

高感度超伝導磁気センサを目指した安価で環境にやさしい プロセスの提案

米子工業高等専門学校 西尾 有輝

要旨

超伝導に特有の構造であるジョセフソン接合は、電流駆動による次世代型の低燃費・高速スイッチング素子への実用化が期待されている。また高感度な磁気特性から、地磁気の1億～10億分の1程度という微小磁場の測定が可能な SQUID 磁束計への応用が既に成功し、学術・産業界へ広く普及している。しかしながら、ジョセフソン接合素子の作製にはナノメートルオーダーの均一な絶縁層が必要であり、プロセスの複雑化による高コスト化が避けられない。本研究では、結晶の面間方向にジョセフソン接合を積層する超伝導体である $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ ($n=1\sim 3$) 高温超伝導針状結晶（以下、Bi系ウイスカー）に着目した。そして、この結晶を“水に浸ける”だけでジョセフソン素子が作製できる方法を考案し、様々な評価を行った。

その結果、複雑なプロセスを一切含まず、Bi系ウイスカーを用いたジョセフソン接合素子の開発に成功した。作製したジョセフソン接合素子の I - V 特性からギャップ電圧を算出したところ、ジョセフソン接合1層分の特性が観測できた。これにより、水に浸ける時間を変化させることで、ジョセフソン接合の積層数を自在に制御できる可能性が示された。

1. 緒言

超伝導体は究極の省エネルギー材料として知られ、応用分野は多岐にわたる。例えば、量子コンピュータに用いられている単一磁束量子 (SFQ: Single Flux Quantum) 回路や超伝導量子干渉計 (SQUID: Superconducting Quantum Interference Device) など次世代型の低燃費・高速スイッチング素子や高感度磁気センサに用いられている。これらの超伝導体を用いた高速スイッチング素子・高性能磁気センサは、ジョセフソン接合と呼ばれる構造を持った素子で構成されている。ジョセフソン接合とは数 nm の薄い絶縁層を2つの超伝導体で挟み込んだ構造をしており、超伝導電流が絶縁層をトンネル効果によって通過することができる。



図1 ジョセフソン接合素子を用いた量子コンピュータ¹⁾

現在、実用化されているジョセフソン接合素子は、作製の容易さの観点から低温超伝導体で構成されている。しかしながら、低温超伝導体の運用には液体ヘリウムを使うためコストがかかる。そのため、液体窒素で運用可能な高温超伝導体を用いたジョセフソン接合素子の実用化が渴望されている。

高温超伝導体は結晶の面間方向に自然とジョセフソン接合を積層する“固有ジョセフソン接合構造”を有する。しかしながら、高温超伝導体の面間方向に電流を流すためには、図2に示すように電流経路を偏向しなければならない。このような加工は集束イオンビーム (FIB: Focused Ion Beam) という非常に高価な微細加工装置を必要とし、作製に莫大なコストや時間がかかる²⁾。

そこで私は、微細加工装置を用いることなくジョセフソン接合素子を作製する方法として、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ ($n=1\sim 3$) 高温超伝導体の完全結晶である Bi系高温ウイスカーに着目した。しかしながら通常、面間方向の抵抗が大きいため超伝導体電流は図2に示す電流経路①を通り、ジョセフソン接合特性を得ることが出来ない。

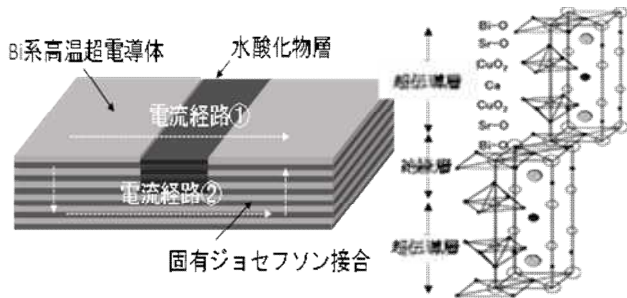


図2 新プロセスを用いた超電導電流の偏向

図3 Bi系高温超電導体の結晶構造

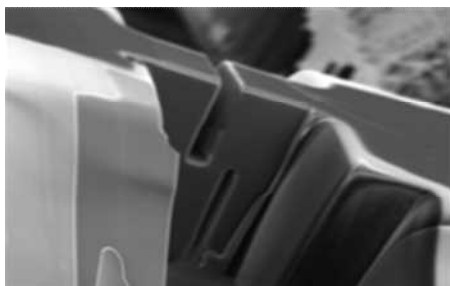


図4 FIB加工で作製されたジョセフソン接合素子³⁾

そこで私はジョセフソン接合素子のことを調べていると「古い試料でのみ稀にジョセフソン接合特性が観測される」というデータを発見した。古い試料は、長い間大気に曝されているはずである。大気中に含まれる成分としては、水が考えられる。そこで私は、あえて水にウィスカーを浸けることで同様にジョセフソン接合特性を再現できるのではないかと興味を持った。水に浸けるだけでジョセフソン接合素子が作製できれば、コストや作製難易度の面で非常に有利である。

本研究では水に Bi 系ウィスカーを浸ける方法を“水浸処理法”と呼ぶことにする。水浸処理法によって Bi 系ウィスカーを部分的に絶縁体化すれば、超電導電流が電流経路②に偏向されるはずである。これによって簡単なプロセスでジョセフソン接合の特性が得られるようになると期待できる。

2. 実験方法

2.1 Bi系ウィスカーの育成

まず Bi 系ウィスカーの育成を行う。原材料の元素比が Bi : Sr : Ca : Cu : Al = 2 : 2 : 2 : 4 となるように計量し、混合する。これをマッフル炉で 1200°C、0.5h 加熱して熔融させる。熔融した原材料を表面に Al₂O₃ 粉末を散布した鉄板で挟んで冷やし、Bi 系ウィスカーの母材を作製する。この作製方法は ASGQP 法⁴⁾と呼ばれる。

2.2 水浸ウィスカーの作製

次に Bi 系ウィスカーの電流-電圧 (*I-V*) 特性等を測定するために4つの電極を付ける。ウィスカーの表面にマスクを置

き、金蒸着を行うことで電極を作製した。金を選んだ理由は、水に安定な金属だからである。その後、図5に示す通り Bi 系ウィスカーの電圧端子間に蒸留水を染み込ませた紙を置くことで水浸した。この際、水が広がらないように両端に銅線を配置した。

水浸処理の条件は水温 25°C、水浸時間 4h~6h である。

2.3 特性評価

(1) 水浸部分の形状観察

走査型電子顕微鏡(SEM : Scanning Electron Microscope) は試料表面に電子線を照射し二次電子を励起させ、それを検出し光に変換することによって、試料の拡大像を得る装置である。

これを用いて作製した水浸処理を施したウィスカーの水浸した部分とそうでない部分の表面を観察し比較した。

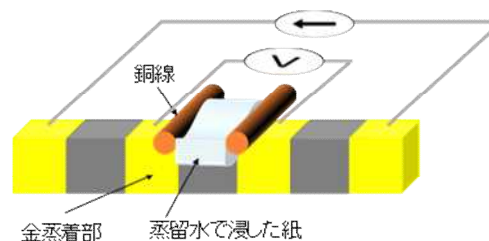


図5 Bi系ウィスカーの水浸の様子

(2) 水浸部分の化学結合状態分析

SEMでは試料表面の形状しか観察できない。そこで、X線光電子分光法(XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy)を用いて目に見えない化学結合状態の分析を行った。XPSは物質の表面にX線を照射し、励起した光電子の運動エネルギーの測定から化学結合状態(酸化、還元、不純物など)を見積もる方法である⁵⁾。この分析により、水浸処理による水酸化物層形成の有無および表面の化学結合状態の変化を確認した。

(3) 電流-電圧 (*I-V*) 特性測定

4端子通電法を用いた電流-電圧 (*I-V*) 特性の測定を行った。Bi系高温超電導体の持つ固有ジョセフソン接合の特徴である約 0.02~0.03V 程度の電圧の飛び、及び電流増加時と減少時で異なった電圧の値をとるヒステリシス特性の有無を調査した。この測定により、ジョセフソン接合素子を作製できたか確認できる。

3. 結果と検討

(1) SEM

図6に水浸したウィスカーのSEM像を示す。SEM像の①の水浸されている部分と②の水浸未処理端部分のSEM像を比較してみたが表面に大きな差は見られなかった。また、エネルギー分散型分析装置(EDX : Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)を用いて表面分析による組成比の比較も行ったが水浸処理部と水浸未処理部分で組成比がほぼ同じ値であり、水酸化物層の析出は確認できなかった。この原因とし

てEDXの分析深さ(数 μm)に対して水浸処理によってできる水酸化物層が非常に薄く、分析の際に水酸化物層の下にある超電導体の組成と平均化されてしまったためだと考えられる。そのためEDXよりはるかに薄い表面層化学結合状態を分析を行うことのできるXPSを用いて化学結合状態の分析を行った。

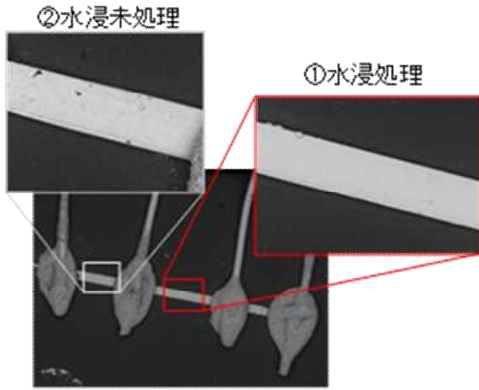


図6 水浸ウィスカーのSEM像

XPS

図7(a)-(c)にXPSで分析した(a)単結晶、(b)ノーマルウィスカー、(c)水浸されたウィスカーの3つの酸素に関するスペクトル(O 1s XPSスペクトル)を示す。この時、単結晶は真空中での劈開を行ったため、表面への付着が考えられる不純物の炭素や炭酸塩、水酸化物等がほとんど検出されなかった。一方、ノーマルウィスカーは微小な酸化物結晶であるため劈開や真空加熱等の表面の浄化を行うことができない。そのため表面に不純物層が存在する。3つのO 1s XPSスペクトルを比較した結果、(c)の水浸されたウィスカーにおいてノーマルウィスカーで僅かに検出された水酸化物によるピークの相対強度が著しく増加していることが確認できる。

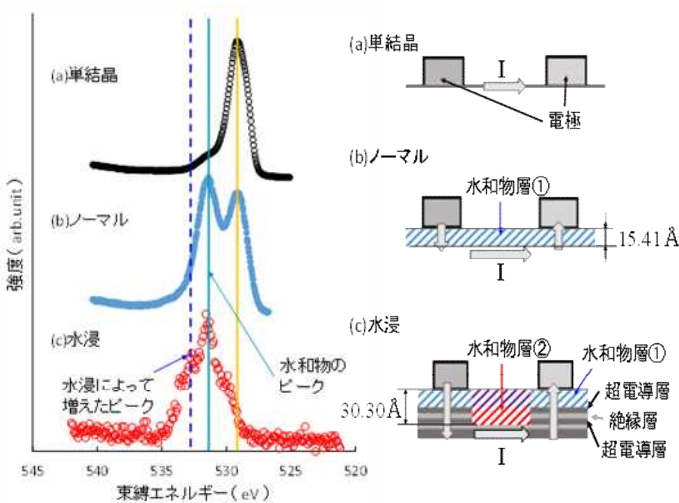


図7 水浸処理したBi系高温超電導体の化学結合状態

図8 水浸処理による表面状態の変化

このことから水浸処理によって、水浸されたウィスカーの表面には元々存在した水酸化物層に加えて新たに水酸化物層が形成されたことが分かる。

XPSスペクトルから図8中の水酸化物層②の膜厚を二層モデルを用いて水浸膜厚を計算すると30.30Åであった。Bi系ウィスカーの固有ジョセフソン接合1層分の厚さが約31Åであることから本実験で固有ジョセフソン接合1層分が水浸処理法によって作製できたことが分かった。

(2) 電流-電圧 (I - V) 特性

図9に水浸していないウィスカーの I - V 特性、図10に水浸したウィスカーの I - V 特性を示す。ここで図9と図10を比較してみると図9では見られなかった電圧の飛びが図10では面間方向の臨界電流(I_c)を超えた5mA付近で確認でき、電圧は0.02V程度飛んでいることが分かる。また、図10中の

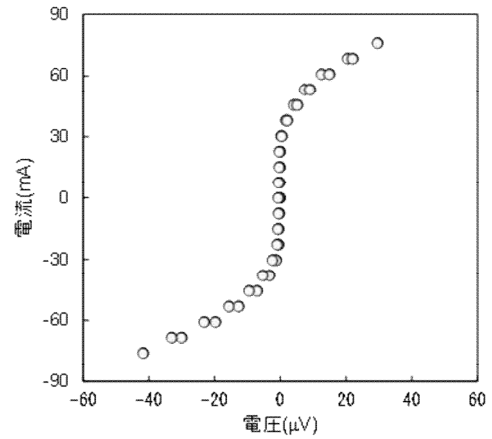


図9 水浸していないウィスカーの I - V 特性

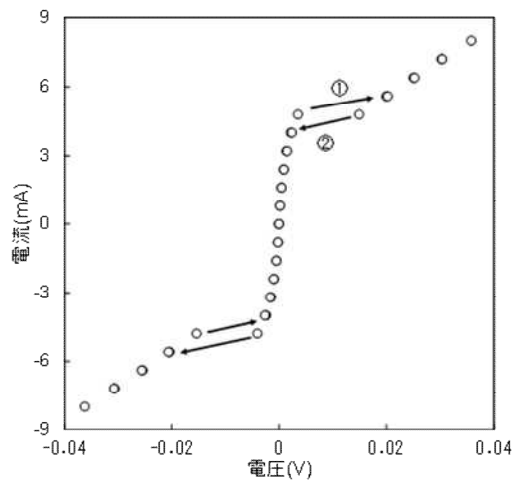


図10 6時間水浸したウィスカーの I - V 特性

矢印②の方向に電流を下げた際、電流増加時(矢印①の方向)とは異なった経路を通っており、いわゆるヒステリシス特性を示した。これらの特性は一般的なジョセフソン接合素子と同様な振る舞いである。従って、水浸処理法を用いることにより微細加工無しでジョセフソン接合素子が作製できることが分かった。

4. 結言

この研究では“水浸処理法”という微細加工を必要としない簡単なプロセスを用いてジョセフソン接合素子の作製を試みた。Bi系ウイスカーを水温 25°C、水浸時間 6h の条件で水浸した結果、約 20mA の電圧の飛びが発生するジョセフソン接合素子を作製できることが分かった。

水浸した試料の成分分析を XPS を用いて行ったところ水浸されたウイスカーからノーマルウイスカーと比べて多くの水酸化物を確認できた。また二層モデルを用いた計算により水酸化物層の膜厚は 30.30Å と Bi 系ウイスカーの固有ジョセフソン接合 1 層分とほぼ同じ値となった。

参考文献

-
- [1]http://stat.yukan-news.ameba.jp/ynews_images/20130620/18/c1/c4/j/o03200320index.iapp.jpg
 - [2] H. B. Wang et al., Appl. Phys. Lett. **77** (2000) 1017.
 - [3]http://www.phys.aoyama.ac.jp/~w3-kitano/photo/IJJ_stack_Bi2212.jpg
 - [4] H. Uemoto et al., Physica C, **392** (2003) 512.
 - [5]加藤鉄也,ユニケミー技報記事抜粋, No39,7(2004)

)