解 説

MgB₂ 薄膜・接合作製の現状とデバイス応用への展望

内藤 方夫

Current Status of Thin-film Synthesis and Junction Fabrication of MgB₂
and Future Prospects for Device Application

Michio NAITO

Synopsis: This article reviews the developments over the past six years in the thin-film growth and junction fabrication of superconducting MgB₂ materials, including future prospects for MgB₂ superconducting electronics. The most serious problem in the thin-film growth of MgB₂ is the high Mg vapor pressure required for phase stability. This problem has made in-situ film growth difficult. At present, however, high-quality in-situ films can be prepared either by a low-temperature route or a high-temperature route. Current best films substantially exceed bulk single crystals in size and quality. The technology to fabricate MgB₂ junctions has also shown great progress, and now all-MgB₂ SIS Josephson junctions are realized, which demonstrates a great potential for MgB₂ in superconducting electronics.

Key words: MgB₂, epitaxial growth, Josephson junction, superconducting electronics

1. はじめに

MgB₂ ($T_c \sim 40$ K) は、 T_c こそ銅酸化物に比べて低い、二元化合物、シンプルな結晶構造、通常金属、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^{1,2)}。実用に十分な臨界電流、特に薄膜では $J_c \sim 100$ MA/cm² 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、線材応用と並んで、超伝導エレクトロニクス応用に向けた研究開発も始まりつつある。超伝導デバイス作製に向けては、高品質な薄膜および Josephson 接合の作製技術が鍵となる。銅酸化物高温超伝導体の Josephson 接合技術の開発が困難を極める中で、MgB₂ 超伝導エレクトロニクス基盤技術を確立することは、今後のこの分野の発展にとっても極めて重要である。MgB₂ に関する過去 6 年間の研究を振り返ってみると、薄膜作製に関しては、相安定に高い Mg 蒸気圧が必要なことから、当初、積層デバイス作製に必須なその場成膜が困難と考えられた。しかし、成長温度の低減が可能な MBE 法や高 Mg 蒸気圧下での成膜が可能な CVD 法により、現在では高品質な薄膜が再現性良く得られるようになっている。接合作製に関しても、早い段階で SIN 接合や金属系超伝導体と組み合わせた SIS' 接合の作製が報告

され、さらに最近になって、オール MgB₂-SIS 接合も実現されるに至っている。得られた MgB₂ 接合は、明瞭な超伝導ギャップを示すトンネル型接合であり、近い将来、Nb などの金属系超伝導体接合同レベルの高品質接合の作製も可能であることを期待させる。一方、MgB₂ は 2 ギャップ超伝導という新しい特徴を備えており、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。この課題は学術的には興味深い、実用化においては難点となる可能性もある。本解説では、MgB₂ 薄膜・接合作製に関して、技術的なポイントをまとめ、今後の問題点を整理したい。

2. MgB₂ の材料科学

2.1 結晶構造と相図

MgB₂ は AlB₂ 構造と呼ばれる六方晶の結晶構造をとる (Fig. 1)。Mg の六方最稠密格子 (hcp) 層と B のグラファイト蜂の巣格子層が交互に積層した構造である (格子定数は $a_0 = 0.3086$ nm、 $c_0 = 0.3524$ nm)。MgB₂ は、簡単な構造をとる二元化合物ながら、一方の元素 Mg が高揮発性 ($\sim 10^{-3}$ Torr @ 400°C) で、もう一方の元素 B が高融点 (融点 2,080°C、昇華点 2550°C) 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。事実、単結晶成長には、高温 (1,000°C 以上) での Mg の高い蒸気圧を支えるために、高压炉を用いるか Nb・Ta の高融点金属で封管する必要がある³⁻⁵⁾。また、単結晶サイズも最大で面内 1 mm 角程度にとどまる。このような合成困難な物質の成膜に当たっては、基本となる熱力学相図の検討が重要である。Fig. 2 に、縦軸に Mg 分圧、横軸に温度の逆数をとった Mg-B の

Received October 6, 2006

東京農工大学工学部物理システム工学科
〒184-8588 東京都小金井市中町 2-24-1Department of Applied Physics, Tokyo University of Agriculture
and Technology, 2-24-1, Naka-cho, Koganei, Tokyo 284-8588,
Japan

E-mail: minaito@cc.tuat.ac.jp

Fig. 1 Crystal structure of MgB_2 . The structure consists of honeycomb layers of B atoms (black circles) and hexagonal-close-packed (hcp) layers of Mg atoms (gray circles).

2 元系の相図 (Liu らによる熱力学計算の結果) を示す⁶⁾。Mg-B の 2 元系に存在する相は MgB_2 、 MgB_4 、 MgB_7 、および、単体の Mg (気体、液体、固体の 3 つの相) と B (固体) である。図中の MgB_2 と MgB_4 を分ける太線が超伝導相 MgB_2 の分解曲線である。この分解曲線より高温/低 P_{Mg} 側では、超伝導相 MgB_2 は MgB_4 と Mg (気体) に分解する。超伝導 MgB_2 相が安定なのは低温/高 P_{Mg} 領域である。

2.2 薄膜作製に向けた熱力学および反応速度論的考察

相図中には、かなり広い MgB_2 と Mg ガスの共存領域があり、一見すると、GaAs 成長と同様に、Mg の付着が自己調整されるような状況が想定される。熱力学相図に従えば、Mg の蒸気圧を $P_{\text{Mg}} = 10^{-6} \sim 10^{-4}$ Torr に保ち、成長温度を $250 \sim 400^\circ\text{C}$ に設定すれば、基板に MgB_2 が成長し、過剰な Mg はガスとして再蒸発する。仮にそうであれば、真空蒸着でも容易に MgB_2 が作製できることになる。しかし、実際には、このような成膜条件では MgB_2 薄膜は作製できない。理由は、Fig. 2 の相図には熱力学だけが考慮され、化学反応の速度論が反映されていないためである。熱力学は、いったん MgB_2 が生成すれば、相安定領域では MgB_2 が分解しないことを教えてくれるだけで、相安定領域で MgB_2 が形成することを保障するものではない。銅酸化物高温超伝導体の場合でも、室温で合成できれば P_{O_2} は $\sim 10^{-10}$ Torr 以下でよいが、実際にはそうは行かない。銅の酸化反応を促進し、かつ、複雑な結晶構造を組み上げるには、熱エネルギーによる活性化が必要である。同じ事情が MgB_2 の場合にもある。

基板温度が 400°C 以下の低温では、Mg-B の結合反応はなかなか進まない。基板に Mg が到来しても B と結合するまえに再蒸発してしまう。反応させるには、Mg をいったん基板上で固体として凝集させなくてはならない (Fig. 3)。反応速度論—微視的には反応物 (今の場合は Mg と B) の衝突回数に対する生成物 (MgB_2) が作られる確率—については、筆者は定量的な議論をする能力がないが、経験的に、Mg-B の結合反応は、Mg-O の結合反応 (酸化

Fig. 2 Pressure-temperature phase diagram for the Mg-B binary system for $x_{\text{Mg}}/x_{\text{B}} \geq 1/2$, which was calculated based on thermodynamic analysis by Liu et al.⁶⁾ The decomposition line is represented by the bold line, which separates MgB_2 (+ Gas) and MgB_4 (+ Gas). The gray area, MgB_2 + Gas, is a convenient window for film growth. The phase fields for 2-step, low- T *in-situ* (PVD), and high- T *in-situ* (HPCVD) film growth are indicated by squares.

反応) と比べると圧倒的に遅い。例えば、 300°C 程度の基板温度では、Mg は、 $\sim 10^{-6}$ Torr の B の分圧よりも $\sim 10^{-9}$ Torr の分圧の O と優先的に結合して、 MgO を生成する。化学反応を迅速にするには基板温度を上げれば良いが、例えば 600°C の基板温度ですでに、相安定に必要な P_{Mg} は $\sim 10^{-3}$ Torr となる。これを Mg のレートに換算すれば ~ 100 nm/sec となり^{*1}、通常の真空物理蒸着では相当無謀な試みとなる。このため、 MgB_2 発見直後、 MgB_2 薄膜作製は容易ではないと多くの薄膜研究者が感じた。

3. MgB_2 薄膜作製の現状

以上の MgB_2 のケミストリーを踏まえて、現在行われている MgB_2 の薄膜成長法を紹介する (開発順)。

3.1 2 ステップ成膜

B または B + Mg のプリカーサ薄膜と Mg 塊を石英管や Nb-Ta 管に封管し、 $700 \sim 900^\circ\text{C}$ の高温焼成により MgB_2 膜を得る方法である (Fig. 4(a))。ポストアニール成膜とも呼ばれる。2 ステップ成膜は簡単そうであるが、再現性良

^{*1} 圧力 P と蒸発レート R の換算は気体分子運動論により $R = P/(2\pi mk_{\text{B}}T)^{1/2}$ で与えられる。 m として Mg の原子量、 T としておおよその基板温度 $\sim 300^\circ\text{C}$ をとると、 $R [\text{nm/sec}] = 6.90 \times 10^4 \times P [\text{Torr}]$ となる。

Fig. 3 Schematic comparison of the growth process of MgB_2 for low- T in-situ and high- T in-situ growth. In low- T growth, the chemical reaction of Mg and B is slow, hence Mg solid on a substrate is required for phase formation. In contrast, in high- T growth, the chemical reaction of Mg and B is quick, hence Mg vapor (higher than the decomposition line) is sufficient for phase formation.

く高品質薄膜を得るのは容易ではない。その中で、韓国の Pohang 大グループ (Kang, Lee ら) は、 $T_c \sim 39$ K のバルク単結晶に匹敵する薄膜を得ている⁷⁾。さらに、臨界電流密度に至っては、ゼロ磁場で $J_c = 40 \text{ MA/cm}^2 @ 5 \text{ K}$ とバルク値を一桁上回る値を得ている。また、米国 Wisconsin 大グループ (Eom, Larbalestier ら) も早い段階で、 $T_c \sim 35$ K、 $J_c \sim 3 \text{ MA/cm}^2$ ($T = 4.2 \text{ K}$, $H = 1 \text{ T}$) の 2 ステップ膜を報告している⁸⁾。彼らは、意図的ではないにしろ、焼成時に生成した MgO の析出が不純物・ピンニングセンタとなり、高い臨界磁場・臨界電流を与えると主張している。2 ステップ成膜は高品質な「単一膜」を得るには良い方法であるが、この成膜法では積層はできない。積層デバイス作製にはその場成膜が必須であるため、最近では、多くのグループがその場成膜にシフトしてきている。

3.2 低温 (低 P_{Mg}) その場成膜

低温その場成膜は、薄膜成長を「 $\text{MgB}_2 + \text{Mg}$ 固体」の低温領域 (Fig. 2 の「PVD」領域) で行う方法である。この領域であれば、基板上に Mg も B も固相として存在するため、Mg と B の結合に長い時間をかけることができる。真空を使う蒸着法やスパッタリング法では、この相図領域を使用している。NTT グループ (Ueda, Naito) は、分子線エピタキシー (MBE) により MgB_2 を成長している (Fig. 4(b))。基板温度 $\sim 250^\circ\text{C}$ に設定し、蒸発レートを化学量論比より若干 Mg-rich にすることで、超伝導薄膜を得ている⁹⁾。X 線回折パターンを見る限り薄膜の結晶性は低く、また、残留抵抗率も高いが、 $T_c \sim 35 \text{ K}$ と実用上差し支えない超伝導特性が得られている¹⁰⁾。低温その場成膜で良

Fig. 4 Schematic pictures for (a) 2-step, (b) low- T in-situ (PVD), and (c) high- T in-situ (HPCVD) film growth.

好な薄膜を得るためのキーポイントの 1 つは超高真空である。これは Mg の酸素との高い反応性を考えれば、ある程度想像ができる。

蒸着法以外では、NICT (情報通信機構) グループ (Saito, Shimakage, Wang ら) のスパッタリング法による報告例がある¹¹⁾。スパッタ膜のベストの T_c は約 30 K である。一方、酸化物の成膜ではスタンダードとなっているパルスレーザー蒸着 (PLD) 法は苦戦を強いられている。初期に報告例がいくつかあるが、Mg の酸化の問題がなかなか克服できないようで、成膜条件のウィンドウが非常に狭い上に、ベストの T_c も 23 K に止まっている¹²⁾。

結晶性について一言コメントしよう。銅酸化物高温超伝導体の場合、エレクトロニクス応用には高品質エピタキシャル単結晶薄膜が必須である。結晶性が超伝導特性にダイレクトに反映されるからである。しかし、 MgB_2 の場合には、さほど結晶性が高くない薄膜でも良好な超伝導特性が得られる。また、ガラス基板やプラスチック基板でも、遜色のない T_c が得られる。このことは、銅酸化物成膜の経験しかない若い世代には盲点であったかもしれないが、特段不思議なことではない。Nb で超伝導デバイスを作る際も、単結晶薄膜は不要であり、ほとんどの場合室温蒸着による多結晶膜でよい。300°C 以下の低温で MgB_2 薄膜が得られることはエレクトロニクス応用には大きなメリットである。

3.3 高温 (高 P_{Mg}) その場成膜

成長温度を上げれば、化学反応は迅速になる。基板温度を 600°C 程度まで上げると、「 $\text{MgB}_2 + \text{Mg}$ 気体」領域でも薄膜成長が可能となる。しかし、この領域で成膜を行うには、上述したように $P_{\text{Mg}} = 10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ Torr}$ が必要となり、真空装置を使う成膜プロセスは困難になる。高温その場成膜に最初に成功したのは、Pennsylvania 大グループ (Xi, Redwing ら) である^{13,14)}。彼らは、Fig. 4(c) に示すように、Mg を Mg 蒸気で、B をジボラン (B_2H_6) で供給するという物理蒸着と化学蒸着を組み合わせた成膜を行って

Fig. 5 Resistivity versus temperature for a 225-nm-thick MgB_2 film deposited onto 4H-SiC by HPCVD.¹⁵⁾ The inset shows an enlarged view near T_c .

いる (Hybrid-Physical-Chemical-Vapor-Deposition 法、略して HPCVD 法)。コールドウォール縦型 CVD 反応炉に水素で希釈したジボランを流し (典型的には水素 400 sccm / ジボラン 50 sccm²、全圧 100 Torr)、高周波誘導加熱により 720 ~ 760°C に加熱したサセプタ (基板ホルダ) 上に基板とともに Mg 塊を乗せて成膜を行う (成長速度は 0.3 ~ 1.6 nm/sec)。基板温度 750°C で相安定に必要な Mg 圧は 45 mTorr である。一方、サセプタ上の Mg 塊は Mg 蒸気圧曲線に則れば 20 Torr を供給する。ジボランを流さなければ基板には Mg は付着しない。すなわち、過剰な Mg は再蒸発し、組成は自己調整される (self-limited adsorption)。III-V 族半導体の薄膜成長と同じく、化合物薄膜でありながら組成制御の必要がないことが、高温その場成膜の大きなメリットである。

作製された薄膜はグレインの向きが揃ったエピタキシャル単結晶膜である。200 nm 以上の薄膜では、 T_c はサファイア (c 面) 基板上で 40.5 K、伸張エピタキシャル歪みがかかる SiC 基板上では 42 K に達する¹⁵⁾。また、Fig. 5 に示すように、残留抵抗率も低く、ベストデータでは $\rho_0 = 0.1 \mu\Omega\text{cm}$ 、残留抵抗率比 $[\rho(300 \text{ K})/\rho_0]$ は 80 に達する (private communication)。これらのデータが示すように、HPCVD 薄膜は実用用途以外にも、基礎物性測定にも有用である。

物理蒸着で高温その場成膜を行う試みも始まっている。 MgB_2 の成膜は銅酸化物の成膜と似ている。Mg-B、および、Cu-O というあまり化学的相性の良くない元素を結合させる点である。 MgB_2 の場合には高い Mg 圧が、銅酸化物の場合には高い酸素圧が必要とされる。銅酸化物の場合

Fig. 6 Resistivity versus temperature for a 550-nm-thick MgB_2 film deposited onto r-plane sapphire at 550°C.¹⁷⁾ The T_c (end) is 39.1 K. The pocket heater used in the “Kinder” method is shown in the inset.

には真空蒸着と高い酸素圧を両立させる方法が、1990 年代中ごろ、ドイツの München 工科大の Kinder らによって開発されている¹⁶⁾。この Kinder 法を MgB_2 に適用したのが STI (Superconductor Technology Inc.) グループ (Moeckly ら) で、Fig. 6 のような特性を得ている (挿入図に基板加熱部が示されている)¹⁷⁾。真空装置内での成膜なので、 P_{Mg} を HPCVD ほどには上げられない。このため、成膜温度は HPCVD の ~ 750°C に比べて低く、550°C 程度である。特性についても、HPCVD 膜と比べると残留抵抗率が一桁程度高い。その代わり、HPCVD 膜と比べると、蒸着膜は湿気等に対して格段にタフなようである。脱イオン水に 24 時間つけても、 T_c は 38.9 K のままで、室温抵抗率が $12 \mu\Omega\text{cm}$ から $14 \mu\Omega\text{cm}$ に増加するのみである。

3.4 基板およびバッファ層

銅酸化物で良好なエピタキシー成長を行うためには、基板は重要な役割を担う。 MgB_2 の場合には、基板の重要性は成膜法によって異なる。2 ステップ成膜や高温その場成膜では基板選択は重要である。一方、低温その場成膜では基板は極論すれば何でも良い。高価な単結晶基板で $T_c \sim 35 \text{ K}$ 、スライドガラス上では T_c が 1 ~ 2 K 程度低いというのであれば、後者を選択するのが賢明であるように思われる。また、ポリイミドのようなフレキシブルな基板に作製できることは、 MgB_2 膜の使い道 (NMR コイル等) を広げる点で大きなメリットとなる。

まず、格子整合の観点から、基板を考えてみよう (Table 1)。c 軸配向のエピタキシャル成長を考える場合には、基板表面は六角格子または三角格子でなくてはならない。この条件を満たすのは、六方晶系の (0001) 面、または、立方晶または菱面晶系の (111) 面である。そのような基板

*2sccm は standard cubic centimeter per minute の略

表 1 MgB₂ 成膜に用いられる代表的な基板Table 1 Typical substrates used for MgB₂ thin-film growth

Material	Crystal structure	Lattice type	<i>a</i> [nm]	<i>c</i> [nm]	Plane	Matched spacing [nm]
Si	Diamond	Cubic	0.5431		(111)	0.3833(<i>a</i> /√2)
ZnO	Wurtzite	Hexagonal	0.325	0.5207	(0001)	0.325
GaN	Wurtzite	Hexagonal	0.316	0.5125	(0001)	0.316
AlN	Wurtzite	Hexagonal	0.308	0.493	(0001)	0.308
4H-SiC	擬 Wurtzite	Hexagonal	0.3073	1.0053	(0001)	0.3073
TiB ₂	AlB ₂	Hexagonal	0.3025	0.3233	(0001)	0.3025
AlB ₂	AlB ₂	Hexagonal	0.3009	0.3262	(0001)	0.3009
MgO	NaCl	Cubic	0.4211		(111)	0.2982(<i>a</i> /√2)
Ti	HCP	Hexagonal	0.2950	0.4686	(0001)	0.2950
Al ₂ O ₃	Corundum	Hexagonal	0.4762	1.2995	(0001)	0.2749(<i>a</i> /√3)
MgB ₂	AlB ₂	Hexagonal	0.3086	0.3524	(0001)	0.3086

材料で、MgB₂ と格子整合が良いものを Table 1 に掲げた。この中で特に格子整合が良いのは六方晶（ウルツ鉱型）の α -SiC、AlN、GaN である。このうち、バルク単結晶基板が（高価だが）入手できるのは α -SiC である。AlN、GaN はバルク単結晶成長が難しいためバッファ層として利用されている。また、ZnO、MgO(111) や Ti も格子整合はさほど悪くない。一方、サファイア基板（c 面）は、格子整合は良くないが安価で硬いため、MgB₂ に対するスタンダードな基板として広く用いられている。

格子整合と関連して、MgB₂ 薄膜の成長モードについて簡単に触れておく。AFM 観察によれば、初期成長（～ 10 nm 程度まで）は三次元粒成長（Volmer-Weber タイプ）で、膜厚の増加とともにグレインが癒合する。グレインが癒合する際に、ジッパー（ファスナー）引き上げや手術の縫合とのアナロジーで、グレイン同士が引っ張り合い伸張歪みが生じる。この歪みによって、薄膜の面内格子定数は膜厚とともに増加し、それに伴って T_c が上昇する¹⁸⁾。

MgB₂ 成膜の基板選定においては、格子整合だけを考えたのでは十分ではない。MgB₂ と基板材料の相互拡散の観点からの検討が必要である。MgB₂ 薄膜を作製する際に基板に飛来するのは、Mg と B である。Mg が反応性の高い元素であることは良く知られている。例えば、Al₂O₃ 基板上に Mg が飛来すると、 $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Mg} \rightarrow 2\text{Al} + 3\text{MgO}$ の化学反応が起こる。基板が酸化物の場合には、常にこのような酸化還元反応を考えなくてはならない。低温その場成膜のように反応温度が低温であれば、反応の進行は速度論によって律速される（ただし、界面を微視的に観察すれば上記反応が程度の差はあれ必ず生じる）。しかし、高温その場成膜では基板との相互拡散は顕著になる。例えば、HPCVD 法によって成長温度 720°C で作製された MgB₂ と基板の界面を見てみよう。Fig. 7 は、基板が SiC と Al₂O₃ の場合を比較したものである。SiC 基板の場合には界面が明確に決められないほど、スムーズに MgB₂ 薄膜が成長している¹⁹⁾。一方、Al₂O₃ 基板の場合には、35 nm 程度の界

Fig. 7 Comparison of the interface observed by TEM for MgB₂/SiC¹⁷⁾ and MgB₂/Al₂O₃.¹³⁾ The MgB₂/SiC interface is almost featureless, whereas the MgB₂/Al₂O₃ interface shows 35-nm-thick disordered layers, which is presumably MgO(111).

面層が生成している¹³⁾。界面層は MgO ((111) 配向) であることが確認されており、基板に飛来した Mg が Al₂O₃ から酸素を奪い MgO となる。これによって初期成長は大きく阻害される。Al₂O₃ は安定な酸化物であるから、界面に限定された相互拡散で済んでいる。MgO、Al₂O₃、ZrO₂ を除く多くの酸化物基板 (SiO₂、ZnO 等) は高温その場成膜には耐えない。このことは、初期の He による MgB₂ と基板材料の相互拡散の実験 (MgB₂ と基板材料の微粉末を混合焼成して生成物を調べる) においても、800℃まで焼成温度を上げるとほとんどの酸化物がマクロに MgB₂ と反応を生じてしまうことが確認されている²⁰⁾。一方、窒化物 (AlN、TiN、TaN) や SiC は 800℃まで相互拡散は生じない。

4. MgB₂ の物性

MgB₂ 接合に入る前に、MgB₂ の物性についてまとめておこう。物性パラメータは、MgB₂ が Nb や NbN を凌ぐポテンシャルを有するか否かを見極める上で重要である。MgB₂ に関する信頼性の高いデータ収集や物性解明は、銅酸化物に比べればスムーズに進行している。物性研究には高品質試料が必要であるが、大型バルク単結晶の成長が難しい中で、HPCVD 法によるエピタキシャル薄膜が活躍している。サイズだけでなく、品質においてもバルク単結晶を越えており、現在、HPCVD 膜が広く基礎研究に用いられている (ただし日本以外)。物性解明が順調に進んでいるもう一つの理由は、多くの実験結果がバンド計算と比較可能、または一歩進んで、よい一致を示すことである。これは、MgB₂ が銅酸化物に比べればはるかにシンプルな材料であること、および、最新のバンド計算の高い精度・信頼性を物語るものである。

4.1 電子構造

MgB₂ は電子-格子相互作用にもとづく BCS 超伝導体であることが同位元素効果から確立している。高い T_c は軽元素のみで構成される MgB₂ の高周波格子振動に起因する。MgB₂ は多くの面で従来型超伝導体と変わりはないが、1 つだけ特筆すべき特徴がある。それは 2 ギャップ (または 2 バンド) 超伝導体であるということである²¹⁾。

MgB₂ のおおまかな電子構造としては、Mg がイオン化 (Mg²⁺(B₂)²⁻) し B 層に 2 個電子を放出した状況をイメージすれば良い^{22,23)}。Mg²⁺ は閉殻であるから、伝導は B 層が担う。B 層は蜂の巣格子を組んでいるから、MgB₂ のフェルミ面近傍のバンドはグラファイトと同じく sp^2 混成軌道に由来する。 $sp^2\sigma$ 結合軌道由来の“ σ バンド”と $sp^2\pi$ 結合軌道由来の“ π バンド”の 2 つがあり、バンド間のカップリング (遷移行列要素) は小さいため、2 つのバンドはほとんど独立にふるまう。 σ バンドは B の $sp^2\sigma$ 結合の伸縮モード (Fig. 8) と強くカップルし (電子格子相互作用定数 $\lambda \sim 1$)、大きな超伝導ギャップ ($\Delta_\sigma \sim 7.0\text{--}8.0$ meV) をもつ。一方、 π バンドは格子振動とのカップリングが弱く、

Fig. 8 Bond-stretching (E_{2g}) mode that dominates the electron-phonon coupling in the σ band.

小さな超伝導ギャップ ($\Delta_\pi \sim 2.5\text{--}3.0$ meV) をもつ。2 ギャップ超伝導体という概念は新しいものではなく、その可能性が最初に指摘されたのは BCS 理論直後の 1959 年の Suhl の論文である²⁴⁾。また、実在する 2 ギャップ超伝導体として、Nb ドープの SrTiO₃ がある²⁵⁾。

4.2 物性パラメータ

MgB₂ の 273 K (0℃) の抵抗率は $8\ \mu\Omega\text{cm}$ である。この値を、Cu の $2\ \mu\Omega\text{cm}$ 、Nb の $15\ \mu\Omega\text{cm}$ 、Pb の $19\ \mu\Omega\text{cm}$ 、Nb₃Sn の $80\ \mu\Omega\text{cm}$ 、YBCO の $150\ \mu\Omega\text{cm}$ と比べてみてもわかるように、MgB₂ は伝導キャリアの質量の軽い sp バンドメタルであることがわかる。抵抗率の温度依存性は (Fig. 5 参照) は、デバイ温度を 1,000 K 程度にした Bloch-Grüneisen 式とよく合う⁹⁾。ホール係数 R_H は $\sim 2 \times 10^{-4}\ \text{cm}^3/\text{C}$ で、オーダーとしては典型金属の値である²⁶⁾。磁場印加方向で符号が異なるので、素朴な $R_H = 1/ne$ を適用してはいけませんが、大雑把な見積もりとして、キャリア数に換算すると $\sim 3 \times 10^{22}\ \text{cm}^{-3}$ となる。一方、単位胞当たり Mg から

表 2 MgB₂ と Nb の物性パラメータの比較

Table 2 Comparison of superconducting parameters between MgB₂ and Nb

	MgB ₂	Nb	
T_c [K]	40	9.3	T_c [K]
Δ_σ [meV]	7.5	1.5	Δ [meV]
Δ_π [meV]	2.5		
Θ_D [K]	1000	240	Θ_D [K]
$\rho(273\text{K})[\mu\Omega\text{cm}]$	8	15	$\rho(273\text{K})[\mu\Omega\text{cm}]$
$H_c(0)$ [T]	0.23	0.2	$H_c(0)$ [T]
$H_{c2}^c(0)$ [T]	3.5		
$H_{c2}^{ab}(0)$ [T]	17		
γ (anisotropy)	~ 5		
$H_{c1}^c(0)$ [T]	0.11		
$H_{c1}^{ab}(0)$ [T]	0.11		
ξ_{ab} [nm]	10	38	ξ [nm]
ξ_c [nm]	2		
λ_{ab} [nm]	70	39	λ [nm]
λ_{ab} [nm]	70

Fig. 9 I-V characteristics for point-contact junctions formed by pressing two pieces of MgB_2 .³²⁾ SIS characteristics are obtained with loose contact whereas SNS characteristics are obtained with tight contact. Shapiro steps are observed with microwave radiation (10 GHz).

2つの電子が供出されたとすると、 $n \sim 6.7 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ である。

Table 2 は MgB_2 の物性値を Nb と比較してまとめたものである。超伝導特性は層状構造による異方性を有する。2,3点コメントをしよう。まず、上部臨界磁場 H_{c2} であるが、良質単結晶では、磁場を c 軸方向に印加したときの $H_{c2}^c(0)$ は 3.5 T、層に平行に印加したときの $H_{c2}^{ab}(0)$ は 17 T で、異方性 H_{c2}^{ab}/H_{c2}^c は ~ 5 である²⁸⁾。 $T_c \sim 40 \text{ K}$ の超伝導体にしては H_{c2} が低い。代表的な高温超伝導体の YBCO では、 $H_{c2}^c(0) \sim 120 \text{ T}$ 、 $H_{c2}^{ab}(0) \sim 700 \text{ T}$ であるから、 MgB_2 の H_{c2} は約 1/50 で、強磁場応用には不利である。 H_{c2} から見積もられるコヒーレンス長は、 $\xi_{ab} \cong 10 \text{ nm}$ 、 $\xi_c \cong 2 \text{ nm}$ で比較的長い（純 Nb では $\xi \cong 38 \text{ nm}$ ）。長いコヒーレンス長はエレクトロニクス応用には有利である。単結晶試料の平均自由行程 (l_{ab}) は $50 \sim 100 \text{ nm}$ と見積もられており、 MgB_2 単結晶は clean limit にある。次に、下部臨界磁場 H_{c1} であるが、最近の精密な測定では、 H_{c1} には異方性はなく、 $H_{c1}^c(0) \cong H_{c1}^{ab}(0) \cong 0.1 \text{ T}$ である²⁸⁾。磁気侵入長を H_{c1} から見積もると、 $\lambda_{ab} \cong \lambda_c \cong 60 \sim 70 \text{ nm}$ である。この値は、HPCVD 薄膜を使ったデバイスの特性の結果とも一致している。短い磁気侵入長もエレクトロニクス応用には有利である。コヒーレンス長と磁気侵入長の異方性が、単純な異方的 GL 理論では $\xi_c/\xi_{ab} = \lambda_{ab}/\lambda_c$ となるが、 MgB_2 についてはこの関係式が成り立っていない。 H_{c2} が二次元的な σ バンドで決定され、 H_{c1} が三次元的な π バンドで決定されている可能性がある。

5. MgB_2 接合作製の現状

2001 年の MgB_2 の超伝導発見直後から、主に物性科学の立場から、STM、ポイントコンタクト、ブレイク接合を用いて、 MgB_2 の超伝導ギャップの大きさ、ペアリング対称性、Josephson 接合特性の研究が数多くなされてきた。

そのような接合研究から、早い段階で、超伝導ギャップに分布がある、2 つギャップが存在するという報告もなされた²⁹⁾。しかし、ギャップの分布は表面劣化層によるものではないかという疑念も強くあった。それは、20 年前の銅酸化物の場合にも、初期には、10 meV から数 100 meV に及ぶ超伝導ギャップの大きさを始めとして、バラエティーに富んだトンネルスペクトルが報告され、混沌を生んだ歴史があったからである。幸いなことに、 MgB_2 の場合には、早い段階で比熱というバルク測定によって 2 ギャップ超伝導であることが確立し³⁰⁾、初期の接合を用いたスペクトロスコピーの中にも多くの真実が含まれていたことが明らかになっている³¹⁾。

UC Berkeley グループ (Clarke ら) は、 MgB_2 の微結晶 2 つを押し付けるタイプのポイントコンタクトで、**Fig. 9** のようにコンタクト圧の調整により SIS (トンネル) 型から SNS 型に特性を変化することを見出した³²⁾。SIS 型コンタクトでは教科書的な振る舞いに近い準粒子特性を、また、SNS 型コンタクトでは RSJ モデルに良く当てはまる特性を観測した。SNS 型ポイントコンタクトは、大きな $I_c R_n$ 値 ($\sim 3 \text{ meV}$) を示し、マイクロ波 (10 GHz) 照射にも明瞭に応答した (Shapiro ステップ)。また、2 つの SNS 型コンタクトによって作製された SQUID は、温度 19 K、かつ、白色ノイズ領域 ($> 500 \text{ Hz}$) で、磁束ノイズ $S_\Phi^{1/2} = 4 \mu\Phi_0 \text{ Hz}^{-1/2}$ 、磁場ノイズ $S_B^{1/2} = 35 \text{ fT Hz}^{-1/2}$ と、初期の高温超伝導 SQUID より 2 $\sim$ 3 桁優れ、Nb-SQUID に迫る良好な特性を示した。これらの基礎・応用両面の接合研究は、 MgB_2 接合は銅酸化物接合に比べて組みし易いという感触を抱かせ、また、応用への高いポテンシャルを期待させた。以下では、薄膜技術をベースにした実用に向けた最近の研究の進展を紹介する。

Fig. 10 MgB₂ SQUID made by FIB milling.³³⁾ (a) SEM image of MgB₂ nanobridges, and (b) schematic layout of the SQUID.

5.1 ナノブリッジ接合

ナノブリッジ接合は単一膜の微細加工で作製できる点で積層接合より容易である。Twente 大グループ (Brinkman, Blank ら) はナノブリッジを用いて SQUID を作製している³³⁾。このグループは、当初、自ら作製したあまり品質の良くない 2 ステップ膜 (膜厚 200 nm、 $T_c \sim 24$ K) を用いて SQUID を作製していた。Fig. 10 のように FIB (Ga⁺ / 40 pA / 25 kV) ミリングで 100 nm 以下に絞った弱結合ブリッジを 2 箇所設け、ワッシャータイプ SQUID リングを作製する。得られた SQUID は加工前の薄膜の T_c より若干低い 22 K まで動作し、また、ブリッジ部は 100 nm 以下の幅ながら 4.2 K で 7×10^6 A/cm² の臨界電流を有する。同グループは、最近、HPCVD 膜 (Pennsylvania 大製) を用いて、同様な SQUID を作製している³⁴⁾。ブリッジ部の臨界電流は 5×10^7 A/cm² に達し、加工前の薄膜の臨界電流と遜色が無い。これらの結果は、MgB₂ は (少なくとも) 100 nm 程度までの微細加工に耐えることを示している。HPCVD 膜を使った SQUID の特性は、35 K で、磁束ノイズ $S_\Phi^{1/2} = 76$ $\mu\Phi_0$ Hz^{-1/2}、磁場ノイズ $S_B^{1/2} = 1$ pTHz^{-1/2} とさほど良くないが、現状の薄膜が 5 mm × 5 mm でピックアップコイルの大きさに制限があることを考慮すると、大幅な改善が見込まれる。

5.2 SNS 接合

SNS 接合は、近接 (proximity) 効果によって常伝導層内に弱い超伝導を誘起し弱結合を形成するもので、いくつかのタイプがある (Fig. 11)。最も簡単な例は、単一膜を FIB 加工する際に、薄膜を削り取るまで行わず、損傷に留めて常伝導化することにより、SNS 接合ができる (Fig. 11(a))。Cambridge 大グループ (Kang ら) は 2 ステップ膜 (100 nm 厚、3 μ m 線幅) 上に蒸着した金をメタルマスクとして、H⁺ イオンを 100 keV で打ち込み、N 層としている³⁵⁾。金のメタルマスクは FIB (Ga⁺ / 4 pA / 30 kV) によって切られ、スリット幅は 100 nm 以下である。Cambridge 大グループ (Burnell ら) は、異なる手法でも SNS 接合を作

Fig. 11 Schematic pictures of different types of SNS junctions. (a) Ion-damaged SNS, (b) gap-type SNS, (c) metal-bridge SNS, and (d) sandwich-type SNS.

製している。2 ステップ膜 (400 nm 厚、1 ~ 5 μ m 線幅) に、上記の FIB 装置でスリット幅 ~ 50 nm の領域に Ga⁺ イオンを打ち込み (4 pA / 30 kV)、N 層としている³⁶⁾。FIB で薄膜は厚み方向に 70 ~ 80% は削り取られ、残った 20 ~ 30% の部分が常伝導化する。接合は、 $I_c R_n$ 値 ~ 1 meV で、磁場およびマイクロ波に明瞭に応答する。UC San Diego グループ (Cybart, Dynes ら) は、電子ビーム露光によって 80 nm 幅のパターンを切り、Ne⁺ イオン (200 kV、ドーズ量 1×10^{13} ions/cm²) 照射して SNS 接合を作製している³⁷⁾。 $I_c R_n$ 値は ~ 0.1 meV と大きくないが、同じチップ上に作った 20 接合が均一な特性を示す。

他の SNS 接合としては、実際に N 層を設ける方法である。N 層の配置の仕方としては、基板面内に SNS と並べる接合 [平面型、Fig. 11(b), (c)] と基板に垂直に三層積層する接合 [サンドイッチ型、Fig. 11(d)] がある。Pennsylvania 大グループ (Chen ら) は、Fig. 11(b) のような TiB₂ を常伝導層とする平面型の SNS 接合を作製している³⁸⁾。MgB₂/TiB₂/SiC 基板の二層構造の上部 MgB₂ 電極に FIB または電子ビームリソグラフィーで 50 nm 程度の隙間 (スリット) を入れて切り離して SNS 接合を形成する。接合特性は RSJ タイプで、 $I_c R_n$ 値 ~ 1 meV、かつ、磁場および電磁波に明瞭に応答する。また、Josephson 電流の温度依存性も近接効果の理論とよく一致する。接合特性を均一に揃えるためのキーポイントは、均一かつ再現性良くスリットを切ることである。N 層としては、TiB₂ 以外にも、AlB₂ 構造を持つ硼化物 (例として、AlB₂、ZrB₂、NbB₂、TaB₂ 等) が候補として挙げられる。AlB₂ 構造を持つ硼化物はほとんどが良好な伝導性を持つ (10 K 以下の超伝導体もある)。積層が自在にできるようになれば、サンドイッチ型を含めて SNS 接合研究の進展が期待できる。

Fig. 12 (upper) I-V and dI/dV -V curves for a typical $\text{MgB}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgB}_2$ SIS junction.⁴⁰⁾ The lower figure shows I_c modulation caused by a magnetic field.

5.3 SIS 接合

トンネル型 SIS 接合の実現は、超伝導エレクトロニクス応用においてはキーポイントの 1 つである。 Al_2O_3 バリヤを用いた高品質 Nb 接合は現在のデバイス応用に重要な役割を果たしており、また、高温超伝導体の SIS 接合も、過去 20 年間、悲願であり続けている。 MgB_2 の場合、明瞭な準粒子特性を示す SIN 接合や SIS' 接合 (S' は Nb、Pb 等の他の超伝導体) が早期から報告されていた。また、オール MgB_2 の SIS 接合も 2004 年から 2005 年にかけて、NICT と NTT グループから報告されている。NICT グループはスパッタリングにより $\text{MgB}_2/\text{AlN}/\text{MgB}_2$ 三層構造を形成している³⁹⁾。また、NTT グループは、Nb の標準プロセスを踏襲し、共蒸着により $\text{MgB}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgB}_2$ 三層構造を形成している⁴⁰⁾。ともに、すべての成膜はオール in-situ、接合パターン形成は通常のフォトリソグラフィーで行っている。NTT グループの結果を Fig. 12 に示す。接合は明瞭な超伝導ギャップと準粒子特性を示し、サブギャップコンダクタンス (2Δ 以下のコンダクタンス) も低い。性能パラメータの 1 つである R_{sg} (@2 meV) / R_N が 4.2 K で 20 を越える接合もある。 $I_c R_n$ 値は最大で 1.3 meV@4.2 K である。Josephson 電流の磁場変調 (フラウンホーファ

ー干渉パターン) もほぼ理想的で、空間的に均一に超伝導電流が流れていることを示す。一方、改善すべき点もいくつかある。

(1) 観測される超伝導ギャップ Δ は 2.5 meV で小ギャップに相当し、大ギャップは痕跡さえみえていない。 $I_c R_n \sim 1$ meV も小ギャップに対応する値である。超伝導接合を用いた高周波デバイスにおいては、動作周波数の上限が超伝導ギャップに比例するために、大ギャップを抽出するような接合が望ましい。

(2) I_c が小さく、また、温度依存性は $T = 0$ K に向けて指数関数的に増大する。このような I_c の温度依存性は S/N/I/S や S/N/I/N/S 接合にしばしば見られるものである。実際、接合の断面 TEM 観察してみると、上部 MgB_2 と Al_2O_3 バリヤとの間に 5 nm 程度の厚みの乱れた (アモルファス?) 層が見られる。この界面劣化層が N 層としては働いていると推測される。

1 つめの問題については、大ギャップが円柱状のフェルミ面を有する σ バンドに由来することを考えると、面内に超伝導電流を流すような接合を作製する必要がある。可能性としては、高温超伝導体の場合と同様に、非 c 軸配向膜を用いたサンドイッチ接合や c 軸膜を用いたランプエッジ接合などが考えられる。

2 つめの問題については、バリヤ材料の検討が必要である。SNS 接合の場合には、 AlB_2 構造の導電性硼化合物が多くあるため、N 層の選定は難しくない。一方、SIS 接合の I 層となると、 AlB_2 構造で明確なバンドギャップをもつ物質はないから、他の物質群を探さなくてはならない。バリヤ材料の選定に当たっては、3.4 項で述べた基板材料に対する条件がそのまま当てはまる。ただし、バリヤの場合には被覆性も重要な因子となるから選択範囲は狭まる。Nb の Josephson 接合においては、下部 Nb 電極に薄い Al を堆積し、その後に Al を酸化する手法がスタンダードになっている⁴¹⁾。このプロセスは、

- (1) $\text{Al} + \text{NbO}_x \rightarrow \text{AlO}_x + \text{Nb}$ の反応によって、下部 Nb 表面の Nb 亜酸化物を還元し除去する。
- (2) Al 酸化後の Al_2O_3 バリヤは、イオン化傾向が $\text{Al} > \text{Nb}$ のために、上部 Nb 蒸着の際に侵食されない。

化学的見地からして理想的な接合プロセスである。また、Al の被覆性の良いことが薄いピンホールフリーのバリヤの形成に役立っている。 MgB_2 の場合、Nb と同じプロセスはうまくいかない。イオン化傾向が $\text{Mg} > \text{Al}$ のため、 Al_2O_3 バリヤは上部 MgB_2 堆積の際に侵食されてしまう。実際、上で紹介した $\text{MgB}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgB}_2$ 接合の断面 TEM 像には、この反応による劣化層の痕跡が見て取れる⁴²⁾。上記の観点に立って酸化物を探すと、CaO、SrO、BaO あたりが候補になるが、格子整合は良くないし、バリヤ材料として過去に使われた例がほとんどないため被覆性に疑問が残る。Mg がイオン化傾向の大きい元素である

ことを考えれば、酸化物は避けたほうが良さそうである。そうすると、AlN、GaNなどの窒化物、SiCなどが、格子整合を含めて、最良の候補となる。低温その場成膜であればSiも可能な選択であろう。

6. 超伝導エレクトロニクスに向けた展望

超伝導エレクトロニクス応用においては、(1) 高品質薄膜の作製、および、(2) 良質 Josephson 接合の作製の2つが鍵を握っている。この2つのポイントのうち、薄膜に関しては、技術的課題はほぼ克服されたと考えて良い。もう1つのポイント、接合に関しても、ここ2～3年の研究によって、オール MgB₂-Josephson 接合が実現可能になったばかりでなく、さまざまな接合作製へのアプローチから、MgB₂ 接合が高いポテンシャルを有することが明らかになりつつある。例えば、

・高 $I_c R_n$ 値

$I_c R_n$ 値は最も重要な性能パラメータであり、トンネル接合に対する理論値は超伝導ギャップ (Δ) の $\pi/2$ 倍である。薄膜接合で $I_c R_n \sim 1$ meV、バルク試料を用いたポイントコンタクトで $I_c R_n \sim 3$ meV が得られており、 π ギャップに対応すると考えれば順当な値である。高温超伝導体の場合は、 $I_c R_n$ 値 (~ 1 meV) はギャップ値 (25～50 meV) より1桁以上小さい。

・磁場応答

SIS 接合に限らず、他の様々な接合で明瞭な磁場変調(フラウンホーファー図形)が得られている。これは、接合電流の均一性を保証するものである。

・電磁波応答

明瞭なマイクロ波応答 (Shapiro ステップ) が観測されている。接合の電磁波応答の周波数限界についてはまだ測定がないが、小ギャップ (~ 2.5 meV) を仮定しても、1.2 THz の周波数までの応答が期待される。大ギャップ (~ 7.5 meV) では、応答周波数は3 THz を越える。一方、現在使われている Nb 接合は、応答限界が ~ 0.7 THz である。

・明瞭な準粒子特性

明瞭な超伝導ギャップと準粒子特性が観測される。低いサブギャップリーク電流は、テラヘルツ帯のミキサー、放射線検出器等の検出器応用に重要である。この特徴は高温超伝導体の人工接合では実現できなかったものである。

・低ノイズ

ポイントコンタクトを用いて作製した SQUID 素子が低ノイズであること。磁束分解能 $4 \mu\Phi_0 \text{ Hz}^{-1/2}$ は Nb に迫る。

・微細加工可能

100 nm 以下の微細加工によっても超伝導性が保たれる。この特徴は、MgB₂ が接合応用以外に、超伝導遷移を使ったボロメータ、センサー応用にも有用であることを示す。

一方、克服すべき課題としては、接合における2ギャップの制御、Nb の場合の Al₂O₃ のような切り札となるバリア材料の探索が挙げられる。2ギャップに関しては理論研究・検討は1980年以前に多くある。しかし、テクノロジーとして2ギャップを制御する試みは過去にはない。その試みの線上にポジティブな効果が現れれば興味深い。また、成膜技術としては、当面、低温その場成膜と高温その場成膜が併用されるであろう。しかし、接合はともかく単一膜に関しては、高温その場成膜のほうが格段に優れた薄膜を提供する。日本では、多くのグループが蒸着による低温その場成膜を行い、高温その場成膜を試みるグループがない。HPCVD の創始者 Xi に聞いたところ、HPCVD 成膜は非常に安価な装置(除害装置を除けば)で行われているようである。ジボランの危険性を熟知している研究者は是非試してみることを勧める。

最後に銅酸化物との比較について簡単に触れておこう。 T_c だけを比較すれば、140 K 対 40 K で銅酸化物が勝る。銅酸化物の単一膜を使ったマイクロ波受動デバイスや粒界接合を使った SQUID などは、77 K 動作を念頭に置いており、すでに一部商品化されている。MgB₂ が勝るためには、銅酸化物を凌駕する特性を示さなくてはならない。一方、接合や微細加工に関しては、銅酸化物では未だ信頼性の高い技術が確立していない。特に、接合に関しては、筆者らが示したように界面での酸化還元反応(弱い銅-酸素結合の切断)という本質的な問題を克服する必要がある⁴³⁾。この状況の中で MgB₂ に課せられた最も大きな使命は、簡易冷凍機で容易に到達できる20 K 程度の温度で動作する接合デバイスの実現であろう。

筆者と MgB₂ 研究の関わりは NTT 物性科学基礎研究所在職時代に端を発する。その当時の共同研究者である植田研二氏、斉藤志郎氏、仙場浩一氏、牧本俊樹氏に感謝の意を表する。

参 考 文 献

- 1) J. Nagamatsu, *et al.*: "Superconductivity at 39 K in magnesium diboride", *Nature* **410** (2001) 63-64
- 2) M. Naito and K. Ueda: "MgB₂ thin films for superconducting electronics", *Supercond. Sci. Technol.* **17** (2004) R1-R18
- 3) Sergey Lee: "Crystal growth of MgB₂", *Physica C* **385** (2003) 31-41
- 4) J. Karpinski, *et al.*: "Single crystal growth of MgB₂ and thermodynamics of Mg-B-N system at high pressure", *Physica C* **385** (2003) 42-48
- 5) Kijoon H.P. Kim, *et al.*: "Superconducting properties of well-shaped MgB₂ single crystals", *Phys. Rev. B* **65** (2002) 100510(R)/1-4
- 6) Z.-K. Liu, *et al.*: "Thermodynamics of the Mg-B system: implications for the deposition of MgB₂ thin films", *Appl. Phys. Lett.* **78** (2001) 3678-3680

- 7) W.N. Kang, *et al.*: “MgB₂ superconducting thin films with a transition temperature of 39 Kelvin”, *Science* **292** (2001) 1521-1523
- 8) D.C. Larbalestier, *et al.*: “Strongly linked current flow in polycrystalline forms of the superconducting MgB₂”, *Nature* **410** (2001) 186-189.
- 9) K. Ueda and M. Naito : “*In situ* growth of superconducting MgB₂ thin films by molecular-beam epitaxy”, *J. Appl. Phys.* **93** (2003) 2113-2120
- 10) K. Ueda and T. Makimoto: “Low-temperature growth of MgB₂ thin films with *T_c* above 38 K”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45** (2006) 5738-5741
- 11) A. Saito, *et al.*: “As-grown deposition of superconducting MgB₂ thin films by multiple-target sputtering system”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** (2002) L127-L129
- 12) D.H.A. Blank, *et al.*: “Superconducting Mg-B films by pulsed-laser deposition in an *in situ* two-step process using multicomponent targets”, *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001) 394-396
- 13) X.H. Zeng, *et al.*: “*In-situ* epitaxial MgB₂ thin films for superconducting electronics”, *Nature Materials* **1** (2002) 35-38
- 14) J. Rowell: “Superior thin films”, *Nature Materials* **1** (2002) 5-6
- 15) A.V. Pogrebnyakov, *et al.*: “Thickness dependence of the properties of epitaxial MgB₂ thin films grown by hybrid physical-chemical vapor deposition”, *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003) 4319-4321
- 16) H. Kinder, *et al.*: “YBCO film deposition on very large areas up to 20×20 cm”, *Physica C* **282-287** (1997) 107-110.
- 17) B.H. Moeckly, *et al.*: “Growth of high-quality large-area MgB₂ thin films by reactive evaporation”, *IEEE Appl. Supercond.* **15** (2005) 3308-3312
- 18) A.V. Pogrebnyakov, *et al.*: “Enhancement of the superconducting transition temperature of MgB₂ by a strain-induced bond-scattering mode softening”, *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004) 147006/1-4
- 19) J.S. Wu, *et al.*: “Interface structure in MgB₂ thin films on (0001)SiC”, *Appl. Phys. Lett.* **85** (2004) 1155-1157.
- 20) T. He, R.J. Cava and J.M. Rowell: “Reactivity of MgB₂ with common substrate and electronic materials”, *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002) 291-293
- 21) H.J. Choi, *et al.*: “The origin of the anomalous superconducting properties of MgB₂”, *Nature* **418** (2002) 758-760
- 22) J. M. An and W.E. Pickett: “Superconductivity of MgB₂: covalent bonds driven metallic”, *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001) 4366-4369
- 23) J. Kortus, *et al.*: “Superconductivity of metallic boron in MgB₂”, *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001) 4656-4659
- 24) H. Suhl, B.T. Matthias and L.R. Walker: “Bardeen-Cooper-Schrieffer theory of superconductivity in the case of overlapping bands”, *Phys. Rev. Lett.* **3** (1959) 552-554
- 25) G. Binnig, *et al.*: “Two-band superconductivity in Nb-doped SrTiO₃”, *Phys. Rev. Lett.* **45** (1980) 1352-1355
- 26) Y. Eltsev, *et al.*: “Anisotropic resistivity and Hall effect in MgB₂ single crystals”, *Phys. Rev. B* **66** (2002) 180504(R)/1-4
- 27) L. Lyard, *et al.*: “Anisotropy of the upper critical field and critical current in single crystal MgB₂”, *Phys. Rev. B* **66** (2002) 180502(R)/1-4
- 28) L. Lyard *et al.*: “Anisotropies of the lower and upper critical fields in MgB₂ single crystals”, *Phys. Rev. Lett.* **92** (2004) 57001/1-4
- 29) C. Buzea and T. Yamashita: “Review of the superconducting properties of MgB₂”, *Supercond. Sci. Technol.* **14** (2001) R115-R146
- 30) F. Bouquet, *et al.*: “Specific heat of Mg¹¹B₂: evidence for a second energy gap”, *Phys. Rev. Lett.* **87** (2001) 47001/1-4
- 31) F. Giubileo, *et al.*: “Two-gap state density in MgB₂: a true bulk property or a proximity effect?”, *Phys. Rev. Lett.* **87** (2001) 177008/1-4
- 32) Y. Zhang, *et al.*: “MgB₂ tunnel junctions and 19 K low-noise dc superconducting quantum interference devices”, *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001) 3995-3997
- 33) A. Brinkman, *et al.*: “Superconducting quantum interference device based on MgB₂ nanobridges”, *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001) 2420-2422
- 34) D. Mijatovic, *et al.*: “SQUID magnetometer operating at 37 K based on nanobridges in epitaxial MgB₂ thin films”, *Appl. Phys. Lett.* **87** (2005) 192505/1-3
- 35) D.-J. Kang, *et al.*: “Realization and properties of MgB₂ metal-masked ion damage junctions”, *Appl. Phys. Lett.* **81** (2002) 3600-3602
- 36) G. Burnell, *et al.*: “Planar superconductor-normal-superconductor Josephson junctions in MgB₂”, *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001) 3464-3466
- 37) S.A. Cybart, *et al.*: “Planar MgB₂ Josephson junctions and series arrays via nanolithography and ion damage”, *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 012509/1-3
- 38) K. Chen, *et al.*: “Planar MgB₂ superconductor-normal metal-superconductor Josephson junctions fabricated using epitaxial MgB₂/TiB₂ bilayers”, *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 222511/1-3
- 39) H. Shimakage, *et al.*: “All-MgB₂ tunnel junctions with aluminum nitride barriers”, *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 72512/1-3
- 40) K. Ueda, *et al.*: “All-MgB₂ Josephson tunnel junctions”, *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 172502/1-3
- 41) J. Kwo, *et al.*: “X-ray photoemission spectroscopy of surface oxidation of Nb/Al overlayer structures”, *Appl. Phys. Lett.* **40** (1982) 675-677.
- 42) K. Ueda: “Interface structure in MgB₂/Al₂O₃/MgB₂ Josephson junctions”, to be submitted to *Jpn. J. Appl. Phys.*
- 43) M. Naito, H. Yamamoto and H. Sato: “Intrinsic problem of cuprate surface and interface: why good tunnel junctions are difficult to fabricate”, *Physica C* **335** (2000) 201-206

内 藤 方 夫 1981 年東京大学工学系学院博士課程修了。
東京大学工学部助手、スタンフォード大学客員研究員、NTT 物性科学基礎研究所グループリーダーを経て、現在、東京農工大学工学部教授。専門は超伝導の基礎から応用まで。趣味は薄膜成長、真空装置組み立て、苦手は論文・解説執筆を含むすべての作文。