

第3章 レーザーアブレーション法による酸化物超伝導薄膜の作製

3.1 研究目的

第2章で述べたように、MBE法などの共蒸着法で高い組成比を T_c を有する薄膜を得るには高真空と酸化と言う相矛盾した要求を解決する必要がある。一方、超伝導薄膜のデバイス応用の研究を中心に多くのグループが採用しているレーザーアブレーション法では、作製された薄膜の組成比はターゲット組成から大きくずれないことや、数百 mTorr 台の高い酸素圧力で作製するため酸化しやすいなどの理由により、 T_c の高い薄膜が比較的簡単に作製できる¹⁾。バルク並に高い T_c を有していることは、電子デバイスや線材を液体窒素温度 (77.3K) で使用することを考えた場合に、 T_c までの温度マージンが広がることから性能の向上や動作の安定性が良くなることが期待される。また、物性測定においても高い T_c を有している事がバルク試料との比較を行う上で重要であると考えられる。薄膜を試料として用いる場合、単に高い T_c 、 J_c を有する薄膜を作製できれば良いだけでなく、超伝導特性が試料に依存して大きく変化せず、特性の揃った高品位の薄膜が再現性良く得られることも重要であると考えられるが、そのためには薄膜の特性に大きく影響を与える作製条件パラメーターを明らかにし、その作製条件パラメーターの最適化法を確立する必要がある。

本研究では、磁場中での輸送特性や積層膜のトンネル特性の測定に用いる高品位の薄膜試料を再現性良く作製することを目的として、レーザーアブレーション法により YBCO 薄膜を作製する際に薄膜特性に大きく影響を与える作製条件パラメーターを調べ、その作製条件の最適化を行った。

3.2 レーザーアブレーション法

レーザーアブレーション法とは、焼結体ターゲットに紫外線レーザー光を照射し、ターゲットから蒸発した原料を基板に堆積させて薄膜を作製する方法である。紫外光を用いたアブレーション現象は赤外光を用いた場合と違って、熱的な蒸発よりも分子または原子間の結合を切り放す非熱的な現象の方が支配的であり、レーザー光の波長が短いほど熱的な効果の少ないと言われている²⁾。レーザー光がターゲットに照射された瞬間、ターゲット上にはプルームと呼ばれるアブレーションされた原子を含む一種のプラズマが発生する。このプルーム中に含まれるアブレーションされた原子は、製膜チャンバー内に導入された酸素と反応して基板上に堆積した後、酸化物超伝導体の結晶構造を築いていく。このレーザーアブレーション法は超伝導薄膜のデバイス応用の研究を中心に多くのグループに採用されている¹⁾。その理由としては、比較的容易に高い T_c を持つ薄膜が得やすいこと、YBCO 薄膜作製においては共蒸着法では作製の難しい c 軸配向以外の配向膜も作製できることなどがあげられる。高い T_c を持つ薄膜が得やすい理由としては、MBE法では分子線を安定させるために高真空が要求されるのに対しレーザーアブレーション法では酸素が他の手法に比べかなり高い圧力まで導入可能であることや、組成制

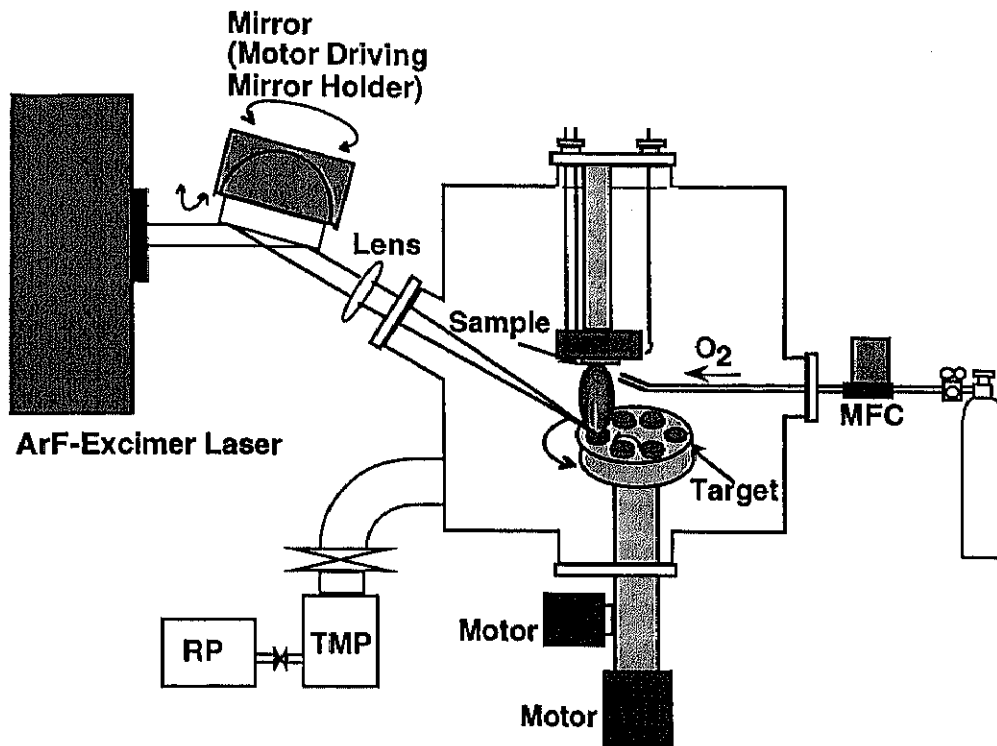


図 3-1. レーザーアブレーション装置の概念図

御が MBE などと比べ簡単であることなどが考えられる。一方で、レーザーアブレーション法で作製した薄膜には表面に数十～数百 nm のパーティクルが共蒸着法で作製した薄膜よりも多く見られる。積層型デバイスなどを作製する際には、このパーティクルがピンホールの原因となる可能性がある。また、レーザーアブレーション法で作製した YBCO 膜ではスクリーデイスロケーションなども観測されており、表面の平坦性という点では MBE、共蒸着法で作製した薄膜の方が良いように思われる。しかし、表面の平坦性の問題を除けば、レーザーアブレーション法で作製した薄膜は T_c 、 J_c が高いなど超伝導特性が良いことから、物性研究にも適したサンプルである。

図 3-1 は本研究で用いたレーザーアブレーション装置の概略図である。原料であるターゲットと基板ヒーターは対向位置に配置している。レーザー光源としてエキシマレーザー (ArF: 193nm) を用いており、そのレーザー光はレンズを通して酸化物超伝導体の焼結体ターゲット上に集光して、ターゲットからアブレーションされた元素を基板上に堆積させている。また、レーザー光はターゲットに対して約 30° の角度で入射するようになっている。図 3-1 には示していないが、アブレーションされた原料が他のターゲットを汚染しないように、6 個のターゲットの内、レーザーを照射していない 5 個のターゲットはカバーで覆われるように工夫してある。使用したレーザーは Lambda Physik 社の LPX205 で、真空チャンバーは上記の様な仕様を元に ULVAC 社が作製したものである。

3. 3 c 軸配向 YBCO 薄膜作製における作製条件の最適化

レーザーアブレーション法による酸化物超伝導薄膜作製では、主に次にあげるような

作製条件を最適化する必要がある。

- ・基板温度と酸素圧力
- ・ターゲット上でのレーザーエネルギー密度
- ・基板-ターゲット間距離
- ・集光レンズの焦点

これらの条件は作製する材料と配向面、基板材料などにより異なるが、まずは SrTiO₃ (100) 基板上に c 軸配向 YBCO 薄膜を作製する場合の作製条件の最適化について行った。

YBCO は酸素量 y が 7 に近いとき T_c が最も高くなり、その時の結晶構造は斜方晶で軸長はそれぞれ $a=3.82 \text{ \AA}$ 、 $b=3.88 \text{ \AA}$ 、 $c=11.68 \text{ \AA}$ で、 c 軸長は a 、 b 軸長の約 3 倍である。今回の実験に用いた SrTiO₃ は軸長が 3.905 \AA の等軸晶系で、YBCO のどの軸に対しても格子ミスマッチは 3% 以下 (c 軸については 3.905 \AA の 3 倍の値に対して) と格子マッチングの良い材料である。

レーザーアブレーション法により YBCO 薄膜を作製する場合には、基板温度により配向面が変化することが知られている³⁾。基板温度が高い場合には c 軸配向膜が成長し、低くなると a 軸配向膜が成長する。 c 軸配向から a 軸配向に変化する温度は基板の種類によって異なることが報告されており³⁾、格子のマッチングの良い基板ほど配向面が変化する温度は高くなっている。格子マッチングのあまり良くない MgO (100) 基板では 650°C 付近であるのに対し、マッチングの良い SrTiO₃ (100) 基板では 700°C 付近である。図 3-2 は基板温度 650°C で SrTiO₃ (100) 基板上に作製した YBCO 薄膜の X 線回折測定の結果であり、この基板温度では a 軸配向薄膜が成長していることが分かる。第 2 章で議論したように YBCO 薄膜では高品位の薄膜は相安定限界付近で作製するとよいことが分かっているので、図 2-6 (a) より c 軸配向膜が成長する基板温度が 700°C 以上では、YBCO 薄膜作製に最適な酸素圧力は 100mTorr 以上であることがわかる。基板温度が高いほど、基板上でのマイグレーションが促進され薄膜の結晶性が良くなるが、基板温度を高くして行くと高い酸素圧力が必要となる。その時、酸素圧力が高くなり過ぎると一

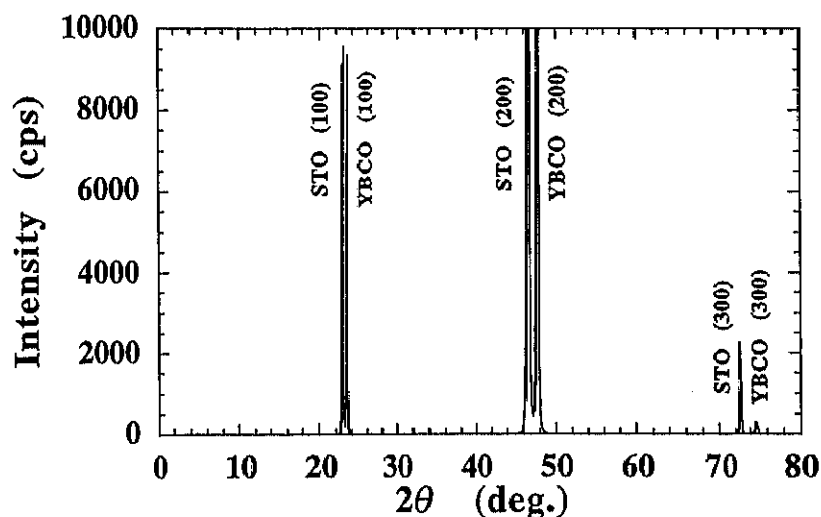


図 3-2. SrTiO₃ (100) 基板上の基板温度 650°C で作製した YBCO 薄膜の X 線回折測定の結果。a 軸配向薄膜が成長している。

種のプラズマであるブルームが発生しなくなりターゲットから原料がアブレーションされなくなる。また基板温度が高くなるとスクリーディスロケーションが多くなる傾向がある。それらの要因により、本研究で用いた装置では SrTiO₃(100) 基板上に c 軸配向 YBCO 薄膜を作製するための最適な基板温度と酸素圧力は、それぞれ 750℃ と 500～700mTorr である。

次に、YBCO がターゲットからエキシマレーザーによりアブレーションされるために必要なターゲット上でのパルスエネルギー密度のしきい値については、約 1J/cm² と言う値が報告されている⁴⁾。この値は酸素圧力 16Pa (120mTorr) において、ターゲットから 4cm 離れた距離での成長速度の測定から求めたものがある。この他にも、レーザーエッチングの実験から 0.11J/cm² と言う値も報告されている。これらの値はいずれも KrF エキシマレーザーによる実験の値であり、今回の実験で用いている ArF エキシマレーザーの場合とは多少の違いはあると考えられるが、現在報告されているレーザーアブレーション法による YBCO 薄膜作製ではレーザーの波長によらず 1～2J/cm² のエネルギーで行われている場合が多く、最低でもターゲット上で 1J/cm² のパルスエネルギー密度が必要であると考えられる。アブレーションされる物質の組成比とパルスエネルギー密度との関係については、しきい値程度の低エネルギー領域では膜の組成は若干 Cu-rich であり、パルスエネルギー密度が大きくなるにしたがい若干 Y-rich の組成へと変化していくことが報告されている⁴⁾。わずかな組成ずれの場合には、非平衡状態で成長する薄膜ではバルクに比べてサイト置換が発生しやすいために、本来は組成ずれにより余るはずの元素が不純物として析出しない場合がある。その様なサイト置換が発生すると超伝導特性が悪くなることが報告されている⁵⁾。この様なわずかな組成ずれでは、X 線回折測定で不純物ピークが観測されないため、組成ずれが生じているかどうか判断するのが難しい。また、薄膜試料では体積が小さいため、ICP や EDX、EPMA などでは微妙な組成ずれの検出は殆ど不可能である。一方で、わずかな組成ずれによりサイト置換が発生すると、c 軸長が変化することが報告されている⁶⁾。その c 軸長の変化には、イオン半径の違いによる変化に加えて、組成ずれはキャリア濃度の変化にもつながるため、それを補償するために酸素欠損が生じることによる c 軸長の変化⁶⁾ が含まれる。従って、X 線回折測定で不純物ピークが見られない場合でも c 軸長の長さを調べることで組成ずれが生じているかどうかを判断できる。また、わずかな組成ずれによるサイト置換の場合にはそのサイト置換が薄膜全体で発生しておらず、置換の発生しているユニットセルと発生していないユニットセルが薄膜内で分布していると考えられる。その場合、薄膜内で c 軸長に分布ができることになる。この c 軸長の分布は通常の θ -2 θ の X 線回折測定において半値幅の増大につながると考えられる。そのような結晶性の変化を簡単に調べる手段として、Kawasaki らにより高角度側の X 線回折ピークの K α 1 と K α 2 の分離を観測する方法が提案された^{7,8)}。彼らは、レーザーエネルギーにより (0013) 面の回折ピークの角度は変わらないものの、半値幅は大きく変化することを報告している。図 3-3 は本実験においてレーザーエネルギー密度が 1.7 と 1.3J/cm² で作製した c 軸配向 YBCO 薄膜の (0013) 面の X 線回折ピークである。回折ピークの角度はほぼ同じであり、平均的な c 軸長にはあまり差はないが、1.3J/cm² の膜では半値幅が大きくなって K α 1 と K α 2

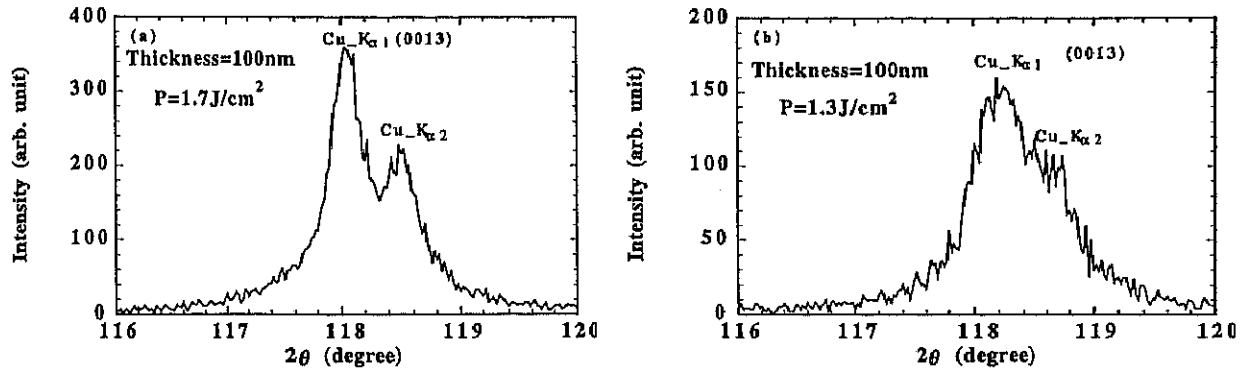


図 3-3. ターゲット上でのエネルギー密度 (a) $1.7\text{J}/\text{cm}^2$ と (b) $1.3\text{J}/\text{cm}^2$ で作製した c 軸配向 YBCO 薄膜の (0013) 面からの X 線回折ピーク。

の分離が見られず、一方、 $1.7\text{J}/\text{cm}^2$ の膜では分離している。X 線回折の結果ではどちらの膜でも不純物相からの回折ピークは見られず、平均的な c 軸長も同じであるが、図 3-3 の結果よりレーザーエネルギー密度は $1.7\text{J}/\text{cm}^2$ の方が良いことが分かる。

次にターゲット-基板間の距離であるが、これは発生するプルームの大きさにより決まる。アブレーション時にターゲット上に発生するプルームは、酸素圧力とレーザーエネルギー密度により大きさが変化する。ターゲットの物質はほぼ原子の状態でアブレーションされるので、その質量などの違いにより元素ごとに散乱過程が異なるため、ターゲット-基板間距離によって薄膜の組成が変化することが予想される。現在までのところ、プルーム内の散乱過程についてはきちんと理解されていないが、ターゲット-基板間距離は経験的にプルームの大きさと同程度にするとターゲット組成とほぼ同じ組成の薄膜が得られることが分かっている。本研究で用いた装置では、酸素圧力 $500\sim 700\text{mTorr}$ 、レーザーエネルギー密度 $1.7\text{J}/\text{cm}^2$ ではプルームの大きさは約 3cm であることから、基板-ターゲット間距離は 3cm に設定している。

ターゲット上の照射されているレーザー光は一般に平凸レンズにより集光されている。しかし、現在、一般に用いられているエキシマレーザー装置から発振されるレーザー光は完全な平行光ではないことと、レンズには収差があるためにレーザー光はターゲット上に点としては集光されない。発振しているレーザー光の形が長方形である事を反映して、ターゲット上に集光されたレーザー光も長方形に近い形になる。また、発振しているレーザー光にはエネルギー分布がある。長方形の中心部分ではほぼ一定のエネルギー値であるが、周辺部では大きく減衰している。そのため、レーザー光をそのままターゲット上に集光すると、集光されたレーザー光でも周辺部ではエネルギーが大きく減衰することになる。本実験では、レーザーの出射口に開口窓を設置して、周辺部のエネルギーが大きく減衰した部分を取り除き、エネルギー強度がある程度揃った中心部分だけを集光するようにした。しかし、集光レンズの焦点距離の調整がずれていると、レーザー光がターゲット上にうまく集光されないため、図 3-4 に示すように集光されたレーザー光のエネルギー密度は大きく変化したような分布をもってしまう。先に書いたようにレーザーエネルギー密度によってアブレーションされる元素の組成比が変化するため、集光されたレーザー光のエネルギー密度に大きな分布がある場合は、それに対応して場所ご

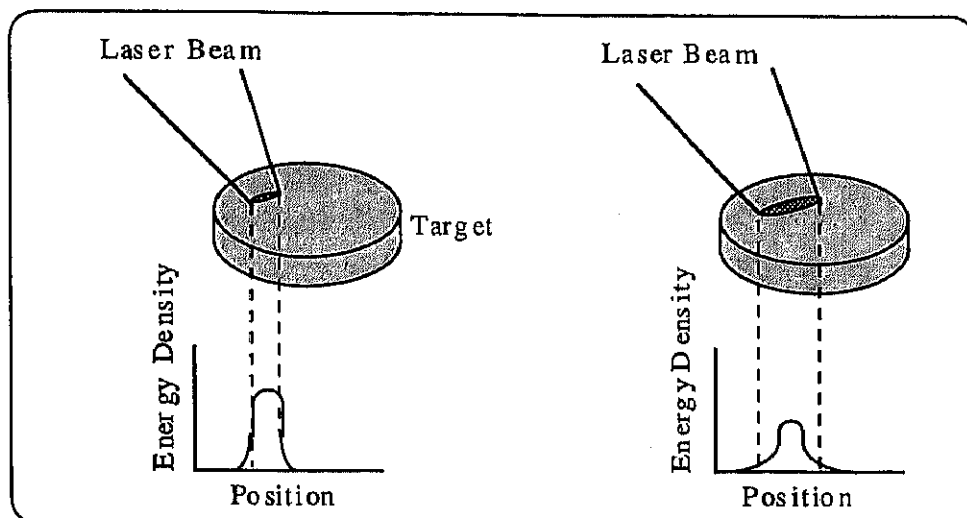


図 3-4. ターゲット上でのレーザー光の集光状態とエネルギー密度分布の関係 (概念図)。

とにアブレーションされる物質の組成比が変化してしまうことになる。図 3-5 はレンズの焦点をターゲット上に合わせた場合と焦点をずらした場合で作製した *c* 軸配向 YBCO 薄膜の X 線回折測定の結果である。焦点が合っている場合には不純物相からの回折ピークは観測されないが、焦点がずれている場合には不純物相からの回折ピークが観測され、アブレーションされる元素の組成比が大きくずれていることがわかる。この実験では焦点距離が 50cm のレンズを使用しているが、レンズの位置を焦点のあった位置から 1cm 以上度動かすとこの様な組成の変化が生じてしまう。しかし、1cm 以下のずれであれば不純物ピークは見られなくなることから、1cm 以内でのレンズの焦点の調整はやはり *c* 軸長と半値幅の変化を調べながら行う必要がある。

ここまで述べて来たことをまとめて、以下に *c* 軸配向 YBCO 薄膜作製の実際の条件最適化方法の手順を記す。

まず、基板温度、酸素圧力については、*P-T* 相図から最適条件はある程度予想できる。その後は実際に作製した薄膜の X 線回折測定を行い、YBCO が分解しない条件 (*P-T* 相図の相安定限界より上の条件) を探す。

レーザーのエネルギー密度とレンズの焦点については、まずはレンズをカタログ値または計算で求められる焦点距離の位置に設置する。レンズの焦点距離は使用する波長におけるレンズ材料の屈折率、レンズの半径から求めることができる。その後、適当な大きさのプルームが発生するレーザーのエネルギーにセットし、その状態でレンズの位置を多少前後に動かしてみる。その時に、レンズの焦点があった位置でプルームが最大となるので、その位置にレンズを固定する。しかし、先に述べたように、レーザー光は点 (円形) には集光されないで、プルームの見方により大きさが最大となるレンズの位置が若干違ってくるので注意が必要である。その状態でレーザーエネルギーを変えて製膜を行い、 $2\theta-\theta$ の X 線回折測定でバルクに近い軸長と半値幅が最小となるエネルギーを探す。その際に不純物ピークが見られるようであれば、レンズの位置を少しずつ動かして不純物ピークが消えるレンズ位置を探す。半値幅が最小となるエネルギーが見

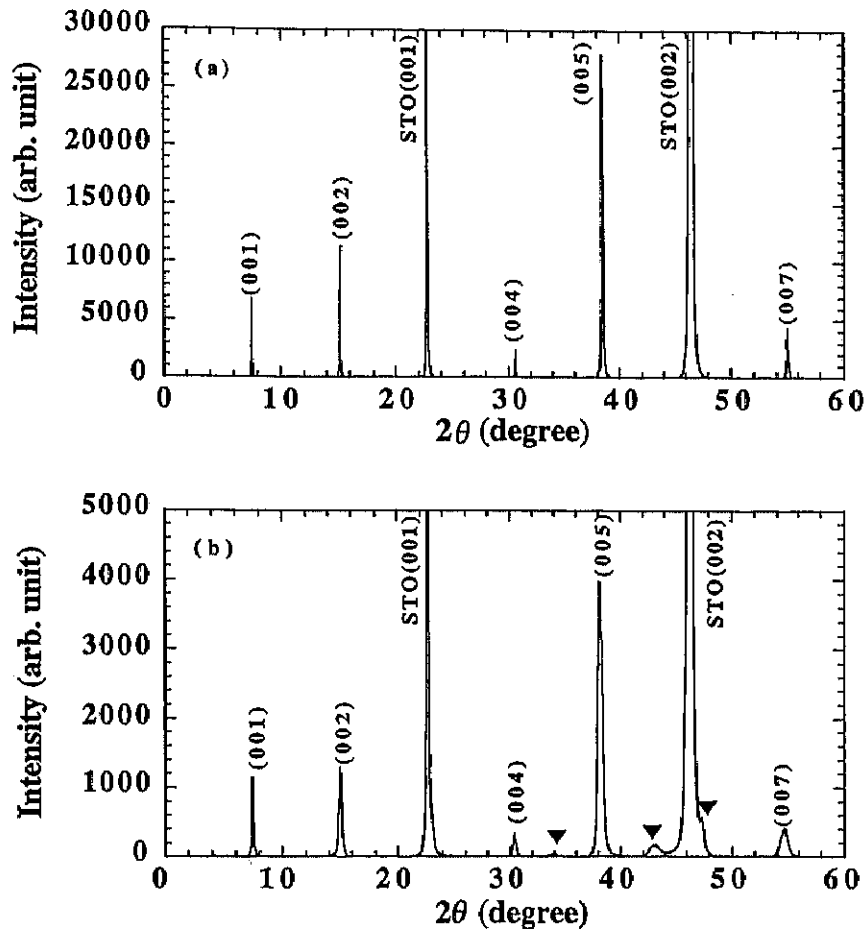


図 3-5. 集光レンズの焦点を (a) 合わせた作製した薄膜と (b) ずらして作製した薄膜の X 線回折測定の結果。▼は YBCO 以外の不純物相からの回折ピーク。

つかったら、そのエネルギーでレンズの位置を少しずつ動かして薄膜を作製し、さらに半値幅が最小となるレンズ位置を探す。この際にターゲット-基板間距離はプルームの大きさ程度に設定する。また、レーザーのエネルギー、レンズの焦点を調整しても、X 線回折測定で不純物ピークが消えないまたは軸長がバルクの値から大きくずれている場合は、基板温度または酸素圧力が最適値ではないことがあるので、状況に応じて、適宜、基板温度と酸素圧力の調整が必要である。

3. 4 レーザーアブレーション法による薄膜作製と特性評価

以上のような作製条件の最適化を行った結果、本実験に用いたレーザーアブレーション装置で $\text{SrTiO}_3(100)$ 基板上に c 軸配向 YBCO 薄膜を作製する場合の最適条件は、

- ・基板温度：750℃
- ・酸素圧力：500 ~ 700mTorr
- ・レーザーエネルギー密度：1.5~1.7J/cm²
- ・ターゲット-基板間距離：3cm

であることがわかった。図 3-6(a) は、この条件で作製した膜厚 220nm の c 軸配向 YBCO

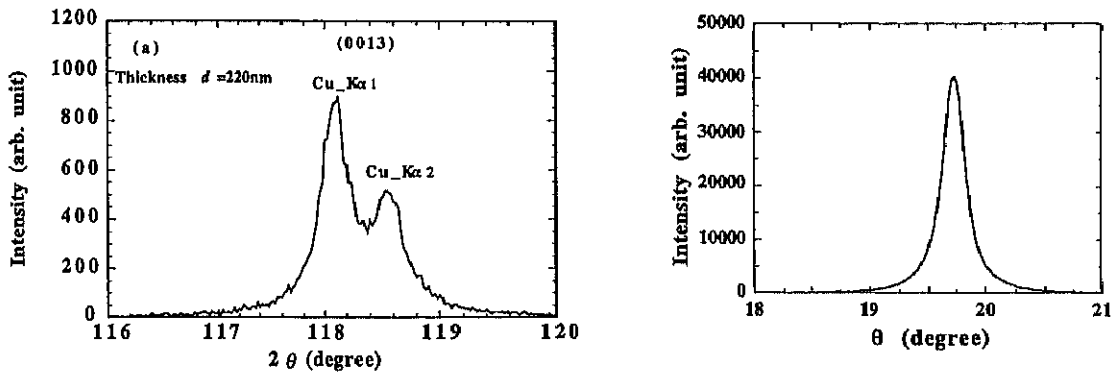


図 3-6. 条件を最適化して作製した膜厚 220nm の c 軸配向 YBCO 薄膜の (a) (0013) 面からの X 線回折ピークと (b) (005) 面のロックンクカーブ測定の結果。

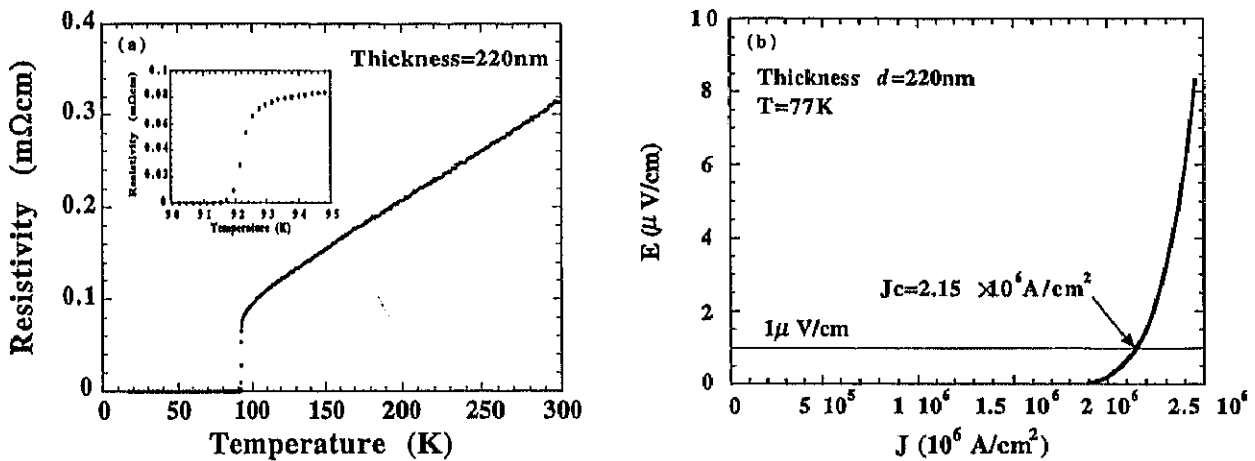


図 3-7. 条件を最適化して作製した c 軸配向 YBCO 薄膜の (a) 抵抗率の温度依存性と (b) J_c 測定の結果。

薄膜の (0013) 面からの X 線回折ピークである。図 3-6(a) では図 3-3(a) と同様に $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ の分離が見られる程度に c 軸長の揃った薄膜が成長していることが分かる。また、転位などの欠陥ができると薄膜の結晶軸が基板の結晶軸から傾いた所ができてしまうため、欠陥が多くなると X 線回折のロックンクカーブの半値幅が大きくなってしまう。図 3-6(b) に示した YBCO の (005) 面の半値幅は約 0.2° で、YBCO の (005) 面に近い SrTiO_3 基板の (002) 面の半値幅の 2 倍強ではあるが、共蒸着法で作製された薄膜で報告されている値⁹⁾の半分以下であり、レーザーアブレーション法で作製された薄膜で報告されている値¹⁰⁾と同程度ある。図 3-7 はこの薄膜の抵抗率の温度依存性と液体窒素温度での J_c 測定の結果である。抵抗率測定の結果より抵抗率がゼロになる T_c は 91.7K であり、発生する電界が $1\mu\text{V}/\text{cm}$ で定義した J_c は $2.15 \times 10^6 \text{A}/\text{cm}^2$ であった。この T_c はバルクの値に比べると若干低いものの、今までに報告されている YBCO 薄膜では高いグループに属する¹¹⁾。この様に作製条件の最適化を行うことで、膜厚が 50nm 以上であれば T_c が 90K 以上、 J_c が $1 \times 10^6 \text{A}/\text{cm}^2$ 以上の c 軸配向 YBCO 薄膜を得ることが出来るようになった。

ここで示した作製条件最適化の方法は c 軸配向 YBCO 薄膜の作製にだけ適用されるものではなく、他の酸化物薄膜の作製にも適用できるものである。本論文の第 5 章で述べ

る研究に用いた酸化物強磁性体の $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LSMO) 薄膜の作製においても、同様の方法で条件の最適化を行った結果、強磁性転移温度と低温での飽和磁化の値がほぼバルク並の薄膜が再現性良く作製できるようになった。

3-5. まとめ

本研究では c 軸配向 YBCO 薄膜を $\text{SrTiO}_3(100)$ 基板上に作製する場合について、作製条件の最適化の手順を示し、実際にバルク並の高い T_c と高い J_c を有する薄膜の作製を行った。作製条件の中でも、特にターゲット上に集光されたレーザー光のエネルギー密度と集光レンズの焦点の調整が薄膜の特性に大きく影響を与えることを明らかにした。これは、エネルギー密度によりアブレーションされる元素の組成比が変化するため、集光レンズの焦点がずれた場合は、ターゲット上に集光されたレーザー光のエネルギー密度分布に大きな勾配が生じ、組成ずれを起こしてしまう原因となることを示した。以上の様な点を考慮して作製条件の最適化を行った結果、 $T_c > 90\text{K}$ 、 $J_c > 1 \times 10^6 \text{A/cm}^2$ の c 軸配向 YBCO 薄膜を再現性良く作製できるようになり、この後の章で述べる磁束ガラス-液体転移の膜厚依存性及び LSMO/YBCO 接合のスピン偏極準粒子素子とトンネル特性の研究に用いた薄膜はレーザーアブレーション法により作製した。

参考文献

- 1) レーザーアブレーション法だけでなく、酸化物超伝導薄膜作製の全般に関するレビューとして、"Crystal Engineering of High T_c -Related Oxide Films" edited by H. Koinuma, MRS Bull. 19, 21 (1994).
- 2) J. Cheung, and J. Horwitz, MRS Bulletin, Feb. (1992) p. 30 : 及びその参考文献
- 3) M. Mukaida, S. Miyazawa, and J. Kobayashi, Advances in Superconductivity V, edited by Y. Bando and H. Yamauchi, (Springer, Tokyo, 1993) p. 893.
- 4) B. Dam, J. Rector, M. F. Chang, S. Kars, D. G. de Groot, and R. Griessen, Appl. Phys. Lett. 65, 1581 (1994).
- 5) V. C. Matijasevic, H. M. Appelboom, F. Mathu, P. Hadley, D. van der Marel, and J. E. Mooij, IEEE Trans. Appl. Supercond. 3, 1524 (1993).
- 6) J. D. Jorgensen, M. A. Beno, D. G. Hinks, L. Soderholm, K. J. Volin, R. L. Hitterman, J. D. Grace, and I. K. Schuller, Phys. Rev. B 36, 3608 (1987).
- 7) M. Kawasaki, J. Gong, M. Nantoh, T. Hasegawa, K. Kitazawa, M. Kumagai, K. Hirai, K. Horiguchi, M. Yoshimoto, and H. Koinuma, Jpn. J. Appl. Phys. 32, 1612 (1993).
- 8) J. P. Gong, M. Kaawasaki, K. Fujito, R. Tsuchiya, M. Yoshimoto, and H. Koinuma, Phys. Rev. B 50, 3280 (1994).
- 9) V. C. Matijasevic, P. Rosenthal, K. Shinohara, A. F. Marshall, R. H. Hammond, and M. R. Beasley, J. Mater. Res. 6, 682 (1991).

- 10) A. Inam, M.S. Hegde, X. D. Wu, T. Venkatesan, P. England, P. E. Miceli, E. W. Chase, C. C. Chang, J. M. Tarascon, and J. B. Wachtman, *Appl. Phys. Lett.* 53, 908 (1988).