Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O 系多結晶薄膜の臨界電流密度に 及ぼす表面粗さの影響

塚本恵三・下嶋浩正・石井 守・山岸千丈

日本セメント(株)中央研究所, 135東京都江東区清澄1-2-23

Influence of the Surface Roughness on Critical Current Density of the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O Superconductive Thin Films

Keizou TSUKAMOTO, Hiromasa SHIMOJIMA,
Mamoru ISHII and Chitake YAMAGISHI

Central Research Laboratory, Nihon Cement Co. Ltd., 1-2-23, Kiyosumi, Koutou-ku, Tokyo 135

[Received July 19, 1990; Accepted September 26, 1990]

Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O superconductive films ($T_c \geq 100$ K) were obtained by annealing films A ((Bi+Pb)_{1.47}Sr_{1.00}Ca_{0.92}Cu_{1.80}O_x) at 850°C which were prepared by rf-magnetron sputtering using multi-targets. The critical current density (J_c) of the annealed films was greatly influenced by the surface roughness of the film. J_c increased proportionally with a decrease in surface roughness, indicating that the decrease of J_c was caused by the rough surface of the film, and by a liquid phase formed during the annealing process. To avoid the formation of the liquid phase and to obtain smooth surface films, low Ca content films B ((Bi+Pb)_{1.27}Sr_{1.00}Ca_{0.76}Cu_{1.37}O_x) were prepared and annealed at a low temperature (835°C). The surface of the annealed film B was smoother than that of the annealed film A. The obtained films with smooth surface films showed high J_c ($=27,000$ A/cm²) at 77 K in zero magnetic field.

Key-words : Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O thin film, rf magnetron sputtering, Multi target, Surface roughness, Critical current density

1. 緒 言

Bi-Sr-Ca-Cu-O 系¹⁾及び Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O 系^{2),3)}は, c 軸長の異なる 110 K (高 T_c 相), 80 K (低 T_c 相) 及び半導体相の多形を持つ. この材料を電子材料やデバイスに応用するために, 薄膜化の研究が進められている. 実用化にあたって, マイクロパターニング, weak-link の作製及びデバイスの信頼性などの観点から平滑な表面を有する薄膜が望まれている.

現在, Bi 系超伝導薄膜の作製には, ほとんどの場合, 高温で熱処理する方法がとられている. この熱処理過程は薄膜表面を凸凹にし, 超伝導特性に様々な影響を及ぼす. しかしながら, この熱処理プロセスは膜の結晶化及びマイクロブリッジにおける粒成長を促進させるために必要な工程である. したがって, 熱処理プロセスは表面の平滑性を悪くさせるが, 微細なマイクロパターニング及び weak-link の作製にとって望ましいという相反する両面を有している.

Nagai ら⁴⁾は Bi-Sr-Ca-Cu-O 薄膜表面に MgO 単結晶を乗せて熱処理することにより, 表面の平滑化に取り組んでいる.

そこで, 本研究においては, 超伝導特性を落とさず, 平滑な膜を得るために, 臨界温度が 100 K を越える薄膜を作製し, 薄膜の表面粗さ (平滑性) と粒子の配向性が臨界電流密度にどのような影響を及ぼすかを調べた.

2. 実験方法

2.1 薄膜の作製

多元ターゲットを用いた rf マグネトロンスパッタリング法により市販の MgO 単結晶基板上に Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O 系薄膜を作製した. ターゲットは以下の 3 種類である.

- ① Bi_{0.5}Pb_{0.5}O_x (Bi₂O₃ と PbO の混合粉末)
- ② CaCu_{0.75}O_x (CaCO₃ と CuO の 950°C 焼成粉末)
- ③ SrCu_{0.75}O_x (SrCO₃ と CuO の 950°C 焼成粉末)

薄膜は, ①, ②, ③をそれぞれスパッタリングすることにより, Bi-Pb-O/Ca-Cu-O/Sr-Cu-O のように順次積層した⁵⁾. 組成の制御は各ターゲットのスパッタリング時間を調節することにより行った. 本実験では, 以下に示したスパッタリング時間で 400 回繰り返し積層して膜を作製した.

薄膜 A…① 8 秒, ② 58.5 秒, ③ 33.5 秒

薄膜 B…① 10 秒, ② 50 秒, ③ 40 秒

各ターゲットを一巡する間に堆積した膜の厚さは 5 nm であり, 最終的には 2 μ m であった. 作製した薄膜は非晶質であるため熱処理した.

2.2 薄膜の熱処理

熱処理は 2 段階方法を用いた. 薄膜 A については, 780°, 800°, 820°C で 2 時間 1 次熱処理し, 850°C で 15 時間 2 次熱処理した. 一方, 薄膜 B については, 780°C 2 時間の 1 次熱処理後に 835°C で 15, 24, 65, 110 時間の 2 次熱処理を行った. 薄膜は 1 次熱処理温度まで急速に昇温し, 2 時間保持後, 急冷した. 次に, 2 次熱処理温度まで再度急速に昇温し, 所定時間保持後, 室温まで炉冷した. 薄膜は

アルミナボート中で $\text{Bi}_{0.96}\text{Pb}_{0.24}\text{SrCaCu}_{1.6}\text{O}_x$ ペレットと同時に熱処理した。

2.3 薄膜の評価

得られた薄膜の組成を EPMA により分析した。結晶相は XRD により測定した。高 T_c 相の割合は、得られた XRD パターンの (002) 回折線強度比により計算した⁵⁾。

薄膜の抵抗は四端子法により測定した。また、臨界電流密度は 77 K, ゼロ磁場中で測定し、出力電圧が $1\mu\text{V}$ (端子間 2 mm) の値を越えた電流値により計算した。粒子の配向性は高 T_c 相の (0014) 回折線のロッギング曲線を用いて評価した。薄膜の組織は走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した。表面粗さは膜の最大高さ (R_{max}) により評価した (端子の走査は 2 mm)。

3. 実験結果

3.1 薄膜 A の熱処理

作製した薄膜 A の組成 (EPMA 分析) は以下のとおりであった。

1 次熱処理温度を変化 (780°, 800° 及び 820°C) させて、2 次熱処理 (850°C, 15 時間) した薄膜の臨界温度と臨界電流密度の関係を図 1 に、表面粗さと配向性 (ロッギング曲線の半値幅) の関係を図 2 に示した。

前報⁵⁾ で示したように、いずれの薄膜も、XRD パターンから求めた高 T_c 相の割合は 50% 程度であり、臨界温度は 100 K 以上を示した。

図 1 より、薄膜の 77 K, ゼロ磁場中での臨界電流密度は、1 次熱処理温度が高くなるにつれて 667 A/cm^2 から 160 A/cm^2 へ減少した。これらの値は Tanaka ら⁶⁾ の報告と比較すると極端に小さな値であった。

そこで、薄膜の臨界電流密度と関係があると考えられる薄膜の表面粗さと粒子の配向性 (ロッギング曲線の半値幅) を測定した。図 2 より、1 次熱処理温度が高くなるに従って、表面粗さが $5.6, 11.0$ 及び $11.8\mu\text{m}$ と大きくなり、粗くなった。一方、高 T_c 相の (0014) 回折線のロッギング曲線の半値幅は、1 次熱処理温度が高くなるに従い、 $3.2^\circ, 1.0^\circ$ 及び 0.6° と逆に減少し、粒子の配向性は向上した。言い換えれば、 c 軸配向性の高い薄膜ほど、表面が乱れており、臨界電流密度が減少した。

以上の結果より、1 次熱処理温度により臨界電流密度が異なることは、以下によるものと考えられる。

① 粒子 (板状結晶) の配向性は、高 T_c 相生成時 (2 次熱処理) に液相が存在している時に向上する。この液相は、熱処理後、薄膜中に残存して絶縁体として働くために臨界電流密度を低下させる。このことは、粒子の配向性が高い薄膜ほど、2 次熱処理後、液相が板状結晶の周りに残存することを意味している。また、この液相は、半導体相 ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_1\text{O}_x$) と Ca_2PbO_4 の反応により生成することが報告されている⁷⁾。

本研究においても、1 次熱処理した後の薄膜が、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_1\text{O}_x$, Ca_2PbO_4 及び CuO から構成されていた (表 1 参照)

Fig. 1. J_c and T_c of the film A annealed at 850°C for 15 h.

Fig. 2. R_{max} and half maximum intensity breadth of rocking curve of the film A annealed at 850°C for 15 h.

Table 1. Crystalline phase of the film A after preannealing.

crystalline phase preannealing	Ca_2PbO_4	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_1\text{O}_x$	CuO
780°C 2hr	weak	very weak	strong
800°C 2hr	middle	very weak	middle
820°C 2hr	strong	very weak	weak

ことより、2 次熱処理時に液相が生成しているものと考えられる。

そこで、SEM により板状結晶粒界付近の組織を観察した (図 3)。これより、板状結晶の周りにガラス相が存在し、そのガラス相を介して板状結晶同士が結合していたことが観察された。また、1 次熱処理温度が異なると粒子の配向性が変化することは、1 次熱処理で生成した結晶相の割合 (Ca_2PbO_4 及び CuO) に違いがある (表 1 参照) ことから、液相の生成量が異なるためと考えられる。つまり、1 次熱処理により生成した Ca_2PbO_4 が多いほど、2 次熱処理時に液相の生成が促進されることが考えられる。

Fig. 3. SEM photograph of the grain boundary of the platelike crystals for the annealed film.

② もう一つの理由は、板状結晶がブロック状に積み重なるために膜が非常に荒れ（熱処理前： $0.1\ \mu\text{m}$ 以下、2次熱処理後： $5.6\sim 11.8\ \mu\text{m}$ ）、薄膜中に極端に断面積の小さい部分が存在することである。臨界電流は、この部分の断面積で決定されるため、超伝導電流のパス面積が小さくなり、結果的に臨界電流密度が小さくなる。

板状結晶がブロック状に積み重なることは、2次熱処理時に生成した液相が密接に関係し、生成した液相の量に左右されるものと考えられる。また、 c 軸の配向性が高い膜の表面が粗くなるのも、2次熱処理時に液相が多量に生成することが原因していると考えられる。

2次熱処理時に生成した液相量により、熱処理後の膜の状態が以下のように変化すると考えられる。

多量の場合…板状結晶の配向性が進むと同時に、板状結晶が集り薄膜表面が乱れる。

少量の場合…板状結晶の配向性は進まないが、板状結晶同士が結合するために、表面はそれほど乱れない。

3.2 薄膜 B の熱処理

3.2.1 薄膜の結晶相

薄膜表面が乱れ、臨界電流密度が減少するのは、熱処理時に生成する液相が原因している。また、液相を生成し粒界相に析出しやすい元素としては、Ca 及び Cu が報告されている^{8),9)}。

そこで、液相が生成しやすい Ca 及び Cu 量の少ない薄膜 B（組成は $(\text{Bi}+\text{Pb})_{1.27}\text{Sr}_{1.00}\text{Ca}_{0.76}\text{Cu}_{1.37}\text{O}_x$ ）を用い、液相の生成を抑制するため、薄膜 A よりも低い温度で2次熱処理を行った。

図 4 に1次熱処理 780°C で2時間、2次熱処理 835°C で15, 24, 65, 110時間行った薄膜 B の XRD パターンを示した。

いずれの薄膜も高 T_c 相の生成量は少なく、それぞれ 0% (15 h), 6 % (24 h), 10% (65 h) 及び 7% (110 h)であった。

このことは、高 T_c 相が、液相との反応により生成す

ることから、Ca, Cu 量を減少し、2次熱処理温度を下げたことで液相の生成が抑えられたことを示唆している。

3.2.2 薄膜の臨界温度及び臨界電流密度

図 5 に薄膜の臨界電流密度と臨界温度を示した。15時間熱処理した薄膜の臨界温度は 82 K であった。これは、薄膜が低 T_c 相のみから構成されていることによる。更に2次熱処理時間を長くすると、臨界温度は 106 K を越えた。このことは、高 T_c 相の割合はわずかではあるが、高

Fig. 4. XRD patterns of the film B annealed at 835°C for 15–110 h.

Fig. 5. J_c of the film B annealed at 835°C for 15–110 h.

T_c 相の粒子同士が直接結合していることを示している。

臨界電流密度はいずれの薄膜においても薄膜 A よりも大きく、特に65時間2次熱処理した薄膜は $27,000 \text{ A/cm}^2$ を示した。更に熱処理時間を長く (110 h) すると $4,600 \text{ A/cm}^2$ に減少した。

3.2.3 薄膜の表面粗さと配向性

図6に薄膜の表面粗さとロッキング曲線の半値幅を示した。薄膜の表面粗さは、2次熱処理時間の増加に伴って大きくなった (熱処理前: $0.1 \mu\text{m}$ 以下, 熱処理後: $0.9 \mu\text{m}$ (15 h) $\sim 2.4 \mu\text{m}$ (110 h))。しかしながら、いずれの熱処理時間においても、表面粗さは、薄膜 A に比べて著しく低減され薄膜の平滑性が向上した。

また、粒子の配向性は2次熱処理時間が65時間まで、ほとんど変化が認められない ($3.15^\circ \sim 3.20^\circ$) が、110時間になると 0.70° と急激に減少し、粒子の配向性が著しく

Fig. 6. $R_{\max}$ and half maximum intensity breadth of rocking curve of the film B annealed at 835°C for 15–110 h.

Fig. 7. SEM photographs of the films: (A) film B annealed at 835°C for 15 h, (B) film B annealed at 835°C for 24 h, (C) film B annealed at 835°C for 65 h, (D) film B annealed at 835°C for 110 h, (E) film A annealed at 850°C for 15 h.

向上した。

これらのことは、熱処理による液相生成量が少ないことに起因していると考えられ、液相生成が少ないことにより、結晶粒子周囲の絶縁相の生成が抑えられ、板状粒子がブロック状に積み重なることが抑えられるため、臨界電流密度が大幅に改善されたものと考えられる。以上のことより、表面粗さを小さくすることは、薄膜の超伝導特性の向上にも有効であると考えられる。

3.2.4 薄膜の SEM 観察

図 7 に薄膜 B の SEM 写真を示した。比較として、薄膜 B と同じ 1 次熱処理条件 (780°C, 2 h) により得られた薄膜 A の SEM 写真も示した。

いずれの薄膜も板状結晶が配向しており、この結果は XRD パターンの結果と一致した。薄膜 A と B とでは、全体的に板状結晶の大きさが異なっており、薄膜 A の方が粗大化していた。このことは、薄膜 A が薄膜 B よりも多量の液相中で粒成長が促進されたものと考えられ、薄膜 B が薄膜 A に比較して、液相生成が抑えられたことを示唆している。また、薄膜 B においても、110 時間の 2 次熱処理をほどこすことにより粒子が粗大化していた。このことは、わずかではあるが、存在している液相に長時間保持されたことによると考えられ、配向性の結果とよく一致している。

4. 結 論

組成の異なる 2 種類の薄膜を用い、2 段階熱処理することにより Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O 系超伝導薄膜を作製した。得られた薄膜の表面粗さと粒子の配向性が臨界電流密度にどのような影響を及ぼすか調べた結果、以下のことが得ら

れた。

(1) $(\text{Bi}+\text{Pb})_{1.47}\text{Sr}_{1.00}\text{Ca}_{0.92}\text{Cu}_{1.80}\text{O}_x$ 薄膜において、1 次熱処理温度が異なると、薄膜の表面粗さ及び板状結晶の配向性が変化した。臨界電流密度は表面粗さが小さいほど増加し、粒子の配向性が向上するに伴い減少する傾向にあった。これらのことは、2 次熱処理時に生成する液相が密接に関係していることを示唆した。

(2) Ca, Cu 量が少ない薄膜 ($(\text{Bi}+\text{Pb})_{1.27}\text{Sr}_{1.00}\text{Ca}_{0.76}\text{Cu}_{1.37}\text{O}_x$) を用い、低い 2 次熱処理温度とすることにより、液相の生成を抑えて作製した膜は、薄膜の表面粗さが大幅に減少し、臨界電流密度も向上した (27,000 A/cm² at 77 K, 0 T)。

文 献

- 1) H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L209-10 (1988).
- 2) M. Takano, J. Takada, K. Oda, H. Kitaguchi, Y. Miura, Y. Ikeda, Y. Tomii and H. Mazaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L1041-43 (1988).
- 3) U. Endo, S. Koyama and T. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L1476-79 (1988).
- 4) Y. Nagai and K. Tsuru, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L1970-72 (1989).
- 5) 塚本恵三, 下嶋浩正, 山岸千丈, セラミックス論文誌, **98**, 1039-44 (1990).
- 6) A. Tanaka, N. Kamehara and K. Niwa, *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 1252-54 (1989).
- 7) 伊藤浩之, 池田靖訓, 広井善二, 高野幹夫, 坂東尚周, 高田潤, 北口 仁, 江木俊雄, 小田喜一, 粉体および粉末冶金春季大会予稿集, 255 (1990).
- 8) 永井 智, 藤村紀文, 伊藤太一朗, 粉体および粉末冶金, **37**, 99-102 (1990).
- 9) U. Endo, S. Koyama and T. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L190-92 (1989).