Tl 系 薄 膜 合 成 の 現 状

式 地 千 明・古 川 浩 章・中 尾 昌 夫

三洋電機(株)筑波研究所 〒305 茨城県つくば市高野台 2-1

(1989 年 3 月 10 日 受理)

A Review of Thin Film Processing in Tl-Based Systems

Kazuaki SHIKICHI, Hiroaki FURUKAWA and Masao NAKAO

Tsukuba Research Center, Sanyo Electric Co., Ltd.

2-1 Koyadai, Tsukuba-shi, Ibaraki 305

(Received March 10, 1989)

This review contains recent information on the properties of Tl-Ca-Ba-Cu-O thin films. The conditions for the Tl-Ca-Ba-Cu-O film growth by sputtering and by molecular beam deposition are described. The highest zero resistance temperature is 116 K. The as-deposited films are insulators, but they become superconductive after being annealed in oxygen at 880~930°C for 10 min. After post-annealing, the films on MgO and SrTiO₃ substrates exhibit zero resistivity at 116 K and 80 K, respectively. The crystal structures of the films are tetragonal, so that the surface morphologies are essentially twin free.

Using a SQUID magnetization measuring technique in a parallel field, it was found the randomly oriented polycrystalline Tl-Ca-Ba-Cu-O thin film shows a critical current density (J_c) in excess of $1.5 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ at 50 K. This large J_c value indicates the presence of surface pinning, which is much stronger than any bulk pinning observed by a measurement in a perpendicular field.

It was also found that the microbridge DC-SQUID's fabricated from the Tl-Ca-Ba-Cu-O films patterned by maskless etching using focused ion beam (FIB) processes, operates up to 95 K.

1. 緒 言

一昨年の Y-Ba-Cu-O 系発見¹⁾, 昨年の希土類元素を含まない酸化物系の発見と, 相次いで液体窒素の沸点を越える超伝導臨界温度をもつ物質が発見され^{2,3)}, 基礎研究のみならず応用の面からも注目を集めた。そのなかでも Tl-Ca-Ba-Cu-O 系は, 120 K を越す超伝導臨界温度を持ち最も期待されている系である。また, 電子デバイス等超伝導の実用化に向けた研究もさかんで, なかでも薄膜化は, 重要要素技術の 1 つである。

本研究は, この Tl-Ca-Ba-Cu-O の薄膜化を RF スパッタ法により行い, 薄膜の作製並びに特性評価について述べる^{4,5)}。また, 金属同時蒸着法による作製と特性について⁶⁾。さらには, 薄膜デバイスへの応用として SQUID の作製とその特性について述べる⁷⁾。

2. スパッタ法による薄膜作製

Tl の超伝導相は, $\text{Tl}_m\text{Ca}_{n-1}\text{Ba}_2\text{Cu}_n\text{O}_x$ の一般式で表される類似構造が知られている。**Fig. 1** はそれらの構造図で⁸⁾, Tl-O 面が 1 層 ($m=1$) である上段と 2 層 ($m=2$) である下段に区別され, 各々に Tl-O 面にはさまれた Cu-O 面数 1~4 層 ($n=1\sim 4$) に種別された計 8 種の類似構造を示す。ここでは, RF スパッタ法により $\text{TlCaBa}_2\text{Cu}_2\text{O}_x$ (1122 相), $\text{TlCa}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (1223 相), $\text{Tl}_2\text{CaBa}_2\text{Cu}_2\text{O}_x$ (2122 相), $\text{Tl}_2\text{Ca}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (2223 相) の各相の薄膜作製及びその薄膜の特性について述べる。

2.1 薄 膜 作 製

RF スパッタ法により, Tl 焼結体ターゲットを用い, 薄膜作製を行った。ターゲットは, Tl_2O_3 (99.9%), CaCO_3 (99.99%), BaCO_3 (99.99%), CuO (99.99%) を所定の比率で混合し, 930°C 30 分仮焼後, 粉碎・成形

Fig. 1 Crystal structures of $Tl_mCa_{n-1}Ba_2Cu_nO_x$ ⁸⁾.

し、925°C 1分本焼結した。作製したターゲットの大きさは、直径 10 cm, 厚さ 0.5 cm である。

成膜は、高周波電力 120 W, Ar(30 mTorr) 雰囲気中、基板-ターゲット距離 35 mm, 成膜速度 400 Å/min の条件下で、MgO(100) 基板に 1~3 μm 行った。ターゲット組成と成膜組成に大きなずれが生じるため、基板加熱は行わず、基板温度は、スパッタリングによる自然加熱の 200°C 前後であった。スパッタ膜はX線回折の結果からアモルファスで、また絶縁体であった。このスパッタ膜を酸素雰囲気中でアニール処理を施すことによって超伝導性を得た。アニールは、赤外線加熱炉を用い、室温からアニール温度まで 15 分程で急加熱、急冷却した。Tl-O 面 1 層の超伝導薄膜を作製するときは、 $Tl_2Ca_2Ba_2Cu_3O_x$ ターゲットを用い、アニール時に Tl が過剰に蒸発しないようにスパッタ膜基板に金箔ラップをした。Tl-O 面 2 層の超伝導薄膜を作製するときは、 $Tl_3Ca_2Ba_2Cu_3O_x$ ターゲットを用い、アニール時に蒸発する Tl を補うためにアルミナ容器 (10 cm³) にスパッタ膜と Tl ペレットを入れて Tl 分圧を上げた。

2.2 薄膜の特性

Fig. 2 に Tl-O 面 1 層の超伝導薄膜のX線回折パターンを示す。指数付は、IBM の 1223 相を参考に行った⁸⁾。Fig. 2 は、この Tl 薄膜が 1223 単相であることを示している。図から 1223 相の格子定数は、 $a=b=3.85$, $c=15.9$ Å と求められた。

Fig. 3 に Tl-O 面 2 層の超伝導薄膜のX線回折パターンを示す。指数付は、Arkansas 大の 2122 相、1223 相を参考に行った³⁾。Fig. 3 はこの Tl 薄膜が、2122, 2223 相の混在を示している。図から格子定数は、2122 相 $a=b=5.4$, $c=29.3$ Å, 2223 相 $a=b=5.4$, $c=36.1$ Å と求められた。電顕により Tl 薄膜の表面形態を観察すると、2つは多結晶であった。成長方向は共にランダムであったが、Tl-O 面 1 層は棒状成長、Tl-O 面 2 層は粒状成長しており明らかな違いがあった。

Fig. 2, Fig. 3 の下に各々試料の電気伝導度の温度依存性を測定した結果を示す。Fig. 2 の試料のゼロ抵抗温度 (T_{ce}) は 108 K, Fig. 3 の試料は $T_{ce}=116$ K であった。また、アニール温度を前述の条件より 10°C 下げ

Fig. 2 (a) X-ray diffraction pattern of a Tl-Ca-Ba-Cu-O film with a predominantly 1223 phase. (b) Temperature dependence of resistivity for the Tl-Ca-Ba-Cu-O film.

て薄膜作製すると、Tl-O 面 1 層は 1122, 1223 混合相に、Tl-O 面 2 層は 2122 単相になった。1122, 1223 混合相, 2122 単相の試料は共に $T_c = 102$ K であった。このことから、Tl 薄膜の各相の T_c は、1122 相: 102 K, 1223 相: 108 K, 2122 相: 102 K, 2223 相: 116 K と考えられる。

RF スパッタ法による薄膜作製では、バルク作製と同様に⁹⁾、成膜条件と共にアニール条件が重要であった。アニール時の Tl 分圧を考慮に入れることにより Tl-O 面 1 層, 2 層の区別をすることができた。Cu-O 面数については、適正アニール温度より低い場合には目的の Cu-O 面数より 1 面少ない相が形成される傾向がみられた。

MgO 基板以外として SrTiO₃, イットリウム安定化ジルコニア (YSZ) 基板を用い成膜させたところ、超伝導転移幅が広がり T_c は 80~83 K と超伝導特性は劣化した。また、ラザフォード後方散乱法 (RBS) により組成分析を行った。**Fig. 4** は、Tl-O 面 2 層の薄膜作製条件下で成膜した試料の RBS スペクトルである。膜の構成元素のイールド比から容易に組成を決定することが

Fig. 3 (a) X-ray diffraction pattern of a Tl-Ca-Ba-Cu-O film with 2122 and 2223 phases. (b) Temperature dependence of resistivity for the Tl-Ca-Ba-Cu-O film.

でき、各種基板上に成長した膜についての結果を **Table 1** に示す。アニール前にはいずれの基板を用いても目標の 2223 組成に近いものが得られた。アニール後では、SrTiO₃, YSZ 基板の Tl の減少が著しい。MgO 基板はアニール後も Tl のずれが少なく、前述のとおり良好な超伝導特性を得た。これは、アニール時に MgO 基板が他の基板より成膜との反応が起こりにくいことによると考えられる。

Fig. 4 RBS spectrum of a Tl-Ca-Ba-Cu-O film.

Table 1 The compositions of the Tl-Ca-Ba-Cu-O thin films.

Substrate	Before annealing	After annealing
(100) MgO	1 : 1.2 : 1.2 : 1.5	1 : 1.2 : 1.1 : 1.4
(100) SrTiO ₃	1 : 1.3 : 1.2 : 1.4	1 : 2.4 : 2.2 : 2.9
(100) YSZ	1 : 1.3 : 1.2 : 1.5	1 : 2.7 : 2.1 : 2.9

2.3 臨界電流の測定

臨界電流の値は、SQUID を使って磁化率測定のスピンループから求めた¹⁰⁾。この方法は、実際に電流を流す方法と比較すると、接触抵抗による過熱の問題や絶縁不良の問題から逃れられる点が有効である。臨界電流 (J_c , 単位 A/cm²) は、Bean の式^{11,12)} を用いた。

$$J_c(H) = 30 M(H)/R \quad (\text{外場と垂直}) \quad (1)$$

$$J_c(H) = 40 M(H)/d \quad (\text{外場と平行}) \quad (2)$$

$$M(H) = \Delta M(H)/2 \quad (3)$$

$\Delta M(H)$ は引加磁場増加時と減少時の差 (emu/cm³)、 R は薄膜試料の平均半径 (cm)、 d は薄膜の厚さ (cm) である。もし、試料が非等方的あるいは不均一ならば、薄膜面と磁界に対して垂直あるいは平行に置くかによって、Bean の式の (1), (2) から求めた J_c の値は、大きく異なる。本実験の場合は、超伝導薄膜は多結晶成長しており、粒と外場の方向はランダムになり、 J_c の異方性は観測されないと予想される。

多結晶である 1223 Tl 薄膜の平行方向の J_c を測定すると、温度 50 K で 1.5×10^6 A/cm² であった¹³⁾。これは、バルクで報告された値より 1000 倍大きい値であった¹⁴⁾。また、 J_c には異方性があり、磁界に対して垂直方向ではバルク並みであるのに対して、平行方向ではそれより 100~1000 倍大きいことがわかった。このことは、何らかの表面でのピンングが薄膜上で生じていることを示唆している。酸化物超伝導薄膜のピンング機構として可能なものを **Table 2** に列挙する。希土類系と非希土類系とで多少事情が異なり、どれが最も主要なピンニン

グセンターであるかは今後の課題である。

3. 金属源同時蒸着法

金属源同時蒸着法では、薄膜の構成元素をそれぞれ独立に蒸発させるため、単一ターゲットを用いるスパッタリング法などに比べ、膜の組成を容易に制御することができる。この利点を生かし、膜の組成を制御して、Tl-O 面が 1 層の Tl-Ca-Ba-Cu-O 薄膜を作製し¹⁵⁾、その特性を評価した。

3.1 作製方法

使用した装置は、RIBER 社製 EVA32 という縦型の MBE 装置で、2 基の E ガンと 3 基の K セルが備えられている。主排気ポンプは、イオンポンプで、さらにターボ分子ポンプが取り付けられている。この装置は、液体窒素シュラウドに窒素を入れた状態で、 3×10^{-8} Pa の到達真空度が得られる。

薄膜は、真空中で金属の Tl(99.99%), Ca(99.5%), Ba(99.9%), Cu(99.99%) を独立に蒸発させて作製した。蒸発量は、それぞれの蒸発源に取り付けられた水晶振動子膜厚計でモニタした。E ガンで加熱される Ca と Ba は、常時蒸発量がモニタされ、それぞれ独立に制御される。K セルで加熱される Tl と Cu は、あらかじめセル温度を設定し、薄膜堆積直前に蒸発量をモニタし作製条件を決定した。K セルの温度は、Tl が 450~570°C、Cu が 1180~1300°C で実験した。

薄膜は、単結晶 SrTiO₃ 基板上に 1~2 μ m 堆積させた。基板加熱は行わず、基板温度は室温に保った。蒸着

Table 2 Possible pinning mechanisms in oxide superconducting thin films.

	Pinnig center	Remarks
Planar defect	Grain boundary	Josephson-like weak links
	Twin boundary	Anisotropy of twin lamellas in the a-b plains
	Stacking fault	Intergrowth of multiphases along the c-axis
	Precipitate	No evidence
Linear defect	Dislocation	Strain inhomogeneity
Point defect	Oxygen vacancy	Disorder at Cu-O chains or planes
	Substitutional impurity	Fluctuation in the number of impurities
Others	Surface	Surface barrier caused by a large penetration depth
	Anisotropy	Random crystallographic grain orientation

Fig. 5 X-ray diffraction pattern of a highly textured $\text{TlCa}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_x$ film with the c -axis oriented normal to the surface.

中の真空度は、 $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ であった。as-depo での薄膜は、真空中で金属光沢をしていた。その後、薄膜を結晶化させ、超伝導相を得るために、赤外線加熱炉の中でアニール処理を施した。薄膜はアルミナ容器の中で、 Tl-Ca-Ba-Cu-O 焼結体と共に、 $880 \sim 930^\circ\text{C}$ 10 分間加熱する。昇温・降温速度は $50 \sim 100^\circ\text{C}/\text{min}$ で行った。

3.2 金属同時蒸着膜の特性

$\text{TlCaBa}_2\text{Cu}_2\text{O}_x$ (1122 相) 薄膜を作製した。この膜の X 線回折パターンを **Fig. 5** に示す。(001) の回折線が強く現れており、膜面に対して垂直に c 軸配向していることがわかる。この回折パターンから、薄膜の c 軸長は $12.6 \text{ \AA}$ と見積ることができ、これは、1122 相の c 軸長に相当する。この薄膜の電気抵抗特性を **Fig. 6(a)** に示す。抵抗は、110 K から減少し、さらに、80 K から大きく減少し、62 K でゼロ抵抗になる。この特性を見ると、110 K 級の相と 80 K 級の相が混在すると考えられる。バルクでの報告と対応させると、80 K 級の相

Fig. 6 Temperature dependence of resistivity for Tl-Ca-Ba-Cu-O films with (a) predominantly 1122 phase and (b) 1223 phase

Fig. 7 X-ray diffraction pattern of a highly textured $\text{TlCa}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ film with the c -axis oriented normal to the surface.

が 1122 相と考えられ、X 線回折パターン結果もこの相が支配的であることを支持している。

次に、Ca と Ba の蒸発量を増やし 1223 相の Tl 薄膜を作製した。この膜の X 線回折パターンを **Fig. 7** に示す。(001) の回折線が強く現れており、膜面に対して垂直に c 軸配向していることがわかる。この回折パターンから見積れる薄膜の c 軸長は $c = 15.8 \text{ \AA}$ と求められ、これは 1223 相の c 軸長に相当する。この膜の電気抵抗特性を **Fig. 6(b)** に示す。抵抗は、110 K から減少し、100 K でゼロ抵抗になる。抵抗異常のようなものはなく、転移幅も比較的狭い。この結果から、この薄膜は 110 K 級の 1223 相と考えられる相が支配的であり、またバルクの結果とも良く一致した。

以上のように 1122 相と 1223 相の Tl 薄膜を作製した。バルクでは Cu-O 面がさらに多い相が存在するが、薄膜でも組成等の作製条件をうまく制御すれば、金属同時蒸着法でこれらの薄膜を作製することが可能であると考えられる。

4. 薄膜の応用

Tl 超伝導薄膜の応用として DC-SQUID を作製した。DC-SQUID パターンは、収束イオンビーム (FIB) を用いたマスクレスエッチングで加工した。用いた Tl 薄膜は、RF スパッタ法で MgO 基板に $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 成長させたものである。

SQUID パターンは FIB ラスタ操作で描いた。液体金属源として Au-Si 合金を用い、 Au^+ イオンは E×B 質量分析器で分離し照射した。プローブ電流は $1 \sim 2 \text{ nA}$ で、ビーム径は約 $1 \mu\text{m}$ であった。エッチングは $1 \times 10^{-8} \text{ Torr}$ の真空度で行い、試料加熱は行わなかった。

エッチングのイオンとして、 Au^+ と $\text{Au}^+ + \text{Si}^+$ のいずれかを選択するかは、希土類薄膜のエッチングのときの

Fig. 8 SQUID output voltage vs magnetic field characteristics of a Tl-Ca-Ba-Cu-O thin film DC-SQUID.

Fig. 9 Temperature dependence of critical current for a Tl-Ca-Ba-Cu-O thin film DC-SQUID.

経験から、 Au^+ を選択した。また、ドーズ量とエッチングの関係を調べた結果、 $10^{16} \sim 10^{18} \text{ ion/cm}^2$ でエッチングレートは直線的に変化していた。これらの結果より DC-SQUID パターンは、80 keV で Au^+ を使い、ドーズ量 $1.0 \times 10^{16} \text{ ion/cm}^2$ の条件で加工した。加工した DC-SQUID は、中央に $50 \times 50 \mu\text{m}$ のループがあり、その両脇に $20 \mu\text{m}$ 幅のマイクロブリッジがある。

SQUID は、ヘリウムガスを用いた閉サイクルの冷凍器で 12 K まで冷却した。SQUID には臨界電流よりわずかに大きな一定のバイアス (I_c) 電流を流した。バイアス電流は冷却温度に依存して $0.1 \sim 5 \mu\text{A}$ の範囲でかえた。Fig. 8 に、磁場に依存する SQUID の出力電圧を示す。低温で冷却するほど明確な出力電圧の変調が見られ、観測の臨界温度は 95 K であった。観測電流の温度依存性を測定したところ、Fig. 9 に示すように、粒状のマイクロブリッジで成り立つ関係式とよく一致した。

$$I_c \propto (1 - T/T_c)^{1.5}$$

このことからジョセフソン接合がマイクロブリッジ内の粒界で形成されていると結論され、量子干渉効果が 95 K まで観測された。

5. 結 言

以上、これまで述べてきたように我々は、スパッタ法にて Tl-O 面 1 層、2 層構造を制御することができ、Tl-O 面 1 層では、1223 単相によるゼロ抵抗 108 K の超伝導特性を得、Tl-O 面 2 層では、ゼロ抵抗 116 K の超伝導特性を得た。この 1223 相の J_c は 50 K にて $1.5 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ であった。金属同時蒸着法においても、Tl-O 面 1 層で基板配向性のよい超伝導薄膜を得た。また、Tl 薄膜を加工し、95 K まで SQUID の動作確認することができ、Tl 系の優れた特性を薄膜においても確認できた。

これらはいずれも高温熱処理が必要不可欠であり、今後超伝導薄膜実用化のためには、低温プロセスの実現が期待される。

文 献

- 1) 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).
- 2) H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano: Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L209 (1988).
- 3) Z. Z. Sheng and A. M. Herman: Nature **332**, 138 (1988).
- 4) M. Nakao, R. Yuasa, M. Nemoto, H. Kuwahara, H. Mukaida and A. Mizukami: Jpn. J. Phys. **27**, L849 (1988).
- 5) H. Kuwahara, M. Nakao and A. Mizukami: Proc. MRS Int. Meeting on Advanced Materials '88, Tokyo, Japan (to be published).
- 6) H. Furukawa, M. Nemoto, M. Nakao and A. Mizukami: Proc. MRS Int. Meeting on Advanced Materials '88, Tokyo, Japan (to be published).
- 7) R. Yuasa, M. Nakao, S. Fujiwara, K. Kaneda, S. Suzuki and A. Mizukami: Ext. Abs. FED HiTcSc-ED WORKSHOP, 245 (1988).
- 8) R. Beyers, S. S. P. Parkin, V. Y. Lee, A. I. Nazzari, R. Savoy, G. Gorman, T. C. Huang, and S. La Placa: Appl. Phys. Lett. **53**, 432 (1988).
- 9) R. Sugise, M. Hirabayashi, N. Terada, M. Jo, T. Shimomura and H. Ihara: Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L1709 (1988).
- 10) M. Nakao: Proc. Int. Symp. on Superconductivity '88, Nagoya, Japan, p. 685.
- 11) C. P. Bean: Phys. Rev. Lett. **8**, 250 (1962).
- 12) W. A. Figt, M. R. Beasley, J. Silcox and W. W.

- Webb: Phys. Rev. **136**, A 335 (1988).
- 13) M. Nemoto, H. Kuwahara, K. Kawaguchi, Y. Matsuta and M. Nakao: Proc. Int. Symp. on Superconductivity '88, Nagoya, Japan, p. 605.
- 14) K. Takahashi, M. Nakao, D. R. Dietderich, H. Kumakura and K. Togano: Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L 1457 (1988).
- 15) T. C. Huang, W. Y. Lee, V. Y. Lee and R. Karimi: Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L 1498 (1988).
- 16) S. S. P. Parkin, V. Y. Lee, A. I. Nazzal, R. Savoy, T. C. Huang, G. Gorman and R. Beyers: Phys. Rev. B **38**, 6531 (1988).
- 17) G. Abraham: J. Low Temp. Phys. **32**, 853 (1978).