

## 4-7 MgB<sub>2</sub> 薄膜の as-grown 成長とジョセフソン接合の作製

### 4-7 As-grown Growth of MgB<sub>2</sub> Thin Films and Fabrication of Josephson Junctions

島影 尚 王 鎮

SHIMAKAGE Hisashi and WANG Zhen

#### 要旨

共蒸着法と、スパッタリング法を用いて、as-grown MgB<sub>2</sub> 超伝導薄膜の製膜を行った。両方法とも、300°C以下の製膜温度により超伝導特性を得ることに成功した。臨界温度はスパッタリング法、共蒸着法それぞれで、35 K、29 Kを示した。得られた薄膜を用いて、MgB<sub>2</sub>/AlN/NbNの積層構造による、ジョセフソン接合を試作した。接合は明瞭なジョセフソン電流とギャップ構造を示した。臨界電流密度は1kA/cm<sup>2</sup>を超え、良いトンネル電流の均一性を示唆する、外部磁場変調特性が得られた。

The as-grown MgB<sub>2</sub> made by co-evaporation and sputtering methods were deposited at low substrate temperatures. The critical temperatures were obtained to 35 K and 29 K, respectively. The deposition was achieved at substrate temperature below 300°C, which suggested that these methods are useful for multi-layer depositions. Using the MgB<sub>2</sub> thin films, the MgB<sub>2</sub>/AlN/NbN trilayer junctions were fabricated. The current voltage characteristics showed the Josephson tunneling currents and gap structures. The critical current density was over 1 kA/cm<sup>2</sup>, and the critical current dependence on external magnetic fields showed the ideal modulation properties, which indicated the uniform Josephson currents.

#### [キーワード]

MgB<sub>2</sub>, 共蒸着, スパッタ, 薄膜, ジョセフソン接合

MgB<sub>2</sub>, Co-evaporation, Sputtering, Thin film, Josephson junction

### 1 まえがき

2001年の秋に、青山学院大学から、39 Kの臨界温度を持つ新しい超伝導体であるMgB<sub>2</sub>の報告がNature誌に載せられ<sup>[1]</sup>、世界的に大きなインパクトが与えられた。Hgによる、初めての超伝導性の発見は、1911年にさかのぼるが、それ以降、様々な金属体と金属化合物の超伝導性が確認されてきたが、Nb<sub>3</sub>Geの23Kを最後に、臨界温度の上昇は止まっていた。La系から始まる1986年からの一連の高温超伝導の発見により、臨界温度が劇的に上昇し、液体窒素温度である77 Kを超える超伝導物質が、超伝導研究の世界のみならず、一般の世界に、超伝導フィーバーを起こしたことは、記憶に新しい。MgB<sub>2</sub>は高温超伝

導体に比べ、臨界温度は低いものの、金属化合物の中で最大の超伝導臨界温度を示す。実際、MgB<sub>2</sub>の超伝導性発見以前からMgB<sub>2</sub>は知られた物質であり、材料のカタログにも載る一般的な物質であったが、超伝導特性は見逃されていた。様々な、ほう化物が超伝導性を示すことが知られる中、MgB<sub>2</sub>だけが、その調査から外れていたことは、偶然としかいいようがない。青山学院のグループはMgとBとTiの3元系で超伝導出現を調べ、最終的には、TiのないMgとBの二元系での超伝導性を発見した。結晶構造を図1に示す。結晶構造は、単純な六方晶をしており、c軸方向にMgとBの層が分かれている。

NICTでは、超伝導を用いた高周波応用を目指して研究を行っている。従来のNbで確立された

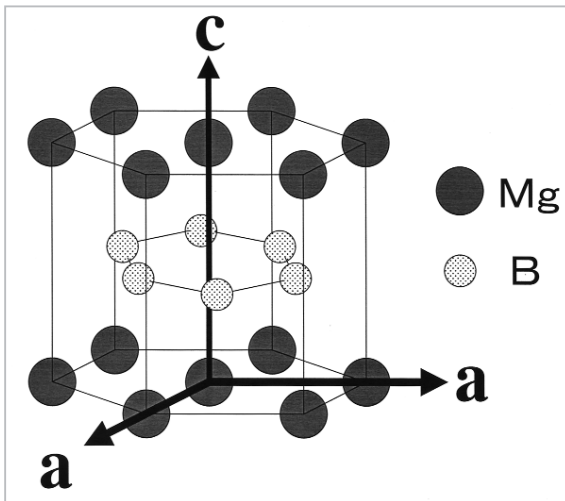


図1 MgB<sub>2</sub>の結晶構造

超伝導検出器の優れた技術をMgB<sub>2</sub>に応用するためには、数々の成し遂げられなければいけない課題がある。最初の第一歩は薄膜作成であり、高品質の薄膜作成技術なくして超伝導デバイスの成功は得られない。MgB<sub>2</sub>は比較的安定な物質ではあるが、金属マグネシウム(Mg)は非常に反応性に富み、酸化しやすく、融点が約650℃と低い。一方、ホウ素(B)は融点が2550℃と高く、この二つの元素の性質が大きく異なることがMgB<sub>2</sub>薄膜作製の困難さの要因と考えられる。幾つかのグループによる薄膜作製の試みは、800℃程度の高温のアニーリングプロセスを有する2段階の作製方法が主である。このような薄膜は、まず初期膜として室温でMg-B膜、もしくはB膜をレーザーデポジション法や電子ビーム蒸着法により成膜する。次にMg雰囲気中で600℃以上の高温アニールを行うことにより、臨界温度が39 K程度の結晶性の良い薄膜が得られている[2]。しかしながら、このような高温アニーリングプロセスを含む作製方法は、多層薄膜構造を必要とするデバイス作製において各層の再結晶化による膜質の劣化や各層界面での拡散等の問題が生じる恐れがあり、使用用途の選択肢が限られてくる。したがって、MgB<sub>2</sub>のデバイス応用のためには、高品質MgB<sub>2</sub>薄膜のas-grown成長を低温で達成しなければならない。また、薄膜作製後の次のステップとして、MgB<sub>2</sub>を用いたSIS接合作成が望まれる。幾つかの研究機関で、SIS接合作成の研究が行われているが、従来の超伝導体で得られているような理想的な接合特性は、

いまだに得られていない。

MgとBの混合物の相図によると[3]、ある領域では、Mgの気相とMgB<sub>2</sub>の共存する領域が存在し、300℃程度の比較的低温での薄膜合成の条件の可能性が示された。本報告では、NICTで開発された共蒸着法[4]とスパッタリング法[5]によるas-grown低温薄膜作成の方法について述べる。また、作成された薄膜を用いて作成された積層型ジョセフソン接合[6]について述べる。

## 2 超伝導薄膜作成

### 2.1 共蒸着法

図2に共蒸着法によるMgB<sub>2</sub>薄膜作成の概略図を示す。Mgは抵抗加熱により蒸着し、Bは電子ビームにより蒸着した。それぞれの蒸着源は、お互いに干渉しない配置になっており、それぞれの蒸着レートは膜厚コントローラーにより一定に制御される。基盤は、インコネルのホルダーにセットされ、SiCヒーターにより200から400℃に加熱される。薄膜作成において、エピタキシャル成長をさせるためには、最適な基板の選択は非常に重要である。MgB<sub>2</sub>は六方晶の結晶構造をしており、エピタキシャル成長のためには、同様に六方晶の結晶構造を持つ基板が望ましいと考えられる。六方晶構造を持つ基板の一つとしてサファイアc面基板がある。このa軸長は4.777 Åであり、MgB<sub>2</sub>のa軸長の3.086 Åとのミスフィットは43%と大きい。材料としての安定性、MgB<sub>2</sub>との反応性が低い等のことから、MgB<sub>2</sub>成長用の基板としてサファイアc面基板を

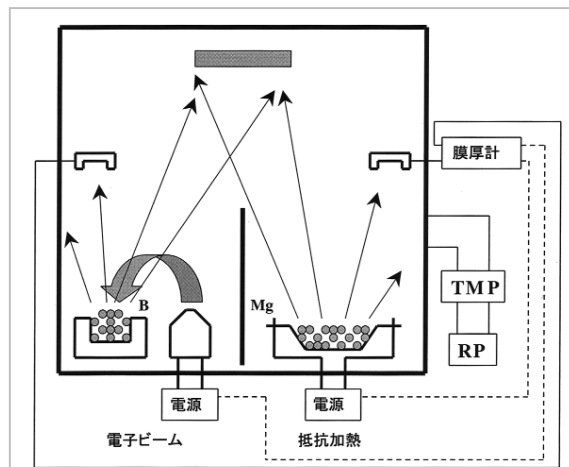


図2 共蒸着法によるMgB<sub>2</sub>薄膜作成装置の概略図

用いた。

基板を蒸着チャンバーにセットした後、10<sup>7</sup>Torr 台まで、真空チャンバーを排気する。Mg は反応性が高く、容易に酸素などと反応するため、チャンバーの高真空化は、MgB<sub>2</sub> の製膜において不可欠である。その後、基板を所定の温度まで昇温し、Mg と B の蒸発を始める。蒸着レートが安定したことを確認した後、基板前面に配置したシャッターを開き、基板に蒸着を始める。蒸着後は、真空を保持したまま、室温まで下げられる。

図3にMgの蒸着レートを5 Å/秒、Bの蒸着レートを0.5 Å/秒としたときの、臨界温度の製膜温度依存性を示す。上下のデータプロットはそれぞれ、臨界温度のオンセットとオフセットを表す。臨界温度はオンセットで見ても15 K以下と比較的小さいが、製膜温度230°Cで臨界温度のピークが得られている。特徴的なこととして、245°C以上では、臨界温度はゼロとなっている。この領域で薄膜は、ほぼ絶縁状態であった。これは、Mgの高い蒸気圧のため、245°CではMgが基板から再蒸発するため、基板上でMgB<sub>2</sub>合成に必要なMgの供給がなされず、B膜となっているためと考えられる。実際、薄膜の結晶化のためには基板の高温化が必要であるが、Mgの再蒸発を防ぐためには基板の高温化はデメリットとなる。この点を克服するため、より高いMg蒸着レートが高温におけるMgB<sub>2</sub>製膜を助けると予想した。図4に、Mgの蒸着レートを20 Å/秒まで上げ、Bの蒸着レートを10 Å/秒としたときの、基板温度290°Cにおける、薄膜の抵抗率-温度特性を示す。臨界温度は約35 Kまで上昇し、40 Kにおける抵抗率も150 μΩcmとなった。大幅にMgのレートを上げることにより、低蒸着レートでは得られなかった高温領域での製膜が可能となり、薄膜品質の向上が確認された。製膜の最適条件を探すためMgの蒸着レートを固定し、薄膜特性のB蒸着レートを調べた結果を図5に示す。Mgの蒸着レートは20 Å/秒、基板温度は290°Cである。同図に、作製された薄膜の300 Kにおける抵抗率の製膜温度依存性もプロットしてある。Bの蒸着レートがゼロ、つまり、Mgだけを蒸着している時は、すべてのMgが基板から再蒸発し、基板上には何も製膜されない。また、

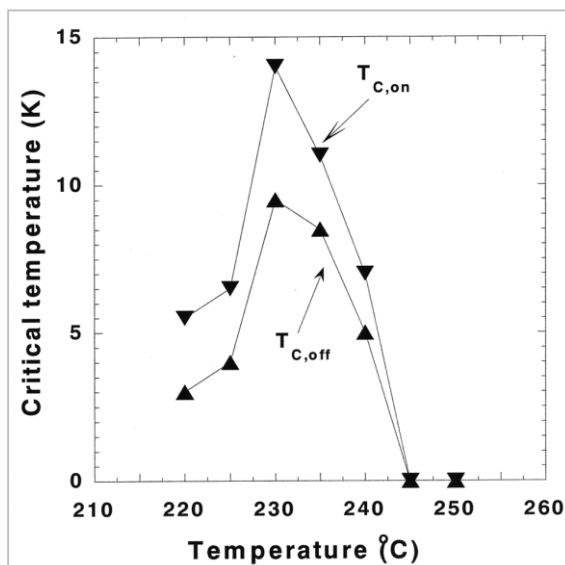


図3 臨界温度のB製膜レート依存性

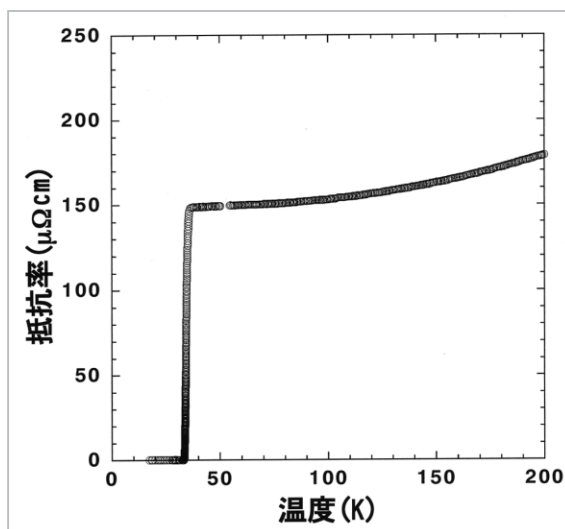


図4 共蒸着法によるMgB<sub>2</sub>薄膜の抵抗率-温度特性

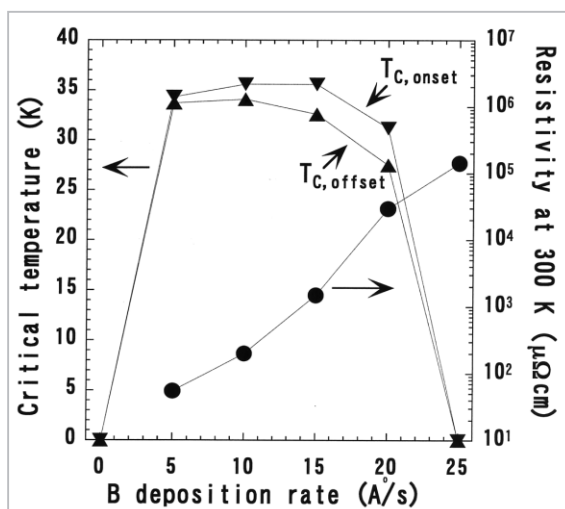


図5 臨界温度と抵抗率のB製膜レート依存性

Bの蒸着レートが25 Å/秒では、抵抗は半導体的特性を示し超伝導性は示さない。Bの製膜レートが5 Å/秒から20 Å/秒において、臨界温度は25 Kを超える薄膜が作製された。ただ、300 Kにおける抵抗率は、Bの製膜レート増加に伴い、徐々に増加している。縦軸がログスケールであることに注意すると、抵抗率の上昇が、Bの製膜レートに大きく依存していることが分かる。Mgは290℃の基板温度では、真空中でMgが基板上にとどまることはできない。したがって、MgがBと反応したものが、 $MgB_2$ として基板上に残り、未反応のMgは再蒸発すると考えられる。抵抗率の上昇は、薄膜中の未反応のBの割合に依存していると考えられる。つまり、Bは単体では半導体であるため、単体での抵抗率は非常に高いため、 $MgB_2$ に対するBの存在割合が大きくなり、抵抗率が上がっているものと考えられる。この結果から、製膜条件の制御を精密に行うことができれば、ストイキオメトリな薄膜の作製が可能になることが予想される。ただ、製膜温度により、最大の臨界温度の上限値が決定され、現在の最大の製膜温度である290℃では、臨界温度は、35 K以上は上昇しないと思われる。この限界を超えるためには、より高い製膜温度が必要であり、それに伴いより高いMgの蒸着レートが必要となる。現在、製膜装置の改造を行っており、改造後により高品質の薄膜が得られるものと期待される。

## 2.2 スパッタ法

共蒸着法により、35 K程度の臨界温度を持つ $MgB_2$ 薄膜の製膜を示したが、スパッタ法は、パワーによる製膜制御が容易ということもあり、多くの薄膜の製膜方法として用いられている。 $MgB_2$ に対しても、スパッタ法による製膜を試みた。図6にスパッタ法による $MgB_2$ 薄膜の製膜装置の概略図を示す。基板ホルダーは中心で回転し、周りにMg、B、Nb、Alの単体ターゲットが配置されている。 $MgB_2$ に対してはMgを直流300 Wで、Bを交流800 Wで同時にスパッタし、ホルダーを50 rpmで回転させることにより、 $MgB_2$ が製膜できる。NbとAlは後述の積層接合作製の時に使用される。本装置によって作成された薄膜の典型的な抵抗率-温度特性を図7に示

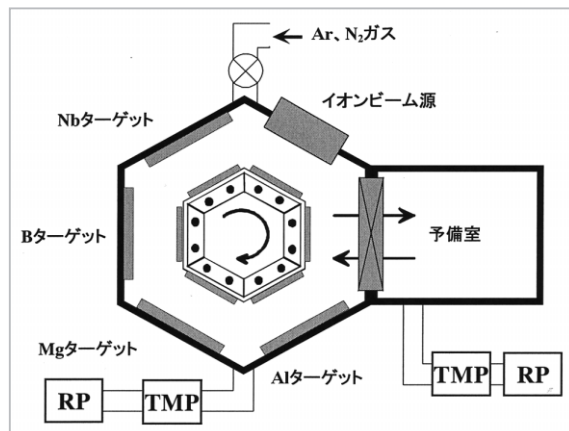


図6 スパッタ法による $MgB_2$ 薄膜作成装置の概略図

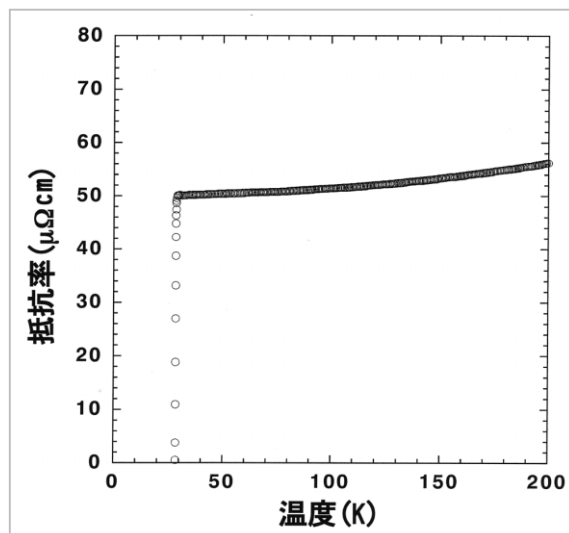


図7 スパッタ法による $MgB_2$ 薄膜の抵抗率-温度特性

す。臨界温度は約29 Kであり、40 Kにおける抵抗率は約 $50\mu\Omega\text{cm}$ であった。臨界温度は、共蒸着法に比べて、6~7 K低い。スパッタ法においては、スパッタガンの投入パワーや基板-ターゲット間距離の制限により、Mgの蒸着レートを大きくすることは難しい。共蒸着法において示された、高品質化に有効と考えられるMgの製膜レートを上げることが、スパッタによる本製膜装置では限界がある。このため、29 Kが本装置での臨界温度の現在の上限値である。臨界温度は比較的低いものの、抵抗率は低く、表面の荒さは10 nm程度と非常に良い。また、膜の均一度を調べるために、2 mm角の中に、幅 $1\mu\text{m}$ 、長さ47.3 cmになる、非常に長いミアンダー状に薄膜をパターンニング及びエッチングをし、抵抗率の温度依存性を調べた。図8に、幅 $200\mu\text{m}$ 、長

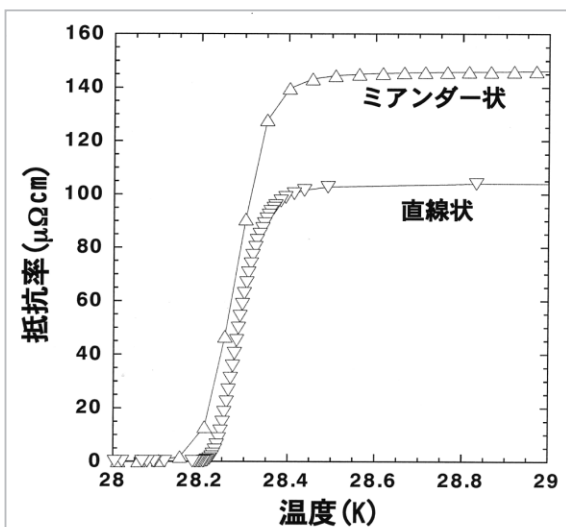


図8 1 $\mu$ m、47.3cmのミアンダー状のMgB<sub>2</sub>薄膜の抵抗率-温度特性

さ2 mmの直線上に加工した薄膜の抵抗率とともに示す。臨界温度と転移幅は、どちらもほぼ同じである。また、抵抗率も、若干の上昇が見られるが、ほぼ等しい。これにより、スパッタ法により作製された薄膜の面内均一性は、非常に優れていることが分かった。

### 3 ジョセフソン接合の作製

ここでは、MgB<sub>2</sub> 薄膜を下部電極に用いた ジョセフソン接合の作製について述べる。MgB<sub>2</sub> 製膜は膜の均一性が非常に良いスパッタ法により、接合作製を試みた。図9に接合作製のプロセスの概略図を示す。C面サファイア基板を基板ホルダーにセットし、290℃まで加熱後、イオンビームにより、基板表面をクリーニングする。その後、約160 nmのMgB<sub>2</sub> 薄膜を成膜する。サンプルは真空中で室温まで降温され、バリア層であるAlNと上部超伝導電極であるNbNを50 nm、同一真空内で製膜した(a)。全面にフォトレジストを塗り、ベース電極のパターニングを通常の光露光により行う。3層のエッチングは、NbNを反応性イオンエッチングにより、AlNとMgB<sub>2</sub>をECRイオンエッチングにより行った(b)。フォトレジストをアセトンで剥離後、5~20ミクロン角の接合部のパターニングを行い、反応性イオンエッチングを用いて上部電極のNbNのエッチングを行った(c)。その後、フォトレジストを除去

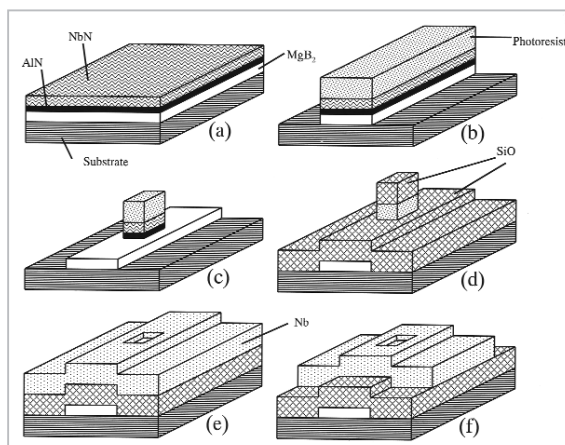


図9 MgB<sub>2</sub>/AlN/NbN接合の作製プロセス

せず、SiO<sub>2</sub>を層間絶縁層として真空蒸着し(d)、リフトオフにより接合窓を形成した。上部電極表面をイオンビームクリーニング後配線Nb層を成膜し(e)、パターニングを行い、反応性イオンエッチングで上部電極を形成した(f)。

図10に42 Kにおける外部印加磁場のない場合の典型的なI-V, dI/dV-V特性を示している。AlNの膜厚は1.4 Å、接合面積は20 × 20 $\mu$ m<sup>2</sup>である。明瞭なジョセフソントンネル電流と、準粒子ギャップ構造が見られる典型的なSIS接合の特性が得られた。接合の臨界電流密度は1080A/cm<sup>2</sup>であり、サブギャップ抵抗R<sub>SG</sub>とノーマル抵抗R<sub>N</sub>の比R<sub>SG</sub>/R<sub>N</sub>が16.6とリーク電流は少ない良好な接合が得られた。素子に外部磁場を加え、ジョセフソン電流の変化を調べた結果が図11である。AlNの膜厚は4.4 Å、接合面積は20 × 20 $\mu$ m<sup>2</sup>であ

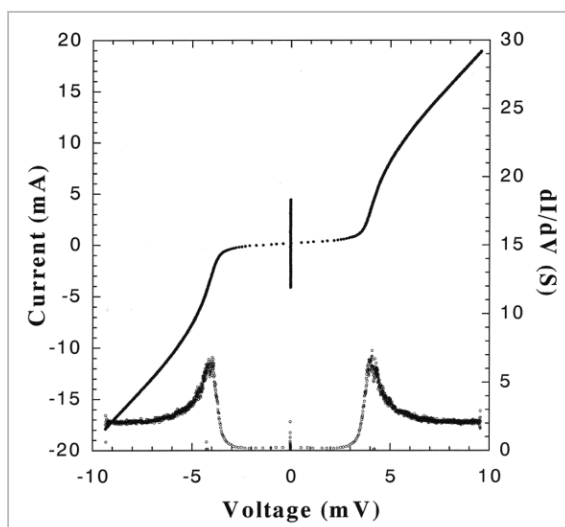


図10 MgB<sub>2</sub>/AlN/NbN接合の電流電圧特性と微分特性

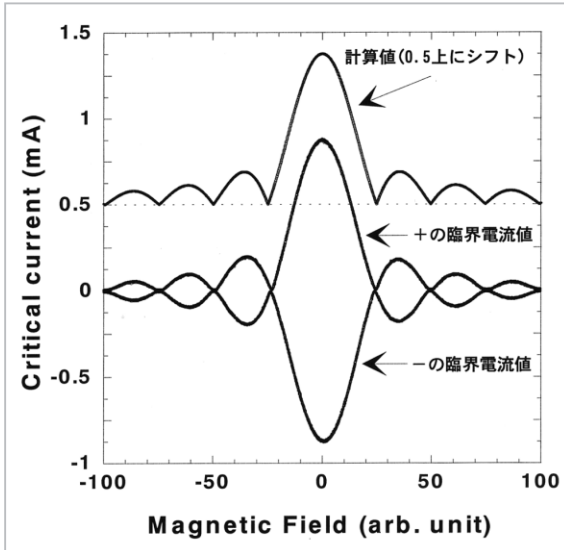


図 11 外部磁場によるジョセフソン電流の変調特性

る。ジョセフソン電流のプラス側とマイナス側の値の実験結果を下部に示してあり、正方形形状接合のジョセフソン電流のプラス側の理論的計算結果を上部に示した。計算値は、上に0.5 mA シフトしてある。計算と、実験の、ほぼ完璧な一致が確認された。これは、ジョセフソン電流が接合内に均一に流れていることを示しており、電極とバリア厚の面内一様性を示している。

図12に素子の臨界電流密度のAlN膜厚依存性を示す。AlNの膜厚の増加に従って、臨界電流が、エクスポネンシャル的に減少していく典型的な結果が得られた。AlN膜厚が1.4 Åで臨界電流密度が1kA/cm<sup>2</sup>を超えており、良質なSIS

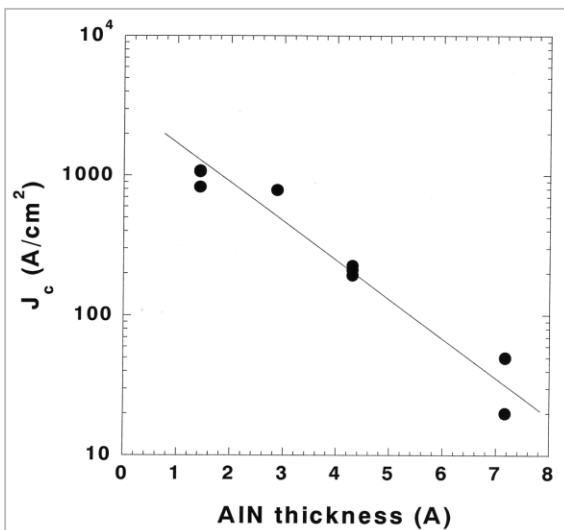


図 12 臨界電流密度のAlN膜厚依存性

接合が作製できた。しかしながら、NbN/AlN/NbN接合で得られている臨界電流密度[7]に比べて、4桁程度も、MgB<sub>2</sub>/AlN/NbN接合の臨界電流密度は低い。面内の均一性は優れているものの、膜厚方向に、何らかの絶縁層の存在が示唆される結果である。現在、薄膜作成条件の依存性を多面的に調べることにより、この何らかの絶縁層の存在を調べており、最適化により、より高品質の薄膜が作製されることが期待される。

図10のdI/dV-V特性におけるピークより接合のギャップ電圧は、約4 mVと測定された。このギャップ電圧は、下部電極であるMgB<sub>2</sub>と上部電極であるNbNのギャップ値の和である。MgB<sub>2</sub>の上に製膜されたNbNの臨界温度は11 Kであり、文献[7]の結果から11 Kでのギャップ電圧は1.8 mVと見積もられるので、MgB<sub>2</sub>自身のギャップ電圧は2.2 mVと計算される。MgB<sub>2</sub>のバンド計算によると、期待されるギャップ電圧はσバンドで7 mV、πバンドで2mVである[8]。σバンドは2次元、πバンドは3次元の広がりを持つため、c軸方向の電流輸送にかかわるバンドはπバンドである。我々のMgB<sub>2</sub>薄膜はc軸配向をしており、積層型接合では、電流の流れる方向はc軸方向であるため、接合はπバンドからの情報のみを得られる。見積もられた、2.2 mVのMgB<sub>2</sub>ギャップ電圧は、予想されるπバンドの2 mVと良い一致を示す。より高いギャップ電圧の素子を得るためには、ab軸方向の接合を作る必要があり、薄膜の配向制御や、平面型素子の作製が必要となる。

図13にギャップ電圧とギャップ電圧の幅のAlN膜厚依存性を示す。ここで、ギャップ電圧は、dI/dV曲線のピーク値で、ギャップ電圧の幅は、傾きの広がり電圧である。AlN膜厚の変化に対して、ギャップ電圧に大きな変化は見られない。これは、AlNの製膜時間に対して、ギャップ電圧を変化させるほどの超伝導性の劣化はないことを示している。また、ギャップ電圧も、大きな変化は見られないものの、15 mV前後と、比較的大きい。下部電極、上部電極の超伝導性の面内の分布により、ギャップは広がるが、本素子でのNbNの臨界温度がバルクの15 Kに比べて11 Kと低いことを考えると、ギャップの広がりには上部電極からの寄与が大きいと予想してい

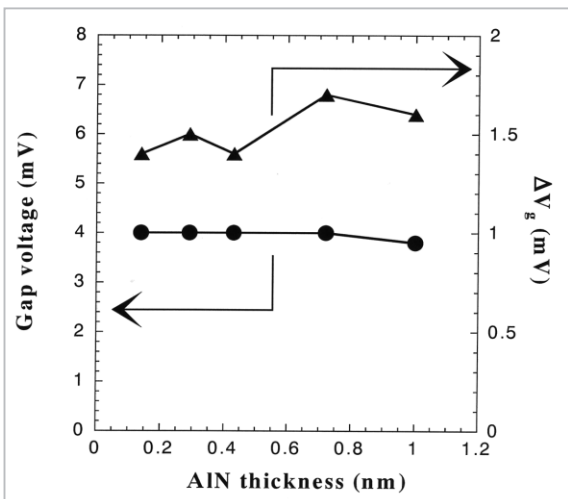


図 13 ギャップ電圧とギャップ電圧幅の AlN 膜厚依存性

る。現在、下部 MgB<sub>2</sub> 電極の正確な評価を行うため、上部電極を他の超伝導体に置き換えることや、SIN 接合の作製を検討している。

#### 4 まとめ

共蒸着法と、スパッタリング法を用いて、as-grown MgB<sub>2</sub> 超伝導薄膜の低温合成を行った。臨

界温度はスパッタリング法、共蒸着法それぞれで、35 K、29 K を示し、両方法の MgB<sub>2</sub> 製膜の有用性が示された。また、得られた薄膜を用い、MgB<sub>2</sub>/AlN/NbN の積層構造による、ジョセフソン接合を作製したところ、明瞭なジョセフソン電流とギャップ構造を示した。臨界電流密度は 1kA/cm<sup>2</sup> を超え、トンネル電流の良い均一性を示唆する、外部磁場変調特性が得られた。我々の薄膜は、低温成長で作製されているので積層構造に多くのメリットがあり、そのメリットを生かして積層型ジョセフソン接合の作製が成功した。薄膜を用いた SIS 接合の作製は、報告はされているが、明瞭なジョセフソン電流とギャップ構造が同時に観測されているものは、世界でも他に見ることができない。この成果を基にして、上部電極も MgB<sub>2</sub> で構成される、全 MgB<sub>2</sub> SIS 接合の作製が次の視野に入れられて、研究を行っている。薄膜型の SIS 接合の作製により、超伝導のギャップ電圧や、表面状態の情報が得られることが期待される。今後は、これらの成果を更に発展させ、将来の超伝導エレクトロニクスの核のデバイスとして、MgB<sub>2</sub> が用いられるように研究を続ける。

#### 参考文献

- 1 J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, and J. Akimitsu, Nature, 410, 63, 2001.
- 2 W. N. Kang, H. J. Kim, E. M. Choi, C. U. Jung, and S. I. Lee, Science, 292, 1521, 2001.
- 3 Z. K. Liu, D. G. Schlom, Q. Li, and X. X. Xi, Appl. Phys. Lett., 78, 3678, 2001.
- 4 H. Shimakage, A. Saito, A. Kawakami, and Z. Wang, IEEE Trans. Appl. Supercond., 13, 3309, 2003.
- 5 A. Saito, A. Kawakami, H. Shimakage, and Z. Wang, Jpn. J. Appl. Phys., 41, L127, 2002.
- 6 A. Saito, A. Kawakami, H. Shimakage, H. Terai, and Z. Wang, J. Appl. Phys., 92, 7369, 2002.
- 7 Z. Wang, H. Terai, A. Kawakami, and Y. Uzawa, Appl. Phys. Lett., 75, 701, 1999.
- 8 A. Y. Liu, I. I. Mazin, and J. Kortus, Phys. Rev. Lett., 87, 087005, 2001.



島影 尚

基礎先端部門関西先端研究センター超伝導エレクトロニクスグループ主任研究員  
超伝導エレクトロニクス



王 鎮 (WANG Zhen)

基礎先端部門関西先端研究センター超伝導エレクトロニクスグループリーダー 博士 (工学)  
超伝導エレクトロニクス

