る。また研究の一部には文部省科学研究費の補助を得た。
記して謝意を表します。

文 献

- (1) R.B.Pond : US Patent 2825108, March 4(1958).
- (2) R.Pond Jr. and R. Maddin : Trans. Met. Soc. AIME, **245**(1969), 2475.
- (3) N. Y. Shepel'skii and V. Z. Z'hilkin : Poroshkovaya Metallurgiya, **10**(1969), 44.
- (4) 長野正満, 沢木汀二, 谷口庄平 : 繊維学会誌, **26**(1970), 283.
- (5) 沢木汀二, 横田憲司, 川上恒夫 : 繊維機械学会論文集, **24**(1971), 16.
- (6) 長野正満 : 繊維学会誌, **28**(1972), 23.
- (7) I. G. Butler, W. Kurz, J. Gillot and B. Lux : Fibre Science and Technology, **5**(1972), 243.
- (8) 長野正満 : 日本金属学会会報, **12**(1973), 117.
- (9) T. Sawaki : J. Textile Machinery Soc. Japan, **21**(1975), 35.
- (10) J. -C. Mubert, F. Mollard and B. Lux : Z. Metallk., **64**(1973), 835.
- (11) 増本 健 : 金属, **41**(1971), No.12, 73.
- (12) H.S.Chen and C.E. Miller : Mat.Res.Bull., **11**(1976), 49.
- (13) R.B.Pond, R.E. Maringer and C.E. Mobley : *New Trends in Material Processing*, American Society for Metals, Ohio, (1976), 128.
- (14) C. Weber : Z. angew. Math. Mech., **11**(1931), 136.
- (15) W. Ohnesorge : Z. angew. Math. Mech., **16**(1936), 355.
- (16) 棚沢 泰, 豊田章一郎 : 日本機械学会論文集, **20**(1954), 92, 299.
- (17) 倉林俊雄 : 日本機械学会論文集, **25**(1959), 1252, 1259, 1266.
- (18) R. P. Grant and S. Middleman : A.I. Ch. E. Journal, **12**(1966), 669.
- (19) 高橋照男, 北村吉朗 : 化学工学第33年分冊(1968), 78.
- (20) E. F. Goedde and M. C. Yuen : J. Fluid Mech., **40**(1970), 495.
- (21) 楠井 健 : 日本機械学会論文集, **33**(1967), 559, 569; **34**(1968), 670; **35**(1969), 339.
- (22) M.J.McCarthy and N.A.Molloy : Chem. Eng. J., **7**(1974), 1.
- (23) P. Massard and K. W. Lange : Arch. Eisenhüttenw., **48**(1977), 65.
- (24) P. Pietrokowsky : Rev. Sci. Instr., **34**(1962), 445.
- (25) P. Duwez and R. H. Willens : Trans. Met. Soc. AIME, **227**(1963), 362.
- (26) G. Manfré and G. Servi : The 23-th International Wire and Cable Symposium, (1974), 12, Atlantic City, U.S.A.
- (27) 藤木武助 : 流体力学, 養賢堂, (1970), 71.
- (28) 機械工学便覧 : 日本機械学会, (1977), 8-24.
- (29) 加瀬 晋, 松尾達樹 : 繊維機械学会誌, **18**(1965), 188.

高速スパッター法により作製したNb-Zr合金膜の 組織と超電導特性*

関根 久** 井上 廉** 太刀川恭治**

Hisashi Sekine, Kiyoshi Inoue and Kyoji Tachikawa : Structure and Superconducting Properties of Nb-Zr Alloy Films Made by a High-Rate Sputtering. Superconducting Nb-Zr alloy films have been prepared by a continuous high-rate sputtering on tantalum substrates. A deposition rate of 330 nm/min has been attained. The compositional profile in the Nb-Zr film is quite uniform and the film has nearly the same composition as that of the target. The films deposited in a pure argon atmosphere show a columnar structure grown perpendicular to the substrate. The grain size strongly depends on the substrate temperature. The phase transformations in the Nb-Zr film become more apparent and the structure becomes closer to the equilibrium state as the film is deposited in higher atmosphere pressures and/or at lower target voltages.

The superconducting transition temperature T_c of the films is about the same as that of bulk samples. The dependence of T_c on the substrate temperature is explainable on the phase transformations in the film. Critical current density J_c and its anisotropy is closely related to the grain structure of the film. Grain boundaries seem to act as the most predominant flux pinning centers in the films. Effects of oxygen in the sputtering atmosphere on the structure and superconducting properties of the Nb-Zr films have been also investigated. Oxygen significantly decreases the grain size of the film. Oxygen increases J_c but decreases T_c of the film.

(Received November 18, 1977)

** 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals, Tokyo)

* 1976年4月日本金属学会東京大会に発表

I. 緒 言

一般にスパッター法は、超電導材料を作製する方法の 1 つとしてみる時、ターゲット母材の組成と生成した膜の組成のずれが少なく、生成膜の組成制御が容易なため、化学量論比に近い組成をもった臨界温度 T_c の高い化合物が得られ易いという好ましい条件を備えている。そのため、最近スパッター法で作られた Nb_3Ge 膜で約 23 K の高い T_c が得られたことはよく知られている⁽¹⁾⁽²⁾。さらに、スパッター法では、結晶粒が細かく臨界電流密度 J_c の大きい試料が得られ易い、膜厚が均一で下地との付着力が強いなどの長所も持っている。他方、スパッター法の欠点として膜の生成速度が遅いという点があげられるが、この点が改良されれば、将来、超電導材料の作製法の 1 つとして有望なものになり得ると考えられる。なお、スパッター法においては、スパッタリング過程での雰囲気に含まれる不純物ガスによって生成膜の特性が影響を受け易いので、この点に関しても考慮が必要である。本研究で用いた高速スパッター法においては、ターゲット放電とは独立な熱陰極放電が用いられており、それによって生成速度が遅いという従来のスパッター法の欠点が改良されている。

本研究の対象とした Nb-Zr 合金は、 T_c および上部臨界磁界 H_{c2} がそれぞれ 10.9 K, 10.5 T (4.2 K) と高く、加工性も良いため、超電導マグネット用材料の 1 つとして関心を持たれ、その特性や組織についての研究が多く報告されている^{(3)~(6)}。とくに、この合金系における *bcc* 相の 2 相分離や共析分離の T_c , H_{c2} および J_c に対する影響について詳しい研究が行なわれている⁽⁷⁾⁽⁸⁾。一方、Nb や Zr は酸素や窒素、水素などと強い親和力を持っており、そのため、スパッター法による薄膜生成過程での雰囲気中の不純物ガス、特に酸素は、Nb-Zr 合金薄膜の超電導特性に何らかの影響を及ぼすものと考えられる。バルクの Nb-Zr 合金線材については一般に少量の酸素の含有は J_c を高める効果を持つことが報告されている⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。

本研究の目的は、高速スパッター法により Nb-Zr 合金薄膜を作製してその超電導特性と組織を研究することにより高速スパッター法の基本的な特徴を明らかにすることのほか、スパッター膜でどの程度平衡状態に近い相変化がみられるか、ならびにスパッタリング過程で少量の酸素が添加された場合に Nb-Zr 合金膜の超電導特性や組織がどのような影響を受けるかなどの点を明らかにすることである。

II. 実験方法

1. 高速スパッター装置

本実験で用いた高速スパッター装置の概略図を Fig. 1 に示す。この方法は 3 極スパッター法と呼ばれ、従来の 2 極スパッター法に較べて次のような特徴がある。従来の 2 極スパッター法ではターゲットと基盤の間の陰極放電に

Fig. 1 A sketch of the triode high-rate sputtering apparatus.

よって雰囲気ガスをプラズマ化しているのに対し、3 極スパッター法では、図に示すようにターゲットと基盤を結ぶ方向と直角の方向にアノードとフィラメントを置き、それらの間で熱陰極放電を行なっている。この放電プラズマのイオンが負の高電圧の印加されたターゲットに引かれ、ターゲット金属をスパッターする。スパッタリングの速度を高めるためにはプラズマイオンの密度を高めなければならないが、2 極スパッター法では陰極放電によっているため、放電インピーダンスが高く放電プラズマの密度をあまり高めることができない。それに対して 3 極スパッター法では熱陰極から放射される熱電子が放電インピーダンスを著しく減少させる。そのため、2 極スパッター法に較べてはるかに高い密度のプラズマイオンを作り生成速度を高めることができる。さらに、本実験に用いた 3 極スパッター装置においては、アノードとフィラメントの間に円筒状の静電シールドを設けて放電をその内部に閉じ込め、プラズマの密度をいっそう高めている。実際、3 極スパッター法における膜の生成速度は 2 極スパッター法のそれに較べてはるかに大きいものになっている⁽¹¹⁾。

ターゲット材料は銀ろう、もしくは銅めっきの後半田によって水冷されたターゲット支持棒の先に付けられる。下地には厚さ 30 μm のタンタルテープを用い、これは Fig. 1 に示す 2 つのリール間に張られている。このテープはモーターを駆動してリールに巻き取ることにより移動させることができる。下地温度はこのテープに直接電流を流してジュール加熱することおよびアノードとフィラメントの間の放電電流を変えることによって制御される。下地温度は下地テープに直接アルメル・クロメル熱電対を接触させて測定し、あらかじめ通電加熱電流ならびに放電電流との対応関係を明らかにした。下地温度の設定は通電加熱電流および放電電流を一定の値に設定することにより行なったが、その精度は約 $\pm 25^\circ\text{C}$ であった。

2. 試料作製および測定方法

ターゲットとしては重さ約 40 g のアーク溶解した Nb-Zr 合金を用い、ターゲット電圧直流 -2 kV、雰囲気

圧力 1.2 Pa でスパッタリングし、下地温度を変えたタンタルテープ面上に蒸着することによって薄膜試料を作製した。ただし、合金膜の相変化に対するスパッター条件の影響を研究する際は、上記の値よりターゲット電圧を低く、雰囲気圧力を高く変えてそれらの影響を調べた。雰囲気としては、純度 99.999% の純アルゴンガスおよびアルゴンにそれぞれ 0.01, 0.05 および 0.2 mol% の酸素を添加した混合ガスを用いた。スパッター開始前の到達真空度はチャンパー内で約 1×10^{-4} Pa で、スパッタリングは少量の雰囲気ガスを流した状態で行なった。また、通常下地テープを 2~5 mm/min の速度で送りながら 10 μ m 前後の厚さの試料膜を下地に蒸着した。

走査型電子顕微鏡 (SEM) を用い蒸着膜の断面および表面の組織を観察した。断面の観察に用いた試料は軽くバフ研磨した後少量のフッ酸を含む希硝酸で腐食し、一方、表面の観察に用いた試料は腐食せずに蒸着したままの状態を観察した。次に、X 線マイクロアナライザー (XMA) により、蒸着膜の断面の線分析を行なった。試料は軽くバフ研磨した後薄くカーボン被膜を蒸着した。用いた装置は島津製の EMXS M 型で、NbL α および ZrL α 線を用いて分析した。蒸着膜の組成分析はターゲット母材を含む Nb-Zr 合金の 5 種類の組成の標準試料と蒸着膜の XMA 分析結果を比較することにより行なった。また、CuK α 線を用い、X 線回折法により蒸着膜の相変化を調べたが、試料としては種々の温度に加熱したタンタル下地の上に蒸着したままのものを用いた。

超電導特性の測定の際には、試料の両端 5 mm の部分にロジウムメッキし、その上に半田付けを行なって試料を試料ホルダーにとりつけた。T $_c$ は 4 端子抵抗法により測定し、温度可変デューワー内で試料温度を徐々に上昇させ、試料の抵抗が正常状態の値の 2 分の 1 になる温度をその試料の T $_c$ とした⁽⁷⁾。試料温度は気体温度計で校正したゲルマニウムの抵抗変化により測定した。T $_c$ も 4.2 K、垂直磁界中で 4 端子抵抗法により測定した。

III. 実験結果とその検討

1. 膜の生成速度と組織

Fig. 2 にターゲットとして Nb-50 at% Zr 合金を用い純アルゴン雰囲気中でスパッタリングを行なった時のターゲット電流と膜の生成速度との関係を示す。膜の生成速度はターゲット電流に比例して増加することがわかる。生成速度はターゲット電流 0.2 A の時 330 nm/min に達する。これは通常の 2 極高周波スパッター装置および 2 極直流スパッター装置の持つ Nb に対する最大生成速度それぞれ約 100 nm/min, 20 nm/min に較べて数倍ないし 1 桁高いものになっている⁽¹²⁾⁽¹³⁾。

Fig. 3 に X 線マイクロアナライザーによる膜断面の線分析結果を示す。この薄膜試料はターゲットとして用いた Nb-50 at% Zr 合金を下地温度 700°C、純アルゴン雰囲気

Fig. 2 Deposition rate versus target current for the Nb-50 at% Zr alloy film.

Fig. 3 An XMA line-scanning chart taken on the cross-section of the Nb-50 at% Zr alloy film.

中でタンタルテープ面上に蒸着したものである。この図では中央部が厚さ約 25 μ m の生成膜であり、その左側は下地タンタル、右側はニオブの標準試料である。この図から膜組成の均一性は良好であることがわかる。また、膜の線分析結果をターゲット母材の XMA 線分析結果と比較したところ、両者の組成のずれは 1% 以下でほとんど識別できないことがわかった。これらのことは特に化合物材料を作製する時、目的の化学量論比に近い組成の化合物を作製するために有利なことと考えられる。

Photo. 1 に走査型電子顕微鏡による生成膜の表面および断面の写真を示す。試料は Nb-50 at% Zr 合金を下地温度 500, 700 および 900°C で純アルゴン雰囲気中でスパッターして作製したものである。この写真より、結晶粒は膜の生成方向に柱状に伸び、また、粒径は下地温度と共に増大していることがわかる。膜の柱状組織は Nb-25 at% Zr 合金を下地温度 700°C でスパッターして得た膜の断面写真にさらによく現われており、それを Photo. 2 に示す。

Photo.1 Scanning electron micrographs of Nb-50 at% Zr alloy films deposited at various substrate temperatures in pure argon atmosphere. (a) and (b) : at 900°C, (c) and (d) : at 700°C, (e) and (f) : at 500°C. (a), (c) and (e) : cross section, lower side is the tantalum substrate. (b), (d) and (f) : surface.

Photo.2 A scanning electron micrograph taken on the cross-section of the Nb-25 at% Zr alloy film deposited at 700°C in pure argon atmosphere.

結晶粒径に影響を与える要素としては、結晶粒の成長速度が下地温度の上昇と共に増大することのほか、次節で述

べるように下地温度が 500 および 700°C では Nb-50 at% Zr 合金が相分離するために結晶粒が微細化されることが考えられる。すなわち、下地温度 500 および 700°C で生成した Nb-50 at% Zr 合金膜の柱状結晶粒の直径はそれぞれ約 0.2 μm, 0.4 μm で下地温度 900°C での生成膜の結晶粒径約 8 μm と比較して桁違いに小さい。また、Nb-50 at% Zr および Nb-75 at% Zr 合金を同じ下地温度 700°C でスパッターして得た膜の柱状結晶粒の直径を比較すると、前者が約 0.4 μm であるのに対し後者は約 3 μm になる。平衡状態図では Nb-75 at% Zr 合金は 700°C において相分離を起こさないのもので、このような結晶粒径の違いには相分離の有無が影響しているものと思われる。

なお、下地温度が 500 いし 700°C の場合、下地に近い部分の膜組織は、結晶粒径が小さく、形状が等方的になる傾向がある。膜厚が 2~3 μm 以下の場

合、膜はほとんどこのような細かい組織から成るが、その超電導特性は柱状組織を持つ厚い試料に較べてかなり劣り、遷移幅が広くなる。これは下地との接触面付近では膜の結晶構造が乱れていることに原因するのではないかと考えられる。

2. X 線組織

Fig.4(a)~(d)に下地温度、雰囲気圧力およびターゲット電圧を変えて作製した Nb-50 at% Zr 合金膜の X 線回折組織を示す。Fig.4(a)に示した下地温度 700°C で蒸着した試料では体心立方格子相(β)のほかになぜか Nb 側体心立方格子相(β_{Nb})の回折線が現われ、また Fig.4(b)に示した下地温度 560°C で蒸着した試料では β 相のほか β_{Nb} 相と Zr 側稠密六方格子相(α_{Zr})が現われ、それぞれ 2 相分離と共析分離が起こり始めていることがわかる。さらに、Fig.4(c), (d)に示した雰囲気圧力が高く、ターゲット電圧が低い条件で生成した薄膜試料では、2 相分離ある

Fig.4 X-ray diffraction patterns of the Nb-50 at% Zr alloy films deposited in various sputtering conditions (substrate temperature, argon pressure and target voltage).

いは共析分離がより明瞭に現われている。なお、雰囲気圧力、ターゲット電圧のいずれか一方のみを変えた場合にも、前記の膜の相変化を進行させる影響がみられる。このような雰囲気圧力とターゲット電圧の相変化に対する影響は、主としてスパッターされてターゲットより飛来する原子の運動エネルギーの大きさによると考えられる。

雰囲気圧力が低く、ターゲット電圧(絶対値)が高い場合には、ターゲットから飛び出た Nb や Zr 原子は高い運動エネルギーを持ったまま薄膜の表面に付着する。いま、雰囲気圧力 1.3 Pa、ターゲット電圧 -2 kV、ターゲット-下地間距離 4.5 cm のスパッター条件ではどの程度のエネルギーの粒子が膜に付着するかを試算してみる。Nb 原子と Zr 原子とは原子量や原子半径が同じくらいなので、以下 Zr 原子についてのみ述べる。Zr および Ar の原子半径としてそれぞれ 0.160, 0.191 nm をとると、アルゴン雰囲気中での Zr 原子の平均自由行程は $l_{Zr} \sim 0.52$ cm であり、Zr 原子がターゲットから膜表面へ飛ぶ間に平均約 8.6 回 Ar 分子と衝突する。この衝突を完全弾性衝突とみなすと、Zr 原子のエネルギーは Ar 分子との 1 回の衝突でもとのエネルギーの約 0.58 倍に減衰する。したがって Zr 原子がターゲットを飛び出してから膜表面に着くまでに運動エネルギーは平均約 0.0091 倍になる。文献(14)によれば、1.2 keV の Kr^+ イオンに弾かれて飛び出す Zr 原子の平均エネルギーは約 19 eV である。この値を文献(15)の計算式により、1.2 keV の Ar^+ イオンによって Zr ターゲットから放出される Zr 原子のエネルギーに換算す

ると約 16 eV になる。文献(15)によれば、1 個の正イオンに弾かれてターゲットより放出される原子の数は入射イオンのエネルギー E_I にほぼ比例するが放出される原子のエネルギー E_S は E_I にあまり依存しないので、ここでは Zr 原子の E_S を平均 16 eV とする。すると、膜に付着する時点での Zr 原子の平均運動エネルギーは約 0.15 eV、温度に換算して約 1400°C になる。このような原子の高い運動エネルギーによって膜表面の温度は下地温度に較べて高められ、膜の表面付近で高温相(β 相)が生成されると考えられる。

一方、雰囲気圧力を高くし、ターゲット電圧を低くした場合には、Nb や Zr 原子がターゲットより放出される数が少なくなり、しかもその E_S は膜に付着するまでに雰囲気ガス分子との数多くの衝突により著しく減衰されるので膜表面は加熱されにくくなる。雰囲気圧力 5.3 Pa、ターゲット電圧 -1.2 kV の場合は、上と同様な計算により、ターゲットから膜表面に到着するまでに Zr 原子は平均 34 回 Ar 分子と衝突し、その運動エネルギーは全く無視しうる大きさ(約 0.0011 K)にまで減衰する。但し、これは Ar 分子が静止した状態すなわち 0 K のガスであったと仮定した時の計算結果である。実際には Zr 原子は雰囲気ガスと熱平衡を保ちながら拡散して膜表面に付着すると考えられるが、その E_S により膜が加熱されることはないであろう。なお、スパッタリング中のアルゴン雰囲気の温度は放電電流に依存し、熱電対により直接測定した結果では 500 ないし 700°C の範囲内にある。以上の理由で雰囲気圧力を高めターゲット電圧を下げると、膜の表面付近でも下地温度に近い温度での平衡状態相が生成され、相分離が明瞭に現われるものと考えられる。

Gavaler ら⁽¹⁾および Testardi ら⁽²⁾は、A-15 型化合物の Nb_3Ge をスパッター法により生成させる場合、雰囲気圧力を高め、ターゲット電圧を低くすることが、高い T_c の A-15 型化合物を生成させる上で必要であると述べている。その理由として Testardi ら⁽²⁾は、ターゲットから飛来する高エネルギー粒子によって A-15 相の規則度が低下するためと述べている。スパッター法では一般に、雰囲気圧力を高め、ターゲット電圧を低くすることにより平衡状態に近い組織が得られるものと考えられる。

3. 膜の T_c および $H-J_c$ 特性

Fig.5 に純アルゴン雰囲気中で生成された Nb-50 at% Zr 合金薄膜の T_c と下地温度との関係を示す。 T_c は下地温度に依存し、下地温度が 500, 700 および 900°C の時それぞれ 10.1, 10.4 および 9.6 K の値をとり、下地温度が 700 ないし 750°C で最大値をとる。

このような変化は Nb-50 at% Zr 合金が相分離を起こすためと考えられる。Fig.6(a), (b) に Nb-Zr 合金系の組成による T_c の変化と状態図の一部を示す^{(16)~(18)}。Fig.6 の(a)と(b)を比較すると 2 相分離や共析分離によって T_c が変化する理由が説明できる。例えば、スパッタリ

Fig.5 Transition temperature versus substrate temperature for the Nb-50 at% Zr alloy film.

Fig.6 (a) T_c -dependence on the composition of β phase⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾.
(b) A part of the equilibrium Nb-Zr alloy phase diagram⁽¹⁸⁾.

ングにより下地温度 700°C で生成された Nb-50 at% Zr 合金膜が平衡状態図に従って相分離を起こすと、同図に点線で示したように T_c が約 10.5 K の β_{Nb} 相と約 7.5 K の β_{Zr} 相ができる。一般に、 T_c の異なる 2 つの相を含む試料を抵抗法により測定すると高い方の T_c のみが観測される。前述の測定結果、10.4 K はほぼ 2 相分離後の β_{Nb} 相の T_c に一致している。一方、下地温度が 900°C の場合は高温の β 相が常温までもち来たされ、約 9.6 K の T_c となる。このようにして、各下地温度での生成膜の T_c を状態図と対応させて理解することができる。なお、 T_c には X 線回折図形より敏感に相変化の影響が現われることが知られている⁽⁷⁾。

Fig.7 (a), (b) に Nb-50 at% Zr 合金および Nb-25 at% Zr 合金を純アルゴン雰囲気中で下地温度を変えてスパッタリングした時の生成膜の H - J_c 特性を示す。実線および点線は、それぞれ磁界を下地テープに垂直、平行に加えた

Fig.7 Critical current density measured at 4.2 K versus magnetic field for (a) Nb-50 at% Zr alloy films and (b) Nb-25 at% Zr alloy films. Films were deposited at quoted substrate temperatures in pure argon atmosphere. The magnetic field was applied parallel ($H//$) and perpendicular ($H\perp$) to the film surface.

場合の H - J_c 曲線である。この図より、下地温度が上昇してゆくに連れて J_c が低下すること、および下地温度が 500 および 700°C の場合、磁界を膜面に垂直(結晶粒の柱軸方向に平行)に加えた場合の J_c は磁界を膜面に平行に加えた場合の J_c より高いことがわかる。すなわち、 J_c は印加磁界の方向によって異方性を示す。この J_c の異方性は Nb-25 at% Zr 膜の方が Nb-50 at% Zr 膜より顕著にみられる。但し、下地温度が 900°C の場合は逆に磁界を膜面に平行に加えた方が J_c がやや大きくなる。

これらの事実は、生成膜の結晶粒の大きさや形状と J_c との間に相関関係があることを示唆している。Fig.8 に Nb-50 at% Zr 合金および Nb-25 at% Zr 合金を純アルゴン雰囲気中で下地温度を変えてスパッタリングした時の

Fig.8 Critical current density measured at 4.2 K and 3 T versus reciprocal of the grain size d_G^{-1} for Nb-Zr alloy films deposited in pure argon atmosphere.

生成膜の 3.0 T の磁界中での J_c と平均粒径 d_G の逆数との関係をまとめて示した。 d_G としては、磁界を膜面に垂直および平行に印加した場合、それぞれ柱状結晶粒の直径および長さをその値とした。 Fig. 8 の結果では J_c は d_G に対しほぼ逆比例の関係にある。

第 2 種超電導体の J_c は侵入した磁束線の動きを止めるピン止め力に依存し、そのピン止め点としては転位網、結晶粒界および析出物などがあげられている。例えば V_3Ga テープについては、透過電顕⁽¹⁹⁾あるいは走査型電顕⁽²⁰⁾による結果から、結晶粒界が主要な磁束線のピン止め点であると報告されている。純アルゴン雰囲気中でスパッターして得られた Nb-50 at% Zr 合金膜においても、 J_c と d_G^{-1} との相関関係から、ピン止め中心はおそらく結晶粒界であろう。なお、下地温度が 900°C の場合は、結晶粒の形状異方性がない上、膜表面によるピン止めが利くため、磁界を膜面に平行に加えた方が J_c がやや大きくなるものと考えられる。

今回の高速スパッター法により作製した Nb-50 at% Zr 合金膜で得られた最高の J_c は、Fig. 7 に示したように、テープ面に垂直な 3.0 T の磁界中で 3.0×10^8 A/m² である。これは、文献(6)に報告されている線引き加工と熱処理で作製された Nb-50 at% Zr 合金線の J_c 値とほぼ同程度である。

4. Nb-50 at% Zr 合金膜の組織および超電導特性に及ぼす酸素の影響

Photo. 3 に酸素濃度が 0.05 mol% と 0.2 mol% の混合ガス雰囲気中 700°C で生成された Nb-50 at% Zr 合金膜の表面および断面の写真を示す。Photo. 1 の純アルゴン雰囲気中 700°C で生成した膜の組織と比較して、生成膜の d_G は雰囲気中の酸素濃度が増加すると減少し、また結晶粒の形状も等方的になることがわかる。

Fig. 9 に Nb-50 at% Zr 合金薄膜の T_c とアルゴン雰囲気に添加された酸素濃度との関係を示す。この図より、 T_c

Fig. 9 Effects of oxygen concentration in the argon atmosphere on the transition temperature for Nb-50 at% Zr alloy films deposited at quoted substrate temperatures.

Photo. 3 Scanning electron micrographs of Nb-50 at% Zr alloy films deposited at 700°C in the argon atmosphere containing a small amount of oxygen. (a) and (b) : 0.05 mol% O₂, (c) and (d) : 0.2 mol% O₂. (a) and (c) : cross section. (b) and (d) : surface.

はアルゴンガス中の酸素濃度が 0.05 mol% に達するまではほとんど変化しないが、酸素濃度がそれ以上になると徐々に低下することがわかる。酸素の固溶による T_c の低下は価電子数の変化、歪による体積変化、フェルミ面での電子状態密度の減少などに起因するものと思われる⁽⁹⁾⁽²¹⁾。

Fig. 10 に 500, 700 および 900°C の下地温度で生成された Nb-50 at% Zr 合金薄膜の J_c 及び d_G^{-1} とアルゴン雰囲気中の酸素濃度との関係を示す。この図より、 J_c および d_G^{-1} は雰囲気中の酸素濃度が増すにつれて共に少し増加することがわかる。酸素濃度 0.05 mol% の雰囲気中での生成膜の J_c と純アルゴン雰囲気中での生成膜の J_c との比は、下地温度 500, 700 および 900°C においてそれぞれ 1.25, 1.15 および 1.5 である。雰囲気中の酸素濃度が 0.05 mol% 以上のところでは d_G^{-1} がそれまでよりもやや急に増加するのに対し、 J_c はそれ以上増加しなくなる。これは膜の T_c が低下することが原因と考えられる。

酸素の添加量が増すにつれて結晶粒が微細化する理由の 1 つには、不純物として固溶した酸素が結晶粒界の動きを妨げるために結晶成長が押えられることが考えられる。また、Betterton⁽⁴⁾ は、Nb-25 at% Zr 合金に添加された酸素は 2 相分離反応および共析分離反応に著しい促進効果を持つと述べている。この効果も 500 および 700°C で生成された試料の結晶粒の微細化に影響を与えるであろう。

Fig. 10 Effects of oxygen concentration in the argon atmosphere on the critical current density and the reciprocal of grain size d_G^{-1} for Nb-50 at% Zr alloy films deposited at quoted substrate temperatures. J_c was measured in parallel magnetic field ($H \parallel$).

IV. 結 論

高速スパッター法により Nb-Zr 合金薄膜を作製し、その超電導特性と組織を研究した。得られた主な結果は次の通りである。

(1) 高速スパッターにより 330 nm/min の大きい合金膜生成速度が得られた。また、XMA 線分析の結果から、生成膜の組成とターゲット母材の組成のずれはほとんどなく、膜組成の均一性も良好であった。

(2) SEM 観察によると、純アルゴン雰囲気中での生成膜の結晶粒は膜の生成方向へ柱状に伸び、その粒径は下地温度と共に増大する。

(3) X 線回折によると、純アルゴン雰囲気中、下地温度 700 および 560°C で蒸着した Nb-Zr 合金膜ではそれぞれわずかに 2 相分離および共析分離が起こるが、スパッタリングの雰囲気圧力を高め、ターゲット電圧を低くするとこれらの相分離が明瞭となり、平衡状態に近い膜組織が得られる。

(4) 純アルゴン雰囲気中で生成された Nb-Zr 合金膜の T_c は下地温度により変化し、その変化は相分離による T_c の変化に対応することがわかった。 J_c は下地温度が上昇すると低下し、また、印加磁界の膜面に対する方向によって異方性を示す。 J_c が結晶粒径に密接に依存することから Nb-Zr 合金膜のピン止め中心はおそらく結晶粒界であろうと推論される。

(5) アルゴン雰囲気中に少量の酸素を添加して Nb-50 at% Zr 合金をスパッターした場合、その J_c および d_G^{-1} は酸素濃度が 0.05 mol% に達するまでは共にやや増加し、それ以上の酸素添加では d_G^{-1} は増加するが T_c および J_c は共に低下する。

文 献

- (1) J.R. Gavaler : Appl. Phys. Lett., **23** (1973), 480.
- (2) L. R. Testardi, J. H. Wernick and W. A. Royer : Solid State Communications, **15** (1974), 1.
- (3) T.G. Berlincourt, P.R. Hake and D.H. Leslie : Phys. Rev. Letters, **6** (1961), 671.
- (4) J.O. Betterton, G.D. Kneip, D.S. Easton and J. D. Scarbrough : Superconductors, J. Wiley, (1962), 61.
- (5) M.S. Walker, R. Stickler and F.E. Werner : Z. Metallk., **54** (1963), 331.
- (6) 信木 稔, 太刀川恭治 : 日本金属学会誌, **34** (1970) 88.
- (7) 太刀川恭治, 岡井 敏 : 金属材料技術研究所研究報告, **7** (1964), 17.
- (8) 井上 廉, 太刀川恭治 : 日本金属学会誌, **34** (1970) 202.
- (9) J.D. Livingston and H.W. Schadler : Progress in Material Science, **12** (1964), Pergamon.
- (10) 北田正弘, 土井俊雄 : 日本金属学会誌, **34** (1970), 11.
- (11) J. W. Patten, E. D. McClanahan and J. W. Johnston : J. Appl. Phys., **42** (1971), 4371.
- (12) E. I. Allensandrin, V. Sadagopan and R. B. Laibowitz : J. Vac. Sci. Tech., **8** (1971), 188.
- (13) D. Gerstenberg and P. M. Hall : J. Electrochem. Soc., **111** (1964), 936.

- (14) R.V.Stuart, G. K. Wehner and G. S. Anderson : J. Appl. Phys., **40**(1969), 803.
 (15) C. H. Weijsenfeld : Philips Research Reports Suppl., No.2, (1967).
 (16) J.K.Hulm and R.D.Blaugher : Phys. Rev., **123** (1961), 1569.
 (17) I. Dietrich, R. Weyl and U. Zwickler : Z. Metallk., **53**(1962), 721.
 (18) B. A. Rogers and D. F. Atkins : J. Metals, (1955), 1034.
 (19) E. Nembach and K. Tachikawa : J. Less-Common Metals, **19**(1969), 359.
 (20) Y. Tanaka and K. Tachikawa : J. Less-Common Metals, **37**(1974), 177.
 (21) W.L. McMillan : Phys. Rev., **167**(1968), 331.

純金属型の高温変形における加工硬化と回復*

桜 井 茂 雄** 阿 部 勝 憲***
 吉 永 日出男**** 諸 住 正太郎****

Shigeo Sakurai, Katunori Abe, Hideo Yoshinaga and Shotaro Morozumi : Strain Hardening and Recovery in High-Temperature Deformation by Pure-Metal Mode.

By a new method using the stress relaxation test, the coefficient of strain hardening without recovery (h) and the rate of recovery without strain hardening (r) are estimated in high-temperature deformation of *fcc* aluminum and *bcc* iron, where the internal stress is confirmed to be nearly 100% of the flow stress. Both h and r are dependent on applied stress σ and temperature T in a steady-state deformation, and are represented by $h=h_0(\sigma/E)^m \exp(-Q_h/RT)$ and $r=r_0(\sigma/E)^l \exp(-Q_r/RT)$, where h_0 and r_0 are constants, E is Young's modulus and $m=-0.88(-1.5)$, $l=4.3(3.2)$, $Q_h=-22(-76)$ kJ/mol, $Q_r=88(132)$ kJ/mol for aluminum(iron). During a transient state of tensile deformation in the constant strain-rate test, h and r are nearly independent of strain. The activation energy for recovery (Q_r) is found to be appreciably smaller than that of self-diffusion, and then possible roles of pipe-diffusion and strain-enhanced diffusion in dynamic recovery are discussed.

(Received November 28, 1977)

I. 緒 言

最近の研究により純金属の高温変形においては多くの場合、変形応力に占める摩擦応力の寄与は無視できることが明らかにされてきた⁽¹⁾⁽²⁾。したがって、純金属の高温変形機構は回復律速であるといえる。また、短時間引張試験などにおいて摩擦応力の寄与によって高い強度が得られたとしても、クリープなどのようなひずみ速度の極めて小さい変形条件では摩擦応力の寄与が減少することが知られている⁽³⁾。したがって、純金属に限らず実用的な耐クリープ性の問題では回復律速の変形が重要になると考えられる。

さて、変形応力において摩擦応力の寄与が内部応力のそれに比べて無視し得る回復律速の変形では、応力変化は Orowan の式

$$d\sigma = h d\epsilon - r dt \quad (1)$$

で表わされる⁽²⁾。ここで、 σ, ϵ および t はそれぞれ応力、ひずみおよび時間であり、 $h \equiv (\partial\sigma/\partial\epsilon)_t$ は回復を含まない純粋な加工硬化率を、 $r \equiv -(\partial\sigma/\partial t)_\epsilon$ は加工硬化を含まない純粋な回復速度を意味する。式(1)を定常変形状態にあてはめると、そのときのひずみ速度 $\dot{\epsilon}_s$ は

$$\dot{\epsilon}_s = r/h \quad (2)$$

となる(添字 s は定常変形状態を示す)。式(2)は Cottrell と Aytakin⁽⁴⁾をはじめ、Wilshire ら⁽⁵⁾および McLean ら⁽⁶⁾によって実験的に確かめられている。彼らによると、回復速度 r の大きな応力および温度依存性からクリープ速度の応力および温度依存性が説明される。しかしながら、加工硬化率 h および回復速度 r の測定方法については、精度の高い測定に実験的に困難な点があり、測定方法自身に

** 東北大学大学院，現在：株式会社日立製作所(Graduate School, Tohoku University, Sendai. Present address: Hitachi Ltd., Ibaraki)

*** 東北大学金属材料研究所(The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai)

**** 東北大学金属材料研究所，現在：九州大学工学部(The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai. Present address: Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka)

* 1976 年 10 月日本金属学会仙台大会に発表