多元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*

小 椋 満*¹・松本 浩介*¹・葛原 宏治*¹
岸田 悟*¹・吉川 英樹*²・福島 整*²

(受理2002年11月22日, 掲載決定2003年3月1日)

Preparation of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ Superconducting Films by using rf Magnetron Sputtering with Multi-target

Mitsuru OGURA*¹, Kosuke MATSUMOTO*¹, Koji KATSURAHARA*¹,
Satoru KISHIDA*¹, Hideki YOSHIKAWA*² and Sei FUKUSHIMA*²

*¹Department of Electrical and Electronic Engineering, Faculty of Engineering, Tottori University
4-101, Koyama-Minami, Tottori 680-8552, Japan

*²Advanced Materials Laboratory, NIMS 1-1-1,
Koto, Mikazuki-cho, Sayo-gun, 1-2-Hyogo-ken 679-5198, Japan

(Received November 22, 2002, Accepted March 1, 2003)

We prepared $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ (Bi-based) superconducting thin films by rf magnetron sputtering with the targets of Bi : Sr : Cu = 4.3 : 1.8 : 0.6 and Ca : Cu : O = 2 : 1, where sputtering gas of He and O_2 , and an off-axis geometry were used. From the result, we found that $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y$ and $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ films were able to be prepared by changing Ca-Cu-O content which we are controlled by the rf power of Ca-Cu-O target. Therefore, the Bi-based films with $n \geq 3$ are thought to be obtained by this method.

1. 序 論

超伝導現象が発見されて以来, 元素合金系の低温超伝導体や銅酸化物超伝導体が合成されており, 最近では MgB_2 ¹⁾ や C_{60} ²⁾ などの新しい超伝導体などが報告されている. 中でも, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ (Bi系) 超伝導体³⁾ は層状構造をしており, 結晶中の CuO_2 面の数によって $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y$ (Bi-2201), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (Bi-2212), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Bi-2223) などの超伝導相が存在する. 一方, 結晶中に真性ジョセフソン接合を有していることから, エレクトロニクス材料としての応用が期待されている. しかしながら, CuO_2 面の数の異なる高品質な Bi

系超伝導薄膜を作製することは容易ではない.

本研究では, 二元高周波 (rf) マグネトロンスパッタ法により n の異なる Bi 系超伝導薄膜を得るための基礎実験として, Bi-2212 薄膜の作製を行なった. ターゲットに Bi-Sr-Cu と Ca-Cu-O の二つのターゲットを用い, Ca-Cu-O ターゲットの rf 出力を変化させた時, 超伝導相や結晶性に及ぼす影響について調べた. スパッタガスには He と O_2 の混合ガスを用いた. これはペニング効果により活性な O_2^+ や O^+ が効果的に生成されていることが報告されており⁴⁾, 低基板温度での成長が期待される.

2. 実験方法

Table 1 は薄膜の成膜条件を示している. 本研究で使

* 平成14年10月17日 第43回真空に関する連合講演会で発表 (17P-88)

*¹ 鳥取大学・工 (〒680-8552 鳥取県鳥取市湖山町南 4-101)

*² 物質・材料研究機構 (〒679-5198 兵庫県佐用郡三日月町光都 1-1-1)

Table 1 Preparation condition

Target	Bi-Sr-Cu-O	Ca-Cu-O
Target composition	Bi: Sr: Cu = 2.0-4.3: 1.8-2.0: 0.5-1.0	Ca: Cu = 2: 1
rf power	150 W	0-150 W
Sputtering gas	He + O ₂ (He = 80%)	
Sputtering time	2 h	
Total gas pressure	10 Pa	
Substrate Temperature (<i>T</i> _{sub})	650-750°C	
Substrate	Polished MgO (100)	

Fig. 1 Schematic configuration of our study.

出発材料として Bi₂O₃, SrCO₃, CuO 粉末を用い, Bi : Sr : Cu = 2.0~4.3 : 1.8~2.0 : 0.5~0.6 の割合で計量・混合を行なった. その後, 粉末を直径 50 mm, 厚さ 10 mm のペレット状にプレス成形し, 大気中 730°C, 24 時間仮焼成を行なった. ペレットは粉碎・混合された後, 直径 50 mm, 厚さ 4 mm にプレスされた. その後, 仮焼成と同じ条件で焼成し, Bi-Sr-Cu-O ターゲットとして使用された. Ca-Cu-O ターゲットの場合には, CaCO₃, CuO 粉末を用い, Ca : Cu = 2 : 1 の割合で計量・混合した後, 同様にペレット状にし, 大気中 950°C, 24 時間の条件で焼成を行なった.

ターゲットと基板の配置を **Fig. 1** に示す. 基板には研磨 MgO(100) 基板 (10×10×0.5 mm³) を用い, ターゲットに対して垂直に配置 (off-axis geometry) し, スパッタガスには He + O₂ (He = 80%) 混合ガスを使用した. スパッタ全ガス圧 10 Pa, 基板回転速度 1 rpm, スパッタ時間 2 時間で成膜を行なった. ここでは, Bi-Sr-Cu-O ターゲットの rf 出力を 150 W に固定し, Ca-Cu-

O ターゲットの rf 出力を 0~150 W の範囲で変化させた. 薄膜の典型的な膜厚は約 50 nm である.

Bi-2201 薄膜は Bi-Sr-Cu-O ターゲットを使用し, 基板温度 (*T*_{sub}) を 650~750°C の範囲で変化させて作製された. また, Bi-2212 薄膜は Bi-Sr-Cu-O ターゲットと Ca-Cu-O ターゲットを同時に使用し, Bi-2201 薄膜作製の最適条件の下で作製された.

作製された薄膜の超伝導相と結晶性を X 線回折 (XRD) で, 組成と超伝導特性をそれぞれ電子線プローブ微小部分析 (EPMA), 抵抗-温度 (*R-T*) 特性測定により調べた.

3. 結果と検討

3.1 Bi-2201 薄膜の作製

Bi : Sr : Cu = 2.0~4.3 : 1.8~2.0 : 0.5~0.6 の Bi-Sr-Cu-O ターゲットを用いて成膜を行なった. 650°C の *T*_{sub} で作製された薄膜では, XRD ピークは観測されなかった. このことは, 薄膜が非晶質であることを示している. Bi : Sr : Cu = 4.0 : 2.0 : 0.5 のターゲットを用いた時, 700°C 以上の *T*_{sub} で作製された薄膜では, 21.8, 29.0, 36.8° 付近に XRD 回折ピークが観測された. これらのピークは, それぞれ Bi-2201 超伝導体の (006), (008), (0010) からのピークに対応する. このことより, Bi-2201 薄膜が *c* 軸配向していることがわかった. 結晶性を評価するために, Bi-2201 (008) XRD ピークの半値幅を用いた. これらの結果から, 最も高い結晶性を持つ薄膜は 750°C で得られることがわかった.

Fig. 2(a) は Bi : Sr : Cu = 4.0 : 2.0 : 0.5 のターゲットを用い, 750°C で作製された薄膜の XRD パターンを示している. 図より薄膜の Bi-2201 (008) XRD ピークの半値幅は 0.4° であった. しかしながら, Bi-2201 相以外のピーク (図中の矢印) が観測された. EPMA 結果により, 膜の組成は Bi : Sr : Cu = 1.9 : 2.3 : 0.8 であることがわかった. このことより, 未同定相の形成は蒸発による Bi や Cu の減少が原因であると思われる. よって, Bi や Cu を過剰にしたターゲットを用いて成膜を行なった. 薄膜の XRD パターンを **Fig. 2(b)** に示す. 作製された薄膜の組成は Bi : Sr : Cu = 1.9 : 2.2 : 1.0 と理想組成 (Bi : Sr : Cu = 2 : 2 : 1) に比較的近く, (a) の薄膜で見られた未同定相のピークは観測されなかった. さらに Bi-2201 (008) XRD ピークの半値幅が 0.25° にまで改善されることもわかった.

これらの結果は, 膜組成を制御することで結晶性の高い Bi-2201 薄膜を作製できることを示している. 作製した薄膜の結晶性は薄膜組成に依存し, 理想組成に近づくほど良くなることがわかった.

Fig. 2 XRD patterns of the films prepared at 750°C using the targets of (a) Bi:Sr:Cu=4.0:2.0:0.5, and (b) Bi:Sr:Cu=4.3:1.8:0.6.

Fig. 3 XRD pattern of the film prepared at 750°C using the targets of Bi:Sr:Cu=4.3:1.8:0.6 and Ca:Cu=2:1.

3.2 Bi-2212薄膜

Bi-Sr-Cu-O ターゲットには良質な Bi-2201 薄膜が得られることや理想組成比に近いことから Bi : Sr : Cu = 4.3 : 1.8 : 0.6 で作製したターゲットを用い、Ca-Cu-O ターゲットには Ca : Cu = 2 : 1 の組成比で作製されたターゲットを用いた。この Ca-Cu-O ターゲットにより堆積された薄膜の組成は Ca : Cu = 0.9 : 1.1 であった。

Fig. 3 はこの二つのターゲットを用いて 750°C で作製された薄膜の XRD パターンを示している。ここで、Ca-Cu-O ターゲットの rf 出力は 120 W で各ターゲットを同時にスパッタして成膜を行なった。回折ピークは 23.2, 28.9, 35.0° に観測され、それぞれ Bi-2212 超伝導体の (008), (0010), (0012) からのピークに対応している。これより、Bi-2212 薄膜が c 軸配向しており、薄膜の Bi-2212 (0010) 回折ピークの半値幅は 0.4° であることがわかった。EPMA 結果より、膜組成は Bi : Sr : Ca : Cu =

Fig. 4 R - T characteristics of the film prepared at 750°C using (a) the target of Bi:Sr:Cu=4.3:1.8:0.6, and (b) two targets of Bi:Sr:Cu=4.3:1.8:0.6 and Ca:Cu=2:1.

Fig. 5 FWHM value of (0010) XRD peak and volume fraction of Bi-2212 phase in the films as a function of the rf power of Ca-Cu-O target. Close square and open circle represent volume fraction of Bi-2212 phase and FWHM of Bi-2212 (0010), respectively.

1.5 : 2.2 : 1.0 : 2.3 であることがわかった。

Fig. 4 は (a) Bi-Sr-Cu-O ターゲット、(b) Bi-Sr-Cu-O と Ca-Cu-O の二つのターゲットを用い 750°C の T_{sub} で作製された薄膜の R - T 特性を示している。(a)の薄膜では、温度の減少に伴い抵抗が上昇し、50 K 以下においても超伝導遷移が観測されなかった。(b)では、温度を減少させると 100 K 付近まで一定の抵抗を示した後、94 K で抵抗の減少が観測された。この遷移は Bi-2212 相によると思われる。よって、これらの結果からも (a) と (b) の薄膜はそれぞれ Bi-2201, Bi-2212 相であることがわかった。

Fig. 5 は Ca-Cu-O ターゲットの rf 出力を 0~150 W の範囲で変えて作製された二元スパッタ薄膜の Bi-2212

Fig. 6 Composition of the films as a function of the rf power of Ca-Cu-O target.

相堆積分率と Bi-2212(0010) 回折ピークの半値幅を示している。Bi-2212 相の割合は XRD パターンからの Bi-2201(006) ピークと Bi-2212(008) ピークの強度から計算された。90 W 以下の rf 出力では、薄膜は Bi-2201 と Bi-2212 の混相であった。しかしながら、120 W 以上の rf 出力においてはほぼ Bi-2212 単相が得られることがわかった。

Fig. 6 は Ca-Cu-O ターゲットの rf 出力を 0~150 W の範囲で変化させて作製された二元スパッタ薄膜における膜組成を示す。図から rf 出力を高くすると、Ca と Cu が増加し、それに伴って膜中の Sr が減少していると思われる。さらに超伝導相が変化する rf 出力の 90 W と 120 W の組成に着目すると Bi と Cu はほぼ同等であるが、Ca が変化していることがわかった。これらの結果から、Bi-2201 相と Bi-2212 相の違いは Ca が大きく影響

していると考えられる。この方法を用いることで、Ca-Cu-O ターゲットの rf 出力を上げることによってさらに高次 ($n \geq 3$) の Bi 系薄膜を容易に形成できることが期待される。また、以前単元スパッタ法により作製された Bi-2212 薄膜の半値幅が 0.5° であるのに対し⁵⁾、多元スパッタによって作製された薄膜は 0.4° であったため、結晶性の改善も期待される。

4. 結 論

我々は He と O₂ の混合ガスをスパッタガスとし、Bi-Sr-Cu-O と Ca-Cu-O の二つのターゲットを用いた 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なった。Bi-2201 と Bi-2212 薄膜は Ca-Cu-O ターゲットの出力を変えることにより作製された。

作製された薄膜は XRD や EPMA の結果より比較的良好な薄膜であることがわかった。このことは Bi-Sr-Cu-O と Ca-Cu-O のターゲットを用いることが高品質な Bi 系薄膜の成長に有用であることを示唆する。

〔文 献〕

- 1) J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Murakami, Y. Zenitani and J. Akimitsu: Nature, **410** (2001) 63.
- 2) J. H. Schoen, Ch. Kloc and B. Batlogg: Science express, Aug., **30** (2001).
- 3) H. Maeda, T. Tanaka, M. Fukumoto and T. Asano: J. J. Appl. Phys., **27** (1988) L209.
- 4) K. Harada, S. Kishida, T. Matsuoka, T. Maruyama, H. Tokutaka and K. Fujimura: J. J. Appl. Phys., **35** (1996) 4297.
- 5) M. Ogura, T. Kitagawa, K. Matsumoto and S. Kishida: Supercond. Sci. Technol., **15** (2002) 472.