

令和元年6月20日現在

機関番号：32689

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2017～2018

課題番号：17H07192

研究課題名（和文）物理接触・発熱・酸化耐性のある堅牢なホウ素添加ダイヤモンド超伝導量子干渉計の開発

研究課題名（英文）Development of robust boron-doped diamond superconducting quantum interference devices with tolerance to abrasion, heat and oxidation

研究代表者

蔭浦 泰資（KAGEURA, Taisuke）

早稲田大学・理工学術院・助手

研究者番号：20801202

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、超伝導ホウ素添加ダイヤモンドの特異な堅牢性を活かした物理接触、発熱、酸化に耐性のある単結晶ダイヤモンド超伝導量子干渉計（SQUID）を世界に先駆けて実現した。単結晶（111）ダイヤモンドに適したジョセフソン接合の形成手法を確立し、SQUIDの動作温度を液体ヘリウム温度4.2K以上の10Kまで向上させた。その過程で、超伝導デバイスの作製に不可欠である超伝導特性に低損傷な微細加工技術を確立した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究結果である微細加工技術の確立と液体ヘリウム温度4.2K以上で動作する堅牢なダイヤモンドSQUIDの実現により、従来材料を凌駕する簡便で堅牢な超伝導デバイス応用にダイヤモンドが有用であることを証明した。また、ダイヤモンドは半導体として優れた性能を有しており、半導体と超伝導体の性質を融合した新規デバイスの創出が今後期待される。

研究成果の概要（英文）：We propose a fabrication process for a single-crystalline boron-doped diamond Josephson junction with two different step structure and demonstrated the first operation of a single-crystalline boron-doped diamond SQUID operating above liquid helium temperature 4.2 K. Moreover, we have established nano- and micro-size patterning processes for superconducting boron-doped diamond films with low damage using selective microwave plasma chemical vapour deposition and selective oxygen plasma etching.

研究分野：電気・電子材料工学

キーワード：SQUID 超伝導エレクトロニクス 超伝導ボロンドープダイヤモンド エピタキシャル成長 ダイヤモンド 超伝導 微細加工 ジョセフソン接合

1. 研究開始当初の背景

(1) 超伝導ダイヤモンドの特性

ダイヤモンドは、物理接触、発熱、酸化に対して強固な耐性を有している。また、ダイヤモンド自体は良好な絶縁体であるが、ホウ素を添加することで p 型の導電性を示し、 $3 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ を超える高濃度添加により超伝導が発現する。その超伝導転移温度 (T_c) はホウ素濃度・面方位により制御可能であり、その最大値は Nb に匹敵する 10 K に達する。また、10 T を超える上部臨界磁場を有することも明らかとなっている。これらの特徴からダイヤモンドは、Nb などの従来材料を凌駕する堅牢性を有した超伝導デバイス応用が期待されている。

(2) 超伝導量子干渉計と走査型顕微鏡応用

超伝導量子干渉計 (Superconducting Quantum Interference Device, SQUID) は、微小磁場を高感度に検出可能な素子であり、物性評価から医療応用まで幅広い分野で実用化されている。その応用例として、走査型 SQUID 顕微鏡が挙げられる。これは、SQUID 素子を試料上で走査して局所的な微小磁場をマッピングするシステムであり、近年急激に発展を遂げている様々な量子技術の更なる発展へ貢献が期待されている。一方その課題点として、試料上を走査する際の予期せぬ物理接触による素子破壊や、過電流による発熱、自然酸化による経時劣化など材料の脆弱性が挙げられる。これらの課題点はダイヤモンドの堅牢性により解決可能である。

(3) ダイヤモンド SQUID の課題点

SQUID の実用化において、冷却効率の観点からその動作温度は重要である。特に、液体ヘリウム温度 4.2 K はひとつの指標となっている。一方、これまでに報告されている唯一のダイヤモンド SQUID (多結晶ナノダイヤモンド) の動作温度は 1 K 以下であり、 ^3He による冷却が必要であった。これは、多結晶ダイヤモンドの T_c が 4 K で飽和することが原因であった。液体ヘリウム温度を超える動作温度の実現には、 T_c の高い単結晶 (111) ダイヤモンドを用いる必要がある。しかし、単結晶ダイヤモンドによる SQUID の動作報告は存在しなかった。多結晶ダイヤモンドは、内部に自然に形成される結晶粒界を用いて容易にジョセフソン接合を形成可能であるが、単結晶では、人工的に制御された結晶粒界 (欠陥) を導入しなければならず接合形成が困難であることが単結晶ダイヤモンド SQUID の実現の課題点であった。

2. 研究の目的

本研究は、液体ヘリウム温度以上で動作可能である単結晶ダイヤモンドの優れた物性値を活かした堅牢な SQUID の開発を長期目標として実施された。その実現に向けて、超伝導特性を劣化させない微細加工技術の確立と単結晶ダイヤモンドに適したジョセフソン接合の形成手法の確立が必要であった。そこで、超伝導デバイスの作製に必要な微細構造形成プロセスを確立し、その加工プロセスが超伝導特性へ与える影響を検証することを第一の目的とした。また、単結晶ダイヤモンドに適したジョセフソン接合形成手法を探索し、単結晶ダイヤモンド SQUID を世界に先駆けて実証することを第二の目的とした。

3. 研究の方法

我々は、研究の第一段階として、超伝導ダイヤモンドのデバイス応用に向けた微細加工技術の確立を実施した。研究中期では、上記で確立した微細加工技術を用いて、ダイヤモンドの特徴に適したジョセフソン接合形成手法を検討した。研究後期では、上記で得られたジョセフソン接合を用いて SQUID を作製し、その特性を評価した。以下に実施した研究方法の詳細を記す。

(1) 微細加工技術の確立

金属マスクを用いた選択プラズマエッチング (トップダウン型) および選択エピタキシャル成長 (ボトムアップ型) を検討した。選択プラズマエッチングでは、Ti/Au をマスクとして酸素ガスによる誘導結合型反応性イオンエッチング (ICP-RIE) 法による超伝導層のエッチングを実施した。超伝導ダイヤモンドは、メタン、トリメチルホウ素、水素混合ガスを用いたマイクロ波プラズマ化学気相堆積 (MPCVD) 法により合成された。選択エピタキシャル成長では、Ti/Au マスクを用いて、MPCVD 法による超伝導薄膜の合成を実施した。上記プロセスで作製した構造を走査電子顕微鏡 (SEM) により観察した。また、微細加工が超伝導特性へ与える影響を、0.2-80 μm 線幅の超伝導細線を用いて超伝導特性の線幅依存性より評価した。

(2) ジョセフソン接合の形成手法検討

ジョセフソン接合には超伝導体-絶縁体-超伝導体 (SIS) 接合と超伝導体-常伝導体-超伝導体 (SNS) 接合の 2 種類が存在する。ヒステリシスの有無や臨界電流密度を考慮すると SNS 接合が高性能素子には望ましい。SNS 接合の形成手法は、超伝導体間に常伝導体を挿入する単純構造に加えてステップエッジ構造やマイクロブリッジ構造など多岐に渡り、材料に適した構造の選択が求められる。

超伝導ダイヤモンドは、絶縁性ダイヤモンド基板上にエピタキシャル成長させることができ、ダイヤモンド表面に形成されたステップ面上へ成長させることも可能である。また、ステップ

角度や高さにより、ステップ面方位や導入される欠陥を制御可能である。そこで本研究では、ステップ上に超伝導層をエピタキシャル成長させる構造を異なる2種類の手法で検討した。ひとつは、酸素プラズマエッチングによりサブミクロンサイズの段差を(111)ダイヤモンド基板上に形成し、その段差を横断する形で超伝導層をエピタキシャル成長させる手法である。もう一方は、収束イオンビーム(FIB)法にて深さ数十nm程度のトレンチを形成し、そのトレンチを横断する形で超伝導層を形成する手法である。作製したジョセフソン接合に対して、抵抗の温度依存性評価(超伝導転移の観測)、電流-電圧(I-V)特性評価、臨界電流密度の温度依存性評価、マイクロ波照射によるシャピロステップの観測を実施した。

(3) 単結晶ダイヤモンド SQUID の動作実証

上記で得られたジョセフソン接合を2つ並列に並べたDC-SQUIDを作製した。ジョセフソン接合同様に輸送特性を評価した。また、外部磁場を印加して電圧の周期的な磁場応答を観測し、作製した素子のSQUID特性を評価した。

4. 研究成果

(1) 超伝導特性へ低損傷な微細加工技術の確立

図1に超伝導ダイヤモンド薄膜の微細加工後の光学顕微鏡像およびSEM像を示す。選択エッチング(a,c)、選択成長(b,d)ともに良好な微細パターンが得られた。しかし、選択成長では予期せぬ成長領域(青丸内)が見られた。これは、超伝導層の合成中にプラズマの影響でTi/Auマスクが部分的に剥離し、下地のダイヤモンド表面が露出した領域に超伝導層が成長した結果である。よって、再現性よく微細パターンを形成するためには酸素プラズマエッチングのほうが有利である。

T_c の線幅依存性を図2に示す。ここで、 $T_c(\text{onset})/T_c(\text{offset})$ は、抵抗値が常伝導状態の最大値の90%/10%に達した時の温度であり、 $T_c(\text{zero})$ は抵抗値が検出限界に達した(ゼロ抵抗が得られた)時の温度である。 $T_c(\text{onset})$ および $T_c(\text{offset})$ は、選択エッチング(図2a)選択成長(図2b)共に1 μm まで減少しない傾向が見られた。この結果は、どちらの手法でも超伝導特性を劣化させずに μm オーダーの加工が可能であることを示した。一方で、主に線幅が10 μm より狭い超伝導細線において二段階の超伝導転移が観測された。これは、ダイヤモンド基板表面に存在していた研磨痕や帯状の欠陥を引き継ぎながら超伝導層が成長したことが原因だと考えられる。線幅が狭いほど二段階転移が観測される傾向の理由として、線幅が狭くなるほど全体を欠陥が横断する確率が高くなることが挙げられる。本研究では市販のIb型高温高压(HTHP)単結晶基板に機械研磨を施した表面上へ超伝導層を合成したが、上記の二段階転移を抑制するためにはより高純度な下地基板と精密な研磨技術が必要である。

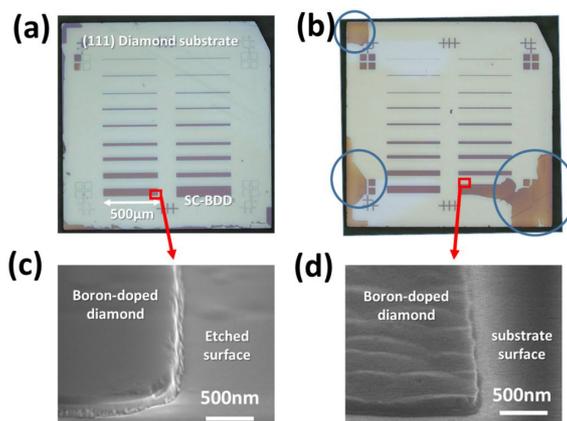


図1 選択エッチング及び選択成長後の光学顕微鏡像(a,b)とSEM像(c,d)

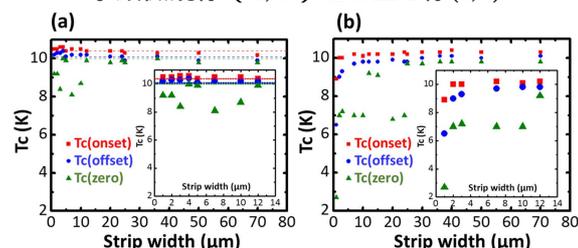


図2 (a)選択エッチング及び(b)選択成長により形成された超伝導細線における超伝導転移温度の線幅依存性

(2) 液体ヘリウム温度以上で動作するダイヤモンドジョセフソン接合

酸素プラズマエッチングによる段差を利用したステップエッジ構造では、ステップ高さや角度と動作温度の相関が得られた。ステップ角度が小さい($< 20^\circ$)場合、接合を挟んだ超伝導体同士がコヒーレントに接続し、一段階の超伝導転移が観測された。一方、ステップ角度が大きい($> 80^\circ$)場合、ステップ上に形成したホウ素添加層に亀裂が生じて超伝導転移せず残留抵抗が観測された。ステップ角度が 50° 前後の場合、二段階の超伝導転移が観測された。一段階目の転移(10K)は接合を挟んだ両超伝導層によるものであり、二段階目の転移(4K程度)は接合部によるものであった。ステップ角度が 50° の場合、理論上では(111)面に対してステップ上に(001)面が形成される。接合部の断面TEM観察により、ステップ面には明瞭な(001)面が形成されていることが確認された。ステップ(001)面の T_c は4Kで飽和することが先行研究で明らかとなっているため、接合部の転移温度4Kはこの値によるものだと考えられる。一方、FIBトレンチを用いた接合では(111)面のみを利用することが可能であり、8Kでの二段階転移が観測された。どちらの接合においても、ヒステリシスのないSNS型のI-V特性が観測された。臨界電流密度の温度依存性評価では、温度の減少に従って指数的な臨界電流密度の上昇がみら

れ、超伝導-弱超伝導 超伝導 (S-S'-S) 接合における古典的な理論式と挙動が一致した。また、明瞭なシャピロステップも観測され、作製した接合がジョセフソン接合であることも実証された。作製した素子に対して、硫酸と硝酸の混合液による煮沸洗浄を測定毎に行ったが、その前後で超伝導特性が劣化することはなく、強い酸化耐性が実証された。また、冷却と過熱を複数回繰り返す、大気にて長期間 (~ 年) 保存された素子においても特性に劣化がみられなかった。これらにより、超伝導ダイヤモンドジョセフソン接合の外部環境に対する優れた堅牢性を実証した。

(3) 単結晶ダイヤモンド SQUID の動作実証

最後に、上記のジョセフソン接合を並列に 2 個並べた SQUID 構造を作製して、磁場応答を評価した。ステップエッジ構造では 2.6 K において周期的な電圧振動が観測された (図 3)。また、FIB トレンチを利用した構造では、10 K まで幅広い温度域で電圧振動が観測された。得られた周期間隔 0.43-0.52 μT は、SQUID の有効捕獲断面積 (68 $\mu\text{m} \times 68 \mu\text{m}$) より推定される周期 0.45 μT に良く一致した。よって、作製した素子は SQUID として動作していることを実証した。これらは単結晶ダイヤモンドによる世界初の SQUID であり、多結晶ダイヤモンド SQUID の動作温度 (<1K) を大きく上回る結果が得られた。

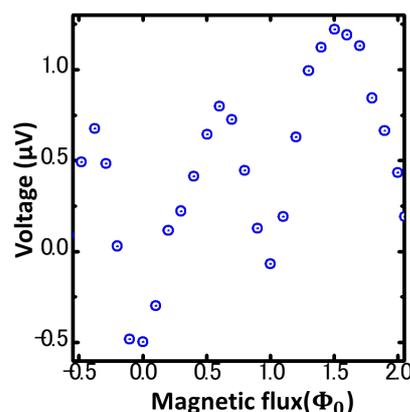


図 3 SQUID の磁場応答

本研究では、超伝導ダイヤモンドデバイスの基礎となる微細加工技術確立し、ダイヤモンドの加工および成長の特性を生かしたふたつのステップ構造ジョセフソン接合・SQUID を世界で初めて実証した。この成果は、走査型 SQUID 顕微鏡をはじめとする堅牢な超伝導デバイス応用にダイヤモンドが有用であることを証明した。また、ダイヤモンドは半導体材料として優れた特性を有しており、本研究成果を基にした半導体と超伝導体の性質を融合した新規デバイスの創出が今後期待される。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

- T. Kageura, M. Hideko, I. Tsuyuzaki, S. Amano, A. Morishita, T. Yamaguchi, Y. Takano and H. Kawarada, "Superconductivity in nano- and micro-patterned high quality single crystalline boron-doped diamond films", *Diamond and Related Materials*, **90**, 181-187 (2018) DOI: 10.1016/j.diamond.2018.10.013
- S. Kono, T. Kageura, Y. Hayashi, S.-G. Ri, T. Teraji, D. Takeuchi, M. Ogura, H. Kodama, A. Sawabe, M. Inaba, A. Hiraiwa and H. Kawarada, "Carbon 1s X-ray photoelectron spectra of realistic samples of hydrogen-terminated and oxygen-terminated CVD diamond (111) and (001)", *Diamond and Related Materials*, **93**, pp105-130 (2019) DOI: 10.1016/j.diamond.2019.01.017
- D. L. Creedon, Y. Jiang, K. Ganesan, A. Stacey, T. Kageura, H. Kawarada, J. C. McCallum, B. C. Johnson, S. Praver, D. N. Jamieson, "Irradiation-Induced Modification of the Superconducting Properties of Heavily-Boron-Doped Diamond" *Physical Review Applied*, **10** (4), 044016/1-8 (Oct. 2018) DOI: 10.1103/PhysRevApplied.10.044016

[学会発表] (計 18 件)

- 森下 葵, 蔭浦 泰資, 露崎 活人, 天野 勝太郎, 高野 義彦, 立木 実, 大井 修一, 有沢 俊一, 川原田 洋, "液体ヘリウム温度以上で動作可能なボロンドープダイヤモンド超伝導量子干渉計", 第 66 回応用物理学学会春季学術講演会, 東京工業大学, 2019 年 3 月
- T. Kageura, I. Tsuyuzaki, S. Amano, A. Morishita, M. Tachiki, S. Ooi, S. Arisawa, Y. Takano and H. Kawarada, "Diamond Josephson Junctions and SQUID for Superconducting Q-bit", The 1st International Forum on Quantum Sensing, Tokyo Institute of Technology, Tokyo, Japan (Feb., 2019)
- S. Amano, T. Kageura, I. Tsuyuzaki, M. Tachiki, S. Ooi, S. Arisawa, Y. Takano, H. Kawarada, "Superconducting Boron-doped Diamond Josephson Junction Operating up to 7.0K", 2018 MRS Fall Meeting & Exhibit, Boston, USA (Nov., 2018)
- 森下 葵, 蔭浦 泰資, 露崎 活人, 天野 勝太郎, 高野 義彦, 立木 実, 大井 修一, 有沢 俊一, 川原田 洋, "超伝導ボロンドープダイヤモンドジョセフソン接合の液体ヘリウム温度以上での動作条件の検討", 第 32 回ダイヤモンドシンポジウム, 電気通信大学, 2018 年 11 月
- 森下 葵, 蔭浦 泰資, 露崎 活人, 天野 勝太郎, 高野 義彦, 立木 実, 大井 修一, 有沢 俊一, 川原田 洋, "液体ヘリウム温度以上で動作可能な超伝導ボロンドープダイヤモンドジョセフソン接合", 第 79 回応用物理学学会秋季学術講演会, 名古屋国際会議場, 2018 年 9 月

T. Kageura, I. Tsuyuzaki, S. Amano, A. Morishita, T. Sasagawa, H. Kawarada, “Superconductivity in fine patterned single crystalline boron-doped diamond films”, The 3rd International Symposium on Creation of Life Innovation Materials for Interdisciplinary and International Researcher Development (iLIM-3), Tokyo, Japan (Sep., 2018)

S. Amano, T. Kageura, I. Tsuyuzaki, M. Tachiki, S. Ooi, K. Hirata, S. Arisawa, H. Osato, D. Tsuya, Y. Takano, H. Kawarada, “Superconducting Boron-doped Diamond Josephson Junction Operating above Liquid He Temperature, 4.2K”, 2018 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2018), Tokyo, Japan (Sep., 2018)

T. Kageura, Y. Takano and H. Kawarada, “Superconductivity in high quality single crystal boron-doped diamond films with T_C above 10K”, 29th International Conference on Diamond and Carbon Materials, Dubrovnik, Croatia (Sep., 2018)

T. Kageura, M. Hideko, I. Tsuyuzaki, Y. Takano, M. Tachiki, S. Ooi and H. Kawarada, “Superconductivity in Thin- and Micro-Structured Boron-Doped Diamond”, The 12th New Diamond and Nano Carbons Conference, Arizona, USA, (May, 2018)

天野 勝太郎, 日出幸 昌邦, 蔭浦 泰資, 露崎 活人, 高野 義彦, 立木 実, 大井 修一, 川原田 洋, “(111)ボロンドープダイヤモンドの薄層での超伝導転移温度の向上”, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 早稲田大学, 2018 年 3 月

蔭浦 泰資, 川原田 洋, “ボロンドープダイヤモンド超伝導量子干渉計の開発”, 早稲田大学ナノテクノロジーフォーラム 第 4 回分科会ワークショップ, 早稲田大学, 2018 年 3 月

T. Kageura, M. Hideko, I. Tsuyuzaki, Y. Sasama, T. Yamaguchi, Y. Takano and H. Kawarada, “Effective Boron-Doping Method Using Custom-Built MPCVD System for High T_C Superconducting Diamond”, 2017 MRS Fall Meeting & Exhibit, Boston, USA, (Nov.-Dec., 2017)

I. Tsuyuzaki, T. Kageura, M. Hideko, Y. Sasama, T. Yamaguchi, Y. Takano, M. Tachiki, S. Ooi, K. Hirata, S. Arisawa, H. Kawarada, “Single Crystalline Boron-Doped Diamond Superconducting Quantum Interference Devices”, 2017 MRS Fall Meeting & Exhibit, Boston, USA, (Nov.-Dec., 2017)

天野 勝太郎, 蔭浦 泰資, 日出幸 昌邦, 露崎 活人, 笹間 陽介, 山口 尚秀, 高野 義彦, 立木 実, 大井 修一, 平田 和人, 有沢 俊一, 川原田 洋, “不連続(111)面を利用した超伝導ボロンドープ単結晶ダイヤモンドジョセフソン接合”, 第 31 回ダイヤモンドシンポジウム, 関西学院大学, 2017 年 11 月

T. Kageura, Y. Takano and H. Kawarada, “Heavily boron-doping for power electronics and superconductivity”, OIST Diamond Workshop 2017, Okinawa, Japan, (Oct.-Nov., 2017)

T. Kageura, I. Tsuyuzaki, M. Hideko, Y. Sasama, T. Yamaguchi, Y. Takano, M. Tachiki, S. Ooi, K. Hirata, S. Arisawa and H. Kawarada “Single Crystalline Boron-doped Diamond Superconducting Quantum Interference Devices”, International conference on Materials and Systems for Sustainability 2017, Nagoya, Japan, (Sep.-Oct., 2017)

I. Tsuyuzaki, T. Kageura, M. Hideko, Y. Sasama, T. Yamaguchi, Y. Takano, M. Tachiki, K. Hirata, S. Ooi, S. Arisawa, H. Kawarada, “Boron-doped Diamond Superconducting Quantum Interference Devices with Two Step-Edge Josephson Junctions”, 2017 International Conference on Solid State Devices and Materials, Sendai, Japan (Sep., 2017)

天野 勝太郎, 蔭浦 泰資, 日出幸 昌邦, 露崎 活人, 大里 啓孝, 津谷 大樹, 笹間 陽介, 山口 尚秀, 高野 義彦, 立木 実, 大井 修一, 平田 和人, 有沢 俊一, 川原田 洋, “不連続(111)面を利用した超伝導ボロンドープ単結晶ダイヤモンドジョセフソン接合”, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 福岡国際会議場・国際センター・福岡サンパレス, 2017 年 9 月

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。