(ONSA奨励賞受賞講演)

イオン照射によるナノ組織制御を用いた 超伝導材料の高特性化に関する研究

関西学院大学理工学部 尾崎 壽紀

1. はじめに

現在、各種放射線の利用が日本の科学技術、社会・経済発展に非常に重要な役割を果たしている。特にイオン照射技術を利用した機能材料研究・開発は、今後大きな発展が期待できる科学技術分野である。

超伝導材料は超伝導転移温度 T_c 以下で電気抵抗がゼロになり、臨界電流密度 J_c まで電気抵抗ゼロで電流を流すことができる。そのため、超伝導材料技術を使った送電ケーブルや風力用発電機などが実現されれば、エネルギーの安定的な確保とエネルギー利用の高効率化が達成されることから、超伝導材料技術は、低炭素社会を実現する中核技術として期待されている。超伝導材料技術を用いた多くのエネルギーシステムは、磁場中で超伝導を利用するため、磁場環境下で安定してより多くのゼロ抵抗電流を流さなくてはならない。そのためには、超伝導体内に侵入した量子化磁束線を "ピン止め" し、磁束の運動を抑制する必要がある。磁束ピン止めに関しては、超伝導体内に $BaZrO_3$ 等の非超伝導相や結晶欠陥をナノサイズで分散あるいは成長させて磁束線の人工ピン止め点にするなどの研究が行われている[1]が、欠陥を導入すると結晶格子が壊れるため T_c が低下してしまう。そのため、 T_c の低下を抑えつつ T_c を上昇させる欠陥をデザインすることは学術的な中心課題の一つであり、産業応用に向けて世界中で取り組まれている急務の課題である。

最近、我々の研究により、低エネルギーイオンにおいて、 T_a と T_a が同時に向上できることが明らかになり [2,3,4,5]、取り扱いが容易な小型加速器でも十分材料改質の可能性が示され、実用化に大きく近づきつつある。他の研究グループにおいても、数 MeV 以下の低エネルギーでイオン照射し、人工的に結晶欠陥を導入することで磁束線の人工ピン止め点を形成する研究 [6,7]が報告されている。

本講演では、エネルギー機能性材料である超伝導材料に、比較的低いエネルギー(数 MeV 以下)でイオン照射を行うことによる超伝導特性の高特性化について紹介する。

2. イオン照射が超伝導物質に及ぼす影響

超伝導体内部に人工的に磁束ピン止め点を導入し、磁場中超伝導特性を高める手段として、イオン照射技術は非常に有効である。イオン照射による手法は、元素置換や結晶成長制御による結晶欠陥、ナノ析出物の導入などの方法と比較して、薄膜作製プロセスとは独立に行える。また、照射するイオン種、エネルギー、照射量等の照射条件を選択することにより欠陥の形状やサイズ、密度等を比較的容易に制御できるという利点がある。イオン照射技術を用いた磁束ピン止め点の形成には、これまで数百 $MeV \sim$ GeV Even EvenEvenEvenEvenEvenEvenEvenEvenEven

ができるが、高照射量では過剰に欠陥が導入されることで非超伝導部分の損傷が大きくなるため T_c が減少し、その結果 J_c 自体が低下してしまう。また、高エネルギー重イオン照射には巨大な装置が必要であり、かつ照射時には放射線による危険性も伴うため重イオン照射技術は実用化には至らなかった。一方、数 MeV 以下の低エネルギーイオン照射では、イオンはターゲット原子の核との直接衝突による核的衝突(はじき出し)によるエネルギー損失が支配的になるため、原子核がはじき出され点欠陥、もしくは原子のはじき出しが連鎖的に生じることでカスケード欠陥やクラスター欠陥を形成する。イオン照射が超伝導特性に及ぼす影響に関しては、これまで数多くの報告がなされている[10,11]。銅酸化物超伝導体や鉄系超伝導体の場合、一般的には、照射量の増加に伴い T_c は低下するが、形成された欠陥がピン止め点になることで J_c が向上する。

3. FeSe_{0.5}Te_{0.5}鉄系超伝導体

ここではまず、2008 年に発見された鉄系超伝導物質群の一つである FeSe_{0.5}(FST)薄膜への人工ピン止め点導入を目的に用いた低エネルギープロトン照射について紹介する。

3-1. FST 超伝導薄膜への 190 keV プロトン照射

Fig. 1 に、FST 薄膜へのプロトン照射実験の概念図を示す[3]。中間層として CeO_2 を用いた $SrTiO_3$ (STO) 単結晶基板上の FST(~130 nm) 薄膜を厚さ 1.5 μ m の A1 箔で覆い、その上からプロトン(エネルギー: 190 keV,照射量: 1×10^{15} p/cm²) を照射した。イオン衝突のシミュレーションソフトである SRIM(stopping range of in matters) [12] のシミュレーション結果か

ら算出した放射線の照射量の単位である原子あたりのはじき出し数 (dpa: displacements per atom) は~1.1×10⁻³ dpa で、これは欠陥の平均間隔にすると~3 nmに相当する。また、本稿で紹介する超伝導特性を評価するための通電測定は照射前後で同一の試料を用いている。

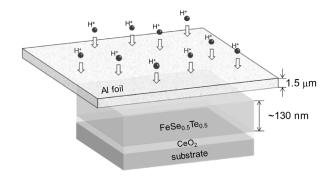


Fig. 1 Configuration of the FeSe_{0.5}Te_{0.5} thin films with a CeO₂ buffer layer on SrTiO₃ single crystals covered by a 1.5 μ m-thick Al foil.[3]

3-2. 照射前後の T。と微細構造観察

ここでは、低エネルギープロトン照射前後の T_cの変化と照射によって形成される結晶欠陥 構造について紹介する。

Fig. 2にそれぞれプロトン照射前後の 0,5,9 T (B//c)における 20 K の電気抵抗(R(20 K))で規格化した電気抵抗(R(20 K))の温度依存性を示す[2,3]。ここで $T_c^{\rm zero}$ は電気抵抗率 ρ が ρ = 0.01 ρ _nとなる温度で定義した。ただし、 ρ _n = ρ (20 K)とする。イオン照射前の FST 薄膜は $T_c^{\rm zero}$ = 18.0 K を示した。驚くべきことにプロトンを照射することで $T_c^{\rm zero}$ = 18.5 K に上昇した。低エネルギープロトン照射によって形成された結晶欠陥構造を調べるために高分解能透過型電子顕微鏡(High-resolution transmission electron microscopy, HRTEM)による微細構造観察を行った。Fig. 3 にプロトン照射後の FST 薄膜の断面 HRTEM 像を示す[2,3]。低エネルギープロトン照射することで、ランダムなカスケード欠陥が FST 薄膜全体に観察された。

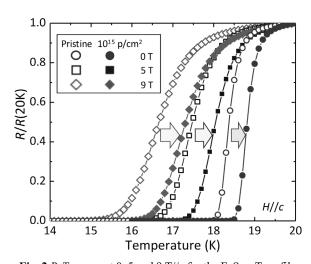


Fig. 2 R-T curves at 0, 5 and 9 T//c for the FeSe_{0.5}Te_{0.5} film before and after proton irradiation. [2,3]

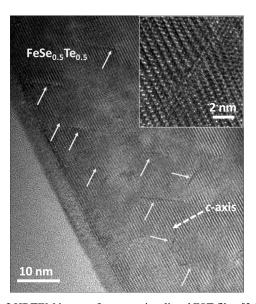


Fig. 3 HRTEM image of a proton-irradiated FST film. [2,3]

更に、Fig. 3の右上に示しているプロトン照射によって形成される典型的なカスケード欠陥 (直径 $1\sim2\,$ nm,長さ $\sim10\,$ nm)の拡大図から、カスケード欠陥の近傍の格子縞が、カスケード 欠陥が形成される方向に湾曲していることがわかる。これは欠陥の周りに格子歪が形成されていることを意味する。鉄カルコゲナイド超伝導体は、結晶格子の圧縮歪みが T_c 上昇の一因であることが知られており、低エネルギープロトン照射することで a 軸方向に圧縮されたことが T_c 上昇に寄与していると考えられる。

3-3. 』の磁場依存性

ここでは、低エネルギープロトン照射前後の FST 薄膜の 34.5 T までの J_c -B特性について紹介する。

Fig. 4(a), 4(b)に 4.2 K及び 12 Kにおける照射後の FST 薄膜の 34.5 Tまでの J_c の磁場依存性を示す[2,3,5]。また、挿入図は、 J_c enhancement の磁場依存性を示す。ここで、 J_c enhancement = (J_c after - J_c before とする。本測定においては、照射前後で同一試料を

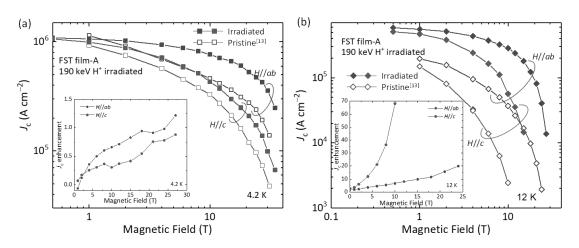


Fig. 4 $J_c(H)$ for the irradiated FST film up to 34.5 T with H//c and H//ab compared with the pristine FST film[35] at (a)4.2 K and (b)12 K, respectively.[2,3,5]

測定できなかったので、筆者らの研究グループから報告されている、同じ条件で作製した FST 薄膜の J_c -B 特性 [13] を比較として用いた。照射後の FST 薄膜は B//ab、 B//c の両方向において、未照射の FST 薄膜よりも大幅に J_c -B 特性が向上している。特に 12 K においては,B//ab で 15 T以上、B//c で 6 T以上において J_c 値が 1 桁以上向上していることから、プロトン照射によって形成された欠陥は、低温 (4.2 K) よりも高温 (12 K) でよりピン止め特性が顕著に現れていることがわかる。

4. GdBa₂Cu₃O_v銅酸化物高温超伝導体

次に、銅酸化物高温超伝導体である $GdBa_2Cu_3O_y(GdBCO)$ 薄膜への人工ピン止め点導入を目的に用いた低エネルギーAu 照射について紹介する。

4-1. GdBC0 膜への 2 及び 10 MeV Au イオン照射

クラッド基板上にパルスレーザー蒸着法を用いて作製した住友電気工業株式会社製の GdBC0 超伝導線材 (GdBC0 の膜厚 400nm) を用いた。イオン照射実験は、QST 高崎の 3MV タンデム加速器を用いて行った。照射エネルギーは超伝導層で Au イオンが止まる 2 MeV と貫通する 10 MeV の 2 種類とし、照射量は 2 及び 10 MeV のエネルギーにおいて、それぞれ 5.8×10¹⁰ - 3.5×10¹³ ion cm⁻² (0.00026 - 0.15438 dpa) と 7.0×10¹⁰ - 4.0×10¹³ ion cm⁻² (0.00020 - 0.11588 dpa) とした。

4-2. Toの照射量(dpa)依存性

Fig. 5 にそれぞれ T_c の照射量および dpa 依存性を示す。2 及び 10 MeV のエネルギーにおいて、それぞれ、 5.8×10^{11} ion cm⁻² (0.0026 dpa)と 8.0×10^{11} Au cm⁻² (0.0023 dpa)までは T_c は徐々に低下し、その後急に低下していることがわかった。S. Vadlamannatiら[14]によると、YBCO 薄膜に 200 keV で He イオンを照射した場合、0.002 dpa 未満では T_c はほとんど変化しないが、0.002 dpa から T_c が急に低下し始めると報告しており、我々の実験結果とほぼ一致している。

4-3. J.の磁場依存性

Fig. 6(a), (b)に30 Kにおける2及び10 MeVのエネルギーで照射後のGdBC0薄膜のLの

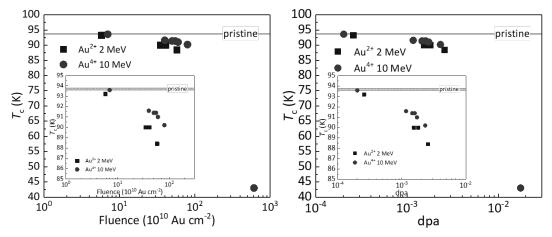


Fig. 5 Superconducting transition temperature, T_c , as a function of (a)fluence and (b)dpa for 2 MeV and 10 MeV irradiated GdBCO film, respectively.

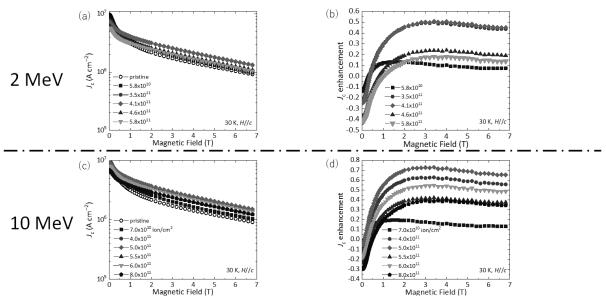


Fig. 6 $J_c(H)$ for the (a)2 MeV and (c)10 MeV irradiated GdBCO film with H//c at 30 K, respectively. J_c enhancement as a function of magnetic field for the (b)2 MeV and (d)10 MeV irradiated GdBCO film with H//c at 30 K, respectively.

磁場依存性を示す。2 及び 10 MeV のエネルギーで照射した GdBCO 膜は共に、照射量増加に伴い、自己磁場 J_c が低下していることがわかる。一方、磁場中 J_c においては、照射量増加に伴い、 J_c の増加率が大きくなり、2 MeV のエネルギーにおいて、4. 1×10^{11} ion cm⁻² (0. 0018 dpa) のとき、未照射の場合より J_c (> 2 T) が約 1. 5 倍、10 MeV のエネルギーにおいて、5. 0×10^{11} ion cm⁻² (0. 0015 dpa) のとき、未照射の場合より J_c (> 2 T) が 1. 7 倍以上を示した。これらの結果から、Au イオンは膜を貫通させたほうが、途中で止めるよりも J_c が向上することがわかった。

5. まとめ

超伝導膜において、比較的低いエネルギー(数 MeV 以下)でイオン照射を行うことによる超 伝導特性の高特性化について紹介した。

FST 鉄系超伝導薄膜に $1.5~\mu m$ 厚の A1 箔を介してプロトン(190 keV, $1\times10^{15}~p/cm^2$) 照射を行うことで、 $T_c^{\rm zero}$ は 18.0~K から 18.5~K に上昇した。断面 TEM 観察結果から、プロトン照射によって FST 薄膜全体にカスケード欠陥が形成され、その周りには格子歪み場が広がっていることがわかった。この強い圧縮歪み場によって,照射前よりも T_c が向上している可能性がある。また、低エネルギープロトン照射した FST 薄膜の J_c は照射前と比べて全測定磁場で高い値を示した。特に、12~K において、B//ab では 15T 以上、B//c では 6~T 以上で J_c 値が 1~K 以上向上した。

また、GdBCO 超伝導薄に、2 及び 10 MeV のエネルギーで Au イオンを照射した。その結果、2 種類の照射エネルギー共に、照射量増加に伴い、 T_c が徐々に単調減少し、その後 0.0023 - 0.0026 dpa で T_c が急に低下した。また、磁場中における J_c は超伝導膜を貫通するエネルギーである 10 MeV において 2 T以上で 1.7 倍以上に向上した。これらの結果から、低エネルギーイオン照射はピン止め特性向上に非常に有効であることがわかった。この手法を用いて,照射エネルギーや照射量を調整することで更なる超伝導特性の向上が期待できる。

低エネルギーイオン加速器はランニングコストがそれほど高くなく、商業化が実現可能で ある。そのため、本本研究が、イオン照射技術を用いた超伝導材料の高特性化と材料開発技 術の一助になれば幸いに存じます。

参考文献

- 1. J. L. MacManus-Driscoll, et al, Nat. Mater. 3 439 (2004).
- 2. T. Ozaki, et al., Nat. Commun. **7** 13036 (2016).
- 3. 尾崎壽紀, Qiang Li, 低温工学, 52 (2017) 456.
- 4. T. Ozaki, et al., IEEE Trans. Appl. Supercond. 29 7300403 (2019).
- 5. T. Ozaki, et al., Supercond. Sci. Technol. 33 094008 (2020).
- 6. H. Matsui et al., Appl. Phys. Lett. 101, 232601 (2012).
- 7. Y. Jia et al., Appl. Phys. Lett. **103**, 122601 (2013).
- 8. L. Civale, et al., Phys. Rev. Lett. **67** 648 (1991).
- 9. L. Fang, et al., Nat. Commun. 4 2655 (2013).
- 10. M. Leroux, et al., Appl. Phys. Lett. 107 192601 (2015).
- 11. T. Tamegai, et al., Supercond. Sci. Technol. 25 084008 (2012).
- 12. J. F. Ziegler, et al., The Stopping and Range of Ions in Solids (Pergamon, New York, 1985).
- 13. W. Si, et al., Nat. Commun. 4 1347 (2013).
- 14. S. Vadlamannati, et al. Phys. Rev. B 43 5290 (1991).