

機関番号：13102

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009 ～ 2010

課題番号：21760232

研究課題名 (和文) 極低濃度塩酸を用いた Bi 系 dc-SQUID 作製技術の確立と実用化への検討

研究課題名 (英文) Fabrication process of dc-SQUIDs based on Bi-2212 intrinsic Josephson junctions by dilute hydrochloric acid solutions

研究代表者

加藤 孝弘 (KATO TAKAHIRO)

長岡技術科学大学・工学部・助教

研究者番号：10432098

研究成果の概要 (和文)：我々は、希塩酸処理プロセスを用いて $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (Bi-2212) 結晶内部に固有 Josephson 接合を作製する過程で、希塩酸に浸漬させた Bi-2212 単結晶が透明な絶縁体 (BiOCl) に改質されることを見出した。この現象を利用して、Bi-2212 dc-SQUID の作製に成功した。外部シャント抵抗無しの dc-SQUID は Liq. N_2 中 (77K) において大きなヒステリシスをもつ I-V 特性を示した。Ag 薄膜を用いてシャントした dc-SQUID は、77K においてパラボリックな電流-電圧 (I-V) 特性を示し、印加磁場に対する電圧変調特性が初めて観測された。磁場変調特性はまだ完全に周期的なものではないが、本プロセスは Bi-2212 Intrinsic dc-SQUID の作製に有用であると期待される。

研究成果の概要 (英文)：

We have previously reported on an acid-treatment process for the fabrication of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (Bi-2212) stacks. In this process, we found interesting phenomena that Bi-2212 single crystal dipped into acid solution of $\text{pH} > 1.4$ was varied to transparent material. In this study, we tried to fabricate dc-SQUID with an in-plane loop having two stacks of IJJs by this acid-treatment process. The SQUID without a shunt resistor showed large hysteretic current-voltage characteristics at liquid N_2 temperature. In addition, we fabricated dc-SQUIDs attached to the shunt resistor, which exhibited nonhysteretic current-voltage characteristics. The SQUIDs showed periodic modulation of the critical current $I_c(B)$ as a function of magnetic field at 77K. Although there are many problems to be solved, the proposed acid treatment process may be useful for dc-SQUID based on Bi-2212 IJJs.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	2,900,000	870,000	3,770,000
2010 年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：

科研費の分科・細目：

キーワード：①Bi-2212 ②希塩酸改質 ③dc-SQUID ④磁気センサ

1. 研究開始当初の背景

生体磁気計測装置としての dc-SQUID (超伝導量子干渉型デバイス) の有用性は周知の事実であるが、液体ヘリウム冷却を必要とする Nb 系低温超伝導体を用いたものが主である。もし、液体窒素温度(77K)で動作し、信頼性ある dc-SQUID が開発されれば社会的な意義は大きい。高温超伝導体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (Bi-2212) の結晶中には、1 ナノサイズ程度の超伝導体/絶縁体/超伝導体 (“固有ジョセフソン接合” と呼ばれる) が自己形成されているため、高温超伝導薄膜トンネル接合が作製困難な現在、最も実用化に近いデバイス用素子として活発な研究が進められている。しかし、固有接合を利用した SQUID に関する国内外の研究現状は、高価な装置が必要な FIB (収束イオンビーム) 法、あるいは高度な職人的デバイス作製技術 (王華兵氏が開発した double-sided fabrication process) を要する Ar イオンミリング法が必要なため、研究報告が少なく特性解析は十分でない。このため、実用化には信頼性のある簡便なデバイス作製プロセスの確立が望まれていた。

2. 研究の目的

Bi-2212 単結晶を用いた固有ジョセフソン接合の基礎特性については、国内では宇都宮大、京都大防衛大、筑波大、物質材料研究機構、国外ではドイツの Kleiner 等の研究グループで、その作製と特性評価が精力的になされている。またテラヘルツ帯レーザー照射実験も王華兵らによって行われており、Josephson 特性についての有用な知見が得られている。一方、応用としての dc-SQUID に関する研究は緒に就いたばかりであり、研究例は少ない。収束イオンビーム (FIB) 法で単結晶ウイスキーを加工した例もあるが、宇都宮大の入江等は、王華兵氏が開発した “double-sided fabrication process (両面加工法)” を用いて精力的に研究している。両面加工法は高度な職人的技術が必要であること、イオンエッチングによるダメージ発生の問題が欠点と考えられる。このような背景から、Bi-2212 単結晶 dc-SQUID 作製プロセスを確立することは、生体磁気センサとしての高温超伝導 dc-SQUID の実現のために不可欠な基礎的重要検討課題である。特に、高品質の結晶作製技術からデバイス作製プロセスの確立、並びに生体磁気センサへの応用研究は、材料工学・電気電子工学・情報処理 (信号処理) 工学にわたる学際的特色を有するものである。

本研究課題では、希塩酸を用いた全く新しい SQUID 作製プロセスを提案した。この

研究では $\text{pH} \geq 1.4$ という極めて薄い塩酸に Bi-2212 単結晶を長時間浸漬させた場合、透明で絶縁性の物質へと改質されることを利用し (図 1)、Bi-2212 単結晶を SQUID 形状へと加工するプロセスを確立することを目的とした。

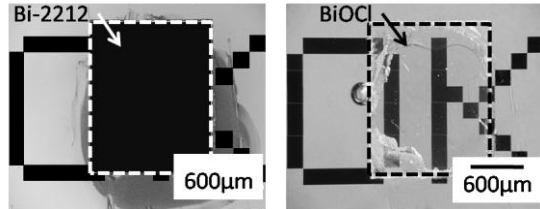


図 1 左図は塩酸に浸漬前の Bi-2212 単結晶 右図は $\text{pH} 1.4 @ 20^\circ\text{C}$ の希塩酸に 2 時間浸漬後 (結晶の下に OK の文字有り)

3. 研究の方法

図 2 に、本研究で提案した固有接合 SQUID の作製プロセスを示す。

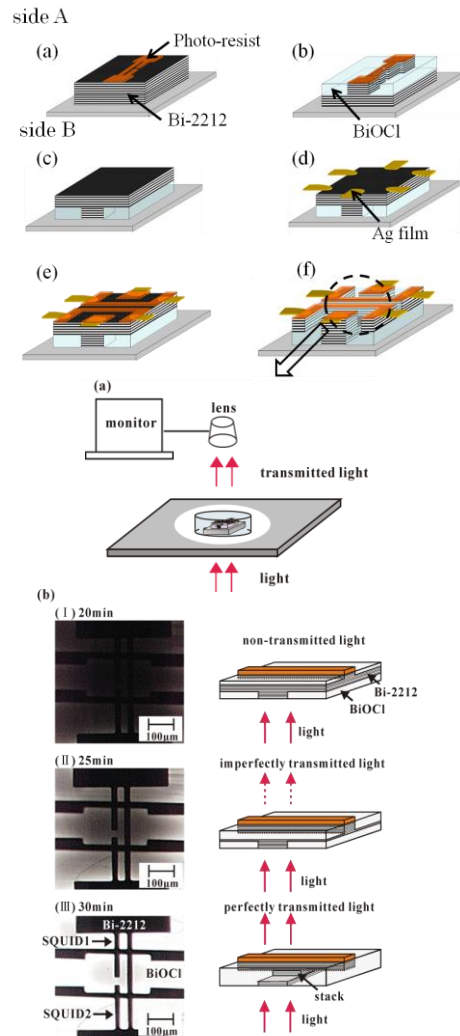


図 2 Bi-2212 固有接合 SQUID の作製プロセス

(a) : Bi-2212 結晶から 1 mm²程度の単結晶片を採取し、ガラス基板上に接着剤を用いてマウントする。この結晶片の表面をスコッチテープを用いて劈開する。劈開した結晶片上にベース電極となる部分をフォトレジスト (AZ5206-E) を用い光露光法によってパターンニングする。(b) : ベース電極形成のため、20 °Cの希塩酸液 (pH=1.65) に約 10 分浸漬させ、レジストで保護した場所以外は 1.4 μm 程度の深さまで BiOCl に改質する (c) : (b) のプロセス後、試料をアセトンに浸漬してアロンアルファを溶解させ、結晶片を基板から剥離し、別のガラス基板に光学樹脂 (NOA-61) マウントする。光学樹脂を紫外線で硬化させた後、結晶表面を、(a) の工程同様にスコッチテープを用いて劈開した。劈開後の結晶厚さは、3-6 μm 程度である。(d)-(e) : カウンター電極を希塩酸処理で形成する前に、接合特性を測定するための配線となる Ag 膜をメタルマスクを用いて約 0.8 μm 成膜する。配線層を成膜後、カウンター電極を (a) のプロセスと同様にフォトレジストを用いてパターンニングする。(f) : 最後に、再度、20°C の希塩酸液 (pH=1.65) に結晶片を浸漬させてカウンター電極を形成させるが、そのとき工程 (b) で形成した 1 回目の改質層とカウンター電極周囲の改質層とが一致 (透明になる) 瞬間が内部接合スタック形成のスタートとなる。デジタルマイクロスコープ (HIROX:KH-3000) でその場観察し透明と見なされた瞬間から数秒で希塩酸溶液から取り出し、アセトンとメタノールで洗浄する。

4. 研究成果

作製した SQUID の Liq. N₂ 中 (77[K]) における I - V 特性の典型例を図 3(a) に示す。明瞭なブランチ構造と大きなヒステリシス特性を示し、物理エッチング法で作製されてきた固有接合の I - V 特性と比べても遜色ない。図 3(b) は、図 3(a) の SQUID にシャント抵抗を付与した時の I - V 特性である。図 4 に、Ag 薄膜でシャント抵抗を付加した素子について、Liq. N₂ 中 (77[K]) での V - B 特性 (電圧変調特性) を測定したものである。磁場特性に使用した SQUID の臨界電流 I_c は 800 μA、常伝導抵抗 R_n は 0.2 Ω、 $I_c R_n$ 積は 160 μV である。磁場はヘルムホルツコイルを用い SQUID ループに対して垂直に印加した。10 Gauss より小さい磁場領域で出力電圧に周期的な変化が観測された。複数個の SQUID について同様の測定を行っているが、周期的な変調が観測されたのは 10~20 Gauss までの範囲であった。

今回提案した固有接合作製プロセスではコンタクト抵抗の影響を強くコンタクト部に機械的加工を施しコンタクト抵抗の改善を図ることでヒステリシス除去を行い、出力電圧の磁場依存性の測定を達成した。今後は、

シャント抵抗付与プロセスの改善のために、真空中での表面処理、例えばスパッタクリーニング、酸素アニール等を含めた表面処理に関する研究が必要である。

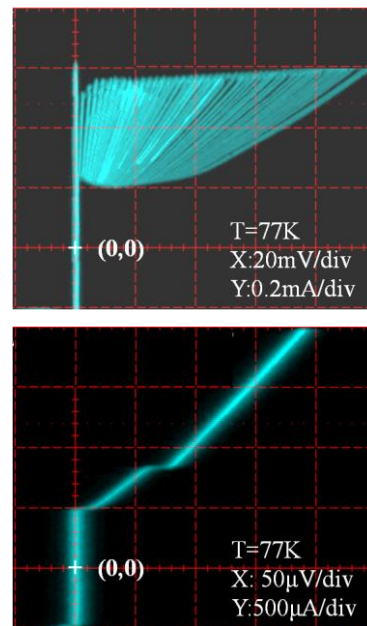


図 8 希塩酸処理プロセスで作製した Bi-2212 dc-SQUID の 77K での典型的な I - V 特性. (上) シャント抵抗なし (下) シャント抵抗あり

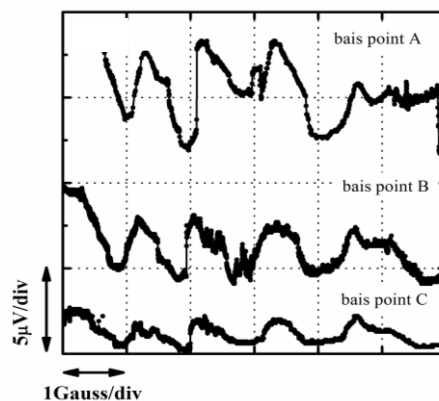


図 10 77K における電圧変調特性

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 3 件)

- [1] H. Ishida, T. Kato, M. Takasaki, and K. Hamasaki, "Synthesis of superconducting Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ} single crystals using alumina crucibles with different purities" *EEJ Transactions on Electrical and Electronic Engineering* Vol. 7. No. 3 (2011) 査読あり
- [2] T. Kato, N. Iso, A. Miwa, H. Suematsu, A.

Kawakami, K. Yasui and K. Hamasaki, "Fabrication of a $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ intrinsic dc-SQUID with a shunt resistor" IEEE Transactions on Applied Superconductivity (in press) 査読あり

[3] T. Kato, J. Chen, S. Sunaga, H. Mizumaru, T. Asano, H. Shimakage, K. Yasui and K. Hamasaki, "Characterization of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ stacks fabricated by acid treatment process" IEEE Transactions on Applied Superconductivity (in press) 査読あり

[学会発表] (計9件)

[1] T. Kato, T. Yoshida, A. Miwa, H. Shimakage, A. Kawai, H. Suematsu and K. Hamasaki, "New Fabrication Process for $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ SQUIDs" International Superconductive Electronics Conference 2009, 2009年6月19日, 九州大学

[2] T. Kato, H. Ishida and K. Hamasaki, "Analysis of return currents in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ Intrinsic Josephson Junctions" Process for $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ SQUIDs" International Superconductive Electronics Conference 2009, 2009年6月18日, 九州大学

[3] H. Ishida, T. Kato, A. Kawai and K. Hamasaki, "Characterization of acid-treated product as a surrounding material of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ stack" International Superconductive Electronics Conference 2009, 2009年6月19日, 九州大学

[4] 加藤孝弘、吉田隆、三輪淳、島影尚、末松久幸¹、濱崎勝義, "Bi-2212 SQUID の臨界電流の磁場依存性" 第56回応用物理学関係連合講演会, 2009年4月1日, 筑波大学

[5] 小黒恭平、加藤孝弘、石田弘樹、鈴木常生、河合 晃、末松久幸、石黒 孝、濱崎勝義, "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, 2009年4月1日, 筑波大学

[6] 石田 弘樹、高崎 正志、小黒 恭平、加藤孝弘、濱崎 勝義, "Bi-2212 単結晶の希塩酸処理によって生成した BiOCl 結晶の誘電率評価" 第70回応用物理学学会学術講演会, 2009年9月9日, 富山大学

[7] 須永悟、廣瀬将圭、加藤孝弘、濱崎勝義, "パルス電流法による Bi-2212 固有ジョセフソン接合の特性評価" 第70回応用物理学学会学術講演会, 2009年9月9日, 富山大学

[8] 須永悟、廣瀬将圭、加藤孝弘、濱崎勝義, "パルス電流法による Bi-2212 固有ジョセフソン接合の特性評価 II" 第57回応用物理学関係連合講演会, 2010年3月18日, 東海大学

[9] 加藤孝弘、三輪 淳、島影 尚、末松 久幸、濱崎勝義, "シャント抵抗付き Bi-2212 固有接合 SQUID の磁場特性" 第57回応用物理学関

係連合講演会, 2010年3月18日, 東海大学

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

加藤 孝弘 (KATO TAKAHIRO)

長岡技術科学大学・工学部・助教

研究者番号: 10432098