

斜入射 X 線回折による超伝導デバイス基板としての  
CeO<sub>2</sub> 薄膜の配向性評価  
Orientation Analysis of CeO<sub>2</sub> Thin Films as a Substrate for  
Superconducting Devices with Grazing Incident X-ray Diffraction

深野 達雄, 野崎 洋, 勝野 高志, 舟山 啓太, 原田 雅史, 川浦 宏之  
Tatsuo Fukano, Hiroshi Nozaki, Takashi Katsuno, Keita Funayama, Masashi Harada, Hiroyuki Kawaura

(株)豊田中央研究所  
Toyota Central R&D Labs., Inc.

バッファ層付超伝導デバイス基板として適する、c 軸配向 CeO<sub>2</sub> バッファ層付 (膜厚  $t$ : 30 nm, 60 nm, 90 nm) R 面 Sapphire 基板において、エピタキシャル超伝導膜形成に重要な膜表面近傍の優先配向度を評価するために、全反射臨界角前後で入射角を変えながら斜入射 X 線回折測定を実施した。その結果、表面から深さ 2 nm 程度の間の結晶優先配向度は、 $t=90$  nm の試料が一番高いことが分かった。

キーワード: CeO<sub>2</sub>、サファイア、薄膜、優先配向性、斜入射 X 線回折

背景と研究目的:

超伝導は、デバイス用途として、量子演算デバイスや THz 波検出デバイスなどに、電力用途として、低損失電力輸送、高磁場発生 (リニアモーターカー、加速器、医療機器等) など、に広く利用されつつある。また、電気エネルギーを磁気エネルギーとして貯蔵することのできる超伝導磁気エネルギー貯蔵 (SMES) システムを再生可能エネルギーの平準化に利用しようとする計画などもある。

デバイス用途の超伝導薄膜には、第一種超伝導体で超伝導転移温度  $T_c$  が 15K 程度の NbN などが用いられている。電力用途の超伝導体厚膜には、第二種超伝導体で  $T_c$  が 90K 程度の YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+δ</sub> や (以降、YBCO)  $T_c$  が 110 K 程度の Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>10</sub> などが用いられている。デバイス用途で高い  $T_c$  の第二種超伝導薄膜が用いられない大きな理由の一つは、デバイスに利用できる高品質で高均質な膜が作製出来ていないことにある。

もしも、デバイスに利用できる第二種超伝導体薄膜が低コストで作製できれば、デバイスシステムを冷却する電力を低く抑えられるようになる (省エネ)。さらに、電力用途では、電力用スイッチングデバイスなどと電力輸送線や高磁場発生システムを同じ冷却システムで動作できるようになり、電力だけではなくシステムコストも大幅に低減できるようになる (省エネ・低環境負荷)。

高品質な YBCO 膜とは、面内配向度  $\Delta\phi$  が小さく c 軸優先配向した膜のことである。これは、YBCO のクーパー対は ab 面内の超伝導層を通り、且つ、コヒーレント長が短いため、粒界で両側の YBCO 粒子の ab 面がコンタクトしていることが必要なためである。高均質な YBCO 膜とは、面内で、組成、キャリアドーピング量、優先配向性が均一で、ボイドが無く表面粗さが小さい (鏡面) 膜のことである。加えて、YBCO 膜は、成膜中あるいは成膜後に熱処理を施すため、YBCO と基板が反応しないようにしなければならない。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ため、R 面 Sapphire 基板が用いられる。しかし、Sapphire は高温で YBCO と反応するため、通常、格子整合性を保持でき、且つ、YBCO と反応しない CeO<sub>2</sub> バッファ層を c 軸優先配向させて Sapphire 基板と YBCO 膜の間に挿入させる。この CeO<sub>2</sub> バッファ層も、上記高品質 YBCO 膜の下地となるため、 $\Delta\phi$  が小さい状態で c 軸優先配向させ、且つ、面内で結晶性が均質で、ボイドが無く表面粗さが小さくしなければならない。

一般的に、バッファ層用 CeO<sub>2</sub> 膜はパルスレーザー成膜法にて形成されている。しかしながら、大面積化や低コスト化のためには、スパッタ法によるエピタキシャルライクな CeO<sub>2</sub> 膜の形成の方が優れている。これまで、スパッタ法によるエピタキシャルライクな CeO<sub>2</sub> 膜形成の報告は殆どなく、成膜条件 (膜厚、温度、成膜速度、スパッタガス圧) と結晶性及び優先配向性の相関が明らかにされていない。

R 面 Sapphire 基板上に膜厚  $t$  を変えて成膜した  $\text{CeO}_2$  膜の優先配向性を、実験室系 X 線回折計を用いた  $\theta$ - $2\theta$  測定により評価した。 $\text{CeO}_2$  膜の 1 1 1 反射強度に規格化した XRD パターンの  $t$  依存性を図 1 に示す。この測定では、優先配向性の深さ依存性までは不明である。しかしながら、図 1 の結果から、 $t$  が厚くなると優先配向性が強くなる傾向にあるので、膜は深さ方向に均一な配向性を持っているのではなく、膜厚が厚くなるに従い表面近傍の優先配向度が強くなっていく傾向にあると推定される。基板法線方向及び基板面内方向で配向した YBCO 膜を得るためには、 $\text{CeO}_2$  膜の表面で法線方向及び面内方向で配向していれば良いのであるから、この推定によれば、 $\text{CeO}_2$  膜は厚い方が良いことになる。ただし、実験室系 X 線回折装置では、 $\text{CeO}_2$  膜の表面近傍のみの法線方向及び面内方向の配向性を直接評価することはできないため、現状ではこの推定を確定することができず、法線方向の優先配向性の定性的な評価に留まっている。成膜条件の最適化には、基板法線方向と基板面内方向の定量的な優先配向性評価が必要不可欠である。

そこで、本実験では、成膜条件と基板法線方向・面内方向の定量的な優先配向性との相関を明らかにすること、加えて、 $\text{CeO}_2$  膜の優先配向性に深さ方向依存性を明らかにすることを目的とした。

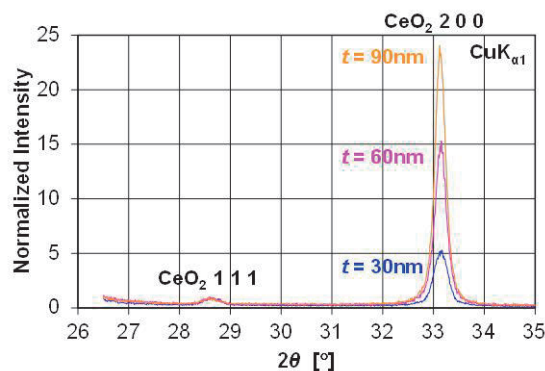


図 1.  $\text{CeO}_2$  膜の 1 1 1 反射強度に規格化した  $\theta$ - $2\theta$  の XRD パターン

### 実験：

二次元検出器を用いた斜入射 X 線回折 (2D-GIXD) 測定を、BL46XU 第一実験ハッチに設置されている HUBER 社多軸回折計において実施した。挿入光源・2 結晶分光器は 12.398 keV (1.00 Å) の X 線が最大になるようにセットし、2 結晶分光器下流側に設置されているミラーで高調波の除去と集光を行う。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 H0.04×W0.2 mm 程度に成形し、入射 X 線強度はイオンチャンバーでカウントした。試料からの散乱/回折 X 線は回折計検出器軸に取り付けている二次元検出器 PILATUS 300K で検出した。光量調整は試料上流側トリボルバー式のアッテネータで行った。試料のアライメントは試料ステージ  $z_s$ ,  $r_x$ s,  $r_y$ s 軸を用いて試料の傾きと高さを調整した。測定時の試料への入射角は回折計  $\theta$  軸で設定した。面内配向を評価するために試料法線方向を回転軸とした面内回転測定を実施した。試料への入射角  $\theta$  を全反射臨界角 ( $\theta_c$ ) 以下～以上に変化させて、X 線回折パターンを二次元検出器で測定した。X 線波長が 1.00 Å の場合、 $\text{CeO}_2$  の計算上の全反射臨界角  $\theta_c$  は約 0.22° となる。そこで、測定する入射角  $\theta$  を 0.06° から 0.30° までの 0.02° 刻みとした。また、面内配向の影響を無くすために、試料を面内で回転させたて測定した。

測定条件を下記にまとめる。

- ・ 入射 X 線波長：12.398 keV (1.00 Å )
- ・ 入射 X 線ビームサイズ：H0.04×W0.2 mm 程度
- ・ 試料への入射角  $\theta$  の測定範囲：0.06–0.30°、0.02° 刻み。
- ・ 面内回転測定範囲：0–360°
- ・ 1 測定当たりの面内回転角：0.2°
- ・ 使用する検出器：PILATUS 300K
- ・ 露光時間：0.5 sec/1 点
- ・ カメラ長：80.6 mm。

測定試料として、R 面 Sapphire 基板上に反応性スパッタ成膜した c 軸優先配向性のある  $\text{CeO}_2$  薄膜を準備した。成膜条件は、スパッタガス種：Ar, 10% $\text{O}_2$ -Ar の 2 種類、膜厚：30 nm, 60 nm, 90 nm の 3

種類、の計 6 種類。リファレンスとして R 面 Sapphire 基板単体を用いた。

### 結果および考察：

入射角  $\theta$  が  $0.10^\circ$  のときの X 線減衰長  $A_L$  は約 2 nm、 $\theta$  が  $0.18^\circ$  のときの  $A_L$  は約 3 nm となって、表面近傍のみの優先配向性の深さ依存性を評価することができる。

図 2-a にスパッタガス種が Ar の場合の、図 2-b にスパッタガス種が 10%O<sub>2</sub>-Ar の場合の膜厚  $t$  の異なる試料の測定結果を示す。いずれも二次元回折データの 360°回転分平均化像である。図中の小さなスポットは、入射光が Sapphire 基板の側面に当たって回折した点である。評価対象の回折として 111 を選択した。回折強度が  $t$  に依存して強くなっており、 $t$  が厚い方が膜表面近傍の優先配向度が高くなっていることが分かった。また、面内配向度も膜厚によって変化し深さ方向に傾斜があることも分かった。

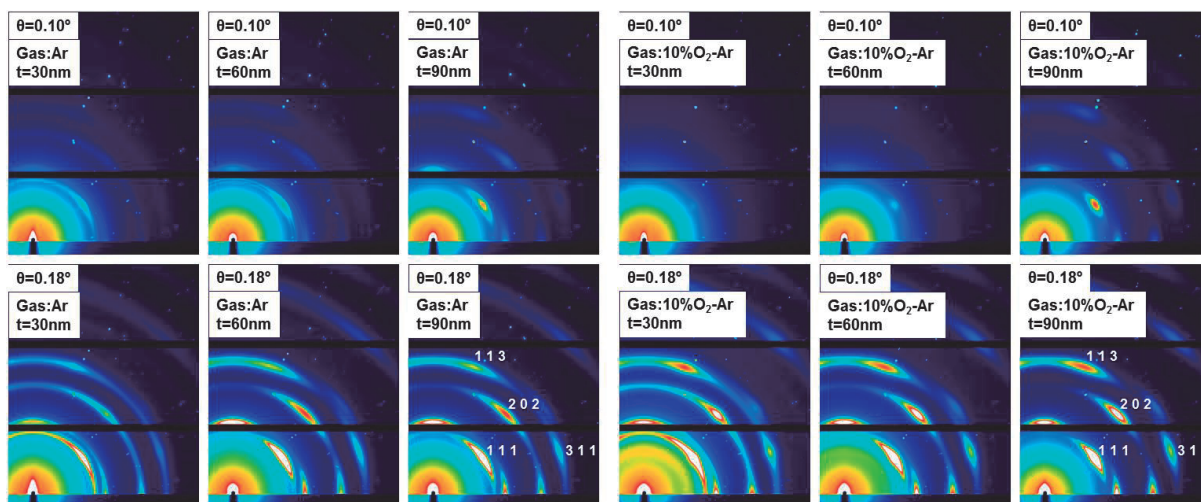


図 2-a . スパッタガス種 : Ar 試料の  $\theta = 0.10^\circ, 0.18^\circ$ での二次元回折像の  $t$  依存性

図 2-b . スパッタガス種 : 10%O<sub>2</sub>-Ar 試料の  $\theta = 0.10^\circ, 0.18^\circ$ での二次元回折像の  $t$  依存性

### 今後の課題：

CeO<sub>2</sub> 膜の成膜条件と、X 線入射角に対する XRD 回折線の系方向幅および円周方向幅の変化との関係から、優先配向度の膜厚依存性、加えて、優先配向度の深さ方向依存性を定量的に評価する。