研 究

RF マグネトロンスパッタリングによる Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O 系
超伝導薄膜の作成早稲田大学 理工学部 真岩 宏司, 浅田 恭一,
加藤 雅礼, 一ノ瀬 昇Hiroshi Maiwa, Kyou-ichi Asada, Masahiro Kato and Noboru Ichinose;
Preparation of Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O Superconducting Films by RF Magnetron Sputtering.

Superconducting thin films of Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O system were prepared on single crystal MgO(100) substrates by rf magnetron sputtering. The films deposited below 450 °C were amorphous and insulating. These films were crystallized when annealed at temperature 830-850 °C. The superconducting properties and phases were dependent on target compositions, substrate temperatures and annealing conditions. Impurity phases such as Ca_2PbO_4 , $(\text{Ca},\text{Sr})_3\text{Cu}_5\text{O}_x$ gave bad effects on the superconducting properties of the films. Films sputtered from $\text{Bi}_{2.7}\text{Pb}_{1.75}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.25}\text{Cu}_{3.75}\text{O}_x$ target at 400 °C and post-annealed at 840 °C for 3 hours in air showed $T_c(R=0)=108\text{K}$ and $J_c(77\text{K}, \text{zero magnetic field})=7010\text{A}/\text{cm}^2$. (Received June 12, 1990)

1. 緒 言

Bi-Sr-Ca-Cu-O系の超伝導体にPbを添加すると、転移温度 110K付近の高温相の生成が促進されることが知られている¹⁾。このBi-Pb-Sr-Ca-Cu-O系について、薄膜作成の研究が多く試みられているが^{2,3)}、組成の制御、特に蒸気圧の高いPb量の制御が難しいため、超伝導特性の良好な薄膜が、なかなか得られないという問題がある。

今回われわれは、単一ターゲットのRFマグネトロンスパッタリング装置により、Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O系超伝導薄膜を単結晶 MgO(100)基板上に形成し、ターゲット組成、基板温度、熱処理条件と生成相、超伝導特性との関連について検討した。その結果について報告する。

2. 実験方法

試料作成に用いたのは、単一ターゲットのRFマグネトロンスパッタリング装置(日本真空技術SH-100特型)である。スパッタ条件を表1に示す。ターゲットの組成は3種類であり、すべて合成時の出発組成で示した。740~760°Cで焼成した直径約80mmの焼結体を用いた。基板温度は、ヒーター付属の熱電対で計測している。これらの基板温度で成膜した薄膜は、as-grownの状態では非晶質で、導電性を示さなかったため、成膜後に熱処理を行った。成膜時間は120~150minで膜厚は1.5~1.9μmであることをスタイルス法で求めた。実験は以下の通りに進めた。最初に、ターゲット $\text{Bi}_{2.7}\text{Pb}_{1.75}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.25}\text{Cu}_{3.75}\text{O}_x$ 、ターゲット $\text{Bi}_{2.7}\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.25}\text{Cu}_{3.75}\text{O}_y$ を、250, 300, 350, 400, 450°Cの各基板温度で成膜し、得られた薄膜を850°C×3h大気中で熱処理した。次に、ターゲット $\text{Bi}_{2.7}\text{Pb}_{1.75}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.25}\text{Cu}_{3.75}\text{O}_x$ を用いて 基板温度を300°Cに固定し、得られた薄膜について熱処理条件を検討した。最

Table 1. Sputtering conditions.

Target	$\text{Bi}_{2.7}\text{Pb}_{1.75}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.25}\text{Cu}_{3.75}\text{O}_x$ $\text{Bi}_{2.7}\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.25}\text{Cu}_{3.75}\text{O}_y$ $\text{Bi}_{2.7}\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{32}\text{O}_z$
Substrate	MgO(100)
Substrate Temp.	250-450 °C
Sputtering Gas	Ar:O ₂ =9:1
Gas Pressure	10 mTorr
RF Input Power	150 W
Growth Rate	90-150 Å/min

後に、ターゲット $\text{Bi}_{2.7}\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3.2}\text{O}_z$ をやはり 250~450°Cの各基板温度で成膜し、得られた薄膜を840°C×3h大気中で熱処理した。評価としては、X線回折、SEM-EDX、直流四探子法による電気抵抗の測定、ICP発光分析を行った。

3. 結果と考察

図1、2は、それぞれ、ターゲット $\text{Bi}_{2.7}\text{Pb}_{1.75}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.25}\text{Cu}_{3.75}\text{O}_x$ 、ターゲット $\text{Bi}_{2.7}\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.25}\text{Cu}_{3.75}\text{O}_y$ を 250~450°Cの各基板温度で成膜し、850°C×3h大気中で熱処理した薄膜の電気抵抗率温度依存性である。図1に示す試料は、室温の抵抗も高く、液体窒素温度以上でゼロ抵抗を示すものはない。図2に示す試料では、基板温度 350, 400°Cの薄膜についてそれぞれ、111K; 85Kでゼロ抵抗となった。臨界電流密度 $J_c(77\text{K}, \text{ゼロ磁場})$ は、6.5A/cm², 3.3A/cm²であり、低い値にとどまっている。基板温度250, 350°Cの試料表面のSEM写真を図3に、EDXで分析した結果を図4に示す。基板温度250°Cの試

Fig. 1 Temperature dependences of the resistivity for the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O films deposited at various substrate temperatures. The nominal composition of the target was $\text{Bi}_{2.7}\text{Pb}_{1.75}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.25}\text{Cu}_{3.75}\text{O}_x$. Annealing was 850°C for 3h in air.

Fig. 2 Temperature dependences of the resistivity for the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O films deposited at various substrate temperatures. The nominal composition of the target was $\text{Bi}_{2.7}\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.25}\text{Cu}_{3.75}\text{O}_y$. Annealing was 850°C for 3h in air.

Fig. 3 SEM photographs of the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O films deposited at various temperatures. The nominal composition of the target was $\text{Bi}_{2.7}\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.25}\text{Cu}_{3.75}\text{O}_y$. Annealing was 850°C for 3h in air.

Fig. 4 EDX spectra of the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O films deposited at 250°C and 350°C. The nominal composition of the target was $\text{Bi}_{2.7}\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.25}\text{Cu}_{3.75}\text{O}_y$. Annealing was 850°C for 3h in air.

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O films annealed at various temperatures for 3h in air. The nominal composition of the target was $\text{Bi}_{2.7}\text{Pb}_{1.75}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.25}\text{Cu}_{3.75}\text{O}_x$. The films were deposited at 300°C.

Fig. 7 X-ray diffraction patterns of the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O films annealed at 845°C for 3h and 6h in Pb atmosphere. The nominal composition of the target was $\text{Bi}_{2.7}\text{Pb}_{1.75}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.25}\text{Cu}_{3.75}\text{O}_x$. The films were deposited at 300°C.

Fig. 6 Temperature dependences of the resistivity for the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O films annealed at various temperatures for 3h in air. The nominal composition of the target was $\text{Bi}_{2.7}\text{Pb}_{1.75}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.25}\text{Cu}_{3.75}\text{O}_x$. The films were deposited at 300°C.

料において、溶融を起こしたようにみえる部分をA、超伝導体に特有な平板状の組織をmatrixとした。Aの部分は、Sr, Caを多く含む相であることがわかった。また、基板温度 350°Cの試料では、SEM写真において超伝導体とみられる部分(図中B)に加えて、針状の組織(図中A)がみえる。Aの部分はEDXにより、Cuを多く含む相であることがわかった。このような不純物相の存在が、超伝導特性に悪影響を与えていることが考えられる。

次に、ターゲット $\text{Bi}_{2.7}\text{Pb}_{1.75}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.25}\text{Cu}_{3.75}\text{O}_x$ を基板温度 300°Cで成膜した薄膜について、熱処理条件を検討した結果について述べる。図5は、熱処理温度を830, 840, 850°Cと変化させた試料のX線回折パターンである。Lは低温相、Hは高温相をあらわす。いずれも(00 ℓ)のピークが強く、基板上でC軸配向していることを示している。熱処理温度の違いにより、生成相が変化している。840°Cで熱処理した薄膜がもっとも高温相の割合が多い。840, 850°Cで熱処理した薄膜には、 $(\text{Sr}, \text{Ca})_3\text{Cu}_5\text{O}_x$, Ca_2PbO_4 の不純物相が含まれている。これらの試料の電気抵抗率温度依存性を図6に示す。840, 850°Cで熱処理した試料については、高温相によると思われる抵抗の急減を示す。しかし、いずれの試料も、液体窒素温度以上ではゼロ抵抗を示さなかった。熱処理温度が高くなるほど、室温の抵抗が高いのは、より多くの不純物相を含むためと考えられる。

Fig. 8 X-ray diffraction patterns of the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O films deposited at various substrate temperatures. The nominal composition of the target was $\text{Bi}_{2.7}\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3.2}\text{O}_z$. Annealing was 840°C for 3h in air.

図7は、アルミナるつぽにターゲット作成時の仮焼粉と薄膜と一緒に、 $845^\circ\text{C} \times 3\text{h}$ または $845^\circ\text{C} \times 6\text{h}$ 熱処理した試料のX線回折パターンである。不純物相のピークは認められない。それぞれ $T_{c,0} = 109\text{K}$, $J_c(77\text{K}, \text{ゼロ磁場}) = 32\text{A}/\text{cm}^2$ と、 $T_{c,0} = 84\text{K}$, $J_c(77\text{K}, \text{ゼロ磁$

Fig. 9 Temperature dependences of the resistivity for the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O films deposited at various substrate temperatures. The nominal composition of the target was $\text{Bi}_{2.7}\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3.2}\text{O}_z$. Annealing was 840°C for 3h in air.

場) $= 14\text{A}/\text{cm}^2$ であった。仮焼粉のかわりにPbO粉末を使った場合には、 $800^\circ\text{C} \times 3\text{h}$ の熱処理で、基板上で薄膜は熔融を起こした。熱処理の際、薄膜中に過剰にPbが入ってしまうためと思われる。

図8は、CaとCuの比率を減らしたターゲット $\text{Bi}_{2.7}\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3.2}\text{O}_z$ を用いて、基板温度を変えて成膜し、 $840^\circ\text{C} \times 3\text{h}$ 大気中で熱処理した薄膜のX線回折パターンである。 Ca_2PbO_4 のピークは認められない。基板温度 400°C の薄膜について、もっとも高温相の割合が多い。図9は、電気抵抗率温度依存性である。基板温度350, 400, 450°C 成膜の薄膜について、それぞれ $T_{c,0}$ が109, 108, 110Kであり、 $J_c(77\text{K}, \text{ゼロ磁場})$ は $2930\text{A}/\text{cm}^2$, $7010\text{A}/\text{cm}^2$, $542\text{A}/\text{cm}^2$ であった。SEMによる試料表面の観察結果を図10に示す。 400°C 成膜の薄膜においては、平板状の粒子が密につながっているような組織となっており、これが高い J_c を与える原因と考えられる。ICP発光分析による元素分析の結果を表2に示す。薄膜試料については(Bi+Pb)が2となるように規格化している。基板温度350, 400°C 成膜の薄膜は、高温相の理想組成とされる(Bi+Pb):Sr:Ca:Cu=2:2:2:3に比べるとCuが少ない組成となっている。高温相のみからなる薄膜を得るには、Cuが増えるようにターゲット組成を変更し、雰囲気を含めた熱処理条件のさらなる最適化が必要であろう。

4. 結言

1) 単一ターゲットのRFマグネトロンスパッタリング装置を用いて、Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O系超伝導薄膜を作成した。

Fig. 10 SEM photographs of the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O films deposited at various temperatures. The nominal composition of the target was $\text{Bi}_{2.7}\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3.2}\text{O}_z$. Annealing was 840°C for 3h in air.

Table 2 Compositions analyzed by ICP.

Sample	Compositions				
	Bi	Pb	Sr	Ca	Cu
Target	2.7	2	2	2	3.2
Ts 350°C	1.62	0.38	1.99	1.96	2.44
Ts 400°C	1.61	0.39	1.93	2.02	2.64
Ts 450°C	1.77	0.23	2.31	1.93	2.52

- 2) 得られた薄膜の生成相、超伝導特性は、ターゲット組成、基板温度、熱処理条件により変化することが明らかになった。
- 3) Ca_2PbO_4 , $(\text{Sr}, \text{Ca})_3\text{Cu}_5\text{O}_x$ 等の不純物相の生成が、薄膜の超伝導特性に悪い影響を与えた。
- 4) ターゲット組成 $\text{Bi}_{2.7}\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3.2}\text{O}_z$ で 基板温度 400°C で成膜した薄膜を 840°C で 3 h 熱処理したときに、いちばん良好な超伝導特性をもつ薄膜が得られた。ゼロ抵抗温度 108 K , 臨界電流密度 (77 K , ゼロ磁場) 7010 A/cm^2 であった。

謝 辞

本研究は、文部省科学研究費補助金、日本私学振興財団学術振興資金の援助を受けて行われた。

文献

- 1) M.Takano, J.Takada, K.Oda, H.Kitaguchi, Y.Miura, Y.Ikeda, Y.Tomii and H.Mazaki: Jpn.J.Appl.Phys., **27** (1988) L1041.
- 2) Y.Hakuraku, Y.Aridome, D.Miyagi, N.G.Suresha and T.Ogushi: Jpn.J.Appl.Phys., **28** (1989) L819.
- 3) A.Tanaka, T.Machi, N.Kamehara and K.Niwa: Appl. Phys.Lett., **54** (1989) 1362.