

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 8 日現在

機関番号：12201

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26790029

研究課題名(和文) 外部共振回路との結合による高温超伝導体発振素子の高出力化

研究課題名(英文) Higher output of high-temperature superconductor oscillator by coupling with external resonator

研究代表者

八巻 和宏 (Yamaki, Kazuhiro)

宇都宮大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：90579757

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、高温超伝導体テラヘルツ発振素子を外部共振回路と結合することで、その高出力化に挑戦した。テラヘルツ帯は情報通信、医療、セキュリティーなどの広範な分野で応用が期待され、固体発振素子の開発は急務である。本課題では、高温超伝導体を用いた発振素子の研究として初めて、直列接続した発振素子に金のグラウンドプレーンを導入することで、発振素子の高出力化を目標とした。グラウンドプレーン形成前後での発振時の印加電圧範囲が鋭敏に変化したことから、グラウンドプレーンを介した共振モードの実現が示唆された。併せて、希塩酸改質法によるインピーダンスのミスマッチングの解消といった観点から素子の加工法の改善に取り組んだ。

研究成果の概要(英文)：In this research, we tried to increase its output by combining a high-temperature superconductor terahertz oscillator with an external resonator. The terahertz electromagnetic wave is expected to be applied in a wide variety of fields such as high speed communication, medical care, and security. The development of solid state oscillator in terahertz regime is urgent problem to be solved. We aimed at high power output from superconductor terahertz oscillators, by introducing a gold ground plane to serially-connected two superconducting oscillators for the first time. Since the applied voltage range during oscillation before and after the formation of the ground plane changed sharply, it was suggested that the resonance mode via the ground plane was realized. In addition, from the viewpoint of eliminating impedance mismatching, by the dilute hydrochloric acid reforming method, we worked on improving the processing procedures for realizing the higher output power.

研究分野：銅酸化物高温超伝導体

キーワード：固有ジョセフソン接合 単結晶 電磁波放射 高温超伝導

1. 研究開始当初の背景

高温超伝導体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (以下、BSCCO) は結晶構造中に超伝導性の強い CuO_2 面が絶縁性の強い Bi_2O_2 層を挟む超伝導/絶縁体/超伝導からなるジョセフソン接合を内在し、良質な結晶が得られれば、原子レベルで均一かつ等価なジョセフソン接合が多数積層した構造を成す事から、固有ジョセフソン接合系とよばれる(図1参照)[1]。この固有ジョセフソン接合の特徴として、電流-電圧特性において多重ブランチ構造を取ることが挙げられ、超伝導層が3オングストローム程度の原子層であることから、超伝導層間に生じた電圧は CuO_2 面では遮断されず、隣接するジョセフソン接合との間に新たな結合が生じ、非線形の一次元格子として振る舞うことが知られている[2]。BSCCO が固有ジョセフソン接合的に振舞うことは、宇都宮大学の 大矢教授、入江教授らにより、ドイツの Kleiner 教授と同時期にそれぞれ独立に見出された。この発見は、原子レベルで等価なジョセフソン接合を数百から数千個積層させることが、良質な結晶において可能になるという事実を示しており、多積層ジョセフソン構造に起因する新奇エレクトロデバイスの開発が期待されている。

近年、この固有ジョセフソン接合を内在する BSCCO 単結晶試料をメサ状に加工し直流電圧を印加することでテラヘルツ帯の電磁波が放射されることが確認され注目を集めている[3]。発振周波数が今後の通信分野への応用が期待されるテラヘルツ帯にあることに加え、単一ジョセフソン接合においてピコワット程度だった発振出力がマイクロワットまで上昇したことから、素子内部のジョセフソン接合のコヒーレント動作が示唆され、高温超伝導体の多積層ジョセフソン接合に起因した発振素子としての応用が広く意識されるようになった。

申請者はこの高温超伝導体 BSCCO 発振素子に着目し、素子の加工条件、構造を最適化

することで、当時の世界最高出力である、30 μW レベルでのサブテラヘルツ帯での電磁波発振に成功した(Optics Express 19, 3193 (2011))。また、多重ブランチ構造の内部ブランチにおける発振特性を精査することで、不安定ながらも非常に発振効率の良い特殊な電流電圧状態の存在を確認した。その後の精力的な研究により、高温超伝導体テラヘルツ波発振素子は多積層接合をアレイ化することで、サブテラヘルツ帯(500 GHz)で、0.6 mW 程度の出力を得られることが確認された。しかしながら、アレイ化においては、自己発熱効果などの問題から、各多積層ジョセフソン接合間のコヒーレンスを保つことが極めて困難であり、素子の再生産性、安定化などの面で大きな問題がある。また、スペクトルの線幅は、研究グループや印加電圧などによって若干の差異が見られるものの、23 MHz から 1 GHz 程度であり、必ずしも狭くはない[4]。アレイ化によらない、更なる高周波化、高出力化が実用上望まれ、素子構造の改善は必須の課題である。現時点での高温超伝導体発振素子の効率について考えてみると、電磁波発振時に素子に印加される電力は 40 mW 程度であり、発振効率は最大でも 1.5 %程度である。これは蛍光灯などの既存の発光デバイスの変換効率 5 ~ 10 % に比べて低く、素子の発光効率を上げる事が今後の課題であることが分かる。

一方で、従来型の金属超伝導体を用いたジョセフソン発振素子の研究は 1990 年代を中心に進められてきた。単一ジョセフソン接合からの発光強度は極めて小さいため、外部共振器との結合による高出力化が研究されてきた[5]。素子構造の最適化により、625 GHz で 10 μW 程度の高出力化に成功している[6]。線幅に関しても 19 MHz 程度と、最近の高温超伝導体を用いた発光スペクトルよりも強く共振していることが分かる。一般に共鳴するジョセフソン接合の数が多くなればなるほど、線幅は狭くなるはずなので、この結果は、高温超伝導体発振素子の共鳴状態に向上の余地があることを示唆している。

[参考文献]

- [1] R. Kleiner *et al.*, Phys. Rev. Lett. **68**, 2394 (1992). G. Oya *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **31**, L829 (1992).
- [2] T. Koyama *et al.*, Phys. Rev. **B 54**, 16183 (1996). M. Machida *et al.*, Phys. Rev. Lett. **83**, 4618 (1999).
- [3] L. Ozyuzer *et al.*, Science **318**, 1291 (2007). U. Welp *et al.*, Nature Photon. **7**, 702 (2013).
- [4] M. Li *et al.*, Phys. Rev. **B 86**, 060505 (2012). T. Kashiwagi *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **51**, 010113 (2012).
- [5] S. Han, *et al.*, IEEE Trans. Appl. Supercond. **3**, 2489 (1993).
- [6] A. Kawakami *et al.*, IEICE Trans. Electron. **81**, 1595 (1998).

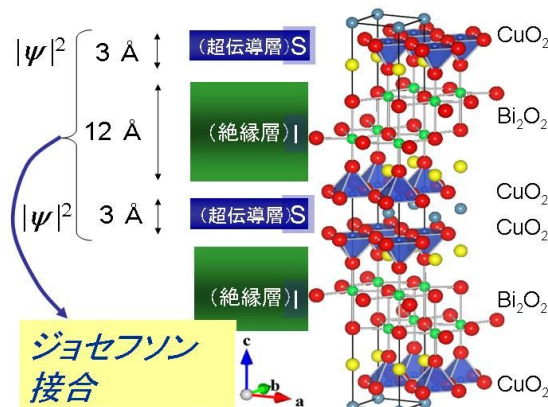


図1. 高温超伝導体の結晶構造の模式図。超伝導層は3オングストロームと原子層のオーダーで、隣接するジョセフソン接合間に結合が生じる。

2. 研究の目的

そこで本研究では、新しい高出力化のアプローチとして、外部共振回路(金のグラウンドプレーン)を有する複数の発振素子の同期動作を提案した。これは、これまで作製してきた高温超伝導体発振素子の上部電極に、外部共振回路として作用することが期待できる金のグラウンドプレーンを微細加工技術を用いて形成することで、発振効率の向上を試みるものである。発振素子に印加された直流の電圧信号は交流ジョセフソン効果により、高周波の交流信号を発生する。この高周波信号は金のグラウンドプレーンを介して結合することで増幅され、こうして増幅された高周波電磁波が回路外部へと発振することで、高い発振効率が期待できる。

併せて、銅酸化物高温超伝導体のエレクトロニクス応用を考える上で、クラックや不純物といった欠陥の少ない良質な単結晶試料をいかに得るかというのは重要な課題である。また、発振素子の高温動作という観点からも新たな固有接合系の探索は意味を持つ。本研究ではフローティングゾーン法によるBSCCO単結晶の育成に取り組み単結晶の結晶性の高品質化を図るとともに、ビスマス系超伝導体の中で最も超伝導転移温度の高いBi2223(CuO₂面が単位胞に3枚)の単結晶育成を試みた。併せて、新たな超伝導エレクトロニクスの実現のための異なる観点からの試みとして、磁性銅酸化物超伝導体として知られるRuGd1212の結晶成長に挑戦した。

3. 研究の方法

(1) 発振素子の高出力化

26年度と27年度においては自己フラックス法、28年度はフローティングゾーン法によって作製したBSCCO単結晶を用いて、高温超伝導体発振素子の高出力化に取り組んだ。平成26年度は、金のグラウンドプレーンを介した複数の発振素子の同期動作、平成27年度は希塩酸改質法によるインピーダンスのミスマッチングの解消と発振素子の内包する接合数の増加に特に着目して研究を進めた。平成28年度は27年度末に所属機関において単結晶育成装置であるフローティングゾーン炉の導入が決まったため、当該装置を用いてBSCCO(Bi2212)単結晶の高品質単結晶の育成に取り組んだ。更にビスマス系高温超伝導体の中で最も転移温度の高いBi2223の単結晶育成にも挑戦した。素子構造の観点からは銅酸化物高温超伝導体テラヘルツ波発振素子の場合、大面積に対応した大きな自己発熱効果が見られるため、電流注入部を微細加工することで電流注入端子が発振素子の電流電圧特性、更には発振特性にどのような変化が生じるか調査した。電磁波の発振検出測定に際しては申請者の所属する研究グループで独自に開発したボウタイアンテナを付与したBSCCO電磁波検出素子を用いた。

(2) 新しい固有接合系の探索

BSCCOは異方性が大きく、現在知られている銅酸化物高温超伝導体の中では最も電磁波発振に適していると考えられる。一方で、BSCCOは4つの陽イオンと1つの陰イオンからなる5元系の化合物であるが、陰イオンの酸素の寄与については研究が盛んに進められてきたものの陽イオンに関しては最適化が進められてきたとは言い難いのが現状であった。そこでBSCCOのカルシウムサイトをイットリウムで置換することでイットリウムの置換が固有接合特性にどのような影響を与えるか自己フラックス法による単結晶の合成によって調査した。併せて、磁性超伝導体として知られるルテニウム系銅酸化物高温超伝導体に着目し、その単結晶育成手法の開発に取り組んだ。

4. 研究成果

本研究課題を遂行することによって主として以下の5つの成果を得た。それぞれの成果について概説する。

(1) BSCCO発振素子の作製技術の高度化と希塩酸改質法により作製したメサの固有接合特性の観測

これまでBSCCOメサの作製に関してはアルゴンイオンミリングによる加工が一般的であった。そのため、高出力化を狙った接合数の大きなメサの作製が困難であった。そこで化学反応を利用した希塩酸改質法を用いることで比較的容易に接合数の大きなBSCCO発振素子を作製することに成功した。作製した発振素子は電流電圧特性を測定し、従来の素子に比べ接合数の多さを反映した大きな印加電圧を示すとともに多重ブランチ構造が観測されたことから確かに固有接合として働いていることを確認した。更にBSCCO検出素子とともに液体ヘリウムで冷却し発振検出測定を行ったところ、アルゴンイオンミリングで作製した素子と同様に電磁波発振することを確認した。

また外部共振回路という観点から発振素子周辺環境の最適化にも取り組んだ。特に今回は直列接続した2つの発振素子の直上に絶縁層を介して金のグラウンドプレーンを形成する技術を開発した。絶縁層としてはSiO₂やフォトレジストなど幾つか試した結果、今回はポリイミドで簡便に形成することとした。実際に作製した素子の光学顕微鏡写真を図2(a)に示す。金で電磁波を閉じ込めることで一方からの電磁波発振が可能となり、更に閉じ込めた波の相互作用により同期動作の向上を期待した。

(2) 金のグラウンドプレーンによる発振特性の変化

図2(b),(c)に金のグラウンドプレーン形成前後での発振素子の電流電圧特性と電磁波応答の印加電流、印加電圧依存性を示す。この結果はまず初めにグラウンドプレーンのない通常の直列接続した2つのメサの特性を測定したのちに、同一メサにグラウンドプレーンを

形成することで、酸素のドーパ量による影響を受けないグランドプレーンの付与の効果のみを観測することに注力した。金のグランドプレーンを形成したことで、発振素子への最大印加電圧が 1000 mV から 1050 mV 程度まで 5 % 強、増加した。これはグランドプレーンを金で構成したため、金の高い熱伝導度を反映した結果と考えられ、想定外の結果ではあったが、発振素子にとってはポジティブに働く結果である。また、電磁波応答が観測された領域に注目するとグランドプレーンの形成によって、発振が見られる電圧範囲がシャープになっていることが分かる。特にグランドプレーン形成後の電磁波発振した電

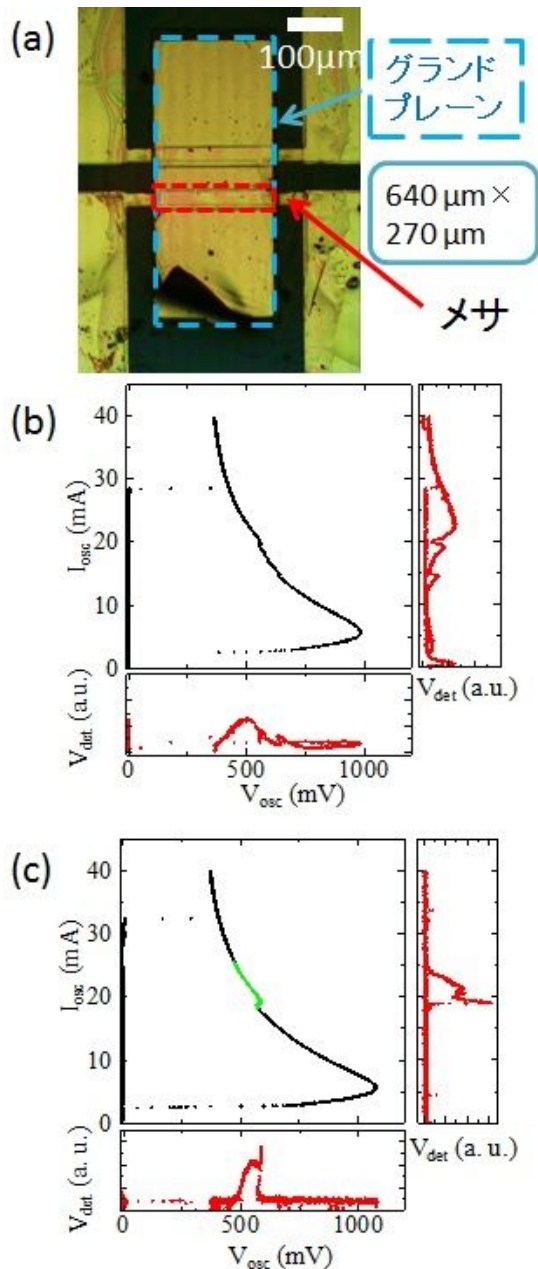


図2. (a)金のグランドプレーンを形成した発振素子の光学顕微鏡写真。グランドプレーン形成(b)前、(c)後での発振素子の電流電圧特性と電磁波応答出力。

流電圧特性を図 2(c)中の緑色のラインで強調したが、図 2(b)に比べ発振電圧領域が狭帯域になっていると共に、印加電流 20 mA 程度で見られた電流電圧特性のキックが大きくなっている。これらの実験結果は、グランドプレーンの形成によって素子の自己発熱効果が一定程度軽減されると共に、発振時の多数の接合がグランドプレーンを介して同期動作することを示唆している。

(3) フローティングゾーン法による高品質 BSCCO 単結晶の育成

超伝導エレクトロニクスを考える上で素子の歩留まりや信頼性は避けては通れない重要な課題である。特に銅酸化物高温超伝導体は 3 から 6 元素程度からなる分解溶融型の複合酸化物であるため、信頼性の高い良質な単結晶基板の作製は非常に難しい。本研究では研究代表者の所属する機関で 27 年度末に単結晶育成装置を導入することが決まったため、当該装置を利用した高品質 BSCCO 単結晶の育成に取り組んだ。実際に育成した単結晶の光学顕微鏡写真を図 3(a)(b)に示す。4 × 10 mm² 程度の平面を有する平滑な BSCCO 単結晶片を得ることに成功した。BSCCO の単結晶の育成には原料棒の作製やその後の高密度化のための高速スキャン、本育成などで一本の単結晶棒を作るのに大よそ 300 時間程度の時間を要する。特に本育成の序盤ではネッキングと呼ばれる溶融部を細くして粒界の数を減らす作業を行うために、24 時間体制での看視が必要である。研究期間において 5 本の Bi2212 単結晶と 1 本の Bi2223 単結晶を育成した。図 3(c)にフローティングゾーン法によって育成した Bi2223 単結晶の抵抗の温度依存性を示すが、超伝導転移温度はオンセットで 110 K 程度となり確かに Bi2223 相が生成していることが分かった。Bi2223 相の形成はエックス線回折測定の結果からも確認したが、測定した回折線の半値幅がブロードなことから、育成した結晶中には微量の Bi2212 相のインターグロースを含有していると考えられる。超伝導エレクトロニクスの実現には信頼性の高い超伝導基板の実現が不可避であり、銅酸化物高温超伝導体テラヘ

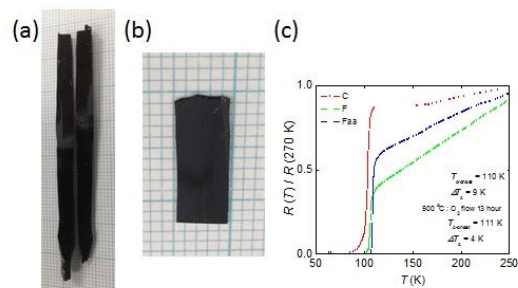


図3. (a)フローティングゾーン法で育成した BSCCO 単結晶の光学顕微鏡写真。(b)平滑な面を切り出したもの。(c)Bi2223 単結晶片の抵抗の温度依存性。

ルツ波発振素子においても用いる単結晶の品質が特性に大きな影響を与えることが指摘されているため[4]、今後も更なる高品質単結晶の育成に取り組んでいく。

(4) カルシウムサイトへのイットリウム置換による BSCCO 固有接合特性の変化

BSCCO のカルシウムサイトに仕込み組成値において 30 %までイットリウムを置換し固有接合特性の変化を評価した。イットリウム置換はアンダードーピングに繋がることから知られており、本研究では自己フラックス法を用いてイットリウム添加 BSCCO 単結晶を育成した。エックス線回折測定の結果からイットリウムの仕込み値 30 %までの範囲においてエックス線回折測定の結果は格子定数の線形な変化を示し、カルシウムサイトへの元素置換を示唆した。一方で 10 %、15 %程度の中間領域では格子定数にばらつきがあり、一様なドーピングが自己フラックス法では難しいことも分かった。得られた単結晶をフォトリソグラフィとアルゴンイオンミリングでメサ状に加工成型し発振素子を作製し、素子の抵抗の温度依存性、電流電圧特性を評価した。電磁波発振の検出には至らなかったものの、イットリウム添加の BSCCO 結晶において初めて固有接合特性を確認すると共に、イットリウムの低ドーピングが高い臨界電流を保ちながら印加電圧の向上に繋がり、発振素子の作製において一定程度有用であることを明らかにした。図 4 にイットリウムの仕込み添加量 10 %の BSCCO 単結晶を用いて作製したメサ構造の電流電圧特性を示す。仕込み組成 10 %置換では臨界電流値が図 2 の素子に比べ大きく減少すると共に、発振素子特有のバックベンド（高電圧領域で見られる負性抵抗）が最早観測されなくなってしまうことが分かった。素子間のばらつきも大きく、高濃度のイットリウム添加は残念ながら銅酸化物高温超伝導体テラヘルツ波発振素子には向いていないことが分かった。

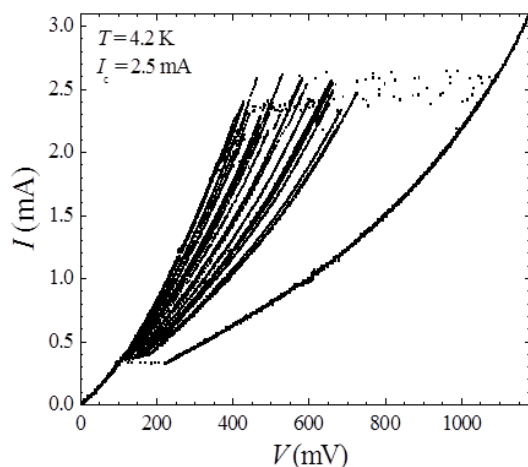


図4. イットリウム添加BSCCOメサの固有接合特性。

(5) ルテニウム系磁性超伝導体単結晶育成手法の開発

ルテニウム系磁性超伝導体は基底状態で反強磁性、磁場中で強磁性的に振る舞い、超伝導性と強磁性が共存する物質として知られている。このような系の研究は超伝導の本質に迫るとい点からも本質的に非常に重要な課題であると言える。本研究では、今回新たに Sr-Gd-Cu-O 系のフラックスに着目し、低温での固相反応を利用した結晶成長に取り組んだ。

実際に育成した試料の SEM 写真を図 5 に示す。アルミナるつぼを用いた実験結果としては世界で初めて一辺 100 マイクロメートルを超える長さを持つ RuGd1212 単結晶の育成に成功した。半定量の元素分析結果は組成的にも RuGd1212 を示唆し、またバルクの単結晶体としては世界で初めて RuGd1212 の c 軸配向した回折エックス線の測定に成功した。

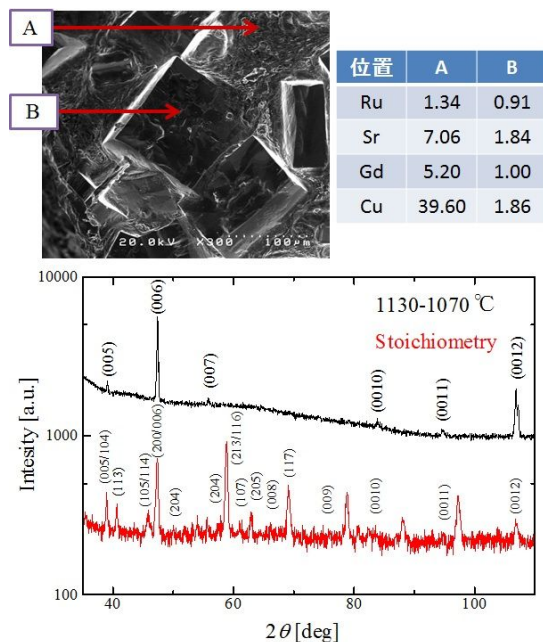


図5. 育成したRuGd1212単結晶のSEM写真、定性分析による半定量分析結果、及びエックス線回折測定による単結晶回折線。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計5件)

- K. Yamaki, K. Murata, A. Irie, “Structural and intrinsic Josephson properties of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-y}\text{Y}_y\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ single crystal”, *Physica C: Superconductivity and its applications*, 査読有, **529** pp40–43 (2016) DOI:10.1016/j.physc.2016.08.011
- M. Kitamura, K. Yamaki, A. Irie, “Nonequilibrium Effect in Ferromagnet-Insulator-Superconductor Tunneling Junction Currents”, *World Journal of Condensed Matter Physics*, 査読有, **6** pp169-176 (2016) DOI:10.4236/wjcmp.2016.63018

A. Irie, K. Akasaka, Y. Kuranari, Y. Yajima, K. Yamaki, "Fabrication of Arrays of BSCCO Intrinsic Josephson-Junction Stacks for THz Oscillator", Superconductive Electronics Conference (ISEC), 査読有, **HF-P18**, pp. 1-3 (2015)

DOI:10.1109/ISEC.2015.7383457

A. Irie, M. Otsuka, K. Murata, K. Yamaki, M. Kitamura, "Influence of Spin Injection on the In-Plane and Out-of-Plane Transport Properties of BSCCO Single Crystal", IEEE Trans. Appl. Supercond., 査読有, **25**, pp. 1800404 (2015)

DOI:10.1109/TASC.2014.23575199

八巻和宏, 田村晃一, 入江晃亘, 「BSCCO サブテラヘルツ発振素子の電流電圧特性と放射特性: 一液体ヘリウムによる直接冷却からみる自己発熱効果」, 低温工学, 査読有, **49(7)**巻, pp373-378, (2014)

DOI:10.2221/jcsj.49.373

[学会発表](計30件)

八巻和宏, 番場幸大, 入江晃亘, 「ルテニウム系銅酸化物の単結晶育成」, 日本物理学会第72回年次大会(2017年) 20aL42-2, 大阪大学豊中キャンパス(大阪府・吹田市), 2017年3月17-20日

A. Irie, Y. Yajima, T. Watanabe, K. Yamaki, "I-V characteristics and THz radiation properties of Bi2212 mesas", EDP4-8, 29th International Symposium on Superconductivity (ISS2016), Tokyo International Forum (東京都・千代田区), Japan, December 13-15, (2016)

K. Yamaki, Y. Bamba, K. Murata, A. Irie, "Growth and Characterization of single crystals in Ru-Sr-Gd-Cu-O system by using self-flux method", The 11th International Conference on Materials & Mechanisms of Superconductivity (M2S), CICG Geneva, ジュネーブ(スイス), August 23-28 (2015)

赤坂圭司, 倉成友理, 八巻和宏, 入江晃亘, 「塩酸改質法により作製した固有ジョセフソン接合テラヘルツ波発振素子」, 第62回応用物理学会春季学術講演会, 11p-A2-6, 東海大学湘南キャンパス(神奈川県・平塚市), 2015年3月11-14日

A. Irie, Y. Kuranari, K. Akasaka, K. Murata, K. Yamaki, "Fabrication and characterization of intrinsic Josephson junction THz oscillators", The 9th International Symposium on Intrinsic Josephson Effects and THz Plasma Oscillations in High-Tc Superconductors (THz-PLASMA2014), Kyoto University (京都府・京都市), December 1 (2014)

[その他]

入江晃亘, 北村通英, 八巻和宏, 「超伝導デバイス開発 超伝導とナノテクロノジーで拓未来」, JUnow 第36号, pp12-13, 2015年4月20日

6. 研究組織

(1)研究代表者

八巻 和宏 (YAMAKI, Kazuhiro)

宇都宮大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 90579757

(2)研究協力者

入江 晃亘 (IRIE, Akinobu)

倉成 友理 (KURANARI, Yuri)

赤坂 圭司 (AKASAKA, Keiji)

谷島 吉彦 (YAJIMA, Yoshihiko)

渡辺 隆 (WATANABE, Takashi)

番場 幸弘 (BAMBA, Yukihiro)