

「高度情報処理・通信の実現に向けたナノ構造体材料の制御と利用」
平成14年度採択研究代表者

石田 武和

(大阪府立大学大学院工学研究科 教授)

「超伝導ナノファブリケーションによる新奇物性と応用」

1. 研究実施の概要

本プロジェクトでは、ナノファブリケーション微細加工技法を生かして新奇物性発現や MgB_2 中性子検出器としての応用展開を目指している。何れも実験チームと理論チームが協調して研究を推進している。

超伝導微細系の新奇物性を探求する研究には、ボルテックス間相互作用制御による新しい電子状態の秩序状態を設計したり、検証したりすることが課題となっている。s波超伝導体のマトリックスにd波超伝導体の周期ドットを埋め込んだ系の超伝導-擬スピン位相整列相転移を提唱している。超伝導微細系の研究遂行のために、成膜、電子ビーム描画など高度なナノ微細加工技術の基盤を整備している。異なる対称性のナノ複合超伝導体では秩序パラメータ整合が系の物性を大きく変えることが予想される。微細系での磁束量子の振る舞いはSQUID顕微鏡、理論計算によるイメージングで確かめる。スパコンネットワークや地球シミュレーターの活用による世界最高水準計算資源を駆使した大規模計算を行う。異方的超伝導での半整数量子化磁束は $\pm \Phi_0/2$ (擬スピン) は、ナノダウンサイジングで量子コンピュータのQubitとして使用できないか検討する。この研究の延長線上の研究として高温超伝導のd波超伝導オーダーパラメーターの内部自由度を生かした「d」トロニクスの可能性を検討している。

MgB_2 の中性子検出器としての利用は、わが国として独自性のある提案と自覚している。計画の実現のためには、高品質の MgB_2 薄膜を作成すること、 MgB_2 超伝導体を電子線描画装置で微細加工すること、 MgB_2 トンネル接合素子を開発すること、準粒子励起型素子として使用することなど解決しなければならない多くの課題がある。これらの応用研究を支えるために MgB_2 の基礎物性も並行して研究する。B-10でエンリッチした MgB_2 薄膜を作成し、高い反応確率をもつB-10(n, α)Li-7核反応を中性子検出に利用する。原研と高エネ研の統合計画J-PARCの目玉「大強度パルス中性子源」に現時点でよい中性子検出器がない。このプロジェクトでもこの点は充分留意している。研究成果により将来は遺伝子情報に基づくタンパク質の立体構造の解明などに役立てることなどが期待されている。

2. 研究実施内容

2-1 関西地区実験グループ（大阪府立大学ユニット）

1) MgB₂薄膜のH_{c2}直接測定（30Tパルス磁場）

我々のプロジェクトで使用しているMgB₂薄膜の高磁場特性はこれまで、あまり調べていなかった。平成15年度に、はじめて、図3-1に示すように30Tのパルス磁場を用いて、上部臨界磁場の直接測定を行った。超伝導マグネットを用いたクライオスタットではなかなか、測定が難しいがパルス磁場を用いてはじめて可能になった。

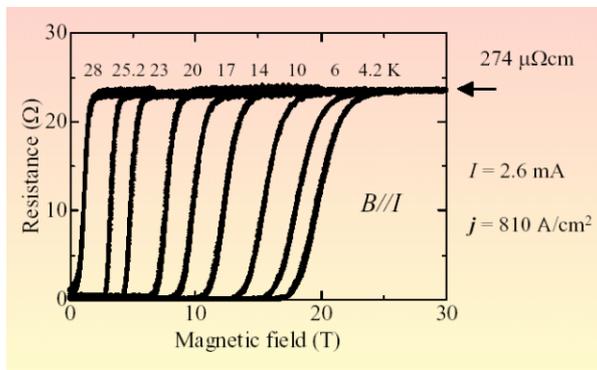


図3-1 MgB₂の磁気抵抗（30Tまで）

2) MgB₂検出器のパッケージ化と中性子照射実験

平成14年度の実験で、① 中性子との反応確率を高めなければならない、② MgB₂は空気中の酸素と反応しやすく劣化しやすい、③ 極微細加工技術を確立する、④ 効率・汎用性の高い検出システムを作るなどの対策が必要なが分かった。平成15年度は、具体的には、① B-10リッチの検出素子を作製する、② SiO₂保護膜でMgB₂を覆う、③ 電子ビーム描画装置を用いて加工する、④ 微細加工のパターンと検出素子をパッケージ化するとの方針を出した。

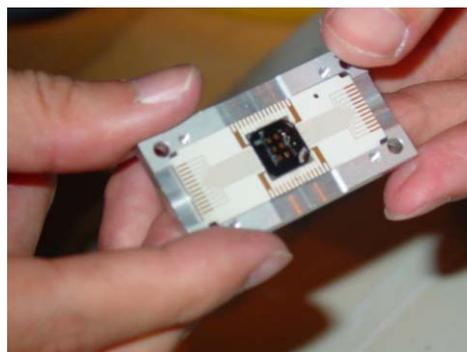


図3-2 MgB₂検出器のパッケージ化

MgB₂検出器の開発を系統的に実施するために、図3-2に示すように素子のパッケージ化を推進した。専用のクライオスタットに取り付けて予備実験を行った。

3) 20psパルスレーザー照射装置の整備

原研チームと共同で行った中性子照射予備試験で、中性子検出に至らなかった。その原因として、①検出器の熱容量が大きい、②測定系の検出感度が充分ではない、③雑音が低減できていない、④原子炉のマシントimeが限られており十分な予備実験時間がとれない、などの問題点を認識した。対策のひとつとして、パルスレーザーを用いて、中性子照射の熱応答特性の予備実験を行うこととした。そのための設備は当初予定には組み込んでいなかったが緊急にチームとして整備に着手した。

4) 集束イオンビーム加工装置の導入と整備・訓練

9月に集束イオンビーム加工装置の導入・設置が大阪府立大学先端科学研究所クリーンルームで行われた。装置に付属して、微細加工資料の観測用に走査型電子顕微鏡が設置された。走査型電子顕微鏡には元素分析のできるEDX（エネルギー分散型成分分

析) 装置が、取り付けられた。導入初年度であり、装置の調整やオペレーターのトレーニングなどを計画的に進めた。また、dドットの試作を開始した。次年度に向けての準備としては、充分できたと考えている。

5) LabVIEWサイトライセンスによる測定系整備

研究代表者の尽力により、大阪府立大学電子物理工学科ではNational Instruments社との間でLabVIEW及び関連ソフトウェアの総括的な寄贈を受けることができた。CRESTプロジェクトでも最大限活かし、府立大学の測定装置の全面的なLabVIEW制御を推進した。

6) メンブレン素子の開発の基礎研究

MgB₂素子の研究の一貫として、メンブレン型素子の開発に着手した。基本的なプロセスの開発を推進した結果、プロトタイプの素子製作に成功した。

7) レーザーアブレーションによるYBCO薄膜

異方的超伝導体であるYBCO薄膜の製膜はd波-s波コンポジットシステムのナノファブリケーションのために避けて通れない重要なプロセスである。大阪府立大学のクリーンルームの共同利用レーザーアブレーション装置を用いてYBCO製膜の超伝導特性と膜質の条件を最適化することが出来た。

8) d-dot、s-dotの製作とFIB利用

導入されたばかりの集束イオンビーム加工装置 (FIB) と自前で製作したYBCO薄膜を用いて、dドットとsドットの試作に成功した。

9) クリーンルーム環境の整備

MgB₂素子の配線用にワイヤボンダーを、製膜基板やリフトオフプロセスの前処理用に表面改質装置を、光学顕微鏡にデジタルカメラを設置して、ナノファブリケーションセンターとしてのクリーンルーム機能の充実に努力した。

1 0) MgB₂単結晶の育成

モリブデンシートで保護しながら、ステンレス管で原料 (Mg, B) を封入する方式で、スーパーカンタル炉やアルゴン高圧炉を用いて試料作成に着手し、まだ小さいが単結晶が得られた。

1 1) 超伝導ネットワーク作製

大阪府立産業技術総合研究所との共同でNbとPbを材料としたネットワークの製作に成功した。

1 2) SQUID顕微鏡による磁束観測

初年度に導入したSQUID顕微鏡による磁束観測を行った。図3-3は超伝導ハニカムネットワークを用いた磁束観測の例である。問題点として、微細加工した試料の構造が付属の実体顕微鏡では確認できない問題が明確になった。液体ヘリウムの量は最大60Lであり、測定時間も

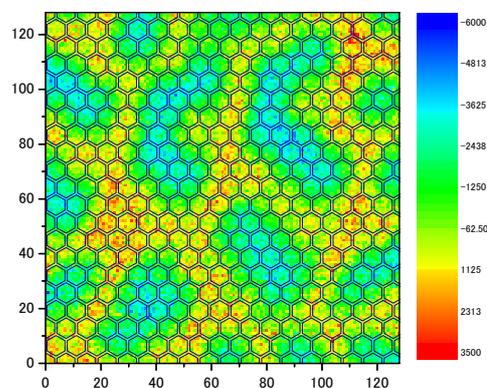


図3-3 超伝導ネットワークの磁束分布

20時間程度に限定される。試料の位置捜しのために、時間と液体ヘリウムを消費するという、大変深刻な問題が発生した。

2-2 関西地区実験グループ（大阪産業技術総合研究所ユニット）

1) リフトオフ法を用いた超伝導体ネットワークの作製

両面研磨したSi(100)をアルカリ洗浄、超純水洗浄、オゾン洗浄した後ZEP520をスピン塗布する。このときZEP520の膜厚が400nm以下の場合、通常の電子ビーム描画、現像工程を行うことができる。リフトオフを用いて、超伝導体薄膜をパターンニングする場合、超伝導薄膜の膜厚と比べて2倍以上の膜厚がレジストに要求される。一方、ZEP520レジストはクラックが入りやすく、400nm以上の膜厚にすることができない。クラックが発生する原因はZEP520とSiとの膨張計数の差であると考えら

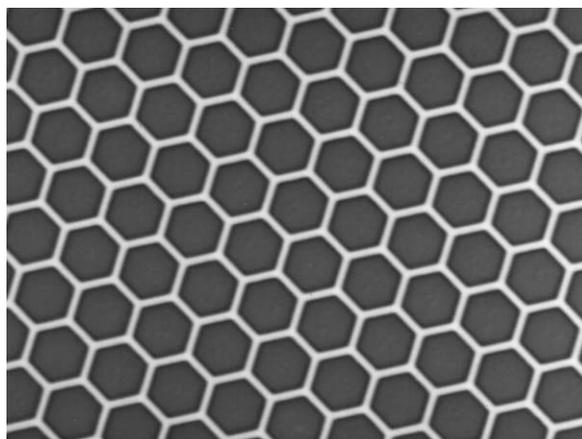


図3-4 製作した超伝導ハニカムネットワーク
(格子定数は7.4 μm)

れる。スピン塗布→溶媒除去(170°C×5分)→EB描画→現像→超伝導体蒸着→リフトオフの工程でパターンニングを行うが、この工程で溶媒を除去する際にZEP中に応力がかかって歪が入り、描画→現像でレジストの一部が除去されると応力が解放され、クラックが生じると考えられる。クラックの発生をさけるためには、ZEPの膜厚を薄くするか(Si(100)基板の場合、限界膜厚は400nm)、Si表面にバッファ層を形成する必要がある。バッファ層にはCrなどの金属極薄膜が使用できる。

2) MgB₂用基板の作製(背面のエッチング)

MgB₂中性子検出素子において、素子に入射されるエネルギーの熱緩和過程の制御を行うために、Si₃N₄(500nm)/Si(400nm)基板のエッチングによるメンブレン構造のプロセス開発を行った。Si基板はエチレンジアミンピロカテコール(EDP)を用いて基板裏面から異方性ウェットエッチングを行った。この時、基板表面に作製された素子がエッチング液にさらされると、素子が破壊されてしまうため、耐薬ゴムパッキン、テフロン製を用いた専用エッチング治具を作製し、エッチングを行っている。基板のみのエッチングテストでは専用治具によるメンブレン構造の作製に成功している。

3) Nbを用いたp秒レーザ用の試験素子作製

MgB₂中性子検出素子は、高品質MgB₂薄膜の成膜、電子線描画による極微再加工など、作製プロセスにおいて複雑な工程を要する。そこで、成膜、加工の比較的容易なNbN薄膜を用いた試験素子の作製を行った。NbN薄膜はDCスパッタリングによって成膜し、電子線描画よりも工程の容易なフォトリソグラフィによりメアンダパターンの加工を行った。

2-3 関西地区実験グループ（通信総合研究所関西先端研究センターユニット）

1) MgB₂薄膜の配向制御の研究

MgB₂中性子検出器の実現に向けての、MgB₂薄膜の作成に取り組んでおり、高臨界温度、低臨界温度幅、低表面インピーダンス、高配向などの特性を目指して研究を行っている。通信総合研究所でのMgB₂薄膜の製膜法として、スパッタ法、共蒸着法を採用している。現在の所、スパッタ法で29K程度の臨界温度の薄膜が得られている。これは、転移幅が0.2K程度と非常に小さいものの、バルク体の臨界温度(39K)に比べ、臨界温度が低く、また、配向性も低い。平成15年度の研究では、スパッタ法による薄膜の高品質化を図るべく、薄膜の配向制御を行った。従来では、c-面サファイア基板にas-grownのMgB₂薄膜の作成を行っている。c-面サファイア基板とMgB₂薄膜は同じ六方晶構造をとるものの、格子ミスマッチが43%と大きく、良好な成長が妨げられていた。これを緩和するため、AlN薄膜をバッファとして用いることを試みた。AlNも同様の六方晶構造を持ち、MgB₂薄膜との格子ミスマッチは1.9%まで低減し、良好なエピタキシャル成長が期待される。c-面サファイア上に製膜したAlN薄膜とMgB₂薄膜の面内配向を調べるため、X線によるφスキンの特性を図3-5に示す。c-面サファイアから30°傾いたAlNが成長し、それと同じ方向にMgB₂薄膜の面内配向が促進されたのが確認された。そのMgB₂薄膜の臨界温度特性を図3-6に示す。結晶性の向上に伴い、バッファ層の内膜に比べて、臨界温度も0.5K程度向上した。

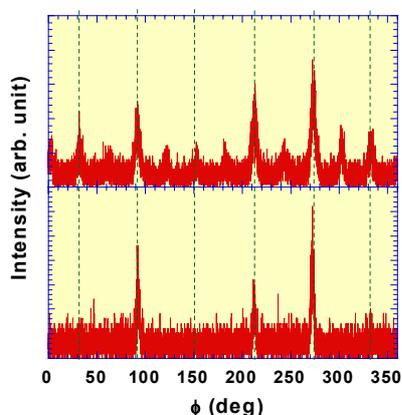


図3-5 AlNバッファ層とMgB₂薄膜の面内配向性

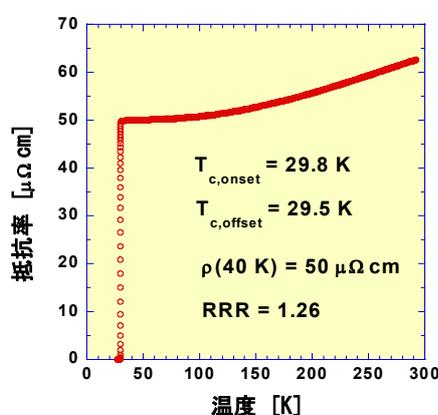


図3-6 AlNバッファ層を用いたMgB₂薄膜の抵抗温度特性

2) MgB₂薄膜を用いたジョセフソン接合作成の研究

MgB₂薄膜を用いたジョセフソン接合作成に取り組んでおり、全MgB₂ジョセフソン接合作成の成功を目指して研究を行っている。通信総合研究所ではすでに、MgB₂/AlN/NbNの三層構造によるジョセフソン接合作成にすでに成功しており、それを足がかりとして全MgB₂ジョセフソン接合作成に取り組んでいる。しかしながら、MgB₂/AlN/NbN接合においても、低臨界電流や高リーク電流などの問題があり、解決すべき点が多々ある。平成15年度の研究では、MgB₂/AlN/NbN接合の高品質化を目指し研

究を行った。MgB₂薄膜の臨界温度および、表面平滑性が向上するように作成条件の最適化を行った。そのMgB₂薄膜を用いて、MgB₂/AlN/NbNの三層構造を同真空チャンバー中で製膜し、パターニングやエッチングを行い、5~20μm角の接合を作成し、特性評価を行った。MgB₂薄膜の最適と考えられる作成条件を用いて作成した、AlN厚0.14nm、20μm角のMgB₂/AlN/NbN接合の電流電圧特性を図3-7に示す。典型的なSIS接合の特性であり、臨界電流が1.08kA/cm²、R_{sg}/R_nが16.6と、リークの少ない良好な特性が得られた。また、この接合の磁場依存性を図3-8に示す。明瞭なフランホーファーパターンが得られ、ほぼ理想に近い変調特性が得られた。これらから、接合に均一なジョセフソン電流が流れていることが確認できた。

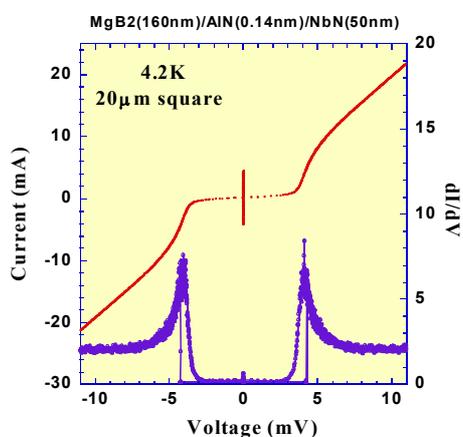


図3-7 MgB₂/AlN/NbN接合の電流電圧特性

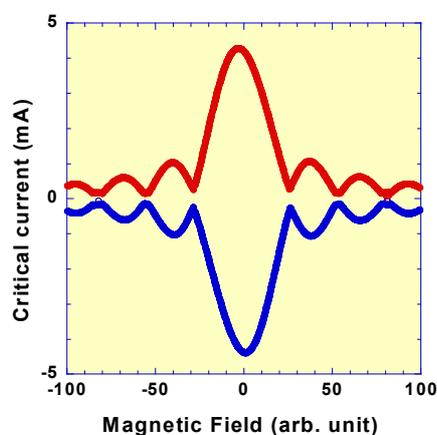


図3-8 MgB₂/AlN/NbN接合の臨界電流の磁場依存性

2-4 原研東海地区実験グループ

原研3号炉（JRR-3）のSANS-Jを用いて、MgB₂素子に中性子ビームを照射し、応答を調べた。関西地区実験グループとの共同で、平成15年8月1日~7日の期間、日本原子力研究所東海研究所でMgB₂素子の中性子照射試験を行った。図3-9は実験の様子である。測定系は一部、大阪府立大学ユニットの研究成果活用プラザ大阪から搬入した。また、原研東海実験チームの管理する器材も活用した。努力した範囲内で中性子照射によるパルス応答が観測されず、次の問題点を推定した。①測定系のノ



図3-9 原研3号炉（JRR-3）のSANS-JでのMgB₂素子に中性子ビーム照射実験

イズレベルをもう一桁落とす必要がある。②素子をメンブレン化して熱容量を減らす。③線源を用いた検証実験をまず行う。また、原研の組織見直しなどの影響で原研メンバー以外のマンパワーを確保する必要が生じた。そのために博士研究員の募集を行った。面接も3件実施したが適任者の確保には至らなかった。

2-5 超伝導理論グループ

超伝導理論チームに11月から、東北大学海老澤研究室の参加を得て体制を見直した。高温超伝導—従来型超伝導複合構造、中性子検出器、微小超伝導体のシミュレーション、ナノメータスケール以下での微小超伝導体の超伝導電子状態、様々な形状の系の状態密度や電磁応答についての解析を行った。

1) 高温超伝導従来超伝導複合体d-dotのシミュレーション

- d-dotの磁束構造の形状依存性をGinzburg-Landau方程式を用いて調べ、電流により制御可能な形状の候補を得た。
- d-dot間の相互作用をGinzburg-Landau方程式を用いて調べ、配置と距離により、強磁性的相互作用から反強磁性的相互作用に移ることを示した。
- d-dot系の電流電圧特性の計算を行い、半整数磁束の出現を測定する方法を得た。
- 微小d-dot素子に対する量子論的2準位系としての定式化を行った。
- 時間依存のGinzburg-Landau方程式を、多数のd-dotからなるアレイに適用し、d-dotアレイにより新しいタイプのフラストレーション系を構築できることを示した。

2) MgB₂中性子検出器のシミュレーション

- 時間依存のGinzburg-Landau方程式、Maxwell方程式、熱伝導方程式を連立させ、超伝導体MgB₂の中性子核反応による超伝導状態のダイナミクスを研究するプログラムの開発を行った。その結果、核反応後、超伝導状態が破壊され、回復するプロセスのシミュレーションに成功し、かつ、中性子検出のためのサンプル幅や時間分解能など基礎データを得た。
- 中性子照射後の熱伝導の形状依存性を調べるプログラムを開発した。

3) 微小超伝導体のシミュレーション

- Bogoliubov-de Gennes方程式を有限要素法により、任意形状の超伝導体に対して解くプログラムを開発し、磁場中の正方形超伝導板に対して適用して、準粒子スペクトルの磁場依存性を得た。

4) 棒状の超伝導体のコアの周りを常伝導体で囲んだシリンダ状の系

この様な系においては、常伝導体中に超伝導成分が誘起される近接効果が期待できるが、この場合、系全体の体積が微小であるため、通常近接効果に対して有限サイズによる補正の効果が期待できる。具体的には、超伝導体中のエネルギーギャップの大きさは一定であると仮定し、Bogoliubov-de Gennes方程式を解いて、準粒子の状態密度を計算した。その結果、常伝導領域に準粒子の束縛状態ができ、そのエネルギーレベルが磁場の変化とともに変化することが分かった。さらに、エネルギーレベルがフェルミ準位に近づき、交差する振る舞いを見せるときに、系の反磁性応答に大きな常

磁性のピークが現れることが分かった。また、系の磁化曲線はメソスコピックな効果によって、大きな揺らぎを示すことも見いだした。これは、常伝導領域の体積が微小であるため、閉じこめの効果が強く効くことによるものである。

5) 微小超伝導体における不純物効果と量子干渉効果

このテーマに関して、Bogoliubov-de Gennes方程式を数値的に解くことによって研究を行った。その結果、乱れた系におけるエネルギーギャップの非一様性に関して、新たな知見を得た。乱れが大きくなるほどエネルギーギャップの絶対値の平均は減少するが、その減少率は磁場が強くなるほど小さくなることが分かった。これは、高温超伝導体のようにドーピングによる乱れの存在が本質的に避けられない超伝導体においては重要な知見である。

6) 閉じた渦糸系であるコルビノ円盤における渦糸のダイナミクス

このテーマについて数値的な解析を行った。具体的には、渦糸の運動方程式を数値的に解くことによって、渦糸多体系の振る舞いを調べた。その結果、コルビノ系を流れる電流の大きさによって、いくつかの異なる振る舞いが観測されることが分かった。コルビノ系においては外部から印加された電流の効果のみでは、渦糸が系の外に出ることはないため、渦糸の対消滅の過程が重要になる。外部電流が小さいときには、対生成された渦糸は系の反対側で対消滅するが、外部電流を大きくしていくと、渦対間の相互作用が効いてくるため、対消滅の確率が低下し、多くの渦糸が系の中に蓄積されることが分かった。この結果は、実際の実験結果と定性的には一致している。

3. 研究実施体制

3-1 関西地区実験グループ

- ① 研究分担グループ長： 石田 武和（大阪府立大学大学院工学研究科、教授）
- ② 研究項目： 超伝導ナノファブリケーションによる超伝導微細系の設計・製作

3-2 原研東海地区実験グループ

- ① 研究分担グループ長：岡安 悟（日本原子力研究所 先端基礎研究センター、副主任研究員）
- ② 研究項目： MgB₂超伝導検出器の開発と実証実験

3-3 超伝導理論グループ

- ① 研究分担グループ長：加藤 勝（大阪府立大学大学院工学研究科、助教授）
- ② 研究項目： スーパーコンピューターを用いた超伝導微細系の理論計算

4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

(1) 論文発表

整理番号：160102008

著者氏名 : Osamu Sato, and Masaru Kato

論文題名 : Inhomogeneous Superconducting State of Superconducting Networks in
Magnetic Field

書誌事項 : Physical Review B, Vol.68, No.*, P.094509 (2003)

発表日付 : 20030918

整理番号 : 160102020

著者氏名 : Tomio Koyama

論文題名 : Josephson plasma resonance in the Josephson vortex lattice in
intrinsic Josephson junctions

書誌事項 : Physical Review B, Vol.68, No.*, P.224505 1-7 (2003)

発表日付 : 20031209

整理番号 : 160102040

著者氏名 : Osamu Sato, Suminobu Takamori, and Masaru Kato

論文題名 : Superconducting three-dimensional networks in a magnetic field: A
new type of frustrated system

書誌事項 : Physical Review B , Vol.69, No.*, P.092505_1-4 (2004)

発表日付 : 20040316

(2) 特許出願

H15年度特許出願件数 : 1件 (CREST研究期間累積件数 : 1件)