

粒子線照射による超電導材料の電気的特性向上に向けた基礎評価

山本 春海* 富田 優**

Fundamental Evaluation on Improvement of Electric Characteristics of Superconducting Materials by Particle Irradiation

Haruumi YAMAMOTO Masaru TOMITA

Rare-Earth Barium Copper Oxide (REBCO) is one of type-II superconductors and has higher critical current density J_c than conventional metal superconductors do and has been studied for a variety of application. However, there is room for improvement of critical current density. Flux pinning is the physical characteristic of type-II superconductors and also the way to improve the critical current density of REBCO. We propose proton irradiation defects as artificial pinning centers of REBCO tapes. In this paper, we conduct simulation and experimental investigation on the proton-irradiation-energy dependence on flux pinning of REBCO tapes.

キーワード：超電導, REBCO, ピン止め効果, 臨界電流, 照射, 陽子線

1. はじめに

超電導体は低温で電気抵抗がゼロになる性質（完全導電性）を持ち、この完全導電性を利用して電気抵抗によるエネルギー損失なく高電流密度で電流を流せる導電材料として、超電導変圧器や超電導電力貯蔵装置、超電導マグネット、超電導ケーブルといった機器への応用が期待されている。

前述のように超電導体はある温度 T_c より低温側で超電導性を示す。この T_c を臨界温度という。また電気抵抗なく流せる電流密度にも上限があり、こちらは臨界電流密度 J_c という。さらに磁場にも超電導性を示す限界があり、これを臨界磁場 H_c という。これらの臨界値は温度、磁場、電流密度に依存し、超電導材料は図1に示すような臨界面の内側で超電導性を示す。これらの臨界値は超電導体を応用する上で重要なパラメータである。

超電導体は第一種超電導体と第二種超電導体に分類さ

れ、応用されるものはほとんどが第二種超電導体である。図2に示すように第一種超電導体は磁場が臨界磁場 H_c 以下であれば完全反磁性および超電導性を示すが、臨界磁場を超えると反磁性と超電導性を失う。第二種超電導体では下部臨界磁場 H_{c1} と呼ばれる磁場までは完全反磁性および超電導性を示す。下部臨界磁場を超えると量子化された磁束が超電導体内に侵入し、上部臨界磁場 H_{c2} まで超電導性を示し続ける。この量子化されて超電導体内部に侵入する磁束のことを磁束量子線と呼び、実用上の超電導体は下部臨界磁場以上、すなわち磁束量子線が超電導体に侵入した状態で用いられることが多い。

ピン止め効果とは第二種超電導体の磁束量子線が超電導体の内部に捕捉され動きを制限されることである。磁束が捕捉される欠陥をピンと呼び、超電導体内部のピンと捕捉された磁束量子線の様子を図3に示す。

図3で表されるような巨視的な磁束密度 B の磁束量子線が侵入した超電導体に電流密度 J で表される電流が流れる場合を考えると、磁束量子線には式(1)で表される体積当たりの電磁力 F_L （ローレンツ力）が働く。

$$F_L = J \times B \tag{1}$$

この電磁力により磁束量子線が運動すると、常電導状態の磁束量子線芯部分に電場が誘起される。この状態を磁束流状態と呼び、通電に伴い電圧が生じるため電気抵抗がゼロでなくなると同時にエネルギー損失が生じる。一方ピンの存在により、電磁力に対して磁束量子線の運動を妨げる体積当たりピン止め力 F_p が働く。超電導体に電流を流しても電磁力 F_L が小さいうちはピン止め力 F_p により磁束量子線は運動せず、エネルギー損失は生じない。電流密度 J を上昇させると式(1)により電磁力

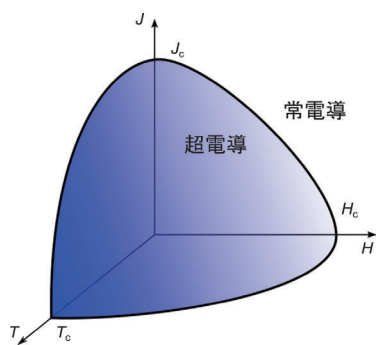


図1 超電導と3つの臨界値

* 浮上式鉄道技術研究部 超電導応用研究室

** 浮上式鉄道技術研究部

が大きくなり、あるところでピン止め力を超えて磁束量子線が運動を始める。この閾値を臨界電流密度 J_c と呼び、電流密度が J_c を超えると電磁力 F_L の増大に伴い電圧の上昇およびエネルギー損失の増加が起こり、超電導状態が失われる。したがって電流臨界電流密度 J_c は材料内部の欠陥等を起源とするピン止め力に依存し、超電導材料に流せる上限である臨界電流 I_c を向上させるために材料内部の欠陥を制御することが重要であるといえる。

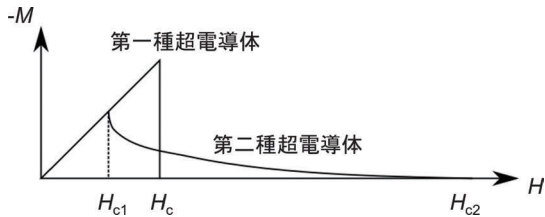


図2 超電導体内の磁場 (H) と磁化 (M) の関係

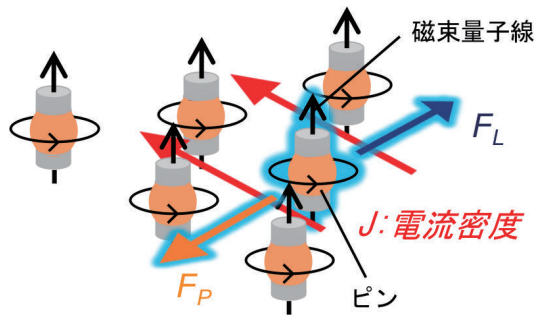


図3 超電導体内の磁束量子線の模式図

2. REBCO と人工ピン導入技術

2.1 REBCO と REBCO 線材

REBCO は第二種超電導体の一種であり、イットリウム (Y) もしくはガドリニウム (Gd) などの希土類元素 (Rare-Earth) を含み、 $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ で表される組成を持つ。比較的高い臨界温度 T_c (~ 90 K) を持つ高温超電導体であることから、従来の実用されていた低温超電導体と比較して冷却コストを抑えられる材料として期待されている。また臨界電流密度 J_c が高いこと、特に磁場中特性が良いことから超電導マグネットなどの高磁場を発生する装置への応用が考えられている。一方で超電導性を十分に発揮するために結晶が揃っている必要があること、高い結晶性を持つがゆえにピンとなる欠陥が少ないことなどが課題として挙げられる。

REBCO の応用の形態の一つとして薄いテープ状に加工した REBCO 線材がある。その形状は図4に示すような REBCO (超電導) 層を含む層状構造をしており、ハステロイと呼ばれる硬い金属上に中間層と呼ばれる配向した薄膜を重ね、その上から REBCO 層を最大数 μm

ほど結晶成長させている。銀や銅は超電導層の保護や、電気的な安定性を高めるために付加される。このような多層構造とすることで可撓性や機械的強度、電気的な安定性を高めている。

2.2 REBCO 線材の人工ピン導入技術

1章で述べたように超電導体中の強いピン止め中心の密度を高めれば、ピン止め力が大となり、臨界電流が大きくなる。性能向上を狙って超電導体に導入されるピンを、超電導体に固有なピンと区別して人工ピンと呼ぶ。REBCO 線材に対して人工ピンを導入する手法は様々な検討がなされている。代表的なものは常電導析出物や照射欠陥である。常電導析出物は REBCO 層の結晶成長に合わせて常電導析出物を析出させたもので、その形状は結晶成長法によることが知られており粒状のものや円柱状のものがある。照射欠陥は照射粒子がターゲット格子原子をはじき出してできる欠陥を利用するもので、主なものに重イオン照射、中性子照射、電子線照射、陽子線照射などがある。

中でも本稿で取り扱う陽子線 (H^+) はエネルギーにより物体との相互作用が大きく異なるため、生成する欠陥の様子がエネルギーに依存する。高エネルギー域では粒子線の平均自由行程が大きくターゲットとの相互作用が頻繁に起こらないため、欠陥の密度は低くなる。低エネルギー域では粒子線の平均自由行程が小さくターゲットとの相互作用が頻繁に起こるようになるため、欠陥の密度が高くなる。結果として陽子線がターゲットに入射すると欠陥密度の分布は表面近傍より深いところでピークを持つようになり、これをブラッグピークという。さらにブラッグピーク近傍では平均自由行程が原子間距離ほどに短くなるためターゲットのはじき出しが連続し、カスケード欠陥と呼ばれるサイズの大きな欠陥が生成される。よって高エネルギー域で低密度・小サイズの欠陥を、低エネルギー域で高密度・大サイズの欠陥を生成する陽子線を利用することで、照射欠陥密度・サイズを制御し人工ピンとして適した欠陥を導入できる可能性がある。

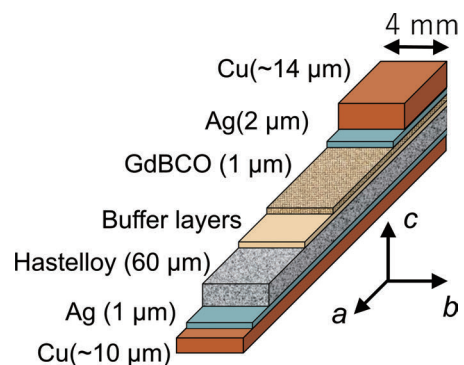


図4 REBCO 線材の構造 (SuperOx Japan ST-4-01)

3. 模擬照射によるはじき出し計算

前述したように照射粒子とターゲットの相互作用はエネルギー依存性を持っているうえ、照射粒子によってははじき出された原子によるはじき出し等も起こるため複雑な過程である。さらに相互作用は確率的な過程でもあるため、解析的に求めることが困難である。このような照射過程を近似的に求める手法に二体衝突近似法がある。これは照射損傷を入射粒子と格子原子、およびはじき出し原子と格子原子など2粒子間の衝突の連続であるとみなす方法である。入射粒子がその飛程中にある原子と逐次衝突すると考え、衝突とその結果生じる現象を統計的に追跡する。この場合入射粒子だけでなく、格子原子が得た運動エネルギーとその方向を決定し、そのはじき出し原子の運動をさらに追跡する。このような計算をすべての入射粒子とはじき出し原子がエネルギーを失うまで実行する。本稿では二体衝突近似法を用いて照射損傷を計算するシミュレーションソフトウェアである SRIM (The Stopping and Range of Ions in Matter) による照射模擬とダメージ計算を実施した。

3.1 計算条件

ターゲットとして図4に示す SuperOx Japan 社製の GdBCO 線材 (ST-4-01) の表面から 40 μm までの部分を模擬したものを採用した。それぞれの層の組成および物性値を表1に示す。中間層はごく薄いうえ、GdBCO 層より深い位置にあり今回の結果に大きな影響を与えないことが予想されるため省略した。

表1 SRIM 計算に用いた模擬ターゲット

層	厚さ (μm)	組成	密度 (g/cm ³)
Cu	14	Cu: 1	8.92
Ag	2	Ag: 1	10.473
GdBCO	1.5	Gd: 0.0769 Ba: 0.1538 Cu: 0.2308 O: 0.5385	6.95
Hastelloy	22.5	Ni: 0.57 Mo: 0.17 Cr: 0.16 Fe: 0.055 W: 0.045	8.94

3.2 計算結果

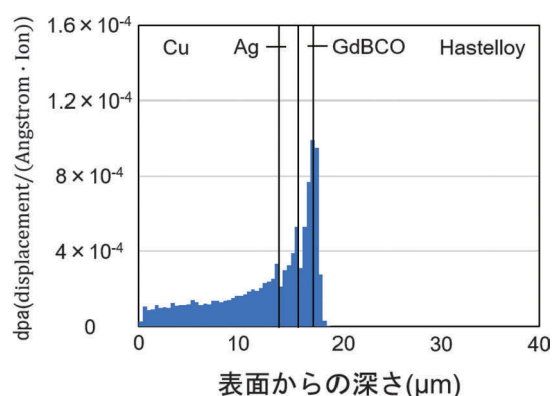
陽子線エネルギーを 1.9MeV および 2.4MeV としたときの計算された GdBCO 線材の損傷の様子を図5 (a) および (b) に示す。図の横軸は表面からの深さを示し、縦軸は入射イオンあたり、単位深さあたりのはじき出し

原子数 (displacement/(Angstrom · Ion)) を表している。この入射イオンあたり、単位深さあたりのはじき出し原子数をここでは dpa と呼ぶこととする。図5 (a) より 1.9 MeV の陽子線のブラッグピークは超電導体である GdBCO 層と重なっており、低エネルギーの陽子線が超電導層に多くのはじき出しを生成したことが分かる。一方で図5 (b) より 2.4MeV の陽子線のブラッグピークは超電導層より深い位置にあり、超電導層では比較的高いエネルギーを持っている。そのため超電導層におけるはじき出しの密度は低くなっている。それぞれのエネルギー条件における GdBCO 層での dpa は分布を持っており一定ではないものの平均値は式 (2)、式 (3) のようになる。

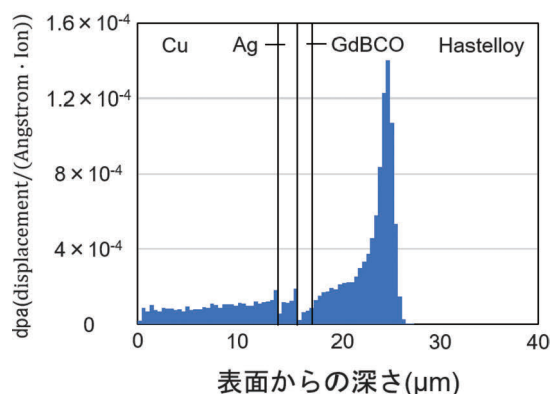
$$dpa_{1.9 \text{ MeV}} = 5.59 \times 10^{-4} \text{ displacement/(Angstrom · Ion)} \quad (2)$$

$$dpa_{2.4 \text{ MeV}} = 5.99 \times 10^{-5} \text{ displacement/(Angstrom · Ion)} \quad (3)$$

すなわち 1.9MeV の陽子線は 2.4MeV の陽子線と比べておよそ 10 倍はじき出しを作りやすいことが分かる。



(a) はじき出しの深さ関数 (1.9 MeV)



(b) はじき出しの深さ関数 (2.4 MeV)

図5 SRIM によるはじき出し計算結果

これらの結果から 1.9MeV の陽子線は超電導層に高密度の欠陥を生成し、超電導層での陽子線エネルギーが低いことから欠陥サイズが大きくなると考えられる。2.4MeV の陽子線では超電導層の欠陥密度が低くなると同時に、超電導層での陽子線エネルギーが高いことから欠陥サイズは小さくなると考えられる。よって両者による人工ピンの振る舞いは異なる可能性がある。

ここで計算されたはじき出しはそのまま欠陥となるわけではないということに注意を要する。格子原子は熱運動をしているため、例えばはじき出しで格子欠陥と格子間原子のペア（フレンケル対）が生成したとしても熱運動で再結合して回復する場合がある。この格子原子の熱運動のため計算されたはじき出し数に比べて実際に欠陥として残るものは少なくなる。

4. 陽子線照射と臨界電流変化

陽子線エネルギーによる欠陥の違いが、臨界電流およびピン止め効果に与える影響の違いを調査するため、異なる条件で陽子線照射された REBCO 線材の臨界電流測定を実施した。この条件として、3章で計算したそれぞれ高密度・大サイズの欠陥を生成すると考えられるエネルギー 1.9MeV と、低密度・小サイズの欠陥を生成すると考えられるエネルギー 2.4MeV を用いた。それぞれの条件で陽子線照射前の臨界電流 I_{c0} を測定したのち、照射実験を行い、さらに照射後の臨界電流 I_c を測定した。

4.1 臨界電流測定

低温、高磁場での測定の実現のため図 6 (a) のようなクライオスタットと呼ばれる冷凍機が付いた低温容器と、最大 10T の磁場発生が可能な超電導マグネットを用いた。図 6 (b) のようにクライオスタット内でサンプルとなる REBCO 線材に一对の電極および電極間の電圧測定端子を取り付け、冷却された状態で 4 端子法により電流—電圧特性を取得した。取得した電流—電圧特性の例を図 7 に示す。サンプルの電圧が臨界電圧 V_c に達する電流が臨界電流である。ここで臨界電圧 V_c とは超電導体の電界基準 ($1 \mu\text{V}/\text{cm}$) と電圧端子間距離の積で表される。

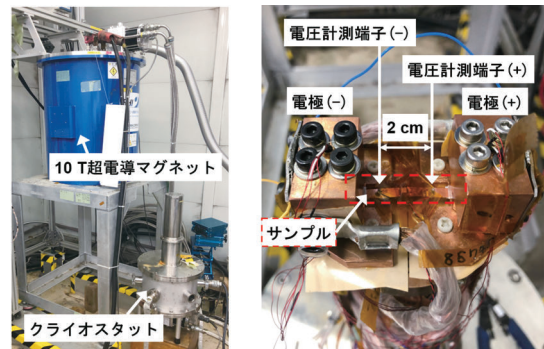
4.2 陽子線照射

陽子線照射は陽子線を 1.5-3.0MeV まで昇圧可能な静電加速器を用いて行われた。そのサンプルホルダーは図 8 のように冷却水のホースに接続されており、照射を行いながら照射に伴う入熱を除去可能になっている。200℃を超える温度に晒されると起こる、酸素の解脱および臨界電流劣化等の照射損傷以外の REBCO のダメージを防ぐためである。ワニ口クリップはビーム電流 i_b を取り出す導線に接続されており、ワニ口以外の部分

は絶縁されている。ビーム電流 i_b および照射時間 t 、照射面積 A を用いて、一価の陽子線 (H⁺) 照射フルエンス ϕ は式 (4) で表される。

$$\phi = i_b \cdot t / A \quad (4)$$

ここで照射フルエンスとは単位面積あたりに照射された粒子数を意味する。



(a) クライオスタット (b) クライオスタット内部とマグネット

図 6 臨界電流測定体系

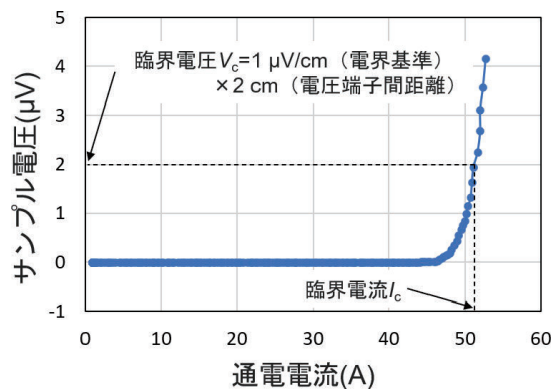


図 7 REBCO 線材の電流—電圧特性と臨界電流

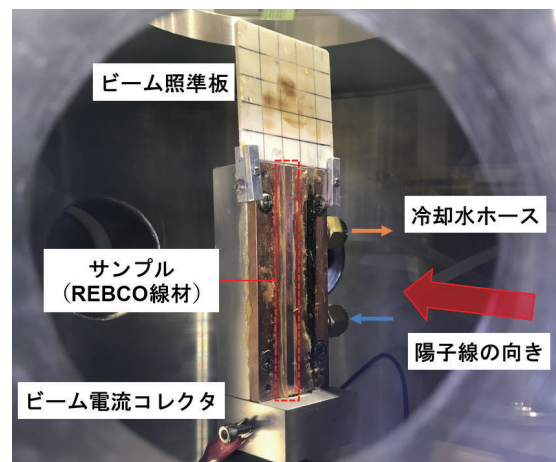


図 8 照射用サンプルホルダー

4.3 実験結果

照射実験の条件は、サンプルが劣化しないことおよび照射時間が長くなりすぎないことを考慮して決定した。ビーム電流を高く取れば短時間で高いフルエンスが得られるものの、照射に伴う入熱流束が大きくなりサンプル温度が高くなりやすい。これらを踏まえたうえで照射フルエンスを $8 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ 、ビーム電流を 150nA とした。照射面積は幅 2cm × 高さ 4cm とした。実際に測定したビーム電流、照射時間等を表 2 に示す。この結果、おおむね狙い通りの照射フルエンスが得られている。また 1.9MeV と 2.4MeV の場合でフルエンスやビーム電流に大きな差は生じなかった。

表 2 照射実験におけるビーム電流・フルエンス

エネルギー条件	平均ビーム電流	照射時間	フルエンス (cm ⁻²)
1.9 MeV	151 nA	6804.1 s	8.00×10^{14}
2.4 MeV	166 nA	6188.8 s	8.01×10^{14}

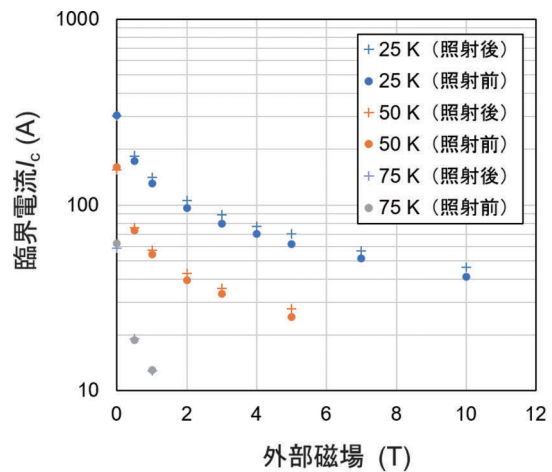
図 9 (a), (b) はそれぞれ 1.9MeV と 2.4MeV で陽子線照射されたサンプルの臨界電流の温度・磁場依存性を照射前後でプロットしたものである。臨界電流は温度が高いほど低くなる傾向にあった。これは臨界温度に近づくほど超電導体内で超電導状態にあるキャリア数が減少するため、臨界温度になるとキャリア数はゼロとなり臨界電流もゼロになると考えられる。また磁場の増加に対しても臨界電流は減少する傾向であったが、これは式 (1) にあるように体積当たり電磁力 F_L は侵入した磁束の大きさに比例し、高磁場ほど電磁力が高く磁束量子線が運動しやすいためと考えられる。

図 9 (a) より 1.9MeV の陽子線照射により 50K 以下の温度、0.5T 以上の磁場で臨界電流の上昇が確認できる。これは照射による欠陥がピンとして有効に機能し、ピン止め力が向上した結果であると考えられる。一方図 9 (b) より 2.4MeV の陽子線照射では、同フルエンスの 1.9MeV 陽子線照射と比較すると顕著でないものの高磁場域で若干臨界電流が改善する傾向があった。

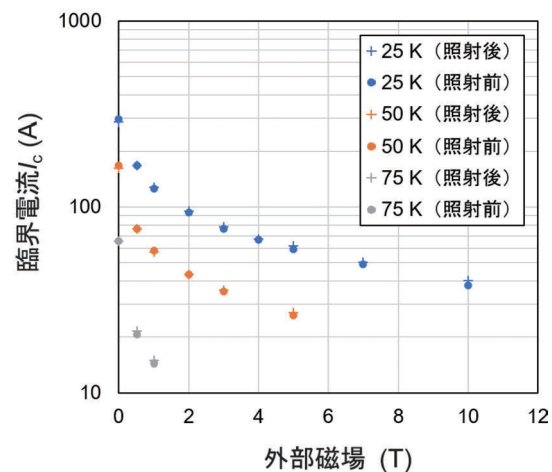
微小な臨界電流の変化を捉えるため、臨界電流の照射前後の相対的な変化を評価した。照射後の臨界電流を照射前の臨界電流で割った値を規格化臨界電流として、規格化臨界電流の温度・磁場依存性をプロットしたものを図 10 (a) および (b) に示す。ここで規格化臨界電流が 1 を上回る場合は照射後に臨界電流が向上したことを、1 を下回る場合は照射後に臨界電流が劣化したことを意味する。図 10 (a) より 1.9MeV の場合、0T では臨界電流の向上は確認できないものの、0.5T では臨界電流向上の傾向があり、磁場が高くなるとその傾向が顕著になった。プロットに多少のばらつきが見られるもの

の、最も臨界電流の向上が見られた 25K・5T において臨界電流が 13% 向上していた。図 10 (b) より 2.4 MeV の場合も低磁場より高磁場域で臨界電流の向上が見られた。最も臨界電流の向上が見られた 25K・10T で臨界電流が 7% 向上した。

いずれの陽子線照射エネルギーにおいても臨界電流向上が見られたことおよび 1.9MeV と 2.4MeV では同じフルエンスでも臨界電流向上の程度が異なったことから、3章で計算されたような異なるエネルギーの粒子を REBCO 線材の超電導層に照射することに成功したといえる。さらに異なるエネルギーを持った陽子線により、異なる欠陥密度もしくは異なるサイズの欠陥が生成し、人工ピンとして異なる振る舞いをしたことが強く示唆される。3章で計算された dpa および照射実験で得られたフルエンス Φ を用いると、それぞれのサンプルの DPA を得ることができる。ターゲット原子一個あたりのはじき出された回数（無次元）である DPA は式 (5) で計算



(a) H⁺, 1.9 MeV, $8 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$



(b) H⁺, 2.4 MeV, $8 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$

図 9 臨界電流の温度・磁場依存性

される。

$$DPA = \frac{dpa \cdot \phi}{n} \quad (5)$$

ここで n は原子数密度であり、先行研究¹⁾より GdBCO の a , b および c 軸方向の格子定数がそれぞれ $a=3.854 \text{ \AA}$, $b=3.902 \text{ \AA}$ および $c=11.676 \text{ \AA}$ であることを用いると、 1.9 MeV および 2.4 MeV でフルエンス $8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ だけ照射したサンプルの DPA は式 (2), (3), (5) より式 (6), 式 (7) のように計算される。

$$DPA_{1.9 \text{ MeV}} = 6.04 \times 10^{-4} \quad (6)$$

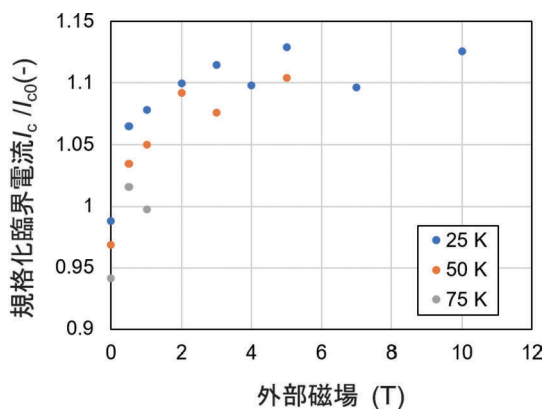
$$DPA_{2.4 \text{ MeV}} = 6.48 \times 10^{-5} \quad (7)$$

すなわち 1.9 MeV で陽子線照射したサンプルの原子はおよそ 1 万個に 6 個が、 2.4 MeV で照射されたサンプルは 10 万個に 6 個がはじき出されたこととなる。およそ 10 倍異なっていた dpa と同様に DPA も 1.9 MeV のほうが 2.4 MeV より 10 倍高い。この DPA の違い、およびエネルギーに依存する欠陥サイズの違いが臨界電流およ

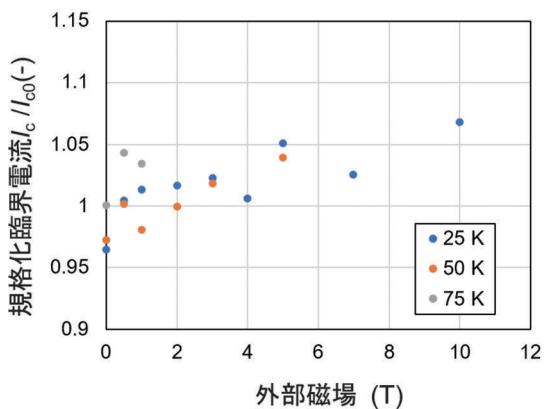
びピン止め効果に影響したと考えられる。

5. まとめ

超電導材料のさらなる応用拡大に向けて、高い臨界電流密度や磁場中特性を持つ高温超電導体である REBCO が期待されている。REBCO の応用の 1 形態として REBCO 線材があるが、高い臨界電流の確保のためにミクロな欠陥を制御する人工ピン導入技術が重要である。本稿ではエネルギーにより物体との相互作用が異なる陽子線を用いると、照射欠陥の密度・サイズをコントロールできる可能性があることに着目した。REBCO 線材に生成する照射欠陥の陽子線エネルギー依存性を取得するために、照射シミュレーションソフトウェア SRIM を用いた計算を実施した。想定する SuperOx Japan ST-4-01 に対する計算の結果、 1.9 MeV に加速した時に超電導層に到達するエネルギーは低く、 2.4 MeV の時に超電導層での陽子線エネルギーは高くなることが分かった。また超電導層でののはじき出しは 1.9 MeV で 10 倍多いことが分かった。陽子線エネルギーによる欠陥の違いが、臨界電流およびピン止め効果に与える影響の違いを調査するため、 1.9 MeV および 2.4 MeV の陽子線照射された REBCO 線材の臨界電流測定を実施した。照射前後で測定された臨界電流を比較した結果、いずれのエネルギーの場合も低磁場域で臨界電流向上は顕著でないものの、高磁場域を中心に臨界電流の向上が見られた。臨界電流の相対的な変化は 2 つの照射条件で多少異なり、 1.9 MeV の場合は最大 13% の改善があったのに対して 2.4 MeV の場合は 7% の改善にとどまった。実験から陽子線照射欠陥が REBCO 線材において有効な人工ピンとして機能することに加えて、エネルギーの違いが生成する欠陥と欠陥によるピン止め効果に影響することを確かめた。



(a) H^+ , 1.9 MeV , $8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$



(b) H^+ , 2.4 MeV , $8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$

図 10 規格化臨界電流の温度・磁場依存性

謝 辞

本研究においては、東北大学の橋爪秀利教授、松山成男教授および伊藤悟准教授のご指導を頂いた。また東北大学高速中性子実験室の三輪美沙子氏および遠山翔氏に技術的な支援を頂いた。この場を借りて厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) Z. Yamani and M. Akhavan, "Role of Pr substitution as deoxygenation in suppression of superconductivity in GdPr-123 system," *Physica C*, no.268, pp.78-86, 1996.