

YBa₂Cu₃O_{7-δ} 薄膜を用いた赤外線検出

Infrared Radiation Detection with YBa₂Cu₃O_{7-δ} Thin Film

四谷 任* 日下 忠興* 笥 芳治*
Tsutomu Yotsuya Tadaoki Kusaka Yoshiharu Kakei

鈴木 義彦* 小川 倉一**
Yoshihiko Suzuki Souichi Ogawa

(1993年11月2日 受理)

An electrical response of a high-T_c YBa₂Cu₃O_{7-δ} thin film to infrared radiation has been investigated under irradiation of modulated laser light. The YBa₂Cu₃O_{7-δ} thin film was deposited on two kinds of single crystal substrates, MgO (100) and LaAlO₃ (100). It was integrated into a microbridge of which size was a few μm both in width and in length, and was served as a photo sensor. The sensitivity of the sensor was affected significantly by the substrate, because the crystalline structure strongly depended on it. In the case of LaAlO₃ (100), we obtained the maximum response at the superconducting transition edge. Each maximum of noise equivalent power (NEP) and responsivity reached 1×10^{-12} W/ $\sqrt{\text{Hz}}$ and 3.7×10^5 V/W, respectively. These values were as high as those of semiconductor devices.

1. はじめに

1986年ベドノルツ、ミュラーによる酸化物超伝導体の発見以来その応用が模索されてきた。それは金属系の超伝導体と比較すると著しく高い臨界温度のため冷却の問題が軽減されると考えられるからである。期待される応用分野として

- (1) バルク応用 — 永久磁石との反発力を利用した軸受けなど
- (2) 線材応用 — 超伝導磁石など
- (3) デバイス応用 — ジョセフソン効果、赤外線検出など

が考えられる^{1,2,3)}。中でも赤外線検出は極めて有望であり最も早い商品開発が期待されている分野である^{4,5)}。現在赤外線検出は水銀カドミテルルなどの半導体を使用した検出器が使用されているが高感度に赤外線を検出するために素子を77Kまたは4.2Kに冷却して使用されている。しかもこれら半導体素子では半導体の量子効果を利用するためバンドギャップに依存した強い波長依存性を

示す。従って広い波長領域を検出するためには複数の検出器を使用する必要がある。

酸化物超伝導体の一種であるYBa₂Cu₃O_{7-δ}（以下YBCOと略す）は臨界温度90K級の超伝導体でありこの材料を赤外線検出に使用するには少なくとも臨界温度以下に冷却する必要がある。冷却して使用するという観点からみれば超伝導体であれ半導体素子であれ同じであり、超伝導体を使用した場合感度的に半導体より勝れば十分に競合する。またYBCOは波長1~20μmまでの光に対し反射率がほとんど0に近く従って波長依存性の無い検出器が作れる可能性がある⁶⁻¹⁶⁾。

超伝導体を利用した赤外線検出はその応答特性から熱的な応答（ボロメトリック）と量子的な応答（非ボロメトリック）に分類することができる。熱的な応答は光が検出器に当たることでその部分の温度が上昇しそのために電気抵抗が増加する現象を利用している。従ってその感度は電気抵抗の温度微分係数（dR/dT）に比例する。この係数が最大になる点は超伝導転移点（T_c）である。一方非熱的な応答はクーパペアの崩壊のような非平衡状態が光照射により誘導されることで実現するもので当然クーパペアの密度に比例する。従ってT_cよりも低温側で観測される効果である。また光照射によるクーパペアを

* 材料技術部 電子デバイス研究室

** 材料技術部

表す波動関数の位相がずれるいわゆるフェーズスリップやトラップされた磁束が流しているバイアス電流との電磁相互作用により動く、いわゆるボルテックスモーションなどの機構もその検出原理として考えられる。しかしながら赤外線に対する応答をそれぞれの機構に厳密に分類することは極めて困難である。

YBCOなど酸化物超伝導体の赤外線応答の研究報告は数多くなされている。その多くは機構に関するものであり実用に耐えるような感度を持つ赤外線検出器の作製例はほとんど無い。筆者らはYBCO薄膜を使用してマイクロブリッジを作製しその応答を検出した。この論文では薄膜の作製、ブリッジの加工、赤外線の応答特性について報告する。

2. 実験

鏡面研磨した単結晶基板MgO (100), LaAlO₃ (100)上にYBCO薄膜を高周波スパッタ法で作製した。スパッタ装置は平行平板型を使用し高純度Arと酸素の混合ガス中で反応性スパッタを行った。YBa₂Cu₃O_{7- δ} 膜の超伝導特性は酸素の数(δ 値)に強く依存する。 δ が小さければ小さいほど臨界温度の高い膜となる。この点からみるとできるだけ高い酸素濃度でスパッタをするほうが良質の膜が成膜できる可能性がある。一方プラズマ中では酸素は負に電離しプラズマ中の電界に沿って基板方向(ターゲットは負電圧が印加されている)に加速され、その結果このイオンは基板に衝突し膜にダメージを与える可能性がある。この観点から見ればできるだけ酸素分圧は低い方が良好な成膜が可能となる。これらの点から酸素分圧, Ar分圧にはそれぞれのスパッタ装置固有の最適な条件が存在する。筆者らは全圧(P_{Ar}+P_{O₂})600mTorr, 酸素分圧(P_{O₂})6mTorr, 投入電力90W, 基板温度725℃で4時間成膜を行った。成膜後真空装置内に大気圧の純酸素を導入しゆっくり室温まで冷却した。膜厚は200~270nmであった。この条件下で作製したYBCO膜での臨界温度は再現性よく80~86Kであった。膜の結晶構造はCuK α 線を用いたX線回折(嫋リガクRINT-1500)で決定した。

マイクロブリッジを作製するために通常のフォトリソグラフを用いてパターンニングした後、イオンミリングでエッチングを行った。設計したパターン、およびマイクロブリッジのSEM写真を図1に示す。エッチング時に試料を水冷ホルダーにセッティングしているにも関わらずエッチング終了後の試料の臨界温度は約10Kほど低下した。この原因として主にArイオンによるミリング時に部分的に温度上昇がおこり酸素が膜内から脱離することが考えられる。これを防ぐためには、水冷の代わりに液体窒素での冷却が有効であるが装置の関係上今回は用いなかった。

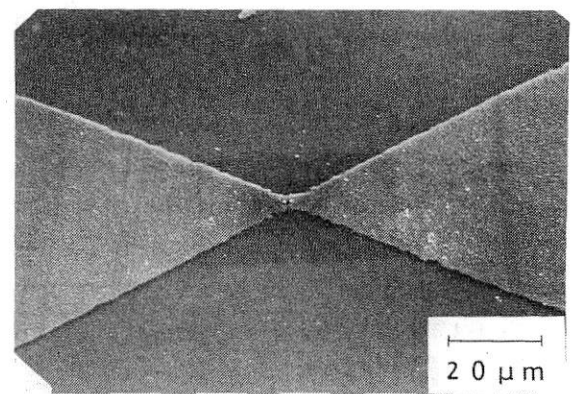
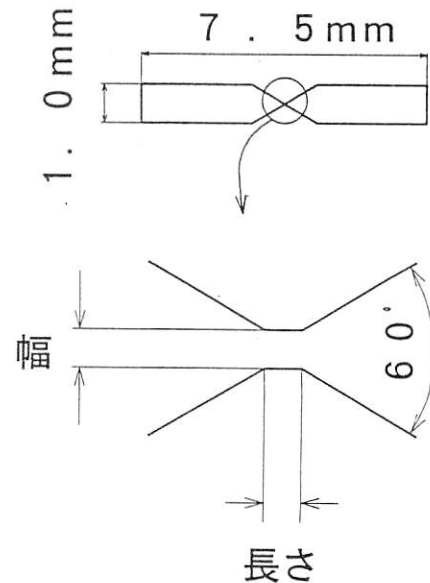


図1 使用したマイクロブリッジのSEM写真と設計パターン
A pattern of the YBCO microbridge and its SEM photograph.

電気的な測定はすべて4端子法で測定を行った。電極には金をスパッタで成膜し、その上にAg線(80 μ m ϕ)をIn半田で接合した。実験に供した試料の諸元を表1に示す。

表1 マイクロブリッジの諸元
Characterization of the microbridges.

基 板	MgO(100)	LaAlO ₃ (100)
R(Ω) [室温]	119	4460
T _{C0} (K)	69	69
dR/dT(Ω /K) [T>T _C]	0.22	9.64
dR/dT _{MAX} (Ω /K)	13.4	305
膜厚(nm)	270	200
マイクロブリッジの大きさ 幅×長さ(μ m)	5.7×4.8	1.7×1.7

マイクロブリッジの電気抵抗及び赤外線への応答はそれぞれDVM(Digital Volt Meter)およびlock-in-ampを用い温度の関数として同時に測定を行った。抵抗の温度微分係数(dR/dT)は電気抵抗の測定より数値計算で求めた。マイクロブリッジがジョセフソン効果に基づく

環境磁場変化に敏感であると考えられるため環境磁場の微小な変化は雑音の大きさに反映される。これを防ぐために試料自体に超伝導体磁気シールド¹⁷⁾を施し雑音を減少させた。赤外線源としてレーザダイオード (LD, $\lambda = 827\text{nm}$) を使用した。LDは関数発生器で1~1000Hzの変調をかけ、変調された光を光ファイバーでクライオスタットに導入した。雑音スペクトルは低雑音プリアンプを介してFFT (Fast Fourier Transformation) スペクトルアナライザで測定した。試料の温度は校正したPt抵抗温度計で測定した。全ての測定はGPIBを通してパソコンで制御した。

3. 結果と論議

2種類の基板を用いて成膜した、即ちMgO (100) 及びLaAlO₃ (100) である。赤外線の応答特性は膜質、即ち膜の超伝導特性に強く影響を受ける。

MgO (100) 単結晶基板上に成膜したYBCO薄膜のX線回折は(00L) L=1,2,3……からの回折ピークのみが観測された。このことよりYBCOはc-軸が基板に垂直に成長していることがわかった。マイクロブリッジに加工後の試料の電気抵抗は室温で約120 Ω であり温度の低下とともにほぼ直線的に低下した。典型的な電気抵抗の温度依存性及びdR/dTの温度依存性を図2 (a) に示す。図より明らかなように超伝導臨界温度は70Kで、この転移点近傍でdR/dTの最大値は10 Ω/K を示した。変調された赤外線が試料に当たることにより交流電圧 (以下簡単のためにV_Bと記述する) が試料に誘起される。このV_Bの温度依存性を図2 (b) に示す。

赤外線応答が熱的な原因によるものとするとその応答は

$$V_B = I_B \times \frac{dR}{dT} \times \Delta T \quad (1)$$

で表すことができる。ここでI_Bは直流バイアス電流、 ΔT は赤外線の照射による試料の温度上昇である。T_c以上の温度ではYBCOは常伝導状態であり、赤外線に対する応答は純粋に熱的な応答のみである。従って臨界温度以上では(1)式が無条件に成立しV_Bを測定することで ΔT を見積もることができる。 ΔT は変調周波数に依存し、変調周波数1.3Hzのとき80K以上で ΔT を見積もると $\Delta T = 16\text{mK}$ であった。 ΔT が温度依存性を示さないなら、(1)式に各温度でのdR/dTを代入することでV_Bの温度依存性を計算することができる。この仮定は基板及びYBCO膜の光学的性質、熱的な特性が大きな温度依存性を持たないことである。 ΔT 値を(1)式に代入して転移点近傍のV_Bの温度依存性を計算すると図2 (b) の測定結果とよく一致した。このことからバイアス電流値が比較的低いときの赤外線応答はボロメトリックであるといえる。

ボロメトリックな応答の場合応答の時定数が低いこと

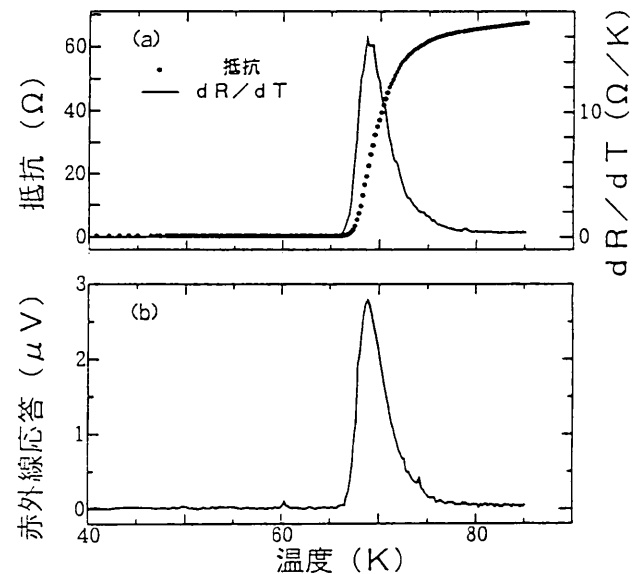


図2 (a) MgO (100) 基板上に作製したマイクロブリッジの電気抵抗の温度依存性とdR/dTの温度依存性。ここでdR/dTは電気抵抗の温度依存性より数値計算で求めた

Resistance and dR/dT as a function of temperature. dR/dT was directly calculated numerically from the resistance measurement.

(b) 赤外線照射に基づくマイクロブリッジの応答 (V_B)

AC voltage due to chopped radiation. MgO(100) single crystal was used for a substrate. The bias current, the modulation frequency and the incident IR power density were 10 μA , 1.31Hz and 9.87mW/cm², respectively.

が実用上問題となることが多い。このため変調周波数を変えて周波数特性を測定した。変調周波数を1~1000Hzまで変化させて測定した結果を図3に示す。このときバイアス電流I_B=100 μA に固定し、測定温度はそれぞれ67K (~T_c), 91K (>T_c) であった。図より明らかなように変調電圧V_Bと変調周波数fの間にはべき関数的な相関が見られた。即ち

$$V_B \propto f^{-d} \quad d = 0.45 \quad (2)$$

である。

非定常熱流束の下での基板表面の熱応答には少なくとも2種類の考え方があり、Frenkelら¹¹⁾が提案している微小部分に熱が集束されている場合の熱拡散モデルを適用すると、赤外線が照射されたときの温度変化 ΔT は

$$\Delta T \propto Q \sqrt{\frac{\tau}{Kc\rho}} \quad (3)$$

で表すことができる。ここで τ は熱パルスの照射時間、Qは単位面積当たりの熱流束、Kは基板の熱伝導率、cは比熱、 ρ は密度である。V_Bは ΔT に比例し τ はf⁻¹に比例することからV_Bはf^{-0.5}に比例する。

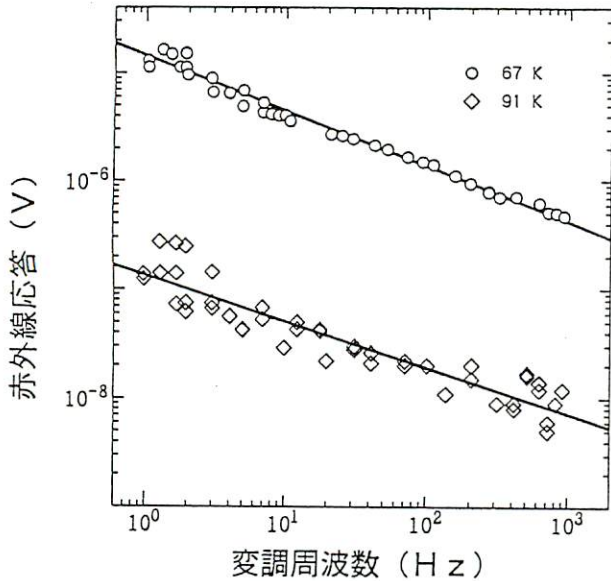


図3 赤外応答 (V_B) の周波数依存性

Dependence of V_B on modulation frequency for $T=67\text{K}$ (○) and 91K (◇). The bias current was $100\mu\text{A}$ and the incident IR power was fixed at $9.87\text{mW}/\text{cm}^2$. The straight lines were a least square fit. Analysis of our data yielded a power law behavior in the frequency range between 1 and 1000Hz .

一方基板全面に一樣な光 (周波数 f) が当たっているとすると¹⁸⁾その周波数特性は

$$\Delta T = \frac{Q}{K} \{1 + (2\pi f \alpha)^2\}^{-1/2} \quad (4)$$

より $(f\alpha) \gg 1$ のとき V_B は f^{-1} である。ここで $\alpha = \frac{\rho C}{K}$ である。測定されたマイクロブリッジの周波数特性は $V_B = f^{-0.45}$ であり (4) 式ではなく (3) 式に従うことよりつぎのことがいえる。作製された赤外線検出素子は時定数が低く少なくとも 1Hz 以下である。この素子をバンク部とブリッジ部にわけて考え、バンク部は (4) 式に、ブリッジ部は (3) 式に従うと仮定する。変調周波数が少し高くなると (4) 式に従う項は f^{-1} で小さくなり、検出されないほど小さくなるか ($T=91\text{K}$ の場合) または超伝導状態にとどまり検出されない ($T=67\text{K}$ の場合)。いずれにしても検出される応答は $f^{-0.5}$ で変化する (3) 式の項のみであると考えられる。即ち、基板にくらべて充分小さな領域 (ブリッジ部) のみが光応答していると考えてよい。

素子の感度 (responsivity), NEP (Noise Equivalent Power) などの値は素子物性値ばかりでなく形状に強く依存する。マイクロブリッジ部の抵抗を R_B 、面積を S_B 、バンク部の抵抗を R_0 、面積を S_0 とする。ブリッジから距離 x 及び $x + dx$ 離れた点の電気抵抗 δR は

$$\delta R = \frac{dx}{x \tan(\theta)} \quad (5)$$

で表すことができる。ここで θ は図1で示されたブリッジ部からバンク部へ至るときの幾何学的な傾斜角である。

(5) 式を積分することでバンク、およびブリッジ部の面積、電気抵抗比が計算できそれぞれ

$$R_0 = 9 \times R_B \quad \frac{S_B}{S_0} = \frac{1}{10^6} \quad (6)$$

となる。このことからブリッジ部の面積は素子全体の面積の 1ppm しか占めないにも関わらず電気抵抗は 10% を担っていることが判る。 dR/dT が最大値を示す温度 ($\sim 70\text{K}$) で素子全体が超伝導転移点にあると仮定して素子の感度 (Res) 及び NEP 値を計算するとそれぞれ

$$\text{Res} = 0.1\text{V}/\text{W} \quad \text{NEP} = 10^{-9}\text{W}/\sqrt{\text{Hz}} \quad (7)$$

が得られる。ここで光入力パワーは素子面積とパワー密度 ($9.87\text{mW}/\text{cm}^2$) から見積もり雑音電圧は FFT スペクトルアナライザで測定した値 ($\sim 100\text{nV}/\sqrt{\text{Hz}}$) を用いた。これらの値は、バンク部及びブリッジ部の両方とも同じ寄与で光応答していると仮定して求めたものである。同じ寄与とは、ブリッジ部も超伝導転移しているならばバンク部も超伝導転移しているという意味である。素子に I_B が流れているとき、バンク部の電流密度はブリッジ部に比べてはるかに低い値である。 T_c は電流密度の関数であり、高い電流密度のときは低い T_c を与えるはずである。にもかかわらず上記の仮定が成立するためには YBCO 膜が不均質でしかも幅の広いバンク部が超伝導特性が悪く、幅の狭いブリッジ部が超伝導特性が良いことが条件である。微細加工前の YBCO 膜の $T_{c\text{onset}}$ は $\sim 90\text{K}$ 、 T_{c0} は 80K を越えており、エッチング時にフォトレジストで被われている幅 1mm もあるバンク部が超伝導特性が劣化して臨界電流密度が低下し、一方狭いブリッジ部があまり劣化してなく比較的大きな臨界電流密度を保持していることは考えにくい。先述のように実際に変調された光に追従している部分はブリッジ全体 (ブリッジ部およびバンク部) ではなくほとんどがブリッジ部のみであると考えられる。 70K ではバンク部はまだ超伝導状態で光に応答しておらず、この温度で、電流密度が臨界点を越えているブリッジ部のみが抵抗状態になっていると考えられる。この点を考慮して感度および NEP を計算するとそれぞれ

$$\text{Res} = 24\text{V}/\text{W} \quad \text{NEP} = 5.7 \times 10^{-12}\text{W}/\sqrt{\text{Hz}} \quad (8)$$

となる。(7) 式と (8) 式との差異はどの部分をデバイスと考え、どの部分を電極と考えるかで Res, NEP 値が変わることを意味している。即ちマイクロブリッジではバンク部分の面積が大きいのに関わらずその電気抵抗への寄与が小さいことから発生する問題である。Frenkel らが試みているように赤外線をブリッジ部に集中できるなら自明として (8) の値が得られる。

周波数特性からは赤外線に応答しているのはマイクロブリッジ部であり他の部分は超伝導状態にあることを支持している。

基板がMgO (100) を使用したときYBCOはc-軸に配向しX線回折では他のピークは観測できなかった。このことはMgO基板上のYBCOはエピタキシャル成長に近い形で成膜されていることを示している。一方LaAlO₃ (100) 基板上のYBCOはc-軸配向に混じってa-軸配向のピークが観測された。このことはいたるところにグリーンバウンダリーが存在することを示している。YBCOとの格子マージングのよいLaAlO₃ (100) 基板でa-軸配向が混在するのは基板温度の影響であると思われる。一般にYBCO膜は基板温度を室温から上げるにつれてアモルファス→a-軸配向→c-軸配向膜へと変化することから、MgO基板で最適の基板温度となるヒータの入力電力でもLaAlO₃ではその比熱や熱伝導率など熱的性質がMgOと異なるため基板温度がやや低くなる。このためa-軸配向が混在したと思われる。

このようなYBCO膜を使用してマイクロブリッジを作製した。室温での電気抵抗は4500Ω、常伝導でのdR/dT=10Ω/K、超伝導転移点でのdR/dTの最大値は300Ω/Kであった。この値はMgO上のYBCOと比較すると10倍の値であった。バイアス電流I_b=400μA、チョッピング周波数2Hz、照射赤外線の入力パワー密度7.85mW/cm²のとき最大応答電圧が観測され、それに基づいて計算されたNEP及び感度はそれぞれ1×10⁻¹²W/√Hz、3.7×10³V/Wであった。ノイズがジョンソンノイズのみであるとする2.2kΩの抵抗(T_{c, onset}のときの電気抵抗)に対し~4.5nV/√Hzが雑音レベルとして期待できる。しかしFFTスペクトルアナライザで計測された雑音レベルは~100nV/√Hzであり20倍も大きい。この原因はまだ使用しているシステムからの雑音が素子から発生する雑音よりも大きいことを意味している。従ってこの雑音レベルを引き下げることができればNEPは1/20になることが期待できる。

4. 結論

酸化物超伝導体の一種であるYBa₂Cu₃O_{7-x}薄膜を単結晶基板上に成膜し、フォトリソグラフ、スパッタエッチングによりマイクロブリッジを作製した。作製した試料の赤外線応答を調べた結果を以下にまとめる。

(1) 作製時のイオンミリングにより約10K臨界温度が低下した。

(2) 基板の種類により結晶配向性が異なった。これは成膜時の基板温度の差であると考えられる。

(3) バイアス電流が比較的低いとき赤外線応答はdR/dTに比例しており、熱的応答が主であると考えられる。

(4) 現在までに得られたNEP及び感度の最高値はそれぞれ1×10⁻¹²W/√Hz、3.7×10³V/Wでありこの値は半導体で得られた値に近い。

参考文献

- 1) Koch, R.H., Umbach, C.P., Clark, G.J., Chaudhari, P. and Laibowitz, R.B. Appl. Phys. Lett. 51, 200 (1987)
- 2) Zimmerman, J.E., Beall, J.A., Cromer, M.W. and Ono, R.H. Appl. Phys. Lett. 51, 617 (1987)
- 3) Frenkel, A., Venkatesan, T., Lin, C., Wu, X.D., Hegde, M.S., Inam, A. and Dutta, B. Appl. Phys. Lett. 53, 2704 (1988)
- 4) Schlesinger, Z., Collins, R.T., Kaiser, D.L. and Holtzberg, F. Phys. Rev. Lett. 59, 1958 (1987)
- 5) Kelly, M.K., Chan, S.W., Jenkin, K., Aspnos, D.E., Barboux, P. and Tarascon, J.M. Appl. Phys. Lett. 53, 2333 (1988)
- 6) Richards, P.L., Verghese, S., Geballe, T.H. and Spielman, S.R. IEEE Trans. Magn. MAG-25, 1335 (1988)
- 7) Tanabe, K., Enomoto, Y., Suzuki, M., Iwata, T. and Yamaji, A. Jpn. J. Appl. Phys. 29, L466 (1990)
- 8) Tanabe, K., Kubo, S., Enomoto, Y., Asano, H. and Yamaji, A. Jpn. J. Appl. Phys. 30, L110 (1991)
- 9) Eidelloth, W. IEEE Trans. Magn. MAG-27, 2828 (1991)
- 10) Frenkel, A., Saifi, M.A., Venkatesan, T., Lin, C., Wu, X.D. and Inam, A. Appl. Phys. Lett. 54, 1594 (1989)
- 11) Frenkel, A., Saifi, M.A., Venkatesan, T., England, P., Wu, X.D. and Inam, A. J. Appl. Phys. 67, 3054 (1990)
- 12) Yotsuya, T., Imokawa, H. and Yang, Q.S. Jpn. J. Appl. Phys. 30, L2091 (1991)
- 13) Leung, M., Broussard, P.R., Claassen, J.H., Osofsky, M., Wolf, S.A. and Strom, U. Appl. Phys. Lett. 51, 2046 (1987)
- 14) Enomoto, Y. and Murakami, T. J. Appl. Phys. 59, 3807 (1986)
- 15) Zeldov, E., Amer, N.M., Koren, G., Gupta, A., Gambino, R.J. and McElfresh, M.W. Phys. Rev. Lett. 62, 3093 (1989)
- 16) Nishino, T., Nakane, H., Tarutani, Y., Hirano, M., Aida, T., Kominami, S. and Kawabe, U. Jpn. J. Appl. Phys. 26, L1320 (1987)

17) Yotsuya, T., Ogawa, S., Nagao, T., Okumura, K., Kawabe, H., Oka, T., Suizu, T., Sugioka, T., Inoue, M., Otani, K. and Sato, N. Proceedings of the Beijing international superconducting

conference in 1992 : to be published.

18) Carslaw, S.H. and Gaeger, J.C. Conduction of Heat in Solids (Clarendon, Oxford) 1986.