



YBCO 薄膜におけるナノロッドの小角散乱による非破壊観察

堀出 朋哉¹, 奥村 慎¹, 吉田 隆¹, 杉原 和樹²

1 名古屋大学, 2 古河電工

キーワード：小角散乱, 薄膜, 超伝導, ナノ構造

1. 測定実施日

2024 年 9 月 19 日 BL8S3 (2 シフト)

2025 年 2 月 7 日 BL8S3 (2 シフト)

2. 概要

YBa₂Cu₃O_y(YBCO)超伝導膜のナノ構造を非破壊高速観察できれば、長尺にわたる超伝導線材の構造理解・管理が可能になり、線材の歩留まりや特性安定性の改善につながる。本研究では、代表的なナノ構造である BaMO₃(M=Zr, Hf, Sn etc.)ナノロッドに着目する。ナノロッドの評価は透過電子顕微鏡を用いて行われてきたが、試料加工が必要で観察に時間を要する。そのため少量の試料の情報しか得られていない。本研究では斜入射小角散乱(Grazing Incidence Small Angle Scattering, GISAXS)を用いて構造評価を行った。GISAXS では小さな入射角で薄膜に X 線を照射することにより、表面近傍の小角散乱を非破壊で観察する。本研究では YBa₂Cu₃O₇+BaHfO₃(YBCO+BHO)膜の散乱を観察した。面内方向の 1 次元散乱プロファイルを解析したところ 40 nm 程度の間隔の散乱体があることが確認された。これはナノロッドの間隔と一致しており、ナノロッドからの小角散乱を観察することに成功した。さらに定量的な解析を行うには表面ラフネスの影響との分離が必要である。

3. 背景と研究目的

REBa₂Cu₃O_y(REBCO, RE=Rare Earth: Y, Gd etc)超伝導線材の応用・製造において構造均一性の評価・管理が重要な問題となっている。REBCO 線材では臨界電流密度向上のためにナノ構造を導入している。ナノ構造の変化が特性に直結するため、長尺におけるナノ構造の均一性が製造歩留まりおよび特性安定性に重要である。代表的なナノ構造が BaMO₃(M=Zr, Hf, Sn etc.)ナノロッドである。ナノロッドの評価は透過電子顕微鏡を用いて行われてきた。透過電子顕微鏡は、観察用に試料加工が必要な破壊試験であり、観察に時間がかかる。そのため透過電子顕微鏡では長尺にわたるナノ構造の変化を統計的に評価することが難しかった。そこで本研究では斜入射小角散乱(Grazing Incidence Small Angle Scattering, GISAXS)に着目した。GISAXS では小さな入射角で薄膜に X 線を照射することにより、表面近傍のナノロッドからの小角散乱を非破壊で観察する。GISAXS によりナノロッドを非破壊で観察する技術の開発を目指す。

4. 実験内容

パルスレーザー蒸着を用いて YBCO 膜を作製した。YBCO+BaHfO₃(BHO)混合ターゲットを用いることにより、YBCO 膜にナノロッドを導入した。これまでの研究で YBCO 膜に BHO を導入することによりナノロッドを作製できることを示してきた。基板は SrTiO₃(STO)とし、YBCO 膜の膜厚は 200 nm とした。これまでの研究では間隔 20-40 nm、直径 5-10 nm の BHO ナノロッドを TEM において観察しており、本研

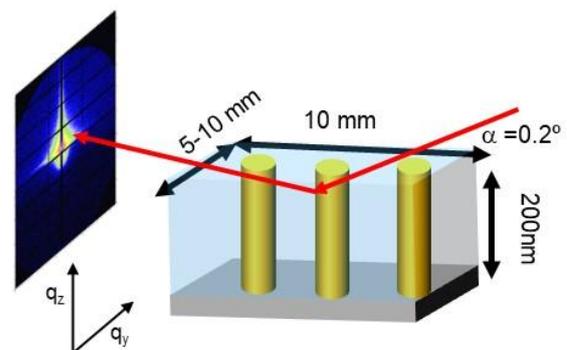


Fig.1 GISAXS 測定の模式図

究では GISAXS を用いて YBCO 中のナノロッドを観察する。YBCO+BHO 膜を X 線回折により観察し、 c 軸配向した YBCO が成長していることを確認した。低温磁場中超伝導特性評価によりナノロッドがピンニングセンターとして機能していることも確認している。また原子間力顕微鏡により表面を観察したところスパイラル成長が観察され、平坦な表面の膜であることも確認した。

GISAXS はあいち SR の BL8S3 において行った。図 1 に測定の模式図を示す。カメラ長を約 4m、波長を 0.15 nm、とし、Pilatus を検出器に用いて実験を行った。試料サイズは $10 \times (5-10)$ mm とし、X 線進行方向に 10 mm となるように試料を配置した。入射角は 0.02° から 0.5° まで変化させ、全反射臨界角よりもわずかに大きな入射角 0.2° を用いて主に実験を行った。2次元 GISAXS プロファイルを観察した後、強度を q_y (膜面内並行方向) に対しプロットし解析を行った。

5. 結果および考察

図 2 に STO、YBCO+BHO 膜における 2 次元 GISAXS プロファイルの入射角依存性を示す。入射角が小さい時はダイレクトビームのみ観察されたが、入射角が 0.2° をこえるとダイレクトビームに加え鏡面反射が観察されるようになった。YBCO+BHO でも同様の結果が見られた。 0.1° 以上で鏡面反射が観察された。鏡面反射の近傍では散乱が広がっていくことが観察された。STO および YBCO+BHO で 0.1° 程度の入射角から鏡面反射の周りに散乱が見え始めており、全反射臨界角は 0.1° 程度であると考えられる。この値は全反射臨界角としては妥当な値である。

図 3 に STO 基板、pure YBCO 膜(ナノロッドなし)、YBCO+BHO 膜の GISAXS 2 次元強度プロファイルを示す。STO は q_z 方向に散乱強度が観察されたが、 q_y 方向に強度の広がりが見られなかった。Pure YBCO では STO と比較して q_y 方向に散乱強度が広がり始めている。STO に比べ YBCO の表面のラフネスの周期が小さくなったためだと考えられる。YBCO+BHO ではさらに q_y 方向の広がりが大きくなった。ラフネスに加えナノロッドからの散乱が見えている。

図 4 に 1 次元プロファイルを示す。 q_y 方向に広がった Yoneda ウイングが観察された q_z におけるプロファイルを示した。YBCO+BHO では散乱強度にショルダーが見られた。ショルダーが観察されたのは $q_y=0.1 \text{ nm}^{-1}$ であり、実空間では 40 nm のスケールに相当する。これは典型的なナノロッド間隔であり、GISAXS によりナ

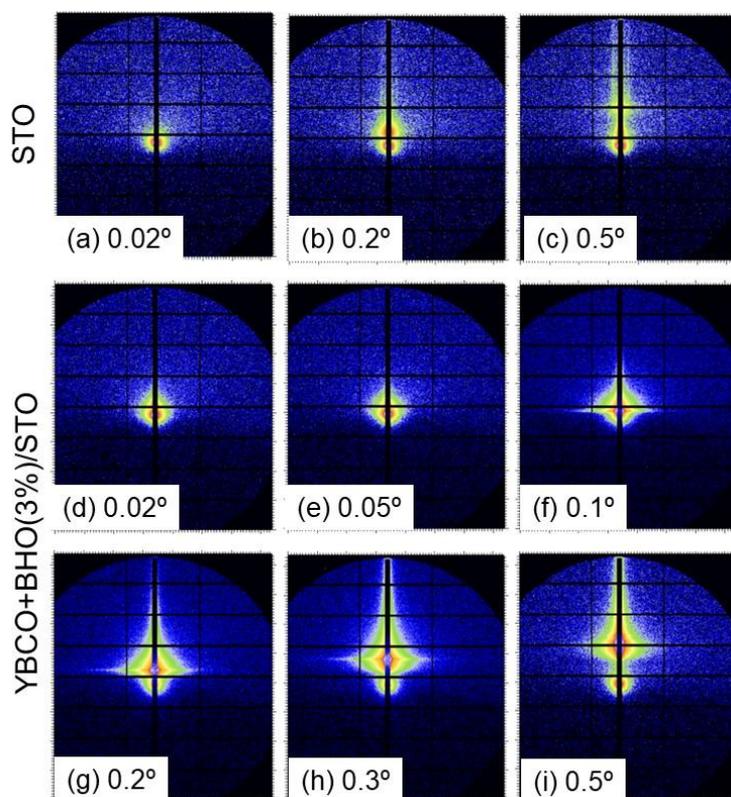


Fig.2 GISAXS プロファイル (a)-(c) STO 基板、(d)-(i) YBCO+BHO

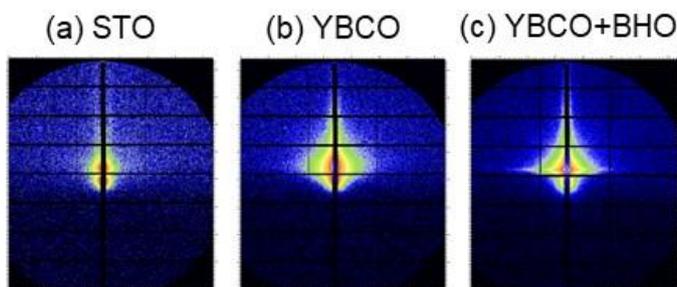


Fig.3 GISAXS プロファイル (a) STO, (b) pure YBCO, (c) YBCO+BHO

ノロッド間隔が評価できることが分かった。

6. 今後の課題

今後の課題は以下の3つであると考えている。

1. 表面ラフネスとナノロッドからの散乱の分離

GISAXS では表面からの散乱とナノ構造からの散乱が重畳している。SAXS ではフィッティングを行うことにより様々な構造を評価されてきた。今回の膜でも表面ラフネスとナノ構造の効果を分離し、構造の理解を深める必要がある。

2. 様々な試料を測定することにより系統的な変化の観察と特性との比較

ナノロッドは作製条件により間隔やサイズが変化する。また分布の短距離秩序も変化する可能性がある。これらは特性に影響するが、GISAXS によりこれらの構造情報を定量化することで特性の理解が深まる。

3. 金属テープ上 YBCO 膜の評価の実証

REBCO テープ線材の特性理解と管理に展開するには線材自体の評価をしなければならない。今回は単結晶基板上の YBCO 膜を評価することにより原理検証を行ったが、線材は金属基板上の YBCO 膜である。金属基板はフレキシブルであり、表面が曲がることなく固定することが求められる。金属テープに引張応力を加えたり、固定治具を開発する必要がある。

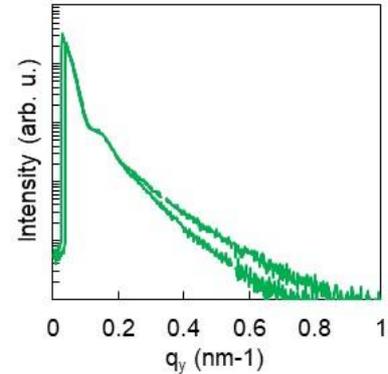


Fig.4 YBCO+BHO におけるストリークに沿った 1 次元強度プロファイル($q_y < 0$ と $q_y > 0$ の結果を重ねている)

7. 参考文献

1. Kaname Matsumoto and Paolo Mele 2010 Supercond. Sci. Technol. 23 014001
2. P. Mele, K. Matsumoto, T. Horide, A. Ichinose, M. Mukaida, Y. Yoshida, S. Horii and R. Kita 2008 Supercond. Sci. Technol. 21 032002