レーザーオリジナル

高温超伝導体のエキシマレーザーアブレーション

平松 美根男*・石橋 新太郎*

(1990年3月9日 受理)

Excimer Laser Ablation of High-Temperature Superconductors

Mineo HIRAMATSU* and Shintaro ISHIBASHI*

(Received March 9, 1990)

A spectroscopic study was carried out of the XeCl excimer laser ablation of Bi-Sr-Ca-Cu-O and Y-Ba-Cu-O high-temperature superconductors. We investigated the emissions of the ablated products from Bi-Sr-Ca-Cu-O and Y-Ba-Cu-O bulk samples irradiated with excimer laser as a function of laser energy density and partial pressures of oxygen and argon, because the emission provide information on the ablated species and on the ablation as a film deposition source. Emission intensities were found to depend strongly on the laser energy density. In the ablation of the Y-Ba-Cu-O bulk sample under both the oxygen and argon atmospheres, we observed the emissions from excited YO molecules, intensities of which were enhanced under the oxygen atmosphere. These results suggest that YO molecules are produced within the target by ablation and are partly created by oxidation of yttrium atoms in the near-surface region of a plasma plume.

Key Words: Excimer laser, Ablation, Superconductor.

1. はじめに

酸化物高温超伝導体をエレクトロニクス素子に適用する場合、良質の薄膜を製作する必要がある。その1つの方法として、エキシマレーザーアブレーション法が注目されている¹⁻³⁾。薄膜の形成法には、スパッタリング法、真空蒸着法、CVD法等があるが、エキシマレーザーの光を1J/cm²程度以上のエネルギー密度になるように集光して超伝導ターゲット表面に照射し、アブレーションにより発生した原子、分子、イオン、クラスターを対向する基板上に堆積させるエキ

シマレーザーアブレーション法は、ターゲットとほぼ等しい組成の薄膜を高速に成膜できる可能性があり、しかも装置が簡便で大きなターゲットを必要としない。エキシマレーザーアブレーションによる超伝導薄膜形成の分野においては、これまでは、できた薄膜の組成や結晶性、電気的特性向上のための研究が中心であった。最近、Y-Ba-Cu-O 超伝導体のアブレーションに関しては、エキシマレーザー照射によってターゲットから発生する発光種の同定を行ったり、発光の時間的・空間的变化から原子・イオンの放出速度を求めるなどして、アブレーション

*名城大学理工学部電気電子工学科 (〒468 名古屋市天白区塩釜口1-501)

*Department of Electrical and Electronic Engineering, Faculty of Science and Technology, Meijo University (1-501, Shiogamaguchi, Tempaku-ku, Nagoya 468)

ンのメカニズムを解明しようとする研究が行われるようになってきた⁴⁻¹¹⁾。しかし、Bi-Sr-Ca-Cu-O超伝導体のアブレーションに関する分光的研究の報告はまだ少ない¹²⁾。アブレーションの物理機構を更に詳しく理解し、これを薄膜作製技術にフィードバックしていくために、様々な条件下での系統的なデータの蓄積が必要不可欠である。

本研究では、XeCl(308nm)エキシマレーザーを用いてBi-Sr-Ca-Cu-O及びY-Ba-Cu-O高温超伝導ターゲットのアブレーションを行い、レーザー照射によって原料ターゲットから発生するプラズマの発光を、レーザー照射エネルギー密度や雰囲気ガスの種類や圧力などいろいろな条件のもとで調べた。

2. 実験方法

Fig.1に実験装置の概略を示す。Fig.1(a)はエキシマレーザーアブレーション法による超伝導薄膜成膜装置を表したもので、XeCl(308 nm)エキシマレーザーの光を石英レンズで集光して、真空チャンバー内の超伝導ターゲット表面に45度の入射角度で照射し、ターゲットのアブレーションを行って対向する基板上に堆積させる。薄膜形成中は基板加熱及び酸素導入を行っている。レーザー装置は、自動予備電離放電励起XeClエキシマレーザーで、1パルス当りのエネルギーは最大100mJ、パルス幅は12ns(FWHM)、繰り返し周波数は5ppsである¹³⁾。ターゲットには、焼結法によって製作したバルク状のBiSrCaCu₂O_x (以下、Bi系) 及びYBa₂Cu₃O_x (以下、Y系) 超伝導体を用いている。Fig.1(b)は、同じ装置を上から見たもので、エキシマレーザーアブレーションによりターゲットから発生するplume (プラズマの柱) からの発光分光測定を行うための構成を示している。後述するように(Fig.2)、レーザー光をターゲットに斜めに入射させた場合、照射するエネルギー密度の大きさによって、発生するplumeとターゲット表面との角度が変化するため、分光測定を行う際には、レーザー光はターゲット表

Fig.1 Schematic diagram of the experimental setup.

面に垂直に入射させている。アブレーションによって形成されるplumeのうち、ターゲット表面から2mm位置の発光をレーザーの光軸と45度の方向から取り込んで、石英ファイバーを通してモノクロメータ (JOBIN YVON, H-20UV) に導き、光電子増倍管 (HAMAMATSU, R928 及びR1477) によって電気信号に変換している。また、ターゲット表面でのレーザー照射エネルギー密度は、エキシマレーザーの充電電圧の加減とフィルターによって変化させている。

3. 実験結果及び考察

Fig. 2はエキシマレーザーアブレーションによってBi系ターゲットから発生したplumeの写真である。Fig. 2(a)~(c)は、雰囲気酸素圧力を0.01Torrとし、レーザー照射エネルギー密度を、それぞれ、1.3, 1, 0.7J/cm²と変化させたものである。レーザー光はターゲット表面と45度の角度で入射しているが、レーザーエネルギー密度が1.3J/cm²程度以上であれば、アブ

Fig.2 Photographs of the plasma plume produced by XeCl excimer laser ablation of $\text{BiSrCaCu}_2\text{O}_x$ as functions of the laser energy density and O_2 pressure. (a) $1.3\text{J}/\text{cm}^2$, 0.01Torr ; (b) $1.0\text{J}/\text{cm}^2$, 0.01Torr ; (c) $0.7\text{J}/\text{cm}^2$, 0.01Torr ; (d) $1.0\text{J}/\text{cm}^2$, 0.05Torr ; (e) $1.0\text{J}/\text{cm}^2$, 0.5Torr .

Fig.3 Emission spectrum from the plasma plume produced by XeCl excimer laser ablation of $\text{BiSrCaCu}_2\text{O}_x$ at the laser energy density of 1 J/cm^2 and O_2 pressure of 0.5 Torr. ●, Bi (I); □, Sr (I); ■, Sr (II); △, Ca (I); ▲, Ca (II); ○, Cu (I).

(a)

(b)

Fig.4 Emission spectra from the plasma plume produced by XeCl excimer laser ablation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ at the laser energy density of 1 J/cm^2 and O_2 pressure of 0.01 Torr. (a) 310-600nm; (b) 550-650nm. □, Y (I); ■, Y (II); △, Ba (I); ▲, Ba (II); ○, Cu (I).

レーションによって発生するplumeはターゲット表面とはほぼ垂直に立っている (Fig. 2 (a))。Y系超伝導体のエキシマレーザーアブレーションの際に、Eryuらによって報告されているのと同様に¹⁰⁾、照射エネルギー密度が低い場合には、plumeはターゲットの垂直方向から入射レーザー光軸の方に傾き、その傾き方はエネルギー密度が低いほど大きい (Fig. 2 (b), (c))。Fig. 2 (d) 及び (e) は、レーザーエネルギー密度を 1 J/cm^2 に保ちながら、雰囲気酸素圧力をそれぞれ 0.05 及び 0.5 Torr と変化させたときのものである。酸素圧力が低い場合には、plumeは

扇型をしてターゲットの垂直方向ばかりでなく、それ以外の方向にもよく広がっており、ターゲット表面のごく近傍で明るく、尾の方に向かってうしたがってうすくなっている (Fig. 2 (b))。酸素圧力の上昇によりプラズマが閉じ込められてplumeは卵型へと変化し、尾の方での発光が抑えられ、ターゲット表面近くで発光強度が増す。更に酸素圧力を増加させれば、plumeの形は丸くなって、発光部分と非発光部分の境目が次第にはっきりしてくる (Fig. 2 (d), (e))。数 Torr の酸素圧力ではplumeは小さくなり、ほとんどターゲット表面に押し付けられてしまう。

エキシマレーザーアブレーションによってY系超伝導ターゲットから発生するplumeの形や大きさは、Bi系の場合と目だった違いはない。しかし、Bi系のplumeでは青や紫色がよく見えているのに対して、Y系のplumeでは赤・緑色が強い。

Fig. 3は、雰囲気酸素圧力0.5Torrにおいて、XeClエキシマレーザー光をBi系超伝導ターゲットに集光して照射した場合の、アブレーションによるplumeからの発光スペクトルを示している。このときのターゲット表面でのXeClエキシマレーザーのエネルギー密度は 1 J/cm^2 である。Fig. 3に示すように、300nmから650nmの広い範囲にわたって、ターゲットの構成原子やこれらのイオン (Bi(I), Sr(I), Sr(II), Ca(I), Ca(II), Cu(I)) からの発光が観測された。

また、Y系超伝導ターゲットのエキシマレーザーアブレーションによるplumeからの発光スペクトルはFig. 4 (a)に示されている。ターゲット表面でのXeClエキシマレーザーのエネルギー密度は 1 J/cm^2 、酸素圧力は0.01Torrである。Fig. 4 (b)は、同じplumeからの発光を長波長領域において感度の高い光電子増倍管(R1477)を用いて観測し、発光スペクトルの600nm付近を拡大したものである。Bi系のアブレーションと同様に、300nmから650nmの広い範囲にわたって、ターゲット構成原子やイオン (Y(I), Y(II), Ba(I), Ba(II), Cu(I)), 更にYO分子からの発光が観測された。Fig. 4の結果はKrF(248nm)レーザーやArF(193nm)レーザーを用いてアブレーションを行った時のplumeからの発光スペクトルとよく類似している^{4-6,8)}。しかし、Wuら、あるいはGiraultらによって報告されているような^{7,9)}、BaOやCuOからの発光は確認できなかった。

Bi系ターゲットのエキシマレーザーアブレーションにおけるplumeからの主要な発光について、その発光強度の照射レーザーエネルギー密度依存性について調べた。Fig. 5には、その一例として、Cu(I): 324.7nm, Bi(I): 472.2nm,

Fig.5 Emission intensities of Cu(I); 324.7nm, Bi(I); 472.2nm, Ca(I); 422.6nm, Ca(II); 393.4nm, and Sr(II); 421.6nm from the plasma plume produced by XeCl excimer laser ablation of $\text{BiSrCaCu}_2\text{O}_x$ as a function of the laser energy density at an O_2 pressure of 0.5Torr.

Ca(I): 422.6nm, Ca(II): 393.4nm, 及びSr(II): 421.6nmの5本の線について、照射したXeClレーザーエネルギー密度を 2.3 J/cm^2 以下の範囲で変化させた場合の、発光強度の変化の様子が示されている。雰囲気酸素圧力は0.5Torrに保っている。照射レーザーエネルギー密度が 1.3 J/cm^2 以上の領域であれば、測定した中性原子・イオンいずれの発光線に関し

Fig.6 Emission intensities of Cu (I) : 324.7 nm, Ba (I) : 553.5 nm, Y (I) : 412.8 nm, Y (II) : 437.5 nm, YO : 597.2 nm from the plasma plume produced by XeCl excimer laser ablation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ target as a function of the laser energy density at an O_2 pressure of 0.5Torr.

でも、照射レーザーエネルギー密度の増加に対して、その発光強度はほぼ比例して同じ割合で増加している。また、低エネルギー領域では、各発光種の発光強度は、 0.5 J/cm^2 付近のエネルギー密度からゆっくりと立ち上がっている。発光のしきい値は、中性原子・イオンに関係なく、元素の種類によってほぼきまっており、蒸気圧の差によく対応している。すなわち、CaやSrは 0.3 J/cm^2 程度の照射レーザーエネルギー密度

から発光が観測されているのに対して、CuやBiでは 0.7 J/cm^2 程度以上の照射レーザーエネルギー密度にならないと発光が観測されない。

Y系ターゲットについても、エキシマレーザーアブレーションの際のplumeからの主要な発光について、その発光強度の照射レーザーエネルギー密度依存性について調べた。Fig. 6には、その一例として、Cu (I) : 324.7nm, Ba (I) : 553.5nm, Y (I) : 412.8nm, Y (II) : 437.5nm, 及びYO : 597.2nmの5本の線について、照射したXeClレーザーエネルギー密度を 2.3 J/cm^2 以下の範囲で変化させた場合の、発光強度の変化の様子が示されている。雰囲気酸素圧力はいずれの場合も0.5Torrに保っている。Bi系のアブレーションの場合と同様の結果が得られた。すなわち、照射レーザーエネルギー密度が 1.3 J/cm^2 以上の領域であれば、測定した中性原子・イオン更にYO分子いずれの発光線に関しても、照射レーザーエネルギー密度の増加に対して、その発光強度はほぼ比例して同じ割合で増加している。低エネルギー領域での発光のしきい値は、Bi系の場合と比べると幾分高く、各発光種の発光強度は、 0.7 J/cm^2 付近のエネルギー密度からゆっくりと立ち上がっている。特に、蒸気圧の低いYからの発光は、中性原子・イオン・酸化物分子によらず、 1 J/cm^2 程度の照射レーザーエネルギー密度にならないと発光が観測されない。この結果は、 1 J/cm^2 未満の低いエネルギー密度でエキシマレーザーアブレーションを行って薄膜を成膜した場合、Y不足になるという報告によく対応している²⁾。

超伝導体のエキシマレーザーアブレーションの物理機構はまだ十分明らかにされていない。今のところ主要なメカニズムと考えられているのは次のようである。すなわち、ターゲット表面では、短波長の強い光を吸収して電離が進んで電子が放出され、バルク内に残された多数のイオンのクーロン反発力によって爆発的にイオンやクラスターが外に飛び出す。そして、ターゲット表面近傍には高エネルギーの電子が多数存在し、飛び出したクラスターがこれらの電子

と衝突して更に原子やイオンに分解され、結局ターゲットの構成原子やイオンが等しく前方向に飛び出していく、と解釈されている^{10,12)}。しかし、Fig. 2 (a)～(c)で示されたように、レーザー光をターゲット表面に斜めに入射した場合には、照射レーザーエネルギー密度が低い場合はplumeはレーザー光軸の方向に傾き、 1.3 J/cm^2 程度以上のエネルギー密度ではplumeはターゲット表面とほぼ垂直に立ってくる、更に、Fig. 5 及び 6 で示されたように、低エネルギー領域では元素の種類によって発光のしきい値が異なるが、 1.3 J/cm^2 程度以上の領域で照射レーザーエネルギー密度を増加させた場合には、plumeからの発光は全ての発光種に対して発光強度はほぼ同じ割合でよく増加することから、 1.3 J/cm^2 程度を境として、高エネルギー側と低エネルギー側とは異なったアブレーションのプロセスが考えられる。低エネルギー領域では、発光のしきい値が元素の種類によって異なり、蒸気圧の大きさによく対応していることから、熱プロセスによる蒸発が支配的であると考えられる。照射レーザーエネルギー密度が高くなるにつれて、フォトンプロセスすなわち、レーザー光の吸収によって形成されたイオンのクーロン反発力によって爆発的に原子やイオンが飛び出すプロセスが次第に支配的になってくるものと考えられる。

実際にエキシマレーザーアブレーション法を用いて、ターゲットと同じ組成の薄膜を形成するためには、Y系の場合もBi系の場合も、 1.3 J/cm^2 程度以上のエネルギー密度が望ましいと考えられる。

エキシマレーザーアブレーション法に限らず、酸化物超伝導薄膜をas-grownで形成するには成膜の際に酸素導入が必要である。Bi系ターゲットのアブレーションによるplumeからの主要な発光について、その発光強度の酸素圧力依存性について調べた。Fig. 7 はその一例として、Cu(I) : 324.7nm, Bi(I) : 472.2nm, Ca(I) : 422.6nm, Ca(II) : 393.4nm, 及びSr(I) : 460.7nmの5本の線について、XeClレーザーエ

Fig.7 Emission intensities of Cu(I) ; 324.7nm, Bi(I) ; 472.2nm, Ca(I) ; 422.6nm, Ca(II) ; 393.4nm, and Sr(I) ; 460.7nm from the plasma plume produced by XeCl excimer laser ablation of BiSrCaCu₂O_x target as a function of the O₂ pressure at a laser energy density of 1.5 J/cm^2 .

ネルギー密度を 1 J/cm^2 とし、酸素圧力を変化させた場合の発光強度の変化の様子を示している。観測した全ての中性原子やイオンの発光線についてはほぼ共通で、発光強度は0.1～1Torr付近から増大している。Fig.2(b), (d), 及び(e)から明らかなように、アブレーションによって発生するplumeの形・大きさは雰囲気酸素圧力に大きく影響される。すなわち、酸素圧力が低

いときに扇形に広がっていたplumeは、酸素圧力の上昇と共にプラズマが閉じ込められ、卵型から丸へと形を変え、大きさも次第に小さくなっていく。1回のアブレーションでターゲット表面から飛び出す粒子数は酸素圧力にあまり影響される事はなく、中性原子やイオンの発光種は、酸素圧力の増加と共にターゲット近くで発光してエネルギーを失う機会が多くなり、空間的に圧縮されてその密度、すなわち発光強度も増していくと考えられる。従って、ターゲット近くのきまった位置で発光をモニターしていれば、その発光強度は酸素圧力の増加と共に増していくが、更に高い圧力では、plumeが小さくなって、観測している場所よりもターゲット表面に押し付けられてしまうことになり、発光強度は低下する。実際は、20Torrを越えたあたりで発光強度は低下した。

Y系のターゲットについても同様の実験を行った。Fig.8はその一例として、Cu(I) : 324.7nm, Ba(II) : 455.4nm, Y(I) : 410.2nm, YO : 597.2nm, 及び、YO : 600.3 nmの5本の線について、レーザーエネルギー密度を 1 J/cm^2 とし、酸素圧力を変化させた場合の発光強度の変化の様子を示している。中性原子やイオンの発光種については、Bi系ターゲットのアブレーションと類似した結果が得られている。すなわち、Cu(I)やBa(II)など原子やイオンの発光種からの発光強度は、酸素圧力が低い領域ではほとんど一定であるが、1Torrを越えたあたりで急激に増大している。これに対して、YO(イットリウム酸化物)の場合には、発光強度は0.05Torr付近で一度増加し、その後再び1Torrあたりから急激に増大している。レーザー照射エネルギー密度を 2.3 J/cm^2 まで増加させた場合でも、全体として発光強度の変化が緩やかになるだけで、同様の結果が得られた。

Fig. 9は、雰囲気ガスを酸素からアルゴンに代えて、Y系ターゲットのエキシマレーザーアブレーションを行った結果である。XeClレーザーエネルギー密度を 2 J/cm^2 とし、Cu(I) : 324.7nm, Ba(I) : 553.5nm, Y(I) : 412.8nm,

Fig.8 Emission intensities of Cu (I) ; 324.7nm, Ba (II) ; 455.4nm, Y (I) ; 410.2nm, YO ; 597.2nm, and YO ; 600.3nm from the plasma plume produced by XeCl excimer laser ablation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ as a function of the O_2 pressure at a laser energy density of 1.5 J/cm^2 .

及びYO : 600.3nmの4本の線について、アルゴン圧力を変化させた場合の発光強度の変化の様子を示している。図からわかるように、中性原子・イオン・YO分子いずれの発光種に関しても、発光強度は0.1Torrを越えたあたりから増大している。酸素中の場合と比較して、雰囲気ガスの違いで、少し低い圧力から発光強度は増大しているが、傾向としては同じである。

Fig.9 Emission intensities of Cu (I) ; 324.7nm, Ba (I) ; 553.5nm, Y (I) ; 412.8nm, and YO : 600.3nm from the plasma plume produced by XeCl excimer laser ablation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ target as a function of argon pressure at laser energy density of 2.2 J/cm^2 .

から、Cu(I)やBa(II)など原子やイオンと同様に、YO分子の大部分もターゲット表面から飛び出したものが発光していると考えられる。酸素中のアブレーションの場合には、ターゲット表面から放出された高エネルギー電子によって励起された酸素原子がターゲット表面近傍に多数存在するため^{9,11)}、アブレーションによってターゲット表面から飛び出したY(I)やY(II)がこれらの酸素と分子をつくり、ターゲット表面から飛び出したYO分子と一緒に発光するため、発光強度が増すものと考えられる。

超伝導薄膜作製の際に、YO分子が膜中に酸

素を取り込むためのキャリアとなっているとは断定できないが、YO分子からの発光が大きくなった雰囲気酸素圧力0.1Torr程度でアブレーションを行った場合に、良い特性のY系超伝導薄膜がas-grownで得られたという報告があり⁷⁾、YOを含む酸化物の挙動や、酸素が膜中に取り込まれる反応について更に詳しい解析が必要とされる。

最後に、plumeからの発光を薄膜作製のモニターに使う場合には、レーザーの照射エネルギー密度や雰囲気酸素圧力だけでなく、ターゲット表面とレーザー光の入射角度によってplumeの形や大きさ・向きが大きく変化し、測定場所によって結果が左右されるために注意を要する。

4. おわりに

XeCl(308nm)エキシマレーザーを用いてBi-Sr-Ca-Cu-O及びY-Ba-Cu-O高温超伝導ターゲットのアブレーションを行い、レーザー照射によって原料ターゲットから発生するプラズマの発光を、レーザー照射エネルギー密度や雰囲気酸素圧力などいろいろな条件のもとで調べた。レーザー照射エネルギー密度を変化させた場合には、 1.3 J/cm^2 程度を境として、低エネルギー側では発光のしきい値が元素の種類に依存していたが、高エネルギー側では何れの発光種に対しても発光強度はほぼ同じ割合で増加した。Y系ターゲットの酸素雰囲気中でのアブレーションにおいて、YO分子は、ターゲット表面から直接飛び出したものに加えて、Y(I)やY(II)がアブレーションによって飛び出したのち酸素との反応によっても形成されることが明らかになった。

謝辞

本究の遂行に当たり、ご助言戴いた三重大学工学部遠藤民生助教授に謝意を表します。本研究の一部は、文部省科学研究費補助金を受けて行われた。

参 考 文 献

- 1) X.D. Wu, D. Dijkkamp, S.B. Ogale, A. Inam, E.W. Chase, P.F. Miceli, C.C. Chang, J.M. Tarascan and T. Venkatesan : Appl. Phys. Lett. **51** (1987) 861.
- 2) T. Venkatesan, X.D. Wu, A. Inam and J.B. Wachtman : Appl. Phys. Lett. **52** (1988) 1193.
- 3) D.K. Fork, J.B. Boyce, F.A. Ponce, R.I. Johnson, G.B. Anderson, G.A.N. Connell, C.B. Eom and T.H. Geballe : Appl. Phys. Lett. **53** (1988) 338.
- 4) W.A. Weimer : Appl. Phys. Lett. **52** (1988) 2171.
- 5) O. Auciello, S. Athavale, O.E. Hankins, M. Sito, A.F. Schreiner and N. Biunno : Appl. Phys. Lett. **53** (1988) 72.
- 6) P.E. Dyer, R.D. Greenough, A. Issa and P.H. Key : Appl. Phys. Lett. **53** (1988) 534.
- 7) X.D. Wu, B. Dutta, M.S. Hegde, A. Inam, T. Venkatesan, E.W. Chase, C.C. Chang and R. Howard : Appl. Phys. Lett. **54** (1989) 179.
- 8) T.J. Geyer and W.A. Weimer : App. Phys. Lett. **54** (1989) 469.
- 9) C. Girault, D. Damiani, J. Aubreton and A. Catherinot : Appl. Phys. Lett. **54** (1989) 2035.
- 10) O. Eryu, K. Murakami, K. Masuda, A. Kasuya and Y. Nishina : Appl. Phys. Lett. **54** (1989) 2716.
- 11) C. Girault, D. Damiani, J. Aubreton and A. Catherinot : Appl. Phys. Lett. **55** (1989) 182.
- 12) H. Fukumura, H. Nakaminami, S. Eura, H. Masuhara and T. Kawai : Jpn. J. Appl. Phys. **28** (1989) L412.
- 13) M. Hiramatsu and T. Goto : Rev. Sci. Instrum. **57** (1986) 534.