

# Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O 系高温超伝導体の バルクおよび薄膜の作成

松下辰彦<sup>1)</sup>, 鈴木晶雄<sup>2)</sup>, 青木孝憲<sup>3)</sup>

寺本賢一郎<sup>4)</sup>, 中右太禰宏<sup>5)</sup>

Preparation of High-Temperature Superconducting Bulk and Thin Films of  
Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O System

Tatsuhiko MATSUSHITA, Akio SUZUKI, Takanori AOKI  
Kenichiro TERAMOTO and Tanehiro NAKAU

A high- $T_c$  phase of the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O bulk superconductor was obtained under the sintering condition of  $830^\circ\text{C} \times 50\text{h}$ . The best starting composition was  $\text{Bi}_{1.84} \text{Pb}_{0.34} \text{Sr}_{1.91} \text{Ca}_{2.03} \text{Cu}_{3.06}$ . The sample showed the value of  $T_{c,\text{end}} = 99.0 \text{ K}$ . The lamellar morphology was appeared on the SEM photograph of the surface of the sample.

Superconducting Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O films were grown on the MgO(100) substrate by the method of RF magnetron sputtering with three targets;  $\text{Bi}_1\text{Sr}_1\text{Ca}_1\text{Cu}_2$ , Bi and Pb targets. The substrate temperature was  $550^\circ\text{C}$ . The value of  $T_{c,\text{end}} = 64.9 \text{ K}$  was obtained at the annealing condition of  $850^\circ\text{C} \times 7\text{h}$ . The free surface morphology of the sample was recognized by the SEM observation to be a mixture of needle-like and lamellar types. The composition ratio was analyzed to be  $(\text{Bi}_{0.05} \text{Pb}_{0.55})_1 \text{Sr}_1\text{Ca}_{0.92} \text{Cu}_{2.34} \text{O}_y$  after the annealing of  $850^\circ\text{C} \times 7\text{h}$  by the method of inductively coupled plasma (ICP).

## 1. 緒言

1986年春の J.G.Bednorz と K.A.Müller による論文 “Possible High  $T_c$  Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System”<sup>1)</sup> に端を発した高温超伝導体は、1950年代のトランジスタの発見に匹敵するものとして来世紀の産業社会を築く基本工業技術の1つに挙げられ活発な研究が続いている。その材料開発の進展は目覚ましく、Y-Ba-Cu-O系<sup>2)</sup> においては、

平成2年3月30日原稿受理

1), 2), 3), 4), 5) 大阪産業大学 工学部

焼結体で転移温度 ( $T_c$ ) が90 K以上、スパッタ法により形成された薄膜においても、液体窒素温度77 Kを越えている。さらに、Bi-Sr-Ca-Cu-O系 ( $T_c=110$  K)<sup>3)</sup>、Tl-Ba-Ca-Cu-O系 ( $T_c=125$  K)<sup>4)</sup> が相次いで発見され、転移温度  $T_c$  は次々と上昇している。特に Bi-Sr-Ca-Cu-O (BSCCO) 系は希土類元素を含まない点で注目された。しかしながらこのBSCCO系は通常、少なくとも2つの超伝導相 (80 K級の low  $T_c$ , 110 K級の high  $T_c$  相) を含み、100 K以上で完全ゼロ抵抗を達成することは困難であった。high  $T_c$  相の volume fraction を増加させる種々の試みがなされたが、Pb の添加が有効であった。<sup>5) ~ 7)</sup>

本報告では、この Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O (BPSSCO) 系につき、Bulk および thin film の作成法、抵抗特性、X線回折およびSEM観察の結果を述べたものである。<sup>8, 9)</sup> また bulk については Bi-Sb-Sr-Ca-Cu-O (BPSSCO) 系についても少しく検討した。<sup>10)</sup>

## 2. BPSSCO 系バルク高温超伝導体

### 2.1 試料の作成

Fig. 1 に示すように  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CuO}$  の粉末を混合し、仮焼し、粉碎し、ペレットに加圧成型し、本焼し自然冷却により試料を作成する。仕込み組成比は Table 1 に試料 A ~ F につき示している。即ち、試料 A, B については low  $T_c$  相の組成比 Bi : Sr : Ca : Cu = 1 : 1 : 1 : 2 の Bi を Bi : Pb = 0.95 : 0.05 および 0.85 : 0.15 に変形し、さらに試料 B については Cu を少なくしたものである。試料 C, D については、high  $T_c$  相を与える組成比 Bi : Sr : Ca : Cu = 2 : 2 : 2 : 3 が熱処理後得られるようにしたものである。<sup>11)</sup> Bi と Pb の組成比の合計を 2 以上となるようにし、さらに Sr と Ca の比を等しく変化させてある。試料 E, F については high  $T_c$  相を与える Bi : Sr = 2 : 2 を Bi : Sb = 2 : 2 としたものであり、このうち Bi : Pb = 1.9 : 0.1 および 1.8 : 0.2 としたものである。<sup>10)</sup>

Table 1. Preparation of bulk sample

| Sample | Calcination |         | Sintering |         | Composition ratio<br>Bi : Pb : Sr : Ca : Cu | $T_c$ , end<br>(K) |
|--------|-------------|---------|-----------|---------|---|--------------------|
|        | temp(°C)    | time(h) | temp(°C)  | time(h) |   |                    |
| A      | 850         | 24      | 850       | 50      | 0.95:0.05: 1 : 1 : 2                        | 53.3               |
| B      | 830         | 24      | 830       | 50      | 0.85:0.15: 1 : 1 : 1.5                      | 95.6               |
| C      | 830         | 24      | 830       | 50      | 1.84:0.34:1.91:2.03:3.06                    | 99.0               |
| D      | 830         | 24      | 830       | 50      | 1.84:0.34:1.97:1.97:3.06                    | 95.7               |
|        |             |         |           |         | Bi : Sb : Sr : Ca : Cu                      |                    |
| E      | 810         | 10      | 810       | 20      | 1.9: 0.1: 2 : 2 : 3                         | 51.8               |
| F      | 810         | 10      | 810       | 20      | 1.8: 0.2: 2 : 2 : 3                         | 15.7               |

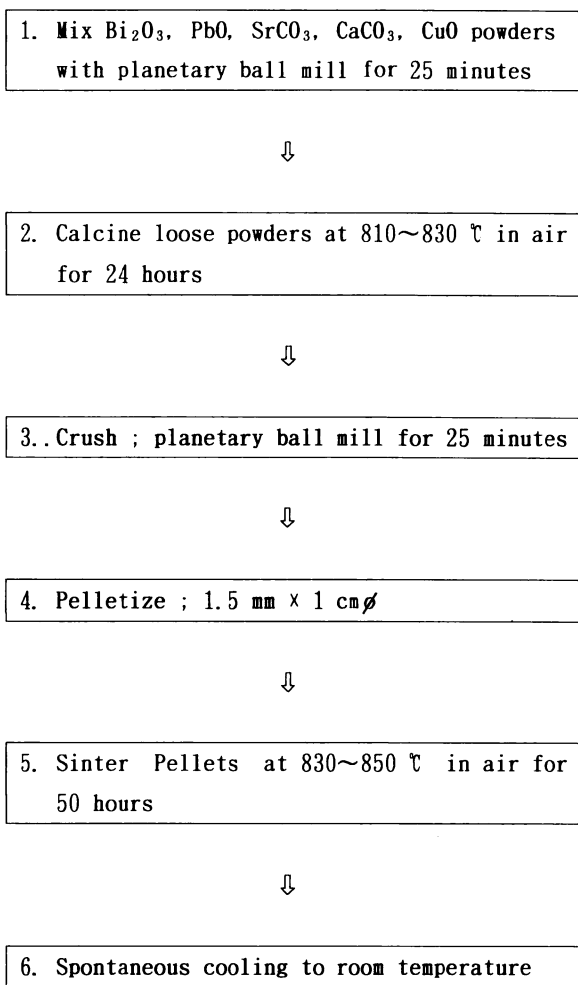


Fig. 1 A flow chart for superconductor bulk sample.

## 2. 2 試料の特性

いま試料A, Bを比較するとき試料AはBi: Sr: Ca: Cu= 1: 1: 1: 2であり low  $T_c$  相を与える組成比であるが、試料BはBi: Sr: Ca: Cu= 1: 1: 1: 1.5= 2: 2: 2: 3すなわち high  $T_c$  相を与える組成比である。ここでBiの組成比を満たす量を変えずにBi + Pbとし、Bi: Pb=0.85: 0.15とした試料Bの特性を Fig. 2 に示す。これより  $T_{c,on}$  = 107.9 K,  $T_{c,mid}$  = 104.0 K,  $T_{c,end}$  = 95.6 K の良好な特性が得られた。また Pb の添加効果として  $T_{c,end}$  付近の裾がなくなり high  $T_c$  相の volume fraction が増加していることがわかる。X線回折の結果は Fig. 2 (a) に示すように、high  $T_c$  相(H)を示すピークが多く見られるが、002(H), 004(H), 008(H)が欠けている。これは熱処理条件に依存しており、焼成温度や時間を少しく変化させれば  $T_{c,end}$  が向上し上記のピークが出現するものと思われる。また同図(c)に示すSEM観察の結果から、部分的に薄片状(lamellar)状の形態が見られることがその特徴である。

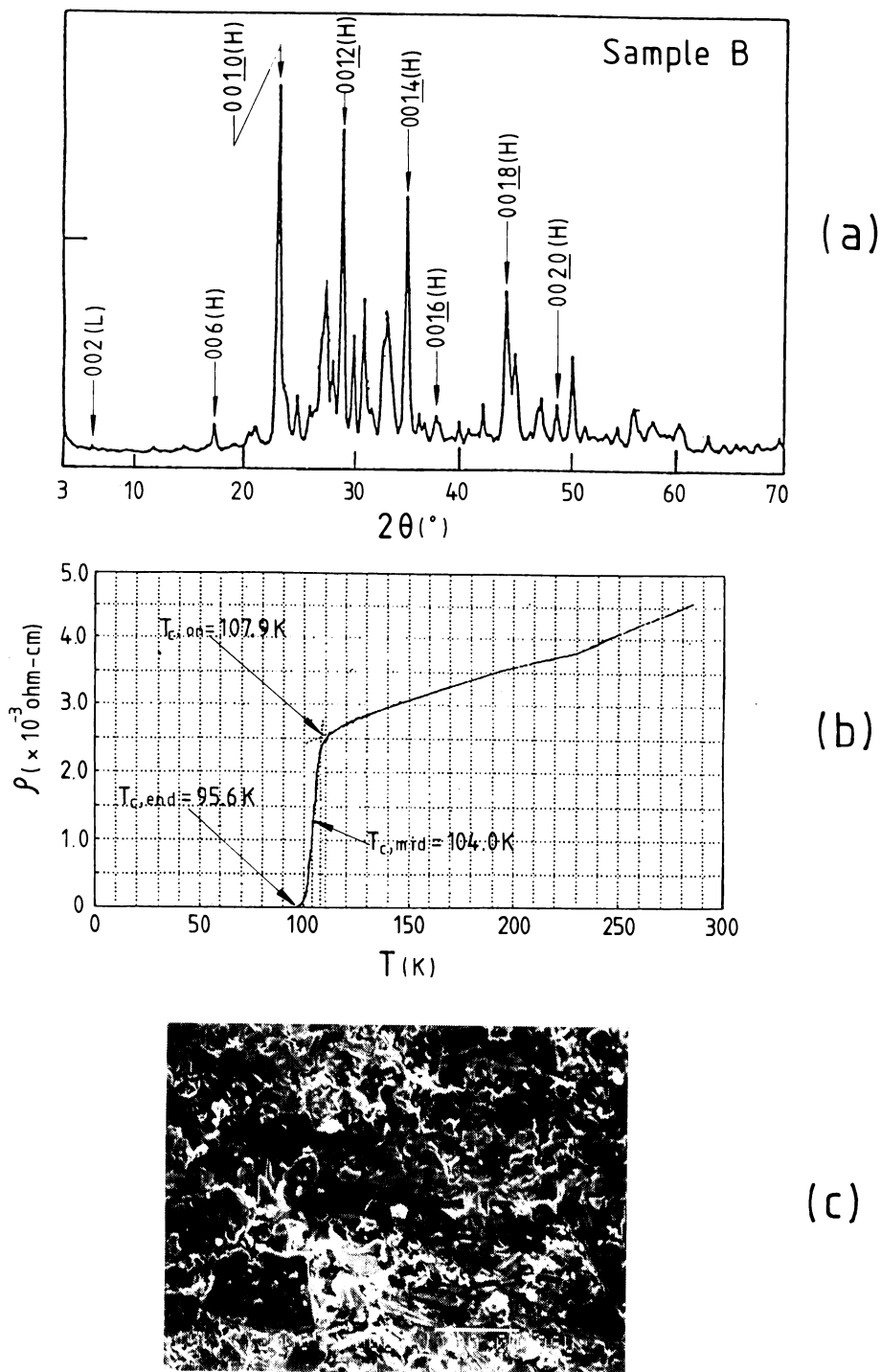
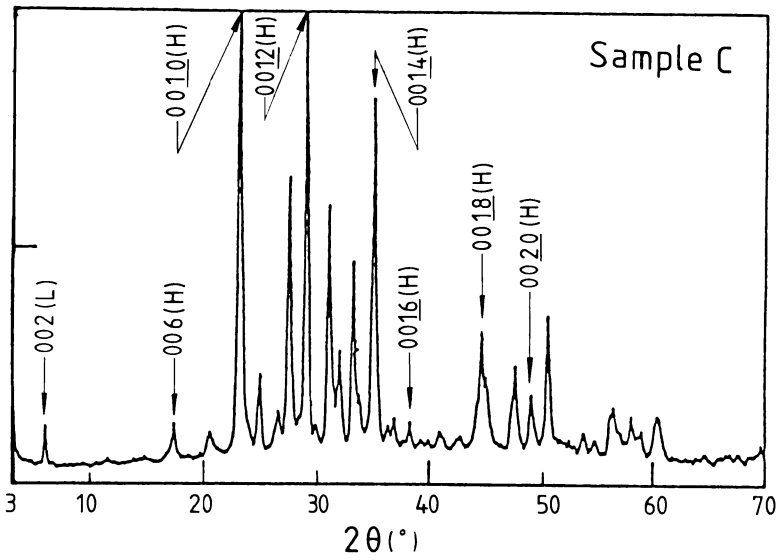
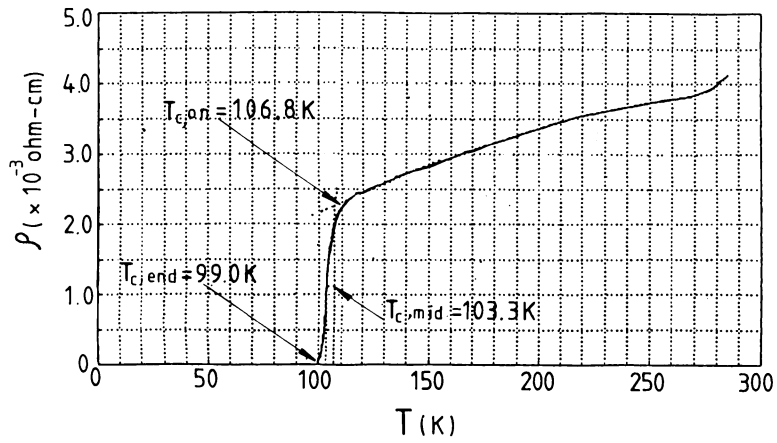


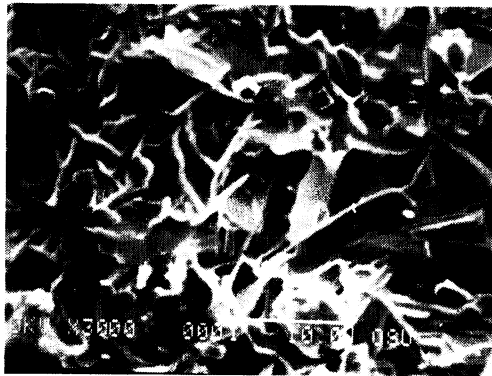
Fig. 2 Characteristics of sample B in Table 1. (a) X-ray diffraction pattern, (b) temperature dependence of resistivity, (c) SEM photograph of the surface of the specimen.



(a)



(b)



(c)

Fig. 3 Characteristics of sample C in Table 1. (a) X-ray diffraction pattern, (b) temperature dependence of resistivity, (c) SEM photograph of the surface of the specimen.

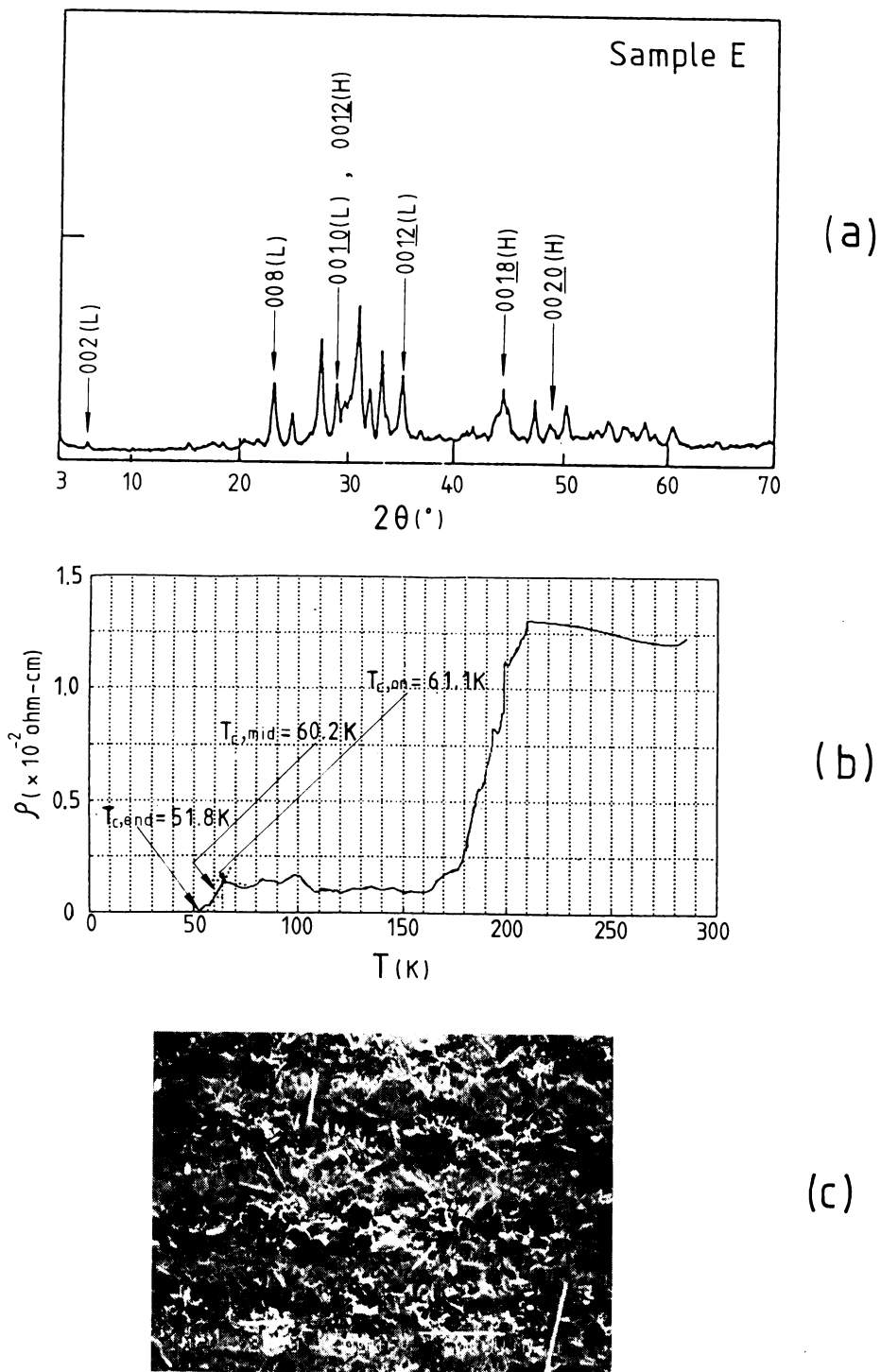


Fig. 4 Characteristics of sample E in Table 1. (a) X-ray diffraction pattern, (b) temperature dependence of resistivity, (c) SEM photograph of the surface of the specimen.

次に試料C, Dを比較するとき、Table 1の組成比は両者とも仕込み組成でありこれを熱処理すると high  $T_c$  相が得られるような組成比である。<sup>11)</sup> このとき Sr を基準にして試料Cでは Bi:Pb:Sr:Ca:Cu=0.96:0.18:1:1.06:1.60であり、試料Dでは Bi:Pb:Sr:Ca:Cu=0.93:0.17:1:1:1.58である。両者において Ca/Sr=1.06(試料C), 1(試料D)であり、また Cu/Sr=1.60(試料C), 1.58(試料D)になっている。Ca/Sr比の相違が両者において大きいことがわかる。この相違が両者の  $T_c$  に差を与えたものと思われる。

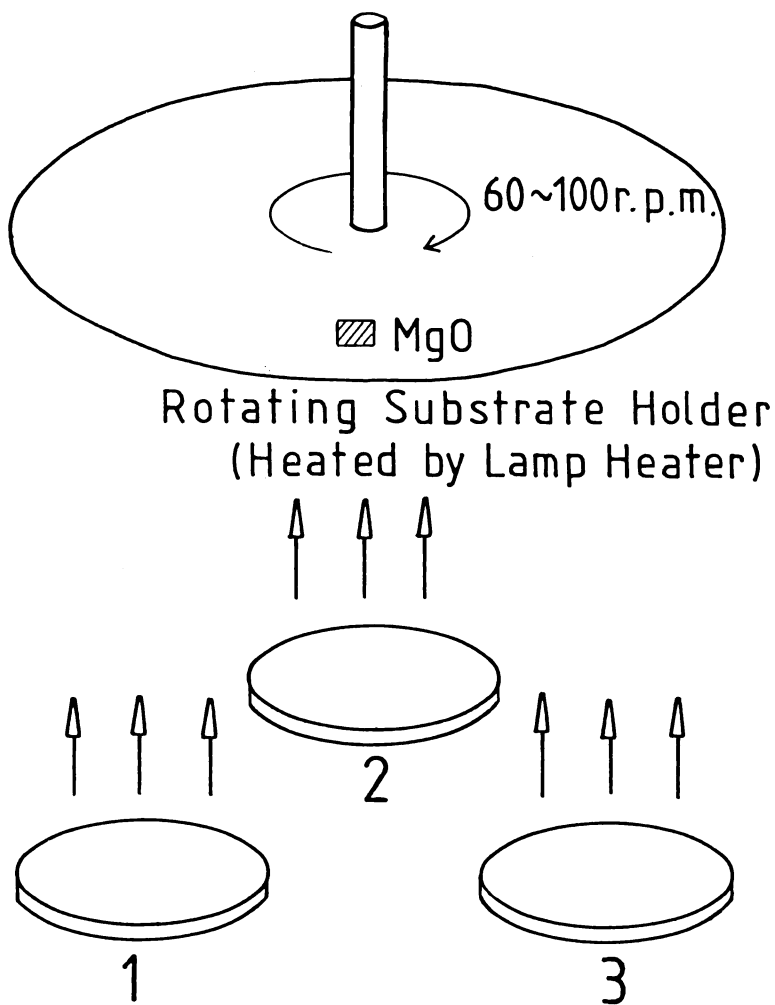
いま Fig. 3 に試料Cの特性を示す。これより Fig. 3(a)を Fig. 2(a)と比較して、002(L), 0010(H), 0012(H), 0014(H)の各相が試料Cにおいて試料Bより成長していることがわかる。Fig. 3(b)からは  $T_{c,on}=106.8\text{K}$ ,  $T_{c,mid}=103.3\text{K}$ ,  $T_{c,end}=99.0\text{K}$  が得られた。 $\Delta T(=T_{c,on}-T_{c,end})=7.8\text{K}$ であり、試料Bの $\Delta T=12.3\text{K}$ よりも狭い。Fig. 3(c)と同じく薄片状の形態が観察される。さて Table 1 に示した組成比は仕込み組成であり、熱処理後(sinterの後)、試料Bと試料Cにおいてはそれぞれ、Srを1として、Bi:Pb:Sr:Ca:Cu=1.10:0.13:1:1.32:1.66および1.26:0.15:1:1.32:1.77となっていることが蛍光X線分析(XRF)により確かめられた。これより Bi/Sr, Pb/Sr, Cu/Srが少しずつ大きくなり Ca/Srは殆ど変わらないことがわかった。このような組成比の変化が  $T_{c,end}$ の値を95.6K(B)→99.0K(C)に増加させた原因のひとつにあるものと思われる。

次に試料E, Fを比較するとき、両者とも Table 1の組成比は仕込み組成であり、Bi:Sr:Ca:Cu=2:2:2:3の high  $T_c$  相を与えるものであり、Pbの代わりにSbを添加しBi+Sb=2としたものである。ただし試料Eは Bi:Sb=1.9:0.1, 試料Fは Bi:Sb=1.8:0.2としている。Fig. 4 に試料Eの特性を示す。Table 1の試料Aと同程度の $T_{c,end}=51.8\text{K}$ しか得られず、試料Aの low  $T_c$  相を与える組成での転移温度に近いものであった。これより Sb添加効果は殆どないことがわかった。(但し、CalcinationやSinteringの温度やその時間を変えれば他の結果が得られる可能性もあり断定はできない。) また Fig. 4(a)からは、Fig. 2(a), Fig. 3(a)と比較して low  $T_c$  相を与える結晶ピークが多く見られ、Fig. 4(b)の低い転移温度とよく対応した。Fig. 4(c)からは voidやholeの多いような表面形態が観察され、これも Fig. 2(c), Fig. 3(c)の lamellar 状の形態と比べて著しく相違した。これらの結果から Pbの代わりにSbを high  $T_c$  相に添加して  $T_c$  を向上させる効果は、Table 1の熱処理条件下ではむしろ負の要因となることがわかったが今後の検討課題である。

### 3. BPSSCO系薄膜高温超伝導体

#### 3.1 試料の作成

Fig. 5 に示すように、60~100 r.p.m. で回転しているホルダーに成膜用基板 MgO (100) を取り付け、3元ターゲットからの同時 RF マグネトロンスパッタリングをにより成膜する。ターゲットは low  $T_c$  相を与える Bi:Sr:Ca:Cu=1:1:1:2なるもの(以下SCと記す)と、Bi, およびPbの単体金属である。<sup>12)</sup> スパッタリングの条件は Table 2 に示したように、SCターゲットに印加される RF パワーを140W一定とし、Bi および Pb ターゲットに印加する RF パワーを0~20Wの範囲で変化させている。スパッタ時の基板温度は550℃であり、24時間のスパッタの後さらに24時間自然冷却する。その後アニーリングする必要があり、このときの条件を、Bi および Pb ターゲットに印加する RF パワーの値と共に Table 3



Target (125mm $\phi$  x 5t)

1 : Bi(4N)

2 : Bi<sub>1</sub>Sr<sub>1</sub>Ca<sub>1</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>y</sub> (3N up)

3 : Pb(4N)

Sputtering Gas

Ar + O<sub>2</sub> (6N)

Fig. 5 Schematic illustration of the sputtering system. Three targets are simultaneously discharged and the substrate holder is rotated over the targets.



に示した。(試料 I のみ熱処理条件を変化させた。) Fig. 6 には Bi : Pb の RF パワーの値の mapping を示した。Table 3 の  $T_{c,end}$  の値と比較して試料 D (および I) において薄膜としては高い転移温度が得られることがわかった。

Table 2 . Typical sputtering condition by RF magnetron

---

|   |
|---|
| Target diameter : 125 $\phi$ $\times$ 5 t (three targets)                     |
| RF power in target 1 (Bi) : 0~20 W  |
| target 2 ( $\text{Bi}_1\text{Sr}_1\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$ ) : 140 W |
| target 3 (Pb) : 0~20 W  |
| Target-substrate distance : 150~160 mm  |
| Gas : Ar + O <sub>2</sub> = 10 ccm  |
| Gas pressure : 4.5~5.5 $\times 10^{-3}$ Torr                                  |
| Gas ratio : Ar : O <sub>2</sub> = 9:1   |
| Sputtering time : 24 hour   |
| Cooling time : spontaneous cooling 20~24 hour                                 |
| Substrate : MgO(100) 10 mm $\times$ 10 mm $\times$ 0.5 t                      |
| Substrate temperature : 550 $^{\circ}\text{C}$                                |
| Revolution number of substrate : 60~100 r. p. m                               |
| Film thickness : 0.6~2.3 $\mu\text{m}$  |

---

Table 3 . Preparation of thin film sample

| Sample | RF power ratio(W) | Annealing                  |         | T <sub>c,end</sub><br>(K) |
|--------|-------------------|----------------------------|---------|---------------------------|
|        | Bi : Pb (SC=140W) | temp( $^{\circ}\text{C}$ ) | time(h) |                           |
| A      | 0 : 10            | 850                        | 15      | 53.1                      |
| B      | 20 : 20           | 850                        | 15      | 55.0                      |
| C      | 10 : 15           | 850                        | 15      | 55.2                      |
| D      | 15 : 10           | 850                        | 15      | 62.6                      |
| E      | 20 : 10           | 850                        | 15      | 40.6                      |
| F      | 15 : 20           | 850                        | 15      | 35.0                      |
| G      | 10 : 20           | 850                        | 15      | 58.1                      |
| H      | 5 : 10            | 850                        | 15      | 60.7                      |
| I      | 5 : 15            | 850                        | 8       | —                         |
|        |                   | 850                        | 7       | 64.9                      |
|        |                   | 850                        | 5       | 62.5                      |
|        |                   | 830                        | 5       | —                         |

---

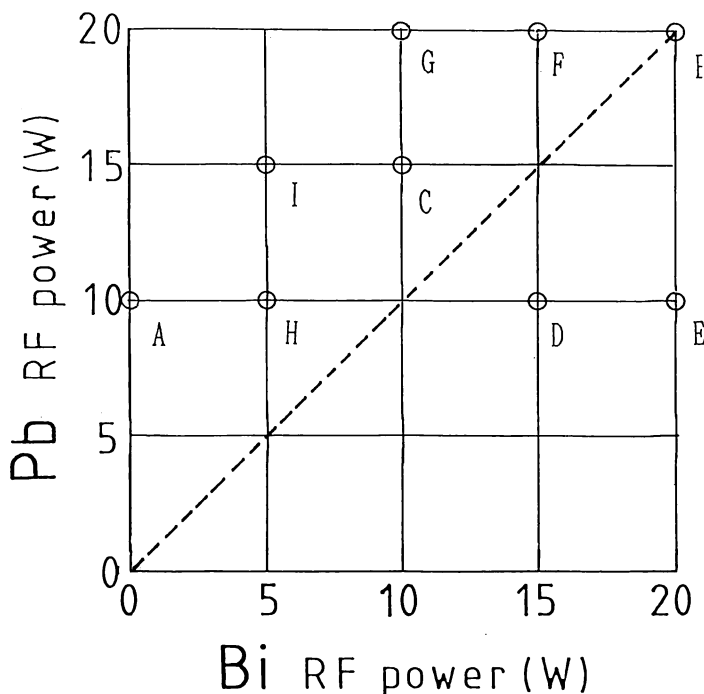
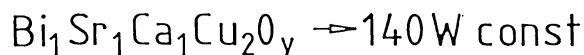
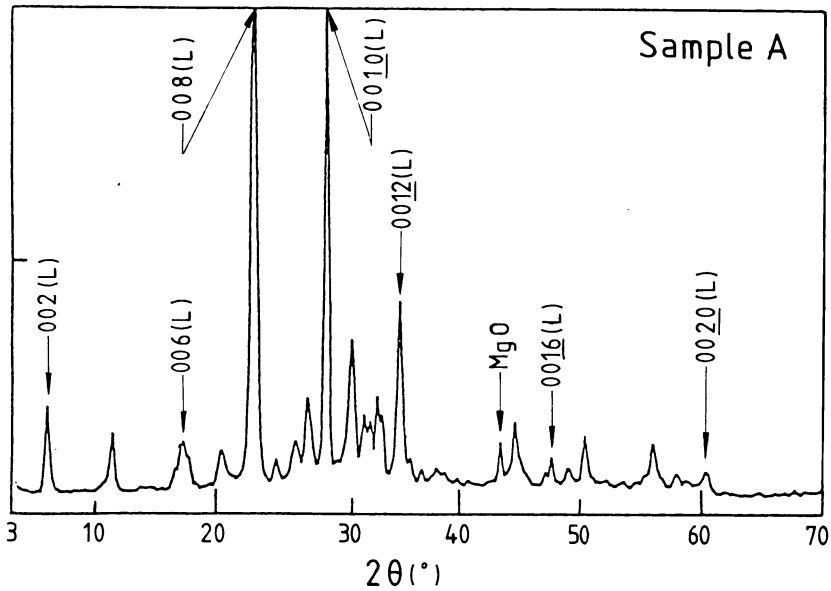


Fig. 6 Relationship between RF power applied on the Bi target and the one applied on the Pb target.

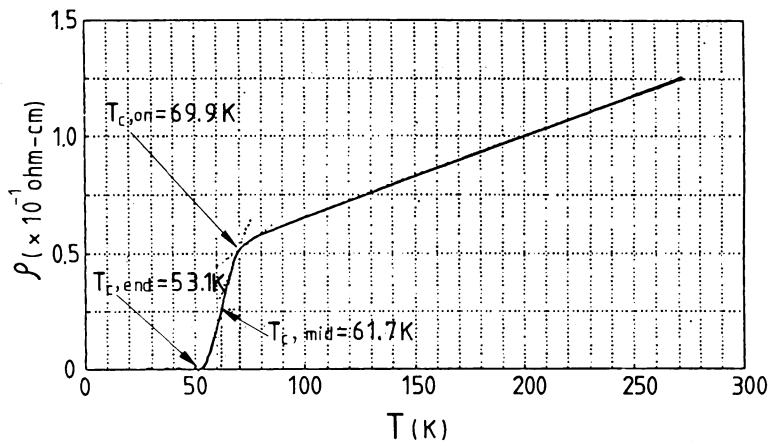
### 3. 2 試料の特性

Table 3 の試料 A の特性を Fig. 7 に示す。Fig. 6 よりこの試料 A は Bi を含まず、Bi : Sr : Ca : Cu = 1 : 1 : 1 : 2 の仕込み組成のターゲットと単体金属 Bi のターゲットから成膜したものである。ディフラクトメータによる X 線回折 (XRD) の結果からは同図 (b) に示すように low  $T_c$  相を与える結晶ピークのみが同定された。<sup>12)</sup> また同図 (b) より、 $T_{c,on} = 69.9\text{K}$ ,  $T_{c,end} = 61.7\text{K}$  で  $\Delta T (= T_{c,on} - T_{c,end}) = 8.2\text{K}$  とやや大きい結果が得られた。さらに同図 (c) より針状の表面での形態が明瞭に観察された。これは Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4 のバルク表面では見られなかった形態である。

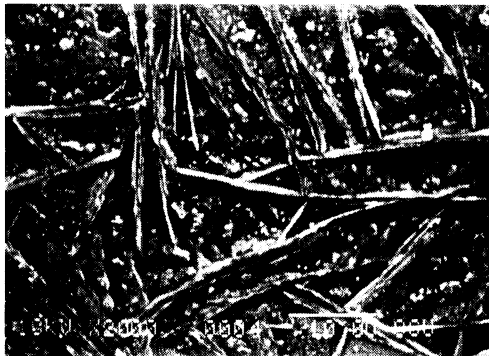
次に Fig. 8 には、Fig. 6 において Pb RF power 10W の点 A から右方向へ伸びた試料 H, D, E の表面の観察結果を示す。これより Fig. 7 の結果をも併せてみると、Bi の RF power を増加させて膜中の Bi 含有量を増加させると、表面の形態が針状 (needle-like) から薄片状 (lamellar) に変化することが明瞭に観察される。また同図 (c) からは正方形、長方形、正六角形に近いような形態が見られるが、これが必ずしも高い  $T_c$  には結び付かず、むしろ試料 E の方が試料 H よりも  $T_{c,end}$  は低い。このように high  $T_c$  相を与えることが期待できる相を部分的に含んでいてもそれが少なければ他の多くの low  $T_c$  相中に埋没し抵抗特性としては low  $T_c$  相での値が支配的となる。



(a)

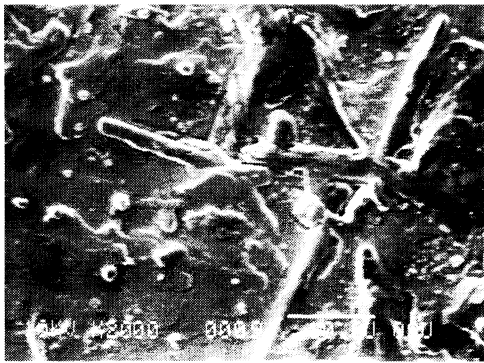


(b)



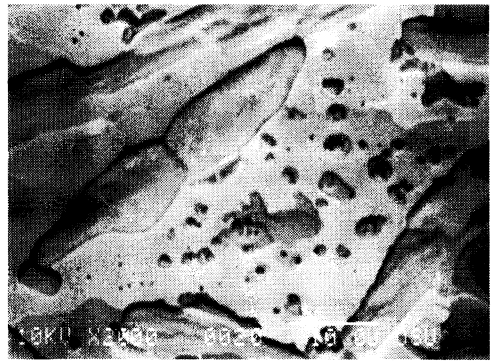
(c)

Fig. 7 Characteristics of sample A in Table 3. (a) X-ray diffraction pattern, (b) temperature dependence of resistivity, (c) SEM photograph of the surface of the specimen.



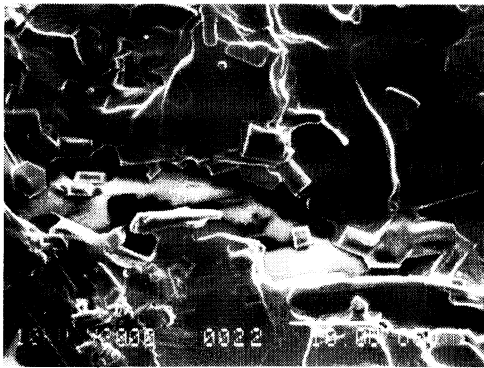
(a) Sample H

( $T_{c,end} = 60.7\text{K}$ )



(b) Sample D

( $T_{c,end} = 62.6\text{K}$ )



(c)

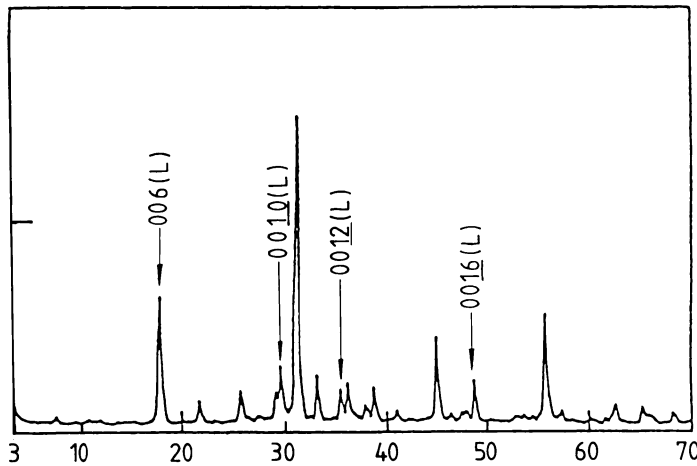
Sample E

( $T_{c,end} = 40.6\text{K}$ )

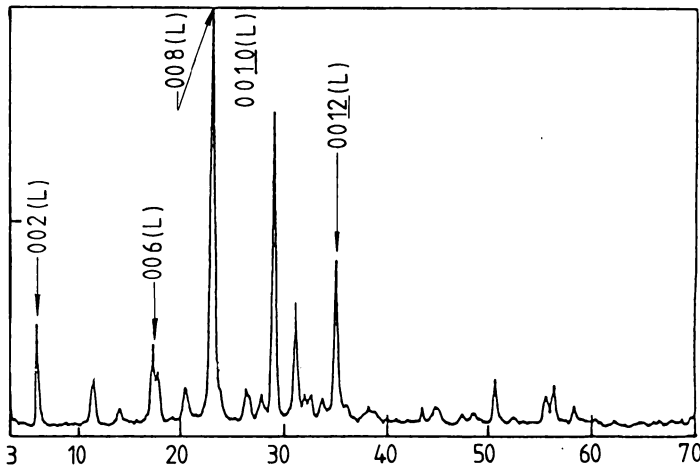
Fig. 8 SEM photographs of the free surface of (a) the sample H, (b) the sample D, (c) the sample E in Table 3.

いま Fig. 9 に、これらの試料 H, D, E の XRD による測定結果を示す。これより殆どの結晶ピークは low  $T_c$  相のものであるが 0016(H) ピークのみが試料 E において他の H, D の各試料の場合よりもよく発達していることがわかる。このことが Fig. 8 (c) で観察される特異な表面形態 (正方形, 長方形, 正六角形) に関係があるものと思われるが、今後の検討課題となろう。

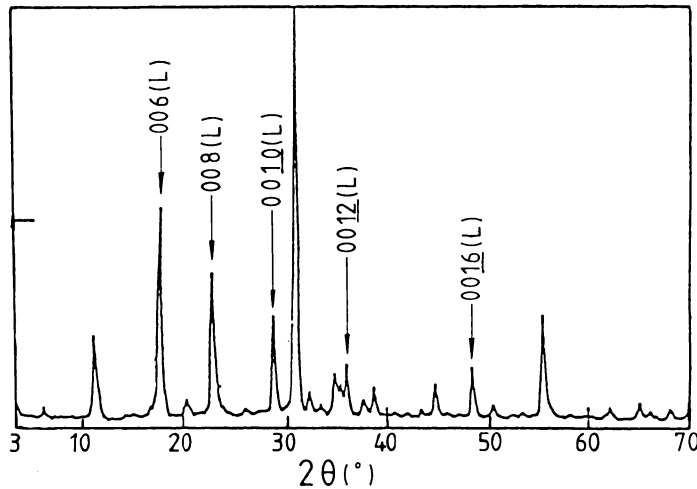
Fig. 10 には、Fig. 6 において Pb RF power 20W のとき右方向の Bi RF power 増加方向へ伸びたときの試料 G, B についての XRD および表面観察の結果を示す。これより Fig. 6 において Pb RF : Bi RF = 1 : 1 の線より上部の試料と下部の試料では、Fig. 7 の A, Fig. 8 の H (上部—needle-like) と、Fig. 8 の D, E (下部—lamellar) における表面形態の相違と同じ傾向のあることがわかる。すなわち、試料 G は 1 : 1 の線より上部にあり、試料 B は上部下部の中間点であり、Fig. 10 (a), (b) からそのような傾向を読み取ることができる。特に試料 B からさらに右方向に進めばまた薄片状 (lamellar) の表面形態が観察されるものと思われるが、丁度、試料 B は分岐点の組成であり、needle が集まってまさに lamellar に移る過渡的な形態である。



(a)  
Sample I  
850°C x 8h  
(non-superconducting)

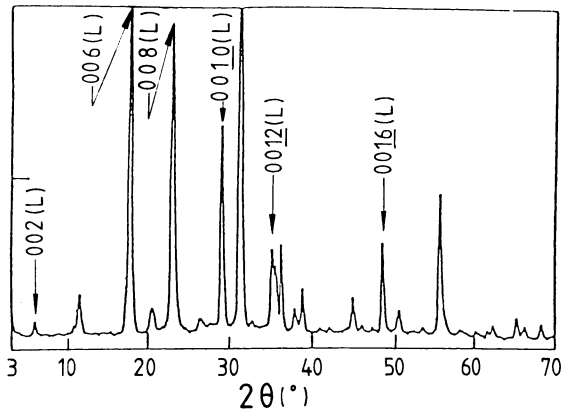


(b)  
Sample I  
850°C x 5h  
( $T_{c, \text{end}} = 62.5 \text{ K}$ )

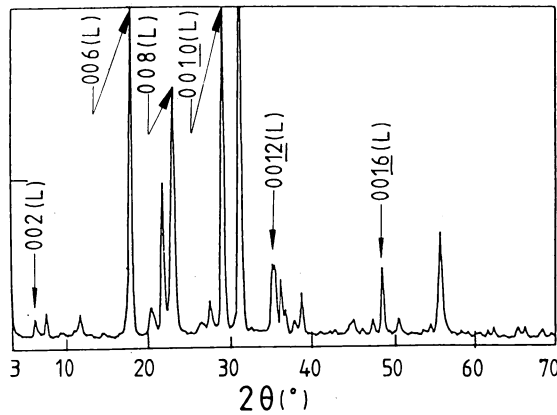
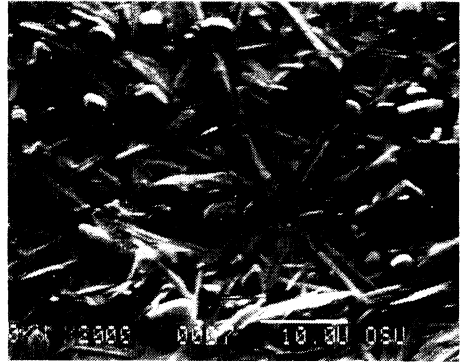


(c)  
Sample I  
830°C x 5h  
(non-superconducting)

Fig. 9 X-ray diffraction patterns of (a) the sample H, (b) the sample D, (c) the sample E in Table 3.



(a) Sample G  $T_{c,end} = 58.1\text{K}$



(b) Sample B  $T_{c,end} = 55.0\text{K}$

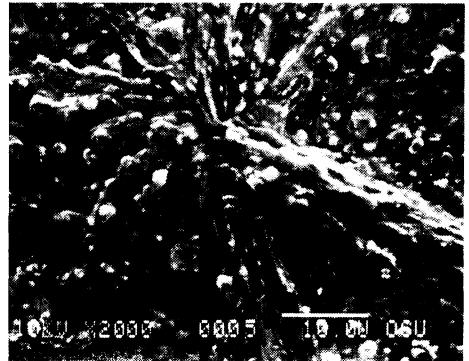
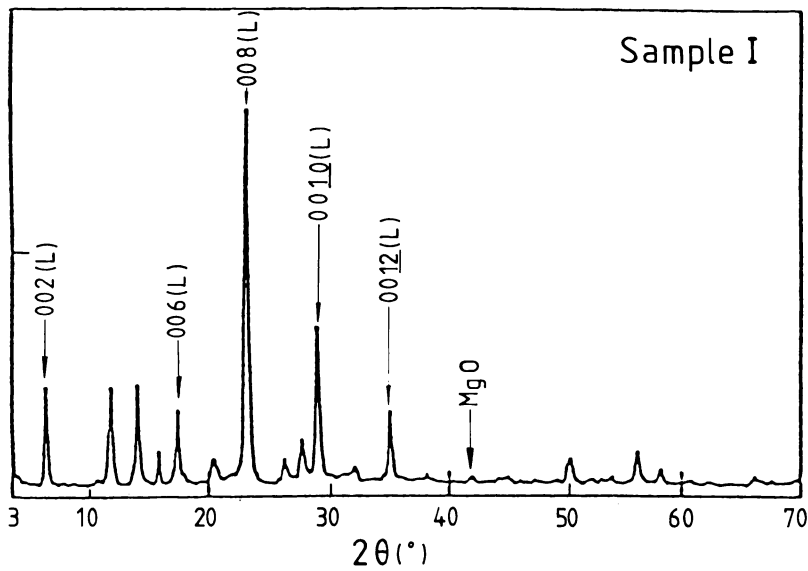


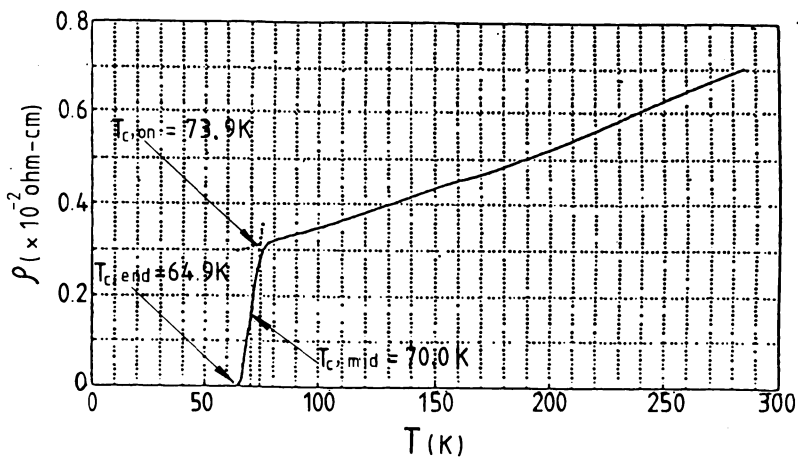
Fig.10 X-ray diffraction pattern and SEM photograph of the free surface of (a) sample G, (b) sample B in Table 3.

さて、熱処理条件が異なるが、Table 3で最も高い  $T_{c,end}$  を示す試料 I の特性を Fig.11に示す。同図(c)の表面形態からは、needle-like と lamellar なものの混在が認められ、Fig. 6の1:1の線で区分する規則性を準用することができよう。このとき同図(b)より  $T_{c,end} = 64.9\text{K}$  と最も高い値が得られた。また同図(a)からは、Fig. 7(a), Fig. 9, Fig.10などのXRDの結果と比べて結晶ピーク数が減少し結晶パターンが単純化され、それだけ結晶性が増したものと思われる。また002(L)のピークの高さが相対的に他のピークよりも高まっており、同じく Fig. 7(a), Fig. 9, Fig.10のそのような結果と比較して明らかに相違しておりそれだけ low  $T_c$  相(80K級)の発達があったものと思われる。

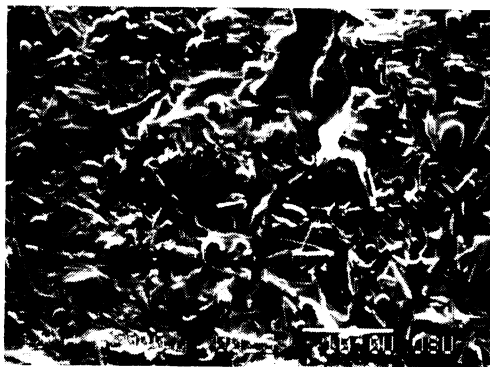
Fig.12には、この試料 I の熱処理条件に変化させた場合の表面形態の観察結果を示す。すなわち、同図(a)には  $850^\circ\text{C} \times 8\text{h}$ 、(b)には  $850^\circ\text{C} \times 5\text{h}$ 、(c)には  $830^\circ\text{C} \times 5\text{h}$  の各場合の結果を示す (Fig.11は  $850^\circ\text{C} \times 7\text{h}$  であった)。これより Fig.11の  $850^\circ\text{C} \times 7\text{h}$  より1時間多い  $850^\circ\text{C} \times 8\text{h}$  の条件にすれば最早、非超伝導 (non-superconducting) となり、そのときの表



(a)



(b)



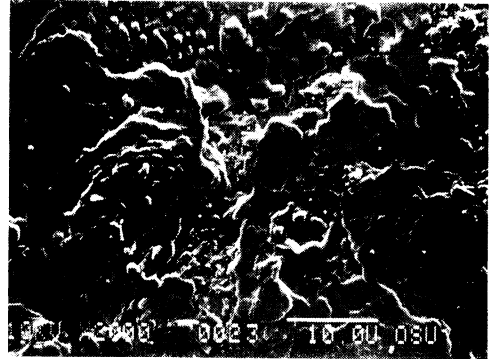
(c)

850°C × 7h

Fig.11 Characteristics of sample I in Table 3. (a) X-ray diffraction pattern, (b) temperature dependence of resistivity, (c) SEM photograph of the surface of the specimen.



(a) Sample I  
 $850^{\circ}\text{C} \times 8\text{ h}$   
 (non-superconducting)



(b) Sample I  
 $850^{\circ}\text{C} \times 5\text{ h}$   
 $(T_{c, \text{end}} = 62.5\text{ K})$



(c)  
 Sample I  
 $830^{\circ}\text{C} \times 5\text{ h}$   
 (non-superconducting)

Fig.12 SEM photographs of the free surface of sample I under the annealing conditions of (a)  $850^{\circ}\text{C} \times 8\text{ h}$  (non-superconducting), (b)  $850^{\circ}\text{C} \times 5\text{ h}$  (superconducting), (c)  $830^{\circ}\text{C} \times 5\text{ h}$  (non-superconducting).

面形態は極めて鋭い needle が生成していることがわかった。しかし  $850^{\circ}\text{C} \times 5\text{ h}$  という Fig.11より2時間少ない条件下では依然として超伝導状態であり Fig.11(c)に近い表面形態が得られた。次に  $830^{\circ}\text{C} \times 5\text{ h}$  という、 $20^{\circ}\text{C}$ 低い条件にすると、また非超伝導になり、その表面形態には鋭敏な needle が見られた。

Fig.13には、Fig.12の熱処理条件に対応した試料のXRDの結果を示す。これより非超伝導となる試料の場合、002(L)の結晶ピークの発達が殆どなく、超伝導となる試料ではそのピークがよく発達していることがわかる。このことからBi-Pb-Sr-Ca-Cu-O系薄膜超伝導体試料ではlow  $T_c$ 相を与えるのは002(L)のピークに由来した結晶であるものと思われる。ここで試料Iのas deposited状態の組成比と、Fig.11の  $850^{\circ}\text{C} \times 7\text{ h}$ の熱処理条件下で成膜した場合の組成比を、誘導結合プラズマ法(Inductively coupled plasma, ICP)により測定したところ、Srを1としてas depositedでは  $(\text{Bi}_{0.38}\text{Pb}_{0.83})_1\text{Sr}_1\text{Ca}_{1.16}\text{Cu}_{3.01}\text{O}_y$ であり、 $850^{\circ}\text{C} \times 7\text{ h}$ の熱処理後では  $(\text{Bi}_{0.05}\text{Pb}_{0.55})_1\text{Sr}_1\text{Ca}_{0.92}\text{Cu}_{2.34}\text{O}_y$ なる結果が得られた。



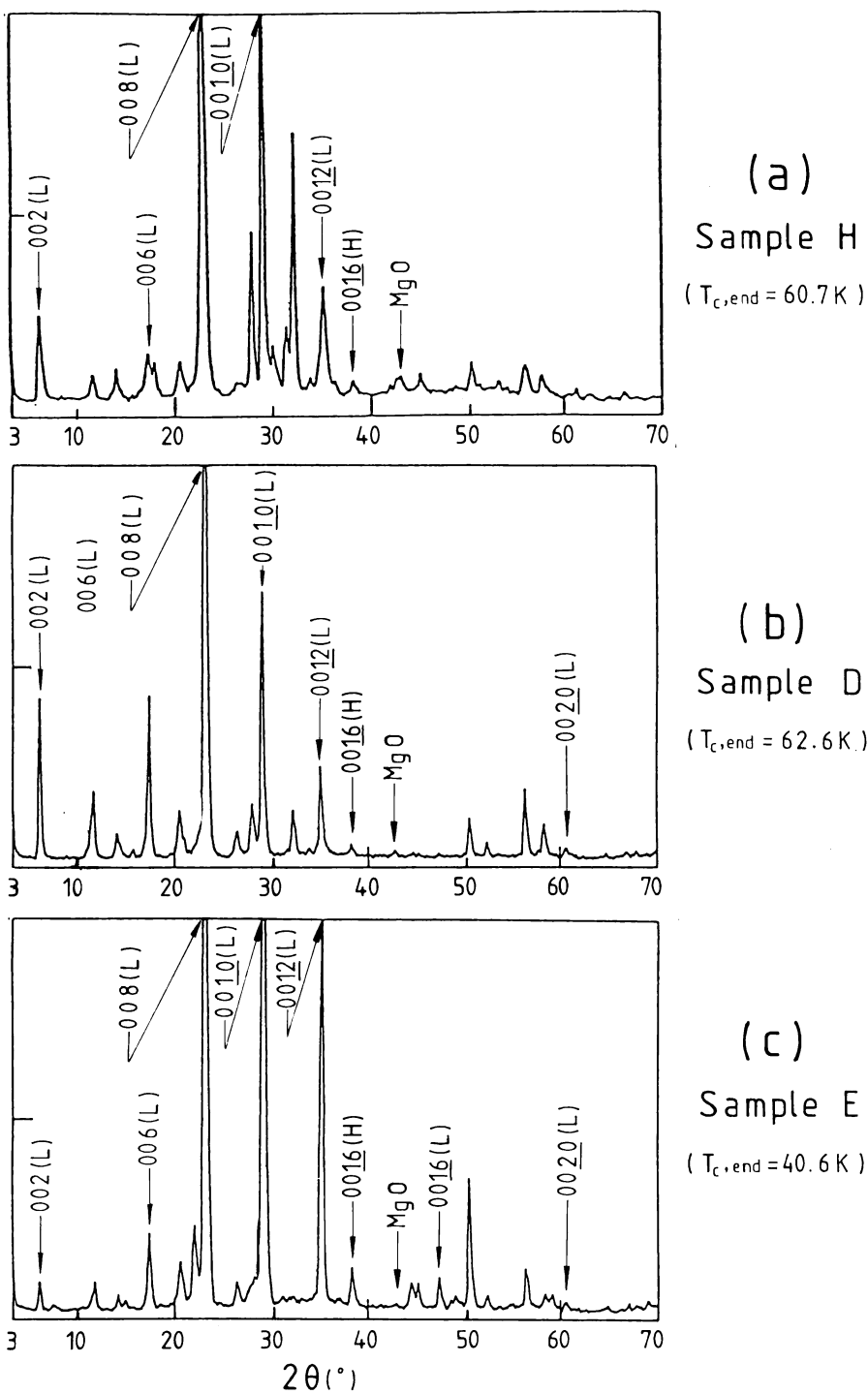


Fig. 13 X-ray diffraction patterns of sample I under the annealing conditions of (a)  $850^{\circ}\text{C} \times 8 \text{ h}$  ( non-superconducting ), (b)  $850^{\circ}\text{C} \times 5 \text{ h}$  ( superconducting ) (c)  $830^{\circ}\text{C} \times 5 \text{ h}$  ( non-superconducting ).

#### 4. 考察

以上、Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O 系のバルクおよび薄膜につき、その試料の作成と特性を述べた。すなわち、バルクについては high  $T_c$  相 ( $T_{c,end}=99.0\text{K}$ ) が得られ、薄膜については low  $T_c$  相 ( $T_{c,end}=64.9\text{K}$ ) が得られた。

いま、Fig.14(b)に  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  の high  $T_c$  を与える結晶構造を示す。<sup>13)</sup> 我々の試料は Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O 系であるから、添加した Pb がどの site に入るかということが重要である。同図(a)に示すように、Bi, Sr, Ca 原子の存在する各 site に Pb 原子が置換される形で入ることがわかる。このことが抵抗特性において裾の引かない、しかも転移幅の小さい high  $T_c$  をもたらす要因となる。同図(c)には Ca 層を挟む 2 次元平面  $\text{CuO}_4$  とそれ以外の層をブロック化して区別したものを示す。すなわち  $\text{CuO}_4$  平面を含む Ca 層を挟んで向かい合わせにピラミッド  $\text{CuO}_5$  が対向しており、そのピラミッドと次のピラミッドの間に  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  層が挿入されたようになっている。これを、いま B 層と名付けると、この B 層が荷電調節の役割を担っており、B 層中の過剰な酸素の存在のためプラス電荷の正孔がピラミッド型  $\text{CuO}_2$  面へ供給されることになる。

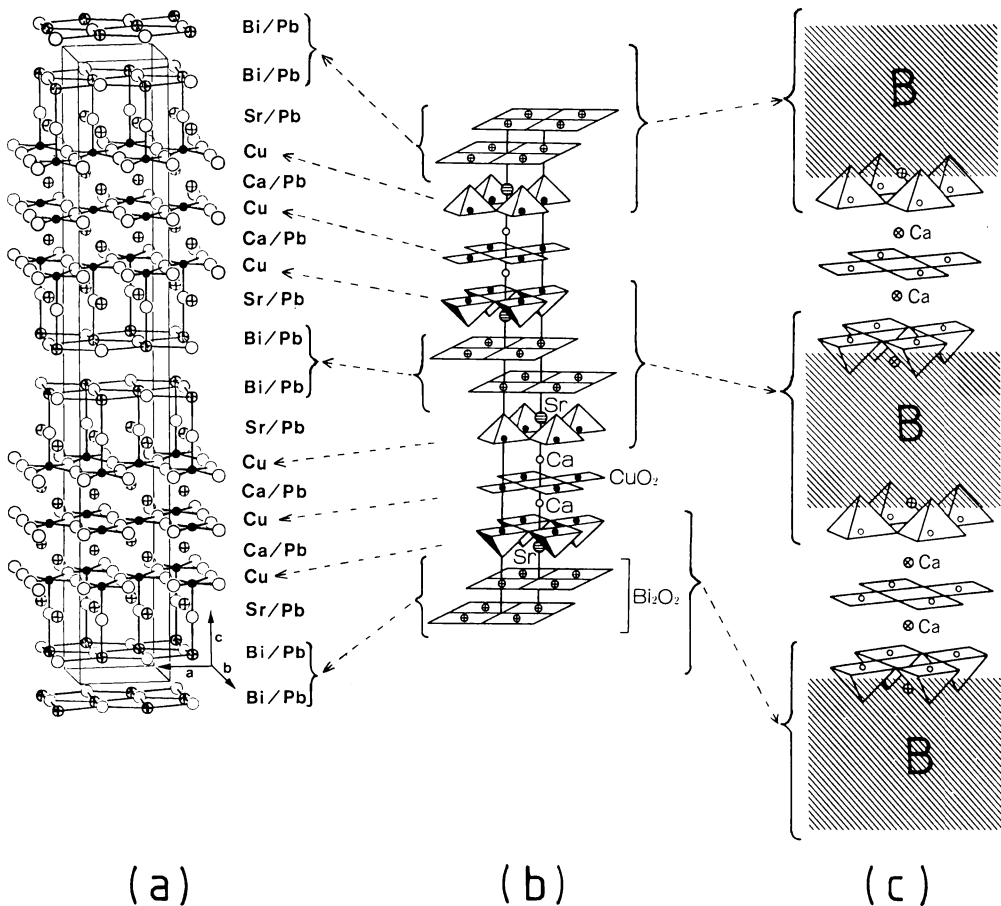


Fig.14 Crystal structure of the high  $T_c$  phase in the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O system.

次にFig.15に  $(\text{Bi}(\text{Pb})\text{O})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$  なる形式で組成比を表した場合の  $n = 1 \sim 5$  の結晶構造を示す。<sup>14)</sup>

ここで  $n = 3$  とした場合  $(\text{Bi}(\text{Pb}))_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  となり Fig.14 の high  $T_c$  相の結晶構造を表す。我々の薄膜試料では low  $T_c$  相のみが得られたので  $n = 2$  とおき、 $(\text{Bi}(\text{Pb}))_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$  なる2212組成の low  $T_c$  相の結晶構造が対応する。前述の我々の薄膜試料では3つのターゲットのうちのSCが  $\text{Bi}_1\text{Sr}_1\text{Ca}_1\text{Cu}_2$  である故 Fig.11において  $T_{c,\text{end}} = 64.9\text{K}$  しか得られなかったが、これを  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3$  の組成比のものを用いることにより、Fig.15の  $n$  の値を2から3へ増加させれば high  $T_c$  相 (100K級つまりバルクと同じ値) が得られるであろう。(今後の検討課題として予定している。)

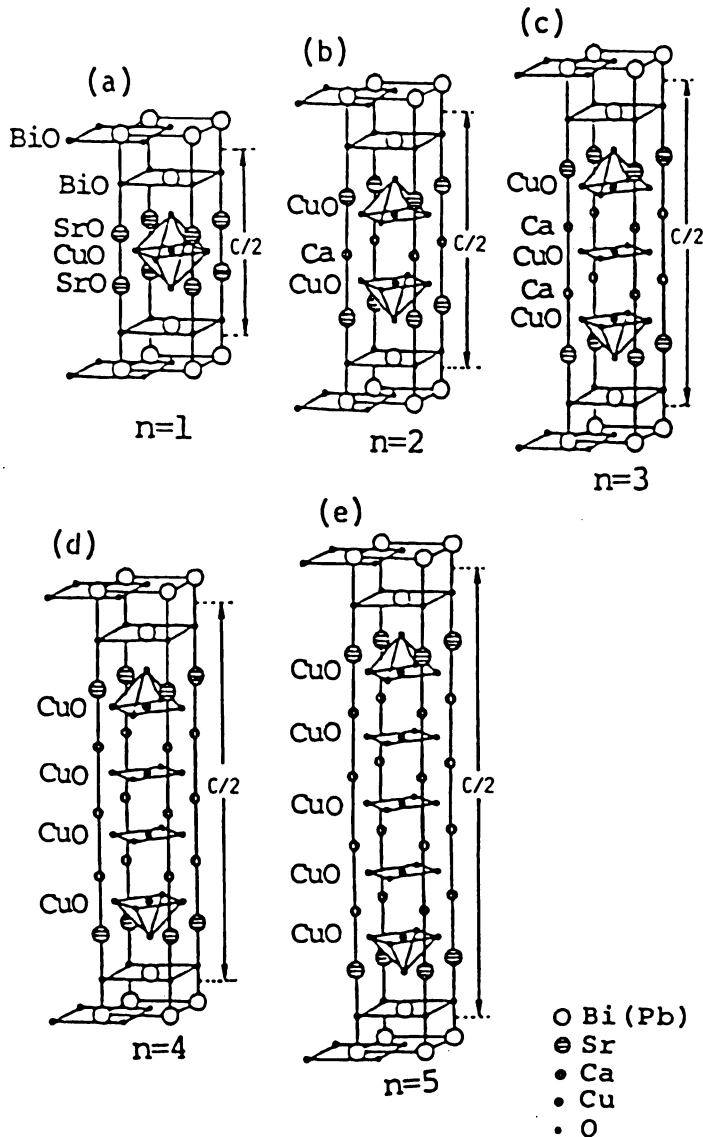


Fig.15 Structure of  $(\text{Bi}(\text{Pb})\text{O})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$ , in which  $n$  is 1-5 representing the number of  $\text{CuO}_2$  layers between adjacent  $\text{Bi}(\text{Pb})_2\text{O}_2$  layers.

## 5. 結言

以上より得られた結果は次の通りである。

- (1) Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O 系バルク超伝導体は仕込み組成  $\text{Bi}:\text{Pb}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}=1.84:0.34:1.91:2.03:3.06$  で  $T_{c,\text{end}}=99.0\text{K}$  を得たが、このときの熱処理後の組成比は Sr を 1 として  $\text{Bi}:\text{Pb}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}=0.96:0.18:1:1.06:1.60$  であった。(Fig. 3 (b))
- (2)  $T_{c,\text{end}}=99.0\text{K}$  の high  $T_c$  相の表面形態は lamellar なものであった。(Fig. 3 (c))
- (3) ここで Pb を Sb に置換した仕込み組成比  $\text{Bi}:\text{Sb}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}=1.9:0.1:2:2:3$  なるバルク試料において  $T_{c,\text{end}}=51.8\text{K}$  と低下した。またそのときの表面形態には void や hole が多く発生した。(Fig. 4)
- (4) 3元ターゲット、すなわち、 $\text{Bi}_1\text{Sr}_1\text{Ca}_1\text{Cu}_2$  (SC), Bi, Pbの各ターゲットの同時スパッタリングにより成膜した Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O 系薄膜超伝導体は、ターゲットの RF パワー比にして  $\text{SC}:\text{Bi}:\text{Pb}=140:5:15(\text{W})$  の条件で成膜し、 $850^\circ\text{C}\times 7\text{h}$  の熱処理により  $T_{c,\text{end}}=64.9\text{K}$  を得た。(Fig.11)
- (5) Pb を添加しない Bi-Sr-Ca-Cu-O 系の試料は  $T_{c,\text{end}}=53.1\text{K}$  と低く、且つその表面形態は針状 (needle-like) であった。(Fig. 7)
- (6) Pb の RF パワーを一定にし Bi の RF パワーを増加させてゆくと、薄膜の表面形態は needle-like から lamellar へと変化した (Fig. 8)。そしてこのとき  $T_{c,\text{end}}$  の高い試料ほど 002(L) の結晶ピークがよく発達していることがわかった。(Fig. 9)
- (7) Fig.11 の試料 I ( $T_{c,\text{end}}=64.9\text{K}$ ) において熱処理時間を増加させたり、熱処理温度を低下させると非超伝導状態になった (Fig.12)。その場合 002(L) の結晶ピークの発達が見られなかった。(Fig.13)
- (8) high  $T_c$  相の結晶構造モデル図において、Pb 原子の入る位置を示した (Fig.14(a))。また  $\text{CuO}_4$  平面を含む Ca 層を挟んで対向しているピラミッド型  $\text{CuO}_2$  面上へ、 $\text{Bi}_2\text{O}_2$  層 (Fig.14(c) の B 層) からの正孔の供給が超伝導性の原因であることを示した。
- (9) low  $T_c$  相の結晶構造のモデルは  $(\text{Bi}(\text{Pb})\text{O})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$  なる形式で  $n=2$  の場合であった。(Fig.15)

## 謝辞

本研究を遂行するに当たり、大阪府立大学教授奥田昌宏氏、助教授黒澤宏氏には種々御検討して戴き、且つ御助言を賜りました。ここに深甚なる謝意を表します。

## 参 考 文 献

- 1) J.B.Bednorz and K.A.Müller: *Z. Phys.* **B64** (1986) 189.
- 2) M.K.Wu, J.R.Ashburn, C.J.Torng, P.H.Hor, R.L.Meng, L.Gao, Z.J.Huang, Y.Q.Wang and C.W.Chu: *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 908.
- 3) H.Maeda, Y.Tanaka, M.Fukutomi and T.Asano: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L209.
- 4) Z.Z.Sheng and A.M.Hermann: *Nature* **332** (1988) 138.
- 5) S.A.Sunshine, T.Siegrist, L.F.Schneemeyer, D.W.Murphy, R.J.Cava, B.Batlogg, R.B.van Dover, R.M.Fleming, S.H.Glarum, S.Nakamura, R.Farrow, J.J.Krajewski, S.M.Zahurak, J.V.Waszcak, J.H.Marshall, P.Marchy, L.W.Rupp, Jr. and W.F.PEEK: *Phys. Rev.* **B38** (1988) 893.
- 6) S.M.Green, C.Jiang, Yu Mei, H.L.luo and C.Politis: *Phys. Rev.* **B38** (1988) 5016.
- 7) M.Takano, J.Takada, K.Oda, H.Kitaguchi, Y.Miura, Y.Ikeda, Y.Tomii and H.Mazaki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L1041.
- 8) 松下、鈴木、青木他: 応用物理学会講演平成元年春 2p-PC-15.
- 9) 松下、鈴木、青木他: 応用物理学会講演平成元年秋 28p-PB-19.
- 10) M.R.Chandrachood, I.S.Mulla and A.P.B.Sinha: *Appl. Phys. Lett.* **55** (1989) 1472.
- 11) S.Koyama, U.Endo and T.Kawai: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1989) L1861.
- 12) K.Kuroda and K.Hamanaka: *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** (1989) 1586.
- 13) N.Kijima, H.Endo, J.Tsuchiya, A.Sumiyama, M.Mizuno and Y.Oguri: *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** (1989) L787.
- 14) M.Kanai, T.Kawai, S.Kawai and H.Tabata: *Appl. Phys. Lett.* **54** (1989) 1802.