

報告番号 甲第 5084 号

高温超伝導体 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ を用いた
c 軸配向積層型ジョセフソン接合に関する研究

丸山 道隆



名古屋大学大学院工学研究科
博士学位論文

題目 「高温超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ を用いた
c軸配向積層型ジョセフソン接合に関する研究」

平成13年3月
量子工学専攻

丸山 道隆

目次

第1章 序論 ～本研究の背景～	7
1.1 超伝導エレクトロニクスのはじまり	7
1.2 デジタル回路への応用	12
1.3 ジョセフソン接合	16
1.3.1 基本特性	16
1.3.2 種類	18
1.4 高温超伝導体ジョセフソン接合の現状	23
1.5 本研究の目的と概要	25
第2章 高温超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 薄膜の作製	27
2.1 YBCO の特性	27
2.2 スパッタリング法による成膜	30
2.2.1 基板材料の選択	30
2.2.2 ターゲットの作製	31
2.2.3 スパッタリング	33
2.3 薄膜の特性評価	37
2.3.1 X線回折	37
2.3.2 AFMによる表面観察	39
2.3.3 抵抗-温度特性	41
2.4 まとめ	43
第3章 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ バリアを用いた積層型接合の作製と特性評価	45
3.1 中間層材料の選択	45
3.2 PBCO 薄膜の特性	48
3.2.1 電気特性	48

3.2.2	XRD 特性	50
3.2.3	表面形状	52
3.3	c 軸配向 YBCO/PBCO/YBCO 積層型接合の特性	54
3.3.1	接合作製プロセス	54
3.3.2	電流-電圧特性	56
3.3.3	磁場特性	62
3.3.4	マイクロ波特性	65
3.3.5	接合パラメータの均一性	67
3.3.6	臨界電流の温度特性	68
3.3.7	準粒子特性	70
3.3.8	膜厚依存性	74
3.3.9	バリア層に関する考察	80
3.4	接合特性における課題	85
3.4.1	ヒステリシスについて	85
3.4.2	再現性について	91
3.5	まとめ	92
第 4 章	下部電極の平坦化による接合特性の向上	93
4.1	平坦化の必要性	93
4.2	平坦化の種類	98
4.3	CMP による YBCO 薄膜の平坦化	100
4.3.1	成膜条件の検討	100
4.3.2	研磨条件の検討	105
4.3.3	クリーニング方法の検討	106
4.3.4	平坦性の評価	109
4.4	平坦化薄膜を用いた YBCO/PBCO/YBCO 積層型接合の特性	112
4.4.1	接合作製プロセス	112
4.4.2	PBCO=20nm の場合の接合特性	112
4.4.3	PBCO=10nm の場合の接合特性	113
4.4.4	PBCO=0nm の場合の接合特性	116
4.4.5	平坦性による接合特性の比較	117
4.4.6	バッファ層の導入	120

4.5	まとめ	124
第 5 章	表面処理を用いた積層型接合の作製	125
5.1	表面処理を用いたバリア形成手法の登場	125
5.2	表面処理の方法	127
5.3	表面処理後の薄膜表面の評価	131
5.4	表面処理を用いた積層型接合の特性	133
5.4.1	電流-電圧特性	133
5.4.2	磁場特性	133
5.4.3	温度特性	135
5.4.4	接合パラメータの均一性	135
5.4.5	加速電圧及びアニール圧力依存性	137
5.4.6	イオン入射角依存性	141
5.4.7	$I_c R_n$ 積の J_c 依存性	149
5.5	まとめ	151
第 6 章	結論	155
付 録 A	SNINS モデルによる $I_c(T)$ の理論計算	171

第1章 序論 ～本研究の背景～

超伝導は、極低温で物質の直流電気抵抗がゼロになるという極めて特異な現象である。超伝導はゼロ抵抗以外にもさまざまな物理現象を引き起こし、それは工学的な魅力をもたらす。工学の分野における超伝導の応用は、大きく二種類に分けられる。一つは電力・エネルギーに関するものであり、ここでは超伝導状態における電力損失の低さや大電流性を生かして送電線や強力磁石などへの応用が進められている。もう一つは、超伝導における高速性、高感度性を生かしたエレクトロニクスへの応用である。その中の代表的なものの一つが、超伝導デジタル集積回路である。近年、インターネットや携帯電話の普及がその一端を表しているように、情報技術は社会のあらゆるところに浸透し、扱われる情報は量、質ともに加速度的に増加しつつある。これら情報の高速かつ高品質な処理及び伝送に対する社会的要求はますます大きくなっていくものと思われる。その一方で、これまで集積度を高めることによって飛躍的な性能向上を果たし、社会の要求に応え続けてきた半導体集積デバイスは、近い将来、微細化の限界や発熱の問題という大きな壁にぶつかる事が予想されており、従来と異なる発想に基づいた新たな情報処理デバイスの開発が必要とされている。超伝導体を用いた集積回路は、本質的に従来のデバイスを越える超高速性と超低消費電力性とを兼ね備えており、従来技術を補い且つ新たな可能性を開くものとして期待される。

以上のような背景のもと、本研究では高温超伝導体を用いた集積回路の実現を目指して、その中心的な構成要素であるジョセフソン接合、なかでもc軸配向積層型接合に注目し、その高品質化を行った。この章では、まず超伝導の発見からエレクトロニクス応用に至るまでのおおまかな歴史的背景を述べる。次に、デジタル回路への応用及びそこで必要となるジョセフソン接合について、その特徴や基本特性などを示す。そして高温超伝導体を用いたジョセフソン接合の研究における現状と課題を明らかにした後、本研究の目的及び概要を述べる。

1.1 超伝導エレクトロニクスのはじまり

超伝導の歴史は20世紀初頭にまでさかのぼる。1908年にヘリウムの液化に成功した、オランダのライデン大学のKamerlingh Onnesは、極低温下におけるさまざまな金

表 1.1: 超伝導体とその臨界温度 (T_c) の例 [2],[3]

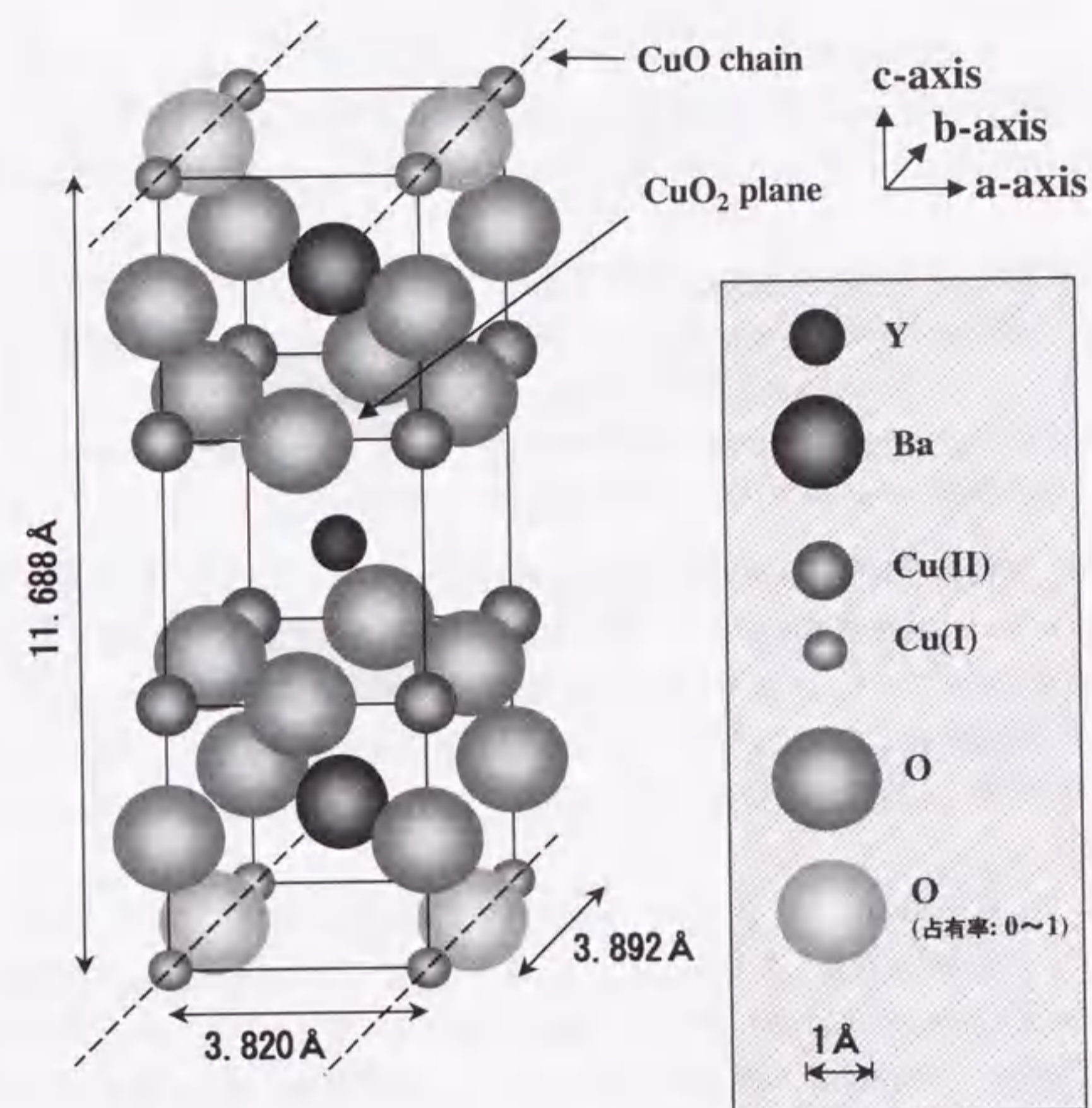
金属系超伝導体		酸化物超伝導体	
物質名	T_c	物質名	T_c
Hg	4.15K	YBa ₂ Cu ₃ O _x (YBCO)	92K
Pb	7.2K	Bi ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _x (BSCCO)	110K
Nb	9.3K	HgBa ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _x (HBCCO)	135K
NbN	16K		

属の電気抵抗を測定した。そして1911年、水銀(Hg)を4.2K (-269°C)付近まで冷やしていくと電気抵抗が急激に減少し、ついには消失するという現象を観測した[1]。超伝導の発見である。その後、水銀以外にも鉛(Pb)、ニオブ(Nb)、窒化ニオブ(NbN)など、さまざまな金属や化合物、合金が超伝導性を示すことが分かった。これらの超伝導体は金属系超伝導体または低温超伝導体と呼ばれ、その数は2000種以上に及ぶ(表1.1左)。

超伝導のメカニズムに関しては、まずLondon[4]やGinzburg、Landau[5]らによって現象論的な議論がなされ、巨視的な量子現象であるとの解釈がなされた。そして、1957年にBardeen、Cooper、SchriefferによるBCS理論[6]の登場によって本格的な理論的解明がなされた。BCS理論によると、超伝導状態では電子が対(クーパー対)をつくってスピンの打ち消された結果、すべての対の波動関数の位相がそろって安定した状態になる(ボーズ凝縮)。このように、すべての電子が一つの巨視的な波動のようふるまうことによって、結晶格子に散乱されない移動が可能になり、電気抵抗が消失するのである。

一方、1962年にJosephson[7]によって理論的に予言され、翌年AndersonとRowell[8]によって実験的に確かめられたジョセフソン効果[9]-[14]は、超伝導をエレクトロニクスの分野へと導いた。ジョセフソン効果とは、二つの超伝導体が非常に薄い絶縁体によって隔てられた構造(ジョセフソン接合)において生じる、クーパー対のトンネル効果にもとづいた現象である。その特徴は、絶縁体によって隔てられた二つの超伝導体の間に位相差が生じることであり、この位相差のふるまいによって磁場との干渉やスイッチング動作など数多くの興味ある現象が現れる。

さらに、1986年の酸化物高温超伝導体の発見はこれまで20K程度にとどまっていた臨界温度を、一気に液体窒素温度(77K)を越える温度にまで引き上げるきっかけとなっ

図 1.1: 酸化物高温超伝導体の単位格子 (YBa₂Cu₃O_{7-x} の例)

た(表1.1右)。高温超伝導体の登場は、これまで必要であった液体ヘリウム又は多段の冷凍機に代わって、液体窒素又は一段の冷凍機の使用を可能にした。このことは、超伝導体の利用において大きな負担となる冷却コストを大幅に下げるという点で重要な意味を持ち、応用の可能性を一気に押し広げた。酸化物高温超伝導体の特徴は、CuO₂面を伴った層状構造をしていることであり、そのため電気特性にも強い二次元異方性を持つ(図1.1、表1.2)。そして、金属系超伝導体における対称性がs波であったの

表 1.2: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ の主な物性値^[3]

臨界温度 T_c [K]	熱力学的臨界磁場 $\mu_0 H_c$ ($T = 0$ [K]) [T]	抵抗率 ρ ($T \sim T_c$) [$\Omega \cdot \text{m}$]	キャリア密度 n, p [cm^{-3}]
92	~ 4.1 ($//ab$)* ~ 3.2 ($//c$)*	4×10^{-7} (ρ_{ab}) 2.5×10^{-5} (ρ_c)	1.5×10^{22}
キャリア平均自由行程 l [nm]	コヒーレンス長 $\xi_{GL}(0)$ [nm]	磁場侵入長 $\lambda(0)$ [nm]	エネルギーギャップ 2Δ [meV]
5	1.15 (ξ_{ab}) 0.15 (ξ_c)	142 (λ_{ab}) >700 (λ_c)	~ 50

* $//ab$: 外部磁場が (ab) 面に平行な場合、 $//c$: 外部磁場が c 軸に平行な場合。

に対し、高温超伝導体は d 波対称であると考えられている。しかし、BCS 理論では説明しきれない高温超伝導の物理は、まだ完全には解明されておらず、現在もなお活発な議論がなされている。一方で、高温超伝導体においても金属系超伝導体と同様にジョセフソン効果が起こることが分かっている。高い臨界温度や大きなエネルギーギャップなどの利点から、工学的な応用において期待されており、現在盛んに研究が進められている。

ここで、超伝導の電子工学への具体的な応用例をいくつか示す [9]-[14]。ジョセフソン効果を利用したものひとつに量子干渉素子 (Superconducting Quantum Interference Device; SQUID) がある。SQUID は二つのジョセフソン接合を超伝導体でつないで一つのループ (輪) としたものであり、外部磁場に対して非常に敏感な応答を示す。その感度は 10^{-14}T 程度と極めて高く、地磁気の 1 億分の 1 以下の磁場も検出可能である。このような特性を生かして、医療分野では脳や心臓など生体磁場の観測用としてすでに実用化されており、そのほか非破壊検査などへの応用も進められている。また、ジョセフソン接合においては、超伝導状態から常伝導状態への非常に高速なスイッチング動作が実現する。そこで、これらの状態をデジタル信号に対応させることにより、数 ps/gate という超高速な論理演算回路が実現可能となる。高速性と同時に、数 $\mu\text{W/gate}$ という低消費電力性もまた、発熱による高集積化の限界を回避できるという点で超伝導回路の大きな魅力である。その他の応用例として、高周波フィルターがある [15]。超伝導体を用いることにより、低損失かつシャープなスカート特性を得ることができ、需要が急激に増加して帯域の割り当てが厳しくなりつつある今日の通信の要求に応えるものとして期待が大きい。すでにアメリカのベンチャー企業

などによって商用システムの開発が行われ、日本でも電話会社への導入が計画されるなど、実用化に非常に近い段階にあるといえる。また、携帯電話の基地局などをターゲットとして、超伝導 AD 変換器と超伝導フィルターを組み合わせたシステムによる、ソフトウェア無線の機能をもった Intelligent Super Base Station (ISB) の実現も提案されている [16]。

以上、超伝導の発見からその電子工学への応用までについて述べてきた。巨視的な量子現象である超伝導は、極めて稀で美しい物理現象であると同時に、高速性や低損失性、高感度性などにおいて本質的に優れた特性を可能にする。その一方で、冷却システムや作製技術など、実際の応用の場面ではまだ多くの課題が存在するのも事実である。しかし、それらを克服して超伝導デバイスを実現することは、飽和しつつある現在の科学技術の新しいページを開くという点からも、大きな可能性をもつと考えられる。

1.2 デジタル回路への応用

前節で述べたように、高速なスイッチング素子としてのジョセフソン接合は、超伝導状態（ゼロ電圧状態）と常伝導状態（電圧状態）とを二値の情報に対応させることにより、デジタル回路への応用が可能である。ところで、ジョセフソン接合が登場する以前にもクライオトロンと呼ばれる素子を用いて超伝導体のデジタル回路への応用の試みが行われていた[10],[17]。しかし、クライオトロンにおいてはそのスイッチングを熱や磁束の拡散に伴う常伝導領域の伝播によっている上に、電圧状態における超伝導電極間の位相コヒーレンスが完全に失われる。そのため、そのスイッチング速度はナノ秒程度で限界となり、また微細化に対しても問題があった。それに対してクーパー対のトンネル現象に基づいたジョセフソン接合においては、電圧状態においても超伝導電極間の位相情報が保たれており、非常に高速なスイッチングが可能となる。ジョセフソン接合自体の特性については次節で詳しく述べることとして、ここではジョセフソン接合を用いた超伝導デジタル回路（ジョセフソンデバイス）の種類と特徴について説明する。

ジョセフソンデバイスは用いられる電源の方式によって、交流駆動型回路[9]-[14]と直流駆動型回路[14],[12],[18]とに分けられる。4JL (4 Junction Logic) [19]やMVTL (Modified Variable Threshold Logic) [20]などに代表される交流駆動型回路が電流の振幅を信号とするレベル論理であるのに対し、直流駆動型回路には単一磁束量子 (Single Flux Quantum; SFQ) を情報担体としたパルス論理 (SFQ ロジック) を用いた回路 (SFQ 回路) や、SFQ の集合を信号とするレベル論理の回路 (4JC-SQUID) などがある。

図1.2に交流駆動型回路の基本構成の例を示す。ジョセフソン接合は入力信号によって出力信号を制御するいわばトランジスタのような役割を果たす。入力信号の入れ方には直接結合型と磁場結合型の二種類がある。直接結合型は接合電流を臨界電流より大きくすることによってスイッチさせるのに対し、磁場結合型では磁場を印可して接合の臨界電流を下げることによってスイッチさせる。入出力分離という点では磁場結合型が優れているのに対して、結合係数やインダクタンスの点から高速動作には直接結合型の方が有利な面をもつなど、それぞれに一長一短がある。また、両者を組み合わせ合わせた方式も考えられている。ここで注目したいのは、いずれの方式においても入力信号や出力信号として電流が用いられた電流駆動方式であるということである。これはジョセフソンデバイス一般に共通した特徴であり、電圧駆動方式をとる半導体回路と大きく異なる点である。また交流駆動型回路は、次節で説明するアンダーダンブ型

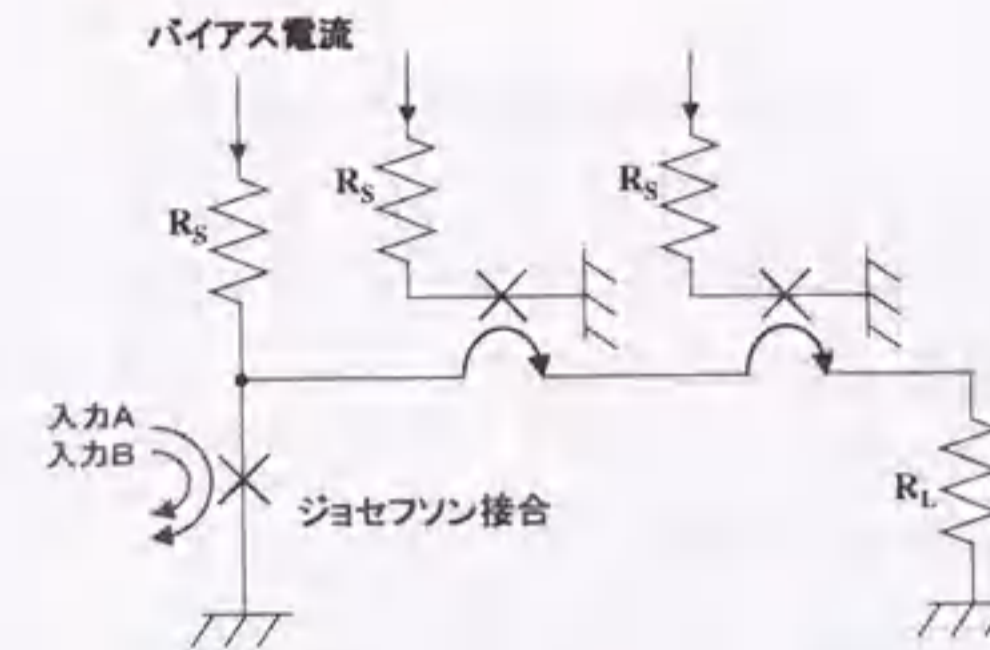


図 1.2: 交流駆動型回路の基本構成 (磁場結合型の例)

ジョセフソン接合 (図1.7参照) によって構成される。アンダーダンブ型接合はヒステリシスをもつため、一度入力信号によってスイッチすると、入力信号をなくしてもそのままでは元の超伝導状態には戻らない (ラッチ動作)。再びもとの状態に復帰するためには、バイアス電流を下げる必要がある。このため交流のバイアス電流によって駆動されるのであるが、このときバイアス電流の掃引速度が速すぎると接合がスイッチしたままになり、ゼロ電圧状態に戻らないということが確率的に発生するようになる (パンチスルー現象) [9]。このように交流駆動型回路では、パンチスルー現象のためにクロック周波数が数 GHz 程度に制限されてしまうという問題があった。

一方、1985年に Likharev らによって提案された Rapid Single Flux Quantum (RSFQ) 回路 [21] は、オーバードンブ型のジョセフソン接合 (図1.6参照) を用いた直流駆動型の回路であり、パンチスルー現象によるクロック周波数の制限を受けず、超伝導回路本来の超高速性、超低消費電力性を発揮できる方式として、現在超伝導回路研究における主流となっている。RSFQ 回路は、図1.3(a)に示されるように超伝導ループとジョセフソン接合によって構成されており、そこに保持される SFQ を情報媒体としている。

ここで SFQ について少し説明する。超伝導ループ内の磁束は量子化されて、その大きさはある値の整数倍の値をもつようになる (図1.4)。これは超伝導の基本特性のひとつである。量子化された一つ一つの磁束は単一磁束量子 (SFQ) と呼ばれ、 $\Phi_0 = h/2e \sim 2 \times 10^{-15} [\text{Wb}]$ の値をもち、電流に対する単一電子に相当するような磁束の基本単位である。この SFQ の有無を情報の 1 と 0 に対応させることにより、超高速な論理演算回路が実現するわけである。このときループ内の SFQ の出入りを制御する “扉” の役目を

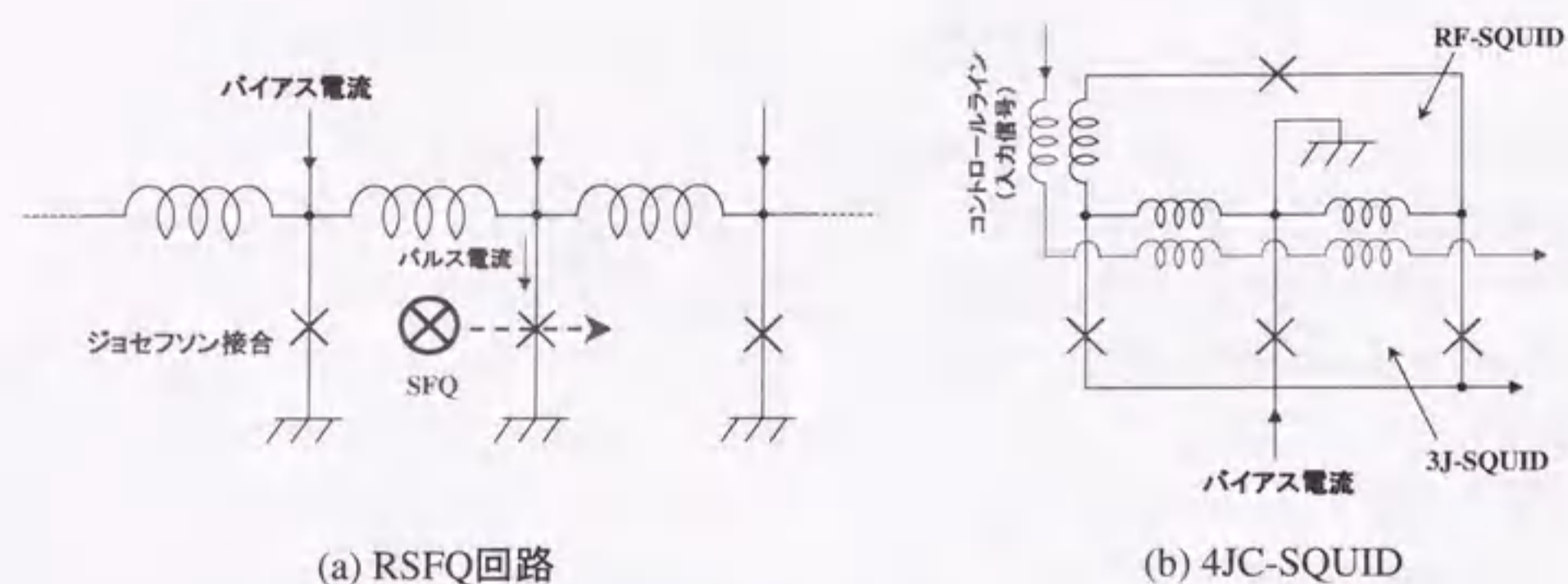


図 1.3: 直流駆動型回路の基本構成

するのがジョセフソン接合である。各接合にはあらかじめ設定されたバイアス電流が流れており、それに入力信号が加わって臨界電流値を越えると、接合がスイッチしてSFQの出入りが行われる。

RSFQ回路の大きな特徴は、従来の半導体回路や交流駆動型回路がレベル論理であったのに対して、パルス論理であることである。RSFQ回路において、SFQの発生、伝播、分岐、出力、消滅などの制御はすべてパルス電流（SFQパルス）を介して行われる。このため、レベル論理のような配線容量の充電を必要としない。またクロック周波数の限界は、原理的にはパルス幅（ $\sim \Phi_0/I_c R_n$ 程度）によって決まり、数百GHz以上の高速動作が可能となる。大規模回路を実現するためには、回路設計の難しさやノ

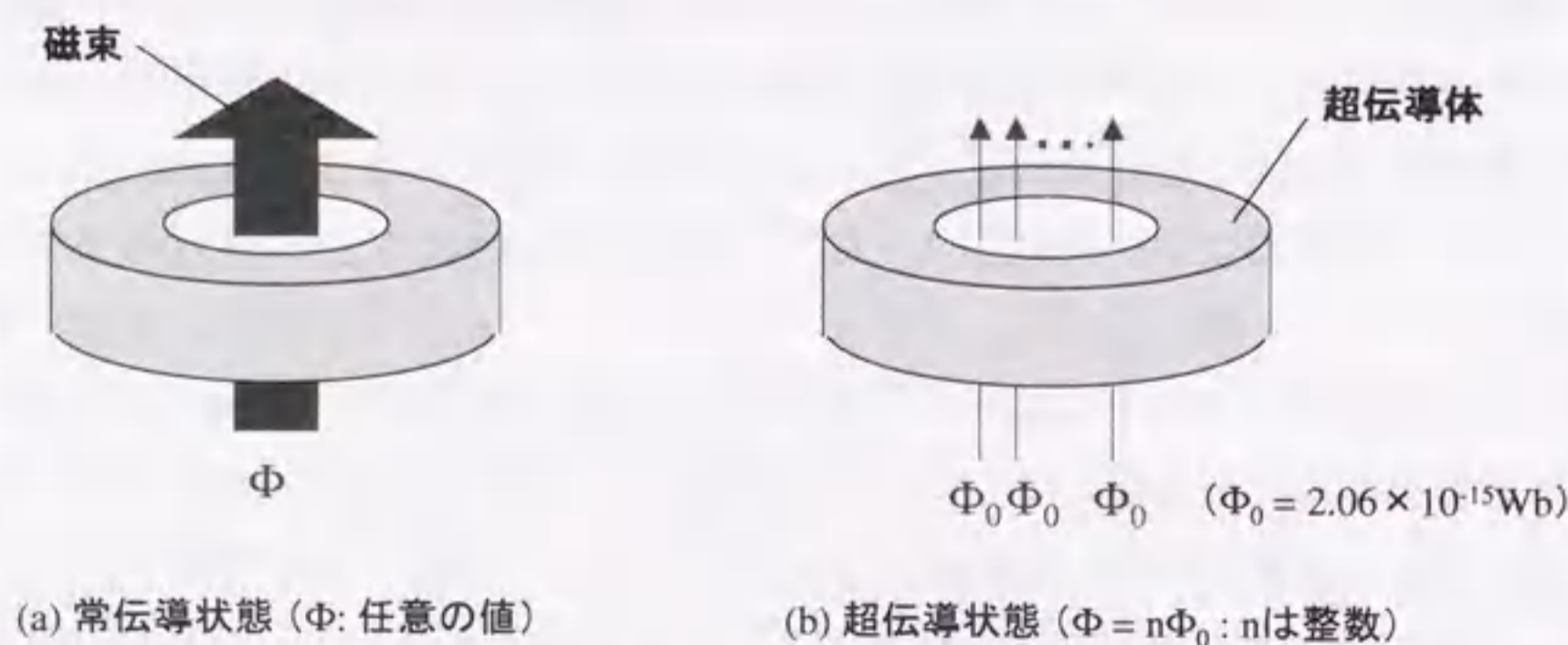


図 1.4: 磁束の量子化

イズによる誤作動などの課題もあるが、現在コンピュータシミュレーションによる動作実証や回路パラメータの最適化手法の開発などの研究が広く行われている。すでにNbをベースとした接合技術においては、数万個の素子を用いた大規模な集積回路の作製が可能になっており、ペタフロップスコンピュータへの応用なども研究されている。さらに、高温超伝導体を用いることによって高温動作が可能になり、システムの柔軟性が格段に向上することが期待される。しかし、高温超伝導体の接合作製技術はまだ完全には確立されておらず、現在10素子程度の比較的小規模な回路からその研究が進められるのと同時に、より高品質な高温超伝導体接合の実現が待たれている。

直流駆動型回路のもう一つの方式として、4-Junction-Coupled-SQUID (4JC-SQUID) と呼ばれる回路が提案されている [18]。この回路は複数のSFQを信号として用いている。このためレベル論理でありながら、直流駆動型であるためにSFQ回路と同様、パンチスルーによるクロック周波数の制限を受けない。4JC-SQUIDは図1.3(b)に示すように、Coupled-SQUID (C-SQUID) [22]に3-Junction-SQUID (3J-SQUID)を組み合わせたものである。C-SQUIDにおいては、RF-SQUIDによって量子化された入力信号を、DC-SQUIDの閾値特性を用いて読み出しているが、そのバイアスマージンが小さいという欠点があった。4JC-SQUIDにおいては、C-SQUIDで用いられていたDC-SQUIDを三接合の3J-SQUIDに置き換える事により、バイアスマージンを向上させている。

RSFQ回路と比較した場合、4JC-SQUIDの利点は信号のエネルギーが大きいことノイズに強く、エラーが低減される点である。このため4JC-SQUIDは、RSFQ回路と並んで、将来の回路方式に対するひとつの候補として位置付けられている。しかし、レベル論理であるために消費電力が大きくなる、配線遅延が生じるなどの短所も持っており、両者ともに一長一短があるといえる。従って実際の応用にあたっては、お互いの長所を生かすように、RSFQ回路と4JC-SQUIDとを適材適所に用いることになるのではないかと考えられている。

1.3 ジョセフソン接合

1.3.1 基本特性

ジョセフソン接合は、超伝導電子（クーパー対）の量子力学的なトンネル現象に基づくジョセフソン効果を利用した素子であり、前節まで述べてきたような超伝導回路の基本的な構成要素となる。その構造は、中間層となる薄い絶縁体の両側を電極となる超伝導体で挟むことを基本としている。ジョセフソン効果は中間層が常伝導金属の場合にも起こり、この場合の伝導はトンネルではなくクーパー対の拡散（近接効果）[23]によっており、近接効果型接合またはSNS（Superconductor/Normal metal/Superconductor）接合と呼ばれる。それに対して、中間層が絶縁体の場合をトンネル型接合またはSIS（Superconductor/Insulator/Superconductor）接合と呼ぶ。トンネル型接合における中間層は特に、バリア層と呼ばれることがある。

ジョセフソン接合の特性は Resistively Shunted Junction (RSJ) と呼ばれるモデルによって説明される（図1.5）。このモデルに従うと、ジョセフソン接合は図1.6のような電流-電圧特性（ $I-V$ 特性）を示すことが予想される。ここで、1.1式によって表される β_c をマッカンバ係数と呼び、 $I-V$ 特性におけるヒステリシスの度合いを表す尺度となる。

$$\beta_c = 2\pi I_c R_D^2 C / \Phi_0 \quad (1.1)$$

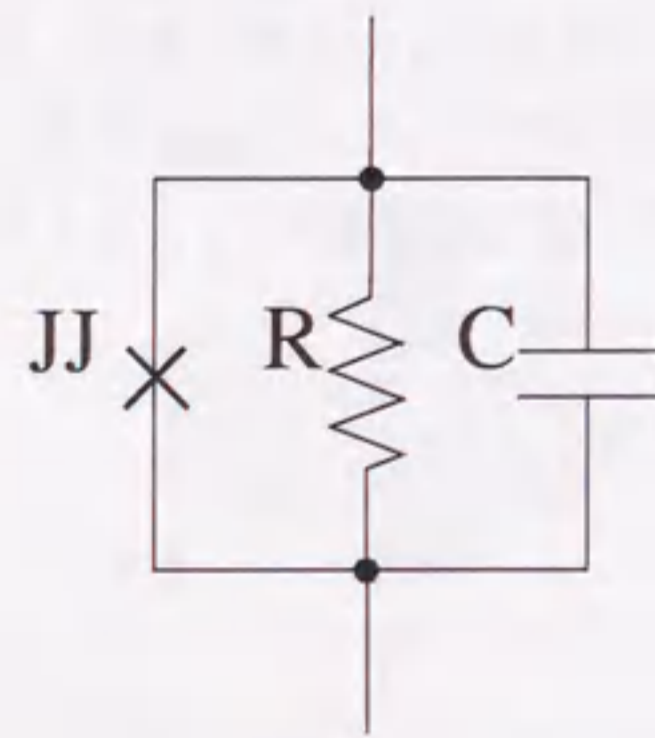


図 1.5: RSJ モデルによる等価回路

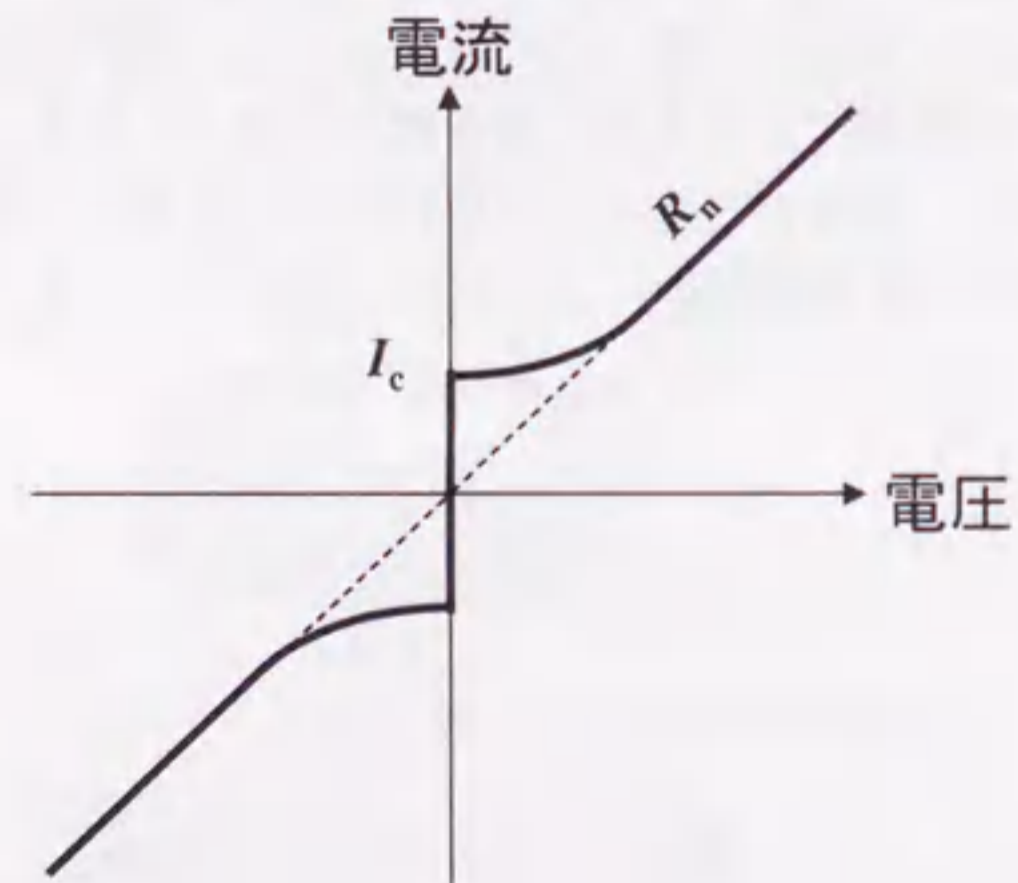


図 1.6: RSJ モデルに基づいた電流-電圧特性 (オーバーダンブ型接合の場合)

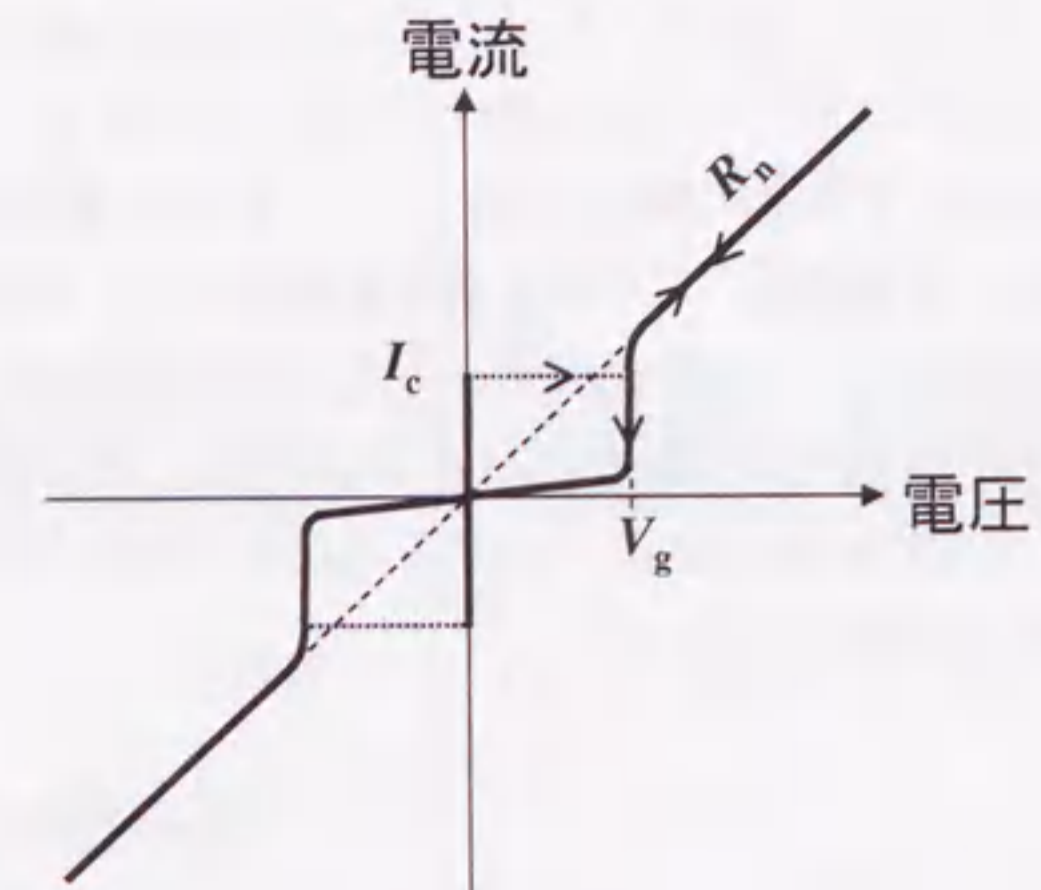


図 1.7: アンダーダンブ型接合の電流-電圧特性

ただし、 I_c は接合の臨界電流、 R_D は電圧状態における微分抵抗、 C はキャパシタンスである。 β_c が大きい接合 ($\beta_c \gg 1$) は、 $I-V$ 特性に大きなヒステリシスを持ち、アンダーダンブ型接合と呼ばれる。逆に $\beta_c \rightarrow 0$ の場合はヒステリシスがなく、オーバーダンブ型接合と呼ばれる。ヒステリシスが出る場合と出ない場合の境界は $\beta_c \approx 1$ 付近に存在する。実際のアンダーダンブ型接合においては、大きなヒステリシスをもつと同時に、超伝導電極のエネルギーギャップを反映して、準粒子 (\approx 常伝導電子) 特性に大きな非線形性が生じ、その $I-V$ 特性は図 1.7 のようになる。アンダーダンブ型接合では、電圧状態においてエネルギーギャップに対応したほぼ一定の出力電圧が得られるため、ラッチ型回路用として用いられる。一方、直流駆動型の SFQ 回路に対しては、ヒステリシスのないオーバーダンブ型接合が必要とされる。このため SFQ 回路用には、アンダーダンブ型接合を並列抵抗でシャントして β_c を下げるか、もともと β_c の小さい接合を用いる必要がある。

RSJ モデルによると、接合電流は次式のように表される。

$$I = I_s + \frac{V}{R_n} + C \frac{dV}{dt} \quad (1.2)$$

$$I_s = I_0 \sin \phi \quad (1.3)$$

$$V = \frac{\Phi_0}{2\pi} \frac{d\phi}{dt} \quad (1.4)$$

ゼロ電圧状態では、位相差 ϕ は(1.3)式によって I_s と対応したある値をもち、電流が増加するとともに ϕ も増加していく。 I_s は $\phi = \pi/2$ の時に最大値をとる。このようにゼロ電圧状態で電流が流れる現象を直流ジョセフソン効果という。さらに電流を増やしていくと、もはや超伝導電流だけでは接合電流をまかなうことができなくなり、電圧を伴った状態へと転移する。このとき位相は高速で回転しており、それに伴って高周波のジョセフソン電流が発生し、接合は自励発振の状態となる。この現象を交流ジョセフソン効果という。その発振周波数 f は(1.4)式から分かるように電圧の値に対応しており、次式で求められる。

$$f = \frac{V}{\Phi_0} = 484[\text{GHz/mV}] \cdot V \quad (1.5)$$

このように、ジョセフソン接合は高周波発振器としての機能をもつ。ただ、ジョセフソン接合はインピーダンスが非常に小さいために、高周波信号を外部に取り出すことは難しい。さらに、発生した交流電流は非常に周波数が高いため、通常のオシロスコープ等を用いた測定では観測されない。このため、 $I-V$ 特性には直流成分のみが現れて、図1.6や図1.7のような特性を示すのである。

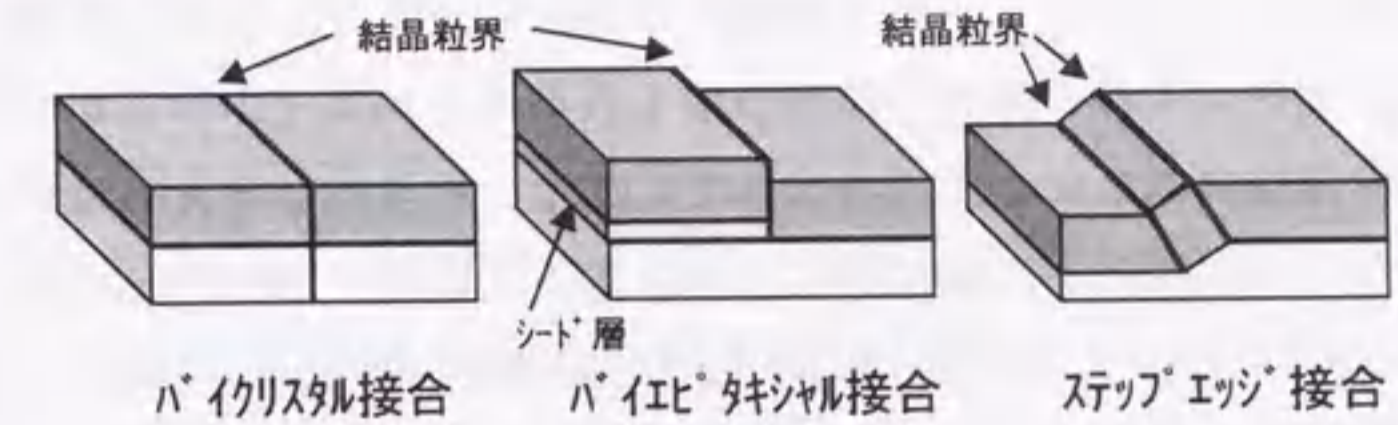
ジョセフソン接合の特性を表すパラメータとしては、臨界電流(I_c)や接合抵抗(R_n)、それらを接合面積で規格化した臨界電流密度(J_c)や規格化抵抗($R_n A$)、そして特性電圧(V_c)などがある。 V_c は I_c と R_n の積によって求められ、 $I_c R_n$ 積とも呼ばれる。実際の回路に用いる場合には、高い J_c や V_c の値が必要とされる。例えばSFQ回路の場合を考えると、クロック周波数の限界値は $I_c R_n / \Phi_0$ で決まるので、高速動作のためには数mV程度の高い $I_c R_n$ 積が要求される。また、SFQ回路におけるループインダクタンス L と臨界電流 I_c の間には $LI_c \sim \Phi_0$ の関係があり、 L の設計値によって決まる I_c の値(数百 μA ～数mA程度)を用いることが必要となる。この I_c に対する要求を満たすために、接合面積によって一概にはいえないが、およそ数k～数十 kA/cm^2 程度の J_c をもった接合が要求される。さらに I_c の設計値とのずれは、回路の動作マージンを低下させ誤動作の原因となるため、接合には I_c の再現性、制御性、同一チップ内での均一性などが求められる。

1.3.2 種類

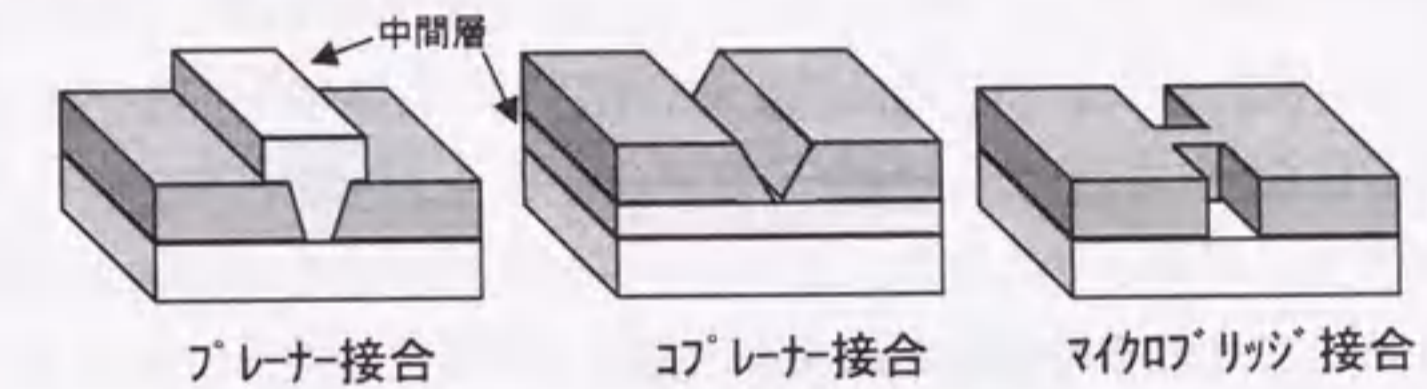
ジョセフソン接合としては、その構造や中間層の形成方法によってさまざまなタイプのものが考案されている。以下、特に高温超伝導体接合において用いられる主な構

造について説明する(図1.8)。

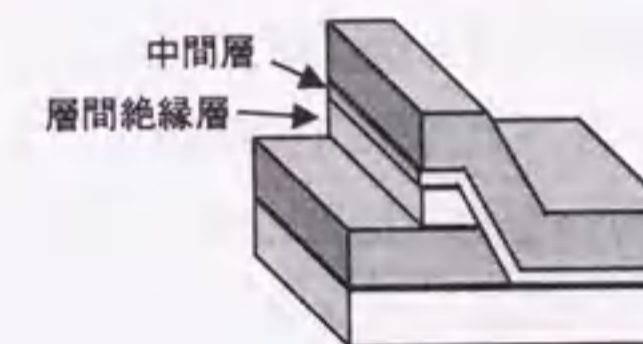
(a) 粒界型接合



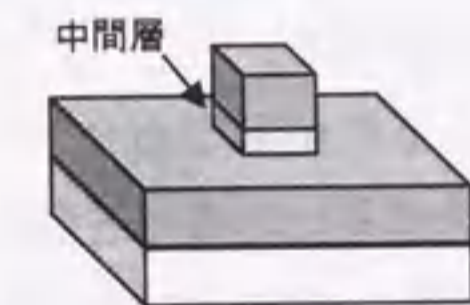
(b) ブリッジ型接合



(c) ランプエッジ型接合



(d) 積層型接合



■ : 超伝導薄膜 □ : 基板

図1.8: ジョセフソン接合の主な種類

(a) 粒界型接合 (グレインバウンダリー接合)

超伝導体薄膜の成長時に発生する結晶粒界をバリア層として用いる接合で、粒界の発生させ方によってバクリアル接合、パイエピタキシャル接合、ステップエッジ接合の三種類に分けられる。

まずバイクリスタル接合においては、二枚の基板の結晶方位を回転させて張り合わせたもの（バイクリスタル基板）の上に超伝導薄膜をエピタキシャル成長させることによって粒界を発生させる。同一チップ内に二本の粒界を作るために三枚の基板を張り合わせたもの（トリクリスタル基板）が用いられることもある。結晶方位の異なるそれぞれの基板上では、薄膜の結晶方位も異なるためにその界面が粒界となるわけである。接合位置が基板によって決まってしまう、粒界部が見えにくい、基板が高価であるなどの欠点があるが、基本的には超伝導体を成膜するだけで接合が形成されるという大きな利点をもつ。また、基板の張り合わせ角度によって特性の制御が可能であり、再現性も比較的高い。

バイエピタキシャル接合では、基板上に堆積したシード層によって結晶方位を回転させる。このためバイクリスタルのような特殊な基板を必要とせず、接合位置の自由度も高いが、粒界部における結晶同士の角度（グレイン角）がシード層に依存し、自由に変えられないことが欠点である。

ステップエッジ接合では、基板をエッチングして生じた段差部を利用して粒界をつくる。すなわち段差部の傾斜角が大きい場合（ $\sim 45^\circ$ 以上）、その上の薄膜は傾斜した面を新たな基準面として傾いて成長する。その結果、段差の下端と上端の二ヶ所にそれぞれ粒界が生じる。バイエピタキシャル接合同様、接合位置の自由度が高いが、段差部の形成条件に影響を受けやすいことや膜厚が厚い場合にショートしやすいことなどの欠点がある。

以上のように粒界型接合では、結晶粒界を用いることによって、非常に薄いバリア層を比較的容易に実現できることが大きな特徴である。このため高温超伝導体接合の作製によく用いられており、バイクリスタル接合などを用いて小規模な回路の作製もすでに行われている。しかし、粒界の存在が多層化の妨げとなることや粒界を用いるために特性の不安定性を完全になくするのが難しいことなどから、大規模な集積回路の作製には適していない。

(b) ブリッジ型接合

二つの超伝導体の間に溝を掘って分離し、その間を金属などの常伝導体や非常に細い超伝導体で橋渡しした構造の接合。マイクロブリッジ接合においては、その幅を Ginzburg-Landau コヒーレンス長程度まで細くした場合にジョセフソン効果が観測される。二層以下の平面構造であるために、次に述べるランプエッジ型接合や積層型接合に比べてエ

ピタキシャル成長可能な材料の組み合わせによる制限が少ないという利点を持つ。このため、例えば酸化物高温超伝導体の電極と Au や Ag など金属の中間層を組み合わせた接合の作製も可能である。サブミクロンの微細加工技術を必要とすることや、薄い中間層の実現が困難であることなどが欠点である。

(c) ランプエッジ型接合

下部電極となる超伝導体をエッチングすることにより形成された傾斜（エッジ）面上に中間層と上部電極を堆積して作製された接合。四層構造となっており、各層がエピタキシャル成長できるような材料を用いる必要があるが、中間層膜厚の制御や任意の位置への作製が可能であることから、集積化に適した構造であるといえる。エッジを形成するためのエッチングにより、接合界面がダメージを受けるという問題があるが、クリーニングやアニールによって解決されるほか、後で述べるように、ダメージ層をバリアとして積極的に利用した接合も登場している。またエッチングにより、接合界面が平坦化されるという利点も持つ。

ランプエッジ型接合の大きな特徴は、伝導方向が基板に平行な横方向であるために、異方性のある高温超伝導体において超伝導性の強い ab 軸方向を利用しやすいという点と、接合面積が下部電極の膜厚で決まるため、極めて小面積の接合を得ることができるという点である。このため、高温超伝導体を用いた接合の研究において広く用いられており、すでに集積化に向けた研究も行われている。

(d) 積層型接合（サンドイッチ型接合、トリレイヤー接合）

下部電極、中間層、上部電極の三層を積み重ねた構造をしている。各層がエピタキシャル成長可能である必要性や中間層膜厚の制御性、接合位置の任意性などはランプエッジ型接合同様であり、やはり集積化に適した構造であるといえる。基本的には三層を *in-situ* で連続的に成膜することも可能であり、接合界面における劣化を防ぐという点で優位性をもつ。SFQ 回路の作製を念頭に置いた場合、SFQ の伝播を担う JTL (Josephson Transmission Line) における各 SQUID を縦型の構造で実現できるため、広い面積を必要としない。さらに、そのループ面積は層間絶縁層の膜厚によって決まるため、平面型の構造に比べて小さくすることができる。これらのことは、素子面積の縮小やインダクタンスの減少に貢献し、集積化に対して大きな利点となる。また、平坦化プロセスによる接合の頭出しが可能であるなど、多層構造化にも対応している。実

際、Nb系の材料を用いた回路作製においては中心的に用いられており、すでに数万接合の集積回路の実現という実績を持つ。

このように、集積化に対して非常に大きな優位性を持つ積層型接合であるが、高温超伝導体を用いる場合には、異方性の影響が懸念されたり、中間層に生じた不均一性による電気特性の劣化などが問題となっている。本研究では、これらの問題について調べ、解決することを目指した。

(e) 界面改質型接合 (IEJ, IMJ, MIJ)

従来、高温超伝導体を用いたランプエッジ型接合や積層型接合においては、中間層として $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (PBCO) や doped-YBCO などの薄膜が用いられてきた。ただ、これら堆積によって形成された中間層においては高い均一性を得ることが難しく、課題となっている。

これに対して、1997年、Moecklyら[24]によって提案された界面改質型接合 (Interface-Engineered Junction; IEJ) では、従来の“堆積”という手法の代わりに“界面処理”という新たな方法が用いられる。IEJは当初ランプエッジ型接合において、下部電極となるYBCOのエッジ部をプラズマ処理することによって実現された。そのほぼ同時期、それとは独立に日本でもKawaiら[25]によって似た手法を用いて接合が作製された。さらに、Satoら[26]により、1チップ内の100接合に対して $1\sigma=8\%$ という非常に高い均一性が示された。ただし、これらの接合におけるバリア層は、Moecklyらによって作製されたものとは異なる物質である可能性が、微視的な観察などの結果から指摘されている。そのためこれらの接合は、Moecklyらの接合と区別してIMJ (Interface-Modified Junction) やMIJなどと呼ばれることがある。一方、積層型接合においても同様の手法が試みられ、Yoshidaら[27],[28]によってその作製が成功した。

“界面処理”という考え方自体は従来からあって、例えばNb系の材料を用いた接合技術においてはAlの酸化膜がバリアとして用いられている。その他、YBCOにおいてプラズマ処理によるバリアの形成[29]やイオンエッチングによる結晶構造の変化[30]なども調べられている。しかし、高温超伝導体の接合技術に用いて、上記したような良好な特性が得られた例はこれまでになかった。これら界面改質型接合におけるバリア層の厚さは数nmであると報告されており、均一性、再現性にも優れた特性が報告されている。バリアの形成メカニズムや接合特性の制御性など、界面改質型接合のポテンシャルにはまだ未知数な部分があるものの、従来直面していた高温超伝導体接合における壁を破る可能性をもつ手法として期待が高く、現在盛んに研究されている。

1.4 高温超伝導体ジョセフソン接合の現状

Nbをベースとした接合技術を用いてすでに数万個の集積回路が実現しているのと比べると、高温超伝導体を用いた接合は回路化が遅れている。これは、高温超伝導体においては接合単体の作製技術がまだ確立されていないためである。現在、高温超伝導体接合を用いて千個レベルの集積化への取り組みが行われようとしているが、その実現のためには接合パラメータの均一性や再現性をさらに高める必要がある。これら高温超伝導体接合において高品質化を妨げている原因は、一言でいうと高温超伝導体の組成の複雑さにあると考えられる。単元素から成るNbに比べて、例えばY、Ba、Cu、Oの四元素から成るYBCOなどにおいては、表面平坦性と高い結晶性とを兼ね備えた高品質な薄膜を得るために、非常に高い技術を必要とする。また、YBCO薄膜においてはその成長メカニズムから、完全に表面の凹凸をなくすことはできないと考えられている。従って、高温超伝導薄膜のさらなる高品質化を進める一方で、それをカバーする新しい発想の技術革新が求められる。

このような状況の中で、近年、粒界型接合を用いて数十個程度の回路のデモンストラーション[31],[32]が行われたり、ランプエッジ型接合を用いて小規模な回路が実現[33]-[37]されたりするなど、高温超伝導体の接合及び回路作製技術は確実に進歩しつづけている。さらに集積化を進めるためには、より高い接合特性を得るとともに、構造的な優位性を持つ積層型接合を用いることなどが求められる。より高性能かつ高い汎用性を可能にする高温超伝導集積回路の実現は、現在低温超伝導体によって開拓されつつある回路応用に向けた技術において、次のステップを担うものとして期待される。

ここで、本研究で用いた積層型ジョセフソン接合に注目して、その研究の現状について述べる。これまで高温超伝導体を用いた積層型接合は、さまざまな機関で研究が行われてきた。その主な流れは、用いられる薄膜の配向性によって分類できる。高温超伝導体は電気特性に異方性を持ち、ab軸方向に比べてc軸方向の超伝導性が弱い。コヒーレンス長の値で比べると一桁程度の違いがある(表1.2参照)。そのため、積層型接合においてc軸配向膜を用いると超伝導結合が弱くなりすぎて、良好な特性を得ることが難しいと考えられてきた。以前、我々の研究室においてもPBCOをバリアとしたc軸配向積層型接合が作製されたが、それらはflux-flow的な特性を示し、ジョセフソン電流は観測されなかった。そこで、超伝導性の強いab軸方向を接合の伝導方向として利用するために、a軸配向膜や(103)配向膜などを用いた研究が盛んに行われた。これらの薄膜は、c軸配向のYBCO薄膜においてみられる、スパイラル成長に起因し

た表面の凹凸が生じにくいという利点も持つ。その結果、a軸配向膜や(103)配向膜を用いた積層型接合[38]-[46]においてRSJ的な特性をもつ接合が作製されており、 $I_c R_n$ 積も2.5mV(@10K)[41]という値が報告されている。

しかしながら、YBCOの結晶はもともとc軸配向しやすいために、a軸配向膜を得るためにはテンプレート層を用いるなどの工夫が必要となる上、 T_c の高い高品質な薄膜を得ることが難しい。また、a軸配向膜や(103)配向膜では、 J_c の小さい結晶のc軸方向が基板に平行又はそれに近い形になるため、ベース電極におけるカイネティック・インダクタンスが大きくなるという問題があり、集積回路の作製には適していない。これらの理由から、回路応用を念頭に置いた場合、積層型接合においてもc軸配向膜を用いることが必要とされる。

c軸配向の積層型接合においては、Ghyselen, Bariら[47],[48]によって、すでにRSJ的な特性が示されているが、その特性は十分なものではなかった。そこで本研究では、c軸配向膜を用いた積層型接合においても高い特性を得ることが可能であることを示す[49]とともに、その再現性、制御性の向上を試みた[50],[51],[27],[28]。また最近では、他の研究機関においてもc軸配向膜を用いた積層型接合の作製が行われ、比較的良好な特性も示されている[52]-[53]。

1.5 本研究の目的と概要

以上で述べたような状況を背景として、次世代のデバイスとして期待される高温超伝導体によるデジタル集積回路の実現を目指す。そのためには、高い $I_c R_n$ 積を持ち、かつ制御性、均一性の優れたジョセフソン接合を再現性よく得ることが必要である。本研究では、集積化に適した構造をもつ積層型ジョセフソン接合に注目し、その特性向上を目的として、c軸配向YBCO薄膜を用いた積層型ジョセフソン接合の作製、評価、特性解析、及び作製プロセスの改良を試みた。

本研究では、大きく分けて以下の三つの事柄を中心に研究を進めた。まず、PBCOをバリアとして用いた接合を作製し、c軸配向の積層型接合においても高い特性を得ることが可能であることを示した。次に、特性の劣化や再現性の悪化などの原因となる下部電極表面の凹凸をなくすため、YBCO薄膜の平坦化を行い、接合特性の改善を行った。さらに、PBCOに代わって界面処理によるバリアを用いた接合の作製についても試みた。それぞれの事柄について、以下の各章で述べる。

第二章ではまず、接合作製において必要となるc軸配向YBCO薄膜について、その作製方法と特性を述べる。

第三章では、*in-situ*でのc軸配向YBCO/PBCO/YBCO積層型接合の作製およびその特性評価を行い、伝導機構についての考察などを行う。

第四章では、機械的研磨(CMP)によってYBCO薄膜の平坦化を行う。さらに平坦化された薄膜を下部電極としてYBCO/PBCO/YBCO積層型接合を作製し、特性を評価する。

第五章では、界面処理によるバリアを用いた積層型接合を作製し、その特性を調べる。第六章で以上の結果をまとめる。

第2章 高温超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 薄膜の作製

本研究では超伝導体として $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) を用いた。YBCO は 90K 級の臨界温度 (T_c) をもつ高温超伝導体である。その特徴は強い二次元異方性をもつことと、酸素含有量によって特性が大きく変化することである。従って、その作製においては配向性の制御や酸素量の確保が重要な意味をもつ。また、エレクトロニクスデバイスに用いるためには、高い結晶性や表面平坦性をもった薄膜が必要とされる。YBCO は四つの元素と複雑な結晶構造をもつためにその制御は決して容易ではないが、良質な薄膜を得ることは回路応用を目指したジョセフソン接合の高品質化において重要なカギとなる。

この章では、YBCO の一般的な特性について述べた後、スパッタリング法による c 軸配向 YBCO 薄膜の作製およびその特性評価について述べる。

2.1 YBCO の特性

YBCO の結晶は、Y、Ba、Cu の各元素が $\cdots\text{-Y-Cu-Ba-Cu-Ba-Cu-Y}\cdots$ の順に積み重なった層状構造をしており、各陽イオンの周りを酸素が正方格子状に取り囲んだ配置をしている (図 1.1 参照)。このような構造は、ペロブスカイトと呼ばれる構造を基本としているが、Y を含む面内では酸素が欠けており、また CuO チェーンを含む面内でも酸素が一部欠落しているため、酸素欠損型ペロブスカイトと呼ばれている。YBCO の超伝導性は CuO_2 面が担っており、CuO チェーンがキャリアを供給する役目をしていると考えられている。そのため、 CuO_2 面に平行な a 軸や b 軸方向に比べ、 CuO_2 面に垂直な c 軸方向の超伝導性は弱い。例えば、 ab 軸方向の超伝導コヒーレンス長 (ξ_{ab}) が 1nm 程度であるのに対して、 c 軸方向 (ξ_c) では 0.1nm 程度と一桁ほど小さい。また、臨界電流密度 (J_c) においても二桁程度の違いがあると報告されている。

YBCO は 90K 級の T_c をもつと述べたが、実際には含有酸素量によって大きく変化する [54]。酸素を十分含んでいる場合には、その結晶構造は斜方晶 (オルソ) となって

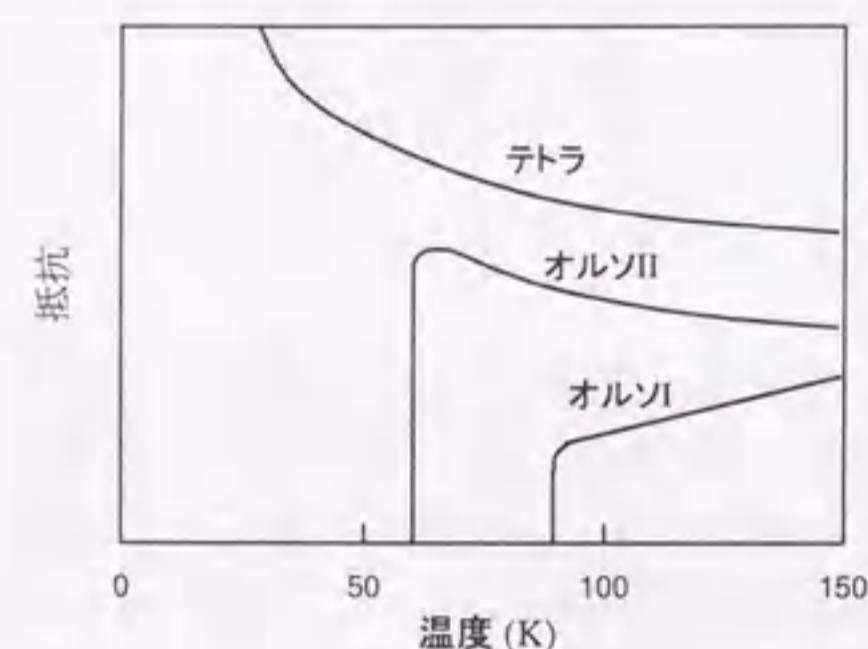


図 2.1: YBCO の抵抗-温度特性の例

いる。これは、酸素原子が b 軸に沿った方向に配列して CuO チェーンを形成するために、 a 軸長よりも b 軸長の方が長くなるためである。この場合の結晶構造をオルソ I と呼び、90K 級の T_c を示す。それに対して、酸素欠損量 (x) が増えていくと、 $x \sim 0.4$ 程度でオルソ II と呼ばれる構造に相転移し、さらに $x \sim 0.7$ 程度以上になると正方晶 (テトラ) へと転移する。オルソ I 相が 90K 級の T_c をもち、かつ常伝導状態で金属的な抵抗-温度特性を示すのに対し、オルソ II 相では 60K 級の T_c と半導体的な抵抗-温度特性を示すようになる (図 2.1)。テトラ相ではもはや超伝導転移が起こらず、完全に半導体的な抵抗-温度特性を示す。従って、実際に YBCO を作製する場合には酸素含有量に注意する必要がある。

Hammond らは YBCO の成膜時における温度と酸素分圧に注目し、Bormann ら [55] によってバルクの YBCO において測定された熱力学的平衡ラインとの関係を調べた [56] (図 2.2)。そして、さまざまな研究機関において報告されている YBCO の成膜条件を図 2.2 と比較した結果、多くのデータが平衡ライン ($x = 1$ の線。この線より下側の領域では YBCO は分解又は c 軸長の非常に長い ($\sim 11.9 \text{ \AA}$) “123-like” な構造になる) より上側でかつ近傍に位置することが分かった。さらに、 T_c や J_c の高い良好な YBCO

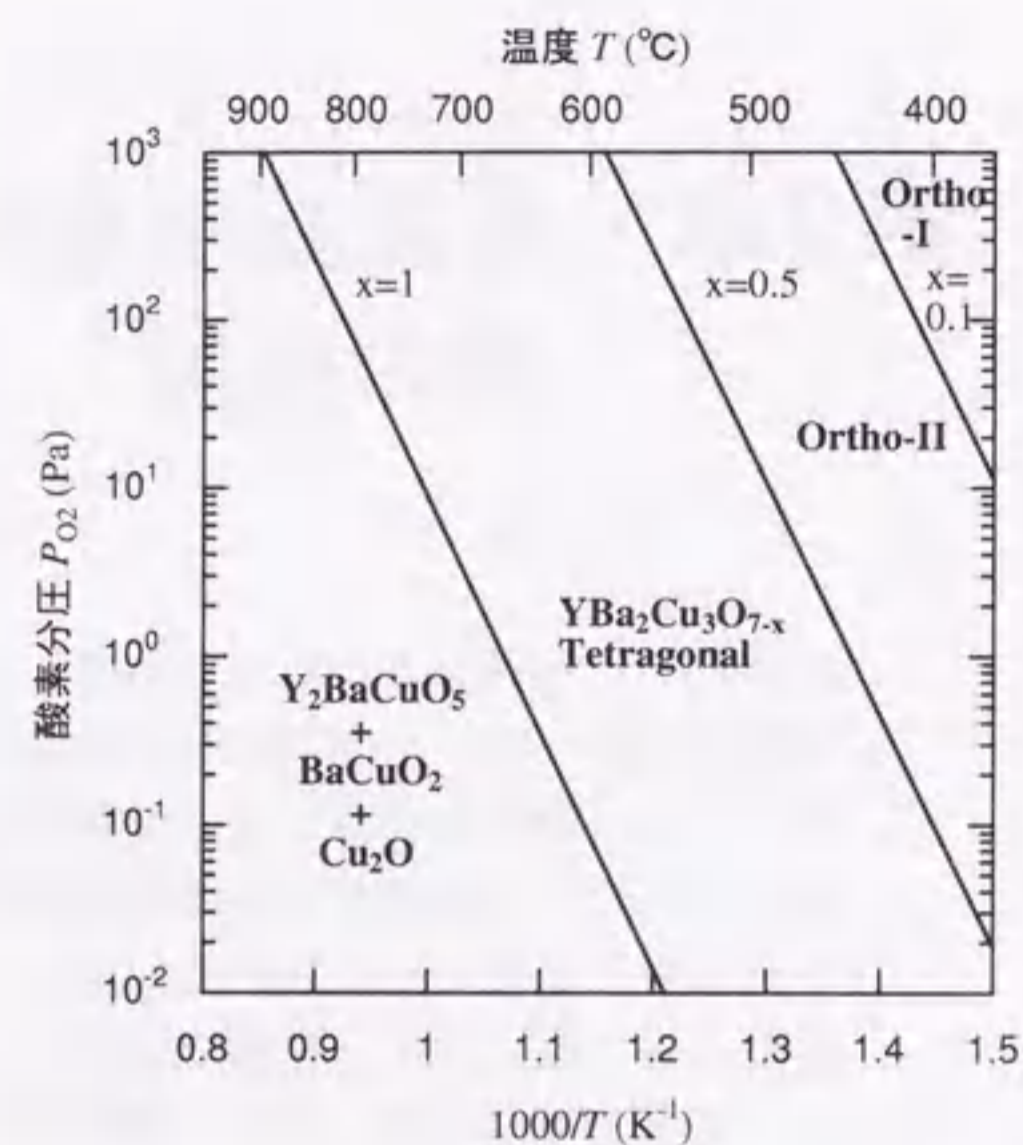


図 2.2: Hammond と Bormann ら [55],[56] による YBCO の相図

薄膜における結晶構造は、平衡ラインに非常に近い位置で形成されることを指摘した。ただし、図 2.2 から分かるように、平衡ライン近傍は正方晶の領域であり、酸素欠損量が非常に大きい状態である。従って、十分な酸素含有量をもった YBCO 薄膜を得るためには、400 °C で 100 Pa 程度となるよう降温時に酸素分圧を増加させる必要がある、としている。本研究における成膜条件もやはりこの平衡ライン付近に位置していることから、これらの知見は YBCO 薄膜を作製、制御する上での有用な指針になると考えられる。

一方で、薄膜の配向性も YBCO の成膜条件を決定する上で重要となる。一般的には、700 °C 前後の高温で成膜された YBCO 薄膜は c 軸配向となり、それより温度が低い場合には (110) 配向や a 軸配向となる。また、条件によってはこれらの配向が混ざった薄膜となる。さらに約 500 °C 以下の低温ではアモルファスとなって結晶成長しない。YBCO 薄膜の成膜条件と配向性の関係及びそのメカニズムについては Arikawa ら [57] や Shekhawat ら [58]、宮澤、向田ら [59],[60] によって詳しく調べられているのでそれらを参照してほしい。配向性は、 T_c や J_c 、表面モフォロジーなど薄膜の品質に影響するほか、異方性をもつ高温超伝導体においてはその伝導の方向性に大きく関わるため、その制御が必要とされる。実際の作製においては、成膜時の基板温度、酸素ガス圧、基板材料 (次節参照)、テンプレート層の有無 [38] などによって制御を行う。

2.2 スパッタリング法による成膜

2.2.1 基板材料の選択

結晶のエピタキシャル成長においては、まず適切な基板材料を選ぶことが必要である。具体的には、堆積させようとする結晶との格子定数の整合性が第一の選択基準となる。また、成膜時に加熱を伴う場合には、熱膨張係数の値が近いことや薄膜との間で相互拡散や化学反応を起こさないこと、相転移を起こさないことなども求められる。その他にも、基板材料の誘電率、十分な面積をもつこと、品質などが問題とされる場合がある。

表 2.1 に代表的な基板材料の特性を示す。高温超伝導薄膜研究の初期においては、Al₂O₃ や SiO₂ なども用いられたが、これらの基板は 700 ~ 800 °C で超伝導材料と反応してしまうため、700 °C 前後の成膜温度を必要とする YBCO 薄膜の基板としては適していない。また、格子定数の不整合性も大きい。Si は、YBCO との熱膨張係数の差が 2 倍以上あるために薄膜にクラックが入りやすいことや、界面で化学反応を起こすなどの問題がある。しかし、Si 基板上の薄膜については、半導体デバイスとの整合性という観点から多くの研究が行われており、YSZ などのバッファ層を用いることにより、特性の良い YBCO 薄膜も得られている [63]。

一方、ジョセフソンデバイスの研究においては、MgO、SrTiO₃、YSZ などが多く用

表 2.1: 代表的な基板材料の特性 [3]

材料	晶系	格子定数 [nm]				YBCO とのずれ	熱膨張係数 α [10 ⁻⁶ /K]	誘電 率 ε	融点 [°C]	相変態
		a	b	c	$\frac{\sqrt{a^2+b^2}}{2}$					
(YBCO)	斜方	0.383	0.389	1.168	-	-	10(ab 軸)	-	-	正方 > 700 °C
α-Al ₂ O ₃	(六方)	0.476	-	1.299	0.337	12%	7.5	9	2040	-
YSZ*	立方	0.514	-	-	0.363	5%	10.3	27	2500	-
Si	立方	0.543	-	-	0.384	0.3%	4.2	12	1415	-
MgO	立方	0.421	-	-	0.298	10%	13.5	10	2800	-
SrTiO ₃	立方	0.391	-	-	-	2%	11.1	310	2080	正方 < 110K
LaAlO ₃	(六方)	0.537	-	1.311	0.379	1%	12.6	10	2100	立方 > 530 °C
LaSrAlO ₄	正方	0.376	-	1.26	-	2%	20	20	1820	-
NdGaO ₃	斜方	0.543	0.550	0.771	0.386	0.8%	10	25	1550	-
PrGaO ₃	斜方	0.546	0.549	0.774	0.387	1%	9.0	25	1600	(六方) > 1400 °C
LaGaO ₃	斜方	0.552	0.549	0.777	0.389	2%	12.1	25	1700	単斜 > 150 °C (六方) > 900 °C
LaSrGaO ₄	正方	0.384	-	1.268	-	0.3%	10	25	1520	-
LSAT**	立方	0.397	-	-	-	4%	約 12?	(13~	-	正方 or 斜方 < 150K
		(0.387)				(1%)	(8.5)	21?)		

*: YS-ZrO₂ (イットリウム安定化ジルコニア)

** : (La_{0.29}Sr_{0.71})(Al_{0.65}Ta_{0.35})O₃ [61]。() 内の数値は文献 [62] による

いられる。YSZ と SrTiO₃ は高温で超伝導材料との間に相互拡散がみられるが、700 °C 程度での成膜においては問題ない。とりわけ SrTiO₃ は YBCO との格子整合性が高く、熱膨張係数の値も近い。このため、YBCO 薄膜用の基板としてよく用いられている。ただし、SrTiO₃ 基板を用いた場合、比較的高い温度でも a 軸配向が混じりやすいことや、基板の誘電率が非常に高いなどの問題もある。a 軸配向の混じりやすさに関しては、YBCO の c 軸長 (c/3=0.390[nm]) とのずれが約 0.2% と a 軸長とのずれ (約 2%) よりも小さいことや、YBCO の層状構造に起因した成長様式などが原因であると考えられる。MgO は、その誘電率の小ささが大きな特徴である。このことは、回路応用を考えた場合に重要なポイントとなる。また、SrTiO₃ に比べて安価であるという点でも利用しやすい。MgO 基板においては、YBCO との格子定数のずれが約 10% と SrTiO₃ に比べて大きいことが問題とされる。しかし、格子定数の不整合に関しては、YBCO が 1 ~ 2 単位格子成膜された時点で解消されるとの報告があり [64]、実際 MgO 基板上でも比較的良好な YBCO 薄膜が得られていることから、大きな障害とはならないと考えられる。むしろ、SrTiO₃ 基板上より低い温度でも c 軸配向膜が得られるため、成膜装置の性能や高温プロセスの弊害などを考えると都合が良い。これは、格子不整合性のために基板による制約が小さく、YBCO の自然配向である c 軸配向が支配的になるためであると考えられる。このため MgO は、SrTiO₃ と並んで従来から YBCO 薄膜用の基板材料として用いられている。ただし、MgO は潮解性をもつため、取り扱いの際には注意する必要がある。

その他、LaAlO₃、NdGaO₃、LaSrGaO₄ などの基板も開発されており、最近では LSAT 基板上の YBCO 薄膜を用いた高品質なジョセフソン接合の作製も報告されている [26]。

以上のような各材料の特性を踏まえた上で、本研究では、c 軸配向膜の得やすさや誘電率の低さなどの点から、基板材料として MgO を用いた。前処理としては、エタノール又はメタノールによる洗浄後、酸素アニールを行った。酸素アニールは潮解性による表面の劣化を回復させるためであり、約 1000 °C の温度で約 1 時間行った。この時、基板は石英管中に置き、酸素ガスの流量は約 450sccm、圧力は大気圧とした。

2.2.2 ターゲットの作製

ターゲット材料としてはよくバルク体を用いられるが、本研究では粉末状のものを用いた。粉末状ターゲットは、作製が比較的容易であり、組成を自由に变化させてその影響を調べる場合に向いている。また、使用によってターゲットの最表面では組成ず

れや形状変化などの劣化が避けられないが、粉末状であれば混ぜ合わせることで使用のたびに均一化がはかれるという利点がある。ただし、逆さまにしたり傾けたりはできないので、設置方法は制限される。

以下、本研究で用いたYBCOターゲットの作製方法を述べる。原材料としては、 Y_2O_3 、 BaCO_3 及び CuO を用いた。それぞれを、Y:Ba:Cuのモル比が1:2:xとなるように計量し、乳鉢でよく混ぜ合わせる。このとき原材料の合計質量は40~50gとした。Cuの比xは2.4を基本とし、4.3.1節で述べる実験においては2.4~2.6の範囲で変化させた。Cuの比xをYBCO本来の組成比3よりも小さくしたのは、ターゲットと得られた薄膜との間の組成ずれを考慮したためである。すなわち、YやBaより軽いCuの元素はスパッタされやすく、薄膜におけるCuの比はターゲットのそれよりも多くなる傾向がある。従って、過剰なCuによる CuO などの析出物の発生を防ぐため、ターゲットのCuの比を3以下の値に調整した。また、O元素はこの後の焼結時に雰囲気中から供給されるため、この時点では特に制御する必要はない。

このようにして混合された原料は次に、大気圧の酸素雰囲気中で焼結される。まず、原料をセラミック製のるつぼの中に入れ、表面をならして軽く押し固める。塵の混入を防ぐためふたをするが、酸素が十分導入されるように少しずらしておく。そして、炉の中にセットし、約450sccmの酸素ガスを流しながら、図2.3(a)のような温度パターンで丸二日ほどかけて焼成する。このとき、るつぼ内の温度をより均一にするため、るつぼを炉内の床に直接置かず、スペーサを入れて少し浮かせておく。温度パターンの詳細は、これまでの経験や他の文献[65],[66]等を参考にして決定されたものであるが、ここで重要なのは最大温度（この場合970℃）である。低すぎると反応が不十分とな

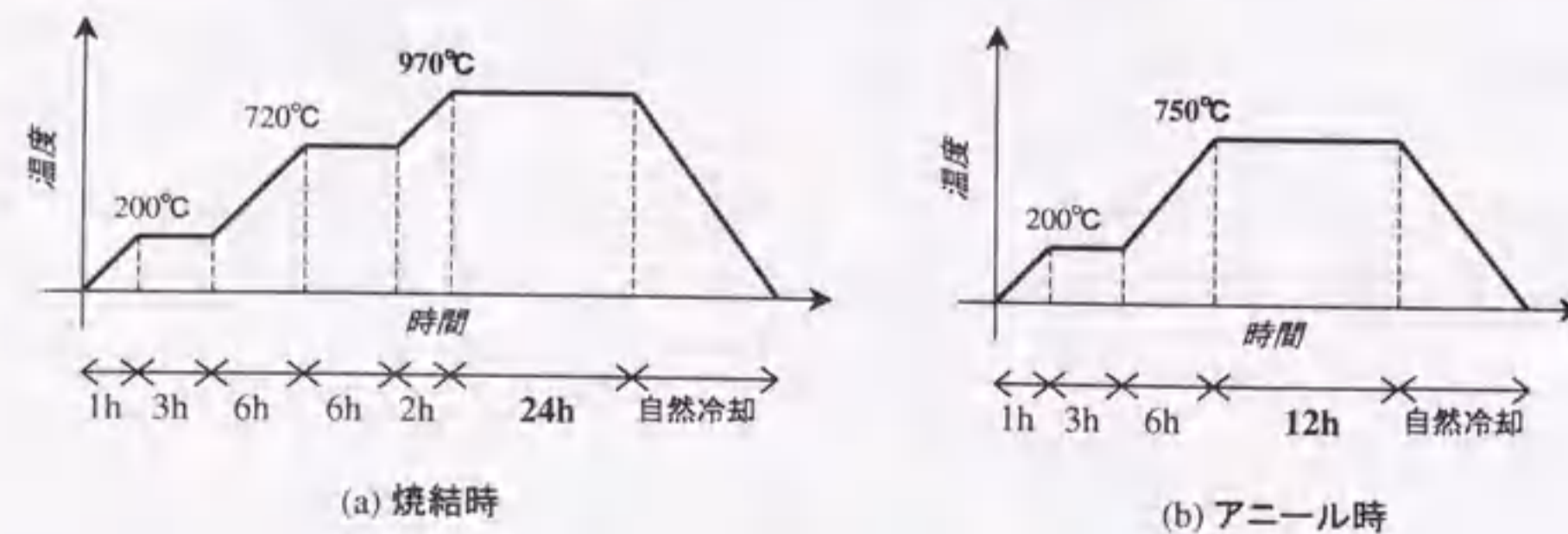


図 2.3: YBCO ターゲット作製時の温度パターン

り、逆に高すぎると溶解してつぼと固着してしまう。最適な温度で焼結された場合には、炉よりひと周りほど小さく縮んだ“せんべい”状の黒い塊になる。それに対して反応が不十分な場合には、全体が薄く灰色がかつたり、緑色の派生物質が生じたりする。焼結されたターゲットは、乳鉢で十分粉砕された後、再び炉の中で加熱され、図2.3(b)のような温度パターンで酸素アニールされる。最後にもう一度、念入りにすりつぶして完成となる。実際に成膜を行う際は、金属性の皿にターゲット粉末を入れ、平らに押し固めてから用いる。

以上、YBCO粉末ターゲットの作製方法について述べたが、バリア材料であるPBCO等のターゲットについてもYBCOの場合と同様な方法で作製した。ただしこの場合、用いられた原材料は Pr_2O_3 、 BaCO_3 、 CuO であり、Y:Ba:Cuの組成比は1:2:2.5とした。また、溶解を防ぐため、焼結時の温度はYBCOの場合よりもやや低めとした。

2.2.3 スパッタリング

成膜にはRFマグネトロンスパッタリング法を用いた。使用した装置は日電アネルパ社製三元スパッタリング装置(SPF-332HS)で、排気系はロータリーポンプとクライオポンプとから成り、到達真空度 10^{-7} Torr以下の能力をもつ。

図2.4にその模式図を示す。真空チャンバー内の下部に独立した三つのカソード電極があり、それぞれの上に直径3インチのターゲットが設置可能である。それと向かい合わせてチャンバー上部に基板加熱用白金製ヒータを内蔵したヒータブロックがある。ヒータブロックは、回転してそれぞれのターゲット上に位置させることが可能である。また、ヒータブロックを上下移動させることにより、ターゲット-基板間の距離は30~70mmの範囲で調節できる。基板は金属性のホルダーとネジを用いてヒータブロックと密着させられる。この時、ネジの締め付け力はトルクレンチを用いて0.75kgfcm程度に調節される。ヒータは約800℃まで昇温可能で、プログラムによってPID制御される。スパッタリングガスはArボンベと O_2 ボンベから導入され、それぞれマスフローメータによって流量が制御される。また、 O_2 用のマスフローメータ部にはバイパスが設けられており、冷却時にはバイパスを通して一気に酸素が導入される。なお、ここで述べたマスフローメータが設置される以前は、ガス流量の調節にはニードルバルブが用いられ、メインバルブ全開時のガス圧を流量の目安とした。この場合のスパッタリングガスは、混合比1:1のAr+ O_2 混合ガスのボンベから供給された。RF電源としては、周波数13.56MHz、入力パワー0~500Wの他励式発振器が、マッチングボック

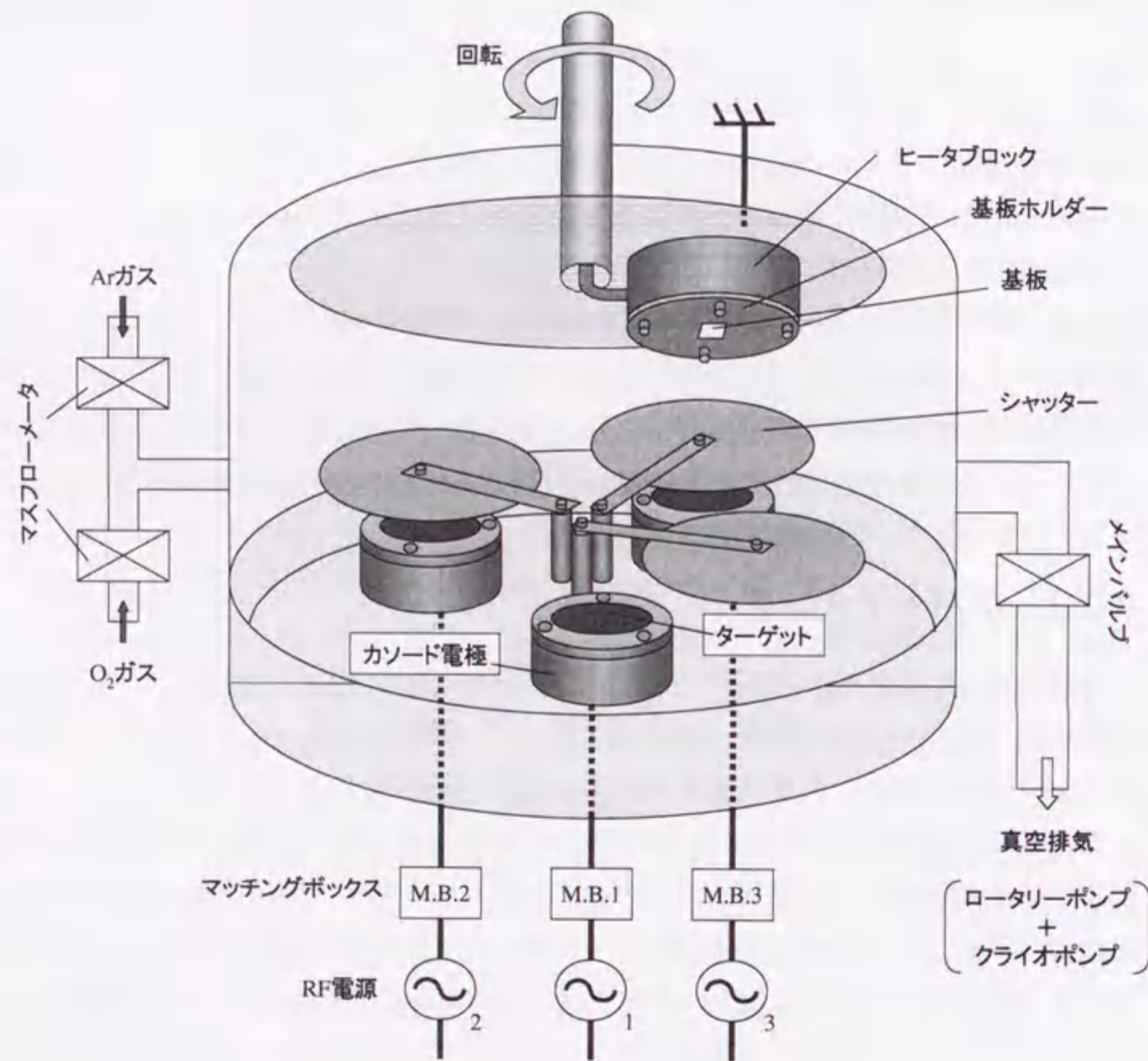


図 2.4: スパッタリング装置の模式図

スを通してそれぞれのカソード電極用に用意されている。

次に、以上のような装置を用いた YBCO 薄膜の主要な成膜手順を述べる。ターゲット及び基板をセッティング後、真空引きを行うと同時に、図 2.5 のような温度プログラムに従って基板の昇温を行う。はじめに成膜温度より 50°C 程高めの温度まで昇温するのは、ヒータブロック周辺のガス出しをして背景真空度を良くするためである。基板温度が成膜温度で安定し、真空度が 10^{-7}Torr (10^{-5}Pa) 程度になったら、スパッタリングガスを一定の流量でチャンバ内に導入する。メインバルブを閉じてチャンバ内の

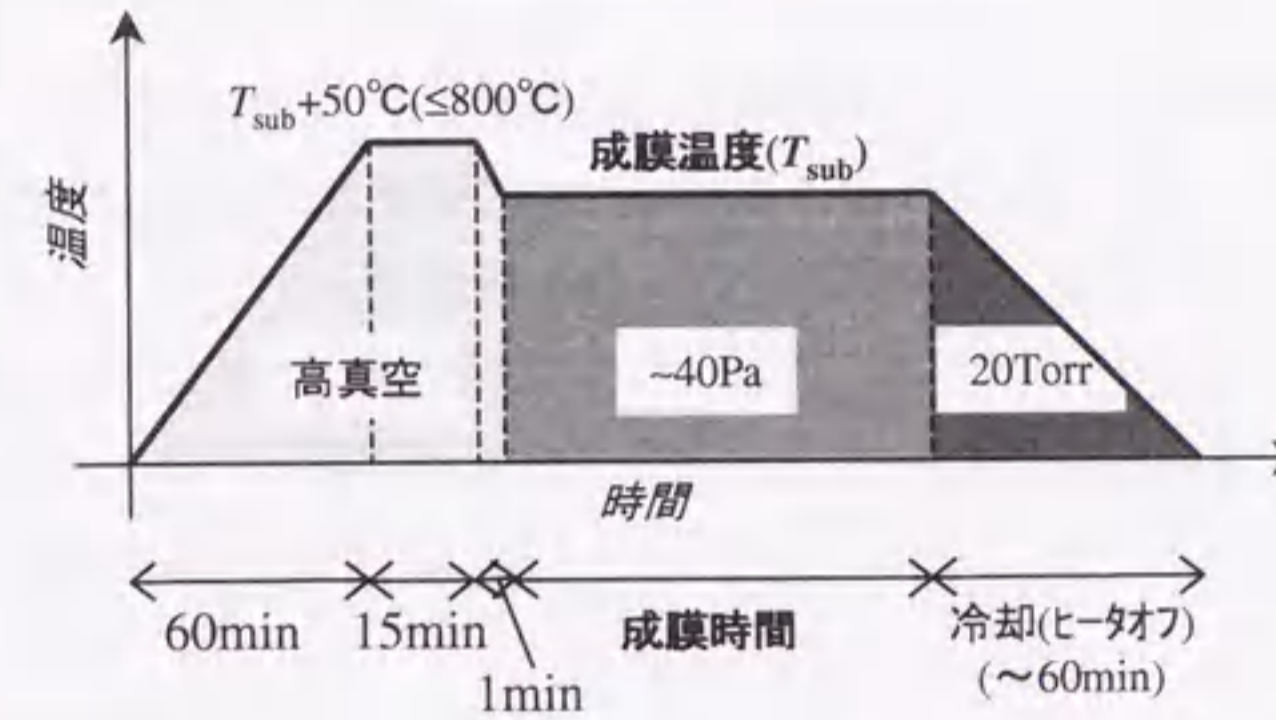


図 2.5: 成膜時の基板温度パターン

ガス圧を上昇させるとともに、RF の電源を入れ、反射パワーが 40W 以下になるところまで入力パワーを上げる。しばらくして放電がいたら（反射パワーが急に下がり、のぞき窓から紫色のプラズマが立つのが見える）、成膜時の値まで入力パワーを上げると同時に、メインバルブを調節してガス圧を成膜時の値に合わせる。この時、ターゲット-基板間のシャッターは閉じたままにしておき、そのまま 10 分程度プレスパッタリングを行う。そして、シャッターを開けると同時に成膜開始となる。スパッタリング終了時には、RF 電源を切り、ヒータの温度設定を下げるると同時に、 O_2 又は $\text{Ar}+\text{O}_2$ ガスを 20Torr ($\sim 3 \times 10^3\text{Pa}$) 程度まで導入し、そのまま基板温度が下がるのを待つ。基板温度が 100°C 程度以下になってから取出しを行う。

表 2.2 に主な材料の成膜条件を示す。なお、ここでいう基板温度とは、ヒータブロックに差し込まれた熱電対による測定温度を指す。実際には、ヒータブロックや熱電対の交換等の際に、熱電対と基板との間の温度差がずれることがあり、また基板のセッティング状態や装置によっても異なるため注意が必要である。基板のセッティングに関しては、金属性のホルダーを用いて基板をヒータブロックに押し付ける方式をとっているが、高温状態のためにホルダーに生じる“反り”によって基板の密着度が変化するという問題点がある。そのため現在は、ネジの締め付けトルクを 0.75kgfcm 程度とゆるくして、ホルダーの熱膨張による力を逃がすことによってある程度の再現性を得ているが、さらなる再現性及び均一性の向上のためには今後この点に関して根本的な改善が必要である。

表 2.2: 主な材料の成膜条件

	YBCO	PBCO	Au
背景真空度	$\sim 10^{-5}$ Pa	$\sim 10^{-5}$ Pa	$\sim 10^{-5}$ Pa
基板温度	680~780 °C	680~780 °C	常温 (<100 °C)
RF パワー	80 W	80 W	30 W
ガス圧	40(25~50) Pa	40 Pa	1 Pa
ガス流量	2.8:2.8 sccm (5×10^{-2} Pa)*	2.8:2.8 sccm (5×10^{-2} Pa)*	2.8 sccm (2.5×10^{-2} Pa)*
導入ガス	Ar+O ₂ (1:1)	Ar+O ₂ (1:1)	Ar
基板材料	MgO	-	-
ターゲット径	3 inch	3 inch	3 inch
ターゲット - 基板間距離	70 mm	70 mm	70 mm
成膜速度	~ 15 nm/h	~ 40 nm/h	~ 13 nm/min

*: メインバルブ全開時のガス圧

2.3 薄膜の特性評価

作製された YBCO 薄膜は、光学顕微鏡、X 線回折、AFM、 $R-T$ 特性等によって評価された。光学顕微鏡による観察は、大きな析出物や深い穴、ゴミや欠陥などの存在を、薄膜の表面全体にわたって確認する目的で行われる。従って析出物等のない良質な薄膜の場合には、通常何も観測されない。以下、本研究で用いた YBCO 薄膜について、X 線回折による配向性及び結晶性の評価、AFM による表面形状の評価、 $R-T$ 測定による電気特性の評価を行う。

2.3.1 X 線回折

X 線回折 (X-Ray Diffraction; XRD) は、試料に照射された X 線の回折パターンによって結晶構造を解析する手法として用いられる ([67],[68])。

ここで X 線回折の原理を簡単に説明する。結晶に入射した X 線はその波長が格子間隔と同程度以下の場合、各格子点において回折される。このとき、入射波の波数ベクトルを \vec{k} 、回折波の波数ベクトルを \vec{k}' 、結晶の逆格子ベクトルを \vec{G} とすると、それらの間には次式のような関係 (ラウエの回折条件) が成り立つ。

$$\vec{k}' - \vec{k} = \vec{G} \quad (2.1)$$

一方、この関係は光学的反射のモデルによって等価的に表すことができる。すなわち、深さ方向に面間隔 d で並んだ格子面を考えると、それぞれの格子面による反射波は干渉し合う。そしてそれぞれの波は、X 線の波長を λ 、入射及び反射角を θ とすると、

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (n: \text{整数}) \quad (2.2)$$

の関係が成り立つ時に互いに強め合う (ブラッグの反射条件)。従って、試料に対して入射角 θ 、反射角 θ となる各位置にそれぞれ X 線源と検出器を配置して、 θ を変化させながら測定を行えば、ある θ において回折ピークが観測されるはずである ($\theta - 2\theta$ 測定)。観測されたピーク位置 θ と (2.2) 式を用いれば、それぞれのピークに対応した面間隔 d (d 値) を求めることができる。また、回折ピークの強度やパターンから、試料の結晶性や配向性などを知ることができる。

図 2.6 に、本研究において作製された YBCO 薄膜の典型的な XRD パターンを示す。この YBCO 薄膜は MgO 基板上に 8 時間堆積されたものであり、膜厚は約 120 ~ 130 nm

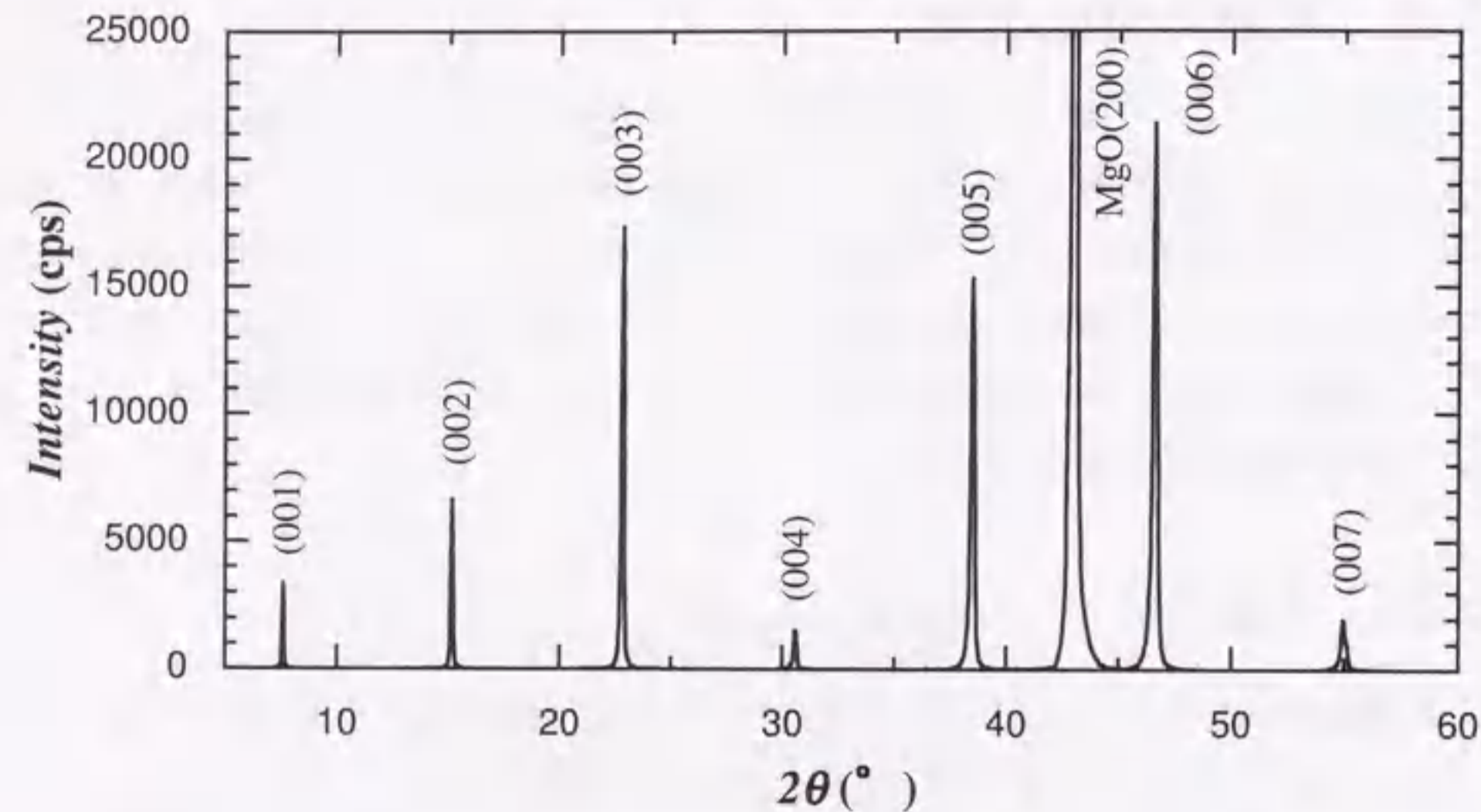


図 2.6: YBCO 薄膜の XRD パターン

であった。なお膜厚は次のようにして測定した。まず、試料表面の半分をフォトレジストで覆い、ベークしてから冷ます。次に、試料を十分に希釈した硝酸中にさらして YBCO 薄膜をエッチングした後、すぐに純水で洗う。この時、基板のエッチングを最小限にするために手早く行う必要がある。最後に、アセトンでレジストを洗い流した後、段差計を用いて膜厚を測定する。

図 2.6 を見ると、基板のピークを除いて YBCO の c 面に対応した (00*l*) ピークのみが現れていることから、この薄膜は完全に c 軸配向していることが分かる。また、ピーク強度が比較的大きいことや (007) 面ピークの半価幅が 0.329 と小さいこと、ピークバランスが良好な事などから、高い結晶性をもつといえる。さらに、(007) 面の d 値は 1.669 であった。ここで (007) 面の値を用いたのは、高角度の方が θ の値に関して相対誤差が小さくなるからである。酸素含有量の十分な YBCO の c 軸長は 11.688 Å であるといわれており、これを (007) 面の d 値に換算すると約 1.670 となる。従って、本研究では 1.670 という値を (007) 面の d 値の評価基準とし、これより短ければ十分な酸素を含み、これより長い場合は酸素欠損があると判断した。図 2.6 で得られた 1.669 という値から、この YBCO 薄膜は十分に酸素を含んだ良好な薄膜であるといえる。

以上のように、XRD 測定によって YBCO 薄膜の配向性、結晶性、酸素欠損の程度

などの情報を得ることができる。

2.3.2 AFMによる表面観察

次に、原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope; AFM) を用いて YBCO 薄膜の表面形状の観察を行った。積層型接合においては、下部電極となる薄膜の表面モフォロジーが、中間層の均一性に影響を与えるひとつの大きな要因となり得る。従って、表面形状を三次元画像として得ることができる AFM は、その評価の重要なツールとなる。

AFM は、微小な針 (カンチレバー) と試料の間に働く原子間力が一定になるようカンチレバーと試料の間の距離を制御しながら試料表面を走査していくことにより、試料の表面形状を測定する装置である。カーボンなど特定の試料においては、条件を整えば原子一個一個が判別できるほどの分解能を示す。ただし、軟らかい試料を通常モードの AFM で測定すると、表面が削られて正確な測定ができないので注意が必要である。YBCO は硬いため普通は問題ないが、MgO や STO などの基板や Au や Ag 薄膜などは削られるため、DFM (Dynamic Force Mode) を用いる必要がある。また、使用を重ねるうちにカンチレバーが劣化し、測定データにレバー形状が反映されるなど、解像度が低下してくるので、実際の使用にあたっては十分注意を払う必要がある。

図 2.7 に前節で XRD 測定を行ったものと同じ YBCO 薄膜の AFM 画像を示す。走査範囲は $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ であり、垂直方向の最大スケールは 50nm として表示してある。表面全体に直径約 $0.3 \mu\text{m}$ 、高さ約 10 ~ 30nm の凹凸がみられる。これは YBCO のスパイラル成長 [58],[69],[70] に起因したグレインによるものであると考えられる。 $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ の範囲における *P-V* (Peak to Valley; 最大高低差)、*Ra* (Average Roughness; 平均粗さ)、*Rms* (Root-Mean-Square Roughness; 二乗平均粗さ) はそれぞれ 31nm、3.3nm、4.2nm であった。

次に、この薄膜の断面プロファイルを図 2.8 に示す。図の断面は図 2.7 中の約 $2 \mu\text{m}$ の間隔のある二点間における断面である。一見、各グレインは急峻な突起状に見えるが、これは垂直方向のスケールを強調してあるためであり、図 2.8 から、グレイン表面の傾斜角は $6^\circ \sim 12^\circ$ 程度と比較的緩やかであることが分かった。また、グレインの凹凸以外には、析出物等による大きな突起や際立った穴などはみられなかった。

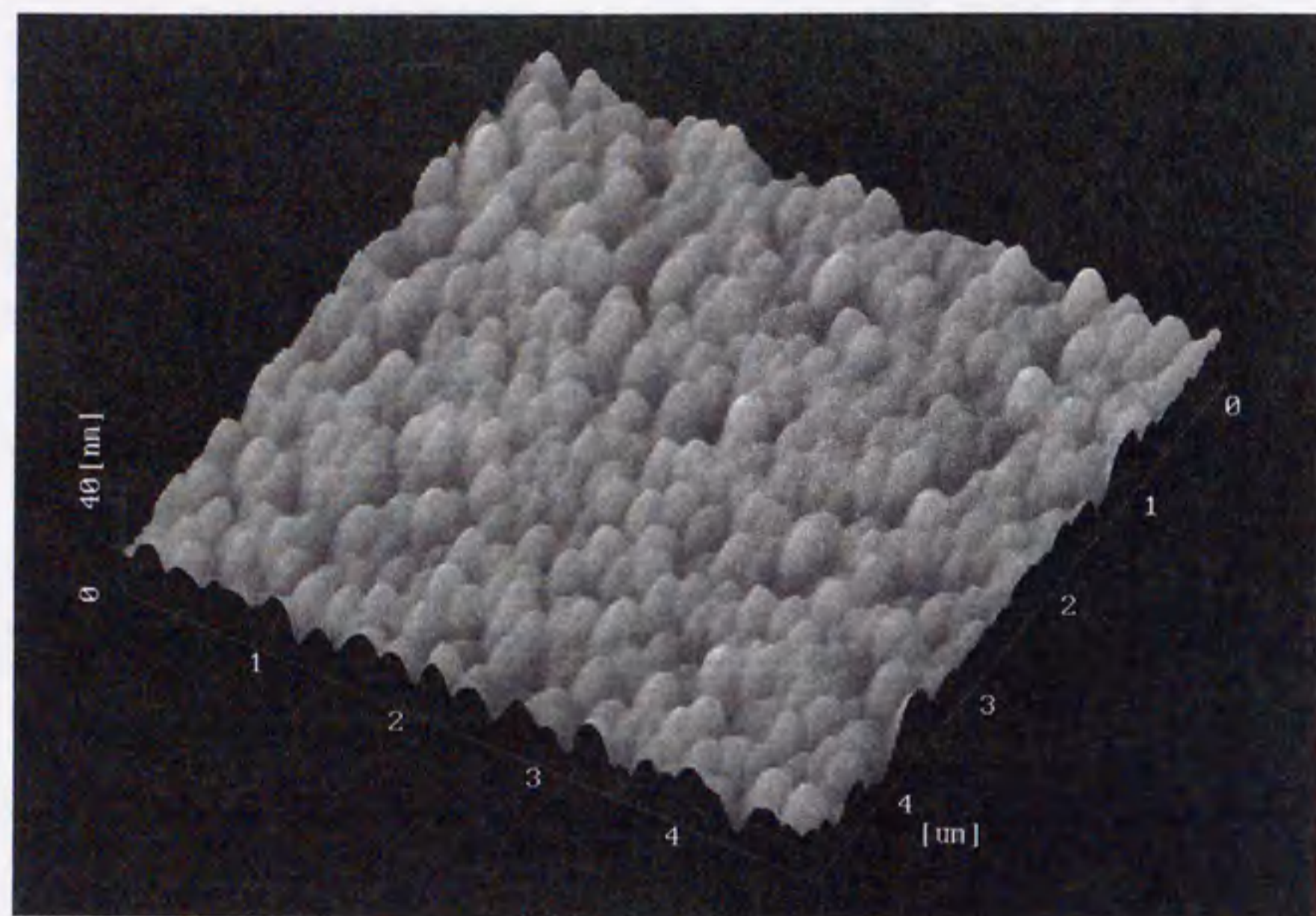


図 2.7: YBCO 薄膜の AFM 画像

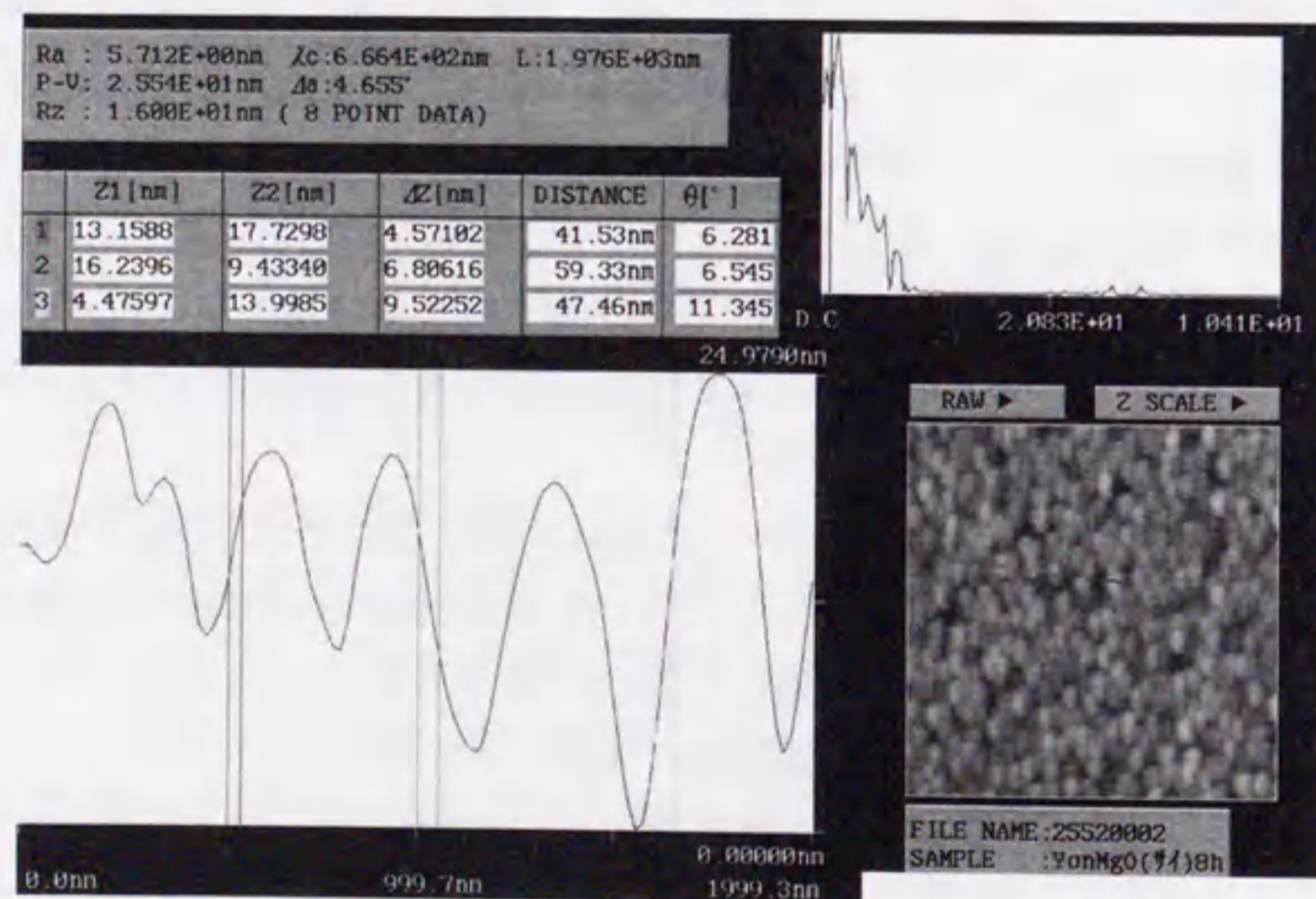
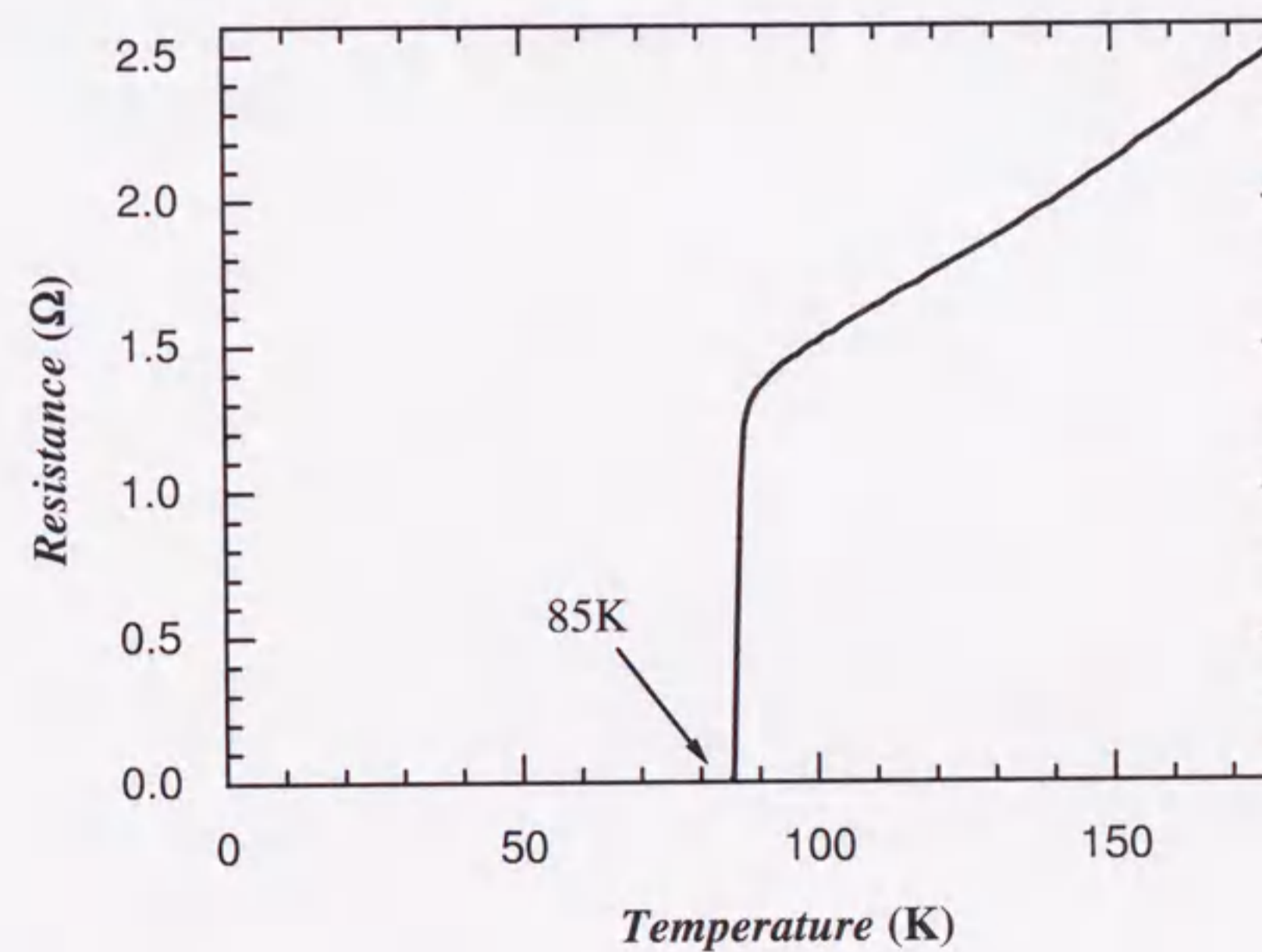


図 2.8: YBCO 薄膜の断面プロファイル

2.3.3 抵抗-温度特性

この YBCO 薄膜の抵抗-温度特性 ($R-T$ 特性) を図 2.9 に示す。 $R-T$ 特性は次のようにして測定した。まず、YBCO 薄膜上にコンタクトのための Ag 薄膜をイオンビームエッチング装置を用いて 100nm 程度堆積させる。このときメタルマスクを用いて、約 1mm 間隔の 4 つの領域に Ag が堆積されるようにする。この試料を銅線とインジウム、はんだ及び固定のための真空グリスを用いて測定ジグにセットし、四端子法で測定を行う。測定電流は 0.1mA の直流電流を正負交互に流し、それぞれの場合の電圧値を平均して抵抗値を求めた。冷却には液体ヘリウムを用い、液面からの距離をゆっくりと離して温度を上げながら測定を行った。

図 2.9 より、臨界温度 (T_c) は約 85K、オンセット (T_{onset}) は約 88K であった。一般に、YBCO 薄膜における T_c と表面モフォロジーとは相反する関係にあり、高い T_c を示す場合には、析出物等を伴うことが多い。これは析出物として余分な組成を排出することにより、より結晶性を高めることができるためであると考えられる。従って、実

図 2.9: YBCO 薄膜の $R-T$ 特性

際に YBCO 薄膜を用いる場合には、 T_c と表面モフォロジーとの間のトレードオフがある程度避けられない。積層型接合においては、ある程度高い T_c を持つ薄膜が望まれるのと同時に、表面モフォロジーが接合特性を決定する重要な要素になると考えられる。そのため本研究では YBCO 薄膜の T_c として 80K 程度の値が得られることを基準とした。図 2.9 に示した薄膜は、85K の T_c と析出物等のない表面を持つことから、比較的良好的な YBCO 薄膜であるといえる。また、図 2.9 において、常伝導状態における直線部分の傾きがほぼ原点を向いており、残留抵抗の小さい金属的な特性をしていることから、酸素を十分含んだ薄膜であるといえる。

2.4 まとめ

この章では、高温超伝導体 YBCO の基本特性と YBCO 薄膜の作製方法及び特性評価について述べた。

YBCO の結晶構造は酸素欠損型ペロブスカイトと呼ばれ、層状の構造をしていることが大きな特徴である。電気伝導は二次元的な広がりをもつ CuO_2 面が担っていると考えられており、結晶の ab 軸方向と c 軸方向とで、超伝導性に大きな異方性が存在する。従って、YBCO をデバイス作製に用いる際には、結晶の配向性制御が重要となる。また、YBCO の電気特性は結晶の酸素含有量によって大きく変化し、十分な酸素を含む場合に 90K 級の T_c を示す。

本研究では、MgO 基板上に RF マグネトロンスパッタリング法によって、 c 軸配向 YBCO 薄膜を作製した。成膜条件等を検討した結果、約 85K の T_c をもつ薄膜が得られた。XRD 測定の結果から、この薄膜は完全に c 軸配向していることが確認された。また、AFM による表面観察では、スパイラル成長に起因した $P-V \sim 30\text{nm}$ 程度の凹凸が存在することが分かったが、析出物等はみられなかった。8時間かけて成膜された薄膜の膜厚は約 120nm であった。次章以降では、このようにして得られた YBCO 薄膜を用いて、 c 軸配向積層型ジョセフソン接合を作製する。

第3章 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ バリアを用いた積層型接合の作製と特性評価

積層型ジョセフソン接合はその構造的な利点から、超伝導体を用いた集積回路の作製に適している。例えば、接合位置の任意性や素子パラメータの設計性に加えて、SFQ回路を念頭に置いた場合には、JTLにおける各SQUIDループを縦型の構造で構成できるため、素子面積やインダクタンスを小さくできる。さらに、平坦化プロセスによる接合の頭出しが可能など多層構造化にも対応している。すでにNbをベースとした回路技術では、積層型接合を用いて数万接合の回路が作製可能になるなど、集積化に対して実績がある。一方、高温超伝導体を用いた場合には、接合単体の特性がまだ不十分であることなどから、まだ回路の作製には至っていない。接合特性の向上を妨げる原因の一つとして、高温超伝導体のもつ異方性が考えられる。このため積層型接合においては、これまでa軸配向膜等を用いた研究が盛んに行われてきた。その結果、比較的良好な特性をもつ接合が示された。しかし、集積回路応用を考えた場合にはベース電極のインダクタンスなどの問題から、やはりc軸配向膜を用いることが必要とされる。また、積層型接合の特性劣化に関しては、薄膜の膜質など異方性以外にも要因があると考えられる。従って、c軸配向膜を用いた場合においても、それらの要因を改善することによって、接合特性の向上が可能であると期待される。

この章では、*in-situ*での連続成膜という従来の手法によって積層型接合を作製し、c軸配向膜を用いた場合にも高品質な接合の実現が可能であることを示す。それに先立って、まずバリア材料としてPBCOを用いた経緯を、これまでの研究の流れに沿って説明する。さらに、PBCO単膜の特性を示した後、*in-situ*で作製されたc軸配向YBCO/PBCO/YBCO積層型接合の特性及びその考察について述べる。

3.1 中間層材料の選択

積層型接合に用いられる中間層材料にはその構造上、電極として用いられるYBCO薄膜との格子整合性が求められる。これは、中間層が下部電極上にエピタキシャル成

長し、かつ中間層上に上部電極がエピタキシャル成長する必要性からである。PBCOは、次節で述べるように YBCO とほぼ同じ結晶構造を持ちながら絶縁体的な電気特性を示すことから、中間層材料としてよく用いられる。以前我々は、PBCO を中間層として用いて積層型接合の作製を試みた。その結果、a 軸配向膜を用いた接合において RSJ 的な特性を観測した [38]。しかし、c 軸配向膜を用いた場合には flux-flow 的な特性となり、RSJ 的な特性は得られなかった。

次に我々は、SNS 型の構造を用いることにより、c 軸配向積層型接合の実現を試みた。まず、Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba₂Cu₃O_{7-y} (Ca-YBCO) を中間層として用いた [71],[72]。Ca-YBCO は YBCO の Y (イットリウム) サイトの一部を Ca (カルシウム) で置換することにより、キャリアをオーバードープ状態にしたもので、YBCO よりも低い約 50K の T_c をもつ。 T_c より十分高い温度領域においては常伝導金属として振舞うため、中間層として用いることができる。その結果、接合は 60K 以上の温度領域で RSJ 的な特性を示し、その特性は近接効果 [23] によって説明された。しかし、 $I_c R_n$ 積は $8 \mu V$ (@65K) と小さな値であった。次に我々は、Pr_{1-x}Ca_xBa₂Cu₃O_{7-y} (Ca_x-PBCO) を用いた接合を作製し、その特性を調べた [73]。Ca_x-PBCO は PBCO に Ca をドーブした材料で、ドーブ量 x の値により半導体的な特性から約 30K までの T_c を持つ超伝導体へと転移する。Ca_x-PBCO は PBCO よりオーバードープな状態にあるが、Ca-YBCO よりはアンダードーブであると考えられる。その結果、接合は良好な RSJ 特性を示し、 $I_c R_n$ 積は最大で $79 \mu V$ (@4.2K) と Ca-YBCO を用いた場合に比べて向上した。さらにドーブ量依存性からは、中間層のキャリア密度が小さいほどより高い $I_c R_n$ 積が得られることが分かった。

一方、ランプエッジ型接合においても同様に Ca-YBCO や YBa₂Cu_{2.79}Co_{0.21}O_{7-y} (Co-YBCO) を用いた接合が作製され、近接効果理論に基づいた接合特性の詳細な解析が行われている [74]-[76]。しかし、それらの接合においてもやはり大きな $I_c R_n$ 積の値は得られていない。 $I_c R_n$ 積と中間層のキャリア密度との関係については、PrBa₂(Cu_{1-x}Ga_x)O_{7-y} (Ga_x-PBCO) 等を用いたランプエッジ型接合において詳細に調べられており、界面準位の形成によるオーダーパラメータの減少のために、キャリア密度が大きいほど $I_c R_n$ 積が低下することが報告されている [77],[78]。

以上の結果から、金属的な中間層を用いた SNS 構造においてはジョセフソン結合が起りやすいため、c 軸配向の積層型接合においても RSJ 的な特性が比較的容易に得られることが分かった。しかし同時に、SNS 構造においては $I_c R_n$ の低下が避けられな

いため、より高い $I_c R_n$ 積を得るためには中間層に高抵抗な材料を用いた SIS 構造が必要であると考えられる。

このような理由から、本研究では PBCO を中間層に用いた c 軸配向積層型接合について再検討を行った。本章及び次章でこれらの接合について述べる。さらに第 5 章では、PBCO と同様に絶縁体的な特性を持つ、表面処理による中間層を用いて接合の作製を試みた。

3.2 PBCO 薄膜の特性

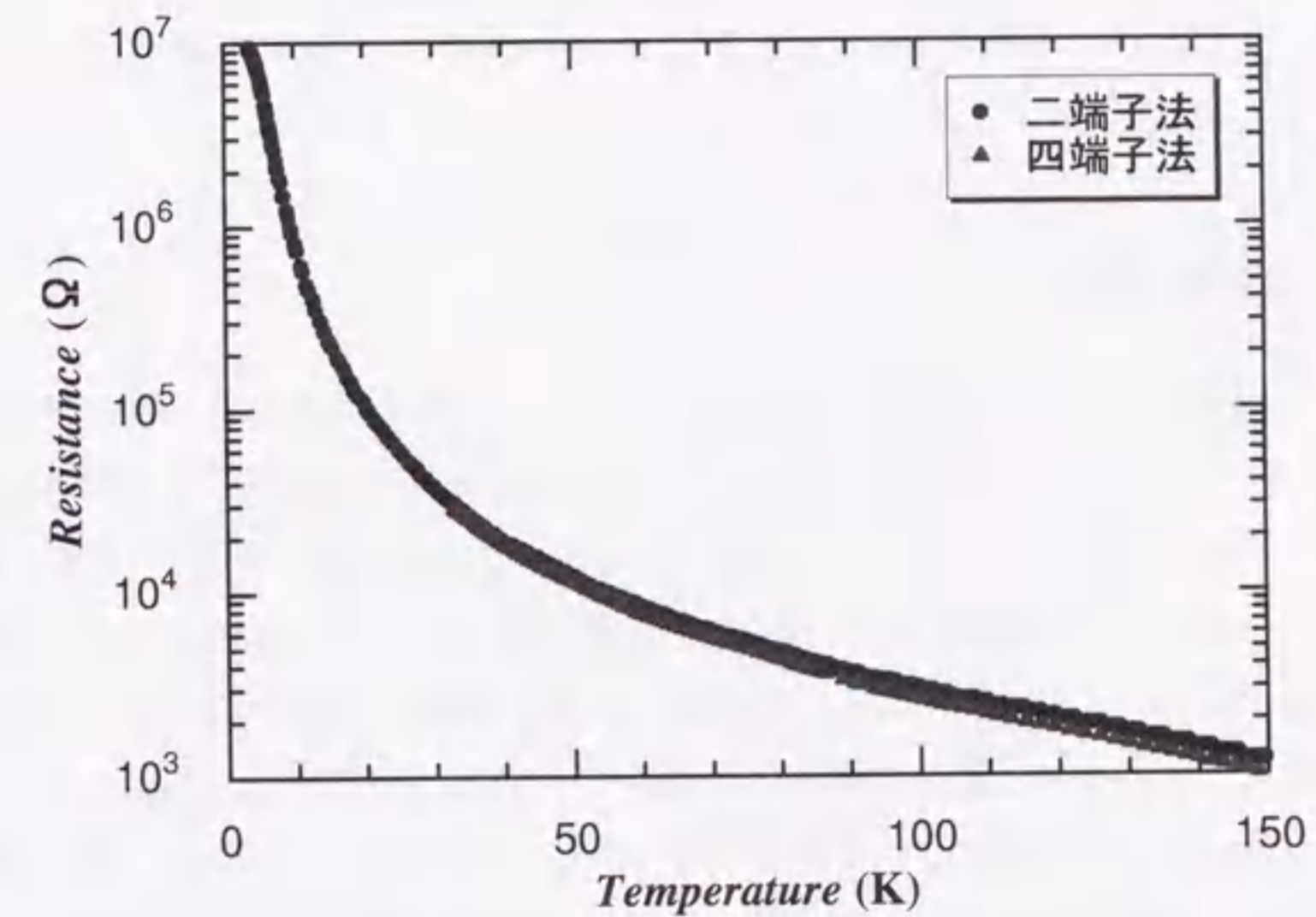
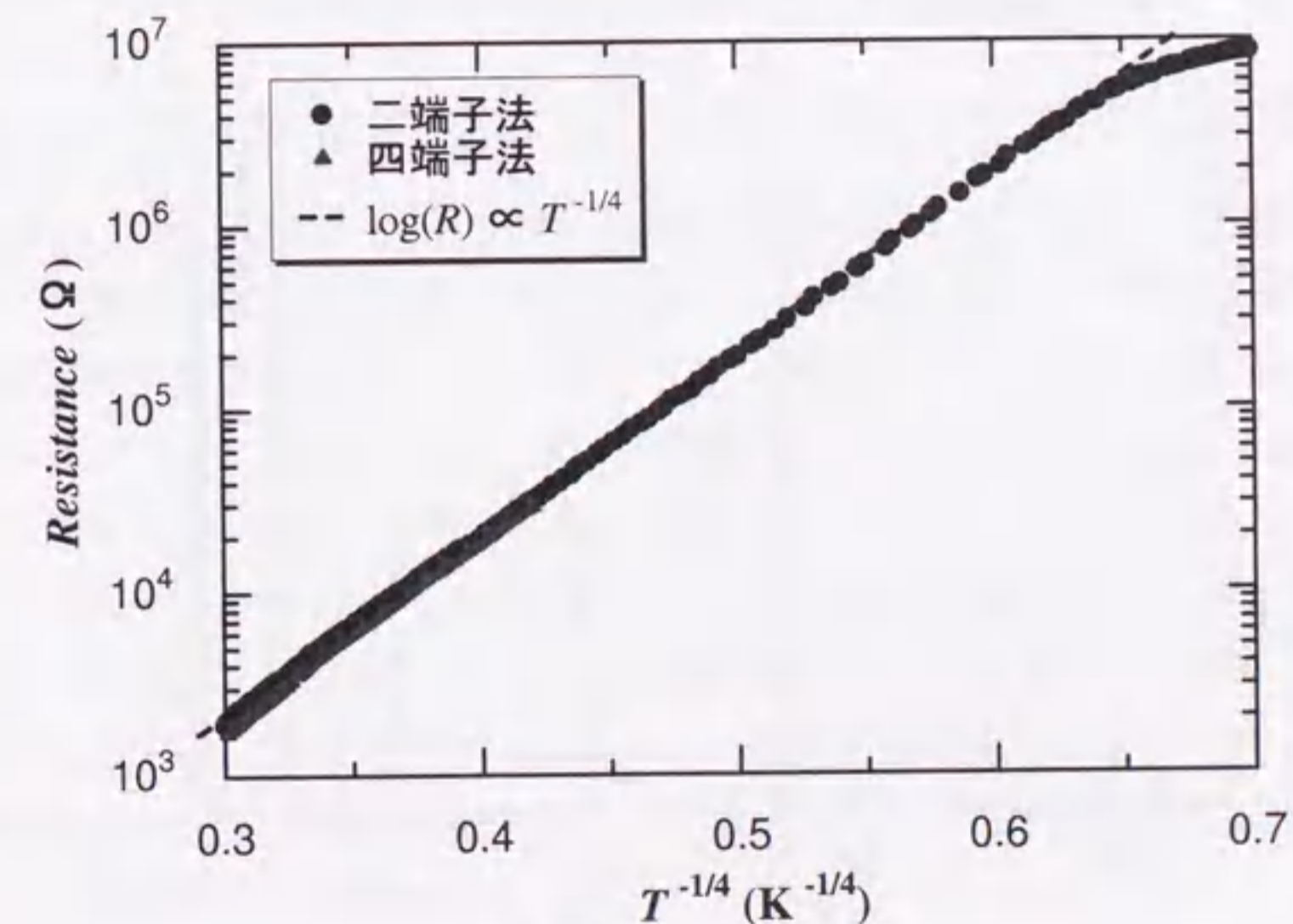
3.2.1 電気特性

PrBa₂Cu₃O_{7-y} (PBCO) は YBCO の Y (イットリウム) サイトを Pr (プラセオジウム) で置換したものであり、YBCO とほぼ同じ結晶構造をしている。しかし、その電気特性は YBCO とは大きく異なり、通常は超伝導転移を伴わず半導体的な抵抗-温度特性 ($R-T$ 特性) を示す。このため PBCO は、YBCO と格子整合性に優れた絶縁体として中間層によく用いられる。一般に ReBa₂Cu₃O_{7-y} (Re: La, Eu, Gd, Dy, Ho などの希土類元素) は、YBCO と同様に約 90K の T_c をもつ超伝導体になることが知られているが、PBCO は通常、例外的に超伝導性を示さない。この理由については、3価の Y の代わりに 3 価以上の価数を持つ Pr を用いることによって、キャリアがアンダードープ状態になるためであるとか、磁気的な散乱によってよってクーパ対が破壊されるためであるなどさまざまな説があるが、はっきりとは分かっていない [65],[66],[79]-[84]。

通常 PBCO は絶縁体であるが、その特性は YBCO と同様に作製条件等によって変化する。例えば、組成や酸素欠損量による抵抗率の変化が報告されている [79],[90]。その他、バルクの単結晶では超伝導転移するものも報告されている [85]-[87]。また、元素置換によってその特性を大幅に変化させることも可能である。例えば、Y_{1-x}Pr_xBa₂Cu₃O_{7-y} [66],[83],[91] や Ca_x-PBCO [80],[81],[92] などにおいては、キャリア密度を増加して金属的な超伝導体への転移が観測される。一方、Ga_x-PBCO [77] や PrBa₂Cu_{1-x}Co_xO_{7-y} (Co_x-PBCO) [93] などにおいては、キャリア密度を減少させることにより、より高い抵抗率を得ることができる。

図 3.1(a) に本研究で作製された PBCO 薄膜の $R-T$ 特性を示す。 $R-T$ 特性の測定においては接触抵抗の影響を排除するために四端子法を用いることが望ましいが、約 30K 以下では抵抗値が測定器のレンジを越えてしまい測定できなかった。このため図には二端子法による測定結果も同時にプロットしてある。両者の比較から、特に低温領域においては PBCO の抵抗値が十分大きいので、接触抵抗の影響はほぼ無視できるといえる。

また、PBCO の主な伝導機構は局在準位を介した Variable Range Hopping (VRH) [94],[95] であることが知られている [88],[89]。図 3.1(b) に、図 3.1(a) で示された PBCO 薄膜の $R-T$ 特性に対する Mott の三次元の VRH 理論によるフィッティング結果を示

(a) $R-T$ 特性

(b) VRH理論によるフィッティング

図 3.1: PBCO 薄膜の $R-T$ 特性

す。このようにPBCO薄膜の $R-T$ 特性はVRH理論と非常によく一致していることが分かる。すなわち、図3.1(a)に示したような半導体的な $R-T$ 特性は、PBCOが局在準位を含んだ絶縁体であることに起因していると考えられる。

3.2.2 XRD 特性

図3.2に c 軸配向PBCO薄膜のXRD特性を示す。図に示された薄膜はMgO基板上に4時間かけて約160nm堆積されたものである。基本的にはYBCOと結晶構造が同じため、ピーク的位置はYBCOとよく似ているが、(001)面のピークが大きいのに対して(002)面のピークが非常に小さいという特徴がある。また、(007)面の d 値は1.681(c 軸長=11.76 Å)とYBCOに比べて非常に長い。本研究で作製されたPBCO薄膜の c 軸長の値は、およそ11.76~11.83 Åの範囲であった。配向性に関しては、PBCOはYBCOと比べると a 軸配向しやすい傾向がある。この理由としては、長い c 軸長による基板材料との格子定数のマッチングや構成元素の違いなどが考えられる。この性質を利用して、PBCOは a 軸配向YBCO薄膜を成膜する際のテンプレート層として用いられる[38]。 c 軸配向のPBCO薄膜を必要とする場合には、成膜温度に注意する必要がある。

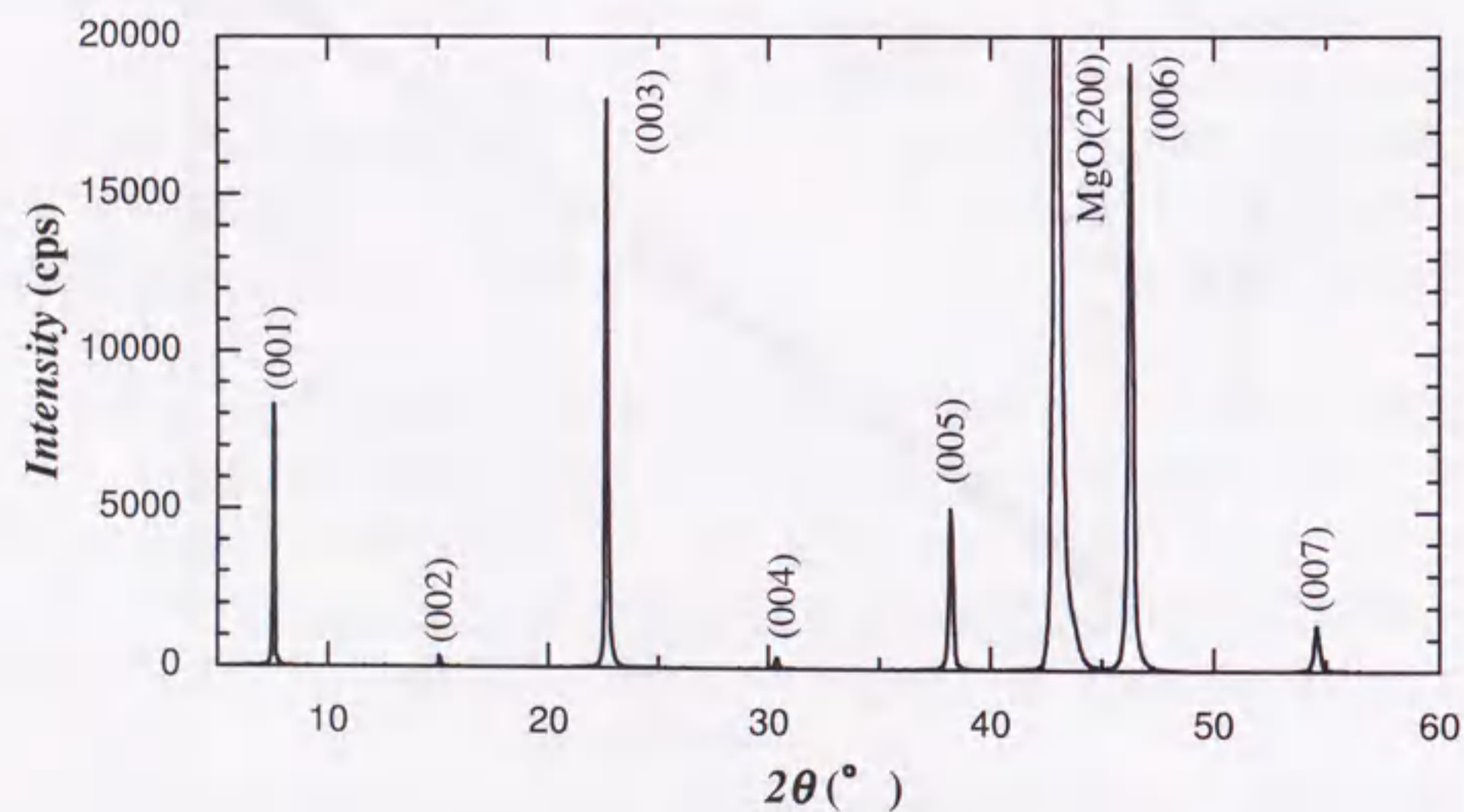


図 3.2: PBCO 薄膜の XRD 特性

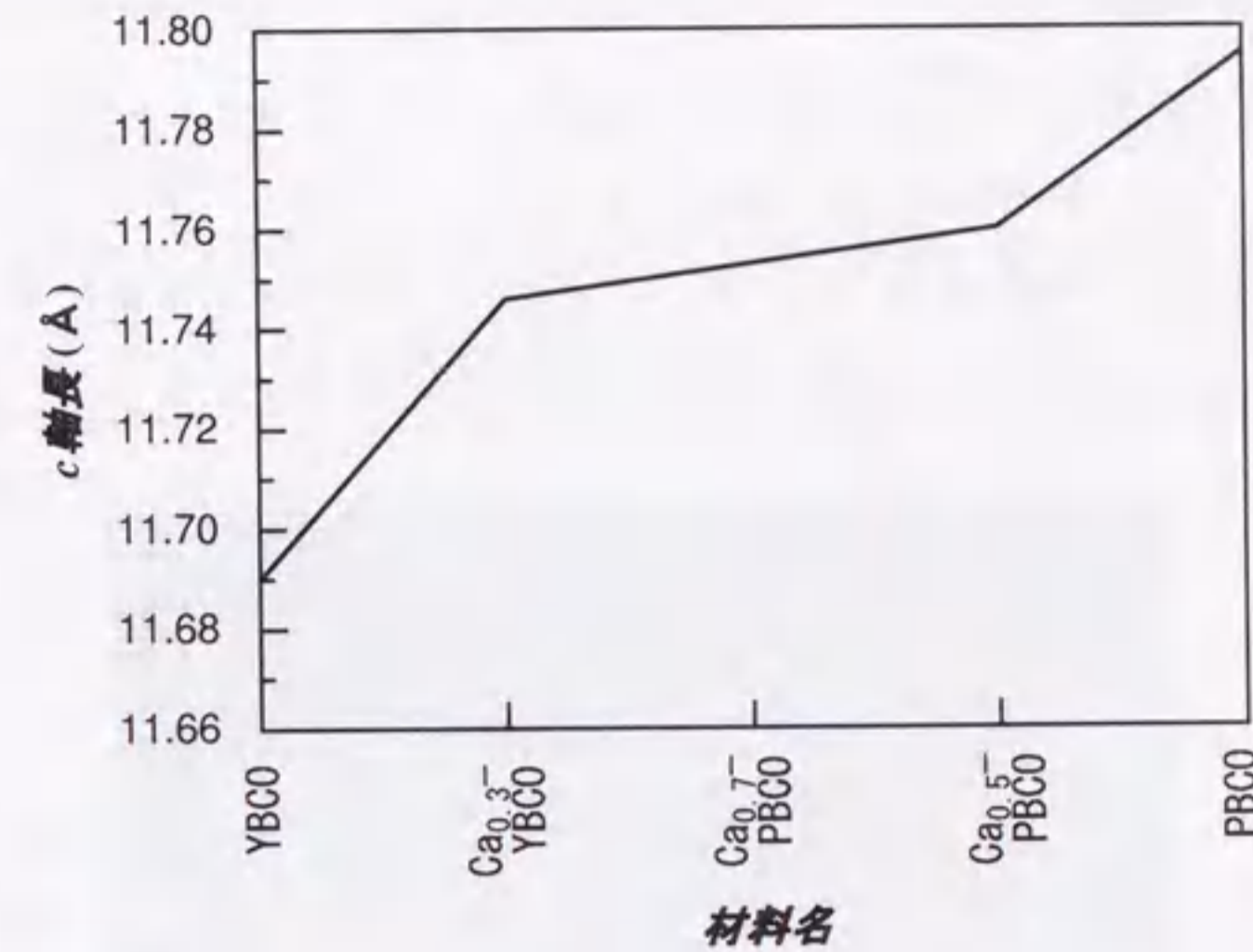


図 3.3: 各材料において得られた典型的な c 軸長の値

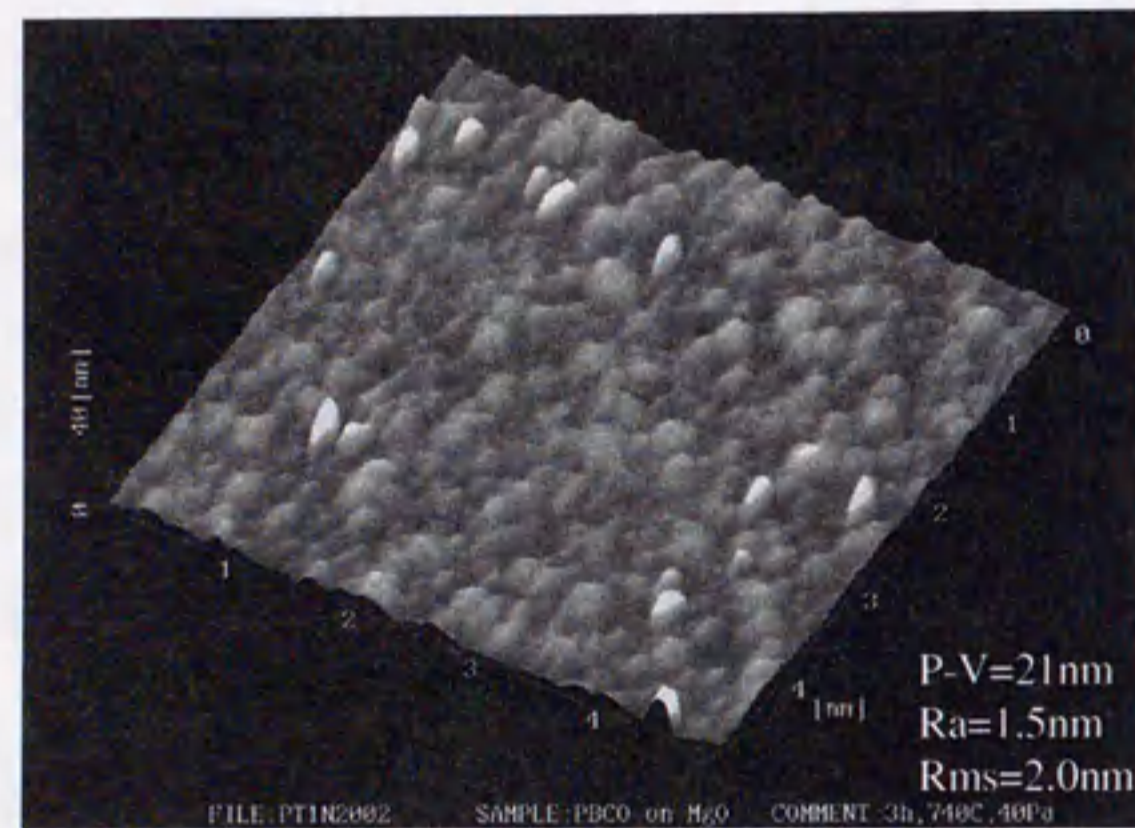
ある。図3.2においては($h00$)面に対応したピークは見られず、 c 軸配向のPBCO薄膜が得られている。

2.3.1節で、YBCOの c 軸長は酸素欠損の度合いを反映すると述べたが、PBCOにおいてもやはり同様のことがいえる。例えばバルクのPBCOにおいて、酸素欠損量が多い場合の c 軸長が約11.85 Åであるのに対して、十分酸素を含んだ場合には約11.73 Åという値が得られている[79]。それと同時に、YBCOと同じように正方晶から斜方晶への転移も観測されている。また、組成比の異なるPBCO薄膜において、抵抗率の低いものは c 軸長が11.78 Åであるのに対して、抵抗率の高いものは11.85 Åであると報告されている[90]。さらに我々は、YBCOとPBCO及びそれらのCaドーブ材料における典型的な c 軸長の値を調べ、それらの比較を行った(図3.3)。その結果、キャリア密度が小さい材料ほどより長い c 軸長をもつ傾向があることが分かった。構成元素が異なっているため、単純に結論づけることはできないが、 c 軸長はこれらの材料におけるキャリア密度の大きさを反映する共通した指標といえるかもしれない。

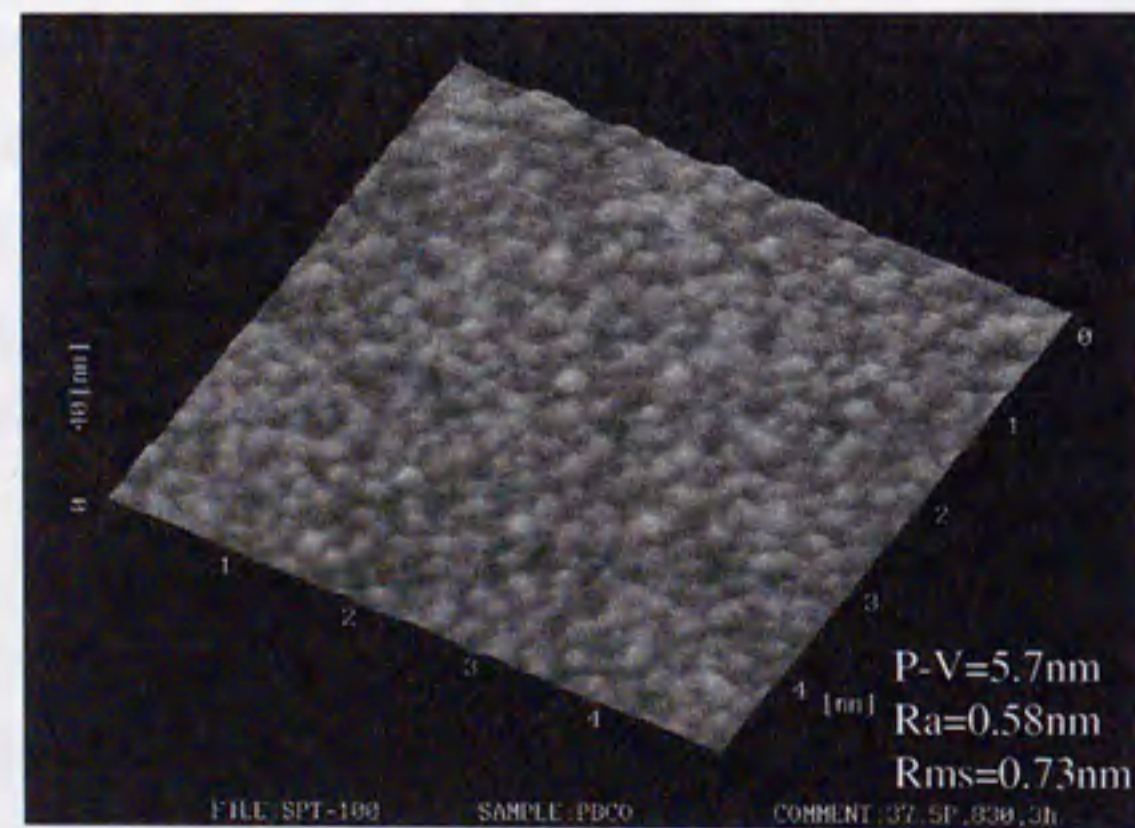
3.2.3 表面形状

次に、PBCO 薄膜の表面形状を調べた。本研究でバリア材料として用いられる PBCO 薄膜において、その均一性は非常に重要である。

まず、図 3.4(a) に MgO 基板上に堆積した PBCO 薄膜の AFM 像を示す。膜厚は約 160nm である。ところどころに高さ 20nm 程度の突起がみられるが、穴などはみられ



(a) MgO基板上



(b) STO基板上

図 3.4: PBCO 薄膜の AFM 画像

3.2. PBCO 薄膜の特性

ない。また、全体的にグレインの高さは比較的低いことから、YBCO と比べるとより二次元的な成長をしているといえる。5 μm \times 5 μm の範囲における P - V 及び Ra はそれぞれ 21nm、1.5nm であった。

次に、STO 基板上に堆積された PBCO 薄膜の表面を調べた (図 3.4(b))。その結果、 P - V =5.7nm、 Ra =0.58nm と、MgO 基板上に比べてさらに平坦な表面が得られた。このことは、格子整合性の良好な基板上では、PBCO 薄膜はより平坦に成長することを示している。従って、格子整合性の非常に高い YBCO 薄膜上では、さらに均一な PBCO 薄膜を得ることができると考えられる。

以上の結果から、より二次元的な成長様式をもつ PBCO 薄膜は、YBCO 上で優れた均一性を示し得ることが分かった。従って PBCO は、膜厚の均一性の求められるバリア層に適した材料であるといえる。ただし、非常に平坦な表面をもつ基板上で行われたこれらの実験からは、下部層の凹凸の影響については知ることができない。この点については、次節以降の接合特性の評価の際に議論する。

3.3 c軸配向 YBCO/PBCO/YBCO 積層型接合の特性

3.3.1 接合作製プロセス

ここではまず、本章で扱う YBCO/PBCO/YBCO 積層型接合の作製方法について述べる。接合の作製プロセスは大きく二つに分けられる。ひとつは多層膜の成膜、もうひとつは接合形状の形成である。以下、図 3.5 に沿って、成膜から測定に至るまでの流れを説明する。

まず、YBCO/PBCO/YBCO の各層をスパッタリング法によって MgO(100) 基板上に成膜する。各層は *in-situ* でほぼ連続的に成膜される (a)。成膜方法は第 2 章で述べた

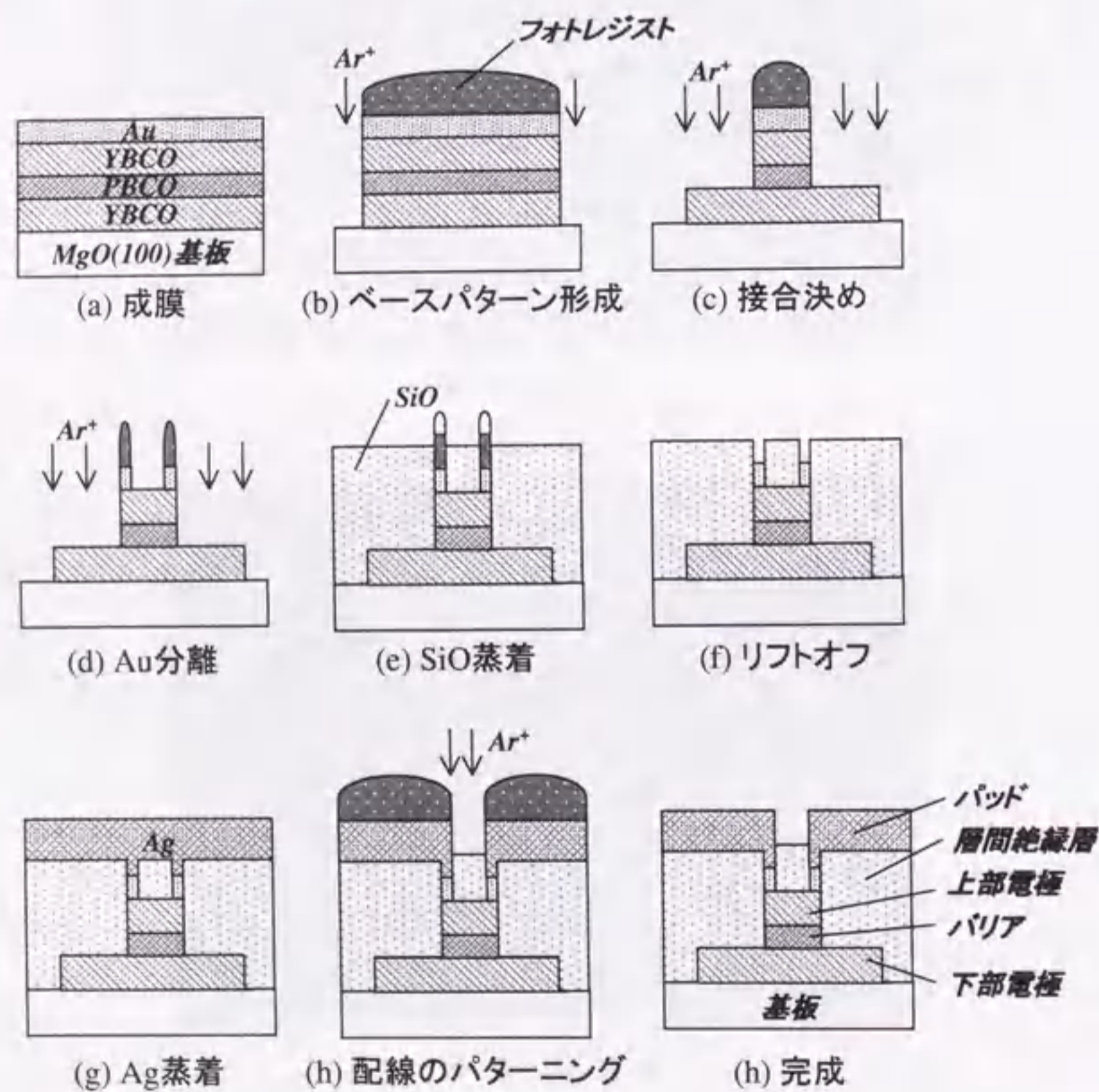


図 3.5: 積層型接合の作製プロセス

表 3.1: リソグラフィ及びエッチング条件

リソグラフィ条件		エッチング条件		
レジスト名	MICROPOSIT S1818	イオンソース	ECR プラズマ	
レジスト塗布厚	1800 ~ 1900nm	RF パワー	100W	
ソフトベーク	90 °C, 30min	加速電圧	700V	
露光光源	紫外線	電流密度	~ 0.3mA/cm ²	
露光時間	21sec [ベース形成 (b)]	導入ガス	Ar+O ₂ [(b),(c),(d), クリーニング]	
	18sec [接合決め (c)]		Ar [(h)]	
	20sec [Au 分離 (d)]			入射角度
	19sec [Ag パッド形成 (h)]			
現像液	SHIPLEY MF-319		75° [(d),(h)]	
ハードベーク	110 °C, 30min		90° [クリーニング]	

通りである。上部および下部 YBCO 層の膜厚は共に約 120nm であり、PBCO 層の膜厚は試料によって変えられる。三層の成膜後、温度が 100 °C 以下に下がってから、約 80nm 厚の Au 薄膜を *in-situ* で成膜する。これは、YBCO 薄膜が空気などにふれて劣化するのを防ぐ保護層としての役割と、後の配線の際に良好なコンタクトを確保するためである。各層の成膜条件は表 2.2 に示した通りである。このようにして成膜された多層膜は、光学顕微鏡による表面観察と XRD による結晶性、配向性の評価が行われる。

次に、通常のリソグラフィと Ar イオンビームエッチングを用いて接合形状を形成する。リソグラフィ及びエッチングにおける各条件は表 3.1 に示した通りである。なお露光には、ミカサ製マスクアラインメント装置 (MA-10 型)、ウシオ電機製水銀灯 (USH-250D) 及び電源装置 (HB-25105AA) を用いた。また、エッチングには、エリオニクス製 ECR エッチング装置 (EIS-200ER) を用いた。

まずベース電極となるパターンを作成した後 (b)、接合となるメサを形成する (c)。さらにメサ上の Au 層を、四端子測定における電流及び電圧のそれぞれの端子用に分離する (d)。この行程においては、後に行うリフトオフを容易にするため、露光後、現像する前にモノクロロベンゼンに約 5 分間さらす。モノクロロベンゼンにふれた表面付近のレジストは現像速度が遅くなるため、現像の際にステンシルが形成される (図 3.6)。エッチング後、そのまま洗浄せずに層間絶縁層となる SiO₂ を約 400nm (基板からメサの最上部までを十分カバーできる厚さを目安とする) 蒸着する (e)。蒸着後、試料をアセトンに浸しながら超音波振動を加えてリフトオフする (f)。この時、ステンシルによってレジスト側面への SiO₂ の付着が抑えられているため、アセトンが染み込みやすくなっ



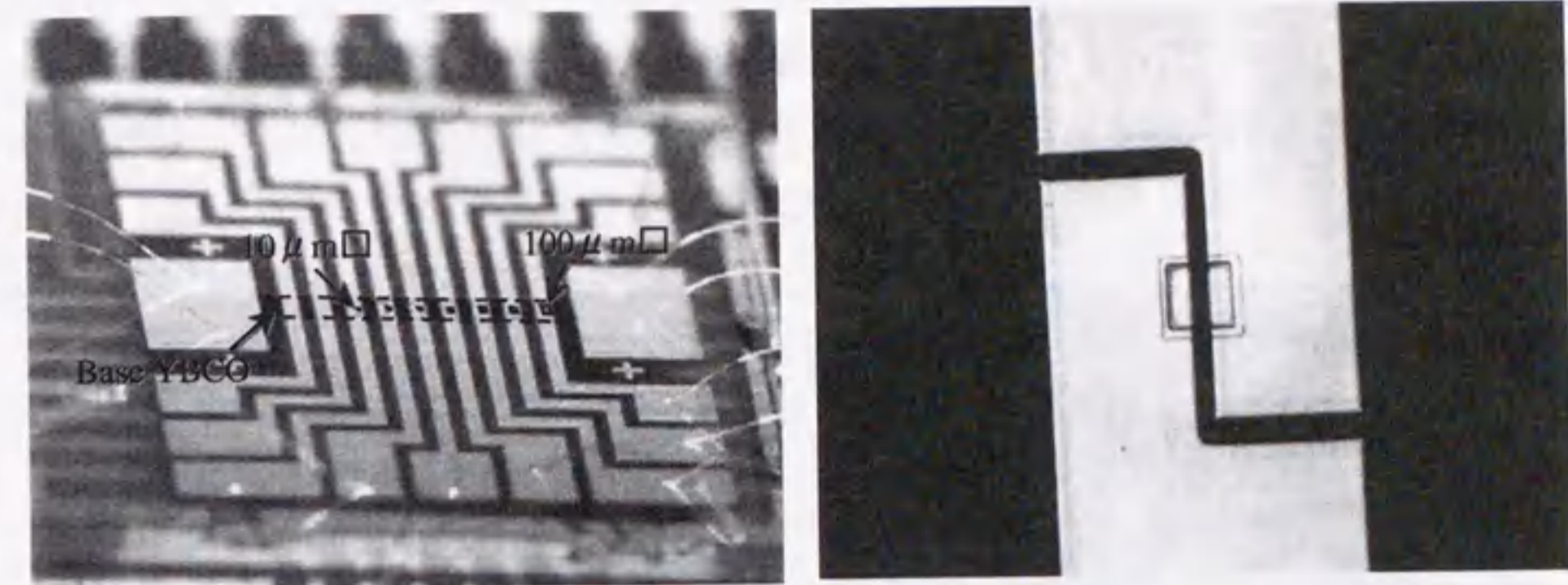
図 3.6: ステンシルの模式図

てリフトオフが容易に行える。リフトオフ後、SiO₂中に吸着されたガスや水分を完全に除去するため、試料にエタノールを吹きかけて十分脱水した後、110℃中で5分ほどバークする。さらに、リフトオフの際にこびりついて残ったレジスト等を取り除いてコンタクトを良好にするため、試料表面をイオンビームで1分ほどクリーニングし、すぐに30nm厚ほどのAg薄膜をイオンビームスパッタリングによって堆積する。これらの行程は、このあと蒸着されるAg薄膜の付着力を向上させ、その剥離防止に役立つ。最後に、SiO₂層の膜厚とほぼ同程度のAg薄膜を蒸着し(g)、配線のパターンにエッチングして(h)洗浄すれば試料の完成である(i)。

測定を行う際は、試料をチップホルダーに両面テープを用いて固定した後、Alワイヤボンディングによって端子間を接続する。図3.7に完成した試料の接合メサ近傍とボンディング後の試料全体の光学顕微鏡写真を示す。接合サイズとしては、1チップ内に10μm□~100μm□のものが10個形成されるフォトマスクと、10μm□のものが10個形成されるフォトマスクとがあり、試料によってそれらを使い分けた。また測定系の基本的な配線図を図3.8に示す。

3.3.2 電流-電圧特性

さまざまな厚さ(20nm~160nm)のPBCOバリアを用いて接合を作製した。その結果、PBCOの厚さが50nm以下の場合に超伝導電流が観測された。その中で、20nmのPBCOを用いて作製された接合における電流-電圧特性(I-V特性)の例を図3.9に示す。接合サイズは10μm×10μmである。接合は4.2K~75Kの温度範囲でRSJ



(a) 試料全体

(b) メサ(50μm□)近傍

図 3.7: 完成した試料の光学顕微鏡写真

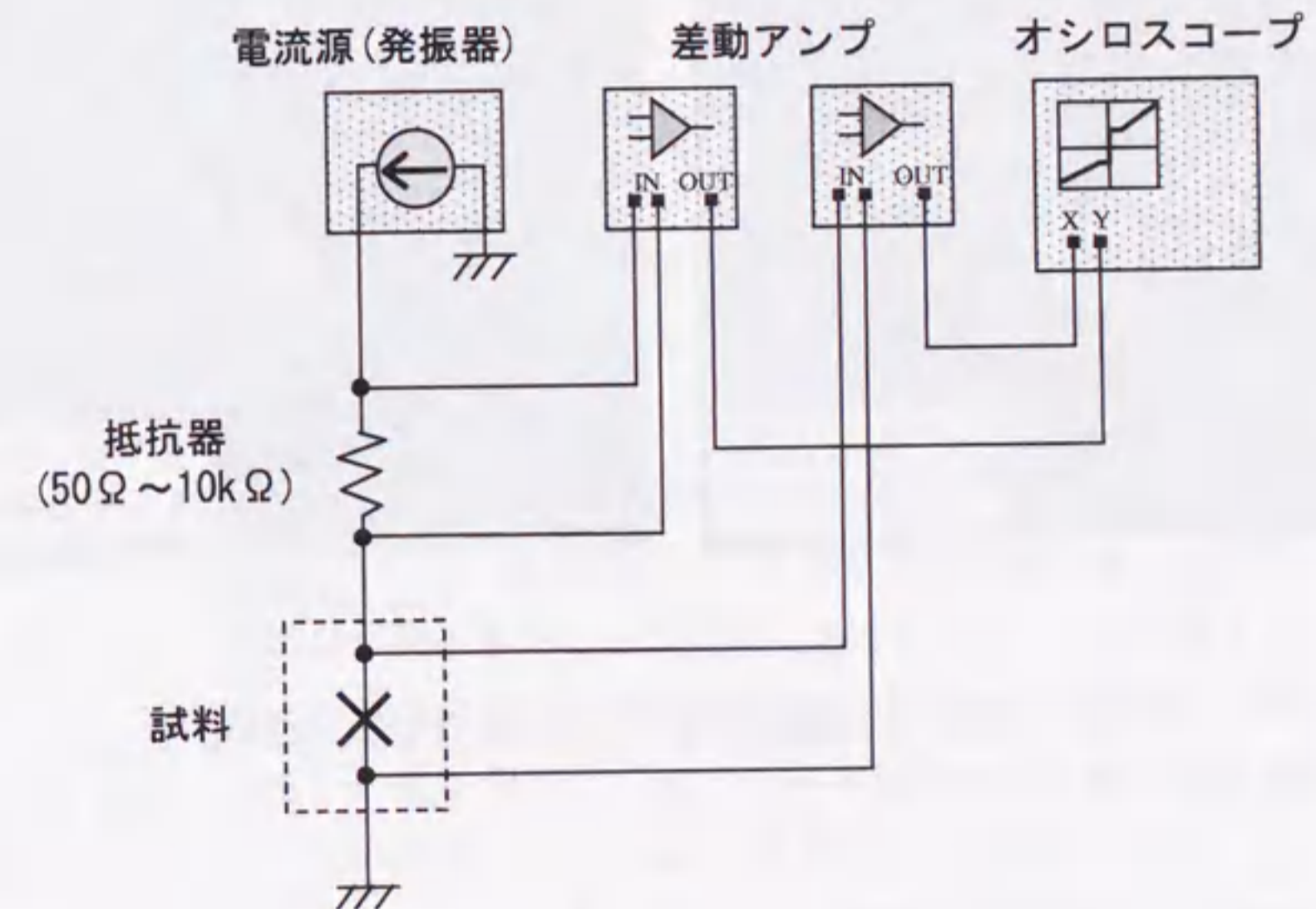
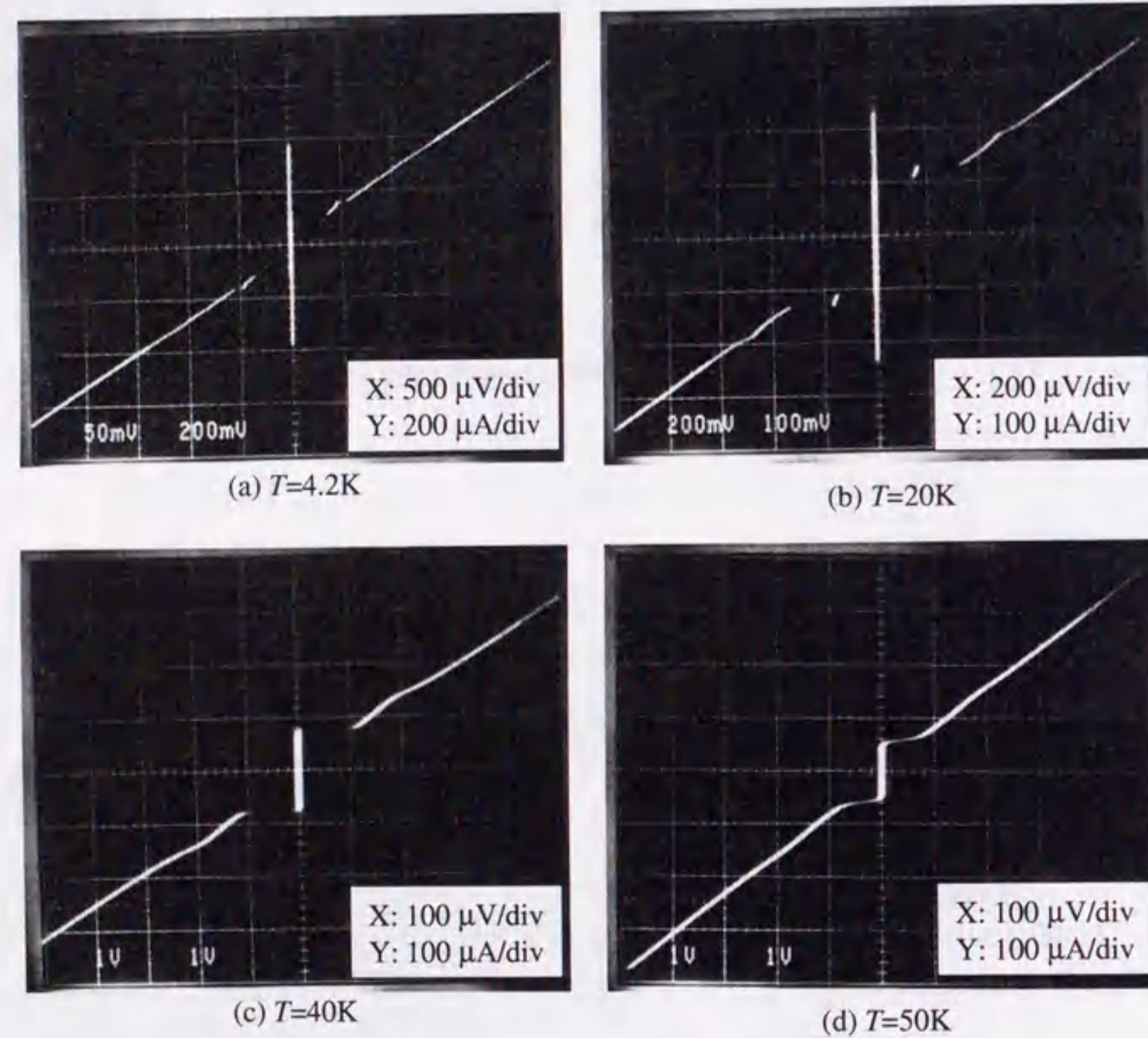


図 3.8: 測定系

図 3.9: 作製された接合の $I-V$ 特性 (PBCO=20nm)

的な $I-V$ 特性を示した。4.2K では明瞭なヒステリシスを有し、40K 以上の温度ではみられなくなった。4.2K における臨界電流密度 (J_c) および規格化抵抗 ($R_n A$) はそれぞれ $3.8 \times 10^2 \text{ A/cm}^2$ および $3.8 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm}^2$ であった。また、 $I_c R_n$ 積は 4.2K で 1.4mV と積層型接合としては比較的大きな値が得られた。これらの結果は、これまで難しいと考えられてきた c 軸配向膜を用いた積層型接合においても、高い $I_c R_n$ 積をもった良好な RSJ 的な特性を得ることが可能であることを示している。

$I-V$ 特性におけるヒステリシスの度合いとマッカンプ係数 β_c との間には、近似的に次のような関係が成り立つ。

$$\beta_c = \left(\frac{4}{\pi}\right)^2 \frac{\sqrt{1-\alpha_c^2}}{\alpha_c^2} \quad (3.1)$$

ただし、 $\alpha_c = I_{min}/I_c$ (I_{min} は電圧状態から超伝導状態に戻った瞬間の電流値) である。 β_c と α_c との関係については、McCumber によって数値計算がなされ [96]、特に α_c が小さい場合 ($\alpha_c \leq 0.6$ 又は $\beta_c \geq 3$) に、3.1 式が非常によい近似式となることが分かっている。この関係式と、図 3.9 で観測された α_c の値を用いて、4.2K における β_c の値を計算すると 18.3 であった。この値を 1.1 式に代入することにより、接合のキャパシタンス C は約 1.1pF と計算される。さらに、次式

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{W^2}{d} \quad (3.2)$$

(ただし、 W は接合サイズ、 d はバリア厚) を用いて、バリア層の比誘電率 ϵ_r は約 25 と見積もられる。これは、PBCO において一般的に報告されている比誘電率の値 (20 ~ 30) とよく一致している。ここで注意しなければならないのは、1.1 式における R_D の値としては、電圧状態での $I = I_{min}$ 近傍における微分抵抗の値を用いなければならないということである。ただし、本接合においては後で述べるフィスケステップによって $I = I_{min}$ 近傍の抵抗値を読み取ることが困難であるために、 R_D の値として $I-V$ 特性の傾きから読み取った接合抵抗 R_n (本研究では、電圧 $V = V_c \sim 3V_c$ 程度の範囲における微分抵抗とした) の値を用いた。低バイアス領域では比較的線形性が高く、かつ余剰電流もほとんどないため、 R_D は R_n とほぼ等しいと考えられる。

次に、このようにして求められた各パラメータの値を温度に対してプロットすると図 3.10 のようになった。その結果、 β_c が温度の増加と共にほぼ単調に減少しているのに対して、キャパシタンスは低温では減少したものの 15K 以上では増加した。PBCO 単膜におけるキャパシタンスの温度依存性についてはあまり報告例がないため、この

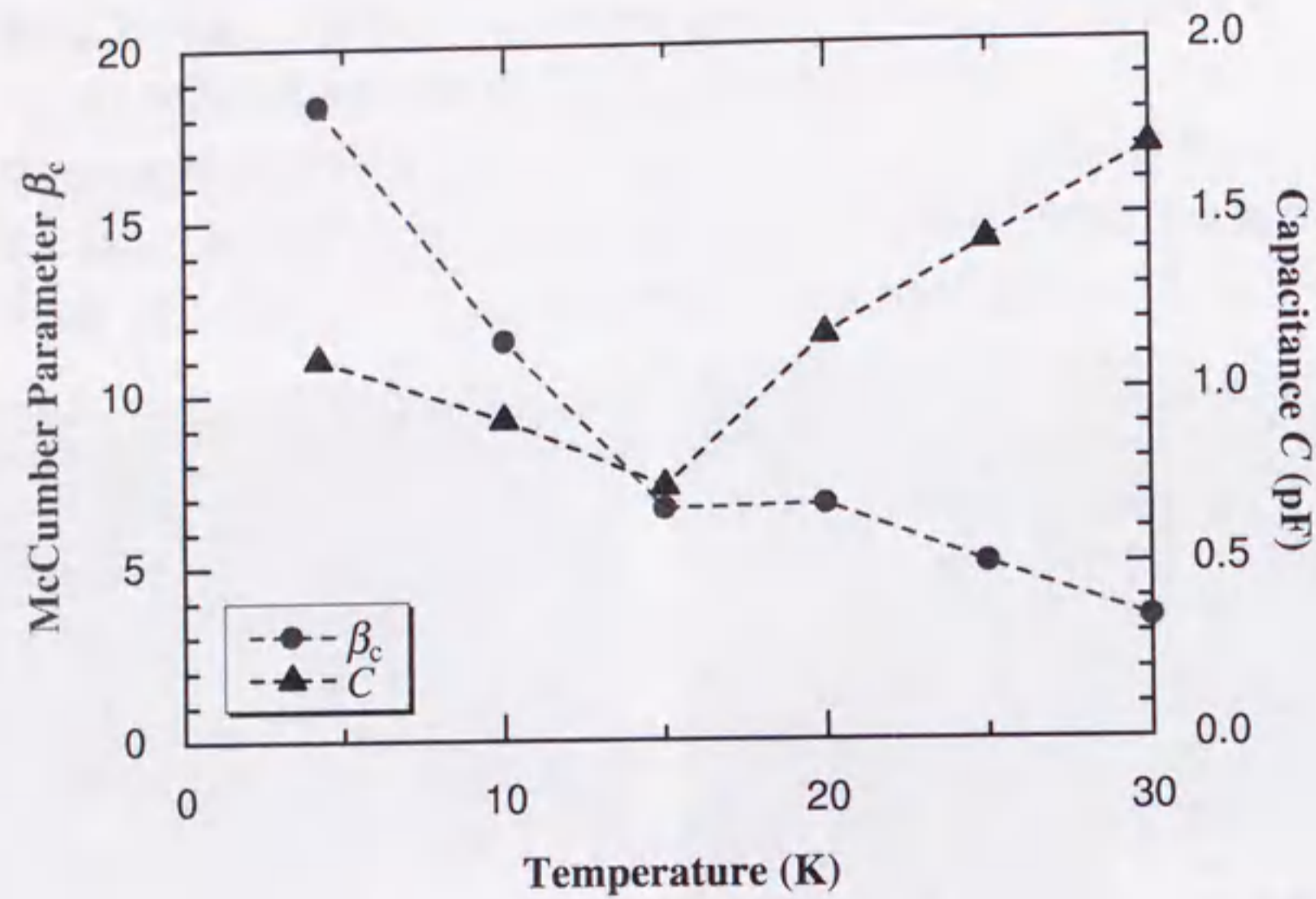


図 3.10: ヒステリシスの度合い (α_c) から見積もられた β_c 及び C の値の温度依存性

ような振る舞いが PBCO 自体の特性に起因するものかどうかはよく分からない。15K 付近で伝導機構やバリアの特性に何らかの変化が生じている可能性も考えられる。

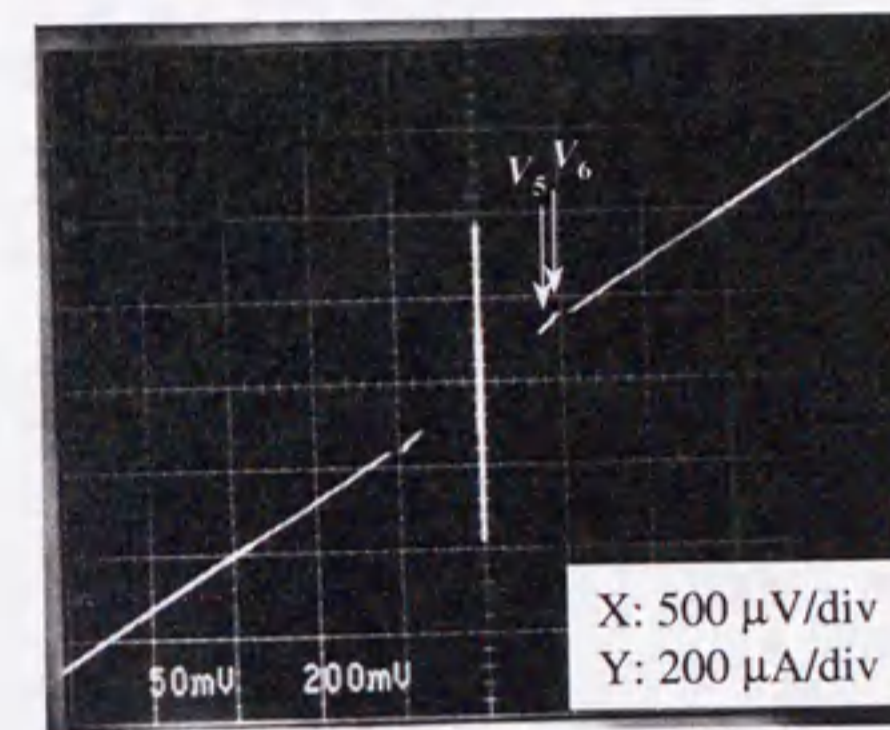
また、 I - V 特性においていくつかの電圧ステップが観測された。図 3.11 に 4.2K におけるステップの様子とその外部磁場依存性を示す。このような I - V 特性上のステップとしては、接合電流自身によって発生した電磁場の自己共振モードによるフィスケステップが考えられる [10]。フィスケステップが観測されるためには普通、外部磁場などによってジョセフソン電流が接合面内で空間的に変化していることが必要であるが、その場合

$$V_n = \frac{\Phi_0}{2\pi} \omega_n = \Phi_0 \frac{\bar{c}}{2W} n \quad (3.3)$$

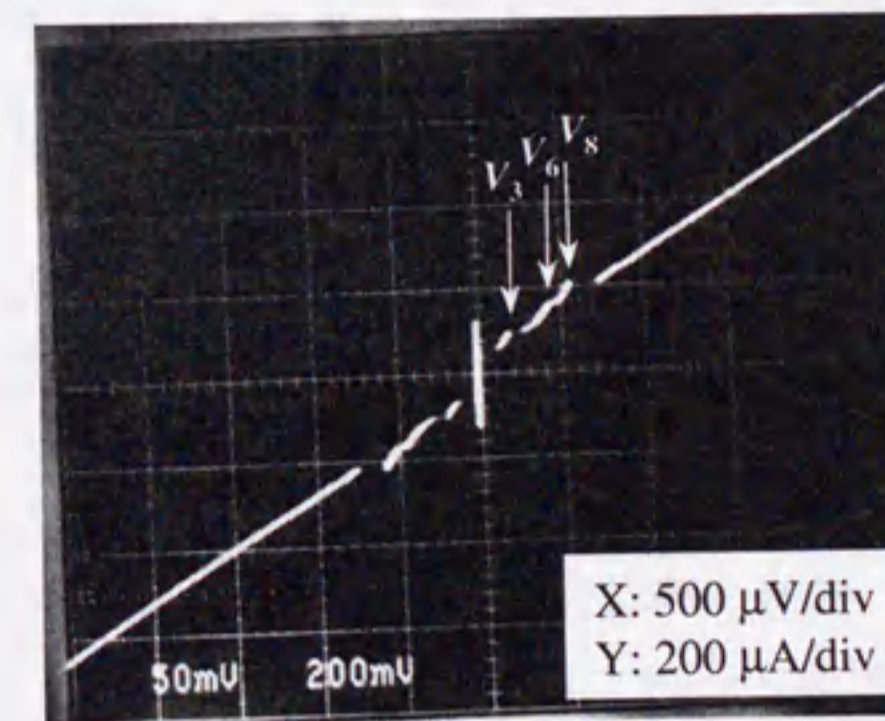
$$\bar{c} = c \left[\frac{d}{\epsilon_r \{d + 2\lambda_L \coth(t/\lambda_L)\}} \right]^{1/2} \quad (3.4)$$

で示される電圧 V_n のところにステップが現れる。ただし、 $\omega_n = n\pi\bar{c}/W$ 、 c は光速、 λ_L と t はそれぞれ電極のロンドン磁場侵入長と膜厚であり、 \bar{c} は接合中での電磁波の速度を表す。

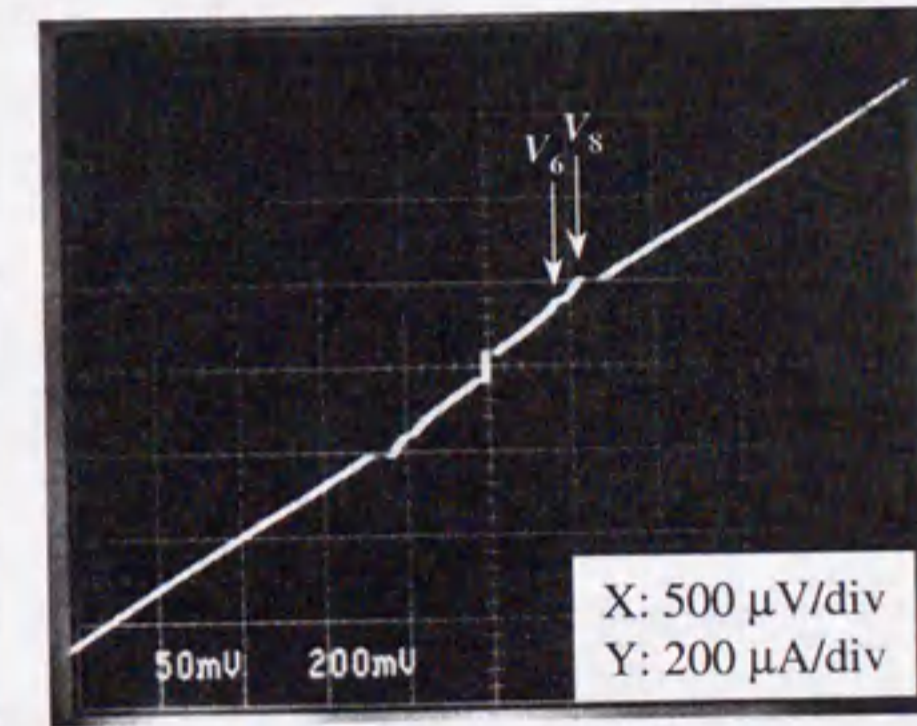
しかし、図 3.9 や図 3.11(a) に示したように、我々の接合においては外部磁場を印可



(a) $B = 0$ Gauss



(b) $B \sim 30$ Gauss



(c) $B \sim 40$ Gauss

図 3.11: 各印加磁場における電圧ステップの様子

していない場合にもステップが観測されている。この原因としてはまず、測定環境における意図しない磁場の存在が疑われる。しかしながら、測定は磁気シールド内で行われている上に、次節で示す外部磁場応答ではコイルによる印可磁場がゼロの時に I_c が最大となっていることから、接合電流の空間分布を引き起こすほどの磁場が意図せずにかかっているとは考えにくい。実は接合を流れる電流が何らかの原因で均一でない場合、外部磁場がゼロでもステップが起こり得ることが分かっている。例えば、電流が接合端部に集中したモデルにおいて理論計算が行われ、ゼロ磁場の状態で偶数次の共振ステップが現れることが示されている [10]。このモデルでは、磁場を印加していくと偶数次と奇数次のステップが交互に現れる。従って、我々の接合において観測されたステップも電流分布の不均一性が原因となって生じていることが考えられる。

そこで、以上のような状況も考慮に入ながら、図 3.11 に示した $I-V$ 特性におけるステップをフィスケステップであると仮定し、それらの間隔から V_1 の値を見積もってみる。まず、図 (a) ~ (c) におけるステップの最小間隔はそれぞれ約 $70 \mu V$ 、 $140 \mu V$ 、 $140 \mu V$ と読み取られる。そこで $70 \mu V$ を V_1 の値と考えると、それぞれのステップにおける次数 n を図 3.11 に示したように定めることができる。ここで再び各ステップの電圧とその次数から V_1 の値を見積り、その平均値を計算すると $72 \mu V$ という値が得られた。この値から、3.3 式を用いて、接合における電磁波の速度と真空中での値との比を求めると、 $\bar{c}/c \approx 0.002$ となった。一方、ヒステリシスの度合いから得られた $\epsilon_r = 25$ の値と、YBCO の λ_L の c 軸方向の値として $\lambda_{ab} = 142 \text{nm}$ (表 1.2 参照) とを 3.4 式に代入して、 \bar{c}/c の値を計算すると約 0.04 であった。両者は大きく異なる値となったが、このような不一致が生じる原因としては、バリア膜厚の不均一性により、 d が 20nm よりも非常に小さい領域が存在することや、共振器の形状が理想的なものと異なっていることなどが考えられる。

以上の結果からは、 $I-V$ 特性において観測された電圧ステップがフィスケステップであると結論付けるまでには至らなかったが、もしフィスケステップであるとすれば、それらは接合電流及びバリア膜厚の不均一性を反映したものであると考えられる。

3.3.3 磁場特性

均一な電流分布をもつジョセフソン接合においては、接合界面に平行に印加された外部磁場に対して、その臨界電流 I_c が次式で表されるようなフラウンホーファー回折

パターンを描きながら変化する。

$$I_c = I_0 \left| \frac{\sin(\pi\Phi/\Phi_0)}{\pi\Phi/\Phi_0} \right| \quad (3.5)$$

ここで、 Φ は印加磁束、 Φ_0 は磁束量子である。これは外部磁場に対する遮蔽電流によって、接合面内における位相差 (ϕ) が空間的に変化するために生じる現象である。ただし、接合サイズ W が次式で表されるジョセフソン磁場侵入長 λ_J

$$\lambda_J = \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu_0 e J_c d_I}} \quad (3.6)$$

$$d_I = d + 2\lambda_L \coth(t/\lambda_L) \quad (3.7)$$

(d 及び t はそれぞれバリア層及び電極の膜厚、 $\mu_0 d_I$ は接合の全インダクタンスに相当) よりも大きい場合 ($W > \lambda_J$) には、接合電流により発生する自己磁場の影響が無視できなくなり、もはや 3.5 式には従わなくなる。この場合、接合を流れる電流は接合端部に集中するようになり、外部磁場を印加しない場合でももはや均一に流れることができなくなる。その結果、外部磁場に対する変調パターンは、そのピーク位置が原点からずれた形となる。また、隣接するピーク同士が重なり合って、 I_c の値はゼロまで抑圧されなくなる。このような接合は一般に「大きな接合」と呼ばれ、接合サイズが大きい J_c が大きい場合にみられる。それに対して、3.5 式に従うような場合 ($W < \lambda_J$) を「小さな接合」と呼ぶ。

図 3.12 に、前節で示した接合の外部磁場応答特性を示す。図より、 I_c は外部磁場に対して周期的な変調を示したことから、観測された超伝導電流がジョセフソン電流であることが確認された。また、変調パターンは比較的均一なフラウンホーファー的なものであった。図では測定装置の制約によって、 I_c の値が見かけ上、完全には抑圧されていないが、 $I-V$ 特性における観測では、 4.2K で 100% 近い変調率が確認された。変調周期 B_0 から接合の実効サイズ W_{eff} を求めると

$$W_{eff} = \frac{\Phi_0}{d_H B_0} = \frac{2.07 \times 10^{-7} \text{Gcm}^2}{133 \text{nm} \cdot 40 \text{G}} \approx 3.9 \mu\text{m} \quad (3.8)$$

$$d_H = d + 2\lambda_L \tanh(t/2\lambda_L) \quad (3.9)$$

(ただし、 $\mu_0 d_H$ は接合の磁氣的インダクタンスに相当) となり、実際の接合面積の約 15% 程度であることが分かった。このことは接合を流れる電流に何らかの不均一性が存在することを示唆しており、前節で推測された結果と一致する。 $\lambda_L = 142 \text{nm}$ として計算される λ_J の値は $12.6 \mu\text{m}$ であることから、この接合は「小さな接合」と考

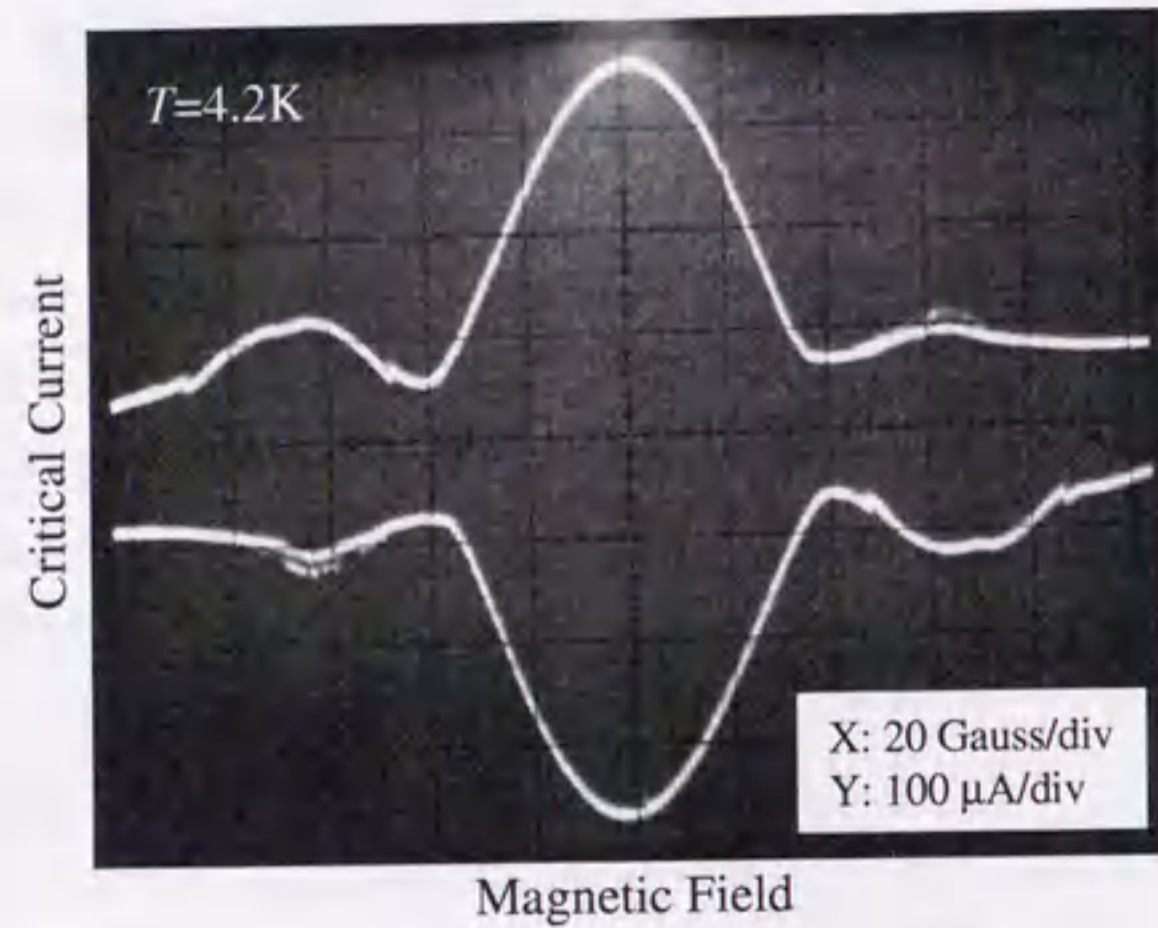
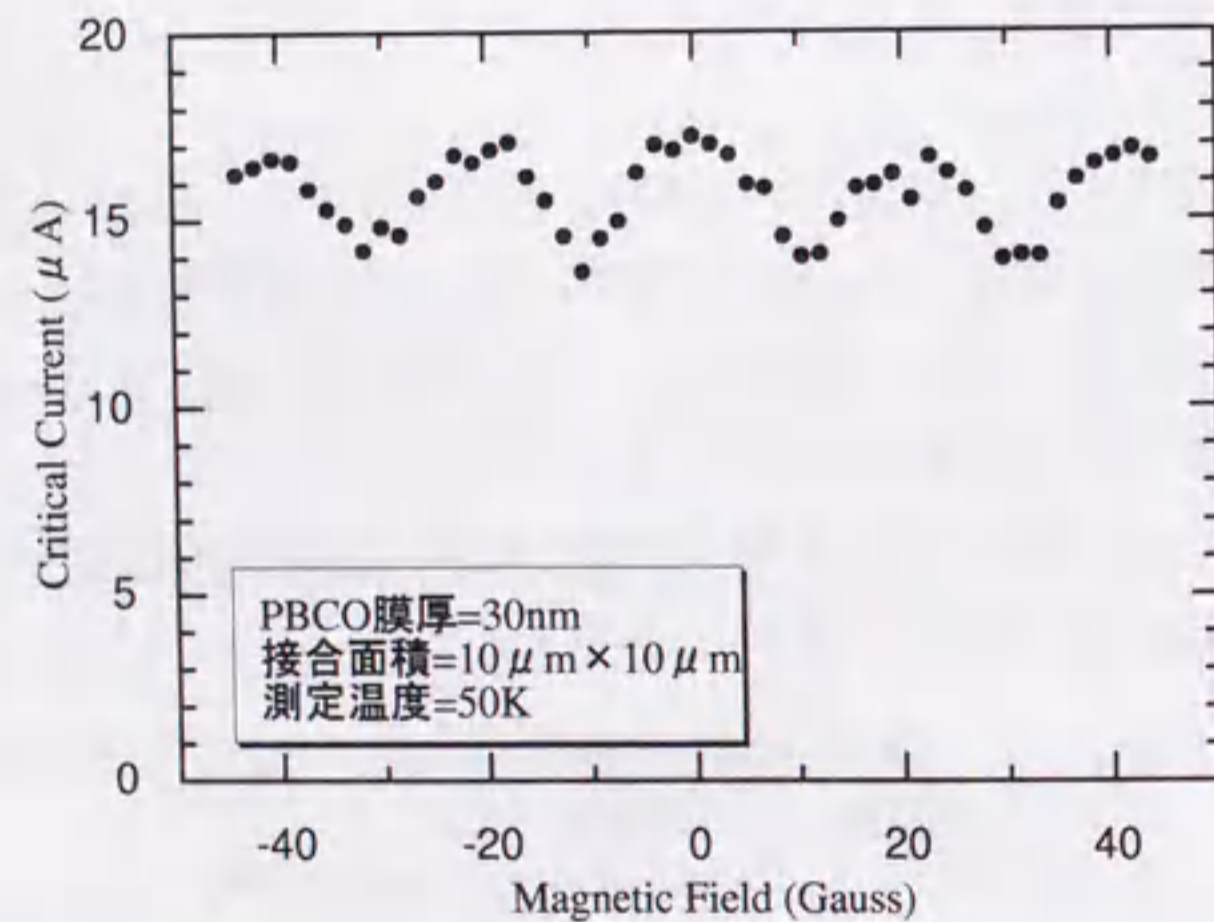
図 3.12: I_c の外部磁場に対する変調パターン

図 3.13: SQUID 的な磁場変調パターンの例 (PBCO=30nm、50K)

えられる。従って、接合電流の不均一性は自己磁場の影響ではなく、バリア層の不均一性などによるものであると推測される。磁場特性においては、図 3.13 に示したような、SQUID 的な変調パターンを示す試料もみられた。このような特性も、接合電流の不均一性によるものであると考えられる。

c 軸配向の積層型接合においては、接合界面に存在する凹凸のために接合電流が ab 軸方向に伝導している可能性も議論されている。しかし図 3.12 において、接合界面に平行に印加された磁場に対して比較的均一性が高く且つ 100% 近い変調率の磁場応答が得られたことは、接合の伝導方向が c 軸方向を向いていることを示唆している。

3.3.4 マイクロ波特性

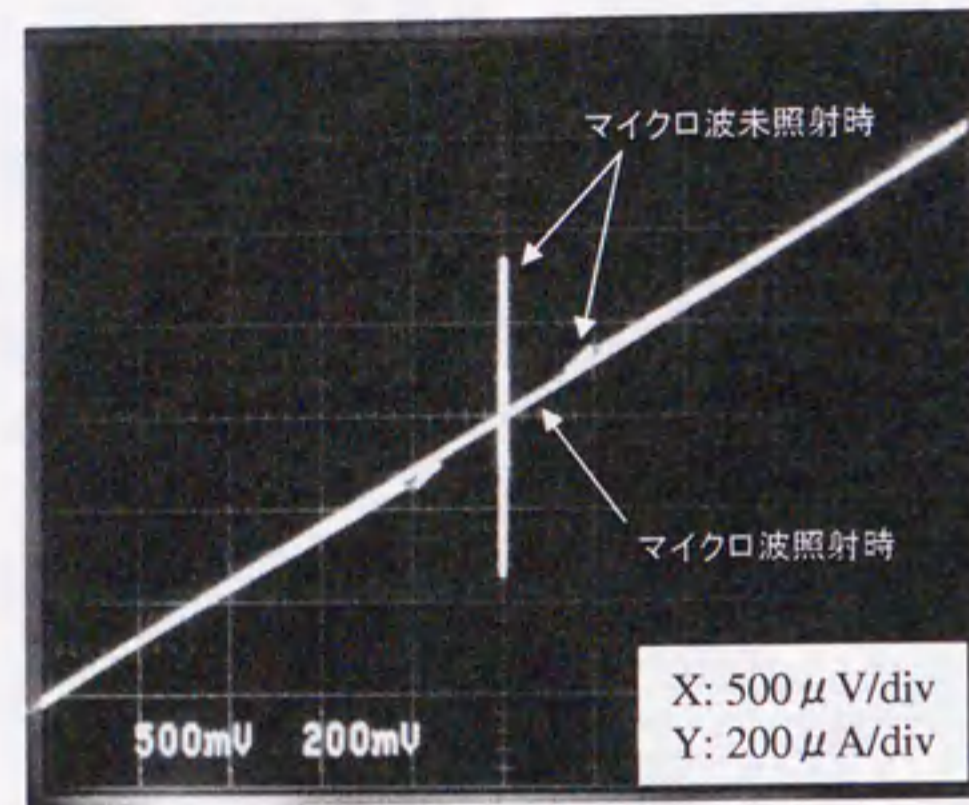
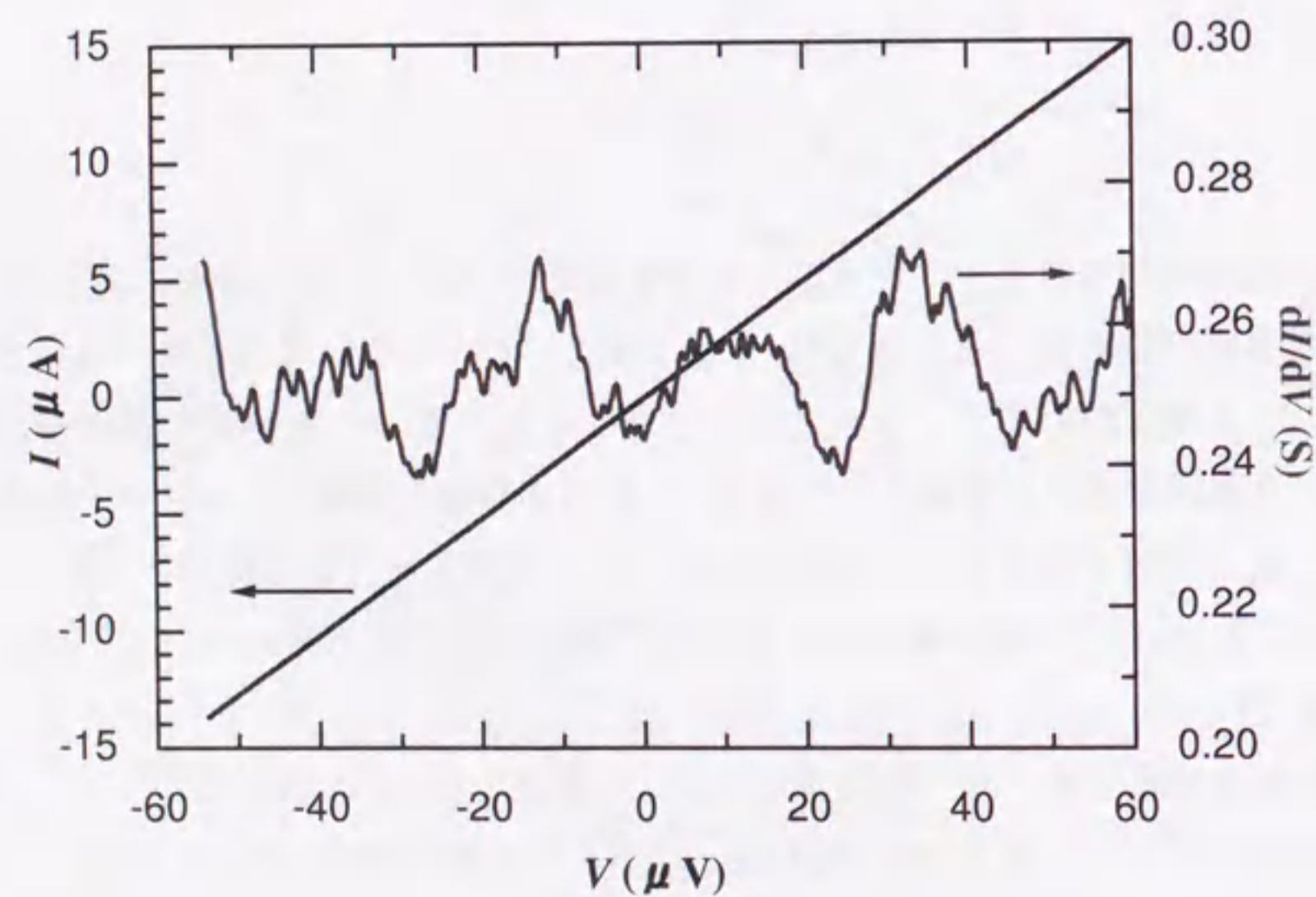
前節の磁場応答がいわゆる直流ジョセフソン効果に対するものであったのに対し、交流ジョセフソン効果に対して生じる現象としてマイクロ波応答がある。

1.3.1 節で、電圧状態にあるジョセフソン接合においては、1.5 式で表される周波数で自励発振が起こっていると述べた。このため接合に印加されたマイクロ波はこの交流ジョセフソン電流との間で相互作用を起こし、次式で表される電圧 V_0 のところで電流ステップ (シャピロステップ) を生じる。

$$V_n = n\Phi_0 f_r = \frac{nh}{2e} f_r \quad (n=\pm 1, \pm 2, \dots) \quad (3.10)$$

ただし、 f_r は印加されたマイクロ波の周波数を示す。すなわち、接合の電圧が V_n の場合、両電極間でのエネルギー差 $2eV_n$ をもったクーパー対は、エネルギー hf_r をもったフォトン n 個吸収してトンネルすることができる。そして 3.10 式の関係が満たされる時、その確率が最大となるわけである。これらの詳細な議論は、マイクロ波が印加されると、接合に同じ周波数の交流電圧が加わると仮定する「電圧バイアスモデル」や、より正確にはマイクロ波を電流源と考える「電流バイアスモデル」などを用いて行われている [10]。

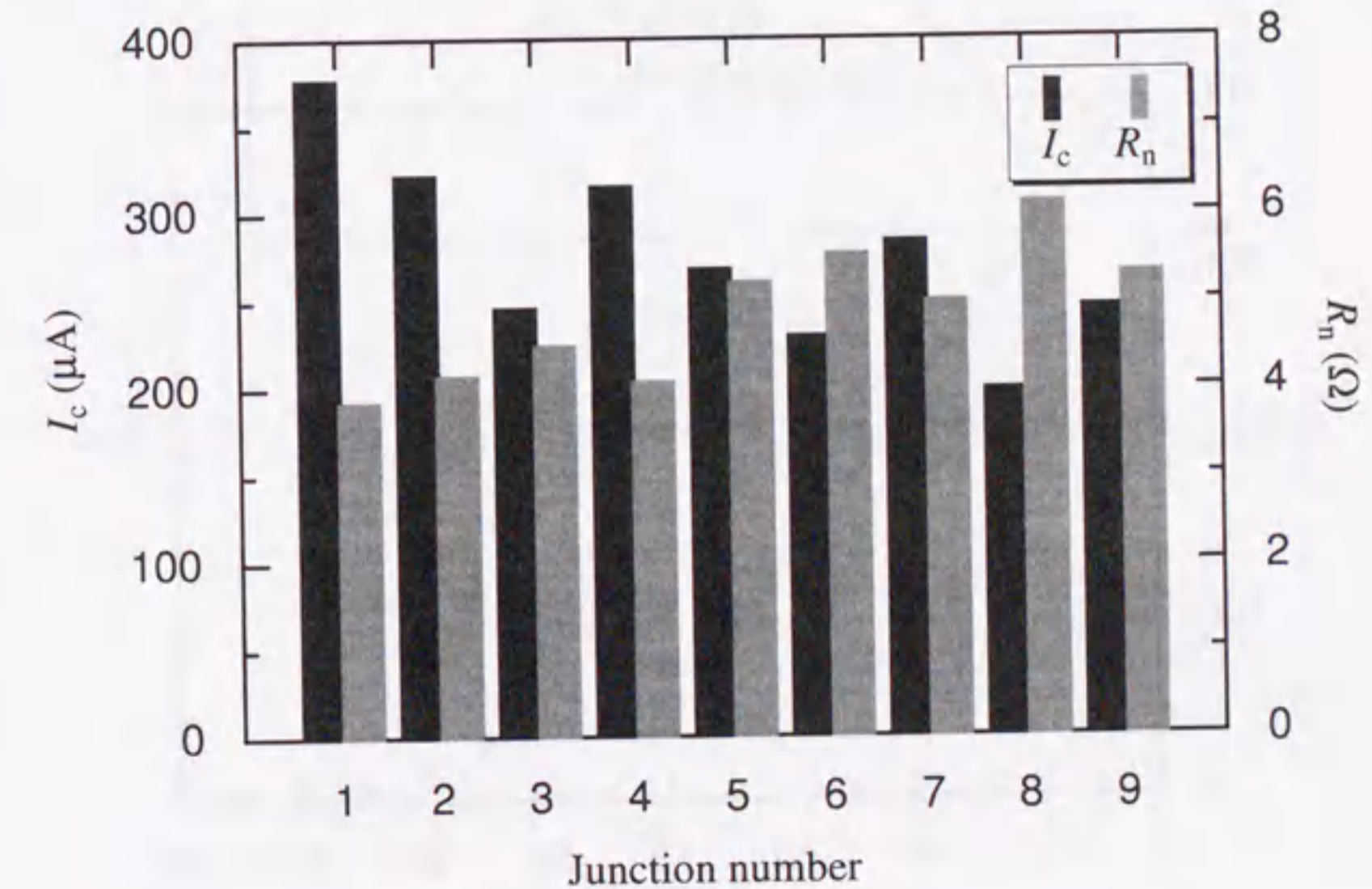
この現象を確認するため、前節までで示した接合にマイクロ波を印加して、その I - V 特性の観測を行った。図 3.14 に 10.5GHz のマイクロ波照射時の I - V 特性を示す。 I_c は完全に抑圧されたが、明瞭なステップ構造は観測されなかった。10.5GHz のマイクロ波に対して 3.10 式から予想されるステップ間隔は $21.7 \mu\text{V}$ である。そこで、さらに原点付近を拡大して微分コンダクタンスの電圧依存性を調べた。その結果、微分コンダクタンスにおける周期的な変動が観測された (図 3.15)。図から、変動周期は約 23μ

図 3.14: マイクロ波照射時の $I-V$ 特性 ($f_r=10.5\text{GHz}$, $T=4.2\text{K}$)図 3.15: マイクロ波照射時の $dI/dV - V$ 特性 ($f_r=10.5\text{GHz}$, $T=4.2\text{K}$)

Vと読み取られる。これは3.10式から予想されたステップ間隔の値とよく一致している。従って、我々の接合においても微弱ながらシャピロステップが生じていると考えられる。明瞭なステップが観測されなかった原因としては、外来ノイズの影響や、接合中における印加マイクロ波や接合電流の不均一性などが考えられる。また、図3.14,3.15において超伝導電流が完全に抑圧されていることから、照射マイクロ波の電力が強すぎて電流ステップの振幅が非常に小さくなってしまった可能性も考えられる。

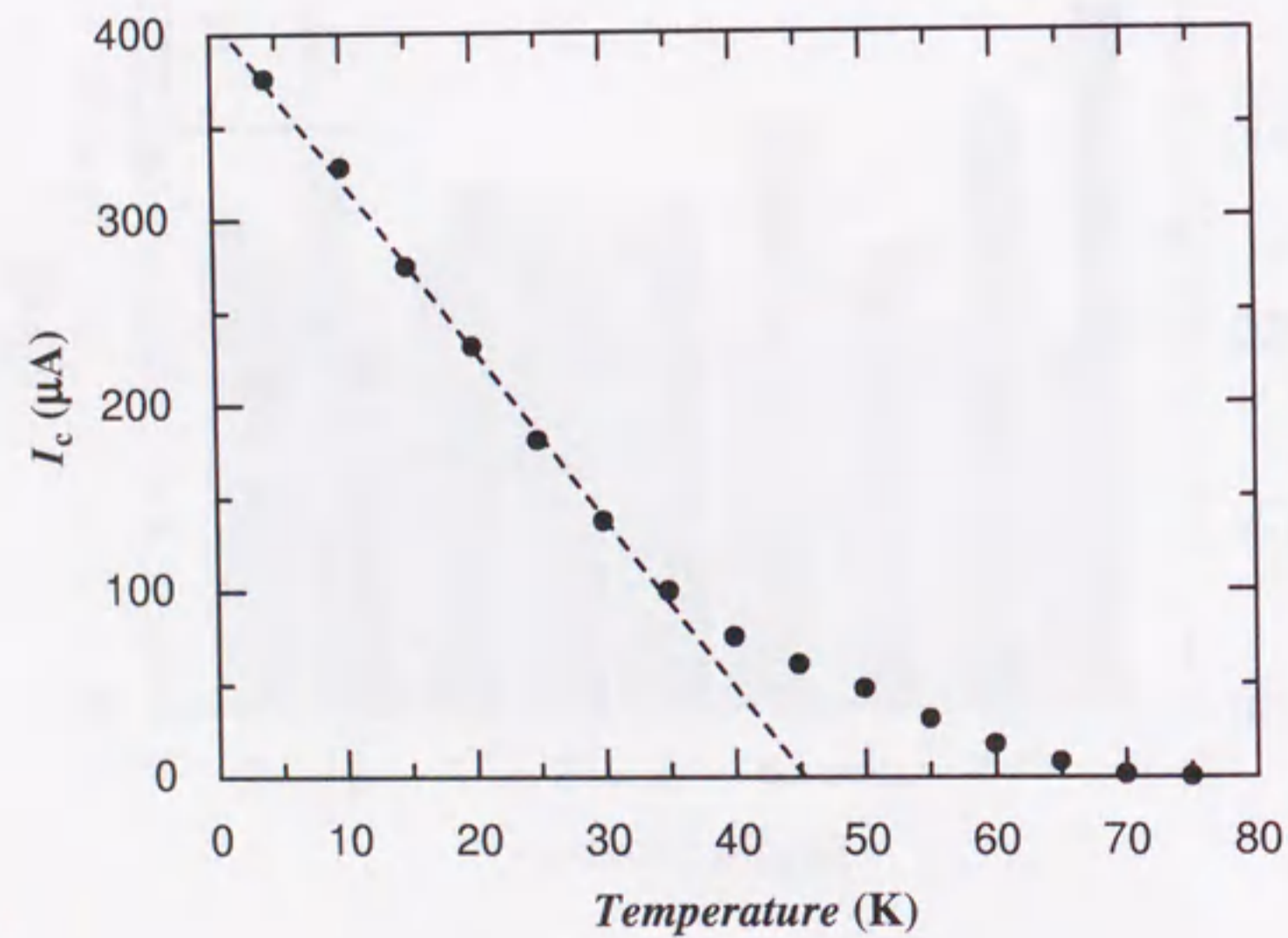
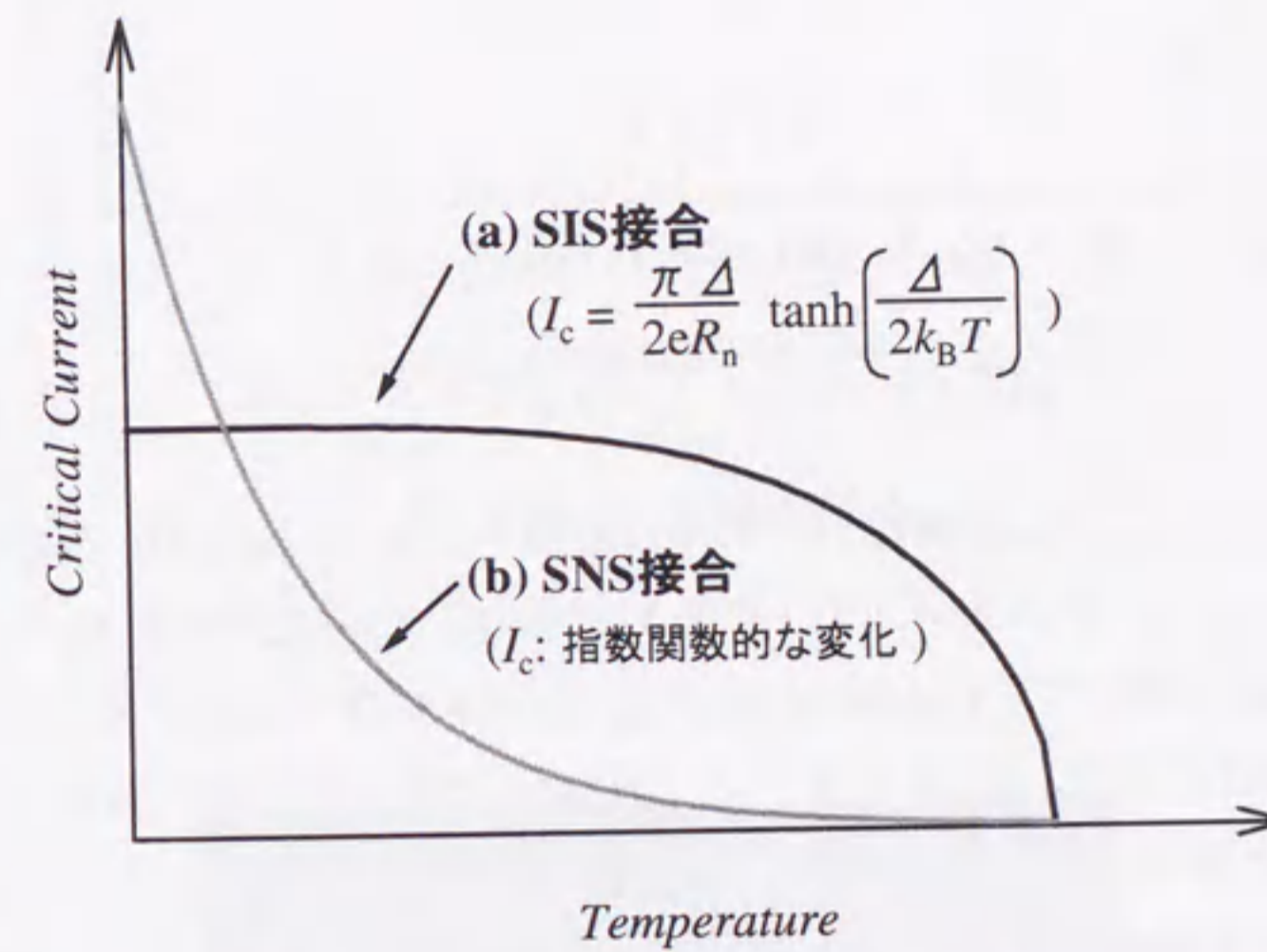
3.3.5 接合パラメータの均一性

図3.16に、同一チップ内で作製された接合の I_c 及び R_n の値を示す。1チップ内には10個の接合が作製されるが、測定ジグの制約から図には実際に測定を行った9個の接合に対する値が示してある。 I_c 及び R_n に対するばらつきの 1σ の値は、それぞれ19%及び15%であった。下部電極に存在する凹凸などを考慮すれば、比較的小さな値が得られたと思われる。しかし、集積回路の動作には数%以下の値が求められることから、今後改善が必要であるといえる。

図 3.16: 同一チップ内の I_c 及び R_n の値

3.3.6 臨界電流の温度特性

次に、作製された接合における臨界電流 I_c の温度変化を図 3.17 に示す。 I_c は温度と共にほぼ直線的に減少した。一般に I_c はトンネル型 (SIS) 接合では上に凸、近接効果型 (SNS) 接合では下に凸 (指数関数的) な曲線を描くことが知られている (図 3.18)。それに対して本接合の I_c は 35K 付近に傾きの変化がみられるものの、それ以下の温度ではほぼ直線的なものであった。このような特性は、粒界型接合やトンネル型のバリアを用いた接合 [97],[98] においてよく観察されており、高温超伝導体接合に特徴的なものである。Delin と Kleinsasser は準直線的な温度特性がピンホールを介したポイントコンタクトによるものである可能性を示唆した [99]。このような伝導の可能性については 3.3.9 節で再び議論する。一方で我々は、バリアを介した通常のトンネル型接合においても、界面準位の形成などを考慮した SNINS 型のモデルによって説明が可能であることを理論的に示した (付録 A)。しかしながら、実際にどのメカニズムで準直線的な温度特性が生じているのかについてはまだ結論が出ていない。

図 3.17: I_c の温度特性図 3.18: SIS 接合 (a) と SNS 接合 (b) における典型的な I_c の温度変化

3.3.7 準粒子特性

接合抵抗 R_n の温度変化を図 3.19 に示す。 R_n は PBCO 単体の R-T 特性と同様、温度の増加とともに減少した。また I - V 特性において、高電圧の領域でコンダクタンスの上昇がみられた (図 3.20)。このような特性は、局在準位を介したホッピング伝導によって説明することができる。

Glazman-Matveev の理論によると、 n 個 ($n \geq 2$) の局在準位を介した伝導によるコンダクタンス (G_n) と温度 (T) 及び電圧 (V) の間には次式のような関係が成り立つ [100]。

$$G_n(T) \propto T^{n-\frac{2}{n+1}} \quad (3.11)$$

$$G_n(V) \propto V^{n-\frac{2}{n+1}} \quad (3.12)$$

従って、薄膜のコンダクタンス (G) はそれらの和として

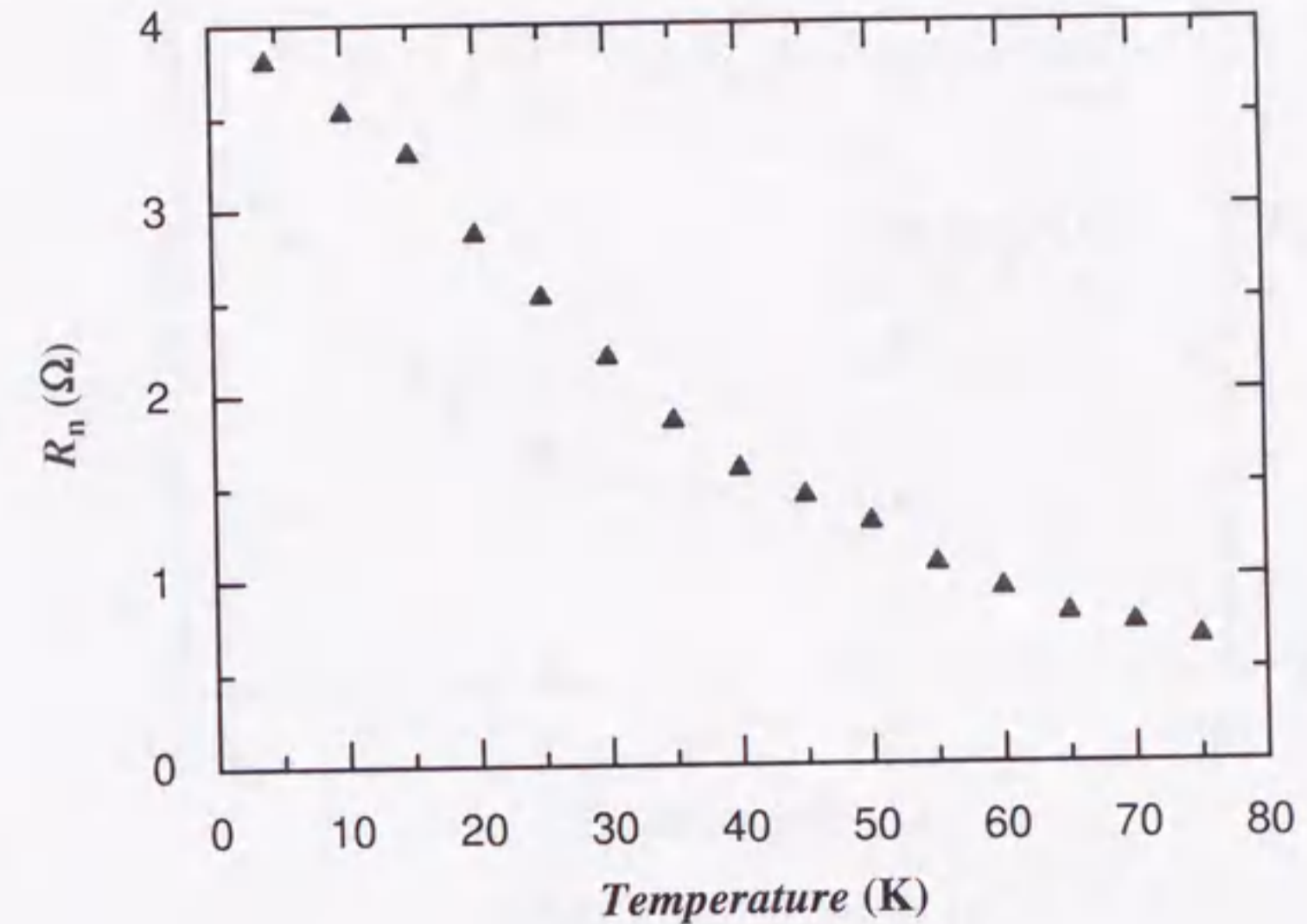
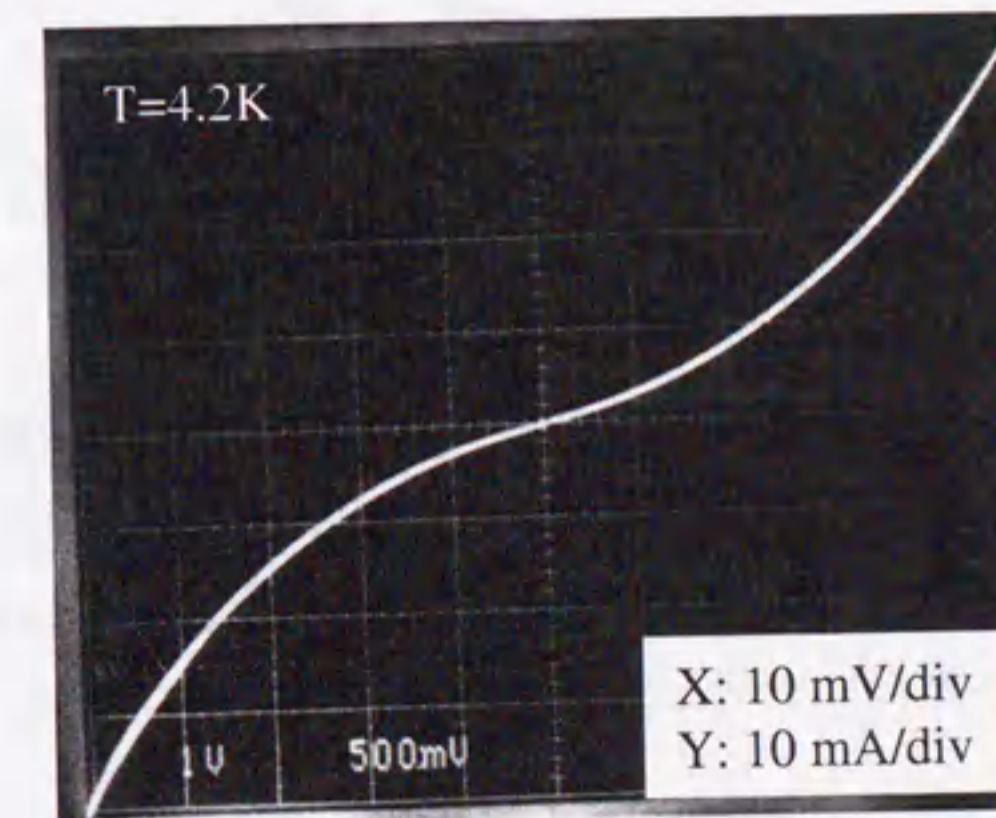
$$G(T, V) = G_0 + \sum_{n=2} G_n(T) + \sum_{n=2} G_n(V) \quad (3.13)$$

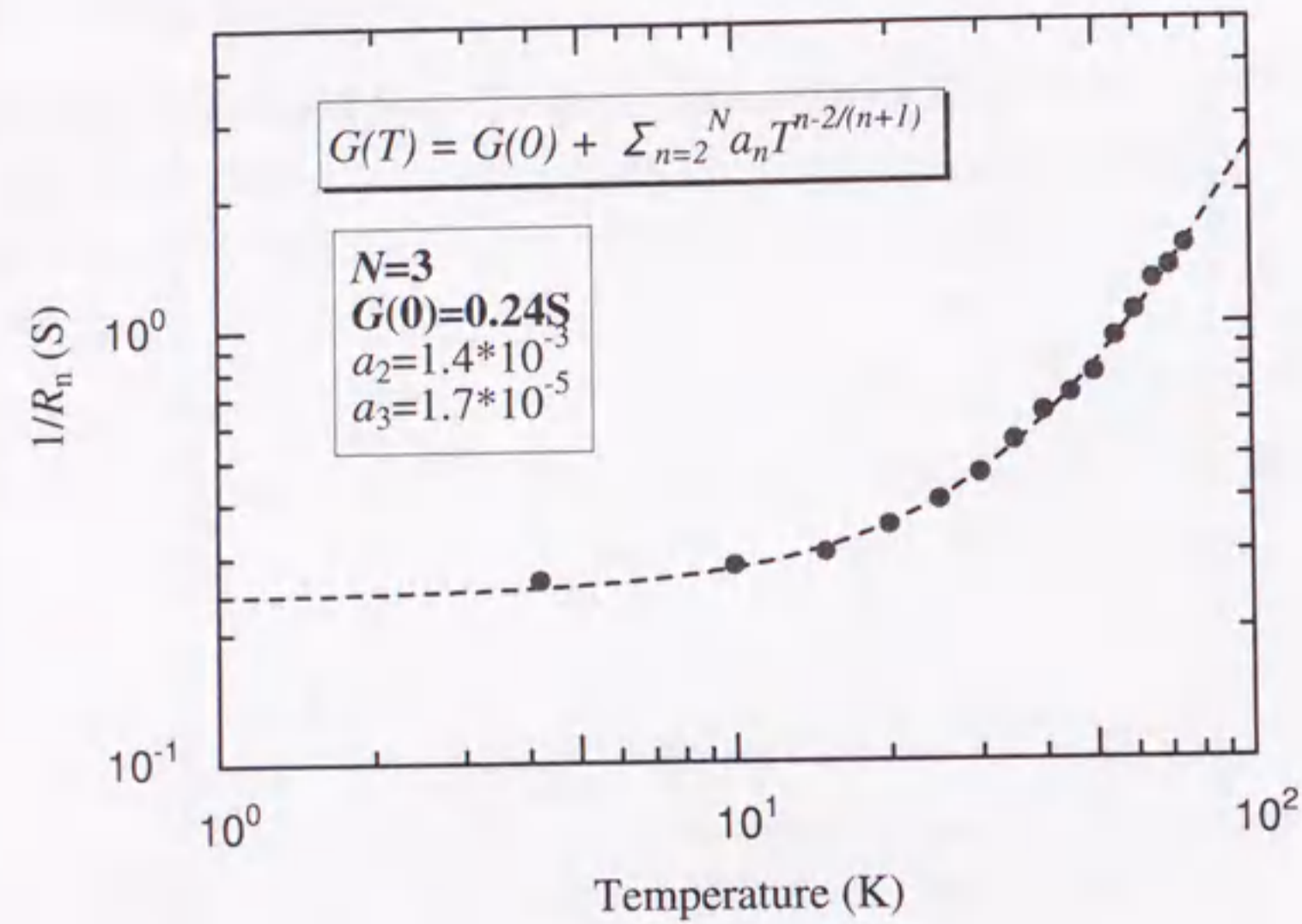
と表される。ただし、 G_0 は弾性トンネル (直接トンネル ($n=0$) 及び共鳴トンネル ($n=1$)) によるコンダクタンスで、 T や V に依存しない成分である。

これらの関係を用いて、 dI/dV - V 及び R_n - T の各グラフにおいてフィッティングを行った (図 3.21)。まず、 R_n - T のグラフ (図 (a)) では、3.13 式において三次の項までを考慮に入れた結果、測定データとよく一致した (図中の点線)。このことは、最大で 3 個の局在準位が伝導に寄与していることを示している。最小二乗フィッティングの結果得られた $G(T=0)$ の値は 0.24S であった。

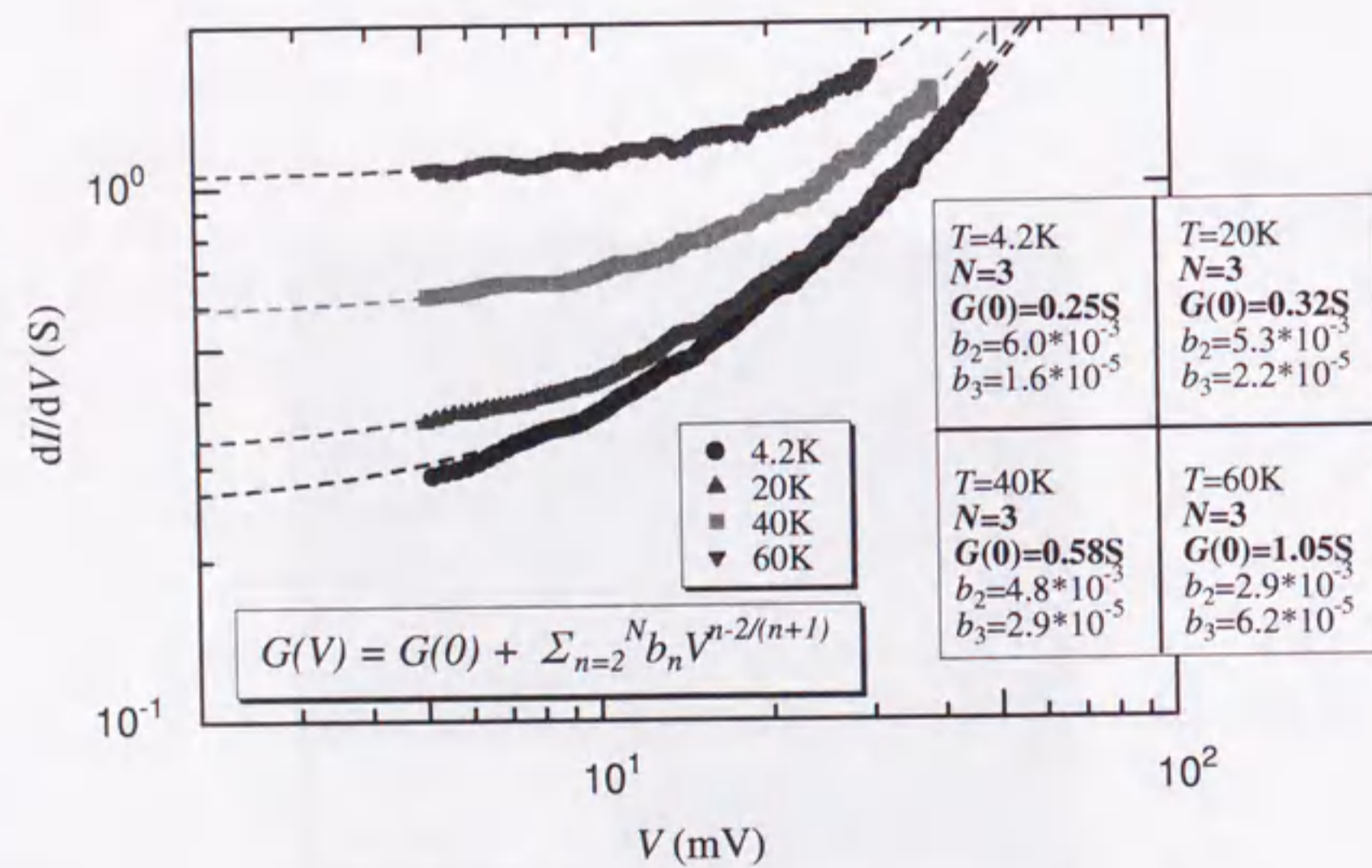
次に、 dI/dV - V のグラフ (図 (b)) においても同様にフィッティングを行った。この場合にもやはり、伝導に寄与する局在準位の数 3 個であった。4.2K において得られた $G(V=0)$ の値は、0.25S と図 (a) から得られた結果とほぼ一致した。また、フィッティングパラメータとして用いた係数 b_n の値を、温度に対してプロットすると図 3.22 のようになった。温度が高くなると二次の係数が減少しているのに対して、三次の係数が増加している。このことは、高い温度ではより多くの局在準位を介した伝導の寄与が高まることを意味しており、ホッピングがフォノンの励起によって生じているためであると考えられる。

ここで、図 3.21 の各フィッティングから得られた $G(T=0)$ 及び $G(V=0)$ の値から

図 3.19: R_n の温度特性図 3.20: 高電圧領域の I - V 特性



(a) 接合抵抗の温度依存性



(b) 微分コンダクタンスの電圧依存性

図 3.21: Glazman-Matveev 理論によるフィッティング

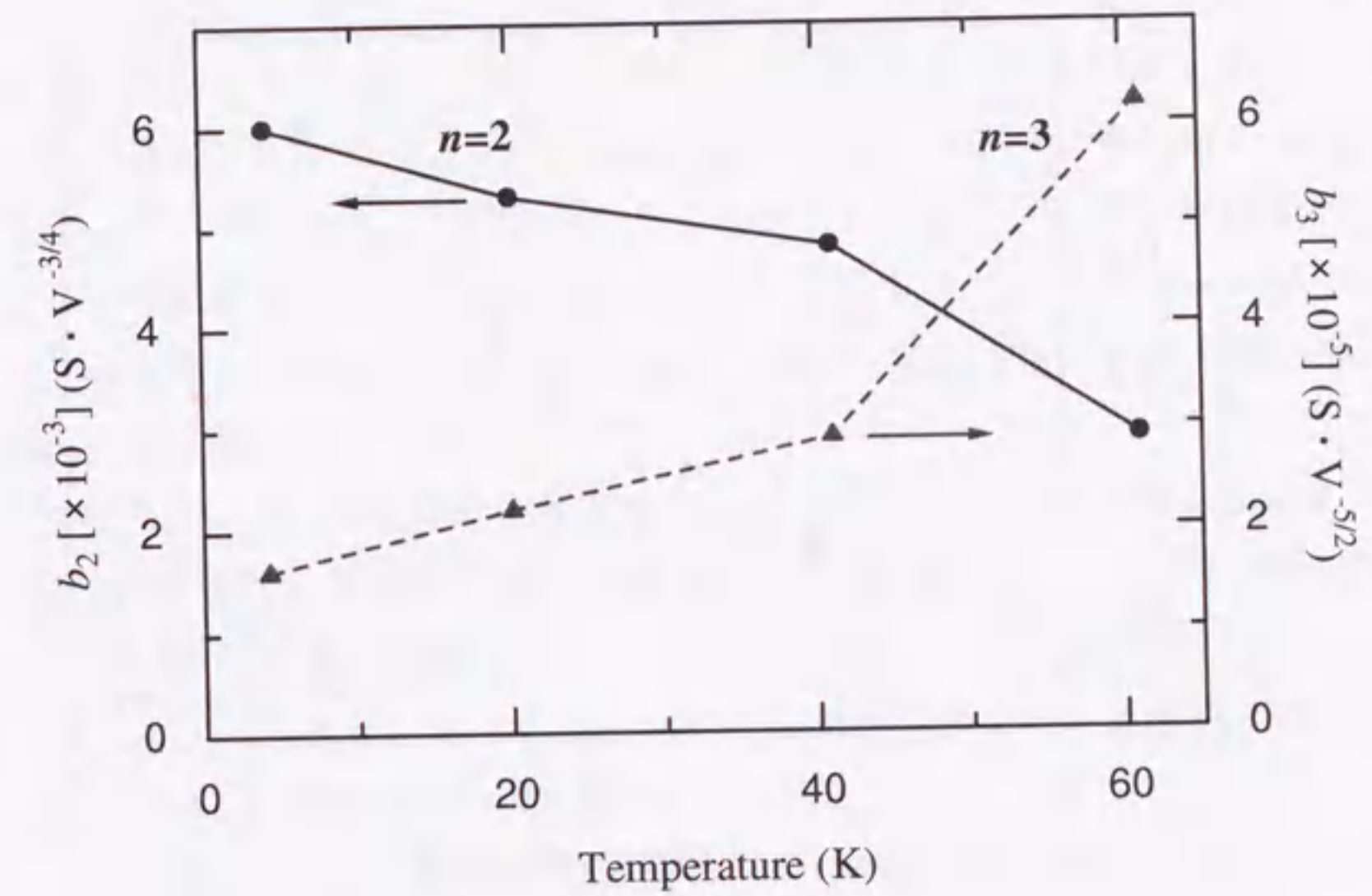


図 3.22: 各項における係数の温度変化

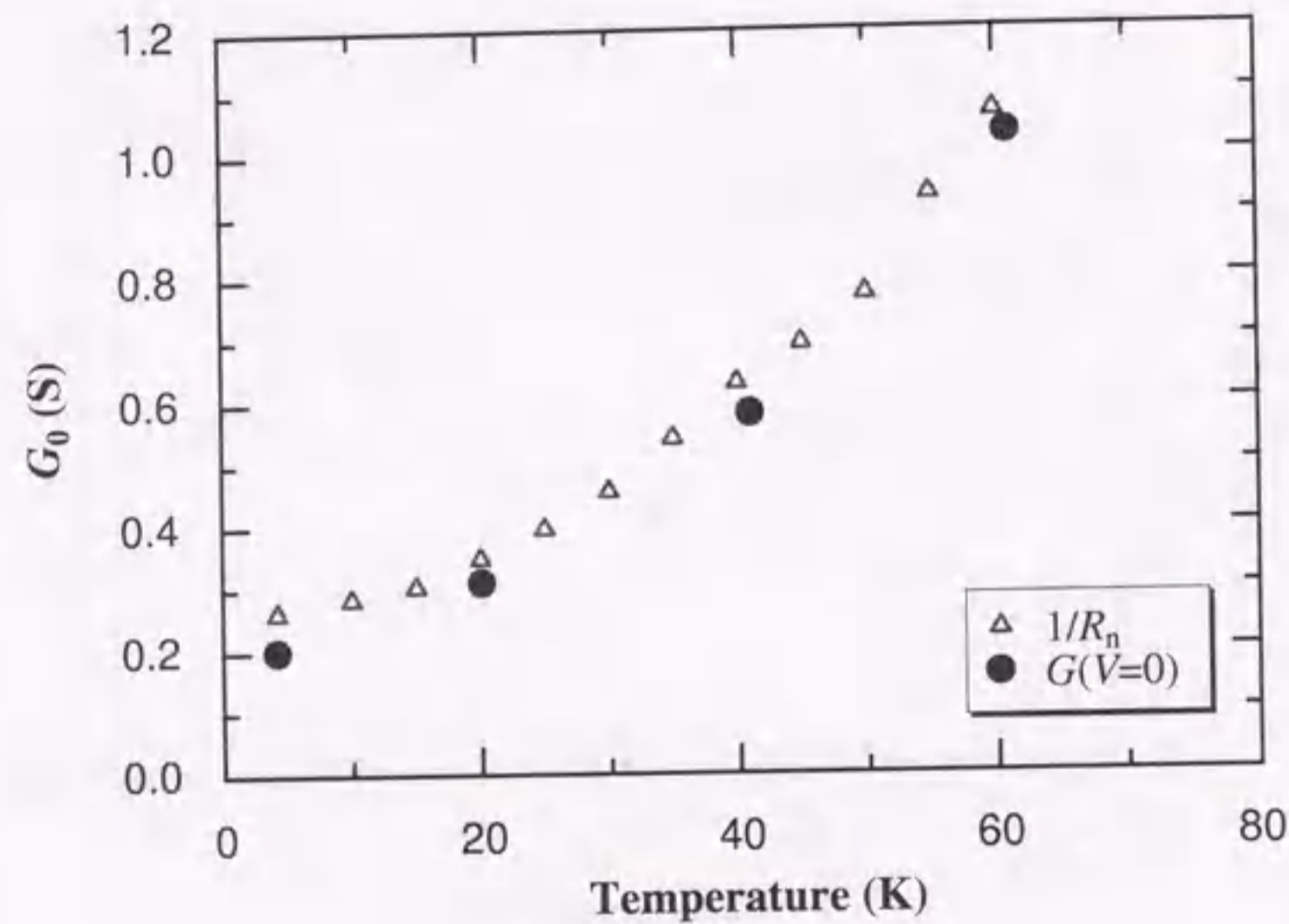
G_0 の値を求めてみる。各値は次式のように表すことができる。

$$G(T=0) = G_0 + \sum G_n(V_m) \quad (3.14)$$

$$G(V=0) = G_0 + \sum G_n(T_m) \quad (3.15)$$

V_m と T_m はそれぞれ $R_n - T$ 特性に対する測定電圧と、 $dI/dV - V$ 特性に対する測定温度である。まず、 $T_m=4.2\text{K}$ における温度に依存するコンダクタンス $\sum G_n(T_m)$ の値は、図 3.21(a) におけるフィッティングパラメータを用いて約 0.010S と計算される。よって 3.15 式と、図 3.21(b) から得られた $G(V=0)$ の値から、 G_0 の値は 0.24S と求められる。同様にして $4.2\text{K} \sim 60\text{K}$ の各温度に対して計算された G_0 の値の平均値を求めると約 0.23S となった。 4.2K における接合の全コンダクタンス ($1/R_n$) が 0.26S であることを考慮すると、低温での準粒子の伝導は、ほぼ弾性トンネルに支配されているといえる。

また、得られた G_0 の値から、3.14 式を用いて $\sum G_n(V_m)$ の値を求めると、約 0.01S と非常に小さい値であることが分かる。従って、図 3.21(a) における R_n の値は十分低電圧の領域で測定されており、電圧による影響をほとんど受けていないといえる。実際、 $1/R_n$ の値を各温度における $G(V=0)$ の値と比較すると、両者は全温度領域では

図 3.23: 各温度における $G(V=0)$ の値及び $1/R_n$ との比較

ほぼ一致していることが分かる (図 3.23)。

以上の結果をまとめると次のようになる。 R_n-T 特性及び $I-V$ 特性にみられる非線形性から、本接合における準粒子の伝導には、弾性トンネルによる経路と非弾性トンネルによる経路とが存在することが分かった。非弾性トンネルによる伝導は、複数の局在準位を介したフォノンアシストによるホッピング伝導であることが、Glazman-Matveev 理論を用いたフィッティングの結果から明らかになった。伝導に介する局在準位の数は 2 個又は 3 個であり、温度の上昇とともに 3 個の準位を介した伝導の寄与が増加した。

一方、弾性トンネルとしては、局在準位を介さない直接トンネルと、1 個の局在準位を介した共鳴トンネルとが考えられるが、それらについては次節で議論する。フィッティングの結果から求められた G_0 の値は約 0.23S であり、低温かつ低電圧における準粒子の伝導はほぼ弾性トンネルに支配されていることが分かった。

3.3.8 膜厚依存性

ここまで PBCO バリアの膜厚が 20nm の接合を中心に議論してきたが、次に PBCO 膜厚を変化させた場合の接合特性を述べる。図 3.25 に各膜厚における典型的な $I-V$

特性を示す。PBCO が 30nm から 50nm の場合には余剰電流の程度に差があるものの、ほぼ RSJ 的な特性が得られた。20nm の場合には試料によって、前節までで示したような良好な RSJ 特性を示す場合と余剰電流を含む場合、さらには flux-flow に近い特性を示す場合などがみられた。このことから 20nm という膜厚が、下部電極表面を覆いきることができる場合とできない場合との境界であるといえる。逆に 80nm 以上の場合には、超伝導電流を伴う接合と伴わない接合とがみられ、120nm 以上ではもはや超伝導電流は観測されなかった。

次に、各接合の J_c 及び $R_n A$ の膜厚依存性を調べた。図 3.26 に、PBCO 膜厚が 20 ~ 50nm の場合に得られた 4.2K における各値を示す。観測された J_c の値は余剰電流を含んでいるため、図には磁場変調率をかけて求めたジョセフソン電流成分 (J_J) を用いた。ここで図中のエラーバーは、各チップ内の一つの接合に対する磁場変調率のみを用いて推定した J_J のばらつきを示す。

図から、 J_J の値は PBCO 膜厚に対してほぼ指数関数的に変化することが分かった。指数関数 $\exp(-\kappa d)$ によるフィッティングを行い、グラフの傾きから減衰長 (κ^{-1}) を求めると約 4.6nm であった。一般に、トンネル型ジョセフソン接合における J_c の値は、 $U \gg k_B T_c \gg \Gamma$ (U : 局在準位におけるクーロン反発力、 Γ : 局在準位のエネルギー幅) が成り立つ場合、次式の関係を示す [101]。

$$J_c \propto \exp\left(-\frac{2d}{\alpha}\right) \quad (3.16)$$

ただし、 d はバリア膜厚である。(3.16) 式と得られた減衰長の値から、局在長 α の値は 9.2nm と求められる。

一方、 $R_n A$ も同様に PBCO 膜厚に対して指数関数的に変化した。このことは、準粒

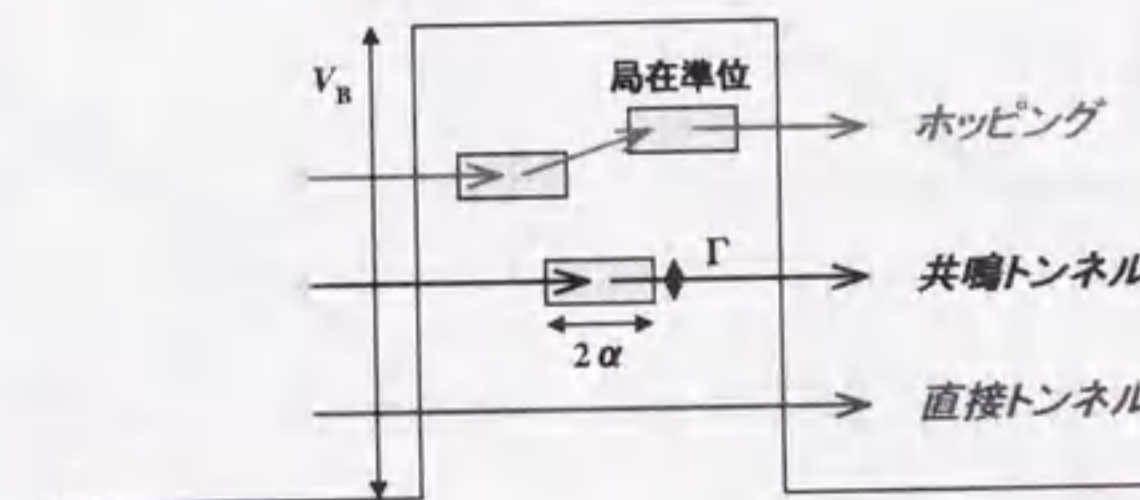
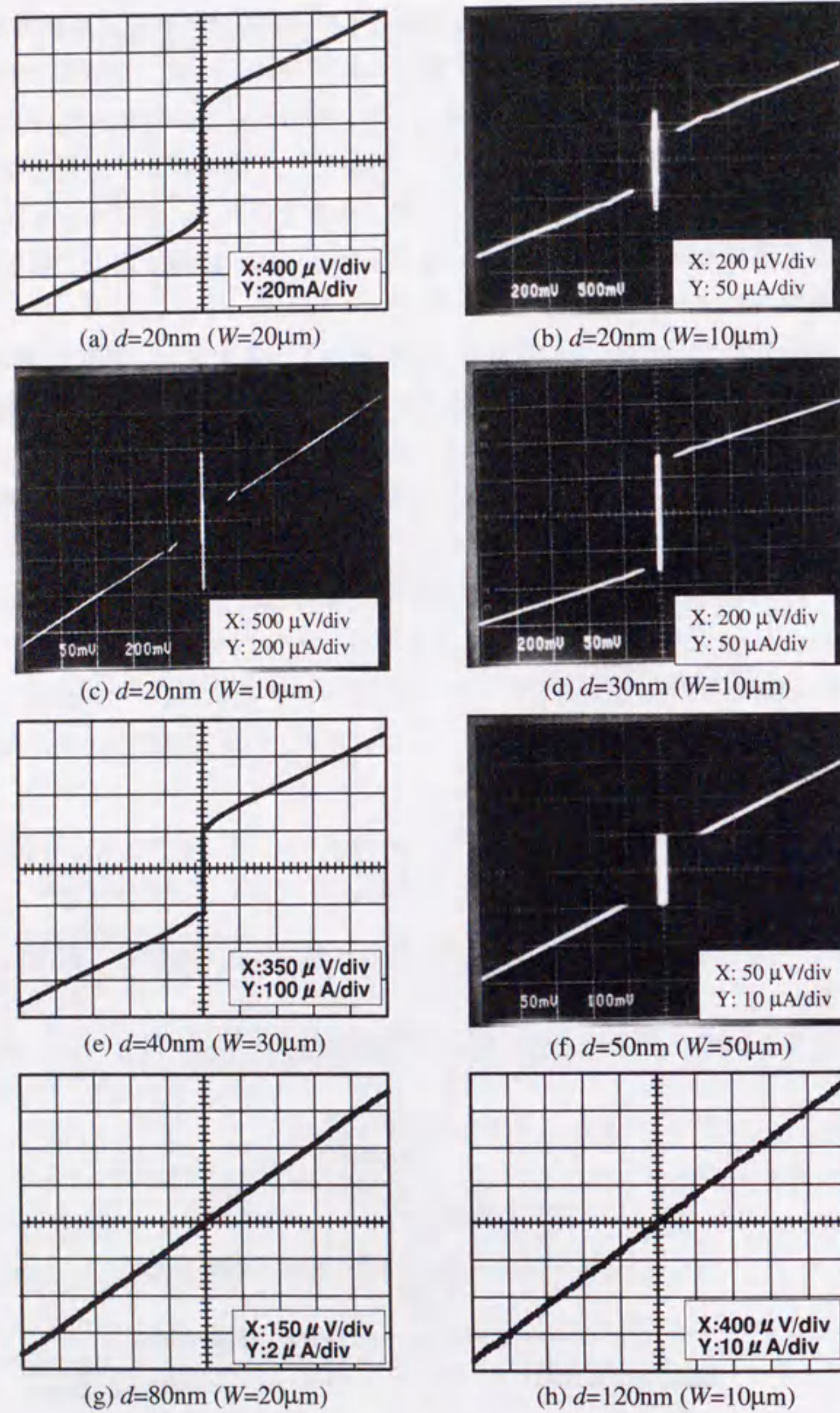
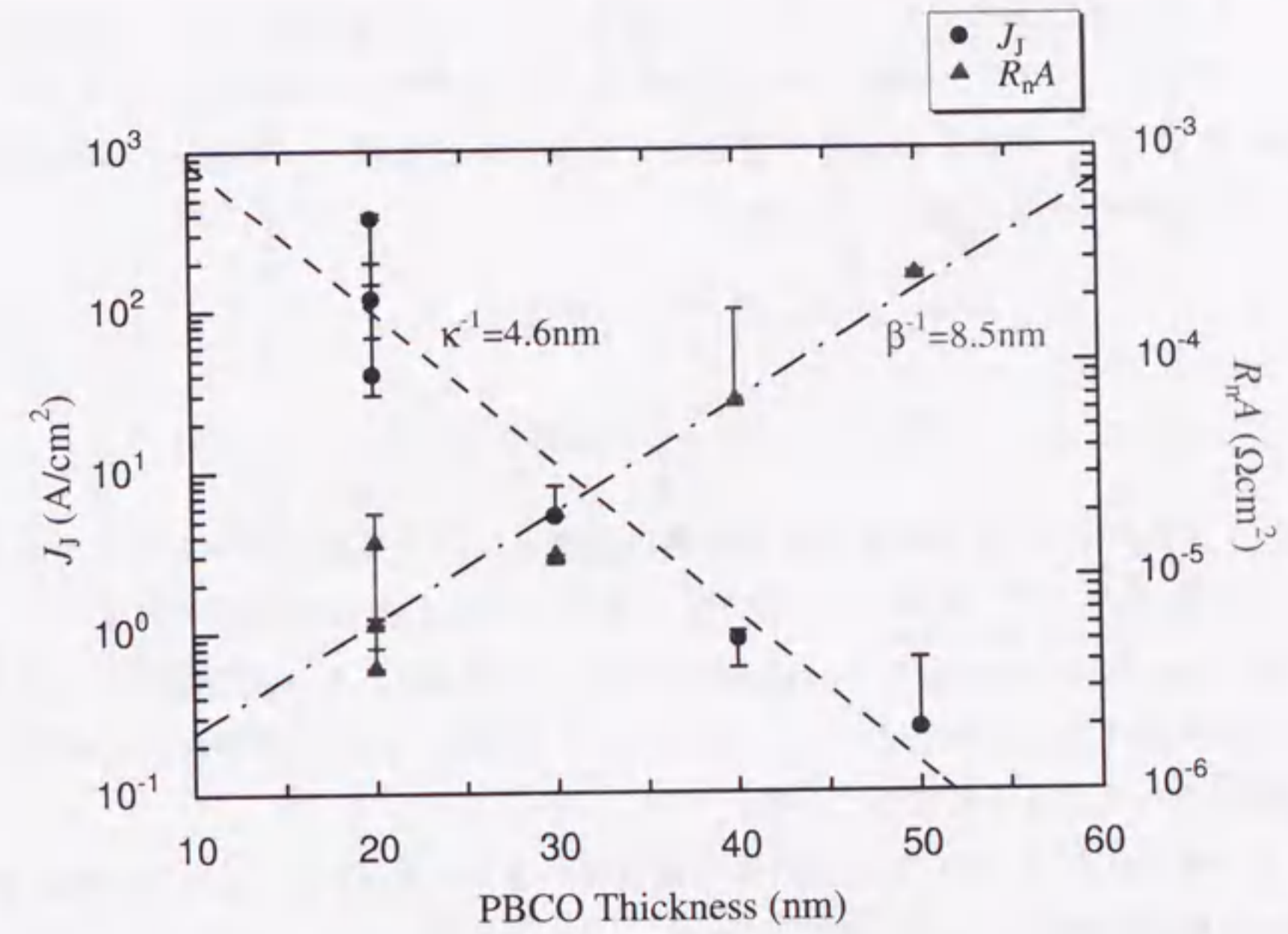
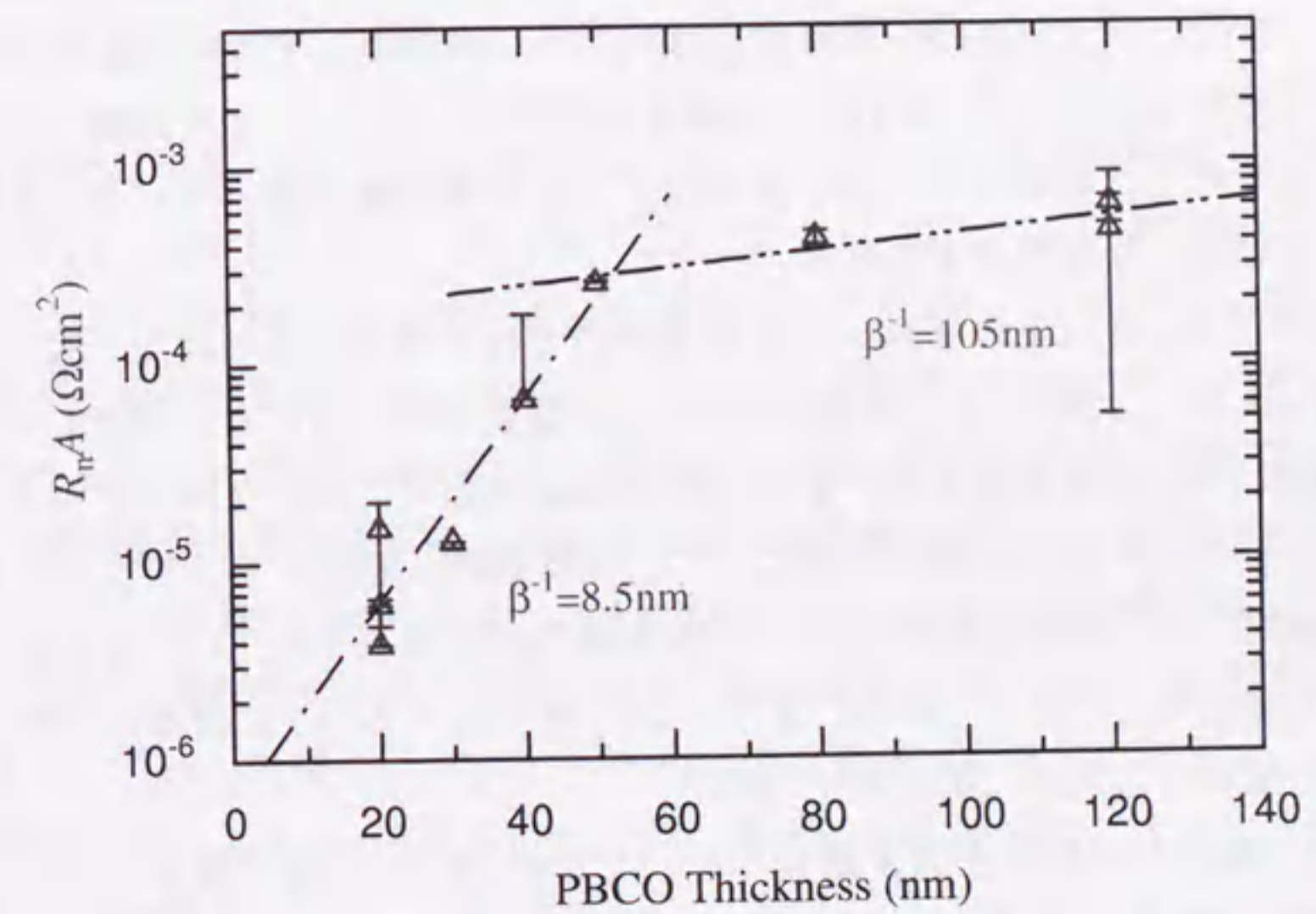


図 3.24: さまざまな伝導経路の模式図

図 3.25: さまざまな PBCO 膜厚 (d) の場合の接合特性 (W : 接合サイズ)図 3.26: J_J 及び R_nA の PBCO 膜厚依存性 (PBCO 膜厚: 20 ~ 50nm の場合)図 3.27: R_nA の PBCO 膜厚依存性 (PBCO 膜厚: 20 ~ 120nm の場合)

子がトンネル的な伝導をしていることを示している。指数関数 $\exp(\beta d)$ によるフィッティングを行い、グラフの傾きから減衰長 (β^{-1}) を求めると約 8.5nm であった。 $R_n A$ の値に対しては、準粒子の伝導が直接トンネルである場合と、共鳴トンネルの場合にそれぞれ次式の関係が成り立つ [102]。

$$R_n A \propto \exp\left(\frac{2d}{\alpha}\right) \quad \text{:直接トンネル} \quad (3.17)$$

$$R_n A \propto \exp\left(\frac{d}{\alpha}\right) \quad \text{:共鳴トンネル} \quad (3.18)$$

前節で、4.2K における準粒子の主な伝導は直接トンネル又は共鳴トンネルであることが分かった。そこで、(3.17) 式と (3.18) 式を用いて局在長 α の値を計算すると、それぞれ 17.0nm 及び 8.5nm となり、(3.18) 式を用いた場合に、 $J_c - d$ の関係から得られた値とほぼ一致することが分かった。このことは、共鳴トンネルが準粒子の伝導において支配的であることを示唆している。

以上で得られた J_c 及び $R_n A$ に対する減衰長の値は、Akoh らによって同様に PBCO を用いた積層型接合において報告された値 (それぞれ 5nm 及び 7nm) [103] に近い値であった。また、そこから得られた α の値は、ランプエッジ型接合で得られた値 (7.4 ~ 8.4nm) [40],[77] とほぼ一致した。一方で、ランプエッジ型接合における準粒子の伝導機構については、いくつかの異なる結果が示されており、はっきりとした結論には至っていない。しかし、ランプエッジ型接合においては、直接トンネルが支配的であることを示唆する結果も示されている [77]。本接合がそれらに比べて、より共鳴トンネルの支配的な伝導を示した原因としては、異方性による伝導機構の違いや、バリア膜厚における均一性の違いなどが考えられる。

PBCO 膜厚が 80nm 以上の場合、 $R_n A$ の膜厚依存性に変化が見られた。図 3.27 に、PBCO が 20nm から 120nm までの場合の $R_n A$ の値を示す。図から、PBCO が 50 ~ 120nm の範囲における減衰長を求めると、約 105nm と非常に大きな値となった。このことは、50nm 付近の PBCO 膜厚を境にして、伝導機構が変化していることを示唆している。具体的には、膜厚の増加に伴う VRH 伝導の発生や、リークパスを主体とした伝導経路への変化などが考えられる。また、3.4.1 節で述べるバリア膜厚の不均一性による影響なども考えられる (図 3.38(b) 参照)。

次に、 $I_c R_n$ 積と J_c の関係を図 3.28 に示す。ここで、 I_c 及び J_c の値としては、変調率を考慮した I_J 及び J_J を用いた。(3.16) ~ (3.18) 式から分かるように、 $I_c R_n$ 積の値は準粒子の伝導機構によって異なる依存性を示す。準粒子が直接トンネルしている場

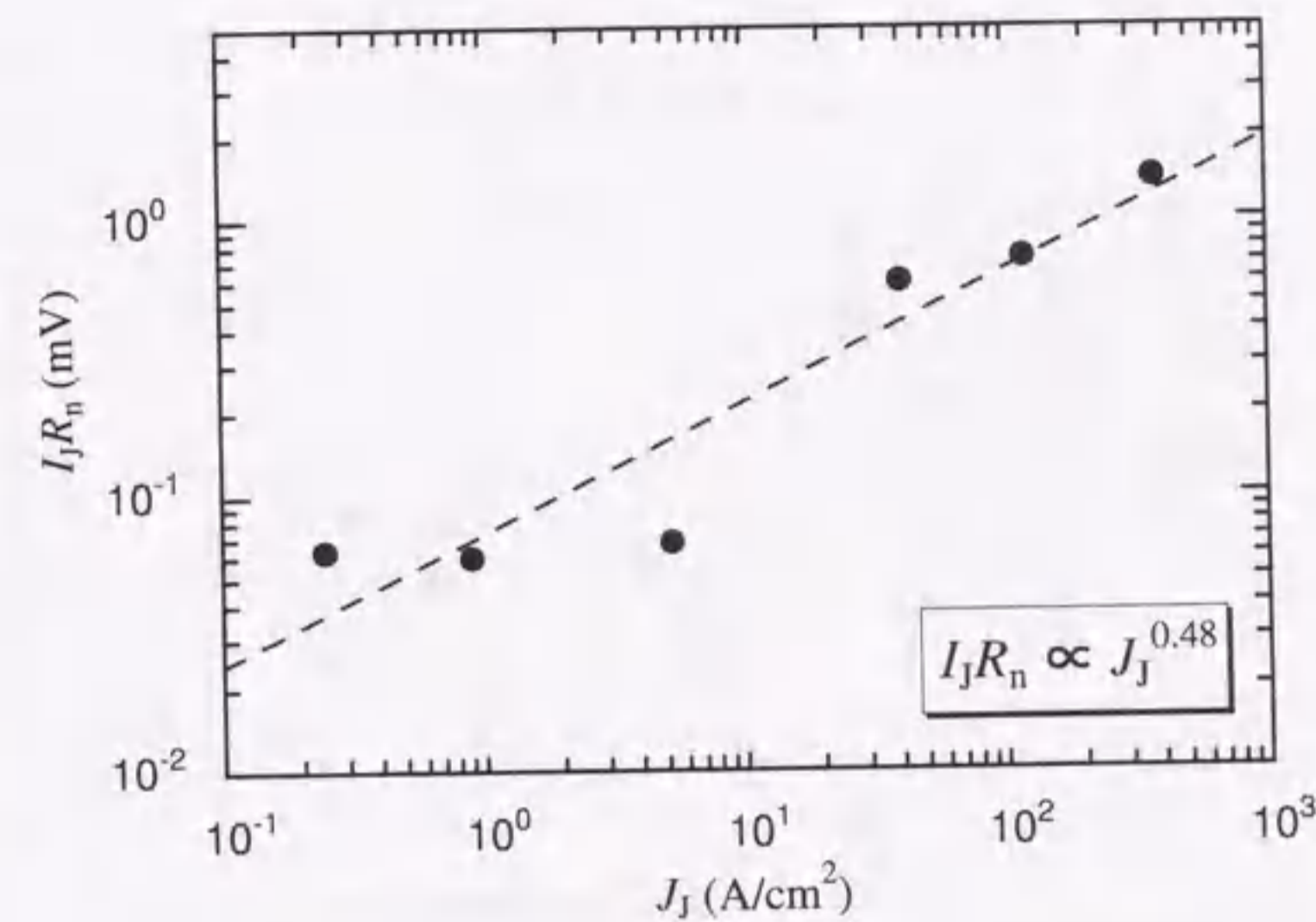


図 3.28: $I_J R_n$ と J_J の関係

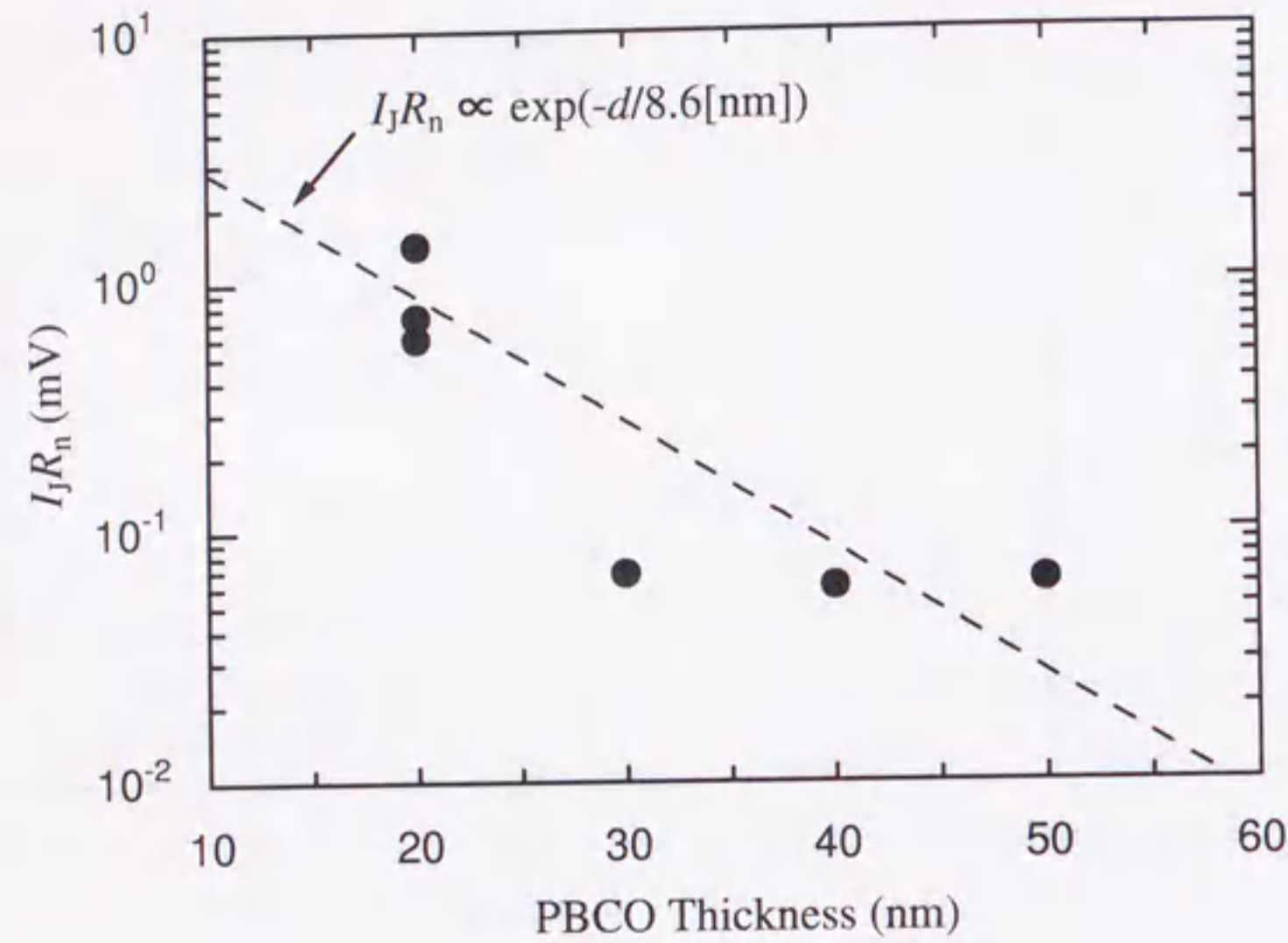
合には、 $I_c R_n$ 積はバリア膜厚や J_c によらず一定となる。それに対して、準粒子が共鳴トンネルしている場合には次式のような依存性を示す。

$$I_c R_n \propto J_c^{0.5} \quad (3.19)$$

後者の関係はスケーリング則と呼ばれ、Gross らによって粒界型接合においてこの関係が成り立つことが示されている [104]。図 3.28 に示したように、本接合においてもやはりスケーリング則が成り立っていることが分かる。ただし、 J_c の小さい領域では、 $I_c R_n$ 積はほぼ一定の値を示した。このことは、バリア膜厚が大きい場合に直接トンネルが支配的となっているためであるとも考えられるが、膜厚の増加が局在準位の寄与を高める一般的な傾向とは反する。従ってこのような振る舞いは、直接トンネルの影響ではなくて、3.4.1 節で示されるようなバリアの不均一性による影響ではないかと考えられる。このようなスケーリング則からのずれの原因については 3.4.1 節で考察する。

最後に、これらの接合における $I_c R_n$ 積の膜厚依存性を図 3.29 に示す。なお、図には変調率をかけた $I_J R_n$ の値を用いた。データは図 3.28 と同様、スケーリング則から予想される依存性

$$I_c R_n \propto \exp\left(-\frac{d}{\alpha}\right) \quad (3.20)$$

図 3.29: $I_J R_n$ の PBCO 膜厚依存性

による直線（図中の破線）とは、一致していないように思われる。この原因についてもやはり 3.4.1 節で考察する。いずれにしても、 $I_c R_n$ 積の値は PBCO 膜厚の減少に伴って増加していることが分かる。このことは、今後より薄いバリア層を用いることによって、さらなる特性向上が可能であることを示唆している。

3.3.9 バリア層に関する考察

いくつかの試料において、同一チップ内における接合の特性が、 J_c の大きいものと小さいものの二つのグループに分かれるという傾向がみられた。そして、一方のグループがより RSJ 的な特性を示すのに対して、他方はより flux-flow に近い特性を示すのであるが、どちらがより RSJ 的で、どちらがより flux-flow 的なのかは試料によって異なった。PBCO 膜厚が 40nm のある試料における具体例を図 3.30 及び図 3.31 に示す。図 3.30 に示したように、同一チップ内の各接合は J_c の小さいグループ (a, b) と大きいグループ (c, d) とに分かれている。さらにこの場合、接合 a, b が図 3.31(a) に示したような flux-flow に近い特性を示したのに対して、接合 c, d は図 (b) のように比較的 RSJ に近い特性を示した。 $I-V$ 特性における違いはわずかなものであるが、多くの

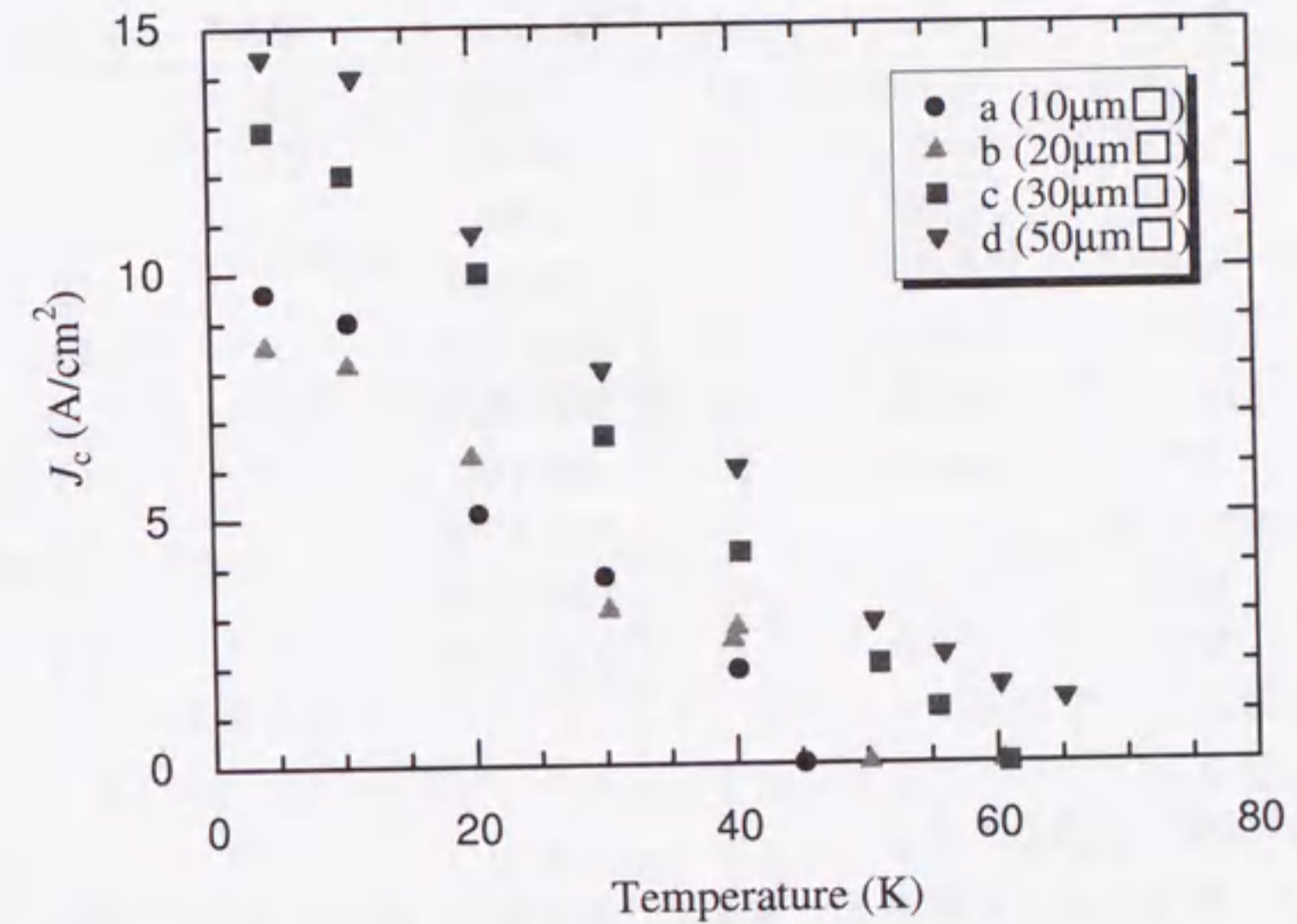
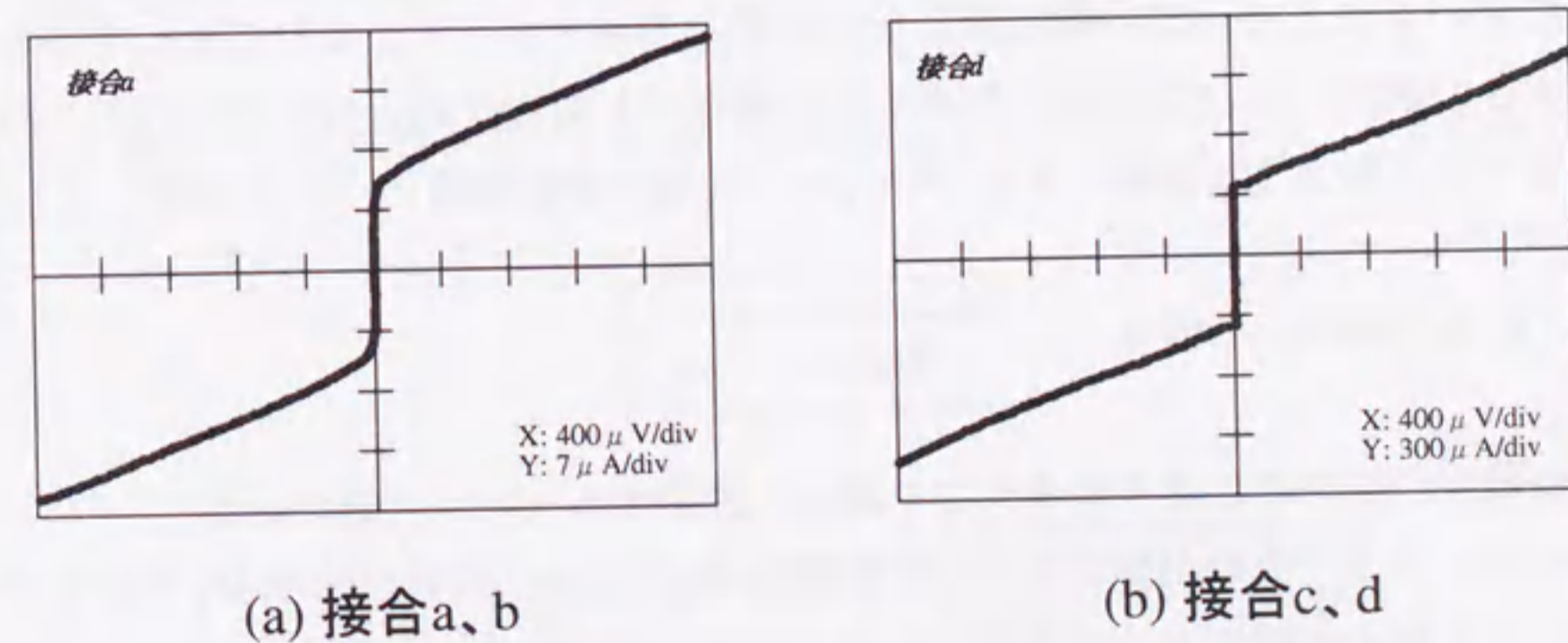
図 3.30: 同一チップ内の各接合における J_c の値図 3.31: 図 3.30 に示した各接合に対する典型的な $I-V$ 特性

表 3.2: J_c の値と $I-V$ 特性との関係

Sample Name	in- or ex-situ	PBCO (nm)	J_c (A/cm ²)	J_c :large → RSJ	J_c :small → RSJ
M14	in-situ	40	8-15	○	
M13	in-situ	80	10-40	○	
M76	CMP	20	0-90	○	
M85	CMP	15	20-160		○
M71	in-situ	20	100-250		○
M48(50K)	ex-situ	15	100-300	○	
M52	in-situ	20	50-700		○
M48(4.2K)	ex-situ	15	700-1200		○
M83	CMP	15	500-2500		○
M79	CMP	20	200-3000		○

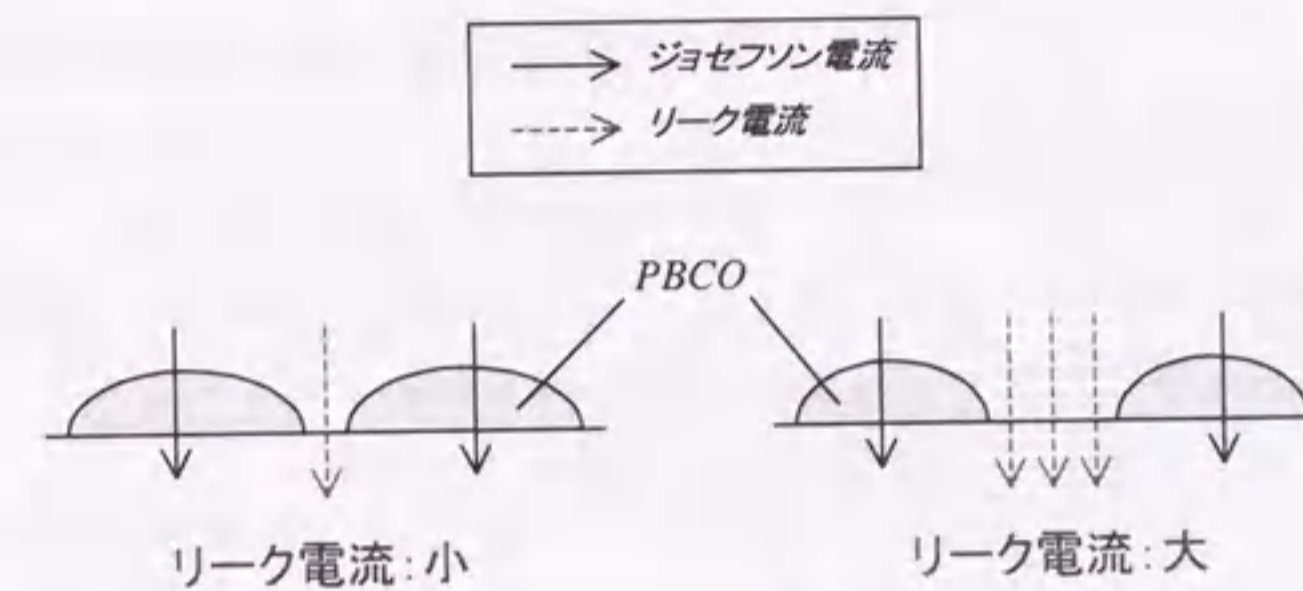
試料で同様な違いがみられた。

このような傾向を示した試料の一覧を表 3.2 に示す。表には本章で作製した試料の他に、次章で作製した CMP プロセスを経たものやその他の *ex-situ* のものも含めてあるが、すべて PBCO をバリアとして用いている。また、一部を除いて 4.2K における J_c の値を小さい順に並べてある。表から、 10^2 A/cm² 付近を境にして、 J_c が比較的小さい試料においては J_c が大きい場合により RSJ 的な特性を示しているのに対して、 J_c が比較的大きい試料においては逆に J_c が小さい接合がより RSJ 的となっていることが分かる。以下、このような結果にもとづいてバリア層の形成機構について考察してみる。

(a) 「 J_c :小→RSJ」の場合

この場合、以下の二通りの考え方をを用いて説明することが可能である。

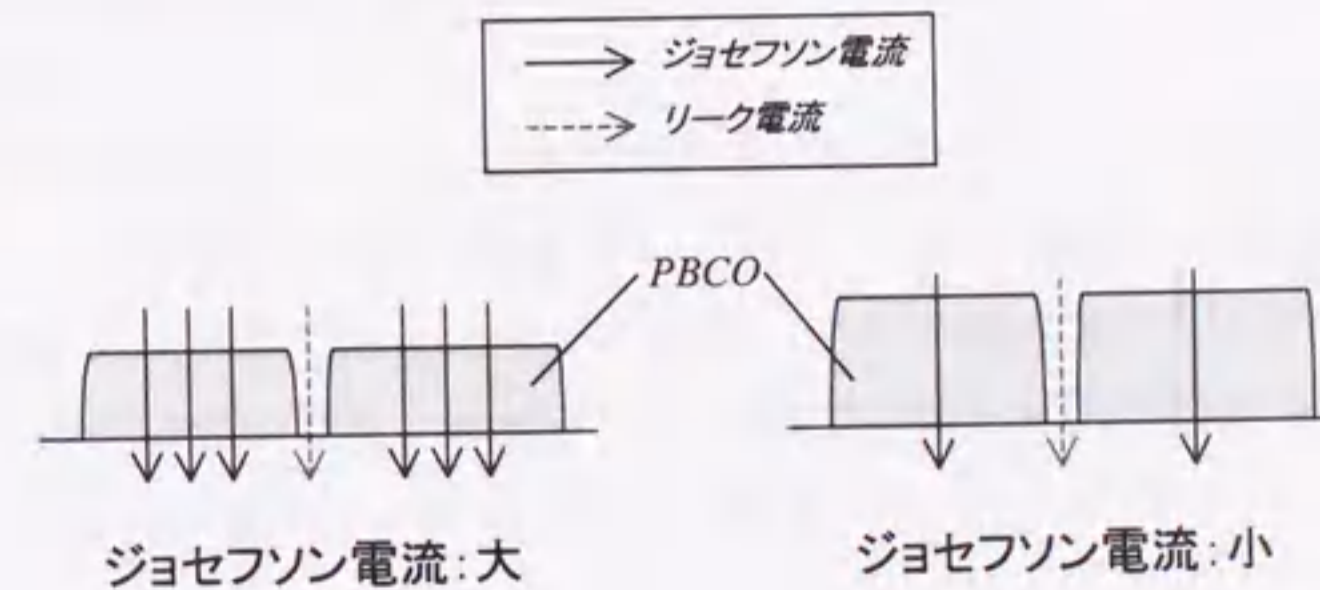
一つは、バリア膜厚が薄いため下部電極表面をまだ十分に覆い切れておらず、それがリーク電流の原因である場合である。被覆度が比較的良好な領域ではリーク電流が少ないが、被覆度が悪い領域ではリーク電流が多くなる (図 3.32)。ジョセフソン電流の値はどちらもあまり変わらないとすると、被覆度が良好な領域の方が相対的にジョセフソン電流の占める割合が大きくなる。その結果、 J_c が小さい場合により RSJ 的な特性を示すと考えられる。

図 3.32: PBCO 層の模式図 (「 J_c :小→RSJ」の場合)

以上の議論は、PBCO がバリアとして機能しているという前提にもとづいているが、一方でこの場合、ジョセフソン電流は PBCO を介したのではなく、ピンホールにおけるポイントコンタクトによるものであるとする考え方 [99] によっても説明することができる。すなわち、ピンホールの大きさが十分小さく、コヒーレンス長程度の場合には弱結合となってジョセフソン電流が生じうるが、それより大きなピンホールを含む領域では強結合によるリーク電流を多く含むようになる。そのため、 J_c が小さい接合の方がより RSJ 的な特性を示すと考えられる。

(b) 「 J_c :大→RSJ」の場合

バリア層は十分に堆積されているが、欠陥等による一定のピンホールが存在し、か

図 3.33: PBCO 層の模式図 (「 J_c :大→RSJ」の場合)

つバリア膜厚に不均一性が存在すると考えることによって説明できる。ピンホールを介したリーク電流はほぼ一定であるのに対して、ジョセフソン電流は膜厚の不均一性によって変化する。すなわち、バリア層の比較的薄い領域ではジョセフソン電流が大きい、厚い領域では小さくなる(図3.33)。その結果、 J_c が大きい場合に、ジョセフソン電流の割合が大きくなってよりRSJ的な特性を示すと考えられる。この場合には、ポイントコンタクトによるモデルでは説明できない。

以上の考察から、少なくとも J_c が小さい接合($\leq 10^2$ A/cm²)、すなわち実効バリア厚が比較的厚い場合には、ジョセフソン電流はPBCOを介して流れていると考えられる。一方で、 J_c が大きく、実効バリア厚が比較的薄い接合におけるジョセフソン電流の伝導は、PBCOを介したものの他に、ポイントコンタクトモデルによっても説明可能であるといえる。

3.4 接合特性における課題

3-3節で示されたように、c軸配向膜を用いたYBCO/PBCO/YBCO積層型接合においても高品質なジョセフソン接合が作製可能であることが分かった。このことは、c軸方向でもジョセフソン結合が十分に起り得ることを示している。また、超伝導性の強いab軸方向を用いたランプエッジ型接合とほぼ同等の高い $I_c R_n$ 積が得られたことは、接合特性が高温超伝導体のもつポテンシャルを十分発揮したのではなく、構造の不均一性など作製プロセスによって束縛されたものであったことを示唆する。今後も作製技術の改善によって、さらなる接合特性の向上が可能であると期待される。以上の結果から、集積化に多くの優位性をもつ積層型接合は、異方性のある高温超伝導体に対しても十分利用可能であるといえる。

しかし、3-3節で示した接合特性にはまだ多くの問題点があり、決して十分とはいえない。ここでは、それらの問題点について考察し、今後の課題として整理する。そして、それらは次章以降で述べる研究の背景ともなる。

3.4.1 ヒステリシスについて

3-3節で示した接合における問題点の一つに、ヒステリシスの存在がある。現在主流となっているRSFQ回路や4JC-SQUIDなどノンラッチ型回路の作製には、ヒステリシスのないオーバーダンブ型ジョセフソン接合が必要とされる。しかし、本研究で作製された接合は、PBCOが20nmの場合に比較的高い特性を示したが、そのI-V特性には図3.9に示したように4.2Kにおいて大きなヒステリシスが存在した。このままノンラッチ型回路に用いるためには外部シャント抵抗を必要とし、素子面積や動作速度の点で不利となる。

一般に、高温超伝導体を用いたSIS接合の多くはオーバーダンブ型の特性を示す。これは、バリア材料の多くが局在準位を含んでおり、それらを介した伝導経路が内部シャントの役目を果たすためであると考えられる。一方、3.3.7節で示したように、本研究で作製された接合においても、準粒子は局在準位を介した伝導経路を有していることが分かっている。それにもかかわらず、なぜ図3.9のような明瞭なヒステリシスが存在したのだろうか。

ヒステリシスの存在にはマッカンバ係数 β_c の値が関わっていると1.3.1節で述べた。1.1式から、 β_c の値には I_c 、 $R_D(\simeq R_n)$ 及び C の各値が関係することが分かる。そこ

で、これらの値に注目することにより、いくつかの原因を考えることができる。

一つは高温超伝導体の異方性によるものである。すなわち YBCO は超伝導特性に異方性を持ち、c 軸方向のオーダーパラメータは ab 軸方向のそれよりも小さい。従って、スケーリング則が成り立つことを考慮すれば、大きな $I_c R_n$ 積の値を得るためには、バリア膜厚をより薄くする必要があると考えられる。しかし、共鳴トンネルによる伝導経路を考えた場合、より薄いバリア層は接合のキャパシタンス C を増加させ、 β_c を大きくする。

もう一つは PBCO の異方性によるものである。層状構造をした YBCO は常伝導抵抗の値にも異方性を持ち、二桁程度の違いが報告されている (表 1.2)。同様の構造をもつ PBCO においてもやはり抵抗率の違いがあると考えられ、c 軸方向を用いる場合には R_n の値が増加する。この場合、準粒子の伝導として共鳴トンネルを考えると、3.16 式と 3.18 式から $I_c R_n^2$ は一定となり、 β_c の値は R_n に依存しない。一方、直接トンネルを考えた場合には、3.16 式と 3.17 式から $\beta_c \propto I_c R_n^2 \propto R_n$ となり、 β_c の値は R_n に比例して増加する。従って、抵抗率の高い c 軸方向を用いた場合には、 β_c の値も増加すると考えられる。

以上で考察した異方性の影響は、c 軸配向膜を用いる積層型接合にとって本質的なものであり、避けることは難しい。本接合における準粒子の伝導が、3.3.8 節で示唆されたように共鳴トンネルであると考えれば、後者の PBCO の異方性による影響は考えなくてもよいが、前者の YBCO の異方性の影響については、考慮する必要がある。しかし、 β_c を増加させる要因は他にも考えられる。例えば、バリア膜厚の不均一性によっても β_c は増加し得る。以下そのことを示すため、図 3.34 のような簡単なモデルを用いて考察してみる。

図では、面積 S の接合面内における膜厚の不均一性を単純化して、膜厚 kd_1 ($0 \leq k \leq 1$) の領域 [面積: lS ($0 \leq l \leq 1$)] と、膜厚 d_1 の領域 [面積: $(1-l)S$] とに分けて考えている。ここで簡単のため、準粒子の伝導をすべて共鳴トンネルであるとする、この接合の I_c 、 R_n 、 C はそれぞれ

$$I_c \propto lS \exp(-2kd_1/\alpha) + (1-l)S \exp(-2d_1/\alpha) \quad (3.21)$$

$$R_n \propto \frac{1}{lS \exp(-kd_1/\alpha) + (1-l)S \exp(-d_1/\alpha)} \quad (3.22)$$

$$C \propto \frac{lS}{kd_1} + \frac{(1-l)S}{d_1} \propto \frac{k + (1-k)l}{kd_1} S \quad (3.23)$$

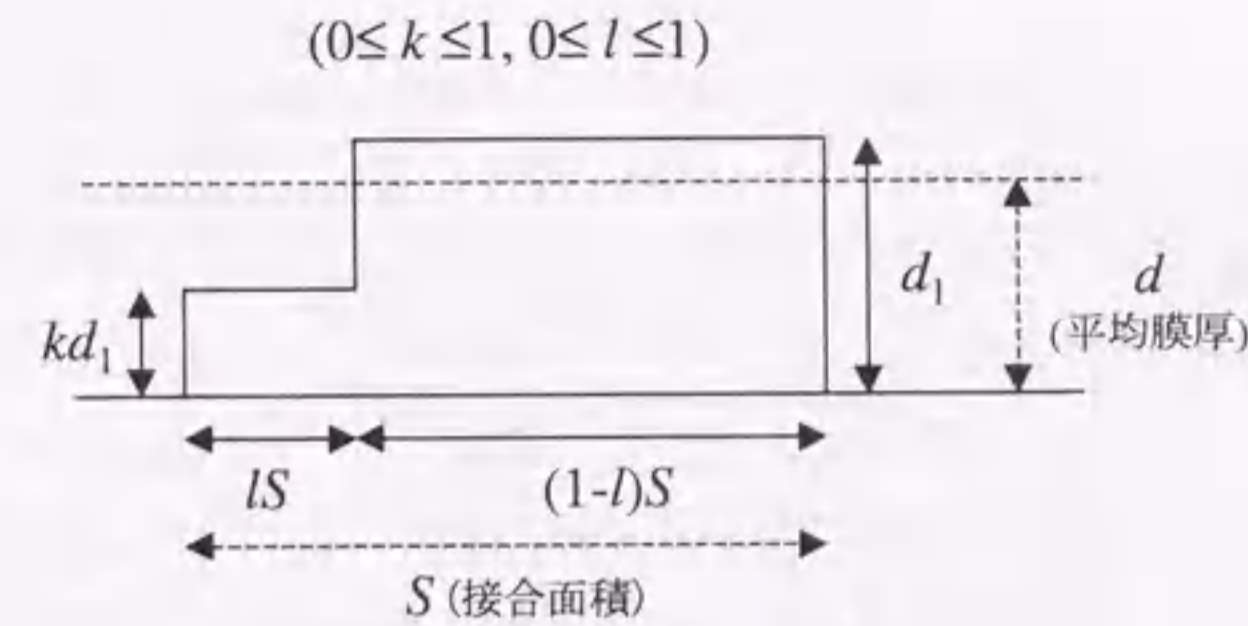


図 3.34: 不均一なバリア層のモデル

と表される。よって、マッカンプ係数は

$$\beta_c \propto I_c R_n^2 C \propto \frac{l \exp(-2kd_1/\alpha) + (1-l) \exp(-2d_1/\alpha)}{\{l \exp(-kd_1/\alpha) + (1-l) \exp(-d_1/\alpha)\}^2} \cdot \frac{k + (1-k)l}{kd_1} \quad (3.24)$$

となる。平均膜厚 $d = \{(k-1)l + 1\}d_1$ を一定にして、3.24 式の数値計算を行った。その結果を図 3.35 の実線に示す。ただし、局在長 α は 9.2nm、平均バリア膜厚 d は 20nm とした。図から、 β_c は $l \sim 0.3$ のときに最大値となるような曲線を描くことが分かる。このことは、準粒子が共鳴トンネルしている場合、バリア膜厚の不均一性によってヒステリシスが出やすくなる場合があることを示している。 $k = 0.1$ の場合、 $l = 0.3$ 付近では β_c の値はバリアが均一な場合 ($l = 0$ 又は 1) の 6 倍以上の値となっている。このような β_c の増加は、不均一性により生じた膜厚の薄い部分において、 I_c の増加に対して R_n の減少の度合いが小さいためであると考えられる。このことは、膜厚の薄い部分に電流が集中して流れており、その他の領域は並列のキャパシタンスとして働いているとも解釈することができる。

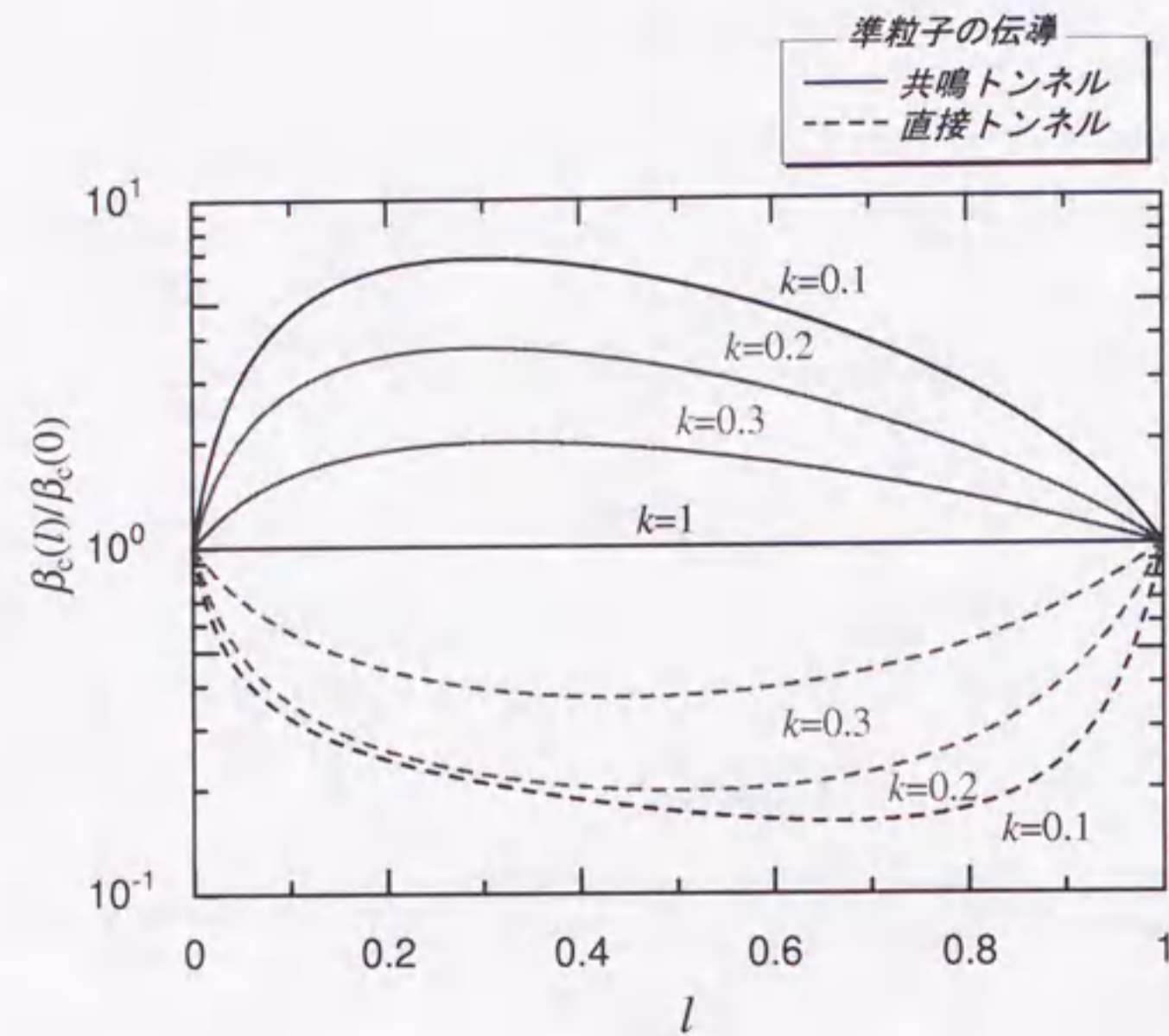
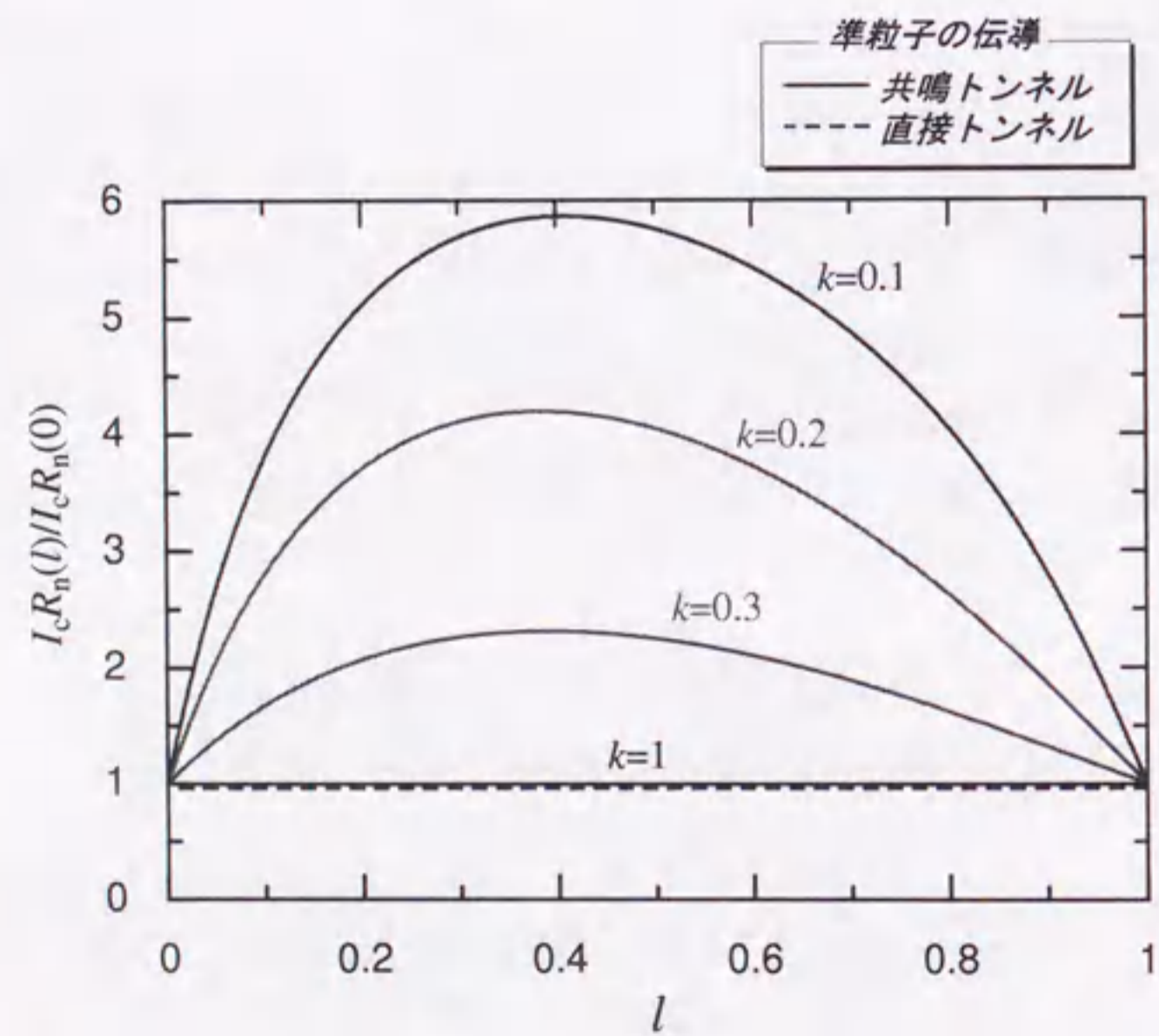
一方で、準粒子の伝導がすべて直接トンネルであると考えた場合の R_n は次式のように表される。

$$R_n \propto \frac{1}{lS \exp(-2kd_1/\alpha) + (1-l)S \exp(-2d_1/\alpha)} \quad (3.25)$$

なお、 I_c 及び C はそれぞれ 3.21 式及び 3.23 式と同じである。従って、マッカンプ係数は

$$\beta_c \propto \frac{1}{lS \exp(-2kd_1/\alpha) + (1-l)S \exp(-2d_1/\alpha)} \cdot \frac{k + (1-k)l}{kd_1} \quad (3.26)$$

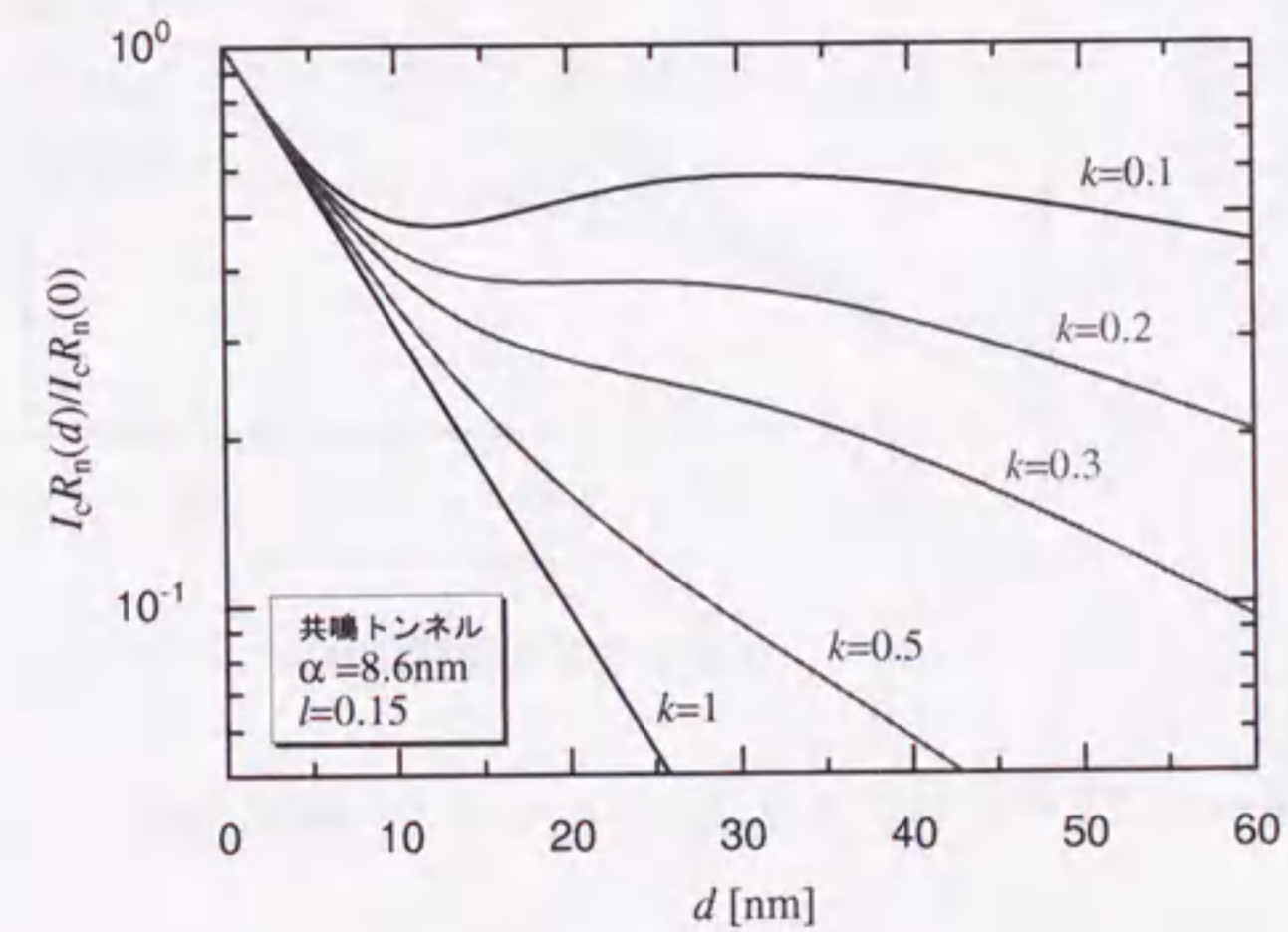
となる。3.26 式を、先程と同様に数値計算した結果を図 3.35 の破線に示す。その結果、先程とは逆に β_c が減少することが分かった。この場合には、不均一性による膜厚の厚

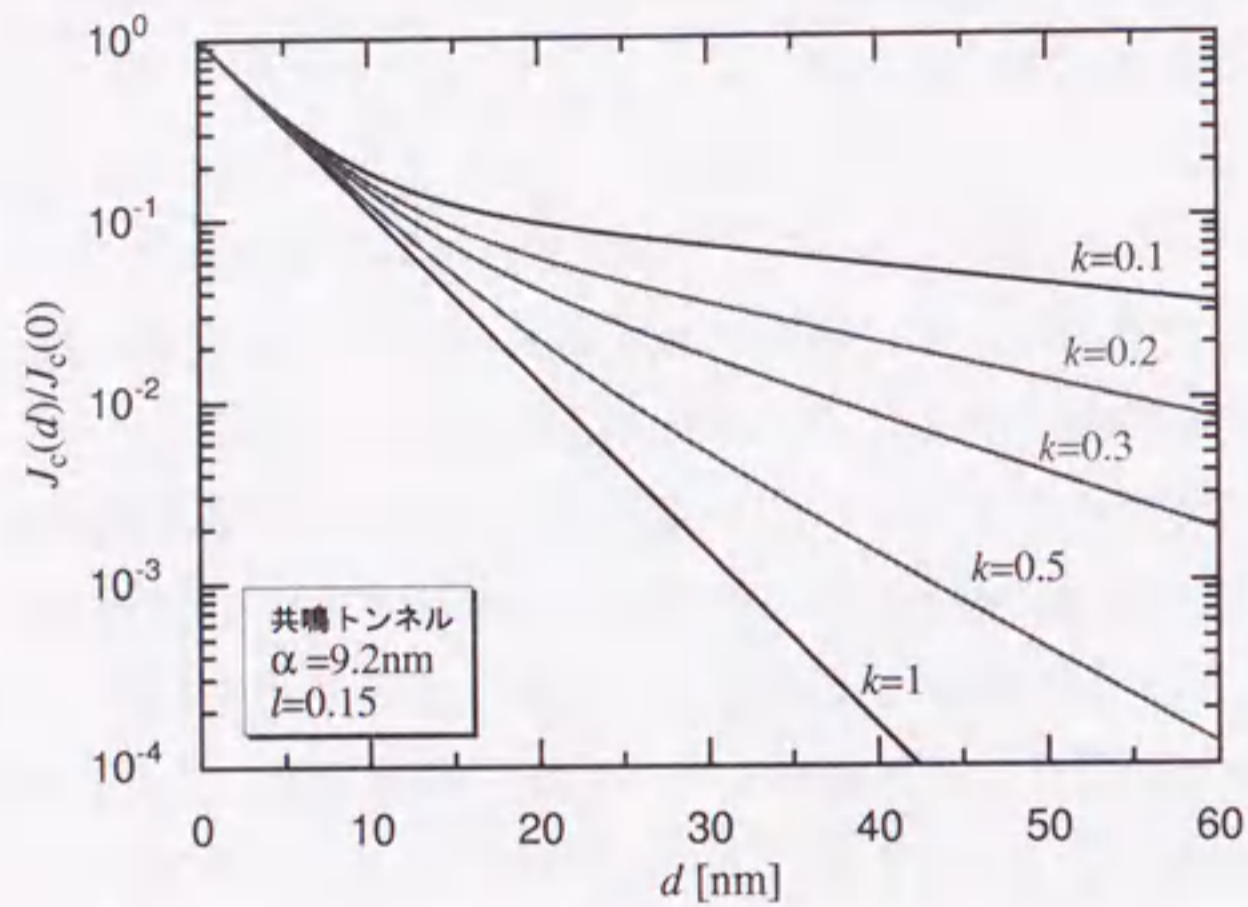
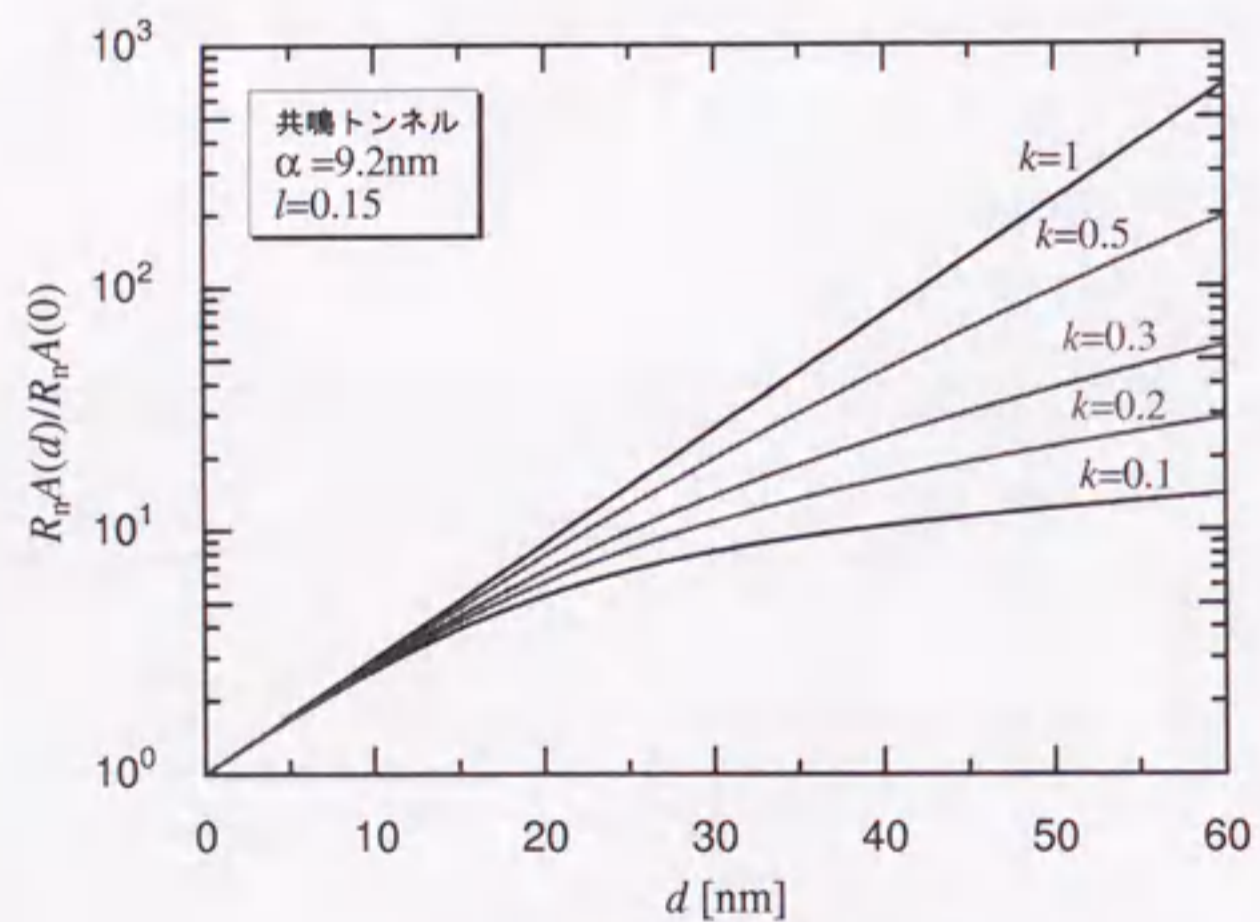
図 3.35: バリア膜厚の不均一性による β_c の変化図 3.36: バリア膜厚の不均一性による $I_c R_n$ 積の変化

い領域はむしろシャント抵抗のようにふるまうと考えられる。

本研究で作製された接合が、共鳴トンネルによる伝導経路をもっていることと、電流分布に大きな不均一性があることを考慮すれば、バリア層の均一化によってヒステリシスが緩和される可能性があるといえる。また、より薄いバリア層を用いることができれば、直接トンネルの寄与が増加し、やはりヒステリシスの抑制が可能であると考えられる。いずれの場合にも、図 3.9 で示された本接合におけるヒステリシスは 40K 付近で消滅していることから、実際に想定されている 30K 程度の動作温度においてヒステリシスのない特性を得ることは十分可能であると思われる。

ここで上記のモデルを用いて、 $I_c R_n$ 積に対しても不均一性の影響を調べてみると、やはり β_c と同様な結果が得られた。図 3.36 に、3.21 式と 3.22 式を用いて計算した $I_c R_n$ 積の値を示す。図から、準粒子が共鳴トンネルしている場合には、 $I_c R_n$ 積の値も不均一性によって通常の場合よりも増加している様子がわかる。この結果も、膜厚の薄い部分に電流分布が集中することを表している。すなわち、膜厚の薄い部分における $I_c R_n$ 積の値が接合特性に反映されるため、平均膜厚から予想されるよりも大きな値を示すと考えられる。このような振る舞いは、 $I_c R_n$ 積の J_c 依存性 (図 3.28) やバリア膜厚依存性 (図 3.29) においてみられたような、異常なふるまいの原因になると考えられる (図 3.37)。さらにこの場合、 J_c や $R_n A$ の膜厚依存性及びそこから得られた減衰長の値にも影響があると考えられる (図 3.38)。

図 3.37: 不均一なバリアにおける $I_c R_n$ 積の平均膜厚依存性 ($l=0.15$ の場合)

(a) J_c の平均膜厚依存性(b) $R_n A$ の平均膜厚依存性図 3.38: 不均一なバリアにおける J_c 及び $R_n A$ の平均膜厚依存性 ($l=0.15$ の場合)

3.4.2 再現性について

3-3節で作製した接合のもう一つの問題点として、接合特性の再現性があげられる。集積回路の作製には、高い $I_c R_n$ 積の値や J_c の制御性、均一性、再現性などが求められる。3-3節ではPBCOが20nmの場合に、比較的良好な $I_c R_n$ 積をもつ接合が示された。しかし、同様に20nmのPBCOを用いて作製された他の接合は、大きな余剰電流やflux-flow的な特性を示すなど、接合特性の再現性に問題があった。電流分布に不均一性がみられることから、バリアとして用いたPBCO層において膜厚の不均一性が存在すると考えられる。膜厚が20nm以下の場合に、両電極間がショートする場合があることから、不均一な膜厚における最大膜厚と最小膜厚との差は、20nm以上であると考えられる。このようなバリア膜厚の不均一性の原因としては、下部電極表面の凹凸が考えられる。YBCO薄膜の表面には、スパイラル成長に起因したグレインの凹凸や、そのほかの欠陥などが存在し、それらはバリア層の均一な成長を妨げると考えられる。

また、再現性に加えて接合特性自体もまだ十分な値であるとはいえない。3-3節で得られた $I_c R_n$ の値は4.2Kで1.4mVであり、従来の接合に比べると大きく向上したものの、より高速な回路動作や約30Kという動作温度を考えると、さらに大きな値が望まれる。そのためには、より薄いバリア層を用いることが必要である。また、同一チップ内における接合パラメータの均一性の向上という点からも、より均一なバリア層の実現が必要であるといえる。

以上のような要求を満たすための方法の一つとして、下部電極となるYBCO薄膜の平坦化が考えられる。それと同時に、下部層の凹凸に影響されにくい新たなバリア形成手法の探索も必要かもしれない。

3.5 まとめ

この章では、バリア材料として用いる PBCO 薄膜の特性について述べた後、実際に c 軸配向 YBCO/PBCO/YBCO 積層型接合を作製し、その特性の解析と評価を行った。

PBCO は YBCO の Y サイトを Pr で置換したものであり、YBCO とほぼ同じ結晶構造をしているにもかかわらず、通常は超伝導転移を示さずに絶縁体的な特性をもつ。このため、バリア材料としてよく用いられる。PBCO は局在準位を含む絶縁体であると考えられており、その $R-T$ 特性は半導体的であり、VRH 理論によって説明される。AFM による表面観察からは、PBCO 薄膜は YBCO に比べて二次元的に成長する傾向があることが分かり、膜厚の均一性という点からも、バリアとして適した材料であると考えられる。

従来の *in-situ* の方法で接合を作製した結果、PBCO 膜厚が 20nm から 50nm の場合に超伝導電流を観測し、外部磁場応答特性からはジョセフソン電流の存在が確認された。PBCO が 20nm の場合には、4.2K で 1.4mV という比較的高い $I_c R_n$ 積の値が得られた。準粒子特性からは、複数個の局在準位を介したホッピング伝導の存在が確認された。また、PBCO 膜厚依存性からは、低温かつ低電圧における準粒子の伝導においては、共鳴トンネルが支配的であることが示唆された。そして、 $I_c R_n$ 積は PBCO 膜厚を薄くするに従って増加する傾向がみられた。以上の結果から、c 軸配向膜を用いた積層型接合は、集積回路応用に対して高いポテンシャルを持つことが示された。その一方で、これらの接合には、バリア膜厚や接合電流の分布に不均一性が存在しており、接合特性の再現性やさらなる特性向上を妨げていることが分かった。従って、今後これらの点を改善し、より高品質な接合を得るためには、より薄く均一なバリア層の実現が必要であると考えられる。

第4章 下部電極の平坦化による接合特性の向上

前章では、*in-situ* の通常の方法を用いて c 軸配向積層型接合を作製した。その結果、1mV を越える高い $I_c R_n$ 積や比較的良好な均一性が示された。しかし、これらの接合は再現性が乏しい上に、より薄いバリア層による特性向上も難しい状況であった。そこで我々は、特性向上の試みとして、YBCO 薄膜の平坦化を行った。積層型接合においては、下部電極表面の凹凸がバリア層の均一性に直接影響を及ぼすと考えられる。一方で、YBCO 薄膜の表面にはその成長様式などに起因した凹凸が存在する。平坦化された下部電極を用いることにより、バリア層の均一性が向上し、再現性の改善やより薄いバリア層による特性向上が期待される。

この章では、CMP (Chemical Mechanical Polishing) による平坦化技術の YBCO 薄膜への適用を試みる。さらに、平坦化された薄膜を用いて実際に接合を作製し、その特性を評価する。

4.1 平坦化の必要性

第3章では、PBCO をバリアに用いた c 軸配向積層型接合において、高い特性が得られることを示した。しかし、*in-situ* で作製されたそれらの接合には、再現性の点で問題があった。また、PBCO 膜厚が 20nm 以下ではショートしてしまう場合があることも、より薄い中間層による特性向上の妨げとなっていた。この値は、同様に PBCO を用いたランプエッジ型接合と比べても大きい。ランプエッジ型接合ではエッチングの際にエッジ面がある程度平坦化されるのに対して、積層型接合では薄膜表面にそのまま中間層を堆積させるため、成膜時における薄膜表面の状態が中間層の均一性に直接影響を及ぼすと考えられる。本研究で用いた c 軸配向 YBCO 薄膜の表面には、その成長様式に起因した多くの凹凸が存在していることから、これがバリア層の均一な堆積を妨げているのではないかと考えられる。そこで、その影響を明らかにするため、下部電極の表面モフォロジーと接合特性との関係を調べた。

ここでは、MgO(100) 及び STO(100) 基板上に異なる条件で成膜した 4 種類の YBCO

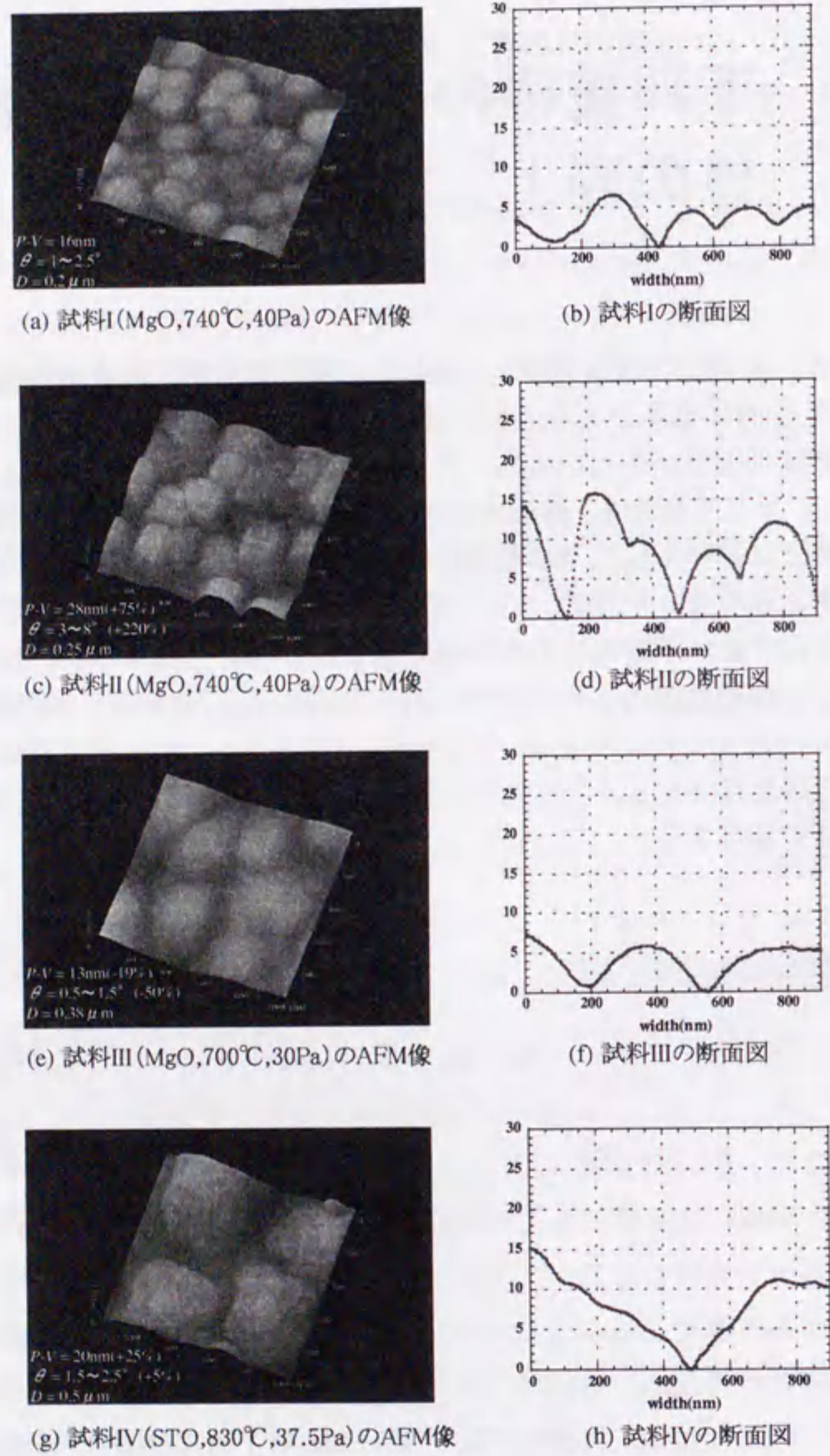


図 4.1: さまざまな条件で成膜された YBCO 薄膜の表面 (() 内には、それぞれ基板材料、成膜温度及びガス圧が示してある。)

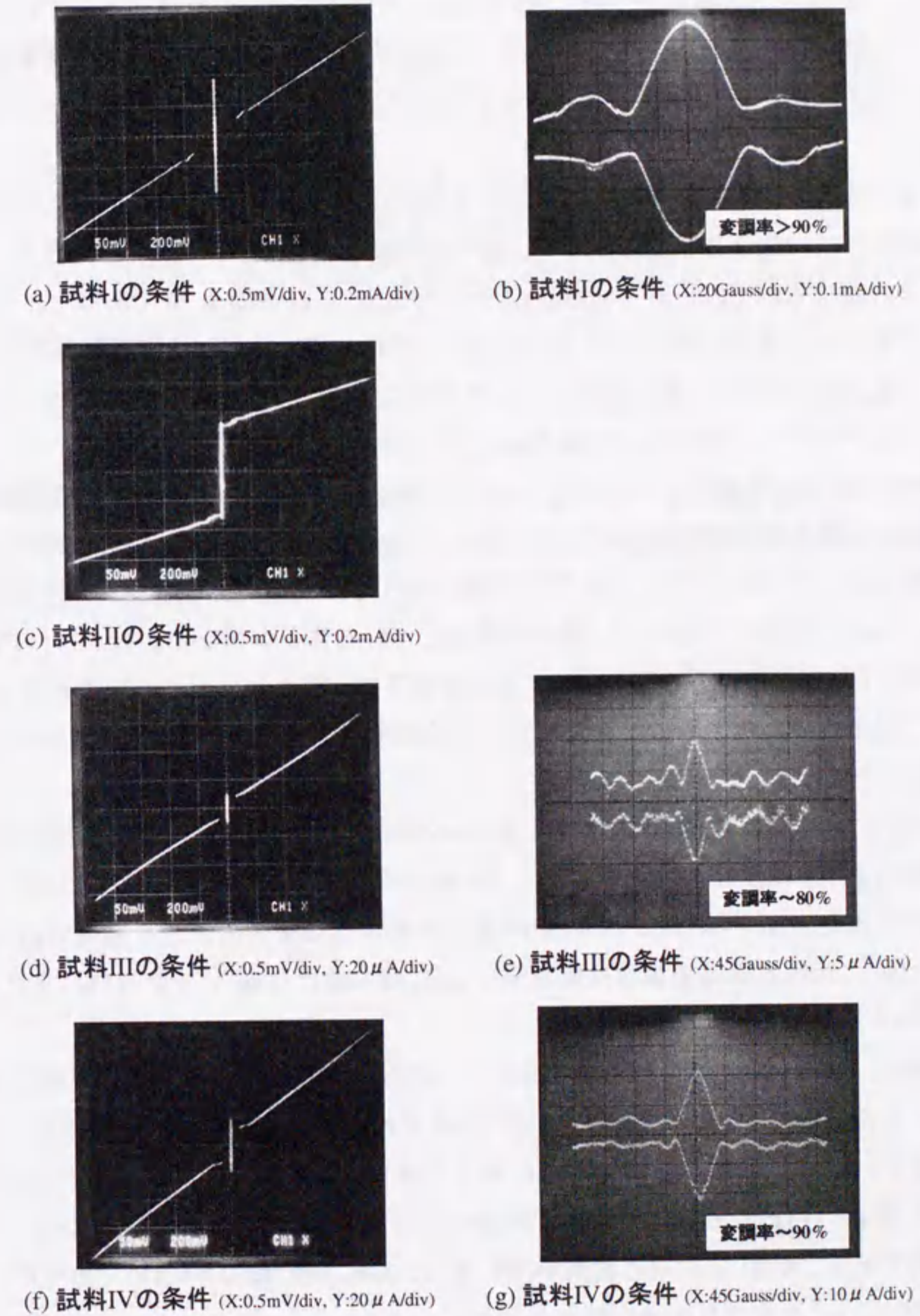


図 4.2: 図 4.1 の各条件下で作製された接合の 4.2K における $I-V$ 特性と磁場特性

薄膜を用意した。それぞれの表面における、 $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ のAFM走査範囲における P - V 、グレインの傾斜角(θ)、及びグレインサイズ(D)を調べた。さらに、それぞれの条件下で下部電極の成膜を行い、*in-situ*でYBCO/PBCO/YBCO積層型接合を作製した。なお、PBCO膜厚及び接合サイズはすべて20nm及び $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ とした。

図4.1にさまざまな条件で成膜されたYBCO薄膜表面のAFM像とその断面図を示す。試料Iは、MgO基板上に740℃、40Paの条件で成膜されたYBCO薄膜で、各パラメータの値はそれぞれ、 P - V =16nm、 θ =1~2.5°、 D =0.2 μm であった。この条件下で作製された接合の特性を図4.2(a),(b)に示す。4.2Kにおける磁場変調率は90%以上、 $I_c R_n$ 積は1.4mVと高い特性を示した。そこで、この薄膜における各パラメータの値を、以下で行う比較において基準値として用いた。

試料IIは、MgO基板上に740℃、40Paの条件で成膜された別のYBCO薄膜の表面である。成膜条件は試料Iと同じであるが、ターゲットなどの違いから、試料Iとは異なる表面をしている。 P - V 、 θ 及び D の値はそれぞれ28nm(+75%)、3~8°(+220%)、0.25 μm と、試料Iに比べて、凹凸が増加していることが分かる。なお、()内の数値は、試料Iにおける値との差を表す。この条件下で作製された接合の特性を図4.2(c)に示す。図から分かるように、非常に大きな余剰電流を含んでおり、flux-flowに近い特性であった。

試料IIIは、MgO基板上に700℃、30Paの条件で成膜されたYBCO薄膜である。この薄膜の P - V 、 θ 及び D はそれぞれ、13nm(-19%)、0.5~1.5°(-50%)、0.38 μm と、比較的平坦な表面を示した。この条件下で作製された接合の特性を図4.2(d),(e)に示す。4.2Kにおける磁場変調率は約80%、 $I_c R_n$ 積の値は0.4mVであった。また、 J_c は12A/cm²と非常に小さな値を示した。

最後に、試料IVはSTO基板上に830℃、37.5Paの条件で成膜されたYBCO薄膜である。この薄膜の P - V 、 θ 及び D の値はそれぞれ、20nm(+25%)、1.5~2.5°(+5%)、及び0.5 μm と、やはり比較的平坦な表面を示した。この条件下で作製された接合の特性を図4.2(f),(g)に示す。 I_c は外部磁場に対して、比較的均一なフラウンホーファー的変調を示し、4.2Kにおける変調率は約90%、 $I_c R_n$ 積の値は0.6mVであった。また、 J_c は20A/cm²とやはり小さな値を示した。

以上で行った比較の結果をまとめると表4.1のようになる。薄膜表面における P - V が20nm以下でグレインの傾斜角 θ が0.5~2.5°の場合に、比較的良好なRSJ的特性

表4.1: 下部電極の表面モフォロジーと接合特性との関係

試料名	表面モフォロジー			接合特性		
	P - V [nm]	θ [°]	D [μm]	変調率 [%]	J_c [A/cm ²]	$I_c R_n$ [mV]
I	16	1~2.5	0.2	> 90	380	1.4
II	28 (+75%)	3~8 (+220%)	0.25	—*	320	—
III	13 (-19%)	0.5~1.5 (-50%)	0.38	80	12	0.4
IV	20 (+25%)	1.5~2.5 (+5%)	0.5	90	20	0.6

※: flux-flowに近い特性

(変調率=80~90%以上)が得られたのに対し、 P - V が20nm以上で θ の値が3~8°の場合には、接合はflux-flowに近い特性を示した。

以上の結果から、下部電極表面の凹凸はバリア層の均一な堆積を妨げていると考えられる。従って、積層型接合の高品質化のためには、下部電極となる薄膜を平坦化することが必要である。

4.2 平坦化の種類

平坦性の改善方法としては、大きく分けて二つの方法が考えられる。ひとつは成膜方法や成膜条件などを工夫することにより、成膜の段階で平坦性を制御する方法であり、もう一つは、成膜後に薄膜表面を処理して平坦にする方法である。

以前、成膜時の基板温度、ガス圧、基板の種類及びバッファ層などを制御することによって、YBCO 薄膜における平坦性の改善を試みた [105]。しかし、c 軸配向の YBCO 薄膜は三次元的なスパイラル成長をすることが分かっており、表面の凹凸を完全になくすことは難しい。一方、表面にステップ構造をもつ傾斜基板を用いることによって二次元的な成長を促進し、平坦性の高い YBCO 薄膜が示されているが [53]、グランドプレーン上の接合への応用が難しいなどの問題がある。このように、特に YBCO など複雑な組成をもつ高温超伝導体を用いる場合、成膜時における平坦性の制御には限界がある。

そこで、成膜後の処理による平坦化を試みることにした。平坦化にはさまざまな方法が考えられている。例えば、エッチバックの方法では、薄膜の表面に平坦な層を堆積した後、その平坦性を保ったままイオンビームなどでエッチングする。この方法では、YBCO 上に平坦に堆積し、エッチングレートがほぼ等しい材料が求められる。以前、フォトリソストを用い、イオンビームの入射角依存性でエッチングレートを制御することによってこの方法を試みた [106]。しかし、あまり平坦性の向上はみられなかった。一方、イオンビームでエッチングするだけでも薄膜表面の平坦性は向上することが報告されている [107]。ただし、この方法では十分な平坦性を得るまでにはかなりの膜厚の減少が避けられず、下部電極として用いるのには問題がある。あらかじめ膜厚を非常に厚くしておくという方法も考えられるが、本研究の YBCO 薄膜の凹凸は膜厚の増加に伴って増加する傾向があることから、解決策とはならない。そこで、YBCO 表面をあらかじめ Ag 薄膜で覆っておくことにより、膜厚の減少を防ぎながら平坦性を向上させることに成功した [73]。しかし、この方法においても平坦性や再現性に限界があることが分かった。これらイオンエッチングを用いた方法では、膜質に不均一性があると局所的にエッチングレートが異なるため、それが平坦性を悪化させると考えられ、現状では高い平坦性を得ることが難しいと考えられる。

そこで今回、化学的機械的研磨 (Chemical Mechanical Polishing; CMP) の技術を、下部電極となる YBCO 薄膜の平坦化法として用いることを試みた。CMP はもともと Si などの半導体の分野で開発されたものであり、多層化技術として期待されている。超

伝導体の分野でも、グランドプレーンや層間絶縁などの回路化技術としてすでに試みられ、成果を上げている [108]-[111]。一方で、CMP を接合の下部電極に適用するためには、接合界面における劣化を防ぐために細心の注意を必要とする。もともと YBCO は水や化学薬品に弱い上に [112]、スラリーによる汚染なども考えられる。次節では、これらの点をふまえた上で、CMP における研磨条件や研磨後のクリーニング方法などについての検討を行う。

4.3 CMPによるYBCO薄膜の平坦化

実際の平坦化においては、次の3つの事柄について考える必要がある。

- ① 析出物および穴のない薄膜の作成条件
- ② CMPの研磨条件
- ③ 研磨後のクリーニング方法

以下の各節では、これらについて検討する。

4.3.1 成膜条件の検討

CMPを用いた平坦化を行う前に、深い穴や大きな析出物のない薄膜を得ることがまず必要となる。深い穴がある場合、それだけ深く研磨する必要があり、膜厚が薄くなってしまふ。基板まで到達するような深い穴の場合には、もはや研磨によって穴をなくすことはできない。また析出物は、根のように薄膜内部にまで入り込んでいる場合が多く、研磨時に根まで削られて深い穴となってしまうため、やはり平坦な表面を得ることができない。従って、CMPによって平坦化を行う場合にも、それらのない薄膜が必要とされる。しかし、従来の我々のYBCO薄膜の多くには深い穴が存在している。

一般に、YBCO薄膜の表面モフォロジーは基板温度やガス圧などの成膜条件やターゲット組成などと関係している。ターゲット組成においては、Cuの比が多いと析出物を生じるのに対して、Cuの比が少ないと穴を生じることが経験上分かっている。従って従来は、析出物の発生を防ぐためCuの比が少ないターゲットを用いており、その結果穴が生じていた。原理的にはターゲットのCuの比を最適化すれば、析出物も穴もない薄膜を得ることができると考えられる。しかし、実際のターゲット作製や使用に伴う組成の変化などを考慮すると、最適なCuの比を正確に制御し、かつそれを維持することは現状では難しい。

そこで、成膜条件による制御を試みることにした。通常我々が用いるターゲットにおけるCuのモル比は2.4であった。YBCO本来のCuの比である3よりも大幅に少ないのは、軽いCuのスパッタレートが他の元素よりも速いためである。今回、Cuの比を2.4~2.6まで変化させ、それぞれの場合に成膜条件を変化させて表面の様子を調べた。図4.3に、各成膜条件と表面モフォロジーとの関係を示す。その結果、Cuの比が2.50~2.55の場合に析出物と穴のない表面がみられた。Cuが2.50の場合を例にとり、図4.3で得られた結果から傾向を読み取ると、図4.4のように表すことができる。図4.4

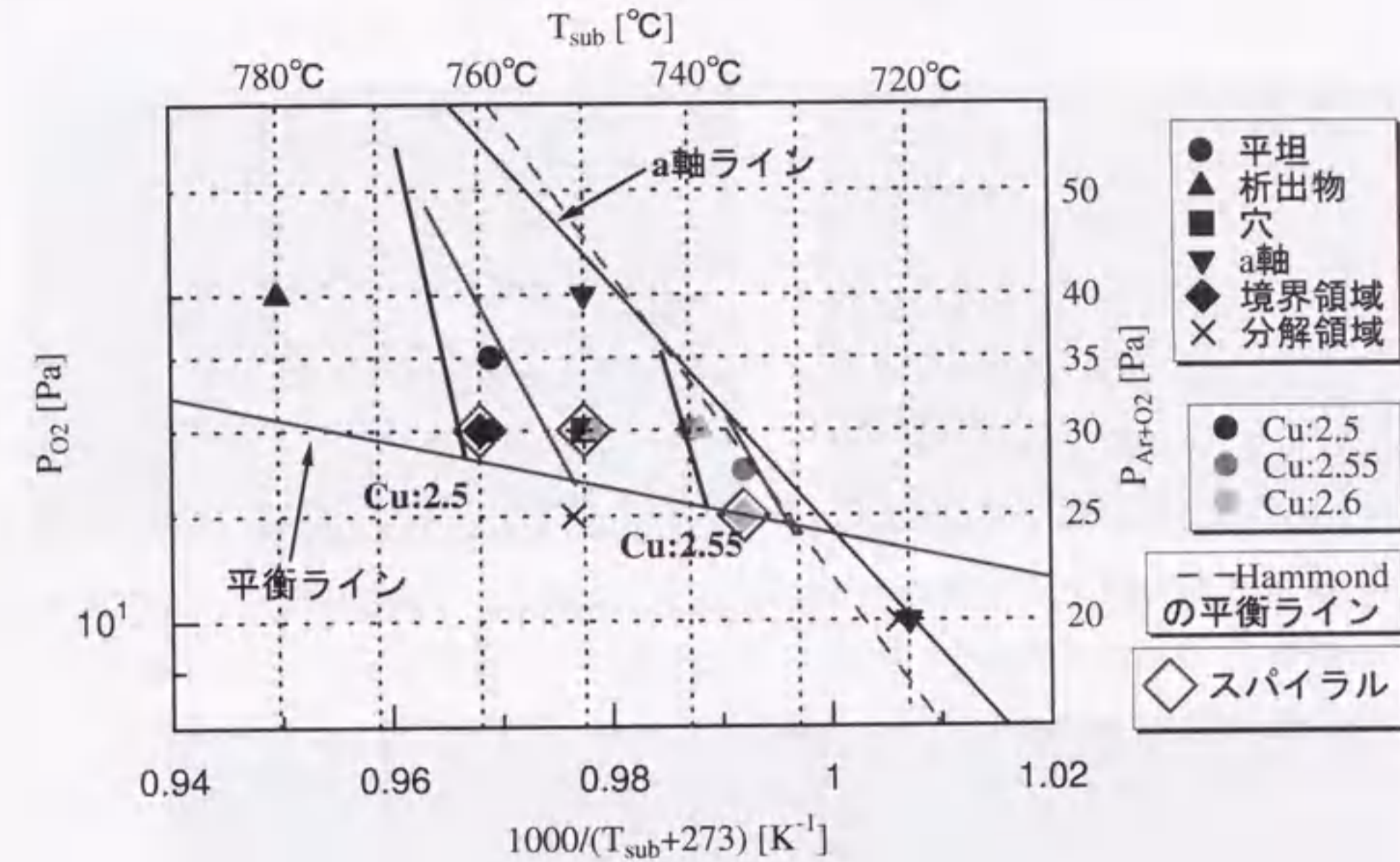


図 4.3: YBCO 薄膜の表面モフォロジーと成膜条件の関係

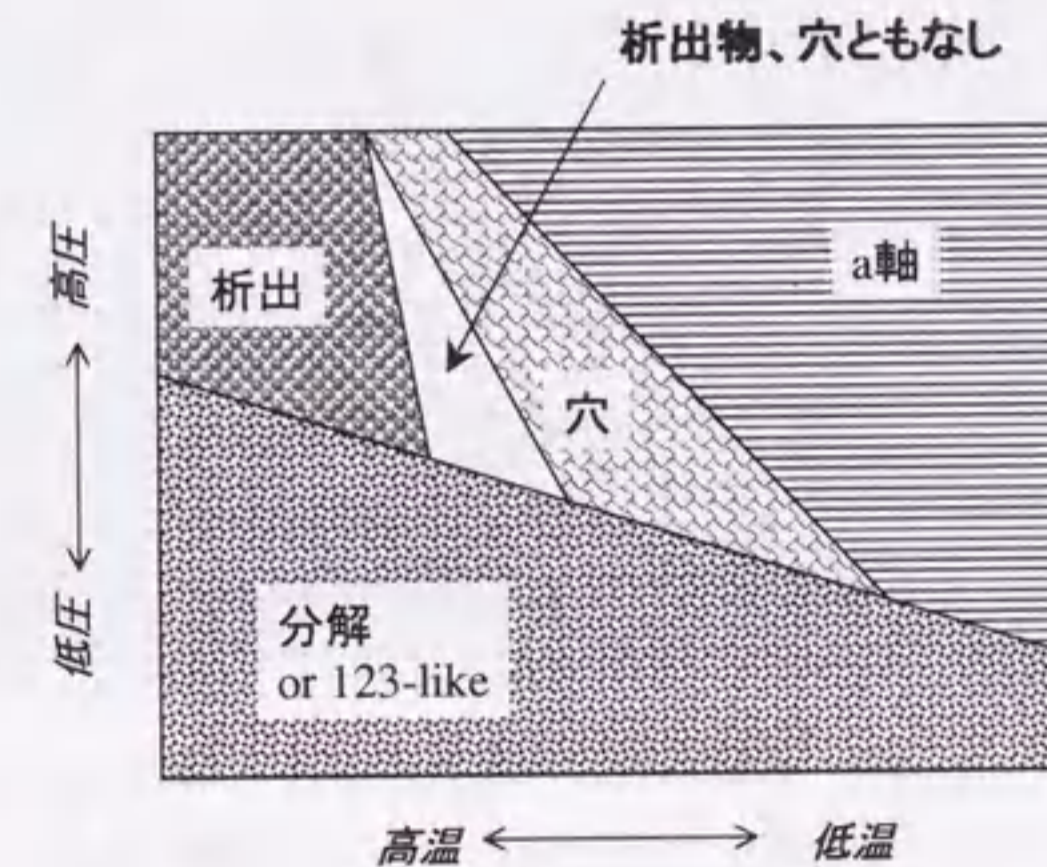


図 4.4: YBCO 薄膜の表面モフォロジーと成膜条件の関係 (Cu:2.50 ~ 2.55 の場合)

表 4.2: YBCO 薄膜の表面モフォロジーと成膜条件（基板温度、ターゲットの Cu 組成比）の関係（ガス圧=30Pa の場合）

Cu のモル比	穴	どちらも無し	析出物
≤ 2.40	すべての温度*	—	—
2.50	< 735°C	735-740°C	> 740°C
2.55	< 715°C	715-720°C	> 720°C
≥ 2.60	—	—	すべての温度

※: 従来の成膜条件に近い条件

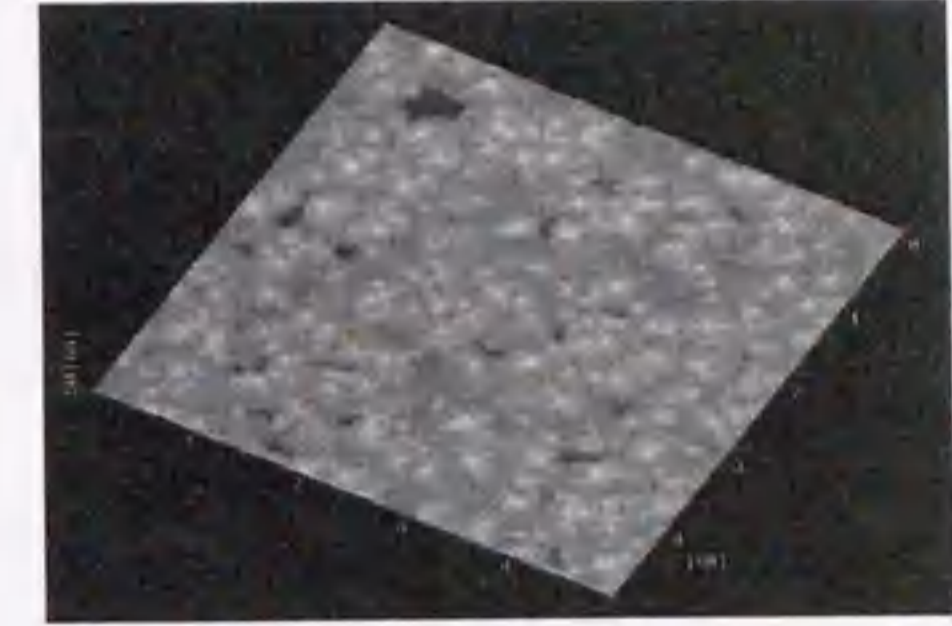
にみられる析出物、穴ともない領域は、Cu の減少と共に高温側へ移動し、Cu が 2.4 以下の場合には消滅してどの条件でも穴があくようになる。逆に Cu が増加すると低温側へと移動し、2.6 以上ではどの条件でも析出物を伴うようになる。ここで、図 4.3 に示した基板温度はパイロメータ等による校正を行っていないため、ヒータブロックや熱電対の交換、基板ホルダーの種類や装着方法、さらに装置によっても異なる。しかし、他の条件下で行ったいくつかの実験においても、ほぼ同様の傾向がみられた。

図 4.3 のデータは、ある二枚用の基板ホルダーを用いて測定されたものであるが、現在は一枚用のホルダーを用いることが多く、それらを用いた場合の基板温度の間には 20°C 程の差があると考えられる。そこで、一枚用基板ホルダーの使用を前提とした上で、析出物や穴のない表面が得られる条件をまとめると表 4.2 のようになる。従来の成膜条件 (Cu:2.40、760°C、40Pa) と比較すると、このような成膜条件は Hammond らによる YBCO の状態図 (図 2.2) 上で考えると、平衡ラインに沿った右下への移動を意味する。このような移動によって析出物や穴のない表面が得られる理由は、次のように考えることができる。まず、従来よりやや多い Cu 比は穴の発生をなくすために用いられる。次に、成膜温度を下げることによって YBCO 結晶の固溶度が上がり、析出物の発生が抑制される。さらに、温度の低下に伴う a 軸配向の混入を避けるため、ガス圧を下げる必要がある。ただし、成膜温度の低下は、固溶度の増加と引き換えに結晶性を低下させると考えられ、薄膜の T_c が低下することは避けられない。

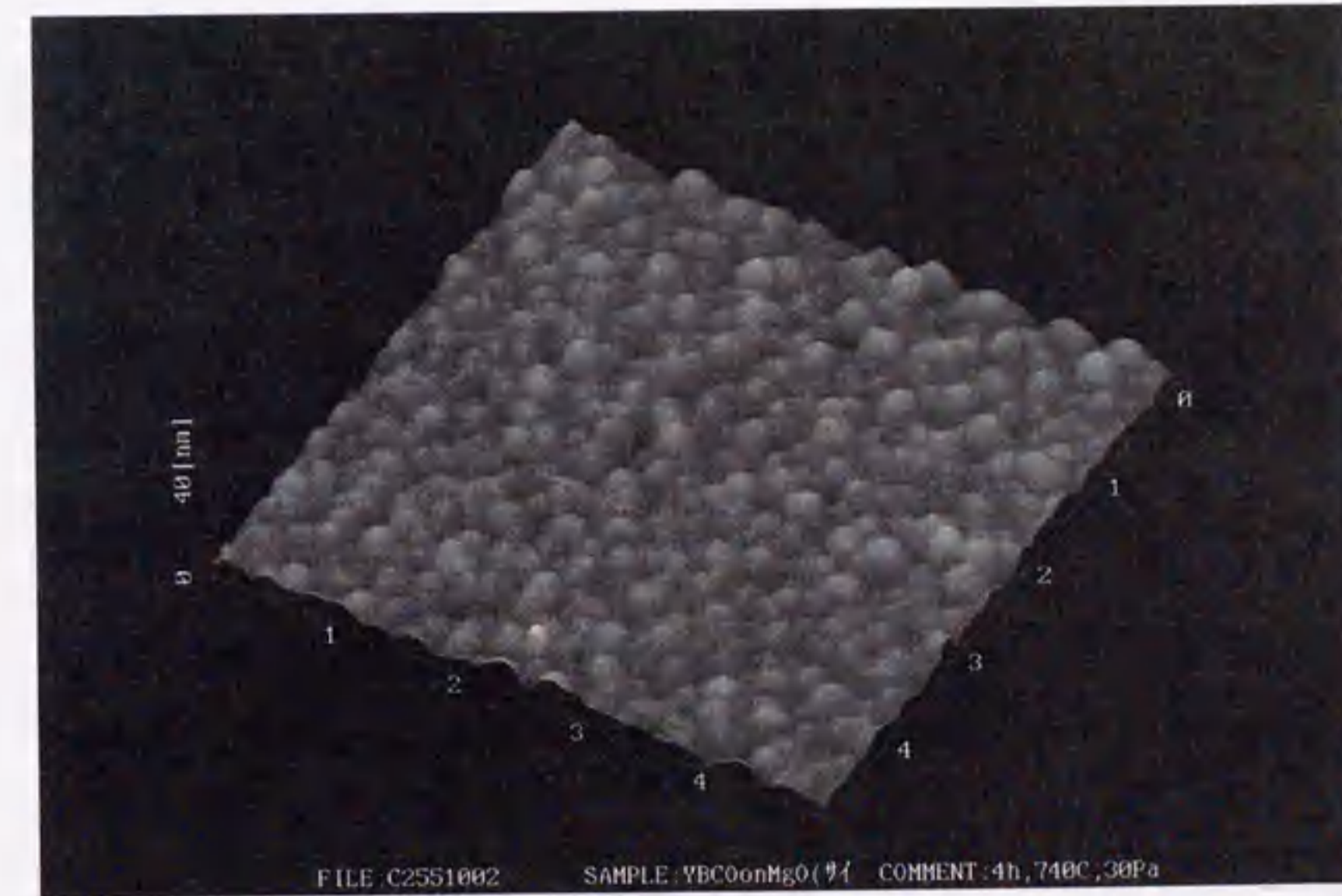
図 4.5 に、以上で示した各条件下で得られた YBCO 薄膜の典型的な AFM 像を示す。図 (a) や (b) では大きな析出物や深い穴がみられるのに対して、表 4.2 中央で示した条件下で作製された図 (c) では、スパイラルグレインによる凹凸以外は存在しないことが分かる。この薄膜 (膜厚 ~ 60nm) の $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ の範囲における P-V および Ra



(a) 析出物



(b) 穴



(c) 析出物、穴なし

図 4.5: YBCO 薄膜においてみられる典型的な表面モフォロジー

の値は、それぞれ 20nm 及び 1.8nm であった。また、これら析出物及び穴の抑制された YBCO 薄膜の典型的な T_c の値は約 82K であった。

4.3.2 研磨条件の検討

CMP における研磨条件としては、スラリー（研磨剤）の種類、研磨パッドの種類、研磨パッドの回転速度、研磨圧力等が考えられる。当初、NbN 系の材料を用いた実験 [113] で用いられていた条件を参考とし、コロイダルシリカを含むスラリー（フジミ GLANZOX3000）と多孔性の軟質パッド（フジミ SUEFIN191）を用いて YBCO 薄膜の研磨を試みた。研磨装置には武蔵野電子製の MA-200D を用いた。その模式図を図 4.6 に示す。その結果、特に比較的大きな凹凸に対しては一定の効果がみられたものの、研磨レートが非常に速くて制御が難しいことや、平坦性に限界があるなどの問題点があった。これは、スラリーの材質や粒径の細かさに加え、pH ~ 10.8 という強いアルカリ性のために、化学的なエッチングが支配的となっているためであると考えられる。

そこで次に、Takashima ら [110] の実験を参考とし、機械的な作用を高めるためにダイヤモンドをベースとしたスラリーを用いることを考えた。また、研磨レートの制御や

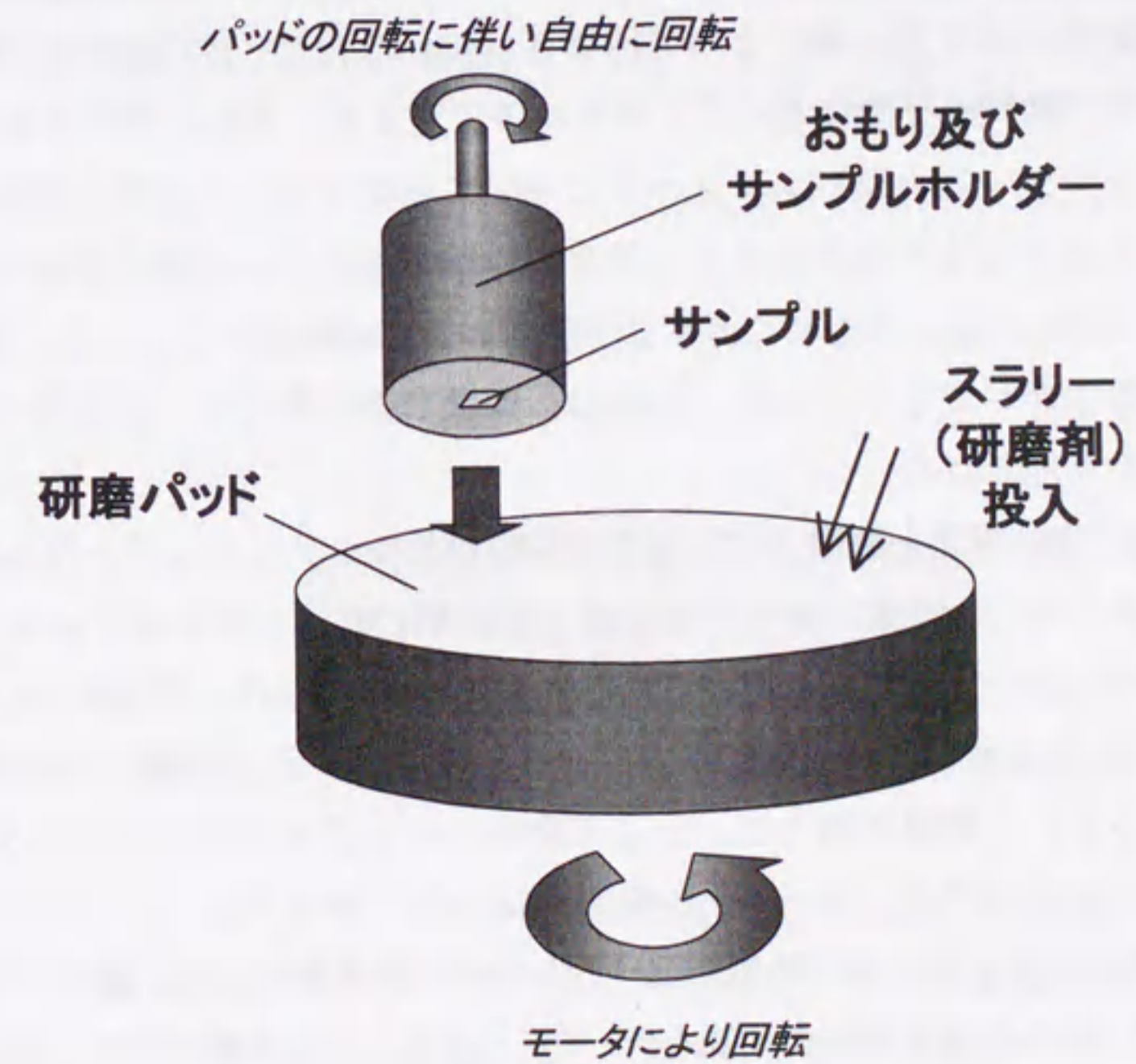


図 4.6: CMP による研磨システムの模式図

欠陥の発生を抑制するために、スラリーの濃度や粘性を調節する必要がある。さらに YBCO は水に対して非常に弱く、水に触れると分解してしまい、かつ表面が荒くなってしまうため、プロセスを通して水との接触を避ける必要がある。以上のようなことを考慮し、本研究ではアルコール系の溶媒を用いた最大粒径 $0.125 \mu\text{m}$ のダイヤモンドスラリー（マルトー製 26-3208）をメタノール又はエタノールで希釈したものをスラリーとして用いた。また、試行錯誤の結果、フォトレジスト用現像液（SHIPLEY MF-319）をわずかに混ぜることにより、粘性を確保できることが分かった。以上のようなスラリーを用いて条件出しを行った結果、ダイヤモンドスラリーと現像液の割合がそれぞれ 50% と 6% となるようにエタノールで希釈することにより、研磨レートを約 $3\text{nm}/\text{min}$ に制御し、かつ欠陥のない研磨を行うことができた。このとき、パッドの回転速度は 30rpm 、試料にかかる負荷は $40\text{g}/\text{cm}^2$ とした。

4.3.3 クリーニング方法の検討

研磨後の試料はスラリー等によって汚染されているため、クリーニングを行う必要がある。まず、試料は研磨後すぐにアセトン中に浸され、約 5 分間超音波洗浄される。さらにアセトンシャワー及びエタノールを用いて洗浄する。これらの洗浄により、試料の汚染は大まかに取り除かれるが、完全には除去されず、薄膜の表面はまだ劣化層で覆われた状態である。実際にこの状態で試料の AFM 観測を行っても、薄膜本来の表面形状を得ることができなかつた。これは、薄膜表面が軟らかい汚染物で覆われているせいであると思われる。

清浄な YBCO の表面を露出させるため、試料表面のクリーニングを行う必要がある。今回その方法として、イオンビームエッチングを用いた。イオンビームエッチングは、YBCO 薄膜のエッチングによく用いられる方法である。しかし、従来のエッチング方法では、CMP による劣化層は確かに除去される一方で、イオン衝撃による新たなダメージ層が生じるという問題があった。そこで今回、エッチング時におけるイオン入射角を低角度にすることによって、劣化の軽減を試みた（図 4.7）。

まず、低入射角エッチングの効果を調べるための予備実験として、異なる入射角でエッチングされた YBCO 薄膜表面の比較を行った。CMP による研磨を経た二枚の YBCO 薄膜のうち、一方は入射角 90° （すなわち試料表面に垂直）で 10 分間エッチングし、他方ははじめ 45° で 3 分間エッチングした後、 10° で 20 分間エッチングを行った。その他のエッチング条件は、マイクロ波パワー 100W 、加速電圧 700V 、ビーム電流約 $0.25\text{A}/\text{cm}^2$

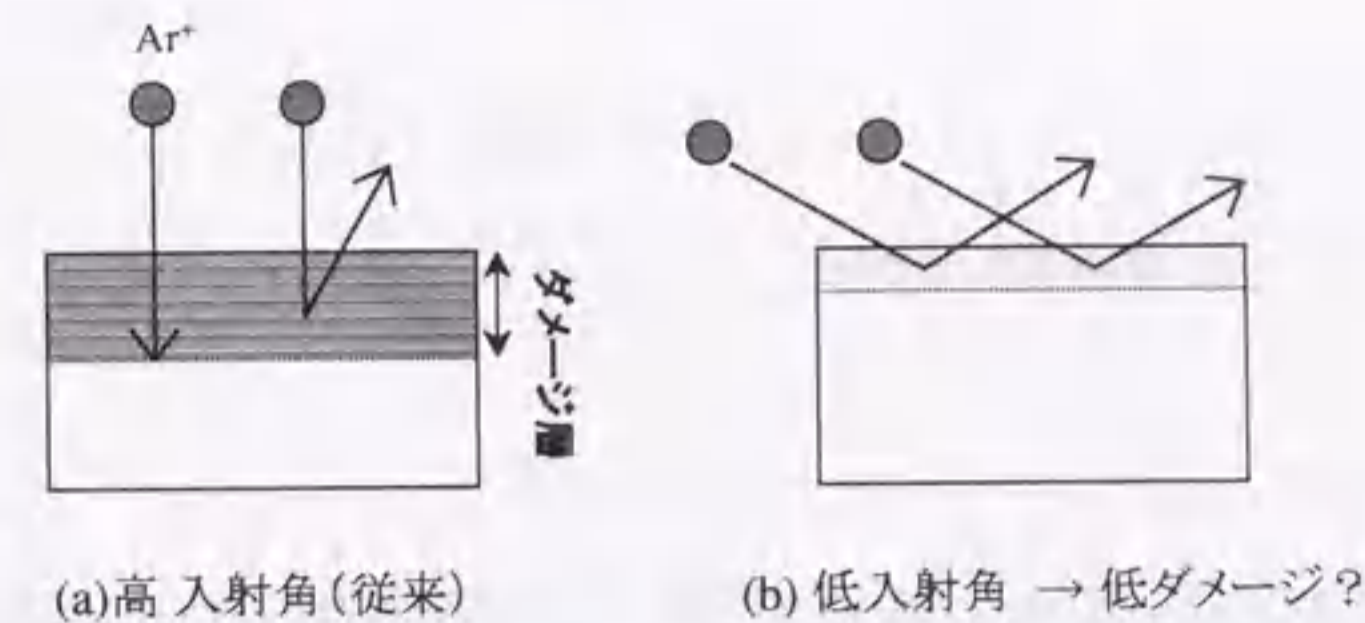


図 4.7: イオン衝撃によるダメージの発生

で一定とし、ステージは回転させながらエッチングを行った。後者におけるはじめの 45° のエッチングは、残留スラリーや CMP による劣化層を確実に除去する意図で行った。どちらの試料においても、エッチングレートから計算して、約 60nm 厚の YBCO 層がエッチングされるようにしてある。

このようにしてエッチングされた試料表面の AFM 像を図 4.8 で比較する。エッチング直後には両者に明確な違いはみられなかつた（図 (a),(b) 上側）。図 (b) にはやや深くぼみがあるが、これは元の薄膜形状に由来したものである。平均荒さ Ra はどちらも 0.5nm 程度と等しく、析出物等はみられない。次に、これらの試料を十分な酸素雰囲気中でアニールしたところ、明瞭な違いが観測された（図 (a),(b) 下側）。アニールは、まず 10^3Pa の酸素ガス中、 700°C で 15 分間行った後、真空中に引きながら 770°C まで昇温し、 40Pa の $\text{Ar}+\text{O}_2$ 混合ガス中で 10 分間行った。これらは実際の接合作製における行程を想定したものである。アニール後、試料は 10^3Pa の酸素ガス中で自然冷却された。その結果、 90° でエッチングされた薄膜の表面には、高さ約 7nm と小さいながらも多数の析出物が表れた。一方で、 10° でエッチングされた薄膜にはほぼ何も観測されなかつた。

これらの結果から、 90° でエッチングされた薄膜の表面には、Y-123 からずれた組成をもつダメージ層が存在し、アニールによる再結晶化の際に析出物を生じたものと推測される。それに対して 10° の場合には、入射イオンがもつエネルギーの薄膜表面に対して垂直方向の成分が小さいために、結晶へのダメージが少ないと考えられる。以上の結果から、低入射角エッチングは低ダメージなクリーニング方法として有効であることが分かった。

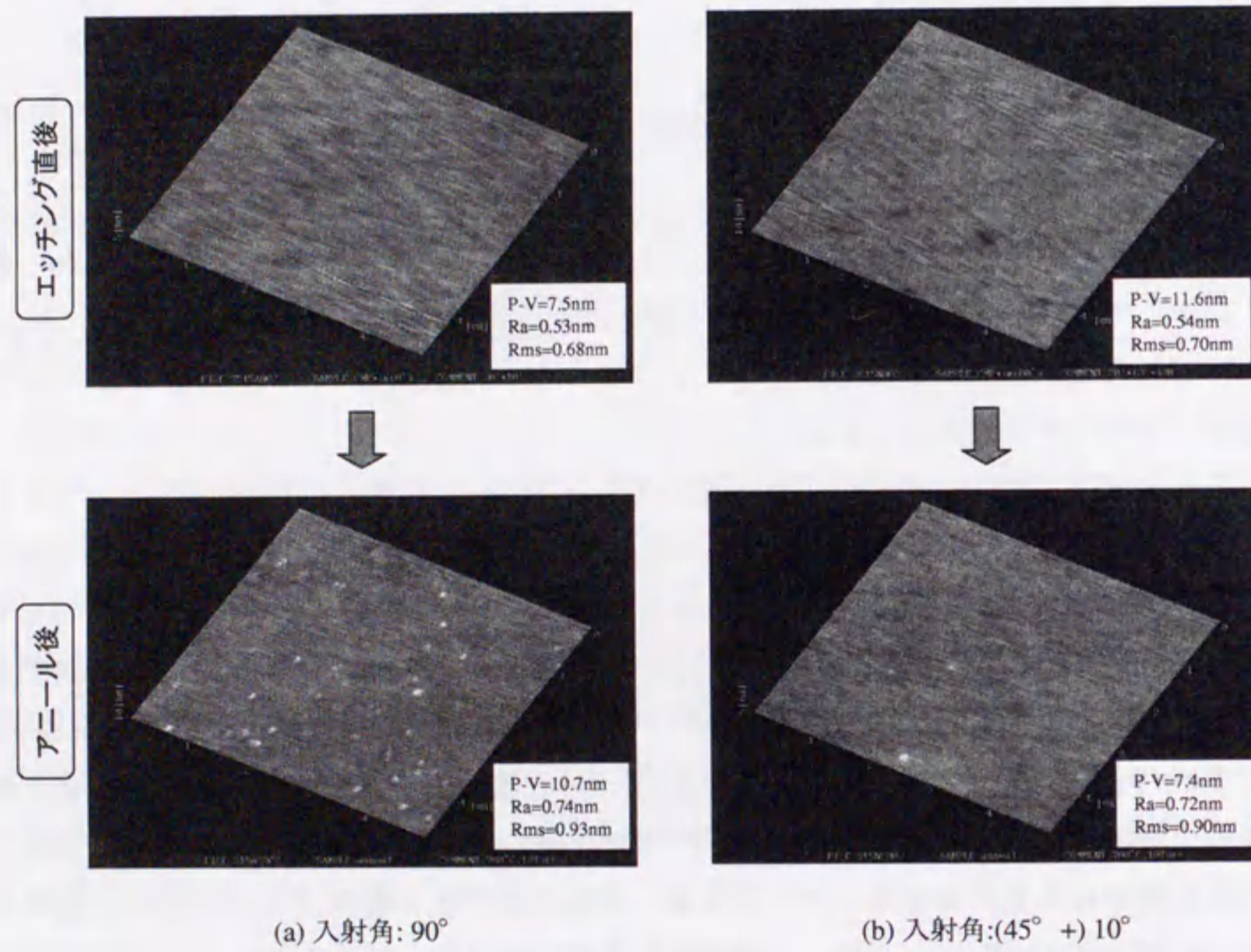
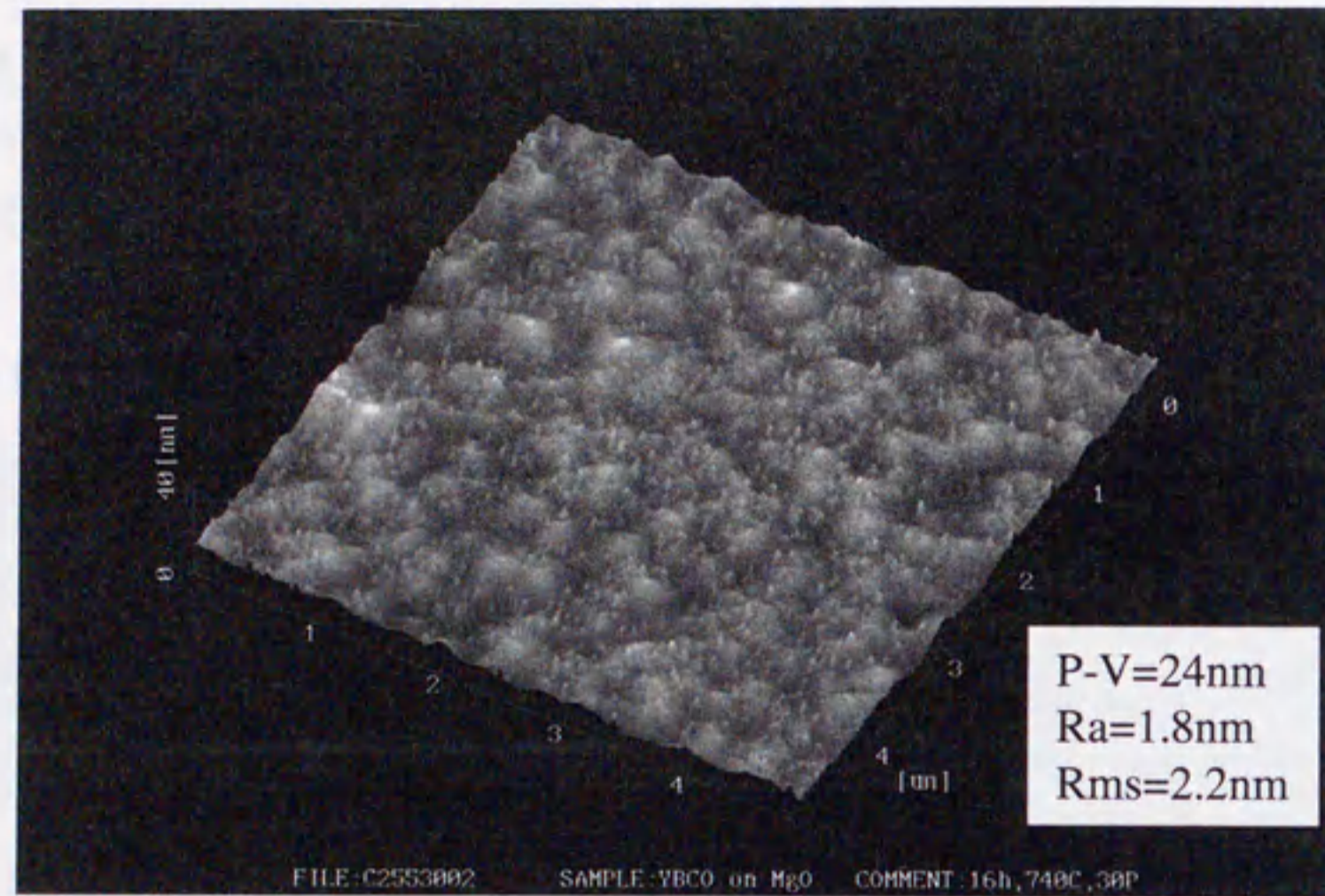


図 4.8: イオン入射角の違いによる YBCO 薄膜表面の比較

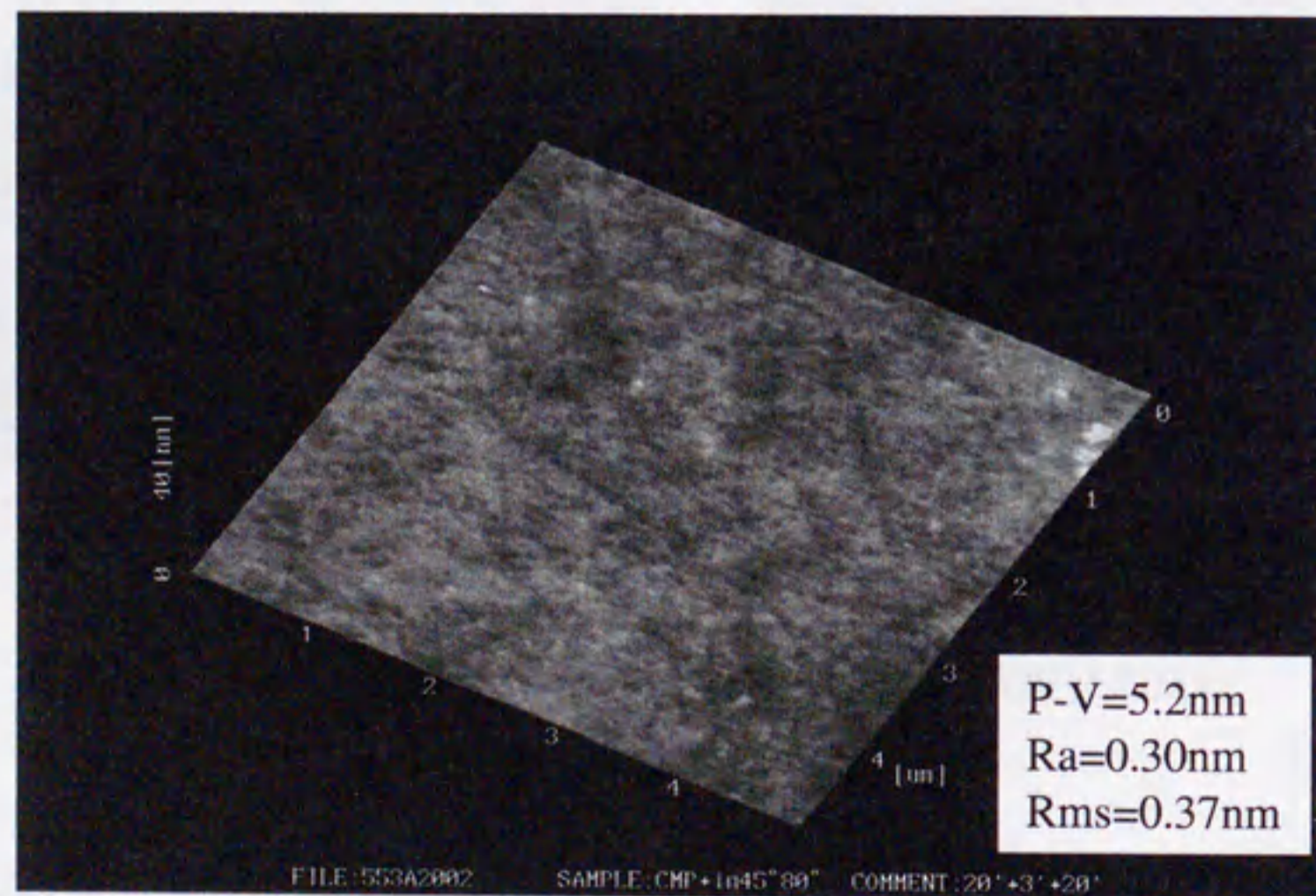
4.3.4 平坦性の評価

以上、各節で述べた成膜条件、研磨条件、及びクリーニング方法における検討結果を考慮した上で、YBCO 薄膜の CMP による平坦化を行った結果を図 4.9 に示す。図 (a) で示した as-grown の薄膜は、膜厚約 240nm であり、 $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ の範囲における $P-V$ 及 Ra の値はそれぞれ 24nm 及び 1.8nm であった。図 (b) はこの薄膜を平坦化した後の表面である。ここで、CMP の研磨時間は約 60nm の厚さの層が研磨されるよう 20 分とし、さらにクリーニングによって約 60nm エッチングされているため、平坦化後の膜厚は約 120nm となっている。その結果、 $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ の範囲における $P-V$ 及 Ra の値はそれぞれ 5.2nm 及び 0.30nm と、as-grown の表面に比べて大幅に平坦性が向上した。

また、平坦化プロセスによる電気特性への影響を調べるため、薄膜の抵抗-温度特性を調べた。図 4.10 に、研磨後の YBCO 薄膜における $R-T$ 特性を示す。その結果、研磨後も金属的な特性をしており、残留抵抗の大きな増加などもみられなかった。また、研磨後の T_c は約 80K と as-grown の値をほぼ維持していることが分かった。



(a) As-grown (平坦化前)



(b) 平坦化後 (CMP + クリーニング)

図 4.9: 研磨前と研磨後の YBCO 薄膜の AFM 像

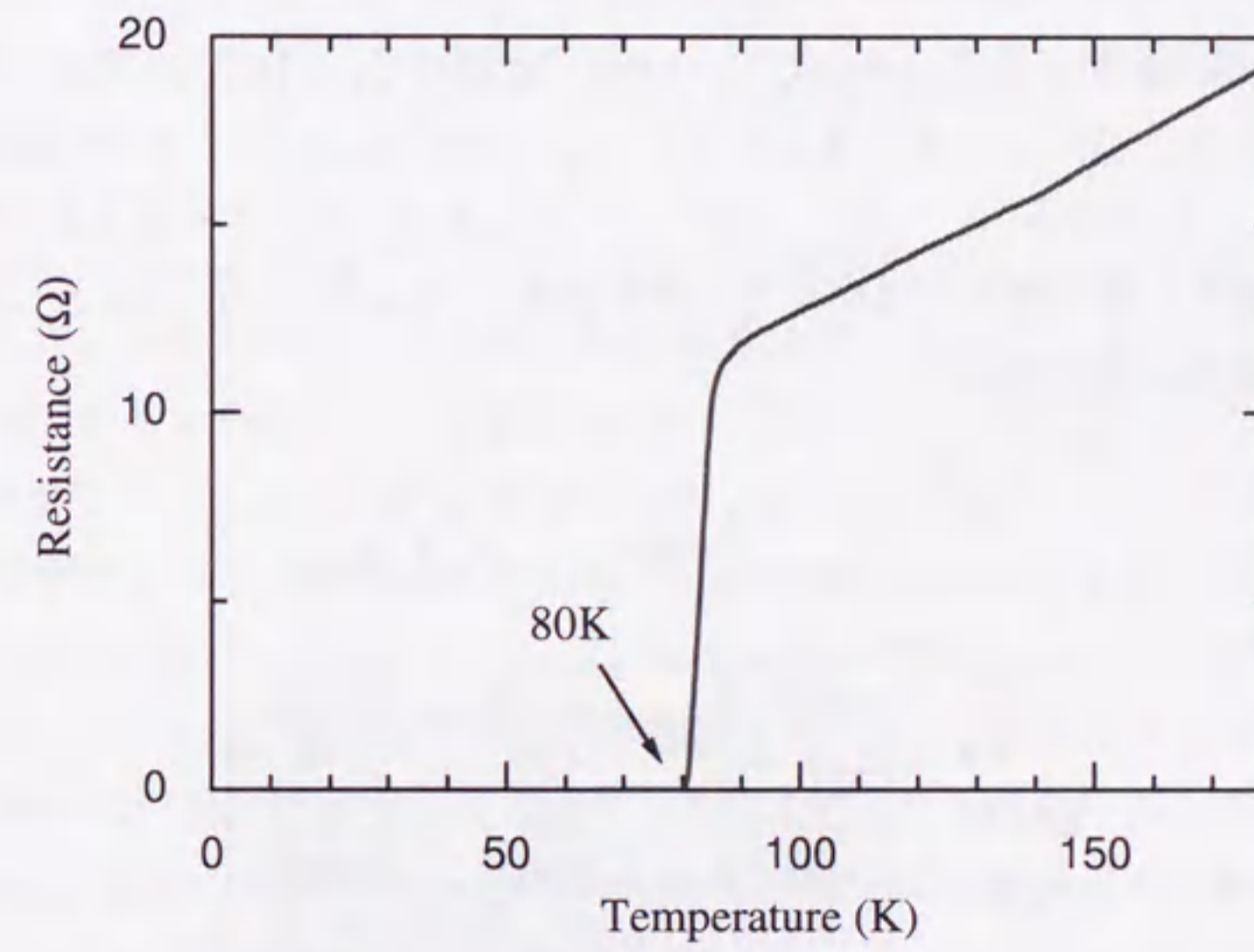


図 4.10: 研磨後の YBCO 薄膜の $R - T$ 特性

4.4 平坦化薄膜を用いた YBCO/PBCO/YBCO 積層型接合の特性

4.4.1 接合作製プロセス

前節までで得られた平坦化薄膜を下部電極として用いて、実際にc軸配向YBCO/PBCO/YBCO積層型接合を作製した。その作製方法を以下で述べる。

平坦化プロセスの後、試料をスパッタリングチャンバにセットする。真空引きの後、試料は1PaのAr+O₂(50%)混合ガス中で昇温され、700℃で1時間アニールされる。これは、YBCO薄膜の表面を十分再結晶化させるためである。そして、バリアとなるPBCO及び上部電極のYBCOを760℃、40Paで成膜する。PBCOの厚さは10~30nmの間で変化させ、YBCOの厚さは上部下部ともに120nmとした。十分な酸素中で降温した後、Auの保護層をスパッタし、チャンバから取り出す。さらに3.3.1節と同様のプロセスを経て、接合構造を作製する。接合面積は10μm×10μmとした。図4.11に完成した試料の模式図を示す。

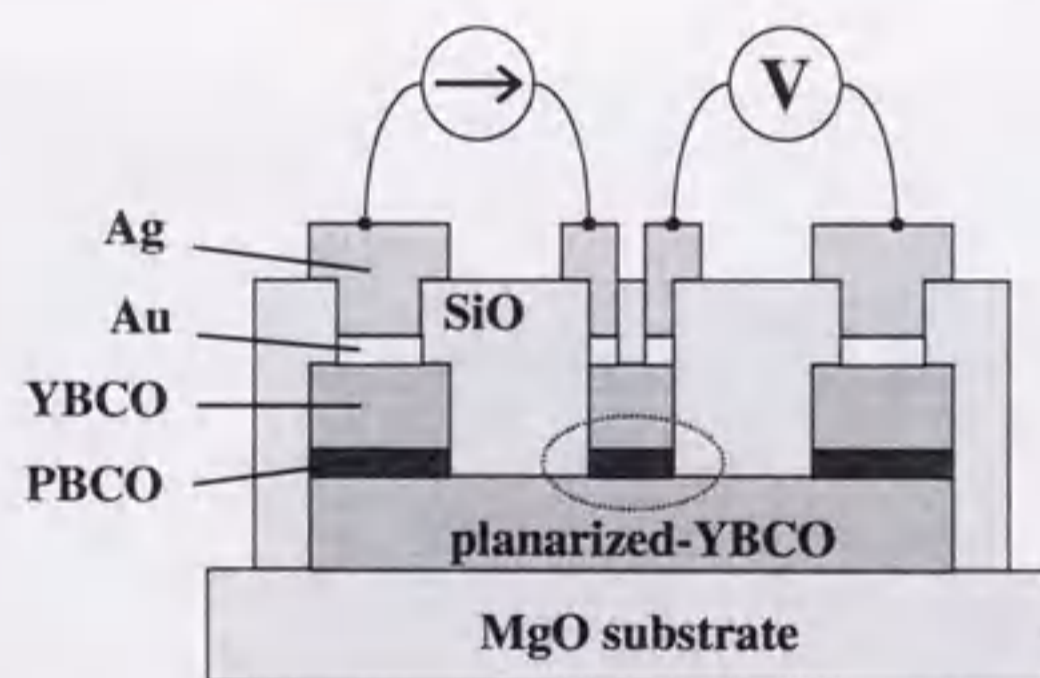
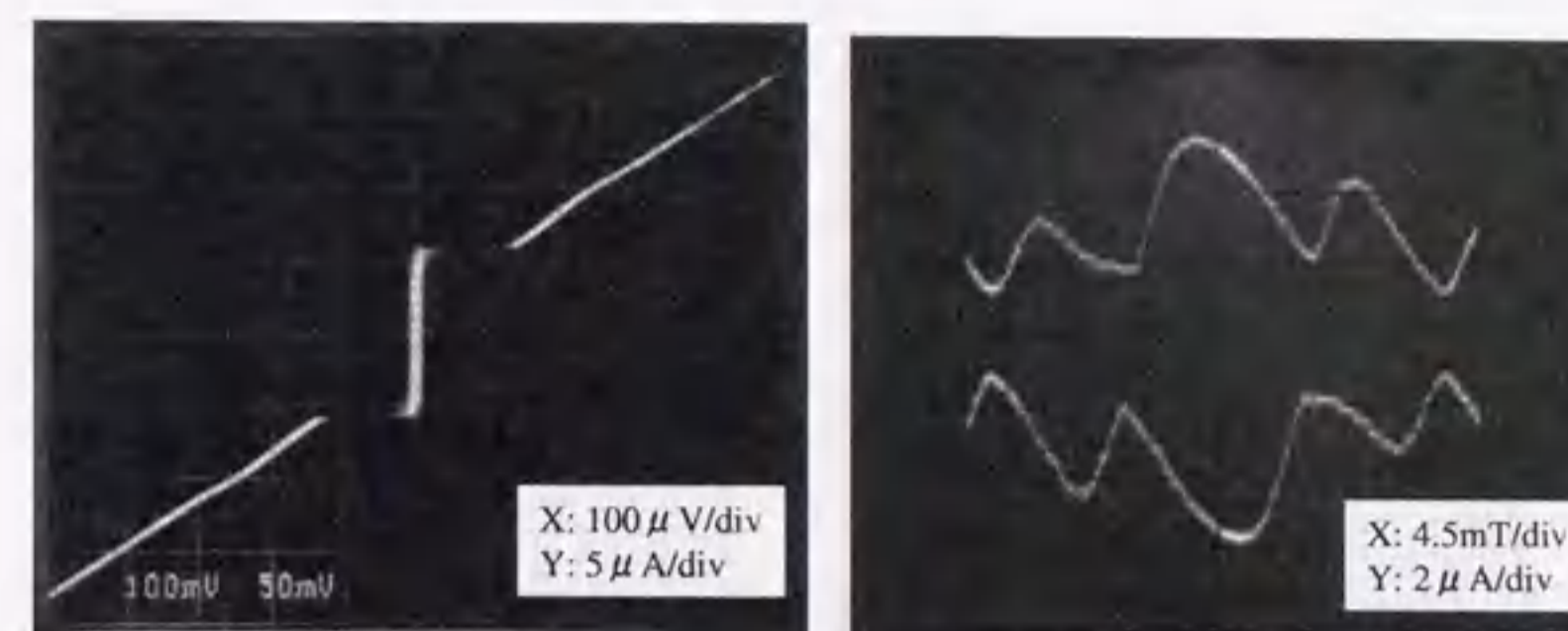


図4.11: 平坦化プロセスを経て完成した試料の模式図(点線で囲まれた部分に接合が形成されている)

4.4.2 PBCO=20nmの場合の接合特性

図4.12に作製された接合の4.2KにおけるI-V特性、及びI_cの外部磁場特性を示す。この接合のPBCO膜厚は20nmである。また、下部電極の平坦性は、P-V=11nm、



(a) I-V特性

(b) 磁場特性

図4.12: PBCO=20nmの場合の接合特性

$R_a=0.45\text{nm}$ 、 $R_{ms}=0.61\text{nm}$ であった。接合は余剰電流をほとんど含まないRSJ的な特性を示した。外部磁場に対する変調率もほぼ100%であった(図4.12(b)では、測定装置の制約による見かけ上の余剰電流が存在している)。しかし、これらの接合における J_c は、4.2Kで0~50A/cm²と非常に小さい値であった。

一方、従来の方法で作製された接合はPBCO膜厚が20nmの場合、 $10^2\sim 10^3\text{A/cm}^2$ 以上の大きな J_c を示した。また、しばしばflux-flow特性又は大きな余剰電流をともなった。このことから、図4.12に示した接合においては、平坦化された下部電極によってPBCO層の均一性が向上し、実効バリア厚が増加したと考えられる。実際、得られた J_c の値は、従来のin-situで作製された接合でPBCO膜厚が40nm程度の場合に相当する。

4.4.3 PBCO=10nmの場合の接合特性

そこで次に、PBCO膜厚を10nmとして接合を作製した。その典型的なI-V特性及び外部磁場応答特性を図4.13及び図4.14に示す。なお、用いられた下部電極の平坦性はP-V=5.4nm、 $R_a=0.40\text{nm}$ 、 $R_{ms}=0.50\text{nm}$ であった。これらの接合の J_c は、4.2Kで $4.0\sim 6.5\times 10^3\text{A/cm}^2$ と、PBCOが20nmの場合に比べて飛躍的に向上した。また、 I_cR_n 積は4.2Kで1mV以上の値が得られた。この試料においては、下部電極の T_c を測定したところ74Kと小さい値であったことから、膜質の改善によってさらなる I_cR_n 積の向上が可能であると考えられる。図から、4.2Kでは「大きな接合」となって余剰電

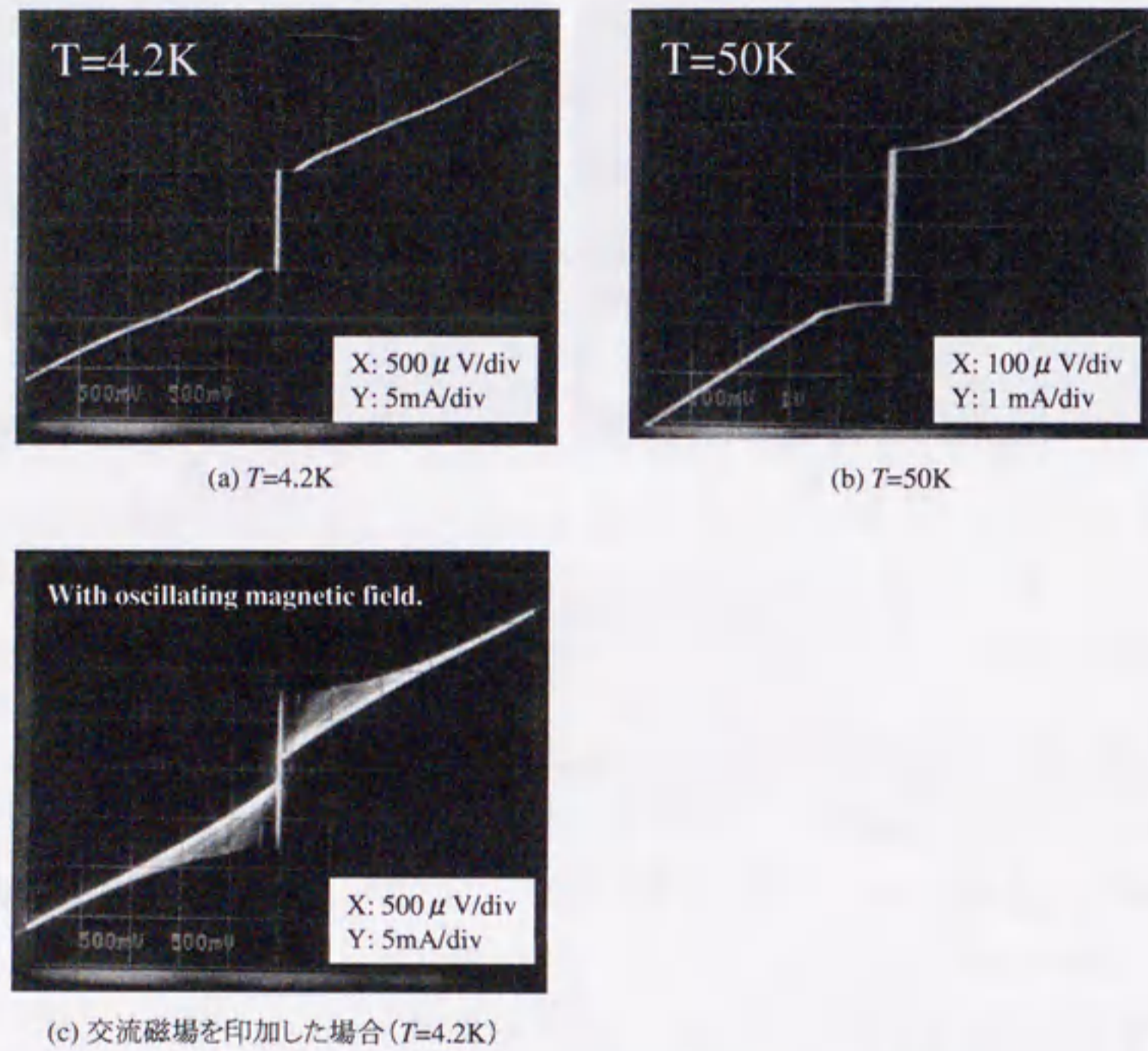


図 4.13: PBCO=10nm の場合の $I - V$ 特性

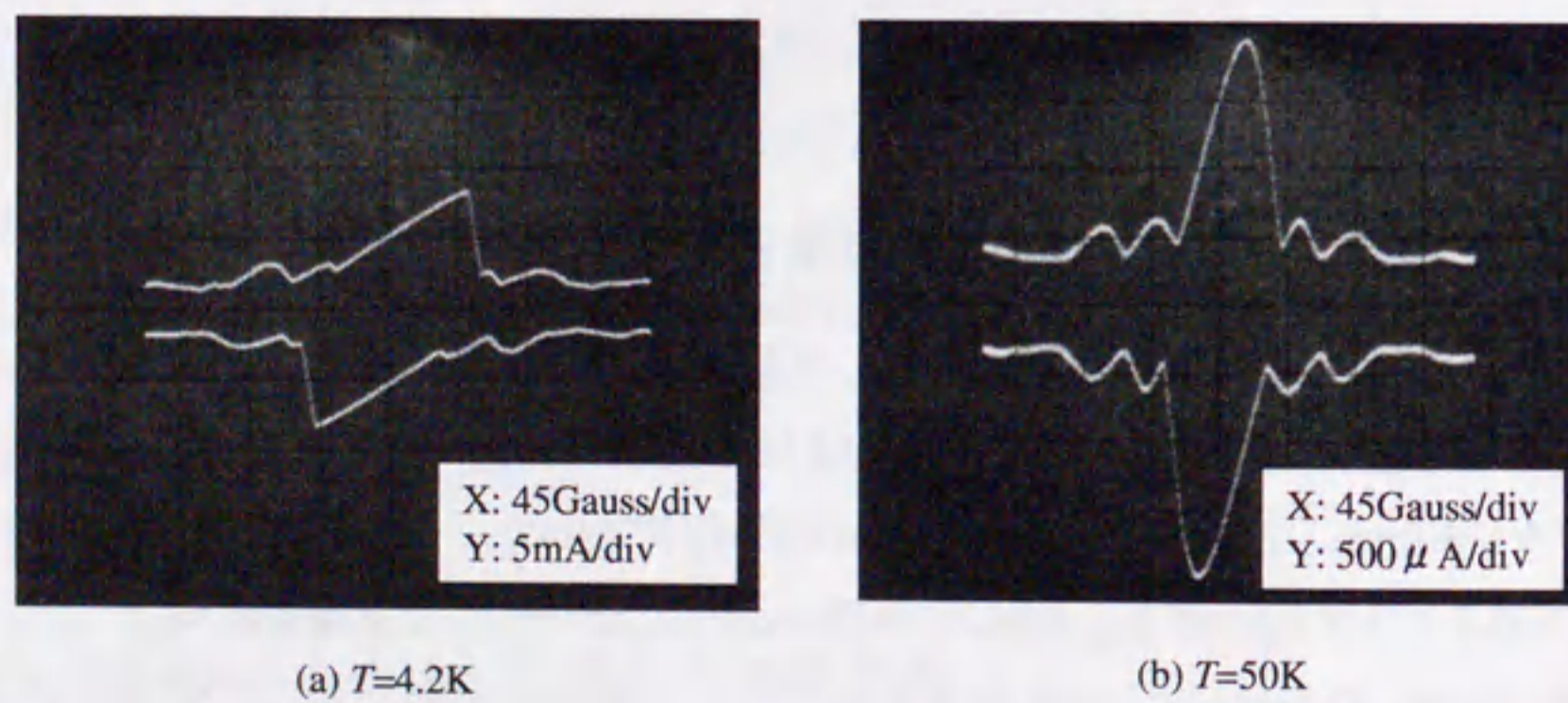


図 4.14: PBCO=10nm の場合の磁場特性

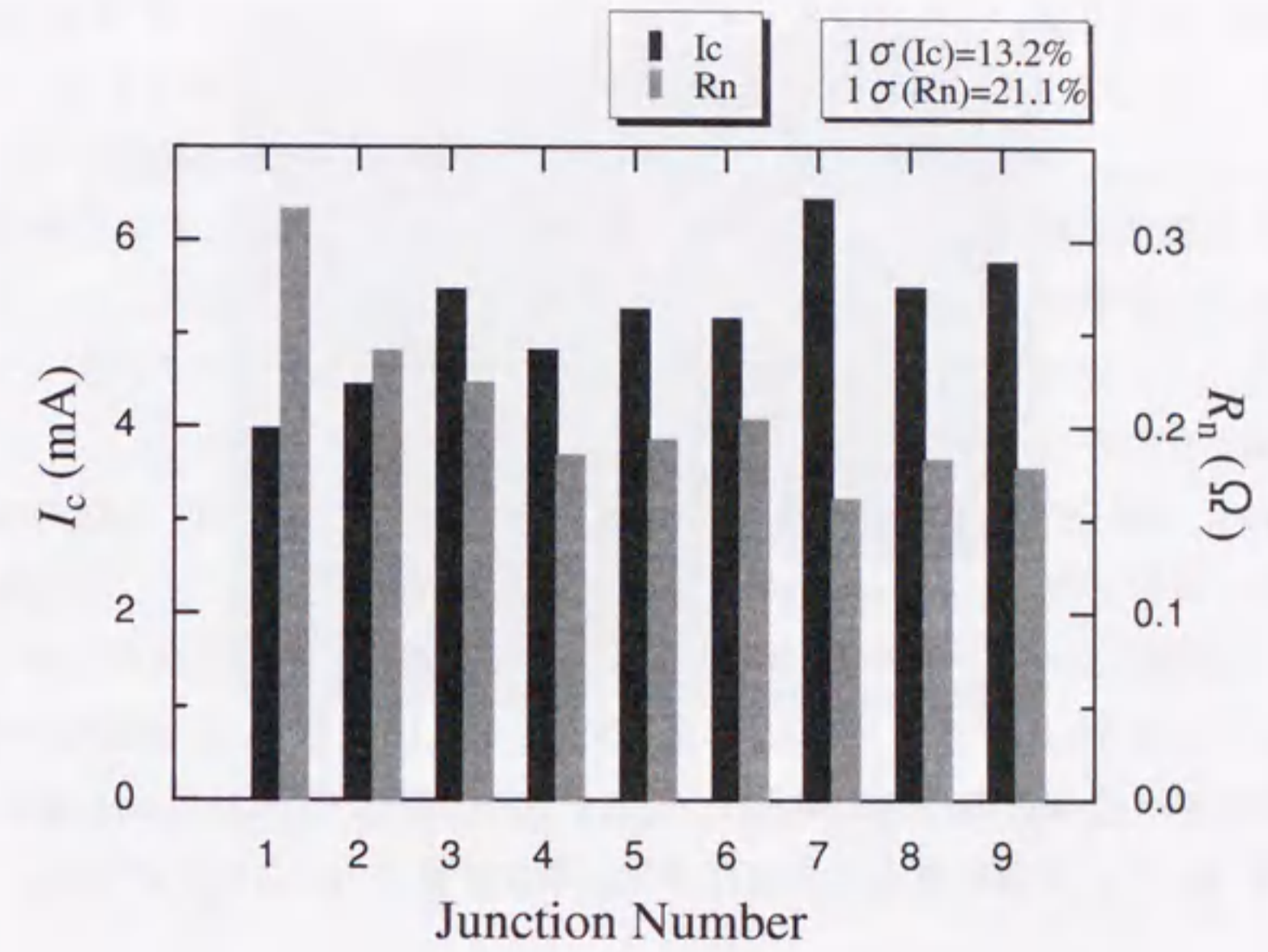


図 4.15: 同一チップ内の I_c 及び R_n の値

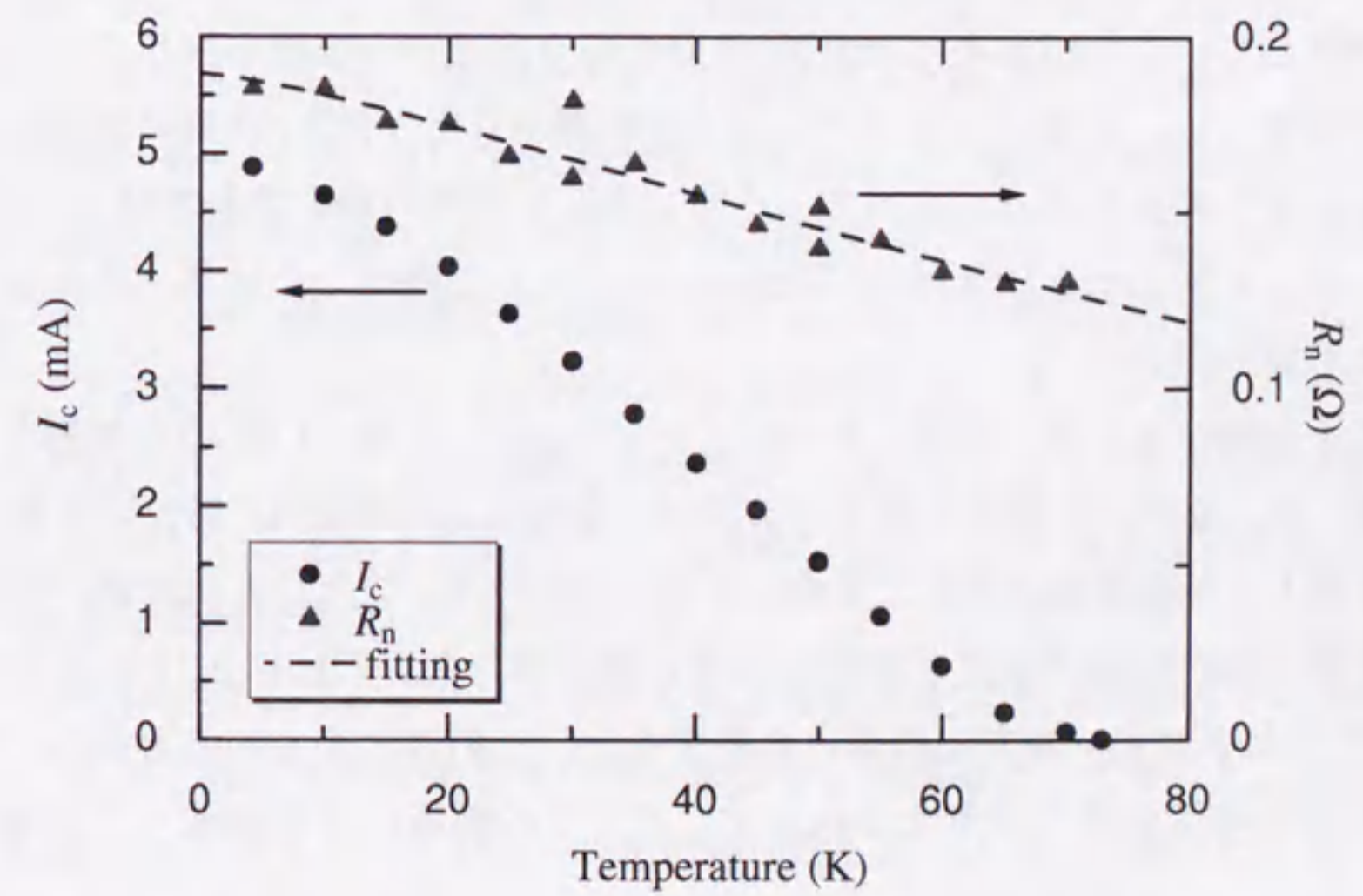


図 4.16: I_c 及び R_n の温度依存性

流が存在しているが、これは接合サイズが $10 \mu\text{m}$ と、 J_c の値から計算される λ_J の値 ($\sim 3.5 \mu\text{m}$) よりも大きいためである。外部磁場に対する変調率は 4.2K でも 80% 以上あることから、良好な接合特性であるといえる。また、「大きな接合」であるために生じる余剰電流の影響を排除するため、交流磁場を印可しながら $I-V$ 特性を観測すると、RSJ 的な特性を示していることが分かる (図 4.13(c))。温度が高くなると「小さな接合」へと変化していき、50K では良好な RSJ 特性及びフラウンホーファー的な磁場変調を示した。

図 4.15 に、同一チップ内の 4.2K における I_c 及び R_n の値を示す。9 個の接合に対する I_c の 1σ は約 13% と、*in-situ* の場合に得られた 19% という値に比べて改善した。これは、平坦化によって PBCO 層の均一性が向上したためであると考えられる。

次に、この接合における I_c 及び R_n の温度変化を図 4.16 に示す。 I_c は従来の接合とほぼ同様の準直線的な温度依存性を示した。また、 R_n の温度依存性から Glazman-Matveev の理論を用いて、伝導に寄与した局在準位の数を計算すると 3 個であった。

4.4.4 PBCO=0nm の場合の接合特性

以上で示したように、下部電極の平坦化によって PBCO 膜厚が 10nm と、従来に比べて非常に薄い場合にも良好な接合特性を得ることができた。しかしここで、バリアとして機能しているのは本当に PBCO なのだろうかという疑問が生じる。すなわち次章で述べるように、イオンミリングによって処理された YBCO 薄膜の表面はバリア層としてふるまう場合がある。従って、イオンミリングの行程を含む本接合においても、そのようにして生じた YBCO の表面層がバリアとして機能した結果、良好な接合特性を示した可能性がある。

このことを調べるため、同様に平坦化プロセスを行った後、PBCO を堆積させずに接合を作製した。その $I-V$ 特性を図 4.17 に示す。図のように接合は、77K でも flux-flow 的な特性を示し、外部磁場に対しても全く応答しなかった。また、 J_c は 4.2K で 10^5A/cm^2 以上、77K で 10^3A/cm^2 程度と非常に大きい値を示した。77K における J_c の値をバルクの YBCO における c 軸方向の値と比較すると、一桁ほど小さいことから、接合界面における超伝導性の劣化が考えられるが、バリアの形成にまでは至っていないと考えられる。

従って、平坦化プロセスを経て作製された接合においても、表面層によるバリアは形成されておらず、*in-situ* で作製された接合同様、PBCO 層がバリアとして機能し

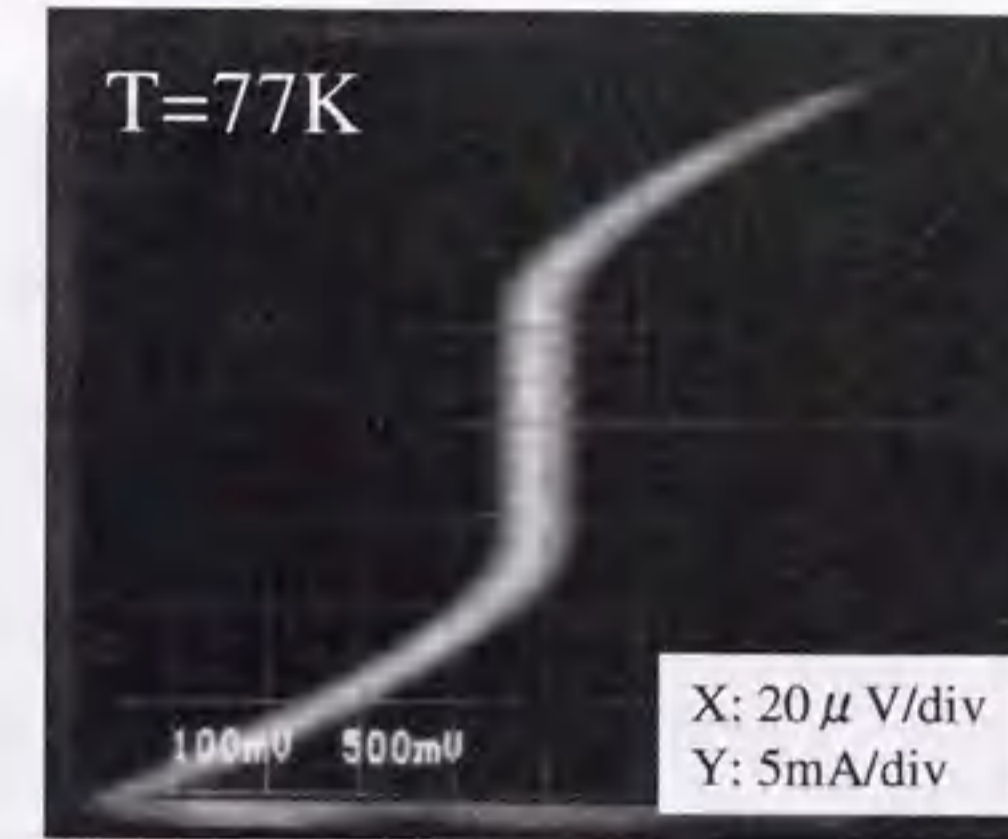


図 4.17: PBCO=0nm の場合の接合特性 (T=77K)

ているといえる。

4.4.5 平坦性による接合特性の比較

下部電極における平坦性の接合特性への影響をより明らかにするために、接合特性の比較を行った。図 4.18 は、平坦化プロセスを経たものの $P-V=50\text{nm}$ 、 $Ra=1.3\text{nm}$ と十分な平坦性が得られていない YBCO 薄膜である。この薄膜を下部電極として用いて作製された接合の特性を図 4.19 に示す。PBCO 膜厚は 20nm である。接合は RSJ 的な特性を示したものの、磁場変調率は 60% と低く、大きな余剰電流を含んでいる。また、 J_c は $1.6 \sim 3.6 \times 10^2 \text{A/cm}^2$ と 4.4.2 節で示した接合に比べて一桁ほど大きい値であった。この接合においては、下部電極の平坦性が十分でないために、PBCO 層の不均一性が大きくなっていると考えられる。この結果からも、下部電極の平坦化は接合特性の向上に重要な役割を果たしているといえる。

また、PBCO 膜厚を 10nm とした場合の接合特性を図 4.20 に示す。この場合も、 $P-V=21\text{nm}$ 、 $Ra=1.2\text{nm}$ とやや平坦性の悪い薄膜を下部電極として用いた。接合は、RSJ 的な $I-V$ 特性とフラウンホーファー的な磁場応答を示したが、変調率は 4.2K で 60% とやはり余剰電流を伴った。しかし、同一チップ内における I_c 及び R_n のばらつきは、それぞれ $1\sigma=9.2\%$ 、 6.1% と比較的良好的な均一性を示した (図 4.21)。余剰電流を多く含ん

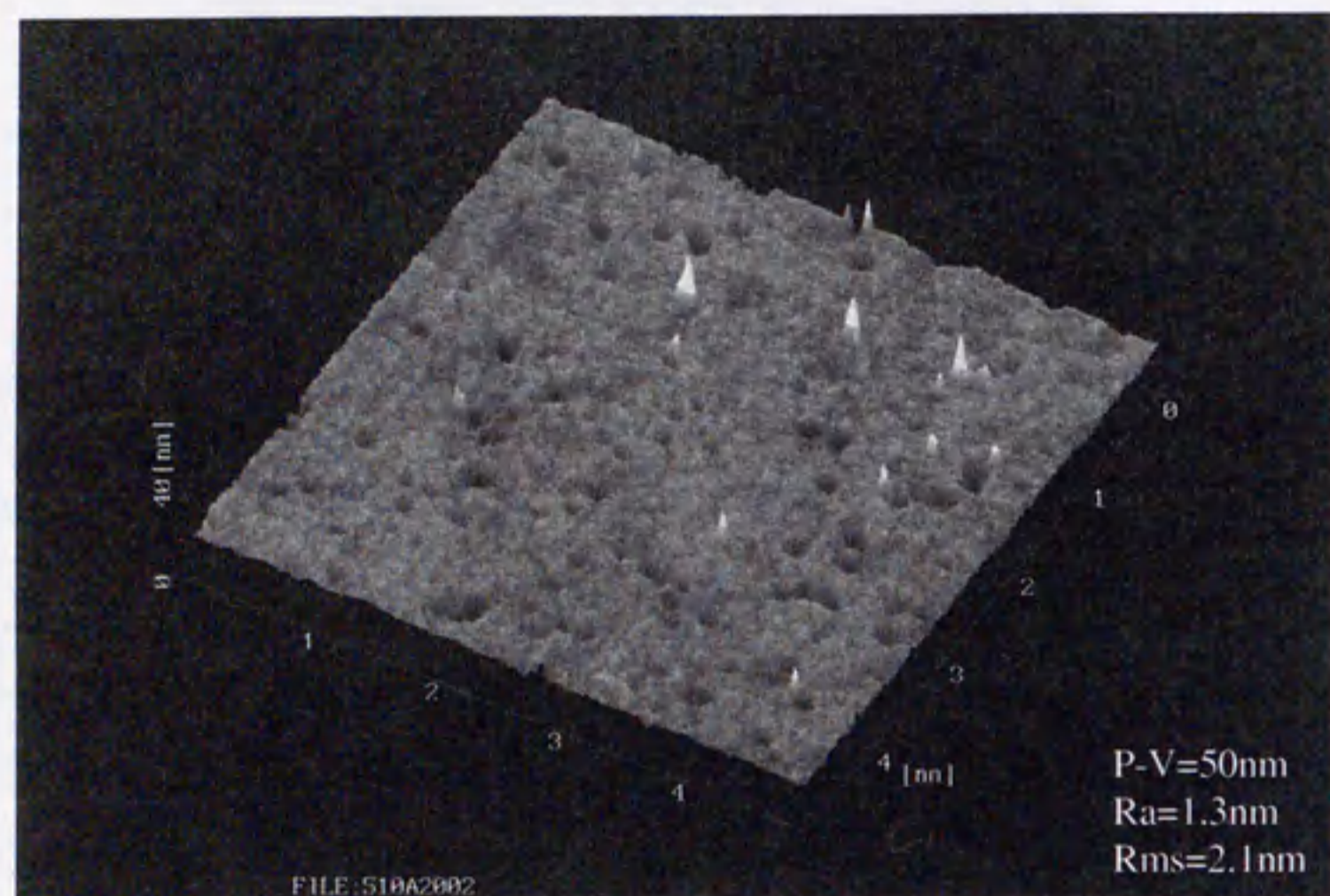


図 4.18: 平坦性の悪い平坦化薄膜

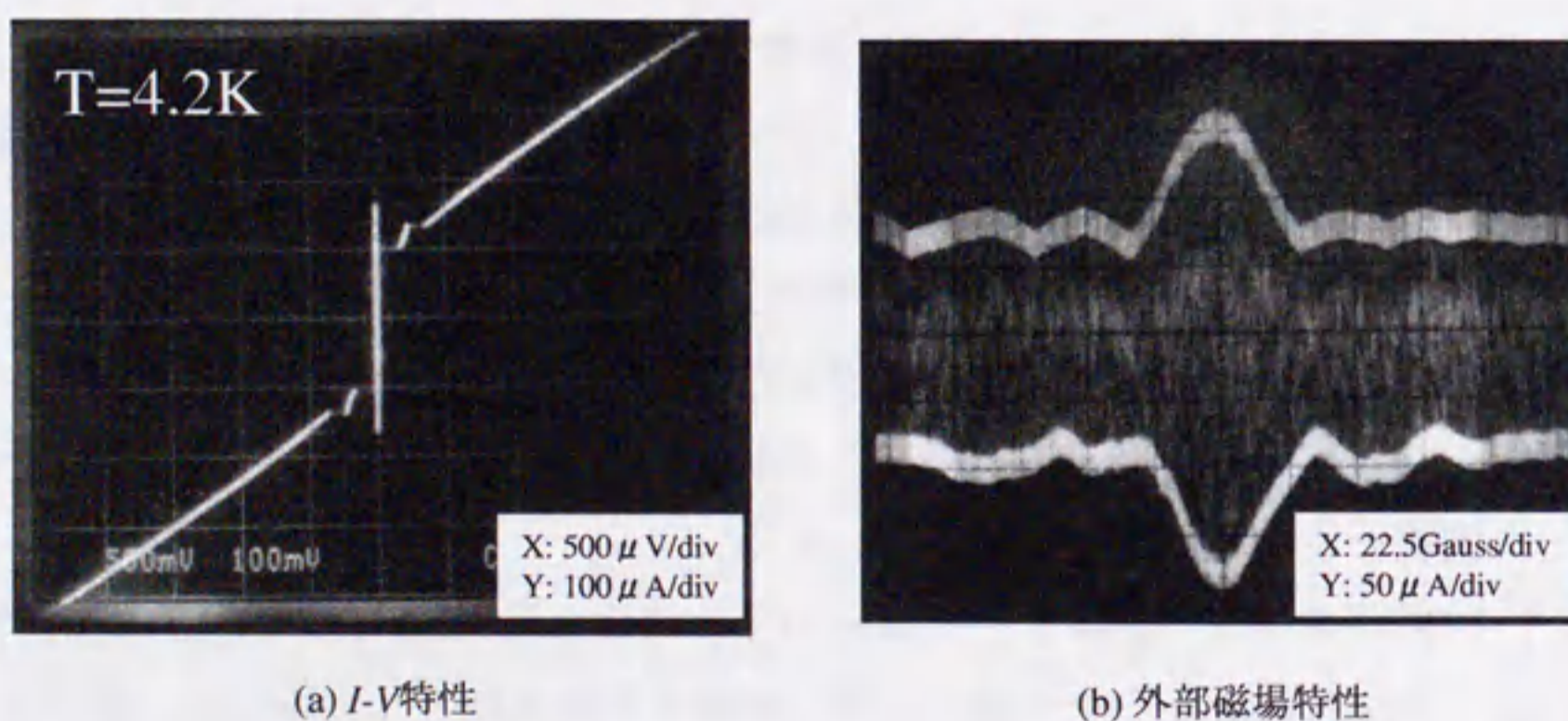


図 4.19: 平坦性の悪い下部電極を用いた接合の特性 (PBCO=20nm)

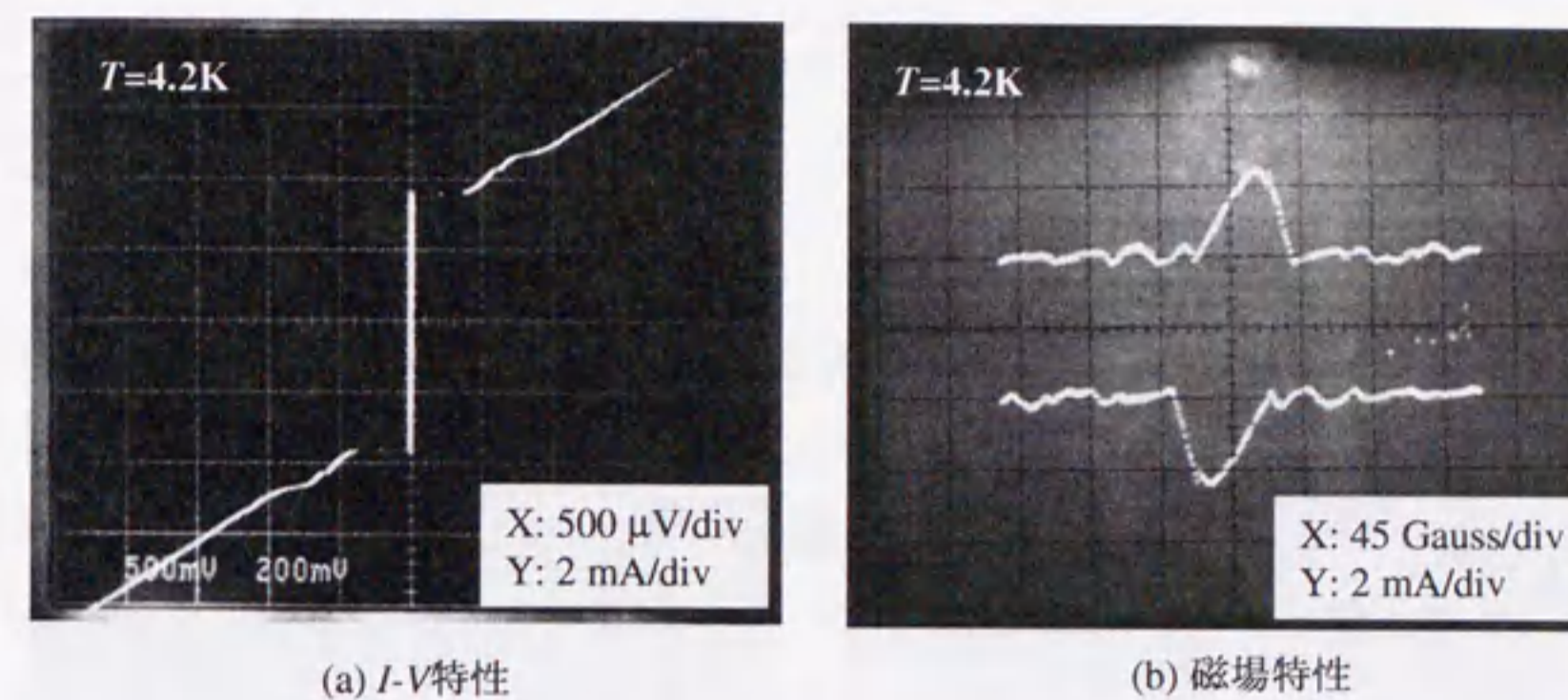


図 4.20: 平坦性の悪い下部電極を用いた接合の特性 (PBCO=10nm)

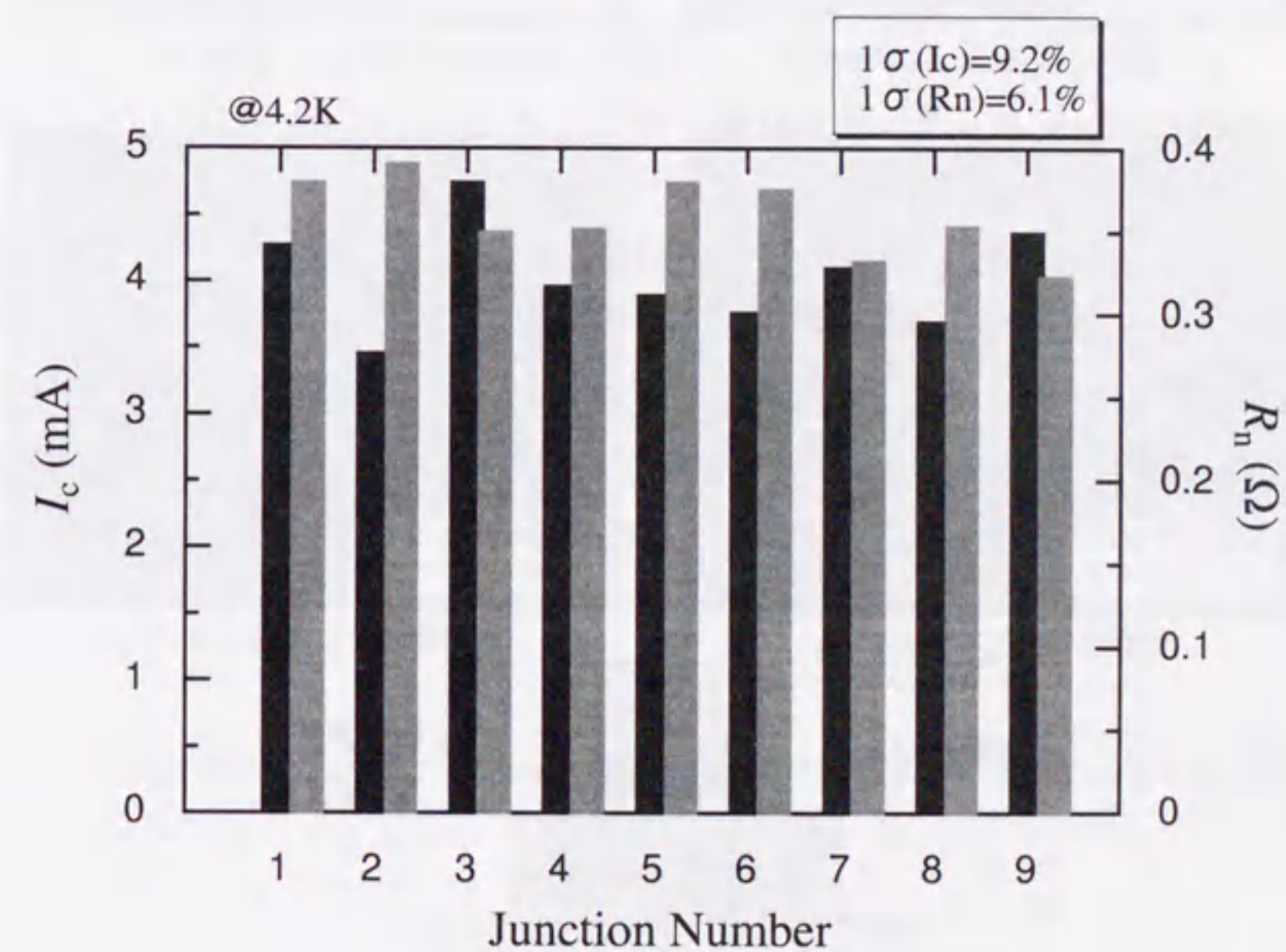


図 4.21: 図 4.20 に示した試料における 1 チップ内の均一性

でいるため、この値をそのまま評価することは難しい。しかし、60%程度のジョセフソン電流を含む接合において、このような小さな値が得られたことは、平坦化によって均一性が向上したためであると考えられる。

4.4.6 バッファ層の導入

平坦化プロセスを経た YBCO 薄膜の表面には、低ダメージのクリーニングが行われている。しかし、4.4.4 節で明らかになったように、表面の劣化を完全になくすことは難しい。特にコヒーレンス長の短い高温超伝導体を用いたジョセフソン接合においては、接合界面における劣化層が接合特性に強く影響すると考えられる。そこで、接合界面における劣化層の存在を防ぎ、より高い接合特性を得るために、バッファ層の導入を試みた (図 4.22)。すなわち下部電極の平坦化後、PBCO を堆積する前に薄い YBCO 層を堆積することにより、接合界面近傍を *in-situ* に近い状態で作製することができる。

バッファ層の厚さを約 9nm として実際に接合を作製した結果を図 4.23 に示す。PBCO 膜厚は 10nm とした。その結果、接合の J_c は $3.2 \sim 4.0 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ (@4.2K) となり、バッファ層のない場合に比べて一桁近く増加した。また、 I_c 及び R_n の均一性はそれぞれ $1\sigma=7.4\%$, 7.9% と良好な値が得られた (図 4.24)。ただし図の接合では、平坦化後の $P-V$ 及び R_a がそれぞれ 14nm 及び 0.7nm と、平坦性がやや不十分であったことや、図 4.23(d) から明らかなように、非常に「大きな接合」となっていることなどから、現段階で単純に評価することは難しいと思われる。従って、これらの接合において正確な評価を行うためには、接合面積の縮小やより高抵抗なバリア材料を用いる

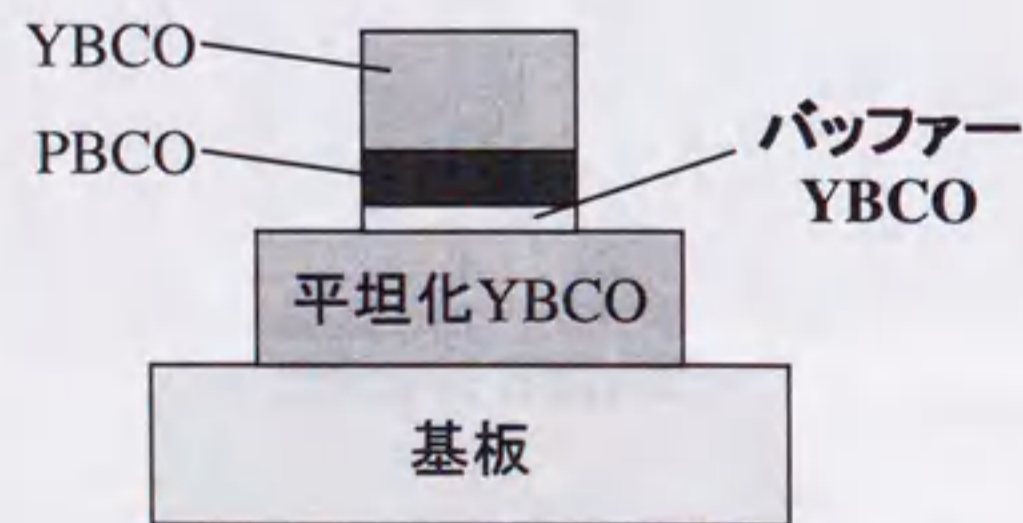


図 4.22: バッファ層を用いた接合の模式図

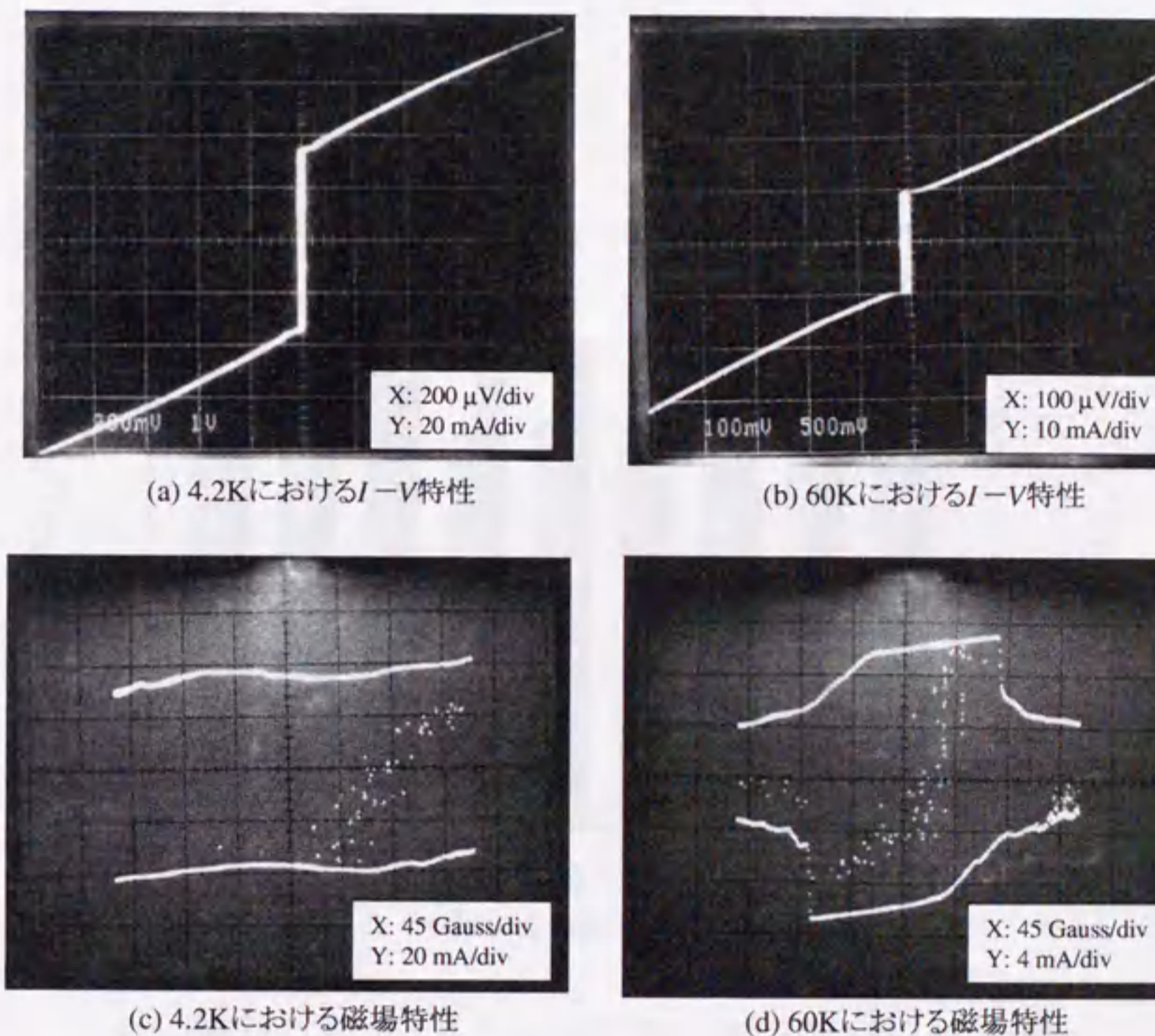


図 4.23: 平坦化後にバッファ層を用いて作製された接合の特性 (PBCO=10nm)

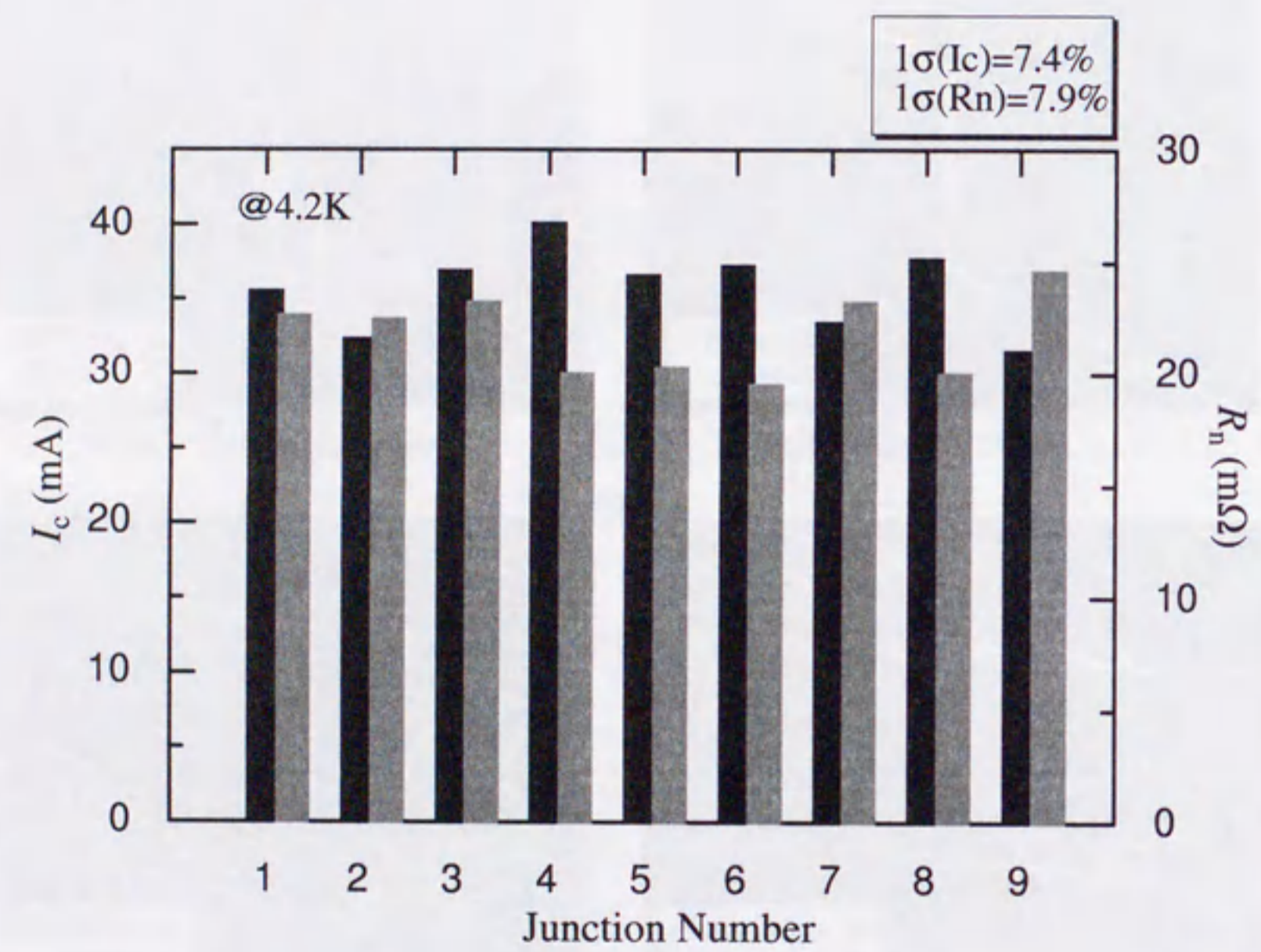


図 4.24: 図 4.23 に示した試料における 1 チップ内の均一性

ことなどによって、「大きな接合」による影響を少なくすることが必要であると考えられる。またバッファ層の導入は、接合界面での平坦性を悪化させる可能性もあるため、バッファ層の膜厚と凹凸の関係を調べるなど、今後さらなる検討が必要である。

4.5 まとめ

この章では、下部電極となる YBCO 薄膜の表面モフォロジーと接合特性との関係を明らかにした後、CMP による YBCO 薄膜の平坦化について述べた。また、平坦化された下部電極を用いて実際に積層型接合を作製し、その特性の評価を行った。

YBCO 薄膜の平坦化においては、まず成膜条件の検討を行った結果、スパイラル成長に起因したグレインの凹凸は存在するものの、平坦化の妨げとなる大きな析出物や深い穴のない YBCO 薄膜を得ることができた。次に、CMP の研磨条件を検討した結果、ダイヤモンドをベースとしたスラリーを用いて研磨レートの制御及び YBCO 薄膜の直接研磨に成功した。さらに、低入射角のイオンエッチングによって、研磨後の薄膜表面に対する低ダメージのクリーニングが可能であることが分かった。これらの検討の結果、平坦化プロセスによって as-grown の表面に比べて大幅に平坦性を向上することができた。

以上のように平坦化された下部電極を用いて、c 軸配向 YBCO/PBCO/YBCO 積層型接合を作製した。その結果、10nm と従来に比べて非常に薄い PBCO バリアを用いた接合の作製に成功した。これらの接合は、4.2K においても余剰電流が非常に少なく、1mV 以上の比較的大きな $I_c R_n$ 積を示し、 I_c のばらつきの 1σ は 13% という値が得られた。平坦化された下部電極を用いたことにより、バリア層の均一性が向上したと考えられる。

今後の課題としては、成膜時における薄膜の制御性の向上や、平坦化後のバッファ層の検討などがあげられる。薄膜の制御性の向上により、平坦化プロセスにおける歩留まりや薄膜の T_c の改善が期待できる。さらに、バッファ層の導入は、*in-situ* での接合界面の形成を可能にすると考えられる。

第5章 表面処理を用いた積層型接合の作製

高品質なジョセフソン接合を作製するためには、非常に薄く均一なバリア層が必要である。前章までで、PBCO 薄膜をバリア層として用いることにより、高品質な接合が作製可能であることを示した。また、下部電極の平坦化によって、PBCO 層をより薄くかつ均一化することが可能であり、今後更なる接合特性の向上が期待できる。しかしその一方で、高温系の材料における組成の複雑さなどを考慮すると、これまでの「堆積」という手法を用いている限り、バリア層の薄さと均一性には限界があると考えられる。そこで今回、「表面改質」という新たな手法を用いることにより、数 nm という極めて薄いバリア層をもつジョセフソン接合の作製を試みた。この章では、薄膜表面処理による c 軸配向積層型接合の作製と特性評価について述べる。

5.1 表面処理を用いたバリア形成手法の登場

Nb をベースとしたジョセフソン接合においては、Nb に対して優れたぬれ性を示す Al 層の堆積に加え、酸化という表面処理を用いることによって十分に薄く均一なバリア層が実現されている。一方、高温超伝導体を用いた接合においても、薄膜の表面処理によるバリアの形成手法は考えられている。以前我々の研究室において、YBCO 薄膜表面をフッ化することにより接合の作製が試みられた [114]。その結果、超伝導ギャップを反映したような準粒子特性の観測に成功した。しかし、用いられた CF_4 プラズマの不安定性などにより、良好な接合特性を再現性良く得ることはできなかった。

最近、Moeckly と Char は YBCO エッジ界面をプラズマ処理及びアニール処理することによって、良好な均一性と再現性をもつランプエッジ型接合の作製を提案した [24]。そのほぼ同時期、Kawai らはイオンミリングとアニール処理によって、ランプエッジ型接合の作製に成功した [25]。さらに、Sato らは同様な手法によって、同一チップ内の 100 接合に対して、 $1\sigma=8\%$ という高い均一性をもつ接合を示した [26]。これらの接合に

おけるバリア層の厚さは1～3nmであると報告されており[115],[116]、従来の堆積による手法では実現することが難しい。このような接合は、界面改質型接合 (Interface-Engineered Josephson Junction; IEJ, Interface-Modified Josephson Junction; IMJ) などと呼ばれており、現在ランプエッジ型接合において盛んに研究が進められている。

今回、これら表面処理による手法を積層型接合に適用することを試みた[106],[28],[117],[118]。次節以降で、その作製と特性について述べる。

5.2 表面処理の方法

本研究では、イオンミリング処理とそれに続くアニール処理とを組み合わせることにより、YBCO 薄膜の表面処理を行った。以下、それらの行程を含む接合作製方法について説明する (図 5.1)。

まず、MgO 基板上に YBCO/Au の二層をスパッタリングによって成膜する。c 軸配向 YBCO 薄膜の膜厚は約 240nm とした。また、約 80nm 厚の Au は、次のパターニングの行程における保護層として用いた。成膜後、これらの薄膜は通常のフォトリソグラフィと Ar イオンエッチングを用いて、ベース電極の形にパターニングされる。

レジスト除去後、試料は ECR プラズマを用いたイオンビームエッチング装置によってエッチングされる。その際のエッチング条件を表 5.1 及び図 5.2 に示す。この行程により、Au の保護層が取り除かれると同時に、YBCO 表面がアモルファスとなって改質される。表に記したエッチング時間は、Au 層がなくなってからの時間であり、約 90nm

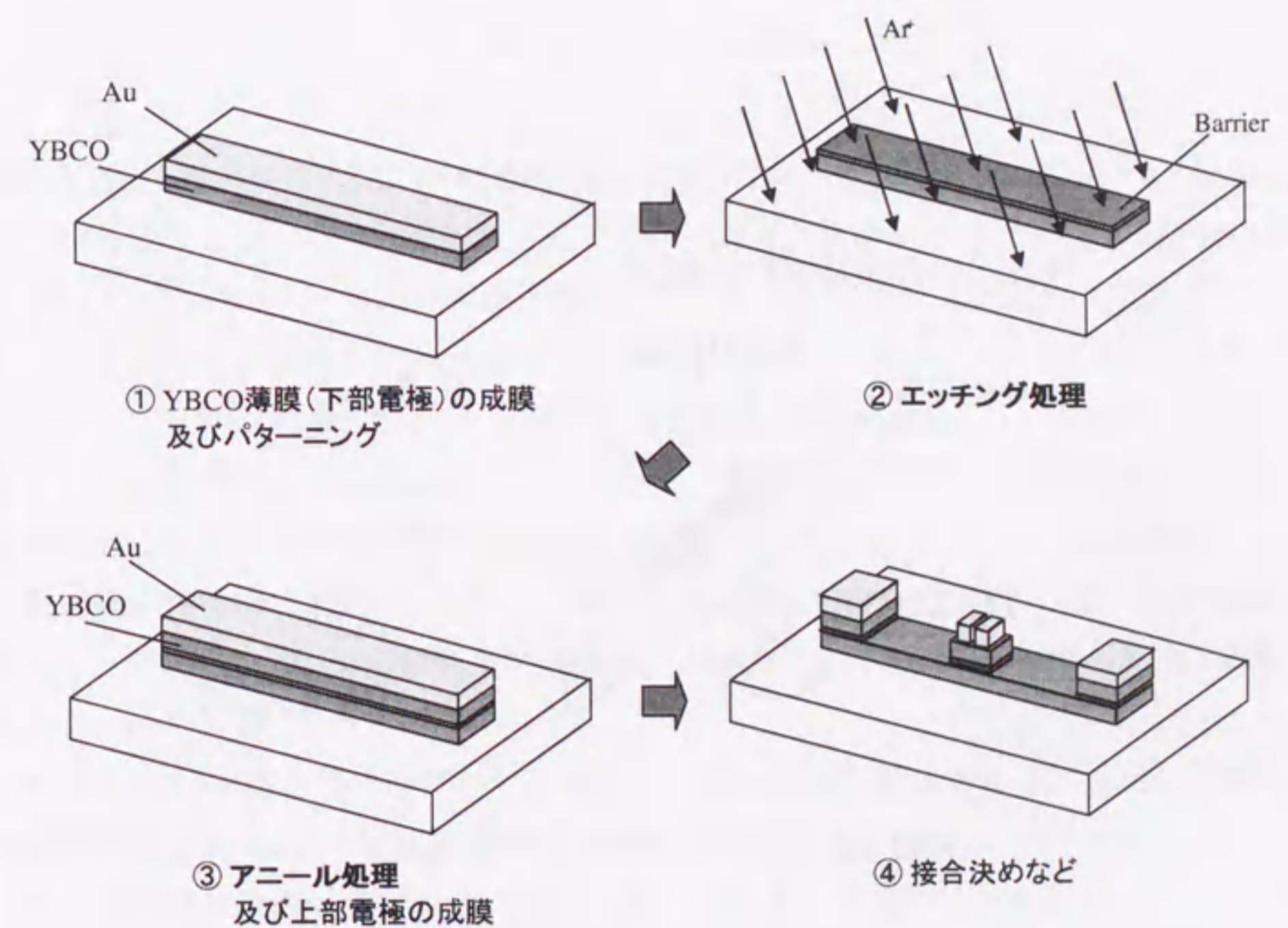


図 5.1: 表面処理による接合の作製プロセス

表 5.1: エッチング条件

加速電圧 (V_{acc})	700-1500V
マイクロ波出力	200W
導入ガス	Ar(1sccm)
ビーム電流密度	$\sim 0.2\text{mA}/\text{cm}^2$
ビーム入射角度	30° (回転)
エッチング時間	10-30min

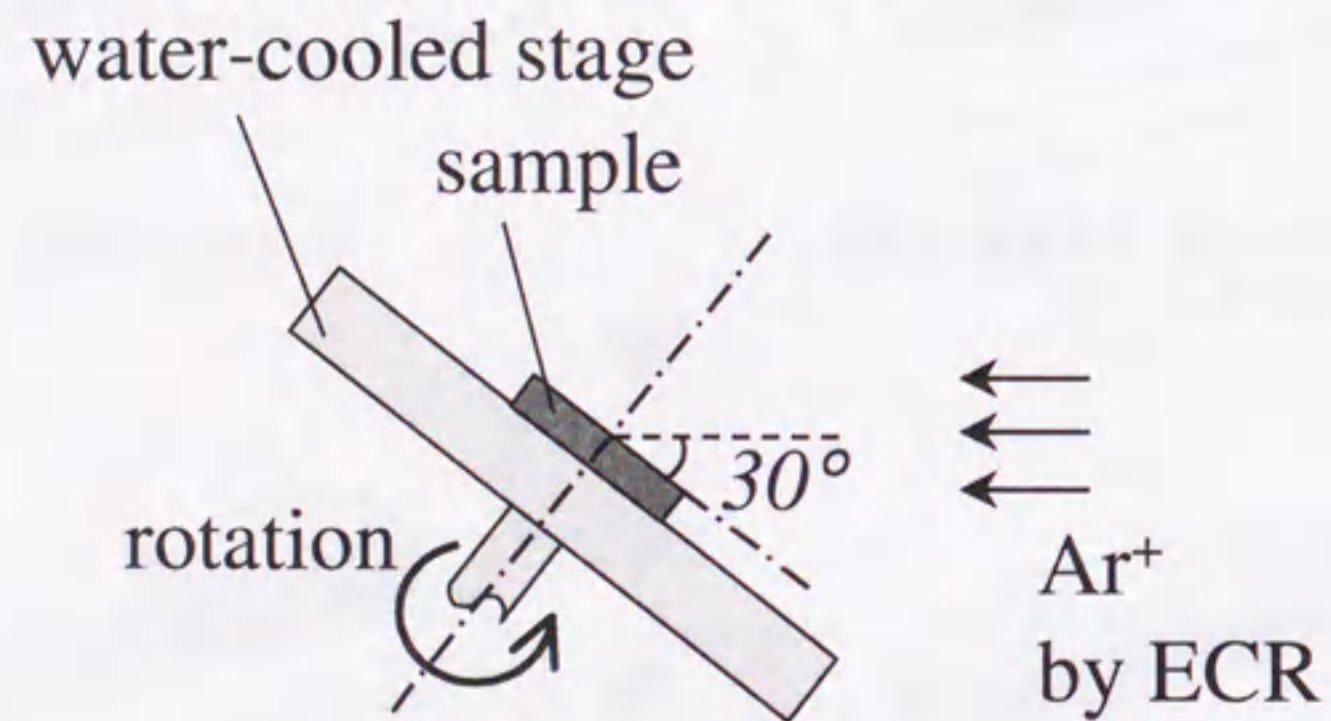


図 5.2: エッチング時のビーム入射角

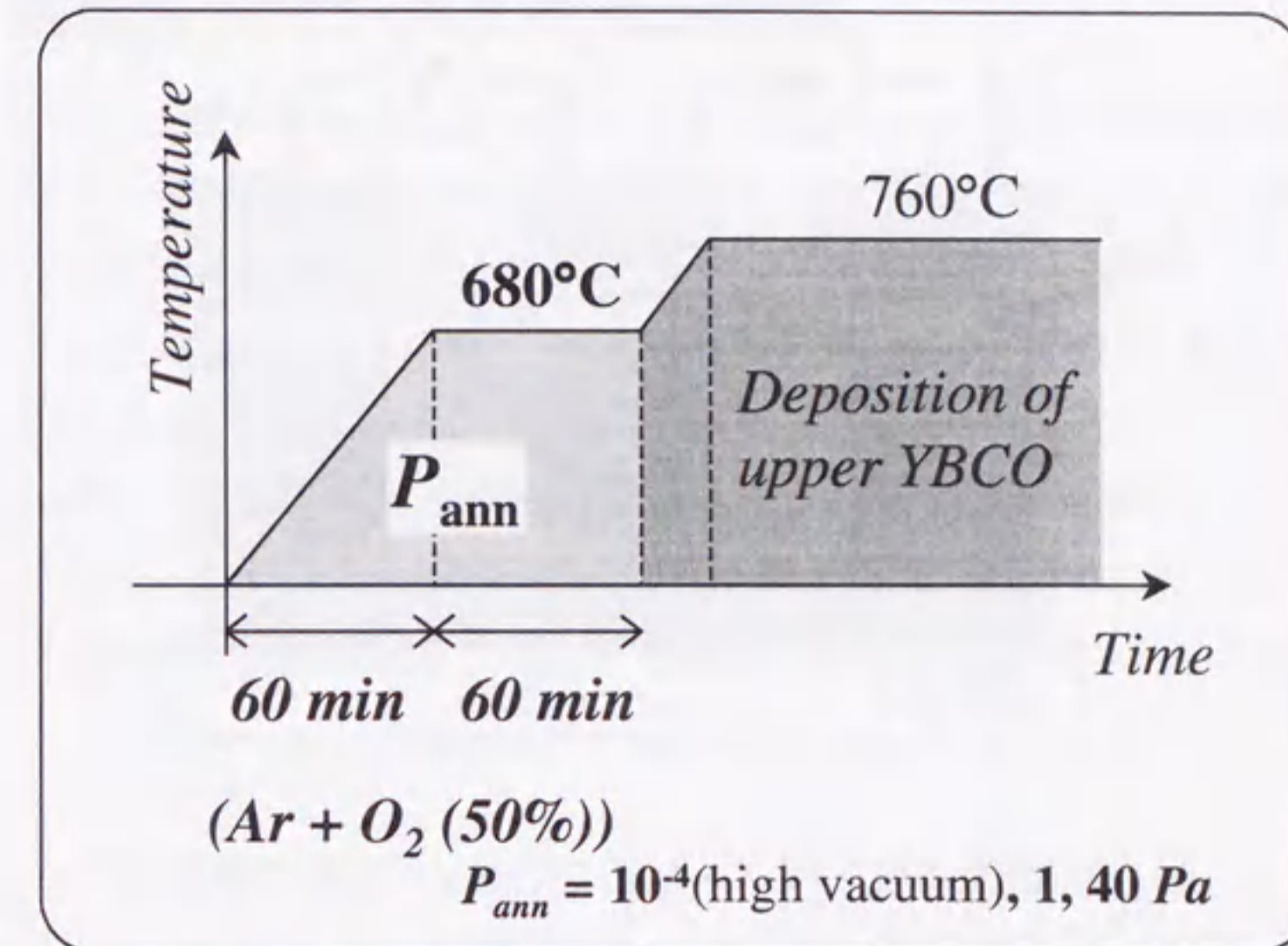


図 5.3: アニール条件

厚の YBCO 層がエッチングされる時間とした。なお、この行程ではより均一なエッチングを行うため、エッチング装置として、ビーム径の大きいエリオニクス製 EIS-100A を用いた。他のパターニング等の行程ではエリオニクス製 EIS-200ER を用いた。

エッチング後、試料をスパッタリングチャンバー内にセットし、以下のような手順でアニールを行う (図 5.3)。チャンバー内を真空に引いた後、 $\text{Ar}+\text{O}_2(50\%)$ 混合ガスをアニール圧力 P_{ann} まで導入する。それから、基板を 680°C まで 1 時間かけて昇温し、さらにそのままの状態を 1 時間保つ。このアニール行程が終わると、基板温度とガス圧を成膜条件である 760°C 、 40Pa に調節し、上部電極となる YBCO 層を約 120nm 堆積する。成膜後、 10^3Pa の酸素中で降温し、保護層の Au を 80nm 堆積してから試料をチャンバーから取り出す。

あとは、3.3.1 節と同様のプロセスを経て、接合構造が形成される。完成した試料の断面模式図を図 5.4 に示す。接合サイズはすべて $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ である。

以上で述べた表面処理プロセスが現在用いられているものである。以前、ここで述べた方法以外にも、エッチング行程を伴わないアニール処理や H_2O 処理などの方法も試みた。結果的にそれらの方法では良好な特性を得ることはできなかったが、詳しく

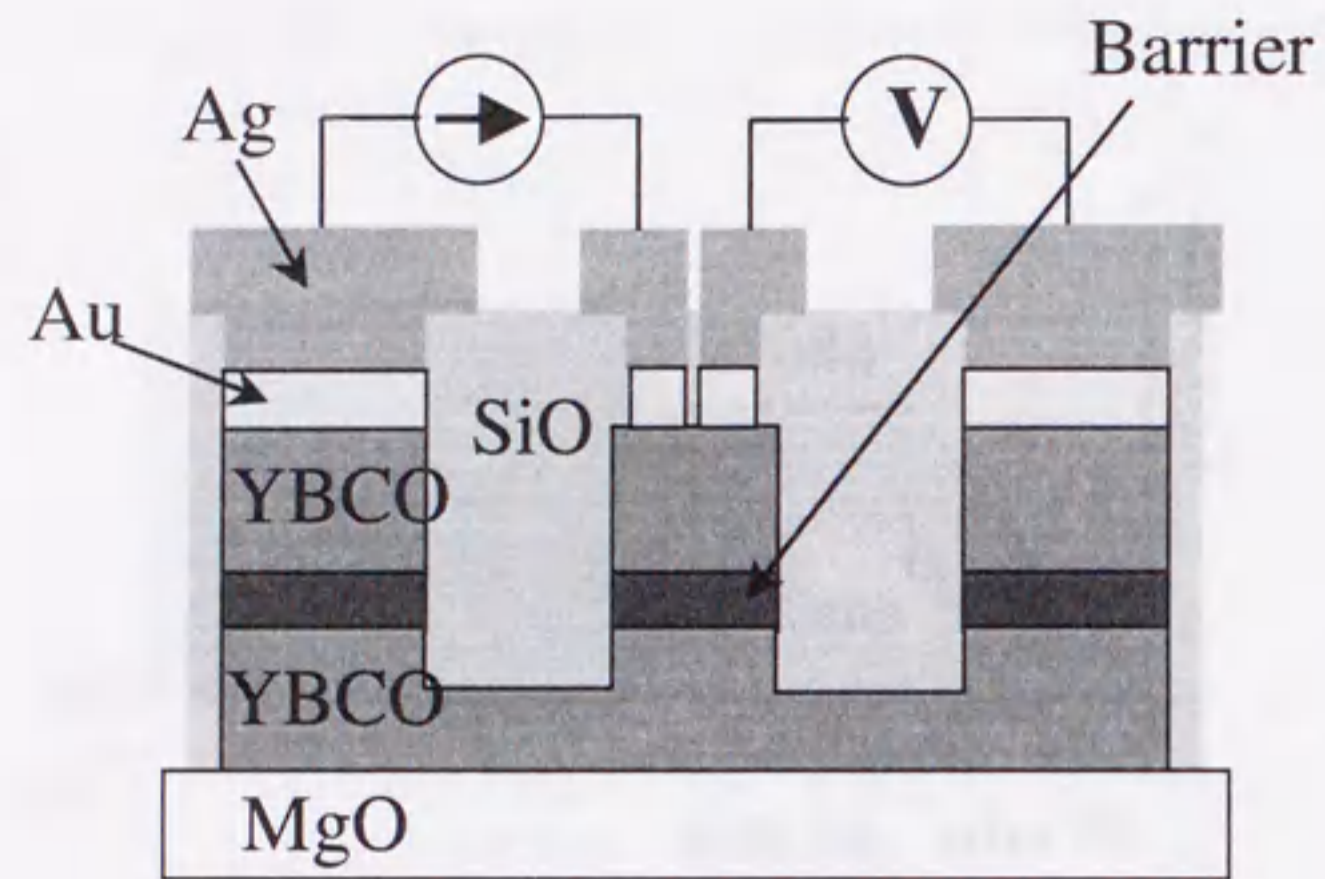


図 5.4: 表面処理プロセスを経て完成した試料の模式図

は文献 [119] を参照されたい。

5.3 表面処理後の薄膜表面の評価

図 5.5 に、加速電圧 900V で 15 分間エッチングされた YBCO 薄膜表面の AFM 像を示す。エッチングによってやや凹凸が増加しているものの、エッチングの前後で大きな違いはみられなかった。

次に、エッチング後の表面組成を XPS によって調べた。図 5.6 に、各加速電圧における Y/Ba 及び Cu/Ba の比を示す。その結果、エッチング後の表面では as-grown の場合 (加速電圧=0V) に比べて、Y 元素の割合が増加する反面、Cu 元素の割合は減少傾向にあることが分かった。同様の結果は他の研究機関でも報告されており [120],[121],[116]、エッチングは薄膜の表面組成を Y-123 から変化させる作用をもつといえる。

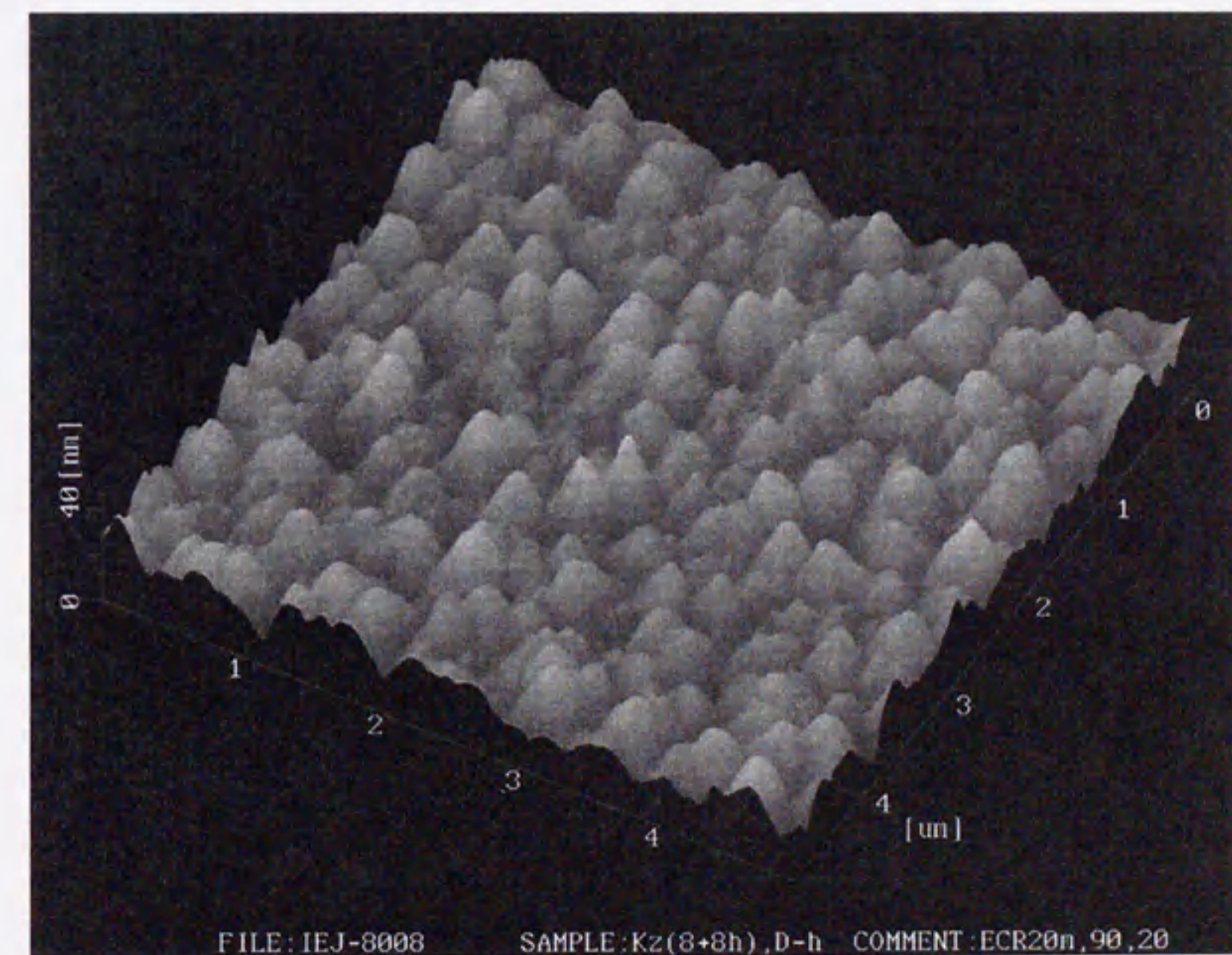


図 5.5: エッチング後の YBCO 薄膜表面の AFM 像

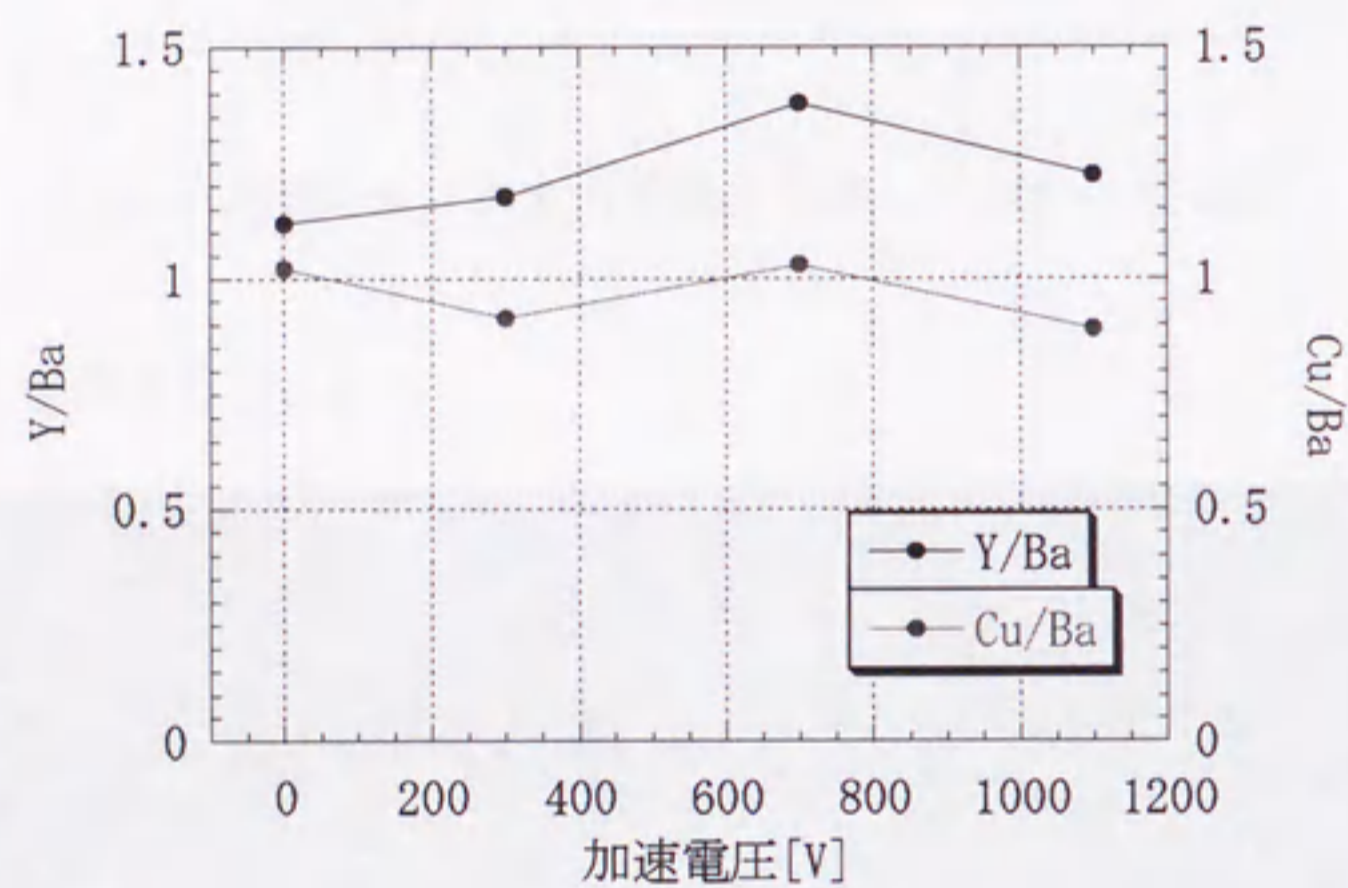


図 5.6: エッチング後の YBCO 薄膜表面における各元素の割合

5.4 表面処理を用いた積層型接合の特性

5.4.1 電流-電圧特性

図 5.7 に、 $V_{acc}=900V$ 及び $P_{ann}=1Pa$ の条件で作製された接合の $I-V$ 特性を示す。接合は $70K$ 以下の全温度領域で RSJ 的な特性を示した。 $4.2K$ における J_c 及び R_n の値はそれぞれ $1.5 \times 10^3 A/cm^2$ 及び $1.7 \times 10^{-6} \Omega cm^2$ であった。次節で示す磁場変調率を考慮した $I_c R_n$ 積の値は $2.1mV$ と、従来の接合に比べて非常に大きな値が得られた。温度が低い場合には明瞭なヒステリシスが観測され、 $50K$ 以上の温度ではヒステリシスは消滅した。

5.4.2 磁場特性

この接合の、 $4.2K$ における I_c の外部磁場に対する変調パターンを図 5.8 に示す。 I_c は接合界面に平行に印加された磁場によって抑圧されたことから、接合を流れる電流はジョセフソン電流であることが確認された。 $4.2K$ における変調率は約 83% であった。

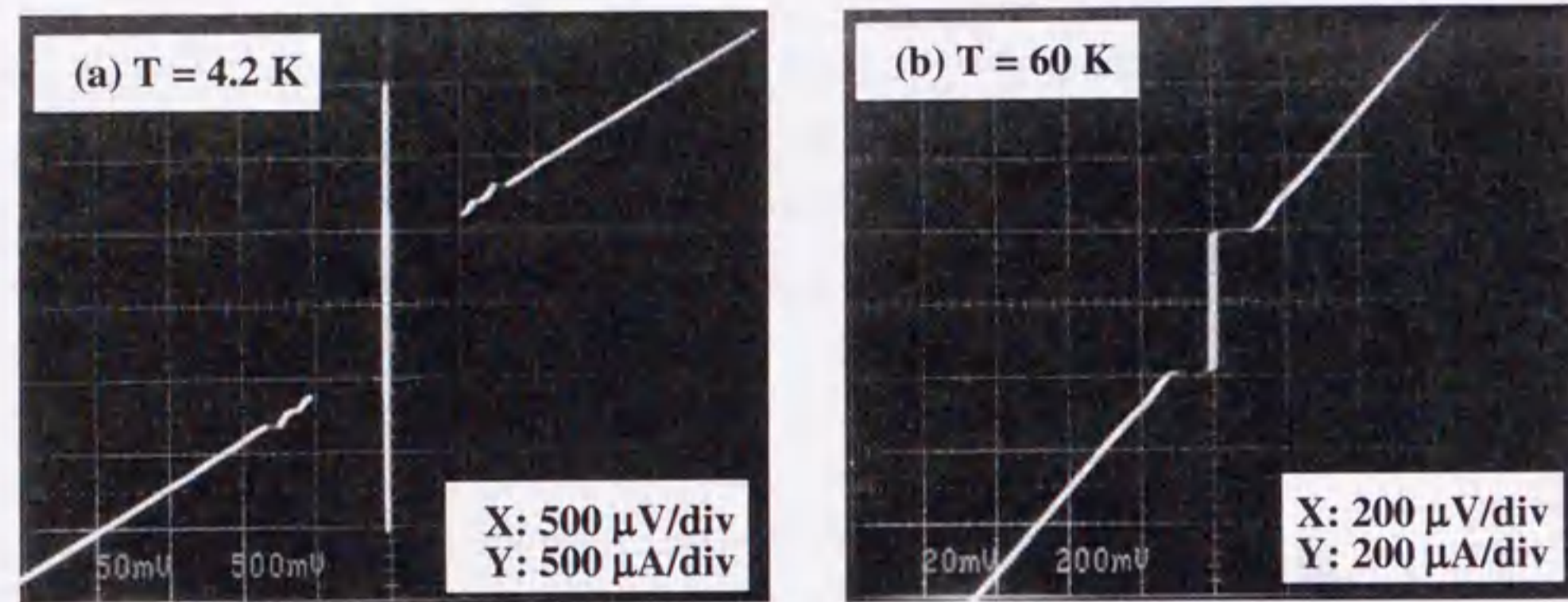


図 5.7: 表面処理による接合の $I-V$ 特性 ($V_{acc}=900V$ 、 $P_{ann}=1Pa$)

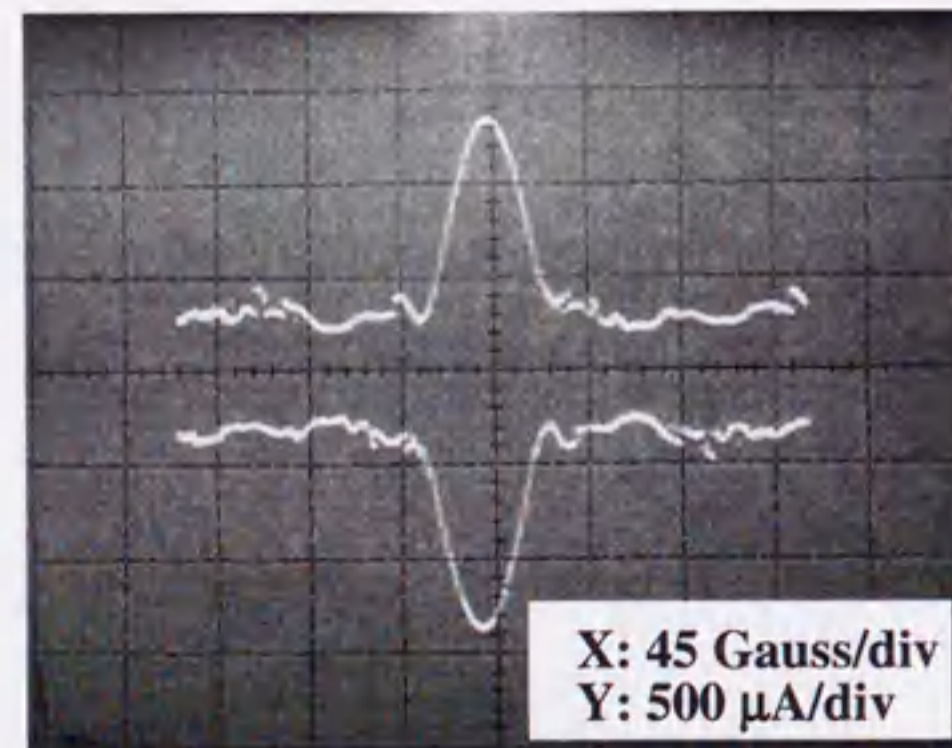


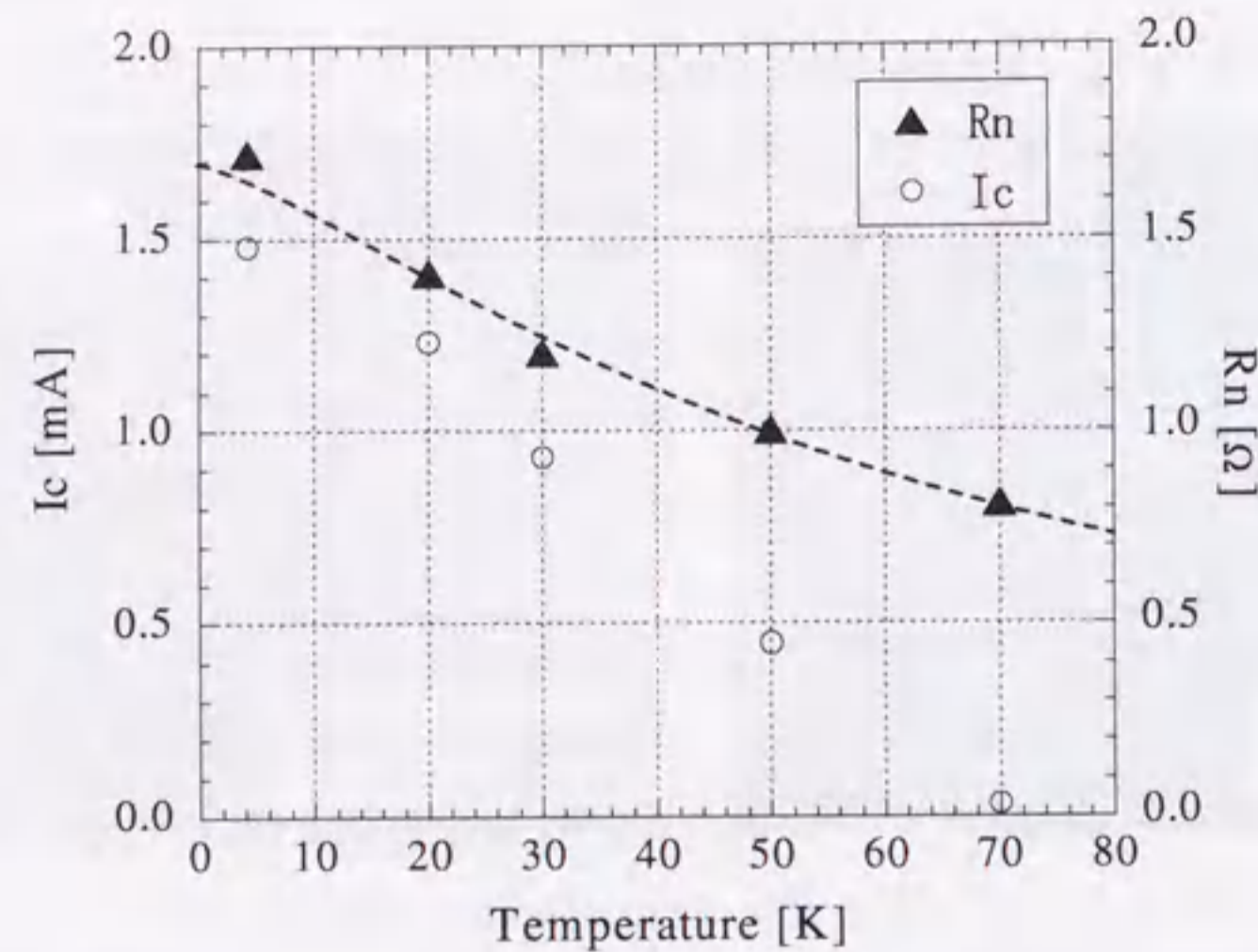
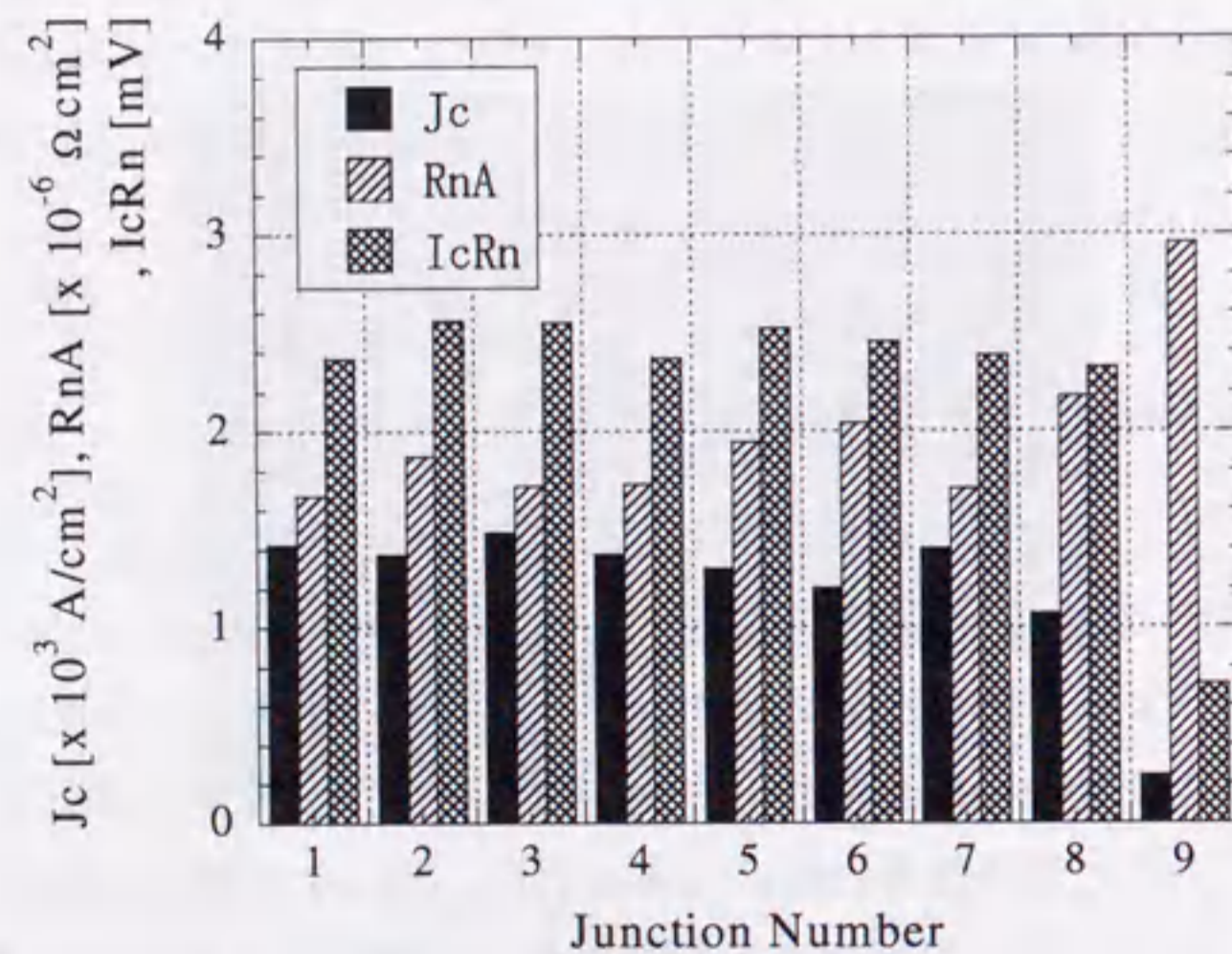
図 5.8: 外部磁場応答特性

5.4.3 温度特性

この接合の I_c と R_n の温度依存性を図 5.9 に示す。ここで R_n は、 $V_c \sim 3V_c$ 程度の電圧における微分抵抗の値とした。 I_c は温度に対してほぼ直線的に変化した。このような特性は、SIS 接合を意図して作製された他の高温超伝導体接合において報告されている特性と一致している。一方、 R_n は温度の増加とともに大幅な減少をみせた。これはランプエッジ型の IEJ において得られた結果（温度に対してほぼ一定）とは大きく異なった [25]。このような R_n の温度変化は 3.3.7 節と同様、局在準位を介したホッピング伝導によって説明できる。さらに、 $I-V$ 特性において、高バイアスでのコンダクタンスの上昇が観測された。この結果もまた、局在準位を介した準粒子の伝導が存在することを示している。図 5.9 中の破線は、Glazman-Matveev 理論 [100] によるフィッティングの結果を示す。伝導に寄与した局在準位の数を計算すると、2 個と見積もられた。また、温度に依存しないコンダクタンス成分 G_0 は $0.59S$ であった。この値は、 $4.2K$ における接合のコンダクタンスと等しい。従って、 $4.2K$ 付近の低い温度領域では直接トンネル又は共鳴トンネルによる弾性プロセスが、準粒子の伝導を支配していると考えられる。これらの結果から、本接合における準粒子の伝導には、弾性トンネルに加えて非弾性トンネルも関わっており、それが R_n-T 特性におけるランプエッジ型接合との違いを生じさせていることが分かった。積層型接合においては、下部電極表面に図 5.5 で示したような凹凸があることから、ランプエッジ型接合に比べてバリアの最適膜厚が大きくなる傾向がある。その結果、局在準位を介した非弾性トンネルの寄与が増加したのではないかと考えられる。

5.4.4 接合パラメータの均一性

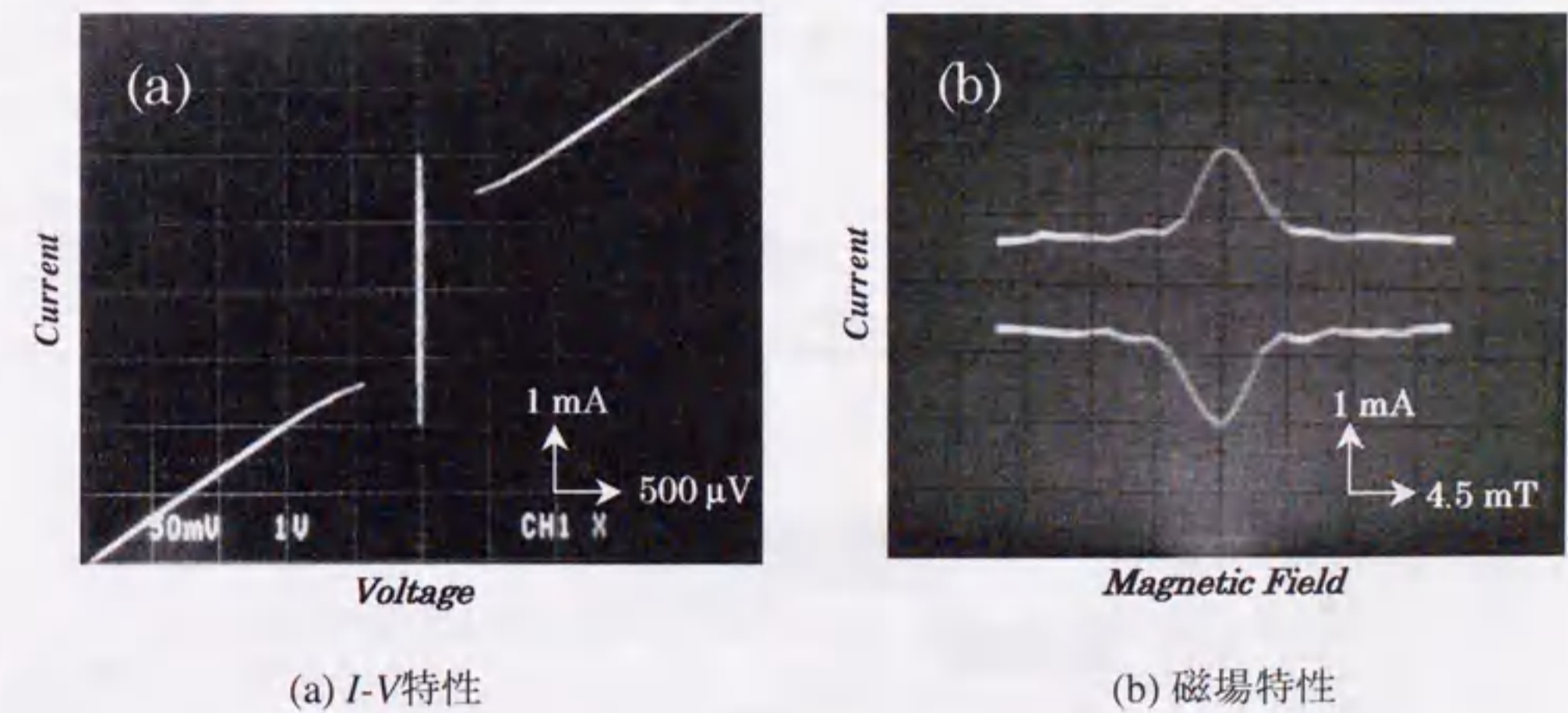
図 5.10 に、1 チップ内の 9 個の接合における I_c 、 R_n 、及び $I_c R_n$ の値を示す。 I_c と R_n 、 $I_c R_n$ 積に対する 1σ の値は、それぞれ 32%、20%、26% であった。ただし、9 番の接合におけるパラメータの値は他の値から著しくずれていることが分かる。この接合においては、接合領域内に析出物などの欠陥を偶発的に含んでしまった可能性が考えられる。そこで、もしこの接合を除いて考えれば、残りの 8 接合に対する 1σ の値は、それぞれ 10%、10%、4% と計算され、非常に優れた均一性をもつといえる。

図 5.9: I_c 及び R_n の温度依存性図 5.10: 1チップ内の I_c 及び R_n 、 $I_c R_n$ の値

5.4.5 加速電圧及びアニール圧力依存性

実際の回路に接合を用いるためには、接合パラメータの値を設計値どおりに変化させることが必要である。すなわち、接合特性の制御性が求められる。一般に、IEJはエッチング条件やアニール条件、上部電極の成膜条件などに対して非常に敏感であることが分かっている。そしてランプエッジ型接合においては、それらプロセスパラメータと接合特性の関係を明らかにするための研究が多くなされている。しかし、ランプエッジ型接合において得られた結果が、そのまま積層型接合に対しても成り立つかどうかは明らかではない。両者の間には、接合界面における角度や結晶方位、モフォロジーなどに違いがあることから、接合特性においても何らかの違いがあると考えた方がむしろ自然である。そこでこの節では、エッチング時の加速電圧 V_{acc} とアニール時のガス圧 P_{ann} を変化させて、接合特性への影響を調べた。

V_{acc} は 700V から 1500V まで変化させた。また、 P_{ann} は 10^{-4} Pa (すなわち高真空) から 40Pa まで変化させた。図 5.11 に $V_{acc}=1100$ V、 $P_{ann}=10^{-4}$ Pa で作製された接合の、4.2K における $I-V$ 特性と I_c の外部磁場応答特性を示す。4.2K における J_c 、 $R_n A$ 及び $I_c R_n$ 積は、それぞれ 2.0×10^3 A/cm 2 、 7×10^7 Ω cm 2 、0.98mV であった。また、変調率は 70% であった。

図 5.11: $V_{acc}=1100$ V、 $P_{ann}=10^{-4}$ Pa で作製された接合の特性 (@4.2K)

さまざまな条件下で作製された多くの接合は、このようにRSJ的な特性を示した。しかし、作製条件に関係なく、flux-flow的な接合もしばしばみられた。このような接合がみられるのは、下部電極として用いるYBCO薄膜の再現性の悪さが原因であると推測される。例えば、薄膜表面における析出物や穴などの欠陥や急峻な凹凸の存在、膜質の不均一性などは、バリアの形成に影響を与えると考えられる。図5.12に、さまざまな V_{acc} 及び P_{ann} のもとで作製された接合の4.2Kにおける磁場変調率を示す。図では、変調率の高いものほど濃い色で示してある。図から分かるように、変調率は作製条件によって大幅に変化した。しかしこれらの変化は、 V_{acc} と P_{ann} による本質的な効果ではなく、上記のような下部電極の膜質など、他の要因によるものであると思われる。ここで、 V_{acc} だけに注目すると、すべての V_{acc} において50%以上の変調率をもつ接合が得られていることが分かる。また、 P_{ann} についても同様のことがいえる。これらの結果から、バリア層は非常に広い範囲の処理条件において形成可能であることが分かる。

さらに、再び V_{acc} だけに注目して、各 V_{acc} における変調率の平均値を求めると図5.13のようになった。その結果、変調率の平均値は V_{acc} とともに増加することが分かった。これは、 V_{acc} が高いほどリークパスが減少することを示している。従って、より高い V_{acc} はピンホールのないバリアの形成を促進していると考えられる。一方、 P_{ann} に対しては明確な依存性はみられなかった。

次に、接合の J_c と R_nA に対する作製条件の影響を調べた。図5.14に、 V_{acc} に対する依存性のグラフを示す。 V_{acc} の増加にともなって、 R_nA は増加傾向にあるのに対して、

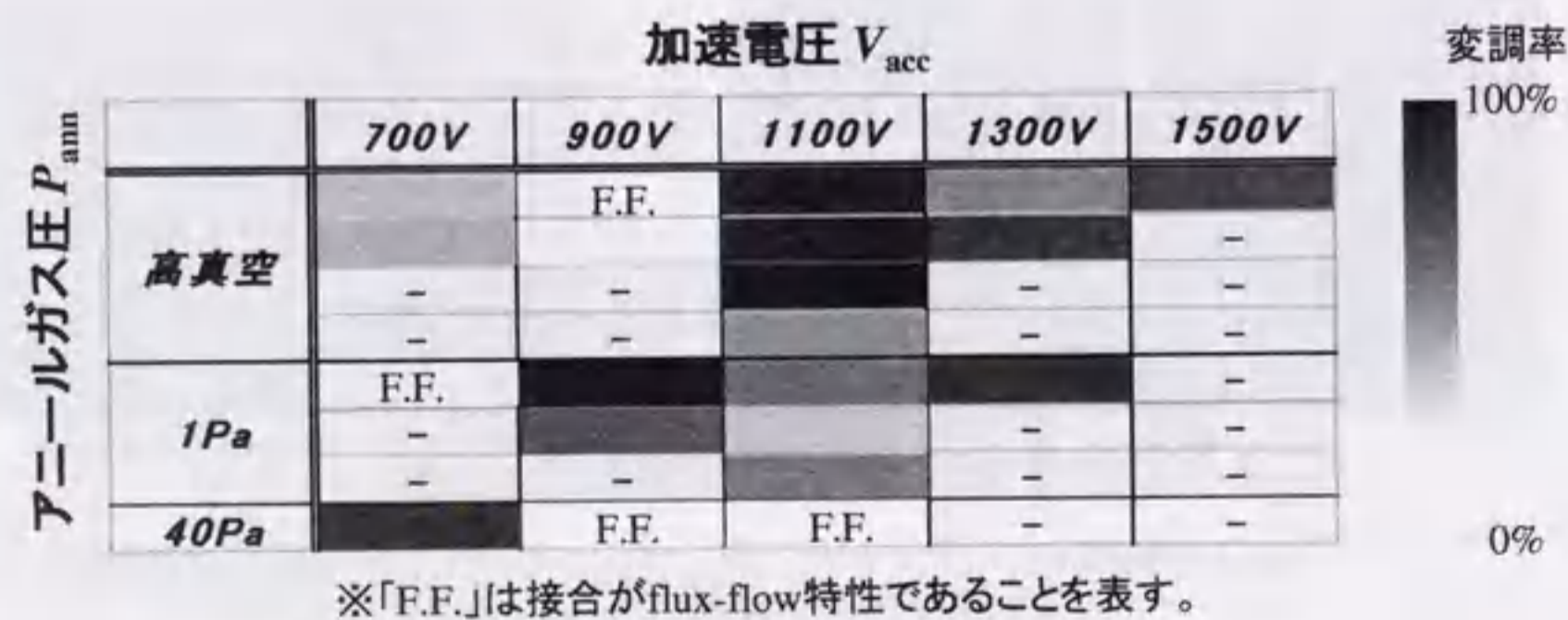


図 5.12: さまざまな条件下で作製された接合の磁場変調率 (@4.2K)

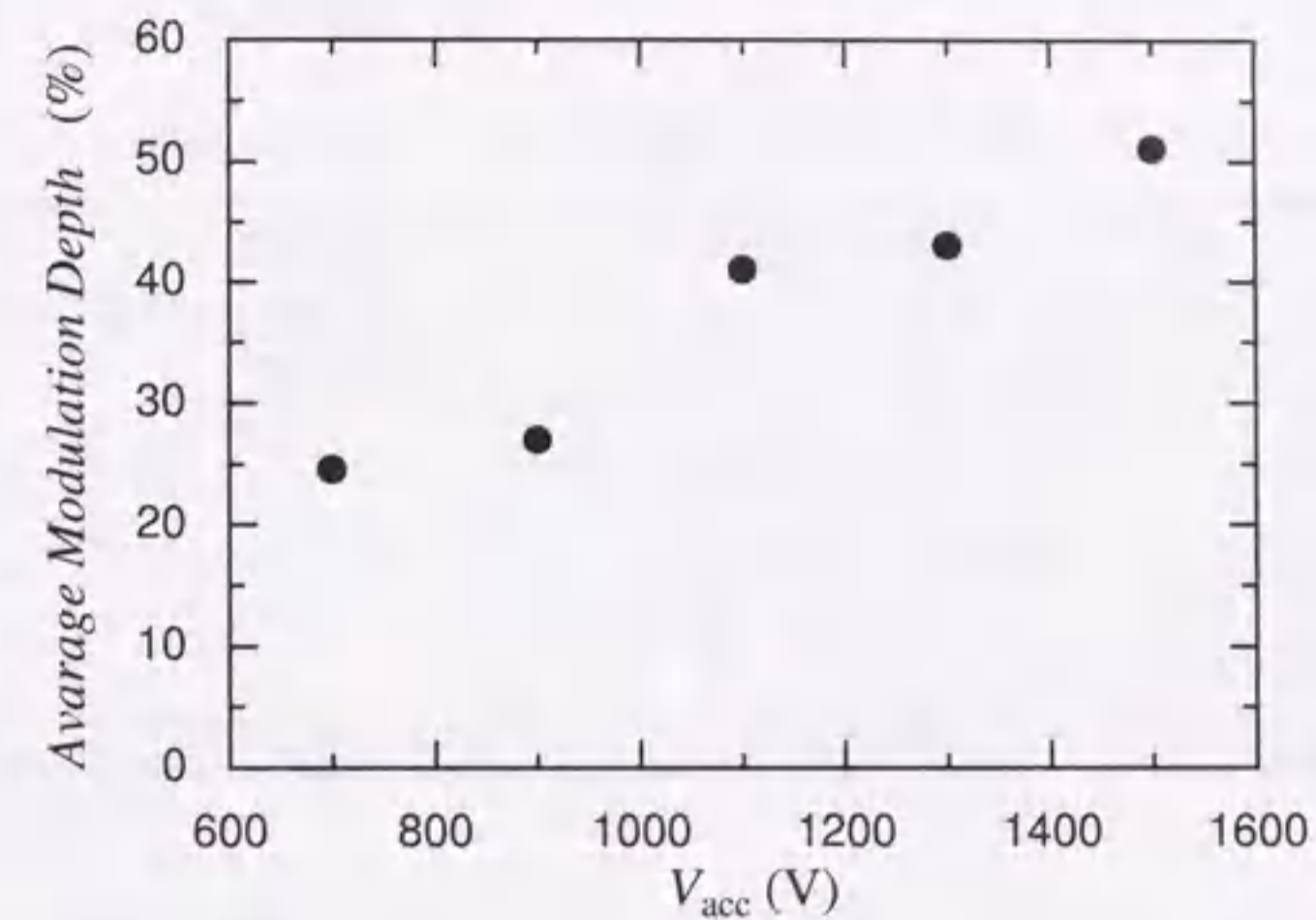
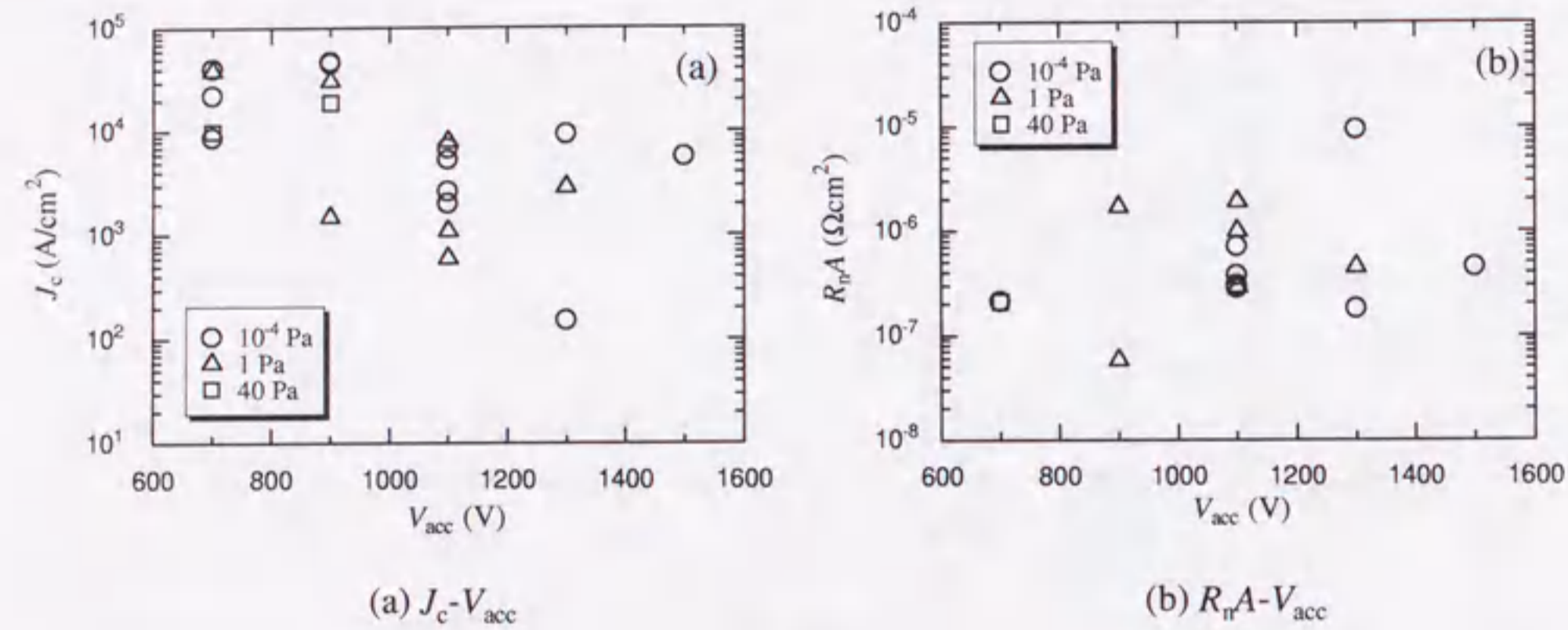
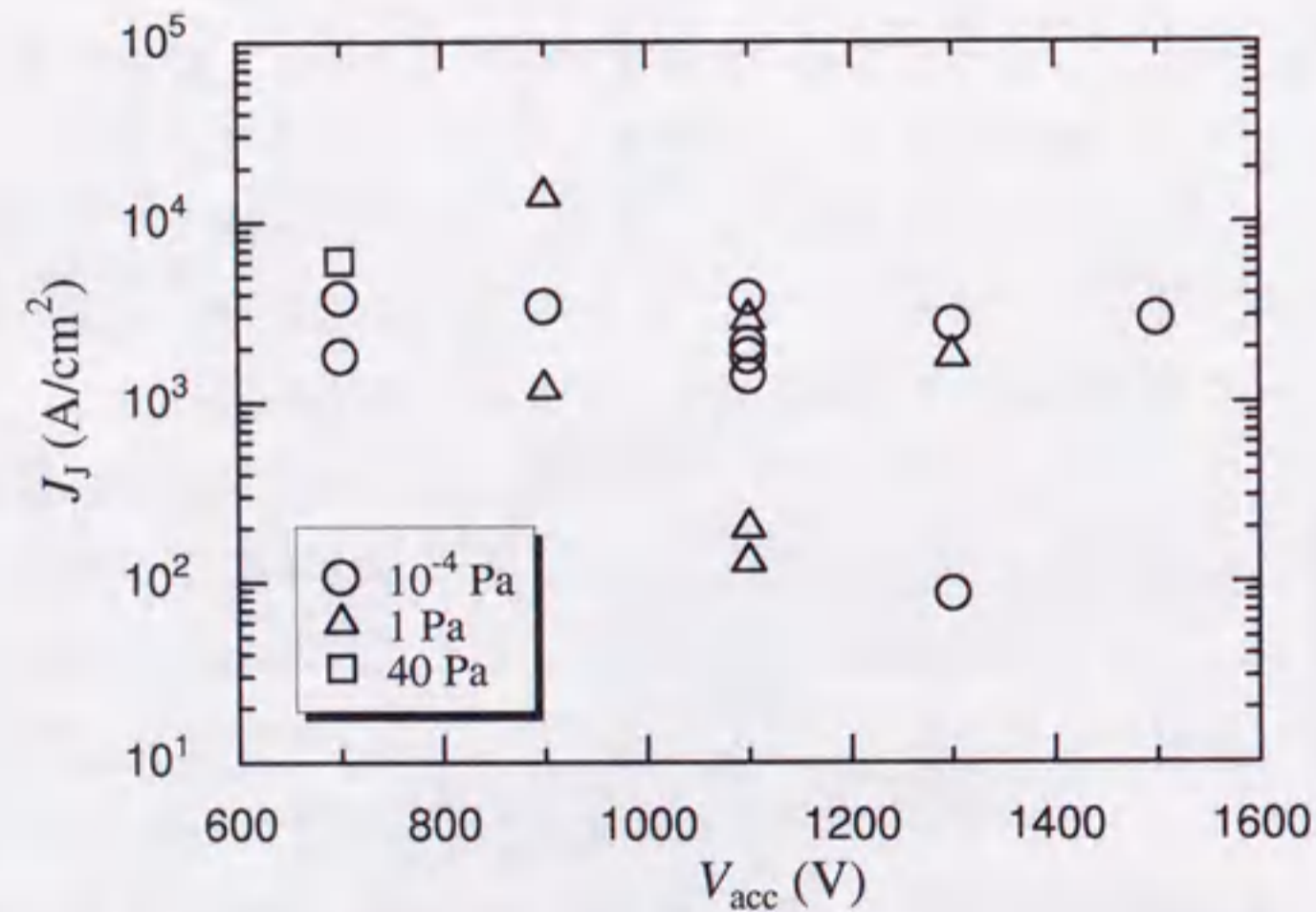


図 5.13: 各 V_{acc} における磁場変調率の平均値

J_c は減少する傾向があるようにみえる。しかしながら、接合電流は一定でないリーク電流を含んでいるために、各値は大きくばらついており、明確な依存性を確認することはできない。そこで、リーク電流の影響を排除するために、磁場変調率を用いて J_c におけるジョセフソン電流成分 (J_J) を計算してプロットすると図5.15のようになった。 J_J は、いくつかのデータを除き、 V_{acc} と P_{ann} のどちらに対してもほぼ一定であることが分かった。従って、図5.14における J_c や R_nA の変化は、上記のような V_{acc} の増加に伴うリーク電流の減少を反映したものであると考えられる。

一般的には、 V_{acc} と P_{ann} はアモルファス層の形成やその再結晶化に影響すると考えられる。実際、それらのプロセスパラメータによる J_c の制御がランプエッジ型接合において報告されている[121],[122]。それにもかかわらず、図5.15に示した結果は、それらに反しているように思われる。その原因のひとつとしては、 V_{acc} や P_{ann} 以外の要因による各値のばらつきが考えられる。他の要因によるばらつきが大きいために、 V_{acc} や P_{ann} に対する依存性が観測されなかった可能性がある。その一方で、5.4.3節でも示唆されたように、積層型接合とランプエッジ型接合とでは、バリアの形成機構が異なっており、それが V_{acc} 及び P_{ann} 依存性の違いとして表れた可能性も考えられる。いずれの場合にも、図5.15の結果は、これらのパラメータによる接合特性の制御には限界があることを示している。

図 5.14: V_{acc} と J_c 及び R_nA の関係図 5.15: V_{acc} とジョセフソン電流 (J_J) の関係

5.4.6 イオン入射角依存性

前節で、高い加速電圧はリーク電流の抑制に貢献することが分かった。しかし、ジョセフソン電流の大きさは V_{acc} や P_{ann} にあまり依存しないことも明らかになった。従って、接合特性の制御を可能にするために、他のプロセスパラメータを調べる必要がある。そこで、エッチング行程におけるイオンビームの入射角度に注目し、その影響について調べた。一般に、イオンビームによるエッチングレートは入射角によって変化することが知られている。このことは、入射角によって薄膜表面へのダメージの大きさが異なることを示唆している。この節では、バリアの形成における入射角の影響を調べるために、まず YBCO 薄膜の表面を AFM で観察し、異なる入射角でエッチングされた場合の比較を行う。さらに、実際にさまざまな入射角でエッチングされた下部電極を用いて接合を作製し、接合特性の入射角依存性を調べる。

まず、エッチング前の YBCO 薄膜の AFM 像を図 5.16 に示す。試料には、同条件で同時に成膜された二枚のもの (図 (a),(b)) を用いた。(a) と (b) で表面形状に違いがみられるのは、基板のヒータへの密着具合が異なったためであると考えられる。 $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ の範囲における $P-V$ の値はどちらも $40 \sim 52\text{nm}$ であった。なお、グレインの四角い形状は、劣化したカンチレバーの形状を反映したものであると考えられる。これら

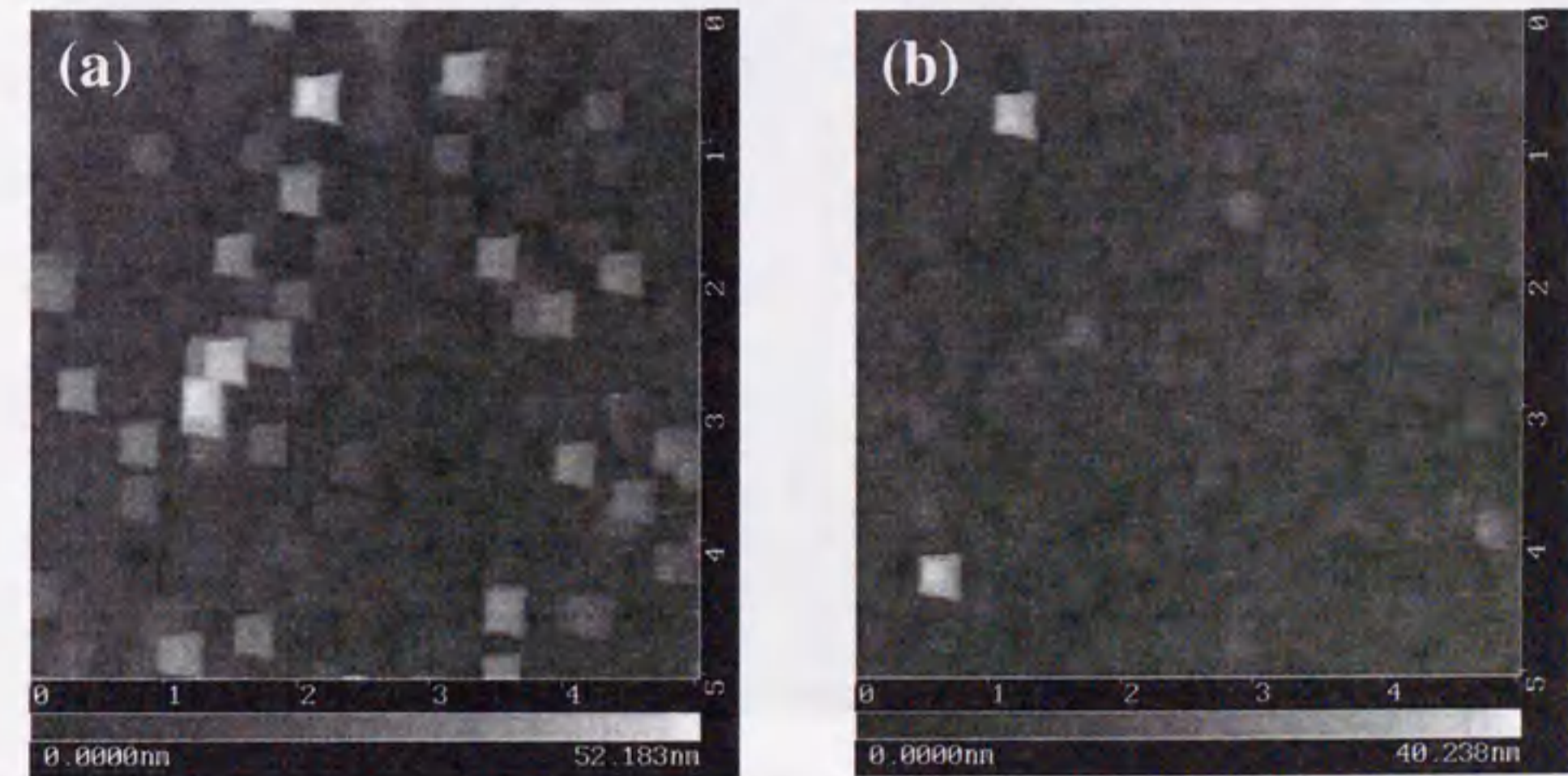
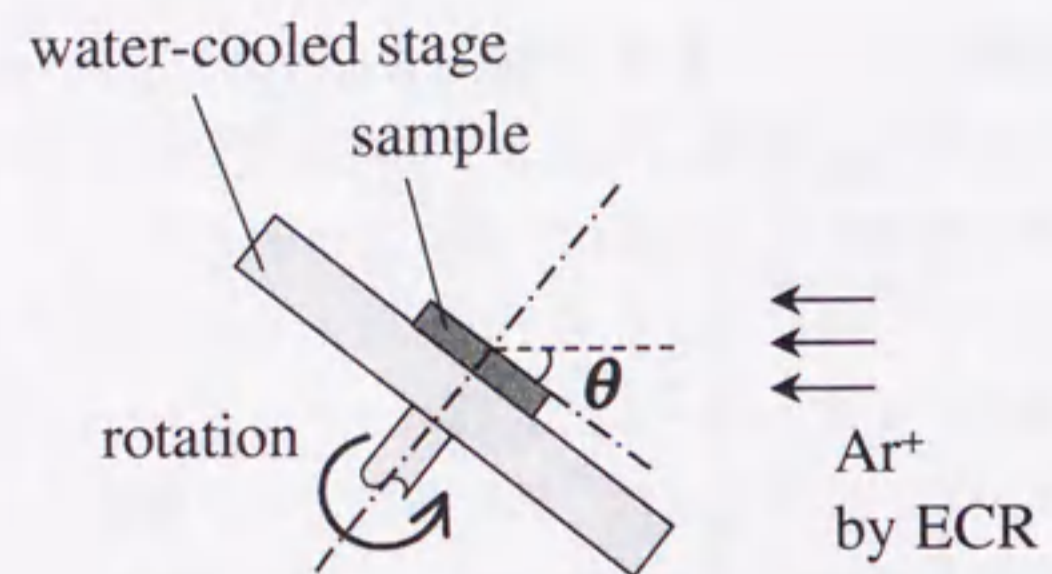


図 5.16: エッチング前の YBCO 薄膜表面の AFM 像



$\theta = 15^\circ, 30^\circ, 80^\circ, 90^\circ$

$V_{acc} = 1100 \text{ V}$

Gas flow = 1.0 sccm (Ar)

図 5.17: エッチング時のビーム入射角度

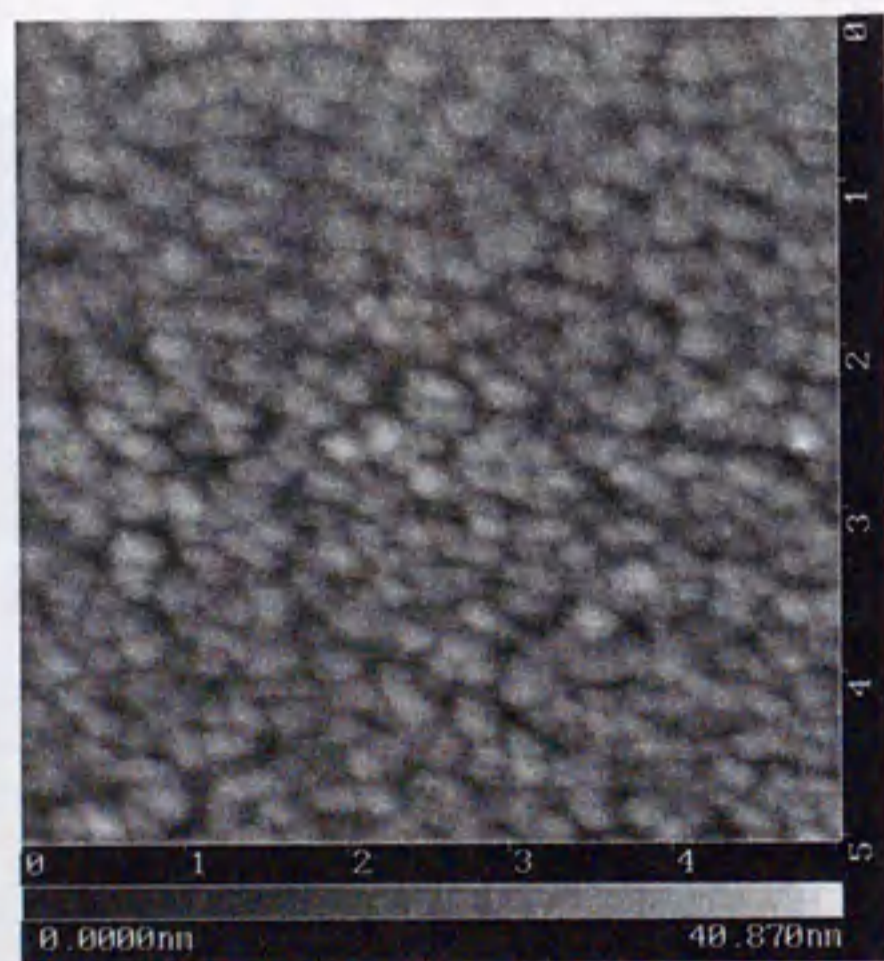
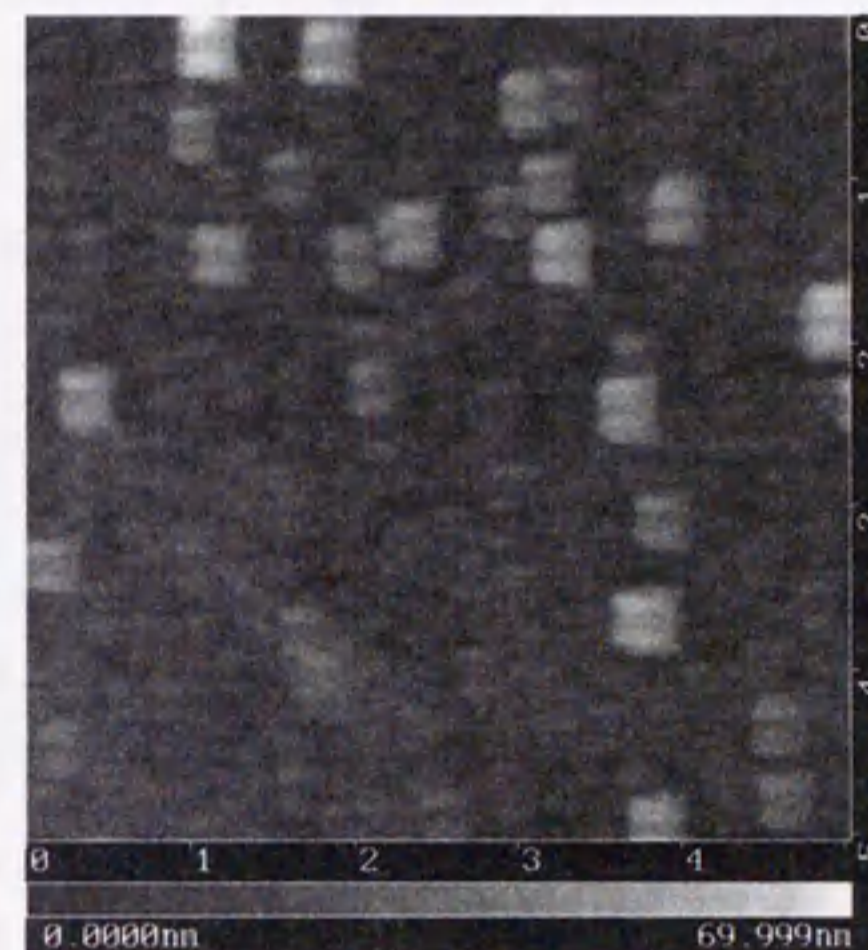
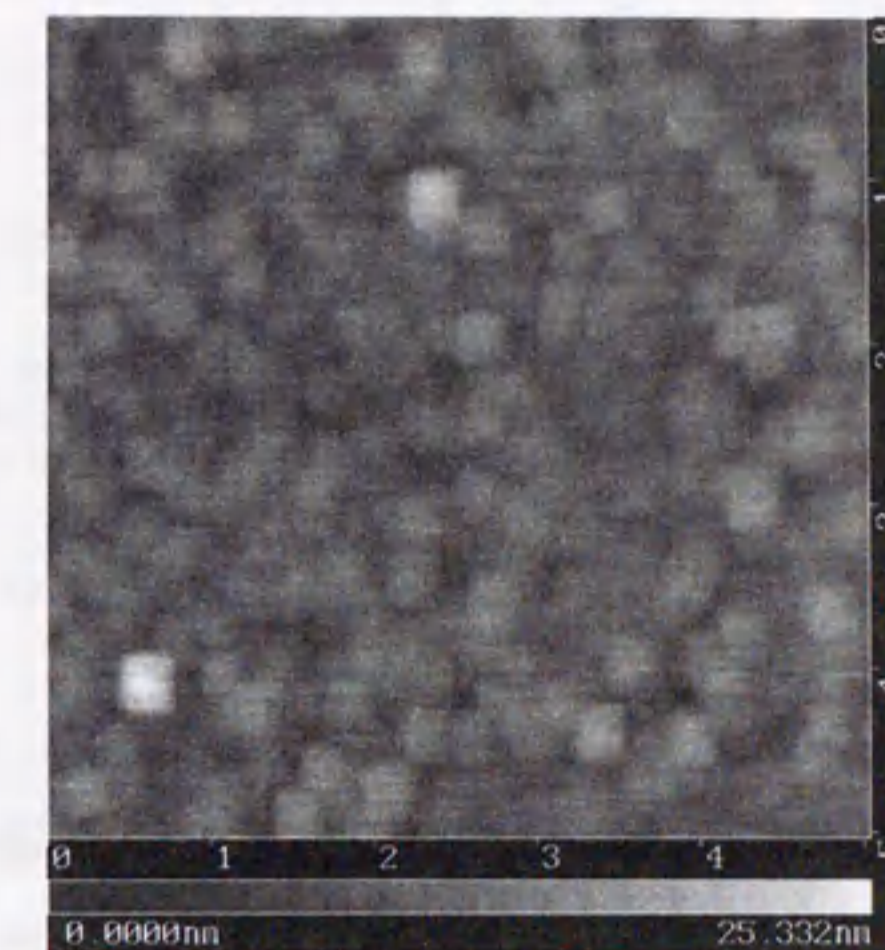


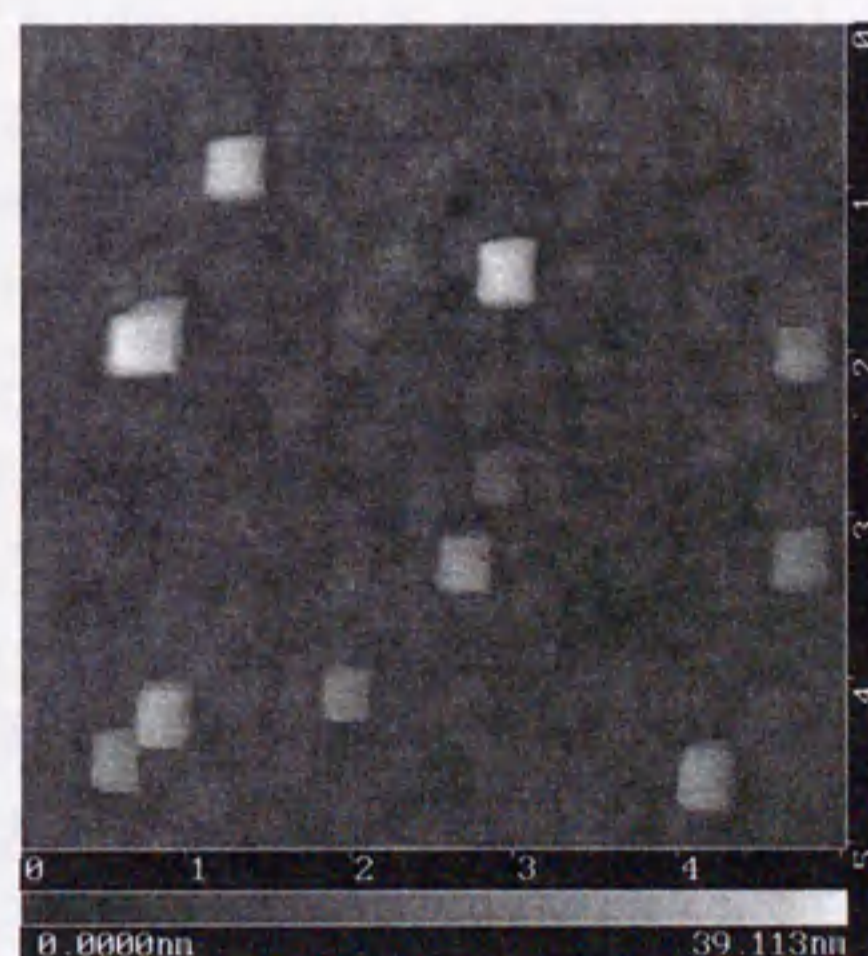
図 5.18: エッチング後の YBCO 薄膜表面



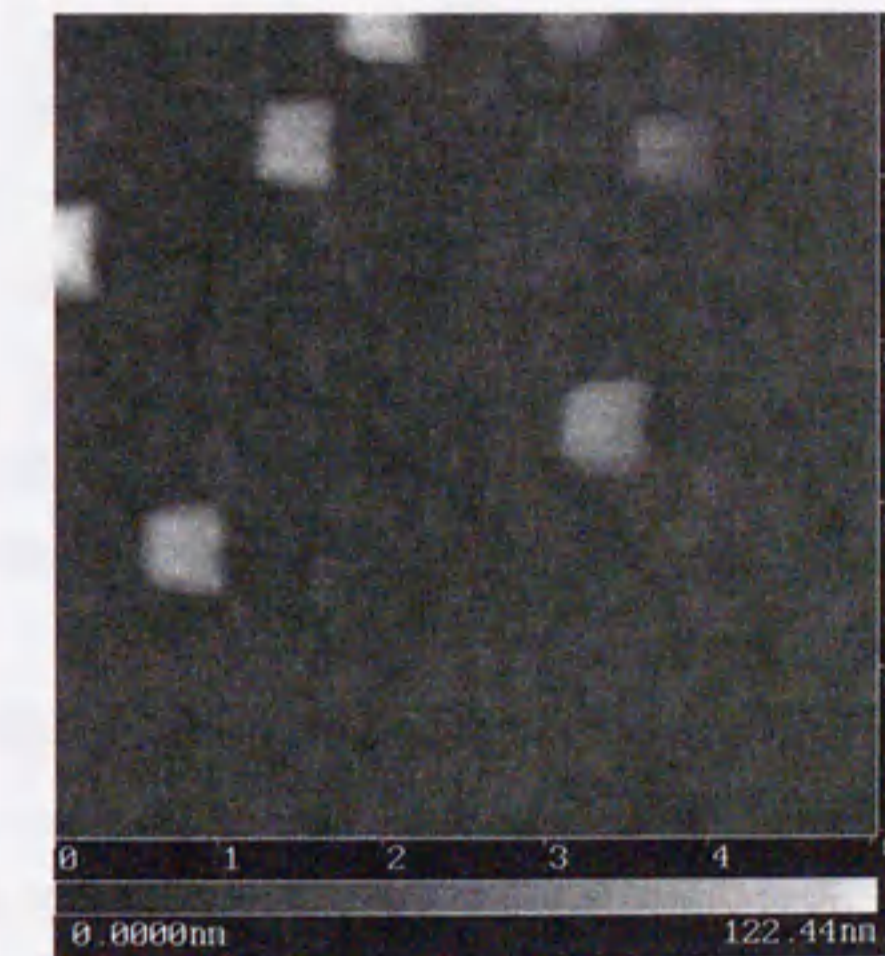
(a) 15° (析出物~50nm)



(c) 80° (析出物~20nm)



(b) 30° (析出物~35nm)



(d) 90° (析出物~100nm)

図 5.19: アニール後の YBCO 薄膜表面

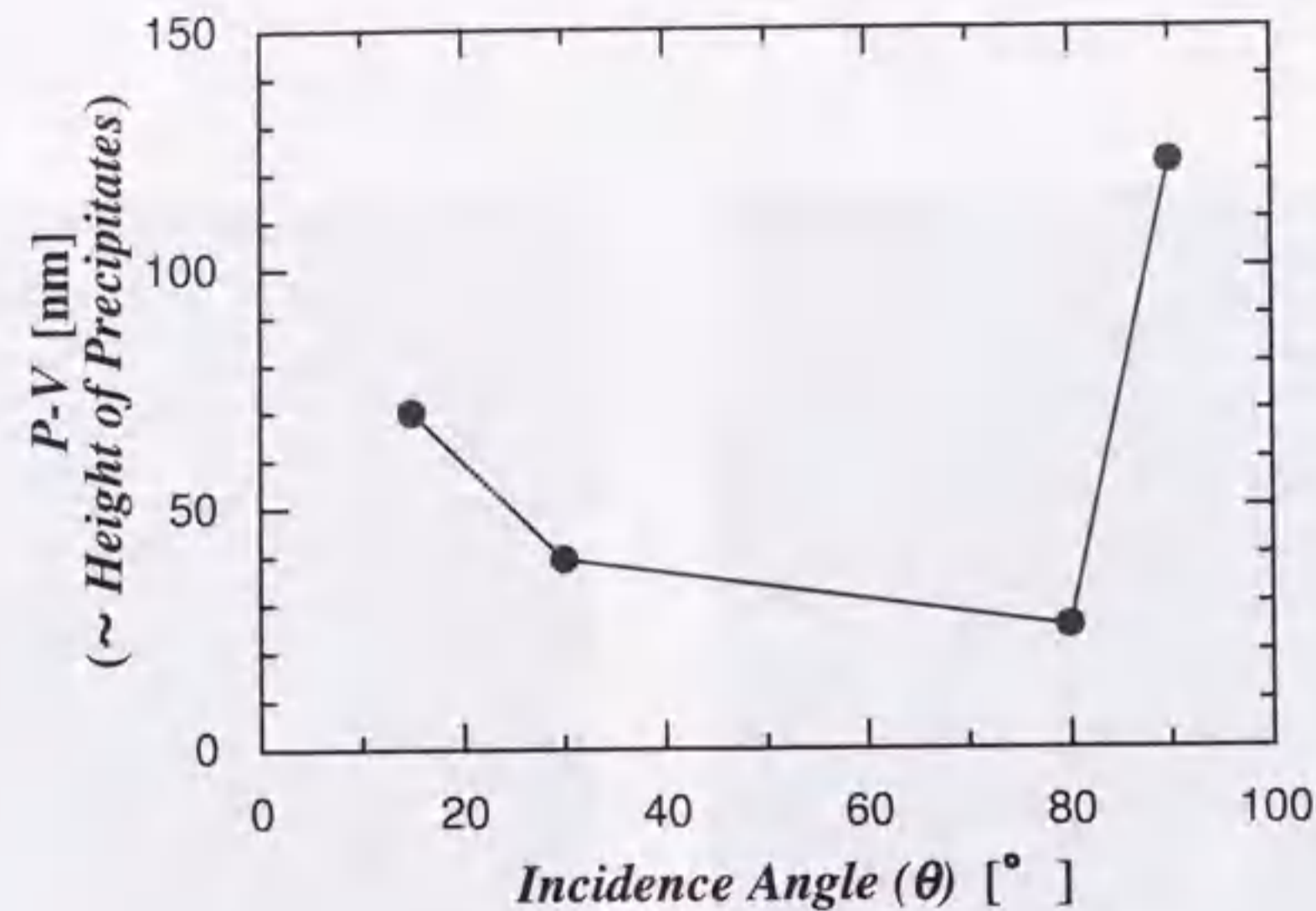


図 5.20: 析出物の大きさと入射角の関係

の試料をさらに半分ずつに割って、それぞれに対して15°と90°及び30°と80°という異なる入射角でエッチングを行った(図5.17)。このとき、その他のエッチング条件は、加速電圧:1100V、RF パワー:200W、電流密度:0.25A/cm²、導入ガス:Ar(1sccm)、エッチング時間:5~10分とした。

エッチング後の典型的な薄膜表面の様子を図5.18に示す。エッチング後の表面には、入射角による違いはみられなかった。また、析出物等もみられず、P-Vの値はどれも40~50nmであった。

次に、各試料に対して十分な酸素雰囲気中で15分間アニールを行った。基板温度は700°C、酸素ガス圧は1.3×10³Paとした。図5.19に、アニール後の各試料のAFM像を示す。どの試料においても表面に析出物の発生がみられた。エッチング後の薄膜表面には、組成比がY-123からずれたアモルファス層が形成されていると考えられ、析出物はそれらが再結晶化する際に生じたものと思われる。さらに、各試料におけるP-Vの値を入射角に対してプロットすると、図5.20のようになった。P-Vの値は入射角に依存して急激に変化した。このことは、エッチング時の入射角がアモルファス層の形成に影響していることを示唆している。図から、入射角が90°のときに、P-Vの値が

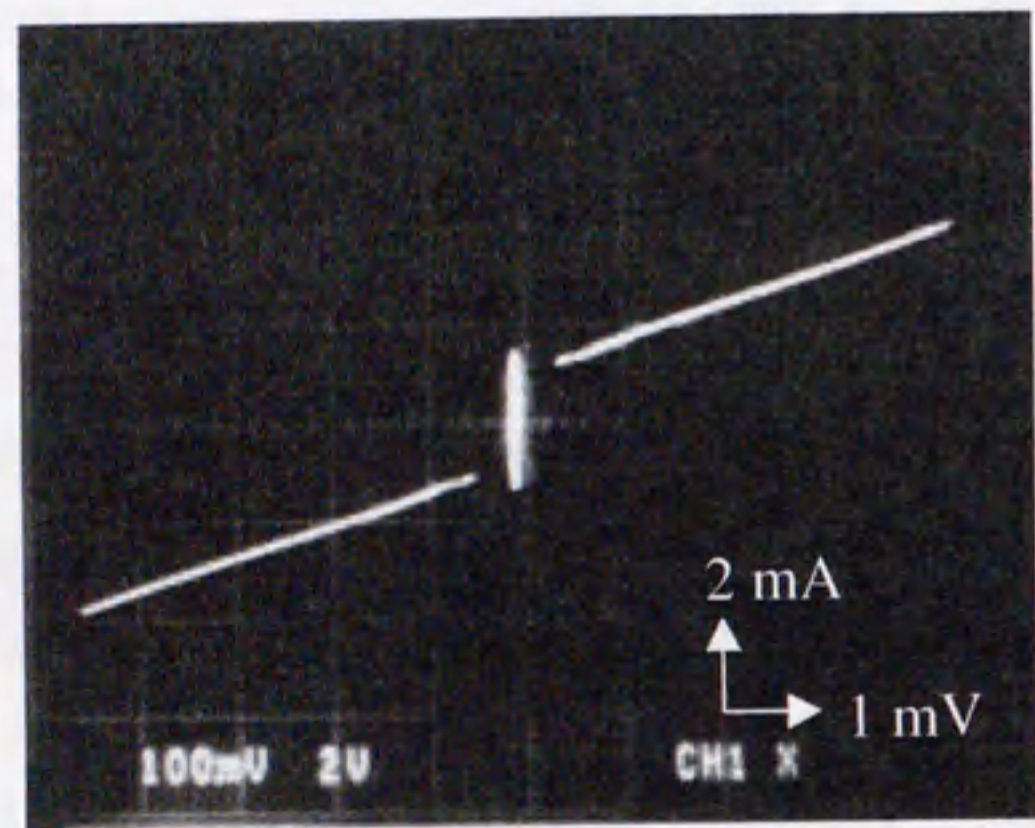
最大値となっていることが分かる。一方、入射角が30~80°のときに、P-Vは最小となった。以上の結果から、エッチング時の入射角が90°のときに、アモルファス層は最も厚いか、あるいは最も強く改質されていると考えられる。

次に、さまざまな入射角でエッチングされた薄膜を下部電極として用いて、実際に接合を作製した。エッチング条件は図5.17で述べた通りであり、アニール条件は温度:710°C、ガス圧:10⁻⁴Pa(高真空)とした。それ以外の作製条件は、5.2節で述べた通りである。

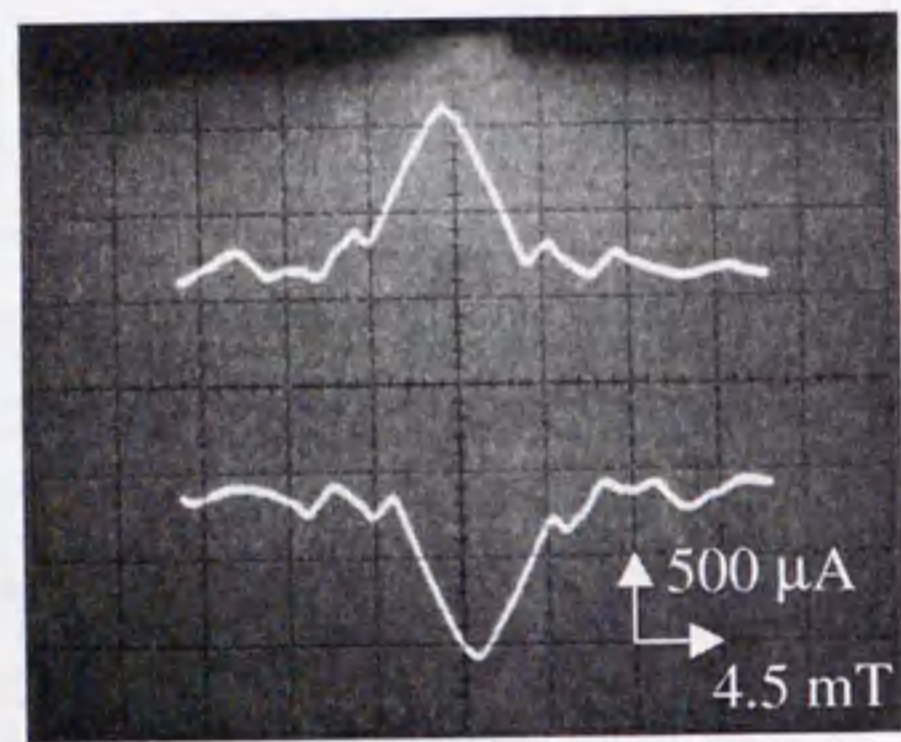
入射角が90°の場合に作製された接合の特性を図5.21に示す。接合は4.2KでヒステリシスをもつRSJ的な特性を示した。また、接合の I_c は外部磁場に対して周期的な変調を示し、変調率は4.2Kで66%、40Kで89%であった。4.2Kにおける J_c 及び変調率を考慮した $I_c R_n$ 積の値は、それぞれ1.6×10³A/cm²及び1.6mVであった。磁場特性から、4.2Kではやや「大きな接合」的な特性であることが分かるが、40Kでは「小さな接合」となって比較的良好なフラウンホーファーパターンを示した。一方、入射角が15~30°の場合の接合は、flux-flow特性又は大きな余剰電流を含むRSJ的な特性を示した。図5.22に入射角が30°の場合の接合特性を示す。4.2Kにおける J_c 及び $I_c R_n$ 積の値は、それぞれ1.8×10⁴A/cm²及び0.37mVであった。また、磁場変調率は4.2Kで25%、40Kで53%であった。「大きな接合」になっていることを考慮しても良好な特性とはいえないが、 J_c の値は90°の場合に比べて一桁以上増加した。

図5.23にさまざまな入射角でエッチングされた接合における J_c の値を示す。図から J_c は入射角に依存して変化していることが分かる。 J_c の値は30°付近で最大値となり、90°付近で最小値となった。さらに、磁場変調率から J_c のジョセフソン電流成分(J_J)を計算して、図5.23に示した。15°と80°の接合はflux-flow的な特性であったために、 J_J を求めることはできなかった。しかし、30°における J_J の値は J_c の場合と同様、90°の場合に比べて大きな値となっていることが分かった。従って、偶発的なピンホール等による余剰電流の影響を排除することができれば、 J_J の値は J_c と同様な依存性を示すことが推測される。

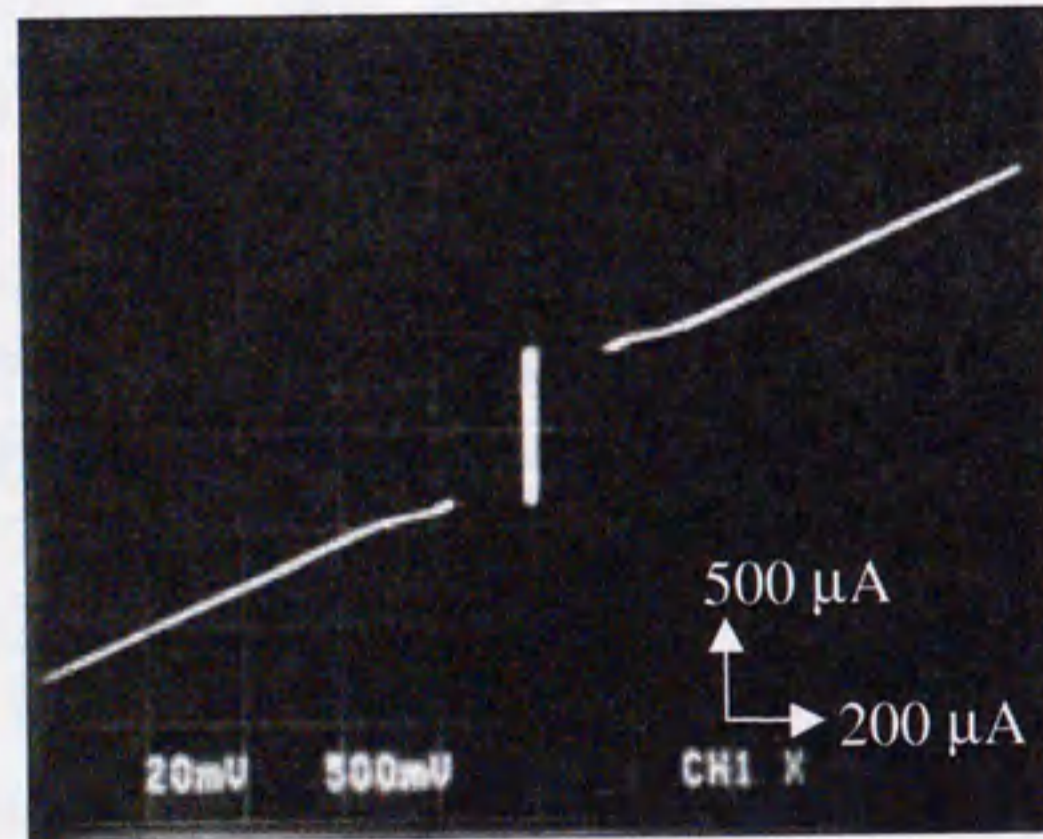
これらの結果は、バリア膜厚はエッチング時の入射角度に依存し、30°の時に最も薄く、90°の時に最も厚くなることを示唆している。このことは、薄膜表面のAFMによる観測結果の傾向と一致する。入射角が90°よりも小さい場合には、バリア膜厚が非常に薄くなるために、下部電極の凹凸等によるピンホールが生じやすくなる。このため、15~80°で作製された接合は、flux-flow特性又は大きな余剰電流を含む特性を



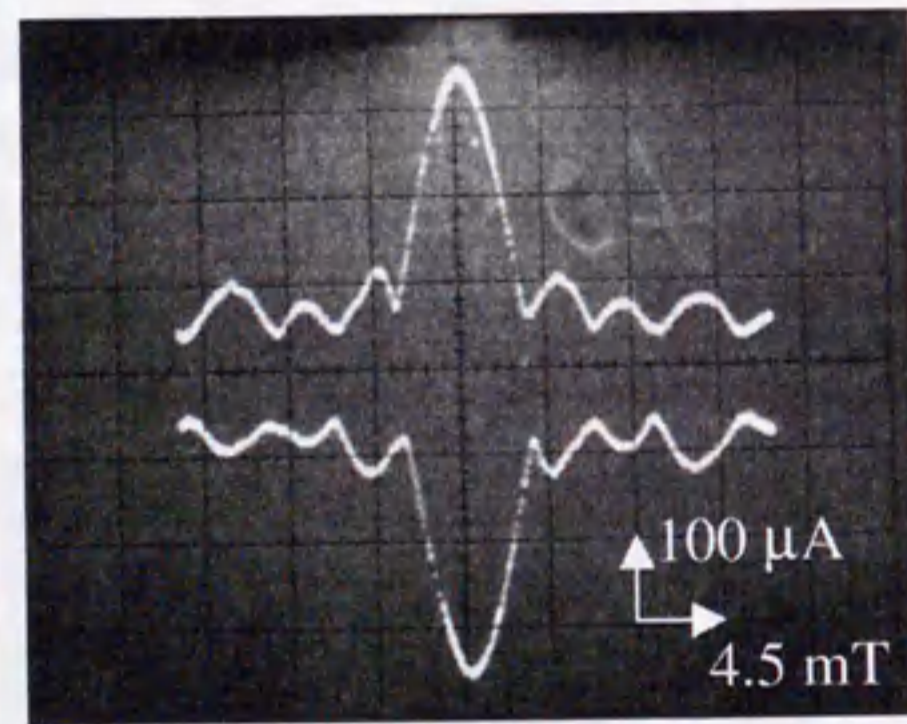
(a) $I-V$ 特性 (@4.2K)



(b) I_c-B 特性 (@4.2K)

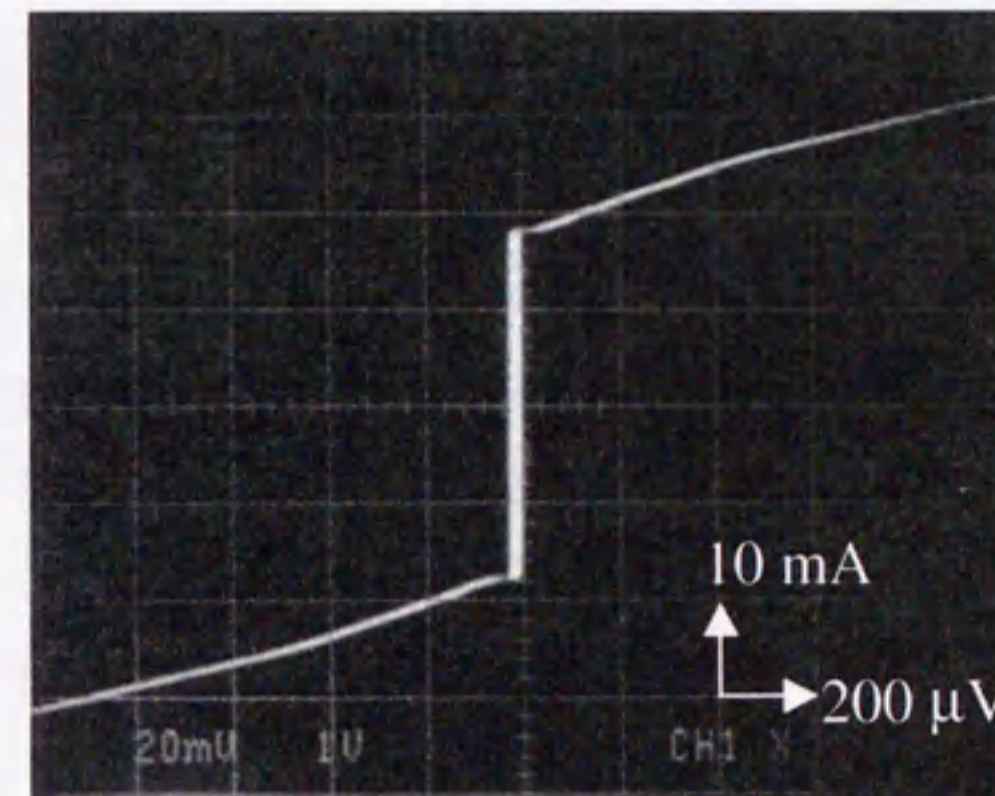


(c) $I-V$ 特性 (@40K)

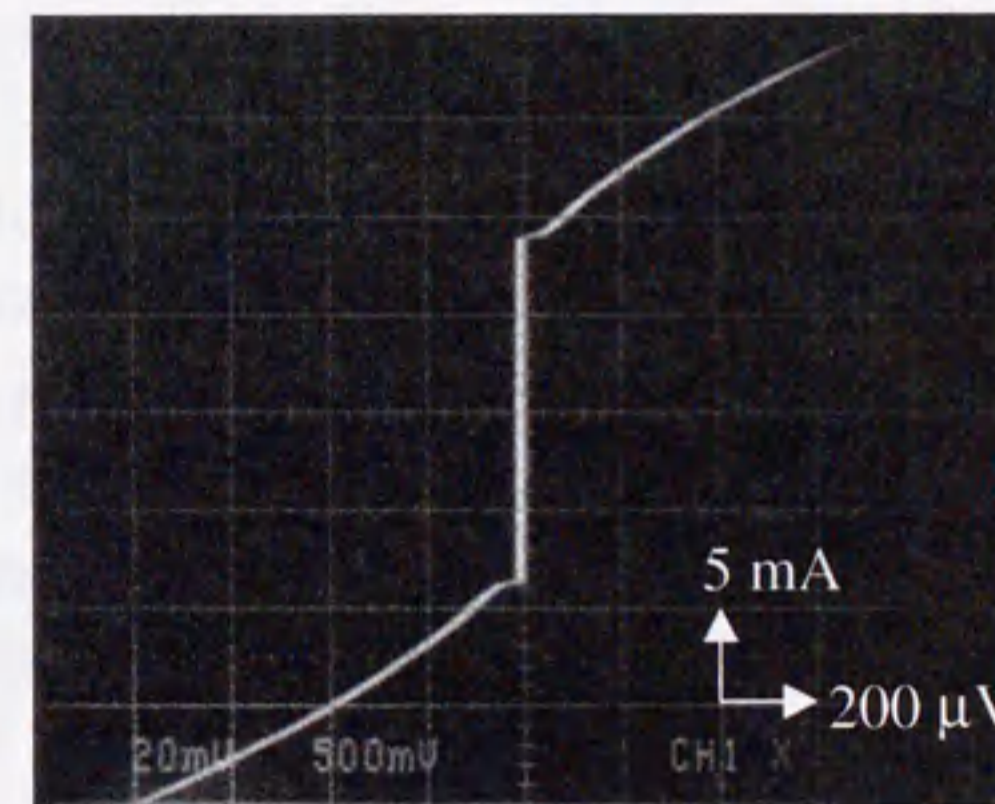
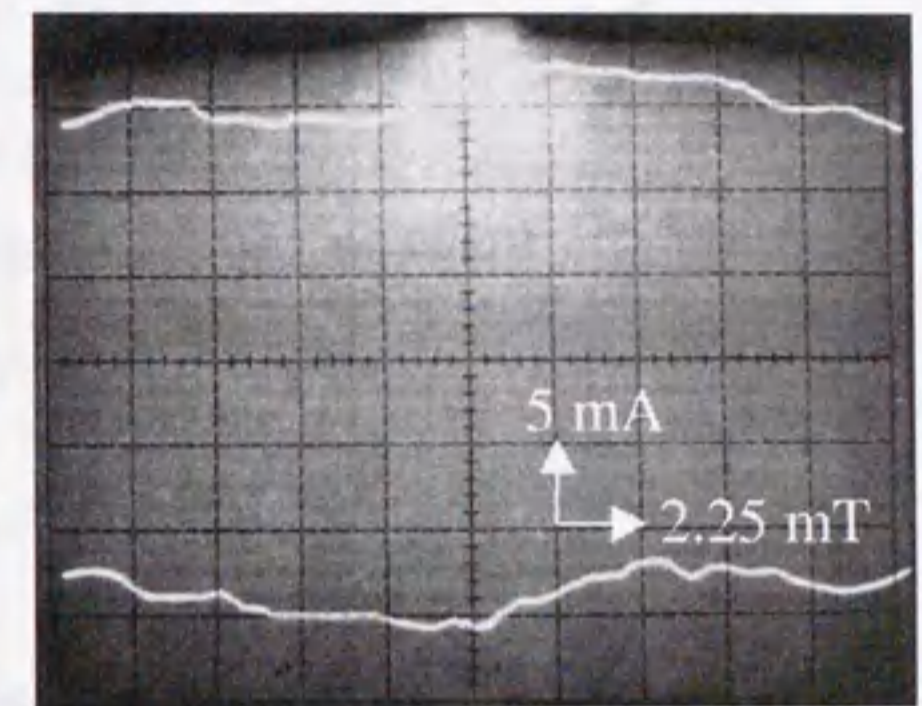


(d) I_c-B 特性 (@40K)

図 5.21: 入射角=90° の場合の接合特性



(a) 4.2K



(b) 40K

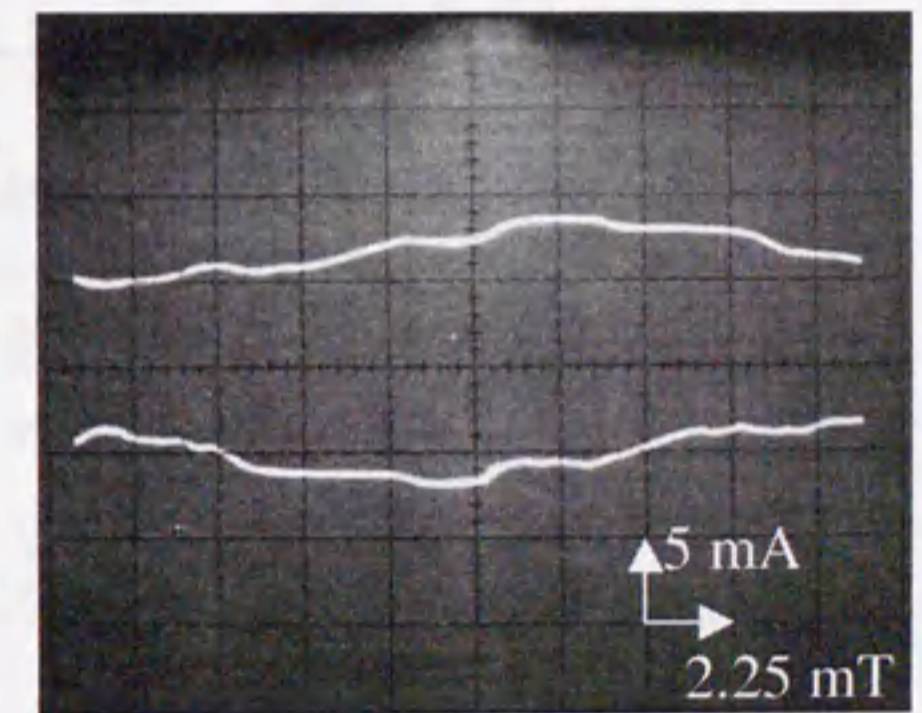


図 5.22: 入射角=30° の場合の接合特性

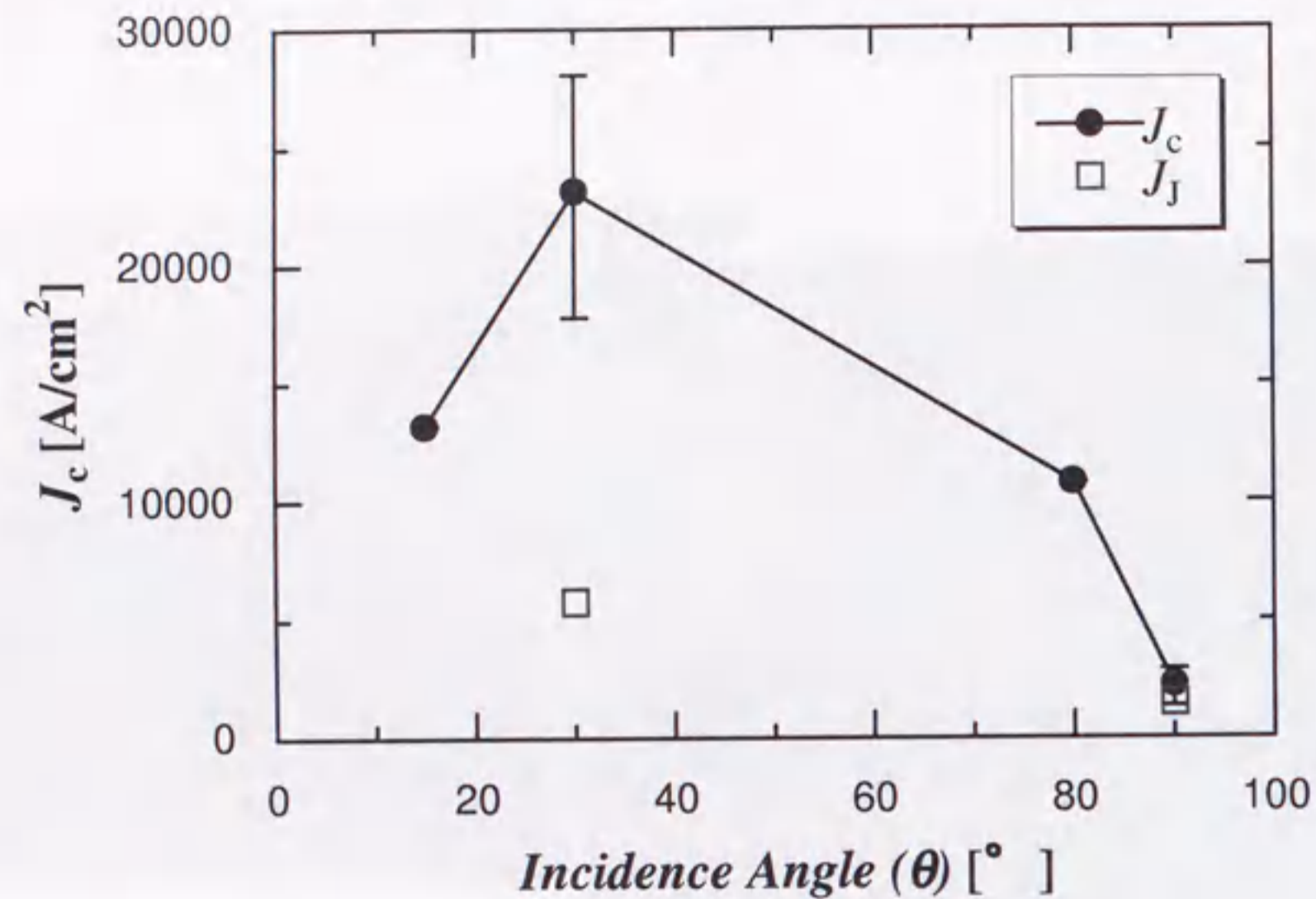
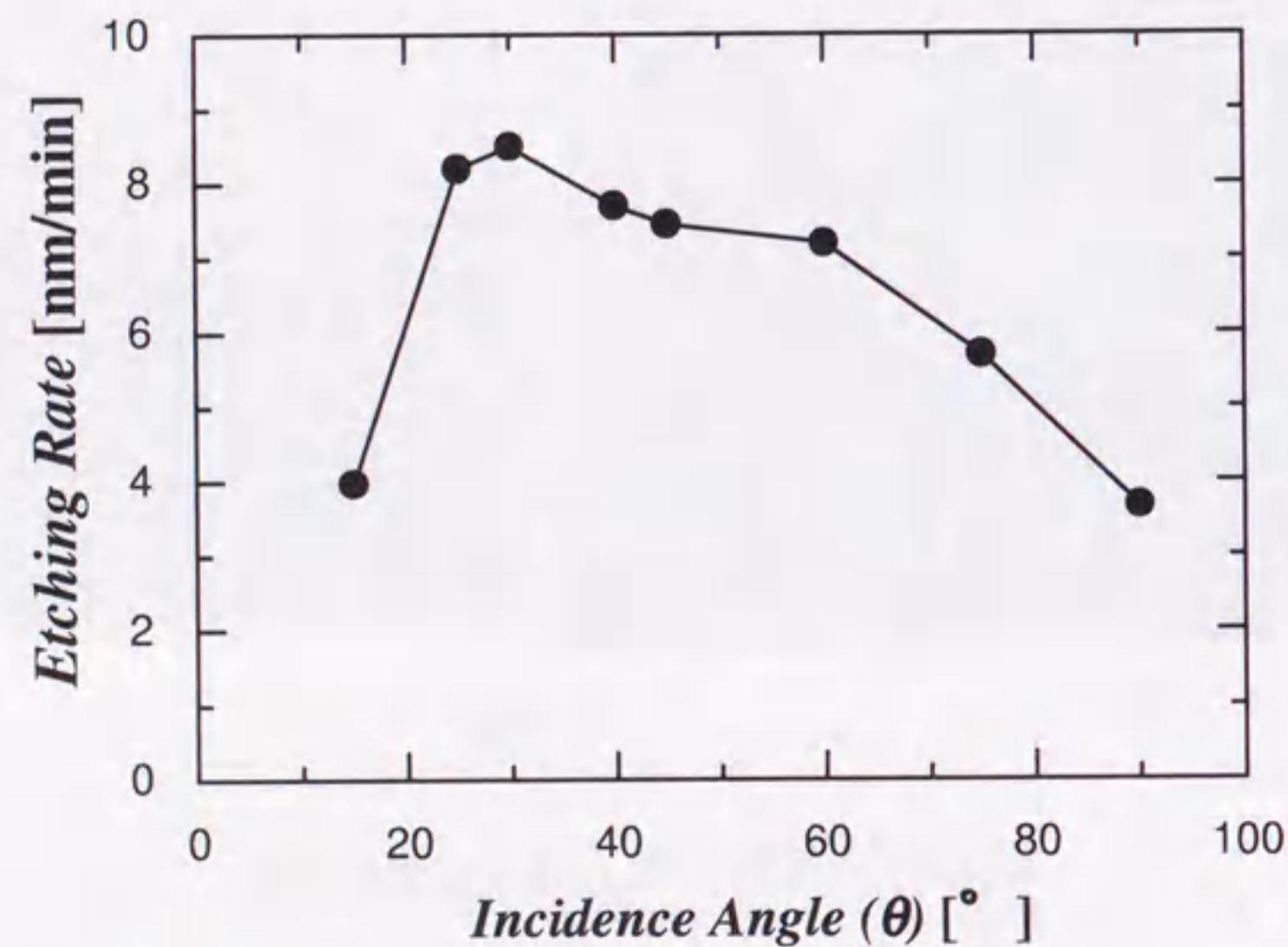
図 5.23: エッチング時の入射角と J_c の関係

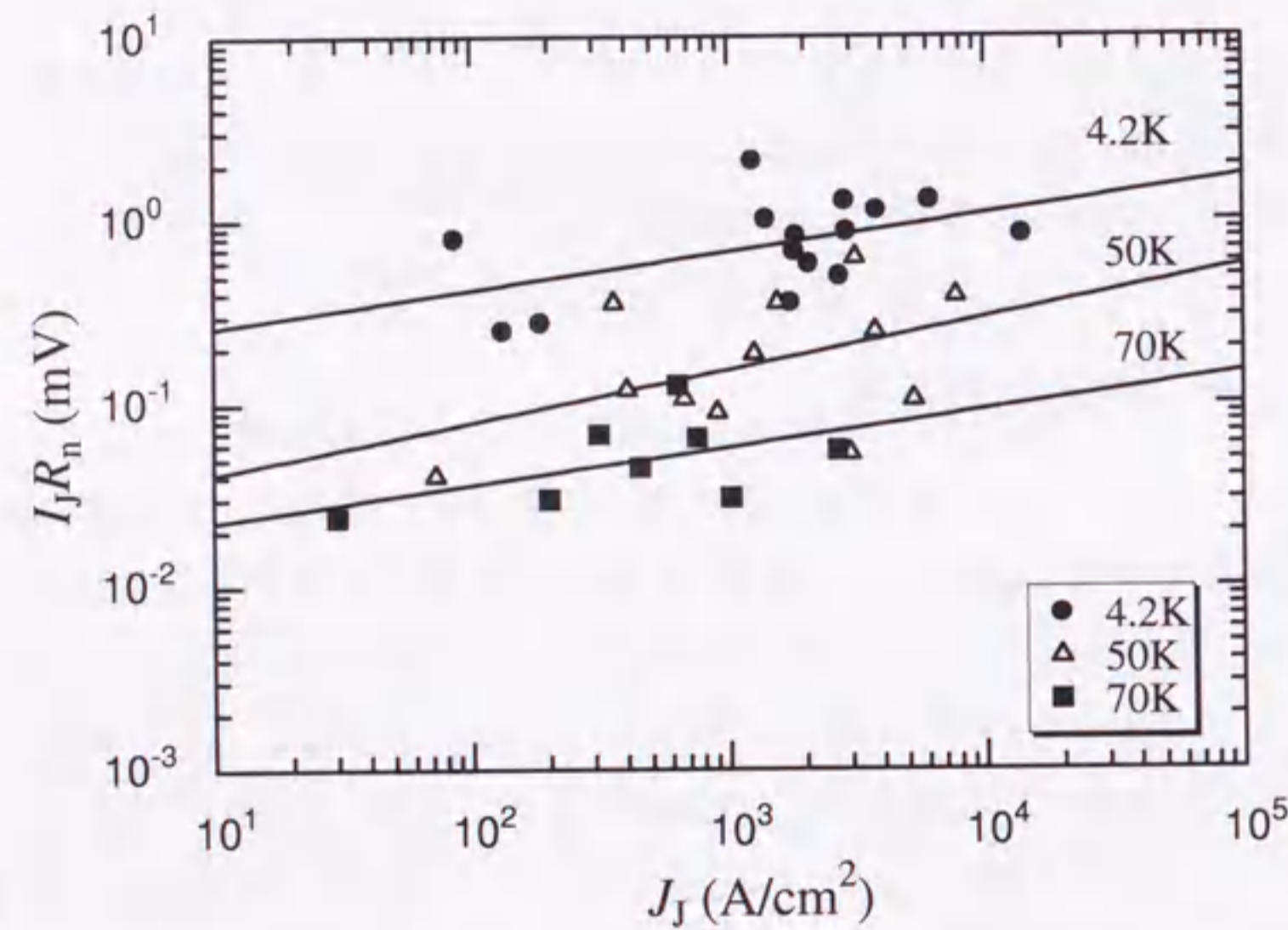
図 5.24: YBCO 薄膜におけるエッチングレートの入射角依存性

示したのではないかと考えられる。従って、何らかの方法（例えば下部電極の平坦化など）によってピンホールの発生を抑制することができれば、エッチング時の入射角は接合の J_c を制御するための有用な方法として用いることができると考えられる。

バリア層又はアモルファス層の膜厚が、以上で示したような入射角依存性を示す原因として、三つの要素を考えることができる。それらは、エッチングレート、飛来イオンにおける運動エネルギーの垂直方向成分、及び薄膜表面におけるイオンの密度である。図 5.24 に、YBCO 薄膜におけるエッチングレートの入射角依存性を示す。エッチング条件は先ほどの実験と同じである。図の曲線の形は、図 5.23 に示した J_c に対する曲線の形と非常によく一致していることが分かる。このことは、エッチングレートとバリア膜厚の間に強い関係があることを示唆している。しかし、バリア層に対するこれらの要素の影響についてはまだはっきりとは分かっておらず、今後バリアの形成メカニズムについて更なる研究が必要である。

5.4.7 $I_c R_n$ 積の J_c 依存性

図 5.25 に、これまでにさまざまな条件下で作製された接合の、各温度における $I_c R_n$ 積と J_c の関係を示す。図に示した $I_c R_n$ 積及び J_c の値は、変調率をかけてジョセフソン電流成分のみを考慮したものである。値のばらつきが大きいものの、 $I_c R_n$ 積はどの場合にも J_c の 0.2 ~ 0.3 乗に比例して増加していることが分かる。一般に、準粒子の伝導が共鳴トンネルである場合には、 $I_c R_n$ は J_c の 0.5 乗に比例して増加することが知られている（3.3.8 節参照）。一方、準粒子が直接トンネルしている場合には $I_c R_n$ は J_c に依存しない。本接合において $I_c R_n \propto J_c^{0.2 \sim 0.3}$ の関係が得られたことは、少なくとも準粒子の伝導経路には、直接トンネルと共鳴トンネルの二つの種類が存在することを示唆している。このような特性は、ランプエッジ型の接合において得られた結果と一致している。

図 5.25: $I_J R_n$ と J_J の関係

5.5 まとめ

この章では、表面処理によるc軸配向積層型ジョセフソン接合の作製について述べた。これらの接合において、バリア層はYBCO薄膜表面におけるイオンエッチング及びアニール処理により形成された。その結果、接合はRSJ的な $I-V$ 特性を示し、4.2Kにおける $I_c R_n$ 積の値は2.1mVと、従来の積層型接合に比べて高い特性が得られた。また、同一チップ内の接合特性における優れた均一性の可能性も示された。さらに、作製条件の検討を行った結果、エッチング時のビーム入射角によって I_c の制御が可能であることが分かった。

しかし、これらの接合においても、各チップ間における接合特性の再現性が課題となった。 $I-V$ 特性における大きなヒステリシスの存在や、 I_c の外部磁場に対する変調周期などからは、第3章で示したPBCOをバリアに用いた接合同様、接合電流の接合面内における不均一性の存在が示唆される。本接合においてもやはり、下部電極表面における凹凸や結晶性などYBCO薄膜自体の品質が、接合特性に影響していると考えられる。従って、接合特性の再現性を向上させるためには、今後下部電極の膜質の改善や平坦化などを行う必要があるかもしれない。その一方で、もともと表面処理という手法には、従来の堆積という手法に比べて、下部電極の表面形状に影響されにくいことが期待される。このような優位性を実現するために、新しい処理方法の模索や従来とは異なる発想によるバリア形成手法の検討なども求められる。また、表面処理プロセスには多くのパラメータが存在し、本章で得られた結果によってすべてが明らかになったわけではない。例えば、ランプエッジ型接合で報告されているようなより低加速電圧の状態でのエッチングについても検討する必要があるように思われる。また、表面平坦化やその他さまざまな効果をもつクラスターイオンビーム[127],[128]を用いたエッチングなども、今後検討する価値があるかもしれない。さらにバリアの形成には、アモルファス層の形成に加えて再結晶化も非常に重要な役割を果たすと考えられる。従って、上部電極成膜時の昇温の仕方や成膜条件などを含めたアニール条件についても、今後より詳細に検討することが必要である。

ところで、同様に表面処理によるバリアを用いたランプエッジ型接合においては、現在直面している均一性の限界やTEMによる観察結果などから、「ポイントコンタクト説」(3.3.9節参照)が最近盛んに議論されている。このような観点からも、本接合におけるバリアの形成メカニズムについて、今後明らかにしていくことが望まれる。

最後に、表面処理によるバリアを用いた積層型接合とランプエッジ型接合、及びPBCO

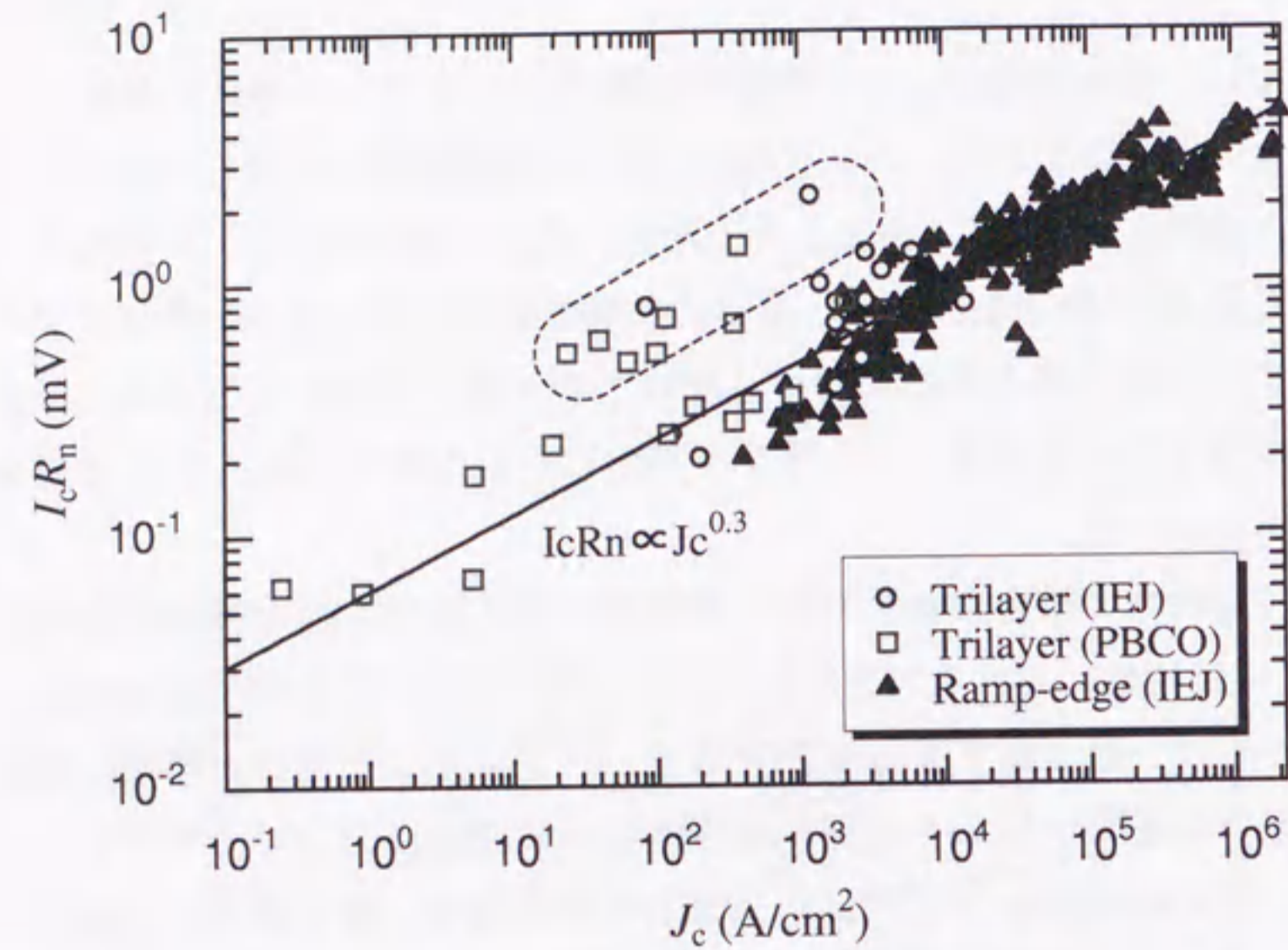


図 5.26: 各接合における $I_c R_n$ 積と J_c の関係

をバリアに用いた積層型接合において得られた、4.2Kにおける $I_c R_n$ 積と J_c の関係を図 5.26 にまとめた。なお、積層型接合における各値は変調率を考慮したものをを用いた。図から、どのタイプの接合において得られたデータも、ほぼ $I_c R_n \propto J_c^{0.3}$ の直線上に位置していることが分かる。このことは、どの接合においても本質的な伝導機構に差異のないことを示唆している。ここで、図中の点線で囲まれた点に注目してほしい。これらのデータは、直線上の他のデータとはやや離れたところに位置しているように見える。そして、これらの接合はどれも比較的高い変調率を示し、 $I-V$ 特性にヒステリシスがみられるという共通点をもつことが分かった。これらの接合には、他の接合とは異なる何らかの共通した機構が働いていることが考えられる。しかし、これらの接合においても、他の接合とほぼ同様のスケール則が成り立っていることから、基本的な伝導機構に大きな違いはないと思われる。

このような特異なふるまいを示した原因の一つとしては、3.4.1節で考察したような、バリア膜厚の不均一性による $I_c R_n$ 積の増加が考えられる。また、リーク電流の多い接合と少ない接合とでは、バリアの形成や接合の伝導に何らかの違いが生じている可能

性も考えられる。現在のところ、まだはっきりとした理由は分かっていないが、今後接合における伝導の様子を明らかにする上でのヒントになるかもしれない。

第6章 結論

本論文では、高温超伝導体の集積回路応用を目指して行われた、c軸配向YBCO薄膜を用いた積層型ジョセフソン接合に関する研究について述べた。

第1章ではまず、本研究の背景と目的を述べた。超伝導の発見に続くジョセフソン効果の発見は、本質的に超高速かつ超低消費電力なデジタル論理デバイス実現の可能性を開いた。さらに高温超伝導体の発見は、動作温度の向上に伴う冷却コストの軽減や、大きなエネルギーギャップによる特性向上などの点で、応用の範囲を一気に押し広げた。高温超伝導体を用いたジョセフソン接合には、幾つかの種類が考案されていて、それぞれに特徴があるが、なかでも積層型接合は設計自由度の高さに加え、素子面積やインダクタンス、多層化などの点から集積化に非常に適した構造をもつ。そのため、デジタル回路用の素子としてその実現が期待されている。しかし、積層型接合においては、高温超伝導体の異方性や膜質などの影響による接合特性の劣化が懸念されている。そこで本研究では、c軸配向積層型接合の作製と特性評価及び高品質化を目的として研究を行った。

第2章では接合の作製に先立ち、c軸配向YBCO薄膜の作製方法と膜質の評価について述べた。複雑な結晶構造をもつ高温超伝導体YBCOにおいて、高品質な薄膜を作製するためには、基板材料の選択やターゲット組成の検討、成膜条件の制御などが必要である。本研究では、誘電率の低さやc軸配向膜の得やすさなどの理由から、MgO(100)基板を用いた。また、薄膜との組成ずれなどを考慮し、主にY:Ba:Cu=1:2:2.4のYBCO粉末ターゲットを用いた。さらに、成膜条件の制御を行った結果、約85Kの T_c をもつc軸配向YBCO薄膜が得られた。AFMによる表面観察では、スパイラル成長に起因した $P-V=30\text{nm}$ 程度の凹凸の存在が確認された。

第3章では、従来の *in-situ* の方法を用いてc軸配向YBCO/PBCO/YBCO積層型接

合を作製し、特性の評価を行った。また、中間層としてPBCOを用いるに至った経緯と、接合作製プロセスについても述べた。作製された接合は、RSJ的な $I-V$ 特性と周期的な外部磁場応答特性を示し、 c 軸方向のジョセフソン電流が観測された。4.2Kにおける接合の J_c 及び $I_c R_n$ 積の値は、PBCO膜厚が20nmの場合にそれぞれ、 $3.8 \times 10^2 \text{ A/cm}^2$ 及び1.4mVと比較的良好な特性が得られた。準粒子特性から、準粒子の伝導には複数個の局在準位を介したホッピング伝導が寄与していることが分かった。Glazman-Matveev理論を用いたフィッティングの結果、伝導に関与した局在準位の数は最大で3個と見積もられた。また、PBCO膜厚依存性からは、低温かつ低バイアスにおける準粒子の伝導は、共鳴トンネルが支配的であることが示唆された。以上の結果から、 c 軸配向膜を用いた積層型積層型接合においても、高い特性を得ることが可能であることが示された。

その一方で、これらの接合には、接合面内における接合電流の不均一性が存在することが示唆された。外部磁場に対する変調周期から計算された接合の実効面積は約15%であった。さらに、PBCO膜厚が20nm以下の場合には、両電極間がショートしてしまう場合もみられた。下部電極として用いたYBCO薄膜の表面には、その成長様式などに起因する凹凸が存在し、それがPBCO膜厚の不均一性の原因になっていると考えられる。このような不均一性は、同一チップ内における接合特性の均一性や、チップ間での再現性を悪化させると考えられる。また、 $I-V$ 特性におけるヒステリシスを増加させる原因にもなると考えられる。

第4章では、前章での結果を踏まえた上で、下部電極の表面モフォロジーと接合特性との関係を明らかにした後、下部電極となるYBCO薄膜の平坦化を行うことにより、接合特性の向上を試みた。まずはじめに、YBCO薄膜の平坦化条件の検討を行った。平坦化にはさまざまな方法が考えられるが、本研究ではCMPを用いた。CMPはもともと半導体回路技術として開発された手法であり、超伝導体を用いた回路においても、主に多層化技術としてすでに研究が行われている。CMPでは、薄膜表面を機械的に研磨することが可能であり、大幅な平坦性の向上が期待できる。しかし、水や化学薬品に弱いYBCOの露出した接合界面に用いる場合には、劣化層による特性の悪化が心配される。さらに、CMPに適した(穴のない)薄膜を得ることや研磨レートの制御なども必要である。以上の点を考慮しながら、成膜条件、研磨条件、及びクリーニング方法について検討を行った。その結果、ダイヤモンドスラリーによる研磨及び低入射角イオンエッチングによるクリーニングを用いることにより、低ダメージでの大

幅な平坦性の向上に成功した。平坦化の結果得られたYBCO薄膜表面の $P-V$ 及び R_a の値は、それぞれ5.2nm及び0.30nmであった。

次に、平坦化されたYBCO薄膜を下部電極として用いて、 c 軸配向YBCO/PBCO/YBCO積層型接合を作製した。その結果、膜厚10nmという従来に比べて非常に薄いPBCOを用いた接合の作製に成功した。4.2Kにおける J_c の値は $5.0 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$ 、 $I_c R_n$ 積の値は1mV以上であった。また、外部磁場に対しても80%以上の変調がみられた。また、同一チップ内の9個の接合における I_c のばらつきに対する 1σ の値は約13%と、従来の接合に比べて大幅に向上した。

第5章では、接合特性向上のもうひとつの可能性として、表面処理による積層型接合の作製を行った。これらの接合では、PBCOなどの堆積は行わず、イオンエッチングとアニール処理によってYBCO薄膜表面が改質され、バリアが形成される。そのため、従来よりも非常に薄く均一なバリア層の実現が期待できる。さまざまな方法を検討した結果、900Vの加速電圧によるエッチングと、1Paの $\text{Ar}+\text{O}_2$ 混合ガス中でのアニールを組み合わせることにより、RSJ的な特性を示す接合の作製に成功した。この接合の4.2Kにおける J_c 及び $I_c R_n$ 積の値は、それぞれ $1.5 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$ 及び2.1mVと良好な特性が得られた。同一チップ内の接合の I_c のばらつきは、特異な特性の一つを除く8個の接合に対して $1\sigma=10\%$ と高い均一性を示した。

次に、接合特性の制御性を調べるため、さまざまな条件下で接合の作製を行った。まず、エッチング時の加速電圧とアニール時のガス圧をそれぞれ、700V～1500V及び 10^{-4} Pa (高真空)～40Paまで変化させた。その結果、多くの場合にRSJ的な特性が得られ、バリアは非常に広い範囲で形成可能であることが分かった。しかし、flux-flow的な特性や大きな余剰電流を含む接合もしばしばみられた。これらは、下部電極の表面モフォロジーや膜質などの影響によるものと考えられる。加速電圧の上昇に伴って、磁場変調率の平均値が増加したことから、高い加速電圧はピンホールの抑制に貢献していると考えられる。一方で、ジョセフソン電流の大きさとこれらの処理条件との間に明確な依存性はみられなかった。そこで次に、エッチング時のビーム入射角を変化させ、その依存性を調べた。その結果、接合の I_c は入射角に依存し、 30° の場合に最大値となり、 90° の場合に最小値をとることが分かった。さらにこの結果は、AFMによる表面観察の結果から推測された傾向と一致した。 I_c の入射角依存性がYBCO薄膜におけるエッチング速度の入射角依存性とほぼ一致することからは、エッチング速度

がバリアの形成に影響していることが示唆された。これらの結果から、エッチング時の入射角によって接合パラメータの制御が可能であることが示された。

以上の結果から、c軸配向膜を用いた積層型接合においても、良好なジョセフソン結合が可能であることが示された。また、下部電極の平坦化や表面処理によるバリアを用いることにより、接合特性の向上が可能であることが分かった。どの接合においても、 $I_c R_n$ 積の値は $J_c^{0.2 \sim 0.5}$ のスケーリング則に従うことから、より薄いバリアを用いることや J_c を増加させることによって、今後さらなる $I_c R_n$ 積の増加が期待される。今後の課題としては、as-grown の YBCO 薄膜における膜質の向上や、表面処理における処理方法のさらなる検討などが考えられる。膜質の向上は、平坦化プロセスにおける歩留まりを向上させるとともに、表面処理における再現性を改善すると考えられる。それらは、積層型接合の集積回路への応用を可能にすると考えられる。

参考文献

- [1] H. K. Onnes: Leiden Comm., 124c (1911); Akad. van Wetenschappen (Amsterdam) **14**, 113, 818 (1911).
- [2] 宇野良清、森田章、津屋昇、山下次郎訳: 「キッテル固体物理学入門 (下)」 (丸善、1974); (原著) C. Kittel: "Introduction of Solid State Physics" (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1971).
- [3] 低温工学協会編: 「超伝導・低温工学ハンドブック」 (オーム社、1993).
- [4] F. London: Proc. Roy. Soc. **152**, 23 (1935).
- [5] V. L. Ginzburg and L. G. Landau: Zh. Eksp. Teor. Phys. **20**, 1064 (1950).
- [6] J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrieffer: Phys. Rev. **108**, 1175 (1957).
- [7] B. D. Josephson: Phys. Lett. **1**, 251 (1962).
- [8] P. W. Anderson and J. M. Rowell: Phys. Rev. Lett. **10**, 230 (1963).
- [9] 早川尚夫編: 「4 超高速ジョセフソン・デバイス」 (培風館、1986).
- [10] 菅野卓雄、太田浩、山下努訳: 「ジョセフソン効果の物理と応用」 (近代科学社、1988); (原著) A. Barone and G. Paternò: "Physics and Applications of the Josephson Effect" (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1982).
- [11] 原 宏、菅原昌敬訳: 「超伝導デバイスおよび回路の原理」 (コロナ社、1983); (原著) T. Van Duzer and C. W. Turner: "Principles of Superconductive Devices and Circuits" (Elsevier North Holland, Inc., New York, 1981).
- [12] T. Van Duzer and C. W. Turner: "Principles of Superconductive Devices and Circuits -2nd ed." (Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 1999).

- [13] 電気学会編: 「ジョセフソン効果 <<基礎と応用 >>」 (電気学会、1978).
- [14] 川邊潮編: 「超伝導エレクトロニクス」 (丸善、1995).
- [15] 大塚淳: 名古屋大学博士論文 (2000).
- [16] A. Fujimaki, M. Katayama, H. Hayakawa and A. Ogawa: *Supercond. Sci. Technol.* **12**, 708 (1999).
- [17] D. A. Buck: "The Cryotron-A Superconductive Computer Component", *Proc. IRE* **44**, 482 (1956).
- [18] 松本昇司: 名古屋大学修士論文 (1998).
- [19] S. Takada, S. Kosaka and H. Hayakawa: *J. Appl. Phys., Suppl.* **19-1**, 607 (1980).
- [20] N. Fujimaki, S. Kotani, S. Hasuo and T. Yamaoka: *Jpn. J. Appl. Phys.* **24**, L1 (1985).
- [21] K. K. Likharev and V. K. Semenov: *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **1**, 3 (1991).
- [22] 水柿義直、中島康治、山下努: 信学技報 SCE95-19, 55 (1995).
- [23] P. G. de Gennes: *Rev. Mod. Phys.* **36**, 225 (1964).
- [24] B. H. Moeckly and K. Char: *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2526 (1997).
- [25] A. Fujimaki, K. Kawai, N. Hayashi, M. Horibe, M. Maruyama and H. Hayakawa: *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **9**, 3436 (1999).
- [26] T. Satoh, M. Hidaka and S. Tahara: *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **9**, 3141 (1999).
- [27] K. Yoshida, T. Furutani, M. Maruyama, Y. Inagaki, M. Horibe, A. Fujimaki and H. Hayakawa: *Ext. Abst. 12th Int. Symposium on Superconductivity (Morioka, 1999)*, p. 182 (FJP-35).
- [28] M. Maruyama, K. Yoshida, T. Furutani, Y. Inagaki, M. Horibe, M. Inoue, A. Fujimaki and H. Hayakawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, L205 (2000).

- [29] K. Harada, H. Myoren and Y. Osaka: *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L1387 (1991).
- [30] C. L. Jia, M. I. Faley, U. Poppe and K. Urban: *Appl. Phys. Lett.* **67**, 3635 (1995).
- [31] B. Oelze, B. Ruck, E. Sodtke, A. F. Kirichenko and Yu. Kupriyanov: *Appl. Phys. Lett.* **70**, 658 (1997).
- [32] B. Ruck, Y. Chong, T. Dittmann and M. Siegel: *Physica C* **326-327**, 170 (1999).
- [33] M. Hidaka, T. Satoh, H. Terai and S. Tahara: *IEICE Trans. Electron.* **E80-C**, 1226 (1997).
- [34] M. Hidaka, T. Satoh and S. Tahara: *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **9**, 4081 (1999).
- [35] A. G. Sun, D. J. Durand, J. M. Murduck, S. V. Rylov, M. G. Forrester, B. D. Hunt and J. Talvacchio: *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **9**, 3825 (1999).
- [36] A. H. Sonnenberg, G. J. Gerritsma and H. Rogalla: *Physica C* **326-327**, 12 (1999).
- [37] K. Saitoh, Y. Soutome, T. Fukuzawa, Y. Tarutani and K. Takagi: *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2606 (2000).
- [38] 寺井弘高: 名古屋大学博士論文 (1996).
- [39] 真田清一: 名古屋大学修士論文 (1993).
- [40] 澤田佳伸: 名古屋大学修士論文 (1995).
- [41] C. T. Rogers, A. Inam, T. Ramesh and S. Bersey: *Appl. Phys. Lett.* **59**, 742 (1991).
- [42] T. Hashimoto, M. Sagoi, Y. Mizutani, J. Yoshida and K. Mizushima: *Appl. Phys. Lett.* **60**, 1756 (1992).
- [43] T. Hashimoto, M. Sagoi, Y. Mizutani, J. Yoshida and K. Mizushima: *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **3**, 2385 (1993).

- [44] H. Sato, H. Akoh and S. Takada: Appl. Phys. Lett. **64**, 1286 (1994).
- [45] H. Akoh, H. Sato and S. Takada: IEEE Trans. Appl. Supercond. **5**, 2373 (1995).
- [46] I. Takeuchi, P. A. Warburton, Z. Trajanovic, C. T. Lobb, Z. W. Dong, M. A. Bari, W. E. Booij, E. J. Tarte and M. G. Blamire: Appl. Phys. Lett. **69**, 112 (1996).
- [47] B. Ghyselen, M. A. Bari, E. J. Tarte, M. G. Blamire, R. E. Somekh, Y. Yan and J. E. Evetts: Physica C **230**, 327 (1994).
- [48] M. A. Bari, B. Ghyselen, E. J. Tarte, R. E. Somekh, Y. Yan, J. E. Evetts and M. G. Blame: IEEE Trans. Appl. Supercond. **5**, 2369 (1995).
- [49] 丸山道隆、吉田和弘、藤巻朗、早川尚夫: 信学技報 SCE98-42, 31 (1999).
- [50] M. Maruyama, K. Yoshida, M. Horibe, A. Fujimaki and H. Hayakawa: IEEE Trans. Appl. Supercond. **9**, 3456 (1999).
- [51] M. Maruyama, T. Furutani, Y. Yoshinaga, T. Kito, G. Matsuda, H. Akaike, M. Inoue, A. Fujimaki and H. Hayakawa: not published.
- [52] H. Akoh, H. Sato, A. Kaneko and K. Hohkawa: Ext. Abst. 7th Int. Superconductive Electronics Conference (Berkeley, 1999), p. 503.
- [53] Ken'ichi Kuroda, T. Takami, K. Nishi and T. Ozeki: Proc. Applied Superconductivity Conference (Virginia, 2000), 2EH07; to be published to IEEE Trans. Appl. Supercond.
- [54] 岸野正剛: 「超伝導エレクトロニクスの物理」(丸善、1993) .
- [55] R. Bormann and J. Nölting: Appl. Phys. Lett. **54**, 2148 (1989).
- [56] R. H. Hammond and R. Bormann: Physica C **162-164**, 703 (1989).
- [57] T. Arikawa, H. Itozaki, K. Harada, K. Higaki, S. Tanaka and S. Yazu: Jpn. J. Appl. Phys. **29**, L 2199 (1990).

- [58] G. S. Shekhawat, Ram P. Gupta, A. Agarwal, K. B. Garg and P. D. Vyas: Supercond. Sci. Technol. **8**, 291 (1995).
- [59] 宮澤信太郎、向田昌志: 「高温超伝導薄膜のエピタキシャル方位制御」応用物理 **64**, 第11号 (1995), p. 1097.
- [60] 向田昌志: 「YBa₂Cu₃O_x 薄膜の結晶方位制御」固体物理 **32**, No. 8 (1997), p. 663.
- [61] B. C. Chakoumakos, D. G. Schlom, M. Urbanik and J. Luine: J. Appl. Phys. **83**, 1979 (1998).
- [62] D. Mateika, H. Kohler, H. Laudan and E. Völkel: J. Cryst. Growth **109**, 447 (1991).
- [63] H. Myoren *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys. **29**, L 955 (1990).
- [64] 恒藤敏彦他: 「超伝導体の化学と物理」(三共出版、1990), p. 102.
- [65] J. J. Neumeier, T. Bjørnholm, M. B. Maple and Ivan K. Schuller: Phys. Rev. Lett. **63**, 2516 (1989).
- [66] J. Fink, N. Nöcker, H. Romberg, M. Alexander, M. B. Maple, J. J. Neumeier and J. W. Allen: Phys. Rev. B **42**, 4823 (1990).
- [67] 応用物理学会編: 「薄膜作製ハンドブック」(共立出版、1991).
- [68] 澤木宣彦: 「電子通信材料工学」(培風館、1995).
- [69] C. Gerber, D. Anselmetti, J. G. Bendnorz, J. Nannhart and D. G. Schlom: "Screw dislocations in high- T_c films", Nature **350**, 279 (1991).
- [70] M. Hawley, I. D. Raistrick, J. G. Beery and R. J. Houlton: "Growth Mechanism of Sputtered Films of YBa₂Cu₃O₇ Studied by Scanning Tunneling Microscopy", Science **251**, 1587 (1991).
- [71] J. Q. Wang, M. Maruyama, T. Ota, H. Terai, M. Inoue, A. Fujimaki and H. Hayakawa: IEEE Trans. Appl. Supercond. **7**, 2948 (1997).
- [72] 王建欽: 名古屋大学修士論文 (1997).

- [73] 丸山道隆: 名古屋大学修士論文 (1998).
- [74] K. Char, L. Antognazza and T. H. Geballe: *Appl. Phys. Lett.* **63**, 2420 (1993).
- [75] K. Char, L. Antognazza and T. H. Geballe: *Appl. Phys. Lett.* **65**, 904 (1994).
- [76] L. Antognazza, B. H. Moeckly, T. H. Geballe and K. Char: *Phys. Rev. B* **52**, 4559 (1995).
- [77] 堀部雅弘: 名古屋大学修士論文 (1998).
- [78] M. Horibe, K. Kawai, A. Fujimaki and H. Haykawa: *IEICE Trans. Electron.* **E81-C**, 1526 (1998).
- [79] M. E. López-Morales, D. Ríos-Jara, J. Tagüeña and R. Escudero: *Phys. Rev. B* **41**, 6655 (1990).
- [80] David P. Norton, D. H. Lowndes, B. C. Sales, J. D. Budai, B. C. Chakoumakos and H. R. Kerchner: *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1537 (1991).
- [81] H. D. Yang, M. W. Lin, C. H. Luo, H. L. Tsay and T. F. Young: *Physica C* **203**, 320 (1992).
- [82] David P. Norton, D. H. Lowndes, B. C. Sales, J. D. Budai, E. C. Jones and B. C. Chakoumakos: *Phys. Rev. B* **49**, 4182 (1994).
- [83] Howard A. Blackstead and John D. Dow: *Phys. Rev. B* **51**, 11830 (1995).
- [84] 永崎洋: 日本応用磁気学会第101回研究会試料, p. 23 (1997).
- [85] Howard A. Blackstead, John D. Dow, D. B. Black, J. McDinn, A. E. Klunzinger and D. B. Pulling: *Phys. Rev. B* **54**, 6122 (1996).
- [86] Z. Zou, K. Oka, T. Ito and Y. Nishihara: *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, L18 (1997).
- [87] 岡邦彦: 日本応用磁気学会第101回研究会試料, p. 27 (1997).
- [88] B. Fisher, G. Koren, J. Genossar, L. Patlagan and E. L. Gartsuin: *Physica C* **176**, 75 (1991).

- [89] U. Kabasawa, Y. Tarutani, M. Okamoto, T. Fukazawa, A. Tsukamoto, M. Hiratani and K. Takagi: *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1700 (1993).
- [90] H. Sato, H. Akoh, T. Otazawa and T. Hohkawa: *Ext. Abst. 6th Int. Superconductiv Electronics Conference (1997) Vol. 2, J42*, p. 100.
- [91] Q. X. Jia, X. D. Wu, D. Reager, S. R. Foltyn, C. Mombourquette, P. Tiwari, I. H. Campbell, R. J. Houlton and D. E. Peterson: *Appl. Phys. Lett.* **65**, 2866 (1994).
- [92] David P. Norton, D. H. Lowndes, B. C. Sales, J. D. Budai, E. C. Jones and B. C. Chakoumakos: *Phys. Rev. B* **49**, 4182 (1994).
- [93] S. Inoue, T. Nagono, T. Hashimoto and J. Yoshida: *Ext. Abst. 6th Int. Superconductive Electronics Conference (1997) Vol. 2, J37*, p. 85.
- [94] N. F. Mott: *J. Non-Cryst. Solids* **1**, 1 (1968).
- [95] N. F. Mott: "Conduction in Non-Crystalline Materials" (Oxford Univ. Press, Oxford, 1987).
- [96] D. E. McCumber: *J. Appl. Phys.* **39**, 3113 (1968).
- [97] R. P. Robertazzi, R. H. Koch, R. B. Lainbowitz and W. J. Gallagher: *Appl. Phys. Lett.* **61**, 711 (1992).
- [98] R. B. Lainbowitz, J. Z. Sun, V. Foglietti, W. J. Gallagher and R. H. Koch: *Appl. Phys. Lett.* **64**, 247 (1994).
- [99] K. A. Delin and A. W. Kleinsasser: *Supercond. Sci. Technol.* **9**, 227 (1996).
- [100] L. I. Glazman and K. A. Matveev: *Sov. Phys. JETP* **67**, 1276 (1988).
- [101] J. Yoshida and T. Nagano: *Phys. Rev. B* **55**, 11860 (1997).
- [102] Yizi Xu, D. Ephron and M. Beasley: *Phys. Rev. B* **52**, 2843 (1995).
- [103] H. Akoh and H. Sato: *Ext. Abst. Int. Workshop on Superconductivity (Hawaii, 1999) p. 39.*

- [104] R. Gross: "Interfaces in High-Tc Superconducting Systems", ed. S. L. Shinde and D. A. Rudman (Springer-Verlag, New York, 1994) Chap. 6, pp. 176-209.
- [105] 竹山智明: 名古屋大学卒業論文 (1997).
- [106] 吉田和弘: 名古屋大学修士論文 (2000).
- [107] M. Tonouchi, H. Shimakage, Z. Wang, S. Tomozawa, M. Hangyo and Y. Murakami: *Supercond. Sci. Technol.* **9**, A161 (1996).
- [108] M. B. Ketchen, D. Pearson, A. W. Kleinsasser, C.-K. Hu, M. Smyth, J. Logan, K. Stawiasz, E. Baran, M. Jaso, T. Ross, K. Petrillo, M. Manny, S. Basavaiah, S. Brodsky, S. B. Kaplan, W. J. Gallagher and M. Bhushan: *Appl. Phys. Lett.* **59**, 2609 (1991).
- [109] 宮本勝彦、尾川智也、小柳正男、原 宏: *信学技報 SCE95-37*, 7 (1996).
- [110] H. Takashima, K. Hayashi, D. Suzuki, N. Terada and M. Koyanagi: Ext. Abst. 6th Int. Superconductive Electronics Conference (1997) **J21**, p. 37.
- [111] T. Hato, Y. Ishimaru, H. Aso, A. Yoshida and N. Yokoyama: Ext. Abst. 12th Int. Symposium on Supercond. (Morioka, 1999), p. 62 (FD-10).
- [112] R. L. Barns and R. A. Laudise: *Appl. Phys. Lett.* **51**, 1373 (1987).
- [113] 江坂真吾: 名古屋大学卒業論文 (1995).
- [114] 塩田哲義: 名古屋大学修士論文 (1990).
- [115] Y. Huang, K. L. Merkle, B. H. Moeckly and K. Char: *Physica C* **314**, 36 (1999).
- [116] J. G. Wen, N. Koshizuka, S. Tanaka, T. Satoh, M. Hidaka and S. Tahara: *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2470 (1999).
- [117] M. Maruyama, K. Yoshida, T. Kito, T. Furutani, Y. Yoshinaga, M. Horibe, M. Inoue, A. Fujimaki and H. Hayakawa: Ext. Abst. Appl. Supercond. Conf. 2000 (Virginia, 2000) 3EE07; submitted to *IEEE Trans. Appl. Supercond.*

- [118] M. Maruyama, T. Kito, T. Furutani, Y. Yoshinaga, M. Horibe, M. Inoue, A. Fujimaki and H. Hayakawa: Ext. Abst. 13th Int. Symposium on Superconductivity (Tokyo, 2000) FJP-12; accepted to *Physica C*.
- [119] 吉田和弘: 名古屋大学卒業論文 (1997).
- [120] S. S. Tinchev: Ext. Abst. 7th Int. Superconductive Electronics Conference (Berkeley, 1999), p. 485.
- [121] S. Inoue, T. Nagano, H. Sugiyama and J. Yoshida: Ext. Abst. Int. Workshop on Supercond. (Hawaii, 1999) p.103.
- [122] M. Horibe, Y. Inagaki, K. Yoshida, G. Matsuda, N. Hayashi, A. Fujimaki and H. Hayakawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, L284 (2000).
- [123] V. Ambegaokar and A. Baratoff: *Phys. Rev. Lett.* **10**, 486 (1963); Errata, *Phys. Rev. Lett.* **11**, 104 (1963).
- [124] J. Halbritter: *Solid State Commun.* **34**, 675 (1980).
- [125] M. Yu. Kupriyanov and K. K. Likharev: *IEEE Trans. Magn.* **27**, 2460 (1991).
- [126] P. G. de Gennes: "Superconductivity in Metals and Alloys" (Benjamin, New York, 1966).
- [127] 山田公、松尾二郎: 「ガスクラスタールイオンビームによる固体表面プロセス」*応用物理* **66**, 第6号 (1997), p. 559.
- [128] W. K. Chu, Y. P. Li, J. R. Li, J. Z. Wu, S. C. Tidrow, N. Toyoda, J. Matsuo and I. Yamada: "Smoothing of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films by ion cluster beam bombardment", *Appl. Phys. Lett.* **72**, 246 (1998).

付録A SNINSモデルによる $I_c(T)$ の理論計算

1 はじめに

高温超伝導体を用いたジョセフソン接合においては、臨界電流 (I_c) の異常な温度依存性がよく観察される。一般に、トンネル型接合における $I_c(T)$ は、Ambegaokar-Baratoff 理論に従い上に凸な曲線を描く [123]。一方、近接効果型接合に対しては、de Gennes の近接効果理論に従う指数関数的な温度依存性が予想される [23]。しかし、高温超伝導体を用いた SIS 接合は、トンネル的と近接効果的のどちらでもない、準直線的な I_c の温度依存性を示す。このような準直線的な温度依存性は、粒界型接合、PBCO 系バリアを用いた接合、界面改質型接合など、さまざまなタイプの接合において観測されている。このことは、これらの接合に対して何か共通のメカニズムが働いていることを示唆している。

Delin と Kleinsasser は、このようなメカニズムとしてポイントコンタクトを提唱した [99]。彼らは、これらの接合における中間層は、実は粒界のようなピンホールが多数、配列したものであると考えた。そして、接合特性がピンホールを介した伝導によって支配されている可能性を示した。しかし、計算された $I_c - T$ 曲線は、実験データと完全には一致していないように思われる。

そこで我々は他の可能性を探るため、「界面準位」に注目した。なぜなら、高温超伝導体接合において用いられる多くのバリア材料は、局在準位を含んでいるからである。それらの局在準位は、隣接する電極の伝導電子準位と混成して界面準位を形成する [124]。界面準位は常伝導金属 (N) 的な層としてふるまうと考えられる。従って、接合界面における系は、図 A.1 のような SNINS モデルを用いて表すことができる。超伝導 (S) 層におけるペアポテンシャルは、近接効果によって N 層へと侵入し、SI 界面におけるオーダーパラメータの減少を引き起こす。当然ながら、これは接合の I_c の大きさに影響する。さらには、 I_c の温度変化にも影響を与えるかもしれない。この章では、界面

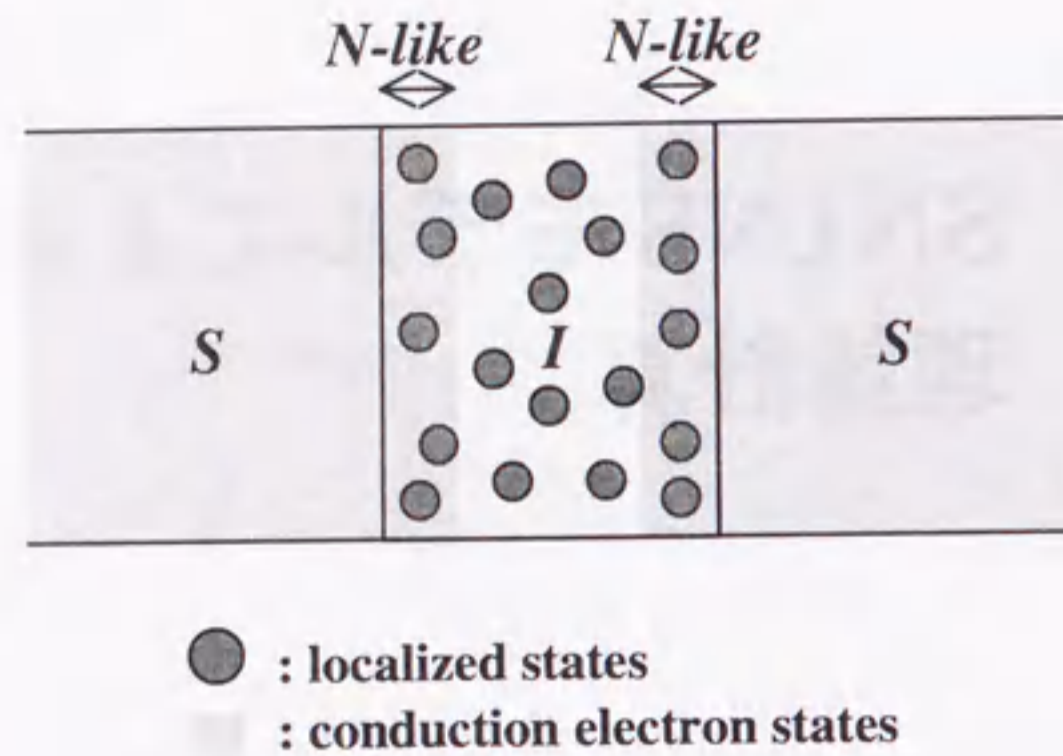


図 A.1: SNINS モデル

準位モデルを仮定し、高温超伝導体を用いたジョセフソン接合における I_c の準直線的な温度依存性に対して、理論的なフィッティングを試みる。

2 モデルにおけるいくつかの仮定

本章で扱うモデルにおいて、我々は四つの仮定を用いた。以下、それらの仮定と、それらを用いる理由について述べる。

仮定1: 「N層の厚さ (d_n) は温度に依存せず一定である」

トンネル効果理論により、電極の伝導電子のバリア層へのしみこみは

$$\phi_c(x) \propto \exp(-\kappa x) \quad (\text{A.1})$$

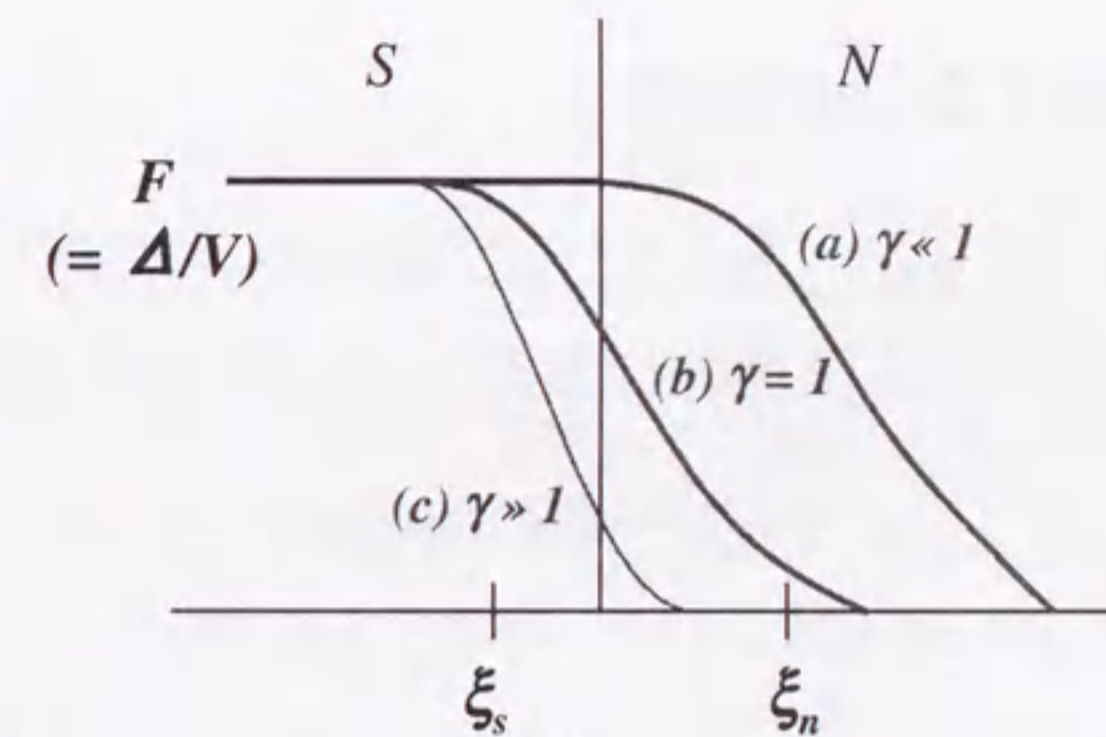
のように表される。ここで、 $\kappa = \sqrt{2mV_B}/\hbar$ (V_B はトンネルバリアハイト) である。従って、 $1/\kappa$ に対応する界面層の厚さは、温度に依存しないと考えられる。

仮定2: 「N層における電子-電子相互作用 (V_N) は正である」

近接効果理論によると、 $V_N > 0$ の場合、オーダーパラメータ (Δ) は、N層内で指数関数的に減少すると考えることができる [23]。

仮定3: 「界面パラメータ (γ) は1である」

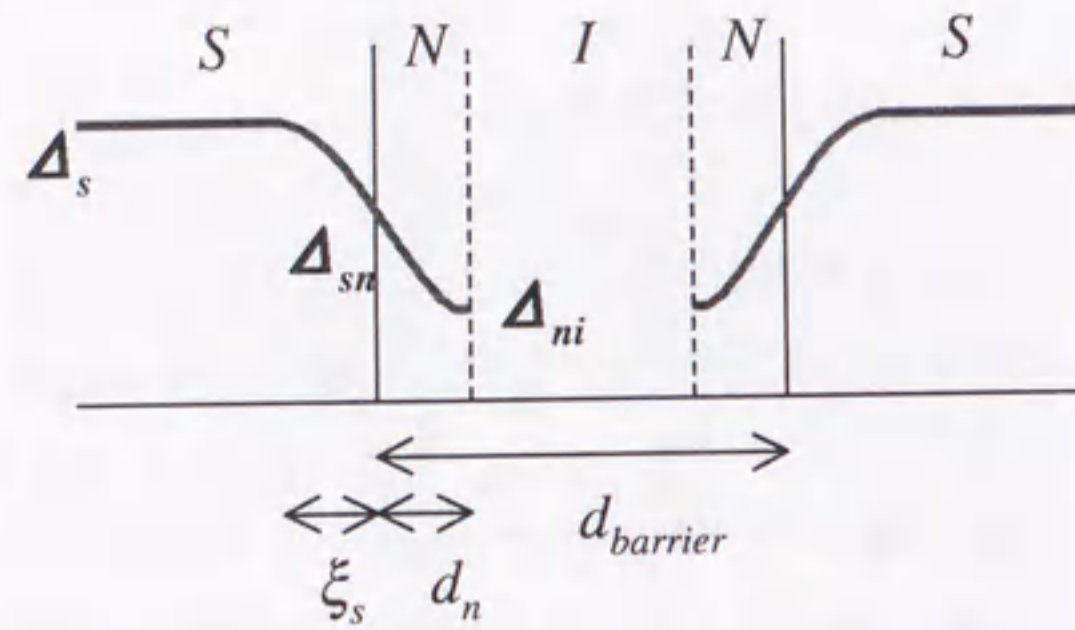
界面パラメータは、近接効果理論において $\gamma \equiv \rho_s \xi_s / \rho_n \xi_n$ のように定義される [125]。 $\gamma \ll 1$ のとき、 Δ は図 A.2(a) に示したように、S層内では一定値を保ちながら、N層内に深く侵入する (リジッドバウンダリー)。一方、 $\gamma \gg 1$ のときは、図 A.2(c) のように、 Δ はS層内で急激に減少し、界面付近で消滅してしまう (ソフトバウンダリー)。ここでは、電極及びN層における ρ 及び ξ の値は、それぞれ大幅には異なる、すなわち $\gamma \sim 1$ と仮定した。従って、 Δ のS層内での減衰長、及びN層内への侵入長は、それぞれ ξ_s 及び ξ_n で表される (図 A.2(b))。

図 A.2: 界面パラメータ γ

仮定4: 「 Δ はSN界面で連続である」

実際には、電子-電子相互作用 (V) はS層とN層とで異なるため、 $\Delta = FV$ (F は2つの電子が見つかる確率振幅) は界面で不連続となる。しかし、このような不連続性は、温度依存性に対してあまり影響しないと考えられる。従って、ここでは計算の簡単化のために、 Δ は連続であるとみなすことにする。

以上のような仮定のもとで、各層内における Δ の変化の様子を図 A.3 に示す。

図 A.3: 各層内における Δ の変化の様子

3 N層内における Δ の減少

仮定1及び2から、NI界面におけるオーダーパラメータ (Δ_{ni}) は、SN界面におけるオーダーパラメータ (Δ_{sn}) を用いて、次式のように表される [23]。

$$\Delta_{ni} = \Delta_{sn} \exp(-d_n/\xi_n) \quad (\text{A.2})$$

ここで、 ξ_n はN層における常伝導コヒーレンス長であり、クリーンリミットとダーティリミットの場合に、それぞれ (A.3) 式及び (A.4) 式のように表される。

$$\xi_{nc} = v_{Fn}\hbar/2\pi k_B T \quad (\text{A.3})$$

$$\xi_{nd} = \sqrt{D_n\hbar/2\pi k_B T} \quad (\text{A.4})$$

ただし、 v_{Fn} はフェルミ速度、 $D_n = v_{Fn}l_n/3$ (l_n は平均自由行程) は拡散係数である。従って (A.2) 式は、N層がクリーンリミットの場合には

$$\Delta_{ni} = \Delta_{sn} \exp(-aT) \quad (\text{A.5})$$

(ただし、 $a = 2\pi k_B d_n/v_{Fn}\hbar$) のように表され、N層がダーティリミットの場合には

$$\Delta_{ni} = \Delta_{sn} \exp(-a\sqrt{T}) \quad (\text{A.6})$$

(ただし、 $a = \sqrt{2\pi k_B d_n^2/D_n\hbar}$) と表される。

4 S層内における Δ の減少

次に、 Δ_{sn} に対する式を考える。仮定3より、S層内のオーダーパラメータは、SN界面付近でバルクの値 (Δ_s) よりも減少する。Ginzburg-Landau 方程式からS層内のオーダーパラメータに対する式は次式のように表される (図 A.4) [126]。

$$\Delta(x) = \Delta_s \tanh\left(\frac{x-x_0}{\sqrt{2}\xi_s(T)}\right) \quad (\text{A.7})$$

ただし、 x_0 は境界条件により決定される値である。高温超伝導体におけるコヒーレンス長は短い (すなわち、 $\xi_0 \sim d_a$; d_a は原子間距離) ため、外挿長 l_e は $l_e (\sim \xi_0^2/d_a) \sim \xi_0 < \xi_s(T)$ とみなせる。従って、(A.7) 式で線形近似を用いることにより、次式が得られる [104]。

$$\Delta_{sn} \sim \Delta_s \frac{\xi_0}{\sqrt{2}\xi_s(T)} \quad (\text{A.8})$$

ここで、 $\xi_s(T)$ は Ginzburg-Landau コヒーレンス長であり、次のように表される [11]。

$$\xi_s(T) = \frac{\hbar|\Phi_0(T)|}{(2m^*\mu_0)^{1/2}H_c(T)} \quad (\text{A.9})$$

ただし、 m^* はクーパー対の有効質量を表す。また、

$$|\Phi_0(T)|^2 = \frac{m^*}{\mu_0 e^{*2} \lambda^2(T)} \quad (\text{A.10})$$

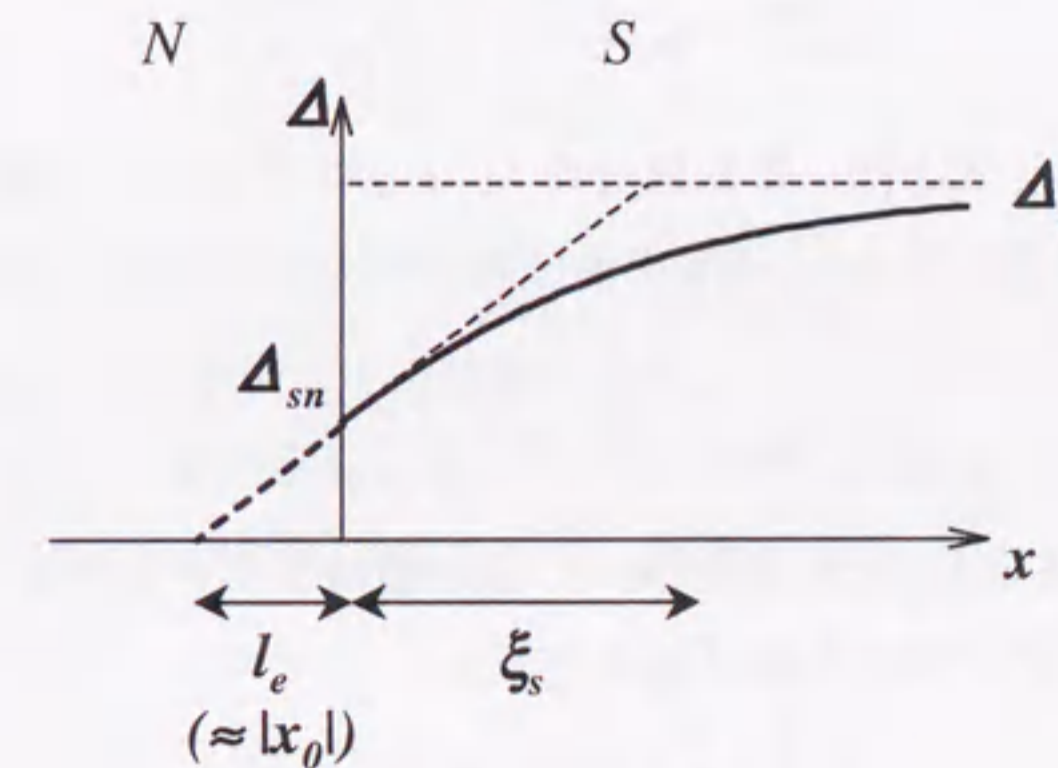


図 A.4: SN界面におけるオーダーパラメータの変化

はクーパー対の密度 ($e^* = 2e$ はクーパー対の電荷) であり、

$$H_c(T) = H_c(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right] \quad (\text{A.11})$$

は臨界磁場である。ここで、磁場侵入長 $\lambda(T)$ の値はクリーンリミットとダーティリミットとで異なることに注意する必要がある。

S層がクリーンリミットの場合、

$$\lambda(T) = 0.65 \lambda_L \left(\frac{\xi_0}{\lambda_L} \right)^{1/3} \quad (\text{A.12})$$

と表される。ただし、 $\lambda_L(T) = \lambda_L(0) [1 - (T/T_c)^4]^{-1/2}$ はロンドン磁場侵入長である。(A.10)-(A.12) 式を (A.9) 式に代入すれば、 $\xi_s(T)$ に対する温度依存性の式はすぐに

$$\xi_s(T) = \xi_s(0) \frac{[1 - (T/T_c)^4]^{1/3}}{1 - (T/T_c)^2}. \quad (\text{A.13})$$

と計算される。

S層がダーティリミットの場合にも、これと似た結果を得ることができる。この場合、磁場侵入長は

$$\lambda(T) \simeq \lambda_L (\xi_0 / l_s)^{1/2} \quad (\text{A.14})$$

と表される。ただし、 l_s は平均自由行程である。ここで、簡単のため、 l_s は一定であると仮定すると、 $\xi_s(T)$ は (A.9)-(A.11) 式と (A.14) 式から

$$\xi_s(T) = \xi_s(0) \frac{[1 - (T/T_c)^4]^{1/2}}{1 - (T/T_c)^2}. \quad (\text{A.15})$$

と計算される。(A.13) 式とは、指数部分の“1/2”という値だけが異なる。

(A.8)、(A.13)、(A.15) 式から、SN界面におけるオーダーパラメータは次式のように表される。

$$\Delta_{sn} = \Delta_s \cdot b \cdot \frac{1 - t^2}{(1 - t^4)^n} \quad (\text{A.16})$$

ここで、 $t = T/T_c$ 、 $b = \xi_0 / \sqrt{2} \xi_s(0)$ であり、 n の値はクリーンリミット及びダーティリミットの場合にそれぞれ 1/3 及び 1/2 である。

5 I_c の温度依存性

(A.5)、(A.6)、(A.16) 式から、NI界面におけるオーダーパラメータに対する式は、次式のように求められる。

$$\Delta_{ni}(T) = \Delta_s(T) \cdot b \cdot \exp(-aT^m) \frac{1 - t^2}{(1 - t^4)^n} \quad (\text{A.17})$$

ここで、 m の値はN層がクリーンリミット及びダーティリミットの場合にそれぞれ 1 及び 1/2 であり、 n の値はS層がクリーンリミット及びダーティリミットの場合にそれぞれ 1/3 及び 1/2 である。

図 A.1 で表される我々のモデルにおいては、超伝導電極からやって来たクーパー対は、減少したペアポテンシャル (Δ_{ni}) を感じながら NI 界面へと近づく。そして、NI 界面から反対側の NI 界面へとトンネルする。後者のプロセスは、オーダーパラメータ Δ_{ni} をもった SIS 接合における通常のトンネル伝導であるとみなすことができる。従って、臨界電流の温度依存性は、(A.17) 式を Ambegaoka-Baratoff の式 [123] に代入することにより

$$I_c(T) = \frac{\pi \Delta_{ni}(T)}{2eR_n} \tanh \left[\frac{\Delta_{ni}(T)}{2k_B T} \right]. \quad (\text{A.18})$$

と求められる。さらに、任意パラメータ a 、 b の値からは、以下の関係式を用いて、界面層の厚さ (d_n) と絶対零度における超伝導電極のコヒーレンス長 ($\xi_s(0)$) の値を得ることができる。

$$d_n = \frac{\hbar v_{Fn} a}{2\pi k_B} : \text{N層=クリーンリミット} \quad (\text{A.19})$$

$$d_n = \sqrt{\frac{\hbar v_{Fn} l_n}{6\pi k_B}} a : \text{N層=ダーティリミット} \quad (\text{A.20})$$

$$\xi_s(0) = \frac{\xi_0}{\sqrt{2}b} = \frac{0.18 \hbar v_{Fs}}{\sqrt{2} k_B T_c b} \quad (\text{A.21})$$

ただし、 v_{Fs} はS層におけるフェルミ速度である。

図 A.5 に、S層及びN層がともにクリーンリミットの場合の、さまざまな d_n 及び $\xi_s(0)$ の値に対する (A.18) の計算結果を示す。計算では $\Delta_s(T)$ として、BCS理論に対する近似式

$$\Delta(T) = \Delta(0) \sqrt{\cos \left[\frac{\pi}{2} \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right]} \quad (\text{A.22})$$

を用いた。

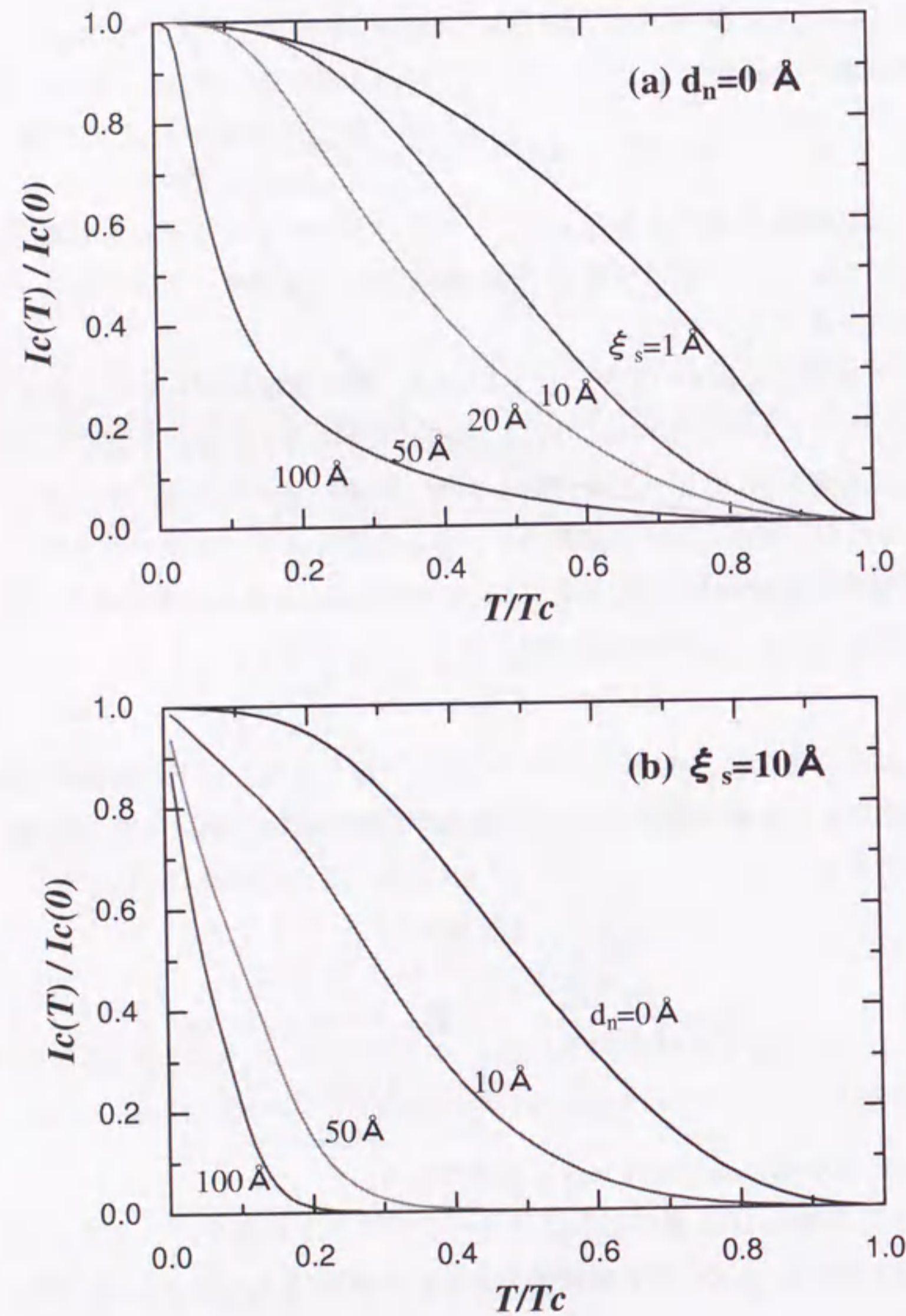


図 A.5: クリーンリミットにおける計算結果

6 実験データのフィッティング

以上で議論したモデルの妥当性を確かめるために、計算された I_c-T 曲線と実験データとの比較を行った。図 A.6 に、典型的なフィッティング結果を示す。図の実験データは、RSJ 的な特性を示した c 軸配向 YBCO/PBCO/YBCO 積層型接合において得られたものである。フィッティングにおいて、S 層及び N 層はともにクリーンリミットであるとした。また、S 層の T_c の値は、下部電極における実験値に基づき 85K とした。図に示した I_c の値は 4.2K における値で規格化してある。図から、理論曲線は実験データとよく一致していることが分かる。この接合における d_n の値は 6 \AA と計算された。ただし、 $v_{Fn} \sim 5 \times 10^4 \text{ m/s}$ とした [125]。一方、すでに述べたように、界面層は (A.1) 式より $1/\kappa$ 程度の厚さをもつと考えられる。従って、PBCO のバリアハイトとして $V_B \simeq 50 \text{ meV}$ という値を用いると、 d_n は 9 \AA と見積もられる。これらの値は、モデルの簡単さを考慮すれば非常によく一致しているといえる。また、 ξ_s は 9 \AA と計算された。これは、YBCO の c 軸方向の値として一般に報告されている値 (数 \AA) に近い値である。図 A.6 で示した積層型接合の他に、我々の作製した多くの高温超伝導体 SIS 接合において

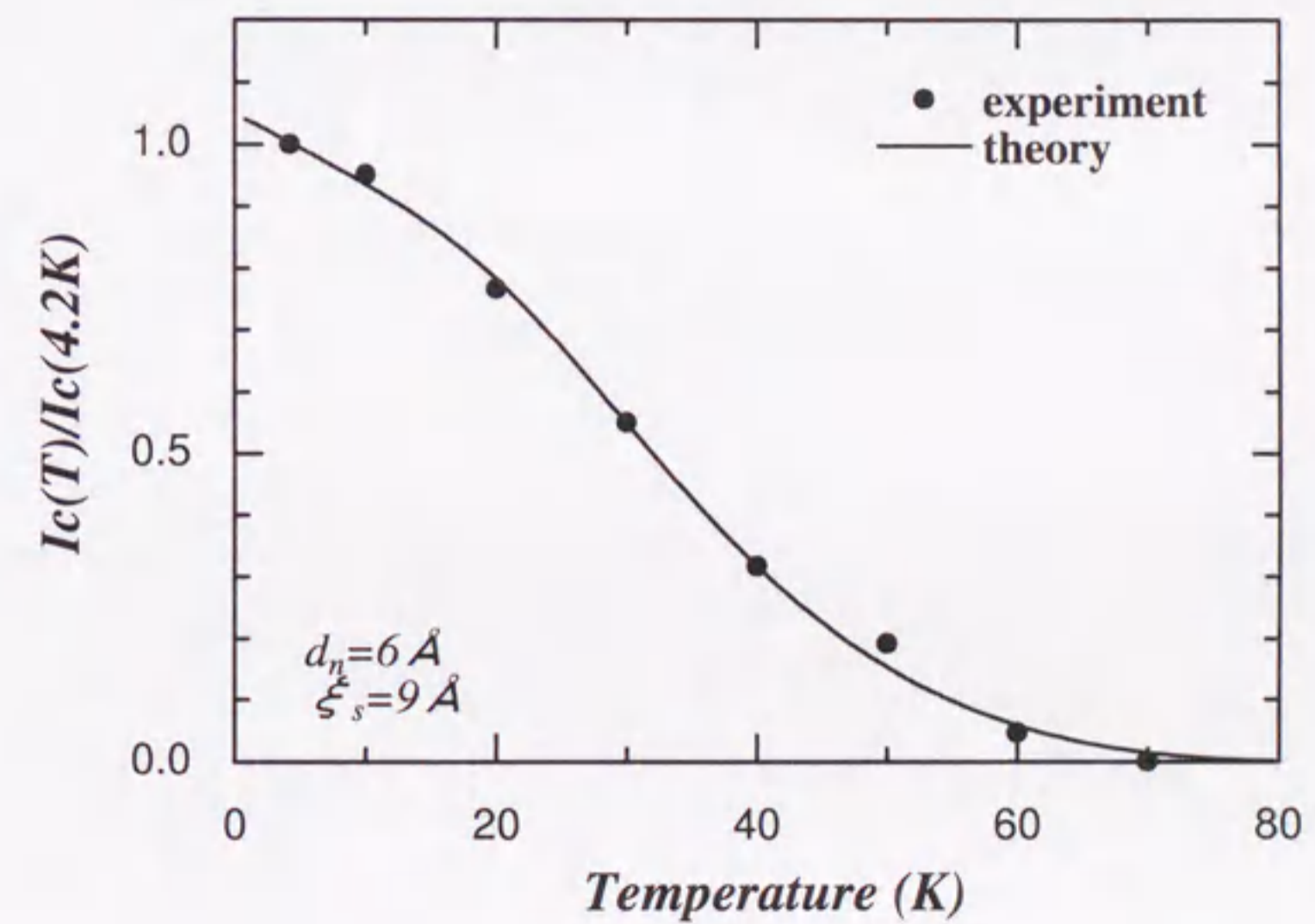


図 A.6: 実験データのフィッティング結果

も、同様に良好なフィッティング結果が得られることを確認した。

以上の計算では、 I_c の値の大きさについて議論していない。大きさを計算するためには、他の要素を考慮する必要がある。例えば、(A.18)式は本来直接トンネルに対する式であるので、 R_n の値としては直接トンネルによる成分のみを用いる必要がある。従って、実験値から R_n の値を得るためには、局在準位を介した準粒子の伝導（共鳴トンネルや非弾性トンネル）による減少分を補正しなければならない。その他にも、高温超伝導体の異方性や特異性などにより、 $\Delta(0)$ の値がはっきりとは分かっていないなどの問題もある。 I_c の値の大きさを理論的に見積もるためには、今後さらなる議論が必要である。

7 まとめ

この章では、高温超伝導体を用いた SIS ジョセフソン接合における、臨界電流の異常な温度依存性を説明するための一つのモデルを提案した。「界面準位モデル」を仮定することにより、 I_c の準直線的な温度依存性が理論的に得られることが分かった。さらに、計算された $I_c(T)$ 曲線は実験データとよく一致し、モデルの妥当性が示された。

謝 辞

本研究は、主に平成10年4月から平成13年3月までの間、名古屋大学大学院工学研究科量子工学専攻早川研究室において行われたものです。本研究を行うにあたり、以下に述べる多くの方々のご協力をいただきました。

まず、早川尚夫教授には、研究の方針から学会での発表に至るまで、本研究のすべてにおいて多くのご指導、ご助言をいただきました。また、本論文の執筆においても、貴重なご助言をいただきました。さらに、坂公恭教授にはご多忙の中、本論文の査読をしていただき、貴重なご助言をいただきました。藤巻朗助教授には、本研究を通して非常に多くのご指導をいただくとともに、超伝導に関するさまざまな知識を教えてくださいました。また、井上真澄講師には、本論文や他の論文の執筆にあたり、貴重なご助言をいただくとともに、実験装置の扱い方などを教えてくださいました。赤池宏之助手には、CMPプロセスなどにおいて貴重なご助言をいただくとともに、研究生生活を通して大変お世話になりました。以上の先生方に深く感謝致します。

また、澤木弘二技官には実験装置のメンテナンスなどにおいて、重松佐織秘書には事務手続きなどにおいて、大変お世話になりました。本研究を支えて下さった両氏に深く感謝致します。

本研究は以下に述べる方々との共同研究として行われました。まず、吉田和弘氏（現松下電器）は、主に表面処理による積層型接合の実現において、中心的な役割を果たしました。また、古谷俊樹氏と吉永康之氏には、主に下部電極の平坦化という視点から、鬼頭崇泰氏には主に表面処理接合の特性解明という立場から、多くの協力をいただきました。これらの協力によって、本論文をまとめることができたことを明記するとともに、以上の方々に深く感謝致します。また、各氏の今後のご活躍を期待します。

また、堀部雅弘氏をはじめとする高温系の方々とは、昼夜を問わず実験を共にし、成膜条件や装置の維持、管理などにおいて、多くの議論や協力をいただいたことに深く感謝致します。

最後に、さまざまな面で本研究を支えて下さったその他の方々と早川研の皆様に深く感謝致します。

