

レーザー加熱によるロックイン PLD 法の開発

名古屋大学 工学研究科 電気工学専攻

助教 土屋 雄司

(2018 年度 奨励研究助成 (若手研究者) AF-2018238-C2)

キーワード：赤外 CW レーザー加熱, セラミックス薄膜, 高温超伝導薄膜

1. 研究の目的と背景

2014 年にノーベル物理学賞をかざった青色発光ダイオード発明に代表される半導体分野を筆頭に、薄膜材料は日本の研究開発力の重要な一面を担っている。近年では、半導体分野でえられた成膜プロセス技術をもとにして、次世代デバイス応用にむけて有機半導体、熱電変換、超伝導、マルチフェロイック、グラフェン・ナノカーボン材料など多岐にわたる機能性薄膜材料の研究開発が精力的に行なわれている。これらの機能性薄膜材料は、結晶が配向することで機能が向上する。特に、薄膜作製が難しく、組成ずれが特性に致命的な劣化をおよぼすセラミック材料の強誘電体や高温超伝導体の薄膜は、パルスレーザー蒸着 (PLD)法が用いられている。本研究で対象とする高温超伝導薄膜の成膜には PLD 法を用いた。

機能性薄膜材料の中で、最も成功した材料の 1 つに高温超伝導体 $REBa_2Cu_3O_y$ (RE は Y を含む希土類元素、 $y=6-7$ 、REBCO) 薄膜が挙げられる。高温超伝導体 REBCO の結晶構造は、歪んだ積層ペロブスカイト構造からなり、高温超伝導体の特徴として液体窒素温度より高い臨界温度 T_c を持つ。そのため、さまざまな電力機器への応用が期待されている。近年、脱炭素社会の実現に向けて、電動航空機の中の発電機、モーター、送電ケーブルへの応用が期待されている。その際、応用上課題であるのが、臨界電流 I_c および臨界電流密度 J_c の向上である。超伝導体は、 T_c 以下の温度でゼロ抵抗を示すが、 I_c を超える電流を流すと有限の抵抗が発生しゼロ抵抗ではなくなる。さらに、 I_c は外部から磁場が印加されると急激に減少するため、超伝導体を電磁石として用いる回転機応用では、磁場中の I_c の向上が重要である。REBCO 薄膜は、通常は 4 mm または 12 mm 幅、厚み 0.1 mm のテープ状の形状をしており、長手方向は最大で 1 km に達する。このテープ形状をコイル状に巻くことでゼロ抵抗の超伝導電磁石として使用する。テープ線の形状から REBCO 線材とも呼ばれる。日本では、REBCO 薄膜は 2000 年代に市販化されており、線材の I_c は、液体窒素温度にて 500-1,000 A/cm-幅である。

REBCO を薄膜化する利点は、 I_c の向上である。図 1 に示すように、REBCO は超伝導層と絶縁層(ブロック層)が積層した構造をしており、超伝導層が電流と平行に流れる場合のみ I_c が高い。よって、斜方晶または正方晶をもつ REBCO の結晶異方性に対して、面垂直方向に c 軸配向した結晶成長が求められる。さらに、REBCO の超伝導ギャップの 4 回対称の面内異方性により、REBCO 結晶の粒界

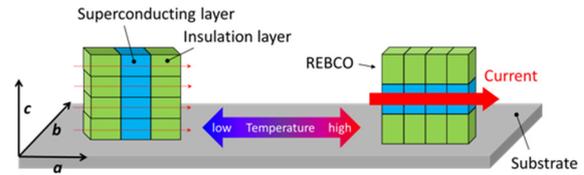


図 1. REBCO の超伝導層/絶縁層の積層構造の模式図。

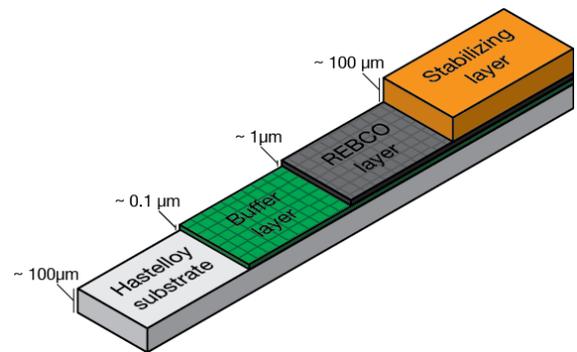


図 2. REBCO 線材の構造の模式図。

が有限角度の場合、粒界をまたぐ超伝導性が抑制される。そこで、REBCO は c 軸および、 a または b 軸に配向した 2 軸配向成長が求められる。REBCO 線材の構造は、図 2 に示すように、約 100 μm 厚の耐腐食性 Ni 基金属ハステロイ基板の上に酸化物配向中間層を成膜し、その上に 1-2 μm 厚の REBCO が 2 軸配向してエピタキシャル成長した構造である。つまり、超伝導の空間的占有率は 2% 以下と、非常に低い。この原因は、REBCO の c 軸配向成長の困難さにあり、REBCO は結晶構造の異方性から一度 a 軸配向すると、その後、 a 軸配向した粒が優先的に成長する。 a 軸配向した粒は I_c に寄与しないため、薄膜の膜厚を増加させてもその膜厚以上は I_c が向上しない。この a 軸配向した粒は、REBCO 薄膜の成長温度が低い場合に現れることが知られており、現在線材作製手法として広く用いられている cold wall 法では、一般的な線材の厚さである 1-2 μm 以上の厚膜化をすると a 軸配向粒が発生し、それが電流を阻害することで超伝導特性が低下する。ここで cold wall 法とは、抵抗性のヒーターを用いて基板を間接的に加熱する方法である。今後、REBCO 薄膜の高性能化に向けて、膜厚を 2 μm 以上に厚くしても a 軸配向した粒が出現しないプロセス手法の開発が望まれている。

そこで、我々は赤外連続波 (CW) レーザーを用いた表面加熱法に着目した。薄膜表面の温度を補償するために成

長表面に対して外部から赤外 CW レーザーにより加熱することで、レーザー出力の調整により成膜温度の低下を抑制可能であると考えた。さらに、パルスレーザーを用いた成膜タイミングと CW レーザーによる加熱タイミングを同期させロックイン状態での成膜を行う(ロックイン PLD) ことにより成膜過程の分子の凝集過程を明らかにできると考えた。本研究では、ロックイン PLD 装置の開発の前段階として、表面レーザー加熱中の REBCO 薄膜成長装置を既存の成膜装置に組み込むことで、REBCO 薄膜の *c* 軸配向膜厚の増加および I_c の向上を目的として、市販 REBCO 線材の 3-4 倍の膜厚の 8 μm までの成膜を行った。

2. 実験方法

2.1 高温超伝導 REBCO 薄膜の成膜方法

本研究では、REBCO 線材成膜時の加熱に赤外レーザーを線材の表面(蒸着面)に照射して加熱を行う表面レーザー加熱法を開発した。加熱には、最大出力 15 W の赤外 CW ダイオードレーザーを用いた。波長は 915 nm、ファイバー径 400 μm 、NA 値 0.22 である。図 3 に、本研究で用いた表面レーザー加熱法における光学系の模式図を示す。レーザーはファイバーから $\phi 24$ のコリメーターを通して出力され、入射窓を通過してチャンバー内に入り、基板に照射される。基板の対面に設置された酸化物ターゲットに対して、真空チャンバー外から UV パルスレーザーを照射することで PLD 成膜を行った。パルスレーザー発振源は、Lambda Physik 社製の KrF エキシマレーザー COMPex201(励起波長 $\lambda=248$ nm)である。繰り返し周波数 100 Hz、最大パルスエネルギーは 140 mJ、パルス幅は 25 ns である。REBCO 線材の作製においては、ヒーターを用いた従来の Cold wall 法と表面レーザー加熱を組み合わせた。レーザーを 2 種類用いたため、以下では加熱用の赤外 CW レーザーを加熱レーザー、ターゲット蒸発用の紫外パルスレーザーをパルスレーザーと呼ぶ。図 4 に、REBCO 線材を成膜した真空装置の全体模式図を示す。REBCO 線材の基板は、リール間に張られたダミーテープ上に設置され、ヒーターおよび加熱レーザーによって加熱

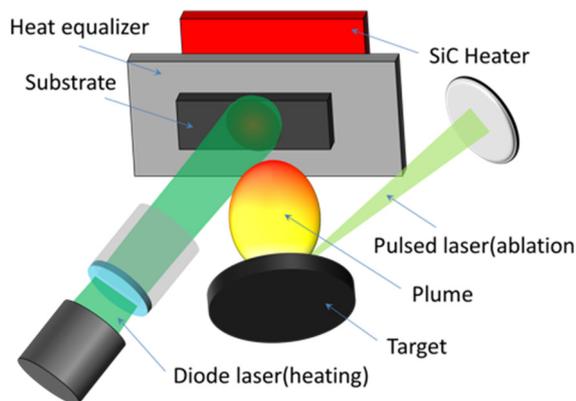


図 3. 加熱レーザーおよび PLD の配置の模式図。

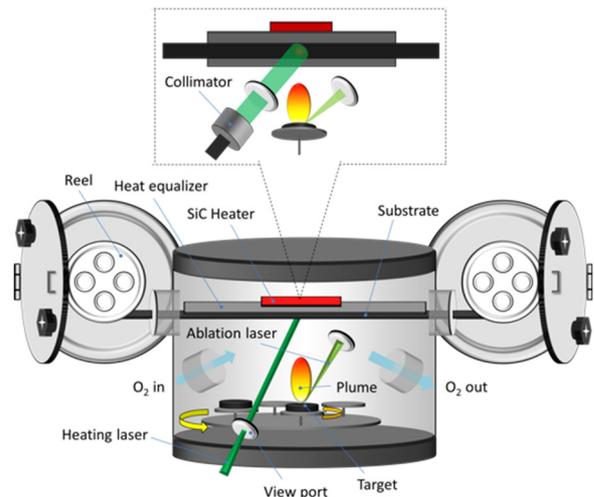


図 4. PLD 装置の全体模式図。

される。真空チャンバーにはリールが収納されており、成膜雰囲気制御する酸素ガスの流量を制御する出入り口が設置されている。

表 1 に、高温超伝導体 REBCO 薄膜の成膜条件を示す。パルスレーザーのターゲットは $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (YBCO)を用いた。表面レーザー加熱法を用いて YBCO 線材を配向中間層 IBAD-MgO 基板上に作製した。表面レーザー加熱法には、浜松ホトニクス社製の溶着用光源 SPOLD(波長 915 nm、連続波)を用い、SiC ヒーターによる基板裏面からの加熱を併用した。図 5 に示すように、膜厚の増加による REBCO 表面温度の低下を考慮し、膜厚ごとにレーザー出力を 1 W から 5 W まで変化させて線材の作製を行った。結晶配向性は X 線回折法を用いて、面垂直方向の配向性、面内方向の配向性、*a* 軸、*c* 軸配向粒の混在率を調べた。

表 1. REBCO 薄膜の成膜条件。

ターゲット	YBCO
基板	IBAD-MgO
アブレーションレーザーエネルギー密度	1.6 J/cm ²
アブレーションレーザー周波数	100 Hz
ターゲット基板間距離	60 mm
酸素分圧	53 Pa
SiCヒーター温度	700-1050 °C
成膜時間	10-80 min
連続波赤外レーザー波長	915 nm
連続波赤外レーザー出力	0-5 W

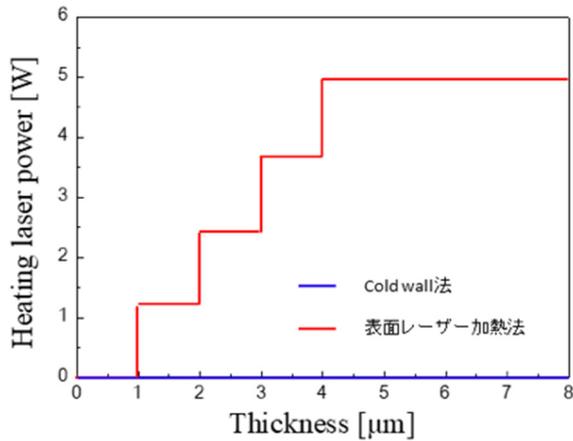


図 5. 成膜時の温度プロファイル。

2. 2 超伝導特性測定方法

超伝導特性を示す指標としてゼロ抵抗を保持する最大電流である臨界電流 I_c の評価が重要である。臨界電流特性は、名古屋大学にて液体窒素中臨界電流試験と、東北大学金属材料研究所附属強磁場超伝導材料研究センターにおいて磁場中臨界電流測定を行った。図 6 に、名古屋大学にて実施した液体窒素中簡易臨界電流測定に用いた装置の模式図を示す。試料を測定装置に固定し、電流源として ADCMT の直流電圧・電流源/モニタ 6246、電圧計として Keithley のナノボルトメーター 2182A を用いた。超伝導体は、臨界電流を示す状態でも $n\Omega$ 級の非常に低い抵抗であるため、接触抵抗や導線抵抗を無視できる直流 4 端子法を用いた。表 2 に、東北大学にて実施した磁場中超伝導特性の測定条件を示す。温度 65 K-77 K、磁場 0-15 T において直流 4 端子法を用いて評価した。作製した薄膜は、パルスレーザーを用いて幅 100 μm 、長さ 1 mm のブリッジ形状に加工し通電した。臨界電流を決める基準として、電場 1 $\mu\text{V}/\text{cm}$ を用いた。

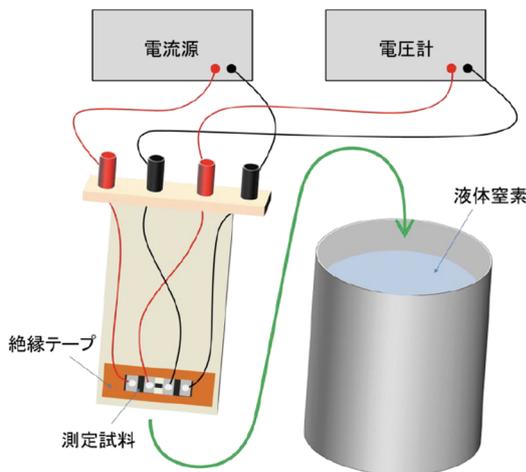


図 6. 液体窒素中簡易臨界電流測定装置の模式図。

表 2. 磁場中超伝導特性の測定条件。

温度	65, 70, 77 K
磁場	0-15 T
磁場方向	薄膜に垂直
電流	0-20 A

3. 実験結果

3. 1 YBCO 薄膜の結晶配向性

YBCO 薄膜は、高い臨界電流特性を示すには薄膜の垂直方向に c 軸に配向し、面内方向に a または b 軸に配向する、2 軸配向する必要がある。成膜時の過飽和度が高いと a 軸配向粒が生成するため、X 線回折法によりどちらの軸方向に多く配向しているか調べた。以下では、従来方法である Cold wall 法と、新規に開発した表面レーザー加熱法で作製した YBCO 薄膜の a 軸配向粒混在率について議論する。

図 7 に、Cold wall 法と表面レーザー加熱法で作製した YBCO 薄膜の a 軸配向粒混在率の SiC ヒーター温度依存性を示す。縦軸は a 軸配向粒混在率を示しており、小さいほど c 軸配向薄膜が得られ、理想的であることを示している。Cold wall 法では、950 $^{\circ}\text{C}$ 以下の SiC ヒーター温度にて a 軸配向粒が発生した。 a 軸配向粒は、YBCO の成長温度が低くなり過飽和度が増加した場合に生じるため、950 $^{\circ}\text{C}$ より低い温度では YBCO 薄膜が c 軸配向しないことを示している。一方、表面レーザー加熱法で作製した薄膜は、750 $^{\circ}\text{C}$ 以下の SiC ヒーター温度にて a 軸配向粒が発生した。この結果から、表面レーザー加熱法では、より低い SiC ヒーター温度でも c 軸配向した YBCO 薄膜が得られることが明らかになった。その温度の差は 200 $^{\circ}\text{C}$ 程度であるため、加熱レーザーによる温度上昇は 200 $^{\circ}\text{C}$ 程度であると考えられる。

市販されている REBCO 薄膜は膜厚 2-3 μm であるのに対し、本研究では膜厚 8 μm まで成膜を試みた。Cold wall 法と表面レーザー加熱法を比較するため、SiC ヒーター温

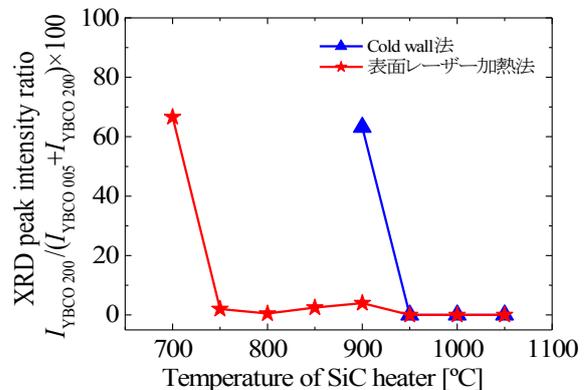


図 7. YBCO 薄膜の a 軸配向粒混在率の SiC ヒーター温度依存性。

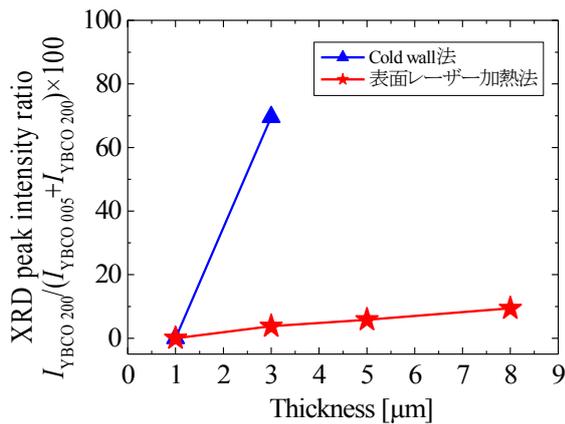


図 8. YBCO 薄膜の a 軸配向粒混在率の膜厚依存性。

度を 1000 °C に固定して成膜を行った。加熱レーザーの出直は、図 5 に示したように、膜厚の増加とともに増加した。図 8 に、Cold wall 法と表面レーザー加熱法で作製した YBCO 薄膜の a 軸配向粒混在率の膜厚依存性を示す。Cold wall 法で作製した YBCO 薄膜では、膜厚 3 μm にて a 軸配向粒が 70% 発生した。一方、表面レーザー加熱法を用いて作製した YBCO 薄膜の a 軸配向粒混在率は、膜厚 8 μm にて 10%、膜厚 3 μm にて 5% であった。この結果から、表面レーザー加熱法によって、 a 軸配向粒の増大が抑制されることが明らかになった。加熱レーザーの出力について膜厚増加とともに増加させたが、比較として出力を 5 W に固定して成膜を行った。結果として、膜厚 8 μm における a 軸配向粒混在率は 20% であり、出力を段階的に増加させる方が、 a 軸配向粒は生じなかった。これは、加熱レーザーによる加熱が大きいとき、成膜温度が高く、蒸着面で融点の低い Cu の再蒸発が活発に起こり、組成ずれが起こり、析出物や欠陥などが発生する。この析出物や欠陥が原因となり a 軸配向粒が発生したためであると考えられる^{2,3)}。成膜後の表面電子顕微鏡像およびエネルギー分散型 X 線分析より、表面レーザー加熱を用いて作製した YBCO 薄膜の表面には Ba-O 系の析出物が発生していた。表面レーザー加熱法を用いた成膜においても a 軸配向粒混在率は単調増加しているため、より厚膜の YBCO 薄膜の成膜に向けて、化学組成の制御が課題である。

3. 2 YBCO 薄膜の超伝導特性の膜厚依存性

3.1 節では、表面レーザー加熱法を用いて YBCO 薄膜を作製し、膜厚 8 μm まで a 軸配向粒混在率の抑制を行った。この節では、液体窒素中臨界電流試験の結果を示す。図 9 に、液体窒素温度 77 K における単位幅長さあたりの臨界電流 I_c の膜厚依存性を示す。結果、膜厚 5 μm まで I_c は膜厚に対して線形に増加し、膜厚 8 μm では 1,500 A/cm を示した。市販されている REBCO 線材は、最大でも 1,000 A/cm 程度であるため⁴⁾、表面レーザー加熱法を用いた厚膜 YBCO 薄膜は、市販 REBCO 線材に比べて I_c を 50% 向上す

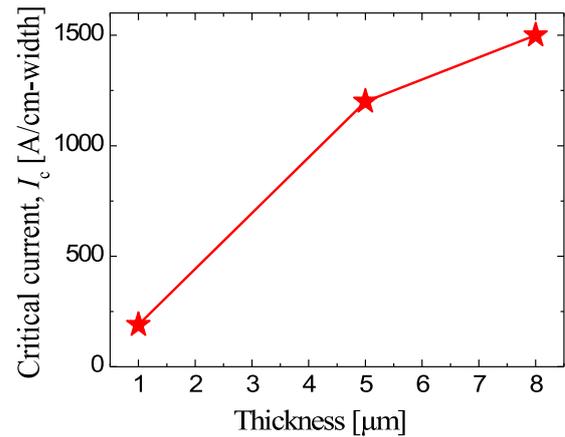


図 9. 表面レーザー加熱法で作製した YBCO 薄膜の 77 K における臨界電流の膜厚依存性。

ることに成功した。表面レーザー加熱に用いた CW レーザーの出力は定格 15 W であり、膜厚 8 μm におけるレーザー出力は 5 W であるため、更なる厚膜化に向けてレーザー出力を増加させて成膜を行うことが課題である。

3. 3 YBCO 薄膜の超伝導特性の膜厚依存性

前節では、表面レーザー加熱法を用いて作製した YBCO 薄膜の液体窒素温度 77 K における臨界電流の膜厚依存性について説明した。YBCO 薄膜は、実用化される際は超伝導電磁石の巻線として使用されるため、外部磁場に晒されて使用される。その際、1 T (テスラ) を超える強磁場中での臨界電流の値が重要である。本節では、東北大学金属材料研究所附属強磁場超伝導材料研究センターにおいて磁場中臨界電流測定を 15 T の強磁場中で測定した結果を示す。

図 10 に、表面レーザー加熱法で作製した膜厚 1-8 μm の YBCO 薄膜の 65-77 K における臨界電流の磁場依存性を示す。膜厚 5 μm および 8 μm の YBCO 薄膜は、65 K および

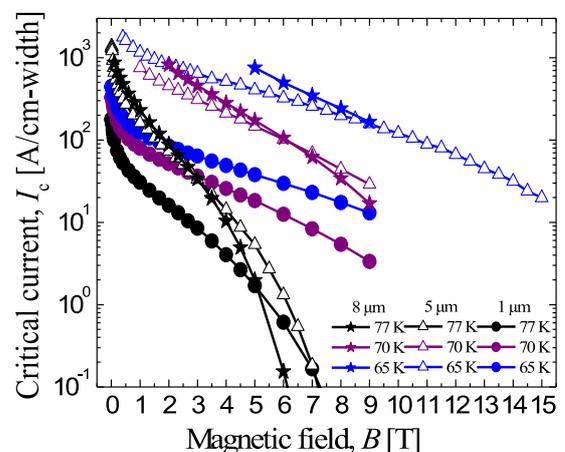


図 10. 表面レーザー加熱法で作製した YBCO 薄膜の 65-77 K における臨界電流の膜厚および磁場依存性。

70 Kにおいて、1 T以上の磁場にて膜厚 1 μm の薄膜より高い I_c を示した。65 K、70 Kにおいては、低磁場では膜厚 8 μm の方が膜厚 5 μm の薄膜より I_c が高いのに対し、強磁場では逆転した。具体的には、65 K では 9 T、70 K では 6 T で逆転した。この結果から、応用される超伝導機器の使用環境によって適切な膜厚を選択することが重要であることが明らかになった。

4. 結論

本研究では、表面レーザー加熱中の REBCO 薄膜成長装置を既存の成膜装置に組み込むことで、REBCO 薄膜の c 軸配向膜厚の増加および臨界電流 I_c の向上を目的として、市販 REBCO 線材の 3-4 倍の膜厚の 8 μm までの成膜を行った。以下に得られた知見を示す。Cold wall 法を用いて作製した線材は、3 μm において a 軸配向粒混在率が 60%以上であった。これは、膜厚の増加とともに表面温度が低下したためだと考えられる。次に、表面レーザー加熱法を用い、加熱レーザーの出力を固定して作製した線材は、5 μm においても a 軸配向粒混在率が 20%以下であり、膜厚を厚くすることで I_c が向上することが確認された。表面レーザー加熱法を用い、加熱レーザーの出力を変化させて作製した線材は、8 μm においても a 軸配向粒混在率が 15%以下であり、最大で 1,500 A/cm-width 以上の高い I_c を得た。本研究で開発した表面レーザー加熱法を用いた

REBCO 薄膜における I_c の向上は、電動飛行機や医療用 MRI への応用が期待されている高温超伝導線材の特性を飛躍的に向上する手段として期待される。

謝 辞

本研究は、天田財団、JSPS 科研費 (19K22154, 20K15217, 20H02682)、名大-産総研アライアンス事業からの助成を受けて実施したものである。また、本研究では、株式会社フジクラ飯島康裕様より金属テープに関して御協力を得た。

参考文献

- 1) K. Takahashi, H. Kobayashi, Y. Yamada, A. Ibi, H. Fukushima, M. Konishi, S. Miyata, Y. Shiohara, T. Kato, and T. Hirayama: Supercond. Sci. Technol. 19 (2006) 924-929.
- 2) O. Castano, A. Cavallaro, A. Palau, J. C. Gonzalez, M. Rossell, T. Puig, F. Sandiumenge, N. Mestres, S. Pinol, A. Pomar, and X. Obradors: Supercond. Sci. Technol. 16 (2003) 45-53.
- 3) V. F. Solovyov, D. Abraimov, D. Miller, Q. Li, and H. Wiesmann: J. Appl. Phys. 105 (2009) 113927.
- 4) Y. Shiohara, K. Nakaoka, T. Izumi, and T. Kato: J. Japan Inst. Met. Matter. 80 (2016) 406-419.