Influence of Ar ion etching on superconducting transition temperature of Bi oxide

Bi系酸化物の超電導遷移温度におけるArイオンエッチングの影響

Kageyoshi Sakamoto, Tetsuji Tanihira, Noriyuki Inoue*, Etsuko Kondoh, Keisuke Itoh, Toshio Shima and Yoshitake Nishi

School of Engineering, Tokai University, 1117 Kitakaname, Hiratsuka, Kanagawa, 259-12, Japan. TEL:0463-58-1211 (EX. 4206), FAX:0463-58-1812.

*National Institute for Fusion Science, Furoh-cho, Chikusa, Nagoya, Aichi, 461-01, Japan. TEL:052-781-5111 (EX. 4539), FAX:052-782-8493.

(Accepted for publication 26 November 1992)

ABSTRACT

It is a serious problem that excess argon-ion etching greatly decreases T_c^* . Thus, the influence of the etching on T_c^* is investigated for high- T_c Bi oxide. A critical etching time (t_e^c) to maintain high T_c above 100 K is defined and obtained. The t_e^c is 8.5 ks for the argon-ion etching.

Key Words: High- T_c superconductor, Bi oxide, Ar ion etching,

1. 目的

Bi 系酸化物超電導体は超電導遷移温度 (T_c) が 100 K 以上の高い値を示すため、実用材料としての応用が有望視されている。ところが、この材料は非常に脆く微細加工が困難なので、その加工法の確立が重要な課題となっている。^{1,2}

そこで本研究では、セラミックス等の硬脆材料の加工に有効なイオンエッチングに着目し、Bi系酸化物超電導体に Ar イオンエッチングを行い、超電導特性の変化を調べることを目的とした。

2. 実験方法

2.1 試料の作製

試料は出発組成を $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ とし、 Bi_2O_3 (4N), PbO (3N), CaCO_3 (3N), SrCO_3 (3N), CuO (3N) の高純度粉末により作製した。原料粉末を混練し、大気中 1023 K で 6 時間仮焼結後、再び粉碎、混練し、大気中 1073 K で 18 時間仮焼結を行った。仮焼結後、再度粉碎、混練、圧粉成型し、大気中 1123 K で 100 時間本焼結後、炉令して作製した。

2.2 T_c の測定

電気抵抗率の測定には直流四端子法を採用し、試料の端子間電圧の測定には、Keithley 181 nanovoltmeter を用いた。測定電流密度は

$0.2 \text{ mA} / \text{mm}^2$ とした。 T_c^* は fig. 1 に示すように $dR / dT = 0.004 \times R^{300\text{K}}$ ($R^{300\text{K}}$; 300K での電気抵抗率) の傾きをもつ直線と接する電気抵抗率 (R^{on}) の $1/10$ の電気抵抗率となる時の温度とした。温度は、熱漏れ法により制御し、測定には $\text{Au} \cdot 0.07\text{at}\% \text{Fe}$ - クロメル 熱電対を使用した。

Fig.1 Change in electrical resistivity (R) with temperature (T) for $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$.

2.3 イオンエッチング

Arイオンエッチングには、カウフマン型イオン源を持つイオンシャワー加工装置 (ISM-S, Elionix, Tokyo) (Ref. 3, 4) を用いた。この装置は、イオンを広範囲 (直径約 70 mm²) に均一に照射できる。なお、導入ガスは高純度 Ar ガス (3 N) を用いた。イオンエッチングの条件は、イオン加速電圧 $E = 1.0 \text{ keV}$ 、イオン電流密度 $D = 60 \text{ mA/mm}^2$ とし、エッチング時間 (t_e) を変化させて行った。また、イオンは試料表面に対して垂直に照射した。

3. 結果 および 考察

Fig. 2 は Ar イオンエッチング時間 (t_e) と T_c^* の関係を示す。7 ks までのエッチングを行っても T_c^* は 105 K 以上の値を保つが、過剰のエッチングを行なうと T_c^* は著しく低下し、10 ks のエッチングでは約 4.2 K において T_c^* を確認することができなかった。ここで 100 K 以上の高い T_c^* を維持できる臨界イオンエッチング時間 (t_{e^0}) は 8.5 ks あった。

Fig.2 Change in $0.1R^n$ point (T_c^*) of superconducting transition temperature against argon-ion etching time (t_e) for $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$.

Fig. 3 は Ar イオンエッチング前後 ($t_e = 0 \text{ s}$, 10 ks) の (002) 面、高 T_c 相の X 線回折ピークを示す。高 T_c 相 (110 K 相) は 4.8° のピークを示し CuO 3 層構造を形成している。

過剰なエッチング ($t_e = 10 \text{ ks}$) では高 T_c 相のピークがシャープでなくなり、低角度側に移動している。エッチングによる結晶構造の乱れは、 T_c^* 値の著しい低下を説明している。

Fig.3 X-ray diffraction patterns of (002) plane of $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ before and after argon-ion etching ($t_e = 0, 10 \text{ ks}$).

4. 結言

Bi 系酸化物超電導体に Ar イオンエッチングを行い T_c^* の変化を調べた結果、過剰なエッチングを行うと T_c^* は著しく低下し、10 ks のエッチングでは 4.2 K においても T_c^* を確認することができなかった。ここでエッチングによる T_c^* の低下は、重要な問題である。そこで 100 K 以上の高い T_c^* を維持できる臨界イオンエッチング時間 (t_{e^0}) は 8.5 ks であった。

REFERENCES

- Y. Nishi, S. Moriya, N. Inoue, S. Tokunaga and T. Shima, J. Mater. Sci. Lett., 7, 281 (1988).
- N. Inoue, Y. Takahashi, T. Sudo, K. Sakamoto, T. Shima and Y. Nishi, J. Appl. Phys., 71, 347 (1992).
- T. Shima and N. Inoue, Precision Engineering, 12, 157 (1990).
- P. G. Gloerson, J. Vac. Sci. Technol., 12, 28 (1975).