

# 超電導体窒化ニオブ薄膜のクライオメック による臨界温度の測定

阿久根忠博\*・坂元 渉・大串哲弥・沼田 正  
(受理 昭和52年5月30日)

## MEASUREMENT OF SUPERCONDUCTING TRANSITION TEMPERATURE OF NbN THIN FILMS USING "CRYOMECH" REFRIGERATOR

Tadahiro AKUNE, Wataru SAKAMOTO, Tetsuya OGUSHI,  
and Tadashi NUMATA

A reactive sputtering equipment was designed and constructed to make a superconducting thin film with high superconducting transition temperature  $T_c$ . Using this, NbN film with  $T_c$ -15K which is known to be the highest for this material was obtained.

In order to cooling down these samples, "Cryomech" refrigerator was used for the first time. It became clear that this refrigerator is quite suitable for the study of materials with high  $T_c$ .

### 1. ま え が き

普通研究室等で行なわれている臨界温度  $T_c$  の測定は、液体ヘリウムを使用している。この方法は、大型液化機によるヘリウムの液化、汲取、回収等多大な労力を必要とする。また、膨大なデータを処理するには、不利な点が多い。

筆者は  $T_c$  の測定にクライオメックを使用することを初めて試みた。これは操作も簡単で実験回数を増やせ、高臨界温度をもつ超電導体の研究には適切な、低温装置であることがわかった。

試料の作成には新しくスパッタリング装置を製作した。これによって高融点を持つ金属 ( $Nb$ ,  $Ta$ ,  $V$ ,  $Mo$  等) が薄膜として作成でき、これを用いて筆者は  $NbN$  のスパッタリングを行ない、超電導特性を測定した。 $T_c$  としては、他の研究者によって得られている  $T_c \sim 15k$  を得たので、以下報告する。

### 2. スパッタリング装置

筆者によって設計製作されたスパッタリング装置の概要を図1に示す。スパッタ槽は、 $20cm\phi \times 25cm$  の

ガラス製円筒ベルジャーであり液体窒素トラップ、 $300l/sec$  油拡散ポンプ及び  $360l/min$ 、油回転ポンプよりなる排気系に接続されている。電極はベルジャー中央部に石英の管、及び円板によって支持されている。

#### 2.1 電 極

陽陰極とも  $50mm\phi$ 、厚さ  $2mm$ 、純度  $99.99\%$  の  $Nb$  円板である。(Materials Coporation U.S. A製)  $Nb$  板は  $2mm\phi$  の銅棒と点弧熔接されていてベルジャー上部で電極間距離  $2.3cm$  を保つように固定されている。

#### 2.2 ヒーター

ヒーターには  $1mm\phi$  の  $Nb$  線 (純度  $99.9\%$ 、真空冶金  $K \cdot K$  製) を基板がのるような形状にしたものを使用した。ヒーターの抵抗は、 $0.2\Omega$  である。単相の  $200V$  を電源にして、スイッチ、スライダック、トランスを通して、ベルジャー下部からヒーターへ接続した。基板の温度は、クロメル・アルメル熱電対を使用して測定した。円筒の磁製管の中に熱電対の接点を入れ、酸化アルミニウムの粉末をとかしこみ、乾燥させた、そのような接点を基板と同じ高さのところに固定させた。

#### 2.3 ガス導入部

アルゴン ( $99.99\%$ ) 及び  $N_2$  ( $99.99\%$ ) ガスはそれぞれポンペより、減圧弁、水銀バフファ、液体窒素

\*九州産業大学工学部電気工学教室

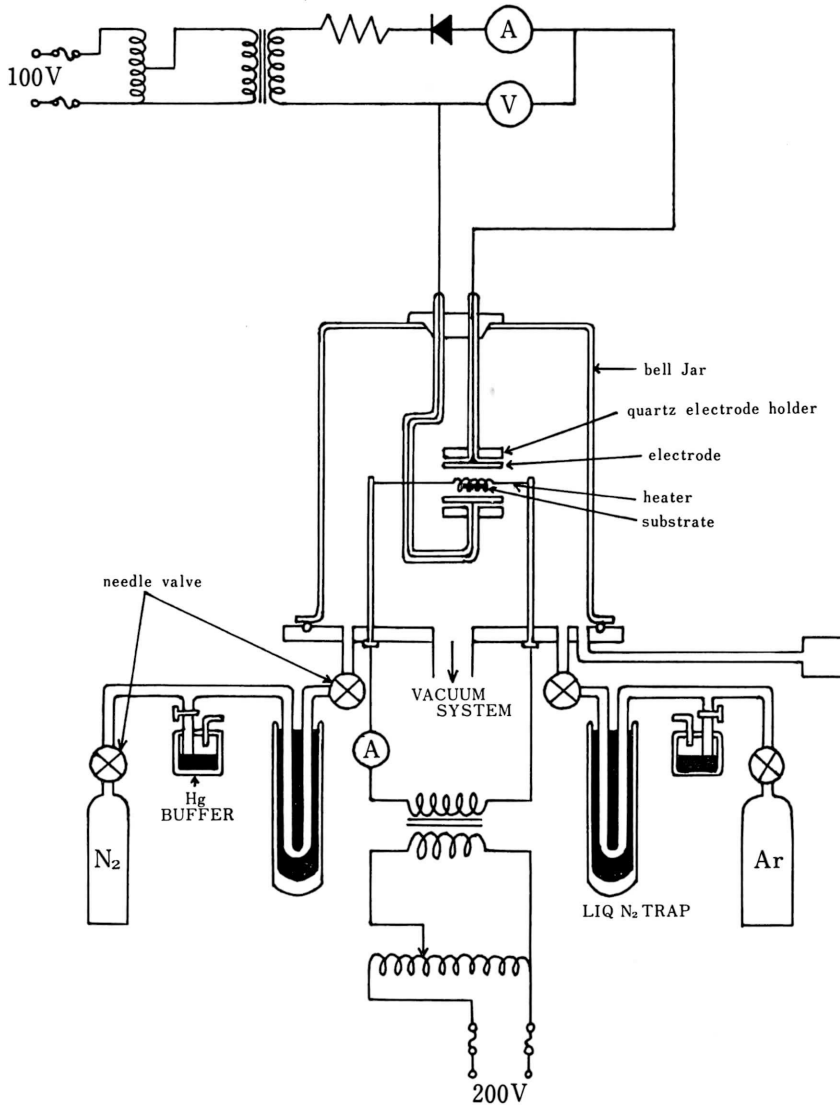


図1 スパッタリング装置の構成

トラップ及びニードルバルブを通して、ベルジャー下部よりスパッタ室内に導かれる。液体窒素トラップは  $N_2$  ガス、またはアルゴンガス中の不純ガスを液体窒素でトラップしてガスの純度を高めるためのものである。水銀バッファはトラップにおける異常なガスの蒸発による危険防止、またはガスの逆流を防ぐためのものである。

#### 2.4 電源部

電圧調整の高圧トランスとして用いた 7.5KVA 柱

上変圧器の低圧側に可変変圧器を接続して行なっている。電流計は可動コイル型、電圧計は真空管電圧計を用いて測定した。

### 3. 試料作成

#### 3.1 基板

基板は普通の顕微鏡用スライドガラスを  $17\text{mm} \times 6\text{mm}$  に切断したものと  $12\text{mm} \times 3\text{mm}$  のアルミナ及び

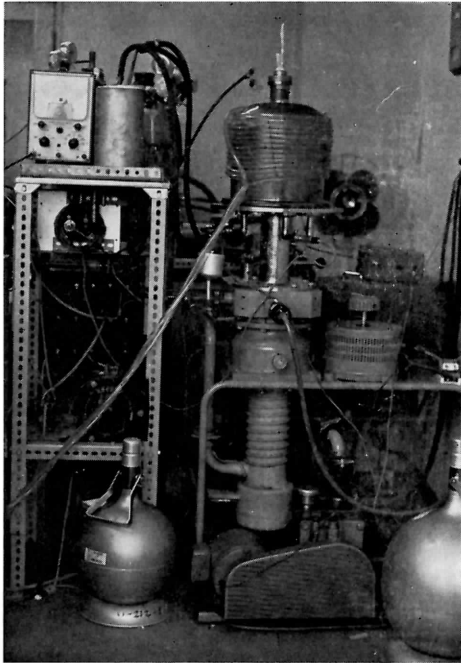


図2 装置外観

コルツを使用した。基板は石けんでよく洗った後、一晚重クロム酸混液にしたしさらに蒸留水で煮沸洗浄し乾燥させたものを使用した。

### 3. 2 製 膜

試料の製作にあたってはアルゴン及び窒素ポンベの高圧弁出口まで、一たん  $2.0 \times 10^{-6}$  Toorr まで減圧し、まず  $N_2$  を所望の圧力になるまでニードルバルブで導入する。次にアルゴンを所望の圧力にニードルバルブで調整する。そしてヒーターに電流を流し (15A~20A) 基板が所望の温度になるまで待つ。スパッタ電圧としては、商用の 60Hz の半波整流波を用い電極間に印加し所定の時間放電を行なわせる。電圧は 200~2,000V, 時間は 40分である。なお、真空度は低真空では、ピラニー型真空計、高真空では電離真空計によって測定している。

### 4. $T_c$ 測 定

$T_c$  はいわゆる四端子法で測定する。回路は図3に示す。電極としてはまず、インジウムを水銀でアマルガムとし、それを試料にこすりつけその上にハンダごて (30W) を 70V におとして、インジウムをつけた

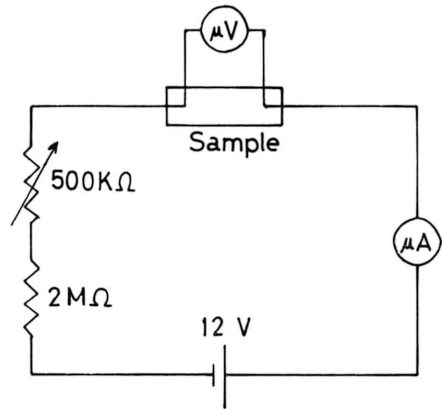


図3  $T_c$  測定回路

ものである。

端子線は、線径 0.1mm のポリエステル銅線を用いた。これは熱伝導を極小におさえるためである。この銅線をつけた試料を、試料取付部にセットするのであるが、取付方はまず、試料の表 (スパッタ面) を銅のブロックにサーマルグリースを媒介として押金で固定する。サーマルグリースは銅のブロックと試料の熱伝導をよくするためのものである。試料取付部にセットする際、端子をとり出すために、またセットしやすいように基板を試料押えより両端それぞれ 2mm ほど (ブロックから) はみ出すような長さにしたことがあったが、これでは極低温にした場合、試料の抵抗は途中までしか下がらない。つまり試料押えより外に出た部分は十分温度は下がっていない。

しかし、端子取り出し方法の改善により、基板の長さを短かくしてセット可能になり試料全体が極低温になった。第4図に試料取付け部の写真を示す。

試料の温度測定は、クロメルと鉄 0.07% を含んだ

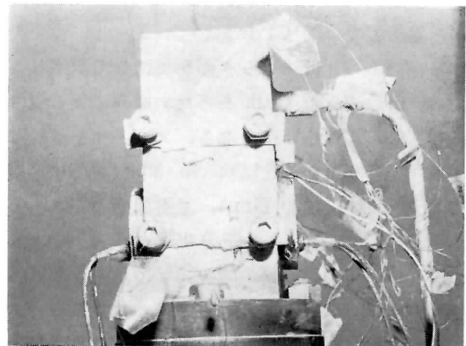


図4 サンプル部取付外観

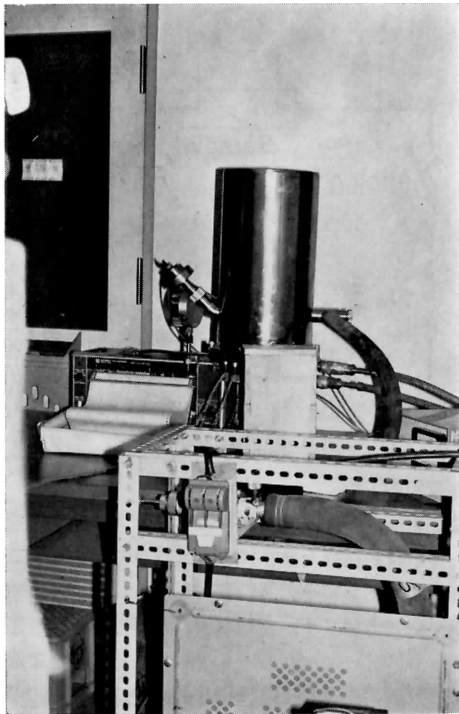
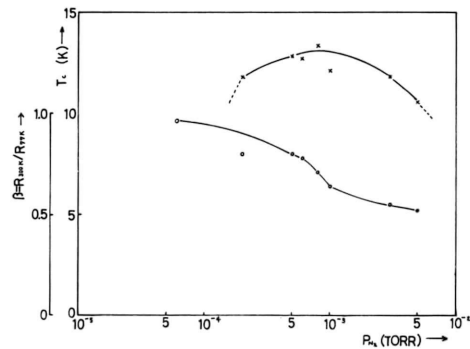


図5 クライオメック用クライオスタット外観

金の熱電対を用い、その熱起電力のレコーダー指示と校正した熱起電力との比較によって行なった。図5にクライオスタットの外観を示す。

## 5. 実験結果及び考察

まず、非対称交流型スパッタリングによって作成した  $N_bN$  薄膜はコルツを基板とした試料 No. 241 (スパッタ圧  $P=0.1$  Torr, 放電電圧 500V, 放電電流 15mA, 逆電流 2.1mA,  $P_{N_2}=5 \times 10^{-4}$  Torr, 電流比 0.14, 基板温度  $500^\circ\text{C}$ ) において、 $T_c=14.30\text{K}$  を得ている。この  $T_c$  はスパッタ面を裏にして測定しているため、かつ厚さが 1mm あるため厚みによる温度差を考慮して  $T_c$  は  $\sim 15\text{K}$  となる。アルミナを基板にした試料での最高の  $T_c$  は試料 No. 300 (電圧は半波整流波で 1,300V, 電流 15mA, 基盤温度  $500^\circ\text{C}$ ,  $P_{N_2}=8 \times 10^{-4}$  Torr, スパッタ圧 0.1 Torr)  $T_c=13.35\text{K}$  である。この2つの試料の間の  $T_c$  の差の原因として考えられることは、まず基板の違い、そしてスパッタリングの方法の違いが主なものである。コルツ基板は単結晶で、アルミナの方は多結晶であるので、コルツ

図6  $N_2$  分圧による試料の  $T_c$ ,  $\beta$  の変化

基板を用いた方が薄膜の原子配列の規則性がよくなる。また、非対称スパッタリングは逆方向電流による純化作用がある。このような理由で  $T_c$  は No. 241の方が高くなると思われる。この2つの試料の間には、超電導遷移の鋭さに差がみられる。コルツ基板の方は温度幅がないといっていい程鋭いが、アルミナ基板の方は温度幅がある。この主な理由として、薄膜成長過程での原子配列の規則性の差が考えられる。

次に、放電ガス  $A_r+N_2$ , 直流スパッタ (半波整流波電圧) において  $N_2$  の分圧  $P_{N_2}$  を変えた時、得られる膜についての  $T_c$  と  $\beta=R_{300k}/R_{77k}$  の変化について考察する。図6参照。

スパッタ時間40分、放電電圧、及び放電電流密度はそれぞれ 1,300V及び  $0.76\text{mA}/\text{cm}^2$  である。図6において顕著に言えることは、 $N_2$  分圧が約  $2 \times 10^{-4}$  Torr から約  $5 \times 10^{-3}$  Torr の間では  $T_c$  はバナツキはあるが平均して 12K である。

一方、 $N_2$  分圧が約  $1 \times 10^{-4}$  Torr までの増加に対しては  $T_c$  は少なくとも 6K 以下で  $T_c$  は減少している。

No. 307 スパッタ圧力 0.1 Torr  
 スパッタ電圧 1,300V  
 基板温度  $500^\circ\text{C}$   
 $P_{N_2}=5 \times 10^{-5}$  Torr  
 $T_c < 6.10\text{K}$

これは  $N_2$  の  $N_b$  への化合物としての混入効果を示されていると考えられる。また  $N_2$  分圧が  $5 \times 10^{-3}$  Torr をこえるような増加に対しても  $T_c$  の減少がみられる。この減少は  $N_b$  陰極表面が窒化され、薄膜の純度の低下、あるいは化学量論的な組成からのずれを示していると考えられる。図6の  $T_c$  の高い領域はある程度化学量論的組成、 $N_bN$  に近い膜が生成されているもの

と思われる。

例えば No. 298 スパッタ圧力 0.1Torr

基板温度 500°C

$P_{N_2} = 6 \times 10^{-4}$  Torr

スパッタ電圧 1,300V

$T_c = 12.70K$

図7は温度を下げていった時の抵抗変化を示している。温度減少に伴い抵抗は半導体にみられる抵抗上昇の割合によって  $T_c$  に差がみられる。つまり、傾斜が大きいと  $T_c$  は低く、小さいと高くなっている。これは  $N_2$  の混入効果からくる試料の純度が影響しているのではないと思われる。

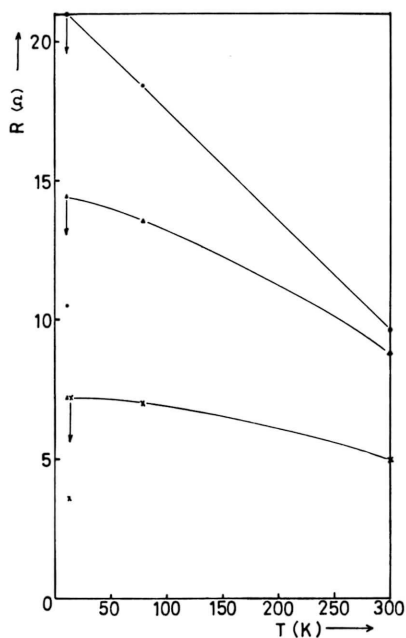


図7  $NbN$  薄膜の抵抗と温度との関係

## 6. 結 論

NaCl 型の超電導体である  $NbN$  薄膜作成においてスパッタリング装置の製作過程、あるいは初期の 4.2 K 以下の試料のクライオメックでの  $T_c$  測定 (下限温度約 6 K)、試料の電極取付け等で難航した。現在高圧アルゴン、低圧放電、コルツ基板を用いて ~15 K を得ている。この段階になると  $T_c$  測定においてクライオメックは有用な装置である。スパッタリング装置もある程度確立されたが、 $NbN$  薄膜の X 線解析の結果、試料の純度の問題があることがわかった。この純度をあげるには、スパッタリング装置の改善が考えられる。

例へば

- ① 高純度ガスを得るため、液体窒素トラップをより完全なものにする。
- ② ヒーター部における基板温度分布を一様にさせること。
- ③ ベルジャー内の真空到達度をできるだけあげること。それも実験能率をあげるため、短時間で到達させること。
- ④ 本研究では、ある特別の場合だけプレスパッタを行っていたが、純度を上げるにはその都度プレスパッタを行なった方が望ましい。

などである。

おわりに有益な助言を賜った肥後先生に感謝の意を表します。

## 文 献

- 1) T. Mitsuoka, T. Yamashita, T. Nakazawa, Y. Onodera, Y. Saito, T. Anayama.: Journal of Applied Physics, 39, No. 10, (1968).