イオンビームアシスト蒸着法による パイロクロア型酸化物バッファ層を用いた Y-123系厚膜超電導線材の開発

飯島 康裕¹ 柿本 一臣¹ 斉藤 隆¹ 加藤 丈晴² 平山 司²

¹株式会社フジクラ材料技術研究所

²財団法人ファインセラミックスセンター試験研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 66, No. 5 (2002), pp. 528-536

© 2002 The Japan Institute of Metals

Development of Ion-Beam-Assisted-Deposition Method Using Pyrochlore Type Oxide Buffer Layers for Y-123 Coated Conductors

Yasuhiro Iijima¹, Kazuomi Kakimoto¹, Takashi Saitoh¹, Takeharu Katoh² and Tsukasa Hirayama²

¹Material Technology Laboratory, Fujikura Ltd., Tokyo 135-8512

²Japan Fine Ceramics Center (JFCC), Nogoya 456-8587

In recent years, worldwide research efforts have been made to develop Y-123 coated conductors. Ion-Beam-Assisted Deposition (IBAD) is the method that presents quite reliable superconducting properties, by using highly aligned buffer layers on non-textured substrate tapes. In this work biaxially aligned growth was studied for $\text{ZrO}_2\text{-RE}_2\text{O}_3$ oxide films on polycrystalline Ni-based alloy substrates. Several pyrochlore type oxides ($\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) were found to have sharp textures and RE element was optimized to be Gd, or Eu. The origin of texture enhancement was discussed based on the variation of radiation damage come from lattice bonding energies including the stability of ordered structure for pyrochlore. The time constant of texture evolution for $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ was about half compared to YSZ. The growth structures were observed by transmission electron microscope (TEM), which have columnar-like colony of small size crystallites nearly equal to YSZ. Continuous depositions were performed on 10-mm width Ni-alloy tapes by a large-area reel-to-reel IBAD system with the production speed of 1.0 m/h. A uniform $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ film of 60-m length was obtained with the in-plane mosaic spread ($\Delta\phi$) of 16-18 degrees. Y-123 films were deposited by Pulsed Laser Deposition (PLD) with tape speed of 1.0 m/h. I_c of 50.0 A and J_c of 4.2×10^9 A/m² were obtained at the length of 9.6 m, with $\Delta\phi$ for the Y-123 film were 9-12 degrees. I_c of 150.0 A and J_c of 1.0×10^{10} A/m² were obtained on a shorter sample at the length of 8 cm.

(Received December 17, 2001; Accepted March 26, 2002)

Keywords: yttrium-barium-copper-oxide ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$), coated conductors, biaxially textured structure, ion-beam-assisted deposition (IBAD), yttria-stabilized-zirconia (YSZ), gadolinium-zirconium-oxide ($\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$), fluoride, pyrochlore, lattice energy, pulsed-laser-deposition (PLD)

1. 緒 言

近年, Y-123 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$) に代表される RE-123 系酸化物材料を厚膜テープ線材とする試みが, 日米欧で精力的に行われている^{1,2)}. 銅酸化物系超電導材料は, その特有の2次元構造に起因して磁束線の剛性が失われやすく, 高温域では低磁場で損失を生じる傾向があるが, 本材料系はこの問題が最も少ないことから各種の魅力ある超電導応用へ適用し得る高 J_c 線材を開発できると期待されている³⁾. その反面, RE-123 系は結晶粒界における弱結合を他に比べて生じ易く⁴⁾, その解決のため“2軸配向構造”(すべての結晶軸が一様に揃った構造)を構成することが要請され, 特有の挑戦的技術課題となっている.

Fig. 1 に示すように, IBAD (Ion-Beam-Assisted Deposition) 法は, 低エネルギーのイオンビーム照射を伴う気相成

Fig. 1 Schematic drawing for biaxially aligned Y-123 coated conductor formed by IBAD approach.

Fig. 2 Schematic diagrams for the layered structures of Y-123 coated conductors formed with; (a) YSZ buffer layer by IBAD, and (b) MgO buffer layer by IBAD, respectively. For the case of (a), peculiar columnar-like colonies with diameter of 100–300 nm are observed in YSZ films.

長によって、フレキシブルな無配向の合金テープ上にダイレクトに安定化ジルコニア (YSZ ($\text{ZrO}_2 : \text{Y}_2\text{O}_3 = 92 : 8$)) の 2 軸配向中間層を形成して配向基体を構成する方法である。イオンビームの照射を受けながら薄膜が成長するとき、入射角を傾けると面内の結晶軸に秩序が現れる現象があるが⁵⁾、YSZ の場合はイオンアシスト時に良好な $\langle 100 \rangle$ 垂直配向組織が得られるため、4 対称軸となる $\langle 111 \rangle$ 軸の一つをイオン照射方向に固定することで全軸配向膜となることが、Y-123 系線材の初期の開発過程で発見された^{6,7)}。本法は、基材金属とのエピタキシー関係に頼らずに低温で緻密かつ平滑性の高い中間層が安定して得られるため、基板・中間層に起因する欠陥が入りにくいほか、独特の小結晶粒の組織が Y-123 層の弱結合障壁を低減させていると考えられている⁸⁾。これまでに複数の機関により $1.0 \times 10^{10} \text{ A/m}^2$ (77 K, 0 T) 級の J_c 特性が 1 m 長程度の長さにおいて報告されており^{9–11)}、安定した高特性が得られることが確認されている。

YSZ は、格子定数が比較的近い等の理由で Y-123 薄膜用基板として馴染み深い材料であり、IBAD 用中間層材料として早期に見出されたが、工学的見地からは成長速度をより早くすることが求められている。高速合成が可能な中間層材料としては、MgO を用いる方法が見出されており¹²⁾、数 10 nm 以下のごく薄い厚さで鋭く 2 軸配向させることが可能なため、実用的な速度が期待されている。しかしながら、YSZ に比べて格段に平滑性が高い基板を必要とするほか、Fig. 2 に示すようにアモルファスの下地層や複数のキャップ層を蒸着する必要があるなどプロセスが煩雑となるのが難点である¹³⁾。今後は高速合成と安定高特性が両立し得るプロセスの開発が求められているが、成長機構に未知の面が多く有効な指針は見出されていない。

一方、YSZ のような螢石構造型酸化物は多数の派生形を持っているため、組成を変えることにより格子の構造、格子結合エネルギー等を連続的に変えることが可能である。螢石構造酸化物としては既に、 CeO_2 や PrO_2 といった材料も試みられているが^{14,15)}、我々は、新しい視点として、 ZrO_2 に添加する希土類酸化物をパラメータとして IBAD による成膜を実施した。YSZ は、Fig. 3(a) に示すような螢石構造を

Fig. 3 Schematic drawings for the unit lattice of; (a) fluorite, and (b) pyrochlore structures, respectively. The geometry for the alignment axes and Ar^+ beam incident axis is shown in (a).

Table 1 Lattice properties for oxide buffer layers of fluorite and related structure.

Crystallographic structure	Fluorite	Pyrochlore	Rare earth C
Average valence number for cations	$4.0 - x/100^*$	3.5	3.0
Oxygen deficient ratio (%)	$x/4^*$	12.5	25.0
Lattice energy estimated by static electricity	Large	Middle	Low

* x: mole % ratio for doped RE_2O_3 oxides

持つ酸化物であるが、添加する希土類酸化物の種類やドーブ量を変化させることにより、Table 1 に示すように陽イオン平均価数と酸素イオン欠損量が変化し結晶構造、格子定数、格子エネルギー等を変えることができる¹⁶⁾。希土類酸化物のドーブ量を $\text{ZrO}_2 : \text{RE}_2\text{O}_3 = 2 : 1$ 付近にすると Fig. 3(b) に示すような独特のイオン配置を持ったパイロクロア型構造になり、最終的にはすべての陽イオンが 3 価の RE イオンに変わった希土類 C 型構造となる。これらは配向軸、最適条件等が似通っているため互いに比較しやすく、未知の面が多い IBAD 成長プロセスに関する材料学的知見を得ることが期待できる。本稿では、パイロクロア型構造酸化物を中心に IBAD 法による $\text{ZrO}_2 - \text{RE}_2\text{O}_3$ 系材料の薄膜成長に関する研究結果と、長時間連続運転可能な大面積蒸着装置による同中間層の長尺合成、および PLD (Pulsed-Laser-Deposition) 法による超電導層の連続気相合成を実施した結果について述べる。

2. 実験方法

2.1 配向中間層の基板静止成膜実験

基板静止状態における中間層材料の成膜検討については、小型のバッチ式 2 元イオンビームスパッタ装置を用いて実施した¹⁷⁾。Ion-Tech 製 DC フィラメント式 5 cm イオンソース 2 基を用い、ターゲットのスパッタリングと基板上の成膜アシストをそれぞれ Ar イオンビームにより行った。イオンビーム電圧はスパッタが 1000–1200 V、アシストが 150–300 V である。アシストビーム電流密度は基板ホルダー上で 1.0 A/m^2 とした。ターゲットは化学量論組成の酸化物焼結体とした。基板はハステロイ C276 の鏡面研磨基板を用

Fig. 4 Schematic drawings for reel-to-reel IBAD system using 66 cm × 6 cm RF linear type ion sources. 1 cm width substrate tape turns around the deposition stage for 5 times.

いた。ターゲットホルダーを 773 K 以下に加熱し、ホルダー上に置いたダミー基板に溶接した熱電対により基板温度を制御した。導入ガスは Ar : 8 cm³/min, O₂ : 4 cm³/min であり、成膜時の真空度は 1–2 × 10⁻² Pa である。基板ホルダーを傾け、アシストイオンビームの入射角を基板法線方向から 55° に設定した。結晶性の評価は X 線による極図形測定のほか、断面および平面 TEM 観察によって実施した。

2.2 配向中間層の長尺連続成膜実験

長尺プロセス検討では Fig. 4 に示すような大面積巻取り IBAD 装置を用いた^{10,18)}。使用したイオンソースは Ion-Tech 社製 66 cm × 6 cm 矩形誘導放電式イオンソースで、酸素雰囲気中においても数百時間の無停止連続運転が可能である¹⁹⁾。1 基をスパッタリング用とし、他の 1 基は基板アシスト用で基板の法線から 55 度の角度で入射するように固定してある。ガスは 2 基のイオンソースに Ar を導入するとともに、反応ガスとして酸素を真空槽に導入している。アシストイオンビームの均一性から成膜領域を決定し、60 cm × 8 cm の領域で中間層の成膜を行い、他はカバーを施してある。基板ホルダーには加熱機構を設け、基材テープはホルダー表面を滑りながら移動する。温度はホルダー上に固定したダミー基板の表面温度を熱電対により測定することにより決定している。この成膜領域に 1 cm 幅ハステロイテープを 5 回這わせ、実効的に 3 m 長の膜成長領域を通過させながらテープを巻き取っていく構成となっている。Table 2 に成膜実験条件を示す。

2.3 超伝導層の長尺成膜実験

Y-123 膜の成膜については銅酸化物系超伝導薄膜の成膜に最も広く利用されている紫外光パルスレーザーによる PLD 蒸着法により実施した。PLD 法は数 10 ns 程度の短パルス光を数 10 kJ/m² のエネルギー密度でターゲット表面に照射するもので、クリーンな高速蒸発が可能で、真空槽内の雰囲気に対する制約がない。そのためターゲット組成比からのずれが少なく (～1–2%)、高酸素雰囲気をとれる等の長所

Table 2 Deposition parameters for Gd₂Zr₂O₇ buffer layers by using reel-to-reel IBAD system.

Target	Sintered ceramic Gd ₂ Zr ₂ O ₇ 700 mm × 150 mm
Operating pressure, <i>P</i> /Pa	2.5–4.0 × 10 ⁻²
Ar gas flow, ρ_{Ar} /cm ³ ·min ⁻¹	40–60
O ₂ gas flow, ρ_{O_2} /cm ³ ·min ⁻¹	4–12
Sputtering Ar + beam energy, <i>E</i> _{SB} /eV	1000–1500
Assisting Ar + beam energy, <i>E</i> _{AB} /eV	200
Ar + beam incident angle from substrate normal, θ /deg.	55
Substrate temperature, <i>T</i> _s /K	423–473
Production speed, <i>V</i> _G /m·h ⁻¹	0.5–1.0

Table 3 Deposition parameters for Y-123 films and Y₂O₃ secondary buffer layers by using the reel-to-reel PLD apparatus.

Target	Sintered ceramic Y-123 #3 inch	Sintered ceramic Y ₂ O ₃ #3 inch
Operating pressure, <i>P</i> /Pa	26	2.6
O ₂ gas flow, ρ_{O_2} /cm ³ ·min ⁻¹	100	5
Pulse energy, <i>E</i> _p /mJ	150–250	150–250
Repetition rate, <i>R</i> _t /Hz	200	70
Substrate temperature, <i>T</i> _s /K	973–1023	773–823
Production speed, <i>V</i> _Y /m·h ⁻¹	1.0–4.0	4.0

があり、さらに気相法としては高速成膜が可能 (～5 μm/min) なため線材化プロセスとしても有効である²⁰⁾。

Table 3 に成膜条件を示す。使用光源は Lambda Physics 社 LPX220 で、波長 248 nm (Kr-F) のパルスレーザー光をターゲット上でエネルギー密度 10–20 kJ/m² となるよう集光した。ターゲット利用効率を上げるため、回転と並進を併用してターゲット面全体を均等に照射している^{10,21)}。基板ホルダーはテープ状試料を通過させながら数度以内の均一温度を保てるよう工夫を施している。超伝導層の成膜に先立って、界面反応低減のため 100 nm 程度の薄いイットリウム (Y₂O₃) 層を成膜している²¹⁾。超伝導層成膜後にスパッタリング法により 10 μm 程度の厚さの銀を蒸着し保護安定化層とした後、大気圧酸素中で 773 K, 2 h のポストアニールにより Y-123 層の酸素欠損補償を行った。超伝導特性の評価はすべて直流 4 端子法により実施し、臨界電流値の定義は 10⁻⁴ V/m とした。

3. 結果および考察

3.1 ZrO₂-RE₂O₃ 系酸化物材料の IBAD 成膜

3.1.1 RE₂O₃ 添加量依存性

RE = Y, Gd におけるいくつかの ZrO₂-RE₂O₃ 系酸化物材料において、(111) (または (222)) 面の X 線極点図形から評価した $\Delta\phi$ の温度依存性をまとめた結果を Fig. 5 に示す²²⁾。アシストイオンビームエネルギーは 200 eV とし、基板温度は室温から 573 K までとしている。成膜時間はすべ

Fig. 5 Temperature dependence of in-plane mosaic spread ($\Delta\phi$) for several composites of $\text{ZrO}_2\text{-RE}_2\text{O}_3$ (RE=Y, Gd). Deposition time was 6 h for all samples.

て 6 h とした。膜厚は、 $\text{ZrO}_2 : \text{Y}_2\text{O}_3(\text{Gd}_2\text{O}_3) = 92 : 8$ および $2 : 1$ のときは $0.8\text{--}1.1\ \mu\text{m}$ となり、 $\text{ZrO}_2 : \text{Gd}_2\text{O}_3 = 1 : 2$ については $1.2\text{--}1.4\ \mu\text{m}$ となった。 Y_2O_3 を 8% 添加した YSZ が、これまで IBAD 法線材で最も多く使用されたもので、最適基板温度は室温付近である。これに対し、 $\text{Y}_2\text{O}_3(\text{Gd}_2\text{O}_3)$ を 33% まで添加すると、Zr, Y(Gd) のイオン数比が $1 : 1$ となり、パイロクロア型構造となる。この時最適基板温度は 473 K 前後となり、配向性は最もよくなっている。さらに $\text{Y}_2\text{O}_3(\text{Gd}_2\text{O}_3)$ を添加していくと最適基板温度が上昇する傾向が現れる。なお $\text{Y}_2\text{O}_3(\text{Gd}_2\text{O}_3)$ 100% においてはもはや 200 eV のアシストイオンビーム照射条件では $\Delta\phi$ を定義できるほど配向せず、 Y_2O_3 についてはビームエネルギー 150 eV、基板温度 573 K の狭い条件において弱く 2 軸配向することがわかっている²³⁾。Fig. 6 に、YSZ, $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, Y_2O_3 の最適条件における X 線極点図形をそれぞれ示した。ここで Y_2O_3 については成膜時間 4 h の結果であるが、膜厚は $1.2\ \mu\text{m}$ となった。

3.1.2 RE 元素依存性

パイロクロア型構造をとる $\text{ZrO}_2 : \text{RE}_2\text{O}_3 = 2 : 1$ 組成 ($\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) において、RE 元素を変えた場合の配向性を Fig. 7 に示す。成膜条件はすべてアシストビームエネルギー 200 eV、基板温度 473 K であり、成膜時間を 4 h および 6 h とした結果膜厚は $0.7\text{--}1.3\ \mu\text{m}$ となった。図中に膜厚から算出した各 RE 元素における成膜レートを示した。成膜レートはほぼ $0.05\ \text{nm/s}$ であり、顕著な RE 元素依存性は見られなかった。ここに示すように、面内配向性は $\text{RE} = \text{Gd}, \text{Eu}$ において最もよくなる傾向を示し、イオン半径が大きい側でも小さい側でも配向性が低下する傾向となった²²⁾。Fig. 8(a), (b) に $\text{RE} = \text{Ce}, \text{La}$ における (222) 面 X 線極点図形を示す。 $\text{RE} = \text{La}$ においては、 $\Delta\phi$ を定義し得るにはいたらなかった。

また $\text{RE}_2\text{O}_3 = 100\%$ 組成の希土類 C 型酸化物において同様に IBAD 成膜における RE 元素依存性を見た結果を Table 4

Fig. 6 X-ray pole Figures for; (a) YSZ(111), (b) $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (222), (c) $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (222), and (d) Y_2O_3 (222), respectively. The deposition time was 6 h for (a)–(c), where it was 4 h for (d)²³⁾.

Fig. 7 RE elemental dependence of in-plane mosaic spread ($\Delta\phi$) for $\text{ZrO}_2\text{-RE}_2\text{O}_3$ (Zr : RE = 1 : 1). Square symbols corresponding samples that were grown for 4 h, where circles indicating ones grown for 6 h. Deposition rates for each RE elements were calculated from film thickness, shown by x.

Fig. 8 X-ray (222) pole figures for (a) $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, (b) $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. The deposition time was 4 h for both samples.

Table 4 RE elemental dependence of in-plane textures, lattice parameters, and optimized deposition conditions for rare-earth C type oxides.

Materials	Lattice constant, C/nm	Lattice energy, E/kJ·mol ⁻¹	Lattice energy density, E*/eV·m ⁻³	In-plane texture, Δφ/deg.	Optimized Ar beam energy, E _B /eV	Optimized temperature, T _s /K
Sm ₂ O ₃	1.093	13181	1.677 × 10 ³⁰	no	—	—
Gd ₂ O ₃	1.081	13330	1.753 × 10 ³⁰	no	—	—
Y ₂ O ₃	1.060	13428	1.873 × 10 ³⁰	24.5	150	573
Ho ₂ O ₃	1.061	13538	1.890 × 10 ³⁰	recognizable	150	573
Yb ₂ O ₃	1.043	13814	2.023 × 10 ³⁰	17.3	200	473

に示す．ここでは成膜時間はすべて 4 h である．膜厚は 1.2–1.4 μm であった．ここに示すように，RE = Yb においては，パイロクロアと同じ成膜条件においてある程度の配向性が得られるが，RE = Ho, Y では最適ビームエネルギーが 150 eV となって配向性は大きく低下し，最適基板温度は 573 K と高くなる．さらに RE = Gd, Sm では有意な面内秩序は確認できなかった．

3.1.3 結晶格子結合の強さと配向性向上に関する考察

IBAD 法ではイオンビーム照射によって非配向成分を蒸発させながら目的の配向組織を選択成長させていると考えられるが，このときイオンビーム照射により目的方位の結晶粒を選択する確率に加えて既成長表面上で整合成長する確率を仮定し，成長に伴って配向成分が加算されると考えると，指数関数的に配向性が向上することが Bradley *et al.* により導き出されており²⁴⁾，X 線により評価した YSZ の配向性の膜厚依存性はこれとよく一致している¹⁷⁾．このとき膜成長中に常に加わっている Ar イオン衝撃は，選択配向成長を促進すると同時に照射損傷を加えていることが考えられる．ホモエピタキシー確率の高さが配向性向上に寄与するのであれば，結晶表面の結合エネルギーが過度に小さくなると，照射損傷が入り易くなって配向成長にマイナスに働く可能性がある^{23,25)}．

Table 1 に示すように，ZrO₂-RE₂O₃ 系酸化物材料においてマクロな静電エネルギー的解釈では RE₂O₃ 添加量が多いほうが格子の結合力には不利と考えられ，照射損傷が入り易くなって配向性が低下していく可能性がある．各種の寄与を含めた正確な格子エネルギー値については熱化学的に検証することが求められるが，RE₂O₃ = 100% の希土類 C 型構造酸化物においては既に測定され Morss によって纏められている²⁶⁾．Table 4 に示したように，IBAD による有意な配向成長が見られるのは一部の比較的格子結合力の強い材料に限られ，格子エネルギー密度が小さいと照射損傷の影響が大きくなるという考え方で説明できる．各組成における最適成膜条件については，格子エネルギー密度が低くなると考えられる RE₂O₃ 添加量が多い側で高い基板温度が必要になり，また RE₂O₃ = 100% においても Ho₂O₃ より格子結合力の低い側で最適基板温度は高温側にシフトし，アシストビームエネルギーについては低い側にシフトする傾向がある．格子結合力の強さに対して基板温度の最適値が逆の方向に動くというのは，熱平衡的な加熱と非平衡なイオン衝撃の効果が単純に加算されているわけではないことを示唆しており興味深い．

組成比 ZrO₂ : RE₂O₃ = 2 : 1 のとき最良の配向を得ることについては，パイロクロア型構造独特の秩序構造が寄与していることが考えられる．螢石構造では RE をドーブしていても Zr と RE の配置はランダムである．ZrO₂ : RE₂O₃ = 2 : 1 付近ではそうした構造をとらずに自然にイオン配置の秩序性が高い構造を取る．これはこの配置が格子エネルギー的により有利であることを示唆する．さらに直接イオン照射損傷に寄与するのは (001) 面の表面結合エネルギーであり，バルクの格子結合力以上にミクロな構造因子の影響が入り易いと考えられる．ZrO₂-RE₂O₃ 系酸化物材料の相図によれば，パイロクロア型構造を安定にとる材料はイオン半径にして概ね Gd 以上の希土類元素を用いた場合である²⁷⁾．したがって，ZrO₂ : RE₂O₃ = 2 : 1 において RE イオン半径の小さい側の元素で配向性が低下することについては，Zr サイトを RE 元素がランダムに置き換える螢石構造となりやすく格子の安定度が増さないことが考えられる．

またイオン半径が大きい場合については，格子定数が大きくなるに従ってイオン中心間の距離が離れ単位体積あたりの結合エネルギーが低下していくため，単位面積あたりの表面結合エネルギーも同様に低下し，次第に照射損傷を受け易くなることが考えられる²³⁾．これは希土類 C 型における傾向と同じであるが，両者の結果と比較してみると，パイロクロア型において RE = Yb ~ Ce で Δφ が定義できたのに対し，希土類 C 型においては RE = Yb ~ Y までとなる．この傾向は，Table 1 に示したように希土類 C 型の場合陽イオン価数が小さく本質的に結合エネルギーが小さいことと一致している．ただし，La₂Zr₂O₇ の格子エネルギー密度は，La₂O₃ と ZrO₂ から単純にモル加算して求めた場合でも 2.3 × 10³⁰ eV/nm³ 程度あり Yb₂O₃ よりもかなり大きい²³⁾．すべて格子結合力だけで説明し切るのには無理があり，例えば概ね RE = Sm 以上のイオン半径の場合には，ZrO₂ : RE₂O₃ = 2 : 1 組成付近において ZrO₂, RE₂O₃ が固溶不可能となり各構造が分離した構造をとるので²⁷⁾，わずかな組成ずれに対して異相が混ざって配向成長に悪影響を与える可能性なども考えられる．

このように ZrO₂ : RE₂O₃ = 2 : 1 組成においては，パイロクロア型構造の秩序安定性と，同一イオン配置における格子エネルギー密度の大きさが RE イオン半径に対して逆の傾向を持っており，双方の効果が寄与して RE = Gd 付近で最適となったことが考えられる．

Fig. 9 Thickness dependence of in-plane mosaic spread ($\Delta\phi$) evaluated by YSZ(111) and $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (222) poles. Open triangles indicate YSZ films with growth rates (R) of 0.040 nm/s, where closed ones correspond for $R=0.068$ nm/s. Crosses indicate $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ films with $R=0.051$ nm/s. The crystalline evolution was well fitted with the exponential equation, and time constants (τ) were derived from R .

3.1.4 配向性の進展速度と膜成長構造

YSZ および $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ において、それぞれの最適基板温度にて成膜時間を変えて〈111〉(または〈222〉)ピークの $\Delta\phi$ を測定した結果を Fig. 9 に示す。YSZ については 2 つの異なる条件を用い、成膜速度 (R) を① 0.040 nm/s、② 0.068 nm/s の 2 種類とした。 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ については YSZ の①の条件と同一とし、成膜速度は 0.051 nm/s となった。前述の Bradley *et al.* による解析を利用すると、X 線により評価した $\Delta\phi(t)$ は成膜時間 t が小さすぎない範囲で以下のような指数関数式に従って進展していくことが予測される。

$$\Delta\phi(t) = A \cdot \exp(-t/\tau) + \Delta\phi(t=0)$$

ここで、 A は初期条件に依存する定数、 τ は配向に要する時定数である。成膜速度を用いて時間 t を膜厚に換算してみると、Fig. 9 に示すように膜厚依存性の結果がこの式でよく近似できるので、目的方位結晶粒の生き残り確率に加えて既成長表面上で整合成長する確率が加算される配向成分向上に寄与するというモデルがあてはまっていると考えられる。成膜速度をもとに換算した上記時定数 τ の値は、YSZ の場合 1.67 h–2.22 h であるのに対し、 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ においては 1.09 h となり、約半分の時定数で配向が進展していることがわかった。

Fig. 10 に、約 1.5 μm 成膜した試料の断面 TEM 写真を示す。コラム状の組織を示すコントラストが確認できるが、YSZ においても同様なコントラストが見られている¹⁷⁾。また選択領域電子線回折図形が示すように、成膜初期は十分配向しておらず、0.5 μm 以上ではほぼ一定の良好な配向性が確認できる。

Fig. 11 に上記試料の表層付近において高分解能の平面 TEM 観察を行った結果を示す。矢印で示すように多くの結晶欠陥が入っていることが観察され、Fig. 10 でコラム状の

Fig. 10 Cross sectional TEM image of $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{Hastelloy}$, and selected area electron diffraction patterns (SADP) at the corresponding points marked in the photo image.

Fig. 11 High resolution TEM image of a plan-view for the near-surface part of the $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ film shown in Fig. 9. Arrows indicate many crystalline defects. The diameter of crystallites is estimated to be several nm. The direction of their in-plane axes gradually varied to each other.

構造に見える部分は一つの柱状結晶ではなく、粒径数 nm オーダーの結晶子が互いに小さな傾角で接したコロニー構造であって、その界面は必ずしも明瞭でない。これは、成膜中に常時イオン衝撃が加わっていることから熱平衡的な成長構造はとれず、照射損傷の影響が常時関わっていることを示唆する。これらの構造は、YSZ で確認されたものとはほぼ一致し、 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ においても同様の膜成長構造をとっていることが確認された。このように結晶子が小傾角で接したマイクロサイズの集合体構造があると、すべての粒が互いに相関なく分布していると仮定してマクロスコピックな X 線の評価から粒界傾角を算出した場合よりも実際の隣接傾角は小さくなることが考えられ、長距離電流パスを得るために有利に働くと考えられる⁸⁾。

3.1.5 配向メカニズムと成長構造に関する考察

IBAD 法において、斜めイオンビーム照射によって特定方

位の結晶粒が選択される理由についてはまだ明確ではないが、当初よりイオンチャネリングによりエッチングレートに差が生じ、チャネリング方位の結晶粒が生き残り易くなるという考え方がある²⁴⁾。MgO については最適アシストイオンエネルギーが 500–800 eV とやや大きく、数原子層程度のチャネリング長が予測できる。実際当該エネルギーのイオン照射において MgO 単結晶のエッチングレートの異方性が最近確認され、エッチングレート差が初期成長速度の差異を生じ直接的に選択成長に繋がっている可能性が考えられている²⁸⁾。

一方 YSZ においては、最適イオンエネルギー値が 200 eV と低いため、有意なチャネリング長が得られるかどうか疑問視されている。実際単結晶を用いた実験において有意なエッチングレートの異方性は確認できていない¹⁷⁾。ただしこうした低エネルギー領域においても材料によっては単結晶のエッチングレートに異方性を生じることがあり²⁹⁾、これは表面原子の結合エネルギーが結晶面指数により違うことによって生じると推測されている³⁰⁾。これをもとにイオン入射方向を向いた面指数により照射損傷の差が生じて成長速度差が生じるとする考え方が提案されている³¹⁾、この場合鋭いビーム入射角依存性を説明するのに難点がある。

このように YSZ の選択成長において目的方位粒が選択される機構は未知の面が多いが、Bradley *et al.* の予測に近い配向進展曲線を示すことから、既成長表面における整合成長による加算効果の寄与が MgO のそれに比べより重要な役割を果たしていると考えられることはできる。実際、MgO の場合は厚膜化が必ずしも配向性向上に繋がらないのに対し、YSZ は厚膜化に伴って単調に配向性が向上し、互いの結晶粒が高次のコロニー構造を作っている様子等も観察され^{8,17)}、粒間の整合成長が配向性進展に大きく寄与している様子は推察できる。YSZ の配向進展速度が遅いことは実プロセスを目指す上での欠点ではあるが、電流パスの確保に有利な高次のコロニー構造が得られる点で魅力的であり、このタイプの成長様式を保って高速配向し得る材料プロセスを見出すことが、IBAD 法線材実用化のために有効であると考えられる。

3.2 IBAD 中間層を用いた Y-123 線材の連続合成

3.2.1 IBAD 長尺中間層の連続合成

IBAD における面内配向制御においては、鋭いイオン入射角度依存性を持つことが確認されており、ビームの直進性は Ar イオン入射角の精度に直接影響する。大型イオンソースを用いてイオンアシストを行う際は Ar イオンビームの直進性が大面积で十分得られていることが重要で、その目的でイオンソースの動作条件を最適化する必要がある¹⁸⁾。これまでにホルダー上のほぼ全域で、 $\Delta\phi = 10\text{--}15^\circ$ 程度に配向した $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 膜が確認されている³²⁾。

成膜ステージ上においてテープを 5 回這わせた状態で、生産速度 0.5–1.0 m/h にて長尺連続成膜を実施した結果を Table 5 に示す。ホルダー上における実効成膜長は 3 m であることから、膜成長時間は 3–6 h となり、基板静止状態において得られている結果と $\Delta\phi$ の数値はほぼ一致する。したがって、長尺連続成膜プロセスにおいても基板静止状態と同等

Table 5 In-plane textures for continuously grown $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ buffer layers by the reel-to-reel IBAD system.

No.	Length, L/m	In-plane texture, $\Delta\phi/\text{deg.}$	Production speed, $V_G/\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$	Effective growth time, t/h
1	10	10–11	0.5	6
2	30	12–13	0.5	6
3	15	15–16	1.0	3
4	60	16–18	1.0	3

Fig. 12 Positional distribution of in-plane mosaic spread ($\Delta\phi$) for a 60 m length $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ film coated by the reel-to-reel IBAD system at the tape speed of 1 m/h.

の結果が得られることがわかった。生産速度 1.0 m/h において長尺連続成膜を実施した結果、Fig. 12 に示すように、60 m 長にわたって $\Delta\phi = 16\text{--}18^\circ$ 程度でほぼ均一に配向した IBAD 中間層テープが作成された。

3.2.2 Y-123 膜の長尺形成と超電導特性

前項において 0.5 m/h の生産速度で形成された高配向 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 膜中間層上に、PLD 法によってテープ線速 1.0–4.0 m/h において短尺の成膜実験を行った結果、Table 6 に示すように、電圧端子間隔 8 cm 長において、膜厚 0.5–1.5 μm 、 $J_c = 1.0\text{--}1.2 \times 10^{10} \text{ A/m}^2$ 、 $I_c = 50\text{--}150 \text{ A}$ が得られた。1 m/h の生産速度で形成された $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 膜中間層上に、PLD 法によって Y-123 層を線速 1 m/h で形成した結果、Fig. 13 に示すように、9.6 m 長にわたってほぼ均一に 1.2 μm の Y-123 層が成長し、全長で $I_c = 50 \text{ A}$ 、 $J_c = 4.2 \times 10^9 \text{ A/m}^2$ が得られた。Y-123 (110) 面ピークの $\Delta\phi$ は $9\text{--}12^\circ$ であった。これまでに作製された線材の長手方向特性のばらつきは、中間層に起因するものと超電導層成膜時条件に起因するものが重畳していたが、数 10 m 級の間層が作製できるようになったことから、今後改善が進むものと期待される。

4. ま と め

似た構造の多くの派生形を持つ $\text{RE}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ 系酸化物を用いて、結晶格子エネルギーに着目して IBAD 法による薄膜成長における材料組成の影響に関する研究を実施した。その結果、 $\text{ZrO}_2 : \text{RE}_2\text{O}_3 = 2 : 1$ 組成のパイロクロア型材料

Table 6 Superconducting properties for Y-123 films contentiously formed by the reel-to-reel PLD apparatus on the $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ buffer layers.

No.	Measured length, L_M/m	Critical current, I_c/A	Critical current density, $J_c/\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$	Y-123 thickness, $t_Y/\mu\text{m}$	Y-123 in-plane texture, $\Delta\phi/\text{deg.}$	Production speed (Y-123), $V_Y/\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$	Production speed ($\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$), $V_G/\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$
a	0.08	150	1.0×10^{10}	1.5	8	1.0	0.5
b	0.08	140	1.2×10^{10}	1.2	8	1.0	0.5
c	0.08	50	1.0×10^{10}	0.5	8	4.0	0.5
d	1.0	75	6.3×10^9	1.2	9	1.0	1.0
e	9.6	50	4.2×10^9	1.2	9-12	1.0	1.0

Fig. 13 Positional distribution of I_c values measured in a 9.6 m length Y-123 film grown by PLD on a $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ film formed at the tape speed of 1 m/h. $I_c=50$ A, and $J_c=4.2\times 10^9$ A/m² was obtained in end-to-end.

($\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$)において配向性が最良となる傾向が明らかになった。パイロクロア型の秩序の高い構造が格子の安定性に寄与して照射損傷を抑制している可能性が考えられる。

RE 元素依存性については、本質的に格子エネルギーが小さい希土類 C 型材料(RE_2O_3)では RE イオン半径が小さく格子エネルギー密度の高い一部の材料のみ有意な配向性が得られた。一方 $\text{ZrO}_2:\text{RE}_2\text{O}_3=2:1$ 組成においては $\text{RE}=\text{Gd}$, Eu 付近で最もよくなる傾向が見られ、 $\text{RE}=\text{Gd}$ において YSZ に比べ配向成長速度が約 2 倍速くなることが確認された。パイロクロア型構造秩序の安定性がイオン半径の大きい側で有利なのに対し、格子エネルギー密度についてはイオン半径の小さいほうが有利で、双方の効果が寄与したことが考えられる。

透過電顕観察により成長構造を確認した結果、 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ においても従来の YSZ と同様に成長初期ではランダムになっており、小傾角で接した結晶子がコラム状にミクロンサイズの集合体を作る構造も確認され、粒同士が相互に影響を及ぼす過程で配向性が向上していることが考えられる。

上記中間層 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ を長時間無停止運転可能な大型矩形イオンソースを用いた大面積 IBA 装置で成膜した結果、1 m/h の生産速度で 60 m 長の高配向中間層が作製された。さらに PLD 法によって 1 m/h の生産速度で Y-123 層を成膜した結果、9.6 m 長試料において面内半値幅 9-12° に配向制御されていることが確認され、全長で $I_c=50$ A, $J_c=4.2\times 10^9$ A/m² の通電を確認し、8 cm 長短尺試料においては、全長で $I_c=150$ A, $J_c=1.0\times 10^{10}$ A/m² を確認した。

本稿の内容は、超電導応用基盤技術研究体として、財団法人国際超電導産業技術研究センター (ISTEC) を通じ、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) から委託を受けて実施した成果に基づいたものである。

文 献

- 1) R. A. Hawsey, D. M. Kroeger and D. K. Christin: *Advances in Superconductivity vol. 12*, The 12th International Symposium on Superconductivity, ed. T. Yamashita and K. Tanabe, (Springer, Tokyo, 2000) pp. 561-566.
- 2) Y. Iijima and K. Matsumoto: *Supercond. Sci. & Tech* **13**[1] (2000) 68-81.
- 3) T. Matsushita: *Physica C* **205** (1993) 289-293.
- 4) D. Dimos, P. Chaudhari and J. Mannhart: *Phys. Rev. B* **41** (1990) 4038.
- 5) L. S. Yu, J. M. E. Harper, J. J. Cuomo and D. A. Smith: *Appl. Phys. Lett.* **47** (1985) 932-934.
- 6) Y. Iijima, N. Tanabe, O. Kohno and Y. Ikeno: *Appl. Phys. Lett.* **60** (1992) 769-771.
- 7) Y. Iijima, K. Onabe, N. Futaki, N. Tanabe, N. Sadakata, O. Kohno and Y. Ikeno: *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **3** (1993) 1510-1515.
- 8) H. Kung, S. R. Foltyn, P. N. Arendt, J. R. Groves, T. G. Holesinger, Q. X. Jia and M. P. Maley: *The extended abstract of 2001 international workshop on superconductivity*, (ISTEC, Tokyo, 2001) pp. 241-243.
- 9) S. R. Foltyn, P. N. Arendt, C. Dowden, R. F. DePaula, J. R. Groves, J. Y. Coulter, Q. Jia, M. P. Maley and D. E. Peterson: *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **9** (1999) 1519-1524.
- 10) Y. Iijima, K. Kakimoto, M. Kimura, K. Takeda and T. Saitoh: *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **11** (2001) 2816-2821.
- 11) A. Usoskin, J. Knoke, F. Garcia-Moreno, A. Issaev, J. Dzick, S. Sievers and H. Freyhardt: *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **11** (2001) 3385-3388.
- 12) C. P. Wang, K. B. Do, M. R. Beasley, T. H. Geballe and R. H. Hammond: *Appl. Phys. Lett.* **71** (1997) 2955-2957.
- 13) J. R. Groves, P. N. Arendt, S. R. Foltyn, Q. X. Jia, T. G. Holesinger, H. Kung, R. F. DePaula, P. C. Dowden, E. J. Peterson, L. Stan and L. A. Emmert: *The extended abstract of 2001 international workshop on superconductivity*, (ISTEC, Tokyo, 2001) pp. 43-46.
- 14) V. Betz, B. Holzapfel, D. Raousser and L. Schultz: *Appl. Phys. Lett.* **71** (1997) 2952-2954.
- 15) X. Xiong and D. Winkler: *Physica C* **336** (2000) 70-74.
- 16) Francis S. Galasso: *Structure and Properties of Inorganic Solids*, (Pergamon, Oxford, 1970) pp. 104-136.
- 17) Y. Iijima, M. Hosaka, N. Tanabe, N. Sadakata, T. Saitoh, O. Kohno and K. Takeda: *J. Mater. Res.* **13**[11] (1998) 3106-3116.
- 18) Y. Iijima, K. Kakimoto and K. Takeda: *Physica C* **357-360** (2001) 952-958.
- 19) D. E. Siegfried and B. W. Buchholz: *Inductively Coupled RF Linear Ion Beam Source*, 19th International Vacuum Exhibition, (Ion-Tech Inc., Ft. Collins, CO, 1997) pp. 1-6.
- 20) M. Strikowski and J. H. Miller, Jr.: *Appl. Phys. Lett.* **73** (1998) 1733-1735.
- 21) Y. Iijima, M. Kimura, T. Saitoh and K. Takeda: *Physica C* **335**(1-4) (2000) 15-19.

- 22) Y. Iijima, K. Kakimoto and T. Saitoh: submitted to Physica C.
- 23) Y. Iijima, M. Kimura and T. Saitoh: *Fundamental mechanisms of low-energy ion beam induced surface growth*, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 585*, (MRS, Warrendale, PA, 2000) pp. 45–51.
- 24) R. M. Bradley, J. M. E. Harper and D. A. Smith: *J. Appl. Phys.* **60**(1986) 4160–4164.
- 25) Y. Iijima, K. Kakimoto and K. Takeda: *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **11**(2001) 3457–3460.
- 26) L. R. Morss: *Chem. Rev.* **76**(1976) 827–841.
- 27) E. M. Levin, C. R. Robbins and H. F. McMurdie: *Phase Diagrams for Ceramists*, (The American Ceramics Society, Columbus, OH, 1964) pp. 129–143.
- 28) L. Dong, L. A. Zepeda-Rutz and D. J. Srolovitz: *J. Appl. Phys.* **89**(2001) 4105–4112.
- 29) G. K. Wehner: *Phys. Rev.* **112**(1958) 1120–1129.
- 30) D. P. Jackson: *Radiat. Eff.* **18**(1973) 185–193.
- 31) K. G. Ressler, N. Sonnenberg and M. J. Cima: *J. Am. Ceram. Soc.* **80**(1997) 2637–2642.
- 32) Y. Iijima, K. Kakimoto, K. Takeda and T. Saitoh: *The extended abstract of 2001 international workshop on superconductivity*, (ISTEC, Tokyo, 2001) pp. 47–50.