

成膜条件の異なるサファイア単結晶基板上 CeO₂ 膜の
 二次元微小角入射広角 X 線回折法による膜深さ方向の優先配向性評価
**Evaluation of Preferential Orientation in the Film Depth Direction
 by Two-Dimensional Grazing Incident Wide-Angle X-ray Diffraction
 of CeO₂ Film on Sapphire Single Crystal Substrate
 with Different Film Formation Conditions**

深野 達雄^a, 野崎 洋^a, 舟山 啓太^a, 勝野 高志^a, 小金澤 智之^b, 原田 雅史^a, 川浦 宏之^a
 Tatsuo Fukano^a, Hiroshi Nozaki^a, Keita Funayama^a, Takashi Katsuno^a, Tomoyuki Koganezawa^b,
 Masashi Harada^a, and Hiroyuku Kawaura^a

^a(株)豊田中央研究所, ^b高輝度光科学研究センター

^aToyota Central R&D Labs., Inc., ^bJapan Synchrotron Radiation Research Institute

YBa₂Cu₃O_{7-δ}(YBCO)超電導膜用バッファ層としての CeO₂ 膜を、スパッタ成膜条件を変えてサファイア基板上に作製し、二次元微小角入射広角 X 線回折法を利用して表面近傍の膜深さ方向の<1 0 0>優先配向性を評価した。実験室系の結晶優先配向性の評価では、CeO₂ 膜は厚い方が表面近傍の配向度は高いと推定されたが、本研究では、表面近傍の優先配向性の乱れは、膜厚の薄い方が小さい傾向を示し、スパッタガス種を純 Ar から 10%O₂-Ar に変更することで優先配向性の乱れを小さくできることも分かった。しかし、高品質な YBCO 超電導膜を得ることが可能な CeO₂ バッファ層の成膜条件を選択するまでには至らなかった。

キーワード： 微小角入射広角 X 線回折、CeO₂ 膜、優先配向性、深さ依存性、サファイア基板

背景と研究目的：

高温超電導体 YBa₂Cu₃O_{7-δ} (以下、YBCO) における超電導は、その結晶構造であるペロブスカイト構造の *ab* 面に存在する CuO₂ 層が担っている。YBCO では超電導を担うクーパー対のコヒーレンス長が短いため、超電導線材として結晶粒界で *ab* 面が繋がっていることが望まれる。そのため、高品質な YBCO 超電導膜は、<0 0 1>優先配向し、且つ面内方位乱れ角 $\Delta\omega$ が小さい必要がある。基板には、YBCO の *ab* 面と格子整合性が良く、比較的安価で大面積結晶が得られる、*R*-cut Sapphire が広く用いられる。しかし、YBCO 膜は成膜中あるいは成膜後に熱処理を施す場合が多く、その際に基板と反応させない必要があるが、Sapphire は YBCO と反応する。そこで、通常は、格子整合性と小さい $\Delta\omega$ を保持でき、且つ YBCO と反応しない<1 0 0>優先配向させた CeO₂ 膜が、バッファ層として Sapphire 基板と YBCO 膜の間に挿入される[1,2]。

<1 0 0>優先配向させた CeO₂ 膜は主にパルスレーザー成膜法にて形成されるが、低コスト化を目指したスパッタ成膜法でも検討されている[3-7]。例えば、R.-J. Lin らは、基板温度 780°C の状態でスパッタ成膜し、後に O₂ 中 1000°C で 2 hr 熱処理することで高い<1 0 0>優先配向性の CeO₂ 膜を形成し、従来並みの超電導転移温度の YBCO 膜を得ている[7]。ここでの優先配向性の議論は CeO₂ 膜全体のものであった。これに対し、我々は、*R*-cut Sapphire 基板上にスパッタ法で成膜した膜厚の異なる CeO₂ 膜の実験室系 θ -2 θ X 線回折測定により、厚膜の方が<1 0 0>優先配向性は強いという結果を得ており (図 1)、膜が厚くなると表面近傍の<1 0 0>優先配向度は強くなる傾向にあると推定した。図 1

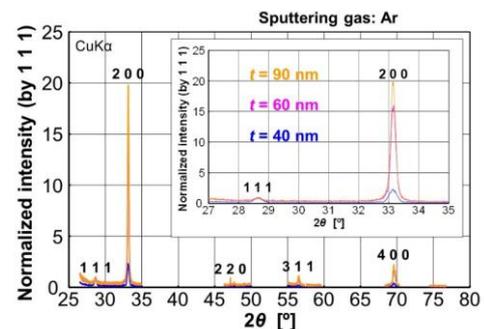


図 1. CeO₂ 膜の実験室系 θ -2 θ X 線回折測定結果 (1 1 1 強度に規格化)

は CeO_2 の標準粉末 X 線最強線 1 1 1 強度に規格化したパターンである。基板法線及び基板面内方向で配向した YBCO 膜を得るためには、 CeO_2 膜が表面で法線及び面内方向で配向すれば良いので、この推定によれば CeO_2 膜は厚い方がよいことになる。

そこで、バッファ層用 CeO_2 膜の表面近傍の $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$ 優先配向性の膜深さ方向の変化を詳細に調べ、実験室系測定で得た配向性の結果を検証する。

実験：

CeO_2 膜は次のように作製した。基板には約 $10\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 0.3\text{ mm}$ 厚の片面研磨 R-cut Sapphire を用い、キャロス洗浄後、RF マグネトロンスパッタ法により CeO_2 を成膜した。ターゲットは CeO_2 、成膜温度は室温、スパッタガスは Ar または $10\%\text{O}_2\text{-Ar}$ (以後、 $\text{O}_2\text{+Ar}$ と記す) の 2 種類とし、成膜条件はスパッタガス種 2 種と膜厚違いの 3 種の組合せとした。成膜後、大気圧 O_2 中、 1000°C 、 60 min の熱処理を行った。測定に用いた試料は次の 6 種である。

スパッタガス種: Ar – 膜厚: $\sim 40\text{ nm}$, $\sim 60\text{ nm}$, $\sim 90\text{ nm}$

スパッタガス種: $\text{O}_2\text{+Ar}$ – 膜厚: $\sim 45\text{ nm}$, $\sim 75\text{ nm}$, $\sim 100\text{ nm}$

以降、6 種の試料名はスパッタガス種と CeO_2 膜厚の組合せで示す (Ar-40, Ar-60, Ar-90, $\text{O}_2\text{+Ar-45}$, $\text{O}_2\text{+Ar-75}$, $\text{O}_2\text{+Ar-100}$)。

膜厚は断面の SEM 像から求め (図 2)、何れの試料も実験室系 X 線回折測定より CeO_2 膜の $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$ 優先配向性を確認した。

R-cut Sapphire 基板と、上記 6 種の試料について、多数の回折パターンを広角で即座に捉えるために、二次元微小角入射広角 X 線回折 (2D-GIWXD) 法を採用した。BL46XU 第 1 実験ハッチ設置の HUBER 社多軸回折計を利用した。X 線のエネルギーは 12.40 keV (波長 $\lambda = 0.100\text{ nm}$) で、X 線強度が最大になるように挿入光源、2 結晶分光器を調整し、2 結晶分光器下流側設置のミラーで高調波の除去と集光を行った。実験ハッチ最上流に設置している 4 象限スリットで試料に入射する X 線を $\text{H}0.02\text{ mm} \times \text{W}0.2\text{ mm}$ 程度に成形し、入射 X 線強度はイオンチャンバーで測定した。試料からの散乱/回折 X 線は回折計検出器軸に取り付けた 2 次元検出器 PILATUS 300K で検出した。光量は試料上流側とリボルバー式アッテネータで調整した。試料アライメントは試料ステージ z_s , x_s , y_s 軸を用いて試料の傾きと高さを調整し、測定時の試料への入射角 θ_G は回折計 θ 軸で設定した。面内配向の評価のため試料法線方向を回転軸とした面内回転測定を実施した。

CeO_2 バルク体の密度は 7.216 g/cm^3 なので、波長 $\lambda = 0.100\text{ nm}$ における X 線の入射角 θ_G に対する減衰長 A_L は図 3 のように計算される [8]。これから全反射臨界角 θ_c は 0.234° と求まるので [9,10]、実験の θ_G として 0.06° から 0.30° までの 0.02° 刻みの角度を選択した。

試料-2 次元検出器間距離は 80.6 mm 。各 θ_G において、 0.2° 回転刻み、1 点 0.5 s の露光時間で測定し、得られた二次元回折データを θ_G 毎に試料面内回転角 $0\text{-}360^\circ$ の範囲で積分した像で評価した。

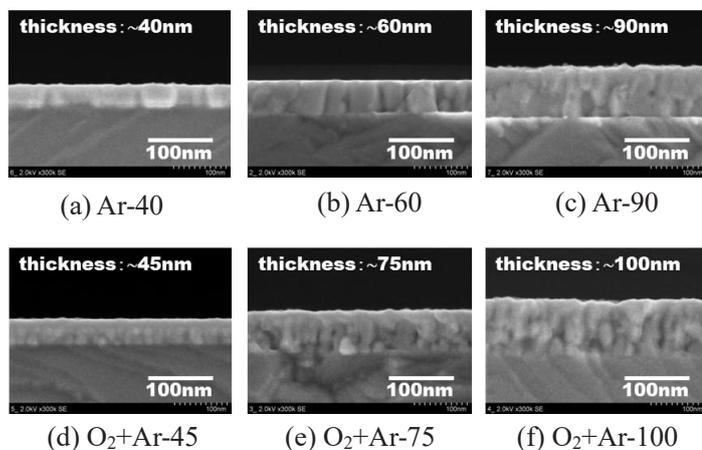


図 2. 各試料の断面 SEM 像

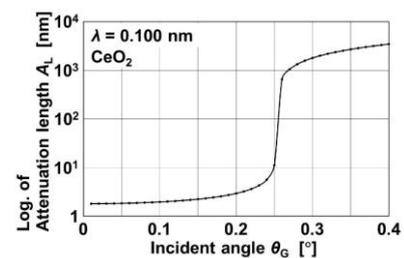


図 3. CeO_2 の波長 $\lambda = 0.100\text{ nm}$ における入射角 θ_G に対する減衰長 A_L の計算結果

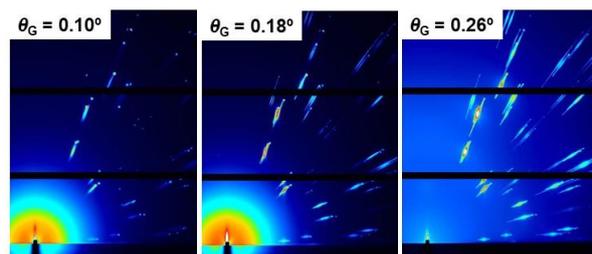


図 4. R-cut Sapphire 基板の $\theta_G = 0.10^\circ, 0.18^\circ, 0.26^\circ$ における 2D-GIWXD 像

結果および考察：

まず、2D-GIWXD 法で R-cut Sapphire 基板を測定した。R-cut Sapphire 基板の $\theta_G = 0.10^\circ, 0.18^\circ, 0.26^\circ$ における 2D-GIWXD 像を図 4 に示す。波長 0.100 nm での θ_c は 0.174° と求まる[6,7]。図 4 では $\theta_G = 0.10^\circ, 0.18^\circ$ は全反射条件を満たした状態である。二次元検出器 PILATUS 300K には検出器のない部分が帯状に存在する (2 本の黒帯部分)。全反射光はビームストッパーにより検出器に入らない。ビームストッパー周囲の X 線が強い領域は、直接光と全反射光の散乱光の領域である。直接光は試料で遮蔽されるので検出器には入らない。回折光には点状と線状のものがある。点状のものは入射側基板端面からの回折光で、線状のものは基板の表面照射領域からの回折光である。入射側基板端面には深い角度で入射するので、通常の単結晶回折測定のように点状になる。基板表面には微小角で入射するので、表面の入射光-反射光方向に伸びた広い範囲に X 線が照射されるため、その照射領域分回折スポットは広がる。CeO₂ 膜のある試料で全反射条件を満たす場合は基板表面に X 線が届かないため、R-cut Sapphire 基板からの回折光は基板端面からの点状のもののみとなる。

次に、6 種の R-cut Sapphire 基板/CeO₂ 膜について 2D-GIWXD 測定を行った。代表的測定例として、試料 Ar-60 の $\theta_G = 0.20^\circ$ で得られた 2D-GIWXD 像を図 5 に示す。 $\theta_{xy}-\theta_z$ の 2D-GIWXD 像において、(0, 0) を原点とし $\theta_z = 0^\circ$ を実験配置上の地平線とした。図 6 には $\theta_G = 0.30^\circ$ における CeO₂ 粉末からの 2D-GIWXD 像を示す。図中白数字は回折面を示す。図中の X 線強度の色分けは、(弱)-黒-青-青緑-緑-黄-赤-白(強)とした。図 5 の CeO₂ 膜からの回折位置は、図 6 のデバイリングの位置と良い一致を示す。図 5 が図 6 の回折パターンと異なっているのは、CeO₂ 膜が $\langle 100 \rangle$ 優先配向していることに起因する。この傾向は他の膜についても同様であった。CeO₂ 膜の $\langle 100 \rangle$ 優先配向は、微小角入射 X 線では 200 回折は検出されないため、020、022 回折など 2D-GIWXD 像が実験配置上の地平線上に検出されることで分かる。

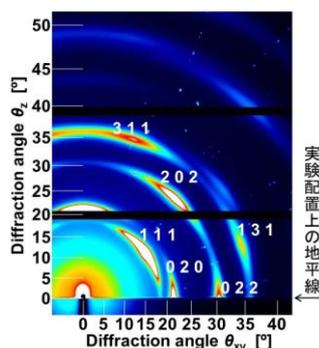


図 5. 試料 Ar-60 の $\theta_G = 0.20^\circ$ における 2D-GIWXD 像



図 6. 粉末 CeO₂ の $\theta_G = 0.30^\circ$ における 2D-GIWDX 像

図 7 に試料 Ar-60 の $\theta_G = 0.10^\circ, 0.14^\circ, 0.18^\circ, 0.22^\circ, 0.24^\circ, 0.26^\circ$ で得られた 2D-GIWXD 像を示す。

R-cut Sapphire 基板端面由来の点状の回折は全ての θ_G で検出され、一方、基板界面由来の線状の回折は $\theta_G = 0.24^\circ, 0.26^\circ$ のみで検出された。これは $\theta_G = 0.24^\circ, 0.26^\circ$ の場合は入射 X 線が基板界面に到達していることを表しており、言い換えれば、 $\theta_G = 0.10^\circ, 0.14^\circ, 0.18^\circ, 0.22^\circ$ では CeO₂ 膜は全反射条件を満たしていることになる。これと合わせ、ビームストッパー近傍の入射及び反射による散乱と考えられる強度は $\theta_G = 0.22^\circ$ 近傍を境に小さくなった。

図 8 に、試料 O₂+Ar-100 の 2D-GIWXD 像から求めた 111 回折ピークの θ_G ($0.06^\circ \sim 0.30^\circ$) 依存性を示す。回折ピーク強度は $\theta_G = 0.24^\circ$ で頭打ちとなった。これは、 $\theta_G = 0.24^\circ$ で CeO₂ 膜の全反射条件を満たさなくなり、 $\theta_G =$

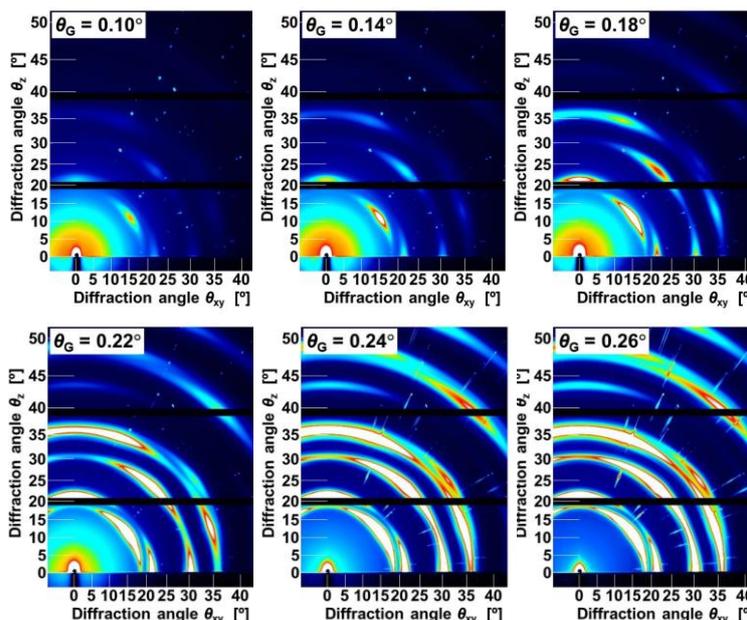


図 7. 試料 Ar-60 の $\theta_G = 0.10^\circ, 0.14^\circ, 0.18^\circ, 0.22^\circ, 0.24^\circ, 0.26^\circ$ で得られた 2D-GIWXD 像

0.24°以上で膜全体が入射 X 線に照射されると考えられ、上記の R-cut Sapphire 基板からの回折の傾向と良い一致を示す。以上から、解析を検討すべき θ_G は低角側から回折強度が頭打ちになる角度までで良く、今回の全ての試料においてその θ_G は 0.24°となる。

次に、各試料の 2D-GIWXD 像を散乱角 θ から散乱ベクトル $q = (4\pi/\lambda)\sin\theta$ に変換して得た $q_{xy}-q_z$ 像上での 111 ピークの θ_G と動径方向、および円周方向の半値半幅の関係を求めた。動径方向及び円周方向のピークを擬似 Voigt 関数でフィッティングした。代表的フィッティング例として、試料 Ar-60 の $\theta_G = 0.18^\circ$ で得られたピーク形状について、動径方向は図 9(a)に、円周方向は図 9(b)に示す。

111 ピーク及び 202 ピークの動径方向について、 θ_G と擬似 Voigt 関数ピークを中心位置の関係を図 10 に、半値全幅 (FWHM) の関係を図 11 に示す。

図中の低 θ_G で値が欠損しているのは、ピーク形状が乱れていて近似が出来なかったことによる。標準的 CeO₂ の格子定数は 0.541 nm なので[11]、111 の格子面間隔は 0.3124 nm で q は 20.11 nm⁻¹ となる。この位置を図 10(a)中に点線で示した。また、202 の格子面間隔は 0.1913 nm で q は 32.84 nm⁻¹ となり、この位置を図 10(b)中に点線で示した。

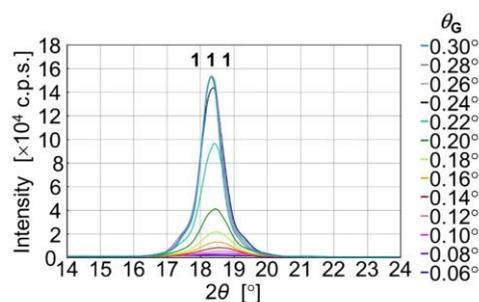


図 8. 試料 O₂+Ar-100 の 111 回折ピークの θ_G 依存性

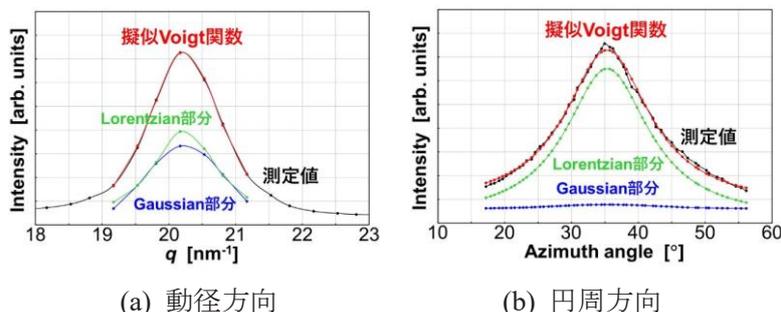


図 9. 試料 Ar-60 の $\theta_G = 0.18^\circ$ での $q_{xy}-q_z$ 像における 111 ピークの擬似 Voigt 関数によるフィッティング

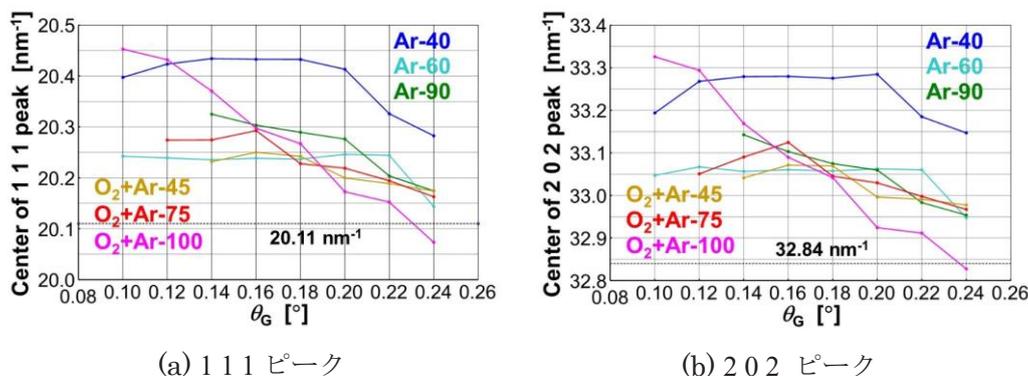


図 10. 各試料の θ_G と 2D-GIWXD 像における 111 ピーク及び 202 ピークの動径方向の中心位置の関係

図 10 から、111 ピーク、202 ピークとも Ar-40 及び Ar-60 は、 θ_G の低角から 0.20°及び 0.22°まではほぼ一定で、そこから急に標準的な CeO₂ 値に近づき、他の試料は、動径方向のピーク中心位置は、低 θ_G では標準的な CeO₂ の値より大きく、 θ_G の高角化と共に小さくなり標準的な CeO₂ の値に近づく。111 ピーク位置変化と 202 ピーク位置変化は各試料で θ_G に対して同じ傾向を示し、加えて、Ar-60 試料の $\theta_G = 0.10^\circ$ でのピーク位置の標準的 CeO₂ ピーク位置からのずれは、111 ピークでは約 0.66%、202 ピークでは約 0.63%とほぼ同じになる。したがって、今回の場合、ピーク位置変化は結晶単位胞の大きさの変化に起因していると考えられる。この結果によれば、全ての試料の表面近傍の CeO₂ の結晶単位胞は標準的 CeO₂ の値よりも小さく、その差が一番小さな Ar-60 試料では結晶単位胞 1 辺の大きさの違いは約 0.65% ($\theta_G = 0.10^\circ$ での値の平均値) になる。

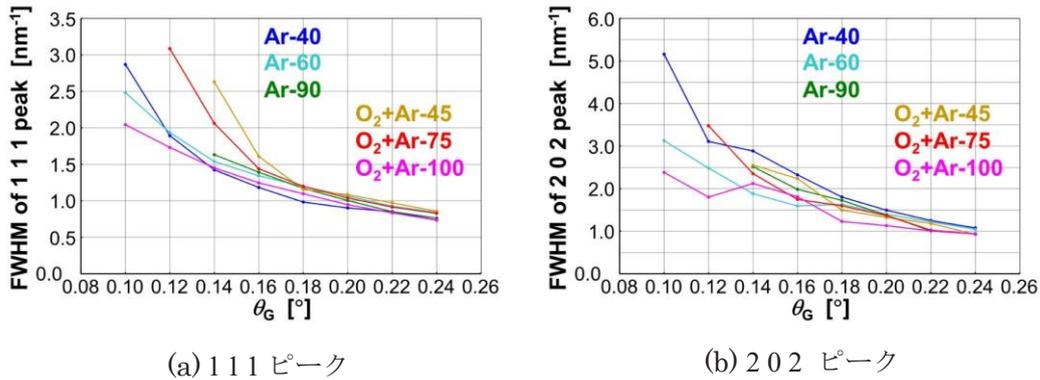


図 11. 各試料の θ_G と 2D-GIWXD 像における 111 ピーク及び 202 ピークの動径方向の半値全幅 (FWHM) の関係

図 11 から、111 ピーク並びに 202 ピークとも、動径方向のピーク半値全幅は、 θ_G に従い小さくなる。動径方向のピーク半値全幅は、実験配置や基板の撓みなどによる幾何学的な影響を受けるため、 θ_G に従い小さくなる傾向は単純な幾何学的な影響と考えられる。

111 ピークの円周方向について、 θ_G と半値全幅の関係を図 12 に示す。202 ピークの円周方向は、帯状の検出器のない部分に掛かるので検討の対象から外した。図 12 から、円周方向の半値全幅は θ_G の変化に対して変わらず、試料毎にほぼ一定であることが分かる。円周方向の半値全幅は CeO₂ 結晶の優先配向性の乱れを表していると考えられるので、表面近傍の優先配向性の乱れは、膜深さ方向に対し内部と表面で変わらないと推定される。全体の傾向として、膜が薄い方が表面近傍の優先配向性の乱れは小さく、O₂+Ar ガス試料の方が Ar ガス試料より優先配向性の乱れは小さいことが分かる。

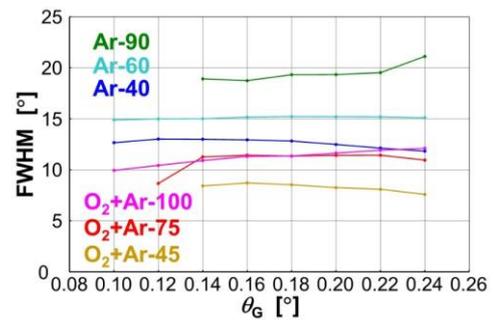


図 12. 各試料の θ_G と 2D-GIWXD 像における 111 ピークの円周方向の半値全幅 (FWHM) の関係

以上をまとめると、スパッタ成膜法で今回作製した R-cut Sapphire 基板上的配向性 CeO₂ 膜を 2D-GIWXD 法を用いて膜深さ方向の結晶性を調べた結果、(1)表面における結晶単位胞の大きさは標準的な CeO₂ の値よりも小さく、その差が一番小さい Ar-60 試料では結晶単位胞 1 辺の大きさの違いは約 0.65%になる、(2)表面近傍の結晶優先配向性の乱れは膜厚の薄い方が小さい傾向を示す、(3)O₂+Ar ガス試料の方が Ar ガス試料より優先配向性の乱れは小さい、ことが分かり、実験室系測定で得られなかった結果を得ることができた。

2D-GIWXD 測定は数 10 nm の結晶性や優先配向性を非破壊で調べる手段として有効であることは分かったが、高品質な YBCO 超電導膜を得ることが可能な CeO₂ バッファ層の成膜条件を選択するまでには至らなかった。

今後の予定：

CeO₂ 膜及び CeO 膜の状態と YBCO 膜の超電導特性の関係について検討していき、より良いバッファ層形成条件などの検討も行っていきたい。

参考文献：

[1] X. D. Wu *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 2165 (1991).
 [2] X. D. Wu *et al.*, *J. Supercond.*, **5**, 353 (1992).
 [3] B. F. Cole *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 1727 (1992).
 [4] F. Wang, and R. Wordenweber, *Thin Solid Films*, **227**, 200 (1993).
 [5] G. Kastner *et al.*, *Physica C*, **243**, 281 (1995).
 [6] A. G. Zaitsev *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 2723 (1995).
 [7] R.-J. Lin *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, 5805 (1996).

- [8] The Center for X-ray Optics, <http://www.cxro.lbl.gov/>, (2021.3.17 参照)
- [9] L. G. Parratt, *Phys. Rev.*, **95**, 359 (1954).
- [10] 松野信也, “X 線反射率法の基礎と応用”, SPring-8 講習会, http://support.spring8.or.jp/Doc_lecture/PDF_040805/thin_3.pdf, (2021.3.22 参照).
- [11] M. Yashima *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 1745 (1993).

(Received: March 31, 2021; Accepted: September 8, 2022; Published: December 28, 2022)