材料改質におけるイオンビームの利用*

升 田 公 三**

Kohzoh Masuda: Ion Beam Application on Materials Modification.

Ion beam application on solid materials modification are reported. Two effects of ion beam, i.e., introduction of defects and excess atoms, are described with examples of ion implantation to semiconductors, superconductors and new high T_C superconductors.

Ion implantation of oxygen to high T_C superconductors such as $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, followed by thermal annealing at 900–950°C, was demonstrated to be performed without losing high T_C superconducting characteristics up to a dose of $1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ which adds the amount of about one excess oxygen to $YBa_2Cu_3O_{7-x}$.

(Received October 29, 1987)

I 序

イオンビームはエネルギーを持った物質流であるから材料を改質するためにイオンビームをもちいることが有利である理由は容易に想像することが出来る。

しかし目的のイオンを目的の場所に用途に適合したように注入しようと思えば極めて多様な困難が生じる。原理的に十分判明していると思われる現象であっても実施に当たっては更に種々の考察が要求される。或は又逆に、これら実用的素子作製の際に現れる各種の不明の現象の解明が新しい物理を生み出してゆく場合もあり、エサキダイオード等は実用素子と物理との結合といった興味ある一例であろう。

イオンを注入して新しい物質を作る方法は単に物理的な合成法ではなく、又単に化学反応的な方法でもないため、しばしば第三の方法と呼ばれる。

イオンを注入することによって物質中には、注入された原子と共に注入時に加えられた大きな運動量によって結晶中には多数の格子欠陥が発生する。注入された原子は半導体の不純物準位の生成等に見られるように電気伝導度を通常は増加させる傾向にある。しかし結晶格子欠陥はこれに反して電気伝導度特性を低下させ著しい場合には、絶縁物を生成することになる。

イオン注入ではこの両方の特徴を活用することが考えられる。以下に両者の例を示す。

II 半導体における効果

半導体におけるイオン注入の応用については既に各種のテキストに述べられているのでここでは詳細には記述しない^{1,2)}。

イオン注入によって生じた格子欠陥による絶縁層については、III–V族化合物半導体 (GaAs) 等に注入し高抵抗層を作り素子分離などが試みられている。この場合プロトン、酸素などのイオンが用いられることが多い。

イオン注入を行い所要の不純物準位を作り、例えば p-n 接合を得るためには通常熱アニーリングをおこなう。

これは単にイオン注入によって生じた格子欠陥を熱的に消去するが多いが、更に原子の局所的再配置をもたらすものが考えられている。

一例として Si 中の N の注入について述べる。

Si 中の N は熱酸化の抑制、転位の抑制、絶縁性の向上などの興味ある挙動を示すが、N が置換位置を占めるのは注入後のパルスレーザーアニーリングによって始めて実現される。(Table 1 参照)

Si 中の熱平衡状態での置換位置を占める N の量 N_s^0 は、 $1 \times 10^{12}/\text{cm}^3$ に満たないが、Qスイッチ・ルビーレーザー (波長 694 nm) を用いてパルスレーザーアニールを行った場合、約 $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ の活性化Nを得ることが出来た³⁾。このことは熱平衡状態で達成できない高濃度置換位置Nがイオン注入とパルスレーザーアニールという非熱平衡状態を発生させるエネルギービームの応用によって実現したということが出来よう。

この状態 N_s^0 に関する電子準位について考察するた

Table 1 Maximum Concentration of Substitutional-Site Impurities in Si; C_s^0 and C_s^{max} are thermal equilibrium values and values obtained for ion implanted Si followed by pulsed-laser annealing, respectively.

	equilibrium $C_s^0(\text{cm}^{-3})$	P.L.A. $C_s^{\text{max}}(\text{cm}^{-3})$	$\frac{C_s^{\text{max}}}{C_s^0}$
B (III)	6.0×10^{20}	1×10^{21}	2
Ga (III)	4.5×10^{19}	4.5×10^{20}	10
In (III)	8.0×10^{17}	1.5×10^{20}	200
P (V)	1.4×10^{21}	5×10^{21}	4
As (V)	1.5×10^{21}	6.0×10^{21}	4
Sb (V)	7.0×10^{19}	1.3×10^{21}	20
Bi (V)	8.0×10^{17}	4.0×10^{20}	500
Te (VI)	4×10^{16}	5×10^{20}	10^4
N (V)	$< 1 \times 10^{12}$	1×10^{18}	$> 10^6$

* 昭和62年11月本協会秋季大会にて発表、昭和62年10月29日受理。

** 筑波大学物質工学系、〒305 つくば市天王台1-1-1。

Fig. 1 P-doping effect on spin density of neutral substitutional N impurity in Si:N:B samples. N dose is $2 \times 10^{14} \text{ N}_s^+/\text{cm}^2$. Broken line indicates the spin density in the Si:N with a concentration of $2 \times 10^{14} \text{ N}_s^+/\text{cm}^2$.

め、SiにB及びPを2重注入した結果がFig. 1に示されている。即ち、Si:Nの単位に対しValence Bandに十分近い不純物単位を作り得るBを注入すれば、 N_s^0 単位にいるスピンを有する不対電子はB単位に落ち、 N_s^0 のESR信号は低下する。しかしこれにConduction Bandに十分近い単位を作り得るPを注入することによりBの効果を補償して行くことと丁度Bの量と同一になる $5 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ の所でBによる効果は消滅する。更にBの量が多い $1.5 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ 注入された試料についても同様にB数 $\approx$ P数の所で補償効果が明確に現れている。このことは N_s^0 単位がBand Gapの中間領域に存在するとともに明確な単位を形成していることを示す⁴⁾。

ここに強調したいことはこの様な単位の生成についてはパルスレーザーアニールが重要な働きを持っていることを明らかにしたことである。

III 超伝導体に対するジョセフソン効果素子

III-1 層状超伝導体へのイオン注入によるジョセフソン接合の形成

イオン注入法をジョセフソン素子の製作に応用する研究は、これまでも行われてきたが、主にマイクロブリッジ部の加工法の研究である。これに対して、本研究は、全く新しい方法でジョセフソン接合を形成しうる可能性を示すことができた。

我々は、まず、層状超伝導体である 2H-NbSe_2 の単結晶にイオン注入を行うと、この注入層を横切って流れる超伝導電流の臨界電流値 I_c が、一桁以上小さくなるという事実を見いだした⁵⁾。このことは、注入層の超伝導特性が弱められていることを示唆しているので、この部分を利用して、超伝導弱結合形成を試みた。

Fig. 2に接合の模式図が示されている。表面にPある

Fig. 2 Schematic drawing of Pb and ion-implanted NbSe_2 junction.

いはArイオン注入を行った NbSe_2 の上に、Pbを蒸着したシステムを作成し、Pbから基板の NbSe_2 に流れる超伝導電流の特性について調べた⁵⁾。Pbは、 T_c が NbSe_2 のそれに近い上に、コヒーレンス長 ξ_0 が900 Åで、ほぼ注入層の厚さに近いので、2つの超伝導体が弱く結合する条件に成る可能性が強いのでは選ばれたものである。

常伝導金属(N)を超伝導体(S)でサンドウィッチにした構造(SNS型)は、ジョセフソン接合と成りうることは、従来から知られているが、N層の抵抗が小さいため、有限電圧状態のシグナルが小さく、実用的価値が乏しいと考えられてきた。ところが、層状超伝導体にイオン注入した部分をN層の代わりに用いることにより、常伝導抵抗の高い“SNS”構造が作られるのではないかと期待される。これは層状超伝導体では、層に垂直方向は、通常の金属より2～3桁も抵抗が高いためである。

Fig. 3は、Fig. 2の構造のシステムの上から下方へ電流を流して測定したI-V特性を各種の温度に対して示したものである。ある小さな臨界電流値 I_{c1} まで $V=0$ とみなされるが、その上の電流で微小な有限電圧が発生し、 I_{c2} で急に立ち上がり、 I_{c3} でシステム全体が常伝導になったときの抵抗を示す。 I_{c2} と I_{c3} は、システムを形成しているPb及び NbSe_2 のバルクの I_c であることが他の測定から推定され、また I_{c1} の温度依存性は、直線に近く、Fig. 4の I_c のそれとは、異なることが見いだされた。Fig. 4は、比較のため注入層をもたないPb- NbSe_2 系の特性を示したものであるが、 I_{c1} より1桁大

Fig. 3 I-V characteristics of the junction structure illustrated in Fig. 2. An implanted dose was $5 \times 10^{13} \text{ P}^+/\text{cm}^2$.

Fig. 4 I-V characteristics of Pb and NbSe₂ structure without ion implantation.

きい単一の I_c を持つことがわかる。

以上の結果から、 I_{c1} 以下の電流がジョセフソン電流ではないかと考えられるが、更に詳細に調べるために、Fig. 5 の構造のシステムを作り、Pb と NbSe₂ 接合部の面積を小さくして、($\sim 0.1 \sim 1 \text{ mm}^2$)、電流の経路を特定した上で、微弱な磁場に対する応答を調べた。電流を I_{c1} の直上の電流に固定し、外部磁場をゆっくりスイープしたときの電圧の変化を記録したものの例が Fig. 6 に示され

Fig. 5 Schematic structure of Pb and implanted NbSe₂ junction with a small junction area.

Fig. 6 Voltage vs. magnetic-field characteristic at a constant current $I (>I_c)$.

ている。実線が磁場上昇時、点線が下降時で、縦軸は見やすいようにシフトしてある。この変化は、 I_{c1} の磁場による変動に対応していると考えられるものであるが、非常に弱い磁場に対して十分に敏感であり、上昇時と下降時の振舞いもある程度対応して変動していることが分かる。しかしパターンそのものは複雑で規則性がはっきりしない。この例では、接合の構造は、単一のジョセフソン接合とは言えず、いくつかの接合の集合体のような振舞いを行っているが、 I_{c1} 以下の電流は、ジョセフソン電流であることを示していると解釈される。従って、更に微小面積の構造を用いて、均一性を確保することが出来れば、この方法をジョセフソン接合素子製作の手段とすることが可能であると考えられる。

Ⅲ-2 高温超伝導体への酸素の微量注入効果

更に同様の試みとして高 T_c 超伝導体として知られている YBa₂Cu₃O_x 系材料に対してイオン注入による T_c の変化を調べた報告が IBM Group⁶⁾ より出されている。これは今のところ $10^{14}/\text{cm}^2$ 程度までの酸素イオン注入によって T_c はやや減少気味であることを示している (Fig. 7 参照)。

Ⅳ 超伝導材料へのイオン注入

イオン注入における注入原子のプロファイルは注入されるものが単結晶である場合と無定形状態になっている場合とで非常に異なっていることが分かっている。この章では、無定形 Nb 膜に対するイオン注入に関して記す。超伝導転移温度 T_c に関しては、次のごとき関係がある。

$$kT_c \sim \hbar \omega \exp [-1/N(0)(V_{ee} - V_c)]$$

ここで、 ω は結晶格子のデバイ角振動数であり、 V_{ee} と V_c は、格子振動 (フォノン) により誘起された電子間相互作用およびクローン斥力の大きさを表している。イオン注入を行うことによって、 $N(0)$ または V_{ee} を増大させることができれば、 T_c の向上が期待されるわけである。

Fig. 8 に示したものは、SiO₂ 板上に Nb の薄膜を作り、

Fig. 7 Superconducting transition temperature vs. ion fluence for implantation of sample 40 with 500 KeV oxygen ions. Both the onset and completion temperatures are plotted.

Fig. 8 Resistance of N implanted Nb films as a function of temperature for different dose of 60 KeV Na^+ .

これに N_2 注入を行い転移温度を測定したものである。挿入図に示してあるように、イオン注入は、薄膜の右半分だけに行い、図のような配置の4端子法で、抵抗を測定した。このとき膜厚は、 $500\text{\AA}$ 程度で、注入されたNは、表面とピークのところで2倍程度の違いであり、薄膜内は、この程度には、均一であるとみなせる。Nbの転移温度は9 Kであるが、注入量が、 $5 \times 10^{14} \text{N}_2/\text{cm}^2$ から $7 \times 10^{15} \text{N}_2/\text{cm}^2$ までは、Fig. 8 に示すような抵抗の温度依存性になる。これは、9 K で Nb が超伝導になること、及びこの注入量領域では、注入量の増大に伴って転移温度が減少することを示している。また、 $10^{17} \text{N}_2/\text{cm}^2$ 注入量領域では、後に述べるように、結晶性の変化にともなって複雑な様相を示していることが同図に示されている。

高濃度注入の場合は、結晶が乱れるため熱処理が必要であり、Fig. 9 に熱処理前後の振舞いが示してある。注

Fig. 9 Resistance of Nb films implanted with 60 KeV Na^+ at a dose of $3 \times 10^{17} \text{N}_2^+/\text{cm}^2$ as a function of temperature.

入量が $3 \times 10^{17} \text{N}_2/\text{cm}^2$ の場合に 900°C 10 min の熱処理によって T_c 最高値として 12.9 K を得ている⁷⁾。

これまでの結果をNの注入量に対する T_c の関係で示したものが Fig. 10 である。これを見れば、イオン注入という方法を用いて Nb の T_c を大幅に制御することが出来ることが分かる。

ここで重要なことはNを注入することによって Nb に関して超伝導体における電子対の生成に効果をもたらしたことであって更に他の物質に関しても同様の効果を与える可能性を示したことである。

$10^{17} \text{N}_2/\text{cm}^2$ の注入量領域で熱処理を行わないと T_c の上昇がみられなかったことに関連して、Nb 単結晶を用いて 2 MeV の $^4\text{He}^+$ ビームを用いるチャネリングによる測定を行った結果を Fig. 11 に示す。これによれば、 $3 \times 10^{15} \text{N}_2/\text{cm}^2$ までの注入量においては結晶の乱れは発生しているものの、それほど大きくはないことが示されるとともに、 $3 \times 10^{16} \text{N}_2/\text{cm}^2$ 以上の注入量においては、表面付近の結晶格子の乱れは著しく、低濃度注入領域と全く異なる様相を示している。格子の乱れのみが複雑な

Fig. 10 T_c of N_2 implanted Nb films as a function of dose.

Fig. 11 Channeling spectra of Nb single crystals implanted with various dose of 60 KeV N_2^+ .

Fig. 12 Angular distribution for $\langle 100 \rangle$ axial direction for the implanted ^{15}N and Nb bort. Samples were implanted with 60, 120, and 180 KeV $^{15}N_2^+$ at doses of $1 \times$, $0.8 \times$, and $1.8 \times 10^{16} N_2^+/cm^2$ respectively.

現象を示す原因であるとは言いきれないが、一つの要因であることを示している。

チャネリングによる測定は結晶中の原子位置に関して有用な情報を与えてくれるため前述のごとき測定が用いられるが、同時に注入した N が Nb の中でどの位置を占めているかを知ることも重要である。このため Nb の単結晶に N を注入してチャネリングの角度依存性を測定した結果⁹⁾が、Fig. 12 に示されている。見られるように、Nb のスペクトルがディップを示している場所で N のスペクトルは、ピークを示している。このことから N が Nb の結晶の中で、格子間位置を占めていることが分かるのである。

V 高温超伝導体における酸素イオン注入

我々は更に高温超伝導体の一つである $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ¹⁰⁾

に酸素イオン O^+ の注入を行い、 $5 \times 10^{15} \sim 10^{17} atoms/cm^2$ の注入量に対してもアニールによって、90 K 超伝導相を実現できることを明らかにした。

Fig. 13 に 400 KeV の O^+ を $1 \times 10^{16} atoms/cm^2$ 注入し、その後 900°C のアニールを行った試料に対して、測定した電気抵抗の温度変化を示す¹⁰⁾。斜方晶の超伝導体 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ を 890°C の熱処理からクエンチすると、正方晶の混在した半導体的な $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ が得られる。図から明らかなように、この半導体的な試料がイオン注入とその後のアニールによって $T_c = 90$ K の超伝導体に変化していることが分かる。

Fig. 13 Temperature dependence of the electrical resistance for the quenched $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ sample and the sample implanted with $1 \times 10^{16}/cm^2$ followed by thermal annealing at 900°C for 60 min.

Fig. 14 X-ray diffraction patterns of (a) as-sintered sample, (b) as-quenched sample, (c) as-implanted sample ($1 \times 10^{16}/cm^2$) and (d) implanted sample ($1 \times 10^{16}/cm^2$) followed by thermal annealing at 900°C for 60 min. in $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ system.

Fig. 14 に一連の処理試料のX線回折パターンを示す。イオン注入直後は、約 5000Å の厚みの表面層がアモルファス状態になるため、X線回折強度が小さくなっている。(Fig. 14 (c)) これを 900°C でアニールするとアモルファス層の再結晶化が起こり、超伝導性が現れるが、このとき、X線回折パターン強度も、Fig. 14 (d) に示されるように大きくなる。この回折パターンは、クエンチ前の斜方晶 $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ に等しいため、アモルファス層は再結晶化によって超伝導状態に移っていると考えられる。同様の結果は、400 keV O^+ のドーズ量 $5 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{17} / \text{cm}^2$ の間でも得られている。

以上の結果は、イオン注入法が、原子、分子レベルで高温超伝導体の構成元素をミックスするのみならず、その構成元素を制御するのに有効であることを示唆しており、今後、十分な研究が望まれる。

VI 結 言

半導体及び超伝導体に於て、イオンビームを利用した、種々の応用研究と基礎的研究について述べた。イオンビームがエネルギーを持った物質流であることをうまく利

用すれば、材料改質法として非常に有効且つユニークな第三の方法と成り得るものと思われる。

文 献

- 1) S. Namba and K. Masuda: in *Advances in Electronics and Electron Physics*, vol. 37, edited by L. Marton, Academic Press, NY, (1975) p. 263.
- 2) 難波：イオン注入技術，(工業調査会)，(1975)。
- 3) K. Murakami, H. Itoh, K. Takita and K. Masuda: *Appl. Phys. Lett.*, **45** (1984), 176.
- 4) H. Itoh, K. Murakami, K. Takita and K. Masuda: *J. Appl. Phys.*, **61** (1987), 4862.
- 5) K. Takita, M. Ohtani and K. Masuda: UTTAC No. 40 Annual Report, (1980), 115.
- 6) G. J. Clark, A. D. Marwick, R. H. Koch and R. B. Laibowitz: *Appl. Phys. Lett.*, **51** (1987), 139.
- 7) K. Masuda, A. Osawa, K. Gamo, M. Takai, S. Namba and A. Mizobuchi: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **14** (1975), 184.
- 8) K. Gamo, H. Goshi, M. Takai, M. Iwaki, K. Masuda and S. Namba: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **16** (1977), 1853.
- 9) K. Takita, T. Ippōshi and K. Masuda: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26** (1987), L668.
- 10) K. Murakami, O. Eryu, K. Takita and K. Masuda: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26** (1987), L1731.