堆積部位に磁場を印加しつつ堆積した高周波マグネトロンスパッタ法による

 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ 超伝導薄膜の作製*大西 隆洋*¹・斎藤 賢治*¹・尾内由香里*¹・藤原 直樹*¹・岸田 悟*¹Preparation of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ Superconducting Thin Films by RF Magnetron Sputtering Under External Magnetic Field

Takahiro ONISHI*, Kenji SAITOU, Yukari OUCHI, Naoki FUJIWARA and Satoru KISHIDA

Department of Electrical and Electric Engineering, Tottori University, 4-101, Koyama-Minami, Tottori 680-8552, Japan

(Received October 28, 2004, Accepted January 8, 2005)

We deposited $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ (Bi-based) superconducting thin films by the RF magnetron sputtering under external magnetic field of about 1 T. The as-deposited films were Bi-2223 single-phase, and their T_c was about 70 K without any in-situ or ex-situ annealing process. Therefore, this method is thought to be useful for obtaining the Bi-based films with high T_c .

1. はじめに

超伝導体はジョセフソン効果、磁束の量子化、ゼロ抵抗などの基本的な性質を持っている。そのため超伝導薄膜は、高速、低消費電力スイッチング素子、超高感度磁気センサーである超伝導量子干渉計 (SQUID)、高周波フィルターなどに応用される。

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ (Bi 系) 高温超伝導体は、高い超伝導転移温度 (T_c)、加工の容易さ、化学的に安定であるなどの性質を持っており、超伝導デバイスとしての応用が期待されている。銅酸化物高温超伝導体の母物質はモット絶縁体であり、反強磁性的な性質を示すが、酸素を導入したり、構成物質に価数の違う元素を注入することで Cu 原子の価数を制御し、超伝導現象を発現させることができる。 T_c はこれらのドーピング量に依存することが知られている。また、 CuO_2 面の数により T_c が変化することが明らかになっており、Bi 系超伝導の場合、 CuO_2 面が 3 枚の $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Bi-2223) が最も高い T_c (約 110 K) を持つ。

以上に述べたように銅酸化物高温超伝導では、酸素のドーピング量が超伝導性を決定する。超伝導状態では銅は +2 価であるため、強酸化雰囲気中で合成を行わなければならない。スパッタ法は比較的高い酸素分圧下での堆積が可能であり、チャンパー内では酸素プラズマが励起されているため、活性酸素を供給できる。ほぼターゲット組成で堆積するため、薄膜の組成の制御も容易であり、簡便であるため低コストで高温超伝導薄膜の作製に適している。

近年、磁場印加下での磁性膜の堆積¹⁾や磁場下での超伝導薄膜の成長²⁾が報告されている。そこで我々は磁場印加した高周波マグネトロンスパッタ法による Bi 系薄膜の堆積について報告してきた³⁾。本研究では、様々な強度の磁場下で Bi-2223 超伝導薄膜を堆積し、磁場印加が薄膜の T_c に与える影響を調べた。

2. 実験方法

Fig. 1 に今回我々が用いた高周波マグネトロンスパッタ装置の外観を示す。基板と同じ高さで、チャンパー外 (Fig. 1(a), (b)) もしくは内 (Fig. 1(c), (d)) に 1 T の磁石を配置し薄膜を堆積した。また、磁場強度を高めるため、磁石を対向に配置した場合の薄膜の堆積も試みた。チャンパー内はプラズマの放射熱により室温よりも高くなるため、磁石冷却用ホルダーを設計し、窒素ガスを流して冷却した。磁石と基板の距離はそれぞれ、チャンパー内では 5 cm、チャンパー外では 19 cm である。ターゲットと基板は再スパッタリングを抑制するために off-axis で配置した。スパッタガスには He と O_2 を用いた ($\text{He} : \text{O}_2 = 4 : 1$)。これは He の準安定粒子が O_2 をイオン化できるペニング効果を利用して、 O_2^+ を効率よく発生させ、それらでターゲットをスパッタする⁴⁾。

成膜方法は以下の通りである。Bi : Sr : Ca : Cu = 3 : 2 : 2 : 3 となるよう Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , CuO 粉末を計量・混合し、プレス機でペレット状にした。これを大気中で 730°C の温度で 24 時間仮焼成した後、粉碎して粉末ターゲットとして用いた。次に、磁場印加型高周波マグネトロンスパッタ

Fig. 1 Configuration of magnet. (a), (b) outside chamber. (c), (d) inside chamber.

* 平成16年10月 第45回真空に関する連合講演会で発表

*¹ 鳥取大学工学研究科電気電子工学専攻 (〒680-8552 鳥取県鳥取市湖山町南 4-101)

Table 1 Preparation condition

Target composition	Bi:Sr:Ca:Cu=3:2:2:3
Substrate Temperature (T_{sub})	680~740°C
Sputtering gas	He + O ₂ (He:O ₂ =4:1)
Total gas pressure	100 mTorr (13.3 Pa)
RF power	150 W
Sputtering time	2 h
Substrate	Polished MgO (100)

装置で Bi 系超伝導薄膜を成膜した。Table 1 に各作製条件を示す。

薄膜の特性は、結晶性を X 線回折 (XRD), T_c を 4 端子法による抵抗-温度 (R - T) 特性, 臨界電流密度 (J_c) を電流-電圧 (I - V) 特性, 組成を電子線プローブ微小分析 (EPMA), 膜厚及び表面形態を走査型電子顕微鏡 (SEM) により評価された。

3. 結果と検討

Fig. 2 に磁石をチャンバー外 (Fig. 1(a), (b)) に配置して作製した薄膜の XRD パターンを示す。図より, Bi-2223 超伝導体による (0010), (0012), (0014) 面による XRD ピークが観測された。このことは, Bi-2223 薄膜が 700°C, 740°C の基板温度で作製されたことを示している。基板温度 720°C で作製した薄膜では, 他の不純物相によるとと思われる XRD ピークも観測されダブルピークとなった。

Fig. 3 に作製した Bi-2223 単相薄膜の R - T 特性を示す。基板温度 740°C で堆積した薄膜は, 堆積したままで約 40 K, 基板温度 700°C では約 70 K でゼロ抵抗を示した。図には示さないが, EPMA による組成分析はこれらの薄膜の組成がほとんど同じであることを示した。磁場を印加せず堆積した薄膜では堆積したままでゼロ抵抗を示すことは今までに無かった。このことは, 磁場印加により薄膜の酸化が促進され, 最適ドーピングに近づくことを示しているかもしれない。

図には示さないが, 基板温度 700°C で作製した薄膜の I - V 特性により臨界電流 (I_c) は約 500 mA であることが分かった。作製した薄膜の大きさは $10 \times 10 \text{ mm}^2$ であり, SEM より膜厚が $0.5 \mu\text{m}$ であることから J_c は $1.0 \times 10^4 [\text{A}/\text{cm}^2]$ (at 65 K) であると分かった。

続いて, 磁石をチャンバー内 (Fig. 1(c), (d)) の基板後部のみに磁石) に配置して薄膜を作製した。図には示さないが, XRD パターンより, 基板温度 680°C, 700°C, 720°C の時, Bi-2223 相の薄膜が作製されることが分かった。

Fig. 4 に作製した薄膜の R - T 特性を示す。基板温度 700°C, 720°C では, 約 40 K でゼロ抵抗を示したが, 基板温度 680°C では測定した範囲 ($T > 20 \text{ K}$) ではゼロ抵抗を示さなかった。

さらに磁場強度を高めるため, 磁石をチャンバー内に対向に配置して (Fig. 1(c), (d)) 薄膜を作製した。図には示さないが XRD パターンにより, 基板温度 700°C の時のみ Bi-

Fig. 2 XRD patterns of as-deposited films (outside chamber). **Fig. 3** R - T characteristics of films deposited at 700 and 740°C (outside chamber). **Fig. 4** R - T characteristics of films deposited at 680, 700 and 720°C (inside chamber).

2223 単相の薄膜が作製されたことが分かった。作製した薄膜の R - T 特性により T_c は約 40 K であり, 印加磁場が強くなったにもかかわらず, 薄膜の T_c は上がらなかった。

Fig. 5 に印加磁場に対する T_c を示す。図のように磁石を配置しない場合, ゼロ抵抗を示さず, チャンバー外に磁石を配置し, 作製した薄膜が最も高い約 70 K で T_c を示した。これらのことから, 薄膜堆積中の印加磁場は最適値が存在することがわかった。高い T_c を得るための最適な磁場下では構成元素である Bi, Sr, Ca, Cu, O, 特に酸素分子イオンがローレンツ力により基板表面にあるいは基板前面に集中するような力を受けるかもしれない。

Fig. 5 T_c of as-deposited films under various magnetic field.

4. 結 論

堆積時に磁場を印加した高周波マグネトロンスパッタ法で

作製した Bi 系超伝導薄膜はいかなるアニール処理をしなくともゼロ抵抗を示す Bi-2223 单相の薄膜 (T_c = 約 70 K) が得られた。堆積時に磁場を印加しない場合はゼロ抵抗を示さない。これは磁場印加により効果的に薄膜を酸化できることを示している。この方法はより高い T_c を持つ Bi 系超伝導薄膜の作製に有効である。

〔文 献〕

- 1) K. Kawabata, T. Tanaka, A. Kitabatake, K. Yamada, Y. Mikami, H. Kajioka and K. Toiyama: J. Vac. Sci. Technol., **A 19** (2001) 1438-1441.
- 2) Y. Ma, K. Watanabe, S. Awaji and M. Motokawa: J. Cryst. Growth, **233** (2001) 483-489.
- 3) 藤原直樹, 大西隆洋, 葛原宏治, 岸田 悟: 真空, **47** No. 3 (2004) 102-104.
- 4) 原田寛治, 松岡 長, 岸田 悟, 徳高平蔵, 藤村喜久朗, 圓山敬史: 真空, **38** (1995) 513.