

令和元年6月18日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K06449

研究課題名(和文) 走査スクイッド顕微鏡による非c軸配向酸化物超伝導薄膜中のジョセフソン磁束の直接観察

研究課題名(英文) observation of non-c-axis oriented oxide superconductor by scanning SQUID microscopy

研究代表者

有沢 俊一 (Shunichi, ARISAWA)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・グループリーダー

研究者番号：00354340

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)：本研究は単結晶基板上に成長させた非c軸配向のBi系酸化物超伝導体薄膜の高品質化とそれを利用し、扁平磁束の走査SQUID顕微鏡による直接観測を目的とした。薄膜の合成に関しては、双晶の生成を抑制した薄膜の膜質の向上を行うことができた。作製した薄膜には微細加工を施すことにより試料電流を流して走査SQUID顕微鏡による観測を優先して行う予定であったが、エッチング条件の設定の問題から遮蔽電流を用いる方法とした。初期的な結果が得られたが液体ヘリウムの手回し困難や高騰、装置の不調などにより予定の数の実験を行うことができず、この点は課題が残った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究を通じ、観察対象となる非c軸型のBi系酸化物超伝導薄膜は実用に適した構造であるが、その配向性その他膜質が格子エンジニアリング技術を通じて向上し、実用デバイスに近づくことができた。走査SQUIDによる観測に関しては、非従来型の磁束の観測ノウハウが得られ、課題も明らかとなった。またこれにより走査SQUID顕微鏡を用いた非従来型多層薄膜の観測技術を、人工積層膜の観察と新原理に基づく磁束量子デバイスなど新たなテーマへの展開につながった。

研究成果の概要(英文)：The objective of this study is to improve the quality of non-c-axis oriented Bi-based oxide superconductor thin films grown on single crystal substrates and to directly observe the ellipsoidal magnetic flux by scanning SQUID microscopy (SSM). With regard to the synthesis of the thin film, it was possible to improve the film quality of the thin film by suppressing the formation of twins.

The prepared thin film was to be subjected to microfabrication to allow a sample current to flow and to be observed by SSM preferentially, but a method using a shielding current was adopted because of the problem of setting etching conditions. Although the difficulty of obtaining liquid helium, the steep rise in price, and the failure of the equipment made it impossible to carry out the planned number of experiments, the preliminary results were obtained.

研究分野：超伝導物性

キーワード：走査SQUID顕微鏡 超伝導体薄膜

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

1. 研究開始当初の背景

超伝導体中では磁束が $\phi_0 = h/2e = 2.1 \times 10^{-15} \text{ Tm}^2$ に量子化されるが、酸化物高温超伝導体は ab 軸方向と c 軸方向で大きな異方性を有し、大きく扁平した磁束となる。近年、走査 SQUID 顕微鏡を始めとする SPM を用いた超伝導薄膜の評価は不可欠なものとなっている。特に感度の高い走査 SQUID 顕微鏡は低磁場領域での観測に適しており、また定量性の高い測定が可能である。このため最近大きな話題となっている分数磁束量子の観測にも用いられており、磁束の観測には最適な手法である。これまで我々は、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSCO) 単結晶中のジョセフソン磁束の電流による駆動の直接観察 (Appl. Phys. Lett., 91 (2007) 202511-1-3.), 粒界接合における磁束量子の直接評価、を行い可視化してきた。

酸化物超伝導体は超伝導を担う CuO_2 面と絶縁層が単位胞内に積層しており、その間隔がコヒーレンス長程度であるため、固有ジョセフソン効果として知られる。これにより極めて多数のジョセフソン接合を自己組織的に作製することが可能であり、テラヘルツ光の発振・検出素子や磁束量子素子への応用が期待される。固有ジョセフソン効果は Bi 系超伝導体で顕著であり、典型的材料として知られる。しかし、単結晶は c 軸方向が厚さとなる平板状で、高々 $100\mu\text{m}$ のオーダーである。一方、これまで作製されてきた Bi 系の薄膜は一部を除き c 軸配向で、薄膜表面は c 面となる。このため単結晶においても薄膜においても、特異な磁束量子機能が発現し実用上重要な a 面断面となるためその面積は非常に狭く、そのデバイス応用の可能性は限定的となる。

このような観点から、研究分担者の遠藤らがこれまで SrTiO_3 (110)面の基板を用いることにより非 c 軸配向膜の作製に世界で初めて成功してきた。膜は(117)面の配向であり、やや傾いた a 面が表面に露出しており、従来 Bi 系では作製できず、応用上大きな進歩である。また膜質の面からも我々はこれまで科研費 (高品質 $\text{Bi}2223$ 単結晶薄膜の作製と固有ジョセフソン接合、H21-23 など) により CVD 法により高品質の Bi 系薄膜の作製に成功してきた (Jpn. J. Appl. Phys. 51 (2012) 11PG09-1)。このような膜構造・膜質両面の進歩はあったが、配向膜は 2 回対称の双晶であり、 c 軸の成長方向が 2 軸生じてしまうため、層状構造を用いるデバイス応用という点ではまだ解決すべき課題があった。しかしそれまで、初期的な結果ではあるが、非 c 軸配向膜の成長方向を一方向に揃えることに成功してきた。

このように、測定として SSM を用いた粒界接合ジョセフソン接合で磁束量子の挙動、電流と磁束の同時測定法、磁束整流作用の直接観察へと発展させてきたこと、そして Bi 系超伝導体薄膜の発展により結晶軸が 1 軸に揃った非 c 軸配向の薄膜作製が可能になってきたこと、が本研究の背景であった。

2. 研究の目的

前述のような背景から、本研究では以下を明らかにすることを目的とした。

特異な構造を持つ非 c 軸配向 Bi 系超伝導体薄膜中の膜質の向上を行う。結晶性と 1 軸配向性を両立させる。

この薄膜を利用して、薄膜内でのジョセフソン磁束を直接観察し、その様子を可視化する。

1 方向に成長制御された非 c 軸 Bi 系超伝導薄膜作製は他に例がなく、またベースとなる c 軸配向の Bi 系超伝導薄膜の品質という点でも高温超伝導体研究の初期から高い品質が得られている (Nature 355(1992)23)。一方、これまで固有ジョセフソン接合中の磁束評価は単結晶で行われてきたが、 c 軸方向の試料の長さが十分ではなく、走査 SQUID 顕微鏡による直接的な観察は困難である。非 c 軸配向膜を用いるとこの困難は解消されるが、この観察には 1 軸配向の高品質な非 c 軸配向の膜が不可欠である。しかし、1 軸化に必要な傾斜基板の使用と結晶性などの膜質の両立が必要である。この新規な薄膜は固有ジョセフソン素子としての応用が大きく期待できるところだが、面内での可視化は未知であり、本研究により新たな知見を得る。

3. 研究の方法

(1) 薄膜試料作製

MOCVD 法により SrTiO_3 や LaAlO_3 など基板上に非 c 軸の Bi 系超伝導薄膜を作製する。測定のための材料とする。薄膜の合成には多種多様なパラメータが存在するが、1 軸配向と結晶性の両立を図る条件を探る。 c 方向に電流を流すことができるよう、微細加工を施す方法を第一とするが、非 c 軸配向膜をダメージなく微細加工するための条件設定は試行錯誤が必要である。このため試料に印可する外部磁場による遮蔽電流の利用を第二の方法として研究を進めた。

(2) 走査 SQUID 顕微鏡による観測

SSM は超高感度磁気センサーである SQUID をプローブとして用いた走査プローブ顕微鏡 (SPM) の一種であり、定量的な測定が可能であることから低磁場領域での磁束観察に多く用いられている。本研究では直径 $10\mu\text{m}$ のセンサーを持つ SSM を使用する。バルク単結晶ではなく、非 c 軸配向の薄膜を用いた固有ジョセフソン素子の利点の 1 つとして a 面の面積を広く取れる点が挙げられるが、本装置では最大で数 mm に渡る走査も可能であることから、スキャン範囲の点からも薄膜素子の評価に非常に適している SSM は 3K 付近で最も安定した測定が可能のため、この温度領域を中心に行った。

4. 研究成果

(1) 膜の作製

基板として、 LaAlO_3 及び SrTiO_3 単結晶を使用した。非 c 軸配向の膜を成長させる場合、基板面は(110)を基本とし、オフセット角として 0° (フラット) から 20° までの傾斜角を使用し、様々な MOCVD の条件下で作製した。基板の種類、オフセット角、膜厚、温度などの薄膜作製条件と膜の構造の相関を系統的に明らかにした。

(2) 構造評価

薄膜の構造評価については、主に X 線回折法により行った。結晶性は通常の 2 軸ディフラクトメーターによる θ - 2θ 測定を行った。非 c 軸配向膜においては、傾斜した基板を用い、その傾斜角に応じたオフセット角を付ける。このため、高角度基板では測定範囲は大きく狭まるが、結晶性の評価は可能であった。双晶の抑制の検証など、面内配向については主として極点法により行った。基板の種類、オフセット角、薄膜の作製条件との比較を行い、結晶性と双晶の抑制が両立するバランスの条件探索を行った。

(3) 試料作製

非 c 軸配向膜での微細加工および電極の接続については、当初外部から電流を流す方法を第一に計画していた。膜厚、基板、オフセット角、線幅・パターンなどにより適切な加工条件が異なり、条件を詰めていった。一定程度詰めることはできたが、試料数の制約から、非 c 軸配向の膜の超伝導特性を測定に適した程度に維持した微細加工を得るのは容易ではなく、磁場を印加する方法により行うこととした。

(4) 基板作製

格子エンジニアリングを利用した酸化物系超伝導体薄膜の作製に単結晶基板は不可欠であるが、 SrTiO_3 大型単結晶の成長およびアニール条件について、良質かつ大型の結晶を得るための知見が得られた。

(5) 磁束観測

走査 SQUID 顕微鏡を使用して、作製された薄膜の観測を行った。3K 付近の低温、数 μT 付近での観測を行った。液体ヘリウムの入手困難や高騰、装置の不調などで予定の回数の実験を行うことができず、初期的な結果にとどまったが、磁場印可により非 c 軸配向に予測される特有の扁平磁束の観測を行うことができた。

(6) 装置と測定手法

装置の不具合が生じ、この修理に際して一部のデータ収集システムの近代化を行った。データ収集の機能が向上し、より広範なデータを収集できるようになった。またデータの解析方法の改善を行った。これらにより、走査 SQUID 顕微鏡による観測技術・ノウハウを向上させることができた。

(7) 学術的意義

本研究を通じ、観察対象となる非 c 軸型の Bi 系酸化物超伝導薄膜は実用に適した構造であるが、その配向性その他膜質が格子エンジニアリング技術を通じて向上し、実用デバイスに近づくことができた。走査 SQUID による観測に関しては、非従来型の磁束の観測ノウハウが得られ、課題も明らかとなった。また、走査 SQUID 顕微鏡を用いた非従来型多層薄膜の観測技術の蓄積を、結果的に走査 SQUID 顕微鏡の改良につながった。人工積層膜の観察と新原理に基づく磁束量子デバイスなど新たなテーマへの展開につながった。特に人工積層膜中に生じる非整数磁束の観測への展開への礎となった。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 3 件)

Yasushi Tateno, [Kazuhiro Endo](#), [Shunichi Arisawa](#), Aurel-Mihai Vlaicu, Liviu Nedelcu, Nicoleta Preda, Mihail Secu, Raluca Iordanescu, Andrei C. Kuncser, and Petre Badica. "Growth of SrTiO_3 Single Crystals with a Diameter of about 30 mm by the Verneuil Method" *Cryst. Growth Des.*, 19 (2) (2019) 604-612. 査読有
DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b01004>

[Kazuhiro Endo](#), [Shunichi Arisawa](#) and Petre Badica. "Epitaxial Non c -Axis Twin-Free $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$. Thin Films for Future THz Devices" *Materials*, 12(7) (2019) 1124-1134. 査読有 DOI: <https://doi.org/10.3390/ma12071124>

K. Endo, S. Arisawa, T. Kaneko, I. Tsuyumoto, Y. Tateno and P. Badica
“Characterization by X-ray Diffraction of Non c-axis Epitaxial $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ Thin Films”
IEEE Transactions of Applied Superconductivity, 26(2016) 7500104. 査読有
<https://dx.doi.org/10.1109/TASC.2016.2529005>

[学会発表](計 12 件)

Kazuhiro Endo, Shunichi Arisawa, Petre Badica
“Superconducting Thin Films of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+}$ for Future THz Planar Devices”
Materials Research Meeting 2019, Dec. 10-14, 2019.

S. Arisawa, S. Kawai, T. Kaneko and K. Endo.
“In-plane Textures of non c-axis oriented Bi-based Superconducting Thin Films and Scanning SQUID Observations of Magnetic Quanta”
Materials Research Society of Japan, 28th annual meeting. Dec. 18-20, 2018. Kokura, Japan.

Shunichi Arisawa, Kazuhiro Endo, Yasumoto Tanaka, Hirotake Yamamori, Takashi Yanagisawa, Taichiro Nishio. European Materials Research Society Fall meeting. Sep. 17-20, 2018.
“Observation of unconventional magnetic flux quantum in multilayered superconducting thin films by scanning SQUID microscopy”
Warsaw University of Technology, Warsaw, Poland. (招待講演)

Y. Tateno, P. Badica, S. Arisawa, K. Endo.
“Growth by Verneuil Method and Characterization of SrTiO_3 Single Crystals”
日本 MRS 年次大会, 2017/12/05 - 2017/12/07
Yokohama Media and Communications Center, Yokohama, Japan.

S. Arisawa, S. Kawai, T. Kaneko and K. Endo.
“Characterization of non-c-axis Oriented Bi-based Superconducting Thin Films by Scanning SQUID Microscopy” Materials Research Society of Japan, 27th annual meeting. 2017/12/05 - 2017/12/07, Yokohama Media and Communications Center, Yokohama, Japan.

Kazuhiro Endo, Shunichi Arisawa, Shinya Kawai, Toshiyuki Kaneko, Isao Tsuyumoto, Yasushi TATENO, P. Badica
“Orientation Control of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+}$ Thin Films Grown by MOCVD”
IUMRS-International Conference on Advanced Materials, 2017/08/27 - 2017/09/01, Kyoto Univ., Kyoto, Japan.

Y. Tateno, K. Endo, S. Arisawa, M. Vlaicu, L. Nedelculcu, M. Secu, P. Badica.
“Growth by Verneuil Method and Characterization of SrTiO_3 Single Crystals with a Diameter of ϕ 30mm”
IUMRS-International Conference on Advanced Materials, 2017/08/27 - 2017/09/01, Kyoto Univ., Kyoto, Japan.

Shunichi ARISAWA, Kazuhiro Endo, Ienari Iguchi, Kyungusung YUN, Takeshi HATANO, Yasumoto Tanaka, Taichiro Nishio.
“Scanning SQUID Microscopy and materials development” (基調講演)
International Conference on Technologically Advanced Materials and Asian Meeting on Ferroelectricity. Nov. 7-11, 2016. University of Delhi, Delhi, India.

S. Kawai, T. T. Tsuchiya, S. Arisawa, Y. Tateno, I. Tsuyumoto, P. Badica, K. Endo.
“Preparation by MOCVD and Evaluation of Bi-based Copper Oxide Supercond
uctor Films toward Power Electronics Module Application
1st Asian ICMC-CSSJ 50, 2016/11/07 - 2016/11/10, The Kanazawa Theater, Kanazawa, Japan.

Kazuhiro ENDO, Shunichi ARISAWA, Tetsuo TSUCHIYA, Yasushi TATENO, Petre BADICA, Shinya KAWAI, Michiaki WADA, Isao TSUYUMOTO, Toshiyuki KANEKO, Hiroshi KEZUKA, Tamio ENDO.
“MOCVD Growth of High-Quality c-Axis and Non-c-Axis Oriented Thin Films of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ Superconductor”
第 25 回日本 MRS 年次大会, 2015/12/08 - 2015/12/10 横浜市開港記念館, 横浜市

Shunichi ARISAWA.

“Characterization of superconducting thin films by scanning SQUID microscopy and their device applications”

The First NIMS (Japan) -IMRE (Singapore) Workshop on Materials Science. Oct. 21, 2015.
National Institute for Materials Science, Tsukuba, Japan.

Kazuhiro Endo, Shunichi ARISAWA, Toshiyuki KANEKO, Isao TSUYUMOTO, Yasushi TATENO, Hirofumi YAMASAKI, Petre BADICA.

“Orientation Engineering for the Growth of *c*-axis and Non-*c*-axis Epitaxial $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ Thin Films by MOCVD”

The 12th European Conference on Applied Superconductivity, 2015/09/06 - 2015/09/10
Lyon Convention Center, Lyon, France.

〔図書〕(計 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年:

国内外の別:

取得状況(計 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: 遠藤 和弘

ローマ字氏名: Endo Kazuhiro

所属研究機関名: 金沢工業大学

部局名: 工学(系)研究科

職名: 教授

研究者番号(8桁): 50356606

(2)研究協力者

研究協力者氏名:

ローマ字氏名:

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。