

氏 名	やま だ よし はる 山 田 義 春
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2731 号
学位授与の日付	平 成 19 年 1 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 電 子 工 学 専 攻
学位論文題目	Bi 系高温超伝導体の微小構造作製とその超伝導および輸送特性に関する研究

論文調査委員	(主 査) 教 授 鈴 木 実 教 授 木 本 恒 暢 助教授 川 上 養 一
--------	--

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、Bi 系高温超伝導体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi2212) および $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ (Bi2223) の結晶構造に自然に形成されている固有ジョセフソン接合の応用をねらいとして、微細加工により形成された単結晶微小メサ構造を用いることによって得られた Bi 系高温超伝導体の超伝導状態、輸送特性、および結晶不整と超伝導転移温度 T_c の関係に関する研究成果をまとめたもので、得られた成果の概要は次の通りである。

第1章は序論であり、超伝導体のエレクトロニクス応用について、金属低温超伝導体と高温超伝導体の近年の進展について述べた後、銅酸化物高温超伝導体の基礎物性として、結晶構造、電子構造、擬ギャップ、および輸送特性に関する研究現状をまとめ、その上で、本研究で対象とする Bi 系高温超伝導体の結晶構造と固有ジョセフソン接合を要約し、最後に本研究の目的とアプローチの方法を述べている。

第2章では、本研究で使用する微小構造の作製法をまとめている。まず、CuO を融剤とする静置徐冷法で育成された La 置換 Bi2212 単結晶について記述した後、フォトリソグラフと Ar イオンミリングによる $10\mu\text{m}$ 角で厚さが約 15nm (層数約10層) の微小メサ構造の作製法を述べている。次に、本研究において新たに開発した単結晶薄膜を劈開する方法として、フォトリソグラフと Ar イオンミリングを用いて得られる $1\text{辺}300\mu\text{m}$ 厚さ約 100nm の劈開表面単結晶ペダスタルを、ポリイミドを用いて別のサファイア基板に劈開かつ固定を同時に行う劈開単結晶薄膜形成法について述べている。最後に、微小メサ構造を利用する短パルス層間分光法について説明している。

第3章では、溶媒移動浮遊帯域溶融法で育成された Bi2223 単結晶の劈開表面に $10\mu\text{m}$ 角で厚さが約 18nm (層数約10層) 微小メサ構造を作製し、層状結晶構造自体がジョセフソン接合をなす固有ジョセフソン接合特性を本系では初めて観察したことを述べている。さらに、この微小メサ構造を用いて、層間短パルストンネル分光法により、最大ジョセフソン電流密度と超伝導ギャップ (超伝導オーダーパラメータ) および常伝導トンネル抵抗の大きさを明らかにした。また、Bi2223 においても明瞭な擬ギャップが観察されることを示した。超伝導ギャップも擬ギャップもドーピング量が増加するとともに減少することを明らかにした。これらの物性値に加え、最大ジョセフソン電流のドーピング量依存性を測定することにより、超伝導オーダーパラメータがドーピング量とともに減少するにも拘わらず、最大ジョセフソン電流密度は著しく増加する現象を見出した。固有ジョセフソン接合は理想的なトンネル接合であることを考えると、この結果は均一な超伝導状態では説明することができないことから、高温超伝導体では超伝導状態が不均一であると述べている。

第4章では、 T_c が 30K — 50K の不足ドーピング La 置換 Bi2212 単結晶から作製された、 $10\mu\text{m}$ 角で厚さが約 15nm (層数約10層) の微小メサ構造について、短パルス層間トンネル分光法で観察される異常なトンネル特性の結果とその物理的意味について記述している。不足ドーピング試料は、Sr を一部 La に置換した Bi2212 の単結晶で、CuO を融剤とする静置徐冷法で育成された。不足ドーピング領域におけるトンネル分光特性は、超伝導ギャップよりも高いバイアスにおいて、 T_c よりも高い温度領域では温度を低くすると単調にトンネル伝導度が減少するにも拘わらず、 T_c よりも低い温度領域ではステップ関数状

に増加するという特徴的なふるまいを示した。これは通常のトンネル分光特性では考えられず、超伝導状態が不均一でかつ超伝導の分率が小さい場合に起こりえることを本章で主張している。さらに、定量的な議論のため、面内に非超伝導部分を持つ場合のトンネル伝導度が、超伝導部分間のトンネル伝導と面内非超伝導部分の伝導度の直列接続になるモデルを考えれば、実際の実験データを再現することを示した。これから、フィッティングパラメータとして不均一状態における超伝導部分の幅が約60 nmであることを述べている。

第5章では、Bi2212高温超伝導体の劈開単結晶薄膜を用いて得られる、広いドーピング量範囲における抵抗率とホール係数の温度依存性の実験結果と、そこから派生する物理的な意味について考察している。この実験には劈開単結晶薄膜から、厚さ40 nm、幅10 μ m、電極間隔10 μ mの輸送特性測定試料が用いられた。この試料を、最初の酸素中熱処理した状態からAr雰囲気中で200–300°Cで10分間熱処理を繰り返すことで、最適ドーピングの T_c が90 Kを示すドーピング量から超伝導を示さないドーピング領域まで、同一試料で種々の異なるドーピング量を細かく系統的に変化させた。これまでバルクのBi系単結晶においては還元熱処理により大きな酸素濃度勾配が生じるため深い不足ドーピング領域の試料は作製困難であり、このような絶縁領域までのドーピング制御は本研究で初めてである。こうして得られたドーピング量のおおのの状態における抵抗率およびホール係数の温度依存性を測定することにより、系統的な輸送特性のふるまいを示す実験結果を得た。その結果、絶縁体領域からドーピングを徐々に増加していった時に超伝導が発現するホール濃度と最適ドーピングにおけるホール濃度の差が、他の高温超伝導体の系よりも極端に少なく、Bi系では不足ドーピング領域における T_c が他の系よりも強く抑制されていることを明らかにした。一方、超伝導絶縁体転移するドーピング付近では抵抗が普遍臨界抵抗率に等しいことから、過剰酸素による散乱が不足ドーピング領域では特に強いことを示している。つまり、不足ドーピング領域では過剰酸素による結晶不整が T_c を抑制している可能性を示すことについて述べている。

第6章は結論であり、微小構造を用いて得られる超伝導特性および輸送特性に関する実験結果とその物理的な帰結をまとめ、本研究に関わる今後の課題をまとめている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、Bi系高温超伝導体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi2212) および $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ (Bi2223)の結晶構造に自然に形成されている固有ジョセフソン接合の応用をねらいとして、固有ジョセフソン接合を単結晶から微細加工により切り出した微小メサ構造ならびに微細加工プロセスを利用した劈開によって得られる単結晶薄膜を用いて固有トンネル分光と輸送特性を測定し、Bi系高温超伝導体の超伝導状態および結晶不整と超伝導転移温度 T_c に関して得られた新しい知見をまとめたもので、得られた成果の概要は次の通りである。

(1) 溶媒移動浮遊帯域溶融法で育成されたBi2223単結晶の劈開表面に10 μ m角で厚さが約18 nm (層数約10層)の微小メサ構造を作製し、層状結晶構造自体がジョセフソン接合をなす固有ジョセフソン接合特性を本系では初めて観察した。さらに、この微小メサ構造から、層間短パルストンネル分光法により、最大ジョセフソン電流密度と超伝導ギャップ (超伝導オーダーパラメータ) および常伝導トンネル抵抗の大きさを明らかにした。これらの物性値のドーピング依存性を測定することにより、超伝導オーダーパラメータがドーピング量とともに減少するにも拘わらず最大ジョセフソン電流は著しく増加する現象を見出した。理想的なトンネル接合である固有ジョセフソン接合において、この結果は均一な超伝導状態では説明することができないことから、高温超伝導体では超伝導状態が不均一であることを示した。

(2) Srを一部Laに置換したBi2212の単結晶をCuOを融剤とする静置徐冷法で育成した。得られた、 T_c が30 K—50 Kの不足ドーピング単結晶から、10 μ m角で厚さが約15 nm (層数約10層)の微小メサ構造を作製した。これを用いて短パルス層間トンネル分光を観察し、その擬ギャップ構造の温度依存性から、不足ドーピング領域Bi2212高温超伝導体の超伝導状態は不均一であることを明らかにした。さらにトンネル分光特性の解析から不均一性の程度が約60 nm程度であることを明らかにした。

(3) 固有ジョセフソン接合の立体回路への応用を目的として、Bi系高温超伝導体の両面劈開技術を開発し、得られた劈開単結晶薄膜を用いて、Bi系高温超伝導体の輸送特性のドーピング依存性を従前より広範囲にかつ精密に明らかにした。その結果、Bi系では不足ドーピング領域の範囲が狭いことを明らかにし、その原因として、過剰酸素による結晶不整が T_c を抑制

している可能性を示した。

以上、要するに、本論文は、Bi 系高温超伝導体の単結晶から微小構造を形成することにより、高温超伝導体における超伝導状態の不均一性の存在を明らかにし、さらに広いドーピング領域における輸送特性測定から、過剰酸素の T_c 抑制効果を明らかにしたものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成18年12月25日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。