

水素プラズマ支援パルスレーザー堆積法による BaO 薄膜の成膜

Growth of BaO thin film by hydrogen plasma assisted pulsed laser deposition method

○小林 将大¹, 大室 聡², 胡桃 聡³, 松田 健一³, 鈴木 薫³*Masahiro Kobayashi¹, Satoshi Oomuro², Satoshi Kurumi³, Kenichi Matsuda³, Kaoru Suzuki³

Abstract: In this study, we have tried to remove the oxygen from BaO targets by off-axis Hydrogen Plasma Assisted PLD(HPA-PLD). As a result, high Ba⁺ peaks of 454 nm, 553 nm, 577nm and 707 nm were observed both non-assisted and hydrogen plasma assisted. Moreover, high O peaks of 501 nm and 509 nm and 512nm were observed by the addition of hydrogen plasma assisted. Towards the off-axis(2.95μm) becomes smaller and uniform particle size than on-axis(0.70μm).

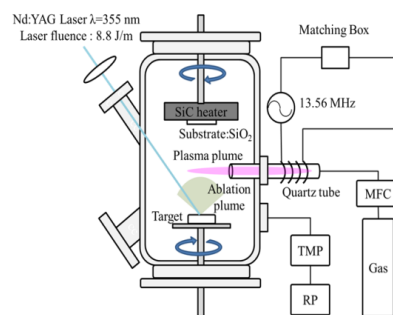
1. はじめに

現在の発電電力の 4.8%は送電線の電気抵抗によって失われている。これは年間約 480 億 kWh の損失と同じであり、原子炉約 6 基分の発電電力量に相当する。そのため、低消費エネルギーである鉄系超伝導体が必要である。しかし、超伝導体は多元素物質であるために結晶化や薄膜が困難である。そのために材料に単元素を用いるのが良い。しかし、材料が高価であり、酸化するなど取り扱いが困難である。この問題を解決するため我々は、水素プラズマ支援パルスレーザー堆積法に注目した。まず、パルスレーザー堆積法では、メリットとしては、ターゲット組成と膜組成のズレが少ないことがある。デメリットとしては、ターゲットバルクの破片などのクラスターにより薄膜の均一性・平滑性が損なわれる。on-axis は基板とターゲットが平行になる。off-axis はターゲットと基板が垂直になる。メリットとしては、クラスターの影響を受けにくいということがある。また、水素プラズマアシストを使用するとアブレーションプラズマ中の酸素が水素と反応することにより酸素除去が期待できる。

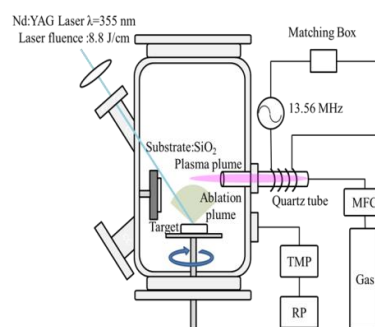
2. 実験方法

Fig. 1 は(a)on-axisHPA-PLD, (b)off-axisHPA-PLD の装置図を示す。BaO に集光した Nd:YAG レーザ(LOTIS TEELS2147,波長:355nm,パルス幅:20ns,周波数:10Hz, レーザフルエンス 8.8J/cm²)を 30 分間照射して、SiO₂ 基板(10×10×1mm)上に堆積させた。BaO ターゲットは BaO 粉末 (ALDRICH, 純度 90%) を 30 分間、70kN で圧縮形成したものを用いたものを用いた。ターゲット基板間距離 40mm(on-axis),20×20mm(off-axis)とした。水素プラズマを fig. 1 のようにアブレーションプラズマに吹き付ける。アブレーションプラズマはレーザーをターゲットに照射することによって得ることができる。今回は、どのような設置条件により成膜が良くできるの

か on-axis,off-axis や水素プラズマを入れたりするなど 4 つの条件で実験をする。on-axis は基板とターゲットを平行にし、off-axis は基板とターゲットが垂直に設置をする。評価方法としては CCD 分光器(StellaNet, EPP2000C-50)による ICP の発光スペクトル、アブレーションプラズマの発光スペクトル測定及び走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope : SEM, Hitachi High Technologies, S-3000N) による薄膜の表面観察を行う。詳しい条件は table 1 に示す。



(a) 水素プラズマ on-axis



(b)水素プラズマoff-axis

Fig. 1 成膜装置図

Table 1 成膜条件表

配置	雰囲気圧 [Pa]	基板間距離 [mm]	流量 [sccm]
on-axis	0.01	40	0
on-axis	0.01	40	250
off-axis	0.01	20×20	0
off-axis	0.01	20×20	250

3. 実験結果

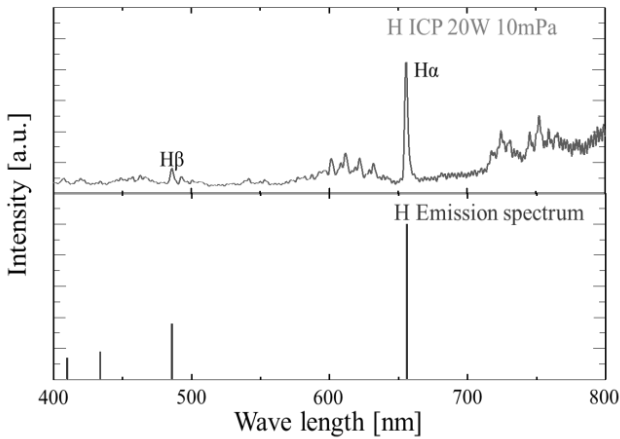


Fig. 2 水素の発光スペクトル

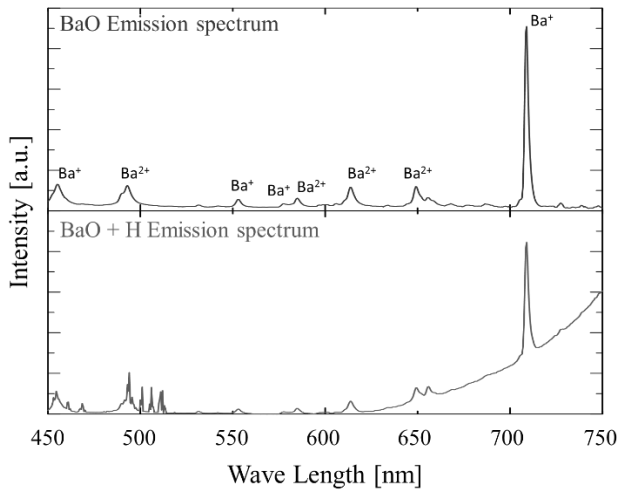


Fig. 3アブレーションプラズマの発光スペクトル

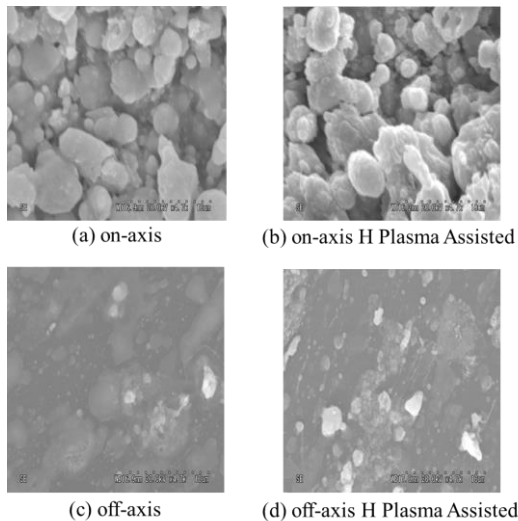


Fig. 4 SEM 像

Fig. 2 において水素の発光スペクトルを示す。水素の発光を見ると波長が 486nm, 656nm において水素のピークが出てきていることが分かる。よって、水素プラズマの生成が出来たと考えられる。また、水素以外のピークが出てきてしまっているのは、チャンバー内が真

空になりきれていなかったので大気がプラズマに変わったと考えられる。

Fig. 3 においてアブレーションプラズマの発光スペクトルを示す。アブレーションプラズマの発光スペクトルを見ると波長が Ba⁺: 454, 553, 577, 707 nm と Ba²⁺: 496, 585, 614, 649 nm となる。また、水素プラズマを加えると酸素のピークが出たと考えられる(O:501, 509, 512 nm)。これは、アブレーションプラズマ内で酸素と反応があったからだと考えられる。

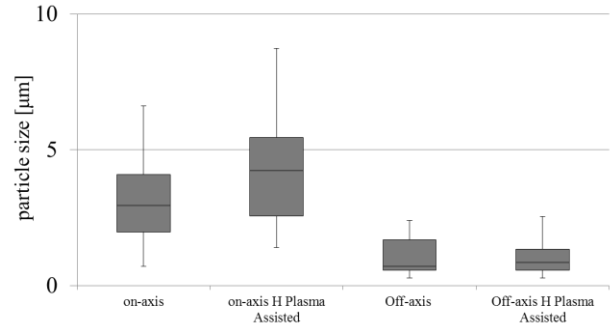


Fig. 5 ドロップレットの比較図

Table 2 粒径の大きさ

On-axis	On-axis H plasma	Off-axis	Off-axis H plasma
2.95μm	4.23μm	0.70μm	0.84μm

Fig. 4 と Fig. 5 において on-axis, off-axis の SEM 像とドロップレットの比較を示す。薄膜の SEM 画像においては、off-axis の方が on-axis よりも粒径が均一かつ小さくなることが分かった。また、ドロップレットの幅も off-axis の方が狭くなっていることが分かる。

4. まとめ

水素 ICP の分光スペクトルから水素以外のピークも出現していることが分かる。また、水素プラズマを加えるとアブレーションプラズマの発光スペクトルに酸素のピークが出現していることが分かる。Off-axis の方が粒径が均一かつ小さくなることが分かる。

参考文献

[1] Y. Kamihara, et al: JACS, pp. 10012-10013 (2006).
 [2] S. Lee, et al: Nature Materials, Vol. 9, No. 5, pp. 397-402 (2010).
 [3] 亀谷文健：平 22 日本金属学会誌, 第 74 巻第 7 号 pp. 444-452.
 [4] A. N. ZaideV et al: IFI/PLENUM, pp. 376-377 (1970)