

金材技研

科学技術庁

金属材料技術研究所

1992 No. 8

ニュース

ラボラトリEXAFS/Bi系超電導体の照射効果/
Bi系超電導薄膜のイオン注入

高性能のラボラトリEXAFS装置を開発

—— 最高強度のX線線焦点の形成に成功 ——

当研究所は、物質中の原子配置を精密に解析するのに有用なEXAFS(エクザフス、広域X線吸収微細構造)の測定を実験室でも行える装置を開発した(写真)。EXAFSは、X線が物質に吸収される際の電子の放出と散乱に起因するX線吸収スペクトルの振動で、ある原子からどの位の距離に何個の原子があるか、という構造情報を含んでいる。非晶質や超微粒子のように、通常の回折的手法が適用しにくい系にも容易に適用できるほか、第1近接原子に関する精密な情報が得られる、特定の原子種についての解析ができる、等の特徴がある。

従来、ほとんどのEXAFS実験では強力なX線源である加速器からのシンクロトロン放射を利用してきた。しかし、大型施設の共同利用ではマシンタイムや場所の使用に制約があり、測定結果を次の

実験に反映させる、あるいは、特殊条件下で実験を行う場合にいろいろな難点があった。このため、当研究所では、通常の実験室で扱うことができるラボラトリEXAFS測定装置の開発研究を進めてきた。

EXAFSのような分光実験で使用するX線は、強力であることに加え、幅の狭い線状の焦点から発生させることが本質的に重要である。そこで本研究では、定格出力60kWの極めて強力な回転対陰極型X線発生装置を採用するとともに、線焦点を実現するための改造を実施した。その結果、最高600mAまでの管電流を流すことができ、現在最高強度をもつX線線焦点を形成させることができた。線焦点のサイズは幅約0.1mm、高さ約12~13mmである。

さらに、この線焦点からのX線を効率よく利用するために湾曲結晶を用いて集光を行っている。これにより、平板結晶の場合に比べて強度を1桁高めることができた。そのほか、スペクトルの質の劣化の原因となる高いエネルギーのX線の発生を避けて、低い管電圧で装置を安定に運転するための付加回路やミラーまたは多層膜使用の光学系を採用するなど、多くの工夫が加えられている。本装置の開発により、実験室で通常数日から一週間要していたものが数時間から半日で測定できるようになった。今後、種々の材料の構造解析に広く利用されることが期待され、さらに装置の高性能化を目指して一層の改良を進めている。

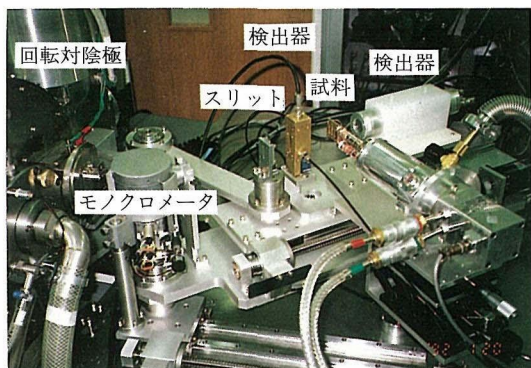


写真 実験室用に開発したEXAFS装置

ビスマス系酸化物超電導体のイオン照射効果

—— 欠陥導入によって臨界電流が増加 ——

当研究所で発見されたビスマス系酸化物超電導体は、液体ヘリウム温度(4.2K)などの極低温において従来の金属系超電導体をしのぐ高い臨界電流密度 J_c を示す。すでに20テスラ以上の高磁界中でも極めて高い J_c を有する超電導テープの開発に成功しており(金材技研ニュース, 1991年 No.9), 現在このテープを使った超電導コイルの開発を進めている。しかし、磁界中のビスマス系酸化物超電導体の J_c は温度が高くなると急激に低下する。特に、磁界をこの超電導体の結晶のc軸に平行に印加した場合に J_c の低下が著しく、このことが液体窒素温度(77K)以上の高温での使用を難しくしている。

高温での J_c を高めるためには、従来の金属系超電導材料の経験に照らし合わせると、磁界の印加にともなって超電導体の中に侵入した磁束線の動きを止めるような欠陥(これを磁束線のピン止め点という)を粒子線照射などによって導入することが有効と考えられる。ただしビスマス系酸化物超電導体のように超電導機構が強い2次元性をもつ場合にも(金材技研ニュース, 1991年 No.11), 導入した欠陥が磁束線のピン止め点として有効に働くか否かは単純に予測できず、実験で確かめる必要がある。

当研究所は日本原子力研究所と共同で180MeVという高エネルギーの銅イオンやヨウ素イオンの照射により、高温領域でのビスマス系酸化物超電導体の J_c を大幅に向上させることに成功した。試料は配向組織を持つ $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ テープで、各結晶粒のc軸はテープ面に垂直に配列している。このテ

ープ面に垂直に銅イオン並びにヨウ素イオンを照射した。イオンの照射量は $10^{11} \sim 10^{12}$ 個/ cm^2 である。

図は銅イオン照射した試料と未照射の試料の60Kにおける J_c を示す。ただし、 J_c はビスマス系酸化物超電導体の各結晶粒内に流れている値であり、磁界はc軸に平行、すなわちテープ面に垂直である。未照射試料の J_c は磁界の増加とともに急激に低下して0.1テスラの磁界でほぼゼロとなるが、照射した試料の J_c は高く、特に J_c の磁界依存性が大幅に改善されて高磁界までゼロにならない。これはイオン照射によって有効なピン止め点が導入されたためと考えられる。次に導入された欠陥を透過型電子顕微鏡で観察した。写真(a)は銅イオン照射した試料をc軸方向から、また、写真(b)はb軸方向から観察した場合の像である。写真(a)には直径5nmほどの円形の欠陥が数多く見られるが、写真(b)にはc軸方向に伸びた帯状の欠陥が観察される。いずれも結晶の原子配列が乱されて非晶質状態になっている。これらを見ると、イオン照射によってc軸に平行な円柱状の欠陥が形成されていることがわかる。印加磁界がc軸に平行、すなわち磁束線が円柱状欠陥に平行な場合には、欠陥が非常に強く磁束線をトラップし、その結果、高磁界で大きな J_c が得られるものと考えられる。

本研究により、ビスマス系酸化物超電導体においてもピン止め点の導入で J_c が大幅に高まることがわかった。実用化に際して有効なピン止め点の導入を図る場合の指針になることが期待される。

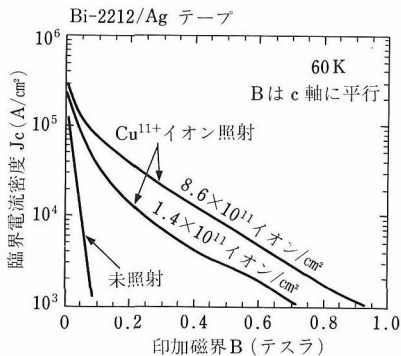


図 60Kの J_c におよぼす銅イオン照射の効果

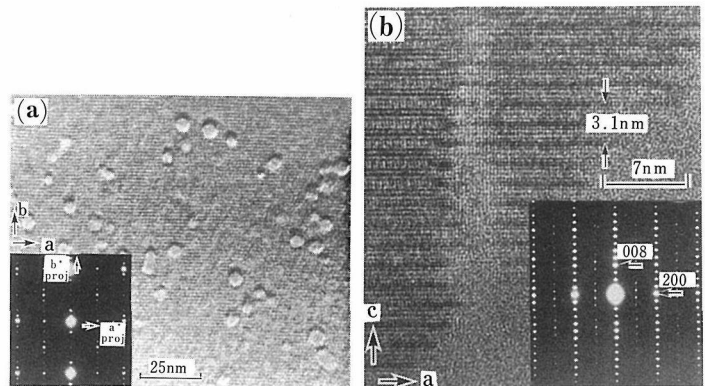


写真 銅イオン照射したビスマス系酸化物超電導体のc軸方向(a), および、b軸方向(b)から見た高分解能電子顕微鏡写真

膜厚30nmのビスマス系酸化物超電導薄膜

—— イオン注入法で臨界温度108 K を達成 ——

酸化物高温超電導薄膜は将来、デバイス素子として利用が期待されている。その最大の課題はデバイス素子の高積層化、および高密度化の要請から膜厚を30nm以下に縮小し、かつ超電導特性、電気接触性、均一性、構造安定性など膜特性に優れた超薄膜材料の開発である。これまでスパッタ蒸着法、分子線エピタキシャル成長法、化学蒸着法など各種の蒸着法により超電導薄膜の作製が試みられている。しかし図に示すように、膜厚の減少とともに臨界温度 T_c は減少する傾向にあり、ビスマス系薄膜では膜厚が100nmで T_c は97K(電総研)、膜厚70nmで95K(日本碍子、名大グループ)が最高であった。特に超薄膜の熱処理は、基板からの剥離や元素蒸発が起りやすく、最適な熱処理条件を見出すことが難しく、バルク材で得られている100Kを超える T_c を示す良質な超薄膜は作製できなかった。

当研究所では蒸着法とイオン注入法の組合せによる材料合成の研究を行ってきたが、今回、ビスマス系高温酸化物超電導体について、単位格子10層分の厚さ30nmの超薄膜をMgO基板上に蒸着し、100kVのエネルギーをもつArイオンを注入することにより、従来のバルク材の臨界温度の最高値とほぼ同じ108Kの T_c を達成することに初めて成功した。これは、Arイオン注入により超薄膜中に形成され

る一次反跳原子の原子変位効果と後熱処理による原子再配列を巧みに利用して得られたもので、バルク材と同等の T_c をもつ膜厚30nm程度のビスマス系超薄膜が比較的容易に作製できることを明らかにした。得られた超薄膜はX線回折線の強度比から、 T_c 相と低 T_c 相を9対1の比で含む高 T_c 相主体の膜であることがわかった。写真はそれらの超薄膜表面の走査電子顕微鏡像を示す。膜厚500nm以上の通常の薄膜に比べて表面の平滑性が極めて良く、結晶サイズも大きい。また、微細な段差ステップが一方向に沿って規則正しく配列しており、基板上にエピタキシャル成長した結晶配向性の良い膜が得られている。特にステップの高さがビスマス系超電導相の単位層程度に相当することが推測され、ジョセフソン接合のようなデバイス薄膜としても興味深い材料である。臨界電流密度 J_c については、現在測定中であり、膜厚30nmの薄膜で77Kにおいて値 $10^3 \sim 10^4 A/cm^2$ を得ている。なお、これまでに膜厚15nmで T_c が70K台の超薄膜が得られているが、膜厚7.5nmではまだゼロ抵抗状態は得られていない。

以上の結果は、高温超電導体を利用する薄膜デバイス素子の作製技術分野に大きな前進をもたらすと同時に、超電導現象の本質を明らかにする基礎物理の立場からも極めて興味深い。

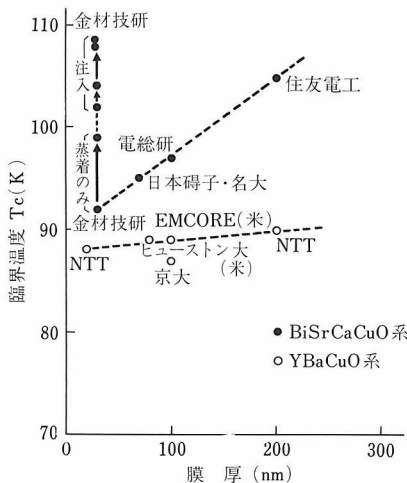


図 Bi系およびY系酸化物超電導薄膜の T_c の膜厚による変化

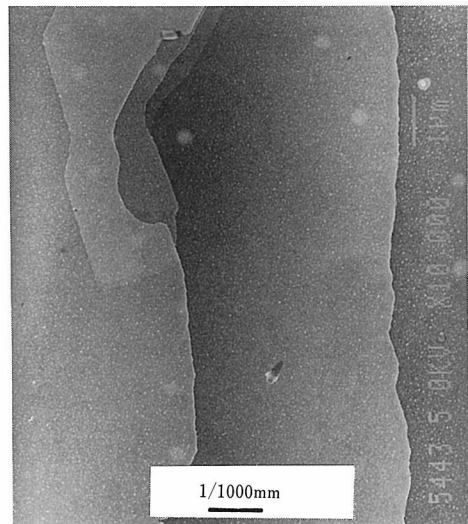


写真 膜厚30nmのBi系超薄膜表面の走査型電子顕微鏡写真

9月の研究発表（国内分）

学・協会名	開催期間	発表題目	発表者（所属）
物質中の拡散に関する国際会議（京都・ディリーイン京都）	9. 7～9. 11	1. Diffusion of Alloying Elements into Al ₂ O ₃ Coating Film on ODS Alloys.	池田 雄二（損傷）ほか
日本分析化学会（京都・同志社大学）	9. 11～9. 13	1. グロー放電質量分析法における絶対定量について 2. 共沈分離—I C P 発光分析法によるクロム中の不純物の多元素同時定量	齋藤 守正（計測） 鯨井 修（計測）ほか
PATRAM'92（横浜・パシフィックコンベンションプラザ）	9. 13～9. 18	1. Dynamic Fracture Toughness and Evaluation of Fracture in a Ferritic Nodular Cast Iron for Casts.	安中 嵩（環境）ほか
応用物理学会（大阪・関西大学）	9. 18～9. 19	1. Heイオン照射下でのグラファイトのラマン測定(H)昇温効果	北島 正弘（第2）ほか
CAMSE'92（神奈川・パシフィコ横浜）	9. 22～9. 25	1. Characterization of Image Data Using Sensory Test. 2. Problems in Statistical Treatment of Materials Life Data. 3. Function and Utilization of Data-Free-Way system.	金子 隆一（設計）ほか 西島 敏（損傷）ほか 藤田 充苗（第2）ほか

◆特許速報◆

●出願

発明の名称	出願日	出願番号	発明者名
加圧接合法	4. 2. 27	04-075558	城田 透, 田頭 扶, 木内 学(客員研究官)
半溶融合金の加圧溶浸法	4. 2. 27	04-075559	城田 透, 田頭 扶, 木内 学(客員研究官)
粒子分散型焼結チタン基複合材料の製造方法	4. 2. 28	04-042659	萩原益夫, 高橋順次, 江村 聡, 河部義邦, 海江田義也, 他1名(大阪チタニウム㈱との共同出願)
Bi酸化物高温超伝導体の超薄膜とその製造法	4. 3. 11	04-086641	齋藤一男, 貝瀬正次
酸化物超電導体の製造方法	4. 3. 27	04-101622	戸叶一正, 熊倉浩明, 北口 仁, 前田 弘, 他4名(旭硝子㈱との共同出願)
超電導磁気シールド容器及びその製造方法	4. 4. 2	04-108398	吉田勇二, 湯山道也, 井上 廉, 前田 弘, 他8名(三井金属鉱業㈱及び日本計器製作所との共同出願)
金属及びセラミックス積層体の製造方法	4. 4. 6	04-084204	塩田一路, 他6名(航空宇宙技術研究所, 日本鋼管㈱及び三菱重工業㈱との共同出願)
磁性流体乃至磁性粒子製造装置	4. 4. 10	04-091123	中谷 功, 他1名(日鉄鉱業㈱との共同出願)
窒化鉄粒子とその製造方法	4. 4. 10	04-091124	中谷 功, 他1名(日鉄鉱業㈱との共同出願)
浮上溶解装置とその運転方法	4. 6. 2	04-140811	福沢 章, 桜谷和之, 渡辺敏昭, 他4名(富士電機㈱及び中部電力㈱との共同出願)
浮上溶解装置	4. 6. 2	04-140812	福沢 章, 桜谷和之, 渡辺敏昭, 他4名(富士電機㈱及び中部電力㈱との共同出願)

◆短 信◆

●受 賞

第50回日本金属学会功績賞（平成4年4月1日受賞）

金属加工部門 小口 信行（表面界面制御研究室）

金属工業技術部門 岡田 雅年（筑波支所長）

発行所 科学技術庁金属材料技術研究所
 (本 所) 〒153 東京都目黒区中目黒2-3-12
 T E L (03)3719-2271, F A X (03)3792-3337
 (筑波支所) 〒305 茨城県つくば市千現1-2-1
 T E L (0298)51-6311, F A X (0298)51-4556

通巻 第404号 平成4年8月発行
 編集兼発行人 松 岡 浩
 印刷 所 株式会社 三 興 印 刷
 東京都新宿区西早稲田2-1-18