

プロトン照射した鉄カルコゲナイド薄膜の超伝導特性

関西学院大学 工学部

尾崎 壽紀

1. はじめに

鉄系超伝導体の中で最も単純な結晶構造を持つ鉄カルコゲナイド超伝導体の一つである $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ (超伝導転移温度 $T_c \sim 14$ K) は、高い上部臨界磁場 (H_{c2}) を示し、異方性 (γ) が小さい。また、良好な粒界特性を示すため応用に向けた薄膜作製が行われている。パルスレーザー蒸着 (Pulsed Laser Deposition: PLD) 法で作製した $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ (FST) 薄膜は、 CeO_2 中間層を用いることで、 $T_c^{\text{onset}} > 20$ K、 $T_c^{\text{zero}} > 18$ K とバルク結晶より高い T_c を示し、4.2 K、自己磁場において臨界電流密度 $J_c \sim 10^6$ A/cm² という高い値を示す。

超伝導材料技術を用いた産業応用の多くは、磁場中で超伝導を利用するため、高磁場環境で安定してより多くの(ゼロ抵抗)電流を流す必要がある。磁場中で多くの電流を流すためには、薄膜中に欠陥(非超伝導部分)を導入することで、超伝導体内に侵入した磁束を“ピン止め”し、磁束の運動を抑える必要がある。超伝導薄膜において、磁場中 J_c を向上させる有効な手法として、イオン照射による欠陥導入が知られている。

本稿では、PLD 法を用いて作製した FST 薄膜(膜厚約 100 nm)に、190 keV^{1,2)}及び 1.5 MeV³⁾の2種類のエネルギーでプロトン(H⁺)照射した場合に形成される結晶欠陥と照射前後の超伝導特性の変化について紹介する。

2. 超伝導薄膜へのイオン照射

超伝導薄膜内に欠陥を導入し、磁場中超伝導特性を高める手段として、イオン照射は有効である。イオン照射による手法は、薄膜作製プロセスとは独立に行えること、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、サイズ、密度等を容易に制御できることなどの利点がある。超伝導物質へのイオン照射としては、これまで数百 MeV 以上の高エネルギー重イオン照射による柱状欠陥が、ピン止め特性向上に大きく寄与することが報告されてきた。しかしながら、高エネルギー重イオン照射による柱状欠陥は磁場中では J_c を向上させることができるが、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 が低下し、その結果 J_c 自体が減少してしまう。また、欠陥導入には巨大な加速器を必要とし、かつ放射線による危険性も伴う。一方、数 MeV 以下の比較的低いエ

ネルギーでのイオン照射では、点欠陥、もしくは短冊状やクラスター状の欠陥を形成する。低エネルギーイオン照射は、放射化の可能性が低く、取り扱いが容易な小型加速器を用いるため、比較的容易にナノ構造欠陥を制御することができ、また産業応用への展開も比較的容易である。

3. 190 keV プロトン照射

FST 薄膜を厚さ 1.5 μm の Al 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} ions/cm²)を照射した。1.5 μm 厚の Al 箔で覆ったのは、照射したプロトンを FST 薄膜の膜中で止めるためである。

図 1(a)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 ($R/R(20$ K)) の温度依存性を示す。イオン照射前の FST 薄膜は $T_c^{\text{zero}} = 18.0$ K を示した。興味深いのは、プロトンを照射することで $T_c^{\text{zero}} = 18.5$ K に上昇した点である。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) を用いて微細構造観察を行った。その結果、190 keV のプロトン照射後の FST 薄膜全体に、ランダ

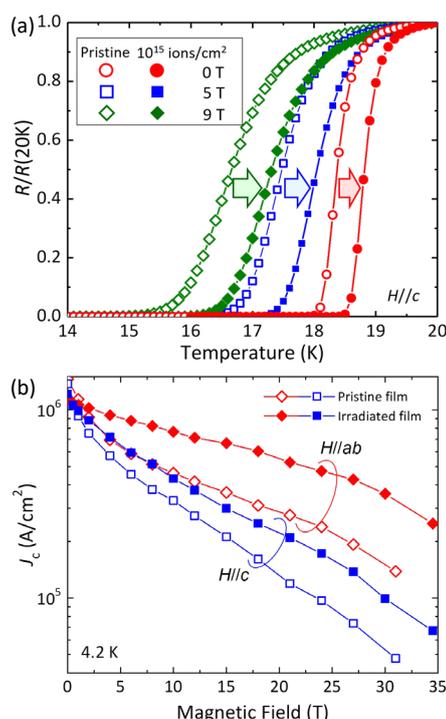


図 1 190 keV プロトン照射前後の $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 薄膜の(a) R - T 曲線及び(b) J_c - B 特性。

ムな短冊状の欠陥が観察された。更に短冊状の欠陥の近傍の格子縞が、短冊状の欠陥が形成される方向に湾曲していることから、欠陥の周りに格子歪が形成されていることがわかった。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、190 keV のプロトン照射による格子歪みが T_c 向上に寄与している可能性がある。

図 1(b)に 4.2 K おける未照射及び照射後の FST 薄膜の 34.5 T までの J_c の磁場依存性を示す。照射した 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。これは、短冊状の欠陥とその周りの格子歪みが非常に有効なピン止め点として機能しているためと考えられる。

4. 1.5 MeV プロトン照射

Al 箔を介した 190 keV のプロトン照射の場合、FST 薄膜の膜中でプロトンが止まるのに対し、1.5 MeV のプロトン照射では、プロトンが FST 薄膜を貫通する。ここでは、FST 薄膜に、 1.0×10^{16} 、 3.5×10^{16} 、 7.0×10^{16} ions/cm² の 3 種類の照射量で 1.5 MeV のプロトンを照射した結果について紹介する。図 2(a) にそれぞれの照射量における照射前後の T_c の変化を示す。 1.0×10^{16} ions/cm² 照射した場合、照射前後で FST 薄膜の T_c は変化しなかったが、照射量増加に伴い、照射後の T_c の低下が大きくなることが確認された。図 2(b)に照射前 FST 薄膜と照射エネルギー 1.5 MeV、照射量 1.0×10^{16} ions/cm² でプロトン照射した FST 薄膜の 4.2 K おける J_c の磁場依存性を示す。 1.0×10^{16} ions/cm² 照射した FST 薄膜は、照射前 FST 薄膜と比較して 4.2 K での J_c は $H//ab$ と $H//c$ の両磁場方向に対して 0-9 T の全磁場領域で高い値を示した。 $H//c$ においては、 J_c は照射前より自己磁場で約 40% 向上し、磁場中で約 70% 向上した。一方、 $H//ab$ においては、磁場の増加に伴い、照射後の J_c の向上率は小さくなり、9 T では、約 5% の向上まで低下した。この結果から、1.5 MeV プロトン照射によって形成された欠陥は、特に $H//c$ 方向にピン止め点の役割を果たしていると考えられる。 $H//ab$ 方向において、磁場の増加に伴い、照射後の J_c の向上率が低下したのは、薄膜表面に垂直に照射することで超伝導電流が流れる層状構造が損傷したためと考えられる。1.5 MeV のプロトン照射によって形成された欠陥を調べるために TEM による微細構造観察を行った。その結果、プロトン照射によってできたと考えられる格子の歪んだ領域が観察された。このような

5 nm 程度のサイズの格子が歪んだ部分が照射欠陥として磁束ピン止め点として働いていると考えられる。

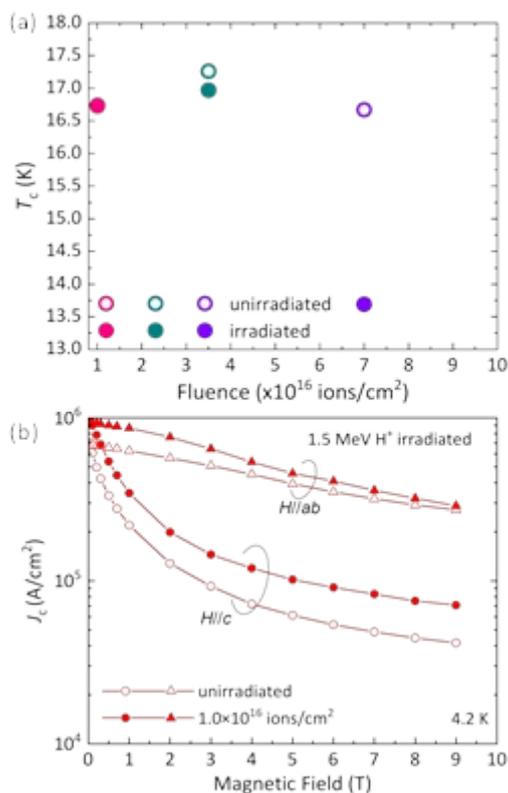


図 2 1.5 MeV プロトン照射前後の FeSe_{0.5}Te_{0.5} 薄膜の(a) T_c の照射量依存性及び(b) J_c - B 特性。

5. まとめ

FST 薄膜に、190 keV 及び 1.5 MeV の 2 種類のエネルギーでプロトン照射した場合に形成される結晶欠陥と照射前後の超伝導特性について紹介した。プロトンが薄膜内で止まるエネルギー(190 keV)で照射した FST 薄膜は、照射後 T_c が向上したが、薄膜を貫通するエネルギー(1.5 MeV)で照射した薄膜においては、本実験で実施した照射量では、 T_c の向上は確認できなかった。また、両エネルギーにおいて、照射後の磁場中 J_c は向上したが、磁場中特性の振る舞いには違いがあった。これは、形成された照射欠陥が起因している可能性がある。これらの結果から、超伝導特性の振る舞いに違いはあるが、低エネルギープロトン照射は FST 薄膜の磁場中臨界電流特性を向上させるために有効であると考えられる。

6. 参考文献

- 1) T. Ozaki, et al. : Nat. Commun. **7** (2016) 13036
- 2) 尾崎壽紀ら : 低温工学 **52** (2017) 456-464
- 3) T. Ozaki, et al. : Quantum Beam Sci. **5** (2021)