レーザー蒸着法による $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超伝導薄膜の作製

Growth of $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconducting thin films by pulsed laser deposition

向田昌志^{a,g}, 松本要^{b,g}, 吉田隆^{c,g}, 一瀬中^{d,g}, 堀井滋^{e,g}, 喜多隆介^{f,g}, 山田和宏^a, 寺西亮^{a,g}, 森信幸^a

(^a 九大院, ^b 京大院, ^c 名大院, ^d 電中研, ^e 東大院, ^f 静大工, ^g 科技構)

M. Mukaida^{a,g}, M. Matsumoto^{b,g}, Y. Yoshida^{c,g}, A. Ichinose^{d,g}, S. Horii^{e,g}, R. Kita^{f,g}, K. Yamada^a, R. Teranishi^{a,g}, N. Mori^a
(^aKyushu Univ., ^bKyoto Univ., ^cNagoya Univ., ^dCRIEPI, ^eUniv. of Tokyo, ^fShizuoka Univ., ^gJST)

1. はじめに

液体窒素の沸点を越えるゼロ抵抗温度 (T_c) を持つ酸化物高温超伝導体 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ¹⁾ (RE:ランタノイド元素) が発見されると、スパッタリング法による薄膜化がすぐに開始された。しかし、スパッタリング法²⁾では各元素、また酸化物のスパッタリングレートの違いが大きく、当初作製は困難を極めた。その後、反応性真空蒸着法³⁾が登場したが、これも、組成制御が難しく、高品質な薄膜の作製は当初数研究機関に留まった。

この、組成制御が重要でありながら、構成元素・構成酸化物の蒸気圧が大きく異なる酸化物超伝導体薄膜の作製に非常に威力を発揮した作製方法が、レーザー蒸着法である。図1にシステムチックなレーザー蒸着装置の概要を示す。

パルスレーザー蒸着法は、そもそも半導体の蒸着⁴⁾に使用するために開発されたもので、それを Venkatesan 等⁵⁾が酸化物高温超伝導体薄膜作製に用い、成功を収めた。ここで、 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜作製において、まず第一に重要なことは、組成制御、すなわち $\text{RE}:\text{Ba}:\text{Cu}=1:2:3$ とすることである。スパッタリング法や反応性真空蒸着法に比べて、蒸気圧の大きく異なるセラミック材料の組成制御が容易である点がレーザー蒸着法を簡便な成長法にしている。

2. レーザー蒸着法の特徴

パルスレーザー蒸着法は図1に示すように、組成を制御したターゲットに高エネルギーのレーザー光を集光し、一瞬のうちにターゲット被照射部分をプラズマ化して、ターゲットから材料を剥離 (アブレート: そのため、レーザーアブレーション法とも言う) し、対向した基板上にその材料からなる薄膜を堆積させる方法である。

レーザー蒸着法ではパルスレーザーに照射されたターゲットからは、ターゲットを構成する元素が原子状となって飛び出している。飛び出した原子は、チャンパー内の酸素と反応して低級酸化物となりながら、基板方向に飛行する。飛行している原子や低級酸化物、また衝突した酸素は励起状態にあり、それによりレーザーブルーームは発光している。この発光スペクトルを調べることにより、どんな種類のものがブルーーム中にあるか類推することができる。実際に、金属元素は酸化されながら、ターゲットから基板に向かって飛行している。そのため、レーザーブルーームのどの

位置に基板を配置するかを決めることにより、どの程度酸化された元素を基板上に堆積させるかを定めることとなる。ただし、金属元素は酸化が進むに従って、基板上でのマイグレーション距離が短くなることを考慮しなければならない。

2.1 優位点

パルスレーザー蒸着法には、以下に示す特徴がある。

- 膜組成はほぼターゲット表面組成
- 蒸着エネルギー源がチャンパー外部のためコンタミが少ない
- チャンパー内雰囲気中に制限なし
- ターゲット交換で素早く組成交換可能

特に、チャンパー内雰囲気が大きく変えられることから、真空蒸着と同じ条件から大気圧領域までカバーできる。

2.2 弱点

パルスレーザー蒸着法の本質的な弱点は以下の二点である。

- 蒸着面積の狭さ
- 膜表面への粒の付着

パルスレーザー蒸着法における大面積化については、反射ミラーとレンズを同期させて移動させることにより3インチほどまでの大面積膜が実現できている。^{6,7)}

一方、付着粒子低減の方法で成果の出ている方法は、エクリプス法^{8,9)}であろう。エクリプス法は、レーザー光照射スポットと基板との間に障害物 (シールド板) を配置し、直線的に飛行する質量の大きな粒子が基板に到達しないようにした方法である。一方、質量の小さい原子や低級酸化物は雰囲気中の酸素分子に衝突し、ランダムな飛行経路をとり、基板に到達することができる。しかし、中間に障害物があるため、通常のレーザー蒸着法に比べて、成長レートが低くなるという特徴がある。

3. c-軸配向膜

c-軸配向膜は一番多く作られ、また、応用も多い配向膜である。本来結晶の形は、その結晶の逆格子ベクトルの大きさに近い。そのため、 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ では、c-軸方向に薄い薄片となる。これまでの節で、a-軸配向膜の成長について、説明してきたように、本来の $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の成長方向は $<110>$ 方向である。しかし、通常、 MgO や SrTiO_3 基板のように、格子整合していない基板上に成長させているため、容易に c-軸配向膜が得られている。しかし、c-軸配向膜が成長するにつれて、下地は格子整合面へと移る。この時、a-軸配向膜とならないように、c-軸だけは大きな格子不整合を持つようにする必要がある。通常、 $700\sim 750^\circ\text{C}$ の温度領域では、

$$l_c > 3l_b$$

となっているが、活性酸素が増えてくると、成長中の $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の c-軸長は短くなる。このことを踏まえて、先に、示した c-軸配向膜を作製するための条件は、活性酸素を減らすための手法であった。ここに再掲する。

- 酸素圧力を下げる。
- レーザーパワーを下げる。
- ターゲットの密度を上げる。
- 格子不整合の大きい基板を用いる。
- 酸素流量を増やす。

さらに、活性酸素が増えてくるとマイグレーションが抑制され、 $(\text{RE}_{1/3}\text{Ba}_{2/3})\text{CuO}_3$ のような疑似立方晶ペロブスカイト構造が現れ、より a-軸配向膜となりやすい。この格子定数は諸説有り¹⁰⁾、 $0.39\sim 0.4\text{nm}$ ぐらいである。

次に、積極的に c-軸配向とする手法を示す。

- 微傾斜基板を用いる

図1: システムチックなレーザー蒸着装置。基本的には、真空チャンパー、基板ヒーター、レンズ、レーザー源およびターゲットより構成される。

図 2: 微傾斜斜 NdGaO_3 基板上に成長させた $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜¹¹⁾の表面走査電子顕微鏡像。

● 螺旋転位を導入する

これらは、ステップに $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の bc -面を作製し、横方向に結晶成長させようとするものである。

ここでは、 1.7° 傾いた微傾斜基板を用いた薄膜の成長を紹介する。図 2 は、微傾斜 NdGaO_3 基板上に $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜を 17nm 成長させた薄膜の表面モルフォロジーである。¹¹⁾ 微傾斜基板上に $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜が格子面に c -軸配向して成長している。一方、 MgO 基板上では MgO の格子面ではなく、傾斜面に垂直に c -軸配向することが知られていることを付記する。この写真から $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜が lateral 成長しており、そのステップが膜厚の増加により、マルチステップへと変わっていることが分かる。この膜ではそのステップは 2.4nm 程の高さとなっていた。

螺旋転位を導入する具体的方法としては、 MgO や SrTiO_3 基板のように、格子整合していない基板上に高温で c -軸配向膜を蒸着する方法が考えられる。その後は、螺旋転位があるため、比較的低温でも c -軸配向膜となる。この方法は伊藤等が行っている。¹²⁾ さらにこの方法のよいところは、 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 膜上では、成長核のマイグレーション距離が基板上に比べて極端に長い¹³⁾点を利用していることである。

4. 機能性パルスレーザー蒸着法

4.1 多層膜

パルスレーザー蒸着法はターゲットを瞬時に交換できるという利点がある。これを活かして、超格子薄膜や多層構造膜が容易に作製できる。ただし、ターゲットの交換は、短い時間で行う必要がある。交換に時間が掛かる場合、レーザーブルームによる活性酸素が足りなくなり、薄膜から酸素が抜けると言う問題点がある。¹⁴⁾ また、多層膜には、SIS 接合もある。図 3 は多層膜の断面透過電子顕微鏡像である。数分ごとにターゲットを交換し、多層膜を作製したものである。微細な水平線が見える方が $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 膜で、見えない方が BaSnO_3 膜である。このように、真空装置に入れられるターゲットの数により、多彩な多層膜が実現できる。

図 3: BaSnO_3 と $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ との多層膜の断面透過電子顕微鏡像。

4.2 ドーピング

現在、広く用いられている人工ピンニングセンター導入には、 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ のほかに、ピンニングセンターとなる材料をターゲットに混ぜ込むだけで対応できる。実際に顕微鏡観察を行うと、nano-rod となっていた。⁷⁾ しかも、 c -軸方向にロッドが成長しているため、磁束量子の運動を妨げる良い人工ピンニングセンターとなると考えられた。実際、 BaZrO_3 のドーピングにより、特に通常なら、低くなる c -軸方向の磁場中での J_c 劣化が抑制され、本質的には優れる a -軸方向の磁場中での特性よりも高い J_c が実現できた。

5. おわりに

パルスレーザー蒸着法について、原理から現在の研究までを簡単に述べた。レーザー蒸着法は、蒸気圧の大きく異なる材料を組成制御良く作製できる、非常に優れた蒸着方法である。特に低蒸気圧材料からなる薄膜作製には、特に有用となるであろう。

参考文献

- [1] M. K. Wu, et al., *Phys. Rev. Lett.* **58**, 908 (1987).
- [2] H. Asano, K. Tanabe, S. Kubo, Y. Katoh, O. Michikami, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L1221 (1987).
- [3] T. Terashima, K. Iijima, K. Yamamoto, Y. Bando, H. Mazaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L91 (1988).
- [4] H. M. Smith, A. F. Turner, *Appl. Optics* **4**, 147 (1965).
- [5] D. dijkamp, et al., *Appl. Phys. Lett.* **51**, 619 (1987).
- [6] T. Nagaishi, H. Itozaki, *J. Vac. Sci. Technol. A* **14**, 1995 (1996).
- [7] K. Fujino, M. Konishi, K. Sato, *Advances in Superconductivity X* (Springer-Verlag, Tokyo, 1998), p. 971.
- [8] K. Kinoshita, H. Ishibashi, T. Kobayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, L417 (1994).
- [9] M. Mukaida, S. Miyazawa, T. Konaka, *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.* (Elsevier Science Publishers B. V., New York, 1994), p. 345.
- [10] J. G. Wen, S. Mahajan, W. Ito, T. Morishita, N. Koshizuka, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 3334 (1994).
- [11] M. Mukaida, S. Miyazawa, M. Sasaura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L1474 (1991).
- [12] M. Itoh, et al., *Physica C*.
- [13] M. Mukaida, S. Sato, Y. Takano, M. Kusunoki, S. Ohshima, *Physica C* **378-381**, 1232 (2002).
- [14] M. Mukaida, S. Oikawa, M. Kusunoki, S. Ohshima, *Supercond. Sci. Technol.* **13**, L5 (2000).