

真性ジョセフソン接合を用いた $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ 超伝導デバイスの開発

岸田 悟 鳥取大学工学部
kishida@ele.tottori-u.ac.jp

Fabrication of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ Superconducting Devices with Intrinsic Josephson Junctions
Satoru Kishida
Faculty of Engineering, Tottori University

アルミナ(Al_2O_3)粒子を散布したガラス急冷体を用いて $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ (Bi-系)ウィスカーを育成した。ウィスカーは高い結晶性を持つことから、真性(固有)ジョセフソン接合を用いた超伝導デバイスへの応用が期待されている。本研究では、我々によって提案されたBi系ウィスカーを育成するための新しいアルミナ粒子散布ガラス急冷体 (ASGQP: Al_2O_3 -seeded glassy quenched platelet) 法を、それによって育成されたBi系ウィスカーの特性やウィスカーを使って製作された超伝導デバイスについて紹介する。ASGQP法は従来からのガラス急冷体法における問題点が明らかにされ、改良が加えられた。結果として、従来法と比較してBi系ウィスカーの成長速度は3倍以上も速く、しかも育成されたウィスカーの特性は結晶性や超伝導性において優れていることがわかった。

1. 序論

酸化物高温超伝導体は様々な分野で応用されつつある。中でも、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ (Bi系)超伝導体はCu-O層数であるnの値が増加すると、c軸長が増加し、超伝導臨界温度も変化する興味ある材料である[1-4]。Bi系超伝導体の結晶構造には超伝導体-絶縁体-超伝導体(S-I-S: Superconductor-Insulator-Superconductor)が含まれており、大矢らはこの構造からの電流-電圧特性を $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$ (Bi-2212)単結晶を初めて観測した[5,6]。以降、薄膜、単結晶やウィスカーなどでS-I-S構造のJosephson接合特性が観測された。これを固有(真性)ジョセフソン接合と呼ぶ。

最近、多くの研究者はジョセフソン接合を持つ超伝導デバイスに関する研究を行っている。しかし、Bi系酸化物高温超伝導体の超伝導電子のコヒーレンスが短いので、SIS構造における絶縁層の厚さは極めて薄く、高品質であることが要求される。故に、ジョセフソン接合の製作は一般に酸化物高温超伝導体では非常に困難で

ある[7,8]。Bi系超伝導体は層状構造を持っているので、積層(stacked)固有ジョセフソン接合[9]が形成される。故に、超伝導デバイスに応用するためには有望な材料の一つである[10,11]。実際、Bi系ウィスカーを使って活発に超伝導デバイスが製作されている[12-14]。高性能な超伝導デバイスを製作するには、高品質なBi系超伝導ウィスカーを育成する必要がある。というのは、超伝導デバイスの性能が超伝導材料の品質に依存するからである。しかし、ウィスカーの成長機構は明らかにされておらず、現在のところウィスカーの成長速度は遅い。

本研究では、Bi系ウィスカーに関する新しい成長法、ASGQP(Al_2O_3 -seeded glassy quenched platelet)法を提案し、大型でしかも高品質なウィスカーを育成するための条件を明らかにした。さらに、Bi系ウィスカーの結晶性、組成や超伝導特性を報告し、及びBi系ウィスカーを用いて製作された超伝導デバイスについても紹介する。

2. Bi系ウィスカーの育成と特性評価

2.1 実験方法

ガラス急冷体を作製するための原材料の組成は Bi: Sr: Ca: Cu: Al=1:1:1:2:0.75 であり、それは Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , CuO と Al_2O_3 粉末から準備された。計量・混合された原材料はアルミナ坩堝に移され、空气中で 0.5 時間、 1100°C で加熱された。この温度では原材料は融解されている。この融液を、アルミナ粒子が散布されており、研磨された鉄板に流して、直に別の鉄板で抑えてつけることによって急冷体を作製する。研磨した鉄板にアルミナを散布することは、ガラス急冷体の表面にアルミナ粒子を植えつけることである。このプロセスを含むウイスカー育成法を ASGQP 法と呼び、長くて高品質な Bi 系ウイスカーを得るためには非常に重要なプロセスである。

ASGQP 法によって育成された Bi 系ウイスカーは、抵抗-温度(R-T)特性、電流-電圧(I-V)特性、X線回折(XRD)パターン、走査型電子顕微鏡(SEM)、電子プローブ微小部分分析法によって測定され、ウイスカーの超伝導臨界温度(T_c)、臨界電流密度(J_c)、表面形態、超伝導相は決定された。

2.2 結果と検討

Fig.1 は、ガラス急冷体から育成された Bi 系ウイスカーの SEM 写真を示している。Bi 系ウイスカーの成長時間と温度はそれぞれ 2h と 870°C であった。これらの結果から、Bi 系ウイスカーがガラス急冷体表面に散布されたアルミナから成長することがわかった。



Fig.1 870°C 、48時間加熱されたガラス急冷体から成長したBi系ウイスカーのSEM写真

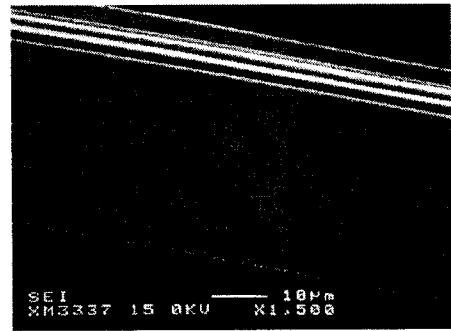


Fig.2 870°C 、48時間で育成された Bi 系ウイスカーの SEM 写真

Fig.2 は、48 時間、 870°C で急冷体から育成された Bi 系ウイスカーの SEM 写真を示している。ASGQP 法で育成されたウイスカーは従来のガラス急冷体法(急冷体表面にアルミナ散布を行なわない方法)によるウイスカーと比較して非常に平坦な表面を持ち、ウイスカーの幅は約 $30\text{--}60\ \mu\text{m}$ [15]。

Fig.3 は、育成時間を関数とした Bi 系ウイスカーの長さ依存性を示している。Bi 系ウイスカーは ASGQP 法によつ成長温度が $870 \pm 5^\circ\text{C}$ 、酸素ガス流量が $120\text{ml}/\text{min}$ で育成された。図に示されるように、ウイスカーの長さは成長時間と共に増加し、最終的に 100 時間ぐらいで飽和した。ウイスカー成長率は成長時間に依存するので、最大成長率は育成時間が 20 時間の結果から決定された。この値は約 $0.3\text{mm}/\text{h}$ であり、従来法のアルミナ粒子を散布しないガラス急冷体を用いて成長した場合よりも 3 倍ぐらい大きかった。

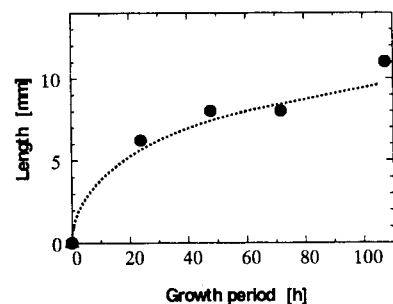


Fig.3 成長時間に対する ASGQP 法によって育成されたウイスカーの長さ依存性：成長温度 $870 \pm 5^\circ\text{C}$ 、酸素ガス流量 $120\text{ml}/\text{min}$ 。

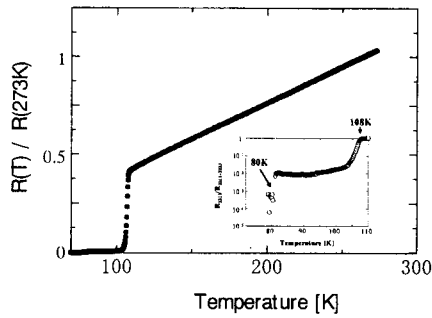


Fig.4 ASGQP法で育成されたBi系ウィスカーの抵抗-温度特性. ここでは、ウィスカーは107時間の育成時間と870℃の成長温度で作製された。

Fig.4は、酸素ガス流量 120ml/min, 107時間, 867℃で育成された Bi 系ウィスカーの R-T 特性を示している。ウィスカーは常伝導状態で金属的な抵抗の温度依存性を示した。このウィスカーには Bi-2212 と Bi-2223 超伝導相が含まれており、それらの超伝導相の臨界温度はそれぞれ、およそ 80K と 108K であった。さらに、Bi-2212 と Bi-2223 相の温度遷移幅はそれぞれ、およそ 2K と 4K であった。この結果は、ウィスカーが高品質であることを示している。測定電流パスにおける Bi-2223 相に対する Bi-2212 相の割合は非常に小さく、1%以下だった。

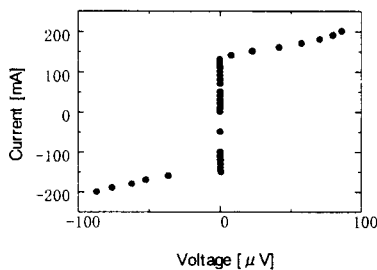


Fig.5 ASGQP 法によって育成された Bi 系ウィスカーの電流-電圧特性.

Fig.5 は、Fig.4 で示された Bi 系ウィスカーの電流-電圧特性を示している。なお、

測定は 0T, 60K で行なわれた。図に示されるように、臨界電流 I_c は Bi 系ウィスカーの ab 面において 150mA であった。この値からウィスカーの断面積を考慮することによって臨界電流密度 J_c は決定された。ウィスカーの J_c は 60K, 0T でおよそ $10^4 A/cm^2$ 以上であった。

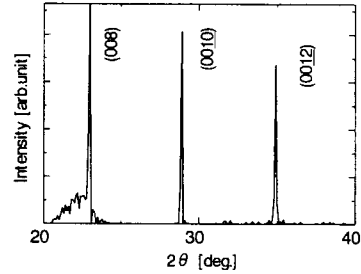


Fig.6 ASGQP 法によって育成された Bi系ウィスカーのX線回折パターン.

Fig.6 は、Fig.4 で示された Bi 系ウィスカーの X 線回折パターンを示している。これは、ウィスカーが他の不純物相を含まない単相であることを示している。さらに、Bi-2212 相超伝導体の (0010) ピークの半値幅 (FWHM : Full-Width-Half-Maximum) の値は 0.06° 以下であった。これらの結果から、Bi 系ウィスカーが高い結晶性を有することがわかった。

図には示さないけれども、Bi 系ウィスカーの組成を調べた。急冷体表面に散布したアルミナ粒子、ガラス急冷体を作製するためのアルミナ坩堝、急冷体を入れるアルミナボードが使用されているにも関わらず、EPMA ではウィスカー中には、いかなるアルミも含まれていなかった。ウィスカーの組成は EPMA 測定結果から Bi:Sr:Ca:Cu = 29:18:20:33 と見積もられた。この値は、Bi : (Sr,Ca) : Cu = 29 : 38 : 33 と考えると、ほぼ Bi-2212 超伝導体の組成に等しい。Bi 系ウィスカーの組成分析は非常の困難であるが、この結果が正しいとすると、Ca は Sr 位置を占有していることが考えられる。実際、 $YBa_2Cu_3O_y$ ウィスカー育成においても Ca と Te が使用されるが、Ca がウィスカー中に含まれることが指摘されている。故に、過

剰な Ca が Bi 系ウィスカー中に含まれ, Sr 位置を占有している可能性がある.

3. Bi系ウィスカーを用いた超伝導デバイス
川江らは, 低キャリア濃度を持つ Bi 系ウィスカーを FIB(Focused Ion Beam)加工することによって積層接合(Stack Junction)の特性を調べた. Fig7 は, ウィスカーによって製作されたデバイスにおいて, 接合面積に対する R_N (接合抵抗)/ R_Q (量子抵抗)依存性を示している. これらの結果から, 接合面積がサブミクロン領域まで減少すると, 臨界電流密度が急激に減少することや, その時積層の電荷エネルギーがジョセフソン結合エネルギーとほぼ等しくなることを明らかにした[16].

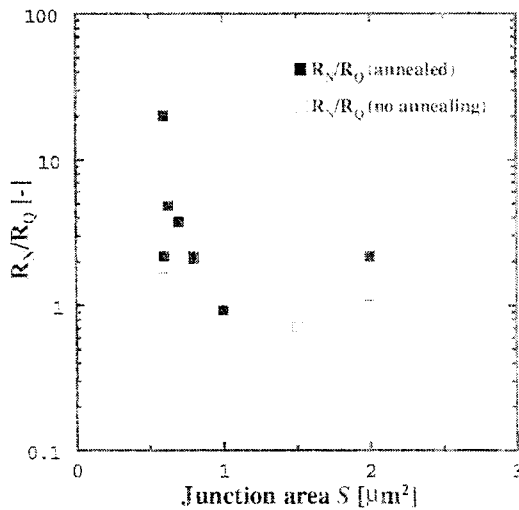


Fig.7 接合面積に対する R_N (接合抵抗)/ R_Q (量子抵抗)依存性. ■はアニールされた試料を, □はアニールされていない試料からの結果を示している[16].

Fig.8 は典型的な固有ジョセフソン接合によって生成される Bi 系ウィスカーの電流-電圧特性を示している. 試料は Ag/Bi-2212(ウィスカー)/MgO であり, 図は高いバイアス領域における 4.2K での試料の電流-電圧特性を示している. もちろん, Bi 系ウィスカーは FIB で加工されており, デバイスの電流は c 軸方向に流れている. 図に示されるように, 単結晶や薄膜で既に観測されているブランチ構造の電流-電圧特性が観測された.

Fig.9 は, 3次元 FIB を使って加工された Bi 系ウィスカーの SIM(走査型イオン顕微鏡)

写真を示している[18]. このゲート電極を持つ 3 端子超伝導デバイスは, Bi-2212 積層構造デバイスにおける単一クーパ-ペアのトンネル効果を直接確認するために 3次元 FIB によって製作された.

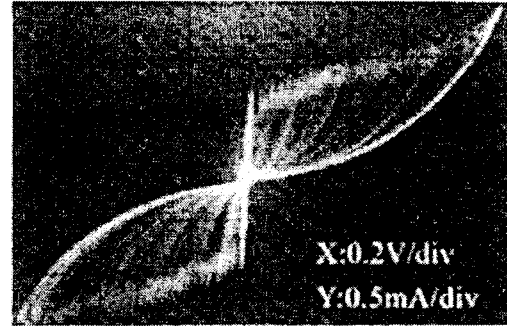


Fig.8 Ag/Bi-2212(ウィスカー)/MgO 試料の高いバイアス領域における 4.2K での試料の電流-電圧特性[17]. ウィスカーは固有ジョセフソン接合を含む.

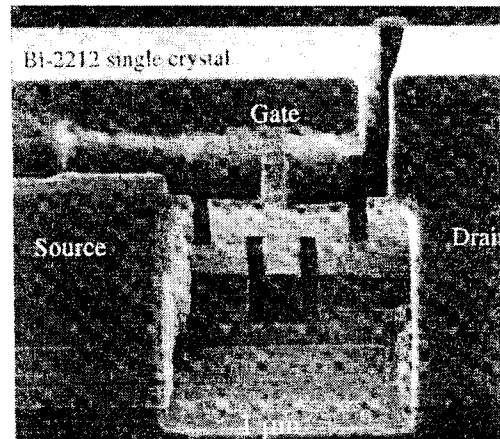


Fig.9 3次元 FIB を使って加工された Bi 系ウィスカーの SIM(走査型イオン顕微鏡)写真 [18]. このデバイスはソース, ドレイン, ゲート電極を持っている.

Fig.10 は, この 3 端子超伝導デバイスの等価回路を示している. しかし, この回路において, 電流-電圧特性における電流ピークの変調は入力ゲート電圧を変えても観測されなかった. というのは, 電流ピークの周りのバイアス点はゲート接合を通してのリーク電流により不安定であるからである. トンネル接合から分離する容量結合ゲート電極を持つデバイスを製作している.

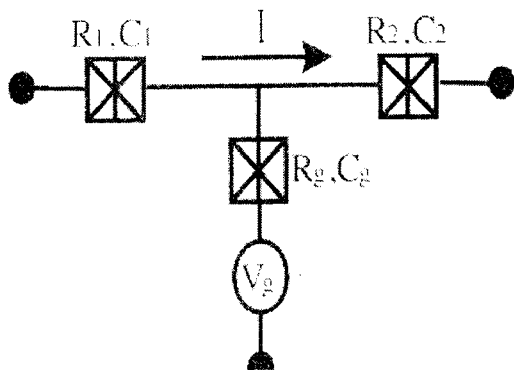


Fig.10 Fig.9 に示された超伝導デバイスの等価回路[18]

4. 結論

ASGQP法と呼ばれる新しいBi系ウィスカー育成法を提案した。この方法は、従来からのガラス急冷体法における問題点を解決することによって見出された。この方法によって育成されたBi系ウィスカーは以下の特徴を有する。(1)従来法よりも成長速度が3倍以上速い。(2)結晶性が優れており、Bi-2212相(0010)ピークのFWHM値が 0.06° 以下である。(3)超伝導特性における超伝導温度遷移幅が狭く、臨界電流密度が大きい。

さらに、Bi系ウィスカーを用いた超伝導デバイスを紹介したが、今後、Bi系ウィスカーが超伝導デバイスに益々、応用されることを期待している。

参考文献

[1] H.Maeda, T.Tanaka, M.Fukutomi, T.Asano, Jpn. J. Appl. Phys., 27(1988)1209.
 [2] J.Akimitsu, A.Yamazaki, H.Sawa,H.Fujiki, J. Appl. Phys., 26(1987)2080.
 [3] M.A.Subramanian, C.C.Torardi, J.C.Calabrese, J.Gopalakrishnan, K.J.Morrissey, T.R.Askew, P.B.Flippert, U.Chowdhry, A.W.Sleight, Science,

239(1988)1015.
 [4] J.M.Trascon,Y.Le.Page, P.Barboux, B.G.Bagley, L.H.Greene, W.R.McKinnon, G.W.Hull, M.Giroud, D.M.Hwang, Phys. Rev. B, 37(1988)9832.
 [5] G.Oya, N.Aoyama, A.Irie, S.Kishida and H.Tokutaka,, Physica C, 185-189(1991)pp.2453.-2454.
 [6] G.Oya, N.Aoyama, A.Irie, S.Kishida and H.Tokutaka, Jpn. J.Appl. Phys..., 31(1992)pp.L829-L831.
 [7] S-J Kim, Yu I. Latyshev, T.Yamashita and S.Kishida, IEEE Trans. Appl. Supercond. 9 (1999) pp.4312-4325.
 [8] T Kawae, K Inomata, S-J Kim, Y I Latyshev, K Nakajima, T Yamashita, S Kishida and T Hatano, Supercond. Sci. Technol. 14 (2001) pp.1102-1105.
 [9] R.Kleiner, F.Steinmeyer, G.Kunkel, P.Muller, Phys. Rev. Lett. 68 (1992) pp.2394-2397.
 [10] S.Kishida, T.Hirao, S.-J.Kim, T.Yamashita, Physica C, 362 (2001) pp.195-199.
 [11] S.Kishida, N.Sato, S.F.W.R.Rycroft, W.Y.Liang, S.-J.Kim, T.Yamashita, Singapore J. Phys. 15 (1999) pp.101-106.
 [12] Yu I Latyshev, S-J.Kim and T.Yamashita, JETP Lett. 69 (1999) pp.84
 [13] S-J.Kim, Yu I Latyshev and T.Yamashita, Appl. Phys. Lett. 74 (1999) pp.1156-1158.
 [14] A. Yurgens, D. Winkler, T. Claeson and N.V.Zavaritsky, Appl. Phys. Lett. 70 (1997) pp.1760-1762.
 [15] D.Okai, S.Ohshima, S.Kishida and T.Hatano, Jpn. J. Appl. Phys. 40 (2001) pp.L669-L671.
 [16] T.Kawae, K.Inomata, S-J.Kim, Y.I.Latyshev, K.Nalajima, T.Yamashita, S.Kishida and T.Hatano, Supercond. Sci. Technol., 14,(2001) pp.1102-1105.
 [17] T.Kawae, S.-J.Kim, K.Nakajima, T.Yamashita and S.Kishida, Physica C, 362(2001)pp.333-337.
 [18] S.-J.Kim, Yu.I.Latyshev, T.Yamashita and S.Kishida, Physica C, Vol.362, pp.150-155(2001).

本研究に関する発表論文

- [1] Sang-Jae Kim, Yuri I.Latyshev, Tsutomu Yamashita and Satoru Kishida, " Fabrication of Ultra-small and Long Intrinsic Josephson Junctions on Bi-2212 Single Crystal Whiskers ", IEEE Trans. On Applied Superconductivity, Vol.11, No.1, pp.948-951(2001).
- [2] D.Okai, S.Ohshima, S.Kishida and T.Hatano, " Temperature Dependence of the Surface Resistance of a Bi-Sr-Ca-Cu-O Whisker Measured by the Probe-Coupled Microstrip Resonator Method ", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.40, pp.L669-671(2001).
- [3] S.Kishida, T.Hirao, S.-J.Kim and T.Yamashita, " Growth of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ Superconducting Whiskers ", Physica C, Vol.362, pp.195-199(2001).
- [4] S.-J.Kim, Yu.I.Latyshev, T.Yamashita and S.Kishida, " New Approach for Fabricating Submicron Scale Intrinsic Josephson Junctions using High-Tc Superconducting Materials ", Physica C, Vol.362, pp.150-155(2001).
- [5] T.Kawae, S.-J.Kim, K.Nakajima, T.Yamashita and S.Kishida, " Electrical Properties of Bi-2212 Whisker Using Ag Film Electrodes ", Physica C, Vol.362, pp.333-337(2001).
- [6] T.Kawae, K.Inomata, S.-J.Kim, Y.I.Latyshev, K.Nakajima, T.Yamashita, S.Kishida and T.Hatano, " Junction area dependence of critical current density in Bi-2212 stacked junction ", Supercond. Sci. Technol., Vol.14, pp.1102-1105(2001).
- [7] H.Uemoto, S.Kishida, H.Yoshikawa, S.Fukushima and N.Ikeda : " GROWTH AND CHARACTERIZATION OF BI-BASED SUPERCONDUCTING WHISKERS ", Sing. J. Phys., Vol.18, No.1, pp.255-259(2002).
- [8] S.Kishida and H.Uemoto : " CHARACTERIZATIONS OF BI-BASED WHISKERS BY THE METHOD OF Al_2O_3 -SEEDED GLASSY QUENCHED PLATELETS ", International Journal of Modern Physics B, Vol.16, No.20, pp.4497-4501(2002).
- [9] H.Uemoto, H.Tanaka, T.Hirao, S.Kishida, S.-J.Kim and T.Yamashita : " Bi-based superconducting whiskers grown at various O_2 gas flow rates ", Physica C, Vol.378-381, pp.303-305(2002).
- [10] M.Mizutani, H.Uemoto, M.Okabe and S.Kishida : " Effect of atmospheres on characterization of Bi-based superconducting whiskers ", Physica C, Vol.392-396, pp.508-511(2003).
- [11] H.Uemoto, M.Mizutani, S.Kishida and T.Yamashita : " Growth mechanism of Bi-based superconducting whiskers ", Physica C, Vol.392-396, pp.512-515(2003).