

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-308651

(P2005-308651A)

(43) 公開日 平成17年11月4日(2005.11.4)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
GO 1 N 13/10	GO 1 N 13/10	4 M 1 1 3
GO 1 N 13/12	GO 1 N 13/12	A
HO 1 L 39/00	HO 1 L 39/00	A

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2004-128770 (P2004-128770)	(71) 出願人	503360115 独立行政法人科学技術振興機構
(22) 出願日	平成16年4月23日 (2004. 4. 23)	(74) 代理人	100120640 弁理士 森 幸一
		(72) 発明者	小田 研 北海道北広島市稲穂町東12丁目6-3
		(72) 発明者	丹田 聡 北海道札幌市白石区東札幌2条3丁目5-20
		(72) 発明者	伊土 政幸 北海道札幌市西区八軒5条東1丁目2-29

最終頁に続く

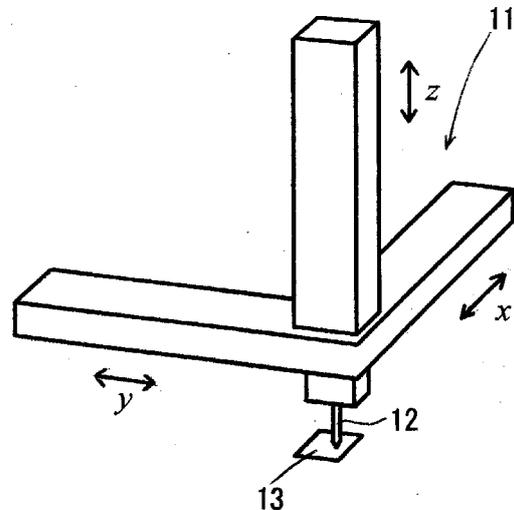
(54) 【発明の名称】 走査プローブ顕微鏡およびその使用方法

(57) 【要約】

【課題】 ナノ・スケール不均一超伝導状態の研究を始めとして、磁束線格子の観測や磁束内電子状態の研究、さらには試料表面の凹凸像の観測に適用して好適な走査プローブ顕微鏡およびその使用方法を提供する。

【解決手段】 走査プローブ顕微鏡の探針12として圧力誘起超伝導物質からなるものを用いる。圧力誘起超伝導物質としては、例えば $La_{2-x}Ba_xCuO_4$  (xは1/8近傍)を用いる。探針12を試料13の表面に接触させると、それに伴って探針12の先端部に加わる圧力によりこの先端部が超伝導状態となり、探針12と試料13との間の電流 - 電圧特性がアンドレーエフ反射により変化する。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

圧力誘起超伝導物質からなる探針を用いたことを特徴とする走査プローブ顕微鏡。

## 【請求項 2】

アンドレーエフ反射を利用することを特徴とする請求項 1 記載の走査プローブ顕微鏡。

## 【請求項 3】

上記圧力誘起超伝導物質が  $La_{2-x}Ba_xCuO_4$  (ただし、 $x$  は  $1/8$  近傍) であることを特徴とする請求項 1 記載の走査プローブ顕微鏡。

## 【請求項 4】

圧力誘起超伝導物質からなる探針を用いた走査プローブ顕微鏡の使用方法であって、  
上記探針と試料との間に一定電流を流しながら上記探針を上記試料の表面に沿って走査するようにしたことを特徴とする走査プローブ顕微鏡の使用方法。 10

## 【請求項 5】

圧力誘起超伝導物質からなる探針を用いた走査プローブ顕微鏡の使用方法であって、  
上記探針と試料との間の電圧を一定に保つように上記探針の高さを変化させながら上記探針を上記試料の表面に沿って走査するようにしたことを特徴とする走査プローブ顕微鏡の使用方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

この発明は、走査プローブ顕微鏡およびその使用方法に関し、特に、超伝導物質を始めとする各種物質の表面探査などに適用して好適なものである。 20

## 【背景技術】

## 【0002】

走査プローブ顕微鏡 (SPM) はナノサイエンスやナノテクノロジーの重要なツールであり、各種の物質の表面探査や材料・デバイス開発など多岐にわたり応用されている。

一方、近年、高温超伝導体や重い電子系で起こるナノ・スケール不均一超伝導状態 (自己組織化現象) の研究が行われている。

## 【0003】

なお、銅酸化物高温超伝導体  $La_{2-x}Ba_xCuO_4$  の  $x = 1/8$  近傍では、スピン・電荷ストライプ秩序が低温で安定化して系は絶縁体的となり、超伝導が抑制されることが知られている (例えば、非特許文献 1)。また、この系に小さな圧力を印加すると、スピン・電荷ストライプ秩序が抑制され、超伝導が回復することが知られている (例えば、非特許文献 2、3)。 30

【非特許文献 1】 J. M. Tranquada et al., Nature Vol.357(1995)561

【非特許文献 2】 N. Yamada and M. Ido, Physica C Vol.203(1992)240

【非特許文献 3】 M. Ido et al., J. Low Temp. Phys. Vol.105(1996)311

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

しかしながら、従来の走査プローブ顕微鏡は、上記のナノ・スケール不均一超伝導状態の研究には、有力なツールとはなり得なかった。このため、新たなツールが求められているが、これまで有効なツールは提案されていないのが実情である。 40

## 【0005】

そこで、この発明が解決しようとする課題は、ナノ・スケール不均一超伝導状態の研究を始めとして、磁束線格子の観測や磁束内電子状態の研究、さらには試料表面の凹凸像の観測に適用して好適な走査プローブ顕微鏡およびその使用方法を提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

本発明者らは、従来技術が有する上記の課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、上記 50

の課題を解決するためには、走査プローブ顕微鏡の探針に、圧力に敏感な超伝導特性を持ち、小さな圧力の印加によって超伝導状態の制御が可能な圧力誘起超伝導物質を用いることが有効であることを見出し、この発明を案出するに至ったものである。

【0007】

すなわち、上記課題を解決するために、第1の発明は、

圧力誘起超伝導物質からなる探針を用いたことを特徴とする走査プローブ顕微鏡である。

ここで、圧力誘起超伝導物質としては各種のものを用いることができ、無機物質に限られず、有機物質であってもよく、用途などに応じて適宜選ぶことができる。最も代表的な例を挙げると、銅酸化物高温超伝導体の一種である  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  (略称 LBCO) であり、特に Ba 濃度  $x$  が  $1/8$  近傍 (典型的には、 $x = 1/8 \pm 0.03$ ) のものである。この  $x = 1/8$  近傍の LBCO では、スピン・電荷ストライプ秩序が低温で安定化して系は絶縁体的となり、超伝導が抑制される。一方、この系に小さな圧力を印加すると、スピン・電荷ストライプ秩序が抑制され、超伝導が回復する。圧力誘起超伝導物質としては、 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  の関連物質である  $\text{La}_{2-x-y}\text{R}_y\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  (略称 LRBCO、R は Nd などの希土類元素) もあり、特に  $x = 1/8$  近傍、 $0 < y < \sim 0.5$  (典型的には、 $0 < y < 0.5$ ) のものである。圧力誘起超伝導物質としては、そのほかに、低次元電子系物質  $\text{NbSe}_3$ 、重い電子系物質  $\text{CeTIn}_5$  ( $T = \text{Rh}, \text{Ir}, \text{Co}$ )、強磁性金属物質 Fe など挙げられる。

圧力誘起超伝導物質からなる探針は、典型的には針状結晶 (ナノチューブのような管状結晶も含む) からなる。

【0008】

圧力誘起超伝導物質からなる探針を試料表面に接触させると、それに伴って探針の先端部に加わる圧力によりこの先端部が超伝導状態となり、探針と試料との間の電流 (I) - 電圧 (V) 特性が変化する。この I - V 特性の変化は、超伝導体 - 常伝導体界面で起こるアンドレーエフ (Andreev) 反射のためである。ここで、アンドレーエフ反射とは、常伝導体内から入射した電子 (ホール) が超伝導体内にクーパー対として侵入するために同位相のホール (電子) が返ってくる現象のことをいう。この I - V 特性の変化を利用して様々な測定あるいは観測を行うことができる。

【0009】

そこで、第2の発明は、

圧力誘起超伝導物質からなる探針を用いた走査プローブ顕微鏡の使用方法であって、

上記探針と試料との間に一定電流を流しながら上記探針を上記試料の表面に沿って走査するようにしたことを特徴とするものである。

【0010】

ここで、圧力誘起超伝導物質からなる探針と試料との間に一定電流を流しながら探針を試料表面に沿って走査すると、表面の凹凸により探針先端部が常伝導状態と超伝導状態との間を変化し、それに伴って探針と試料との間の電圧が変化し、探針と試料との間の電流 - 電圧特性が変化する。これを画像化することにより、試料表面の凹凸を観察することができる。また、特に試料が超伝導試料である場合、この超伝導試料内に磁束線が侵入した状態のように、超伝導状態の領域と非超伝導状態の領域とが混在して試料表面に存在する場合、圧力誘起超伝導物質からなる探針が超伝導状態の領域の上にあるときと非超伝導状態の領域の上にあるときとで、探針と試料との間の電流 - 電圧特性が変化する。したがって、磁束格子の観測や超伝導・非超伝導不均一状態の観測が可能である。さらに、試料中のキャリアの移動度の測定を行うことも可能である。

【0011】

第3の発明は、

圧力誘起超伝導物質からなる探針を用いた走査プローブ顕微鏡の使用方法であって、

上記探針と試料との間の電圧を一定に保つように上記探針の高さを変化させながら上記探針を上記試料の表面に沿って走査するようにしたことを特徴とするものである。

ここで、探針の高さの変化を画像化することにより、試料表面の凹凸を観察することができる。

第2および第3の発明においては、その性質に反しない限り、第1の発明に関連したことが成立する。

#### 【0012】

上述のように構成されたこの発明においては、圧力誘起超伝導物質からなる探針を、例えば探針と試料との間に一定電流を流しながら試料の表面に沿って走査することにより、例えば超伝導試料にナノ・スケール不均一超伝導状態や磁束線格子などが存在する場合、アンドレーエフ反射を利用して、その状態を簡便に観測することができる。また、試料表面の凹凸像も同様にして簡便に観測することができる。さらに、両者を併用することにより、試料表面の凹凸を除去して磁束線格子の精密な像を得ることができる。

10

#### 【発明の効果】

#### 【0013】

この発明によれば、ナノ・スケール不均一超伝導状態の研究、磁束線格子の観測や磁束内電子状態の研究、さらには試料表面の凹凸像の観測に極めて有効な走査プローブ顕微鏡を提供することができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0014】

以下、この発明の一実施形態について図面を参照しながら説明する。

図1はこの発明の一実施形態によるアンドレーエフ反射走査プローブ顕微鏡を示す。

20

図1に示すように、このアンドレーエフ反射走査プローブ顕微鏡においては、一般的な走査プローブ顕微鏡と同様な圧電制御装置11の下部に、 $x = 1/8$ の $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  (LBCO) 針状結晶からなるLBCO探針12が取り付けられており、圧電制御装置11によりこのLBCO探針12を試料13上で $x$ 、 $y$ 、 $z$ 方向に三次元的に走査することができるようになっている。

#### 【0015】

次に、このアンドレーエフ反射走査プローブ顕微鏡の使用方法を説明する。

図2に $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ の相図を示す。図2に示すように、 $x = 1/8$ の近傍では、スピン・電荷ストライプ秩序が低温で安定化して系は絶縁体的となり、超伝導が抑制される。一方、図3に示すように、この系に小さな圧力を印加すると、スピン・電荷ストライプ秩序が抑制され、超伝導が回復する。この場合、超伝導臨界温度を $T_c$ 、印加圧力を $P$ とすると、 $T_c$ の圧力係数 $dT_c/dP$ は $-3\text{K}/\text{kbar}$ と従来型超伝導体に比べて2桁から3桁大きい。このため、例えば先端の直径が数ナノメートルのLBCO探針12に $\sim 0.1\mu\text{g}$ 重の力が加わるだけで、先端部を超伝導化することができる。

30

#### 【0016】

そこで、このような圧力に敏感な超伝導特性を持つLBCO探針12を試料13の表面に接触させ、このLBCO探針12の先端部に、上記の超伝導状態が回復する圧力以上の圧力が加わるようにすると、このLBCO探針12の先端部は、接触前には絶縁体的であったものが超伝導状態となり、アンドレーエフ反射によりLBCO探針12と試料13との間の $I-V$ 特性が変化する。ただし、LBCO探針12は、圧力印加時の超伝導臨界温度よりも低く、かつ圧力印加がない状態の超伝導臨界温度よりも高い温度に冷却しておくものとする。

40

#### 【0017】

上記の $I-V$ 特性の変化を利用して例えば次のような測定を行うことができる。

第1の例では、 $I-V$ 特性の変化を利用して試料13の表面の凹凸を画像化する。すなわち、図4に示すように、LBCO探針12と試料13との間に定電流源14により一定電流を流しながらLBCO探針12を試料13の表面に沿って走査する。すると、凸部ではLBCO探針12の先端部に圧力が加わって超伝導状態となり、凹部ではLBCO探針12の先端部に圧力が加わらなくなって常伝導状態となるため、試料13の表面の凹凸に応じてLBCO探針12の先端部が常伝導状態と超伝導状態との間を変化し、それに伴っ

50

てLBCO探針12と試料13との間の電圧が変化し、それらの間のI-V特性が変化する。例えば、図5に示すように、I-V曲線がA B Cのように変化する。そこで、これを画像化することにより、試料13の表面の凹凸を観察することができる。この第1の例では、試料13は特に問わず、各種のものであってよい。

#### 【0018】

第2の例では、LBCO探針12と試料13との間の電圧を一定に保つようにLBCO探針12の高さを変化させながらLBCO探針12を試料13の表面に沿って走査する。この場合、LBCO探針12の高さの変化を画像化することにより、試料13の表面の凹凸を観察することができる。この第2の例でも、試料13は特に問わず、各種のものであってよい。

10

#### 【0019】

第3の方法では、試料13が超伝導試料とする。このような超伝導試料内に磁束線が侵入した状態のように、超伝導状態の領域と非超伝導状態の領域とが試料13の表面に存在する場合には、LBCO探針12が超伝導状態の領域の上にあるか、非超伝導状態の領域の上にあるときとでLBCO探針12と試料13との間のI-V特性が変化する。したがって、このI-V特性の変化により、試料13の磁束格子の観測や超伝導・非超伝導不均一状態の観測を行うことができる。

#### 【0020】

次に、LBCO探針12の作製方法について説明する。

一つの方法は、バルクのLBCO結晶を加工してLBCO探針12を作製する方法である。

20

もう一つの方法は、次のとおりである。

まず、図6Aに示すように、円錐体21を作製する。この円錐体21は、後述の電子ビームの照射によりLBCO針状結晶を成長させる際に加熱されて軟化しない程度の融点、例えば800以上の融点を有するものであれば、基本的にはどのような材料からなるものでもよいが、具体的には、例えばSi、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、SiO<sub>2</sub>、ダイヤモンド、アルミナ(サファイヤ)、TaS<sub>2</sub>、GaAs、Ni、Taなどを用いることができる。

#### 【0021】

次に、図6Bに示すように、真空中において、この円錐体21の表面に、成長させようとするLBCO結晶の原料膜22を形成する。この原料膜22としては、例えばLa膜またはLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜、Ba膜またはBaO膜、Cu膜またはCu<sub>2</sub>O膜などの膜を用いるほか、LBCO膜そのものであってもよい。この原料膜22は、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、化学気相成長(CVD)法、有機金属化学気相成長(MOCVD)法、分子線エピタキシー(MBE)法などの成膜法のいずれか、またはこれらを適宜組み合わせ形成することができる。

30

#### 【0022】

次に、図6Cに示すように、こうして原料膜22を形成した円錐体21の先端部からその側面に沿って所定距離L、例えば1~3μm程度離れた点Pを目掛けて電子ビーム23を室温で照射する。この電子ビーム23のスポットサイズは、例えば50nm~1μm程度、加速電圧は25~200kV、照射電流量は1×10<sup>-7</sup>μA、照射時間は30分~1時間とする。また、電子ビーム23の照射は例えば3~4×10<sup>-6</sup>Torrの圧力の真空中で行う。このとき、図6Dに示すように、この電子ビーム23の照射部位ではなく、円錐体21の先端部近傍にLBCO針状結晶24が成長する。電子ビーム23の照射時には一般に、電子ビーム23の照射部位とLBCO針状結晶24の成長部位との間に、先端部を低温側として10~100/μmの温度勾配が存在する。この場合、電子ビーム23の照射部位の温度はLBCO針状結晶24の成長温度よりも高いが、LBCO針状結晶24の成長部位はより温度が低くなって成長に最も適した温度になっている。このLBCO針状結晶24の成長は、固相エピタキシャル成長によるものと考えられる。このLBCO針状結晶24の太さ(径)は例えば5nm~1μm程度、長さは例えば10nm~2μm、あるいは10~500nmであり、アスペクト比(長さ/太さ)は一般的には100以

40

50

下である。

【0023】

以上のように、この一実施形態によれば、試料表面の凹凸像の観測、高温超伝導体や重い電子系で起こるナノ・スケール不均一超伝導状態（自己組織化現象）の研究、磁束線格子の観測や磁束内電子状態の研究に極めて有用な走査プローブ顕微鏡を実現することができる。

【0024】

以上、この発明の一実施形態について具体的に説明したが、この発明は上述の実施形態に限定されるものではなく、この発明の技術的思想に基づく各種の変形が可能である。

例えば、上述の実施形態において挙げた数値、構成、材料、原料、プロセスなどはあくまでも例に過ぎず、必要に応じてこれらと異なる数値、構成、材料、原料、プロセスなどを用いてもよい。

10

【0025】

また、電子ビーム23の代わりに、レーザービームやイオンビームなどの他のエネルギービームを用いてもよい。また、電子ビーム23の照射前に原料膜22をあらかじめ形成しておくのではなく、成長原料を供給しながら電子ビーム23を照射することにより成長を行うようにしてもよい。さらに、一部の原料膜を形成した状態で他の成長原料を供給しながら電子ビーム23を照射することにより成長を行うようにしてもよい。

【図面の簡単な説明】

【0026】

【図1】この発明の一実施形態によるアンドレーエフ反射走査プローブ顕微鏡を示す略線図である。

20

【図2】 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  の相図である。

【図3】 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  のBa濃度xと超伝導臨界温度 $T_c$ との関係を印加圧力をパラメータとして示す略線図である。

【図4】この発明の一実施形態によるアンドレーエフ反射走査プローブ顕微鏡の使用方法を説明するための略線図である。

【図5】この発明の一実施形態によるアンドレーエフ反射走査プローブ顕微鏡において探針 - 試料間のI - V特性の印加圧力による変化を示す略線図である。

【図6】この発明の一実施形態によるアンドレーエフ反射走査プローブ顕微鏡において用いられるLBCO探針の作製方法を説明するための略線図である。

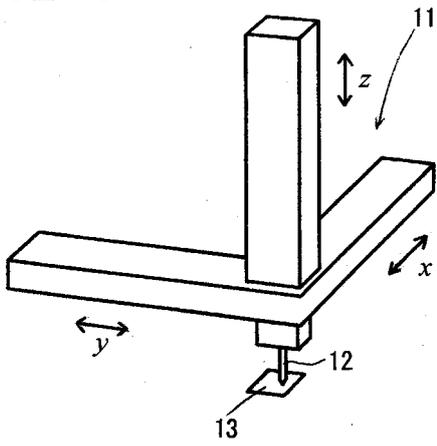
30

【符号の説明】

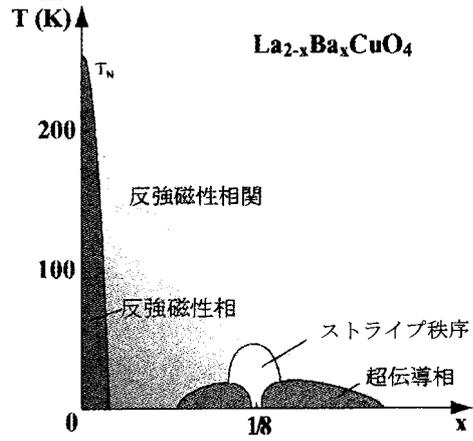
【0027】

11 ... 圧電制御装置、12 ... LBCO探針、13 ... 試料、14 ... 定電流源、21 ... 円錐体、22 ... 原料膜、23 ... 電子ビーム、24 ... LBCO針状結晶

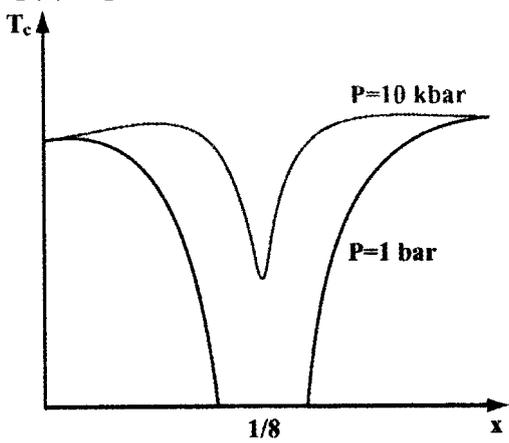
【図1】



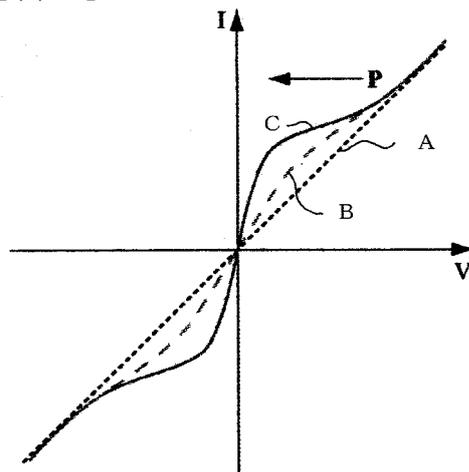
【図2】



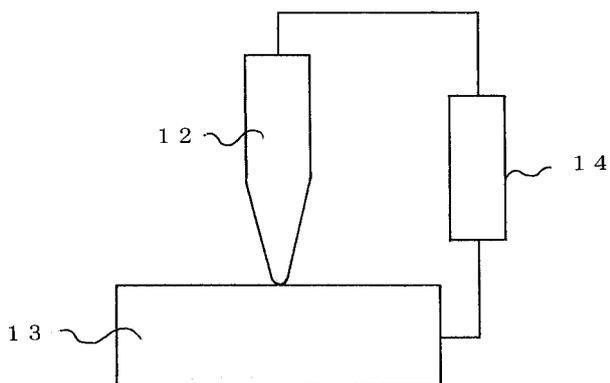
【図3】



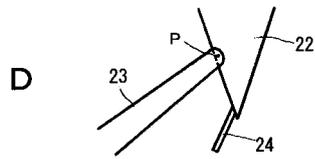
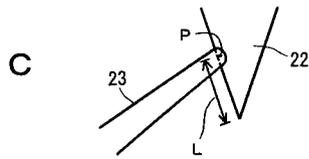
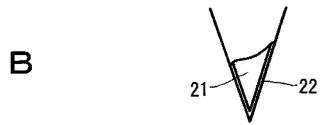
【図5】



【図4】



【 図 6 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 桃野 直樹

北海道札幌市東区北28条東3丁目1-3-43

Fターム(参考) 4M113 AD36 BA04 BA11 BA14 BA15 BA18 BC08 BC09 CA33