

## ボロン正 20 面体クラスター固体への中性子及び Li イオンの照射 による超伝導体の探索

Search for Superconducting Material in Boron Icosahedral Cluster Solids  
by Neutron Irradiation and Li Implantation

桐原 和大<sup>1)</sup>

川口 建二<sup>1)</sup>

Kazuhiro KIRIHARA

Kenji KAWAGUCHI

木村 薫<sup>2)</sup>

兵藤 宏<sup>2)</sup>

山田 洋一<sup>3)</sup>

Kaoru KIMURA

Hiroshi HYODO

Yoichi YAMADA

山本 博之<sup>3)</sup>

田口 富嗣<sup>3)</sup>

社本 真一<sup>3)</sup>

Hiroyuki YAMAMOTO

Tomitsugu TAGUCHI

Shinichi SHAMOTO

<sup>1)</sup>産業技術総合研究所 ナノテクノロジー研究部門

<sup>2)</sup>東京大学大学院 新領域創成科学研究科

<sup>3)</sup>原子力機構 量子ビーム応用研究部門

Li ドープによる超伝導状態の発現が予測されている  $\alpha$  菱面体晶ボロン、および超伝導発現が期待されない  $\beta$  菱面体晶ボロンの焼結体に対し、150 keV のエネルギーで Li イオン注入を行なった結果、 $1.4\sim 2.0\times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> の照射量で電気伝導率の温度係数の減少が確認でき、 $\alpha$  菱面体晶ボロンにおいて室温から 20 K まで連続的な温度係数の減少が見られた。しかしながら、金属転移はまだ確認できていない。

キーワード : ボロン、ナノベルト、イオン注入、電気抵抗変化、Li ドープ

### 1. 目的

ボロンは、ボロン 12 原子 (B<sub>12</sub>) 正 20 面体クラスターが周期配列した結晶構造を持つためクラスター固体と呼ばれ、その配列様式や金属ドープにより化学結合や電子構造が変化し、超伝導の発現が期待される。特に、強い電子格子相互作用、高いフォノン振動数、クラスターの高い軌道縮退度に起因する高い電子状態密度、といった高温超伝導体としての条件を備えている点が重要である。実際、B<sub>12</sub> 正 20 面体クラスター間隙への Li ドープによる超伝導発現が、第一原理計算で予測されている。しかしながら、超伝導が期待される  $\alpha$  菱面体晶ボロン及び  $\alpha$  正方晶ボロンは試料合成が難しく、物性実験の例が極めて少ない。その中で我々は、レーザーアブレーション等を用いて、良質の  $\alpha$  菱面体晶及び  $\alpha$  正方晶の試料合成に成功した。特に  $\alpha$  正方晶では、ナノベルト状のユニークな形態の試料を独自に合成した。その後、ボロンナノベルトにおけるホッピング伝導機構や、バルク体と異なる光伝導性を示すことを明らかにした。一方で我々は、これらの結晶相への Li 及び Mg の蒸気拡散によるキャリアドープを試みたが、試料表面の酸化膜形成が避けられず、結晶内部へのドープが出来なかった。この実験的な限界を突破し効果的に超伝導を探索するための手段として、ボロンの中性子核反応及び Li イオン照射を用いることを本研究の目的とした。本報告書では、このうち、Li イオン注入によるボロン結晶の電気物性の変化を調べた結果を報告する。

### 2. 方法

実験に用いた純ボロン結晶は、超伝導が期待される  $\alpha$  菱面体晶ボロンと、比較のために超伝導は発現しないと考えられている  $\beta$  菱面体晶ボロンの 2 つの結晶相の単相試料である。これらの試料はいずれも、放電プラズマ焼結法によって所定の温度・時間で焼結を行ったものである。 $\alpha$  菱面体晶ボロンは、非晶質ボロン粉末を 1200°C 付近の非常に狭い温度範囲で 10 時間程度アニールする方法や、Ar 雰囲気中レーザーアブレーションなどにより合成が可能である。今回は、非晶質ボロン粉末のアニールで得られた試料から焼結体を作製した。これらの焼結体を面積約 4~9 mm<sup>2</sup> の薄片状に数枚切り出し、イオン注入実験に供した。

Li イオン注入実験は、原子力機構高崎研究所・400keV イオン注入装置の低エネルギーイオン

照射チェンバー IA1 にて行った。表 1 に注入条件を示す。試料の加熱・冷却は行わず常温での注入を行った。Li の照射量の見積のために、プログラムコード SRIM2006 によるボロンへの Li イオン注入のシミュレーションを行った結果、150 keV の Li<sup>+</sup> は、ボロン表面からの深さ約 610 nm の位置を中心に半値幅 127 nm の分布を持つと予測された。この 127 nm の幅の領域で Li が所定の濃度 (Li<sub>1</sub>B<sub>12</sub>) 前後となるように、照射量を見積もった (表 1)。照射エリア (面積 1 cm<sup>2</sup>) に焼結体試料を並べ、均一に 0.8~1.5 μA の電流値の Li イオンを、所定の照射量になるまで照射した。

Li イオン注入前後の試料評価の 1 つとして、10 数~350 K 以下の温度域で電気伝導率測定を行った。試料表面の 4 箇所 Au 薄膜を蒸着してオーミック電極を形成した。この Au 電極へプローブを当てるか、Au 線を Ag ペーストで配線し、半導体パラメータアナライザー (Keithley 4200-SCS) 又は物理特性測定システム (PPMS) を用いて伝導率を測定した。van der Pauw 法または直流 4 端子法によって電気伝導率及びその温度依存性を測定した。この他に、SIMS による深さ方向の Li 濃度分布の分析も予定しているが、本報告書執筆の段階ではまだ行っていない。

### 3. 研究成果

Li イオン注入実験に用いた 2 つの結晶相の X 線回折パターンを図 1 に示す。いずれも単相の焼結体試料が作製出来ている。試料の厚さは薄いことが望ましいが、焼結体は非常に脆いため、伝導測定や試料分析のハンドリングのために、厚さを 1 mm 程度とした。

表 1 に、今回の Li イオン注入実験の条件をまとめた。仮に Li イオンが SRIM2006 の予測どおりに 127 nm の幅で分布するとすれば、その濃度 (組成) は、表 1 の No.1、No.2 でそれぞれ  $1.1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  (Li<sub>1.0</sub>B<sub>12</sub>)、 $1.6 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  (Li<sub>1.4</sub>B<sub>12</sub>) である。

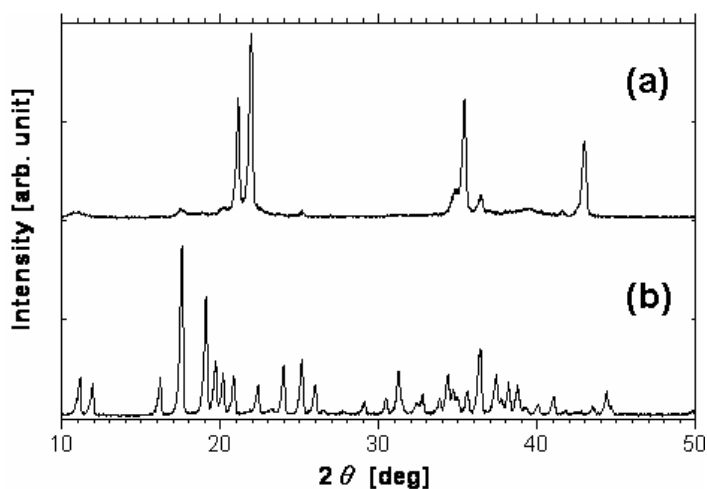


図 1 (a) α 菱面体晶ボロン及び、(b) β 菱面体晶ボロンの X 線回折パターン。

表 1 Li イオン注入実験の条件

条件番号	イオン種	エネルギー (keV)	照射量 (ions/cm <sup>2</sup> )
No. 1	Li <sup>+</sup>	150	$1.4 \times 10^{17}$
No. 2	Li <sup>+</sup>	150	$2.0 \times 10^{17}$

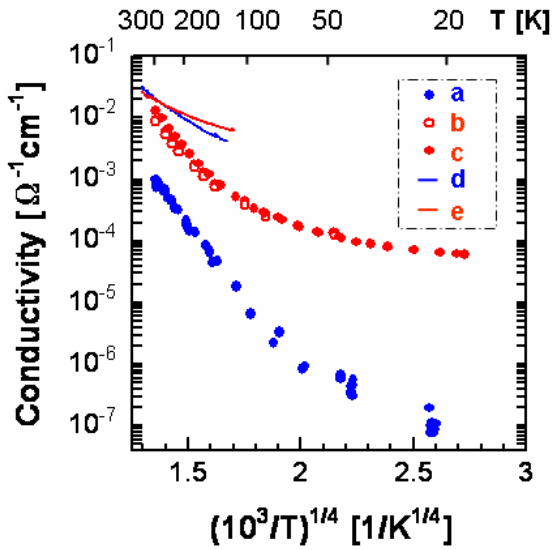


図2  $\alpha$  菱面体晶ボロンの電気伝導率の温度依存性。a, dはLiイオン注入前、b, c, dは注入後の測定データ。

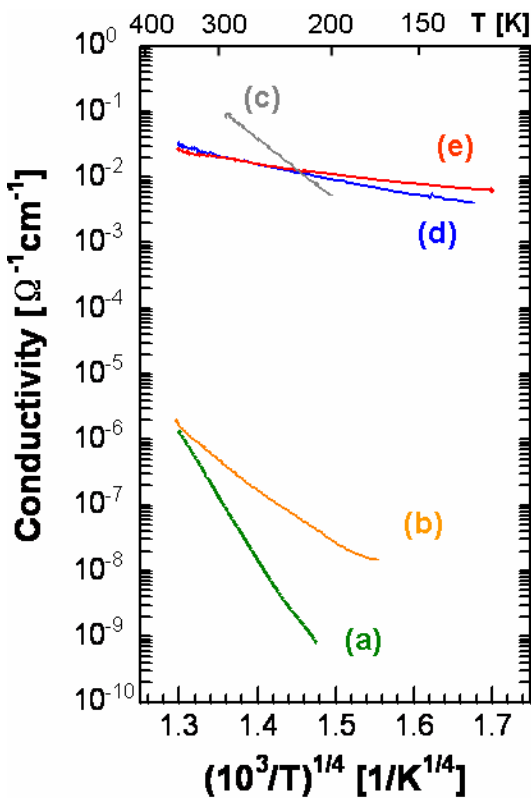


図3  $\beta$  菱面体晶ボロン (a, b, c)、及び $\alpha$  菱面体晶ボロン (d, e) の電気伝導率の温度依存性。a, dはLiイオン注入前、b, eは注入後の測定データ。cはLiを蒸気拡散で約7 at.%ドーピングした後の測定データ。

図2に、 $\alpha$  菱面体晶ボロンの焼結体のイオン注入前後の電気伝導率を測定した結果を示す。 $\alpha$  菱面体晶ボロンは、p型半導体であることは知られているが、その伝導機構はまだはっきりと解明されておらず、通常の半導体のような不純物準位を介した熱活性型の伝導、あるいはバンドギャップ内の局在準位を介したホッピング伝導などが報告されている。我々のグループで作製された $\alpha$  菱面体晶ボロンの焼結体は、室温以下の温度域では熱活性型よりはむしろ Mott の可変領域ホッピング (VRH) 伝導に従うことが最近分かってきた。図2のaおよびdのプロット(青色)で示したのがLiイオン注入前の試料の電気伝導率であり、温度軸を  $1/T^4$  でプロットした場合にほぼ直線的なカーブとなっている(aの試料は70 K 辺りに変曲点がある)。ここで、 $\alpha$  菱面体晶ボロンの焼結体の物性は、a および d の伝導率の大きさにばらつきがあるように、純ボロン原料のロット別による個体差はもとより、同ロット原料の同じ焼結条件でも個体差が出ることに注意が必要である。

Li イオンを表1の条件 No.1 ( $1.4 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>)で照射した試料の電気伝導率を図2のb及びcのプロット(赤色)で示したが、室温から 150 K 程度の範囲では照射前と同じ温度係数を示すものの、それ以下の温度では次第に温度係数が小さくなっている。このことは、Liイオンを注入された領域は、他の領域より伝導率が高く、金属化している可能性もあるが、後述の $\beta$  菱面体晶ボロンの場合のように、注入されたLi原子がバンドギャップ内の局在準位に価電子を供給することにより、温度係数を小さくしているという解釈もできる。ただし、aとb、またはaとcは別ロット焼結の試料であり、b, cの試料は同じロットのLi未照射の試料の測定を現時点ではまだ行っていないこともあり、この照射量でのLiイオン注入の効果は明確でない。

次に、さらに照射量を上げて、表1の条件 No.2 ( $2.0 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>)で照射した結果が、eのプロットである。この試料は、同じロットの試料のLi未照射の伝導測定を同じ温度域で行っており、それがdのプロットである。これを見ると、伝導率のオーダーに大きな違いはないが、Li照射によって伝導率の温度係数が小さくなっていることが分かる。従って、Liイオン注入は、伝導率の温度係数を変化させることが確かめられた。これらの試料のPPMSを用いた低温測定を今後行う予定である。

表1の条件 No.2 でLiイオン注入を行なっ

た $\beta$ 菱面体晶ボロンの注入前後の電気伝導率の温度依存性（照射前 a 及び照射後 b のプロット）を図 3 に示す。図 2 の d 及び e としてプロットした $\alpha$ 菱面体晶ボロンも、それぞれ d 及び e として比較する。 $\beta$ 菱面体晶ボロンの電気伝導率は $\alpha$ 菱面体晶ボロンより 4~5 桁低い。電気伝導機構も詳細に調べられており、VRH 伝導に従うことが分かっている[1]。図を見ると照射前後の a, b のカーブはいずれも直線的で、VRH 伝導に良く従うことを意味する。 $\beta$ 菱面体晶ボロンの場合も、Li 注入によって伝導率の温度係数が小さくなるが、その割合は $\alpha$ 菱面体晶ボロンの場合よりも大きい。Li 注入の効果は高抵抗である $\beta$ 菱面体晶ボロンの方が顕著に現れていると言える。しかしながらこの場合も、測定した温度域では、Li 注入によって金属化はしておらず、依然として半導体的である。さらなる比較のために、 $\beta$ 菱面体晶ボロンを Li 蒸気にさらして Li ドープを行なった試料（組成  $\text{Li}_{7.9}\text{B}_{105}$ ）のプロットを c で示した。試料全体への均一な Li 蒸気拡散ドープにより、電気伝導率自体は 5 桁以上大きくなる[1]。b と c の温度係数は同程度であり、伝導率の温度依存性で見ると、Li イオン注入は Li 蒸気拡散ドープと同様の効果を与えるとみられる。b と c の伝導率の違いは、別ロットの試料であることを考慮しても、Li がドープされた領域の厚みの違い（蒸気拡散で 1 mm、b の試料で 推定 100 nm のオーダー）で定性的には説明できる。

#### 4. 結論・考察

2 種類の純ボロン結晶である $\alpha$ 菱面体晶ボロン及び $\beta$ 菱面体晶ボロンの焼結体に対し、Li イオン注入を行なった結果、 $2.0 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> の照射量では、両者の結晶で電気伝導率の温度係数の減少が確認できた。また、 $1.4 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> の照射量では、20 K まで連続的に $\alpha$ 菱面体晶ボロンの電気伝導率の温度係数の顕著な減少が見られた。

両者の結晶共に室温以下の温度域の電気伝導は VRH 伝導に良く従うと考えられる。そこで、Li ドープによる伝導率の温度係数の変化について、VRH の立場で簡単に説明する。Mott の提唱した VRH 伝導によれば電気伝導率 $\sigma$ は、

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left\{ - \left( \frac{T_0}{T} \right)^4 \right\}$$

$$T_0 = \frac{60}{\pi k_B l^3 N(E_F)}$$

で与えられる。ここで、 $k_B$  は Boltzmann 定数、 $l$  は電子局在準位における波動関数の局在長（ボロン結晶では約 0.1 nm を仮定）、 $\sigma_0$  は定数である。 $N(E_F)$  はバンドギャップ内局在準位に位置する Fermi 準位  $E_F$  における電子状態密度であり、ギャップ内局在準位をどの程度電子が占めているかを示す。電気伝導率の温度係数  $T_0$  が小さくなることは、 $N(E_F)$  が大きくなることを意味する。 $\beta$ 菱面体晶ボロンへの Li 蒸気拡散ドープにおける  $N(E_F)$  の増大は、ドープされた Li の価電子がギャップ内局在準位に供給されるためであることが、電子エネルギー損失分光等により示唆されている[2]。ただしこの場合は、ドープされた Li 原子は結晶を壊すことなく、 $\text{B}_{12}$  正 20 面体クラスター間隙サイトを占めることにより価電子を供給する。一方、Li イオン注入の場合は結晶が大きく損傷している可能性が高い。ただし、 $\text{B}_{12}$  正 20 面体クラスターはエネルギー的に安定であり、非晶質ボロンにおいても、 $\text{B}_{12}$  正 20 面体クラスターがランダムに配位したネットワーク構造をとるうえ、 $\text{B}_{12}$  正 20 面体クラスターの損傷の自己回復の可能性も議論されている[3]。非晶質ボロンの伝導機構も基本的には VRH 伝導に従うと考えられるので[4]、Li イオン注入による局在準位への価電子の供給は、今回の実験においてもある程度働いていると思われる。

しかしながら、Li イオン注入後の試料の深さ方向の Li 濃度分布、注入された試料の構造が評価出来ない限り、上の考察は推測の域を出ない。前者については現在、SIMS による分析を行なう計画であり、後者についてはラマン分光などで調べていく予定である。また、注入による物性の変化を明確にするために、厚みのある焼結体ではなく、微小な単結晶粒の個々の伝導測定・ラマン分光を行なうことも検討中である。具体的には、リソグラフィで作製した微細電極に微小単結晶粒を固定化して、イオン注入前後の電気伝導率の変化を測定する。微細電極は既に完成し、現在、微結晶粒の固定化の作業に入っている。21 年度の実験では、微結晶粒へのイオン注入を中心に取り組む予定である。

21 年度の実験では、さらに照射量を上げた実験も取り組むが、試料が非晶質化している

場合は、 $\alpha$  菱面体晶ボロン、 $\beta$  菱面体晶ボロンのいずれにおいてもそのまま照射量を増やしただけでは金属転移や超伝導状態の実現は望めない。試料加熱状態で Li イオン注入を行なえばよいが、真空中で加熱されたボロン結晶からは Li が容易に抜けてしまう。従って、室温で注入した試料を Ar 雰囲気下でラピッドアニールすることも検討している。

#### 5. 引用(参照)文献等

- [1] H. Matsuda *et al.*, Phys. Rev. B **52**, 6102 (1995).
- [2] M. Terauchi *et al.*, J. Solid State Chem., **133**, 152 (1997).
- [3] D. Simeone *et al.*, J. Nucl. Mater., **277**, 1 (2000).
- [4] K. Nakamura, *Electric Refractory Materials*, ed. Y. Kumashiro, Marcel Dekker (New York) (1997).