ボロン正 20 面体クラスター固体への Li イオン注入による超伝導転移と照射損傷の研究

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

桐原　和大 [1)]　住吉　篤郎 [2)]　木村　薫 [2)]
Kazuhiro KIRIHARA　Atsurou SUMIYOSHI　Kaoru KIMURA
兵藤　宏 [3)]　山本　春也 [4)]　江坂　文孝 [5)]
Hiroshi HYODO　Shunya YAMAMOTO　Fumitaka ESAKA
山本　博之 [4)]　社本　真一 [4)]
Hiroyuki YAMAMOTO　Shinichi SHAMOTO

[1)]産業技術総合研究所　ナノシステム研究部門
[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。焼結体への Li イオン注入を合計 1.8×10^{18} ions/cm^2 の注入量で行なった後､Li の蒸散を防ぐキャップ層の目的でアルミナを試料表面に製膜し､500℃5min、700℃5min、900℃1min にて焼結体のラピッドアニールを行なった。その結果 500℃及び 700℃のアニールでは、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きており、前年度と同様に照射損傷の回復と Li ドープの効果が見られた。しかしながら、900℃のアニールでは、伝導率及びその温度係数共に減少してしまい、超伝導転移を確認することは出来なかった。SIMS 分析により、注入領域の Li が失われ、Li はアルミナキャップ層へ拡散していることが判明した。

キーワード：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（B_{12}）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、B_{12} 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

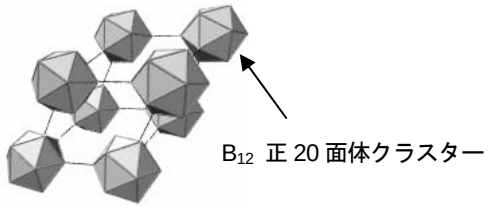

図１　α菱面体晶ボロンの結晶構造

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、ボロンへのLiイオン注入を用いることを本研究の目的とした。

20～21年度の施設共用利用課題として、α菱面体晶ボロンの単結晶微粒子及び焼結体の2種類の試料へ、加速電圧150 keVのLiイオンを合計6日間で最大1.3×10^{18} ions/cm^2注入した。その結果、単結晶微粒子への4.5×10^{17} ions/cm^2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、α菱面体晶のラマンスペクトルの回復から確認した。焼結体へのLiイオン注入を1.3×10^{18} ions/cm^2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つと考えられた。しかしながら、1気圧Ar雰囲気下900℃でアニールし照射損傷の回復を試みた際に、焼結体からLiが蒸散してしまい、Li濃度はアニール前の1/3以下に減少してしまうことが分かった。

そこで、アニールによるLiの蒸散を防ぐためのキャップ層を、Li注入後の焼結体試料に製膜すること、及び一部の試料に対して、さらにLi濃度を高めるためにこれまでと同じ条件でLiイオン注入をTIARAで行なうことを、22年度の実験として計画した。

２．方法

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 mm^2に、厚さ約1 mmに成形した。

Liイオン注入実験は、原子力機構・高崎量子応用研究所TIARA・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 cm^2）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。一部の焼結体に対して、Liの蒸散を防ぐためのキャップ層として、540 nmの厚さのアルミナ（Al_2O_3）をRFマグネトロンスパッタリングで製膜し、蒸散防止の効果を検証した。

３．研究成果

薄片状焼結体に対する実験結果を報告する。22年度のTIARAでのイオン注入実験の結果、最大注入量約2.1×10^{18} cm^{-2}の試料を得ることができた。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500~2000 nmに、最大注入量の場合で約10~12 at.%に相当するピークを示した。Li濃度のピーク位置は、表面からの深さ約500~2000 nmで分析場所毎にばらつきを示していた。これは、焼結体、粒径数μmの結晶粒が焼結密度60～70%程度で焼結されたポーラスな組織を示し、SIMS分析領域では表面の粗さが顕著となるためであると考えられる。超伝導が期待されるα菱面体晶ボロンの焼結密度を60～70%以上にするために、焼結温度を1200℃以上に上げると、超伝導の期待できないβ菱面体晶ボロンに変わってしまうため、焼結体をこれ以上緻密化することは出来なかった。

横軸に、Liイオン注入量を取り、縦軸に注入後の電気伝導率を室温及び6 Kの温度でそれぞれ測定した値をプロットした（図１）。いずれも、アニールや、アルミナキャップ層製膜を行なう前の、Li注入直後の値である。図１を見ると、初めは未注入の試料より伝導率高くなるが、注入量が1.5×10^{18} cm^{-2}を超えると下がる傾向にある。Li注入後の試料は室温、真空中（数Pa以下）で長期間保管していたが、その間のLiの蒸散は無いことがSIMS分析で確認できている。従って、注入量の増加による伝導率の減少は、ドーピングの効果よりも照射損傷の効果の方が相対的に大きくなってきていること示していると考えられる。

Liの蒸散を防ぐためのキャップ層の製膜について説明する。キャップ層の候補として、ボロンナイト

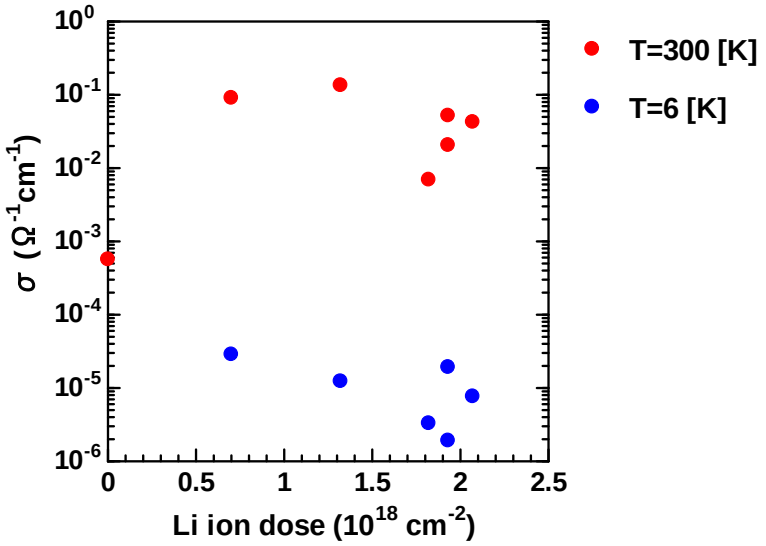

図１　αボロン焼結体への Li イオン注入量と電気伝導率の関係

ライド（BN）を初めに検討した。Li イオン注入を行なっていない無垢のαボロン焼結体に最大 900 nm の厚さで RF マグネトロンスパッタリングによる製膜を行なった。しかしながら、21 年度に顕微ラマン分光測定で照射損傷の回復が見られた 900℃1min のアニールを Ar 雰囲気下で行なうと、BN 層が容易に酸化し、低融点（約 460℃）の B_2O_3 へと変化し蒸発してしまうこととが分かった。そこで、Li と化合物を形成しにくい酸化物を、エリンガム図等を参考に検討した。その結果、いずれの金属元素も Li との化合粒形成は避けにくいものの、Al_2O_3 は比較的 Li の拡散を防止する効果が高いことが期待された。Al_2O_3 の製膜は、RF マグネトロンスパッタリング法で行い、製膜時に基板を左右 30 度ずつ傾けることで、焼結体表面をまんべんなく製膜するよう試みた。ボロン焼結体を同時に Si 基板上に製膜した Al_2O_3 の膜厚を、触針式膜厚計で測定し、キャップ層の膜厚として 540 nm を得た。

合計注入量 1.8×10^{18} cm^{-2} の Li 注入を行ったα菱面体晶ボロン焼結体のイオン注入前後の伝導率の温度依存性を、Li 蒸気拡散ドープのそれとともに図２に示す。α菱面体晶ボロンは、p 型半導体

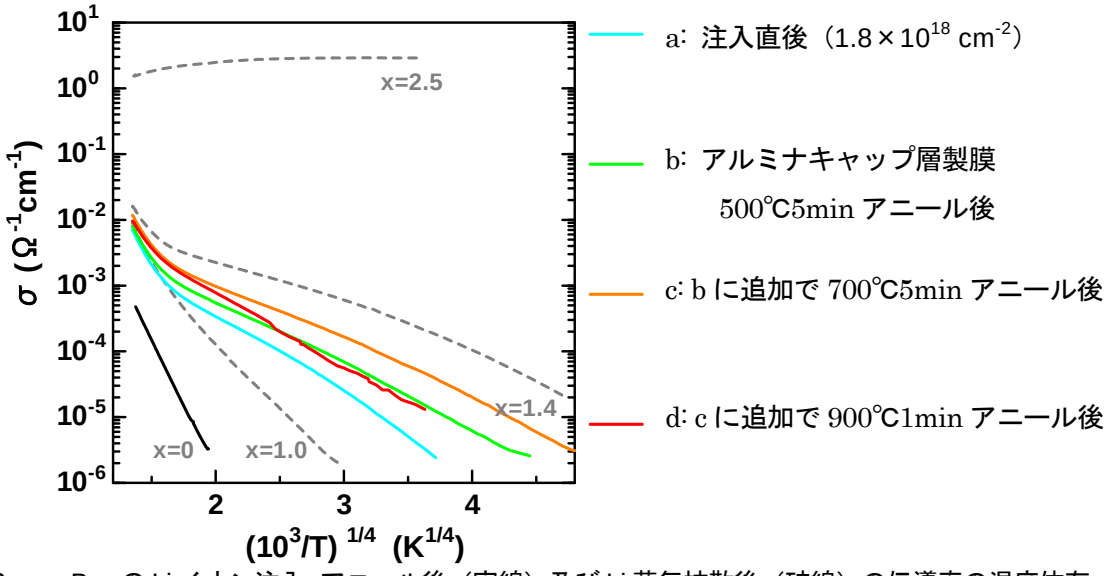

図２　α-B への Li イオン注入+アニール後（実線）及び Li 蒸気拡散後（破線）の伝導率の温度依存性。黒色の実線は、Li 注入前の無垢のαボロン焼結体を示す。破線は Li 蒸気拡散法によって作製した試料の伝導率の温度依存性。x はその仕込み組成（Li_xB_{12}）

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２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 $1/T^4$ 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。注入量 1.8×10^{18} 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 10 倍以上増加し、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おり、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。

続いて、上記の試料の表面に前述のアルミナキャップ層を製膜し、Ar 雰囲気（1 気圧）中ラピッドアニールをこの焼結体に行った結果を説明する。前年度の実験では、ラマンスペクトルで照射損傷の回復が見られた 900℃でアニールを行ったが、今年度はアニール温度の効果を調べるため、初めに 500℃5min 及び 700℃5min のラピッドアニールを行った。その結果、電気伝導率及びその温度係数（500℃及び 700℃に対しそれぞれ図２の曲線 b 及び c ）は増加した。これは、前年度の実験結果と同じく、Li 蒸気拡散ドープによる仕込み組成 $Li_{1.4}B_{12}$ の試料の温度依存性によく似ている。従って、Li イオン注入後ラピッドアニールを行うことで、結晶の照射損傷が回復し、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。ただし、500℃よりも 700℃の方が伝導率が増加しているものの、Li イオン注入量から期待されるキャリアドープ量で考えるとまだまだ小さい。従って、照射損傷の回復がまだ不十分であり、さらなる回復にはアニール温度の上昇が必要と考え、追加で 900℃1min のアニールを行なった。その結果、期待に反して、電気伝導率は逆に減少してしまった（図２の曲線 d）。900℃のアニールによって、αボロン中の Li がキャップ層のアルミナへ拡散し、さらにその表面から蒸散したことが原因と推測した。これを確かめるために、本試料の SIMS 分析を行った結果を図３に示す。アルミナのキャップ層は、1 次イオン（O_2^-）のスパッタリング時間で 0～2000 s の領域に対応し、その領域の ^{27}Al の濃度が高くなっている（図３(a)）。また、図３(b)のように、^{7}Li もアルミナキャップ層の領域で濃度が高くなっており、図３(c)の ^{11}B の分布と見比べると、αボロンからアルミナキャップ層へ Li が拡散してしまっていることが分かる。このように、アルミナを Li 蒸散を抑制するキャップ層と期待して Li 注入後のラピッドアニールを行ったが、期待通りの結果を得ることはできず、Li 蒸気拡散の場合のような超伝導転移を示す結果は得られなかった。

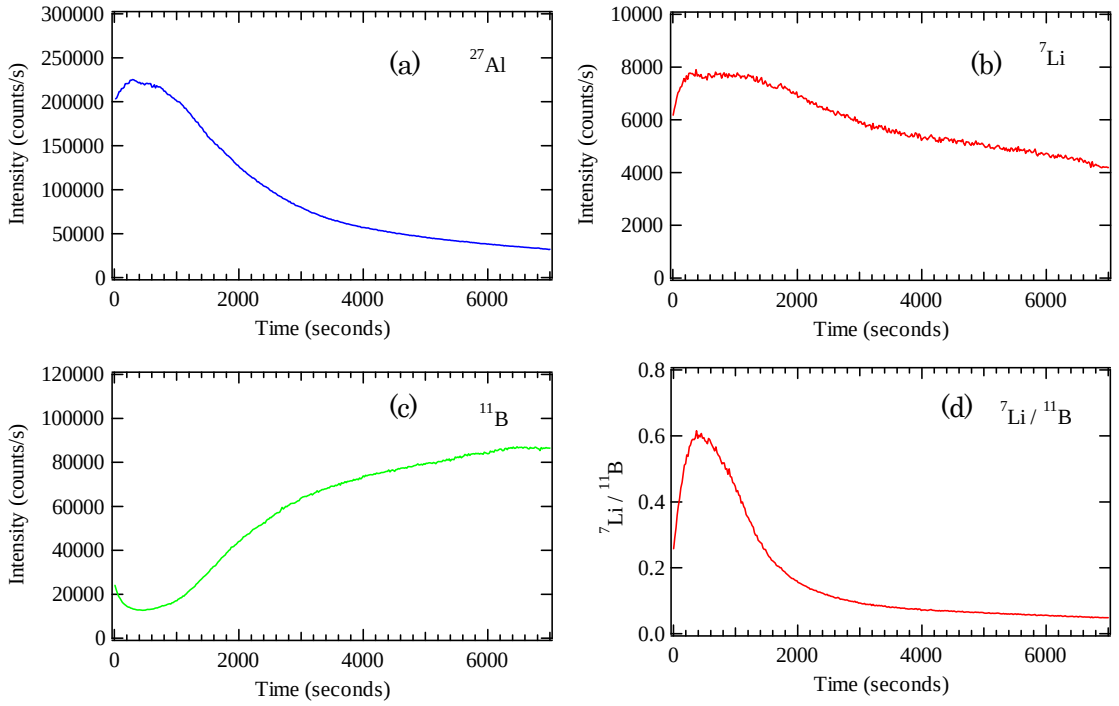

図３　SIMS によって得られたイオン注入、アルミナキャップ層製膜、及びラピッドアニール後のα菱面体晶ボロン焼結体の深さ方向における元素濃度分布。
(a)^{27}Al、(b)^{7}Li、(c)^{11}B、(d)^{7}Li と ^{11}B との比。

４．結論・考察

α菱面体晶ボロンの焼結体に対して 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。前年度に、単結晶微粒子への Li イオン注入後、試料温度 900℃でのレーザー加熱により照射損傷回復が図れた結果をもとに、Li イオン注入を 1.3×10^{18} ions/cm^2 の注入量で行なった焼結体に対し、900℃で 1min のラピッドアニールを行った。その結果、試料の電気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。これは、焼結体へのイオン注入と事後アニールにより、蒸気拡散の場合と同様のα菱面体晶ボロンへのキャリアドープを実現している可能性が高いことを示す。しかしながら、現在のところ、事後アニールによって注入領域の Li が試料表面に拡散、蒸発してしまっており、超伝導転移を示すことが期待される濃度を下回ってしまった可能性が高い。

今年度はさらに、Li の試料表面からの蒸散を防ぐために、注入量 1.8×10^{18} ions/cm^2 の Li イオン注入を行なった焼結体に対し、試料表面に 540 nm のアルミナを製膜し、その後ラピッドアニールを行った。500℃5min、700℃5min のラピッドアニールでは、電気伝導率及びその温度係数は増加し、照射損傷回復とα菱面体晶ボロンへのキャリアドープを期待させる結果を得たが、追加で 900℃1min のアニールを行うと、電気伝導率及びその温度係数は逆に減少してしまった。エリンガム図など、熱力学的な検討により Li の拡散を食い止めるキャップ層としてアルミナを選んだが、実際には期待した拡散抑制効果は見出せず、超伝導転移を示す結果は得られなかった。

今後の方針として、やはり Li の拡散・蒸発の防止が最重要課題である。アニール温度として 700℃以下の温度に抑え、5min 以上の長時間のアニールを行なうことも検討したいが、何よりもキャップ層の材料を再検討する必要がある。α菱面体晶ボロンの B_{12} クラスター間隙にボロンやカーボンが占有した結晶構造を持つボロンカーバイドをキャップ層に用いれば、クラスター間隙の原子が Li の拡散を食い止める働きをすると考えられる。実際、ボロンカーバイドの製膜をスパッタリング法で試みたが、BN 層の場合と同じく、ボロンの酸化を抑制できず、実験は中止したままである。ボロンカーバイド製膜時のボロンの酸化抑制が当面の課題である。

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 published.