IBAD/PLD 法による長尺 YBCO 超電導線材

須藤 泰範[†], 柿本 一臣, 金子 直貴, 飯島 康裕, 齊藤 隆

Development of Long-length YBCO Superconductor Using IBAD/PLD

Yasunori SUTOH, Kazuomi KAKIMOTO, Naoki KANEKO,
Yasuhiro IJIMA and Takashi SAITOH

Synopsis: We have developed 100-m class YBCO conductors using reel-to-reel vacuum apparatuses for ion-beam-assisted deposition (IBAD) and pulsed-laser deposition (PLD). IBAD-Gd₂Zr₂O₇ films 100m long were obtained with $\Delta\phi$ of 10° on non-textured Hastelloy tapes. Second buffer layers of Y₂O₃ or CeO₂ that were 100m long were grown by PLD on the IBAD templates with $\Delta\phi$ of 7° or 5°, respectively. YBCO films were formed on a Y₂O₃/Gd₂Zr₂O₇/Hastelloy substrate using PLD. An end-to-end I_c of 38 A and J_c of 0.76 MA/cm² (77 K, self-field) were obtained in a 100m-long sample.

Keywords: IBAD, PLD, YBCO, Gd₂Zr₂O₇, CeO₂

1. はじめに

イットリウム系酸化物超電導体(YBa₂Cu₃O_x-YBCO)は、液体窒素温度において高い臨界電流密度(J_c)を備えており、その応用として、電力輸送、発電機、マグネットなどが検討されている。

YBCO を応用機器に使用するためには、長尺線材化に適した金属テープを基材として用いる必要がある。しかし、YBCO はわずかな結晶軸のずれで J_c が大幅に低下してしまう。多結晶金属テープ基材上に直接 YBCO 層を成膜する場合、基材面に垂直な方向に c 軸をそろえることはできるが、面内における a-b 軸をそろえることができないため、単結晶での J_c よりも数桁低くなってしまう^{1,2)}。そのため、線材化の際には YBCO 層の a-b 面内の配向性を高度に組織制御する必要がある。

我々は、Fig. 1 に示すようにフレキシブルな多結晶金属テープ基材上に、IBAD(Ion Beam Assisted Deposition)法^{3,4)}により直接 a-b 面内および c 軸すべての結晶軸のそろった配向中間層を成膜し、その上に成膜速度が速く、組成制御が容易な PLD(Pulsed Laser Deposition)法により YBCO 層を成

Fig. 1 Schematic diagram of an in-plane aligned YBCO conductor.

膜する手法により、長尺線材の開発を行っている。

IBAD 法は Fig. 2 に示すように、イオンビームを基材に照射しながら薄膜を成長させる方法である。イオンビームをテープ基材法線方向から 55° の角度から照射を行いつつ膜を形成すると、[100]軸がテープ基材垂直方向に配向し、さらにイオン入射方向に[111]軸が配向することで、a-b 面内および c 軸すべての軸がそろった配向中間層を多結晶金属テープ基材上に成長させることができる。

PLD 法は Fig. 3 に示すように、集光されたレーザー光をターゲットに照射し、固体原料を気化させて基材上に薄膜として堆積する方法であり、ターゲットの組成と形成された膜との組成ずれが少ない、レーザー光はターゲットのみ照射するので、膜への不純物の取り込みが少ない、高い真空度を必要としないため、反応系内の酸素分圧を高くでき、

Received September 6, 2004

株式会社フジクラ

〒135-8512 東京都江東区木場 1-5-1

Fujikura Ltd., 1-5-1 Kiba, Koto-ku, Tokyo 135-8512, Japan

[†]E-mail:ysutoh@fujikura.co.jp

Fig. 2 Schematic diagram of the reel-to-reel IBAD system to deposit biaxially textured template films on long metal tapes.

Fig. 3 Schematic diagram of the reel-to-reel PLD system.

膜中の酸素量を制御しやすいなどの特徴を持っている。そのため、YBCOのような複合酸化物膜の成膜に適する。

本稿では、IBAD 法による長尺中間層の成膜結果および IBAD 法と PLD 法を組み合わせた高配向中間層の成膜結果、100 m 長の YBCO 線材を作製した結果について述べる。

2. 実験方法

2.1 IBAD 法による中間層の形成

金属テープ基材として、ロール圧延により表面を平滑にした幅 10 mm、厚さ 100 μm のハステロイ C276 を使用した。Fig. 2 に示す長尺巻取式 IBAD 装置を用いて、ハステロイテープ基材上に $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 中間層を、基材を動かしながら 1.0~1.6 μm の厚さまで成膜した。アシストイオンビームはテープ基材法線方向から 55° の角度から入射した。

2.2 PLD 法による第二中間層および YBCO 層の形成

IBAD 法により成膜した $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 中間層上に YBCO 層

Table 1 Characteristics of the reel-to-reel PLD system

Laser source	Laser source	Excimer laser
	Wavelength	248 nm(Kr-F)
	Output Energy(mJ)	400
	repetition rate(Hz)	250
Chamber	base vacuum pressure (Pa)	$< 2.6 \times 10^{-4}$
	tape speed(m/h)	10

を成膜すると、その界面での反応により BaZrO_3 などの界面反応層が形成され、超電導特性が低下する。そのため、IBAD 法により形成した $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 中間層と YBCO 層の間に、反応抑止層として Y_2O_3 、 CeO_2 などの薄い第二中間層を形成する必要がある。最近、IBAD 法により成膜した $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 中間層上に PLD 法により CeO_2 層を厚く積層成膜すると、自己配向により中間層の配向性が高配向化することが明らかになった⁵⁾。高配向中間層を形成することを目的として、IBAD 法により成膜した $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 中間層上に、PLD 法により Y_2O_3 、 CeO_2 、 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 第二中間層を成膜し、膜厚と配向性の関係を調査した。

Fig. 3 に巻取式 PLD 装置の構成を、Table 1 に PLD 装置の諸元を示す。レーザ光源にはエキシマレーザ($\lambda=248 \text{ nm}$)を使用した。YBCO 層は、ハステロイテープ基材上に IBAD 法により $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 中間層を、その上に PLD 法により Y_2O_3 、 CeO_2 第二中間層を形成したテープ基材上に成膜した。YBCO 層の保護層として銀層をスパッタ法により成膜した後、760 mTorr の純酸素雰囲気中において、500°C で熱処理を行った。

成膜した中間層および YBCO 層の配向性は X 線回折により測定し、面内配向性 ($\Delta\phi$) は、 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7(222)$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3(222)$ 、 $\text{CeO}_2(220)$ 、YBCO(103)における極点計測値の半価幅により評価した。臨界電流(I_c)値は 4 端子法により液体窒素温度 77 K、自己磁場中において 1 $\mu\text{V}/\text{cm}$ の定義で測定した。

3. 結果と考察

3.1 100 m 長 IBAD 中間層の形成

IBAD 法により中間層を成膜する際、イオン源を長時間使用し続けると、プラズマ放電の状態が徐々に変化し、配向性に影響を及ぼす。長尺線材全長にわたり均一な配向中間層を形成するには、長時間にわたりイオン源を安定させる必要がある。アシストイオンビームのビーム電流値およ

Fig. 4 Longitudinal distribution of $\Delta\phi$ for $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ <222> poles obtained by XRD for $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ films grown with an assisting beam current of: (a) 500 mA, and (b) 400 mA, respectively.

びテープ移動速度を変化させて中間層の成膜を行い、線材の長手方向の面内配向性($\Delta\phi$)の分布を調査した。結果をFig. 4に示す。100 m全長での $\Delta\phi$ の平均値は 10° となっており、均一な中間層が形成できていることがわかる。ビーム電流値 400 mA と 500 mA における $\Delta\phi$ の分布は、テープ移動速度 0.5 m/h においてそれぞれ $9\sim 11^\circ$ 、 $9\sim 11^\circ$ と同程度であった。またビーム電流値 500 mA において線速 0.5 m/h と 1.0 m/h で成膜した場合、0.5 m/h の条件において配向性の高い膜を成膜することができた。

3.2 第二中間層の形成

配向性の高い中間層を形成するために、IBAD 法により形成した $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 中間層上に PLD 法により Y_2O_3 、 CeO_2 、 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 層の成膜を行った。Fig. 5 に $\Delta\phi=10^\circ$ の IBAD 法により形成した 5 cm 長の短尺 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 中間層線材上における Y_2O_3 、 CeO_2 、 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 第二中間層の膜厚と $\Delta\phi$ の関係を示す。 Y_2O_3 の場合、膜厚 $1.0\ \mu\text{m}$ で $\Delta\phi=7^\circ$ に達した。 CeO_2 、 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ の場合、それぞれ膜厚 $0.5\ \mu\text{m}$ と $1.2\ \mu\text{m}$ で $\Delta\phi=5^\circ$ とより単結晶に近い高配向膜が形成することがわかった。 Y_2O_3 、 CeO_2 、 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ の中でも CeO_2 が薄い膜で高配向化しやすいことが確認できた。Fig.5 中 A、B で示す条件を用いて長尺 IBAD- $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 中間層上に第二中間層を成膜した結果、100 m 長の $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 中間層 ($\Delta\phi$

Fig. 5 Thickness dependence of $\Delta\phi$ for secondary buffer layers of Y_2O_3 , CeO_2 and $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ grown by PLD on IBAD- $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ template films.

Fig. 6 Cross-sectional image of a YBCO conductor.

Fig. 7 Longitudinal I_c distributions for the 100-m-long YBCO conductor.

$=10^\circ$) 上で $\Delta\phi=8^\circ$ の Y_2O_3 層を、65m 長で 15° の $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 中間層上に $\Delta\phi=5.5^\circ$ の CeO_2 中間層を形成することができた。

3.3 100 m 長 YBCO 線材の形成

Fig. 6 に IBAD 法と PLD 法により形成した YBCO 線材の断面透過電子顕微鏡写真を示す。IBAD 法により形成した $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 中間層部分をみると、柱状のコントラストが

Table 2 Characteristics of the YBCO conductors

Substrate	Length (m)	$\Delta \phi$ (Gd ₂ Zr ₂ O ₇)	$\Delta \phi$ (Y ₂ O ₃ or CeO ₂)	$\Delta \phi$ (YBCO)	I_c (A)	J_c (A/cm ²)	Thickness of YBCO (μm)
Y ₂ O ₃ /IBAD-Gd ₂ Zr ₂ O ₇ /Hastelloy	0.1	11°	9°	7°	77	1.9M	0.4
	0.1	11°	9°	7°	150	1.3M	1.2
	0.1	11°	9°	7°	123	0.8M	1.5
	100	10°	8°	7°	38	0.7M	0.5
CeO ₂ /IBAD-Gd ₂ Zr ₂ O ₇ /Hastelloy	0.1	11°	5°	3°	100	2.9M	0.4
	0.1	11°	5°	3°	160	1.4M	1.2
	0.1	11°	5°	3°	223	1.1M	2.0
	65	14°	5.5°	4.5°	104	1.0M	1.0

Fig.8 Photograph of the 100-m-long YBCO conductor. **Fig.9** Longitudinal I_c distributions for the 65-m-long YBCO conductor.

みえ、金属基材の結晶性とは無関係に配向成長していることがわかる。その上にエピタキシャル成長させた第二中間層および YBCO 層部分をみると、Gd₂Zr₂O₇ 中間層の配向成長と同様に柱状のコントラストがみられることから、配向した膜が形成されていることがわかる。なお、最表面には保護・安定化のために銀層を形成してある。

Table 2 にハステロイテープ基材上に IBAD 法により形成した Gd₂Zr₂O₇ 中間層上に、Fig. 5 に示す A の条件で Y₂O₃ 中間層を、B の条件で CeO₂ 中間層を成膜し、その上に YBCO 層を成膜した線材の配向性と超電導特性を示す。高配向化した CeO₂ 層上では、膜厚 0.4 μm で $J_c=2.9$ MA/cm² と高い J_c 値が得られた。また、膜厚 2.0 μm まで成膜した線材においては $I_c=223$ A に到達した。

次に、ハステロイテープ基材上に IBAD 法により Gd₂Zr₂O₇ 中間層を、その上に PLD 法により Y₂O₃ 第二中間層を成膜した 100 m 長テープ基材上での長手方向の I_c 分布を **Fig. 7** に示す。また、**Fig. 8** に 100 m 長線材の写真を示す。100 m 全長において、膜厚 0.5 μm で $I_c=38$ A, $J_c=0.76$ MA/cm² (77 K, 自己磁場中) の特性が得られた。また、55 m の長さにおいては、 $I_c > 40$ A の特性が得られる部分も確認した。次に、IBAD 法により Gd₂Zr₂O₇ 中間層を、その上に PLD 法により CeO₂ 第二中間層を成膜した 65 m 長テープ基材上での長手方向の I_c 分布を **Fig. 9** に示す。全長にわたり膜厚 1.0 μm で $I_c=104$ A, $J_c=1.04$ MA/cm² の特性が得られた。これにより $I_c \times L$ の値は 6760 Am に達した。

このように、CeO₂ 第二中間層による高配向中間層を用いることにより、高特性 YBCO 線材を形成することができた。長尺線材では J_c 値が低い、この要因として YBCO 膜中に a 軸粒子が含まれていること、YBCO 層と第二中間層との界面で反応層が生成されていることが考えられる⁹⁾。

4. むすび

100 m 長の YBCO 線材を IBAD 法と PLD 法により作製した。IBAD 法により形成した Gd₂Zr₂O₇ 中間層の配向性は、100 m 全長にわたり 10° と均一であり、イオン源の長時間連続運転によるプラズマ放電の状態が十分安定していることを確認した。IBAD 法により形成した Gd₂Zr₂O₇ 中間層上に、PLD 法により Y₂O₃, CeO₂, Gd₂Zr₂O₇ 第二中間層を成膜した結果、短尺線材上でそれぞれ $\Delta \phi=7^\circ$, 5° , 5° の高配向中間層を形成することができた。長尺線

材上では $\Delta\phi=10^\circ$ の $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 中間層上で 8° の Y_2O_3 層を、 $\Delta\phi=15^\circ$ の $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 中間層上で 5.5° の CeO_2 第二中間層を形成することができた。

ハステロイテープ基材上に $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ およびの Y_2O_3 中間層を形成した 100 m 長テープ基材上において、100 m で $I_c=38$ A, $J_c=0.76$ MA/cm² の特性を有する YBCO 層を形成することに成功した。また、ハステロイテープ基材上に $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ および CeO_2 中間層を形成した 65 m 長テープ基材上において、膜厚 1.0 μm で $I_c=104$ A, $J_c=1.0$ MA/cm², $I_c \times L=6760$ Am の特性を有する YBCO 層を形成することに成功した。

長尺線材の J_c 値は短尺線材の J_c 値よりも低い、YBCO 膜中の a 軸粒子などの不十分な結晶や、YBCO と第二中間層との界面での反応層の形成がその要因と考えられる。これらはテープ基材温度と YBCO 層成膜中のブルーム状態の安定性に依存して生じている。長尺線材の高特性化のためには、長時間にわたる正確な温度制御、YBCO 層の成膜状態の安定化が必要である。

最後に、本研究は独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)からの委託により実施したものである。

参 考 文 献

- 1) N.Sadakata, K.Onabe, Y.Iijima, N.Futaki, O.Kohno and Y.Ikeno: "Preparation of aligned high T_c superconducting composite tape by laser deposition process on metallic substrate", *Cryogenics*, **31** (1991) 676-679
- 2) T.Yamaguchi, S.Aoki, N.Sadakata, O.Kohno, A.Saji and N.Kuroda: "Rapid Synthesis of the $\text{Yba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Film on Metal Substrate by Chemical Vapor Deposition Technique", *Jpn.J.Appl.Phys.*, **30** (1991) 1398-1399
- 3) Y.Iijima, N.Tanabe, O.Kohno, and Y.Ikeno: "In-plane aligned $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ thin films deposited on polycrystalline metallic substrates", *Appl.Phys.Lett.*, **60**, (1992) 769-771
- 4) Y.Iijima, K.Kakimoto, T.Saitoh, T.Kato and T.Hirayama: "Temperature and RE elemental dependence for ZrO_2 - RE_2O_3 oxide film growth by IBAD method", *Physica C* (2002) 960-964
- 5) T.Muroga, H.Iwai, Y.Yamada, T.Izumi, Y.shiohara, Y.Iijima, T. Saitoh, T.Kato, Y.Sugawara and T.Hirayama: "Pulsed laser deposition method- CeO_2 buffer layer for YBCO coated conductor", *Physica C* (2003) 796-800
- 6) K.Kakimoto, Y.Iijima and T.Saitoh: "Fabrication of long-Y123 coatd conductors by combination of IBAD and PLD", *Physica C* (2003) 783-789

須 藤 泰 範

1978 年 2 月 4 日生まれ。2000 年 3 月筑波大学第三学群基礎工学類卒業。2002 年 3 月筑波大学大学院理工学研究科物理工学専攻修士課程修了。同年(株)フジクラ入社。現在、気相合成法による Y 系超電導材料の線材化研究業務に従事。

柿 本 一 臣

1964 年 9 月 26 日生まれ。1988 年 3 月九州大学工学部電子工学科卒業。同年藤倉電線株式会社(現(株)フジクラ)入社。酸化物超電導材料に関する研究業務に従事した後、1995 年 4 月より(財)国際超電導産業技術研究センター・超電導工学研究所にて液相合成法による Y 系超電導材料の線材化研究に携わる。現在、(株)フジクラにて気相合成法による同材料の線材化研究に取り組む。工学博士。

金 子 直 貴

1978 年 3 月生まれ。2001 年 明治大学理工学部物理学科卒業。2004 年 横浜国立大学大学院工学府機能発現工学専攻修士課程修了。同年(株)フジクラ入社。気相合成法による Y 系超電導材料の線材化研究業務に従事。

飯 島 康 裕

1962 年 12 月 27 日生まれ。1987 年 3 月東京大学工学部物理工学科卒業。同年藤倉電線株式会社(現(株)フジクラ)入社。入社時より酸化物超電導材料の線材化に関する研究業務に従事。一貫して気相合成法による Y 系超電導材料の線材化開発に取り組み、1991 年 IBAD 法を開発。以後同法を用いた実用線材化研究に携わり、現在に至る。1998 年第 2 回超伝導科学技術賞。1999 年第 21 回応用物理学会賞。

齊 藤 隆

1949 年 10 月 1 日生まれ。1973 年 3 月横浜国立大学工学部金属工学科卒業。同年藤倉電線株式会社(現(株)フジクラ)入社。主に金属系超電導材料を中心とした各種金属材料に関する開発業務に従事する。1987 年より超電導発電関連機器・材料技術研究組合にて酸化物超電導材料の線材開発に携わる。1990 年(株)フジクラ超電導研究部課長。1995 年同部長。現在、同社材料技術研究所技師長。