

# 学位論文の要約

題目 Exploration into an Innovative Science of Hydrogen Functional Materials  
Using Low-temperature Ion Beam Irradiation  
(低温での水素イオンビーム照射による水素機能性科学の開拓)

氏名 中山 亮

## 序論

水素は一つの陽子と一つの電子から構成される最も単純な元素でありながら、量子波動性を有し、電荷状態を $-1$  (ヒドリド:  $H^-$ ) から $+1$  (プロトン:  $H^+$ ) まで連続的に変化させることができるといった特異な性質を示す。最近では、 $H_2S$  が超高压化で  $203\text{ K}$  という極めて高い超伝導転移温度を示すことも報告されており、水素は優れた機能性物質を創製するためのキーエレメントだと考えられる。そのため、ありふれた既存の物質に対しても高濃度に水素をドーピングすることができれば、電子と水素が織りなす新物性・新機能の発現が期待される。しかし、高压水素の印加や電解水素チャージといった従来の水素導入法では、系中の水素濃度は熱平衡によって定まるため、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、本研究ではあらゆる物質に自在に水素を導入できる手法として、「低温下水素イオンビーム照射」に着目して、絶縁体であるチタン酸ストロンチウム ( $SrTiO_3$ ) やワイドギャップ半導体である酸化亜鉛 ( $ZnO$ ) に対する高濃度の水素ドーピングによる電気伝導性の制御を行った。

## ***In situ* 物性測定可能な低温下水素イオンビーム照射装置の開発**

水素イオンビーム照射法では、イオン銃を用いて真空下で水素イオン ( $H_2^+$ ) に高電圧を印加することにより、固体に水素を導入する。さらに、低温下で照射を行うことで水素の脱離を抑制し、*in situ* 物性測定を合わせて行うことで水素導入による物性変化を定量的に評価することが可能となる。しかし、このような仕様を満たしたイオンビーム照射装置は既製品では存在しない。そこで、本研究では世界的にも珍しい *in situ* 温度可変電気伝導度測定が可能な水素イオンビーム照射装置を自ら開発した。上記の仕様を満たすために、 $3.8\text{ K}$  まで長時間試料を冷却可能なクローズドサイクル型のクライオスタットの使用や、低温下での *in situ* 伝導度測定とサンプルトランスファー機構の両立のためのラジエーションシールドとサンプルホルダーの設計などを行った。

### 水素イオンビーム照射による SrTiO<sub>3</sub> への高濃度格子間水素ドーピング

SrTiO<sub>3</sub> はペロブスカイト構造を有する絶縁体であるが、カチオン及びアニオンの置換によって金属絶縁体転移、超伝導、強誘電性、可視光下での光触媒特性など様々な物性を示し、非常に盛んに研究されている物質である。これまで第一原理計算などにより、SrTiO<sub>3</sub> 中の格子間水素が浅いドナーとして働くことが示されていたが、実際に電気伝導性に与える影響は明らかにされていなかった。そこで、本研究では 300 K と 150 K での SrTiO<sub>3</sub> 薄膜への H<sub>2</sub><sup>+</sup> 照射を行った。その結果、水素雰囲気下でのアニール処理 (10<sup>16</sup>-10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup>) と比べて、極めて高濃度 (10<sup>21</sup> cm<sup>-3</sup>) の格子間水素ドーピングに成功し、金属絶縁体転移を観測した。室温下での照射と比べて、低温下での照射は SrTiO<sub>3</sub> の抵抗率をより大きく減少させており、水素の脱離を抑制することで実際に高濃度の水素ドーピングが可能であることが示された。

### ZnO に対する低温下水素イオンビーム照射による抵抗率の新奇ヒステリシス挙動の観測

ZnO はウルツ鉱型構造をとる n 型のワイドギャップ半導体であり、毒性がなく、安価で豊富な材料であることから、透明電極としての応用などが期待されている。これまで酸化亜鉛の電気伝導性を水素の導入によって制御する研究は行われていたものの、低温での水素イオンビーム照射の影響は調べられていなかった。そこで、本研究では 50 K で酸化亜鉛薄膜に対して水素イオンビームを照射し、その影響を *in situ* 伝導度測定で詳細に明らかにすることを目的とした。ZnO 薄膜の電気抵抗率は 50 K での照射によって急激に減少し、その後 300 K へと昇温する過程で通常の半導体的挙動とは異なる不可逆な減少を示した。この不可逆な抵抗率の減少の起源は、低温で照射された水素の一部が電気的中性 (H<sup>0</sup>) の状態でトラップされ、その後の昇温に伴って移動し、ドナーとして働いたことによるものではないかと考えられる。このようなヒステリシス挙動は *in situ* 測定でなければ見出すことのできない極めて新奇な知見である。。

### ZnO への重水素イオンビーム照射における巨大同位体効果

重水素 (D) は水素と比べて二倍の質量を有するため、H/D 置換はその量子性に大きく影響する。上述の ZnO におけるヒステリシス挙動において、低温照射後の水素のダイナミクスが重要な役割を担っているのではないかと予想したが、この仮説が正しい場合、重水素イオンビーム照射による同位体効果の観測が期待できる。そこで、本研究ではエピタキシャル ZnO 薄膜に対して 7 K で H<sub>2</sub><sup>+</sup> と D<sub>2</sub><sup>+</sup> の照射を行ったところ、ヒステリシス挙動において巨大な同位体効果を観測することに成功した。約 5 桁にも及ぶ大きな同位体効果は、水素と重水素の量子性の違いによって引き起こされていることを示唆しており、上記のヒステリシス挙動が水素の移動によって引き起こされることを強く裏付ける結果である。