

令和 2 年 4 月 29 日現在

機関番号：34504

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H04980

研究課題名(和文)イオン散乱照射を利用した超高効率エネルギー機能材料の創生

研究課題名(英文)Creation of highly efficient energy-functional materials using ion-scattering irradiation

研究代表者

尾崎 壽紀(Ozaki, Toshinori)

関西学院大学・理工学部・准教授

研究者番号：20756663

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,500,000円

研究成果の概要(和文)：鉄系超伝導(FeSe<sub>0.5</sub>Te<sub>0.5</sub>(FST))薄膜、及び銅酸化物高温超伝導(YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>(YBCO))薄膜へ比較的低エネルギーでイオン照射を行い、照射前後の超伝導特性、及び形成される結晶欠陥との関係を調べた。FST薄膜にAuイオンを6 MeVで照射することで、臨界電流密度J<sub>c</sub>は自己磁場下(0 T)で低下せず、10 K、9 T(B//c)でJ<sub>c</sub>が70%上昇した。また、YBCO薄膜への10 MeV Auイオン照射により、4 T以上で、J<sub>c</sub>(30 K)が約40%向上することが確認された。これらの結果から、低エネルギーイオン照射は磁場中J<sub>c</sub>を向上させるのに有効な手法であると考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

低エネルギーイオン照射は、照射するイオン種やエネルギーを変化させることで形成する結晶欠陥・格子歪みといったナノ構造を容易に制御することが可能であり、また、鉄系超伝導体や銅酸化物高温超伝導体だけでなく様々なエネルギー機能材料にも適用可能な実用的な方法であることから、超高効率エネルギー材料の高性能化や新規機能材料創生のための新機軸となりうる。

研究成果の概要(英文)：We investigated the effect of low-energy ion irradiation on superconducting properties and microstructures in iron-chalcogenide FeSe<sub>0.5</sub>Te<sub>0.5</sub> (FST) thin films and high-temperature superconducting YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> (YBCO) thin films. A clear enhancement in the J<sub>c</sub> was observed upon 6 MeV Au-ion irradiation with 1×10<sup>12</sup> Au cm<sup>-2</sup> dose for all field orientations at 4.2 K in FST films. Moreover, a nearly 70% increase in J<sub>c</sub> has been achieved at a magnetic field of 9 T applied parallel to the crystallographic c axis at 10 K with little reduction of T<sub>c</sub>. In the case of YBCO films, we found that the 10 MeV Au-ion irradiation yielded up to about 40% J<sub>c</sub> increase in the magnetic field over 4 T. These results indicate that low-energy ion irradiation could be effective technique to enhance J<sub>c</sub> under magnetic fields.

研究分野：超伝導材料

キーワード：薄膜 イオン照射 ナノ構造 エネルギー機能材料

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

高効率エネルギー機能材料である超伝導材料を用いた応用機器(送電ケーブルや磁気エネルギー貯蔵装置など)によって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ため、超伝導材料技術は、低炭素社会実現のための中核技術になり得る。これら超伝導応用機器の多くは、磁場中で超伝導を利用するため、高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。磁場中で多くの電流を流すためには、超伝導体内に侵入した量子化磁束線を“ピン止め”し、磁束の運動を抑える必要がある。磁束ピン止めに関しては、超伝導体内にナノサイズの非超伝導相や結晶欠陥を導入することで磁束線の人工ピンニング点にする研究が行われているが、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、 $T_c$  の低下を抑えつつ臨界電流密度  $J_c$  を向上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。

これまで申請者らは、鉄系超伝導薄膜に軽い水素イオン( $H^+$ )を極めて低いエネルギー(190 keV)で照射し、超伝導薄膜内部に細い短冊状の欠陥とその周りに格子歪みを生じさせることで超伝導特性を大幅に向上することを見出した。この低エネルギーイオン散乱照射は様々な超伝導材料に適用可能な実用的な方法であり、照射エネルギーや照射量を変化させ、形成される結晶欠陥及び格子歪みを制御することで、更なる  $T_c$  と  $J_c$  などの超伝導特性の向上が期待できる。

### 2. 研究の目的

本研究では、超伝導材料の高機能化に向けて、イオン照射前後の結晶格子や超伝導特性の変化を明らかにすることにより低エネルギーイオン散乱照射技術を確立し、結晶欠陥などのナノ構造を制御することで超伝導特性を飛躍的に向上させる、超高効率エネルギー機能材料を創生することを目的としている。

### 3. 研究の方法

本研究では、照射対象材料として、鉄系超伝導物質である  $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$ (FST)薄膜と銅酸化物高温超伝導物質である  $YBa_2Cu_3O_7$ (YBCO)薄膜を用いた。FST 薄膜は PLD (pulsed laser deposition)法を用いて  $SrTiO_3$  単結晶基板の上に  $CeO_2$  バッファ層を堆積させた後、FST 超伝導層(~130 nm)を成長させた。また、YBCO 薄膜は、 $MgO$  単結晶基板の上に共蒸着法を用いて作製した Ceraco Ceramic Coating GmbH 社製の薄膜(膜厚 500 nm)を用いた。作製した FST 薄膜は、予め超伝導特性を測定し、 $Au^{3+}$ イオン(6 MeV、 $1 \times 10^{12} \text{ Au cm}^{-2}$ )を照射した後、再び同じ薄膜の超伝導特性を測定した。また、YBCO 薄膜には、照射エネルギー10 MeV、照射量  $5.1 \times 10^{10}$ – $3.9 \times 10^{12} \text{ A cm}^{-2}$ にて  $Au^{4+}$ イオン照射した。これらの薄膜に対して、XRD による結晶性の評価、SQUID 磁束計、及び通電測定による超伝導特性の評価を行った。薄膜の微細構造は透過電子顕微鏡(TEM)により観察した。

### 4. 研究成果

#### (1) $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$ (FST)薄膜への 6 MeV $Au^{3+}$ イオン照射効果

FST 薄膜に 6 MeV  $Au$  イオン照射(照射量:  $1 \times 10^{12} \text{ Au cm}^{-2}$ )を行うことで、 $T_c$  は約 0.5 K 低下することが確認された。次に、4.2 K、及び 10 K における 6 MeV  $Au$  イオン照射(照射量:  $1 \times 10^{12} \text{ Au cm}^{-2}$ )前後の FST 薄膜の  $J_c$  (左 y 軸)と  $J_c$  の増加率(右 y 軸)の磁場依存性を Fig. 1 に示す。自己磁場  $J_c$  は照射前後でほとんど変化していないが、磁場の増加に伴い、 $J_c$  の増加率は大きくなり、照射後の  $J_c$  は照射前と比較して 4.2 K においては、9 T で約 20 %増加し、10 K においては、9 T で約 70 %増加した。Fig. 2 に  $Au$  イオン照射前後の FST 薄膜における  $J_c$ (4.2 K)の磁場角度依存性を示す。 $H//ab$  方向に固有ピンニングに起因するピークが見られるが、FST 薄膜の  $J_c$  の異方性は照射

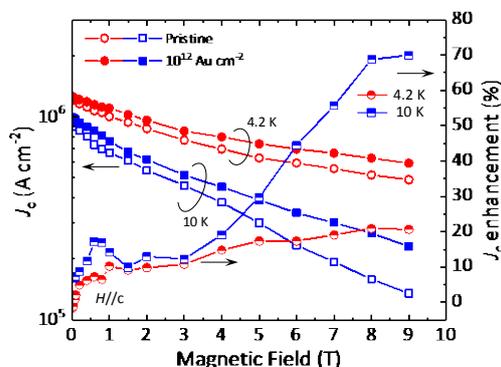


Fig. 1.  $J_c$ - $B$  curves for the FST film before and after 6 MeV  $Au$ -ion irradiation at a dose  $1 \times 10^{12} \text{ Au cm}^{-2}$ . Magnetic field dependence of  $J_c$  enhancement is shown on the right y-axis.

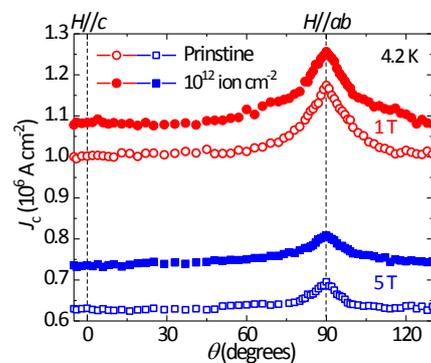


Fig. 2.  $J_c$ - $B$ - $\theta$  curves at 4.2 K for the FST film before and after  $Au$ -ion irradiation at 1 and 5 T.

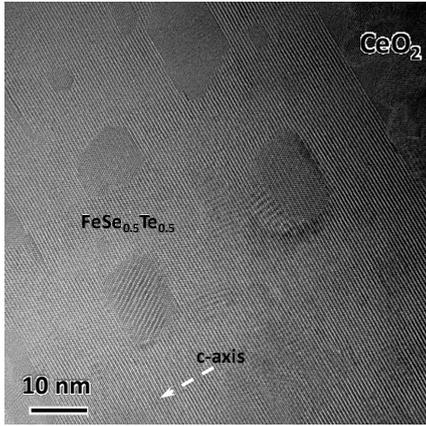


Fig. 3. High resolution TEM image of Au-ion irradiated FST film.

前後共に非常に小さいことがわかった。6 MeV Au イオン照射された FST 薄膜の高分解能断面 TEM 像を Fig. 3 に示す。TEM 観察結果から、直径 10-15 nm のクラスター上の照射欠陥が薄膜全体に形成されていることがわかった。これらの照射欠陥が、有効な磁束ピン止め点として働いているために、Au イオン照射後の FST 薄膜は、磁場中での  $J_c$  の異方性が小さく、かつ磁場中での  $J_c$  が向上していると考えられる。これらの結果から、FST 薄膜への低エネルギーの重イオン照射は異方性の小さなピン止め点導入に有効であると考えられる。

## (2) YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>(YBCO)薄膜への 10 MeV Au<sup>4+</sup>イオン照射効果

10 MeV で Au イオンを照射した YBCO 薄膜の  $c$  軸長の照射量依存性から、照射量増加に伴い  $c$  軸長が伸長していることがわかった。これは、イオン照射により酸素欠損が生じたためと考えられる。YBCO 薄膜に 10 MeV の Au イオンを照射したときの照射量に対する  $T_c^{\text{mag}}$  の変化を Fig. 4 に示す。 $T_c^{\text{mag}}$  は磁化測定から求めた。照射量増加に伴い、 $T_c^{\text{mag}}$  が単調減少していることがわかる。これは、Au イオン照射により結晶欠陥が形成されたためと考えられる。Fig. 5 に 10 MeV Au イオン照射したことによる YBCO 薄膜の 30 K における  $J_c$  の増加率を示す。10 MeV Au イオン照射により、照射量  $5.2 - 6.8 \times 10^{11} \text{ Au cm}^{-2}$  において、4 T 以上の磁場で、 $J_c$  が約 40% 向上することが確認された。これらの結果から、YBCO 薄膜への低エネルギー Au イオン照射は磁場中  $J_c$  を向上させるのに有効な手法であると考えられる。

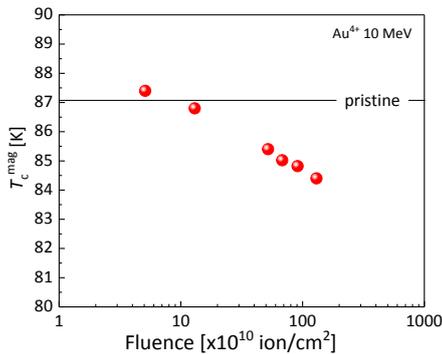


Fig. 4.  $T_c^{\text{mag}}$  as a function of fluence for YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> films irradiated with 10 MeV Au-ions.

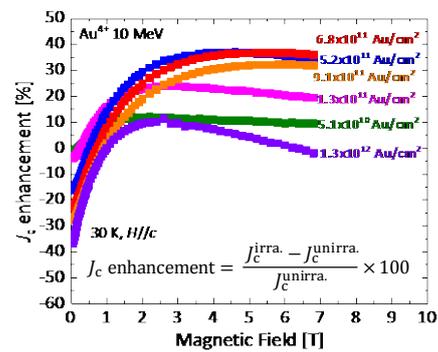


Fig. 5.  $J_c$  enhancement of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> films at 30 K after 10 MeV Au-ion irradiation.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 0件）

|  |                       |
|--|-----------------------|
| 1. 著者名<br>Toshinori Ozaki , Jan Jaroszynski , and Qiang Li   | 4. 巻<br>29            |
| 2. 論文標題<br>Two-Fold Reduction of Jc Anisotropy in FeSe0.5Te0.5 Films Using Low-Energy Proton Irradiation | 5. 発行年<br>2019年       |
| 3. 雑誌名<br>IEEE TRANSACTIONS ON APPLIED SUPERCONDUCTIVITY   | 6. 最初と最後の頁<br>7300403 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>10.1109/TASC.2019.2900615   | 査読の有無<br>有            |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難   | 国際共著<br>該当する          |

|  |                         |
|--|-------------------------|
| 1. 著者名<br>尾崎 壽紀、Qiang Li                       | 4. 巻<br>52              |
| 2. 論文標題<br>鉄カルコゲナイドFeSe0.5Te0.5超伝導薄膜へのイオン照射効果  | 5. 発行年<br>2017年         |
| 3. 雑誌名<br>低温工学                                 | 6. 最初と最後の頁<br>456 ~ 464 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>10.2221/jcsj.52.456 | 査読の有無<br>有              |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難         | 国際共著<br>該当する            |

|  |                               |
|--|-------------------------------|
| 1. 著者名<br>Ozaki Toshinori、Wu Lijun、Zhang Cheng、Si Weidong、Jie Qing、Li Qiang  | 4. 巻<br>31                    |
| 2. 論文標題<br>Enhanced critical current in superconducting FeSe0.5Te0.5 films at all magnetic field orientations by scalable gold ion irradiation | 5. 発行年<br>2018年               |
| 3. 雑誌名<br>Superconductor Science and Technology  | 6. 最初と最後の頁<br>024002 ~ 024002 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>10.1088/1361-6668/aaa3c4  | 査読の有無<br>有                    |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難   | 国際共著<br>該当する                  |

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 3件/うち国際学会 7件）

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>T. Ozaki, L. Wu, W. Si, C. Zhang, and Q. Li,              |
| 2. 発表標題<br>Jc enhancement in FeSe0.5Te0.5 films by isotropic defects |
| 3. 学会等名<br>Applied Superconductivity Conference (国際学会)               |
| 4. 発表年<br>2018年  |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Toshinori Ozaki, and Qiang Li   |
| 2. 発表標題<br>A route for simultaneous increase of Tc and Jc in FeSe0.5Te0.5 superconducting films by low-energy proton irradiation |
| 3. 学会等名<br>Cryogenic Engineering Conference - International Cryogenic Materials Conference (国際学会)                                |
| 4. 発表年<br>2017年  |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Toshinori Ozaki, and Qiang Li  |
| 2. 発表標題<br>Prominent performance of iron-chalcogenide superconducting films produced by low-energy proton irradiation |
| 3. 学会等名<br>Taiwan Association for Coating and Thin Film Technology International Thin Films Conference (招待講演) (国際学会)  |
| 4. 発表年<br>2017年   |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>尾崎壽紀, Qiang Li                      |
| 2. 発表標題<br>プロトン照射したFeSe0.5Te0.5薄膜の超電導特性と微細構造観察 |
| 3. 学会等名<br>金属・セラミックス/超電導機器合同研究会                |
| 4. 発表年<br>2018年                                |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>尾崎壽紀, Qiang Li                       |
| 2. 発表標題<br>Auイオン照射したFeSe0.5Te0.5薄膜の超伝導特性と微細構造観察 |
| 3. 学会等名<br>第65回応用物理学会春季学術講演会                    |
| 4. 発表年<br>2018年                                 |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>溝畑尚幸, 藤原明比古, 長尾雅則, 綿打敏司, 田中功, 尾崎壽紀 |
| 2. 発表標題<br>電気化学手法による $K_xFe_2-ySe_2$ 超伝導体の合成  |
| 3. 学会等名<br>第78回応用物理学会秋季学術講演会                  |
| 4. 発表年<br>2017年                               |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>溝畑 尚幸, 藤原 明比古, 長尾 雅則, 綿打 敏司, 田中 功, 船木 修平, 西郡 至誠, 山田 容士, 尾崎 壽紀 |
| 2. 発表標題<br>FeSeへの電気化学的カリウムインターカレーション効果                                   |
| 3. 学会等名<br>低温工学・超電導学会関西支部第15回低温工学・超伝導若手合同講演会                             |
| 4. 発表年<br>2017年  |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Toshinori Ozaki, Satoshi Semboshi, Tetsuro Sueyoshi, Hiroyuki Okazaki, Hiroshi Koshikawa, Shunya Yamamoto, Tetsuya Yamaki, and Hitoshi Sakane |
| 2. 発表標題<br>Vortex pinning landscape by ion irradiation for REBCO thin films  |
| 3. 学会等名<br>Cryogenic Engineering Conference - International Cryogenic Materials Conference (招待講演) (国際学会)   |
| 4. 発表年<br>2019年  |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Toshinori Ozaki, Takuya Kashihara, Tomoyuki Kubo, Satoshi Semboshi, Teruo Sueyoshi, Hiroyuki Okazaki, Hiroshi Koshikawa, Shunya Yamamoto, Tetsuya Yamaki, and Hitoshi Sakane |
| 2. 発表標題<br>Superconducting Properties and Structural Defects in $YBa_2Cu_3O_y$ Films Irradiated with 10 MeV Au-ions   |
| 3. 学会等名<br>29th Annual Meeting of MRS-J (国際学会)  |
| 4. 発表年<br>2019年   |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Toshinori Ozaki, Satoshi Semboshi, Teruo Sueyoshi, Hiroyuki Okazaki, Hiroshi Koshikawa, Shunya Yamamoto, Tetsuya Yamaki, and Hitoshi Sakane |
| 2. 発表標題<br>Vortex dynamics of REBCO films irradiated with low-energy ion irradiations  |
| 3. 学会等名<br>Materials Research Meeting (招待講演) (国際学会)  |
| 4. 発表年<br>2019年  |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Toshinori Ozaki, Takuya Kashihara, Tomoyuki Kubo, Satoshi Semboshi, Teruo Sueyoshi, Hiroyuki Okazaki, Hiroshi Koshikawa, Shunya Yamamoto, Tetsuya Yamaki, and Hitoshi Sakane                                  |
| 2. 発表標題<br>Effect of low-energy Au-ion irradiation on superconducting properties in YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> Films  |
| 3. 学会等名<br>10th Asian Conference on Applied Superconductivity and Cryogenics/2nd International Cryogenic Materials Conference in Asia, and the Cryogenics and Superconductivity Society of Japan Joint Conference (国際学会) |
| 4. 発表年<br>2020年  |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>尾崎壽紀, 柏原卓弥, 久保友幸, 千星聡, 末吉哲郎, 岡崎宏之, 越川博, 山本春也, 八巻徹也, 坂根仁               |
| 2. 発表標題<br>Auイオン照射したYBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> 薄膜の磁束ピンニング特性 |
| 3. 学会等名<br>第80回応用物理学会秋季学術講演会   |
| 4. 発表年<br>2019年  |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>尾崎壽紀, 柏原卓弥, 久保友幸, 千星聡, 末吉哲郎, 岡崎宏之, 越川博, 山本春也, 八巻徹也, 坂根仁                     |
| 2. 発表標題<br>10 MeV Auイオン照射したYBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> 薄膜の酸素アニール効果 |
| 3. 学会等名<br>第67回応用物理学会春季学術講演会   |
| 4. 発表年<br>2020年  |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

|  | 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号) | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号) | 備考 |
|--|---------------------------|-----------------------|----|
|--|---------------------------|-----------------------|----|