He-O₂ ガスを用いた高周波マグネトロンスパッタ法による

Bi-Sr-Ca-Cu-O 薄膜の作製*

原田 寛治**・松岡 長**・岸田 悟**
徳高 平蔵**・藤村喜久郎**・圓山 敬史**

(受理1994年11月30日, 掲載決定1995年4月1日)

Fabrication of Bi-Sr-Ca-Cu-O Thin Films by RF
Magnetron Sputtering Using He-O₂ Gas

Kanji HARADA, Takeru MATSUOKA, Satoru KISHIDA
Heizo TOKUTAKA, Kikuo FUJIMURA and Takafumi MARUYAMA

(Dept. of Electrical and Electronic Engineering, Faculty of Engineering, Tottori University, 4-101, Minami, Koyama,
Tottori 680)

(Received November 30, 1994, Accepted April 1, 1995)

1. はじめに

酸化物超伝導体の発見以来, それらの材料の薄膜化に関する研究が数多く行われてきた。特に Bi-Sr-Ca-Cu-O (Bi 系) 超伝導体はデバイスへの応用を目指して, 成膜したままで超伝導性を示す (as-deposited) 薄膜の研究が様々な方法で行われている¹⁻³⁾。これまでに, 我々は RF マグネトロンスパッタ法により Bi 系超伝導薄膜の作製を行ってきた⁴⁾。しかし, 再現性よく超伝導薄膜を得ることができなかった。He ガスを用いることにより, 活性酸素を供給することができる⁵⁾にもかかわらず, He ガスを用いた RF マグネトロンスパッタ法による Bi 系超伝導薄膜の作製は報告されていない。本研究では, 我々はスパッタガスとして He ガスを添加し, それらの超伝導薄膜の結晶性や超伝導性に及ぼす効果を明らかにするために, シングルターゲットの RF マグネトロンスパッタ法により Bi 系超伝導薄膜の作製を行った。

2. 実験方法

Bi : Sr : Ca : Cu = 2 : 2 : 1 : 2 の混合粉末を24時間,

仮焼成したものをターゲットとして用いた。RF マグネトロンスパッタ法により, Bi 系超伝導薄膜の作製を行った。Table 1 に作製条件を示す。基板には MgO(100) を, スパッタガスには He と O₂ の混合ガスを使用した。基板温度630°Cと全ガス圧27 Paを一定にし, 全ガス圧に対する He ガス分圧比 (以下, He ガス分圧比) を 0~100% で変化させて成膜を行った。また, He ガスの添加効果を明らかにするためにスパッタガスに Ar と O₂ の混合ガスを用いて, Ar ガス分圧比を80%として他の作製条件と同じにして成膜を行った。X 線回折 (XRD) により薄膜の結晶性を調べた。また, 四端子法を用いて抵抗-温度 (R-T) 測定により薄膜の超伝導

Table 1 The preparation conditions of BSCCO films

Target composition	Bi: Sr: Ca: Cu = 2: 2: 1: 2
Substrate	MgO(100)
Substrate temperature	630°C
Sputtering gas	He + O ₂ , Ar + O ₂
Gas pressure	27 Pa
rf power	150 W
Sputtering time	60 min

* 平成6年10月27日第35回真空に関する連合講演会で講演 (27Bp-5)

** 鳥取大学工学部電気電子工学科 (〒680 鳥取市湖山町南 4-101)

Fig. 1 The R-T characteristics of the films prepared at the He gas ratios of (a) 80, (b) 70 and (c) 50%, where the substrate temperature and the total gas pressure were fixed at 630°C and 27 Pa, respectively.

特性の評価を行った。

4. 結果と検討

Fig. 1 に基板温度630°Cと全ガス圧27 Paを一定にし、He ガス分圧を(a) 80, (b) 70, (c) 50%で作製した薄膜のR-T特性を示している。(a), (b), (c)の薄膜の200 Kでの抵抗率はそれぞれ(a) 0.25 mΩ·cm, (b) 0.37 mΩ·cm, (c) 0.56 mΩ·cmであった。また、(a), (b), (c)の薄膜はそれぞれ(a) 65 K, (b) 60 K, (c) 40 Kでゼロ抵抗を示した。特に、He ガス分圧が80%で作製した薄膜では臨界温度が高く、しかも200 Kでの常伝導抵抗率は最も小さな値を示した。

Fig. 2 に基板温度630°Cと全ガス圧27 Paを一定にし、He ガス分圧を(a) 80, (b) 70, (c) 50%で作製した薄膜のXRDパターンを示している。He ガス分圧が80と70%で作製した薄膜のXRDパターンにおいて、110 K相 Bi 系超伝導体による(0010), (0012), (0014)のピークが観測された。一方、He ガス分圧50%で作製した薄膜は80 K相を示すピークが確認された。これらの結果から、He ガス分圧が70~80%で作製した時、110 K相 Bi 系超伝導薄膜が得られることや、c軸に配向した110 K相単相の結晶構造であることが分かった。

Fig. 3 に基板温度630°Cと全ガス圧27 Paを一定にし、He と Ar ガス分圧が80%で作製した薄膜のR-T特性を示している。He ガスを用いて作製した(a)の薄膜の超伝導臨界温度は約65 Kを示し、Ar ガスを用いて作製した(b)の薄膜の臨界温度は約59 Kを示した。これらの結果から、両方の薄膜の常伝導状態での200 K付近の抵

Fig. 2 The XRD patterns of the films prepared at the He gas ratios of (a) 80, (b) 70 and (c) 50%. 「○」 and 「●」 represent a 110 K phase and an 80 K phase, respectively.

Fig. 3 The R-T characteristics of the films prepared at the (a) He and (b) Ar gas ratios of 80%.

抗値は約8 Ωであり、温度が減少したとき He ガスを用いて作製した薄膜は、Ar ガスを用いて作製した薄膜に比べて抵抗値の減少が早いことがわかる。

Fig. 4 に基板温度630°Cと全ガス圧27 Paを一定にし、He と Ar ガス分圧が80%で作製した薄膜のXRDパターンを示している。Ar ガスを用いて作製した薄膜は、80 K相 Bi 系超伝導体による(008), (0010), (0012)の

Fig. 4 The XRD patterns of the films prepared at the (a) He and (b) Ar gas ratios of 80%. 「○」 and 「●」 represent a 110 K phase and an 80 K phase, respectively.

XRD ピークを示した。また、He ガスを用いて作製した薄膜では110 K 相を示すピークが観測された。このことは、He+O₂ ガスを用いることにより110 K 相 Bi 系超伝導体が生成されることを示している。110 K 相の生成は、He+O₂ ガスの He ガス分圧の違いによりスパッタ効率が異なり、薄膜の組成が110 K 相に近くなったことによると思われる。しかし、作製した薄膜の臨界温度は約65 K で観測された。この原因として、薄膜の金属組成が理想的な110 K 相 Bi 系超伝導体とは異なっていることや、高い臨界温度を示す最適な酸素量ではないことが考えられる。

Fig. 5 は基板温度630°C と全ガス圧27 Pa を一定にし、He ガス分圧を変化させて作製した薄膜の He ガス分圧と臨界温度の関係を表している。この結果は、He ガス分圧が0 と100% では超伝導薄膜は得られないことを示している。また、He ガス分圧が70~80% で臨界温度は60 K を越える薄膜が作製できた。最も高い臨界温度は、He ガス分圧が80% で65 K を示した。この高い臨界温度が得られる He ガス分圧70~80% の領域は、XRD パタ

Fig. 5 The critical temperatures of the films as a function of He gas ratios from 0 to 100%.

ーンの結果から110 K 相が得られる領域と一致していることが分かった。

4. ま と め

我々は、He ガスを用いた RF マグネトロンスパッタ法により Bi 系超伝導薄膜の作製を行った。XRD パターンより、基板温度630°C と全ガス圧27 Pa を一定にし、He ガス分圧70~80% で作製した薄膜は110 K 相 Bi 系超伝導体であることが分かった。また、Ar ガスを用いて作製した薄膜は80 K 相単相の結晶構造であった。これにより、He ガスをスパッタガスに添加することは、酸化物高温超伝導薄膜の作製に有効であると考えられる。

【文 献】

- 1) S. Yokoyama, T. Ishibashi, M. Yamagami and M. Kawabe: Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 30 (1991) 106.
- 2) Y. Egami, H. Tabata, M. Kinugasa, T. Kawai and S. Kawai: Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 30 (1991) 478.
- 3) T. Takami, K. Kuroda, K. Kojima, O. Wada, J. Tanimura, M. Kataoka, T. Ogawa and K. Hamanaka: Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 31 (1992) 246.
- 4) 木下英樹, 岸田 悟, 徳高平蔵, 藤村喜久郎: 真空, Vol. 37 (1994) 205.
- 5) 藤井隆満, 諸藤康治, 小柳 剛, 鹿島徹哉, 松原寛衛: 真空, Vol. 36 (1993) 345.