

酸化物ガラスと金属との酸化還元反応を活用した半導体 / 超伝導体ナノ複合材料の合成と超伝導近接効果

神戸大学 大学院理学研究科 内野隆司

Synthesis and Proximity-induced Superconducting Properties of Semiconductor/
Superconductor Nanocomposites Using Redox Reactions between Oxide Glass and Metal

Takashi Uchino

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kobe University

近年, 我々の研究グループは, Mg と B_2O_3 のモル比が 5 : 1 の混合粉末を不活性ガス雰囲気下で 700 °C 程度で加熱すると, B_2O_3 の融解と Mg との酸化還元反応が同時に起こり, 絶縁体の MgO, 超伝導体の MgB_2 , そして未反応の金属 Mg が微視的に混合したナノ複合材料が合成可能であることを報告した。また, 超伝導体である MgB_2 が体積分率で 16 % 程度と希薄であっても, 約 39 K で系全体としてゼロ抵抗と完全反磁性というバルク的な超伝導特性を示すことを見出した。また近年, 超伝導 / 半導体界面などのヘテロ界面を有するハイブリッド材料は, 次世代のスピントロニクス, フォトエレクトロニクスデバイスの基幹材料として有望視されているばかりでなく, 新しいスピン秩序発現の場としても興味を持たれている。そこで本研究では, 出発原料として代表的な半導体である Si 元素を Si, SiO あるいは SiO_2 粉末として新たに添加することにより, 超伝導体と半導体が共存したナノ複合材料の合成を試みた。また, 放電プラズマ焼結 (SPS) により緻密化させたバルク焼結体の構造特性についても調べた。その結果, 試料中に分散した半導体成分により, 磁束ピンニング力, 磁場排斥効果共に大幅に向上することが明らかとなった。

We have recently discovered that Mg/MgO/ MgB_2 nanocomposites formed from the solid phase reaction between B_2O_3 and Mg exhibit bulk-like superconducting properties although the volume fraction of the superconductor MgB_2 is below the percolation threshold (< 20 vol%). On the basis of the technique, we here fabricated superconductor/semiconductor nanocomposites by adding Si, SiO or SiO_2 powder into the starting materials. We found that the addition of SiO powder is especially effective not only in inducing semiconductor Mg_2Si , but also enhancing the magnetic flux pinning force. The XRD measurements of the bulk samples prepared by spark plasma sintering showed that the sintering temperature should not be increased up to 1200 °C to prevent the decomposition both of MgB_2 and Mg_2Si .

1. 緒言

一般に粒径 100 nm 以下の微結晶はナノ結晶と定義され, 複数のナノ結晶を組み合わせることによりナノ複合材料と呼ばれる新規材料が合成可能である。このナノ複合材料中には粒界や界面などが多く存在しており, 中でも異種結晶界面(ヘテロ界面)はバルク状態とは異なる電子状態を有していることから新しい物性発現が期待される。しかし, 超伝導結

晶を含むナノ複合材料に関しては、その合成が容易でないことから、これまであまり研究が進展しておらず、未踏の研究領域と言える。

近年、我々の研究グループは、Mg と B_2O_3 を不活性ガス雰囲気下、700 °C 程度で加熱すると、 B_2O_3 の融解と Mg との酸化還元反応が同時に起こり、MgO (絶縁体)、 MgB_2 (超伝導体) 及び未反応の Mg (金属) とが微視的に混合し、かつ原子レベルで格子整合したナノ複合材料が合成可能であることを報告した^[1]。また、超伝導体である MgB_2 が体積分率で 16 % 程度と希薄であっても、系全体として、完全反磁性及び完全導電性というバルク的な超伝導特性を示すことを見出した。この複合材料中ではフラクタル、すなわち自己相似的に各結晶が分布しており、このフラクタル構造が、常伝導相にクーパー対が浸み出す超伝導近接効果を階層的に生じさせ、その結果 MgB_2 が希薄であっても系全体として超伝導を示すと考えられる。

そこで本研究では、超伝導/半導体複合材料が次世代のスピンエレクトロニクス素子として近年活発に研究がなされていること^[2-5]に鑑み、Mg/MgO/ MgB_2 ナノ複合材料に半導体成分(ケイ素, Si)を添加することで超伝導特性のさらなる向上と、新しい電気、磁気特性の発現を目指した。本研究では、ケイ素源として Si 単体、SiO、SiO₂ の 3 種類の粉体を用いた。得られた試料の、構造および超伝導特性から、半導体添加が超伝導近接効果にどのような影響を及ぼしうるかについて系統的に調べた。

2. 実験

Mg/ B_2O_3 混合粉末に対して、Si 粉末、SiO 粉末、SiO₂ 粉末を $5Mg + B_2O_3 + xSi, ySiO, zSiO_2$ ($x = 0.00 \sim 0.68, y = 0.00 \sim 0.87, z = 0.00 \sim 0.32$)、の組成比となるようになるように加えよく混合した後、Ar 雰囲気下、700 °C、6 時間で加熱することにより超伝導/半導体ナノ複合材料を合成した。SiO 添加試料についてはさらに SPS 焼結を行い、緻密なバルク体を作製した。これらの試料に対して X 線粉末回折 (XRD) 測定、FE-SEM/EDX 観察、磁化測定、磁気抵抗率測定を行った。

3. 結果と考察

図 1, 2, 3 に Si, SiO, および SiO₂ 添加試料の XRD パターンおよび、2 K における磁気ヒステリシス ($M(H)$) の測定結果をそれぞれ示す。いずれの試料に関しても、主生成物である MgO と MgB_2 、未反応の Mg, および半導体 Mg_2Si の生成が確認された。この結果は、Si を酸化物の形で導入しても、出発原料に含まれる Mg によって酸化物が還元され、その結果生じた Si と過剰の Mg が反応することで、 Mg_2Si が形成されることを示している。したがって、ケイ素源をどのような形で出発原料に加えても、 Mg_2Si が系内で生成されることが明らかとなった。しかし、その超伝導特性は加えたケイ素源に依存して大きく影響を受ける。ケイ素を Si や SiO₂ で加えた際には、加えたケイ素成分の割合が多くなる程、生成物の $M(H)$ ヒステリシスは小さくなった(図 1, 3 右図参照)。一方、ケイ素を SiO で加えた場合は、添加量の増大とともに $M(H)$ ヒステリシスは大きくなり、 $y=0.43$ で極大を示した(図 2 右図参照)。

このようなケイ素源に依存した超伝導特性の違いは、試料内の各生成物の形態の違いに由来すると考えられる。そこで、Si, SiO 添加試料につき、電界放射型走査電子顕微鏡 / エネルギー分散型 X 線分析 (FE-SEM/EDX) 観察を行った。

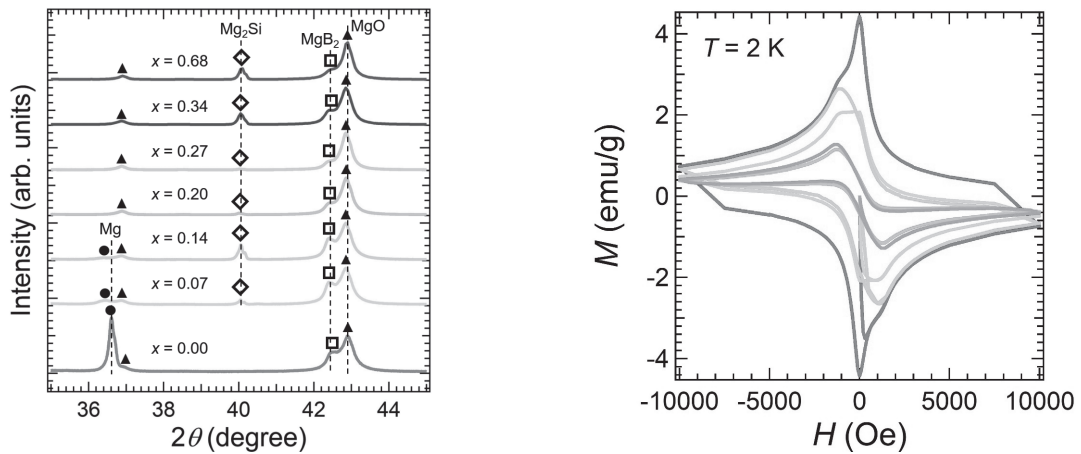


図 1. $5\text{Mg} + \text{B}_2\text{O}_3 + x\text{Si}$ 混合粉末を 700°C , 6 時間焼結し作製した粉末試料の XRD パターン(左図)およびその温度 2 K における磁気ヒステリシス(右図)。

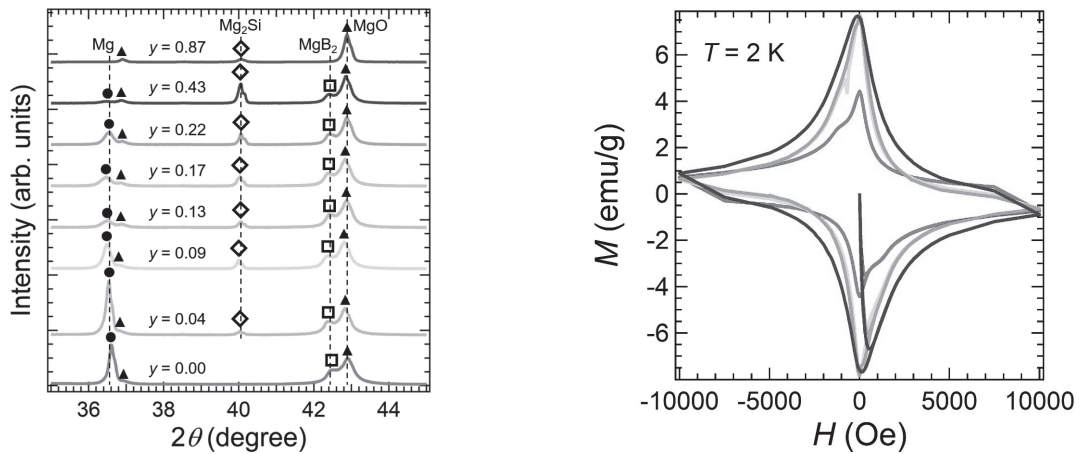


図 2. $5\text{Mg} + \text{B}_2\text{O}_3 + y\text{SiO}$ 混合粉末を 700°C , 6 時間焼結し作製した粉末試料の XRD パターン(左図)およびその温度 2 K における磁気ヒステリシス(右図)。

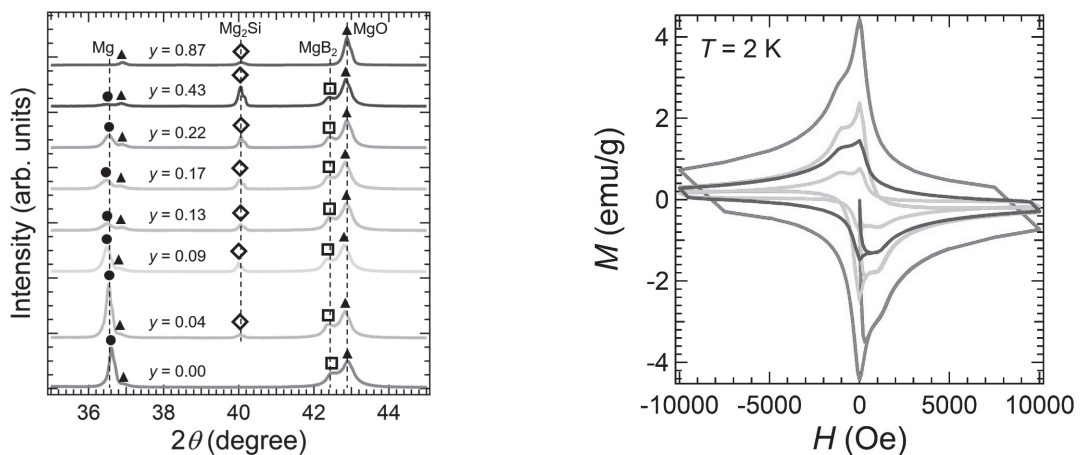


図 3. $5\text{Mg} + \text{B}_2\text{O}_3 + z\text{SiO}_2$ 混合粉末を 700°C , 6 時間焼結し作製した粉末試料の XRD パターン(左図)およびその温度 2 K における磁気ヒステリシス(右図)。

図4は、ケイ素源として、Si粉末($x=0.20$)を用いて作製したMg/MgO/MgB₂/Mg₂Si粉末試料のFE-SEM/EDX観察像を示したものである。図中の青色、赤色、緑色はそれぞれ、Mg、Si、Oの元素分布を表している。粒径数 μm の赤い斑点状の模様が確認できる。これは、Siの微結晶であると考えられる。さらに、粒径が $50\mu\text{m}$ 以上の2次粒子の塊も確認できる。このように、この試料中には比較的大きな独立した粗粒が残存していると考えられる。このような粗粒の存在は、超伝導近接効果を誘起するために必要なクリーンなヘテロ界面の生成を妨げるであろう。したがって、Si粉末の添加により作製した超伝導ナノ複合体は強い超伝導近接効果を示すことができず、その結果、臨界電流密度の低下、すなわち、 $M(H)$ ヒステリシスの減少をもたらしたと推察される。

一方、ケイ素源として、SiO粉末を添加して作製したMg/MgO/MgB₂/Mg₂Si粉末試料のFE-SEM/EDX像では、独立した粗粒は観察されなかった(図5参照)。ケイ素の分布を示したFE-SEM/EDX像(図5右図参照)からも、ケイ素は比較的万遍に分散していることがわかる。以上の結果より、SiO添加試料では、超伝導近接効果の発現に必須である滑らかなヘテロ界面が生成されていると予想される。

次に、SiO添加試料から作製した、Mg/MgO/MgB₂/Mg₂Si粉末試料($y=0.22$)をSPS焼結し、そのバルク試料の構造と超伝導特性を観察した。また、超伝導特性に及ぼすケイ素添加効果を明らかにするために、SiOを添加せずに作製したMg/MgO/MgB₂i粉末試料($y=0$)についても同様にSPS焼結、および構造、物性測定を行なった。なお、SPS焼結は、

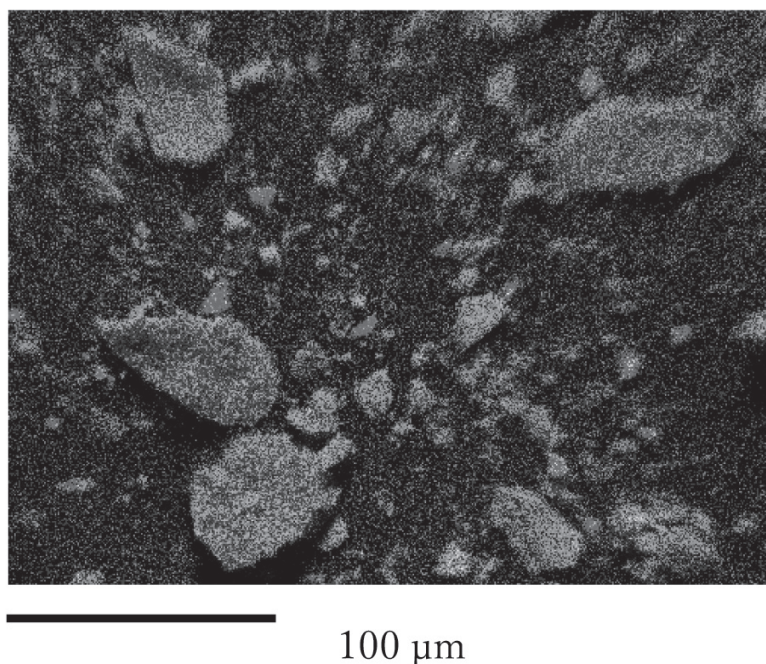


図4. $5\text{Mg} + \text{B}_2\text{O}_3 + x\text{Si}$, $x=0.2$ 混合粉末を 700°C 、6時間焼結し作製した粉末試料のFE-SEM/EDXマッピング像。図中の青色、赤色、緑色はそれぞれ、Mg、Si、Oの元素分布を表す。

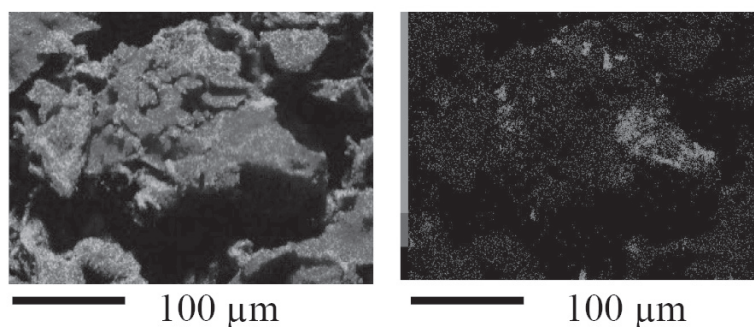


図5. $5\text{Mg} + \text{B}_2\text{O}_3 + y\text{SiO}$, $y=0.22$ 混合粉末を 700°C 、6時間焼結し作製した粉末試料のFE-SEM/EDXマッピング像。(左図)図中の青色、赤色、緑色はそれぞれ、Mg、Si、Oの元素分(右図)図中の赤色はSiの元素分布を示す。

いずれの試料についても MgB_2 の分解温度以下である 700°C で行なった。図 6 に、これら 2 種の SPS 焼結試料の XRD パターンを示す。SPS 焼結により、焼結前の粉末試料中に存在していた Mg のピーク強度が大きく減少した。ただし、 SiO 添加試料には MgO 、 MgB_2 、 Mg_2Si のピークがはっきりと確認され、SPS 焼結によってもこれらの成分は保持されていることがわかった。

図 7 に、SPS 焼結試料の 2 K での磁気ヒステリシスを示す。 SiO 添加試料のヒステリシスが、非添加試料にくらべて 10 倍程度増加していることがわかる。このような SiO 添加に伴う超伝導特性の向上は、図 8 に示したゼロ磁場冷却磁化の温度依存性からも確認できる。図 8 より、 SiO 添加試料では、35 K 以下で完全反磁性を示しており、超伝導近接効果による磁場排斥がより高い温度で実現していることがわかる。

以上の結果は、 Mg_2Si という半導体成分が適度に分散することにより、 $\text{Mg}/\text{MgO}/\text{MgB}_2$ 複合体の超伝導近接効果がより高い温度で実現されるのみならず、磁束のピンニング効果も増強されることを示している。

4. まとめ

本研究では $\text{Mg}/\text{MgO}/\text{MgB}_2$ ナノ複合材料にケイ素源として、 Si 、 SiO 、 SiO_2 を添加した試料を作製した。その電気及び磁気特性の測定、評価を行うことで、半導体の添加による超伝導特性への影響を調べた。様々な合成条件で粉末試料を作製し超伝導特性の評価を行ったところ、 Si 元素が半導体結晶である Mg_2Si として含まれている SiO 添加試料が最も高い超伝導特性を示した。 SiO 添加による磁場排斥効果及びピンニング効果の向上は、半導体である Mg_2Si が超伝導近接効果を促

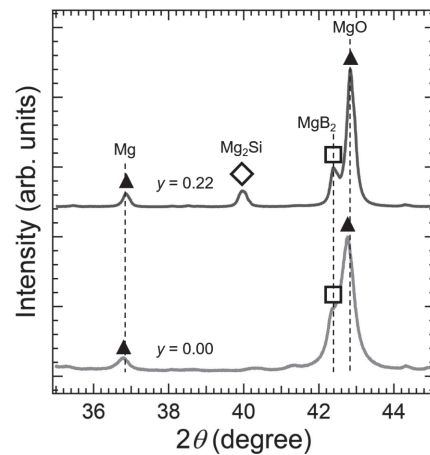


図 6. SiO 添加 ($y=0.22$) および非添加 ($y=0$) 粉末試料の SPS 焼結体の XRD パターン。

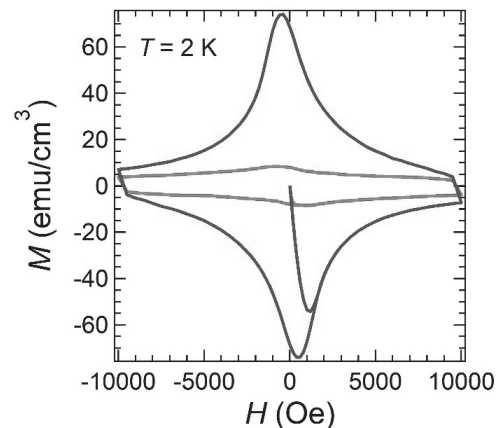


図 7. SiO 添加 ($y=0.22$, 青線) および非添加 ($y=0$, 赤線) 粉末試料の SPS 焼結体の 2 K での磁気ヒステリシス。

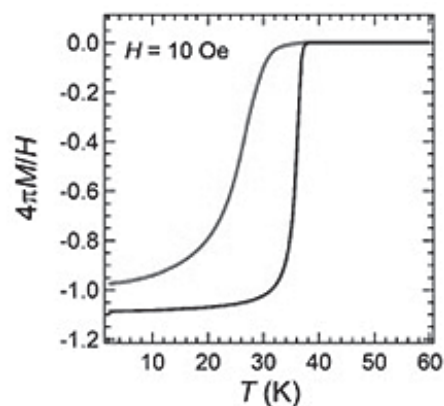


図 8. SiO 添加 ($y=0.22$, 青線) および非添加 ($y=0$, 赤線) 粉末試料の SPS 焼結体の印加磁場 10 Oe でのゼロ磁場冷却下での磁化の温度依存性。

進したことに由来すると考えられる。このようにして得られた粉末試料に対して SPS 焼結を行い、バルク体の電気、磁気特性の測定、評価を行った。その結果、磁束ピンニング力、磁場排斥効果の両方で大幅な特性の向上が見られた。これは、SPS 焼結によりクリーンな粒界を保ったまま構造が緻密化、高密度化されたためであると推測される。今後は、 MgB_2 が分解せず、かつ、半導体である Mg_2Si による超伝導近接効果の増強が促進される SPS 焼結条件を探索し、さらに超伝導特性の優れた材料の創製につなげたい。

5. 謝辞

本研究は、2019 年度（第 41 回）日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けておこなったものである。同助成会に心より感謝いたします。

6. 参考文献

- [1] T. Uchion, N. Teramachi *et al.*, Proximity coupling of superconducting nanograins with fractal distributions, *Phys. Rev. B* **101**, 035146 (2020).
- [2] G. Burkard, M. J. Gullans, X. Mi, and J. R. Petta, Superconductor–semiconductor hybrid-circuit quantum electrodynamics, *Nat. Rev. Phys.* **2**, 129-140 (2020).
- [3] S. Bouscher *et al.*, Enhanced Cooper-pair injection into a semiconductor structure by resonant tunneling, *Phys. Rev. Lett.* **128**, 127701 (2022).
- [4] R. Marjeh, E. Sabag, and A. Hayat, Light amplification in semiconductor-superconductor structures, *New J. Phys.* **18**, 023019 (2016).
- [5] Z. Wan, A. Kazakov, M.J. Manfra, L.N. Pfeiffer, K.W. West, and L.P. Rokhinson, Induced superconductivity in high-mobility two-dimensional electron gas in gallium arsenide heterostructures, *Nat. Commun.* **6**, 7426 (2015).