

3 EBCO 薄膜の熱処理効果

3.1 はじめに

酸化物超伝導体を用いた電子デバイスや電力ケーブルの応用において、安定性の向上は必須条件である。また、その作製過程での熱処理や加工プロセスにより、超伝導性の低下が生じることが良く知られている [48, 49, 50, 51, 52, 53]。そのため、超伝導特性の回復処理が必要となるものの、劣化の原因の違いにより要求される適切な回復処理が異なる。例えば、“123”系酸化物超伝導体における水との反応による劣化は、約 900°C の酸素雰囲気中でのアニールが必要とされ [54, 55]、三層ペロブスカイト構造に由来する超伝導体内の酸素欠損による劣化は、酸素雰囲気中、400–500°C でアニールにより効果的に回復するとされている [56]。しかし、化学的反応による劣化の場合、超伝導性を完全に回復させることは困難である。そのため、酸化物超伝導体の劣化とその予防策を十分理解することが高性能デバイスへの応用において、大変重要となっており、劣化した超伝導体に対する信頼ある回復処理技術を確立することが必要不可欠となる。

また、積層型ジョセフソン接合素子などのデバイス作製において、パターニングや高温でのエピタキシャル多層膜の形成によって超伝導体は劣化する [57, 58]。この劣化膜を回復させるため、しばしば純酸素雰囲気中、約 500°C でアニールされている [59, 60]。しかしながら、この回復処理は完全なものではなく、 $T_{ce}=85$ K 以上の“123”系膜中で酸素欠損が発生した場合、高酸素雰囲気中でのアニールを行ったにも関わらず、as-grown 膜状態まで回復しなかった。この実験結果は、酸素アニール処理によって十分に酸素原子が膜中に供給されたにも関わらず、オルソ I の酸素原子配列が形成されていないことを意味する。そのため、酸素欠損によって劣化した薄膜を、高 T_c 層へ再生可能な新しいアニール処理が必要であった。

本章では、EBCO 薄膜の酸素欠損による影響の詳細な基礎データを得るために、MgO 基板上に作製した $T_{ce}=90$ K 以上の c 軸配向 EBCO 薄膜を用いた。また、酸素欠損によって劣化した薄膜を、純酸素雰囲気、及び活性化酸素プラズマ (AOP) 雰囲気での熱処理を行い、それぞれの影響を明らかにすると共に、劣化膜を完全に回復させる技術の確立を狙いとした。

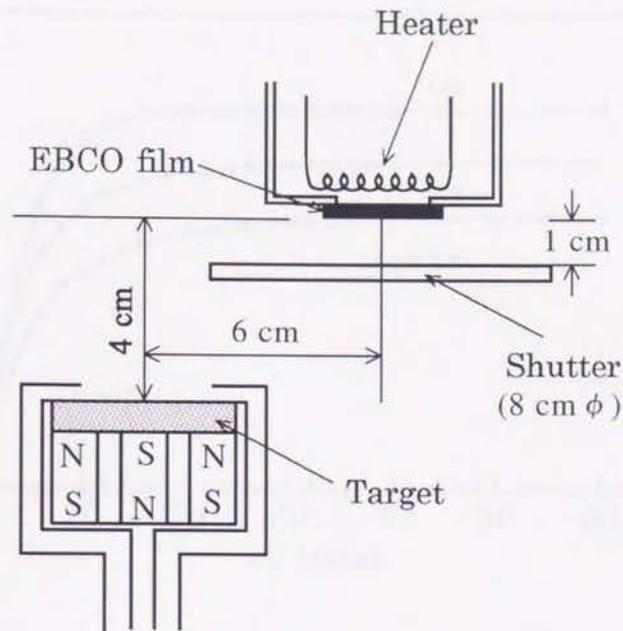


図 3.1 EBCO 薄膜の熱処理用マグネトロンスパッタリングチャンバーの概略

3.2 実験方法

本研究における劣化処理、及び as-grown 膜への回復処理にマグネトロンスパッタリング装置を用いた。EBCO 薄膜付き MgO 基板を裏側からスパイラル状のカンタルヒーター線の輻射熱によって、試料の熱処理を行った。この熱処理用スパッタチャンバー装置内の概略を図 3.1 に示す。MgO の T_s はヒーター電流投入後直ちに上昇し始めた。ここでの T_s の測定は、基板表面に直接クロメル・アルメル熱電対を接触させて行った。ヒーター電流 (I_h) と加熱時間 (t_h) に対する基板温度依存性を図 3.2 に示す。 t_h の増加に伴い T_s は急激に増加し、その後飽和した。飽和する T_s に達する t_h は、 I_h が大きいほど短かった。 $I_h=5$ A の時、 T_s は 10 分で $T_s=450^\circ\text{C}$ 、約 20 分で飽和温度である $T_s=520^\circ\text{C}$ に達した。このことから、 $t_h=30$ 分は、飽和温度に達するのに十分であった。

EBCO 薄膜は、off-axis マグネトロンスパッタリング法を用いて 7 Pa(Ar+7.5%O₂) の混合ガス雰囲気中、 $I_h=6.5$ A(650°C) で加熱した MgO(001) 基板上に作製した [30]。この薄膜は、 $I_h=6.5$ A

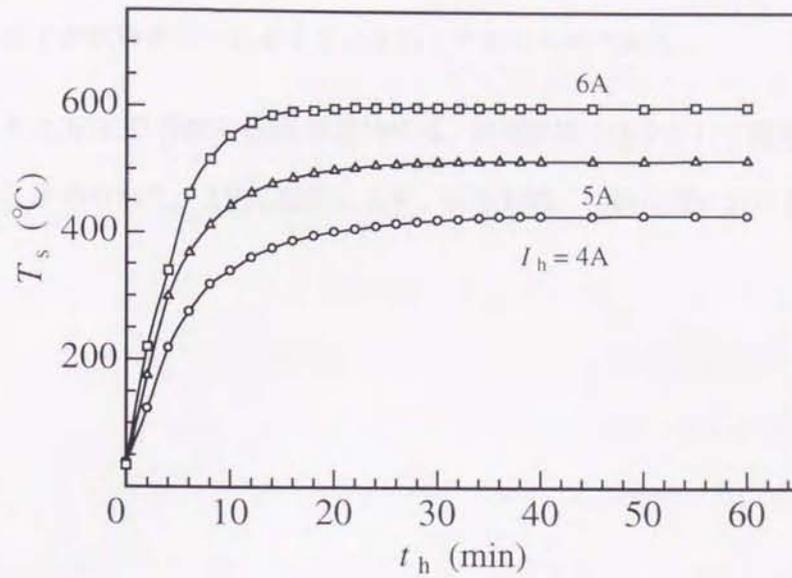


図 3.2 ヒータ電流と加熱時間による基板温度依存性

で基板加熱 20 分後、成膜を開始させた。作製した EBCO の膜厚は 3000 \AA であり、薄膜は完全な c 軸配向成長し、格子定数 c_0 の値が 11.71 \AA 、 T_{ce} の値は 91.3 K を示した。

まず、この高品質 EBCO 薄膜を、低酸素雰囲気中で様々な T_s と t_h で熱処理を行い、その影響を調べた。次に、劣化膜の回復処理として二種類の手法を用いた。一つは、純酸素雰囲気中での熱処理、もう一つは、活性化酸素プラズマ (AOP) を用いた新しい熱処理方法である。

純酸素雰囲気中での熱処理は次の手順に従って行った。EBCO 薄膜を基板ホルダーに取り付け、チャンバー内のヒーターブロックにセットし、チャンバー内を $2 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ まで真空排気する。その後、純酸素を所定の圧力までチャンバー内に導入し、ヒーター電流を入れ加熱する。次に所定の時間熱処理後、ヒーター電流を切り冷却させた。もう一つの活性化酸素プラズマ中での熱処理は次の手順で行った。EBCO 薄膜を基板ホルダーに取り付け、図 3.1 に示したように EBCO ターゲット電極に対し薄膜を覆うようにシャッターを配置し、チャンバー内を真空排気後、 $\text{Ar}+7.5\% \text{ O}_2$ の混合ガスを導入しチャンバー内を 7 Pa にした。薄膜作製と同様なスパッタによるプラズマを発生させ、所定時間、間接的に薄膜試料にさらした。最後に、ヒーター電流とプラズ

マを止め純酸素導入後自然冷却させた。ここでのシャッターは、スパッタによるプラズマ生成したスパッタ粒子が試料表面へ付着するのを防ぐためのものである。

熱処理された EBCO 薄膜の抵抗-温度特性は、直流四端子法を用いて測定され、格子定数 c_0 は X 線回折から求められた。AFM 観察により、劣化処理、回復処理における表面形状の変化を調べた。

3.3 低酸素雰囲気中での劣化

積層型 SIS ジョセフソン接合素子作製において、積層膜作製時のスパッタ雰囲気 7 Pa (Ar+7.5% O₂)、 $P_{O_2}=0.5$ Pa 中での高温プロセスを想定し、この低酸素雰囲気における as-grown 膜への影響を明確に知るため、加熱温度 (T_{sa})、 t_h の依存性を調べた。 T_{sa} による T_{ce} と格子定数 c_0 の変化を図 3.3 に示す。室温から 260°C 付近では、超伝導性に変化は見られず一定であるが、 T_{sa} が 260° から 520° にかけて著しい変化が現れた。すなわち、この温度領域において Cu(I)-O 面で酸素離脱が生じていることを意味している。 T_{sa} が 520°C 以上になると超伝導性を示さず、格子定数が $c_0=11.86$ Å となった。次に $T_{sa}=520^\circ\text{C}$ とし、 t_h に対する超伝導性の変化を図 3.4 に示す。 $t_h=15$ 分で完全に as-grown 膜は超伝導性を失った。このとき注意しなければならないのは、 $I_h=5$ A 投入後の t_h であり、この場合、 T_{sa} が 520°C に到達するまで 20 分程度かかり、実際には 520°C に達する前に劣化していたことになる。図 3.5 に劣化膜と as-grown 膜の抵抗-温度測定の結果を示す。劣化膜は as-grown 膜と比べ室温抵抗が 2 桁以上大きく、低温になるとともに半導体的な抵抗-温度特性を示した。このときの格子定数は、as-grown 膜で 11.71 Å、劣化膜で 11.86 Å であった。

以上の結果をもとに本章で用いる劣化膜の出発物質に、ガス圧 7 Pa (Ar+7.5% O₂)、 $T_{sa}=520^\circ\text{C}$ 、 $t_h=15$ 分で熱処理したものを用いた。

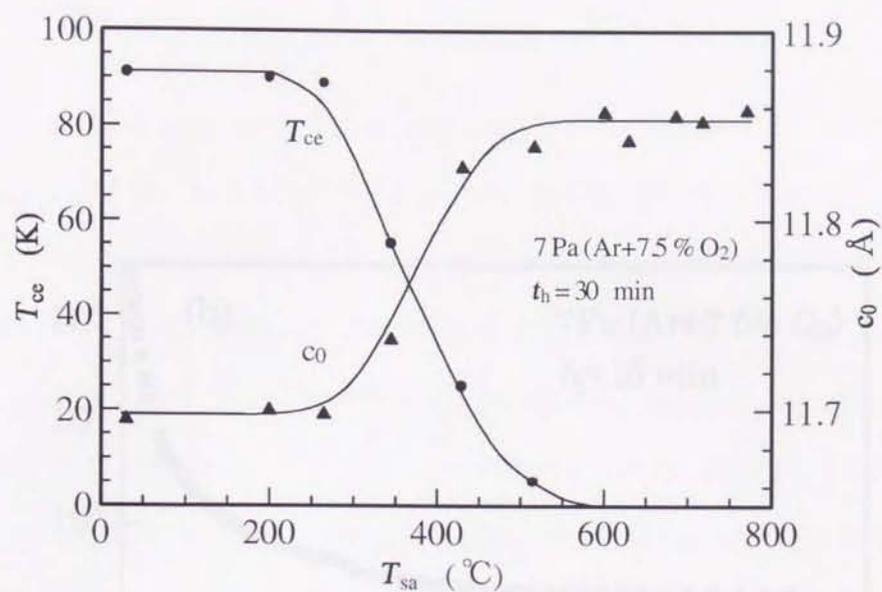


図 3.3 低酸素雰囲気 ($P_{O_2}=0.5$ Pa) 中での as-grown EBCO 薄膜の T_{ce} と c_0 の加熱温度依存性

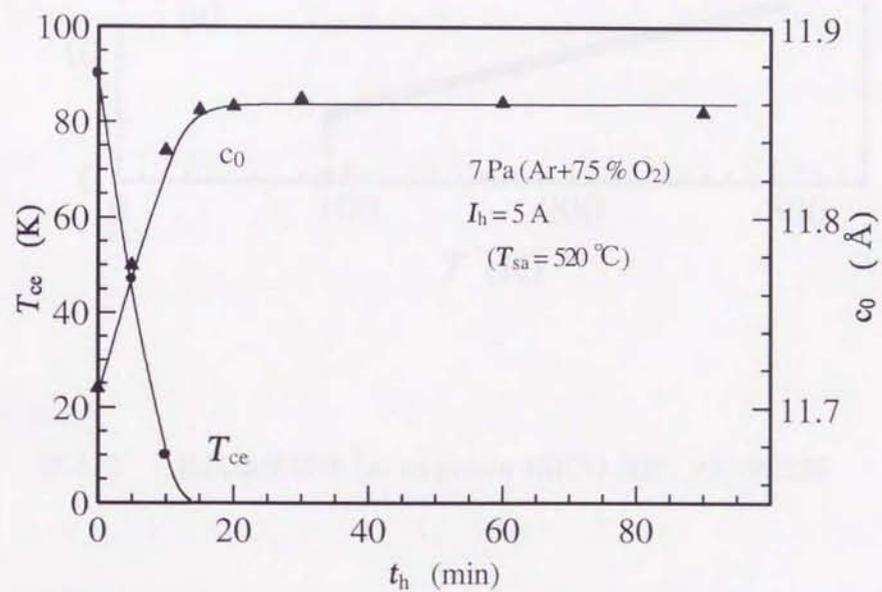


図 3.4 低酸素雰囲気 ($P_{O_2}=0.5$ Pa) 中での as-grown EBCO 薄膜の T_{ce} と c_0 の加熱時間依存性

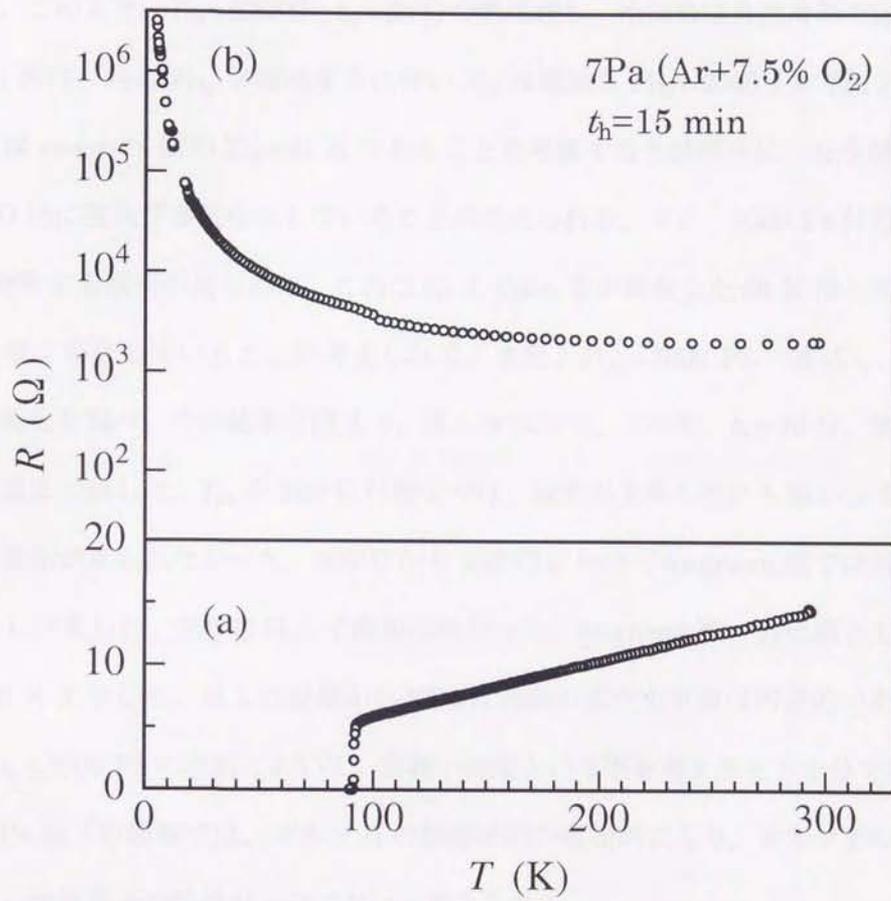


图 3.5 抵抗温度特性 (a) as-grown EBCO 薄膜、(b) 劣化膜

3.4 酸素雰囲気中での熱処理

3.4.1 中酸素雰囲気

中酸素雰囲気中 ($1 \text{ Pa} \leq P_{\text{O}_2} \leq 2000 \text{ Pa}$) における EBCO 薄膜の酸素の出入りを明確にするため、as-grown 膜と劣化膜におけるスパッタチャンバー内の酸素圧 (P_{O_2}) の依存性を図 3. 6、図 3. 7 に示す。このとき、 $T_{\text{sa}}=520^\circ\text{C}$ 、 $t_{\text{h}}=30$ 分で熱処理し、冷却法は自然冷却で行った。劣化膜と as-grown 膜は、共に P_{O_2} が増加するに伴い T_{ce} は増加し $P_{\text{O}_2}=2000 \text{ Pa}$ で約 $T_{\text{ce}}=50 \text{ K}$ を呈した。これは as-grown 膜の $T_{\text{ce}}=91 \text{ K}$ であることを考慮すると薄膜中に十分な酸素が供給されず、Cu(I)-O 面に空孔が多数存在していることが考えられる。また、 2000 Pa 付近から T_{ce} (又は c_0) の値が飽和する傾向が見られた。これは R. J. Cava 等が報告した 60 K 相と同様のオルソ II が薄膜中に多く存在していることが考えられる。また、 $P_{\text{O}_2}=2000 \text{ Pa}$ 一定にし、 T_{sa} に対する T_{ce} と c_0 の変化を調べ、その結果を図 3. 8、図 3. 9 に示す。この時、 $t_{\text{h}}=30$ 分、熱処理終了後自然冷却で室温まで戻した。 T_{sa} が 260°C 付近までは、温度が上昇したにも関わらず as-grown 膜、劣化膜共に変化が見られなかった。 260°C から 550°C にかけて as-grown 膜では劣化、劣化膜では回復の兆しが見られ、 550°C 以上で飽和に向かった。as-grown 膜、劣化膜とも T_{sa} が 600°C の時 $T_{\text{ce}} \sim 50 \text{ K}$ を示した。以上の結果から EBCO 薄膜の劣化と回復は可逆的であり、また、この $1 \text{ Pa} \leq P_{\text{O}_2} \leq 2000 \text{ Pa}$ の領域において、薄膜の回復という事を考えると不十分であった。また、 $P_{\text{O}_2}=2000 \text{ Pa}$ 以下の領域では、オルソ II の酸素配列が優先的になり、オルソ I の形成するためには膜中への酸素原子の供給が十分でないと考えられる。

3.4.2 高酸素雰囲気

先の実験では、劣化膜を完全に回復させる事ができなかった。そこで薄膜を回復させる試みとして、高酸素圧雰囲気中 ($2 \text{ kPa} \leq P_{\text{O}_2} \leq 100 \text{ kPa}$) での熱処理、及び熱処理後の冷却過程に着目して実験を行った。冷却方法として、今まで用いてきた自然冷却法、これは熱処理終了後直ちにヒータをきる方法である。もう一つの方法として、熱処理終了後5分おきに I_{h} を 0.5 A (0.3 A) ずつ下げ、冷却速度 (R_c) を制御する手法である。この冷却方法による冷却時間 (t_c) と T_s の関係を図 3. 10

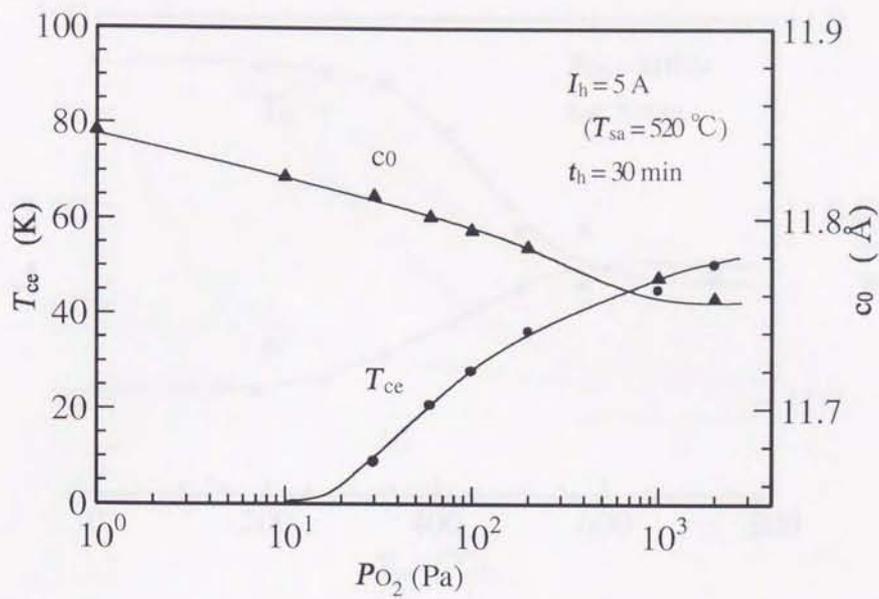


図 3.6 as-grown EBCO 薄膜の T_{ce} と c_0 の酸素圧依存性

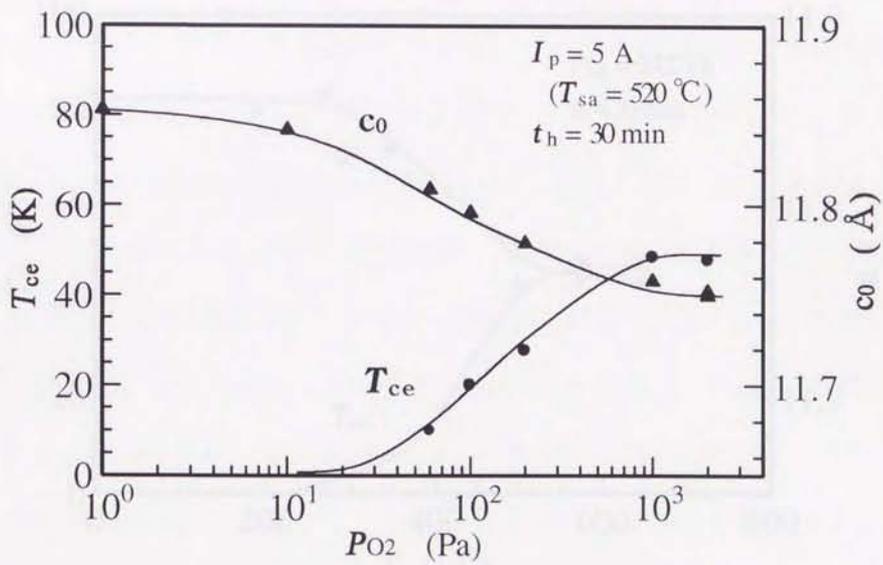


図 3.7 劣化 EBCO 薄膜の T_{ce} と c_0 の酸素圧依存性

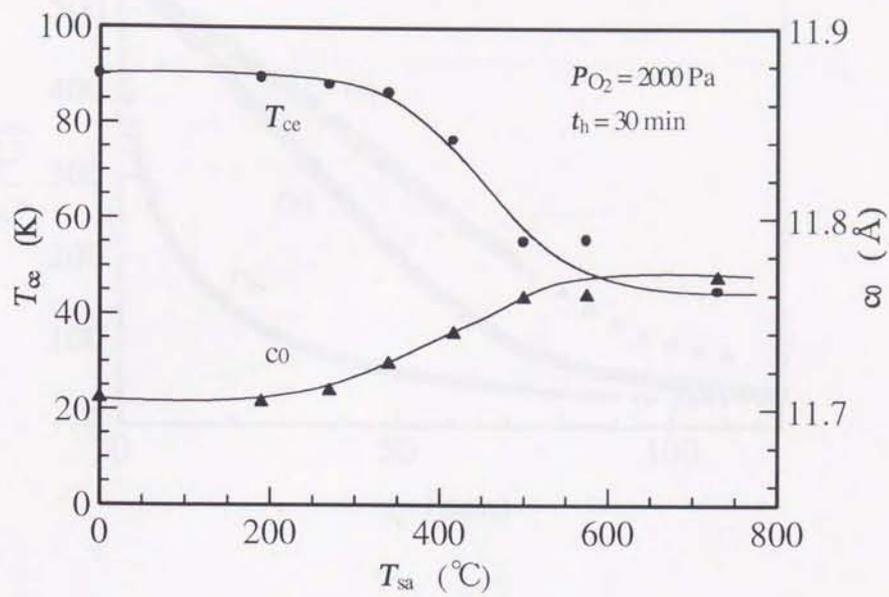


図 3.8 as-grown EBCO 薄膜の T_{ce} と c_0 の加熱温度依存性

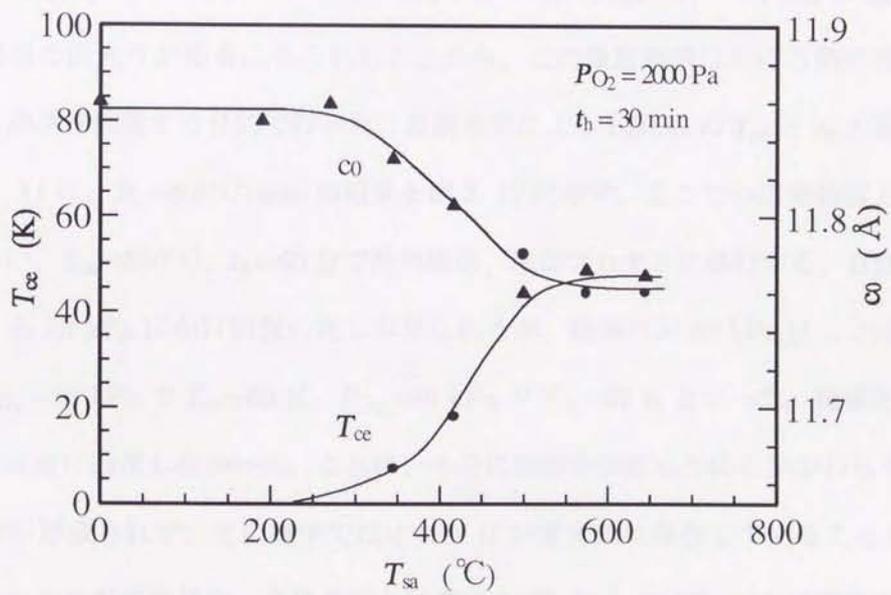


図 3.9 劣化 EBCO 薄膜の T_{ce} と c_0 の加熱温度依存性

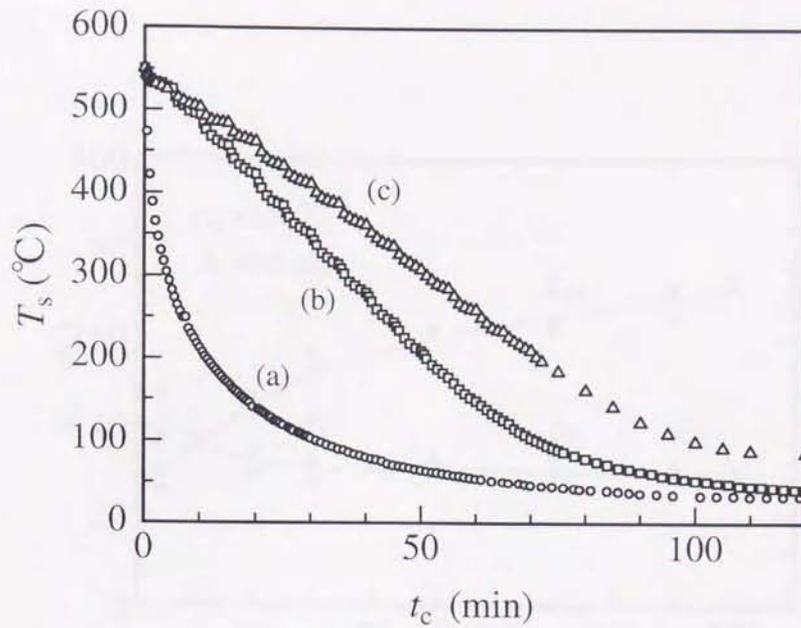


図 3. 10 冷却時間に対する基板温度依存性 (a) 自然冷却、(b) $R_c=6.8^\circ\text{C}/\text{min}$ 、(c) $R_c=4.8^\circ\text{C}/\text{min}$.

に示す。 T_s が 260°C になるまでの時間は、自然冷却では 6 分かかるのに対し、 $R_c=6.8^\circ\text{C}/\text{min}$ では 42 分、 $R_c=4.8^\circ\text{C}/\text{min}$ では 60 分かかる。これは、以前の実験において、 T_{sa} が $260^\circ\text{C}\sim 550^\circ\text{C}$ 付近にかけ酸素の出入りが顕著に見られたことから、この温度領域における熱処理時間を増やすことによる効果を確認する目的で行った。自然冷却による EBCO の T_{ce} と c_0 の酸素分圧による変化を図 3. 11 に、 $R_c=6.8^\circ\text{C}/\text{min}$ の結果を図 3. 12 に示す。ここでの出発物質としての試料に劣化膜を用い、 $T_{sa}=550^\circ\text{C}$ 、 $t_h=60$ 分で熱処理後、冷却プロセスに移行する。自然冷却したものは 5 kPa から 30 kPa にかけて回復の兆しが見られるが、酸素圧が 30 kPa 以上では飽和の傾向が見られ、 $P_{O_2}=30$ kPa で $T_{ce}=60$ K、 $P_{O_2}=90$ kPa で $T_{ce}=65$ K となった。酸素圧を上げたにもかかわらず完全に回復しなかった。これは、十分に酸素を供給したにもかかわらずオルソ I の酸素原子配列が形成されず、主に膜中ではオルソ II が優先的に存在していることを意味する。 $R_c=6.8^\circ\text{C}/\text{min}$ の冷却法の場合、自然冷却と同様に 5 kPa から 30 kPa にかけて回復の兆しが見られ、酸素圧が 30 kPa 以上で緩やかに飽和していることがわかる。このとき $P_{O_2}=30$ kPa で 80 K、 $P_{O_2}=100$ kPa で 88 K と 100 kPa ではほぼ完全に回復していることがわかる。これは、酸素の出入りが顕著に見られる温度領域 ($260^\circ\text{C}\leq T_{sa}\leq 550^\circ\text{C}$) での熱処理時間を増やすことによる効果

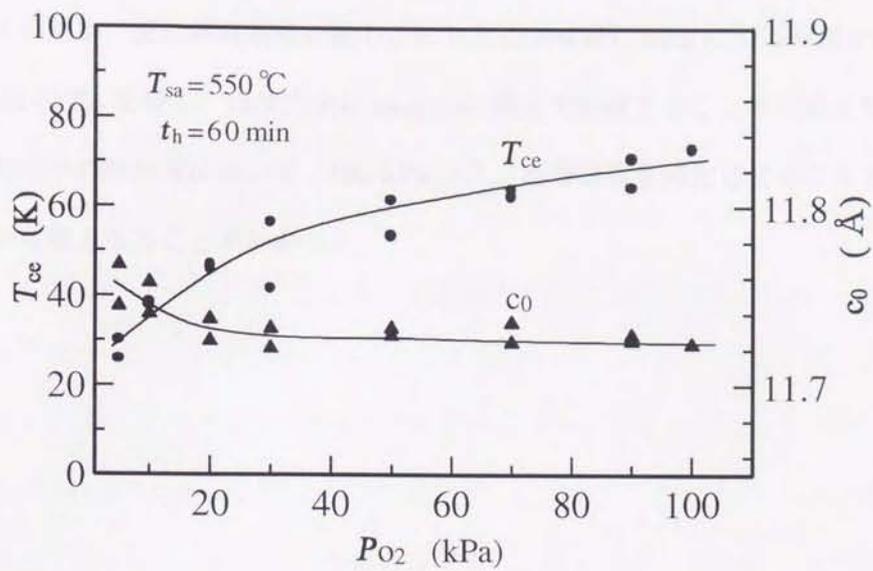


図 3.11 自然冷却法による EBCO の T_{ce} と c_0 の酸素圧依存性

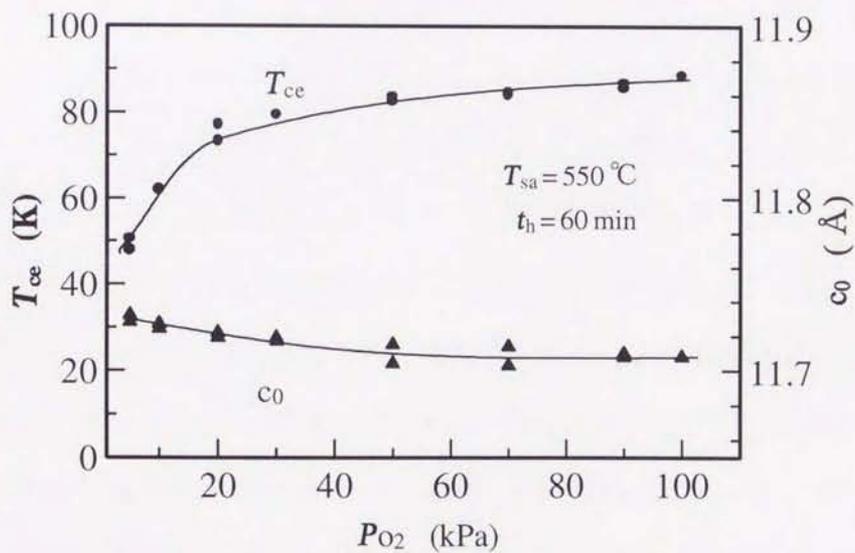


図 3.12 $R_c=6.8^\circ\text{C}/\text{min}$ の冷却による EBCO の T_{ce} と c_0 の酸素圧依存性

が確認されたことを意味する。この結果は、劣化膜への酸素原子の供給はアニール処理後の冷却過程で行われていることを意味し、回復の効果を上げるためにはさらに長時間で冷却することが考えられる。そのため、更に降温過程を緩やかにした $R_c=4.8^\circ\text{C}/\text{min}$ による冷却を行った結果、100 kPa で 90 K の T_{ce} を呈し、ほぼ完全に as-grown 膜まで回復することが可能となった。以上のことから純酸素中の熱処理において、100 kPa 以上、冷却速度を鈍化させることで、より効果的な回復処理が可能となることがわかった。

3.5 熱処理による表面形状

EBCO 薄膜は、 $P_{O_2}=0.5$ Pa 中の熱処理温度の上昇に伴い急速に酸素欠損が生じ、超伝導性が激しく低下した。そこで、温度による EBCO 薄膜表面の変化を明らかにするため、 T_{sa} に対する表面形状の変化を AFM によって観察した。ここでは、7 Pa(Ar+7.5% O_2)、 $P_{O_2}=0.5$ Pa、 $T_{sa}=550^\circ\text{C}\sim 710^\circ\text{C}$ で 30 分熱処理した。図 3. 13 に 550°C で熱処理した時の AFM 像を示す。表面は as-grown 膜と同様の螺旋構造が見られ、表面形態に変化は見られなかった。 550°C で加熱したものは格子定数 $c_0=11.86$ Å であり、as-grown 膜の $c_0=11.71$ Å と比べ膜中の酸素原子が多数抜けていることがわかる。しかし、表面形状の変化がほとんど見られないことから、酸素原子の移動だけでは表面形状に大きな変化が生じないことがわかった。次に 670°C で熱処理した時の AFM 像を図 3. 14 に示す。膜表面に螺旋構造が見られるものの、部分的に突起状グレインの存在が確認された。格子定数は $c_0=11.86$ Å となり、 550°C の熱処理したものと同一格子定数となり、酸素原子以外の原子の移動が膜中で起こり表面形状を変化させたと考えられる。更に T_{sa} を上昇させ 710°C で加熱した表面の AFM 像を図 3. 15 に示す。表面の至る所に突起状のグレインが観測され、またその数が増加し、サイズも大きくなる傾向が見られた。格子定数が 11.86 Å であり、これも 550°C の熱処理したものと同一格子定数を呈した。以上の熱処理温度と表面形状の AFM 像から推察し、表面形状と T_{sa} の関係を図 3. 16 にまとめた。 T_{sa} が 260°C 以下の領域において、膜の劣化が生じていないことから EBCO 薄膜中の移動物質がないことがわかる。また、 T_{sa} が $260^\circ\text{C}\sim 620^\circ\text{C}$ までは、表面形状に変化が見られなかったにもかかわらず、薄膜は劣化した。そのため、この温度領域においては、酸素原子のみが EBCO 薄膜中を移動することになる。また、 $T_{sa}=620^\circ\text{C}$ 以上の温度領域では、 T_{sa} の上昇に伴い表面に突起状のグレインが観察され、EBCO 薄膜中で酸素原子の移動の他に、金属原子の移動が生じていると考えられる。したがって、酸素原子のみが EBCO 薄膜中を移動する場合、表面形状にほとんど変化がなく、主に表面形状の大きな変化は T_{sa} の増加に伴う金属原子の移動によるものと考えられる。

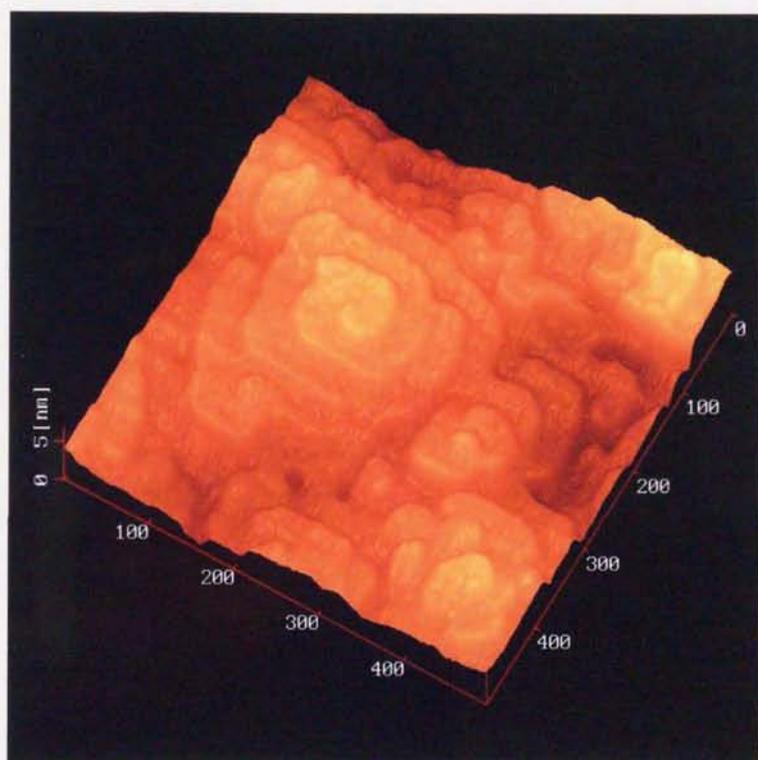


図 3.13 550°C で熱処理したときの EBCO 薄膜の AFM 像

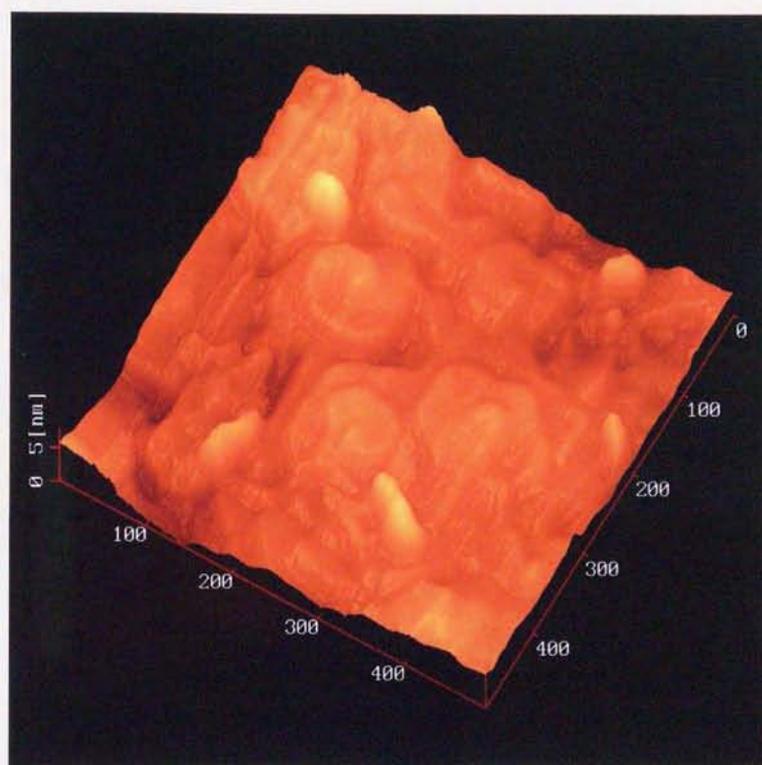


図 3.14 670°C で熱処理したときの EBCO 薄膜の AFM 像

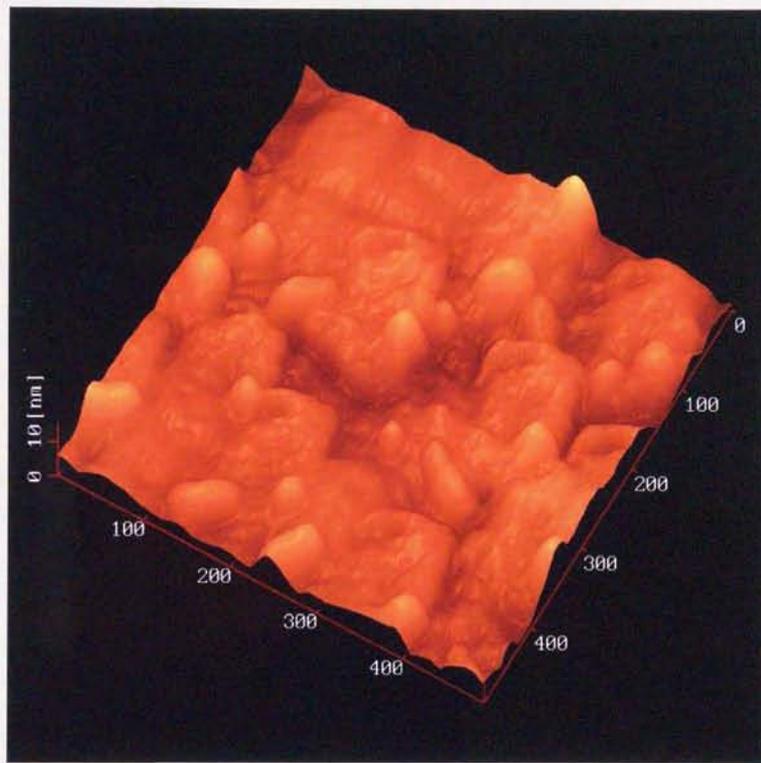


図 3.15 710°C で熱処理したときの EBCO 薄膜の AFM 像

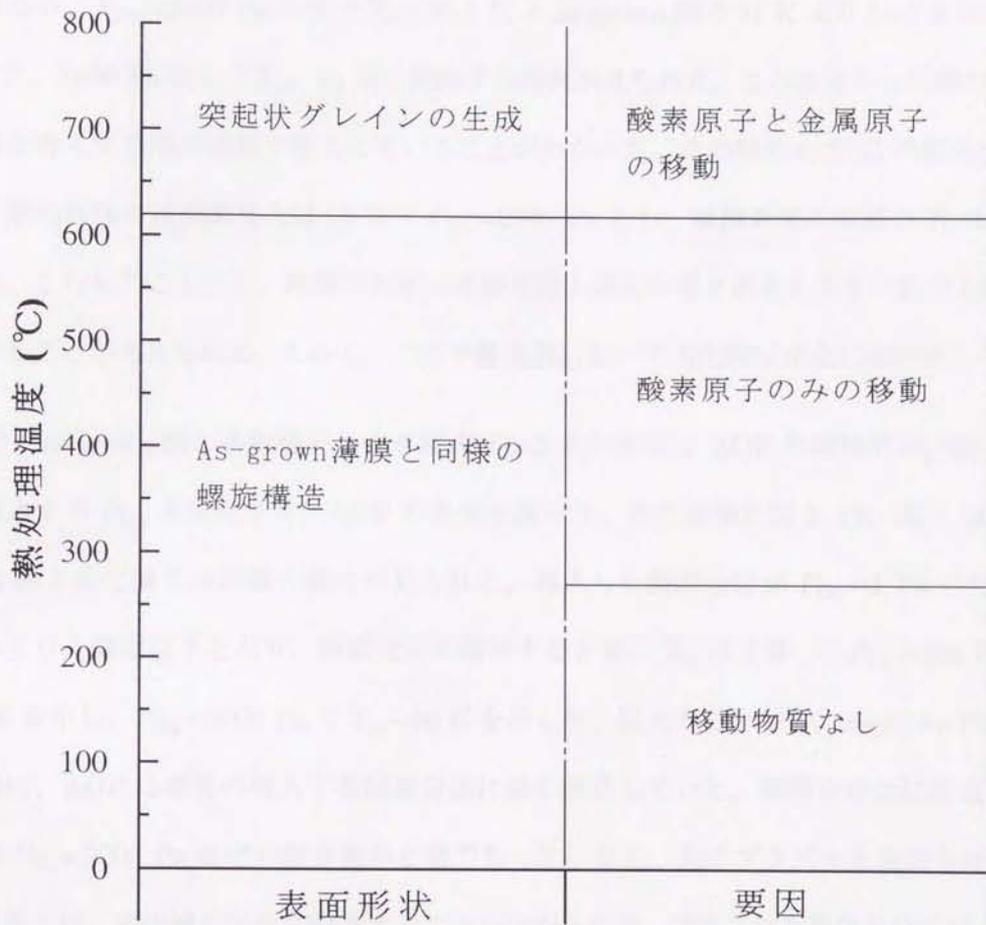


図 3.16 EBCO 薄膜における熱処理温度と表面形状変化との関係

3.6 活性化酸素プラズマ中での熱処理

活性化酸素プラズマを用いた熱処理の効果を調べるため、次の予備実験を行った。劣化膜を AOP を発生させず、 $I_h=5$ A(520°C)、 $t_h=30$ 分で熱処理後、導入する P_{O_2} の値を変化させ実験を行った。その結果を図 3. 17 に示す。熱処理後の酸素分圧が上昇するに従い薄膜は回復の兆しが見られるが、 $P_{O_2}=2000$ Pa の時で $T_{ce}=85.1$ K と as-grown 膜の 91 K より 5~6 K 低い値を示した。また、2000 Pa 以上で T_{ce} 、 c_0 共に飽和する傾向が見られた。この結果から薄膜の回復は主に純酸素を導入する冷却過程で起こっていることがわかった。その時の t_c と T_s の関係を図 3. 18 に示す。熱処理後の純酸素導入は 18 秒で $P_{O_2}=2000$ Pa とし、純酸素導入直後の T_s は約 400°C であった。これらのことから、薄膜の回復は純酸素導入過程の傾きが最も大きい部分(急冷)で起こっていることが考えられる。しかし、この予備実験において劣化膜は完全には回復しなかった。

そこで、as-grown 膜と劣化膜をヒータ電流 $I_h=5$ A(520°C)、AOP 処理時間 (t_p)30 分で熱処理後、導入する P_{O_2} を変化させ、AOP の効果を調べた。その結果を図 3. 19、図 3. 20 に示す。as-grown 膜と劣化膜では同様の傾向が見られた。導入した酸素分圧が $P_{O_2}=1$ Pa の時では T_{ce} が液体ヘリウム温度以下となり、酸素分圧が増加すると共に T_{ce} は上昇し、 $P_{O_2}=200$ Pa のとき $T_{ce}=82$ K を示し、 $P_{O_2}=2000$ Pa で $T_{ce}\sim 90$ K を示した。以上のことから、as-grown 膜と劣化膜では同様に、AOP 処理後の導入する酸素分圧に強く依存していた。薄膜を完全に回復させるためには約 $P_{O_2}=2000$ Pa 程度の酸素量が必要であった。また、先のプラズマを発生させずに行った予備実験では、劣化膜が完全に回復することがなかったが、プラズマを発生させて行った場合、劣化膜は完全に回復し、 $T_{ce}=91.1$ K、 $c_0=11.70$ Å を呈した。この結果から、AOP は薄膜に酸素欠損を補う何らかの効果があることが確認できた。以下の実験では、その AOP 処理による回復過程についてより詳細に調べた。

劣化膜を $I_h=5$ A(520°C)、AOP 処理終了後の $P_{O_2}=200$ Pa とし、 t_p による依存性を調べた。その結果を図 3. 21 に示す。 t_p が 45 分以上で EBCO 薄膜がほぼ回復していることがわかる。その時の T_{ce} と c_0 はそれぞれ 88.0 K、11.71 Å であり、as-grown 膜の $T_{ce}=91.3$ K と比べると若干低い値を示した。これは終了後の酸素分圧が 200 Pa と低かったことが考えられる。この実験で

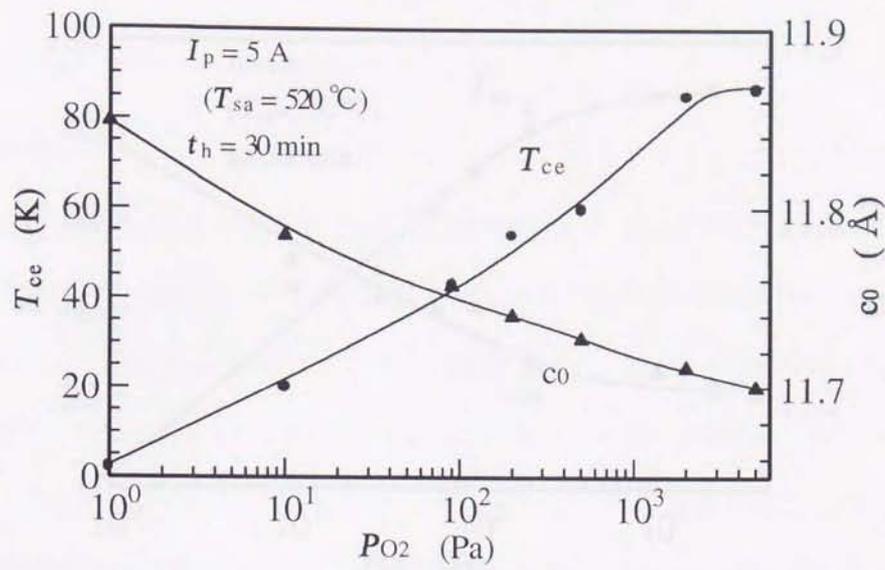


図 3.17 AOP を用いない熱処理における、劣化 EBCO 薄膜の T_{ce} と c_0 の導入酸素分圧依存性

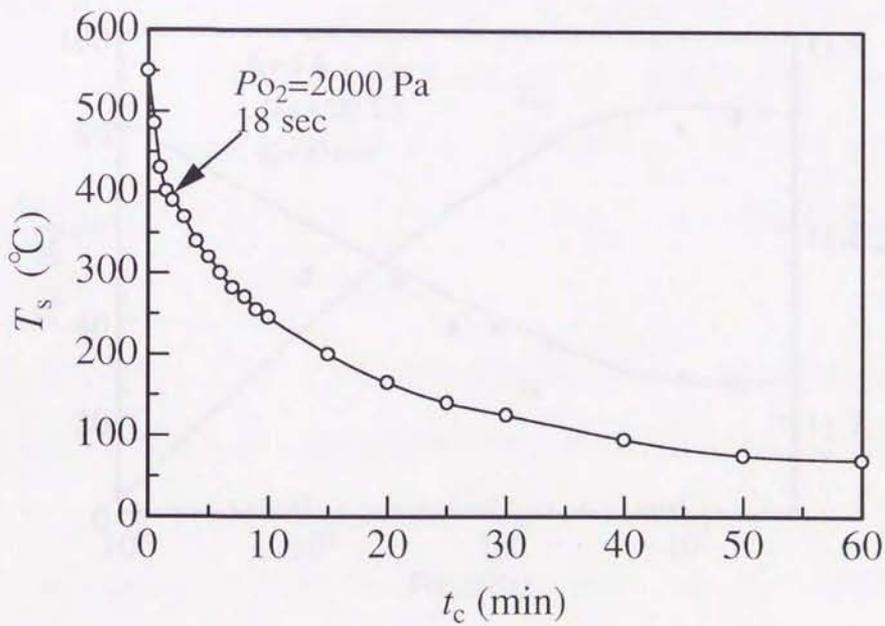


図 3.18 2000 Pa の純酸素導入後の時間に対する基板温度依存性

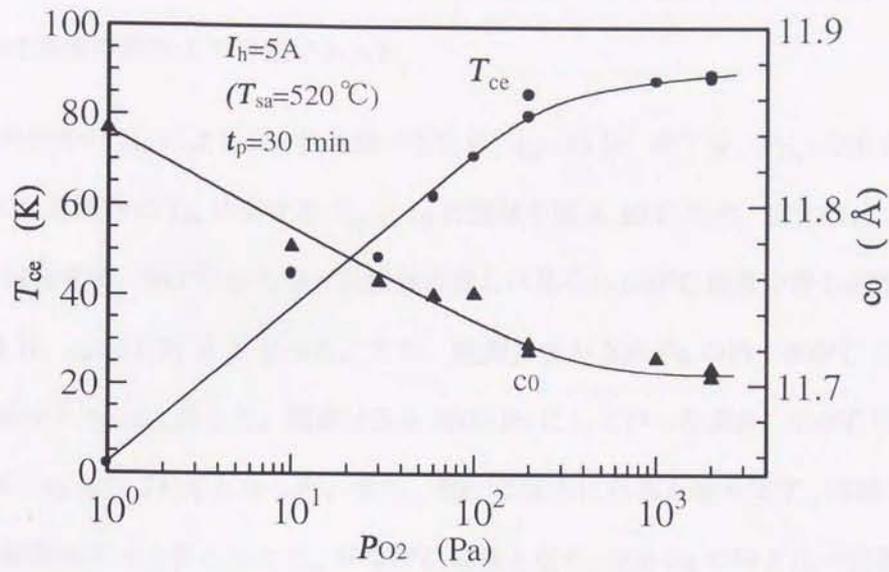


図 3.19 活性化酸素プラズマ処理による as-grown EBCO 薄膜の T_{ce} と c_0 の酸素分圧依存性

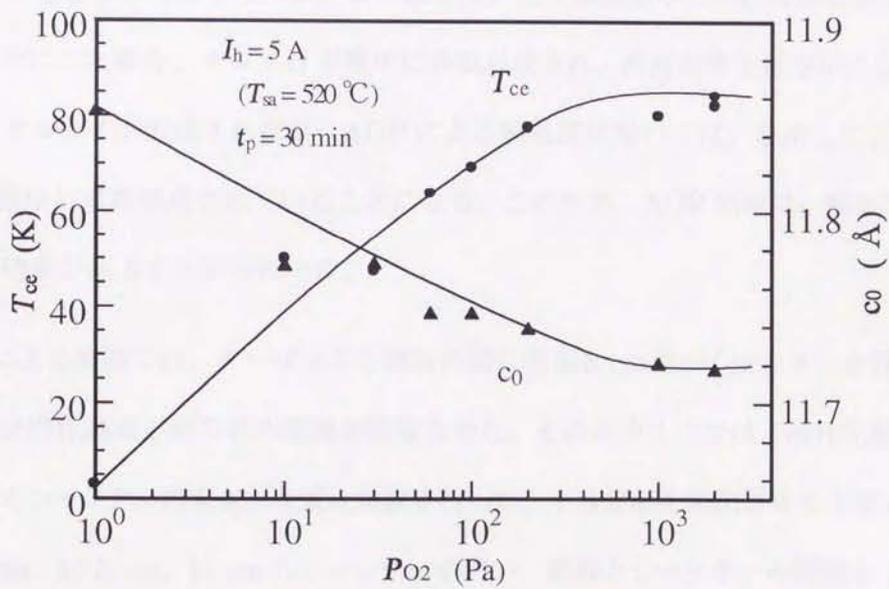


図 3.20 活性化酸素プラズマ処理による劣化 EBCO 薄膜の T_{ce} と c_0 の酸素分圧依存性

は、ヒータに電流を流してから T_{sa} が飽和するまで 20 分程度かかる。そのため、実際には 520°C で AOP 処理を行うと、もっと短い時間で回復する可能性が考えられるが、現時点でそのような実験を行うのは装置の関係上不可能であった。

次に AOP 処理時の T_{sa} による依存性を調べるため、 $t_p=30$ 分、終了後、 $P_{O_2}=200$ Pa、 2000 Pa で行った。AOP 処理時の T_{sa} に対する T_{ce} と c_0 の関係を図 3. 22 に示す。劣化膜は T_{sa} が 260°C 以下では全く回復せず、 260°C から徐々に回復の兆しが見られ 550°C 前後で最も回復した。その時、 $T_{ce}=84.4$ K、 $c_0=11.72$ Å となった。また、酸素分圧が 200 Pa の時、 600°C 以上になると徐々に T_{ce} は減少し c_0 は上昇した。酸素分圧を 2000 Pa にして行った場合、 600°C 前後で回復して $T_{ce}=91.0$ K、 $c_0=11.71$ Å となった。また、 700°C 以上になると徐々に T_{ce} は減少し始めた。このように、酸素分圧の上昇と共に T_{sa} が 600°C 前後となり、 200 Pa の時と比べ回復する温度範囲が広がった。これは、EBCO 薄膜の T_{ce} と c_0 が T_{sa} と酸素分圧に強く依存していることを示している。以上の結果から、劣化膜を完全に回復させるには AOP 処理が有効であり、この AOP 処理は、 $T_{sa}=550^{\circ}\text{C}$ 、終了後の酸素分圧 P_{O_2} が 2000 Pa 以上、 t_p を 45 分以上で行うと劣化膜を完全に回復させることが可能となった。この結果は、先の純酸素中での熱処理における実験で、冷却過程を急冷にした場合、オルソ II が膜中に多数形成され、冷却速度を緩やかにした場合、膜中に効果的にオルソ I が形成されたが、AOP による熱処理においては、急冷したにもかかわらずオルソ I が膜中に多数形成されていることになる。このため、AOP 処理は、膜中でのオルソ I の形成を促す効果があることがわかった。

AOP 処理による実験では、ターゲットと試料の間に直径 8 cm 位のシャッターを設置していたが、それでも活性化酸素が回り込み薄膜を回復させた。そのためここでは、活性化酸素の回り込みを調べるためシャッターの大きさを変え実験を行った。十分表面を酸化させた半径 $r_{rs}=2.1$ cm、 3.8 cm、 6.8 cm、 10.3 cm、 15 cm のシャッターを用い、試料とシャッターの間隔を 1 cm にして行った。空間的な配置は、基板の高さ $H_{t-s}=5$ cm、off-center 距離 $D_{on-off}=6.5$ cm とした。回復処理条件は、 $T_{sa}=550^{\circ}\text{C}$ 、 $t_p=90$ 分、終了後の酸素分圧を $P_{O_2}=2000$ Pa とした。図 3. 23 にシャッターの半径に対する T_{ce} と c_0 の変化を示す。シャッターの大きさに関わらず劣化膜は回復した。

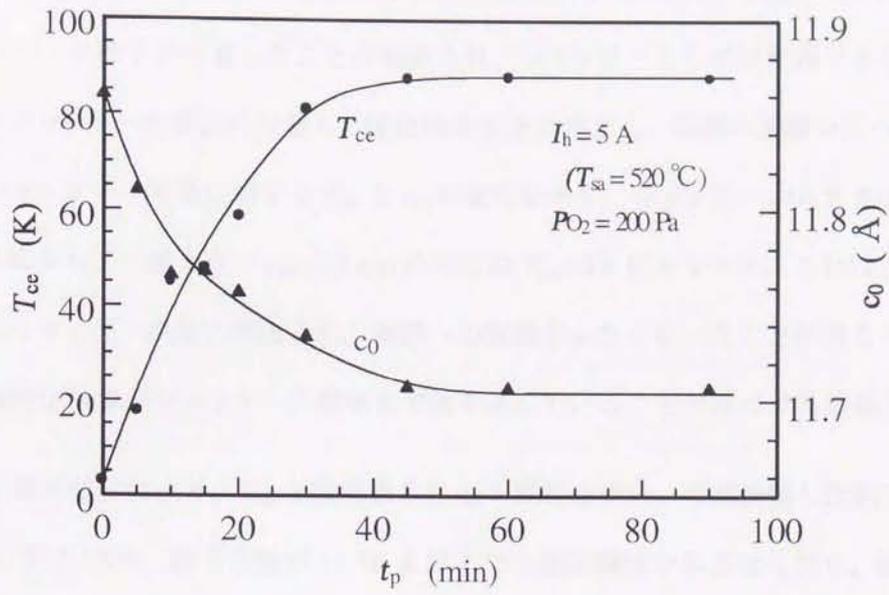


図 3.21 活性化酸素プラズマ処理による劣化 EBCO 薄膜の T_{ce} と c_0 の熱処理時間依存性

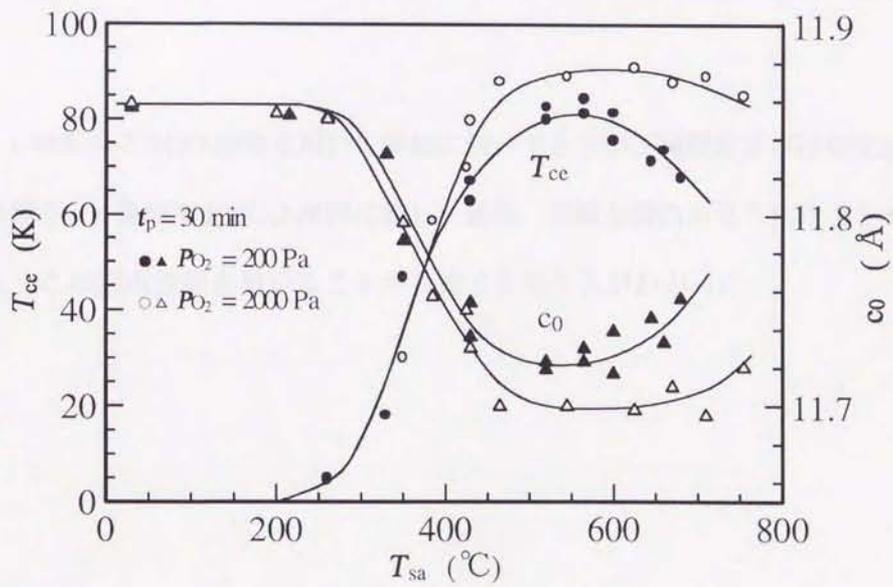


図 3.22 活性化酸素プラズマ処理による劣化 EBCO 薄膜の T_{ce} と c_0 の基板温度依存性

このことから、ターゲットと基板を完全に覆ってしまうシャッターにおいても、活性化酸素が回り込み薄膜の回復に関与したことを意味している。また、シャッターの半径が 2.1 cm の時には、試料表面にスパッタ粒子が付着したことが確認され、シャッターとしては使用できないことがわかった。次にシャッターの表面に付着した酸化物を完全に落とし、同様の実験を行った。図 3. 24 にその時のシャッターの半径に対する T_{ce} と c_0 の変化を示す。シャッターの大きさが大きくなるに従い T_{ce} が減少し、一番大きい $r_{rs}=15$ cm の時には $T_{ce}=70$ K となった。これは、回り込んだ活性化酸素がシャッター表面に吸収され、薄膜への影響が少なくなったことが考えられる。逆に考えれば、活性化酸素がシャッターの裏側まで回り込んでいることが裏づける結果となった。

R. J. Cava 等の論文により、 T_{ce} と酸素量 δ と c_0 の関係を求め、今回作製した試料の c_0 と T_{ce} の関係を図 3. 25 に示す。格子定数が 11.86 Å 以上では超伝導性を示さなくなり、結晶構造においても斜方晶から正方晶に変わっていることがわかる。また、R. J. Cava 等の試料と比較すると傾きはほとんど同じであるが、実験で使用した試料の方が、少し右にシフトしていた。図から、 Δc_0 を計算すると $\Delta c_0=0.02$ Å となった。これは YBCO バルクと EBCO 薄膜の違いであると思われる。この T_{ce} と c_0 の関係から、 c_0 の値がわかれば、おおよその T_{ce} の値を予想することができる。

本章では、c 軸配向 EBCO 薄膜を用いて詳細に調べてきたが、純酸素及び活性化酸素プラズマを用いた熱処理を、a 軸配向 EBCO 薄膜に施した結果、同様な傾向が見られたことから、薄膜の配向に関係なくこの回復技術を用いることが可能であることがわかった。

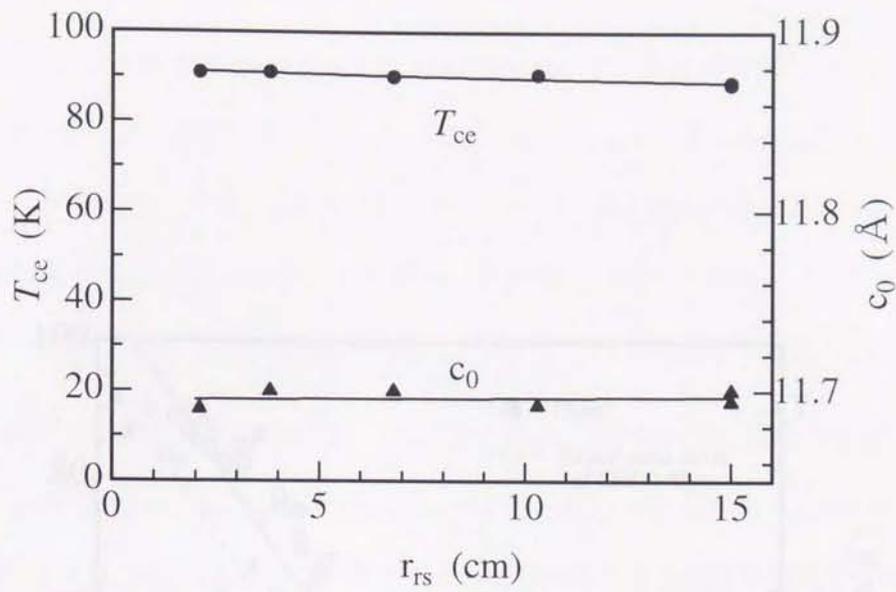


図 3.23 活性化酸素プラズマ処理による劣化 EBCO 薄膜の T_{ce} と c_0 のシャッターの半径に対する依存性 (酸化皮膜処理済み)

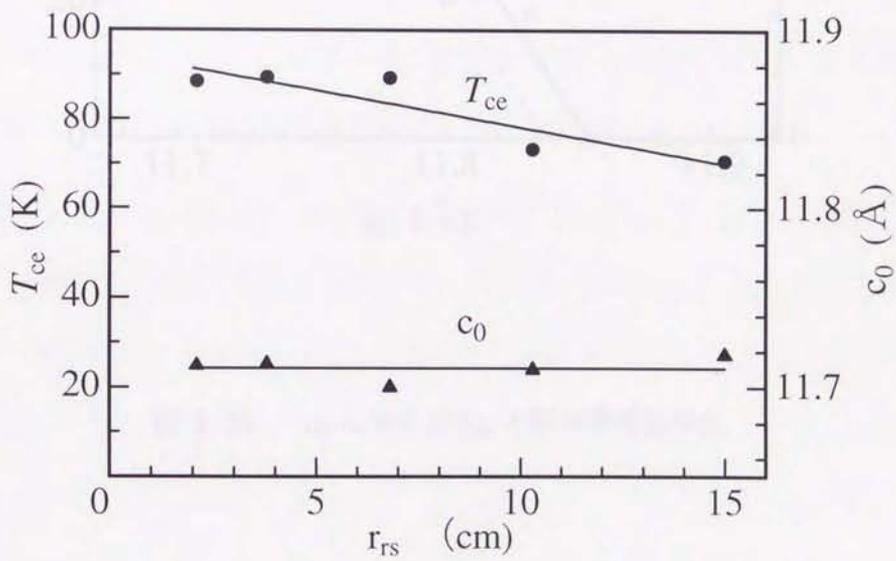


図 3.24 活性化酸素プラズマ処理による劣化 EBCO 薄膜の T_{ce} と c_0 のシャッターの半径に対する依存性 (酸化皮膜処理無し)

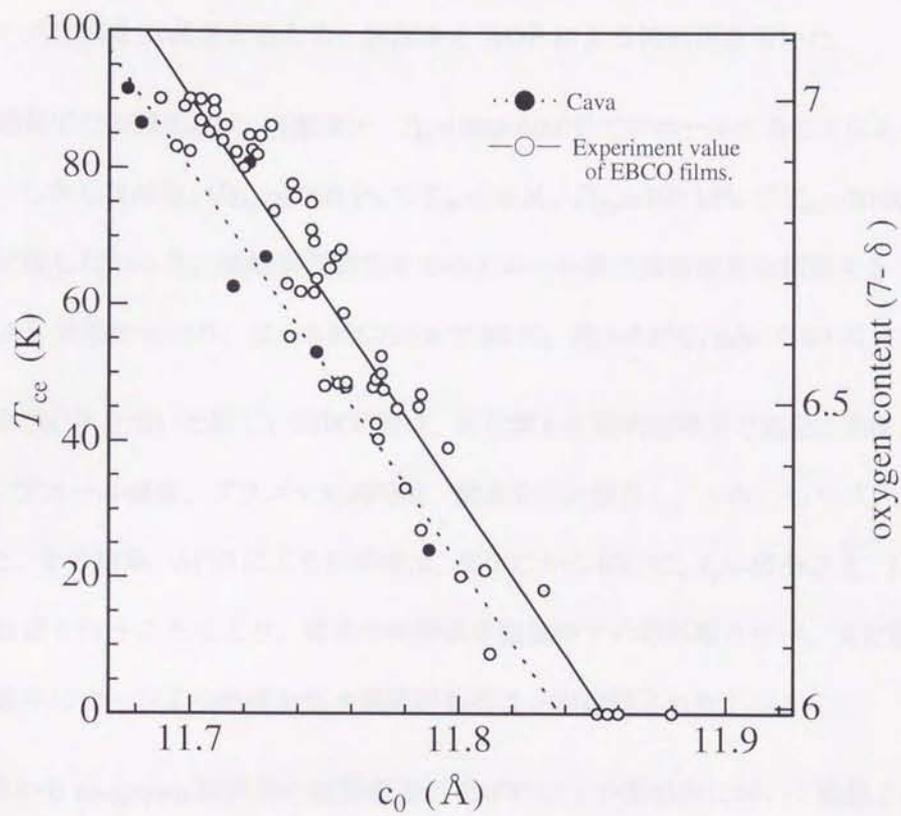


図 3.25 c_0 に対する T_{ce} と酸素濃度依存性

3.7 まとめ

90 K の T_{ce} を有する高品質 as-grown EBCO 薄膜を用いて、低酸素雰囲気 $P_{O_2}=0.5$ Pa 中で、 T_{sa} による影響を調べた。薄膜の劣化は、約 260°C で始まり 320°C から急激に酸素原子の移動が生じ、550°C 以上で c_0 は一定値 11.86 Å を呈した。その時、劣化膜は半導体的特性を示し、4.2 K においても超伝導性を示さなかった。 c_0 の値は、長時間、高温での熱処理でほとんど一定値をとった。この劣化膜を回復させるため、純酸素と AOP による熱処理を用いた。

純酸素雰囲気中での熱処理は、高酸素圧、 $T_{sa}=500\text{--}600^\circ\text{C}$ でアニールすることによって劣化膜を回復させた。しかしながら、 $P_{O_2}=2000$ Pa で $T_{ce}=50$ K、 $P_{O_2}=100$ kPa で $T_{ce}=70$ K と as-grown 膜状態まで回復しなかった。純酸素雰囲気中でのアニール後の冷却速度を制御することで、劣化膜の回復がより効果的になり、 $R_c=6.8^\circ\text{C}/\text{min}$ で 88 K、 $R_c=4.8^\circ\text{C}/\text{min}$ で 90 K まで回復した。

もう一方の AOP を用いた新しい回復処理は、劣化膜を比較的短時間で完全に回復させた。劣化膜の回復は、アニール温度、プラズマ処理時間、酸素分圧に依存し、この三つのパラメーターの最適化を行った。その結果、AOP による熱処理は、500°C から 600°C、 $t_p=45$ 分以上、 $P_{O_2}=2000$ Pa 以上で回復処理を行うことにより、従来の純酸素雰囲気中での熱処理と比べ、劣化膜を効果的に回復させ、膜中にオルソ I の形成を促す効果があることが確認された。

AFM 観察から as-grown 膜同様の螺旋構造が 620°C 以下の熱処理において確認された。 T_{sa} の上昇に伴い、螺旋構造が崩れ、突起状グレインが形成された。それは、620°C 以上の高い熱処理温度で起こり、酸素原子と金属原子の移動によって引き起こされていることが AFM 観察から推測された。