界ではじめて成功した (K. Endo, et al., “High-quality Superconducting Thin Films of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  Grown *in situ* by Metalorganic CVD”, Nature, **355**, 327-328, 1992.)。薄膜はバルクとは異なり、自然界には無い配向の結晶が作製でき、また半導体プロセス加工により部品を集積化し、小型で全固体一体型の発振器が実現できる。そのため、薄膜を用いて THz 素子を作製することは、THz 発振において、従来の研究にはない画期的な効果が期待できる。

### 2. 研究の目的

我々は、非  $c$  軸配向の Bi 系酸化物超伝導体の単結晶薄膜を用いると、表面に電極を設けるだけの極めて簡単な構造で、実用化に向けブレークスルーするべき最大の課題である、高強度の THz 波を発振する新しい素子ができることを着想した。これは、バルク結晶や  $c$  軸配向膜では不可能である。

そこで本研究では、高温超伝導体を使った THz 波発振において、実用化に向け最大の壁となっている発振の「強度問題」を解決する、全く新しい素子構造を示し、それを実現するために不可欠な非  $c$  軸配向の Bi 系酸化物超伝導体の単結晶膜を作製することを目的とする。

### 3. 研究の方法

高温超伝導体として、Bi 系銅酸化物超伝導体  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  (Bi-2212) を選び、新 THz 素子構造の材料となる非  $c$  軸配向膜として、高品質な(117)Bi-2212 単結晶薄膜の作製を行った。このために必要な要素技術として、新たに配向制御技術を開発した。

本研究で用いた MOCVD 法は他の物理的成膜法に比べ、より熱力学的平衡の条件に近いため、高い結晶性を持つ高品質な薄膜が得られる特長を持つ。反応容器には水平型石英反応管を使い、加熱方式は高周波誘導コイルによるコールドウォール型の減圧 CVD 装置である。有機金属原料として、 $\text{Bi}(\text{o-Tolyl})_3$  および  $\beta$ -ジケトンの金属錯体  $\text{M}(\text{DPM})_2$  ( $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Cu}$ ) を用いた。これらの原料は常温で固体であるため、昇華を利用し、アルゴンをキャリアガスとして原料供給を行う。このため、原料容器の構造、配管温度、空気作動バルブなどについて、従来のガスや液体を原料とする半導体薄膜用 CVD 装置にはない特別な工夫をした。

作製した薄膜の表面モフォロジーの観察には走査型電子顕微鏡 (SEM) および原子間力顕微鏡 (AFM)、結晶構造および配向状態の測定には新たに開発した X 線回折 (XRD) を用いた。薄膜の組成と膜厚は誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP-OES) により求めた。超伝導特性は直流 4 端子法により評価した。

### 4. 研究成果

(1) THz 発振の「強度問題」を解決する、プラナー型の新しい THz 素子構造のコンセプト

我々は、非  $c$  軸配向の単結晶膜を用いると、今までにない全く新しいデバイス構造が可能になり、従来の THz 波の「強度問題」を解決する、画期的な THz 素子ができることを着想した。

すなわち、これらの単結晶薄膜では、 $c$  軸配向膜と異なり、固有ジョセフソン接合 (IJJ) の接合方向が基板面と平行であるため、Fig. 1 に示すように、薄膜表面に電極を設けるだけの極めて簡単な構造 (プラナー型) で、電極間に多数の IJJ 接合を作ることができる。IJJ 接合は、Bi-2223 の CuO の超伝導 (S) 層と BiO、SrO 等の絶縁 (I) 層から成り、S-I-S 接合間に電圧をかけると THz 波が層間から発振し、その強度  $I$  は接合数  $n$  の 2 乗に比例する ( $I \propto n^2$ )。これは、薄膜の厚さを変えた試料について、THz 波放射特性を数値シミュレーションにより調べることに拠り確かめられた。非  $c$  軸配向膜では、薄膜表面の電極間隔を拡げて、容易に IJJ の  $n$

を増やすことができるため、THz 波の発振強度を実用レベルにすることが可能になる。

これに対し、バルクの層状結晶や *c* 軸配向膜では、電極を深さ方向に持つ複雑な構造（メサ型）が必要となり、加えて、結晶や薄膜の厚さが薄いため、高強度発振に必要な IJJ の接合数 *n* を上げることができない。非 *c* 軸配向膜のプラナー型新構造素子の電極間距離を 1 mm、バルク結晶や *c* 軸配向膜のメサ型素子の電極間距離を 1 μm として、THz 波の発振強度を試算すると、非 *c* 軸配向膜の新構造素子は、バルクや *c* 軸配向膜の素子に比べ、10<sup>4</sup> 倍の出力強度を持つ。アルゴン国立研究所のメサ型素子の出力 0.5 μW に対し、新構造素子では実用化に十分な 5 mW の高出力が可能である。

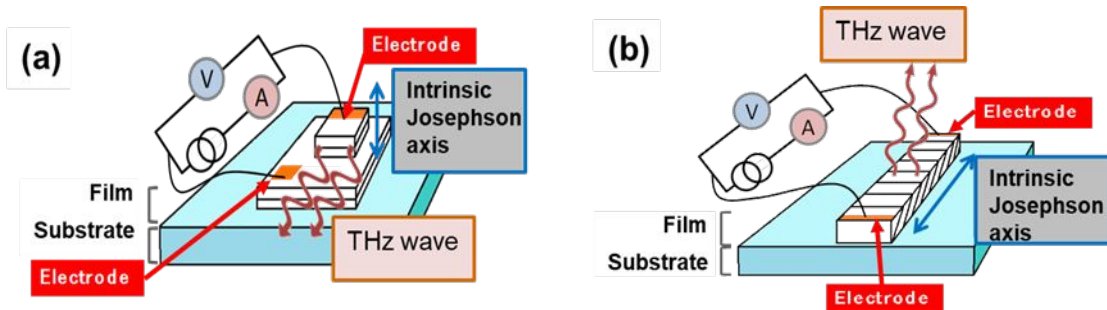


Fig. 1. Schematic drawing of intrinsic Josephson junction devices for THz emission: (a) Mesa-type using *c*-axis HTS oriented film; (b) Planar-type using non *c*-axis HTS oriented film.

(2) プラナー型の新 THz 素子構造に不可欠な非 *c* 軸配向の Bi-2212 超伝導薄膜の作製

配向性の制御は、Bi 系銅酸化物と結晶基板との格子の整合性を利用した（格子エンジニアリング）。Fig. 2 には非 *c* 軸配向膜を作製する時の、薄膜と結晶基板との面内の格子整合性を示す。

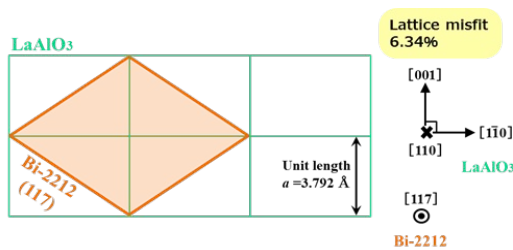


Fig. 2. Film-substrate lattice matching relationship for the growth of the non *c*-axis (117)Bi-2212 thin film. Same in-plane relation is for (119)Bi-2212 impurity grains. The lattice misfit between the film and the substrate along [001] and [110] directions of the substrate are 0.98% and 8.95%, respectively.

我々は、薄膜と基板との格子整合を持ち、かつ THz 発振に不可欠な低誘電率を持つ LaAlO<sub>3</sub> 単結晶基板を選択し、成膜温度、圧力、ガス分圧、原料供給速度の MOCVD の成膜条件などを変えて、Bi-2212 の薄膜作製を行った。得られた薄膜の配向性や結晶性の評価には、 $\theta$ - $2\theta$  スキャン、 $\varphi$ - $\psi$  スキャンの X 線回折法（XRD）を用いた。

Fig. 3 に  $\theta$ - $2\theta$  スキャンの XRD、Fig. 4 に  $\varphi$ - $\psi$  スキャンの XRD を示す。その結果、平坦な基板の上に作製した薄膜は、Bi-2212 薄膜の *c* 軸が約 45° 傾いた双晶（twin）であることが解った。その表面を原子間力顕微鏡 AFM で調べたところ、Fig. 5 に示すように、切妻屋根（span-roof）が一方向に連なったモフォロジーを示した。これは、薄膜表面で *c* 面が繋がっていることを意味しており、*c* 面を介して電流のリークが起きるため、我々の新しい THz 素子には適さないことが解る。このため、双晶がない（twin-free）の単結晶薄膜を作製することが不可欠である。

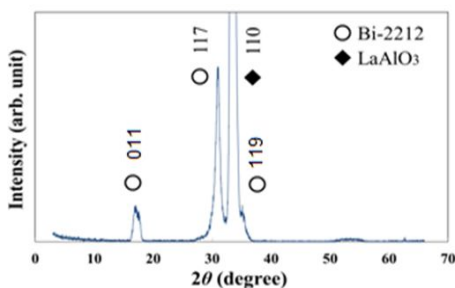


Fig. 3. XRD  $\theta$ - $2\theta$  scan of the (117)Bi-2212 film.

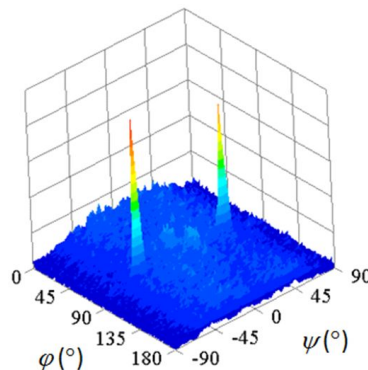


Fig. 4. XRD  $\varphi$ - $\psi$  scans of the (117)Bi-2212 film:  $\varphi$ - $\psi$  experimental results for the (0010) plane ( $2\theta = 29.048^\circ$ ) of the non *c*-axis Bi-2212 film.

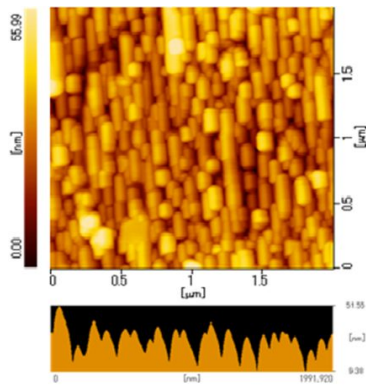


Fig. 5. AFM image and cross-section view of the span roof-like grains.

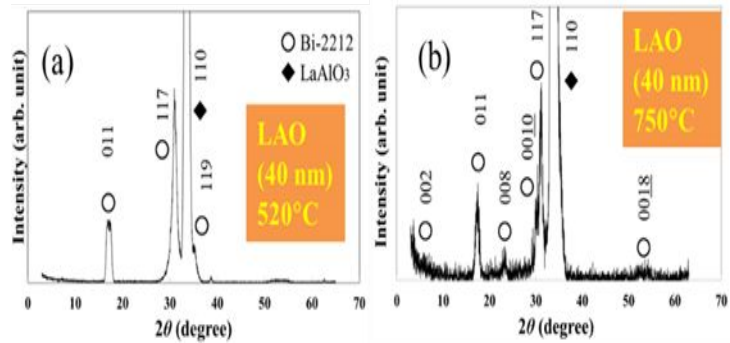


Fig. 6. XRD patterns of non *c*-axis Bi-2212 films grown on flat (110) LAO substrate at (a) – 520 and (b) – 750 °C (orientations and thickness are also indicated).

一方、結晶性を上げるため、成膜温度を変えた膜について、 $\theta$ - $2\theta$  スキャンの XRD を行った。一般に、成膜温度に伴い、結晶性が上がると考えられているが、本実験では、Fig. 6 に示すように、成膜温度を上げると、非 *c* 軸配向相に、(00*n*) で指数付される *c* 軸配向相が混在することが解った。これは、高温では低温に比べ、基板との格子整合性の影響を受けずに、*c* 軸配向相が成長しやすいことを意味している。

この問題を解決して、結晶性の良い非 *c* 軸配向膜を得るため、成膜のプロセスで、成膜温度得お 2 段階に切り替える方法 (2 温度法、あるいはテンプレート法) を用いた。すなわち、成膜初期の基板表面に直接薄膜を作製する「ヘテロエピタキシャル成長」の段階では、基板の格子整合の効果が効きやすい「低温成長」で行い、その後、薄膜が基板全体に成長し、薄膜の上に薄膜を最長させる「ホモエピタキシャル成長」の段階において、「高温成長」に切り替えて成膜を行った。その結果、Fig. 7 の XRD に示すように、(00*n*) で指数付される *c* 軸配向相を含まない、結晶性の良い非 *c* 軸配向膜が得られた。

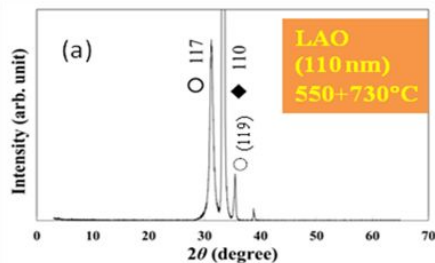


Fig. 7. XRD of non *c*-axis Bi-2212 thin film on flat (110) LaAlO<sub>3</sub> substrate obtained by two-temperature growth: Phases are: – Bi-2212, ♦ - substrate.

さて、プラナー型の新しい THz 素子構造の障害となる双晶 (twin) 問題を解決するため、我々は傾斜基板を用いて、その上に成膜を試みた。すなわち、基板として、LaAlO<sub>3</sub> の (110) 面から 10 度、20 度傾斜した基板を用いた。平坦な (110) 面の基板では、成膜のメカニズムは当初、「2 次元核成長」で起こり、格子整合する薄膜の成長の方向は 2 方向あり、区別することができず、そのため、双晶が成長する。これとは対照的に、傾斜基板を用いると、成膜は「ステップフロー成長」で起こり、傾斜の方向を工夫すると、格子整合する薄膜の成長の方向は 1 方向のみとなり、双晶のない (twin-free) 単結晶薄膜が成長することが期待される。

Fig. 8 に傾斜基板とその上に成長した薄膜について、 $\varphi$ - $\psi$  スキャンの XRD を示す。これから明らかなように、得られた薄膜は、双晶のない (twin-free) 単結晶薄膜であることが解る。

最終的に、MOCVD 法に抛り、2 温度法 (テンプレート法) と傾斜基板上的ステップフロー成長を組み合わせ、高品質で双晶の無い、非 *c* 軸配の (117)Bi-2212 単結晶薄膜の作製に成功した。この膜は層間方向には *c* 面で繋がっていないので、層間方向に電極を付ければ (I [001]<sub>LAO</sub>)、多数の固有ジョセフソン接合 (IJJ) を形成でき、高強度の THz 発振が期待できる。

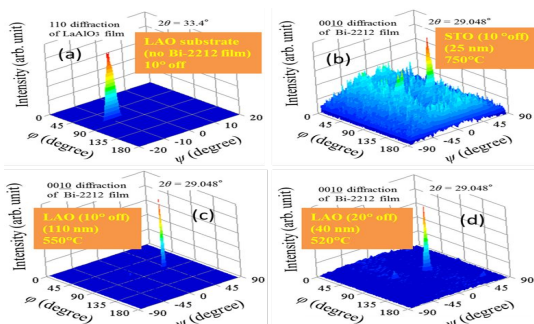


Fig. 8. XRD  $\varphi$  -  $\psi$  scans for the (a) – (110) LAO substrate (110) plane,  $2\theta = 33.4^\circ$  and (b)-(d) – non *c*-axis Bi-2212 thin films (0010) plane,  $2\theta = 29.048^\circ$  obtained for different growth temperatures on different vicinal substrates. Positions ( $\varphi$ ,  $\psi$ ) of the peaks in (a), (b), (c) and (d) are: (81°, -10°), (90°, 37°), (90°, 36°), and (91°, 25°), respectively.

## 5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 7 件)

Kazuhiro Endo, Shunichi Arisawa, Petre Badica, “Epitaxial Non *c*-Axis Twin-Free Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub> Thin Films for Future THz Devices”, *Materials*, 査読有, Vol. 12, 2019, pp. 1124 ( 1-11 )

DOI: 10.3390/ma12071124

Yasushi Tateno, Kazuhiro Endo, Shunichi Arisawa, Petre Badica, et al., “Growth of SrTiO<sub>3</sub> Single Crystals with a Diameter of about 30 mm by the Verneuil Method”, *Crystal Growth & Design*, 査読有, Vol. 19 (2), 2019, pp. 604-612

DOI: 10.1021/acs.cgd.8b01004

Kazunori Komori, Minoru Tachiki, Shunichi Arisawa, Kazuhiro Endo, “Preparation of Magnetic Flux Transformer by Using RE123 High-Tc Superconductor for Low Frequency Electromagnetic Evaluation of Deep-Lying Defects”, *IEEJ Trans. on Sensors and Micromachines*, 査読有, Vol. 138 (10), 2018, pp. 449-454

DOI: 10.1541/ieejsmas.138.449

K. Endo, S. Arisawa, et al., “Characterization by X-Ray Diffraction of Non-*c*-Axis Epitaxial Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+δ</sub> Thin Films”, *IEEE Trans. Appl. Superconductivity*, 査読有, Vol. 26, 2016, pp. 7500104 (1-4)

DOI: 10.1109/TASC.2016.2529005

F. Iacopi, M. V. Hove, M. Charles, and K. Endo (Guest Editors), “Power Electronics with Wide Bandgap Materials: Toward Greener, More Efficient Technologies”, *MRS Bulletin*, 査読有, Vol. 40, 2015, pp. 390-396

DOI: 10.1557 / mrs.2015.71

他 2 件

[学会発表](計 24 件)

遠藤和弘、セキュリティデバイスへのチャレンジ 高品質の超伝導体薄膜、平成30年度電気学会全国大会、招待講演、2018

Kazuhiro Endo, Shunichi Arisawa, Petre Badica, “Orientation Control of Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub> Thin Films by MOCVD”, 14th International Workshop of High Temperature Superconductors in High Frequency Field (HTSHFF 2018), 2018

Kazuhiro Endo, Shunichi Arisawa, et al., “Epitaxial Non *c*-Axis Bi-2212 Thin Films”, *Science and Applications of Thin Films, Conference & Exhibition (SATF 2018)*, 招待講演、2018

Shunichi Arisawa, Kazuhiro Endo, et al., “Observation of Unconventional Magnetic Flux Quantum in Multilayered Superconducting Thin Films by Scanning SQUID Microscopy”, *European Materials Research Society (E-MRS) Fall Meeting*, 招待講演、2018

Shunichi Arisawa, Shinya Kawai, Toshiyuki Kaneko, Kazuhiro Endo, “In-Plane Textures of Non *c*-Axis Oriented Bi-based Superconducting Thin Films and Scanning SQUID Observations of Magnetic Quantum”, 28th Japan Materials Research Society (MRS-J) Annual Meeting, 2018

K. Endo, S. Kawai, M. Wada, S. Arisawa, P. Badica, et al., “Assessment of Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub> Thin Films by MOCVD for Power Electronics Applications”, 13th European Conf. Appl. Supercond. (EUCAS 2017), 2017

K. Endo, S. Arisawa, et al., “Orientation Control of Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCuO<sub>8+δ</sub> Thin Films by MOCVD”, *International Union of Mater. Res. Soc. - 15 th International Conf. on Adv. Mater. (IUMRS-ICAM 2017)*, 2017

S. Arisawa, S. Kawai, T. Kaneko, K. Endo, “Characterization of Non *c*-Axis Oriented Bi-based Superconducting Thin Films by Scanning SQUID Microscopy”, 27th Annual Meeting of MRS-Japan 2017, International Symposium, 2017

河合伸哉、和田倫明、有沢俊一、Petre Badica、遠藤和弘、パワーエレクトロニクス応用に向けた Bi 系酸化物 MOCVD 膜の配向制御、日本セラミックス協会第 29 回秋季シンポジウム、2016

Y. Tateno, P. Badica, S. Arisawa, K. Endo, “Growth of SrTiO<sub>3</sub> Single Crystals for the Thin Films Substrates”, *Science & Applications of Thin Films Conference & Exhibition 2016 (SATF 2016)*, 招待講演、2016

K. Endo, S. Arisawa, et al., “MOCVD Growth and Characterization by X-ray Diffraction of Epitaxial Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+δ</sub> Thin Films”, 1st Asian ICMC-CSSJ 50th Anniversary Conference, 2016

Shinya Kawai, Shunichi Arisawa, Petre Badica, Kazuhiro Endo, et al., Preparation of *c*-Axis and Non-*c*-Axis Oriented Thin Films of Bi-based Oxide Superconductor by MOCVD Targeting Power Electronics Application”, 26th MRS-J, A3: International

Symposium on Advanced Functional Oxide Materials, 2016

K. Endo, S. Arisawa, et al., "MOCVD Growth of High-Quality *c*-Axis and Non *c*-Axis Oriented Thin Films of Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub> Superconductor", 25th MRS-J, A1: Functional Oxide Materials Symposium, 2015

K. Endo, S. Arisawa, et al., "Orientation Engineering for the Growth of *c*-Axis and Non *c*-Axis Epitaxial Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub> Thin Films by MOCVD", 12th European Conference on Applied Superconductivity (EUCAS 2015), 2015

他 10 件

〔図書〕(計 1 件)

Petre Badica, Kazuhiro Endo, Springer International Publishing, Switzerland, Book Title; Oxide Thin Films, Multilayers, and Nanocomposites, Chapter 2; Substrate-Film Lattice Engineering for the Growth by Spin Coating of *c*-Axis and Non *c*-Axis BSCCO THS Epitaxial Thin Films, 2015

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称: Bi 系酸化物超伝導薄膜の製造方法と Bi 系酸化物超伝導薄膜構造体

発明者: 遠藤和弘、有沢俊一

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願 2015-107188

出願年: 2015 年 05 月 27 日

国内外の別: 国内

取得状況(計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年:

国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名: 有沢 俊一

ローマ字氏名: Arisawa Shunichi

所属研究機関名: 国立研究開発法人 物質・材料研究機構

部局名: 超伝導位相エンジニアリンググループ

職名: グループリーダー

研究者番号(8桁): 00354340

### (2) 研究協力者

研究協力者氏名: ピーター・バディカ

ローマ字氏名: Petre Badica

研究協力者氏名: 金子 俊幸

ローマ字氏名: Kaneko Toshiyuki

研究協力者氏名: 河合 伸哉

ローマ字氏名: Kawai Shinya

研究協力者氏名: 和田 倫明

ローマ字氏名: Wada Michiaki

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。