組成を変化させて作製した MgB_{2+x} 薄膜の超伝導特性

東野 豊^{*1}, 土井 俊哉^{*1,†}, 山下 裕生^{*1}, 白樂 善則^{*1}, 北口 仁^{*2}, 高橋 健一郎^{*2}
 Harini SOSIATI^{*3}, 波多 聡^{*4}, 池田 賢一^{*4}, 中島 英治^{*4}

Superconducting Properties of MgB_{2+x} Thin Films Prepared with Various Compositions

Yutaka TSUKANO^{*1}, Toshiya DOI^{*1,†}, Hiroki YAMASHITA^{*1}, Yoshinori HAKURAKU^{*1},
 Hitoshi KITAGUCHI^{*2}, Ken-ichiro TAKAHASHI^{*2},
 Harini SOSIATI^{*3}, Satoshi HATA^{*4}, Ken-ichi IKEDA^{*4} and Hideharu NAKASHIMA^{*4}

Synopsis: In this paper, we examine the superconducting properties of MgB_{2+x} thin films prepared with various compositions. MgB_{2+x} thin films were prepared on polished silicon (100) single-crystal substrates using an electron beam evaporation technique without any post-annealing. The critical temperature of the MgB_{2+x} thin film decreased in accordance with increasing B ratio in the B-rich composition region. However, ΔM_s in the M - H curves of the B-rich MgB_2 thin films were larger than that of the stoichiometric MgB_2 thin film and the B-rich composition resulted in a longer c -axis length for the MgB_2 crystal. These results suggest that Mg vacancies or B substitution on Mg sites in the MgB_{2+x} crystals induced by the Mg-deficient composition act as effective pinning centers. Moreover, the chemical composition of the MgB_2 superconductor strongly affected the stability of the microstructure in the MgB_2 thin film. Therefore, we conclude that the slightly B-rich composition is preferable to the stoichiometric composition for the MgB_2 superconductor.

Keywords: MgB_2 , thin film, electron beam evaporation, composition dependence, pinning center

1. はじめに

2001 年に MgB_2 の超伝導性が発見¹⁾されて以来、金属系超伝導体の中で最も高い超伝導転移温度($T_c = 39$ K)を有する MgB_2 は、基礎研究と応用の両面において大きな注目を集めている。 MgB_2 は Mg と B が原子比 1:2 で構成された金属間化合物である。構成元素が Mg と B の 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、環境に対しても悪影響を与えない。また、 MgB_2 は AlB_2 型の結晶構造を有する層状化合物でありながら、高温超伝導体と比較して電氣的磁氣的異方性が小さく²⁻⁴⁾、加えてコヒーレンス長が長い⁵⁾。このことに由来して粒間の超伝導結合が比較的強いことから⁶⁾、高温酸化物超伝導体のような結晶粒の配向化が不必要であると考えられている⁷⁾。 MgB_2 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。

良好な超伝導特性を有する MgB_2 薄膜の作製は、デバイスへの応用、及び基礎特性の評価をする上で重要であり、これまでに多くの研究グループが、MBE(Molecular-Beam Epitaxy)法⁸⁻¹¹⁾や多元スパッタリング法¹²⁾、HPCVD(Hybrid Physical-Chemical Vapour Deposition)法^{13, 14)}によって、高い転移温度 $T_c = 35 \sim 39$ K、及び 4.2 K、自己磁場中で 10 MA/cm² を超える非常に高い臨界電流密度(J_c)を有する MgB_2 薄膜が得られたことを報告している。しかし、それらの研究の中で、 MgB_2 の組成と超伝導特性との関係について、十分な検討は行われていない。 MgB_2 の高 J_c 化に向けての研究報告に比べて、 MgB_2 の組成についての研究報告^{9, 15-17)}は数少なく、 MgB_2 の組成の変化が超伝導特性にどのような影響を与えるかについては明らかにされていない。

Received July 30, 2008

^{*1} 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

^{*2} 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

^{*3} 九州大学超高压電子顕微鏡室

〒819-0395 福岡県福岡市西区元岡 744

Research Laboratory for High Voltage Electron Microscopy,
Kyushu University, 744 Motoooka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395,
Japan

^{*4} 九州大学大学院総合理工学研究院

〒816-8580 福岡県春日市春日公園 6-1

Department of Engineering Science for Electronics and Materials,
Kyushu University, 6-1 Kasugakouen, Kasuga, Fukuoka 816-8580,
Japan

† E-mail: doi@eee.kagoshima-u.ac.jp

い。組成と超伝導特性との関係の知見を得ることは、 MgB_2 超伝導体の今後の研究戦略を練る上で有益である。そこで本研究では、組成が MgB_2 の化学量論比 ($\text{Mg:B} = 1:2.0$) からずれた MgB_{2+x} 薄膜を作製し、 MgB_2 の組成の変化が超伝導特性へ及ぼす影響について検討した。

2. 実験方法

組成が異なる MgB_{2+x} 薄膜は、電子ビーム(EB)蒸着法によって作製した¹⁸⁻²²⁾。成膜開始前に成膜室内部を 5.0×10^{-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 Si 単結晶基板を用い、鏡面研磨を施した(100)面上に MgB_{2+x} 薄膜を作製した。原料には純度 99.9% の金属 Mg の鋳造塊と純度 99.5% の粒状の結晶性 B を用いた。Mg 及び B は、それぞれ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 の蒸着速度を基板設置場所で $1 \sim 2$ nm/s、B の蒸着速度を $0.7 \sim 1.3$ nm/s の範囲で変更することで、組成が異なる MgB_{2+x} 薄膜試料を作り分けた。成膜時には Si 基板を 250°C まで加熱した。基板加熱にはハロゲンランプヒーターを使用した。また、膜質の均一化を図るために 3.25 rpm で基板回転を行った。基板温度を 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はなく、大部分は再び蒸発してしまう^{23, 24)}。そこで、本研究では Mg と B の蒸着速度の比率を $\text{Mg/B} = 1.1 \sim 2.9$ とし、Mg の再蒸発分

を補った。また、温度が 250°C と低い Si 基板に MgB_{2+x} 薄膜を連続的に堆積すると、電子ビームを照射されて高温になった B 原料からの輻射熱が、Si 基板或いは MgB_2 薄膜に吸収されることにより、成膜中に基板温度の上昇を引き起こした。そこで、本研究では MgB_{2+x} 薄膜を連続的に堆積せずに、1 回当たりの MgB_{2+x} 層堆積量を 15 nm とし、これを間欠的に 20 回繰り返して行うことで、成膜中の基板温度をほぼ一定に保った。Fig. 1 に、本研究に用いた MgB_{2+x} 薄膜の間欠的な成膜方法の説明図を示す。 MgB_{2+x} 層 1 層当たりの膜厚はシャッターを開けている時間で制御した。まず、基板の真下に設置してあるシャッターと、Mg 及び B 原料の真上に設置してあるシャッターを開き、Si 基板上に膜厚が 15 nm の MgB_{2+x} 層を蒸着した。次に、全てのシャッターを閉じることで成膜を 1 分間中断し、B 原料からの輻射熱を遮り、成膜中に僅かに上昇した基板温度を下げた。そして、再び全てのシャッターを開くことで成膜を再開し、膜厚が 15 nm の MgB_{2+x} 層を積層した。これらの工程を繰り返すことで、成膜中の基板温度の変動を 5°C 以内に抑制した。最終的な膜厚は約 300 nm とした。

作製した薄膜の組成は、20 mm 角の薄膜試料の 4 分の 1 を硝酸水溶液に溶解した後、誘導結合プラズマ(ICP)発光分光分析装置を用いて溶液組成を測定することで決定した。薄膜の電気的特性の評価は、残りの薄膜試料を切り分けて実行した。作製した薄膜の生成相の同定のため、X 線回折法(θ - 2θ 法)によって分析した。また、組成が微細組織に及ぼす影響を検討するため、透過型電子顕微鏡(TEM : Transmission Electron Microscope)による組織観察を行った。作製した薄膜の抵抗率の温度依存性、及び J_c の磁場依存性は直流 4 端子法によって測定した。薄膜の磁化の磁場依存性(M - H カーブ)は Quantum Design 社の Physical Property Measurement System を用いて測定した。

3. MgB_{2+x} 薄膜の微細組織の組成依存性

本研究で作製した MgB_{2+x} 薄膜試料は、等しい組成であれば同様の電気的特性を示す薄膜試料であることを確認するために、3 枚の化学量論組成の MgB_2 薄膜試料 (sample (a) ~ (c)) を作製した。Table 1 に、これらの薄膜 (sample (a) ~ (c)) の ICP 発光分光分析法による組成分析の結果を示す。sample (a) ~ (c) の組成は、いずれも化学量論比 ($\text{Mg:B} = 1:2.0$) であることが確認できた。Fig. 2 に、組成が化学量論比である sample (a) ~ (c) の抵抗率の温度依存性を示す。sample (a) ~ (c) の T_c は、それぞれ 30.8、31.0、31.4 K であり、 T_c のばらつきは 0.6 K 以内であった。また、sample (a) ~ (c) の転移幅 ΔT_c はいずれも 1.0 K であった。以上の結果から、本研究で作製した MgB_{2+x} 薄膜試料は、十分な再現性が得られていることが確認できた。

次に、Mg 及び B の蒸着速度をそれぞれ $1 \sim 2$ nm/s、 $0.7 \sim 1.3$ nm/s の範囲で変化させることで、異なる組成を有する

Fig. 1 Diagrammatic illustration of the fabrication procedure for MgB_{2+x} thin films.

Table 1 Analyzed chemical compositions of the MgB_{2+x} thin films prepared with various compositions.

Sample name	Chemical composition
	Mg : B (atomic ratio)
sample (a)	1 : 2.0
sample (b)	1 : 2.0
sample (c)	1 : 2.0
sample (d)	1 : 2.1
sample (e)	1 : 2.4
sample (f)	1 : 2.6
sample (g)	1 : 2.9
sample (h)	1 : 3.1
sample (i)	1 : 3.4

Fig. 2 Temperature dependences of the resistivity of the MgB_2 thin films with stoichiometric composition. Data points are marked; ●, sample (a); ▲, sample (b); and ■, sample (c).

MgB_{2+x} 薄膜試料を作製した。Table 1 に、組成を変化させて作製した MgB_{2+x} 薄膜 (sample (d) ~ (i)) の ICP 発光分光分析法による組成分析の結果を示す。sample (d) ~ (i) の組成は、それぞれ Mg:B = 1:2.1, 1:2.4, 1:2.6, 1:2.9, 1:3.1, 1:3.4 であった。

作製した MgB_{2+x} 薄膜の結晶性を評価するため、作製した薄膜試料について X 線回折測定を行った。2 θ 値で 20 ~ 70° の範囲で測定した結果、作製した全ての薄膜試料において、基板に使用した Si からの回折ピーク以外には MgB_2 の (0001) 面と (0002) 面からの反射のみが観測された。この結果から、作製した薄膜試料は全て、 c 軸が基板に対して垂直な方向に結晶の向きが揃った c 軸配向 MgB_2 薄膜であるこ

Fig. 3 X-ray diffraction spectra of the MgB_{2+x} thin films prepared with various compositions.

とが確認できた。また、作製した薄膜ではほぼ MgB_2 単相が生成されていると考えられる。**Fig. 3** 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。図中には、JCPDS による MgB_2 の (0002) 面の標準的なピーク位置を破線で示した。sample (a) 及び (d) の (0002) ピークは、 MgB_2 の (0002) 面の標準的なピーク位置である 51.9° の位置に観測されている。しかし、sample (e) ~ (i) では、組成が B-rich になるに従って (0002) ピークの位置は低角側へシフトしている。即ち、sample (d) においては薄膜中の MgB_2 結晶の c 軸が sample (a) に比べて伸びていないが、sample (e) ~ (i) においては組成が B-rich になるに従って、薄膜中の MgB_2 結晶の c 軸が伸びていることが分かる。同様の結果は、低い基板温度 (210°C) で Al_2O_3 基板上に作製された MgB_2 薄膜においても報告されている²⁵⁾。

Fig. 4 に、組成が化学量論比である sample (a) と B-rich 組成である sample (e) 及び (i) の断面の TEM 観察結果を示す。Fig. 4 (A) は電子線回折パターンであり、Fig. 4 (B) は明視野像、Fig. 4 (C) は暗視野像である。 MgB_2 の (0002) 面からの反射の角度分布 (Fig. 4 (A) の○印で示した箇所) は、sample (a) より sample (e) 及び (i) の方が小さくなっている。即ち、化学量論組成の MgB_2 薄膜より B-rich 組成の薄膜の方が、基板に対して垂直な方向への c 軸配向度が高いことが分かる。Fig. 4 (B) を見ると、sample (a) では間欠式の膜蒸着に対応する層状の明暗コントラストが 15 nm 毎の周期で現れており、sample (e) 及び (i) ではそのような層状の周期コントラストは見られなくなる。その層状構造の有無と対応するように、Fig. 4 (C) で明るく見える MgB_2 結晶は、sample (a) では成長途中で細かく分断されているのに対して、sample (e)

Fig. 4 Cross-sectional diffraction patterns (A), TEM bright-field images (B) and dark-field images (C) for the samples (a), (e) and (i).

及び(i)では基板から薄膜表面まで連続した MgB₂ 柱状結晶が成長している。エネルギー分散型 X 線分光法(EDXS)による元素マッピング分析の結果、sample (a)に見られる層状構造は、未反応 Mg 層が MgB₂ 層間に存在したものであることが示唆された。即ち、sample (a)の薄膜は B-rich の組成を有する MgB_{2+x} 結晶と未反応 Mg によって構成されていることが分かった。これらの結果を踏まえて Fig. 3 の結果を考察してみると、組成が sample (a)より B-rich であるにもかかわらず、(0002)ピークの位置が低角側へシフトしていない sample (d)は、薄膜中に未反応 Mg を含有しておらず、sample (a) の薄膜中の結晶と同じ組成を有する MgB_{2.1} 結晶のみで構成される単相薄膜であると考えられる。また、薄膜の組成が B-rich である sample (e) ~ (i)では、薄膜中に化学量論組成の MgB₂ と B が別々の結晶相として混在しているのではなく、薄膜は B-rich の組成を有する MgB_{2+x} 結晶のみで構成される単相薄膜であること、そして B-rich 組成の MgB_{2+x} 結晶は化学量論組成の MgB₂ 結晶に比べて *c* 軸が長いことが分かる。更に注目すべき点として、MgB₂ 超伝導体の組成は、膜組織だけではなく、その組織の安定性においても顕著な影響を及ぼすことが分かった。化学量論組成の MgB₂ 薄膜試料では、薄膜内に残存した未反応 Mg が大気中の酸素等と反応することで MgO の生成、成長が起り、MgB₂ 膜組織は著しく劣化した。一方、B-rich 組成の

MgB_{2+x} 薄膜試料ではそのような膜組織の劣化は認められなかった。Singh 達によっても、MgB₂ 薄膜の組成が B-rich である程、大気中または多湿の雰囲気中に晒された MgB₂ 薄膜の酸素吸収量及び不純物生成量は少なくなることが報告されており²⁶⁾、上記の結果と一致するものである。

4. MgB_{2+x} 薄膜の超伝導特性

Fig. 5 に、組成を Mg:B = 1:2.0 ~ 3.4 の範囲で変化させて作製した MgB_{2+x} 薄膜の抵抗率の温度依存性を示す。作製した全ての薄膜試料において超伝導転移を確認できたが、*T_c* や常伝導状態の抵抗率は薄膜の組成によって大きく異なる結果が得られた。組成が Mg:B = 1:2.1 である sample (d) の *T_c* が 32.6 K と最も高く、40 K における常伝導状態の抵抗率は 55.1 μΩ·cm であった。Fig. 6 に、MgB_{2+x} 薄膜の *T_c* 及び 40 K における常伝導状態の抵抗率と組成の関係を示す。MgB_{2+x} 薄膜の組成が Mg:B = 1:2.0 ~ 2.6 の範囲においては、組成が化学量論比から B-rich 側へずれるに従って、連続的に *T_c* が低下し、常伝導状態の抵抗率が増加していることが分かる。そして、組成が Mg:B = 1:2.6 からさらに B-rich 側へずれるに従って、*T_c* は著しく低下し、常伝導状態の抵抗率が大きく増加している。組成が B-rich になることによる *T_c* の低下は、これまでに幾つかの報告の中で示されており^{25, 27, 28)}、本研究の結果と同様である。組成が B-rich

Fig. 5 Temperature dependences of the resistivity of the MgB_{2+x} thin films prepared with various compositions. Data points are marked; $\bullet$, sample (a) ($\text{Mg:B} = 1:2.0$); $\circ$, sample (d) ($\text{Mg:B} = 1:2.1$); $\blacktriangle$, sample (e) ($\text{Mg:B} = 1:2.4$); $\triangle$, sample (f) ($\text{Mg:B} = 1:2.6$); $\blacksquare$, sample (g) ($\text{Mg:B} = 1:2.9$); $\square$, sample (h) ($\text{Mg:B} = 1:3.1$); and $\blacklozenge$, sample (i) ($\text{Mg:B} = 1:3.4$).

Fig. 6 Composition ratio dependences of T_c (marked as $\bullet$) and normal state resistivity at 40 K (marked as $\circ$) of the MgB_{2+x} thin films prepared with various compositions.

になるに従って、 T_c 及び常伝導状態の抵抗率が連続的に変化するという事は、化学量論組成ではない B-rich の組成を有する MgB_{2+x} 結晶が確かに存在すること、そして MgB_{2+x} 結晶は連続的に B-rich になることを明確に示している。この T_c の連続的な低下と前節で示した TEM 観察結

Fig. 7 Magnetic field dependence of J_c measured at 4.2 K for the MgB_2 thin film with stoichiometric composition (sample (a)).

果は、電子ビーム蒸着法によって作製された MgB_2 相は B-rich 領域でかなり広い範囲の組成の不定比を持つことを示している。もちろん、基板温度を 250°C と非常に低い温度として作製した MgB_2 相であるので、平衡状態においても MgB_2 がこのように広い組成の不定比を有するかどうかは不明であるが、 250°C 程度の低い温度で成膜法により作製した場合には $\text{MgB}_{2.1} \sim \text{MgB}_{3.4}$ と非常に広い範囲の組成で MgB_{2+x} 結晶が得られることは注目すべき結果である。

組成が化学量論比である sample (a) ~ (c) の T_c は、組成が $\text{Mg:B} = 1:2.1$ である sample (d) の T_c より低くなっている。Fig. 2 に示したように、本研究で作製した同一組成、同一条件で作製した MgB_2 薄膜の T_c のばらつきは 0.6 K であった。この結果を踏まえると sample (a) ~ (c) と sample (d) の T_c の差 $1.2 \sim 1.8\text{ K}$ は有意な差であると考えられる。前節において $\text{Mg:B} = 1:2.0$ の化学量論組成の薄膜中には $\text{Mg:B} = 1:2.1$ 組成の $\text{MgB}_{2.1}$ 結晶と Mg が混在していることを示した。この結果からは $\text{Mg:B} = 1:2.0$ の化学量論組成で作製した sample (a) ~ (c) の T_c は sample (d) と同じ 32.6 K であることが期待されるが、sample (a) ~ (c) の T_c は明らかにその値より低かった。この T_c 低下の原因は、薄膜の作製後から測定までの間に、薄膜内に残存した未反応 Mg が大気中の酸素等と反応することで MgO の生成が起これ、 MgB_2 膜組織が劣化したためであると思われる。この T_c の低下は実用上も懸念される問題であるため、組成が化学量論比になる条件での MgB_2 薄膜の作製は避けるべきであり、 $\text{Mg:B} = 1:2.1$ 程度の組成で作製することが好ましいと考えられる。このように、 T_c は薄膜中の MgB_2 結晶の組成に強く依存す

Fig. 8 Magnetization hysteresis curves measured at 4.2 K for the MgB_{2+x} thin films prepared with various compositions. Data points are marked; ●, sample (a) ($\text{Mg:B} = 1:2.0$); ○, sample (d) ($\text{Mg:B} = 1:2.1$); ▲, sample (e) ($\text{Mg:B} = 1:2.4$); △, sample (f) ($\text{Mg:B} = 1:2.6$); ■, sample (g) ($\text{Mg:B} = 1:2.9$); and □, sample (h) ($\text{Mg:B} = 1:3.1$).

るので、高い T_c を有する薄膜を得るためには正確な組成制御が非常に重要である。

Fig. 7 に、組成が化学量論比である sample (a) の J_c の磁場依存性を示す。測定では、測定温度を 4.2 K とし、磁場を薄膜表面に対して垂直に印加した。4.2 K、自己磁場中における J_c は 7.5 MA/cm^2 であった。また J_c の値は、印加磁場の増大に伴って連続的に低下しているが、4 T において 1 MA/cm^2 以上、8 T においても 0.1 MA/cm^2 以上の値を有している。以上の結果から、as-grown 状態の MgB_2 薄膜としては高い J_c を有する MgB_2 薄膜試料を得られていることが確認できた。

次に、組成を変化させて作製した MgB_{2+x} 薄膜のピンニング特性を評価するために、磁化の磁場依存性を測定した。**Fig. 8** に、異なる組成を有する MgB_{2+x} 薄膜試料である sample (a) ~ (h) の磁化の磁場依存性を示す。測定では、測定温度を 4.2 K とし、磁場を薄膜表面に対して垂直に印加した。磁場増加時の磁化と磁場減少時の磁化の差 (ΔM) も、薄膜の組成によって大きく異なる結果が得られた。一般に超伝導体においては ΔM が大きい試料ほど J_c が高いことはよく知られている^{29,30)}。即ち、 ΔM が大きい試料ほどピンニング力が強く働いており、高い J_c が得られていると考えられる。sample (a) ~ (e) の ΔM の値に注目すると、組成が化学量論比である sample (a) では ΔM が小さいが、組成が化学量論比から B-rich 側へずれるに従って、 ΔM が全磁場領域で大きくなっていることが分かる。特に、組成が $\text{Mg:B} =$

1:2.4 である sample (e) の ΔM は、sample (a) に比べて、1 T において 2.6 倍、2 T において 6.1 倍、4 T において 32.5 倍と大きく増加している。化学量論組成の MgB_2 薄膜試料ではなく、B-rich 組成の $\text{MgB}_{2.4}$ 薄膜試料で、最も大きい ΔM が得られている。この結果は、化学量論組成の MgB_2 薄膜試料より、B-rich 組成の MgB_{2+x} 薄膜試料、即ち薄膜中の MgB_2 結晶の c 軸が伸びていると考えられる組成の薄膜試料の方が、ピンニング力が強く働いていることを示している。即ち、B-rich 組成の MgB_{2+x} 薄膜は、化学量論組成の MgB_2 薄膜に比べて大きな ΔM 、つまり高い J_c を有していることが分かる。同様の結果は、Nagatomo 達^{25, 31)}によっても報告されている。ところで、電子ビーム蒸着法によって作製した MgB_2 薄膜は、基板表面に対して垂直方向に柱状の MgB_2 結晶が成長していることが分かっており³²⁾、それらの柱状結晶の粒界はピンニングセンタとして働いていることも明らかになっている^{18, 22, 33-36)}。しかしながら、**Fig. 4** の TEM 観察結果から組成の異なる MgB_{2+x} 薄膜中の柱状結晶の直径は何れの薄膜試料でも同じであることが確認できているので、結晶粒界によるピンニング力は何れの sample (a) ~ (i) に対してもほぼ同じであるものと考えられる。つまり、組成の異なる薄膜試料間のピンニング力の違いは、薄膜組成の違いに起因するものと考えられる。即ち、B-rich 組成そのものがもたらす MgB_2 結晶内部の何らかの変化が、量子化磁束線をピンニングする効果を持っていることが分かる。

薄膜組成 $\text{Mg:B} = 1:2.6$ である sample (f) は T_c が sample (a) よりも低いにもかかわらず、1 T 以上の磁場領域において、 ΔM は sample (a) よりも大きくなっており、1 T において 1.3 倍、2 T において 4.2 倍、4 T において 32.0 倍と大きく増加している。また 4 ~ 6 T の磁場領域では、最も高い ΔM を有し、より T_c が高く 4 T 以下の磁場中では最も高い ΔM を示した sample (e) よりも大きな ΔM を有していた。これらの結果から、組成によってピンニング力が強くなる印加磁場が異なることが分かる。

また、薄膜の組成が極端に B-rich である sample (g) 及び (h) では、sample (e) 及び (f) に比べて ΔM の値は全磁場領域で減少している。この結果は、組成が B-rich 側へずれるに従って、薄膜の T_c が著しく低下するためであると思われる。しかし、2 T 以上の磁場領域において、sample (g) 及び (h) の ΔM は、これらの薄膜より T_c が高い sample (a) の ΔM よりも大きくなっている。

本研究で作製した異なる組成を有する MgB_{2+x} 単相薄膜中の MgB_2 結晶は c 軸配向をしており、組成が B-rich になるに従って結晶の c 軸が伸びていた。また、組成が B-rich になるに従って、 T_c が連続的に低下して常伝導状態の抵抗率が高くなっていた。これらのことから、B-rich 組成を有する MgB_{2+x} 結晶が存在することが分かった。さらに、B-rich 組成の MgB_{2+x} 薄膜試料のピンニング力は、化学量論

組成の MgB_2 薄膜試料に比べて強いことが分かった。B-rich 組成の MgB_{2+x} 結晶中には、Mg サイトに空孔、または Mg サイトへの B 置換が存在すると考えられるので、 MgB_2 においては、Mg サイトの空孔もしくは Mg サイトへの B 置換が、ピンニングセンタとして有効に働いていると考えられる。

5. まとめ

電子ビーム蒸着法を用いて、組成が異なる MgB_{2+x} 薄膜を作製し、 MgB_2 の組成の変化が超伝導特性に与える影響について検討した。組成が化学量論比から B-rich 側へずれるに従って、薄膜中の MgB_2 結晶の c 軸が伸び、常伝導状態の抵抗率が大きくなり、 T_c が低下した。しかし、B-rich 組成にすることで MgB_{2+x} 薄膜中にピンニングセンタが導入され、化学量論組成の MgB_2 薄膜に比べて J_c は向上することが分かった。

また、化学量論組成の MgB_2 薄膜試料では、薄膜内に残存した未反応 Mg が大気中の酸素等と反応することで MgO の生成、成長が起これ、 MgB_2 膜組織は著しく劣化したが、B-rich 組成の MgB_{2+x} 薄膜試料においては、膜組織の劣化は起きなかった。この結果は、Mg-rich 組成の MgB_2 薄膜の化学的安定性は低いことも示していると考えられる。

以上の結果から、 MgB_2 超伝導体の実用化を考える場合には、 MgB_2 の組成は化学量論比ではなく、B-rich 組成にすることが好ましいと考えられる。デバイス等への MgB_2 超伝導体の実用展開を考えた場合、 MgB_2 超伝導体の組成は T_c の低下が小さく、化学的に安定している Mg:B = 1:2.1 ~ 2.3 程度とすることが好ましいと考えられる。また、実用的な MgB_2 線材を開発する場合には、 MgB_2 相の化学的安定性が高く、磁場中において強いピンニング力が得られる可能性のある Mg:B = 1:2.4 ~ 2.6 が好ましいものと考えられる。

本研究の一部は、科学研究費補助金基盤研究(C) No.18560647 及び文部科学省「九州地区ナノテクノロジー拠点ネットワーク事業」の支援により実施されたものである。

参 考 文 献

- 1) J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani and J. Akimitsu: "Superconductivity at 39 K in magnesium diboride," *Nature* **410** (2001) 63-64
- 2) M. Naito: "Current Status of Thin-film Synthesis and Junction Fabrication of MgB_2 and Future Prospects for Device Application," *TEION KOGAKU* **41** (2006) 463-473 (in Japanese)
内藤 方夫: 「 MgB_2 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** (2006) 463-473
- 3) B. A. Glowacki, M. Majoros, M. Eisterer, S. Toenies, H. W. Weber, M. Fukutomi, K. Komori and K. Togano: " MgB_2 superconductors for applications," *Physica C* **387** (2003) 153-161
- 4) K. Ueda and M. Naito: "Tunnel junctions on as-grown MgB_2 films," *Physica C* **408-410** (2004) 134-135
- 5) C. Buzea and T. Yamashita: "Review of the superconducting properties of MgB_2 ," *Supercond. Sci. Technol.* **14** (2001) R115-R146
- 6) D. C. Larbalestier, L. D. Cooley, M. O. Rikel, A. A. Polyanskii, J. Jiang, S. Patnaik, X. Y. Cai, D. M. Feldmann, A. Gurevich, A. A. Squitieri, M. T. Naus, C. B. Eom, E. E. Hellstrom, R. J. Cava, K. A. Regan, N. Rogado, M. A. Hayward, T. He, J. S. Slusky, P. Khalifah, K. Inumaru and M. Haas: "Strongly linked current flow in polycrystalline forms of the superconductor MgB_2 ," *Nature* **410** (2001) 186-189
- 7) D. Dimos, P. Chaudhari, J. Mannhart and F. K. LeGoues: "Orientation Dependence of Grain-Boundary Critical Currents in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Bicrystals," *Phys. Rev. Lett.* **61** (1988) 219-222
- 8) K. Ueda and M. Naito: "As-grown superconducting MgB_2 thin films prepared by molecular beam epitaxy," *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001) 2046-2048
- 9) K. Ueda and M. Naito: "In situ growth of superconducting MgB_2 thin films by molecular-beam epitaxy," *J. Appl. Phys.* **93** (2003) 2113-2120
- 10) W. Jo, J. U. Huh, T. Ohnishi, A. F. Marshall, M. R. Beasley and R. H. Hammond: "In situ growth of superconducting MgB_2 thin films with preferential orientation by molecular-beam epitaxy," *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002) 3563-3565
- 11) A. J. M. Erven, T. H. Kim, M. Muenzenberg and J. S. Moodera: "Highly crystallized as-grown smooth and superconducting MgB_2 films by molecular-beam epitaxy," *Appl. Phys. Lett.* **81** (2002) 4982
- 12) A. Saito, A. Kawakami, H. Shimakage and Z. Wang: "As-Grown Deposition of Superconducting MgB_2 Thin Films by Multiple-Target Sputtering System," *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** (2002) L127-L129
- 13) X. Zeng, A. V. Pogrebnikov, A. Kotcharov, J. E. Jones, X. X. Xi, E. M. Lysczek, J. M. Redwing, S. Xu, Q. Li, J. Lettieri, D. G. Schlom, W. Tian, X. Pan and Z. K. Liu: "In situ epitaxial MgB_2 thin films for superconducting electronics," *Nature Materials* **1** (2002) 35-38
- 14) F. Li, T. Guo, K. Zhang, C. Chen and Q. Feng: "Progress in depositing MgB_2 films on stainless steel substrate," *Physica C* **452** (2007) 6-10
- 15) H. Yamamoto, A. Tsukamoto, H. Hasegawa, K. Saitoh, M. Okada and H. Kitaguchi: "Composition dependence of superconductivity and surface morphology of MgB_2 thin films grown by molecular beam epitaxy," *Physica C* **426-431** (2005) 1444-1448
- 16) Y. Harada, T. Takahashi, H. Iriuda, M. Kuroha, Y. Nakanishi and M. Yoshizawa: "Optimization of co-evaporation conditions of as-grown MgB_2 thin films by molecular beam epitaxy," *Physica C* **426-431** (2005) 1453-1458
- 17) O. Miura, A. Saeki, H. Tomioka, D. Ito and N. Harada: "Flux pinning properties of B-rich and SiC-doped MgB_2 tapes prepared by in situ PIT two-stage heat-treatment process," *Physica C* **463-465** (2007) 812-816

- 18) H. Kitaguchi and T. Doi: "High-temperature and high-field performance of MgB₂ films with J_c of 10^6 A cm⁻² (4.2 K, 4 T)," Supercond. Sci. Technol. **18** (2005) 489-493
- 19) 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
- 20) T. Doi, H. Kitaguchi Y. Kobayashi and Y. Hakuraku: "Flux Pinning Centers in MgB₂ Thin Films Prepared by an Electron Beam Evaporation Technique," TEION KOGAKU **40** (2005) 516-522 (in Japanese)
土井 俊哉, 北口 仁, 小林 裕希, 白樂 善則: 「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」, 低温工学 **40** (2005) 516-522
- 21) Z. Mori, T. Doi, Y. Hakuraku and H. Kitaguchi: "Enhancement of J_c of MgB₂ thin films by introduction of oxygen during deposition," Physica C **445-448** (2006) 880-883
- 22) Y. Kobayashi, H. Kitaguchi T. Doi, H. Kumakura, Y. Hakuraku, H. Siosiati, T. Yoshidome, S. Hata and N. Kuwano: " J_c Anisotropy and the Columnar-grain Texture in MgB₂ Thin Films," TEION KOGAKU **41** (2006) 481-488 (in Japanese)
小林 裕希, 北口 仁, 土井 俊哉, 熊倉 浩明, 白樂 善則, シシアティ ハリニ, 吉留 健, 波多 聡, 桑野 範之: 「MgB₂ 薄膜における柱状晶結晶配向と J_c の異方性」, 低温工学 **41** (2006) 481-488
- 23) J. Kim, R. K. Singh, N. Newman and J. M. Rowell: "Thermochemistry of MgB₂ thin film synthesis," IEEE Trans. Appl. Supercond. **13** (2003) 3238-3241
- 24) M. Naito and K. Ueda: "MgB₂ thin films for superconducting electronics," Supercond. Sci. Technol. **17** (2004) R1-R18
- 25) 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
- 26) R. K. Singh, Y. Shen, R. Gandikota, J. M. Rowell and N. Newman: "Effect of stoichiometry on oxygen incorporation in MgB₂ thin films," Supercond. Sci. Technol. **21** (2008) 015018
- 27) A. Serquis, Y. T. Zhu, E. J. Peterson, J. Y. Coulter, D. E. Peterson and F. M. Mueller: "Effect of lattice strain and defects on the superconductivity of MgB₂," Appl. Phys. Lett. **79** (2001) 4399
- 28) A. Serquis, X. Z. Liao, Y. T. Zhu, J. Y. Coulter, J. Y. Huang, J. O. Willis, D. E. Peterson, F. M. Mueller, N. O. Moreno, J. D. Thompson, V. F. Nesterenko and S. S. Indrakanti: "Influence of microstructures and crystalline defects on the superconductivity of MgB₂," J. Appl. Phys. **92** (2002) 351-356
- 29) C. P. Bean: "Magnetization of High-Field Superconductors," Rev. Mod. Phys. **36** (1964) 31-39
- 30) E. M. Gyorgy, R. B. van Dover, K. A. Jackson, L. F. Schneemeyer and J. V. Waszczak: "Anisotropic critical currents in Ba₂YCu₃O₇ analyzed using an extended Bean model," Appl. Phys. Lett. **55** (1989) 283-285
- 31) T. Doi, K. Masuda, K. Fukuyama, S. Hamada, Y. Kobayashi, Y. Hakuraku and H. Kitaguchi: "Flux Pinning Centers in MgB₂ Thin Films Prepared by an Electron Beam Evaporation Technique," IEEE Trans. Appl. Supercond. **17** (2007) 2899-2902
- 32) H. Siosiati, S. Hata, N. Kuwano, Y. Tomokiyo, H. Kitaguchi, T. Doi, H. Yamamoto, A. Matsumoto, K. Saitoh and H. Kumakura: "Relationship between microstructure and J_c property in MgB₂/α-Al₂O₃ film fabricated by *in situ* electron beam evaporation," Supercond. Sci. Technol. **18** (2005) 1275-1279
- 33) 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
- 34) H. Kitaguchi, T. Doi, Y. Kobayashi, A. Matsumoto, H. Siosiati, 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
- 35) M. Haruta, T. Fujiyoshi, T. Sueyoshi, K. Miyahara, T. Doi, H. Kitaguchi, S. Awaji and K. Watanabe: "Critical current density of MgB₂ thin film with pinning centres introduced by deposition in oxygen atmosphere," Supercond. Sci. Technol. **18** (2005) 1460-1463
- 36) M. Haruta, T. Fujiyoshi, S. Kihara, T. Sueyoshi, K. Miyahara, Y. Harada, M. Yoshizawa, T. Takahashi, H. Iriuda, T. Oba, S. Awaji, K. Watanabe and R. Miyagawa: "High critical current density under magnetic fields in as-grown MgB₂ thin films deposited by molecular-beam epitaxy," Supercond. Sci. Technol. **20** (2007) L1-L4

東野 豊 昭和 60 年 3 月生。平成 19 年鹿児島大学工学部電気電子工学科卒業。同年より同大学大学院理工学研究科博士前期課程（電気電子工学専攻）在学中。現在、MgB₂ 薄膜の研究に従事。低温工学協会会員。

土井 俊哉 昭和 37 年 4 月生。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授、平成 19 年 4 月より准教授。現在、結晶配向制御、超伝導、電子材料の研究に従事。低温工学協会、応用物理学会、電気学会、日本金属学会会員。博士（工学）。

山下 裕生 昭和 60 年 3 月生。平成 19 年鹿児島大学工学部電気電子工学科卒業。同年より同大学大学院理工学研究科博士前期課程（電気電子工学専攻）在学中。現在、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。

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。主として酸化物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応用学会会員。学術博士。

高橋 健一郎 昭和 52 年 10 月生。平成 12 年東北大学工学部応用物理学科卒業。平成 17 年同大学大学院工学研究科応用物理学専攻博士後期課程修了。同年 4 月より東北大学金属材料研究所博士研究員。平成 18 年 5 月より物質・材料研究機構 博士研究員。低温工学協会、応用物理学会会員。博士（工学）。

Harini SOSIATI 平成 14 年九州大学大学院工学研究科博士課程修了。同年より同大学超高压電子顕微鏡室において文部科学省ナノテクノロジー支援プロジェクト学術研究員。現在、各種機能材料のナノ構造解析と研究支援に従事。日本金属学会、日本顕微鏡学会会員。博士（工学）。

波多 聡 平成 6 年九州大学大学院総合理工学研究科修士課程修了。同年より同大学助手を経て、現在、同大学准教授。電子顕微鏡および金属、無機材料の微細組織に関する教育研究に従事。低温工学協会、日本金属学会、日本鉄鋼協会、日本顕微鏡学会、日本バイオマテリアル学会会員。博士（工学）。

池田 賢一 平成 13 年九州大学大学院総合理工学府博士後期課程修了。同年より同大学助手、平成 19 年 4 月より同大学助教。金属、無機材料の結晶粒界構造、再結晶、および集合組織に関する教育研究に従事。日本金属学会、軽金属学会、日本鉄鋼協会、日本セラミックス協会会員。博士（工学）。

中島 英治 昭和 59 年九州大学大学院総合理工学研究科修士課程修了。昭和 60 年より同大学助手、助教授を経て、現在、同大学教授。結晶性材料の高温変形機構と内部組織に関する教育研究に従事。日本金属学会、日本鉄鋼協会、日本機械学会、軽金属学会、日本セラミックス協会、日本顕微鏡学会、応用物理学会会員。工学博士。