

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年6月6日現在

機関番号：33302

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560339

研究課題名（和文） 高品質 Bi-2223 単結晶薄膜の作製と固有ジョセフソン接合 THz 発振素子への応用

研究課題名（英文） Preparation of High-quality Bi-2223 Single Crystal Thin Film for Intrinsic Josephson Junctions used in THz Emission

研究代表者

遠藤 和弘 (ENDO KAZUHIRO)

金沢工業大学・ものづくり研究所・教授

研究者番号：50356606

研究成果の概要（和文）：テラヘルツ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。固有ジョセフソン接合によるテラヘルツ発振の理論を提唱し、最近、Bi-2212 超伝導体のバルク結晶で実証されたが、その発振強度は実用には小さい。この「低強度問題」を解決するため、薄膜を用いた新しいデバイス構造を提案し、そのアイデアを実証するため、高品質な非 c 軸配向の Bi-2223 薄膜を有機金属化学気相成長法により作製した。

研究成果の概要（英文）：Terahertz electromagnetic waves are expected to be applied for “safety and security” devices such as detectors of cancer cells and non-destructive inspection tools instead of X-rays. The theory on terahertz coherent emission from intrinsic Josephson junctions has been proposed and recently demonstrated for bulk crystals of Bi-2212 superconducting materials. However, the intensity of emission is weak for practical use. In order to solve the “low intensity problem” new device structures using thin films are proposed. To approach and demonstrate this idea, high-quality non c-axis oriented Bi-2223 thin films are prepared by metalorganic chemical vapor deposition.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：材料科学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子・電気材料工学

キーワード：ビスマス系超伝導酸化物、Bi-2223、薄膜、MOCVD、テラヘルツ素子、固有ジョセフソン接合

1. 研究開始当初の背景

テラヘルツ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。立木昌（研究分担者）は、高温超伝導体の固有ジョセフソン接合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, 1994., M. Tachiki et. al., Phys. Rev. **B**, **71**, 134515, 2005.）、理論の正しさは、近年、アルゴンヌ国立研究所で実験的に検証され（L. Ozyuzer, et. al., Science, **318**, 1291, 2007）、当該分野で大きなインパクトを与えた。

この固有ジョセフソン接合からのテラヘルツ波の発振は、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、アルゴンヌ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。また同じ条件でも発振するかしないかは試料に依存するなどの問題があった。このテラヘルツ波の「低強度問題」は、実用化に向けてブレイクスルーす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。

すなわち、本研究の薄膜は、1) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (Bi-2223) 酸化物超伝導体の単結晶薄膜であること。我々が対象とする Bi-2223 超伝導体は、超伝導転移温度が高いなど、その優れた特長にもかかわらず、通常は Bi-2212 ができやすく、鉛を入れないと作製が困難などの問題があった。遠藤（研究代表者）は、鉛フリー・in-situ で、世界最高の臨界電流密度 J_c を持つ Bi-2223 単結晶薄膜の作製に世界で初めて成功している（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, 1992.）。Bi-2223 は Bi-2212 より超伝導転移温度が高く、より高温でテラヘルツ発振を動作でき、また臨界電流密度が高いためより高い周波数での動作が期待できる。さらに、Bi-2223 は Bi-2212 に比べ超伝導層数が 1 層多いため、Bi-2212 より発振強度が高くなることも予測される。

2) アルゴンヌ国立研究所は Bi-2212 のバルク結晶、本研究は析出物の全くない Bi-2223 の単結晶薄膜である。バルク結晶に比べ薄膜では、固有ジョセフソンの接合面積を桁違いに広くとれること、半導体で使われる微細加工技術により集積化でき、多段の接合アレイを作製することなどにより強度の大きいテラヘルツ発振が可能になる。このように固有ジョセフソン接合に我々の薄膜を用いることにより、テラヘルツ発振において、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

テラヘルツ発振のメカニズムの解明を進め、薄膜を使って、如何に実用レベルの強度を持つテラヘルツ波を固有ジョセフソン接合から発振できるか、計算機シミュレーションによりテラヘルツ素子を設計し、その実現に最適な構造と特性を持つ Bi-2223 薄膜を開発する。

3. 研究の方法

高強度のテラヘルツ発振メカニズムの解明を行い、それに基づいて素子構造を提案し、そのアイデアを実証するため、最適な構造と特性を持つ Bi-2223 薄膜を有機金属化学気相法（MOCVD 法）で作製する。

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と、高い結晶性を持つ高性能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用い、加熱方式は高周波誘導コイルを用いた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、トリフェニルビスマス $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ および β -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。

得られた薄膜について、誘導結合型プラズマ (ICP) による組成分析、X線回折 (XRD)、透過電子線回折 (TEM) による構造評価、原子間力顕微鏡 (AFM)、走査型電子顕微鏡 (SEM)、偏光顕微鏡による表面観察、直流 4 端子法、超伝導量子干渉素子 (SQUID) による超伝導特性の評価を行った。

4. 研究成果

(1) 薄膜の厚さを変えた試料について、テラヘルツ波放射特性を数値シミュレーションにより調べた結果、厚さの2乗で放射出力が増加する傾向が示された。すなわち、テラヘルツ波の発振強度は、イントリンシックジョセフソン接合数の2乗に比例することが解った。

(2) Bi系超伝導体は、異方性の強い結晶構造を持つため、バルクの単結晶は、自然界においても、あるいは人工結晶でも、c面が層状に積層した、薄い平板状の層状結晶となる。また、Bi系超伝導体の薄膜も、強い異方性構造のため、通常、c軸配向膜である。このc軸配向のBi系超伝導体を用いてテラヘルツ素子を作ると、構造上、深さ方向に加工するため、電極を深さ方向に設けるメサ型などの複雑な構造になり、加えて、結晶や薄膜の厚さに制限があるため、高強度発振に必要な固有ジョセフソンの接合数を十分に取れないことが、素子構造の設計から解った。

(3) これらの知見を基に新理論では、Bi系超伝導薄膜の非c軸配向膜を用いると、今までにない全く新しいデバイス構造が可能になり、従来のテラヘルツ波の「低強度問題」を解決する、高性能なテラヘルツ素子ができることを示した。すなわち、無数の固有ジョセフソン接合の積層方向が基板面と平行であるa軸配向、あるいはほぼ45度傾いた(119)などの、非c軸配向のBi系高温超伝導薄膜では、薄膜表面にDC電極を設けるだけの極めて簡単な構造(プラナー型)で、電極間に多数の固有ジョセフソン接合を作ることができる。

(4) このように非c軸配向膜では、電極間の距離を変えることにより、容易にジョセフソン接合数を増やすことができる。一方、テラヘルツ発振の出力強度は、接合数の二乗に比例するので、電極間隔を拡げることにより、実用レベルの強度が可能になる。実用化に向けて、バルク結晶にはない配向を持つ結晶を作れることは、薄膜の大きな特長である。

(5) 以上の素子設計の新しいアイデアを実証するため、高品質な非c軸配向の(119)Bi-2223超伝導薄膜をMOCVD法により作製した。

図1に示すように、結晶基板と薄膜との格子の整合性に着目して薄膜を作製する<格

子エンジニアリング>の手法を用いることにより、(110)SrTiO₃基板上に、c軸が基板に約45度傾いた(119)Bi-2223の非c軸配向膜が作製することを見出した。

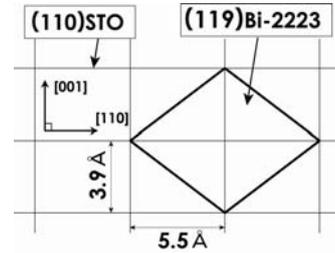


図1. (110)SrTiO₃ (STO) 基板と(119)Bi-2223薄膜との格子整合

その表面を原子間力顕微鏡 (AFM) により観察すると、図2(a)(b)のように、基板に対しc面が反対の2つの方向に傾いた(119)Bi-2223の双晶ができてることが解る。その原因は、薄膜の成長機構が2次元核成長によるためと考えられる。この双晶は基板温度が上がると大きくなり(図2(b))、結晶性、超伝導転移温度T_cともに向上する。

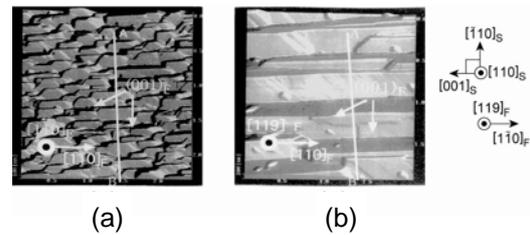


図2. (100)SrTiO₃のフラット基板に成長した双晶を持つ(119)Bi-2223薄膜のAFM像 (2μm × 2μm) 基板温度 (a) 560°C、(b) 630°C

ここで、成長中に基板温度を2段階に変える<テンプレート法>を用いることにより、さらに高い結晶性とT_cを持つ非c軸配向膜を得た。X線回折パターンを図3に示す。

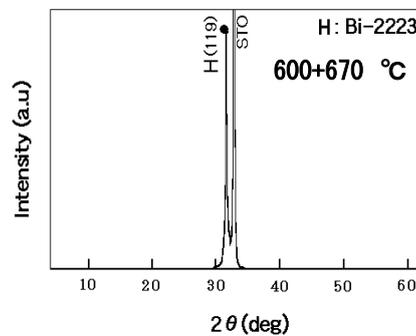


図3. (110)SrTiO₃基板上に、<テンプレート法>により作製した(119)Bi-2223薄膜のX線回折パターン

しかし、双晶であるため、面内でc面が繋がっており、表面に印加電極を持つ簡単かつ新しい構造のテラヘルツ素子には使うことができない。

(6) この問題の解決のためには、双晶のない(119)Bi-2223薄膜を作製する必要がある。本研究では、表面が(110)面に対し傾斜したSrTiO₃基板を用いる<傾斜基板法>により、成長機構を制御し、図4に示すようなステップフロー成長を行った。

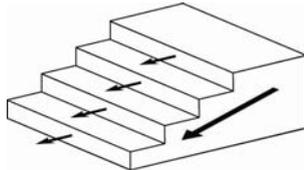


図4. <傾斜基板法>によるステップフロー成長の模式図

その結果、世界で初めて、図5のような双晶のない(119)Bi-2223の非c軸配向膜の作製に成功した。傾斜基板の(110)面に対する傾斜角を変えて行ったところ、傾斜角20度のものが、T_cが高かった。これに<テンプレート法>を併用することでさらに高いT_cを持ち、双晶のない非c軸配向膜を得た。

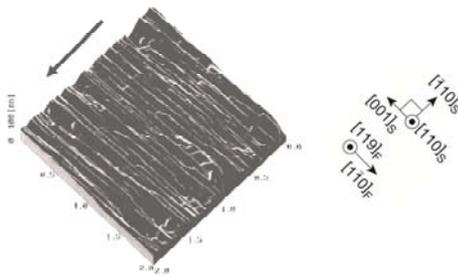


図5. <傾斜基板法>により、傾斜角20度の(110)SrTiO₃傾斜基板に成長させた(119)Bi-2223薄膜のAFM像(2μm x 2μm)

(7) しかし、ここで作製した(119)Bi-2223の非c軸配向膜を、そのまま直接に、新構造のテラヘルツ素子の作製に使うことができない。このためには、誘電率の小さな基板に成膜する必要がある。SrTiO₃基板は、薄膜との格子のミスフィットが小さいため、結晶性の良い膜ができるが、誘電率が室温で300、80Kで2000と大きい問題点がある。このため、低誘電率20の(100)NdGaO₃基板を用いて成膜した。得られた薄膜について、図6に表面のAFM像を示す。

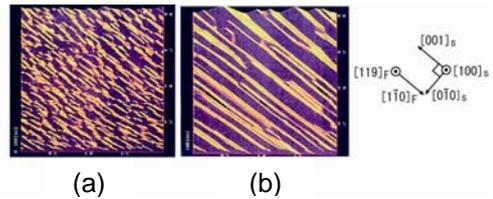


図6. (100)NdGaO₃のフラット基板に成長した双晶を持つ(119)Bi-2223薄膜のAFM像(2μm x 2μm) 基板温度 (a) 600°C、(b) 800°C

また、2温度を用いる<テンプレート法>で作製した薄膜のX線回折パターンを図7に示す。(119)の非c軸配向のBi-2223膜が得られたが、表面モフォロジーは双晶であった。このため、(6)で述べたように、(100)NdGaO₃の傾斜基板を用い、ステップフロー成長させることで、双晶のない薄膜を得ることができる。

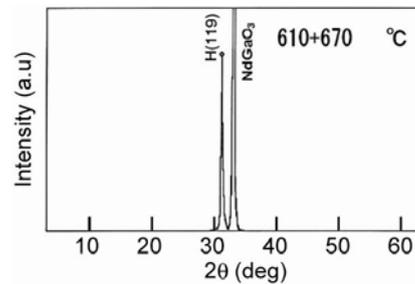


図7. (100)NdGaO₃基板上に、<テンプレート法>により作製した(119)Bi-2223薄膜のX線回折パターン

(8) 本研究で見出した非c軸配向Bi-2223膜を用いた新しい素子構造が、c軸配向膜のメサ構造よりテラヘルツ特性が優れているか、今後実証することが必要になる。そのため、低誘電率を持つ(001),(110)MgO、(001),(110)NdGaO₃(NGO)基板上に、c軸配向Bi-2223膜を作製した。一般に、低誘電率を持つ基板はSrTiO₃基板に比べ、ミスフィットが大きいので、この実験を通して、ミスフィットと超伝導特性との基本的な関係についても重要な知見が得られた。

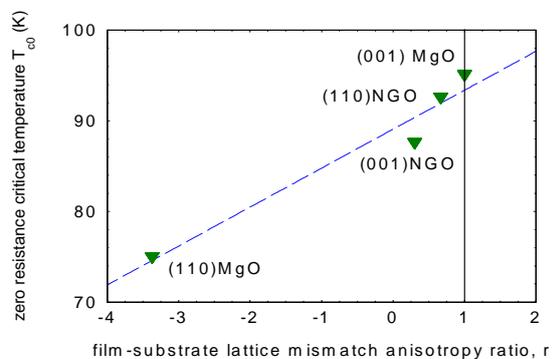


図8. 低誘電率結晶基板と(001)Bi-2223薄膜の格子ミスフィットの異方性と超伝導特性との関係

図8に示すように、薄膜と低誘電率基板の格子寸法が大きく異なる系においては、今まで考えられてきた「格子寸法そのものの絶対的な違い」よりも、「格子寸法の異方性の違い」の方が、超電導特性に効いている事を明らかにした。

(9) 以上のように、Bi-2223で(119)配向などの高品質な非c軸配向膜は世界で唯一である。薄膜表面に電極をつけるだけで、プレーナ型の非常にコンパクトかつ簡単なデバイス構造ができ、固有ジョセフソン接合数も多く取れることから、実用化に向け最大の壁となっている「低強度問題」をクリアできる可能性がある。これは、今までのバルク結晶では難しいと考えられる。

今後、①(5)で得られた<ミスフィット異方性>のコンセプトを生かして、各種の低誘電率基板上への成膜、②面内で一方に配列した結晶グレインの長尺化、③膜厚・成膜面積の最適化、④超伝導特性の向上などを進め、非c軸配向のBi-2223超伝導薄膜が、高強度発振が可能な新しいテラヘルツ素子の実現に極めて有効であることを実証する。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計32件)

- ① K. Endo, S. Arisawa, “Growth of Complex Epitaxial Multi-Component Oxide Thin Films and Heterostructures with Strong Anisotropy”, Proc. Mater. Res. Soc., 査読有, Vol. 1368, 2011, pp. 892-897.
- ② P. Badica, K. Endo, “Beautiful’ Unconventional Synthesis and Processing Technologies of Superconductors and Some Other Materials” Sci. Technol. Adv. Mater., 査読有, Vol. 12, 2011, 013001(1)-(13).
- ③ M. Tachiki, “Emission of Terahertz Electromagnetic Waves from Intrinsic Josephson Junction Arrays Embedded in Resonance LCR Circuits”, Phys. Rev. B, 査読有, Vol. 83, 2011, pp. 014508 (1-7).
- ④ M. Tachiki, “Tunable Terahertz Emission from $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}$ Mesa Devices” Phys. Rev. B, 査読有, Vol. 84, 2011, pp. 064523(1-6).

- ⑤ K. Endo, “Growth Control of High-Tc Superconducting Thin Films for Future Electronics”, Trans. Mater. Res. Soc. Jpn, 査読有, Vol. 35[4], 2010, pp. 993-996.
- ⑥ M. Tachiki, “Model of Coherent Emission from Disordered Arrays of Driven Josephson Vortices” Phys. Rev. B, 査読有, Vol. 81, 2010, pp. 174531(1-6).
- ⑦ M. Tachiki, “Geometrical Resonance Conditions for THz Radiation from the Intrinsic Josephson Junctions in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ”, Phys. Rev. Lett., 査読有, Vol. 105, 2010, pp. 037005 (1-4).
- ⑧ K. Endo, “Growth of Non-c-Axis BSCCO Superconductor-Insulator Heterostructures”, IEEE Trans. Appl. Supercond., 査読有, Vol. 19, 2009, pp. 391-394.
- ⑨ K. Endo, P. Badica, “(001)BiSrCaCuO Superconducting Thin Films on Substrates with Large Film-Substrate Lattice Mismatch and Different Film-Substrate Lattice Mismatch Anisotropy”, Crystal Growth & Design, 査読有, Vol. 9, 2009, pp. 391-394.

[学会発表] (計40件)

- ① K. Endo, S. Arisawa, “Advanced Growth Method of High-quality Oxide Films with Perovskite-related Structure for Future Electronics”, 19th Int. Conf. Composites/Nano-Engineering (ICCE-19), Oxide Nanocomposites & Heterostructures Symposium (基調講演)、2011年7月25日, Shanghai (China)
- ② K. Endo, S. Arisawa, “Growth of Complex Epitaxial Multi-Component Oxide Thin Films and Heterostructures with Strong Anisotropy”, Mater. Res. Soc. Symposium 2011 Spring, 2011年5月27日, San Francisco (USA).
- ③ M. Tachiki, 「高温超伝導体から発するテラヘルツ電磁波と、トポロジカル超伝導体の磁束状態」, The 13th International Workshop on Vortex Matter on Superconductors 超伝導磁束国際会議(招待講演), 2011年8月3日, Chicago (USA).
- ④ K. Endo, “Advanced Growth Method of High-quality Oxide Films with Perovskite-related Structure for

- Future Electronics”, 18th Int. Conf. Composites/Nano-Engineering (ICCE-18) (招待講演), Oxide Nanocomposites Symposium, 2010年7月9日, Hilton Anchorage, (Alaska, USA).
- ⑤ T. Tachiki, T. Uchida, “Influence of Thermal Noise on Terahertz-wave Radiation from Intrinsic Josephson Junctions” 23rd International Symposium on Superconductivity (ISS2010), 2010年11月3日, EPOCHAL TSUKUBA, (Tsukuba, Japan).
- ⑥ S. Arisawa, K. Endo, “Grain Boundary Junction and Magnetic Quanta in High Quality $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Thin Film”, 18th International Conference on Composites/Nano Engineering (ICCE-18) (招待講演), 2010年7月5日, Hilton Anchorage, (Alaska, USA).
- ⑦ K. Endo, “MOCVD Growth of High-Quality and Surface-Clean Oxide Thin Films for Nanoelectronics Applications by Using Substrates with Artificial Steps”, 17th Int. Conf. Composites/Nano-Engineering (ICCE-17), (基調講演) Oxide Nanocomposites Symposium, 2009年7月31日, Hilton Waikiki Kuhio Hotel (Hawaii, USA).
- ⑧ K. Endo, “General Growth Problems of SIS Heterostructure Based on $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ and BiSrCaCuO thin Film”, 19th Materials Res. Soc. Jpn. 2009 (招待講演), 2009年12月8日, Yokohama Port Opening Plaza (Yokohama, Kanagawa).
- ⑨ 立木 昌, 「LCR回路にはめ込まれた固有ジョセフソン接合によるテラヘルツ電磁波の発振機構」, テラヘルツ超伝導電子工学に関する第一回日本 (JST) ドイツ (DFG) 会議 (招待講演), 2010年2月23日, 筑波山京成ホテル (つくば市、茨城県)
- ⑩ T. Tachiki, T. Uchida, “Numerical Investigation of Terahertz-Wave Radiation from Intrinsic Josephson Junctions”, 9th European Conference on Applied Superconductivity (EUCAS 2009), 2009年9月14日, Dresden Univ. of Technol. (Dresden, Germany).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

遠藤 和弘 (ENDO KAZUHIRO)
金沢工業大学・ものづくり研究所・教授
研究者番号: 50356606

(2) 研究分担者

立木 昌 (TACHIKI MASASHI)
筑波大学・大学院数理物質科学研究科・研究員
研究者番号: 20028111

有沢 俊一 (ARISAWA SHUNICHI)
(独)物質・材料研究機構・超伝導物性ユニット・主幹研究員
研究者番号: 00354340

内田 貴司 (UCHIDA TAKASHI)
防衛大学校・電気情報学群電気電子工学科・教授
研究者番号: 50531802
(H22→H23: 連携研究者)

立木 隆 (TACHIKI TAKASHI)
防衛大学校・電気情報学群電気電子工学科・准教授
研究者番号: 60531796
(H22→H23: 連携研究者)