

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 1 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2009 ～ 2011

課題番号：21560695

研究課題名（和文）新しい導電性透明材料としての水素化酸化亜鉛の導電現象の解明

研究課題名（英文） Mechanism of Electrical Conductivity of Hydrogenated Zinc Oxide as a Novel Transparent Conductive Material

研究代表者 小澤 健一 (OZAWA KENICHI)

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：00282822

研究成果の概要（和文）：水素化による低抵抗化処理を施した酸化亜鉛表面の電子構造を、シンクロトロン放射光を用いた表面物性評価手法により検証した。その結果、水素化酸化亜鉛表面には二次元金属層が形成されること、この金属層の中で電子は自由電子的に振る舞い、きわめて高い電気伝導性が実現されていることが明らかになった。このことから、希少金属を使わない新しい導電性透明材料として、水素化酸化亜鉛が有効である事が示された。

研究成果の概要（英文）：An electronic structure of hydrogenated ZnO is investigated by surface-science techniques utilizing synchrotron radiation. Hydrogenation induces two-dimensional metallicity with a free-electron-like property and realizes a high electrical conductivity at the ZnO surface. The usefulness of hydrogenated ZnO as a novel transparent conductive material is proved.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	3,100,000	930,000	4,030,000
2010 年度	400,000	120,000	520,000
2011 年度	300,000	90,000	390,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：表面科学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：導電性透明材料，金属酸化物，水素，金属-半導体転移，二次元電子ガス，電気伝導，バンド構造，シンクロトロン放射光

## 1. 研究開始当初の背景

スマートフォンなどの携帯情報端末の普及に伴い、ディスプレイの基幹部品である透明電極材料の需要が急伸している。しかし、透明電極材料には希少金属であるインジウムが含まれているため、インジウムフリーの代替材料の開発が急務となっている。

## 2. 研究の目的

代替材料として、水素ドーピングにより低抵抗化処理を施した酸化亜鉛 (ZnO) の有効性を検証し、現行の透明電極材料に匹敵するの高い電気伝導性を付与する技術的方策を見出すことを目的とする。併せて、低抵抗化の物理機構を電子物性の観点から明らかにする。

### 3. 研究の方法

ZnO 表面の水素化処理は、水素分子の熱クラッキングにより水素原子を作成し、これを表面に照射することで行った。表面電子回折法とオージェ電子分光により処理表面の原子構造分析と元素分析を行い、シンクロトン放射光を用いた光電子分光で表面電子構造を評価した。

研究では単結晶 ZnO を使い、ミラー指数が異なり原子構造と原子組成が異なる3つの表面 [(0001), (10-10), (000-1)] における水素化を比較検証した。水素化処理と表面の評価は超高真空環境下で行った。

### 4. 研究成果

#### (1) ZnO 表面の水素誘起金属転移

ZnO(10-10)表面に水素原子を室温で吸着させると、吸着水素の一部は最表面の酸素原子と結合を作り、一部はバルクに浸透する。最表面にある水素原子は ZnO バンドの下方バンドイングを引き起こし、これと共に金属バンドが形成される (図 1)。水素化による ZnO 表面の金属化は 1950 年代から示唆されてきたが、今回初めて金属バンドの観測という直接的な証拠をつかむことができた。

金属バンドのエネルギー分散構造の観測結果 (図 2) から、金属電子は表面平行方向には自由電子として振る舞い、表面平行方向

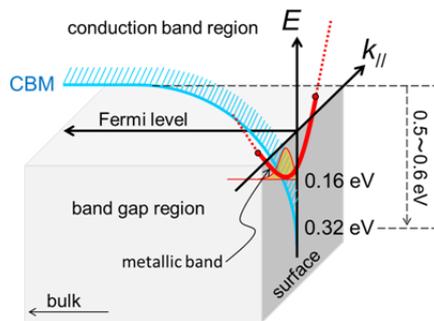


図 1 水素吸着誘起金属化表面の電子構造模式図。

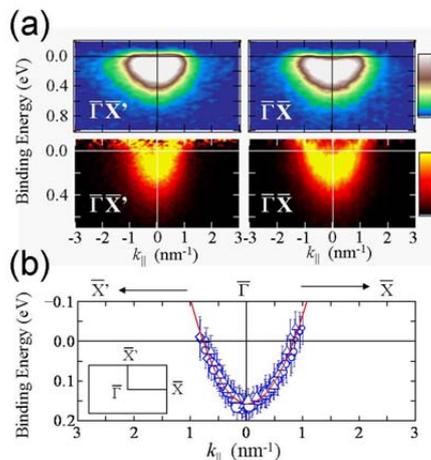


図 2 水素吸着 ZnO(10-10)表面の金属バンド。

には高い電気伝導性を持つことが分かった。さらに、フェルミ面は円形であることから、(10-10)表面が異方的な原子構造を持つにもかかわらず、電子は等方的に運動することも明らかになった。これに対して、表面垂直方向には伝導性はなく、金属電子は表面にしか存在しないことが示された。このことから、金属化表面には二次元電子ガスが形成されていることが明らかになった。

#### (2) 表面原子組成に依存した金属化

ZnO 表面には、Zn 原子で終端された(0001)と O 原子で終端された(000-1)面がある。これらの表面を水素化すると、(000-1)表面は金属転移を起こすが、(0001)表面は半導体のままであった。水素に対する表面の反応性の違いが、電子構造の応答の違いになって現れたと考えている。

(0001)表面では水素曝露により表面 Zn 原子がエッチングされる。これに対して(000-1)表面では、表面 OH 基が形成された時点で不活性化が起こる。この結果、水素曝露後の表面の平坦性は両表面で大きく異なると結論した。

表面ポテンシャル井戸内で電子が局在するためには、定在波が形成される必要がある。しかし、表面の平坦性が失われると定在波形成条件である Bohr-Sommerfeld 式が成立しなくなり、金属化が阻害される。このことから、表面金属化には表面平坦性も重要な因子であることが明らかになった。

#### (3) メタノール、水吸着による金属化

ZnO 表面の金属転移は、メタノールや水の吸着でも引き起こされることを発見した (図 3)。これらの分子は、O-H 結合が解離してメトキシ基+水素原子、水酸基+水素原子となり吸着する。水素原子が金属転移を誘起するように働き、メトキシ基や水酸基は表面電荷密度を減少させるように振る舞う。両者の釣り合いが取れている場合は、金属転移は起こらないが、ZnO(10-10)表面では水素原子の働きが強いため、金属化が起こることが示された。ただし、表面電荷密度は水素吸着表面に比べると小さく、さらに電子吸引力の大きい水酸基をつくる水吸着系の表面電荷密度

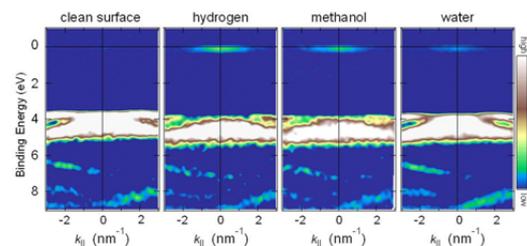


図 3 水素、メタノール、水が吸着した ZnO(10-10)表面のバンド構造。フェルミ準位近傍に見られるのが金属バンド。

は、電子吸着性の小さいメトキシ基を作るメタノール吸着系より低いことが示された。

#### (4) まとめと展望

本研究では、水素吸着による ZnO 表面の金属転移の物理機構と、金属化表面の電子物性を明らかにした。これにより、水素化 ZnO の導電性透明材料への応用が可能であることを示すことができた。さらに、水やメタノールなどの分子吸着でも金属転移を誘起することが可能であることが分かり、伝導性透明材料開発に、分子吸着系を探索するという、これまで着目されていなかった方向性があることを見出した。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① 小澤健一, 化学修飾による酸化物半導体表面の金属化, 査読無, 化学工業, Vol. 63, No. 3, 2012, pp. 207-212.
- ② K. Ozawa, S. Munakata, K. Edamoto, K. Mase, Electron Donor Molecule on the Oxide Surface: Influence of Surface Termination of ZnO on Adsorption of Tetrathiafulvalene, 査読有, The Journal of Physical Chemistry C, Vol. 115, 2011, pp. 21843-21851.
- ③ K. Ozawa, K. Mase, Comparison of the surface electronic structures of H-adsorbed ZnO surfaces: An angle-resolved photoelectron spectroscopy study, 査読有, Physical Review B, Vol. 83, 2011, pp. 125406-1-8.
- ④ K. Ozawa, K. Mase, Metallization of ZnO (10-10) by adsorption of hydrogen, methanol, and water: Angle-resolved photoelectron spectroscopy, 査読有, Physical Review B, Vol. 81, 2010, pp. 205322-1-6.
- ⑤ K. Ozawa, K. Mase, Angle-resolved photoelectron spectroscopy study of hydrogen adsorption on ZnO(10-10), 査読有, Physica Status Solidi A, Vol. 207, No. 2, 2010, pp. 277-281.

[学会発表] (計 19 件)

- ① 小澤健一, 光電子分光による固体表面研究の展開; 基礎研究から応用研究まで, 第 29 回フォトンファクトリーシンポジウム, 2012 年 3 月 16 日, つくば
- ② 小澤健一, 化学修飾による金属酸化物表

面の金属化, 第 31 回表面科学学術講演会, 2011 年 12 月 16 日, 東京

- ③ 小澤健一, 光電子分光で探る金属酸化物表面: ZnO 表面の古くて新しい問題を解く, 第 2 回表面科学若手研究会, 2011 年 11 月 19 日, 和光
- ④ K. Ozawa, S. Munakata, K. Edamoto, K. Mase, Tetrathiafulvalene adsorption on ZnO: Impact on Surface Chemical Composition, 11th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures, 6 October, 2011, St. Petersburg, Russia
- ⑤ 小澤健一, 水素化による酸化物表面での二次元電子ガスの創出, 水素量子アトミクス研究会, 2011 年 8 月 23 日, 仙台
- ⑥ 小澤健一, 宗像紫織, 枝元一之, 江森万里, 杉田真理, 坂間弘, 間瀬一彦, 第 28 回フォトンファクトリーシンポジウム, 2011 年 7 月 12 日, つくば
- ⑦ 小澤健一, 江森万里, 杉田真理, 坂間弘, 間瀬一彦, 単結晶 ZnO 表面への Lewis 塩基分子の吸着, 第 24 回日本放射光学会年回・放射光科学合同シンポジウム, 2011 年 1 月 9 日, つくば
- ⑧ 小澤健一, 宗像紫織, 枝元一之, 間瀬一彦, ZnO 表面へのテトラチアフルバレン分子の吸着, 第 6 回放射光表面科学部会・顕微ナノ材料科学研究会合同シンポジウム, 2010 年 12 月 10 日, 東京
- ⑨ 小澤健一, 江森万里, 杉田真理, 坂間弘, 間瀬一彦, 酸化亜鉛表面への水およびメタノール分子の吸着: 表面ミラー指数依存性, 第 30 回表面科学学術講演会, 2010 年 9 月 14 日, 吹田
- ⑩ K. Ozawa, K. Mase, Surface Metallization of ZnO by Molecular Adsorption, 18th International Vacuum Congress, 24 August, 2010, Beijing, China
- ⑪ K. Ozawa, K. Mase, H-induced Metallization of Single Crystal ZnO: Dependence on the Atomic Composition of the Substrate Surface, 37th International Conference on Vacuum Ultraviolet and X-ray Physics, 12 July, 2010, Vancouver, Canada
- ⑫ 小澤健一, 間瀬一彦, 分子吸着による酸化亜鉛表面の金属化, 第 90 日本化学会春季年会, 2010 年 3 月 27 日, 東大阪
- ⑬ 小澤健一, 間瀬一彦, ZnO 表面における水素吸着誘起金属化の表面依存性, 第 65 回日本物理学会年次大会, 2010 年 3 月 21 日, 岡山
- ⑭ 小澤健一, 間瀬一彦, ZnO 表面の水素誘起金属化における表面構造依存性, 第 27 回フォトンファクトリーシンポジウム, 2010 年 3 月 9 日, つくば
- ⑮ 小澤健一, 馬場暁久, 櫻井岳暁, 坂本一

之，菊地貴司，間瀬一彦，新 BL-13A（高輝度 VUV・SX 分光ビームライン）専用角度分解光電子分光装置の高度化，第 23 回日本放射光学会年回・放射光科学合同シンポジウム，2010 年 1 月 9 日，姫路

⑯ 小澤健一，間瀬一彦，酸化亜鉛表面の吸着誘起金属化現象，第 29 回表面科学学術講演会，2009 年 10 月 28 日，東京

⑰ K. Ozawa，K. Mase，Characterization of Hydrogen-induced Metallic State on the ZnO Surfaces，11th International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure，7 October，2009，Nara，Japan

⑱ 小澤健一，間瀬一彦，分子ドーピングによる酸化亜鉛の二次元金属化，第 5 回放射光表面科学部会シンポジウム，2009 年 10 月 5 日，奈良

⑲ K. Ozawa，K. Mase，Hydrogen-induced metallization of the ZnO surface，12th International Conference on the Formation of Semiconductor Interfaces，7 July，2009，Weimar，Germany

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

小澤 健一 (OZAWA KENICHI)

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教  
研究者番号：00282822

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：