

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 16 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560021

研究課題名(和文)高温超伝導体単結晶薄膜の表面ナノ加工と超伝導特性制御

研究課題名(英文)Surface nano-fabrication of thin-film crystals of high-Tc superconductors and controls of the superconducting properties

研究代表者

大井 修一(Ooi, Shuichi)

独立行政法人物質・材料研究機構・超伝導物性ユニット・主任研究員

研究者番号：10354292

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：高温超伝導体Bi2212高品質単結晶薄膜について湿度制御AFMを用いたナノ加工を試みた。局所陽極酸化加工による加工では、Bi2212表面への経時的な絶縁被膜形成により徐々に探針-Bi2212間の電気抵抗が増大したため再現性に問題があったが、ダイヤモンド探針を用いたスクラッチ加工では、100nm程度の安定した切れ込み形成が可能であった。一方、固有ジョセフソン接合への電流注入ドーピングによる超伝導特性制御では、逐次ミリングによる接合数依存性について調べた他、ドーピングによる異方性変化により渦糸状態制御が可能であることを示した。また、少数渦糸系での渦糸格子融解転移線の振動現象を見出した。

研究成果の概要(英文)：Nanofabrication of high quality thin-film crystals of Bi2212 was tested by using a moisture-controlled AFM. While somewhat degradation on the Bi2212 surface over time in hours disturbed reproducibility of the stable fabrication due to an increase of the electrical resistance between the surface and a conductive probe, another fabrication method, scratches by a diamond probe, worked well and succeeded to make a ~100 nm trench on Bi2212 surfaces. On the other hand, as to control of a doping level of intrinsic Josephson junctions by the c-axis current injections, its reproducibility and the junction-number dependence were investigated. Using the current injection doping method, vortex phase boundary of the melting transition could be successfully controlled via a change of the anisotropy. Additionally, an oscillating behavior of the melting transition line was discovered in a vortex system containing small number of vortices.

研究分野：超伝導

キーワード：渦糸状態制御 電流注入ドーピング 局所陽極酸化加工 Bi系銅酸化物超伝導体

1. 研究開始当初の背景

(1) 近年、STM等の走査プローブ顕微鏡を用いた物性研究の進展により、高温超伝導体の電子状態を原子スケールの分解能で空間的に観察できるようになってきた。そこで明らかにされたのは、超伝導ギャップの空間的な不均一性や、電荷秩序と考えられるストライプ構造、渦糸芯のチェッカーボード構造、など nm スケールの空間構造であった。そもそも高温超伝導体では、超伝導電子対の空間的な広がりを表すコヒーレンス長が数 nm であり、これらの空間変調構造が高温超伝導体の物性へ大きな影響を与えている可能性は高い。そのため、高温超伝導体を微細化していった際に、渦糸状態や電子状態においてどのような物性の変化が起こるかという問題は非常に興味深い。このような研究は、単結晶の質を維持した状態での微細加工が容易でないこともあり、それ程進んでいない。良質の微細構造を作製できれば、より直接的にナノ空間構造を反映した電気輸送特性などの物性を知ることができるだけでなく、その特徴を生かした応用も見えてくるものと思われる。そのためには、通常のリソグラフィ等以外の高温超伝導体に合った微細加工方法を見出すことが必要である。

(2) 一方、高温超伝導体において超伝導特性を制御するという観点からは、超伝導を用いた電界効果型トランジスタの研究が、良質な薄膜が作製可能な YBCO 超薄膜などを用いて長らく行われていたが、僅かに超伝導転移温度(T_c)を変化させられる程度に留まっていた。ところが、最近、Bi2212 結晶の中に内蔵されている超伝導層/絶縁層/超伝導層からなる固有ジョセフソン積層構造へ、c 軸方向に比較的大きな電流を注入することで、*in-situ* で可逆的にしかも超伝導状態において T_c や臨界電流といった超伝導特性を制御できるとする報告があった。素子構造は、これまで固有ジョセフソン接合として物性測定の対象となってきたものであるが、印加電圧・電流が非常に大きい場合に起こる現象であったため、これまで見出されてこなかった。機序として、絶縁層に電荷がトラップされることで蓄積し、これが浮遊ゲートとして超伝導層のドーピングレベルを変えるとする解釈がある。しかし、過剰酸素のマイグレーションなど他の可能性も考えられ、そのメカニズムには不明な点が多い。また、電流注入ドーピングが渦糸状態に与える影響に関してはこれまで調べられていなかった。

2. 研究の目的

(1) 高温超伝導体の中でも高品質単結晶を育成可能で、かつ、その単結晶から劈開により良質の薄膜を得ることができる $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ (Bi2212) や PLD 等の従来の成膜技術で良質薄膜を作製できる $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Y123) に着目し、通常の光や電

子線リソグラフィを用いない、よりダメージの少ない新たな高温超伝導体のナノ加工方法を試み、新規物性の探索へとつなげる。

(2) その場での超伝導特性制御のため、従来困難であった T_c を *in-situ* で制御できるとする、固有ジョセフソン接合スタックへの電流注入によるドーピングに注目し、この現象の確認、詳細な条件出しおよびメカニズム解明を出発点に、超伝導転移温度や電気抵抗の制御の他、渦糸状態制御に取り組む。この方法は、物性研究において利用価値がある他、高温超伝導体表面への情報書込みや Resistive RAM、超伝導スイッチといった応用へダイレクトに繋がる事が期待できる。

(3) 微細構造を導入した高温超伝導体中の渦糸物性に関するこれまでの成果を踏まえ、よりダメージの少ない Bi2212 へのナノ構造導入や微小化、加工の高精度化を進める。ジョセフソン臨界電流がパンケーキ渦糸の c 軸方向の相関を反映することに着目し、固有ジョセフソン接合特性をプローブとして、微細加工を施された Bi2212 の渦糸状態について調べ、渦糸の相状態を人工的に変化させることや、そのダイナミックスの制御を通じ、新規機能デバイス応用へとつなげる。

3. 研究の方法

(1) 半導体や金属表面では、局所プローブ顕微鏡を用いて、大気中でのバイアス電圧印加により、表面吸着水を介して局所的に陽極酸化反応を起こすことで微細加工が実現され、室温動作の単電子トランジスタも試作されている。Y123 薄膜においては、すでに局所陽極酸化法が試され、実際に 100nm をきる加工精度が達成されているが、薄膜の粒状構造などの不均質性のため更なる微細化は困難であった。そのため、原子レベルで平坦な劈開面が得られる Bi2212 に対して、原子間力顕微鏡 (AFM) 探針走査による局所陽極酸化法を適用し、Bi2212 単結晶薄膜のナノ加工を行う。表面吸着水量を制御するために、既存 AFM 装置へ湿度制御装置を導入し、最適な温度・湿度、描画速度などの条件を探索する。

(2) AFMを用いた別のナノ加工法として、高硬度の探針によるスクラッチ加工がある。ダイヤモンドの他、窒化チタン、炭化タングステン等でコーティングされた探針が市販されており、試料表面の電気伝導特性に左右されないため、より汎用性の効く加工法と考えられる。そこで、この方法を、Bi2212およびY123の微細加工に利用できるか試す。

(3) 固有ジョセフソン接合への電流注入ドーピング、および微小超伝導体中の渦糸状態制御に関する実験では、従来からの収束イオンビーム (FIB) を用いた微細加工により試料を準備する。磁場中低温での電気抵抗測定を、

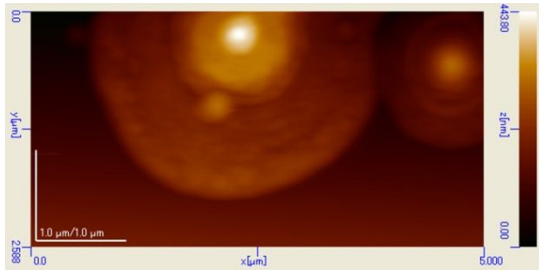


図 1 Bi2212/probe 間抵抗の突発的減少による急激な反応の進行で形成されたアイランド構造。

アルゴンイオンミリングと同時に行えるチャンバ内で行うことで、接合数を制御し、ドーピングの接合数依存性などを試料を大気中に暴露することなく調べる。

4. 研究成果

(1) 局所陽極酸化ナノ加工

まず、Bi2212 がもつ劈開性を生かして、粘着テープなどによる繰り返し劈開により、単結晶薄膜を作製した。MgO や Si 基板への固定方法や Bi2212 への電極形成方法を工夫し、低接触抵抗電極をもつ良質な薄膜を準備した。その上で、Bi2212 単結晶薄膜について湿度制御された環境で AFM 探針を用いたナノ加工を試みた。局所陽極酸化による加工では、Bi2212 表面への経時的な絶縁被膜形成により日単位で徐々に探針-Bi2212 間の電気抵抗が増大したため再現性に問題があった。また、時として図 1 に示すような制御不能な巨大な島状構造が現れた。適度な探針-Bi2212 間抵抗が保たれている場合には、図 2 のような 100nm 程度のライン加工が可能であることを確認した。走査速度によってライン幅を系統的に変えられることが分かる。

(2) ダイヤモンド探針スクラッチ加工

Bi2212 および Y123 薄膜に対して、結晶ダ

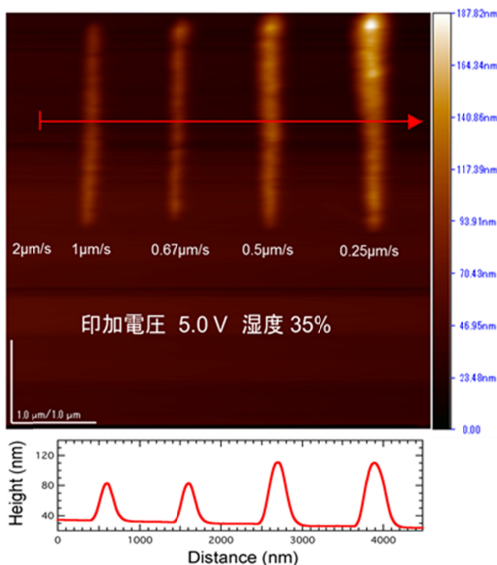


図 2 局所陽極酸化による Bi2212 薄膜単結晶上へのライン加工の掃引速度依存性。

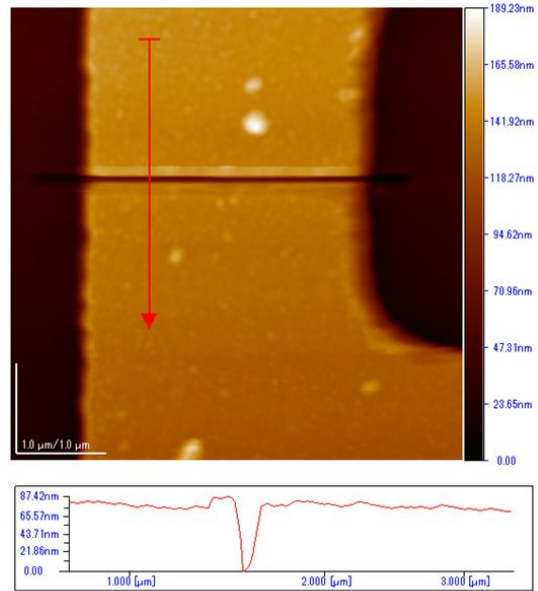


図 3 短冊状に加工された YBCO 薄膜表面のスクラッチ加工。

ダイヤモンド探針を用いたスクラッチによるナノ加工を試した。Bi2212 結晶は探針に比べ柔らかいため、十分に薄い単結晶膜では容易に 100nm 程度の幅の溝加工が可能であった。Y123 薄膜ではより加工が安定しており、図 3 に示すような予めリソグラフィーで加工した短冊部分にある程度制御された深さに 100 nm 幅の切れ込みを作ることに成功した。

(3) 固有ジョセフソン接合への c 軸電流注入による超伝導特性制御

固有ジョセフソン接合への電流注入ドーピングによる超伝導特性の変化について、まず c 軸電気抵抗の温度依存性や電流-電圧特性の変化を測定した。すでに報告がある通り、約 1-2V の閾値電圧を数分維持するだけで、徐々に過剰ドーピング側へドーピングが進行する現象を、作製した全ての試料において確認した。さらに、逐次、*in-situ*でのミリングとドーピングを繰り返すことで、ドーピング閾値電圧の接合数依存性について調べ、接合数依存性は小さいものの徐々に増加する傾向を確かめた。ドーピング状態は約 0 以下で維持され、室温付近では元のドーピングレベルへと緩和した。渦糸相図に与える影響については、化学的ドーピングと同様にキャリア増加とともに異方性が減少し、渦糸格子融解転移温度・磁場が電流注入ドーピングに伴い増大することを明らかにし、渦糸状態制御に向けて有用な手段の一つとなり得ることを明らかにした。

(4) 少数渦糸系における渦糸融解転移温度の磁気振動現象

数ミクロンまで面内方向のサイズを小さくした固有ジョセフソン接合において、単一渦糸の侵入および渦糸結晶融解現象の同時

測定を可能とした。その結果、試料形状と渦系結晶構造との間の整合性を反映した、少数渦系系での渦系格子融解転移線の振動現象を見出した。

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4件)

Shuuichi Ooi, Takashi Mochiku, Minoru Tachiki, Kazuto Hirata, "Oscillatory Behavior of Vortex-Lattice Melting Transition Line in Mesoscopic $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ Superconductors", Phys. Rev. Lett. 114 (2015) 087001. 査読有

Shuuichi Ooi, Takashi Mochiku, Minoru Tachiki, Kazuto Hirata, "Size Dependence of Individual Vortex Penetration into Intrinsic-Josephson-Junction Stacks of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ ", Physics Procedia 65 (2015) 109-112. 査読有

Shuuichi Ooi, Takashi Mochiku, Minoru Tachiki, Kazuto Hirata, "Examination of doping change by c-axis current injection in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ and the influence on vortex states", Physics Procedia 58 (2014) 110-1123. 査読有

Shuuichi Ooi, Takashi Mochiku, Minoru Tachiki, Kazuto Hirata, "Vortex States of Exfoliated $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ Thin Films with and without Microhole Array", Physics Procedia 45 (2013) 125-128. 査読有

[学会発表](計12件)

大井修一、茂筑高士、立木実、平田和人、"メソスコピック Bi_2212 への単一渦系侵入」、日本物理学会第70回年次大会、平成27年3月21日、早稲田大学早稲田キャンパス(東京都)

Shuuichi Ooi, Takashi Mochiku, Minoru Tachiki, Kazuto Hirata, "Detection of Vortex State in Mesoscopic Intrinsic Josephson Junctions Stacks", THz-Plasma2014, Nov. 30, 2014, Kyoto university (Kyoto), (invited)

Shuuichi Ooi, Takashi Mochiku, Minoru Tachiki, Kazuto Hirata, "Size Dependence of Individual Vortex Penetration into Intrinsic-Josephson-Junction Stacks of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ ", International Symposium on Superconductivity 2014, Nov. 25, 2014, Tower Hall Funabori (Tokyo)

大井修一、茂筑高士、立木実、平田和人、"微小 Bi_2212 単結晶中の渦系状態とダイナミクス」、日本物理学会平成26年秋季大会、平成26年9月7日、中部大学春日井キャンパス(春日井市)

大井修一、茂筑高士、立木実、平田和人、"固有ジョセフソン接合への電流注入ドーピングと渦系状態」、日本物理学会第70回年次大会、平成26年3月27日、東海大学湘南キャンパス(平塚市)

大井修一、茂筑高士、立木実、平田和人、"固有ジョセフソン接合中のパンケーキ渦系状態」、第21回渦系物理国内会議、平成25年12月12日、東北大学金属材料研究所(仙台市)

Shuuichi Ooi, Takashi Mochiku, Minoru Tachiki, Kazuto Hirata, "Examination of doping change by c-axis current injection in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ and the influence on vortex states", International Symposium on Superconductivity 2013, Nov. 18, 2013, Tower Hall Funabori (Tokyo)

大井修一、茂筑高士、立木実、平田和人、"微小 Bi_2212 単結晶中の渦系状態とダイナミクス」、日本物理学会平成25年秋季大会、平成25年9月25日、徳島大学常三島キャンパス(徳島市)

大井修一、茂筑高士、立木実、平田和人、"メソスコピック Bi_2212 高温超伝導体における渦系状態」、日本物理学会第68回年次大会、平成25年3月26日、広島大学東広島キャンパス(広島市)

大井修一、茂筑高士、立木実、平田和人、"正方形固有ジョセフソン接合の渦系状態」、第20回渦系物理国内会議、平成24年12月8日、鷲羽山下電ホテル(岡山市)

Shuuichi Ooi, Takashi Mochiku, Minoru Tachiki, Kazuto Hirata, "Vortex States of Exfoliated $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ Thin Films with and without Microhole Array", International Symposium on Superconductivity 2012, Dec 3, 2012, Tower Hall Funabori (Tokyo)

大井修一、茂筑高士、平田和人、"固有ジョセフソン接合でみる渦系格子融解転移のサイズ効果」、日本物理学会平成24年秋季大会、平成24年9月18日、横浜国立大学(神奈川県横浜市)

[図書](計0件)

[産業財産権]

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

http://www.nims.go.jp/group/g_vortex-dynamics/index.html

6．研究組織

(1)研究代表者

大井 修一 (001 SHUUICHI)

独立行政法人物質・材料研究機構・超伝導
物性ユニット・主任研究員

研究者番号：10354292

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし