

論文題目 「量子ビーム照射を用いた格子欠陥形状制御による酸化物高温超伝導体の特性改良」

氏名

荻窪 光慈

酸化物高温超伝導体内にピンニングセンターを導入し臨界電流密度などの超伝導特性を向上させるための手法として、高エネルギー重イオン照射や高速中性子照射などの量子ビーム照射による欠陥導入は非常に有力な手法である。この手法は、不純物元素ドーピングや非超伝導相析出などの他の方法と比べて、試料作製過程とは独立に行えるため材料の種類による制約が小さいこと、また、照射量・照射種・エネルギーなどの照射条件の選択により照射欠陥のサイズや密度を容易に調整できること、などの利点を持つ。高エネルギー重イオン照射については、ピンニング力が非常に強い円柱状欠陥が形成される。高速中性子照射については、物質中での透過力が大きいため、試料全体に渡って欠陥クラスターが形成される。また、試料の超伝導特性は試料内部の欠陥構造に大きく依存するため、量子ビーム照射済試料に対して熱アニール処理を施すことにより、試料内に存在する欠陥のサイズや密度の変化が生じ、種々の超伝導特性が大きく向上する可能性がある。

本研究では、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ (Bi-2212) 単結晶に対して、高エネルギー重イオン照射並びに高速中性子照射及び照射後熱アニール処理を行い、臨界電流密度 J_c ・ピンニングポテンシャル U_0^* などの超伝導特性の変化を調べた。これにより、量子ビーム照射と熱アニールによる欠陥形状制御のメカニズムや、試料内部の欠陥構造と磁束ピンニングメカニズムの関連を明らかにすることが本研究の目的である。

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ (Bi-2212) 単結晶試料に対する高エネルギー重イオン照射には、日本原子力研究所のサイクロトロン加速器 (高崎研究所) 並びにタンデム加速器 (東海研究所) を用いた。照射イオン種は、200 MeV Au, 200 MeV Ag, 350 MeV Xe, 510 MeV Kr 並びに 180 MeV Cu である。これら入射イオンを、室温・真空中にて試料 c 軸に平行に照射し、イオンの飛跡に沿った円柱状欠陥を導入した。フルエンス範囲は $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \sim 5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ とした。

Bi-2212 単結晶試料に対する高速中性子照射には、日本原子力研究所の材料試験炉 JMTR (大洗研究所) を用いた。室温・真空中にて高速中性子 ($> 1 \text{ MeV}$) を照射し、等方的に欠陥クラスターを導入

した。フルエンス範囲は $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2} \sim 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ とした。

一部の高エネルギー重イオン照射済試料 (200 MeV Au, 200 MeV Ag, 510 MeV Kr) 並びに高速中性子照射済試料に対して、空気中にて熱アニール処理を施した。アニール温度は 673 K, 873 K 並びに 1073 K とした。

照射並びに熱アニールを施した試料に対し、振動試料型磁力計 (VSM) を用いて、超伝導特性を測定した。まず、試料 c 軸に平行な外部磁場中における試料の磁化を測定した。得られた磁気ヒステリシス曲線に拡張 Bean モデルを適用して、試料 a - b 面内の臨界電流密度 J_c を求めた。次に、試料 c 軸に平行な定常外部磁場を印加した状態を保持しつつ、磁化の時間に対する緩和挙動を測定した。得られた磁化緩和曲線に Anderson-Kim モデルを適用して、ピンングポテンシャル U_0^* を求めた。

Fig.1 に、各照射イオン種による、 J_c のフルエンス依存性を示す。縦軸の臨界電流密度は未照射試料の臨界電流密度値 J_{c0} で規格化された値である。Au, Ag 及び Xe 照射と Kr 及び Cu 照射とでは、 J_c のフルエンス依存性が異なることが観測された。Au, Ag 及び Xe 照射では、 J_c が極大値を取るフルエンス (以下、最適フルエンス) が $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 近傍であった。一方、Kr 及び Cu 照射の場合、 $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ までの範囲において、 J_c とフルエンスが単調増加関係にあった。この J_c のフルエンス依存性の相違は、各照射イオン種により形成される円柱状欠陥の相違に起因すると考えられる。Fig.2 に、Srim96 code を用いて計算した、各照射イオン種の Bi-2212 中での電子的阻止能を示す。電子的阻止能の最大値は、Au, Ag 及び Xe 照射において比較的大きく ($> 22 \text{ keV/nm}$)、Kr 及び Cu 照射において小さい ($< 16 \text{ keV/nm}$) という結果が得られた。十分に連続的な円柱状欠陥を形成するための電子的阻止能の基準が 16 keV/nm 程度とされていることから、Au, Ag 及び Xe 照射においては比較的大きな径の円柱状欠陥が形成されていると考えられるが、Kr 及び Cu 照射においては、円柱状欠陥の径が小さいと考えられる。

Fig.3 に、200 MeV Au, 200 MeV Ag 並びに 510 MeV Kr の各照射済試料における、 J_c のアニール時間依存性を示す。アニール温度が 673K の場合、アニール時間の増加に伴う顕著な J_c の変化は観測されなかった。これは、円柱状欠陥を構成する原子の多くが、673K 程度の温度で安定であるためと考えられる。アニール温度が 1073K の場合を Kr 照射について測定したが、この場合、1h のアニールで J_c が未照射試料程度まで低下した。これは、1073K という Bi-2212 の融点 (1193K) の 0.9 倍程度の高温のため、欠陥が未照射試料と同程度まで回復したためであると考えられる。

Au 及び Kr 照射済試料について、ピンングポテンシャル U_0^* のアニール時間依存性を Fig.4 に示す。Kr 照射について、フルエンス $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ の場合の U_0^* は、 $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ の場合より小さい。 $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ においては、フルエンスが $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ の 10 倍であり円柱状欠陥密度も 10 倍であると考えられるが、Fig.1 において J_c 値は $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ の場合の 10 倍以下であることから、 $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ では円柱状欠陥の重なりなどが生じたことによって、ピンングポテンシャルが低下したと考えられる。

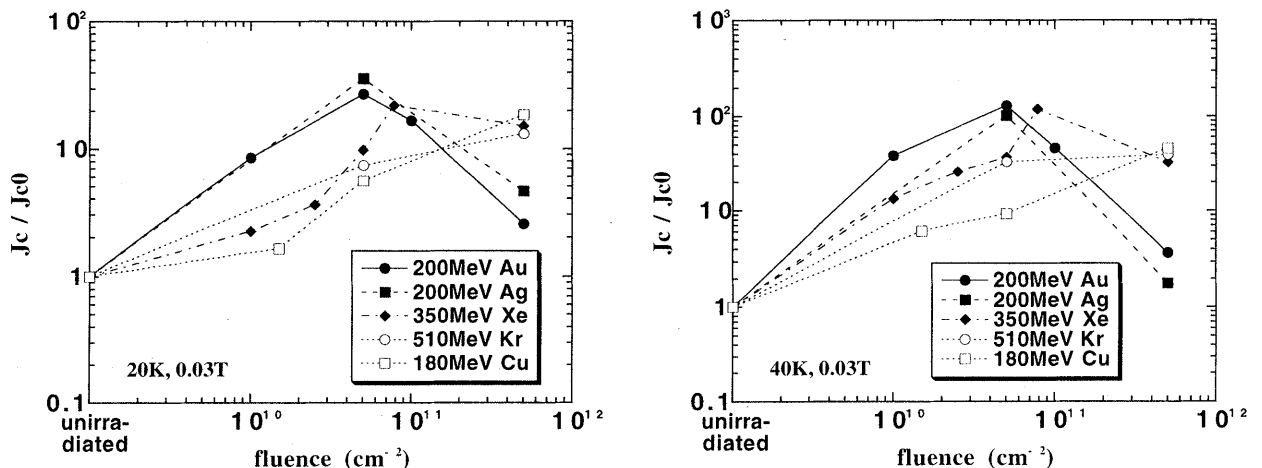


Fig.1 Fluence dependence of J_c due to heavy-ion irradiation

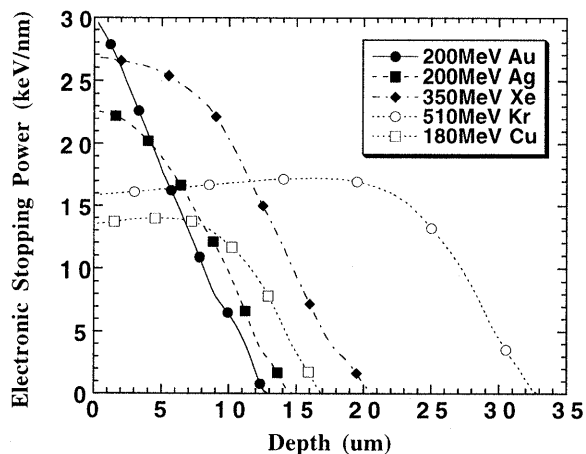


Fig.2 Electronic stopping power of incident heavy-ion species in Bi-2212

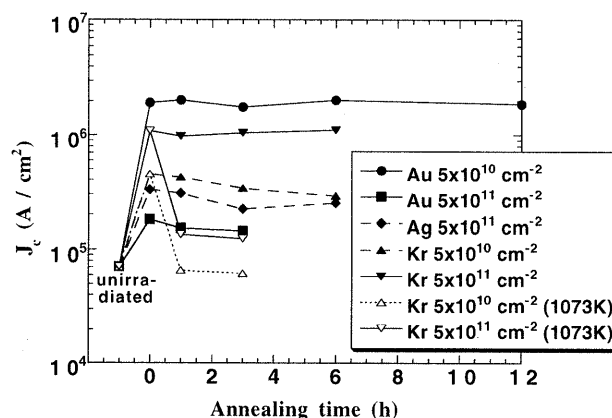


Fig.3 Annealing time dependence of J_c after heavy-ion irradiation

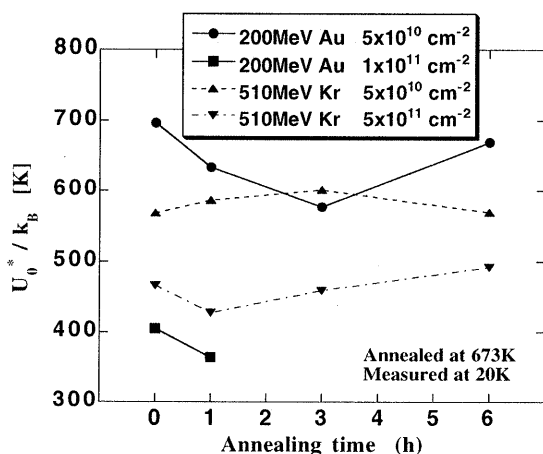


Fig.4 Annealing time dependence of U_0^* due to heavy-ion irradiation

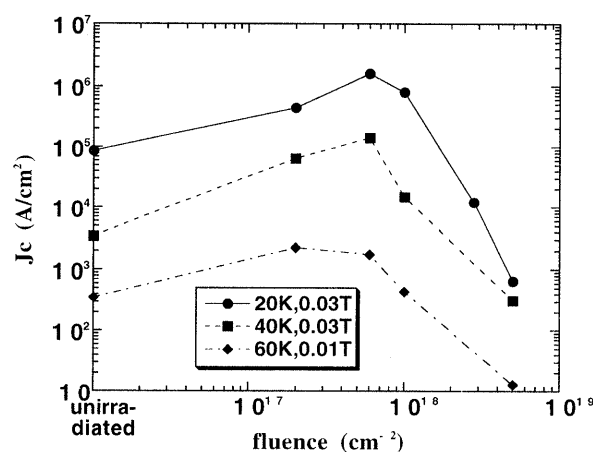


Fig.5 Fluence dependence of J_c due to neutron irradiation

Fig.5 に高速中性子照射による J_c のフルエンス依存性を示す。最適フルエンスは $6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 近傍であり、より高フルエンス領域では J_c の減少が観測された。最適フルエンスが重イオン照射の場合と比較して相当高いことは、中性子照射により形成される欠陥クラスターのサイズが、重イオン照射により形成される円柱状欠陥のサイズより相当小さいことが原因であると考えられる。

$5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ の過剰フルエンス照射済試料に対する J_c のアニール時間依存性を Fig.6 に示す。 J_c の回復挙動は、アニール温度により異なり、アニール温度が 673K の場合、 J_c は未照射試料の値を超えて増加するが、873K のアニール温度では、 J_c は 1h のアニールで極大値に達し、その後減少することが観測された。

アニール温度によって J_c の回復挙動が異なることは、欠陥を形成する Bi-2212 各構成原子種の移動挙動が、アニール温度によって異なることを示唆している。すなわち 673K 程度の比較的低いアニール温度では、欠陥の回復が比較的緩やかであり、近接する欠陥クラスター同士がよりピンングに適したサイズの複合欠陥を形成すると考えられる。そのため J_c はアニールによって増加したと考えられる。この場合、Bi-2212 構成原子のうち O 原子は比較的低温でも動き易いことから、O 原子の移動が支配的であると考えられる。一方、873K 程度の比較的高温では、全ての種類の Bi-2212 構成原子が移動しやすいと考えられる。したがって欠陥の回復は速く、1h のアニール温度で複合欠陥の形成により J_c が極大になったが、その後は、欠陥の消滅が生じたため、 J_c が低下したと考えられる。

Fig.7に、測定温度20Kにおける、ピンングポテンシャル U_0^* のアニール時間依存性を示す。アニール温度673Kの場合、アニール時間の増加に伴う U_0^* の増加が観測された。一方、アニール温度1073Kの場合、アニール時間3hにおいて U_0^* が極大値を取った後、 U_0^* はアニール時間の増加とともに減少することが観測された。

これまでの結果を考慮して、高エネルギー重イオン照射並びに高速中性子照射及び照射後熱アニールによる欠陥形状の変化に関するモデルをFig.8並びにFig.9に示す。

高エネルギー重イオン照射 (Fig.8) については、Kr, Cu 照射によって形成される円柱状欠陥は、Au, Ag 及び Xe 照射によって形成される円柱状欠陥と比べると個々の欠陥の径が小さいが、Au 及び Ag 照射での最適フルエンスよりも大きい適当なフルエンスでの照射を行うことにより、Au, Ag 及び Xe 照射の場合と同等の J_c の向上が可能であることが明らかになった。照射後熱アニール処理を行った場合、アニール温度が673Kでは、 J_c に顕著な変化が見られず、欠陥が比較的安定な構造を持つことが示唆された。

高速中性子照射 (Fig.9) については、過剰フルエンス ($5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$) を照射した場合、欠陥の重なりや広範囲の結晶乱れが生ずるため、 J_c は照射前よりも低下する。アニールを行うと大幅な J_c の向上が見られるが、これは、アニールによる欠陥の移動の過程で、近接する欠陥クラスター同士から、比較的高温でも有効に機能するピンングセンターとして適切なサイズの複合欠陥が生成されたためであると考えられる。

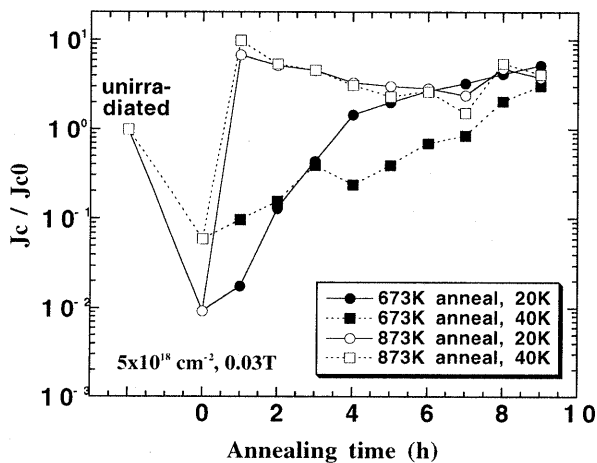


Fig.6 Annealing time dependence of J_c after neutron irradiation

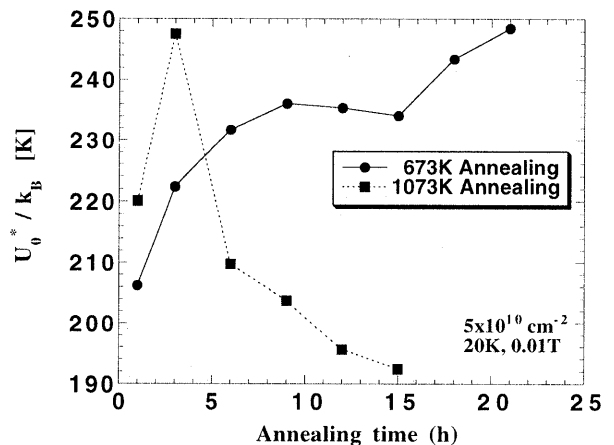


Fig.7 Annealing time dependence of U_0^*

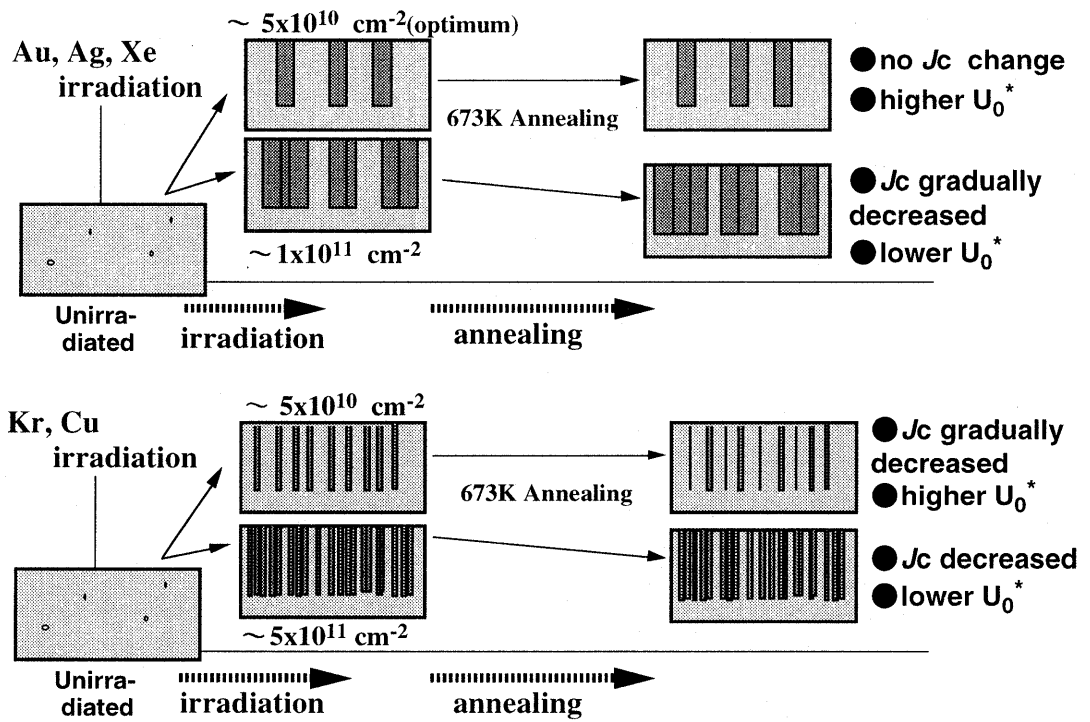


Fig.8 Schematic drawing of defect structure due to heavy-ion irradiation and annealing

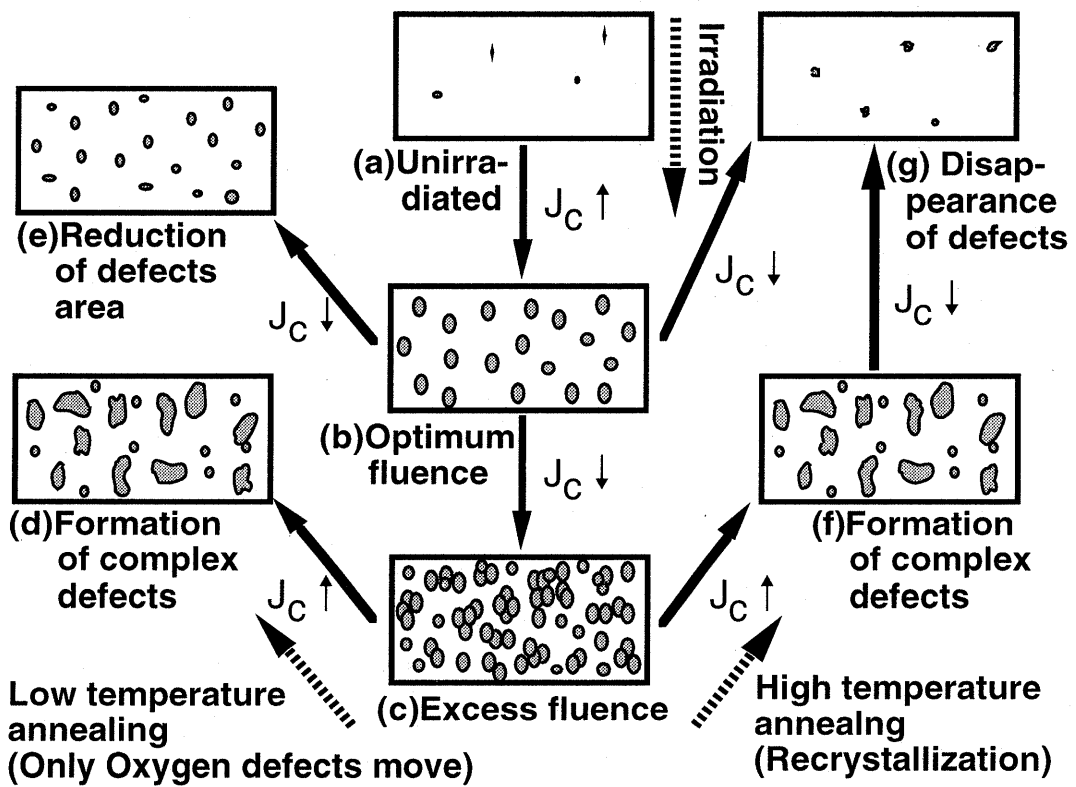


Fig.9 Schematic drawing of defect structure due to neutron irradiation and annealing