

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⁾

川口 建二¹⁾

Kazuhiro KIRIHARA

Kenji KAWAGUCHI

木村 薫²⁾

兵藤 宏²⁾

山田 洋一³⁾

Kaoru KIMURA

Hiroshi HYODO

Yoichi YAMADA

山本 博之³⁾

田口 富嗣³⁾

社本 真一³⁾

Hiroyuki YAMAMOTO

Tomitsugu TAGUCHI

Shinichi SHAMOTO

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⁾原子力機構 量子ビーム応用研究部門

同位体濃縮したナノベルト及びβ菱面体晶ボロンの粉末試料に対し、JRR-3の照射孔 HR-1にて24時間、中性子照射を行なった(熱中性子照射量 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$)。平成19年度で問題となった試料の放射化を低減するための改良を行なった。

また、過去に熱中性子照射量 $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ の中性子を照射したβ菱面体晶ボロンに関するその後の実験において、結晶が完全に崩壊することなくある程度保たれていた他、¹⁰B濃縮した結晶ではLi蒸気拡散ドーブの場合と同様な結晶格子の膨張が観測され、B₁₂クラスター間隙への元素ドーブが起きている可能性を示唆する結果を得た。

キーワード : ボロン、ナノベルト、中性子照射、¹⁰B、核変換、Liドーブ

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ブ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、B₁₂正20面体クラスター間隙へのLiドーブ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α菱面体晶ボロン及びα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α菱面体晶及びα正方晶の試料合成に成功した。特にα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ブを試みたが、試料表面の酸化膜形成が避けられず、結晶内部へのドーブが出来なかった。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。このうち、東海村JRR-3での中性子照射を利用した研究では、同位体¹⁰Bと中性子の核反応がボロン結晶の構造や電気物性に与える影響を明らかにし、ボロン結晶へのキャリアドーピングの新しい手法として有効かどうかを調べることを目的とする。

2. 方法

ナノベルト(α正方晶ボロン)は、同位体¹⁰B又は¹¹Bをそれぞれ99%に濃縮した純ボロンを原料として、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と、比較のためレーザーアブレーションのターゲット原料である同位体¹⁰B又は¹¹B濃縮β菱面体晶ボロン

の粉末を、それぞれアルミ箔で包み、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、試料を封入した石英管を投入して行った。

中性子照射後の試料の構造解析は、XRD、SEM 及び TEM を用いて行ったが、試料量が少ないナノベルトは SEM 及び TEM のみ行なった。

3. 研究成果

【照射試料の放射化の問題】

中性子照射後に行なう構造解析及び伝導測定は、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に行なう。従って、放射化が収まらない限りはその後の実験は不可能である。本研究の目的を達成するためには、 ^{10}B の核変換で生成した Li の濃度で 8 at. % に換算できる高い照射量が必要である。平成 19 年 11 月～12 月にこのレベルの照射量 (HR-1 にて 48 時間照射、熱中性子照射量 $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$) を行った試料で、初めて放射化の実際を知ることが出来た。平成 19 年に照射して、放射化レベルが平成 20 年度内に収まった試料は、 ^{10}B 濃縮のナノベルトと、 ^{10}B 及び ^{11}B 濃縮 β 菱面体晶ボロンの粉末の 3 種類のみであった。 α 菱面体晶ボロンは、試料に含まれる不純物の影響と推測され、放射化が他の同位体濃縮試料より大きいままである。 ^{11}B 濃縮のナノベルトの放射化が収まらない理由は不明である。 ^{10}B 濃縮のナノベルトと ^{11}B 濃縮のナノベルトの両方で構造解析及び伝導測定を行なわない限り、 ^{10}B の核変換の効果を正確に議論できないが、平成 19 年照射の試料でさえ未だに研究の進捗が滞っている。

平成 20 年度は、こうした状況を踏まえ、放射化を低減させるための、照射の準備及び条件に改良を行なった。その内容は次のとおりである。

(1) 不純物の影響で放射化が大きい α 菱面体晶ボロンの照射は止め、同位体濃縮したナノベルトと β 菱面体晶ボロンのみ照射した。

(2) 試料の量を 19 年度照射のその半以下とした。

(3) 試料を梱包するアルミ箔の純度を、前回の 2N 程度から高純度 (5N 以上) のものに替えた。

(4) 照射量を半分とした (HR-1 にて 24 時間照射、熱中性子照射量 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$)

これらの改良により、 ^{10}B 濃縮の試料と ^{11}B 濃縮の試料の両方の放射化が早期に収まり、まずは ^{10}B の核変換の効果を正確に把握して、その後の実験の進捗を良くすることを目標とした。

照射実験は平成 21 年 3 月に実施したが、本報告書提出の時点 (5 月) ではまだ試料の取り出しは出来ていない。放射化が収まり次第、構造解析及び伝導測定を行なう。

【これまでに取り出した試料の実験結果】

上に述べたとおり、平成 19 年の照射実験 (熱中性子照射量 $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$) 後に、放射化レベルが収まった試料として、 ^{10}B 及び ^{11}B 濃縮 β 菱面体晶ボロンの粉末がある。今回、この 2 つの試料の X 線回折測定を行なった結果を報告する。ボロンは軽元素のうえ、照射後の試料の量も少ないため、X 線のカウント時間は、1 ステップ 0.02 deg あたり 8 秒として、出来るだけ統計性を上げるように注意した。図 1 (a) 及び (b) に、それぞれ ^{10}B 及び ^{11}B 濃縮 β 菱面体晶ボロンの中性子照射前後の回折パターンを示す。粉末試料の支持基板である石英基板に起因するバックグラウンドを差し引いている。黒丸で示した回折ピークは、第 2 相として混入している B_2O_3 のものであり、それ以外の回折ピークは全て β 菱面体晶ボロンである。この図で、次の 3 つの重要な点が指摘される。それは、(1) 中性子照射後の試料の一部の非晶質化に起因するハローパターン ($2\theta = 20 \text{ deg}$ 付近)、(2) 照射前に存在していた B_2O_3 の回折ピークの消失、(3) 図 1 (a) の挿入図に示すように照射後 β 菱面体晶ボロンの回折ピークの位置が低角側にシフトすること、である。

(1) については、同じ条件で照射した ^{10}B 濃縮ナノベルトの TEM 観察や顕微ラマン分光測定において、部分的に非晶質化が見られた点とも一致している。ただし、図 1 (b) に示した ^{11}B 濃縮 β 菱面体晶ボロンの回折パターンにおいても同様のハローパターンが見られる。従って、この非晶質化は熱中性子の核変換に伴い発生した α 線及び Li 原子が引き起こした損傷だけでなく、速中性子線 (照射量推定 $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) の弾き出しに起因する損傷も無視できないことを意味する。次に (2) であるが、 B_2O_3 結晶は照射により完全に崩壊して非晶質化している一方で、 β 菱面体晶ボロンの結晶構造はある程度保たれていることを示している。従って、 B_2O_3 結晶における B-O 間

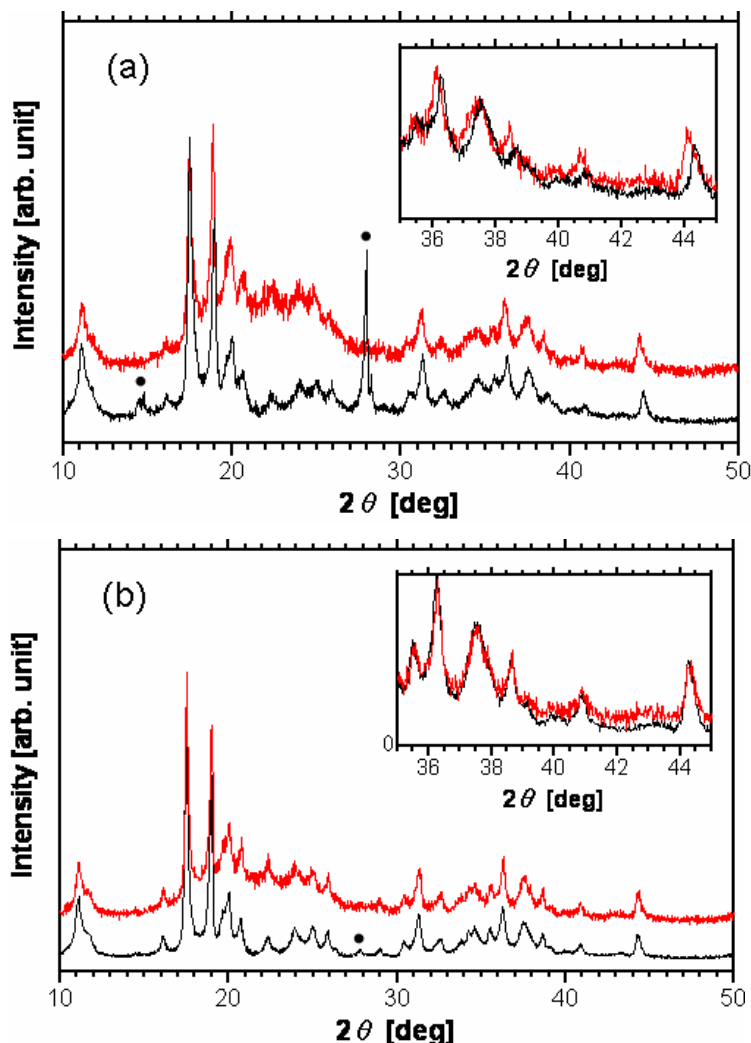


図1 同位体濃縮した β 菱面体晶ボロン粉末の中性子照射前（黒）及び照射後（赤）の粉末X線回折パターン。(a) ^{10}B 濃縮、(b) ^{11}B 濃縮。黒丸の付いたピークは B_2O_3 を示す。

の結合よりも B_{12} クラスター内やクラスター同士の B-B 結合が高い安定性を持っていることが推測される。ボロン 12 原子 (B_{12}) 正 20 面体クラスターはエネルギー的に安定な構造であり、非晶質状態でも B_{12} クラスターのランダムネットワーク構造をとる。Shimeone らは、 β 菱面体晶ボロンと同様の B_{12} クラスター固体であるボロンカーバイド (B_4C) において、中性子核変換で生じた B_{12} クラスターの損傷の自己回復現象を、中性子照射前後のラマンスペクトルの変化から示唆している[1]。 B_{12} クラスターの一部の原子が弾き出されても、クラスター間隙に元々存在していたボロン原子を取り込んで、クラスターを修復する自己回復が存在すると推測できる。これらの要因により、結晶構造がある程度維持されていると考える。また、(3) のような β 菱面体晶ボロンの回折ピークの低角側へのシフトは結晶格子が膨張したことを意味するが、図 1 (b) に示すように、 ^{11}B 濃縮 β 菱面体晶ボロンの回折パターンにおいては生じていない。従って、 ^{10}B 濃縮 β 菱面体晶ボロンの結晶格子の膨張は、熱中性子の核変換に起因するものと考えられる。核変換で生じた α 線 (He) 及び Li は、飛程が $2\sim 3\ \mu\text{m}$ のため結晶内で次第に運動エネルギーを失って制止するが、上述のように B_{12} クラスターは安定であるから、He 又は Li は B_{12} クラスターの B 原子と置換するよりも、むしろクラスター間隙に入り込む可能性が高い。我々のグループでは、 β 菱面体晶ボロンを Li 蒸気にさらすことによって Li ドーピングを行っており、単位胞内に複数あるクラスター間隙を Li が占めて格子が膨張することを、精密な X 線回折測定と構造解析により明らかにしている[2]。今回の回折ピークのシフト量から、中性子照射による ^{10}B 濃縮 β 菱面体晶の結晶格子の膨張の割合は単位胞体積の約 1% 程度と見積もられた。これは、Li を $4\sim 6\ \text{at.}\%$ 程度、蒸気拡散ドーピングした場合に対応する。

以上のことから、 ^{10}B 濃縮した β 菱面体晶ボロンの中性子照射では、熱中性子の核変換によって

B₁₂クラスター間隙への元素ドーピングと同様の効果が生じている可能性が示唆された。前年度の報告書で、¹⁰B濃縮したナノベルトの電気伝導率の温度係数が、中性子照射と事後アニールの後で、Liを蒸気拡散ドーピングしたナノベルトのそれにほぼ等しくなる結果を得たこととも矛盾しない。

4. 結論・考察

平成20年度の照射実験では、同位体濃縮したナノベルト及びβ菱面体晶ボロンの粉末試料に対し、JRR-3の照射孔HR-1にて24時間、中性子照射を行なった(熱中性子照射量 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$)。平成19年度で問題となった試料の放射化を低減するための改良を行なった。これらの試料の放射化はまだ照射から時間がたっておらず収まっていないが、試料が取り出せれば早急に照射後の構造解析・伝導測定などを行なう予定である。

また、平成19年度に熱中性子照射量 $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ の中性子を照射したβ菱面体晶ボロンでは、結晶が完全に崩壊することなくある程度保たれていた他、¹⁰B濃縮した結晶ではLi蒸気拡散ドーピングの場合と同様な結晶格子の膨張が観測され、B₁₂クラスター間隙への元素ドーピングが起きている可能性を示唆する結果を得た。今後、今回のデータより精密なX線回折測定及び構造解析を行なうとともに、元素分析を行なうことによって、結晶中にどの程度He原子が残留し、Liがドーピングされているのかを明らかにする。またドーピングされたLiが期待通りにキャリアを供給しているか等、Li蒸気拡散の場合との相違点を明確にしていく。この知見は、超伝導発現が期待されるα菱面体晶およびα正方晶に対する適切な照射量を見極める上で重要である。

5. 引用(参照)文献等

- [1] D. Simeone *et al.*, J. Nucl. Mater., **277**, 1 (2000).
- [2] S. Hosoi *et al.*, submitted.