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 1)	永地	健紀 ²⁾	木村 薫 ²⁾
Kazuhiro KIRIHARA	Takenori I	NAGATOCHI	Kaoru KIMURA
兵藤 宏 ³⁾	山本	春也 ⁴⁾	江坂 文孝 5)
Hiroshi HYODO	Shunya YA	МАМОТО	Fumitaka ESAKA
山本	博之4)	社本 萛	[— ⁴)
Hiroyuki	YAMAMOTO	Shinichi SH	АМОТО

¹⁾産業技術総合研究所 ナノテクノロジー研究部門
²⁾東京大学大学院 新領域創成科学研究科
³⁾東京理科大学 基礎工学部
⁴⁾原子力機構 量子ビーム応用研究部門
⁵⁾原子力機構 原子力基礎工学研究部門

α 菱面体晶ボロンの焼結体及び単結晶微粒子に対し、Li イオン注入を行ない、照射損傷及び キャリアドーピングの効果について調べた。その結果、単結晶微粒子への4.5×10¹⁷ ions/cm²の 注入量では、照射損傷による非晶質化が見られ、試料温度 900℃に達するレーザー加熱によ って損傷が回復することを見出した。焼結体へのLi イオン注入を1.3×10¹⁸ ions/cm²の注入量 で行なった後、900℃にて焼結体のラピッドアニールを行なったところ、伝導率及びその温 度依存性は、Li を蒸気拡散法でドープした場合のそれに似ていることが分かった。イオン注 入と事後アニールは、蒸気拡散の場合と同様のキャリアドープを実現している可能性が高く、 超伝導転移温度の上限を探る上で有力な手法の1つと考えられる。

<u>キーワード</u>:ボロン、α菱面体晶、イオン注入、照射損傷、キャリアドープ、超伝導

1. 目的

ボロンは、ボロン 12 原子(B₁₂) 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する。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[1]。実際、B₁₂ 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、α菱面体晶ボロン(図1)に対する第一原理計算 で予測されている[2]。最近我々は、高純度のα菱面体晶の試料合成に成功し、これを Li 蒸気にさら して Li ドープ行うことにより、最大約7 K における超伝導転移を見出した[3]。しかしながら、Li 蒸気拡散ドープでは、Li がドープされる領域は限られており、超伝導転移領域の体積分率は高々数%

程度である。これは、試料表面の酸化膜やLiを含む 第2相の形成により、結晶内部へのドープが抑えら れていることによる。そのため、Li濃度はまだ上げ られる余地があり、超伝導転移温度を上げられると 期待されるものの、実現していない。この実験的な 限界を突破し効果的に超伝導転移を探るための手 段として、ボロンの中性子核反応又は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α菱面体晶ボロンの 電気物性の変化を調べた結果を報告する。



図1 α 菱面体晶ボロンの結晶構造

<u>2. 方法</u>

α 菱面体晶ボロンは、非晶質ボロン粉末を 1200℃付近の非常に狭い温度範囲で 10 時間程度アニ ールして合成した。試料の形態は、合成した α 菱面体晶ボロンから酸化物などの不純物を除去した 高純度の単結晶微粒子粉末(粒径数μm)と、放電プラズマ焼結によって所定の温度・時間で焼結し た薄片状試料の2種類を用意した。薄片状の焼結体は面積約 4~9 mm²に、厚さ約1 mm に成形 した。

Li イオン注入実験は、原子カ機構・高崎量子応用研究所・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。照射中に試料を 200℃以上に加熱した場合、Li の蒸散が懸念されるため、試料加熱は行なわず常温での注入を行った。照射エリア(面積 1 cm²)に焼結体試料及び微結晶試料(サファイア基板上又は熱酸化 Si 基板上に坦持)を並べ、均一 に 0.8~2.0 μA の電流値の Li イオンを、所定の注入量になるまで注入した。

Liイオン注入前後の単結晶微粒子に対して顕微ラマン分光測定(日本分光 NRS-2000)を 行い、照射損傷を評価した。薄片状焼結体は、物理特性測定システム(PPMS)を用いて、2 ~300 Kの温度範囲で van der Pauw 法による電気伝導率測定を行った。さらに、2次イオ ン質量分析(SIMS)による深さ方向の Li 濃度分布の分析も行った。

3. 研究成果

α菱面体晶ボロンの単結晶微粒子のラマンスペクトルを図2に示す。顕微ラマン測定は、ビ ーム径数μmのArレーザー(波長514.5 nm、出力10~100 mW)を用いて行った。図2の 全てのスペクトルは光出力10 mWで測定したデータであり、分解能は6 cm⁻¹である。注入 前のラマンスペクトルに比べて、Liイオンの注入量が5.0×10¹⁶ cm⁻²の場合に全ての振動モ ードがブロードになり、注入量4.5×10¹⁷ cm⁻²ではピークがほぼ消失した。これは、Liイオ ン注入に伴う照射損傷により、注入領域が非晶質化したことを示している。この微粒子に対 し、ラマン分光測定時のレーザー光出力を上げてレーザー加熱を行うと、約80 mWで結晶 構造が回復し、元のα菱面体晶ボロンのスペクトルが現れた。図1のように10mWで測定した データと、約80 mWで測定したデータの間で、例えば793 cm⁻¹のピーク位置のシフト量を 求め、レーザー加熱時の試料温度上昇を調べると、試料温度は約900℃に達すると見積もら れた。



図 2 α菱面体晶ボロンのラマンスペクトルに及ぼす Li イオン注入及びレーザー加熱の影響。 a:注入前、b:注入量 5.0×10¹⁶ cm⁻²、c:注入量 4.5×10¹⁷ cm⁻²、d:プロット c の微粒子をその 場でレーザー加熱(出力 50 mW)した後、e:同じくレーザー加熱後(出力 80 mW)。

次に、薄片状焼結体に対して、注入量 約 1.3×10¹⁸ cm⁻²の注入を行った。この 注入量は、21年度の照射時間だけでなく、 20 年度の照射時間も累積させて達成で きている。SIMS で測定した注入直後の Li 濃度は、表面からの深さ約 500~800 nm に、7~8 at.%に相当するピークを示 した(図3)。イオン注入前後の伝導率 の温度依存性を、蒸気拡散ドープのそれ とともに図4に示す。α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い ない。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との報告があるが、 我々のグループで作製されたα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バンドギャップ内の局 在準位を介した Mott の可変領域ホッピング

(VRH) 伝導に従うと考えている。実際、 図4の x=0のプロットが注入前のα菱面体 晶ボロンの電気伝導率であり、温度軸を 1/T⁴ 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。注入量約 1.3×10¹⁸ cm⁻²のLiイオン注入後の伝導率(曲線 a) は、注入前に比べ、300 Kにおいて 2 桁 以上増加し、その温度係数は 100 K 以下 の低温で減少した。注入領域は非晶質化 しているため、この場合は Li ドープされ た非晶質ボロンにおける VRH 伝導を示 していると考えられる。100 Kにおいて 変曲点が見られ、この温度を境に伝導機 構が異なると思われるが、詳細は考察中 である。

続いて、前述の微結晶粒の実験で照射 損傷の回復が示唆された 900℃で、Ar 雰 囲気中ラピッドアニール(1分)をこの 焼結体に行った結果、図4の曲線 b のよ うな温度依存性を示した。これは、蒸気 拡散ドープによる仕込み組成 Li_{1.4}B₁₂ の 試料のそれとよく似ている。図3のよう に、ラピッドアニール後の注入領域の Li 濃度は、SIMS によって約2 at.%程度と なった。この濃度は、仕込み組成 Li_{1.4}B₁₂



図3 SIMS によって得られたイオン注入後のα 菱面体晶ボロン焼結体の深さ方向における Li 濃度分布。



図 4 α-B への Li イオン注入前後(実線)及び Li 蒸気拡散後(破線)の伝導率の温度依存 性。

の蒸気拡散試料の Rietveld 解析による濃度(Li_{0.3}B₁₂、Li 濃度にして 2.4 at. %)に近い。従って、Li イオン注入後ラピッドアニールを行うことで、蒸気拡散と同様のキャリアドープが実現している可能性があると考えている。アニールによる結晶回復の後、Li 原子は図1に示した菱面体晶格子の中心(B₁₂ クラスター間隙)に存在する確率が最も高いことが、蒸気拡散試料の構造解析結果をもとに推測される。仕込み組成 Li_{1.4}B₁₂の蒸気拡散試料では、約3K において超伝導転移を示すことが磁化率の測定結果から明らかになりつつあるが、今回の Li イオン注入及びラピッドアニールした試料では、この温度付近での電気抵抗の落ち込みは観測されなかった。これは、アニールによる結晶回復が未だ完全でないことや、注入領域の Li 濃度が厳密には 2.4 at. %を超えないと超伝導が発現しないことを示唆していると考えられる。

課題番号 2009A-C10

図4に示した蒸気拡散ドープ試料のうち、仕込み組成 Li_{2.5}B₁₂の試料では、伝導率は金属 的な温度依存性を示している。超伝導転移温度も約7Kであることが分かっており、仕込み 組成 Li_{1.4}B₁₂の試料のそれに比べ高い。従って、イオン注入の実験も、注入量を引き続き増 やすとともに、事後アニールを適切に行えば、蒸気拡散ドープと同様か或いはそれより高い 超伝導転移が実現する可能性がある。

4. 結論・考察

α菱面体晶ボロンの焼結体及び単結晶微粒子に対し、Liイオン注入を行ない、照射損傷及びキャリアドーピングの効果について調べた。その結果、単結晶微粒子への4.5×10¹⁷ ions/cm²の注入量では、照射損傷による非晶質化が見られ、試料温度900℃に達するレーザー加熱により損傷回復が図れることを見出した。焼結体へのLiイオン注入を1.3×10¹⁸ ions/cm²の注入量で行なったところ、Li 濃度は、表面からの深さ約500~800 nm に、7~8 at.%に相当するピークを示した。注入後の電気伝導は、Liドープされた非晶質ボロンにおける可変領域ホッピング伝導であると考えられる。照射損傷の回復が期待できる試料温度900℃にて焼結体のラピッドアニールを行なったところ、伝導率及びその温度依存性は、Liを蒸気拡散法でドープした場合のそれに似ていることが分かった。ラピッドアニールした試料の(注入領域における)Li 濃度は、同様の伝導率の温度依存性を示す蒸気拡散試料のLi 濃度とほぼ一致していた。従って、α菱面体晶ボロン焼結体へのイオン注入と事後アニールは、蒸気拡散の場合と同様のキャリアドープを実現している可能性が高い。しかしながら、現在のところ、イオン注入と事後アニールによって、超伝導転移を示す結果は得られていない。

図3に示すように、イオン注入した焼結体の事後アニール後の Li 濃度分布において、最表 面の Li 濃度が比較的高くなっており、アニールによって Li が多少表面へ拡散・析出あるい は蒸散していることが指摘される。22 年度の実験では、さらに照射量を上げた実験も取り 組む一方、ラピッドアニールで照射損傷回復を目指しつつ、Li 濃度分布の変化が軽減される よう、アニールの温度や時間を検討する予定である。

5. 引用(参照)文献等

- [1] K. Soga et al., J. Solid State Chem. 177 (2004) 498.
- [2] S. Gunji et al., J. Phys. Soc. Jpn. 62 (1993) 2408.
- [3] T. Nagatochi et al., to be submitted.