

## 水素イオンビーム照射装置の開発と *in situ* 物性測定

### Development of Hydrogen Ion Beam Apparatus and *in situ* Physical Property Measurement

中山 亮

京都大学大学院理学研究科

R. Nakayama

Graduate School of Science, Kyoto University

Introduction of hydrogen can significantly alter the 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 a low-temperature hydrogen ion beam irradiation, which is, in principle, applicable to any material of interest. In this study, we have developed a new low-temperature hydrogen ion beam apparatus for *in situ* physical property measurement, and low-temperature irradiation effects on ZnO thin films were investigated for the first time.

#### 1. はじめに

水素は、宇宙で最も豊富に存在する元素であり、我々が生きる地球上においても身の回りの至るところに存在している。現在の我々の生活を支える機能性物質の多くは多種多様の金属元素など再生不可能な鉱物資源を源泉としている。そのため、全元素中で最も豊富に存在する資源である水素を利用して、既存の物質を遥かに凌駕する物性・機能性が発現されれば、資源制約にとらわれない新しい物質科学の一分野を切り拓くことが可能となる。軽水素は一つの陽子と一つの電子から構成される最もシンプルな元素であるため、水素の科学は単純明快なものと思われがちだが、実際は物質中における水素の振る舞いは非常に複雑かつ難解である。そのため、このような水素機能性科学の開拓は、非常にチャレンジングかつ魅力的な研究だと言える。

物質中の水素は、原子核の量子効果や荷電自由度といった性質を有している。[1] 水素原子は質量が小さいために原子（核）の波動関数が空間的に広がっており、その原子核は量子波動性を有する。この効果は大きな零点振動とトンネル効果として現れ、量子拡散による原子の移動を可能にする。また、水素は中程度の電気陰性度を有するために、 $-1$  から  $+1$  の連続電荷をとることが可能である。つまり、 $H \rightarrow H^+ + e^-$  として電子を供与する、あるいは、 $H + e^- \rightarrow H^-$  として電子を受容することができる。そのため、水素は化学的に極めて活性が高く、電子系と相互作用しやすいという特徴を持つ。そのため、水素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。さらに、プロチウム ( $H^0$ ) やプロトン ( $H^+$ ) はサイズが小さく、物質の結晶構造の格子間位置に容易に入り込むことができるため、結晶構造を大きく変化させることなく、劇的な物性変化を引き起こすポテンシャルを持っている。例えば水素吸蔵金属であるパラジウムは極低温まで冷却しても超伝導を示さないが、高濃度に水素を吸蔵させることで超伝導体となる ( $T_c = 8 \text{ K at H/Pd} = 1$ )。[2] 一方、ヒドリド ( $H^-$ ) は強い還元力を持ち、酸化物イオン ( $O^{2-}$ ) と同程度のイオン半径を有する。そのため、物質中の酸化物イオンサイトをヒド

リドで置換し、母物質の電子構造を大きく変化させることが可能である。[3-12] 例えば、鉄ヒ素系超伝導体の母物質である LaFeAsO に対するヒドリドドーピングを行うことにより、従来の 3 倍以上の高濃度の電子ドーピングが実現され、転移温度の高い新しい超伝導相がもたらされることが報告されている。[4,5] このように、水素導入は物性制御の強力な手段であるといえる。しかし、これまでに用いられてきた高圧水素の印加や電解水素チャージといった水素導入法では、多様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。そのため、水素導入による物性制御はこれまで一部の対象に限られていた。

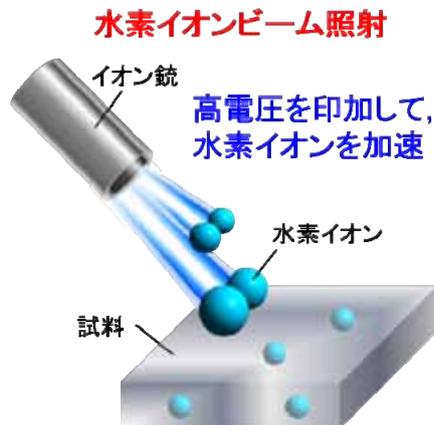


図 1. 水素イオンビーム照射の概念図。

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、我々は水素イオンビーム照射に着目した (図1)。[13,14] この手法では、水素イオンに高電圧を印加して加速することで、物理的に水素を試料内部へと導入する。これにより、有機物、無機物問わず、様々な物質に水素を導入することが可能となる。しかし、室温で照射を行った場合、せっかく試料に水素を導入しても、その水素が試料から抜けてしまう可能性が考えられる。そこで、低温で照射を行い、水素の脱離を抑制すれば、原理的にはあらゆる物質に水素を導入でき、照射時間により水素濃度を自在に制御することが可能となる。

また、低温照射の際に、*in situ* 物性測定を合わせて行えば、水素導入による物性変化を定量的に評価できると考えた。しかし、残念ながら、市販のイオンビーム照射装置では低温での水素イオンビーム照射及び *in situ* 物性測定を行うことができない。本研究では、温度可変での *in situ* 電気伝導度測定が可能な水素イオンビーム照射装置を開発し[15]、開発した装置を用いて、酸化亜鉛 (ZnO) 薄膜への低温での水素イオンビーム照射を行い、高濃度の水素導入が物性に与える影響を詳細に調べた。

## 2. 水素イオンビーム照射装置の開発

低温での水素イオンビーム照射及び *in situ* 物性測定が可能な装置 (図2) を開発する上で、以下の要件を満たして設計を行った。まず、イオンビームの散乱を防ぐために、装置内部は高真空に保たれていなければならない。次に、様々な物質に次々と照射実験を行う際に、その都度装置を大気解放させて試料を交換しては効率よく実験を行うことができないので、真空を破らずに試料を交換可能なサンプルトランスファー機構の開発は重要である。具体的には、装置を低温照射と *in situ* 物性測定を行うメインチャンバーと試料交換用のロードロックチャンバーの2つによって構成し、ロードロックチャンバーからメインチャンバーへのトランスファーが可能なサンプルホルダーとホルダーステージを開発すればよい。既に述べたように、照射装置内部は真空に引いていなければならないので、サンプルホルダーはクライオスタットからの熱伝導で冷やさなくてはならない。そのため、低温での *in situ* 物性測定を行うために、試料からクライオスタットまでの間が十分に熱的及び電氣的に接触するようにサンプルホルダーとホルダーステージを設計しなければならな

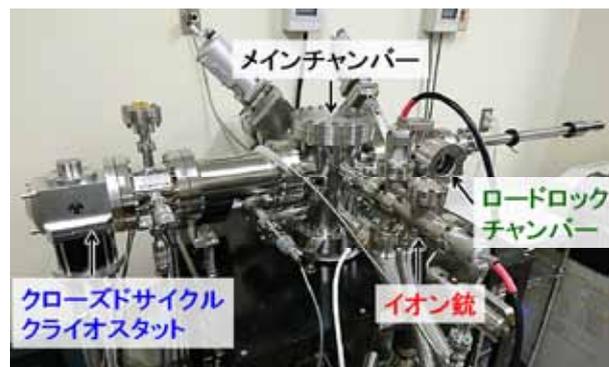


図 2. 開発した水素イオンビーム照射装置。

い。また、試料を冷却する際には、外部からの輻射熱を防ぐために、試料の周囲をラジエーションシールドで覆う必要がある。しかし、イオンビームを照射するためには、クライオスタットのラジエーションシールドに穴を開けなくてはならず、輻射熱により試料の温度が上昇してしまうという問題が発生する。これまでに数例報告されている低温下イオンビーム照射装置においては、寒剤である液体 He を多量に消費することで試料を冷却しており、長時間にわたって水素導入及び物性測定を行う上で非常に不利である。[14,16]

そこで、我々は市販のクローズドサイクルクライオスタットとイオン銃を用いて、温度可変での *in situ* 電気抵抗測定が可能な水素イオン ( $H_2^+$ ) ビーム照射装置を開発した。クローズドサイクルクライオスタットの使用により、液体ヘリウムを消費することなく 3.8 K まで試料を長時間冷却することが可能である。また、ターボ分子ポンプによってイオン銃を差動排気し、超高真空下でイオンビームを試料に照射することができる。イオン銃の加速電圧は 0.15 kV から 5 kV まで制御でき、ラスタースキャンにより試料全体に均一に照射が可能である。重水素ガスをイオン銃に導入すれば、重水素イオン ( $D_2^+$ ) ビームの照射を行うこともできる。また、ロードロックチャンバーとトランスファーロードを用いることにより、真空を破らずにメインチャンバー内の試料交換が可能である。

また、我々は真空下でのサンプルトランスファー及び低温での *in situ* 電気抵抗測定を行うために、サンプルホルダーとホルダーステージ (図 3a), 及びラジエーションシールド (図 3b) を開発した。サンプルホルダー及びホルダーステージは熱伝導性の高い金メッキされた無酸素銅で作製した。また、これらはそれぞれ 6 つの伝導度測定用のコンタクトピン (オス/メス) を持っており、四端子での電気抵抗率の測定などに用いることができる。温度計測及び温度制御に用いるための温度計はホルダーステージの裏側にネジ止めしている。また、サンプルホルダーは板バネによってホルダーステージにしっかりと固定することで十分な熱接触をとっており、真空下でのサンプルトランスファーも容易である。また、ラジエーションシールドは図 3b に示すように、イオンビーム照射用の穴が開いた二重構造となっている。トランスファーロードを用いて内側のシールドを回転させることで、穴を塞ぎ、試料への輻射熱を防ぐことで、3.8 K まで試料を冷却することが可能である。

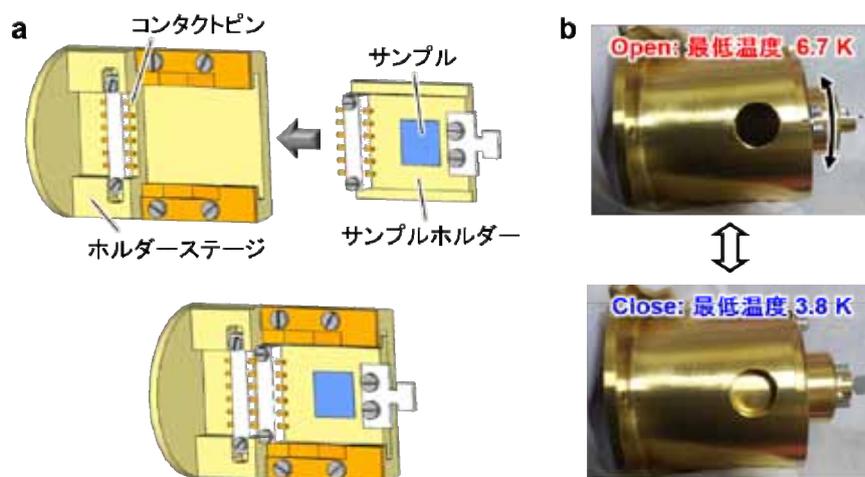


図 3. (a) 作製したサンプルホルダー及びホルダーステージの概略図。  
(b) 開発したイオンビーム照射用のラジエーションシールド. シールドは二重構造となっており、内側のシールドを回転させるにより、イオンビーム照射用の穴を閉じることが可能。

### 3. ZnO 薄膜への低温下水素イオンビーム照射

ウルツ鉱型の結晶構造を持つ ZnO は毒性がなく、安価で豊富な材料であるため、工業的に広範な用途に使用されている物質である。中でも、エレクトロニクス分野において幅広く実用に供されており、半導体材料としては n 型のワイドギャップ半導体として透明電極への応用がなされている。[17] そのため、Al や Ga のドーピングなどによる ZnO の電気伝導性の制御に関する研究が古くから盛んに行われてきた。近年、第一原理計算により ZnO 中の水素がドナーとして働き、伝導性に寄与することが示唆された。[18,19] つまり、ZnO 中において、水素は隣接する酸素と O-H 結合を形成する格子間水素 (H<sub>i</sub>) や酸素空孔位置を占める置換型水素 (H<sub>o</sub>) などの形で存在し、これら両方がドナーとなる。実際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が報告されており、酸化亜鉛中の水素の振る舞いは非常に精力的に研究されている。[20-22] しかし、水素イオンビームの照射に関しては、室温での照射効果を *ex situ* 測定で調べた報告例しかなく、[23,24] 未だに明らかになっていないことも多い。

そこで、本研究では ZnO 薄膜に対する水素イオンビーム照射効果を徹底的に調べるために、低温での水素イオンビーム照射を行い、*in situ* 抵抗測定により照射効果を調べた。我々は 50 K での照射によって ZnO 薄膜の電気抵抗率を大きく減少させることに成功し、照射後の試料が縮退半導体となっていることを明らかにした。また、*in situ* 抵抗測定によって、低温照射後の昇温過程において ZnO 薄膜の電気抵抗率の不可逆な減少を観測した。このヒステリシス挙動は低温照射後にトラップされていた水素の移動に起因するのではないかと考えられる。

RF マグネトロンスパッタリング法によって膜厚 100 nm の ZnO 薄膜をサファイア (001) 基板に成膜し、試料として用いた。X 線回折 (XRD) 測定により、得られた試料が基板の上に c 軸配向した ZnO 薄膜であることを確かめた。試料の電気抵抗率を van der Pauw 法によって測定したところ、照射前の試料は、室温において  $10^0 \Omega \text{ cm}$  程度の抵抗率を示した。作製した試料に対して 50 K での水素イオンビームの照射を行い、温度可変での *in situ* 電気抵抗測定を行った。イオンビームの加速電圧は 5 kV とした。また、種々の *ex situ* 測定をあわせて行うことで、照射効果を多角的に調べた。

ZnO 薄膜に対して 50 K で水素イオンビーム照射を行ったところ、約 3 桁の抵抗率の大きな減少を観測した (図 4)。これは水素イオンビーム照射によって導入された水素がドナーとして働いたことによるキャリアドーピングの結果だといえる。

非常に興味深いことに、50 K での水素イオンビーム照射後に 300 K へと昇温を行ったところ、図 5a の赤線に示すような通常の半導体的挙動とは大きく異なる抵抗率の大きな減少の観測に成功した。また、300 K への昇温の際に、抵抗率の増加はあまり見られなかったことから、室温付近においては照射された水素はほとんど脱離していないとわかった。さらに、その後再び試料を 4 K まで冷却したところ、図 5a の青線に示すような抵抗率の温度依存性を示し、低温照射後の昇温過程における抵抗率の減少が不可逆な変化であることがわかった。このような ZnO 薄膜における水素イオンビーム照射後の抵抗率のヒステリシス挙動は、低温照射と *in situ* 測定を組み合わせなければ測定できない極めて新規な知見だといえる。

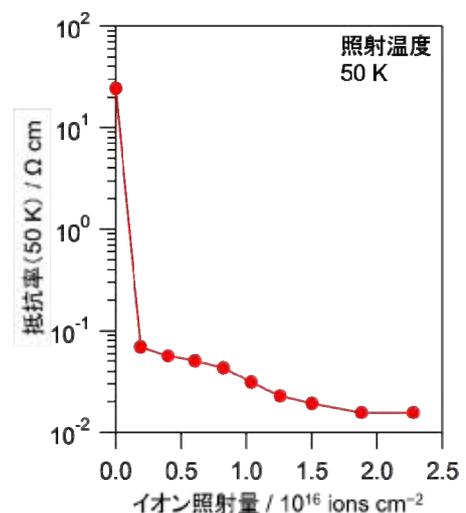


図 4. ZnO 薄膜への 50 K での水素イオンビーム照射による抵抗率の変化。

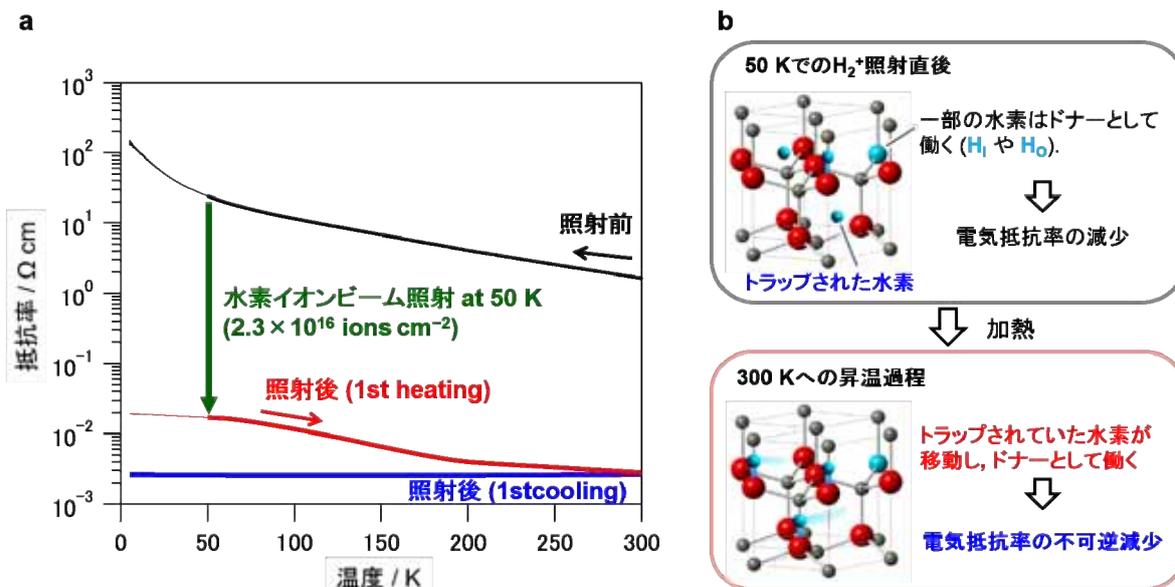


図 5. (a) 50 K での水素イオンビーム照射後の 300 K への昇温前後における ZnO の抵抗率の温度依存性. (b) ZnO における低温での  $H_2^+$ 照射後のヒステリシス挙動の起源の仮説.

このヒステリシス挙動の起源については、あくまで一つの仮説であるが、次のように考えている (図 5b). まず, ZnO 中において最安定サイトに位置する水素がドナーとして働く一方で, 低温での照射によって一部の水素はドナーとして働かないトラップサイトに導入されていると考えられる. その後の昇温に伴って, 水素がトラップサイトから移動することで, 不可逆な抵抗率の減少が起こっているのではないかと考えられる.

ZnO への水素イオンビーム照射効果をより詳細に理解するために, 我々はさらに, 様々な *ex situ* 物性測定を合わせて行った. まず, XRD 測定によって, 水素イオンビーム照射後の ZnO 薄膜がウルツ鉱型構造を保っていることが分かった. また, 照射後の ZnO の回折ピークが低角度側にシフトしていることから, 水素導入による格子の膨張が示唆された. 実際に試料中に導入されている水素濃度を調べるために, 二次イオン質量分析法

(SIMS) の測定を室温で行った (図 6). Al の二次イオン強度が増加し, ZnO の二次イオン強度が減少する深さ 120 nm の位置が ZnO 薄膜とサファイア基板の界面であることがわかる. 水素濃度に関しては, 深さ方向に対して分布はあるものの, 照射後の試料が非常に高濃度の水素を実際を含んでおり, SIMS から見積もられる平均の組成としては  $H_{0.18}ZnO$  となる. *Ex situ* の Hall 効果測定を行ったところ,  $H_2^+$ 照射後の試料のキャリア濃度は  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  程度で

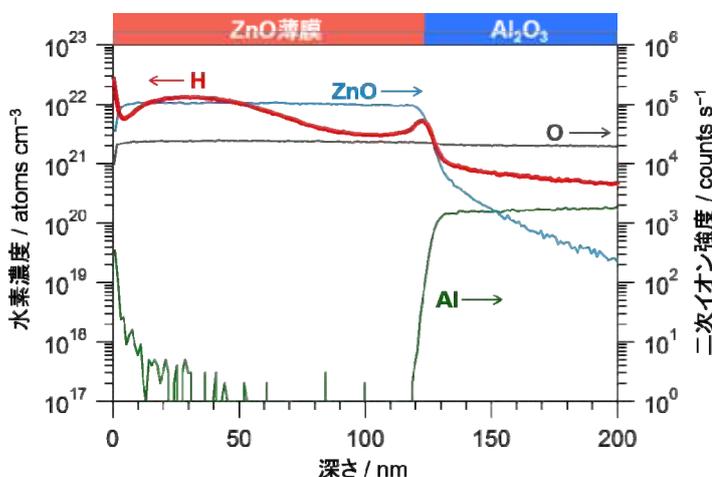


図 6. 水素イオンビーム照射後の ZnO 薄膜の SIMS デプスプロファイル.

あり、導入された水素がドナーとして働き、キャリアである電子が ZnO 薄膜に導入されていることがわかった。また、照射後の試料の抵抗率、キャリア濃度の抵抗率の温度依存性がほとんどみられなかったことから、もともとは n 型半導体であった ZnO が、水素イオンビームの照射によって縮退半導体となっていることがわかった。縮退半導体とは高濃度にキャリアがドーピングされることによって、金属のように、フェルミ準位が伝導帯内部に入り込んだ物質のことを指す。また、UV-Vis 分光測定を室温で行ったところ、光学バンドギャップの大きさが水素イオンビーム照射後の試料では照射前のもものと比べて大きくなっていることがわかった。この結果は、キャリア密度の増加により生成したキャリアが伝導帯の底部を占有してしまうために、バンド間の電子遷移に本来のバンドギャップよりも大きな励起エネルギーが必要となる Burstein-Moss 効果によるものだと考えられる。これらの結果を踏まえると、水素イオンビームの照射による高濃度の水素導入によって、ZnO 薄膜が縮退半導体となっていることがわかった。

## 5. まとめ

我々は 4–300 K での温度可変 *in situ* 電気抵抗測定が可能な水素イオンビーム照射装置を開発した。この装置を用いて ZnO 薄膜に対して低温での水素イオンビーム照射を行い、高濃度の水素ドーピングを実現することで、金属的な伝導性をもたらすことに成功した。様々な *ex situ* 測定を行った結果、水素イオンビーム照射後の ZnO 薄膜は縮退半導体となっていることがわかった。また、低温照射後の昇温過程において、*in situ* 物性測定によって ZnO 薄膜の電気抵抗率における新規なヒステリシス挙動を観測することに成功した。これらは、低温での水素イオンビーム照射が、実際に高濃度に水素を導入し、物性制御や新規物性発現を行う強力な手段であること示すだけでなく、物質中に導入された水素の電子状態やダイナミクスを調べる上でも非常に有望であることを示唆する結果であるといえる。本手法は原理的には有機物、無機物問わず多様な物質に対して水素を導入可能であるため、本手法を用いることで、水素機能性科学のフロンティアを開拓していくことができると考えている。

## 謝辞

本研究の推進には、様々な方々から多大なご協力をいただきました。装置開発に関しては豊田工業大学 上田一之名誉教授、九州大学 林安徳 名誉教授、有田誠 助教に多くのご助言を頂きました。本研究は指導教官である北川宏 教授、前里光彦 准教授、良質な ZnO 薄膜を提供して頂いた九州大学 有田誠 助教、長岡孝 氏との共同研究であり、研究遂行において大変お世話になりました。また、筆者の所属研究室である京都大学大学院理学研究科 化学専攻 固体物性化学研究室（北川研）の皆様には様々なサポートをしていただきました。この場を借りて感謝申し上げます。

## 参考文献

- [1] Y. Fukai, *The Metal-Hydrogen System: Basic Bulk Properties* (Springer Series in Materials Science, Springer, (2005).
- [2] J. E. Schirber, and C. J. M. Northrup, *Phys. Rev. B* **10**, 3818 (1974).
- [3] M. Hayward, *et al.*, *Science* **295**, 1882 (2002).
- [4] S. Iimura, *et al.*, *Nat. Commun.* **3**, 1 (2012).
- [5] M. Hiraishi, *et al.*, *Nat. Phys.* **10**, 300 (2014).
- [6] Y. Kobayashi, *et al.*, *Nat. Mater.* **11**, 507 (2012).
- [7] T. Sakaguchi, *et al.*, *Inorg. Chem.* **51**, 11371 (2012).

- [8] T. Yajima, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 8782 (2012).  
 [9] G. Bouilly, *et al.*, *Chem. Mater.* **27**, 6354 (2015).  
 [10] M. Masuda, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 15315 (2015).  
 [11] T. Yajima, *et al.*, *Nat. Chem.*, **7**, 1017 (2015).  
 [12] Y. Kobayashi, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 18240 (2017).  
 [13] B. Stritzker, and W. Buckel, *Z. Phys.* **257**, 1 (1972).  
 [14] G. Heim, and B. Stritzker, *Appl. Phys.* **7**, 239 (1975).  
 [15] R. Nakayama, *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **88**, 123904 (2017).  
 [16] A. Königer, *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **67**, 3961 (1996).  
 [17] C. Klingshirn, *et al.*, *Phys. Stat. Sol. (b)* **247**, 1424 (2010).  
 [18] C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1012 (2000).  
 [19] A. Janotti, and C. G. Van de Walle, *Nat. Mater.* **6**, 44 (2007).  
 [20] Y. Natsume, and H. Sakata, *J. Mater. Sci. : Mater. Electron.* **12**, 87 (2001).  
 [21] J. Li, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 152105 (2008).  
 [22] A. Singh, S. Chaudhary, and D. K. Pandya, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 172106 (2013).  
 [23] Y. Hayashi, M. Arita and C. G. Lee, *Int. J. Nucl. Hydrogen Prod. Appl.* **2**, 21, (2009).  
 [24] S. Kohiki, M. Nishitani, T. Wada and T. Hirao, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 2876 (1994).

#### 著者略歴



中山 亮 (NAKAYAMA Ryo)

京都大学理学研究科 化学専攻 博士後期課程3回生

2013年3月 京都大学理学部 卒業

2015年3月 京都大学大学院理学研究科 修士課程化学専攻 修了

2016年4月 京都大学大学院理学研究科 博士後期課程 入学

2016年4月～2018年3月 日本学術振興会特別研究員 (DC1)