

水素吸着による ZnO 表面の半導体-金属転移

小澤健一⁽¹⁾, 枝元一之⁽²⁾, 間瀬一彦⁽³⁾⁽¹⁾ 東京工業大学院理工学研究科, ⁽²⁾ 立教大学理学部, ⁽³⁾ 物質構造科学研究所

酸化亜鉛(ZnO)に水素をドーピングすることで、表面伝導性が向上する現象は古くから知られている。電気伝導度が上がるのは、吸着水素から ZnO へ電子が移動するとともに ZnO バンドの下方バンドイングが誘引され、表面近傍に電荷蓄積層を形成するためである。これに対して、密度汎関数法(DFT)による理論計算や走査トンネル分光による最近の研究[1,2]から、電荷蓄積層の形成と異なる機構でも金属化が起こり得ることが示唆され、注目を浴びている。これらの研究によると、単結晶 ZnO 表面のうち同数の Zn 原子と O 原子が表面に露出している電気的非極性表面、すなわち(10-10)と(2-1-10)表面で水素誘起金属化が見出されている。特に興味深いのは、水素原子が Zn と O の双方に吸着したときは半導体のままであるが、O 原子にのみ吸着している場合に金属に転移することである。本研究は、水素吸着による(10-10)表面の価電子バンド構造の変化を光電子分光法(PES)により検証し、この水素誘起金属化機構を明らかにする事を目的として行った。

PES 測定は BL-1C と 11D で行った。ZnO(10-10)表面はアニールと Ar⁺スパッタで清浄化した。水素吸着表面は、1700°Cに加熱したタングステンフィラメントにより作られる水素原子を曝露することで得た。水素吸着面では室温から約 400°Cの温度領域で O 原子にのみ水素が吸着した状態が得られることが知られているため[1], 本研究では水素曝露中は試料表面を室温~50°Cに保った。

Fig. 1 は、水素曝露量に依存した ZnO(10-10)表面の価電子帯スペクトルの変化を示したものである。水素吸着によりスペクトル全体が高結合エネルギー側へシフトするのが分かる。同様のシフトは O 2s や Zn 3p 準位でも観測されており、バンドバンドイングによるものと帰属できる。ZnO のバンドギャップ領域を詳細に検証すると、清浄面では見られなかった状態密度が水素吸着表面で形成されていることが分かった(挿入図)。この状態密度はフェルミ準位を横切っており、水素吸着による表面の金属化が示される。我々の調整した水素吸着 ZnO 表面では水素原子の一部はバルクへ侵入しているが、金属化を引き起こすのは表面上に吸着した水素原子のみであり、さらに(1×1)構造を保った表面が金属化には必須であることも明らかになった。このような振る舞いは、電荷蓄積層による金属化では説明が付かず、DFT 計算を支持する結果である。しかし、実験的に求められた金属バンドの構造は DFT 計算の結果とは大幅に異なることも分かった。

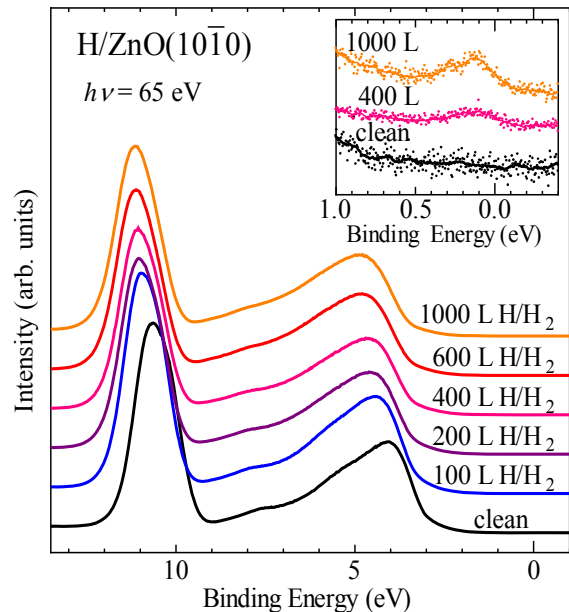


Fig. 1 Angle-integrated spectra of H-adsorbed ZnO(10-10) surfaces. The inset shows details of the spectra at around the Fermi level.

[1] Y. Wang et al., *Phys. Rev. Lett.* **95**, 266104 (2005).

[2] C. Wang et al., *Phys. Rev. B* **77**, 245303 (2008).