{100}<001>集合組織 Cu テープ上への 2 軸配向 YBa₂Cu₃O₇ 薄膜の作製

富安 亮太^{*1}, 土井 俊哉^{*1,†}, 徳留 誠^{*1}, 大王 学^{*1}, 白樂 善則^{*1},
窪田 秀一^{*2}, 嶋 邦弘^{*2}, 鹿島 直二^{*3}, 長屋 重夫^{*3}

Fabrication of YBCO Thin Film on {100}<001> Textured Ni-electroplated Cube-textured Cu Tape

Ryota TOMIYASU^{*1}, Toshiya DOI^{*1,†}, Makoto TOKUDOME^{*1}, Manabu DAIO^{*1}, Yoshinori HAKURAKU^{*1},
Shuichi KUBOTA^{*2}, Kunihiro SHIMA^{*2}, Naoji KASHIMA^{*3} and Shigeo NAGAYA^{*3}

Synopsis: Cube-textured Cu tape is highly desirable as a substrate for practical superconducting wires operating in the liquid nitrogen temperature regions, because not only is Cu a non-ferromagnetic metal, the material cost is also much cheaper than Ni or Ni-based alloys. The primary disadvantage, however, is that Cu has poor resistance to oxidation in an oxygen atmosphere at high temperature during the fabrication of YBCO. We therefore added a Ni overlayer on top of the {100}<001> textured Cu tape by electroplating, to reduce the oxidation rate of the Cu substrate. We successfully obtained biaxially oriented YBCO films with a critical current density (J_c) over 4.5 MA/cm² in a self-field at 77 K on cube-textured Cu tapes using CeO₂/YSZ/CeO₂/Ni buffer layers.

Keywords: YBCO, Ni-electroplated Cu tape, J_c , M - H curve, YSZ thickness

1. はじめに

YBa₂Cu₃O₇(YBCO)は、液体窒素温度(77 K)での不可逆磁場が高く¹⁻³⁾、磁場中でも高い臨界電流密度(J_c)を有していることから、強電分野への応用に極めて有望な超伝導物質として注目されている。しかし YBCO は結晶同士のなす角度が 10 度以上となると J_c が著しく低下する^{4,5)}。したがって高い J_c を有する YBCO 超伝導体を得るためには、YBCO 結晶の a , b , c 軸を全て揃えた状態(2 軸配向)にする必要がある。ところで、超伝導物質をコイルや送電線などに利用する際には超伝導物質を電線形状に加工(線材化)して、最低でも 1 km 程度の長さの線材を作製する必要がある。つまり、YBCO を用いた線材を実用化するためには 1 km もの

長さに渡って、YBCO 結晶を 2 軸配向させなければならない。

この難問を解決するために薄膜の技法が超伝導線材の分野に持ち込まれ、単結晶的に表面の結晶が 2 軸配向したテープ上に YBCO をエピタキシャル成長させることで、77 K でも実用的な性能を有する超伝導線材の開発が進められている。ここでキーとなる技術は 2 軸配向したテープをどのようにして得るかである。線材は長尺でかつ柔軟性を持つことが要求されるので、基板には金属を用いる必要があり、2 軸配向したテープの作製には様々な手法が試みられたが⁶⁻¹¹⁾、現在では耐熱合金テープ上に斜め方向からイオンビームを照射しながら 2 軸配向した酸化物中間層を形成⁶⁾する方法 (IBAD 法) と FCC 金属の圧延再結晶集合組織テープを使用する手法(RABiTS 法)^{12,13)}を中心に開発が進められている。

RABiTS 法は圧延と熱処理のみで 2 軸配向した金属テープが得られるために、低コストであることが期待できる。現状、RABiTS 法には、Ni 或いは Ni に少量の合金元素を添加した合金テープが用いられている。これらの Ni 系テープを使用した場合、YBCO と Ni が反応し、また Ni と YBCO の格子マッチングが悪いため、中間層を必要とする。中間層は YBCO と反応せず、YBCO と Ni の両方に対して格子定数が近く、Ni 系テープ上にエピタキシャル成長するものでなければならない。これらの条件を全て 1 つの物質で満

Received November 19, 2008

^{*1} 鹿児島大学工学部

〒890-0065 鹿児島県鹿児島市郡元 1-21-40

Faculty of Engineering, Kagoshima University,

1-21-40 Korimoto, Kagoshima 890-0065, Japan

^{*2} 田中貴金属工業株式会社

〒370-2452 群馬県富岡市一ノ宮押出 820-1

TANAKA KIKINZOKU KOGYO K.K.,

820-1 Ichinomiya, Tomioka, Gunma 370-2452, Japan

^{*3} 中部電力株式会社

〒459-8522 愛知県名古屋市中区大高町 20-1

Chubu Electric Power Co., INC.

20-1 Midori-ku, Ootaka-cho, Nagoya, Aichi 459-8522, Japan

† E-mail: doi@eee.kagoshima-u.ac.jp

足することは難しいので、これまでに非常に多くの中間層候補物質とそれらを組み合わせた積層構造が検討されてきた結果、現在では Y 安定化ジルコニア(YSZ)と希土類酸化物の組み合わせが広く使われている¹²⁻¹⁶⁾。しかしながら、強磁性体である Ni 系テープを用いる限り、交流電流を流したときにヒステリシス損失が生じるため、交流を用いた機器への応用が難しい¹⁷⁾。そこで反磁性体である Cu を配向基材として用いることが望まれていた。さらに Cu は、熱伝導率や電気伝導率が高く、素材価格が安いといった利点も有している。しかし Ni 系テープの代わりに Cu テープを基材として用いると、YBCO 薄膜を作製するときに雰囲気ガスとして導入する酸素によって Cu テープ表面に厚い酸化膜が形成されて、酸化銅と共に中間層及び YBCO 薄膜が Cu テープから剥離してしまう。

Cu テープ表面の酸化を防ぐ手段として、配向 Cu テープ上に金属の酸化防止層を作製する方法が検討されている。T. Aytug らは Ni-W 合金配向テープ上に酸化防止層として Ir を用い、バッファ層に $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ を用いることで Ni-W 合金配向テープの酸化を防止し、完全導電性バッファ層の形成に成功した¹⁸⁾。しかしながら Ir を酸化防止層とし、Cu を配向基材として用いた場合、Ir は 800℃において $5 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ の割合で酸素が透過するため¹⁹⁾、Cu が酸化する可能性が非常に高いことが指摘されている^{20,21)}。さらに Ir は白金族元素の 1 つで、地金価格は Ni の約 650 倍と高価であり実用線材には向かない。米国オークリッジ国立研のグループは、Cu テープ上に DC マグネトロンスパッタリング法を用いて作製した Ni 層の上に、Cu テープを酸化させることなく高い J_c を有する YBCO 薄膜の作製ができたことを報告した^{20,22)}。しかし、酸化防止層である Ni を真空装置を用いて作製するとコストの増大へと繋がるため、電気めっき法を用いた Ni 層の作製が試みられている^{21,23,24)}。電気めっき法は、高速で容易に広い面積に作製でき、低コストであるため、長尺の Cu テープ上に Ni を作製するのに最も好ましい作製方法である。しかしながら現在まで、Ni めっきを施した Cu テープ上に高い J_c を有する YBCO 薄膜の作製にまで至った報告はまだ無い。そこで本研究では、 $\{100\} < 001 >$ 集合組織を有する 2 軸配向 Cu テープ上にめっき法で Ni を形成し、その上に酸化物中間層を介して YBCO 薄膜の作製を行った。

2. 実験方法

立方体集合結晶を有する Cu テープは、Cu 板を 100 μm の厚さまで冷間圧延し、その後 66% N_2 +34% H_2 混合ガス雰囲気中、780℃で 30 分熱処理して作製した。作製した Cu テープ中の Cu の粒径は 70 μm であった。その後、立方体集合組織を有する Cu テープ表面を粒界グループまで十分に除去できる程度まで電解研磨し、500 nm 厚の Ni 層を電気めっき法で形成した。Ni めっきにはワット溶液を使用し

て、温度 60℃、電流密度 1 A/dm² の条件で作製した。電気めっき法で作製した Ni 層は水分や有機物を含むため、バッファ層を作製するための温度 (700~800℃) まで急速に昇温したところ、それらが急速にガス化して、めっき層表面を破って外部に出てしまい、めっき層表面に孔や破れが発生した。そこで Ni めっき Cu テープは成膜前に、66% N_2 +34% H_2 混合ガス雰囲気中で 700℃まで 5 時間かけてゆっくりと昇温し、その後 1 時間保持することで Ni めっき層に孔や破れが発生しないようにしてから使用した。Ni めっき層の上には Ni 系テープに一般的に用いられるバッファ層構成材料^{10,25,26)}である CeO_2 、YSZ を CeO_2 、YSZ、 CeO_2 の順に作製した。1 層目の CeO_2 バッファ層は、Ni めっき Cu テープ上にパルスレーザ蒸着法(PLD 法)を用いて、 $4.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ の真空雰囲気中、基板温度 780℃で作製した。さらに Ni めっき Cu テープ上の CeO_2 薄膜の上に、2 層目の YSZ バッファ層を 750℃で PLD 法を用いて 5 Pa の真空雰囲気中で作製した。3 層目の CeO_2 バッファ層は Ni めっき Cu テープ上の YSZ/ CeO_2 バッファ層上に、1 層目と同条件の $4.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ の真空雰囲気中、基板温度 780℃で作製した。1 層目と 3 層目の CeO_2 層の厚さは共に 410 nm とし、2 層目の YSZ 層は、360 nm、260 nm、170 nm、85 nm と厚さを変化させて作製した。YBCO 層は Ni めっきした Cu テープ上の CeO_2 /YSZ/ CeO_2 バッファ層上に、PLD 法を用いて 35 Pa の酸素雰囲気中、790℃で、230 nm の厚さで作製した。その後、作製した試料は、酸素気流中 450℃で 12 時間のアニールを施した。

試料の結晶配向性は、 θ -2 θ 法による X 線回折測定と X 線極点図測定により評価した。試料表面の観察は、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて行った。Ni めっき Cu テープの磁化特性は、77 K において 2 T から -2 T まで磁場を印加して測定した。自己磁場中の臨界電流(I_c)および抵抗率の温度依存性の測定には、幅 2 mm、長さ 10 mm の試料を使用し、直流四端子法にて行った。また、磁場を印加した状態での J_c の測定については、エキシマレーザパターンニング装置を用いて YBCO 薄膜に幅 150 μm のブリッジを形成して、超伝導マグネット中で測定した。 I_c の決定は電界基準(1 $\mu\text{V/cm}$)とした。

3. Ni めっき Cu テープの配向性と磁性

Ni めっき Cu テープ(以下 Ni/Cu テープ)上へ 1 層目の CeO_2 を作製する前に、Ni/Cu テープの結晶配向性の評価を行った。**Fig.1** に Ni/Cu テープの Ni の(111)回折線を用いた測定結果から描いた極点図を示す。それぞれ α 角度が 55 度の位置に β 角方向に 90 度毎に 4 本のピークが観測できる。さらに半値幅($\Delta\beta$)を求めたところ、Ni めっき層の半値幅($\Delta\beta$)は 4.5 度であった。得られた半値幅の値は、RABiTS 法で一般的に用いられている Ni 系テープ^{27,28)}の半値幅 5~6 度よりも低く、高い配向度を有していることが分かった。これら

Fig.1 Ni (111) pole figure for the Ni-electroplated Cu tape.

のことから、作製した Ni/Cu テープは高い配向度を有していることが分かる。

次に、66%N₂+34%H₂ 混合ガス雰囲気中において 700℃で 1 時間熱処理を行った Ni/Cu テープと、熱処理を行っていない Ni/Cu テープ、純 Ni テープ、ハステロイ C テープの磁化ヒステリシス曲線を測定した。Ni/Cu テープの熱処理は、実際に薄膜の作製を行なう際にテープが経験する熱履歴を想定し、成膜後に Ni/Cu テープの磁化がどのようになるかを調べるために行った。Ni/Cu テープは厚さ 100 μm の Cu テープ両面に Ni をめっきしており、Ni めっきの厚さは片面が 500 nm、両面で 1 μm である。また、比較のために測定した純 Ni テープの厚さは 100 μm である。測定は温度 77 K で、テープ面に対して磁場を垂直に印加して行った。

Fig.2 に熱処理を行った Ni/Cu テープと、熱処理を行っていない Ni/Cu テープ、純 Ni テープの磁化の磁場依存性を示す。熱処理前の Ni/Cu テープ、純 Ni テープの磁化率は 0.055、0.53 であり、熱処理前の Ni/Cu テープの磁化率は純 Ni テープの磁化率の 1/10 であった。また、熱処理後の Ni/Cu テープの磁化率は 0.0062 であり、純 Ni テープの磁化率の 1/100、熱処理前の Ni/Cu テープの 1/10 程度であった。Fig.3 には熱処理後の Ni/Cu テープとハステロイ C テープの磁化の磁場依存性を示す。熱処理後の Ni/Cu テープの磁化率および 1 T における磁化は、どちらもハステロイ C テープの 3 倍に過ぎない小さな値であった。印加した磁場が 1 T 以上では Ni/Cu テープの磁化は飽和し、2 T ではハステロイ C テープと等しくなった。また、Fig.2 と Fig.3 の各テープの磁化曲線から熱処理前後の Ni/Cu テープは何れもヒステリシスは無いことが確認できた。

熱処理前の Ni/Cu テープ中の Ni の体積分率が 1% であるにも拘らず磁化率が純 Ni テープと比較して 1/10 までしか低下していない理由は、純 Ni テープはテープ全てが Ni のみであるのに対して、Ni/Cu テープは Cu テープをはさんで

Fig.2 Magnetic field dependences of the magnetization of the Ni-electroplated Cu tape after annealing at 77 K, compared with the Ni-electroplated Cu tape before annealing and the pure Ni tape.

Fig.3 Magnetic field dependences of the magnetization of the Ni-electroplated Cu tape after annealing at 77 K, compared with the Hastelloy C tape.

Ni が平行に向かい合う構造となっているためだと思われる。Ni などの強磁性体が磁化されると強磁性体の両端には磁極が生じるが、この磁極は強磁性体内部では磁化と方向が反対であり、強磁性体の磁化を弱める作用をする（自己減磁界の効果）。しかし、使用した Ni/Cu テープの Ni は、Cu テープをはさんで 500 nm の Ni を 2 枚張り合わせた形となっており、2 つに分散しているため、磁化を弱める作用が小さくなっていると推測される。つまり、磁化を弱める作用が小さくなっている分だけより磁化されやすくなっているため、Ni/Cu テープの磁化率が純 Ni テープと比較して

1/10 になったと予想されるが、より詳しい機構は更なる検討が必要である。

Ni/Cu テープの磁化率は純 Ni テープの 1/10 であり、700℃ で 1 時間熱処理することにより更に 1/10 まで低減できることが分かった。熱処理後の Ni/Cu テープの X 線回折測定を実施した結果、Ni からの回折ピークは観測されなかった。700-800℃ 付近での Cu 中の Ni の拡散係数は $2.7 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ 程度であることから、700℃ × 1 時間の熱処理によって Ni めっき層中の Ni はほとんど Cu 中に溶け込んでしまい、テープが Ni 濃度の希薄な Cu 合金（常磁性体）となったために Ni/Cu テープの強磁性がほぼ消失したものと考えられる。IBAD 法⁶⁾において基板として広く用いられている常磁性体のハステロイ C テープと比較しても、熱処理後の Ni/Cu テープの飽和磁化と磁化率は常磁性体であるハステロイ C とほぼ同等であることが分かる。つまり Ni/Cu テープは実用化に際して、ハステロイ C テープと同等レベルの低損失な金属基板であることが分かった。

4. Ni めっき Cu テープ上へのバッファ層および YBCO 層の作製

続いて Ni/Cu テープ上に、中間層を形成した。まず、テープから YBCO 層への Ni の拡散を確実に防止しておくため、中間層の厚さは厚目に設定することとし、410 nm 厚の CeO₂、360 nm 厚の YSZ、その上に 410 nm 厚の CeO₂ を順次堆積させた。Ni/Cu テープ上に作製した CeO₂/YSZ/CeO₂ 積層膜の θ -2 θ 法による X 線回折測定を行ったところ、Ni/Cu テープ上に作製した CeO₂ と YSZ からの反射ピークは (h00) のみであった。これより Ni/Cu テープ上に作製した CeO₂ と YSZ 層は、*a* 軸の方向が基板に垂直となる向きに結晶が成長していることが分かった。Fig.4 に Ni/Cu テープ上の中間層の CeO₂ の (111) 回折線を用いた測定結果から描いた極点図を示す。 α 角度が 55 度の位置に β 角方向に 90 度毎に 4 本のピークが観測できた。また、Ni 結晶の *a* 軸方向と CeO₂ 結晶の *a* 軸方向が互いに 45 度の角度をなす方向に、つまり Ni の [100] 方向と CeO₂ の [110] 方向が平行になるように CeO₂ が 2 軸配向していることが分かった。さらに、CeO₂ と YSZ の β スキャン測定を行ったところ、どちらも β 角が 90 度毎に 4 本のピークが観測でき、半値幅はそれぞれ 6.4 度と 5.9 度であった。この測定結果より、Ni/Cu テープ上に作製した CeO₂ 薄膜、及び YSZ 薄膜は 2 軸配向しており、その配向度も高いことが分かった。Ni/Cu テープ上に作製した CeO₂/YSZ/CeO₂ 中間層表面の SEM による表面観察画像を Fig.5 に示す。Ni/Cu テープ上の CeO₂ 薄膜表面にはクラックは無く、また Cu テープの粒界に対応する線状の凹み（グループ）も無い平滑な表面であることが確認できる。また、AFM 用いて表面を観察したところ、*R*_{ms} 値は 8.3 nm であった。これらの結果より、Ni/Cu テープ上の各バッファ層は配向性がよく、3 層目の CeO₂ 表面は平滑であること

Fig.4 CeO₂ (111) pole figure for the CeO₂/YSZ/CeO₂/Ni-electroplated Cu tape.

Fig.5 SEM micrograph obtained on the CeO₂ surface.

が確認できた。

続いて、この中間層上に YBCO 層を作製した。Fig.6 に Ni/Cu テープ上に作製した YBCO/CeO₂/YSZ/CeO₂ 積層膜の θ -2 θ 法による X 線回折測定結果を示した。Cu の (200)、Ni の (200)、CeO₂ の (200) と (400)、YSZ の (200) と (400)、YBCO の (00*l*) のピークのみが観測されていることから、YBCO/CeO₂/YSZ/CeO₂/Ni/Cu テープでは YBCO 結晶の *c* 軸が基板に対して垂直となる向きに配向して YBCO 層が作製できていることが確認できた。また、酸化銅のピークは観察されず、YBCO と CeO₂、YSZ、基板の回折ピークのみが観察されたことから 500 nm の Ni めっき層が酸素拡散防止層として有効に働いていることが確認できた。Fig.7 に Ni/Cu テープ上に作製した YBCO/CeO₂/YSZ/CeO₂ 積層膜の YBCO の (103) 回折線を用いた測定結果から描いた極点図を示す。 α 角度が 45 度の位置に β 角方向に 90 度毎に 4 本のピークが観測できた。この結果は、CeO₂/YSZ/CeO₂ 中間層上に作製した YBCO は 2 軸配向していることを示している。さらに半値幅を求めたところ 6.7 度と良好な配向度を有していることが確認できた。また、Ni/Cu テープ上に作

Fig.6 XRD pattern obtained from the YBCO/CeO₂/YSZ/CeO₂/Ni-electroplated Cu tape.

Fig.7 YBCO (103) pole figure for the YBCO/CeO₂/YSZ/CeO₂/Ni-electroplated Cu tape.

Fig.8 SEM micrograph obtained on the YBCO surface.

製した YBCO/CeO₂/YSZ/CeO₂ 積層膜表面の SEM による表面観察画像を **Fig.8** に示す。低倍率の SEM 観察結果から、YBCO 表面には Cu テープの結晶粒界に起因する対応する線状の窪み（グループ）は存在しないこと、*a* 軸配向粒は

Fig.9 Magnetic field dependence of the J_c curve for the YBCO film on the CeO₂/YSZ/CeO₂/Ni-electroplated Cu tape at 77 K.

存在しないこと、クラックの無い平滑な表面状態であることがわかる。この試料の抵抗率の温度依存性を測定したところ、 T_c は 88.5 K で、転移幅は 0.81 K であった。次に、幅 2 mm、長さ 10 mm、YBCO 厚 230 nm の Ni/Cu テープ上の YBCO/CeO₂/YSZ/CeO₂ 積層膜を液体窒素中で 77 K、自己磁場中における I_c を測定したところ、20.7 A であった。 J_c に換算すると $J_c = 4.5 \text{ MA/cm}^2$ であり、Ni テープ上に作製した YBCO 薄膜^{25,26)}の J_c と同等以上の非常に高い値であった。続いて、試料中央に幅 150 μm のブリッジを形成し、 J_c の磁場依存性を測定した。磁場は YBCO 結晶の *c* 軸に平行（テープに垂直）に印加し、77 K で測定を行った。結果を **Fig.9** に示す。印加磁場が増加するに従って J_c は徐々に低下し、1 T では J_c は $1.85 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ であった。さらに磁場増加すると 3 T までは超伝導電流が流れていたが、4 T 印加した時の J_c は 0 であった。このことから不可逆磁場(B_{irr})は 3 T と 4 T の間にあることが分かった。以上のように、Cu テープ厚さを 100 μm 、Ni 層厚を 500 nm とした Ni めっき Cu テープ上に、410 nm の CeO₂、360 nm の YSZ、その上に 410 nm の CeO₂ を順次堆積し、その上に YBCO 層を形成する事で、常磁性金属テープ上に 4.5 MA/cm^2 と非常に高い J_c を有する Y 系超伝導線材を得ることができた。

5. YSZ バッファ層の薄厚化の検討

超伝導線材の工業化を視野に入れたとき、線材の作製にかかるコストは低いほど望ましい。Ni/Cu テープを用いた超伝導線材についてコストを考えた場合、バッファ層を薄くすることで実用化した際のコストを低減することが出来る。YSZ は Ni の YBCO への拡散を防止するためのバリア層として用いている²⁹⁾。よって、Ni の拡散を防止できる YSZ 層の最低限の厚さが判明すれば、余分な YSZ の厚み

を減らすことができる。そこで YSZ の厚さを 85 nm、170 nm、260 nm と変化させて、Ni/Cu テープ上に YBCO/CeO₂/YSZ/CeO₂ 積層膜を作製して適当な YSZ 厚を検討した。YSZ 厚を変化させて作製した Ni/Cu テープ上の YBCO/CeO₂/YSZ/CeO₂ 積層膜のθ-2θ法による X 線回折測定を行ったところ、YSZ の厚さをそれぞれ 85 nm、170 nm、260 nm とした YBCO/CeO₂/YSZ/CeO₂ 積層膜は、YBCO の(00ℓ)、CeO₂ の(h00)、YSZ の(h00)、Ni の(200)、Cu の(200)のピークのみ観測された。また、YSZ の厚さを変化させて作製した YBCO 積層膜の YBCO の極点図を測定したところ、いずれもα角度が 55 度の位置にβ角度方向に 90 度毎に 4 本のピークが観測できた。これらの結果より、Ni/Cu テープ上に YSZ の厚を変えて作製した YBCO/CeO₂/YSZ/CeO₂ 積層膜の YBCO 結晶は c 軸が基板に対して垂直となる向きに結晶が成長し、2 軸配向していることが分かった。さらに YSZ の厚を変えた各試料の YBCO の半値幅を求めたところ、YSZ の厚さを 85 nm とした YBCO 膜の YBCO の半値幅は 6.3 度、YSZ の厚さを 170 nm とした YBCO の半値幅は 6.0 度、YSZ の厚さを 260 nm とした YBCO の半値幅は 7.25 度であった。いずれの YBCO 薄膜の半値幅は良好な 2 軸配向を示している。また、厚さを変化させて作製した YSZ 薄膜表面を SEM によって観察したところ、クラックや孔の無い平滑な表面であった。

次に同様の条件で、Ni/Cu テープ上に YSZ の厚さを 85 nm、170 nm、260 nm と変化させて YBCO/CeO₂/YSZ/CeO₂ 積層膜を 2 枚ずつ作製し、77 K、自己磁場中における J_c を測定した。Table 1 に YSZ の厚さを変化させて作製した

Table 1 J_c of the YBCO films grown on the CeO₂/YSZ/CeO₂/Ni-electroplated Cu tape in various YSZ thicknesses of 85 nm, 170 nm, 260 nm, and 360 nm.

Thickness of YSZ (nm)	J_c (MA/cm ²)	
360	4.50	1.90
260	3.37	2.27
170	0.34	0.10
85	0.31	0.08

YBCO 薄膜の J_c の測定結果をまとめて示す。YSZ の厚さを 85 nm とした YBCO 薄膜の J_c は 0.31 MA/cm²、0.08 MA/cm² であり、YSZ の厚さを 170 nm とした YBCO 薄膜の J_c は 0.34 MA/cm²、0.10 MA/cm² で、YSZ の厚さを 260 nm とした YBCO 薄膜の J_c は 3.37 MA/cm²、2.27 MA/cm² であった。以上の結果から、YBCO 薄膜を 790℃、10 分で作製した条件においては、YSZ の厚さを 260 nm 以上として作製することで高い J_c を有する YBCO 層を安定して作製することができた。一方、YSZ の厚さを 170 nm 以下で作製すると J_c が極端に低下することが分かった。Fig.10 に YSZ の厚さを変化させて作製した YBCO 積層膜の YBCO 薄膜表面を SEM で観察した結果を示す。それぞれの矢印の終点に示した SEM 画像は、矢印の始点付近を 3 倍に拡大した画像である。YSZ の厚さを 85 nm とした試料の YBCO 薄

Fig.10 SEM images of the YBCO film surface grown on the CeO₂/YSZ/CeO₂/Ni-electroplated Cu tape in various YSZ thicknesses of (a) 85 nm, (b) 170 nm, (c) 260 nm, and (d) 360 nm.

膜には、表面状態が明らかに異なる2つの部分が観察できた。異なる2つの部分をそれぞれ拡大して観察すると、白抜き矢印で示したSEM画像のYBCO表面に見られる孔は、丸く、小さい、均一な形となっているのに対して、斜線の入った矢印で示したSEM画像のYBCO表面に見られる孔は、いびつで、不均一になっていることが分かった。同様にYSZの厚さを170 nmとした試料のYBCO薄膜にも表面状態が異なる2つの部分が観察でき、YSZの厚さを85 nmとした試料と同様の表面状態であることが分かった。一方、YSZの厚さを260 nmとした試料のYBCO薄膜と、YSZの厚さを360 nmとした試料のYBCO薄膜の表面状態は均一であることが分かった。拡大して観察すると、YBCO表面に見られる孔は、丸く、小さく、均一な形となっており、YSZの厚さを85 nm、170 nmとした試料表面の白抜き矢印で示したSEM画像のYBCO表面に類似していることが分かる。YSZはNiのYBCOへの拡散を防止するためのバリア層として用いているため²⁹⁾、孔が歪な部分はYBCO中にNiが侵入してしまった部位であると予想できる。つまり150 nm以下の薄いYSZ層の試料においてはNiがYSZ層を通り抜けてYBCO層内に侵入してしまうことによって J_c が大きく低下し、また、このような表面状態の違いが生じたものと推測される。そこでX線光電子分光(XPS)およびエネルギー分散型X線分析(EDX)による分析を試みたが、YSZの厚さを85 nm、170 nmとした積層膜と、YSZの厚さを260 nm、360 nmとした積層膜の間にYBCO層中に侵入したNi量の違いを認めることができなかった。NiはYBCOのCuサイトに1.7 at%置換しただけで T_c を80 K以下に劇的に低下させることが知られており³⁰⁾、 J_c 低下は1.7 at%以下のXPSやEDXで検出できない僅かな量のNi置換で引き起こされたものと予想される。YSZバッファ層が薄い場合に観察されたYBCO表面の不均一性および J_c 低下の原因については、現在、詳細に検討を行っている。

以上のことから、YSZ層はNi/CuテープからのYBCOにとっての有害な元素(恐らくNiであると推測される)をブロックする効果を持っていることが確認できた。Ni/Cuテープ上に $\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{CeO}_2$ 中間層を介して790°C、10分でYBCO層を作製する場合、YSZ層の厚さを260 nm以上とすることで2 MA/cm²以上の高い J_c を有するYBCO層を安定して作製できることがわかった。

6. まとめ

非磁性(反磁性)、高熱伝導率、電気伝導率、素材価格が安いといった多くの利点を有し、RABiTS法によるY系線材用基材として理想的な性質を有するCuテープを用いてY系超伝導線材を作製することに成功した。Cuテープを用いる場合に問題となっていたYBCO作製雰囲気中でのCuテープの酸化は、Cuテープ表面に500 nmのNiを電気めっき法を用いて形成することで克服できることを示した。こ

のNiめっきCuテープは純Niテープと比べ磁化率が1/10と低く、更に中間層及びYBCO層を形成する際の温度履歴を経験させることで、IBAD法で通常使用されるハステロイCと同等程度の常磁性体のレベルにまで大幅に低減できる。更にNiめっきCuテープはNi系テープよりも配向性が良好であることが分かった。このNiめっきCuテープ上に、410 nmの CeO_2 、360 nmのYSZ、410 nmの CeO_2 を順次堆積させ、その上にYBCO薄膜を作製した後、77 K、自己磁場中において J_c を測定したところ、4.5 MA/cm²と非常に高い値が得られた。NiめっきCuテープ上に $\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{CeO}_2$ 中間層を介してY系超伝導体を形成することで、低コスト、低損失な実用的なY系超伝導線材を実現できることが期待できるものと考えられる。

参考文献

- 1) D. H. Kim, K. E. Gray, R. T. Kampwirth, J. C. Smith, D. S. Richeson, T. J. Marks, J. H. Kang, J. Talvacchio and M. Eddy: "Effect of Cu-O layer spacing on the magnetic field induced resistive broadening of high-temperature superconductors," *Physica C* **177** (1991) 431-437
- 2) T. Doi, M. Okada, A. Soeta, T. Yuasa, K. Aihara, T. Kamo and S. Matsuda: "Flux pinning in single Tl-layer 1223 superconductors," *Physica C* **183** (1991) 67-72
- 3) 下山淳一, 岸尾光二: 「酸化物超伝導体研究における物質科学の歩み」, 応用物理 **73** (2004) 14-21
- 4) D. Dimos, P. Chaudhari, J. Mannhart and F. K. LeGoues: "Orientation dependence of grain-boundary critical currents in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ bicrystals," *Phys. Rev. Lett.* **61** (1988) 219-222
- 5) D. Dimos, P. Chaudhari and J. Mannhart: "Superconducting transport properties of grain boundaries in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ bicrystals," *Phys. Rev. B* **41** (1990) 4038-4049
- 6) 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
- 7) K. Hasegawa, K. Fujino, H. Mukai, M. Konishi, K. Hayashi, K. Sato, S. Honjo, Y. Sato, H. Ishii and Y. Iwata: "Biaxially aligned YBCO film tapes fabricated by all pulsed laser deposition," *Appl. Supercond.* **4** (1996) 487-493
- 8) M. Fukutomi, S. Aoki, K. Komori, R. Chatterjee and H. Maeda: "Laser deposition of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ thin films on a metallic substrate with biaxially textured YSZ buffer layers prepared by modified bias sputtering," *Physica C* **219** (1994) 333-339
- 9) T. J. Doi, T. Yuasa, T. Ozawa and K. Higashiyama: "A new type of Superconducting wire; Biaxially oriented $\text{Tl}_1(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ on {100}<100> textured silver tape," *Advances in Superconductivity VII*, Eds. K. Yamafuji & T. Morishita, Springer-Verlag, Tokyo **11** (1995) 817-820
- 10) A. Goyal, D. P. Norton, J. D. Budai, M. Paranthaman, E. D. Specht, D. M. Kroeger, D. K. Christen, Q. He, B. Saffian, F. A. List, D. F. Lee, P. M. Martin, C. E. Klabunde, E. Hartfield and V. K. Sikka: "High critical current density superconducting tapes by epitaxial deposition of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ thick films on biaxially textured metals," *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 1795-1797

- 11) K. Matsumoto, S. B. Kim, J. G. Wen, I. Hirabayashi, T. Watanabe, N. Uno and M. Ikeda: "Fabrication of in-plane aligned YBCO films on polycrystalline Nitapes buffered with surface-oxidized NiO layers," IEEE Trans. Appl. Supercond. **9** (1999) 1539-1542
- 12) M. Paranthaman, A. Goyal, F. A. List, E. D. Specht, D. F. Lee, P. M. Martin, Q. He, D. K. Christen, D. P. Norton, J. D. Budai and D. M. Kroeger: "Growth of biaxially textured buffer layers on rolled-Ni substrates by electron beam evaporation," Physica C **275** (1997) 266-272
- 13) M. Paranthaman, D. F. Lee, A. Goyal, E. D. Specht, P. M. Martin, X. Cui, J. E. Mathis, R. Feenstra, D. K. Christen and D. M. Kroeger: "Growth of biaxially textured RE₂O₃ buffer layers on rolled-Ni substrates using reactive evaporation for HTS-coated conductors," Supercond. Sci. Technol. **12** (1999) 319-325
- 14) J. E. Mathis, A. Goyal, D. F. Lee, F. A. List, M. Paranthaman, D. K. Christen, E. D. Specht, D. M. Kroeger and P. M. Martin: "Biaxially Textured YBa₂Cu₃O_{7-δ} Conductors on Rolling Assisted Biaxially Textured Substrates with Critical Current Densities of 2–3 mA/cm²," Jpn. J. Appl. Phys. **37** (1998) 1379-1382
- 15) A. Goyal, D. P. Norton, D. K. Christen, E. D. Specht, M. Paranthaman, D. M. Kroeger, J. D. Budai, Q. He, F. A. List, R. Feenstra, H. R. Kerchner, D. F. Lee, E. Hatfield, P. M. Martin, J. Mathis and C. Park: "Epitaxial superconductors on rolling-assisted biaxially-textured substrates (RABiTS): a route towards high critical current density wire," Appl. Supercond. **4** (1996) 403-427
- 16) F. A. List, A. Goyal, M. Paranthaman, D. P. Norton, E. D. Specht, D. F. Lee and D. M. Kroeger: "High J_c YBCO films on biaxially textured Ni with oxide buffer layers deposited using electron beam evaporation and sputtering," Physica C **302** (1998) 87-92
- 17) W. T. Norris: "Calculation of hysteresis losses in hard superconductors carrying ac: isolated conductors and edges of thin sheets," J. Phys. D: Appl. Phys. **3** (1970) 489-507
- 18) T. Aytug, M. Paranthaman, H. Y. Zhai, A. A. Gapud, K. J. Leonard, P. M. Martin, A. Goyal, J. R. Thompson and D. K. Christen: "An approach for electrical self-stabilization of high-temperature superconducting wires for power applications," Appl. Phys. Lett. **85** (2004) 2887-2889
- 19) K. Kim, M. Paranthaman, D. P. Norton, T. Aytug, C. Cantoni, A. A. Gapud, A. Goyal and D. K. Christen: "A perspective on conducting oxide buffers for Cu-based YBCO-coated conductors," Supercond. Sci. Technol. **19** (2006) R23-R29
- 20) N. A. Rutter, A. Goyal, C. E. Vallet, F. A. List, D. F. Lee, L. Heatherly, D. M. Lroeger: "Ni overlayers on biaxially textured Ni-alloy and Cu substrates by DC sputtering," Supercond. Sci. Technol. **17** (2004) 527-531
- 21) Y. X. Zhou, L. Sun, X. Chen, H. Fang, P. T. Putman and K. Salama: "The manufacturing of an electroplated Ni layer on textured Cu substrate for Cu-based HTS coated conductors," Supercond. Sci. Technol. **18** (2005) 107-111
- 22) T. Aytug, M. Paranthaman, J. R. Thompson, A. Goyal, N. Rutter, H. Y. Zhai, A. A. Gapud, A. O. Ijaluola, and D. K. Christen: "Electrical and magnetic properties of conductive Cu-based coated conductors," Appl. Phys. Lett. **83** (2003) 3963-3965
- 23) J. Yoo, Y. K. Kim, J. Ko, K. H. Lee, H. G. Lee, D. Youm and H. S. Chung: "Electrodeposition of biaxially textured nickel substrates for coated conductor by magnetic texturing," Physica C **412-414** (2004) 848-852
- 24) K. H. Lee, J. Yoo, J. Ko, H. Kim, H. Chung, D. Chang and J. Y. Lee: "Fabrication of biaxially textured Ni tape for YBCO coated conductor by electrodeposition," Physica C **372-376** (2002) 866-868
- 25) D. P. Norton, A. Goyal, J. D. Budai, D. K. Christen, D. M. Kroeger, E. D. Specht, Q. He, B. Saffian, M. Paranthaman, C. E. Klabunde, D. F. Lee, B. C. Sales and F. A. List: "Epitaxial YBa₂Cu₃O₇ on Biaxially Textured Nickel (001): An Approach to Superconducting Tapes with High Critical Current Density," Science **274** (1996) 755-757
- 26) C. Park, D. P. Norton, D. K. Christen, D. T. Verebelyi, R. Feenstra, J. D. Budai, A. Goyal, D. F. Lee, E. D. Specht, D. M. Kroeger and M. Paranthaman: "Long length fabrication of YBCO on rolling assisted biaxiallytextured substrates (RABiTS) using pulsed laser deposition," IEEE Trans. Appl. Supercond. **9** (1999) 2276-2279
- 27) M. S. Bhuiyan, M. Paranthaman, S. Sathyamurthy, T. Aytug, S. Kang, D. F. Lee, A. Goyal, E. A. Payzant and K. Salama: "MOD approach for the growth of epitaxial CeO₂ buffer layers on biaxially textured Ni-W substrates for YBCO coated conductors," Supercond. Sci. Technol. **16** (2003) 1305-1309
- 28) M. S. Bhuiyan, M. Paranthaman, S. Kang, D. F. Lee and K. Salama: "Growth of epitaxial Y₂O₃ buffer layers on biaxially textured Ni-W substrates for YBCO coated conductors by MOD approach," Physica C **422** (2005) 95-101
- 29) C. Cantoni, D. K. Christen, R. Feenstra, A. Goyal, G. W. Ownby and D. M. Zehner: "Reflection high-energy electron diffraction studies of epitaxial oxide seed-layer growth on rolling-assisted biaxially textured substrate Ni(100): The role of surface structure and chemistry," Appl. Phys. Lett. **79** (2001) 3077-3079
- 30) L. Zhang, Y. Z. Wang, Y. J. Cui, H. L. Du and H. Zhang: "Unknown phase transitions, superconductivity and structural blocks in YBa₂Cu₃-xNi_xO_{7-δ}," Supercond. Sci. Technol. **21** (2008) 025008

富安 亮太 昭和 58 年 11 月生。平成 19 年鹿児島大学工学部電気電子工学科卒業。同年より同大学大学院理工学研究科博士前期課程在学中。現在、YBCO 薄膜の研究に従事。低温工学協会会員。

土井 俊哉 昭和 37 年 4 月生。昭和 60 年京都大学工学部卒業。昭和 62 年同大学大学院工学研究科修了。同年 4 月（株）日立製作所入社。平成 11 年 4 月より鹿児島大学工学部助教授、平成 19 年 4 月より准教授。現在、結晶配向制御、超伝導、電子材料の研究に従事。低温工学協会、応用物理学会、電気学会、日本金属学会会員。博士（工学）。

徳留 誠 昭和 60 年 1 月生。平成 19 年鹿児島大学工学部電気電子工学科卒業。同年より同大学大学院理工学研究科博士前期課程在学中。現在、YBCO 薄膜の研究に従事。低温工学協会会員。

大王 学 昭和 61 年 1 月生。平成 20 年鹿児島大学工学部電気電子工学科卒業。同年より同大学大学院理工学研究科博士前期課程在学中。現在、YBCO 薄膜の研究に従事。

白樂 善則 昭和 28 年 8 月生。昭和 53 年 3 月鹿児島大学工学研究科修士課程（電子工学専攻）修了。同年（株）日立製作所に入社。機械研究所にて、主として極低温技術の研究に従事。昭和 62 年 7 月鹿児島大学工学部電子工学科に勤務、助教授を経て教授。現在、同大学工学部電気電子工学科教授。主として超伝導材料・薄膜の研究に従事。低温工学協会、応用物理学会会員。工学博士。

窪田 秀一 昭和 51 年 12 月生。平成 13 年東京工業大学大学院理工学研究科修了。現在、田中貴金属工業㈱技術開発部新製品開発グループ技術員。主として超電導用基板に関する研究に従事。

嶋 邦弘 昭和 44 年 10 月生。平成 7 年東北大学大学院理工学研究科修了。現在、田中貴金属工業（株）技術開発部 新製品開発グループ上席技術員。主として超電導用基板に関する研究に従事。低温工学協会、日本金属学会会員。

鹿島 直二 昭和 40 年 5 月生。平成 3 年 3 月立命館大学大学院理工学研究科博士課程前期課程電気工学専攻修了。同年、中部電力（株）入社、平成 11 年より技術開発本部に勤務。現在、電力技術研究所 超電導グループ研究副主査。主に高温超電導線材の研究開発に従事。電気学会会員。

長屋 重夫 昭和 32 年 4 月生。昭和 56 年 3 月名古屋大学工学部応用化学科卒業。現在、中部電力（株）技術開発本部に勤務。電力技術研究所 超電導グループグループ長。主として超電導の電力応用に関する研究に従事。低温工学協会会員。電気学会会員。