

## 低温における水素分子イオン照射による酸化亜鉛の物性制御

(京大院・理<sup>1</sup>・九大院・工<sup>2</sup>・JST-CREST<sup>3</sup>)

○中山亮<sup>1</sup>, 前里光彦<sup>1</sup>, 長岡孝<sup>2</sup>, 有田誠<sup>2</sup>, 北川宏<sup>1,3</sup>

### Physical property control of zinc oxide by hydrogen molecular ion irradiation at low temperature

(Graduate School of Science, Kyoto Univ.<sup>1</sup>; Graduate School of Engineering, Kyushu Univ.<sup>2</sup>; JST-CREST<sup>3</sup>)

○Ryo Nakayama<sup>1</sup>, Mitsuhiro Maesato<sup>1</sup>, Takashi, Nagaoka<sup>2</sup>, Makoto Arita<sup>2</sup>, Hiroshi Kitagawa<sup>1,3</sup>

#### 【緒言】

水素は電子系と相互作用しやすいため、水素の導入は既存の物質の性質を劇的に変える可能性を秘めている。例えば、水素吸蔵金属の Pd は通常は超伝導にならないが、高濃度の水素吸蔵により約 9 K で超伝導転移する。しかし、高圧水素の印加や電解水素チャージなどの従来の水素導入法では、多彩な物質に望みの量の水素を導入することは不可能である。

そこで、あらゆる物質に水素を自在に導入できる手法として、我々はイオン照射法に着目した (図 1)。イオン照射法では、水素分子イオンが電圧によって加速され、試料に導入される。室温では照射された水素が試料から脱離する可能性があるが、低温で照射を行うと水素の脱離が抑制されることが期待され、さらに in-situ 物性測定を行えば、水素導入による物性変化を定量的に評価できる。そこで我々は in-situ 温度可変電気伝導度測定が可能な水素分子イオン照射装置を開発した<sup>(1)</sup>。

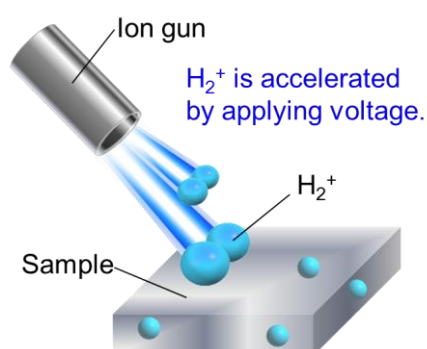


図 1. 水素分子イオン照射の概念図

照射対象として n 型のワイドギャップ半導体であり、透明電極材料等への応用が期待されている酸化亜鉛に注目した。既に、酸化亜鉛に対して水素雰囲気下でのアニール処理等で水素を導入すると電気伝導度が向上することは知られていたが、水素分子イオンの照射効果を in-situ 測定で調べた報告例はなかった。そこで、昨年度の分子科学討論会では、ガラス基板上の ZnO 薄膜への水素分子イオン照射の影響を in-situ 伝導度測定で調べ、報告した<sup>(2)</sup>。室温での照射による抵抗率の減少を観測した一方で、低温での照射では照射後の昇温に伴って、抵抗率の不可逆な減少を観測した。これは昇温に伴う水素の移動を示唆しており、in-situ 測定でなければ得られない極めて新規性の高い結果である。しかし、抵抗率減少の原因や水素分子イオンの照射が電子状態に与える影響については調べられていなかった。本研究では、我々が開発した水素分子イオン照射装置により、50 K で酸化亜鉛への水素分子イオン照射と in-situ 伝導度測定を行うだけでなく、Hall 効果、UV-Vis スペクトルなどを測定し、水素分子イオン照射の影響の多角的な評価を行った。

## 【実験】

試料は RF マグネトロンスパッタリング法で(001)面サファイア基板の上に成膜した ZnO 薄膜を用いた。設計膜厚は 100 nm とした。水素分子イオンの照射および温度可変の in-situ 伝導度測定は、開発した水素分子イオン照射装置を用いて行い、水素分子イオンの加速電圧は 5 kV とした。試料の電気伝導度は、試料の四隅に金を蒸着して電極を作製し、van der Pauw 法によって測定した。水素分子イオンが照射された際に試料に生じた電流値から照射量を見積もった。照射前後における構造、物性、電子状態の変化を調べるために以下の測定を行った。薄膜試料の同定及び結晶構造の変化は in-plane 及び out-of-plane X 線回折(XRD)測定にて確認した。原子間力顕微鏡 (AFM)にて表面形状を観察した。キャリア濃度や移動度については、Hall 効果の測定から求めた。UV-Vis スペクトルを測定することで電子状態の変化を調べ、Tauc プロットによりバンドギャップを見積もった。

## 【結果と考察】

(001)面サファイア基板の上に成膜された試料は、高い c 軸配向性を有する ZnO 薄膜であることが分かった。XRD や AFM を測定した結果、照射前後で結晶構造や表面形状に顕著な変化は見られなかった。

ZnO 薄膜に対して 50 K で照射を行ったところ、抵抗率の約 3 桁の減少を観測した (図 2)。ガラス基板の上に成膜した試料と同様に、照射後の昇温に伴って、抵抗率の不可逆な減少を観測した。室温までの昇温後、抵抗率の温度依存性が金属的な挙動となることを見出した。

Hall 効果の測定から、水素分子イオン照射により、キャリア濃度が約 2 桁、移動度が約 1~2 桁増加していることが明らかとなった (図 3)。よって、照射後の抵抗率の減少は、主に水素がドナーとして働いたことによるものと考えられる。照射後のキャリア濃度が温度に依存せず、ほぼ一定であることから、照射後の ZnO 薄膜は縮退半導体となっていることが考えられる。

試料のバンドギャップは、UV-Vis スペクトルから照射前が 3.25 eV、照射後が 3.43 eV と見積もられ、照射により 0.18 eV 増加していることが明らかとなった。これはキャリア濃度の増加によって、伝導体の底部を高濃度のキャリアが占有し、電子の光学遷移に本来のバンドギャップより大きなエネルギーが必要となる、Burstein-Moss shift の現れだと考えられる。このことから、水素分子イオンの照射により ZnO 薄膜は縮退半導体となっていると考えられる。

(1)中山 他, 日本化学会 第 94 回春季年会 1D3-23

(2)中山 他, 第 8 回分子科学討論会 2P055

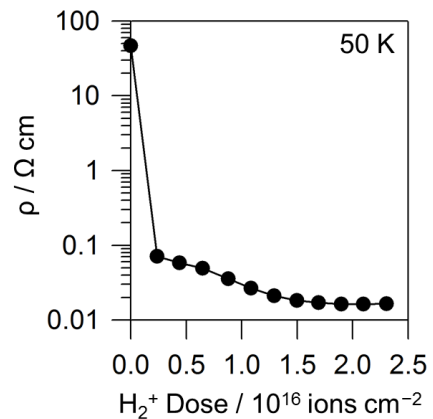


図 2. 50 K での水素分子イオン照射による ZnO 薄膜の抵抗率の変化

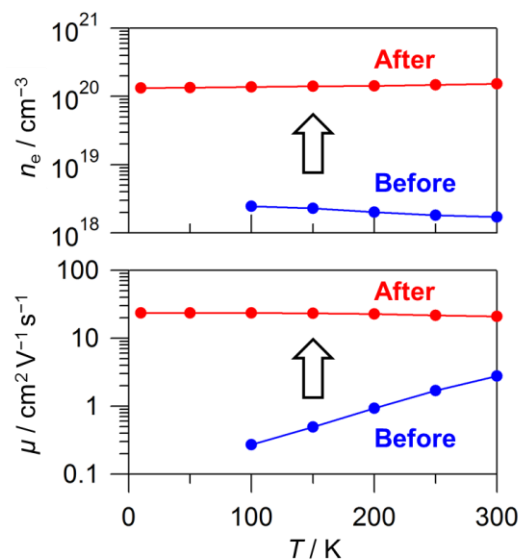


図 3.水素分子イオン照射前後の ZnO 薄膜のキャリア濃度と移動度の変化