RF スパッタ法による $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ 超伝導 薄膜の作製*

鈴木 実**・村上 敏明**・稲村 隆弘**

(昭和55年10月13日 受理)

Preparation of Superconducting $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ Thin Films by RF Sputtering

Minoru SUZUKI, Toshiaki MURAKAMI and Takahiro INAMURA

(Ibaraki Electrical Communication Laboratory,

Nippon Telegraph and Telephone Public Corporation, 162 Tokai, Ibaraki, 319-11)

(Received October 13, 1980)

Superconducting $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ thin films were successfully prepared by RF diode sputtering with a relatively high deposition rate of 50–120 Å/min and subsequent heat treatments above 500°C. Their superconducting transition onsets are about 8K. Crystalline films were deposited even at low substrate temperature of about 100°C, and they had a strong tendency to grow with the orientation (200) of the cubic perovskite structure.

It was found that high oxygen partial pressure during discharge is a requisite factor for the preparation of $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ thin films. When oxygen partial pressure is higher, the annealed films have the lower resistivities, the higher superconducting transition temperature and the sharper transitions.

1. ま え が き

我々が薄膜化の対象として取りあげた $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ は1975年に A. W. Sleight ら¹⁾ によって発見された酸化物超伝導物質で BaPbO_3 ^{2,3)} と BaBiO_3 ^{1,4)} の固溶体でペロブスカイト形結晶構造を有し、 $0.05 < x < 0.3$ の組成範囲で超伝導を示す。 $x \cong 0.3$ で超伝導転移温度 T_c は約13K である。この物質の作製はセラミック技術によって従来為されて来た。

$\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ は非常に安定な物質であり、酸化物であるため酸化性雰囲気にも強い。そのためジョセフソン素子や将来のジョセフソンコンピュータの周辺部品等に応用すれば安定な素子や部品の得られる可能性がある。当然、 $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ は薄膜化されねばならないが、その薄膜には、(1)超伝導特性および電気的特性がバルクのそれ

らに近いこと、(2)ジョセフソン素子作製の立場から微細パターンに耐える程度の均質さ、平坦性を備えていること、が要求される。我々はRFスパッタ法によりこのような $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ の薄膜化を試みた。

ペロブスカイト形結晶構造を有する物質のRFスパッタ法による薄膜化は BaTiO_3 ⁵⁾、PZT⁶⁾、PLZT^{7,8)} の強誘電体材料でなされているが、同じ結晶構造を有する $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ の薄膜化は材料の新しさにも依るが殆んどなされていない。最初に薄膜化を手掛けた L. R. Gilbert らの報告⁹⁾ にもあるように、この材料の薄膜化はかなり難しく、通常の条件では膜は一様に堆積せず、かつ表面は3~20 μm 大の穴で覆われてしまう。結局、非常に極端な条件(雰囲気圧力 15×10^{-2} Torr, 印加電圧 200 V)でのみ一様な堆積が可能で、堆積速度は10~20 Å/min と非常に遅くかつ得られた膜は非晶質であると報告している。我々は BaPbO_3 が BaCO_3 と PbO から反応生成する際、酸素雰囲気中で反応が加速される²⁾ ことに着目し、スパッタ中の雰囲気中の酸素分圧を制御すること

* 昭和55年4月1日第27回応用物理学関係連合講演会で講演。内容の一部を速報として Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 19 No. 5 (1980) に発表。

** 日本電信電話公社 茨城電気通信研究所(茨城県那珂郡東海村 162)

Fig. 1 Target electrode configuration with a shield ring.

を試み、その結果、良好な薄膜を得ることが出来た。ここでは $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ 超伝導膜の作製方法および得られた薄膜の性質について述べる。

2. 薄膜の作製

2.1 ターゲット

以下に述べる方法でターゲットを得た。まず、 BaCO_3 、 PbO_2 および Bi_2O_3 粉末（いずれも関東化学製特級試薬）を、組成が $\text{BaPb}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{O}_3$ となるように秤量する。ただし、昇温して反応させる際若干の PbO 、 Bi_2O_3 が蒸発するため、補償の意味で PbO_2 、 Bi_2O_3 を4モル%過剰に調合した。秤量した試薬はイオン交換蒸留水を用いポットミルで約4時間湿式混合した。これを乾燥後、酸素フロー中（1 l/min）で800℃、2時間反応させる。反応生成物を粉碎しターゲット状に成型後、酸素フロー中（1 l/min）、880℃で焼結しターゲットを得た。手持の金型が最大60φであり、出来上がったターゲットは約55 mmφで、スパッタ装置の電極80 mmφよりも小さく、そのため露出した部分は Fig. 1 に示すようにシールドを施した。

セラミック材によるターゲット以外に粉末ターゲットからのスパッタも試みた。粉末は前述の反応生成物を粉碎したものを使用し、これを80φのアルミニウム皿に盛り、上から加圧して平面を出しターゲットとした。

セラミックターゲットおよび粉末ターゲットいずれの場合もターゲットの冷却を良くするためにターゲットと電極を In-Ga 合金または真空グリースで接着し熱伝導を良くすることを心掛けた。

2.2 スパッタリング

使用したスパッタ装置は日電バリアン社の SPF-210A という研究用の小形機で電極径80 mmφ、高周波出力最大300Wである。ターゲット径が約55 mmφと電極の径よりも小さいので電極とチェンパ間の静電容量が減る。そのためマッチングボックス内のコイルのインダクタンスを調節し、雰囲気圧力の広い範囲にわたって整合がとれるように配慮した。その他の改善は施していない。

Table 1 Typical sputtering condition.

anode voltage	1.6 kV or less
anode current	~100 mA
atmosphere	Ar-O ₂ (50%) mixed atmosphere
atmosphere pressure	6~8×10 ⁻² Torr
substrate temperature	60~140℃
substrate	fused quartz, microsheet (Corning ~ 0211), Si wafer etc.
deposition rate	60~70 Å/min

スパッタはターゲットを下に基板を上にして行った。これは基板にゴミをつけないために必要な配慮である。

基板にはマイクロシート（コーニング#0211）および石英ガラスを使用した。基板の洗浄には中性洗剤その後アセトン、エチルアルコールまたはイオン交換蒸留水による沸騰洗浄と超音波洗浄を数回繰り返し施した。基板はアルミニウム製の基板ホルダで対向電極に取り付けられ、真空中で200~300℃、1時間以上基板ベーキングを施し基板表面の H₂O分子を除去した。真空度は10⁻⁸Torr台に到達するが薄膜にする材料が酸化物であることを考えて必ずしもそこまで達しない場合でもスパッタを開始した。粉末ターゲットを使用した場合には粉末へのガスの吸着が多く真空度は1桁以上悪くなった。

スパッタ雰囲気はアルゴン酸素の混合ガスを使用した。用意した混合ガスは酸素の割合が0, 10, 30, 50, 80%である。スパッタ時間は平均90分で、スパッタ中の圧力と電圧が一定になる様に監視した。代表的なスパッタ条件を Table 1 にまとめて示す。

2.3 堆積速度

スパッタ薄膜の膜厚の測定には干渉顕微鏡またはプロファイロメータ（SLOAN 社 DEKTAK）を用いた。いずれの場合も試料としてはレジストを使用して薄膜の半分を希塩酸でエッチしたものを用意し、得られた段差の部分測定した。得られた薄膜の膜厚は4000Å~14000Åであった。

Fig. 2 (b)に堆積速度のスパッタ雰囲気圧力依存性を示す。パラメータとして Ar-O₂ 混合雰囲気中の酸素の割合を変えてあるが、いずれの場合においても堆積速度は雰囲気圧力が高くなると減少する。これは Kellerら¹⁰⁾によって得られたスパッタイールド及び堆積速度の雰囲気圧力依存性と同じ結果である。即ち、グロー放電中のダークスペースで加速された Ar イオンは雰囲気圧力が高い場合、他の粒子によって散乱され、ターゲットへの入射エネルギーが減少してしまうからである。

Fig. 2 Deposition rates (a) when a powder target is used, (b) when atmosphere pressure is varied, (c) when RF power is varied.

もう一つの特徴は混合雰囲気中の酸素の割合が大きくなると堆積速度が減少することである。これは酸素イオンのスパッタイールドが Ar イオンのスパッタイールドよりも小さいからである¹¹⁾。

粉末ターゲットの場合にも堆積速度は減少する。これを Fig. 2(a) に示す。これは一般にそうであるが、粉末ターゲットの場合にはスパッタイールド、したがって堆積速度が減少するためである。雰囲気圧力及び印加電圧依存性はセラミックターゲットの場合と同様である。

Ar-O₂ 混合雰囲気中で Ar の割合が大きくなると堆積速度は大きくなるが、Ar-10%O₂ 雰囲気ではスパッタ時圧力が 4×10^{-2} Torr 以下になると、薄膜の表面にはくもりがみられるようになる。Fig. 2(b) の Ar-10%O₂ 雰囲気の圧力の低い場合 ($1 \sim 2 \times 10^{-2}$ Torr) の堆積速度の落ちこみからも推察されるように、これは基板に飛来した粒子が、基板から再放出し、その結果、微小な凹凸が生じ薄膜表面が荒れたためと考えられる。

Fig. 2(c) にターゲットに加わった高周波電力と堆積速度の関係を示す。高周波印加電圧を一定にし雰囲気圧力を減少させると陽極電流が増加し、ターゲットに加わる高周波電力が増加する。そのような場合において、高周波電力を増加してゆくと堆積速度は飽和する傾向がみられる。同じ高周波電力においても Ar の割合が大きいかつ高周波電力が 4 W/cm^2 以上になると、resputter効果のため堆積速度は減少してしまう。

3. スパッタ薄膜の性質

3.1 薄膜の結晶構造

基板は水冷されているが、スパッタ開始とともに基板温度は上昇し、加わる高周波電力にも依存するが、 $60 \sim 140^\circ\text{C}$ になる。多くの試料はこの基板温度で作られた。

主として混合雰囲気中の酸素の割合及びスパッタ雰囲気圧力を種々変えて作製した $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ 薄膜の X 線回折図形を Fig. 3 に示す。スパッタ条件を適当に選ぶことにより、基板温度が 100°C 程度においても、薄膜はペロブスカイト構造に結晶化することがわかった。Fig. 3 (a) は Ar-49%O₂ 雰囲気の場合、(b) は Ar-10%O₂ の場合で、いずれの場合も雰囲気圧力が小さい場合には結晶化がみられるものの結晶性は良くない。雰囲気圧力を増してゆくと結晶性は良くなると同時に、立方晶ペロブスカイト構造の (200) ピークが大きくなり、(100) 面が配向して成長する傾向がみられる。この傾向は、Ar-49%O₂ 雰囲気中で 6×10^{-2} Torr, Ar-10%O₂ 雰囲気では 8×10^{-2} Torr の圧力まで増加し続け、それより高い圧力では再び結晶性が悪くなってしまうか、非晶質膜になってしまう。これは高い雰囲気圧力のため、堆積速度が減少したこと及び基板に到達する粒子のエネルギーが散乱により減少したことによると考えられる。

また、(100) 面の強い配向を示す圧力は Ar-10%O₂ 雰囲気の方が Ar-49%O₂ 雰囲気よりも高いが、このことは雰囲気中の酸素分圧が大きいことが $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ 薄膜

Fig. 3 X-ray ($\text{Cu K}\alpha$) diffraction patterns for the films sputtered from $\text{BaPb}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{O}_3$ under various pressures: (a) in $\text{Ar-49}\%\text{O}_2$ atmosphere (b) $\text{Ar-10}\%\text{O}_2$ atmosphere.

の成長に効果的であることを示し、かつ、堆積速度及び粒子の基板入射エネルギーの適当な大きさが必要であることから、最適スパッタ条件が存在することが言える。

ガラス基板には(100)面が配向するが、 $\text{Si}(100)$ 面基板に同一条件でスパッタした場合には(200)ピークと同時に(222)ピークも顕著に大きくなり、(111)面の配向即ちエピタキシャル成長の可能性を持つこともうかがわせる。また、この傾向を促進するために高い基板温度も試みたが 200°C 以上になると(222)ピークは逆に減少し、(200)ピークのみが大きく残ったが、これは Ar-O_2 混合雰囲気中で Si 基板の表面が酸化されて SiO_2 で覆われてその結果、ガラス基板と同じ効果になってしまったためと考えられる。

As-sputtered 膜の格子定数はバルクよりも2~3%大きい。基板温度が高い場合には格子定数の伸びは小さくなるがしかし、 400°C の基板温度でもバルクのそれには達しなかった。

3.2 薄膜の電気的性質

As-sputtered の $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ 薄膜は半導体である。室温から 400°C の間の温度領域における電気伝導度の活性化エネルギーは約 0.13eV である。薄膜の色は結晶性の場合には濃褐色、非晶質の場合は黄色である。

$\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ のスパッタ薄膜で特徴的なことは as-sputtered 薄膜の抵抗率がスパッタ条件によって著しく異なることである。 $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ の結晶性薄膜の得られる範囲内で抵抗率は雰囲気圧力が増加すると急激に減

Fig. 4 Resistivities of the as-sputtered films deposited under various pressures of Ar-O_2 mixed atmosphere.

少する。さらに Ar-O_2 混合雰囲気中の酸素の割合を大きくしても同じ傾向があり、酸素分圧の大きいことが、 $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ 薄膜の作製に重要な要因であることがわかった。この様子を **Fig. 4** に示す。

ただし、スパッタ雰囲気圧力を限度以上に高くしてゆくと薄膜は非晶質となり抵抗率は $10^6\Omega\text{cm}$ 以上となって

Fig. 5 Temperature dependence of the as-sputtered film (1.6 kV, 4×10^{-2} Torr, in Ar-49% O_2 atmosphere).

しまう。

3.3 熱処理及び起伝導

スパッタして得られた薄膜が結晶性の $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ 薄膜であり、かつ抵抗率が小さくともそのままでは半導体で超伝導には転移しない。この薄膜を500~550°Cで約12時間空气中で熱処理すると超伝導を示すようになる。

Fig. 5 に as-sputtered $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ 薄膜の抵抗率の温度特性を示す。試料は 1.6 kV, 4×10^{-2} Torr, Ar-49% O_2 雰囲気中でスパッタしたもので、室温以上で活性化エネルギー 0.13 eV の半導体である。400°C以上になると抵抗率は急激に減少する。これは熱処理効果によるもので、500°C付近で顕著になる。400°C以上の温度で薄膜が経験すると抵抗率は温度を下げて元に戻らず半金属的またはエネルギーギャップの非常に小さい半導体的な特性を示すようになる。

熱処理によって格子定数も変化する。As-sputtered 薄膜は結晶化していても、バルクの格子定数よりは、2~3%格子定数が伸びている。熱処理後は格子定数は殆んどバルクのそれに近い値を示すようになる。**Fig. 6** に熱処理前及び熱処理後の格子定数を示す。熱処理温度は510°C、12時間である。熱処理温度がこれよりも低い場合、格子定数は小さくなるがバルクのそれよりは幾分か大きい値にとどまり、しかも超伝導は示さなかった。

Ar-49% O_2 雰囲気中で種々の圧力の下にスパッタして得られた薄膜に510°C、12時間空气中で熱処理を施し

Fig. 6 Lattice constants for the films sputtered under various pressures of Ar- O_2 mixed atmosphere and those of the annealed ones.

Fig. 7 Temperature dependence of the resistivities for the films sputtered from $BaPb_{0.7}Bi_{0.3}O_3$ annealed at 510°C for 12 hours. Anode voltage is 1.6 kV except for (4).

た場合の抵抗率温度特性及び超伝導への転移の様子を**Fig. 7**に示す。抵抗率の測定は直流四端子法、温度はゲルマニウム温度計（サイエンティフィック・インストルメント社）により決定した。スパッタ時圧力の高いほうが熱処理後の抵抗率も低く、超伝導転移温度 T_c も高く、かつ転移温度幅も小さいことがわかる。**Fig. 7** と比

Fig. 8 Temperature dependence of the resistivities for the annealed films sputtered from $\text{BaPb}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{O}_3$. Annealing condition was 510°C for 12 hours.

較対照すればこの傾向はスパッタ直後の薄膜の傾向をそのまま持続しており、超伝導の特性はスパッタ条件に大きく左右されることがわかる。即ち、スパッタ雰囲気圧力が低い場合には熱処理後も薄膜は半導体的な電気伝導特性を示し、超伝導転移幅も大きくなる。

Fig. 8 は $\text{Ar}-10\%\text{O}_2$ 雰囲気中でスパッタした薄膜を 510°C 、12時間熱処理した場合の薄膜の抵抗率温度依存性を示す。Fig. 7 と比較すると、半導体的な傾向が更に著しくなり、かつ抵抗率そのものも大きくなっていることがわかる。Fig. 7 及び Fig. 8 の特性の違いはスパッタ雰囲気中の酸素の割合からきており、 $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ スパッタ薄膜の電気的特性にはスパッタ時の酸素分圧が極めて重要な要因を占めていることが結論される。

$\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ の電気伝導は Pb 6s 伝導帯と O 2p 価電子帯の縮退による金属伝導として特徴づけられる。そのため Pb^{4+} イオンと O^{2-} イオンの多寡がこの物質の電気伝導を大きく支配していると考えられ、このことは $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ スパッタ薄膜においてもあてはまる。酸素分圧がスパッタ薄膜の電気的性質に及ぼす効果については次節でも言及するが、一つには Pb^{4+} を膜中に多く取り込むこと、もう一つには膜中の酸素欠陥の量が減ることがあげられる。

なお、ターゲットとして $\text{BaPb}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{O}_3$ 以外にも $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$ の組成のターゲットも使用したが得られた結果はほぼ同じ特性であった。

3.4 組成分析

スパッタ薄膜の組成分析は蛍光X線分析 (XFA) によって行った。オージェ電子分光分析による組成分析も試みたが、Pb および Bi の感度が低く、かつ Pb と Bi の区別が困難であるため重い元素の分析に感度のある XFA の方が効果的であった。組成分析には検量線が必要であるが、検量線作製用には以下のような試料を用いた。

BaCO_3 、 PbO_2 、 Bi_2O_3 各粉末を所定の組成に秤量、混合し、これをポリビニルアルコール溶液をバインダにしてプレス成形する。これを試料数点に対し用意し、それらの二次X線 ($\text{PbL}\alpha_1$ 、 $\text{BiL}\alpha_1$ 、 $\text{BaL}\alpha_1$) 強度比を測定して検量線とした。**Fig. 9** にその分析結果を示す。Fig. 9(a) は Pb/Ba のスパッタ雰囲気圧力依存性を示している。Pb および Bi の量は化学量論比よりも下回り、極端な場合には2分の1以下になる。スパッタ条件を種々変えてもこの傾向は変わらず、Pb および Bi の欠乏は $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ スパッタ薄膜の1つの特徴である。Pb および Bi の欠乏量は雰囲気圧力が高くなると減少する傾向を示し

Fig. 9 Compositions from XFA for the films sputtered under various pressures of $\text{Ar}-49\%\text{O}_2$ mixed atmosphere. (a) Pb/Ba, (b) Bi/(Pb + Bi). $\circ$: as-sputtered, $\bullet$: annealed at 510°C for 12 hr.

Fig. 10 Compositions from XFA for the films sputtered under various pressures of Ar-10% O_2 mixed atmosphere. (a) Pb/Ba, (b) Bi/(Pb + Bi). $\circ$: as-sputtered, $\bullet$: annealed at 510°C for 12 h.

た。Fig. 10(a)には Ar-10% O_2 雰囲気における組成と雰囲気圧力の関係を示す。Ar-49% O_2 雰囲気と比較して圧力依存性は小さくなる。これは雰囲気中の酸素の割合の違いによるものと考えられる。また、510°C、12時間程度の熱処理では、as-sputtered の組成と熱処理後の組成とにほとんど変化のないことがわかった。Fig. 10(b)に Bi/(Pb+Bi) 比を示す。薄膜においては、Biはターゲット組成よりも約5%程度多くなることがわかった。

4. 考 察

4.1 スパッタ条件の薄膜組成に及ぼす影響

高周波スパッタにおいてターゲット即ち陰極は放電開始直後に自動的に負バイアス状態になり、この直流自己バイアス電圧は高周波印加電圧にほぼ等しく陰極暗部（ダークスペース）に集中する。 $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ のスパッタではこの負バイアス電圧が組成に強く影響してくると思われる。主としてアルゴンイオンによってスパッタされてターゲットから飛び出す粒子はターゲット物質の種類によって異なり一意的には決定できないが、多数個の原子からなる粒子は殆んど存在せず、単原子または2~3個の原子から構成される粒子と考えられ¹³⁾、中性およびイオン化しているものの両者が存在する。 $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ はイオン結合性の物質であり、これからスパッタされた粒子においてイオン化している場合は主として Pb^{4+} と Bi^{3+} (5+) を含む粒子であって、 PbO_2 や Bi_2O_3 が低い分解温度を有することを念頭に入ると、容易に O^{2-} を解離し易く、そのため、イオン性粒子の殆んどは Pb^{4+} 、 Bi^{5+} を取り込んでいると考えられる。これらの正イオンの粒子は、負に自己バイアスされたターゲットの

静電界（ダークスペース部分）に抗しきれる運動エネルギーを持つ場合のみに、基板に到達することが可能で、それ以外の低い運動エネルギーを持つ場合には基板に到達できず、ターゲットに引き戻されるか、或いはその周囲に付着することになる。事実、 $\text{BaPb}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{O}_3$ ターゲットを用いてスパッタを数10回繰り返した後は、Fig. 1のターゲット電極においてシールドされた部分に赤褐色のPbまたはBi酸化物と思われる物質が厚く堆積していたが、このことは上の議論を裏付けている。このようにスパッタされた粒子が正にイオン化している場合にはターゲット電極の負バイアスのために、基板に到達しにくく、組成ずれの大きな原因になる。Biイオンの場合 Bi^{3+} 、 Bi^{5+} 両方存在するが Bi^{5+} イオンの方が正イオン粒子を形成し易く (Bi_2O_3 の方が低温で分解する)、一方 Bi^{3+} イオンの方は酸素を解離しにくいので基板まで到達する確率は大きく、 Pb^{4+} と比較すれば薄膜中においては若干Biの割合が多くなることが結論され、実験結果と一致する。以上の議論から、スパッタ法による $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ 薄膜の作製においては高周波印加電圧が低い場合の方がPbおよびBiの欠乏を小さくし、化学量論的に近い薄膜を得るのに効果的であることがわかる。

Ar- O_2 混合雰囲気を使用することは一種の反応スパッタリングであり、スパッタされた粒子の一部は基板に飛来するまでにプラズマ中で酸素と反応結合する。そのためスパッタされた粒子のうち Pb^{4+} または Bi^{5+} を含むイオン性粒子は酸素と反応して中性粒子となりダークスペース部の静電界を通り抜け基板に到達する確率が増え、Pb欠乏を補うのに効果がある。その結果、Fig. 9(a)、Fig. 10(a)のように組成の酸素分圧依存性が現われてくると考えられる。このように、酸素分圧は膜中に多

く Pb^{4+} を取り込むことになるが、これは $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ 薄膜の結晶化には極めて重要であって、Fig. 3 におけるように、酸素分圧が大きくなる程結晶性の良い膜が得られるのはこの効果によると考えられる。

Pb および Bi の欠乏の理由としてはそれぞれの酸化物の蒸気圧の高さもあげられ、基板に飛来した粒子が再放出することが考えられる。さらにこの効果は基板温度が高い場合に著しいと考えられる。これらの効果が相互に作用し合い組成のずれが生じていると考えられる。

4.2 $BaBb_{1-x}Bi_xO_3$ 薄膜の構造と超伝導

通常のスパッタ条件で得られた $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ 薄膜は Pb および Bi が不足しており、Pb と Bi イオンの原子空孔の多いペロブスカイト構造をしていると考えられる。さらに過剰の Ba イオンは BaO や BaO_2 あるいはそれらの水酸化物として結晶粒の粒界に存在していると考えられる。このことは Pb 欠乏の特に多い薄膜（例えば $Ar-10\%O_2$ 雰囲気下や、低雰囲気圧力で作製した薄膜）の熱処理後の X 線回折によって確認され、いくつかの other phase の存在がみられた。一方、Pb, Bi 欠乏が比較的少ない薄膜の場合には熱処理後も X 線回折による other phase は殆んどみられなかった。このような薄膜は抵抗率が小さく、 T_c が高くかつ転移幅の小さい超伝導特性を示し、比較的欠陥の少ない、ペロブスカイト構造を有していると考えられる。ただし、バルクに比較すると、薄膜の T_c は低く、抵抗率も大きく、酸素欠陥あるいは B サイトイオンの欠陥などがバルクよりも多いと考えられる。

熱処理前の薄膜は半導体であり格子定数もバルクのそれよりも 2 ~ 3 % 伸びている。これを熱処理すると格子定数が減少すると共に、半導体のバンドギャップも減少し、遂には伝導帯と価電子帯が縮退し半金属になる。スパッタ中の酸素分圧が高い場合、500℃ 以上 12 時間の熱処理で半金属化するが、熱処理温度が 500℃ 以下の場合、エネルギーギャップは非常に小さくなるが (0.1 eV 以下) バンド縮退は起きず半導体のままである。スパッタ時の酸素分圧が少ない場合にも熱処理後に半導体的な傾向を示すが (Fig. 8 参照)、これは伝導帯に寄与する Pb^{4+} イオンの欠陥のために縮退が完全ではないためと考えられる。

スパッタ時酸素分圧が低い場合には、超伝導への転移幅が広い。これは薄膜の均一性が十分ではないためと考えられる。即ち、 $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ で T_c は x に依存し、 $x \cong 0.3$ で最高になるが、薄膜中で組成が不均一の場合、 x が分布し、転移幅の広い特性になると考えられる。また組成の不均一さは過剰の Ba イオンが酸化物等として結晶粒界等にしみ出して来る過程で生ずることが予想され

る。

5. あとがき

RF 二極スパッタ法により、超伝導 $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ の薄膜化を達成した。薄膜の電気的性質および超伝導特性はスパッタリング条件、特にスパッタ時の酸素分圧に大きく依存することを明らかにした。以下にその特徴および結果をまとめる。

(1) アルゴン酸素混合雰囲気中でスパッタすることにより、100℃ 程度の低基板温度でも結晶性の $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ 薄膜が得られる。

(2) 雰囲気圧力の一定の範囲内で薄膜は (100) 面の配向性を示す。

(3) 薄膜の抵抗率はスパッタ酸素分圧に非常に強く依存し、圧力の高いほど抵抗率は小さい。

(4) 得られた薄膜は Pb および Bi が欠乏している。欠乏の度合はスパッタ条件に依存し、酸素分圧の高い程、印加電圧の低い程欠乏量は少ない。

(5) 得られた薄膜を空气中 500℃ 以上で熱処理すると超伝導を示すようになる。超伝導の特性はスパッタリング条件に依存し、酸素分圧の高い程、印加電圧の低い程 T_c が高く転移幅が小さく抵抗率も小さい。

最後に、本文で述べたように得られた薄膜の超伝導特性は T_c が低いなどバルクの特性に比較してまだ十分ではない。しかし、RF スパッタ法による $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ 超伝導薄膜の作製法の基本的な特徴は殆んど把握されたものと考えられる。今まで磁器としてしか得られなかった $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ が薄膜化されたことにより、基礎物性がさらに解明され、かつ応用も広く開けるものと考えられる。

謝辞

本研究に亘って、日頃御指導を頂く新関暢一部品材料研究部長、高田久夫同部統括役に厚く謝意を表したい。また、分析に協力頂いた武蔵野通研材料試験研究室本間中八郎調査役、石田光男調査員に感謝したい。

【文 献】

- 1) A. W. Sleight, J. L. Gillson and P. E. Bierstedt: Solid State Commun. **17** (1975) 27.
- 2) T. Nitta, K. Nagase, S. Hayakawa and Y. Iida: J. Am. Ceram. Soc. **48** (1965) 642.
- 3) R. E. Shnnon and P. E. Bierstedt: J. Am. Ceram. Soc. **53** (1970) 635.
- 4) R. Scholder, K. Ganter, H. Glaser and G. M. Merz: Z. Anorg. Alleg. Chem **319** (1963) 375.
- 5) Y. Shintani and O. Tada: J. Appl. Phys. **41** (1970) 2376.
- 6) A. Okada: J. Appl. Phys. **48** (1977) 2905.

- 7) H. Matsunami, M. Suzuki, M. Ishida and T. Tanaka: Jpn. J. Appl. Phys. **15** (1976) 1163.
- 8) M. Ishida, H. Matsunami and T. Tanaka: J. Appl. Phys. **48** (1977) 951.
- 9) L. R. Gilbert, R. Messier and R. Roy: Thin Solid Films **54** (1978) 129.
- 10) J. H. Keller and R. G. Simmons: IBM J. Res. Develop. **23** (1979) 24.
- 11) 麻蒔立男: 薄膜作成の基礎 (日刊工業新聞社, 1977) p. 127.
- 12) 細川直吉: 真空 **14** (1971) 211.
- 13) K. L. Chopra: *Thin Film Phenomena* (McGraw-Hill, New York, 1969) p. 28.