

# Y系超電導線材用クラッド基板(Ni/Cu/SUS)上に 成膜した中間層CeO<sub>2</sub>の結晶配向性の改善

橋本裕介\*・黒川哲平\*<sup>2</sup>・岡山浩直\*<sup>3</sup>

Improvement of Crystal Orientation of CeO<sub>2</sub> film on Nickel / Copper / Stainless Steel Clad  
Substrate for REBCO Superconductive Wire

Yusuke HASHIMOTO, Teppei KUROKAWA, Hironao OKAYAMA

**Synopsis** : In terms of the surface activated bonding and electro-plating methods, we have developed a complex metal substrate which is consisted of a nickel (Ni) plating layer, a cold-rolled copper (Cu) foil and an austenitic stainless steel (ASS) thin plate. This substrate is characterized by its high crystal orientation of the Ni layer and expected to be a new substrate for REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> (REBCO, RE : rare earth metals) superconductive wire as the next generation.

In this study, CeO<sub>2</sub>, as the first buffer layer, was sputtered to form a thin film on the substrate and its suitable depositing conditions were investigated. As a result, the CeO<sub>2</sub> was grown by epitaxy and could have a higher crystal orientation than that of the Ni layer, especially it was superior in relation to out-of-plane texture. This improvement intensively occurred at around the location of the substrate which corresponded to the right above erosion area of CeO<sub>2</sub> target. On the contrary, it did not occur at around the location of the substrate which is far from the erosion area. This difference is considered to be related to the difference of the activity and the amount of oxygen at each location. In addition to it, we observed the interface of CeO<sub>2</sub> and Ni in the regions having an improved crystal orientation by TEM (Transmission Electron Microscope). In the measurements of diffraction pattern at the interface of the CeO<sub>2</sub>/Ni sample, the diffraction pattern between CeO<sub>2</sub> and Ni was tilted at about 3.0 degrees toward substrate's c axis. Namely, the CeO<sub>2</sub> film grew on the Ni layer with tilting toward substrate's c axis from the initial depositing stage and the tilt of about 3.0 degrees was basically derived from the out-of-plane texture. Furthermore, it is confirmed that this tilt is caused by distortion of crystal lattice of the CeO<sub>2</sub>. Consequently, it is assumed that the distortion is due to the step-flow growth induced by adding oxygen because the improvement of crystal orientation occurs intensively at around the location of the substrate corresponding to the right above erosion area of the CeO<sub>2</sub> target.

**Keywords** : superconductive wire; REBCO; RABiTS; surface activated bonding; crystal orientation; nickel; CeO<sub>2</sub>; RF magnetron sputtering; epitaxial growth

## 1. 緒言

今日、超電導現象は「電気抵抗ゼロ」、「マイスナー効果」、「ジョセフセン効果」の3つの代表的な特徴を示すことで知られている<sup>1)</sup>。この超電導の歴史は、1911年にオランダの物理学者オネスが水銀を用いた実験によって超電導現象を発見したことに始まる<sup>2)</sup>。この発見以降、様々な産業

分野への応用が期待されたものの、低温での環境下つまり液体ヘリウム(4K)を冷媒として必要とすることが広範な実用化への足枷となっていた。しかし、1986年に酸化物から成る高温超電導体が発見されたことをきっかけに、それまでの超電導臨界温度(Tc)が23Kから140Kにまで引き上げられた結果、冷媒として液体窒素(77K)が使用できるようになり、実用化に向けての可能性は大きく広がった<sup>3)</sup>。そして、数多くの超電導機器に対して適用が可能であ

\* 技術研究所 クラッド技術グループ

\*<sup>2</sup> 技術研究所 クラッド技術グループ 副主事

\*<sup>3</sup> 技術研究所 クラッド技術グループ グループリーダー



る線材開発へと注目が集まり、高温超電導線材の開発に努力が注がれてきた。その中でも、REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> (REBCO, RE: Y, Gd, Sm等の希土類金属)を代表とする希土類系酸化物高温超電導体は磁場中においても高い臨界電流密度(J<sub>c</sub>)を示し、さらに線材加工した際に高機械強度、交流損失の低減、低コスト化が見込める等の数多くのメリットを有することから、次世代の超電導線材用材料として期待されている。このREBCO超電導体は多結晶構造の薄膜において、高J<sub>c</sub>を得るためには結晶粒を2軸配向させる必要がある。このために半導体製造で培われたエピタキシャル成長薄膜の作製技術が応用され、長尺の金属テープ上へ高度に2軸配向させた酸化物中間層とREBCO層とを有した超電導線材の開発が進められている。この2軸配向組織を得るための代表的な技術としては、以下の2種類が存在する。一つは無配向の金属テープ上へ特定の角度から成膜面に対してイオンビームを照射し成膜することで、2軸配向中間層を得るIBAD (Ion Beam Assisted Deposition) 法である<sup>4)</sup>。またもう一方はCu, Ni, Ag等の金属へ圧延による歪を導入した後、高温熱処理を施し、導入した歪を解放することで再結晶2軸配向組織を持たせた金属テープを基に高配向中間層を形成させるRABiTS (Rolling Assisted Biaxially Textured Substrate) 法である<sup>5)</sup>。

これまで我々は、圧延と熱処理によって容易に再結晶2軸配向金属組織が得られ、低コスト・大面積での製造が可能であるRABiTS法を応用し、Niめっき/Cu/SUS316Lから成る低磁性且つ高強度なREBCO線材用クラッド金属基板(以下クラッド金属基板と称す。)を開発した。この基板の作製方法としては、まず強圧延加工されたCu箔と非磁性且つ高強度であるSUS316Lとを表面活性化接合法(Surface Activated Bonding)によって接合し、その後、Cu層表面の平滑化処理を行う。そして高温熱処理によってCu層を再結晶させ、高度な2軸配向性を付与させた後、電気Niめっき処理を施すことでCu層の結晶配向を引き継いでエピタキシャル成長したNiめっき層を形成する<sup>6,7)</sup>。

これまでに、この東洋鋼板で開発したクラッド金属基板上に中間層としてCeO<sub>2</sub>/YSZ (イットリア安定化ジルコニウム)/CeO<sub>2</sub>積層膜を形成し、その積層膜上にREBCO層を成膜することで臨界電流値300A/cm以上の長尺の超電導線材の作製に成功している<sup>8)</sup>。しかし、線材作製過程において中間層の第1層目であるCeO<sub>2</sub>層を成膜した際、Ni層の結晶配向性に対して成膜後のCeO<sub>2</sub>層の結晶配向性が劣化する場合があることを確認している。この原因については不明であるが、CeO<sub>2</sub>層の結晶配向性が劣化しない、さらには改善する成膜条件を検討することで、さらなる臨界電流値の向上を図ることができると考えられる。

そこで本報ではRFマグネトロンスパッタリング装置を用いて、下地のクラッド金属基板と同等以上の高い結晶配向性を有したCeO<sub>2</sub>層を得るために、ターゲットと成膜位

置との最適な位置関係について調査し、さらにその際に起こる結晶配向性改善メカニズムについて検討した結果を報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 高配向クラッド金属基板

Fig.1に本実験で用いたクラッド金属基板(高配向クラッド金属基板)の概要について示す。本基板は90%以上の冷間圧延を施した50μm厚のタフピッチ銅箔(JIS C1100)と100μm厚のステンレス鋼板(JIS SUS316L)を表面活性化接合法によって接合し、その後の熱処理によって高度に2軸配向したCu層上に電解めっき法により2μm厚のNi層を形成した材料である。各層の役割としては、Cu層は2軸配向性を付与させること、SUS層は線材自体の補強材、Ni層は中間層以降を成膜する際にCu層の拡散を防ぐための拡散防止層となっている。

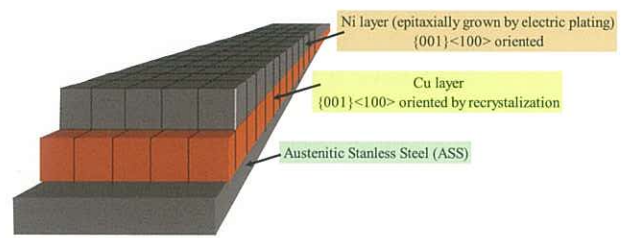


Fig.1 Schematic illustration of the complex metal substrate for REBCO superconducting wire.

### 2.2 中間層CeO<sub>2</sub>成膜方法

本実験ではRFマグネトロンスパッタリング法を採用し、クラッド金属基板のNi層上にCeO<sub>2</sub>を成膜した。Table 1に成膜で用いたCeO<sub>2</sub>ターゲット(フルウチ化学製)の組成を示す。本ターゲットは99%以上のCeO<sub>2</sub>で構成されている。またFig.2にスパッタリング装置内部のターゲットと基板の位置関係を示す。φ50mmサイズに加工したクラッド金属基板サンプルを図のようにセットし、チャンバー内を10<sup>-6</sup>Pa台の真空度となるように真空引きを行った。その後、成膜前処理としてチャンバー内に分圧1.0PaのAr+3%H<sub>2</sub>混合ガスを導入し、約970K-20分の熱処理にてNi層表面の酸化物を還元除去した後、Table 2に示す成膜条件にてスパッタリング成膜を行った。尚、本スパッタリング装置は酸化物成膜を想定しており、高電界によって加速された酸素負イオンが高エネルギーを持って基板へ衝突することによる膜へのダメージを防止するために、ターゲットの中心軸に対して基板の中心軸を30mmずらした構造となっている。このスパッタリング装置を用い、ターゲットと基板間距離(以下TSと称す。)を40, 60, 80mmと変化させ、種々のCeO<sub>2</sub>層を作製した。



Table 1 Composition of the sputtering target

| Composition                     | wt%     |
|---------------------------------|---------|
| CeO <sub>2</sub>                | 99.96   |
| La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | < 0.020 |
| Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> | < 0.010 |
| Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | < 0.005 |
| CaO                             | < 0.005 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | < 0.002 |

Table 2 Conditions of the CeO<sub>2</sub> deposition

| Factors                                       | Condition        |
|---|------------------|
| Target  | CeO <sub>2</sub> |
| Sputter gas                                   | Ar               |
| Sputter gas pressure [Pa]                     | 1.0              |
| Substrate temperature [K]                     | 673              |
| RF power [W]                                  | 50               |
| Deposition rate [nm/min]                      | 6                |
| Thickness of CeO <sub>2</sub> deposition [nm] | 100              |
| Target-substrate distance [mm]                | 40, 60, 80       |
| Diameter of substrate [mm]                    | 50               |
| Diameter of target [mm]                       | 50               |

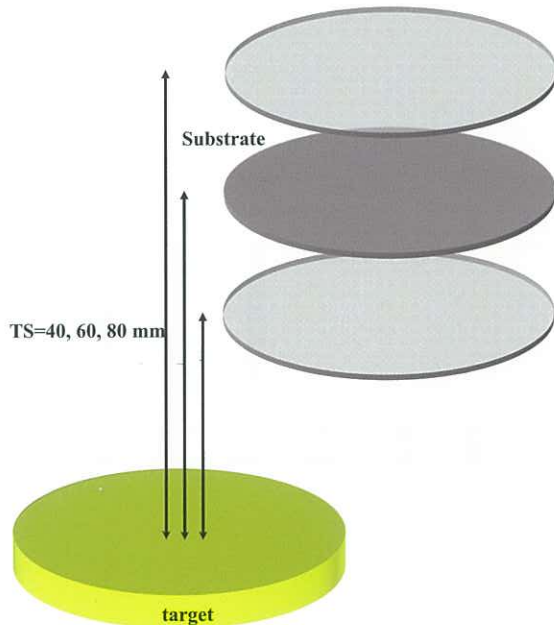


Fig.2 Schematic diagram of the target-substrate configuration in the sputtering chamber.

### 2.3 評価方法

Fig.3は、CeO<sub>2</sub>成膜後の結晶配向性を測定した箇所：①～⑤とターゲット表面との位置関係を示している。基板の中心となる箇所が③となり、各測定箇所の間隔は約10mmとなる。本スパッタリング装置は上述したようにRFマグネトロンスパッタ方式を採用していることから、ターゲット下部にマグネットが配置されており、スパッタリングの進行とともにエロージョン領域が形成される(図中の赤い領

域、磁束密度の垂直成分が0となる.)。この位置と結晶配向性測定箇所が成す角度： $\theta$ および距離： $L$ を算出し、結晶配向性との関係性について調査した。結晶配向性については、以下の方法を用いて評価した。

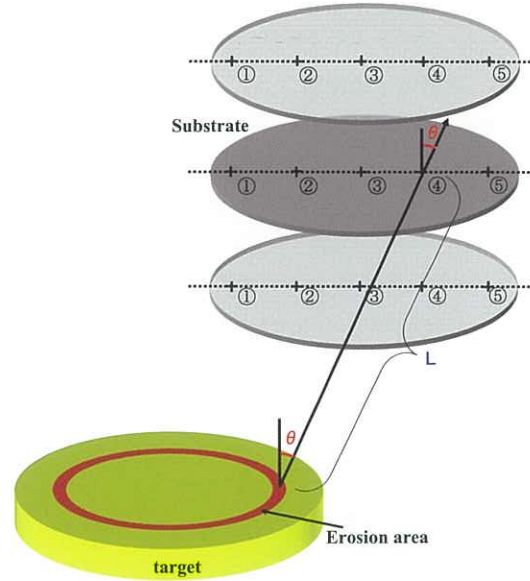


Fig.3 Relationship between  $\theta$  and  $L$  for the target-substrate configuration in the sputtering chamber.

#### 2.3.1 電子線後方散乱回折法

走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscopy ; SEM, 日立ハイテクノロジーズ製SU8020) を用いて、電子線後方散乱回折法 (Electron Back Scatter Diffraction Patterns ; EBSD, 以下EBSDと称す.) によりNi層およびCeO<sub>2</sub>層の結晶方位を測定し、結晶方位解析ソフト : OIM Analysisを用いて1mm四方における面内配向度： $\Delta\phi$ および面外配向度： $\Delta\omega$  (各々の定義は後述する.) を算出した。また、同様に1mm四方当たりについて、Ni層については{001}<100>に対してCeO<sub>2</sub>層については{001}<110>に対して各々の結晶方位がずれている面積の割合 (Misorientation Rate ; MOR, 以下MORと称す.) を算出し、その結晶方位図 (Crystal Orientation Map ; COM, 以下COMと称す.) を作成した。ここで CeO<sub>2</sub>層について{001}<110>を基準とした理由はCeO<sub>2</sub>層がNi層上にエピタキシャル成長する際、各々の格子定数の関係からNi層に対してCeO<sub>2</sub>層が表面法線方向 (ND) 周りに45°回転して成長するためである。さらに、EBSDで得られた結晶方位の情報を元に正極点図 (Pole Figure ; PF, 以下PFと称する.) を描写した。ここで  $\Delta\omega$ ,  $\Delta\phi$ , MOR, COMについての定義を、下記に示す。

- $\Delta\omega$  : 面外配向度を示す指標で、試料座標系の<100>に対して各測定点の結晶座標系の<100>の傾きを積算し、その積算値の50%における値を算出し、2倍した値。
- $\Delta\phi$  : 面内配向度を示す指標で、試料座標系の<111>に

対して各測定点の結晶座標系の<111>の傾きを積算し、その積算値の50%における値を算出し、2倍した値。

- ・MOR: Niめっき層の測定においては{001}<100>, CeO<sub>2</sub>層においては{001}<110>を基準として、これら基準より測定点の結晶方位がずれている割合。
- ・COM: 上述の結晶がずれている割合を色分けした表示。

### 2.3.2 透過電子顕微鏡

電界放射型透過電子顕微鏡 (Field Emission Transmission Electron Microscopy; FE-TEM, 日本電子製JEM-2010F) を用いて, CeO<sub>2</sub>/Ni界面の断面観察および極微電子線回折 (Nano Beam Diffraction; NBD, 以下NBDと称す.) を実施した. さらに断面観察から得られたTEM像について, 高速フーリエ変換解析 (Fast Fourier Transform; FFT, 以下FFTと称す.) および逆高速フーリエ変換解析 (Inverse Fast Fourier Transform; IFFT, 以下IFFTと称す.) を実施した.

## 3. 結果および考察

### 3.1 成膜位置と結晶配向性の関係

Fig.4に各TS: 40, 60, 80mmにおける各基板上の位置: ①~⑤での $\Delta\omega$ ,  $\Delta\phi$ およびMORについて示す. いずれのTSにおいても, ターゲットエロージョン領域に対してほぼ直上に位置する②において, 下地のNi層に対してCeO<sub>2</sub>層の $\Delta\omega$ ,  $\Delta\phi$ およびMORは著しく低減しており, 結晶配向性が大きく改善していることを示している. それに対してエロージョン領域直上より離れた位置④, ⑤においてはCeO<sub>2</sub>層の結晶配向性はほとんど改善されていない. このように成膜位置によりCeO<sub>2</sub>層の結晶配向性が大きく変化する原因についてエロージョン領域との角度 $\theta$ および距離Lについて着目し, 検討した.

角度 $\theta$ とCeO<sub>2</sub>層の $\Delta\omega$ ,  $\Delta\phi$ およびMORの関係をFig.5に示す. 角度 $\theta$ が減少するに従って,  $\Delta\omega$ ,  $\Delta\phi$ およびMORは低減 (改善) していることから, CeO<sub>2</sub>層の結晶配向性と角度 $\theta$ の間に明確な相関関係が認められる. 一方, Fig.6に示す各 $\theta$  ( $\theta=5, 10, 20^\circ$ 付近) におけるLとCeO<sub>2</sub>層の $\Delta\omega$ ,  $\Delta\phi$ およびMORの関係ではFig.5のような明確な相関関係は認められない. つまり, CeO<sub>2</sub>層の結晶配向性は成膜時の角度 $\theta$ に大きく依存し, 特に角度 $\theta$ が $0^\circ$ に近い程 (ターゲットエロージョン領域に対してほぼ直上に位置する程), 結晶配向性は著しく改善し, 反対に角

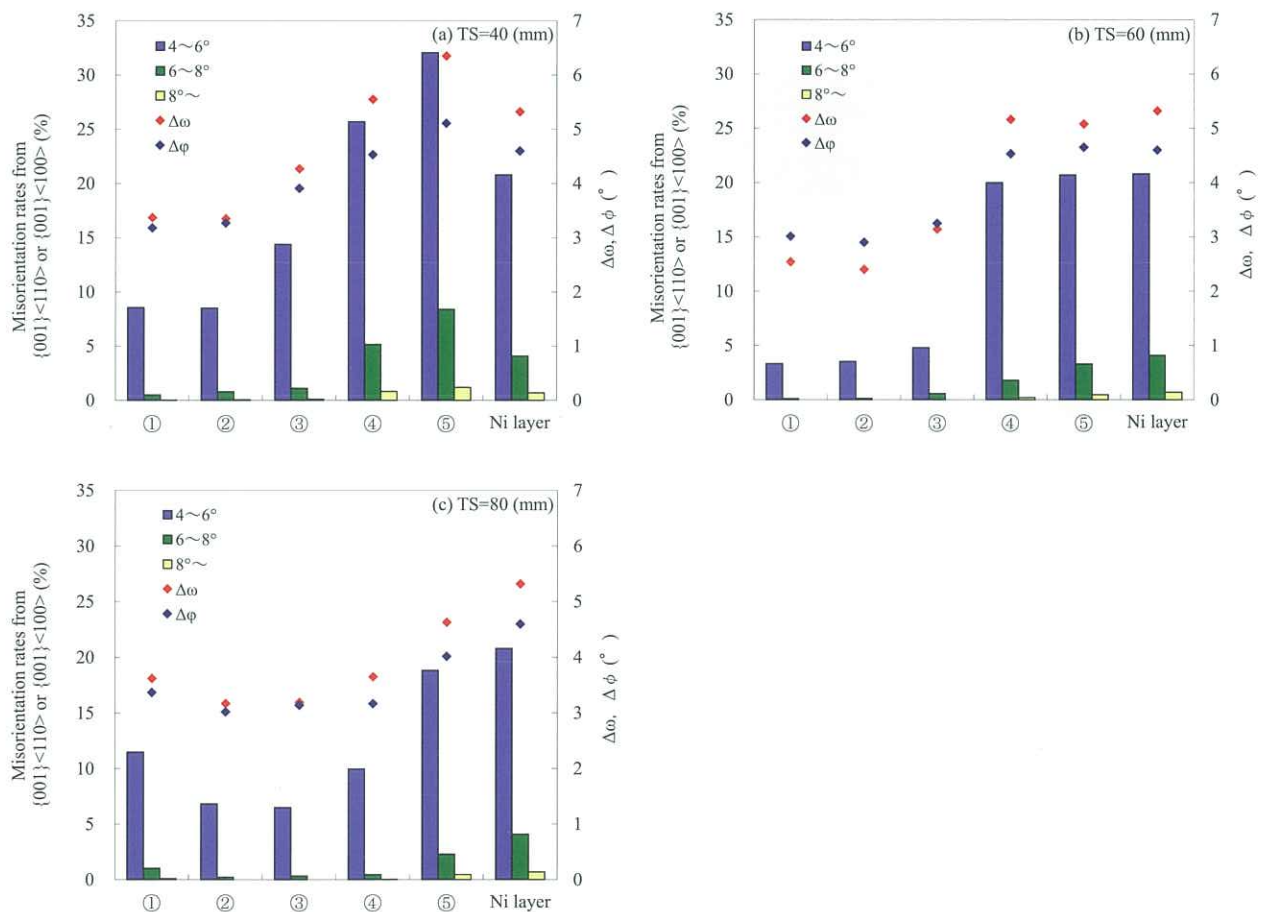


Fig.4  $\Delta\omega$ ,  $\Delta\phi$  and misorientation rate from {100} < 110 > at various locations on the substrate for the CeO<sub>2</sub> layer when the target-substrate distance was (a)40mm, (b)60mm and (c) 80mm, comparing to those from {100} < 100 > for Ni layer .



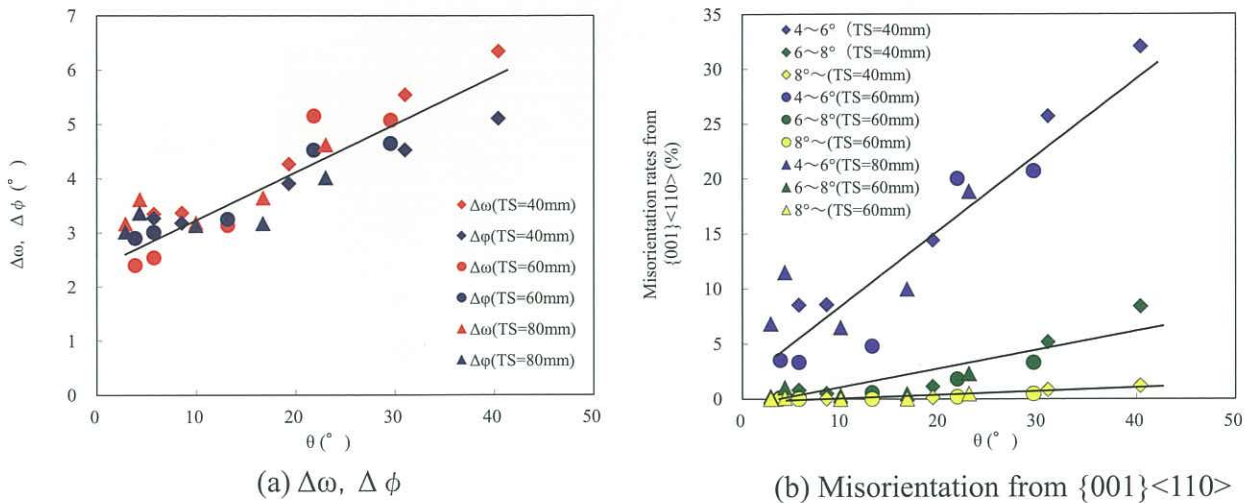


Fig.5  $\Delta\omega$ ,  $\Delta\phi$  and misorientation rate from  $\{001\}\langle 110\rangle$  as a function of the  $\theta$  in the deposited CeO<sub>2</sub> films.

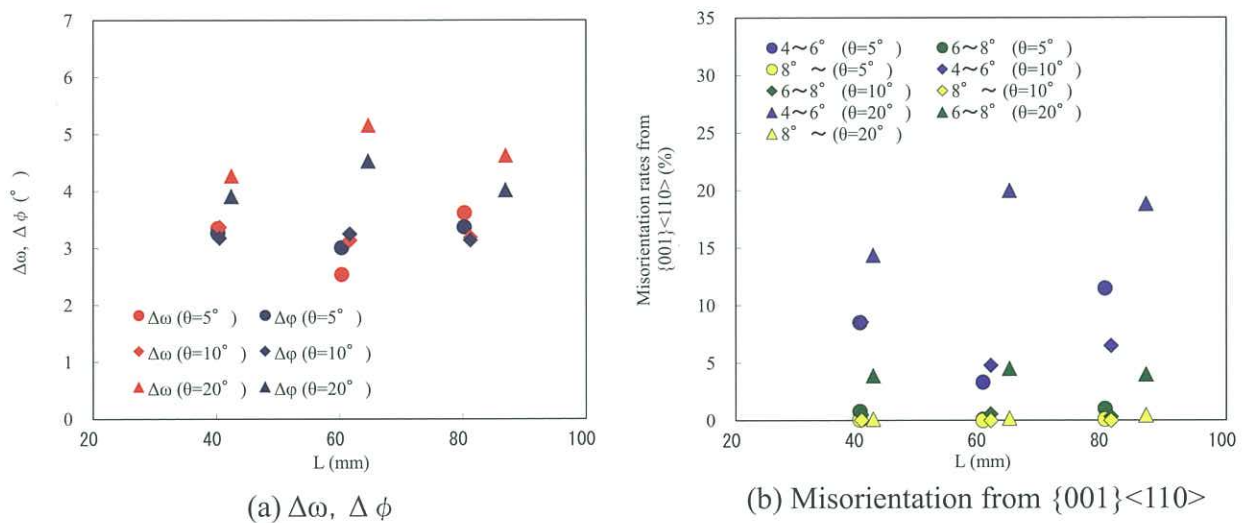


Fig.6  $\Delta\omega$ ,  $\Delta\phi$  and misorientation rate from  $\{001\}\langle 110\rangle$  as a function of the L after depositing CeO<sub>2</sub>

度 $\theta$ が大きくなると、ほとんど改善しないことが分かった。

Minamiらは透明導電膜AZO (Al添加ZnO) のスパッタリング成膜において、ターゲットエロージョン領域の直上付近では過剰に酸化されると報告している<sup>9)</sup>。この報告によると、スパッタ粒子は余弦則に従って基板上に飛来するが、特に真空中に残存した酸素やターゲットから電離した酸素はイオンとして存在し、高電界によって加速されることで、そのほとんどがターゲットエロージョン領域の直上付近に集中して到達すると考えられている。本実験においてもターゲットエロージョン領域に対してほぼ直上となる②付近では過剰に酸化される環境下になると考えられ、この過剰な酸化がCeO<sub>2</sub>層に何らかの影響を及ぼし、結晶配向性の改善に寄与していると推察される。

### 3.2 結晶配向性改善メカニズムの検討

#### 3.2.1 Ni層およびCeO<sub>2</sub>層の同一箇所における結晶配

向性調査

前節で最適な条件（ターゲットエロージョン領域に対してほぼ直上の位置にてCeO<sub>2</sub>を成膜する）でCeO<sub>2</sub>をクラッド金属基板上に成膜することにより、CeO<sub>2</sub>層の結晶配向性が下地Ni層に対して大きく改善することを示した。その改善メカニズムを明らかにするために、ここでは同一箇所におけるNi層およびCeO<sub>2</sub>層の結晶配向性について調査した。

まずCeO<sub>2</sub>成膜前のNi層および結晶配向性が大きく改善するターゲットエロージョン領域に対してほぼ直上に位置する②付近において成膜したCeO<sub>2</sub>層のCOMを作成した (Fig.7)。そして2つの結晶粒AおよびBについて、Ni層およびCeO<sub>2</sub>層の $\Delta\omega$ およびtrue- $\Delta\phi$ を算出し<sup>10)</sup>、Fig.8に示した。ここでtrue- $\Delta\phi$ とは $\Delta\omega$ 成分が全く含まれていない純粋な $\Delta\phi$ を示している。通常、 $\Delta\phi$ をEBSDやX線回折を用いて算出する場合 $\Delta\omega$ の成分が含まれ、多結晶体

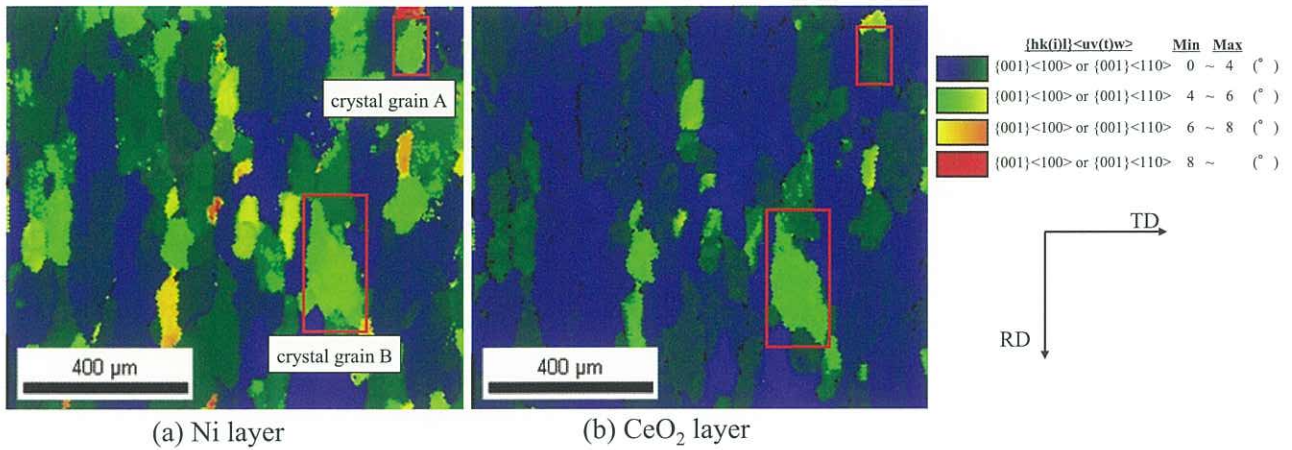


Fig.7 Misorientation maps of Ni layer from  $\{001\} \langle 100 \rangle$  and CeO<sub>2</sub> layer from  $\{001\} \langle 110 \rangle$  in the same position of the CeO<sub>2</sub> deposited substrate and the crystal lattice images of grain A and B by means of the EBSD analyses.

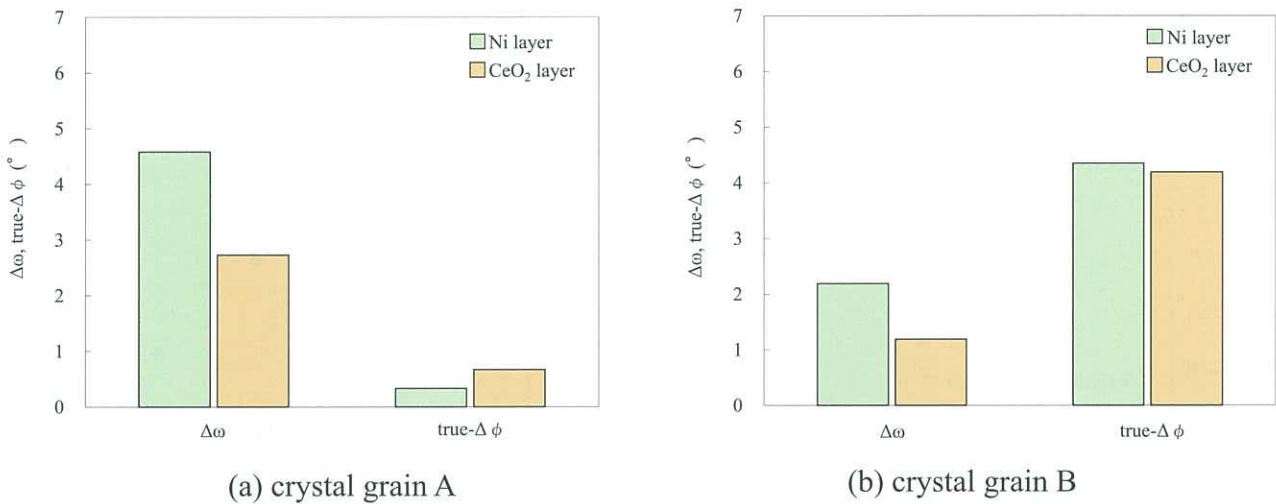


Fig.8  $\Delta\omega$  and true- $\Delta\phi$  before and after depositing CeO<sub>2</sub> in both crystal grain A and B.

ではその影響を除去することが困難であるが、特定結晶粒に着目することによりtrue- $\Delta\phi$ の算出が容易となる。Fig.8において結晶粒AはNi層の段階で $\Delta\omega$ が大きくtrue- $\Delta\phi$ は小さいが、CeO<sub>2</sub>層では $\Delta\omega$ のみが改善し、true- $\Delta\phi$ はほとんど変化していないことが分かる。また、Ni層の段階でtrue- $\Delta\phi$ が大きい結晶粒Bにおいても、結晶粒Aと同様にCeO<sub>2</sub>層は $\Delta\omega$ が改善するものの、true- $\Delta\phi$ はほとんど改善していない。つまり、下地Ni層のtrue- $\Delta\phi$ の大小に関わらず、CeO<sub>2</sub>層の結晶配向性が改善するのは $\Delta\omega$ のみであり、true- $\Delta\phi$ は改善しないことを示している。

### 3.2.2 結晶配向性改善のメカニズム

前項にてCeO<sub>2</sub>層の結晶配向性の改善は $\Delta\omega$ のみの改善であることが明らかとなった。本項ではCeO<sub>2</sub>/Ni界面調査等により、結晶配向性改善メカニズムをより詳細に検討した。

Fig.7と同様に、CeO<sub>2</sub>成膜前のNi層および結晶配向性が大きく改善するターゲットエロージョン領域に対してほぼ

直上に位置する②付近において成膜したCeO<sub>2</sub>層のCOMをFig.9に示す。さらにその中でも、図中の赤枠に示す特に結晶配向性の改善が顕著な結晶粒（以下、特定結晶粒と称す。）における $\{001\}$ PFをFig.10に示す。拡大部よりNi層のプロット（黒印）に対してCeO<sub>2</sub>層のプロット（赤印）がPFの中心へと近づいている。これは試料座標系 $\{001\}$ とNi層 $\{001\}$ とのずれに対して、試料座標系 $\{001\}$ とCeO<sub>2</sub>層 $\{001\}$ とのずれがRD軸周りに低減されることによりCeO<sub>2</sub>層の結晶配向性が改善されたことを示している。Fig.11にFig.9で示した特定結晶粒におけるNi層およびCeO<sub>2</sub>層の $\Delta\omega$ のRD成分値を示す。この結晶粒ではRD軸周りに $\Delta\omega$ が2.6°改善した結果となっている。

Fig.12にFig.9のCOM中に示した特定結晶粒について、CeO<sub>2</sub>/Ni界面をTD及びRDの2方向より観察したTEM像を示す。そして、同図中に示した各点1~5におけるNBD測定から得られた回折パターンをFig.13に示す。TDより観察したTEM像では、測定点2~5でのCeO<sub>2</sub>のNBDパターンに違いは見られず、さらに測定点2（界面）においてNi



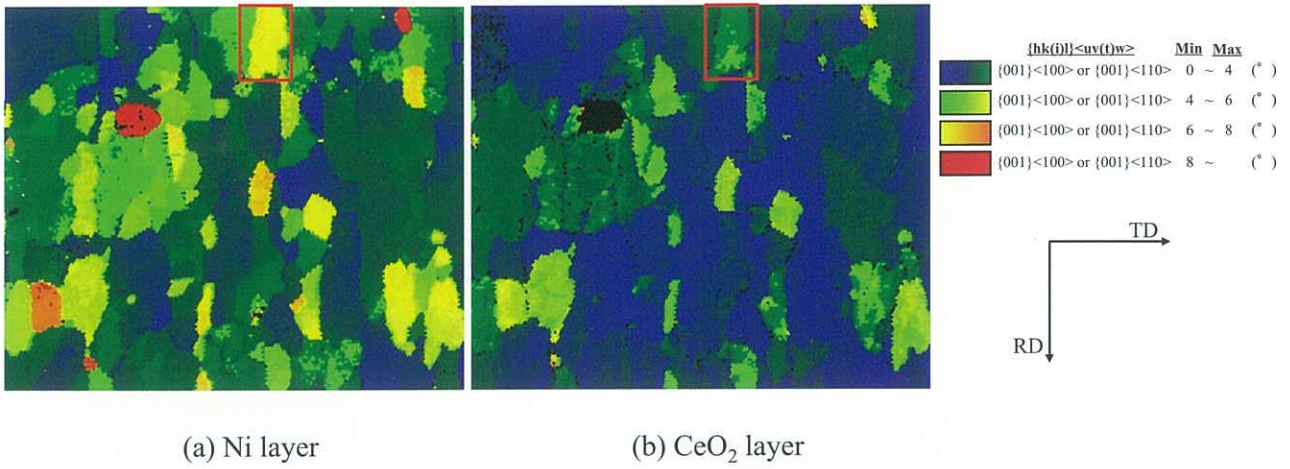


Fig.9 Misorientation maps of Ni layer from  $\{001\} \langle 100 \rangle$  and CeO<sub>2</sub> layer from  $\{001\} \langle 110 \rangle$  in the same sample position of the CeO<sub>2</sub> deposited substrate by means of the EBSD analyses.

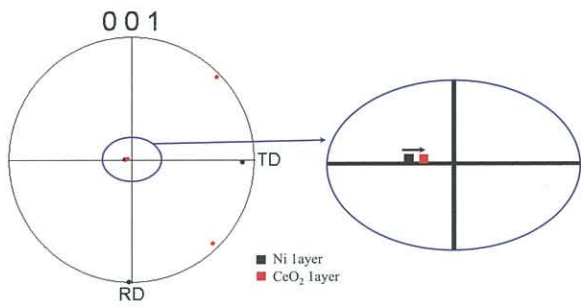


Fig.10  $\{001\}$  pole figure of Ni layer shown as black point and CeO<sub>2</sub> layer shown as red point regarding the grain (marked in Fig.9) of the CeO<sub>2</sub> deposited substrate

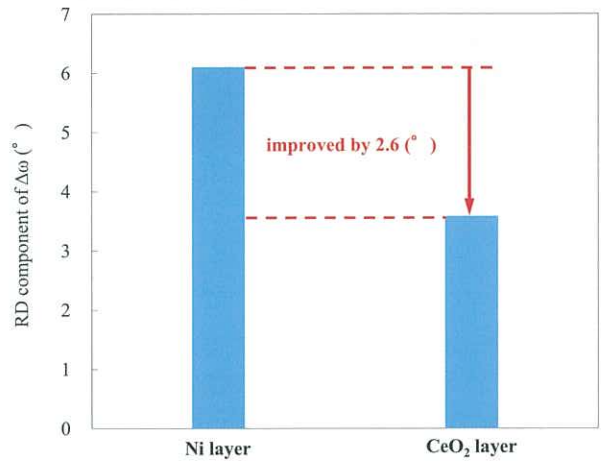
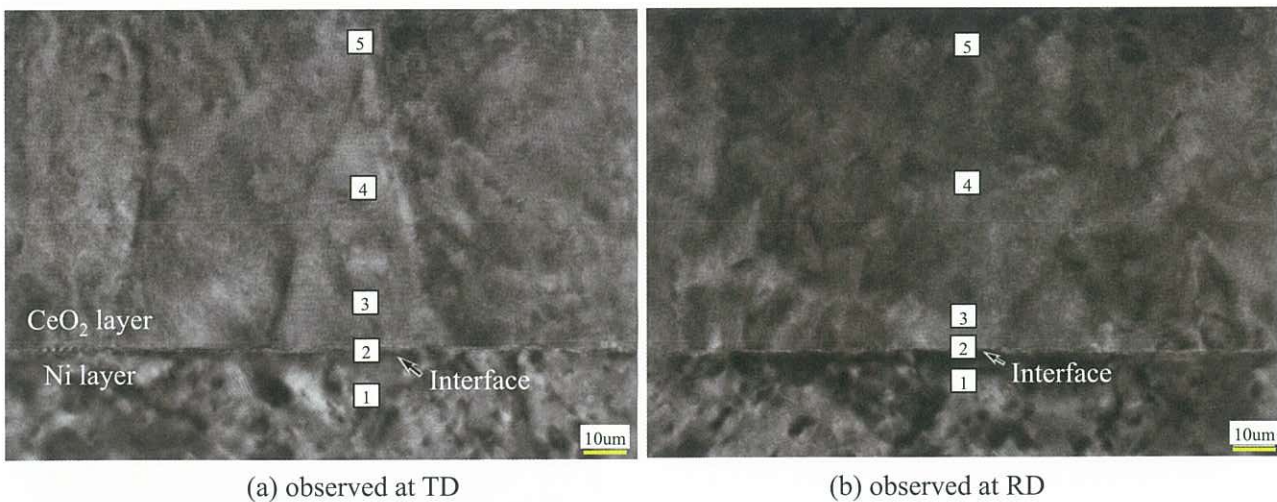


Fig.11 Difference of  $\Delta\omega$  before and after depositing CeO<sub>2</sub> in the crystal grain shown in Fig.10 as it is observed that its crystal lattice is rotated around the RD.



(a) observed at TD

(b) observed at RD

Fig.12 TEM images of the CeO<sub>2</sub>/Ni interface observed from (a) TD and (b) RD.



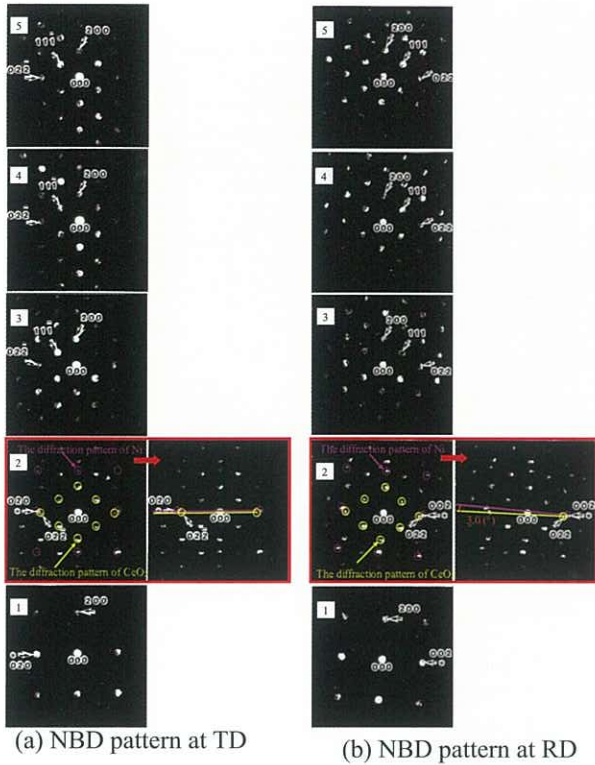


Fig.13 The NBD patterns of various point at the interface area between the CeO<sub>2</sub> and the Ni layers shown in Fig.12.

とCeO<sub>2</sub>の格子スポットが一致しており、Ni層上にCeO<sub>2</sub>がエピタキシャル成長していることが確認できた。しかし、RDより観察したTEM像では、測定点2~5でのCeO<sub>2</sub>のNBDパターンはTDと同様に違いは見られないものの、測定点2(界面)においてNiとCeO<sub>2</sub>のパターンが一致しておらず、Ni層に対してCeO<sub>2</sub>層が約3.0°傾いて成長していることが分かった。このTEM断面観察結果とEBSDから得られたΔωの改善値(前掲Fig.11)がほぼ一致することから、このCeO<sub>2</sub>/Ni界面での約3.0°の傾きは、試料座標系[001]とNi層[001]とのずれに対して、試料座標系[001]とCeO<sub>2</sub>層[001]とのずれが低減された値を示しており、これが結晶配向性の改善に寄与していると考えられる。このようなエピタキシャル層が下地基板に対して傾いて成長することにより結晶配向性が改善される例はBudai, CantoniによりNi-W基板上へのCeO<sub>2</sub>やY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiN等の成膜でも報告されている<sup>11-13)</sup>。

エピタキシャル膜が基板に対して傾くメカニズムとしては2種類存在するとされ、一つは基板表面のステップ起因によるもの(step mismatch mechanism)<sup>14)</sup>で、もう一つはミスフィット転位導入によるもの(biased dislocations mechanism)<sup>15)</sup>である。これらのメカニズムは本報における結晶配向性の改善にも関与していると考えられ、その詳細を検討するためにCeO<sub>2</sub>/Ni界面におけるTEM断面観察のFFTおよびIFFTによる解析を実施した。

Fig.14にFig.12で示したCeO<sub>2</sub>/Ni界面の詳細なTEM断面

観察像およびFFT解析を実施した結果を示す。さらにFig.15に、Fig.14中のFFT解析内の赤枠で囲んだCeO<sub>2</sub>[200]およびNi[200]を用いてIFFT解析を実施した結果を示す。同図(a)はCeO<sub>2</sub>/Ni界面での傾きが存在しないことが分かっているTDからのIFFT像、同図(b)にはCeO<sub>2</sub>/Ni界面に傾きが存在することが分かっているRDからのIFFT像を示している。両図において、ミスフィット転位と考えられる格子縞の変化は確認できない。しかし、(b)ではCeO<sub>2</sub>層に急激な格子歪み(青枠で囲む)が観察され、またこの格子歪みはNi層表面のステップ(赤線矢印で示す)に対応していると考えられる。つまり、本実験で確認された結晶配向性の改善メカニズムには主にstep mismatch mechanismが関与していると考えられる。さらに、3.1節で述べた結晶配向性の改善が顕著な箇所とターゲットエロージョン領域の関係より、このstep mismatch mechanismの発生には酸素richな成膜条件が影響していることも考えられ、最適な酸素richな環境下でCeO<sub>2</sub>が成膜されることによって、Ni層上をCeO<sub>2</sub>が基板表面のステップ端からテラス面に沿って横方向に結晶成長するステップフロー成長が発生したと推測される。その結果、CeO<sub>2</sub>膜が各ステップ間を連続的に層成長し、格子歪みを

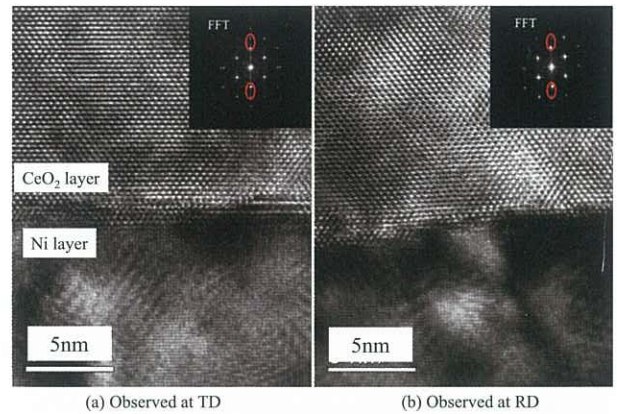


Fig.14 Magnified TEM images of the CeO<sub>2</sub>/Ni interface shown in Fig.12 (a), (b) (×4,000,000) and corresponding Fast Fourier Transforms (FFT) of the interface.

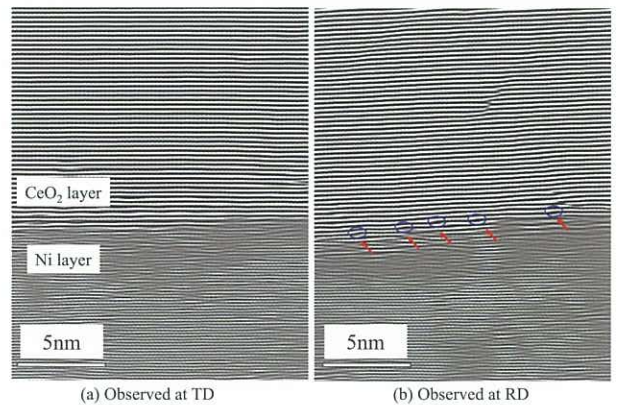


Fig.15 Inverse Fast Fourier Transforms (IFFT) of the interface obtained from Fig.14 (a) and (b), respectively.



伴うstep mismatch mechanismが発生することによってCeO<sub>2</sub>層がNi層に対して傾いて成長した結果、結晶配向性が改善したと推測される。

#### 4. 結言

Ni/Cu/SUSから構成されるREBCO線材用クラッド金属基板への中間層CeO<sub>2</sub>を成膜する際のターゲットと成膜位置との最適な位置関係について調査し、その際に起こる結晶配向性の改善メカニズムについて検討した結果、以下の知見を得た。

- (1) CeO<sub>2</sub>層の結晶配向性はターゲットエロージョン部との角度に大きく依存し、ターゲットエロージョン部ほぼ直上で成膜することで大きく改善する。
- (2) 結晶配向性の改善は $\Delta\omega$ のみの改善であり、true- $\Delta\phi$ は改善されない。
- (3) 結晶配向性が改善された特定の結晶粒についてTEM断面観察を実施した結果、CeO<sub>2</sub>/Ni界面にて約3.0°の傾きの存在が確認された。この傾きと $\Delta\omega$ の改善値がほぼ一致することから、このCeO<sub>2</sub>/Ni界面での約3.0°の傾きは、試料座標系[001]とNi層[001]とのずれに対して、試料座標系[001]とCeO<sub>2</sub>層[001]とのずれが低減された値を示しており、これが結晶配向性の改善に寄与していると考えられる。
- (4) CeO<sub>2</sub>/Ni界面のTEM像についてIFFT解析を実施した結果、Ni基板上的のステップ構造が起因と考えられるCeO<sub>2</sub>の格子歪みを確認することができた。
- (5) 本実験での結晶配向性改善はターゲットのエロージョン領域ほぼ直上で進行している。この箇所は酸素richな環境下と考えられ、このような条件で成膜されることで基板上ではCeO<sub>2</sub>層のステップフロー成長が起こり、結晶格子に歪みが生じるstep mismatch mechanismによりNi層上にCeO<sub>2</sub>層が傾いて成長し、結晶配向性が改善したものと推測される。

#### 引用文献

- 1) 新日本編集企画編：超伝導現象と高温超伝導体,株式会社エヌ・ティー・エス,東京,(2013),1.
- 2) 新日本編集企画編：超伝導現象と高温超伝導体,株式

- 会社エヌ・ティー・エス,東京,(2013),9.
- 3) 新日本編集企画編：超伝導現象と高温超伝導体,株式会社エヌ・ティー・エス,東京,(2013),135.
- 4) Y.Iijama, N.Tanabe, O.Kohno and Y.Ikeno : Appl. Phys.Lett.,**60** (1992),769.
- 5) 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 : Appl. Phys.Lett.,**69** (1996),1795.
- 6) 岡山 浩直, 南部 光司, 黒川 哲平, 神代 貴史, 大木 康太郎, 永石 竜起, 林 和彦 : 日本金属学会講演概要 (2010秋季), 217.
- 7) H.Okayama, T.Kurokawa, K.Nanbu, T.Koushiro, Y.Hashimoto, G.Honda, K.Ohki and T.Nagaishi : Applied Superconductivity Conference Program Book (2012),242.
- 8) 山口 高史, 新海 優樹, 小西 昌也, 大屋 正義, 芦辺 祐一, 湯村 洋康:SEIテクニカルレビュー, **184** (2014), 77.
- 9) T.Minami, T.Miyata, T.Yamamoto and H.Toda : J.Vac.Sci.Technol.,**18** (2000),1584.
- 10) "RABiTS Substrates Reserch & Development" . OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY. [http://www.htspeerreview.com/2003/pdfs/presentations/d1\\_pres.pdf](http://www.htspeerreview.com/2003/pdfs/presentations/d1_pres.pdf) (accessed 2014-12-01)
- 11) J.D.Budai, W.Yang, N.Tamura, J.Chung, J.Z.Tischler, B.C.Larson, G.E.Ice, C.Park and D.P.Norton : Nature Materials,**2** (2003),487.
- 12) C.Cantoni, A.Goyal, X.Li, M.W.Rupich, C.Thieme, A.A.Gapud, T.Kodenkandath, T.Aytug, M.Parantahman, K.Kim, J.D.Budai and D.K.Christen: IEEE Transactions on Applied Superconductivity,**15** (2005),2981.
- 13) C.Cantoni, E.D.Specht, A.Goyal, X.Li and M.Rupich: J.Mater.Res.,**24** (2009) ,520.
- 14) H.Nagai : J.Appl.Phys.,**45** (1974),3789.
- 15) G.H.Olesen and R.T.Smith : phy.stat.sol.,**31** (1975),739.