

〔研究〕

原子層制御分子線エピタキシーにおけるその場モニター技術 In-situ Monitoring Technique for Atomic-Layer-Controlled Molecular Beam Epitaxy

河 西 勇 二 ピーター ボディン 酒 井 滋 樹
Y. KASAI P. BODIN S. SAKAI

Real time precise monitoring techniques for atomic-layer-controlled molecular beam epitaxial growth are described. One is the atomic-flux rate monitoring technique using atomic absorption spectroscopy (AAS), and applied for BiSrCaCuO atomic layer-by-layer growth. This AAS measurement is not influenced by the substrate temperature nor the condition of ozone that is oxidizing agent. The resolution of the flux rate measurement is better than $10^{11}\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ for Sr and Ca, $10^{12}\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ for Cu, and $10^{14}\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ for Bi. The other monitoring technique is difference reflection high-energy electron diffraction (DRHEED) method which enables to monitor precise information on the crystallization of the substrate surface during growth.

§ 1 はじめに

Bi系酸化物超電導体を用いた新しい電子デバイスの実現のためには高品質の超電導体薄膜が必要である。このため、我々は原子層のレイヤーバイレイヤーの成長が可能である分子線エピタキシー(MBE)法を用いて超電導体結晶薄膜を作製している¹⁻⁴⁾。この方法では、各レイヤーごとの原子数を制御することが特に重要であり、このためには成長中に蒸発源からのフラックス量を正確にモニターする必要がある。また、結晶成長中の薄膜最表面の結晶構造をその場観測することも非常に重要である^{3,4)}。

本研究では、光を用いた測定である原子吸光分光法^{5,6)}に着目し、フラックス量のモニターを結晶成長中に行えるようにして、結晶成長を実時間で制御する技術を開発した^{7,8)}。実際に結晶成長に応用するためには、酸化源として用いられるオゾンの存在下で、Bi, Sr, Ca, Cuの4元素について、フラックス量を結晶成長中に測定する必要がある。このため、測定元素を自動的に切り替え、結晶成長の制御が可能なシステムを作製した。併せて、原子吸光の測定に対するオゾンの影響についても調べた。第2節では、MBE結晶成長の概要と、原子吸光法を用いたフラックス量のその場測定システムについて報告する。第3節では、原子吸光フラックスモニターを用いた

フラックス量の測定実験について報告する。

さらに、MBE結晶成長において、成長中の結晶の最表面の状態を観測することは、結晶成長制御の面からも重要である。このため、従来は、RHEED(反射高速電子線回折)法が用いられてきた。本研究では、RHEED法に加えて、基準の回折パターンとの差を取るディファレンスRHEED(あるいはDRHEED)法を提案した^{3,4)}。第4節では、このDRHEEDモニター技術について報告する。

§ 2 原子吸光フラックス測定システム⁷⁾

2.1 Bi系酸化物超電導体のMBE結晶成長の概要

Bi系酸化物超電導体の結晶成長に用いるMBE装置と原子吸光フラックスモニターの構成について、Fig.1にその概要を示す。簡単のためにMBE装置の反射高速電子線回折(RHEED)観測装置等は省略した。各元素の蒸発源は、PBNのセル内に各元素の金属を入れた抵抗加熱型セルで、それぞれ独立したシャッターがあり、コンピューターからの信号で制御している。このセルから結晶成長のための原子フラックス(分子線)が基板に供給される。原子吸光フラックスモニターは、光源と検出器を対向させて、光が基板のすぐ下を通るように配置してある。

Bi系酸化物超電導体は、その結晶のc軸方向に金属元

KEY WORDS : BSCCO超電導体, 分子線エピタキシー, 原子吸光フラックスモニター, DRHEED, 実時間制御, 薄膜結晶成長

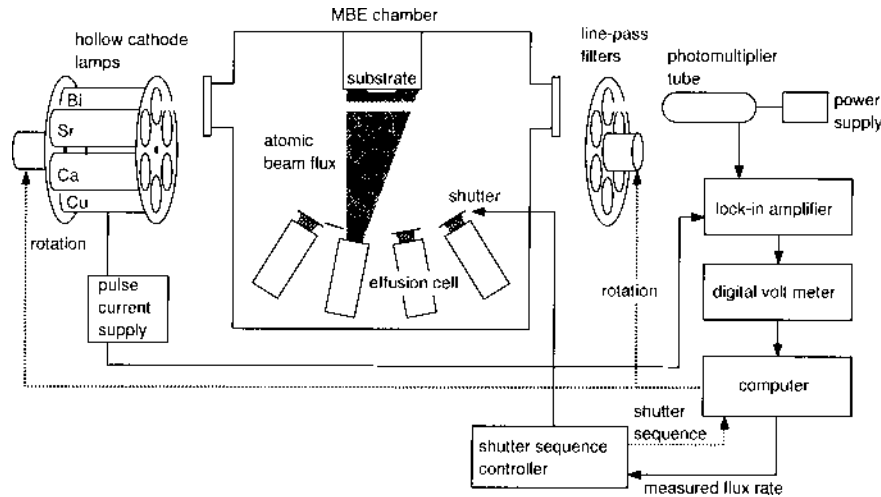


Fig. 1 Schematic diagram of MBE with the beam flux monitoring system by atomic absorption spectroscopy.

素の層が並んでいる層状構造の化合物で、各金属元素を順番に供給することでc軸配向膜をMBE結晶成長させることができる。例えば、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (Bi2212)の構造は、-Bi-Sr-Cu-Ca-Cu-Sr-Bi-の原子層の繰り返しであり、Bi2212を成長させる場合は、この順番にソースのシャッターを開閉して各原子層を成長する。

酸化物の結晶成長を行うために酸素源としてオゾンを用い、結晶成長中は純オゾン発生器⁹⁾からオゾンを連続して供給した。このときの純オゾン発生器のベッセル温度は96Kである。成長室の排気は、クライオポンプ(排気速度4000 l/s)を用いて行った。成長中のチャンパー内の代表的な真空度は、 4×10^{-6} Paである。

2.2 原子吸光フラックス測定システム

原子吸光フラックスモニターは光を用いた測定であり、MBE成長室を挟んで両側に発光系と受光系をおく。フラックス量の測定には、測定しようとする元素のスペクトル光を用いるので高感度の測定ができる。フラックス量は、測定対象のフラックスによるスペクトル光の吸収量を検出することにより測定される。そのため、透過光強度の正確な測定が重要である。

スペクトル光の光源は、Bi, Sr, Ca, Cuについてそれぞれの元素のホローカソードランプ(Hamamatsu L233シリーズ)を用い、安定な断続光を発生させるための定電流パルス電源を用いて断続光を発生させる。断続光を用いることで高感度のロックイン測定が可能となる。このスペクトル光を石英ビューポートよりMBEチャンパーに導入した。チャンパーに入った光は、基板の下を通る際に抵抗加熱セルからのフラックスで一部が吸収されて、対向するビューポートに達する。対向のビューポートが

ら出た光は、金属干渉フィルターで元素のスペクトル光が選択され、光電子増倍管(Hamamatsu R292)で検出される。金属干渉フィルターは狭帯域のバンドパスフィルターとして用いられ帯域の半値幅は10から20nmである。測定に用いたスペクトル光の波長は、Bi, Sr, Ca, Cuの順に、306.77 nm, 460.73 nm, 422.67 nm, 324.75 nmである。光電子増倍管のバイアス電圧は、高安定電源(松定プレジジョン HJPM-1N3-SP)より600Vを供給する。そして、光強度に比例する陽極電流を10kΩの抵抗で電圧に変換し、ロックインアンプ(NF5610B)で光の断続と同期した成分を検出する。この出力はデジタル電圧計を通してパーソナルコンピューターに取り込まれる。

ホローカソードランプに供給するパルス電源の周波数は、電源ラインの周波数(50 Hz)の高調波や、クライオポンプからの機械的振動で生ずる光電子増倍管のマイクロフォニック雑音をさけて287 Hzとした。ロックインアンプの時定数は0.3 s、デジタル電圧計の測定レートは10 samples/sである。

測定対象元素のフラックス量は、チャンパーの透過光の強度すなわちロックインアンプの出力電圧から求められる。基板中心におけるフラックス量 F は、ソースシャッターが開の時の光強度を I_{open} 、ソースのシャッターが閉の時の光強度を I_{close} として、次の式で与えられる。

$$F = -K \ln(I_{\text{open}} / I_{\text{close}}) \quad (1)$$

ここで、 K はフラックスの分布の形や速度、光の吸収断面積に依存した定数で、元素ごとに異なる。

フラックス量の計算は測定と同時に行われ、成長中にフラックス量を実時間で得られる。

Bi系酸化物超電導体の成長中にフラックス量を測定す

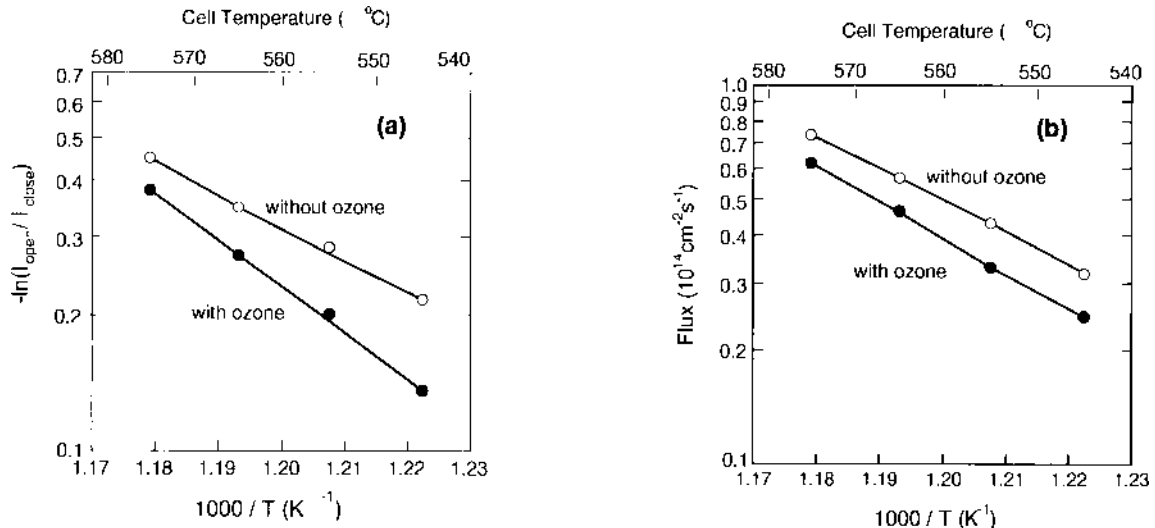


Fig. 2 (a) AAS signal ($-\ln(I_{open}/I_{close})$) for Ca, and (b) Ca flux rate determined by ICP as a function of the effusion-cell temperature. Introducing ozone shows reductions of Ca flux and AAS signal.

るためには、各金属元素のレイヤーごとにホローカソードランプと金属干渉フィルターを測定元素に対応させる必要がある。そこで、回転可能なターレット式のランプホルダーとフィルターホルダーを作製して、成長のシーケンスに対応した元素がその場で測定できるような構成とした。ホルダーの回転にはステップモーターを用い、測定元素の切替を自動的に行う。ランプとフィルターは、Bi - Ti - Sr - Cu - Caの順に配置し、成長する原子層ごとでの測定元素の切替が1, 2秒でできるようにした。

MBEのシャッターの制御は、フラックス量の測定結果からちょうど1レイヤー分の元素が基板上に到達した段階でシャッターを閉じるようにコンピューターを用いてシャッター開閉の制御を行う。

§ 3 フラックス量の測定実験⁸⁾

3.1 原子吸光測定システムの校正実験

フラックス量と原子吸光測定の光強度との関係について、式(1)におけるKを求めるための校正実験を、オゾン導入のある場合と、ない場合のそれぞれについて行った。式(1)中の $-\ln(I_{open}/I_{close})$ はフラックス量を求める上で重要なパラメータであり、AAS signalと呼ぶことにする。この校正実験では、付着係数が1と考えられる基板加熱をしないシリコン基板上にフラックスを堆積させ、その後で堆積した膜の原子数を求めて実際のフラックス量を見積り、AAS signalとの関係からKの値を求めた。堆積した膜の原子数は、ICP発光分析法により測定した。

Caについて、セル温度に対するAAS signalを Fig.2 (a)に、ICP測定から求めたフラックス量との関係を Fig.2 (b)

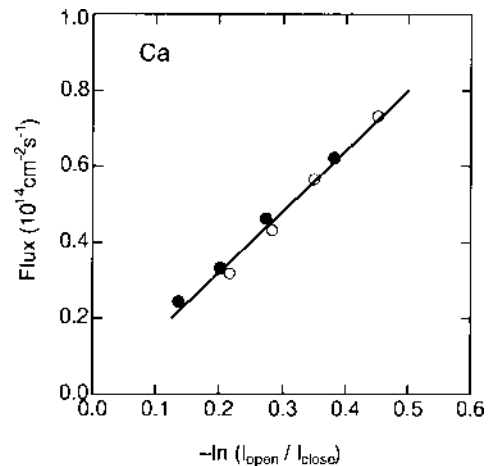


Fig. 3 Relationship between Ca flux and AAS signal. Open circles and solid circles show data without and with ozone respectively.

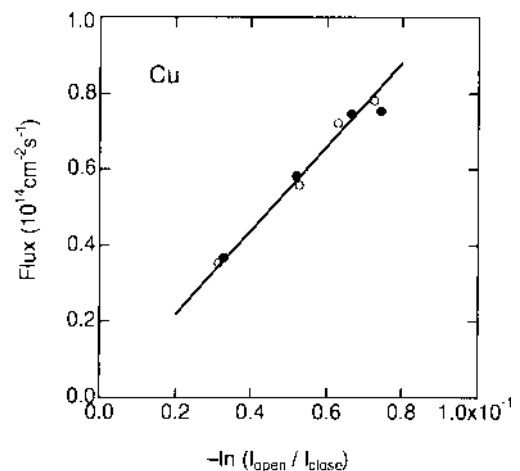


Fig. 4 Relationship between Cu flux and AAS signal. Open circles and solid circles show data without and with ozone respectively.

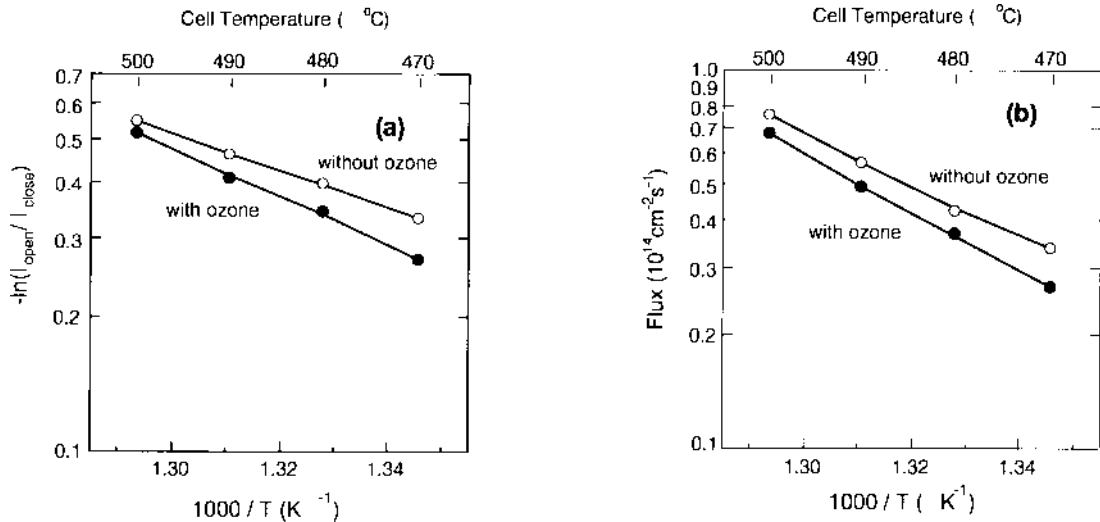


Fig. 5 (a) AAS signal $(-\ln(I_{open}/I_{close}))$ for Sr, and (b) Sr flux rate determined by ICP as a function of the effusion-cell temperature. Introducing ozone shows reductions of Sr flux and AAS signal.

に示す。図中、○はオゾンの導入が無い場合。●はオゾンの導入がある場合を表している。この結果から、オゾンの導入により、フラックス量とAAS signalは15から23%小さくなる事がわかる。ところが、Fig.3に示すフラックス量とAAS signalの関係においては、オゾン導入の有無に関わらず同一直線のグラフとなり、原子吸光法でのCaのフラックス量の測定は、オゾン導入の影響を受けないと言える。また、測定した範囲においては、フラックス量はAAS signalに比例している。また、この結果からKの値として、 $1.60 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ が得られた。

Cuについて、ICP測定から求めたフラックス量とAAS signalの関係をFig.4に示す。Cuは、Caの場合と異なり、オゾン導入によるフラックス量の減少がほとんど見られなかった。また、フラックス量とAAS signalの信号の関係は比例関係であり、これから、Kの値は、 $1.10 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ が得られた。

Srについて、セル温度に対するAAS signalおよび、フラックス量とAAS signalの関係をFig.5 (a) およびFig.5 (b) に示す。Caの場合と同様に、オゾンの導入により、フラックス量とAAS signalはともに10から17%小さくなる結果が得られた。フラックス量とAAS signalの関係をFig.6に示すが、オゾン導入によらず1つのカーブで示され、非線形関係であった。この非線形性は上述のCaやSrでは見られなかった。

この非線形性は光の吸収断面積の波長依存性により説明できる。チャンパーに入射するスペクトル光の強度を $I_0(\lambda)$ 、光の吸収断面積を $s(\lambda)$ として、それぞれ、次のようなガウス分布の形の波長依存性を仮定する。

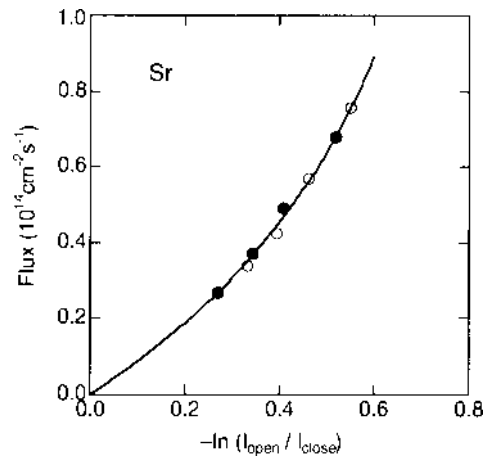


Fig. 6 Sr flux vs. AAS signal. The relationship is nonlinear. The curve is calculated by assuming that the cross section of optical absorption depends on the wavelength and the band width is 0.36 times narrower than that of the HCL spectral line.

Table 1 Characteristics of the AAS measurement.

element	spectral line used (nm)	K ($\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$)	resolution ($\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$)
Bi	306.77	4.7×10^{14} ^a	2×10^{13}
Sr	460.73	1.3×10^{14} ^b	3×10^{10}
Ca	422.67	1.60×10^{14}	3×10^{10}
Cu	324.75	1.10×10^{15}	4×10^{11}

^a for a non ozone case.

^b at the flux rate is $5 \times 10^{13} (\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1})$.

$$I_0(\lambda) = \frac{I_{00}}{\sqrt{\pi} \cdot a} \exp\left(-\frac{(\lambda - \lambda_0)^2}{a^2}\right), \tag{2}$$

及び、

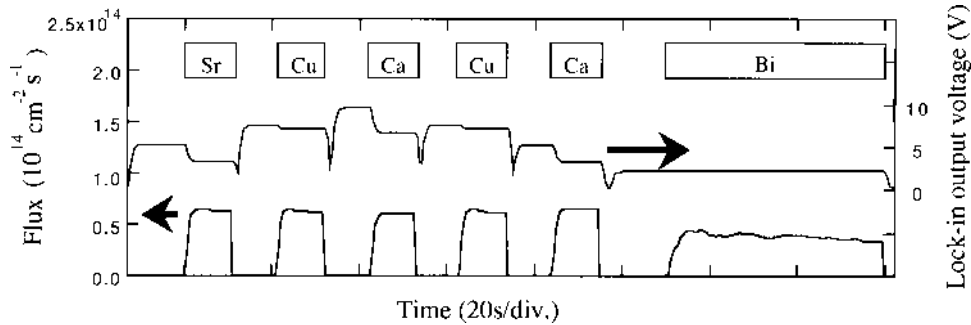


Fig. 7 Lock-in amplifier output voltage of AAS measurement and calculated beam flux as a function of time for 1 cycle of the growth.

$$s(\lambda) = s_0 \exp\left(-\frac{(\lambda - \lambda_0)^2}{b^2}\right) \quad (3)$$

ここで、 λ は波長、 λ_0 はスペクトル光の中心波長であり、 a と b は、それぞれ $I_0(\lambda)$ と $s(\lambda)$ の帯域幅に対応するパラメータである。

このとき、 $I_{\text{open}}/I_{\text{close}}$ は、波長依存性を考慮した計算により、

$$\frac{I_{\text{open}}}{I_{\text{close}}} = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-F/K)^n}{n! \sqrt{1+n(a/b)^2}} \quad (4)$$

で表される⁸⁾。

式(4)で、光の吸収断面積の帯域幅を、 $a/b = 2.78$ とすると、Srの測定の非線形の関係に適合し、Fig.6の実線で示されるように、実験結果と非常によく整合している。従って、この非線形性は、光の吸収断面積の波長依存性が主な原因であると考えられる。

実際のフラックス量の測定では、この非線形の関係を実験結果の測定に記憶させておくことで、問題なくフラックス量を得ることができる。

原子吸光法でのフラックス量の測定精度は、ロックインアンプの出力電圧のデータの標準偏差から求めることができ、この結果を Table 1に示す。Sr, Ca, Cuについては、 $10^{10} \sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ の分解能が得られた。これは、結晶成長に用いられるフラックス量の0.1 ~ 1%である。また、この測定方法は、基板加熱の影響や、酸化源として用いたオゾンの導入の影響も受けない。従って、原子吸光法によるフラックス量の測定は、MBE結晶成長に用いるのに十分高感度の測定であると考えられる。

3.2 BiSrCaCuO 超電導体の結晶成長

この原子吸光フラックスモニターシステムで、上記の校正実験で得られた K の値を用いて、実際にBiSrCaCuO超電導体の結晶成長を行った。ここでは、Bi2212相の成長について述べる。

MBEによる成膜は、SrTiO₃基板上に、基板温度740

で、純オゾンを酸化源として、シャッターの逐次開閉による原子層成長法で行った。代表的な原子層の堆積時間は、10 s / monolayerであった。Fig.7に成長中の原子吸光の測定のロックインアンプの出力電圧と得られたフラックス量を、2212相の成長の1周期分(half unit-cell)について示す。併せて、原子吸光測定の選択元素と、ソースのシャッターの動作を示した。フラックス量は実時間で計算され、これから求められる最適なシャッター開の時間がシャッター制御用のコンピューターに転送され、成長が制御できた。即ち、各レイヤーに必要な正確な量の金属原子が基板面に到達するように、原子吸光法により求めたフラックス量からシャッター開の時間を決定し、シャッターの制御を自動的に行った。

結晶成長中のRHEED観察では、結晶性が良いことを示すストリークパターンが見られ、DRHEEDの観測では、各レイヤーのパターンの変化の周期性が再現性良く観察された。46nmの厚さのBi2212相に50nmの厚さのSrTiO₃のキャップ層をつけた薄膜で、交流磁化率測定による超電導転移温度は75Kであった。

§ 4 DRHEEDモニター技術^{3,4)}

MBE結晶成長において、成長中の結晶の最表面の状態を観測には、従来RHEED(反射高速電子線回折)法が用いられてきた。本研究では、RHEED法に加えて、基準の回折パターンとの差を取るディファレンスRHEED(あるいはDRHEED)法を提案した⁵⁾。

このDRHEED法では、MBE装置で観測されるRHEED像をCCDカメラで撮影し、画像の記憶や輝度についての演算が可能な画像処理装置を用いてRHEED像の解析を行う。最初に基準となるRHEED像を画像処理装置に記憶させる。その後、得られるRHEED像全体の各点において基準のRHEED像の輝度を差し引く処理を行う。この差分演算は実時間で処理され、連続的にRHEED像の輝度変化した成分であるDRHEED像が得られる。

Fig. 8にBi2212相をMBE結晶成長した際のRHEED像お

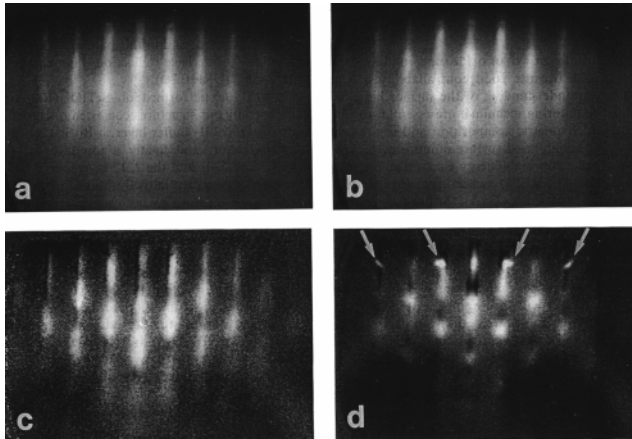


Fig. 8 (a) RHEED image observed along the $\langle 110 \rangle$ azimuth after deposition of the first Sr in the deposition cycle for $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$. (b) For comparison, the RHEED image observed along the $\langle 110 \rangle$ azimuth after deposition of the first Cu or the next layer of the timing of (a). (c) DRHEED image, observed along the $\langle 110 \rangle$ azimuth after the deposition of Cu. This image is obtained by subtracting the image (a) from (b). (d) DRHEED image, observed along the $\langle 110 \rangle$ azimuth after a Cu deposition that was about 5% longer than the normal deposition time. Excess spots marked by the arrows are now visible.

よびDRHEED像を示す。(a)は半ユニットセル中の最初のSrの原子層を成長した直後のRHEED像, (b)は(a)の直後のCuの原子層を成長した直後のRHEED像である。(a), (b) 2つのRHEED像は, どちらも良好な結晶の平坦性を示すストリークが観察され, このままでは違いがほとんど見られない。しかし, DRHEED法により, (a), (b)の差分を取るにより変化を鮮明にとらえることが可能である。(c)は, (b)のRHEED像から, 基準とした(a)のRHEED像を差し引いたDRHEED像である。市松模様状に輝度が変化したことが明らかである。(d)は, 同様にBi系 2212 相を成長した際, Cuの原子層成長時間をこの1回だけ意図的に5%長くしたときに観測されたDRHEED像である。(c)では見られなかったCu過剰によるスポットが現れている。

Fig. 9にBi2212相の作製の一周期(半ユニットセル1.5nm厚)中のRHEED像とDRHEED像を示す。図の最上部のチャートにシャッターの開順序と観測のタイミング(A-G)を示す。Fig.9中, AはSrの堆積直後のRHEEDパターンであり, 良好な平坦性を示すストリークが見られる。他の元素の堆積直後もほぼ同様のストリークが観察されたが, DRHEEDを用いることで, より詳細な情報を得ることが出来た。MBE結晶成長における半ユニットセル中で, CuとCaの堆積後のDRHEEDパターンは白い市松模様を呈しており(Fig.9 C-AおよびD-A), それがBiの堆積によって消失している(Fig.9 G-A)。これは最表面の

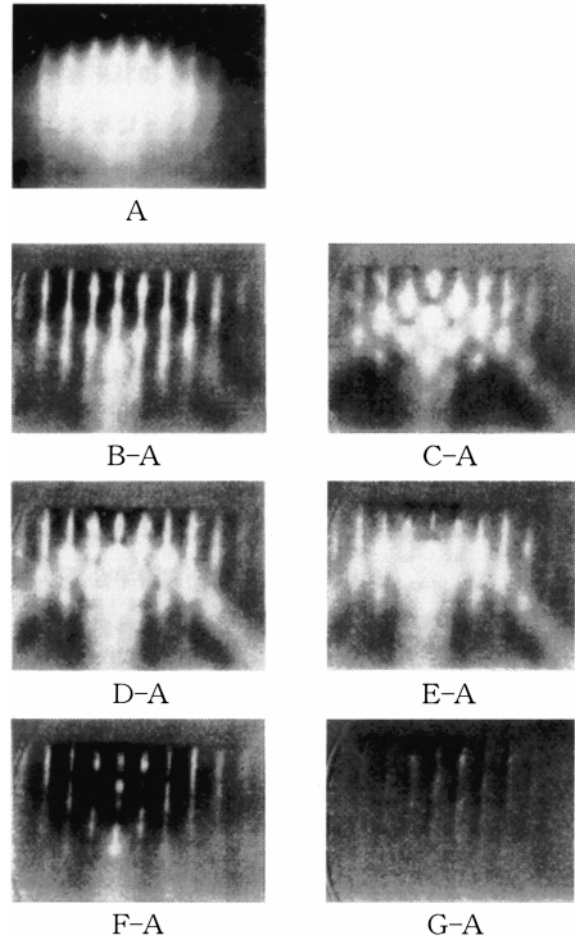
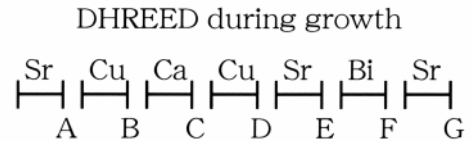


Fig. 9 (a) RHEED and DRHEED images observed along the $\langle 110 \rangle$ azimuth during a deposition cycle for $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$. The timing chart with capital letters A to G shows a deposition sequence and the time at which each image was taken. "A" is the RHEED image at the beginning of the deposition sequence, and e.g., "B-A" is the DRHEED image by subtracting the RHEED image at time A from the RHEED image at time B.

原子層の元素がCaとCuの時,原子層レベルの凹凸があり, Bi層の成長によりそれが回復することを示している。

この結果は従来のRHEED像の観察だけでは得られなかったことであり, DRHEED法は結晶成長時の表面の状態のその場モニター技術としてきわめて有力であると言える。

§ 5 まとめ

MBE結晶成長における原子吸光法を用いたフラックス量その場測定技術について研究を行ない, フラックス量を計算する際に必要なパラメータKを決定した。また, Sr

の測定の非線形性について、光の吸収断面積の波長依存性の効果を解析した。フラックス量の測定は、オゾンの導入や基板加熱による影響を受けず、測定の分解能は、SrとCaは $10^{11}\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ 、Cuは $10^{12}\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ 、Biは $10^{14}\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ より良いという結果が得られた。

このフラックス量モニターをBi系酸化物超電導体のMBE結晶成長に適用して、実時間での成長の制御を行い、フラックス量の変動によらず原子層ごとに一定の堆積量となる成膜ができた。

また、MBE結晶成長中の結晶の最表面モニター法のRHEED法を発展させたディファレンスRHEED(DRHEED)法を提案し、DRHEED法が結晶成長時の表面の微少な状態の変化をとらえる、その場モニター技術としての有用性を示した。

謝 辞

RBS組成分析でご協力頂いた田上尚男氏に感謝します。多くのMBE結晶成長実験によって原子吸光フラックスモニターシステム技術の有効性を評価した右田真司氏、太田裕之氏、藤野英利氏に感謝します。

参 考 文 献

- 1) S. Sakai, Y. Kasai, S. Hosokawa, and S. Ichimura: *Advances in Superconductivity* 3 (1991) 1085.
- 2) Y. Kasai and S. Sakai: *J. Cryst. Growth* 115 (1991) 758.
- 3) P. Bodin, S. Sakai, and Y. Kasai: *Jpn. J. Appl. Phys.* 31 (1992) L949.
- 4) S. Sakai, Y. Kasai, P. Bodin, and H. Matsuhata: *Proceedings of Material Research Society Symposium* 275 (1992) 73.
- 5) M. E. Klausmeier-Brown, J. N. Eckstein, I. Bozovic, and G. F. Virshup: *Appl. Phys. Lett.* 60 (1992) 657.
- 6) T. Y. Kometani and W. Wiegmann, *J. Vac. Sci. Technol.* 12 (1975) 933.
- 7) Y. Kasai, A. Suzuki, H. Tanoue, T. Nagai, and S. Sakai: *Advances in Superconductivity* 7 (1995) 897.
- 8) Y. Kasai and S. Sakai: *Rev. Sci. Instrum.* 68 (1997) 2850.
- 9) S. Hosokawa and S. Ichimura: *Rev. Sci. Instrum.* 62 (1991) 1614.

(1999. 2.15受付)