SURE 静岡大学学術リポジトリ
Shizuoka University REpository

スパッタリング法によるBi系超伝導薄膜の作製と磁気センサへの応用に関する研究

メタデータ	言語: ja 出版者: 静岡大学大学院電子科学研究科 公開日: 2008-04-17 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 塚本, 恵三 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10297/1711

氏名・（本籍）	塚　本　惠　三（奈良県）
学位の種類	博　士（工　学）
学位記番号	工博乙第　45　号
学位授与の日付	平成 4 年 12 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学位論文題目	スパッタリング法による Bi 系超伝導薄膜の作製と磁気センサへの応用に関する研究
論文審査委員	（委員長） 教授　金子正治 教授　藤安　洋　　教授　久保　靖 教授　熊川征司　　教授　福田安生 助教授　伊ケ崎泰宏　　助教授　中村高遠

論文内容の要旨

1986年に高温超伝導の可能性が見出されて以来、これに関する新材料の探査、高温超伝導発現機構の解明、電子材料を中心とした薄膜化、コイル・送電線などを目的とした線材化などの研究が幅広く進められている。これらの研究を通して、多くの酸化物系高温超伝導体が見出された。とりわけ、Y系、Bi系、T1系超伝導体は、その臨界温度が液体窒素以上であることから、多方面での応用が期待される材料である。しかし、これら酸化物系高温超伝導体の本質がセラミックスであることから、その製造プロセスが微細構造に様々な影響を及ぼし、超伝導体としての特性を異なったものにすると考えられる。

臨界温度の高いBi系超伝導体を電子材料に応用するために、本研究では、スパッタリング法により、Bi-Pb-O／Sr-Cu-O／Ca-Cu-O層を順次積層して得た多層膜を熱処理してBi系薄膜を作製した。この多層膜の組成と熱処理過程が、得られた薄膜の超伝導特性（臨界温度、臨界電流密度、磁気感応性など）に及ぼす影響を調べ、微細構造（結晶相、表面粗さ、組織など）との関連を検討した。また、この系の薄膜の具体的な応用として磁気センサへの適用を試みた。

一般に、この系の薄膜には、高Tc相、低Tc相、半導体相と3種の結晶相が存在することから、組成の異なる多層膜を850℃で熱処理（一段階熱処理）して、臨界温度と結晶相との関係を調べた。薄膜中の高Tc相（110K級）を多くすることができたが、これらの薄膜は粒界に存在するガラス相が電気的結合を阻害するため、必ずしも高い臨界温度を示すとは限らなかった。Pboは熱処理過程で

急激に溶融あるいは揮発して、薄膜の超伝導化に大きな影響を及ぼす可能性があり、多層膜の熱処理過程を制御することが必要と判断して、「仮焼→本焼成」というセラミックス製造における常套的手段を取り入れてみた。すなわち、Bi $(Pb)_{1.47}Sr_{1.00}Ca_{0.92}Cu_{1.80}O_x$ 組成の多層膜の熱処理を「一時熱処理（低温）→二次熱処理（高温）」と二段階に分けて行う方法を検討した。その結果、始めに,720～820℃で多層膜を短時間熱処理（一次熱処理）すると、Pb成分を Ca_2PbO_4 として膜中で安定化し、さらに、834～850℃（二次熱処理）で、臨界温度が100K以上の超伝導薄膜とすることができた。このように、二段階熱処理が比較的広い温度範囲で安定して高い臨界温度（Tc>100K）の薄膜を得る方法として有効であることを見出した。これに対して、この薄膜の臨界電流密度は、表面平滑性の低下や粒子配向の増加と共に減少したが、これらは薄膜の二次組織に依存することを意味する。このような現象は、二次熱処理で生成する液相が粒界において絶縁相を形成し、導通面積を減少させるために起るものと考察した。そこで、熱処理過程における液相の生成を抑制するため、主としてCaとCuの含有量を調節した多層膜を作製し、二次熱処理温度を変化させて臨界電流密度の向上を図った。その結果、$Bi(Pb)_{1.27}Sr_{1.00}Ca_{0.76}Cu_{1.37}O_x$ 組成の多層膜を780℃で一次熱処理、835℃で二次熱処理する二段階熱処理で、表面平滑性に優れ、臨界温度：106Kと臨界電波密度：27,000A／cm^2（77.3K、OGs）の高い超伝導薄膜を得ることができた。また、この薄膜の磁場中での臨界電流密度は、外部磁場の増大と共に低下することが見出された。薄膜の電子顕微鏡観察から、薄膜の粒界相はPbO、CuPOおよび Bi_2O_3 から構成されており、磁場中での臨界電流密度の低下は、超伝導粒子に取り込まれなかったこれら成分が粒界相に析出して電気的弱結合として働くことが起因していると推測される。

このように、超伝導薄膜の特性がその粒界に起因して外部磁場の影響を受けたことから、次に、薄膜を磁気センサへ応用するため、多層膜の組成と二次熱処理温度が磁気感応性（磁電変換効率）に及ぼす影響を調べた。磁気感応性は、粒界に影響を及ぼすBi含有量を低減し、Cu含有量を増加した $Bi(Pb)_{1.00}Sr_{1.00}Ca_{0.95}Cu_{1.95}O_x$ 組成の多層膜を二段階熱処理して得られた高い臨界温度：103Kと低い臨界電流密度：71A／cm^2（77.3K、OGs）を有する薄膜において、特に高いことが判明した。この薄膜は、高Tc相と低Tc相との混合相から構成され、板状結晶が基板に対してほぼ垂直に立ったものと平行になったものとが混在した組織であった。高い磁気感応性を示した超伝導薄膜を自己磁場の影響が少ないミアンダ形状に加工して、磁気センサとしての特性を調べた。その結果、磁電変換効率が最大100mV／Gs（0～1Gs）と高い感度を示し、磁電変換効率と出力電圧ノイズから求めた磁界検出能力は最大 1.82×10^{-6} Gs／$\sqrt{Hz}$（100Hz）と分解能にも優れ、実用性の高い磁気センサが得られた。さらに、ミアンダ形状の微細加工にフォトリソグラフィ法を用いることにより、高感度な磁気センサをいっそう小型化することができた。このセンサは、微少領域の微弱磁場検出に有効なものと考えられる。

以上のように、スパッタリング法により作製したBi系の多層膜は、組成制御と二段階熱処理の効果的な組合わせにより、臨界温度と臨界電流密度が共に高い超伝導特性を示したことと、弱磁場中での磁気感応性に基づく、小型で高感度な磁気センサを作製できたこととを本論文にまとめた。

論文審査結果の要旨

本論文は7章から構成されているが、ここにはスパッタリング法で体積させたBi－Pb－O／Sr－Cu－O／Ca－Cu－O多層膜の熱処理過程が、臨界温度、臨界電流密度、磁電変換効率などの超伝導特性に及ぼす影響を調べ、微細構造（結晶相、表面粗さ、組織など）との関連を検討し、さらには磁気センサへの応用を試みた内容がまとめられている。

第1章には広範な調査に基づいて研究の背景、意義、ならびに目的が的確に記述されいてる。

第2章では組成が$Bi(Pb)_{1.67}Sr_{1.00}Ca_{1.08}Cu_{1.86}O_x$の薄膜は高Tc層（100K級）を多く含むにも拘らず、粒界に存在するガラス相が電気的結合を阻害するため、必ずしも高い臨界温度を示さず、熱処理過程での低融性のPbOの溶融・揮発が超伝導化の阻害になると考察して、ここに「仮焼→本焼成」というセラミックス製造における手法の導入を試みている。$Bi(Pb)_{1.47}Sr_{1.00}Ca_{0.92}Cu_{1.80}O_x$組成の多層膜の熱処理を「一次熱処理（低温）→二次熱処理（高温）」と二段階に分けることにより、720～820℃の一次熱処理がPb成分をまず膜中にCa_2PbO_4として安定化させ、その後、834～850℃の二次熱処理で臨界温度が100K以上の超伝導薄膜となることを見出している。

薄膜の臨界電流密度は二次熱処理で粒界に液相が生成して絶縁相となり、導通面積を減少させるために低下することを明らかにしている。この液相の抑制のためにCaとCuの含有量を調節した$Bi(Pb)_{1.27}Sr_{1.00}Ca_{0.76}Cu_{1.87}O_x$組成の多層膜を780℃で一次熱処理、つぎに835℃で二次熱処理することで、表面平滑性に優れ、臨界温度〔106K〕と臨界電流密度〔27,000A／cm^2（77.3K OGs)〕の高い超伝導薄膜とすることに成功している（第3章)。

また、この薄膜の臨界電流密度は外部磁場の増大と共に低下することを見出したが、これは超伝導結晶相に取り込まれずに粒界に析出するPbO、CuOおよびBi_2O_3が電気的弱結合として働くことに由来していると推測している（第4章)。

高い臨界温度〔103K〕と低い臨界電流密度〔71A／cm^2(77.3K OGs)〕を有する$Bi(Pb)_{1.00}Sr_{1.00}Ca_{0.96}Cu_{1.96}O_x$組成の薄膜は磁気感応性に特に優れ（第5章)、この超伝導薄膜を自己磁場の影響が少ないミアンダ形状に加工すると、磁電変換効率は最大100mV／Gs（0～1Gs）と高く、磁電変換効率と出力電圧ノイズから求めた磁界検出能力も最大1.82×10^{-6}Gs／$\sqrt{Hz}$（100Hz）と高くなっている。

ミアンダ形状の微細加工にフォトリソグラフィ法を用いることにより、この薄膜を高感度な磁気センサとしていっそう小型化させることにも成功している（第6章)。

第7章には結論が簡潔にまとめられている。

以上、スパッタリング法により作製したBi系多層膜は、組成制御と二段階熱処理の効果的な組合せにより、高い臨界温度と臨界電流密度を示し、また、小型で高感度な、実用性の高い磁気センサになり得ることをまとめた本論文は博士（工学）の学位に十分値すると判断した。