

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20日現在

機関番号：11302

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20560019

研究課題名（和文） ALL-MOD 法による超伝導薄膜の安価な作製と固有接合および界面制御接合への応用

研究課題名（英文） inexpensive preparation of superconducting films by ALL-MOD method and application to the intrinsic junction and interface controlled junction of the films

研究代表者 内山 哲治 (UCHIYAMA TETSUJI)
宮城教育大学・教育学部・准教授

研究者番号：10323784

研究成果の概要（和文）：酸化物高温超伝導の薄膜作製は、通常、真空チェンバーなどを用い大掛かりで高価である。われわれは有機金属分解（MOD）法という基板に溶液を塗り電気炉で焼成するだけの方法で安価に作製することおよび有機金属（MO）溶液の改良を試みた。市販の MO 溶液を用い $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ （Bi-2212）成膜法を確立した後、自作の懸濁液でも Bi-2212 薄膜の作製に成功し、安価に組成制御が可能になった。この薄膜をメサ型構造に加工し、固有接合を確認した。薄膜表面は平坦であり、界面接合への可能性を有していることが分かった。

研究成果の概要（英文）：The high temperature oxide superconducting films are usually prepared by the sputtering and so on using expensive and large-scale apparatus. We have studied inexpensive preparation methods by using metal organic decomposition (MOD). After $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ (Bi-2212) thin films were prepared by the MOD method with the use of a commercial metal organic (MO) solution, we studied a preparation method using original suspensions as the solutions. Finally, Bi-2212 thin films prepared by using the original suspensions showed superconductivity, the intrinsic junction by a mesa structure, and a flatness indicating an ability of a interface junction.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2009年度	500,000	150,000	650,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 ・ 薄膜・表面界面物性

キーワード：酸化物高温超伝導体，塗布熱分解法，有機金属分解法，薄膜，固有ジョセフソン接合，超伝導トンネル接合

1. 研究開始当初の背景

酸化物高温超伝導体は、発見から 20 年を越えたが、超伝導発現機構は未だ完全に解明

されず、超伝導転移温度 (T_c) は水銀系の 134K が最高のものである。実用化に向けた応用に関しては、強電の線材において超伝導マグネ

ット等の商品化が成されているが、弱電のエレクトロニクスにおいて超伝導フィルターが実用化に動き出したところである。

超伝導エレクトロニクスの最大の利点はジョセフソン接合にあるが、酸化物高温超伝導体の構成元素の多さや構造異方性、さらに超伝導性の元となるクーバー対の拡がりを示すコヒーレンス長の長さなどの困難な問題のために、未だに接合特性のパラメータをコントロールし実用に耐えうるジョセフソン接合が実現できていない。一方、酸化物高温超伝導体の一つである $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ (Bi-2212) において、強い構造異方性から超伝導特性に強い二次元性 (ab 面内方向) が生じ、その二次元性を貫く方向 (c -軸方向) に自然のジョセフソン効果を示すジョセフソン接合が形成されていることが分かった (固有ジョセフソン接合または固有接合)。ただし、これまでこの固有ジョセフソン接合は、微小な Bi-2212 単結晶バルクがほとんどであり、実用エレクトロニクスに向けた場合の取り扱いのし易い薄膜では 1-2 例があるのみであった。この例においても、大掛かりな真空チェンバーを用い、高価なレーザー蒸着装置やスパッタ装置を必要とした。この現実には、固有ジョセフソン接合が観測できる薄膜作製には、高価で大掛かりな装置が必要であり、実用化を考えた場合、採算が合わないことを意味している。

さらに、バルクおよび薄膜のいずれにおいても、固有ジョセフソン接合を確認するためにはメサ構造を微細加工技術により形成する必要がある。これは、固有ジョセフソン効果を示す方向が c -軸方向で、バルクでも薄膜でも c -軸方向への結晶成長がし難いためである。

研究開発当初の背景を以下にまとめる。

- (1) 酸化物高温超伝導では接合特性パラメータが制御された実用に耐えうるジョセフソン接合が実現されていない。
- (2) 酸化物高温超伝導体の一つである Bi-2212 において結晶構造に起因した固有ジョセフソン接合が観測されている。
① Bi-2212 のバルクにおいても薄膜においても、微細加工技術によりメサ型構造を形成しないと固有ジョセフソン効果が観測できない。
- (3) 固有ジョセフソン効果が観測された薄膜は、物理気相成長法であるレーザー蒸着法やスパッタ法を用いており、大掛かりで高価な装置を必要とする。

2. 研究の目的

われわれは上記の背景を踏まえ、固有ジョ

セフソン効果が観測出来る薄膜を安価に作製することを最大の目的とする。

われわれは、これまでレーザー蒸着法において Bi-2212 薄膜を作製して来て、固有ジョセフソン接合のためには、成膜後の熔融過程が重要であることを確認している。そこで、逆に考えると、成膜方法や成膜装置には依らず、熔融過程を経ればよいのではないかと結論に至った。したがって、安価で小型の管状炉で成膜可能な有機金属分解 (MOD) 法を中心とした塗布熱分解法を安価に成膜する方法として用いる。この成膜法は酸化物薄膜を容易に作製することが出来、酸化物高温超伝導体においてもイットリウム系の材料で盛んに研究されている。しかしながら、ビスマス系での実績はほとんどなく、有機金属 (MO) 溶液を市販しているメーカーにおいて特定の組成のもののみが在庫限りで販売されているのみである。

次に、われわれは自在に組成を変え、積極的に組成制御が出来るように自作の溶液を作製することにした。自作溶液を用いることにより、他の超伝導体を作製することも可能になる。異種超伝導体の積層化を行うことにより界面での接合形成も視野に入れているため、Bi-2212 と ab 面内のエピタキシャル成長が期待できる Bi-2201 薄膜や、酸素を介した自然バリア形成が期待できる合金系超伝導体の MgB_2 薄膜を自作溶液で作製する。自作溶液としては、Bi-2212 の焼結体を有機溶媒に混合した懸濁液を最初に検討する。これは、先に述べたように固有ジョセフソン効果が観測出来る薄膜には熔融過程が重要であれば、基板上には Bi-2212 の焼結粉体が載った状態を形成し、それを熔融させれば課題が解決できるからである。この最低限の状態でも薄膜作製に成功すれば、出発原料としては組成制御が可能で、かつ最も安価に抑えられることになる。次に、 MgB_2 についても懸濁液の可能性を検討する。一方、懸濁液とは異なり、市販の MO 溶液のように分子レベルで均一に分散している溶液としてイオン溶液を検討する。MO 溶液を開発することも考えられるが、MO を溶解している有機溶媒が多種多様あること、取り扱っているメーカーが少ないこと、高価であることなど、さらに市販品があることが理由で、今回は検討しない。

また、これまで確認されている固有ジョセフソン接合のほとんどがメサ型構造を用いている。これは加工工程が多く、 c -軸方向の接合数も制御しにくいいため、われわれは加工基板を用いることにした。

研究の目的を以下にまとめる。

- (1) 市販の MO 溶液を用いた MOD 法で、Bi-2212 薄膜を作製する。
- (2) ビスマス系以外も含む自作溶液を開発する。
- ①懸濁液 (Bi-2212 薄膜用) の開発
 - ②懸濁液 (MgB₂ 薄膜用) の開発
 - ③イオン溶液 (Bi-2201 薄膜用) の開発
 - ④イオン溶液 (Bi-2212 薄膜用) の開発
- (3) 加工基板の開発

3. 研究の方法

- (1) Bi-2212 薄膜用の MO 溶液として市販されている材料を用いて、成膜条件の最適化を行いながら Bi-2212 薄膜を作製する。また、スピナーやホットプレートおよび電気炉などの実験系を構築し・確立する。さらに、X 線回折装置を用いた薄膜の結晶構造解析、光学顕微鏡による薄膜表面の評価、電気抵抗の温度依存性による超伝導特性評価を行い超伝導薄膜評価システムも構築・確立する。
- (2) 自作溶液の開発においては、
- ①Bi-2212 懸濁液に関して、大学の学生実験で行われるような内容で Bi-2212 の超伝導バルク焼結体を作製する。作製したバルク焼結体を粉碎混合し、焼結粉体とする。その焼結粉体にアセトン・エタノールなどの有機溶媒を入れ、有機懸濁液を作製する。懸濁液作製以降の手順は、MOD 法による成膜と場合で、基板に有機懸濁液を数滴落とし、スピナーで均一にした後、仮焼成・本焼成の順で成膜する。作製された薄膜の評価は、(1)と同様である。
 - ②MgB₂ 懸濁液に関して、マグネシウム源としては、酢酸マグネシウム四水和物、乳酸マグネシウム三水和物、マグネシウム単体、またボロン源としては、フェニルボロン酸、ホウ酸、テトラフェニルボロン酸ナトリウムを用いた。それぞれの出発材料の組み合わせを化学量論組成で混合し、有機溶媒を入れて有機懸濁液を作製する。成膜手順および評価手順は、上記①と同様である。
 - ③Bi-2201 イオン溶液に関して、焼結体を作製する前の出発原料である酸化ビスマス、炭酸ストロンチウム、炭酸カルシウム、酸化銅の粉末を化学量論組成で塩酸に溶かし、イオン溶液を作製する。成膜手順および評価手順は、上記①と同様である。
 - ④Bi-2212 イオン溶液に関して、焼結体を作製する前の出発原料である酸化ビスマス、炭酸ストロンチウム、炭酸カルシウム、酸化銅の粉末を化学量論組成で硝酸に溶かし、イオン溶液を作製する。成膜手順および評価手順は、上記①と同様である。
- (3) 加工基板の開発として、基板に穴を開ける。基板には MgO を用いている。
- ①MgO は潮解性があるので、フォトリソストによるマスクを基板に施した後、酸に浸し加工を行う。

- ②外部業者への委託で、ブラスト加工を行い 100 μmφ 程度の穴を作製する。
- ③外部業者への委託で、レーザー加工を行い 100 μmφ 程度の穴を作製する。

4. 研究成果

(1) 市販 MO 溶液を用いた Bi-2212 薄膜の作製と評価。異なる温度で作製された Bi-2212 薄膜の結晶構造解析の結果を図 1 に示す。この結果から成膜温度は 845°C に最適化された。また、Bi-2212 単相に最適化された試料の電気抵抗の温度依存性を図 2 に表面状態の顕微鏡写真を図 2 の挿入図に示す。電気抵抗の温度依存性は、酸素量制御を行っていないのでドーパ量が最適化されておらず 77K でゼロ抵抗を示していないが、超伝導転移は確認できる。試料表面 (膜厚 40nm) は、平滑であることが分かる。

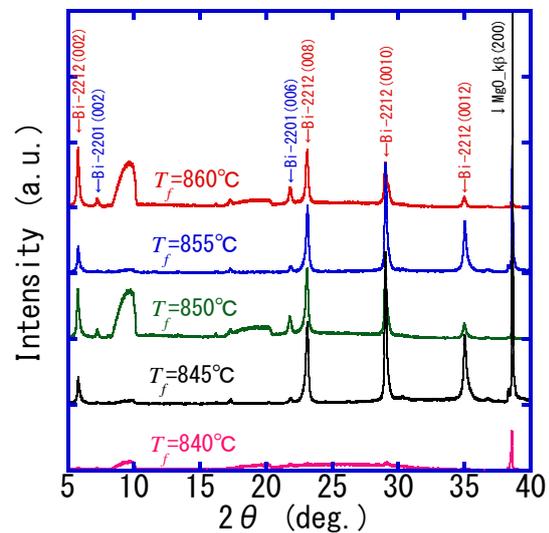


図 1 市販 MO 溶液を用いて作製した Bi-2212 薄膜の $\theta/2$ θ 測定

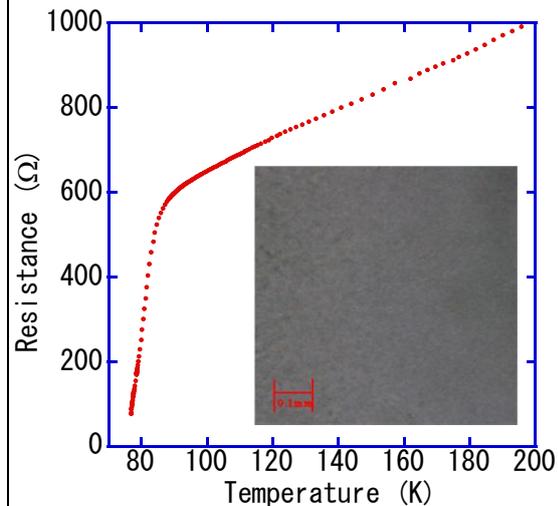


図 2 Bi-2212 薄膜の電気抵抗の温度依存性挿入図は、表面の顕微鏡写真

以上は、成膜装置の確認を兼ねている。

(2) 自作溶液を用いた超伝導薄膜作製と評価

①自作した Bi-2212 有機懸濁液の場合：自作した Bi-2212 有機懸濁液のレーザー顕微鏡写

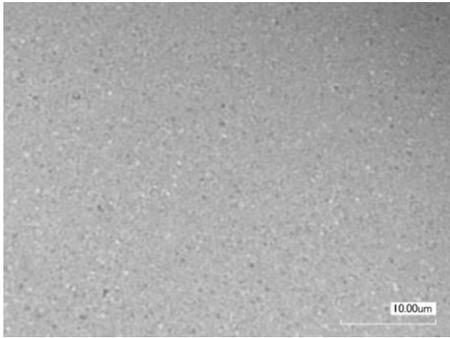


図3 自作した Bi-2212 有機懸濁液のレーザー顕微鏡写真

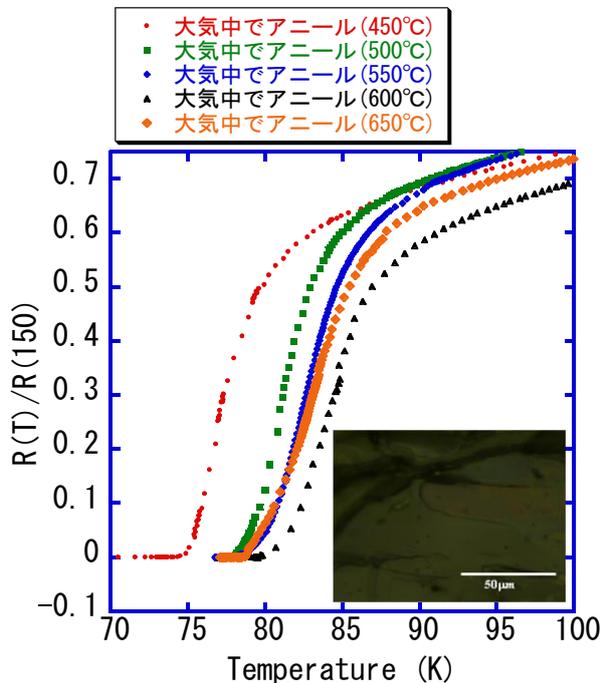


図4 懸濁液を用いた Bi-2212 薄膜の表面写真 挿入図は、表面の顕微鏡写真

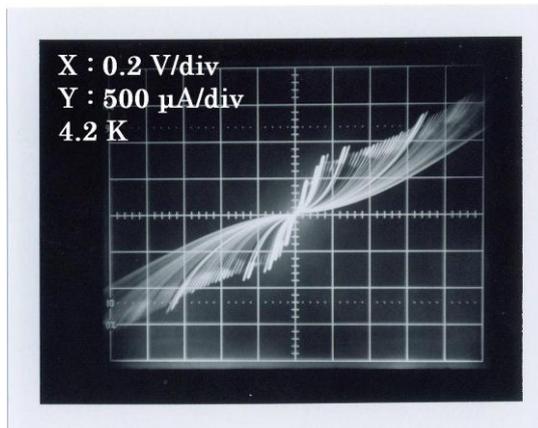


図5 4.2Kにおける電流-電圧特性

真を図3に示す。焼結粉体が非常に細かくなっており、塊などは確認できない。これを用いて作製した薄膜の結晶構造は、図1と同様の Bi-2212 単相を示した。電気抵抗の温度依存性は、大気アニール処理によって、80K のゼロ抵抗温度を示した (図4)。表面形態は溶融した金属光沢が確認された (図4挿入図)。さらにメサ構造を形成し、電流-電圧特性を評価したところ、固有ジョセフソン接合に特有のマルチブランチが確認された (図5)。これによって、自作の有機懸濁液でも Bi-2212 成膜が可能であることが確認でき、成膜での溶融過程のみが重要であることが証明された。

②自作した MgB₂ 有機懸濁液の場合：MgB₂ は超伝導転移温度が 30K 程度と低いために、今回測定することは出来なかった。作製された薄膜の結晶構造だけを評価したところ、酢酸マグネシウムとホウ酸の組み合わせにおいて、非常に弱いながらも MgB₂ の回折ピークが観測出来た (図6)。今後、さらに結晶性を向上させ、超伝導転移を確認する予定である。

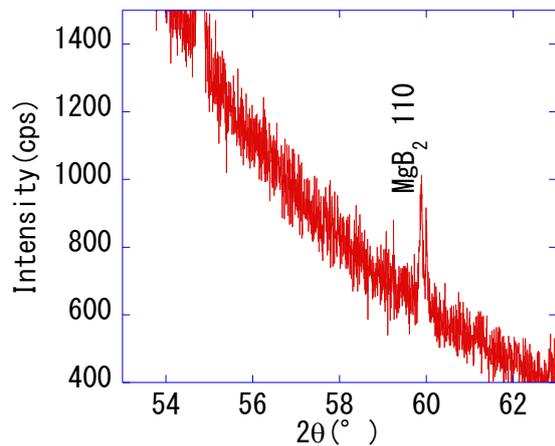


図6 自作有機溶液を用いて作製した MgB₂ 薄膜の $\theta/2\theta$ 測定

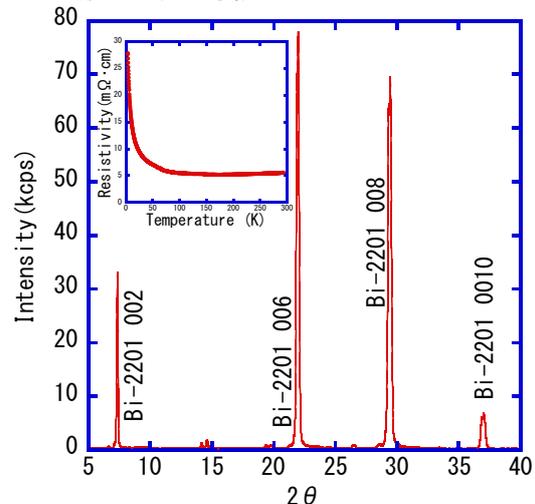


図7 自作イオン溶液を用いて作製した Bi-2201 薄膜の $\theta/2\theta$ 測定 挿入図は、Bi-2201 薄膜の電気抵抗の温度依存性

③自作した Bi-2201 イオン溶液の場合：作製した薄膜の結晶構造は、図 7 に示すように単相の Bi-2201 であった。電気抵抗の温度依存性は、半導体的であり超伝導転移を示さなかった。これは、酸素制御によるドーピング調整で改善できると考えている (図 7 挿入図)。

④自作した Bi-2212 イオン溶液の場合：作製した薄膜の結晶構造を図 8 に示す。作製条件の最適化がまだ出来ていないため、Bi-2212 と Bi-2201 が混在しているのが分かる。また試料の顕微鏡写真を図 8 の挿入図に示す。溶融している部分が確認できる。電気抵抗の温度依存性は、77K でゼロ抵抗を示していないが、超伝導転移は確認できる (図 9)。今後、酸素量の制御により、最適化することを考えている。

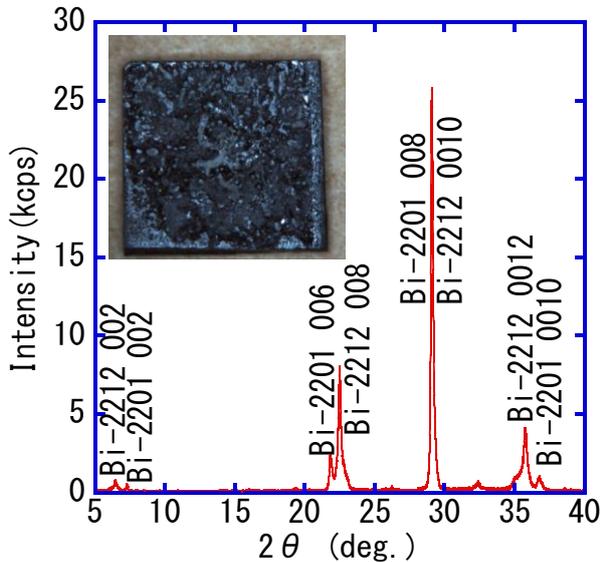


図 8 自作イオン溶液を用いて作製した Bi-2212 薄膜の $\theta/2\theta$ 測定 挿入図は、Bi-2212 薄膜の表面顕微鏡写真

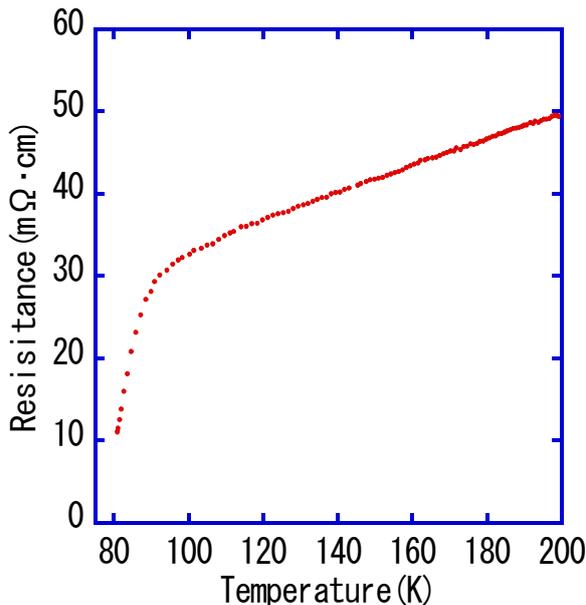


図 9 Bi-2212 薄膜の電気抵抗の温度依存性

(3) 加工基板の開発

①酸の浸食による MgO 基板加工は、浸食の方位制御が困難であり、またマスクをした部分の基板も多少の浸食を受けるため、この方法は採用しないこととした。

②プラスト加工業者に委託し、穴を開けていただいた。しかしながら、テーパーが大きく。今後の使用には耐えない可能性があるため、この方法も採用しないこととした。

③レーザー加工業者に委託し、穴を開けていただいた。テーパーもなく非常にきれいな穴が形成出来た。今後、この基板を用いて、Bi-2212 薄膜作製を行う予定である。

以上、得られた成果は、非常に高価な装置を用いなくとも固有ジョセフソン効果が観測出来るだけの高品質な薄膜作製が出来ることをしめした。さらには、分子レベルで均一な溶液としてイオン溶液が使用できる可能性を示し、実用化に向けての足がかりをつかむことが出来た。また加工基板の作製にも成功したことから、次は安価な接合作製を行い、研究ベースだけではなく、社会還元・実用化に目を向けた研究展開を行う予定である。

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)

[学会発表] (計 4 件)

①内山哲治, 大竹佑樹, 塗布溶融法による Bi-2212 厚膜の作製, 第 72 回 応用物理学会学術講演会, 2011 年 8 月 31 日, 山形大学 小白川キャンパス

②大友博世, 内山哲治, イオン溶液を用いた塗布法による Bi-2201 薄膜の作製, 第 72 回 応用物理学会学術講演会, 2011 年 8 月 31 日, 山形大学 小白川キャンパス

③大竹佑樹, 内山哲治, 塗布溶融法による BSCCO 厚膜の作製, 第 58 回 応用物理学関係連合講演会, 2011 年 3 月 9 日, 2011 年春季第 58 回 応用物理学関係連合講演会講演予稿集 (この学術講演会は、東日本大震災のため講演会自身は中止になりました。しかし、応用物理学会の公式発表で、この予稿集の出版を以て、本講演会での発表は成立しています)

④Tetsuji Uchiyama, Yuki Ohtake, Magnetic Field Effects on Growth Process of Bi-Based Superconducting Films by Coating-Pyrolysis in High Magnetic Fields, 9th International Conference on Materials and Mechanics of Superconductivity, 2009 年 9 月 8 日, 京王プラザホテル 東京

[その他]

ホームページ

<http://supercond.miyakyo-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

内山 哲治 (UCHIYAMA TETSUJI)
宮城教育大学・教育学部・准教授
研究者番号：10323784