研究論文

電子ビーム蒸着法により作製した MgB₂ 薄膜のピンニングセンター土井 俊哉[†], 北口 仁^{*}, 小林 裕希, 白樂 善則Flux Pinning Centers in MgB₂ Thin Films Prepared by an Electron Beam Evaporation TechniqueToshiya DOI[†], Hitoshi KITAGUCHI^{*}, Yuki KOBAYASHI and Yoshinori HAKURAKU

Synopsis: We prepared MgB₂ thin films on polished sapphire C-plane single-crystal substrates using an electron beam evaporation technique and various deposition conditions in order to investigate the flux pinning centers in MgB₂. We confirmed that the grain boundaries of MgB₂ crystals act as effective pinning centers by comparing the magnetic properties of the thin films prepared at different substrate temperatures while maintaining the stoichiometric composition. We also found that the Mg deficiencies or the B substitutions on Mg sites in MgB₂ crystals could be effective pinning centers by comparing the magnetic properties of the thin films prepared at the same substrate temperatures while changing the chemical composition. Evaluating the MgB₂ films deposited with O₂ gas in the chamber, we found that MgO in the MgB₂ films may also act as effective pinning centers.

Keywords: MgB₂, thin film, electron beam evaporation technique, pinning center

1. はじめに

二ホウ化マグネシウム (MgB₂) は、金属系超伝導体の中で最高の超伝導転移温度 ($T_c=39$ K) を有している¹⁾。また、構成元素が2種類と少ないことから組成制御が比較的容易であると考えられ、更に構成元素である Mg と B はいずれも資源的に豊富で安価であり、環境にも優しい。MgB₂ はこのように多くの利点を持つことから、実用化に向けて精力的な研究開発が繰り返されている。

強電分野への応用を考えた場合、上部臨界磁場 (B_{c2}) と臨界電流密度 (J_c) は高いほど望ましい。超伝導物質の B_{c2} はコヒーレンス長と関連性のある物性値であるため、一般的にはその値を人工的に変更することは難しい。しかしながら、MgB₂ では電子散乱中心として多量の不純物や欠陥を導入することによって、 B_{c2} が大きく向上することが報告されている^{2,3)}。即ち、幸いなことに MgB₂ においては、いわゆるピンニングセンターを適切に導入することに

よって、 J_c だけでなく B_{c2} までも向上させることができる。このようなことから、MgB₂ に効果的なピンニングセンターを導入することは実用上極めて重要である。

ピンニングセンター導入に関する研究には、様々な形態の試料が用いられている。単結晶を用いた実験が理想的であると考えられるが、単結晶試料に不純物や欠陥を導入することは難しく、多くの場合、焼結体試料もしくは線材形状の試料が用いられている⁴⁻¹²⁾。しかしながら、これらの形態の試料を用いた実験では意図した不純物以外の不純物相が生成したり、密度や結晶粒径が変化したりするため、確定的な結果が得られないことも多い。そこで、本研究では超高真空下の電子ビーム蒸着法¹³⁻¹⁵⁾によって、後アニール無しの as-grown 状態で超伝導性を発現する薄膜試料を作製し、MgB₂ において結晶粒界、B 欠損、MgO などがピンニングセンターとして有効に機能するかどうかを検討した。

2. 実験方法

MgB₂ 薄膜は、電子ビーム蒸着法によって作製した。

Fig. 1 に本研究に用いた蒸着装置の概略図を示す。成膜開始前に成膜室内部を 1.0×10^{-7} Pa 以下まで真空排気した後、成膜を開始した。基板には 20 mm 角のサファイア単結晶基板を用い、鏡面研磨した (0001) 面上に MgB₂ 薄膜を作製した。原料には純度 99.9% の金属 Mg の鑄造塊と純度 99.5% の粒状の結晶性 B を用いた。Mg と B は、それぞれ

Received October 3, 2005

鹿児島大学工学部

〒890-0065 鹿児島県鹿児島市郡元 1-21-40

Faculty of Engineering, Kagoshima University,
1-21-40 Korimoto, Kagoshima 890-0065, Japan

^{*} 物質・材料研究機構

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

National Institute for Materials Science,
1-2-1, Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047, Japan

[†] E-mail: doi@eee.kagoshima-u.ac.jp

独立に出力制御できる電子ビームを原料に照射することによって所定の速度で蒸発させた。Mg と B の蒸発速度は基板両サイドに設置した膜厚モニター (Quartz Crystal Monitor) によって独立に、常時監視し、フィードバック制御によって成膜中の Mg 及び B の蒸発速度を一定に保った。Mg の蒸着速度は、基板設置場所で 1-3 nm/s (室温で Mg だけ蒸着した場合の膜厚増加速度に換算), B の蒸着速度は 0.3-1.2 nm/s の範囲で、基板温度 (T_s) に応じて所望の組成が得られるように調整した。基板温度は 180°C-240°C の範囲で検討した。本研究で作製した MgB_2 薄膜の膜としての成膜速度は 1-2 nm/s であった。この値は、これまでに報告されている MBE 法¹⁵⁻²⁰⁾, スパッタリング法²¹⁾ や HPCVD 法²²⁾ による成膜速度に比べて 10 倍程度速い。最終的な膜厚は 280-400 nm とした。

また、一部の試料については、一度成膜室内を $1.0 \times$

Fig. 1 Diagram illustration of the electron beam evaporation equipment.

Fig. 2 Temperature dependences of the resistivities of the MgB_2 thin films prepared at different substrate temperatures of 180, 210 and 240°C while maintaining the stoichiometric composition.

10^{-7} Pa 以下まで真空排気した後、酸素ガスを成膜室内に導入し、所定の酸素分圧に保持した後、成膜を実行した。その際、成膜室中の酸素ガスの分圧は四重極型質量分析計によりモニターした。

作製した薄膜試料の膜面内の厚さ分布及び組成ムラは 5 %未満であることを確認している。また、組成や特性評価は 20 mm 角の試料を 4 ピースもしくはそれ以上に切り分けて実行した。組成は、膜を硝酸で溶かした溶液の濃度を誘導結合プラズマ (ICP) 発光分光分析法で分析することで決定した。薄膜試料の表面状態は原子間力顕微鏡 (AFM)、結晶性は X 線回折法 (θ - 2θ 法) で、 T_c 及び J_c は直流 4 端子法で評価した。また薄膜試料の磁化の磁場依存性 (M - H カープ) は Quantum Design 社の Physical Property Measurement System を用いて測定した。

3. 異なる基板温度で作製した MgB_2 薄膜の特性

最初に化学量論組成の MgB_2 薄膜を異なる基板温度で作製した。基板温度の 200°C 以上に保持しながら MgB_2 を成膜する場合、一度基板に到達した Mg の全てが B と反応して基板に残留することではなく、大部分は蒸発してしまう^{23,24)}。そしてこの蒸発速度は基板温度によって異なるため、適切な Mg と B の蒸発速度は基板温度毎に異なる。

Fig. 3 The magnetization hysteresis curves measured at 4.2K for MgB_2 thin films prepared at different substrate temperatures of 180, 210 and 240°C while maintaining the stoichiometric composition. The magnetic fields were applied perpendicular to the film surfaces.

Fig. 4 AFM images of MgB_2 thin films prepared at different substrate temperatures of (a) 180°C, (b) 210°C and (c) 240°C while maintaining the stoichiometric composition.

本研究では、基板温度を 180, 210, 240°C としてそれぞれの基板温度に対して Mg と B の蒸発速度を試行錯誤的に検討して化学量論組成に近い MgB_2 薄膜を作製した。基板温度 180°C で作製した薄膜の組成は $\text{Mg}:\text{B}=1:1.9$, 210°C の薄膜は $1:2.1$, 240°C の薄膜は $1:2.0$ であった。

Fig. 2 に、これらの薄膜の抵抗率の温度依存性を示す。基板温度 180, 210, 240°C で作製した薄膜の T_c は 27, 32, 32 K, 転移幅 ΔT_c は 3, 1, 2 K であった。**Fig. 3** に、4.2 K で表面に垂直に磁場を印加して測定した薄膜の磁化の磁場依存性を示す。基板温度が 180°C から 210°C に上昇すると、磁場増加時の磁化と減少時の磁化の差 ΔM は、全磁場領域で増加している。しかし更に基板温度を 240°C まで上げると、 ΔM が減少することが分かる。何れの温度で作製した試料についても印加磁場が ± 2 T の時にピークを示し、また ± 2 T より弱い磁場領域で磁化の値が滑らかに変化していないが、この原因については現在検討中である。**Fig. 4** には、これらの MgB_2 薄膜表面を AFM で観察した結果を示す。基板温度を 180°C から 210°C に上昇させて作製することで結晶粒が大きくなっている。また、基板温度 240°C で作製した薄膜中の MgB_2 結晶粒相互のつながりの状態は、180, 210°C で作製したものと異なっていることが分かる。

一般に超伝導体においては ΔM が大きい試料ほど J_c が高くなることは良く知られている。即ち、 ΔM が大きい試料ほどピンニング力が強いと考えられる。**Fig. 3** において、基板温度 210°C で作製した薄膜の ΔM が 210°C で作製した薄膜の ΔM より大きくなっているが、これは薄膜の T_c が 5 K 程度高いことによると考えられる。しかしながら、基板温度 210°C と 240°C で作製した薄膜の T_c は同じであるのに、240°C で作製した薄膜の ΔM は 210°C で作製したものに比べてかなり小さい値になっている。それどころか、 T_c が 5 K 程度低く、 ΔT_c も大きい 180°C で作製した薄膜よりも ΔM が小さくなっている。従って、240°C で作製した薄膜の ΔM が 210°C で作製した薄膜の ΔM より大きく減少していることは、 T_c や膜の不均質性、結晶性などで説明することはできず、ピンニングによるものと考えられる。そしてこのピンニング力の違いは、**Fig. 4** の AFM 観察結果から結晶粒界の状態が異なることによるものと推測される。以上の結果は、 MgB_2 薄膜においては、結晶粒界がピンニングセンターとして働いていることを示唆するものと考えられる。なお、本実験に使用した試料とは別に、基板温度 240°C で同様の条件で MgB_2 薄膜を作製して J_c を直流 4 端子法で測定したところ、4.2 K、自己磁場中で 3.0×10^6 A/cm²、膜面に垂直に 5 T の磁場を印加した状態で 1.0×10^5 A/cm² と良好な特性が確認を確認している。

最近、我々は結晶粒の形状が直径 20~30 nm の円柱状である MgB_2 薄膜を作製し、その試料の磁場中の J_c を評価した。印加磁場を一定にして、印加方向を MgB_2 柱状結晶粒

の円柱長手方向に対して相対的に変化させながら J_c を測定したところ、印加磁場方向と円柱長手方向が平行となったときに J_c は最も高い値となった。この結果は、結晶粒界がピンニングセンターとして働いていることを明確に示しており²⁵⁻²⁷⁾、上記の結論を支持するものである。

4. 組成の異なる MgB_2 薄膜の特性

次に、基板温度 210°C で組成のみが異なる MgB_2 薄膜を作製した。Mg の蒸発速度は 2 nm/s と一定の値を保持し、B の蒸発速度を 0.5~1.3 nm/s の範囲で変更することで異なる組成の MgB_2 薄膜を作り分けた。

Fig. 5 に組成比を $\text{Mg}:\text{B}=1:1.5 \sim 2.6$ の範囲で変化させて作製した MgB_2 薄膜の抵抗率の温度依存性を示す。作製したすべての組成において超伝導転移が確認できたが、 T_c や ΔT_c は $\text{Mg}:\text{B}$ の組成比によって大きく異なる結果が得られた。組成が $\text{Mg}:\text{B}=1:2.1$ 及び $1:2.2$ の薄膜の T_c が 33 K と最も高く ΔT_c も 1 K 未満と小さい。組成が $\text{Mg}:\text{B}=1:2.1$ から Mg リッチ側にずれるに従って常伝導状態の抵抗

Fig. 5 Temperature dependences of the resistivities of the MgB_2 thin films prepared at 210°C with the composition of $\text{Mg}:\text{B}=1:1.5, 1:1.8, 1:2.1, 1:2.2$ and $1:2.6$.

Fig. 6 X-ray diffraction spectra of the MgB_2 thin films prepared at 210°C with the composition of $\text{Mg}:\text{B}=1:1.5, 1:1.8, 1:2.1, 1:2.2$ and $1:2.6$.

率が低下し、また T_c が低下して ΔT_c が大きくなる。また $\text{Mg} : \text{B} = 1 : 2.2$ から $1 : 2.6$ と B リッチ側へ組成が変化すると常伝導状態の抵抗率が大きく増加し、 T_c が大幅に低下している。次にこれらの薄膜試料の X 線回折測定を行った。2 θ 値で $20 \sim 60^\circ$ の範囲で測定した結果、基板に使用したサファイアからのピーク以外には MgB_2 の (0001) と (0002) 面からの反射のみが観測された。Fig. 6 に、 MgB_2 の (0002) 面からの反射が観測された 2 θ 値付近を拡大した結果を示す。膜組成が $\text{Mg} : \text{B} = 1 : 2.1$ とほぼ化学量論比及び Mg リッチの場合には、(0002) ピークが 51.9° の位置に観測されているが、B リッチ薄膜では (0002) ピークは低角側へシフトしていることが分かる。この結果から、Mg リッチ組成の薄膜では MgB_2 と Mg が混在していることが分かる。一方、B リッチ組成では、薄膜中に MgB_2 と B が別々

Fig. 7 The magnetization hysteresis curves measured at 4.2 K for MgB_2 thin films prepared at 210°C with the composition of $\text{Mg} : \text{B} = 1 : 1.5, 1 : 1.8, 1 : 2.1, 1 : 2.2$ and $1 : 2.6$. The magnetic fields were applied perpendicular to the film surfaces.

Fig. 8 The magnetization hysteresis curves measured at 4.2 K for MgB_2 thin films prepared at 180°C with the composition of $\text{Mg} : \text{B} = 1 : 0.9, 1 : 1.8, 1 : 1.9, 1 : 2.2$ and $1 : 2.4$. The magnetic fields were applied perpendicular to the film surfaces.

の結晶相として混在しているのではなく、組成が化学量論比から Mg 不足にずれることによって結晶中に導入された何らかの欠陥、または Mg サイトへの B 置換によって c 軸長が伸びた B リッチ組成の MgB_2 結晶で薄膜が構成されていることが分かる。

この結果を踏まえて Fig. 5 の結果を考察してみると、Mg リッチ組成の薄膜では T_c の低下が顕著でなく、 $\text{Mg} : \text{B} = 1 : 1.5$ と Mg が過剰な組成の膜においても T_c は 3 K と少し低下するのみであり、同時に常伝導状態の抵抗率は低くなっている。これは、Mg リッチ組成の薄膜中の大部分を占める化学量論組成の MgB_2 結晶粒で形成されたネットワークが、薄膜試料全体を流れる電流の電気抵抗ゼロをもたらし、混在している金属 Mg 結晶粒がその超伝導電流が流れるパスの断面積を減少させているために、Mg リッチ組成の薄膜の T_c が少し低下していると解釈することができる。そして同時に、 MgB_2 より抵抗率の小さい金属 Mg 結晶粒の存在が、常伝導状態の薄膜試料の抵抗率を低下させていると考えられる。一方、B リッチ組成の場合、 $\text{Mg} : \text{B} = 1 : 2.2$ と若干の欠陥または置換が導入されただけの薄膜では T_c の低下は起こっていないが、 $\text{Mg} : \text{B} = 1 : 2.6$ と過剰な B リッチ組成では、過剰に導入された欠陥または Mg サイトへの B 置換によって、 MgB_2 超伝導相そのものの T_c が低下してしまったと解釈することができる。

Fig. 7 には、4.2 K で表面に垂直に磁場を印加して測定した薄膜の磁化の磁場依存性を示す。印加磁場が 2~6 T の領域の ΔM の値に注目すると、組成が Mg 過剰である $\text{Mg} : \text{B} = 1 : 1.5$ の薄膜では ΔM が小さいが、1:1.8, 1:2.1 と化学量論組成に近づくに従って ΔM が大きくなっていることが分かる。しかしながら ΔM が最も大きくなるのは化学量論組成の MgB_2 薄膜ではなく、1:2.2 と B リッチ組成の薄膜、即ち欠陥または置換が存在すると思われる組成の時、最も高い ΔM が得られている。この結果は、B リッチ組成にしたことによって MgB_2 結晶中に生じた欠陥または置換がピンニングセンターとして有効に働いていることを示していると思われる。更に B が過剰な 1:2.6 の薄膜では T_c が低いいため ΔM の値は小さくなっているが、3 T 以上の磁場領域では、 T_c が 5 K 以上高い $\text{Mg} : \text{B} = 1 : 1.5$ の薄膜よりも ΔM が大きくなっている。この結果もまた、欠陥または置換がピンニングセンターとして働いていることを示唆している。B-H カーブの形状が薄膜組成によって異なること、即ち $\text{Mg} : \text{B} = 1 : 1.5$ ではピークが存在せず、1:1.8 では 1 T 付近に、1:2.1~2.2 の組成の薄膜では 2 T にピークが存在することについては、その理由は現在検討中である。

次に、基板温度を 180°C として様々な組成の MgB_2 薄膜を作製して同様の検討を行った。基板温度 180°C で作製した薄膜においても、Fig. 6 の結果と同様に Mg リッチ組成の薄膜の (0002) ピークの位置は化学量論組成の薄膜と同じ位

置に観測され、B リッチ組成の薄膜の(0002)ピークの位置は低角側にシフトしていることが確認できた。Fig. 8 に、これらの薄膜の磁化の磁場依存性を示す。Fig. 7 の結果と同様に、組成が Mg 過剰である Mg : B = 1 : 0.9 から 1 : 1.8, 1 : 2.1 と化学量論組成に近づくに従って ΔM が大きくなってゆくが、最も大きくなるのは 1 : 2.2 と B リッチ組成の時であることが確認できる。

以上の結果より、MgB₂ 薄膜においては Mg 不足組成によって MgB₂ 結晶中に導入された何らかの欠陥または Mg サイトへの B 置換がピンニングセンターとして働いていることが分かる。

5. 酸素雰囲気中で作製した MgB₂ 薄膜の特性

これまでに幾つかの報告の中で MgO がピンニングセンターとなっている可能性が指摘されている^{28,29)}。そこ

Fig. 9 Temperature dependences of the resistivities of MgB₂ thin films prepared at different oxygen partial pressures of $< 1.0 \times 10^{-7}$, 1.3×10^{-5} and 3.5×10^{-5} Pa.

Fig. 10 X-ray diffraction spectra of MgB₂ thin films prepared at different oxygen partial pressures of $< 1.0 \times 10^{-7}$, 1.3×10^{-5} , 3.5×10^{-5} and 1.3×10^{-3} Pa.

で、成膜中に酸素ガスを導入して MgB₂ 薄膜の作製を行った。基板温度は、MgO によるピンニング効果を分かりやすくするため、第3節の結果を基に結晶粒界によるピンニングの効果が相対的に小さい 240°C を選択した。また第4節の結果を踏まえ欠陥または置換が生じないように、薄膜の組成は若干 Mg リッチ組成になるようにした。

まず最初に、成膜室を 1.0×10^{-7} Pa 以下に真空排気した後、酸素ガスを導入しないで、Mg 及び B の蒸発速度 3, 0.3 nm/s で 5 分間の成膜を実施した。作製した膜の組成は Mg:B=1:1.8, 膜厚 300 nm であった。続いて、成膜室の真空度が 1.0×10^{-7} Pa 以下に下がるのを待ち、成膜室に純酸素 (4N) を導入した。成膜室中の酸素分圧は四重極型質量分析計で測定した各種ガス成分との分圧比と成膜室内の全圧から計算した。成膜室内の全圧及び酸素分圧が安定した後、Mg 及び B の蒸発速度 3, 0.3 nm/s で 5 分間の成

Fig. 11 AFM images of MgB₂ thin films prepared at different oxygen partial pressures of $< 1.0 \times 10^{-7}$ and 1.3×10^{-5} Pa.

Fig. 12 The magnetization hysteresis curves measured at 4.2 K for MgB₂ thin films prepared at different oxygen partial pressures of $< 1.0 \times 10^{-7}$, 1.3×10^{-5} and 3.5×10^{-5} Pa. The magnetic fields were applied perpendicular to the film surfaces.

膜を実施した。酸素分圧を 1.3×10^{-5} , 3.5×10^{-5} 及び 1.3×10^{-3} Pa にして作製した薄膜の組成は, Mg:B=1:1.5, 1:1.3, 1:1.0 であった。酸素分圧が高くなるに従って, 薄膜中の Mg 濃度が高くなっている。これは, 高真空中では原料から蒸発した金属 Mg が酸化されずに基板に到達するので基板から再蒸発し易いのに対して, 酸素ガス存在下では原料から蒸発した金属 Mg 蒸気が基板に到達する前に酸化されて MgO となり, この MgO は蒸気圧が低いので基板に付着した後は再蒸発しないからであると考えられる。実際, 酸素導入を行わないで作製した薄膜の厚さは 300 nm であったのに対し, 1.3×10^{-3} Pa の酸素分圧下で作製した薄膜は 600 nm と 2 倍の厚さであった。

Fig. 9 に酸素分圧 (P_{O_2}) を変えて作製した薄膜の抵抗率の温度依存性を示す。 1.0×10^{-7} Pa で作製した薄膜の T_c は 33 K であった。酸素分圧が 1.3×10^{-5} , 3.5×10^{-5} Pa と高くなるに従って T_c は低くなり, 3.5×10^{-5} Pa で作製した薄膜の T_c は 30 K であった。また, 1.3×10^{-3} Pa で作製した薄膜は絶縁体であった。**Fig. 10** に, これらの薄膜試料の X 線回折測定結果を示す。 1.3×10^{-3} Pa で作製した絶縁体となった薄膜以外では, MgB₂ の (0002) 回折ピークが観測されており, MgB₂ 相が生成していることが確認できる。そしてこれらのピークは何れも $2\theta = 51.9^\circ$ の位置に現れており, 薄膜中の MgB₂ 結晶には第 4 節で示したような欠陥または置換は生じていないことが確認できる。**Fig. 11** には (a) 1.0×10^{-7} Pa の超高真空中, 及び (b) 1.3×10^{-5} Pa の酸素雰囲気中で作製した MgB₂ 薄膜の表面を AFM で観察した結果を示す。酸素導入の有無にかかわらず, 粒径は 20 ~ 30 nm で変化していないことが分かる。

Fig. 12 に, 4.2 K で表面に垂直に磁場を印加して測定した薄膜の磁化の磁場依存性を示す。 1.0×10^{-7} Pa の超高真空中で作製した薄膜の 0 T における ΔM は 0.6×10^7 T/m³ であり, Fig. 3 に示した基板温度 240°C で作製した化学量論組成の MgB₂ 薄膜の ΔM の値 1.6×10^7 T/m³ の 1/3 程度であるが, 組成が Mg リッチであることを考えれば矛盾のない値であると思われる。酸素分圧 1.3×10^{-5} Pa として作製した薄膜の ΔM は, 超高真空中で作製した薄膜に比べて全磁場領域で向上しており, 1 T において 5.8 倍, 2 T において 6.5 倍, 4 T において 7.3 倍と大きく増加した。また, 酸素分圧 3.5×10^{-5} Pa で作製した薄膜の ΔM も, 超高真空中で作製した薄膜に比べて大幅に向上していることが分かる。以上の結果から, 酸素の存在下で成膜を実行することにより MgB₂ 薄膜中に生成する酸化物, 恐らく MgO が有効なピンニングセンターとして働いていることが分かった。同様の結論は, 本研究と同様の手法で作製された MgB₂ 薄膜の磁場中での J_c 測定結果及びその詳細な解析から春田達^{30, 31)}によっても報告されている。

6. まとめ

電子ビーム蒸着法を用いて成膜温度, 組成, 酸素分圧の異なる条件で MgB₂ 薄膜の作製を行い, ピンニングセンターに関する検討を行った。その結果, MgB₂ においては (1) 結晶粒界, (2) Mg 不足組成によって MgB₂ 結晶中に導入された何らかの欠陥または Mg サイトへの B 置換, (3) MgO, が有効なピンニングセンターとして働くことを明らかにした。

本研究を遂行するにあたり, NTT物性科学基礎研究所の植田博士、狩元博士、東京農工大学の内藤教授、島根大学の久保教授、情報通信研究機構の島影博士、九州大学の波多助手、ハリニ博士、熊本大学の藤吉助教授、日立製作所の山本氏にさまざまな助言をいただきましたことを感謝申し上げます。また、本研究の一部は文部科学省科学技術振興費委託研究、17 文科振第 213 号の一環として実施された。

参 考 文 献

- 1) J. Nagamatsu, N. Nakagawa, Y. Zentiani and J. Akimitsu, "Superconductivity at 39K in magnesium diboride," *Nature* **410** (2001) 63-64
- 2) V. Braccini, et al.: "High-field superconductivity in alloyed MgB₂ thin films," *Phys. Rev. B* **71** (2005) 012504
- 3) A. Gurevich, et al.: "Very high upper critical fields in MgB₂ produced by selective tuning of impurity scattering," *Supercond. Sci. Technol.* **17** (2004) 278-286
- 4) Y. Feng, Y. Zhao, Y.P. Sun, F.C. Liu, B.Q. Fu, L. Zhou, C.H. Cheng, N. Koshizuka and M. Murakami: "Improvement of critical current density in MgB₂ superconductors by Zr doping at ambient pressure," *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001) 3983-3985
- 5) D.N. Zheng, J.Y. Xiang, P.L. Lang, J.Q. Li, G.C. Che, Z.W. Zhao, H.H. Wen, H.Y. Tian, Y.M. Ni, Z.X. Zhao: "Structural and critical current properties in Al-doped MgB₂," *Physica C* **408-410** (2004) 136-137
- 6) H. Fujii, K. Togano and H. Kumakura: "Enhancement of critical current density of in situ processed MgB₂ tapes by WB addition," *Supercond. Sci. Technol.* **16** (2003) 432-436
- 7) E. Kuzmann, Z. Homonnay, Z. Klencsar, M. Kuhberger, A. Vertes and G. Gritzner: "Local environments of iron and cobalt in doped MgB₂ superconductors," *Supercond. Sci. Technol.* **15** (2002) 1479-1485
- 8) S.X. Dou, S. Soltanian, J. Horvat, X.L. Wang, S.H. Zhou, M. Ionescu, H.K. Liu, P. Munroe, M. Tomsic: "Enhancement of the critical current density and flux pinning of MgB₂ superconductor by nanoparticle SiC doping," *Appl. Phys. Lett.* **81** (2002) 3419-3421
- 9) Y. Bugoslavsky, L.F. Cohen, G.K. Perkins, M. Polichetti, T.J. Tate, R. Gwilliam, A.D. Caplin: "Enhancement of the high-magnetic-field critical current density of superconducting MgB₂ by proton irradiation," *Nature* **411** (2001) 561-563

- 10) M. Eisterer, M. Zehetmayer, S. Tonies, H.W. Weber, M. Kambara, N.H. Babu, D.A. Cardwell and L.R. Greenwood: "Neutron irradiation of MgB₂ bulk superconductors," *Supercond. Sci. Technol.* **15** (2002) L9-L12
- 11) N. Chikumoto, A. Yamamoto, M. Konczykowski and M. Murakami: "Magnetization behavior of MgB₂ and the effect of high energy heavy-ion irradiation," *Physica C*, **378-381** (2002) 466-469
- 12) A. Yamamoto, J. Shimoyama, S. Ueda, Y. Katsura, S. Horii and K. Kishio: "Improved critical current properties observed in MgB₂ bulks synthesized by low-temperature solid-state reaction," *Supercond. Sci. Technol.* **18** (2005) 116-121
- 13) M. Okuzono, T. Doi, Y. Ishizaki, Y. Kobayashi, Y. Hakuraku and H. Kitaguchi: "As-grown superconducting MgB₂ films prepared by electron beam deposition," *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **15** (2005) 3253-3256
- 14) K. Nagatomo, T. Doi, Z. Mori, H. Kitaguchi, Y. Kobayashi, Y. Hakuraku, K. Saitoh and M. Okada: "Fabrication of MgB₂ thin films by electron beam evaporation technique," *Physica C* **426-431** (2005) 1459-1463
- 15) Y. Kobayashi, T. Doi, H. Kitaguchi, M. Okuzono, K. Nagatomo, S. Hamada and Y. Hakuraku: "Preparation of MgB₂ thin films by an electron beam evaporation technique and post-annealing effects on the as-grown films," *TEION KOGAKU* **40** (2005) 7-11 (in Japanese)
小林裕希、土井俊哉、北口 仁、奥蘭雅也、永友康二郎、濱田秀造、白樂善則:「電子ビーム蒸着法による MgB₂ 薄膜の作製とアニーリング効果」, *低温工学* **40** (2005) 7-11
- 16) K. Ueda and M. Naito: "As-grown superconducting MgB₂ thin films prepared by molecular beam epitaxy," *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001) 2046-2048
- 17) K. Ueda and M. Naito: "In situ growth of superconducting MgB₂ thin films by molecular-beam epitaxy," *J. Appl. Phys.* **93** (2003) 2113-2120
- 18) W. Jo, J.-H. Huh, T. Ohnishi, A.F. Marshall, M.R. Beasley and R.H. Hammond: "In situ growth of superconducting MgB₂ thin films with preferential orientation by molecular-beam epitaxy," *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002) 3563-3565
- 19) A.J. M. Erven, T.H. Kim, M. Muenzenberg and J.S. Moodera: "Highly crystallized as-grown smooth and superconducting MgB₂ films by molecular-beam epitaxy," *Appl. Phys. Lett.* **81** (2002) 4982-4984
- 20) O. Sakata, S. Kimura, M. Takata, S. Yata, T. Kato, K. Yamanaka, Y. Yamada, A. Matsushita and S. Kubo: "High-quality as-grown MgB₂ thin-film fabrication at a low temperature using an in-plane-lattice near-matched epitaxial-buffer layer," *J. Appl. Phys.* **96** (2004) 3580-3582
- 21) A. Saito, A. Kawakami, H. Shimakage and Z. Wang, "As-grown deposition of superconducting MgB₂ thin films by multiple-target sputtering system," *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** (2002) L127-L129
- 22) X. Zeng, A.J. Pogrebnjakov, A. Kotcharov, J.E. Jones, X.X. Xi, E.M. Lysczek, J.M. Redwing, S. Xu, Qi-Li, J. Lettieri, D.G. Schlom, W. Tian, X. Pan and Z.K. Liu: "In situ epitaxial MgB₂ thin films for superconducting electronics," *Nature Materials* **1** (2002) 35-38
- 23) M. Naito and K. Ueda: "MgB₂ thin films for superconducting electronics," *Supercond. Sci. Technol.* **17** (2004) R1-R18
- 24) J. Kim, R.K. Singh, N. Newman and J. Rowell: "Thermochemistry of MgB₂ Thin Film Synthesis," *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **13** (2003) 3238-3241
- 25) H. Kitaguchi, A. Matsumoto, H. Kumakura, T. Doi, H. Yamamoto, K. Saitoh and S. Hata: "MgB₂ films with very high critical current densities due to strong grain boundary pinning," *Appl. Phys. Lett.* **85** (2004) 2842-2843
- 26) H. Kitaguchi and T. Doi: "High-temperature and high-field performance of MgB₂ films with J_c of 10⁶ A cm⁻² (4.2 K, 4 T)," *Supercond. Sci. Technol.* **18** (2005) 489-493
- 27) H. Kitaguchi, T. Doi, Y. Kobayashi, A. Matsumoto, H. Sotiati, S. Hata, M. Fukutomi and H. Kumakura: "Properties of MgB₂ films with very high transport critical current densities," *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **15** (2005) 3313-3316
- 28) C.B. Eom, et al.: "High critical current density and enhanced irreversibility field in superconducting MgB₂ thin films," *Nature* **411** (2001) 558-560
- 29) K. Komori, K. Kawagishi, Y. Takano, H. Fujii, S. Arisawa, H. Kumakura, M. Fukutomi and K. Togano: "Approach for the fabrication of MgB₂ superconducting tape with large in-field transport critical current density," *Appl. Phys. Lett.* **81** (2002) 1047-1049
- 30) M. Haruta, T. Fujiyoshi, T. Sueyoshi, K. Miyahara, T. Doi and H. Kitaguchi: "The E-J characteristics of MgB₂ thin film prepared by electron beam evaporation method," *Physica C* **426-431** (2005) 174-178
- 31) M. Haruta, T. Fujiyoshi, T. Sueyoshi, K. Miyahara, T. Doi, H. Kitaguchi, S. Awaji and K. Watanabe: "Pinning properties of MgB₂ thin films prepared by electron beam evaporation method," *Supercond. Sci. Technol.* **18** (2005) 1460-1463

土井 俊哉 昭和 37 年 4 月 7 日生。昭和 60 年京都大学工学部卒業。昭和 62 年同大学大学院工学研究科修了。同年 4 月(株)日立製作所入社。平成 11 年 4 月より鹿児島大学工学部助教。現在、超伝導、電子材料、金属材料の研究に従事。低温工学協会、応用物理学会、電気学会、日本金属学会会員。工学博士。

北口 仁 昭和 35 年 9 月生。平成 2 年岡山大学大学院自然科学研究科物質科学専攻博士課程修了。同年 10 月より金属材料技術研究所(現 独立行政法人物質・材料研究機構)に勤務し、現在、主席研究員。主として酸化超伝導材料の研究開発に従事。低温工学協会、日本金属学会、応用物理学会、粉体粉末冶金協会、日本マイクログラビティー応用学会会員。学術博士。

小林 裕希 昭和 54 年 7 月 9 日生。2004 年鹿児島大学工学部電気電子工学科卒業。2004 年同大学大学院理工学研究科博士前期課程修了。現在、同大学大学院理工学研究科博士後期課程に在籍し、MgB₂ 薄膜の研究に従事。低温工学協会会員。

白樂 善則 昭和 28 年 8 月 1 日生。昭和 53 年 3 月鹿児島大学工学研究科修士課程(電子工学専攻)修了。同年(株)日立製作所に入社。機械研究所にて、主として極低温技術の研究に従事。昭和 62 年 7 月鹿児島大学工学部電子工学科に勤務、助教授を経て教授。現在、同大学工学部電気電子工学科教授。主として超伝導材料・薄膜の研究に従事。低温工学協会、応用物理学会会員。工学博士。