研 究

塗布熱分解法による Bi 系銅酸化物超伝導膜作製とエピタキシャル成長性

高畠 進義^{☆1}, 橘 竜裕^{☆2}, 村本 渉^{☆2}, 大橋憲太郎^{☆2}^{☆1} 石川県立工業高等学校, 〒920 金沢市本多町2-3-6. ^{☆2} 金沢工業大学工学部, 〒921 石川県石川郡野々市町扇が丘7-1.

Preparation of Bi-system Superconducting Film by Metalorganic Deposition and their Epitaxial Growth

Nobuyoshi Takabatake^{☆1}, Tatsuhiro Tachibana^{☆2}
Wataru Muramoto^{☆2} and Kentaro Ohhashi^{☆2}^{☆1} Ishikawa Technical High School, 2-3-6 Honda-machi, Kanazawa 920. ^{☆2} Kanazawa Institute of Technology, 7-1 Ohgigaoka Nonoichi-machi, Ishikawa 921.

Received October 29, 1996

SYNOPSIS

Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O superconducting films were prepared by metalorganic deposition on single $\text{LaAlO}_3(100)$ substrates using acetate solution of starting composition $\text{Bi}_{2.46}\text{Pb}_{0.74}\text{Sr}_{2.0}\text{Ca}_{2.2}\text{Cu}_{3.20}$. The films were prepared by repeating the process of coating and decomposition (at 700°C for 30 min) 5 times and finally sintering at 855°C for 12 hours. The values of T_{co} and J_{c} of $1.5\mu\text{m}$ thick films were 98K and $1.2 \times 10^4 \text{A}/\text{cm}^2(64\text{K}, 0\text{T})$ respectively. The result of x-ray pole figures has shown that these films were epitaxial through a good lattice match of LaAlO_3 substrates. ICP analysis showed that mole ratio of Pb was lower than 0.1 in the film on MgO (as mole ratio of $\text{Cu}=3.2$).

KEY WORDS

Bi-system superconducting film, Metalorganic deposition, Epitaxial growth, Pole figure, LaAlO_3 single crystal substrate.

1 緒 言

我々は、これまで溶質として酢酸塩、溶媒としてプロピオン酸、酪酸およびアンモニア水を添加した混合液を用いた塗布熱分解法により、スピンコート装置で単結晶 $\text{MgO}(100)$ 基板上に、Bi-2223系銅酸化物超伝導膜を作製し、出発最適組成の探索や各種評価を行ってきた¹⁾。そこでは $T_{\text{co}}=93\text{K}$ であったけれども、 $J_{\text{c}}=92\text{A}/\text{cm}^2(64\text{K}, 0\text{T})$ であった。

これまでBi-2223膜に関してはManabeら²⁾が、ナフテン酸塩を使用して、 $\text{Bi:Pb:Sr:Ca:Cu}=1.8:0.4:2.0:2.4:3.6$ 組成の溶液を、 $\text{MgO}(100)$ 単結晶基板上に塗布し、Pbの揮発を押さえつつ、約 850°C で熱処理することで、 $T_{\text{co}}\sim$

106K が得られたものの、エピタキシャル膜は得られておらず、 J_{c} は $\sim 10^3 \text{A}/\text{cm}^2(77\text{K}, 0\text{T})$ に留まっている。一方Ohkuboら³⁾は、cylindrical-sputtering-gun法でBi-223膜のエピタキシャル成長を、 $\text{MgO}(001)$ 基板上で研究し、基板に垂直な c 軸を持つBi-2223膜が、3種の面内エピタキシャル関係を示し、個々のドメインがそれぞれの面内モザイクを持ち、異なったエピタキシャル成長が起こっていることを示している。

Bi-2212膜に関しては、Goldenら⁴⁾がエチルヘキサン酸塩を使用して $\text{Bi:Pb:Sr:Ca:Cu}=1.8:0.3:1.6:1.0:2.0$ 組成の溶液を、 $\text{LaAlO}_3(100)$ 単結晶基板上に塗布し、 $850\sim 860^\circ\text{C}$ で熱処理して、面内配向したBi-2212膜を作製し

$J_c = 2 \times 10^5 \text{ A/cm}^2 (77\text{K}, 0\text{T})$ を得ている。一方Yaegashiら⁵⁾は、ナフテン酸塩(Bi, Sr)+エチルヘキサン酸塩(Ca, Cu)を使用して、Bi:Pb:Sr:Ca:Cu=2:2:1:2組成の溶液を、MgO(100)単結晶基板に塗布し、作製した膜に於いて、熱処理の際の酸素分圧 $P(\text{O}_2)$ と処理温度 T を変化させて製膜し、比較的高い $J_c = 2 \times 10^4 \text{ A/cm}^2 (30\text{K}, 0\text{T})$ の得られ条件 $P(\text{O}_2) = 6 \times 10^{-2} \text{ atm}$, $T = 785^\circ\text{C}$ を決定した。

本研究では、より高 J_c を有するエピタキシャル成長膜を得るべく、従来からの酢酸塩に加えて、ナフテン酸塩も使用し、基板もMgO(100)単結晶に加えて、Bi系超伝導体の格子定数 $a = 5.4 \text{ \AA}$ とほぼ等しい $\text{LaAlO}_3(100)$ 単結晶基板を用いて、Bi-2223膜を作製し、それぞれ比較検討した。

評価は、塗布液については、粘度、熱分析(TG-DTA)およびプラズマ発光分析装置(ICP)による組成分析、焼成後の膜に付いては、X線回折装置(XRD)による相同定、薄膜材料結晶性解析X線回折装置(Material Research Diffractometer:MRD)の極点図形による、 a - b 面内配向性の有無、電気抵抗値の温度依存性(T_{co})、臨界電流密度(J_c)、膜厚測定、走査電子顕微鏡(SEM)および原子間力顕微鏡(AFM)による微細構造の観察を行った。

2 実験方法

2.1 出発溶液、出発組成、膜作製方法および基板

酢酸塩-酪酸溶液およびナフテン酸塩-トルエン、ミネラルスピリットを原材料としてコーティング溶液を作製した。酢酸塩系の塗布液は、Biイオンモル濃度を0.35mol/lになるようにして、金属イオンモル比がBi:Pb:Sr:Ca:Cu=2.46:0.74:2.0:2.2:3.2になるように秤量した(Bi, Pbが大過剰組成)。つぎに約40mlの酪酸に溶解させた後、アンモニア水(28wt%)を3ml添加し、酪酸で全量50mlとした。¹⁾ 此処での総金属イオンモル濃度は、1.50mol/lであった。一方ナフテン酸塩系の塗布液は、ナフテン酸ビスマス溶液(Bi=7wt%含有、溶媒はトルエン55%+ミネラルスピリット45%)、同鉛溶液(Pb=15wt%含有)、同ストロンチウム(Sr=2wt%含有)溶液、同カルシウム(Ca=3wt%含有)溶液および同銅(Cu=5wt%含有)溶液が金属イオンモル比にしてBi:Pb:Sr:Ca:Cu=1.8:0.4:2.0:2.2:3.2になるように秤量した。尚此処での総金属イオンモル濃度は、0.417mol/lであった。

基板はフルウチ化学(株)製MgO単結晶(10mm×10mm×0.5mm両面研磨、結晶面(100)を(1+1)の燐酸でエッチングしたもの)およびSuperconix社製 LaAlO_3 単結晶(10mm×10mm×0.5mm片面研磨、結晶面(100))を用いた。

塗布回数は、酢酸塩系では5回としナフテン酸塩系では10回とした。本焼成温度は酢酸塩系の場合は、高温割合の増加およびBi, Pbの蒸発を見越して、 $855^\circ\text{C} \times 12\text{h}$ とした⁶⁾。一方ナフテン酸塩の場合は、同焼成温度の場合では膜そのものが蒸発するので $850^\circ\text{C} \times 6\text{h}$ とし、塗布液の金属イオンモル比のうち、Bi=1.8, Pb=0.4と少なくしている。Fig.1にBi-Pb-Sr-Ca-Cu-0超伝導膜の作製方法のフローチャートを示す。

Fig.1 Preparation scheme of Bi-superconducting film. Comment; ①: acetate, ②: naphthenate.

2.2 塗布液の組成変化調査

焼成後のMgO基板上の酢酸塩系膜について、硝酸+プロピオン酸(5+4)で溶解した液の各成分重量組成比を、ICPで分析した。

2.3 各種基板、各種熱分解膜および本焼成膜の塗布溶液の違いによるモルフォロジ-のAFMによる比較観察

MgO(100)単結晶基板および燐酸でエッチングしたものの、 $\text{LaAlO}_3(100)$ 単結晶基板、MgO基板上での酢酸塩系およびナフテン酸塩系の熱分解膜および同両系の本焼成膜を原子間力顕微鏡(AFM)で観察した。

2.4 構造と特性評価

電気抵抗の測定は直流四端子法により, 抵抗値が $1\mu\Omega$ になった時の温度を $T_{co}(K)$ とし, $64K, 0T$ で $2\mu V/cm$ の電界が生じたときの電流密度を $J_c(A/cm^2)$ とした。

生成相の同定はXRD法で, 2223相割合の目安として, MgO基板に於いては, 2201相の(006)回折線, 2212相の(008)回折線および2223相の(0010)回折線の強度比から見積り, $LaAlO_3$ 基板に於いては, (008)回折線と基板のピークが重なるため, 各相の(002)回折線の強度比から見積もった。

膜厚, 膜表面および膜断面の観察は, 膜厚計およびSEMで行った。

極点図形(Pole figure)による, a - b 面内配向性の有無は, MRDで行った。

3 実験結果および考察

3.1 塗布液の組成変化結果

ICP分析結果より, ナフテン酸塩系膜は薄くて試料が微量であったため測定できなかったが, MgO基板上的酢酸塩系の焼成後の膜に於いては, Cuのイオンモル比を3.2とすると, Pbのそれは, 出発溶液組成の0.74から0.1以下まで減少した。これは焼成条件が高温の $855^\circ C \times 12$ hであったため, Pbが殆ど蒸発してしまったと考えられる。

3.2 AFMによる観察結果

MgO etched by H_3PO_4

Fig.2 AFM images of MgO single crystal substrate etched by H_3PO_4 and $LaAlO_3$ substrate.

Fig.2に, MgO(100)単結晶基板を燐酸でエッチングしたものおよび $LaAlO_3$ (100)単結晶基板のAFM観察結果を示す。MgO基板は鏡面状態だが, 燐酸でエッチングすると, 表面に多少凹凸が出来て塗布し易くなり, $LaAlO_3$ 基板は最初から凹凸があり, かつエピタキシャル性に富んでいるので塗布し易かった。

Fig.3に, MgO基板上での, 酢酸塩系およびナフテン酸塩系の熱分解膜のAFM観察結果を示す。明らかに酢酸塩熱分解膜よりもナフテン酸塩熱分解膜が滑らかになっている。これは文献⁷⁾に説明されているように, 小さな有機部分を有する有機酸の塩, すなわち酢酸塩の場合, 熱分解の際に核生成が起き, これを中心として結晶が成長するため, 粉化およびクラックが起き易い。一方大きな有機部分を有する塩, 即ちナフテン酸塩の場合, 酸化物の核となる金属原子と酸素原子対(M-O)の部分が, なるべく希薄な状態で散在し, 非晶質な状態が出現したとすれば, 粉化やクラックが起き難く, 表面が滑らかと成ったと考えられる。

Fig.3 AFM images of decomposition films on MgO using acetate or naphthenate.

Fig.4に, MgO基板上での, 酢酸塩系およびナフテン酸塩系の本焼成膜のAFM観察結果を示す。両者共に焼結に伴って粒成長し, 多少凹凸が表れているが, ナフテン酸塩系膜の方が滑らかであることが解る。

Fig.4 AFM images of sintered films on MgO using acetate or naphthenate.

3.3 各種塗布溶液および各種基板による膜作製結果

Fig.5に、MgO基板およびLaAlO₃基板上での、酢酸塩系膜のXRD比較結果を示す。これよりMgO基板上膜の、2223相割合は67%であるが、LaAlO₃基板上膜のそれは、40%であった。

Fig.5 XRD patterns of sintered films on MgO and LaAlO₃ using acetate.

Fig.6に、LaAlO₃基板上での酢酸塩系およびナフテン酸塩系膜のXRD比較結果を示す。これよりLaAlO₃基板上のナフテン酸塩系膜の2223相は無く2201相を微量に含

む2212相単相であった。

Fig.6 XRD patterns of sintered films on LaAlO₃ using acetate or naphthenate.

Fig.7に、MgO基板およびLaAlO₃基板上での、酢酸塩系膜のT_{co}曲線の比較結果を示す。これよりLaAlO₃基板上での酢酸塩系膜の2223相割合は、上記によりMgO基板上の同膜に比べ低いが、T_{co}は逆に若干高く98Kであった。この原因は、Bi系超伝導体の格子定数 $a = 5.4\text{\AA}$ とほぼ等しいLaAlO₃(100)単結晶基板を用いたことで、基板と膜の間のミスマッチが起こらなかったことに起因すると考えられる。

Fig.7 T_{co} curves of films on MgO and LaAlO₃ using acetate.

Fig.8に、LaAlO₃基板上での酢酸塩系膜のJ_c曲線を示す。但し、膜厚は膜厚計およびFig.9のSEM写真より、1.5 μmと見積り、J_c=1.2×10⁴A/cm²(64K, 0T)となった。

Fig. 8 J_c curve of film on LaAlO_3 using acetate. Fig. 9 SEM photograph (cross section) for film on LaAlO_3 using acetate.

Fig. 10に、 LaAlO_3 基板上での、酢酸塩系とナフテン酸塩系膜の T_{c0} 曲線の比較結果を示す。これよりナフテン酸塩系の T_{c0} は、2212相がほぼ単相であったことから、80Kとなり、 J_c 値は膜厚を $1.0\mu\text{m}$ と見積り、 $J_c = 2 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$ (64K, 0T) となり、ともに酢酸系膜に比較して低くなった。この原因は、出発配合組成や焼成条件が未だ最適化されていないため、高温相が現れなかったためと思われる。

Fig. 11に、 LaAlO_3 基板上での、酢酸塩系膜のMRD結果を示す。これは、 $(2\theta - \theta)$ スキャンを基板の垂直方向に $0 \leq \phi \leq 90(\text{deg})$ だけ回転させて、そのピーク強度を等高線状に表したものである。当然 c 軸の(001)回折線は上下の線上になって表れるはずであるが、多少丸みを帯びている。これは c 軸が、基板に垂直に配向しているのではなく、多少傾いていることを示す。また(001)以外の回折線、例えば(115)、(117)等は、 $\phi = 90(\text{deg})$ 毎に極点が表れている。このことは、Bi系超伝導体が正方晶なので、 $\phi = 90(\text{deg})$ 毎に極点が表れておれば、エピタキシャル性があることを示している。しかし完全にエピ

タキシャル性を評価するには、まず基板面を $\omega(\text{deg})$ だけ傾けてから、(115)回折線などを $0 \leq \phi \leq 90(\text{deg})$ だけ回転させて、 $\phi = 90(\text{deg})$ 毎に極点が表れるかどうかを評価すべきであった。従って本研究では、エピタキシャルな面も一部存在することが解ただけである。

Fig. 10 T_{c0} curves of films on LaAlO_3 using acetate or naphthenate. Fig. 11 Pole figure of films on MgO and LaAlO_3 using acetate.

4 結 言

4.1 ICP分析結果より、 MgO 基板上の酢酸塩系の焼成後の膜に於いては、Cuのイオンモル比を3.2とすると、Pbのそれは、出発溶液組成の0.74から0.1以下まで減少した。これは焼成条件が $855^\circ\text{C} \times 12\text{h}$ であったため、Pbが殆ど蒸発してしまったと考えられる。

4.2 AFMの結果より、 MgO 基板上での酢酸塩系およびナフテン酸塩系の熱分解膜膜の場合には、明らかに酢酸塩熱分解膜よりもナフテン酸塩熱分解膜が滑らかになっているが、本焼成後の膜の場合には、両者共に

焼結と共に粒成長し、多少凹凸が表れる。以上から酢酸塩系膜でもかなりナフテン酸塩系膜に近いものが作製出来ることが解った。

- 4.3 MgO基板よりも、格子ミスフィットのないLaAlO₃基板上の膜が良く、*c* 軸に非常に配向しており、酢酸塩系に於いて、 $M=3.2$ (Bi:Pbモル比, Bi:Pb=1:0.3; Bi,Pbを大過剰組成)にして、焼成条件が $855^{\circ}\text{C} \times 12\text{h}$ で作製した膜の $T_{c0}=98\text{K}$, $J_c=1.2 \times 10^4 \text{A/cm}^2$ (64K, 0T)であった。一方ナフテン酸塩系では、 $M=2.2$ (Bi:Pb=1:0.18)にして、焼成条件が $850^{\circ}\text{C} \times 6\text{h}$ で作製した膜の $T_{c0}=80\text{K}$, $J_c=2 \times 10^3 \text{A/cm}^2$ (64K, 0T)となり、共に酢酸系膜に比較して低くなった。この原因は、出発配合組成や焼成条件が、未だ最適化されていないため、高温相が現れなかったためと思われる。また成膜性は酢酸塩系の方が良く、塗布回数5回で十分の膜厚が得られた。
- 4.4 LaAlO₃基板上での酢酸塩系膜のMRD結果より、結晶の配向性は、基板に垂直ではなく多少揺らいでいるが、面内配向している部分も一部あることが解った。

5 謝 辞

ICPの測定に御協力頂いた、石川県工業試験場化学食品部田畑裕之専門研究員、AFMの測定に御協力頂いた同場 中村静夫博士、MRDの測定に御協力頂いた、北陸先端科学技術大学院大学 材料科学研究科 北川宏博士及び石川トライアルセンター南川俊治博士に感謝致します。

文 献

- 1) 高島, 坪田, 石川, 橘, 大橋: 粉体および粉末冶金, **42**(1995)808.
- 2) T. Manabe, T. Tsunoda, W. Kondo, Y. Shindo, S. Mizuta, T. Kumagai: Jpn. J. Appl. Phys., **31**(1992)1020.
- 3) M. Ohkubo, E. Brecht, G. Linker, J. Geerk and O. Meyer: Appl. Phys. Lett., **69**(1996)574.
- 4) S. J. Golden, F. F. Lange, D. R. Clarke, L. D. Chang, C. T. Necker: Appl. Phys. Lett., **61**(1992)351.
- 5) S. Yaegashi, H. Murakami, J. Nishino, Y. Shiohara, S. Tanaka: Jpn. J. Appl. Phys., **30**(1991)471.
- 6) 高島, 坪田, 石川, 大橋: 粉体および粉末冶金, **41**(1994)1520.
- 7) 熊谷, 真鍋, 水田: 化学技術研究所報告, **84**(1989)527.