

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年5月30日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2010～2012

課題番号：22246079

研究課題名（和文）ナノ積層薄膜法によるPbを含む高温超伝導相Bi-2223薄膜の作製

研究課題名（英文）Fabrication of (Bi,Pb)<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> Thin Films

研究代表者

北口 仁 (KITAGUCHI HITOSHI)

独立行政法人物質・材料研究機構・超伝導線材ユニット・ユニット長

研究者番号：60354304

研究成果の概要（和文）：本研究は、ビスマス系超伝導体（(Bi,Pb)<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>、以下Bi,Pb-2223と記す）について、そのポテンシャルを明示するために、Pbを含有した単一相の薄膜を作製することに挑戦を行ってきた。まず、Pbを含まないBi-2223相薄膜を、Bi-Sr-Ca-Cu-Oの単一焼結体をターゲットとしてチタン酸ストロンチウム(SrTiO<sub>3</sub>)基板にスパッタ法で成膜し、Pb蒸気圧の高い雰囲気中で熱処理することにより、Bi,Pb-2223相とする方法に取り組んだ。その結果、得られた薄膜に対して450℃酸素気流中で後熱処理を行い、酸素キャリアをオーバードープ状態にすることで、世界最高値(0.9x10<sup>6</sup> A/cm<sup>2</sup>、77 K、自己磁場中)を有した薄膜を作製することに成功した。また、Bi2212+CaCuPbO→Bi2223の反応過程についても薄膜で初めて模擬することができた。

研究成果の概要（英文）：This research has tried to produce thin films of single phase Bi,Pb-2223 high T<sub>c</sub> superconductor in order to understand its potential. We fabricated the Bi-2223 thin films (not containing Pb) on STO(100) substrates, subsequently carried out annealing with Bi,Pb-2223 pellets at 840°C for 100 hours to introduce Pb. Finally, we carried out post annealing in oxygen following atmosphere. We have succeeded in fabricating a thin film with J<sub>c</sub>=0.9x10<sup>6</sup> A/cm<sup>2</sup> (77 K, self-magnetic field). Furthermore, it was possible to simulate for the first time in thin films for the reaction process of Bi2212 + CaCuPbO → Bi2223.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	22,200,000	6,660,000	28,860,000
2011年度	7,400,000	2,220,000	9,620,000
2012年度	8,200,000	2,460,000	10,660,000
年度			
年度			
総計	37,800,000	11,340,000	49,140,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：超伝導、Bi,Pb-2223、薄膜、臨界電流密度、スパッタ

## 1. 研究開始当初の背景

超伝導技術は省エネルギー技術であり、その進展により、科学技術として環境問題解決に貢献できる。ビスマス系超伝導体

((Bi,Pb)<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>、以下Bi,Pb-2223と記す。)は、我が国で発見された物質であり、液体窒素冷却で超伝導を実現できることから本格的な実用化が期待されている。ただし

安定領域が狭く単一相を得ることが難しい。Pbの添加は安定領域を拡げ、それによって単一相を得ることが出来るようになった。Bi, Pb-2223 線材の応用は、現在、実証システム試験段階にまでは進んできたが、省エネルギー効果を真に社会的・世界的な貢献のレベルまで引き上げるためには、更に1.5~2倍の特性向上が必要である。この喫緊の課題に向かっていく学術的指針を示すことが求められている。

## 2. 研究の目的

本研究では、Bi, Pb-2223 超伝導体について、そのポテンシャルを明示するために、Pbを含む単一相の薄膜を作製することに挑戦した。具体的には、ナノメートルレベルで多層積層した前駆体薄膜を熱処理してBi, Pb-2223 相を反応生成させる方法で理想的な均一な混合状態からの生成反応の実現を狙った、或いは、Pbを含まずに作製した配向組織 Bi-2223 膜に Pb を注入してBi, Pb-2223 膜を作製した。その生成過程や微細組織を詳しく調べるとともに、特性を詳細に評価することで Bi, Pb-2223 のもつ本来的なポテンシャルを明らかにすることを目的とした。

## 3. 研究の方法

### (1) Pb 入り Bi, Pb-2223 薄膜の作製

Bi, Pb-2223 薄膜は直流 (DC) および高周波 (RF) スパッタ蒸着法を用いて作製を行った。薄膜作製にあたり、Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O の焼結体ターゲットを用いた。蒸着条件としては DC、RF の両スパッタ装置において 50 Pa 純酸素雰囲気下で基板温度を 680~720 °C として SrTiO<sub>3</sub>(100) 基板上に成膜を行った。得られた蒸着膜は、さらなる結晶性の向上および Pb の導入を行うために Bi, Pb-2223 ペレットとともに 840 °C で 100 時間大気中での焼鈍熱処理を施した。RF スパッタ装置によって作製した薄膜については、さらなる超伝導特性向上のため、酸素雰囲気下で 450 °C の後焼鈍を行った。これらの薄膜について X 線回折、SEM、TEM 等による組織観察および超伝導特性の評価を行った。

### (2) 積層前駆体法を用いた薄膜の作製

多層前駆体薄膜は RF スパッタ蒸着法を用いて作製を行った。薄膜作製にあたり、Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O および CaCuPbO ペレットの焼結体ターゲットを用いた。それぞれのターゲットは目的の組成に秤量後、830 °C で 10 時間の焼成を行った後、粉碎、混合し、ペレット成形を行い、さらに 840 °C で 10 時間の本焼成を行って作製した。薄膜蒸着条件としては 50 Pa 純酸素雰囲気下で基板温度を 650 °C として SrTiO<sub>3</sub>(100) 基板上に 2 つのターゲット

を交換しながら多層膜の成膜を行った。得られた多層前駆体膜は、Bi, Pb-2223 を生成させるために Bi, Pb-2223 ペレットとともに焼鈍熱処理を施した。さらに超伝導特性向上のため、酸素雰囲気下で 450 °C の後焼鈍を行った。これらの薄膜について X 線回折、SEM、TEM、STEM 等による組織観察および超伝導特性の評価を行った。

## 4. 研究成果

### (1) DC スパッタによる Pb 入り Bi, Pb-2223 薄膜の組織と超伝導特性

DC スパッタ装置で作製した前駆体薄膜を種々の温度で焼鈍を行ったところ、図 1 に示すように臨界電流密度 ( $J_c$ ) は熱処理温度に強く依存することがわかった。組織を詳細に

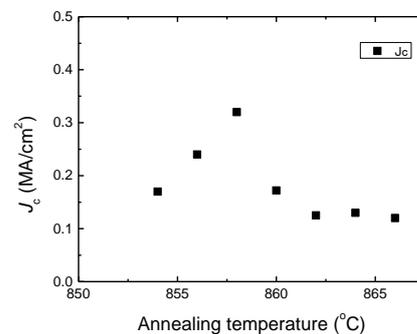


図 1 DC スパッタで作製した Bi, Pb-2223 薄膜の  $J_c$  特性の熱処理温度依存性

観察した結果を図 2 および図 3 に示す。As-grown 膜 (図 2(a)) では、微少な白い析出物が表面において観察できるが、全体的に平滑で細かい結晶粒が存在していることがわかる。断面 STEM 観察 (図 3(a)) によると Bi-O 層間隔が様々であり、Bi-O 層が途切れている箇所も認められた。As-grown 膜は、SrTiO<sub>3</sub>(100) 面上に Bi-2223 相をエピタキシャル成長させることで結晶方位の配向を図っているが、基板温度が低い (719 °C) ために、膜中の原子が十分に拡散できず、連続かつ平滑な層状構造にならなかったと考えられる。一方、850 °C 以上の熱処理後の膜では Bi, Pb-2223 の包晶反応が始まる 840-845 °C よりも高温であり、熱処理中に液相を介して生成し、層状構造が連続かつ平滑な膜を形成した組織が観察できた (図 2 (b) (c) および図 3 (b), (c))。また、それらの層状構造は熱処理温度に依存し、温度が高くなると 1 つの結晶粒も大きく成長している様子がわかった。この熱処理は Bi, Pb-2223 焼結体内で行われたため、焼結体内部は Bi と Pb を含む雰囲気となっており、液相中に容易に Pb が取り込まれたものと考えられる。Bi-2223 結晶の Bi サイトに Pb が置換することで Bi, Pb-2223

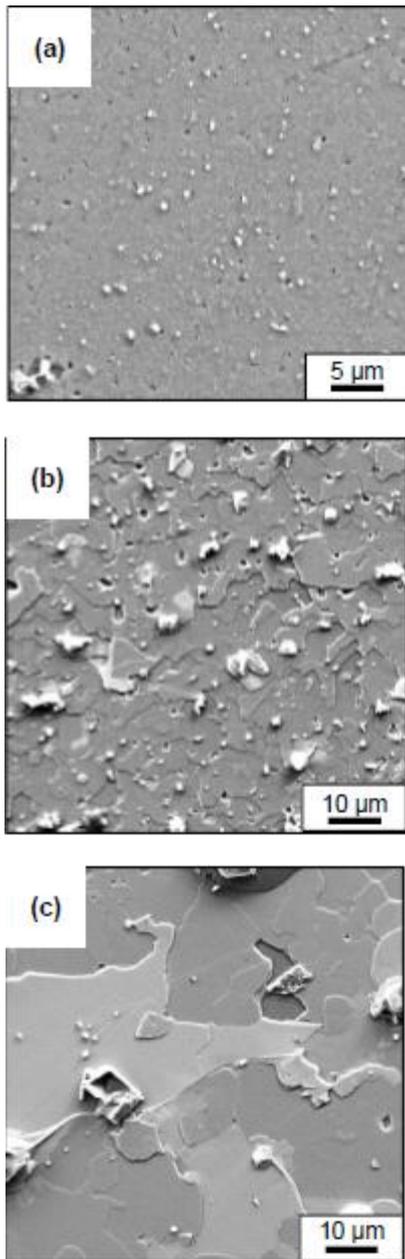


図 2 DC スパッタ装置で作製した (a)As-grown 膜と (b)853°C と (c)866°C 熱処理を行った試料の表面 SEM 像。

相が安定化し、Bi, Pb-2223 を主相とする膜ができ、高い  $J_c$  特性が得られたと考えられる。また、筋状のコントラストが整ってみられる断面 STEM 像においてもその間隔は一樣なところとそうでないところが多く観察される。(図 3(b), (c)) さらなる特性向上にはこれらの層間隔を整えた組織を得ることも重要であると考えられる。

(2) RF スパッタによる Pb 入り Bi, Pb-2223 薄膜の組織と超伝導特性

RF スパッタ法で作製した薄膜においても

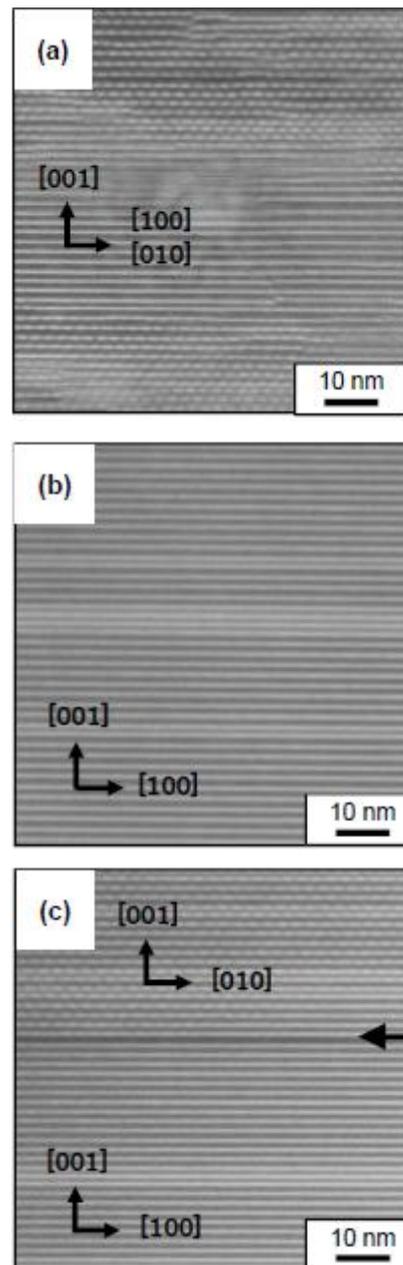


図 3 DC スパッタ装置で作製した (a)As-grown 膜と (b)853°C と (c)866°C 熱処理を行った試料の断面 STEM 像。

組織的には DC スパッタと同様の結果が得られていることを確認した。しかしながら、RF スパッタ法で作製した蒸着膜ではほとんど  $T_c$  を得る事ができなかった。また、焼鈍を行った薄膜においても、 $T_c$  が得られるものとそうでないものが観察された。XRD においては Bi-2223 単相であり、ICP 組成分析によってほぼ Bi, Pb-2223 相であることを確認している。これらの膜に対して、450°C で酸素アニールを行ったところ、 $T_c \sim 100$  K のものが再現性よく得られるようになった (図 4)。以上のことから、焼鈍によって組織の改善が行わ

れ、後焼鈍により、最適な酸素キャリアドーピングが行われたものと考えている。

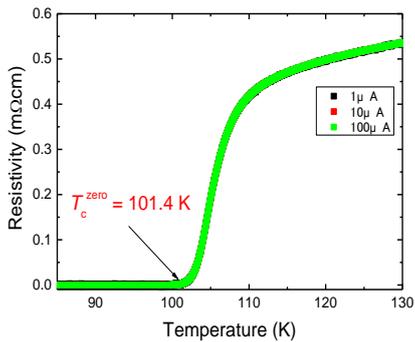


図 4 RF スパッタ法によって作製した Bi,Pb-2223 薄膜の電気抵抗の温度依存性

図 5 に得られた薄膜の  $J_c$  特性の結果を示す。同図においては他の薄膜や線材との比較も記載した。現在市販されている住友電工社製の DI-BSCCO 線材は 77 K で  $10^5$  A/cm<sup>2</sup> に満たないものである。一方、後焼鈍処理を行わなかった薄膜ではほぼ同様の特性を有していることがわかる。しかしながら、それらの薄膜に酸素を導入することにより  $J_c$  は 1 桁以上

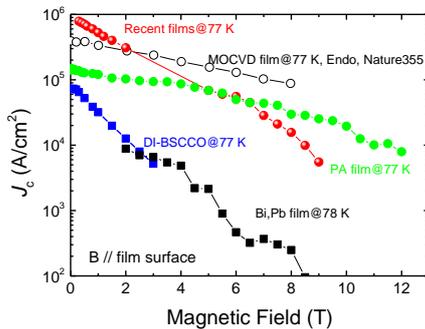


図 5 今回の研究によって得られた薄膜と他の薄膜や線材との比較

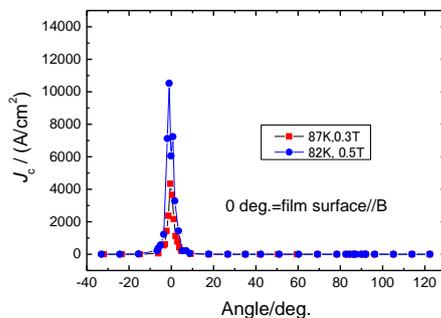


図 6  $J_c$  の磁場印加方向依存性。横軸の 0°、90° は薄膜膜面に対してそれぞれ平行、垂直に磁場を印加したことを示す。

の上昇を示した。これらの特性は現在世界トップクラスの薄膜が作製できることを示した。

一方、高い  $J_c$  特性を有している薄膜であるが、図 6 に示すように  $J_c$  特性は磁場印加方位に強く依存することがわかってきた。図中横軸の 0° は薄膜面に対して平行に磁場がかかっている状態で、90° は薄膜面内に対して垂直に磁場がかかっていることを示している。平行印加方位から 1° 程度ずれただけで  $J_c$  特性は大きく減少することがわかる。さらに 5° ではほとんど流れないという特性を有している。今後はこれらの特性を如何に変えていくかが課題となる。

### (3) 積層前駆体法を用いた薄膜の作製

図 7 に蒸着後および焼鈍後の多層膜の XRD パターンの結果を示す。黒のライン（ピーク値の弱い）が蒸着後の多層膜のパターンである。不純物となるようなピークが全くみられていない。また、強度は強くないが、Bi-2212 の 001 ピークのみ観察された。これらの結果から、得られた多層膜は Bi-2212 結晶粒が c 軸配向している多結晶膜であることがわかった。断面 TEM 観察の結果から、Bi, Pb-2212

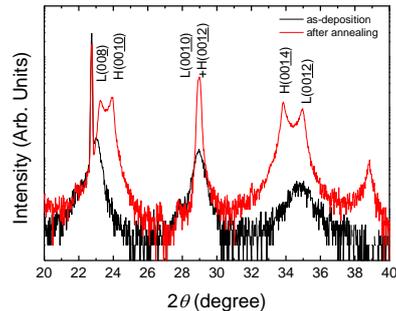


図 7 多層積層前駆体膜の熱処理前後の XRD 回折図形。L は Bi-2212 相、H は Bi-2223 相を表している。

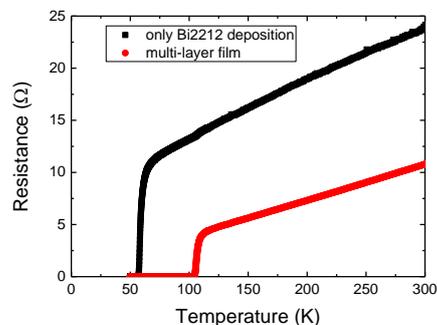


図 8 Bi2212 薄膜と Bi2212+CaPbCuO 前駆体膜の熱処理後の電気抵抗の温度依存性

と CaCuO 相が形成されていることがわかった。また、CaCuO 相は結晶化しておらず、アモルファス状態であることも確認できた。Bi-2223 薄膜の前駆体を作製する場合、基板温度が高いために Pb が膜中に残存していなかったが、多層前駆体膜中には 650°C という

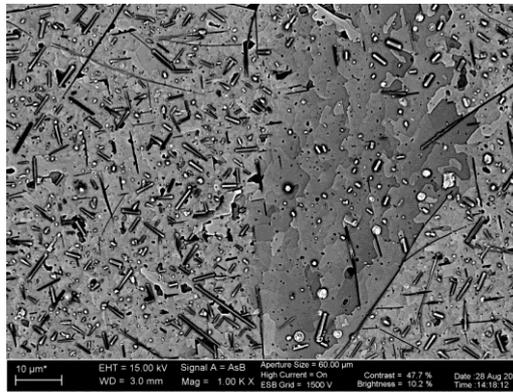
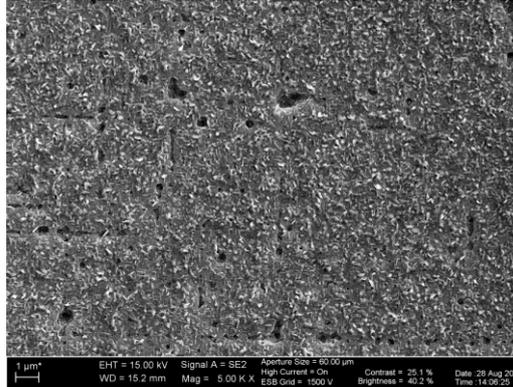


図 9 多層積層膜の熱処理前と熱処理後の表面 SEM 像

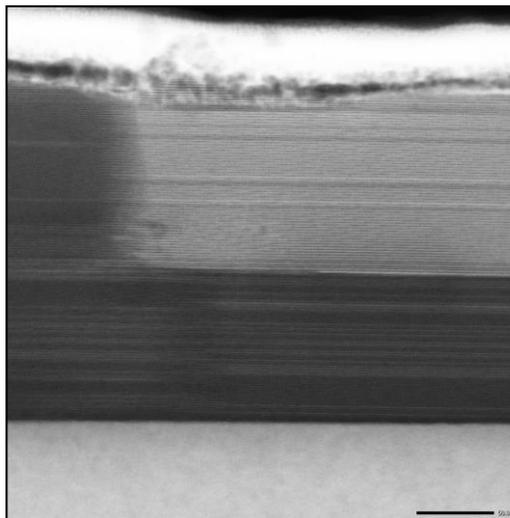


図 10 熱処理後の断面 STEM 観察像。暗い領域は Bi2212 相、明るい領域は Bi2223 相、積層された中心部を基点にして Bi2223 相が形成されていることがわかった。

比較的低温での成膜であったため、Pb が膜中に残存していることがわかった。図 7 中には多層膜前駆体を Bi, Pb-2223 ペレットと一緒に焼鈍した膜の XRD パターンも示した。前駆体膜では Bi-2212 相であった膜が、焼鈍熱処理によって Bi-2212 相と Bi-2223 相のピークが出てきていることがわかった。いずれも 001 ピークのみで、不純物相のピークは観察されなかった。

図 8 は Bi-2212 単相膜と焼鈍後の Bi, Pb-2223 多層膜の超伝導特性の結果である。多層膜との比較のために、Bi-2212 単相膜は多層膜作製に用いたものと同じターゲットで、同条件で前駆体膜を作製し、多層膜と同様に Bi, Pb-2223 ペレットと一緒に焼鈍を行った試料である。Bi, Pb-2223 ペレットと一緒に焼鈍を行ったが、膜中の組成比が Bi-2212 であるため、Bi-2223 相は形成されおらず、転移温度 ( $T_c$ ) も Bi-2212 のものであることがわかる。一方、多層膜では 110K の  $T_{c, \text{onset}}$  と 101 K の  $T_{c, \text{zero}}$  が得られた。X 線回折結果からは Bi-2212 相が得られているが、電気抵抗値測定からは 2 段階の遷移は観察されなかった。以上のことから Bi-2212 相と CaCuO 相から Bi, Pb-2223 薄膜を作製できることがわかった。

図 9 に熱処理前の多層積層前駆体膜の SEM 観察像を示す。熱処理前はこの表面形態は小さな析出物が多数存在しており、かなりあれた表面形態を示している。熱処理後では中心部より右寄りにおいて大きな Bi-2223 相領域が形成されていることがわかった。一方で、Bi-2212 マトリックスでは不純物析出物も多数観察された。さらに FIB によってサンプリングした断面領域の STEM 像を図 10 に示した。暗い領域は多数の Bi-0 層が見られており、その間隔から Bi-2212 相であることを確認した。一方、中心部では前駆体膜では CaCuPbO 層が 10 - 20 nm の厚さで積層されていることを確認し、それを基点にして Bi2223 相が成長した様子が観察できた。これまでバルクでしか観察されていなかった Bi-2212+CaCuPbO→Bi-2223 の反応過程が本研究によって薄膜で初めて再現することができた。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

1. 吉村卓哉, 土井俊哉, 和泉竹衛, 尾崎匠, 松本明善, 北口仁, 梶原貴人, 嶋田雄介, 波多聰, 池田賢一, 中島英治, 白樂善則, DC マグネトロンスパッタリング法を用いた (Bi, Pb) 2223 薄膜の作製、低温工学、査読有り、48 巻、2013、95-101

2. A. Matsumoto, H. Kitaguchi, T. Doi, T. Kajihara, S. Hata, The microstructure and superconducting properties of Bi,Pb-2223 thin film fabricated by RF sputtering and annealing method, IEEE Trans. on Appl. Supercond. 査読有り Vol.23, 2013, 7500504  
3. T. Kajihara, Y. Shimadaa, S. Hata, K. Ikeda, H. Nakashima, A. Matsumoto, T. Mochiku, H. Kitaguchi, T. Doi, Formation of Bi,Pb-2223 and microstructural evolution in Pb-Ca-Cu deposited Bi-2212(001) single crystal by heat treatment, Physics Procedia 査読有り, Vol. 45, 2013, 69-72

〔学会発表〕(計 16 件)

1. T. Kajihara, Y. Shimadaa, S. Hata, K. Ikeda, H. Nakashima, A. Matsumoto, T. Mochiku, H. Kitaguchi, T. Doi, Microstructural improvement in  $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  thin film by annealing, 国際低温工学・低温材料会議 (ICEC' 24-ICMC2012), 2012年05月14~18日, 福岡  
2. A. Matsumoto, H. Kitaguchi, T. Doi, T. Kajihara, S. Hata, High  $T_c$  and  $J_c$  of Bi,Pb-2223 thin film fabricated by sputtering method, 米国材料学会 (Materials Research Society) Spring Meeting 2012, 2012年04月09~13日, San Francisco  
3. 1. 吉村卓哉、土井俊哉、和泉竹衛、白樂善則、松本明善、北口仁、DCマグネトロンスパッタリング法を用いた $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 薄膜の作製、2010年秋季低温工学・超電導学会、2010年 12月1~3日, 鹿児島

〔その他〕

ホームページ等

[http://www.nims.go.jp/group/g\\_high-tc-superconductors/index.html](http://www.nims.go.jp/group/g_high-tc-superconductors/index.html)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

北口 仁 (KITAGUCHI HITOSHI)

独立行政法人物質・材料研究機構・超伝導線材ユニット・ユニット長

研究者番号：60354304

### (2) 研究分担者

松本 明善 (MATSUMOTO AKIYOSHI)

独立行政法人物質・材料研究機構・超伝導線材ユニット・主任研究員

研究者番号：50354303

土井 俊哉 (DOI TOSHIYA)

京都大学・エネルギー応用科学研究科・教授

研究者番号：30315395

波多 聡 (HATA SATOSHI)

九州大学・総合理工学研究科・准教授

研究者番号：60264107

### (3) 連携研究者

熊倉 浩明 (KUMAKURA HIROAKI)

独立行政法人物質・材料研究機構 超伝導線材ユニット 高温線材グループ

研究者番号：90354307