

## 蛍光 XAFS 法による $MgB_2$ 薄膜の局所構造解析

### Local structure analysis of $MgB_2$ thin films by fluorescent XAFS method

高橋隼人<sup>1</sup>, 宮永崇史\*<sup>1</sup>, Rico Putra PRATAMA<sup>2</sup>, Byeongwon Kang<sup>2</sup>

1 弘前大学大学院理工学研究科 理工学専攻

〒036-8561 青森県弘前市文京町 3 番地

2 Department of Physics, Chungbuk National University, Cheongju, 361 763, South Korea

Hayato TAKAHASHI<sup>1</sup>, Takafumi MIYANAGA<sup>1</sup>, Rico Putra PRATAMA<sup>2</sup> and Byeongwon Kang<sup>2</sup>

1 Graduate School and Technology, Department of Science and Technology

Hirosaki University, 2 Bunkyo-cho, Hirosaki, Aomori, 036-8561, Japan

2 Department of Physics, Chungbuk National University, Cheongju, 361 763, South Korea

本研究では  $Al_2O_3$  上に直接成長させた  $MgB_2$  薄膜、Hastelloy 合金上に成長させた  $MgB_2$  薄膜、および種々の厚さの  $ZnO$  上に成長させた  $MgB_2$  薄膜について Mg-K 端 XAFS 解析を行った。最近接 Mg-Mg 結合の Debye-Waller 因子が Mg-B に比べて小さい結果が得られた。これは同一面内に存在する Mg-Mg 結合が強いことを示している。Hastelloy 合金上に成長させた  $MgB_2$  薄膜の構造が他のものとは異なることがわかった。また、 $ZnO$  の厚さに対する  $MgB_2$  薄膜の構造には変化はなかった。

#### 1 はじめに

$MgB_2$  は 2001 年に発見された超伝導物質であり、冷却時に 39K から超伝導特有のマイスナー反磁性を示すことから超伝導転移温度は 39K という金属化合物超伝導体としては最高の転移温度であり、この転移温度を上回る超伝導体は現在まで発見されていない。この超伝導体は小型の冷却器を使用して、比較的簡単に到達できる 20~30K の温度で動作する超伝導デバイスを実現できるため現在実用化されている超伝導体と異なり、希少な液体ヘリウムを消費することがない。また、希少金属を含まないため材料が安価であることも有用である。さらにコヒーレンス長が長く、異方性が大きくないことによりネットワーク状の強い超伝導結合組織を形成していることから、これらの特徴により超伝導物質としてのデバイス化に向けて期待と関心が高まっている。

$MgB_2$  のデバイス化に向けた課題の 1 つが高品質な  $MgB_2$  薄膜の作成である。我々はこれまで  $ZnO$  や SiC などの緩衝層上の  $MgB_2$  薄膜の構造と超伝導挙動の関係を調べてきた[1-4]。さらに、 $MgB_2$  の膜厚が小さくなると  $MgO$  の割合が増え、そのことが転移温度の低下と相関があることを見出した[5]。本研究では基板  $Al_2O_3$  と  $MgB_2$  の間に Hastelloy や  $ZnO$  といった金属物質を緩衝層として挟んだサンプルの Mg-K 端を測定し、その構造を解析、比較する。

#### 2 実験

超伝導物質  $MgB_2$  を基板  $Al_2O_3$ 、または緩衝層の上に蒸着させた。測定したサンプルの種類は以下の 6 つである。(以下、サンプルはそれぞれ番号で記す)

1 :  $Al_2O_3$  上に直接  $MgB_2$  を蒸着させたもの(緩衝層がないもの)

2 :  $Al_2O_3$  と  $MgB_2$  の間に緩衝層として Hastelloy が入ったもの

3 :  $Al_2O_3$  と  $MgB_2$  の間に緩衝層として  $ZnO(25nm)$  が入ったもの

4 :  $Al_2O_3$  と  $MgB_2$  の間に緩衝層として  $ZnO(50nm)$  が入ったもの

5 :  $Al_2O_3$  と  $MgB_2$  の間に緩衝層として  $ZnO(75nm)$  が入ったもの

6 :  $Al_2O_3$  と  $MgB_2$  の間に緩衝層として  $ZnO(125nm)$  が入ったもの

これらのサンプルに軟 X 線を照射し、Mg-K 端の XAFS を測定した。XAFS 測定は KEK-PF の BL-11A で行なった。また、検出器に SDD を用いて蛍光法で測定した。

#### 3 結果および考察

まず、 $MgB_2$  層の下地の効果を調べるために、サンプル 1~3 について比較する。サンプル 1~3 に対する Mg-K 端の規格化 X 線吸収スペクトル、 $k^2 \chi(k)$  スペクトル、フーリエ変換スペクトルをそれぞれ図 1~3 に示す。なお、本研究においては、XAFS 解析ソフトウェアである Athena を用いた[6]。

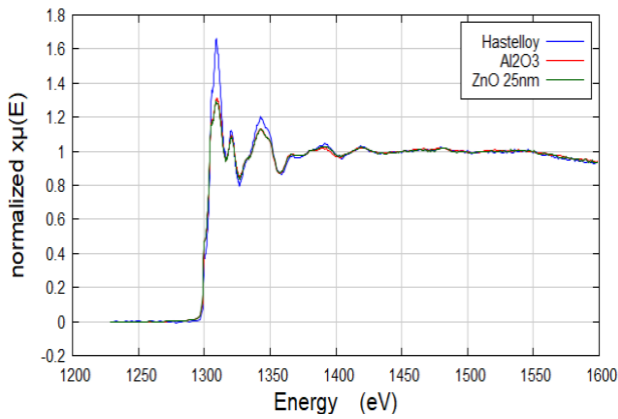


図1 サンプル1~3のMg-K端の規格化X線吸収スペクトル

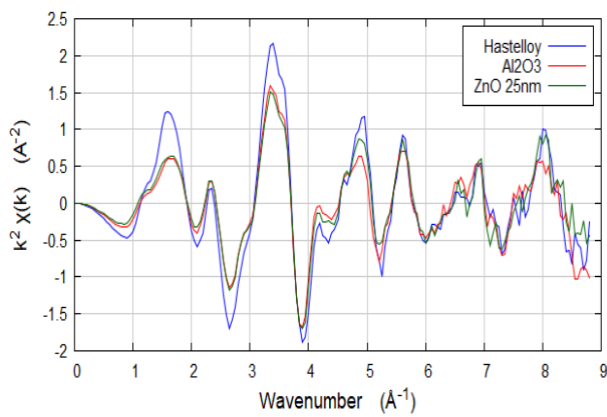


図2 サンプル1~3のk²χ(k)スペクトル

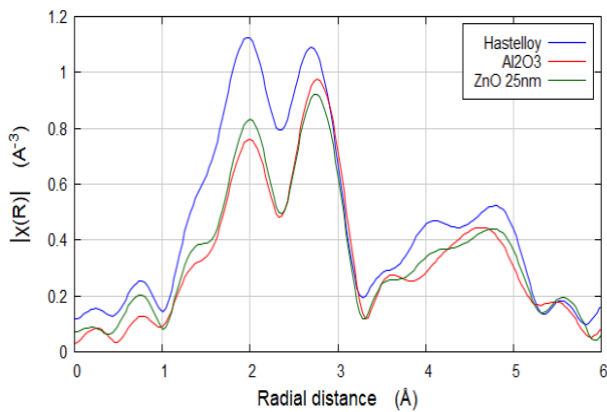


図3 サンプル1~3のフーリエ変換スペクトル

フーリエ変換の2.0Å付近のピークがMg-Bの原子間距離であり、2.7Å付近のピークがMg-Mgの原子間距離である。サンプル1、3には大きな違いが見られなかったが、サンプル2のEXAFS信号は大きく検出された。これらのサンプルをk空間、r空間でフィッティングを行なった。k空間のフィッティングは大きな違いが見られなかったので、サンプル1の結果のみを図4に示す。r空間のそれぞれのフィ

ッティング結果を図5~7に示す。このフィッティングはMg-B、Mg-Mgバンドを用い、解析ソフトArtemisを使用した。[7]

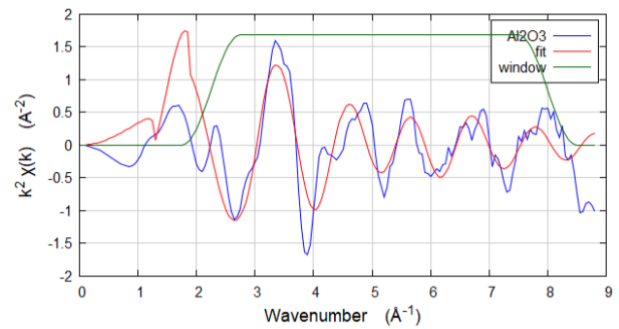


図4 サンプル1のk空間のフィッティング

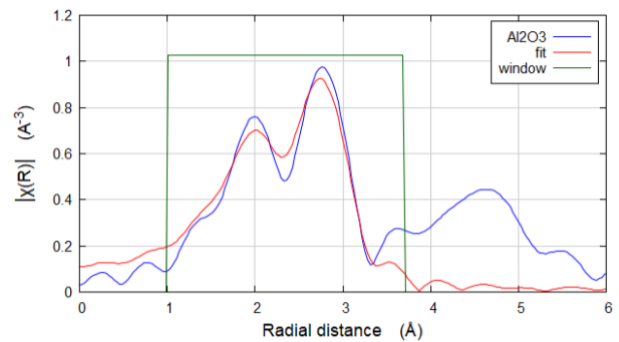


図5 サンプル1のr空間のフィッティング

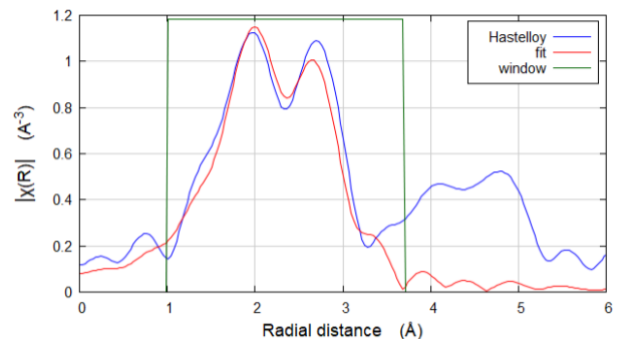


図6 サンプル2のr空間のフィッティング

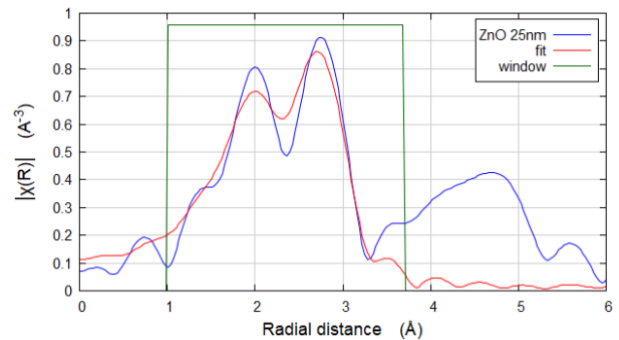


図7 サンプル3のr空間のフィッティング

これらのフィッティングによって得られたパラメータの値を表1にまとめる。サンプル2のr空間では第一近接原子のフィットが他の2つのサンプルよりも結晶データに近い結果となった。

表1 フィッティングにより求めたサンプル1~3におけるMg-BとMg-MgのDebye-Waller因子と原子間距離r

		$\sigma^2(\text{\AA}^2)$	$r(\text{\AA})$
結晶データ	Mg-B	—	2.51
	Mg-Mg	—	3.09
サンプル1	Mg-B	0.035	2.50
	Mg-Mg	0.0099	3.19
サンプル2	Mg-B	0.022	2.49
	Mg-Mg	0.0092	3.16
サンプル3	Mg-B	0.034	2.51
	Mg-Mg	0.012	3.18

表の数値から全てのサンプルに共通して、Debye-Waller因子は経路Mg-MgがMg-Bよりも小さくなっていることがわかる。XAFS実験で得られたMg-Mgの原子間距離が結晶データのものより約0.1Å短い。

サンプル2では原子間距離が他の2つのサンプルよりも短く、Debye-Waller因子の2乗の値が他の2つのサンプルよりも小さく検出されていた。この結果により、サンプル2は今回測定したサンプルの中で最も安定していた。この原因については現在検討中である。

次にMgB<sub>2</sub>の下地のZnOの厚さの効果を調べるために、サンプル3~6を比較する。サンプル3~6の規格化吸収スペクトル、 $k^2\chi(k)$ スペクトル、フーリエ変換スペクトルを図8~10に示す。

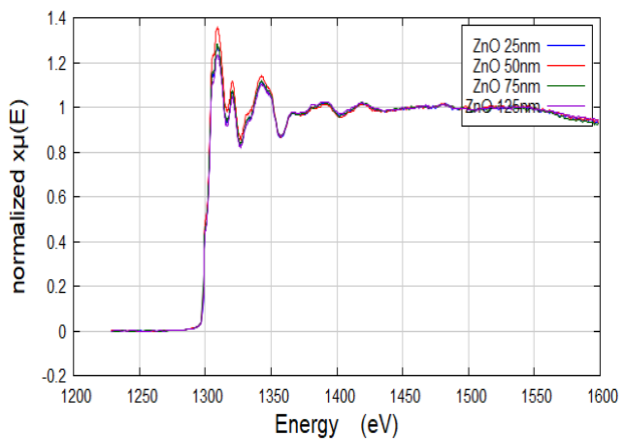


図8 サンプル3~6のMg-K端の規格化X線吸収スペクトル

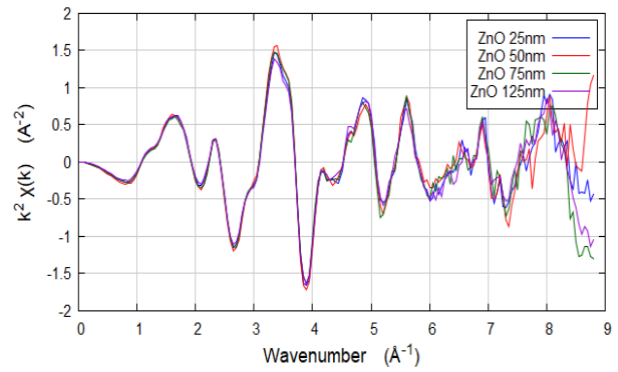


図9 サンプル3~6の $k^2\chi(k)$ スペクトル

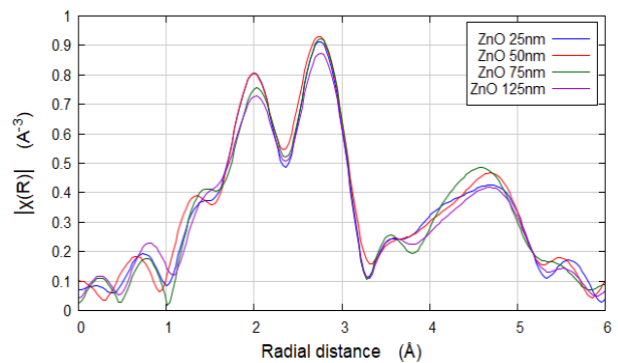


図10 サンプル3~6のフーリエ変換スペクトル

図8~10よりこれらのサンプルにおけるMg周辺の構造に大きな違いは見られないことがわかる。また、フィッティング結果に関しても同様に明白な違いや相関関係は得られなかった。ここでは例としてサンプル6のkおよびr空間のフィッティング結果を図11、12に示す。またフィッティングによって得られたパラメータの値を表2にまとめる。

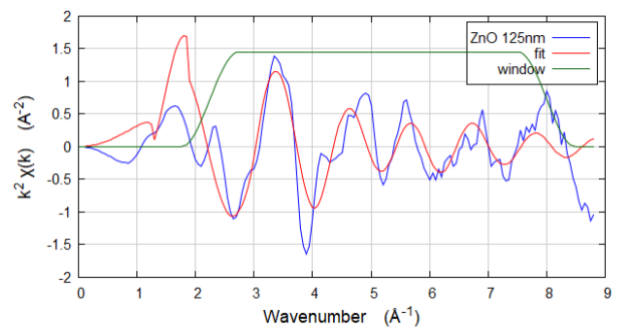


図11 サンプル6のk空間のフィッティング

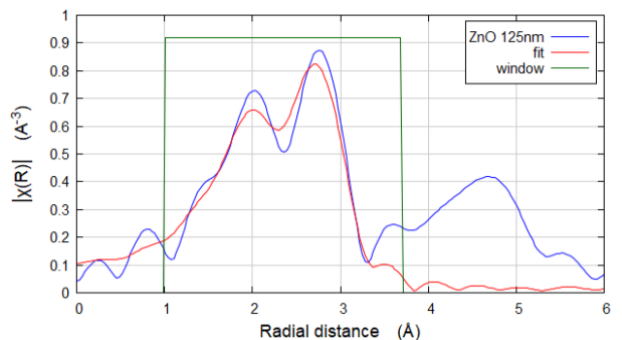


図12 サンプル6のr空間のフィッティング

表2 フィッティングにより求めたサンプル3~6における Mg-B と Mg-Mg の Debye-Waller 因子と原子間距離 r

		$\sigma^2(\text{\AA}^2)$	r( $\text{\AA}$ )
結晶 データ	Mg-B	—	2.51
	Mg-Mg	—	3.09
サンプル 3	Mg-B	0.034	2.51
	Mg-Mg	0.012	3.18
サンプル 4	Mg-B	0.032	2.50
	Mg-Mg	0.012	3.19
サンプル 5	Mg-B	0.035	2.50
	Mg-Mg	0.011	3.18
サンプル 6	Mg-B	0.037	2.51
	Mg-Mg		

表2より、表1で述べた特徴と同様に全てのサンプルに共通して、Mg-MgのDebye-Waller因子がMg-Bよりも小さくなっていることがわかる。今回は水平方向のみを測定したが、吸収原子Mgと同じ面内にあるMgとの結合が同じ面内にないBとの結合より強いことが現れたと考えられる。

#### 4 まとめ

本研究では基板  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上に直接超伝導物質  $\text{MgB}_2$  を成長させた試料、または緩衝層として合金を入れた試料に対し、Mg-K端XAFSを測定し、Mg周囲の局所構造の差異について考察した。

本実験の全ての薄膜サンプルは、Mg-Mgの距離が結晶データのMg-Mgより約0.1 $\text{\AA}$ 長くなっており、この原因は基板である $\text{Al}_2\text{O}_3$ の影響を受け、面内方向に引き伸ばされたものと考えられる。また、全ての薄膜サンプルでDebye-Waller因子は、Mg-BがMg-Mgより大きくなった。この原因は今回水平方向のみを測定したため、吸収原子Mgと結合しているMg原子は、同じ面内にいるため安定してり、Debye-Waller因子が小さくなったと考えられる。緩衝層Hastelloyの検出の大きさについては今のところ原因が不明であるため、今後解析を進めていきたい。

#### 参考文献

- [1] T. Miyanaga, T. Kanno, Y. Fujine, J. Araaki, M. Yoshizawa, J. Electr. Spec. Relat. Phenom. **184**, 254-256 (2011).  
 [2] M. Seo, T. Miyanaga, T. Kanno, K. Takeda, D. Hatanaka, M. Yoshizawa, e-J. Surf. Sci. Nanotech., **10**, 633-636 (2012).  
 [3] W.B.K. Putri, D.H. Tran, O.Y. Lee, W.N. Kang, T. Miyanaga, D.S. Yang, and B. Kang, J. Appl. Phys., **115**, 093901 (2014).  
 [4] W.B.K. Putri, P.V. Duong, W.N. Kang, T. Miyanaga, D.S. Yang, B. Kang, J. Alloys and Compounds, **665**, 352-354 (2016).  
 [5] T. Miyanaga, R. Matsumura, M. Seo, K. Takeda, D. Hatanaka, M. Yoshizawa, J. Supercond. Nov. Magn., **30**, 1665-1667 (2017).  
 [6]<https://bruceravel.github.io/demeter/>  
 [7]<https://bruceravel.github.io/demeter/documents/Artemis/index.html>

\*[takaf@hirosaki-u.ac.jp](mailto:takaf@hirosaki-u.ac.jp)