OVERVIEW

ジョセフソン素子における界面の諸問題

栗 城 真 也

北海道大学応用電気研究所 〒060 札幌市北区北 12 条西 6 丁目

(1982 年 10 月 7 日 受理)

Interface and Related Phenomena in Josephson Junctions

Shinya KURIKI

Research Institute of Applied Electricity, Hokkaido University
Kita-12 Nishi-6 Sapporo 060

(Received October 7, 1982)

Recent studies of Josephson tunnel junctions and related fabrication techniques are reviewed. Junction development is shifting from soft superconductors of lead alloys to hard and high T_c materials such as Nb and its compounds. Tunnel barriers, as thin as several tens of angstroms, are made of the native oxide of the electrode material, of oxidized a-Si, or of a foreign metal oxide. Superconducting electrons of the electrode located in a layer within a coherence length of the interface barrier contribute to tunneling. A well-defined interface is needed to control tunneling characteristics. Control is more difficult with high T_c superconductors having short coherence lengths ($\leq 50 \text{ \AA}$) than it is with soft superconducting materials. Avoidance of interactions with the barrier material during the fabrication process is crucial for high quality junctions.

1. はじめに

ジョセフソン効果とは、2つの超伝導体が薄い絶縁層を介して接触しているとき、超伝導電子（クーパー対）が絶縁層をトンネルして流れ、電圧降下なしに超伝導電流が流れることをいう。これは、絶縁層の一部にピンホール等があり、2つの超伝導体が短絡していることとは異なり、もし超伝導電流に交流成分があると、超伝導体間の位相差の時間微分に比例する形で電圧降下が現われる。

ジョセフソン素子は本質的にダイオードであるが、その構造（幾何学的形状）により種々のタイプに分れる。上述した薄い絶縁層をはさむタイプは SIS (Superconductor-Insulator-Superconductor) トンネル素子と呼ばれ、電流電圧 (I - V) 特性上にヒステリシスをもち素子は2つの状態を取り得る (Fig. 2 参照)。この2つの状態間の遷移が非常に速く ($\sim 10^{-11}$ sec), また遷移で消費される電力が小さい ($\sim 10^{-6}$ W) ことから、コンピュータの高速論理素子や記憶素子として広く研究、開発がなされている。また、バルク超伝導体を一点で接触させたポイントコンタクト素子や、寸法をせばめたり超伝導性

を弱めたりして、2つの超伝導体間を弱く結合させた weak link と呼ばれる素子があり、それぞれの有効な周波数領域に応じて、電磁波検出器、ミキサ、発振器、電圧標準、高感度磁束計等として研究、開発がなされ、その一部は実用化されている。

このようにジョセフソン素子は、多方面にわたり工学的応用をもつ素子であるが、電圧状態での動作は、熱平衡時よりも多量の準粒子が存在してエネルギーギャップが変化するなど複雑であり、すべての種類の素子について完全には解明されていない。また、素子作製の技術は確立されておらず、作製に伴う物理的・化学的過程にも未解決な部分が多い。例えば、超伝導電子が十分な確率をもってトンネルする薄くて (数 $10 \text{ \AA}$) 一様な絶縁層の問題、また常伝導金属や半導体を障壁 (barrier) とする素子では、超伝導—金属あるいは超伝導—半導体の界面の問題がある。超伝導電子はコヒーレンス長 (ξ) と呼ばれる空間的広がりを持ち、その範囲内で2つの超伝導体の電子は相互作用を行うと考えられる。通常の超伝導体では、 ξ は $10^2 \sim 10^3 \text{ \AA}$ のオーダーであり、素子の特性を十分に制御し再現性を得るためには、絶縁層や界面が ξ よりもずっと短い範囲内で well defined な性質をもつ

Fig. 1 Schematic cross section of a Josephson junction (ref. 1).

必要がある。すなわち、界面のミクロな状態が素子特性を支配している。以下、本稿では SIS トンネル素子を中心に、素子作製の技術と関連して、barrier および界面の諸問題を議論する。特に素子材料により作製技術や問題点も異ってくるので、SIS 素子を S (超伝導材料) により分けて取り扱うこととする。

2. Pb および Pb 合金を用いた素子

2.1. トンネル素子の構造と特性

Pb およびその合金を超伝導材料として用いた素子がトンネル素子の中では最も良く研究されている。Fig. 1 に素子断面の構造¹⁾を示す。tunnel barrierである(PbO + In₂O₃)の厚さは 20~50 Å, 下部電極 M₂は ~2,000 Å, 上部電極 M₃は ~4,000 Å である。なお電極 M₄は外部配線のため、素子自体の構造には直接関係ない。下部電極には当初 Pb 蒸着膜が使われたが、室温から液体 He 温度 (4.2 K) に冷却すると基板(Si wafer)と Pb 膜の熱収縮の差により応力が発生し、弾性限界を越えるため応力緩和が生ずる。このため、再び温度を室温にもどす時に hillock や whisker と呼ばれる局所的な変形が Pb 膜中に生じ、酸化膜を突き破るため素子が短絡となる。このような熱サイクルに対し素子を安定化するために Pb-12 wt% In-4 wt% Au 合金が下部電極として現在使われている^{2,3)}。蒸着後の熱処理により Pb-In-Au は、13 at% In を含む Pb-In 固溶体と金属間化合物 AuIn₂ の粒子の混合体となる。

合金化することにより hillock が抑制される機構としては、In 添加により基板と電極との密着性が良くなり⁴⁾、一方 Au は Pb に比べ原子半径と原子価が異なるため粒界拡散を防ぐ⁵⁾、と考えられる。また電極の膜厚を減少させることにより応力緩和はさらに減少する⁶⁾。なお、In の添加は tunnel barrier の高さを下げ素子の電流密度を上げるという働きをもつ。

上部電極には ε 相の Pb-29 wt%Bi が用いられる³⁾。合金化することにより hillock の発生が抑えられるの

Fig. 2 (a) Tunneling current between two different superconductors at $T \approx 0$, and (b) corresponding energy diagram with an applied voltage V .

と、Pb-Au と比べ単一相であるので $I-V$ 特性のギャップ電圧以下での準粒子電流が少ないという特徴がある。また純 Pb に比べると Pb-Bi は超伝導臨界温度が高く、ギャップ電圧が大きくなるという利点もある。上部電極の上には保護膜として SiO ($\sim 1,000$ Å) がかけられる。

トンネル素子の $I-V$ 特性 (Fig. 2. a) は、超伝導体がバンド構造をもつため (Fig. 2. b) 2つの超伝導体のエネルギーギャップ (meV のオーダー) の和の電圧 $V_g = (\Delta_1 + \Delta_2)/e$ で急激に準粒子電流が立ち上がる形となる。有限の温度ではギャップの差の電圧 $|\Delta_1 - \Delta_2|/e$ でも準粒子電流に極大を生じる。ヒステリシスは、tunnel barrier のもつ容量(capacity)のため発生し、超伝導状態 $V=0$ とギャップ電圧 V_g 間の遷移がスイッチング素子として使われる。

2.2. Barrier の形成

Fig. 2. a における直流ジョセフソン電流 I_c は、トンネル抵抗を R_{∞} として、上下両電極が同じ超伝導体である場合

$$I_c = \frac{\pi \Delta(T)}{2e R_{nn}} \tanh \frac{\Delta(T)}{2k_B T} \quad (1)$$

で与えられる⁷⁾。ところで I_c は、ギャップ電圧 $V_g = 2\Delta/e$ における準粒子電流の値 I_q と、 $I_c = (\pi/4)I_q$ の関係にある。従って、金属—絶縁膜—金属ジャンクションのトンネル電流の式を用いると、 I_c は barrier の厚さ S と高さ ϕ の関数として

$$I_c = 2.24 \times 10^{10} \frac{A}{S} \frac{2\Delta}{e} \left(\frac{m^*}{m} \phi \right)^{1/2} \times \exp \left[-1.03 \left(\frac{m^*}{m} \phi \right)^{1/2} \left(1 - \frac{\phi}{2E_g} \right) S \right] \quad (2)$$

となる⁸⁾。ここで A はジャンクションの面積、 m^* は電子の有効質量、 E_g は絶縁体のエネルギーギャップであり、 A を cm^2 、 S を $\text{\AA}$ 、 $2\Delta/e$ を V 、 ϕ と E_g を eV で表わすと I_c は A の単位となる。(2) はジョセフソン電流が barrier の厚さ S の exponential 関数であることを意味し、また(1)の関係から、トンネル抵抗 R_{nn} も同様な関数となる。このため、例えば S が約 $3.5 \text{ \AA}$ 減少すると R_{nn} は 10 倍になるといわれる。従って、素子の特性を十分に制御するためには、単原子層よりもずっと良い精度で barrier である酸化膜の厚さを制御しなければならない。

酸化膜の製法には、空気中や酸素中での熱酸化や酸素雰囲気中でのグロー放電による酸化^{9,10)}、などの方法があるが、いずれも酸化膜の厚さが酸化時間で決定されるため、膜厚の正確な制御が困難である。これに対し、膜厚が酸化時間に依存しない酸化法として、酸素を含む rf プラズマ中でのスパッタエッチングがある¹¹⁾。 10^{-2} Torr の O_2 あるいは $\text{O}_2 + \text{Ar}$ 中で Pb 合金である下部電極をカソードとし、rf プラズマ酸化 (電圧 175~450 V_{pp}) を行う。 Pb の酸化が拡散律速であると仮定すると、酸化速度は

$$\frac{dS}{dt} = K \exp \left[-\frac{S}{S_0} \right] \quad (3)$$

で表わされ t の増加とともに減少する。ここで K 、 S_0 は定数である。一方プラズマ中でのスパッタリングにより一定の速度 R で酸化膜は常にけずられているため、両者がバランスして $dS/dt = R$ となる膜厚 S_L で酸化膜の成長はストップする。ここで S_L は

$$S_L = S_0 \ln \frac{K}{R} \quad (4)$$

で与えられる。

Fig. 3 に rf スパッタ酸化に用いた真空装置の例を示す¹²⁾。酸化膜の膜厚をエリプソメータで測定するために左右に窓がついている。エリプソメータで測定し求められたパラメータ Δ と ϕ を用いて、まず酸化前の金

Fig. 3 Schematic of film deposition and oxidation chamber with the following features indicated: (1) rf water-cooled cathode; (2) rotatable sample shield; (3) water-cooled source shutter; (4) samples affixed to rf cathode; (5) quartz crystal thickness monitor; (6) windows for ellipsometer; (7) rf-heated crucible source (ref. 12).

Fig. 4 Variation of $(\Delta_0 - \Delta)$ and PbO thickness with rf oxidation time (ref. 12).

属の表面の複素反射率 $n^* = n(1 - ik)$ が決定される。酸化後は、平均膜厚 S と酸化物の n か k のどちらかが求まる。 n^* が膜厚 S により変化しなければ S は $0.5 \text{ \AA}$ の精度で求めることができる。**Fig. 4** に Pb 上の PbO 膜厚の変化を示す。ここで Δ_0 は清浄金属表面の値であり、 S と $(\Delta_0 - \Delta)$ は比例関係にある。酸化初期では $S \propto \ln t$ の関係の logarithmic 成長をするが、10 min 以上の酸化では、前述したように S は飽和値に達

しに無関係となっている。

rf スパッタ酸化により酸化膜厚が時間に依存しなくなり、トンネル電流や抵抗の制御が可能となった。実際には、 S は酸素の分圧 P と rf 電圧 V に依存し、 $S_L \propto S_0 \ln(P/V)$ の関係にあるため P と V を正確に制御する必要がある。 P の増加により S_L が増加するのは、酸化速度がスパッタ速度よりも強く酸素分圧に依存することを示し、また V が増加すると、イオン密度やイオンエネルギーが増加し、スパッタ速度が大きくなって S_L が減少すると考えられる。

2.3. Barrier の構造

Pb 電極を酸化して形成した barrier は PbO であるが、Pb-In や Pb-In-Au 電極の酸化膜は PbO と In_2O_3 の混合となる。その混合比は In_2O_3 の自由エネルギーの方が PbO のそれより低いため、Pb と In の混合比と一致しない。Pb-In を熱酸化しエリプソメータで測定した結果によると¹³⁾、酸化膜の表面を PbO が占める割合は In 濃度に非線形に依存し、30 at % 以上の In 濃度では 0 となってしまふ。熱酸化膜における同様な傾向は、Auger 分析や¹⁴⁾、ISS (Ion Scattering Spectroscopy) による測定にも見られ⁴⁾、また rf スパッタ酸化膜でも確められている¹⁵⁾。

Fig. 5 に Pb-15 at % In 合金の熱酸化過程における Auger 測定の例を示す¹⁴⁾。試料表面からの Auger ピークを酸化や熱処理をしながら in situ 測定したものである。まず 1 気圧酸素中で室温酸化した Pb-In の表面は In rich になっている。ここで Auger peak profile が化学効果 (chemical effect) を示すため、Pb や In の信号が酸化物が金属状態によるものかを識別することができる。次にスパッタエッチングを行い酸化層を取り除いたあと真空中で熱処理をすると、Pb-In の合金組成比に対応するピーク強度が得られる。最後に低圧酸素中で酸化すると Pb と In の強度比が逆転し、試料表面は再び In rich となる。

実際に論理素子や記憶素子を作るプロセスで熱酸化や rf スパッタ酸化を行った Pb-In と Pb-In-Au 試料に対し、透過電子顕微鏡 (TEM)、電子線回析 (TED)、Auger 分析、X 線光電子分光 (XPS)、エリプソメトリを用いた詳細な検討が IBM のグループによりなされている¹⁶⁾。まず、Pb-13 at % In 合金を低圧 (20 m-Torr) 酸素中で室温酸化すると、TED で検出できるほど結晶化していないが、 In_2O_3 によって表面がおおわれる。一方、60°C 以上の温度で熱酸化すると Pb-In 上にエピタキシャル成長した立方晶の In_2O_3 が得られ、75°C 60 min の酸化の後ではその厚さは 25~30 Å となる (Fig. 6.a)。ここで得られた In_2O_3 表面層は、その後

Fig. 5 Auger data monitored during sputter-etching, vacuum annealing and reoxidation of a 15 at % In alloy film. Solid symbols denote AES metallic signals, hollow symbols oxidized signals and semisolid symbols overlap of metallic and oxidized signals (ref. 14).

Fig. 6 Schematic illustration of the oxide structure resulting from several different oxidation procedures. (a) In_2O_3 layer after thermal oxidation at 75°C, 1-10 PaO₂; (b) 13 at % In alloy with thermal oxide as in (a) after nominal process; (c) oxide resulting from rf oxidation of a ≥ 20 at % In alloy on an In-coated rf electrode (ref. 16).

のホトレジストプロセスでも安定である。さらに 75 m-Torr 酸素中で表面をスパッタクリーニングし、20 m-Torr 酸素中で rf スパッタ酸化すると、 In_2O_3 の表面層の下に PbO (tetragonal と orthorhombic 相) が形成される (Fig. 6. b)。ここで In_2O_3 と tetragonal

PbO は Pb-In (cubic) に配向している。表面層の In_2O_3 の量は Pb-In 合金の In 濃度に非線形に依存し、20 at % In 以上ではすべて In_2O_3 となり PbO は存在しなくなる (Fig. 6. c)。興味深いこととして、rf スパッタ酸化の際カソードの周囲を Pb で囲うと、そこから back scatter した Pb が In_2O_3 の上に PbO として約単原子層 ($3 \text{ \AA}$) 堆積する。この極めて薄い PbO 層がトンネル素子の臨界電流 I_c を支配していることがわかった。酸化膜の組成を変えても I_c にはほとんど変化がないが、カソード周囲を In とし Pb の back scatter をなくすると、 I_c は 40 倍にも増加する。このことは In_2O_3 が酸素欠乏型の半導体で高い導電性をもつことと関連している。

3. Nb を用いた素子

Pb あるいは Pb 合金を主体とした素子には、機械的に軟らかく熱サイクルに弱い、化学的に不安定で特に水分の存在により容易に酸化される、など材質に起因する欠点が多い。このため、Nb のように、固くその酸化物とともに安定で、引っ張り強さ (tensile strength) が大きく熱サイクルに強く、また T_c も高い ($\sim 9.3 \text{ K}$) 超伝導材料が実用的な素子には適していると思われる。しかし、Nb は酸素と反応しやすく格子中に固溶した酸素により容易に T_c が低下 ($\sim 1 \text{ K/at \% O}$) する。またコヒーレンス長が短い (4.2 K で $100 \text{ \AA}$ のオーダー) ため Nb-oxide の界面の状態が強くトンネル特性に影響する。特に、酸化の段階により NbO_2 や NbO ($T_c = 1.38 \text{ K}$ の金属的な酸化物) の低級酸化物が生成するため、Nb- Nb_2O_5 の界面は複雑な構造となる¹⁷⁾。このため、ギャップ電圧以下でトンネル電流の少ない Pb 合金素子と同等の特性をもったジャンクションを作製するのは容易ではない。

3.1. Nb-NbO_x-Pb 素子

Nb の酸化膜を barrier とし、Pb を上部電極とした素子は比較的良好なトンネル特性をもつ。Nb の酸化法としては、空気中あるいは酸素中での熱酸化¹⁸⁻²¹⁾ dc^{22, 23)} および rf プラズマ酸化^{11, 24)} などがある。rf プラズマ酸化で興味深いのは、Pb 合金で成功したスパッタエッチングを併用する酸化法が必ずしも良い特性とはならないことである。Nb の酸化過程が複雑で酸素が Nb 中に固溶しやすいと思われる。このため酸素をわずかに含む Ar 中でプラズマを保持し、スパッタリングの起きないような低電圧 ($\sim 60 \text{ V}_{pp}$) で酸化を行っている²⁴⁾。当然ながら、この方法では酸化膜厚は酸化時間に依存する。

Fig. 7 に Nb-NbO_x-Pb の典型的な I-V 特性を示

Fig. 7 Typical I-V characteristic of Nb-NbO_x-Pb junction measured at 1.4 K (ref. 23).

す。Pb 素子や理想的なトンネル素子の特性と比べ、以下述べる2つの点で違いがみられる。まず、上下電極のギャップの和の電圧 $V_g = (\Delta_{\text{Pb}} + \Delta_{\text{Nb}})/e$ のわずかに上、電流がオーバーシュートする“knee”が存在する。knee はその電圧に対応するエネルギーレベルに状態密度のくぼみがあることを示すと考えられる。knee の発生は、下部電極を酸化する前に行うイオンエッチングやスパッタエッチング処理と関連しており、エッチング電圧の上昇に伴いその大きさは増加する¹⁹⁾。エッチングの際 Ar イオンが Nb 表面に打ち込まれることにより、厚さ $10 \text{ \AA}$ 以下の常伝導層が形成されると考え、さらにその下の超伝導体との近接効果²⁵⁾を仮定することにより定量的に説明された²¹⁾。

理想的なトンネル特性からのもう一つのずれは、Pb のギャップと Pb+Nb のギャップ電圧の間で ($\Delta_{\text{Pb}}/e < V < V_g$) トンネル電流が大きいことである。この“excess current”は Nb の酸化膜にピンホールが存在することを示すものではないが、 $T=0$ の極限でも 0 にならず熱的に励起された準粒子によるものでもない。excess current は上部電極のギャップ電圧以上で流れることから、下部電極 Nb の一部が常伝導状態になっていて SNS トンネリングが生じているとする考えがある²¹⁾。常伝導状態の生因ははっきりしないが、例えば Nb 中の不純物が拡散し、結晶粒界に集中して常伝導相となることが考えられる。

3.2. Nb-NbO_x-Nb 素子

Nb-NbO_x-Pb 素子は比較的良好な再現性良く製作することができ熱サイクルや経時 (aging) にも強いが、上部電極がはがれやすく特に水分があると容易に酸化されてしまう。その点上部電極も Nb にした素子は、Nb のもつ

固さ、耐酸化性などを十分に利用した構造といえる。しかし、通常のスパッタリングや電子ビーム蒸着法などにより NbO_x 上に Nb を積層すると、多くの場合素子は短絡状態となってしまう。これをさけるために、サファイヤ上にエピタキシャル成長させた Nb 膜を下部電極に用いた例がある²⁶⁾。

ここでは rf プラズマ酸化による Nb oxide を用いて、商品質の Nb-NbO_x-Nb 素子を作製した Broom ら^{27,28)} IBM グループの仕事を紹介する。彼らは、下部電極表面のスパッタクリーニングとプラズマ酸化条件、酸化の後上部電極を積層する前のプラズマ処理について詳細な検討を加えている。まず再現性のある I - V 特性を得るためには、スパッタクリーニングにより表面の自然酸化膜を除去することが必要である。トンネル抵抗とジョセフソン電流は rf プラズマ酸化条件に強く依存するが、トンネル特性はあまり依存しない。一方プラズマ酸化後、Ar や N_2 の低電圧 (≤ 200 V) プラズマ中で酸化膜の表面を処理すると、ギャップ電圧 V_g 以下の電流が少ないトンネル特性が得られる。特に N_2 プラズマ中の処理が効果的である。酸化後 Nb oxide 上に吸着した O_2 が N_2 に置換されたり、表面が安定な窒化物 NbN になり、上部電極を積層する際 Nb と吸着酸素との反応が抑えられるためと考えられる。

ジョセフソン電流の温度依存性を Fig. 8 に示す。BCS 理論曲線よりも低い値を取るが、薄い (~ 100 Å) Ta 層を Nb oxide 上にのせ Nb-NbO_x-Ta-Nb とした時も同様の傾向を示すことがわかる²⁸⁾。すなわち素子は SINS となっていると思われる。ここで常伝導層 N は、NbO_x の表面層が上部電極の Nb と反応することによって生成したと考えられる。Nb が凝縮する時の潜熱が 194 kcal/mol であるのに対し、酸化物である Nb₂O₅ の生成エネルギーは酸素原子 1 ケあたり 96 kcal である。従って上部電極の Nb を Nb oxide 上に積層する時に両者が反応を起すことは十分に考えられる。ジョセフソン電流の温度依存性から、常伝導層の厚さとして約 20 Å が推定された。また、Nb-NbO_x-Nb 素子は Nb-NbO_x-Pb 素子と比べギャップ電圧以下の電流値が大きいが、これも常伝導層の存在に帰せられる。すなわち、常伝導層があると、近接効果により上部電極 Nb のエネルギーギャップ中に新たな電子状態が生じ、ギャップ以下のトンネル電流に寄与することになる²⁹⁾。

3.3. a-Si barrier を用いた素子

上部電極 Nb との反応や短絡を防ぐために、Nb oxide より安定な酸化物である Al_2O_3 を用いたり³⁰⁾、Nb oxide 上に薄い (8~20 Å) Cu 層をはさんだもの³¹⁾がある。特に興味深いのは、水素ドーピングしたアモルファス

Fig. 8 Temperature dependence of dc Josephson current of Nb-NbO_x-Nb and Nb-NbO_x-Ta-Nb junctions as compared with BCS theory (ref. 28).

Si (a-(Si-H)) を barrier としたもので³²⁾、 H_2 を 4% 含む Ar 中で Si をスパッタして Si-H とし、その後熱酸化することによりピンホールをブロックしている。Fig. 9 にジョセフソン電流 J を barrier 厚さに対して示す。ここで metal oxide (NbO_x) と、a-(S-H) にリンをドーピングした (n 型) barrier に対する値も比較のため示してある。NbO_x barrier に比べ a-(Si-H) は、同じ厚さでは J が大きくまた厚さに対する依存性も小さい。これはトンネル電流が $J \propto \exp(-S\phi^{1/2})$ の関係にあり、barrier 高さ ϕ が a-(Si-H) の方が低いことからうなずける。a-(Si-H) は n 型の半導体であり、フェルミエネルギーと伝導帯の底のギャップの値は $E_c - E_F = 0.75$ eV で、また $\phi = 1.2$ eV の値が得られている。リンドーピングの a-(Si-H) : P barrier では、さらに ϕ が下がり J は大きくなっている。また容量測定から a-(Si-H) の比誘電率として $\epsilon = 8.8$ が得られ、この値は Nb の酸化膜に対する値³³⁾約 30 より小さく、素子特性上すぐれている。このように a-Si は、 ϵ が小さいこと、 ϕ が小さく barrier 厚さを大きくできること、ドーピングにより $E_c - E_F$ の値を変化させることができ、縮退させて金属的とし SNS 型の素子にもできる、など多くの利点を有しており興味ある材料である。後述するように、現在は薄い SiO_2 barrier として使われる例が多い。

Fig. 9 Josephson current density as a function of barrier thickness of Nb-(a-Si)-Nb junction (ref. 32).

4. 高臨界温度材料を用いた素子

高臨界温度 ($T_c > 10$ K) をもつ超伝導体をトンネル素子の電極として用いると、エネルギーギャップが大きいため出力電圧が高くなり、スイッチングの高速化も望める。また高 T_c 材料は、一般に Nb の化合物が多いため融点が高く機械的にも丈夫である。従って熱サイクルや経時に対して強い信頼性の高い素子が期待できる。他方コヒーレンス長が単元素超伝導体よりも短い (≤ 50 Å) ため、電極のごく表面での超伝導特性が素子の特性を支配してしまう。すなわち、電極表面のコヒーレンス長程度の深さの層内の超伝導電子がトンネリングに寄与するので、well defined な性質をもつ電極—barrier 界面を得ることが重要となる。

4.1. NbN トンネル素子

NbN は N_2 と Ar の混合ガスを用いて反応性スパッタリングで作製することができ、基板温度 300°C でも $T_c \approx 15\text{K}$ 程度を得ることができる。NbN-oxide-Pb³⁴⁾, NbN-(a-Si)-NbN^{35,36)}, NbN-(a-Si)-Nb³⁷⁾などの報告例がある。NbN の酸化膜を barrier として用いた和保ら³⁴⁾の実験結果で興味深いのは、NbN の rf スパッタ

Fig. 10 Plot of thickness to dielectric constant of a-Si barrier against the barrier thickness (ref. 35).

酸化は Nb よりむしろ Pb に近く、酸化時間に対してトンネル抵抗やジョセフソン電流が飽和することである。これは rf プラズマによるスパッタ作用が効果的で、かつ Nb と比べ NbN 中への酸素の拡散が少ないためシャープな境界をもつ酸化層が実現されていると考えられる。前述した Nb-NbO_x-Nb 素子作製の際の N_2 ガスによるプラズマ処理の効果と関連していると思われる。なお NbN の酸化膜は、Nb 酸化膜から成っていることがわかった。

a-Si を barrier とする素子では、グロー放電分解法により析出させた $20\sim 30$ Å の Si や^{35,36)}、 $40\sim 50$ Å のスパッタ膜³⁷⁾が使われている。Fig. 10 に東海林ら³⁵⁾の測定結果を示す。ここで t/ϵ (barrier 厚さ/比誘電率) は、磁場中の $I-V$ 特性におけるジャンクションの自己共振 (Fiske step) から求められる。その際、磁場侵入長の値が必要となるが、これは直流ジョセフソン電流の磁場依存性から得られる。また図の横軸の barrier 厚さは、 t/ϵ とは独立に Auger 分析から求めている。 $t \leq 10$ Å の薄い barrier では $t/\epsilon \approx 1$ Å であることから、ほとんど Nb oxide であると推定されるが、 $t \geq 20$ Å 以上では $t/\epsilon \propto t$ の関係を示し、barrier は $\epsilon \approx 8$ の値をもつ a-Si 層になっていることがわかる。なお、a-Si の ϵ 値としては、その後の容量測定から、4.2 K で 9.3 が報告されている³⁸⁾。

NbN 電極をスパッタする際 N_2 と Ar ガスの混合比や基板温度が適切でない、膜は Nb や Nb₂N などの NbN 以外の相を含み、このためトンネル特性が劣化してしまうことがある。Jillie ら³⁷⁾は、NbN 表面の光の反射率を紫外から可視域にわたり測定している。その結果、良好なトンネル特性を有し単一 NbN 相からなる膜の反射率が、他の相を含む膜の反射率とは明らかに異っており、電極膜と素子の特性を判断する上で有効である

Fig. 11 Light reflectivity versus wavelength seen on NbN films which yielded good junctions (shaded region). Solid curves are for two films which exhibited non-NbN phases and yielded poor quality junctions (ref. 37).

ことがわかった (Fig. 11)。この方法では表面から数 10 Å の層の状態のみが検出でき、トンネル特性を支配する領域と一致しており都合がよい。

4.2. A 15 相超伝導体を用いた素子

NbN の他に高 T_c 超伝導体として、A 15 構造をもつ Nb_3Sn ($T_c \approx 18$ K), V_3Si (~ 16 K), Nb_3Al (17 K), Nb_3Ge (~ 23 K) があり、いずれも電子ビーム蒸着、スパッタリング、CVD (Chemical Vapor Deposition) などの薄膜技術で作製されている。これら高 T_c 材料は成膜時の基板温度が $500 \sim 1,000^\circ\text{C}$ と高いため、上部電極も同種の材料にすると barrier が拡散し短絡状態になってしまう。これらの材料はまた、高 T_c 発生の機構が完全には理解されていないことから、エネルギーギャップや電子フォノン相互作用に関する情報を得るためにトンネル特性の測定がなされている。このような理由で現在のところ、Pb や Pb 合金を上部電極とした素子が主として研究対象となっている。

Nb_3Sn -oxide-Pb 素子が Stanford 大学の Beasley ら³⁹⁾を中心に詳細に調べられている。バルクの Nb-Sn 系では 18~25 at % Sn が単一 A 15 相の領域である。Fig. 12 に見るように⁴⁰⁾、下部電極 Nb-Sn の組成を変えトンネル特性を測定すると、Sn 濃度の増加に従いエネルギーギャップの増加がみられる。これは T_c の変化

Fig. 12 I - V characteristics at 1.5 K of a series of junctions made on NbSn films from one deposition. The curves are normalized at 7 meV and the origin is shifted progressively for clarity (ref. 40).

に対応している。化学量論的組成 (25% Sn) を越え Sn rich になると、A 15 相以外に低 T_c 相 (Nb_6Sn_5) が共存しトンネル特性は劣化する。

以上の素子は NbSn の熱酸化膜を barrier としているが、 t/ϵ の測定値は Nb oxide の値よりずっと大きく、barrier は Nb 以外の酸化物から成っていると推定される⁴¹⁾。Auger 分析の結果からは、NbSn 電極の表面に Sn rich な層が見られたため barrier は Sn の oxide が主成分であろうと思われた。また電極表面が Sn rich となる原因は、電子ビーム蒸着後基板ヒータ周囲から Sn が再蒸発することによる artifact であり、Nb-Sn 系に本質的なものではない。その後基板ヒータの支持方法を変えて Sn の再蒸発がないようにして作製した Nb_3Sn 電極の熱酸化膜は、決して良好なトンネル特性を示さないことがわかった⁴²⁾。種々の酸化法が試みられ、酢酸雰囲気中での酸化か、薄い (20~30 Å) a-Si を積層しその後空气中酸化した barrier を用いて良い特性が得られるようになった^{42, 43)}。

以上の素子は下部電極成膜後の清浄な表面を barrier

Fig. 13 Auger analysis of oxidized (a) V_3Si and (b) V_3Si-Si thin film interfaces (ref. 45).

作製に用いているが、Pb 合金や Nb 素子と同じ手法を用い、 Nb_3Sn 表面をスパッタクリーニングした後 rf プラズマ酸化により barrier を形成する方法が Houck と Nordman⁴⁴⁾によって試みられている。

V_3Si を下部電極とする素子では、熱酸化膜 barrier は良好なトンネル特性を示さない。 Nb_3Sn 素子と同じように薄い a-Si 膜が barrier として用いられるが、成膜後の酸化がピンホールをブロックするために必要である^{40, 45)}。Fig. 13 に V_3Si 上の酸化膜と a-Si 薄膜に対する Auger ピークプロファイルを示す。約 30 Å の a-Si を積層したものでは酸素はほぼ barrier 内に局在しているが、 V_3Si 上の酸化膜では約 100 Å の深さまで酸素が入り込んでいる。また酸化膜中では V_3Si 内部に比べ Si 濃度が減少し V rich となっている。このような表面組成の違いと膜内部への酸素の拡散が、 V_3Si 酸化膜のトンネル特性の悪さの原因と考えられ、a-Si はそのいずれも抑制する働きがあることがわかる。

なお樽谷ら⁴⁶⁾は a-Si 上に蒸着した Mo_3Re_2 薄膜を

上部電極とし、 $V_3Si-SiO_2-Mo_3Re_2$ の構造をもつ、上下両電極が高 T_c 材料である素子作製に成功している。A 15 相超伝導体と異なり、 Mo_3Re_2 が室温以下の低い基板温度で蒸着しても高 T_c の得られる超伝導体であることが重要な点である。

Nb_3Al は Nb_3Sn や V_3Si と異なり A 15 相は準安定 (metastable) な性質をもっているため、 $NbAl$ 電子ビーム蒸着膜では A 15 相が単相で得られる領域は約 22 at % Al までである⁴⁷⁾。 $NbAl$ 膜を下部電極とし、a-Si を酸化した SiO_2 barrier と Pb 上部電極を用いてトンネル素子が作製されている。しかし Al 濃度が増加し化学量論的組成 (25 at % Al) に近づくと、 Nb_2Al 相が混在してトンネル特性は劣化する。単一相の Nb_3Al 薄膜を得るためには何らかの方法で A 15 相を安定化することが必要となる。Kwo ら⁴⁸⁾は、同一真空中で成膜した Nb-20 at % Al を基板として、化学量論的組成に近い 24 at % Al の単一 A 15 相をエピタキシャル成長により得ている。この $NbAl$ を下部電極とし良好なトンネル特性をもつ素子が作製された。

T_c は低い、 $NbAl$ を低い基板温度 ($\leq 150^\circ C$) で蒸着した bcc 相 (disorder した固溶体) の膜を下部電極に用いた例がある⁴⁹⁾。薄い Al 膜 ($\sim 20 \text{ \AA}$) を rf プラズマ酸化して barrier とし Pb を上部電極とした。この素子はギャップ電圧以下の準粒子電流が少なくシャープな立ち上りをもつトンネル特性を示し、また t/ϵ 値 (6 Å) も AlO_x barrier が低い誘電率をもつことを示した。一方、Al を蒸着後熱酸化した barrier を用いた例では⁴⁸⁾、ピンホールの存在を示す $I-V$ 特性しか得られていないので、プラズマ酸化のような活性な酸化法がピンホールのない AlO_x barrier を得るには不可欠と思われる。

あらゆる超伝導体中で最も高い T_c ($\sim 23 K$) をもつ A 15 相超伝導体 Nb_3Ge は、 Nb_3Al よりもさらに不安定であり、ギャップ電圧以下にもエネルギーの低いギャップを示す複雑なトンネル特性がしばしばみられる。Rowell ら⁵⁰⁾は、21 K 以上の T_c をもつスパッタ膜を用い、その熱酸化膜を barrier とした Nb_3Ge -oxide-Pb 素子を報告している。トンネル特性は、 T_c から予想されるエネルギーギャップの他に、 $\Delta = 0.35 \sim 0.55 meV$ と非常に低いエネルギーのギャップが強く現われ、このため excess current の非常に大きな特性となった。この低エネルギーのギャップは、高 T_c 膜が A 15 相の他に強く disorder した相を有していることを示すと考えられた^{50, 51)}。他方、スパッタ時の基板温度を最適値より高くしたり、Ge 濃度を 25 at % 以下の Nb rich 組成とした膜を電極に用いると、 T_c は低くなるが低エネ

Fig. 14 Auger electron depth profile of a Nb_3Ge film made on sapphire substrate showing Ge enrichment at surface.

ルギーを示すギャップは見られなくなる。

電子ビーム蒸着膜を電極に用いた素子でも、化学量論に近い組成で $T_c \geq 20 \text{ K}$ 以上のものは、2つ以上のギャップを示す複雑なトンネル特性を示す⁴⁰⁾。Kihlstrom と Gaballe⁵²⁾は、 NbGe の酸化膜の代りに SiO_x barrier を用い特性の改善を得ており、17~23 at % Ge の組成で excess current の少ない素子を作製している。しかし化学量論組成の Nb_3Ge 膜では、A 15 相以外の相が混在し特性は劣化する。

高 T_c Nb_3Ge を電極とする素子の特性が良くない原因は未だ明らかではない。上述したように、膜が disorder した低 T_c 相や A 15 以外の相 (例えば Nb_5Ge_3 相) を持つ可能性の他に、以下に述べるような膜表面における特異性の問題がある。すなわち、高 T_c ($\geq 20 \text{ K}$) の Nb_3Ge 表面には厚さ 60~100 Å の高濃度の Ge を含む層が存在する^{53,54)}。Fig. 14 に Nb_3Ge 膜の Auger ピークプロファイルを示す。同一試料に対し EPMA (Electron Probe Micro Analysis) で測定した組成で Auger ピーク値を校正すると、表面層の Ge 濃度は Nb_5Ge_3 相に対応する濃度 (37.5 at%) 以上になっていることがわかった。またこのような試料の表面を反射電子線回折 (RED) で観察すると、tetragonal Nb_5Ge_3 相と思われる回折線が得られる (Fig. 15. a)。RED は表面層数 10 Å の状態を反映している。従って高 T_c Nb_3Ge は、膜内部は A 15 相であるのに対し、表層は Ge の enrichment により低 T_c ($\sim 0.3 \text{ K}$) 相である Nb_5Ge_3 になっている。一方、化学量論組成より Nb rich の膜は、 T_c は低い Ge の enrichment は少く、その表面は A 15 相のままである (Fig. 15. b)。

著者らはこのような高 T_c 膜の表面の特異性が、トンネル素子の特性の悪さの原因と考え、 Nb_3Ge の成膜時に表面組成の改善を試みた⁵⁵⁾。すなわち、rf スパッタにより Nb_3Ge を成膜する際、スパッタ終了前数 10 Å に相当する時間ターゲットを操作し膜組成を Nb rich

Fig. 15 Reflection electron diffraction patterns showing (a) tetragonal Nb_5Ge_3 phase on surface of high T_c Nb_3Ge film and (b) A 15 phase on surface of Nb-rich Nb_3Ge film.

とした。得られた膜表面の RED パターンには A 15 相によると思われる回折線が現われ、 $\text{Nb}_3\text{Ge-SiO}_x\text{-Pb}$ 素子とした時のトンネル特性にも改善が見られた。Fig. 16 に、高 T_c Nb_3Ge を用いた通常の素子と、表面層の改善を試みた素子のトンネル特性を比較してある。また、 SiO_x barrier が Ge の enrichment を抑制する働きをもつという報告もある⁵⁶⁾。

最後に、Buitrago ら⁵⁷⁾は Ge rich 表面層をスパッタエッチングにより除去し、 AlO_x barrier を用いて素子を作製している。トンネル抵抗を再現性良く制御することは可能となったが、良好なトンネル特性は得られていない。A 15 相はエネルギー粒子のボンバードにより容易に特性が劣化し T_c が下るので、スパッタエッチプロセスは最適ではないと思われる。

5. おわりに

Pb および Pb 合金, Nb, NbN, A 15 型超伝導体と、素子材料別にトンネル素子を概観した。Pb 合金を用いた素子は、ジョセフソンコンピュータを目的としてアメリカを中心に研究されてきたが、ここ数年国内の研究の発展とともに、素子材料は Nb や NbN などの高 T_c 高融点材料に推移しているように思われる。これは、

Fig. 16 I - V characteristics of Nb_3Ge -(a-Si)-Pb junctions made on (a) high T_c Nb_3Ge surface and on (b) surface after improvement of Ge-rich layer.

より丈夫で信頼性のある素子開発を目指したものであるが、高 T_c 超伝導体の物性研究など、超伝導材料の研究とも密接に関わっている。それにつけても、素子材料の推移とともにコヒーレンス長は短くなる (10^3 から 10^2 Å) 一方で、電極と barrier 界面の状態の理解と制御がますます厳しく重要になって来ている。上下電極とも高 T_c 材料を用いる素子は、今後の発展が期待される分野の一つであろう。

なお、トンネル素子の他に SNS 素子や近接効果ブリ

ッジなど、界面が重要な役割りを演ずる他のタイプのジョセフソン素子もあるが、本稿では割愛させて頂いた。ジョセフソン効果および素子一般に関する解説は、専門書⁵⁸⁻⁶⁰⁾を参考にされたい。

文 献

- 1) J. H. Greiner, C. J. Kircher, S. P. Klepner, S. K. Lahiri, A. J. Warnecke, S. Basavaiah, E. T. Yen, J. M. Baker, P. R. Brosious, H. C. W. Huang, M. Murakami and I. Ames: IBM J. Res. Develop. **24** (1980) 195.
- 2) S. K. Lahiri: J. Vac. Sci. Technol. **13** (1976) 148.
- 3) I. Ames: IBM J. Res. Develop. **24** (1980) 188.
- 4) A. Emmanuel, G. B. Donaldson, W. T. Band and E. Dew-Hughes: IEEE Trans. Magn. **MAG-11** (1975) 763.
- 5) C. Y. Fu and Van Duzer: Bull. Amer. Phys. Soc. Series II **21** (1976) 339.
- 6) M. Murakami and C. J. Kircher: IEEE Trans. Magn. **MAG-15** (1979) 443.
- 7) V. Ambegaokar and A. Baratoff: Phys. Rev. Lett. **10** (1963) 486; Erratum **11** (1963) 104.
- 8) S. Basavaiah, J. M. Eldridge and J. Matisoo: J. Appl. Phys. **45** (1974) 457.
- 9) W. Schroen: J. Appl. Phys. **39** (1968) 2671.
- 10) I. L. Singer: J. Appl. Phys. **46** (1975) 3686.
- 11) J. H. Greiner: J. Appl. Phys. **42** (1971) 5151.
- 12) J. H. Greiner: J. Appl. Phys. **45** (1974) 32.
- 13) J. M. Eldridge, D. W. Dong and K. L. Komarek: J. Electron. Mater. **4** (1975) 1191.
- 14) N. J. Chou, S. Lahiri, R. Hammer and K. L. Komarek: J. Chem. Phys. **63** (1975) 2758.
- 15) G. B. Donaldson and H. Faghihi-Nejad: IEEE Trans. Electr. Device **ED-27** (1980) 1988.
- 16) J. M. Baker, C. J. Kircher and J. W. Matthews: IBM J. Res. Develop. **24** (1980) 223.
- 17) I. Lindau and W. E. Spicer: J. Appl. Phys. **45** (1974) 3720.
- 18) J. E. Nordman: J. Appl. Phys. **40** (1969) 2111.
- 19) J. E. Nordman and W. H. Keller: Phys. Lett. **36 A** (1971) 52.
- 20) G. Paterno, P. Rissman and R. Vaglio: J. Appl. Phys. **46** (1975) 1419.
- 21) V. Keith and J. D. Leslie: Phys. Rev. **B 18** (1978) 4739.
- 22) L. O. Mullen and D. B. Sullivan: J. Appl. Phys. **40** (1969) 2115.
- 23) K. Schwidtal: J. Appl. Phys. **43** (1972) 202.
- 24) P. C. Karulkar and J. E. Nordman: J. Appl. Phys. **50** (1979) 7051.
- 25) W. L. McMillan: Phys. Rev. **175** (1968) 537.
- 26) R. B. Laibowitz and J. J. Cuomo: J. Appl. Phys. **41** (1970) 2748.
- 27) R. F. Broom, R. B. Laibowitz, Th. O. Mohr

- and W. Walter: IBM J. Res. Develop. **24** (1980) 212.
- 28) R. F. Broom, S. I. Raider, A. Oesenbrug, R. E. Drake and W. Walter: IEEE Trans. Electr. Device **ED-27** (1980) 1998.
 - 29) R. F. Broom: J. Appl. Phys. **47** (1976) 5432.
 - 30) R. B. Laibowitz and A. F. Mayadas: Appl. Phys. Lett. **20** (1972) 254.
 - 31) G. Hawkins and J. Clarke: J. Appl. Phys. **47** (1976) 1616.
 - 32) H. Kroger, C. W. Potter and D. W. Jillie: IEEE Trans. Magn. **MAG-15** (1979) 488.
 - 33) S. Basavaiah and J. H. Greiner: J. Appl. Phys. **47** (1976) 4201.
 - 34) 和保, 岩田, 五十嵐, 石田: 信学技報 **ED 79**-129 (1979) 85.
 - 35) 東海林, 篠木, 幸坂, 早川: 信学技報 **ED 80**-145 (1980) 13.
 - 36) F. Shinoki, A. Shoji, S. Kosaka, S. Takada and H. Hayakawa: Appl. Phys. Lett. **38** (1981) 285.
 - 37) D. W. Jillie, H. Kroger and L. N. Smith: Appl. Phys. Lett. **40** (1982) 747.
 - 38) A. Shoji, F. Shinoki, S. Kosaka and H. Hayakawa: Japan J. Appl. Phys. **20** (1981) L 587.
 - 39) M. R. Beasley: IEEE Trans. Electr. Device **ED-27** (1980) 2009.
 - 40) D. F. Moore, R. B. Zubeck, J. M. Rowell and M. R. Beasley: Phys. Rev. **B 20** (1979) 2721.
 - 41) R. E. Howard, D. A. Rudman and M. R. Beasley: Appl. Phys. Lett. **33** (1978) 671.
 - 42) D. A. Rudman, R. E. Howard, D. F. Moore, R. B. Zubeck and M. R. Beasley: IEEE Trans. Magn. **MAG-15** (1979) 582.
 - 43) D. A. Rudman and M. R. Beasley: Appl. Phys. Lett. **36** (1980) 1010.
 - 44) L. L. Houck and J. E. Nordman: IEEE Trans. Magn. **MAG-17** (1981) 318.
 - 45) Y. Tarutani, K. Yamada and U. Kawabe: IEEE Trans. Magn. **MAG-17** (1981) 326.
 - 46) Y. Tarutani, K. Yamada and U. Kawabe: Appl. Phys. Lett. **37** (1980) 239.
 - 47) J. Kwo, R. H. Hammond and T. H. Geballe: J. Appl. Phys. **51** (1980) 1726.
 - 48) J. Kwo, and T. H. Geballe: Phys. Rev. **B 23** (1981) 3230.
 - 49) J. T. C. Yeh and C. C. Tsuei: IEEE Trans. Magn. **MAG-15** (1979) 591.
 - 50) J. M. Rowell and P. H. Schmidt: Appl. Phys. Lett. **29** (1976) 622.
 - 51) J. M. Rowell, P. H. Schmidt, E. G. Spencer, P. D. Dernier and D. C. Joy: IEEE Trans. Magn. **MAG-13** (1977) 644.
 - 52) K. E. Kihlstrom and T. H. Geballe: Phys. Rev. **B 24** (1981) 4101.
 - 53) R. H. Buitrago, L. E. Toth and A. M. Goldman; J. Appl. Phys. **50** (1979) 983.
 - 54) S. Kuriki and T. Ohora: J. Low Temp. Phys. **47** (1982) 111.
 - 55) H. Konishi and S. Kuriki: Proc. Symp. Superconducting Quantum Electronics (Tokyo, 1982) to be published.
 - 56) K. E. Kihlstrom, R. H. Hammond, J. Talvacchio, T. H. Geballe, A. K. Green and V. Rehn: (to be published).
 - 57) R. H. Buitrago, A. H. Goldman, L. E. Toth and R. Cantor: IEEE Trans. Magn. **MAG-15** (1979) 589.
 - 58) 中村 彬: クライオエレクトロニクス入門(1980), オーム社
 - 59) 電気学会編: ジョセフソン効果 (基礎と応用) (1978), コロナ社
 - 60) T. Van Duzer and C. W. Turner: Principles of Superconductive Devices and Circuits (1981), Edward Arnold, London.