反応性スパッタ法による

NbN 薄膜の超電導臨界磁場*

山下 努**・北原正悟**・小野寺大**

後藤幸弘***・麻生忠雄***

(昭和47年11月25日受理)

Upper Critical Fields of Superconducting NbN Films Deposited
by Reactive Sputtering

Tsutomu YAMASHITA, Shogo KITAHARA, Yutaka ONODERA
(Research Institute of Electrical Communication, Tohoku University, Sendai)

and Yukihiro GOTO, Tadao ASO
(Engineering Faculty, Tohoku University, Sendai)
(Received Nov. 25, 1972)

NbN films have been examined with respect to their electrical and superconducting properties. These films were deposited by the dc reactive-sputtering technique under argon gas atmosphere mixed with nitrogen. Critical magnetic fields were measured using a pulse magnet. Upper critical magnetic fields ranging from 150 to 290 kG were observed for these films, and the maximum H_{c2} about 290 kG is higher by 40 kG than the highest one reported so far for NbN films. These films were able to carry large critical current density of the order of 10^5 A/cm² in field up to 100 kG and had the critical temperatures of 14–16°K.

1. はじめに

超電導材料の良さの目安となるものは一般に超電導臨界温度 (T_c), 臨界磁界 (H_{c2}), 臨界電流 (J_c), であり, それらの値がそろって高いものであることが望ましい. このような材料として Nb₃Sn に代表される β -W 型構造をもつ超電導材料や Nb-Ti 系の合金などが開発されているが, 最近, NbN に代表される NaCl 型構造をもつ超電導材料についてその優れた超電導特性のために多くの研究がなされている. 反応性スパッター法によって作られた NbN 薄膜はその超電導特性が優れていることがすでに多くの報告で明らかになっている. 例えば $T_c = 17.3^\circ\text{K}^{1)}$, $H_{c2}(0^\circ\text{K}) = 250 \text{ kG}^{2)}$, 100 kG における $J_c \sim 10^5 \text{ A/cm}^2$ ²⁾ などの報告がある. さらにこの方法で作られた NbN 薄膜は線材化も容易であることの他に, 均一で表面の平坦な膜がえられるので電子工学への応用なども考えられている.

この報告は反応性スパッター法によって作られた

NbN 薄膜の H_{c2} , T_c , 比抵抗 ρ_n , J_c を測定しそれらの関係について論じたものである. その結果, $H_{c2}(4.2^\circ\text{K})$ は ρ_n の増加と共に漸増し最高の $H_{c2}(4.2^\circ\text{K})$ は 293 kG となった.

磁場の発生には比較的簡単に 300 kG 程度の高磁場が作られるパルス磁場を用いた.

2. 実験方法

NbN 薄膜の製作は反応性直流スパッター法を用いた. この方法の詳細についてはすでに報告した³⁾. 今回は基板加熱装置をつけ, 基板温度を $\sim 600^\circ\text{C}$ とし, 基板材料として石英板および MgO 単結晶を用いた. 基板を $\sim 600^\circ\text{C}$ に加熱することによって最高の T_c は 16.3°K がえられた. ρ_n , T_c の測定についてはすでに報告したとおりである¹⁾.

高磁場発生方法としては瞬間的に高磁場を発生するパルス磁場法を用いた. コイルには瞬間的に大きな力が加わる. それは半径方向に広がる力と軸方向に縮まろうとする力であり, これをおさえるためにコイルは Cu-Be 合金のつぎめなしビッター型とし, 1.5 cm 厚の真鍮板

* 昭和47年9月29日, 第33回応用物理学会学術講演会で講演

** 東北大学電気通信研究所 (仙台市片平)

*** 東京大学工学部 (仙台市青葉)

コレクターをステンレスの棒でしめた。コイルの層間絶縁物としては、0.1 mm 厚のマイラーを用いた。コイルは巻数50ターンで内径 1.3 cm, 外径 3.2 cm, 長さ 5.7 cm である。6.5 kV に充電した容量 200 μ F のコンデンサーからコイルに放電することによって最高 270 kG パルス幅 $\sim 150 \mu$ s のパルス磁場をくりかえし発生させることができる。Fig. 1 は H_{c2} の測定に用いた装置である。外部インダクタンスと外部抵抗を少なくするために配線には10本の同軸ケーブルを用い、放電スイッチとして放電ギャップを用いた。試料は磁場測定用のサーチコイルと接しておき、試料に流れる定電流は磁場と同じ方向である。磁場によって試料に発生する電圧と、磁場によってサーチコイルに誘起される電圧の積分波形を同時に観測することによって H_{c2} が求められる。測定波形の一例を

Fig. 1 The schematic diagram of apparatus used for measurement of the upper critical field.

Fig. 2 Induced voltage (b) of the sample in superconducting normal transition by magnetic field (a). Time scale is 50 μ s/div.

Fig. 2 に示す。電流値をかえて数点測定すると電流零での $H_{c2}(4.2^\circ\text{K})$ が外そうできる。磁場の較正のために超電導マグネットを用いて Nb の薄膜の H_{c2} を測定し、パルス磁場法の結果と比較したところ、測定誤差は $\pm 5\%$ 以内にあることが確認された。

3. 実験結果と考察

Fig. 3 は、基板温度約 600°C としてスパッター雰囲気中の窒素分圧 P_{N_2} をかえて製作した石英基板上の多結晶 NbN 薄膜の T_c と H_{c2} を示したものである。 T_c は P_{N_2} によって $14.1\sim 16.3^\circ\text{K}$ まで変化し、 H_{c2} も T_c と同じような傾向で変化し、 T_c の最高値が H_{c2} の最高値にほぼ対応している。しかし MgO 単結晶基板の上にエピタキシャル成長された NbN 単結晶薄膜⁴⁾は $T_c=16.1^\circ\text{K}$ であるが H_{c2} は 149 kG であった。そこで Fig. 4 に示すように $H_{c2}(4.2^\circ\text{K})$ の ρ_n 依存性を調べてみた。 ρ_n が

Fig. 3 $H_{c2}(4.2^\circ\text{K})$ and T_c of NbN films as a function of partial nitrogen pressure P_{N_2} in the sputtering atmosphere. (○): H_{c2} , (●): T_c .

Fig. 4 $H_{c2}(4.2^\circ\text{K})$ of NbN films as a function of electronic specific resistivity ρ_n .

200 $\mu\Omega\text{-cm}$ 程度までは H_{c2} は ρ_n の増加と共にほぼ直線的に増加し、それ以上の ρ_n の値では漸増する傾向を示している。 $\rho_n = 570 \mu\Omega\text{-cm}$ では H_{c2} の最大値 293 kG がえられている。

第二種超電導体の理論によれば H_{c2} は ρ_n と T_c および電子比熱 γ によって記述することができる。この実験では γ の測定ができなかったのでバルクの γ の値 $3.2 \times 10^3 \text{ erg cc}^{-1} \text{ deg}^{-2}$ を用いて検討を行なった。理論によると、パウリ常磁性の影響を無視したときの H_{c2}^* (H_{c2}^* で表わす)。

$$H_{c2}^*(0) = 3.1 \times 10^4 \gamma \rho_n T_c \quad \dots\dots\dots(1)$$

で表わされる⁹⁾。一方、パウリ常磁性により H_{c2} が減少することを考慮すると H_{c2} は

$$H_{c2}(0) = 3.1 \times 10^4 \gamma \rho_n T_c / [1 + (2.4 \gamma \rho_n T_c)^2]^{1/2} \quad \dots\dots\dots(2)$$

・表わされる⁷⁾。Fig. 5 には(1), (2)式と実験結果をプロットしたものである。この図から $3.1 \times 10^4 \gamma \rho_n T_c$ の値が 250 kG 以下では(1)式とよく一致するがそれ以上の値では(1)式から大きくずれ(2)式に近づくことがわかるが、この領域ではパウリ常磁性による H_{c2} の減少が影響しているものと思われる。

Fig. 4 と Fig. 5 よりつぎのことがわかる。すなわち $\rho_n > 200 \mu\Omega\text{-cm}$ の NbN 薄膜では、パウリ常磁性による H_{c2} の減少はみられないが ρ_n の値が $200 \mu\Omega\text{-cm}$ 以上になるとその影響は著しくなる。K. Hechler 等⁸⁾は窒素の拡散法で作ったバルクの NbN で H_{c2} を測定しその値が 153 kG であることと、バルク NbN ではパウリ常磁性の影響のないことを報告している。彼等の試料の ρ_n は $114 \mu\Omega\text{-cm}$ ⁹⁾ であり、その H_{c2} は Fig. 4 の MgO 上の単結晶 NbN 薄膜の $H_{c2} = 149 \text{ kG}$ とほぼ等しい。また J. R. Gavaler 等¹⁰⁾と Y. Saito 等¹¹⁾はそれぞれ $H_{c2}(0) \sim 250 \text{ kG}$ および $H_{c2}(0) = 200 \text{ kG}$ の NbN 薄膜でパウリ常磁性による H_{c2} の減少がみられることを報告している。これらの NbN 薄膜はいずれも $\rho_n > 200 \mu\Omega\text{-cm}$ である。

Fig. 5 で $3.1 \times 10^4 \gamma \rho_n T_c$ が 500 kG よりも大きな領域では H_{c2} が(2)式よりも幾分大きな値となっている。これは、Spin-Orbit-Scattering 効果¹²⁾ による H_{c2} の増加とみられる。なお、この実験で $H_{c2}(4.2^\circ\text{K})$ より $H_{c2}(0^\circ\text{K})$ を算出しなかったのは、Spin-Orbit-Scattering 効果のある場合、 H_{c2} の温度依存性が $H_{c2}(4.2^\circ\text{K})$ の値だけでは算出できないためである。

一般にスパッター法で作られた多結晶 NbN 薄膜は、グレインサイズが $\sim 200\text{\AA}$ 程度であり、グレインの境界のために ρ_n が大きな値となる¹³⁾。このような構造の薄膜ではグレインの境界が電子比熱に何らかの影響を与

Fig. 5 H_{c2} (4.2°K) of NbN films as a function of $\gamma \cdot \rho_n \cdot T_c$.

Fig. 6 J_c versus H for NbN film with $T_c = 16.0^\circ\text{K}$ and $H_{c2} = 293 \text{ kG}$.

えるかもしれない。したがって ρ_n の高い試料の H_{c2} へのパウリ常磁性効果を正確に知るためには薄膜の γ の測定が必要であると思われる。

Fig. 6 は $T_c = 16.0^\circ\text{K}$, $H_{c2}(4.2^\circ\text{K}) = 293 \text{ kG}$ の NbN 薄膜の 4.2°K における臨界電流 J_c と印加磁界 H の関係である。この図から J_c は 100 kG の磁界中で約 10^5 A/cm^2 の値であることがわかる。したがって、スパッター法で作られた NbN 薄膜は超電導材料に必要なとされる三つの要素 T_c , H_{c2} , J_c の全てについて優れた材料であることがわかる。

4. 結 言

スパッター法によって作られる NbN 薄膜の超電導特性はスパッターの条件によって大きな影響を受ける。スパッター雰囲気中の窒素分圧、基板材料をパラメータとして T_c , H_{c2} , J_c を測定し、 $T_c = 14 \sim 16^\circ\text{K}$, 100 kG の磁界中で $J_c \sim 10^5 \text{ A/cm}^2$, $H_{c2} = 150 \text{ kG} \sim 290 \text{ kG}$ の NbN 薄膜がえられることがわかった。 H_{c2} の最大値 290 kG は今まで報告された値 250 kG より 40 kG 程高

く, MgO 単結晶基板上にエピタキシャル成長させた NbN 単結晶薄膜の H_c は報告されているバルク NbN のそれとよく一致した。

スパッター法による NbN 薄膜は高磁場超電導マグネット材料や電子素子などへの応用に必要とされる優れた超電導特性をもっていると言える。

終りに御助言をいただいた, 東北大学上領香三教授, 穴山武教授, 武藤芳雄教授に厚く御礼申し上げる。

文 献

- 1) K. S. Keskar, T. Yamashita, and Y. Onodera: Jap. J. appl. Phys., **10** (1971) 370.
- 2) J. R. Gavaler, D. W. Deis, J. K. Hulm, and C. K. Jones: appl. Phys. Letter, **15** (1969) 329.
- 3) T. Mitsuoka, T. Yamashita, T. Nakazawa, Y. Onodera, Y. Saito, and T. Anayama: J. appl. Phys., **39**, 4788 (1968); Y. Muto, N. Noto, T. Fukuroi, Y. Saito, T. Anayama, T. Mitsuoka, and Y. Onodera: appl. Phys. Letter, **13** (1968)

204.

- 4) 幸坂紳 (発刊予定)
- 5) M. P. Mathur, D. W. Deis, and J. R. Gavaler: J. appl. Phys. **43** (1972) 3158.
- 6) Y. B. Kim, C. F. Hempstead, and A. R. Strand: Phys. Rev. **139** (1965) A1163.
- 7) K. Maki: Physics **1** (1964) 127.
- 8) K. Hechler, E. Saur, and H. Witzgall: Z. Phys., **205** (1967) 400.
- 9) K. Hechler, G. Horn, G. Otto, and E. Saur: J. Low Temp. Phys., **1** (1969) 29.
- 10) D. W. Deis, J. R. Gavaler, J. K. Hulm, and C. K. Jones: J. appl. Phys., **40** (1969) 2153.
- 11) Y. Saito, T. Anayama, K. Yasukochi, and Y. Onodera: Appl. Phys. Letter, **14** (1969) 285.
- 12) N. R. Werthamer, E. Helfand, and P. C. Hohenberg: Phys. Rev., **147** (1966) 295.
- 13) J. K. Hulm, J. R. Gavaler, M. A. Janocko, A. Patterson, and C. K. Jones: Proc. 12th Inter. Conf. on Low Temp. Phys., (E. Kanda, Tokyo, 1970) p. 325.

正 誤 表

三浦・辻: モリブデン (110) 面の清浄化 (真空 Vol. 16, No. 1)

誤		正
28頁	結論	緒論
29頁右上1行目	1/2 1/2	(1/2 1/2)
29頁 Fig. 2 (a)	写真の上下逆 縦軸に dN/dE を入れる 横軸に ELECTRON ENERGY を入れる	
30頁 Fig. 3		
30頁左上18行目	1×10^{-7} Torr	$1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-6}$ Torr
32頁左上から 9 ~ 11行目	酸素圧力 1500°C , 水素処理として, 水素圧力 10^{-4} Torr, $10^{-7} \sim 10^{-6}$ Torr, 約 1500°C の...	酸素圧力 $10^{-7} \sim 10^{-6}$ Torr, 約 1500°C , 水素処理として, 水素圧力 10^{-4} Torr, 約 1500°C の...