

エアロゾルデポジションによる酸化物高温超伝導体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の作製と評価

Study on Fabrication and Evaluation of High Temperature Oxide Superconductors $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ Thin Films by Aerosol Deposition

森 大輔, Hu Jingwen, 佐藤 祐喜, 吉門 進三 (同志社大院理工)

°Daisuke Mori, Hu Jingwen, Yuuki Sato, Shinzo Yoshikado (Doshisha Univ.)

E-mail: syoshika@mail.doshisha.ac.jp

【要旨】 酸化物高温超伝導体は超伝導転移温度 (T_c) が液体窒素の沸点温度(77 K) を上回り, 冷却に液体ヘリウムを使用しないため低コストおよび装置の小型化が可能である。さらに第二種超伝導体であるために臨界磁場が高く大電流が流せるため線材や素子分野で応用が期待されている。現在, 線材を作製する場合リボン上基体上に超伝導体が付着したものが提案されているが, 本研究では常温で高密度な膜の堆積可能, かつ原料の結晶構造を維持した膜を作製することが可能なエアロゾルデポジション (AD) に着目し, 酸化物高温超伝導薄膜を直接基体上に成膜し, 特性を評価してきた。AD は結晶性微粒子を出発原料とし, ガスと混合してエアロゾル化し, ノズルを通して基板上に噴射・衝突させ成膜する技術であり, スパッタリング法や真空蒸着等のように高真空を必要とせず, 成膜速度が大きい利点を有している。そのため成膜時間の短縮が可能であり量産性が高い。前回は, MgO 基板上に酸化物高温超伝導体の 1 つである $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Bi2223) 薄膜を基板温度 200°C で成膜後, 925°C 程度で 2 h 熱処理を行い, 引き続き 500°C 程度で 2 h 熱処理を行った結果, T_c が 75 K となることが観測された。今回, Ag 基板上に Bi2223 の成膜を行い, 成膜後の熱処理温度と熱処理時間を変化させた場合の超伝導特性の評価を行ったので報告する。

【実験方法】 TEP 製の平均粒径約 $3\text{ }\mu\text{m}$ の仮焼成粉である Bi2223 を遊星型ボールミルによって粉碎・微粒化した。10 g 程度の粉末をエアロゾル化し, キャリアガスとして窒素ガス (N_2) あるいは酸素ガス (O_2) を用い, 10 L/min の流速で成膜室に送り込み口径 $7\times 0.3\text{ mm}^2$ のノズルから音速程度の流速で基板に向けて噴出し成膜した。ノズルを固定し基板位置を複数回往復移動させて膜厚を均一化した。基板には, 未熱処理あるいは空気中で熱処理した Ag 基板を使用し, 基板温度を常温あるいは 200°C とした。成膜後, 空気中で $800\sim 925^\circ\text{C}$, $1\sim 2\text{ h}$ 加熱し, その後室温まで炉冷あるいは $250\sim 600^\circ\text{C}$ で $1\sim 2\text{ h}$ アニール処理を施した。原料微粒子の粒度分布測定, 段差計による膜厚測定, 走査型電子顕微鏡による膜表面形状観察, X 線回折による結晶構造解析, 4 探針法による直流および交流抵抗 (1 kHz) の温度特性測定を行った。

【実験結果・考察】 いずれの試料でも抵抗の温度特性からは熱処理を行わない場合超伝導状態は観測されず, 800°C 以上の加熱処理を行うと観測された。また銀基板の熱処理の有無に依らず同様の抵抗温度特性が得られた。Fig.1 に未熱処理の Ag 基板上に基板温度 25°C で成膜した後, 空気中で 900°C で 1 h 加熱処理を行い, 引き続き 400°C 程度で 1 h アニール処理を行った場合の抵抗の温度特性を示す。膜の抵抗率は銀よりも小さくなり, 約 70 K 以下で抵抗が急激に減少し, 超伝導転移温度 T_c が約 61 K となった。基板温度 200°C の場合にもほとんど同じ結果が得られた。また, アニール処理の有無に依らず同じ T_c が得られた。基板温度 200°C で成膜後 925°C で加熱処理, アニール処理を行った場合の抵抗は, 70 K では銀基板よりも抵抗が高く, それ以下で抵抗が急激に減少し, T_c が約 61 K となった。いずれの場合にも MgO 基板と同様に加熱処理による銀基板との膜の間の反応は観測されなかった。また加熱処理後の膜の基板への密着性は良好であった。しかし, 925°C での加熱処理を行うと, 膜が基板上で粒子状に凝縮する現象が見られた。 Bi2223 の焼結体の推奨焼結温度である 860°C で加熱処理した場合にも超伝導状態は観測されたが, 残留抵抗が観測された。また, アニール温度を変化させると T_c が変化し, $350\sim 500^\circ\text{C}$ が最適であった。基板温度が室温の場合, 膜の密着性は低くなった。以上より, 現時点では, 基板温度 200°C , 900°C 程度で加熱処理, その後炉冷却が最適条件であることが分かった。

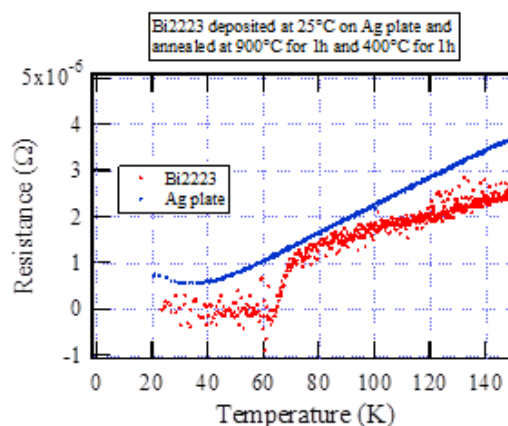


Fig.2. Temperature dependence of the resistance for Ag substrate and Bi2223 film deposited at 25°C on Ag substrate and annealed at 900°C and 400°C for 1h.