

酸化物中の水素の電荷補償への寄与とその安定性

Hydrogen in oxides, its contribution to charge compensation and stability

物・材機構 °大橋 直樹, 大澤 健夫, 坂口 勲

NIMS, °Naoki Ohashi, Takeo Ohsawa, Isao Sakaguchi

E-mail: Ohashi.naoki@nims.go.jp

水素は分析で捉えることの難しい元素であり、低濃度の水素を扱う手段は限定され、材料特性への水素の寄与は、あまり深く検討されてこなかった背景がある。しかし、近年の理論計算の進展や、分析装置の進歩により、その存在や物性との強い関わりが意識されるようになった。ここでは、酸化物半導体中での電荷補償に対する水素の関わりについて、これまでの研究を振り返る。

セラミックスや酸化物薄膜技術の進展に伴い、酸化物の導電性の由来を探ろうという研究が背景にあった中、我々の水素との関わりは、酸化亜鉛(ZnO)への意図的は水素添加の試みからスタートした。まず、水素プラズマにさらした ZnO では欠陥由来の可視光発光が消滅し、非常に高効率に励起し発光が見られることが見出した[1]。その後、酸化物半導体の導電性が不定比性では説明されないこと、また、従来、不定比性と解釈されてきた現象が、意図しない水素不純物の存在を仮定することで理解可能である事が理論的に示され[2-4]、今日の状況に至っている。

実際に、水素プラズマを使った水素の積極的な導入と、熱処理による導入した水素の脱離処理を施すと、導入した水素量に匹敵する電子濃度の増加、水素の脱離による電子濃度の復元が可逆的に起こることが実験的に確認され[5]、酸化物半導体中で水素が確かに浅いドナーとして振る舞うことが実験的に検証された。しかし、その水素の挙動は、単純ではなく、元々の結晶に含まれる不純物や、合成環境によって変化することがわかってきている[6]。

水素が酸化物中の格子間位置に侵入してイオン化すれば電子が注入される。



先に示したプラズマ照射で導入した水素の多くはこの形式で存在すると考えられ、それ故、熱処理に依って容易に脱離させることが可能である。しかし、その後の検討から、十分に高い温度に保持した後にも、酸化物中に残留する水素、すなわち、Immobilized-H の存在が認められ、単純に電子を注入する Mobile-H と、合成された時点で電荷補償に組み込まれ、容易に脱離でない Immobilized-H とが共存する様子が明らかとなってきた[8-9]。そうした、Mobile-H, Immobilized-H の存在や酸化物中の欠陥・不純物と水素の相互作用について、議論する。

参考文献

- [1] T. Sekiguchi, N. Ohashi, and Y. Terada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 2 36, L289 (1997).
- [2] A. F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, and C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* 61, 15019 (2000).
- [3] F. Oba, M. Choi, A. Togo, and I. Tanaka, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 12, 034302 (2011).
- [4] C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. Lett.* 85, 1012 (2000).
- [5] N. Ohashi, Y.-G. Wang et al., *J. Cryst. Growth* 306, 316 (2007).
- [6] N. Ohashi, T. Ishigaki, et al., *J. Appl. Phys.* 93, 6386 (2003).
- [7] K. Watanabe, M. Hashiguchi, I. Sakaguchi, et al., *Appl. Phys. Lett.*, 104, 042110 (2014).
- [8] K. Watanabe, T. Ohsawa, I. Sakaguchi, et al., *Appl. Phys. Lett.* 104, 132110 (2014).
- [9] K. Watanabe, I. Sakaguchi, M. Hashiguchi, et al., *J. Appl. Phys.* 119, 225704 (2016).