

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 22 日現在

機関番号：33302

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560386

研究課題名(和文) 高品質な非c軸配向Bi-2223単結晶薄膜の作製と新構造高出力THz素子への応用

研究課題名(英文) Preparation of high-quality non-c-axis oriented Bi-2223 single crystal thin films targeting fabrication of high-power THz device with novel structure

研究代表者

遠藤 和弘 (Endo, Kazuhiro)

金沢工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：50356606

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：我々は、実用レベルの出力を持つテラヘルツ(THz)素子を目指して、独自に開発した有機金属化学気相成長法(MOCVD)により、低誘電率の単結晶基板上に、c軸が1方向に約45度傾いて揃った、双晶のない高品質なBi系酸化物超伝導体の非c軸配向単結晶膜を作製した。薄膜の構造評価は新たに開発したX線回折による配向性評価法を用いて行った。さらに、世界で初めて、究極の配向制御である、Bi-2223のa軸配向単結晶膜の作製に成功した。

これらの単結晶膜を用いると、今までにない全く新しい素子構造が可能になり、懸案の「THz波強度問題」を解決する画期的なTHz素子が期待できる。

研究成果の概要(英文)： We prepared Bi-based oxide superconductor films on single crystal substrates of low dielectric constant targeting fabrication of high-power terahertz devices. We used our originally developed MOCVD apparatus. The as-obtained films were characterized in detail from the structural viewpoint. In this respect, we developed and applied a new X-ray diffraction method. We found that our films are of high-quality, twin-free single crystal non-c-axis oriented epitaxial films. Some films were with the c-axis inclined approximately 45 degrees to the surface of the substrate. In other cases, we have grown a-axis oriented films. To our knowledge, the growth of a-axis oriented Bi-2223 thin films is demonstrated for the first time.

The non-c-axis and a-axis oriented films enable fabrication of novel device structures expected to be the epoch-making high-power THz devices. The long awaited break through is focused especially on the coherent THz emission devices.

研究分野：材料科学

キーワード：MOCVD法 ビスマス系酸化物超伝導体 薄膜 配向制御 テラヘルツ素子

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 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 (IJ) 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., Phys. Rev. B **50**, 7065-7084, 1994., M. Tachiki et. al., Phys. Rev. B **71**, 134515, 2005.), その理論の正しさは、アルゴン国立研究所で実験的に検証され (L. Ozyuzer, M. Tachiki, T. Tachiki, et. al., Science, **318**, 1291-1293, 2007.), 当該分野で大きなインパクトを与えた。

(2) テラヘルツ (THz) 波はガン診断、食品検査、危険物探知など、X線に替わる非破壊検査法として、「安全で安心な」素子への応用が期待されているが、「暗黒の光」と呼ばれるように、電磁波の中でもその研究は少ない。とくに固有ジョセフソン接合 IJ を用いた素子は、THz 帯で自在に周波数を可変でき、コヒーレントかつ連続な単色光の発振が可能という優れた特長を持つため、小型で高性能な固体 THz 発振器が実現できる。それに加え、近年の超小型冷凍機の著しい発展により、容易に極低温まで冷却できるようになった。

(3) しかし、アルゴン国立研究所の実験では、素子の素材にバルクが使われており、発振強度は  $0.5 \mu\text{W}$  と低く、実用化に必要な  $\text{mW}$  レベルの発振強度にはほど遠い。現在、この THz 波の「強度問題」は、実用化に向けてブレークスルーするべき最大の問題となっている。

(4) 遠藤 和弘 (研究代表者) は最高の臨界電流密度  $J_c$  を持つ  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  (Bi-2223) 単結晶薄膜の作製に世界ではじめて成功した (K. Endo, et. al., Nature, **355**, 327-328, 1992.)。薄膜はバルクとは異なり、自然界には無い配向の結晶が作製でき、また半導体プロセス加工により部品を集積化し、小型で全固体一体型の発振器が実現できる。そのため、薄膜を用いて THz 素子を作製することは、実用化という観点からは不可欠である。

## 2. 研究の目的

我々は、非  $c$  軸や  $a$  軸配向のビスマス系酸化物超伝導体の単結晶膜を用いると、表面に電極を設けるだけの極めて簡単な構造で、実用化に向けブレークスルーするべき最大の課題である、高強度の THz 波を発振する新しい素子ができることを着想した。これは、バルク結晶や  $c$  軸配向膜では不可能である。

そこで、本研究では有機金属化学気相法 (MOCVD 法) を用いて、THz 発振に不可欠な低誘電率単結晶基板上に、配向性を制御したビスマス系酸化物超伝導体の単結晶膜を作製することを目的とする。

## 3. 研究の方法

(1) 本研究で用いた 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いため、高い結晶性を持つ高品質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使い、加熱方式は高周波誘導コイルによる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、 $\text{Bi}(\text{o-Tolyl})_3$  および  $\beta$ -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。

(2) 作製した薄膜の表面モフォロジーの観察には走査型電子顕微鏡 (SEM) および原子間力顕微鏡 (AFM)、結晶構造および配向状態の測定には新たに開発した X 線回折 (XRD) を用いた。薄膜の組成と膜厚は誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP-OES) により求めた。超伝導特性は直流 4 端子法により評価した。

## 4. 研究成果

(1) 配向性の制御はビスマス系銅酸化物と結晶基板との格子の整合性を利用した。図 1 には  $c$  軸配向膜を作製するときの膜と基板の格子の整合性、図 2 には非  $c$  軸配向膜を作製するときの格子の整合性を示す。

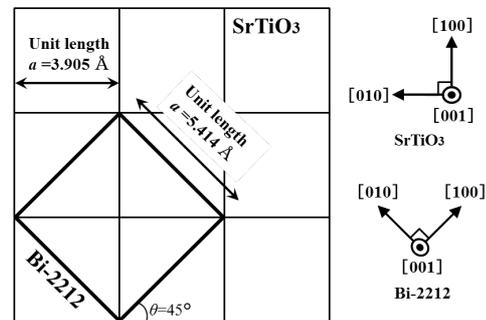


図 1.  $c$  軸配向 (001)Bi-2212 薄膜と (001)SrTiO<sub>3</sub> 単結晶基板との格子の整合性

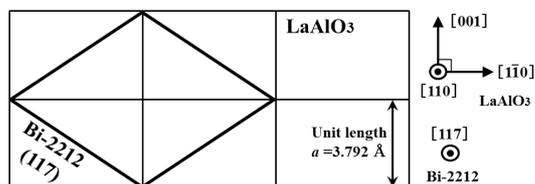


図2. 非  $c$  軸配向(117)Bi-2212 薄膜と(110)LaAlO<sub>3</sub>単結晶基板との格子の整合性

(2) 我々は、薄膜と基板との格子整合を持ち、かつ THz 発振に不可欠な低誘電率を持つ単結晶基板を選択し、成膜温度、圧力、ガス分圧、原料供給速度の MOCVD の成膜条件などを最適化し、ビスマス系酸化物超伝導体の薄膜作製を行った。得られた薄膜の配向性や結晶性の評価は、本研究で開発した X 線回折による新しい配向性評価法を用いた。

(3) その結果、低誘電率の単結晶基板の上に、 $c$  軸が 1 方向に約 45 度傾いて揃った、双晶のない高品質なビスマス系酸化物超伝導体の非  $c$  軸配向単結晶膜を作製した。また、世界ではじめて、究極の配向制御と言える、 $a$  軸が基板に垂直に配向し、 $c$  軸が基板に平行、かつ  $b, c$  軸が面内で規則的に配列した、ビスマス系酸化物超伝導体  $a$  軸配向単結晶膜の作製に成功した。

(4) これらの単結晶薄膜では、薄膜表面に電極を設けるだけの極めて簡単な構造(プレーナ型)で、電極間に多数の IJJ 接合を作ることができるため、高出力の THz 素子を作ることが可能になり、懸案の「THz 波発振の強度問題」をブレークスルーすると期待される。

## 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42件)

H. Yamasaki, K. Endo, "Nanostructural Defects and Critical Current Densities in High-quality Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+x</sub> Epitaxial Thin Films Prepared by MOCVD", IEEE Trans. Appl. Supercond., **25**, 7900504-1,-4 (2015). (査読あり) DOI: 10.1109/TASC.2014.2369746

K. Endo (1 番目), S. Arisawa (3 番目), 他 4 名, "Spin Coated Bi-Sr-Ca-Cu-O Films", Proc. 22nd Intl. Conf. Composites / Nano-Engineering (ICCE 2014), CDROM, (2014). (査読あり)

K. Endo (1 番目), N. Ikenaga (6 番目), 他 5 名, "Growth of (001) or (115) Bi-2201 Thin Films by Spin Coating and MOCVD Targeting Future Electronics Applications", J. Phys.: Conf. Ser., **507**, 01201-012014 (2014). (査読あり) DOI: 10.1088/1742-6596/507/1/012011

H. Yamasaki, K. Endo, "Nanostructural Defects for Effective Flux Pinning in High-quality Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+x</sub> Epitaxial Thin Films with High Critical Current Density", Supercond. Sci. Technol., **27**, 025014-025023 (2014). (査読あり) DOI: 10.1088/0953-2048/27/2/025014

立木 隆, 堅田 寛, 内田貴司, 「Bi-2212 固有ジョセフソン接合を用いたテラヘルツ波発振素子の放射特性の解析」, 低温工学, **49**, 367-372 (2014). (査読あり) DOI: 10.2221/jcsj.49.367

T. Tachiki (1 番目), T. Uchida (3 番目), 他 1 名, "Evaluation of Cavity Modes in Superconducting Intrinsic-Josephson-Junction Oscillators for Terahertz-wave Generation", J. Infrared Milli. Terahz. Waves, **35**, 509-516 (2014). (査読あり) DOI: 10.1007/s10762-014-0070-3

T. Uchida (1 番目), T. Tachiki (3 番目), 他 1 名, "High DC Sensitivity of VO<sub>x</sub> Bolometer Thin Films on Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> Membranes Fabricated by Metal-organic Decomposition", Jpn. J. Appl. Phys. **53**, 068009/1-3 (2014). (査読あり) DOI: 10.7567/JJAP.53.068009

遠藤和弘 (1 番目), 池永訓昭 (4 番目), 有沢俊一 (5 番目), 他 4 名, 「スピコート法による BSCCO 薄膜の格子エンジニアリング」, The Papers of Technical Meeting on Physical Sensor, IEE Japan, PHS-13-40, 11-14 (2013). (査読あり)

有沢俊一 (1 番目), 遠藤和弘 (5 番目), 他 5 名, 「走査 SQUID 顕微鏡による酸化物超伝導薄膜中の磁束・電流・欠陥の同時評価」, IEE Trans. Sensors and Micromachines, **133**, 312-313 (2013). (査読あり)

S. Arisawa (1 番目), K. Endo (5 番目), 他 4 名, "Utilization of Scanning SQUID Microscopy for Characterization of Superconducting Thin Films", Proc. 21st Intl. Conf. Composites/nano-Engineering (ICCE2013), 51-52, CDROM (2013). (査読あり)

L. N. Son, T. Tachiki, T. Uchida, "Fabrication and Evaluation of Thin-Film Spiral-Antenna-Coupled VO<sub>x</sub> Microbolometer", Jpn. J. Appl. Phys. **52**, 046601/1-4 (2013). (査読あり)

K. Endo (1 番目), S. Arisawa (3 番目), 他 3 名, "Growth Aspect of Thin-Film Composite Heterostructures of Oxide Multicomponent Perovskites for Electronics", *Jpn. J. Appl. Phys.* **51**, 11PG09-1 - 11PG09-6 (2012). ( 査読あり ) DOI: 10.1143/JJAP.51.11PG09

K. Endo, N. Ikenaga, P. Badica, "Multi-Component Oxide Thin Films and Heterostructures for Electronics: Growth Principles", *Adv. Sci. Technol.*, **77**, 209-213 (2012). ( 査読あり ) DOI: 10.4028/www.scientific.net/AST.77.209

K. Endo (1 番目), S. Arisawa (3 番目), N. Ikenaga (6 番目), M. Seto (7 番目), H. Saito (8 番目) 他 4 名, "Thin Film Composite Heterostructures of Oxide Multicomponent Perovskites for Electronics", *Proc. Mater. Res. Soc. Symp.*, **1454**, 175-181 (2012). ( 査読あり ) DOI: 10.1557/opl.2012.1345

K. Endo (1 番目), S. Arisawa (5 番目), 他 4 名, "Growth Control of High-Tc Superconducting Thin Films for Future Electronics", *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, 20th Anniversary Special Issue, 85-88 (2012). ( 査読あり ) ISSN 1382-3469

H. Asai, M. Tachiki (2 番目), 他 1 名, "Proposal of Terahertz Patch Antenna Fed by Intrinsic Josephson Junctions", *Appl. Phys. Lett.*, **101**, 112602-1, -4 (2012). ( 査読あり ) DOI: 10.1063/1.4751846

H. Asai, M. Tachiki (2 番目), 他 1 名, "Three Dimensional Numerical Analysis of Terahertz Radiation Emitted from Intrinsic Josephson Junctions with Hot Spots", *Phys. Rev. B*, **85**, 064521-1, -8 (2012). ( 査読あり ) DOI: 10.1103/PhysRevB.85.064521

S. Arisawa (1 番目), K. Endo (6 番目), 他 4 名, "Direct Observation of Local Shielding Currents in Superconducting Thin Films under Low Magnetic Field by Scanning Superconducting Quantum Interference Device Microscopy", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**, 095804-1, -4 (2012). ( 査読あり ) DOI: 10.1143/JJAP.51.095804

S. Arisawa (1 番目), K. Endo (7 番目), 他 6 名, "Shielding Current and Magnetic Flux in Oxide Superconducting Thin Films Observed by Scanning Squid Microscopy", *Proc. Intl. Conf. Res. Condensed Mater. Phys.*, **2012**, 2-3 (2012). ( 査読あり ) ISBN: 9789382062639

立木 隆, 内田 貴司, 「固有ジョセフソン接合を用いたテラヘルツ波発振素子のキャピティブモードの計算」, *電気学会論文誌 A*, **132**, 747-752 (2012.). ( 査読あり )

[ 学会発表 ] ( 計 7 0 件 )

K. Endo, P. Badica, "Lattice Engineering and Growth Mechanism Control of HTS Thin Films and Heterostructure by MOCVD and by Spin Coating", *Science and Application of Thin Films, Conference and Exhibition 2014 (SATF 2014)*, Izmir, Turkey, Sep. 19, 2014. ( 招待講演 )

P. Badica, K. Endo, "From HTS Thin Films Growth to Single Crystal Objects Growth", *Science and Application of Thin Films, Conference and Exhibition 2014 (SATF 2014)*, Izmir, Turkey, Sep. 19, 2014. ( 招待講演 )

S. Arisawa (1 番目), K. Endo (5 番目), 他 4 名, "Characterization of Superconducting Thin Films by Scanning SQUID", *Int. Union of Mater. Res. Soc., The IUMRS Int. Conf. in Asia 2014*, 福岡大学, 福岡市, Aug. 24-30, 2014. ( 招待講演 )

K. Endo (1 番目), S. Arisawa (3 番目) 他 4 名, "Spin Coated B-Sr-Ca-Cu-O Films", *22nd Intl. Conf. Composites / Nano-Engineering (ICCE 2014)*, Malta, July 13-19, 2014.. ( 招待講演 )

K. Endo (1 番目), S. Arisawa (6 番目), 他 6 名, "Growth of c-axis and non c-axis Oriented Bismuth-based Cuprate Thin Films by Spin Coating", *23rd Annual Meeting of MRS-Japan 2013*, Yokohama, Japan, Dec. 9-11, 2013. ( 招待講演 )

T. Uchida, H. Katada, T. Tachiki, "Evaluation of Bi-2212 Intrinsic Josephson Device for Antenna-Coupled Oscillator," *The 7th East Asia Symposium on Superconductor Electronics (EASSE 2013)*, Taipei, Taiwan (2013.10) ( 招待講演 )

K. Endo (1 番目), N. Ikenaga (6 番目), S. Arisawa (7 番目), 他 6 名, "Orientation Control in Bi-2201 Films obtained by Spin-Coating", *21st Intl. Conf. Composites / Nano-Engineering (ICCE 2013)*, Tenerife, Spain, July 21-27, 2013. ( 招待講演 )

S. Arisawa (1 番目), K. Endo (5 番目), 他 4 名, "Utilization of Scanning SQUID Microscopy for Characterization of Superconducting Thin Films", *21st Intl. Conf. Composites / Nano-Engineering (ICCE 2013)*, Tenerife, Spain, July 21-27, 2013. ( 基調講演 )

K. Endo (1 番目), N. Ikenaga (4 番目), S. Arisawa (8 番目) 他 7 名, "Oxide Thin Films with Layered Structure Grown by MOCVD", *IUMRS-Intl. Conf. Electron. Mater. (IUMRS-ICEM 2012)*, Yokohama, Japan, Sep. 23-28, 2012. ( 招待講演 )

S. Arisawa (1 番目), K. Endo (5 番目), 他 3 名, "Observation of Quantized Magnetic Flux under Shielding Current Flow by Scanning SQUID Microscopy", IUMRS-Intl. Conf. Electron. Mater. (IUMRS-ICEM 2012), Yokohama, Japan, Sep. 23-28, 2012. (招待講演)

K. Endo (1 番目), S. Arisawa (4 番目), 他 3 名, "Growth of High Temperature Cuprate Superconductors Based Heterostructures", 20th Intl. Conf. Composites or Nano-Engineering (ICC-20), Beijing, China, July 22-28, 2012. (招待講演)

K. Endo, N. Ikenaga, P. Badica, "Multi-Component Oxide Thin Films and Heterostructures for Electronics: Growth Principles", CIMTEC 2012; 4th International Conf. "Smart Materials, Structures and Systems", Montecatini Term, Italy, June 10-14, 2012.

T. Uchida, T. Tachiki, "Fabrication of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  Intrinsic Josephson Junction stack by Metal Organic Decomposition," 11th International Symposium on High Temperature Superconductors in High Frequency Fields (HTSHFF 2012), Miyagi, May, 2012(招待講演)

K. Endo (1 番目), S. Arisawa (3 番目), N. Ikenaga (6 番目), M. Seto (7 番目), H. Saito (8 番目), 他 4 名, "Thin Film Composite Heterostructures of Oxide Multicomponent Perovskites for Electronics", 2012 MRS Spring Meeting, San Francisco, USA, April 9-13, 2012.

#### [産業財産権]

出願状況(計 1 件)

名称: Bi 系酸化物超伝導薄膜の製造方法と Bi 系酸化物超伝導薄膜構造体

発明者: 遠藤 和弘、有沢 俊一

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特許願 2015-107188 号

出願年月日: 平成 27 年 5 月 27 日

国内外の別: 国内

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

遠藤 和弘 (ENDO, Kazuhiro)

金沢工業大学・工学研究科・教授

研究者番号: 50356606

##### (2) 研究分担者

立木 昌 (TACHIKI, Masashi)

東北大学・理学研究科・客員研究員

研究者番号: 20028111

有沢 俊一 (ARISAWA, Shunichi)

物質・材料研究機構・超伝導ユニット・

主幹研究員

研究者番号: 00354340

##### (3) 連携研究者

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

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

斉藤 博嗣 (SAITO, Hiroshi)

金沢工業大学・工学部・講師

研究者番号: 70367457

池永 訓昭 (IKENAGA, Kuniaki)

金沢工業大学・工学部・講師

研究者番号: 30512371

瀬戸 雅宏 (SETO, Masahiro)

金沢工業大学・ものづくり研究所・講師

研究者番号: 90367459