

二硼化マグネシウム超伝導体の薄膜化と特性評価

鹿児島大学大学院 理工学研究科
物質生産工学専攻

小林裕希

2007年12月

目次

第1章 序論	2
1.1 超伝導の特徴	2
1.2 実用超伝導物質の歴史	2
1.3 本研究の背景	4
1.3.1 MgB ₂ の物性と特徴	4
1.3.2 MgB ₂ に関する研究の現状	5
1.4 本研究の目的	9
第2章 PLD Two-step プロセスによる MgB ₂ 薄膜作製と基礎特性評価	15
2.1 緒言	15
2.2 PLD Two-step プロセスによる薄膜作製方法	15
2.2.1 前駆体薄膜作製方法	17
2.2.2 熱処理中抵抗測定型熱処理法	17
2.2.3 基板内挿型熱処理法	18
2.3 結果及び考察	30
2.3.1 前駆体薄膜の均質性と再現性について	30
2.3.2 基板貼付型熱処理中抵抗測定による MgB ₂ 薄膜の作製と特性評価	32
2.3.3 基板内挿型反応合成法による MgB ₂ 薄膜の作製と特性評価	43
2.4 まとめ	52
第3章 局所的薄膜特性評価	53
3.1 局所特性評価方法	57
3.1.1 試料調整方法	58
3.1.2 測定方法	63
3.1.3 解析方法	65
3.2 結果及び考察	72
3.2.1 厚み方向における特性分布	72
3.3 まとめ	82
第4章 総括	83
4.1 結論	83
4.2 今後の課題	84
参考文献	85
謝辞	89

第1章 序論

1911年に Heike Kamerlingh Onnes により水銀のゼロ抵抗状態、即ち、超伝導現象が発見されてから一世紀近くが経とうとしている [1]。これまでに発見された超伝導物質は数千種類を超えと言われ、現在も新たな超伝導物質の探索と基礎的物性の解明、そして実用化を目指した研究開発が行われている。本研究では、次世代実用超伝導材料として期待される二硼化マグネシウム (MgB_2) について、エネルギー分野における超伝導技術の応用に向けた基礎研究として、パルスレーザー蒸着法 (PLD) を用いた MgB_2 薄膜の作製手法と作製条件の確立、及び、作製した MgB_2 薄膜の超伝導特性についての評価を行った。本章では、まず実用超伝導材料の変遷を述べ、その後、 MgB_2 における研究開発の現状について記述し、本研究で取りあげる PLD 法を用いた MgB_2 薄膜作製の研究開発状況、及び、研究目的について述べる。特に、エネルギー分野における応用に注目し、 MgB_2 材料における研究開発の現状や問題点について言及することで、本研究の位置付けと研究意義を明確にする。

1.1 超伝導の特徴

“超伝導現象”とは、ある温度領域において物質の電気抵抗値がゼロになる現象のことである。1911年、オランダの低温物理学者 Heike Kamerlingh Onnes が、水銀 (Hg) の電気抵抗が 4.18 K 以下の低温でゼロになる現象を見出したのが最初の発見である (図 1.1)。この超伝導現象の発見以降、多くの超伝導物質が発見されている。単体元素において超伝導転移温度 (T_c) が最も高いものはニオブ (Nb) であり、9.2 K にて超伝導性を示す。

超伝導状態では、“ゼロ抵抗状態”即ち“完全導電性”が成り立ち、超伝導体の内部電場はゼロとなる。超伝導状態の基本的な性質には、この“完全導電性”以外にもう一つ、1933年、F. W. Missner と A. R. Ochsenfeld によって発見された“完全反磁性”がある。これは、外部磁場を掛けた際、内部磁場がゼロとなるよう磁束を完全に排除する現象のことである。常伝導状態にある常磁性金属には、磁束が内部に一樣に侵入しているが、この状態から温度を下げて超伝導状態にすると、表面から磁場侵入長 λ の範囲を除いて外部磁場を完全に排他し、内部磁場をゼロに保つ。このような現象を完全反磁性と呼び、発見者に因んで“Missner 効果”という。このように超伝導体は、電場 $E = 0$ 、磁場 $B = 0$ という、二つの大きな特徴をもつ。

1.2 実用超伝導物質の歴史

超伝導現象の最大の特長は“ゼロ抵抗状態”にある。即ち、超伝導物質を材料として工学的に応用する最大の利点は“無損失で電流を流せる”ということにある。超伝導材料として、その応用形態は大きく線材、薄膜、バルクの三つに分けられる。エネルギー分野では特に線材形態での応用研究が活発になされており、線材加工された超伝導材料は、超伝導マグネットや超

伝導コイル、電力ケーブル等として使用される。

Kamerlingh Onnes により水銀の超伝導現象が発見されて以来、単体元素、合金、金属間化合物、セラミックス、有機物質など、これまでに発見された超伝導物質は数千種類を超えるとされるが、実用化に向けた研究開発が行われている超伝導物質はそれほど多くはない。超伝導物質を工業材料として利用するためには、超伝導基本特性の再現性、適切な機械的強度、任意の形状への加工の良好性、無害性や資源の豊富さ、材料としての価格など、多くの要件を同時に満たす必要がある。このため、超伝導物質は日々探索がなされているが、実用化に向けて有望視されるような高い転移温度を持ち、且つ、上記のような条件を併せ持つ超伝導物質の発見は容易ではない。

現在、超伝導線材として実用、或いはこれを目的とした研究が進められている超伝導物質には、 Nb_3Sn 、 Nb_3Al 等の Nb 系金属間化合物や Nb-Ti 合金、 $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ や $YBa_2Cu_3O_7$ 等の Bi、及び、Y 系銅酸化物がある。この中で、強磁場用超伝導線材として最も使用されている超伝導材料は、Nb-Ti 合金、及び、 Nb_3Sn である。Nb-Ti 合金は作製の容易性から、また Nb_3Sn は磁場下での特性の高さから需要を伸ばし、現在使用されている実用超伝導材料の 90% を占めている。Nb 系金属間化合物には、 Nb_3Ge 、 Nb_3Ga 、 Nb_3Al 、及び、 Nb_3Sn 等、数多くの物質が存在するが、 T_c は最高でも 20 K 程度と低い。本研究で取り挙げる MgB_2 と同じ AlB_2 型結晶構造をもつ NbB_2 も、Nb 系金属間化合物超伝導体の一つである。金属間化合物においては、 MgB_2 の発見以前に報告されている最も高い T_c は 23.2 K であり、1973 年に発見された Nb_3Ge と 1994 年に発見された YPd_2B_2C がそれに当たる。Nb-Ti 合金、並びに Nb 系金属間化合物超伝導体の実用化を考えた場合、いずれの物質においても液体ヘリウム温度 (4.2 K) 近傍の低温冷却下での使用が必要であり、冷却技術が発達した現在においても、これらの物質に置き換わる転移温度の高い新物質の発見が望まれる。

Bi、及び、Y 系銅酸化物超伝導体は結晶構造に CuO_2 層を有し、より簡略化して Bi 系、及び、Y 系超伝導体とも呼ばれる。銅酸化物超伝導体には、Bi、Y 系のほかに、La、Tl、Ca、Hg 系などが存在する。共に、八面体型、ピラミッド型、又は、平面型からなる CuO_2 超伝導層と、La、Ca、Y、Bi 或いは Hg 等の原子と酸素からなるブロック層とが、お互いに積層して構成される多層ペロブスカイト型構造をしている。1986 年に J. G. Bednorz と K. A. Muller により 30 K を超える La-Ba-Cu-O 系超伝導体の存在が示唆されたことが銅酸化物超伝導体の始まりである。後に、このときの物質が $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ であったことが明らかになった。この La 系銅酸化物超伝導体につづき発見されたのが、Y 系超伝導体である。最初に報告された物質は $T_c = 92$ K を有する $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ であり、La 系からの飛躍的な T_c の上昇を遂げている。この後、 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ 、 $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ に代表される Bi 系超伝導体、 $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ に代表される Tl 系超伝導体 (n は CuO_2 面の数)、 $HgBa_2Ca_2Cu_3O_y$ に代表される Hg 系超伝導体へと続く。 $HgBa_2Ca_2Cu_3O_y$ の T_c は 135 K と、現在報告されている中では常圧下で最高の T_c を有する。また、この物質は高圧下では $T_c = 164$ K という更に高い T_c を示す。以上のことから分かるように、この一群の超伝導体の大きな特長は、その T_c の高さにある。銅酸化物超伝導体の大半は、液体ヘリウムに比べ安価である液体窒素 (沸点 77 K) を用いて超伝導状態を実現することが可能であり、又、近年の冷凍機技術の向上もあって、実用化に対して優位な物質であると言える。現在、液体窒素温度動作のエレクトロニクス機器やエネルギー分野への応用が期待されており、特に、エネルギー分野において強磁場マグネットやケーブル等線材としての実用化、及び実用化に向けた応用研究が活発になされている。

長らくの間、超伝導線材の応用研究は、Nb-Ti 合金や Nb 系金属間化合物、並びに銅酸化物超伝導体の大きく二種類の超伝導材料に基づくものを主として行われてきた。そして 2001 年の二元系金属間化合物・二硼化マグネシウム (MgB_2) の超伝導性の発見へとつながる [2]。 MgB_2 は、金属間化合物超伝導体としてこれまでの T_c の値を大きく上回る 39 K を示し、合成と加工の容易さから、次世代の実用超伝導材料として期待され、発見以来、基礎的研究と並行して、実用化に向けた活発な応用研究がなされている。

1.3 本研究の背景

MgB_2 は、2001 年 1 月、青山学院大学の秋光純教授のグループによって超伝導の発現が確認された二元系金属間化合物超伝導体である [2]。物質の発見自体は超伝導性が確認されるよりもはるかに早く [3]、以前より商用としての市販がなされている。 MgB_2 は、現在、実用超伝導材料として広く用いられている Nb-Ti 合金や Nb_3Sn 等が抱える弱点を克服可能である物質と考えられている。即ち、Nb-Ti 合金は、作製が容易であるという特徴を有するが、一方で、 T_c の低さと H_{c2} の低さに弱点を持ち、又、 Nb_3Sn は、 H_{c2} が高く磁場下での特性が非常に良いが、一方で、脆く壊れやすいため加工が困難であるという弱点を持つ。これに対し、 MgB_2 は、 $T_c \sim 39$ K と、金属間化合物において最も高い転移温度をもつ (図 1.2)。更にその T_c の高さに加え、合成や加工が容易であるという利点を有する。以上の理由から、2001 年の発見以来、その超伝導発現機構と類縁物質に関する基礎的研究と並行して、実用超伝導材料としての活発な研究が多くの研究者により行われている。以下に、 MgB_2 の主要な物性と超伝導の発現機構、及び、その基礎物性に由来する実用超伝導材料としての特徴について述べる。

1.3.1 MgB_2 の物性と特徴

図 1.3 に MgB_2 の結晶構造を示す [2]。結晶系は AlB_2 型の六方晶、空間群は $P6/mmm$ 、格子定数は $a = 0.3086$ nm, $c = 0.3524$ nm である。図 1.3 に示すように、 MgB_2 は Mg 層と B_2 層が c 軸方向に交互に積層した構造をし、Mg 層は三角格子面を、 B_2 層はグラファイトに似た六角形の蜂の巣型格子面を形成している [2,3]。0 K における c 軸方向における超伝導電子のコヒーレンス長は $\xi_c(0) = 2.5$ nm、一方 ab 面では $\xi_{ab}(0) = 6.5$ nm であり [4]、磁場侵入長は λ_{ab} 、 λ_c とともに 100 - 140 nm 程度であることが分かっている [5,6]

冒頭で述べたように、 MgB_2 は、金属間化合物における超伝導としては際立って高い転移温度 $T_c \sim 39$ K を有する。 MgB_2 における超伝導が発見される以前、金属間化合物を主な舞台としたフォノンを媒介とした BCS 的機構による超伝導では、30 K 程度の転移温度が限界とされていた。 MgB_2 における超伝導発現機構については、発見当初こそ銅酸化物と同様、非従来型の超伝導機構が一部提唱されていたものの [7-11]、現在では、フォノンを媒介とした等方的 s 波による超伝導であることが硼素の同位体効果 [12,13]、硼素サイトの NMR 測定における $1/T_1$ のコヒーレンスピークの存在とナイトシフトの減少 [14,15]、光電子スペクトルにおけるフォノン構造 [16,17]、走査型トンネル分光測定 [18-20] やポイントコンタクト分光測定 [22]、ブレークジャンクション等における s 波のギャップ構造 [21]、比熱の温度依存性 [23,24] 等々、種々の実験から確認されている。現在、 MgB_2 は“教科書的な 2 ギャップ超伝導体”として理解されている。フェルミ面近傍では硼素間の σ 結合に由来する σ バンドと、 π 結合に由来する π バンド

を有し、 σ バンドでは電子格子間結合が強く、大きな超伝導ギャップを持つが、 π バンドは電子格子間結合が弱く、超伝導ギャップは小さい [25]。MgB₂における超伝導転移温度の高さは、高エネルギーをもつ E_{2g} モードの光学フォノンと軽元素である硼素の σ バンドが強く結合していることに起因していると考えられている [25]。

次に、物性を踏まえた MgB₂ の超伝導材料としての特徴を述べる。MgB₂ は、マグネシウム (Mg) と硼素 (B) から成る二元系金属間化合物である。他の超伝導材料と比べ、構成元素が二種類と少なく、組成の不定性比が少ない物質であるとみなされている。また、原材料のマグネシウムと硼素は資源的にも豊富であることから、“超伝導材料”として安価であり、安定した供給が可能である。更に MgB₂ は、超伝導電子のコヒーレンス長が長いことから、銅酸化物超伝導体のような顕著な結晶粒間の弱結合の問題がない。次世代実用化超伝導材料として研究されている銅酸化物超伝導体は、金属間化合物超伝導体と比較して格段に高い T_c を持つが、層状結晶構造に起因した強い異方性を持ち、又、超伝導のギャップ関数が $d_{x^2-y^2}$ 波の対称性を持つことに起因した面内異方性が存在する。この為、一つの結晶粒から隣の結晶粒へ大きな超伝導電流を流す為には、結晶粒の配向化が必要となり、これが不十分な場合には弱粒界結合の原因となり J_c を著しく低下させることになる。即ち、銅酸化物超伝導体では、実用に際して結晶配向が必要不可欠であり、これが製造工程に多大な負担を負わせ、製造コストを著しく増大させることになる。更に銅酸化物超伝導体では、超伝導ギャップのノード方向において粒間の結合が低下し、線材としての全体の超伝導特性を低下させることが予想される。このような異方性の問題に関して、過去の線材研究では、 a - b 面方向の面内異方性は考慮せず c 軸のみの配向が主流に行われてきた。しかし、より進んだ研究では、 $d_{x^2-y^2}$ の対称性を持つ銅酸化物超伝導体を用いて線材作製を行う場合、 c 軸だけではなく、超伝導ギャップのノードに起因する面内異方性までを考慮した a, b 軸方向での精密な結晶配向制御が必要であると考えられており、YBa₂Cu₃O₇ 等の Y 系超伝導体では、全軸方向で結晶軸を配向させたテープ線材の作製が行われている。又、線材開発を目的として、銅酸化物超伝導体における超伝導波動関数の低異方性化を行う試みもなされている。例えば、CuBa₂Ca₃Cu₄O_{12-y} 系高温超伝導材料では d 波対称性に s 波を混在させた $d + is$ 型の超伝導波動関数をもたせた物質を開発することにより面内異方性を低下させ、線材としての特性向上につなげる試みがなされている。以上のような銅酸化物超伝導体の問題点に対し、MgB₂ は銅酸化物超伝導体よりも超伝導電子のコヒーレンス長が長く、コヒーレンス長、磁場侵入長等の各種超伝導パラメータにおける面内、面間方向での値の差が小さいという物性的特徴を持つ。更に、MgB₂ の超伝導対称性は s 波である。即ち、超伝導状態の異方性が小さく、ギャップ関数にノードが存在しない。この為 MgB₂ は、銅酸化物超伝導体のような特別な配向化を行わなくとも、比較的容易に大きな超伝導電流を流すことが可能と期待される。このように、MgB₂ は特別な加工を行わなくとも高い特性が期待される超伝導材料であり、工業的観点からも実用超伝導材料として優位な物質である。MgB₂ は、実用超伝導材料として非常に有望な超伝導物質の一つであると言える。

1.3.2 MgB₂ に関する研究の現状

超伝導材料の応用は、主に“デバイス”及び“エネルギー”の二つの分野に大別される。超伝導材料をどのような用途で応用したいのかによって、求められる特性は大きく異なってくる。デバイス分野では、主に、SQUID、Josephson 素子、SFQ、超伝導回路等の超伝導デバイスへ

の応用が主流である。求められる条件は“結晶性が良く、不純物が少なく、如何に表面が平滑な薄膜が得られるか”であり、従って研究の目的は“結晶性の向上”及び“超伝導転移温度 (T_c) の向上”となる。一方、エネルギー分野では、強磁場マグネットやケーブル等線材形態での応用が主流である。求められる条件は“抵抗を発生させることなく如何に沢山の電流を輸送することが出来るか”であり、従って研究の目的は“臨界電流密度 (J_c) の向上”である。

一般に、超伝導材料の高 J_c 化には、試料への“ピンニングセンター”の導入が非常に有効である。MgB₂ においても金属系超伝導材料と同様、試料内への人工的なピンニングセンターの導入によって高い J_c 値の向上が可能であることが明らかになっている。以下にピンニングセンターと高 J_c 化について説明する。

超伝導現象の最大の特長は“ゼロ抵抗状態”にある。即ち、超伝導体の工業的な最大の応用利点は、“無損失で電流を流せる”ということである。しかし、超伝導体に無条件に大きな電流を流せるわけではない。電流の印加は磁場の自発的発生をもたらすが、このとき、超伝導体中には磁束量子¹が発生する。磁場中にある電子にはローレンツ力が働くが、超伝導体を貫く磁束量子、即ち、電子の渦は、このローレンツ力を感じることであり、これによって磁束量子が動き出してしまうと、ファラデーの電磁誘導の法則によって電圧が励起され、抵抗が生じることになる。超伝導体中に抵抗ゼロで流すことができる最大の電流値を臨界電流 (I_c) と呼び、単位断面積あたりに流れる I_c の値を臨界電流密度 (J_c) と呼ぶ。 J_c 向上のためには、この磁束量子が動かないように止める必要がある。この作用のことを磁束ピンニングといい、このときの動きを止める力をピン力、ピン力の発生源として作用するものをピンニングセンター (または単にピン) という。一般に、単一の磁束ピンニングを考慮した場合、その強さは凝集エネルギー密度 (超伝導-常伝導状態間の最大エネルギー密度差) によって決定され、ピンニングポテンシャルの空間微分が単一磁束に働くピン力の比例係数 (Labusch パラメータ) を与える。即ち、磁束の侵入には、超伝導凝集エネルギーに相当するエネルギーが必要となるが、本来の侵入に必要な超伝導凝集エネルギーを利得することができるような部分、実際には超伝導体内に含まれる様々な欠陥が磁束を引き付け、これがピンニングセンターとして作用することになる。実際の超伝導体においては、磁束系のピンニングは極めて複雑な多体問題である。侵入した個々の磁束は三次元空間に埋め込まれた一次元の系であり、磁束間には互いに及ぼしあう相互作用が存在する。又、磁束系は弾性体としての自由度を持ち、これらに加わってランダムに分布する不純物や格子欠陥などがピンニングポテンシャルとして作用する。ピンニング効果は、超伝導体に普遍的に存在するものであり、金属系の実用超伝導材料においても、常伝導析出物や結晶粒界面がピンニングセンターとなることが知られている。超伝導体をエネルギー分野で応用する為には、磁束の運動を抑えた状態に保ち大電流を輸送可能とすることが必要であり、人工的にピンニングセンターを導入する研究が進められている。

MgB₂ においてもピンニングセンターの導入は、 J_c の向上に有効である。これまでに報告されている人工ピンニングセンターは、大きく分けて“結晶粒界”、“人工的欠陥”、“添加不純物”の3つが存在する。

1. 結晶粒界

MgB₂ においても、従来の超伝導材料と同様、結晶粒界がピンニングセンターとして

¹超伝導体中を貫く磁束の最小構成単位。超伝導波動関数の閉路積分を考えた場合、その位相は 2π の整数倍の値しか取ることができず、これに起因して超伝導体を貫く磁束はそれぞれ $\Phi_0 = h/2e$ を最小単位とした磁束量子に量子化される。

働く可能性が示唆されている [26]。しかし、結晶粒界以外にもピンニングをもたらす機構は複数存在する。超伝導体内に含まれる欠陥や欠損と共に、結晶粒界がピンニングセンターとして機能しているとの報告がなされているが、その有効性を独立して示した報告は、これまでなされていなかった。しかし、電子ビーム (Electron Beam: EB) を用いて結晶粒の配向組織を有する MgB_2 薄膜を作製し、 J_c の磁場方位依存性を評価した実験から、柱状成長した結晶粒界は、ピンニングセンターとして有効に働いている可能性が明らかになっている [27–29]。又、薄膜内の微細組織観察により、蒸着時の硼素流束の方向と柱状晶結晶粒配向方向が一致することが、明らかになっている。 J_c の磁場方位依存性と柱状晶結晶粒配向方向の関係では、柱状晶結晶粒が配向した MgB_2 薄膜では J_c が粒界方向と完全に一致するとき高い J_c を示し、これにより、柱状晶結晶粒をもつ MgB_2 薄膜では、組織化された結晶粒界がピンニングセンターとして有効に働いていることが示されている [30]。

2. 人工的欠損

試料にイオン照射や、収束イオンビームの照射によって、人工的にピンニングセンターを導入する方法である。 MgB_2 におけるイオン照射効果として報告されているものには、陽子 [31]、中性子 [32]、電子 [33, 34]、重イオン (鉛) [35]、ネオン [36] 等がある。イオン照射を行った試料では、点状欠陥や、柱状欠陥が導入される。高磁場側での J_c の向上が見られ、照射によって導入される人工的欠陥が磁束のピン止めを増し、それによって高磁場側での J_c が向上していると考えられている。又、収束イオンビーム等により、人工的な欠陥格子 (アンチドット) を導入することにより、主に低磁場において、顕著な磁束と欠損とのマッチング効果に伴うピンニング効果の向上が実現される。この他、薄膜試料において一次元的な凹凸を表面に導入することによるチャンネル効果や、非超伝導体を含む多層積層膜を作製することによる二次元的なピンニングセンターの導入も人工的欠損に分類できる。

3. 添加不純物

“添加物を加えることによって、弱超伝導部分や不純物部分をピンニングセンターとして導入する方法”である。 MgB_2 においては、この不純物ドーピングによるピンニング効果に関する研究が最も多く、特に線材分野で活発に報告がなされている。添加物による J_c の向上は、現在、“添加物 (及び添加による析出物等) がピンニングセンターとして働いた”とする説と“添加物を導入したことによるコヒーレンス長の短縮に伴う B_{c2} の向上”とする説 [46] があり、明確な結論には至っていない。

添加を行ったことによる効果が調べられている添加物は、ナノサイズの MgO や Y_2O_3 [37]、 TiO_2 、 B_2O_3 等の酸化物、 Ti [38]、 Zr [39]、 Al [40] 等の金属、 Co [41]、 Fe [41] 等の磁性体、 WB [42]、 ZrB_2 、 NbB_2 、 B_2O_3 等硼化物、そして SiC [43, 44]、 Si_3N_4 、 WSi 等のシリサイド等多岐に渡る。ナノサイズの微粒子添加については、 MgB_2 の超伝導コヒーレンス長が 2.5 - 6.5 nm であることから、磁束を捕らえやすいのではないかと期待して検討がなされた。又、酸化物添加は、ピンニングセンターとして MgO の生成を狙ったものであり、磁性体等は Mg サイトとの置換による効果を狙ったものである。また、これら添加不純物の中で、最も効果を上げている物質は SiC である。 Si と C 、それぞれの効

果について検討がなされており、Si の効果は、Mg と反応して析出した Mg_2Si が、C では、B サイトとの置換によって生じた弱超伝導体 $Mg(BC)_2$ が、ピンニングセンターとして働くと考えられている。同様な効果を狙った添加物として、 Si_3N_4 、 WSi などのシリサイドが挙げられる。しかし、添加の効果は確認されたが、SiC に見られるような顕著な J_c の向上は得られていない。又、炭素化合物として、ダイヤモンド、カーボンナノチューブ、炭化硼素、ベンゼン等が報告されているが、こちらも添加の効果は確認されたものの、SiC に見られるような J_c の顕著な向上は確認されていない。以上のように、ピンニングセンターを導入することにより確かに J_c の向上は得られているが、最も効果があったとされる SiC においてもその向上は一桁程度に留まっているのが現状である。

1、及び2のように、結晶粒界がピンニングセンターとして働く事実が確認され、又、理論計算及び基礎実験の両面から、有効に機能する欠損の間隔や磁束密度等が明らかになっている。しかし、実用超伝導材料の研究、特に線材研究においては、人為的に粒径や粒の密度、又は、その他の欠陥等の制御と、その機能性について評価・検討が行える段階には至っていない。加えて、試料を破壊するような人工的欠損等を用いた手法は、厚みのある試料や内部が不均一な線材形態の試料には不向きであり、実用超伝導材料におけるピンニングサイトとしては好適であるとは言えない。そこで有用と考えられるのが3に示した“添加不純物”によるピンニングサイトの導入である。

図 1.4 に、 MgB_2 線材の J_c の現状として、種々の手法で作製した MgB_2 線材の J_c 値の外部磁場依存性を纏めたグラフを示す [45]。この図から分かるように、エネルギー分野において既に実用化されている Nb_3Sn や $Nb-Ti$ と比較すると、線材形態においては、 MgB_2 は低磁場においても高磁場においても更なる J_c の向上が必要であることが分かる。 MgB_2 線材への添加不純物によるピンニング効果も、半桁から一桁の J_c の向上に留まっていることから、エネルギー分野においての実用化には、純 MgB_2 線材の特性の向上、及び、最も有効に機能する人工的ピンニングセンターの発見と最適導入条件の検討、双方が必要であることが理解できる。

本研究では、超伝導材料としての MgB_2 に関する基本的特性を調べるために必要である“良質な MgB_2 薄膜試料”を再現性良く作製することを目的とし、パルスレーザー蒸着法を用いた MgB_2 薄膜の作製手法と作製条件の確立、及び、作製した MgB_2 薄膜についての超伝導特性の評価を行った。特に、エネルギー分野において MgB_2 超伝導材料を実用化するには、線材形態試料では一桁以上の J_c の向上が必要であると考えられる。このような飛躍的な性能向上を実現するためには、 MgB_2 の基本的特性決定因子の解明を進め、特に機能的に作用するピンニング効果の基礎的理解を深めるが不可欠である。本研究では、これら超伝導材料としての基礎研究に不可欠な良質の薄膜試料を容易にかつ安定的に再現性良く作製するための手法と作製条件の確立を目指した実験を行った。

1.4 本研究の目的

前節までに示したように、 MgB_2 超伝導体の線材としての実用化には、純 MgB_2 線材の特性を向上させるような最適作製条件の確立、及び、最も有効に機能する人工的ピンニングセンターの発見と最適導入条件の検討の双方が必要である。そのためには、実用化研究を行う上で、まず、基礎的研究を行う必要がある。しかし、実際の応用形態である線材形態は、試料内の不均質性が大きく、人為的に変化させたパラメーターと得られた特性との関係が不明瞭なことが多いため、ピンニング機構や、その他にも作製条件の変化と特性の変化の因果関係について等、詳細に評価・検討を行うことには適していない。従ってエネルギー分野での応用に照準を合わせて基礎研究を行うには、その他の好適な形態を用いての研究を行う必要性がある。バルク形態も線材形態と同様の問題を持ち、基礎研究に不向きな試料形態となる。基盤となる試料形態としては、不確定因子の極力少ない単結晶試料、もしくは薄膜試料が望まれる。単結晶形態は最も理想的な形態であるが、その育成条件は狭く、これには多くの制約が存在する。単結晶試料中に不純物を導入することも同様の理由により困難であり、従って、基礎的研究を行うには消去的に薄膜形態の方が適することになる。

次に、 MgB_2 薄膜の作製手法について述べる。主な MgB_2 薄膜の成膜手法には Molecular Beam Epitaxy (MBE) [50–54]、Sputting [55]、Chemical Vapor Deposition (CVD) [56]、Electron Beam Deposition (EB) [48]、Pulsed Laser Deposition (PLD) [47,49] などが挙げられる。この中で、幅広い条件下における試料の作製に対応でき、且つ、特定の条件のみを容易に変更させることが出来ることを採用基準として検討を行うと、MBE、スパッタ、CVD、EB は、組成制御に多くの試行錯誤が必要であり、基本的成膜条件の振れ幅が広い成膜やピンニングセンターとなる不純物等を混入しての成膜には不向きである。一方、PLD は

- 蒸発源の組成と前駆体薄膜の組成が一致が良く、目的とした組成の前駆体薄膜を得ることが容易
- 蒸発源の中に不純物を混入するだけで、容易に試料内にピンニングセンター候補の導入が可能
- 蒸着手法が有する制限が少ないため、幅広い組成範囲、及び、幅広い条件下において試料を作製すること可能

という利点を持つ。このことから、基盤となる薄膜試料の作製には、PLD を用いた手法が最も適していると考えられる。

PLD を用いた MgB_2 超伝導薄膜作製プロセスには、“As-grown(その場)” と、“Two-step” と呼ばれる二つの薄膜作製プロセスが存在する。

As-grown 成膜プロセスとは、蒸着を行いながら同時に MgB_2 薄膜を得る手法である。又、Two-step 成膜プロセスとは、前駆体薄膜の作製、及び、熱処理の二つの工程を経て MgB_2 薄膜を得る手法である。両者共に、現在までに数多くの研究結果が報告されているが、最も基本的な作製手法は、PLD を用いてマグネシウムと硼素を室温程度の低温で基板の上に堆積させた膜(前駆体薄膜)を、 $600^{\circ}C$ 以上の高温で熱処理することによって MgB_2 薄膜を得る方法である。エネルギー分野での応用、即ち線材形態試料の基礎的理解に照準を合わせて薄膜形態の試料を用いた基礎研究を行うためには、その作製手法は、線材形態に類似したものでなければならない。現在、 MgB_2 線材の一般的な作製方法には、粉末封管 (Powder-In-Tube: PIT) 法が挙げら

れ、主に2つの手法が報告されている。1つは in-situ 法と呼ばれ、Mg と B の混合粉末を金属管に充填して伸線加工、及び、熱処理を行う方法である。もう1つは ex-situ 法で、MgB₂ 粉末を直接金属管に充填して伸線加工する方法である。一般に、ex-situ 法に比べて、in-situ 法の方が高磁場領域で高い J_c を示すことが知られている。このように、MgB₂ 線材の作製手法は、マグネシウムと硼素の混合状態に加工を加えて MgB₂ の合成反応を促すという2段階のプロセス (Two-step プロセス) を経ており、薄膜形態の試料を用いて基礎的研究を行うに当たっても、線材作製との類似性から、その手法には Two-step プロセスを採用することが望まれる。

現在、MgB₂ 薄膜の応用研究において、PLD を用いた Two-step プロセスによる薄膜の作製は、潜在的には優れた成膜手法であると考えられており、エネルギー分野において MgB₂ 超伝導材料を実用化するためにも基礎研究の確立は最重要課題であることから、評価の基準となる PLD を用いた Two-step プロセスによる薄膜の作製が急がれる。しかし、PLD を用いた Two-step プロセスによる薄膜作製には、装置依存性や再現性の面で数多くの難点を有している状況である。

そこで本研究では、PLD を用いた Two-step プロセスによる MgB₂ 薄膜作製手法の確立を目的として検討を行った。

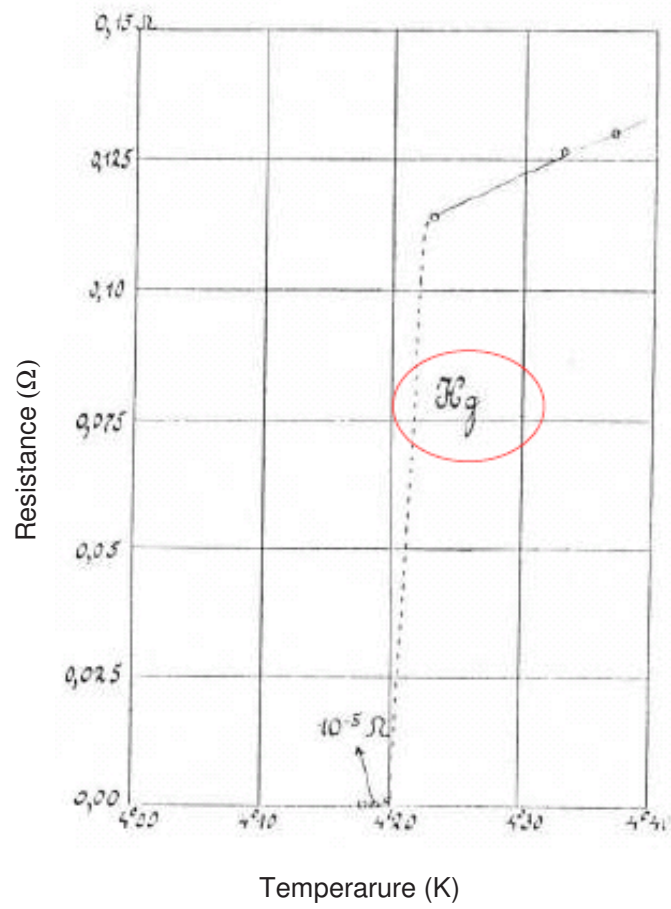


図 1.1 Kamerlingh Onnes により発見された水銀 (Hg) の超伝導転移に伴うゼロ抵抗状態 [1]。

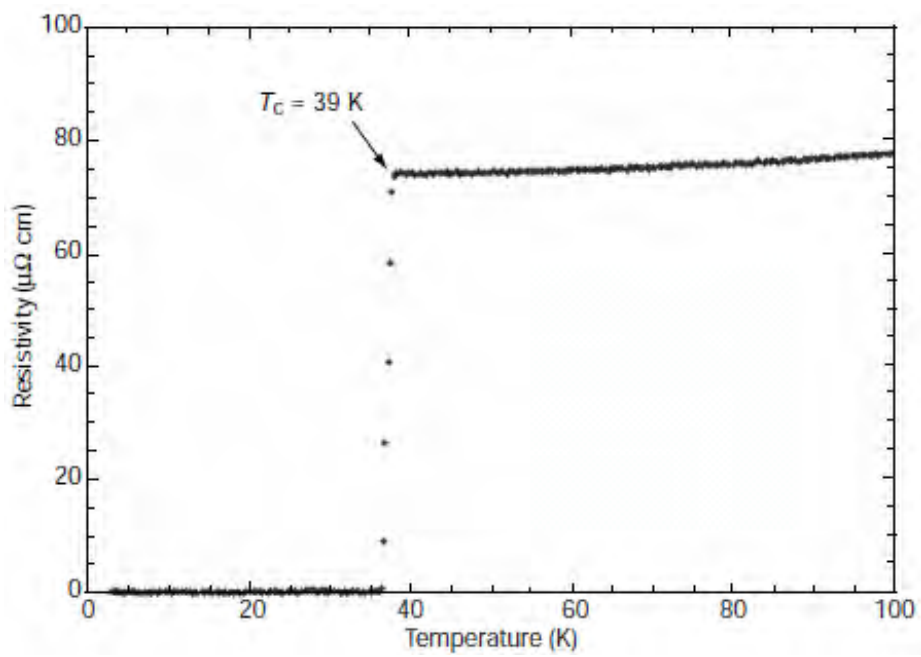
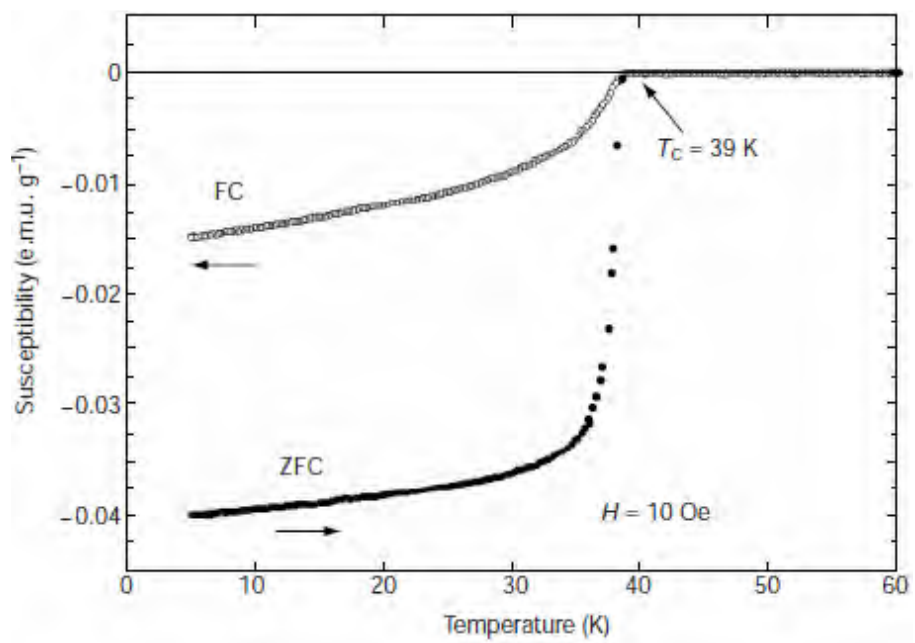


図 1.2 MgB₂ における磁化率及び電気抵抗率の温度依存性 [2]

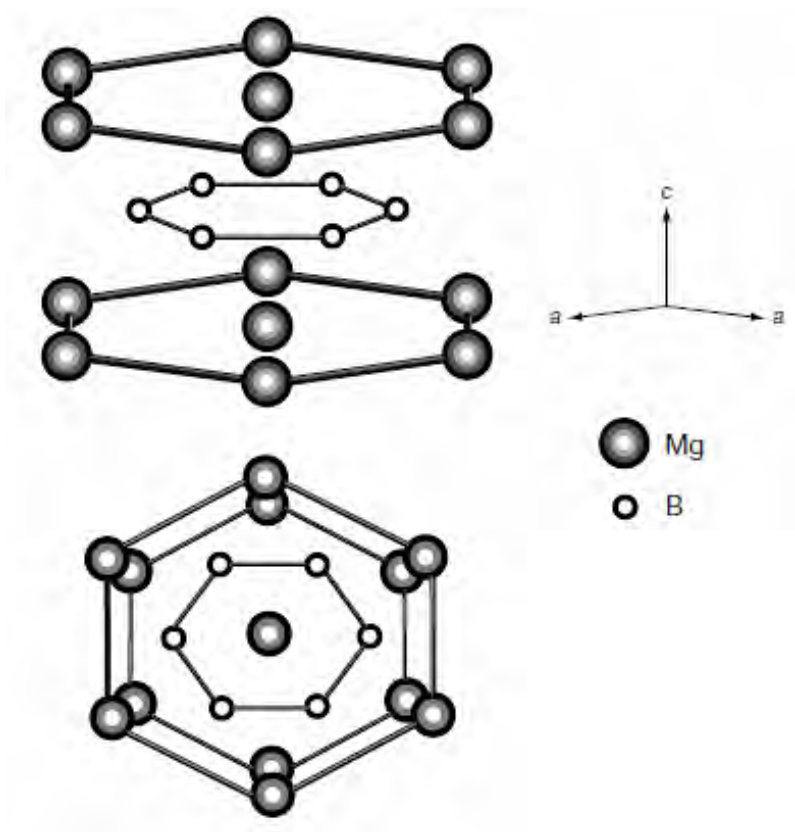


図 1.3 MgB₂ の結晶構造 [2]

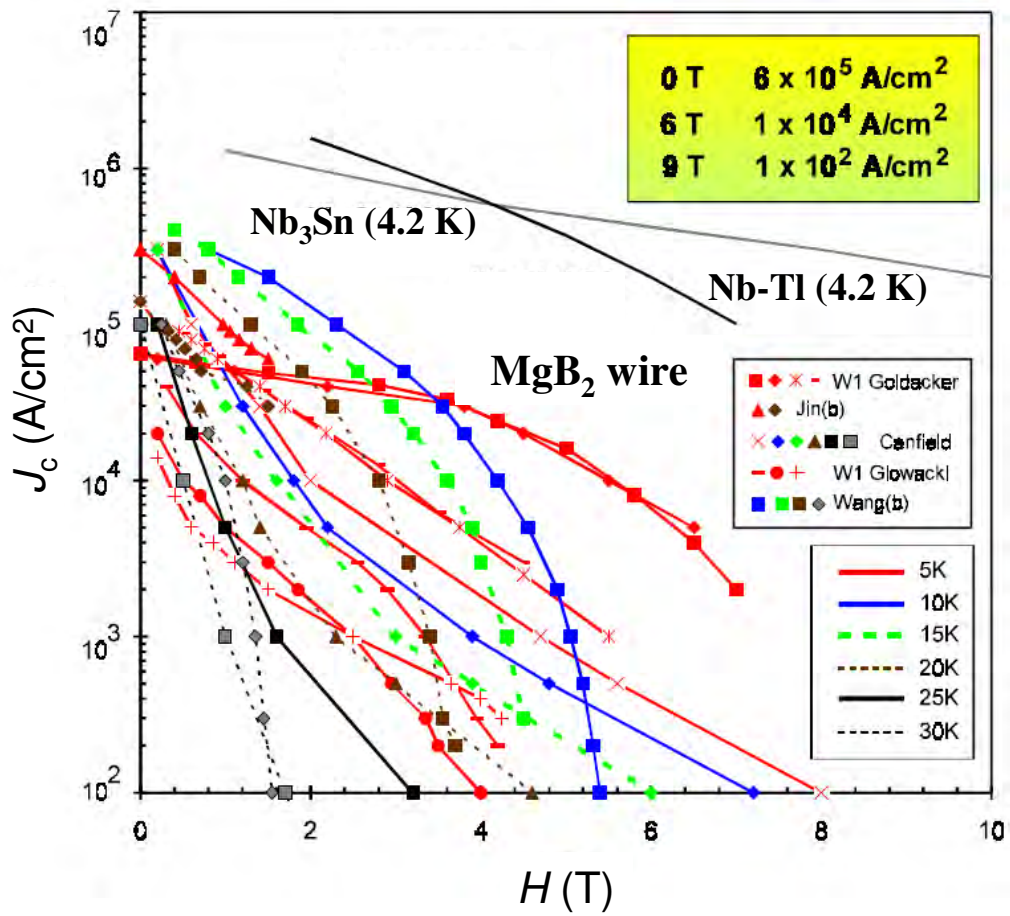


図 1.4 種々の手法で作製した MgB₂ 線材の J_c 値の外部磁場依存性 [45]

第2章 PLD Two-step プロセスによる MgB_2 薄膜作製と基礎特性評価

2.1 緒言

本章では、パルスレーザー蒸着 (Pulsed Laser Deposition: PLD) を用いた Two-step プロセスによる MgB_2 薄膜作製手法の確立を目的とし、本手法における各プロセスの確立、及び、良質な薄膜を安定して作製できる成膜条件について検討を行った結果を記述する。Two-step プロセスとは、先ずマグネシウムと硼素からなる前駆体薄膜を作製し、その前駆体薄膜に熱処理を施すことで MgB_2 超伝導薄膜を得る方法である。

本研究の意義は、 MgB_2 超伝導体の実用化に向けた基本的な知見を得ることにある。前章で述べたように、試料内にピンニングセンターを導入することは、 J_c を向上させるために有効である。人工的ピンニングセンターの導入方法の中でも、特に効果的な J_c 向上が期待される手法は、不純物添加である。 J_c の向上は、特にエネルギー分野における応用に際して重要であるため、線材形態での研究が多数報告されている。不純物添加によって得られる効果には、添加した不純物の人工的ピンニングサイトとしての働きの他に、添加物が入ったことによる粒径の変化や、 MgB_2 結晶内へのサイト置換や欠損等による影響も含んでいると考えられるため、一つの効果に特定することは非常に困難である。特に線材形態では、不純物による特性の変化以外にも作製工程において特定困難な変化が存在するため、機能的に作用するピンニング効果を特定することができない。本研究では、ピンニングセンターを導入し、その効果について詳細に検討を行う上で最も重要となる基準試料の作製を行っている。人為的に制御したピンニングセンターを導入し、超伝導特性の評価を行うには、薄膜形態が最適であると考えられる。本章では、PLD を用いて前駆体薄膜を作製し、前駆体薄膜に熱処理を施すことで、 MgB_2 超伝導薄膜を得る Two-step プロセスによる薄膜手法の確立、及び、最適成膜条件について論じる。

2.2 PLD Two-step プロセスによる薄膜作製方法

図 2.1 に、PLD を用いた Two-step プロセスによる MgB_2 薄膜作製過程の概略図を示す。本プロセスは

1. 前駆体薄膜の作製
2. 熱処理

の二つの過程から成り立っている。更に本研究では、二つの異なる熱処理手法を用いて MgB_2 薄膜の作製を行っている。一つは熱処理中に前駆体薄膜の抵抗値を測定しながら熱処理を行う手法、もう一つは、均熱性に特化した基板内挿型の熱処理手法である。本節では、上記で述べた前駆体薄膜の作製、及び二つの熱処理に関して、その実験手法の詳細を示す。

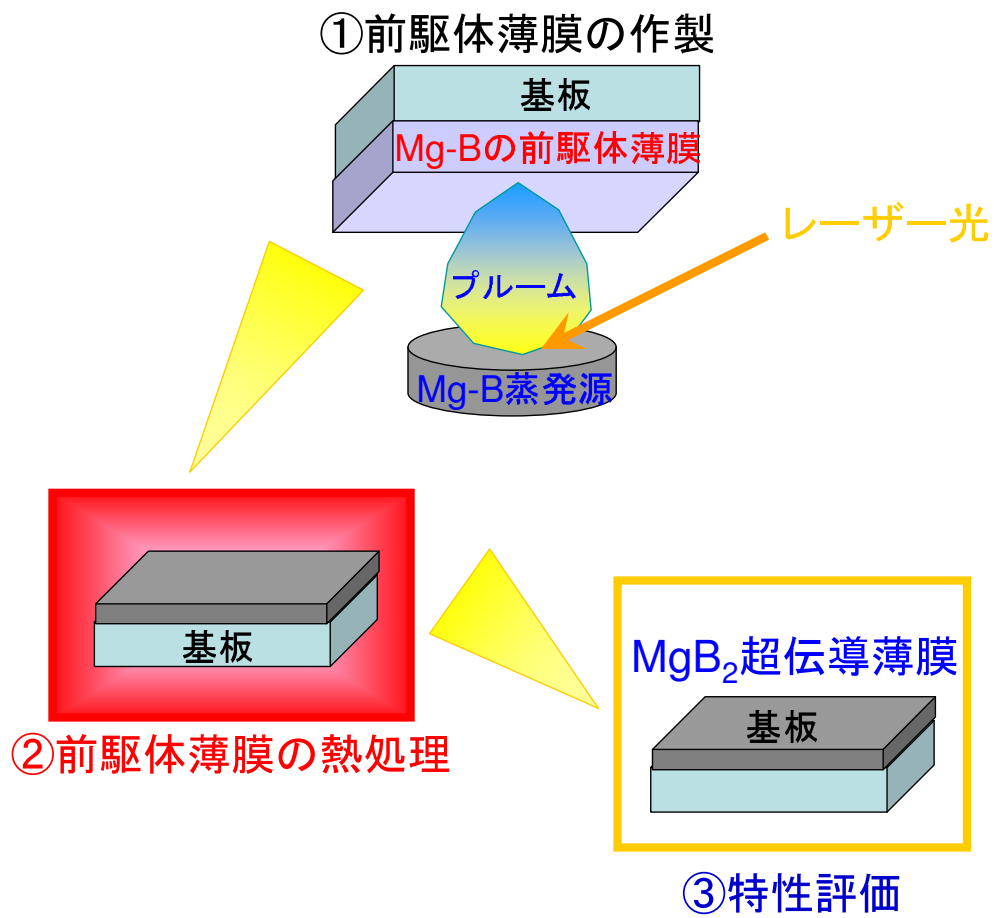


図 2.1 PLD Two-step プロセスの概略図

2.2.1 前駆体薄膜作製方法

PLDを用いた Two-step 法による MgB_2 薄膜の作製では、図 2.2 に示した PLD 装置を用いてマグネシウムと硼素からなる前駆体薄膜の作製を行う。前駆体薄膜の作製には、 MgB_2 粉末に、純度 99.9 %、粒径 75 nm のマグネシウム金属粉末を乳鉢で混合し、 $\phi 40$ mm 程度のタブレット状に圧粉成型したものを蒸発源として用いた。蒸発源に照射するレーザー源にはエキシマレーザーを使用し、発振周波数 248 nm の近紫外光を、繰り返し周波数 5 - 7 Hz にて 30 - 120 分間照射し、200 - 800 nm 程度の膜厚を有する前駆体薄膜の作製を行った。基板には、長辺 5 - 10 mm、短辺 3 - 5 mm の短冊形に切り出し、(0001) 面方向に両面、又は片面研磨されたサファイア基板を使用した (図 2.3)。本基板は、市販の 20 - 30 mm 角のものを、ダイヤモンドカッター、及び、ダイシングソーを用いて適切な大きさに切り出しを行ったものであり、切り出したサファイア基板は、エタノールに浸し十分な超音波洗浄を行った後、Ar ガスプローを行い、ドライデシケーター内にて保存をする。前駆体薄膜の成膜過程においては、基板温度は室温とし、特別な基板加熱、及び冷却は行なわない手法を採用した。 MgB_2 の構成元素であるマグネシウムは非常に酸化し易い。前駆体薄膜作製では、 MgO の生成を抑制するために、前駆体薄膜作製直前の成膜室の真空度は 1×10^{-9} Torr 以上とし、その後、脱酸素を行ったアルゴンガスを導入して成膜を行った。成膜雰囲気はアルゴンガス圧 5×10^5 Torr とした。成膜時のサファイア基板は、蒸着ステージとなる $\phi 44$ mm 厚さ 0.5 mm の金属板に、導電性接着銀ペースト (徳力化学研究所: シルベスト) を使用して接着を行った。図 2.4 に、前駆体薄膜蒸着直後の蒸着ステージ写真を示す。銀ペーストは有機溶媒を使用しているため、成膜室に挿入する前に、自作のコンタクトヒーターを用いて十分な乾燥を行った。乾燥方法は、自作ヒーター直上の 3 - 5 cm の位置にサファイア基板を貼り付けた蒸着ステージを設置し、蒸着ステージ下部からの約 10 - 15 分間の加熱を行った。成膜時、蒸発源、並びに蒸着ステージはモーターにより常時回転させ、レーザーは常に蒸発源上をスキャンさせた。

上記の過程により、マグネシウムと硼素の組成比が 2.7 : 2 - 5.6 : 2 の前駆体薄膜の作製を行った。本過程により作製された前駆体薄膜の写真を図 2.5 に示す。前駆体薄膜は金属光沢もしくは若干の白濁を含んだ鏡面状銀色の薄膜である。前駆体薄膜は、非常に酸化し易く、且つ、湿気にも弱い。前駆体薄膜にみられる白濁は、マグネシウムの酸化に起因すると考えられ、保管の際には、劣化防止のために、真空デシケーターを用いている。

2.2.2 熱処理中抵抗測定型熱処理法

図 2.6 に縦軸に温度、横軸に硼素の原子分率をとった、マグネシウムと硼素の二元型熱力学相図を示す [59]。一般に、系内から蒸発等のない平衡状態においては、“組成”と“温度”が決定すれば、物質の相が一義的に定まり、通常物質生成においては、この相図が目的とする物質作製の指針を与える。

しかし、本研究で採用する成膜手法では、前駆体薄膜に熱処理を施すことによって、 MgB_2 超伝導薄膜を得ている。熱処理過程においては、マグネシウムと硼素との生成反応が促される一方で、マグネシウムが薄膜外へ蒸発する非平衡状態にある。このことから、 MgB_2 生成反応のための熱処理は、閉じた系とみなすことができず、マグネシウムの蒸発により、系の組成が常に変化する非理想的条件下での生成反応となる。

以上のような理由から、非平衡状態にある MgB_2 の薄膜作製手法では、成膜の再現性を安定

して得ることができる熱処理条件の決定は非常に困難であると理解される。そこで本研究では、各種の熱処理条件決定の指針を得るために、熱処理過程にある薄膜の抵抗を、同時に測定する手法を用いて MgB_2 薄膜の作製を行った。以下、この熱処理方法を“熱処理中抵抗測定型熱処理法”と呼ぶこととする。物質は各々、相、温度、その他様々な要因に依存して抵抗値を変化させることから、熱処理を施すことによってマグネシウムと硼素からなる前駆体薄膜が MgB_2 に変化する過程が、抵抗値の変化に現れると考えられる。本手法は、熱処理中の前駆体薄膜の抵抗値の推移から系の状態を推測することで、最適熱処理条件の範囲を絞り込むことを目的としている。

“熱処理中抵抗測定型熱処理法”では、前駆体薄膜をカンタルヒーターが挿入されたヒーターブロックの上に導電性接着銀ペースト(徳力化学研究所: シルベスト)を用いて貼り付け、チャンパー中に設置する“基板貼付型方式”での熱処理を行った。図 2.7 に、本手法で用いた熱処理ヒーターの外観写真と概略図を示す。 $4.0 \times 3.2 \times 1.4 \text{ cm}^3$ のヒーターブロック内部には、カンタル線で作製したヒーターが挿入されている。ヒーターブロックには、熱処理中の前駆体薄膜の抵抗値測定のために二端子測定用の端子が取り付けられ、ヒーターブロック側面には、Kタイプ(アルメル-クロメル)熱電対温度計が取り付けられている。熱電対温度計はヒーターの温度制御を行うためのもので、温度の挙動は抵抗値と共に随時記録を行っている。熱電対温度計は、熱処理を行う前駆体薄膜と同じ高さに位置するように、ヒーターブロックの側面にスポット溶接によって固定している。前駆体薄膜のヒーターブロックへの接着には、十分な熱伝導、及び均一な熱分布を確保するため、銀ペーストを用いて密着させた。前駆体薄膜の作製時と同様に、銀ペーストは、十分に乾燥をさせた後にチャンパー内に挿入した。二端子抵抗測定を行う際には、前駆体薄膜とヒーターブロックが銀ペーストにより短絡しないよう、十分な配慮を行った。治具は自作のものを使用しており、端子部分には耐熱バネを使用することで、前駆体薄膜と電極針が十分に接触するように設計を行った。

図 2.9(a), (b) に熱処理用チャンパーを示す。(a) はヒーターブロック挿入時の装置内部の概略図、(b) はチャンパーの外装写真となる。前節でも触れたように、 MgB_2 の構成元素であるマグネシウムは非常に酸化され易い。従って、酸素の影響を低減させる (MgO の生成を抑制する) ために、挿入後、 $1 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ 以上までチャンパー内の真空引きを行った後、脱酸素カラムを通したアルゴンガスを 1 atm 導入して熱処理を行う必要がある。

図 2.10 に、熱処理を行う際の温度変化プログラムを模式的に示した。熱処理を開始してから設定温度まで上昇させる時間を“昇温時間”、設定温度を一定に保ちヒーター出力を停止させるまでの時間を“温度保持時間”と定義した。また出力を停止させてから室温までは、自然冷却を行った。反応合成における温度変化プログラム(熱処理パターン)は、温度コントローラユニット(CHINO)を用いて行っている。

2.2.3 基板内挿型熱処理法

先に説明を行った抵抗測定型の熱処理法は、熱処理条件の概要を知ることが目的としている。本研究では、更なる条件の絞り込みを行うために、以下に示す“基板内挿型”を用いた熱処理過程による MgB_2 薄膜の作製を行った。基板内挿型とは、前駆体薄膜をヒーターブロック内に挿入して熱処理を行う手法である。抵抗測定型の熱処理ヒーターは、ソレノイド型に加工したカンタルヒーターを用いているため、後節で示すように、ヒーターの配置に起因した熱分布が存

在する。より好適な薄膜作製条件を決定するためには、熱処理時の前駆体薄膜への均熱性が非常に重要であり、基板内挿型熱処理では、炉内温度の均熱性に優れたヒーターブロックへの変更を行うことで、良好な熱処理条件の確立を行った。

図 2.11 に基板内挿型熱処理ヒーター及び試料ホルダーの外観写真および概略図を示す。5.7 × 7.7 × 9.7 cm³ のヒーターブロックの周囲を取り囲むようにヒーターが巻かれている。温度制御は、3つの領域に分けて行い、中央部にあるヒーターの温度制御プログラムに両側のヒーターの温度制御プログラムが連動するようになっている。それぞれの領域を PID 制御することによって、ヒーターブロック内の微妙な温度調節を行い、熱処理時の前駆体薄膜への均熱化を図っている。

図 2.12 に熱処理用チャンバーの外観写真、及びヒーターブロック挿入時の概略図を示す。ヒーターブロックは常時チャンバー内に挿入されている。前駆体薄膜は、石英ガラスとインコネルで作製された試料ホルダーの中心部分に設置し、ヒーターの巻かれたヒーターブロック内部に挿入する。試料ホルダーと前駆体薄膜との間には、銀ペースト等の接着剤は用いていない。前節に示した手法では、十分な熱伝導、及び均一な熱分布を確保する目的で銀ペーストによる接着を行ったが、結果考察に述べるように、銀ペーストは前駆体薄膜に対して温度ムラを生じさせる原因となるため、銀ペーストを使用しない構造として、前駆体薄膜を滑り込ませる形式のホルダーを考案することとなった。試料ホルダーは、チャンバー内においてヒーターブロック内への出し入れが可能であり、内挿時には、ヒーターブロックの一側面を担う構造になっている。このため、基板貼付型のヒーターと比べて、ヒーターブロックから試料をすばやく遠ざけることができ、急速冷却に適した構造となっている。

図 2.13 に、二種類の熱処理用ホルダーの形状概略図を示す。一つは前小節の利点を受け継ぎ、熱処理中の抵抗値の変化が測定できるもの、もうひとつは熱処理専用のものである。試料ホルダーのサイズは 46 × 40 × 10 cm³ である。試料ホルダーの外枠には、インコネルを使用し、試料ステージについては、前者ではマコール、後者については二酸化珪素ガラス（インコネル製のものもあり）を使用している。熱処理中に抵抗値が測定出来るものは、“基板貼付型”と同様に、耐熱バネを用いた構造となっている。

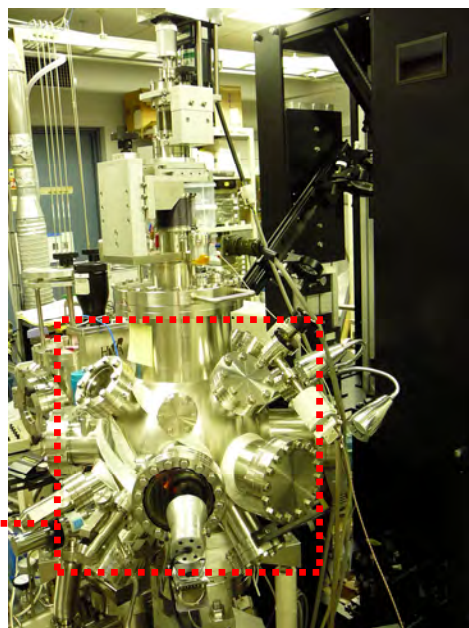
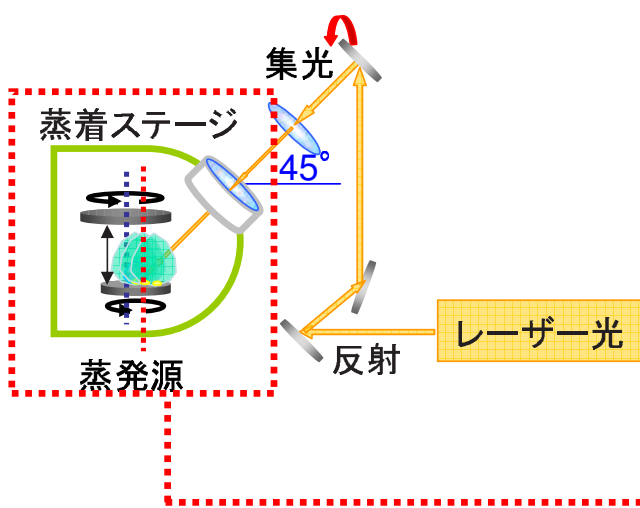


図 2.2 前駆体薄膜作製用 PLD 装置の外観写真及び概略図

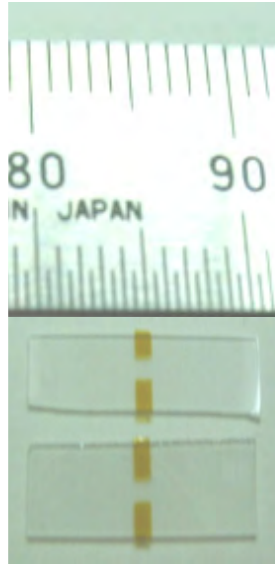


図 2.3 成膜前のサファイア基板



図 2.4 前駆体薄膜蒸着直後の蒸着ステージ写真

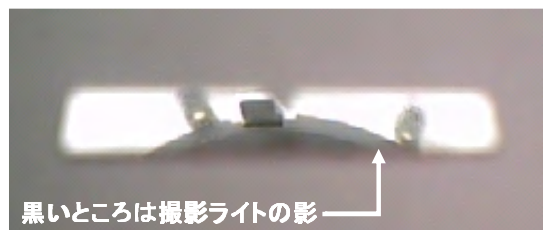


図 2.5 前駆体薄膜の写真

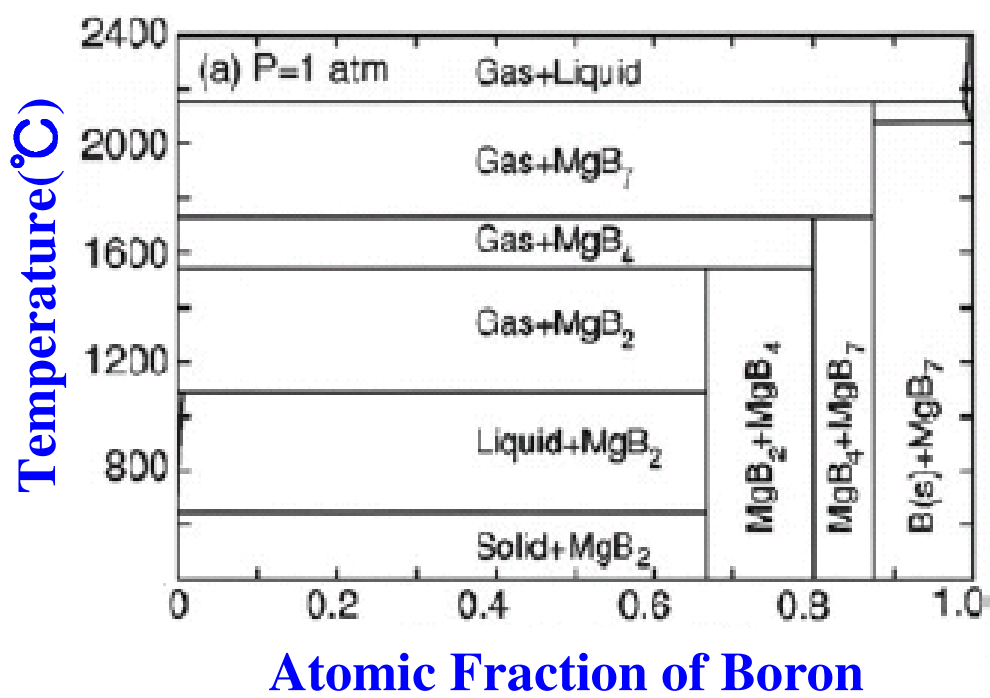


図 2.6 マグネシウムと硼素の二元型熱力学相図 [59]

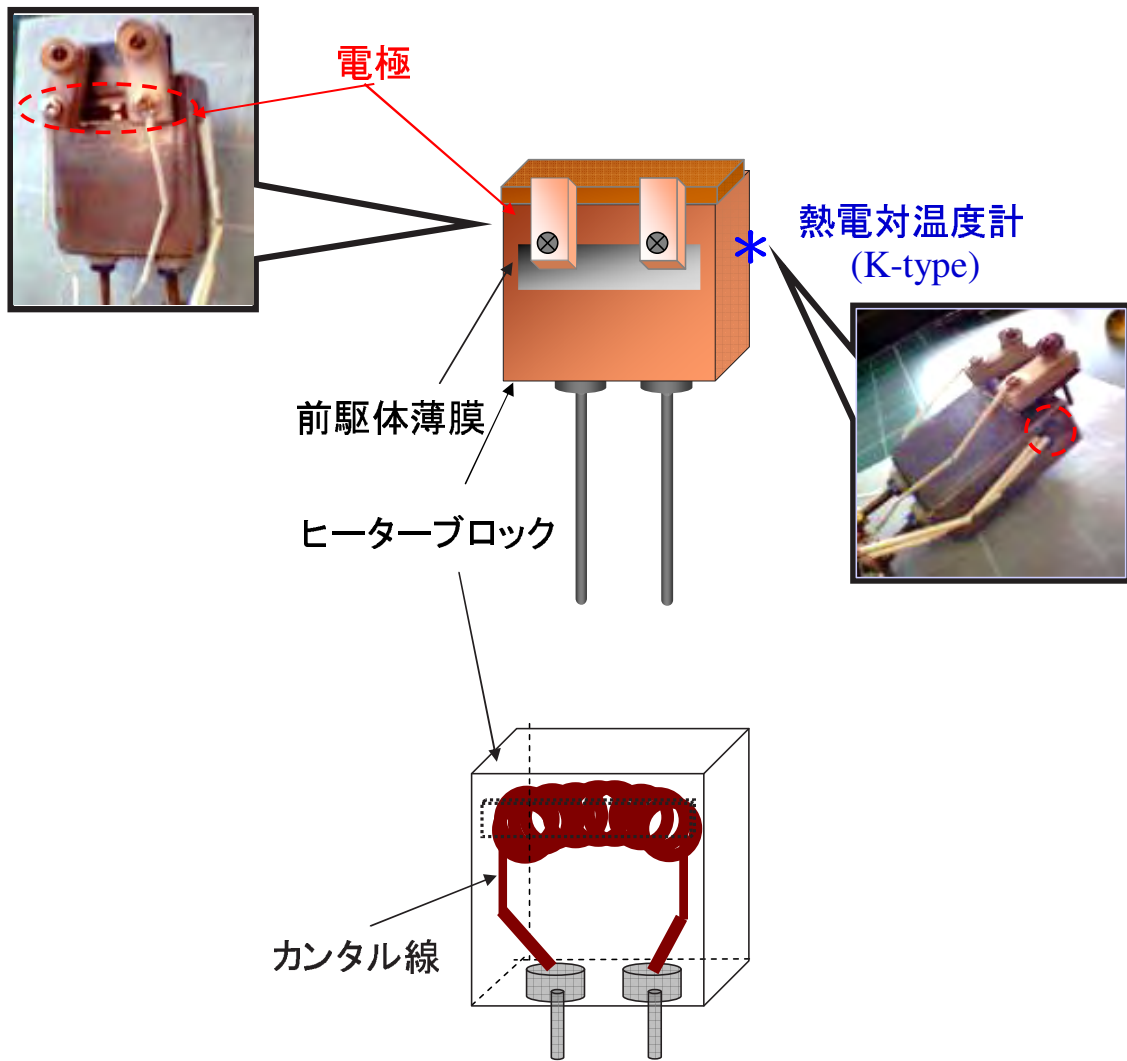


図 2.7 基板貼付型熱処理ヒーターの外観写真および概略図

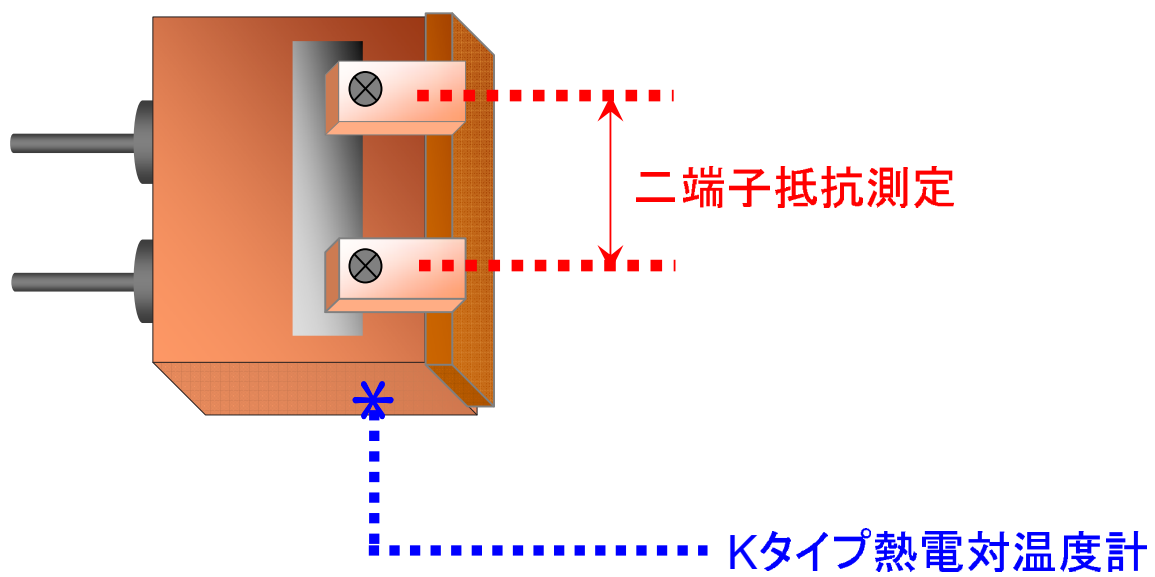


図 2.8 ヒーターブロックの概略図

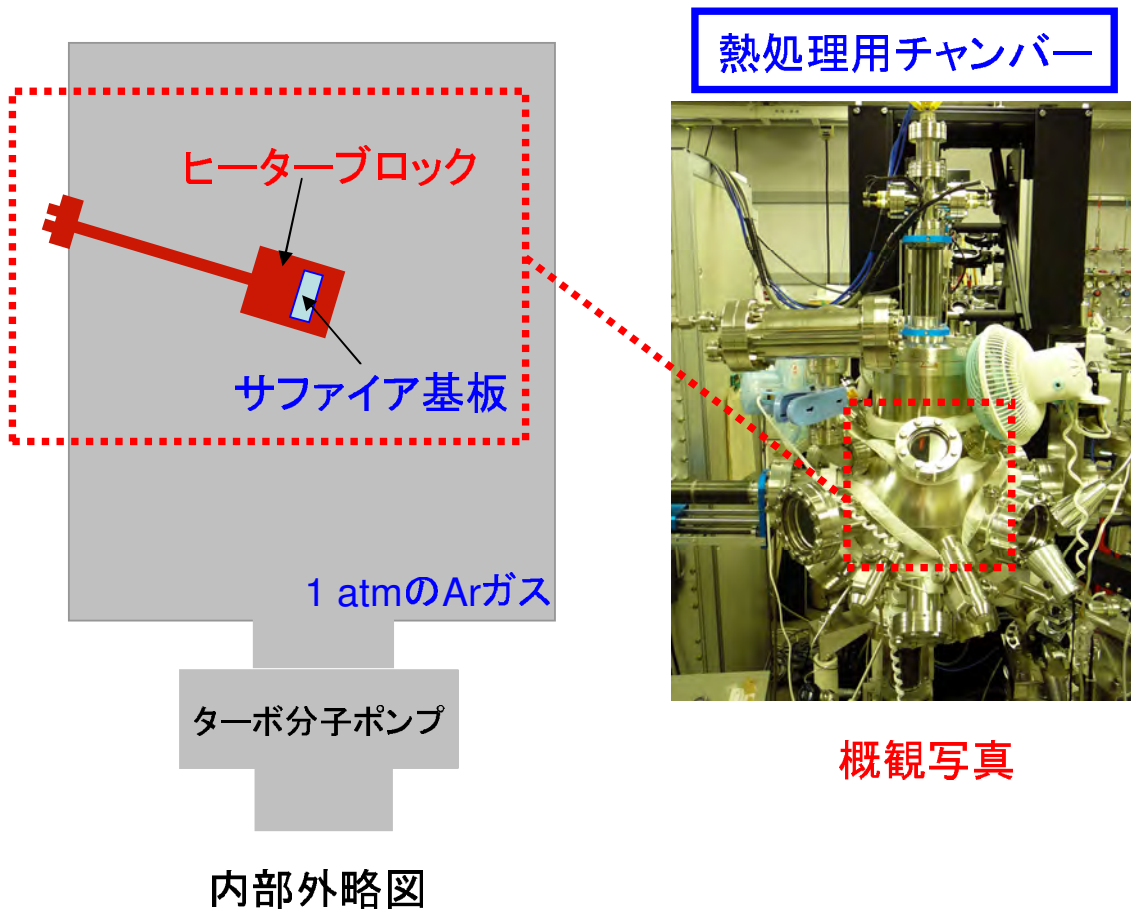


図 2.9 熱処理用チャンバーの外観写真及びヒーターブロック挿入時の概略図

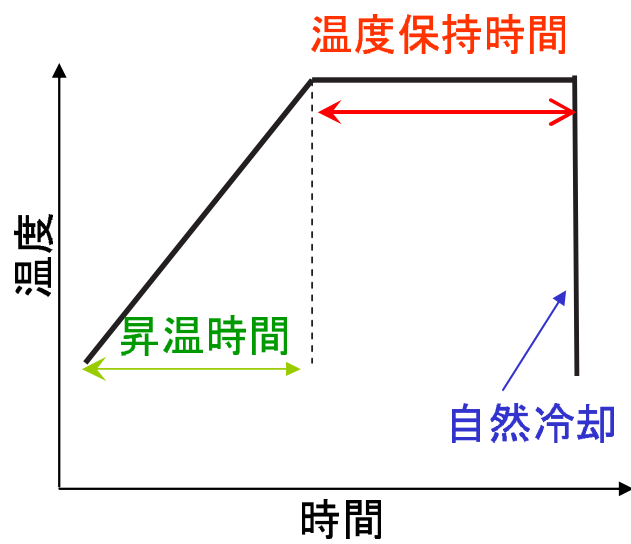


図 2.10 熱処理による反応合成時の温度変化プログラム (熱処理パターン)

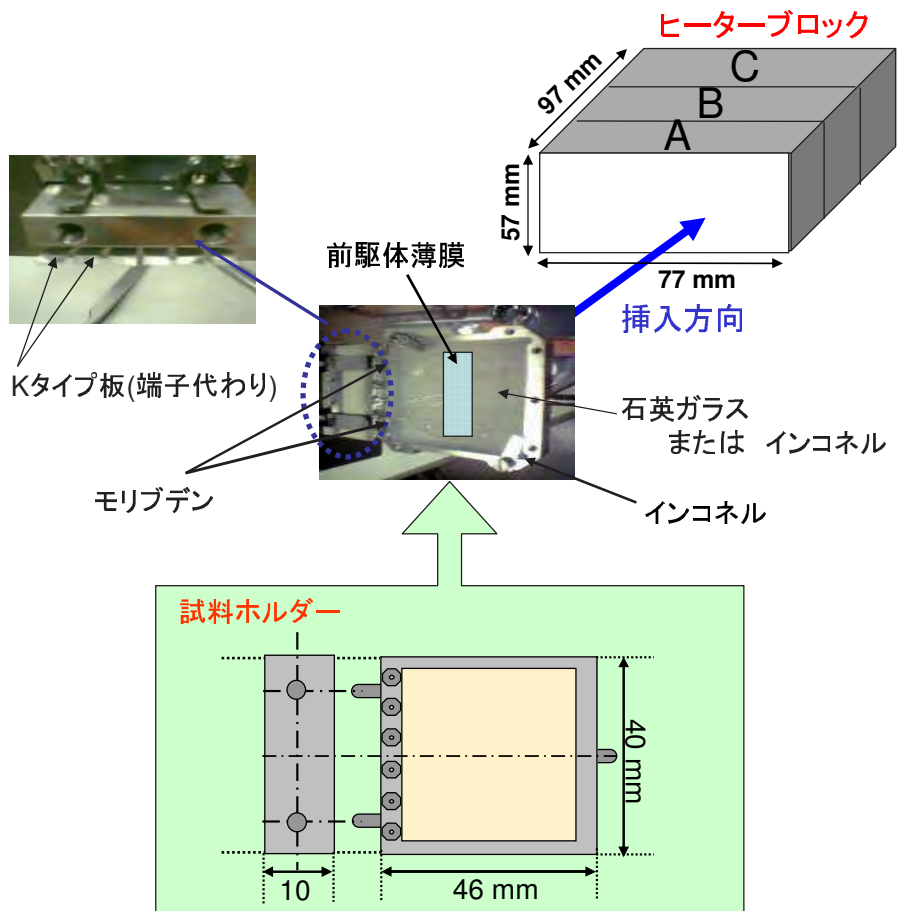


図 2.11 基板内挿型熱処理ヒーター及び試料ホルダーの外観写真および概略図

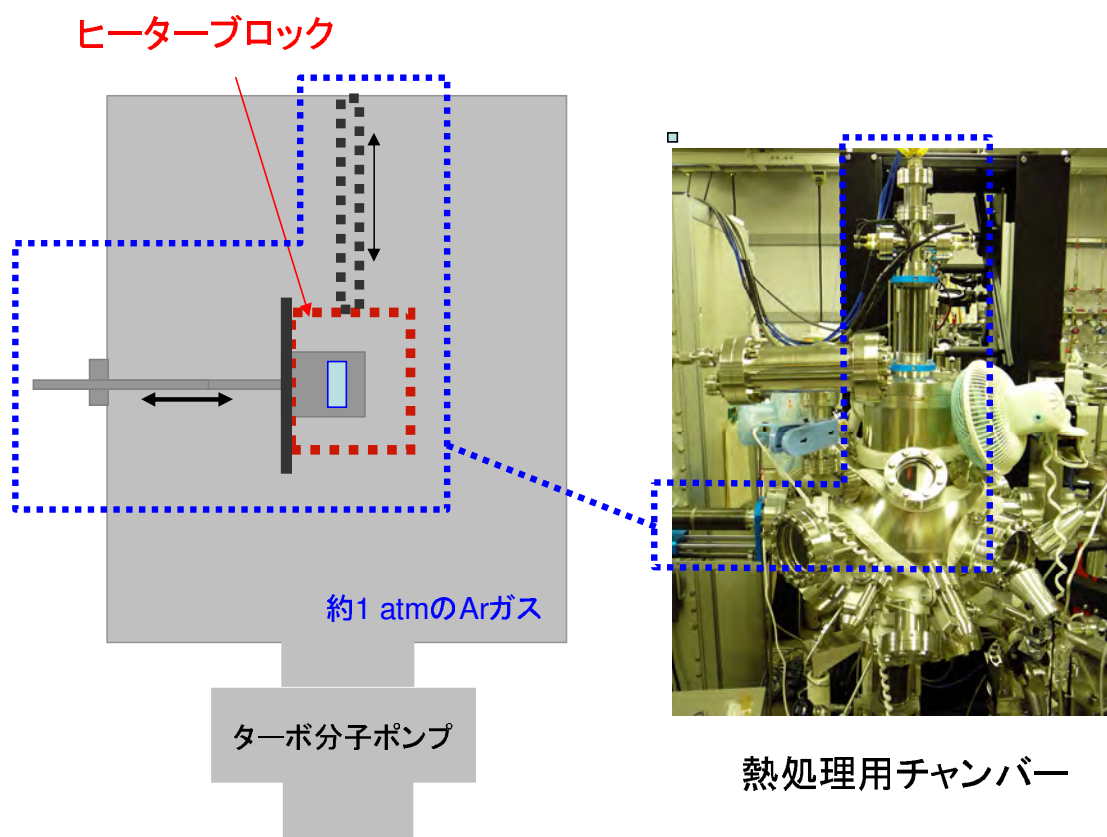
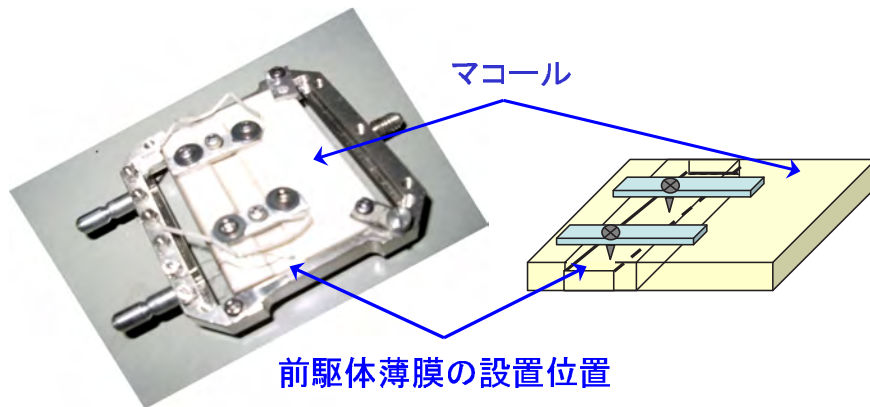
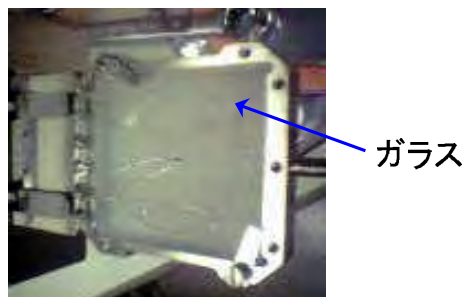


図 2.12 熱処理用チャンバーの外観写真及びヒーターブロック挿入時の概略図



(a) 熱処理中抵抗測定用サンプルホルダー



(b) 通常熱処理用サンプルホルダー

図 2.13 (a) 反応合成中抵抗測定用試料ホルダー (b) 通常の熱処理用ホルダー

2.3 結果及び考察

2.3.1 前駆体薄膜の均質性と再現性について

PLD を用いて作製を行った前駆体薄膜について、膜厚分布測定による評価を行った。この前駆体薄膜の膜厚測定には、触針式段差計を用いた。また、同じく、前駆体薄膜について、誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS) による組成分析を行った。前駆体薄膜の作製に使用した蒸発源の組成は、マグネシウム：硼素が 3：2 である。

図 2.14 に、作製した前駆体薄膜の膜厚と組成の分布を示す。グラフの x 軸は蒸着ステージ中心からの距離、 y_1 軸は前駆体薄膜の膜厚、 y_2 軸は前駆体薄膜の硼素に対するマグネシウム組成比 ($Mg : B = x : 2$ としたときの x) である。橙色の円は、半径 9 mm の部分を示している。円の内側を青で色分けした領域 A、円の外側を赤で色分けした領域 B とすると、図 2.14 から、領域 A と領域 B では膜厚に分布が生じている。領域 A では、膜厚の分布が $\pm 5\%$ 以内に収まっているが、領域 A から外れると、急激に膜厚が減少することが確認される。また、領域 A と領域 B において組成分析を行ったところ、膜厚の変化と共に組成の変化も生じている。以上の結果から、領域 A では、膜厚は均一であるとみなす事ができ、組成も均一であると考えることができる。これらの評価結果を受け、以後、前駆体薄膜は領域 A の範囲のもののみを用いて熱処理過程を施すこととした。

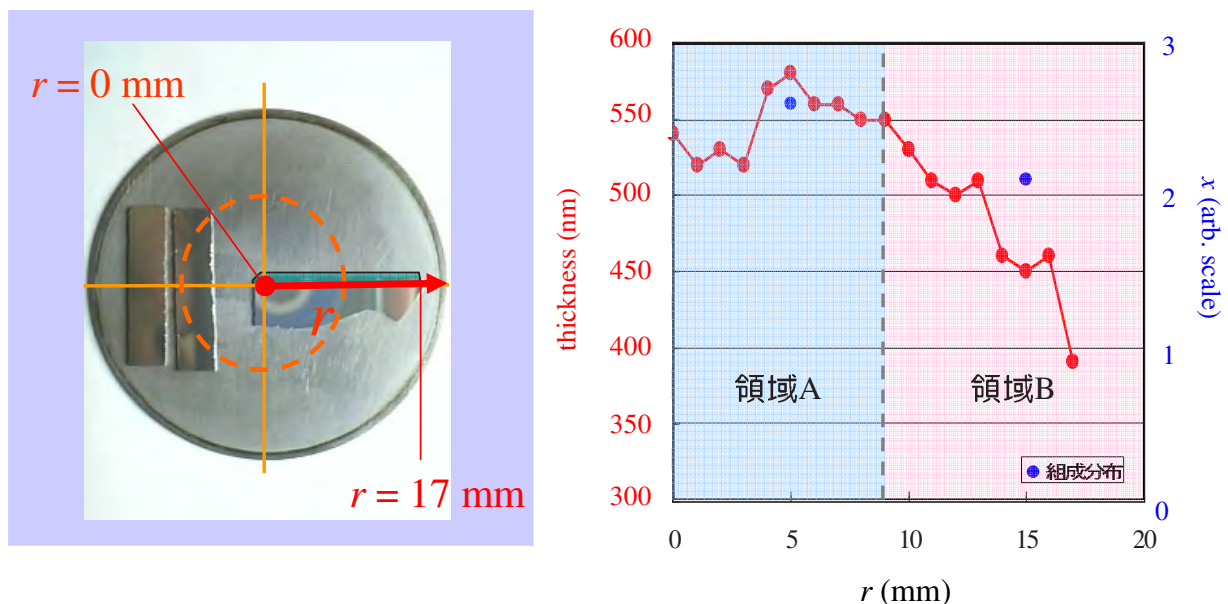


図 2.14 前駆体薄膜の組成、及び、膜厚分布

次に、領域 A で作製した前駆体薄膜の再現性について評価を行った。図 2.15 に、同蒸発源、同条件で前駆体薄膜を作製したとき組成のばらつきを表に示す。グラフの x 軸は前駆体薄膜の作製回数 N 、 y 軸は前駆体薄膜の硼素に対するマグネシウム組成比 ($\text{Mg} : \text{B} = x : 2$ としたときの x) である。蒸発源の組成比は、マグネシウム : 硼素が 3 : 2 である。図 2.15 における赤白色の帯は、マグネシウム組成比の平均値からの分布が $\pm 5\%$ 以内の領域を示している。グラフから、どの試料も、赤白色の帯の中に入っていることが分かり、この結果から、前駆体薄膜の組成は、同蒸発源、同条件で前駆体薄膜を作製したとき、再現性よく作製できているものとみなせる。

以上二つの結果から、均質な前駆体薄膜を再現性良く作製可能であることが示された。

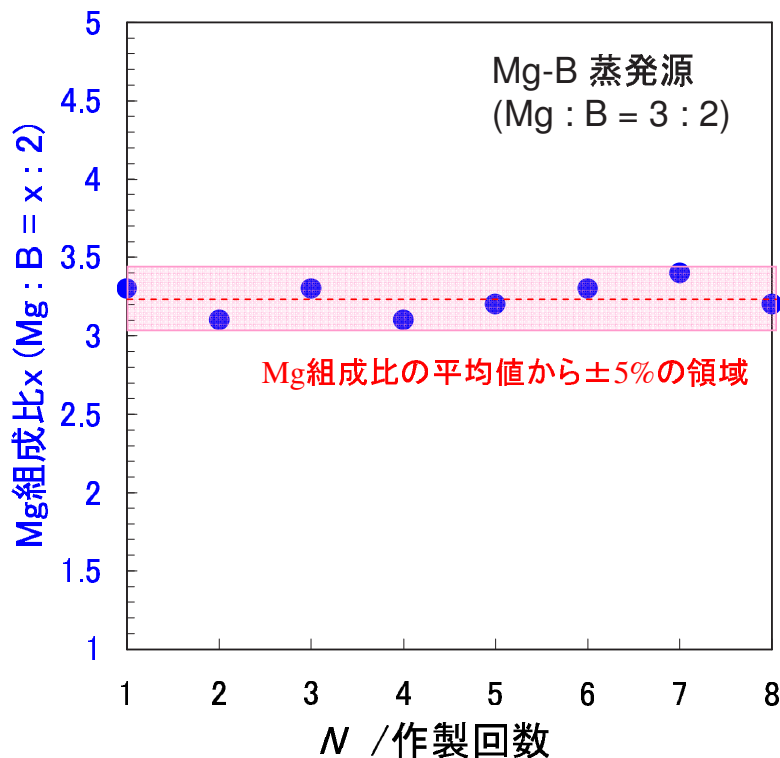


図 2.15 同条件下で前駆体薄膜を作製した際の領域 A におけるマグネシウム組成比の変化

2.3.2 基板貼付型熱処理中抵抗測定による MgB₂ 薄膜の作製と特性評価

前節で述べたように、Two-step プロセスによる熱処理過程においてマグネシウムが蒸発し、自由に系の外部へと拡散してしまうような非平衡状態での MgB₂ 薄膜の作製手法では、成膜の再現性を安定して得られる熱処理条件を決定することは非常に困難である。そこで、前駆体薄膜の抵抗値を測定しながら熱処理を行うことで、マグネシウムと硼素からなる前駆体薄膜が MgB₂ に変化する過程を抵抗値の変化として捉え、これによって最適熱処理条件を探索することを目的とし、熱処理中抵抗測定型熱処理法を用いての MgB₂ 薄膜の作製と、得られた MgB₂ 薄膜の超伝導特性に関する評価を行った。

図 2.16 に、前駆体薄膜の熱処理中の抵抗値の変化を示す。評価に用いた試料の熱処理条件は、昇温時間が 40 分、熱処理温度が 670°C である。図 2.16 より、抵抗値は、熱処理を行うことによって、上昇 ⇒ 下降 ⇒ 急速に上昇の変化を示すことが確認された。この上昇 ⇒ 下降 ⇒ 急激に上昇という抵抗値の変化について、それぞれの領域を A ⇒ B ⇒ C とし、領域毎の MgB₂ の生成反応過程を考察する。A の領域について、抵抗値は温度の上昇に比例して上昇していることが分かる。この変化は、温度に比例した金属抵抗の振る舞いと一致する。従って、この領域では、前駆体薄膜中の金属マグネシウムと硼素の温度上昇に伴う抵抗値の上昇を測定しているものと考えることができる。次に B の領域についてであるが、A の領域と反して、温度が上昇しているにも関わらず、抵抗値の減少が見られた。熱処理を行った 1 atm の気圧下では、マグネシウムの融点は 650°C、硼素の融点は更に高く 2076°C であり、また、金属マグネシウム、硼素、MgB₂ の常温での抵抗値の大きさを考えると、温度が上昇し抵抗値が下がるという現象が MgB₂ の合成反応の進行によるものであるとは考えにくい。温度の上昇による金属の軟化や膨張等により前駆体薄膜と端子との接触が良くなったためとも考えることができるが、この領域が示す変化は他の影響を含んでいる可能性があり、どのような理由により生じた変化なのかは、この結果のみからでは判断することができない。そして C の領域についてであるが、領域 A とは異なり、熱処理温度が一定に保持されているにも関わらず抵抗値は上昇を示し続けた。又、領域 A における時間変化分に対する抵抗値の変化と比較すると、領域 C の変化は A と比較して緩やかであった。注目すべき点として、急激に抵抗値が上昇を始める温度が約 650°C 近辺を示しており、マグネシウムの融点と一致していた。このことから、領域 C では、金属マグネシウムの液化、及びが急激に蒸発することに伴う抵抗の上昇、或いは、これに伴う活性化によって MgB₂ の合成反応が急激に進行していると推測される。

次に図 2.17 に、図 2.16 の各段階に対応した薄膜写真を示す。領域 A に示した写真は熱処理前の前駆体薄膜の写真、領域 B と領域 C の境界に示した写真は、抵抗値が最も減少した近辺(図 2.17 中、緑色破線で囲まれた領域)で取り出した薄膜の写真、そして、領域 C に示した写真は、 $T_c = 30 - 35$ K を示すような MgB₂ 超伝導薄膜の写真である。前駆体薄膜の段階では金属光沢を持つ銀色の膜であるが、MgB₂ 超伝導体が得られた状態においては、濃青色 - 黒色の薄膜が得られている。領域 B と C の過渡領域で取り出した薄膜を見てみると、金色への変化がみられるものの、領域 C に示した MgB₂ 超伝導薄膜とは明らかに異なり、前駆体薄膜に見られるような金属光沢を多く残していることが見て取れる。したがってこの段階では、MgB₂ の生成は殆どなされていないと推測される。

以上、図 2.16 と図 2.17 に示した結果から、マグネシウムの融点 (650°C) 以上の温度領域で MgB₂ の合成反応が急激に進行していると考察される。

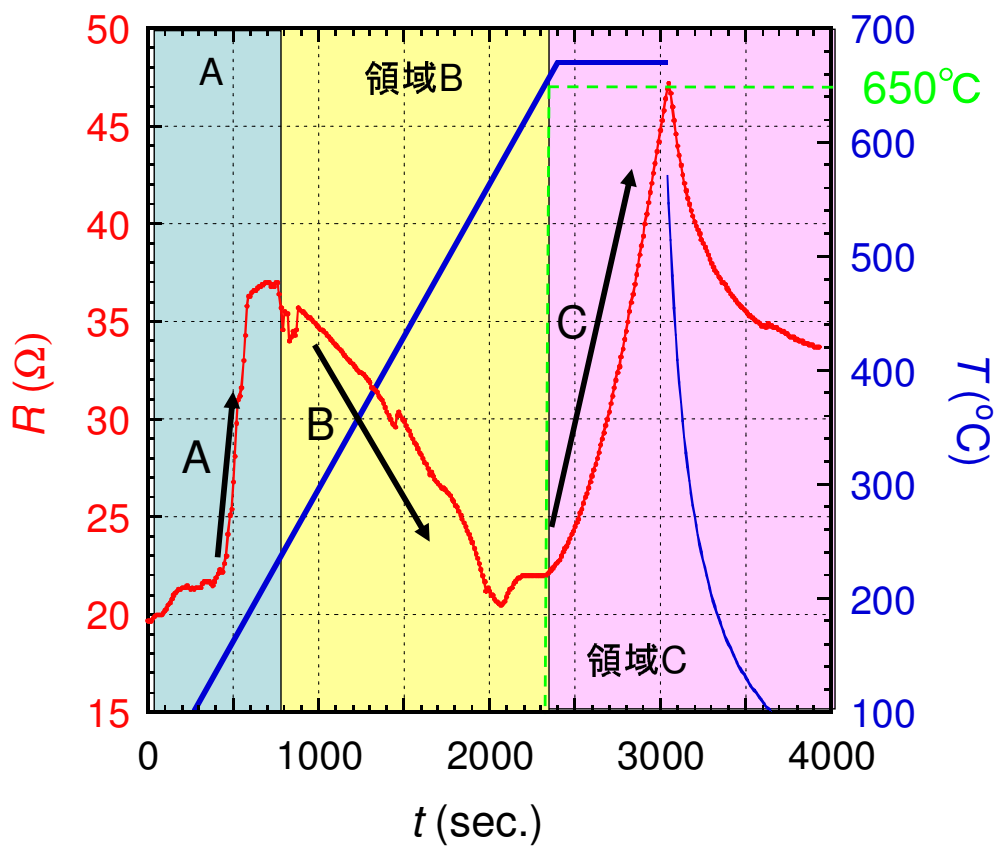


図 2.16 前駆体薄膜の熱処理中の抵抗値の変化

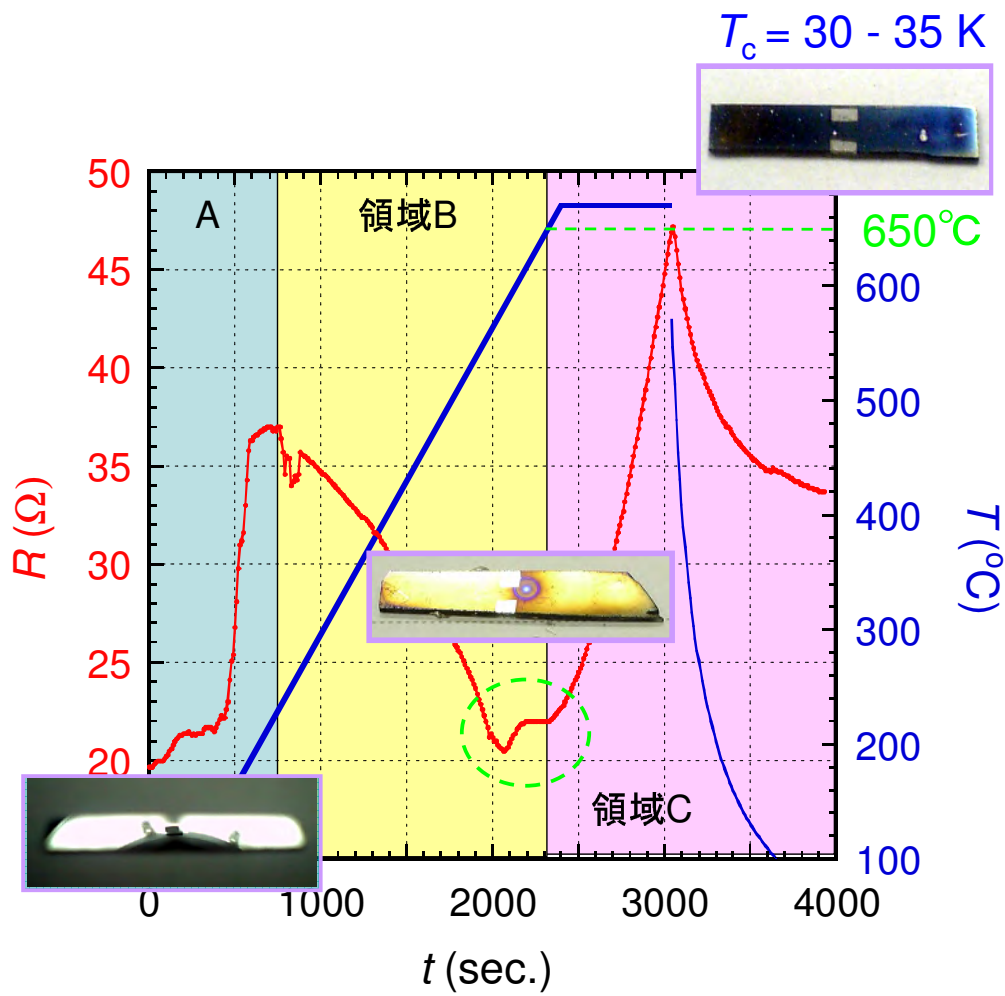
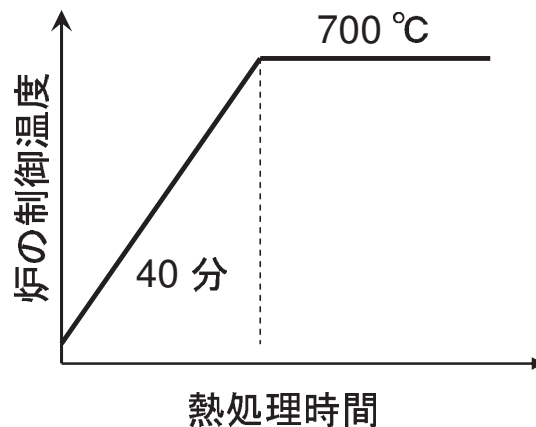


図 2.17 図 2.16 の各段階に対応した薄膜写真

前駆体薄膜の熱処理中の抵抗値の変化から、 MgB_2 薄膜の作製条件を検討した結果、マグネシウムの融解温度である 650°C 以下の熱処理温度では MgB_2 の生成は殆ど行われていなく、これよりも高い 660°C 以上の温度を用いての熱処理が必要であることが確認される。そこでこの熱処理温度を用いて、 MgB_2 薄膜の作製に適した前駆体薄膜の組成比を検討した。

図 2.18 に、本実験で用いた熱処理時間と温度変化プログラムの模式図、図 2.19 に、同熱処理条件によって組成比の異なる前駆体薄膜から得られた MgB_2 薄膜の抵抗値の温度依存性を示す。図 2.19 より、 $\text{Mg} : \text{B} = 3.1 : 2$ の前駆体薄膜を元とした MgB_2 薄膜は $T_c = 35.5 \text{ K}$ を示しており、この値は、 $\text{Mg} : \text{B} = 4.3 : 2$ の前駆体薄膜を元とした MgB_2 薄膜と比べて 7 K 以上も高い値であることが分かる。 $\text{Mg} : \text{B} = 3.1 : 2$ という前駆体膜の組成比は、 MgB_2 の化学量論比よりもマグネシウム組成比が少ないものであるが、よりマグネシウム過剰な前駆体薄膜を用いた実験からも、同様に転移温度の減少傾向が得られており、本手法を用いて熱処理を施す場合には、前駆体薄膜のマグネシウムと硼素の組成比が 3 対 2 近傍において、良好な MgB_2 薄膜を作製することができると考えられる。



前駆体薄膜の組成比
 $\text{Mg} : \text{B} = 3.1 : 2$
vs.
 $\text{Mg} : \text{B} = 4.3 : 2$

図 2.18 組成比が異なる前駆体薄膜に施した熱処理温度変化プログラムの模式図

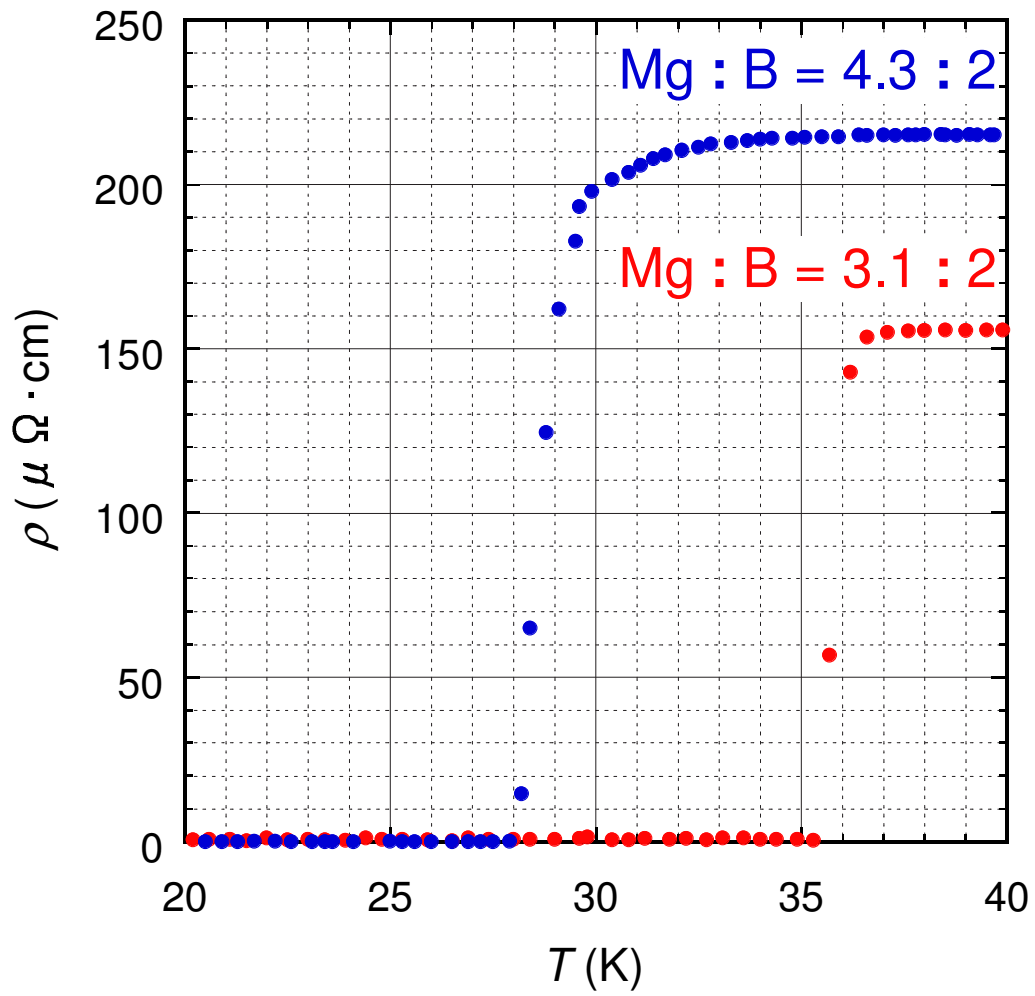
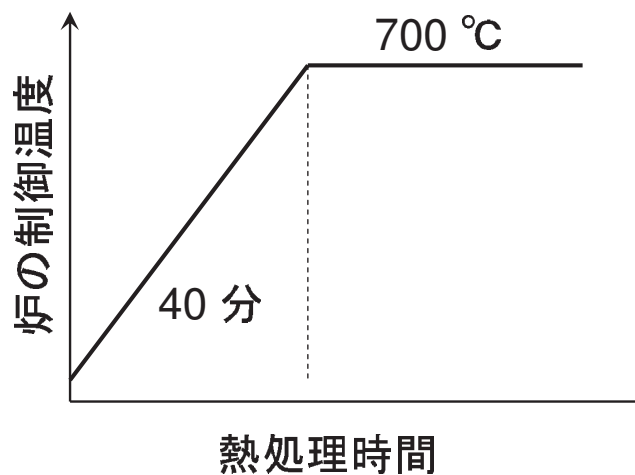


図 2.19 組成比が異なる前駆体薄膜に同条件の熱処理を施すことにより得られた MgB_2 薄膜の抵抗率の温度依存性

次に、 $Mg : B = 3.1 : 2$ の組成比の二つの前駆体薄膜に対して、同条件の熱処理を施し、抵抗測定型熱処理ヒーターを用いて得られる MgB_2 薄膜の超伝導特性の再現性について評価を行った。図 2.20 に、本実験に用いた熱処理条件を示す。又、図 2.21 に、同組成の前駆体薄膜に同条件の熱処理を施すことによって得られた MgB_2 薄膜の抵抗値の温度依存性、図 2.22 に、同じく得られた MgB_2 薄膜の臨界電流密度の磁場依性を示す。それぞれの試料を A、及び B として区別を行った。

図 2.21 より、共に 30 K を超える MgB_2 超伝導薄膜得られていることが分かる。しかし、同組成、同熱処理条件で MgB_2 薄膜を作製したにも関わらず、試料 A と試料 B には約 2 K の T_c の差が存在した。更に、図 2.22 から、試料 A と試料 B の J_c - B 曲線の不一致が確認された。以上の結果は、本手法を用いて作成した MgB_2 薄膜の超伝導特性の再現性に問題があることを明示している。前駆体薄膜については、均質性と再現性が確認されていることから、その原因が、熱処理過程、特に加熱方式に起因するものである可能性が極めて高いと考えられる。



前駆体薄膜の組成
 $Mg : B = 3.1 : 2$

図 2.20 組成比が同じ前駆体薄膜に施した熱処理温度変化プログラムの模式図

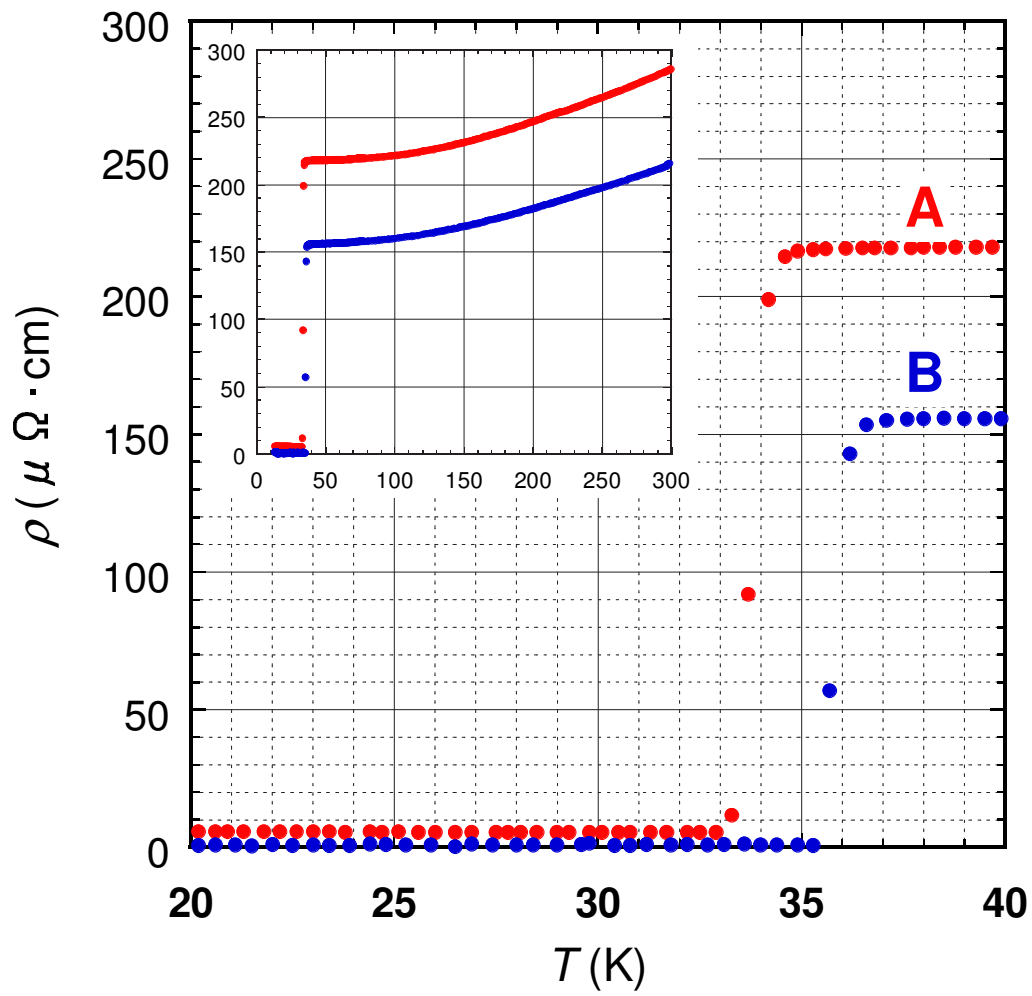


図 2.21 組成比が同じ前駆体薄膜に同条件の熱処理を施すことにより得られた MgB_2 薄膜の抵抗率の温度依存性

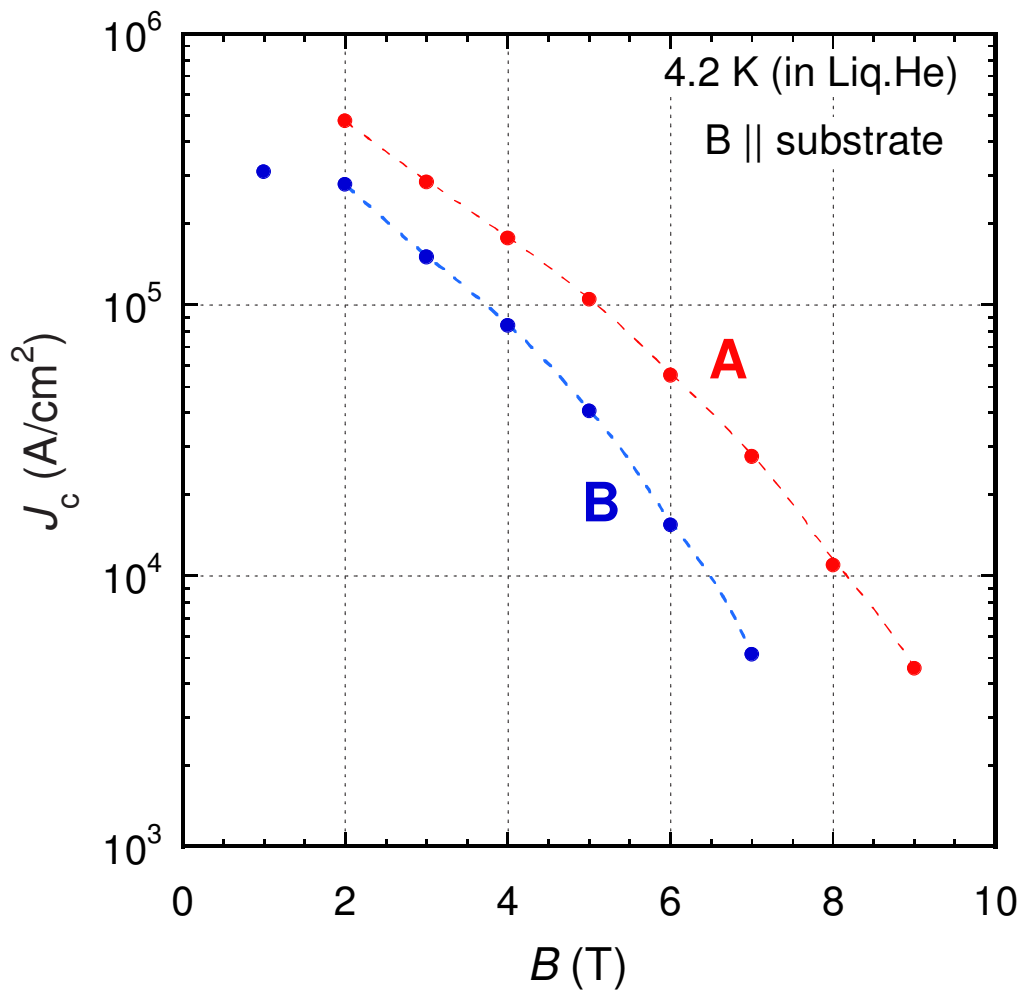


図 2.22 組成比が同じ前駆体薄膜に同条件の熱処理を施すことにより得られた MgB_2 薄膜の臨界電流密度の磁場依存性

図 2.21、及び図 2.22 に示したように、基板貼付方式による熱処理中抵抗測定型の熱処理では、得られる MgB_2 薄膜の超伝導特性に、再現性がみられない。この原因は、熱処理、特に加熱方式に起因するものである可能性が極めて高いと考えられる。図 2.23 に、基板貼付方式による熱処理中抵抗測定型の熱処理方式に用いたブロック内部のヒーター線と、ヒーターブロックへの前駆体薄膜の配置に関する模式図を示す。ヒーターブロック内部にはソレノイド上に巻かれたカンタルヒーターが存在し、前駆体薄膜はヒーターの真上になるように設置している。この状態で前駆体薄膜に熱処理を行った場合には、昇温時、カンタルヒーターの配置に一致した色むらがヒーターブロック表面に現れることが確認された。この色むらは、本手法に用いるヒーターブロックが温度勾配を持つことを示しており、熱処理過程において、前駆体薄膜に対する均熱性が確保されていないことを示している。

図 2.24 に基板貼付方式による熱処理中抵抗測定型熱処理ヒーターを用いて作製した MgB_2 薄膜の写真を示す。写真の MgB_2 薄膜は、図 2.24 右図に示したヒーターブロックの模式図に示した位置と貼付を行い、熱処理を行うことで得られたものである。図 2.24 で分かるように、得られた MgB_2 薄膜には、ヒーターブロックと同様の色むらが生じている。この色むらが生じた MgB_2 薄膜から、隣り合う三片の試料を切り出し、試料 A、B、C と定義し、それぞれについての磁化の温度依存性を評価した。図 2.25 に、試料 A、B、C の磁化の温度依存性を示す。測定は全てゼロ磁場冷却過程 (ZFC: Zero Field Cooling Process) で行っている。試料 A、B、C の T_c^{on} は、28.7 - 29.7 K と、約 1.5 K の差が生じていた。また、磁化の温度依存性は、試料ごとに異なっており、得られる MgB_2 薄膜の超伝導特性に、非常に狭い範囲内においても不均質性が生じていることが確認された。

以上のように、基板貼付方式による熱処理中抵抗測定型熱処理ヒーターでは、熱処理温度の不均一性が得られる MgB_2 薄膜の超伝導特性の再現性を低下させ、作製した MgB_2 薄膜の面内方向での特性の分布を引き起こしてしまうことが明らかになった。

本実験結果は、均熱性の良い熱処理ヒーターを用いて熱処理過程を行い、これによって MgB_2 薄膜を作製する必要があることを明白にしている。そこで以下では、前駆体薄膜に対する均熱性を確保した基板内挿型反応合成法による MgB_2 薄膜の作製を行い、これにより得られる MgB_2 薄膜の超伝導特性評価を行うことで、より好適な熱処理条件の探索を行った。

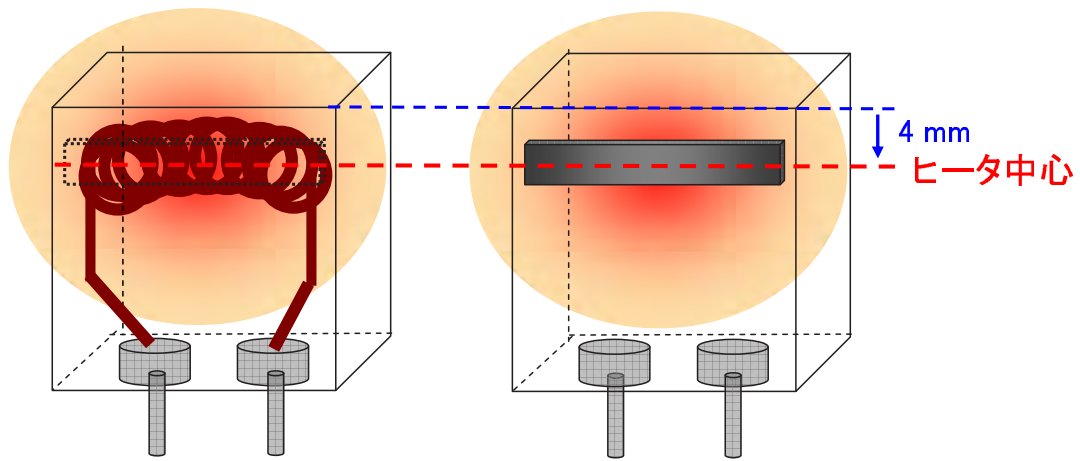


図 2.23 基板貼付方式による熱処理中抵抗測定型の熱処理方式に用いたブロック内部のコンタクトヒーター線と、ヒーターブロックへの前駆体薄膜の配置に関する模式図

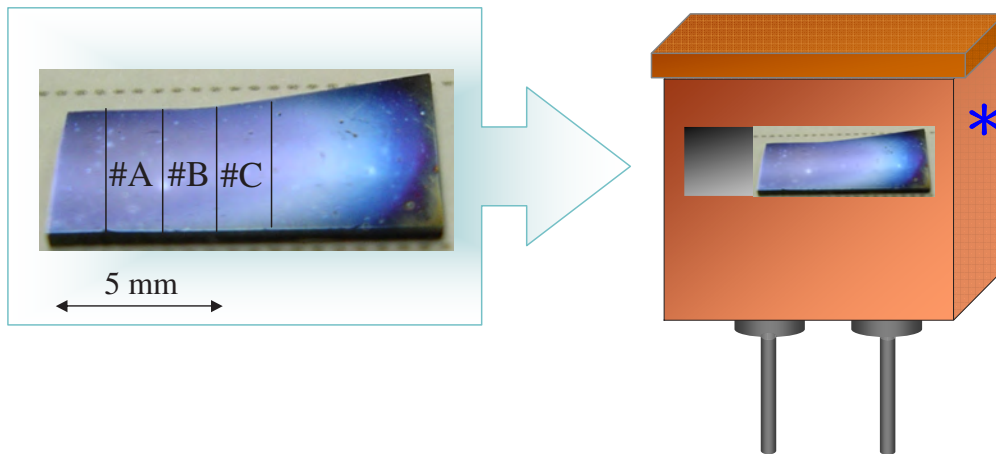


図 2.24 熱処理中抵抗測定型熱処理ヒーターを用いて作製した MgB_2 薄膜の写真

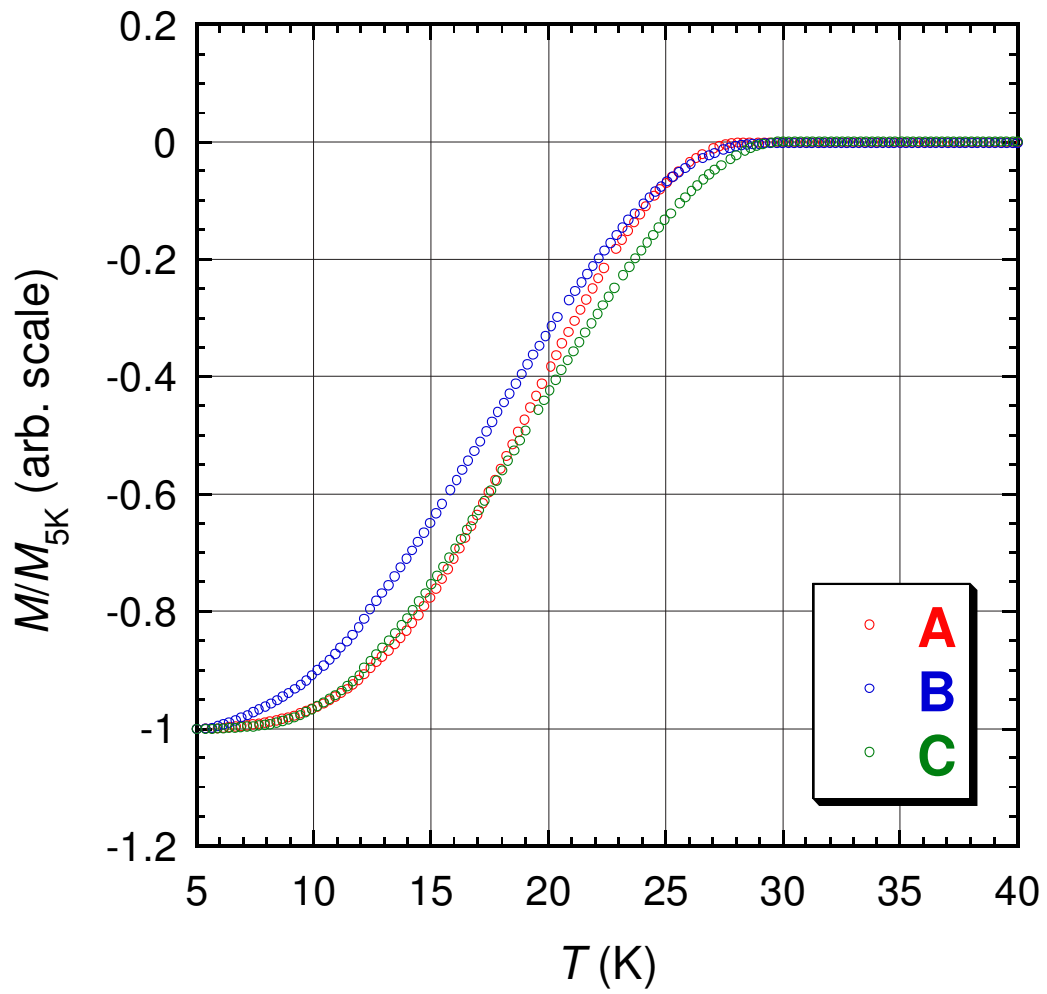


図 2.25 基板貼付方式による熱処理中抵抗測定型熱処理炉を用いて作製した同一 MgB_2 薄膜から切り出した隣り合う試料 A、B、C の磁化の温度依存性

2.3.3 基板内挿型反応合成法による MgB_2 薄膜の作製と特性評価

前小節から、熱処理中抵抗測定型熱処理により前駆体薄膜の抵抗値を同時測定することは、PLD を用いた Two-step プロセスによる MgB_2 薄膜の作製条件を絞り込む手法として、非常に有効な手法であることが示された。しかし、前駆体薄膜に対する熱処理温度の不均一性から、熱処理条件の再現性の低下、及び、作製された MgB_2 薄膜の超伝導特性の分布を生じることが確認された。そこで本研究では、以下に示すように、基板内挿型の熱処理方法、即ち、均熱性の良い熱処理ヒーターへの変更を行うことにより前駆体薄膜に対する均熱性を確保し、これによって MgB_2 薄膜の作製を行うことによって、得られる超伝導特性の再現性を向上させ、更に好適な熱処理条件の検討を行った。

本手法では、均熱性を確保するため、前駆体薄膜をヒーターブロックに貼り付ける前手法の形状から、ヒーターブロック内部に挿入し、取り込む形状への変化を行っている。又、前手法では、一つのヒーターのみでヒーターブロックを加熱していたものを、三つのヒーターを用いて熱処理空間を確立するような設計に改良を施した。尚、三つのヒーターは、中央のヒーターに連動して温度制御を行ない、それぞれのヒーターブロックを便宜的に A、B、C とした。

図 2.26 に、ヒーターブロック B の熱処理温度を $652^{\circ}C$ と設定したときの、温度平衡状態における試料ホルダーの温度分布を示す。ブロック B の領域に対応する試料ホルダー領域を見ると、その温度分布は $\pm 1^{\circ}C$ 以下であることが分かる。また、ブロック A、及びブロック C においても、対応する各試料ホルダー内における温度分布が $\pm 1^{\circ}C$ 以下のに実現されていることが示される。この結果は、前駆体薄膜周辺のヒーターブロックにおいて、温度勾配を伴っていた前手法とは異なり、基板内挿型反応合成法における加熱方式が、温度分布の均一化を実現した有効な熱処理手法であることを示している。

以後では、ブロック B 内に前駆体薄膜を設置し、これに熱処理を施すことによって MgB_2 薄膜の作製を行った結果を示す。

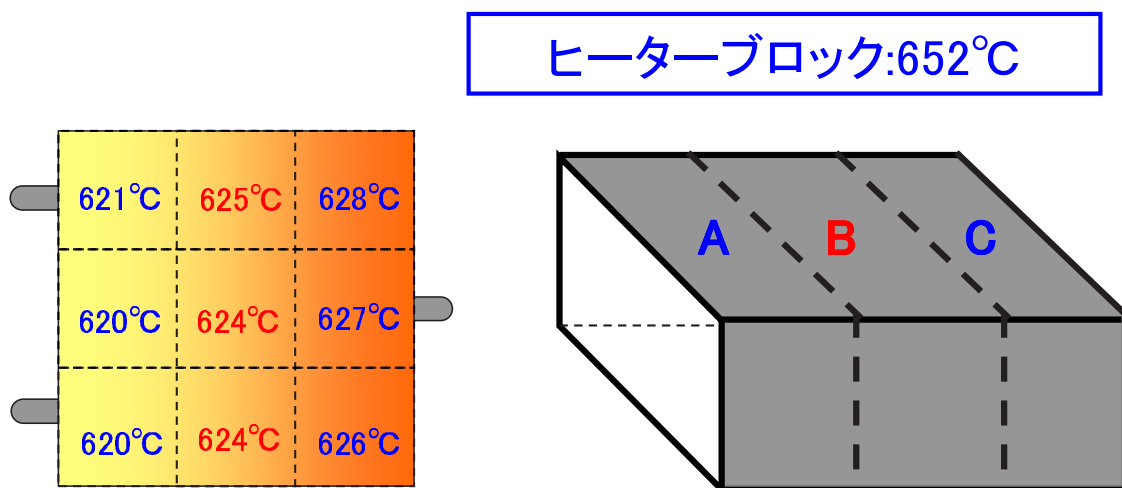


図 2.26 ヒーターブロック B の熱処理温度を $652^{\circ}C$ と設定したときの温度平衡状態における試料ホルダーの温度分布

基板内挿型反応合成法では、前駆体薄膜に対する均熱性が確保されている。そこで前小節に示した基板貼付方式による抵抗測定型熱処理で得られた MgB_2 薄膜と同様、基板内挿型反応合成により作製した MgB_2 薄膜についても、同一試料から隣り合う三片の試料を切り出し、各試料における磁化の温度依存性について評価を行った。

図 2.27 に基板内挿型熱処理手法を用いて作製した MgB_2 薄膜の写真と、前駆体薄膜設置に関する模式図を示す。前小節に示した基板貼付方式による抵抗測定型熱処理とは異なり、本熱処理手法を用いて作製された MgB_2 薄膜に色むらは確認されなかった。更に、同一 MgB_2 薄膜から隣り合う 3 片の試料を切り出し、図 2.27 のように、試料 A、B、C と定義した試料を切り出し、磁化の温度依存性について、評価を行った。図 2.28 に、試料 A、B、C の磁化の温度依存性を示す。試料 A、B、C における T_c^{on} の値は、どの試料においても 31.3 K であり、全て同じ結果を示した。又、磁化の温度依存性は、全ての試料で同じ曲線を示し、全く同一の超伝導特性を示した。

これらに加えて、更に、新たに本手法を用いて作製した別の MgB_2 薄膜から試料を切り出し、同様の評価を行ったところ、これらの試料において T_c^{on} 、及び磁化の温度依存性が極めてよく一致する結果が得られた (図 2.29、及び図 2.30)。即ち、基板内挿型反応合成法により熱処理過程を行うことにより前駆体薄膜に対する均熱性を確保し、これによって同じ前駆体薄膜から作製を行った MgB_2 薄膜では、面内方向の特性に分布のない、極めて均質な超伝導特性を実現することを可能としたことになる。

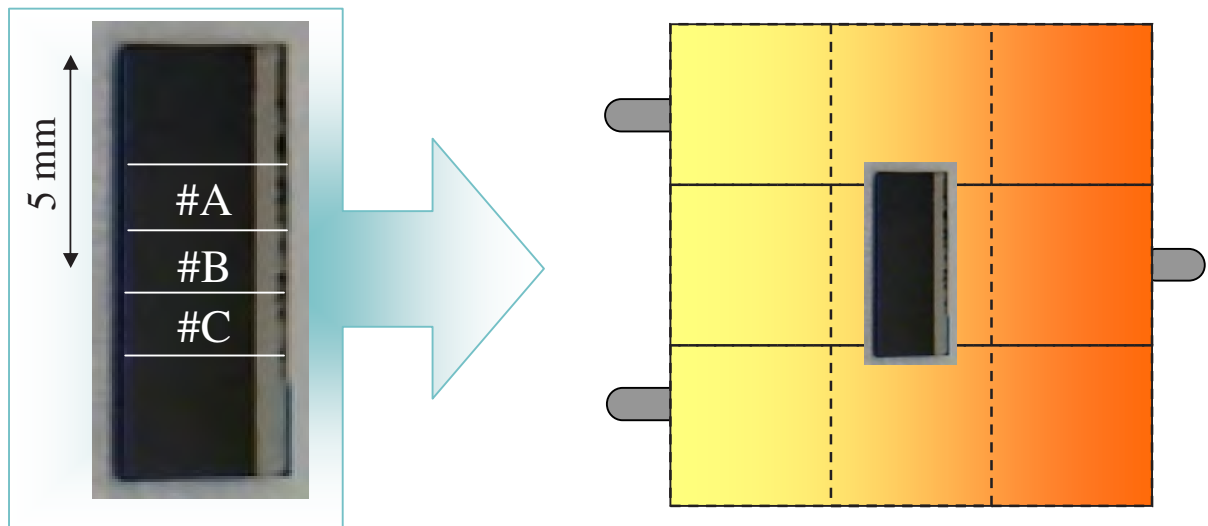


図 2.27 基板内挿型熱処理手法を用いて作製した MgB_2 薄膜の膜写真 (1) と前駆体膜設置の模式図

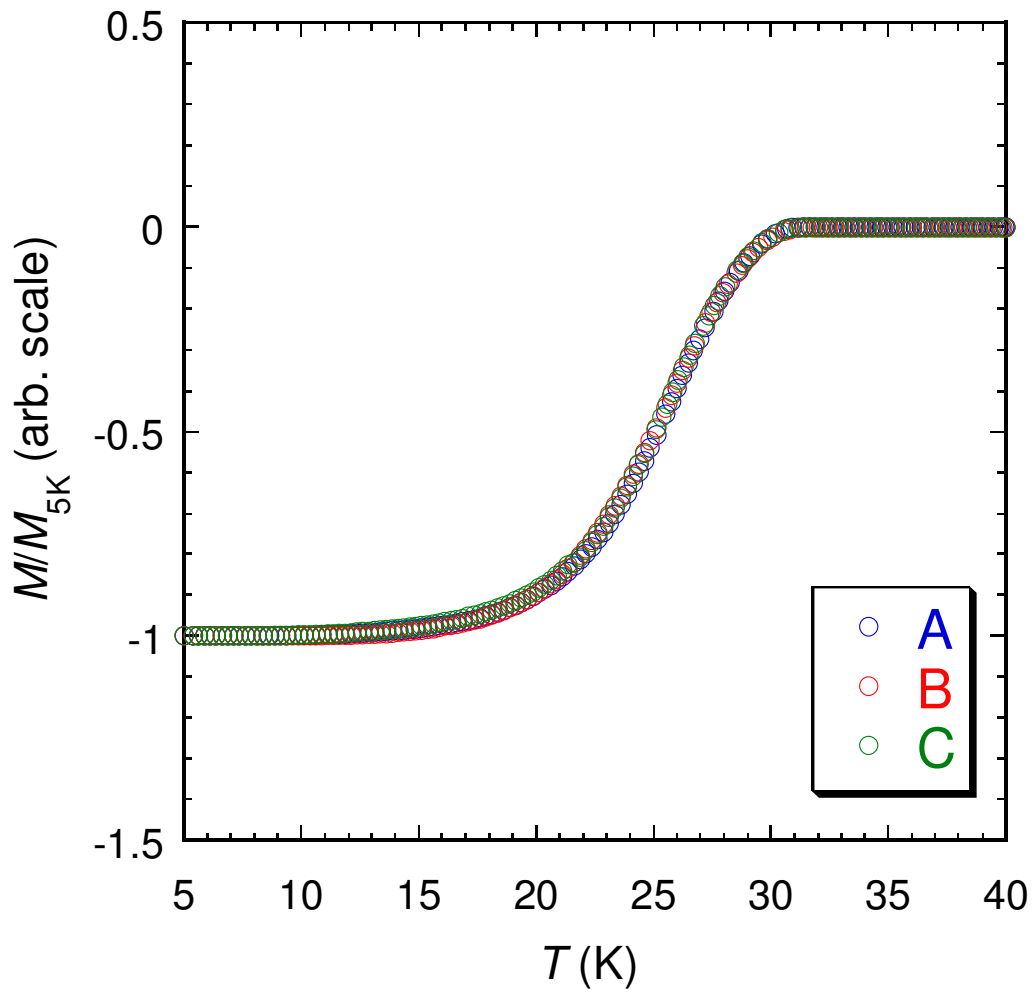


図 2.28 基板内挿型熱処理炉を用いて作製した同一 MgB_2 薄膜から切り出した隣り合う試料 A、B、C の磁化の温度依存性 (1)

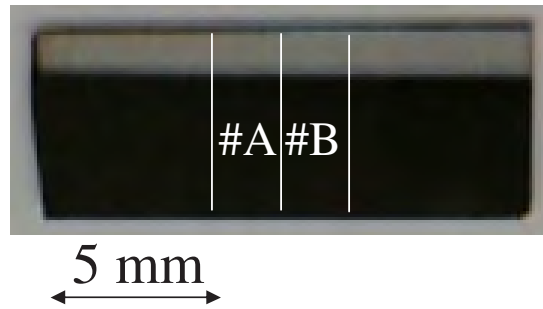


図 2.29 基板内挿型熱処理手法を用いて作製した MgB_2 薄膜の膜写真 (2)

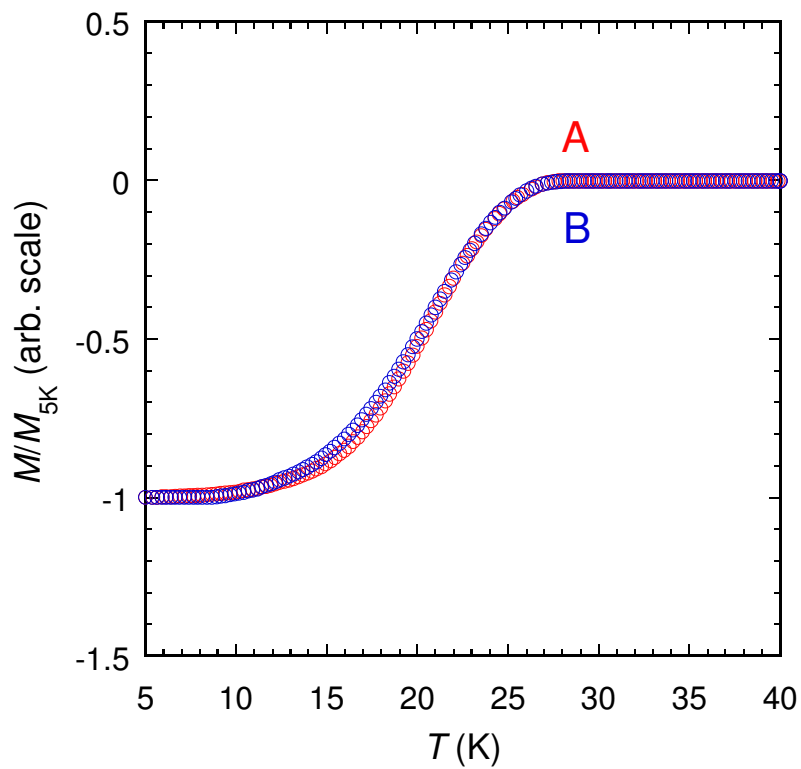


図 2.30 基板内挿型熱処理炉を用いて作製した同一 MgB_2 薄膜から切り出した隣り合う試料 A、B、C の磁化の温度依存性 (2)

基板内挿型熱処理方式の提案により、膜面方向に均質な MgB_2 薄膜の作製方法は確立した。残す課題は、本熱処理手法を用いての、より良質な MgB_2 薄膜作製条件を得るための好適な熱処理条件の探索となる。

そこで本研究では、次に、熱処理温度の違いによる MgB_2 薄膜の超伝導特性の違いについて評価を行った。熱処理温度は、 650°C 以上の温度である必要性が前小節の結果によって示されている。そこで、 665°C 、 675°C 、 680°C 、 690°C の四つの熱処理温度にて MgB_2 薄膜の作製を行い、これにより得られる超伝導特性の評価うこととした。熱処理温度保持時間は全て 15 分間で統一し、実験を行った。それぞれの熱処理条件の模式図を図 2.31 に、得られた MgB_2 薄膜試料における磁化の温度依存性を図 2.32 に示す。図 2.32 より、 $665 - 690^\circ\text{C}$ のいずれの熱処理温度で熱処理を行った場合においても、 $T_c^{\text{on}} = 30 \text{ K}$ を超える超伝導特性を示した。本手法もちいることにより、比較的良好な MgB_2 薄膜を安定して作製が可能であることが確認される。しかしながら、一方、熱処理温度の違いは、各試料における T_c に現れていなく、実験を行った四つの熱処理温度に関して、特別な差異はないものと言える。尚、各試料における反磁性磁化の体積比率の違いは、現段階においては薄膜試料の体積計算の際の微小な誤差に起因するものと考えている。

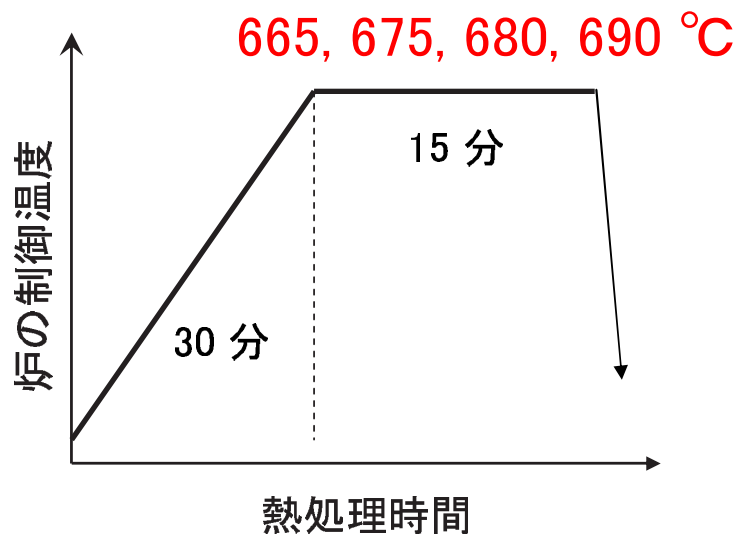


図 2.31 異なる熱処理温度により MgB_2 薄膜の作製を行った際の熱処理条件の模式図

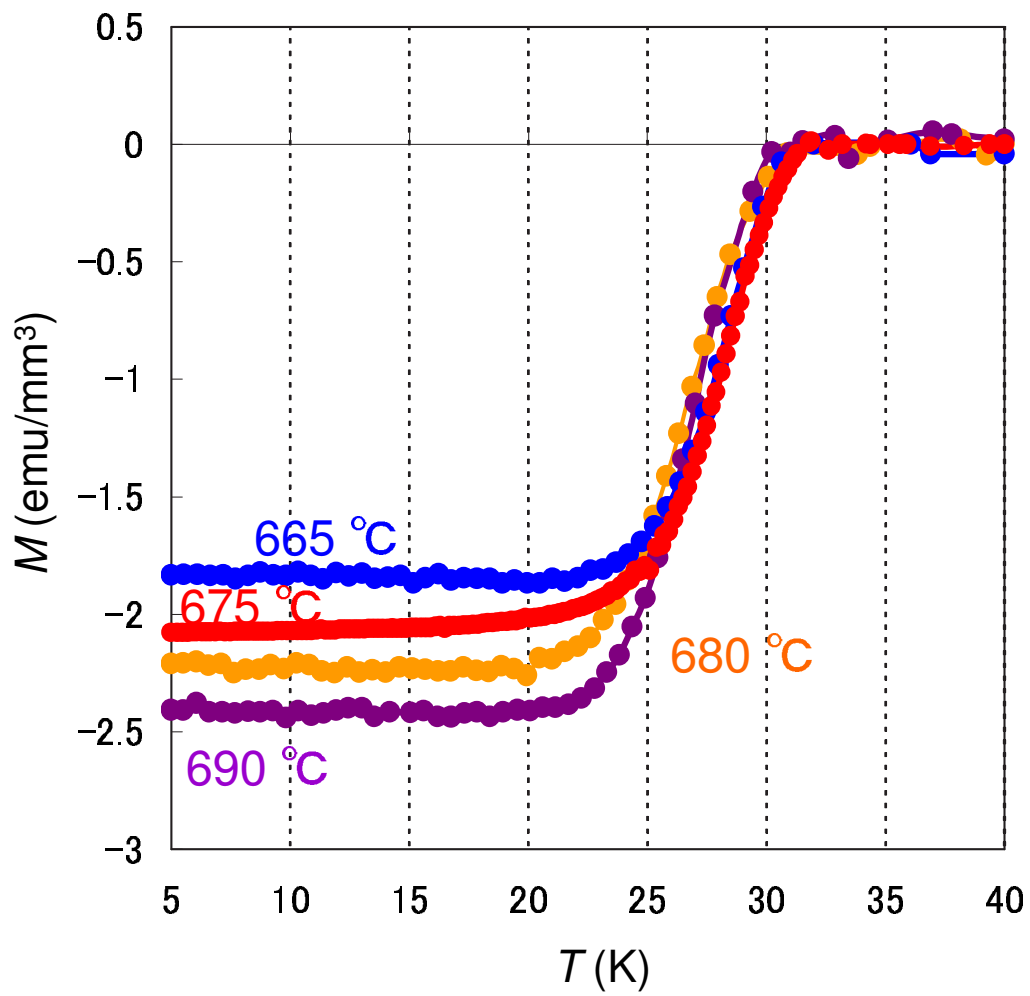


図 2.32 異なる熱処理温度により得られた MgB_2 薄膜の磁化の温度依存性

次に、熱処理温度保持時間について、最適成膜条件の検討を行ない、熱処理温度を 665°C とし、温度保持時間を 15 分、及び 20 分とした際に得られた MgB_2 薄膜の磁化の温度依存性について評価を行った。図 2.33 に本実験における熱処理条件の模式図を、図 2.32 に、得られた MgB_2 薄膜の磁化の温度依存性を示す。20 分間の熱処理温度保持時間を用いて作製した MgB_2 薄膜は、15 分間のものの T_c^{on} から低下し、約 3 K 程度の差異が見られることが確認された。これは、温度保持時間の超過のために MgB_2 薄膜に化学量論組成比からのずれが生じ、このため、 T_c^{on} の低下につながったものと考えられる。

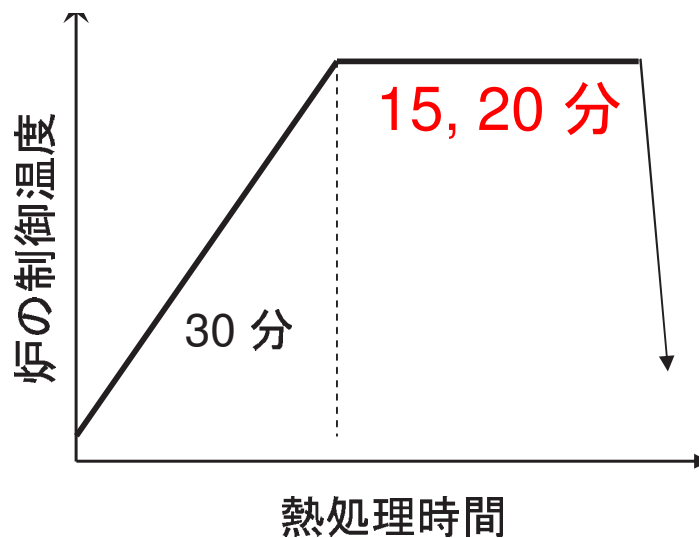


図 2.33 異なる熱処理温度保持時間により MgB_2 薄膜の作製を行った際の熱処理条件の模式図

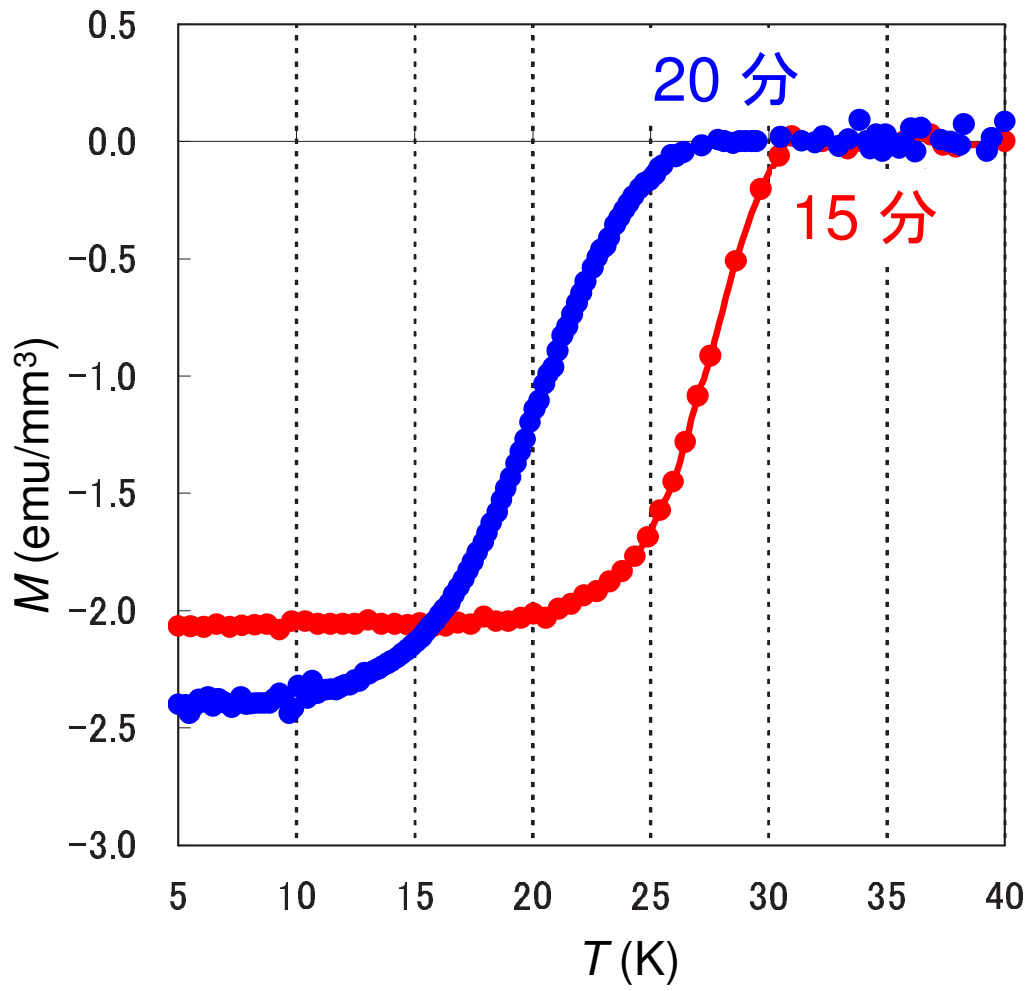


図 2.34 異なる熱処理温度保持時間により得られた MgB_2 薄膜の磁化の温度依存性

以上の実験結果に示したように、前駆体薄膜の均熱性と、熱処理温度の安定性を実現した熱処理手法を用いて実験を行うことにより、Mg : B の組成比が 3 : 2 の前駆体薄膜を、665-690°C で 15 分間熱処理を行うことで、 T_c が 30 K を超える良質な薄膜を、均質、且つ安定して作製できる手法が確立された。

図 2.35 に、本研究で確立された熱処理条件を用いて作製した MgB_2 薄膜の臨界電流密度の磁場依存性を示す。図 2.35 より、4.2 K、8 T で 1×10^6 A/cm² を超える値を示している。これは世界トップレベルの J_c 値であり、このような MgB_2 薄膜を安定的に作製できる手法が確立された。

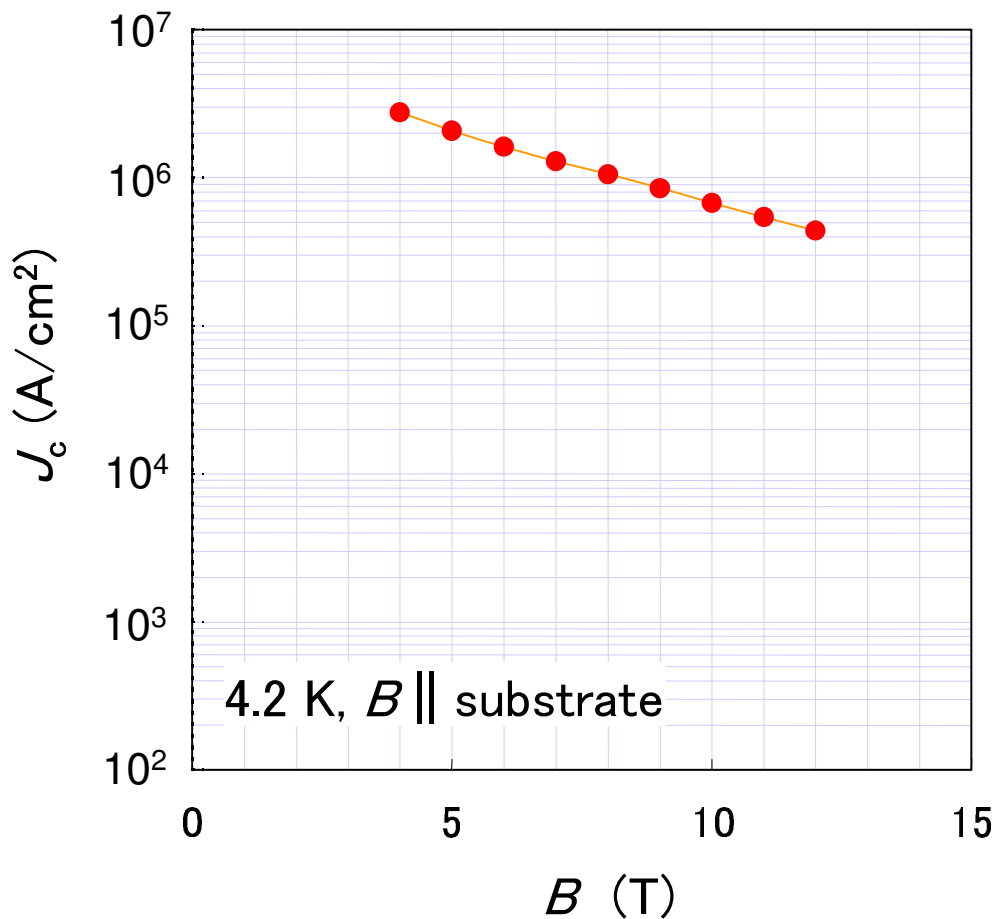


図 2.35 本研究で確率した熱処理条件を用いて作製した MgB_2 薄膜の臨界電流密度の磁場依存性

2.4 まとめ

本章では、パルスレーザー蒸着 (PLD) を用いた Two-step プロセスによる薄膜作製手法の確立、及び、良質な MgB_2 薄膜を安定して作製することのできる条件の確立を行った。

PLD を用いた Two-step プロセスによる薄膜作製の各段階、即ち、前駆体薄膜の作製、及び熱処理過程の二つについて、良質な MgB_2 薄膜を得るための作製条件について、詳細な条件検討を行った。その結果、先ず、均質、且つ好適に組成の制御された前駆体薄膜を再現性良く作製することを可能とした。本研究で取り上げた MgB_2 薄膜の作製手法では、熱処理中の前駆体薄膜の組成は常時変化する非平衡状態にあり、このため、熱処理条件の決定が非常に困難であるという克服すべき難点を有している。そこで本研究では、異なる二つの熱処理手法を用いて MgB_2 薄膜の作製を行うことにより、安定した熱処理環境の実現と、再現性よく良質な薄膜試料を得ることができる作製条件の確立を可能とした。第一の熱処理手法は、前駆体薄膜の抵抗値を測定しながら熱処理を行う手法である。物質は各々、温度、相、その他様々な環境変数に依存して異なる抵抗値を示す。本手法は、熱処理を施すことによってマグネシウムと硼素からなる前駆体薄膜が MgB_2 に変化する過程を、抵抗値の変化から把握し、適切な熱処理条件を決定するに当たっての指針を得るものである。本手法を用いて前駆体薄膜における熱処理中の抵抗値の挙動を詳細に評価することで、マグネシウムの融点 (650°) 以上の温度領域において、 MgB_2 の合成反応が急速に進行されることを明らかにした。更に、前駆体薄膜への均熱性と熱処理温度の安定性を実現した手法を用いて MgB_2 薄膜の作製を行うことにより、 $\text{Mg} : \text{B}$ の組成比が 3 : 2 の前駆体薄膜を $665 - 690^\circ$ で 15 分間熱処理を行うことにより、超伝導転移温度 T_c が 30 K を超え、且つ、均一で良質な MgB_2 薄膜を安定して作製できることを可能とした。又、同条件で MgB_2 薄膜を作製することにより、温度 4.2 K、外部磁場 8 T の環境下において、臨界電流密度 J_c が $1 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ を超える世界トップレベルの MgB_2 薄膜を安定的に作製することを可能とした。

第3章 局所的薄膜特性評価

前章で述べたように、本手法で作製された MgB_2 薄膜は、面内方向に均質な薄膜である。図 3.1 のように、薄膜の方向を定義した。基板に平行な方向を面内 (幅・長手) 方向、基板に垂直な方向を厚み方向とする。“均質”とは、検討を行う物質のどの部分をとってもむらがなく、性質・状態が同じことを指すので、本来ならば厚み方向においても検討を行わなければならない。しかし薄膜は、図 3.2 に示すように膜厚が非常に薄く、また、薄膜は非常に薄いため一度作製された薄膜の表面を均等に削っていくことは非常に困難なことから、一般的に厚み方向に特性の分布は存在しないとみなされており、これまで厚み方向への特性分布を検討した研究例は存在しない。

図 3.3 に、本手法で作製した前駆体薄膜の組成比と、その前駆体薄膜に熱処理を施して得られた MgB_2 薄膜の組成比の変化を示す。マグネシウム過剰な組成を持つ前駆体薄膜に熱処理を施すことで、マグネシウム組成比が減少していることが分かる。この結果は、前駆体薄膜は熱処理を施されることで、マグネシウムが酸素と反応して MgB_2 相が生成し、過剰なマグネシウムは薄膜表面から蒸発していることを示している。つまり、 MgB_2 合成反応中における膜外へのマグネシウムの蒸発が薄膜内部にマグネシウム濃度分布を引き起こし、その濃度分布に起因する厚み方向の特性分布が懸念される。図 3.4 に、マグネシウムの蒸発に起因する薄膜内部のマグネシウム濃度分布予想模式図を示す。基板からの距離 - マグネシウムの濃度で描いた曲線のように、薄膜表面でマグネシウムの濃度が薄く、内部になればなるほど、マグネシウム濃度が濃くなるのではないかと推測される。よって本章では、薄膜を 100 nm 毎に ± 10 nm 以下の精度で均等に削る手法を確立することによって、PLD Two-step 法を用いて作製した薄膜の厚み方向の特性の分布について評価を行った。

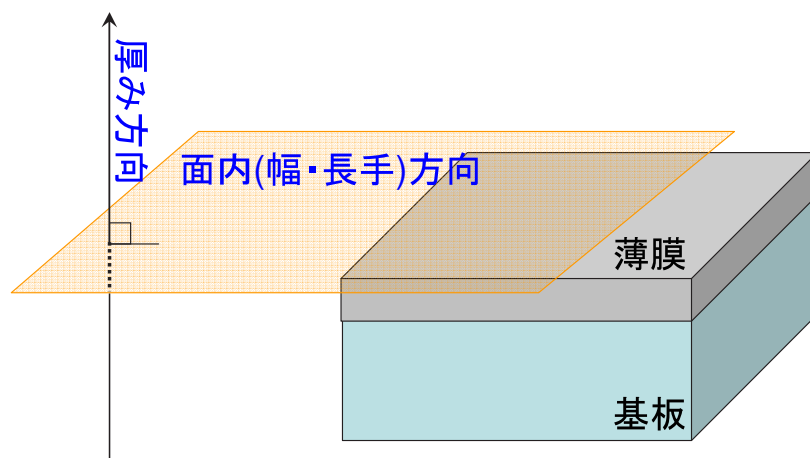
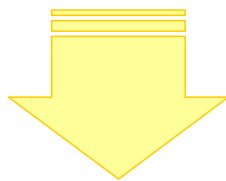
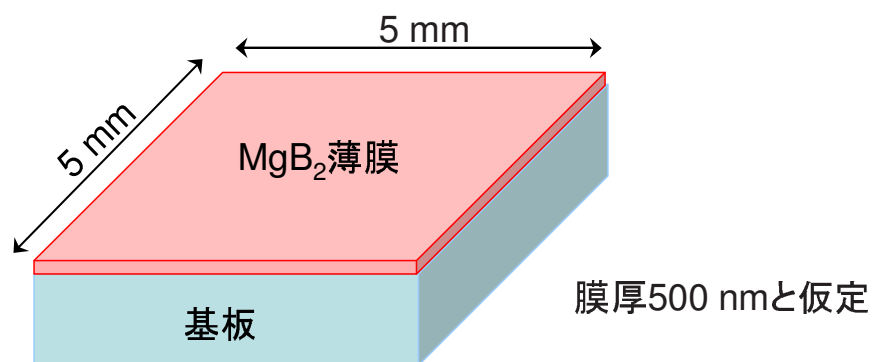


図 3.1 薄膜における方向の定義



膜厚は膜幅の**1/10000**



図 3.2 MgB₂ 薄膜の膜厚と膜幅の対比

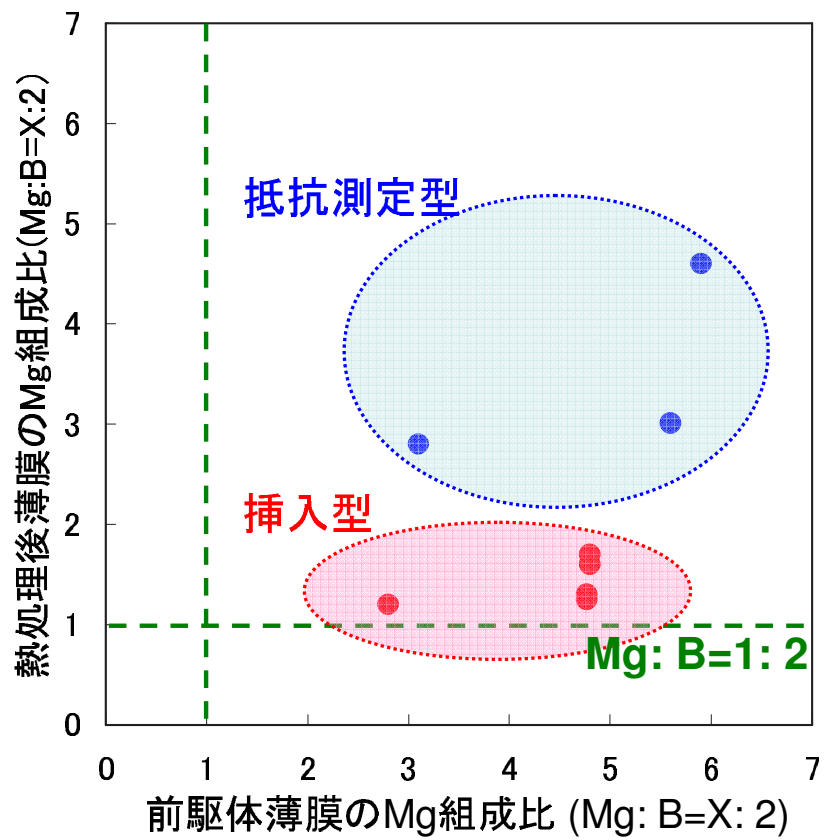


図 3.3 前駆体薄膜から超伝導薄膜への組成の変化

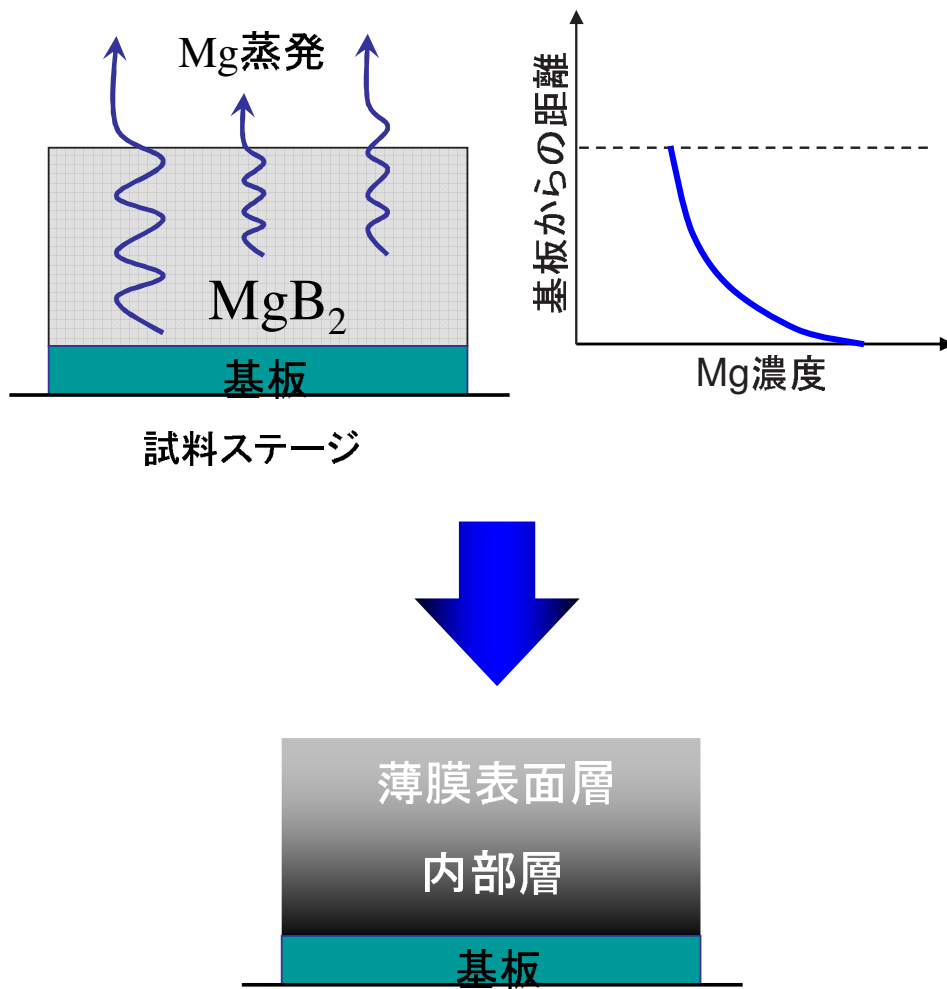


図 3.4 マグネシウムの蒸発に起因する薄膜内部のマグネシウム濃度分布予想模式図

3.1 局所特性評価方法

PLD Two-step プロセスにより作製した MgB_2 薄膜を、数段階に分けて厚み方向に削っていき、各段階ごとに直流四端子法を用いて、電気抵抗率測定、並びに 20 K、磁場中での臨界電流特性の評価を行うことによって、同一試料内部における超伝導転移温度の局所的变化と、臨界電流密度の分布を調べた。図 3.5 に、局所評価方法を単純化した模式図を示す。

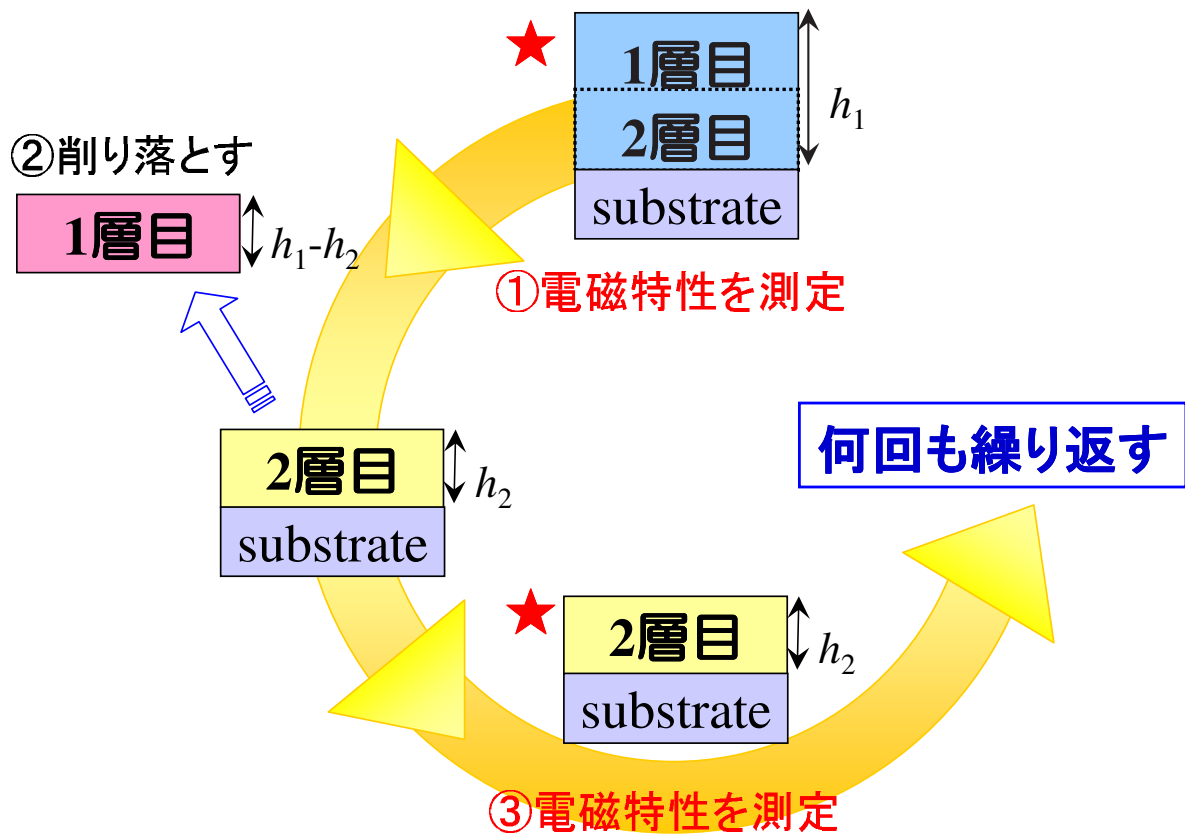


図 3.5 局所評価方法を単純化した模式図

3.1.1 試料調整方法

試料加工には、アルゴンイオンミリングと精密研磨フィルムを使用した。

第一段階として、 MgB_2 薄膜の超伝導特性を直流四端子法を用いて評価するために、フォトリソグラフィ法を用いたマイクロパターニングと、アルゴンイオンミリングによるドライエッチングを用いて、100 - 200 μm 程度の線幅を持つブリッジ型試料の作製を行った。図 3.6 にアルゴンイオンミリング装置を、図 3.7 にドライエッチングによって薄膜試料上に作製したブリッジ写真と 25 μm のアルミニウム線で試料へ配線を行った後の写真を示す。

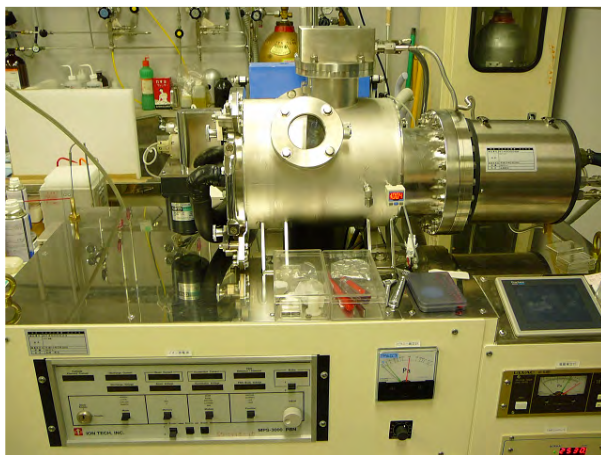


図 3.6 アルゴンイオンミリング装置の外観

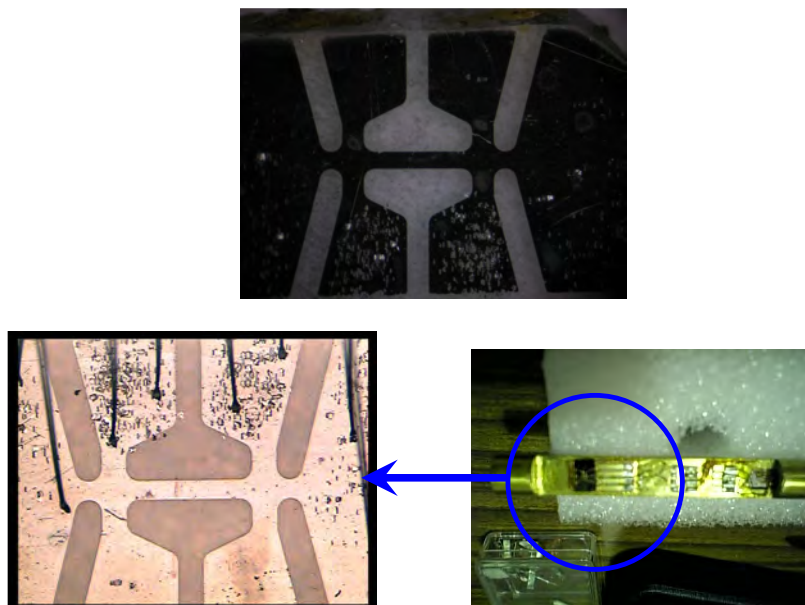


図 3.7 ドライエッチングによって薄膜試料上に作製したブリッジ写真、及び、25 μm のアルミニウム線で配線を行った後の試料写真

以下、パターニングの詳細について述べる。MgB₂ 薄膜にパターニングを行うにあたり、フォトレジストの塗布前に、予め加熱による薄膜表面の乾燥を行った。これには定温乾燥器 (東京硝子器械: FO-30W) を使用し、温度 60°C にて 10 分間の加熱を行った。試料のマスクには、20cp の AZ-1500 フォトレジスト (MicroChemicals 社) を使用し、スピンコーター (MIKASA: 1H-D3) を用いて塗布を行った。レジスト塗布では、まず試料を 1000 rpm にて 10 秒間回転させ、その後 4000 - 5000 rpm に速度を上げた状態で 60 秒間回転させる二段階方式にて行った。これにより得られるレジスト膜の厚さは、約 1 - 1.5 μm である。レジスト塗布を行った試料は、定温乾燥器にてプリベーク (温度 100°C, 10 分間) を行った。

レジストの露光にはマスクアライメント装置 (MIKASA: MA-20) を用い、抵抗測定用パターンが描画された 4inch エマルジョンマスクにて行った。この際、露光時間は 4 - 6 秒とした。これを現像液 (MicroChemicals 社: AZ-1500 developer) におよそ 60 秒間ディップすることでレジストパターンが得られ、最後に温度 120° にて 10 分間ポストベークを行うことにより、得られたパターンの定着を行った。

レジストパターンの描画を行った MgB₂ 薄膜試料のエッチングは、Ar イオンミリング装置 (IONTECH 社: MPS-3000) を用いたドライエッチングにて行った。Ar イオンミリングを用いた際の MgB₂ 薄膜のエッチングレートは、膜質によってそれぞれ異なるが、およそ 100 - 150 Å/min であり、膜厚 3000 Å 程度の MgB₂ 薄膜について、フォトレジストにより保護されたブリッジ以外の部分を完全にエッチングするためには、通常、約 40 分の Ar イオンミリングを行う。硝酸を用いたウェットエッチングについても試行をしたが、エッチング液として濃硝酸を用いた場合、エッチング領域と残したい MgB₂ パターンとの境界に大きな結晶粒が存在した場合、結晶粒周囲への濃硝酸の染み込みにより、レジストパターンに従わず、試料が溶け落ちてしまった。希硝酸を使用した場合、長時間、試料をエッチング液に浸す必要があるが、境界部分から溶液の侵食が起こりブリッジパターンを崩してしまった。又、MgB₂ と基板との界面付近では、MgB₂ のエッチングレートが遅く、浸しておくだけでは薄膜が溶け残ってしまい、長時間のエッチングを行うと硝酸溶液がパターン内部にまで染み込みが起きたため、短時間で処理しなくてはならなかった。そのため、超音波洗浄機を利用する必要性が生じたが、超音波戦場による振動のためにグレインの機械的な脱落などが発生した。以上のような理由のため、硝酸による PLD-MgB₂ 薄膜のウェットエッチングは、不相当であるとの判断をした。

以上の工程により得られた試料に対し四端子測定を行うため、ワイヤーボンダ (Kulicke & Soffa Industries 社: Model4523) による Al 線のボンディングによる端子付けを行った。Al 線には φ25 μm のものを使用した。このようにして得られた MgB₂ 薄膜試料の写真を図 3.7 に示す。本研究では、一度端子付けを行って抵抗率の温度依存性と臨界電流の磁場依存性を測定した後、再度、膜を削って端子を付け直す必要がある。通常行われている金あるいは銀ペーストを用いた端子付けを行った場合、一度端子を付けた薄膜では、膜厚の制御、及び、清浄な膜面への再端子付けが困難となるが、ワイヤーボンダによるボンディングでは、容易にこれらの工程を行うことが可能である。また、実験に用いたパターンは、端子の幅、端子間の間隔が非常に狭く、ペーストによる端子付けの場合、不慮の接触等、人為的ミスが生じやすい。一方で、ボンディングは端子間が接触する危険性が低く、狭い範囲への端子付けが非常に容易で、接触抵抗も低いという長所がある。

次に、厚み方向への薄膜研磨方法について説明する。研磨には、アルゴンイオンミリングと精密研磨フィルムによる手研磨を併用した。アルゴンイオンミリングは、次に測定を行う段階まで大幅に薄膜の厚さを削るために、精密研磨フィルムは、薄膜表面の凹凸を平滑化するために用いた。

図 3.8 に、PLD を用いて Two-step プロセスによって作製した MgB_2 薄膜の SEM による表面状態観察結果、及び、薄膜断面の模式図を示す。薄膜表面には、微小な凹凸に混じって、SEM 画像でも確認できる幅 $1 \mu\text{m}$ 前後、平均薄膜表面からの高さ 250 nm 前後の凸凹が存在していることが分かる。アルゴンイオンミリングは、基本的にミリング時間によって一定のレートで一様に試料を削る。従って表面が凸凹な場合には、その凸凹を反映したまま試料を削っていく。厚み方向の特性分布を評価するためには、基板に対して平行な状態を保ったまま厚みを低下させることができなくてはならない。このため、まずは精密研磨フィルムを用いて薄膜表面に存在する大小の凸凹を取り除き、膜表面の平滑性を確保し、この後にアルゴンイオンミリングによって膜を削る必要があった。

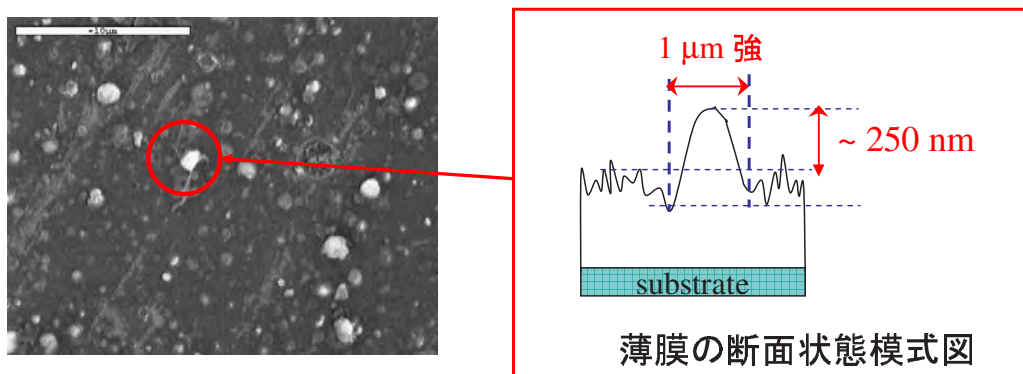


図 3.8 PLD を用いて Two-step プロセスによって作製した MgB_2 薄膜における膜表面の SEM 観察像結果及び薄膜断面の模式図

図 3.9 に精密研磨フィルムによって表面を研磨した後の膜表面 AFM 像を、また、図 3.10 にそのときの触針式段差計による薄膜断面プロファイルを示す。研磨作業は、指で軽く基板を押さえながら、これを直線的にスライドさせ、数分ほど繰り返す。精密研磨フィルムには、粒度 $0.1 - 0.3 \mu\text{m}$ (3M: 酸化アルミニウム) のものを使用した。図 3.9 の AFM 像より、精密研磨フィルムを用いて研磨を行うことによって、薄膜表面の平滑性が改善されていくことが確認できる。また、図 3.10 の薄膜断面プロファイルより、薄膜表面の平滑性は、凹凸にして $\pm 10 \text{ nm}$ 以下まで向上していることが確認できる。

研磨時間(短)

(長)

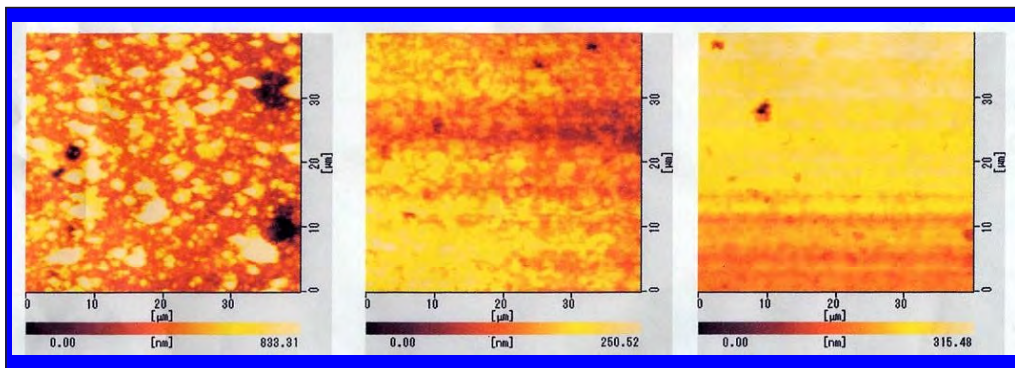


図 3.9 精密研磨フィルムを用いて薄膜表面の研磨を行った後の膜表面の AFM 像

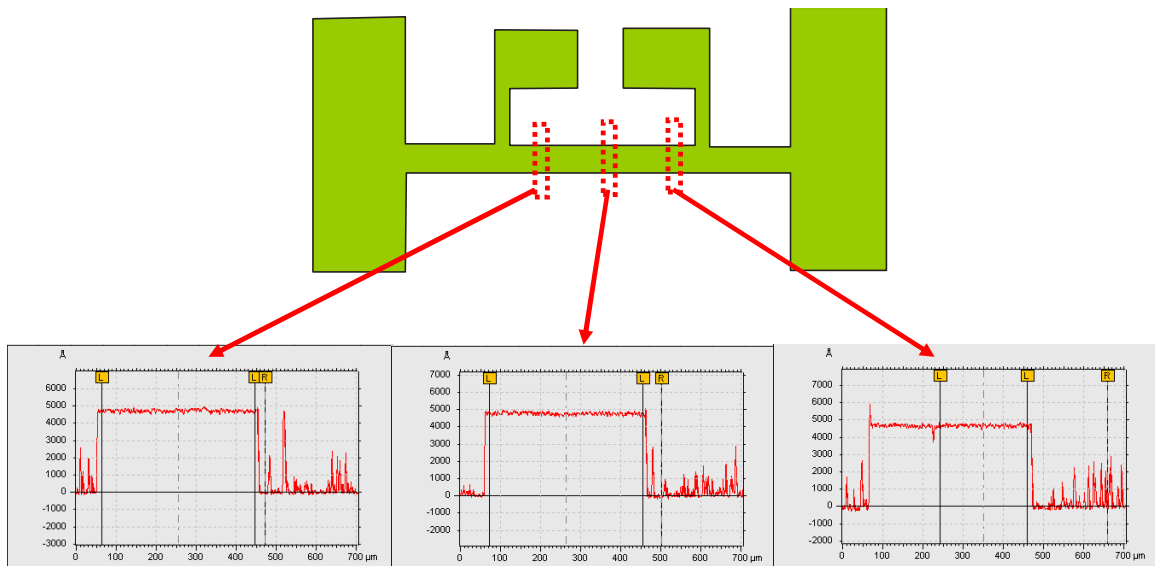


図 3.10 さらに精密研磨フィルムで手研磨を行った膜における電圧端子間の断面プロファイル

また図 3.11 に、一度表面研磨を行った後に、再び5分間のアルゴンイオンミリングを行った試料の断面プロファイルを示す。再びアルゴンイオンミリングを行った後の薄膜の平滑性は、約 ± 25 nm であった。アルゴンイオンミリングの説明部分で述べたように、アルゴンイオンミリングは、ミリング時間に従って一定のレートで試料を削ることができる。実際に使用した薄膜は SEM 像でも確認したように表面には大小の凸凹があり、内部にも形状や組成等、質の異なる結晶粒が混在しているものと思われる。薄膜表面が再エッチングを行う前と比較して滑性が低下しているのは、表面の場所に依存して多少の硬軟の違いがあり、これがミリングによるエッチングレートの違いに現れているためと考えられる。凸凹の高低差が ± 25 nm でも、一般的には十分平滑であると考えられるが、本研究の目的は膜厚方向における特性の分布を明らかにすることであり、詳細に特性の分布を示すためには、100 nm 以下のオーダーで薄膜厚の制御を行う必要がある。正確な薄膜厚の制御を行うにあたり、アルゴンイオンミリングを用いて目的とする膜厚分のミリングを行い、表面の細かい凸凹を精密研磨フィルムによって平滑に削るという方法を採用した。特性評価を行う膜厚は、精密研磨フィルムによる表面研磨を行った後、触針式段差計を用いて膜厚測定を行った値とした。

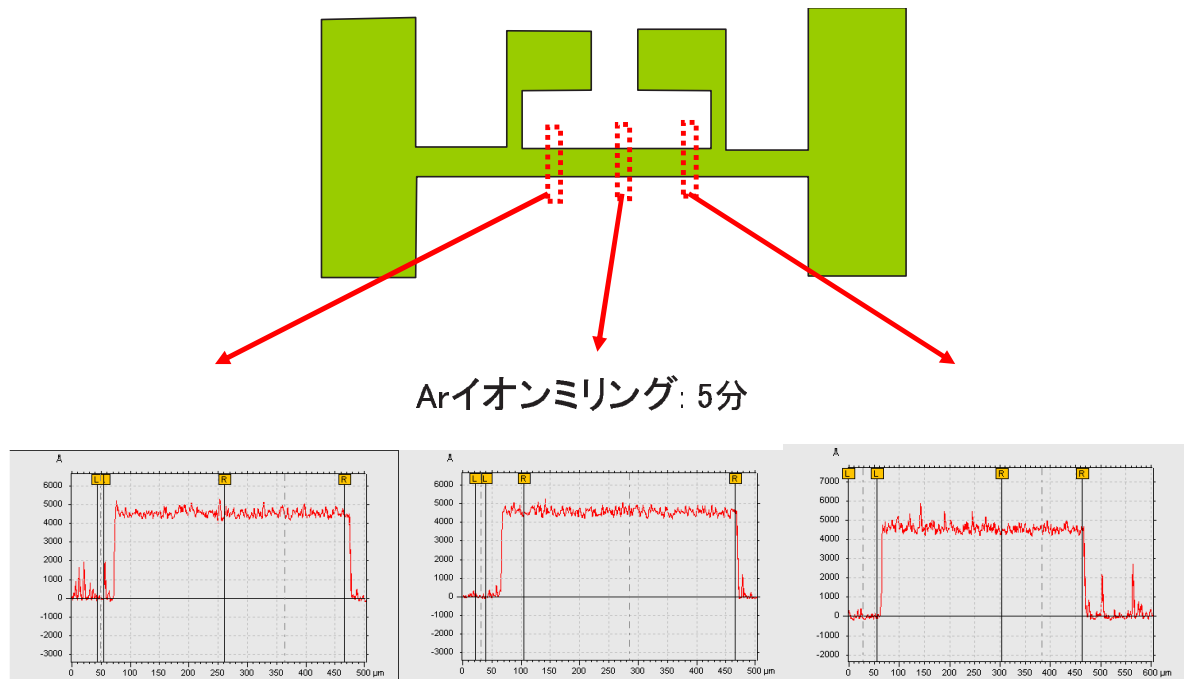


図 3.11 図 3.10 に、再び5分間のアルゴンイオンミリングを行った試料の電圧端子間の断面プロファイル

3.1.2 測定方法

測定は、定電流印加による直流四端子法で行っている。試料の電気抵抗測定は、主に Quantam Design 社 MPMS-XL のシーケンスプログラムを用いた自動計測制御にて行い、External Device Control (EDC) によって、プログラミング言語 Delphi (Boland 社) を用いて記述、及びコンパイルされた DLL ファイルを読み込み、MPMS-XL 標準装備以外の外部計測機器を制御することで行った。電流印加にはソースメーター (Keithley: Model 2400) を使用し、ナノボルトメーター (Keithley: Model 2182A) を用いて電圧端子間に誘起される電圧の測定を行った。また、臨界電流特性の評価には、LabView (National Instruments 社) を利用した半自動計測を行い、定常温度-定常磁場の下、手動にてソースメーターの印加電流を増加させ、リーク電流も含めた正確な印加電流と誘起電圧の値を、マルチメーター (Keithley: Model 2000) とナノボルトメーターを用いて高速読込することにより行った。

電気抵抗測定のためのインサート治具には、当初、外部発注による測定用プローブを用いて測定を行っていたが、サンプルステージに材料としてベークライトが使用されているために熱伝導が非常に悪く、試料を熱的に平衡な状態で温度掃引を行うためには多大な時間を浪費すること、又、使用できる端子数が少なく、測定が行える試料を一つしか設置できないこと、更には高価外注品であるが故に改良が行えない等の問題が存在したため、自製の測定用プローブを作製し、これを用いて実験を行った。図 3.12 は、今回の測定に際して、新たに作製した電気抵抗測定用のプローブ先端写真である。本プローブにおいては、サンプルステージには真鍮製のものを製作し、これを使用した。銅製、特に無酸素銅のステージ用いた場合、より良い熱伝導を得ることが可能となるが、磁場掃引時に誘導電流による発熱が多くなる。又、銅は概して軟らかく、数 mm 程度の薄い形状に加工する場合、機械的な加工では厳しくなる。そこで本プローブでは熱伝導、機械加工性に優れた真鍮を用いることとした。本プローブでは、厚さ 1 mm 程度のサンプルステージを挟んで表裏対称に二つの試料を設置し、同時測定することが可能である。測定に当たっては、ソースメーター、ナノボルトメーターを各々二台、同時制御をし、Delphi によるプログラムコードの再編集と DLL の再構築を行った。本プローブの作製により、大幅な実験効率の向上、並びに測定時間の短縮が可能となった。



図 3.12 電気抵抗測定用のプローブ先端写真

3.1.3 解析方法

各膜厚において電磁特性を測定した結果を、層毎の結果に換算し直すことで厚み方向の特性変化について評価を行った。図 3.13 に、本薄膜を“層”の概念によって模式化した図を示す。

第 2 章から、PLD を用いて Two-step プロセスによって作製した MgB_2 薄膜は、面内方向に均質であることが確認されている。このことから厚み方向に電流は流れないと考えられる。これはホイートストンブリッジの平衡条件を用いて説明することが出来る。図 3.14 に、本薄膜を 2 層、4 部分からなる薄膜であると仮定したときの回路図を示す。本薄膜を 1 層が 2 ブロックの上下 2 層からなる薄膜であるとし、それぞれの部分の抵抗値を $R_{(1A)}$ 、 $R_{(1B)}$ 、 $R_{(2A)}$ 、 $R_{(2B)}$ とする。検流計を G とする。ホイートストンブリッジの平衡条件より

$$R_{(1A)}R_{(2B)} = R_{(1B)}R_{(2A)} \quad (3.1)$$

が成り立つとき B、C は等電位であり、BC 間の抵抗に関係なく、BC に電流は流れない。PLD を用いて Two-step プロセスによって作製した MgB_2 薄膜は、面内方向に均質であることから、

$$R_{(1A)} = R_{(1B)} \quad (3.2)$$

及び

$$R_{(2A)} = R_{(2B)} \quad (3.3)$$

であると考えることができ、(3.1) 式を満たしていることが分かる。従って、BC 間の抵抗は無視することができるため、図 3.13 に示したような並列回路として簡略化して考えることが可能となる。

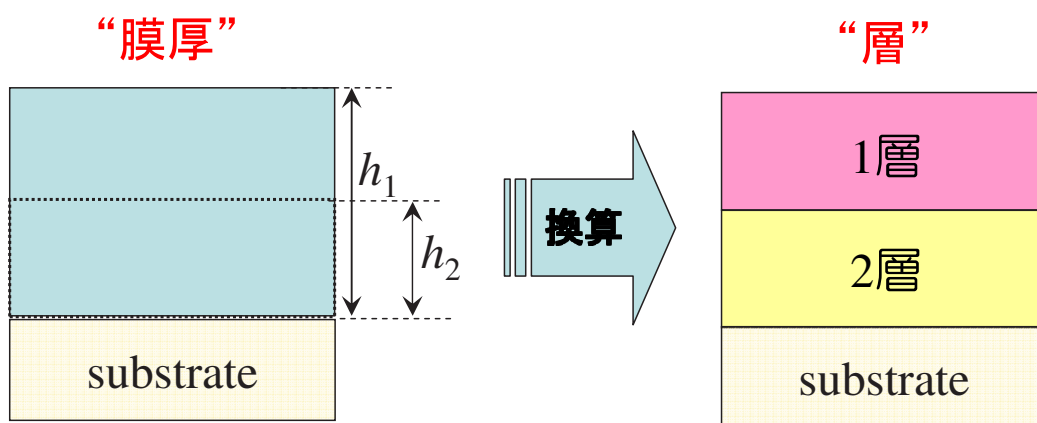


図 3.13 PLD を用いて Two-step プロセスによって作製した MgB_2 薄膜における “層” の概念を模式化した図

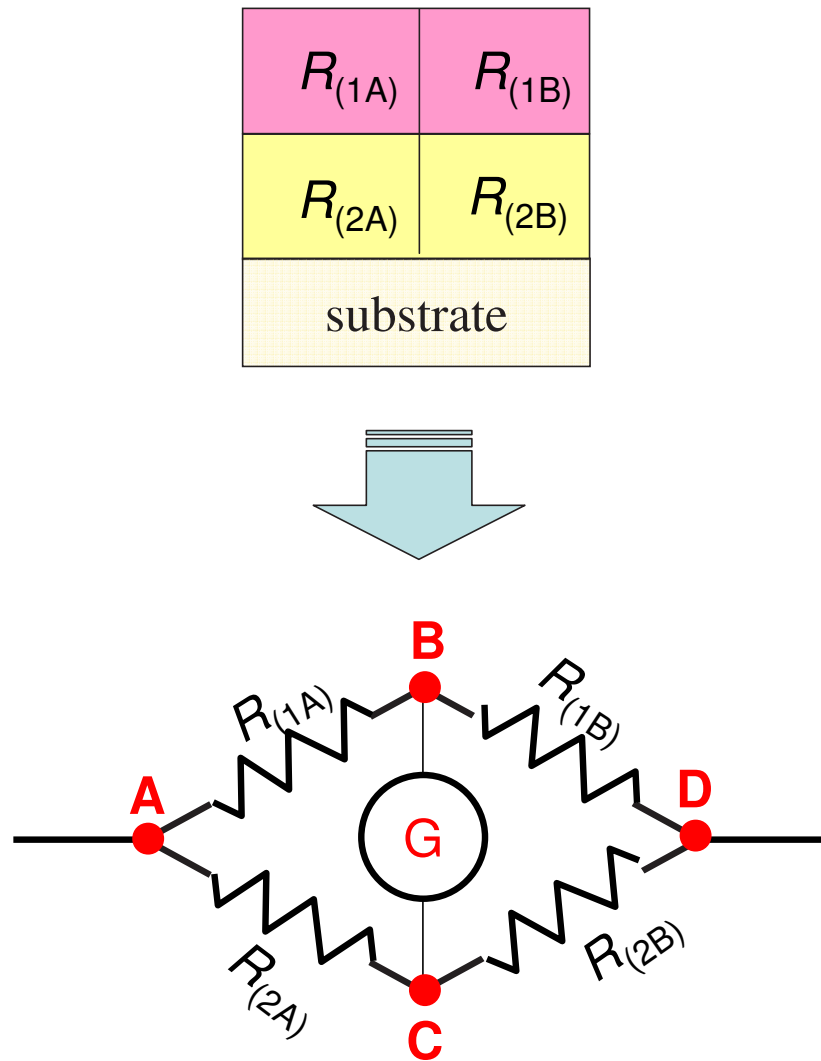


図 3.14 本薄膜を 2 層、4 部分からなる薄膜であると仮定たときの回路図

実際に各膜厚で得られた電気抵抗率測定の結果を、層毎の結果に換算する方法について記述する。図 3.15 に、本薄膜を各層からなる並列回路であるとみなしたときの回路図を示す。実際に測定した薄膜全体の抵抗値を $R_{(total)}$ 、二層目の抵抗値を $R_{(2L)}$ とし、値を評価したい一層目の抵抗値を $R_{(1L)}$ とする。このとき薄膜の抵抗値は、

$$\frac{1}{R_{(total)}} = \frac{1}{R_{(1L)}} + \frac{1}{R_{(2L)}} \quad (3.4)$$

の式で示すことができ、この式から求める $R_{(1L)}$ の値は

$$R_{(1L)} = \frac{R_{(2L)}R_{(total)}}{R_{(2L)} - R_{(total)}} \quad (3.5)$$

で換算することができる。また抵抗率も

$$\rho_{(1L)} = \frac{R_{(1L)}S_{(1L)}}{l} \quad (3.6)$$

の式を用いて求めることができる。尚、 S は各層における電圧端子間部分の最小断面積、 l は電圧端子間の距離とする。

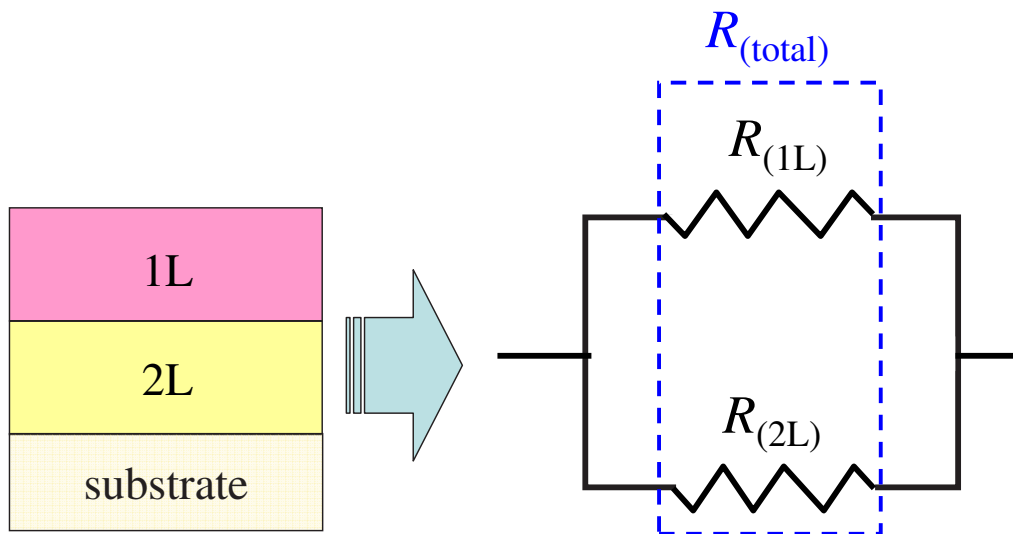


図 3.15 MgB₂ 薄膜を各層からなる並列回路と仮定したときの模式図

各層における T_c の評価法について説明する。実際に測定した薄膜全体の T_c を $T_{c(\text{total})}$ 、二層目の T_c を $T_{c(2L)}$ とし、評価したい一層目の T_c を $T_{c(1L)}$ とする (図 3.16)。

$T_{c(1L)} > T_{c(2L)}$ のとき、 $T_{c(\text{total})}$ を決定する電流パスは一層目の部分に存在すると考えられるため、 $T_{c(\text{total})} = T_{c(1L)}$ とすることができる。実際には、 $T_{c(\text{total})}$ 、及び、 $T_{c(2L)}$ は図 3.17 のような相関が得られる。一方、 $T_{c(2L)} > T_{c(1L)}$ のときには $T_{c(\text{total})}$ を決定する電流パスは二層目の部分に存在すると考えられるため、 $T_{c(\text{total})} = T_{c(2L)}$ ということになる。従って、 $T_{c(\text{total})} > T_{c(2L)}$ の場合のみ $T_{c(1L)}$ の決定が可能である。

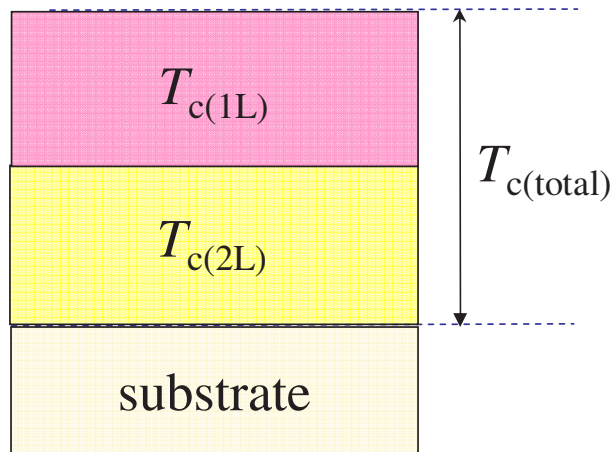


図 3.16 各層における T_c の評価法 (定義)

$T_{c(\text{total})} > T_{c(2L)}$ のとき

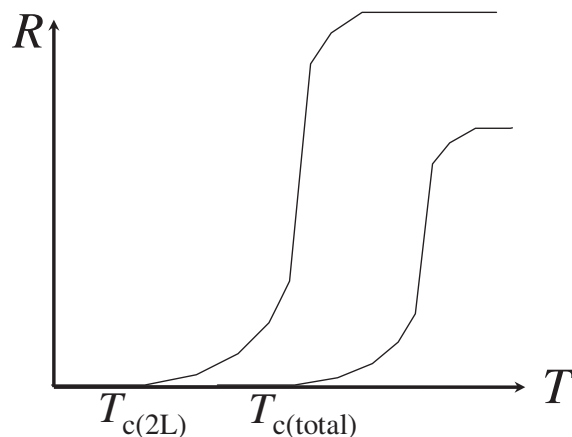


図 3.17 各々の抵抗率の温度依存性の模式図

次に、実際に各膜厚で得られた 20 K における磁場中での臨界電流特性の測定結果を、層毎の結果に換算する方法について記述する。薄膜全体に流れる電流量を $I_{(\text{total})}$ 、二層目に流れる電流量を $I_{(2L)}$ 、評価したい一層目に流れたと考えられる電流量を $I_{(1L)}$ とすると (図 3.18)、 $I_{(\text{total})}$ 、 $I_{(1L)}$ 、及び、 $I_{(2L)}$ は

$$I_{(\text{total})} = I_{(1L)} + I_{(2L)} \quad (3.7)$$

の式で示される。実際に測定を行った薄膜全体での I_c を $I_{c(\text{total})}$ 、二層目の I_c を $I_{c(2L)}$ とし、評価したい一層目の I_c を $I_{c(1L)}$ とすると、実際には、 $T_{c(\text{total})}$ 、及び、 $T_{c(2L)}$ は図 3.20 のような相関を示す。 I_c とは“超伝導体中に抵抗ゼロで流すことができる最大の電流値”を指すことから、(3.7) 式より

$$I_{(1L)} = I_{(\text{total})} - I_{(2L)} \quad (3.8)$$

として $I_{c(1L)}$ を決定することができる。

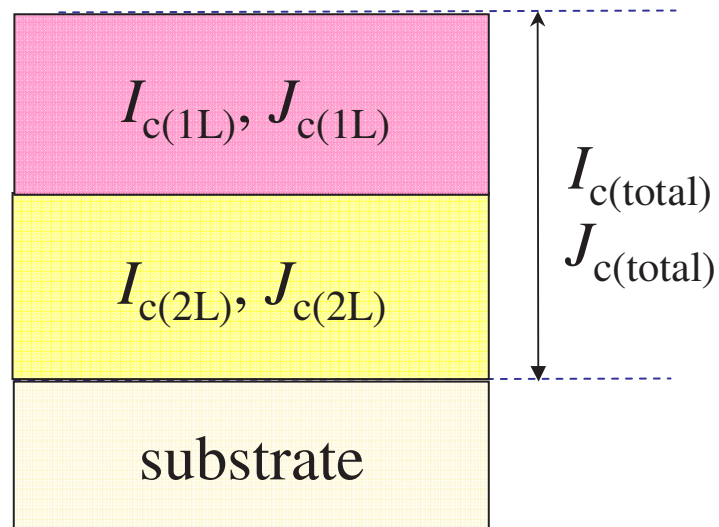
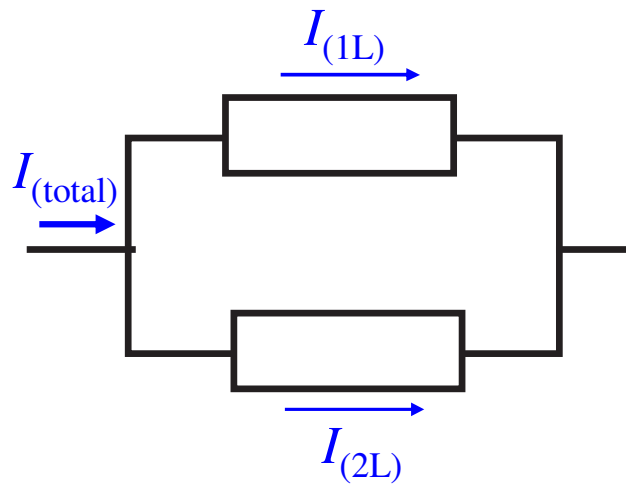


図 3.18 各層における J_c の評価法 (定義)



$$I_{(total)} = I_{(1L)} + I_{(2L)}$$

図 3.19 並列回路における各電流量

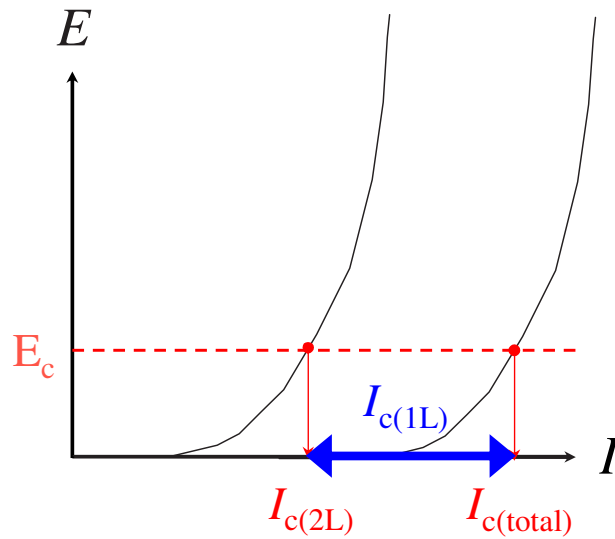


図 3.20 各膜厚における電流-電界特性の相関図

3.2 結果及び考察

前節で説明した評価方法を用いて、PLD を用いて Two-step プロセスにより作製した膜厚 400 nm の MgB_2 薄膜の厚み方向への特性分布について評価を行った。最表面層の凹凸除去のために、精密研磨フィルムにより予め 100 nm の表面研磨を行った。評価に用いた薄膜試料について、前駆体薄膜の熱処理条件は、熱処理温度 664 °C、熱処理温度保持時間 15 min である。薄膜試料上に作製したブリッジ型の電圧端子間距離は 1 mm、ブリッジ幅は 0.2 mm である。

3.2.1 厚み方向における特性分布

100 nm 毎に厚みを削っていき、各厚みにおける電気抵抗率の温度依存性測定 (ρ - T 測定)、並び、20 K、磁場中における臨界電流特性測定を行った。この結果から、薄膜内部での局所的超伝導転移温度 (T_c) の決定、並びに、超伝導状態における磁場中臨界電流特性の評価を行い、厚み方向における特性分布の有無について検討を行った。図 3.21 に測定を行った薄膜試料を 3 層からなる試料であるとみなした模式図を、図 3.22 に測定及び研磨順序を模式化した図を示す。図 3.21 のように、上の層から順に 1 - 3 層と定義した。また、図をより分かりやすくするために、1 層目を黒、2 層目を赤、3 層目を青、1 - 3 層の 300 nm の厚み部分を緑、1 - 2 層目の 200 nm の厚み部分を黄色のように、それぞれの部分におけるイメージカラーとして色分けを行った。以後、基板からの厚み 300 - 200 nm、即ち一層目を 1L、厚み 200 - 100 nm、即ち二層目の部分を 2L、厚み 100 - 0 nm の三層目の部分を 3L と表記する。

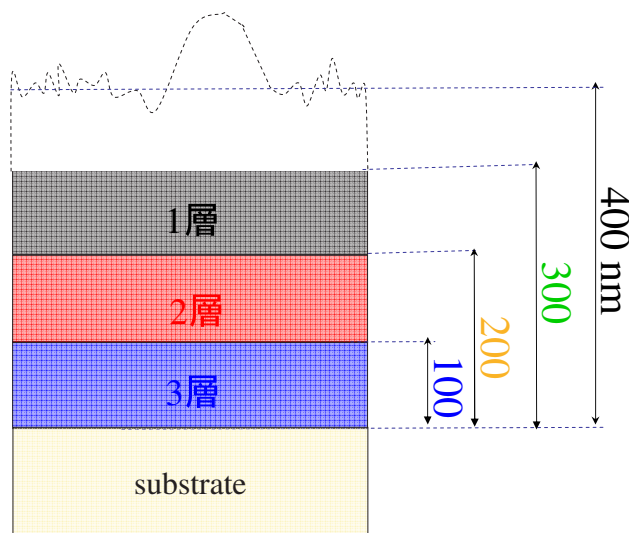


図 3.21 評価薄膜の膜厚制御に関する模式図

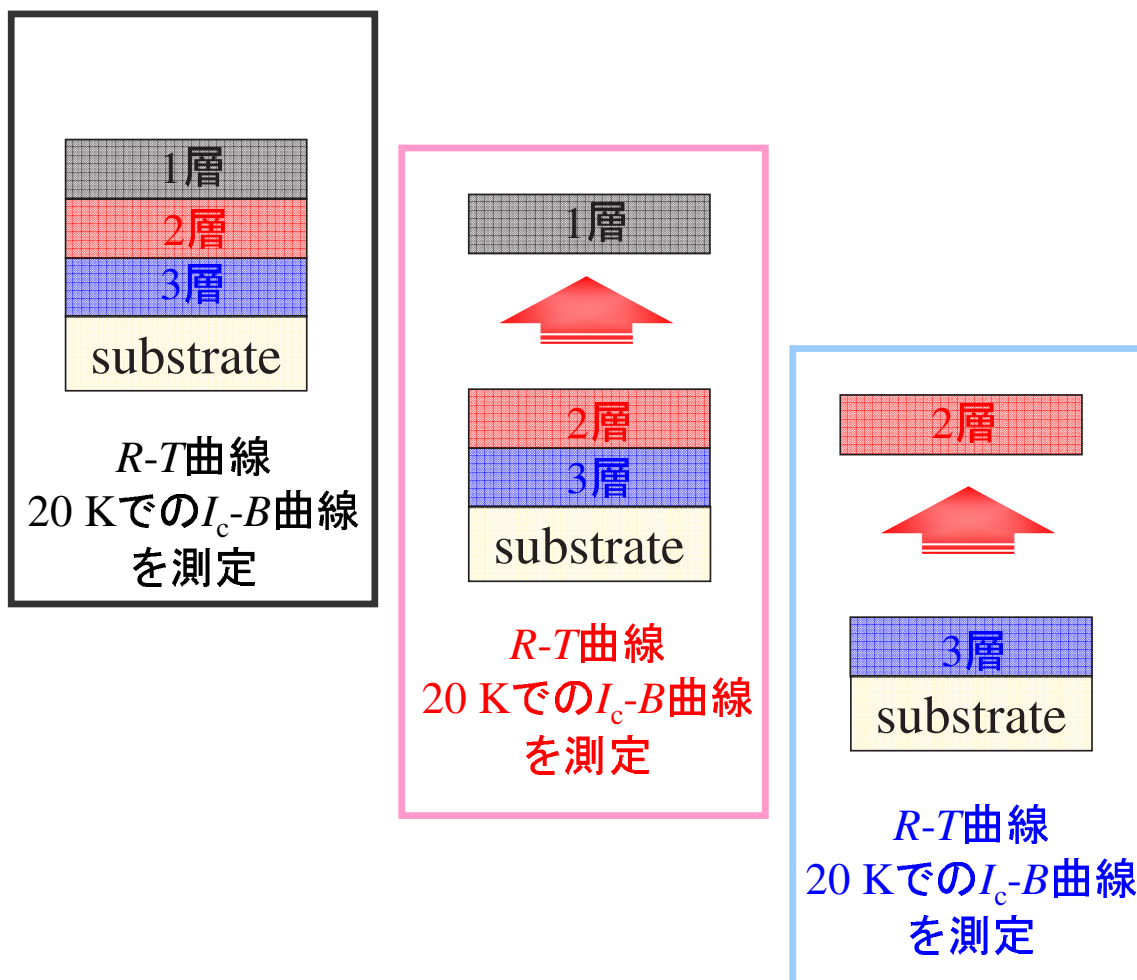


図 3.22 測定及び研磨順序の模式図

図 3.23 に、実際に測定した各厚みにおける抵抗の温度依存性 (R - T 曲線) を示す。3.1.3 節で説明した方法により、 R - T 測定によって得られた値を換算することによって、図 3.24 に示す各層における抵抗率の温度依存性を評価した。

まず、各層における 300 K での抵抗率について評価を行った。各厚みにおける R - T 測定によって得られた値より、各層における 300 K での抵抗率を算出すると、1L の抵抗率は $97 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ 、2L の抵抗率は $156 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ 、3L の抵抗率は $159 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ であった。抵抗率は $\rho_{(3L)} \geq \rho_{(2L)} > \rho_{(1L)}$ と、薄膜表面から基板面に向けて高くなることが確認された。またこの値から、二層目と三層目の 300 K での抵抗率は非常に近い値を有していることが分かる。

次に各層における T_c について評価を行った。 T_c は、図 3.24 に示した ρ - T 曲線における超伝導転移直上での振る舞いを直線で近似し (基準線とする)、これを低温側に外挿したものが、 ρ - T 曲線との分岐点における値から、0.1% 低下したときの温度にて定義をした。図 3.25 に、図 3.24 の T_c 近傍を拡大した図を示す。厚み 300 nm のとき 28.7 K、厚み 200 nm のとき 28.5 K、厚み 100 nm のとき 28.0 K であった。 $T_{c(300\text{nm})} > T_{c(200\text{nm})} > T_{c(100\text{nm})}$ の順に、薄膜表面から基板面に向けて低くなっていた。この結果から、3.1.3 節で説明したように、各層における T_c を決定することが可能であることが分かる。従って、 $T_{c(300\text{nm})} = T_{c(1L)}$ 、 $T_{c(200\text{nm})} = T_{c(2L)}$ 、 $T_{c(100\text{nm})} = T_{c(3L)}$ であり、1L の T_c が 28.7 K、2L の T_c が 28.5 K、3L の T_c が 28.0 K であると言い換えることができる。各層における T_c は、 $T_{c(1L)} > T_{c(2L)} > T_{c(3L)}$ と、各層における抵抗率と同様に、薄膜表面から基板面に向けて低くなっていることが明らかになった。

以上の結果から得られた各層における ρ 及び T_c の値を、図 3.26 に纏めた。

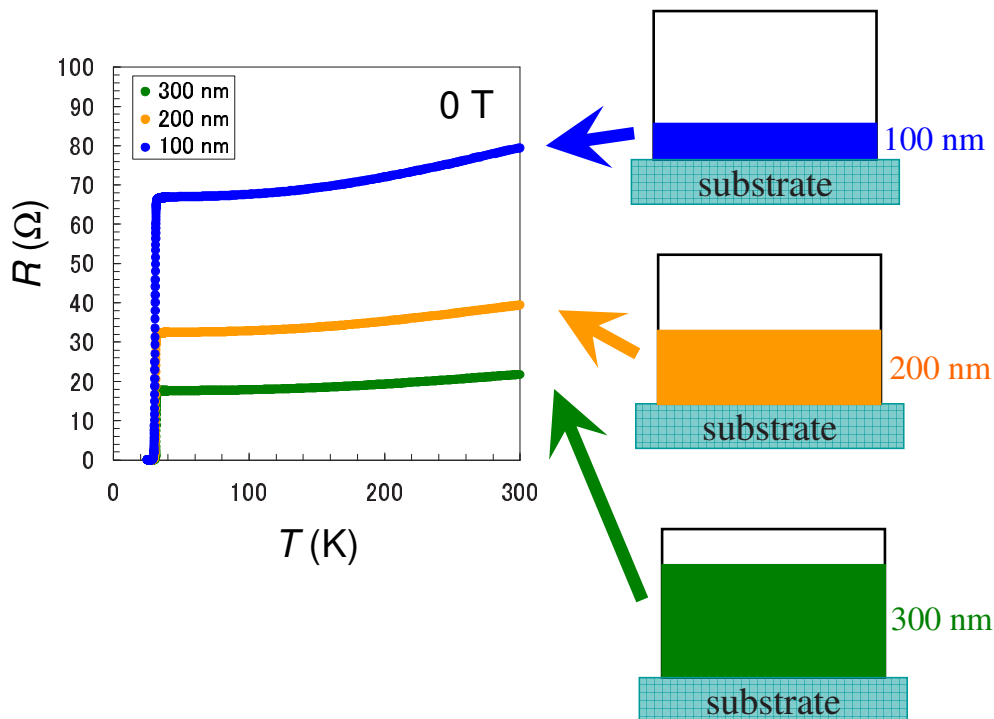


図 3.23 各厚みにおける抵抗の温度依存性

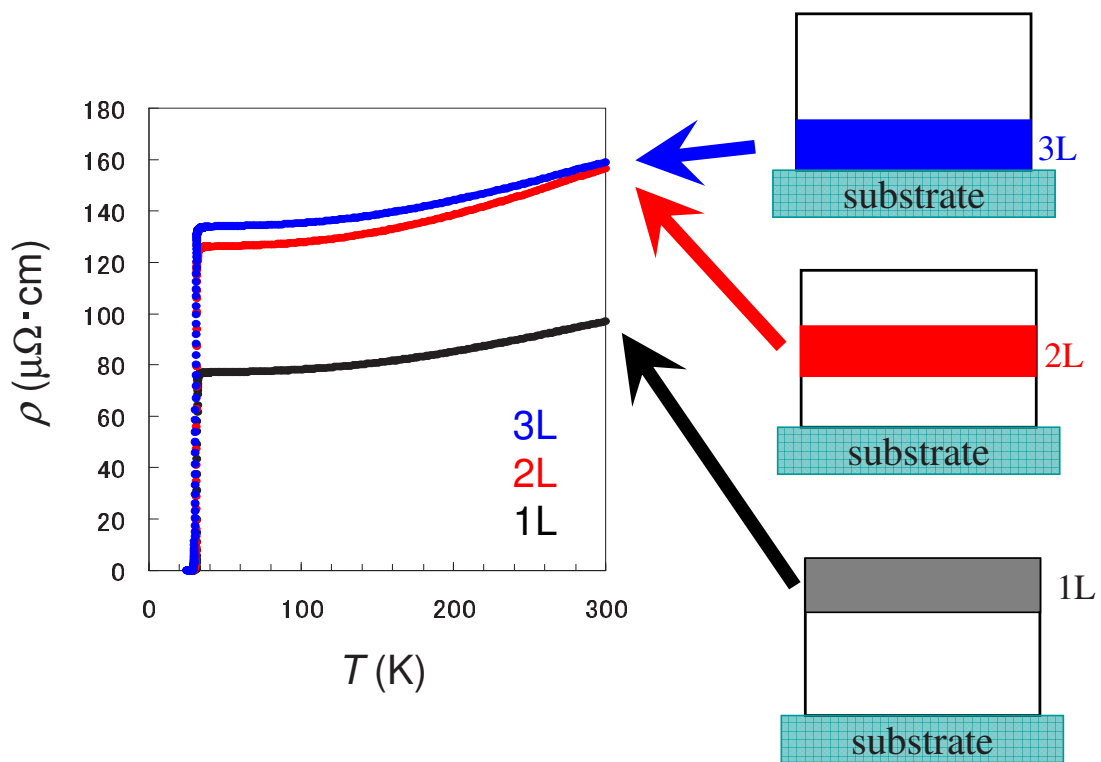


図 3.24 各層における抵抗率の温度依存性

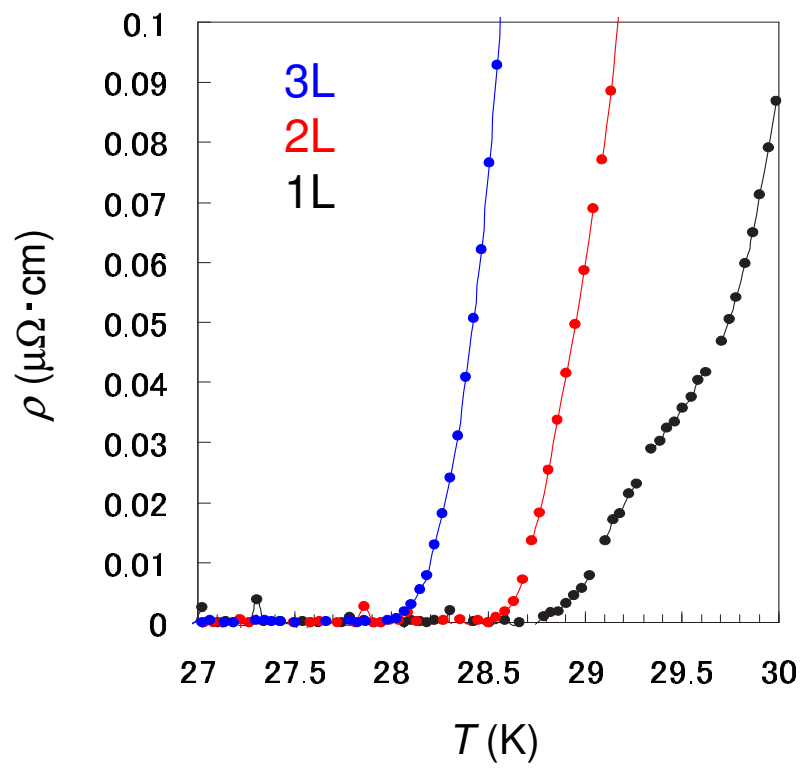


図 3.25 各層における T_c

97 $\mu \Omega \cdot \text{cm}$	$T_{c(1L)} = 28.7 \text{ K}$
156 $\mu \Omega \cdot \text{cm}$	$T_{c(2L)} = 28.5 \text{ K}$
159 $\mu \Omega \cdot \text{cm}$	$T_{c(3L)} = 28.0 \text{ K}$
substrate	

※ 300 Kのときの抵抗率

図 3.26 各層の ρ 及び T_c

図 3.27 に、実際に測定した各厚みにおける 20 K での臨界電流の磁場依存性 (I_c - B 曲線) を示す。3.1.3 節で説明した方法により、測定によって得られた値を換算し、図 3.28 に示す各層における 20 K での臨界電流の磁場依存性を評価した。外部磁場は、基板に対して並行に印加している。また、臨界電流特性評価における電界基準値は $10 \mu\text{V}/\text{cm}$ とした。

図 3.27 から、厚み 300 nm のときの磁場中での I_c 値と厚み 200 nm のときの磁場中での I_c 値には、大きな差異がないことが分かった。ゼロ磁場中での値はどちらも、およそ 0.15 A 程度 (外挿値) であり、7 T の磁場中においても 1.0 - 1.5 mA 程度であった。臨界電流の値は断面積に比例しているため、厚みが $\frac{2}{3}$ となったにも関わらず I_c の値が変化しないということは、一層目は薄膜全体の I_c の決定にほとんど寄与しておらず、厚み 200 nm 以下の領域に主に電流を流している層が存在していることを示唆している。さらに、厚み 100 nm のときのゼロ磁場中での I_c 値は約 0.75 mA であり、厚み 200 nm のときと比べておよそ半分となっていることが分かった。また高磁場側においても、同様な傾向を示していた。この結果は極めて理に適っており、二層目と三層目がほぼ等しい値を有することを示唆している。図 3.27 の結果から、薄膜内部の状態を大まかに読み取ると、上部層と下部層には特性の分布が生じており、200 nm 以下の層はほぼ均一なのではないかと考えられる。

厚み方向の特性の分布についてさらに正確な評価を行うため、図 3.27 で測定された I_c の値を、各層における単位面積あたりの値 (J_c) に換算を行った。図 3.28 より、どの磁場においても、二層目と三層目の J_c の値がほぼ等しいことが確認された。また、他の二層と比較して一層目のみが、極めて低い J_c を持つことが確認された。各層における 20 K、1 T での J_c の値を比べてみると、一層目の J_c は $32.5 \text{ kA}/\text{cm}^2$ 、二層目の J_c は $150 \text{ kA}/\text{cm}^2$ 、三層目の J_c は $165 \text{ kA}/\text{cm}^2$ であり、 $J_{c(3L)} \geq J_{c(2L)} > J_{c(1L)}$ と、薄膜表面から基板面に向けて高くなることが確認された。一層目は二層目及び三層目と比較して、およそ $\frac{1}{5}$ 程度の J_c しか有しておらず、また、二層目と三層目の J_c は非常に近い値を有していることが分かる。この各層における J_c - B 特性で示された傾向は、 ρ の傾向と非常に類似している。図 3.27 で示唆されたように、薄膜全体の J_c を決定している層は基板に近い内部に存在しており、薄膜表面に近い上部層はほとんど寄与していないことが確認された。

以上の結果を総括すると、各層における ρ 、 T_c 、 J_c は

- $\rho_{(3L)} \geq \rho_{(2L)} > \rho_{(1L)}$
- $T_{c(1L)} > T_{c(2L)} > T_{c(3L)}$
- $J_{c(3L)} \geq J_{c(2L)} > J_{c(1L)}$

となっていることが示された。また、各層における 300 K での抵抗率の値、及び、20 K、1 T での臨界電流密度の値を一つの図として纏めたものを、図 3.29 に示す。図 3.29 から、PLD を用いて Two-step 法で作製した MgB_2 薄膜には、厚み方向に局所的特性の分布が存在することが明示された。しかしながら、薄膜表面付近の一層目をのぞくと、即ち二層目と三層目の層はほぼ等しい値を有することから、基板に近い内部の層は、均質な MgB_2 薄膜が作製できていることが確認できた。

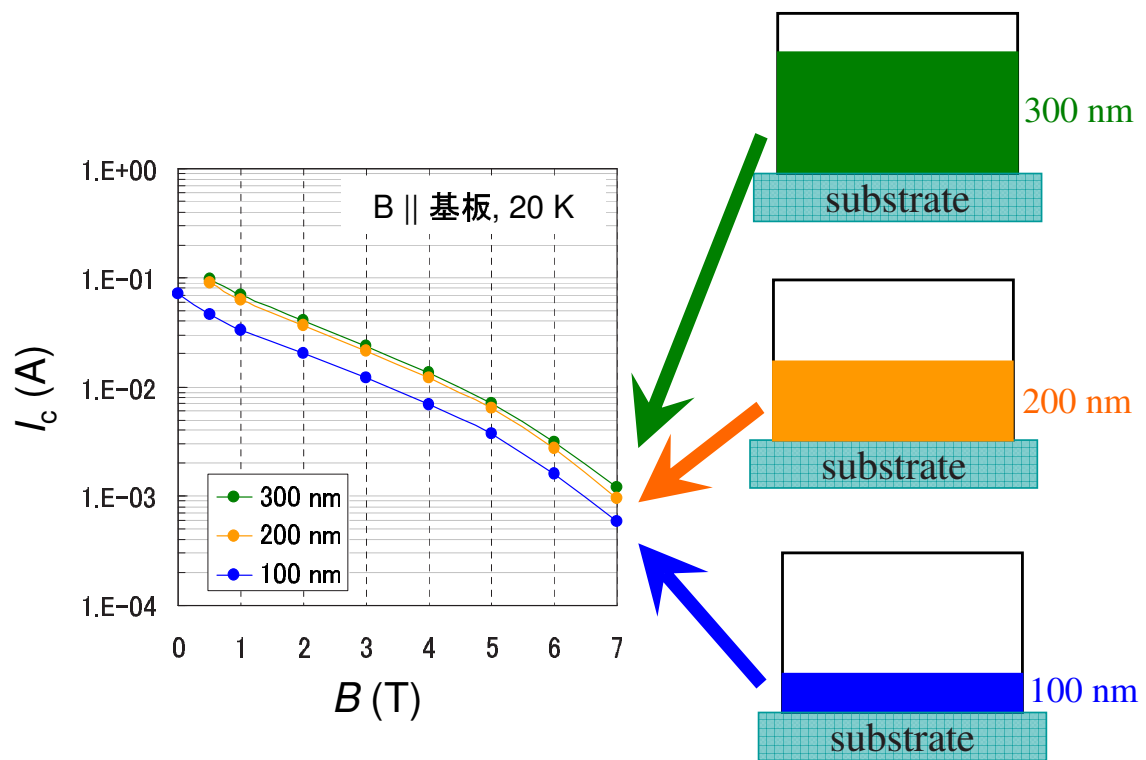


図 3.27 各厚みにおける 20 K での臨界電流の磁場依存性

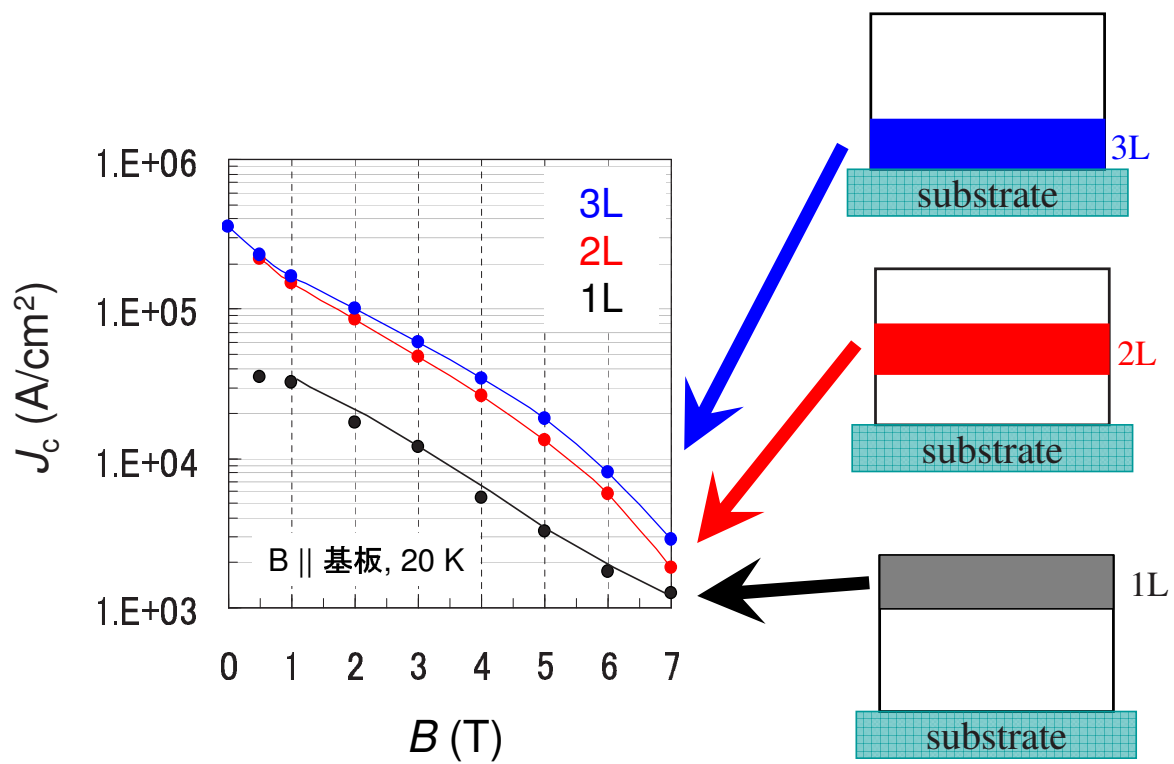


図 3.28 各層における 20 K での臨界電流密度の磁場依存性

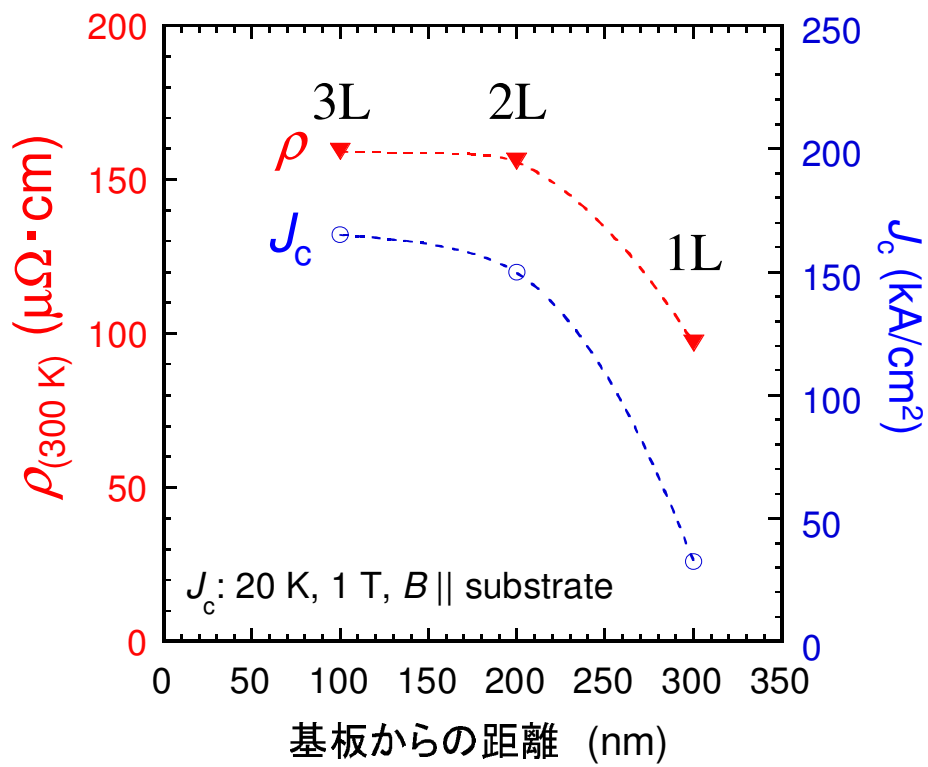


図 3.29 各層における抵抗率及び 20 K、1T での臨界電流密度

3.3 まとめ

本章では、PLDを用いて Two-step プロセスにより作製した MgB_2 薄膜の内部において、マグネシウムの濃度分布に起因した超伝導特性の分布の有無を明らかにするために、作製された薄膜試料に、100 nm 毎の膜厚の制御を ± 10 nm 以下の精度で行い、電気抵抗率測定、並びに磁場中での臨界電流特性の評価を行うことによって、同一試料内部における超伝導転移温度の局所的变化と、臨界電流密度の分布を調べた。

本検討を行うにあたり、薄膜のような非常に薄い試料に対しても、 ± 10 nm 以下の精度で 100 nm 毎に厚み方向の特性分布を評価できる手法を確立した。また検討の結果、電気抵抗率測定、並びに磁場中での臨界電流特性の評価を行うことによって、従来は均質であると考えられていた PLD Two-step プロセスによって作製された MgB_2 薄膜に、厚み方向に特性分布が生じていることを初めて明らかにした。さらに、厚み方向に生じている不均質は、薄膜表面付近に存在しており、基板に近い内部の層では特性が均質であることを確認した。

第4章 総括

本研究では、二元系金属間化合物超伝導体である二硼化マグネシウム (MgB_2) に関して、実用化に向けた応用研究に必要とされる“良質な基盤試料”の安定した作製手法の確立を目的とし、パルスレーザー蒸着法 (PLD 法) を用いた MgB_2 薄膜の作製とその条件の確立、並びに、作製した MgB_2 薄膜についての超伝導特性の評価を行った。エネルギー分野において MgB_2 を実用化するためには、線材形態では、臨界電流密度 J_c の一桁以上の向上が必要とされる。このような飛躍的性能向上を実現するためには MgB_2 の基本的特性の解明を進める必要性が高く、特に磁束ピンニング効果に関する基礎的研究が不可欠である。本研究では、このために要求される良質な薄膜試料を容易、且つ、安定的に作製するための手法と作製条件の確立を目指した実験を行った。本研究により得られた知見を以下に纏める。

4.1 結論

第1章では実用超伝導材料の変遷を述べ、その後、 MgB_2 の研究開発の現状について記述し、本研究で取り上げる PLD 法を用いた MgB_2 薄膜作製の研究開発状況、及び、研究目的について述べた。特にエネルギー分野における応用を主眼に置き、 MgB_2 材料の研究開発の現状や問題点について言及し、本研究の位置付けと研究意義を明確にした。

第2章では、PLD を用いた Two-step プロセスによる MgB_2 薄膜の作製手法の確立、及び、良質な MgB_2 薄膜の安定な作製条件の確立を行った。PLD を用いた Two-step プロセスによる薄膜作製の各段階、即ち、前駆体薄膜の作製、及び熱処理過程の二つについて、良質な MgB_2 薄膜を得るための作製条件に関する詳細な検討を行った。その結果、先ず、均質、且つ好適に組成の制御された前駆体薄膜を再現性良く作製することを可能とした。本研究で取り上げた MgB_2 薄膜の作製手法では、熱処理中の前駆体薄膜の組成は常時変化する状態にあり、このため、熱処理条件の決定が非常に困難であるという克服すべき難点を有している。そこで本研究では、異なる二つの熱処理手法を用いて MgB_2 薄膜の作製を行うことにより、安定した熱処理環境の実現と、再現性よく良質な薄膜試料を得ることができる作製条件の確立を可能とした。第一の熱処理手法は、前駆体薄膜の抵抗値を測定しながら熱処理を行う手法である。物質はそれぞれ、物質固有の異なる抵抗値を有し、温度、相、その他様々な環境変数に依存して抵抗値が変化する。本手法は、熱処理を施すことによってマグネシウムと硼素からなる前駆体薄膜が MgB_2 に変化する過程を、抵抗値の変化から把握し、適切な熱処理条件を決定するに当たっての指針を得るものである。本手法を用いて前駆体薄膜における熱処理中の抵抗値の挙動を詳細に評価することで、マグネシウムの融点 (650°C) 以上の温度領域において、 MgB_2 の合成反応が急速に進行されることを明らかにした。更に、前駆体薄膜への均熱性と熱処理温度の安定性を実現した手法を用いて MgB_2 薄膜の作製を行うことにより、 $\text{Mg} : \text{B}$ の組成比が 3 : 2 の前駆体薄膜を $665 - 690^\circ$ で 15 分間熱処理を行うことによって、超伝導転移温度 T_c が 30 K を超え、且つ、均

一で良質な MgB_2 薄膜を安定して作製できることを可能とした。又、同条件で MgB_2 薄膜を作製することにより、温度 4.2 K、外部磁場 8 T の環境下において、臨界電流密度 J_c が $1 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ を超える世界トップレベルの MgB_2 薄膜を安定的に作製することを可能とした。

第 3 章では、PLD を用いた Two-step プロセスによって作製した MgB_2 薄膜について、薄膜内部での特性分布の存在についての評価と考察を行った。薄膜は厚みが数百 nm と非常に薄いため、これを均一な厚みで削っていくような加工は極めて困難であり、又、その薄さ故に、これまで一般に厚み方向での特性の分布は存在しないとみなされている。第 2 章において、PLD を用いた Two-step プロセスによって作製した MgB_2 薄膜が面内方向に均質であることは確認した。しかし、熱処理過程を含んだ Two-step プロセスを用いて MgB_2 薄膜の作製を行う場合、熱処理を行うことに伴い薄膜内部からマグネシウムの蒸発が生じており、その結果、 MgB_2 合成反応中における外部へのマグネシウムの蒸発が、薄膜内部にマグネシウムの濃度分布を引き起こし、この濃度分布に起因する厚み方向への特性分布が発生していることが懸念される。そこで本章では、薄膜の厚み方向への特性分布を評価可能とする手法を確立し、薄膜内部での特性の分布に関する評価を行った。これにはアルゴンイオンミリングと精密研磨フィルムを用いることによって、薄膜試料を $\pm 10 \text{ nm}$ 以上の精度で 100 nm 毎に厚さ方向に均一に削っていくような加工を可能にし、電気抵抗率測定、並びに磁場中での臨界電流特性の評価を行うことによって、従来は均質であると考えられていた PLD Two-step プロセスによって作製された MgB_2 薄膜に、作製手法に起因した厚み方向への特性分布が生じていることを初めて明らかにした。更に、厚み方向に生じている不均一性は薄膜表面付近にのみ存在しており、基板に近い薄膜内部の層では特性が均一であることを確認した。

以上のように、PLD を用いた Two-step プロセスによる MgB_2 薄膜作製手法について、前駆体薄膜、及び、熱処理手法を詳細に検討することによって、本手法を用いた均質で優れた特性を示す MgB_2 超伝導薄膜の作製、及びその条件を確立した。更に、薄膜のような極めて薄い試料に対する厚み方向への特性評価手法を確立することによって、PLD を用いた Two-step プロセスにより作製された MgB_2 薄膜には、作製手法に起因する厚み方向への僅かな特性分布が生じていること、しかしながら薄膜表面近傍を除く内部においては、均質で特性の高い MgB_2 層が形成されていることを明らかにした。

4.2 今後の課題

本研究で取り上げた PLD を用いた Two-step プロセスによる MgB_2 薄膜の作製手法は、潜在的に優れた手法でありながら、これまで装置依存性や再現性に関する多くの問題点を擁していた。本研究では、前駆体薄膜の作製と、二つの異なる熱処理手法に関して、良質な MgB_2 薄膜の安定的に得るための詳細な条件検討を重ねることにより、従来の手法に存在していた問題点を克服し、均質で優れた特性を示す MgB_2 超伝導薄膜を再現性良く作製できる手法を確立した。本研究によって、超伝導材料を実用化するに当たって不可欠であるピンニング効果を研究するために必要な”基盤試料”を安定的に作製することが可能となった。本手法を用いることにより、 MgB_2 薄膜試料に意図的、且つ系統的にピンニングセンターを導入し、超伝導特性の評価を行うことが可能となると期待される。これによって、 MgB_2 超伝導体において有効に機能するピンニングセンターの発見や、そのピンニングサイトの形状や導入割合等、最適条件を決定することが可能になり、実用的な MgB_2 超伝導線材の開発が急速に進むものと期待される。

参考文献

- [1] Heike Kamerlingh Onnes, Leiden Comm. **120b**, **122b**, **124c** (1911).
- [2] Jun Nagamatsu, Norimasa Nakagawa, Takahiro Muranaka, Yuji Zenitani and Jun Akimitsu, Nature **410**, 63 (2001).
- [3] M. Jones and R. Marsh, MgB₂. J. Am. Chem. Soc. **76**, 1434 (1954).
- [4] M. Xu, H. Kitazawa, Y. Takano, J. Ye, K. Nishida, H. Abe, A. Matsushita, N. Tsujii and G. Kido, Appl. Phys. Lett. **79**, 2779 (2001).
- [5] C. Niedermayer, C. Bernhard, T. Holden, R. K. Kremer and K. Ahn, Phys. Rev. B **65**, 094512 (2002).
- [6] D. K. Finnemore, J. E. Ostenson, S. L. Bud'ko, G. Lapertot and P. C. Canfield, Phys. Rev. Lett. **86**, 2420 (2001).
- [7] J.E. Hirsch, Phys. Lett. A **282**, 39 (2001).
- [8] K. Voelker, V.I. Anisimov and T.M. Rice, cond-mat/0103082.
- [9] G. Baskaran, Phys. Rev. B **65** (21), 212505 (2002).
- [10] K. Yamaji, J. Phys. Soc. Jap. **70**, 1476 (2001).
- [11] F. Marsiglio, Phys. Rev. Lett. **87**, 247001 (2001).
- [12] S. L. Bud'ko, G. Lapertot, C. Petrovic, C. E. Cunningham, N. Anderson and P. C. Canfield, Phys. Rev. Lett. **86**, 1877 (2001).
- [13] D. G. Hinks, H. Claus and J. D. Jorgensen, Nature **411**, 457 (2001).
- [14] H. Kotegawa, K. Ishida, Y. Kitaoka, T. Muranaka and J. Akimitsu, Phys. Rev. Lett. **87**, 127001 (2001).
- [15] H. Tou, H. Ikejiri, Y. Maniwa, T. Ito, T. Takenobu, K. Prassides and Y. Iwasa, cond-mat/0103484.
- [16] T. Takahashi, T. Sato, S. Souma, T. Muranaka and J. Akimitsu, Phys. Rev. Lett. **86**, 4915 (2001).
- [17] S. Tsuda, T. Yokoya, T. Kiss, Y. Takano, K. Togano, H. Kito, H. Ihara and S. Shin, Phys. Rev. Lett. **87**, 177006 (2001).

- [18] G. Rubio-Bollinger, H. Suderow and S. Vieira, Phys. Rev. Lett. **86**, 5582 (2001).
- [19] G. Karapetrov, M. Iavarone, W. K. Kwok¹, G. W. Crabtree and D. G. Hinks, Phys. Rev. Lett. **86**, 4374 (2001).
- [20] Amos Sharoni, Israel Felner and Oded Millo, Phys. Rev. B **63**, 220508 (2001).
- [21] H. Schmidt, J. F. Zasadzinski, K. E. Gray and D. G. Hinks, Phys. Rev. Lett. **88**, 127002 (2002).
- [22] Herbert Schmidt, J. F. Zasadzinski, K. E. Gray and D. G. Hinks, Phys. Rev. B **63**, 220504 (2001).
- [23] F. Bouquet, R. A. Fisher, N. E. Phillips, D. G. Hinks and J. D. Jorgensen, Phys. Rev. Lett. **87**, 047001 (2001).
- [24] Yuxing Wang, Tomasz Plackowski and Alain Junod, Physica C **355**, 179 (2001).
- [25] *For a Review* I. I. Mazin and V. P. Antropov, Physica C **385**, 49 (2003).
- [26] D. C. Larbalestier, L. D. Cooley, M. O. Rikel, A. A. Polyanskii, J. Jiang, S. Patnaik, X. Y. Cai, D. M. Feldmann, A. Gurevich, A. A. Squitieri, M. T. Naus, C. B. Eom, E. E. Hellstrom, R. J. Cava, K. A. Regan, N. Rogado, M. A. Hayward, T. He, J. S. Slusky, P. Khalifah, K. Inumaru and M. Haas, Nature **410**, 186 (2001).
- [27] Kitaguchi, et al.: Appl. Phys. Lett. **85**, 2842 (2004).
- [28] H. Kitaguchi and T. Doi, Supercond. Sci. Technol. **18**, 489 (2005).
- [29] H. Kitaguchi, et al.: IEEE Trans. Appl. Supercond. **15**, 3313 (2005).
- [30] 小林裕希, 北口仁, 土井俊哉, 熊倉浩明, 白樂善則, ハリニ・ソシアティ, 吉留健, 波多聰, 桑野範之, 低温工学, **41**, 481 (2006).
- [31] Y. Bugoslavsky, L. F. Cohen, G. K. Perkins, M. Polichetti, T. J. Tate, R. Gwilliam and A. D. Caplin, Nature **411**, 56 (2001).
- [32] M. Eisterer, M. Zehetmayer, S. Tonies, H. W. Weber, M. Kambara, N. H. Babu, D. A. Cardwell and L. R. Greenwood, Supercond. Sci. Technol. **15**, L9 (2002).
- [33] S. Okayasu, H. Ikeda and R. Yoshizaki, Physica C (Proceedings of the 14th ISS'01, Sep. 25-27, 2001, Kobe, Japan) **378-381**, 462 (2002).
- [34] S. Okayasu, M. Sasase, K. Hojou, Y. Chimi, A. Iwase, H. Ikeda, R. Yoshizaki, T. Kambara, H. Sato, Y. Hamatani and A. Maeda, Physica C **382**, 104 (2002).
- [35] N. Chikumoto, A. Yamamoto, M. Konczykowski and M. Murakami, Physica C **378**, 466 (2002).

- [36] A. Talapatra, S. K. Bandyopadhyay, P. Sen and P. Barat, *Solid State Commun.* **134**, 385 (2005).
- [37] J. Wang, Y. Bugoslavsky, A. Berenov, L. Cowey, A. D. Caplin, L. F. Cohen, L. D. Cooley, X. Song and D. C. Larbalestier, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2026 (2002).
- [38] Y. Zhao, Y. Feng, T. Machi, C. H. Cheng, D. X. Huang, Y. Fudamoto, N. Koshizuka and M. Murakami, *Europhys. Lett.* **57**, 437 (2002).
- [39] Y. Feng, Y. Zhao, Y. P. Sun, F. C. Liu, B. Q. Fu, L. Zhou, C. H. Cheng, N. Koshizuka and M. Murakami, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3983 (2001).
- [40] J. Y. Xiang, D. N. Zheng, J. Q. Li, S. L. Li, H. H. Wen and Z. X. Zhao, *Physica C* **386**, 611 (2003).
- [41] E. Kuzmann, Z. Homonnay, Z. Klencsar, M. Kuhberger, A. Vertes and G. Gritzner, *Supercond. Sci. Technol.* **15**, 1479 (2002).
- [42] H. Fujii, K. Togano and H. Kumakura, *Supercond. Sci. Technol.* **16**, 432 (2003).
- [43] S. X. Dou, S. Soltanian, J. Horvat, X. L. Wang, S. H. Zhou, M. Ionescu, H. K. Liu and P. Munroe, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3419 (2002).
- [44] S. X. Dou, A. V. Pan, S. Zhou, M. Ionescu, H. K. Liu and P. R. Munroe, *Supercond. Sci. Technol.* **15**, 1587 (2002).
- [45] Chisstina Buzea and Tsutomu Yamashita, *Supercond. Sci. Technol.* **14**, R115 (2001).
- [46] A. Yamamoto, et al.: *Appl. Phys. Lett.* **86**, 212502 (2005).
- [47] W. N. Kang, J. H. Kim, E. Choi, C. U. Jung and S. Lee, *Science* **292**, 1521 (2001).
- [48] S. H. Moon, J. H. Yun, H. N. Lee, J. I. Kye, H. G. Kim, W. Chung and B. Oh, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 2429 (2001).
- [49] K. Komori, K. Kawagishi, Y. Takano, H. Fujii, S. Arisawa, H. Kumakura, M. Fukutomi and K. Togano, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1047 (2002).
- [50] M. Naito and K. Ueda, *Supercond. Sci. Technol.* **17**, R1 (2004).
- [51] K. Ueda and M. Naito, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 2046 (2001).
- [52] K. Ueda and M. Naito, *J. Appl. Phys.* **93**, 2113 (2003).
- [53] W. Jo, J. U. Huh, T. Ohnishi, A. F. Marshall, M. R. Beasley and R. H. Hammond, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3563 (2002).
- [54] A. J. M. Erven, T. H. Kim, M. Muenzenberg and J. S. Moodera, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 4982 (2002).

- [55] A. Saito, A. Kawakami, H. Shimakage and Z. Wang, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, L127 (2002).
- [56] X. Zeng, A. Pogrebnyakov, A. Kotcharov, J. E. Jones, X. X. Xi, E. M. Lyszczek, J. M. Redwing, S. Xu. Q. Li, J. Lettieri, D. G. Schlom, W. Tian, X. Pan and Z-K. Liu, *Nature materials* **1**, 35 (2002).
- [57] W. N. Kang, Eun-Mi Choi, Hyeong-Jin Kim, Hyun-Jung Kim and Sung-ik Lee, *Physica C* **385**, 24 (2003).
- [58] D. H. A. Blank, H. Hilgenkamp, A. Brinkman, D. Mijatovic, G. Rijnders and H. Rogalla, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 394 (2001).
- [59] Z. -K. Liu, D. G. Scholm, Q. Li and X. X. Xi, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3678 (2001).
- [60] P.C.Canfield, D.K.Finnemore, S.L.Bud'ko, J.E.Ostenson, G.Lapertot, C.E.Cunningham and C.Petrovic, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2424 (2001).
- [61] S.Y.Lee, J.H.Lee, J.S.Ryu, J.Lim, S.H.Moon, H.N.Lee, H.G.Kim and B.Oh, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3299 (2001).
- [62] D. Larbalestier, L. D. Cooley, M. O. Rikel, A. A. Polyanskii, J. Jiang, S. Patnaik, X. Y. Cai, D. M. Feldmann, A. A. Squitieri, M. T. Naus, C. B. Eom, E. E. Hellstrom, R. J. Cava, K. A. Regan, N. Rogado, M. A. Hayward, T. He, J. S. Slusky, P. Khalifah, K. Inumaru, and M. Haas: *Nature* **410**, 186 (2001).
- [63] E. M. Gyorgy, R. B. vanDover, K. A. Jackson, L. F. Schneemeyer and J. V. Waszczak: *Appl. Phys. Lett.* **55**, 3 (1989).
- [64] T. P. Orlando, E. J. McNiff, Jr. and S. Foner and M. R. Beasley: *Phys. Rev. B* **19**, 4545 (1979).

謝辞

本研究の遂行にあたり、ご指導頂きました白樂 教授、広岡 教授、土井 准教授、物質・材料研究機構の熊倉 センター長、北口 グループリーダーに深く御礼申し上げます。また、松本 主任研究員には、同研究の遂行にあたり多大なる協力を頂きましたことを深く感謝致します。黒田 主席研究員、藤井 主幹研究員、中根 主任研究員、高橋 特別研究員、そして福富 特別研究員には研究業務の多くに御力添えを頂きました。深く御礼申し上げます。また、大学研究室卒業生の濱田君、福山君、増田君、中畑君、同研究室博士前期課程の日高君、山下君、東野君には、試料作製等ご協力頂きましたことを感謝致します。鹿児島大学 FRSC の大園さんには ESCA の分析でお世話になりましたことを感謝致します。本研究の遂行を支えて頂いた多くの方々に感謝致します。本当に有難うございました。

学部から博士課程までの長きにわたる学生生活を送るにあたり、学科、学部の先生方には本当にお世話になりました。有難うございました。学部外の先生や諸先輩方においても、様々な機会を通してご指導、ご協力を頂き、大変感謝致しております。また、大学生活を共に送り、大学を離れてからも連絡を取り合い、いつも応援し支えてくれた先輩や後輩、そして友人達に感謝しています。

最後に、遠く離れたつくばにて研究に従事する私に、故郷・熊本から常に身边を気遣ってくれた両親そして兄に心から感謝致します。本当に有難うございました。

2007 年吉日