

第2章 イオン照射した酸化物超伝導体の格子定数測定による欠陥生成過程の研究

2.1 概要

イオン照射した酸化物超伝導体 $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (EBCO)におけるc軸長の照射量依存性を、広い範囲のイオンエネルギー (0.85MeV - 3.84GeV) を持つ様々なイオン (He - Au) の照射について調べた。すべてのイオン照射において、照射量に対してc軸長が linear に増加する現象が観測された。照射量に対するc軸長の変化率は、弾性的はじき出しに起因する欠陥生成の寄与と電子励起を介した欠陥生成の寄与との2つの和として考えることが出来る。弾性的はじき出しに起因する欠陥生成の寄与は、核的阻止能 (nuclear stopping power, S_n) に対して linear に増加することが分かった。それに対して、電子励起を介した欠陥生成による寄与は、電子的阻止能 (electronic stopping power, S_e) だけでは記述できず、同じ S_e の場合でもイオン速度に依存することがわかった(イオン速度効果)。イオン速度効果を説明するために S_e に替わる物理的パラメータとして初期イオン化率 (primary ionization rate, dJ/dx)を採用した。電子励起を介した欠陥生成の寄与が初期イオン化率を用いることによって良くスケールされ、しかもそれが $(dJ/dx)^4$ に比例するという結果が得られた。

2.2 実験方法

酸化物超伝導体 $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (EBCO)の薄膜を dc マグネトロンスパッタリング法により MgO 基板上に作製した[23]。EBCO の構造を図 2.1 に示した。薄膜の厚さは約 300nm である。低エネルギー (～1 MeV) イオンの照射と、高エネルギー (90MeV～3.84GeV) イオンの照射を行ない、その照射効果の比較を行なった。低エネルギーイオン照射は、0.85MeV ^4He , 1.0MeV ^{12}C , 0.95MeV ^{20}Ne , 2MeV ^{40}Ar の各イオンを日本原子力研究所東海研究所 (原研東海研) の 2MV Van de Graaff 型静電加速器を用いて照射した。高エネルギーイオンについては、120MeV ^{36}Cl , 90MeV ^{58}Ni , 200MeV ^{58}Ni , 125MeV ^{79}Br , 80MeV ^{127}I , 200MeV ^{127}I , 120MeV ^{197}Au を原研東海研のタンデム型静電加速器を用いて照射し、3.54GeV ^{136}Xe , 3.84GeV ^{181}Ta を理化学研究所 (理研) のリングサイクロトロンにおいて照射した。照射はすべてサンプルのc軸方向(試料の厚さ方向)に平行に、室温、真空中で照射した。照射前後に X 線(Cu $K\alpha$)回折パターンを測定し、(001) から(00 \perp 0)までのピーク位置からc軸長を見積もった。c軸長をピーク角度から見積もる際に、Nelson と Riley [24]によって提案された外挿関数 $((\cos^2 \theta / \sin \theta) + (\cos^2 \theta / \theta))/2$ を採用した。試料ごとに照射量を変化させることでc軸長変化の照射

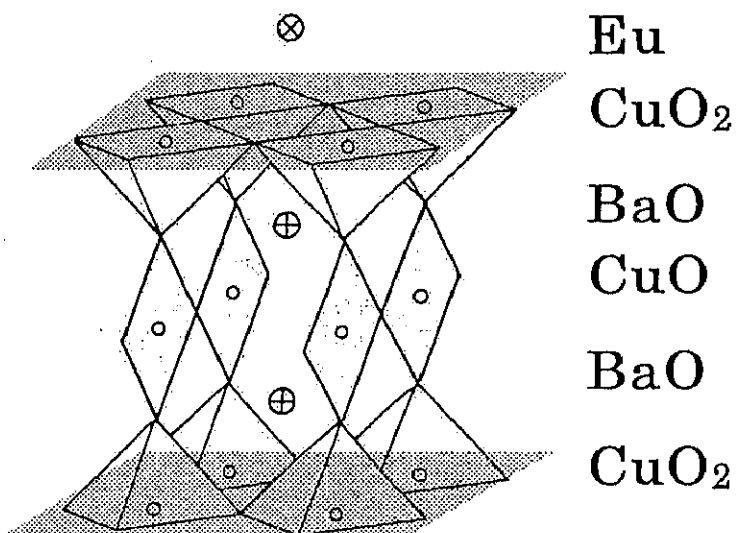


図 2.1 EuBa₂Cu₃O₇ の構造

量依存性を調べた。以下に照射量依存性を調べる手順を示す。まず、一つの薄膜試料を切ることでいくつかの $5\text{mm} \times 5\text{mm}$ 程度の試料を用意し、それぞれについて c 軸長 (c_1, c_2, c_3, \dots) を照射前に測定する。同じバッチ内でも照射前の c 軸長に空間分布があることがあるので、同じバッチ内から切り出したすべての試料の c 軸長をそれぞれ照射前に測定しておかなければならない。これらのサンプルのそれぞれに同じイオン種で異なる照射量を照射し、照射後にそれぞれについて c 軸長 (c_1', c_2', c_3', \dots) を測定する。照射前の c 軸長 (c_0) で規格化した c 軸長変化 $\Delta c/c_0$ は、それぞれ $(c_1' - c_1)/c_1$, $(c_2' - c_2)/c_2$, $(c_3' - c_3)/c_3, \dots$ と見積もられる。

本実験の予備実験として、以下の 3 つの実験を行った。

予備実験 (1) として、照射前の EBCO 薄膜の c 軸長を測定した。

予備実験 (2) として、入射粒子の電荷状態がターゲット固体内で平衡に達していることを確認する実験を行った。 $3\mu\text{m}$ の Al 箔で覆った EBCO 薄膜と覆わない EBCO 薄膜を用意し、それぞれについて 3.84GeV Ta イオンを照射したときの c 軸長の照射量依存性を測定した。

予備実験 (3) として、試料が蒸着されている MgO 基板の存在が、イオン照射による試料の c 軸長変化に影響を及ぼさないことを確認する実験を行った。膜厚が 100nm 、 300nm 、 $1\mu\text{m}$ の EBCO 薄膜を用意し、それぞれについて c 軸長の照射量依存性を測定し、照射効果の膜厚依存性を調べた。用いたイオンは、 200MeV Ni、 200MeV I、 120MeV Au イオンである。後に述べるが、膜厚 100nm の試料に関しては、照射前試料の段階で X 線回折ピーク位置が定義しにくいピークが観測され、データとして採用しなかった。

データ解析の際の核的阻止能、電子的阻止能の見積りは、TRIM-92 コード[25]を用いて行った。その結果を表 2.1 に示す。表には、イオン速度、飛程も併せて示した。図 2.2 に電子的阻止能 S_e のエネルギー依存性を示す。これらのイオンを用いることにより、電子的阻止能を固定してイオン速度を変化させること、イオン速度を固定して電子的阻止能を変化させることが出来る。全てのイオンの飛程は、薄膜の厚さ (300nm) よりもずっと大きいので、サンプルの厚さ方向に欠陥が均一に生成されると考えることが出来、またイオン注入の効果は無視することができる。

表 2.1 照射パラメータ。飛程を見積る際に EBCO の理想密度 6.9 g/cm^3 を用いた。

エネルギー	イオン種	amu	イオン速度 (10^9 cm/s)	S_n ($\text{MeV}/(\text{mg}/\text{cm}^2)$)	S_e ($\text{MeV}/(\text{mg}/\text{cm}^2)$)	飛程 (μm)
0.85 MeV	He	4	0.41	1.4×10^{-3}	0.8	1.8
1.0 MeV	C	12	0.16	2.4×10^{-2}	2.3	0.9
0.95 MeV	Ne	20	0.09	9.3×10^{-2}	2.3	0.7
2.0 MeV	Ar	40	0.10	2.7×10^{-1}	3.9	0.9
120 MeV	Cl	35	2.57	8.9×10^{-3}	10	17
90 MeV	Ni	58	1.73	4.6×10^{-2}	22	9
200 MeV	Ni	58	2.58	2.3×10^{-2}	20	16
125 MeV	Br	79	1.75	6.9×10^{-2}	27	10
80 MeV	I	127	1.10	3.2×10^{-1}	27	7
200 MeV	I	127	1.74	1.5×10^{-1}	39	13
3.54 GeV	Xe	136	7.09	1.4×10^{-2}	27	146
3.84 GeV	Ta	181	6.37	3.1×10^{-2}	48	106
120 MeV	Au	197	1.08	6.8×10^{-1}	37	8

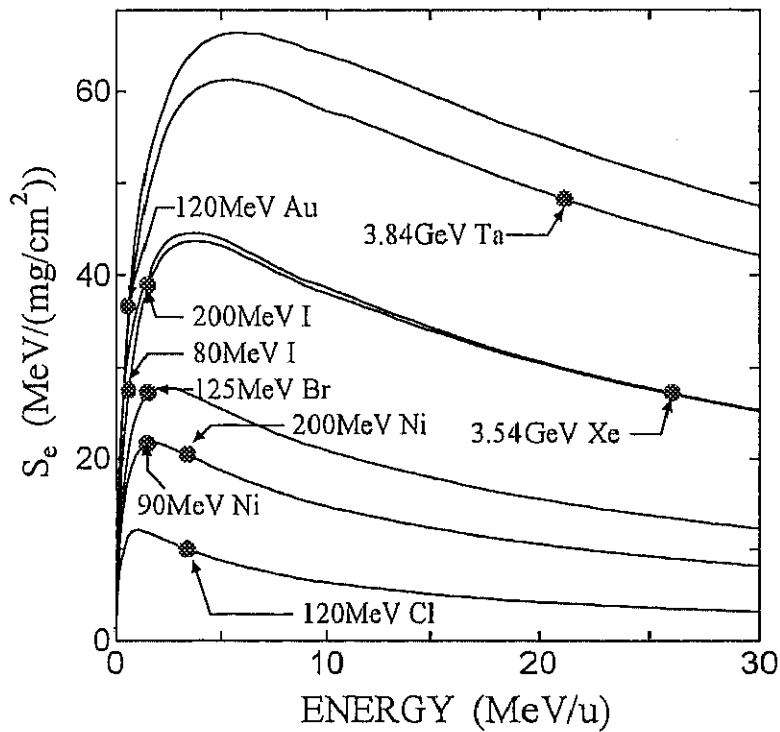


図 2.2 本実験で用いたイオンにおける電子的阻止能のエネルギー依存性

2.3 本実験に関連する予備実験

2.3.1 照射前の EBCO 試料の特性

酸化物超伝導体 $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (EBCO)は、よく知られている $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (YBCO)の Y を Eu に置き換えた構造になっており、物性的にも YBCO とほとんど同じ特性を示す。本研究で YBCO ではなく EBCO を採用したのは、EBCO と MgO 基板との格子定数の mismatch が、YBCO と MgO 基板とのそれより小さいからである。mismatch が小さいゆえに、MgO 基板を使用した場合、YBCO よりも EBCO の方が、膜厚を薄くしても構造を保ちやすく、より薄い膜厚まで超伝導を示すことが知られている[23]。数 MeV から数百 MeV 程度のエネルギーのイオンを用いた照射実験においては、膜厚を数百 nm 程度まで薄くすることが要求されるので、薄膜作製の容易さの点で EBCO 薄膜を採用することにした。

イオン照射前の EBCO 薄膜について X 線回折パターンを測定すると、薄膜が c 軸配向していることを反映して図 2.3 に示すように(001)・(0011)のピークが観測された。図 2.4 に例を示すように、Nelson・Riley の外挿関数を用いて(001)・(0010)ピーク位置から c 軸長を見積った。照射前における c 軸長は 11.73~11.76Å の範囲のもの、超伝導転移温度 T_c は 80K~89K の範囲内のもを用いた。参考のために、同じ作製方法により作られた EBCO 薄膜の照射前における輸送特性を図 2.5 に示す。YBCO と同様に 90K 付近において超伝導転移を示す。

2.3.2 固体中での入射イオンの電荷状態に関する実験

本実験結果を解析する際に、電子的阻止能、初期イオン化率というパラメータを用いることになるが、どちらのパラメータにおいても、入射イオンは固体中を通る間は入射直前にイオンが持っている電荷とは異なる平衡電荷の状態にあると仮定してそれぞれの量を見積もっている。しかしながら、イオン速度が速い場合には、平衡に達する前の電荷状態で固体原子と相互作用してしまう可能性があり、もしそうであれば、実際の電子的阻止能、初期イオン化率が計算値と異なってしまう。

そこで、入射イオンが平衡電荷をもつことを確認する実験として、 $3\mu\text{m}$ の厚さの Al 箔を通して平衡電荷状態にしたイオンを試料に照射したときと Al 箔を通さずに直接イオン照射したときの照射効果とが変わらないことを確かめる実験を行った。この実験におけるイオンと Al 箔の厚さの組み合わせは、次の条件に基づいて決定した。

(1) 照射イオンとして、平衡電荷の状態かどうか最も疑われるイオン速度の大きい GeV イオンを選ぶこと。

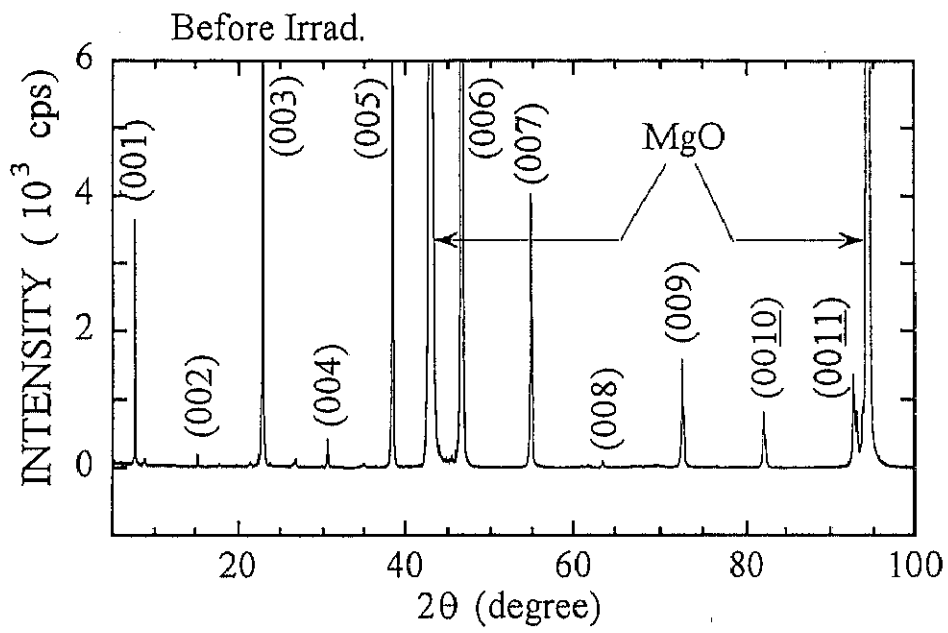


図 2.3 照射前の EBCO 薄膜の X 線回折パターン

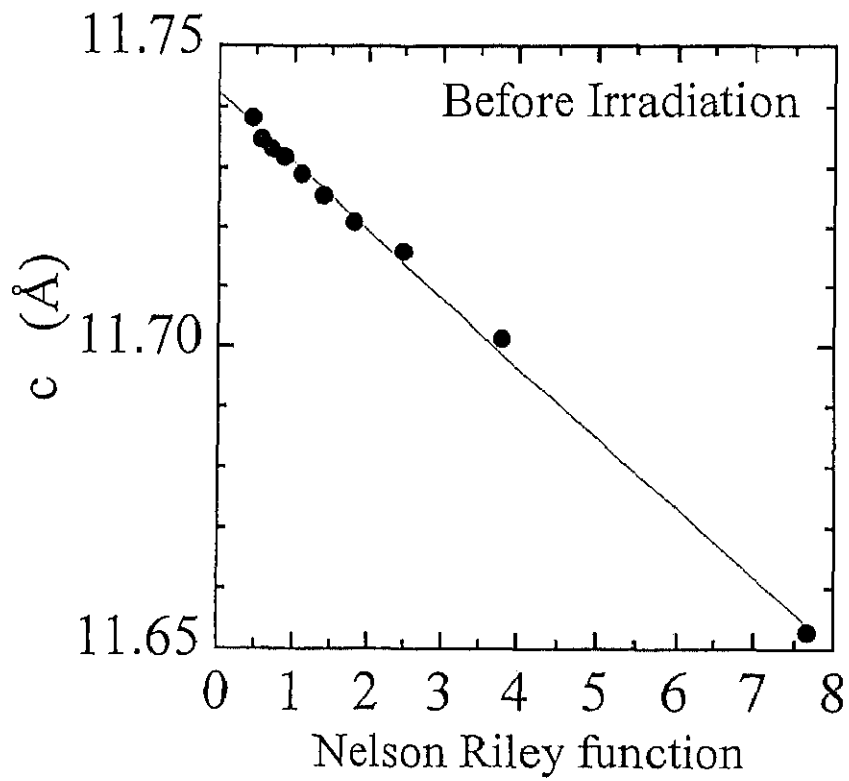


図 2.4 照射前の EBCO について (001) から (0010) までのピーク位置から求めた c 軸長を外挿関数に対してプロットしたもの。 y 切片を EBCO の c 軸長と定義した。

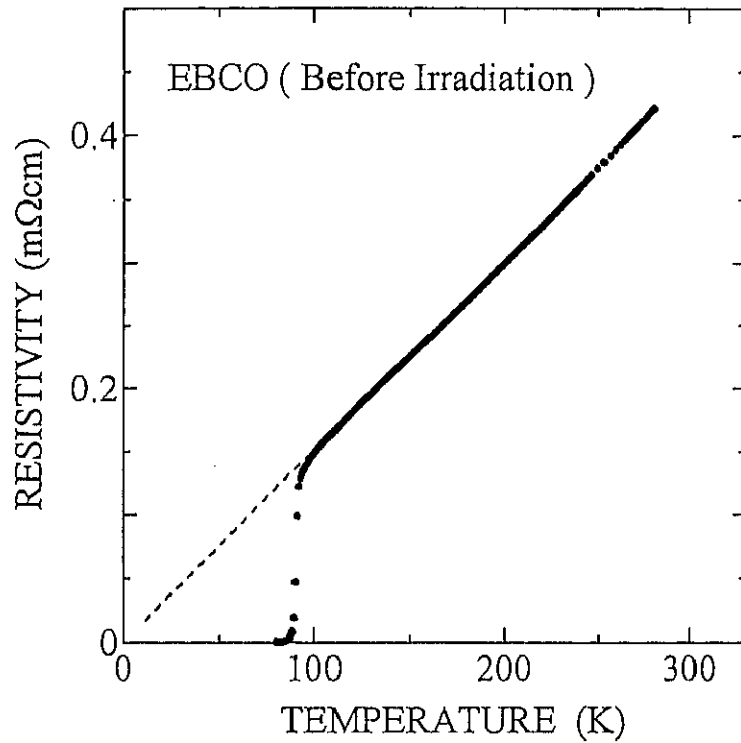


図 2.5 照射前における EBCO の電気抵抗の温度特性. 90K 付近に超伝導転移を示す抵抗の急激な減少が観測される. 常伝導抵抗を外挿すると原点を通ることから質の良い試料であることが分かる。

(2) Al 箔を通った後に平衡電荷になることが期待されるほど十分 Al 箔が厚いこと。
(3) Al 箔を通ることによってエネルギーがあまり変化しないほど Al 箔が薄いこと。
(1) の条件から照射イオンとして 3.84 GeV Ta イオンを選び、(2)、(3) の条件を満たす厚さとして $3\ \mu\text{m}$ を選んだ。ここで、3.84 GeV Ta は、 $3\ \mu\text{m}$ の Al 箔の通過後に 3.79 GeV となり、1.3% しか減衰しないことが分かっているからである。

図 2.6 に、3.84 GeV Ta イオンを $3\ \mu\text{m}$ の Al 箔で覆った(covered) EBCO に照射したときの照射効果と、Al 箔で覆わずに直接(uncovered) EBCO を照射したときの照射効果との比較を示した。それぞれの c 軸長変化にほとんど違いがないことが分かった。後に分かるが、少なくとも我々の電子的阻止能や初期イオン化率を用いた解析結果を変更するような違いはない。したがって、ターゲット固体に入射する前に入射イオンをわざわざ Al 箔などで平衡電荷にしなくてもターゲット固体中を通る間のほとんどでイオンは平衡電荷に達しており、そのイオン照射効果の解析の際には、固体中で入射イオンは平衡電荷に達していると思なしてよいことがわかった。

2.3.3 イオン照射効果に対する基板からの影響の有無

MgO 基板上に作製された薄膜試料において高エネルギーイオン照射効果を調べる際に、MgO 基板の照射効果はどうなっているか、という点をおさえておく必要がある。なぜなら、MgO 基板の照射効果が基板上の EBCO 薄膜の照射効果に影響を与えてしまう可能性があるからである。この問題を解決するために、いくつかのイオン照射について、MgO の X 線回折ピークの照射効果を調べた。本研究において行なったどのイオンの照射量範囲においても MgO(200)のピーク位置はほとんど照射量に対して変化しないことがわかった。したがって、イオン照射によって MgO の構造が大きく変化してそれにひきずられて EBCO 薄膜の構造に影響を与えてしまう可能性は除外される。反対に、MgO があまりに変化しないために EBCO の照射効果が抑制される可能性のほうが浮上してくる。もちろん、場合によっては照射効果が増幅される可能性も考えられる。

そこで、膜厚を変化させることで基板から試料への影響を変化させ、それによって照射効果が変わるかどうか調べた。EBCO 薄膜の膜厚が 100nm, 300nm, $1\ \mu\text{m}$ のものを用意し、イオン照射したときの c 軸長変化の膜厚依存性を測定した。しかしながら、100nm の EBCO 薄膜については、照射前試料の段階で X 線回折ピークが定義しにくいものがあり、照射による c 軸長変化の値の信頼性に欠けるため、ここでは省くこととする。図 2.7 に膜厚を変化させたときの c 軸長増加の照射量依存性の変化を示す。ここで、 Δc は照射による c 軸長変化、 $\Delta c/c_0$ は照射前の c 軸長 (c_0) で規格化した c 軸長変化を表す。どの照射においても、ほとんど膜厚を変化させたことによる c 軸長変化の振る舞いに変化はないことが分かる。c 軸長の照射量 (Φ) に対する変化率 ($(\Delta c/c_0) / \Phi$) の膜厚依存性を図 2.8 に示す。膜厚が 300nm から $1\ \mu\text{m}$ に変化することにより -18%

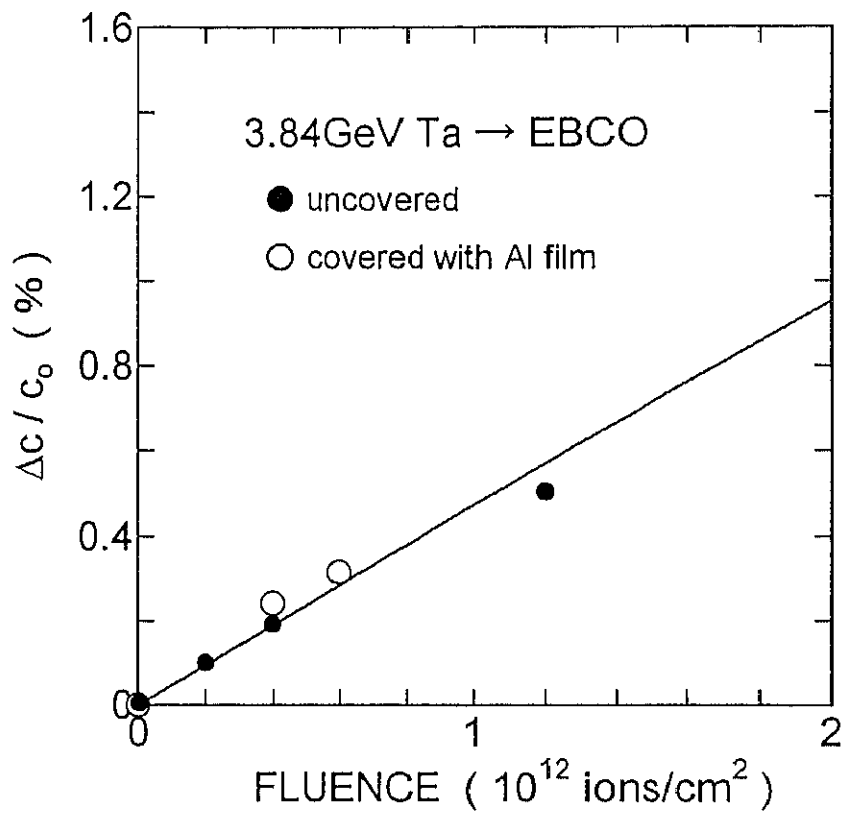


図 2.6 3.84 GeV Ta イオンを $3 \mu\text{m}$ の Al 箔で覆った (covered) EBCO に照射したときの照射効果と、Al 箔を覆わずに直接 (uncovered) EBCO を照射したときの照射効果との比較

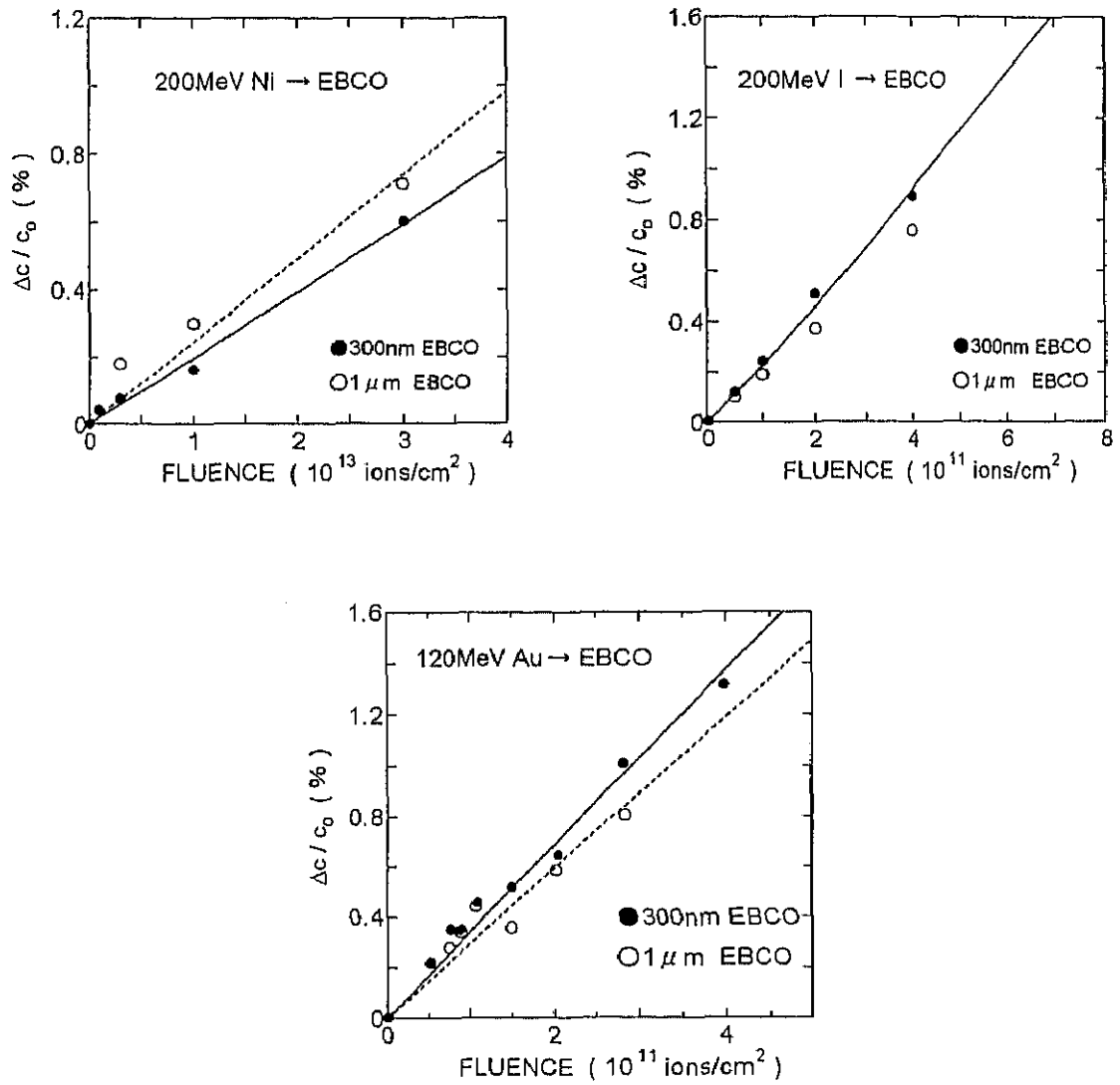


図 2.7 200MeV Ni, 200MeV I, 120MeV Au イオン照射において膜厚を変えたときの照射効果の変化

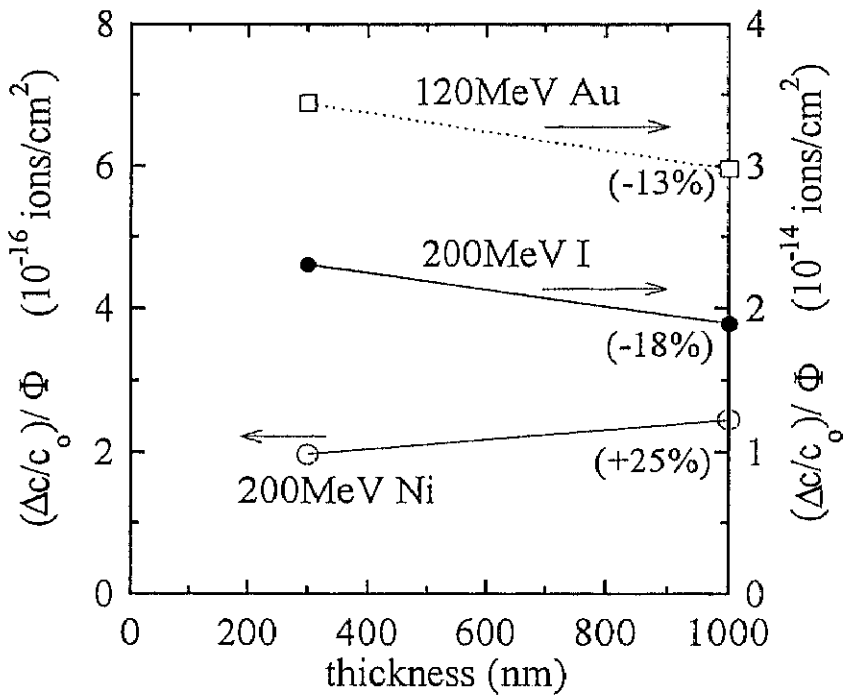


図 2.8 $(\Delta c/c_0)/\Phi$ の膜厚依存性

～+25%の違いが見られたが、膜厚変化による系統的な照射効果の変化は見られず、基板の存在が照射効果に及ぼす影響はほとんどないと見てよい。少なくとも、本実験の結論を変更するものではないことが後に分かる。

この予備実験の結果は、本実験において膜厚 300nm の試料を使う正当性を支持するものでもある。イオン照射によって欠陥を導入する場合、欠陥密度が試料の厚さ方向に均一だとデータ解析の際に欠陥密度分布を考慮に入れる必要が無いので、膜厚依存性がないならば膜厚が薄い方が好ましい。ここで膜厚 1 μm の薄膜と 300nm の薄膜とがほとんど照射効果が同じなので、薄い方である膜厚 300nm のものを用いた。また、膜厚 100nm の薄い薄膜になると、前に述べたように照射効果の測定の信頼性が落ちるので、高エネルギーイオン照射の実験において膜厚 300nm 程度の薄膜を試料として用いるのが適当だと思われる。従って本実験においては、すべて膜厚 300nm を用いたデータを解析に使用した。

2.4 低エネルギーイオン照射実験の結果と考察

図 2.9 に示すように～1 MeV の低エネルギーイオンを EBCO 薄膜に照射すると、X 線回折ピークは低角度側にシフトすることが分かった。これは、イオン照射により格子欠陥が生成され、その結果として c 軸長が伸びていることを意味する。欠陥がその周りの c 軸長を伸ばしてその影響が局所的領域に限られるならば、ピークの分裂ないしは対称性のくずれが観測されるはずだが、ピークは対称性を保ったまま低角度側にシフトしているように見える。したがって、欠陥導入による影響が欠陥の周りの広い範囲にわたっていることが示唆される。また、照射により、ピークの broadening が観測された。ピークの broadening は、照射欠陥の周りに歪が存在していることを反映していると考えられ、上の考えを支持している。低エネルギーイオン照射について c 軸長変化の照射量依存性を図 2.10 に示した。ここで、 Δc は照射による c 軸長の変化量で、 $\Delta c/c_0$ は Δc を照射前の c 軸長 (c_0) で規格化した量である。c 軸長が照射量に対して linear に増加することが分かった。また、 $\Delta c/c_0$ の照射量 Φ に対する傾き ($(\Delta c/c_0)/\Phi$) が、イオン種、イオンエネルギーによって大きく異なることが分かった。 $(\Delta c/c_0)/\Phi$ の違いは、欠陥生成率の違いを反映していると考えられる。そこで、この異なる欠陥生成率の起源を知るために、図 2.11 に $(\Delta c/c_0)/\Phi$ の核的阻止能(S_n)依存性をプロットした。 $(\Delta c/c_0)/\Phi$ は核的阻止能に対して linear に増加していることがわかる。つまり、

$$\frac{\Delta c/c_0}{\Phi} = aS_n \quad (2.1)$$

であることが分かる。ここで、 $a=3 \times 10^{-16}$ mg/MeV である。したがって、低エネルギー

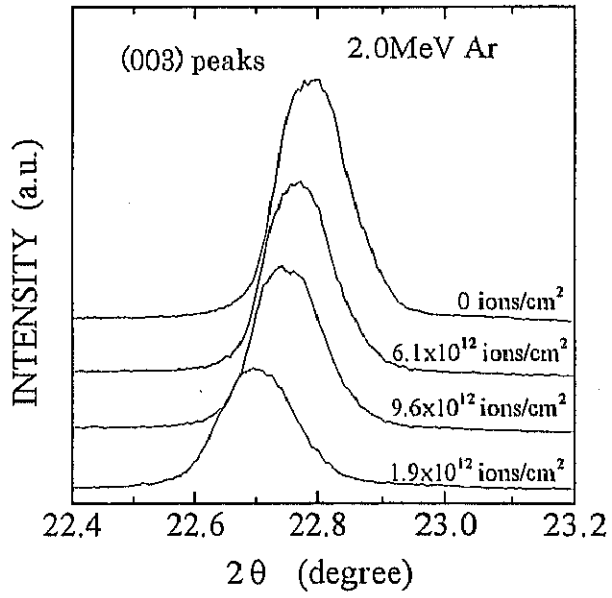
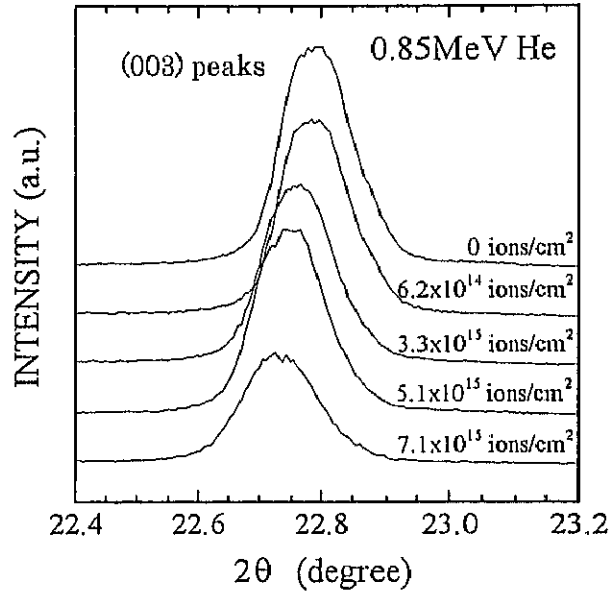


図 2.9 低エネルギーイオン照射した EBCO において照射量を変化させたときの (003) ピーク

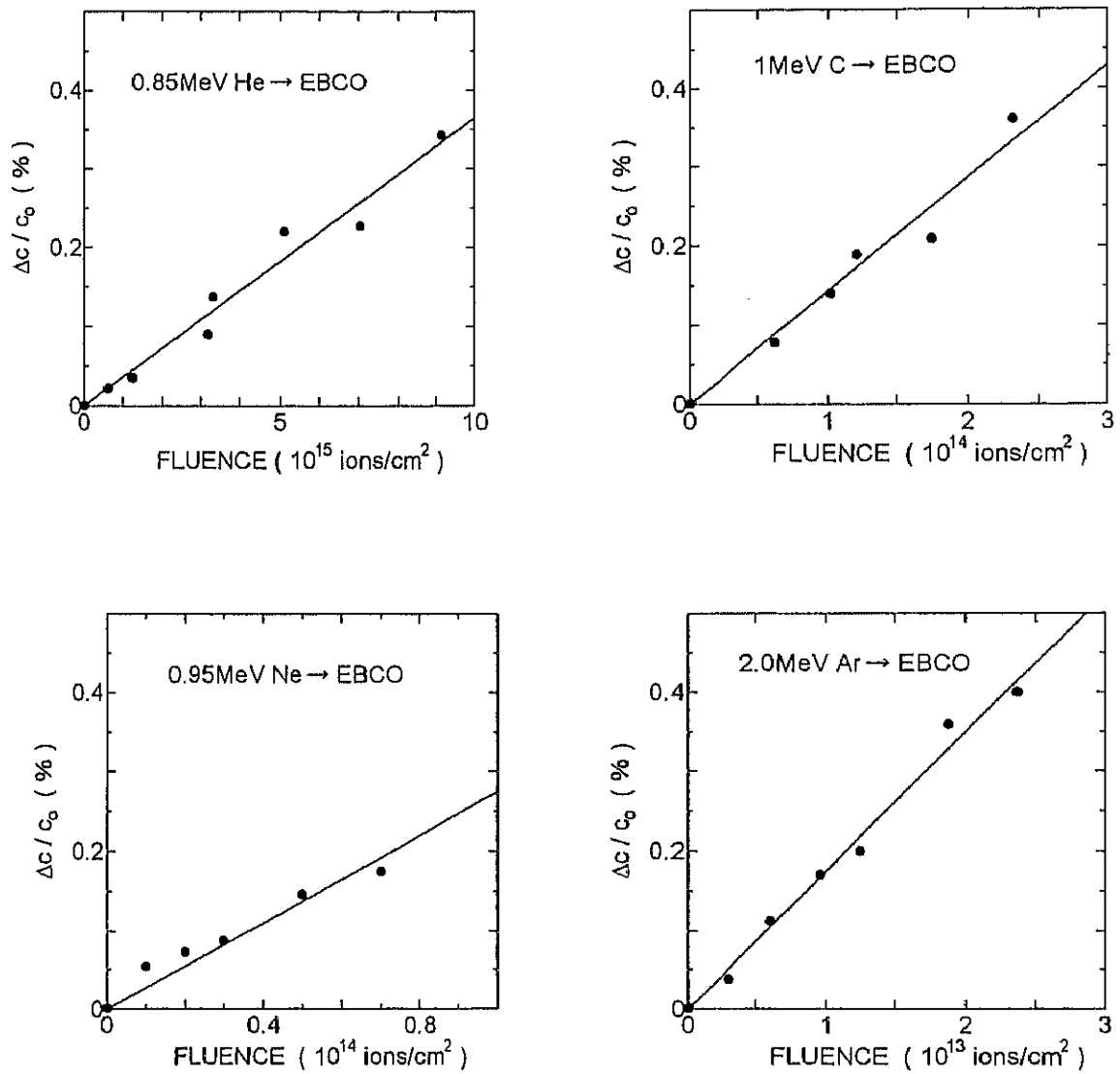


図 2.10 低エネルギーイオンを照射した EBCO における c 軸長変化の照射量依存性

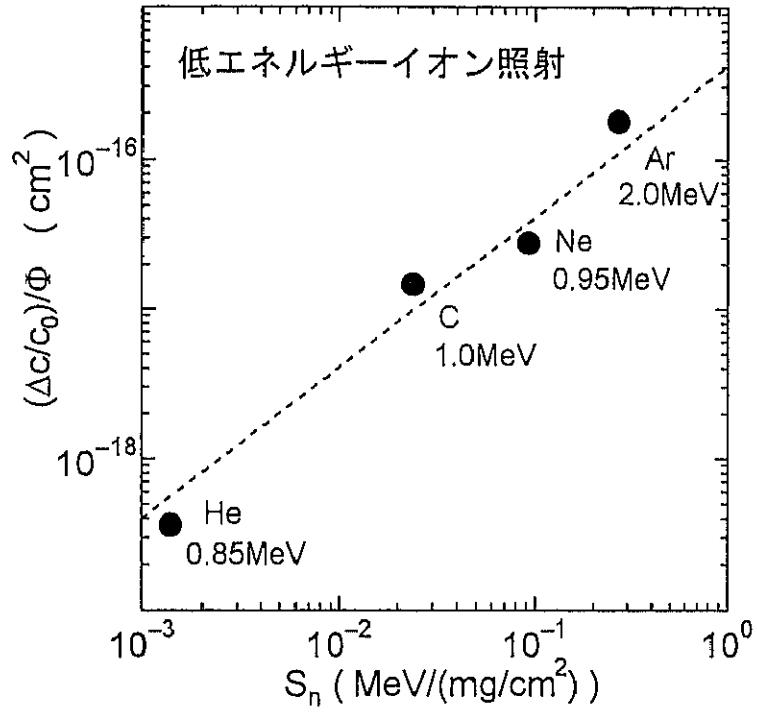


図 2.11 $(\Delta c/c_0)/\Phi$ の核的阻止能依存性。点線は、 $(\Delta c/c_0)/\Phi$ が核的阻止能に比例することを示すためのものである。

ーイオン照射の場合、弾性衝突によりターゲット原子に与えられるエネルギーに比例して照射欠陥が生成されることが分かる。つまり、欠陥生成過程は、弾性的はじき出しにより欠陥生成が支配的である。

ここで、低エネルギーイオン照射によって生成された欠陥の密度と c 軸長の伸びの関係について議論する。低エネルギーイオン照射は、弾性的はじき出しにより欠陥が生成されているので、欠陥は点状欠陥の形態をしていると考えられる。そこで、(1)欠陥導入による局所的な歪(strain)を緩和させるために格子定数が伸びるという解釈が考えられる。また、(2)EBCO において酸素欠損量に比例して c 軸長が伸びることが知られているので、イオン照射によって酸素が主にはじき出されて c 軸長の伸びに寄与するという解釈も成り立つ。まず解釈(1)に基づいて考えてみる。均一に導入された点欠陥による格子定数の伸びは、異方性のない立方体において一般に、

$$C_d(V_i^{rel} + V_v^{rel}) = \frac{\Delta V}{V_o} \approx 3 \frac{\Delta a}{a_o} \quad (2.2)$$

と表される[26]。ここで、 C_d は欠陥密度、 V_i^{rel} 、 V_v^{rel} はそれぞれ原子体積を単位とした格子間原子導入、空格子点導入による体積変化を表し、 ΔV 、 Δa はそれぞれ欠陥導入による試料体積変化、格子定数変化を表し、 V_o 、 a_o はそれぞれ欠陥導入前の試料体積、格子定数である。金属においては、 V_i^{rel} は V_v^{rel} に比べて絶対値にして一桁程度大きいので、第零近似として V_i^{rel} の項のみを考えればよい。また、例を表 2.2 に示すように、 V_i^{rel} は物質によってあまり依存せず常に 1 程度の値を持つことが分かっている。したがって、近似的に

$$C_d \approx 3 \frac{\Delta a}{a_o} \quad (2.3)$$

と書ける。この表式を、低エネルギーイオン照射したときの c 軸長変化に適用すると、欠陥生成断面積 σ_d^{rel} は、

$$\sigma_d^{strain} = \frac{C_d}{\Phi} \approx 3 \frac{\Delta c/c_o}{\Phi} \quad (2.4)$$

と表される。この式にしたがって σ_d^{strain} を求め、TRIM から計算される欠陥生成断面積 σ_d^{cal} (弾き出しエネルギーを 20eV と仮定して計算した。)と比較すると、図 2.12 のように σ_d^{strain} と σ_d^{cal} がほぼ一致することがわかる。したがって、低エネルギーイオン照射による c 軸長の伸びは、金属にフレンケル欠陥を導入した場合と同様に、格子間原

表 2.2 V_i^{rel} と V_v^{rel} の値の例

	Al	Cu	Pt	Fe	Mo	Cu ₃₈ Ni ₆₂	Ni ₃ Fe	Cu ₃ Au
$V_i^{rel}(\Omega)$	1.9	1.55	2.0[27]	1.1	1.1[27]	1.6	1.5	≤ 0.8
$V_v^{rel}(\Omega)$	-0.05	-0.22	-0.2[28]	-0.05	-0.1[28]	≈ 0	-0.15	≈ 0
ref.	[26]	[26]	[27,28]	[28]	[27,28]	[26]	[26]	[26]

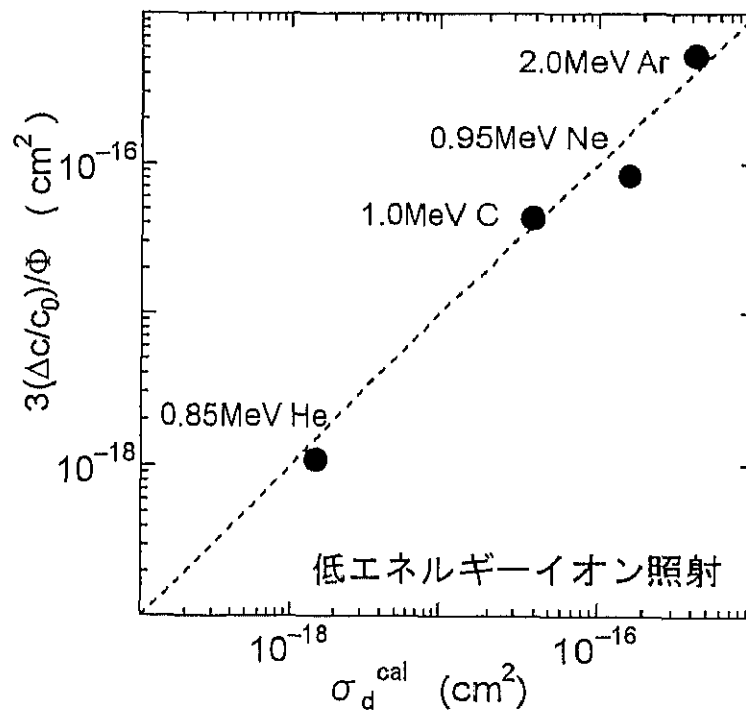


図 2.12 実験から求めた欠陥生成断面積 $\sigma_d^{strain} \sim 3(\Delta c/c_0)/\Phi$ と TRIM から求めた欠陥生成断面積 σ_d^{cal} との関係

子による局所的な歪を緩和させるために周りの格子が広がり、その結果格子定数が伸びたと解釈することができる。

上の解釈では酸素欠損導入によるその周りのカチオン同士の静電的反発が原因でc軸長の伸びる機構は考慮していない。酸素原子が他の構成原子と比較してはじき出されやすいことを考えると、解釈(2)もまた可能である。そこで次に解釈(2)に基づいて考えてみる。YBa₂Cu₃O_yを熱処理してchain siteの酸素を欠損させることによりyを7から6まで変化させることができ、それに伴いc軸長が変化することが知られている[29]。EBCOにおいても同様の現象が見られることが期待される。yが7から6まで変化したときの酸素欠損濃度(C_{oxygen})は以下ようになる。

$$C_{\text{oxygen}} = \frac{1}{13} = 0.077 \quad (2.5)$$

yが7から6まで変化したときのc軸長変化は次のようになる。

$$\frac{\Delta c}{c_0} = \frac{11.85 - 11.67}{11.67} = 0.015 \quad (2.6)$$

したがって、C_{oxygen}=5.1Δc/c₀と書けるのでこの表式を、低エネルギーイオン照射したときのc軸長変化に適用すると、酸素のみがはじき出されると仮定した欠陥生成断面積σ_{d^{oxygen}}は以下のように表される。

$$\sigma_{\text{d}^{\text{oxygen}}} = \frac{C_{\text{oxygen}}}{\Phi} = 5.1 \frac{\Delta c/c_0}{\Phi} \quad (2.7)$$

ここで、酸素のみの欠陥生成断面積をTRIMを用いて計算すると、すべての原子について計算した欠陥生成断面積σ_{d^{total}}の約1/2の値をとることが分かる。したがって、解釈(2)に基づくと、解釈(1)に基づいた場合と比較してほぼ同じオーダーの効果が期待され、酸素欠損をc軸長の伸びの起源としても説明が可能だということがわかる。ただし、今のところ、どちらの解釈が正しいか特定することができない。解釈(1)では金属における格子間原子の格子定数に対する寄与を酸化物超伝導体に適用できるかどうか疑問が残るが、ここでは二つの解釈の可能性を提示するにとどめる。

2.5 高エネルギーイオン照射実験の結果と解析

2.5.1 低エネルギーイオン照射効果との比較

図 2.13 に示すように、高エネルギー (80MeV-3.84GeV) イオンを EBCO に対して照射した結果、低エネルギーイオン照射と同様に、ピークの対称性を保ったまま (001) - (0010) ピークが低角度側へシフトしているのが観測され、照射欠陥が導入されたことにより c 軸長が伸びていることが分かる。また、照射によるピークの broadening が観測された。c 軸長変化の照射量依存性を図 2.14 に示す。照射量に比例した c 軸長の伸びが観測された。高エネルギーイオン照射における欠陥生成の起源を知るために、図 2.15 に、 $(\Delta c/c_0)/\Phi$ の核的阻止能依存性をプロットし、低エネルギーイオン照射のデータと比較した。もし、高エネルギーイオン照射による欠陥生成が、低エネルギーイオン照射と同様に弾性的はじき出しによって行われているならば、高エネルギーイオン照射のデータは、図中の点線上に乗るはずであるが、実際には弾性的はじき出しから予想されるよりもはるかに大きい $(\Delta c/c_0)/\Phi$ を示していることが分かる。これは、高エネルギーイオン照射においては、主に電子励起を介して欠陥生成が行われていることを示すものである。ここで、弾性衝突と電子励起がそれぞれ独立な現象であることから、高エネルギーイオン照射の場合には、

$$\frac{\Delta c/c_0}{\Phi} = \left(\frac{\Delta c/c_0}{\Phi} \right)^{\text{elastic}} + \left(\frac{\Delta c/c_0}{\Phi} \right)^{\text{electronic}} \quad (2.8)$$

と和の形で表される。第 1 項は、弾性的はじき出しによる欠陥生成の寄与で、式 (2.1) で表される。第 2 項は、電子励起を介した欠陥生成の寄与で、実験で得られた $(\Delta c/c_0)/\Phi$ から aS_n を差し引くことにより求めることが出来る。第 2 項の求め方は、図 2.15 にも示した。弾性的はじき出しによる欠陥生成の寄与を排除することにより、純粋な電子励起による欠陥生成の起源を調べることが出来る。式(2.8)にしたがって $((\Delta c/c_0)/\Phi)^{\text{electronic}}$ を求めると、 $(\Delta c/c_0)/\Phi$ のほとんどが $((\Delta c/c_0)/\Phi)^{\text{electronic}}$ の寄与であることがわかる。高エネルギーイオン照射によって主に生成される欠陥は柱状欠陥であると期待されるので、低エネルギーイオン照射によって生成される点状欠陥が c 軸長を伸ばすのとは異なる機構で c 軸長が伸びていることが予想される。以下に、柱状欠陥の導入が c 軸長を伸ばす機構として考えられるいくつかの可能性について議論する。

EBCO 内のチェーンサイトの酸素が欠損すると、それが原因で c 軸長が伸びることが分かっている。従って、柱状欠陥内に酸素欠損領域が存在しその領域において c 軸長が伸びているという考え方ができる。つまり、柱状欠陥内での局所的な c 軸長の伸びを

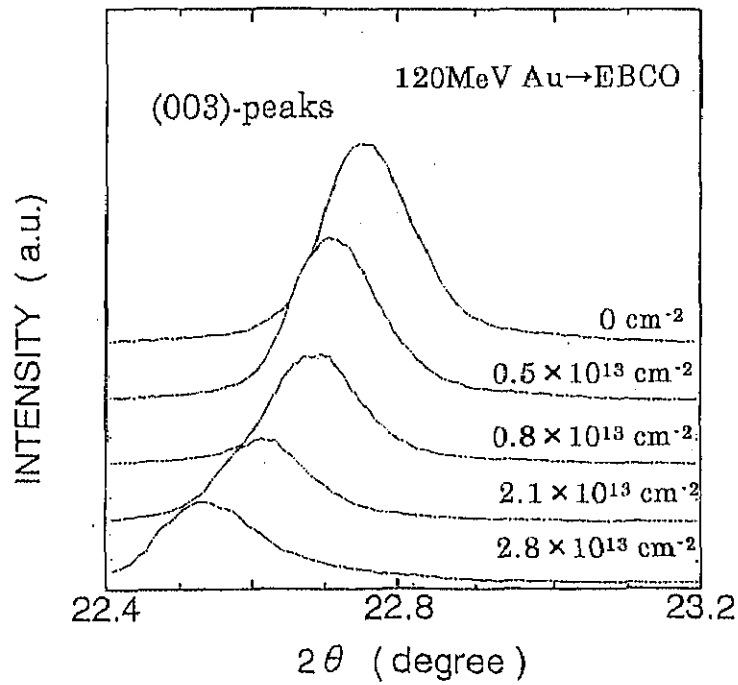
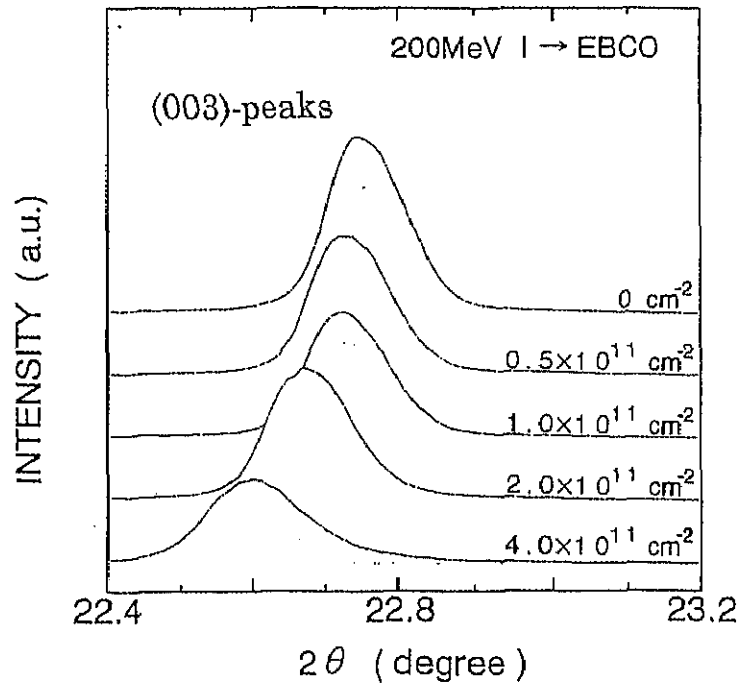


図 2.13 高エネルギーイオン照射について照射量を変化させたときの EBCO の (003) ピーク

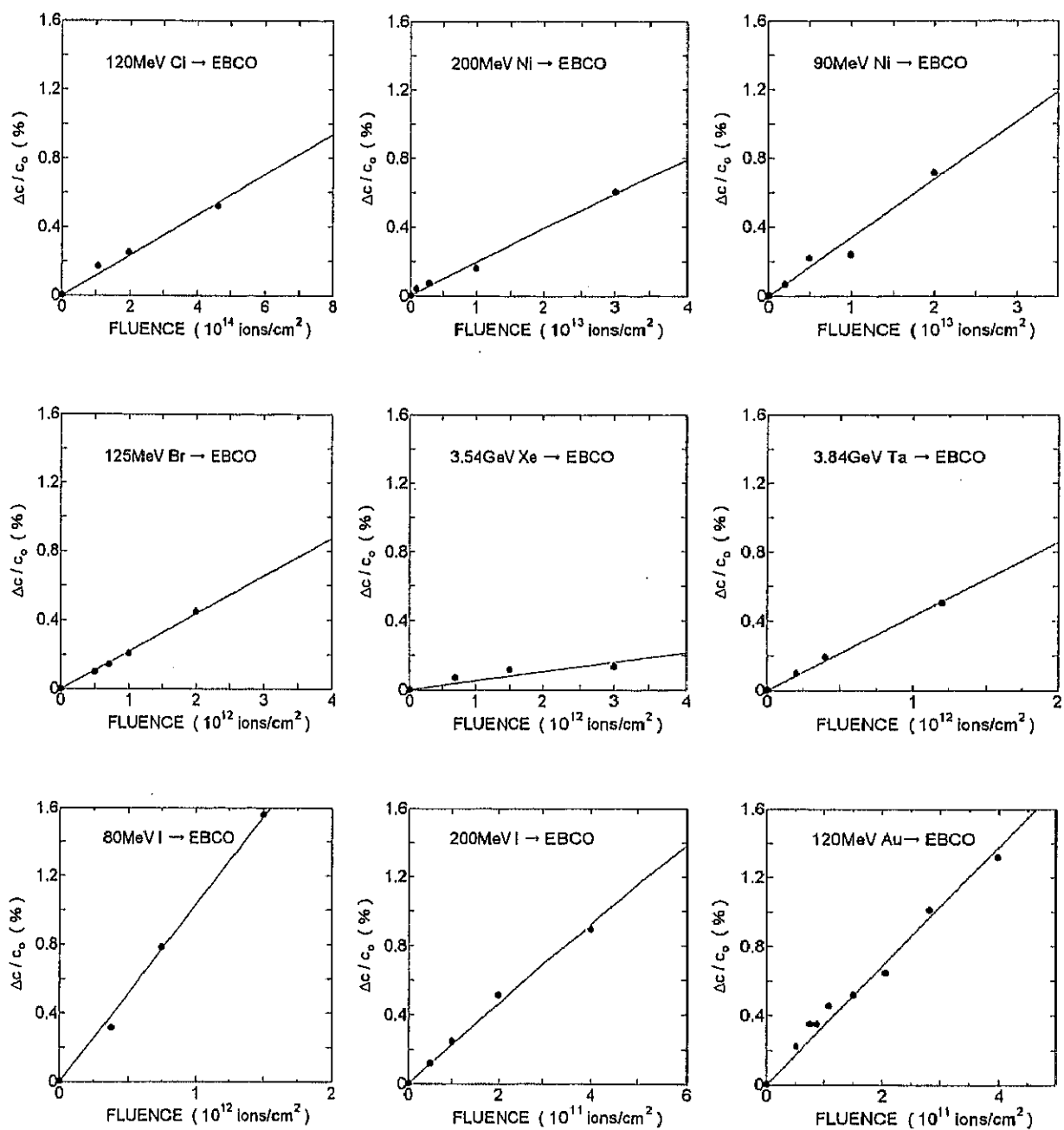


図 2.14 高エネルギーイオンを照射した EBCO における c 軸長変化の照射量依存性

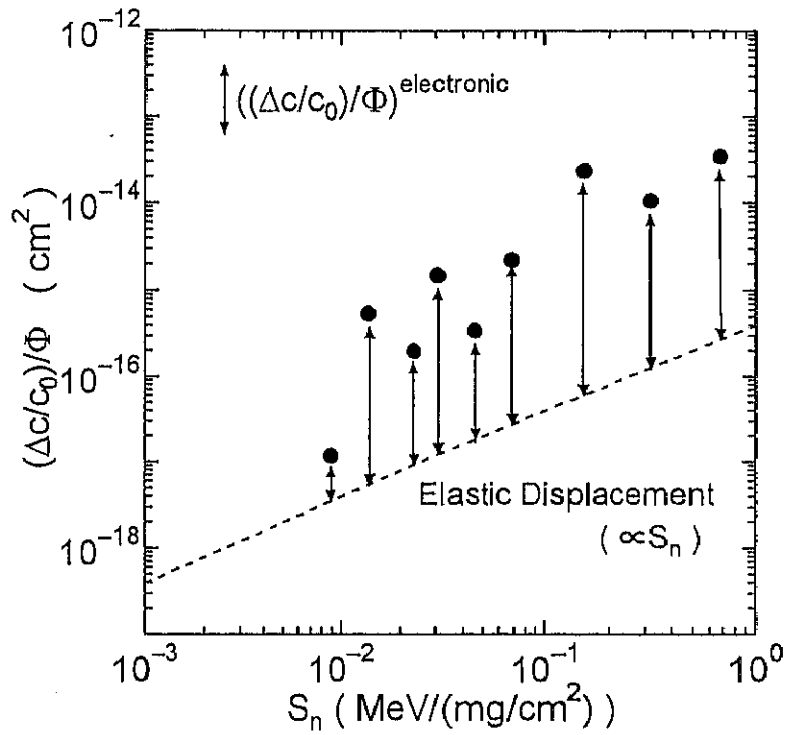


図 2.15 高エネルギーイオン照射における $(\Delta c/c_0)/\Phi$ の核的阻止能依存性。点線は、低エネルギーイオン照射で得られた $(\Delta c/c_0)/\Phi$ の核的阻止能依存性で、弾性的はじき出しから予想される $(\Delta c/c_0)/\Phi$ を表す。電子励起を介した欠陥生成の寄与を $((\Delta c/c_0)/\Phi)^{\text{electronic}}$ として図示した。

緩和する為に周りの領域の c 軸長も平均として伸びるという解釈である。この場合、柱状欠陥内の酸素欠損密度と酸素欠損領域の断面積といった 2 つの量が $((\Delta c/c_0)/\Phi)^{\text{electronic}}$ を決定することになるであろう。もう一つの可能性は、原子密度の低い柱状欠陥が導入されると欠陥の周りの格子に動径方向（この場合 a/b 方向）の歪が生じ、その歪を緩和するために c 軸長が伸びるという解釈である。この考え方によると、柱状欠陥内の原子密度と柱状欠陥の断面積といった 2 つの量が $((\Delta c/c_0)/\Phi)^{\text{electronic}}$ を決定することになる。どちらの解釈にしても、照射量に比例した c 軸長の伸びを測定することにより柱状欠陥の性質を反映した効果を定量化することができる。

2.5.2 電子的阻止能を用いた解析

電子励起による欠陥生成が、電子的阻止能でスケールされるかどうか調べるために、図 2.16 に $((\Delta c/c_0)/\Phi)^{\text{electronic}}$ の電子的阻止能依存性をプロットする。 $((\Delta c/c_0)/\Phi)^{\text{electronic}}$ は、電子的阻止能に対して増加する傾向が見られるが、電子的阻止能だけではスケールされないことが分かる。したがって、電子的阻止能に替わるスケールパラメータが必要になってくる。電子的阻止能に替わるスケールパラメータを探す際の指針を図中に見ることが出来る。以下にそれをまとめた。

(1) $((\Delta c/c_0)/\Phi)^{\text{electronic}}$ は、電子的阻止能だけでなくイオン速度にも依存する。(イオン速度効果)

図 2.16 中にイオン速度を示してあるが、 $((\Delta c/c_0)/\Phi)^{\text{electronic}}$ が電子的阻止能だけでなくイオン速度にも依存する傾向（イオン速度効果）が見られる。つまり、実線が示すように低いイオン速度 ($v=1.1 \times 10^9$ cm/s) の場合、同じ S_0 で見た $((\Delta c/c_0)/\Phi)^{\text{electronic}}$ が大きく、点線が示すように、高いイオン速度 ($v \geq 2.6 \times 10^9$ cm/s) の場合、同じ S_0 で見た $((\Delta c/c_0)/\Phi)^{\text{electronic}}$ が小さくなっている。また、中間のイオン速度 ($v=1.7 \times 10^9$ cm/s) の場合、同じ S_0 で見た $((\Delta c/c_0)/\Phi)^{\text{electronic}}$ が実線と点線の間の中間の値を示している。つまり、 S_0 を固定すると、イオン速度が高いほど欠陥生成率が低くなり、イオン速度がある値を超えて高くなると欠陥生成率のイオン速度依存性がなくなってくる。イオン速度がある値を超えるとイオン速度依存性が急激に弱くなるという特徴は、本実験によって初めて見出された結果である。したがって、高いイオン速度をもつイオン（例えば GeV のオーダーのエネルギーをもつイオン）を照射している限り、イオン速度効果は観測されにくいのが、より低いエネルギーイオンによる電子励起効果まで広げて欠陥生成率を記述しようとするに電子的阻止能だけではスケールパラメータとして不適當で、新たなスケールパラメータが必要になってくる。本実験でこのようなイオン速度効果が観測されたのは、数十 MeV から数 GeV の広いエネルギー範囲にわたって系統的にイオン照射効果を調べたからだと言える。イオン速度が高いほど欠陥生成率が

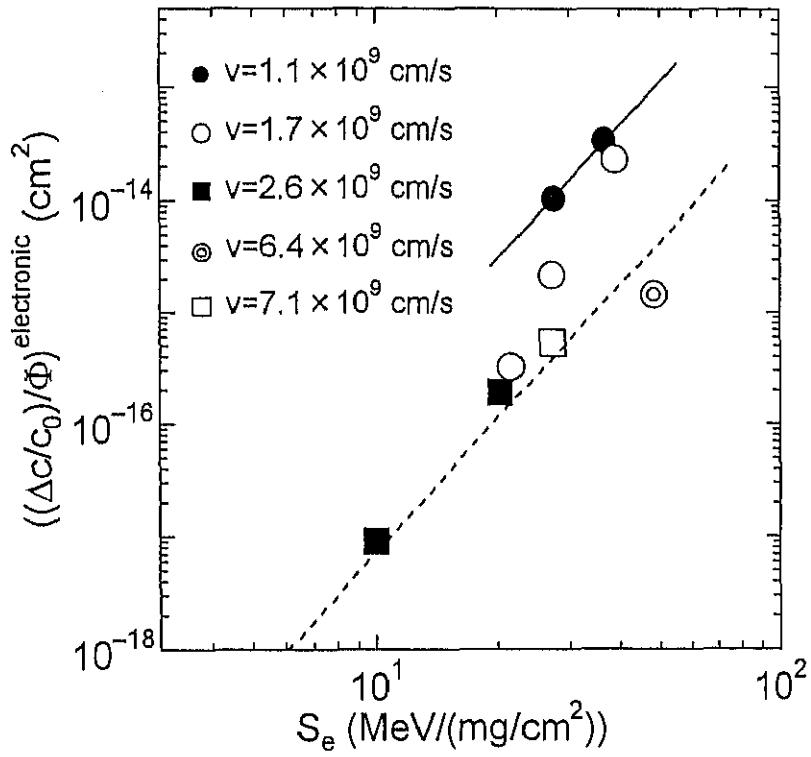


図 2.16 $((\Delta c/c_0)/\Phi)_{\text{electronic}}$ の電子的阻止能に対するプロット。イオン速度が図中に示してある。実線と点線については本文を参照のこと。

低くなる特徴をもつイオン速度効果は、イオン照射した絶縁体 $Y_3Fe_5O_{12}$ において観測されたイオン速度効果と同じ傾向である[30]。バイオ材料の照射効果、例えば V79、HeLa 細胞における致死効果、突然変異という現象において同様の傾向のイオン速度効果が観測される[31-33]との報告があるが、電子的阻止能が $200\text{eV}/\text{\AA}$ を超えて高くなるとその傾向が逆に現われる[34]ということが観測されており、酸化物超伝導体のような無機材料の照射効果とは単純に比較できる現象ではないようである。

(2) $((\Delta c/c_0)/\Phi)^{\text{electronic}}$ は、電子的阻止能-エネルギー曲線における位置に依存する。

(1) とは別の視点でイオン速度効果を解釈することが出来る。図 2.2 に示した電子的阻止能-エネルギー曲線は、ある値で最大値をもつ山の形をしている。図 2.16 と見比べると、図の点線上にある照射イオン (120MeV Cl , 200MeV Ni , 3.54GeV Xe , 3.84GeV Ta) は、山の右側、つまり高エネルギー側に位置していることが分かる。それに対して、図の実線上にある照射イオン (80MeV I , 120MeV Au) は、山の左側、つまり低エネルギー側に位置している。点線と実線との間に位置する照射イオン (90MeV Ni , 125MeV Br , 200MeV I) は、山の頂上付近に位置している。したがって、山の右側のエネルギーだけを扱っている限りは電子的阻止能だけで欠陥生成率を記述できると考えることが出来る。そう考えると、新たなスケーリングパラメータは山の右側のエネルギー範囲においてはと電子的阻止能とほぼ同じエネルギー依存性を持ち、山の頂上から左側にかけてのエネルギー範囲において異なるエネルギー依存性を持つべきである。

2.5.3 初期イオン化率を用いた解析

上で述べた指針にしたがって、電子的阻止能に替わる新たなスケーリングパラメータを探すと、初期イオン化率がその条件を満足していることがわかる。初期イオン化率 (primary ionization rate) は、入射イオンが単位距離進む間にイオン化するターゲット原子の数で dJ/dx と表される。ここで J は入射イオンによって初期過程においてイオン化されたターゲット原子の数、 x は入射イオンの軌跡に沿った距離を表す。ここでいう初期過程におけるイオン化は、二次電子の発生を伴うイオン化のみを指し、二次電子によるターゲット原子のイオン化を含まない。初期イオン化率の採用は、イオン化されたターゲット原子同士がクーロン反発により運動エネルギーを得て、それが原子変位を引き起こす、というモデルを念頭に置いている[5-11]。初期イオン化率という物理量は、電子的阻止能との表式の比較をすると理解しやすい。電子的阻止能は以下のように表わすことができる。

$$S_e = N \sum_n E_n \sigma_n \quad (2.9)$$

ここで、 N はターゲット原子の数密度、 E_n は n 番目の電子に与えられるエネルギー、 σ_n は n 番目の電子に E_n のエネルギーを与える断面積を表わす。外殻電子の励起については E_n が小さく σ_n が大きい。それに対して内殻電子の励起については E_n が大きく σ_n が小さい。したがって、電子的阻止能に寄与するのは外殻電子の励起だけでなく内殻電子の励起もまた寄与することになる。それに対して、初期イオン化率は、 E_n がどのような値をとるかは問わない物理量であり、以下のように表わすことができる。

$$\frac{dJ}{dx} = N \sum \sigma_i \quad (2.10)$$

σ_i はターゲット電子の電離断面積で、 $\sum \sigma_i$ はすべての電子についての電離断面積の和である。外殻電子と内殻電子を比較すると、外殻電子における電離断面積の方が内殻電子におけるものよりも大きいので、外殻電子の電離が主に $\sum \sigma_i$ に寄与する。これは、電子的阻止能の場合と対照的である。

以下に初期イオン化率を求める際のモデルとそれに基づいた計算方法について述べる。初期イオン化率は、近似的には Thomson[35]による古典論に基づく計算によって得ることができる。入射イオンからターゲット中の電子へのエネルギー伝達の微分断面積は、ラザフォード散乱を仮定して次のように表すことができる。

$$d\sigma = \frac{2\pi Z_1^{*2} e^4}{m_e v^2} \frac{dT}{T^2} \quad (2.11)$$

ここで、 T は入射イオンからターゲット中の電子へ伝達されたエネルギー、 Z_1^* はターゲット中を通るとき入射粒子の平衡電荷、 e は素電荷、 m_e は電子の質量、 v は入射イオンの速度を表す。したがって、電離断面積 (σ_i) は以下のように表される。

$$\sigma_i = \sum_i \int_{T=\varepsilon_i}^{T=T_{\max}} d\sigma_i \approx \frac{2\pi Z_1^{*2} e^4}{m_e v^2} \sum_i n_i \frac{1}{\varepsilon_i} \quad (2.12)$$

ここで ε_i は i 番目の電子の束縛エネルギー、 T_{\max} は電子に伝達される最大エネルギー、 $d\sigma_i$ は i 番目の電子を電離する微分断面積、 n_i は原子中の束縛エネルギー ε_i をもつ i 番目の電子の数を表す。したがって、初期イオン化率は以下のように計算することができる。

$$\frac{dJ}{dx}^{\text{Thomson}} = N\sigma_1 = NZ_2 \frac{2\pi Z_1^* e^4}{m_e v^2} \frac{1}{\langle E_1 \rangle} \quad (2.13)$$

ここで $\langle E_1 \rangle$ はターゲットに依存する平均電離ポテンシャルを表す。この dJ/dx^{Thomson} の式より、初期イオン化率が Z_1^{*2}/v^2 に比例することが分かる。EBCOにおいて得られる $N=13/175.537$ (atoms/Å³)を用いて、さらにイオン化されるのがほとんど最外殻電子だと仮定して $Z_2=1$ 、イオン化ポテンシャルの平均値 $\langle E_1 \rangle$ に 10eV を代入すると、 dJ/dx^{Thomson} の絶対値が求めることができる。本実験で行なった高エネルギーイオン照射の中では 120MeV Cl イオン照射について得られる値が最も低く約 0.4 ion pairs/ Å で、もっとも高い値は 200MeV Au イオン照射について得られた値で約 4 ion pairs/ Å である。最外殻電子だけがイオン化に寄与すると仮定して $\langle E_1 \rangle$ に最外殻電子のイオン化ポテンシャルである 10eV を代入したが、実際にはもっと内殻の電子も考慮に入れて EBCO の構成原子の原子番号の平均値として $Z_2=24.5$ 、10eV より大きい $\langle E_1 \rangle$ を代入すべきで、そうすると上の計算値と異なる結果になる可能性はある。それでも、入射イオン間で初期イオン化率がどのように異なるかの傾向を知るのには十分である。

より厳密な初期イオン化率の計算を行うには、Binary Encounter モデル[36,37]を採用すべきである。つまり、Thomson が電子が静止しているとみなしたモデルに基づいているのに対して、Binary Encounter モデルは Thomson の考えを拡張し束縛電子が古典的な軌道運動をして入射イオンと軌道電子の 2 体衝突を取り扱う。Gryzinski[36]はこのモデルに基づいて電離断面積を計算し、いくつかの現象を定量的に説明することに成功している。Gryzinski の展開した理論をさらに単純化する試みが Gerjuoy[37]によってなされている。しかしながら、Binary Encounter モデルでは近接衝突しか取り扱っていないうえ、電子の交換相互作用やその他量子力学的に重要な効果は含まれていない。

そのような量子力学的効果を考慮に入れた計算は Bethe[38]によって行なわれ、正確な初期イオン化率が水素原子においてのみ計算されている。Bethe によると、電子線照射した水素原子における電離断面積は次のように記述される。

$$\sigma_1 = 0.285 \frac{2\pi e^4}{I_H m_e v^2} \log\left(\frac{2m_e v^2}{0.048 I_H}\right) \quad (2.14)$$

ここで、 I_H は水素原子の電離ポテンシャルを表す。この表式を重イオン照射に拡張し、初期イオン化率を計算すると

$$\frac{dJ^{Bethe}}{dx} = \frac{Z_1^{*2} \alpha}{I_0 v^2} \ln \left(\frac{2m_e v^2}{0.048 I_0} \right) \quad (2.15)$$

となる。ここで I_0 は最もゆるく束縛された電子の電離ポテンシャル、 α はターゲットに依存する定数を表す。式(2.15)を導出する際に、最もゆるく束縛された電子のみが電離されると仮定し、 I_0 の値として EBCO を構成する原子の第一イオン化ポテンシャルの平均値 ($I_0=10\text{eV}$) を採用した。第一イオン化ポテンシャルを採用したのは、主に外殻電子が電離されるからである。このことは、式(2.12)の $\sum n_i(1/\epsilon_i)$ の項に主に寄与するのは、 ϵ_i の小さい外殻電子であることから理解できる。また、有効電荷 Z_1^* を見積もる際には Pierce と Blann[39] の提案した式を用いた。式(2.15)において、 α を決定するのは困難なので、 dJ/dx^{Bethe} の単位は任意単位とした。 $dJ/dx^{Thomson}$ と dJ/dx^{Bethe} の主な違いは、後者にのみ対数項がついていることである。しかし、対数項のイオン速度 (v) 依存性は弱いので、 dJ/dx^{Bethe} は広いイオン速度範囲にわたって Z_1^{*2}/v^2 に比例する。相当低いイオン速度になって初めて対数項の寄与が顕著になるので、図 2.17 に例を示すように本実験におけるイオンのエネルギー範囲においては、 $dJ/dx^{Thomson}$ と dJ/dx^{Bethe} はほとんど同じイオン速度依存性を持つことになる。どちらも初期イオン化率を記述するものであるが、古典論に基づく $dJ/dx^{Thomson}$ よりも dJ/dx^{Bethe} がより正確なイオン速度依存性を記述することが期待されるため、本実験の解析においては dJ/dx^{Bethe} を用いる。

ここで、 dJ/dx^{Bethe} と電子的阻止能の関係を知るために、図 2.18 に示すようにそれぞれのエネルギー依存性を比較してみる。エネルギーの高い領域、つまりイオン速度の高い領域においては、それぞれのエネルギー依存性がほぼ同じ振る舞いであることが分かる。エネルギーが低くなり、 S_0 の最大値付近になると、両者の振る舞いに差が出て、さらに S_0 の山の左側になると両者の振る舞いの違いが顕著になる。前に述べた新しいスケリングパラメータが満たすべき 2 つの条件を初期イオン化率が満足するということが、初期イオン化率と電子的阻止能の振る舞いの比較によって理解できる。

電子励起による欠陥生成と初期イオン化率との関係を調べるために、図 2.19 に $(\Delta c/c_0)/\Phi^{electronic}$ の初期イオン化率依存性をプロットする。すべてのイオン速度範囲にわたって、欠陥生成率に相当する c 軸長の伸び率が初期イオン化率でスケールされることが分かる。さらに、それが初期イオン化率の 4 乗 $((dJ/dx)^4)$ に比例する現象が観測される。

2.5.4 Restricted Energy Loss を用いた解析

電子的阻止能で表されるエネルギー付与は入射イオンの軌跡に沿ったエネルギー線

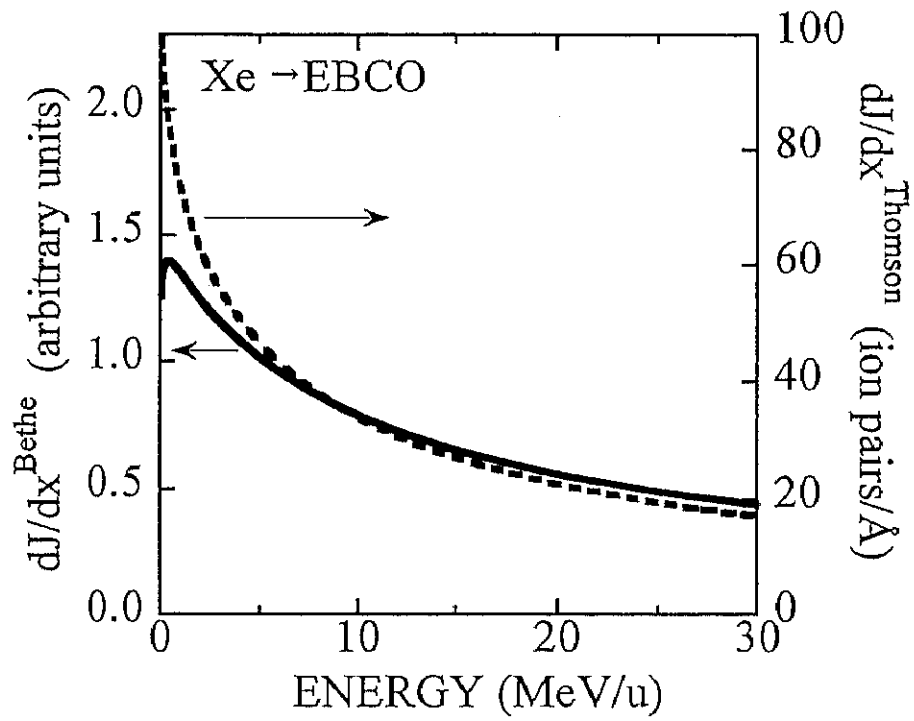


図 2.17 Xe イオンを EBCO に照射したときの dJ/dx^{Bethe} と dJ/dx^{Thomson} の入射イオンエネルギー依存性の比較

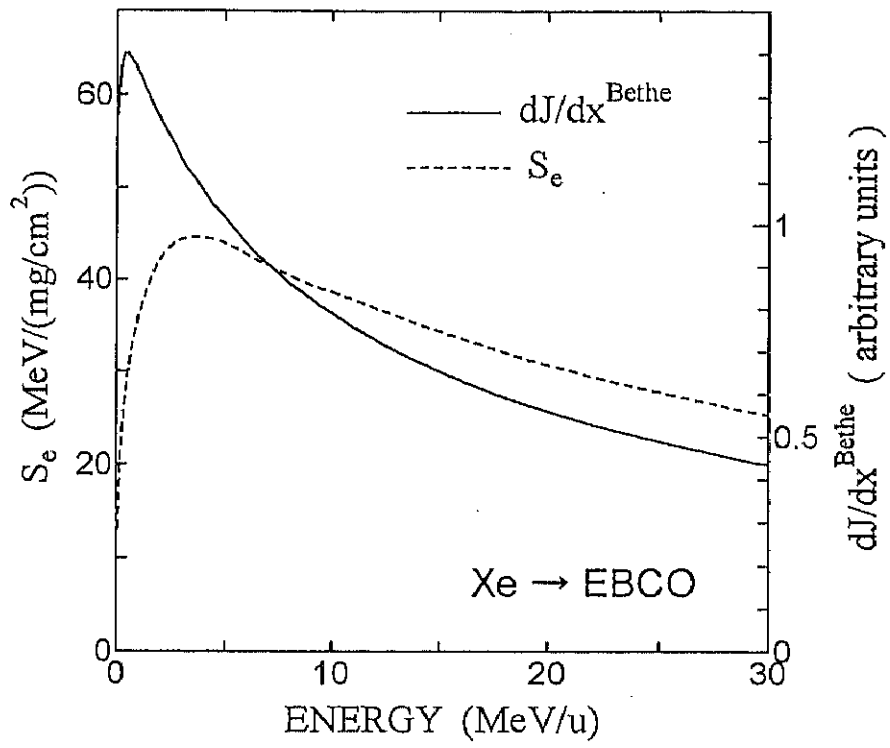


図 2.18 電子的阻止能と初期イオン化率のエネルギー依存性の比較

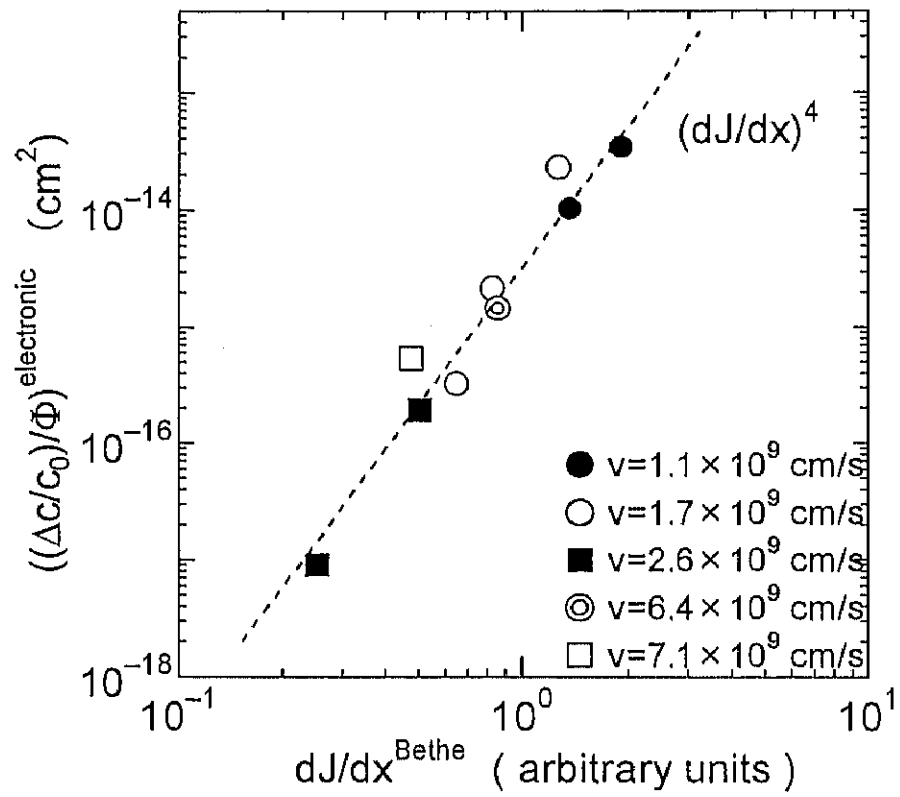


図 2.19 $((\Delta c/c_0)/\Phi)_{\text{electronic}}$ の初期イオン化率に対するプロット。イオン速度が図中に示してある。点線は、 $((\Delta c/c_0)/\Phi)_{\text{electronic}}$ が $(dJ/dx)^4$ に比例することを示す。

密度を表すが、実際の付与エネルギーの空間分布は軌跡からの距離の関数として表されるべきもので、その分布は入射粒子の速度に大きく依存する。入射粒子のイオン速度が遅い場合には、付与されたエネルギーを運ぶ2次電子のエネルギーが小さいために、最終的なエネルギー付与の空間分布は軌跡からの距離に近い範囲内に制限されることになる。それに対してイオン速度が速い場合には、付与されたエネルギーを運ぶ2次電子のエネルギーが大きく、広い範囲にエネルギー付与が行われることになる。しかしながら、本実験で扱うイオン照射においては、2次電子の最大エネルギー $2mv^2$ は 1.4keV (80MeV I) から 57keV (3.54GeV Xe) にわたり、従って2次電子の最大飛程は約 $0.5\text{--}120\ \mu\text{m}$ となる。しかしながら、柱状欠陥の直径は $50\text{--}100\ \text{\AA}$ のオーダーであり、2次電子の及ぶすべての範囲に欠陥が生成されるとは考えにくい。そこで、あるエネルギーシーリング E_0 を設けて $E < E_0$ の低いエネルギーをもつ2次電子のみが欠陥生成に寄与するというモデルを考えることができる。そのモデルに基づいて Benton[40,41]が提唱した Restricted Energy Loss (REL) というパラメータがある。REL は、 $E < E_0$ のエネルギー伝達が行なわれる電子衝突に限定したエネルギー損失 $((dE/dx)_{E < E_0})$ と定義され、電子的阻止能 (dE/dx) とは一般に次のような関係で表される。

$$\frac{dE}{dx} = \left(\frac{dE}{dx} \right)_{E < E_0} + \left(\frac{dE}{dx} \right)_{E > E_0} \quad (2.16)$$

ここで、第1項の $(dE/dx)_{E < E_0}$ が REL である。それに対して第2項の $(dE/dx)_{E > E_0}$ は REL に含まれないエネルギー付与で、入射イオンとターゲット電子との近接衝突の表式を用いて、以下のように書くことができる。

$$\left(\frac{dE}{dx} \right)_{E > E_0} = N \frac{2\pi Z_1^2 Z_2 e^4}{m_e v^2} \ln \frac{2m_e v^2}{E_0} \quad (2.17)$$

ここで N はターゲット原子の体積数密度、 Z_2 はターゲットの原子番号を表す。したがって、REL は電子的阻止能から $(dE/dx)_{E > E_0}$ を差し引くことによって得ることが出来る。しかし、ここで問題になるのが E_0 の設定である。 E_0 として通常 350eV や 1keV が採用される[40,41]が、その物理的意味はあいまいである。もともと REL を計算する目的は、軌跡の周りの空間にどれだけ高密度にエネルギー付与が行われているかを単一パラメータで表すことでもあるので、その目的に合った E_0 の設定をしなければ意味がない。例えば、2次電子の最大エネルギー $2m_e v^2$ は入射イオンによって異なるが、すべてのイオン照射における $2m_e v^2$ の値より大きい E_0 を設定すると、それは単に $\text{REL} = \text{電子}$

的阻止能ということの意味し、エネルギー付与の空間分布を考えたことにならない。このように、 E_0 は $2m_0v^2$ との関係で設定すべきものである。本実験で最も遅いイオン速度をもつイオンは 80MeV I イオンで、 $2m_0v^2$ は 1.4 keV である。そこで、 E_0 として 1.4keV よりも低い 1.3keV、1keV、600eV、300keV の 4 つの場合を考えることにする。それぞれの E_0 について REL を計算し、 $((\Delta c/c_0)/\Phi)_{\text{electronic}}$ を REL に対してプロットすると、図 2.20 のようになる。 E_0 を変化させても初期イオン化率ほどスケールリングパラメータとして機能していないことがわかる。次の章で述べる実験で得られる詳細な実験結果を初期イオン化率で解析し、REL を用いた解析と比較するとさらに初期イオン化率のスケールリングパラメータとしての有効性は明らかになる。REL は、初期イオン化に費やされるエネルギーの他にさらに高次の効果（2次電子が運ぶエネルギーの一部）も含んでいるという点で初期イオン化率と異なる物理量である。REL に代表されるエネルギー付与を起源とする欠陥生成過程よりも、やはり初期イオン化を起源とする欠陥生成過程を考えるべきであると結論づけることが出来る。

2.6 電子励起を介した欠陥生成についての考察

2.6.1 初期イオン化率と欠陥生成過程

欠陥生成率に相当する $((\Delta c/c_0)/\Phi)_{\text{electronic}}$ が初期イオン化率でよくスケールされることは、高エネルギーイオン照射によって、ターゲット中の原子がイオン化され、イオン化された原子同士のクーロン反発力が引き金になって照射欠陥が生成される、ということを示唆している。

クーロン爆発モデルは Fleischer[5-7]によって提唱され、トラック生成が観測される初期イオン化率のしきい値の存在を説明するために使われ、さらに電子励起を介したスパッタリング過程を解釈するモデルとしてよく使われる。Haff[9]は、電子励起を介したスパッタリング率 (Y) はイオン化された原子が得る反発エネルギー (dE/dx_{ion}) に比例し、その反発エネルギーは初期イオン化率の関数で表されるという直感的なモデルを提案している。このモデルでは反発エネルギーに比例してターゲット原子が飛び出すと仮定している。また、Seiberling[8] は、反発エネルギーがターゲット原子の熱スパイクを誘起するとスパッタリング量は反発エネルギーの 2 乗に比例することになるというモデルを用いてスパッタリング実験の結果を説明している。どちらの解釈においても反発エネルギーが初期イオン化率で表せるという点では一致しており、その反発エネルギーがスパッタリング、つまり欠陥生成の起源であるとしている。詳しくは第 3 章で議論するが、初期イオン化によって格子系が得るエネルギーを見積もることができれば、そのエネルギーと電子励起効果との関係について議論する事ができる。c 軸長の照射量

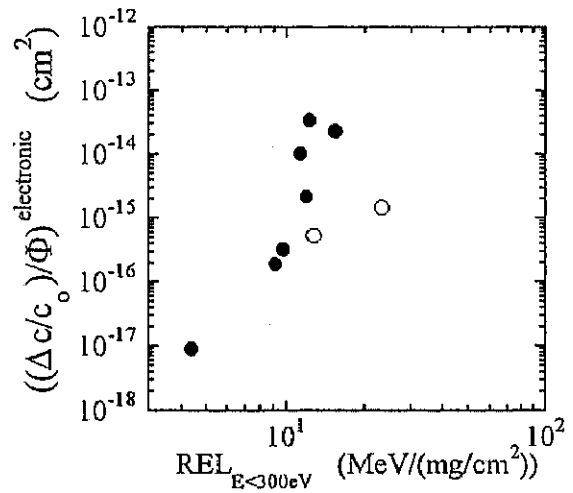
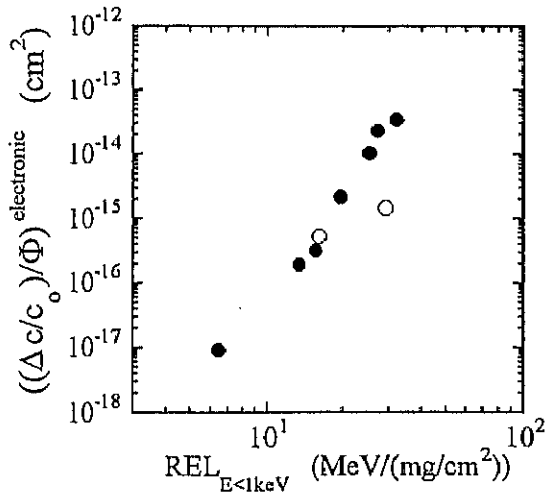
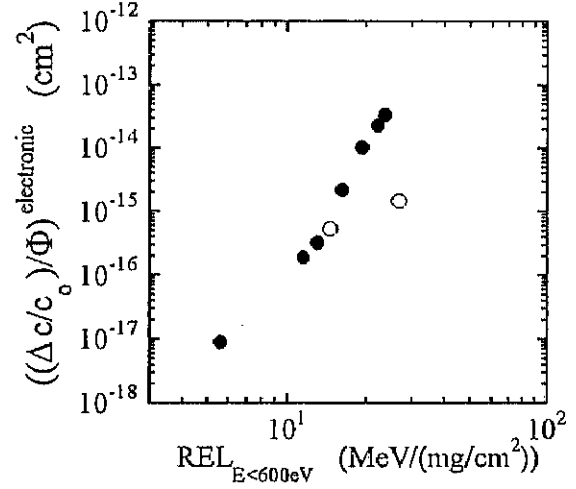
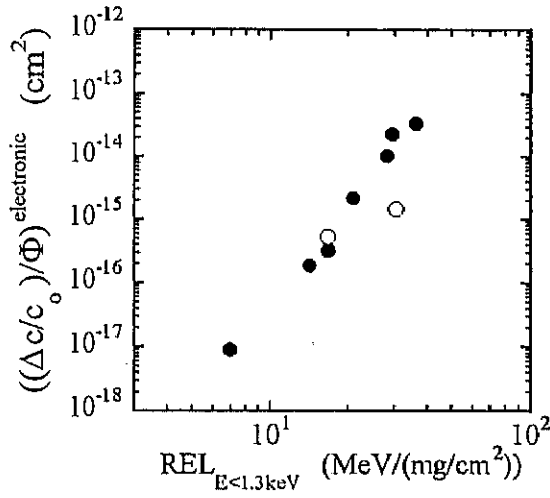
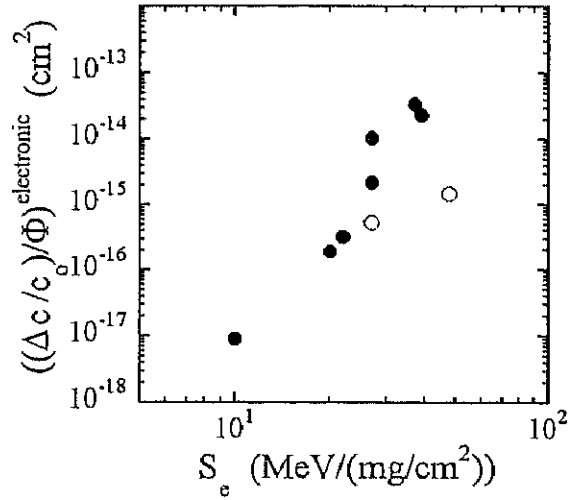
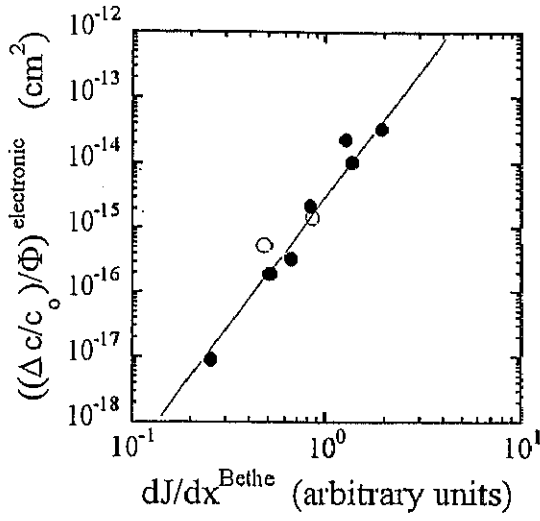


図 2.20 $(\Delta c/c_0)/\Phi)^{\text{electronic}}$ を REL ($E_0=1.3\text{keV}$, 1keV , 600eV , 300eV) に対してプロットしたもの。 dJ/dx^{Bethe} 、 S_e に対してプロットしたものも参考のために示した。

に対する伸び率が初期イオン化率でスケールされた実験結果より、格子系が得たエネルギーは初期イオン化率の関数であることが期待される。

2.6.2 試料中の酸素量と照射効果との関係

低エネルギーイオン照射においては点状欠陥まわりの歪を緩和するために c 軸長が伸びているのに対して、高エネルギーイオン照射においては c 軸長の伸びと照射による酸素欠損との間に相関がある可能性をすでに指摘した。それに関連して、照射前試料の酸素量を変えたときに照射効果に変化するか、また照射後に 520°C で酸素アニールすると照射による c 軸長の伸びが減じるかを調べた結果を報告し、照射効果と酸素量との関係について議論する。

まず、上で述べた実験で用いた薄膜と同様の作製方法で c 軸長が 11.70–11.71 Å の As-sputtered の EBCO 薄膜を用意した。その一部を 520°C において 7Pa の Ar+7.5%O₂ 雰囲気中でアニールすることにより酸素のみを抜いて c 軸長が 11.76–11.77 Å の試料も用意した。それぞれの試料に 125MeV Br イオン、200MeV I イオンを照射し、その c 軸長の照射量依存性を測定した。さらに、照射後に 520°C において酸素雰囲気中でアニールし、アニール後の c 軸長も測定した。ただし、ここでは c 軸長は(005)ピーク位置から見積もった。その結果を、図 2.21、図 2.22 にそれぞれ示す。照射による c 軸長変化 ($\Delta c/\Phi$) は試料内の酸素量にあまり依存しないように見える。この結果については、2つの試料間で酸素量が 4%程度しか変わらず、これをもって欠陥生成の酸素量依存性を議論するには実験精度的に難がある。y=6 まで酸素量を減らした試料を用意すれば、y=7 の試料に対して酸素量が 14%異なる試料間の照射効果の比較ができ、また照射により y=6 よりも酸素量を減らすことが可能かどうかについて分かる。また、c 軸長だけでなく a 軸長、b 軸長の照射効果を調べることによって、さらに多くの酸素欠損の効果についての情報を得ることができる。これらの実験については、実験精度の向上を含めて今後の課題としたい。

図からさらに、照射前試料の酸素量の違いにかかわらず、酸素アニールにより As-sputtered の c 軸長の値にまで下がったことが分かる。As-sputtered の状態で T_c ~ 90K の超伝導転移が観測されているので、As-sputtered の試料の酸素量 y は 7 に近いことが分かっている。酸素アニールにより c 軸長が酸素が十分入っている値にまで回復する、ということは「520°C 程度の温度で回復する欠陥」が主にイオン照射による c 軸長の伸びを引き起こす原因になっていることを示している。この現象を説明する際に 2つの場合が考えられる。

(A) 「520°C 程度の温度で回復する欠陥」が、照射により生成された欠陥のすべてである場合。この考えによると、電子励起を介して生成される欠陥は、すべて 520°C で回復する熱的安定性をもっていることになる。しかしながら、照射したイオンによりアモルフ

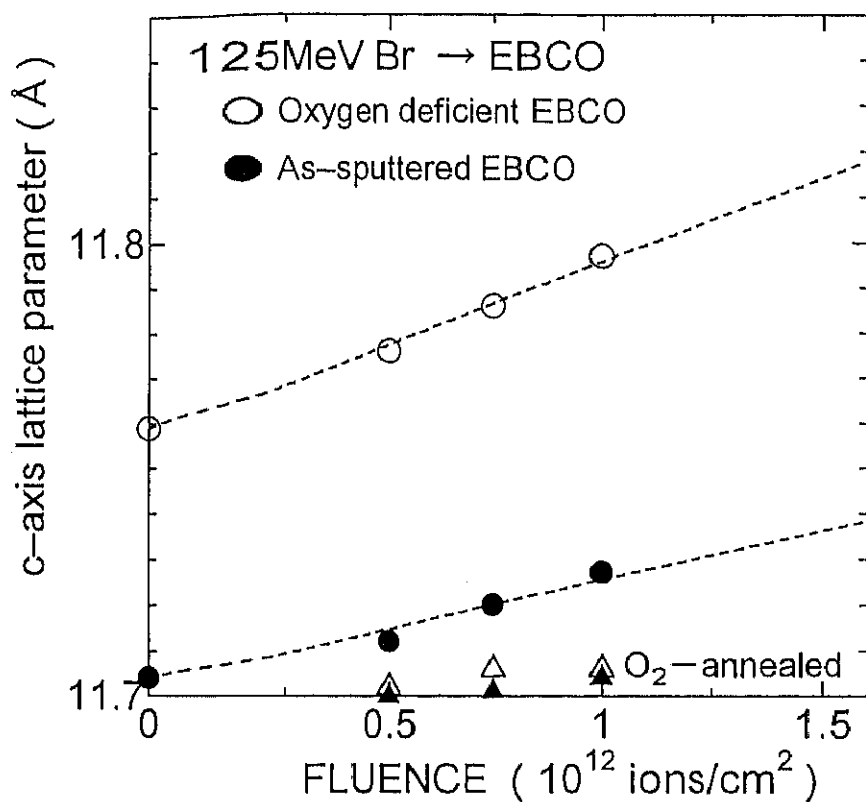


図 2.21 As-sputtered の EBCO と酸素欠損した EBCO において 125MeV Br を照射したときの c 軸長の照射量依存性。照射後に酸素中でアニールした後に測定した c 軸長もプロットした。●、▲はそれぞれ As-sputtered の EBCO の照射後、アニール後のデータで、○、△は、それぞれ照射前に酸素欠損させた EBCO の照射後、アニール後のデータ。

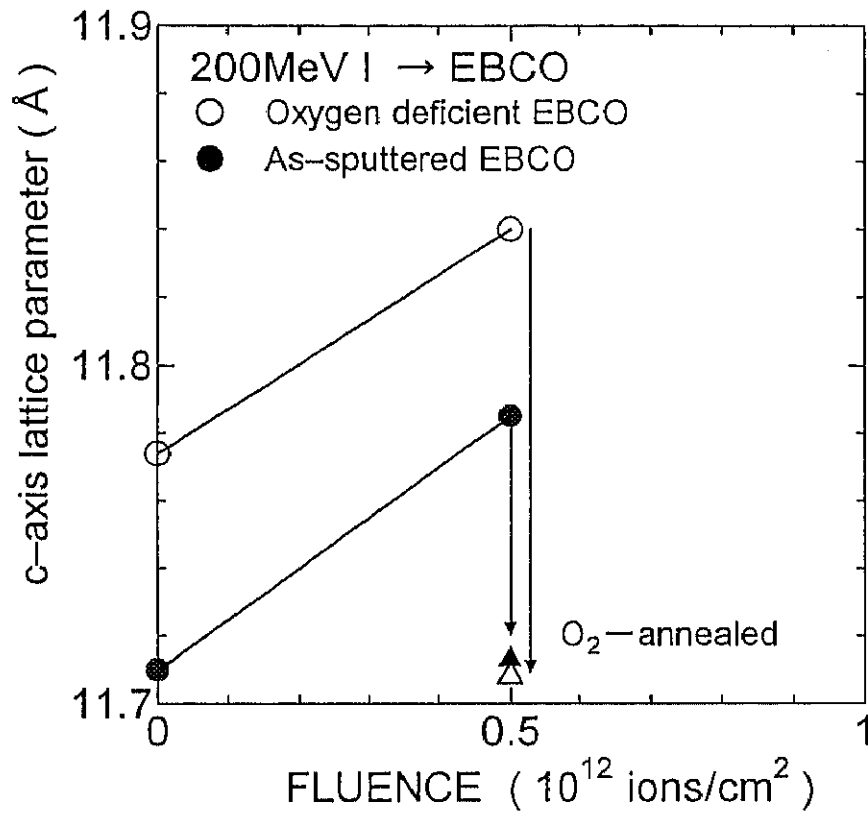


図 2.22 As-sputtered の EBCO と酸素欠損した EBCO において 200MeV I を照射したときの c 軸長の照射量依存性。照射に続いて酸素アニールした後に測定した c 軸長もプロットした。●、▲はそれぞれ As-sputtered の EBCO の照射後、アニール後のデータで、○、△は、それぞれ照射前に酸素欠損させた EBCO の照射後、アニール後のデータ。

アス領域を含む柱状欠陥が出来ていると考えられ、そのアモルファス部分が 520°C 程度で回復するとは考えにくく、すべての照射欠陥が 520°C で回復するという仮定は現実的でない。

(B) もし、「520°C 程度の温度で回復する欠陥」と「520°C 程度の温度で回復しない欠陥」の両方が存在するならば、前者は c 軸長の伸びに寄与し、後者は寄与しないことになる。アモルファス領域が 520°C 程度の温度で修復されるとは考えにくいので、「アモルファス領域は c 軸長の伸びに寄与しない」と考えられる。そうならば、アモルファス領域が c 軸長の伸びの起源だとする解釈は排除される。つまり、matrix 領域と比べて原子密度の低いアモルファス領域が試料内に生じさせる歪を緩和するために c 軸長が伸びるとする解釈は正しくない。むしろ、アモルファス領域のまわりの酸素欠損領域において局所的に c 軸長が伸び、平均として試料全体の c 軸長が伸びている、とするのがもっともらしい。つまり、初期イオン化による反発エネルギーをイオンの軌跡の周りの酸素原子が得ることにより酸素原子は元の位置から離れて運動し、酸素欠損領域を形成し、その結果酸素欠損領域の c 軸長が伸び、その周りの領域もそれを緩和するように c 軸長が伸びるというモデルを考えることが出来る。酸素原子は 520°C 程度の温度においては容易に EBCO 試料内を出入りできることが知られているので、c 軸長を伸ばしているのが酸素欠損領域ならば、520°C でその領域が消滅することを説明することが出来る。ただし、酸素以外の元素の欠陥が c 軸長を伸ばすのに寄与し、しかも 520°C で回復する可能性があるか、という問題は依然議論すべき問題として残っている。

2.7 まとめ

酸化物超伝導体 $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ について 0.85MeV から 3.84GeV までの広いエネルギー範囲のイオンを照射し、c 軸長変化の照射量依存性を系統的に調べた。~1MeV 程度のエネルギーをもつイオン (He-Ar) の照射における欠陥生成過程は弾性的はじき出しが支配的であることが分かった。それに対して~100MeV から数 GeV のイオン (Cl-Au) の照射で生成される欠陥のほとんどが電子励起を介して生成されることが分かった。電子励起を介して生成される欠陥による c 軸長の伸びは電子的阻止能だけでは記述できず、むしろ初期イオン化率でよくスケールされることが分かった。また、初期イオン化率 dJ/dx の 4 乗に比例する欠陥生成率が観測された。この実験結果はイオン化されたターゲット原子同士のクーロン反発がきっかけになって欠陥生成が起きている可能性を示唆するものである。また、照射後の 520°C の昇温により c 軸長が元の値に戻ったことから、照射による c 軸長の伸びの起源は酸素欠損領域であることが示唆される。