

ボロンナノベルトの伝導機構と電子構造に及ぼす中性子照射の影響の解明

Effect of Neutron Irradiation on Electrical Transport and
Electronic Structure of Boron Nanobelts桐原 和大¹⁾川口 建二¹⁾

Kazuhiro KIRIHARA

Kenji KAWAGUCHI

山本 博之²⁾山田 洋一²⁾社本 真一²⁾

Hiroyuki YAMAMOTO

Yoichi YAMADA

Shinichi SHAMOTO

¹⁾産業技術総合研究所 界面ナノアーキテクニクス研究センター²⁾原子力機構 量子ビーム応用研究部門

中性子吸収断面積の大きな同位体ボロン¹⁰Bからなる純ボロンナノベルトへ中性子を照射し、その結晶構造および電気伝導特性の変化を調べた。¹⁰Bの核変換で生成したLiの濃度が8 at. %に換算できる照射量($2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$)の熱中性子照射において、ナノベルト結晶に大きな損傷はTEMでは確認されなかった。しかしながら、ナノベルトの電気伝導率は熱中性子照射により10000分の1以下に低下した。その後ラピッドアニールを繰り返すことにより伝導率は照射前のナノベルト或いはそれ以上に高い値に増加した。ナノベルト結晶中へのLi元素によるキャリアドープの可能性を示していると考えられる。

キーワード : ボロン、ナノベルト、中性子照射、核変換、電気抵抗変化、Liドープ

1. 目的

同位体ボロン¹⁰Bは、比較的大きな中性子吸収断面積を有するため、原子炉における中性子線の遮蔽材などに使われる。ボロンは、ボロン12原子正20面体クラスターが周期配列した半導体結晶であり、その配列様式や欠陥導入、金属ドープ等により化学結合が変化し、金属転移、超電導発現の可能性、熱電変換特性など、多彩な物性を示す。その中で我々は、ボロンのナノ構造体として、単結晶純ボロンナノベルトを作製してその電気伝導特性を調べ、バルクのボロン結晶よりも高密度な局在準位を介した、ホッピング伝導機構を明らかにしてきた他、バルクと異なる光伝導性も発見している[1][2][3]。

我々はこれまでの中性子照射実験において、最大で $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ の照射量の熱中性子を照射したが、照射前後のナノベルトのコンダクタンスの変化からは、¹⁰B濃縮(中性子を吸収)と¹¹B濃縮(中性子に不感)のナノベルトの間で、明確な差を検出できていなかった。そこで、明確な中性子の効果を見るため、照射量を数桁増やした中性子照射による電気伝導性変化を測定することにした。その場合、熱中性子と共に含まれる速中性子による照射損傷の影響を考慮する必要がある。本研究は、ボロンナノベルトに中性子を照射した際の、結晶構造の変化を明らかにし、電気伝導機構との関係を調べることにより、ナノベルトの放射線特性を明らかにすることを目的とする。特に、¹⁰Bの中性子核反応(α 線及びLi原子が生成)や照射損傷がナノベルトの電子物性に及ぼす影響を検討し、Li原子によるキャリアドープの効果を明らかにするとともに、これを原理とした中性子検出器の実現の可能性を探ることを目的とする。

2. 方法

ナノベルトは、同位体¹⁰B又は¹¹Bをそれぞれ99%に濃縮したボロン(Eagle Pitcher製、純度3N以上)を原料として、レーザーアブレーション法で作製した。このナノベルトの凝集体粉末を、アルミ箔で包み、石英管に真空封入した後、中性子照射実験を行った。中性子照射は、原子力機構東海研究所・原子炉JRR-3の水力HR-1の照射孔に、ナノベルトを封入した石英管を投入して行った。熱中性子の照射時間は、¹⁰Bの核変換で生成したLiの濃度が8 at. %に換算できる照射量($2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$)を見積もり、48時間とした。その際、ナノベルトと異なる結晶構造(α 菱面体晶及び β 菱面体晶)の純ボロン粉末も比較のために同じ条件で照射した。照射後数ヶ月経過して、試料の放射化が一般環境に持ち出せるレベルまで収まった後、構造解析及

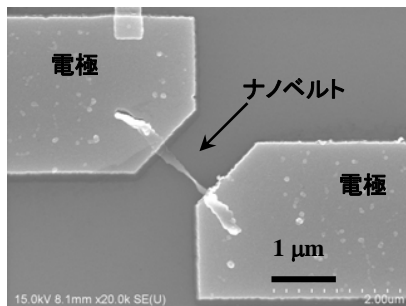


図1 中性子照射後のボロンナノベルトに微細電極を加工した様子 (SEM像)。

び伝導測定を行った。

中性子照射後のナノベルトの構造解析は、SEM及びTEMを用いて行った。さらに、ナノベルトを熱酸化膜(500 nm)の付いたSi基板(15 mm 四方)上におせ、ナノベルト両端に電子線リソグラフィーによる微細電極加工を施し(図1)、電気伝導測定に供した。真空プローパー及び半導体パラメータアナライザ(Keithley 4200-SCS、プリアンプ搭載)を用いて、電流電圧(I-V)特性及びその温度依存性を、ナノベルト1本ずつ複数本測定した。照射損傷の回復の効果を調べるために、電極加工した基板に対してゴールドイメージ炉(アルバック理工製)を用いたラピッドアニールをAr雰囲気中で行った。

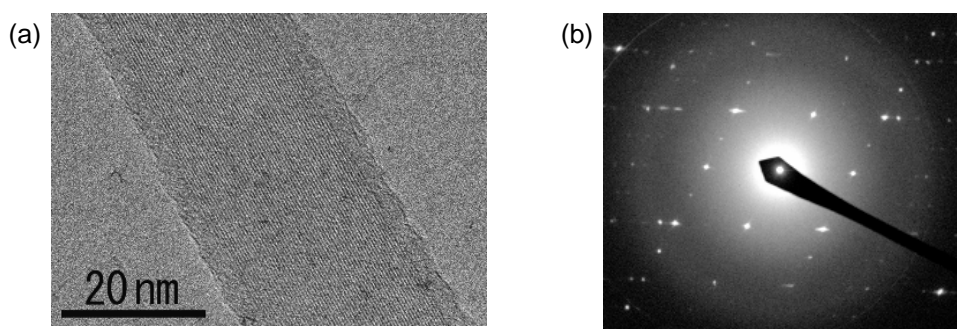


図2 中性子照射後のナノベルトのTEM観察結果。(a) 高分解能像、(b) 回折パターン。

3. 研究成果

中性子照射後の試料の放射化レベルが収まったのは、現在のところ¹⁰B濃縮のナノベルトのみであるため、この試料の評価結果のみ報告する。

中性子照射後のナノベルトの形態変化と照射損傷の有無を調べたところ、SEM観察では照射前と比べて、ナノベルトの表面形態に殆ど変化は見られず、TEM観察においても照射前と同様に、ボロン正20面体クラスターが周期配列した高分解能像及び正方晶の回折パターンが明瞭に確認できた(図2)。

ナノベルトと同様のボロン正20面体クラスター固体であるボロンカーバイド(B₄C)を参考に[4]、照射損傷の量を見積もると、 $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ の熱中性子の核変換に対して約10 dpa、熱中性子線に含まれる速中性子線(照射量推定 $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$)の弾き出し損傷に対して約 10^{-4} dpa程度と考えられ、¹⁰B濃縮のナノベルトの場合は熱中性子の核変換に伴う損傷の効果が重要である。しかし、今回の照射では少なくとも結晶が壊れてアモルファス化するほどの損傷は殆どない。この結果は、後の考察で述べるように、核変換で

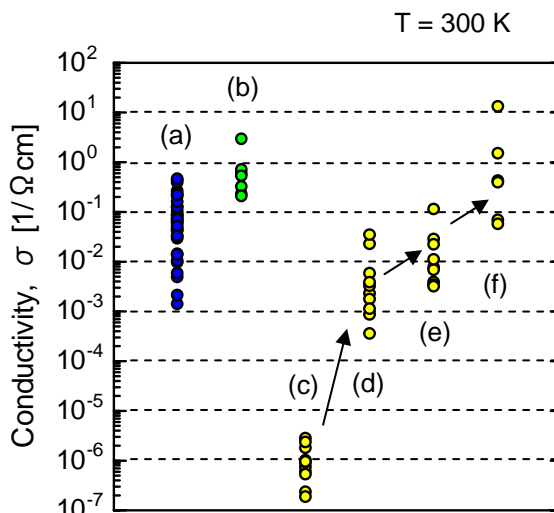


図3 中性子照射後のナノベルトの電気伝導率の比較。(a) 純ボロンナノベルト(照射前)、(b) Li蒸気拡散ドーブ後、(c) 中性子照射直後、(d) 照射後500°C2分アニール後、(e) 500°C5分アニール追加後、(f) 750°C1分アニール追加後。矢印は、アニールによる伝導率変化の傾向を示す。

生じたボロン正 20 面体クラスターの損傷の自己回復現象が存在する可能性を示唆する。

中性子照射前後のナノベルトの電気伝導率を一本ずつ温度 300K で測定した結果を図 3 に示す。Li 原子の生成の効果を見るために、蒸気拡散によって結晶内へ Li をドーピングした (Li 仕込み組成 6 at. %) ナノベルトの伝導率もプロットした。図のように、中性子を照射したナノベルトの伝導率は、照射前に比べて 10000 分の 1 以下に小さくなっている。その後、500°C 2 分及び 500°C 5 分のアニールを行うと、伝導率は照射前のナノベルト並みの値まで回復した。さらに 750°C 1 分のアニールを行うと、試料によっては Li を蒸気拡散でドーピングしたナノベルトの伝導率と同程度の伝導率にまで増加した。図 4 に、照射前後及びアニール後のナノベルト (図 1) の温度依存性を、Li 蒸気拡散ドーピングのナノベルトと共にプロットした。図のように、中性子照射後のナノベルトの伝導率の温度係数は、照射前の純ボロンナノベルトと同程度であるが、アニールによって Li 蒸気拡散ドーピングのナノベルト並みかそれ以上に小さくなり、金属的な伝導へ近づいている。他のボロン正 20 面体クラスター固体 (β 菱面体晶) への Li 蒸気拡散では、クラスター間隙に入り込んだ Li 原子がキャリアを供給していることが報告され、伝導率の温度係数の減少が観測されている [5]。ナノベルト結晶 (正方晶) においても同様のキャリアドーピングが起こっていると考えられる。

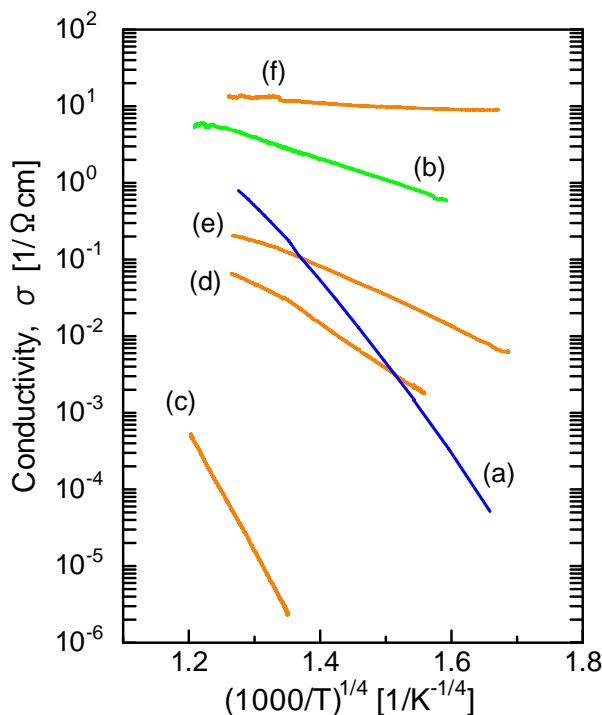


図 4 中性子照射後のナノベルトの電気伝導率の温度依存性。(a) 純ボロンナノベルト (照射前)、(b) Li 蒸気拡散ドーピング後、(c) 中性子照射直後、(d) 照射後 500°C 2 分アニール後、(e) 500°C 5 分アニール追加後、(f) 750°C 1 分アニール追加後。

4. 結論・考察

中性子照射によって電気伝導率が 4~5 桁小さくなった結果は、ナノベルトの結晶構造が照射によって損傷していないという TEM 観察結果と矛盾しているように見える。この結果を解釈する上で、先述のボロンカーバイドに対して、Someone らが行った中性子照射前後のラマンスペクトルの研究が参考になる [6]。ボロンカーバイドは一部がカーボンと置換されたボロン正 20 面体クラスターが菱面体晶を組み、クラスター間隙をボロン又はカーボンが占有している。彼らの研究では、中性子照射でボロンクラスターに損傷が起きても、クラスター間隙のボロン原子を取り込んで自己修復するというメカニズムが議論されている。これは、ボロン正 20 面体クラスターの共有結合が強固で安定であることを意味する。ボロンナノベルトにおける電気伝導機構は可変領域ホッピングに従うことを明らかにしたが [1]、そのホッピングサイトは正方晶ボロンのバンドギャップ内に存在する電子局在準位である。図 4 に示した伝導率の温度依存性のプロットを見ると、照射後のナノベルトも可変領域ホッピング伝導に従う伝導を示している。ギャップ内局在準位の起源の 1 つは、クラスター間隙に小さな占有率で存在するボロン原子である。この間隙サイトのボロンの濃度が多ければ、ホッピングサイトも多く、それだけ伝導率も大きくなる。クラスターが中性子核変換で損傷しても、間隙サイトのボロン原子を取り込んで自己修復するというメカニズムが、ナノベルトでも成り立つとすれば、間隙サイトのボロンの濃度が減少することで伝導率が下がることを定性的には説明できる。今回の照射試料は、顕

微ラマンでさえ難しいようなサンプル量しか回収できなかったため、サンプル量の十分な確保が今後の課題である。

中性子照射後のアニールでは、核変換で生成した Li は、ボロンクラスター間隙を拡散して、エネルギー的に安定なサイトに移り、Li を蒸気拡散した場合と同様のキャリアドーピングの効果を示していると推測する。ただし、現時点では、中性子照射直後で Li 原子が電気伝導に及ぼす役割は明らかでない。

以上の考察を検証するには、TEM 観察による更なる微細構造観察、及び試料の量を増やして XRD による結晶構造解析やラマン分光等を測定する必要がある。¹¹B ナノベルトの実験も必要である。以上の点は、20 年度に採択された JRR3 での照射実験で引き続き検討していく。

以上、19 年度下期の実験で、ボロンナノベルトへの中性子照射によるコンダクタンスの変化を測定した結果をまとめると次のとおりである。

¹⁰B を濃縮したナノベルトに対し、¹⁰B の核変換で生成した Li の濃度で 8 at. % に換算できる照射量 ($2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$) の熱中性子照射を行った。この熱中性子線に含まれる $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ の照射量の速中性子線による照射損傷が懸念されたが、ナノベルト結晶に大きな損傷は TEM では観測されなかった。しかしながら、電気伝導率は熱中性子照射により 10000 分の 1 以下に低下した。これは、ナノベルト中のボロンクラスターの照射損傷の自己回復現象の存在を示していると考えられる。その後、ラピッドアニールを繰り返すことにより、伝導率は照射前のナノベルト或いはそれ以上に高い値に増加した。アニール後の伝導率の温度係数は、Li を蒸気拡散でドーピングしたナノベルトのそれと同程度の値に減少した。核変換で生成した Li によるキャリアドーピングで伝導率が上昇した可能性が高い。

5. 引用(参照)文献等

- [1] K. Kirihara *et al.*, Appl. Phys. Lett., **86**, 212101 (2005).
- [2] K. Kirihara *et al.*, J. Solid State Chem., **179**, 2799 (2006).
- [3] K. Kirihara *et al.*, Appl. Phys. Lett., **89**, 243121 (2006).
- [4] D. Simeone *et al.*, J. Nucl. Mater., 246, 206 (1997).
- [5] H. Matsuda *et al.*, Phys. Rev. B **52**, 6102 (1995).
- [6] D. Simeone *et al.*, J. Nucl. Mater., **277**, 1 (2000).