

## 酸化亜鉛に対する低温での重水素分子イオン照射による 同位体効果の観測

<sup>1</sup>京大院理, <sup>2</sup>九大院工

○中山亮<sup>1</sup>, 鈴木直也<sup>1</sup>, 前里光彦<sup>1</sup>, 有田誠<sup>2</sup>, 北川宏<sup>1</sup>

### Observation of an isotope effect in ZnO irradiated with deuterium molecular ion irradiation at low temperature

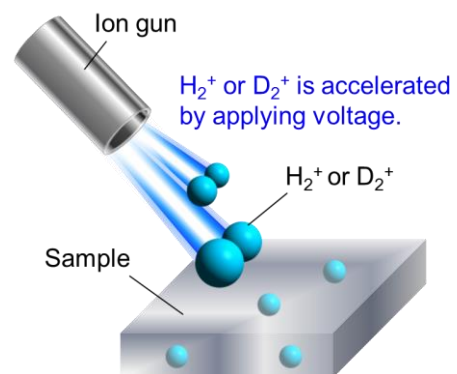
○Ryo Nakayama<sup>1</sup>, Naoya Suzuki<sup>1</sup>, Mitsuhiro Maesato<sup>1</sup>, Makoto Arita<sup>2</sup>, Hiroshi Kitagawa<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Science, Kyoto University, Japan

<sup>2</sup> Graduate School of Engineering, Kyushu University, Japan

**【Abstract】** Hydrogen introduction is a powerful method to control physical properties of materials. However conventional methods of hydrogen introduction are limited to a few materials and need very long time to introduce a large amount of hydrogen. We have focused on the hydrogen molecular ion irradiation as an efficient way of the hydrogen introduction. Previously, we have introduced hydrogen atom into a ZnO thin film by our home-made hydrogen ion beam apparatus for the first time. Irradiation effects were studied under low-temperature irradiation by in-situ variable-temperature electrical resistivity measurements. Previously we observed an unexpected hysteresis of resistivity by subsequent heating after irradiation at 50 K. In this study, ZnO thin films were irradiated with hydrogen and deuterium molecular ion at 4 K respectively. Large isotope effect on the hysteresis was successfully observed. This strongly indicates that the hysteresis is caused by hydrogen migration.

**【序】** 水素は化学的に極めて活性の強い元素であり、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。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 (Fig. 1.)。イオン照射法では、水素分子イオンが高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、低温で照射を行い、in-situ 物性測定をあわせて行えば、水素の脱離が抑制し、水素導入による物性変化を評価できると期待される。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。



**Fig. 1.** Concept of H<sub>2</sub><sup>+</sup> and D<sub>2</sub><sup>+</sup> irradiation

これまでに我々は、n型のワイドギャップ半導体である酸化亜鉛に対して 50 K での水素分子イオン照射を行い、抵抗率が約 3 桁減少することを見出した<sup>[1]</sup>。一般に、酸化亜鉛中の水素の多くは、格子間位置で隣接する酸素と O-H 結合を形成する格子間プロトンとして存在し、ドナーとして働くことが知られており、照射後の抵抗率の減少はキャリアドーピングによるものと考えられる。さらに、照射後の昇温過程において、通常の半導体的挙動とは異なる抵抗率の不可逆な減少を観測した。このような低

温照射後の抵抗率のヒステリシス挙動は、本研究の *in-situ* 測定でなければ観測できない。このヒステリシスの原因は、低温での照射直後に結晶内のトラップサイトを占めていた一部の水素が、その後の昇温に伴って移動し、ドナーとして働いたためと考えられる。そこで、本研究では酸化亜鉛薄膜に対して低温での重水素分子イオン照射を行い、ヒステリシス挙動に対する同位体効果を調べた。

**【実験】** 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エピタキシャル成膜した ZnO 薄膜を試料として用いた。設計膜厚は 100 nm とした。開発したイオン照射装置を用いて、ZnO 薄膜に対して 4 K で水素分子イオン ( $H_2^+$ ) 及び重水素分子イオン ( $D_2^+$ ) をそれぞれ照射した。イオン照射の加速電圧は 5 kV とした。試料の電気伝導度は、四端子法の一つである van der Pauw 法によって測定した。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。二次イオン質量分析法 (SIMS) により、実際の試料の水素濃度を調べた。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・考察】** ZnO 薄膜に対して 4 K で  $H_2^+$  を照射したところ、これまでの実験と同様に 4 桁以上の抵抗率の大きな減少及び照射後の抵抗率のヒステリシス挙動を観測した (Fig. 2.)。一方、 $D_2^+$  を照射した場合、照射直後での抵抗率の減少は極めて小さい。これは、水素と比べて重く、拡散しにくい重水素のほとんどが、4 K での照射直後ではトラップサイトを占めているためだと考えられる。また、 $D_2^+$  照射後の昇温過程において、約 5 桁の抵抗率の不可逆な減少を観測した。この巨大な同位体効果は、抵抗率のヒステリシス挙動が昇温に伴う水素の移動によるものであることを強く示唆する結果であると言える。XRD、SIMS、Hall 効果、UV-Vis スペクトルにおける照射効果については当日報告する。

### 【参考文献】

- [1] 中山 他, 第9回分子科学討論会, 2D02 (2015).

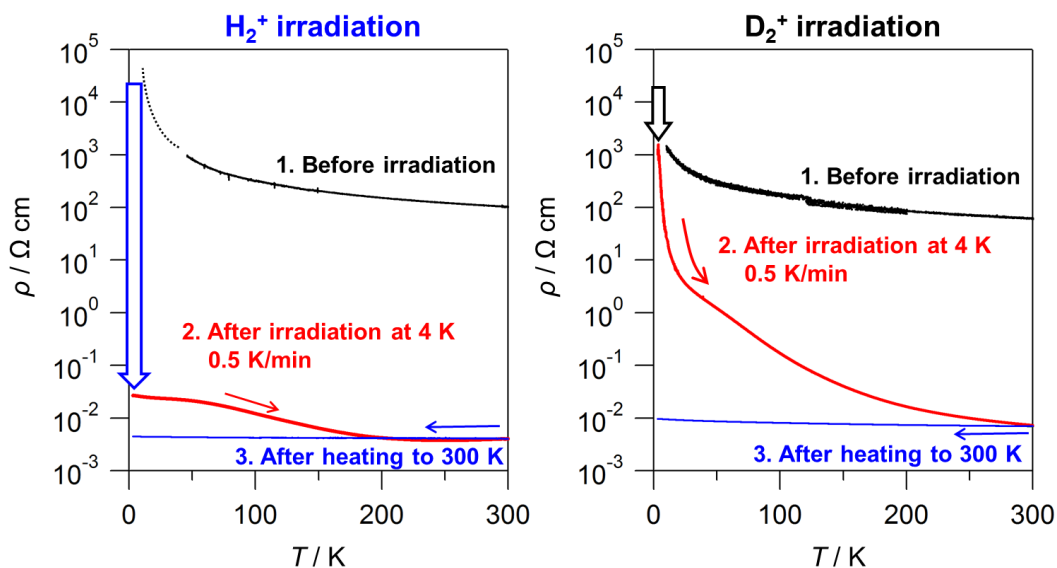


Fig. 2.  $H_2^+$  and  $D_2^+$  irradiation effects on resistivity of ZnO thin