

Y · Ba · Cu · O 系超伝導体における Cu-Nb 置換と 転移温度 T_c の向上への試み (第一報)

肥後 悟 · 白楽 善則 · 大串 哲彌
(受理 昭和63年5月31日)

AN EXPERIMENT OF AN IMPROVEMENT ON THE SUPERCONDUCTING CRITICAL TEMPERATURE T_c IN Y · Ba · Cu · O SYSTEM BY THE PARTIAL SUBSTITUTION OF COPPER BY NIOBIUM (PART I)

Satoru HIGO, Yoshinori HAKURAKU, and Tetsuya OGUSHI

Samples of $YBa_2(Cu, Nb)_3O_y$ oxide were synthesized by a DC magnetron sputtering method using a $YBa_2Cu_3O_y$ oxide as the substrate and a Nb sheet as the target.

The effect of substituting Cu by Nb was studied.

Diamagnetic signals of samples measured by AC susceptibility method were detected at the temperature range of 80~86 K.

Superconducting critical temperature T_c , was obtained at 93 K higher than that of the substrate of $YBa_2Cu_3O_y$ oxides, after heat treatment at various temperatures.

Some resistance anomalies that suggest a possibility of the oxide superconductor with high T_c , were observed at the temperature range of 278~284 K.

1. 序 論

酸化物超伝導体において、結晶中の Cu イオンの果たす役割は注目すべきものがある。この Cu イオンを他のイオンで置換すると臨界温度 T_c が極端に低下するという報告がいくつかなされている^{1,2,3)}。しかし一方では、La · Sr · Cu · O 系において、Cu を多価元素 Nb で置換した酸化物薄膜の常温域での超伝導を確認した報告がある^{4,5,6)}。

Cu を Nb で置換した場合に、Y · Ba · Cu · O 系酸化物超伝導特性にどのような効果を与えるか非常に興味のあるところである。

一般の粉末法による空気雰囲気中での Cu の Nb での置換は、高温焼結時に、大きな酸素親和度をもつ Nb が酸素と反応してしまうことにより困難を要する。そこで著者らは、Y · Ba · Cu · O 系酸化物超伝導体の Cu を Nb で置換する一方法として、不活性 Ar ガス中で Nb をスパッタする DC マグネトロンスパッタ法

を採用した。

本報告ではスパッタ法により Cu-Nb 置換した $YBa_2(Cu_{1-x}Nb_x)_3O_y$ サンプルの X 線回折、EPMA 分析、反磁性磁化率の温度特性および抵抗の温度特性について報告する。

2. 実 験

2. 1 スパッタ法による Cu-Nb 置換

2. 1. 1 基板($YBa_2Cu_3O_y$)と Nb ターゲット

スパッタ用基板 ($YBa_2Cu_3O_y$) には、 Y_2O_3 , $BaCO_3$, CuO の原料粉末 (純度 99.99%) を 1 : 2 : 3 比になるように計量混合し、プレス成形後、仮焼き (950℃, 2 時間), 本焼き (970℃, 2 時間) および焼結 (500℃, 3 時間) した $YBa_2Cu_3O_y$ セラミックスから切り出した基板を用い、ターゲットには市販の Nb 板 (純度 99.99%, 直径 100mmφ, 厚さ 5mm) を用いた。

2. 1. 2 サンプル作製

サンプルの作製は、DC マグネトロンスパッタ法で

スパッタ槽内に基板 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$) と Nb ターゲットを設置し、スパッタ槽内を背圧 $\sim 10^{-7}$ Torr. まで排気した後、Ar ガス0.5 Torr. を導入し、スパッタ電流200 mA で基板温度とスパッタ時間を変えて行った。

サンプルはスパッタ後、Ar ガス中で室温まで自然冷却し、さらに大気中でアニールした。

2. 2 サンプルの測定

2. 2. 1 X線回折とEPMA分析

サンプルの表面および内部の組成を調べるためにX線回折とEPMA分析を行った。

2. 2. 2 反磁性磁化率と抵抗の測定

サンプルの反磁性磁化率には交流磁化率測定回路を用いた。発振器の周波数は34 Hz、出力は800 mV である。サンプルの反磁性磁化率の大きさは Nb の磁化率の大きさを基準として数値化した。

抵抗測定には通常の四端子法を用いた。電極の接合にはサンプルを銀ペーストで接合し、インジウムを介して銅リード線に接続した。測定電流は30 mA 以下にし、時々測定電流の向きを変えて疑似起電力のチェックを行った。

2. 3 実験結果と考察

2. 3. 1 X線回折とEPMA分析

図1は基板 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$) のX線回折図を示す。回折角 $2\theta = 22.6^\circ, 32.8^\circ, 38.7^\circ, 46.7^\circ, 58.2^\circ$ 等のピークは斜方晶系のものである。

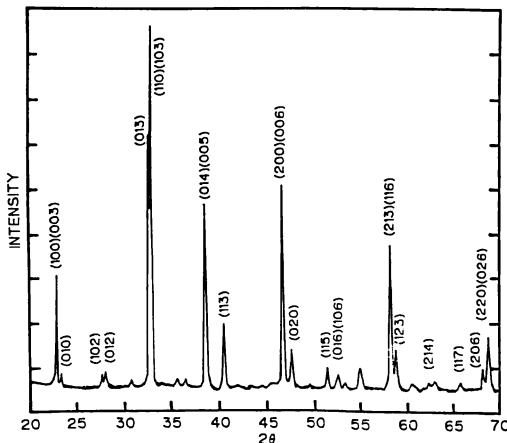


図1 基板 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$) のX線回折

図2は上記の基板に Nb をスパッタ (基板温度500℃, スパッタ時間120分) したサンプルのX線回折図である。酸素の欠落により正方晶になっている。

スパッタ後に電気絶縁性が大きく、超伝導性を現さないのは、主としてこのことが原因と思われる。

図1の基板では見られなかったピークが回折角 $2\theta = 26.0^\circ, 29.9^\circ, 43.3^\circ, \dots$ 等に現れる。このサンプルにアニール (アニール温度930℃, アニール時間17時間) を行うと図3に示すX線回折図が得られ

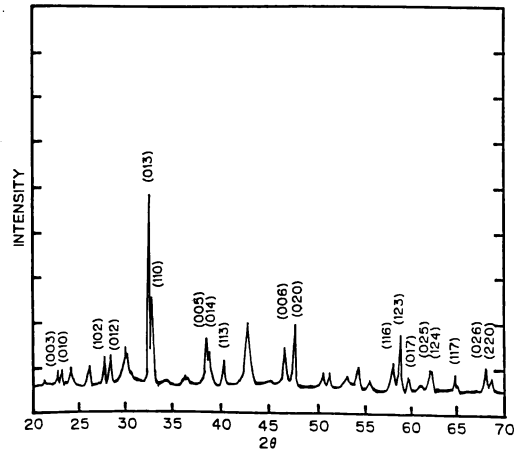


図2 サンプル YBX320A (基板温度500℃, スパッタ時間120分) のX線回折

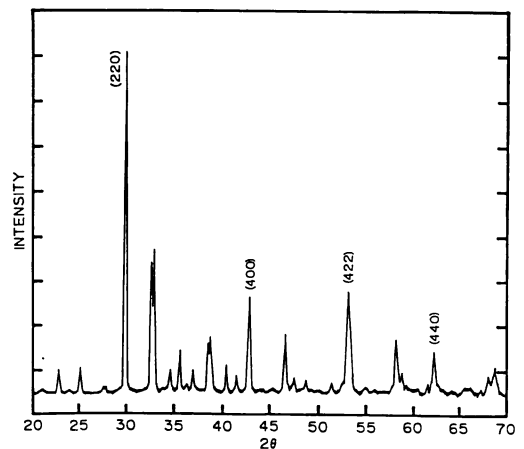


図3 サンプル YBX320B (基板温度500℃, スパッタ時間120分, アニール温度930℃, アニール時間17時間) のX線回折

る。 $2\theta=29.9^\circ, 42.9^\circ, 52.9^\circ, 62.4^\circ$ ……等に目立ったピークが現れる。これらは YBa_2NbO_4 のピークに一致し、サンプルは Cu と Nb の混合したものとなったと思われる。このピークは粉末法による Cu-Nb 置換でも確認されている⁷⁾。アニール後に見られるこれらのピークは、スパッタ時間の違いによってその強度が異なり、スパッタ時間が長い程強度は増加する。

図4はスパッタ(基板温度 400°C 、スパッタ時間、120分)後のサンプルの基板表面のEPMAの分析結果を示し、図5は上記のサンプルをアニール(930°C 、17時間)したサンプルのそれを示す。

図6、7は上記それぞれのサンプルの基板断面(表面からの深さ $\sim 400\ \mu\text{m}$)でのEPMAの分析結果をそれぞれ示す。

サンプル表面のEPMA分析結果から次のことが言える。

- 1) Y, Ba, Oの各成分はほとんど分析位置に依存せず、表面上均一に濃度分布している。

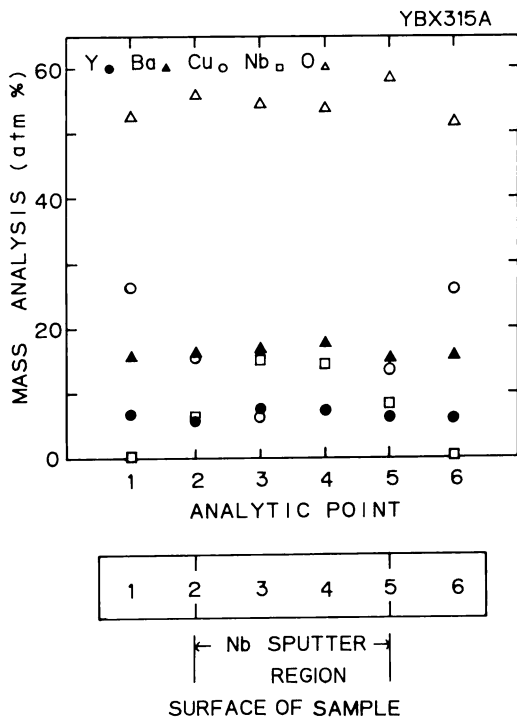


図4 サンプル YBX315A (基板温度 400°C 、スパッタ時間120分)の表面のEPMA分析

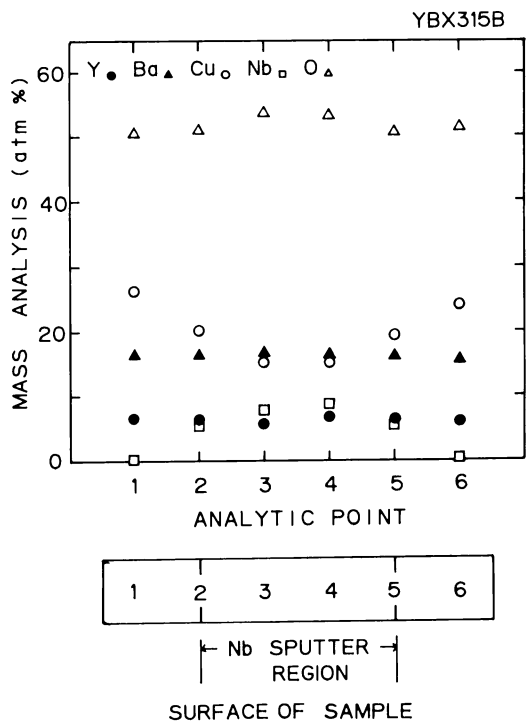


図5 サンプル YBX315B (基板温度 400°C 、スパッタ時間120分、アニール温度 930°C 、アニール時間17時間)の表面のEPMA分析

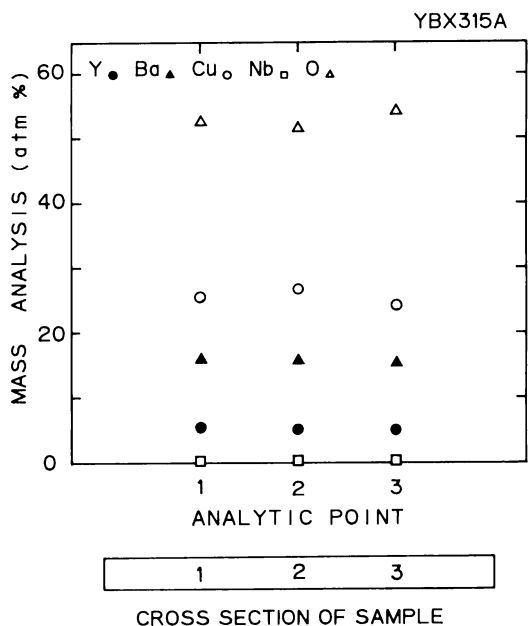


図6 サンプル YBX315A (基板温度 400°C 、スパッタ時間120分)の断面(内部)のEPMA分析

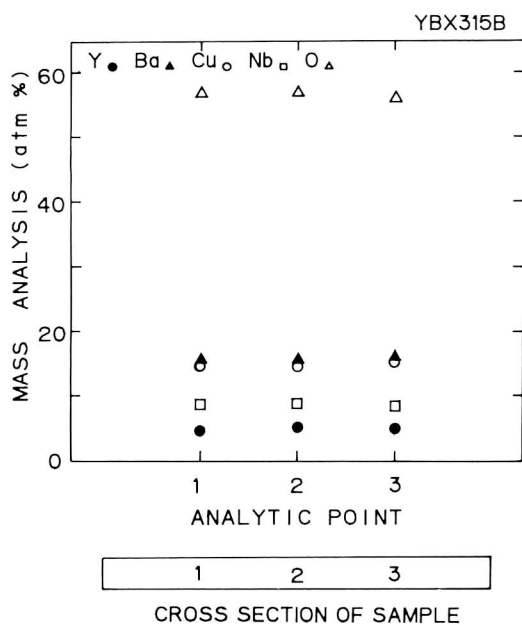


図7 サンプル YBX315B (基板温度400℃, スパッタ時間120分, アニール温度930℃, アニール時間17時間) の断面(内部)の EPMA 分析

- 2) Cu, Nb 成分は分析位置に依存し, サンプルの中心部からはほぼ左右対称の濃度分布をし, 分析位置による Cu 成分と Nb 成分の増減は逆になっている。
- 3) アニールすることにより, サンプル表面の Y, Ba O 各成分はほとんど変化せず, サンプルの中心部では Cu 成分は23.6原子%, 逆に Nb 成分は15.1原子%減少している。サンプルの両端部ではアニールにより, Cu 成分は4.1原子%増加し, Nb 成分は増減はない。(Cu 成分の増加はアニールによる基板内部からの Cu の拡散, 析出によるもので, Nb 成分に変化がないのは, 2の両端には, 基板ホルダのマスクのために Nb はもともとスパッタされており, また中心部からの Nb の表面方向の熱拡散がなかったものと思われる。) アニールすることにより Nb がスパッタされている部分ではほぼ Cu 成分の増加にみあう Nb 成分の減少が見られる。

それぞれのサンプルの基板断面での EPMA の分析結果から次のことが言える。

- 1) サンプルの内部では, 分析位置によらず各成分とも均一に濃度分布している。

- 2) アニールすることにより, サンプル内部の Y, Ba O の各成分はほとんど変化せず, Cu 成分は20.5原子%減少し, 逆に Nb 成分は15.1原子%増加する。

図8, 9はサンプルの基板断面での Cu と Nb のそれぞれの XMA 像を示す。アニールすることにより, Cu は表面に拡散析出し, Nb は逆に内部に拡散していることがわかる。

- 3) サンプル内部の Cu, Nb 成分の量はスパッタ時間の長さにはよらず, はほぼ一定である。

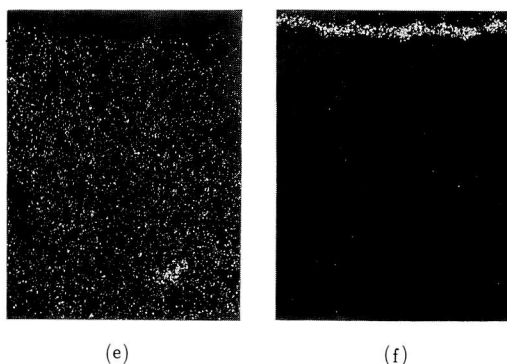


図8 サンプル YBX315A (基板温度400℃, スパッタ時間120分) の断面(内部)の XMA 像, (e) CuK α , (f) NbL α

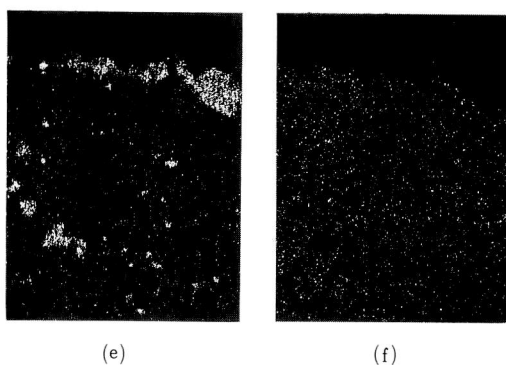


図9 サンプル YBX315B (基板温度400℃, スパッタ時間120分, アニール温度930℃, アニール時間17時間) の表面(内部)の XMA 像, (e) CuK α , (f) Nb α

2. 3. 2 反磁性磁化率と抵抗の温度特性

基板 ($YBa_2Cu_3O_y$) の反磁性磁化率の転移開始温度 T_{on} は85 K で、その飽和温度 T_s は84 K、転移温度幅 $\Delta T (=T_{on}-T_s)$ は 1 K、反磁性磁化率 $\chi=70\%$ であった。図10はサンプルの反磁性磁化率の温度特性のひとつを示す。

表1には 各種条件で作製したサンプルの反磁性磁化率-温度特性を示す。

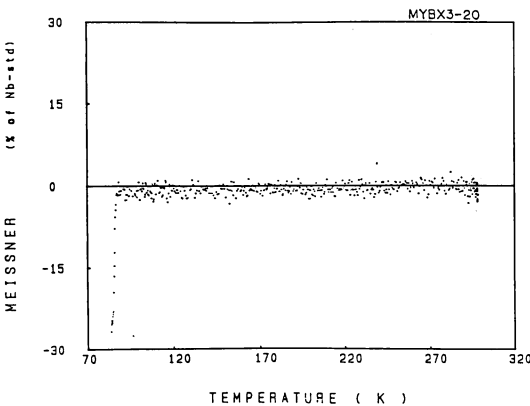


図10 サンプル YBX320B (基板温度500℃, スパッタ時間120分, アニール温度930℃, アニール時間17時間) の反磁性磁化率 (マイスナー効果) - 温度特性 ($T_{on}=88K$, $T_s=84K$, $\chi=27\%$ of Nb std)

基板温度300℃で Nb スパッタしたサンプルでは、反磁性は現れず、アニール後はじめて反磁性が現れた。基板温度400℃, 500℃で Nb スパッタしたサンプルでは、アニールなしでも、反磁性が現れた。

反磁性磁化率の T_s は、Nb スパッタ時間に依存せず、より高温でアニールをする方が、上昇する。

転移温度幅 ΔT もより高温でアニールする方が小さくなる。

反磁性磁化率 χ は、基板温度300℃で Nb スパッタしたサンプルでは、スパッタ時間が長くなると減少しているが、基板温度400℃で Nb スパッタしたサンプルでは、逆に増加していて、スパッタ時間依存性ははっきりしない。基板の χ と比較するといずれも小さい。

基板 ($YBa_2Cu_3O_y$) の抵抗の転移開始温度 T_{on} は94 K で、臨界温度 T_c は89 K で、転移温度幅 $\Delta T (=T_{on}-T_c)$ は 5 K である。

図11はサンプルの抵抗-温度特性のひとつを示す。

表2には各種条件で作製したサンプルの抵抗-温度特性を示す。

反磁性の現れなかった高抵抗のサンプルをアニール (930℃, 17時間) すると、室温抵抗率 $\rho=2.19$ ($m\Omega \cdot cm$), $T_{on}=93K$, $T_c=88K$ の超伝導性を示した。(このサンプルの反磁性磁化率の $T_{on}=84K$, $T_s=80K$, $\chi=50\%$ である。)

いずれのサンプルも、より高温でアニールすると、

表-1 サンプルの反磁性磁化率

サンプル名	基板温度 T_{sub} (°C)	アニール温度 T_a (°C)	スパッタ時間 T_{sp} (M)	反 磁 性		
				転移開始温度 T_{on} (K)	飽和温度 T_s (K)	磁化率 χ (% of Nb)
基 板 ($YBa_2Cu_3O_y$)		920+970+500		85	84	70
YBX316A1	300	なし	60		現 わ れ ず	
YBX316A2	〃	890	〃	89	81	60
YBX311B	〃	〃	120	84	80	50
YBX316B	〃	930	60	90	84	69
YBX310	〃	〃	90	89	80	60
YBX311A	〃	〃	120	87	83	42
YBX318A	400	なし	60	91	84	45
YBX315A	〃	〃	120	91	83	50
YBX321	〃	890	60	89	86	23
YBX319	〃	930	90	87	82	60
YBX35B1	500	なし	60	86	81	60
YBX320	〃	930	120	88	84	27

T_c は上昇し, ΔT は小さくなる。

アニールしたサンプルの T_c は, 基板のそれと比較すると, 基板温度300℃で Nb スパッタしたサンプルでは小さくなり, 基板温度400℃, 500℃で, スパッタしたサンプルでは大きくなっている。

アニールしたサンプルの T_c のスパッタ時間依存性は, 基板温度300℃でスパッタしたサンプルでは, スパッタ時間が長くなると下降し, 500℃でスパッタしたサンプルでは上昇して、はっきりしない。

組成分析の項で述べたように, サンプル内部の Cu

成分, Nb 成分はスパッタ時間の長さには依存せず, ほぼ一定であり, また反磁性磁化率の項で述べたように, スパッタ時の基板温度の違いにより, 反磁性を示したり, 示さなかったりする。したがって抵抗の T_c は, スパッタ時間の長さ依存より, むしろスパッタ時の基板温度に強く依存するのではないかと思われる。

なお図12, 13に見られるように, 通常の90 K 付近に T_c をもつ $YBa_2Cu_3O_y$ 系超伝導体とは特異な抵抗

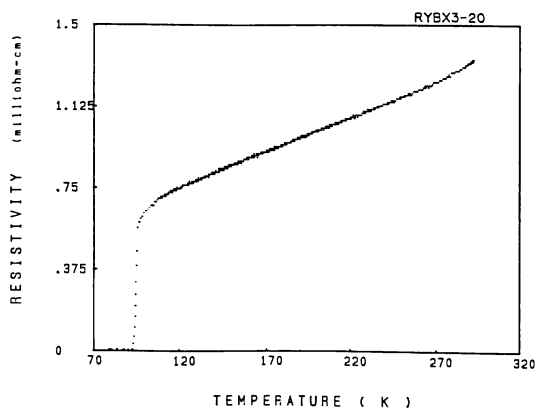


図11 サンプル YBX320B (基板温度500℃, スパッタ時間120分, アニール温度930℃, アニール時間17時間) の抵抗-温度特性 ($T_{on}=97K$, $T_c=93K$)

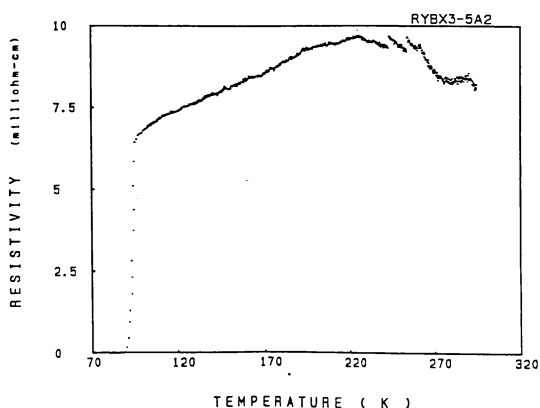


図12 サンプル YBX35A2 (基板温度500℃, スパッタ時間60分, アニール温度890℃, アニール時間17時間) の抵抗-温度特性 ($T_{on}=97K$, $T_c=90K$)

表-2 サンプルの抵抗特性

サンプル名	基板温度 T_{sub} (°C)	アニール温度 T_a (°C)	スパッタ時間 T_{sp} (M)	抵		抗
				転移開始温度 T_{on} (K)	臨界温度 T_c (K)	室温抵抗率 ρ ($m\Omega \cdot cm$)
基板 ($YBa_2Cu_3O_y$)		920+970+500		93	88	4.27
YBX311 B	〃	120	60	88	80	0.25
YBX316 B	〃	930	60	93	88	2.19
YBX311 A	〃	〃	120	92	87	0.15
YBX318 A	400	なし	60	94	91	1.87
YBX315 A	〃	〃	120	90	86	4.42
YBX321	〃	890	60	97	92	1.10
YBX319	〃	930	90	96	93	2.15
YBX35 A 2	500	890	60	97	90	8.20
YBX35 B 2	〃	930	60	95	88	3.20
YBX314 B	〃	〃	90	95	90	1.27
YBX320	〃	〃	120	97	93	1.34

異常を示すサンプルがある。図12, 13の抵抗-温度特性は、抵抗が上昇し始める温度が各々278 K, 284 Kで、抵抗の最大値は240 K付近にある。これらの特性に見られる高温域での抵抗上昇は Chen らにより報告されている⁸⁾。図14は Chen らが報告した特性である。

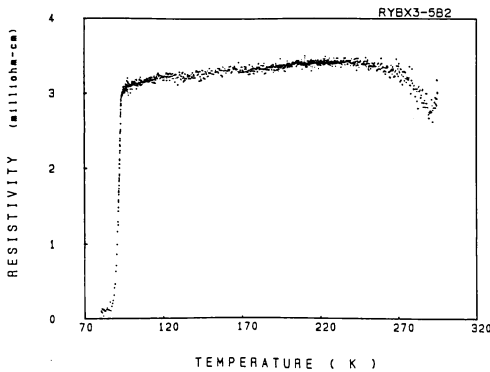


図13 サンプル YBX35B2 (基板温度500℃, スパッタ時間60分, アニール温度930℃, アニール時間17時間) の抵抗-温度特性 ($T_{on}=95K$, $T_c=87K$)

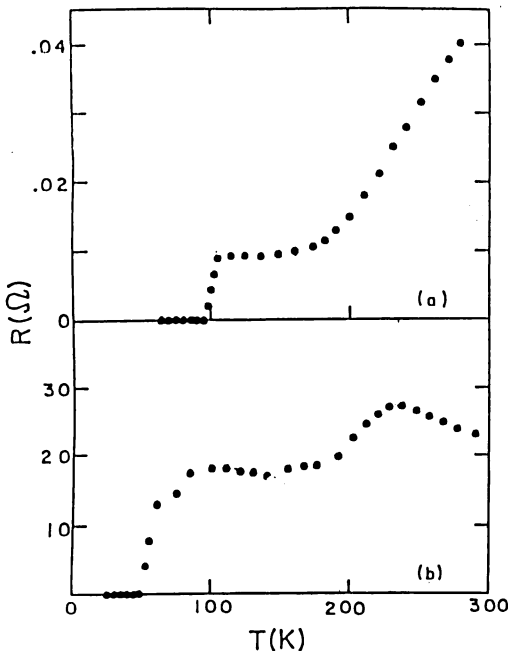


図14 単相質 $YBa_2Cu_3O_{6-x}$ (a), 多相質 $Y_{1.8}Ba_{0.2}CuO_{4-y}$ (b) の抵抗-温度特性 (Chen らによる)

彼らは図中(b)の多相質サンプルの抵抗-温度特性について、ジョセフソン効果に基づく実験を行い、それにより多相質サンプル中では、超伝導の発現が90 K付近の転移温度だけでなく、240 K付近の高い転移温度でもあり得ると結論づけた。今回得られたサンプルの抵抗異常の特性は、Chen らの結論に基づくならば、まだ確認されていない超伝導相の結晶粒間のジョセフソン接合により生じた可能性があると思われる。

4. 結 論

DC マグネトロンスパッタ法による Ar ガス雰囲気中で Cu-Nb 置換を試みた結果、次のことがわかった。

基板表面にスパッタされた Nb はスパッタ後のアニールにより基板内部に拡散し Cu と置換するが、その量はスパッタ時間ともなう基板表面の Nb 量に関係なく、ほぼ一定である。これは置換前の内部の Cu の量に関係があり、Cu の量に見合うだけの Nb 量しか置換しないのではないと思われる。

スパッタ時間の長さや基板温度との兼ね合いが酸素欠落量に影響し、スパッタ後のサンプルの結晶構造が斜方晶のままであったり、正方晶になったりして反磁性の有無に影響する。

サンプルをアニールすることにより反磁性の T_{on} , T_s は上昇し、 ΔT は小さくなる。反磁性磁化率 χ はアニールすることにより、大きくなるサンプルと小さくなるサンプルがある。今後再検討する必要がある。

アニールすることにより抵抗の T_{on} , T_c は上昇し、 ΔT は小さくなる。

Cu を Nb で置換することにより、反磁性磁化率 T_c および抵抗の T_c は、基板のそれらより上昇した。

抵抗異常が278~284 K 付近に観測された。この現象は Chen らの言う240 K 付近の高い転移温度の発現を示唆するものではないと思われる。

謝 辞

本研究を遂行するに当たり、昭和62年度の修士論文として行った大多和和幸君、X線回折および EPMA の測定に協力いただいた大園義久氏、坂元渉氏に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) J. Giapintzakis, J. M. Matykievicz, C. W. Kimball, A. E. Dwight, B. D. Dunlap, M. Slaski and F. Y. Fradin: Phys. Lett. A, 121, (1987), 307.

- 2) S.Kooriyama, Y.Ino, S.Yamada, Y.Matsunaga, S.Nagano, G.Kaji : Proc.48th ann.conf. Appl.Phys.Japan., (1987).
- 3) Y.Maeno, T.Nojima, Y.Aoki, M.Kato, K.Hoshino, A.Minami and T.Fujita : Japan J.Appl.Phys., 26, (1987), L774.
- 4) T.Ogushi, Y.Hakuraku, N.G.Suresha, Y.Honjo, S.Higo, Y.Ozono, I.Kawano and T.Numata : to be published in J.Low Temp.Phys.
- 5) T.Ogushi, Y.Hakuraku, Y.Honjo, N. G. Suresha, S.Higo, Y.Ozono, I.Kawano and T.Numata : to be published in J.Low Temp.Phys.
- 6) T.Ogushi, Y.Hakuraku, N.G.Suresha, Y.Honjo, S.Higo, Y.Ozono, I.Kawano and T.Numata : Submitted J.Low Temp.Phys.
- 7) N.G.Suresha, S.Higo, Y.Hakuraku, T.Otawa, Y.Honjo, T.Ogushi : to be published in Int.Journal of Modern Phys.B.
- 8) J.T.Chen, L.E.Wenger, C.J.McEwan, E.M. Logothetis : Phys.Rev.Lett., 58, 1972, (1987).