

第3章 イオン照射した酸化物超伝導体の電気抵抗測定による欠陥生成過程の研究

3.1 概要

第2章の研究結果を踏まえて、より詳細に電子励起を介した欠陥生成についての情報を得るために以下の実験を行った。2 MeV の電子線と 1 MeV ~ 3.84 GeV の広いエネルギー範囲の種々のイオンを酸化物超伝導体 $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (EBCO) に照射し、低温 (100 K) での常伝導電気抵抗の照射量依存性を「その場」測定した。電子線と低エネルギー (~ 1 MeV) イオン照射による欠陥生成は、弾性的はじき出しによるものであることがわかった。それに対して、高エネルギー (90 MeV - 3.84 GeV) イオン照射の場合、電子励起を介して欠陥が生成され、それが照射による電気抵抗変化のほとんどに寄与していることが分かった。これは、高エネルギーイオン照射によって柱状欠陥が生成されることを示すものである。イオン照射による電気抵抗変化から柱状欠陥の直径および柱状欠陥内抵抗を見積もった。柱状欠陥の性質を表すこれらの量は、電子的阻止能ではスケールできず、初期イオン化率でスケールされることが分かった。この結果は、イオン化された原子同士のクーロン反発が欠陥生成の引き金になっていることを示すものである。さらに低温で照射することによって生成された柱状欠陥が試料の昇温によって変化する様子を調べ、その結果に基づいて柱状欠陥の構造について議論する。

3.2 実験方法

酸化物超伝導体 $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (EBCO) 薄膜を dc スパッタリング法により MgO 基板上に作製した。薄膜試料は、c 軸配向しており、膜厚は約 300 nm である。照射前に電気抵抗率の温度依存性を測定した。電気抵抗率測定は、通常の4端子法により行った。イオン照射実験において、照射効果の「その場」測定は、試料依存性を完全に排除することができるという意味で、データの信頼性を向上させる方法として大変有効である。さらに、試料を低温に保ったまま照射し、その場測定することにより、照射欠陥を凍結させた状態で照射効果を観測することができ、熱擾乱による欠陥消滅の効果を排除することができる。

電子線、低エネルギーイオン (~ 1 MeV)、高エネルギーイオン (90 MeV ~ 3.84 GeV) をそれぞれ試料に照射した。電子線照射は、2 MeV 電子線を原研高崎研 TIARA の 3 MV シングルエンド加速器を用いて照射した。低エネルギーイオン照射は、0.5 MeV $^1\text{H}^+$ 、1

MeV ${}^4\text{He}^+$, 1 MeV ${}^{12}\text{C}^+$, 1 MeV ${}^{20}\text{Ne}^+$, 2 MeV ${}^{40}\text{Ar}^{2+}$ のイオンを原研東海研の 2MV Van de Graaff 型静電加速器を用いて照射した。H イオン照射については実際には 1MeV H_2 分子を照射したが、 H_2 分子はサンプル中に入射されると即座に 2 つの 0.5MeV H イオンに分離することが予想されるため、0.5MeV H イオンが照射されたと見なすことにする。H イオンの照射量は、単位面積中に照射された H イオンの数と定義することにし、核的阻止能や飛程の値は 0.5MeV H イオンが照射されたとして計算した。

高エネルギーイオン照射については、原研東海研のタンデム型静電型加速器において 120MeV ${}^{35}\text{Cl}^{8+}$, 150MeV ${}^{45}\text{Sc}^{10+}$, 90MeV ${}^{58}\text{Ni}^{6+}$, 125MeV ${}^{79}\text{Br}^{10+}$, 90MeV ${}^{127}\text{I}^{9+}$, 200MeV ${}^{197}\text{Au}^{13+}$ の照射を行い、理研リングサイクロトロンを用いて 0.71GeV ${}^{84}\text{Kr}^{11+}$, 3.54GeV ${}^{136}\text{Xe}^{31+}$, 3.84GeV ${}^{181}\text{Ta}^{37+}$ を照射した。常伝導状態の電気抵抗変化を測定するためと、照射欠陥が熱擾乱により消滅してしまうのを最小限にするために 100K の低温で照射を行った。100K における電気抵抗率の照射量依存性をその場測定した。データの解析の際に必要な核的阻止能、電子的阻止能、飛程は、TRIM92[25]を用いて見積もった。電子線照射と低エネルギーイオン照射の照射パラメータ、高エネルギーイオン照射についての照射パラメータは、それぞれ表 3.1、表 3.2 に示した。

表 3.1 低エネルギー電子・イオン照射における照射パラメータ

Partiele	E(MeV)	$S_n(\text{MeV}/(\text{mg}/\text{cm}^2))$	range(μm)
electron	2	2.3×10^{-8} *	~2000
${}^1\text{H}$	0.5	1.5×10^{-4}	3.1
${}^4\text{He}$	1.0	1.2×10^{-3}	2.1
${}^{12}\text{C}$	1.0	2.4×10^{-2}	0.9
${}^{20}\text{Ne}$	1.0	9.6×10^{-2}	0.8
${}^{40}\text{Ar}$	2.0	2.7×10^{-1}	0.9

*電子線照射については、 S_n のかわりに損傷エネルギー S_d の値を示した。

表 3.2 高エネルギーイオン照射における照射パラメータ

Ion	amu	E(MeV)	E (MeV/amu)	$S_e(\text{MeV}/(\text{mg}/\text{cm}^2))$	$S_n(\text{MeV}/(\text{mg}/\text{cm}^2))$	range(μm)
Cl	35	120	3.4	10	8.9×10^{-3}	17
Sc	45	150	3.3	14	1.4×10^{-2}	16
Ni	58	90	1.6	22	4.6×10^{-2}	9
Br	79	125	1.6	27	6.9×10^{-2}	10
Kr	84	706	8.4	23	1.8×10^{-2}	42
I	127	90	0.7	29	2.9×10^{-1}	8
Xe	136	3540	26.0	27	1.4×10^{-2}	146
Ta	181	3840	21.2	48	3.1×10^{-2}	106
Au	197	200	1.1	45	4.5×10^{-1}	10

飛程(range)は膜厚(0.3 μ m)よりもはるかに大きいので、入射イオンが試料中を通る間のエネルギーの減衰は小さく、照射欠陥は膜厚方向に均一に生成されている。

超伝導転移温度 (T_c)は電気抵抗が常伝導抵抗の半分の値になる温度と定義する。 T_c の求め方の例を図 3.1 に示す。照射前の $T_c(T_{c0})$ は電子線、低エネルギーイオン照射については 80–89K、高エネルギーイオン照射については 88K–91K の範囲の試料を用いた。電気抵抗率が照射前の 2.4 倍になるまで照射し、その照射量を全照射量 (Φ_{total})とした。 Φ_{total} まで照射した後、試料を冷却し $T_c(\Phi_{total})$ を測定した。照射による T_c 変化は、 $\Delta T_c = T_{c0} - T_c(\Phi_{total})$ と定義する。

100Kにおいて照射したほとんどのサンプルについて室温までのアニール効果を調べた。アニールの方法を以下に述べる。 Φ_{total} の照射量まで照射した後、試料はまず T_c 以下まで冷却し、その後一定の昇温速度 (~ 2 K/min) で室温まで昇温し、 < 100 Kまで再び冷却した。このアニール過程において電気抵抗率の温度依存性を測定した。アニール前後の 100Kにおける電気抵抗率を比較した。アニールによる 100Kにおける電気抵抗率の回復は $\Delta \rho_{anneal} / \Delta \rho_{total}$ で定義する。ここで、 $\Delta \rho_{total}$ は Φ_{total} まで照射したことによる電気抵抗の増加分、 $\Delta \rho_{anneal}$ は 100Kにおける電気抵抗率のアニールによる変化の絶対値を表す。

3.3 実験結果

3.3.1 低エネルギーイオン照射における実験結果

図 3.2 に電子線照射、低エネルギーイオン照射による電気抵抗率の増加分の照射量依存性を示した。ここで、 $\Delta \rho / \rho_0$ は規格化した電気抵抗率変化を表し、 $\Delta \rho$ は照射による電気抵抗率変化、 ρ_0 は照射前の 100Kにおける電気抵抗率を表す。このような規格化は、参考文献[42–44]に見るように照射効果の試料依存性を排除する方法の一つである。すべての照射において常伝導抵抗の増加が観測された。照射量の増加に伴う電気抵抗率の傾きの増加が観測されるが、その一つの原因として酸素欠損の増加が考えられる。このことは c 軸長測定と矛盾するものではない。なぜなら酸素欠損量に対して c 軸長は linear に変化するが、電気抵抗率はそうではないこともあるからである。欠陥量が linear に増えていると予想されるにもかかわらず、それに対する輸送特性が線形に反応しておらず、解析が困難である。そこで、イオン照射効果を表す最も基本的な量として電気抵抗—照射量曲線の初期の傾き ($[d(\Delta \rho / \rho_0) / d\Phi]_{\Phi \rightarrow 0}$) を採用する。 $[d(\Delta \rho / \rho_0) / d\Phi]_{\Phi \rightarrow 0}$ は照射によって異なり、欠陥生成率が異なっていることが分かる。低エネルギーイオン照射においては弾性的はじき出しによる欠陥生成が支配的であることが c 軸長変化の測定により分かっているので、同様の欠陥生成過程が期待される電

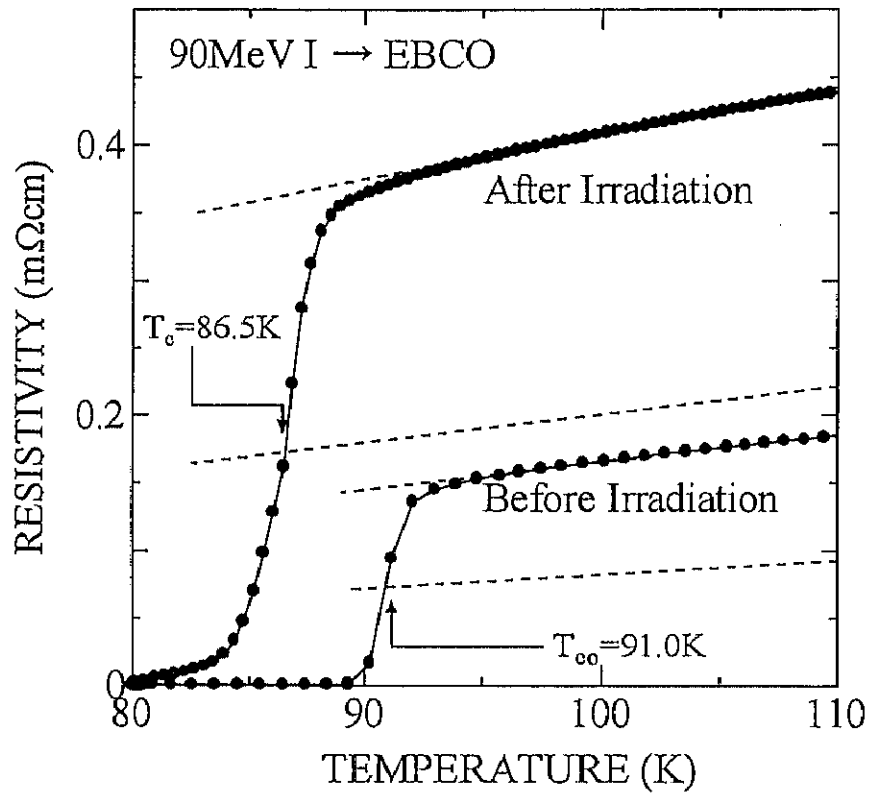


図 3.1 T_c の決定方法の例。常伝導抵抗の 1/2 の値になる温度を T_c と定義する。

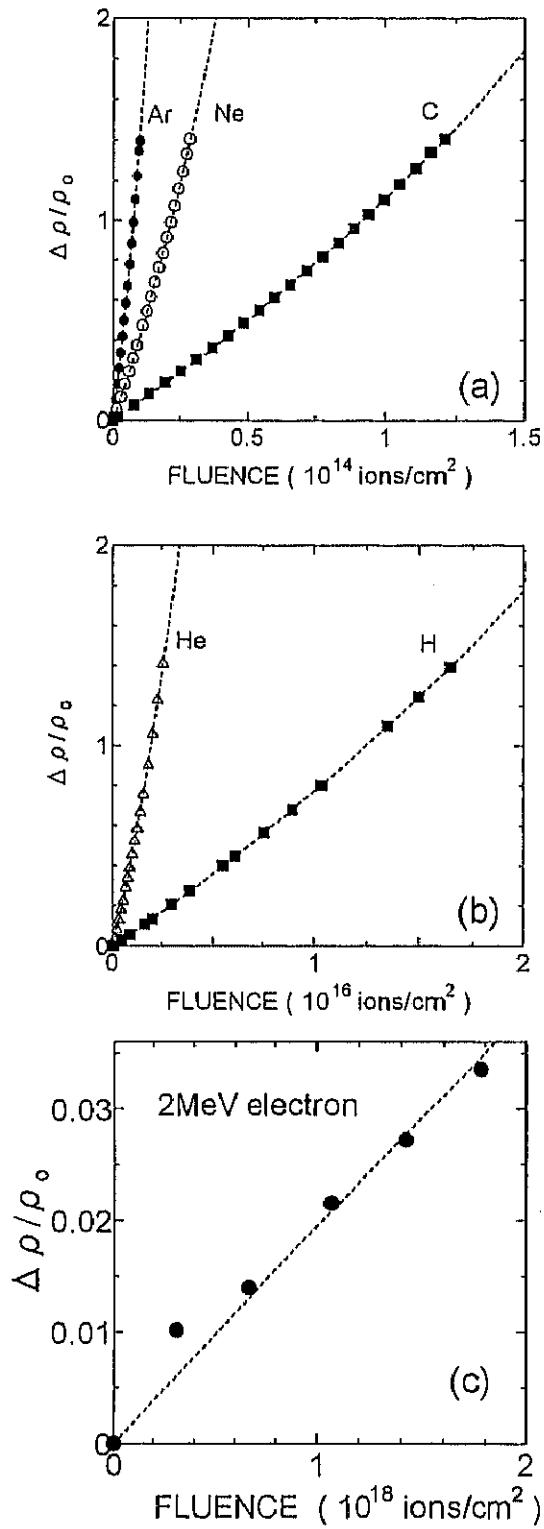


図 3.2 電子線照射、低エネルギーイオン照射した EBCO における電気抵抗率変化の照射量依存性

電子線照射のデータも含めて、図 3.3 に $[d(\Delta\rho/\rho_0)/d\Phi]_{\phi \rightarrow 0}$ を核的阻止能に対してプロットする。ここで、電子線照射については、 S_n のかわりに損傷エネルギー S_d の値を採用した。損傷エネルギーは、入射粒子が試料中を単位距離進む間に弾性衝突によって原子変位を起こすのに費やしたエネルギーと定義され、以下のように表される。

$$S_d = N \int_{T=E_d}^{T=T_{\max}} T d\sigma \quad (3.1)$$

ここで T は弾性衝突一回あたりにターゲット中の原子に与えるエネルギーで、 T_{\max} はその最大値、 E_d は原子のはじき出しエネルギー (25eV と仮定した)、 $d\sigma$ は一次はじき出し微分断面積、 N は単位体積中の原子の数を表す。もし、一弾性衝突あたりのエネルギー伝達のはじき出しのしきいエネルギー E_d よりも小さいならば、そのエネルギー伝達は原子をはじき出さない。このようなエネルギー伝達は subthreshold energy transfer と呼ばれるものである。電子線照射においては、このようなエネルギー伝達が主で、 S_n は S_d よりもはるかに大きくなる。このような理由により、電子線照射については S_n を用いずに S_d を採用した。それに対して、イオン照射については S_d と S_n はほぼ同じで、 S_n の方が正確に求まるので S_n を採用した。図 3.3 を見て分かるように、 $[d(\Delta\rho/\rho_0)/d\Phi]_{\phi \rightarrow 0}$ は S_n (あるいは S_d) に対して 7 桁にわたってほぼ比例関係が成り立つことが分かる。このことから低エネルギーイオン照射、電子線照射による欠陥生成過程は、弾性的のはじき出しが支配的であることが分かる。この結果は、 c 軸長変化の測定結果と一致する。ただし、図から分かるように厳密には核的阻止能の増加に伴って S_n に対する比例関係からのずれが観測される。この傾向は T_c の変化においても観測される。図 3.4 に $(\Delta T_c/T_{c0})/\Phi_{\text{total}}$ を S_n (あるいは S_d) に対するプロットを示した。 $(\Delta T_c/T_{c0})/\Phi_{\text{total}}$ は S_n (あるいは S_d) に対してほぼ比例していることが分かるが、 S_n が大きい領域でわずかながら比例関係からずれてきていることが読み取れる。

このような S_n (S_d) に対する比例関係からのずれは損傷効率が低くなっていることを反映しており、一次はじき出し原子(PKA)のエネルギー依存性を考慮することによって説明される。入射粒子の質量の増加とともに一次はじき出し原子(PKA)のエネルギーは増加し、2 MeV 電子線から 2MeV Ar にわたって PKA エネルギーは平均値で 3 桁増加する。 S_n の増加とともに PKA エネルギーが増加すると PKA が作る欠陥カスケード内で athermal に欠陥同士が相互作用する確率が増え、欠陥同士の再結合促進とカチオン同士の replacement による歪緩和が行われ、結果的に抵抗減少が起きると解釈される。そう考えることにより、 $[d(\Delta\rho/\rho_0)/d\Phi]_{\phi \rightarrow 0}$ あるいは $(\Delta T_c/T_{c0})/\Phi_{\text{total}}$ の $S_n(S_d)$ 依存性が PKA エネルギーの増加に伴い S_n に対する比例関係からずれてくると説明できる。電子線・イオン照射した金属において損傷効率が PKA エネルギーの増加とともに減少することが知られている [45,46] が、定性的に同じ現象であると考えられる。

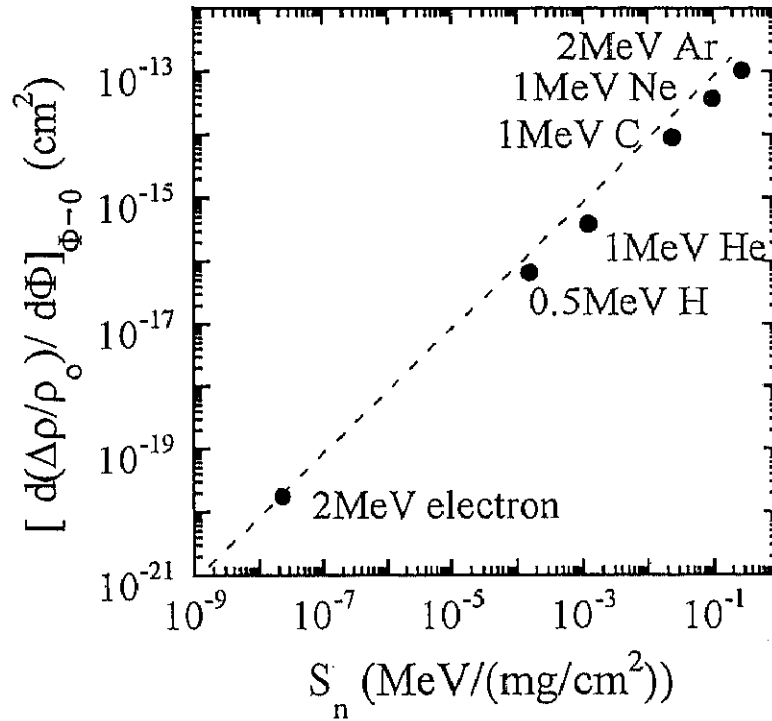


図 3.3 $[d(\Delta\rho/\rho_0)/d\Phi]_{\Phi \rightarrow 0}$ の核的阻止能依存性。表 3.1 に示した S_n (もしくは S_d) の値を用いた。点線は電子線照射におけるデータを通るように $[d(\Delta\rho/\rho_0)/d\Phi]_{\Phi \rightarrow 0} \propto S_n$ を仮定してひいた直線。

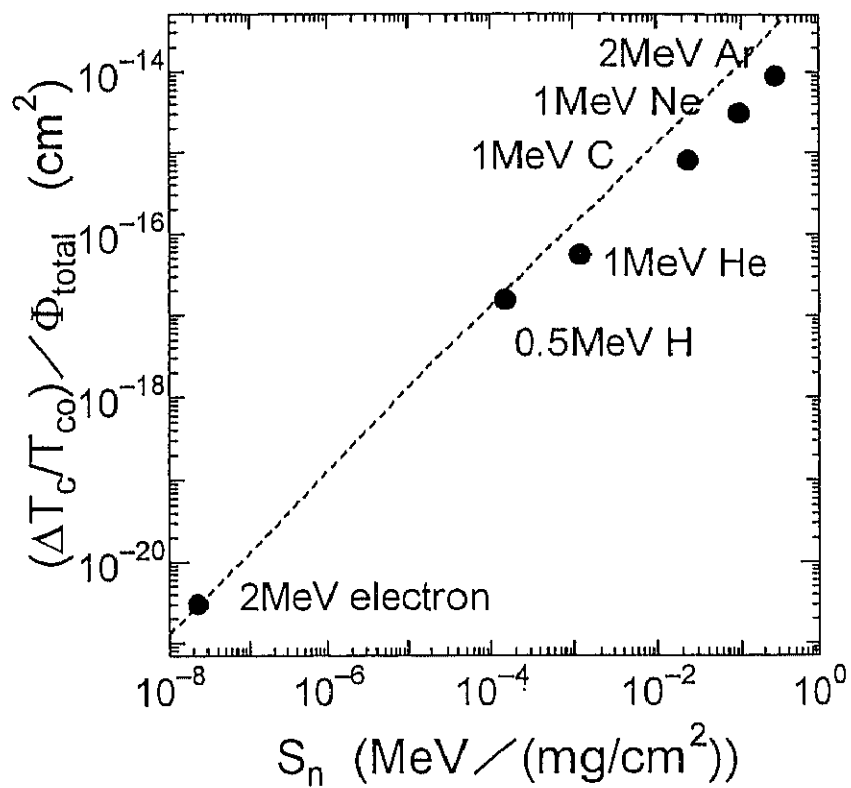


図 3.4 $(\Delta T_c / T_{co}) / \Phi_{total}$ の S_n 依存性。表 3.1 に示した S_n (もしくは S_d) の値を用いた。点線は電子線照射におけるデータを通るように $(\Delta T_c / T_{co}) / \Phi_{total} \propto S_n$ を仮定してひいた直線。

3.3.2 高エネルギーイオン照射における実験結果

高エネルギーイオン照射によっても欠陥生成を反映した常伝導抵抗率の増加が観測された。図 3.5 に 100K において測定した電気抵抗の照射量依存性を示した。照射前の電気抵抗率を 2.4 倍にするのに要した照射量 (Φ_{total}) は入射イオンの質量、エネルギーに大きく依存することがわかる。例えば、150MeV Sc イオンを照射したときの Φ_{total} は 1.1×10^{13} ions/cm² で、200MeV Au イオン照射したときの値 (2.0×10^{11} ions/cm²) より 2 桁も異なる。電気抵抗率変化の照射量依存性の形も照射イオンによって異なることが分かる。120MeV Cl と 150MeV Sc イオン照射の場合は曲線は上に凸の形を示し、0.71GeV Kr、3.54GeV Xe 及び 90MeV Ni イオン照射の場合はほとんどまっすぐな形を示す。それに対して 125MeV Br、3.84GeV Ta、90MeV I 及び 200MeV Au イオン照射については下に凸の形を示した。

抵抗の増加とともに T_c の減少も観測された。単位照射量あたりの T_c に対する照射効果を $(\Delta T_c/T_{c0})/\Phi_{total}$ で定義した。 $(\Delta T_c/T_{c0})/\Phi_{total}$ もまた照射イオンによって大きく異なり、150MeV Sc イオン照射したときの $(\Delta T_c/T_{c0})/\Phi_{total}$ は 6.6×10^{-15} cm² で、90MeV I イオン照射での値 (2.0×10^{-13} cm²) より約 2 桁小さい。なお、一部のイオン照射実験は冷凍機を用いずに液体窒素を冷媒として試料を冷却したので、照射後の T_c を測定することができなかった。

Φ_{total} の照射量まで照射した後室温まで昇温し、100K 以下まで試料を冷却する過程で測定した電気抵抗の温度依存性を図 3.6 に示した。照射後に ρ_0 の 2.4 倍まで電気抵抗率が増加していることを示すために、電気抵抗率は 100K における照射前の電気抵抗率 (ρ_0) で規格化している。100K において測定した電気抵抗率の回復 ($\Delta \rho_{anneal}/\Delta \rho_{total}$) は 150MeV Sc イオン照射した試料において最も高い値 (75.1%) が得られ、200MeV Au イオン照射した試料について最も低い値 (47.5%) が得られた。電気抵抗率の熱的回復の存在は 300keV のプロトン[47]、120MeV O[48]、5.6GeV Xe[49]イオン照射した YBa₂Cu₃O_y (YBCO)においても報告されている。

3.4 高エネルギーイオン照射効果の解析

3.4.1 低エネルギーイオン照射効果との比較

常伝導抵抗が照射によって増加するのは試料中に格子欠陥が導入されたことを反映している。 $[d(\Delta\rho/\rho_0)/d\Phi]_{\Phi \rightarrow 0}$ は単位照射量あたりの欠陥生成量を反映した最も単純な量である。照射量が零の極限での値を採用したのはそれが最初に入射されたイオンの効

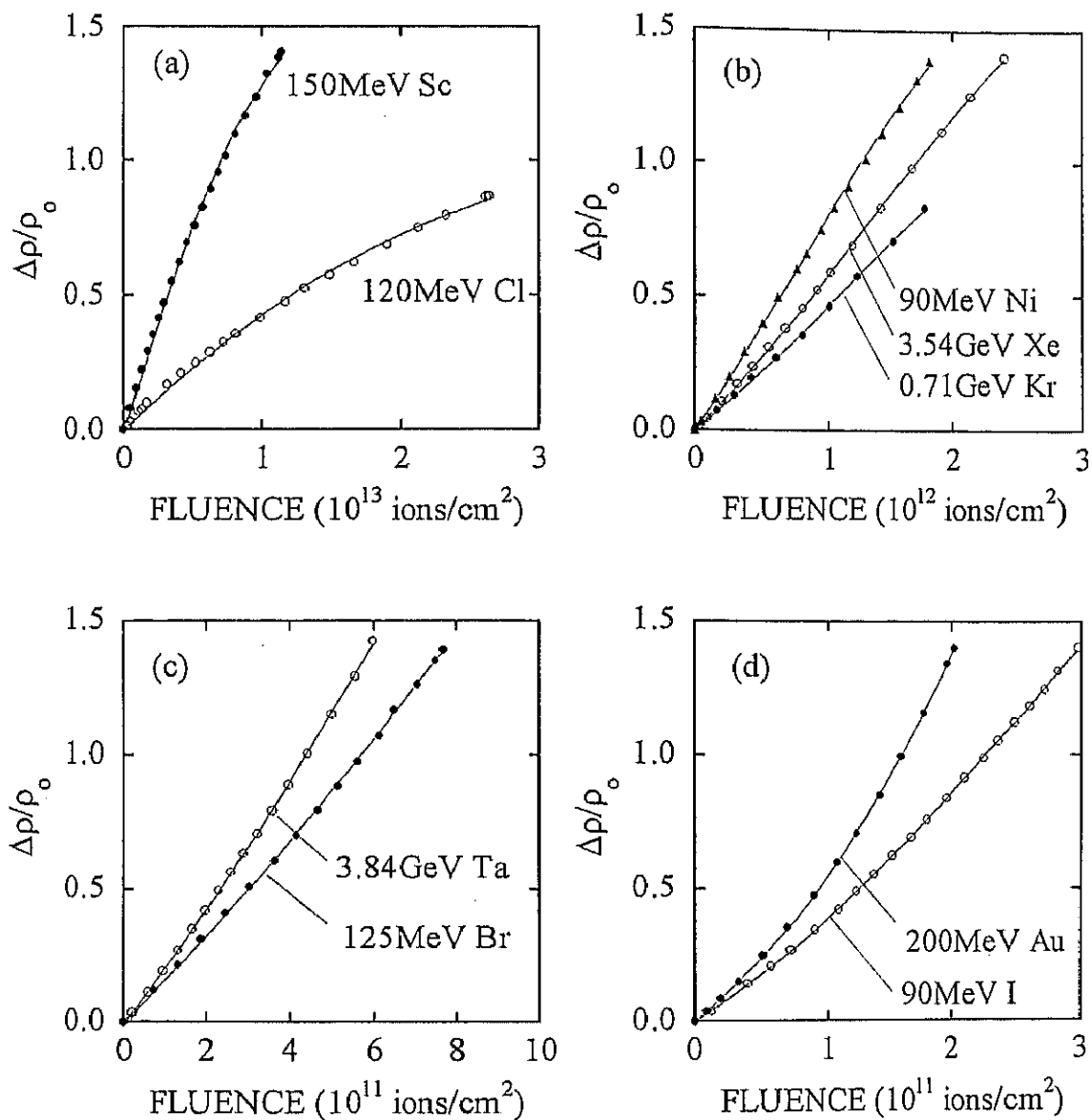


図3.5 高エネルギーイオン照射したEBCOにおける100Kでの電気抵抗率変化の照射量依存性

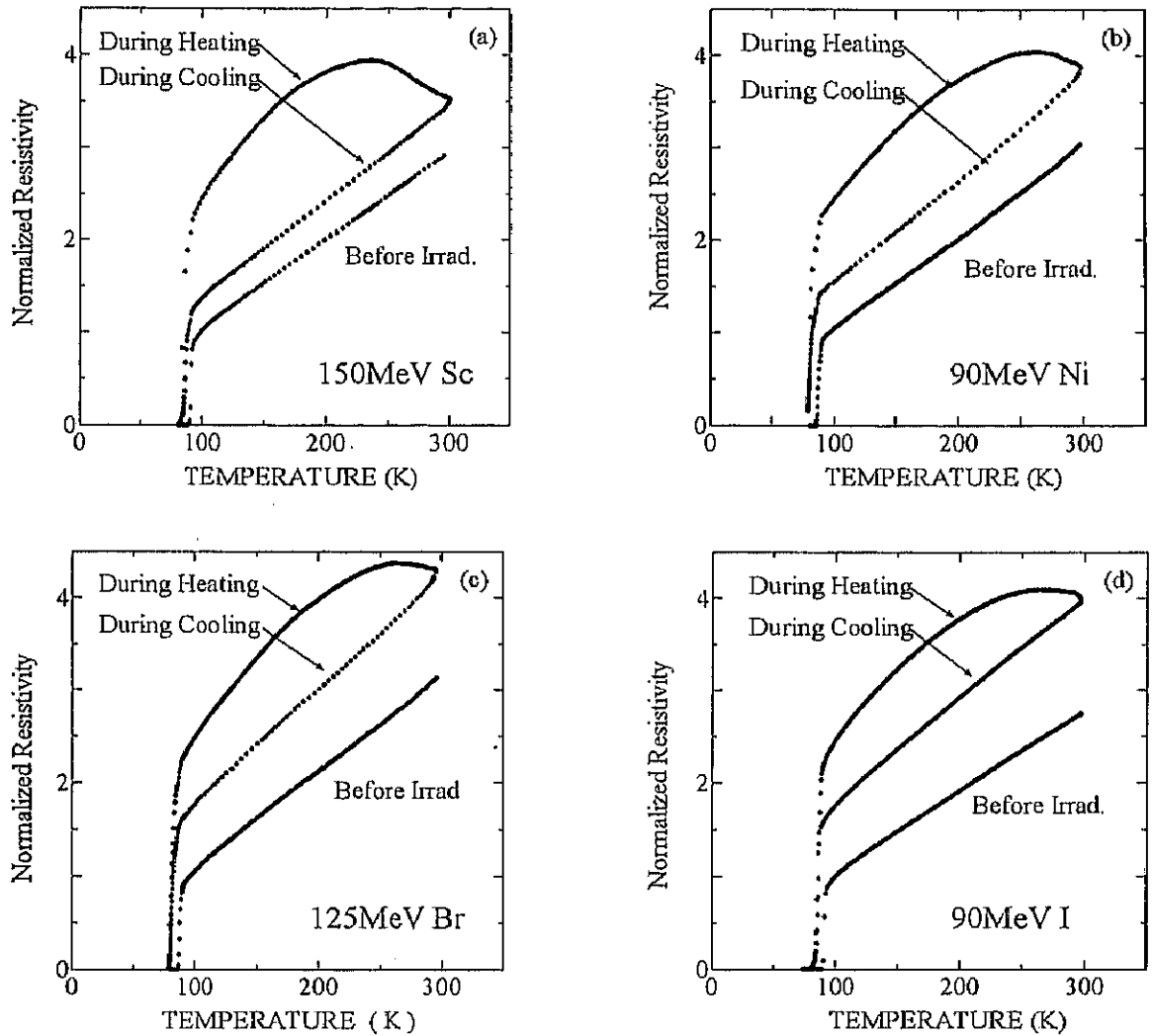


図 3.6(a)–(d) 高エネルギーイオン(150MeV Sc, 90MeV Ni, 125MeV Br, 90MeV I)を照射する前、100K において照射した後室温までの昇温中、室温までの昇温後に冷却中に測定した電気抵抗率の温度依存性。照射前の 100K での電気抵抗率で規格化した値を縦軸とした。

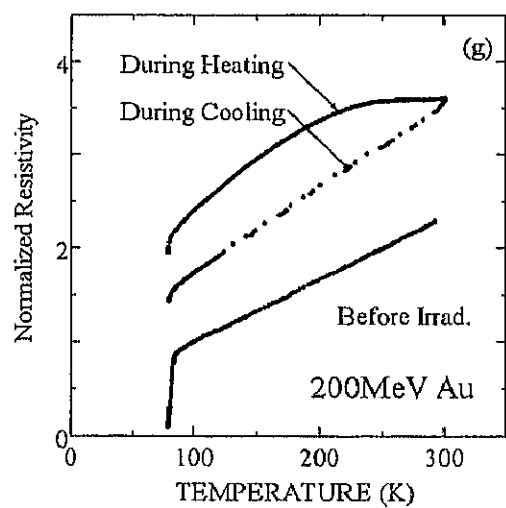
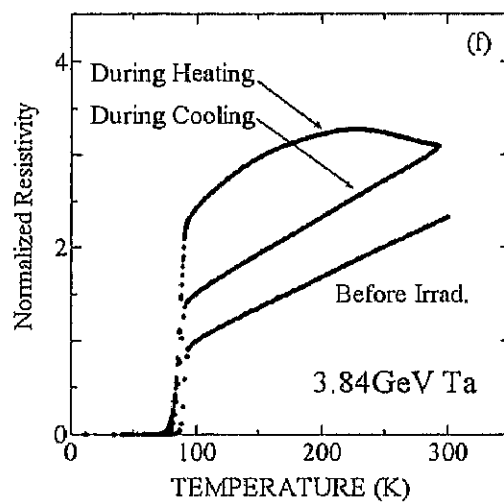
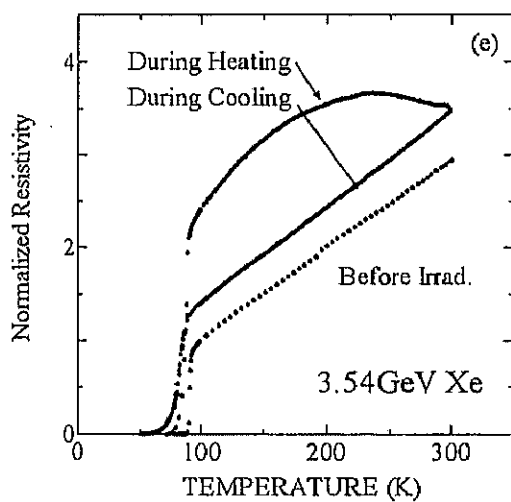


図 3.6(e)–(g) 高エネルギーイオン(3.54GeV Xe, 3.84GeV Ta, 200MeV Au)を照射する前、100K において照射した後室温までの昇温中、室温までの昇温後に冷却中に測定した電気抵抗率の温度依存性。照射前の 100K での電気抵抗率で規格化した値を縦軸とした。

果だからであり、入射イオンが生成した欠陥と次に入射されたイオンとの相互作用の効果を排除できるからである。図 3.7 に高エネルギーイオン照射で得られた $[d(\Delta\rho/\rho_0)/d\Phi]_{\phi\rightarrow 0}$ を S_n に対してプロットした。低エネルギー ($\sim 1\text{MeV}$)イオン照射実験により弾性的はじき出しによる欠陥生成の効果はほぼ S_n に比例することが分かっている。高エネルギーイオン照射効果のうち弾性衝突による寄与は S_n の値から見積もることができる。つまり、もし高エネルギーイオン照射による欠陥生成過程が弾性的はじき出しならば、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。しかし、 $[d(\Delta\rho/\rho_0)/d\Phi]_{\phi\rightarrow 0}$ は弾性的はじき出しで期待される値より一桁以上大きいことが見て取れる。これは、本実験における高エネルギーイオン照射においては電子励起による欠陥生成が支配的であることを示している。これは、第2章で行った c 軸長測定の実験結果と一致する。したがって、高エネルギーイオン照射による電気抵抗変化はほとんど電子励起により生成された欠陥に起因するものであると結論できる。

3.4.2 柱状欠陥の直径と柱状欠陥内電気抵抗の見積り

電子励起はイオンの軌跡に沿って連続的に起きるので、欠陥はイオンの軌跡の周りに局所化した欠陥集合体をつくり、柱状欠陥が生成されていると考えられる。したがって、柱状欠陥内での電子の平均自由行程は柱状欠陥の特徴的寸法よりはるかに小さいことが期待され、matrix 部分の電気抵抗率とは異なる「柱状欠陥内電気抵抗率」を有した物質が試料中に存在していると見なすことができる。Rayleigh[50]は平行にそろった柱状欠陥が試料中に規則的に分布している試料の電気伝導度 $\sigma(\Phi_{\text{column}})$ は、柱状欠陥の体積分率が小さい ($\delta \ll 1$) ときに次のように表せることを示した。

$$\frac{\sigma(\Phi_{\text{column}}) - \sigma_0}{\sigma(\Phi_{\text{column}}) + \sigma_0} = \delta \frac{\sigma' - \sigma_0}{\sigma' + \sigma_0} \quad (3.2)$$

ここで $\sigma(\Phi_{\text{column}})$ は柱状欠陥に垂直な方向に電流を流して測定した試料の電気伝導度、 σ' は柱状欠陥内電気伝導度、 σ_0 は matrix 部分の電気伝導度、 Φ_{column} は単位面積あたりの柱状欠陥の数を表す。上式は δ が小さい限り分布が不規則の場合にも成立する。Bruggeman[51] は式(3.2)を基にして試料中に異なる誘電率を持つ円柱状不純物が不規則に配置された試料の誘電率を平均場理論により計算した。その結果を用いてKlaumünzer[52] は式(3.2)を $\delta < 1$ の任意の体積分率に拡張した。以下にその方法について述べる。オームの法則より電場 \vec{E} と電流密度 \vec{j} の関係は電気伝導度 σ を使って

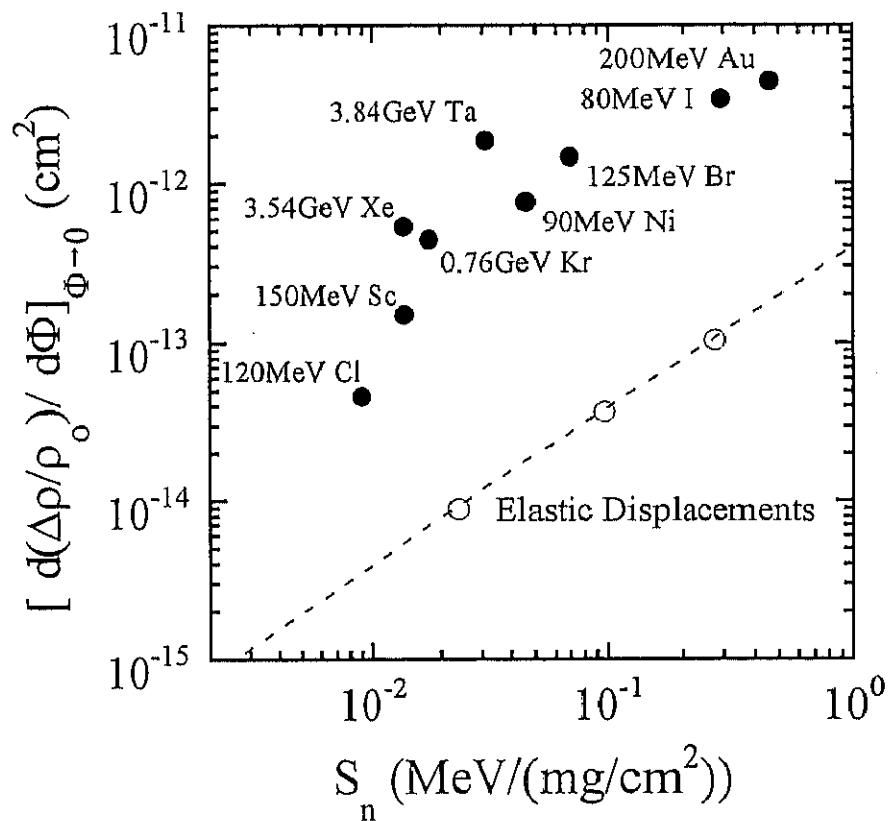


図 3.7 高エネルギーイオン照射した EBCO について $[d(\Delta\rho/\rho_0)/d\Phi]_{\Phi \rightarrow 0}$ を核的阻止能に対してプロットしたもの。点線、白丸は低エネルギーイオン照射の結果わかった弾性的はじき出しによる欠陥生成の寄与。

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} \quad (3.3)$$

と表される。また、誘電体においてはマックスウェルの法則より電束密度 D と E の関係は

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E} \quad (3.4)$$

と表される。ここで ε は試料の誘電率を表す。電場 \vec{E} はどちらの場合も同じ役割を果たしている。とくに、その接線方向成分は不均一な物質では連続でなければならない。また、不均一な物質中では電流密度 \vec{j} の垂直成分は連続でなければならない。したがって、

\vec{j} と \vec{D} は物理的に等価な量であり、前者は伝導体について、後者は誘電体について記述する量である。したがって、同じ境界条件であるがゆえに、誘電体における ε を用いた表式は、 ε を σ に置き換えることによって伝導体においても適用することができる。ここで、もともと δ_1 の体積分率の柱状欠陥が試料中に存在し、巨視的に見ると均一で電気伝導度 σ_1 であると仮定する。この試料に新たに電気伝導度 σ' をもつ柱状欠陥を小さい体積分率 $d\delta_1$ だけ導入する。effective に $d\delta_1/(1-\delta_1)$ の体積分率の柱状欠陥を新たに導入することになる。ここで $\sigma_o \rightarrow \sigma_1$ 、 $\sigma(\Phi_{column}) - \sigma_o \rightarrow \sigma(\Phi_{column}) - \sigma_1 \approx d\sigma_1$ 、 $\sigma(\Phi_{column}) + \sigma_o \rightarrow \approx 2\sigma_1$ であることを考慮すると式(3.2)は

$$\frac{d\sigma_1}{2\sigma_1} = \frac{d\delta_1}{1-\delta_1} \frac{\sigma' - \sigma_1}{\sigma' + \sigma_1} \quad (3.5)$$

と書き換えられる。ここでこの手順を $\delta_1 = 0$ から有限の値 ($\delta_1 \leq 1$) まで行うと

$$\int_{\sigma_o}^{\sigma(\Phi_{column})} \frac{\sigma' + \sigma_1}{\sigma' - \sigma_1} \frac{d\sigma_1}{2\sigma_1} = \int_0^{\delta} \frac{d\delta_1}{1-\delta_1} \quad (3.6)$$

となり、積分を行った後に伝導度を抵抗率に直すと柱状欠陥を含む試料の電気抵抗率 $\rho(\Phi_{column})$ は、柱状欠陥内電気抵抗 ρ' と matrix 部分の電気抵抗率 ρ_o を使って

$$\frac{\rho' - \rho(\Phi_{\text{column}})}{\rho' - \rho_0} \sqrt{\frac{\rho_0}{\rho(\Phi_{\text{column}})}} = 1 - \delta. \quad (3.7)$$

と表される。柱状欠陥同士の重なりは Poisson の法則を用いると

$$\delta = 1 - \exp(-A\Phi_{\text{column}}) \quad (3.8)$$

と表される。ここで $A = \pi D^2 / 4$ は柱状欠陥の断面積、 D はその直径を表す。もし、柱状欠陥内電気抵抗率 ρ' が無限大の値をもつならば、式(3.7)は以下のように書き換えられる。

$$\ln\left(\frac{\rho(\Phi_{\text{column}})}{\rho_0}\right) = 2A\Phi_{\text{column}}. \quad (3.9)$$

つまり、もし ρ' が無限大ならば $\rho(\Phi_{\text{column}})/\rho_0 - \Phi_{\text{column}}$ 曲線は指数関数的な振る舞いを示す。ここで、入射イオンのそれぞれがその軌跡に沿って柱状欠陥を生成するので、 Φ_{column} は照射量 Φ に等しい。図 3.8 にいくつかのイオン照射について $\ln(\rho(\Phi)/\rho_0) - \Phi$ 平面上にデータをプロットした。200MeV Au イオン照射のデータはわずかなずれが観測されるもののほとんど直線上に乗る。これは 200MeV Au イオン照射で生成された柱状欠陥の柱状欠陥内電気抵抗率が非常に大きい値 ($\rho' \gg \rho_0$) を持っていることを示している。その他のイオン照射のデータは明らかに直線からずれる振る舞いを示し、これらの柱状欠陥内電気抵抗が比較的小さいことが分かる。したがって、正確な柱状欠陥の直径、柱状欠陥内電気抵抗を求めるには式(3.9)のかわりに式(3.7)を用いるべきである。式(3.7)は

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = f(\Phi, D, \rho'), \quad (3.10)$$

と書き換えられる。ここで $f(\Phi, D, \rho')$ は Φ, D, ρ' の関数である。 $\Delta\rho/\rho_0 - \Phi$ 曲線は基本的に S 字型をしていることがすぐにわかる。 ρ' が小さいとき $\Delta\rho/\rho_0 - \Phi$ 曲線は飽和する振る舞いが支配的で、上に凸の形をしている。 ρ' が大きくなるにつれて曲線の形は S 字型になるが、ほとんど直線に近い形をすることになる。さらに ρ' が大きくなると、曲線は依然 S 字型をしているものの適当な $\Delta\rho/\rho_0 - \Phi$ 面におけるウィンドウを設けると下に凸の形が観測される。 ρ' が無限大のときのみ曲線全体が下に凸の形を示す。式(3.10)を用いて D と ρ' をフィッティングパラメータにして高エネルギー

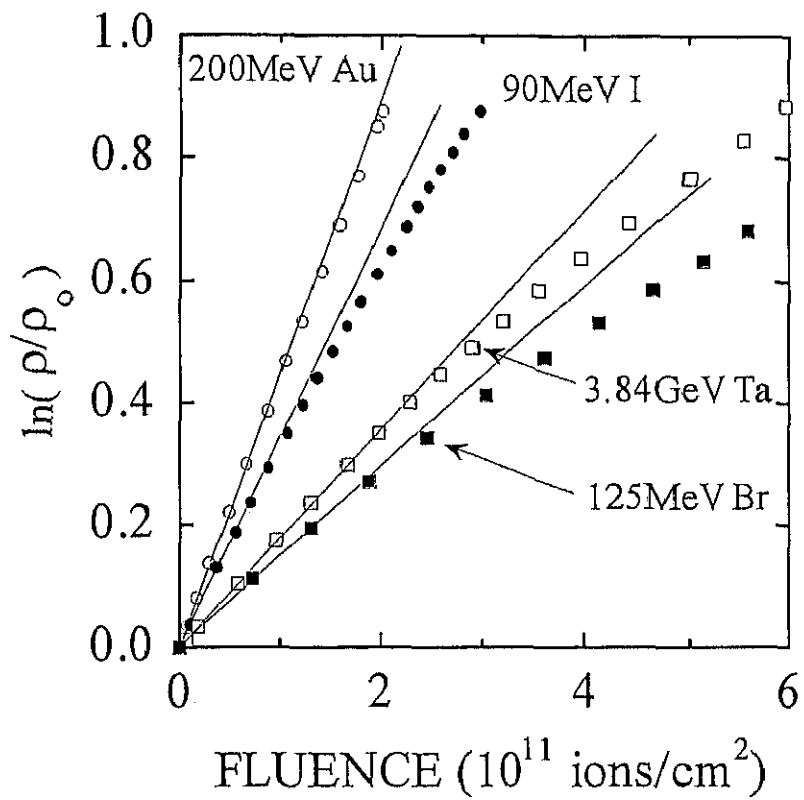


図 3.8 高エネルギーイオン照射における $\ln(\rho/\rho_0)$ の照射量依存性

イオン照射による $\Delta\rho/\rho_0$ の Φ 依存性のデータをフィッティングした。最適に行われたフィッティング結果は、図 3.5 の実線で示している。このフィッティングにより各イオン照射について D と ρ' の値が求められた。

3.4.3 電子的阻止能を用いた解析

$[d(\Delta\rho/\rho_0)/d\Phi]_{\Phi \rightarrow 0}$ が単位照射量あたりの欠陥生成を表現する最も簡単な量なので、電子的阻止能 S_0 を用いた解析は $[d(\Delta\rho/\rho_0)/d\Phi]_{\Phi \rightarrow 0}$ と S_0 との関係を探ることからはじめるべきであろう。図 3.9 に $[d(\Delta\rho/\rho_0)/d\Phi]_{\Phi \rightarrow 0}$ を S_0 に対してプロットした。 $[d(\Delta\rho/\rho_0)/d\Phi]_{\Phi \rightarrow 0}$ は S_0 に対して増加する傾向があるものの、 S_0 だけをもって記述することが出来ないことが分かる。したがって、電子励起を介した欠陥生成を記述する為のスケーリングパラメータとして S_0 は適当でないことがこれだけでも分かる。ただし、図からわかるようにエネルギーが 3.3MeV/amu 以上の高速イオン照射のみを考えると S_0 でスケールすることができ、それ以下の低速イオンになるとそのスケーリングからずれてくるという見方も出来る。この現象は c 軸長測定においても観測された現象で、前章で述べたようにイオン速度が速い領域になると急激にイオン速度効果が弱くなることと同様の傾向を観測していると考えることが出来る。

電子励起を介した欠陥生成と S_0 との関係を詳細に調べるために、100K での照射で得られた柱状欠陥の直径と柱状欠陥内電気抵抗率を S_0 に対してプロットしたものを図 3.10 と図 3.11 にそれぞれ示した。柱状欠陥の直径と柱状欠陥内電気抵抗率のどちらも S_0 ではスケールされないことが分かる。ただし、ここでも 3.3MeV/amu 以上の高速イオン照射のみを考えると S_0 でスケールすることができる。 c 軸長測定実験で明らかになったイオン速度効果をさらに詳細に調べるために、同じ S_0 を示すが異なるイオン速度をもつイオンの照射について電気抵抗率変化の照射量依存性を図 3.12(a) と図 3.13(a) に示した。図 3.12(b) と図 3.13(b) から分かるように S_0 がほとんど同じイオン照射を行っているにもかかわらず、イオン速度が遅いイオンほど大きい照射効果が現れる。図 3.5 に示したフィッティングより、90MeV I, 125MeV Br, 3.54GeV Xe のイオン照射によって生成される柱状欠陥の直径はそれぞれ 167Å, 118 Å, 76 Å であり、柱状欠陥内電気抵抗率はそれぞれ $8.3\rho_0$, $5.1\rho_0$, $3.9\rho_0$ である。200MeV Au と 3.84GeV Ta イオン照射については直径はそれぞれ 171Å と 132 Å、柱状欠陥内電気抵抗率はそれぞれ $58.5\rho_0$ と $5.5\rho_0$ と見積もられる。この結果から S_0 が等しい場合、イオン速度が遅いイオンの照射は大きい直径と高い柱状欠陥内電気抵抗率を有する柱状欠陥を生成することが分かる。これらのイオン速度効果は c 軸長変化の測定結果と傾向が同じである。 S_0 が同じときイオン速度が遅いほど照射効果が大きいという傾向は、イオン照射した絶縁体 $Y_3Fe_5O_{12}$ [30] や半金属ビスマス [2] について観測された効果と同じ傾向である。

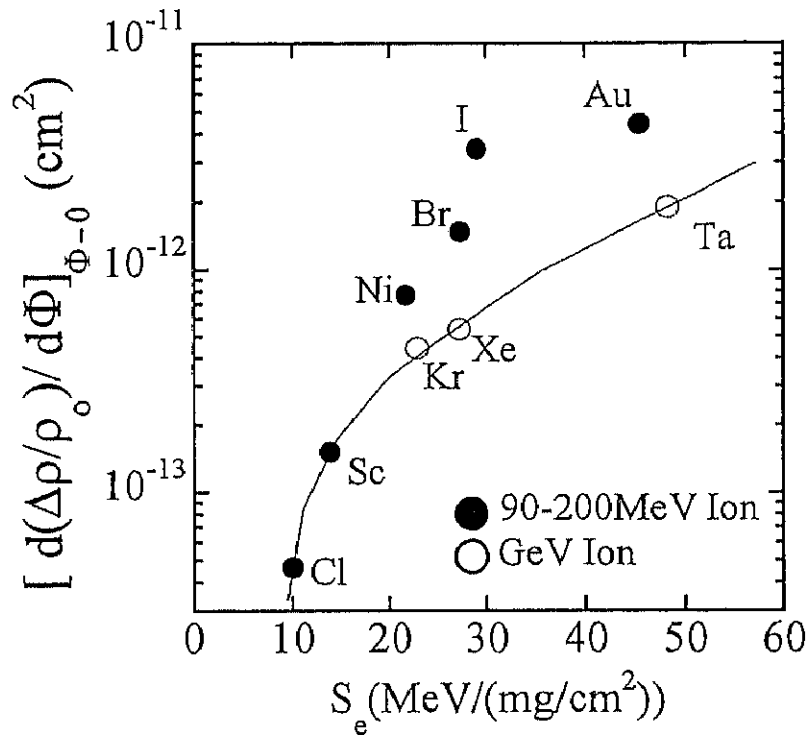


図 3.9 $[d(\Delta\rho/\rho_o)/d\Phi]_{\Phi \rightarrow 0}$ の電子的阻止能に対するプロット。実線は、エネルギーが 3.3 MeV/amu 以上のイオン照射のみを考えると $[d(\Delta\rho/\rho_o)/d\Phi]_{\Phi \rightarrow 0}$ が電子的阻止能でスケールすることができることを示す。

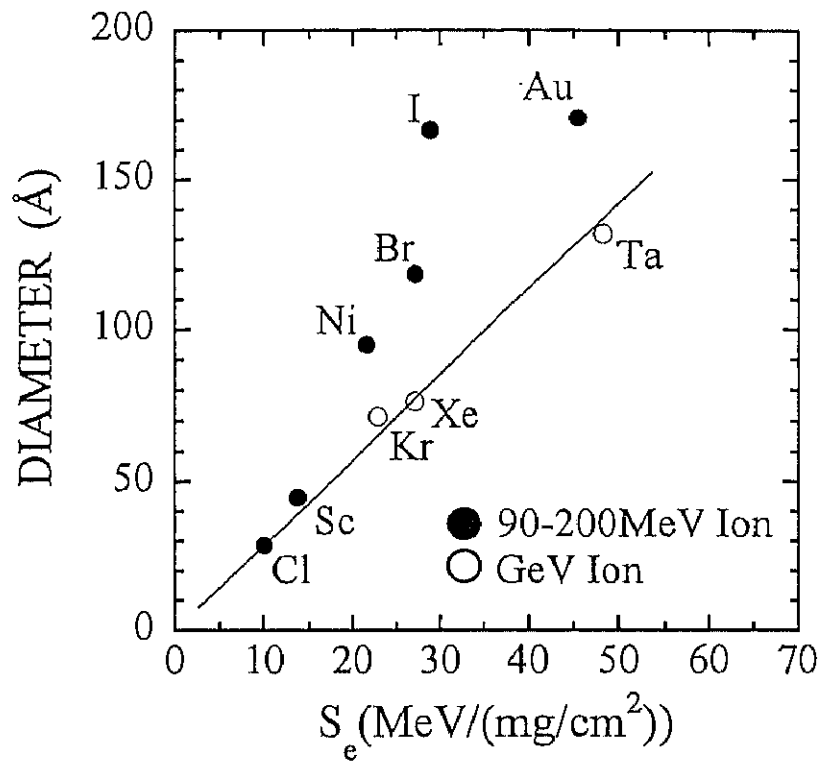


図 3.10 電気抵抗の照射量依存性から見積もった柱状欠陥の直径の電子的阻止能に対するプロット。実線は、エネルギーが 3.3MeV/amu 以上のイオン照射のみを考えると D は電子的阻止能でスケールすることができることを示す。

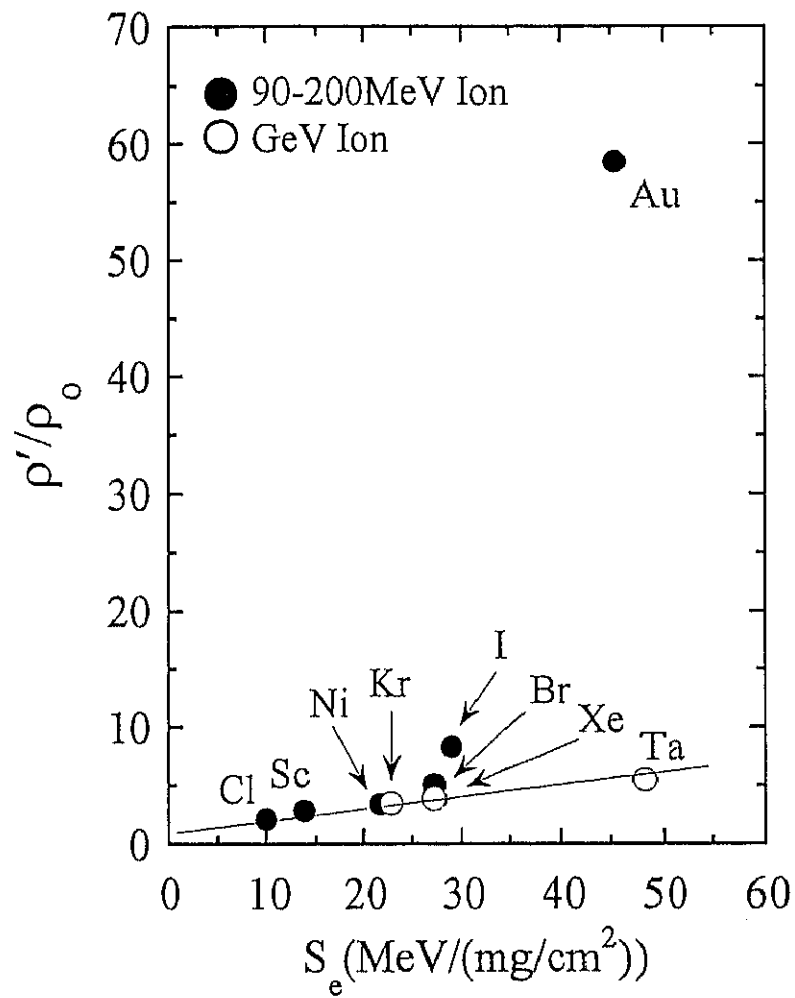


図 3.11 電気抵抗の照射量依存性から見積もった柱状欠陥内電気抵抗率の電子的阻止能に対するプロット。柱状欠陥内電気抵抗率は、matrix 領域の電気抵抗率で規格化している。実線は、エネルギーが 3.3MeV/amu 以上のイオン照射のみを考えると ρ'/ρ_0 は電子的阻止能でスケールすることができることを示す。

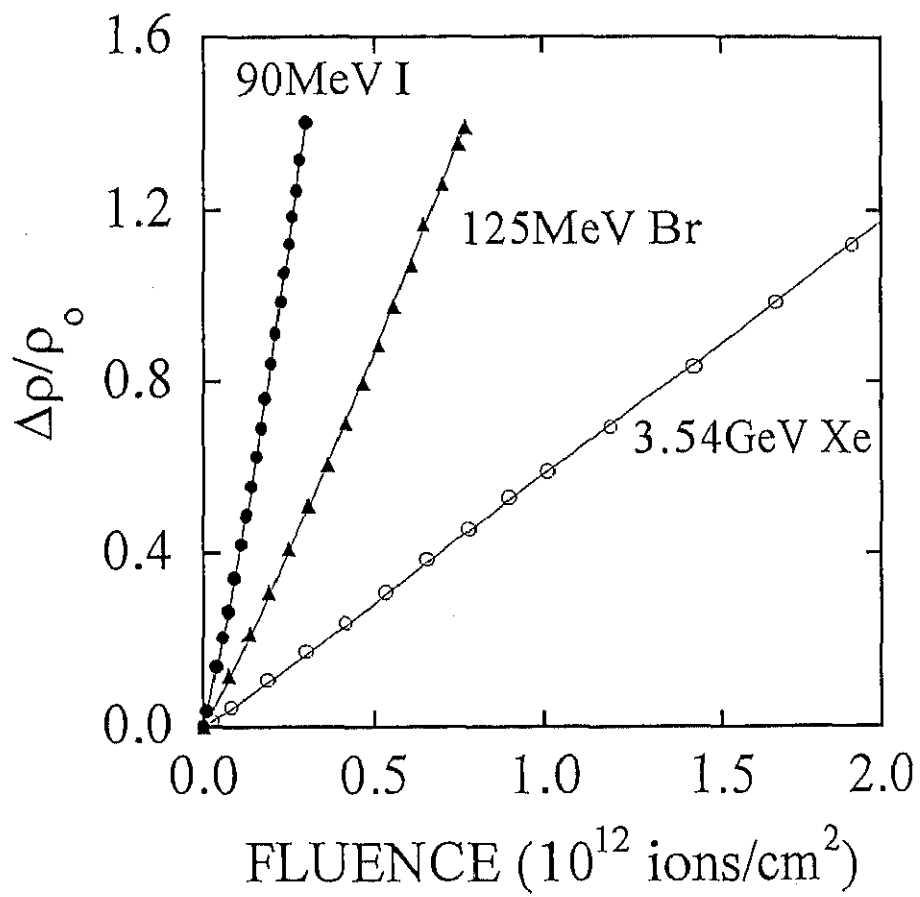


図 3.12(a) 同じ電子的阻止能を示すが異なるイオン速度をもつイオンを照射したときの電気抵抗率変化の照射量依存性

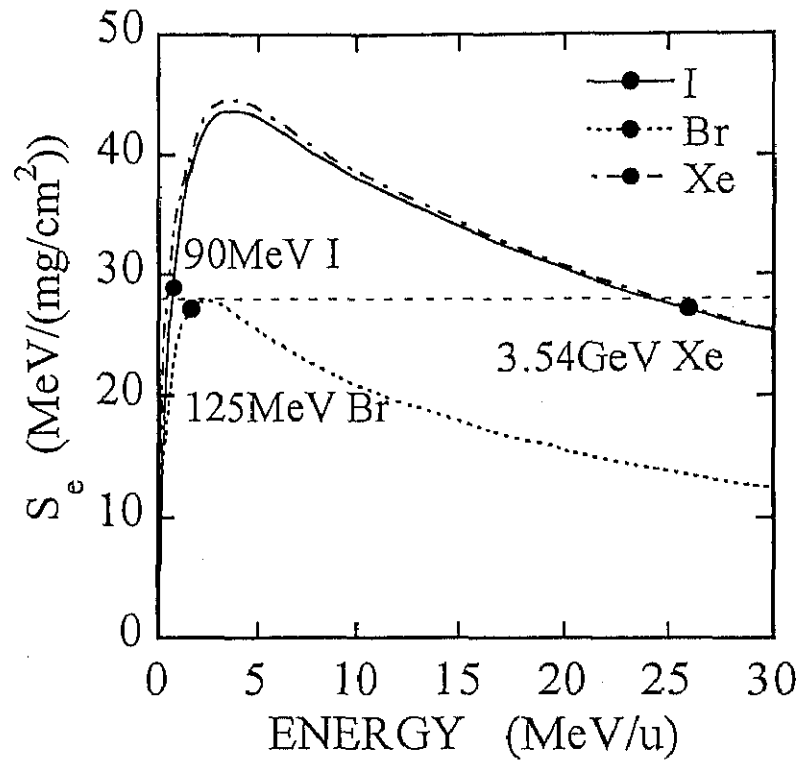


図 3.12(b)I イオン、Br イオン、Xe イオン照射についての電子的阻止能のエネルギー依存性。90MeV I, 125MeV Br, 3.54GeV Xe イオン照射の電子的阻止能の値もプロットした。

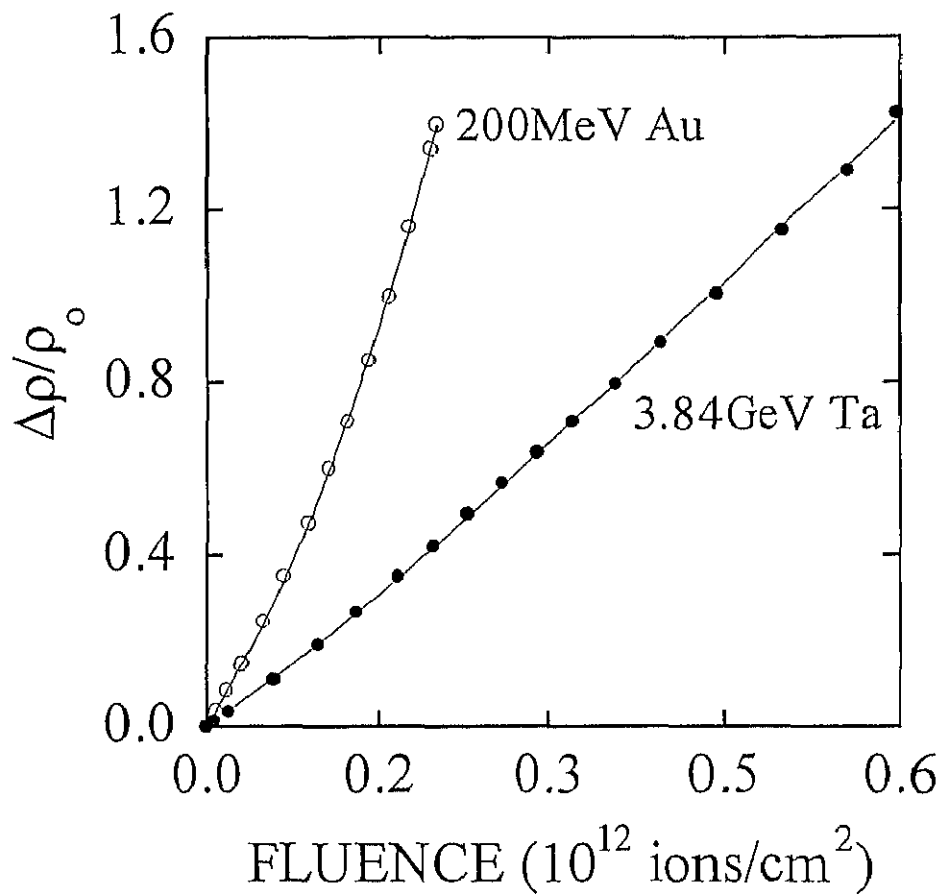


図 3.13(a) 同じ電子的阻止能を示すが異なるイオン速度をもつイオンを照射したときの電気抵抗率変化の照射量依存性

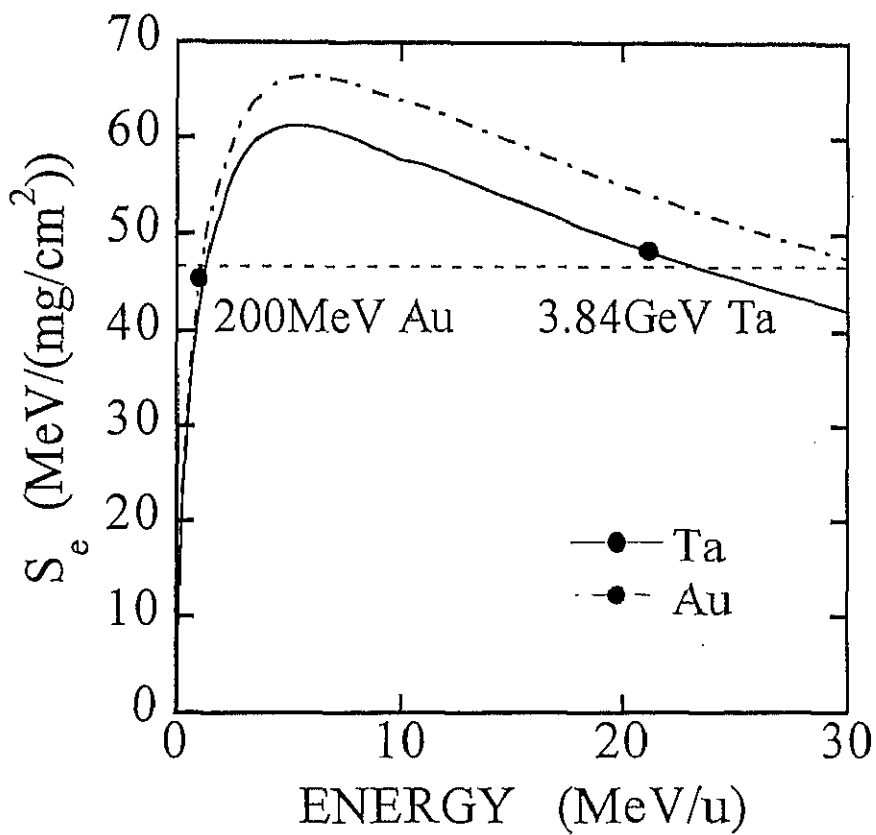


図 3.13(b) Au イオン、Ta イオン照射についての電子的阻止能のエネルギー依存性。
200MeV Au, 3.84GeV Ta イオン照射の電子的阻止能の値もプロットした。

柱状欠陥の導入は常伝導抵抗を増加させるだけでなく T_c を減少させるので、 T_c の変化と S_0 との関係もまた独立に調べる必要がある。図 3.14 に $(\Delta T_c/T_{c0})/\Phi_{total}$ と S_0 との関係を示した。単位照射量あたりの T_c 変化も S_0 ではスケールされないことがわかった。同じ S_0 をもつ 90MeV I, 125MeV Br, 3.54GeV Xe のイオン照射について $(\Delta T_c/T_{c0})/\Phi_{total}$ を比較すると、やはりイオン速度が遅いほど照射効果が大きく、高い $(\Delta T_c/T_{c0})/\Phi_{total}$ が観測された。ここでも 3.3MeV/amu 以上の高速イオン照射のみを考えると S_0 でスケールすることを確認することができる。

照射による電気抵抗変化の回復を表す $\Delta \rho_{anneal}/\Delta \rho_{total}$ も S_0 に対して図 3.15 にプロットした。電気抵抗の回復もまた S_0 ではスケールすることが出来ない。ここで S_0 が同じイオン照射である 90MeV I, 125MeV Br, 3.54GeV Xe のイオン照射を行った試料について電気抵抗の回復 ($\Delta \rho_{anneal}/\Delta \rho_{total}$) を測定するとそれぞれ 48%, 50%, 71% となった。すべてのアニールは照射後に電気抵抗変化が $\Delta \rho_{total}=1.4 \rho_0$ となった試料について昇温したにもかかわらず、イオン速度が遅いときほど回復が少ない傾向があることが分かる。回復挙動におけるイオン速度効果は 90MeV I イオン照射した試料と 3.54GeV Xe イオン照射した試料について回復挙動を比較した図 3.16 を見るとより明らかになる。回復がないと仮定した場合の電気抵抗の温度依存性は、照射による抵抗の温度に対する傾きの増加を考慮に入れると図中の点線になることが予想される。イオン速度が遅い方(90MeV I イオン照射した試料)が回復は小さい。図 3.17 において 200MeV Au と 3.84GeV Ta を比較したが、同様の傾向が観測された。

本実験では、イオン速度効果の様々な側面が観測された。 S_0 を固定して、イオン速度の異なるイオン照射効果を比較すると、イオン速度が遅いイオンを照射した方が試料の電気抵抗増加が大きく、 T_c 変化が大きく、また柱状欠陥の直径は大きくなり、柱状欠陥内電気抵抗は高くなる。また、イオン速度の遅いイオンを照射した試料の回復は少ない。イオン速度効果の存在は EBCO 酸化物超伝導体における電子励起による欠陥生成は S_0 だけでは記述できないことを意味している。したがって、イオン速度効果を説明するために S_0 に代わるパラメータを考える必要がある。

3.4.4 初期イオン化率を用いた解析

第 2 章で議論したときと同様にここでも初期イオン化率 (dJ/dx) を用いて解析してみる。代替パラメータとして初期イオン化率を採用するのはイオン化ターゲット原子同士のクーロン反発が欠陥生成の起源であるというモデルを想定している。ここでも初期イオン化率として dJ/dx^{Bethe} を採用する。

図 3.18 に本実験から見積もられた柱状欠陥の直径の dJ/dx^{Bethe} 依存性を示す。 dJ/dx^{Bethe} が低い領域では直径が dJ/dx^{Bethe} に比例して増加し、高い領域では飽和傾向が観測される。図 3.10 と図 3.18 とを比較することにより、明らかに S_0 によるスケール

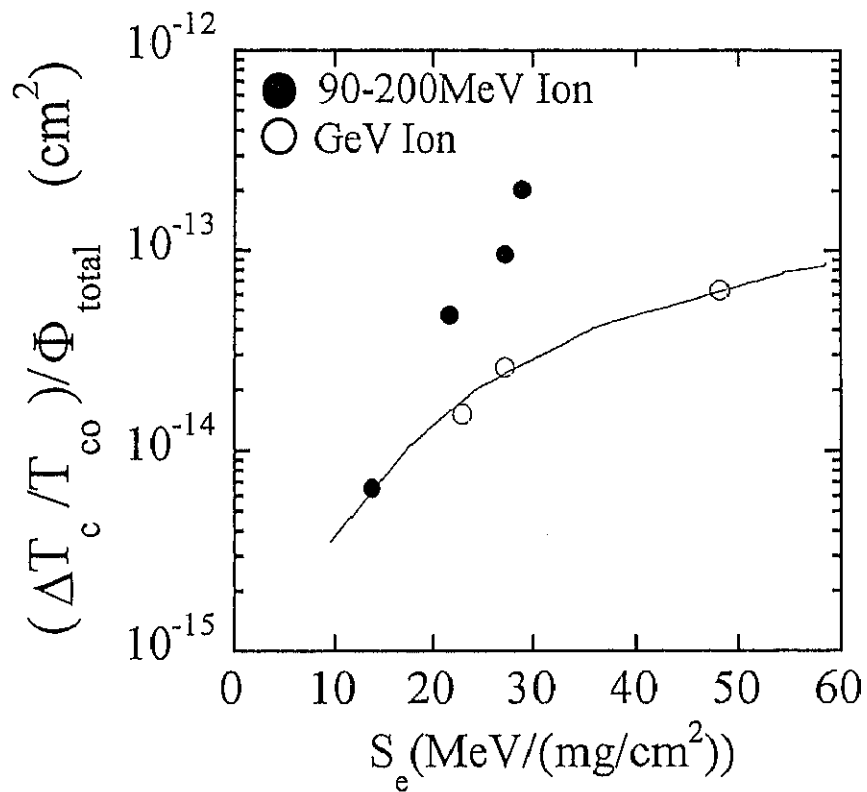


図 3.14 $(\Delta T_c/T_{co})/\Phi_{total}$ の電子的阻止能に対するプロット。実線は、エネルギーが $3.3\text{MeV}/\text{amu}$ 以上のイオン照射のみを考えると $(\Delta T_c/T_{co})/\Phi_{total}$ は電子的阻止能でスケールすることができることを示す。

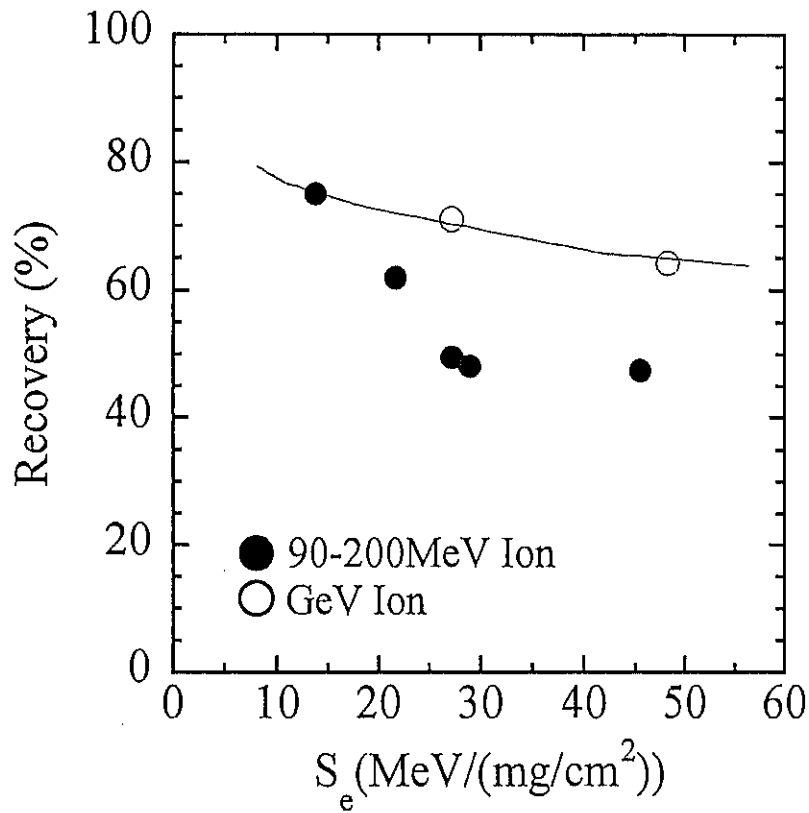


図 3.15 電気抵抗率変化のアニールによる回復の電子的阻止能に対するプロット。実線は、エネルギーが 3.3MeV/amu 以上のイオン照射のみを考えると回復は S_e でスケールすることができることを示す。

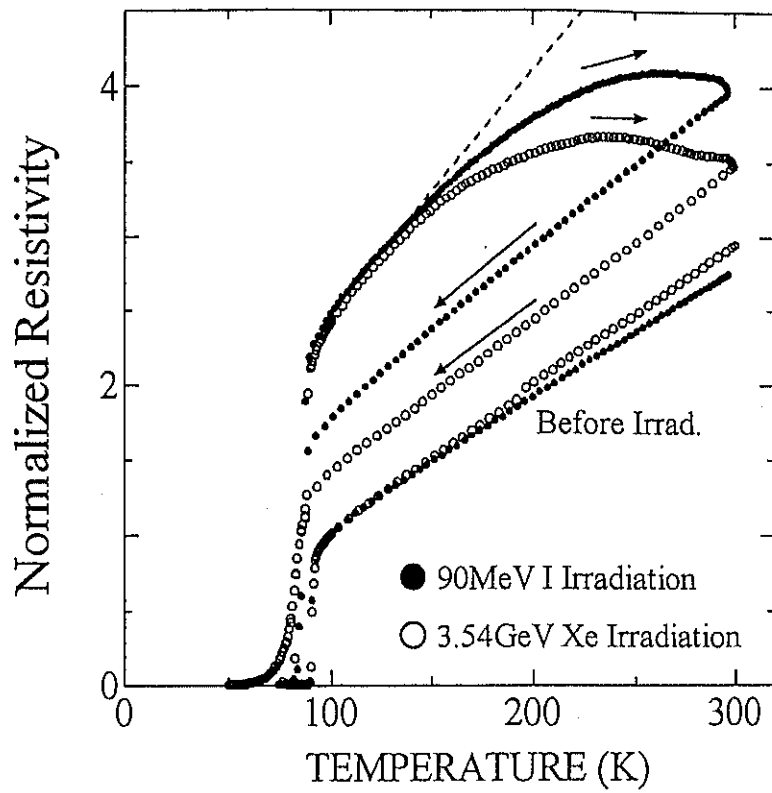


図 3.16 同じ電子的阻止能をもつ 90MeV I と 3.54GeV Xe イオンを 100K で照射した試料の室温までの昇温による回復挙動

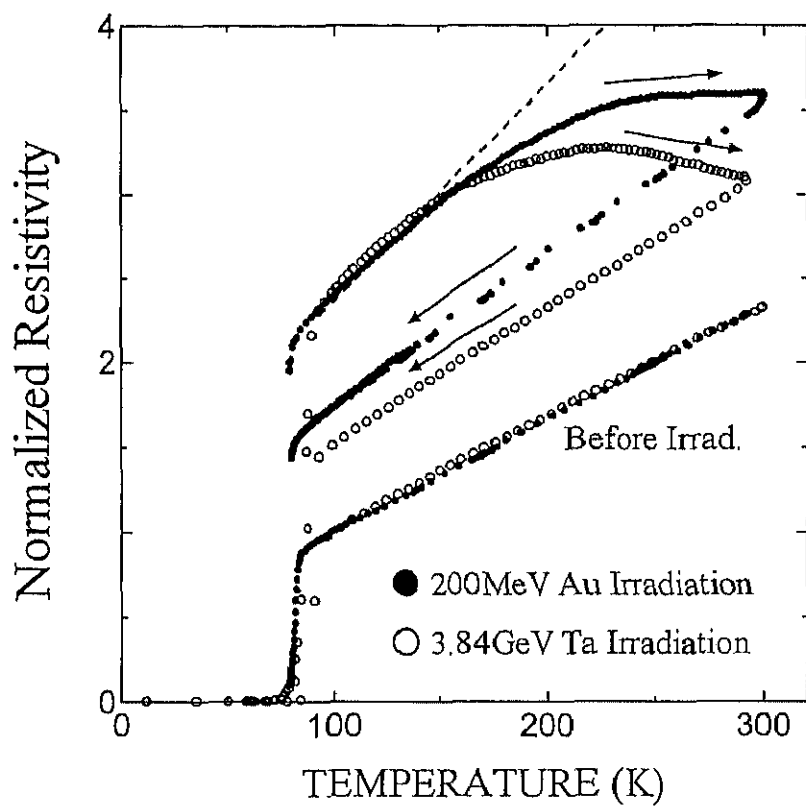


図 3.17 同じ電子的阻止能をもつ 200MeV Au と 3.84GeV Ta イオンを 100K で照射した試料の室温までの昇温による回復挙動

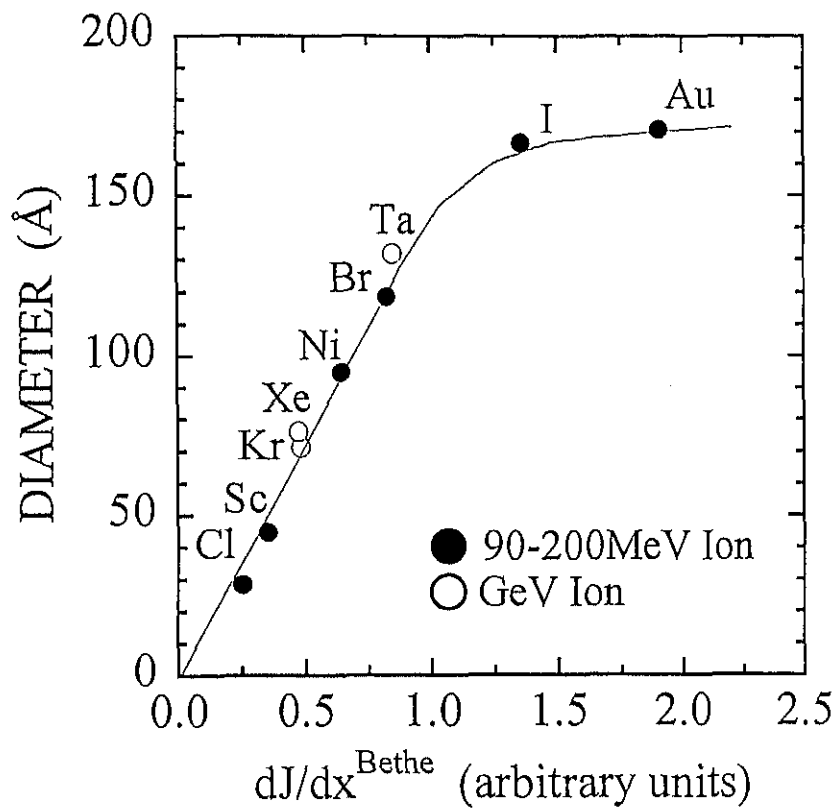


図 3.18 電気抵抗の照射量依存性から見積もった柱状欠陥の直径の初期イオン化率依存性

リングより dJ/dx^{Bethe} によるスケーリングの方がはるかに良いことが分かる。柱状欠陥内電気抵抗率 ρ' の dJ/dx^{Bethe} 依存性を図 3.19 に示した。 dJ/dx^{Bethe} が低い領域では ρ' が dJ/dx^{Bethe} に比例して増加し、高い領域では急激な立ち上がりが観測された。柱状欠陥内の損傷度が定量化されたのはこれが初めてであり、さらにそれが初期イオン化率に依存することが示されたのもまた初めてのことである。

S_0 ではスケールされなかった $[d(\Delta\rho/\rho_0)/d\Phi]_{\Phi \rightarrow 0}$ あるいは $(\Delta T_c/T_{c0})/\Phi_{\text{total}}$ もまた dJ/dx^{Bethe} を用いることによりスケールされることがそれぞれ図 3.20 と図 3.21 を見ると分かる。さらに、図 3.22 に示した電気抵抗回復 $(\Delta\rho_{\text{anneal}}/\Delta\rho_{\text{total}})$ の dJ/dx^{Bethe} 依存性をみると、やはり S_0 よりも dJ/dx^{Bethe} の方が電気抵抗の回復を記述するスケーリングパラメータとしてふさわしいことが分かる。

以上のように、初期イオン化率を用いた解析により、EBCO 酸化物超伝導体における電子励起を介した欠陥生成を記述するスケーリングパラメータとして S_0 ではなく初期イオン化率が適当であることが分かった。

3.4.5 Restricted Energy Loss を用いた解析

S_0 の代わりに REL を用いても c 軸長の伸び率 $((\Delta c/c_0)/\Phi)^{\text{electronic}}$ を記述することが出来ないことは既に述べた。ここでも REL を用いた解析を行い、電子励起効果と REL との関係について調べてみる。 c 軸長測定データを REL によって解析した際に述べたように、REL は低エネルギーの 2 次電子だけが欠陥生成に寄与するという欠陥生成モデルを背景として考え出された物理量である。低いエネルギー伝達が行なわれる電子衝突を定義する基準値としての E_0 を前章で述べた理由に従って $E_0=1.3\text{keV}$, 1keV , 600eV , 300eV と変化させ、それぞれの場合について REL を見積もった。図 3.23 に実験で得られた柱状欠陥の直径と REL との関係プロットした。図 3.24 に実験で得られた柱状欠陥内の電気抵抗率と REL との関係プロットした。さらに、図 3.25 に $[d(\Delta\rho/\rho_0)/d\Phi]_{\Phi \rightarrow 0}$ と REL との関係プロットした。そして図 3.26 に $(\Delta T_c/T_{c0})/\Phi_{\text{total}}$ と REL との関係プロットした。 $REL_{E_0 < 300\text{eV}}$ では全くスケーリングパラメータとして機能せず、その他の REL の解析結果と初期イオン化率の解析結果と比較しても初期イオン化率が電子励起効果を記述するスケーリングパラメータとして最も適していることが分かった。

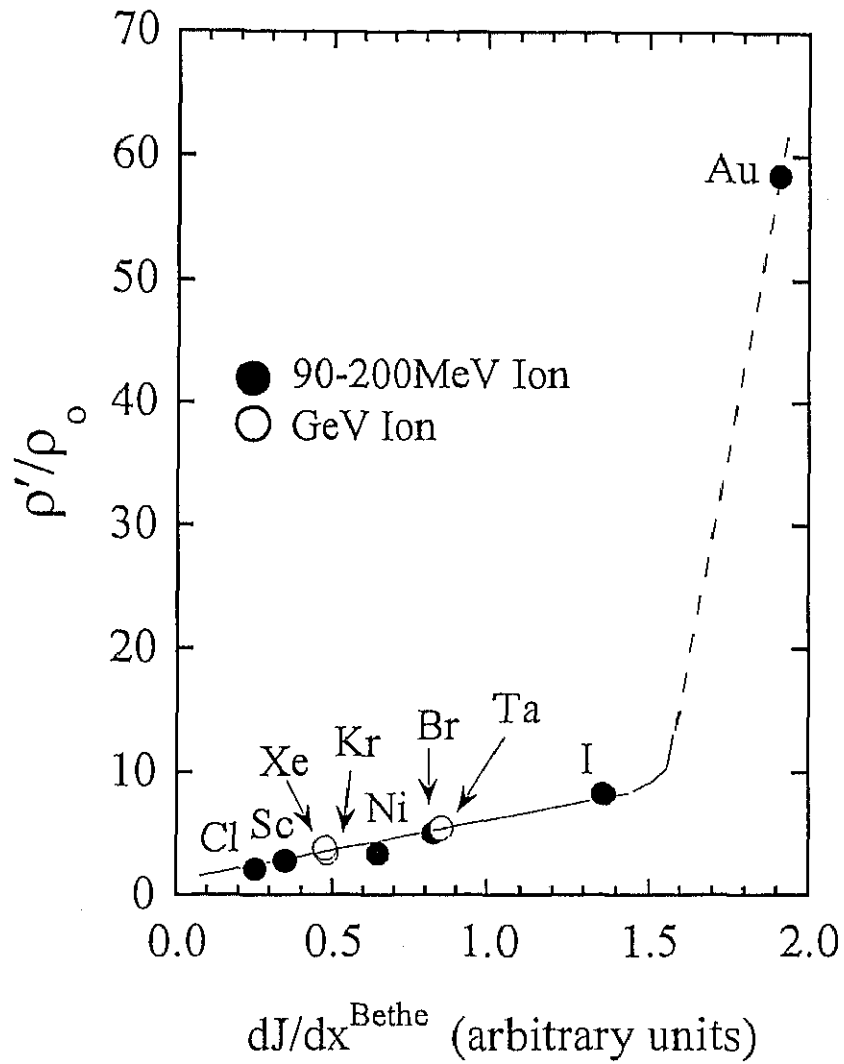


図 3.19 電気抵抗の照射量依存性から見積もった柱状欠陥内電気抵抗率の初期イオン化率依存性. 柱状欠陥内電気抵抗率 ρ' は、matrix 領域の電気抵抗率 ρ_0 で規格化している.

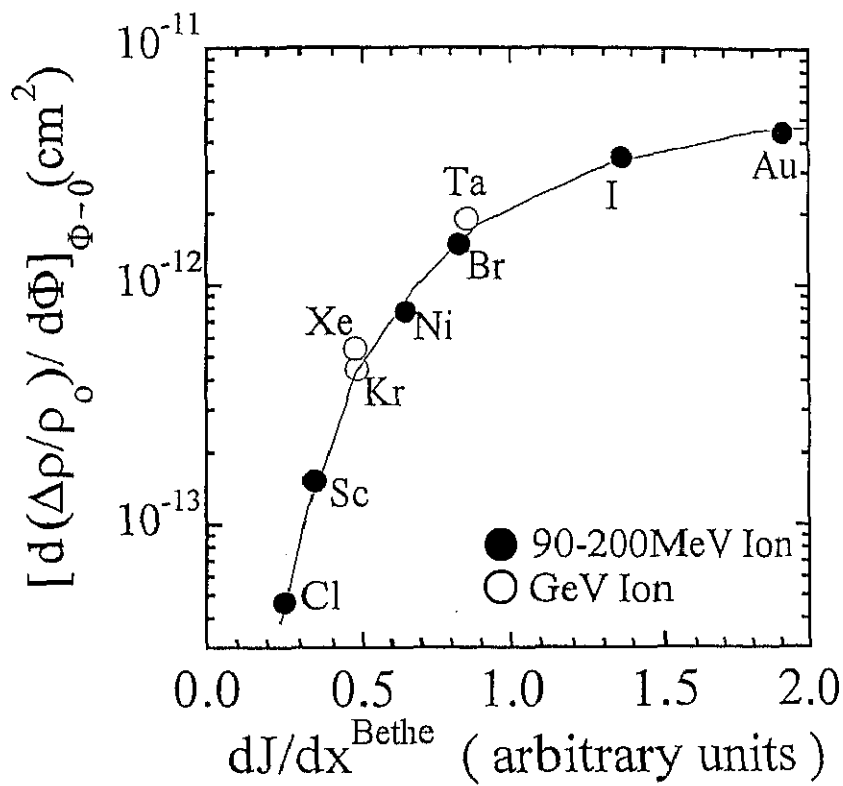


図 3.20 $[d(\Delta\rho/\rho_0)/d\Phi]_{\Phi \rightarrow 0}$ の初期イオン化率依存性

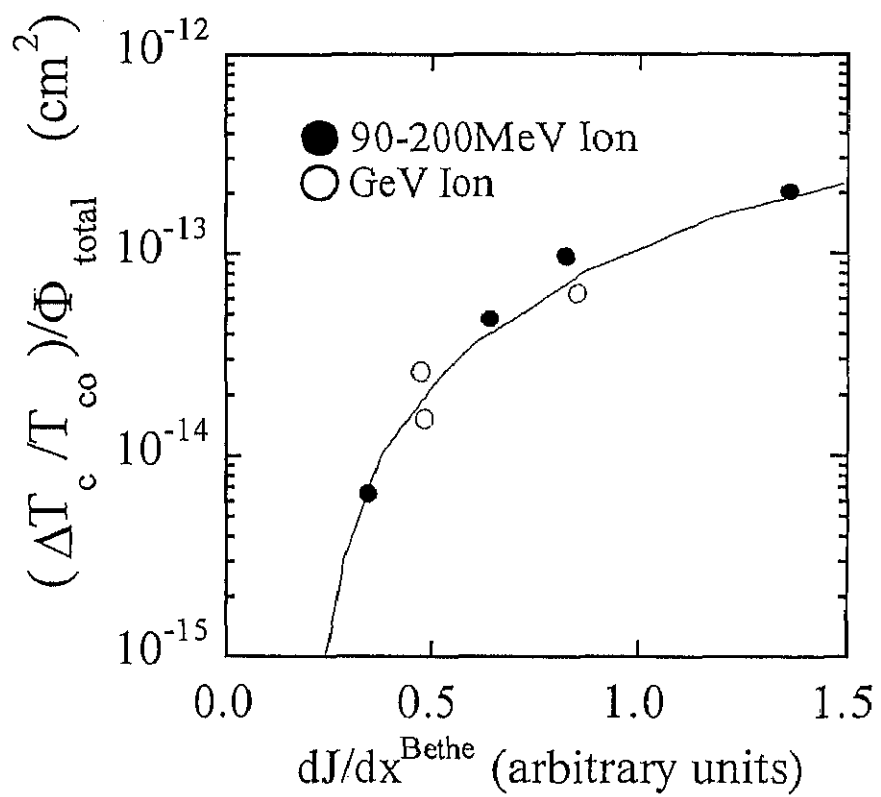


図 3.21 $(\Delta T_c / T_{co}) / \Phi_{total}$ の初期イオン化率依存性

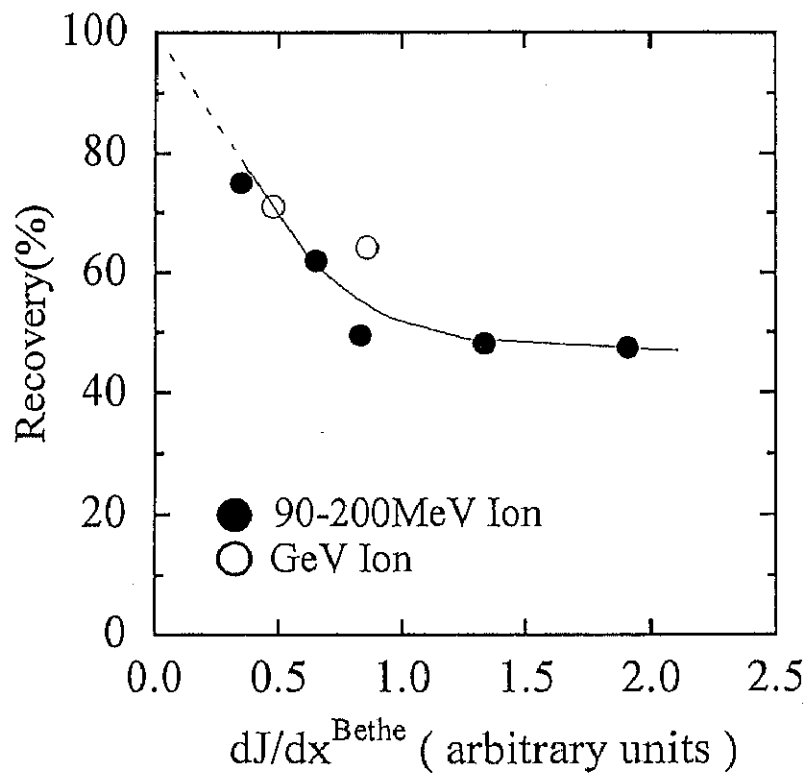


図 3.22 電気抵抗率変化のアニールによる回復の初期イオン化率依存性

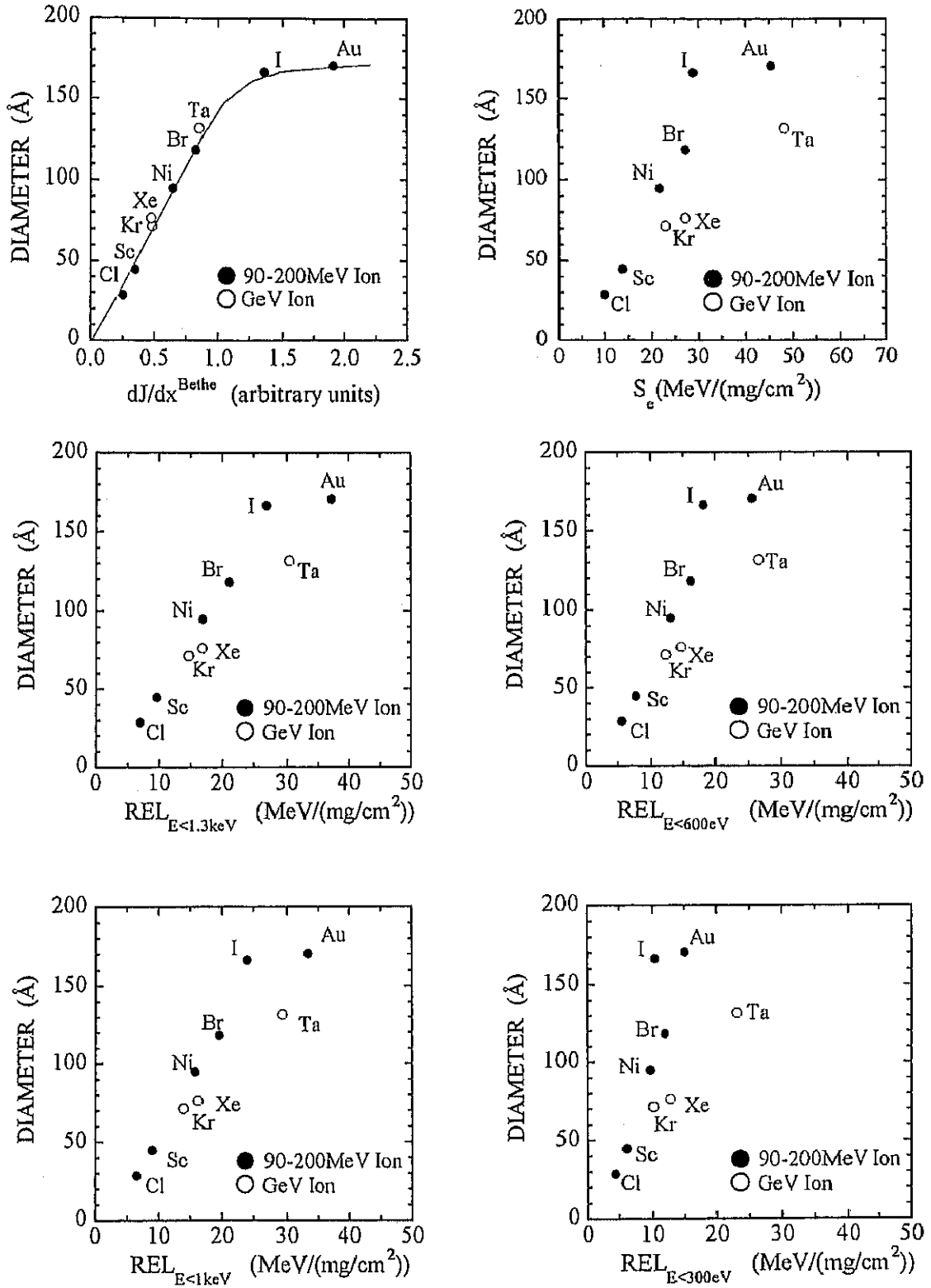


図 3.23 柱状欠陥の直径を REL ($E_0=1.3keV, 1keV, 600eV, 300eV$) に対してプロットしたものの。 dJ/dx^{Bethe} 、 S_e に対してプロットしたものも参考のために示した。

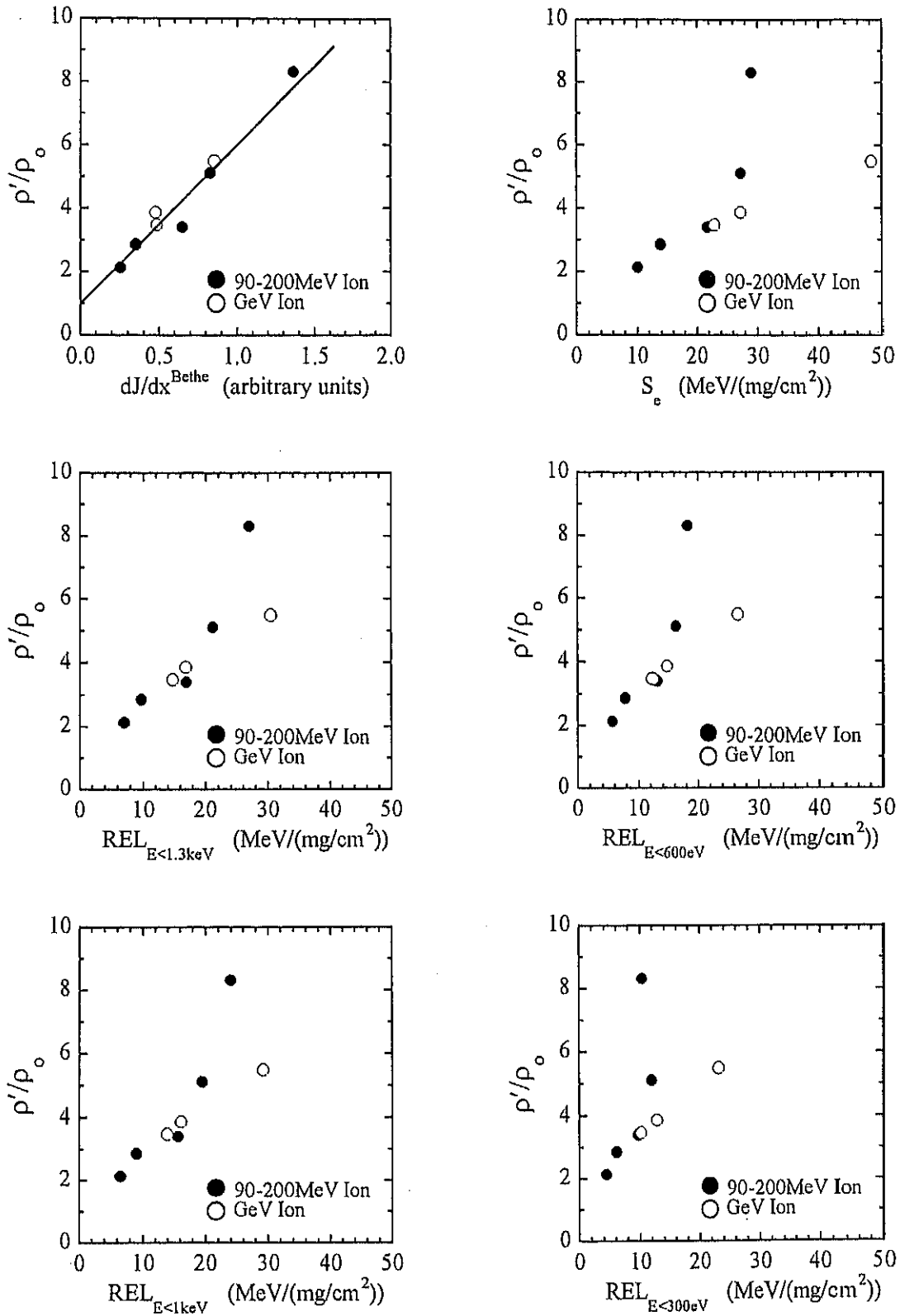


図 3.24 規格化した柱状欠陥内の電気抵抗率 ρ'/ρ_0 を REL ($E_0=1.3\text{keV}$, 1keV , 600eV , 300eV) に対してプロットしたものを、 dJ/dx^{Bethe} 、 S_e に対してプロットしたのもを参考のために示した。

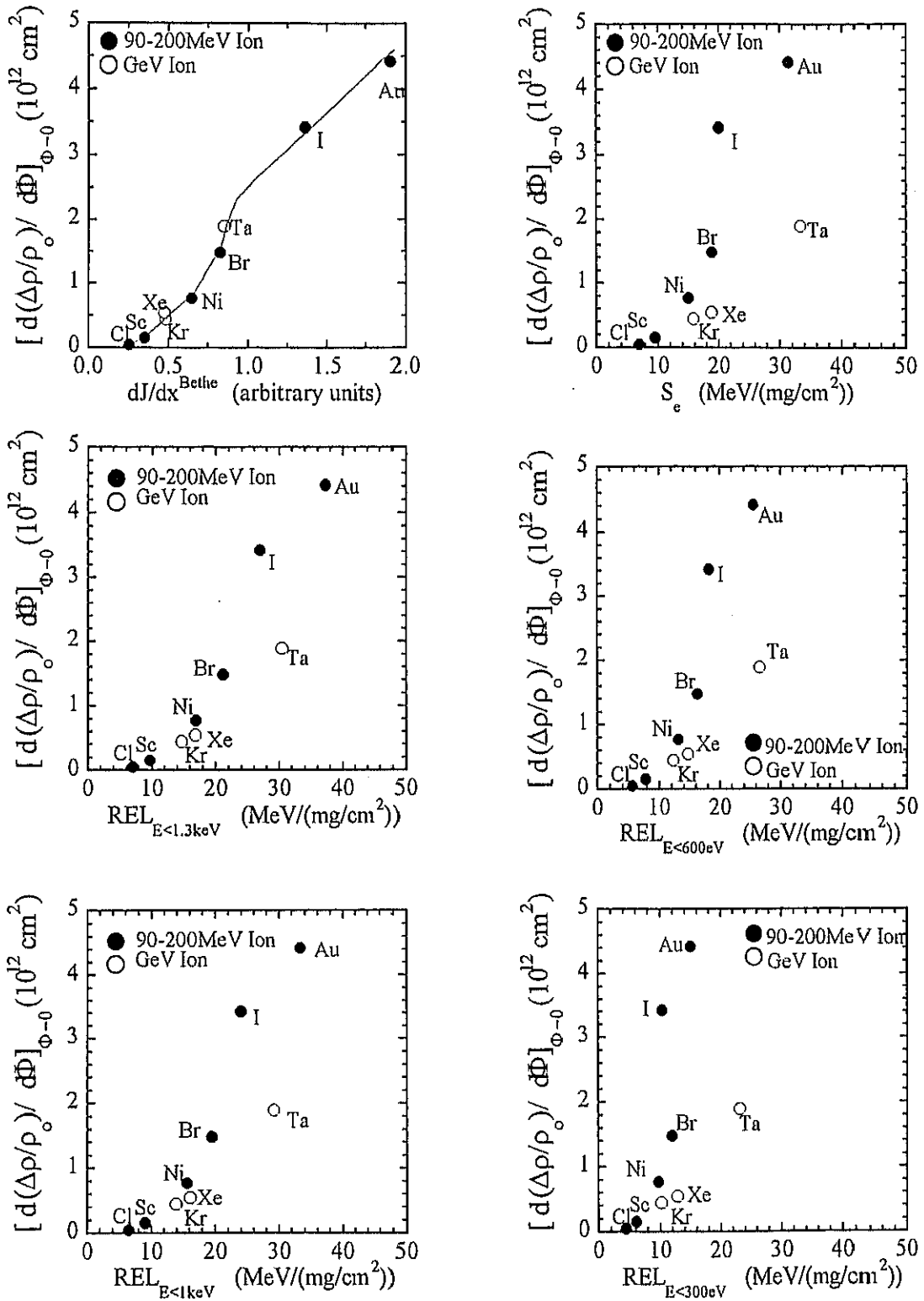


図 3.25 $[d(\Delta\rho/\rho_0)/d\Phi]_{\Phi \rightarrow 0}$ を REL ($E_0=1.3\text{keV}$, 1keV , 600eV , 300eV) に対してプロットしたものの。 dJ/dx^{Bathe} 、 S_e に対してプロットしたものも参考のために示した。

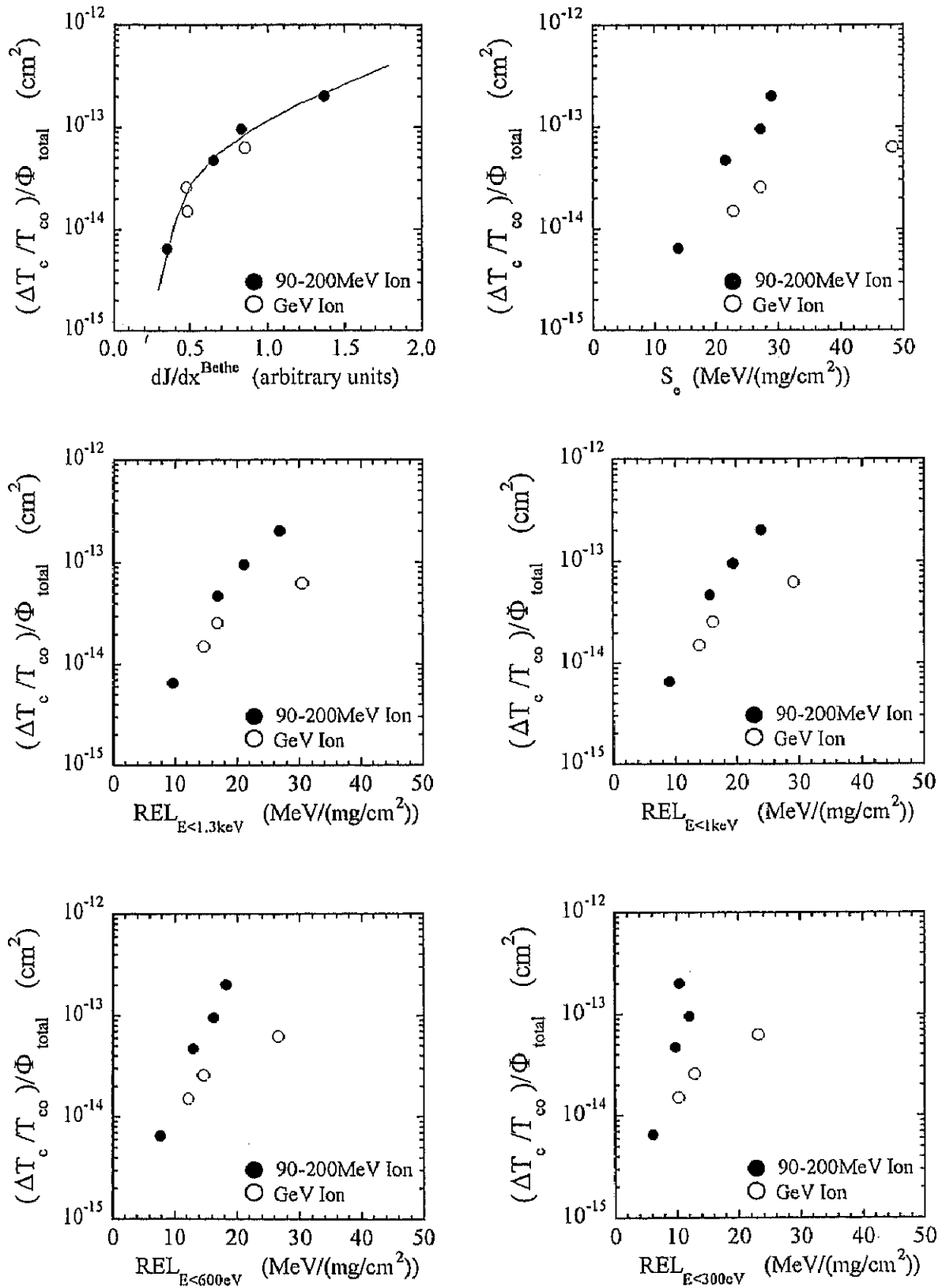


図 3.26 $(\Delta T_c / T_{co}) / \Phi_{total}$ を REL ($E_0=1.3\text{keV}$, 1keV , 600eV , 300eV) に対してプロットしたものである。 dJ/dx^{Bethe} 、 S_0 に対してプロットしたものも参考のために示した。

3.5 考察

3.5.1 初期イオン化による欠陥生成過程についての考察

これまでの解析により、電子励起を介した欠陥生成は、初期イオン化率つまりイオンの軌跡に沿った単位距離あたりにイオン化された原子の数に支配されていることが示された。この場合、ターゲット原子のイオン化による欠陥生成過程としてもっとも現実的な過程はクーロン爆発によってイオン化された原子が運動エネルギーを得るプロセスである。本研究は欠陥生成と初期イオン化率のクリアな相関を観測したという点が重要で、いままで定性的な議論で終始してきた電子励起を介した欠陥生成過程についてより定量的な議論が可能になったといえる。また、欠陥生成の起源を説明するモデルとしてクーロン爆発によるエネルギー伝達過程がもっとも適当であると結論づけることができる。

本研究の目的の一つは、ターゲット電子に与えられたエネルギーが格子系に伝達されるという初期過程、それが複雑な過程を経て結果的に欠陥生成を起こすという初期過程以後の過程についての知見を得ることであった。低エネルギーイオン照射においては直接的に格子系に与えられるエネルギーを表す核的阻止能が欠陥生成を決定していることはすでに実験を通して知っている。それに対して、高エネルギーイオン照射においては電子系に与えられるエネルギーは電子的阻止能として知ることが出来るが、原子がイオン化されることによって格子系が得るエネルギーの計算はあまり例がない。Lesueurら[11]によって計算された例はあるが、イオン化される範囲がイオンの軌跡の周りに δ 関数的に局所化していると仮定している点で現実的でない。そこで、イオン化された範囲の直径を D_{ion} とすることで、原子がイオン化されることによって得るエネルギーの一般的な表式の導出を試みる。イオン化された範囲内においてイオン化された原子の密度を ρ_{ion} とすると、初期イオン化率 dJ/dx は次のように書ける。

$$\frac{dJ}{dx} = \pi \left(\frac{D_{ion}}{2} \right)^2 \rho_{ion} \quad (3.11)$$

ここで、入射イオンの軌跡から r （但し $r < D_{ion}$ ）の距離だけ離れた場所における電場 $E(r)$ はガウスの法則を使って次のように表わすことができる。

$$E(r) = \frac{\rho_{ion} e}{2\epsilon} r \quad (3.12)$$

ここで e は素電荷、 ϵ はターゲット物質の誘電率を表わす。イオンの軌跡から r 離れた

場所の小さい体積 $r d\theta dr$ を考える。この体積中の電荷 dQ は以下のように書ける。

$$dQ = \rho_{\text{ion}} e r d r d\theta \quad (3.13)$$

この部分に働く力 dF は動径方向に働く。

$$dF = E(r) dQ = \frac{(\rho_{\text{ion}} e)^2}{2\epsilon} r^2 d r d\theta \quad (3.14)$$

dF の力が τ_0 の時間働き、その後周りの電子の緩和により正電荷領域が消滅するとすると、小さい体積部分の τ_0 の間の運動量変化 Δp は以下のようなになる。

$$\Delta p = \tau_0 dF = \frac{(\rho_{\text{ion}} e)^2}{2\epsilon} r^2 \tau_0 d r d\theta \quad (3.15)$$

小さい体積部分の質量を m とすると、その部分が τ_0 の間に得るエネルギーは次のようになる。

$$dE = \frac{(\Delta p)^2}{2m} \quad (3.16)$$

ここで、 m は単位体積あたりの質量 (ρ_m) を用いて $m = \rho_m r d r d\theta$ とかけるので、 dE はさらに次のように書き直すことができる。

$$dE = \frac{1}{8\rho_m \epsilon^2} \rho_{\text{ion}}^4 e^4 r^3 \tau_0^2 d r d\theta \quad (3.17)$$

したがって、イオン化された領域の格子系全体が得るエネルギー E は以下のようなになる。

$$E = \frac{e^4 \tau_0^2}{8\rho_m \epsilon^2} \rho_{\text{ion}}^4 \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{D_{\text{ion}}/2} r^3 d r \quad (3.18)$$

積分を行なうと、次のような結果が得られ、 E が $(dJ/dx)^4$ を含んだ形になっていることがわかる。入射イオンが単位距離進む間に格子系が得たエネルギーを考えていたので、結果的に以下のように書ける。

$$\frac{dE}{dx_{ion}} = \frac{e^4 \tau_0^2}{\rho_m \pi^3 \epsilon^2} \frac{1}{D_{ion}^4} \left(\frac{dJ}{dx} \right)^4 \quad (3.19)$$

ここで、 dE/dx_{ion} は、入射イオンが単位距離進む間に初期イオン化によって格子系が得たエネルギーと定義される。ただし、 dE/dx_{ion} は $(dJ/dx)^4$ と共に D_{ion} にも依存する形をしている。

ここで弾性的はじき出しによる欠陥生成過程からのアナロジーで「電子励起を介した欠陥生成は初期イオン化によって格子系に与えられるエネルギー密度(dE/dx_{ion})によって決定される」と仮定する。そうすると「電子励起効果が初期イオン化率と相関がある」という本研究における結論は、「 dE/dx_{ion} は初期イオン化率と相関がある」と言い換えることが出来る。つまり、 dE/dx_{ion} はイオン化される空間のサイズやイオン化される原子の体積密度によらず、イオンの軌跡に沿った線密度である dJ/dx のみに依存することを意味している。このことは D_{ion} は入射イオンによらず一定であることを意味する。しかし、均一に電荷が存在していると仮定した範囲の直径である D_{ion} や τ_0 の現実的な値を見積もるのは困難で、今の時点では dE/dx_{ion} を見積もるに至っていない。ただし、 dE/dx_{ion} の表式の中に $(dJ/dx)^4$ の項が現われることに関しては、 c 軸長の変化率である $((\Delta c/c_0) / \Phi)_{\text{electronic}}$ が $(dJ/dx)^4$ に比例する実験結果に関連して注目される。

ここで入射イオンの軌跡の周りの格子系に局所的に与えられるエネルギー $dE/dx_{lattice}$ を考えると、

$$\frac{dE}{dx_{lattice}} = \frac{dE}{dx_{ion}} + S_n \quad (3.20)$$

と表わされる。それに対して低エネルギーイオン照射についても同様の表式を用いるべきであろうが、低エネルギーイオンについてはイオン速度がボーア速度 $v_B = 2.2 \times 10^8$ cm/s に非常に近く、 dJ/dx を見積もる際に Thomson や Bethe の表式を使うことができない可能性があるので式 (3.19) を適用して dE/dx_{ion} を見積もる際には注意が必要である。ただし、低エネルギーイオン照射に関しては実験結果から弾性的弾き出しが支配的な欠陥生成過程であることがわかっているので dE/dx_{ion} は無視できるとして、近似的に

$$\frac{dE}{dx_{lattice}} = S_n \quad (3.21)$$

と表わすことができる。ちなみに低エネルギーイオン照射の場合は、以上の議論に基づき、かつ dE/dx_{ion} を見積もることができれば、低エネルギーイオン照射と高エネルギー

イオン照射の照射効果は dE/dx_{lattice} という一つのパラメータで解析し、比較することが可能になる。したがって、 dE/dx_{ion} の現実的な値を見積もることが出来れば、電子励起を介した欠陥生成過程の研究は飛躍的に進むことが期待される。

3.5.2 その他の欠陥生成過程の可能性についての考察

Restricted Energy Loss (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である。伝達エネルギーの基準値 E_0 を変化させても REL を起源とする欠陥生成過程を説明できないことが REL の解析から分かった。

2次電子によるイオン化を含めたすべてのイオン化を起源とする欠陥生成過程の可能性を考えて見る。2次電子、3次電子、4次電子、とすべてのイオン化の個数を計算するには、電子的阻止能をイオン化ポテンシャルである 10eV で割ると求めることができる。したがって、この総イオン化率は電子的阻止能に比例する。電子励起効果は電子的阻止能ではスケールすることが出来ないことが本研究の結果から分かっているので、総イオン化率を起源とする欠陥生成過程の可能性は排除される。

2次電子が弾性的はじき出しにより欠陥生成を起こす可能性はどうであろうか。発生する2次電子の最大エネルギーは、入射イオンの速度 v を使って $2m_e v^2$ で表わされるので、本実験で行なったイオン照射により発生する2次電子のエネルギーは 1.6keV (90MeV I イオン照射) から 57keV (3.54GeV Xe イオン照射) にわたることが分かる。1.6–57keV 程度では酸素でさえはじき出すことはできないので、この欠陥生成過程は排除される。

イオン速度効果を説明するためのモデルとしてエネルギー伝達の (イオンの軌跡に沿った) 線密度ではなくその空間密度が可能性として考えられる。その解釈を用いた例として、イオン照射した物質において電子系の温度、格子系の温度の時間変化を計算することによりイオン速度効果を説明した研究結果[2,58]がある。しかし、その解釈は短い時間に局所的な温度が急激に変化している非平衡状態において有効温度というものを定義している時点で無理があり、またそのような非平衡状態を記述する際に比熱や熱伝導度といった熱的パラメータの圧力依存性を考慮しないまま平衡状態において得られている値をそのまま使用している点で現実的でない。さらに、欠陥が生成されるかされないかを区別する格子系の基準温度を定義するのは同じ理由で困難である。したがって、本論文においては本実験結果を解釈するモデルとしてこのモデルは採用しなかった。

3.5.3 柱状欠陥の構造についての考察

本実験で見積もった柱状欠陥のサイズと電子顕微鏡で観察されたアモルファス領域のサイズとの対応づけをすることは、柱状欠陥構造を理解する上で欠かせない作業である。

電子顕微鏡で柱状欠陥の直径を見積もる際に、アモルファス領域のサイズには分布があることに注意しなければならない。Zhu ら[15]の実験によると、同じイオンを照射した試料を観察したにもかかわらず、観測される最も大きい直径は最も小さい直径の7倍であることがあり得る。したがって、このようなサイズ分布を考慮に入れて直径の平均を見積もる必要があり、知る限りそのようにして見積もっているのは Zhu らの研究のみである。そこで本研究では Zhu らの研究結果[15]をもっとも信頼できる電子顕微鏡のデータとして引用することにする。彼らは $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ に 182MeV Si, 236MeV Cu, 276MeV Ag, 300MeV Au を室温で照射し、室温で観察した。本実験では 100K で照射し、100K で測定した結果得られた直径と電子顕微鏡により得られた直径との比較を図 3.27 に示した。同じ初期イオン化率で比較すると本実験で得られた直径の方が大きいのは、アモルファス領域以外に欠陥領域が存在していることを示している。つまり、アモルファス化していない欠陥領域がアモルファス領域の周りに存在していることを示唆するものである。室温までのアニール実験の結果からこのアモルファス化していない欠陥領域の特徴を知ることができる。100K での照射の後昇温していくと照射によって増加した電気抵抗率は徐々に回復していくことが図 3.6 より分かっている。このように電気抵抗が昇温とともに徐々に回復していく振る舞いは室温まで続き、さらに昇温していくとさらに電気抵抗の回復が観測されることが予想される。この振る舞いから分かるように、アモルファス化していない欠陥領域は異なる熱的安定性をもった様々な欠陥で構成されている。室温以下の熱擾乱によってアモルファス領域が消滅していくことは考えにくいので、100K での照射によって生成された柱状欠陥がアモルファス領域だけでなくアモルファス化していない欠陥領域を含んでいるという先の解釈は正しいであろう。

ここで室温というアニール温度は物理的には重要な意味を持つものではない。ただし、ここでは熱的安定性を判断するための基準温度として用いることができる。つまり、室温までのアニール効果を表わす電気抵抗率の回復 ($\Delta \rho_{\text{anneal}} / \Delta \rho_{\text{total}}$) によって、室温に相当する熱擾乱下において生き残ることの出来ないほどの不安定欠陥の割合を評価することができる。電気抵抗率の回復 ($\Delta \rho_{\text{anneal}} / \Delta \rho_{\text{total}}$) つまり不安定欠陥の割合は初期イオン化率に依存することが図 3.22 において明らかになっている。初期イオン化率が減少するに従って不安定領域の割合は増加し、100%付近にまで接近している。このことから、低い初期イオン化率（低い反発エネルギー）でも不安定領域ならば比較的容易に生成することができるということが分かる。このことは、図 3.19 で見たように、低い初期イオン化率においては低い柱状欠陥内電気抵抗率を有する柱状欠陥が生成されるという実験結果と一致する。このことはまた、図 3.27 に見たように、アモルファス領域が電子顕微鏡によって観測されないほどの低い初期イオン化率においても 100K 照射によって柱状欠陥の有限な直径が観測されたことを説明するものでもある。

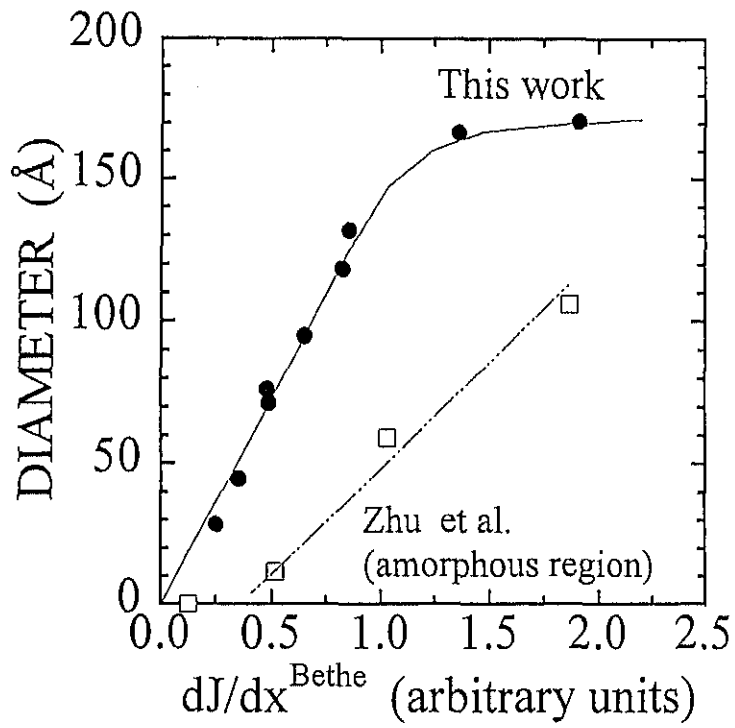


図 3.27 本実験から見積もった柱状欠陥の直径と電子顕微鏡から見積もったアモルファス領域の直径との比較

EBCO を室温で照射し、室温で電気抵抗の照射量依存性を測定するならば、100K での照射で得られた直径より小さい直径が得られるであろう。なぜならば欠陥の一部は熱擾乱により照射中に消滅してしまうからである。残念ながら室温での照射は 90MeV I イオン照射を行なっているのみである。281K での 90MeV I イオン照射で得られた 281K の電気抵抗率の照射量依存性は図 3.28 に示した。式(3.9)を用いたフィッティングをここで採用すると図 3.29 のようになり $\ln(\rho/\rho_0)$ が照射量に対して linear な関係であることが分かる。この式にしたがって直径を求めると $D=121\text{\AA}$ が得られた。この直径は予想通り 100K 照射で得られた直径 $D=167\text{\AA}$ よりも小さかった。また、同じ初期イオン化率で比較したときのアモルファス領域の直径より大きく、室温以上に昇温してもさらに電気抵抗率が回復するであろうという予想を支持する。つまり、室温に相当する熱エネルギーは「アモルファス化していない欠陥領域」をすべて消滅させるほどは大きくなく、室温では依然としてアモルファス化していない欠陥領域が残っていることを示している。

以上の欠陥構造およびその初期イオン化率に対する依存性についての議論から、100K での照射で生成される柱状欠陥は「アモルファス領域」とその周りの「アモルファス化していない欠陥領域」から成ることが明らかになった。後者の領域はアモルファス化していないけれども、matrix 領域の電気抵抗率よりも高い電気抵抗率を持っている。「アモルファス化していない欠陥領域」中には様々な安定性をもつ欠陥が分布している。安定性を判断する基準として室温に相当する熱エネルギーを採用することで、室温程度の温度でも消滅してしまう「不安定欠陥領域」の「アモルファス化していない欠陥領域」に対する割合は初期イオン化率に依存し、初期イオン化率が増加するに従ってその割合が減少する特徴があることがわかった。

高分解能電子顕微鏡の観測により、アモルファス領域の周りの格子構造は保たれていることが分かっている[16]。それに対して、本研究結果より 100K での照射ではアモルファス領域の周りにも欠陥領域が存在し、室温においてもなおそれが存在していることが判明している。このようなアモルファス化していないけれども matrix 領域より高い電気抵抗率をもっている欠陥領域を説明するためには、EBCO 酸化物超伝導体における酸素欠損が格子構造を保ったまま電気抵抗を増加させる[29,54]ということ を考慮すべきであろう。EuBa₂Cu₃O_y における酸素量は $y=7$ から $y=6$ まで変化させることが出来、酸素量変化により電気的特性は超伝導体から半導体に変化する[29]。その酸素量変化は CuO chain サイトの酸素が担っており、その酸素は他の構成原子と比べて比較的低温 ($\sim 300^\circ\text{C}$) において動き出すことが知られている[29]。もし、例えばクーロン爆発によってターゲット原子が運動エネルギーを得たならば、酸素は最も容易にもとのサイトから動くことが予想されるので、アモルファス化していない欠陥領域では酸素欠損が起きていると考えるのが可能性として最も高い。さらに、イオン照射によって酸素欠損が主に起きていると考えると、本研究で観測された様々な高エネルギーイオン照

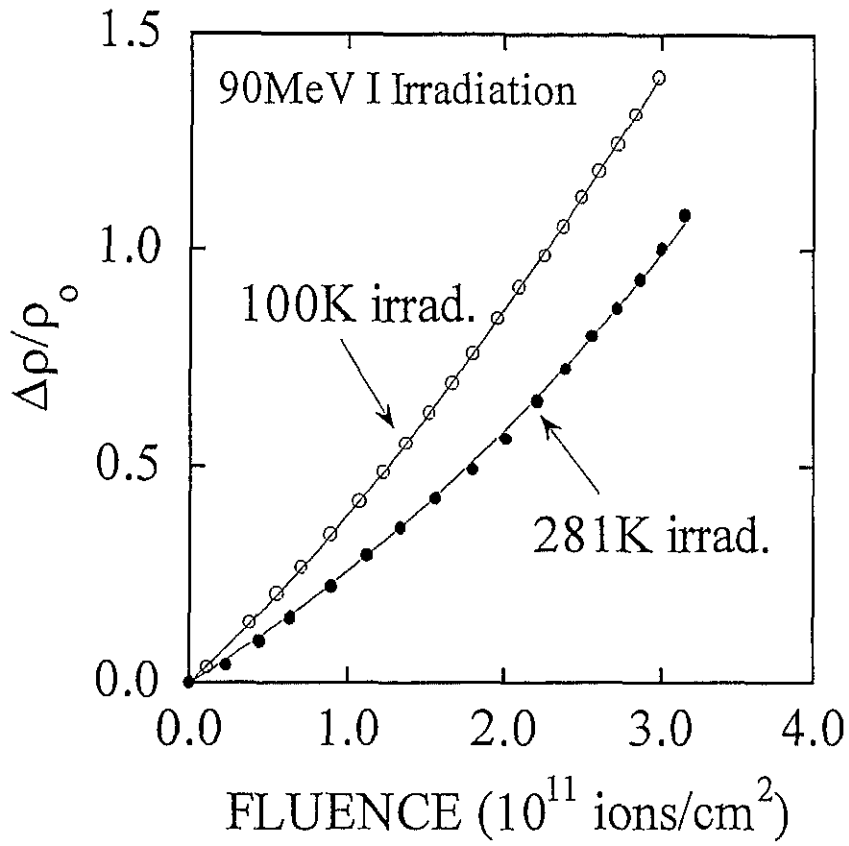


図 3.28 281K において 90MeV I を照射したときの $\Delta\rho/\rho_0$ の照射量依存性。100K において 90MeV I を照射したときのデータも参考のため示した。

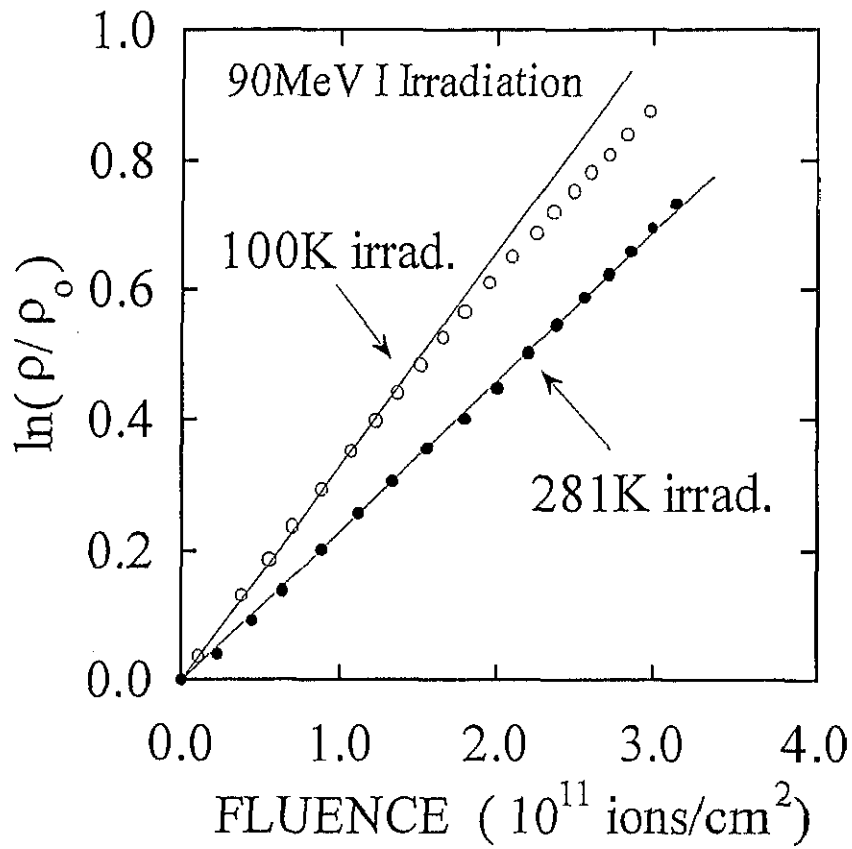


図 3.29 281K において 90MeV I を照射したときの $\ln(\rho/\rho_0)$ の照射量依存性。100K において 90MeV I を照射したときのデータも参考のため示した。

射効果を説明することができる。YBCO 試料を熱処理により酸素欠損させると電気抵抗の増加 [29]、 T_c の減少 [29]、常伝導抵抗の温度に対する傾きの増加 [55]、 c 軸長の増加 [29] が観測されるが、これらは本実験で観測された現象 (図 3.5、図 3.6、図 2.14 を参照のこと。) と定性的に一致する。また、以前に報告した高エネルギーイオン照射によるキャリア密度の減少 [56] もまた酸素欠損で説明することができる [29]。

100K での照射の結果生成される柱状欠陥はアモルファス領域とその周りのアモルファス化していない欠陥領域の両方を実際には含んでいるので、電気抵抗率の照射量依存性から見積もった直径および柱状欠陥内電気抵抗率は、柱状欠陥を特徴付ける「平均」の値をそれぞれ与えることになる。その意味で、イオンの軌跡に垂直な方向の損傷分布がどのように平均としての直径や柱状欠陥内電気抵抗率の値に反映されるか考慮に入れていない。アモルファス領域の全体の柱状欠陥に占める割合が大きくなるにつれてアモルファス領域の直径や柱状欠陥内電気抵抗率に対する寄与が linear に増加するとは限らない。アモルファス領域の寄与の nonlinear な増加が、高い初期イオン化率と低い初期イオン化率での直径や柱状欠陥内電気抵抗率の振る舞いの違いと関連がある可能性がある (図 3.18、図 3.19)。この点を明らかにするにはイオンの軌跡に垂直な方向の損傷分布と直径や柱状欠陥内電気抵抗率との関係を更に調べる必要がある。

3.6 まとめ

酸化物超伝導体 EBCO に 1MeV から数 GeV までの広いエネルギー範囲にわたるイオンを照射し、常伝導抵抗の照射量依存性を「その場」測定した。~1MeV 程度の低エネルギーイオン照射の結果、この範囲のエネルギーのイオン照射については弾性的はじき出しによる欠陥生成過程が支配的であり、この結果から S_n で表されるエネルギー伝達に比例して生成される欠陥の効果とわずかな PKA エネルギー依存性の存在を明らかにした。高エネルギーイオン照射による欠陥生成と弾性的はじき出しから期待される欠陥生成を比較することにより、前者のほとんどが電子励起を介した欠陥生成に起因するものであることが分かった。 S_n が同じでイオン速度の異なるイオンの照射を比較すると、イオン速度効果が観測された。つまり速度が遅いイオンを照射すると、試料の電気抵抗率の増加率が大きく、 T_c の減少率が大きく、また 100K で照射した後に室温までのアニールすることによる電気抵抗の回復が小さいことが分かった。柱状欠陥の直径と柱状欠陥内電気抵抗率を電気抵抗の照射量依存性から見積り、それらが電子的阻止能では記述できず、初期イオン化率と明らかに相関があることが分かった。照射量に対する試料の電気抵抗率の増加率、 T_c の減少率、室温までのアニールによる電気抵抗の回復もまたそれぞれが初期イオン化率との相関があることが分かった。

100K において生成される柱状欠陥の直径が電顕で観測されたアモルファス領域より

大きいことからアモルファス化していない欠陥領域の存在が示唆された。それに関連して、100K 照射後に室温までアニールすると電気抵抗の回復が観測され、その回復が初期イオン化率に対して減少することもアモルファス化していない欠陥領域の存在を支持している。以上の結果より、電子励起による欠陥生成はイオン化されたターゲット原子によるクーロン反発によって引き起こされたことが分かった。また、初期イオン化率に依存するアモルファス化していない欠陥領域の存在が明らかになった。また、観測された様々な電子励起効果が酸素欠損によるものだとするとすべて定性的に説明できることがわかった。