

## イットリウム系超電導線材用中間層の 結晶子サイズと不均一格子歪みの評価

### Evaluation of Crystallite Size and Inhomogeneous Strain in Buffer Layers for Yttrium-based Superconducting Coated Conductors

種子田 賢宏, 吉積 正晃, 栗木 礼二, 青木 大志, 高橋 貴彦  
Takahiro Taneda, Masateru Yoshizumi, Reiji Kuriki, Daishi Aoki, Takahiko Takahashi

(公財) 国際超電導産業技術研究センター  
International Superconductivity Technology Center (ISTEC)

イットリウム系超電導線材用中間層の  $\text{CeO}_2$  の自己配向機構解明の一環として、その下地の  $\text{LaMnO}_3$  の状態を調査した。 $\text{LaMnO}_3$  の結晶子サイズと不均一格子歪みの面内の結晶主配向軸からのずれ角度依存性を放射光微小角入射 X 線回折法(GIXD)により評価した結果、面内の結晶主配向軸からのずれ角度が小さいほど、結晶子サイズは大きくなるのに対し、不均一格子歪みはあまり相関がないことが分かった。

キーワード： イットリウム系超電導線材、GIXD、自己配向

#### 背景と研究目的：

イットリウム(Y)系超電導線材はフレキシブルな金属テープの上に中間層と呼ばれる複数のセラミックスの薄膜を積層し、その上に Y 系超電導材料の薄膜(超電導層)を形成することにより作製される。最重要特性は超電導線材に電気抵抗ゼロで流せる最大電流(臨界電流)であるが、この臨界電流は超電導層面内の結晶ずれ角度が小さいほど大きくなるという性質を持つ[1, 2]。このため、下地の中間層の結晶を何らかの方法で面内配向させ、その上に超電導層の結晶をエピタキシャル成長させる製法が取られている。

本研究はこの中間層の面内配向に関するものであり、特に膜厚の増加とともに面内結晶ずれ角度が小さくなる「自己配向」と呼ばれる現象のメカニズム解明に寄与するものである[3-5]。自己配向機構の解明により超電導特性を左右する中間層の面内結晶ずれ角度を効率的に制御して作製することが可能となり、より短時間の内に所望の面内結晶ずれ角度で作製することで超電導特性の向上、超電導線材の低コスト化、および超電導電力機器の実用化・普及につながることを期待される。

(公財)国際超電導産業技術研究センターでは中間層として下から  $\text{MgO}$ 、 $\text{LaMnO}_3$ 、 $\text{CeO}_2$  の順に積層するプロセスを採用している。 $\text{MgO}$  層は基板面の法線に対し  $45^\circ$  の角度から  $\text{Ar}^+$  イオンビームを照射しながら成膜する ion beam assisted deposition (IBAD)法と呼ばれる製法により強制的に結晶を二軸配向させており、膜厚は 5 nm 程度である。その上に  $\text{CeO}_2$  と  $\text{MgO}$  の格子不整合を緩和する  $\text{LaMnO}_3$  を 10 nm 程度エピタキシャル成長させ、最後に  $\text{CeO}_2$  を 300-600 nm 程度積層する。この時、 $\text{CeO}_2$  層は膜厚が増加するとともに面内の結晶ずれ角度が小さくなる「自己配向」という現象を示す[5]。

この現象が発現するためには面内の結晶ずれ角度に依存して変化する何らかの要因が下地にあるのではないかと考えている。要因として複数の候補を考えており、その中で本研究では  $\text{MgO}$  層および  $\text{LaMnO}_3$  層の結晶子サイズ・不均一格子歪みの面内の結晶ずれ角度との相関の有無に注目した。これらの相関は IBAD プロセスに起因して生じる可能性があると考えられるものである。自己配向に直接関与するという点で、 $\text{CeO}_2$  層の直下にある下地の  $\text{LaMnO}_3$  層の状態が特に重要である。本研究では放射光微小角入射 X 線回折(grazing incidence X-ray diffraction, GIXD)によりラボ X 線では観測できない高次の回折ピークまで測定することで結晶子サイズと不均一格子歪みと分離して評価し、面内の結晶ずれ角度との相関を調査することを目的とした。

## 実験：

試料は長さ 100 mm、幅 10 mm、厚み 0.1 mm のハステロイ C-276 (主成分 Ni、添加物 Cr16%、Mo16%、Fe5%、W4%等の合金) 基板上に LaMnO<sub>3</sub> (膜厚 8 nm)/ MgO (膜厚 5 nm)/ Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (膜厚 14 nm)/ Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (膜厚 55 nm)/ ハステロイのように積層したもので、最表面が LaMnO<sub>3</sub> または MgO の試料を用いた。Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> および Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> はアモルファスであり、MgO および LaMnO<sub>3</sub> は立方晶で結晶の<100>方向が概ね基板の幅方向、長手方向、および法線方向に平行となるように配向している。MgO、LaMnO<sub>3</sub> の試料面内における<200>のバラツキは $\phi$ スキャン (面内 rocking scan) の半値全幅 $\Delta\phi$ で共に 7.4, 7.6°であった。装置は BL46XU の多軸 X 線回折装置を使用し、室温で GIXD 測定を行った。測定レイアウトを図 1 に示す。X 線エネルギーの選定に当たっては(1)なるべく多くの本数の高次の回折ピークをゴニオメーターの回転範囲に収めること、および(2)厚み 0.1 mm の試料端部に当たる X 線によるハステロイからの蛍光 X 線発生を防ぐことを狙い 17.45 keV (波長 0.7105 Å) とした。入射 X 線形状については、ビームサイズは横 0.2 mm、縦 1 mm、受光スリットは 10 mm x 10 mm、ソーラースリットは発散角 0.1°を使用し、入射角度 0.1–0.2°の範囲で、シンチレーションカウンタを面内方向に  $\theta/2\theta$  スキャンを行った。条件出しの段階において大気中で測定したところ X 線照射による試料ダメージがあったため、大気との反応を防ぐ目的で直径約 165 mm、厚み約 50  $\mu$ m のカプトドームを用いた He ガス置換型サンプルチャンバーを使用した。

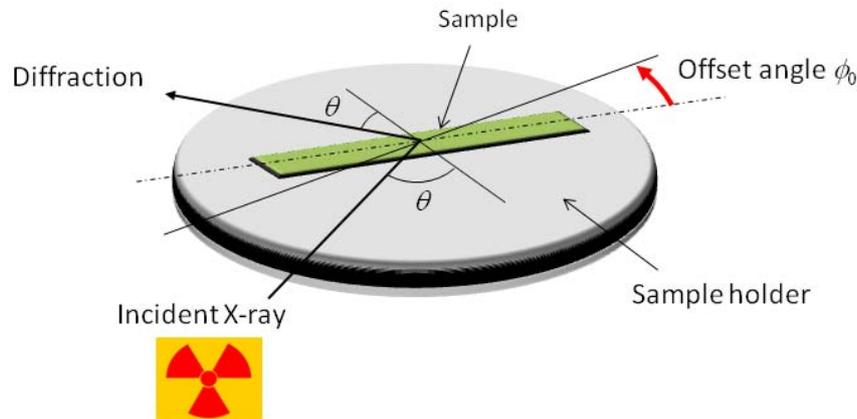


図 1. GIXD 測定レイアウト

回折ピーク強度の最も高い MgO(200)、LaMnO<sub>3</sub>(200)の回折ピーク強度が最大となる $\phi$ 軸の位置を基準とし、測定前にそこからのずれ角(オフセット角度)を $\phi_0 = 0, 3, 6, 9^\circ$ のようにずらした上で測定することで、回折プロファイルの主配向軸からのずれ角度依存性を測定した。

結晶子サイズ  $D$  と不均一格子歪み  $e$  は Halder-Wagner 法を用いて以下のように評価した[6,7]。得られた回折ピークの内、MgO については(200), (400), (600)、LaMnO<sub>3</sub> については(100), (200), (300), (400)のプロファイルの拡がり $\beta$ (積分幅、単位:rad)を測定し、Bragg 角を $\theta_0$ として、縦軸を $\beta/\tan^2 \theta_0$ 、横軸を $\beta/\tan \theta_0 \cdot \sin \theta_0$ にとりプロットする。Scherrer 定数を  $K(= 0.94)$ 、X 線の波長を $\lambda$ とすると回帰直線の傾きが  $K\lambda/D$ 、縦軸の切片が  $16e^2$ に対応することから結晶子サイズ  $D$  と不均一格子歪み  $e$  を得る。

## 結果および考察：

図 2 に代表的な LaMnO<sub>3</sub> の回折プロファイル(オフセット角度 $\phi_0 = 0^\circ$ )を示す。LaMnO<sub>3</sub> の回折ピークの内(100), (200)に加えて、ラボ X 線では測定困難な (300)および(400)の回折ピークまで測定することができた。挿入図にこれら 4 つの回折ピークの拡がり $\beta$ から Halder-Wagner 法により線形回帰を行った解析例を示す。この試料については  $D = 14.1$  nm,  $e = 0.993\%$ を得た。

図 3 に得られた結晶子サイズ、および不均一格子歪みの主配向軸からのずれ角度依存性を示す。図 3(a)より、結晶子サイズについては主配向軸からのずれ角度が小さいほど結晶子サイズが大きいという結果が得られた。一方、図 3(b)より不均一格子歪みは主配向軸からのずれ角度にあまり依存しないことが分かった。これらの結果から LaMnO<sub>3</sub> 層の状態として結晶子サイズは主配向軸からのずれ角度と相関があり、不均一格子歪みは相関が小さいことが定量的に評価できた。LaMnO<sub>3</sub> 層の上に積層する CeO<sub>2</sub> 層の自己配向現象の要因を考察する上で不均一格子歪みの影響を

除外して良いと考えられ、要因をスクリーニングすることができた。

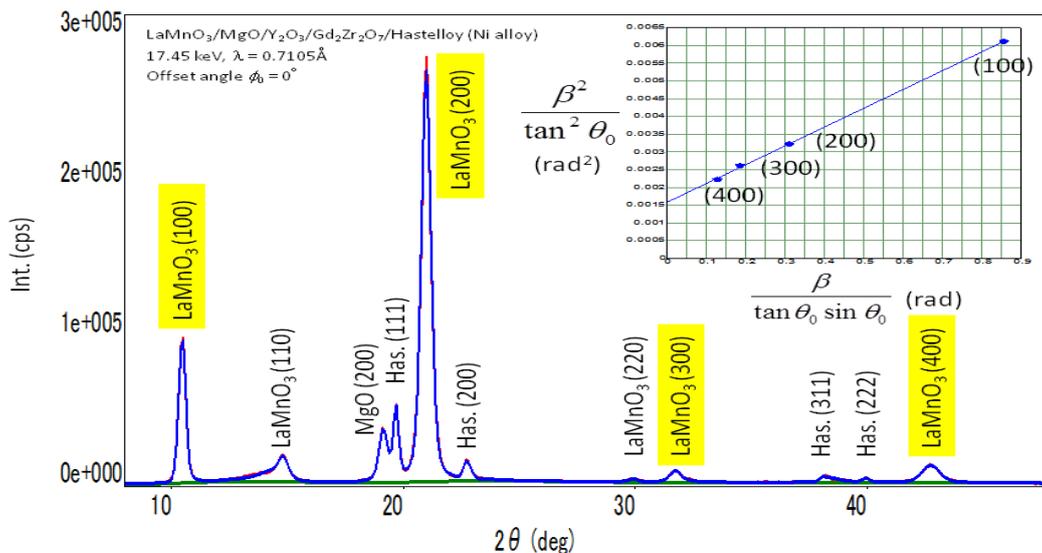


図2. LaMnO<sub>3</sub>の回折プロファイル(オフセット角度 $\phi_0 = 0^\circ$ )

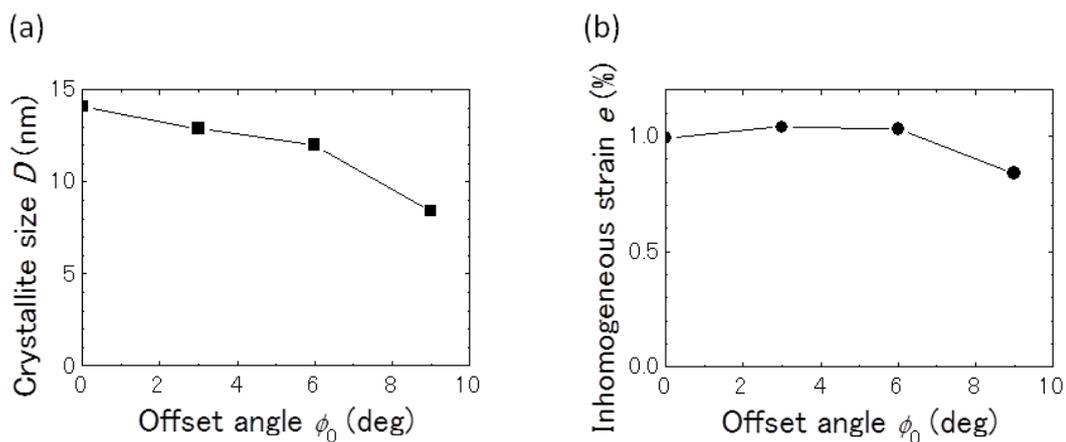


図3. LaMnO<sub>3</sub>の結晶子サイズ(a)、および不均一格子歪み(b)の主配向軸からのずれ角度依存性

MgOについてもLaMnO<sub>3</sub>と同様に測定を試みた。Heフロー雰囲気の中でも残留大気と反応して試料が劣化する場合があったことから、入射光側にアッテネータを1枚挿入し入射光強度を約1/8に落として測定条件を検討した。測定条件は微調整が必要で、入射X線形状については、ビームサイズを横0.1 mm、受光スリットを2 mm x 2 mmに、入射角度は0.1°とした。Heガスの流量を大きくとり、ガス置換時間を十分に取れば入射光側のアッテネータを抜いても試料の劣化なく測定できることが分かった。

MgO(200), (400)の回折ピークについてはオフセット角度によらず測定できたが、(600)については回折ピーク強度が(200)に対し約0.1%程度と弱いことから、オフセット角度を $\phi_0 = 3, 6^\circ$ のように大きくしていくと回折プロファイル全体の強度が下がり、(600)の回折ピークは明瞭には観測できなかった。図4にオフセット角度 $\phi_0 = 0^\circ$ のMgOの回折プロファイルを示す。回折ピーク強度は弱いものの(600)の回折ピークが観測できた。MgO(400)の回折ピーク近傍には Hastelloy (311), (222)の回折ピークが隣接しているため、MgO(400)の回折プロファイルをフィッティングする際に(200), (600)と比較して誤差が生じやすい。そのため、MgO(600)が観測できない場合には結晶子サイズおよび不均一格子歪みを分離して解析することが困難であった。

図5に図4のデータからHalder-Wagner法により線形回帰を行った解析結果を示す。この試料については $D = 12.5 \text{ nm}$ ,  $e = 0.87\%$ を得た。試料点数は1点であるが、LaMnO<sub>3</sub>の結晶子サイズおよ

び不均一格子歪みに近い値となっており、LaMnO<sub>3</sub>がMgOの結晶子サイズおよび不均一格子歪みを引き継いでいる可能性が示唆される。

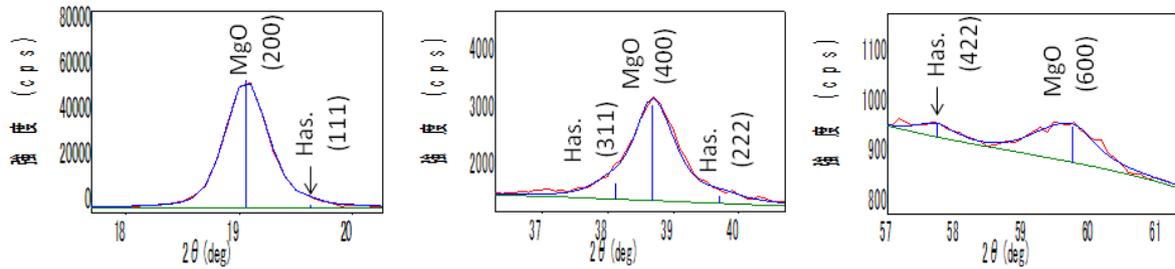


図4. オフセット角度 $\phi_0 = 0^\circ$ のMgOの回折プロファイル

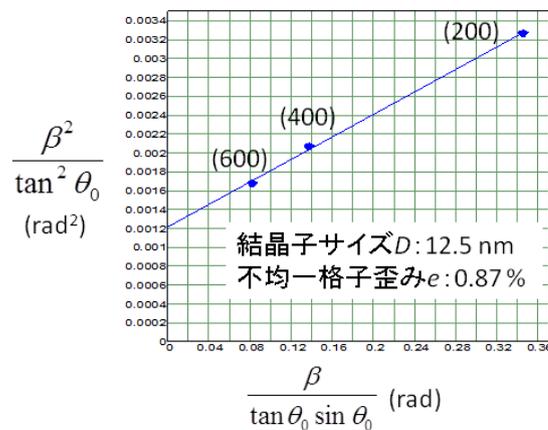


図5. 図4のデータからHalder-Wagner法により線形回帰を行った解析結果

**謝辞：**

放射光実験は、(公財)高輝度光科学研究センターが実施する利用研究課題として SPring-8 のBL46XUで実施したものである(課題 No. 2012B1323)。実験にあたりご支援をいただきました産業利用推進室研究員の小金澤智之博士に厚く感謝申し上げます。本研究は、イットリウム系超電導電力機器技術開発の研究として、新エネルギー産業技術開発機構(NEDO)の委託により実施したものである。

**参考文献：**

- [1] D. Dimos et al., *Phys. Rev. B*, **41**, 4038 (1990).
- [2] R. Held et al., *Phys. Rev. B*, **79**, 014515 (2009).
- [3] T. Muroga et al., *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **13**, 2532 (2003).
- [4] 室賀岳海、博士論文、北海道大学 (2005).
- [5] T. Taneda et al., *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **23**, 6601005 (2013).
- [6] N. C. Halder and C. N. J. Wagner, *Acta Cryst.*, **20**, 312 (1966).
- [7] リガク、PDXL 応用解析ユーザーマニュアル、MJ13451B.pdf、p.55.