Li 添加した $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ 厚膜および薄膜の超伝導特性

Superconducting Properties of Li-Doped $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ Thick and Thin Films

藤井隆満・李 鎔勲・諸藤康治・横沼実雄*・小柳 剛・松原覚衛・古庄賢治・

北島修一・阿武俊彦**・藤井一宏**

山口大学工学部, 宇部市常盤台 2557 (〒755)

*東京理科大学山口短期大学, 小野田市大学通り 1-1-1 (〒756)

**宇部興産(株)宇部研究所, 宇部市大字小串 1978-5 (〒755)

T. Fujii, Y. H. Lee, K. Morofuji, M. Yokonuma*, T. Koyanagi, K. Matsubara, K. Furusho,
S. Kitajima, T. Anno** and K. Fujii**

Faculty of Engng., Yamaguchi Univ., 2557 Tokiwadai, Ube 755

*Sci. Univ. of Tokyo, Yamaguchi College, 1-1-1 Daigakudori, Onoda 756

**Ube Lab., Ube Ind. Ltd., 1978-5 Kogushi, Ube 755

The effect of Li addition to $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ thick and thin films on their superconducting properties was investigated. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ superconducting films were successfully obtained at low temperatures below 840°C by addition of Li_2CO_3 , which acted as a flux. The superconducting transition temperature (T_c) of films increases with increases in Li content, accompanied with an increase of the length of c -axis. The thick and thin films show $T_{c, \text{zero}}$ of 88 K and 81 K, respectively, which are higher than that of undoped $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$.

Key words: $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$, superconducting thick and thin film, Li addition, melting method, sputtering

1. はじめに

La 系を初めとする高温酸化物超伝導体に関して、これまで種々の酸化物が研究されている^{1), 2)}。その中で、1988 年に発見された希土類を含まない Bi-Sr-Ca-Cu-O 系酸化物超伝導体は $T_c \approx 110$ K の高い超伝導転移温度を示し、化学的に安定な超伝導体として知られている³⁾。しかし、Bi 系超伝導体は、 T_c がそれぞれ 10 K, 80 K, 110 K を示す $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$ (2201), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (2212), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (2223) の三つの相が存在し、最も高い T_c を示す 2223 相の生成は長時間の熱処理が必要とされている。

これらの相のうち、 $T_c \approx 80$ K を示す 2212 相は比較的容易に生成し、しかも単相化しやすいなどの利点をもつ。この 2212 相に Li を添加、もしくは Cu サイトを Li で一部置換することにより超伝導転移温度 T_c が 80 K 付近から 96 K へ向上することが報告されている^{4), 5)}。し

たがって、2212 相への Li 添加は化学的に安定で容易に単相化ができる Bi 系超伝導体の応用に効果的であると考えられる。

本研究では、Li を添加した Bi 系超伝導体の応用を目指して、高い臨界電流密度 J_c が期待できる溶融法⁶⁾、および薄膜作製法として応用範囲の広い rf スパッタ法を用いて、Bi 系酸化物超伝導体に Li を添加した超伝導厚膜および薄膜を作製し、その超伝導特性に及ぼす Li の添加効果について研究を行った。

2. 作製方法

2.1 溶融法による Bi 系超伝導厚膜の作製

Bi 系超伝導厚膜の作製は、 Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , CuO の各粉末 (純度: 99.9%) を出発原料として、それらを mol 比で Bi: Sr: Ca: Cu = 2: 1: 1: 2 になるように混合した粉末に、 Li_2CO_3 (純度: 99.9%) を 0~100 mol% 添加した粉末を原料粉末とした。これを MgO 多結晶基板上に 1 cm^2 当たり ~50 mg の割合で一様となるようにのせ、電気炉内、大気中で 1000°C まで $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温し、10 分間溶融させた。その後、 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ で降温し、 $820\sim 880^\circ\text{C}$ で 60 分間アニールした後、炉内冷却して基板を取り出した。得られた厚膜の膜厚は $20\sim 40\text{ }\mu\text{m}$ である。

2.2 rf スパッタ法による Bi 系超伝導薄膜の作製

Bi 系超伝導薄膜は rf スパッタ法により作製した。ターゲットは粉末ターゲットで Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , CuO (純度: 99.9%) を、製膜後の膜組成比が Bi: Sr: Ca: Cu = 2: 2: 1: 2 と最適になるように、Bi: Sr: Ca: Cu = 1.4: 1.4: 1.0: 1.3 の mol 比で混合し、その混合粉末 1 mol に対し、 Li_2CO_3 (純度: 99.9%) を 0~50 mol

Table 1 Sputtering conditions

Total gas pressure	7.0×10^{-2} Torr (50%O ₂ + Ar)
Substrate	MgO(100)
Substrate temp.	Room temperature
Target	Bi : Sr : Ca : Cu : = 1.4 : 1.4 : 1.0 : 1.3 : + Li (0~0.5 mol)
rf power	150 W

Fig. 1 DTA curves of Bi-Sr-Ca-Cu-O powder with different LiCO₃ contents.

% 添加したものを原料とした。これをボールミルで 24 時間混合し、800℃ 12 時間仮焼した後、粉碎したものをを用いた。製膜条件を Table 1 に示す。製膜後、大気中で 790~880℃ で 30 分間アニールを行った。得られた薄膜の膜厚は ~3000Å である。

いずれの膜についても、結晶性は X 線回折測定および走査電子顕微鏡 (SEM) で、超伝導特性は抵抗-温度特性で評価した。また、厚膜については臨界電流密度を測定し、原料粉末の反応温度を知るため示差熱分析を行った。

3. 実験結果と考察

3.1 Bi 系超伝導厚膜

原料粉末の反応温度の Li 添加量依存性を調べるために、Li₂CO₃ の添加量を変化させて原料粉末の示差熱分析 (DTA) を行った。DTA の昇温時および降温時の結果を Fig. 1 に示す。この図の昇温側から、Li₂CO₃ の添加量を増すにつれ融点と見られるピークが 1180℃ から

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of (a) Bi₂Sr₂CaCu₂O_x and (b) Li-doped Bi₂Sr₂CaCu₂O_x thick films.

920℃ まで低温側へシフトしていくことがわかった。また降温側において、2212 相の成長と考えられるピークが Li の添加量を増すにつれ、860℃ から 837℃ まで低温側へシフトしている。この結果から、Li は Bi 系超伝導体においてフラックスとして働き、さらに、2212 相の成長と考えられる成長温度を低下させる効果があることがわかった。

Fig. 2 に、Li を添加せずに 860℃ でアニールした厚膜 (Fig. 2(a))、および Li を 60 mol% 添加して 840℃ でアニールした厚膜 (Fig. 2(b)) の X 線回折パターンを示す。これらのアニール温度は、それぞれの Li 添加量での、2212 相の成長の最適アニール温度である。図に示すように、Li を添加していない厚膜では、T_c ~ 10 K をもつ 2201 相もわずかに見られるが、T_c ~ 80 K をもつ 2212 相の (00*l*) 面からの強い回折ピークが現れ、基板に垂直に 2212 相の *c* 軸が優先配向した。一方、Li を添加して作製した厚膜においては、840℃ でアニールすると、2201 相の割合が減少し、2212 相の (00*l*) 面からの強い回折ピークのみがみられる。これより、Li を添加した厚膜でも基板に垂直に *c* 軸が優先配向した 2212 相の超伝導厚膜が得られることがわかった。

Li を 0~100 mol% 添加して作製した厚膜の X 線回折パターンの結果から、2212 組と 2201 相の *c* 面から

Fig. 3 Annealing temperature dependences of the X-ray diffraction peak intensity ratios $\Sigma(00l)_{2212} / \Sigma(00l)_{2201}$ for Li-doped $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ thick films with different Li contents.

の X 線回折ピーク強度の総和比 ($\Sigma(00l)_{2212} / \Sigma(00l)_{2201}$) を求め、そのアニール温度依存性を Fig. 3 に示す。Li を添加せずに作製した厚膜において、2201 相に対する 2212 相のピーク強度比は 860°C 付近にピークをもち、860°C まで 2212 相が成長し、それ以上の温度では 2212 相は分解され 2201 相が成長するものと考えられる。同様に Li30 mol%, Li60 mol%, Li100 mol% において、ピーク強度比曲線はそれぞれ 855°C, 840°C, 830°C にピークをもつ曲線となり、2212 相が成長する最適アニール温度の低下が図られた。これは、Fig. 1 に示す 2212 相の成長温度が Li の添加量に伴って低下することと対応が付き、このことから Li が成長温度を低下させる働きをもつことがわかった。

各 Li 添加量における X 線回折ピークが強度比の最高値は、Li の添加量の増加に伴ってその値が増加し、Li 添加量が 60 mol% の時最大となった。しかし、Li 100 mol% 添加では、2201 相の成長が促進されて、2201 相に対する 2212 相のピーク強度比が小さくなっており、過剰の Li 添加は 2212 相の成長を妨げると思われる。この結果から、最適な Li 添加量および最適アニール温度は、60 mol% 添加で 840°C であることがわかった。

Li が厚膜の 2212 相の結晶中に取り込まれたかを調べるため、厚膜を基板から削り取って、その粉末の X 線回折測定を行った。Fig. 4 は Li 無添加および Li 60 mol% 添加して作製した厚膜の (0012) 面からの粉末 X 線回折パターンである。この図から、Li を添加することにより 2212 相の (0012) 面の回折ピークが低角度側へ

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of (a) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ and (b) Li-added $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ thick films.

シフトしており、2212 相の c 軸が伸びていることがわかった。このことから、Li は 2212 相の結晶構造中に取り込まれ、それにより結晶の c 軸が伸びたと考えられる。これらの結果から Li は 2212 相の成長温度の低下を促進させるのに働くと共に、Li が 2212 相の結晶構造中に取り込まれ、構造を変化させていることがわかった。

Li の添加量を 0~60 mol% と変化させて作製した超伝導厚膜の抵抗-温度特性を Fig. 5 に示す。Li の添加量を増加させるにつれ、その厚膜の超伝導開始温度 $T_{c, on}$ および零抵抗温度 $T_{c, zero}$ は共に上昇し、 $T_{c, zero}$ の値は 79.5 K から 88.0 K と Li 60 mol% 添加した厚膜では添加していない厚膜に比べて 8 K 以上上昇した。これは、Fig. 4 に示したように、Li を添加することによる 2212 相の結晶構造の変化と関係があると思われる。この結果から、Li を添加することにより 2212 相の超伝導特性は大きく改善されることがわかった。

作製した超伝導厚膜を幅 0.4 mm に細くスライスして臨界電流密度 J_c の測定を行った。Li 60 mol% 添加し、840°C でアニールして作製した Bi 系超伝導厚膜の 77 K での I-V 特性を Fig. 6 に示す。Li を添加していない厚膜では 77 K での J_c の測定が不可能であったのに対し、Li を 60 mol% 添加した厚膜では $J_c = 169 \text{ A/cm}^2$ と高い値を示し、Li 添加による $T_{c, zero}$ の上昇のために、臨界電流密度の改善がはかれることがわかった。

3.2 Bi 系超伝導薄膜

Fig. 7(a), (b) はそれぞれターゲットに Li 無添加、Li 30 mol% 添加して作製し、830°C でアニールを行った薄膜の走査電子顕微鏡 (SEM) 写真である。この SEM 像から、Li を添加していない薄膜では結晶粒は小さな板状であり、このアニール温度では十分に結晶成長していない

Fig. 5 Temperature dependences of the resistance of Li-doped $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ thick films with different Li contents.

Fig. 6 I-V characteristics of Li-doped $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ thick films at 77 K.

いと考えられる。しかし、Li を 30 mol% 添加して作製した薄膜では結晶粒は大きくなり、結晶成長が促進されている。Fig. 1 に示した DTA の結果から、Li を添加していない 2212 相の成長温度が 860°C であるため、830°C のアニール温度では 2212 相の成長が十分行われず、このような小さな板状の結晶しか成長しないと考えられる。一方、Li を 30 mol% 添加して作製した薄膜では、2212 相の成長温度が下がるため 830°C のアニール

(a)

(b)

Fig. 7 SEM images for (a) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ thin film and (b) Li-doped $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ thin film annealed at 830°C for 30 min.

温度でも結晶成長が十分可能で、この図に示すように結晶粒が大きくなったと考えられる。以上の結果より、Bi 系超伝導薄膜においても Li は 2212 相の成長温度を下げる働きがあることがわかった。

Fig. 8 に Li 無添加、Li を 30 mol% 添加して作製し、830°C でアニールを行った薄膜の X 線回折パターンを示す。この図には、いずれの薄膜においても異相は認められず 2212 相単相であることがわかった。また、(00 l) 面からの回折ピークが強く、得られた薄膜は c 軸に配向して成長していることがわかった。

これらの X 線回折パターンより、2212 相の c 軸長を求め、アニール温度に対してプロットしたものを Fig. 9 に示す。いずれの薄膜においても、アニール温度を上昇させるにつれて c 軸は伸びている。また、その依存性は Li 添加量の増加に伴って c 軸が伸びる方向に全体的にシフトしている。これは 2212 相の結晶中に Li が取り込まれ、構造変化が生じたためと考えられる。

Fig. 10 に 830°C でアニールした薄膜のターゲットへの Li 添加量に対する c 軸長の変化を示す。 c 軸長は Li

Fig. 8 X-ray patterns of (a) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ thin film and (b) Li-added $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ thin film annealed at 830°C . "S" denotes a diffraction peak of MgO substrate.

Fig. 9 Annealed temperature dependences of lattice constant c for Li-added $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ thin films.

を添加するにつれて増加するが、Li 添加量が 10 mol% 付近で c 軸長が 30.78 Å で飽和し、それ以上添加しても c 軸は伸びなかった。この傾向はアニール温度が 850°C まで見られ、セラミックスでの結果とはほぼ一致した⁴⁾。これから膜中に取り込まれる Li 濃度には上限があると考えられる。

Fig. 11 に 830°C でアニールを行った薄膜の抵抗-温度特性を示す。Li を無添加で作製した薄膜は零抵抗 $T_{c, \text{zero}}$ は得られず超伝導開始温度で $T_{c, \text{on}} = 86 \text{ K}$ のみを

Fig. 10 Li concentration dependence of lattice constant c for Li-doped $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ thin films annealed at 830°C for 30 min.

Fig. 11 Temperature dependences of resistance for Li-doped $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ thin films with different Li contents annealed at 830°C .

得た。しかし、Li を 10 mol% 添加して作製した薄膜は $T_{c, \text{on}} = 94 \text{ K}$, $T_{c, \text{zero}} = 81 \text{ K}$, Li を添加することにより T_c の上昇がみられ、超伝導特性が改善されることがわかった。しかし、Li を 30 mol% 添加して作製した薄膜は $T_{c, \text{on}} = 91.5 \text{ K}$, $T_{c, \text{zero}} = 73 \text{ K}$ と Li 10 mol% 添加した場合に比べて低下した。このことから超伝導特性を改善する最適 Li 添加量が存在すると考えられる。

以上の結果から、Bi 系超伝導薄膜は厚膜と同様の Li 添加効果があることがわかった。しかし、薄膜中の Li 濃度はターゲットへの Li 添加量と異なると考えられ、厚膜と薄膜に対する Li 添加効果の定量的な比較は今後の課題である。

2212 相に関しては、結晶中の酸素濃度を変化させた試料について c 軸長と超伝導転移温度 T_c との関係が調べられており⁷⁾、2212 相の結晶中の酸素欠損によって c 軸が伸び、それに伴うホール濃度の変化により、 T_c が変化すると考えられている。Li を添加した試料についても、 c 軸長が伸びた試料は T_c も上昇しており、Li を添加

することによる結晶中の酸素濃度の変化、あるいはCuの価数の変化などによりホール濃度が変化を受けて T_c が変化したと考えられる。

4. ま と め

Bi系超伝導体の2212相にLiを添加した厚膜および薄膜をそれぞれ熔融法、rfスパッタ法によって作製し、その超伝導特性に及ぼすLiの添加効果を調べた。得られた主な結果を以下に示す。

(1) Liを添加したBi系超伝導厚膜および薄膜において、Li添加量に従って2212相の成長温度が低下した。また、厚膜の作製時の熔融温度も同様に、Li添加によって低下し、Liは2212相に対してフラックスとしての働きがあることがわかった。

(2) Liを添加して作製した厚膜および薄膜は2212相の結晶中にLiが取り込まれるため c 軸長が伸び、構造変化が生じている。

(3) Liを添加して作製した厚膜は、その超伝導特性が改善されLi60 mol%添加して作製した厚膜において、零抵抗温度 $T_{c, zero}$ は88.0 Kと、添加しないで作製した厚膜に比べ8 K以上向上した。また、Liの添加による

超伝導転移温度の向上に伴って臨界電流密度 J_c が向上し、Li60 mol%添加した厚膜で77 Kにおいて $J_c=169$ A/cm²を示した。

(4) Liを10 mol%添加して作製した薄膜は、超伝導開始温度 $T_{c, on}=95$ K、零抵抗温度 $T_{c, zero}=81$ Kの超伝導特性を示し、Liを添加しない薄膜に比べ超伝導特性は改善された。

文 献

- 1) J. G. Bednorz and K. A. Müller: *Z. Phys.*, **B64**, 189 (1986).
- 2) M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang and C. W. Chu: *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 908 (1987).
- 3) H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L209 (1988).
- 4) 阿武, 小柳, 大島, 藤井, 平井, 松原, 藤井, 大門: 山口大学工学部研究報告, **40**, 425 (1990).
- 5) T. Kawai, T. Horiuchi, K. Mitsui, K. Ogura, S. Takagi and S. Kawai: *Physica C*, **161**, 561 (1989).
- 6) 横沼, 周世, 北島, 小柳, 松原, 阿武, 藤井, 大門: 日本応用磁気学会誌, **14**, 497 (1990).
- 7) K. Takeuchi, M. Kawasaki, M. Yoshimoto, Y. Saito and H. Koinuma: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, L70 (1990).

1990年12月7日受理, 1991年2月28日採録