

MBE 法による Ti バッファ MgB₂ 薄膜の磁束ピンニング特性

Pinning properties of MgB₂ thin films on Ti buffered substrates by MBE method

熊本大・工 藤吉 孝則, 米倉 健志, 久郷 梓, 末吉 哲郎
JST サテライト岩手 原田 善之
岩手大・工 吉澤 正人, 池田 健
東北大・金研 淡路 智, 渡辺 和雄

T. Fujiyoshi¹, K. Yonekura¹, A. Kugo¹, T. Sueyoshi¹, Y. Harada², M. Yoshizawa³, T. Ikeda³, S. Awaji⁴, K. Watanabe⁴

¹ Faculty of Engineering, Kumamoto University

² JST satellite Iwate

³ Faculty of Engineering, Iwate University

⁴ Institute for Materials Research, Tohoku University

1. はじめに

2001年に発見された金属系超伝導体の MgB₂ は、金属系では最高の臨界温度 $T_c=39\text{K}$ を持ち、銅酸化物高温超伝導体に比べると T_c は低いが、材料費が安価、弱結合の影響が少ない、加工が容易、結晶構造が単純であるなどの利点から超伝導材料として期待が持たれている。応用分野の一つに電子デバイスがあるが、デバイス応用のためには、特性の良い MgB₂ 薄膜の作製が必要となる。デバイス応用に適した MgB₂ 薄膜の作製方法としては、低温成膜による as-grown 法の一つである分子線エピタキシー法(MBE: Molecular Beam Epitaxy)[1]や電子ビーム蒸着法(EBE: Electron Beam Evaporation) [2]などがある。従来の as-grown 法では高い T_c を得るために、高温での作製が行われてきたが、高温での Mg の高い揮発性から Mg を過多にして成膜する必要があり、真空度は低くならざるを得なかった。

そこで本研究では、MBE 法によって低温成膜を行い、低レート、高真空の条件下で MgB₂ 薄膜を作製した。この MBE 法によって得られた MgB₂ 薄膜は、非常に高品質な薄膜であることが示されている[2]。また、これまでに我々はこの MBE 法で作製した MgB₂ 薄膜の輸送特性について調べ、これらの薄膜が高い J_c を持つことを報告している[3]。

今回、異なる基板の上に MgB₂ 薄膜を作製し、Ti をバッファ層とすることで基板物質の拡散を防いでいる。基板が異なるため、格子ミスマッチにより MgB₂ の結晶成長が変化し、磁束ピンニング特性が変わることが考えられる。これらの MgB₂ 薄膜について臨界電流密度 J_c の磁場依存性や印加磁場角度依存性を測定し、それらの薄膜の磁束ピンニング特性について調べた。

2. 実験

MBE 法を用いて MgB₂ 薄膜を MgO 基板(100)面と Si 基板(111)面上に作製した[4]。製膜において、Mg はクヌーセンセル、B には電子ビーム銃を用いて蒸着した。蒸着源にはそれぞれ金属 Mg(99.99%)および B 単結晶粒(99.9%)を用いた。蒸着前の真空度は 4.0×10^{-10} Torr 以下という高真空状態であった。基板の加熱には Ta ヒータを用いて 200°C に加熱した。蒸着速度は、B が 0.03nm/s、Mg は B の 8~9 倍程度に調節した。膜厚は QCM を用いて常時監視しながら成膜した。作製した薄

膜の膜厚は 150nm であった。薄膜の表面には保護層として Ti を 3~5nm ほど堆積している。Table 1 に測定した試料を示している。

Table 1 Samples

sample	MgB ₂ /Ti/MgO	MgB ₂ /Ti/Si	MgB ₂ /Ti/ZnO	MgB ₂ /MgO
substrate	MgO(100)	Si(111)	ZnO(001)	MgO(100)
buffer	Ti(50nm)	Ti(50nm)	Ti(20nm)	-
Thickness	150nm	150nm	300nm	300nm

Ti 層をバッファ層として 50nm または 20nm 堆積させている。基板に MgO(001)面と Si(111)面を用いた試料では MgO(100)面、Si(111)面ともに格子ミスマッチは大きく、エピタキシャル成長は難しいと考えられる。しかし、MgO(100)面に対して 45° 傾いて MgB₂ が結晶成長することで、格子ミスマッチを 3%程度まで低減できることがわかっている[5,6]。また、Ti は MgB₂ との格子ミスマッチが小さいため、Si(111)に関してもエピタキシャル成長が期待できる。作製された薄膜は、XRD の結果からすべて c 軸に配向した薄膜であった。

作製した試料は測定のためにフォトリソグラフィとエッチングによりマイクロブリッジパターンに加工した。ブリッジ部分の幅は 30~50μm、長さは 1mm である。また、電流端および電圧端の電極を作成するために RF スパッタリング装置で金スパッタをおこなった。その際、スパッタを行う前に薄膜表面をエッチングして接触抵抗の低減をはかっている。リード線は In 圧着によって接着している。四端子法を用いて電流-電圧特性の測定を行い、 J_c の電界基準は 1μV/cm とした。抵抗率-温度 (ρ - T)測定、 J_c の磁場依存性(J_c - B)、 J_c の磁場角度依存性(J_c - θ)を測定した。また、これらの測定時の温度精度は $\pm 0.03\text{K}$ であった。

3. 実験結果および考察

Fig. 1 にそれぞれの試料の ρ - T 特性を示す。臨界温度 T_c は MgB₂/Ti/MgO が 32.7K、MgB₂/Ti/Si が 34.3K、MgB₂/Ti/ZnO が 34.9K、MgB₂/MgO が 33.6K であった。転移直前の抵抗率を比較すると、MgB₂/Ti/MgO、MgB₂/Ti/Si は MgB₂/MgO、MgB₂/Ti/ZnO に比べ抵抗率が高く、特に MgB₂/Ti/Si は MgB₂/Ti/ZnO の約 4 倍の抵抗率を示している。また、MgB₂/Ti/MgO と MgB₂/MgO

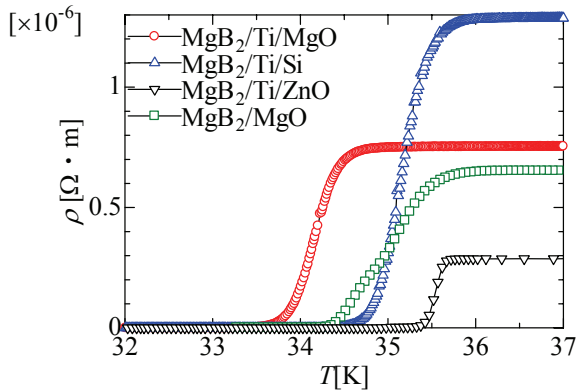


Fig.1 Temperature dependence of resistivity.

は基板が同じでありながら Ti バッファ層を有する $\text{MgB}_2/\text{Ti}/\text{MgO}$ の抵抗率が高く T_c も低い。これは MgO および Ti バッファ層の両方の影響を受け結晶成長したため、結晶性があまりよくないと考えられる。実際、XRD の結果から $\text{MgB}_2/\text{Ti}/\text{MgO}$ の結晶性は MgB_2/MgO に比べよくない。

Fig.2(a), (b)にそれぞれ 10K および 20K における J_c の磁場依存性を示す。いずれも c 軸に対して平行に磁場を印加している。10K, 20K のいずれの温度でも $\text{MgB}_2/\text{Ti}/\text{MgO}$ と $\text{MgB}_2/\text{Ti}/\text{Si}$ の J_c は、印加磁場が高くなると $\text{MgB}_2/\text{Ti}/\text{ZnO}$ や MgB_2/MgO の J_c を上回る結果を示した。さらに $\text{MgB}_2/\text{Ti}/\text{Si}$ は低磁場では最も低い J_c を示しているにもかかわらず、印加磁場の増加に対して J_c の低下が小さいことがわかる。10K において $\text{MgB}_2/\text{Ti}/\text{MgO}$ は低磁場では $\text{MgB}_2/\text{Ti}/\text{ZnO}$ に劣るものの、5T~10T 付近では高い J_c を有しており、同じ基板を用いた MgO と比べて大幅に J_c が向上している。

Fig.3 に $T=20\text{K}$, 3T における J_c の印加磁場角度依存性を示す。 $\theta=0^\circ$ のときが c 軸に平行に磁場が印加されており、 $\theta=90^\circ$ のときが c 軸に垂直に磁場が印加されている状態に対応する。(a)に示すように、すべての試料において、 $\theta=0^\circ$ において大きなピークが見られ、このことは、 c 軸方向に有効なピンニングセンターが存在していることを示唆している。また、(b)に示すように、 $\theta=90^\circ$ の J_c の値で規格化した J_c の角度依存性は、すべての試料において同じ振る舞いをしており、これらの試料が同様なピンニングセンターを有していることがわかる。

巨視的ピン力密度 $F_p=J_c B$ をスケールリングすることにより、試料の主要なピンニング機構を予測することができる。Fig.2(b)から得られた F_p をその最大値 $F_{p\text{max}}$ で規格化した巨視的ピン力密度 $f=F_p/F_{p\text{max}}$ の磁場依存性を Fig.4 に示す。なお、磁場は、不可逆磁場 B_{irr} で規格化した ($b=B/B_{\text{irr}}$)。図に示すように、これらの特性は一本の曲線 $f=Ab^\gamma(1-b)^\delta$ にスケールした。またそれぞれのパラメータは $\gamma=0.9$, $\delta=2.0$ であった。

結晶粒界によるピンニング機構では $\gamma=0.5\sim 1.0$, $\delta\sim 2.0$ であることが知られている[9-10]。このことから、 $B//c$ においてはそれぞれの試料で結晶粒界が主要なピンニング機構として働いていることがわかる。

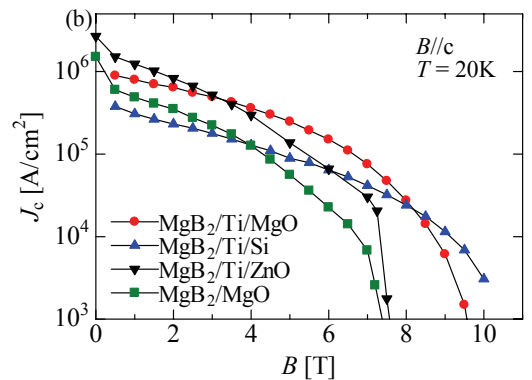
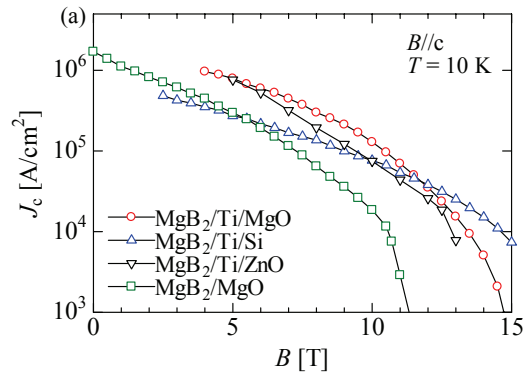


Fig. 2 Magnetic field dependence of J_c at (a) 10K and (b) 20K.

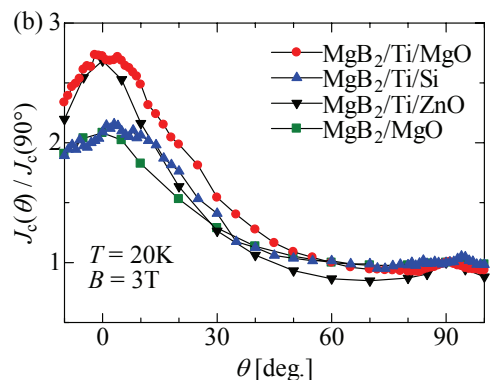
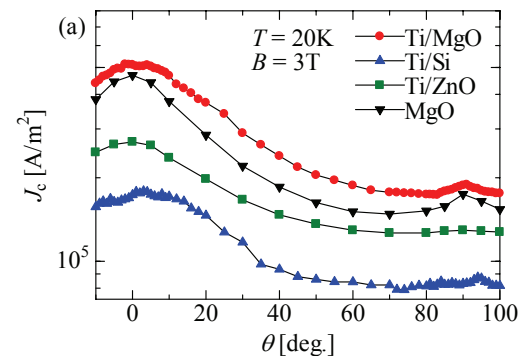


Fig.3 Angular dependences of J_c density at 20K on 3T.

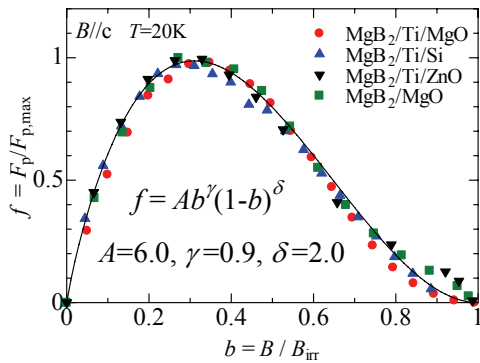


Fig.4 Magnetic field dependences of reduced F_p at 20K in $B//c$, where the solid line shows the scaling curve of $f(b)=Ab^\gamma(1-b)^\delta$.

結晶粒界がピンとして働いているにも関わらず、 $MgB_2/Ti/MgO$ と $MgB_2/Ti/Si$ における J_c の振る舞いに違いが見られる。これは試料の結晶性に起因すると考えられる。 $MgB_2/Ti/Si$ は、常伝導状態の抵抗も高く、XRDの結果からも結晶性はよくない。また、 $MgB_2/Ti/Si$ の B_{c2} は $MgB_2/Ti/MgO$ の B_{c2} より高くなっており、Tiバッファを導入したにもかかわらず、基板材料のSiが拡散したと考えられる。このため不純物効果により B_{c2} が増加し、これにより、高磁場の J_c 特性が向上したと考えられる。磁場中での $\rho-T$ 特性から得られた磁気相図をFig.5に示す。なお、 T_{irr} は、様々な磁場中での $\rho-T$ 特性を測定して、抵抗値が転移直前の抵抗の0.1%になったとき温度と定義した。これより $MgB_2/Ti/Si$ の B_{c2} は $MgB_2/Ti/MgO$ の B_{c2} より大きな値を示しており、それに伴い B_{irr} も高温側へシフトしていることがわかる。

一方、 $MgB_2/Ti/MgO$ は $MgB_2/Ti/Si$ と同じくあまり結晶性はよくないが、低磁場で他の試料と比べて高い J_c を示した。 MgB_2 結晶をMgO単結晶上に結晶成長させる場合、MgO(100)面に対して 45° 傾いて成長すると格子ミスマッチが小さくなることが知られている。Tiバッファを導入したため、このような成長を阻害して、結晶性があまりよくない結果となったと考えられる。これより MgB_2 結晶粒が大きく成長できず、結晶粒界の密度が増加したため、低磁場の J_c が向上したと考えられる。

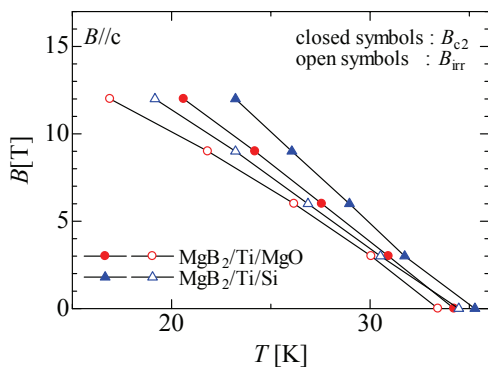


Fig.5 Phase diagram for $MgB_2/Ti/MgO$ and $MgB_2/Ti/Si$

4. まとめ

本研究ではMBE法によって低温、低レート、高真空の条件でTiバッファを導入した MgB_2 薄膜を作製した。その結果、高い J_c が得られ、特に $MgB_2/Ti/Si$ は高磁場における J_c の向上が見られた。 F_p のスケール解析から、主要なピンニングセンターは結晶粒界であることが示唆された。 MgB_2 結晶の成長は基板やTiバッファ層の有無の影響を強く受け、 MgB_2 結晶粒の大きさおよび結晶粒界の密度が変わることから J_c の磁場特性が変化したと考えられる。

参考文献

- 1) M. Okuzono, T. Doi, Y. Ishizaki, Y. Kobayashi, Y. Hakuraku, H. Kitaguchi: IEEE Appl. Supercond. 15 (2005) 3253.
- 2) 原田善之, 入宇多啓樹, 高橋輝一, 中西良樹, 野口悟, 石田武和, 吉澤正人: 低温工学 40 (2005) 479.
- 3) M. Haruta, T. Fujiyoshi, S. Kihara, T. Sueyoshi, K. Miyahara, Y. Harada, M. Yoshizawa, T. Takahashi, H. Iriuda, T. Oba, S. Awaji, K. Watanabe, R. Miyagawa: Supercond. Sci. Technol. 20 (2007) L1.
- 4) T. Takahashi, Y. Harada, H. Iriuda, M. Kuroha, T. Oba, M. Seki, Y. Nakanishi, J. Echigoya, M. Yoshizawa: Physica C 445-448 (2006) 887.
- 5) A.J.M. van Erven, T. H. Kim, M. Muenzenberg, J.S. Moodera: Appl. Phys. Lett 81 (2002) 4982.
- 6) S.D. Bu, D.M. Kim, J.H. Choi, J. Giencke, E.E. Hellstrom, D.C. Larbalestier, S. Patnaik, L. Cooley, C.B. Eom, J. Lettieri, D.G. Schlom, W. Tian, X.Q. Pan: Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 1851.
- 7) D. Dew-Hughes: Philos. Mag.30 (1974) 293.
- 8) A.M. Campbell, J.E. Evetts: Adv. Phys. 21 (1972) 199.
- 9) D. Dew-Hughes: Cryogenics 15 (1975) 435.
- 10) R.E. Enstrom, J.R. Appert: J. Appl. Phys. 43 (1972) 1915.