

様式 C-19

科学研究費補助金研究成果報告書

平成21年5月30日現在

研究種目：Bi-2212 スタック型トンネル接合の高品質化に関する研究

研究期間：2007～2008

課題番号：19760014

研究課題名（和文） Bi-2212 スタック型トンネル接合の高品質化に関する研究

研究課題名（英文） Quality improvement of Bi-2212 stack type tunnel junctions

研究代表者 石田 弘樹 (Ishida Hiroki)

富山商船高等専門学校 電子制御工学科・助教

研究者番号：50413761

研究成果の概要：

液体窒素温度以上で動作可能な高周波ミキサおよび SQUID の実現を目指し、高温超伝導体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ 単結晶を用いたスタック型トンネル接合の高品質化に関して研究を行った。Bi-2212 単結晶を合成する際に用いるアルミナ坩堝と初期粉末材料の溶融体が反応し副生成物が生成されてしまう課題に取り組んだ。この副生成物が $\text{BiSr}_2\text{CaAl}_3\text{O}_9$ であることを特定した。また、アルミナ坩堝の純度が高い（99.9%）場合、 $\text{BiSr}_2\text{CaAl}_3\text{O}_9$ は殆ど生成されないことがわかった。トンネル接合の作製技術に関する研究に関しては、自己平坦化法により形成した絶縁層 (BiOCl) の比誘電率と絶縁抵抗の評価を行った。 BiOCl 層の比誘電率は $\epsilon_r=2.1\sim 3.5$ と低い値を有しており自己平坦化法を用いて作製した素子は、高周波応用上有用であることがわかった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
19年度	1,800,000	0	1,800,000
20年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,000,000	360,000	3,360,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 応用物性・結晶工学

キーワード：超伝導体、ジョセフソンデバイス

1. 研究開始当初の背景

銅酸化物系超伝導体は、金属系超伝導体に比べ超伝導転移温度が高く、液体窒素や簡易な極低温用冷凍機による冷却で超伝導現象が発現するため、超伝導応用への最大の課題で

あった高価で希少な液体ヘリウムによる冷却を必要としない。このような利点から発見以来、電磁波検出器、超高感度磁気センサ、および線材(超伝導マグネット)への応用を目指し国内外で活発な研究が行われている。しか

し、超伝導エレクトロニクスの根幹素子であると言えるジョセフソントンネル接合の作製・解析は、遅々として発展していない。

高品質な全薄膜型のトンネル接合が作製できない現在、高温超伝導体で唯一良質のトンネル接合を与えるものが $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$

(Bi-2212)単結晶を用いた固有ジョセフソン接合である。固有ジョセフソン接合は、超伝導ギャップ電圧が約 30 mV@ 10 K と大きく電磁波の遮断周波数が約 7 THz と非常に高いため、THz 帯動作のジョセフソンミキサや超伝導磁気センサ (SQUID) への応用が期待され国内外で精力的な研究が行われている。しかし、液体窒素温度以上で動作可能なミキサや SQUID は未だ実現していない。申請者は、これまで液体窒素温度以上で動作可能なミキサおよび SQUID の実現を目指し、Bi-2212 単結晶の成長技術、スタック型トンネル接合の作製技術 (微細加工技術)、電気特性評価 (磁場応答、ノイズ特性) に関して研究を行ってきた。これまでの研究より、応用上有用な知見や新たな技術を幾つか得ているが、一方で解決しなければならない課題も幾つか明らかとなってきた。

2. 研究の目的

(1) Bi-2212 単結晶の合成技術

自己フラックス法を用いた Bi-2212 単結晶の合成には、一般的に坩堝材料としてアルミナが用いられる。しかし、熱処理時に Bi-2212 の熔融体とアルミナ坩堝が反応し副生成物が成長してしまう。副生成物の生成は、結晶の品質劣化に繋がる可能性がある。研究の目的は、副生成物の生成が起きない合成方法を見出し、高品質な単結晶を合成することである。

(2) Au 薄膜と Bi-2212 単結晶の接触抵抗

固有ジョセフソン接合は、金属の配線層として Au 膜を用いるのが一般的である。この配線層と Bi-2212 単結晶の界面で生じる接触抵抗は、素子の非線形特性を劣化、および余剰なノイズの発生をもたらすため低い値が望まれる。Au 薄膜の成膜条件と接触抵抗との依存性を調べ、最適な配線層の成膜条件を見出すことが目的である。

(3) プロセスダメージの軽減

電磁波ミキサや SQUID への応用を考えた場合、接合端部から流れる余剰な準粒子電流 (リーク電流) を最小限に抑えなければ変換効率や感度が著しく低下してしまう。従来のアルゴンイオンエッチング法により接合部を形成するプロセスでは、接合端部にダメージ層が発生し、その結果、ダメージ層を介して大きなリーク電流が流れてしまう。素子作製工程時に受けるプロセスダメージによる特性劣化を防ぐ技術を確立する必要がある。

(4) BiOCl 層の物性値の評価

本研究では研究の目的 (3) で述べた問題を解決するため報告者が考案した自己平坦化法により素子の作製を行った。高周波応用を考えた場合、接合周囲の絶縁層 (BiOCl) の比誘電率は非常に重要なパラメータとなる。仮に絶縁層の比誘電率が高いと接合部に照射された電波は、インピーダンスの低い絶縁層によりシャントされてしまう。過去の知見から Nb 系トンネル接合の絶縁層 (Al_2O_3) の比誘電率 9.0 以下であることが望ましい。研究では、BiOCl の比誘電率および抵抗率の評価を行う。

3. 研究の方法

(1) Bi-2212 単結晶の合成技術

自己フラックス法の熱処理時に Bi-2212 熔融体とアルミナ坩堝が反応し生成される副生成物の化学分析を行った。また、合成された Bi-2212 単結晶へのアルミニウムの汚染についても分析を行った。

アルミナ坩堝の純度に注目し、純度の異なる 3 種類の坩堝 (アルミナ純度 97 %, 99,7 %, 99,9 %) を用いて結晶合成を行い、坩堝の純度と副生成物の生成量の関係について調査した。さらに、アルミナ坩堝の純度の超伝導転移温度への影響についても測定した。

(2) Au 薄膜と Bi-2212 単結晶の接触抵抗

Au 薄膜 (膜厚 60 nm) を板状に整形した Bi-2212 単結晶片にスパッタリングにより成膜し、Bi-2212/Au 界面で発生する接触抵抗を測定した。Au 膜の成膜条件として基板温度、スパッタガス圧、スパッタパワー、および成膜室の背圧 (真空度) を変化させて接触抵抗が最も小さくなる条件 (最適条件) を調査した。

(3) プロセスダメージの軽減

固有ジョセフソン接合の作製には、メサ構造をもつ接合部を形成する必要があるが、この接合部を形成する方法として、報告者が提案した自己平坦化法を用いた。この自己平坦化法の確立、および本方法を用いて作製した素子の電流-電圧特性を測定し、物理エッチングにより接合部を形成する従来のプロセスとの比較を行った。

(4) BiOCl 層の物性値の評価

厚さ $20 \mu\text{m}$ 程度の板状の Bi-2212 単結晶を希塩酸に浸漬させ、透明な結晶である BiOCl に改質させた。この結晶片のへき開面 (ab 面) に Au 電極を成膜し、静電容量を測定することで BiOCl 層の比誘電率を評価した。さらに、同試料を用いて抵抗率についても測定を行った。

4. 研究成果

(1) Bi-2212 単結晶の合成技術

図 1 に純度 97% のアルミナ坩堝を用いて合成した Bi-2212 単結晶の写真を示す。図 1(a) は坩堝上部、図 1(b) は坩堝を縦方向に破断した写真であるが、坩堝の内壁に沿って大量の副生成物が生成されていることがわかる。図 2 は、この副生成物を EDX により元素を行ったものである。副生成物は Bi-Sr-Ca-Al-O と Cu-O の二つの相に分かれていることがわかる。図 3 は Bi-Sr-Ca-Al-O の相の X 線回折パターンである。図中の○を記した位置は、 $\text{BiSr}_2\text{CaAl}_3\text{O}_9$ のピーク位置であり、副生成物からの回折ピークと良く一致している。

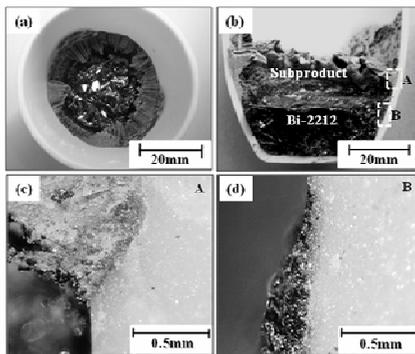


図 1. 純度 97% のアルミナ坩堝を用い自己フラックス法により合成した Bi-2212 単結晶。

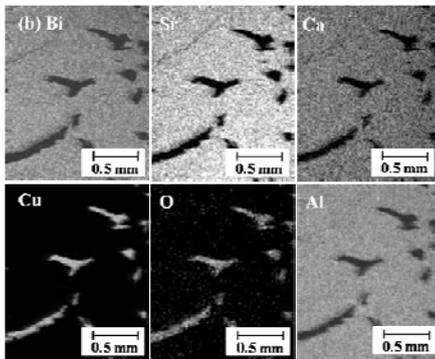


図 2. 副生成物の元素マッピング。

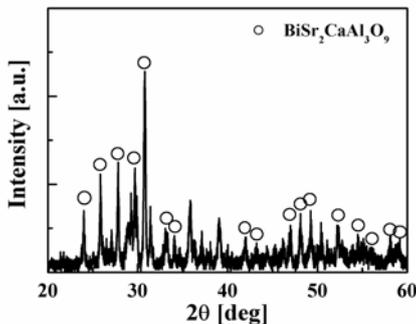


図 3. Bi-Sr-Ca-Al-O 相の XRD パターン。

図 4 は、純度の異なる 3 種類の坩堝（アルミナ純度 97 %, 99,7 %, 99,9 %）を用いて結晶合成を行った場合の典型例である。高純度 99.9 % 坩堝では副生成物の生成は、殆ど観測されなかった。アルミナ坩堝の不純物の主成分は、Si である。この結果より、副生成物の成長には Si が何らかの役割を果たしているものと考えられる。現段階では、Si が Bi-2212 溶融体とアルミナとの反応の触媒として働いたと考察している。副生成物生成のメカニズムに関して課題が残るが、高純度のアルミナ坩堝を使用すれば副生成物の発生を抑えることができるという有用な知見を得た。

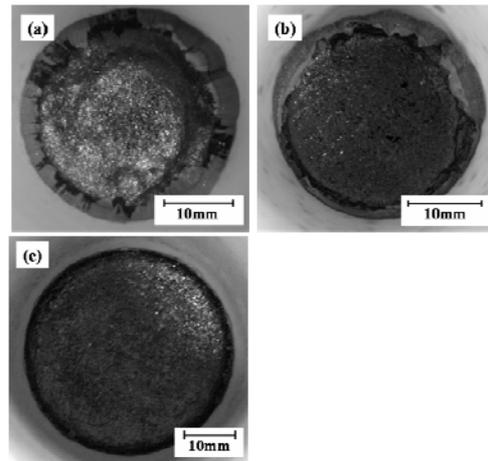


図 4. 純度 97 % (a), 99,7 % (b), 99,9 % (c) の坩堝を使用した場合の典型例。

(2) Au 薄膜と Bi-2212 単結晶の接触抵抗

Au 成膜時に基板加熱を行い基板温度とコンタクト抵抗率の関係について調べた。図 5 に Au/Bi-2212 のコンタクト抵抗率と基板温度依存性を示す。図中の○は、Bi-2212 単結晶片の表面を大気中でへき開した結晶片に Au を成膜した試料でのデータである。一方、●は、へき開面が大気中で変質することを抑える意図で、無水メタノール中でへき開を行った試料のデータである。基板温度 150°C までは、基板温度の上昇に対してコンタクト抵抗率が下がる傾向が観られた。これは、Au 粒子が Bi-2212 単結晶中に拡散した効果によるものと考えられる。一方、基板温度が 150°C を超えるとコンタクト抵抗率が大きくなる傾向が観られた。これは、Bi-2212 単結晶のへき開面である BiO 層が熱により変質してしまったことが要因であると考えられる。

成膜室の背圧（到達真空度）の異なる 3 つのスパッタリング装置を用いて Au を成膜し成膜室の背圧がコンタクト抵抗率に及ぼす影響について調べた。図 6 の成膜室の背圧とコンタクト抵抗率の関係を示す。背圧の低い装置で成膜した方が、コンタクト抵抗率が低い

ことがわかる．この要因としては，成膜室内の残留ガスによるものと考えられる．最終的に得られたコンタクト抵抗率は， $8 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}^2$ であり良好な値を得ることができた．最適化された Au の成膜条件により固有ジョセフソン接合を作製し 3 端子測定により電流-電圧特性を測定することで素子に加工した段階でのコンタクト抵抗率の測定も行った．図 7 に (a) 4.2 K, (b) 77 K で測定した電流-電圧特性を示す．超伝導トンネル電流に重畳した抵抗成分がコンタクト抵抗である．測定したコンタクト抵抗率は， $8 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}^2$ であり素子に加工した後も良好な値が保たれていることがわかった．

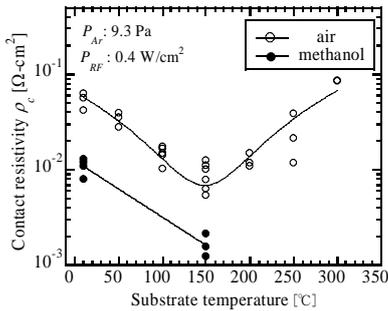


図 5. コンタクト抵抗率と基板温度依存性

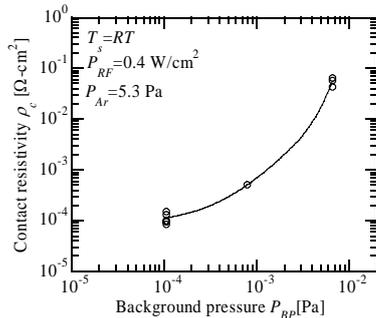


図 6. 背圧とコンタクト抵抗率の関係

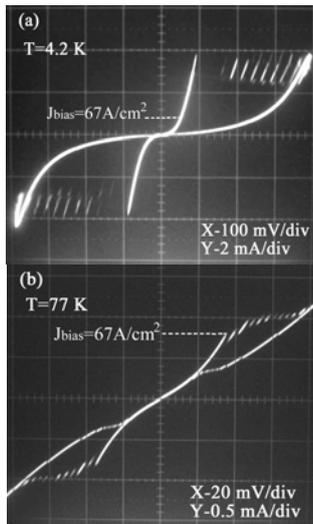


図 7. 電流-電圧特性. (a) 4.2 K, (b) 77 K

(3) プロセスダメージの軽減

本研究で行った固有ジョセフソン接合の作製プロセスは，Bi-2212 単結晶を希塩酸に浸漬させて接合窓の周囲を絶縁性の物質 (BiOCl) に改質させるものである．本プロセスを用いれば，物理エッチングによるダメージ層の発生を回避することができる．図 8 に自己平坦化法の主要なステップを図示する．図 9 に本プロセスを用いて作製した固有ジョセフソン接合の電流-電圧特性を示す．リーク電流の少ない良好な特性を示した．

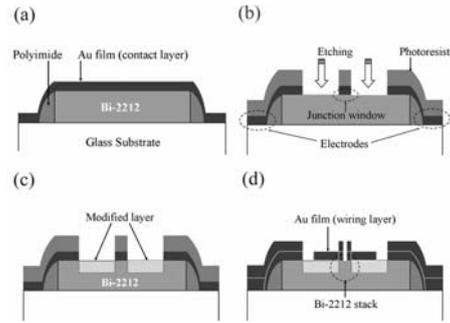


図 8. 自己平坦化法による作製工程. (a) Bi-2212 単結晶の基板への接着，および保護層である Au の成膜. (b) 接合窓の形成と Au 膜のエッチング. (c) 絶縁層への改質. (b) 配線層の形成.

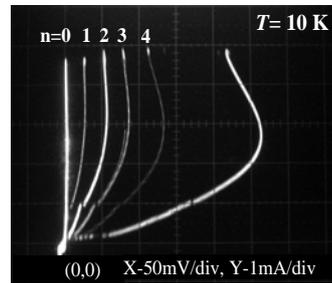


図 9. 自己平坦化法により作製した素子の電流-電圧特性.

(4) BiOCl 層の物性値の評価

THz 帯電波のミクサなどの高周波応用を想定して自己平坦化法により形成した絶縁層 (BiOCl) の比誘電率と絶縁抵抗の評価を行った．この BiOCl 層は，膜厚を 10 nm 程度と極薄にする必要があり，THz 帯での高周波応用を考慮すると低い比誘電率 ($\epsilon_r < 10$)，および高い抵抗率が求められる．測定の結果，比誘電率は $\epsilon_r = 2.6 \sim 3.5$ と低い値を有していた，抵抗率に関しては， $5 \times 10^7 \Omega \text{cm}$ と十分な絶縁性を有していることがわかった．これらの知見は，高周波での応用上有用なものである．

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 1 件)

① H. Ishida, T. Kato, K. Hamasaki and T. Hachiga, Low-resistivity $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}/\text{Au}$ contacts for the fabrication of stacked intrinsic Josephson junctions, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 47, No2, 904-907 (2008). [査読有り]

〔学会発表〕 (計 3 件)

① Y. Irie, H. Tominaga, H. Ishida, T. Kato, and K. Hamasaki, Growth conditions of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ single crystals by self-flux method, 第 20 回国際超電導シンポジウム (ISS2007), 平成 19 年 11 月 6 日, エポカルつくば (つくば市).

② 高崎雅志, 石田弘樹, 加藤孝弘, 濱崎勝義, Bi-2212 単結晶の成長条件に関する検討, 平成 19 年度 応用物理学会 北陸・信越支部 学術講演会, 富山大学工学部

③ 小黒恭平, 加藤孝弘, 石田弘樹ほか, Bi-2212 単結晶の希塩酸処理による BiOCl 結晶の創製とその特性評価, 第 56 回応用物理学関係連合講演会, 平成 21 年 4 月 2 日, 筑波大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石田 弘樹 (Ishida Hiroki)

富山商船高等専門学校

電子制御工学科・助教

研究者番号 : 50413761