

イットリウム系酸化物超電導線材

材料技術研究所 須藤泰範^{*1}・柿本一臣^{*1}・飯島康裕^{*1}
味村彰治^{*2}・齊藤隆^{*3}

YBCO Superconducting Conductor

Y. Sutoh, K. Kakimoto, Y. Iijima, S. Ajimura & T. Saitoh

IBAD (Ion Beam Assisted Deposition) 法とPLD (Pulsed Laser Deposition) 法により500m級の高特性 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (YBCO) 超電導線材の開発を行っている。IBAD法により Hastelloy 金属テープ基材上に形成した $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 中間層の面内配向性は、100m長にわたり約 10° 、その上にPLD法により形成した Y_2O_3 、 CeO_2 第二中間層の面内配向性はそれぞれ約 7° 、 5° となった。また100m長の Hastelloy テープ基材上にIBAD法により $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 中間層を成膜し、その上にPLD法により Y_2O_3 第二中間層を成膜したテープ基材上にYBCO層を成膜した結果、77Kの自己磁場中において100m全長で臨界電流 (I_c) 38A、臨界電流密度 (J_c) $0.76\text{MA}/\text{cm}^2$ を達成した。

We have developed 500m class YBCO conductors by using reel-to-reel vacuum apparatuses of ion-beam-assisted-deposition (IBAD) and pulsed-laser-deposition (PLD). 100-m long IBAD- $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ films were obtained with $\Delta\phi$ of 10° on non-textured Hastelloy tapes. 100-m long second buffer layers of Y_2O_3 or CeO_2 were grown by PLD on the IBAD templates with $\Delta\phi$ of 7° or 5° , respectively. YBCO films were formed on the substrate of $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{Hastelloy}$ by PLD. End-to-end I_c of 38A and J_c of $0.76\text{MA}/\text{cm}^2$ (77K, self-field) were obtained in a 100-m long sample.

1. ま え が き

イットリウム系酸化物超電導体 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$: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。

われわれは、図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形成し、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層を形成する手法により、長尺線材の開

発を行っている。

本報告では、IBAD法とPLD法を組み合わせた中間層形成を検討した結果と、100m長のYBCO線材を作製した結果について報告する。

2. IBAD法

IBAD法は図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。図3にアシストイオンビームと中間層の配向軸の関係を示す。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

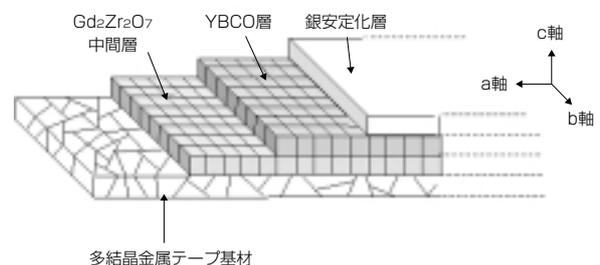


図1 面内配向YBCO線材概念図

Schematic diagram of in-plane aligned YBCO conductor

*1 金属材料開発部

*2 金属材料開発部長

*3 技師長

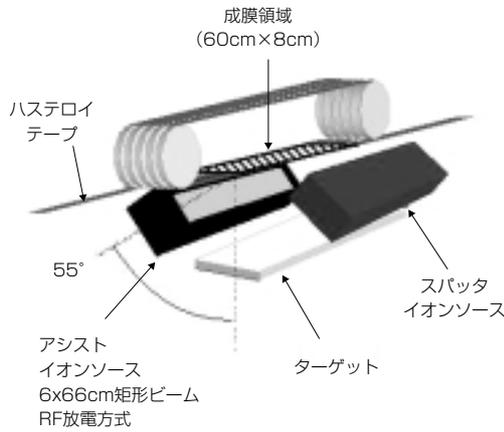


図2 巻取式IBAD装置概念図

Schematic diagram for reel-to-reel IBAD system to deposit biaxially textured template films on long metal tapes

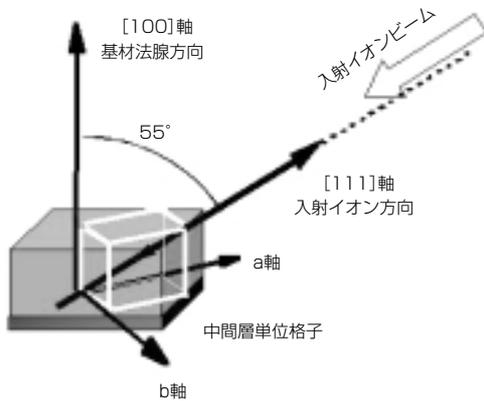


図3 アシストイオンビームと中間層の配向軸の関係

The arrangement of unit lattice and bombarding ion beam

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。

3. PLD法

PLD法は図4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、以下のような特徴がある。

1. レーザ光を固体表面に集光・照射するため、大きなパワー密度が得られ、レーザー光を吸収する物質であれば高融点のものでも薄膜化できる。
2. 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。
3. レーザ光はターゲットのみ照射するので、不純物の取り込みが少ない。
4. パルスの的に膜成長が起こるので、膜成長をデジタルに制御できる。
5. 高い真空度を必要としないため、反応系内の酸素分

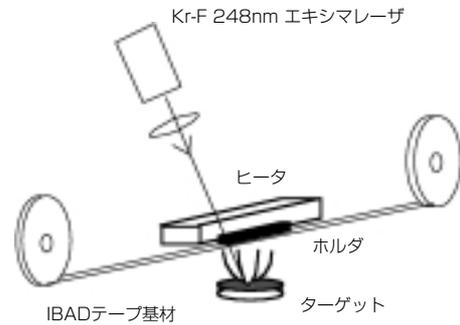


図4 巻取式PLD装置概念図

Schematic diagram for reel-to-reel PLD system

表1 巻取式PLD装置の諸元

Characteristics of reel-to-reel PLD system

レーザー	レーザー源	エキシマレーザー
	波長	248nm (Kr-F)
	出力エネルギー (mJ)	400
繰返し周波数 (Hz)	250	
成膜チャンバ	到達真空度 (Pa)	$< 2.6 \times 10^{-4}$
	テープ移動速度 (m/h)	10

圧を高くでき、膜中の酸素量を制御しやすい。このため、YBCOのような複合酸化物膜の形成に適している。

4. 実験方法

4.1 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10mm、厚さ100 μm のハステロイC276を使用した。図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。

4.2 PLD法による第二中間層およびYBCO層の形成

IBAD法により形成した $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 中間層上にYBCO層を成膜すると、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法により形成した $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 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 、 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 第二中間層を成膜し、膜厚と配向性の関係を調査した。

図4に巻取式PLD装置の構成を、表1にPLD装置の諸元を示す。レーザー光源にはエキシマレーザー ($\lambda = 248\text{nm}$)を使用した。YBCO層は、ハステロイテープ基材上にIBAD

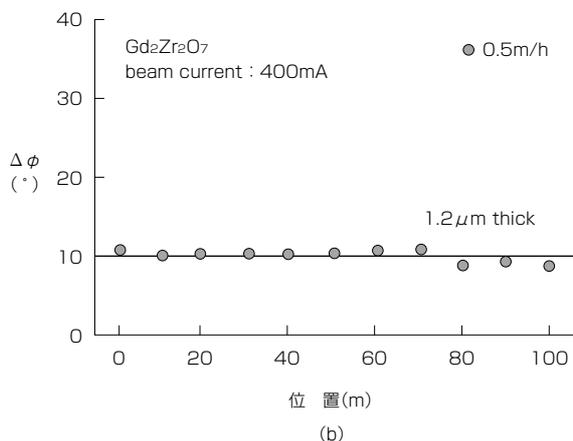
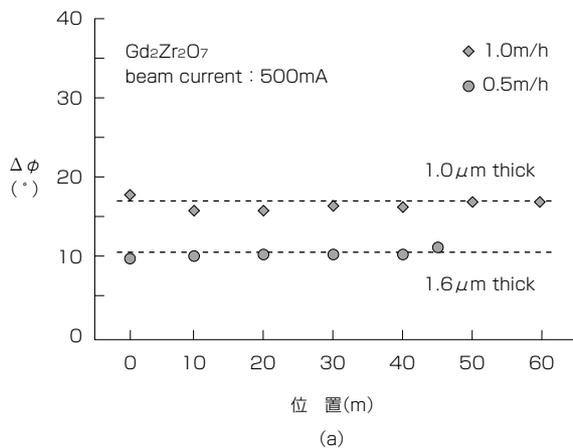


図5 IBAD法により形成した Gd₂Zr₂O₇中間層の長手方向の面内配向性の分布 (a) ビーム電流500mA (b) ビーム電流400mA
Longitudinal distribution of $\Delta\phi$ for Gd₂Zr₂O₇ <222> poles obtained by XRD for Gd₂Zr₂O₇ films grown with the assisting beam current of (a) : 500mA, and (b) : 400mA, respectively

法によりGd₂Zr₂O₇中間層を、その上にPLD法によりY₂O₃, CeO₂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形成した後、760mTorrの純酸素雰囲気中において、500℃で熱処理を行った。

形成した各層の配向性はX線回折により測定し、面内配向性($\Delta\phi$)は、Gd₂Zr₂O₇ (222), Y₂O₃ (222), CeO₂ (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77K、自己磁場中において1μV/cmの定義で測定した。

5. 結果と考察

5.1 100m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、配向性に影響をおよぼす。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

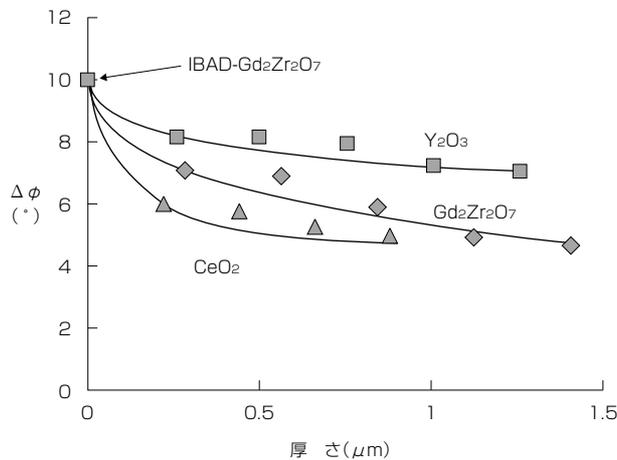


図6 Y₂O₃, CeO₂, Gd₂Zr₂O₇第二中間層の配向性と膜厚の関係
Thickness dependence of $\Delta\phi$ for secondary buffer layers of Y₂O₃, CeO₂ and Gd₂Zr₂O₇ grown by PLD on IBAD-Gd₂Zr₂O₇ template films

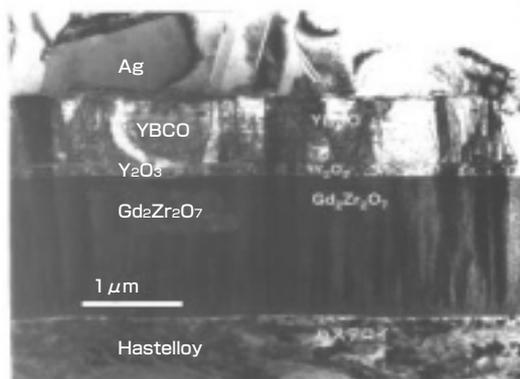


図7 YBCO線材断面の透過電子顕微鏡写真
Cross-sectional image of YBCO conductor

電流値およ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。結果を図5に示す。100m全長にわたり $\Delta\phi=10^\circ$ と均一な中間層が形成できていることがわかる。また $\Delta\phi$ は、テープ移動速度0.5m/hにおいてビーム電流400mAと500mAで同程度であるが、500mAにおいて0.5m/hと1.0m/hとを比較すると、0.5m/hの方が高配向となることがわかった。

5.2 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Gd₂Zr₂O₇中間層上にPLD法によりY₂O₃, CeO₂, Gd₂Zr₂O₇層の成膜を行った。図6に $\Delta\phi=10^\circ$ のIBAD法により形成したGd₂Zr₂O₇中間層上におけるY₂O₃, CeO₂, Gd₂Zr₂O₇第二中間層の膜厚と $\Delta\phi$ の関係を示す。Y₂O₃の場合、膜厚1.0μmで $\Delta\phi=7^\circ$ に達した。さらにCeO₂, Gd₂Zr₂O₇の場合、それぞれ膜厚0.5μmと1.2μmで $\Delta\phi=5^\circ$ とより単結晶に近い高配向膜が形成できることがわかった。

5.3 100m長YBCO線材の形成

図7にIBAD法とPLD法により形成したYBCO線材の断

表2 YBCO線材の配向性と超電導特性
Characteristics of YBCO conductors

基 材	$\Delta\phi$ (Gd ₂ Zr ₂ O ₇ 層)	$\Delta\phi$ (YBCO層)	I _c (A)	J _c (A/cm ²)	YBCO層厚さ (μ m)
Y ₂ O ₃ /IBAD-Gd ₂ Zr ₂ O ₇ /Hastelloy	11°	7°	77	1.9M	0.4
	11°	7°	150	1.3M	1.2
	11°	7°	123	0.8M	1.5
CeO ₂ /IBAD-Gd ₂ Zr ₂ O ₇ /Hastelloy	11°	3°	100	2.9M	0.4
	11°	3°	160	1.4M	1.2
	11°	3°	190	1.3M	1.5

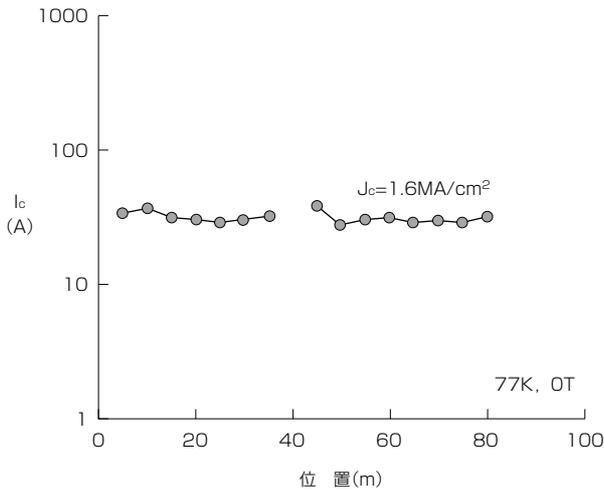


図8 80m長YBCO線材 (YBCO/CeO₂/IBAD-Gd₂Zr₂O₇/Hastelloy) の長手方向のI_c分布
Longitudinal I_c distributions for a 80-m length YBCO conductor formed as YBCO/CeO₂/IBAD-Gd₂Zr₂O₇/Hastelloy

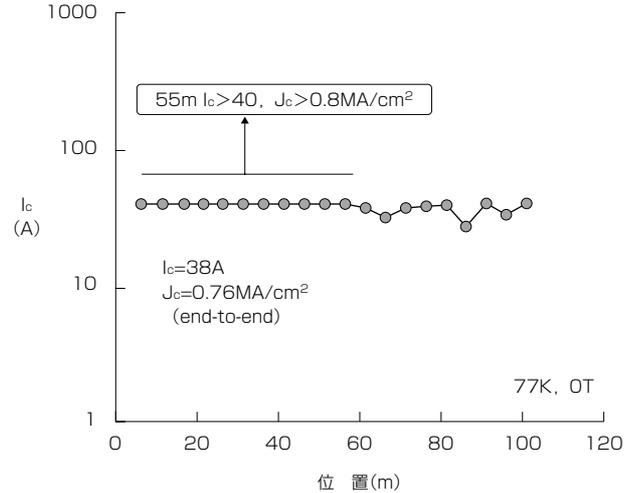


図9 100m長YBCO線材 (YBCO/Y₂O₃/IBAD-Gd₂Zr₂O₇/Hastelloy) の長手方向のI_c分布
Longitudinal I_c distributions for a 100-m length YBCO conductor formed as YBCO/Y₂O₃/IBAD-Gd₂Zr₂O₇/Hastelloy

面透過電子顕微鏡写真を示す。IBAD法により形成したGd₂Zr₂O₇中間層部分を見ると、柱状のコントラストがみえ、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。その上に第二中間層およびYBCO層を形成すると、中間層との格子整合により面内配向を制御することができる。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。

表2にハステロイテープ基材上にGd₂Zr₂O₇およびY₂O₃中間層を形成した線材上での0.1m長における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 μ mでJ_c=2.9MA/cm²と高いJ_c値が得られた。また、膜厚1.5 μ mではI_c=190Aに到達した。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CeO₂第二中間層を成膜した80m長テープ基材上での長手方向のI_c分布を図8に示す。中央部付近に装置の誤作動により成膜が不均一な部分が存在したが、この部分を除くと全長にわたり膜厚0.2 μ mでI_c=32A、J_c=1.6MA/cm²の特性が得られた。このように、高配向中間層を用いることにより、高特性YBCO線材を形成できることがわかった。図9にハステロイテープ基材上にIBAD法により

Gd₂Zr₂O₇を、その上にPLD法によりY₂O₃第二中間層を成膜した100m長テープ基材上での長手方向のI_c分布を示す。また、図10に100m長線材の写真を示す。100m全長において、膜厚0.5 μ mでI_c=38A、J_c=0.76MA/cm² (77K、自己磁場中)の特性が得られた。これによりI_c×Lの値は3,800Amに達した。また、55mの長さにおいては、I_c>40Aの特性が得られる部分も確認した。

6. む す び

100m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、100m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第二中間層を成膜した結果、80m長テープ基材および100mテープ基材の両端においてそれぞれ $\Delta\phi=5\sim6^\circ$ および $7\sim8^\circ$ の高配向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Gd₂Zr₂O₇およびCeO₂中間層を形成した80m長テープ基材上において、膜厚0.2 μ mでI_c=32A、J_c=1.6MA/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 $Gd_2Zr_2O_7$ および Y_2O_3 中間層を形成した100m長テープ基材上において、100mで $I_c=38A$, $J_c=0.76MA/cm^2$ の特性を有



図10 100m長YBCO線材の写真
Photograph of the 100-m length YBCO conductor

するYBCO層を形成することに成功した。

今後、さらなる高特性化・長尺化に向けた研究開発を実施していく。

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: Cryogenics, 31, 676, 1991
- 2) T.Yamaguchi, S.Aoki, N.Sadakata, O.Kohno, A.Saji and N.Kuroda: Jpn.J.Appl.Phys.,30, 1398, 1991
- 3) Y.Iijima, N.Tanabe, O.Kohno, and Y.Ikeno: Appl.Phys.Lett., 60, 4160, 1986
- 4) Y.Iijima, K.Kakimoto, T.Saitoh, T.Kato and T.Hirayama: Physica C, 960, 2002
- 5) T.Muroga, H.Iwai, Y.Yamada, T.Izumi, Y.Shiohara, Y.Iijima, T. Saitoh, T.Kato, Y.Sugawara and T.Hirayama: Physica C, 796, 2003