

# チオスピネル化合物におけるイオンビーム 誘起準安定伝導相の観測

東北大学大学院工学研究科応用化学専攻 東原大貴・越水正典・浅井圭介

A rise in the conductivity of a thiospinel compound  $\text{CuIr}_2\text{S}_4$  was observed under ion irradiation. The emerged conductive phase was metastable, indicating that the observed phase is identical to that generated by X-ray irradiation. The cross-section of the conductive phase induced by one impinging ion was several  $\text{nm}^2$ . The observed cross-section increased, and the G-value of bond scission of the Ir dimers decreased with increasing LET. On the basis of these results, the cross-section of the region where ionization occurs was determined. From the LET-dependence of the G-value, it is indicated that the nanowires where the Ir dimer bonds are totally broken formed under 2.0 MeV  $\text{He}^+$  irradiation.

**Key words:** thiospinel compound, ion beam, ionization, metal-insulator transition, nanowire

## 1. 緒 言

イオンビーム飛跡近傍におけるエネルギー付与の空間分布は、水などの液体からポリマー、無機結晶に至るまで、さまざまな物質について議論が行われている。特に、固体材料において観測される、円筒状の物質相変化の領域はトラックと呼ばれ、ポリマーや金属、半導体、および絶縁体に至る広範な物質で観測されてきた。トラック形成過程や、形成されるトラックの径の照射イオン種に対する依存性を説明するためには、さまざまなモデルが提示されている。また、形成されたトラックは、ポリマーの場合には分子量変化<sup>1)</sup>や AFM による直接測定<sup>2)</sup>、

無機結晶の場合には電子顕微鏡など<sup>3)</sup>により観察されてきた。

無機結晶におけるトラック形成や照射効果探究の場合には、電子励起状態の空間分布の追跡が、照射効果探究において重要となる。一般に、イオンの飛跡近傍に生じた電子や正孔などの励起キャリアや、フォノンの空間分布については、基底状態の電気的・熱的物性定数を利用した拡散方程式によって解析されてきた<sup>4)</sup>。一方、実験的手法によっては、筆者らは以前、半導体中における電子励起状態の空間分布について、発光測定によって解析を行った<sup>5)</sup>。しかしながら、イオンビーム照射効果の及ぶ空間的範囲の解析としては、依然としてトラック径の解析が主要な手法である。この手法の場合には、トラック形成の LET (Linear Energy Transfer) 閾値以下での解析は原理的に不可能である。加えて、観測されるトラック径も、あくまでも「変化が起きた領域の大きさ」という意味をもつにとどまる。そのため、トラック形成過程の議論が収束していない現在においては、トラック径の相対的な大きさのみが解析対象とならざるをえない。

一方、近年、いくつかの物質において、電離作用による永続的光伝導が観測された<sup>6), 7)</sup>。これらの物質では、低温における X 線や電子線の照射により、照射部位の電気伝導度が数桁も増加することが知られている。また、一般的な光伝導現象とは異なり、照射を止めた後も電気伝導度は照射前の値には戻らず、その変化が永続する。特に、本研究で用いたチオスピネル化合物  $\text{CuIr}_2\text{S}_4$  については、後述するように、電離によって電気伝導度変化が起こると考えられる<sup>7)</sup>。本稿では、チオスピネル化合物における特殊な放射線照射効果を利用し、電気伝導度変化という非常に簡素な測定法によって、イオン飛跡近傍における電離状態の空間分布の解析を試みた結果を紹介する。

Observation of the Metastable Conductive Phase in a Thiospinel Compound Induced by Ion Beams  
Hirotsuka TSUKAHARA, Masanori KOSHIMIZU, and Keisuke ASAI (Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Tohoku University)  
〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-07  
TEL&FAX: 022-795-7219  
E-mail: koshi@qpc.che.tohoku.ac.jp

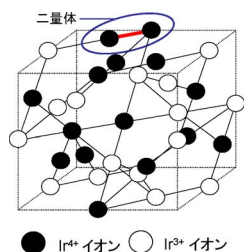


図1 CuIr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 中の Ir 原子のみの格子モデル (常温相の立方晶構造を用いたモデル. 格子定数: 9.8478 Å<sup>8)</sup>)

## 2. チオスピネル化合物 CuIr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> について

スピネル型構造をもつ遷移金属化合物の多くは、電子間の相互作用が無視できない強相関電子系として知られており、それに付随した興味深い物性を示すことから、これまでに多くの研究がなされている。

その一種であるチオスピネル化合物, CuIr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> は, 通常のスピネル構造をもち, S が四面体位置に配位した A サイトに Cu, 八面体の位置に配位した B サイトに Ir をもつ. この物質は, 室温においてその電気伝導特性は金属的であり, 230 K で立方晶から三斜晶への金属-絶縁体転移を示すことが知られている<sup>8)</sup>. また, Cu の NMR<sup>9)</sup>, XPS<sup>10)</sup>, バンド計算<sup>11)</sup>の結果より, 電子配置は Cu<sup>1+</sup>Ir<sup>3+</sup>Ir<sup>4+</sup>S<sub>4</sub><sup>2-</sup> であることが明らかとなった. この最近接の二つの Ir<sup>4+</sup> が, 図 1 に示すように二量体を形成することが金属-絶縁体転移の原因であるとされ, これはパイエルズ転移の一種であるとみなされている<sup>12), 13)</sup>. また, 二量体形成の電子的機構を図 2 に模式的に示す.

また, 低温において CuK<sub>α</sub> の特性 X 線を照射することにより, 数桁に及ぶ電気伝導度変化を示すことが近年報告された<sup>7)</sup>. これは, X 線による電離のために, Ir 二量体の結合が切断されるためであると考えられている. すなわち, Ir 二量体の電離により結合に関与している電子が除去され, Ir 原子間の引力相互作用が減少することにより, Ir 原子間の距離が増大する. また, Ir 原子の周囲における構造変化が付随して起こり, 三斜晶から正方晶への結晶構造変化を伴う. この X 線により誘起された状態は準安定状態であり, 緩和速度の温度依存性より, ポテンシャルバリアが約 7 meV であることがわかっている. 一方, DX センター (半導体において永続的光伝導に寄与する不純物サイト) を有する半導体の場合と異なり, 可視・紫外域における光照射による電気伝導度変化は報告されておらず, 放射線による電離作用特有のものである.

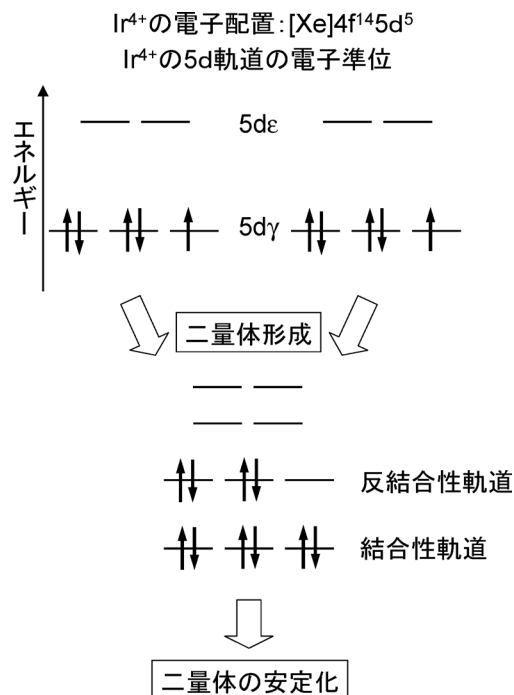


図2 Ir 二量体形成の電子モデルの模式図  
Ir<sup>4+</sup> の電子配置: [Xe]4f<sup>14</sup>5d<sup>5</sup>  
Ir<sup>4+</sup> の 5d 軌道の電子準位

## 3. 実 験

試料は Cu, Ir, S の粉末を化学量論比で混合し, 脱気した石英管中において 850°C で 10 日間加熱し, その後成形し, 再び 850°C で 2 日間焼結して得られた. 試料の理論密度は 8.02 g cm<sup>-3</sup> であるが実際の試料はその 50~60% 程度の密度であった. 試料温度は, 密閉サイクル型ヘリウム冷凍機とヒーターにより制御した. 試料は, 熱伝導性の絶縁グリースであるアピエゾン N を塗布した銅の試料ホルダー上に, アルミニウム板を利用した電極を用いて固定した. 電極はすべて試料表面に設置し, 照射イオンの方向に対して垂直方向に電流を流し, その電気伝導度を測定した. また, 40~50 K の一定温度において, 東京大学大学院工学系研究科原子力専攻重照射研究設備 (HIT) の Van de Graaff 加速器から発生した 1.0 MeV H<sup>+</sup>, 2.0 MeV H<sup>+</sup>, および 2.0 MeV He<sup>+</sup> を照射した後の電気抵抗変化を, DC 四端子法を用いて測定した. イオンビームのフラックスは, (1-2.5) × 10<sup>10</sup> ions/cm<sup>2</sup>/sec であり, イオン照射による温度上昇は 1 K 未満であったため, 本実験によって観察された電気伝導度変化は, 温度変化によるものではない. また, 照

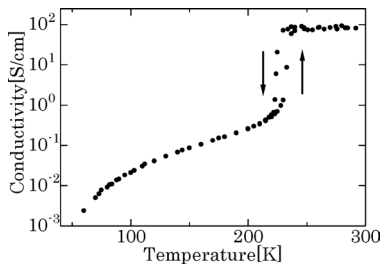


図3 CuIr<sub>2</sub>S<sub>4</sub>の電気伝導度の温度依存性

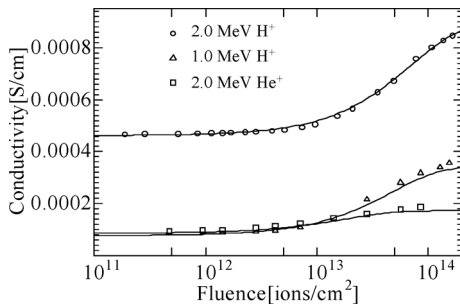


図4 イオンビーム照射による伝導度変化  
実線：式(1)によるフィッティングの結果

射停止直後には、一時的な温度上昇によって電気伝導度が変化していたため、温度が一定となった後の電気伝導度を測定した。本稿で示す電気伝導度の値はすべて、照射後、温度が一定になった後に測定された値である。また、各イオンのLETおよび侵入深さは、SRIM 2003<sup>14)</sup>を用いて求められた値を利用し、観測した現象のLET依存性を考察する。ここで、飛程に渡って平均した電子へのエネルギー付与をLETの値として用いる。

#### 4. 結果と考察

図3にCuIr<sub>2</sub>S<sub>4</sub>の電気伝導度の温度依存性を示す。既報と同様に<sup>8)</sup>、230 Kにおいて金属から絶縁体への鋭い転移が観測された。これは、前述したように、立方晶から三斜晶への構造変化を伴っており、Ir<sup>4+</sup>が最近接のIr<sup>4+</sup>と二量体を形成することによるものである。作製方法によって、相転移温度のばらつきが報告されているものの、ほぼ既報どおりの相転移温度の物質が作製されたことがわかった。

図4にイオン照射によるCuIr<sub>2</sub>S<sub>4</sub>の伝導度変化を示す。照射前の伝導度の値がイオンによって異なるのは、試料温度がわずかに異なるためである。以降の議論においては、この温度差は、特に言及する場合を除き、その影響は無視できると考えられる。照射量の増加に伴い電気伝導度が上昇し、2.0 MeV He<sup>+</sup>および1.0 MeV H<sup>+</sup>

の場合には一定値へと近づく様子が観察された。また、2.0 MeV H<sup>+</sup>についても、測定した範囲では一定値へと収束していないものの、他の二つのイオンの場合と同様の挙動が観察された。ここで、ほぼ一定値へと収束した時の電気伝導度の変化は、2.0 MeV He<sup>+</sup>、1.0 MeV H<sup>+</sup>、2.0 MeV H<sup>+</sup>の順に大きくなった。これは、侵入深さが大きくなる順と対応しており、最終的に生成した伝導層の厚さによって説明される。照射後、時間の経過と共に電気伝導度が徐々に元の値へと戻った。これより、誘起伝導相は準安定状態であることがわかった。しかしながら、照射後の電気伝導度変化の時間スケールは、測定に要した時間よりも十分に長いものであったため、本実験においては、準安定状態の緩和の影響を無視して議論を行う。

まず、測定した電導度変化の断面積について考察する。照射量の増加に伴い伝導度が一定値へと収束することから、イオンにより誘起された部分に再びイオンが照射された場合には変化が起らないと考えた。そこで、測定した電気伝導度変化を次式

$$\sigma(x) = \sigma_{\infty} + (\sigma_0 - \sigma_{\infty}) \exp(-Sx) \quad (1)$$

にフィッティングすることより、イオン照射によって誘起された伝導相のミクロな構造の議論を行う。ここで、 $x$ はイオンビームのフルエンス、 $\sigma(x)$ はフルエンスの関数としての電気伝導度、 $\sigma_{\infty}$ は最終的な、すなわちフルエンスを無限大とした場合の電気伝導度、 $\sigma_0$ は照射前の電気伝導度、および $S$ はイオンビームにより伝導相が形成された断面積である。求められた値から、生成された伝導相の電気伝導度は、2.0 MeV He<sup>+</sup>、1.0 MeV H<sup>+</sup>、および2.0 MeV H<sup>+</sup>についてそれぞれ、0.047、0.057、および0.031 S/cmと求められた。これは、X線誘起による伝導相の伝導度である0.015 S/cmとほぼ一致する<sup>7)</sup>。各イオン間、およびX線照射の場合の値の差は、試料温度の差によるものであると考えられる<sup>7)</sup>。また、図5に示すように、照射後の試料を150 Kまで加熱した後、再び冷却すると、照射前と同じ伝導度となった。これらはともに、X線照射によって生成した伝導相の特徴と一致している<sup>7)</sup>。さらに、ほぼ一定値へと収束したときの電気伝導度の変化は、2.0 MeV He<sup>+</sup>、1.0 MeV H<sup>+</sup>、2.0 MeV H<sup>+</sup>の順に大きくなり、侵入深さが大きくなる順と対応している。つまり、イオンが停止する付近における弾性衝突による欠陥生成ではなく、飛跡のほぼ全体にわたって支配的である電子的エネルギー付与によって生じていることを示す。これらの事実から、生成された伝導相は、X線照射によって誘起されたも

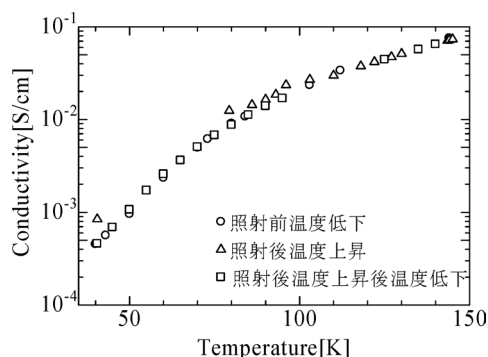


図5 H<sup>+</sup>照射後の温度変化に伴う伝導率変化  
 ○: イオン照射前に温度を低下させながら測定  
 △: 図3の測定を行った後、温度を上昇させながら測定  
 □: △の測定を行った後、150 Kから温度を低下させながら測定

のと同じであると考えられる。つまり、X線照射の場合と同様に、Ir二量体の結合の切断によって伝導度変化が誘起され、三斜晶から正方晶への構造相転移が付随して起こると考えられる。文献7)で報告されている電気伝導度変化は数桁にも及ぶものであるが、本研究ではただか数倍の変化にとどまっている。この差は、両者の実験において、照射中の試料温度が異なるため、照射前の段階の電気伝導度が数桁程度異なるためであり<sup>7)</sup>、照射によって生成した伝導相については同一相であると考えられる。

表1に、SRIMコードによって求められた各イオンビームの侵入深さとLET、および実験結果を式(1)にフィッティングして得られた断面積およびG値(100 eVの吸収エネルギーあたりの反応数)を示す。ここで、照射前においてはすべてのIr原子が二量体を形成しており、照射による伝導度変化は、結合を切断されたIr二量体の数に比例すると考えられる。また、G値は、照射によって、表1に示す断面積をもち、長さが飛程と等しい円筒領域内の二量体の結合がすべて切断されるとして計算した。ここで、正方晶の格子定数として $a=b$

$=6.8645\text{Å}$  および  $c=10.0257\text{Å}$  を利用した。単位格子内に存在するIr原子数は8であり、そのうち二量体を形成するIr<sup>4+</sup>は四つであり、それらの結合数は二つとなる。また、イオンによって二量体の結合が切断された部位においては、再びイオン照射によってエネルギーが付与された場合に、変化が起らないことを仮定した。

表1に示すように、求められた断面積は数平方ナノメートル程度の大きさとなった。また、LETが小さくなるにつれて、断面積も減少した。一方、G値はLETの増加に対して減少した。低いLETにおいてG値は一定であり、LETが増大すると、あるLETの値で、電離領域内のすべての結合を切断すると考えられるが、さらにLETが増大すると、切断できる結合が存在しないため、G値は減少すると考えられる。つまり、LETの増大に対してG値が減少したという結果は、エネルギーが付与された領域内の結合をすべて切断していることに対応すると言える。したがって、He<sup>+</sup>照射によるLETにおいては、領域内のIr二量体の結合がすべて切断された伝導相が形成したと考えられる。逆に、H<sup>+</sup>照射のLETにおいては、切断されない結合が領域内に含まれた伝導相が生成していると考えられる。ここで、単一イオンによって生成した伝導相の断面は、表1に示すようにナノメートルオーダーとなっている。また、ほぼ一定値へと収束したときの電気伝導度の変化の大きさが、侵入深さと対応していることから、単一イオンによる伝導相の長さはイオンの飛程とほぼ一致し、数μm以上となる。そのため、単一イオンによって生成された伝導相はナノワイヤーとなっていると考えられる。ここで、本実験においては、イオンの飛跡中においてLETが有意に変化するため、求められた断面積は、飛跡方向にわたって平均的な値である。一方、1.0 MeV H<sup>+</sup> および 2.0 MeV H<sup>+</sup> においては、表1に示す断面積よりも広い領域内に二量体結合の切断箇所が分布し、しかも領域内部に未切断の二量体が共存すると考えられる。さらに、いずれのイオンについても、求められたG値は比較的高く、当該化合物中の強い電子間相互作用による連鎖反応の可能性もあるが、この可能性についてはより詳細な

表1 SRIMコードによって求められた各イオンビームの侵入深さとLET、および実験によって求められた断面積およびG値

	侵入深さ (μm)	LET (eV nm <sup>-1</sup> )	断面積 (nm <sup>2</sup> )	結合切断のG値 (結合数/100 eV)
2.0 MeV He <sup>+</sup>	4.2	470	5.4	4.8
1.0 MeV H <sup>+</sup>	9.2	110	2.1	8.2
2.0 MeV H <sup>+</sup>	25.5	77	1.4	7.7

実験により検討されるべき課題である。

最後に、本研究で観察した現象と、既報のポリマーや無機化合物のトラック形成とを比較する。ポリマーなどの有機物の場合、LETがおおむね10 eV/nm以上で架橋反応と切断反応の $G$ 値の逆転など、高密度励起による特殊な効果が生まれるが<sup>15)</sup>、無機化合物の場合、少なくとも数keV/nm程度のLETでなければトラック形成が起きない<sup>16)</sup>。これは、半導体をはじめとする無機化合物におけるトラック形成が、基礎過程いかにかわらず、無機結晶の構造を破壊するのに十分なエネルギーが付与されないと起こらないためである。本研究で紹介したチオスピネル化合物においては、上記の二つのケースの間のLET領域において実験を行った。特に、 $\text{He}^+$ 照射によるLETにおいて、内部のIr二量体の結合がすべて切断されたナノワイヤー状の伝導相が形成したと考えられる。この伝導相は、前述のように周囲とは結晶構造が異なると考えられるため、半導体において発見された結晶性のトラックと類似した構造であると考えられる<sup>17)</sup>。しかしながら、チオスピネル化合物において、無機化合物におけるトラック形成のLET閾値よりも大幅に低いLETにおいて、ナノワイヤーと考えられる構造が出現した。これは、当該化合物においては、一般的な無機化合物におけるトラック形成とは異なり、結晶構造の完全な破壊によってトラックが形成されるのではなく、変化を引き起こすために必要なエネルギーは結合の切断に要するもののみとなるためである。また、結晶系に起こる構造変化も、三斜晶から正方晶への構造相転移を伴うと考えられるものの、大きな原子位置の変位を伴うものではない。そのため、無機化合物としては、非常に低いLETでトラックが形成されると考えられる。

## 5. 結 論

チオスピネル化合物 $\text{CuIr}_2\text{S}_4$ に低温にてイオンビーム照射を行うことにより、電気伝導度の上昇を観測した。また、生じた伝導相は準安定状態であり、X線照射によって生じた伝導相と同一であると考えられる。求められた断面積はナノメートルオーダーであり、LETの増大に対して断面積は増大する一方、Ir二量体結合の切断の $G$ 値は減少した。これにより、当該物質中における電離作用が起こる領域の断面積が求められ、 $\text{He}^+$ 照射におけるLETにおいて初めて、領域内の結合がすべて切断されたナノワイヤー状の伝導相が形成されていることが明らかとなった。

本研究においては、Van de Graaff 加速器からのイオンビームを利用したため、限られたイオン種の照射によ

るデータが得られるにとどまった。今後は、幅広いLET範囲での測定や、照射イオンの速度効果の検討などを行うことにより、イオンビームによって誘起される固体中の電離作用の空間分布を明らかにしたい。さらには、当該化合物の薄膜の作製により、イオン飛跡方向に沿った電気伝導度測定を行い、ナノワイヤー状伝導相の形成過程のより決定的な実験データの取得を計画している。

**謝 辞** 本研究は、東京大学大学院工学系研究科原子力専攻の重照射研究設備の共同利用により行われました。実験のご協力をいただいた岩井岳夫博士、尾亦孝男氏に深く感謝いたします。また、本研究の一部は、(財)旭硝子財団の平成17年度自然科学系研究助成(奨励研究)によって助成していただきました。

## 参 考 文 献

- 1) S. Seki, H. Shibata, H. Ban, K. Ishigure, and S. Tagawa, *Radiat. Phys. Chem.*, **48**, 539 (1996).
- 2) S. Seki, K. Maeda, S. Tagawa, H. Kudoh, M. Sugimoto, Y. Morita, and H. Shibata, *Adv. Mater.*, **13**, 104 (2001).
- 3) R. L. Fleischer, P. B. Price, and R. M. Walker, *Science*, **149**, 383 (1965).
- 4) G. Szenes, *Phys. Rev. B*, **51**, 8026 (1995).
- 5) M. Koshimizu, K. Asai, and H. Shibata, *J. Lumin.*, **94-95**, 407 (2001).
- 6) V. Kiryukhin, D. Casa, J. P. Hill, B. Keimer, A. Vigliante, Y. Tomioka, and Y. Tokura, *Nature*, **386**, 813 (1997).
- 7) T. Furubayashi, H. Suzuki, T. Matsumoto, and S. Nagata, *Solid State Commun.*, **126**, 617 (2003).
- 8) T. Furubayashi, T. Matsumoto, T. Hagino, and S. Nagata, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **63**, 3333 (1994); 石橋広記, 日本物理学会誌, **59**, 312 (2004).
- 9) K. Kumagai, S. Tsuji, T. Hagino, S. Nagata, *Spectroscopy of Mott Insulators and Correlated Metal*, in: A. Fujimori and Y. Tokura, Springer, Berlin, 1995, p. 255.
- 10) J. Matsuno, T. Mizokawa, A. Fujimori, D.A. Zatsepin, V. R. Galakhov, E. Z. Kurmaev, Y. Kato, and S. Nagata, *Phys. Rev. B*, **55**, R15979 (1997).
- 11) T. Oda, M. Shirai, N. Suzuki, and K. Motizuki, *J. Phys.: Condens. Matter*, **7**, 4433 (1995).
- 12) D. I. Khomskii, and T. Mizokawa, *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 156402 (2005).
- 13) P. G. Radaelli, Y. Horibe, M. J. Gutmann, H. Ishibashi, C. H. Chen, R. M. Ibberson, Y.

- Koyama, Y.-S. Hor, V. Kiryukhin, and S.-W. Cheong, *Nature*, **416**, 155 (2002).
- 14) J. F. Ziegler, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **219–220**, 1027 (2004).
- 15) S. Seki, K. Maeda, Y. Kunimi, S. Tagawa, Y. Yoshida, H. Kudoh, M. Sugimoto, Y. Morita, T. Seguchi, T. Iwai, H. Shibata, K. Asai, and K. Ishigure, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 3043 (1999).
- 16) N. Itoh, A. M. Stoneham, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **146**, 362 (1998).
- 17) G. Szenes, Z. E. Horvath, B. Pecz, F. Paszti, and T. Toth, *Phys. Rev. B*, **65**, 045206 (2002).