全反射 — Seemann-Bohlin 法による高温超伝導 薄膜の構造解析

松 原 英一郎* 早稲田 嘉 夫**

1. は じ め に

$\text{La}_{2-x}\text{Ba}(\text{Sr}, \text{Ca})\text{Cu}_4\text{O}_9$ 系酸化物の超伝導遷移温度 (T_c) が、従来の超伝導合金や超伝導金属間化合物のそれに比べ高いことが、Bednorz と Müller⁽¹⁾ により報告され全世界の関心をさらって以来、ここ一年と少しの間に Y-Ba-Cu-O 系をはじめ、 T_c が液体窒素温度 (77 K) 以上を示す新しい高温超伝導物質がいくつか発見された。そしてさらに高い T_c を求め、精力的な新物質開発の努力が行なわれている。このような努力と並行し、実用化を目指す基礎的研究も盛んに行なわれている。よく知られているように、この超伝導酸化物は、 T_c は高いが臨界電流密度 (J_c) が小さいという欠点が指摘されていたが、最近この酸化物を単結晶基板上に薄膜状にエピタキシャル成長させることにより、液体窒素温度でも 10^9 A/m^2 程度の J_c を示す⁽²⁾ ことが見出された。この結果に刺激され、より完全な単結晶膜を成長させるため、多くの研究が進められている⁽³⁾⁻⁽⁶⁾。それに伴い成長させた薄膜の構造を調べることも、製膜条件を評価し決定する上で重要な事項になっている。

現在、薄膜の構造研究に主として用いられている手段は、透過電子顕微鏡と X 線ディフラクトメータである。たとえば LeGoues⁽⁶⁾ は高分解能透過電子顕微鏡を用いて、エピタキシャル成長させた超伝導酸化物薄膜の形態、基板と膜の方位関係、界面の様子などを調べ、基本的には基板と最も整合性のよい結晶面が優先的に成長するが、現実にはそれ以外の結晶面を持つ部分が混在する酸化物結晶粒が膜内に均一に分布すると報告している。

透過電子顕微鏡による観察は、構造の詳細を直接目に見える像として情報を提供することが大きな利点である。しかし対象が基板上に成長させた薄膜の場合、透過電子顕微鏡観察用の試料の作製は容易ではない⁽⁵⁾⁽⁶⁾。さらに得られる結果が、通常膜の局所的な構造の情報のみを反映したものであり、膜の平均構造を理解するには多くの部分について観察を行ない、統計的な処理を施す必要がある。このような観点からすると、X 線を用いて得られる情報は常に平均の構造を表わすという長所を持つ。しかしこの長所は今見たい情報が、圧倒的多数で存在する平均原子からの情報に覆い隠され、分離し難い原因ともなる。

X 線を用いてエピタキシャル成長させた薄膜の構造を調べた報告は幾つかあるが⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁶⁾、すべて通常の $\theta-2\theta$ ジオメトリを用いて行なったもので、この方法では薄膜からの弱い散乱強度が基板からの強い散乱強度と重なって観測されるため、膜の詳細な構造を理解するには不十分である。

本稿では、薄膜の構造解析の現状を踏まえ、通常の方法による問題点を検討し、その解決策の 1 つとして全反射法を用いた新しい構造解析について、 SrTiO_3 単結晶の (110) 面上にスパッター法によりエピタキシャル成長させた $1 \mu\text{m}$ 厚さの $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 薄膜から得た X 線散乱強度の解析を例に紹介する。

2. $\theta-2\theta$ ジオメトリによる通常の測定

ディフラクトメータを用いた測定においてもっとも一般的な方法が $\theta-2\theta$ ジオメトリによる方法である。この方法では試料とカウンターの回転を連動させ、試料の ω 軸が角度 θ 回転する間にカウンターは角度 2θ 回転する。その結果、図 1 の (a) に示すように入射 X 線と反射 X 線とはそれぞれ試料表面と角度 θ を成し、入射、反射両ベクトルの差として与えられる散乱ベクトル $\mathbf{S}$ は試料の法線方向 $\mathbf{N}$ と一致する。したがって試料面に平行な結晶面の情報を測定することになり、単結晶基板上にエピタキシャル成長させた薄膜の優先成長方向と基

* 東北大学助手；選鉱製錬研究所

** 東北大学教授；選鉱製錬研究所

Structural Analysis of High- T_c Superconductor Film by X-ray Total-Reflection-Seemann-Bohlin Method; Eiichiro Matsubara, Yoshio Waseda (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy (SENKEN), Tohoku Univ., Sendai)

Keywords: total reflection, thin film, oxide superconductor, structure analysis, X-ray diffraction, Seemann-Bohlin method

1988 年 4 月 20 日受理

図 1 散乱ベクトル S と試料の面法線 N と測定される結晶面(破線)との相互関係を, (a) $\theta-2\theta$ ジオメトリー, および (b) 薄膜法のジオメトリーの各々について説明した図.

板の法線方向との相関関係を調べることはできても, 試料面内での膜と基板との関係については何の情報も得ることはできない. またこの方法では先に述べたように, 通常基板からの強い散乱に薄膜からの弱い散乱が重なるので, 膜厚の減少に伴って基板からの相対的な寄与が益々増大してしまう. したがって膜厚数 μm 以下の膜からの散乱強度を測定した場合, 強度の強い 2, 3 の散乱ピークが観測されるだけで詳細な膜の構造を得ることは非常に難しい.

一例として, $\theta-2\theta$ ジオメトリーにより, Ni フィルターで単色化した銅の $K\alpha$ 線を使い測定した, SrTiO_3 単結晶の (110) 面上に成長させた $1\mu\text{m}$ 厚さの $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 薄膜試料からの散乱強度曲線を図 2 に示す. 強い強度の 32.5° と 68° 付近のピークは, 銅の $K\alpha_1, \alpha_2$ 線による SrTiO_3 基板からの 110 と 220 反射であり, 29° と 60.5° 付近の小さいピークはそれぞれ銅の $K\beta$ によるこれらのピークに対応している. そして基板からの回折ピークの高角側に見られる弱いピークが目的とする $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 薄膜の 110 と 220 反射である. したがってこの $\theta-2\theta$ ジオメトリーによる散乱強度のデータのみからは, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 膜の (110) 面が SrTiO_3 基板の (110) 面に完全に配向したエピタキシャル成長を示す膜のように判断される. しかし実際には, 同じような X 線散乱強度曲線を示す薄膜試料でも, J_c は必ずしも高い値を示す

図 2 Ni フィルターで単色化した銅の特性 X 線を用いて測定した, SrTiO_3 基盤の (110) 面にエピタキシャル成長させた $1\mu\text{m}$ 厚さの $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 薄膜の散乱強度曲線.

とは限らないことが知られている. このような事実は図 2 のような測定だけからエピタキシャル成長させた薄膜構造の良否を判定し, 注目すべき特性との関連性を議論することは難しいことを明確に示唆しており, 新しい薄膜の構造解析手段の開発が切望される所以である.

3. 全反射を応用した薄膜構造解析のための新しい測定法

$\theta-2\theta$ ジオメトリーによる薄膜試料の測定上の問題点を解決する 1 つの手段として, 最近では Seemann-Bohlin のジオメトリー⁽⁷⁾と呼ばれる方法が, しばしば採用されている. このジオメトリーは, X 線を膜面に対して 2° 以下の角度 α で入射し, 膜による吸収をできる限り大きくすることにより, X 線の試料への浸透深さを抑え, その結果として基板の散乱強度への寄与を相対的に減少させる方法である. しかし, この方法も薄膜試料自身のシグナル量を増大させることができるが, 試料面内の情報を得るには不十分である. このような薄膜試料に関する研究上の支障に対し, 最近, Lim ら⁽⁸⁾はこの Seemann-Bohlin (薄膜用) のジオメトリーに全反射を組み合わせた新しい方法を提唱した.

X 線の物質に対する屈折率(n)は 1 に非常に近いが少し 1 より小さいため, 物質の密度と X 線の波長で決まる臨界角度 α_c よりも浅い角度で X 線が入射すると X 線は物質表面で完全に反射する⁽⁹⁾. その時に入射 X 線の浸透深さ(t)は次式で与えられる⁽¹⁰⁾.

$$t = \lambda / \{2\pi \sqrt{(\alpha_c^2 - \alpha^2)}\} \quad (1)$$

ここで,

$$\alpha_c = \sqrt{2(1-n)} \quad (2)$$

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 薄膜試料について式 (1) を使って計算した t は, $\alpha = 0.3^\circ$ の場合約 9 nm である. なお α_c より大きい入射角 α での浸透深さ t のおおよその目安は次式で与えられる.

$$t = (2.30/\mu) \sin \alpha \sin (2\theta - \alpha) / \{\sin \theta \cos (\theta - \alpha)\} \quad (3)$$

たとえば, $\alpha = 1^\circ$ で t は 900 nm になり, X 線の浸透深さは臨界角を挟んで急激に増大することが分かる. したがって全反射ならびに Seemann-Bohlin ジオメトリーを組み合わせれば, 入射角を変え X 線の浸透深さをコントロールすることができ, 10 nm 程度の膜についても, 基板の影響を完全に除去し, 膜のみからの情報を取り出すことが可能になる点で, 非常に魅力的な薄膜の構造解析手段である. ただし, この方法を使った場合注意しておかねばならないことは, 入射 X 線の方位を固定したままカウンターだけを動かして散乱強度を測定するので, 図 1 (b) に示したように測定する結晶面は $\theta-2\theta$ ジオメトリーの場合とは異なり, 試料面より

($\theta-\alpha$)だけ傾いた結晶面を測定することになる。したがって、逆格子空間内で散乱ベクトル S が円弧を描くことになる。そのため逆格子空間内での散乱ベクトルと逆格子点との関係は、直線を描く $\theta-2\theta$ ジオメトリの場合に比べ、単純ではないことに留意する必要がある。

また、このような目的の測定においては入射角度を精密に制御する必要があるため、入射 X 線が平行光であることが望ましい。したがって、X 線の単色化も平板結晶モノクロメータを用いるなどの工夫が必要である⁽¹¹⁾。また入射光のみならず、散乱光も平行光にするために強度の許す範囲で、できる限り細かいソーラースリットを用いるべきである。さらに、新しい強力 X 線源としてかなり一般に使われるようになった放射光は、通常の高圧陰極型強力 X 線源に比べ 1000 倍以上の強度をもつ強力白色 X 線源であり、かつ平行性も極めて良好であるという表面回折に最適の条件を有する X 線源である。このような観点から、図 2 の結果を与える薄膜試料について、放射光からの白色 X 線を Si の二結晶モノクロメータで単色化⁽¹²⁾、X 線を基板の $[1\bar{1}0]$ 方向から臨界角以下の 0.3° で入射させる全反射法による測定を実施した。その結果得られた散乱強度曲線を図 3 に示す。図 2 の結果とは対照的に、10 nm 程度の薄膜部分からの情報に対応する強度曲線は、かなり多くの小さなピークと、 94° 付近の非常に大きな回折ピークから成っていることが明らかになった。これらのデータは薄膜について、従来の方法では認め得なかった示唆に富む新しい情報を含んでいるはずである。ただし、前述のようにデータの解析はこれまで一般的に用いられている $\theta-2\theta$ ジオメトリによる方法に比べ、簡単ではない。したがって、読者の理解の一助として、図 3 の強度曲線の解析結果を説明する前に $\theta-2\theta$ ジオメトリと薄膜用の Seemann-Bohlin ジオメトリとの関係を、以下にもう少し詳しく説明する。

図 3 Seemann-Bohlin のジオメトリに全反射を応用し測定した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 薄膜の散乱強度曲線。入射 X 線の波長は 0.142858 nm 、入射角 α は 0.3° 。

4. $\theta-2\theta$ ジオメトリと Seemann-Bohlin (薄膜用) ジオメトリとの関係

異なるジオメトリを用いた測定により得た図 2 および 3 の散乱強度曲線を理解するために、まず両方のジオメトリの関係を説明する。図 2 の散乱分布から予測されたように、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ の (110) 面が SrTiO_3 の (110) 面と完全な整合性をもってエピタキシャル成長しているならば、入射光を $[1\bar{1}0]$ 方向より入れているので、入射 X 線と反射 X 線を含む逆格子平面は図 4 のように表せる。図中の黒丸と太い実線および白丸と破線はそれぞれ基板の (110) 面上に $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 膜の (110) あるいは $(1\bar{1}0)$ 面がエピタキシャル成長した結晶の逆格子点に対応している。一方、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 系超伝導相について提案されている結晶構造⁽¹³⁾の単位格子の模式図を図 5 に示す。この超伝導相の基本構造要素は、ほぼ立方体であるペロブスカイトの格子が c 軸方向に 3 つ積み重なってできた正方晶に近い直方体で、 (110) 面と $(1\bar{1}0)$ 面は図中で一点鎖線に対応する。

図 4 の逆格子面上で示すと、 $\theta-2\theta$ のジオメトリを用いた測定は、原点 000 より実線で示した試料面の法線、すなわち一点鎖線の方向を見ていることになる。一方 Seemann-Bohlin のジオメトリでは、図中の実線で示した円弧に沿った軌跡上を測定することに対応する。したがって図 3 の結果で 94° 付近に観察される非常に強いピークは、薄膜の 400 あるいは 040 面に対応していることが容易に理解できる。すなわち $\theta-2\theta$ ジオメトリを用いた測定結果、図 2 に認められる薄膜からの散乱と見做される 34° および 69° 付近の 2 つのピーク、ならびに Seemann-Bohlin のジオメトリを用いて得られた測定結果、図 3 に表われる 94° 付近の強いピークを矛盾

図 4 入射と反射 X 線により決まる逆格子面の様子。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ の逆格子 (黒丸と太い実線、白丸と破線) と SrTiO_3 の逆格子 (細い実線)。

図5 YBa₂Cu₃O_{7-x}の単位格子⁽¹³⁾.

なく説明できる。この事実は言い換えると、単結晶基板上に作成された薄膜のほとんどが、基板であるSrTiO₃の110面上に、YBa₂Cu₃O_{7-x}の110面あるいは1 $\bar{1}$ 0面がエピタキシャル成長した結果であることを証明している。しかし、この考えだけでは、薄膜そのものの構造の情報を多く含んでいるはずの図3に現われている小さなピークを説明できない。この点は次のように考えれば解釈可能である。

5. 全反射-Seemann-Bohlin法による散乱強度曲線の解釈

LeGoues⁽⁶⁾がSrTiO₃の(100)基板上に成長させたYBa₂Cu₃O_{7-x}膜の電子顕微鏡観察の結果、Y₂O₃、CuO酸化物の小さな粒子が膜内に存在していることを報告している。しかし、これらの酸化物を想定しても図3の強度曲線の下に示したバリウム酸化物BaOの場合にある程度相関が認められるものの、なお多くの説明のつかないピークが存在する。

YBa₂Cu₃O_{7-x}結晶のa, b軸の長さが完全に同じでないため、110面にエピタキシャル成長した結晶と1 $\bar{1}$ 0面にエピタキシャル成長した結晶の界面は、(110)双晶面になることが予想され、かつ双晶の存在は透過電子顕微鏡を使ってすでに確認されている⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾。透過電子顕微鏡観察の結果からは考えにくいですが、もしこれらの双晶の幅が数nm以下程度と非常に狭いとすれば、図4の中に110を例として示したような散漫散乱のストリークが全格子点に生じるはずである。ただしこのようなスト

リークが存在したとしても図3に認められる数多くの小さなピークは到底説明できない。

基板SrTiO₃の{110}面における酸素原子の格子の大きさは、0.39050 nm×0.27613 nmである。一方、図5に示されるYBa₂Cu₃O_{7-x}の単位格子において、前述のエピタキシャル成長を示す酸素原子の格子の大きさは0.38755 nm×0.27197 nmである。そしてこのYBa₂Cu₃O_{7-x}の単位格子の構造を考慮すれば、図中に二点鎖線で示した103, 10 $\bar{3}$ 各面あるいは破線で示した013, 01 $\bar{3}$ 各面における酸素原子の大きさも、それぞれ0.38122 nm×0.27420 nm, および0.38800 nm×0.27181 nmとかなり類似した大きさを示すことは注目に値する。すなわち、SrTiO₃の(110)基板上にエピタキシャル成長する場合に、前述の{110}面以外に{103}および{013}面も考慮する必要性を暗示している。これら基板と酸化物膜の単位格子間の方位関係を整理・分類すると図6のようになる。たとえば主たるエピタキシャル成長を示す{110}面は、第1グループに、{103}あるいは{013}面に関連する方位関係は、第2あるいは第3グループに分類され、単位格子におけるそれぞれの面は図5に示す通りである。

もし第2あるいは第3グループのような方位関係でも酸化物薄膜が成長した場合、測定に対応する逆格子面はそれぞれ図7の(a), (b)のようになるはずである。これらを図4の第1グループの逆格子に重ね合わせれば、図3の測定データに認められる25.6°にある鋭いピークが102あるいは012反射に対応することが容易に理解できる。ただし、図4と図7(a)および(b)の単純な重ね合わせだけで、図3に認められるすべてのピークを説明することは依然としてできない。この問題はさらに次のように考えるべきである。

図3で示される測定ピークの位置から単純に面間距離を求め、YBa₂Cu₃O_{7-x}の結晶構造として認知されている斜方晶系を想定した面間距離と比較してみると、第2ならびに第3グループに属すると考えられるピークで、すべて説明できる。図3で各ピーク指数の後の括弧内に与えた数値は、図6に与えた分類のグループ番号を示す。

図6 SrTiO₃の単位格子とYBa₂Cu₃O_{7-x}の単位格子の相互方位関係。

図 7 (a) 第 2, (b) 第 3 グループの方位関係でエピタキシャル成長した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 薄膜の散乱面における逆格子.

このような指数付けの結果を、図 7 の (a) を例に逆格子面上で調べると、測定の軌跡に相当する円弧の周囲の逆格子点のみについて、原点の周りに少し回転を与えると、逆格子点と円弧とが交わるようになり、結果として散乱強度測定において対応する何らかのピークが観察されるべきことが説明可能となる。なおここで留意すべき点はこのような回転を第 1 グループの格子点に施しても、どのピークも説明できないことである。すなわち第 2 あるいは第 3 グループの成長方向が何らかの理由でうまく積み上がりえず偏芯を起こし、成長面が乱れているとすれば、ここで考えた逆格子の回転を考えることは極めて自然である。

単結晶基板上に成長させた $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 酸化物薄膜の構造は、もちろん通常信じられている $\{110\}$ 面 (第 1 グループ) を整合面とするエピタキシャル成長した部分が主要な構造要素と見なして差し支えない。しかし、本稿で示したように新しい実験結果より、詳細にはこの $\{110\}$ 面以外に、 $\{103\}$ あるいは $\{013\}$ 面に関連する第 2 あるいは第 3 グループのような、基板との整合性はあるものの、異なる方位関係を持つ成長面の存在の可能性が明瞭になった。そして、恐らく実用化のキーポイントでもある臨界電流密度の向上には、膜の乱れを起こしていると予想される第 2 あるいは第 3 グループの成長を極力抑え、より完全な単一膜を得る製膜条件を見出すことが必要との重要な指

針を与えている。このような情報は、従来一般的に使用されている X 線回折の手法を用いている限り、十分に得ることはできない。したがって、本稿で示した新しい手段による、詳細かつ系統的な薄膜の構造解析が切望される。

6. おわりに

最近、各方面で盛んに取組まれている新素材・新材料の研究に関連し、必要性が急増しているにも拘らず、十分な構造の情報が得られていない薄膜の構造解析について、通常利用されている $\theta-2\theta$ ジオメトリー法の薄膜構造解析に対する問題点を指摘し、この分野における研究上の支障を解決し得る手段として有望な、全反射法と Seemann-Bohlin ジオメトリーを組み合わせる、新しい構造解析法の原理と特徴を紹介した。この新しい方法の有効性は、 SrTiO_3 単結晶の $\{110\}$ 面上にエピタキシャル成長させた $1\mu\text{m}$ 厚さの、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 薄膜の解析例により十分に確認できたと考えられる。本稿が薄膜の構造と物性に関連する分野に興味をお持ちの方々に、少しでもお役に立てば幸いである。

最後に、本稿に紹介した放射光を用いた新しい実験に種々便宜を計ってくださった、高エネルギー物理学研究所、放射光実験施設のスタッフの方々、とくに石川哲也ならびに野村昌治両氏に感謝致します。

文 献

- (1) J.G.Bednorz and K.A.Müller: Z.Phys. B, 64(1986), 198.
- (2) P.Chaudhari, R.H.Koch, R.B.Laibowitz, T.R.Mcguire and R.J.Gambino: Phys. Rev. Lett., 58(1987), 2684.
- (3) M.Naito, R.H.Hammond, B.Oh, M.R.Hahn, J.W.P.Hsu, P.Rosenthal, A.F.Marshall, M.R.Beasley, T.H.Geballe and A.Kapitulnik: J. Mat. Res., 2(1987), 713.
- (4) M.Nastasi, P.N.Arendt, J.R.Tesmer, C.J.Maggiore, R.C.Cordi, D.L.Bish, J.D.Thompson, S.W.Cheong, N.Bordes, J.F.Smith and I.D.Raistrick: J.Mat. Res., 2(1987), 726.
- (5) L.A.Tietz, B.C.De Cooman, C.B.Carter, D.K.Lathrop, S.E.Russek and R.A.Buhrman: J.Elec. Micro. Tech., 8(1988), 263.
- (6) F.K.LeGoues: Phil. Mag., B, 57(1988), 167.
- (7) たとえば, K.L.Weiner: Z.Krist., 123(1966), 315.
- (8) G.Lim, W.Parrish, C.Ortiz, M.Bellotto and M.Hart: J. Mat. Res., 2(1987), 471.
- (9) A.H.Compton: Phil. Mag., 45(1923), 1121.
- (10) たとえば, R.W.James: *The Optical Principles of the Diffraction of X-rays*, G.Bell & Sons, London, (1954), 171.
- (11) E.Matsubara, Y.Waseda and H.Itozaki: Trans. JIM, 28(1988), 1.
- (12) E.Matsubara, K.Harada, Y.Waseda and T.Iwase: Z. Naturforsch., 43a(1988), 181.
- (13) F.Izumi, H.Asano, T.Ishigaki, E.Takayama-Murouchi, Y.Uchida and N.Watanabe: Jpn. J. Appl. Phys., 26(1987), L1193.
- (14) M.Sarikaya, B.L.Thiel, I.A.Aksay, W.J.Weber and W.S.Frydrych: J. Mat. Res., 2(1987), 736.
- (15) J.Zou, D.J.H.Cockayne, G.J.Auchterlonie, D.R.Mckenzie, S.X.Dori, A.J.Bourdillon, C.C.Sorrell and K.E.Easterling: Phil. Mag. Lett., 57(1988), 157.