

全反射角 X 線分光法を用いた酸化物超伝導薄膜の in-situ 組成分析

In-situ Chemical Analysis of Oxide Superconducting Films by Total-Reflection-Angle X-ray Spectroscopy

亀井雅之*・森下忠隆**

Masayuki KAMEI and Tadataka MORISHITA

1. はじめに

酸化物超伝導体¹⁾は液体窒素温度よりも高い超伝導転移温度を示すため注目され、そのバルク体²⁾や薄膜³⁾の作成プロセスや物性の研究が広く行われてきた。酸化物超伝導体の薄膜作成は、主として超伝導体を他の薄膜（絶縁体、半導体）と多層化し、電子デバイスとして応用するために研究されている。この際、薄膜の超伝導特性の再現性、超伝導薄膜の表面や異種薄膜との界面の平坦性、急峻性を十分確保することが超伝導薄膜を電子デバイスへ応用するにあたって不可欠である。しかしながら酸化物超伝導体は多元素系セラミクスであり、その超伝導転移温度はその組成の変化に極めて敏感である。このため本来の液体窒素温度以上の超伝導転移温度を得るためには薄膜の組成を正確に化学量論比に制御する必要がある⁴⁾。さらに薄膜の組成の化学量論比からのずれにより薄膜表面へ排出されてきた余分の元素をもとにして異物が形成され、結果として非常に表面の凹凸の大きなデバイス作成に不向きな薄膜となることが知られている。ところが気相成長法（分子線エピタキシー、スパッタリング等）で多元素系酸化物セラミクスの組成を制御することは容易ではない。なぜなら、各元素の供給量、基板温度、酸素分圧の3大パラメータが互いに独立ではないからである。基板温度の変化により各元素の基板への付着確率はそれぞれ変化し、薄膜の組成が影響を受ける。さらに酸素分圧は原料表面の酸化により各元素の基板への供給量に影響し、逆に各元素の供給量はゲッタリング作用によって成膜時の酸素分圧に影響する。このように各元素の基板への供給量、基板温度、酸素分圧の3大パラメータが非線形に互いに影響しあっていることが気相法による薄膜成長において組成制御を困難にしている原因

であり、基板への供給量を監視、制御しているにも関わらず得られる薄膜の組成の制御性は乏しかった。

2. RHEED-TRAXS 装置

そこで本研究では、基板への各元素の供給量の監視、制御では不十分と考え、反射高速電子回折 (RHEED) と組み合わせた全反射角 X 線分光装置 (TRAXS)^{5),9)} を成膜装置に直接組み込むことによって、成膜時に基板上に形成されている $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ 超伝導薄膜の組成を分析、制御することを試みた。これにより前述の組成制御に関する困難を解決できると考える。また反射高速電子回折法 (RHEED) と組み合わせた TRAXS 法の表面の組成と結晶構造の検出感度は極めて高く、1 原子層以下膜厚の極薄膜においても組成と構造を検出可能である。ところが装置が複雑で調整が困難なため、成膜などへ応用されることは極めてまれであった。RHEED の電子銃から基板表面とほぼ水平 ($1 \sim 2^\circ$) に数 10 keV のエネルギーで照射され、基板表面の周期的原子配列によって散乱を受け、その結果回折パターンが対向する蛍光スクリーン上に映し出される⁵⁾。この回折パターンより表面のごく近傍の原子の配列 (構造) がわかる。また、高速電子線を照射しているため基板表面から表面に存在する元素の特性 X 線が放出される。これをエネルギー分散型の X 線分光装置を用いて検出することで、基板表面に存在する元素の組成に関する情報を得る。その際、検出器の前に設置したスリットにより、X 線の取り出し角をその全反射角度付近に限定することで、基板表面の組成を極めて感度よく測定することができる。このためこの手法は全反射角 X 線分光法 (TRAXS)⁵⁾ と呼ばれる。10 数 keV の特性 X 線の基板/真空界面における全反射角は数度程度であり、ほぼ基板面と水平の方向に放出される特性 X 線を検出する際最も表面感度が高い。このため RHEED 装置も TRAXS 装置も基板をほぼ同じ高さに成膜装置の側面

*東京大学生産技術研究所 第4部

**超伝導工学研究所

研 究 速 報

に取付けられ、幾何学的な配置が成膜を妨げないという光電子分光法やオージェ分光法にはない特徴を持っており⁵⁾、本研究の目的である成膜時の薄膜の同時組成分析には不可欠な条件を備えている。

3. 実 験 方 法

図1に本研究で使用した RHEED-TRAXS 装置を組み込んだ分子線エピタキシー装置の概念図を示す。Y, Ba, Cu 各金属元素の蒸発源それぞれに対して独立の水晶振動子型膜厚センサーが設置されており、基板への各元素の供給量を測定、制御している。酸素は成膜チャンパーとは異なるチャンパーでプラズマやオゾンなどの活性酸素を発生させ、バルブ等で供給量を調節されて基板へ供給される。これら原料金属と活性酸素は加熱された MgO (100) 単結晶基板上に同時蒸着されて結晶化し、ヘテロエピタキシャル酸化物超伝導薄膜が得られる。典型的な成膜条件を表1に示す。分子線エピタキシー装置の側壁、基板とはほぼ同じ高さに RHEED の電子銃と対向するスクリーンが配置されている。RHEED の電子の加速電圧は 30 kV を使い、電子線の基板への入射角は 1° に固定した。また TRAXS 装置も分子線エピタキシー装置側壁に取り付け、厚さ 20 μm のベリリウム窓を介して特性 X 線を分子線エピタキシー装

置外へ取り出し、幅 50 μm のスリットによって X 線取り出し角度を 1° 付近の表面感度が最大になる付近に固定した。

実験は大きく分けて 2 種類行った。最初は TRAXS 法の導入による組成の制御性の向上の検討実験である。成膜時に TRAXS 法で測定した組成をもとに各元素のフラックスを調節する方法と、水晶振動子センサーによる供給量の監視のみで薄膜を作成した場合の組成の制御性の違いを調べた。TRAXS 法での成膜時の組成分析では試料表面には絶えず原料が降り注ぐため、表面の組成が刻々と変化し、標準試料を用いた分析法が使えない。そこであらかじめ ICP 法で TRAXS 法を更正しておき、成膜時の各特性 X 線の強度比から組成比を求める手法を用いた。

第 2 の実験は RHEED-TRAXS 法による薄膜表面の組成と構造の検出感度が 1 原子層以下と極めて高いことを利用して、MgO (100) 基板との界面に形成される超伝導体の原子層を同定することを試みた。基板との界面に形成される原子層を同定することは、電子デバイスなど界面をマイクロに制御した多層膜を形成する場合重要となってくる。実験方法は MgO (100) 基板上に Y₁Ba₂Cu₃O_{7-x} 膜を作成しながら RHEED-TRAXS による表面構造、組成の

RHEED-TRAXSを組み込んだ分子線エピタキシー装置

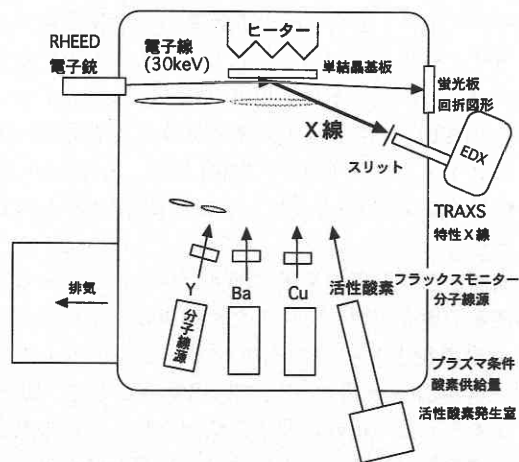
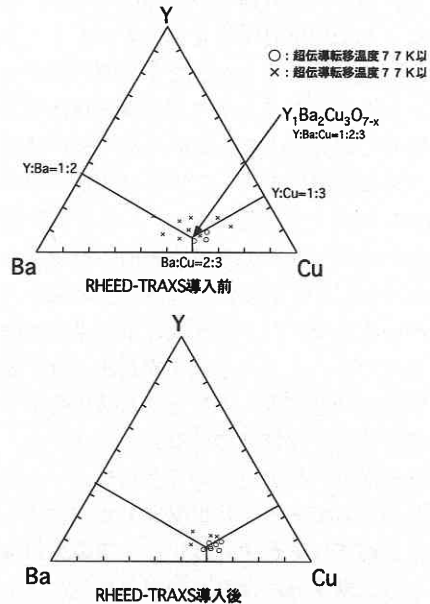


図 1 RHEED-TRAXS 装置を組み込んだ分子線エピタキシー装置の概念図。

表 1 Y₁Ba₂Cu₃O_{7-x} 薄膜成膜の典型的な成膜条件

基板温度	500 ~ 750 °C
基板	MgO(100)単結晶基板
成膜時酸素分圧	1 x 10 ⁻⁵ Torr ~ 3 x 10 ⁻⁴ Torr
酸素活性化手段	プラズマ, オゾン
成膜速度	0.5 Å/sec 程度



12回のY₁Ba₂Cu₃O_{7-x}成膜に置ける組成の分布

図 2 RHEED-TRAXS 装置を導入する前:(a)後:(b)の、分子線エピタキシー法による Y₁Ba₂Cu₃O_{7-x} 薄膜作成における組成の制御性の相違。Y₁Ba₂Cu₃O_{7-x} の化学量論組成を目標として 12 回の成膜を行い、その組成を 3 元組成図上に示した。○は超伝導転移温度が液体窒素温度以上の薄膜、×は液体窒素温度以下の薄膜である。

観察を行い、その膜厚依存性を詳しく解析することで行った。

4. 実験結果, 考察

4.1 TRAXS 法による組成の制御性の改善

図2にTRAXS法を導入する前後の、分子線エピタキシー法による $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ 薄膜作成における組成の制御性の様子を示す。図2(a)がRHEED-TRAXS導入前の水晶振動子フラックスモニターによる基板方向への各元素の供給量の制御のみを行った場合、そして図2(b)がRHEED-TRAXSによる成膜時の組成分析を併用し、各元素のフラックスを制御した場合のそれぞれ12回の成膜バッチごとの組成の分布である。図2の3元組成図の各頂点はそれぞれ Y_2O_3 , BaO , CuO に対応し、 $Y : Ba = 1 : 2$, $Y : Cu = 1 : 3$, $Ba : Cu = 2 : 3$ を示す3直線が示されている。またこの3直線の交点が $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ の化学量論組成である $Y : Ba : Cu = 1 : 2 : 3$ である。作成された膜の組成が、○と×のプロットで3元組成図中に示されている。作成された膜はすべて化学量論組成を目指して成膜されているが、前述のように各成膜パラメータが独立でなく、非線形に絡み合っているために成膜バッチごとに組成にばらつきが見られる。特にRHEED-TRAXSによる薄膜組成の成膜時同時観察導入以前には極めて大きな膜組成のばらつきが観測された。作成されたY-Ba-Cu-O膜のうち、液体窒素温度(78 K)以上の超伝導転移温度が観測されたものは○のプロットで表示され、超伝導転移温度が液体窒素温度以下であったものは×のプロットで表示されている。RHEED-TRAXS導入以前には、液体窒素温度を越える超伝導膜を作成できる割合が25%程度であり、とても多層膜デバイス作成を狙える状態ではなかった。RHEED-TRAXS法による、成膜時の薄膜組成の同時観察法の導入により、作成される膜の組成のプロットは飛躍的に化学量論組成に近付き、それに伴って液体窒素温度以上の超伝導転移温度を示す膜を得られる割合も大きく上昇していることが図2からわかる。このようにTRAXS法の導入により、多元素系薄膜である超伝導薄膜の組成の制御性は飛躍的に向上し、その結果超伝導薄膜を再現性よく作成することが可能になった(図2はRHEED-TRAXS導入直後のデータであり、現在組成の制御性は図2よりさらに改善されている)。

4.2 RHEED - TRAXS 法による $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ 薄膜の成長初期段階の解析

RHEED-TRAXS法による表面分析の感度は極めて高く、1原子層以下の膜厚の薄膜の表面の構造と組成を成膜時に観察することができる。図3に $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ 薄膜成長初期

段階(膜厚0, 0.5, 1.3, 12Å)のRHEEDの回折パターンと、TRAXSによるEDXスペクトルの変化の様子を示す。基板としてはMgO(100)単結晶基板を用いた。わずか膜厚0.5Åで基板のRHEEDパターンの明瞭性は下がり、TRAXSスペクトルにおいてはY, Ba, Cu各元素の特性X線、 $YL\alpha$, $BaL\alpha$, $CuK\alpha$ 線等の特性X線が観察されはじめる。膜厚1.3Åに至ってはTRAXSによる各特性X線とも組成分析に十分な強度で測定されており、RHEED写真においても $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ 膜によるものと考えられる回折ストリークが明瞭に観測されるようになる。このようにRHEED-TRAXS法はAuger電子分光法にまさるとも劣らない表面感度を有していることが確認された。膜厚12Å($Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ のc軸方向の格子定数に対応)ではさらに明瞭に各特性X線が観測され、RHEEDの回折ストリークの間隔から計算される表面の結晶の格子定数は $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ のバルクの格子定数3.8Åと一致する値を示すようになる。このTRAXSのEDXスペクトルにおける $YL\alpha$, $BaL\alpha$,

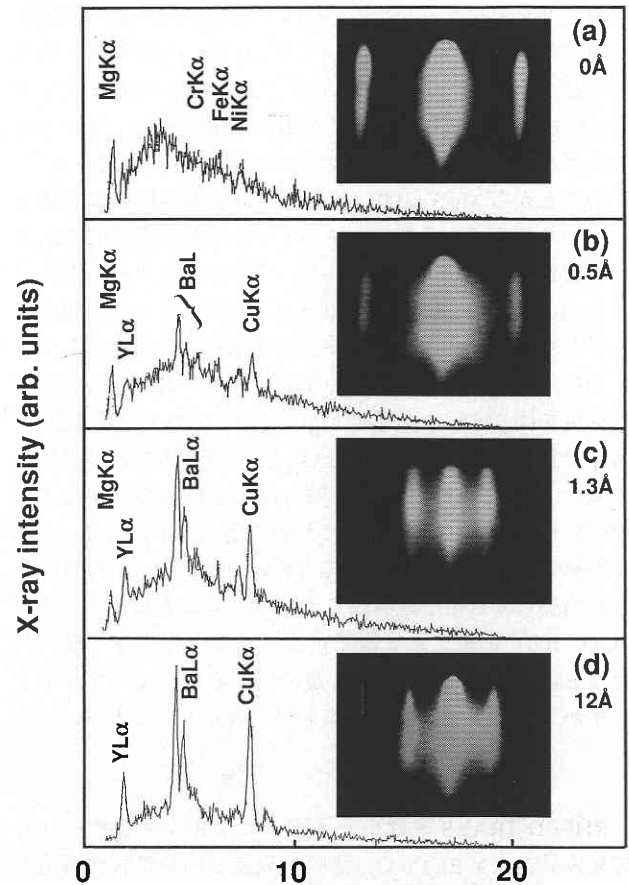


図3 MgO(100)単結晶基板上における、 $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ 薄膜成長初期段階(膜厚0, 0.5, 1.3, 12Å)のRHEEDの回折パターンと、TRAXSによるEDXスペクトルの変化の様子。

研 究 速 報

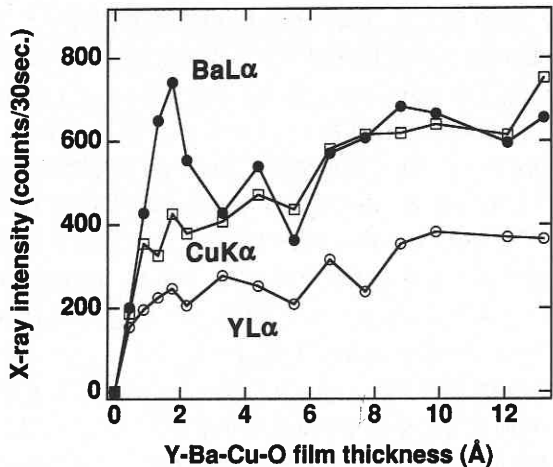


図 4 $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ 薄膜成長初期段階の TRAXS 法による EDX スペクトルにおける $YL\alpha$, $BaL\alpha$, $CuK\alpha$, 各特性 X 線強度の膜厚依存性. $BaL\alpha$ 線が膜厚 2Å 付近で極大を示す.

$CuK\alpha$, 各特性 X 線強度の成膜極初期段階における膜厚依存性を図 4 に示す. 成膜においては, Y, Ba, Cu 各元素は酸素とともに全く同時に $MgO(100)$ 基板方向へ供給を開始されている. 図 4 において $YL\alpha$ 線, $CuK\alpha$ 線は膜厚の増加とともに単調増加してゆく, しかし $BaL\alpha$ 線は膜厚 2Å 付近で極大を示す. この $BaL\alpha$ 線の 2Å における極大は異なる成膜バッチにおいても再現性良く観測される. このことから $MgO(100)$ 基板上へは各元素同時に供給されているにもかかわらず, $Ba-O$ の原子層が選択的に最初に形成されることが推察される. これは透過電子顕微鏡による $MgO(100)$ 基板/ $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ 薄膜界面の断面観察の結果とも一致する結果である. また RHEED 回折ストリークの間隔から計算した $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ 薄膜の格子定数の膜厚依存性を図 5 に示す. 最初 $MgO(100)$ の格子定数 4.2Å であった格子定数は, $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ 膜厚の増加とともに急激に減少し, $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ の c 軸方向に 1 単位格子完成する膜厚に相当する 12Å の膜厚において既に $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ のバルク体の格子定数に対応する 3.8Å に一致し, それ以降膜厚が増加しても格子定数はこの値で一定値を示す. つまり $MgO(100)$ 基板上に c 軸配向してエピタキシャル成長した $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ 膜は 9% にも及ぶ格子定数のミスマッチをわずかに 12Å の膜厚で緩和していることがわかった.

5. 結 論

RHEED-TRAXS 装置を分子線エピタキシー装置に初めて組み込み, $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ 薄膜の成長と同時に表面構造と組成の測定, 制御を試みた. その結果, 分子線エピタキシー装置による $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ 薄膜の組成の制御性の飛躍的改善を実現した. また $MgO(100)$ 基板上における

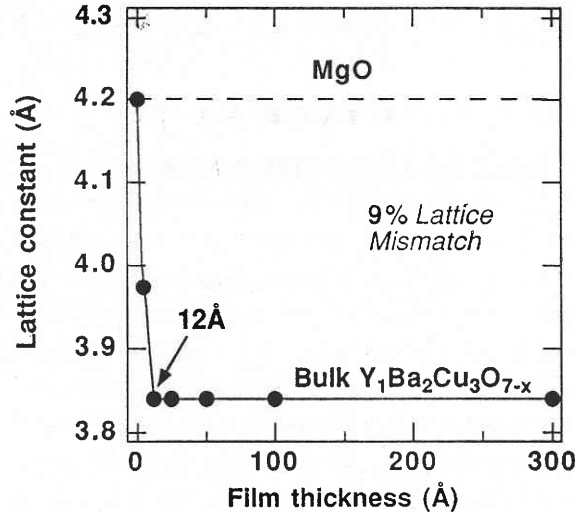


図 5 $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ 薄膜成長初期段階の RHEED 回折ストリークの間隔から計算した $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ 薄膜の格子定数の膜厚依存性.

$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ 薄膜の成長初期過程を RHEED-TRAXS 法で解析した. その結果, $MgO(100)$ 基板上に c 軸配向してエピタキシャル成長した $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ 膜は各元素同時に基板へ供給を開始しているにもかかわらず, 基板との界面に最初に形成される原子層は $Ba-O$ の原子層であることがわかった. また RHEED パターンから求めた $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ 薄膜の格子定数の変化の様子から, $MgO(100)$ と $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ との格子定数の 9% に及ぶミスマッチはわずか 12Å の膜厚で緩和されることがわかった. このように RHEED-TRAXS 法は多元素系酸化物薄膜成長時の膜組成や構造のモニタリングのみならず, 表面感度が高いことを利用した基板への成長の初期段階の同時観察にも有効であり, 基板との界面に形成される原子層の決定も可能であることを示した.

(1997 年 12 月 25 日受理)

参 考 文 献

- 1) J. G. Bednorz and K. A. Muller, Z. Phys. B64, 189 (1986).
- 2) R. J. Cava et al., Phys. Rev. B36, 5719 (1987).
- 3) H. Koinuma et al., Jpn. J. Appl. Phys. 26, L399 (1987).
- 4) 小川恵一, 日本金属学会報 26(10), 962 (1987).
- 5) S. Ino, T. Ichikawa, and S. Okada, Jpn. J. Appl. Phys. 19, 1451 (1980).
- 6) S. Hasegawa, S. Ino, Y. Yamamoto, and H. Daimon, Jpn. J. Appl. Phys. 24, L387 (1985).
- 7) 井野正三, 文部省特別推進研究成果報告書「新しい表面原子配列構造観察装置の開発と半導体表面超格子構造の研究」昭和 63 年.
- 8) S. Hasegawa, H. Daimon, and S. Ino, Surf. Sci 186, 138 (1987).
- 9) Y. Yamamoto, Jpn. J. Appl. Phys. 31, 2544 (1992).