

高温超伝導 SQUID のナノジョセフソン接合および
アンチドットによる磁束ノイズ低減に関する研究

(Study on Flux Noise Reduction of HTS-SQUID using
Nano-Josephson Junctions and Antidots Introduction)

2023 年 1 月

博士（工学）

林 幹二

豊橋技術科学大学

要旨

高温超伝導体磁束量子干渉計（HTS-SQUID : High Temperature Superconductor - Superconducting Quantum Interference Device）は、液体窒素の沸点 77.4 K 付近に冷却することで、ホワイトノイズが低い（10 fT/Hz^{1/2}程度）超高感度な磁気センサとして動作する。4.2 K 付近で動作する低温超伝導体 SQUID（約 0.1 fT/Hz^{1/2}）と比較してノイズ特性は劣るが、液体窒素温度で運用できることから、HTS-SQUID 応用設備ではコスト低減、規模の縮小が可能である。しかし、HTS-SQUID で多く用いられているバイクリスタル型ジョセフソン接合は、高価なバイクリスタル基板が必要で、再現性や設計自由度にも課題がある。また、高温超伝導体は、超伝導状態と磁束が共存する特性を持つことから、超伝導薄膜内部に磁束が侵入しやすく、磁束ノイズが増加する傾向がある。

本研究では、HTS-SQUID のノイズ低減を目的として、磁束をトラップしないナノジョセフソン接合と、磁束を固定する機能を有するアンチドットに着目した。ナノ接合は、イオン照射によって超伝導体薄膜を狭めることでジョセフソン接合を作製するため、特殊な基板を必要としない。また、ナノ接合は、超伝導体の磁場侵入長に比べて小さいため、ジョセフソン接合付近にノイズの原因となる磁束が捕捉されることがなく、磁束によるノイズを低減できる可能性がある。さらに、薄膜中に侵入した磁束に対しては、超伝導体薄膜に形成された微細な非超伝導状態の穴であるアンチドットによって固定できると考えられる。このようなナノ接合やアンチドットの作製には、HTS 薄膜をナノ精度で加工する技術が必要となる。そこで、イオンビーム照射による HTS 薄膜のパターニングに着目した。イオンビームを照射された HTS 薄膜は、結晶構造が破壊されることで、局所的に非超伝導化する。本研究では、集束イオンビーム（FIB : Focused Ion Beam）を走査し、ナノ精度の微細加工を行った。

本論文は、全 7 章で構成され、第 1 章では、研究の背景として SQUID 磁気センサの磁束ノイズ低減に関する研究の概況と、本研究で検討を行ったナノ接合とアンチドットによる磁束ノイズ低減法の意義について説明している。第 2 章では、超伝導体とジョセフソン接合、および SQUID の基礎的な原理を説明している。第 3 章では、FIB 加工に適する高い膜質と平滑な膜面を両立可能な HTS 薄膜のレーザー蒸着による成膜条件を検討している。続いて、第 4 章では、シミュレーションと実験により、様々な膜厚や膜質の HTS 薄膜の FIB による加工特性を評価している。そして、第 5 章で FIB 照射による HTS 薄膜の常伝導化を利用した 2 種類のナノ接合の作製を行うとともに、ナノ接合型 SQUID の作製・評価を行っている。また、ナノ接合の特性の考察から、低加速電圧の FIB 照射による特性の改善法を考案し、実際に改良型ナノ接合の作製と評価を行っている。さらに、第 6 章では、SQUID の磁束ノイズ低減を目的として、バイクリスタル型 SQUID へ FIB でアンチドットを導入し、ノイズ特性への影響を検討している。最後に第 7 章では本論文の総括を行っている。

Abstracts

High temperature superconductor - superconducting quantum interference device (HTS-SQUID) is an ultra-sensitive magnetic sensor with low white noise (~ 10 fT/Hz^{1/2}) and operates near a liquid nitrogen temperature of 77 K. HTS-SQUIDs have inferior noise properties compared to low-temperature superconductor SQUIDs (~ 0.1 fT/Hz^{1/2}), which operates near liquid helium temperature of 4.2 K, but they can be operated at higher temperature, which reduces the cost and the size of the SQUID application facilities. However, bicrystal Josephson junctions, which are often used in HTS-SQUIDs, have many problems, including the price of bicrystal substrates, reproducibility, and design flexibility. Because of the coexistence of the superconducting state and magnetic flux in high-T_c superconductors, the noise due to magnetic flux motion in HTS-SQUIDs increases.

This study was focused on nano-Josephson junctions, which do not trap magnetic flux, and antidots, which fix magnetic flux for the noise reduction in HTS-SQUIDs. Nano-junctions are fabricated by ion irradiation to narrow the superconductor thin film, eliminating the need for a bicrystal substrate. Nano-junctions have the potential to reduce flux noise because they are smaller than the magnetic field penetration length of superconductors and expel the magnetic flux. On the other hand, antidots, which are microscopic non-superconducting holes formed in a superconductor thin film, could reduce noise by fixing the magnetic flux in the film. The fabrication of nano-junctions and antidots requires technology to process HTS thin films with nano-level precision. Therefore, the patterning methods by a focused ion beam (FIB) was used. When HTS thin films are irradiated with ion beams, their crystal structure is damaged and they become locally non-superconducting. HTS thin films were partially transformed to a non-superconducting state using FIB, and nano-junctions and antidots were successfully fabricated with nano-level precision.

This paper consists of seven chapters. In Chapter 1, as background to the study, an overview of current research of flux noise reduction in SQUID magnetic sensors and the flux noise reduction method using nano-junctions and antidots were described. In Chapter 2, the basic principles of superconductors, Josephson junctions, and SQUIDs were explained. In Chapter 3, the pulsed laser deposition conditions that produce high current density and smooth HTS film surfaces were discussed. In Chapter 4, the FIB processing conditions of various HTS thin films were investigated by simulation and experiment. In Chapter 5, two types of nano-junctions and SQUIDs were fabricated by FIB irradiation, and the correlation between the properties of the nano-junctions and the cross-sectional structures was discussed. In addition, an improved method for nanojunctions using low acceleration voltage FIB was proposed and characterized. In addition, an improved method of nanojunctions by FIB irradiation with low acceleration voltage was proposed, fabricated and evaluated. Chapter 7 summarizes this thesis.

目次

第 1 章	序論	1
1.1	研究の背景	1
1.2	HTS-SQUID のノイズ低減に関する研究の現状	2
1.3	研究の目的	2
1.4	論文の構成	2
第 2 章	原理	4
2.1	超伝導現象の歴史的背景	4
2.2	超伝導体と SQUID の基礎的物理	5
2.3	高温超伝導 SQUID のノイズ特性と磁束の運動	22
第 3 章	高温超伝導体の成膜条件最適化	28
3.1	はじめに	28
3.2	PLD 装置の構成	29
3.3	高温超伝導体薄膜の特性評価法	31
3.4	膜厚の均一化	34
3.5	YBCO 薄膜の T_c の向上	37
3.6	極薄膜の成膜条件	42
3.7	膜面の平滑化	45
3.8	まとめ	50
第 4 章	高温超伝導体薄膜の FIB 加工条件の検討	52
4.1	はじめに	52
4.2	FIB による高温超伝導薄膜の加工原理	52
4.3	イオンビーム条件の検討	56
4.4	イオン散乱シミュレーション	61
4.5	YBCO 薄膜の照射量依存性評価	65
4.6	金保護層の影響評価	69
4.7	まとめ	73
第 5 章	FIB によるナノ接合型 SQUID の作製	74
5.1	はじめに	74
5.2	ナノ接合および SQUID の特性評価法	74
5.3	ダメージ接合の特性評価	75

5.4 ブリッジ接合の作製条件の検討.....	77
5.5 ナノ接合型 SQUID の作製と評価.....	89
5.6 ナノ接合の特性改善.....	96
5.7 まとめ	101
第 6 章 アンチドット導入による磁束ノイズ低減効果の検討.....	102
6.1 はじめに	102
6.2 バイクリスタル SQUID の作製.....	102
6.3 バイクリスタル SQUID のノイズ評価法.....	102
6.4 FIB によるアンチドット導入条件.....	103
6.5 アンチドットによる磁束ノイズの低減効果.....	105
6.6 まとめ	108
第 7 章 結論と今後の展望.....	109
7.1 結論	109
7.2 今後の展望	110
謝辞	111
研究業績一覧	113
査読付き主要学術論文.....	113
査読付き関連学術論文.....	113
査読付き国際会議論文.....	114
国際会議発表	114
国内会議発表	115
受賞	115
外部資金	115
参考文献	116
補足資料	

第1章 序論

1.1 研究の背景

超伝導体磁束量子干渉計 (SQUID : Superconducting Quantum Interference Device) は、超伝導臨界温度以下に冷却することで、超高感度な磁気センサとして動作する。そのホワイトノイズは、ヘリウムの沸点 4.2 K 付近で動作する低温超伝導体 SQUID (LTS-SQUID : Low Transition temperature Superconductor SQUID) では約 $0.1 \text{ fT/Hz}^{1/2}$ 、液体窒素の沸点 77.4 K 付近で動作する高温超伝導体 SQUID (HTS-SQUID : High Transition temperature Superconductor SQUID) でも約 $10 \text{ fT/Hz}^{1/2}$ であり、現在までに実用化されている磁気センサにおいては最も低い。また、磁氣的にフィードバックされた SQUID は、広いダイナミックレンジと測定周波数帯域を有し、数十 GHz の高周波から 1 Hz 以下の低周波において高い磁気感度を発揮する。しかし、LTS-SQUID は、絶対零度付近まで冷却する必要があることから、膨大な電力と大規模な設備が必要となる。さらに、LTS-SQUID の冷却に用いられるヘリウム、およびその同位体 (ヘリウム 3) は高価な元素であるうえ、産出地域が偏っていることから、情勢に左右されて供給が不安定となる。一方で、HTS-SQUID は、磁気感度は劣るものの、液体窒素を代表とする安価な冷媒で運用できることから、SQUID 応用設備のランニングコストの低減、装置規模の縮小、取り扱いの簡易化などに貢献する。超伝導応用製品の運用で消費される電力の大半は冷却に費やされることから、省エネルギーの観点からも HTS-SQUID は有用となる。

しかし、HTS-SQUID は、超伝導状態と磁束が共存する第二種超伝導体であり、超伝導体薄膜内部で磁束がトラップされることで、磁束ノイズが増加する。磁束ノイズは、低周波数帯で上昇する $1/f$ ノイズであり、信号周波数の低く、磁場に曝された環境で動作する必要がある異物検査^[1]や低磁場 NMR^[2]、磁気環境測定^[3]などの用途において問題となっている。

1.2 HTS-SQUID のノイズ低減に関する研究の現状

SQUID の磁気感度の下限値を決定する SQUID のノイズは、主に周波数に依存しないホワイトノイズと周波数に依存する $1/f$ ノイズに分類される。このうち、ホワイトノイズは、SQUID を流れる電流の統計的なゆらぎが主要な原因となる量子ノイズであり、今日では理論的な限界まで低減されている。一方で、 $1/f$ ノイズは、低周波数側で周波数に反比例して増加するノイズであり、主に超伝導薄膜中の磁束運動に起因すると考えられている^[4]。現在までに、磁束ノイズを低減する試みとしては、SQUID を構成する薄膜にスリットを入れて細線状にする手法^[5]や、ジョセフソン接合の近傍にサブマイクロメートルサイズのアンチドットを配置する手法^[6, 7]によって、磁束のトラップを低減する手法などが知られているが、SQUID の磁場に対する耐性は未だ不十分である。

1.3 研究の目的

本研究では、高温超伝導体薄膜 SQUID の磁束ノイズ低減を目的として、磁束をトラップしないナノジョセフソン接合の作製法の検討、先行研究に比べてより小径で密度の高いアンチドットによる SQUID のノイズ特性改善の検討を行った。

1.4 論文の構成

本論文は、ナノ接合型 SQUID の作製法の確立と、アンチドット導入によるノイズ低減効果の検証に分かれている。第 2 章では、本研究の基礎となる理論を説明するとともに、ナノ接合やアンチドットの特性について説明する。第 3 章では、ナノ接合の作製に使用可能な膜質・膜面平滑性の高温超伝導薄膜が得られる成膜条件を検討した。第 4 章では、FIB による高温超伝導薄膜の微細加工条件の検討、続く第 5 章で、FIB によるナノ接合型 SQUID の作製について述べる。さらに、第 6 章では、バイクリスタル SQUID にアンチドットを導入し、磁場印加によるノイズ上昇の抑制を確認した。

第2章 原理

2.1 超伝導現象の歴史的背景

超伝導現象は、1911年に H. Kamerlingh Onnes によって、水銀の電気抵抗が物質に依存した数 K という極低温の超伝導転移温度 T_c で完全に消失する現象として、はじめて発見された^[8]。その後、鉛やスズといった超伝導現象を示す物質が次々と発見されるとともに、マイスナー効果^[9]や磁束量子化^[10 - 12]、ジョセフソン効果^[13]といった超伝導体の有する様々な特性が発見された。1960年代までには、Bardeen、Cooper、Schreffer により低温超伝導体（金属系超伝導体、第一種超伝導体）と呼ばれる物質を説明可能な BCS 理論が確立され、 T_c の上限が 40 K 程度になると予言されるに至った^[14]。また、1964年に Jaklevic らによってはじめて作製された磁束量子干渉計（SQUID : Superconducting Quantum Interference Device）^[15]は、超高感度な磁気センサとして開発が進められた。しかし、1986年に Bednorz、Müller らによって全く新しい種類の高温超伝導体（銅酸化物系超伝導体、第二種超伝導体）が発見された^[16]ことで状況は一転し、1993年には T_c の最高値は 133 K まで上昇した^[17]。高温超伝導現象のメカニズムの研究は継続されているが、2022年現在においても完全には解明されておらず、 T_c の上限なども明らかになっていない^[18]。さらに、2000～2020年には、新たに鉄酸化物系高温超伝導体^[19]や、特殊な条件下で常温に近い T_c を持つハライド系超伝導体^[20]なども報告されており、一層の T_c の向上や原理の解明が期待されている。

2.2 超伝導体と SQUID の基礎的物理

2.2.1 超伝導現象

超伝導体は、物質に依存する超伝導転移温度 T_c 以下に冷却することで、超伝導現象を発揮する。Table 2.1 に、代表的な超伝導体とその T_c を示す。

Table 2.1 代表的な超伝導体.

物質	T_c [K]	分類	補足	Ref.
Hg	4.2	金属系、第一種	初の超伝導体	[1]
Nb	9.2	金属系、第一種	純金属で最高 T_c	[21]
Nb ₃ Sn	18	金属間化合物系、第二種	低温超伝導線材など	[22]
MgB ₂	39	金属間化合物系、第二種	金属系の最高 T_c 、BCS 理論の T_c 上限	[23]
La _{2-x} Ba _x CuO ₄	30	銅酸化物系、第二種	初の銅酸化物系超伝導	[16]
YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	93	銅酸化物系、第二種	本研究で使用	[24]
BiSrCaCu ₂ O _x	110	銅酸化物系、第二種	高温超伝導線材など	[25]
HgBa ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _x	105	銅酸化物系、第二種	銅酸化物の最高 T_c^*	[17]
LaFeAsO	26	鉄酸化物系	初の鉄酸化物系超伝導	[19]
LaH _{10\pmx} (~2000 kbar)	260	ハライド系	確認されている超伝導体における最高 T_c^*	[20]

* 2022 年時点、ゼロ抵抗の確認を基準とする。

超伝導体は、BCS 理論に従い 40 K 以下の T_c を持つ低温超伝導体と、銅酸化物系に代表される高温超伝導体に大別される^[26]。ただし、近年は、実応用的な側面から、液体窒素温度以上を高温超伝導とする場合もある。低温超伝導体としては、Nb や Nb₃Sn

といった金属系および金属間化合物系超伝導体があり、成膜の容易さや比較的高い加工性から、超伝導デバイスや超伝導線材に多く用いられている。BCS 理論による T_c の上限は約 40 K とされ、 MgB_2 において最高の 39 K の T_c が確認された。Fig. 2.1 に、BCS 理論による超伝導現象の説明図を示す。

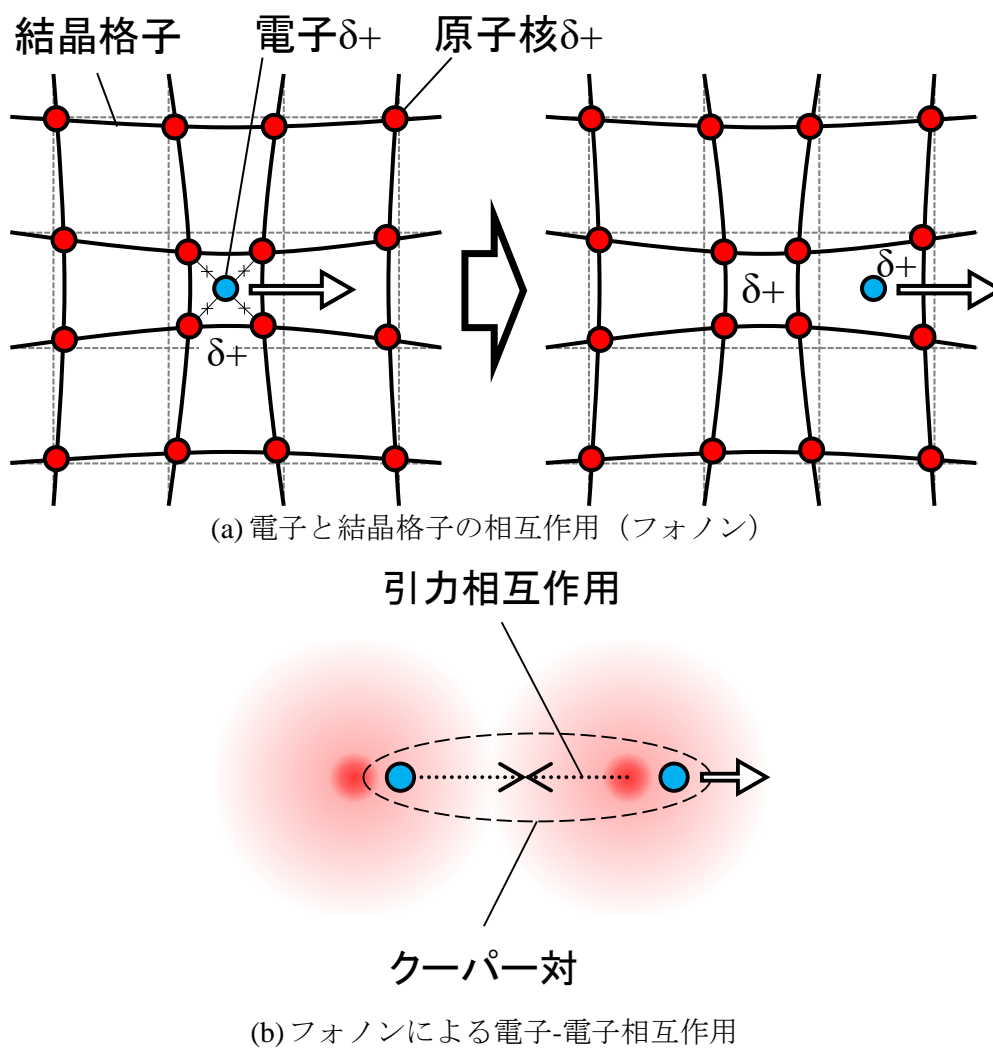


Fig. 2.1 BCS 理論.

Fig. 2.1 (a) 超伝導材料の結晶格子は、正の電荷を持つ原子核と負電荷を持つ電子との相互作用によってひずみ、電子の移動によって波動（フォノン）が生じる。電荷分布が不均衡になることで、結晶格子のひずみは正電荷を持っているとみなすことができる。(b)結晶格子の正電荷と電子間の引力が電子間の静電的な斥力を上回ると、隣接す

る電子同士がエネルギーを交換できる凝集状態（クーパー対）を形成（ボーズ・アインシュタイン凝縮）する。クーパー対は、凝集前と比べてギャップエネルギー $\Delta = k_B T_C$ 分低いエネルギーを持つため、系全体が同じ運動量を持つ状態に相轉移し、超伝導現象が発現する。このとき、クーパー対の空間的な広がり（指標として、コヒーレンス長 ξ ）が用いられる。高温超伝導体としては、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($T_C = 93 \text{ K}$) や $\text{BiSrCaCu}_2\text{O}_x$ ($T_C = 93 \text{ K}$) に代表される銅酸化物系があり、従来の BCS 理論では説明できない高い T_C を示す物質が多く発見された。高温超伝導体においても、クーパー対の形成によって超伝導が発現していると考えられているが、クーパー対を形成する相互作用の種類については明らかになっていない^[18]。超伝導状態は、温度の上限である超伝導転移温度 T_C に加えて、磁場 B および電流密度 J の上限となる臨界磁場 B_C と臨界電流密度 J_C の内側でのみ発現する。Fig. 2.2 に、第一種超伝導体の状態図を示す。

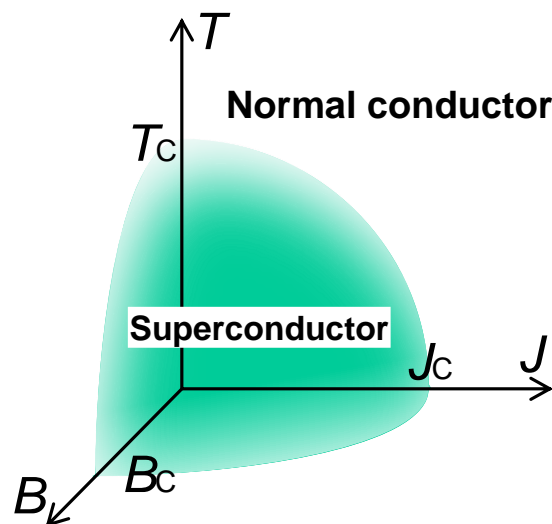


Fig. 2.2 超伝導体（第一種）の状態図.

超伝導体の T_C 、 B_C 、および J_C は相互に影響しており、 $B = 0$ 、 $J = 0$ のとき T_C がもっとも高くなる。各パラメータが臨界値を超えると、超伝導状態は破壊される。

超伝導現象としては、電気抵抗の消失（ゼロ抵抗）、磁束量子化、マイスナー効果、ジョセフソン効果が挙げられる。Fig. 2.3 に、代表的な超伝導現象の概要を示す。

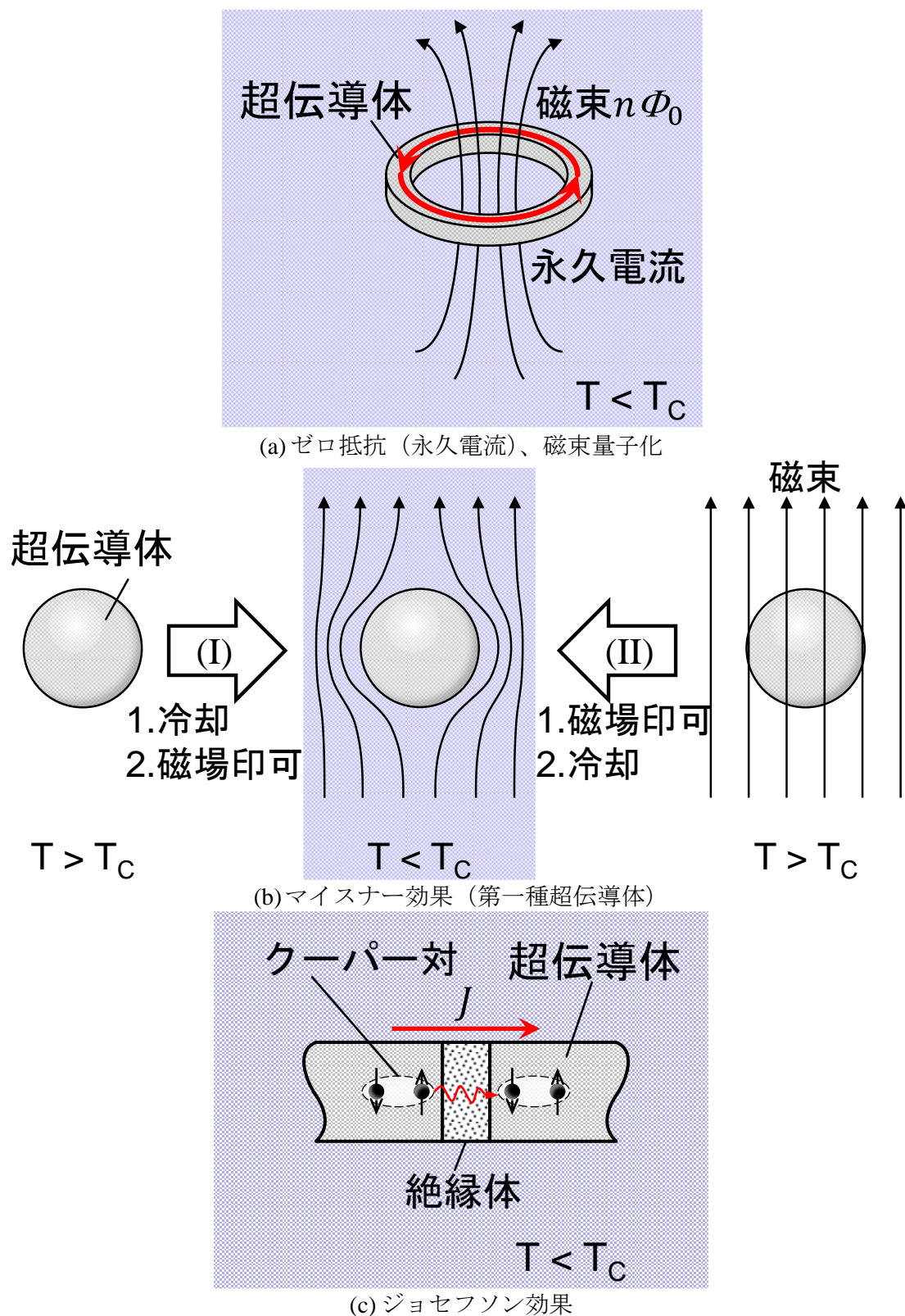


Fig. 2.3 代表的な超伝導現象.

Fig. 2.3 (a) 超伝導状態に転移した物質は、直流の電気抵抗が消失する。そのため、超

伝導体閉回路では、電流が減衰せずに流れ続ける永久電流が生じる。この時、閉回路中に発生する磁束は、磁束量子の整数倍 $n\Phi_0$ に量子化される^[10-12]。磁束量子 Φ_0 は式 (2.1) で表される。

$$\Phi_0 = h/2e = 2.0678... \times 10^{-15} \text{ [Wb]} \quad (2.1)$$

ここで、 h はプランク定数、 e は電荷素量である。(b) 超伝導状態に転移した物質は、磁束を超伝導体の外部へ排斥するマイスナー効果を示す。超伝導体中で完全に磁場が侵入しないわけではなく、物質に依存する磁場侵入長 λ に依存して磁場が減衰する。マイスナー効果は、永久電流による遮蔽で生じる現象ではなく、物質そのものが完全反磁性を示すことで生じるため、超伝導化した後に磁場を印加した場合(I)でも、磁場を印可した状態で超伝導化した場合(II)でも同様に磁場を排斥する。一方で、マイスナー効果を示さない完全導体の場合は、磁場を印加した状態で冷却すると、材料中に磁束が侵入した状態で固定化される。(c) 2つの超伝導体を薄い絶縁体 (0.1 - 1 nm 程度) で隔てて接合したトンネル型ジョセフソン接合は、接合両端の電位差がゼロであっても、絶縁体をクーパー対がトンネリングすることで超伝導電流が流れる^[13]。このうち、ジョセフソン接合について、次項で詳述する。

2.2.2 ジョセフソン接合

Fig. 2.4 に、ジョセフソン接合の概要を示す。

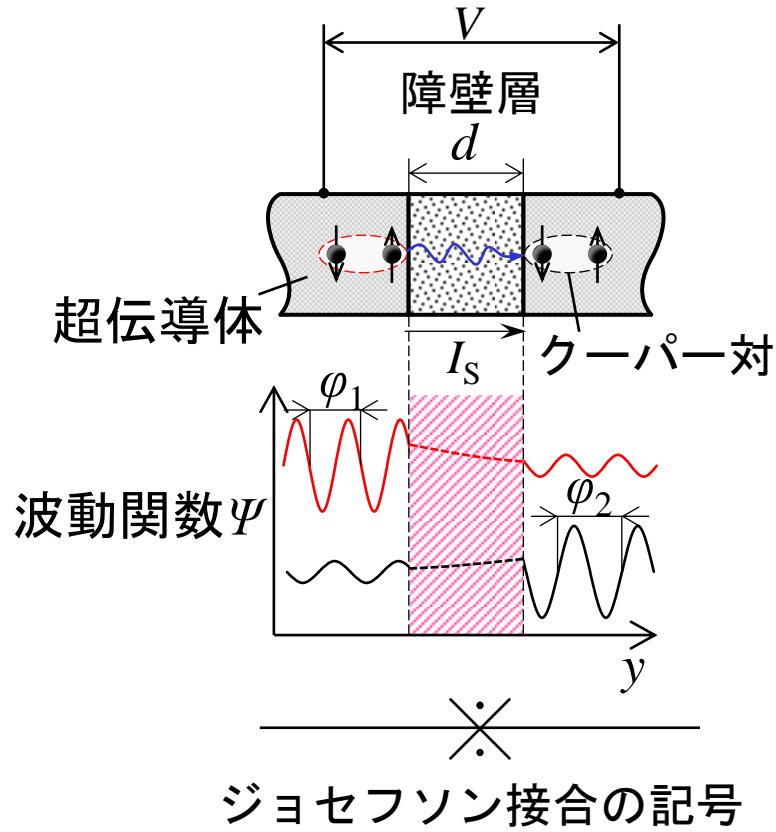


Fig. 2.4 ジョセフソン接合の概要.

電位差なしで障壁層トンネリングできるクーパー対の量は、両超伝導体間の巨視的波動関数 Ψ の位相差 φ に依存し、接合を流れるジョセフソン電流 I_s および接合両端の電位差 V は、直流ジョセフソン効果^[13]の式 (2.2) および交流ジョセフソン効果^[27]の式 (2.3) で表される。

$$I_s = I_c \sin(\varphi) \quad (2.2)$$

$$V(t) = \frac{\hbar}{2e} \frac{\partial \varphi}{\partial t} \quad (2.3)$$

ここで、 I_c は、ジョセフソン接合の臨界電流、 \hbar はディラック定数 $\hbar/(2\pi)$ である。式

(2.2) より、巨視的波動関数 Ψ の位相差 φ によって接合間に電位差なしでジョセフソン電流が流れることがわかる。一方で、電位差 V は時間に依存して振動する。一方で、実際のジョセフソン接合の特性は、接合の種類や形状に依存する。Fig. 2.5 に、RCSJ (Resistively- and Capacitively- Shunted Junction) モデルの概要を示す。

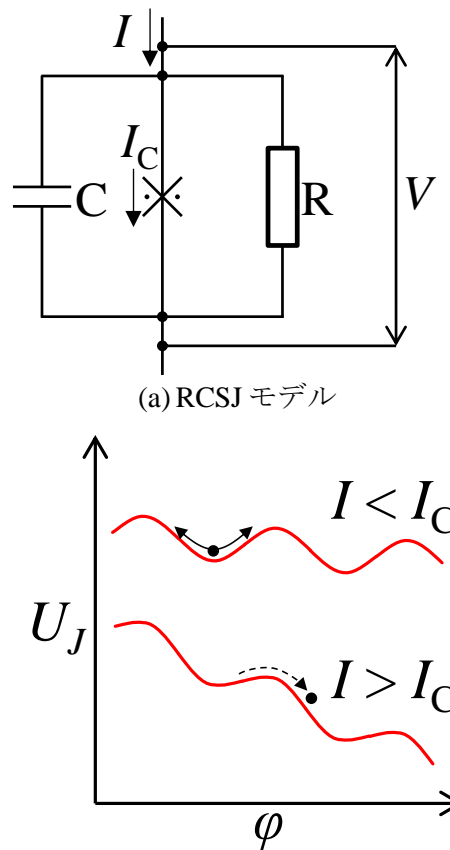


Fig. 2.5 RCSJ モデルの概要.

Fig. 2.5 (a) RCSJ モデルの等価回路では、理想的な接合の I_c に加えて、並列に接続された抵抗 R_N および静電容量 C を考慮する。(b) RCSJ モデルの挙動を示すために、波動関数の位相 φ に対する接合のポテンシャル変化を表す傾斜洗濯板モデルが用いられる。 $I < I_c$ では一定の φ を示すが、 $I > I_c$ では電位差によって移動し、 φ が周期的に変化をする。

トンネル型ジョセフソン接合は、薄い絶縁体障壁がキャパシタとなるため、大きな C と R を持つ (underdamped junction)。Fig. 2.6 に、トンネル型ジョセフソン接合の電圧電流 (V - I) 特性の概要を示す。

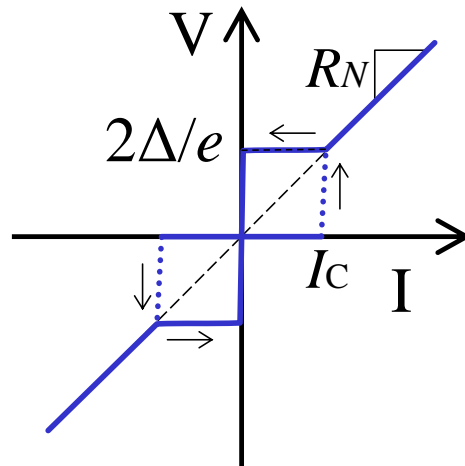


Fig. 2.6 SIS 型ジョセフソン接合の V - I 特性.

トンネル接合においては、電圧の立上がりと電流の立下りにとびが現れるヒステリシスを示し、それぞれ接合の臨界電流 I_c とギャップエネルギー $2\Delta/e$ に相当する。一方で、弱結合型、および並列に抵抗器を接続したトンネル接合 (overdamped junction) では、 V - I 特性のヒステリシスが消失する。Fig. 2.7 に、弱結合型ジョセフソン接合の V - I 特性の概要を示す。

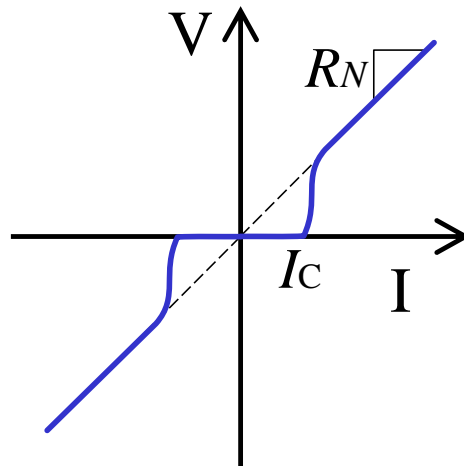


Fig. 2.7 弱結合型ジョセフソン接合の V-I 特性.

弱結合型の V-I 特性では、ギャップエネルギーを含むヒステリシスは現れず、 I_c で急激に電圧が上昇し、常伝導抵抗 R_N に漸近する。ここで、接合にマイクロ波を照射すると、交流ジョセフソン効果によって電圧ステップ（シャピロステップ）が現れる^[26]。Fig. 2.8 に、シャピロステップの概要を示す。

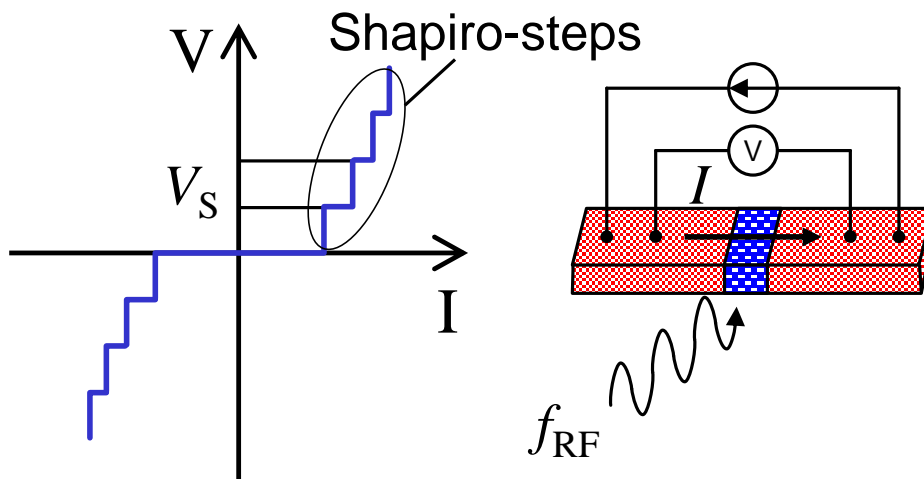


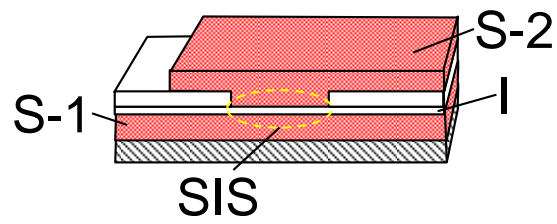
Fig. 2.8 シャピロステップ（弱結合型）.

V-I 特性の電圧ステップは V_s 一定で、徐々に常伝導抵抗に漸近する。式 (2.1) を (2.3) に代入すると、ステップ電圧 V_s の式 (2.4) が求められる。

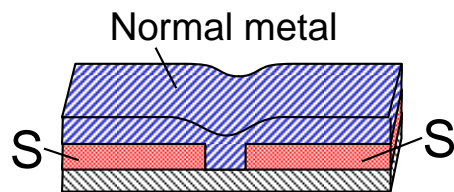
$$V_S = \frac{\hbar}{2e} \frac{\partial(\varphi/2\pi)}{\partial t} = \Phi_0 f_{\text{RF}} \quad (2.4)$$

ここで、 f_{RF} は接合両端の電圧の振動周波数である。式 (2.4) より、交流ジョセフソン効果を示している接合の V-I 特性に周波数 f_{RF} のマイクロ波を照射すると、 $\Phi_0 f_{\text{RF}}$ の電圧ステップが生じることがわかる。

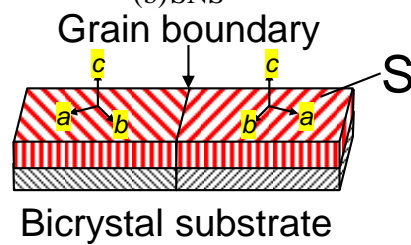
実際のジョセフソン接合では、使用する超伝導材料や障壁の違い（トンネル、弱結合型）によって、様々な構造が作製される。Fig. 2.9 に、代表的なジョセフソン接合を示す^[28]。



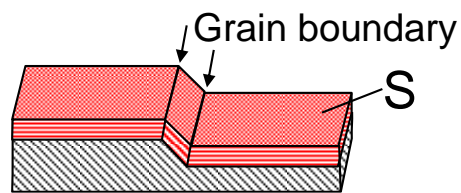
(a) SIS



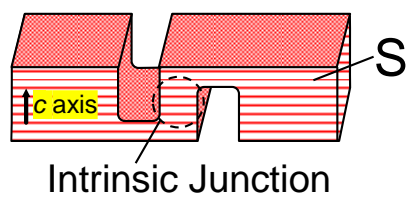
(b) SNS



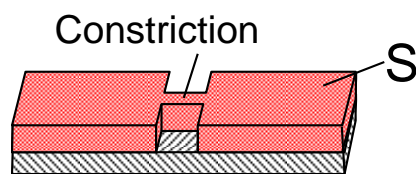
(c) バイクリスタル (第 6 章で使用)



(d) ステップエッジ



(e) 固有接合



(f) Dayem ブリッジ (第 5 章で使用)

Fig. 2.9 代表的なジョセフソン接合.

Fig. 2.9 (a) SIS (Superconductor-Insulator- Superconductor) 接合は、2 層の超伝導層の間

に、超伝導材料のコヒーレンス長 ξ （低温超伝導体で 1 ~ 100 nm）に対して十分に薄い絶縁体障壁を成膜することで、トンネル接合を作製する。例えば、低温超伝導体 SIS 接合の絶縁体障壁の厚みは一般的に 1 nm 以下に調整される。SIS 接合の作製には、複数の超伝導層と絶縁層を積層する技術が必要なことから、主に低温超伝導ジョセフソン接合で用いられる。一方で、高温超伝導体では ξ が 1 nm 程度と短いため、より薄い絶縁層が必要となる。さらに、膜面の平坦性や結晶配向を維持しながら、サブナノメートルの絶縁層を含むセラミックスの三層構造の作製することが難しいため、弱結合型のジョセフソン接合が多く用いられる。一方で、近年では、0.1 nm 程度に集束したヘリウムなどの希ガスイオンビームによって、高温超伝導薄膜に絶縁層を形成し、SIS 接合に近い特性が得られている^[29]。しかし、十分な性能の希ガスイオンビームは、高価で一般的に普及しておらず、商用利用には時間を要すると考えられる。(b) 超伝導体に接触した常伝導体は、超伝導体からクーパー対が滲み出すことで、超伝導特性を示すようになる。SNS（Superconductor-Normal conductor- Superconductor）接合では、超伝導体薄膜の間隙に、常伝導体（金属など）を成膜することで障壁として利用する。また、高温超伝導体に特有の接合として、結晶粒界を利用した(c)および(d)、ペロブスカイト型結晶の積層構造を利用した(c)が挙げられる。(c) 高温超伝導体で一般的に用いられるバイクリスタル接合は、結晶方位の異なる 2 枚の基板を貼り合わせたバイクリスタル基板上に超伝導体薄膜を成膜し、人工的に形成させた粒界を弱結合とする。接合の I_c はバイクリスタル基板の結晶方位の差（傾角）に依存して減少する^[30]。しかし、バイクリスタル基板が高価なうえに品質のばらつきが大きく I_c の制御が難しいこと^[31]や、接合を基板のバイクリスタルライン上にしか作製できないことなどの問題がある。さらに、バイクリスタル接合付近の磁束運動により、ノイズが増加する^[4]。本論文では、アンチドットによる SQUID のノイズ改善を行った第 6 章で、従来型の SQUID としてバイクリスタル SQUID を取り扱う。(d) バイクリスタル基板を使用しないステッ

プエッジ粒界接合は、基板上に数百 nm 程度の傾斜を作製することで、成膜した超伝導薄膜の結晶配向を変化させて粒界を形成する^[32]。バイクリスタル基板による接合位置などへの制約はないが、ステップの上下に 2 つの接合ができることや、磁束ノイズが大きいなどの課題は残っている。(e) 固有接合は、高温超伝導体を構成する Cu-O 鎖とブロック層の積層構造を障壁として利用する。BiSrCaCu₂O_xに代表される δ に大して厚いブロック層を持つ超伝導材料に限られ、特性も不十分である。(f) Dayem ブリッジ接合は、超伝導薄膜の幅や厚みを狭めたブリッジを作製し、弱結合として利用する。ブリッジ接合がジョセフソン効果を示すためには、接合の長さ l および幅 w （もしくは膜厚 t ）が超伝導材料の磁場侵入長 λ と同等かより小さい必要がある^[33]。式 (2.5) にナノブリッジジョセフソン接合の条件を示す。

$$l, w \leq 2\lambda_{\perp} \quad (2.5)$$

ここで、 λ_{\perp} は、膜面垂直方向に磁場を印可した際の磁場侵入長であり、YBCO 薄膜では 300 – 500 nm 程度となる^[34]。式 (2.5) を満たす場合、ブリッジ中には単一磁束量子のみが侵入できるようになり、ジョセフソン接合に類似した特性を示す。ナノ接合の特徴として、素子のサイズが小さいため、キャパシタンスが小さいという特徴がある。本論文では、第 5 章において、膜厚を低減するものをダメージ型、幅を低減するものをブリッジ型のナノ接合として取り扱う。

2.2.3 超伝導磁束量子干渉素子

超伝導磁束量子干渉素子 (SQUID : Superconducting Quantum Interference Device) は、超伝導リングに 1 つまたは 2 つのジョセフソン接合を含むデバイスである。このうち、1 つのものは RF-SQUID^[15]、2 つのものは DC-SQUID^[35]であり、本論文では DC-SQUID のみを取り扱う。Fig. 2.10 に、DC-SQUID の原理を示す。

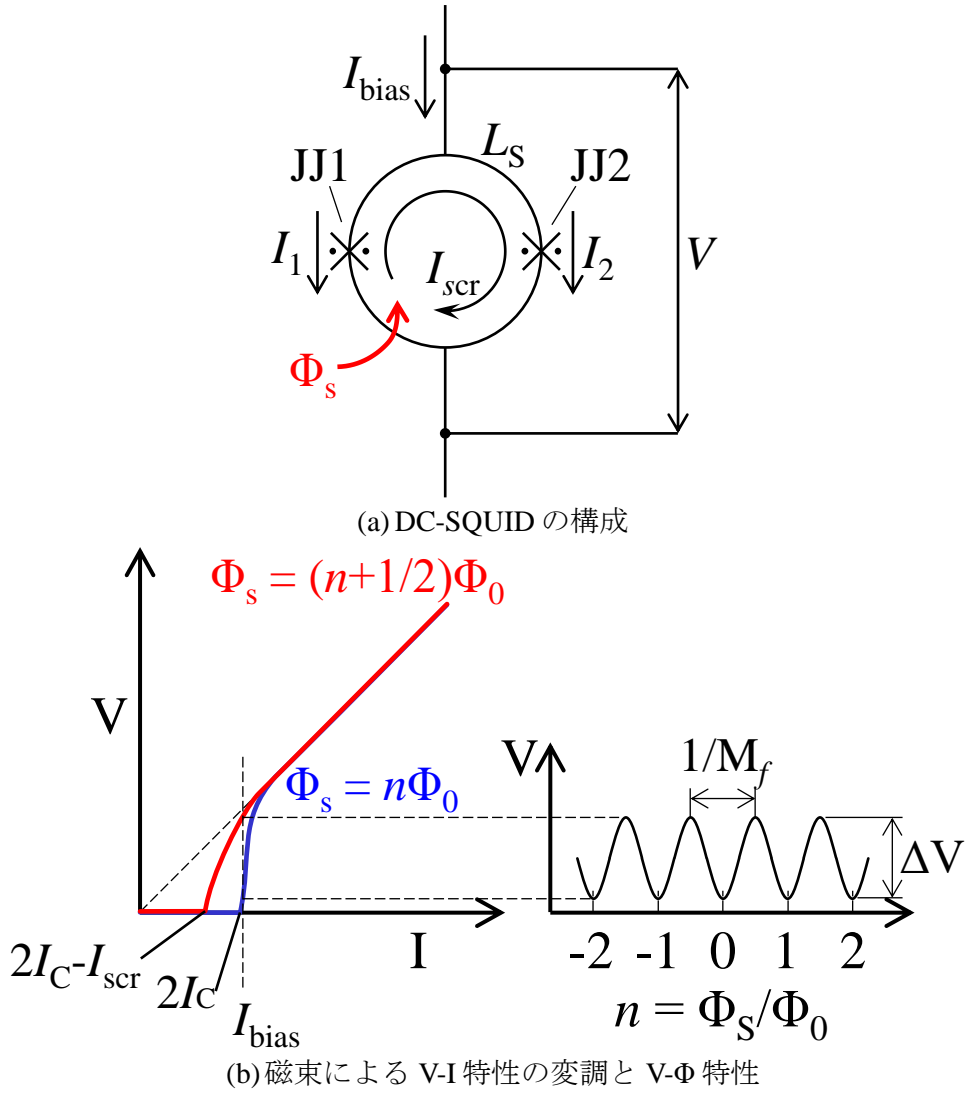


Fig. 2.10 (a) DC-SQUID は、並列に接続された 2 つの臨界電流 I_C のジョセフソン接合 (JJ1、JJ2) で構成される。 L_S は SQUID リングのインダクタンスを示している。外部から磁束 Φ_S が SQUID に侵入しようとする、SQUID リングに遮蔽電流 $I_{scr} = \Phi_S/L_S$ が誘導される。 $\Phi_S = (n + 1/2) \Phi_0$ に到達すると、SQUID リングに $1\Phi_0$ が浸入し、 I_{scr} が逆方向に変化する。JJ2 に対しては I_{scr} が順方向に流れるため、 $I_1 = I_{bias}/2 + I_{scr}$ に増加し、 I_C を大幅に超えて常伝導化する。一方で、JJ1 に対しては I_{scr} は逆方向に流れているが、

常伝導化した JJ2 の電流が流入するため、 $I_1 = I_{\text{bias}} - I_{\text{scr}}$ に増加し、両接合が常伝導化する。 $\Phi_S = n\Phi_0$ に到達すると、 I_{scr} は 0 に戻る。(b) バイアス電流 I_{bias} は、SQUID の臨界電流 $2I_c$ (接合 2 つの合計) をわずかに超える点に設定される。ここで、SQUID 中の磁束数 n に対する SQUID 両端の電圧応答 (V - Φ 特性) は、 I_{scr} による V - I 特性の変調によって周期的に変化する。このうち、 V - Φ 特性の変調振幅 ΔV と、周期 $1/M_f$ は、SQUID 磁気センサの感度やノイズ特性に影響を与える。

2.2.4 Flux Locked Loop (FLL)

SQUID 単体の電圧出力は磁場に対して線形でないため、磁気センサとして使用する場合、一般的に電氣的なフィードバック回路 (FLL : Flux Locked Loop) を使用して出力を線形化する。Fig. 2.11 に、基本的な FLL の回路構成を示す^[28]。

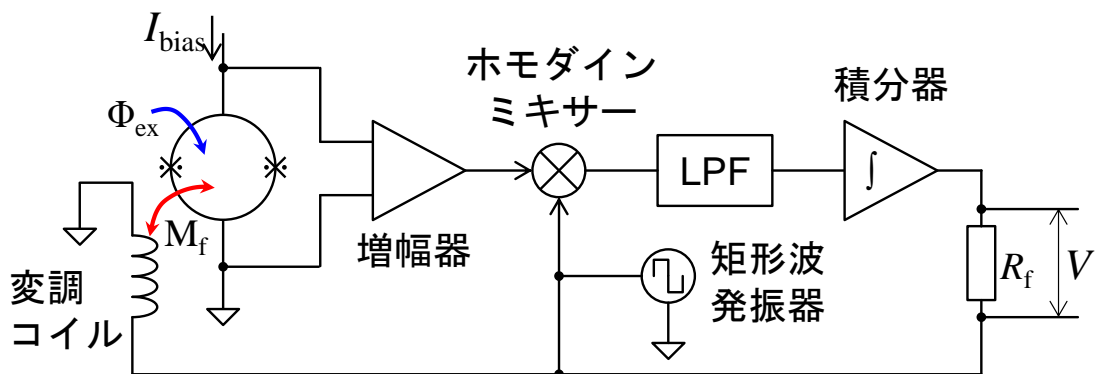


Fig. 2.11 FLL の回路構成.

SQUID は変調コイルと磁氣的に結合しており、矩形波発振器の出力により変調されている。変調された SQUID の出力電圧は、増幅されたのち、ホモダインミキサーで発振器出力と混合され、直流成分 (変調成分を除いた信号) が取り出される。ローパスフィルター (LPF) で高周波成分を除去した後、積分器で信号変化を積算する。積算出力は、フィードバック抵抗 R_f を通して変調コイルに負帰還され、信号変化を打ち消す。

その結果、 R_f 両端に SQUID に印加された磁場 Φ_{ex} に比例した電圧 V が発生する。本文中では、SQUID を FLL に接続して駆動することを単に「ロック」と呼ぶ。FLL でロックすることで、SQUID に印加される磁場は実効的にゼロとなり、積分器の上限が SQUID のダイナミックレンジを決定する主要なパラメータとなる。

2.3 高温超伝導 SQUID のノイズ特性と磁束の運動

2.3.1 高温超伝導 SQUID のノイズ特性

SQUID のノイズには、周波数に依存しないホワイトノイズと、低周波数帯で増加する $1/f$ ノイズがある。このうち、ホワイトノイズは、デバイスの温度 T と SQUID の常伝導抵抗 R_N に依存し、式 (2.6) で表される。

$$S_{\Phi}^{1/2} = \frac{\sqrt{16 k_B T R_N}}{dV/d\Phi} \quad (2.6)$$

ここで、 $S_{\Phi}^{1/2}$ は SQUID 中の磁束量に換算したノイズ強度（磁束分解能）、 $dV/d\Phi$ は $V-\Phi$ 特性の勾配（ $\sim \Delta V/M_F$ ）である。 $1/f$ ノイズは、接合における I_c の揺らぎと、磁束ノイズに依存する。 I_c の揺らぎは、障壁に存在する中間準位における電子の捕捉・解放によって生じると考えられており^[34]、バイアス電流を反転させるバイアスリバーサルによって低減が可能となる^[35]。一方で、磁束ノイズは、薄膜中の欠陥に侵入した磁束が熱により励起されて移動（Flux jump、Flux hopping）することが原因と考えられており、膜質や粒界の品質がより高いデバイスを選択する必要があった^[36]。Fig. 2.12 に高温超伝導体薄膜 SQUID 磁気センサのノイズ特性の概要を示す。

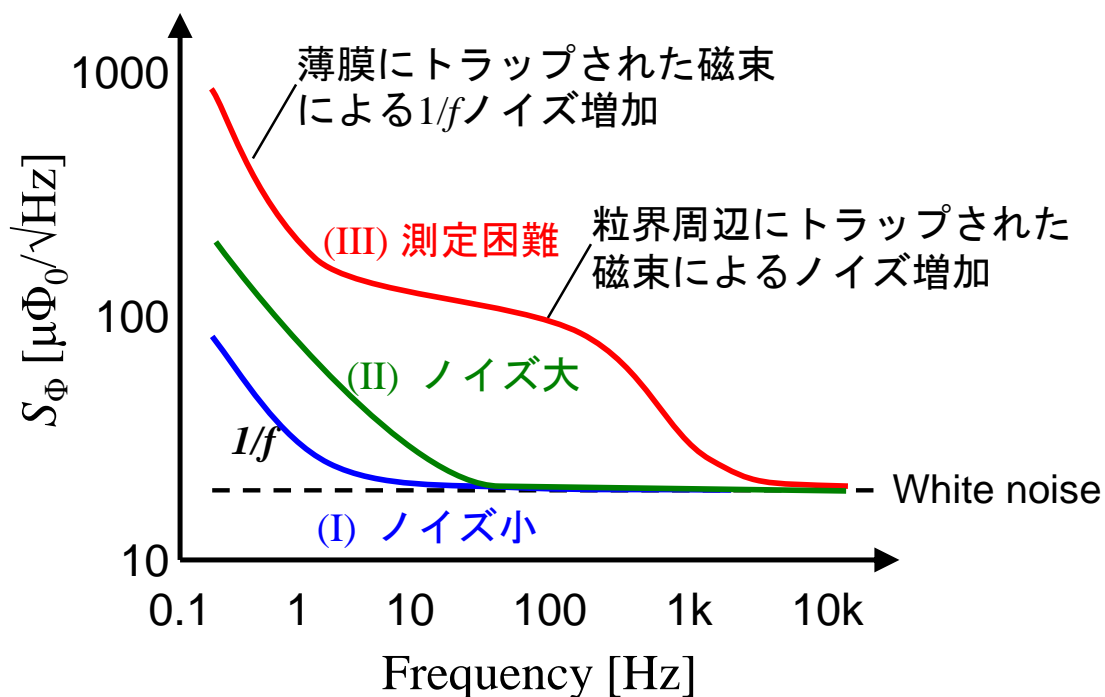
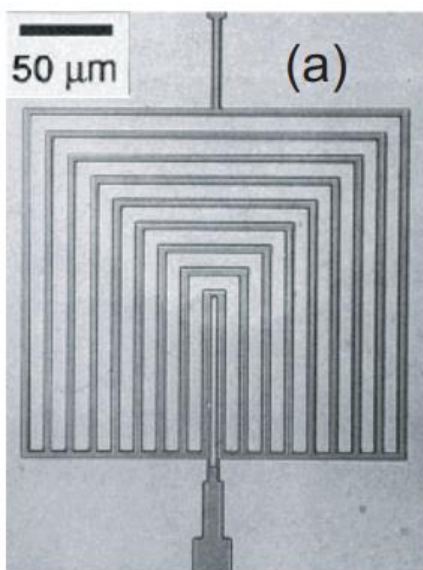


Fig. 2.12 高温超伝導 SQUID のノイズ特性.

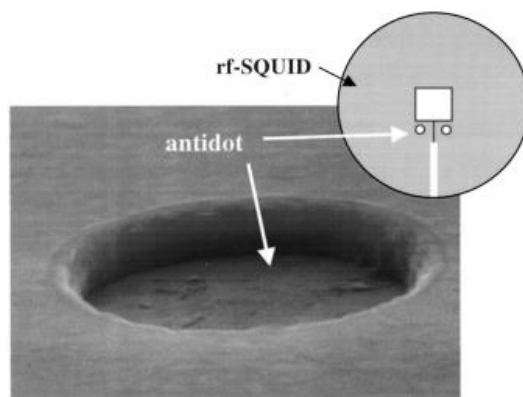
Fig. 2.12 (I) 品質が良く磁束ノイズが小さい高温超伝導体 SQUID は、低周波で増加する $1/f$ ノイズが速やかに減少し、10 Hz までにはノイズフロア（ホワイトノイズ）に近づく。(II) 一方で、品質の悪い SQUID では、より高い周波数までノイズの上昇が続く。高温超伝導体は、超伝導状態と磁束が共存する第二種超伝導体であり、薄膜中における磁束の運動が SQUID のノイズ特性に影響を与える。(III) 粒界の周辺に磁束がトラップされると、ホッピングの頻度が増加するとともにノイズの影響を受ける帯域が増加する（上述の磁束ノイズとはスペクトルが異なる）。さらに、FLL のアンプのスループレートや積分器のレンジを超えると、ロック状態が保てなくなり、磁場測定が困難になる。

2.3.2 従来のノイズ磁束低減法

従来の磁束ノイズ低減法は、磁束トラップ自体を低減する手法が研究されている。Fig. 2.13 に、磁束ノイズ低減を目的とした先行研究の例を示す。



(a) スロットによる薄膜の磁束ノイズ低減^[5]



(b) アンチドットによる接合付近の磁束ノイズ低減^[6, 7]

Fig. 2.13 磁束ノイズ低減法.

Fig. 2.13 (a) Dantsker らは、SQUID の薄膜中にスリットを導入することで、薄膜の幅を狭め、磁束のトラップを低減した^[5]。幅 W の薄膜細線において排斥される限界の磁場 B は、式 (2.7) から求められる^[37]。

$$B = \frac{\pi\Phi_0}{4W^2} \quad (2.7)$$

式 (2.7) に従い、SQUID が置かれる磁場環境に合わせ、スロット形状を捕捉する必要がある。(b) また、Selders らは、接合周辺の磁束を低減する試みとして、YBCO RF-SQUID のジョセフソン接合の近傍にサブマイクロメートルサイズ（直径 750 μm ）の穴（アンチドット）を配置し、外部から磁場印可状態でのノイズ増加を抑制した^[6, 7]。その他の磁束ノイズを低減する試みとしては、Flux dam^[38]が知られているが、磁場環境下で 1/f ノイズを完全に抑制するには至っていない。

2.3.3 ナノ接合とアンチドットによる磁束低減の原理

本研究では、磁束ノイズの低減を目的として、ナノ接合とアンチドットに着目した。

以下に、ナノ接合とアンチドットによる磁束低減の原理を示す。

I. ナノ接合 (第5章)

Fig. 2.14 に、ナノ接合による磁束ノイズ低減の原理を示す。

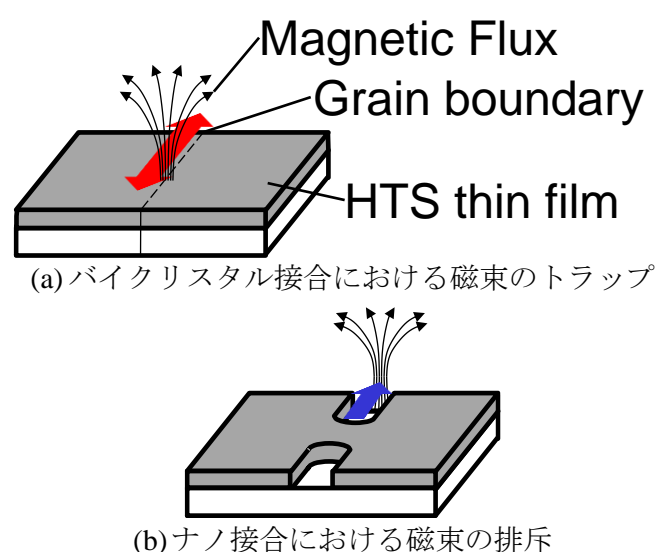
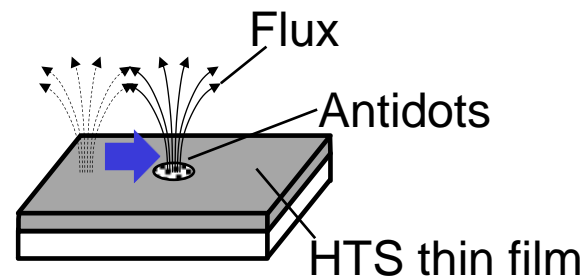


Fig. 2.14 ナノ接合による磁束ノイズ低減.

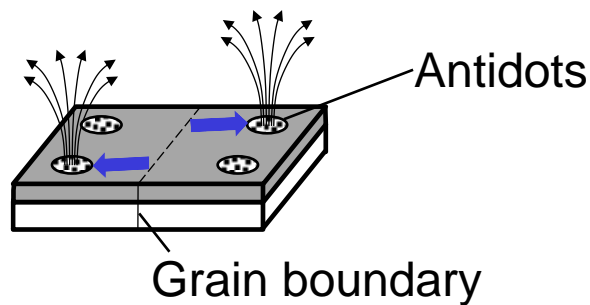
Fig. 2.14 (a) バイクリスタル接合は、幅数 μm の超伝導性が不完全な粒界によって構成されている。そのため、磁束が粒界近傍にトラップされたり、粒界自体にトラップされる可能性が増加する。一方で、ナノ接合は、数百 nm 以下の領域に作製されるため、バイクリスタルで問題となる粒界付近への磁束のトラップの影響を低減できると考えられる。さらに、ナノ接合自体は、磁場侵入長 λ に対して小さいため、接合から排斥される。しかし、ナノ接合の磁束ノイズ低減効果は接合周辺に限定されるため、アンチドットによるノイズ低減を検討する。

II. アンチドット (第6章)

Fig. 2.15 にアンチドットによる磁束ノイズ低減の原理を示す。



(a) 薄膜中における磁束ノイズ低減



(b) バイクリスタル接合における磁束ノイズ低減

Fig. 2.15 アンチドットによる磁束ノイズ低減.

Fig. 2.15 (a) 薄膜中に侵入した磁束は、 λ に近い領域の磁束を引き寄せ、固定する。また、バイクリスタル接合の周辺に配置したアンチドットは、粒界に侵入した磁束を固定し、特に高磁場環境での磁束ホッピングを抑制できると考えられる。また、アンチドットサイズを従来より小さくかつ高密度に配置することで、磁束の捕捉力の向上を目指した。

第3章 高温超伝導体の成膜条件最適化

3.1 はじめに

高温超伝導体は、銅酸化物系を代表とした多元系の酸化物セラミックスであり、その結晶配向度や酸素欠陥の密度が超伝導特性に大きな影響を与える。そのため、薄膜の成膜においても、成膜時の温度や酸素分圧をはじめとした条件を最適化し、超伝導転移温度や臨界電流密度を維持する必要がある。また、薄膜デバイスの作製において、平坦性および均一性は重要なパラメータとなる。磁気センサ用途の SQUID 素子は、一般的に膜厚 200 nm 程度の高温超伝導薄膜で作製する。これは、膜厚が数十 nm と薄いと磁束侵入が増加してノイズ特性が悪化し、200 nm 以上では成膜中に結晶配向の乱れが生じやすくなるためである。一方で、イオン照射による超伝導薄膜の加工では、膜厚が厚いほど非超伝導化に必要なイオン照射量が増加するため、膜厚を薄くする必要がある。本章では、膜厚 50 – 200 nm の YBCO 薄膜について、膜質と膜面の平坦性に重点を置いた条件の最適化について述べる。

3.2 PLD 装置の構成

Fig. 3.1 に本研究で使用した PLD (Pulsed Laser Deposition) 装置の構成を示す。

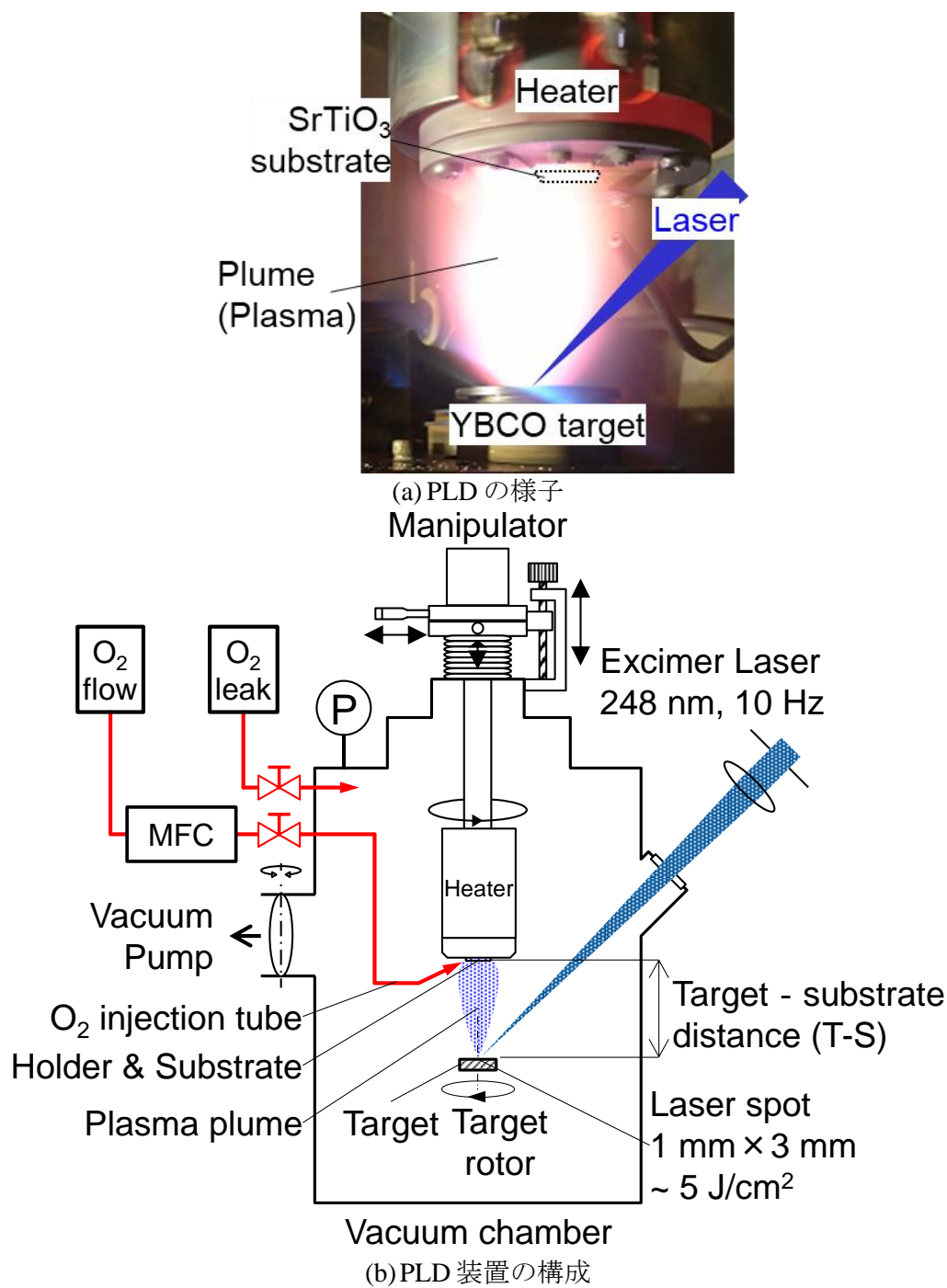


Fig. 3.1 (a) PLD 成膜は、パルスレーザーをターゲットに照射し、昇華・プラズマ (プ

ルーム) 化させることで、対向した基板に薄膜を堆積する。(b) YBCO 成膜では酸素分圧と基板温度の調整が必要となるため、真空チャンバーに基板を加熱するヒーターと酸素を一定流量で流すマスフローコントローラ (MFC) を接続した。なお、本研究で使用した PLD 装置の基板加熱機構は、条件最適化の過程で固体熱伝導による電熱ヒーターから放射による赤外線ヒーターに変更されたが、詳細については割愛する。以下に、最適化を行った代表的な成膜パラメータについて説明する。

I. ターゲット-基板間距離 T-S

ターゲット表面と基板表面の距離で、短いほど成膜速度が上昇するが、膜厚の均一性は低下する。一方で、特に長い T-S 距離では、気体分子との衝突によりターゲット成分の分離が起きる可能性がある。

II. 偏心距離 X_E

基板の回転軸とレーザースポットの距離で、膜厚の分布に影響を与える。プルームは、ターゲット表面に垂直方向に発生するため、レーザースポット直上で最も成膜速度が上昇するが、膜厚の均一性は低下する。

III. 成膜温度 T_{dep} ・酸素分圧 P_{O_2}

PLD 成膜中の基板温度および酸素分圧で、YBCO 結晶の成長と配向に影響を与える。特に高い圧力では、プルームが縮小して成膜速度が低下する。

IV. 酸素流量 F_{O_2}

PLD 成膜中にチャンバーに導入する酸素ガスの流量で、配管を基板に吹き付ける配置で設置しているため、基板近傍の酸素濃度に影響を与えられられる。酸素流量を増加した場合は、ターボポンプのバルブ開閉度を調整して酸素分圧を維持する。

V. アニール温度 T_{ann}

PLD 成膜後に、成膜温度より低温・高酸素分圧で行うアニール中の基板温度で、YBCO 結晶中の酸素欠損量に影響を与える。本研究では、アニール中の酸素分圧は大気圧とし、温度条件のみを変更した。アニール温度が高く、保持時間が長いほど膜面が粗面化する傾向がある。

その他に、レーザーのパワーおよび照射周期、ターゲット上のスポット位置、ターゲットの研磨条件などが挙げられる。詳細な条件については、補足資料に記載した。

3.3 高温超伝導体薄膜の特性評価法

I. 膜厚分布評価

YBCO 膜厚を評価することで、成膜速度と膜厚の均一性を評価した。膜厚は、硝酸（5 %）水溶液で部分的に YBCO をエッチングし、レーザー顕微鏡（Keyence、VK-8500）により断面高さの測定を行うことで評価した。また、特に膜厚の薄い YBCO や金膜については、FIB（Hitachi High-tech corp.、NB5000）で YBCO 薄膜と基板を加工して断面を SEM 観察した結果と比較し、精度を保証した。

II. X 線回折測定 (XRD)

X 線回折装置（Rigaku company、RINT2500）で YBCO 薄膜の XRD パターンを取得することで、結晶の配向性を評価した。X 線光源には Cu-K α 線 ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$) を使用し、 $2\theta/\theta$ スキャン法で測定を行った。取得した YBCO 薄膜の XRD パターンの (00 l) 面のピーク角度からは、YBCO 結晶中の酸素欠損欠陥量の指標となる c 軸長を計算することができる。

III. R-T 特性評価

YBCO 薄膜を冷却し、抵抗の温度依存性と超伝導転移温度を確認することで、膜

質を評価した。液体窒素冷却を使用する簡易評価装置は、薄膜サンプルの前加工が不要で測定に要する時間も短い（2 時間程度）が、77 K までしか評価できない。一方で、ヘリウム冷凍機を使用した評価装置は、3 K 程度まで冷却が可能で精度も高いが、サンプルに銀パッドの蒸着やボンディングが必要となり、評価に要する時間も長い（最短 6 時間程度）。Fig. 3.2 に、超伝導薄膜の R-T 特性の概要を示す。

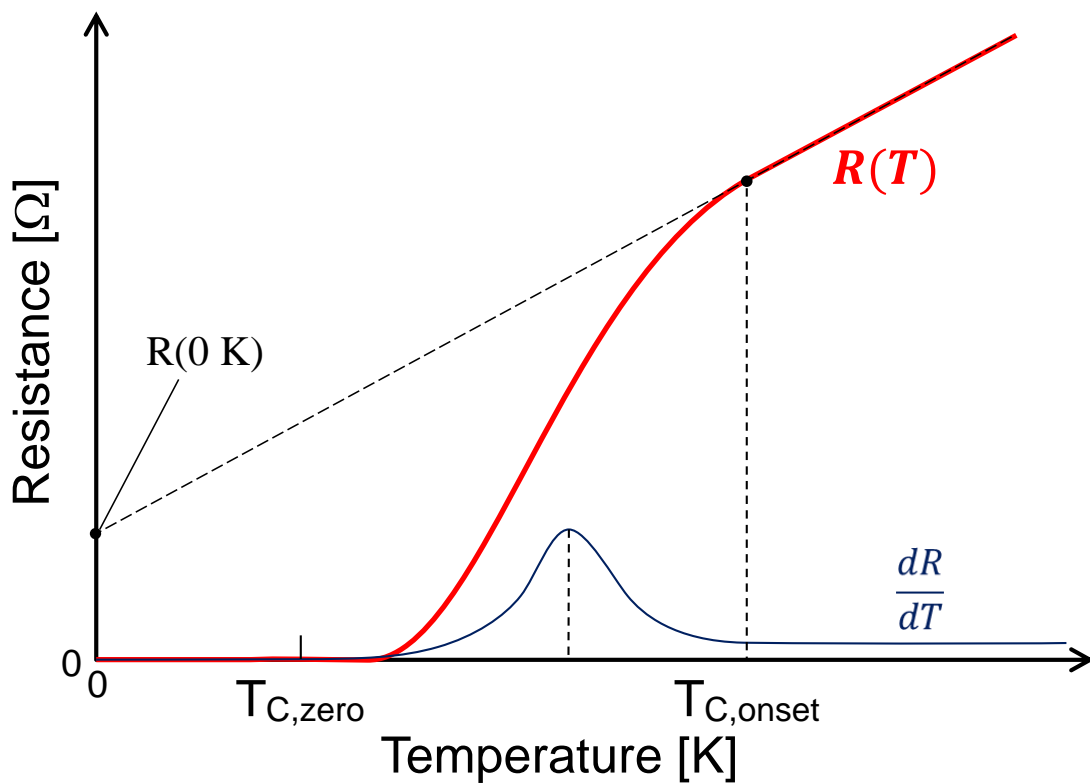


Fig. 3.2 R-T 特性の概要.

本論文では直線的な抵抗減少から、超伝導転移による急激な抵抗が始まる温度を $T_{C,onset}$ 、完全にゼロ抵抗に到達する温度を $T_{C,zero}$ とする。また、常温（約 300 K）と常伝導領域での抵抗を 0 K で外挿した値を残留抵抗とする。 $T_{C,onset}$ は、薄膜が部分的に超伝導化することによって抵抗減少が生じる温度であり、膜質の良い部分強調して見ていると考えることができる。一方で、 $T_{C,zero}$ は、抵抗測定のために評価装

置が流しているバイアス電流をゼロ抵抗で流すことができる超伝導パスが確立された温度である。十分に特性の良い YBCO 薄膜の $T_{C,zero}$ は 90 K 程度で、 $T_{C,onset}$ は 100 K 前後に現れる。

IV. 臨界電流密度 (J_c) 評価

J_c 評価では、幅 4 μm 程度に加工した薄膜に液体窒素冷却下で三角波パルス電流を流した際の V-I 特性を四端子法で観測した。FIB 加工前の YBCO マイクロチャネルは臨界電流密度が $J_c = 3 - 5 \text{ MA/cm}^2$ と高く、常伝導化時のジュール熱損により破損する可能性があるため、電流は 1 msec.程度のパルスとして印加した。薄膜が評価温度で超伝導状態になっている場合、ゼロ電圧の領域が確認できる。超伝導状態の薄膜が、電圧を生じることなく流すことができる電流の大きさを臨界電流 I_c 、断面積あたりの I_c を臨界電流密度 J_c とする。

V. 膜面観察

薄膜表面の析出物や微細構造を観察するために、光学顕微鏡、レーザー顕微鏡、走査型電子顕微鏡 (SEM) を使用した。光学顕微鏡およびレーザー顕微鏡では、サブマイクロメートルの構造観察が限度であるが、表面の色や照明条件の変更による分析が可能となる。特に、レーザー顕微鏡では、膜表面の高さ情報を取得することができる。SEM は、ナノメートルオーダーの高分解能での観察が可能で、コントラストや照明効果を利用することで表面構造や組成の違いをある程度推定できる。本研究では、主に FIB 微細加工機の NB5000 に併設された SEM を使用した。なお、FIB 走査による画像取得法の走査型イオン顕微鏡 (SIM) でも膜面観察は可能であるが、薄膜へのダメージが大きいため使用していない。

3.4 膜厚の均一化

PLD 成膜では、基板上に堆積する薄膜の膜厚は、ターゲット上のレーザースポットと基板との位置関係によって変化する。そこで、10 mm 角の基板上に薄膜が均一に成膜される条件の検討を行った。プルームはターゲット表面に垂直方向に発生し、成分量は $F(\theta) = \cos^m(\theta)$ で表される角度依存性を示す^[39]。Fig. 3.3 に、プルームの成分量の角度依存性の計算例を示す。

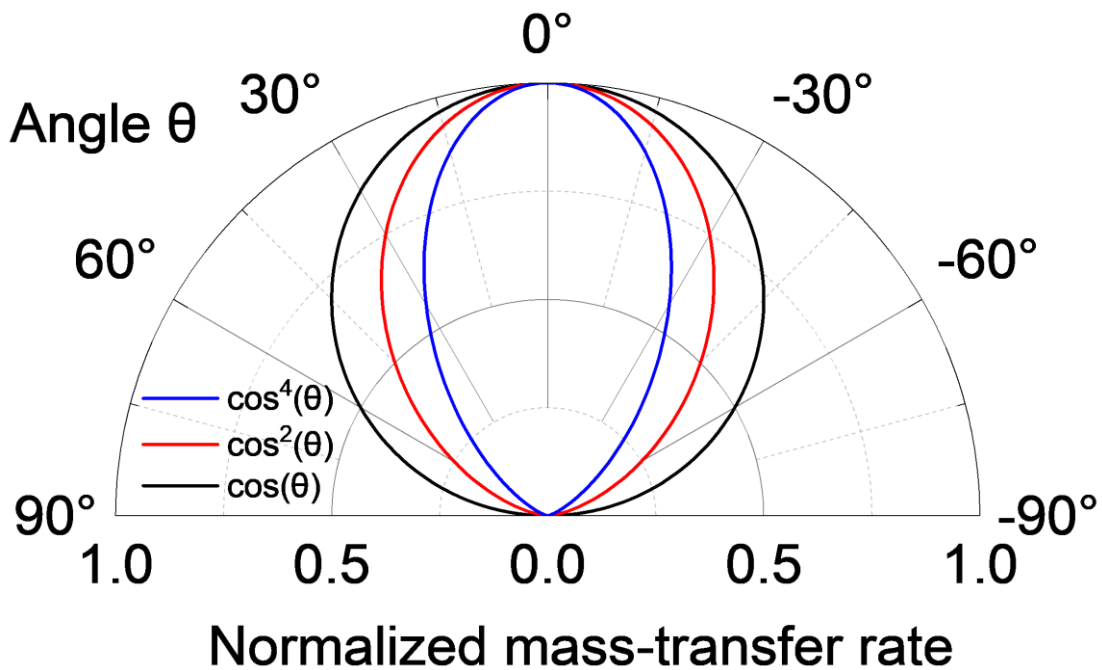


Fig. 3.3 プルームの成分量の角度依存性.

プルームの成分量の角度依存性は、直上の 0° に最も多くの成分が集中し、角度が大きくなるほど減少する。実際の高温超伝導体成膜は酸素雰囲気下で行われるため、ターゲットから放出された原子は、酸素分子との衝突により減速、拡散する。マクスウェル分布をもつ分子同士の衝突頻度は、平均自由行程 (MFP) $L = (\sqrt{2} n \sigma)^{-1}$ で表される。ここで、 L は平均自由行程 (m)、 n は気体分子の数密度 (m^{-3})、 σ は散乱時の有効断面積 (m^2) である。また $n = P/RT$ で表すことができる。プルームの角度依存性と気体と

の相互作用の影響により、ターゲット成分は、レーザースポット直上からの水平距離 x に対して指数関数的に減少する分布で基板上に堆積する。

ここで、レーザースポットの位置を基板中心から偏心して基板を回転させると、膜厚のピークが広がり、中央付近に平坦な領域が形成される。Fig. 3.4 に、正規化した成膜速度分布の偏心距離依存性の計算値を示す。

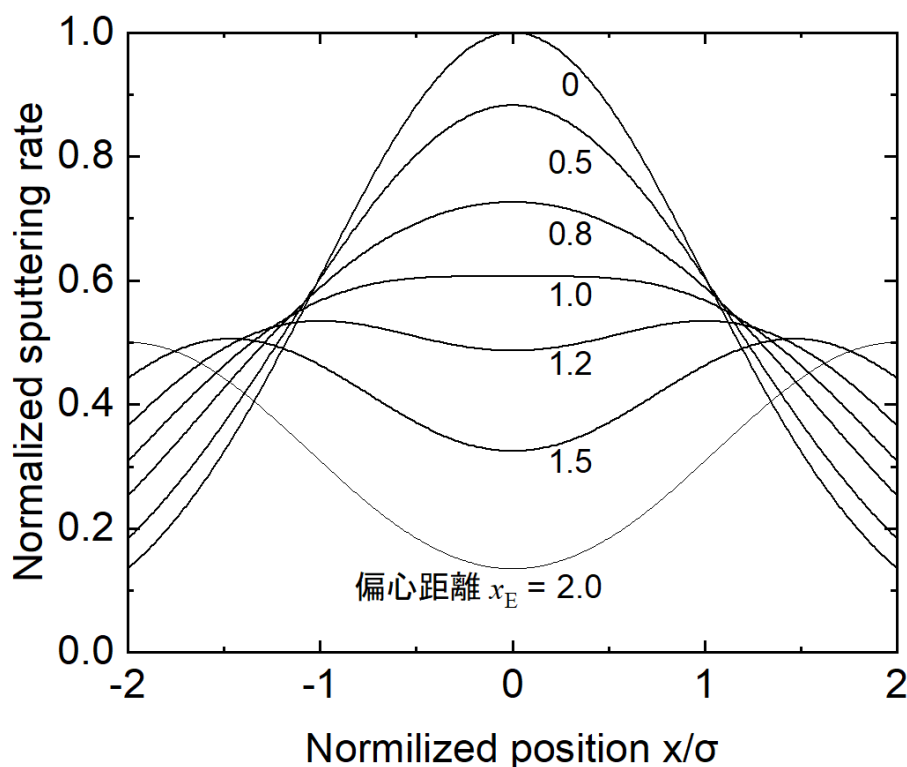


Fig. 3.4 正規化した成膜速度分布の偏心距離依存性.

成膜速度分布はピーク高さ 0.5、標準偏差 $\sigma = 1$ の正規分布の重ね合わせで近似し、正規化偏心距離 $x_E/\sigma = 0 - 2.0$ における正規化膜厚分布を計算した。 $x_E/\sigma \leq 1$ においては単一のピークをもつが、 $x_E/\sigma = 1$ 付近で平坦な領域が現れ、 $x_E/\sigma \gg 1$ では、二つのピークに分離する。この結果から、偏心距離とプルームの標準偏差が近い条件 ($x_E/\sigma \geq 1$) で均一な膜厚分布が得られることが示唆された。Fig. 3.5 に、偏心距離 5 mm で成膜した YBCO 薄膜の膜厚分布を示す。

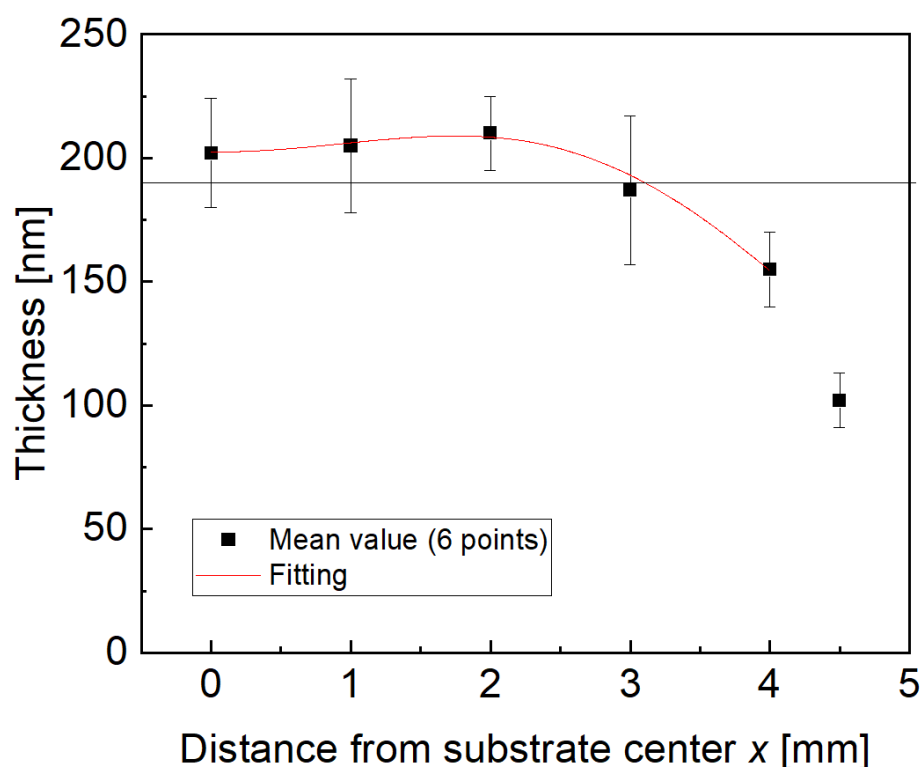


Fig. 3.5 偏心距離 5 mm で成膜した YBCO 薄膜の膜厚分布.
Fitting parameters: $T_0 = 187.58$ nm, $\sigma = 2.27$ mm, $x_E = 2.52$ mm.

偏心距離 5 mm で成膜した YBCO 薄膜の膜厚分布は、中心から 2.5 mm の範囲で膜厚変化が ± 5 %以内に収まった。一方で、2.5 mm 以上では急激に膜厚が低下し、4 mm では 150 nm 程度となった。基板を回転させた場合の膜厚の分布を正規分布でフィッティングした結果、プルーム直上の成膜速度は 37.5 nm/min、標準偏差 σ は 2.27 mm と推定された。ただし、成膜時に基板を支持するホルダーの影響を受けている基板中央から 4.5 mm のポイントについては、フィッティングから除外した。偏心距離に対する標準偏差の比は、 $x_E/\sigma \sim 0.45$ と小さいが、これは、プルームが発生するレーザースポットが 1 mm \times 3 mm と x 方向に長い影響と考えられる。平均的な PLD 成膜速度は約 40 nm/min.で、本研究室で使用していた RF スパッタ装置の 8–20 nm/hour と比べて 120 倍以上速い。基板を加熱する時間が短いほど、基板材料から YBCO への元素拡散が抑制できるため、特性の改善が期待できる。

3.5 YBCO 薄膜の T_c の向上

はじめに、成膜温度 $T_{\text{dep}} = 720 - 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ で SrTiO_3 単結晶基板上に YBCO 薄膜を PLD 成膜し、酸素欠損量への影響を確認した。Fig. 3.6 に、成膜温度 $720 - 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ で SrTiO_3 単結晶基板上に PLD 成膜した YBCO 薄膜の X 線回折パターンおよび (00*l*) 面のピーク角度から算出した *c* 軸長の成膜温度依存性を示す。

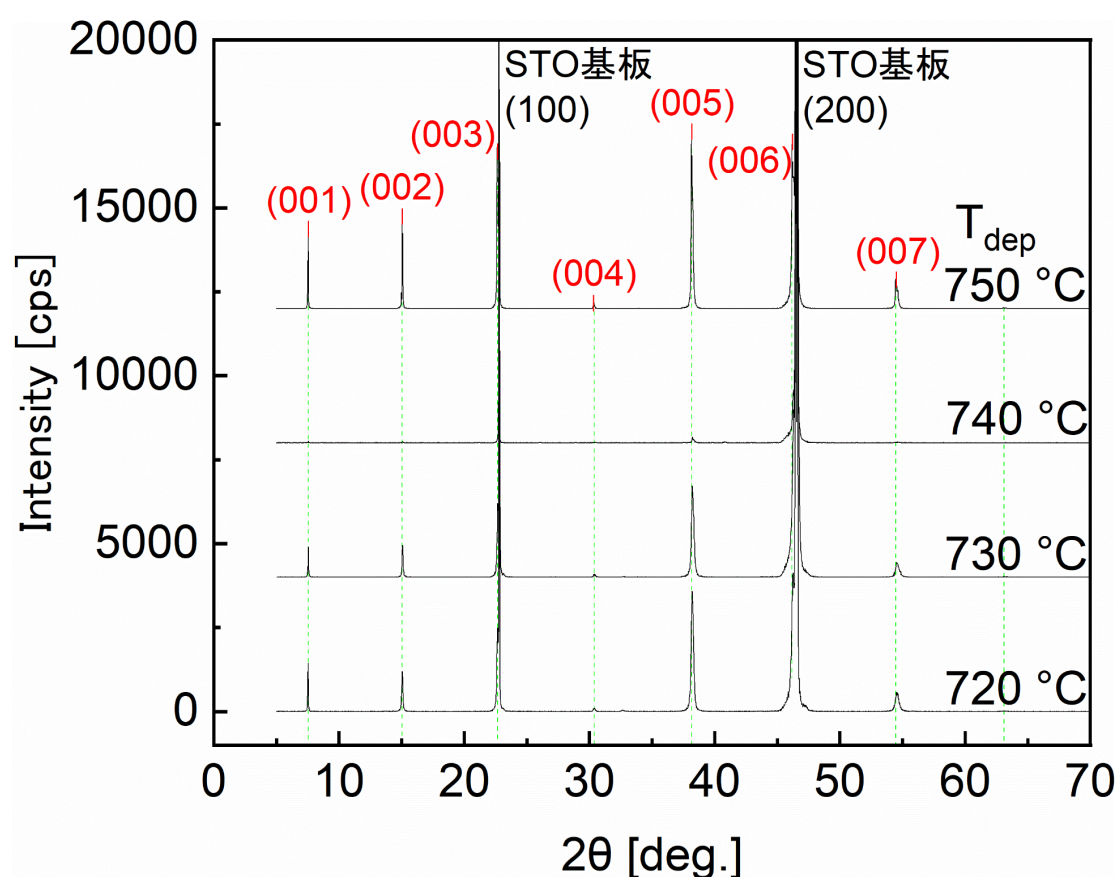


Fig. 3.6 YBCO 薄膜の XRD チャート.

すべての成膜温度の YBCO 薄膜で、 SrTiO_3 基板のピークを除き、YBCO の (00*l*) 面のピークが確認された。一方で、ピーク強度と角度にはわずかな差異が確認された。Fig. 3.7 に、(00*l*) 面のピーク角度から算出した *c* 軸長と、酸素欠損欠陥濃度の推定量を示す。

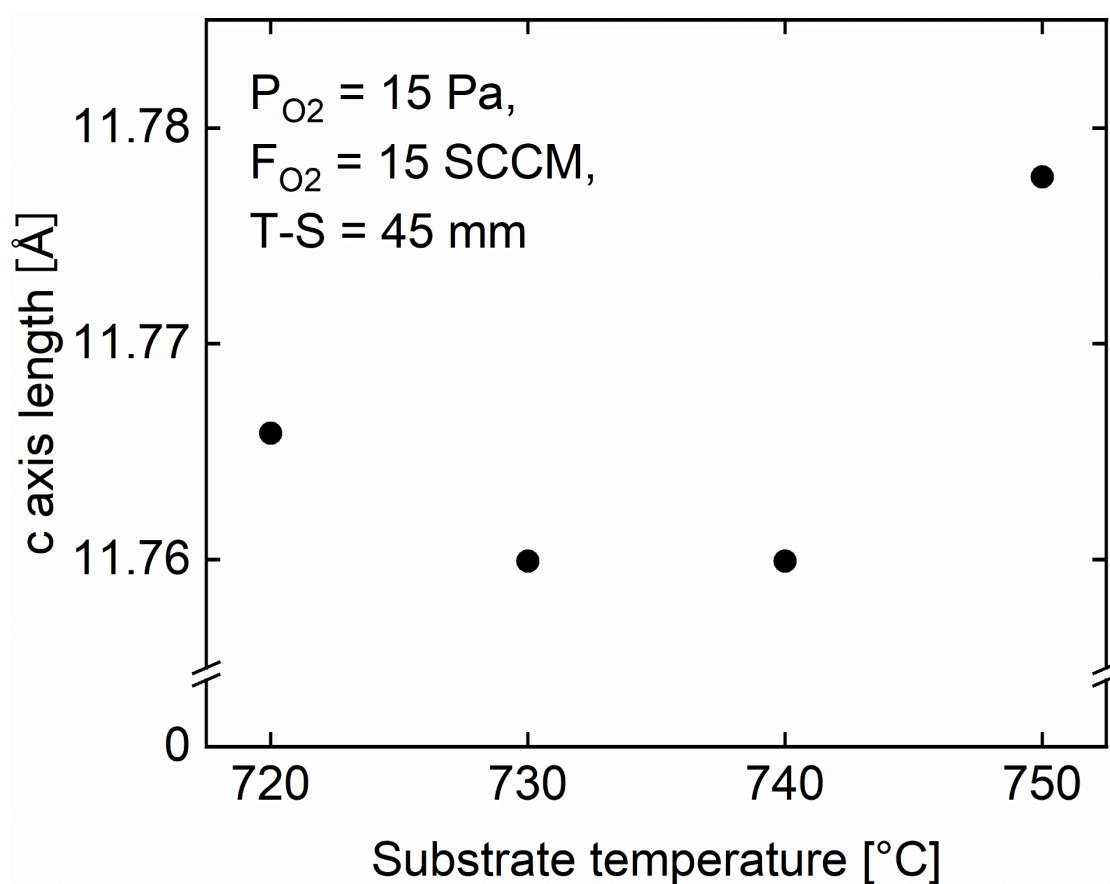


Fig. 3.7 YBCO 薄膜の c 軸長の成膜温度依存性.

Fig. 3.7 (00*l*)面のピーク角度から算出した c 軸長は、成膜温度 730 °C および 740 °C で最も短い 1.176 nm となった。また、Ye, Jinhua らによる c 軸長と酸素欠損量 δ の関係式 $c(\delta) = 1.1657 + 0.0154 \delta$ ^[41] から、 $\delta = 0.67$ と推定された。Fig. 3.8 に、 T_{dep} 740 °C の薄膜の R-T 特性評価結果を示す。

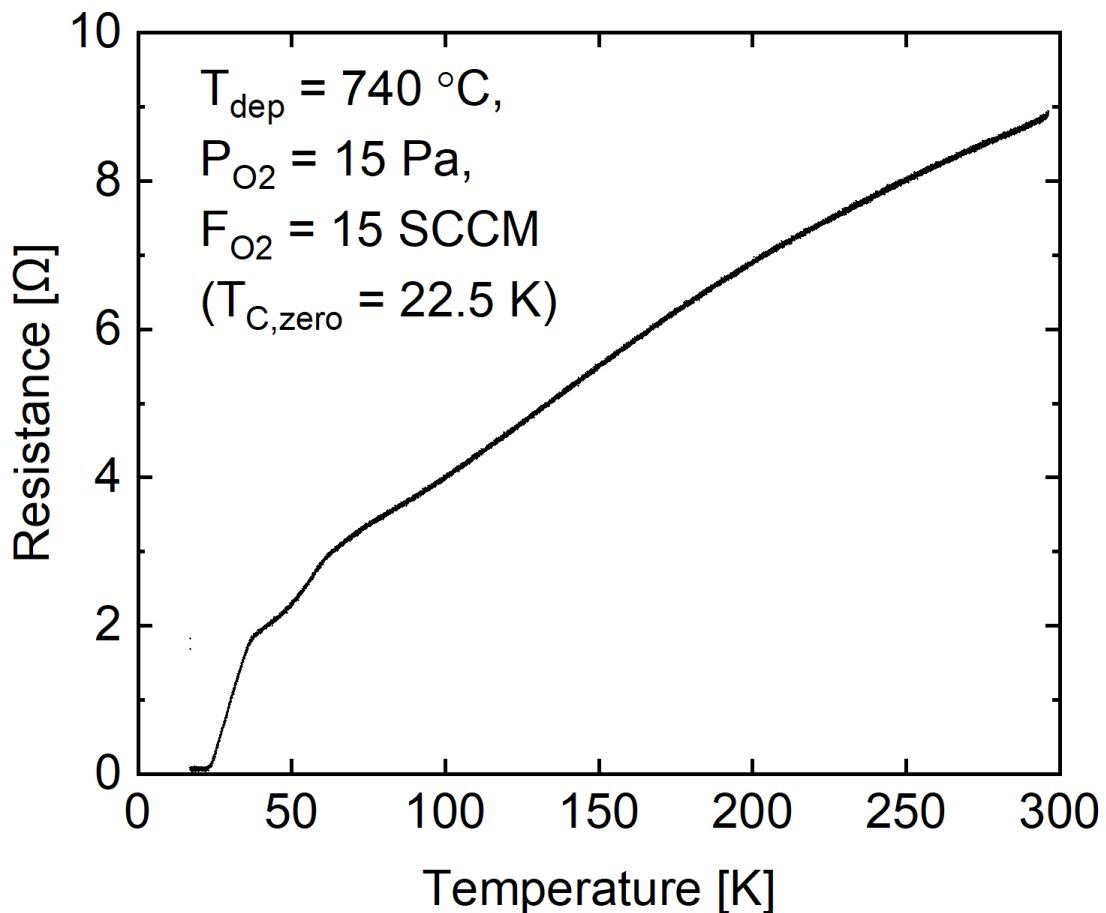


Fig. 3.8 推定欠陥濃度 $\delta = 0.67$ の薄膜の R-T 特性.

成膜温度 740 °C の YBCO 薄膜は、70 K 付近に 1 回目の急激な抵抗減少、40 K 付近で 2 回目の急激な抵抗減少が確認され、 $T_{\text{C,zero}} = 22.5\text{ K}$ でゼロ抵抗に到達した。二段階での抵抗減少は、基板上の位置に対する膜質分布による影響であると考えられる。また、 δ と T_{C} の関係^[41]から予測される $\delta = 0.6$ 付近での T_{C} は 0 – 30 K 程度と近い値を示した。これらの結果から、成膜温度 730 °C、740 °C の YBCO 結晶は十分に配向しているが、酸素欠損欠陥が多く T_{C} が低下していることが示唆された。

そこで、酸素分圧と薄膜に吹き付ける酸素流量を増加して成膜を行った。また、圧力上昇による膜厚減少を抑制するために、T-S 距離を 45 mm から 35 mm に短縮した。Fig. 3.9 に、酸素流量 50 SCCM、酸素分圧を 25 – 40 Pa に増加した YBCO 薄膜の T_{C} を示す。

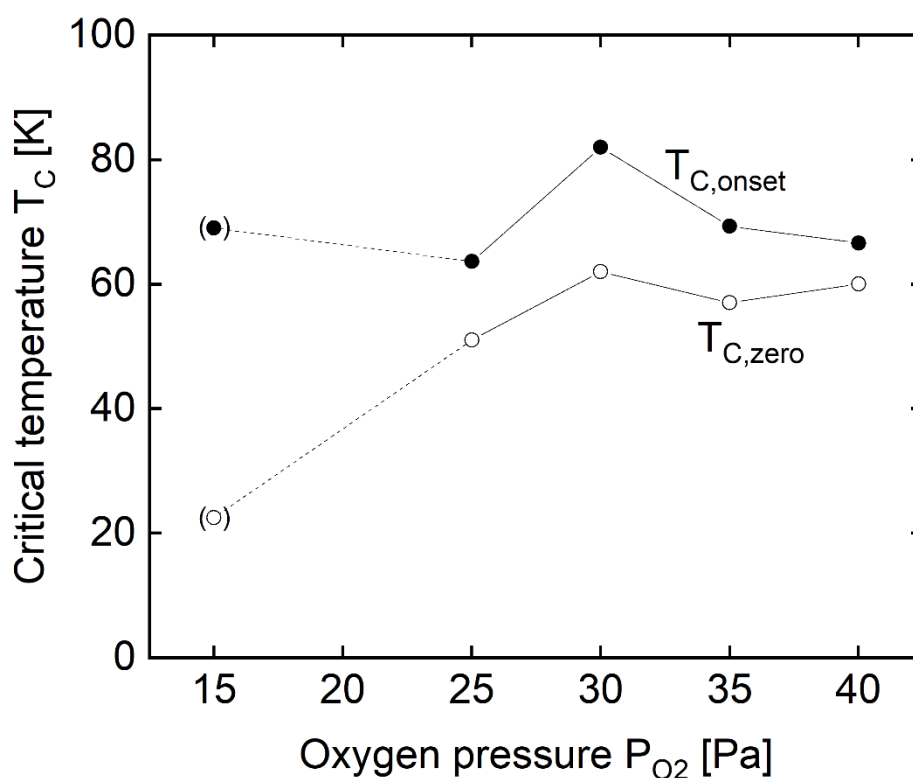
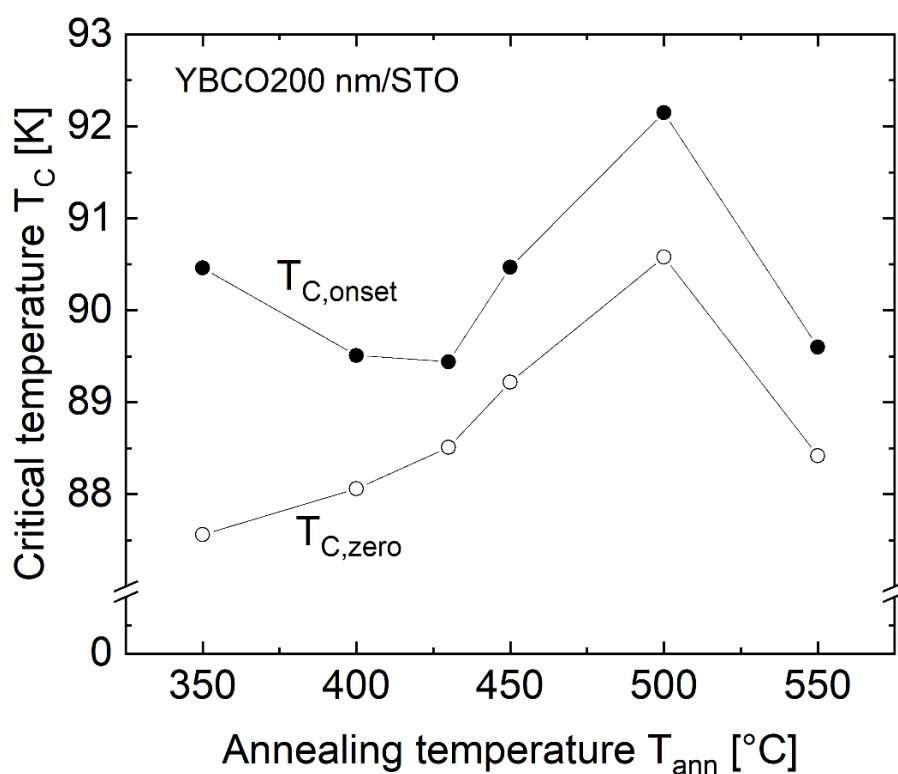


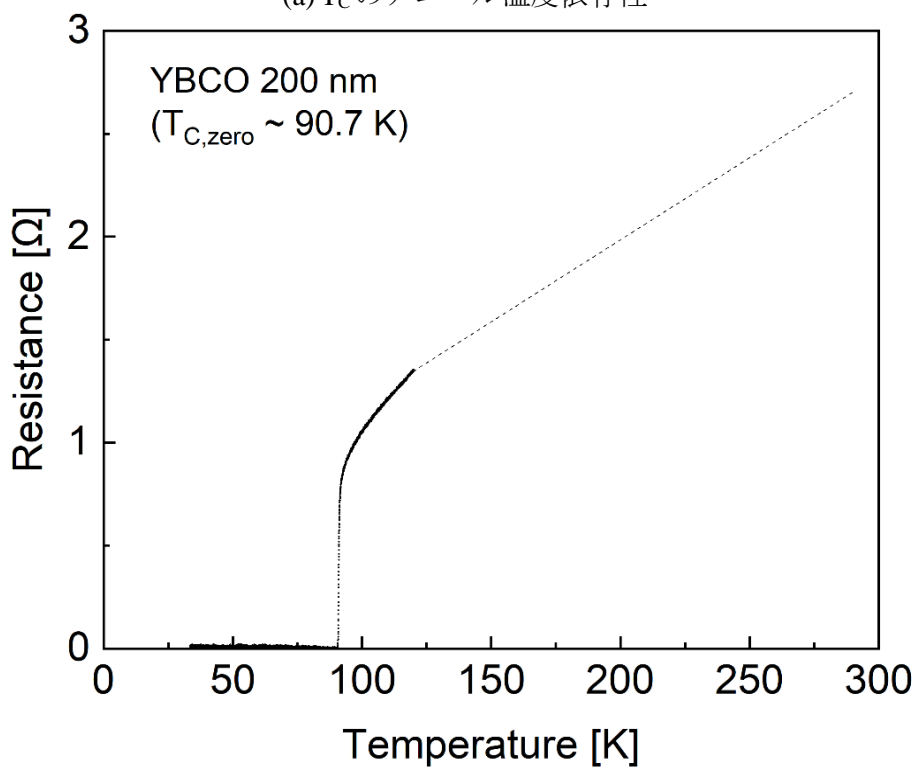
Fig. 3.9 T_C の酸素分圧依存性.

成膜条件：T-S35 mm, $F_{O_2} = 50$ SCCM, $T_{dep} 700$ °C, $T_{disp} 600$ °C/ $T_{ann} 430$ °C。
15 Pa のみ T-S45 mm, $F_{O_2} = 15$ SCCM。

酸素分圧の増加に依存して $T_{C,zero}$ が向上し、30 – 45 Pa では 60 K 台に到達した。これらの結果から、YBCO 中の酸素濃度が、酸素分圧 30 – 45 Pa で成膜時の温度における平衡に達したことが示唆された。さらなる酸素欠陥の低減のために、成膜後に大気圧酸素中での酸素アニール工程を追加した。Fig. 3.10 に、基板温度 350 – 550 °C、1 時間の酸素アニールを行った YBCO 薄膜の T_C のアニール温度依存性、および 500 °C でアニールした YBCO 200 nm 薄膜の R-T 特性を示す。



(a) T_C のアニール温度依存性



(b) YBCO 200 nm 薄膜の R-T 特性

Fig. 3.10 アニール温度の最適化.

成膜条件 : T-S35 mm, $P_{O_2} = 35$ Pa, $F_{O_2} = 50$ SCCM, $T_{\text{dep}} = 700$ °C, $T_{\text{ann}} = 350 - 550$ °C

Fig. 3.10 (a) $T_{C,\text{onset}}$ および $T_{C,\text{zero}}$ は、アニール温度 500 °C で最も高い $T_{C,\text{zero}} = 90.7$ K に到

達した。(b)また、最適化後の膜厚 200 nm の YBCO 薄膜は、 J_c が 5 MA/cm² 以上の臨界電流密度を示した。

3.6 極薄膜の成膜条件

Fig. 3.11 に、YBCO 薄膜の T_c の膜厚依存性を示す。

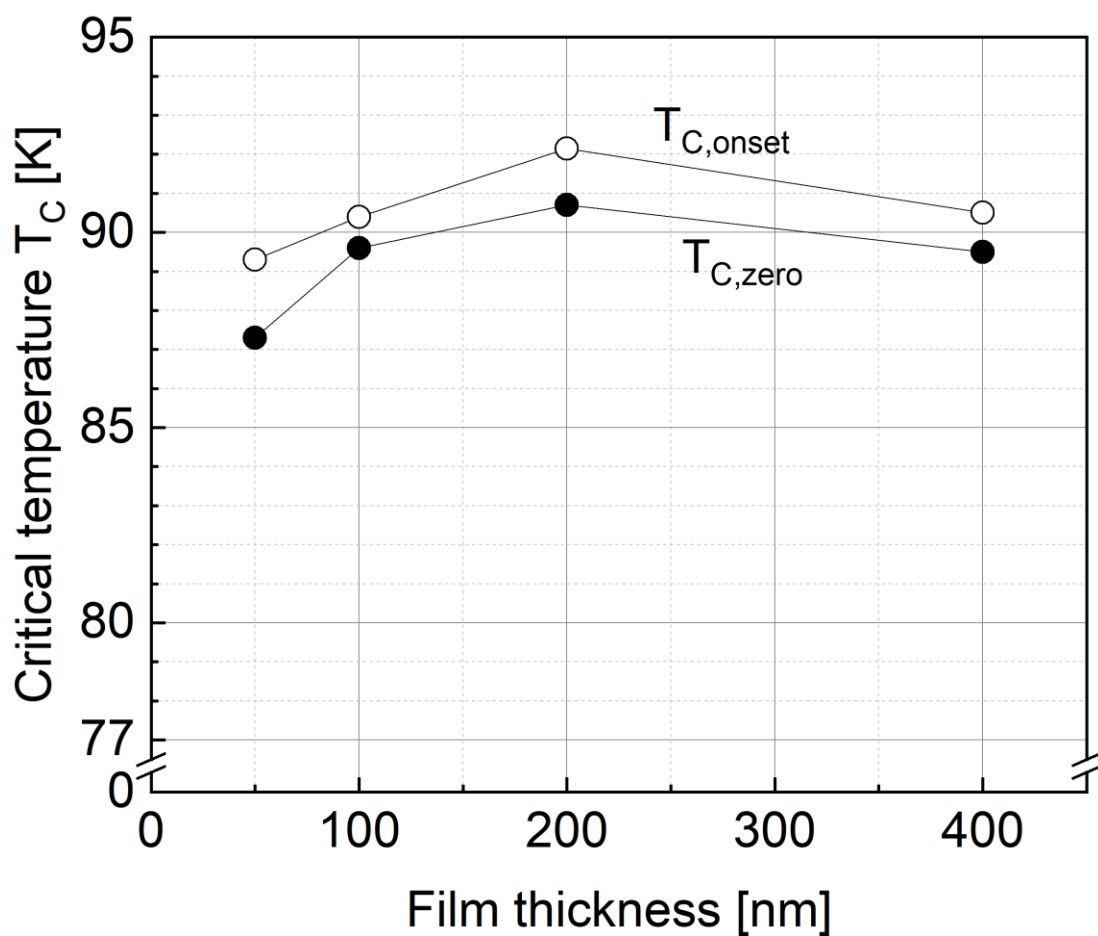


Fig. 3.11 T_c の膜厚依存性.

成膜条件 : T-S35 mm, $P_{O_2} = 35$ Pa, $F_{O_2} = 50$ SCCM, $T_{dep} = 720$ °C, $T_{ann} = 500$ °C

YBCO 薄膜の $T_{c,zero}$ は膜厚 200 nm で最高の 90.7 K となり、膜厚 400 nm では 89.5 K、

50 nm では 87.3 K に低下した。膜厚 400 nm における T_c の低下は、膜厚増加に伴う結晶配向の乱れが原因と考えられる。膜厚 50 nm および 100 nm における T_c の低下は、基板界面に近い YBCO が不整合や基板材料の拡散の影響が原因となっている可能性がある。Fig. 3.12 に膜厚 50 nm の YBCO 薄膜の R-T 特性を示す。

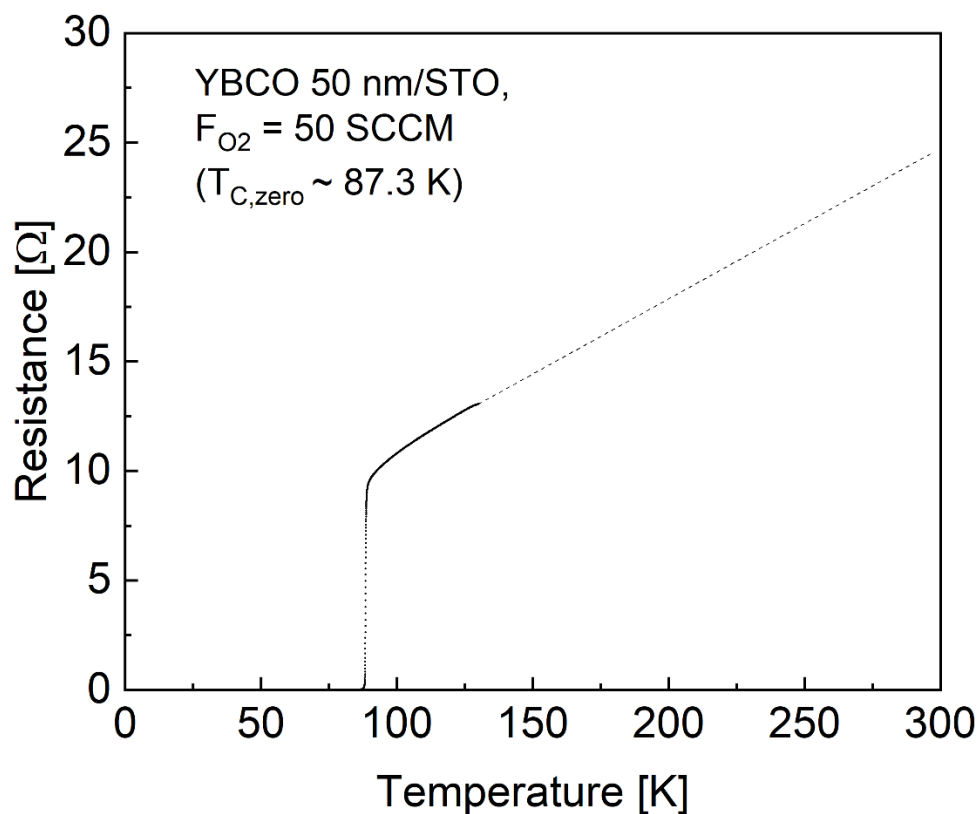
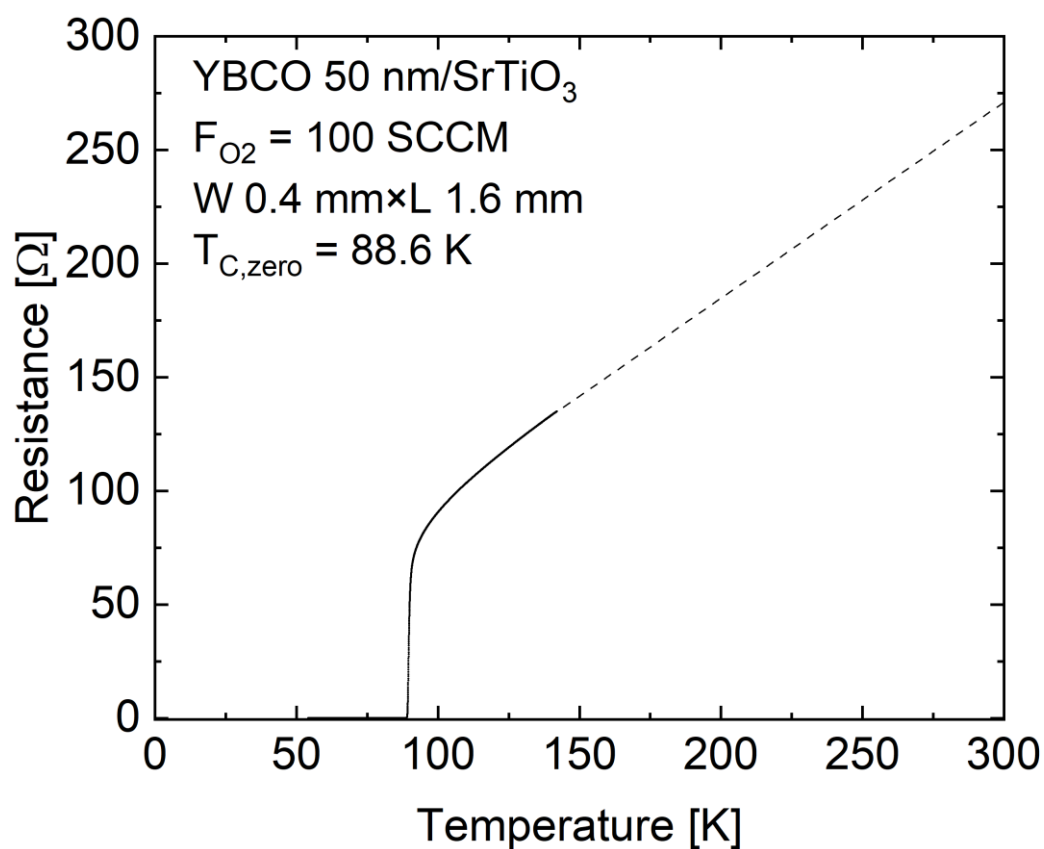
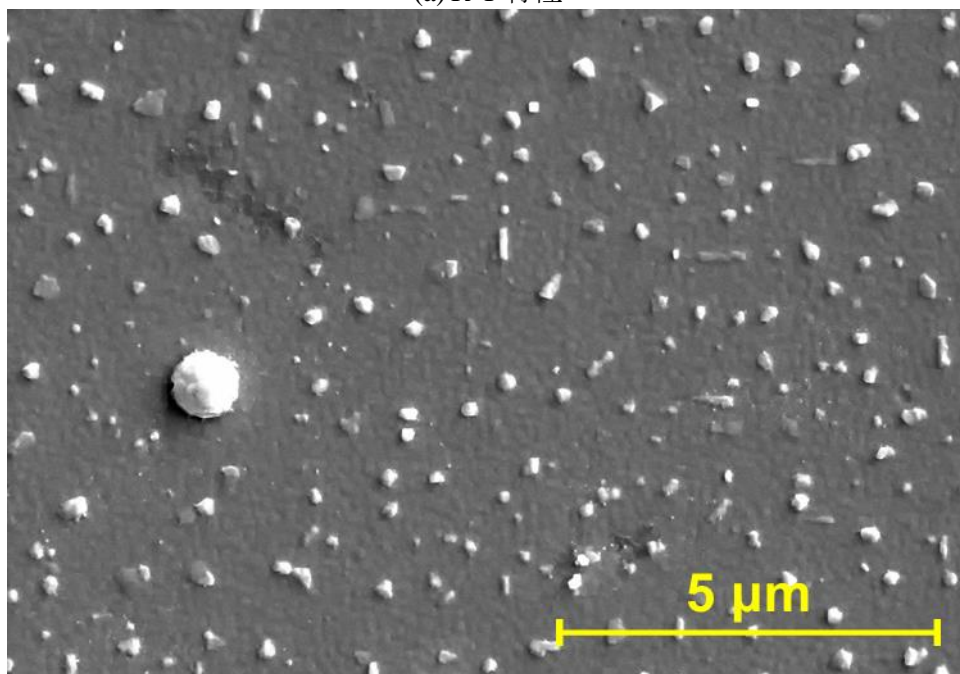


Fig. 3.12 膜厚 50 nm の R-T 特性 ($F_{O_2} = 50$ SCCM) .
成膜条件 : T-S35 mm, $P_{O_2} = 35$ Pa, $F_{O_2} = 50$ SCCM, $T_{dep} 720$ °C, $T_{ann} = 500$ °C

膜厚 50 nm の R-T 特性は、 $T_{C,zero}$ の低下に加えて、残留抵抗が 4.2 Ω に増加した。そこで、酸素欠損量を低減するため、酸素流量を 50 SCCM から 100 SCCM に増加した。Fig. 3.13 に酸素流量 100 SCCM で成膜した YBCO 50 nm 薄膜の R-T 特性および膜面の SEM 画像を示す。



(a) R-T 特性



(b) 膜面の SEM 画像

Fig. 3.13 酸素流量 100 SCCM の YBCO 50 nm 薄膜.

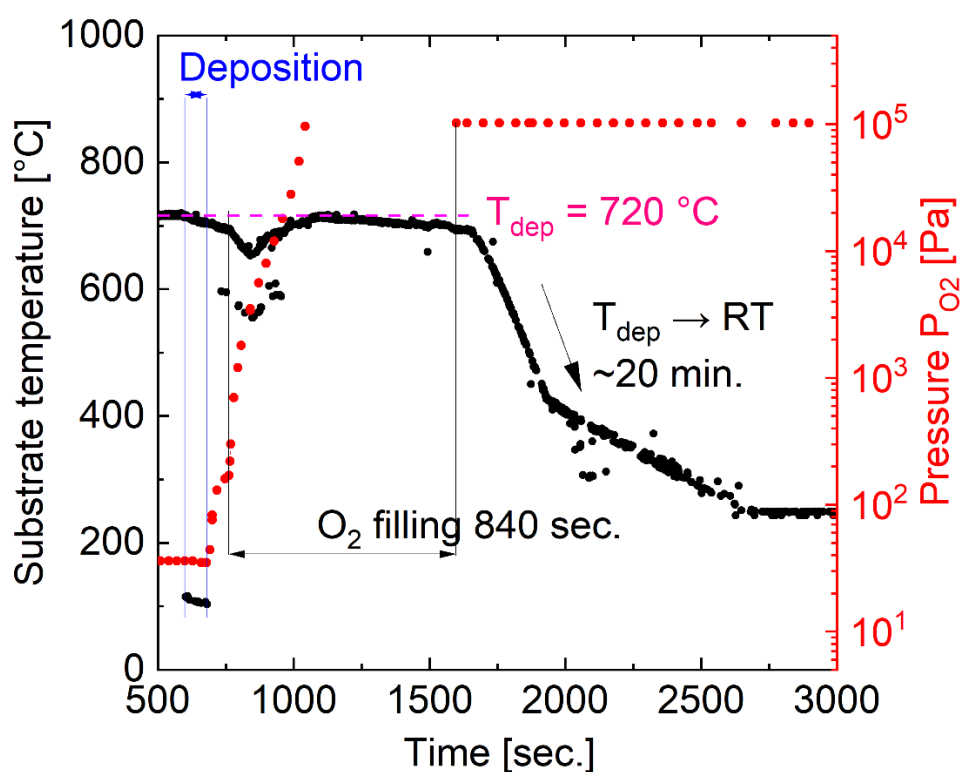
成膜条件 : $T_{S35}\ \text{mm}$, $P_{O_2} = 35\ \text{Pa}$, $F_{O_2} = 100\ \text{SCCM}$, $T_{\text{dep}}\ 750\ ^\circ\text{C}$, $T_{\text{ann}} = 500\ ^\circ\text{C}$

Fig. 3.13 (a) 酸素流量の増加により、 $T_{C,zero}$ が 88.6 K に向上した。また、薄膜の J_C を測

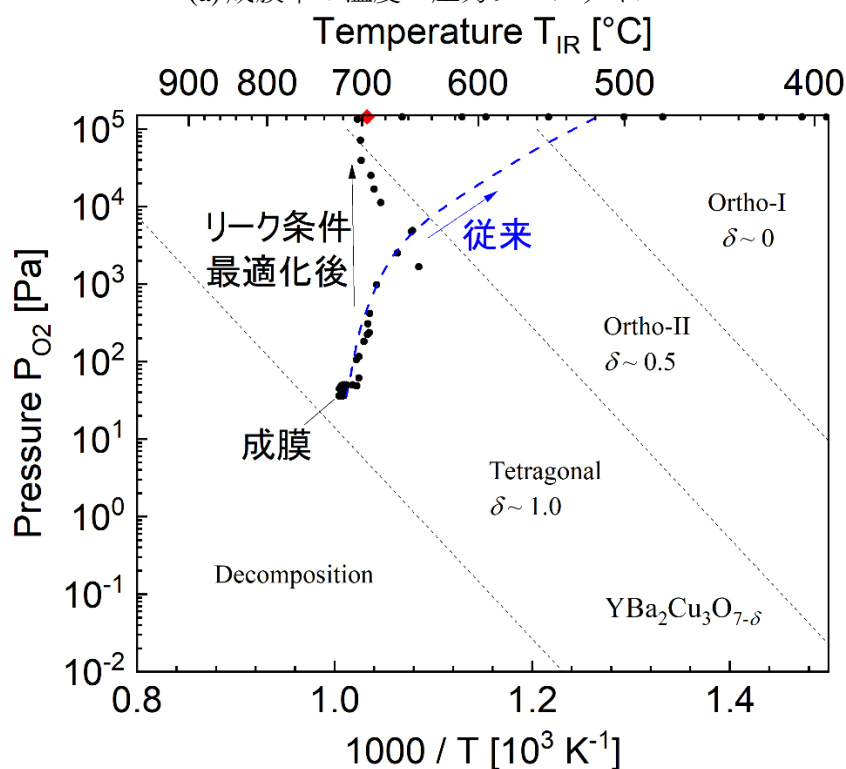
定した結果、 $5.1 \pm 0.4 \text{ MA/cm}^2$ (10 points) を示した。これは、電子デバイス用として販売されている YBCO 50 nm 薄膜の特性 ($T_c \sim 86 \text{ K}$ 、 $J_c \sim 2 \text{ MA/cm}^2$) と比較して高く、YBCO バルクの J_c ($\sim 6.6 \text{ MA/cm}^2$) に近い。(b) 薄膜表面の SEM 観察では、直径 100 – 500 nm の析出物や配向軸の異なる結晶粒に由来する凹凸が確認された。また、直径 1 μm の球状粒子は、成膜成分が付着して成長したドロップレットと考えられる。サイズが大きいものの、個数密度が低いため、加工への影響は少ないと考えられる。

3.7 膜面の平滑化

FIB による微細加工では、照射領域を SEM で確認することができるため、析出物の個数密度が高い膜よりも、析出物がある程度大きくても、個数密度の低い膜でより加工が容易となる。そこで、膜厚 50 nm の YBCO 薄膜に生じる析出物の成長に着目して、平滑化な膜面が得られる成膜条件の検討を行った。析出物の成長は、核となる転移などの欠陥密度と、析出物として成長する条件での保持時間の影響を受けると予想される。そこで、成膜後の大気圧への酸素導入とアニール工程の改善を行い、昇温状態におかれる時間を短縮するとともに、成膜温度以外の温度に曝される時間を短縮することとした。Fig. 3.14 に、酸素導入条件を最適化した温度・圧力プロファイルと温度圧力相図^[40]を示す。



(a) 成膜中の温度・圧力プロファイル



(b) 成膜中の T-P 線図^[40]

Fig. 3.14 膜面の平滑化条件.

成膜条件 : T-S35 mm, $P_{\text{O}_2} = 35 \text{ Pa}$, $F_{\text{O}_2} = 100 \text{ SCCM}$, $T_{\text{dep}} 720\text{ °C}$ (降温中にアニール)

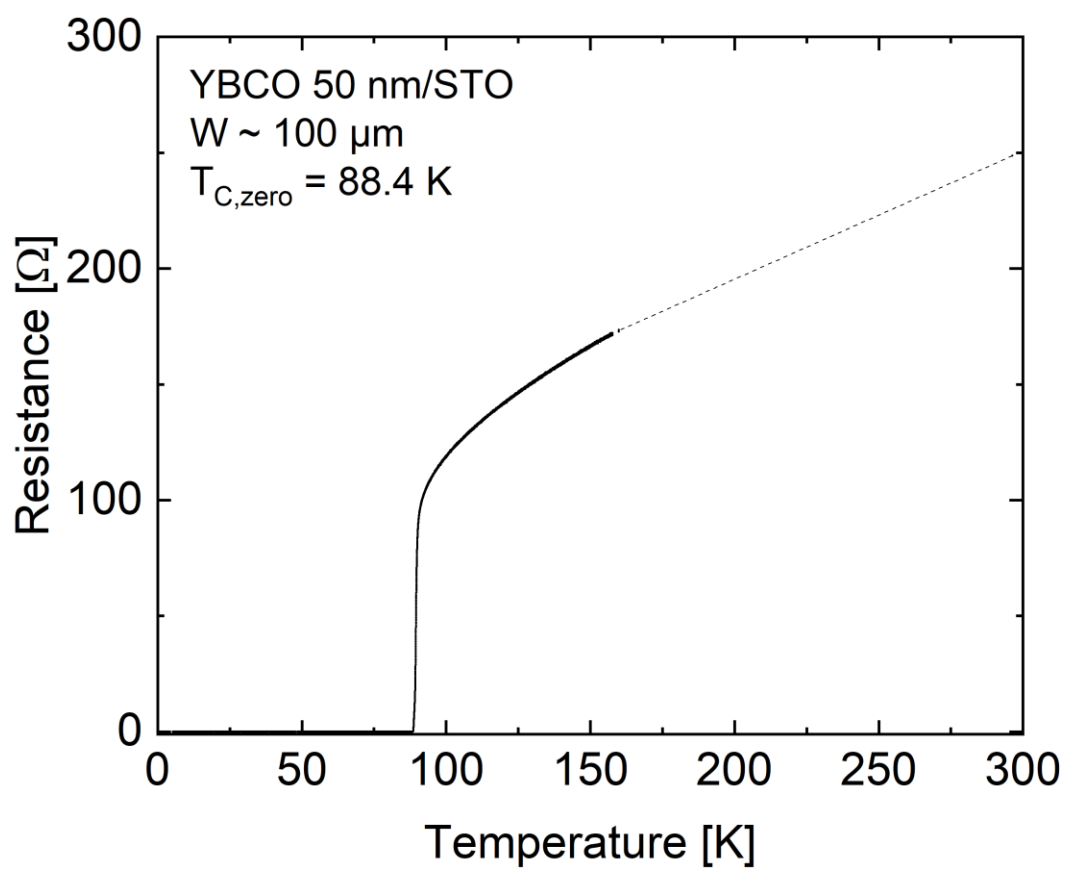
Fig. 3.14 (a) 酸素導入中の基板温度低下を抑制するため、酸素分圧の上昇に合わせてヒ

ーター出力を上げて成膜温度付近を維持した。また、膜厚の薄い薄膜ではアニールの効果が出やすいため、1 時間で一定温度のアニール工程を省略し、大気圧酸素中での降温工程でアニールを行った。ただし、約 2800 秒以降で 250 °C の時間帯は、放射温度計の測定レンジの下限値の影響を受けている。(b) 温度と圧力を YBCO の温度圧力線図（ハモンド相図^[40]）にプロットした。従来法の T-P 相図は、圧力上昇により 500 °C 程度まで温度が低下しているのに対して、最適化後では 700 °C 付近を維持し、大気圧到達後に降温した。Table. 3.1 に最適化後の代表的な成膜条件を示す。

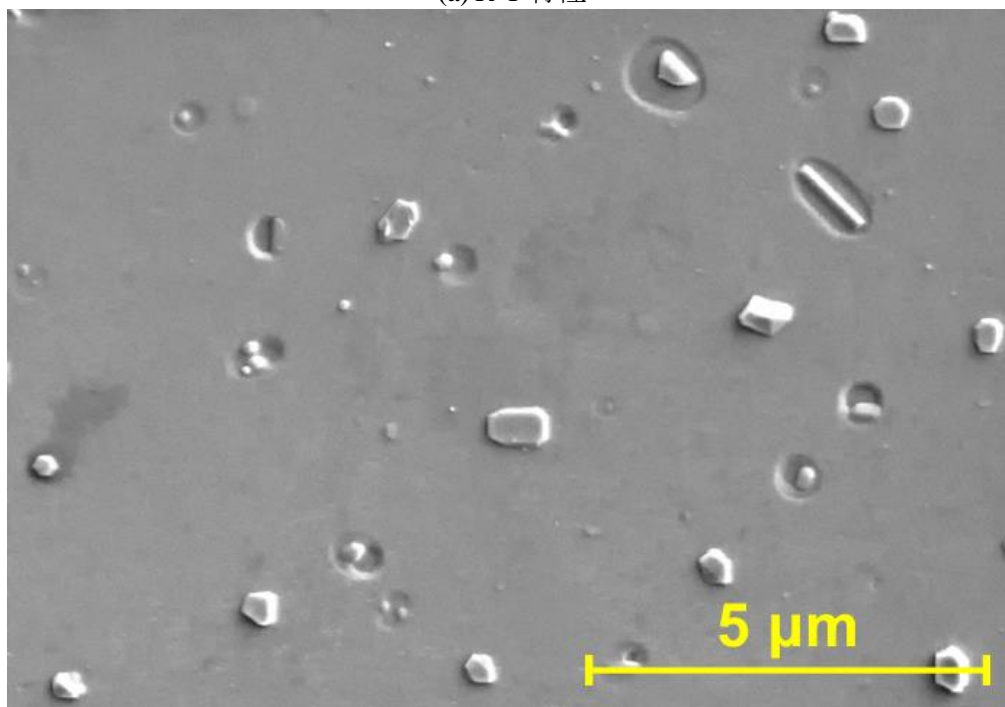
Table 3.1 YBCO 50 nm 薄膜の代表的な成膜条件.

レーザーパワー	220 mJ @ 10 Hz
T-S 距離	42 mm
偏心距離	5.1 mm
成膜温度	720 °C
成膜圧力	35 Pa
成膜速度	40 nm/min.
酸素導入	~14 min. @ T _{dep}
アニール	約 20 分の降温中にアニール ~700 °C → <250 °C
ターゲット	高密度 YBCO 焼結体
基板	(100) SrTiO ₃

SrTiO₃ 基板上への膜厚 50 nm の YBCO 成膜では、成膜温度 720 °C で 1 分 15 秒の成膜、14 分間で 700 °C 程度を維持して大気圧まで酸素を導入した後、20 分程度降温工程でアニールを行った。Fig. 3.15 に酸素導入・アニール工程最適化後の YBCO 50 nm 薄膜の R-T 特性と膜面の SEM 画像を示す。



(a) R-T 特性



(b) 膜面の SEM 画像

Fig. 3.15 最適化後の YBCO 50 nm 薄膜.

Fig. 3.15 (a) 酸素導入およびアニール工程を最適化した YBCO 50 nm 薄膜は、 $T_{C,zero} =$

88.4 K を示した。超伝導転移前の抵抗が高く、常伝導抵抗を 0 K で外挿した残留抵抗が高いが、マイクロチャネルに加工した後に R-T 特性を評価したためと考えられる。

(b) また、膜面の析出物密度は大幅に抑制され、FIB 加工に適した平滑な膜面が得られた。一方で、配向軸の異なる結晶粒や析出物に加えて、析出物の周辺の膜面にくぼみができている個所が散見された。配向軸の異なる結晶粒については、より整合性の良い基板の使用や、成膜温度を YBCO 膜厚に応じて変化させるなどの対策で低減できる可能性がある。また、析出物と比較して個数密度は低い、PLD では必ず生じるドロップレットの低減には、成膜装置の構造の改良が必要となる。これらの課題に加えて、高品質な膜質と平滑な膜面を得られる条件の再現性の向上が望まれる。

続いて、最適化した YBCO 50 nm 薄膜の J_c の均一性を評価した。Fig. 3.16 に、膜厚 50 nm の YBCO 薄膜に作製したマイクロチャネルの I_c と J_c の位置依存性を示す。 J_c は膜厚分布を考慮し、基板中心からの距離からマイクロチャネルの膜厚を推定して計算した。

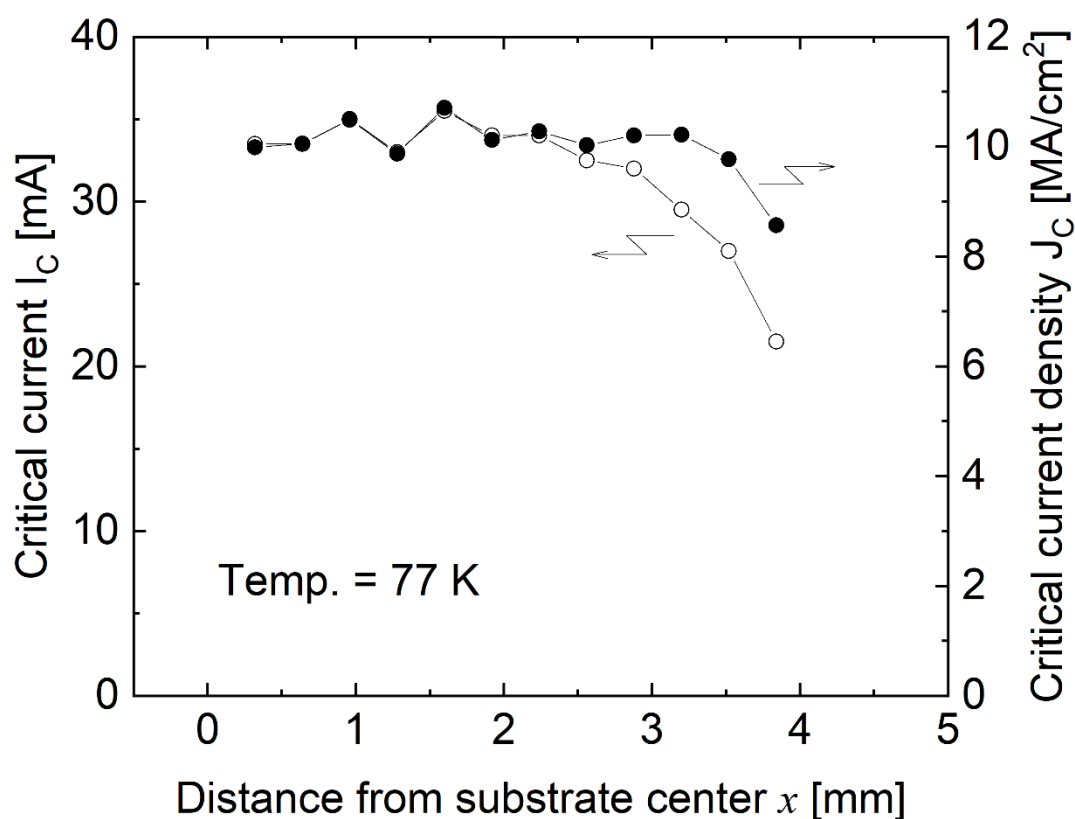


Fig. 3.16 J_c の位置依存性.

J_c は、基板中心から 3.2 mm までは 5 % 以内の値を示したが、3.2 mm 以降は急激に低下した。この結果は、薄膜の I_c の分布が、基板の回転中心のずれや温度分布などの膜厚以外の影響を受けていることを示唆している。半径 3 mm 以上の領域に均一な成膜を行うためには、T-S 距離の短縮、部分的なマスクの追加^[42]、レーザーの走査、基板の遊星運動などが必要となる。

3.8 まとめ

本章では、PLD 成膜法で高品質で膜面が平滑な YBCO 薄膜が得られる成膜条件の検討について述べた。基板とレーザースポットの偏心距離を調整することで、基板中心から 3 mm 以内で膜厚および膜質の分布を 5 % 以内に調整した。つづいて、成膜温度、酸素雰囲気条件およびアニール条件を最適化した結果、膜厚 50 nm では $T_{C,zero} = 88$ K

以上、200 nm では $T_{C,zero} = 90$ K 以上で、 $J_C = 5$ MA/cm² 以上の高配向 YBCO 薄膜が得られた。また、成膜終了後の大気圧酸素導入およびアニール条件を最適化することで、YBCO 50 nm 薄膜の析出物密度を低減した。

以降の本論文内では、最適化の過程で得られた各種膜厚・ J_C の薄膜を使用している。また、ナノ接合および SQUID は、膜厚および J_C の低下が少ない基板中心から半径 3 mm 以内の薄膜を使用した。

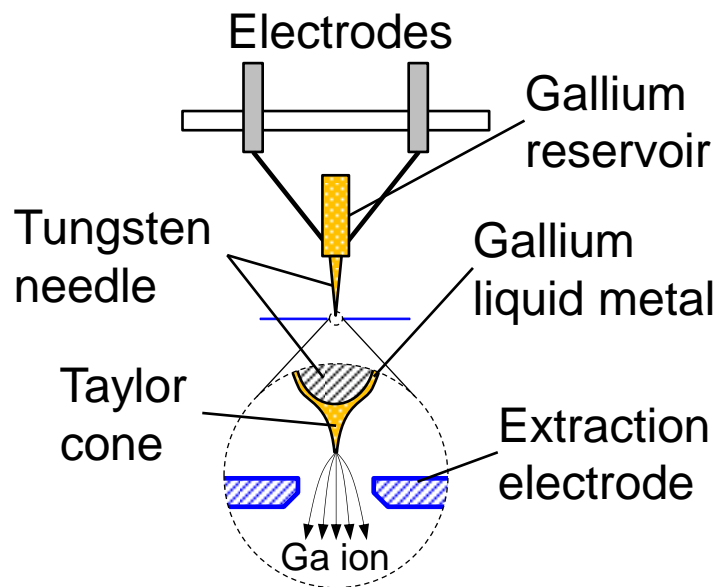
第4章 高温超伝導体薄膜の FIB 加工条件の検討

4.1 はじめに

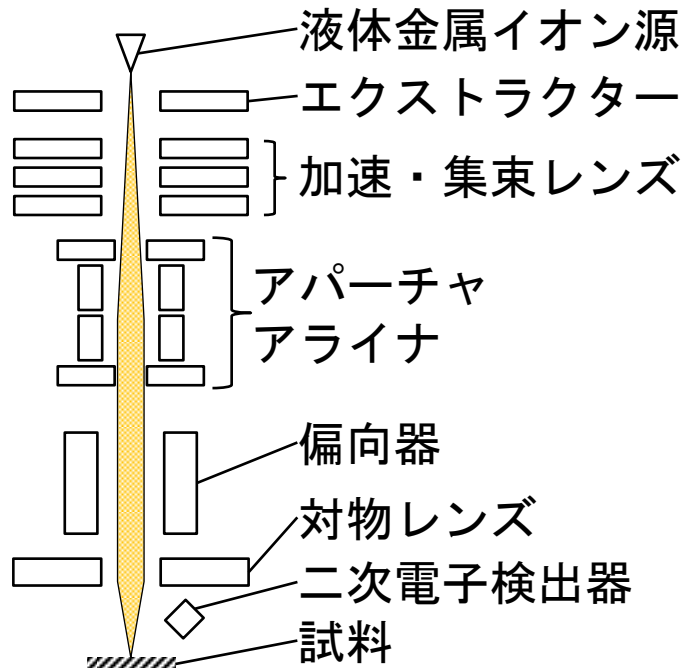
集束イオンビーム加工機 (FIB) は、希ガスや金属をイオン化して加速・集束して試料に任意のパターンで照射する微細加工機器である。特に、液体金属ガリウムをイオン源 (LMIS : Liquid Metal Ion Source) とするナノメートル精度の FIB が広く普及しており、本研究でも汎用的な微細加工機器としてガリウム FIB を使用した。ヘリウムやネオンといった希ガスを使用するガスイオン源 (Gas Ion Source) を使用したピコメートル精度の FIB も開発されているが、現状ではガリウム FIB と比べて普及が遅れている。ガリウム FIB は金属や半導体、セラミックスなどの材料に対してナノメートル精度の微細加工が可能であり、TEM サンプル作製や断面観察等の分析用途のほか、MEMS 等の作製に使用されている。本研究では、高温超伝導体薄膜の加工プロセスとして、FIB による薄膜の除去と、結晶構造の破壊による非超伝導化を、ナノ接合およびアンチドットの作製に使用した。本章では、超伝導薄膜加工に使用する FIB の照射条件の検討と、実験とシミュレーションによる薄膜への影響評価について述べる。

4.2 FIB による高温超伝導薄膜の加工原理

ガリウム FIB は、液体金属イオン源 (LMIS) から発生したガリウムイオンビームを、加速・集束し、サンプル表面を走査することで任意のパターンを描写する。Fig. 4.1 に LMIS および FIB の構成を示す。



(a) LMIS の構造



(b) FIB の構成

Fig. 4.1 FIB の概要^[42].

Fig. 4.1 (a) LMIS は、ガリウムに浸されたヒーターとタングステンチップで構成されており、ビーム発生時はガリウムが液体化して針の先端を覆っている。ここで、引き出し電極（Extractor）と LMIS 間に電圧を印加すると、ガリウムの先端が電界によってテイラーコーンと呼ばれる円錐形の構造を形成し、先端からガリウムイオンが電界放出

される。(b) 放出されたガリウムイオンは、絞り（Aperture）および静電型レンズ（CL：Condenser Lens）を通じて加速・集束され、対物レンズで試料表面に焦点を合わせる。ビームを偏向器で走査することで、任意のパターンで照射を行うことができる。また、試料から放出される二次電子を検出することで、照射領域の走査型イオン顕微鏡像が得られる。Fig. 4.2 に、イオン照射が材料に与える影響の例を示す。

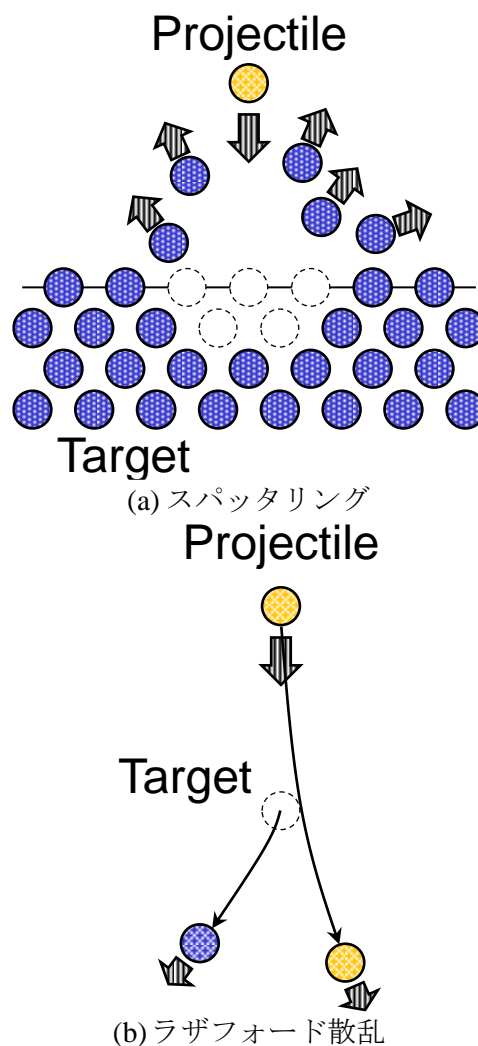


Fig. 4.2 イオンビームと材料の相互作用.

Fig. 4.2 (a) FIB を照射されたターゲット材料の表面では、イオンと衝突した原子がはじき出されるスパッタリングが生じる。(b) 一方で、内部に侵入したイオンもターゲットの原子と衝突し、結晶格子からはじき出す。Fig. 4.3 に、イオン照射による結晶への影

響を示す。

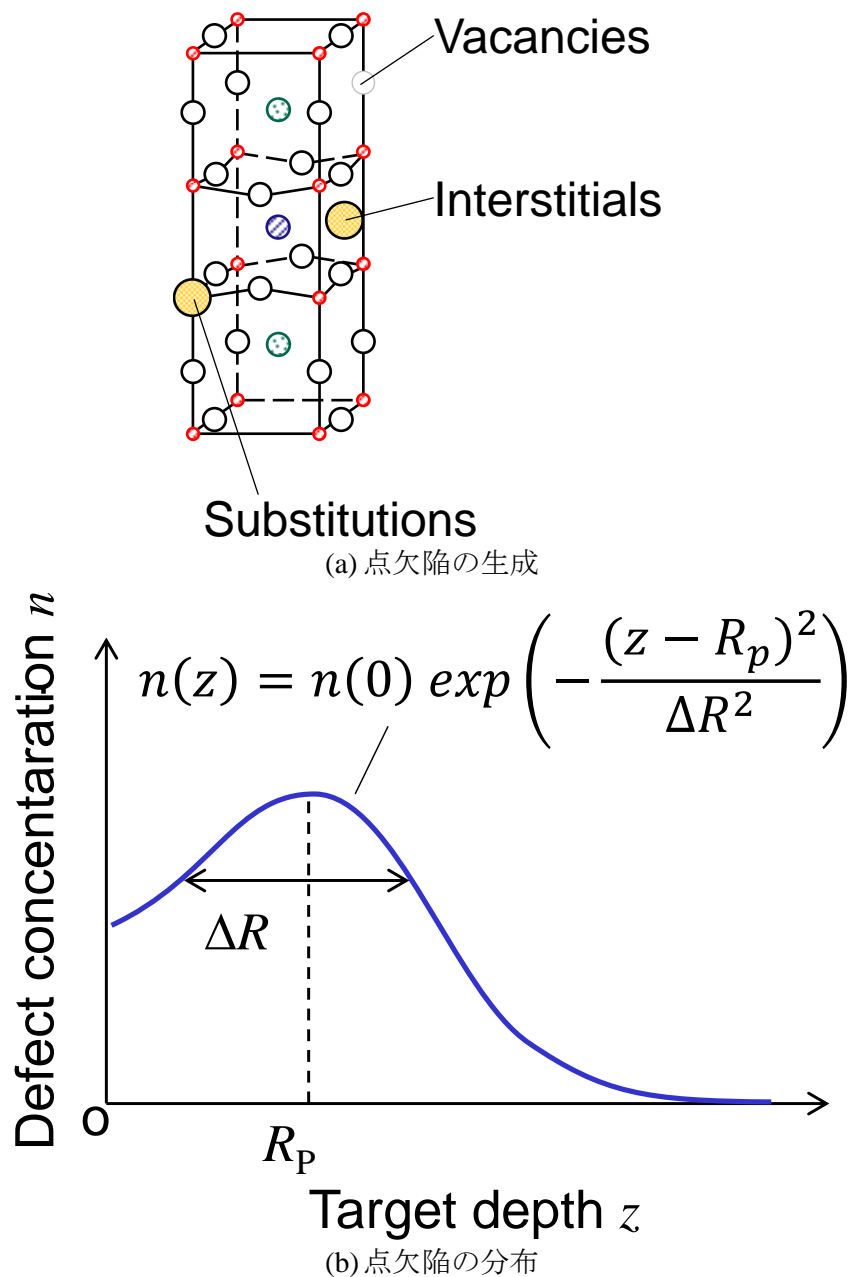


Fig. 4.3 イオン照射による結晶への影響.

Fig. 4.3 (a) ターゲットが結晶の場合は、イオン照射によって生じた空孔や、はじき出された原子や照射イオンが格子間や格子原子を置換した点欠陥が生成され、最終的にアモルファス状態に変化する。(b) 衝突後のイオンは、散乱を繰り返して減速し、照射イオンや点欠陥の濃度は、イオンの種類と加速電圧、および材料に依存した一定の侵入長 R_p で最大の分布を示す。また、イオンの散乱により欠陥が生成される領域は水平

方向にも拡大する。

4.3 イオンビーム条件の検討

本研究では、SEM/FIB 複合機の *NB5000* (Hitachi High-tech corp.) および *Quanta 200 3D* (FEI company) の 2 機種を使用した。Table 4.1 に、両機種の特性の比較を示す。

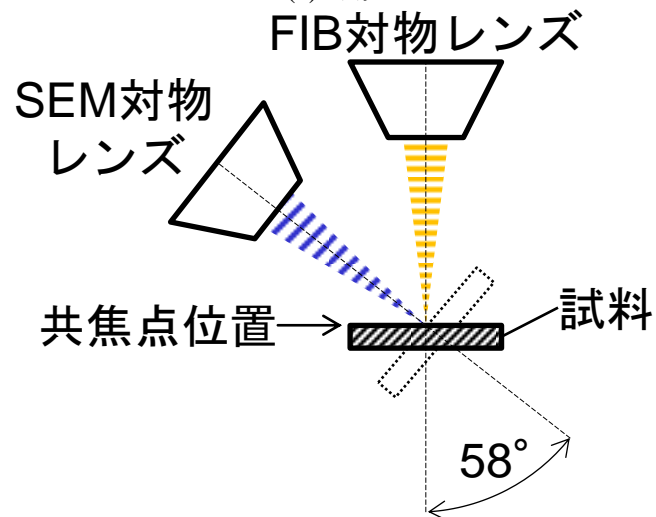
Table 4.1 FIB 装置の比較 ^[43, 44].

機種		<i>NB5000</i>	<i>Quanta 200 3D</i>
メーカー		Hitachi High-tech corporation	FEI company
FIB	加速電圧	1 – 40 kV	5 – 30 kV
	プローブ電流	1 pA – 50 nA	1 pA – 20 nA
	分解能	5 nm	10 nm@30 kV
	解像度	4096×4096	4096×3336
	倍率	250 – 800k	10 – 300k
SEM	加速電圧	0.5 – 30 kV	0.2 – 30 kV
	分解能	1.0 nm@15kV	3.5 nm@30kV
	倍率	60 – 250k	20 – 1000k
	ビーム径 (D_{80})	30 nm (40-1-15)	-

両機種の最大の違いは FIB の加速電圧の範囲で、*NB5000* では 1 – 40 kV とより広い範囲のビームを出力できる。また、*Quanta 200 3D* では、試料取り付け時にメインチャンバー全体が大気解放されるのに対して、*NB5000* は試料交換室を有しているため真空引きに要する時間が短縮されている。本研究では、金保護層付き YBCO 薄膜の常伝導化挙動の加速電圧依存性については *Quanta 200 3D*、以降のナノ接合および SQUID、アンチドット作製には *NB5000* を使用した。Fig. 4.4 に、*NB5000* の装置外観、および試料、SEM および FIB の位置関係を示す。



(a) 外観



(b) 光学系の構成

Fig. 4.4 NB5000 の概要.

Fig. 4.4 (a) NB5000 は、(b) SEM と FIB の共焦点位置に試料表面を保持することで、SEM 観察と FIB 加工を同時に行うことができる。初期状態では試料の正面に FIB が正対しており、SEM の光軸は 58° 傾けて設置されている。また、チルト角を傾けることで、任意の角度から試料を SEM 観察できる。Quanta 200 3D についても、SEM と FIB のカラムの位置関係が逆転しているが、基本的な構成は同様である。Fig. 4.5 に、超伝導薄膜サンプル ($10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$) の試料台への設置状況を示す。

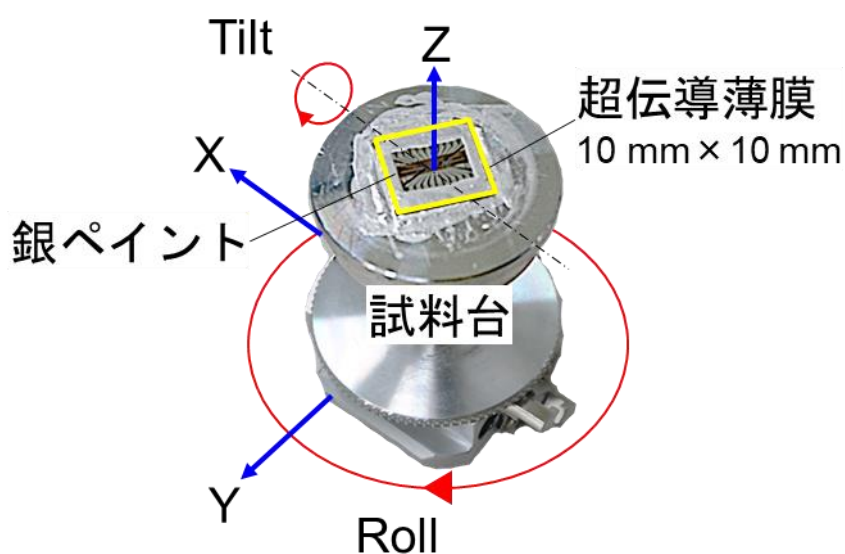


Fig. 4.5 試料の設置.

10 mm × 10 mm の超伝導薄膜サンプルは、チャージアップを防止するため、表面に金および銀が成膜されている。試料台への取り付けの際は、金及び銀が試料台に接地されるように銀ペイントを塗布した。

イオンビームの照射精度はビームの直径、加工速度はビーム電流に依存する。*NB5000* の代表的な FIB のパラメータは、加速電圧 V_{Acc} [kV]、コンデンサレンズの使用 CL (0/1)、およびアパチャ径 D_{AP} [μm]で、加速電圧が大きいほどビーム径は細く、ビーム電流は大きくなる。一方で、アパチャ径は、小さいほどビーム径が細く、ビーム電流は小さくなる。また、コンデンサレンズを使用するとイオンビームが集束されてビーム電流が大きくなる。Fig. 4.6 に、ビーム電流のアパチャ径依存性を示す。

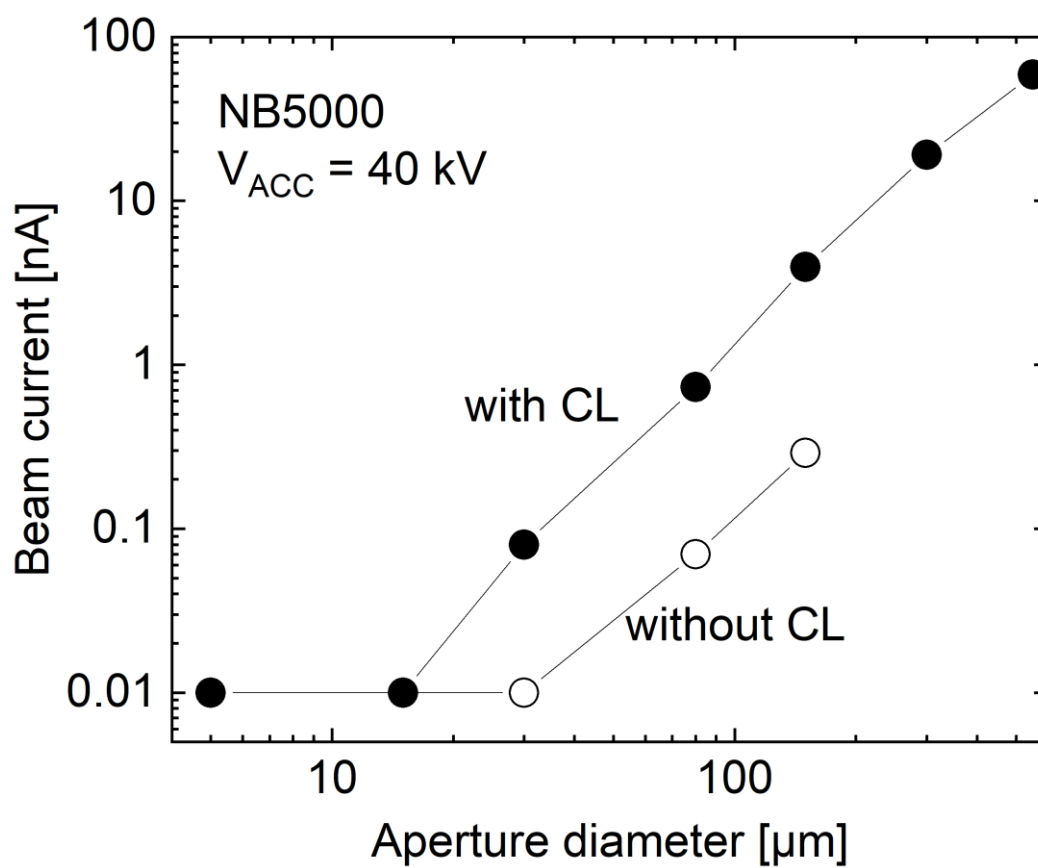
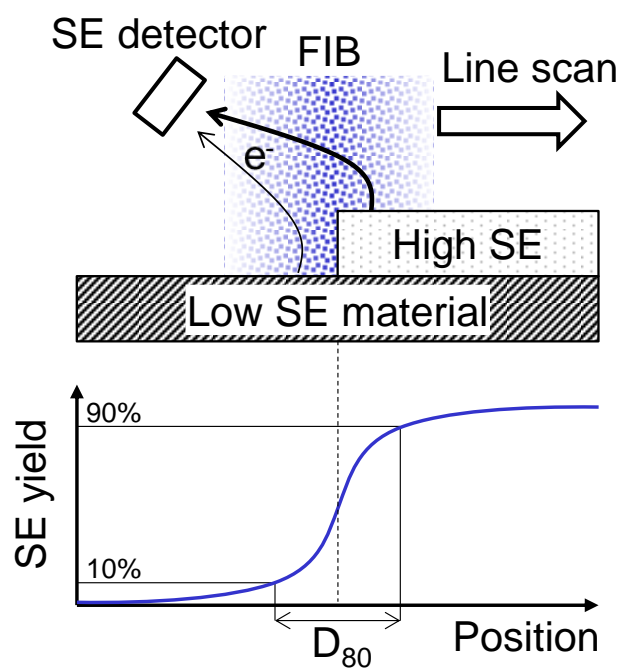
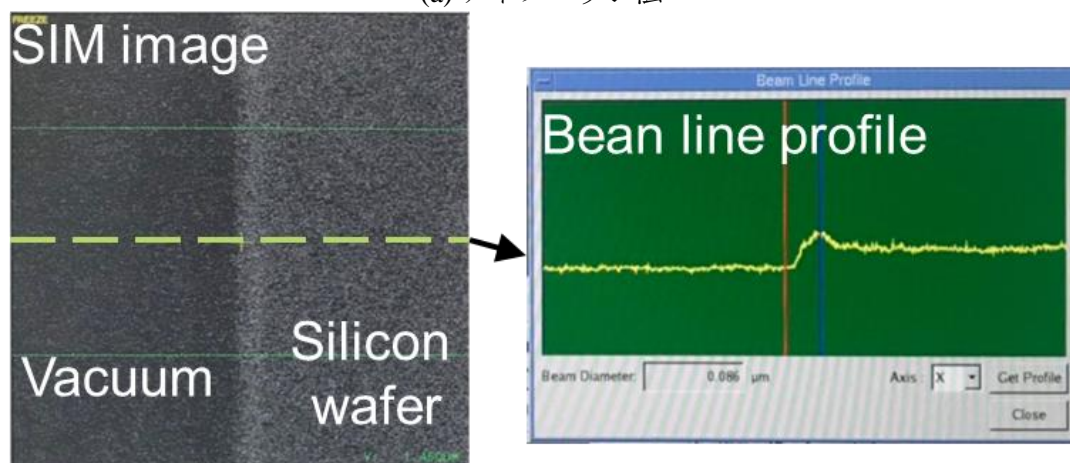


Fig. 4.6 FIB のビーム電流のアパチャ径依存性

ビーム電流の指標としては、引き出し電極に流れる電流 I_{ext} を用いている。 I_{ext} はビーム電流と等価ではないが、比例して増加するため、照射量が明らかな条件と照らし合わせて計算を行った。ビーム電流は、アパチャ径の 2 乗（開口面積）に比例して増加した。ただし、最小のアパチャ径 $5 \mu\text{m}$ では、機器の表示限界 (0.01 nA) に到達しているため、正確な値を得られていない。また、コンデンサレンズの適用により、同条件でのビーム電流は約 10 倍に増加した。Fig. 4.7 に、ナイフエッジ法によるビーム径の測定法の概要^[42]を示す。



(a) ナイフエッジ法



(b) 測定画面

Fig. 4.7 ビーム径 (D_{80}) の測定.

Fig. 4.7 (a) ナイフエッジ法は、試料の鋭利な端面にビームを一次元走査し、端部におけるコントラストの変化量をビーム径の指標とする。(b) 本研究では、シリコンウェハの端面を使用して、コントラストが 10 % から 90 % まで変化する距離をビーム径 D_{80} として評価した。Fig. 4.8 に、様々なビーム条件におけるビーム電流と D_{80} の関係を示す。

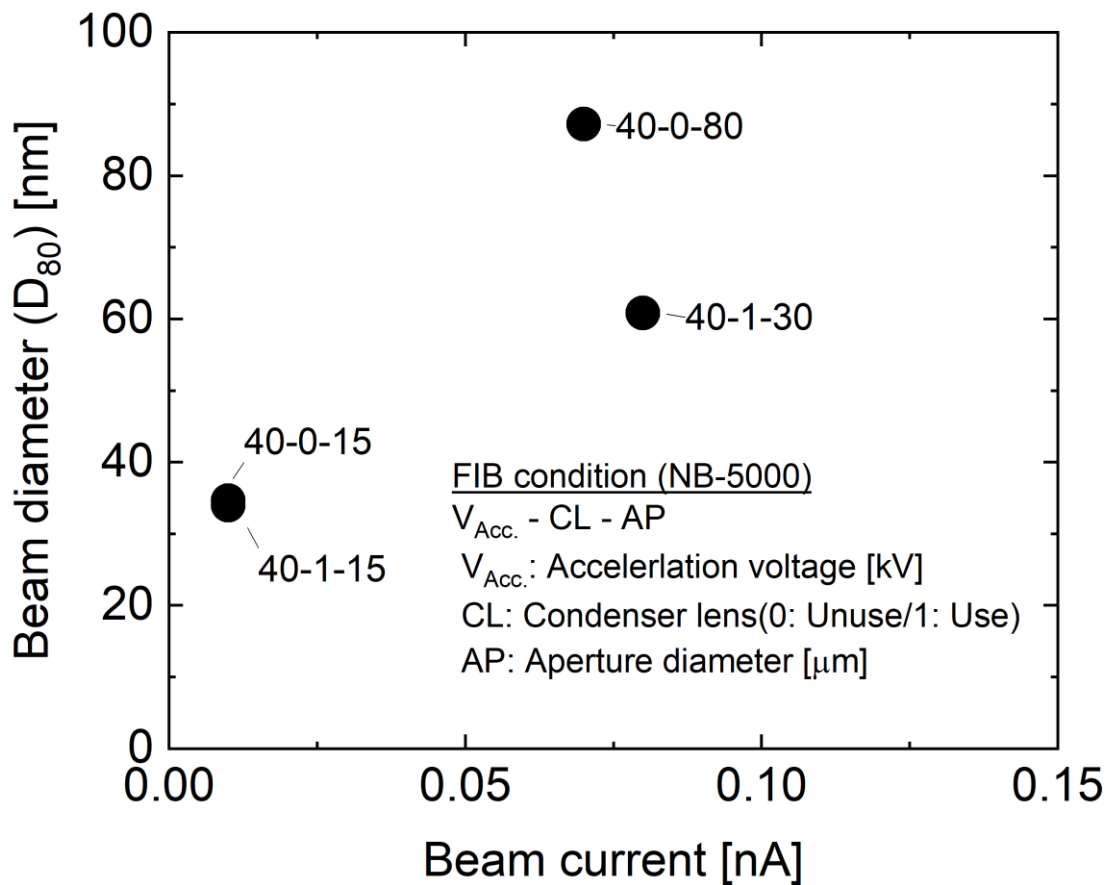


Fig. 4.8 FIB のビーム電流とビーム径の相関.

今回の条件では、40-1-15 でもっとも細い $D_{80} = 30 \text{ nm}$ のビームが得られた。以降の実験では、一部の実験を除き、40-1-15 の条件で照射を行った。その他の条件では、概ねアパチャ径が小さいほどビーム径も小さくなった。アパチャ径 $5 \mu\text{m}$ については、ビーム電流が小さくコントラストが悪化し、 D_{80} についても正常に評価できていない可能性があるため除外した。

4.4 イオン散乱シミュレーション

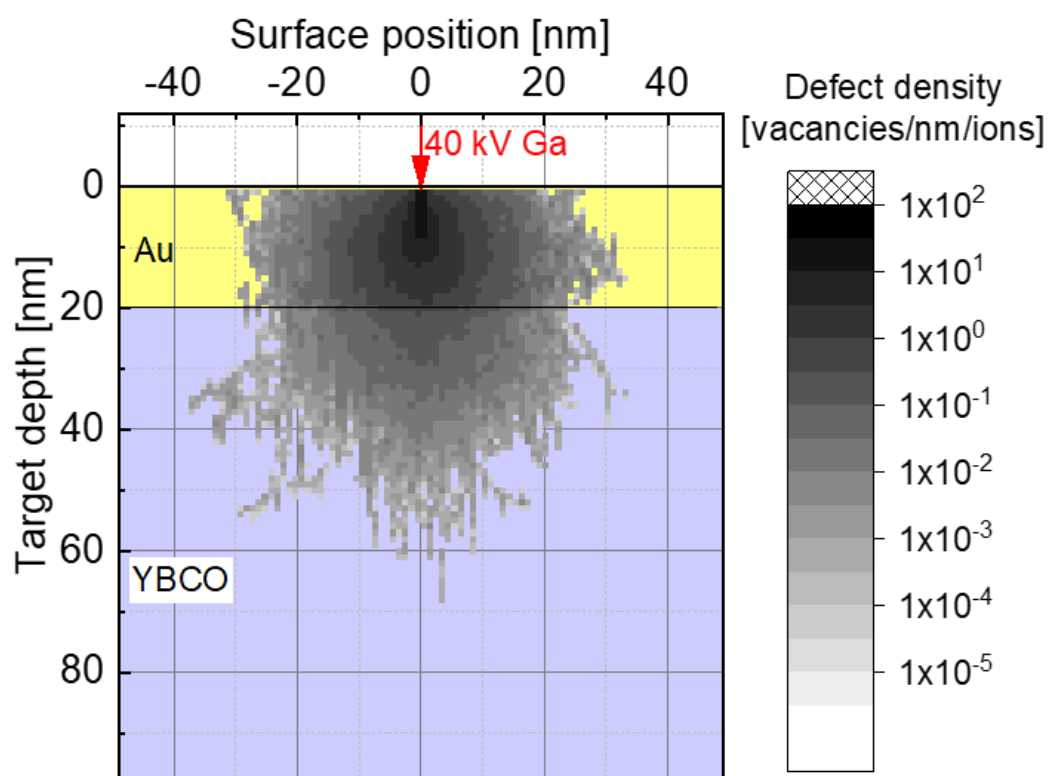
FIB 照射による高温超伝導体薄膜では、薄膜の除去に加えて、結晶構造の破壊による非超伝導化が生じる。そこで、材料内部でのイオンの散乱と欠陥生成分布を予測するため、イオンと材料の相互作用をモンテカルロ法で計算する SRIM プログラム^[45]を

使用した。Table 4.2 に、SRIM プログラムによる代表的なシミュレーション条件を示す。

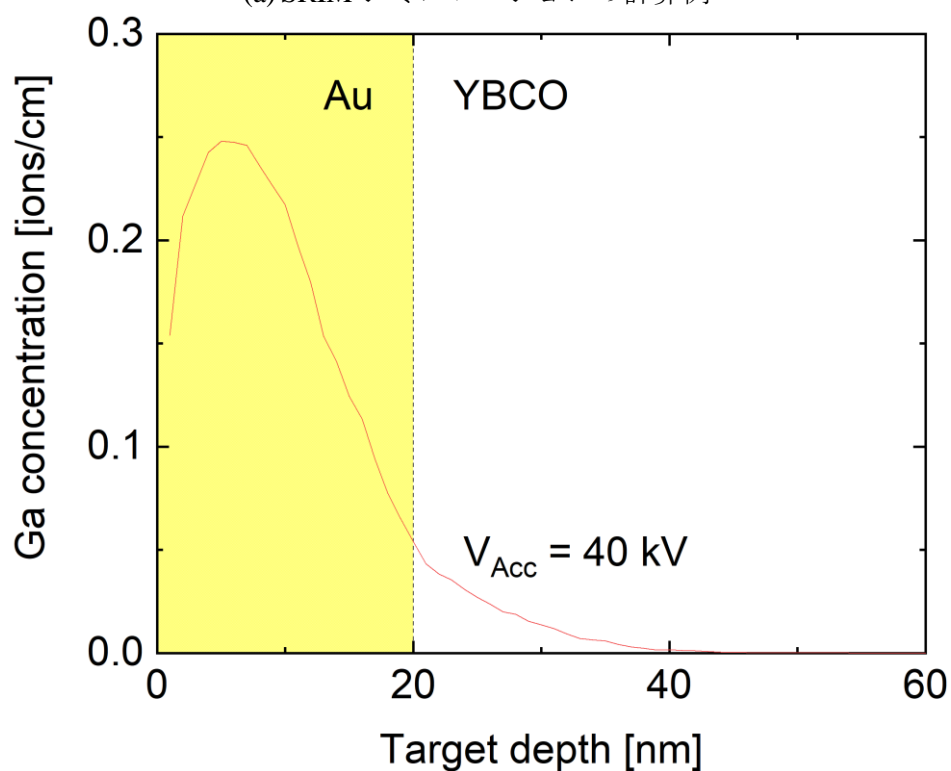
Table 4.2 代表的な SRIM シミュレーション条件.

Version	SRIM-2013.00
計算条件	Ion range calculation Full cascades
入射イオン 条件	Ion: Ga Ion angle to surface: 0° 加速電圧 : 2 – 40 keV Total ions = 10000 ions
ターゲット 条件	YBCO: Dens. = 6.7 g/cm ³ Thick. = 0 – 100 nm Au: Dens. = 19.32 g/cm ³ Thick. = 0 – 50 nm
計算結果の例	Ion range, Vacancy, Phonon, Sputter

SRIM シミュレーションでは、入射イオンの元素と入射エネルギー、ターゲットの層構成、組成および密度を設定し、設定イオン数の計算を繰り返したのち、イオンの飛程や欠陥の分布などの計算結果が出力される。Fig. 4.9 に、SRIM プログラムによってシミュレーションした膜厚 20 nm の金層で保護した YBCO に加速電圧 40 kV のガリウムイオンを照射した場合の酸素欠損欠陥分布とガリウムの飛程を示す。



(a) SRIM シミュレーションの計算例



(b) ガリウムイオンの飛程

Fig. 4.9 SRIM シミュレーション.

Fig. 4.9 (a) 膜厚 20 nm の金層で保護した YBCO に加速電圧 40 kV のガリウムイオンを

照射した場合の酸素欠損欠陥の分布を示す。ガリウムイオンは、侵入箇所から深さ方向および水平方向へ散乱し、酸素欠損を生成する。SRIM シミュレーションは、イオンが同一の座標からターゲット材料に入射すると仮定して計算を行うため、実際の FIB 照射によるイオン分布は、ビーム径を考慮する必要がある。また、(b) 深さ方向のガリウムイオンの飛程（停止位置）は、金属の深さ 6 nm で最大となり、金属を通過したイオンは YBCO 中に 20 nm 程度侵入していることがわかる。金と YBCO の密度が異なるため、材料の境界でガリウム濃度の減少率が変化している。ただし、SRIM プログラムは、ターゲット材料の結晶性を考慮していないため、特に高い c 軸配向性結晶の YBCO 層における計算結果は実際と乖離している可能性がある。

また、SRIM シミュレーションでは、入射イオン毎にはじき出された原子の個数が出力されるため、イオンによる材料のスputタリングレートを算出することができる。Table 4.3 に、SRIM シミュレーションで、算出した YBCO および金それぞれのスputタリングレートを示す。

Table 4.3 スputタリングレートの計算値.

	Sputtering rate [nm•cm ² /ion]		
V _{Acc} [kV]	5	30	40
YBCO	8.50×10^{-16}	4.21×10^{-15}	1.30×10^{-15}
Au	1.89×10^{-15}	2.98×10^{-15}	2.97×10^{-15}

軽元素が多く平均の原子量が低い YBCO のスputタリングレートは、Au と比べて約 2 倍になった。また、ターゲット材料中深くに侵入するイオン量が増加することで、加速電圧 30 kV に対して 40 kV では低下した。

4.5 YBCO 薄膜の照射量依存性評価

FIB（ビーム条件：40-1-15）による YBCO 薄膜の加工特性を評価するために、YBCO の臨界電流および抵抗の FIB 照射量依存性を評価した。Fig. 4.10 に、臨界電流密度 $J_C > 5 \text{ MA/cm}^2$ の Au 20 nm/YBCO 50 nm 薄膜の FIB（40-1-15）照射量依存性を示す。

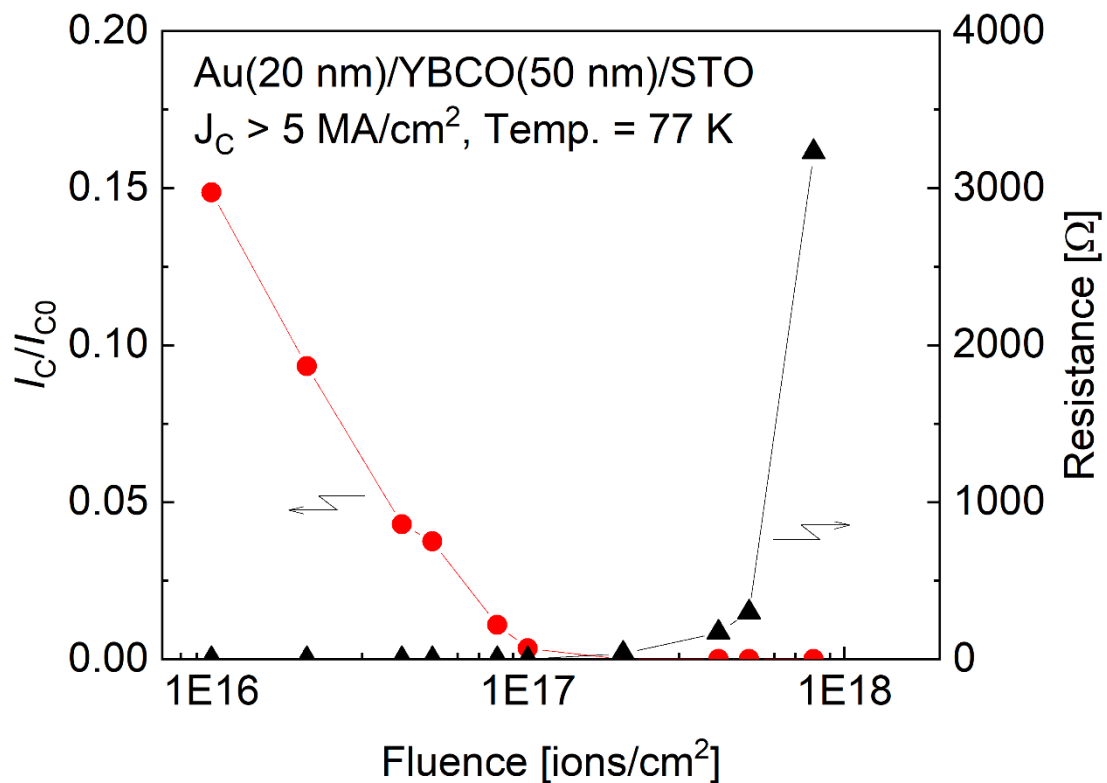
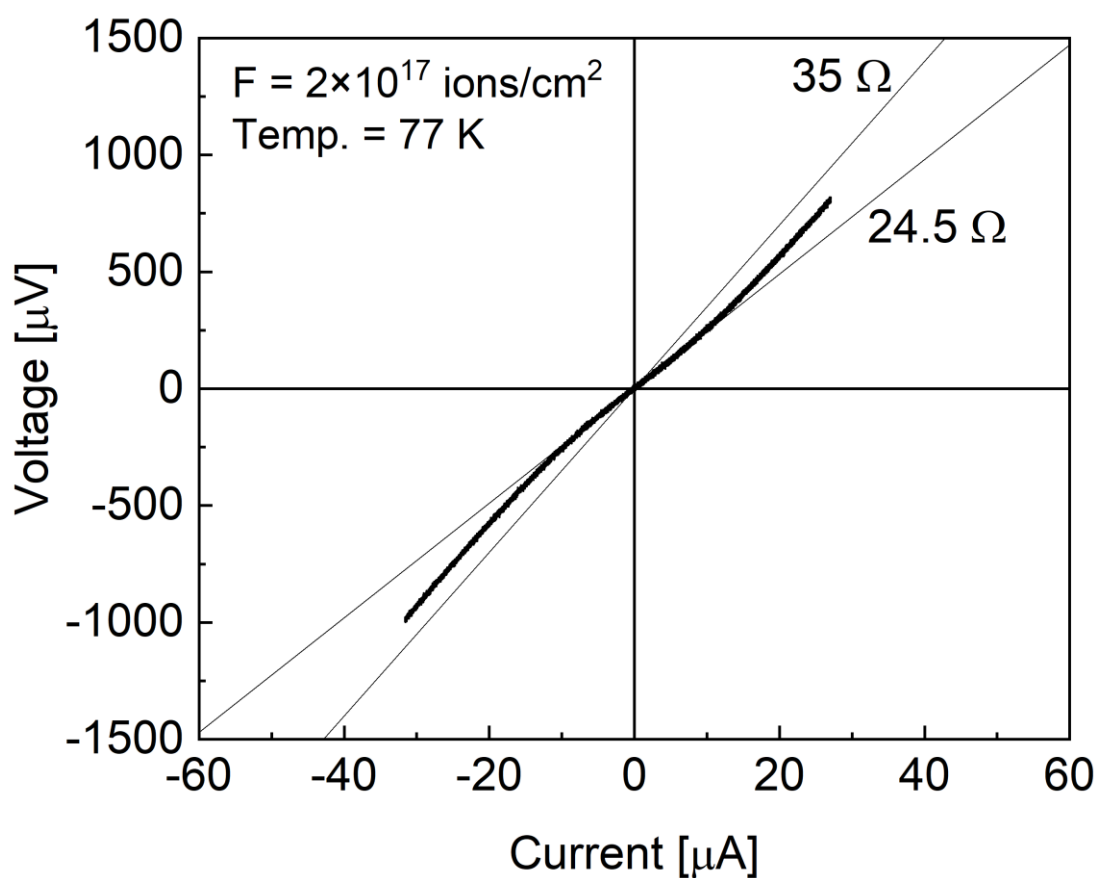
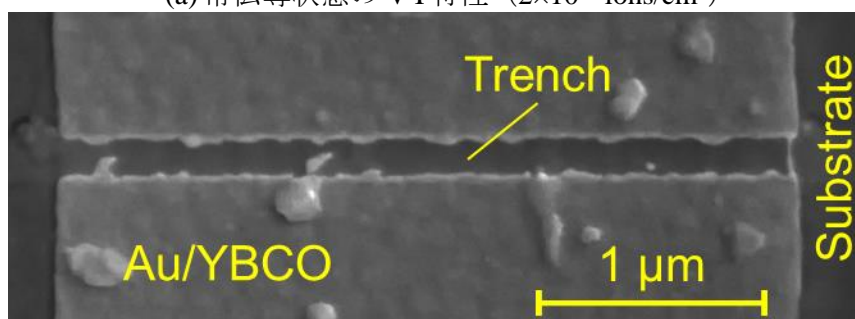


Fig. 4.10 Au 20 nm /YBCO 50 nm 薄膜の照射量依存性評価.

照射量依存性評価では、YBCO マイクロチャネル全体を FIB で走査し、照射前後の臨界電流の比 I_C/I_{C0} を算出した。 $J_C > 5 \text{ MA/cm}^2$ の Au 20 nm /YBCO 50 nm 薄膜の臨界電流は、FIB 照射により単調減少し、 $2 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ で常伝導化した。Fig. 4.11 に、常伝導化直後の照射量 $2 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ における V-I 特性と照射領域の SEM 画像を示す。



(a) 常伝導状態の V-I 特性 (2×10^{17} ions/cm²)



(b) 照射痕 (2×10^{17} ions/cm²)

Fig. 4.11 常伝導化直後の Au 20 nm /YBCO 50 nm 薄膜.

Fig. 4.11 (a) 2×10^{17} ions/cm²における V-I 特性は、残留した超伝導特性による非線形性が確認されたが、ゼロ抵抗の領域は消失した。(b) また、SEM 観察では、金保護層が消失し、YBCO 層にスパッタリングによるトレンチが形成されていることが確認できた。常伝導化後は、抵抗が急激に上昇し、 1×10^{18} ions/cm²で 3.2 kΩ に到達した。常伝導化領域の幅を 200 nm と仮定した場合の抵抗率は $0.26 \Omega \cdot \text{cm}$ で、半導体に近い特性が確認

された。

続いて、膜質の影響を確認するため、臨界電流密度の低い YBCO マイクロチャネルの照射量依存性を評価した。Fig. 4.12 に、 $J_c = 3 \text{ MA/cm}^2$ および 5 MA/cm^2 の Au20 nm /YBCO 50 nm 薄膜の照射量依存性を示す。

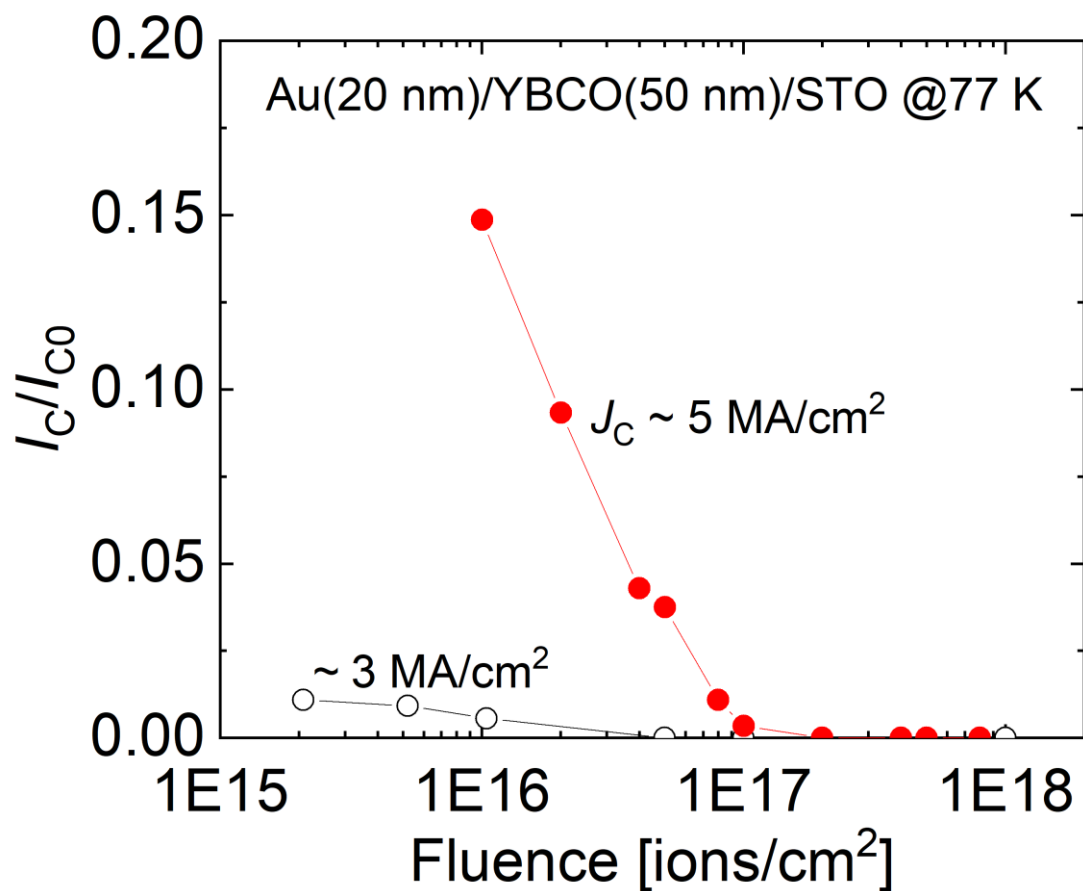


Fig. 4.12 照射量依存性に与える J_c の影響.

$J_c = 3 \text{ MA/cm}^2$ の YBCO 薄膜の臨界電流は、 $1 \times 10^{16} \sim 5 \times 10^{16} \text{ ions/cm}^2$ の間で常伝導化した。 J_c が低い 3 MA/cm^2 の YBCO 薄膜では、臨界電流の減少が速く、常伝導化照射量は、 5 MA/cm^2 の $2 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ と比較して 4 分の 1 以下に減少した。 J_c が低い YBCO 薄膜では、77 K で基板に近い領域で超伝導化しない層が存在していると予想されており、イオンの飛程より深い領域の常伝導化に影響を及ぼしたと考えられる。

続いて、膜厚の異なる YBCO 薄膜の照射量依存性を評価した。Fig. 4.13 に、膜厚 50 nm、100 nm、200 nm の YBCO 薄膜の臨界電流の照射量依存性を示す。

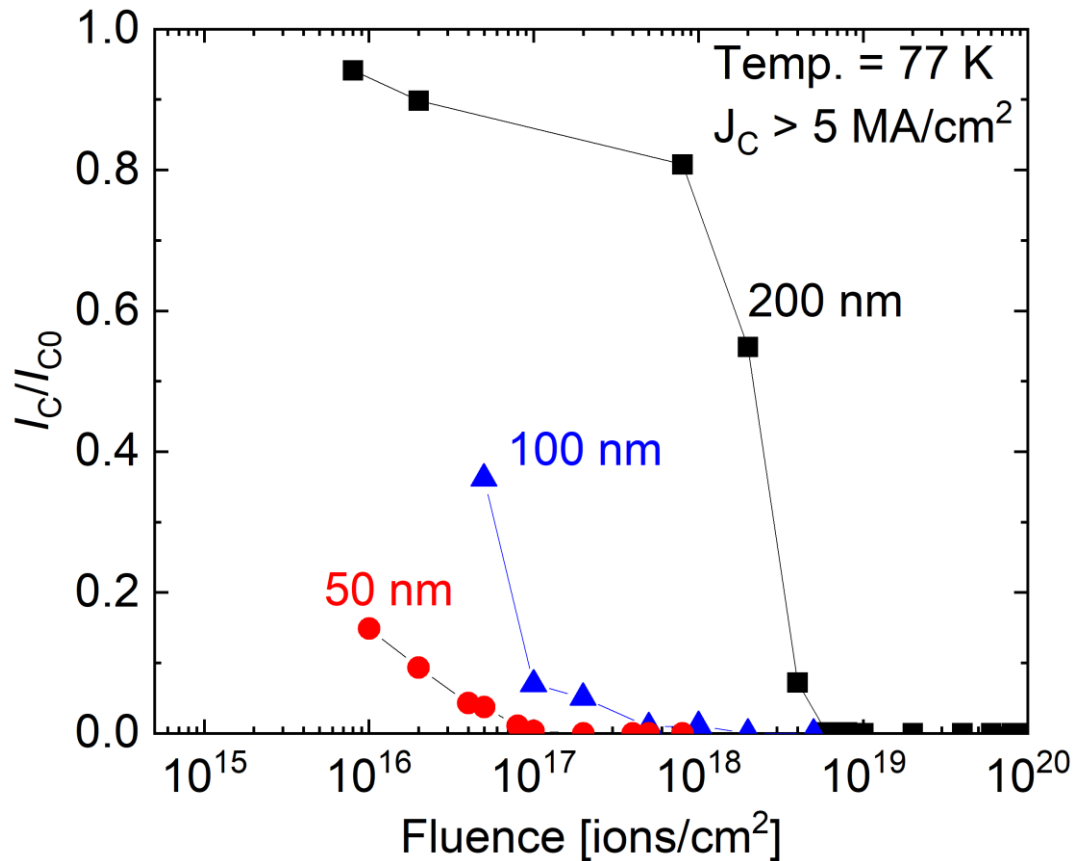


Fig. 4.13 照射量依存性の膜厚による影響.

膜厚が厚い薄膜ほど臨界電流の減少が遅く、200 nm では 6×10^{18} ions/cm² で常伝導化した。膜厚 200 nm の依存性を除いて金保護層 20 nm の YBCO 薄膜で評価したが、膜厚 200 nm の照射量は 10^{19} ions/cm² と大きいため、影響は無視した。金層による照射量依存性への影響については、次章で議論する。Fig. 4.14 に常伝導化照射量の膜厚依存性を示す。

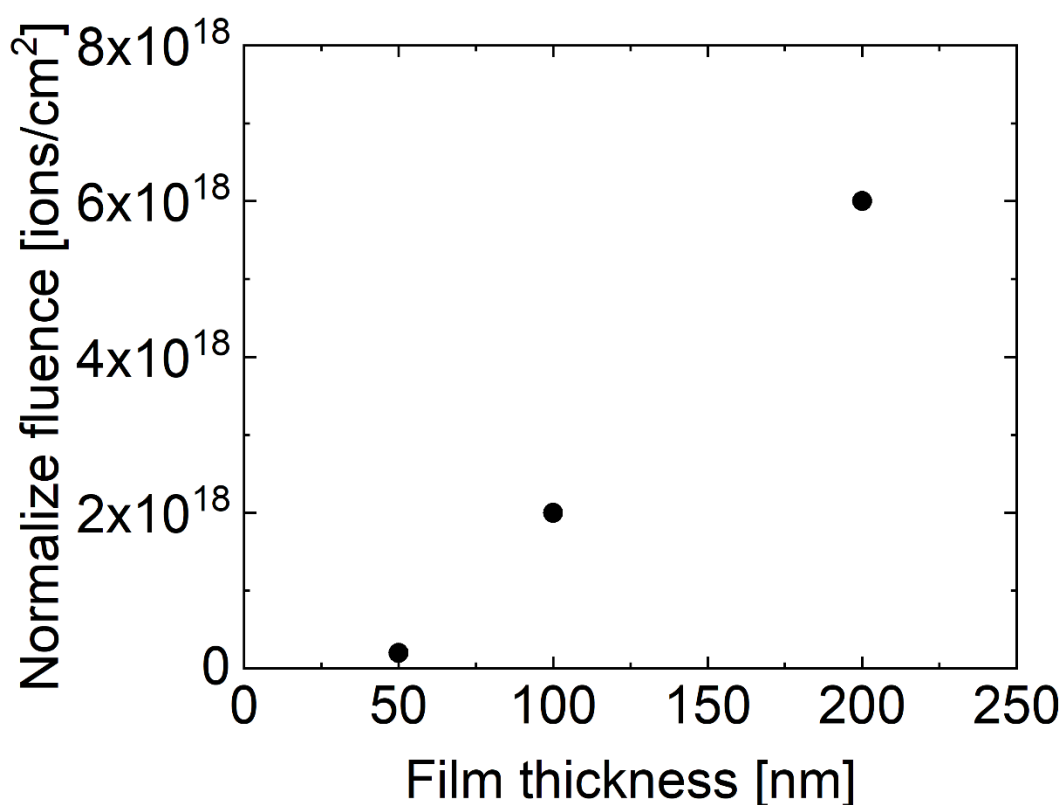


Fig. 4.14 常伝導化照射量の膜厚依存性.

常伝導化照射量は膜厚の増加に依存して高くなったが、原点は通過せず膜厚 50 nm 程度で X 軸（常伝導化照射量 $F = 0 \text{ ions/cm}^2$ ）と交わった。この結果は、イオンの飛程内が速やかに常伝導化した後、スパッタリングによる YBCO 膜厚の低下に従い徐々に常伝導化領域が広がったことを示唆し、SRIM シミュレーション結果の飛程 50 nm 程度と一致した。

4.6 金保護層の影響評価

FIB 加工に使用する膜厚の薄い YBCO 薄膜は、空気中の水分や予期しない FIB 照射からの保護、およびチャージアップ抑制のために、金保護層を積層している。しかし、金は原子量が大きく、イオンの阻止能が高いため、FIB 加工時にイオンが散乱されて加工条件がずれる可能性がある。また、金は 77 K における抵抗率が $0.5 \mu\Omega/\text{cm}^2$ と低い

ため、ナノ接合上に残留すると接合の常伝導抵抗 R_N を低下させ、特性に悪影響を与える可能性がある。そこで、金保護層が欠陥生成に与える影響や FIB でスパッタリングされる速度をシミュレーションと実験によって評価した。Fig. 4.15 に、金層内での水平方向へのイオン散乱距離の変化を示す。

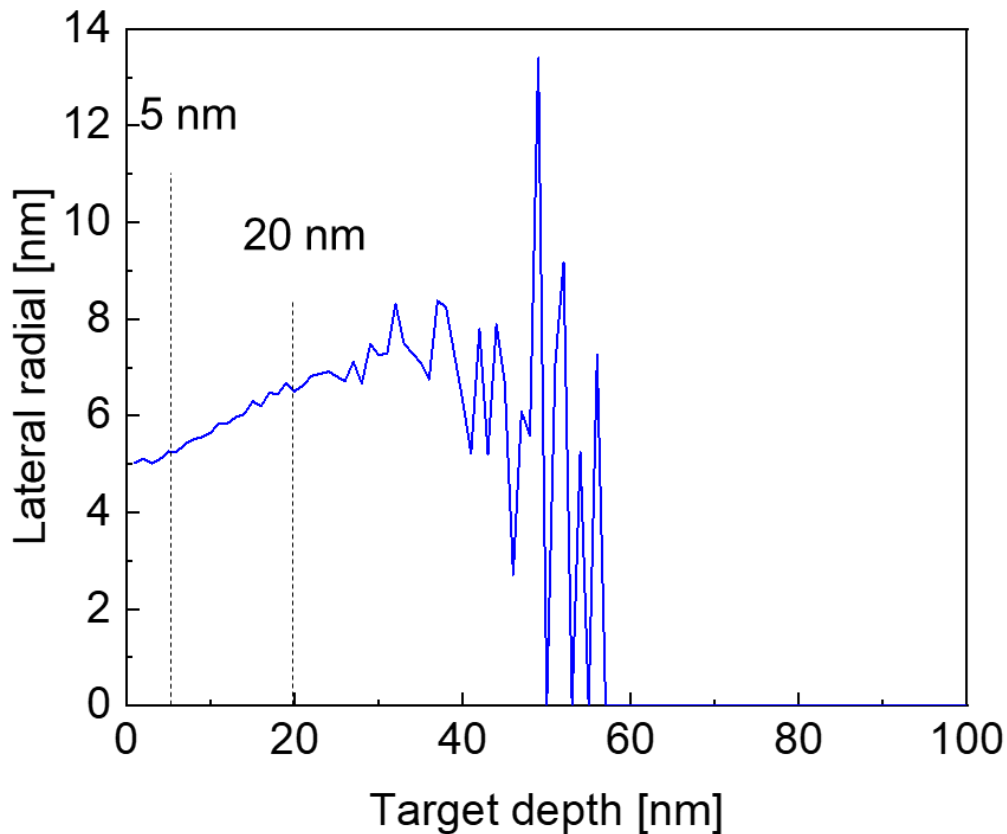
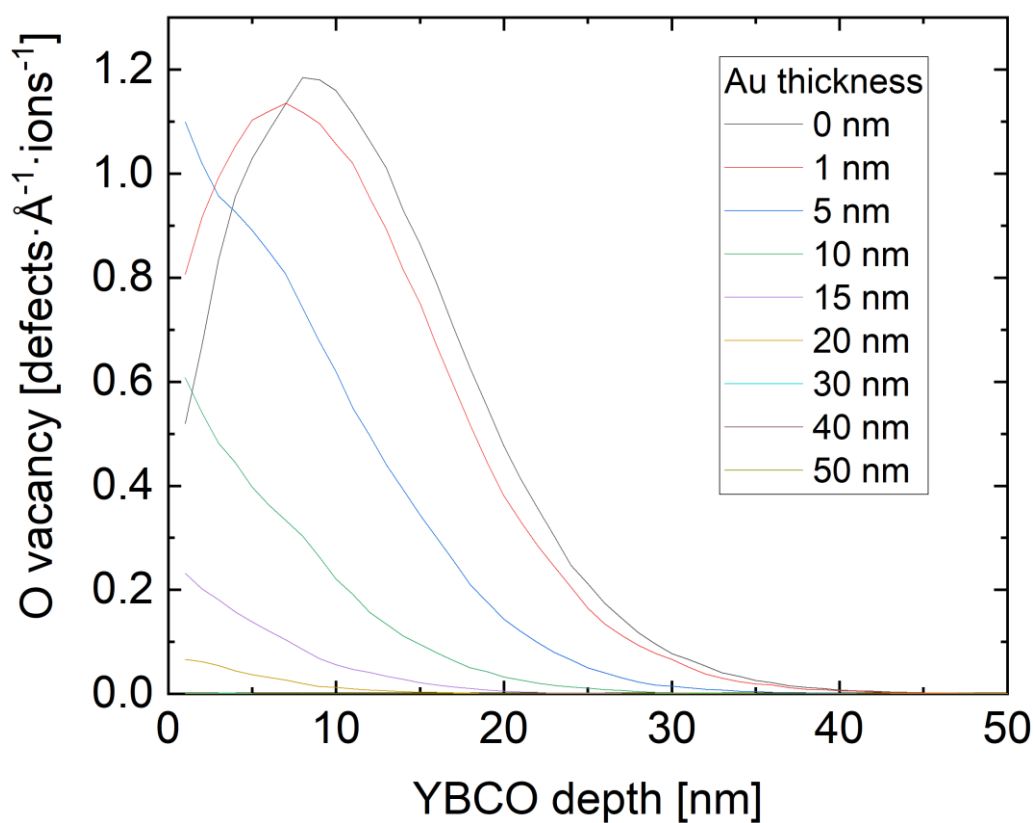
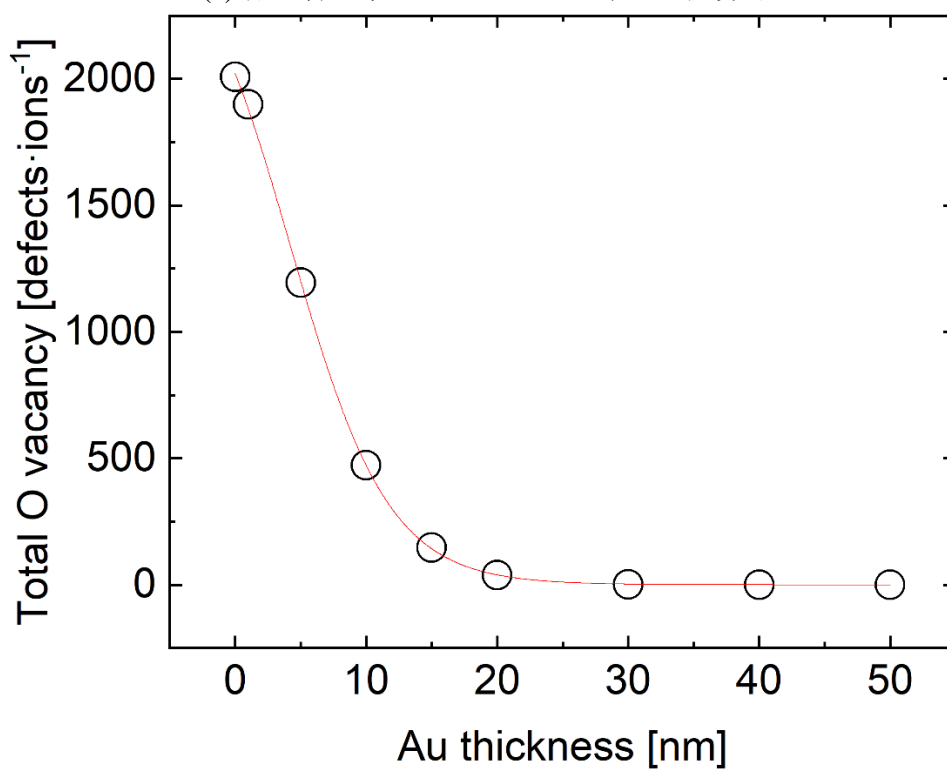


Fig. 4.15 金層内での水平方向へのイオン散乱.

イオンの侵入点から水平方向へのイオン散乱範囲は金層を 5 nm にすることで、20 nm の場合の 8 割ほどの 5 nm 程度に抑制できる可能性を示した。Fig. 4.16 に、金層の膜厚を変更した場合の YBCO 層内部における酸素欠損欠陥分布の計算結果を示す。



(a) 各金属膜厚における YBCO 中の欠陥分布



(b) YBCO 中の欠陥量の金属膜厚依存性

Fig. 4.16 金属の膜厚による酸素欠損欠陥分布への影響.

Fig. 4.16 (a) YBCO に膜厚 0 – 20 nm の金を積層した条件で SRIM シミュレーションを行

い、YBCO 中の欠陥分布のみを切り出してプロットした。金層の膜厚を増加させると、YBCO 中の欠陥濃度のピークが表層側にシフトし、YBCO 中における到達深さも低下している。(b) ここで、YBCO 中の平均欠陥濃度の金層膜厚依存性をプロットすると、金層膜厚 20 nm における欠陥量は、金層がない場合の 2 %程度まで減少することが示唆された。一方で、金層膜厚 5 nm における欠陥量は、金層がない場合の 60 %程度に維持された。また、Table 4.3 に示した加速電圧 40 kV のガリウムによる金のスパッタリング速度 2.97×10^{-15} ions/cm² から、膜厚 5 nm では照射量 1.5×10^{15} ions/cm²、20 nm では 6.2×10^{15} ions/cm² で金層が消失すると予想され、金層の与える影響もこれ以下になることが示唆された。Fig. 4.17 に、金層膜厚 5 nm および 20 nm、YBCO 膜厚 50 nm の FIB 照射量依存性を示す。

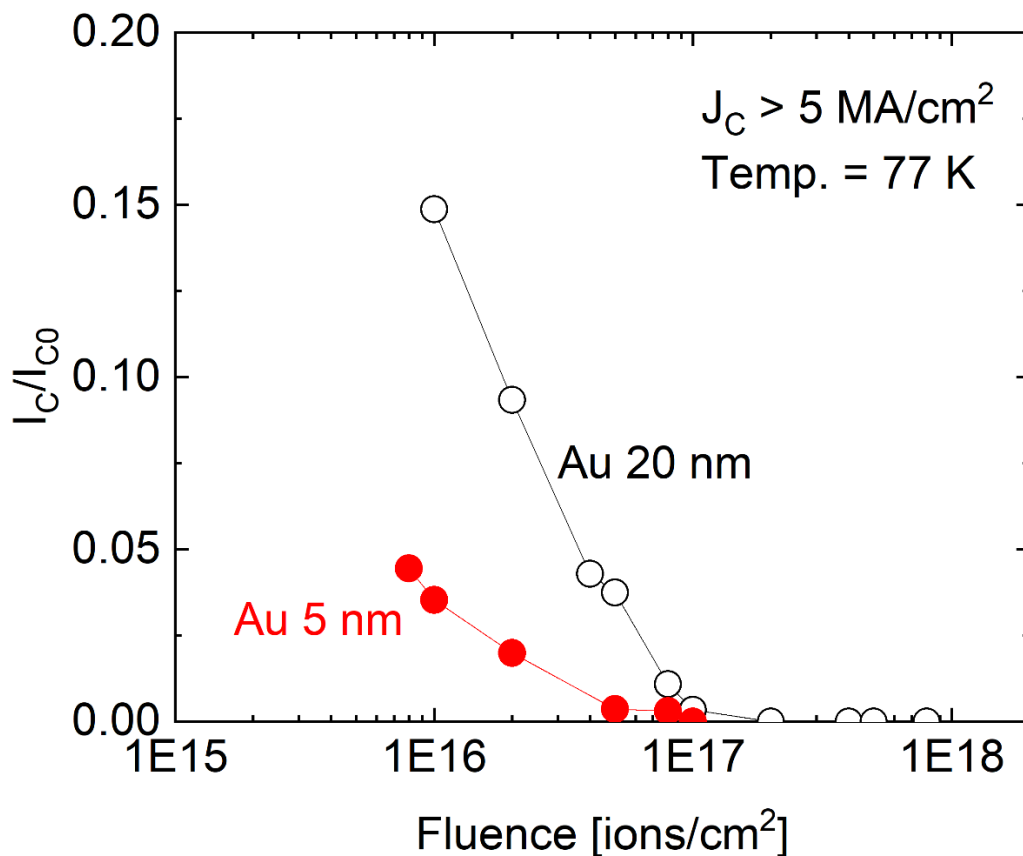


Fig. 4.17 金層膜厚 5 nm および 20 nm の照射量依存性.

Fig. 4.17 金層膜厚 20 nm を 5 nm に変更したことで、 I_c/I_{c0} の照射量依存性は低照射量側

にシフトし、常伝導化照射量の変化は 10^{16} ions/cm² 程度変化した。本研究では、金属の照射量依存性に与える影響は小さいが、ナノ接合の YBCO 層を保護が十分な場合には、散乱量を低減するために金属膜厚を 5 nm に低減することとした。

4.7 まとめ

FIB (NB5000) を使用したナノ接合およびアンチドット作製に使用するビーム条件の検討と、YBCO 薄膜の加工特性の確認を行った。NB5000 のビーム径は、加速電圧 40 kV、アパチャ径 15 μ m、でコンデンサレンズを使用した際に最も小さい $D_{80} = 30$ nm となった。YBCO 薄膜の常伝導化照射量は、YBCO 薄膜の膜厚、 J_c 、および金保護層の影響を受けて変化し、 $J_c > 5$ MA/cm² の Au 20 nm/YBCO 50 nm では 2×10^{17} ions/cm²、YBCO 200 nm では 6×10^{17} ions/cm² となった。ナノブリッジ接合の作製では、使用する薄膜の YBCO 膜厚および J_c から予想される常伝導化照射量を超える照射を行うことでブリッジ部以外を常伝導化し、ダメージ接合では、臨界電流が残留する照射量を選択することとした。臨界電流が低下したマイクロチャネルは、膜厚方向に超伝導層が狭められた Dayem ブリッジ接合や薄い常伝導障壁を有する SNS 接合に近い特性を示すと予想されており、ダメージ接合として 5 章で特性評価結果について示した。

第5章 FIB によるナノ接合型 SQUID の作製

5.1 はじめに

本章では、YBCO 薄膜を膜厚方向に狭めるダメージ接合と横幅を狭めるブリッジ接合の作製と特性の評価について述べる。ダメージ接合については、照射量依存性評価に用いたサンプルを使用した。一方で、ブリッジ接合については、ブリッジ幅や照射量に加えて、薄膜の臨界電流密度や膜厚による影響も評価した。また、2 種類のナノ接合を用いて SQUID を作製し、その特性を比較した。

5.2 ナノ接合および SQUID の特性評価法

I. 電流電圧 (V-I) 特性

ナノ接合および SQUID の V-I 特性評価 (J_c 評価とは異なる実験系) では、液体窒素冷却下で三角波の電流を流した際の電圧を四端子法で観測した。ナノ接合が電圧を生じることなく流すことができる電流の大きさを臨界電流 I_c 、V-I 特性が線形に変化する電流領域での抵抗値を常伝導抵抗 R_N とする。また、SQUID の場合は、接合が二並列になっているため、それぞれ $2I_c$ 、 $R_N/2$ と表記する。

II. シャピロステップの確認

ナノ接合が AC ジョセフソン効果を示していることを確認するため、ナノ接合に外部アンテナからマイクロ波を印加し、V-I 特性に現れる電圧ステップを観測した。接合が AC ジョセフソン特性を示している場合、マイクロ波出力を増加すると V-I 特性のゼロ電圧領域が減少し、電圧 V_S のステップが出現する。 V_S は、マイクロ波の周波数 f_{RF} に一意に依存し、 $V_S = \Phi_0 \times f_{RF}$ で求めることができる。

III. 磁束電圧 (V- Φ) 特性

SQUID の V- Φ 特性評価では、コイルから SQUID の膜面に垂直方向に磁場を印加

し、 $2I_c$ を超えるバイアス電流 I_{bias} を流して SQUID 両端の電圧変化を測定した。

SQUID が磁束量子干渉を示している場合、SQUID 中の磁束量に対して周期的に電圧が変化する。このとき、電圧出力の振幅を ΔV 、周期を $1/M_f$ とする。

5.3 ダメージ接合の特性評価

ダメージ接合は、FIB（ビーム条件：40-1-15 により YBCO 層の上部から常伝導化し、臨界電流を低減して作製した。Fig. 4.10 に示した $J_c = 5 \text{ MA/cm}^2$ の Au 20 nm/YBCO 50 nm マイクロチャネルに FIB 照射したサンプルのうち、 I_c が $100 \text{ } \mu\text{A}$ 以下になったマイクロチャネルについて、AC ジョセフソン効果の確認を行った。Fig. 5.1 に、照射量 $1 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ で走査して作製したダメージ接合の V-I 特性を示す。

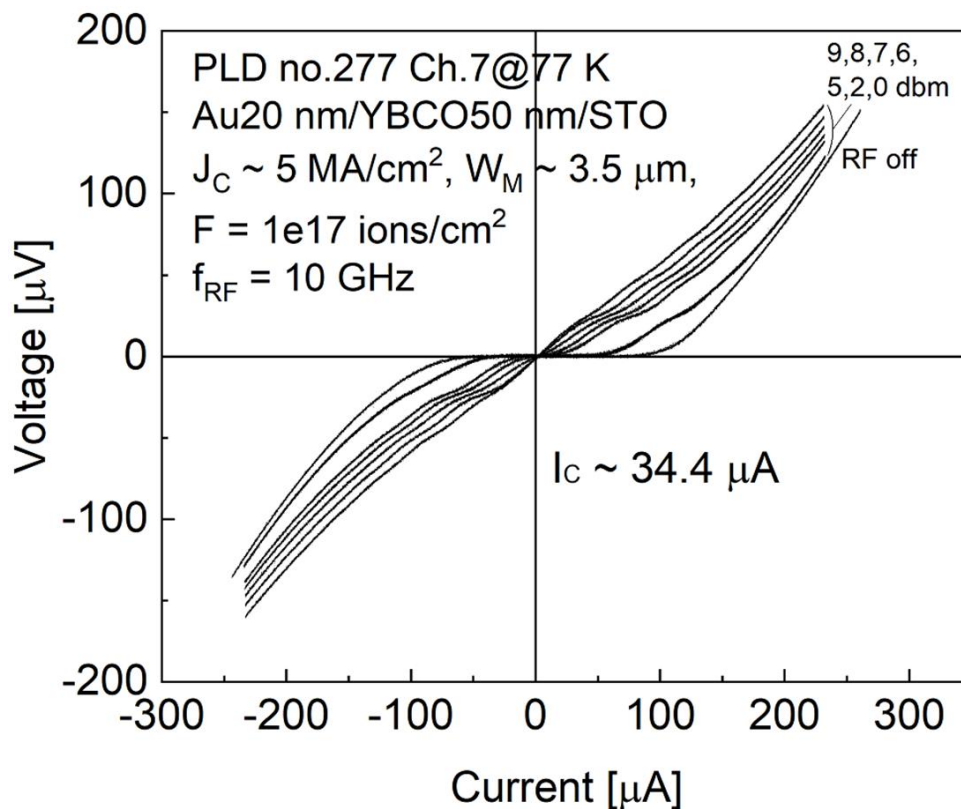


Fig. 5.1 ダメージ接合の V-I 特性.

常伝導化照射量 2×10^{17} ions/cm² に対して、 1×10^{17} ions/cm² の照射により、 I_c は照射前の 0.3 % に相当する $34.4 \mu\text{A}$ に減少した。このダメージ接合に 10 GHz のマイクロ波を照射したところ、 $V_s = 20.1 \mu\text{V}$ に一致するステップが確認することができた。しかし、ステップは不明瞭で、確認できる段数も 2 – 3 段と少ない。V-I 特性のラウンディング（電圧の立ち上がりが緩やかになる現象）の原因については、電流に含まれる量子ノイズ（熱ノイズ）が知られているが、77 K において予想されるノイズ量 - $I_{th} = 2\pi k_B T / \Phi_0 \sim 3.2 \mu\text{A}$ と比較しても大きい^[46]。また、常伝導抵抗についても、 $R_N \sim 0.8 \Omega$ と、従来のバイクリスタル型の数 Ω から 10Ω 程度と比べて低い。Fig. 5.2 に、ダメージ接合の SEM 画像を示す。

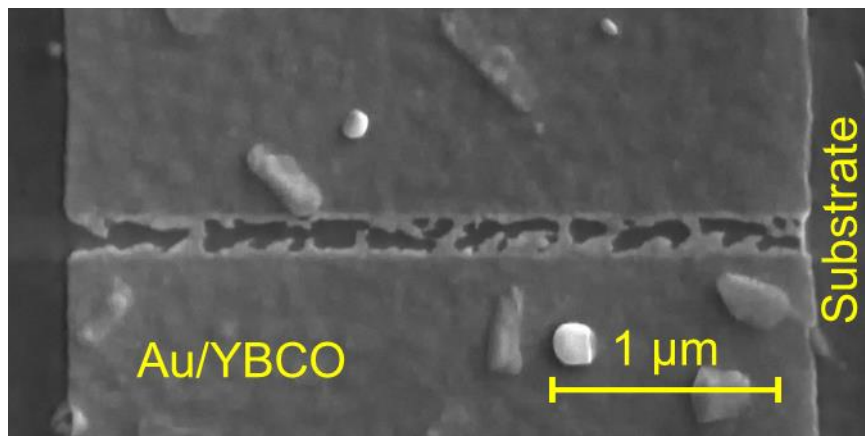


Fig. 5.2 ダメージ接合の SEM 画像.

SEM 画像からは、膜面の凹凸を反映して照射領域の金層が部分的に残留した不均一な構造が確認された。ビーム径の細く走査回数が少ない条件で加工すると、表面の凹凸が増幅されることが知られており、YBCO 表面の結晶粒に由来する形状が反映されたと考えられる。また、ジョセフソン接合の構造の不均一性は、ジョセフソン効果を示さない漏れ電流（Excess current）の増加によって V-I 特性をひずませる^[47]。これらの効果は、シャピロステップを不明瞭にするとともに、 R_N を低下させる可能性がある。

5.4 ブリッジ接合の作製条件の検討

5.4.1 ブリッジ接合の作製手順

ナノブリッジは、YBCO マイクロチャネルを常伝導化照射量以上の FIB（ビーム条件：40-1-15）で狭め、 I_c を低減することで作製した。Fig. 5.3 に、ナノブリッジ作製手順を示す。

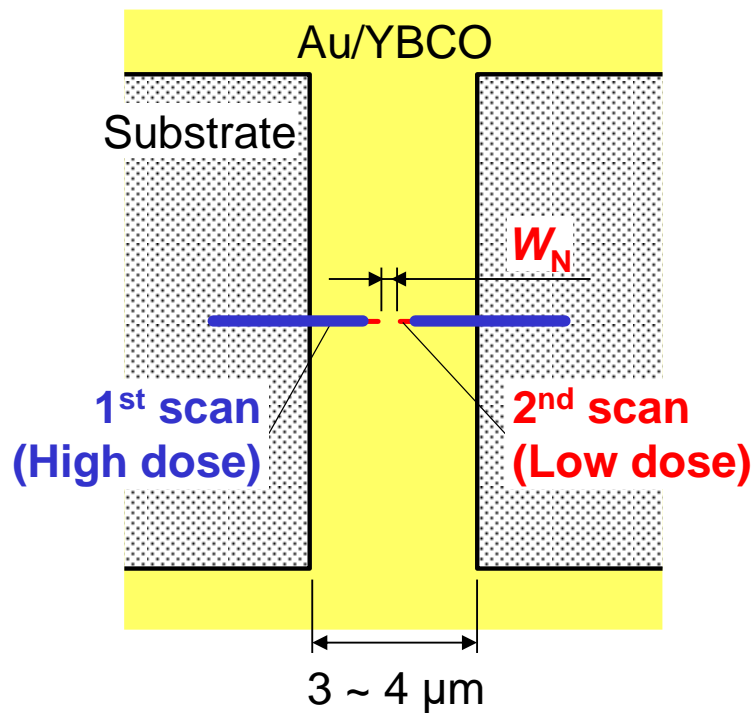


Fig. 5.3 ブリッジ接合の照射条件.

ブリッジ接合の作製は、高照射量と低照射量の二回の照射で作製した。一回目は、常伝導化照射量に対して十分に高い $10^{18} \text{ ions/cm}^2$ 台で、ナノブリッジの設計幅 W_N から $200 - 500 \text{ nm}$ の位置まで照射して確実に常伝導化するとともに、薄膜中に埋没した析出物などの影響を低減した。二回目の照射では、イオンの散乱による常伝導化領域の拡大を抑制するために、より常伝導化照射量に近い照射で W_N まで常伝導化を行った。

Fig. 5.4 に、作製したナノブリッジ接合の SEM 画像を示す。

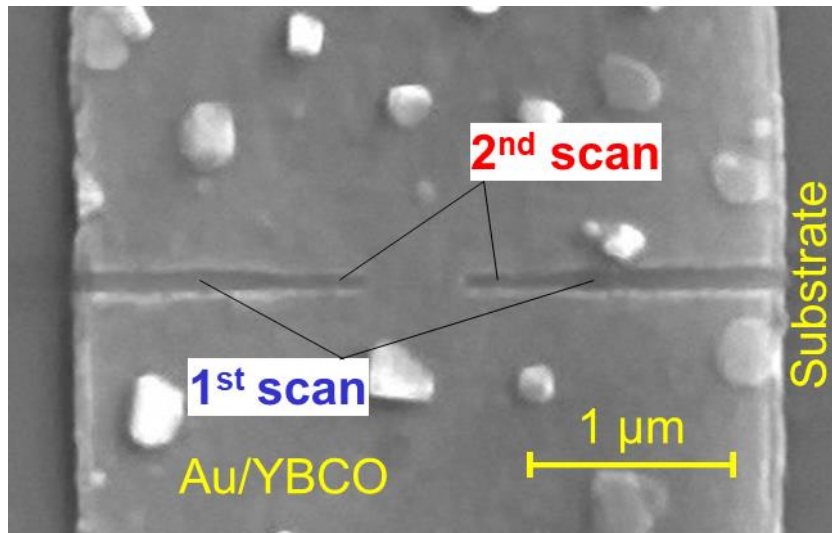


Fig. 5.4 ブリッジ接合の SEM 画像.

作製したブリッジ接合の SEM 画像からは、ブリッジに近くより照射量の少ない領域でトレンチ幅が細いことが確認できる。本論文内では、ブリッジ作製条件は、ブリッジ幅を決定する二回目の照射量で示した。ただし、析出物の影響が少ない一部の薄膜については、一回目の照射を省略している。

5.4.2 ブリッジ幅依存性の評価

ブリッジ接合の I_c は、ブリッジの設計幅からイオンの散乱によって常伝導化領域が拡大することで減少する。Fig. 5.5 に、 $J_c = 5 \text{ MA/cm}^2$ の Au 20 nm/YBCO 50 nm マイクロチャネルに照射量 $3 \times 10^{17} - 6 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ で作製したブリッジ接合の I_c の W_N 依存性を示す。

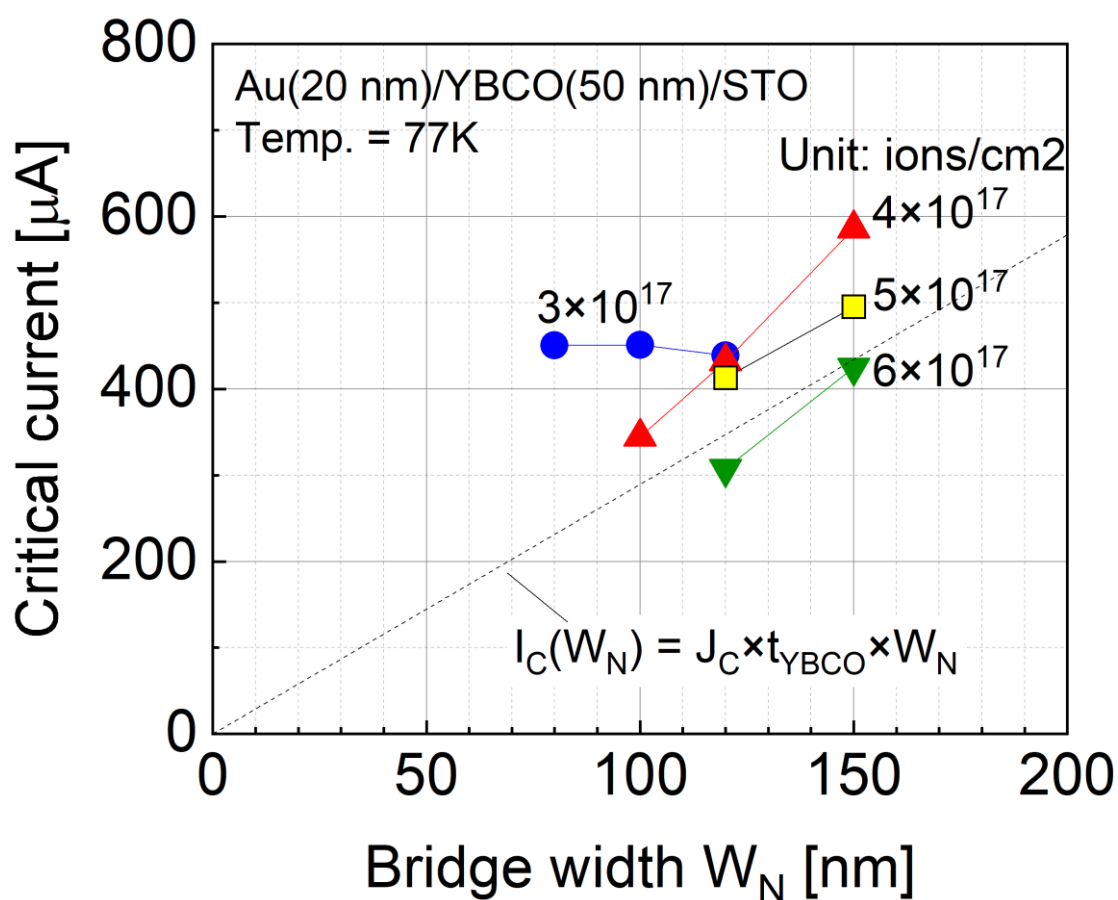


Fig. 5.5 YBCO 膜厚 50 nm ブリッジ接合の臨界電流のブリッジ幅依存性.

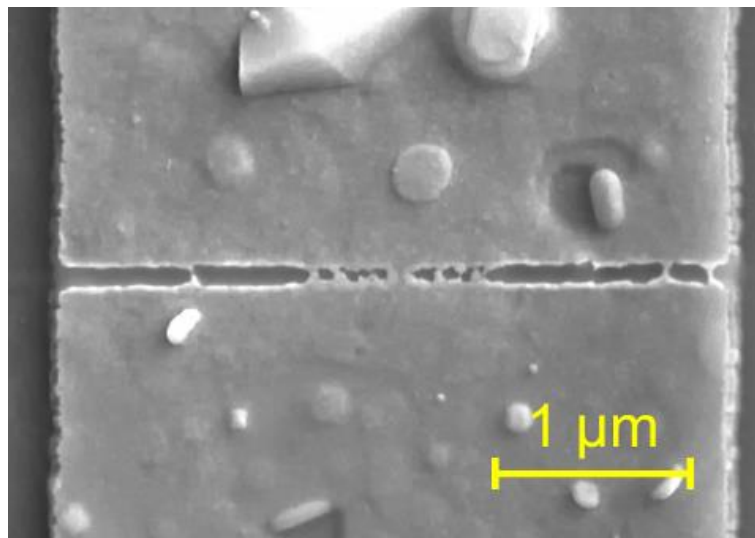
照射量 $4 \times 10^{17} - 6 \times 10^{17}$ ions/cm² のブリッジの I_C は、 W_N に依存して直線的に低下した。

グラフ中の破線は W_N の設計値から計算した理想的なブリッジの I_C で、 $4 \times 10^{17} - 6 \times 10^{17}$

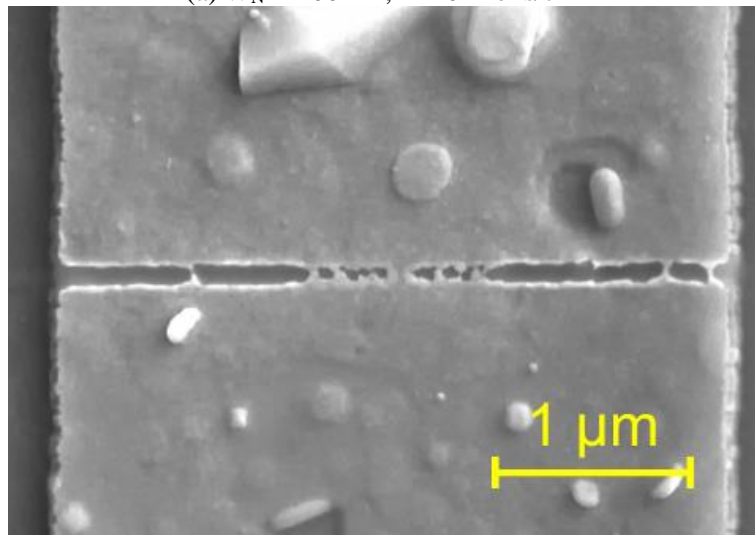
ions/cm² のブリッジでは、同様の傾向を示していることが確認された。一方で、照射量

3×10^{17} ions/cm² のブリッジは、 W_N に対して有意な I_C の変化が確認できなかった。 Fig.

5.6 に接合部の SEM 画像を示す。



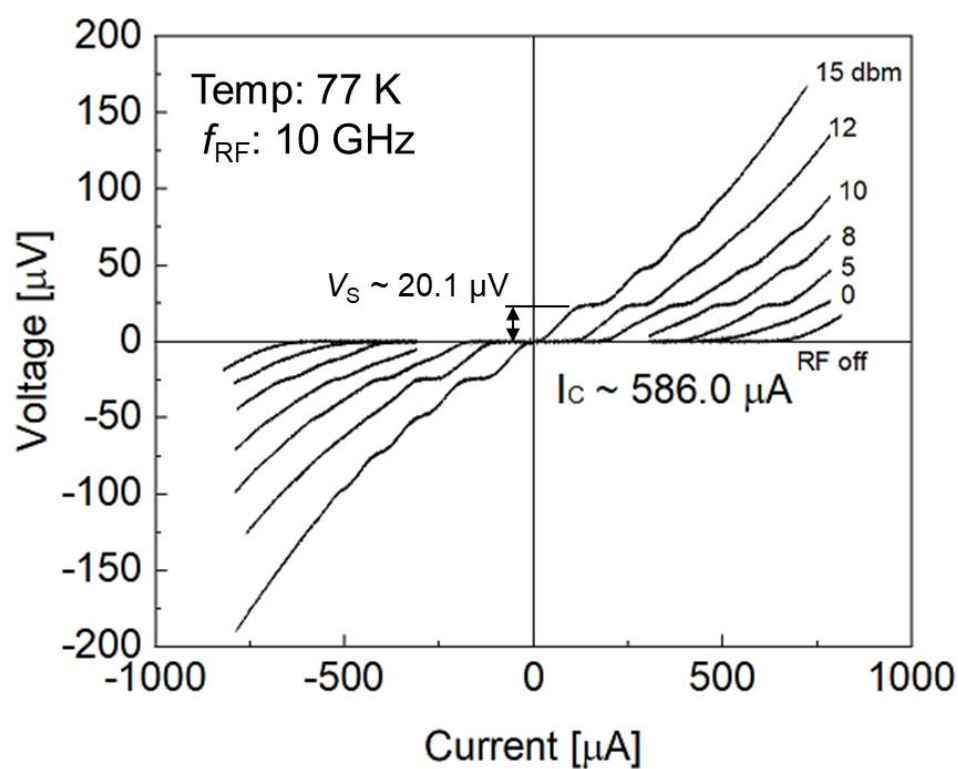
(a) $W_N = 100 \text{ nm}$, $4 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$



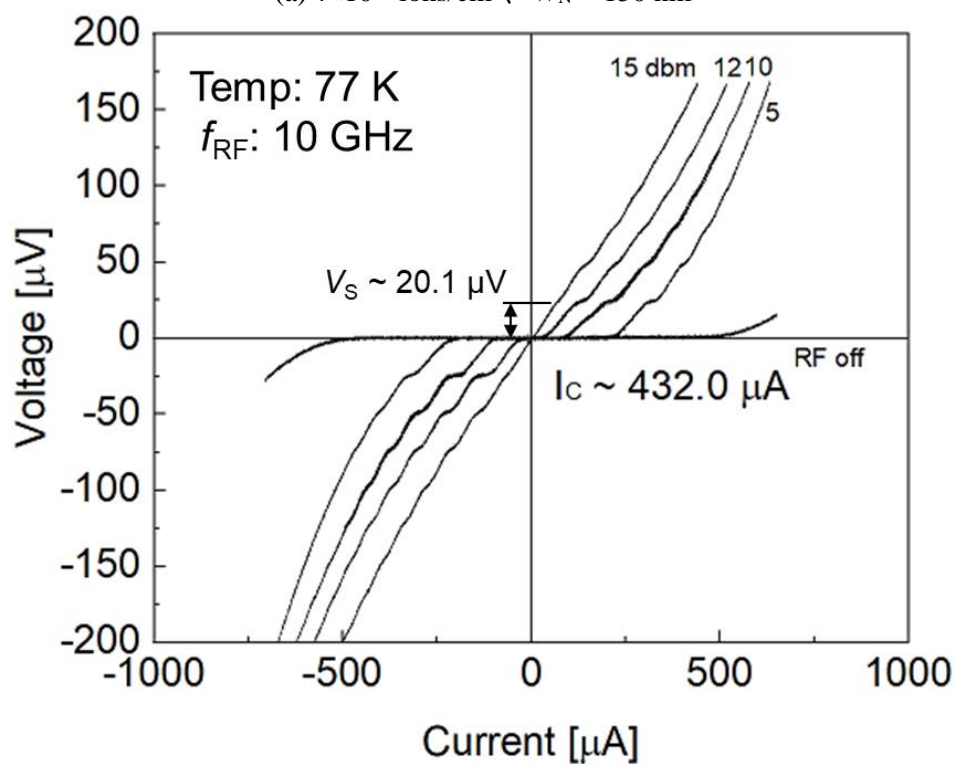
(b) $W_N = 100 \text{ nm}$, $3 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$

Fig. 5.6 YBCO 膜厚 50 nm ブリッジ接合の SEM 画像.

Fig. 5.6 (a) $4 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ の照射領域では、金層が概ね剥離されているが、(b) $3 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ ではほとんど除去されていないことが確認された。 $3 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ が常伝導化に不十分で、二回目の照射によるブリッジの加工が不完全であった可能性がある。続いて、これらのブリッジ接合について、マイクロ波を照射し、AC ジョセフソン接合の確認を行った。Fig. 5.7 および Fig. 5.8 に、代表的なブリッジ接合の V-I 特性を示す。

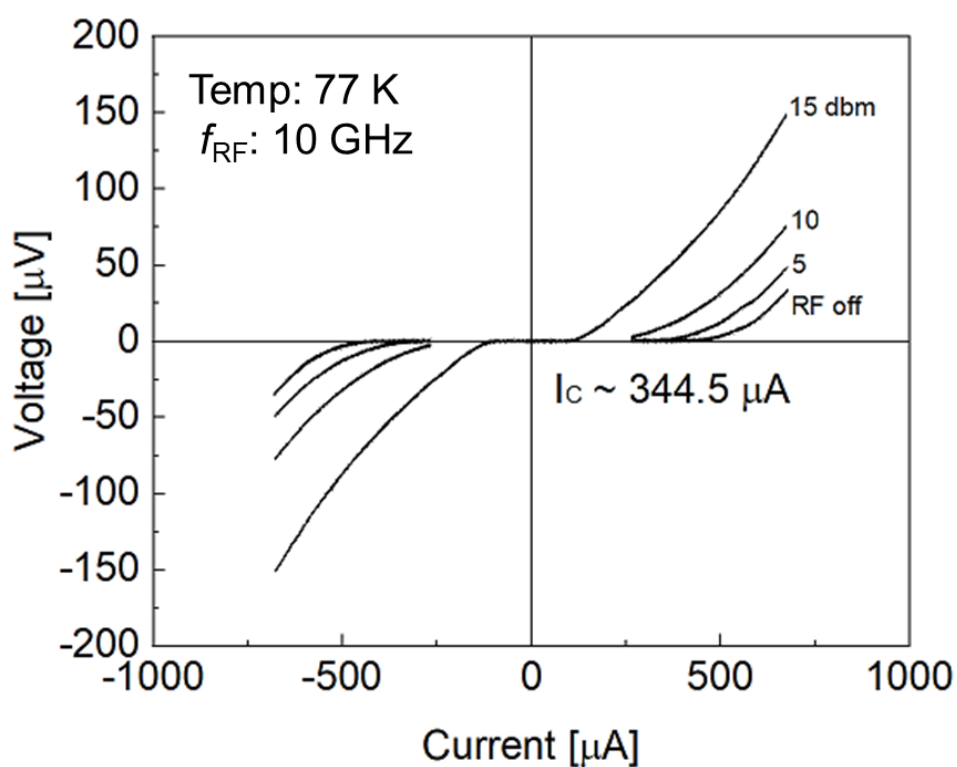


(a) 4×10^{17} ions/cm², $W_N = 150$ nm

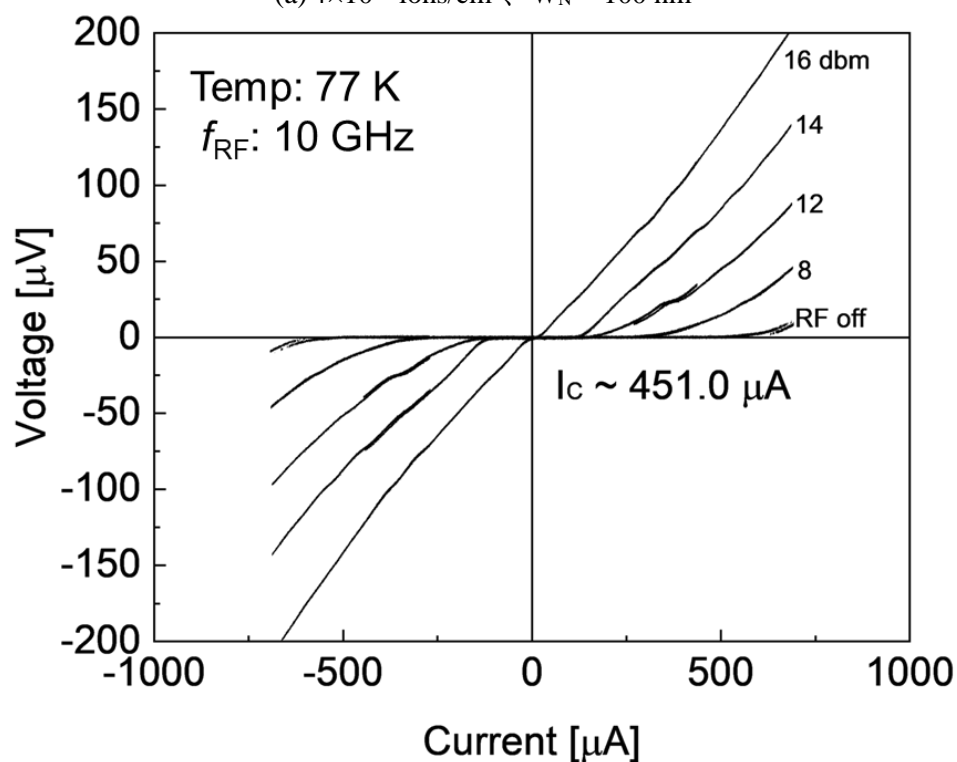


(b) 4×10^{17} ions/cm², $W_N = 120$ nm

Fig. 5.7 YBCO 膜厚 50 nm ブリッジ接合の V-I 特性 (1) .



(a) 4×10^{17} ions/cm², $W_N = 100$ nm



(b) 3×10^{17} ions/cm², $W_N = 100$ nm

Fig. 5.8 YBCO 膜厚 50 nm ブリッジ接合の V-I 特性 (2) .

Fig. 5.7 (a) 照射量 4×10^{17} ions/cm²、 $W_N = 150$ nm および(b) $W_N = 120$ nm のブリッジは、明瞭なシャピロステップを示した。一方で、Fig. 5.8 (a) から幅の狭い $W_N = 100$ nm では、ステップは確認できなかった。また、(b) 3×10^{17} ions/cm²、 $W_N = 100$ nm のブリッジは、照射量 4×10^{17} ions/cm²、 $W_N = 120$ nm の接合 (Fig. 5.7 (b)) と同程度の I_c となったが、ステップは不明瞭であった。接合の I_c が大きく、常伝導抵抗の正確な値の確認はできていないが、マイクロ波照射時の V-I 特性の変化から、ブリッジ幅の減少に依存して R_N が増加していることが示唆された。以上の結果から、ブリッジ断面の構造を考察した。Fig. 5.9 に、種々の照射条件とブリッジ断面の構造の関係を示す。

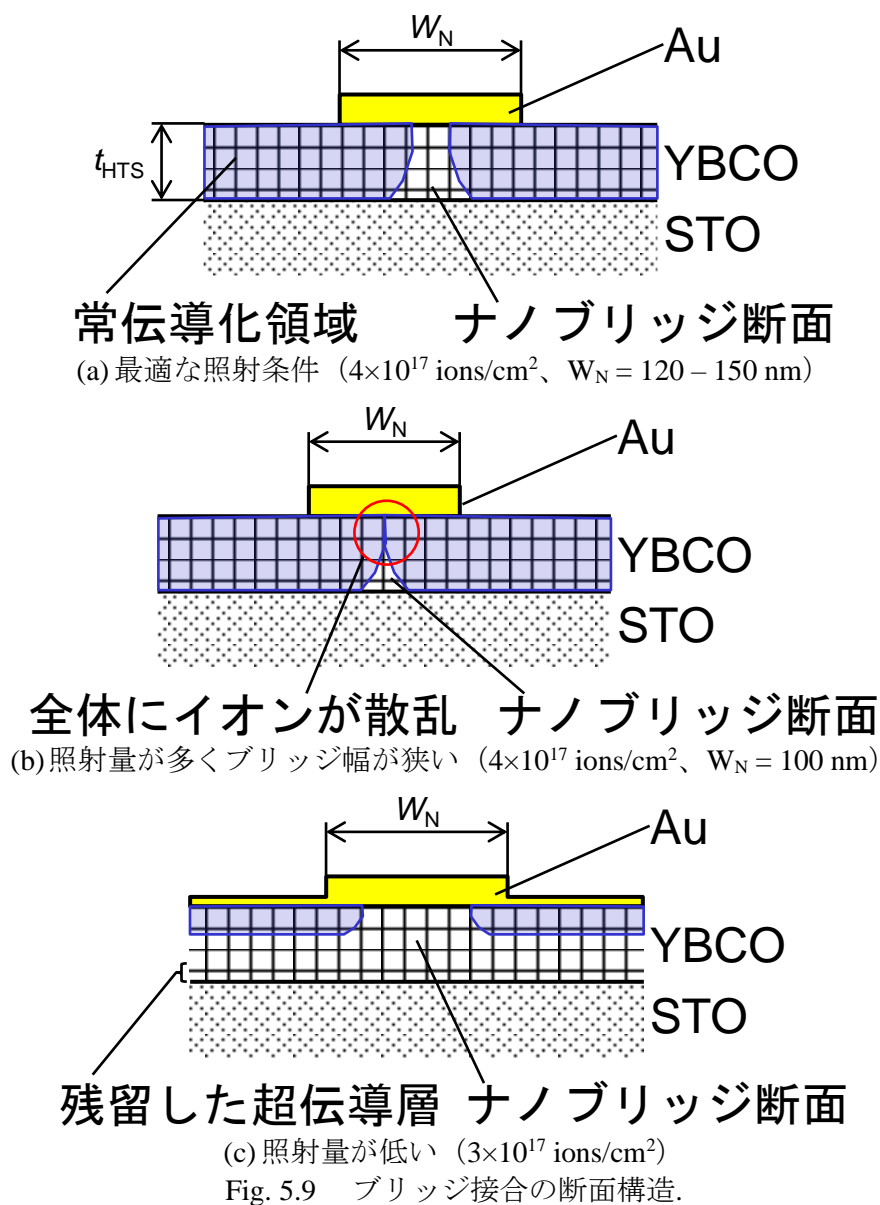


Fig. 5.9 (a) 最適な照射条件では、イオン散乱によるダメージが少ない超伝導化するブリッジ断面が広く、汚染が少ない均一な断面が得られている。一方で、(b) 照射量が多いかブリッジ幅が狭い場合、イオンの散乱による汚染がブリッジ断面に及び、ジョセフソン効果を示す電流が減少する。また、(c) 照射量が低い場合は、照射領域の下部に超伝導層が残留し、 I_c が W_N 依存性を示さない。これらの結果から、ブリッジ接合作製においては、散乱イオンによるダメージを低減する必要があることが示唆された。

しかし、通常の SQUID 磁気センサに用いられる接合の I_c が数十 μA となるのに対して、今回作製したブリッジ接合の I_c は数百 μA と大きい。

5.4.3 HTS 薄膜の臨界電流密度による影響評価

臨界電流密度の低い $J_c = 3 MA/cm^2$ でブリッジを作製し、ブリッジ幅依存性を評価した。Fig. 5.10 に、 $J_c = 3 MA/cm^2$ の Au 20 nm/YBCO 50 nm マイクロチャネルに照射量 $5 \times 10^{16} - 1 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ で作製したブリッジ接合の I_c の W_N 依存性を示す。

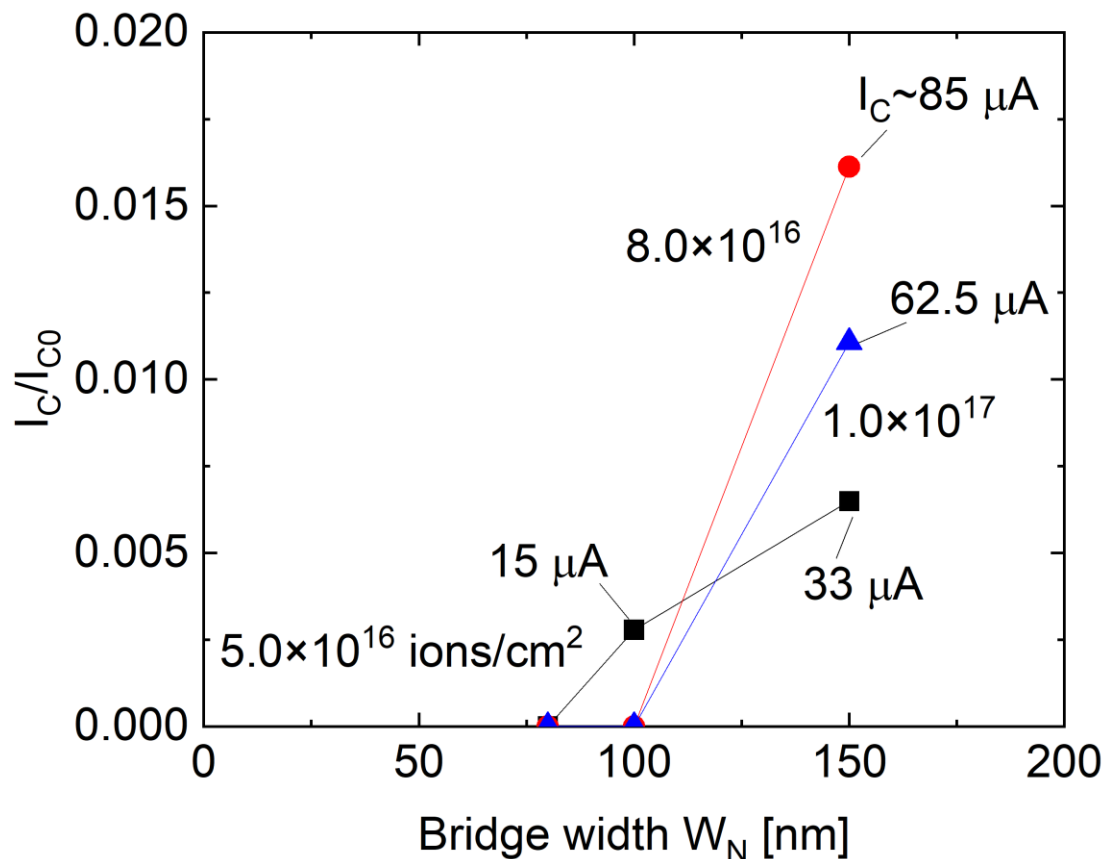


Fig. 5.10 YBCO 50 nm、 $J_c = 3 MA/cm^2$ の臨界電流のブリッジ幅依存性.

$J_c = 3 MA/cm^2$ のブリッジ接合の I_c/I_{c0} は、ブリッジ幅 $W_N = 80 - 150 nm$ の照射量依存性は不明確で、制御性が悪いことを示唆した。Fig. 5.11 に、 $F = 5 \times 10^{16} \text{ ions/cm}^2$ 、 $W_N =$

150 nm のブリッジの V-I 特性を示す。

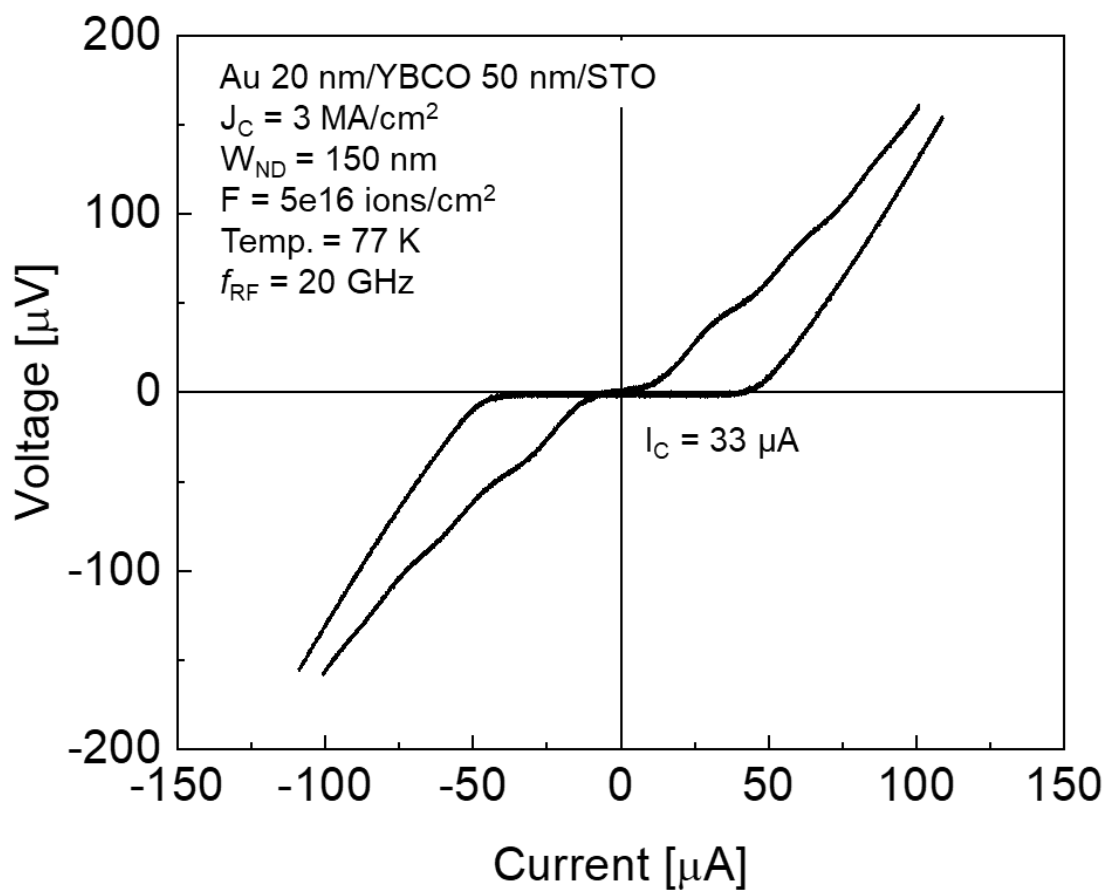


Fig. 5.11 $J_C = 3 \text{ MA/cm}^2$ のブリッジ接合.
YBCO 50 nm、 $F = 5 \times 10^{16} \text{ ions/cm}^2$ 、 $W_N = 150 \text{ nm}$

Fig. 5.11 $F = 5 \times 10^{16} \text{ ions/cm}^2$ 、 $W_N = 150 \text{ nm}$ のブリッジでは、SQUID 磁気センサに適用可能な $I_C = 33 \mu\text{A}$ を示し、マイクロ波照射に対してシャピロステップを示した。これらの結果から、 J_C が低い薄膜でもブリッジ接合は作製可能であるが、 I_C の制御が困難となる可能性が示唆された。

5.4.4 HTS 膜厚による影響の評価

YBCO 薄膜の膜厚を 100 nm に変更し、ブリッジ接合の作製を行った。Fig. 5.12 に、

膜厚 100 nm で作製したブリッジ接合の I_C/I_{C0} のブリッジ幅依存性を示す。

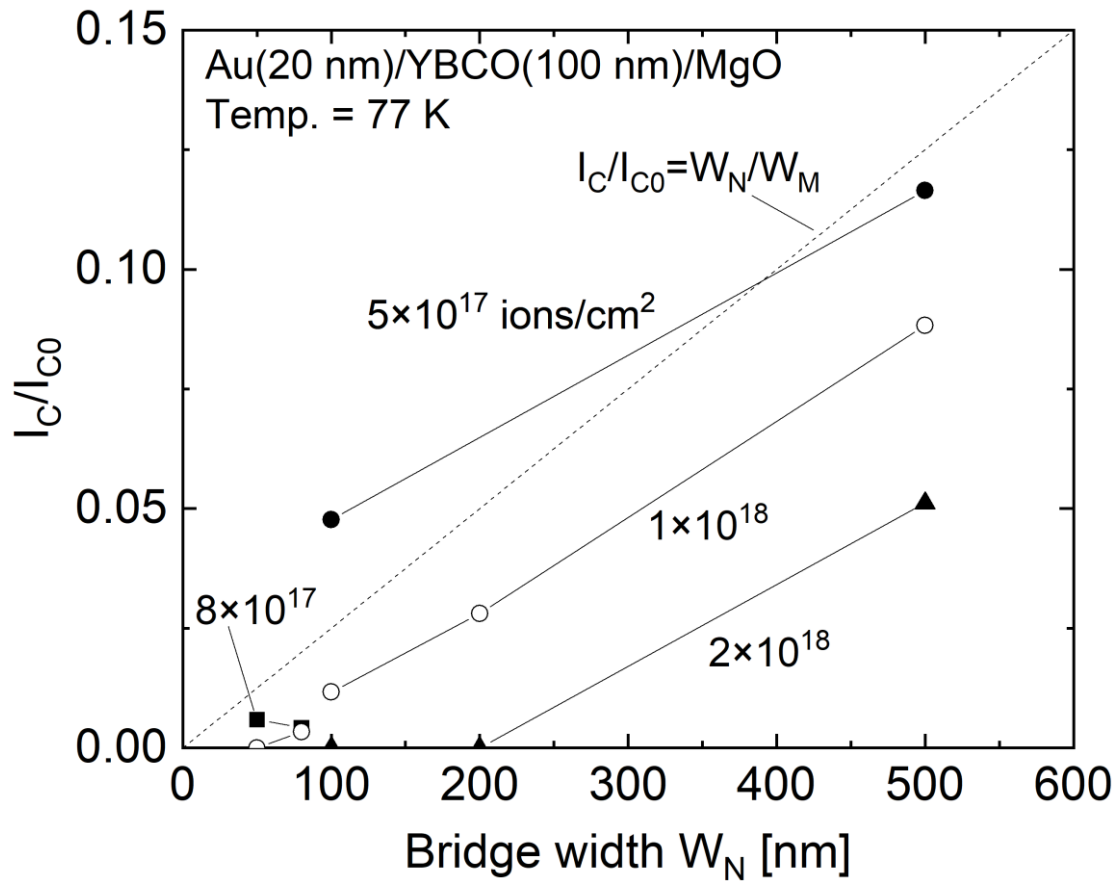


Fig. 5.12 YBCO 膜厚 100 nm の照射量依存性.

膜厚 100 nm、 $J_C = 3.1$ MA/cm² のブリッジは、常伝導化照射量に合わせて 10^{18} ions/cm² 台で作製した。 I_C/I_{C0} は、 W_N に対して直線的に増加したが、100 nm 以下では依存性が乱れ、制御が困難となった。Fig. 5.13 に、 $F = 10^{18}$ ions/cm²、 $W_N = 80$ nm のブリッジ接合の V-I 特性を示す。

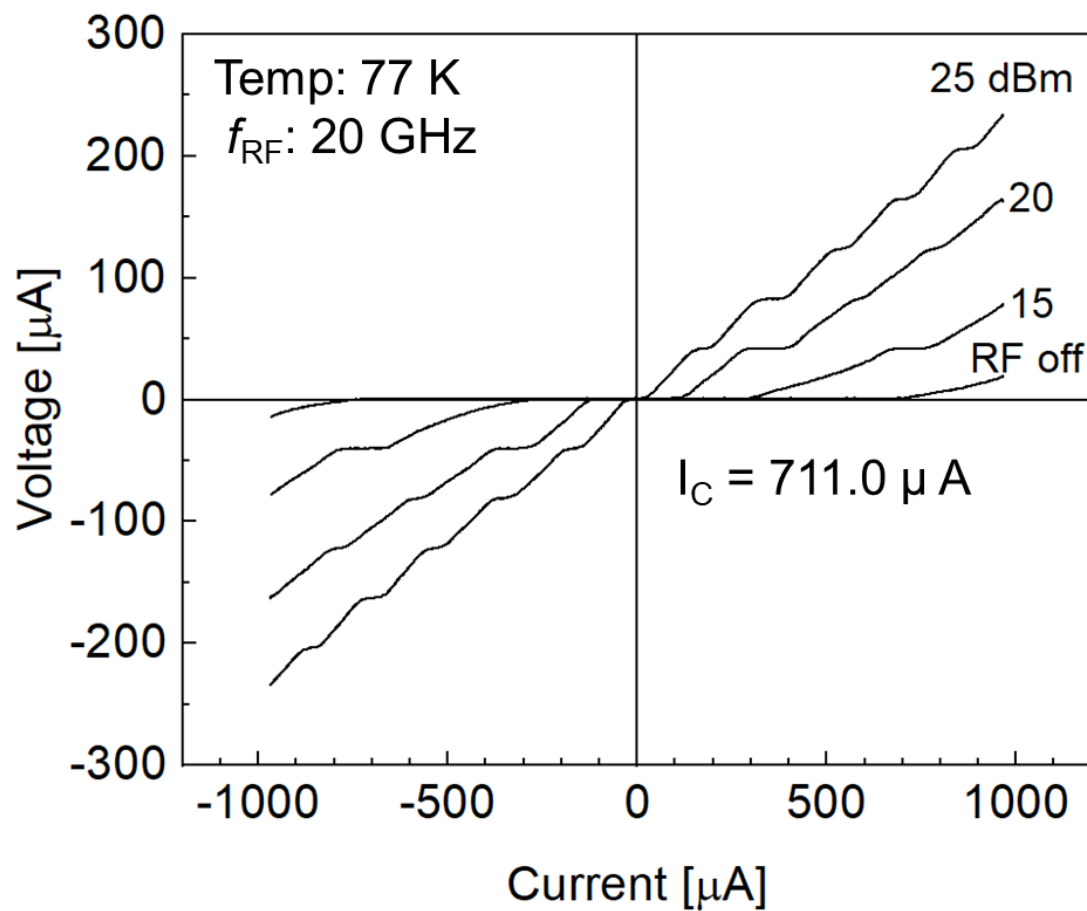


Fig. 5.13 膜厚 100 nm のブリッジ接合.
 $F = 10^{18} \text{ ions/cm}^2$ 、 $W_N = 80 \text{ nm}$

$F = 10^{18} \text{ ions/cm}^2$ 、 $W_N = 80 \text{ nm}$ のブリッジは明瞭なシャピロステップを示したが、臨界電流は $I_C = 711 \mu\text{A}$ と大きくなった。理想的なブリッジ断面を維持した状態で SQUID 磁気センサに使用可能な数十 μA にするためには、 $F = 10^{18} \text{ ions/cm}^2$ では $W_N = 20 \text{ nm}$ 以下にする必要があり、より制御が困難になると予測される。

5.5 ナノ接合型 SQUID の作製と評価

5.5.1 ダメージ接合型 SQUID

フォトリソグラフィとアルゴンイオンミリングで作製した YBCO リングパターンに、FIB 照射でナノ接合を作製し、SQUID 動作の実証を行った。Fig. 5.14 に、SQUID 作製に使用した SQUID リングの形状を示す。

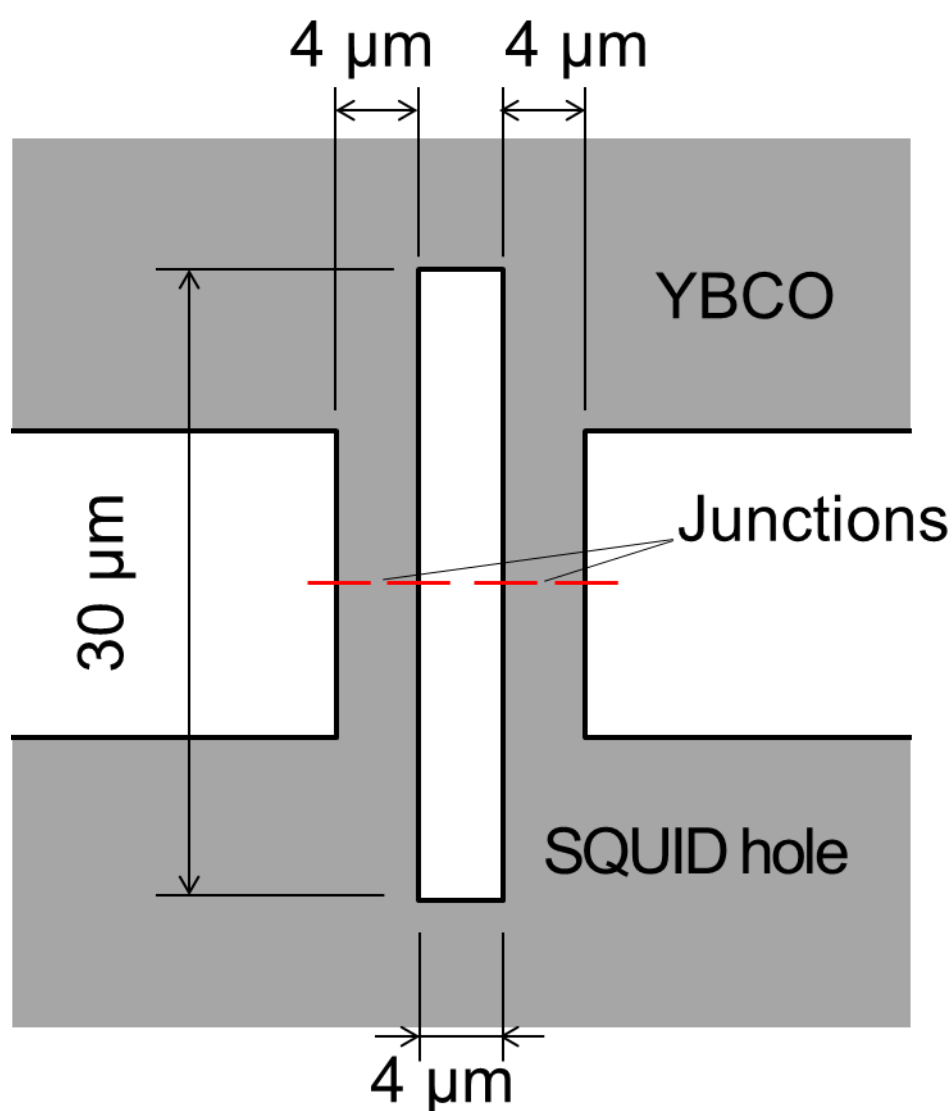


Fig. 5.14 SQUID の形状.

SQUID パターンは $L30\ \mu\text{m} \times W4\ \mu\text{m}$ のリングと 2 つの幅 $3\text{--}4\ \mu\text{m}$ のマイクロチャネルを

有している。ナノ接合は、2つのマイクロチャネルにそれぞれ FIB で作製し、DC-SQUID を作製した。Fig. 5.15 に、SQUID アレイのフォトマスクパターンを示す。

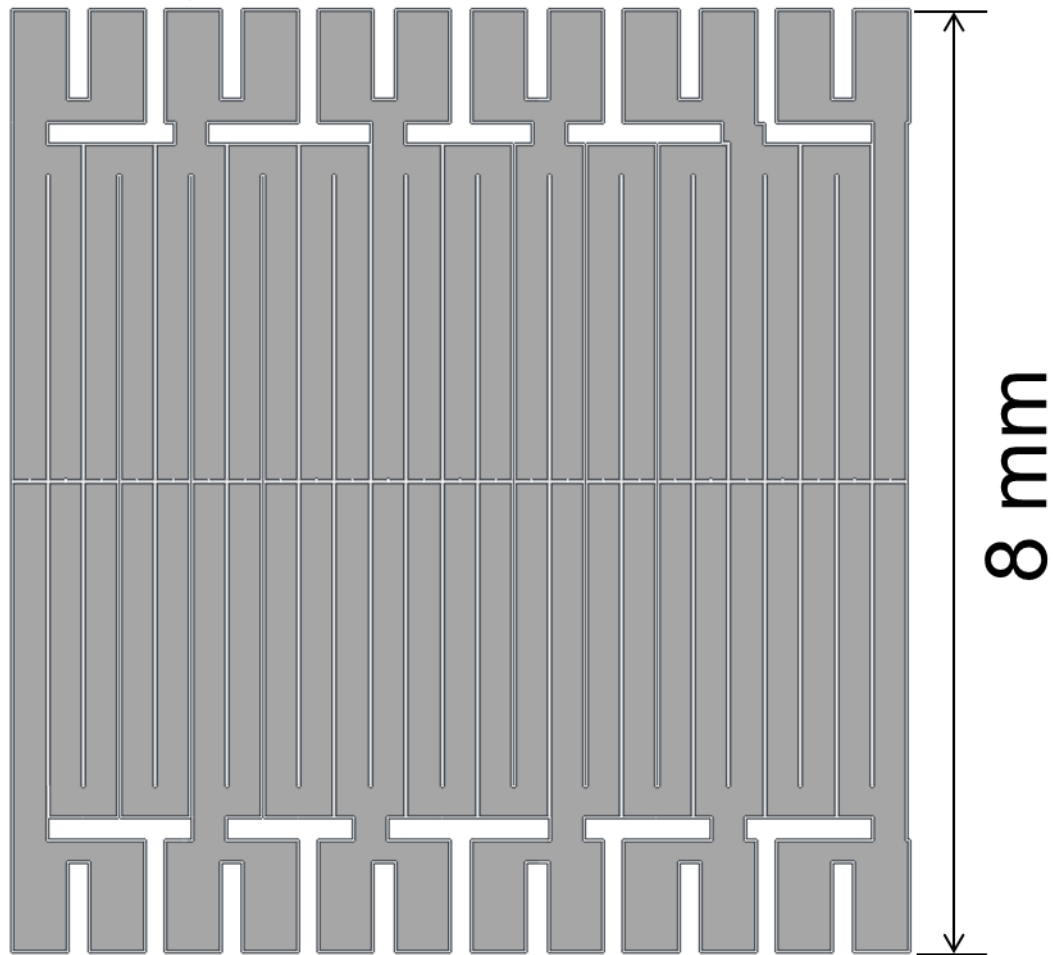
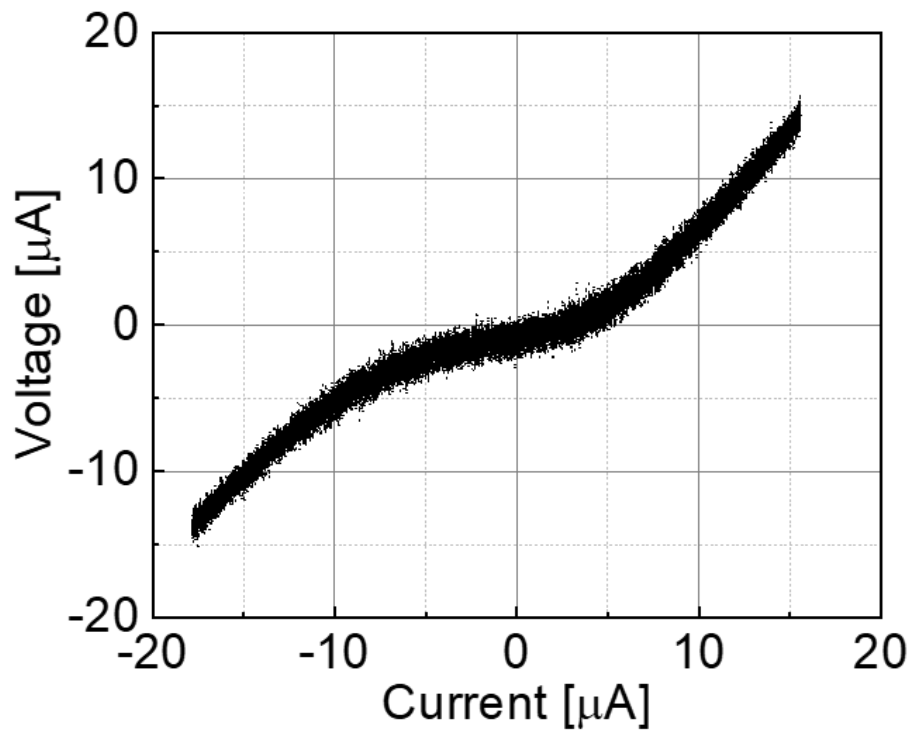
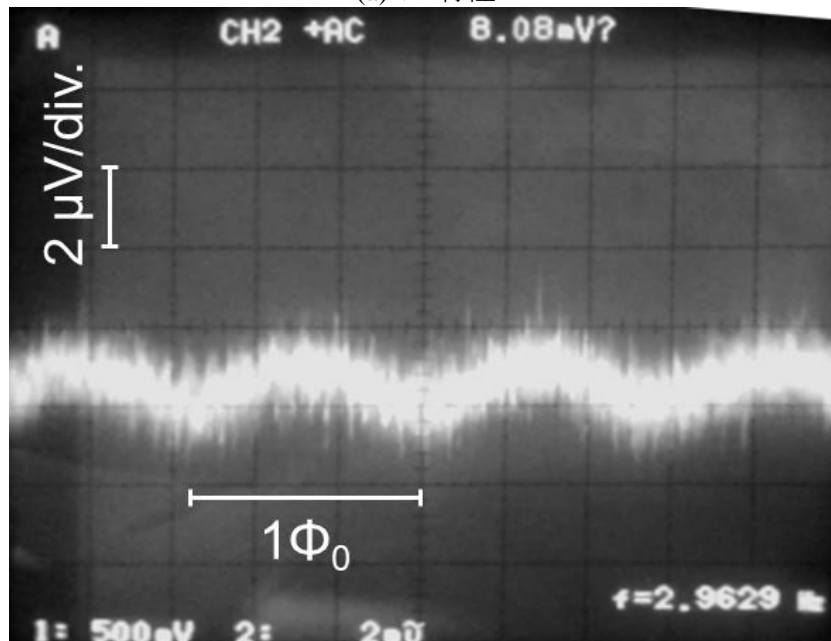


Fig. 5.15 SQUID アレイのフォトマスクパターン.

一枚の基板 ($10 \times 10 \text{ mm}^2$) に 25 個の SQUID を作製した。Fig. 5.16 に、 $J_c = 3.9 \text{ MA/cm}^2$ の Au 20 nm/YBCO 50 nm 薄膜に $F = 10^{16} \text{ ions/cm}^2$ で作製したダメージ接合型 SQUID の特性を示す。



(a) V-I 特性



(b) V- Φ 特性

Fig. 5.16 ダメージ接合型 SQUID の特性.

Au 20 nm/YBCO 50 nm、 $J_C = 3.9 \text{ MA/cm}^2$ 、 $F = 10^{16} \text{ ions/cm}^2$

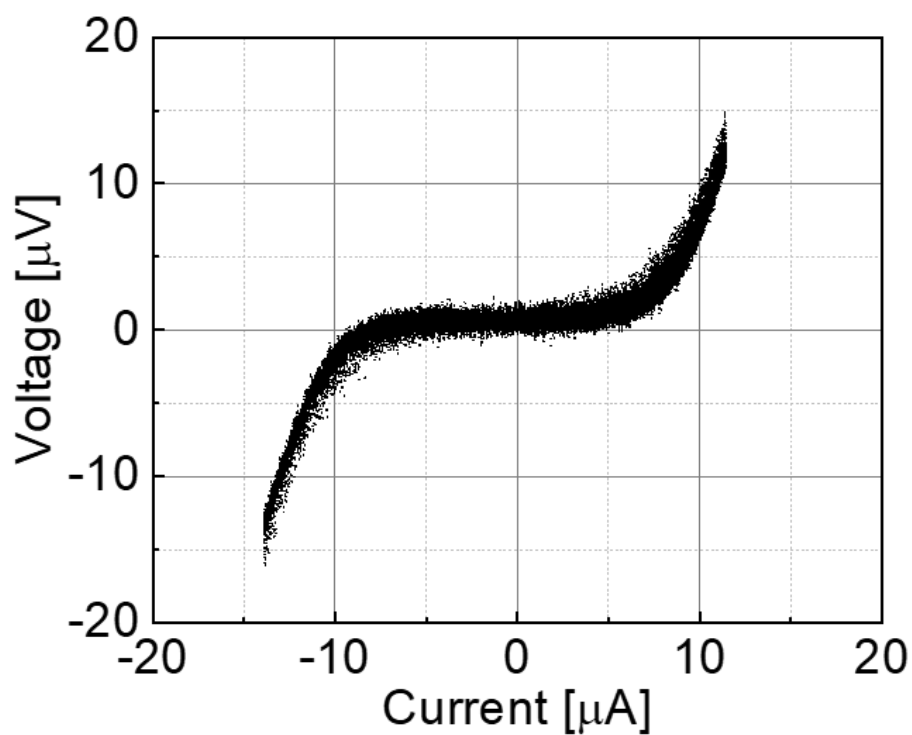
Fig. 5.16 (a) ダメージ接合型 SQUID の V-I 特性は、 $2I_C \sim 3.5 \mu\text{A}$ 、 $R_N/2 \sim 1 \Omega$ を示した。

(b) また、V- Φ 特性は、 $\Delta V = 1.0 \mu\text{V}$ の周期的な電圧変調を示し、SQUID として動作し

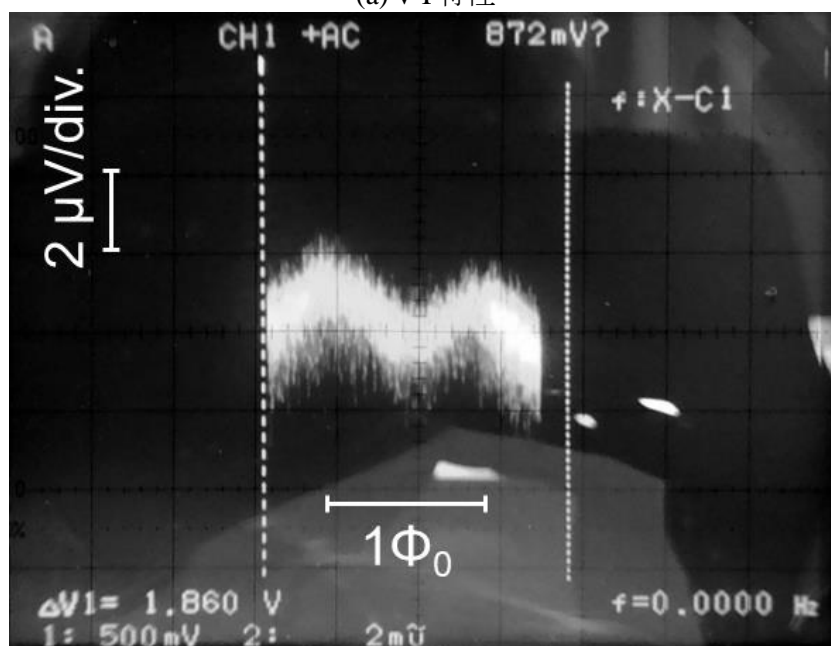
ていることを示した。

5.5.2 ブリッジ接合型 SQUID

ダメージ接合と同様に、YBCO リングパターンにブリッジ接合を作製し特性を評価した。Fig. 5.17 に、 $J_C = 3.9 \text{ MA/cm}^2$ の Au 20 nm/YBCO 50 nm 薄膜に、 $F = 2 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ 、 $W_N = 280 \text{ nm}$ で作製したブリッジ接合型 SQUID の特性を示す。



(a) V-I 特性



(b) V- Φ 特性

Fig. 5.17 ブリッジ接合型 SQUID の特性.

Au 20 nm/YBCO 50 nm、 $J_C = 3.9 \text{ MA/cm}^2$ 、 $F = 2 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ 、 $W_N = 280 \text{ nm}$

Fig. 5.17 (a) ブリッジ接合型 SQUID の V-I 特性は、 $2I_C = 3.9 \text{ } \mu\text{A}$ 、 $R_N/2 \sim 1 \text{ } \Omega$ を示した。

(b) また、V- Φ 特性は、 $\Delta V = 2.9 \text{ } \mu\text{V}$ の周期的な電圧変調を示し、SQUID として動作し

ていることを示した。一方で、いずれのナノ接合型 SQUID も、 I_c が SQUID のリング形状から予測される最適値に対して小さく、 ΔV も小さい。今後、さらに $2I_c$ の制御性を向上して特性改善を行う必要がある。

5.5.3 ナノ接合の比較

2 種類のナノ接合およびナノ接合型 SQUID を作製・評価した結果から、両接合の特徴を考察し、以下の指針を得た。

IV. ナノ接合の特性

ブリッジ接合の特性は、ブリッジ幅の設計値から求められる理想的な I_c に近くなる照射量、およびブリッジ幅で明瞭なシャピロステップを示した。また、両接合から作製した SQUID の $2I_c$ はほぼ同等であるが、ブリッジ接合では熱ノイズによるラウンディング ($I_{th} = 3.2 \mu A @ 77 K$) を除くゼロ電圧領域が明瞭で、 ΔV も大きくなった。一方で、ダメージ接合では、 $V-I$ 特性のゼロ電圧の領域に微小な抵抗が見られ、ラウンディングも大きくなっている。接合断面の均一性が影響を与えている可能性がある。

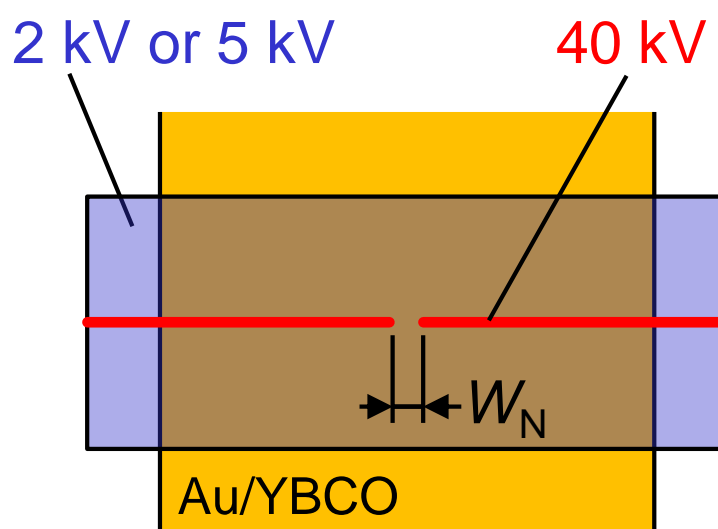
V. ナノ接合の再現性

ダメージ接合は、薄膜の J_c に加えて YBCO 膜の内部に埋没した析出物の影響を受けやすい。一方で、ブリッジ接合は、ブリッジ部に析出物がなければ影響は少ない。その結果、YBCO 50 nm 薄膜で J_c および膜面の粗さが同程度であれば、ブリッジ接合でより制御性と再現性が良い傾向がある。一方で、ブリッジ幅をイオンの散乱する幅 (100 ~ 200 nm) より小さくする必要がある場合、臨界電流の制御に問題が生じる。一方で、ダメージ接合では、膜面が平滑で正確な J_c が判明している場合は臨界電流の微調整ができる。

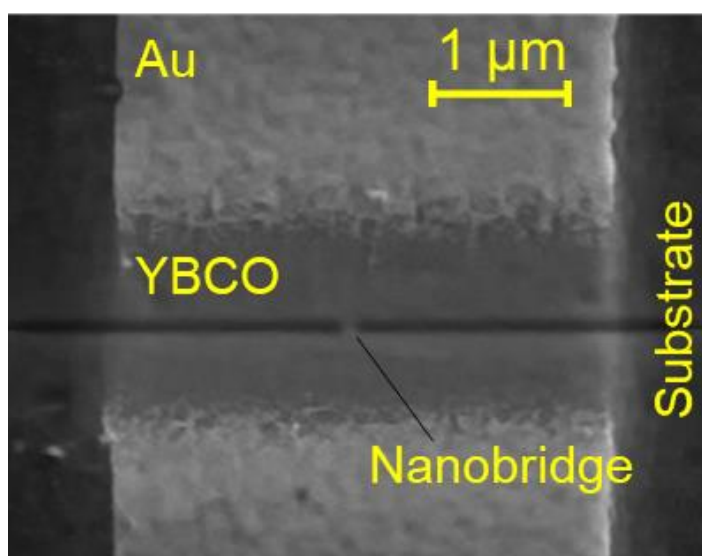
以上の考察から、SQUID の特性には接合の断面の均一性が影響を与えているため、ブリッジ接合が有利といえる。しかし、 J_c の高い薄膜から SQUID 磁気センサに適用可能な I_c のナノ接合を作製する場合、ブリッジ接合では再現性が低下する。十分に膜面の平坦な薄膜が得られれば、ダメージ接合で再現性良くナノ接合型 SQUID 作製を行える可能性がある。

5.6 ナノ接合の特性改善

以上のナノ接合に関する指針を踏まえて、ダメージ接合の微小な臨界電流制御性と、ブリッジ接合の析出物や膜面の凹凸に対する耐性を兼ね備えるナノ接合の作製法として、低加速電圧 FIB 照射の使用を検討した。Fig. 5.18 に、低加速電圧 FIB 照射によるブリッジ接合の特性制御法の概要を示す。



(a) 低加速電圧 FIB の照射条件



(b) $V_{ACC} = 5 \text{ kV}$ で照射したブリッジ接合

Fig. 5.18 低加速電圧 FIB 照射によるブリッジ接合の特性制御法.

Fig. 5.18 (a) 低加速電圧 FIB 照射によるブリッジ接合の特性制御法では、通常のブリッ

ジ作製に加えて、2 kV や 5 kV の低加速電圧 FIB をブリッジ周辺に照射する。(b) 低加速電圧 FIB の照射領域では、金保護層が剥離されるとともに、ブリッジ上部から常伝導化が進行する。Fig. 5.19 に、加速電圧 2 – 40 kV のガリウムイオンの金層内における飛程の SRIM シミュレーション結果を示す。

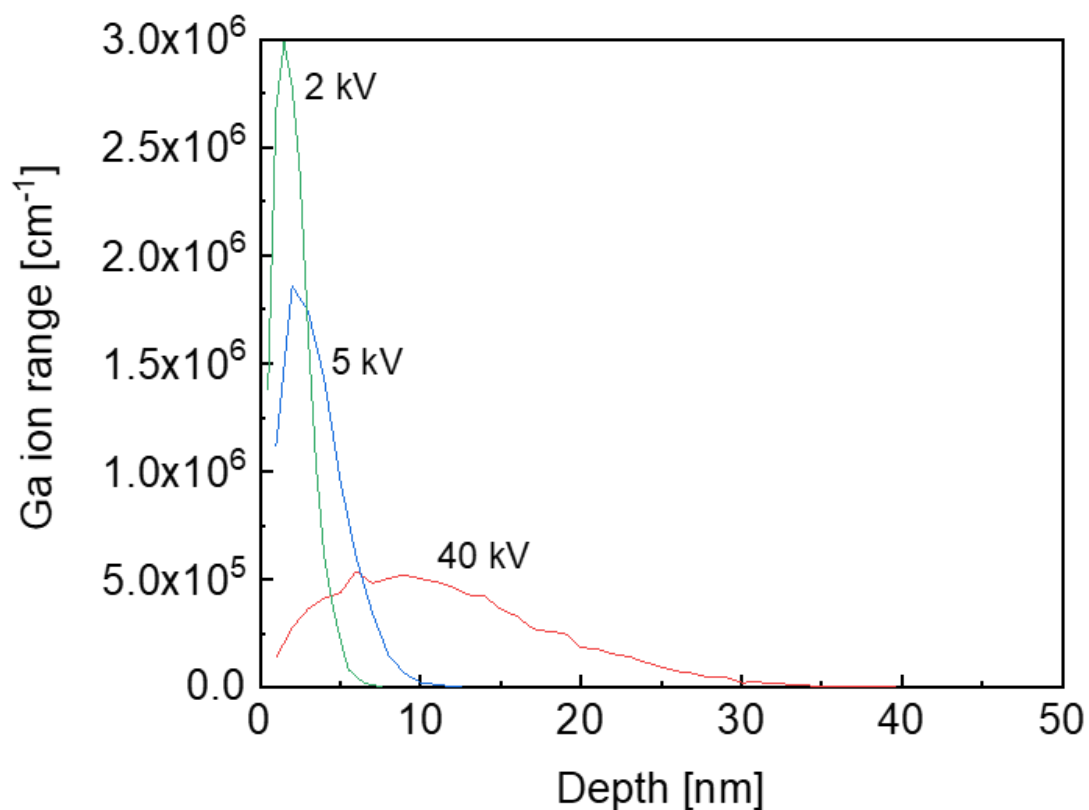


Fig. 5.19 加速電圧 2 – 40 kV のガリウムイオンの金層内における飛程.

低加速電圧 FIB は材料中での飛程が小さく、40 kV で作製したダメージ接合と比較して、接合断面の汚染が少ない。40 kV では金保護層中に 40 nm 近く侵入するが、5 kV では 12 nm、2 kV では 7 nm 程度の飛程に抑制できる。Fig. 5.20 に、5 kV および 30 kV における Au 20 nm/YBCO 100 nm 薄膜の照射量依存性を示す。

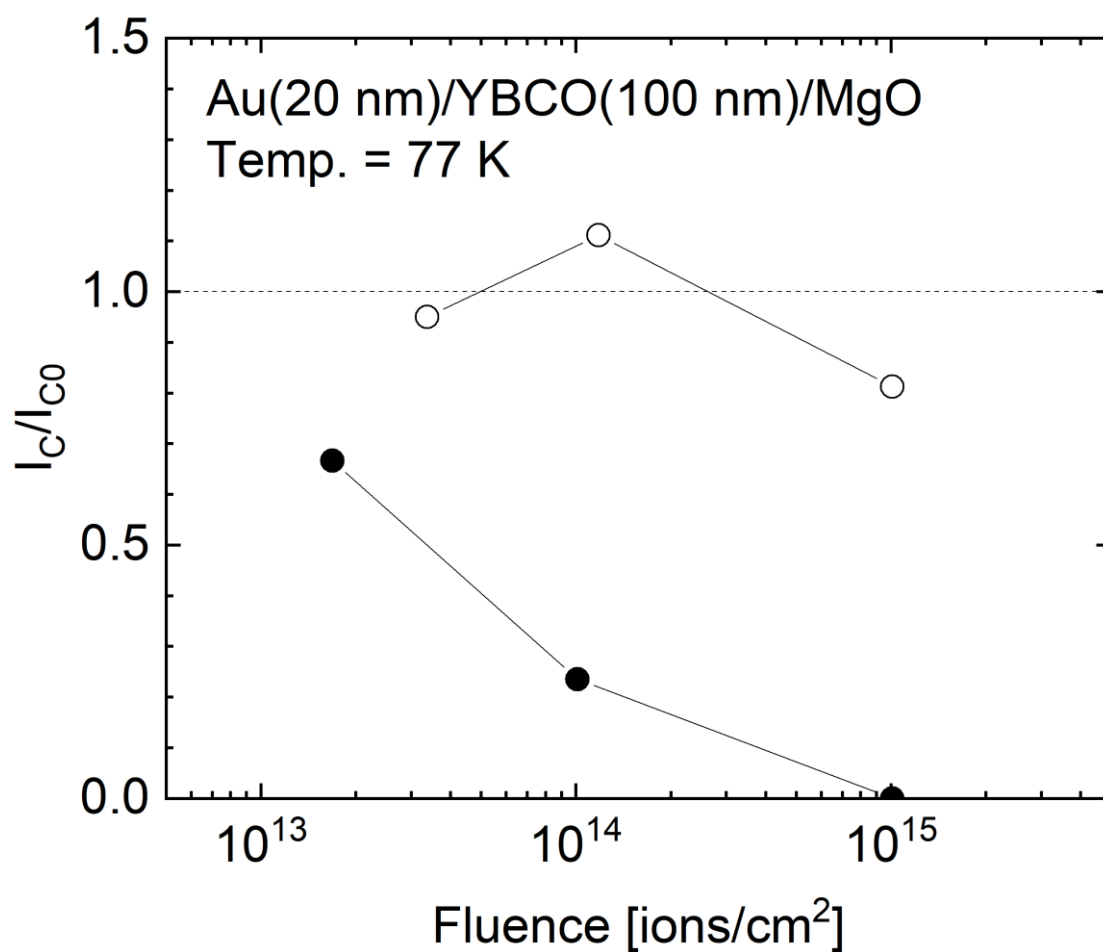
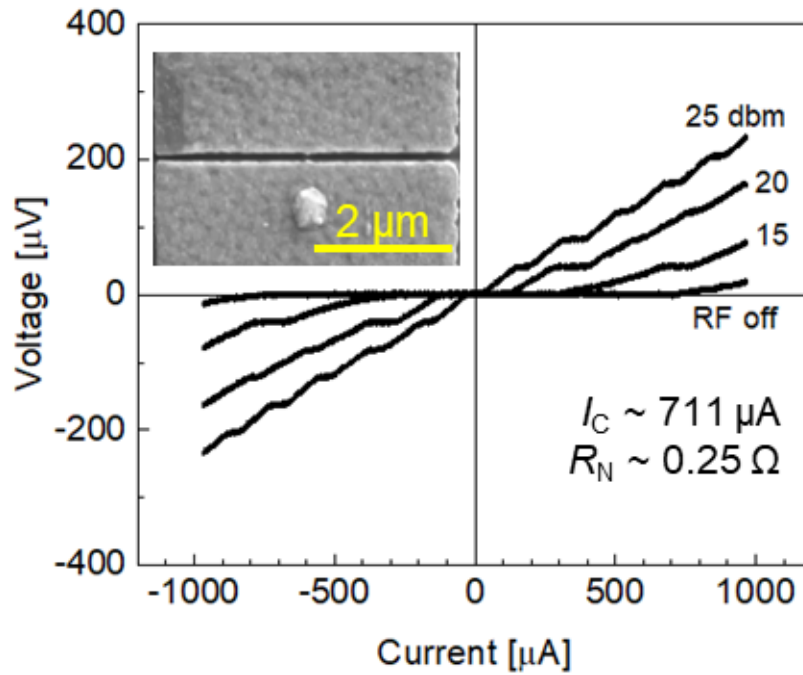
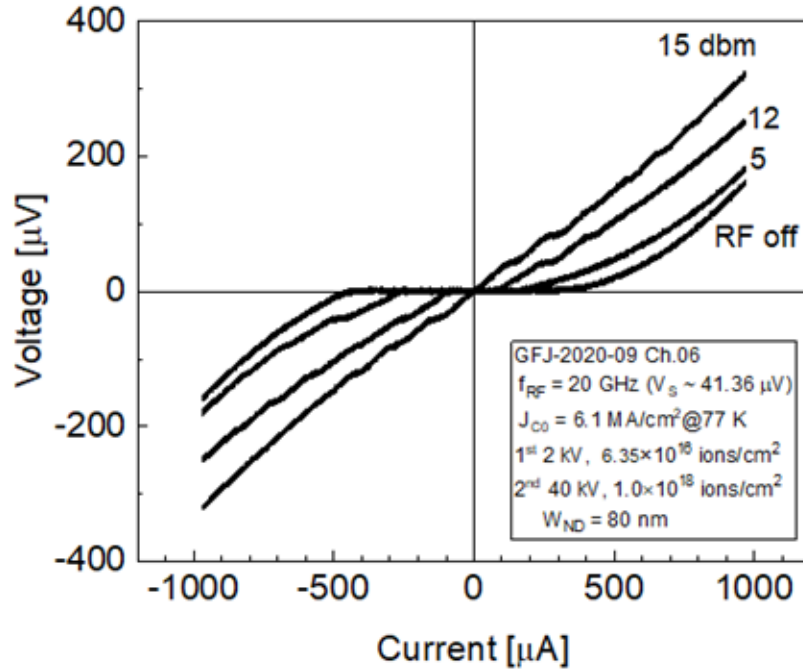


Fig. 5.20 5 kV および 30 kV における照射量依存性.

5 kV および 30 kV における照射量依存性評価は *Quanta 3D* を使用し、マイクロチャネル全体を 5 kV と 30 kV の FIB で照射した。照射量依存性を比較した結果、5 kV と 30 kV では、低加速電圧で I_C の減少がより遅いことが確認された。 I_C の減少が遅いことで、制御が容易になる可能性がある。Fig. 5.21 に加速電圧 5 kV、Fig. 5.22 に加速電圧 2 kV の FIB を照射したブリッジ接合の V-I 特性および SEM 画像を示す。

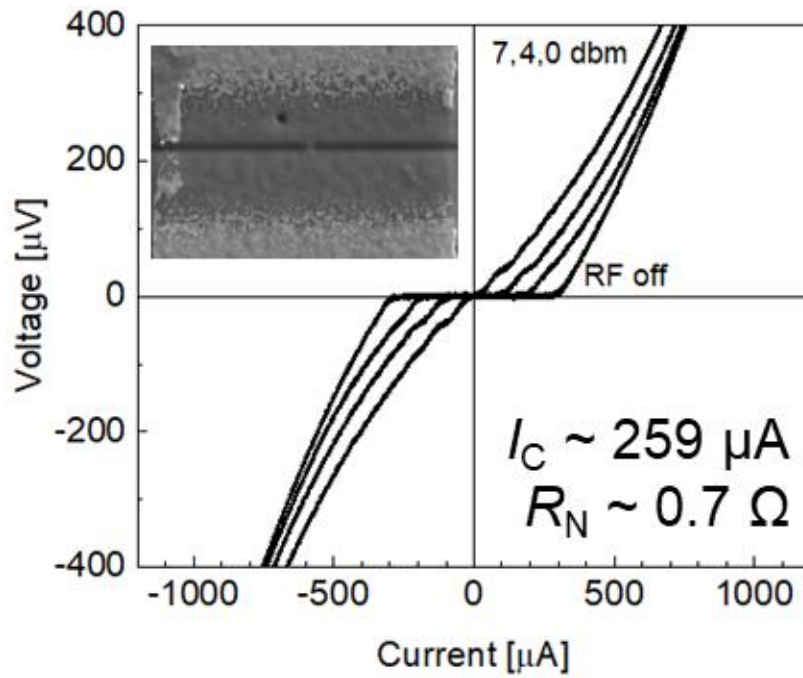


(a) $W_N = 80$ nm、低加速電圧照射なし

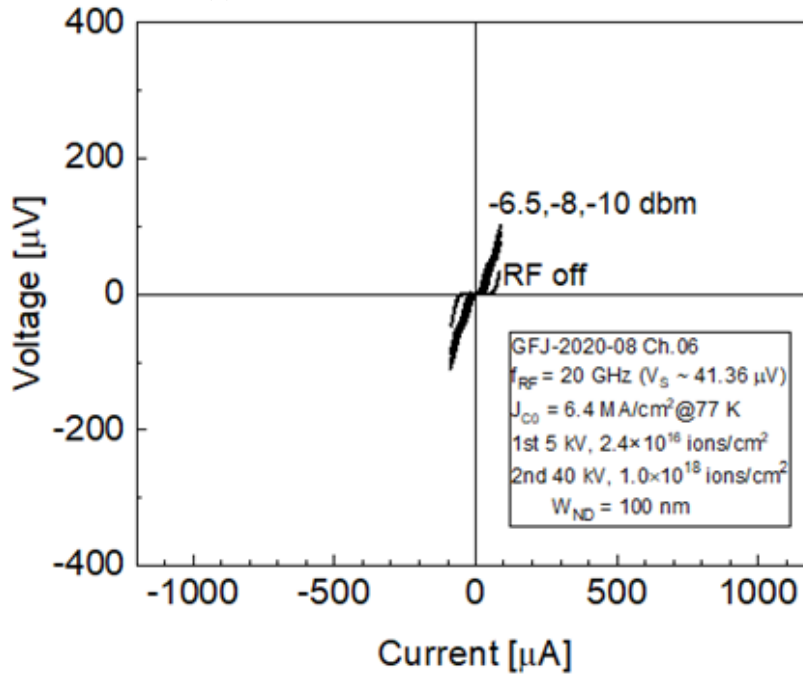


(b) $W_N = 100$ nm、 2.4×10^{16} ions/cm²

Fig. 5.21 加速電圧 5 kV の FIB 照射によるブリッジ接合の特性変化.



(a) $W_N = 80 \text{ nm}$, $6.35 \times 10^{16} \text{ ions/cm}^2$



(b) $W_N = 100 \text{ nm}$, $6.35 \times 10^{16} \text{ ions/cm}^2$

Fig. 5.22 加速電圧 2 kV の FIB 照射によるブリッジ接合の特性変化.

Fig. 5.21 (a) 低加速電圧 FIB を照射していない Au 20 nm/YBCO 100 nm マイクロチャネルに作製したブリッジ接合では、 $W_N = 80 \text{ nm}$ において $I_C = 711 \mu\text{A}$ 、 $R_N = 0.25 \Omega$ を示し

た。(b) 一方で、 $V_{\text{ACC}} = 5 \text{ kV}$ を照射した $W_N = 100 \text{ nm}$ のブリッジ接合では、 $I_c = 67 \text{ }\mu\text{A}$ 、 $R_N = 1.5 \text{ }\Omega$ に変化した。また、 $V_{\text{ACC}} = 2 \text{ kV}$ を照射した Fig. 5.22 (a) $W_N = 80 \text{ nm}$ および (b) 100 nm のブリッジ接合においても、 I_c の低減と R_N の向上が確認された。 I_c の低下は加速電圧に依存しており、いずれの加速電圧においてもシャピロステップが維持されている。今後、低加速電圧 FIB の照射条件を検討し、ナノ接合型 SQUID の特性改善を検討する。

5.7 まとめ

YBCO 層を膜厚方向に常伝導化するダメージ接合と、幅を狭めるブリッジ接合を作製し、いずれのナノ接合でも AC ジョセフソン効果を示していることを確認した。ブリッジ接合の特性は、ブリッジ幅の設計値から求められる理想的な I_c に近くなる照射量、およびブリッジ幅で明瞭なシャピロステップを示した。また、両接合から作製した SQUID はいずれも周期的な電圧変調を示し、SQUID として動作していることを示した。特にブリッジ接合型 SQUID で V-I 特性のラウンディングが小さく、 ΔV も大きくなった。これらの差異は、ナノ接合断面の均一性による影響と考えられる。さらに、これらの結果を踏まえて、ダメージ接合の微小な臨界電流制御性と、ブリッジ接合の析出物や膜面の凹凸に対する耐性を兼ね備えるナノ接合の作製法として、低加速電圧 FIB 照射によるブリッジ接合の特性制御法を検討し、 I_c と R_N の制御を実証した。

第6章 アンチドット導入による磁束ノイズ低減効果の検討

6.1 はじめに

SQUID の接合周辺や薄膜中における磁束の運動（ホッピング）は、主要な磁束ノイズの原因であり、高温超伝導体 SQUID において特に顕著に現れる。本章では、FIB を使用して、磁束を捕捉するアンチドットを高温超伝導体 SQUID に導入し、磁束ノイズを低減する手法について述べる。

6.2 バイクリスタル SQUID の作製

はじめに、傾角 30° の SrTiO_3 バイクリスタル基板上に、PLD 法によって膜厚 200 nm の YBCO 薄膜を成膜した。続いて、YBCO 薄膜をフォトリソグラフィとアルゴンイオンミリングによって SQUID に加工した。SQUID のマスクパターンは、Fig. 5.14 および Fig. 5.15 に示した DC-SQUID を使用した。

6.3 バイクリスタル SQUID のノイズ評価法

作製したバイクリスタル SQUID は、V-I 特性および V- Φ 特性を評価した後、FLL 回路（PFL-100 および PCI-1000、Jülicher SQUID GmbH）を使用して磁束フィードバックし、線形化した電圧出力をスペクトルアナライザで評価した。Fig. 6.1 に、SQUID のノイズ評価実験系の概要を示す。

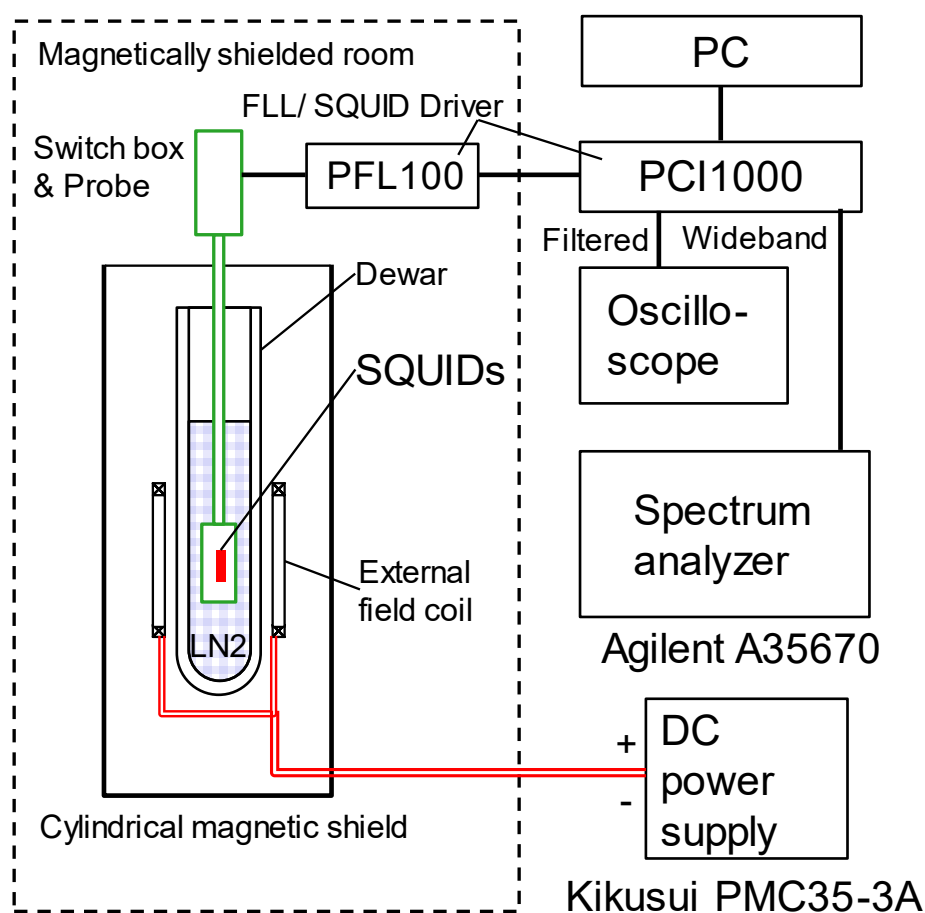


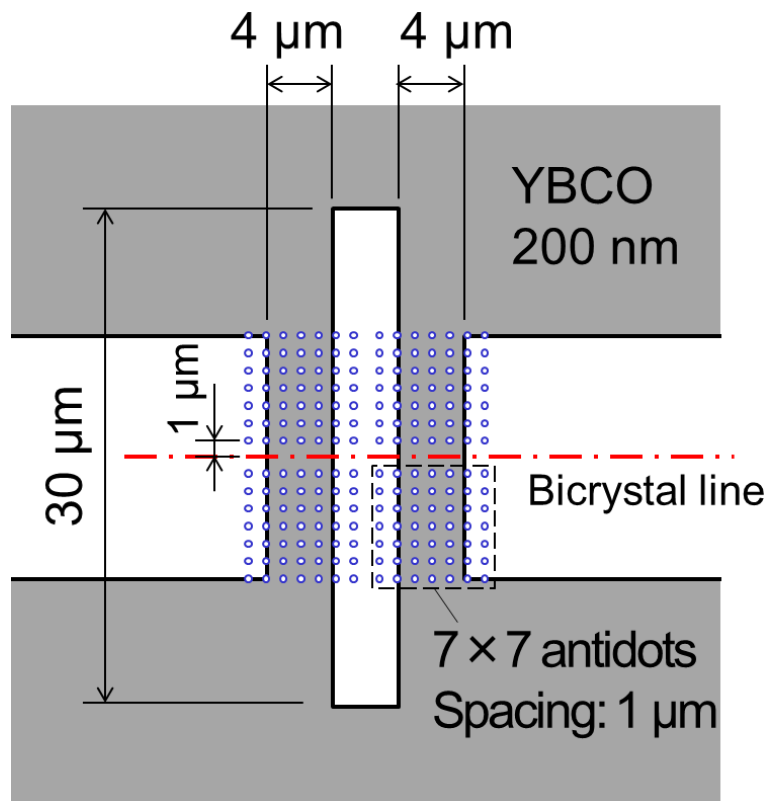
Fig. 6.1 SQUID のノイズ評価実験系.

SQUID は磁気シールドルームおよび円筒磁気シールド中のガラスデュワーで液体窒素冷却し、電流・電圧の 4 端子およびフィードバックコイルを FLL 回路に接続した。また、デュワーの外側に外部磁場コイルを設置し、SQUID の膜面に垂直方向の磁場を印加した。ノイズ測定では、地磁気環境を想定した $66 \mu\text{T}$ の外部磁場を印加した状態で SQUID を冷却することで、強制的に磁束を薄膜中にトラップさせ、磁束ノイズの変化を確認した。

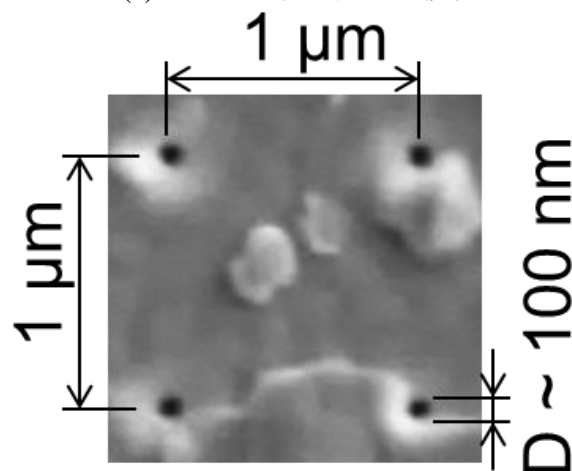
6.4 FIB によるアンチドット導入条件

Fig. 4.13 に示した YBCO 膜厚 200 nm の照射量依存性から、アンチドット導入に使用

する照射量を十分に常伝導化できる 10^{19} ions/cm² とした。また、アンチドット径を小さくするとともに、周囲へのイオン散乱を抑制するため、照射時の走査条件は、1 pixel、1 scan とした。Fig. 6.2 に、アンチドット配列と SEM 画像を示す。



(a) アンチドット配列の設計



(b) アンチドットの SEM 画像

Fig. 6.2 アンチドット導入条件.

Fig. 6.2 (a) アンチドットは、粒界の直上を除くマイクロチャネル上に、1 $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ の正

方格子状に配置した。(b) また、 10^{19} ions/cm²の点照射によって、直径 100 nm 程度の穴が形成された。

6.5 アンチドットによる磁束ノイズの低減効果

アンチドットによる磁束ノイズの低減効果を検証するため、アンチドット導入前後、および磁場印加の有無の条件でバイクリスタル SQUID のノイズ特性を比較した。Fig. 6.3 に、77 K におけるアンチドット導入前の SQUID のノイズ特性を示す。

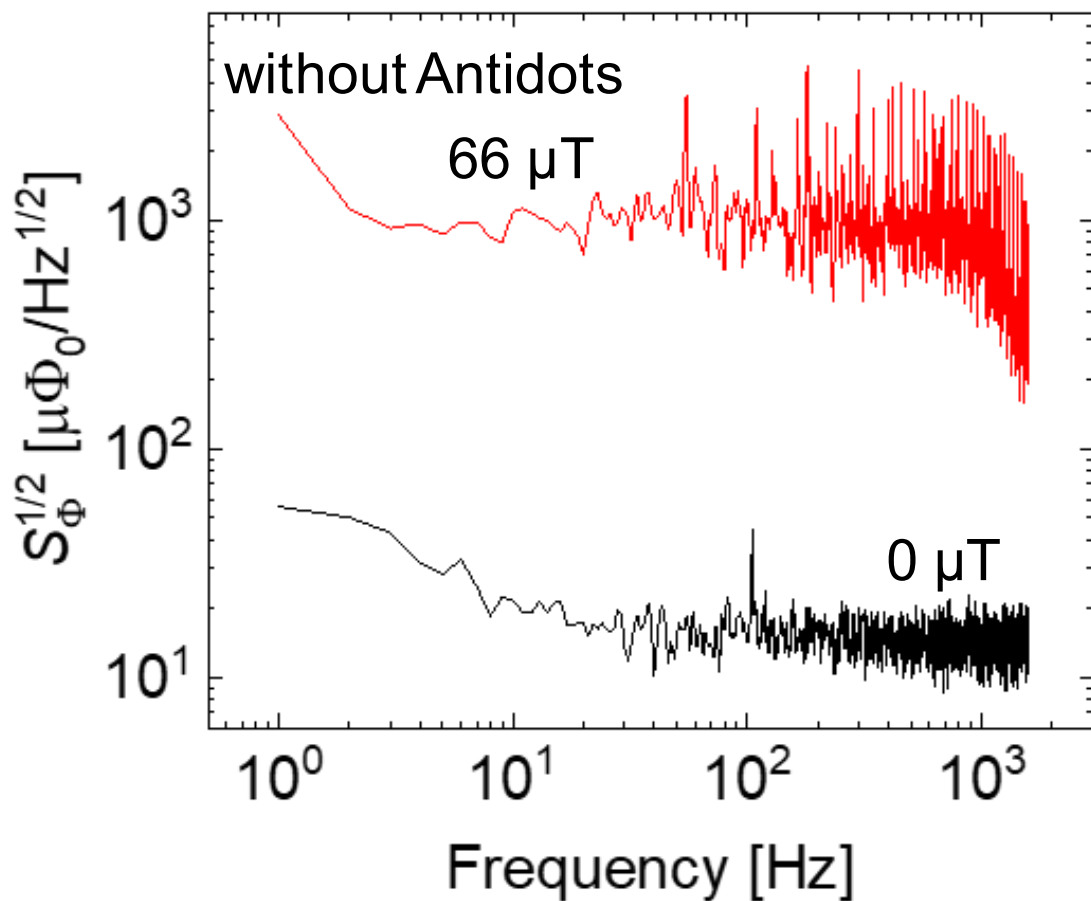


Fig. 6.3 アンチドット導入前のノイズ特性.

Fig. 6.3 アンチドット導入前のバイクリスタル SQUID は、66 μT の磁場印加によってノ

イズフロアが上昇し、100 Hz で $15 \mu\Phi_0/\text{Hz}^{1/2}$ から $1000 \mu\Phi_0/\text{Hz}^{1/2}$ に上昇した (+36 dB)。ただし、磁場印加時の 100 Hz 以上に見られるスパイク上のノイズは外部磁場コイルに由来するノイズである。薄膜中に磁束がトラップされたことで、磁束のホッピングによるノイズが増加したと考えられる。Fig. 6.4 に、7 アンチドット導入後のバイクリスタル SQUID の SEM 画像を示す。

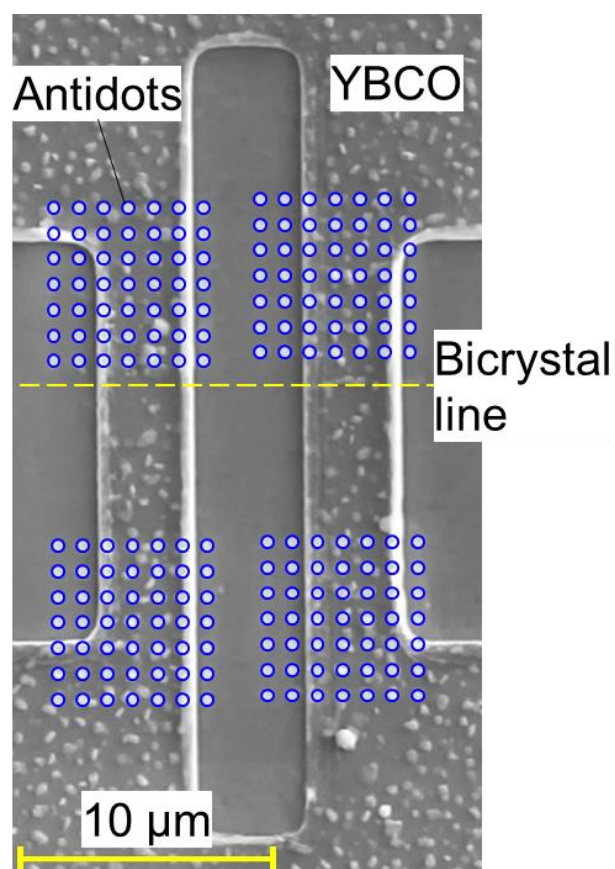


Fig. 6.4 アンチドット導入後のバイクリスタル SQUID.

SEM 画像上で粒界位置が確認できなかったため、FIB の照射位置の誤差が大きくなり、アンチドットと粒界の距離は上側では約 $1.2 \mu\text{m}$ 、下側で約 $6.2 \mu\text{m}$ となった。Fig. 6.5 に、77 K におけるアンチドット導入後の SQUID のノイズ特性を示す。

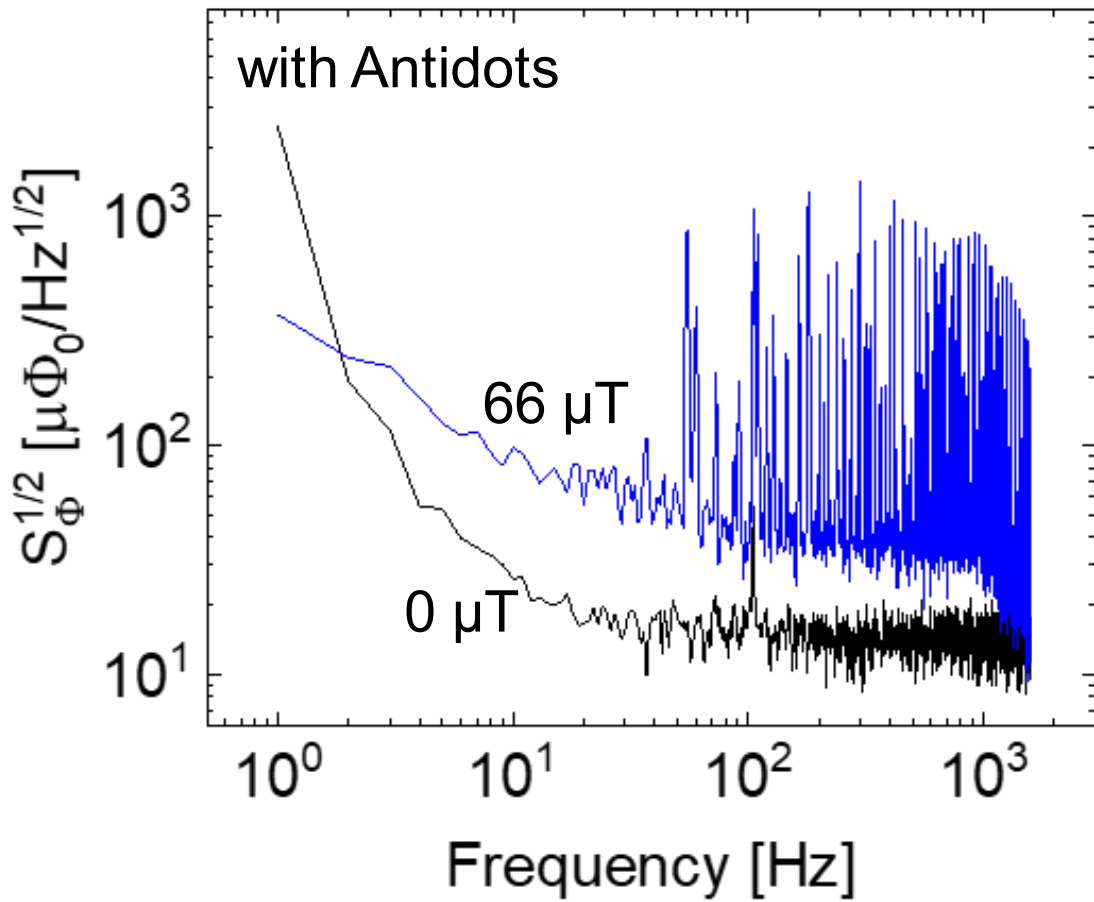


Fig. 6.5 アンチドット導入後のノイズ特性.

アンチドット導入後の SQUID は、66 μT の磁場印加によるノイズ増加が抑制され、100 Hz で 15 $\mu\Phi_0/\text{Hz}^{1/2}$ から 40 $\mu\Phi_0/\text{Hz}^{1/2}$ となった (+6 dB)。アンチドット導入前後のノイズ変化量を比較すると、導入後のノイズ上昇量は 1/60 程度に抑制された。

これらの結果は、磁場印加時に YBCO 薄膜に侵入する磁束をアンチドットが固定し、磁束ノイズが低減したためと考えられる。室温で外部磁場 B を印加した HTS 薄膜を冷却した場合、磁束量子が薄膜中に一定間隔で配列して捕捉される。配列が正方格子の場合、その間隔 a_0 は式(6.1)のように表される^[7]。

$$a_0 = \left(\frac{\Phi_0}{B} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6.1)$$

一辺 1 μm の正方格子とした場合、磁束を捕捉できる最大の外部磁場は、約 2 mT とな

る。また、円筒状のアンチドットの直径 r_0 が HTS 薄膜のコヒーレンス長より大きい場合、式(6.2)のように多数の量子磁束を固定することができる^[48]。

$$n_s \cong \frac{r_0}{2\xi_{ab}(T)} \quad (2)$$

ここで、 ξ_{ab} は T [K]における HTS 薄膜の ab 軸方向のコヒーレンス長を表す。薄膜表面に視認できる直径 100 nm の穴に加え、イオンの散乱により常伝導化した範囲を直径 200 – 300 nm とした場合、一つのアンチドットが捕捉できる磁束量子数は 100 – 200 と予想され、今回の磁場条件 (66 μ T) に対しては十分な密度となることがわかる。また、アンチドットから磁場侵入長 λ_{ab} (77 K の YBCO 薄膜では $\lambda_{ab} = 300 - 500$ nm^[33]) に対して十分に近い位置に磁束がある場合、引き寄せて捕捉できる。今回の実験では、FIB 照射位置が粒界から離れた位置にずれたことで、アンチドットの特性を十分に発揮できていない可能性があり、改良が望まれる。今後、磁束ノイズ低減のメカニズム解明に向けて、磁束ノイズの磁場強度やアンチドット間隔に対する依存性の検証が望まれる。

6.6 まとめ

バイクリスタル SQUID に対して一辺 1 μ m の正方格子状にアンチドットを導入し、66 μ T の磁場印加時のノイズ変化を評価した。その結果、アンチドットを導入したバイクリスタル SQUID では、磁場印加によるノイズ増加を 1/60 程度に抑制されたことが示唆された。

第7章 結論と今後の展望

7.1 結論

本研究では、高温超伝導体薄膜 SQUID の磁束ノイズ低減を目的として、磁束トラップの少ないナノ接合型 SQUID の作製、および薄膜に侵入した磁束を捕捉するアンチドット導入による SQUID のノイズ低減を検討した。

1. PLD 成膜法で高品質で膜面が平滑な YBCO 薄膜が得られる成膜条件を検討した。
その結果、基板中心から 3 mm 以内で膜厚および膜質の分布を 5 % 以内に調整し、膜厚 50 nm では $T_{C,zero} = 88$ K 以上、200 nm では $T_{C,zero} = 90$ K 以上で、 $J_c = 5$ MA/cm² 以上の高配向 YBCO 薄膜が得られた。また、成膜終了後の大気圧酸素導入およびアニール条件を最適化することで、YBCO 50 nm 薄膜の析出物密度を低減させることが出来た。
2. FIB (NB5000) を使用したナノ接合およびアンチドット作製に使用するビーム条件の検討と、YBCO 薄膜の加工特性の確認を行った。その結果、加速電圧 40 kV、アパチャ径 15 μ m でコンデンサレンズを使用した際に最も小さいビーム径 $D_{80} = 30$ nm が得られた。YBCO 薄膜の常伝導化照射量は、YBCO 薄膜の膜厚、 J_c 、および金保護層の影響を受けて変化し、 $J_c > 5$ MA/cm² の Au 20 nm/YBCO 50 nm では 2×10^{17} ions/cm²、YBCO 200 nm では 6×10^{17} ions/cm² とすることが出来た。
3. YBCO 層を膜厚方向に常伝導化するダメージ接合と、幅を狭めるブリッジ接合を作製し、いずれのナノ接合でも AC ジョセフソン効果を示していることを確認した。ブリッジ接合は、ブリッジ幅の設計値から求められる理想的な I_c に近くなる条件で良好な特性を示した。また、両接合から作製した SQUID はいずれも周期的な電圧変調を示し、SQUID として動作していることを示した。さらに、これらの

結果を踏まえて、ダメージ接合の微小な臨界電流制御性と、ブリッジ接合の析出物や膜面の凹凸に対する耐性を兼ね備えるナノ接合の作製法として、低加速電圧 FIB 照射によるブリッジ接合の特性制御法を検討し、 I_c と R_N の制御を実証した。

4. バイクリスタル SQUID に対して一辺 $1\ \mu\text{m}$ の正方格子状にアンチドットを導入し、 $66\ \mu\text{T}$ の磁場印加時のノイズ変化を評価した。その結果、アンチドットを導入したバイクリスタル SQUID では、磁場印加によるノイズ増加が $1/60$ 程度に抑制されることがわかった。

7.2 今後の展望

本研究の今後の展望を示す。

1. 現在の PLD 条件では、膜質と平坦性の再現性が低いため、温度・圧力を精密に再現する機構の構築を進める。
2. 現在のナノ接合型 SQUID の変調振幅 ΔV は、FLL でロックして使用するには不十分であり、より精密に臨界電流を制御して改善する必要がある。低加速電圧照射によるブリッジ接合の特性制御は、精密な臨界電流の制御に役立つと思われる。
3. ナノ接合型 SQUID の磁場耐性の評価を進める。
4. アンチドットによるノイズ低減効果は、磁束ノイズが大きくなる低周波数帯での効果が不十分である。今後、ノイズ低減効果のメカニズムの解明を進めるとともにアンチドット間隔などの最適化が望まれる。

謝辞

本論文は、平成 28 年から令和 4 年にかけて、国立大学法人豊橋技術科学大学工学研究科田中三郎研究室で行われた研究の総括です。

豊橋技術科学大学エレクトロニクス先端融合研究所 (EIIRIS) 教授・田中三郎先生には、指導教官としての研究や実験の指導にとどまらず、人生の先達として、様々な場面で道を示していただきました。並外れた行動力と技術による考えうる限りの支援と叱咤激励なしには、本研究の遂行はできなかったことと思います。深く感謝申し上げます。豊橋技術科学大学エレクトロニクス先端融合研究所准教授・有吉誠一郎先生には、ときに指導者、ときに共同研究者として、多くの有意義な助言をいただきました。超伝導デバイスに関する深い知識から繰り出される提案には、常に自分に足りない新しい視点を与えられていました。ここに感謝いたします。本論文をまとめるにあたり、豊橋技術科学大学大学院工学研究科教授・高島和則先生には、主査としての確なご指導をいただきました。また、豊橋技術科学大学大学院工学研究科准教授・小口達夫先生には、副査として様々なご助言をいただきました。この場を借りて御礼申し上げます。ニッカ電測株式会社研究員・大谷剛義さんには、多忙な中にも関わらず、実験や研究室運営など多くの場面で協力をいただきました。また、私の体調が不安定な時期にも、気さくに私生活の相談にのっていただき、前向きに進むことができました。心より感謝申し上げます。また、本研究は、超伝導成膜や SQUID 作製、ときに設備の修理など、艱難辛苦を共にした田中三郎・有吉誠一郎研究室の素子作製班の皆様を抜きには実現することはできませんでした。2016 年度修了生・松尾徳博さんと 2017 年度修了生・佐藤圭悟さんには、成膜や素子作製の基礎を指導していただきました。2019 年度修了生・上田哲平さんとは、PLD 成膜装置の最適化やナノ接合の作製が手探りの中で、本研究室初の FIB ナノ接合のシャピロステップ観測を成功させました。2021 年度修了生・大谷涼さんとは、コロナ禍で思うように研究ができない中でも、本研究室初の FIB ナノ接合型 SQUID の動作やアンチドットのノイズ低減効果を確認しました。2020 年度卒業生・兼森希一さんとは、装置構成の変更による膜質再現性の劣化に悩まされながらも、新規採用した超伝導材料の成膜条件の改善に取り組みました。また、本研究室 M1・鳥取優樹さんは、新しい視点から超伝導成膜の再現性の向上に積極的に取り組みました。本研究室 B4・平林颯斗さんとは、成膜条件が安定しない中で、より実用的なナノ接合型 SQUID の作製に向けた SQUID 作製法の検討を行いました。有吉誠一郎研究室 2020 年度修了生・三上光瑠さん、M2・江畑敦志さん、B4・大西漠さんとは、議論を通じて多くの知見を与えていただきました。深く感謝いたします。本研究における FIB 装置 NB5000 の継続的な使用は、EIIRIS プロジェクトへの採択により実現したものです。EIIRIS の皆様の技術的な助言や協力は、本研究の遂行に欠かすことのできないものでした。この場を借りて、御礼申し上げます。また、FIB

や XRD をはじめとする分析機器の使用に際しては、豊橋技術科学大学教育研究基盤センター分析支援部門の職員の皆様に、多くの助言をいただきました。また、実験設備の作製や修理では、同センター工作支援部門職員の皆様に、ご多忙な中にも快くご協力をいただきました。深く御礼申し上げます。

本研究の遂行にあたり、田中三郎・有吉誠一郎研究室のメンバーからは、素子作製班のみならず、議論や研究室運営、実験の補助などの交流を通じて多大なお力をいただきました。バイオセンシング応用研究室秘書・大田千晶さんには、事務作業にとどまらず、常日頃から学生に気を配り、声をかけ、励ましていただきました。深く感謝いたします。素子作製班 OB の皆様に加えて、2016 年度修了生・川越聡さん、2017 年度修了生・小林和也さん、2017 年度修了生・出町一馬さんをはじめとする OB の皆様には、多くのご支援をいただきました。同期として切磋琢磨した 2018 年度修了生・樺沢守力さん、真田祐作さん、根岸駿さん、橋本智さんからは、博士前期課程修了後にも激励をいただき、心の支えになりました。また、私の体調不安により十分なリーダーシップが発揮できない場面においても、常に明るく自ずとバックアップしていただいた研究室の皆様に感謝いたします。

豊橋技術科学大学応用化学・生命工学系（旧環境・生命工学系）の教職員の皆様には、心配をおかけする場面も多いなか、温かいご支援をいただきました。また、豊橋技術科学大学大学院工学研究科講師・東海林孝幸先生には、学部から担任として気にかけていただきました。心より感謝いたします。

最後に、順風満帆とは言えない研究活動に理解を示し、激励をいただいた友人と、いつも温かく見守っていただいた両親に感謝いたします。

林 幹二

研究業績一覧

査読付き 主要学術論文

1. **Kanji Hayashi**, Teppei Ueda, Ryo Ohtani, Seiichiro Ariyoshi, and Saburo Tanaka, "Fabrication of HTS Low-Noise Nanobridge Josephson Junction by Gallium FIB", IEEE Transactions on Applied Superconductivity, vol. 31, no. 5, pp. 1-4, (2021). (doi: 10.1109/TASC.2021.3072009)
2. **Kanji Hayashi**, Ryo Ohtani, Yuki Tottori, Seiichiro Ariyoshi, and Saburo Tanaka, "Study of HTS Nanobridge Josephson Junctions made by FIB", IEEE Transactions on Applied Superconductivity, vol. 32, no. 9, pp. 1-6 (2022). (doi: 10.1109/TASC.2022.3206226)
3. **Kanji Hayashi**, R. Ohtani, Y. Tottori, S. Ariyoshi, and S. Tanaka, "Flux Noise Reduction of HTS-SQUIDS via Introduction of Antidots", IEEE Transactions on Applied Superconductivity (4 pages). [accepted for publication on February 20, 2023]

査読付き 関連学術論文

1. Kazuma Demachi, **Kanji Hayashi**, Seiji Adachi, Keiichi Tanabe, and Saburo Tanaka, "T1 Weighted-Image by Ultra Low Field SQUID-MRI", IEEE Trans. Appl. Supercond., vol. 29, no. 5, pp. 1-5 (2019). (doi: 10.1109/TASC.2019.2902772)
2. Saburo Tanaka, Hiroki Chiba, Takeyoshi Ohtani, **Kanji Hayashi**, A. Efimov, A. Varfolomeev and I. Volkov, "Investigation of Inkjet Printed Composites Based on Single-Walled Carbon Nanotubes with Superparamagnetic Nanoparticles", IEEE Transactions on Applied Superconductivity, vol. 31, no.3, pp. 1-6 (2021). (doi: 10.1109/TASC.2021.3051297)
3. Ryo Ohtani, **Kanji Hayashi**, Masaru Sagawa, Seiichiro Ariyoshi and Saburo Tanaka, "Estimation of Critical Current of HTS RF-SQUID", Journal of Physics: Conference Series, vol. 1975, no. 1, pp. 1-5 (2021). (doi: 10.1088/1742-6596/1975/1/012022)
4. Saburo Tanaka, Masaru Sagawa, **Kanji Hayashi** and Takeyoshi Ohtani, "Consideration of Magnetic dipole Orientation in liquid detected by Metallic Contaminants Detection System using High-Tc SQUID", IEEE Transactions on Applied Superconductivity, vol. 32, no. 2, pp. 1-6 (2022). (doi: 10.1109/TASC.2021.3135056)

査読付き国際会議論文

1. **Kanji Hayashi**, Teppei Ueda, Ryo Ohtani, Seiichiro Ariyoshi, and Saburo Tanaka, “A Study of the HTS Josephson Junction Formed by a Ga Focused Ion Beam”, Journal of Physics: Conference Series, 32nd International Symposium on Superconductivity (ISS2019), vol. 1590, no. 1, pp. 1–5 (2020). (doi: 10.1088/1742-6596/1590/1/012044)
2. Saburo Tanaka, Masaru Sagawa, **Kanji Hayashi**, and Takeyoshi Ohtani, "Development of Metallic Contaminant Detection System Using High-Tc RF SQUIDs for Li-ion Battery Slurry", 2019 IEEE International Superconductive Electronics Conference (ISEC), Riverside, CA, USA, pp. 1–3 (2019). (doi: 10.1109/ISEC46533.2019.8990944)

国際会議発表

1. **Kanji Hayashi**, Teppei Ueda, Saburo Tanaka, “Study on Change of properties of HTS Josephson Junction by Ion beam Irradiation”, HTSHFF2018, no. P-11, 2018, Zao, Yamagata, Japan. (Poster)
2. **Kanji Hayashi**, Teppei Ueda, Ryo Ohtani, Seiichiro Ariyoshi, and Saburo Tanaka, “A Study of the HTS Josephson Junction Formed by a Ga Focused Ion Beam”, 32nd ISS 2019, no. EDP1-1, 2020, Kyoto, Japan. (Poster)
3. **Kanji Hayashi**, Teppei Ueda, Ryo Ohtani, Seiichiro Ariyoshi, and Saburo Tanaka, “Fabrication of HTS Low-noise Nanobridge Josephson Junction by Gallium FIB”, ASC 2020, no. Wk1EOr4C-03, 2020. (Online, Oral)
4. **Kanji Hayashi**, Ryo Ohtani, Yuki Tottori, Seiichiro Ariyoshi and Saburo Tanaka, “Flux Noise Reduction of HTS SQUID using Josephson Junctions made by FIB”, MMM2022, no. IOC-06, 2022. (Online, Oral)
5. **Kanji Hayashi**, Ryo Ohtani, Yuki Tottori, Seiichiro Ariyoshi, Saburo Tanaka, “Flux Noise Reduction of HTS-SQUIDs by Introduction of Antidots”, Applied Superconductivity Conference (ASC2022), no. 3EPo2A-03, October 23-28, 2022, Hawaii Convention Center, Honolulu, Hawaii, USA. (Poster)

国内会議発表

1. 林 幹二、上田 哲平、田中 三郎、第 65 回応用物理学会春季学術講演会、早稲田大学・西早稲田キャンパス、19p-B303-16、2018 年 3 月. (Oral)
2. 林 幹二、大谷 涼、有吉 誠一郎、田中 三郎、第 82 回応用物理学会秋季学術講演会、2021 年 9 月. (Online, Oral)
3. 林 幹二、大谷 涼、鳥取 優樹、有吉 誠一郎、田中 三郎、第 69 回応用物理学会春季学術講演会、23a-D214-2、2022 年 3 月. (Online, Oral)

受賞

1. 平成二十八年度環境・生命工学系卒業研究発表会 発表優秀賞 (2016.12.21)
2. 平成三十一年度環境・生命工学系修士論文審査会 発表優秀賞 (2019.2.21)

外部資金

1. 公益財団法人電気通信普及財団 2020 年度 4 月期 海外渡航旅費援助
2. 第 36 回 (2020 年度) 公益財団法人村田学術振興財団 研究者海外派遣
3. 一般財団法人丸文財団 国際交流助成 第 26 回 (令和 4 年度) 第 2 期
4. 公益財団法人中部電気利用基礎研究振興財団 令和 4 (2022) 年度前期国際交流援助 (海外渡航費援助)

参考文献

- [1] K. Demachi, K. Hayashi, S. Adachi, K. Tanabe and S. Tanaka, "T1-Weighted Image by Ultra-Low Field SQUID-MRI," IEEE Transactions on Applied Superconductivity, vol. 29, no. 5, pp. 1-5, Aug. 2019, Art no. 1600905. (<https://doi.org/10.1109/TASC.2019.2902772>)
- [2] M Sagawa, K Hayashi, T Ohtani and S Tanaka, "Metallic Contaminant Detection in Liquids using a High-Tc RF-SQUID," Journal of Physics: Conference Series, 1975, 012021_1-4 (2021). (<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1975/1/012021>)
- [3] Andreas Chwala, Ronny Stolz, Matthias Schmelz, Vyacheslav Zakosarenko, Matthias Meyer, Hans-Georg Meyer, SQUID Systems for Geophysical Time Domain Electromagnetics (TEM) at IPHT Jena, IEICE Transactions on Electronics, vol. E98.C, no. 3, pp. 167-173 (2015). (<https://doi.org/10.1587/transele.E98.C.167>)
- [4] K.R Bukh, C.S Jacobsen, J.Bindslev Hansen, Y.Q Shen, T Holst, "Observation of distinct, temperature dependent flux noise near bicrystal grain boundaries in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ films," Physica C: Superconductivity, vol. 333, no. 3-4, 2000, pp. 133-138. ([https://doi.org/10.1016/S0921-4534\(00\)00232-X](https://doi.org/10.1016/S0921-4534(00)00232-X))
- [5] E. Dantsker, S. Tanaka, J. Clarke, "High-Tc super conducting quantum interference devices with slots or holes: Low $1/f$ noise in ambient magnetic fields," Applied Physics Letters, vol. 70, no. 15, pp. 2037-2039 (1997). (<https://doi.org/10.1063/1.118776>)
- [6] Roger Wördenweber, Peter Lahl and Peter Selders, "Vortex Matter in Active and Passive Superconducting Devices," Journal of Low Temperature Physics vol. 130, pp. 435-447 (2003). (<https://doi.org/10.1023/A:1022264923715>)
- [7] P. Selders, A. M. Castellanos, M. Vaupel and R. Wordenweber, "Reduction of $1/f$ -noise in HTS-SQUIDS by artificial defects," IEEE Transactions on Applied Superconductivity, vol. 9, no. 2, pp. 2967-2970, (1999). (<https://doi.org/10.1109/77.783652>)
- [8] H. Kamerlingh Onnes, "Further experiments with Liquid Helium. D. On the change of Electrical Resistance of Pure Metals at very low Temperatures, etc. V. The Disappearance of the resistance of mercury," Akademie van Wetenschappen (Amsterdam) 14 pp.113-115 (1911).
- [9] W. Meissner and R. Ochsenfeld, Naturwissenschaften, vol. 21, pp. 787-788 (1933). (<https://doi.org/10.1007/BF01504252>)
- [10] F. London, "Superfluids," vol. 1, Wiley, New York. (1950)
- [11] B. S. Deaver, and W. M. Fairbank, "Experimental evidence for quantized flux in superconducting cylinders," Phys. Rev. Lett., vol. 7, no. 2, pp. 43-46 (1961). (<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.7.43>)
- [12] R. Doll and M. Näbauer, Experimental proof of magnetic flux quantization in a superconducting ring, Phys. Rev. Lett. vol. 7, no. 2, pp. 51-52 (1961). (<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.7.51>)

- [13] B.D. Josephson, "Possible new effects in superconductive tunneling," *Phys. Lett.* vol. 1, no. 7, pp. 251–253 (1962). ([https://doi.org/10.1016/0031-9163\(62\)91369-0](https://doi.org/10.1016/0031-9163(62)91369-0))
- [14] J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrieffer, "Theory of superconductivity," *Phys. Rev.* vol. 108 no. 5, pp. 1175–1204 (1957). (<https://doi.org/10.1103/PhysRev.108.1175>)
- [15] R. C. Jaklevic, J. Lambe, A. H. Silver, and J.E. Mercereau, "Quantum interference effects in Josephson tunneling," *Phys. Rev. Lett.* vol. 12, no. 7, pp. 159–160 (1964). (<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.12.159>)
- [16] J. G. Bednorz and K. A. Müller, "Possible high T_c superconductivity in the Ba–La–Cu–O system," *Zeitschrift für Physik B – Condensed matter* vol. 64, pp. 189–193 (1986). (<https://doi.org/10.1007/BF01303701>)
- [17] A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo, H. R. Ott, "Superconductivity above 130 K in the Hg–Ba–Ca–Cu–O system," *Nature* vol. 363, no. 6424, pp. 56–58 (1993). (<https://doi.org/10.1038/363056a0>)
- [18] Anzai, H., Arita, M., Namatame, H. et al." A New Landscape of Multiple Dispersion Kinks in a High- T_c Cuprate Superconductor," *Scientific Reports*, vol. 7, no. 4830 (2017). (<https://doi.org/10.1038/s41598-017-04983-0>)
- [19] Yoichi Kamihara, Takumi Watanabe, Masahiro Hirano, and Hideo Hosono, "Iron-Based Layered Superconductor $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ ($x = 0.05\text{--}0.12$) with $T_c = 26$ K," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 11, pp. 3296–3297 (2008). (<https://doi.org/10.1021/ja800073m>)
- [20] Somayazulu, Maddury and Ahart, Muhtar and Mishra, Ajay K. and Geballe, Zachary M. and Baldini, Maria and Meng, Yue and Struzhkin, Viktor V. and Hemley, Russell J., "Evidence for Superconductivity above 260 K in Lanthanum Superhydride at Megabar Pressures," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 122, no. 2, pp. 027001 – 027007 (2019). (<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.122.027001>).
- [21] D. K. Finnemore and T. F. Stromberg and C. A. Swenson, "Superconducting Properties of High-Purity Niobium," *Phys. Rev.*, vol., 49, no. 1, pp. 231–243 (1966).
- [22] B. T. Matthias, et al., "Superconductivity of Nb_3Sn : A review," *Cryogenics*, vol. 11, no. 4, pp. 274–284 (1971). ([https://doi.org/10.1016/0011-2275\(71\)90183-4](https://doi.org/10.1016/0011-2275(71)90183-4))
- [23] Jun Nagamatsu, Norimasa Nakagawa, Takahiro Muranaka, Yuji Zenitani and Jun Akimitsu, "Superconductivity at 39 K in magnesium diboride," *Nature* vol. 410 pp. 63–64 (2001). (<https://doi.org/10.1038/35065039>)
- [24] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, , P. H. Horand, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang and C. W. Chu, "Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y–Ba–Cu–O compound system at ambient pressure," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 58, no. 9, pp. 908–910 (1987). (<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.58.908>)
- [25] Hiroshi Maeda, Yoshiaki Tanaka, Masao Fukutomi and Toshihisa Asano, "A New High- T_c

- Oxide Superconductor without a Rare Earth Element,” Japanese Journal of Applied Physics, vol. 27, no. 2A, p. 209 (1988). (<https://dx.doi.org/10.1143/JJAP.27.L209>)
- [26] JIS H7005 : 2005 815-02-11, 日本工業標準調査会. 低温・高温超伝導体の定義
- [27] S. Shapiro, “Josephson currents in superconducting tunneling: the effect of microwaves and other observations,” Phys. Rev. Lett. vol. 11, no. 2, pp. 80–82 (1963). (<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.11.80>)
- [28] 第一回超伝導スクール「SQUID の基礎と応用」、社団法人応用物理学会 超伝導分科会 (1998)
- [29] E. Y. Cho, M. K. Ma, Chuong Huynh, K. Pratt, D. N. Paulson, V. N. Glyantsev, R. C. Dynes, and Shane A. Cybart, “YBa₂Cu₃O_{7-δ} superconducting quantum interference devices with metallic to insulating barriers written with a focused helium ion beam,” Applied Physics Letters, vol. 106, no. 252601_1-4 (2015). (<https://doi.org/10.1063/1.4922640>)
- [30] D. Dimos, P. Chaudhari, and J. Mannhart, “Superconducting transport properties of grain boundaries in YBa₂Cu₃O₇ bicrystals,” Phys. Rev. B, vol. 41, no. 7, pp. 4038–4039 (1990). (<https://doi.org/10.1103/physrevb.41.4038>)
- [31] Hsiao-Wen Yu, Ming-Jye Chen, H.C. Yang, S.Y. Yang, and H.E. Horng, “Effect of the grooved SrTiO₃ bicrystal line on the YBa₂Cu₃O₇ grain boundary,” Physica C : Superconductivity, vol. 333, no. 3–4, pp. 163–169, 2000. ([https://doi.org/10.1016/S0921-4534\(00\)00043-5](https://doi.org/10.1016/S0921-4534(00)00043-5))
- [32] C. P. Foley, S. Lam, B. Sankrithyan, Y. Wilson, J. C. Macfarlane and L. Hao, “The effects of step angle on step edge Josephson junctions on MgO,” IEEE Transactions on Applied Superconductivity, vol. 7, no. 2, pp. 3185–3188 (1997). (<https://doi.org/10.1109/77.622007>)
- [33] J. Pearl, “Current distribution in superconducting films carrying quantized fluxoids,” Applied Physics Letters, vol. 5, no. 4, pp. 65–66 (1964). (<https://doi.org/10.1063/1.1754056>)
- [34] Charles P. Poole, Jr., “Handbook of Superconductivity,” Elsevier Inc., (2000) p. 444 Table 9.2, (<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-561460-3.X5000-0>).
- [35] A.H. Silver, and J.E. Zimmerman, “Quantum states and transitions in weakly connected superconducting rings,” Phys. Rev. vol. 157, no.2, pp. 317–341 (1967). (<https://doi.org/10.1103/PhysRev.157.317>)
- [36] R. H. Koch, J. Clarke, W. M. Goubau, J. M. Martinis, C. M. Pegrum, D. J. Van Harlingen, “Flicker (1/f) noise in tunnel junction dc SQUIDs,” J. Low Temp. Phys., vol. 51, no. 1, pp. 207–224 (1983). (<https://doi.org/10.1007/BF00683423>)
- [37] M. J. Ferrari, M. Johnson, F. C. Wellstood, J. Clarke, D. Mitzi, P. A. Rosenthal, C. B. Eom, T. H. Geballe, A. Kapitulnik and M. R. Beasley, “Distribution of flux-pinning energies in YBa₂Cu₃O_{7-δ} and Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ} from flux noise,” Phys Rev Lett., vol. 64, no. 1–1, pp. 72–75 (1990). (<https://doi.org/10.1103/physrevlett.64.72>)

- [38] J. R. Clem, Bull. Am. Phys. Soc., vol. 43, no. 401, paper K36.06. (unpublished)
- [39] F. P. Milliken, S. L. Brown, and R. H. Koch, “Magnetic field-induced noise in directly coupled high T_c superconducting quantum interference device magnetometers,” Appl. Phys. Lett. vol. 71, no. 13, pp. 1857–1859, 1997, (<https://doi.org/10.1063/1.120442>).
- [40] Ryuki Nagaishi, “Formation of large surface area thin film by laser deposition method and device therefor,” JP16150295A, Sumitomo Electric Industries Ltd, (1995). (<https://patents.google.com/patent/JPH08333674A/en>)
- [41] R.H. Hammond and R. Bormann, “Correlation between the in situ growth conditions of YBCO thin films and the thermodynamic stability criteria,” Physica C: Superconductivity and its Applications, vol. 162–164 (1989). ([https://doi.org/10.1016/0921-4534\(89\)91218-5](https://doi.org/10.1016/0921-4534(89)91218-5))
- [42] Jinhua Ye and Keikichi Nakamura, “Quantitative structure analyses of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films: Determination of oxygen content from x-ray-diffraction patterns,” Phys. Rev. B, vol. 48, no. 10, pp. 7554–7564, (1993). (<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.7554>)
- [43] A. S. Kuzanyan and A. A. Kuzanyan, “Pulsed Laser Deposition of Large-Area Thin Films and Coatings,” Applications of Laser Ablation - Thin Film Deposition, Nanomaterial Synthesis and Surface Modification, Submitted: March 24th, 2016 Reviewed: July 21st, 2016 Published: December 21st, (2016). (doi: 10.5772/64978)
- [44] nanoDUE'T® NB5000 取り扱いマニュアル、Hitachi High-tech Science Corporation. (unpublished)
- [45] Quanta 200 3D User manual, FEI company. (unpublished)
- [46] J. F. Ziegler, M. D. Ziegler, and J. P. Biersack, “SRIM – The stopping and range of ions in matter,” Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions, vol. 268, no. 11–12, pp. 1818–1823 (2010). (<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2010.02.091>)
- [47] T. Ryhänen, H. Seppä, and R. Cantor, “Effect of parasitic capacitance and inductance on the dynamics and noise of dc superconducting quantum interference devices,” J.Appl.Phys. vol. 71, no. 12, pp. 6150–6166 (1992). (<https://doi.org/10.1063/1.350424>)
- [48] R. G. Seed, C. Vittoria, and A. Widom, “Excess current in shunted Josephson weak links,” J. Appl. Phys. Vol. 75, pp. 8195–8197 (1994). (<https://doi.org/10.1063/1.356519>).
- [49] G. S. Mkrtchyan, V. V. Shmidt, “Interaction Between a Cavity and a Vortex in a Superconductor of the Second Kind,” Sov. Phys. JETP, vol. 34, no. 1, p. 195 (1972). (http://www.jetp.ras.ru/cgi-bin/dn/e_034_01_0195.pdf)

補足資料目次

App.1.	レーザースパッタ装置 HTS 成膜マニュアル	1
App.2.	エキシマレーザー取扱手順書.....	11
App.3.	ターゲット研磨手順書.....	32
App.4.	スポット位置によるターゲット利用効率の変化.....	36
App.5.	YBCO 薄膜への追加酸素アニールの効果検証.....	39
App.6.	基板温度分布の YBCO 薄膜への影響.....	44
App.7.	CeO ₂ による YBCO 保護の検討	49
App.8.	SQUID ノイズ評価手順書	52
App.9.	広範囲へのアンチドット導入.....	66

レーザースパッタ装置 HTS 成膜マニュアル

2019/03/22 林 作成

2020/06/18 林 変更

2021/04/19 林・兼森 変更

※エキシマレーザーおよびレーザー光学系の取扱いについては「レーザー取扱手順書」を参照すること。

※成膜やトラブル、修理作業は成膜条件表に記録する。

※各部の名称は、図 7 および 8 に従う。

事前準備

- ・ ボンベ室の工業用酸素の残圧を確認し、元弁および CR 壁面の高圧弁を開く。
- ・ ガスキャビネットの F₂ および高純度酸素ボンベの残圧を確認する。高純度酸素の元弁および外側面の高圧弁を開く。また、F₂ ラインのバルブを開く
- ・ ターゲット研磨手順書に従い、ターゲット表面を研磨する。
- ・ 赤外加熱ユニットのチラーの水量を確認し、冷却管が水面に露出しない程度に水道水を追加する。

1. 始動操作

- 1.1. エキシマレーザー（主電源およびキースイッチ）およびチャンバーの主電源を入れる。
エキシマレーザーは 6 分間の暖気運転に入る。
- 1.2. メインバルブが閉じていることを確認する。
- 1.3. フォアラインのドライポンプを始動、フォアバルブ開く。メインチャンバーが大気圧の場合は、急激に空気が流入してドライポンプが停止する可能性があるため、ドライポンプのランプおよび音の変化を監視しながら慎重にフォアバルブを開く。
- 1.4. 5 分経過後に TMP の始動ボタンを押す。10 分程度で定常動作になり、グリーンのランプが点灯する。

2. レーザー出力および光路の確認

- 2.1. レーザー出力を EGY PGR モードで 220 mJ、発振周波数を 10 Hz に設定する。
- 2.2. レーザー出射口にパワーメーター（SCIENTEC、変換係数：1.98 V/J）を当て、レーザ

ー出力を測定する。パワーメーターの電圧波形をオシロスコープで読み取り、パルスの最大値を記録する。また、EGY PGR モード（レーザーパワー一定、F₂ ガス注入あり）で成膜時に使用するパワーに設定し、最大電圧が 30 kV に到達するか発振が停止する場合、ガス交換を行う。（レーザー取り扱い手順書を参照）

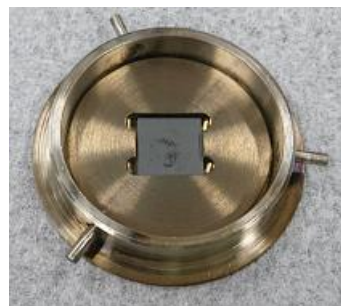
- 2.3. レーザー光学系（誘電体ミラー、アパチャー、集光レンズ、石英窓）の表面のほこりをエアブローで除去する。
- 2.4. 光軸確認用 He-Ne レーザーを点灯し、レーザースポットの位置を確認する（レーザー取り扱い手順書を参照）。照射位置は、x 方向はターゲットテーブルで、y 方向はミラーおよびレンズを動かして調節する。
- 2.5. Φ20 mm の感熱紙をターゲットの上に挟み、レーザーを 1 Hz に設定して 1 パルス照射する。レーザーの強度分布（Burn Pattern）が感熱紙上に焼き付けられるので、ミラー、アパチャーおよびレンズを調節して焦点を合わせる。

3. 基板設置

- 3.1. メインバルブが閉じていることを確認し、リーク弁を開き、成膜チャンバーを大気開放する。
- 3.2. リーク音がしなくなったら、リーク弁を閉じ、チャンバーの蓋を開ける。
- 3.3. 基板ホルダーを外し、基板を設置する。ホルダーに基板を入れ、均熱板をのせる。（図 1）



(a) 基板ホルダーの構成



(b) 基板および均熱板の設置状況

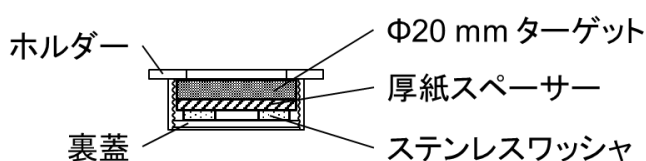
図 1 基板ホルダー

- 3.4. 基板ホルダーをレセプタクルに取り付ける。（図 2）



図2 基板ホルダーの取付け

- 3.5. 研磨したターゲットをターゲットホルダーに挿入し、ターゲットテーブルのチャックに取り付ける。(図3)



(a) ターゲットホルダーの構成



(b) ターゲットの設置状況

図3 ターゲットホルダー

- 3.6. 偏心距離、T-S 距離、基板回転およびターゲット回転速度を設定する。
- 3.7. シャッターを閉じる。

4. 真空引きおよび酸素導入

- 4.1. チャンバーの蓋を閉じ、リーク弁が閉じていることを確認し、ラフ RP を始動、ラフバルブを開く。フルレンジゲージの電源を入れる。(粗引き開始)
- 4.2. 粗引き開始から 10 分程度でチャンバー内が 60 Pa 以下になったらラフバルブを閉じ、メインバルブを開き、ラフ RP を停止する。(本引き開始)
- 4.3. チャンバーの真空度が 5×10^{-3} Pa に達したらメインバルブを閉じる。
- 4.4. 高純度酸素のバルブ (2 ヶ所) を開く。チャンバーの内圧は 100 Pa 程度になる。
- 4.5. メインバルブをゆっくり開き、内圧が低下し始めたら MFC の 酸素流量 (標準 100 SCCM) を設定する。
- 4.6. 電圧計を直流電圧モード (3 桁表示) に設定し、真空度の微小な変化を監視する。(付録表 1 参照)
- 4.7. メインバルブの開閉度を調節して酸素分圧 (標準 35 Pa) を調節する。(40 Pa のとき、開度 2%程度) メインバルブは、開けるときのより大きく動くので注意する。

5. 基板加熱開始

- 5.1. ヒータープログラムを設定する (図 4)。基板温度 T_{sub} と温調器の表示温度 T_{disp} は、熱電対による実測値 (図 5) から決定する。

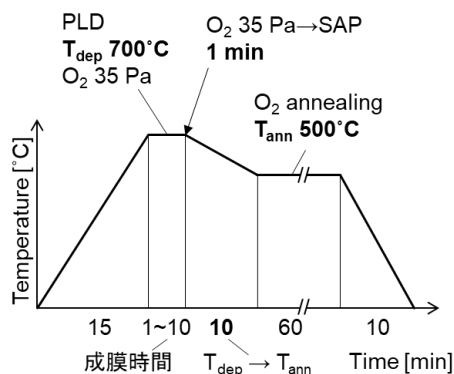


図 4 ヒータープログラム (成膜温度 700 °C、成膜時間 10 min.の場合)

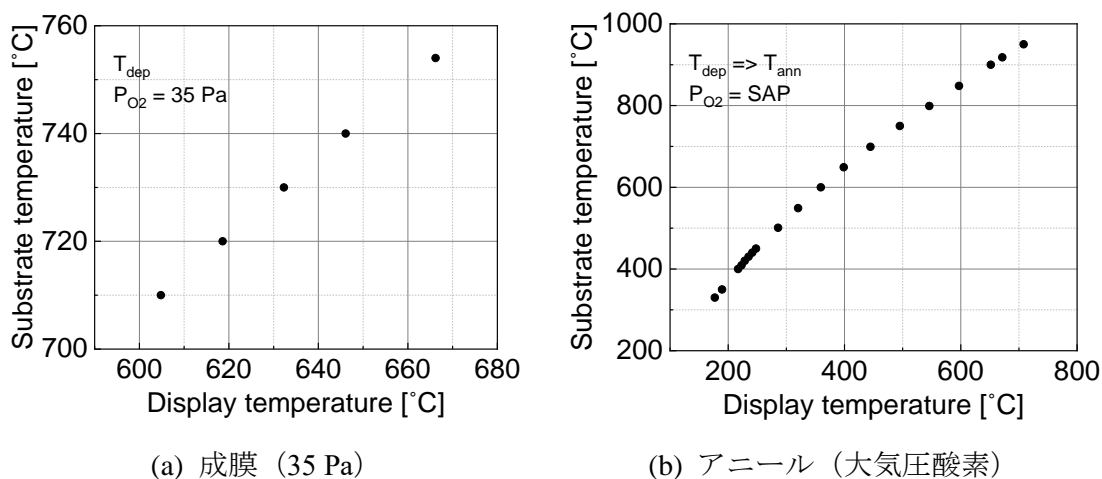


図 5 基板温度 T_{sub} と表示温度 T_{disp} の関係

- 5.2. ヒーター電源の電流上限を 1.00 A に設定し、output を ON する。数分で表示温度が 300°C 程度に上昇する。
- 5.3. ヒーター電源の電流上限を 6.60 A に設定し、ヒータープログラムを開始 ([FNC]+[RUN]) する。
- 5.4. 成膜温度に到達したらヒータープログラムを一時停止 ([FNC]+[STOP]) する。必要に応じて、放射温度計で基板表面の温度を記録する。

6. レーザースパッタおよび酸素アニール

(レーザーを照射する際は、保護めがねを着用し、室内の作業者に警告する。)

- 6.1. ヒーター温度および酸素分圧が安定したら、シャッター閉とリーク用工業用酸素の高圧バルブの開栓を確認し、ターゲットおよび基板の回転を開始する。
- 6.2. レーザー発振を開始すると同時にタイマーを開始する。
- 6.3. プレスパッタ時間 (30 秒) 経過後、シャッターを開ける。
- 6.4. 成膜中には定期的に酸素分圧を監視し、必要に応じてメインバルブの開閉度を調節する。

(6.5～6.12 は素早く行う。)
- 6.5. 成膜 (メインスパッタ) 時間終了と同時にレーザー発振を停止する。
- 6.6. メインバルブを閉じる。
- 6.7. 高純度酸素バルブを閉じ、MFC の流量を 0 にする。
- 6.8. 工業用酸素バルブを半分まで開き、酸素を導入する。
- 6.9. チャンバーの蓋のネジを両方とも外す。
- 6.10. チャンバー内が大気圧になり、蓋から脱気音がするので、工業用酸素バルブを閉じ、再度蓋を閉じる。
- 6.11. ヒータープログラムを温度降下に進める ([FNC]+[ADV]→[FNC]+[RUN])。
- 6.12. 基板およびターゲットの回転を停止する。

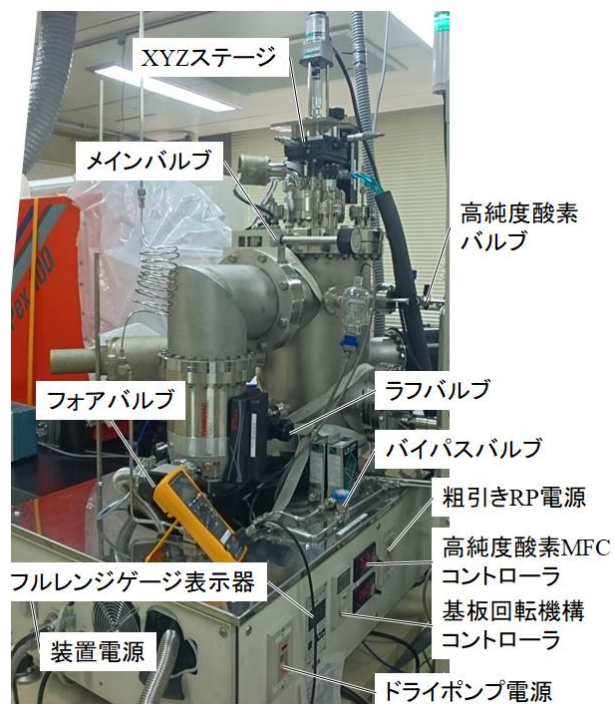
7. 取り出し

- 7.1. アニールが終了し降温工程に入り次第、温調器をリセットし、ヒーター電源の output を OFF にする。
- 7.2. 基板温度が 60 °C 以下に下がった後、ヒーター電源の主電源を切り、チャンバーの蓋を開ける。
- 7.3. 基板ホルダーおよびターゲットホルダーを外し、基板を取り出す。必要に応じて金成膜や次の YBCO 成膜を行う。

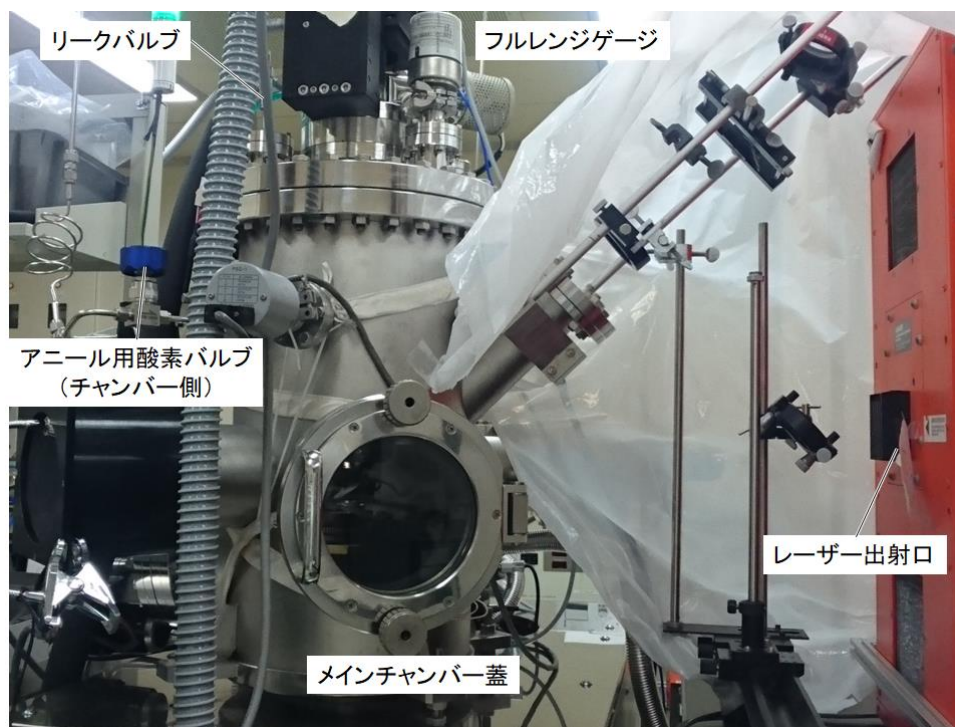
8. 停止操作

- 8.1. ターゲットホルダー、基板ホルダーをチャンバーに取り付ける。

- 8.2. チャンバーの蓋を閉じてラフ RP を始動、ラフバルブを開く。
- 8.3. チャンバー内が 60 Pa 以下になったらラフバルブを閉じ、メインバルブを開き、ラフ RP を停止する。
- 8.4. 10^{-3} Pa 台に到達したら、メインバルブを閉じ、TMP の停止ボタンを押す。(60 min で停止、イエローランプ点灯)
- 8.5. TMP の停止後、フォアバルブを閉じ、ドライポンプを停止する。
- 8.6. エキシマレーザー（主電源およびキースイッチ）および成膜チャンバーの主電源を切る。
- 8.7. 高純度酸素、F₂および工業用酸素の高圧弁およびポンベの元弁を閉じる。



(a) チャンバー前面



(b) チャンバー背面

図7 チャンバー各部の名称

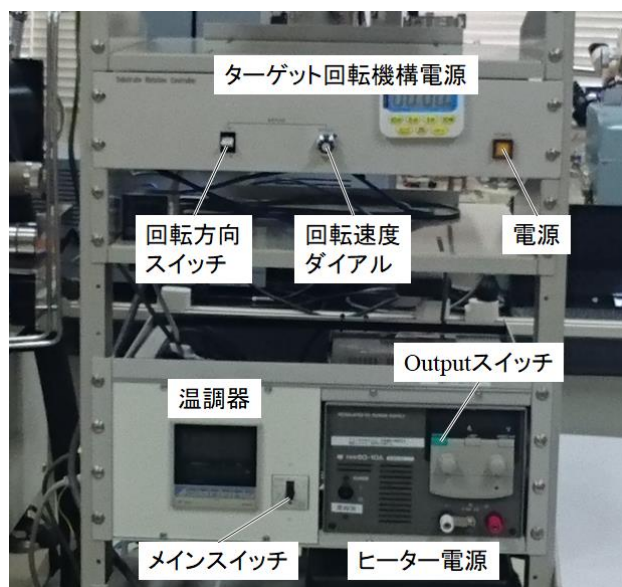


図 8 ターゲット回転機構およびヒーター電源

表 1 フルレンジゲージ (PIFFER) 酸素分圧-電圧換算表

Pressure		Calculated signal			
[Pa]	[Torr]	[V]			
50	0.38	6.609	~	6.610	~ 6.610
45	0.34	6.582	~	6.582	~ 6.583
40	0.30	6.551	~	6.552	~ 6.552
35	0.26	6.516	~	6.517	~ 6.518
30	0.23	6.476	~	6.477	~ 6.477
25	0.19	6.428	~	6.429	~ 6.430
20	0.15	6.370	~	6.371	~ 6.372
15	0.11	6.294	~	6.296	~ 6.298
10	0.08	6.188	~	6.190	~ 6.193
5.0	0.04	6.004	~	6.009	~ 6.015
1.0	0.01	5.562	~	5.590	~ 5.615

表 2 標準の YBCO 成膜条件 (2021.03)

基板		10×10 mm ² STO (100)基板
レーザー	パワー	EGY N モード 220 mJ (チャンバー内で~150 mJ)
	周波数	10 Hz
ヒーター	成膜温度	700 °C
	成膜時間	2.5 min (40 nm / min)
	アニール温度	500 °C
	アニール時間	60 min
成膜雰囲気	酸素分圧	35 Pa
	酸素流量	100 SCCM
T-S 距離		41 mm
偏心距離		x = 13 mm, y = 10 mm

以上

世

[illegible]

د.

エキシマレーザー取扱手順書

2020/04/01 林 作成

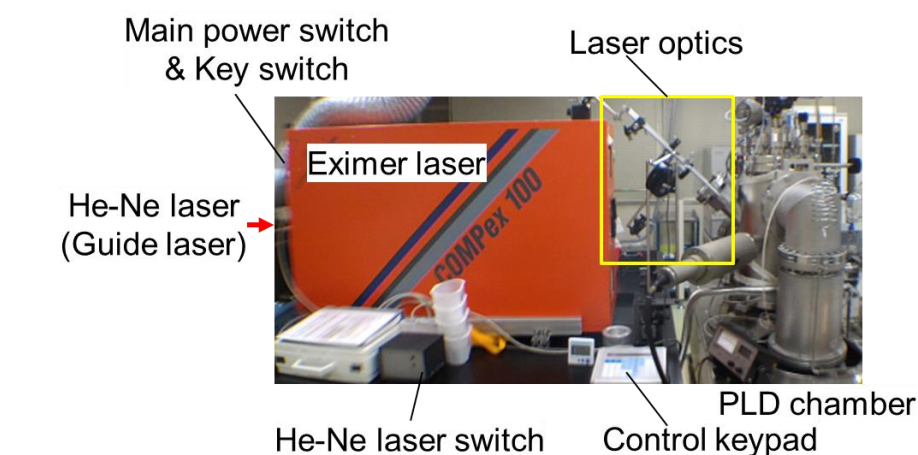
2020/08/06 林 追記

2020/12/06 林 追記

2020/12/26 林 追記

本手順書では、PLD 装置のエキシマレーザーの操作法およびレーザー光学系の調整法について説明する。エキシマレーザー（COHERENT 社、COMPex100）の詳細については USER MANUAL COMPex100/200/300 Series (03/00) を参照すること。

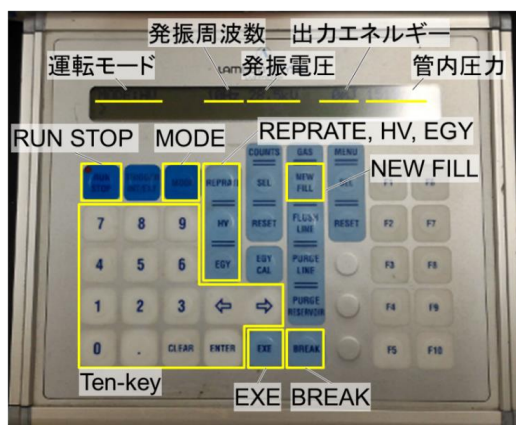
図 1 (a)に PLD 成膜装置の全体図、(b)にエキシマレーザーの電源盤、(c)にエキシマレーザーの制御盤（Control keypad）を示す。



(a) PLD 成膜装置の全体図



(b) エキシマレーザー背面



(c) Control keypad

図 1 レーザー光学系

図 1 (a) PLD 成膜装置は、PLD チャンバーとエキシマレーザーおよびミラーや集束レンズを含むレーザー光学系で構成される。また、周辺機器として、エキシマレーザーの制御盤やガイド用の He-Ne レーザーおよびその電源ボックスがある。図 1 (b)エキシマレーザーは、本体前面の出射口（図 1 (b)の本体右側）から出射され、He-Ne レーザーは本体背面の後部アクセス口（図 1 (b)の本体右側）からエキシマレーザーと同一の光軸になるよう照射する。また、エキシマレーザー本体は、背面上部の主電源 (Main power switch) とキースイッチ (Key switch) で電源を入れる。また、本手順書中において、図 1 (c)の Control keypad のキーは、[]で括弧で示している。

1. 基本操作

電源 ON

電源を入れてから発振可能な状態になるまでに 6 分間の暖気運転が必要になる。また、レーザーパワーの測定やガス交換が必要になるので、成膜開始までに 10～20 分以上の余裕を持って準備する。

- (1) Main power switch および Key switch を ON にする。（図 1 (a)および(b)を参照）
- (2) 6 分間の暖機運転終了後、レーザー管の内圧を記録する。内圧は、ガス交換時に 1730 mbar に調整され、ガスの劣化（時間経過）とともに低下する。

電源 OFF

同日に連続して成膜しない場合は、エキシマレーザーの電源を切る。

- (1) レーザー出射口の蓋を閉じる。
- (2) Main power switch および Key switch を OFF にする。

1.1. 設定変更

運転モードの切り替え

運転モードは HV Constant Mode (HV モード)、Partial Gas Replacement (EGY PGR モード) および No Gas Replacement Mode (EGY NGR モード) があり、通常は HV または EGY NGR モードで成膜する。ガス交換後に短期間（1～2 日）でレーザーパワーが減衰してしまう場合は、EGY PGR モードを使用する。各モードは[MODE]を押し、[<]または[>]でモードを選択し、[ENTER]で決定する。

発振周波数の変更

[REPRATE]を押し、任意の周波数（1～20 Hz）を入力し、[ENTER]で決定する。

発振電圧の変更

HV モードでは一定の電圧を設定してレーザーを発振する。[HV]を押し、テンキーで任意の電圧（20.0 – 30.0 kV）を入力し、[ENTER]で決定する。

レーザーパワーの変更

EGY NGR および EGY PGR モードでは出力するレーザーパワーを設定する。[EGY]を押し、テンキーで任意の出力エネルギーを入力し、[ENTER]で決定する。

レーザーパワーの調整

① HV モードの場合

HV モードでは、一定の放電電圧でレーザーを発振するが、ガスの劣化によってレーザーパワーは時間とともに減少する。成膜開始前に各電圧でのレーザーパワーを測定し、必要なパワーになる電圧に設定する。30 kV でも所要のレーザーパワーに到達しない場合は、ガス交換が必要となる。

② EGY NGR モードの場合

EGY NGR モードでは、設定したレーザーパワーになるように自動で発振電圧が調整される。ガスが劣化し、30 kV でも設定したレーザーパワーが維持できなくなると、「New Gas Fill Needed」や「Low Energy」が表示されるとともに動作が停止する。続けて成膜を行う場合はガス交換が必要となる。

③ EGY PGR モードの場合

EGY PGR モードは、NGR モードと同様に設定したレーザーパワーに自動で調整される。一方で、ガスが劣化してレーザーパワーが低下すると、自動で Halogen Injection (HI) が行われ、F₂を補充することでレーザーパワーを回復させる。そのため、**PGR モードで使用している間は、F₂のガスラインを開けておく**。3 回以上連続で HI を行ってもパワーの回復が不十分な場合は「New Gas Fill Needed」が表示されるとともに動作が停止する。続けて成膜を行う場合はガス交換が必要となる。HI が必要かどうかは発振開始から 80 秒後に判定されるため、成膜前に 80 秒以上出力してからレーザーパワーを測定する。PGR モードを使用することで、ガスの劣化が速い場合でも、He の消費量を抑制することができる。

1.2. レーザー出力

レーザーを出力する際は、室内の作業者に警告するとともに、必要に応じて安全眼鏡を着用する。また、CR 内の湿度が高い (>60%RH) と、レーザー筐体内や光学系に結露が発生し、レーザーが出力されない場合があるため、60%RH 以下であることを確認して出力する。雨天時や梅雨などに湿度が低下しない場合は、CR 内のスポットクーラーで除湿する。また、レーザーの出力開始は操作から数秒遅れるため、照射時間を正確にするためには発振時の音・光を見て計時する必要がある。

- (1) 出射口のシャッターを開ける。
- (2) [RUN STOP]に続いて[EXE]を押すと、数秒後にレーザーが出力される。
- (3) 再度[RUN STOP]を押すか、[BREAK]を押すことで出力を停止する。

2. レーザーパワー測定

レーザーパワーは、ガス交換後および成膜前に出射口にパワーメーターを当て、オシロスコープに表示される波高値を測定する。図 2 (a)にエキシマレーザーのパルス形状、(b)に発振電圧とレーザーパワーの依存性を示す。

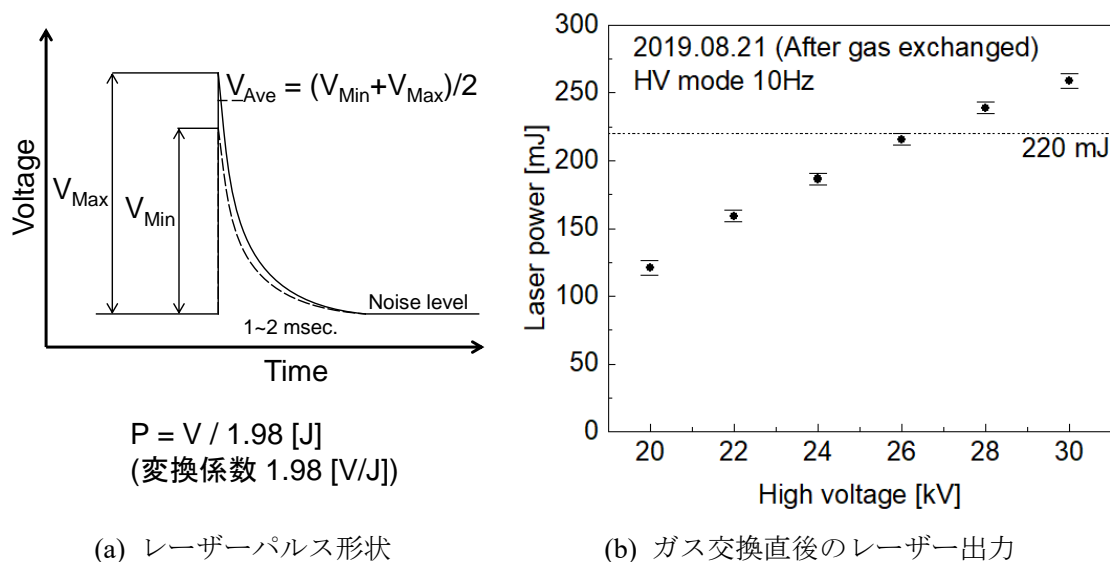


図2 レーザー出力

図 2 (a)エキシマレーザーのパルスは、1~2 msec.のテイルを含む数百 mV のパルスとしてパワーメーターから出力される。レーザーパワーは、 V_{P-P} 値の電圧の平均値を換算係数 1.98 V/J で割ることによって求められる。例えば、パワーメーター出力の V_{P-P} 値が 520 mV のとき、レーザーパワーは、 $P = 520 \times 10^{-3} \text{ [V]} / 1.98 \text{ [V/J]} \sim 262.6 \text{ mJ}$ となる。

このうち、ガス交換後は、周波数 10 Hz 、HV モード 20 - 30 kV でのレーザー出力を 2 kV 毎に記録する。また、成膜前の測定では、周波数 10 Hz 、HV モード 30 kV でのレーザーパワーに加え、EGYNGR モード 220 mJ（成膜で使用するパワー）でのレーザーパワーおよび電圧を記録する。このとき、成膜で使用するレーザーパワー（220 mJ）で電圧が 30 kV に到達するかエラー停止（Low light または New gas fill needed）する場合は、ガス交換を行う。レーザーパワーは、**チャンバー内で 150 mJ 以上**になるように調整を行う。

3. ガス交換

エキシマレーザーは、Kr、F₂（He - 5% F₂）および He ガスを使用する。このうち、Kr と F₂ の使用量は少ないが、He は 1 回のガス交換で 0.5-0.7 MPa 消費するため、特に残量に注意する。ポンベの残量が少ない場合は、ポンベ交換手順書に従い交換する。また、He ポンベの予備がない場合は、早めに発注する。

図 3 にガスキャビネット内のポンベおよび配管の配置を示す。

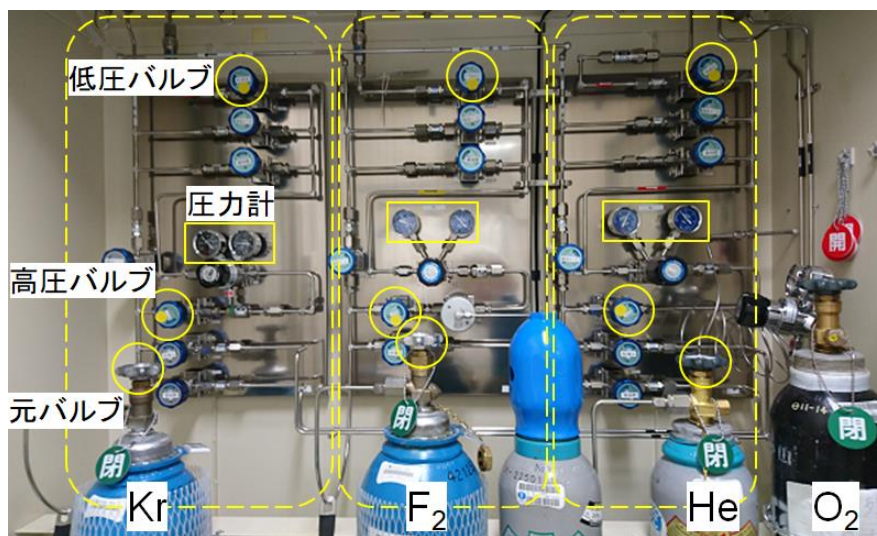


図 3 ガスキャビネット

ガスキャビネットには、Kr、F₂、He および O₂ のボンベがあり、それぞれに圧力計とバルブが設置されている。

- (1) CR 前室のガスキャビネットの Kr、F₂ および He ボンベの元バルブと高圧バルブを開ける。また、F₂ については緊急遮断弁（キャビネット正面上部）も開ける。このとき、圧力計の動きや脱気音に注意し、大幅に減圧している場合や通常と異なる挙動を示した場合は、バルブを閉鎖し、リークチェックを検討する。
- (2) 各ガスラインの圧力計の値を記録する。

- (3) 低圧バルブを開ける。
- (4) エキシマレーザーの出力エネルギーおよびレーザー管内圧(ガス交換直後で 1730 mbar)を記録する。
- (5) [New fill]を押したのち[Enter]および[EXE]を押してガス交換を開始する。ガス交換中は、Control keypad の表示が[New gas fill]となる。ガス交換は 10 分程度で終了する。
- (6) ガス交換は 10 分程度で終了し、Control keypad の表示が通常の実作画面に戻る。ポンプは、ガス交換が終了しても数分程度作動し続けるが、通常の実作画面に戻っていればレーザーを発振できる。交換終了後、再度出力エネルギーおよびレーザー管内圧を記録する。
- (7) 各ガスラインの圧力計の値を記録し、元バルブ、高圧・低圧バルブおよび F₂ の緊急遮断弁を閉じる。また、ガスの残量が既定値以下の場合はポンプの交換と予備ポンプ数の確認を行い、必要に応じて空ポンプの回収依頼やポンプの発注をする。

4. ガイドレーザーの調整

エキシマレーザーの光軸合わせでは、肉眼で視認できるガイドレーザーとして He-Ne レーザー（632.8 nm、赤色）を使用する。

図 4 (a)に He-Ne レーザーおよびミラー・光学マウント、(b)にエキシマレーザーと He-Ne レーザーの光路、(c)に He-Ne レーザー前面、(d)に後部アクセス口、および(e)エキシマレーザーの出射口を示す。

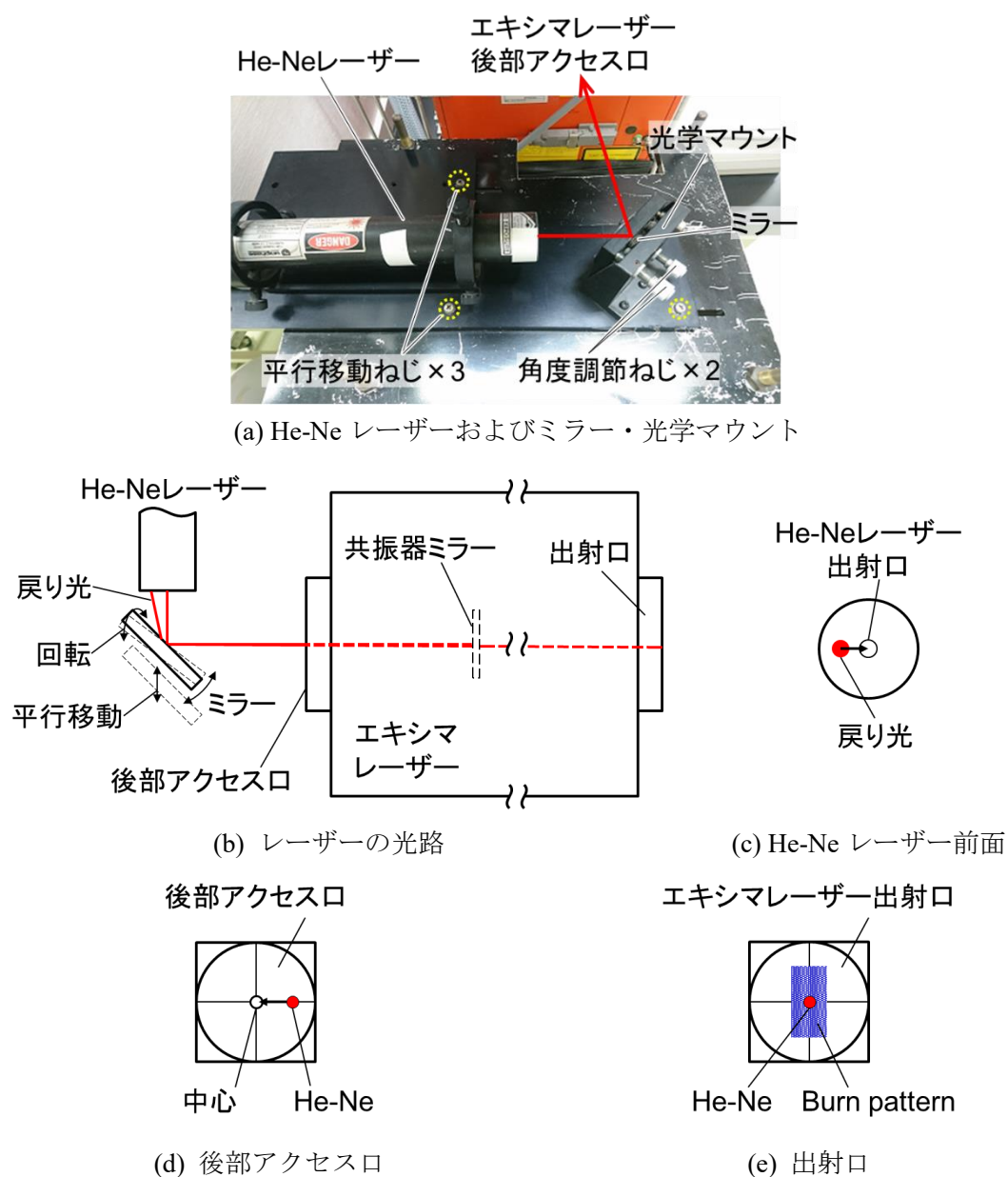


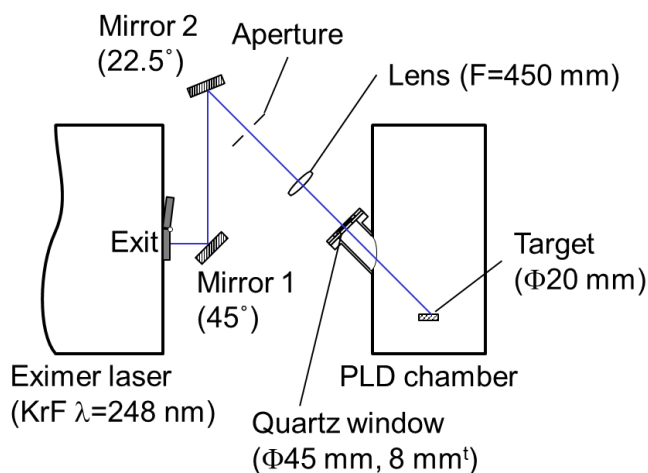
図 4 He-Ne レーザーの光軸調整

図 4 (a)He-Ne レーザーは、ミラーとともに鋼板上に固定され、全体をエキシマレーザーの出射方向に垂直方向に平行移動することができる。また、ミラーの角度は、2 つの角度調節ねじを回すことで上下・左右に振ることができる。(b) He-Ne レーザーは、エキシマレーザー筐体の後部から入射し、He-Ne レーザーの平行位置とミラーの角度を変えることで、エキシマレーザーと同軸に調整する（エキシマレーザーと He-Ne レーザーが同軸方向になる）。

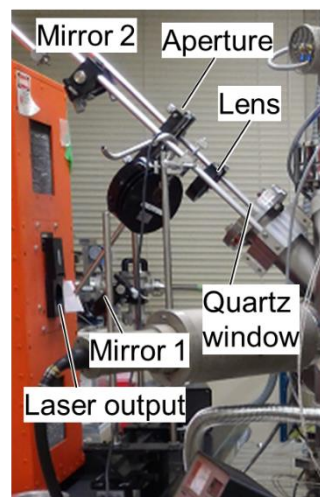
- (1) レーザー筐体の後部アクセス口を開き、He-Ne レーザーの電源を ON する。
- (2) 図 4 (b)、(c)エキシマレーザーの反射鏡で反射した戻り光が He-Ne レーザーの出射口に一致するようにミラーの角度を調整し、光軸を合わせる。
- (3) 図 4 (d)後部アクセス口に中心に穴を開けた紙を貼り、He-Ne レーザーが中心を通るようにHe-Ne レーザー全体を水平方向にスライドさせてレーザーの中心位置を合わせる。
- (4) 図 4 (e)エキシマレーザーの出射口に感熱紙を貼り、He-Ne レーザーのスポット位置とエキシマレーザーの Burn pattern の中心が一致していることを確認する。
- (5) 手順(1)～(4)を He-Ne レーザーとエキシマレーザーの光軸と中心が合うまで繰り返す。
光軸と中心があっている場合、エキシマレーザーの出射口と後部アクセス口の両方で He-Ne レーザーが中心を通る。光軸を合わせることで、光路やターゲット上でのエキシマレーザーのスポット位置が He-Ne レーザーと一致する。

5. レーザー照射位置の調整

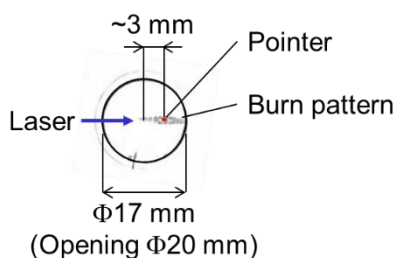
図 5 (a)にレーザー光学系の構成、(b)に実際のレーザー光学系、(c)にターゲット上での Burn pattern、および(d)に石英窓上での Burn pattern を示す。



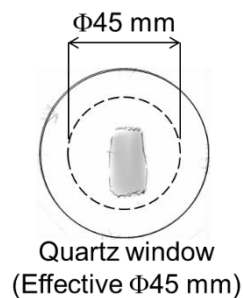
(a) レーザー光学系の構成



(b) 実際のレーザー光学系



(c) ターゲット上での Burn pattern



(d) 石英窓上での Burn pattern

図 5 レーザー光路の調整

図 5 (a)レーザー光学系はエキシマレーザー、Mirror1、Mirror2、Aperture、および Lens で構成されている。(b)これらの光学素子はステンレスポールとアルミパイプにクランプで固定されている。

- (1) 図 5 (a) He-Ne レーザーを点灯し、誘電体ミラー1 および 2 の位置と角度を調整する。
このとき、石英窓に垂直にレーザーが入射するように、ミラー1 に対しては入射角 45° 、ミラー2 に対しては 22.5° に調整する。その後、エキシマレーザーを 1 Hz で発振し、ミラーのホルダー（ミラー周辺の枠）にレーザーが当たらないよう微調整する。
- (2) ターゲットホルダーにターゲットと同径に切り出した感熱紙を挟み、ターゲットテーブルを標準位置にしてホルダーを設置する。

- (3) 図 5 (c) He-Ne レーザーのスポットがターゲット中心からレーザー入射方向に 3 mm オフセットした位置に合うように、ミラー2 の角度を微調整する。
- (4) 集光レンズ（焦点距離 450 mm）を焦点位置に合わせてアルミポールに設置し、He-Ne レーザーのスポット位置が(3)と同じ位置に来るようにレンズの中心軸と角度を調整する。
- (5) 感熱紙上にエキシマレーザーを 1 Hz で 1 パルス照射し、Burn pattern を確認しながら焦点距離を調整する。焦点距離は、ターゲット表面から上方に 1 mm 程度ずらし、オフフォーカスの条件とする。
- (6) レーザーはミラーでの多重反射でプロファイルが広がるため、アパチャーで拡散光を遮断する。ミラー2 とレンズの中間位置にアパチャーを設置し、アパチャーの形状と位置を出射口直後の Burn pattern に合わせて調整する。
- (7) ターゲット上で再度 Burn pattern を記録する。参考として、2019/08/21 時点で照射位置を合わせた際の Quartz window 上でのレーザープロファイルを図 5 (d)に示す。

6. レーザーメンテナンス

レーザー出力が極端に低下した場合や、ガス交換を行ってからのレーザー出力の低下が速い場合には、Laser optics の清掃と光軸の調整を行う。また、レーザー出力の表示値 (EM) とパワーメーターで測定した値 (PM) が一致していない場合、EM module の Beam splitter の清掃や Calibration を行う。

図 6 に Access panel を取り外したエキシマレーザーの筐体内部を示す。

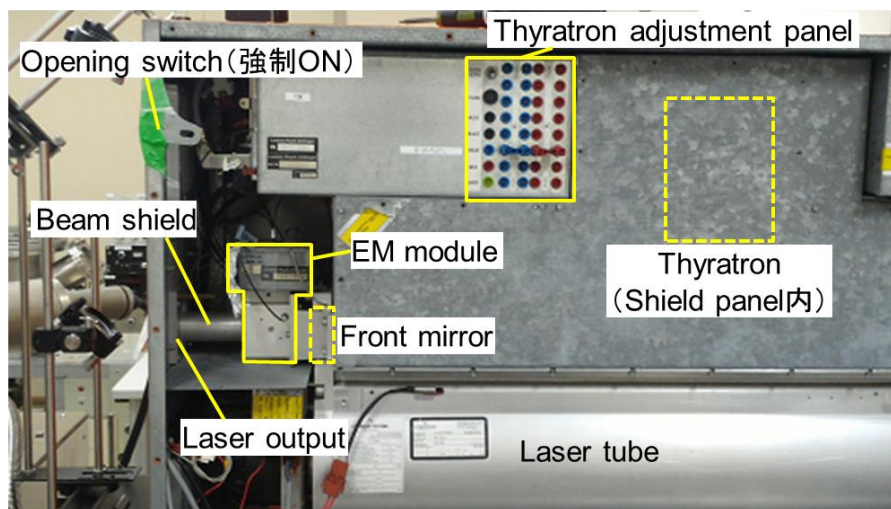


図 6 エキシマレーザーの筐体内部

Access panel を外すと、Opening switch が OFF になり、高電圧の発生を伴うレーザー発振が停止される。そこで、Access panel を外した状態でテスト発振を行う際は、Opening switch をテープなどで押さえて ON にする。

6.1. エキシマレーザーの Optics 清掃

(Maintenance Report 20181012 より抜粋・追記、詳細は COMPex102 マニュアル 8.6 Tube Optics Maintenance を参照)

エキシマレーザーの 2 枚の共振ミラーを取り外し、ミラー表面および周辺の清掃とパッキンの交換を行った。Laser Tube のパージや Optics Mount を取り外し作業には、多量の He を使用するため、十分な残圧があることを確認して行う。2018/10/12 の作業では 2.7 MPa、加えてガス交換で一回 0.5 MPa 程度の He を消費した。

① Laser Tube の He パージ

- (1) He ラインの二次圧を 3000 mbar (マニュアル推奨は 5000 mbar) に調節する。Keypad の [PURGE RESERVOIR] を押し、[WIN. EXCHANGE] を選択して [ENTER]、[EXE] を押すことで、自動的に Laser Tube のパージが行われる。パージが終了すると [REPLACE

WINDOW[enter]]が表示される。[ENTER]は作業終了まで押さない。

② Mirror Access Panel 取り外し

- (2) 清掃する側の Mirror Access Panel を外す。Front Mirror を清掃する場合は Beam shieling および EM (Energy Monitor) を取り外す。

図 7 (a)に Front mirror (EM module と Beam shield を外した状態)、(b)に Rear mirror の取付け状況を示す。

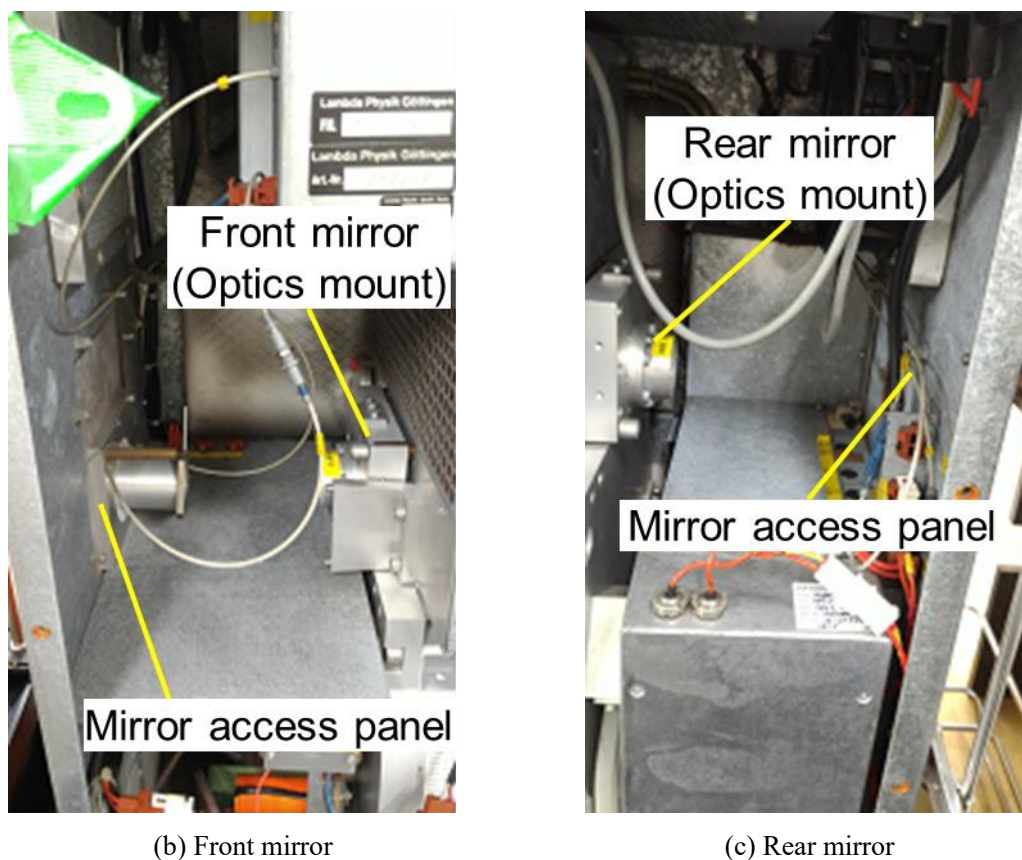


図 7 共振ミラーの取付け状況

図 7 (a)Front mirror は、出射口側の EM module と Beam shield を外すことで確認できる。
また、(b)Rear mirror は、後部アクセス口側にある。

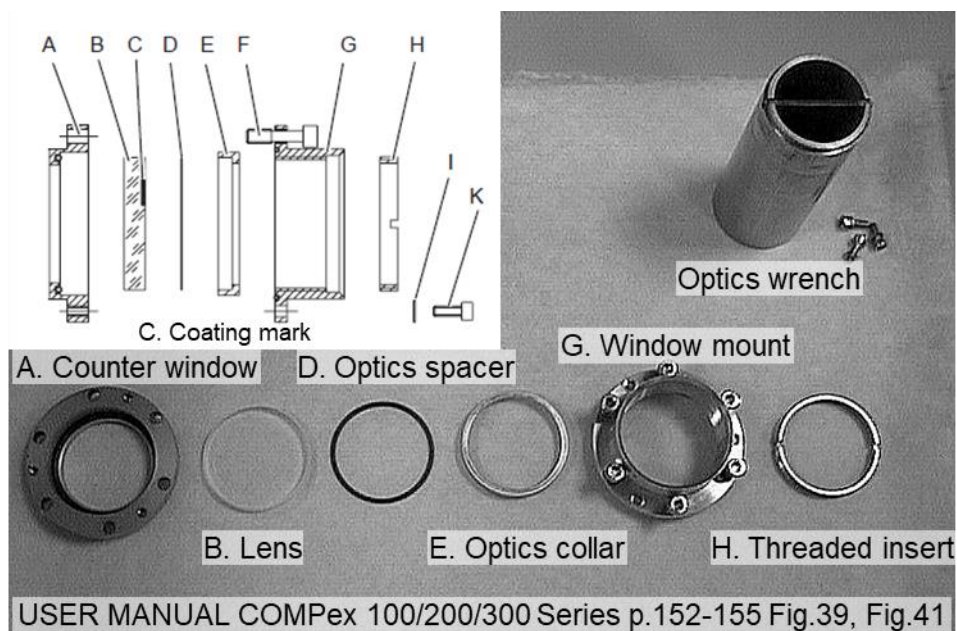
③ Optics mount 取り外し

- (3) 3 mm の Allen screw 6 本 (9 本のネジのうち、大きい 6 本) を外し、Optics mount を取り外す。図 8 (a)に共振ミラーが固定されている Optics mount、(b)に解体した Optics mount

を示す。



(a) Optics mount



(b) Optics mount の分解

図 8 共振ミラー (Lens) の取出し

Laser Tube が開放されると He が注入され、外気の侵入を遅らせるので、直ちに Sealing plate を取り付け、外気の侵入と He の消費を抑える。O リングが外れている場合は取付け、もしくは交換した後に Sealing plate を取り付ける。

④ Lens 取り外し

- (4) Optics mount を解体し、Lens を取り出す。図 8 (b) Optics wrench を使用して Threaded insert を外した後、2.5 mm の Allen screw 3 本を外し、Window mount と Counter window mount を分離する。Lens の方向が変わらないように Lens と Counter window mount に印を付けた後、Counter window mount、Lens、Optics spacer および Optics collar に分離する。

図 9 に共振ミラーの外観を示す。

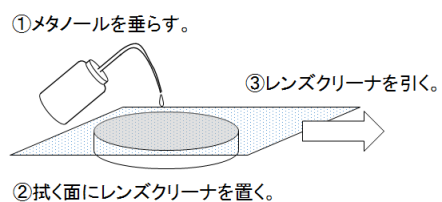


図 9 共振ミラー (Coating mark は赤丸中の線)

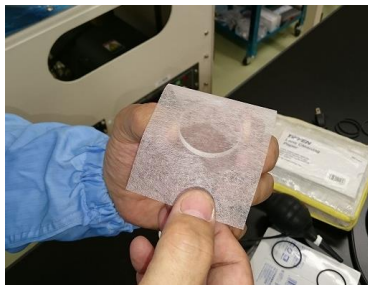
Rear mirror は外気側が Coating 面であり、Lens 側面にマーキング (Coating mark) がされている。また、表面の反射を見ることで、Coating の段差を確認できる。また、Counter window の Seal ring が劣化している場合は交換する。

⑤ Lens の清掃

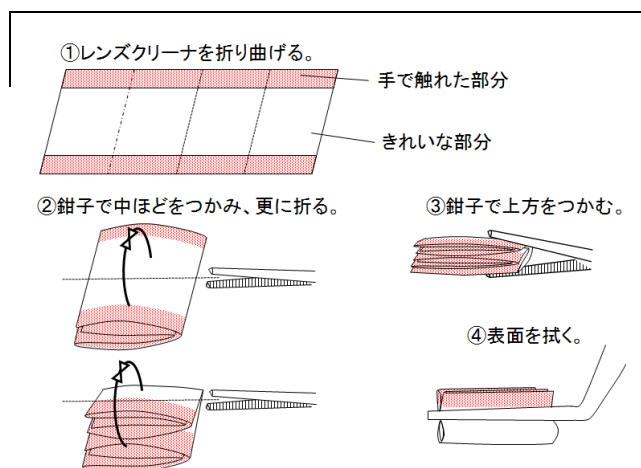
- (5) Lens の清掃には、市販のレンズクリーナとメタノール (イソプロパノール、エタノールでも可) を使用する。図 10 (a) に表面のゴミ除去の手順、(b) に実際のゴミ除去の様子、(c) に汚染拭き取りの手順を示す。



(a) ゴミ除去の手順



(b) 作業の様子



(c) 汚染拭き取りの手順

図 10 共振ミラーの清掃

図 10(a) および(b) 表面にメタノールを垂らし、レンズクリーナを貼り付けてスライドさせて表面のゴミを取り除く。(c) 図のようにレンズクリーナを折り曲げて鉗子で挟み、手が直接触れていない部分にアルコールを付け、Lens 表面を拭き取る。

⑥ Optics mount 組み立て

- (6) Counter window mount および内側の O リングを清掃し、必要に応じて O リングを交換する。組み立ては Lens の方向と Coating 面の向きに注意して(2)~(4)を逆順に行う。Coating 面は Laser Tube の外側に向く。Coating のない Front mirror に裏表の区別はない。

⑦ リークテスト

- (7) 作業が終了した後、[ENTER]を押すと、[LEAK TEST]が表示され、15 分間のリークテストが行われる。異常がない場合、[LEAK CHECK OK]が表示され、[ENTER]を押すと[WIN. EXCHANGE]が終了する。また、リークデテクタを用いて外部からもリーク検査を行う。リークが検出された場合は[LEAK!-Check Windows]が表示されるので、Window の取り付けを確認し、再度[LEAK TEST]を実行する。

⑧ ガス交換

リークテスト後にガス交換を行い、レーザー発振が可能となる。

6.2. 共振ミラーの光軸合わせと平行出し

(COMPex100 マニュアル 8.6 Tube Optics Maintenance 参照)

共振ミラーの取付け後には、共振ミラーの平行出しを行い、出力の改善を行う。共振ミラーの平行出しに必要なため、あらかじめ He-Ne レーザーの光軸合わせを行っておく。後部

の Window mount に中心に穴の開いたアクリルブロックを取り付け、「4.He-Ne レーザーの光軸調整」と同様に光軸調整を行う。その後前部で同様に調整する。

図 11 (a)に Optics adjustment screw、(b)に平行出しの手順を示す。

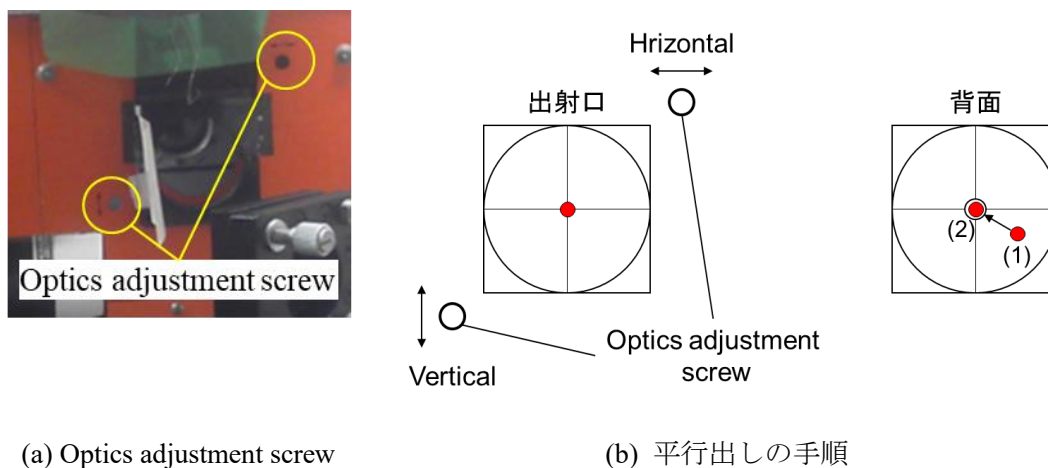


図 11 共振ミラーの平行出し

図 11 (a) 平行出しは Mirror access panel の Horizontal (右上の穴) および Vertical(左上の穴) から Optics adjustment screw を回して調整する。は図 11 (b)平行出しでは、背面にレーザーが通過する穴を開けた紙をスクリーンとして置き (4. ガイドレーザーの調整 を参照)、Mirror access panel の Horizontal (右上の穴) および Vertical(左上の穴)から Optics adjustment screw を調節して行う。共振ミラーが平行でない場合、背面からチャンバーに入射した He-Ne レーザーのスポットは、スクリーン上に図 3 中の(1)のように中心から離れた位置に反射スポットが現れる。そこで、反射スポットが中心(2)にあうように Optics adjustment screw を調整する。

6.3. EM の Beam splitter 清掃

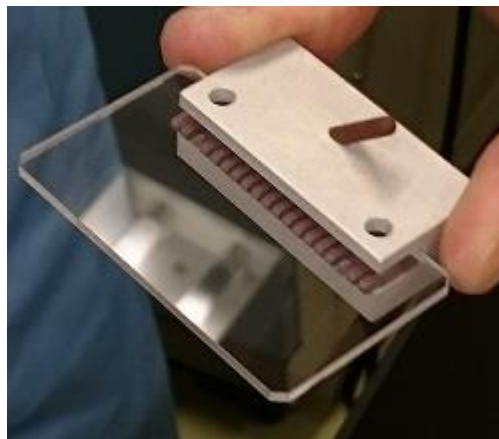
レーザー出力を測定する EM module (図 6、中央左) の Beam splitter が汚染されると、測定値が不正確になり、出力の変動やエラー停止につながる。そこで、レーザー出力の表示値がパワーメーターの測定値と大きく異なる場合は、Beam splitter の清掃が必要になる。



(a) EM module



(b) Beam splitter の配置



(c) 台座に固定された Beam splitter

図 12 Beam splitter の清掃

⑨ Beam splitter 取り出し

- (1) EM module を取り出し、レーザー入射方向のパネルを外す（図 12 (a)）。EM module には電気配線 1 本、グランドワイヤ 1 本、および通信用光ファイバーが 2 本接続されている。
- (2) Beam splitter の Fixing screw を外して Beam splitter（図 12 (b)、(c)）を取り出す。Beam splitter が固定された台座を下方に伸びたピンを掴んで外す。**Beam Splitter（ガラス板）は台座から外さない。**

⑩ Beam splitter の清掃

- (3) 1 の(5)Lens 清掃と同様にメタノールとレンズクリーナで Beam splitter 表面を清掃する。

⑪ EM 組み立て

- (4) Beam splitter を Fixing screw で固定し、パネルを閉め、筐体内の所定の位置にねじ止めし、Beam shielding を取り付ける。

6.4. EM の calibration (FRI. 08/27)

(COMPex100 マニュアル 8.7 Energy Monitor Calibration 参照)

EM の calibration はガス交換直後に行う。

- (1) 繰り返し周波数の設定
- (2) [REPRATE] を押し、10 Hz に設定して[ENTER]を押す。
- (3) HV の設定
- (4) [HV] を押し、データシート上の最高電圧を入力して[ENTER]を押す。

⑫ EM の Calibration

エキシマレーザーを 10 Hz、30 kV で発振させ、外部のパワーメーターでレーザーパワーを測定する。測定値が 99~256 mJ の場合、[EGY CAL]→[EXE] を押し、[Reading=] が表示されたら、パワーメーターの表示値を入力して[ENTER]を押す。[ENERGY CAL ERROR] が表示されたら、エネルギーモニターの減衰器を交換して再度測定する。

⑬ 測定精度の確認

Calibration が終了したら、外部のパワーメーターと EM の測定値を比較し、2~3%以内に収まっていることを確認する。

6.5. サイラトロン電圧の調整

エキシマレーザーの電源のスイッチングを行っているサイラトロン (Thyratron) は、電極が劣化するとスイッチングに必要な電圧が上昇し、放電できなくなる。ガス交換直後でもレーザーパワーが小さく発振が停止 (スイッチング音がしない) し、エラーコード (Missing Pulses、No Trigger、Low Beam Energy、OVERLOAD) が表示される場合は、サイラトロン電圧の調整 (8.8 Electrical Maintenance、Adjust Thyratron) が必要となる場合がある。ヒータ電圧 (U_H) やリザーバ電圧 (U_R)、バイアス電圧 (U_B 、 U_{AUX}) の再調整は、筐体内部の Thyratron adjustment panel (図 13) で行うため、Access panel を外す (図 6、中央上) 必要がある。

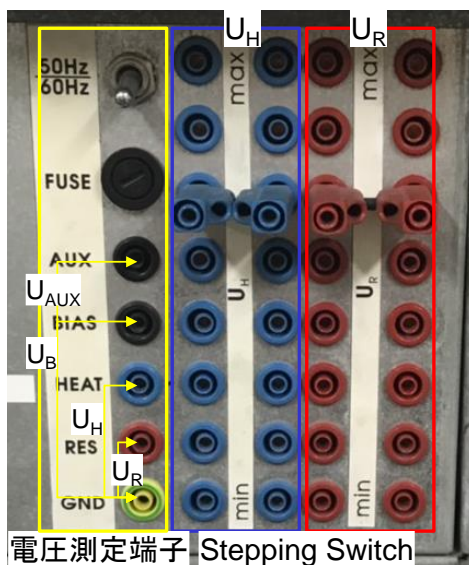


図 13 Thyatron adjustment panel

⑭ サイラトロン電圧の測定

- (1) Thyatron adjustment panel の電圧測定端子の GND と U_H 、 U_R 端子間の電圧を True RMS mode（真実効値モード）のテスターで測定し、記録する。また、 U_B および U_{AUX} 端子間の電圧を DC モードで測定し、記録する。このうち、 U_{Bias} が -140 V から -160 V の範囲からずれている場合は、内部回路のバリスタが消耗しているため、サポートに連絡して交換する。

⑮ サイラトロン電圧の調整

- (2) エラーメッセージ「Missing Pulses」、「No Trigger」、「Low Energy」が表示される場合は、 U_H および U_R の Stepping Switch を元の位置から一段上げ、サイラトロンを安定化するために 3～4 分間待った後に各電圧を測定・記録する。
- (3) 30 kV でレーザーを出力し、動作を確認する。同様の不具合が起こる場合は Stepping Switch を更に一段上げる。Stepping Switch が最上段にある場合はサイラトロンが劣化しているため、交換する必要がある。
- (4) エラーメッセージ「OVERLOAD」が表示される、または本来の周期から外れた余計なレーザーパルスが出力される場合は、Stepping Switch を一段下げて電圧を測定・記録し、レーザーの挙動を確認する。 20 kV でレーザーを出力し、徐々に電圧を上げて動作を確認する。また、発振周波数を 20 Hz に上げ、5 分間で電圧を徐々に上げ、 30 kV で 15 分間動作を確認する。同様の不具合が起こる場合は Stepping Switch を更に一段下げる。

7. その他

- PLD チャンバーの石英窓が、エキシマレーザーの照射や成膜によって汚染された場合は、交換するか研磨する必要がある。

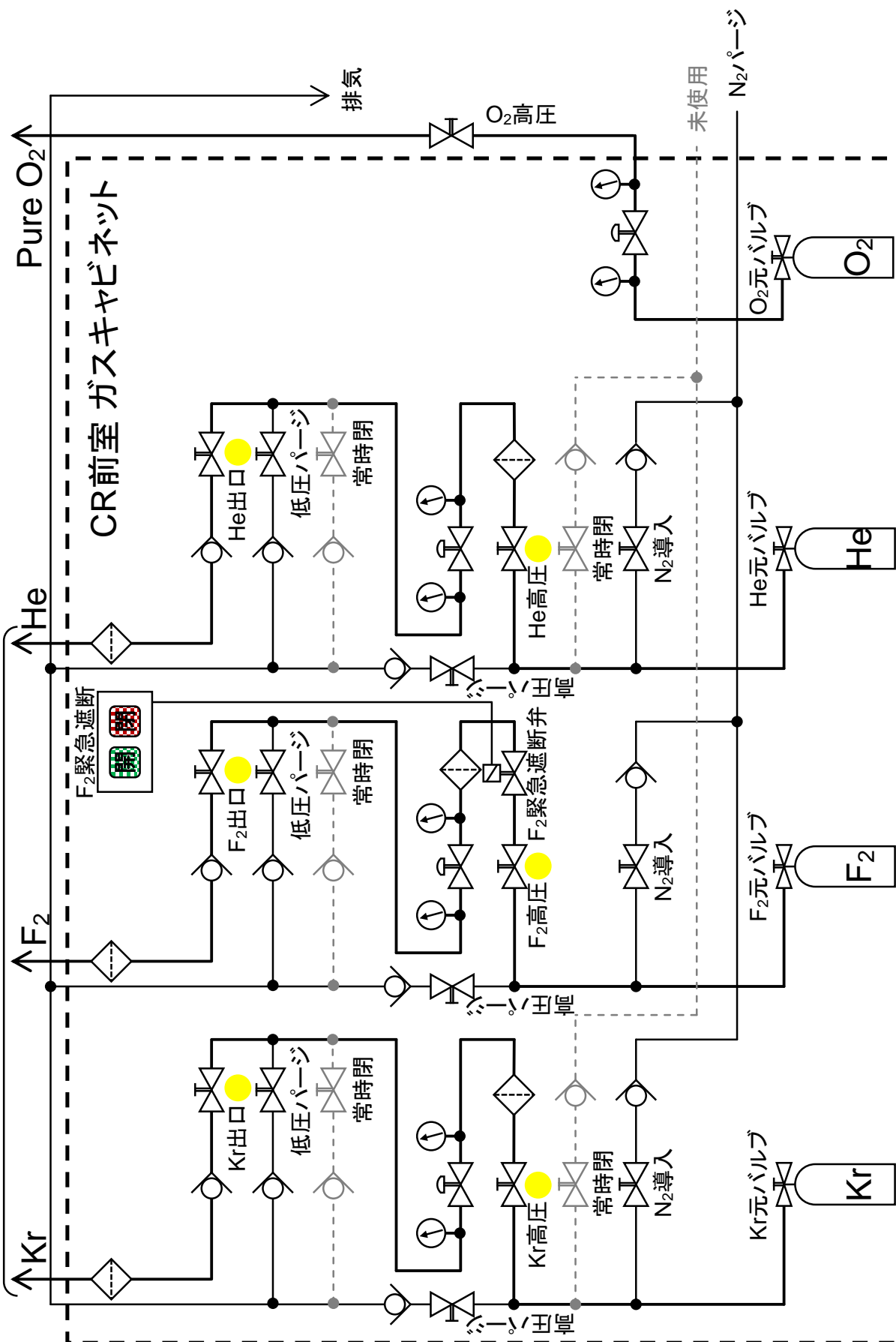
以上

2018.04 修正 林
2017.09 作成 林

PLD用ガスキャビネット 配管系

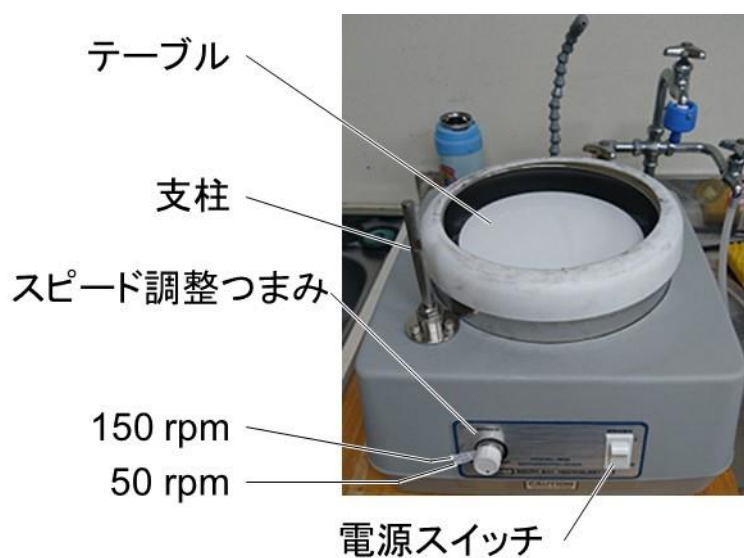
エキシマレーザー

PLDチャンバー

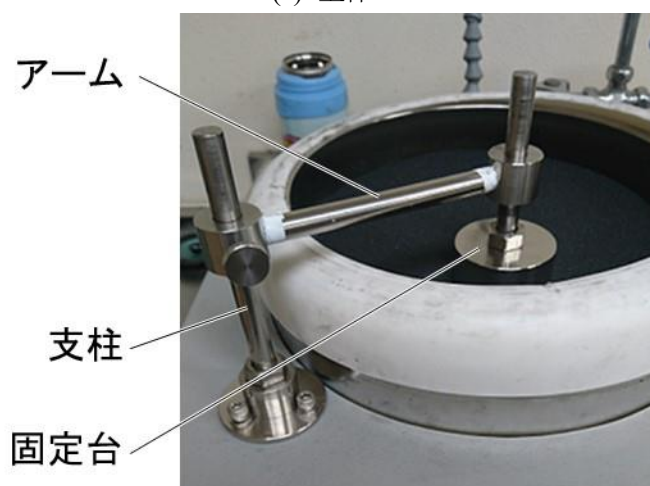


ターゲット研磨手順書

ターゲット表面は、成膜を重ねるとレーザー照射痕が生じるとともに、表面粗さが大きくなる。表面の凹凸や粗さはプルームの方向やドロップレットの生成量に悪影響を及ぼすため、成膜前にターゲット表面を乾式研磨する必要がある。ターゲット研磨には、G1-305 のロータリー研磨装置を使用する。図 1 に、ロータリー研磨機の外観を示す。



(a) 全体



(b) ターゲット保持機構

Fig. 1 ロータリー研磨機

研磨には、#180、320、1200 のエメリー研磨紙および#2500 のラッピングフィルムを使用する。また、ターゲットはターゲット保持機構のくぼみに設置し、研磨テーブルに押し付ける。以下に、ターゲット研磨の手順を示す。

1. 成膜チャンバーからターゲットホルダーを取出し、ターゲットを取り外す。(Fig. 2)



Fig. 2 研磨前のターゲット表面

2. ターゲットを G1-305 に運び、研磨機の準備をする
3. ロータリー研磨機のテーブルに#180 の研磨紙を敷き、支柱にアームとターゲットの固定台を取付ける。
4. ①レーザー照射面（研磨する面）を下にしてターゲットを台紙に置き、②、③ターゲットを固定台の裏面の凹みにはめ込み、④固定台をテーブルに下ろし、⑤台紙を引抜く。(Fig. 3)

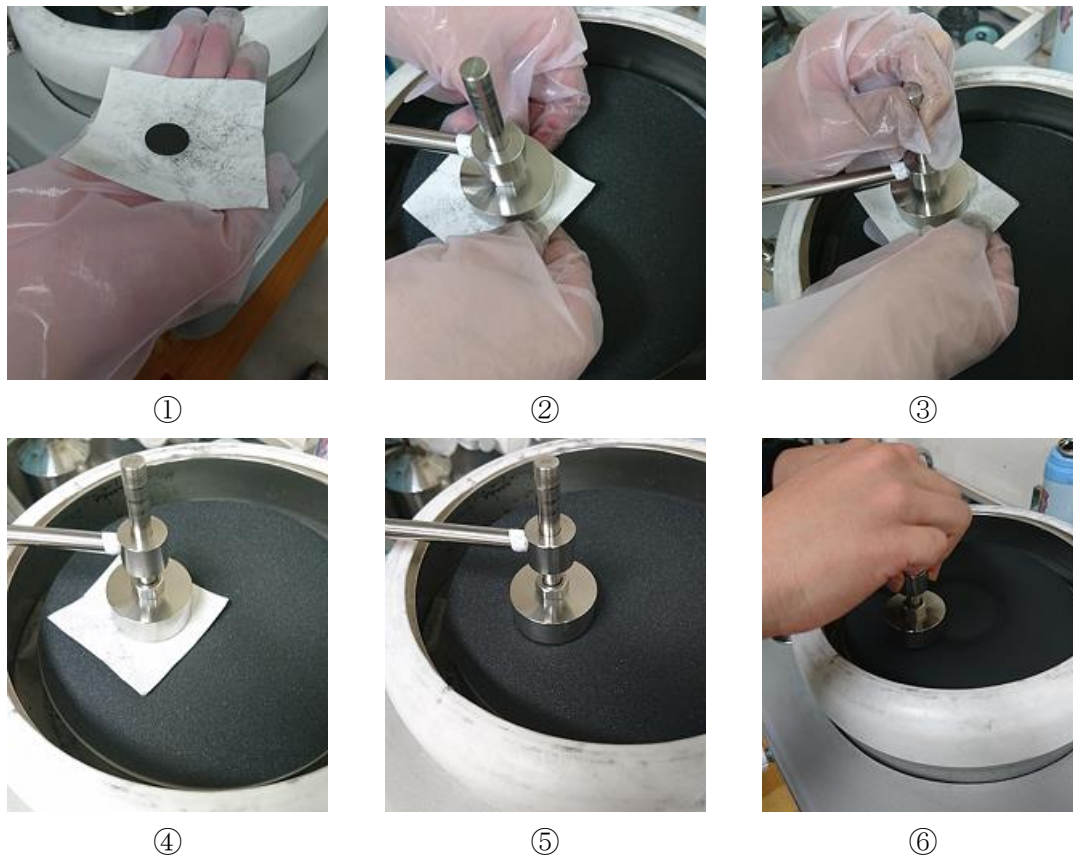


Fig. 3 ターゲットの保持機構への設置.

5. ⑥回転開始時に急に動かないようにアームを押さえ、回転速度 50 rpm で 1 分間研磨する。研磨中は均一に研磨されるよう固定台の軸を回す。

***劣化するので冷却水を流さないこと！テーブルや研磨紙が湿っている場合は乾燥させること！**

***研磨紙が目詰まりしたら粉末を掃除する。研磨剤の剥離や砥粒の劣化がある場合は交換する。**

6. 回転速度を 150 rpm に上げて 1 分間研磨する。

7. テーブルの回転を止め、ターゲットを取出し、研磨面を確認し、レーザー照射痕が消えていたら、研磨紙の番目を上げて (6)から再開する。消えていない場合は、さらに研磨する。(Fig.4 a, b)

8. #1200 による研磨後は、研磨紙を#2500 ラッピングフィルムに変えて研磨する。表面に映ったものの輪郭がわかる程度まで磨く。(Fig.4 c)



(a) #180



(b) #320



(c) #2500

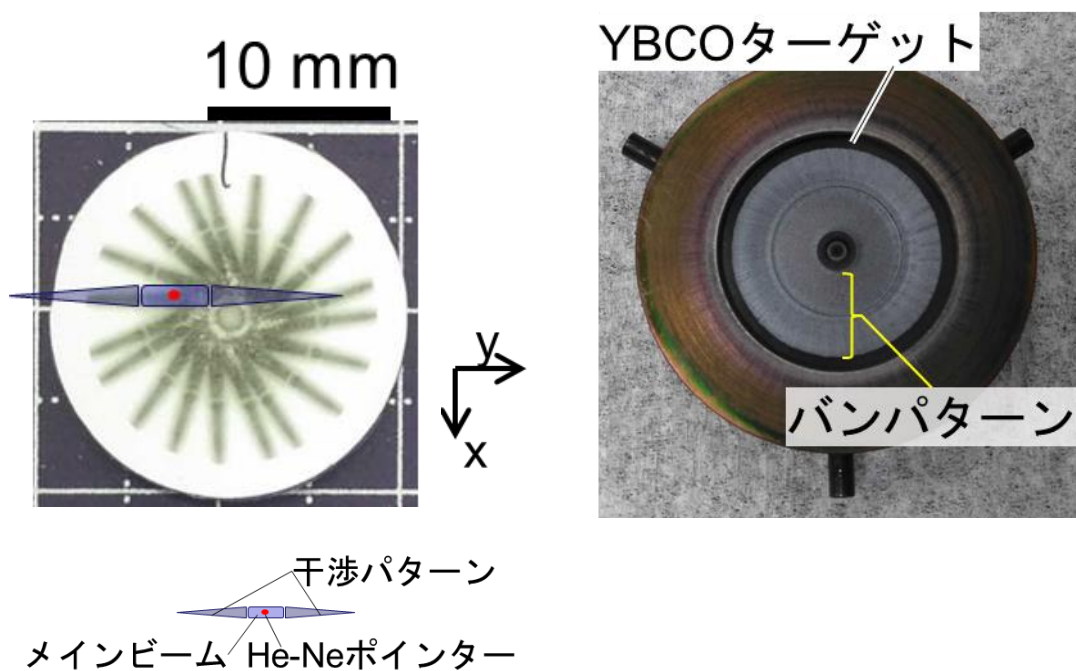
Fig.4 ターゲット表面（各番目研磨後）

9. 研磨終了後、ターゲットの研磨粉をエアブロワーで除去する。
10. ターゲットホルダーに取り付け、成膜チャンバーかデシケータ内にて保管する
11. 研磨紙は研磨粉を払い、劣化していなければ、保管する。
- *水洗いしないこと！乾燥時にひずむ。**
12. また、テーブルと研磨粉受けを水で流して洗浄する。
13. 電源を切り、水道の蛇口と洗浄用のホースのホースをつなぐジョイントを外し、中の水を排出する。

以上

スポット位置によるターゲット利用効率の変化

ターゲット上におけるレーザースポットの位置は、ターゲットの利用効率に影響を与える。理想的な位置では、ターゲット上に偏りなくレーザが照射され、ターゲット研磨に要する時間も短い。しかし、レーザが一部分に集中すると、ターゲット表面に深い溝や穴ができるため、研磨に長時間かかり、ターゲット利用効率も低下する。また、詳細に検討はしていないが、成膜速度やドロップレットの量にも影響を与える可能性がある。Fig.1 (a) にスポット位置が適切な場合のバンパターン、(b) ターゲットの照射痕を示す。



(a) スポット位置

(b) ターゲットの照射痕

Fig. 1 スポット位置が適切な場合 ($X = -1 \text{ mm}$, $Y = -3 \text{ mm}$) .

Fig.1 (a)スポット位置が適切は、レーザを照射しながらターゲットを1回転させると感熱紙上に均等なバンパターンが現れる。本来のレーザの形状は $1 \times 3 \text{ mm}^2$ の長方形

だが、チャンバーの石英窓の多重反射で干渉し、干渉パターンに分だけ広がる。ただし、干渉パターンの中央から離れた部分では、ブルームは発生していない。(b) また、成膜後のターゲット表面には、概ね均等な照射痕が現れ、溝や穴は形成されない。Fig.1 (a) にスポット位置が不適切な場合のバンパターン、(b) ターゲットの照射痕を示す。

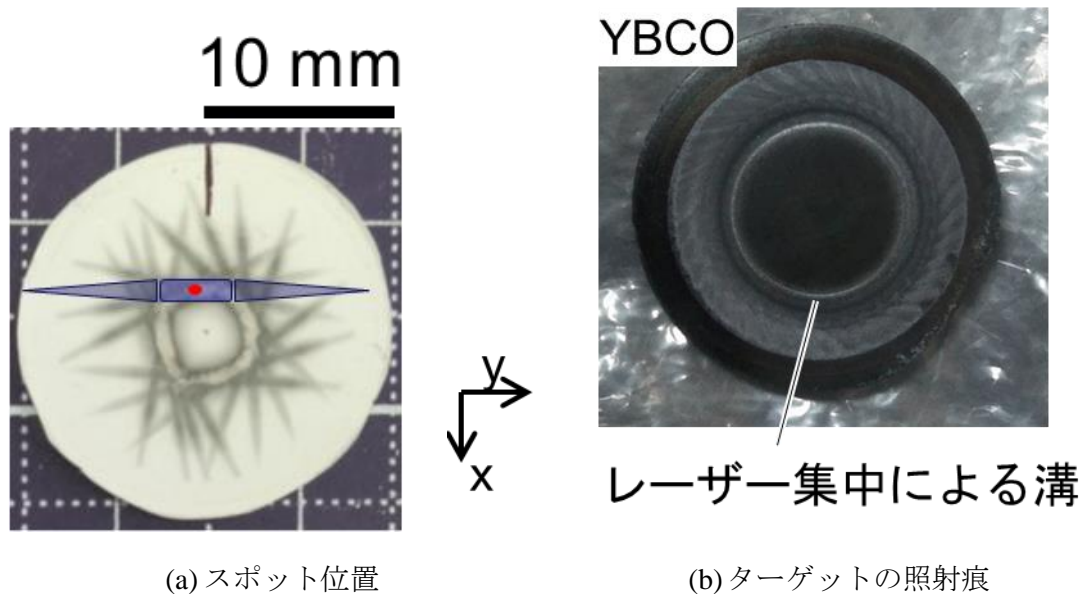


Fig. 2 スポット位置が不適切な場合 ($X = -2 \text{ mm}$, $Y = 0 \text{ mm}$) .

Fig.2 (a) スポット位置が不適切な場合、感熱紙が過剰に加熱されて表面の変色部が消滅し、リング状にバンパターンに白く変化した部分が現れる。(b) このとき、成膜後のターゲット上には、リング状の溝が現れる。このような溝を平坦に戻すためには、膜厚 50 nm の成膜 (10 Hz×1.25 分) でも 30 分、膜厚 200 nm の成膜 (10 Hz×1.25 分) では 1 時間近くかかることもある。また、Y 方向の距離が不足している場合、中央部に穴が開く。Fig.3 に様々なスポット位置でのバンパターンを示す。

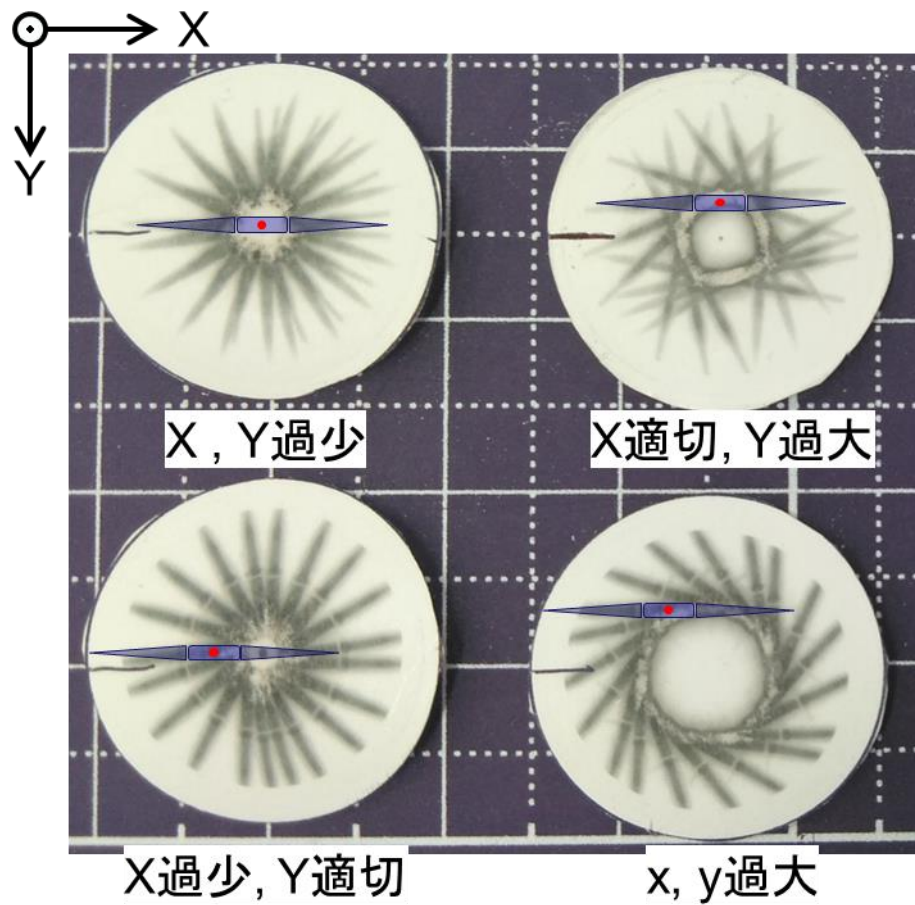


Fig. 3 様々なスポット位置におけるバンパターン.

スポット位置の調整は、ターゲットテーブルの角度とレーザーの 2nd ミラーおよび集束レンズで行う。ただし、極端にミラーを動かすとスポットと基板の直線距離が変化することに注意する。

以上

YBCO 薄膜への追加酸素アニールの効果検証

通常の YBCO 成膜では、成膜直後に酸素中でのアニールを行い、酸素欠損量を低減する。一方で、TEG 加工でダメージを受けた膜や、成膜時のアニールで十分に酸素欠損量を低減できなかった場合に、追加の酸素アニールが高価を発揮する可能性がある。そこで、成膜および TEG 加工後に 77 K で超伝導化しなかった YBCO 100 nm の薄膜サンプルについて、成膜時に近い条件①とアニール工程のみの条件②でアニールを行い、R-T 特性の変化を調査した。検証に使用した薄膜は、YBCO 成膜条件は同様であるが、金保護層の膜厚が異なる。条件①の検証に使用した薄膜は、金保護層が 50 nm とやや厚い。Fig. 1 に、条件①の温度プロファイルと、アニール後の膜面の光学顕微鏡画像を示す。

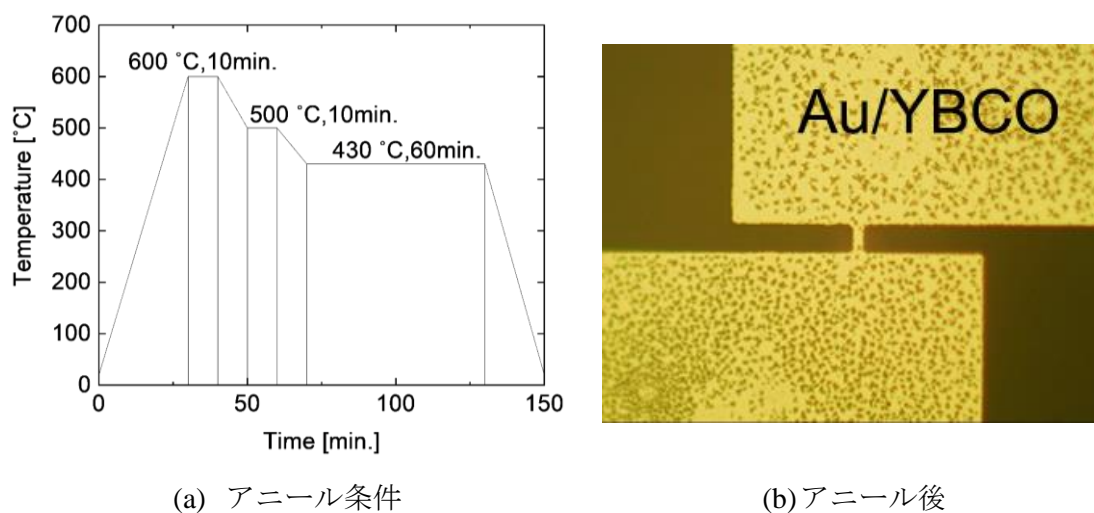


Fig. 1 成膜条件に近い条件②.
薄膜 : Au50 nm/YBCO 100 nm (PLD-2018-10)

Fig. 1 (a) 条件①のアニールでは、チャンバーの酸素置換温度に 600 °C に温度を上げ、600 °C で 10 分、500 °C で 10 分と段階的に温度を下げ、最終的に 430 °C で 1 時間アニール

ルした。(b) 追加アニール後の膜面には、光学顕微鏡視野において暗い領域が多数現れた。これは、表面の金層が表面拡散・凝集して、不均化したためと考えられる。Fig. 2 に、条件①のアニール前後の R-T 特性を示す。

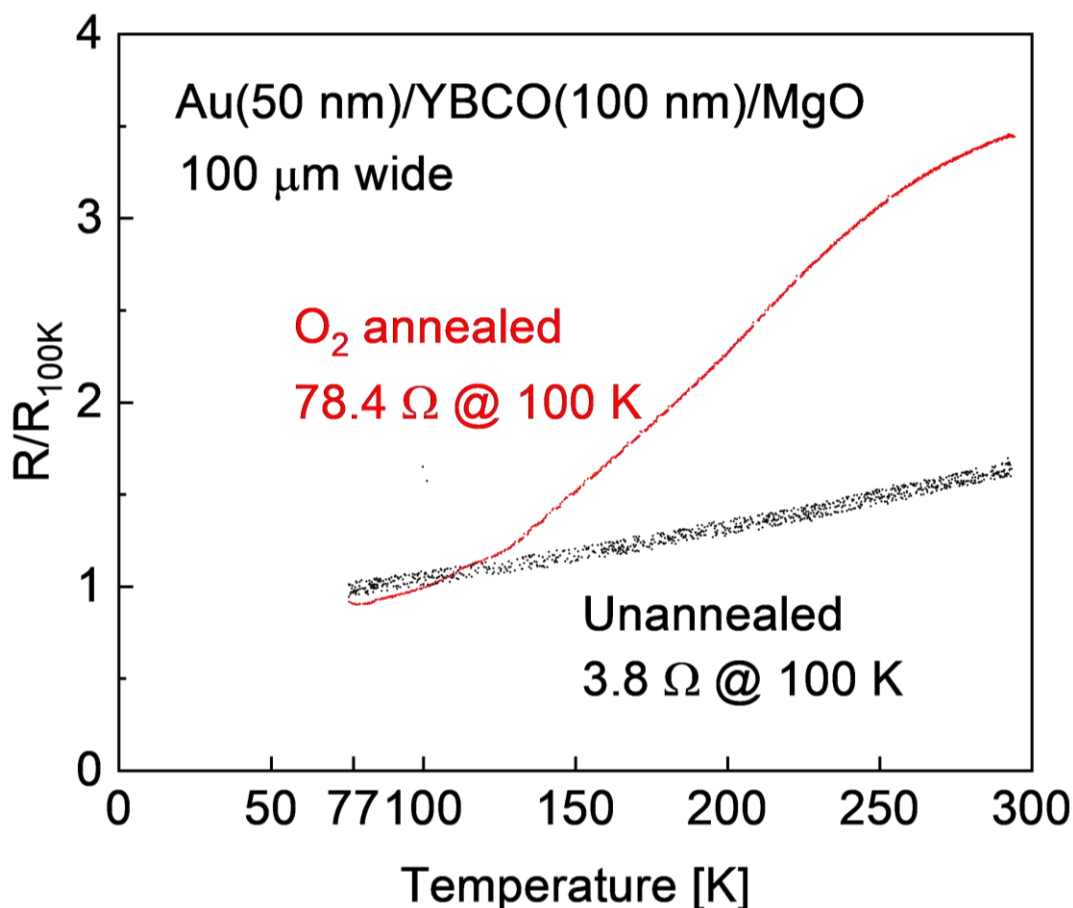


Fig. 2 温度条件①のアニール前後の R-T 特性.
薄膜：Au50 nm/YBCO 100 nm (PLD-2018-10)

条件①のアニール前後の薄膜の抵抗値は、金層の不均化の影響で大きく異なるため、R-T 特性を 100 K の抵抗値で正規化した。アニール前の薄膜は、金層の影響で抵抗が低く、100 K で $3.8\ \Omega$ を示したが、液体窒素温度 77 K で超伝導化による抵抗の減少は確認できなかった。アニール後には、抵抗が 100 K で $78.4\ \Omega$ に上昇し、アニール前と比べて大きく抵抗が減少したが同様に 77 K で超伝導化の兆候は見られなかった。

続いて、アニール工程のみの条件②で追加アニールを行った。検証には、金保護層

20 nm を使用した。Fig. 1 に、条件②の温度プロファイルと、アニール後の膜面の光学顕微鏡画像を示す。

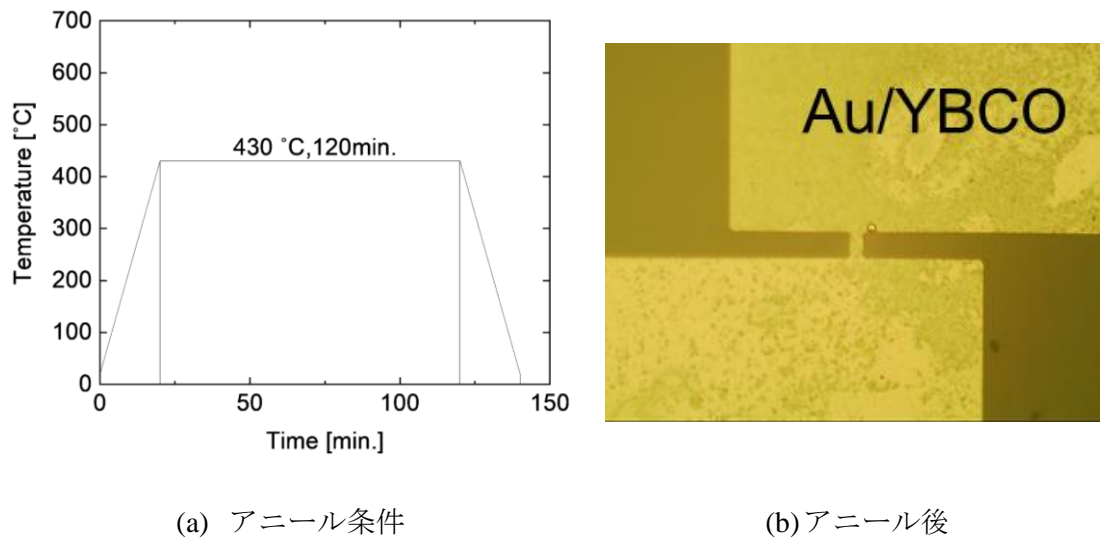


Fig. 3 アニール工程のみの条件②.
薄膜 : **Au20 nm**/YBCO 100 nm (PLD-2018-11)

Fig.3 (a) 条件②では、チャンバーの酸素置換後にアニール温度 430 °Cまで昇温し、2 時間保持した。(b) 追加アニール後の膜面には、条件①と同様に金属の不均化とみられる暗領域が多数現れたが、サイズは小さく、コントラストも低い。Fig. 2 に、条件②のアニール前後の R-T 特性を示す。

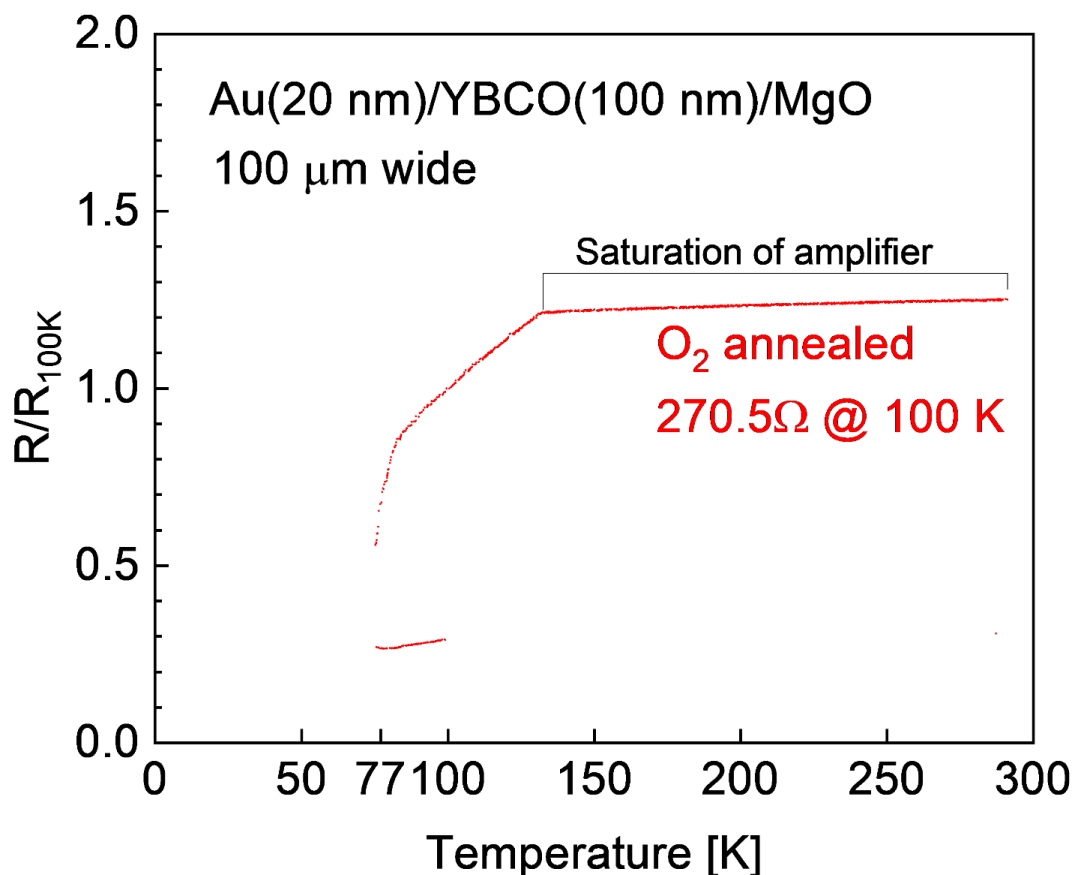


Fig. 4 条件②のアニール後の R-T 特性.
薄膜 : Au20 nm/YBCO 100 nm (PLD-2018-11)

金属の膜厚が薄く薄膜の抵抗値が異なるため、R-T 特性は、Fig.2 と同様に 100 K における抵抗で正規化した。ただし、130 K 以上における抵抗は電流源の出力上限の影響で歪んでいる。アニール後の 100 K における抵抗は、270 Ω に上昇した。また、約 90 K から抵抗の減少率の増加が認められ、超伝導化の兆候が確認できた。いずれの条件も、基板温度が 430 $^{\circ}\text{C}$ 以上になる時間は、条件①、②ともに約 2 時間である。一方で、高温の高低を含む条件①で特性の改善が不十分となった理由としては、高温下で酸素が脱離し、酸素欠損量が増加したためと考えられる。また、金属の膜厚が厚く、酸素の拡散が遅くなった可能性もある。

これらの結果から、さらなる検証が必要なものの、素子加工後の追加アニールに一定

App.5 YBCO 薄膜への追加酸素アニールの効果検証

の効果があることが示唆された。ただし、FIB で注入されるガリウムイオンは、YBCO 中に拡散することで、 T_c を著しく低下させる^[1]ため、FIB 加工を行った膜の追加アニールではさらなる特性の劣化が生じる可能性がある。ガリウムの除去や安定化の手法が必要になると予想される。

以上

参考文献

- [1] Michio Fujiwara, Kazuhiko Yamaya, "Crystal Structure, Electrical Resistivity and Superconductivity in $\text{Yba}_2(\text{Cu}_{[1-x]\text{Mx}})_3\text{O}_y$ (M=Mg, Zn, Ga) Systems," Bulletin of the Faculty of Engineering, Hokkaido University, 147: 85-93 (1989). (<https://eprints.lib.hokudai.ac.jp/dspace/handle/2115/42193>)

基板温度分布の YBCO 薄膜への影響

基板温度の違いは、YBCO の結晶構造（およびその特性）に大きな影響を及ぼす。例えば、成膜温度 20~30 °C 程度の基板温度の誤差でも、 T_c が 90 K から 80 K 前半に低下する可能性がある。アニール温度については、成膜温度ほどの敏感性はないと予想されるが、欠損量の増加は避けられない。極端な例として、電熱ヒーターを用いた成膜で、基板とヒーターブロックの熱伝導性を担保するために使用していた銀ペイントの焼結状況が薄膜の特性に影響を与え、再現性を悪化させた例について報告する。

YBCO 薄膜の再現性が急激に低下し、超伝導化しない状況が続いたため、成膜中の異変を調査したところ、基板の密着不良と考えられる現象を確認した。Fig. 1 に、基板の密着不良が起きた状況を示す。

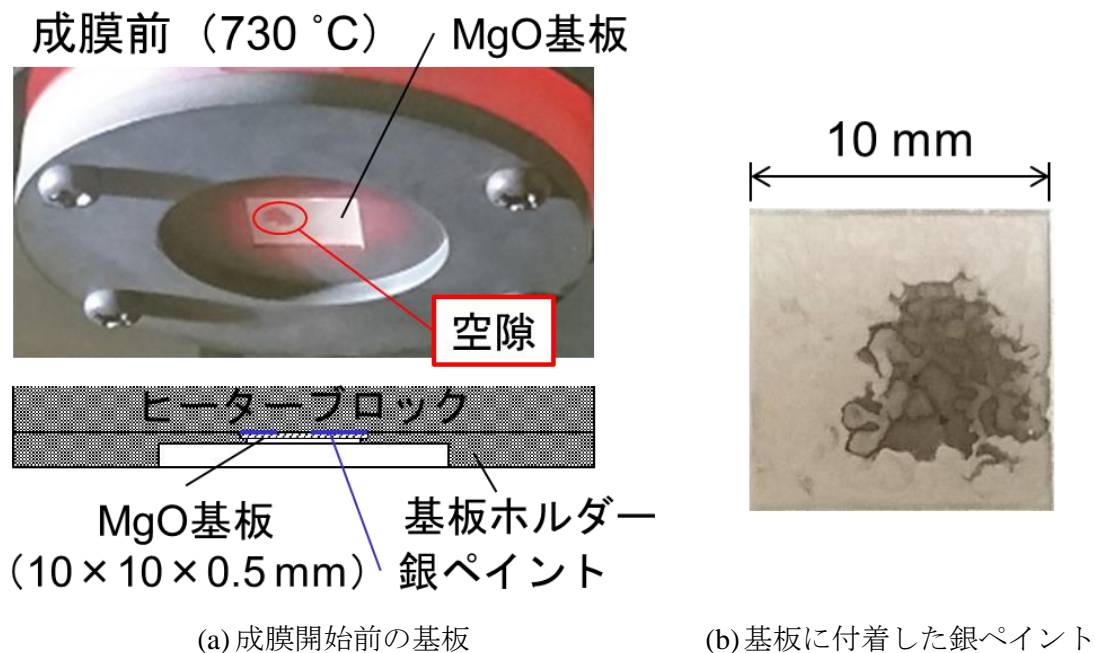


Fig. 1 基板の密着不良の発生状況.

Fig.1 (a) 成膜開始直前に、基板の裏面に透けて見える銀ペイントに色の暗い部分が確認

された。(b) 基板を剥離したところ、銀ペイントがほとんど付着していない領域が確認された。そこで、銀ペイントが密着していた部分と、空隙が発生していた部分で、薄膜の R-T 特性を比較した。Fig. 2 に、R-T 特性評価時の電極の配置を示す。

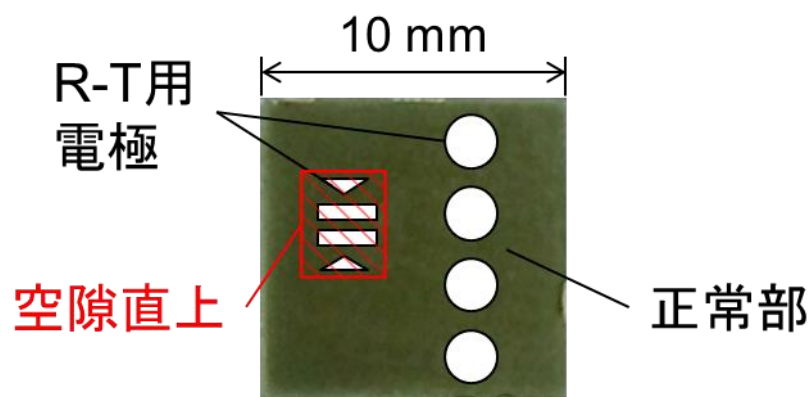


Fig. 2 R-T 特性測定時の電極の配置

空隙から遠い領域と、空隙の直上の領域のそれぞれに、銀ペイントで R-T 特性評価用の 4 端子電極を作成した。Fig. 3 に、空隙から離れた領域の R-T 特性を示す。

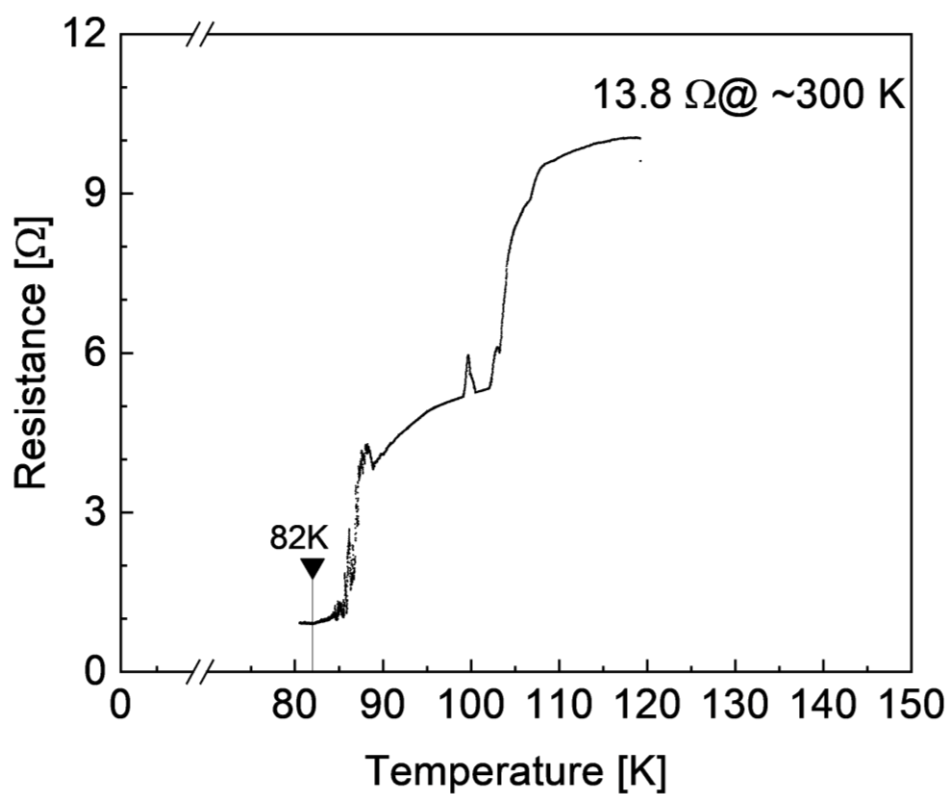


Fig. 3 空隙から離れた領域の R-T 特性.

空隙から離れた領域では、二段階で抵抗が減少し、82 K で超伝導化した。Fig. 4 に、空隙直上の領域の R-T 特性を示す。

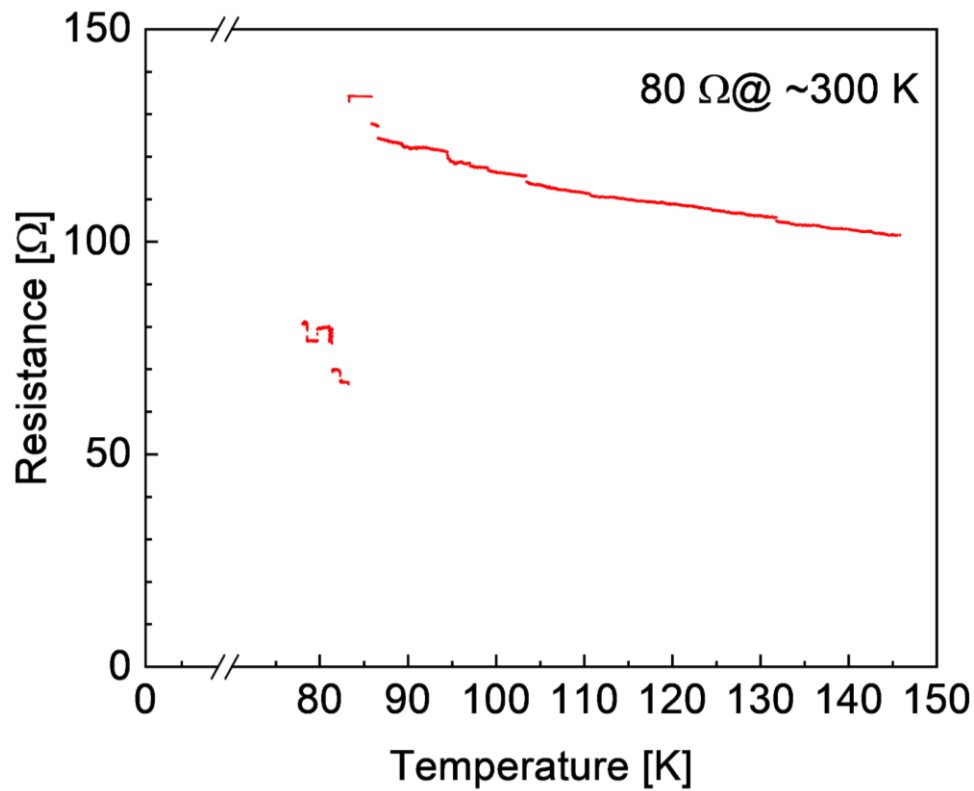


Fig. 4 空隙直上の領域の R-T 特性.

空隙直上の領域では、温度低下に依存し抵抗が上昇する半導体特性を示した。これらの結果は、基板とヒーターブロックの間の銀ペイントに生成した空隙が、膜質に影響を与えていることを示唆した。また、銀ペイントに生じた空隙は、高温（成膜温度）下で 10～30 分間放置すると消失することが確認できたため、空隙が消失した後に成膜を行った。Fig. 5 に、空隙をなくして成膜した YBCO 薄膜の R-T 特性を示す。

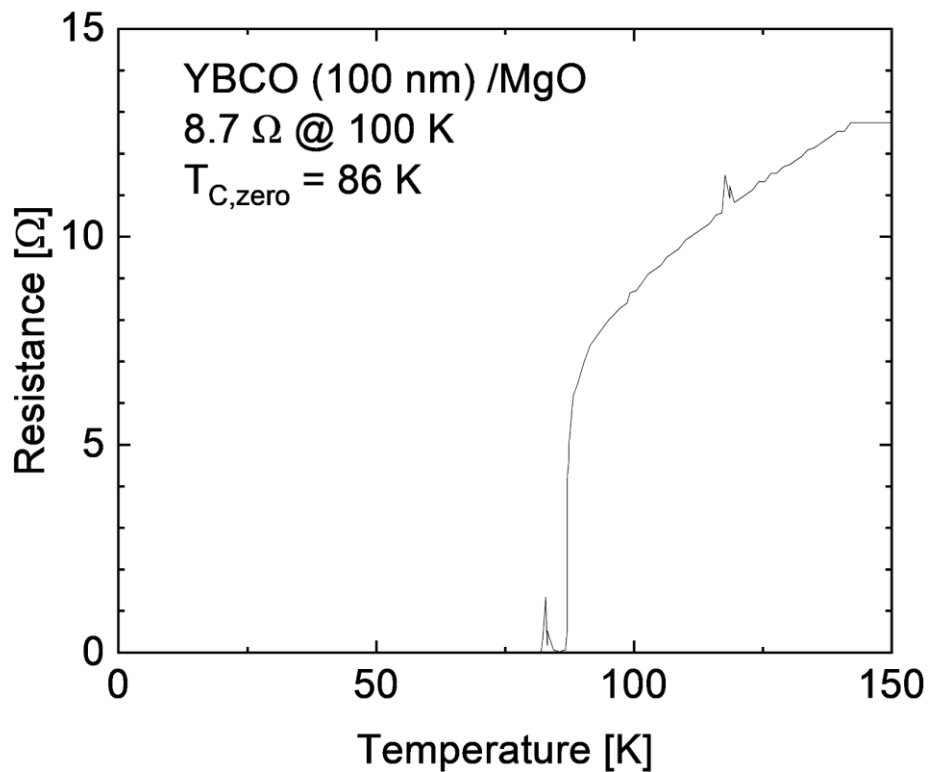


Fig. 5 空隙直上の領域の R-T 特性.

空隙対策を行った YBCO 薄膜は、比較的高い $T_{C,zero} = 86$ K を示した。また、銀ペイントの粘度が高くなっている可能性が指摘されたため、新品に交換したところ、空隙の発生率が大幅に低下した。空隙が生じる原因については、銀ペイントの溶剤が蒸発して粘度が変化したことや、銀粒子の分散が悪化したことが考えられる。

追記

赤外線ヒーターに変更した後には、銀ペイントを使用しないため、焼結不良は発生しないが、薄膜の J_c や析出物の形態が位置によって異なることが確認されている。基板の温度分布については、引き続き確認が必要である。

以上

CeO₂ による YBCO 保護の検討

現在、YBCO の保護層として金を使用しているが、抵抗率が低いため、ナノ接合上部に残留した場合に抵抗 (R_N) が減少する。そこで、絶縁性の保護層として、CeO₂ の使用を検討した。CeO₂ は、YBCO と格子定数が近いこと、エピタキシャル成長しやすく、化学的安定性にも優れている。Table 1 に、CeO₂/YBCO の主要な成膜工程と条件を示す。

Table 1 CeO₂/YBCO 成膜条件

工程	条件・操作
装置設定	T-S35 mm, Laser power: 200 mJ@10 Hz
YBCO 成膜	T _{dep} = 730 °C, P _{O2} = 35 Pa, 5 min (200 nmt)
CeO ₂ 成膜準備	<ol style="list-style-type: none"> 1. ステンレスマスクを基板の半分にかぶせる。 2. ターゲットを CeO₂ に交換する。 3. 基板温度を変更する。
CeO ₂ 成膜	T _{dep} = 700 °C, P _{O2} = 35 Pa, 5 min
酸素アニール	T _{ann} = 430 °C, P _{O2} = AAP, 60 min

膜厚 200 nm の YBCO 成膜後に、基板の半分をステンレスマスクで覆い、CeO₂ が成膜されない領域を形成した。5 分間の CeO₂ 成膜後、1 時間（降温工程含む）の酸素アニールを行った。Fig. 1 に成膜時の温度プロファイルを示す。

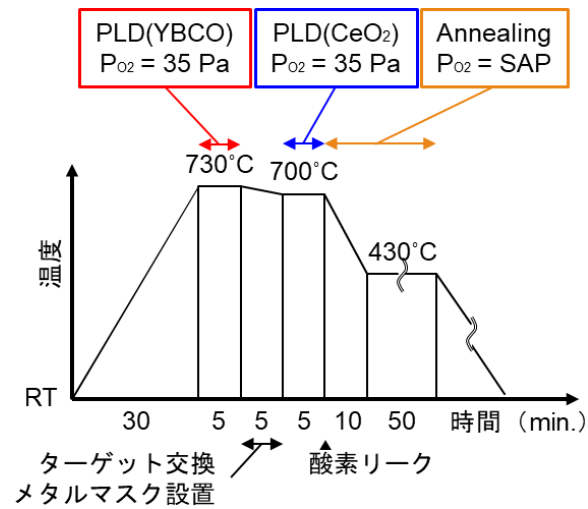
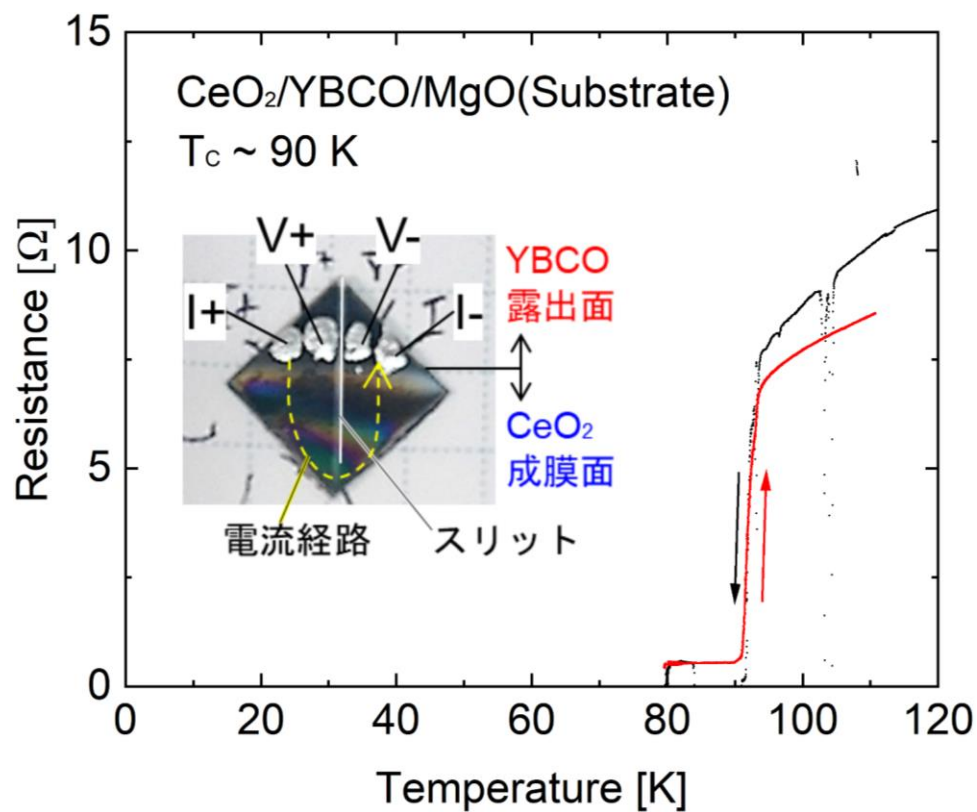


Fig. 1 成膜温度プロファイル

基板 (MgO) 上への YBCO 成膜と YBCO 上への CeO₂ 成膜ではエピタキシャル温度が異なるため、先行研究[1]を参考に成膜温度を決定した。Fig. 2 に、CeO₂/YBCO 薄膜の外観と R-T 特性を示す。

Fig. 2 CeO₂/YBCO 薄膜

CeO₂ を成膜した面は、干渉による模様が確認された。また、YBCO 薄膜にスリットを入れ、CeO₂ 成膜された YBCO 層に電流が流れるように加工した後、R-T 特性評価を行った。その結果、CeO₂/YBCO 薄膜は $T_{C,zero} \sim 90$ K を示し、CeO₂ の積層による YBCO への影響が少ないことが確認された。

将来的に、CeO₂ 保護層をナノ接合や SQUID 素子作製へ適用するためには、CeO₂ を基板上の特性の位置にのみ成膜する手法か、アルゴンイオンミリングなどで YBCO 層を露出させる技術を検討する必要がある。

以上

参考文献

- [1] Y. Soutome, T. Fukazawa, K. Saitoh, A. Tsukamoto and K. Takagi, "A YBCO multilayer process using surface-modified junction technology," IEEE Transactions on Applied Superconductivity, vol. 13, no. 2, pp. 591-594, June 2003, doi: 10.1109/TASC.2003.813955.

SQUID ノイズ評価手順書

1. 概要

SQUID の特性評価は、V-I、V-Φ、ノイズ特性評価の順で行う。SQUID のノイズ特性評価については、FLL ロックできている場合は PCI1000 の電圧出力をスペクトルアナライザに接続して評価する。FLL ロックができない場合は SQUID の電圧出力（イナドミ回路の V 出力）を直接スペクトルアナライザに接続して評価する。また、各測定について、ゼロ磁場中で冷却した条件、磁場中で冷却した条件、および磁場中で冷却したのち磁場を切った条件の順で評価を行う。本手順書の装置構成や回路定数は、2022/11/29 時点の状態を記載している。実験を行う前に、各パラメータを再確認することを推奨する。

2. 測定の準備

2.1. 素子の準備

2.1.1. チップキャリアへの素子の取り付け (Fig. 1a)

チップキャリアの凹部にペーパーボンドを薄く均一に塗り、基板を固定する。ボンドが過剰または偏っていると、ボンディングに支障が出る場合がある。基板の方向が確認できるように、チップキャリアのマーカーと基板のチャンネル番号の対応を確認する。

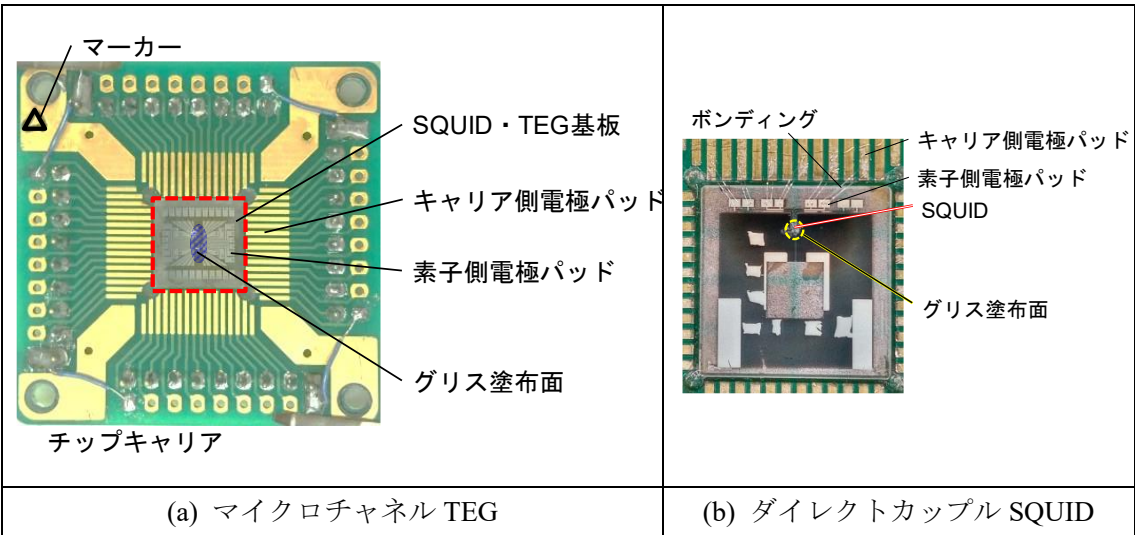


Fig.1 チップキャリアへの素子の取り付け

2.1.2. グリスの塗布 (Fig. 1a, b)

！一度グリスが付着すると、有機溶媒で洗浄しても完全に落とすことは難しい。FIB 加工をする予定がある場合はグリスを塗布しないこと。

YBCO 膜面が露出した面を水分から保護するため、高真空グリス (DOW CORNING TORAY 社製 高真空用グリス) を塗布する。SQUID やジョセフソン接合付近のみに塗布し、銀パッドにはグリスが付着しないように注意する。比較的粘度の高いグリスでも、液体窒素温度と室温のサイクルや保管中の高い温度への暴露によって、グリスが銀パッドに拡散する。長期保存が必要な場合の対策として、紫外線硬化樹脂による追加被覆を検討中している。

2.1.3. 外部変調コイルの取り付け (Fig. 2)

SQUID 基板に変調コイルがパターンニングされていない場合は、外部変調コイルを取り付ける。25 Ch-SQUID Array などの有効捕獲面積が小さい素子では、巻き数を 20 ターン程度に増やし、極大断面積が小さいコイルを膜面に固定する。一方で、ダイレクトカップル SQUID のように有効捕獲面積が大きい場合は、ピックアップループの内径程度の直径で、10 ターン程度のコイルを使用する。

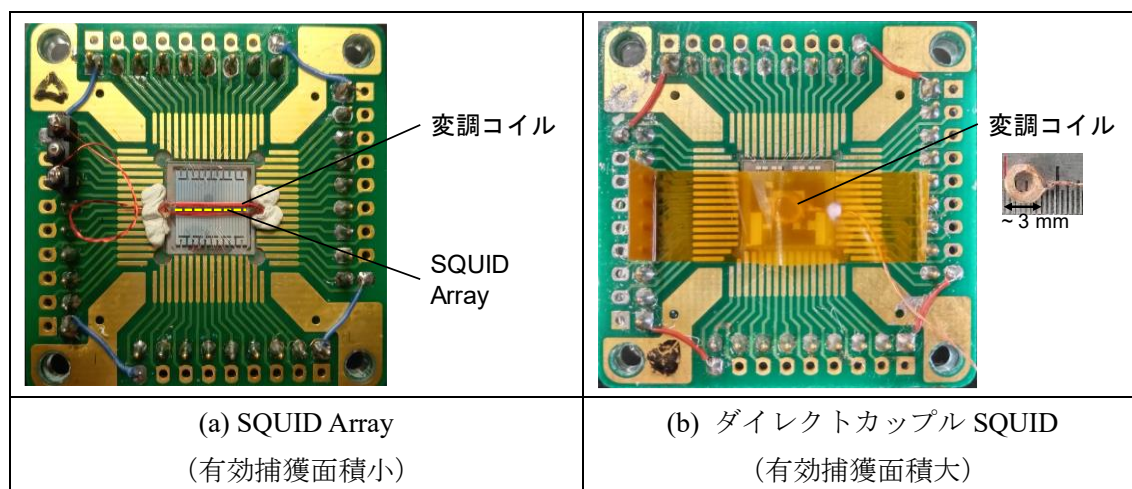


Fig. 2 外部変調コイルの取り付け

2.1.4. ボンディング

！ボンディング後の SQUID やジョセフソン接合は、静電気によって破壊される可能性がある。取り扱い時は、キャリアの端子をアルミホイルで保護する、アースに接続したリストストラップを使用するなどの対策を行う。(特に冬季は要注意)

SQUID やジョセフソン接合、マイクロチャネルの J_c 評価では、必ず四端子法で V-I 評価を行う。四端子法では、素子の両端に電圧端子と電流端子を接続するため、1 つの素子で合計 4 本 (I+, V+, V-, I-) のボンディングが必要となる (Fig. 3a)。変調コイルがパターンニ

グされている素子では、2 本 (M+, M-) を追加でボンディングする。また、基板上的各 SQUID に変調コイルが存在するパターン (3-Ch SQUID Array、Micro SQUID など) についても、すべての変調コイルにボンディングする。

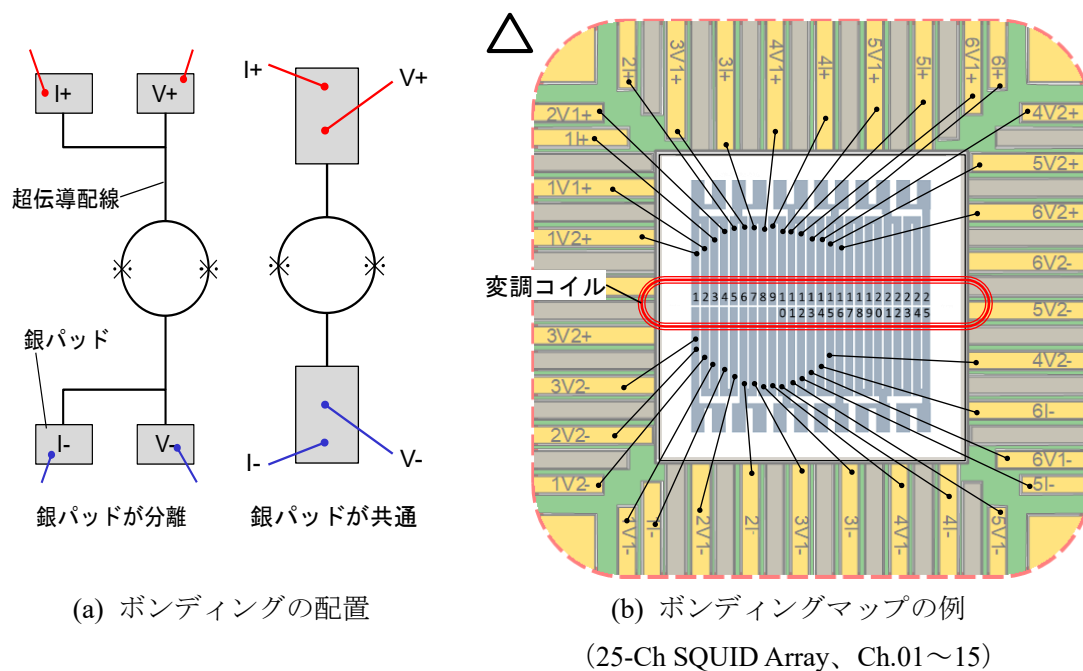


Fig. 3 ボンディング

V、I 端子のボンディング位置は、可能な限り四端子法に従い超伝導配線の SQUID または接合に近いパッドに V 端子、遠いパッドに I 端子を接続する。片方または両方の銀パッドが共通な場合についても、同様に SQUID または接合に近い位置に V 端子、遠い位置に I 端子をボンディングする。銀パッドが共通 V 端子、I 端子の配置が共通な場合、接触抵抗や熱起電力を無視できず、接合の臨界電流を超えていない電流でも抵抗が観測される場合がある。電極パッド数が多い TEG の場合は、ボンディング前に、チップキャリアの電極パッドと TEG の銀パッドの名称に従い、ボンディングマップを作成する (Fig. 2b)。

2.2. 計測プローブ

SQUID や TEG の特性評価は、素子を取り付けたチップキャリアをプローブに設置し、液体窒素中で冷却しながら実施する。計測プローブとしては、素子の膜面が液体窒素に暴露されるタイプと、密閉容器中に封止して間接的に冷却するタイプの 2 種がある。本手順書では密閉型について説明する。密閉タイプでは、SQUID が直接液体窒素や空気中の水分と接触することを避けるため、チップキャリアをプローブ先端の容器に取り付け、プラスチック粘土で密閉する (Fig. 4)。

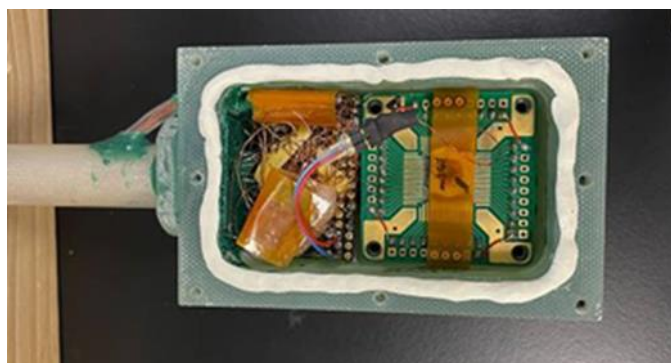
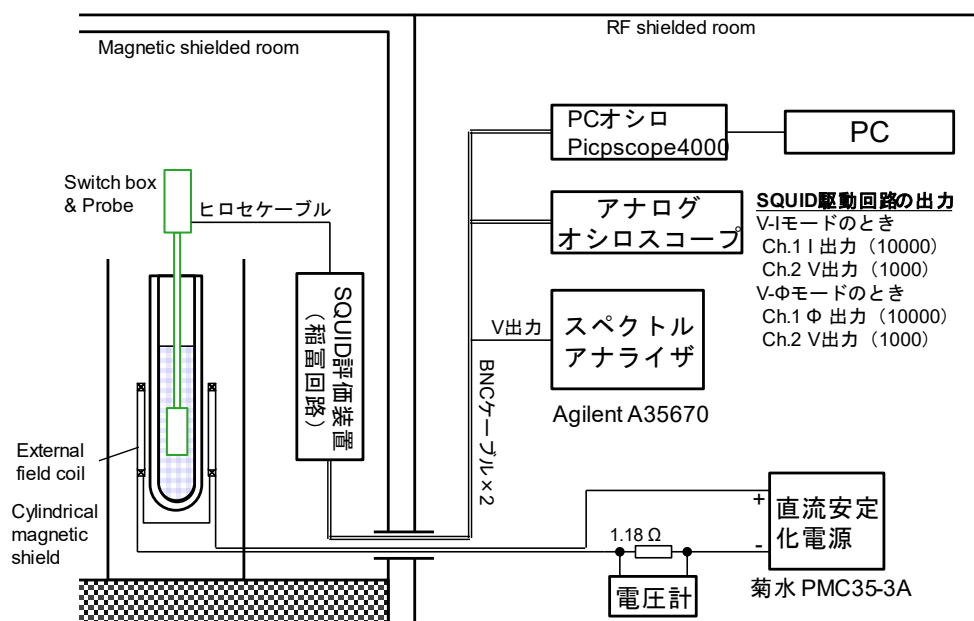


Fig. 4 SQUID を取り付けた密閉型プローブ先端

2.3. SQUID・TEG 評価実験系

Fig. 5 に SQUID・TEG の V-I 特性および V- Φ 特性評価実験系の概要を示す。

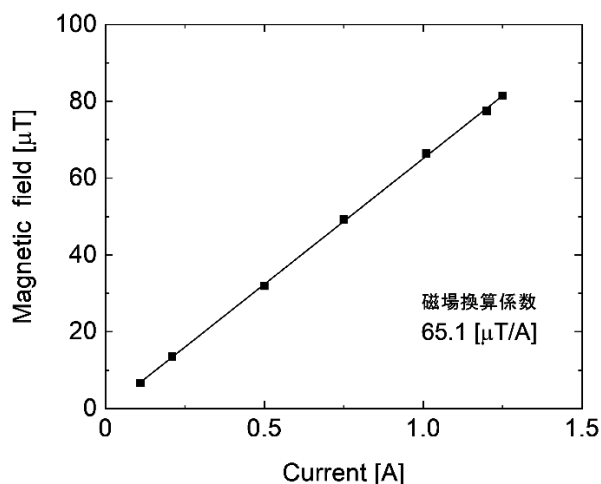
Fig. 5 V-I・V- Φ 評価実験系 (G-612 MSR)

実験系は、全体が電磁シールドルームおよび磁気シールドルーム内に設置されている。SQUID を取り付けたプローブの先端は、円筒磁気シールド内に設置されたデュワー瓶内の液体窒素で冷却され、プローブ上部のスイッチボックスに計測回路を接続する。外部磁場を印加する必要がある場合は、外部磁場コイルが設置された単層磁気シールドを使用する (Fig. 6a)。



被覆込 外径0.9 mm (AWG20)
→ 連続使用 許容電流11 A

(a) 外観



(b) 電流磁場特性

Fig. 6 外部磁場コイル

コイル中心における電流磁場変換係数は、 $65.1 \mu\text{T/A}$ である (Fig. 6b)。また、シャント抵抗 1.18Ω の両端の電圧を測定してコイルに流れる電流を測定する (1.18 V のとき、コイル電流 1 A 、中心磁場 $65.1 \mu\text{T}$)。コイル電源のノイズが問題となる場合は、コイルに並列に 0.1 F 程度のキャパシタを接続する。

注意：キャパシタには極性があるため、逆極の磁場を印可する必要がある場合は、キャパシタとコイルの接続部を逆転させる。

SQUID やジョセフソン接合の特性評価では、発振器と電流源および電圧アンプを内蔵した SQUID 評価装置 (稲富回路) を使用する。SQUID 評価装置は、 $V-I$ モードと $V-\Phi$ モードを切り替えることで、それぞれ電流電圧特性と磁束電圧特性を取得する。また、後述の FLL を使用せずに行う磁束ノイズ評価では、SQUID 評価装置の電圧出力にスペクトルアナライザを接続する。

2.4. ゼロ磁場冷却

プローブは、配線ケーブルを外してショートスイッチを閉じる。冷却中は、磁気シールドおよび電磁シールドルームの扉を閉じ、プローブ先端の SQUID が設置されたカプセルが液体窒素中に沈むまで 10 分程度かけてプローブをデュワーに挿入する。冷却後の SQUID 位置は、磁気シールドの上端部から底部の 2/3 程度とする（外部磁場コイルの中心も同様）。三層磁気シールドの場合は、最も内側のシールドを基準とする。プローブの FRP パイプには、単層および三層磁気シールドそれぞれの場合の位置がマーキングされている。密閉型シールドでは、10 分程度でかけて液体窒素に浸漬した後、30 分以上待機して冷却する。（密封されていないプローブでは、トラップを低減するために 20～30 分程度かけて徐々に液体窒素に浸漬し、30 分以上待機して冷却する。）

2.5. 磁場冷却

単層円筒磁気シールドのデュワーの外部磁場コイルを使用して YBCO 膜面に垂直に磁場を印可した状態で冷却する。コイルは、シールドの青テープの方向に磁極が向くように設置されている。また、コイルの中心はプローブのマーキング位置に合わせる。磁場冷却時は外部磁場コイルに所定の電流を流した状態で、10 分程度でかけて液体窒素に浸漬した後、30 分以上待機して冷却する。

3. V-I 特性・V- Φ 特性評価

3.1. V-I 特性測定

- 3.1.1. V-I モードで I_{bias} オフセット (Current) のゼロ点を調整し、 I_{bias} 振幅 (Amplitude) が 0 であることを確認した後、ショートスイッチを開放する。
- 3.1.2. 少しずつ I_{bias} 振幅を大きくし、臨界電流 $2I_c$ による電圧立ち上がりを確認する (Fig. 7)。 I_{bias} 振幅が $100 \mu\text{A}$ を超える場合は長時間の測定を避け、波形取得後、速やかに I_{bias} オフセットと振幅を 0 にする。線形の常伝導抵抗特性を示す場合は、V-I を取得、抵抗値を記録して次のチャンネルの評価へ移行する。ただし、V-I 特性にわずかも非線形の領域が確認できる場合は、SQUID が動作する可能性がある。

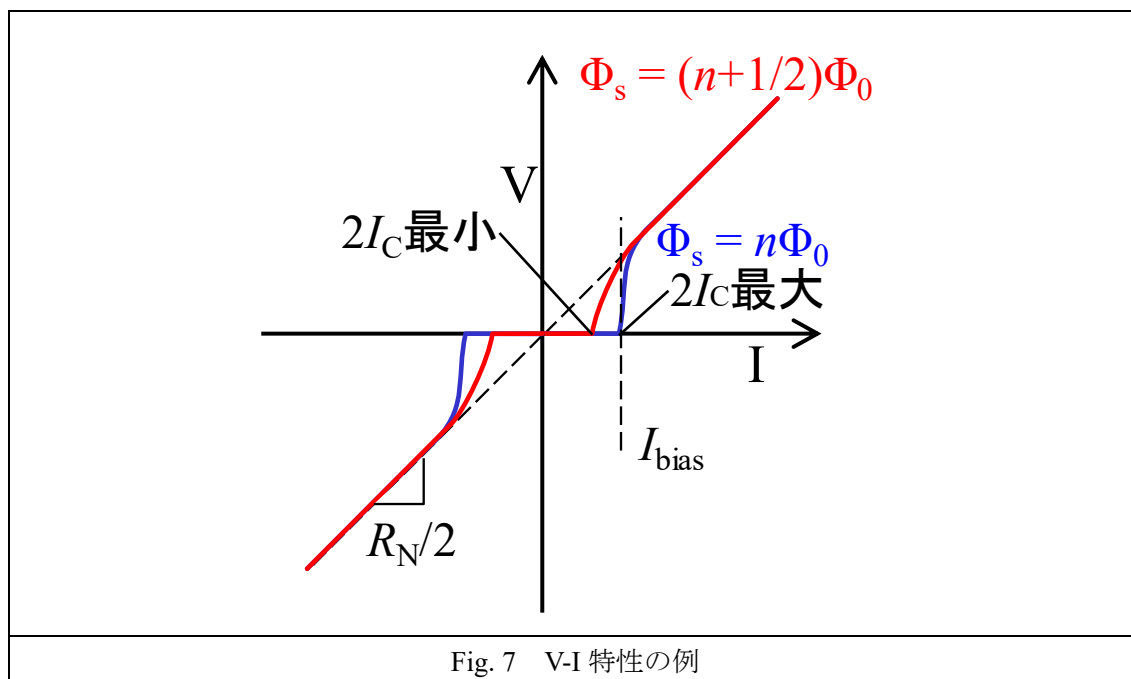
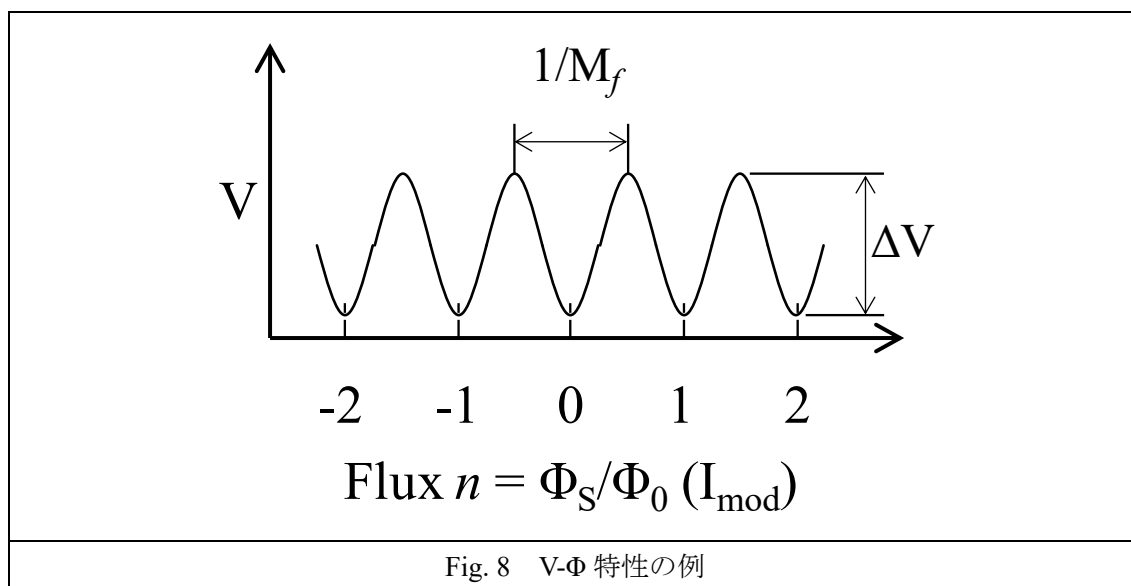


Fig. 7 V-I 特性の例

- 3.1.3. $2I_c$ の 2 倍程度の I_{bias} 振幅に設定する。
- 3.1.4. SQUID が動作する場合は、 I_{mod} オフセット (Flux) を変化させると V-I 特性も変化する (Fig. 7)。調整して $2I_c$ が最大化したのち、波形取得する。
- 3.1.5. $2I_c$ の 3 倍程度の I_{bias} 振幅で波形取得する。
- 3.1.6. PC オシロの電圧入力の設定を AC、DC に変更してそれぞれ波形取得する。

3.2. V- Φ 測定

- (1) V-I モードで I_{bias} 振幅をゼロにしたのち、 I_{bias} オフセットを I_c の電圧立ち上がり付近に調整する。
- (2) V- Φ モードに切り替える。
- (3) SQUID が動作している場合は、 I_{mod} 振幅 (Amplitude) を少しずつ増加すると、サイン波状の波形が現れる (Fig. 8)。

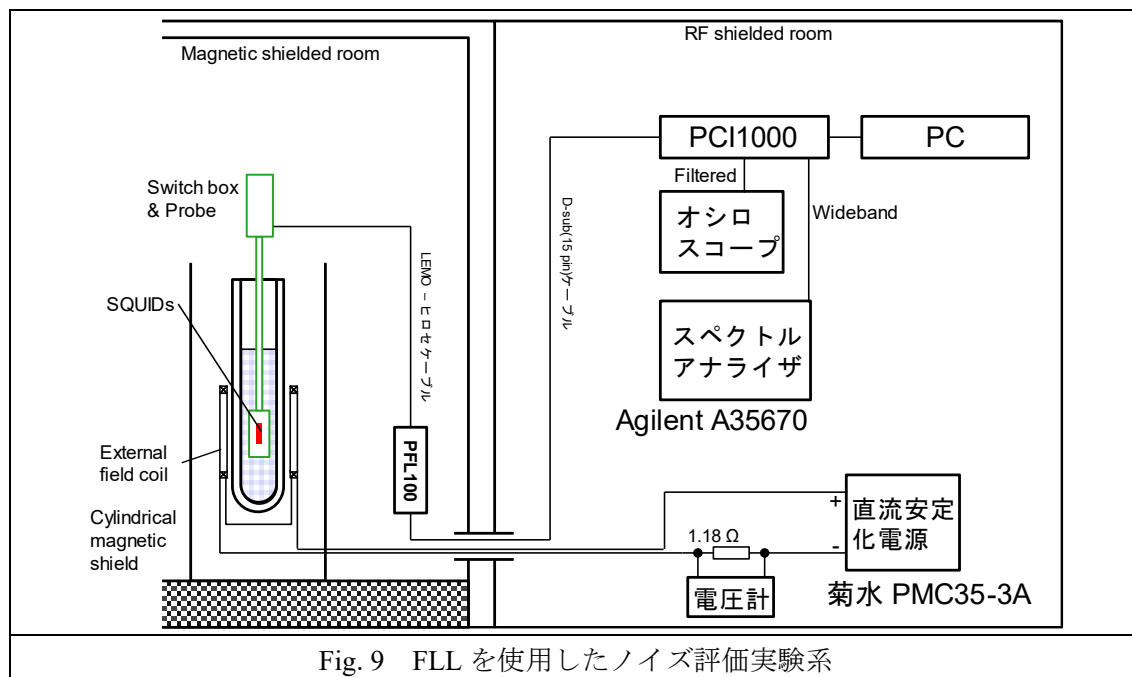


- (4) $5\Phi_0$ 程度 (波形が歪まずに確認できるレンジ) の I_{mod} 振幅に設定する。
- (5) V- Φ の振幅 V_{pp} が最大になるように、 I_{bias} オフセットを調整する。
- (6) PC オシロの電圧入力を AC、DC にしてそれぞれ波形取得し、 V_{pp} と $1/M_f$ を記録する。
- (7) 波形の乱れが少ない最大の I_{mod} 振幅で波形取得する。
- (8) V_{pp} が最大の状態で I_{mod} 振幅を 0 にし、V-I モードに切り替えて I_{bias} を DC 入力で取得する (最大 V_{pp} 時の I_{bias})。
- (9) I_{bias} 振幅を 0、 I_{bias} オフセットおよび Flux オフセットを 5.0 に戻し、ショートスイッチを閉じる。

4. ノイズ特性評価

4.1. FLL を使用するノイズ特性評価（通常時）

SQUID 評価装置で V-I 特性と V- Φ 特性を評価した後、磁場応答が確認できた素子については FLL ロックとノイズ評価を行う。Fig. 9 に FLL を使用したノイズ評価実験系の概要を示す。



プローブのスイッチボックスには、FLL 回路や発振器、電流源が内蔵された PFL100 およびコントローラ PCI1000 (STAR Cryoelectronics) を接続する。ノイズスペクトルは、PCI1000 の Wideband 出力（フィルターなしの電圧出力）をスペクトルアナライザに接続して測定する。

- 4.1.1. あらかじめ PFL100 の蓋を外し、Ch 番号やトランスの使用／不使用などを設定する DIP スwitch の状態を確認する。PCI1000 と PFL100、PCI1000 と PC を接続する。
- 4.1.2. ショートスイッチが閉じていることを確認して、PFL100 をプローブに接続する。
- 4.1.3. PCI1000 の電源を入れる。
- 4.1.4. PC 上で PCI1000 の制御ソフトウェア (PCS100) を起動し、System configuration ウィンドウで PCI1000 を認識していることを確認する。通信が成立していない場合は、Port 番号（通常は COM xx）を変えて認識するか確認する。

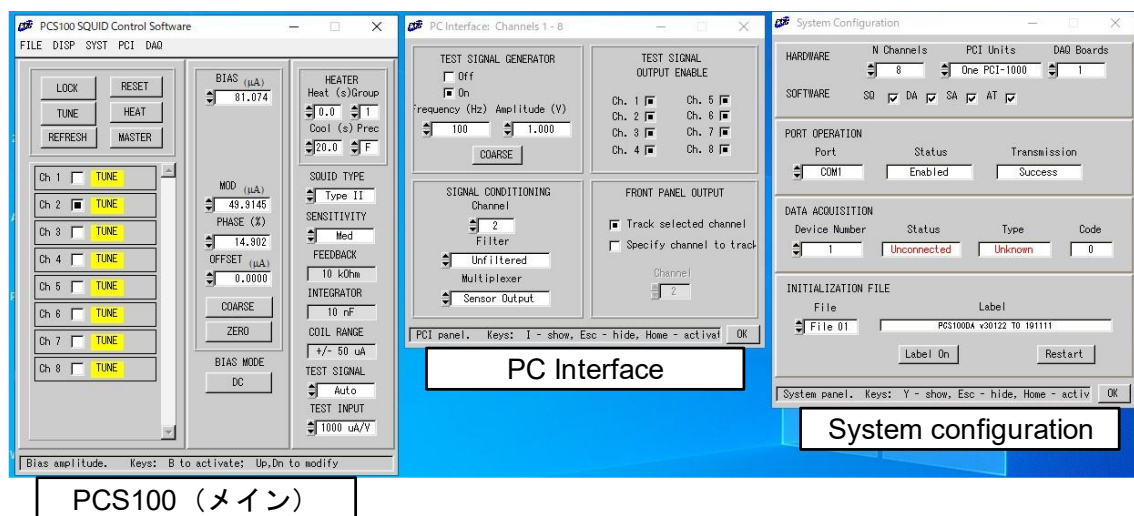


Fig. 10 制御ソフトウェア (PCS100) の設定の例

4.1.5. PC Interface ウィンドウで、各設定を確認する。代表的な設定を Table. 1 に示す。

Table. 1 PCS100 の設定例

ウィンドウ	名称	設定例
PCS メイン	SQUID TYPE	Type II ^{*1}
	SENSITIVITY	Med ^{*1}
	TEST SIGNAL	通常は Auto、ノイズスペクトル評価時のみ OFF。
	TEST INPUT	通常は 100 μ A/V。SQUID と変調コイルのカップリングにより変更。
PC Interface	TEST SIGNAL GENERATOR	ON、Freq. = 100 Hz、Amp. = 1 V
	SIGNAL CONDITIONING	Channel : PFL の設定に合わせる。 Filter : Unfiltered、Multiplexer : Sensor output

*1 SQUID TYPE および SENSITIVITY で、FEEDBACK、INTEGRATOR、および COIL RANGE が変更される。

*2 Imod 振幅は、TEST INPUT および TEST SIGNAL GENERATOR の設定により変更する。

4.1.6. PCS メインウィンドウで、PFL100 の Ch 番号に一致する Ch を選択し、Ch 番号の右側に[TUNE]と表示されていることを確認する。

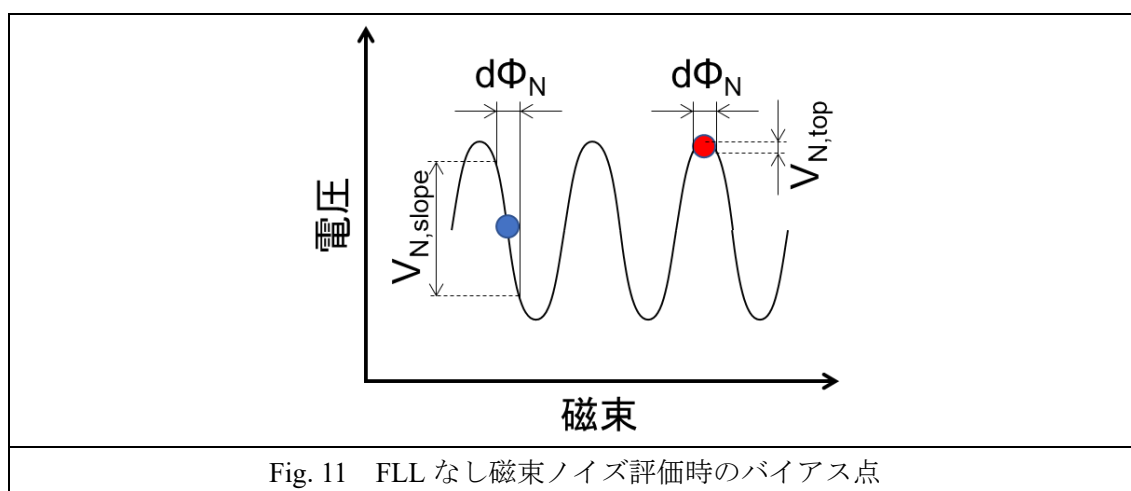
4.1.7. バイアス電流 (BIAS)、変調コイル電流の振幅 (MOD)、および変調コイル電流のオフセット (OFFSET) にゼロを入力し、ZERO ボタンを押す (押下後 RESTORE に変化)。

- 4.1.8. ショートスイッチを開放する。PCI1000 が正常に動作している場合は、オシロスコープの時間波形のオフセットが変化する。
- 4.1.9. $V-\Phi$ 特性評価で測定した $1/Mf$ で、2 つ程度の波形を確認できる MOD を設定し、RESTORE を押す。稲富回路で評価した場合の I_{bias} と比較すると、BIAS の値は大きめになる。
- 4.1.10. SQUID が動作している場合、BIAS を徐々に増加すると、 $V-\Phi$ 波形が現れる。波形が乱れて確認できない場合、MOD、PHASE、OFFSET を調整する。
- 4.1.11. V_{pp} が最大になるように BIAS を調整する。
- 4.1.12. [TUNE]ボタンを押してロックする（押下後 LOCKED に変化）。SQUID がロックされると、時間波形のノイズが増加する。オフセットが時間経過に従い変化し、 $\pm 15V$ 付近で一定となる場合、ロックできていないか、磁束トラップや外乱ノイズでロックが外れている可能性がある。必要に応じてデトラップ（再冷却）を検討する。
- (1) ロックしたのち、PCI1000 の Wideband 出力に接続したスペクトルアナライザで、以下の各周波数レンジについて、50 回平均でノイズスペクトルを取得。() 内は測定時間の目安。
- 1 Hz – 50 kHz (1 分程度)
 - 1 Hz – 1.6 kHz (1 分程度)
 - 0.1 Hz – 200 Hz (最短 8.6 min、目安 10 分)
- 4.1.13. 必要に応じて時間波形を取得する。
- 4.1.14. ノイズスペクトルの取得が終了した後、[LOCKED]ボタンを押してロックを解除し、BIAS をゼロにする (MOD、PHASE、OFFSET は、同等の素子であれば近い値になる)。
- 4.1.15. [ZERO]ボタンを押す。
- 4.1.16. ほかのチャンネルを評価する場合は、ショートスイッチを閉じ、スイッチボックスの接続を変更する。続けてノイズスペクトル評価を行わない場合は、PCI1000 の電源を切り、配線を外す。

4.2. FLL を使用しないノイズ特性評価

SQUID や実験系の問題で FLL ロックが困難な場合は、FLL を使用せず、SQUID 評価回路の電圧出力を直接スペクトルアナライザに接続して磁束ノイズを評価した（図）。ただし、SQUID の出力が線形化されていないため、ロックした場合と同等に考えることはできない。

- (2) $V\text{-}\Phi$ モードで I_{bias} を調整し、 $V\text{-}\Phi$ を最大にして V_{pp} および $1/Mf$ を記録する。
- (3) I_{mod} 振幅を最小 (0) にし、 I_{mod} オフセットを調整する。SQUID に同程度の磁束ノイズが入力されている場合、傾き最大の点（図中青点）にバイアスしたとき電圧出力が最大となり、頂点にバイアスしたとき最小となる。また、磁束ノイズ振幅が $1/Mf$ を超えている場合は、電圧振幅は一定となる。



- (4) 電圧出力を PC オシロに入力し、40 k/sec、1 sec/div の設定で、時間-電圧データを 10 秒間取得する。
- (5) 以下の各周波数レンジについて、50 回平均でノイズスペクトルを取得。() 内は測定時間の目安。
 - ・ 1 Hz – 50 kHz (1 分程度)
 - ・ 1 Hz – 1.6 kHz (1 分程度)
 - ・ 0.1 Hz – 200 Hz (最短 8.6 min、目安 10 分)

4.3. 磁場条件の変更手順

ゼロ磁場冷却、ゼロ磁場評価

- (1) ゼロ磁場条件（三層円筒磁気シールド）で SQUID を冷却する。
- (2) $V\text{-}I$ 、 $V\text{-}\Phi$ 特性を評価する。
- (3) 最大 V_{pp} 時の I_{bias} で時間-電圧データを取得する。
- (4) 各周波数レンジについてノイズスペクトルを取得する。

- (5) 上記について、すべてのチャンネルを測定完了後、プローブを液体窒素から取り出し、ドライエアーで 30 分程度昇温する。プローブの蓋は開けないこと。

磁場中冷却、磁場中評価

- (6) 昇温されたプローブの水滴を拭き取る。
- (7) 冷却時の磁場強度を設定する。66 μT 印可時は、シャント抵抗両端の電圧が 1.18 V（コイル電流 1 A）になるように、電流源の出力を調整する。
- (8) SQUID 膜面に垂直方向に磁極が向くように、静磁場条件（三層円筒磁気シールド）でプローブを冷却する。
- (9) $V-I$ 、 $V-\Phi$ 特性を評価する。ゼロ磁場時と比べて $2I_c$ と V_{pp} は低下する場合が多い。
- (10) 最大 V_{pp} 時の I_{bias} で時間-電圧データを取得する。
- (11) 各周波数レンジについてノイズスペクトルを取得する。
- (12) 上記について、すべてのチャンネルを測定完了後、コイル電流を切り、コイルとキャパシタおよび電流源の配線を外す。（ノイズ侵入対策）
- (13) プローブを三層磁気シールドのデュワーから取り出し、速やかに単層磁気シールドのデュワーに移動する。

磁場中冷却、ゼロ磁場中評価

- (14) ゼロ磁場条件（三層円筒磁気シールド）で SQUID を冷却する。
- (15) $V-I$ 、 $V-\Phi$ 特性を評価する。
- (16) 最大 V_{pp} 時の I_{bias} で時間-電圧データを取得する。
- (17) 各周波数レンジについてノイズスペクトルを取得する。
- (18) 上記について、すべてのチャンネルを測定完了後、プローブを液体窒素から取り出し、ドライエアーで室温まで昇温する（1 時間 30 分程度）。昇温後、ドライヤーで温めながらプローブの蓋を開けてチップキャリアを取り出し、デシケータで保管する。

メモ・要改善点など

- ・スペアナの設定ファイルは NVRAM に保存、測定データは RAM に保存する。測定データが容量に達した場合、RAM データを一括消去できる。
- ・シールドの残留磁化による磁場のオフセットに注意する。
- ・稲富回路の電流ゲインには個体差があるため、正確な評価が必要な場合は電流ゲインを測定する必要がある。

以上

Table. 2 記号対応表

記号	単位	意味
$2I_c$	μA	SQUID の臨界電流
$R_n/2$	Ω	SQUID の常伝導抵抗
I_{bias}	μA	バイアス電流
I_{mod}	μA	変調電流
Φ_0	Wb	磁束量子
V_{pp}	μV	変調振幅
$1/M_f$	Φ_0/A	変調周期
A_{eff}	mm ²	有効捕獲面積

改訂ログ

2022/09/05 D3 林 作成

2022/11/29 D3 林 追記

2023/03/03 B4 平林 画像・説明の追加

2023/03/15 D3 林 項目の追加、FLL ロックに関する項目を統合

広範囲へのアンチドット導入

バイクリスタル SQUID へのアンチドット導入では、SQUID リングの粒界周辺の比較的狭い範囲へアンチドットを導入した。一方で、SQUID 周辺の回路パターンを含めると、サブミリメートル程度の範囲に広がる。本報告では、幅 $400\ \mu\text{m}$ の YBCO $50\ \text{nm}$ 薄膜に、アンチドット配列を形成し、特性の変化を確認した。Fig. 1 に、YBCO 薄膜サンプルとアンチドット配列のパターンを示す。

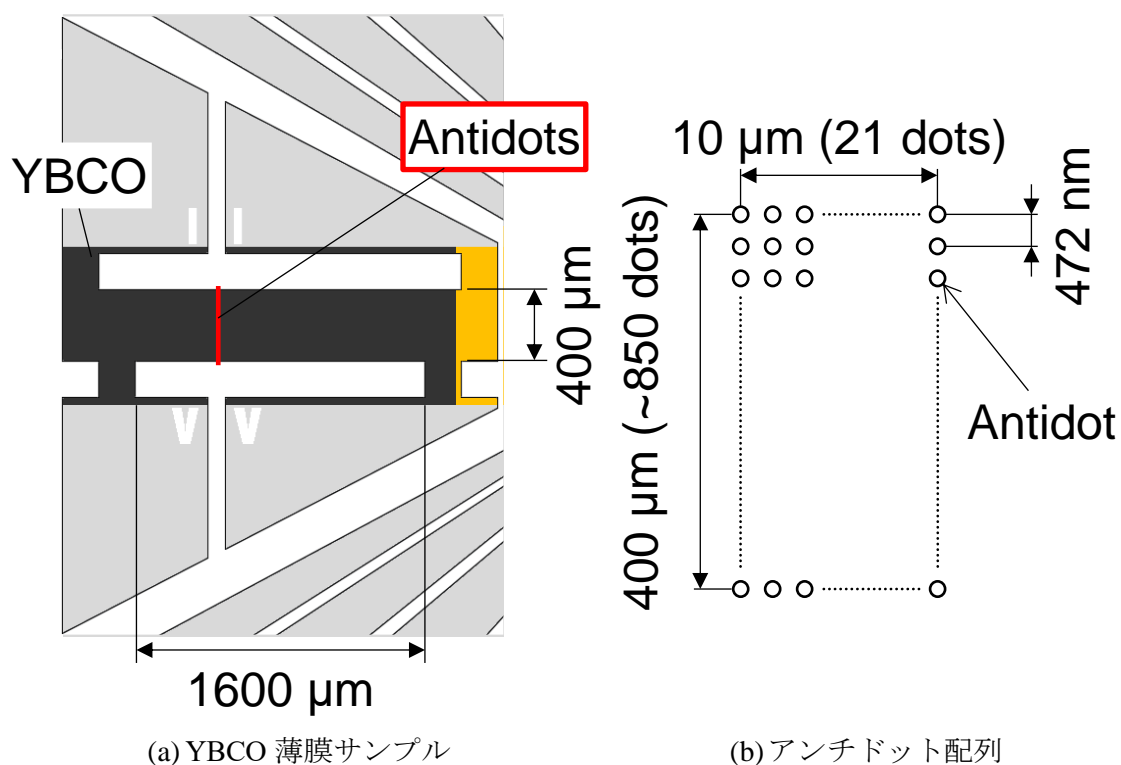


Fig. 1 YBCO 薄膜サンプルとアンチドット配列のパターン

Fig. 1 (a) YBCO $50\ \text{nm}$ 薄膜サンプルは、幅 $400\ \mu\text{m}$ 、長さ $1600\ \mu\text{m}$ の長方形で、金保護層は積層していない。また、長軸方向に特性評価用の 4 端子電極が形成されている。アンチドットパターンは、幅 $400\ \mu\text{m}$ のサンプルを横切るように作製した。(b) アンチドットは、 $472\ \text{nm}$ 間隔で $10\ \mu\text{m} \times 400\ \mu\text{m}$ の領域に配置した。Table .1 に、FIB による代表的

なアンチドット作製条件を示す。

Table 1 アンチドット作製条件

FIB	NB5000
Magnification	600
HFOV	~241.7 μm
Beam	40 kV (40-1-15)
Scan	$N_f = 10$, $t_D = 1029.8 \mu\text{s}$
Fluence	1.1e8 ions/dot (5.1×10^{16} ions/ cm^2 相当)

アンチドットは、加速電圧 40 kV のイオンビーム照射によって作製した。また、照射量は、 5×10^{16} ions/ cm^2 相当とした。Fig.2 に、アンチドットの SEM 画像を示す。

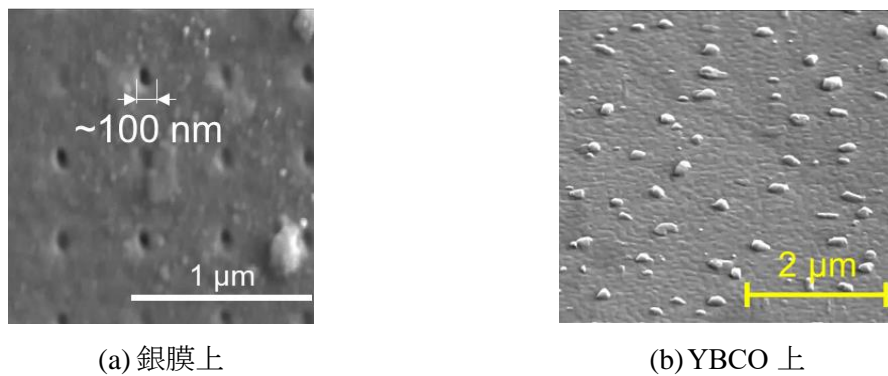


Fig.2 アンチドットの SEM 画像

Fig.2 (a) アンチドットは、銀膜上では 100 nm 程度の穴を形成したが、(b) YBCO 薄膜上では照射痕を確認できなかった。アンチドットを導入した薄膜サンプルの R-T 特性を示す。

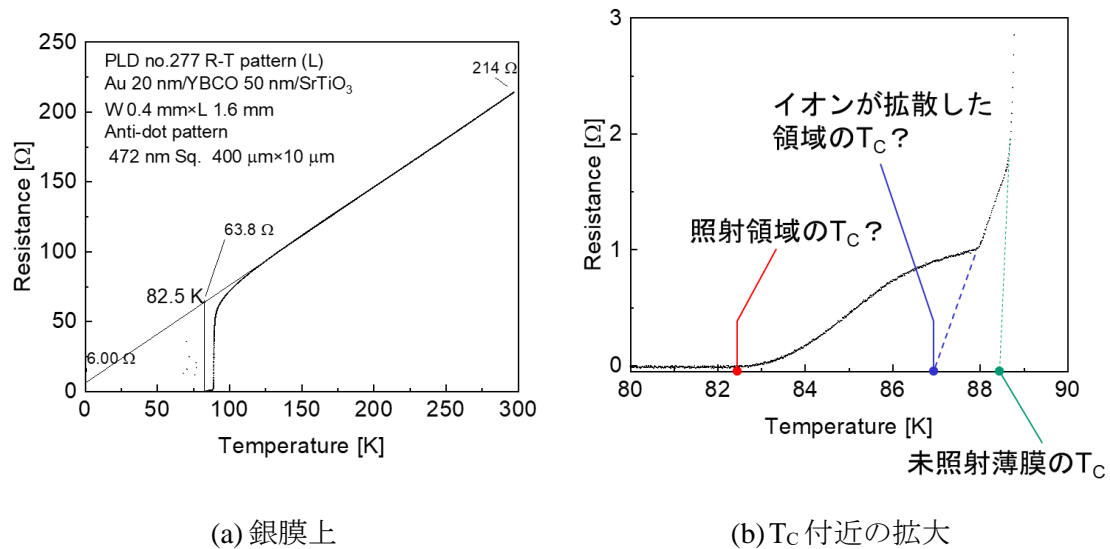


Fig.2 アンチドットを導入した YBCO 薄膜の R-T 特性

アンチドットを導入した薄膜サンプルは、導入前の R-T 特性と同程度の $T_{c, \text{onset}}$ を示した。一方で、 $T_{c, \text{zero}}$ は 88.2 K から 82.5 K に低下した。(b) T_c 付近では、未照射薄膜の抵抗曲線に対して、抵抗が残留していることがわかる。この結果は、アンチドットおよび周辺に散乱したイオンによって特性が変化した領域の影響と考えられる。SQUID パターンへの広範囲へのアンチドット導入が可能であると確認した。

以上