

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-157773

⑬ Int. Cl.⁵

H 01 L 39/24
39/22

識別記号

Z A A C
Z A A A

庁内整理番号

7210-4M
7210-4M

⑭ 公開 平成4年(1992)5月29日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全5頁)

⑮ 発明の名称 室温超伝導誘電体ヘテロ膜

⑯ 特 願 平2-281995

⑰ 出 願 平2(1990)10月22日

⑱ 発 明 者 日 野 太 郎 神奈川県横浜市港北区篠原西町37番18号

⑲ 出 願 人 日 野 太 郎 神奈川県横浜市港北区篠原西町37番18号

明 細 書

1 発明の名称

室温超伝導誘電体ヘテロ膜

2 特許請求の範囲

- (1) 有極性と無極性の誘電体膜を重ねたヘテロ膜又はこのヘテロ膜を金属で挟んだ構造で、室温又はそれ以上の温度において膜面内方向に超伝導を示す誘電体ヘテロ膜。
- (2) 前記のヘテロ膜は少なくともその一方の有極性誘電体膜がラングミュア・プロジェクト膜であることを特徴とする超伝導膜。
- (3) 前記のヘテロ膜は有極性と無極性の誘電体膜を交互に付着させて作製され、これらを複数層重ねた構造を特徴とする超伝導膜。
- (4) 前記のヘテロ膜は、その有極性膜と無極性膜の間にヘテロ膜の両側にある金属のフェルミ・レベル以下の深い二次元のポテンシャル井戸を1面又は複数面発生し、この井戸に自由電子を充填させて、井戸が超伝導面を形成することを特徴とする膜。

3 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は有極性と無極性の誘電体膜、とくにラングミュア・プロジェクト(LB)膜のZ形膜或いはA形膜(有極性膜)とY形膜(無極性膜)とを重ねて作製したLBヘテロ膜又はこのLBヘテロ膜を金属で挟んだ膜の面内方向が室温又はそれ以上の温度で超伝導を示す膜に係る。この超伝導膜は産業上において各種の電子デバイスに利用され得るもので、液体窒素温度で超伝導を示す現在のセラミックの高温超伝導体の考えられる利用範囲において、それより200°C程度も高い室温又はそれ以上の温度で超伝導を利用出来る様にするもので、産業上の価値は極めて大きい。

従来の技術

セラミックの超伝導体にしても、その使用することが出来る温度は液体窒素の温度程度とまだまだ低温である。冷却の必要のない室温超伝導体の発明に対する世界の要求は極めて高い。しかし多くの研究者の努力にかかわらず、未だ実現されてはいない。

特開平4-157773(2)

発明が解決しようとする問題点

室温超伝導を得るために、本発明では無極性と有極性の膜を重ねて誘電体ヘテロ膜を作製し、膜内面方向にフェルミ・レベル以下の深いポテンシャル井戸を形成して井戸に電子ガスを充満させ、ここを二次元超伝導面とするものである。

問題を解決する手段

本発明の室温超伝導誘電体ヘテロ膜は膜の面内の超伝導を利用するために、面内で均質な膜を作ることが問題である。これを解決するために、極めて表面が平坦なシリコン・ウエハのSiO₂面に誘電体膜としてLB膜を累積して室温以上で超伝導を示す本室温超伝導誘電体ヘテロ膜を得た。

(実施例)

次に本発明の室温超伝導誘電体ヘテロ膜の実施例について図面を参照して説明する。

実施例1

この実施例においては第1図、第2図に示す様に、先ず表面に酸化シリコン(SiO₂)絶縁膜(2)(厚さ:5000Å程度)を持つシリコン・ウエハ(1)の上にアルミニウムの薄い蒸着膜(3)を

形成する。該蒸着膜(3)の厚さは数百Åであり幅は10mmであって、その膜上30mm離れた両端から測った抵抗はほぼ600Ωである。次いで該蒸着膜(3)の上にLB法によって4あるいは5単分子層のアラキンのLB膜(4-a)とやはり同数の単分子層よりなる2-ペンタデシル-7,7',8,8'-テトラシアノキノジメタン(C₁₅-TCNQ)のLB膜(4-b)を重ねてLBヘテロ膜(4)を被着させる。更に該LBヘテロ膜(4)の上に金蒸着膜(5)を被着させることによって該LBヘテロ膜(4)の垂直方向に対して[Al/LBヘテロ膜/Au]の構造を有する本発明の室温超伝導誘電体ヘテロ膜が形成される。そして最後に、測定端子として9個の金の電極(6)が該金蒸着膜(5)の上に蒸着される。ここで、アラキンのLB膜はY形膜で、殆ど分極の無い無極性膜であり、C₁₅-TCNQのLB膜はZ形で大きな分極を持つ有極性膜である。

第3図は四端子法による抵抗測定回路である。本発明の室温超伝導誘電体ヘテロ膜の上に蒸着された9個の金電極の中の最外側の一对の電極(6-1、6-9)から電源(8)によって電流を流し入れ、他の一对の電極(6-a、6-b)の間の電圧降下v_sを電圧計(10)で測定して、該電極(6-a、6-b)の間が本発明の室温超伝導誘電体ヘテロ膜であることを確かめ、又該電圧降下v_sと電流Iとの関係、即ちI-v_s特性を種々の方面から検討し、室温において超伝導現象が本発明のヘテロ膜に発生していることを示す。この時、該電圧計(10)は十分に内部抵抗の高いものであり、該電極(6-a、6-b)の間の該電圧降下v_sの有無を正しく測定している。電流計(9)は最外側の該電極(6-1、6-9)間を流れる該電流Iを測定する。酸化シリコン絶縁膜(2)は厚さが5000Åもあって極めて良好な絶縁性を持っているので、該電極(6-1、6-9)間を流れる該電流Iの通路にはアルミニウム蒸着膜(3)、LBヘテロ膜(4)、金蒸着膜(5)などがあるが、LBヘテロ膜が超低抵抗又は超伝導となり、電流IはLBヘテロ膜のみを通るとしてよい。従って該電極(6-a、6-b)間約3.3mmの電極間の上記のLBヘテロ膜の抵抗rは

形成する。該蒸着膜(3)の厚さは数百Åであり幅は10mmであって、その膜上30mm離れた両端から測った抵抗はほぼ600Ωである。次いで該蒸着膜(3)の上にLB法によって4あるいは5単分子層のアラキンのLB膜(4-a)とやはり同数の単分子層よりなる2-ペンタデシル-7,7',8,8'-テトラシアノキノジメタン(C₁₅-TCNQ)のLB膜(4-b)を重ねてLBヘテロ膜(4)を被着させる。更に該LBヘテロ膜(4)の上に金蒸着膜(5)を被着させることによって該LBヘテロ膜(4)の垂直方向に対して[Al/LBヘテロ膜/Au]の構造を有する本発明の室温超伝導誘電体ヘテロ膜が形成される。そして最後に、測定端子として9個の金の電極(6)が該金蒸着膜(5)の上に蒸着される。ここで、アラキンのLB膜はY形膜で、殆ど分極の無い無極性膜であり、C₁₅-TCNQのLB膜はZ形で大きな分極を持つ有極性膜である。

第3図は四端子法による抵抗測定回路である。本発明の室温超伝導誘電体ヘテロ膜の上に蒸着された9個の金電極の中の最外側の一对の電極(6

$$r = (v_s / I) \quad (1)$$

で求められる。

第4図はアラキンのLB膜とC₁₅-TCNQのLB膜がそれぞれ4単分子層からなるLBヘテロ膜を用いた本室温超伝導誘電体ヘテロ膜の二つの試料について測定した該電流Iと該電圧降下v_sの温度特性を室温から30Kの間で示したものである。この測定で該電源(8、第3図)の電圧は一定に保たれている。Si-4L₂の試料では温度の低下とともに電流I₂は増加し、相隣る一对の電極5-6間の抵抗r₂は減少している。そして途中、AとBで示す急激な減少を経てほぼ80K(P点)で零になっている。ここで抵抗が零とは、該電圧計(10、第3図)の出力に接続されたX-Yレコーダの最大感度0.5μV/mmでも該電圧降下v_sが認められなかったことを示す。視察によって、(1/10)mmの指示を検出出来るので、流れた電流を約40mA(第4図より)とみて、P点では抵抗値は10⁻⁶Ω以下である。

第3図に示した試料の構造から電流通路を考えると、r₂又はr₁のこのような温度特性はLBヘテ

特開平4-157773(3)

口膜以外に電流の通路が無いことを示している。従ってLBヘテロ膜の断面積が(252Åx1cm)であるから、LBヘテロ膜の抵抗率は $10^{-12}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下と算定され、電極5~6間のLB膜内全面にP点(80K)で超伝導状態が発生したものと考えられる。Si-4L₁の試料の抵抗 r_1 の温度特性も第4図にあげたが、これもq点(235K)で抵抗が殆ど零となり測定出来ない状態になった。この場合、Si-4L₁の電流は約100mAであったので、LB膜の抵抗率は更に小さく $10^{-13}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下と算定される。なお室温における r_1 、 r_2 の抵抗値はそれぞれ8mΩ、36mΩであり、この値から計算されるLB膜の抵抗率はほぼ 10^{-7} 、 $10^{-8}\Omega\cdot\text{cm}$ であって、もちろん金属より非常に小さい値である。従ってこの試料では、室温においてLB膜内が超伝導状態と常伝導状態との混合となっており、温度降下によって常伝導状態の部分が超伝導状態に移り、電極間全体が超伝導状態になったものと考えられる。

実施例2

第5図は室温(302K)以下124Kに至る

電体ヘテロ膜になっていると考えられる。

実施例3

第6図は室温(302K)と30Kにおいて、試料Si-4L₂の電極端子4-5間において測定されたI-v特性を示す。室温における特性(a)には[超伝導体/絶縁薄膜/常伝導体]接合についての1粒子トンネル効果の特性が見られている。即ち電流が発生しない2xΔVの電圧は超伝導体におけるエネルギーギャップと同様な特性を示している。30Kの低温になると、第6図に見られる様に、該電圧降下v₁は発生することがなく零である。此のことは温度低下によって該接合の常伝導体が超伝導体に移り、実施例2に示した様なジョセフソン接合が出来たものと考えられる。第6図に示した電流(b)はジョセフソン電流と考えられる。以上示したことから見て、試料Si-4L₂の電極端子4-5間のLBヘテロ膜は室温で本発明の室温超伝導誘電体ヘテロ膜を含んでいるものと考えられる。

実施例4

今までにあげた実施例の接合構造を第7図に示

4温度点において試料Si-5Lの電極端子4-5で測られた電流I-電圧降下v₁の特性を示す。何れの温度でも電圧降下が零である電流が観測された。例えば、124Kの測定では、AからBまでの0~約1mAの電流では電圧降下v₁は発生していない。この電圧降下が零とは、すでに前述の実施例1で説明した意味と全く同じで、X-Yレコーダの最高感度0.5μV/mmで該電圧降下v₁が全く認められなかったことを示す。

該電圧降下v₁が生じないAからBまでで示される該電流は、[超伝導体/絶縁薄膜/超伝導体]接合に見られるジョセフソン電流と同じであり、第5図に見られる様に該ジョセフソン電流と考えられる電流が温度の上昇と共に減少していることも上記の該接合と同じ特性である。又、該電流以上の電流では第5図の特性に見られる様に本試料に抵抗が発生しており、この特性も超伝導体で構成されている上記のジョセフソン接合の特性と同じである。そしてこの様な特性は室温(302K)においても現われていて、試料Si-5Lの電極端子4-5間のLBヘテロ膜は本発明の室温超伝導誘

す。図の(a)は実施例1で述べた中の第4図にあげた特性を持つ試料のLBヘテロ膜内の二次元ポテンシャル井戸を示したものである。室温ではポテンシャル井戸面が膜面方向に超伝導体と常伝導体に分かれていて、面方向が[超伝導体/常伝導体]の様に両導体の混合となっている。そして低温の80K又は235Kで上記の常伝導体が超伝導体に移り、LBヘテロ膜の面方向の抵抗が無くなることを示すものである。第7図(b)は実施例3の二次元ポテンシャル井戸の[超伝導体/絶縁薄膜/常伝導体]構造を示している。第7図(c)は実施例2のポテンシャル井戸面の[超伝導体/絶縁薄膜/超伝導体]構造を示す。

4 図面の簡単な説明

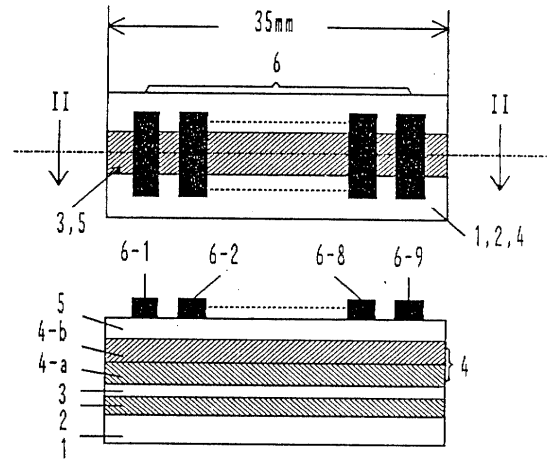
第1図は本発明の室温超伝導誘電体ヘテロ膜の実施例の概略図、第2図は第1図のII-II線による断面図、第3図は第1図に示した本発明の室温超伝導誘電体ヘテロ膜の抵抗測定の概略図、第4図は本発明の室温超伝導誘電体ヘテロ膜につき、室温では超伝導状態に常伝導状態が混入しているが低温になると常伝導状態が超伝導状態に移り

特開平4-157773(4)

て、電極間のLB膜のポテンシャル井戸が全面的に超伝導状態になることを示す図、第5図は本発明の室温超伝導誘電体ヘテロ膜がジョセフソン接合同じ特性を示し、この特性が室温(302K)でも発生していることを示す図、第6図は本発明の室温超伝導誘電体ヘテロ膜が室温において超伝導による1粒子トンネル効果を示し、又30Kにてはジョセフソン接合同じ特性であることを示す図、第7図は、実施例1~3の場合に、室温に於いて本発明の室温超伝導誘電体ヘテロ膜内のポテンシャル井戸に生じている超伝導体を含む接合の構造を示した図である。

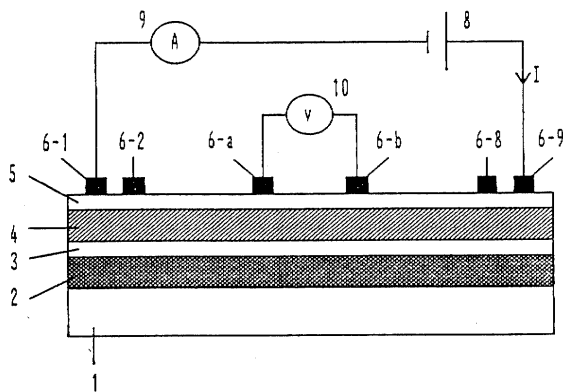
特許出願人
日野 太郎

第1図

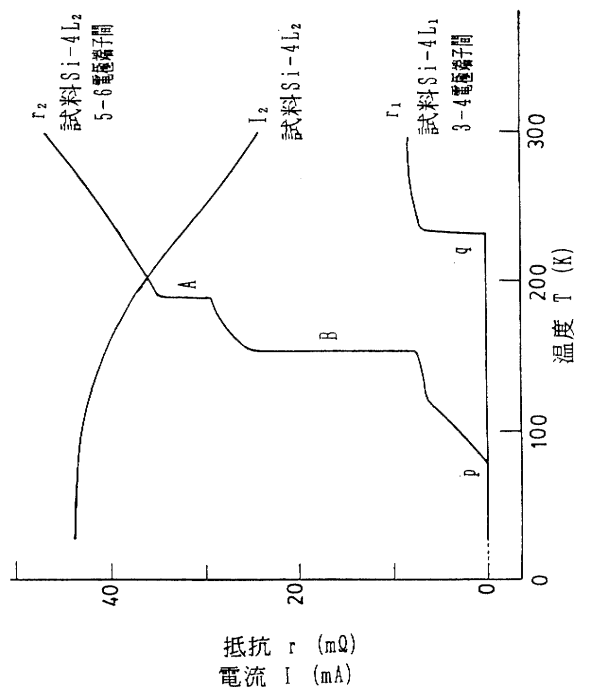


第2図

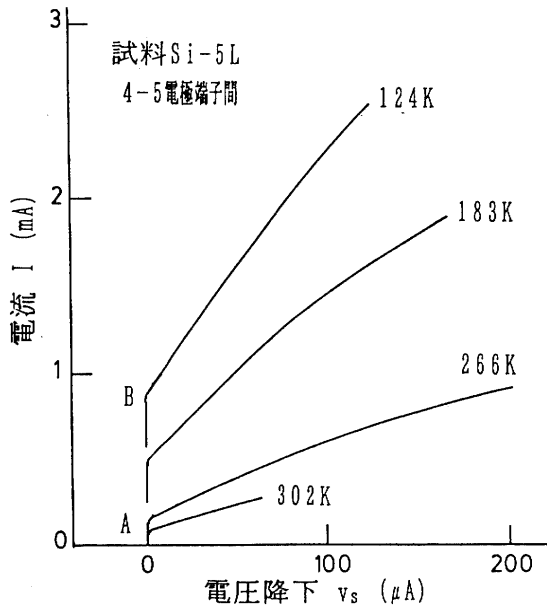
第3図



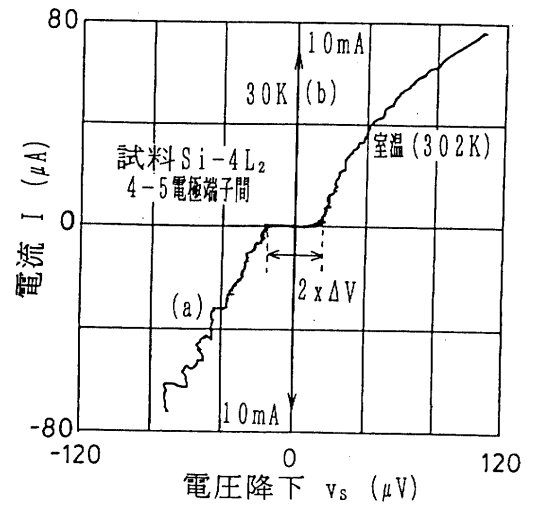
第4図



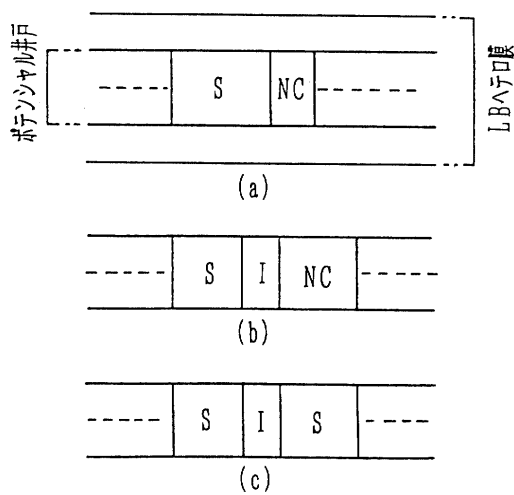
第5図



第6図



第7図



S : 超伝導体
 NC : 常伝導体
 I : 絶縁薄膜