

平成 22 年 3 月 31 日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2006～2009

課題番号：18080003

研究課題名（和文）二硼化マグネシウム超伝導接合技術の確立

研究課題名（英文）Foundation of MgB<sub>2</sub> superconducting junction technology

研究代表者 内藤 方夫

(NAITO MICHIO)

東京農工大学・大学院共生科学技術研究院・教授

研究者番号：40155643

研究成果の概要（和文）：本研究課題は、21 世紀末に予測されているヘリウムの枯渇問題にむけ、 $T_c \sim 40$  K の二硼化マグネシウム (MgB<sub>2</sub>) の超伝導接合作製技術を確立し、「ポストニオブ」20K 動作超伝導エレクトロニクスの基盤を築くことを目的とした。本研究では、高品質 MgB<sub>2</sub> 薄膜を分子線エピタキシー法および化学気相成長法により成長する手法を確立するとともに、各種バリア材料を用いてオール MgB<sub>2</sub> ジョセフソン接合作製を試みた。

研究成果の概要（英文）：It has been predicted that the global helium resources will be exhausted in the 21st century. In the end of the 21st century, all of current superconducting electronics applications relying on niobium ( $T_c \sim 9$  K) will be ended. This research project has been performed to develop the Josephson junction fabrication technology using recently discovered MgB<sub>2</sub> with  $T_c = 40$  K, aiming at establishing the foundation of superconducting electronics with MgB<sub>2</sub> operating above 20 K (hydrogen boiling temperature) as “post-niobium” superconducting electronics. In this project, the growth techniques of high-quality MgB<sub>2</sub> films have been developed either by low-temperature molecular beam epitaxy or by high-temperature chemical vapor deposition. The fabrication of all MgB<sub>2</sub> Josephson junctions has also been attempted using various barrier materials.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	22,900,000	0	22,900,000
2007年度	14,900,000	0	14,900,000
2008年度	11,500,000	0	11,500,000
2009年度	5,000,000	0	5,000,000
年度			
総計	54,300,000	0	54,300,000

研究分野：超伝導工学、超伝導材料科学

科研費の分科・細目：応用物性・結晶工学

キーワード：超伝導材料・素子、低消費電力・高エネルギー密度、テラヘルツ/赤外材料・素子、トンネル現象、単一光子検出

## 1. 研究開始当初の背景

本研究課題は、2001年に発見された  $MgB_2$  ( $T_c \sim 40K$ )を用いた超伝導接合の作製技術を確認し、「ポストニオブ」超伝導エレクトロニクスの基盤を築くことを目的として進められた。 $MgB_2$ は、 $T_c$ こそ銅酸化物に比べて低いが、二元化合物、シンプルな結晶構造、弱異方性、長コヒーレンス長といった利点を有するために、超伝導応用に有望な材料として期待されている。実用に十分な臨界電流、特に薄膜では  $J_c \sim 100 \text{ MA/cm}^2$  に迫る値が報告されており、かつ、微細加工が容易なことから、超伝導エレクトロニクス応用に向けた研究開発が始まりつつあった。銅酸化物高温超伝導体のジョセフソン接合技術の開発が困難を極める中で、 $MgB_2$ 超伝導エレクトロニクス基盤技術を確認することは、今後のこの分野の発展にとっても極めて重要である。

## 2. 研究の目的

### (1)高品質 $MgB_2$ 薄膜の成長

超伝導デバイスの作製には高品質  $MgB_2$  薄膜の成長が必須である。本研究では、積層型ジョセフソン接合応用に向けた  $MgB_2$  薄膜の低温 MBE 成長、及び、高周波受動素子やキャピティ等の単膜応用に向けた高臨界電流  $MgB_2$  薄膜の高温 CVD 成長の2つの成膜技術の確立をめざした。

### (2)オール $MgB_2$ ジョセフソン接合作製

本研究の2つ目の目的は  $MgB_2$  超伝導接合技術が確立することである。接合技術が成熟すれば、20 K 動作の超伝導デバイスが実現する。さらに、超伝導デバイスの動作周波数領域は超伝導ギャップの大きさに比例するため、Nb 系の 0.7 THz 以下に対し、 $MgB_2$  では 3.5 THz までの高周波で動作する。テラヘルツ領域に踏み出すことにより、電波天文学に必須なミリ波・サブミリ波超伝導センサーの飛躍的な進展が期待される。

## 3. 研究の方法

### (1)薄膜作製

$MgB_2$  は二元化合物ながら、一方の元素 Mg が高揮発性 ( $\sim 10^{-3} \text{ Torr}@400$ ) で、もう一方の元素 B が高融点 (融点 2080、昇華点 2550) という極端なアンバランスのために、材料合成は簡単ではない。図1に Mg-B の二元相図を示したが、図中の太線が超伝導相  $MgB_2$  の分解曲線である。 $MgB_2$  のその場成膜については、MBE 法に代表される低温その場成膜と CVD 法に代表される高温その場成膜がある。本特定領域研究では、新規に MBE 装置を製作して  $MgB_2$  薄膜の低温 MBE 成長を行うとともに、デカボラン ( $B_{10}H_{14}$ ) を用いた高温 CVD 成長も行った。

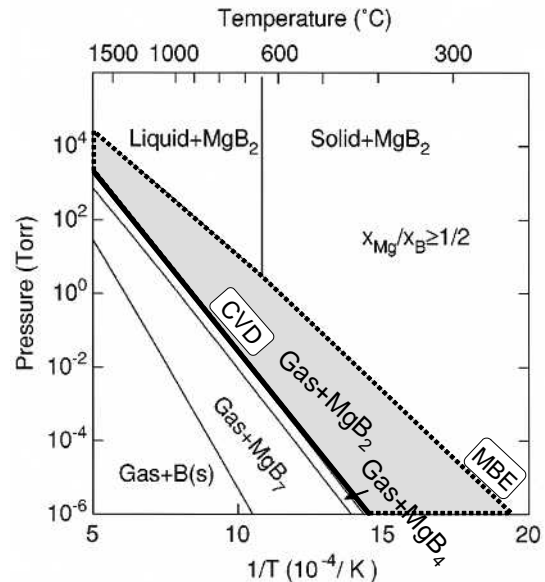


図1 Mg-Bの二元相図 ( $Mg: B \geq 1/2$ )。太線が分解曲線、影をつけた領域が  $MgB_2$  と気体 Mg の共存領域。

### (2)接合作製

接合に関しては、 $MgB_2$  と同構造 ( $AlB_2$  構造) の硼化物のみで積層された SNS 接合 ( $MgB_2/TiB_2/MgB_2$ 、等) や窒化アルミ ( $AlN$ ) や酸化アルミ ( $AlO_x$ ) をバリアとした SIS 接合 ( $MgB_2/AlN/MgB_2$ 、 $MgB_2/AlO_x/MgB_2$ ) の作製の報告がなされている。しかし、接合の  $T_c$  が 20K 程度と低いこと、歩留まりが十分でないこと等、解決すべき問題も多く残されている。また、 $MgB_2$  は 2 ギャップ超伝導という新しい特徴 ( $\sigma$ バンド:、 $\pi$ バンド:) を備えており、この特徴をデバイス作製の中でいかに制御するかという課題を抱えている。本研究では、名古屋大学藤巻グループと共同して、種々のバリア材料を用いて接合作製を行い、接合特性の評価を行った。

## 4. 研究成果

### (1) $MgB_2$ 薄膜の成長

#### 1 MBE 成長

低温その場成膜は、一般に、成長温度  $\sim 250$  で  $MgB_2$  超伝導薄膜を得る方法である。このような低成長温度では Mg と B の化学反応の進行は遅く、Mg を基板上に長く留めておく必要があるため、「 $MgB_2 + Mg$  固体」の領域で成膜を行わなければならない (図1で枠囲みで MBE と記された領域)。この領域では、過剰な Mg が固体として析出するため、Mg と B の蒸発レートを化学量論比に合わせる必要がある。我々は、本特定領域研究により、 $MgB_2$  用の MBE 装置を製作した。電子ビーム蒸着により最大 4 元素まで同時蒸着可能である。また、電子衝撃発光分光により各元素のフラックス量を厳密に制御可能なことが本装置の

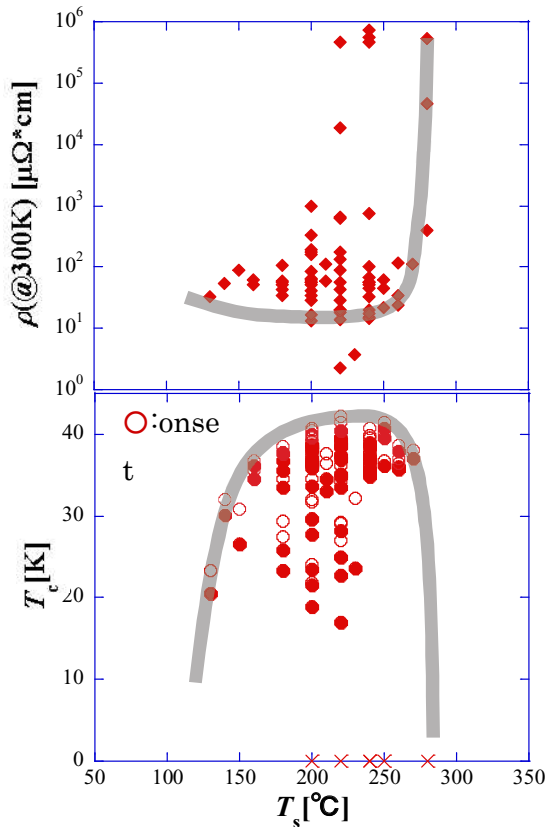


図2 成長温度を変えて MBE 成長した MgB<sub>2</sub> 薄膜の  $\rho(300\text{K})$  (上) と  $T_c$  (下)。

大きな特徴となっている。MgB<sub>2</sub> の MBE 成長における重要なパラメータは、成長温度と Mg 供給量である。

図2は横軸に成長温度をとり、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C 面上に成膜した MgB<sub>2</sub> 薄膜 (膜厚 1000~1500 Å) の室温抵抗率  $\rho(300\text{K})$  (上)、及び、 $T_c$  (下) をプロットしたものである。140°C~240°C までは成長温度の上昇に伴い、薄膜の超伝導特性 ( $\rho(300\text{K})$ 、 $T_c$  とも) は緩やかに改善するが、~260°C を境に急激に劣化する。260°C 以上での劣化は Mg の再蒸発が原因である。成長温度は Mg の再蒸発が過度にならない範囲でなるべく高いほうが良く、具体的には 220~240°C である。この成長温度でも Mg の再蒸発は無視できないので、再蒸発分を補給しなくてはならない。

図3は、基板温度を固定し、Mg 供給量を変えた場合の薄膜特性を示したものである ( $x_{\text{Mg}}$  は Mg : B =  $x_{\text{Mg}} : 2$  で定義される)。 $x_{\text{Mg}}$  を増やすと抵抗率は低下するが、これは、薄膜中の残留 Mg が抵抗率を低下させるためである。同時に、過剰な Mg は  $T_c$  も緩やかに低下させる。Mg 過剰量が相当になると、肉眼でも Mg の析出が観測される。最適な  $x_{\text{Mg}}$  は成長温度にも依存する。成長温度 240°C の場合、 $x_{\text{Mg}} \sim 1.8$  で、そのときに得られる薄膜の典型的な特性は  $\rho(300\text{K}) \sim 30\text{--}50 \mu\Omega\text{cm}$ 、 $T_c^{\text{zero}} \sim$

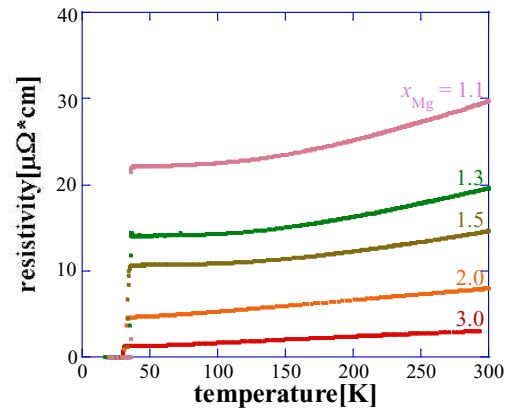


図3 Mg 供給量を変えて MBE 成長した MgB<sub>2</sub> 薄膜の抵抗率-温度曲線。

33-35 K、RRR  $\sim 1.3\text{--}1.5$  である。成膜後の反射電子線回折 (RHEED) パターンはスポット状で単結晶ライクな薄膜であることを示している。一方、X 線回折では MgB<sub>2</sub> の回折ピークは弱く、結晶性が低い、または、粒径が小さいことが示唆される。

#### ②CVD 成長

高温その場成膜のメリットは、MgB<sub>2</sub> が Mg 気体と相平衡になるため、GaAs 成長と同様に厳密な組成制御が不要となることである。最初に報告された方法は、CVD 炉内で、Mg 蒸気中でジボラン (B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) を熱分解させ、MgB<sub>2</sub> を成長させるものである。この最初の試みで、以下の2つの問題点があった。1つ目は、B 供給源であるジボランが極めて高い毒性・爆発性を有すること、2つ目は、Mg 供給源である Mg 塊を基板ホルダ上に乗せるため、成長温度と Mg 蒸気圧 ( $p_{\text{Mg}}$ ) を独立に制御することが

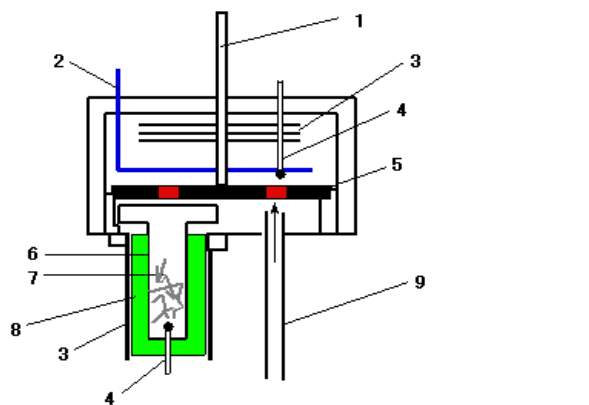


図4 MgB<sub>2</sub> 成膜用のポケットヒータの概略図。1. 回転軸、2. 線香巻き状シースヒーター、3. 反射板、4. 熱電対、5. 基板ホルダ、6. Kセル(銅)、7. 切削状 Mg、8. Mg ヒーター、9. B<sub>10</sub>H<sub>14</sub> 流入パイプ。

できず、再現性に乏しいことである。我々は、これらの欠点を克服するために、B 供給源として比較的安価なデカボラン ( $B_{10}H_{14}$ ) を用い、また、成長温度と  $\rho_{Mg}$  を独立に変化させる目的で高温超伝導体の Kinder 法で知られるポケットヒーターを採用し、再現性の向上をはかった。小型真空チャンバ内に図 4 のような装置を設け、 $MgB_2$  薄膜の作製を行った。デカボランはガラス管に入れ、それをマントルヒーターで暖め、気体化した後にチャンバに導入した。デカボランは、100 程度の低温で高い蒸気圧を有し、かつ、室温では固体であるため B 供給源として格好である (米国が戦略物質として輸出を制限していることを除けば)。我々の開発した方法は、最も廉価かつ安全に  $MgB_2$  薄膜を提供する方法である。

サファイア基板 ( $Al_2O_3-C$ ) 上に、基板温度 460 で成膜した薄膜の特性を MBE 膜の特性と比較して図 5 に示す。薄膜は  $T_c^{end} = 38 K$ 、 $T_c$  は 1 K 以下である。X 線回折ピーク強度も薄膜が良好な結晶性を有することを示し

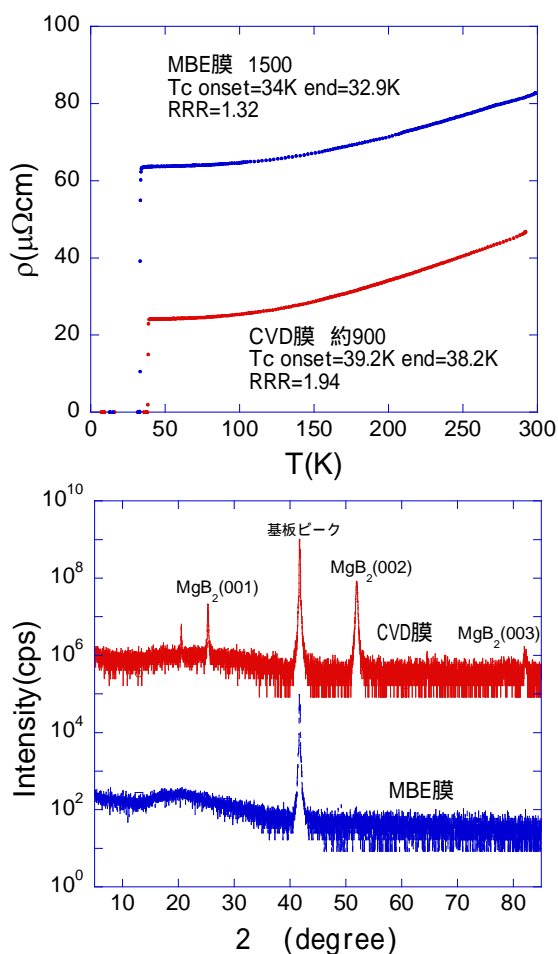


図 5 CVD 及び MBE 成長した  $MgB_2$  薄膜の比較。(上) 抵抗率-温度曲線、(下) X 線回折パターン。CVD 膜のほうが、結晶性が良く、抵抗率も低い。

た。しかし、現段階では基板回転が手動ということも有り、外観は不均一であり、残留抵抗率比  $[\rho(300K)/\rho_0]$  は  $\sim 2$  程度にとどまっている。

## (2) $MgB_2$ 接合の作製

積層型接合においては、バリヤ層と上部・下部電極の界面で  $MgB_2$  の良好な超伝導性をいかに保持するかが最も重要な課題である。このため、バリヤ材料として  $MgB_2$  と化学的かつ構造的にも似た物質を選ぶことが賢明である。 $MgB_2$  と同構造の硼化物は  $AlB_2$ 、 $TiB_2$ 、 $ZrB_2$ 、 $NbB_2$  等多数あるが、すべて導電的であるので、接合は SNS 接合となる。このうち、 $AlB_2$ 、 $TiB_2$  は格子整合も良く、 $MgB_2$  との良好なヘテロエピタキシャル成長が期待された。しかし、最初に取り組んだ  $AlB_2$  では、エピタキシャル成長に 500 以上の成長温度が必要であり、 $MgB_2$  薄膜上に成長することは困難であることが判明した。また、 $TiB_2$  についても、300 以下の低温成長では、良好なヘテロエピタキシャル成長が達成できなかった。

このため、アモルファスボロン (a-B)、アモルファスシリコン (a-Si)、アルミナ ( $Al_2O_3$ )、窒化アルミ (AlN) をバリヤ層とする SIS 接合の作製を試みた。a-B、a-Si は結晶化を避けるため低基板温度で堆積した (基板温度は a-B で 200、a-Si で 90 以下)、 $Al_2O_3$ 、AlN は単体の Al を抵抗加熱により堆積した後、酸化または窒化した。三層積層膜の微細加工、接合特性の測定は名古屋大学藤巻研究室にお願いした。結果を表 1 にまとめる。a-B、a-Si バリヤを用いた接合では、超伝導ギャップを反映した非線形抵抗とともに、超伝導電流  $I_c$  が観測された。一方、 $Al_2O_3$ 、AlN バリヤを用いた接合では、超伝導ギャップは観測されるものの、接合抵抗が高く、 $I_c$  は流れなかった。 $MgB_2/a-B/MgB_2$  接合に対する結果の一例を図 6 に示す。a-B の膜厚 20 nm 以下の接合で  $I_c$  が観測された。 $I_c$  はバリヤ厚 10 nm、接合サイズ  $20\ \mu\text{m}$  角で  $\sim$  数  $\mu\text{A}$  と小さい。しかし、超伝導電流が磁場により変調されること (図 6 下) 及び、マイクロ波 (マイクロ波

表 1 各種バリヤを用いた  $MgB_2$  接合のまとめ

バリヤ	バリヤ厚	堆積温度	特性
a-B	50 ~ 400 Å	$\sim 200^\circ\text{C}$	SIS 特性
a-Si	50 ~ 400 Å	$\sim 90^\circ\text{C}$	SIS 特性
$AlO_x$	5 ~ 10 Å	室温	準粒子特性のみ
AlN	5 ~ 10 Å	室温	準粒子特性のみ

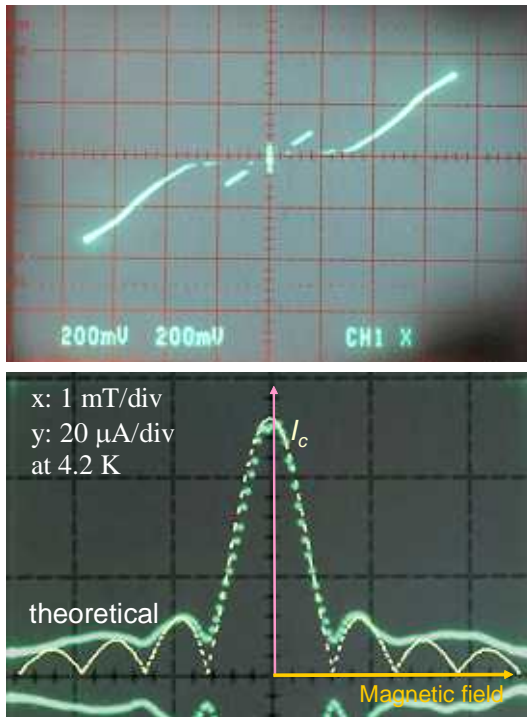


図6 アモルファスボロンをバリヤとした MgB<sub>2</sub> 接合の特性 (バリヤ厚 10 nm、接合サイズ 20 μ角)。上は  $I$ - $V$ 特性、下は  $I_c$ の磁場変調パターン。

周波数は 18GHz、30GHz) を照射すると鮮明にシャピロステップが観測されたことから、ジョセフソン電流であることが確認された。マイクロ波のパワーを選ぶとジョセフソン電流がほぼ完全に抑制されたことから考えて、余剰電流は少ないと判断される。また、30GHzでも第3次、第4次程度のステップまで見えており、比較的高周波まで応答しそうである。

問題点として、 $I_c$ が 10K以上の温度で消失すること、また、関連してバリヤ厚や接合面積により  $I_c$ を定量的に制御できていないことがあげられる。MgB<sub>2</sub>に対してポストニオブ超伝導エレクトロニクス材料の可能性を探るためには、最低でも 20 K、できれば 30 Kで有限な  $I_c$ を得る必要がある。

##### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 6 件)

- (1) T. Ishibashi, T. Kawata, A. Tsukada, H. Shibata, M. Naito, K. Sato, "Magneto-optical observation of magnetic flux in patterned MgB<sub>2</sub> films", Physica C 468, 2008, pp.

1313-1315 (査読有).

- (2) M. A. Tarasov, E. A. Stepanov, M. Naito, A. Tsukada, D. Winkler, A. S. Kalabukhov, M. Y. Kupriyanov, "Superconducting weak bonds at grain boundaries in MgB<sub>2</sub>", J. Experimental and Theoretical Physics (JETP), 105, 2007, pp. 636-641 (査読有).
- (3) K. Ueda, S. Saito, K. Semba, T. Makimoto, M. Naito, Jpn. J. Appl. Phys. 46, 2007, pp. L271-L273 (査読有).
- (4) S. Cherednichenko, V. Drakinskiy, K. Ueda, M. Naito, "Terahertz mixing in MgB<sub>2</sub> microbolometers", Appl. Phys. Lett. 90, 2007, Art. No. 023507 (査読有).
- (5) E. Stepanov, M. Tarasov, M. Naito, A. Tsukada, D. Winkler, "Grain boundary weak link in a-b plane in MgB<sub>2</sub> film", Appl. Phys. Lett. 89, 2006, Art. No. 213111 (査読有).
- (6) 内藤方夫, 「MgB<sub>2</sub> 薄膜・接合作製の現状とデバイス応用への展望」, 低温工学, 41 巻, 11 号, pp. 463-473, 2006 (査読有).

〔学会発表〕(計 11 件)

国際会議

- (1) Y. Niihara, Y. Iwata, M. Naito, "Growth of MgB<sub>2</sub> ultra thin films", Superconducting SFQ VLSI Workshop (SSV 2010), P29, Yokohama National University, Yokohama, 13 January 2010.
- (2) H. Sawaki, M. Naito, "MgB<sub>2</sub> thin film growth by modified hybrid physical chemical deposition with a pocket heater", Superconducting SFQ VLSI Workshop (SSV 2010), P30, Yokohama National University, Yokohama, 13 January 2010.
- (3) M. Naito, Y. Niihara, Y. Iwata, N. Mitamura, C. Maruyama, H. Akaike, A. Fujimaki, "Material issues in fabrication of MgB<sub>2</sub> Josephson junctions", Superconducting SFQ VLSI Workshop (SSV 2010), A01-2, Yokohama National University, Yokohama, 13 January 2010.
- (4) M. Naito, R. Ishii, "MBE growth of MgB<sub>2</sub>"



Superconducting SFQ VLSI Workshop (SSV 2008), A1-3, Yokohama National University, Japan, 17 Mar. 2008.

国内会議

- (1) 沢木勇人, 内藤方夫, “ポケットヒーターを用いた改良型物理化学混合気相成長法による  $MgB_2$  薄膜の成長”, 19a-T-8, 東海大学, 2010年3月19日.
- (2) 新原佳紘, 石井林太郎, 岩田侑也, 内藤方夫, “ $MgB_2$  超薄膜の作製”, 19a-T-9, 東海大学, 2010年3月19日.
- (3) 御田村直樹, 丸山千風, 赤池宏之, 藤巻朗, 石井林太郎, 新原佳紘, 内藤方夫, “アモルファスボロン障壁層を用いた  $MgB_2$  ジョセフソン接合の作製”, 第70回応用物理学学会学術講演会, 8a-T-5, 富山大学, 2009年9月8日.
- (4) 新原佳紘, 石井林太郎, 岩田侑也, 内藤方夫, “分子線エピタキシー法による  $MgB_2/I/MgB_2$  積層構造の作製”, 第70回応用物理学学会学術講演会, 8a-P1-43, 富山大学, 2009年9月8日.
- (5) 石井林太郎, 榎館英知, 東田昭雄, 内藤方夫, “分子線エピタキシー法による  $AlB_2/MgB_2$  積層構造の作製”, 第56回応用物理関係連合講演会 2a-F-9, つくば大学, 2009年4月2日.
- (6) 石井林太郎, 新原佳紘, 東田昭雄, 内藤方夫, “SNS接合のための  $AlB_2$  薄膜の作製”, 第69回応用物理学学会学術講演会 2p-ZM-2, 中部大学, 2008年9月2日.
- (7) 石井林太郎, 榎館英知, 東田昭雄, 内藤方夫, “分子線エピタキシー法による  $MgB_2$  薄膜の作製”, 第55回応用物理関係連合講演会 27p-ZY-4, 日本大学船橋キャンパス, 2008年3月27日.

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

6. 研究組織

(1) 研究代表者

内藤 方夫 (NAITO MICHIO)

東京農工大学・大学院共生科学技術研究院・教授

研究者番号: 40155643

(2) 研究分担者

なし.

(3) 連携研究者

なし.