

水素イオン注入ZnOバルク単結晶の低抵抗化とその起源

甲斐田, 卓也 / KAIDA, Takuya

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学・工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編

(巻 / Volume)

56

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

5

(発行年 / Year)

2015-03-24

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00011124>

水素イオン注入 ZnO バルク単結晶の 低抵抗化とその起源

THE ORIGIN OF THE LOW RESISTIVITY IN H-ION IMPLANTED ZNO BULK SINGLE CRYSTALS

甲斐田 卓也

Takuya KAIDA

指導教員 栗山 一男

法政大学大学院理工学研究科電気電子工学専攻修士課程

The origins of low resistivity in H ion-implanted ZnO bulk single crystals are studied by Rutherford backscattering spectroscopy (RBS), photoluminescence (PL), Nuclear reaction analysis (NRA), elastic recoil detection analysis (ERDA), and Van der Pauw methods. The resistivity decreases from $\sim 10^3 \Omega\text{cm}$ for un implanted ZnO to $6.5 \Omega\text{cm}$ for as-implanted, $2.3 \times 10^{-1} \Omega\text{cm}$ for 200 °C annealed, and $3.2 \times 10^{-1} \Omega\text{cm}$ for 400 °C annealed samples. RBS measurements show that Zn interstitial as a shallow donor is not recognized in as-implanted samples. From photoluminescence measurements, the broad green band emission is observed in as-implanted samples. NRA measurements for as-implanted ZnO suggest the existence of the oxygen interstitial. The origins of the low resistivity in the as-implanted sample are attributed to both the H interstitial as a shallow donor and complex donor between H and disordered O. In 200 °C and 400 °C annealed samples, hydrogen evaluated from ERDA measurements is observed more than that in as-implanted samples, suggesting that hydrogen is out diffused by annealing. From EPR measurements, the oxygen vacancy of + charge state (V_{O}^+) is observed in as-implanted samples. The activation energy of as-implanted, 200 °C annealed, and 400 °C annealed samples estimated from the temperature dependence of carrier concentration lies between 29 meV and 23 meV, suggesting the existence of H interstitial as a shallow donor level.

Key Words : Zinc Oxide, hydrogen, elastic recoil detection analysis, photoluminescence

1. 序論

ZnO 単結晶は直接遷移型の化合物半導体であり、 $E_g=3.37 \text{ eV}$ のバンドギャップを有している。励起子の束縛エネルギーが 60 meV と非常に大きいため、室温において励起子発光を用いた高効率な青～紫外領域のオプトエレクトロニクスデバイスの開発が期待されている。現在青色発光ダイオードとして実用化されている GaN と同じウルツ鉱型を有しており、格子不整合が 2% と小さく GaN の基板としての可能性も期待されている。さらに、ZnO はタッチパネルや太陽電池に使用されている透明電極材料である酸化インジウム (ITO) の代替材料としても注目されている。ZnO は真性格子欠陥である酸素原子空孔や格子間亜鉛がドナーとして作用するため、n 型伝導を示すことが知られている。そのため p 型伝導の作成が困難とされている。そこで ZnO に不純物を注入し、その特性を調査する研究が行われている。

著者の研究室において、ZnO バルク単結晶に対して、電子線照射を行い、照射により誘起された伝導帯近傍のドナー様欠陥および価電子帯近傍のアクセプター様欠陥の存在について明らかにしてきた[1]。水素イオンおよびプロトンの質量は電子の質量に比べて約 2000 倍大きいことから、電子線照射よりも欠陥を誘起することが期待できる。また、ZnO 中の水素は酸素サイトに置換し、浅いドナー準位を形成することが理論的に報告されている[2, 3]。

本研究では ZnO バルク単結晶に水素イオンを注入し、Van der Pauw 法から電気的特性の評価、ラザフォード後方散乱法(RBS)、核反応分析(NRA)、電子スピン共鳴(EPR)から Zn および O 原子の格子変位の評価、フォトルミネッセンス法(PL)による光学的特性の評価、弾性反跳分析(ERDA)による水素原子の挙動評価を行った。

2. H イオン注入

出発材料は水熱合成法で成長させた ZnO バルク単結晶（東京電波製）を用いた。サイズは 5 mm×5 mm×0.5 mm である。Transport of Ions in Matter (TRIM) シミュレーションに基づき、ZnO への H イオン注入を行った。イオン注入は法政大学イオンビーム工学研究所のタンデム型高エネルギーイオン注入装置を用いた。注入量は $5.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 、注入エネルギーは 500 keV である。

3. 電気伝導特性

表 1 に H イオン注入 ZnO バルク単結晶の電気伝導特性の結果を示す。比抵抗の値に着目すると、注入直後の試料において比抵抗が未注入の試料に対し、約 3 桁低下する低抵抗化が観測された。Van de Walle によると格子間中の水素は酸素と複合体を形成し、浅いドナーとして作用することが理論的に報告されている[4]。200 °C 及び 400°C でアニールを行うことにより、注入直後の試料に比べさらに 1 桁低下した。これはアニールを行ったことにより深い位置に存在していた水素が表面方向に拡散され、格子間水素が増加したと考えられる。

表 1 電気伝導特性

	Resistivity [Ωcm]	Mobility [cm ² /Vs]	Carrier Concentration [cm ⁻³]
un-implanted	2.5×10^3	82	2.9×10^{13}
as-implanted	6.5	7.7	1.4×10^{17}
200°C-annealed	0.23	15.7	1.7×10^{18}
400°C-annealed	0.32	21.3	9.0×10^{17}

図 1 に水素イオン注入後、200°C、400°C アニール試料のキャリア濃度の温度依存性特性の結果を示す。活性化エネルギーを傾きから算出すると、29 meV、28 meV、23 meV であった。また ZnO 中の水素の活性化エネルギーは、 $36 \pm 4 \text{ meV}$ と報告されている[5]。以上のことから格子間水素が低抵抗化に寄与していると考えられる。

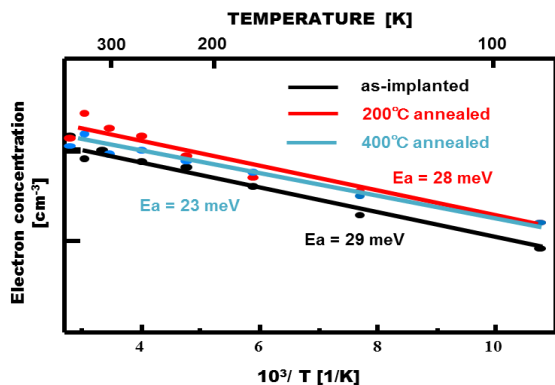


図 1 キャリア濃度の温度依存性測定

4. フォトルミネッセンス (PL) 測定

測定温度は 15 K で行い、励起光として He-Cd レーザ ($\lambda=325 \text{ nm}$) を用いて行った。図 2 に測定波長範囲 350–650 nm の PL スペクトルを示す。それぞれの PL スペクトルは 368 nm における中性ドナーに束縛された励起子 (D^0X) で規格化を行った。水素イオン注入後の試料においてグリーン帯発光が観測された。ZnO 中のグリーン帯発光は亜鉛原子空孔 (V_{Zn} :490 nm)、酸素原子空孔 (V_{O} :527 nm)、格子間酸素 (O_i :580 nm) が起源であることが知られている[6–8]。したがって、注入試料において酸素原子に関する欠陥が存在していることが明らかとなった。400°C で熱処理した試料と注入試料を比較すると、グリーン帯発光が大きく減少していることが分かる。これは熱処理により酸素に起因する欠陥が消失したためである。

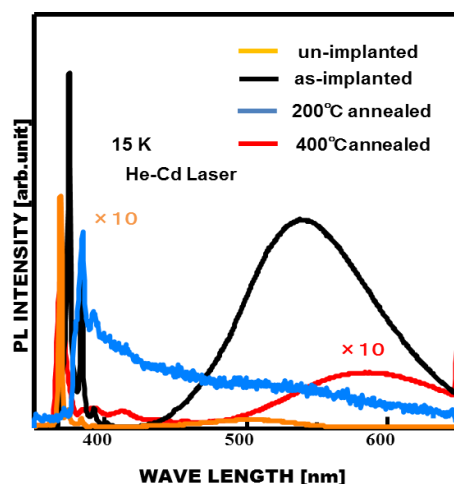


図 2 PL スペクトル(波長範囲 350–650 nm)

5. ラザフォード後方散乱 (RBS) 測定

未注入および水素イオン注入後 ZnO の RBS 測定を行った。入射イオンは $^4\text{He}^+$ を用い、加速エネルギーは 1.5 MeV である。図 3 に未注入及び水素イオン注入後 ZnO のアライン・ランダムスペクトルを示す。380 ch に亜鉛の立ち上がり、170 ch に酸素の立ち上がりが観測された。得られたスペクトルから、表面直下 40 ch (～100 nm) の幅で最少収量 $\chi_{\min}$ を算出した。 $\chi_{\min}$ は以下の(1)式より算出した。

$$\chi_{\min} = \frac{\text{aligned yield}}{\text{random yield}} \quad (1)$$

未注入、注入直後の $\chi_{\min}$ はそれぞれ 3.84 %、4.14 %であった。 $\chi_{\min}$ にほとんど差がなかったことから亜鉛原子の変位は起きていないと考えられる。格子間亜鉛 (Zn_i) は浅いドナーとして作用する報告がされている[9]。しかし、RBS より亜鉛原子の変位が存在しないことから Zn_i も存在しないと考えられる。つまり水素イオン注入後試料の低抵抗化は Zn_i に起因しないと言える。

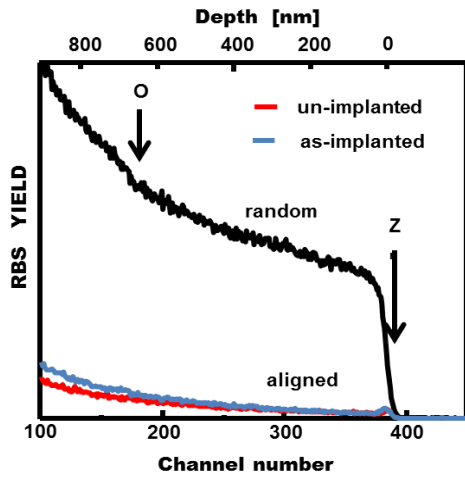


図3 アライン・ランダムスペクトル

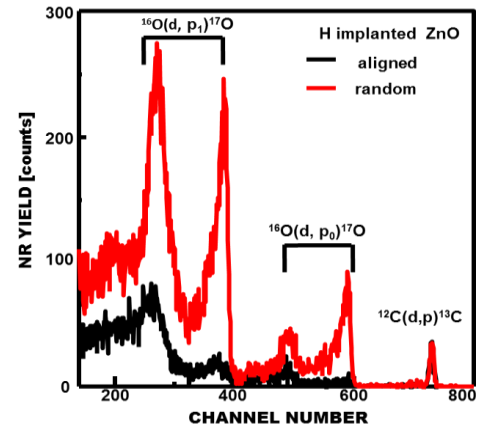


図5 アライン・ランダムスペクトル(注入直後)

6. 核反応分析

未注入および水素イオン注入試料の NRA 測定によるアライン・ランダムスペクトルの結果を図 4, 5 に示す。全ての試料において $^{12}\text{C}(d, p)^{13}\text{C}$ 、 $^{16}\text{O}(d, p_0)^{17}\text{O}$ 、 $^{16}\text{O}(d, p_1)^{17}\text{O}$ に起因したピークが 730、600–470、400–230 ch にそれぞれ観測された。 $^{12}\text{C}(d, p)^{13}\text{C}$ のピークは表面付近に付着した二酸化炭素が起因していることが考えられ、GaN の NRA 測定においても観測されている [10, 11]。

(1) 式より $^{16}\text{O}(d, p_1)^{17}\text{O}$ のピークから 140–400 ch の範囲で $\chi_{\min}$ を算出した結果、未注入試料で 24 %、注入直後試料で 30.7 % であった。算出された $\chi_{\min}$ から (2) 式を用いて酸素原子の変位率を求めた。

$$N = (\chi_{\min} - \chi_{\min}^0) / (1 - \chi_{\min}^0) \quad (2)$$

(2) 式より水素イオン注入後の試料において酸素原子が約 9 % 乱れたことが分かった。酸素原子が変位していることから格子間酸素 (O_i) の存在が示唆される。ZnO 中の O_i はアクセプターとして作用することが報告されている [12]。水素イオン注入後の試料において低抵抗化が観測されていることから O_i アクセプターは格子間水素 H_i との補償が起きていると考えられる。

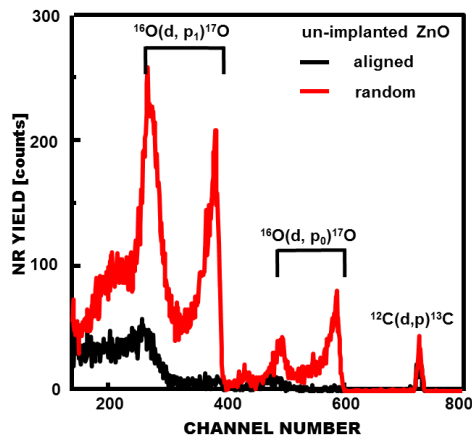


図4 アライン・ランダムスペクトル(未注入試料)

7. ESR 測定

水素イオン注入後試料の ESR スペクトルを図 6 に示す。水素イオン注入試料において g 値が 1.96 の ESR 信号が観測された。この ESR 信号は ZnO バルク単結晶に対し、電子線照射を行った試料において一価に帯電した酸素原子空孔 ($\text{V}_\text{O}^\bullet$) に起因するピークであると報告されている [13]。図 7 において g 値が 2.00 にも ESR 信号が観測されている。この ESR 信号は試料表面に付着した不純物であると考えられる [14]。次に赤色 LED (654 nm) で試料を 10 分間照射したところ $\text{V}_\text{O}^\bullet$ のピークは消失した。次に青色 LED (465 nm) で同様の測定を行うと g 値 1.96 のピークが再度出現した。

$\text{V}_\text{O}^\bullet$ はドナー準位であるが低抵抗化には寄与していないと考えられる。その理由は 900–1200 meV [15] 伝導帯から低い準位に位置しているためである。また 400°C で熱処理を行った試料でも ESR 測定を行ったが $\text{V}_\text{O}^\bullet$ に起因する信号は観測されなかった。その理由は熱処理により欠陥が回復したためと考えられる。

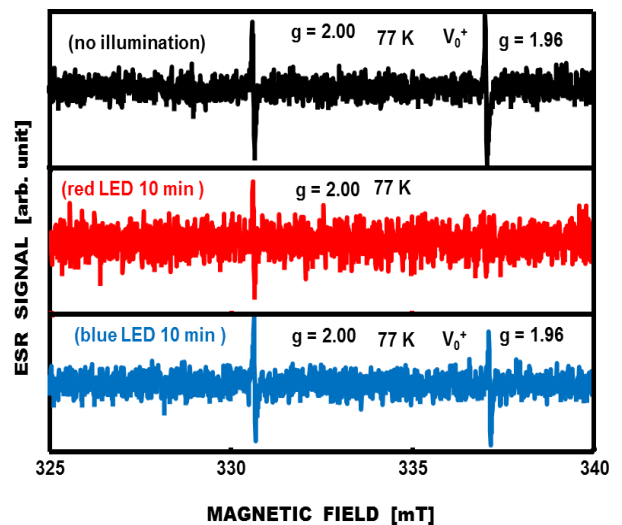


図6 ESR スペクトル

8. 弾性反跳分析評価 (ERDA)

加速エネルギー2.0 MeVの水素イオン注入後、200℃アニール、400℃アニール、未注入 ZnO の ERDA スペクトルを図7に示す。ZnO surface と示されているところが ZnO の表面である。水素イオン未注入 ZnO では水素はほとんど観測されなかったのに対し、水素イオン注入後、200℃アニール ZnO、400℃アニール ZnO では水素が観測された。また熱処理を行った試料の方が水素観測量が増加している。これは深い位置に存在した水素が表面方向に拡散したためにこのようなスペクトルが得られたと考えられる。200℃アニール ZnO と 400℃アニール ZnO では 400℃の方が水素観測量が減少している。これは表面から水素が飛び出したためだと考えられる。

第3章において電気特性が水素イオン注入後の試料よりも熱処理を行った試料の方が一桁低抵抗化したことを示した。ERDA 測定より、熱処理を行った試料は水素が表面付近に拡散している。このことから格子間水素も増加していると考えられる。格子間水素はドナーとして働くことが報告されている[4]。つまり増加した格子間水素が低抵抗化に寄与したと考えられる。

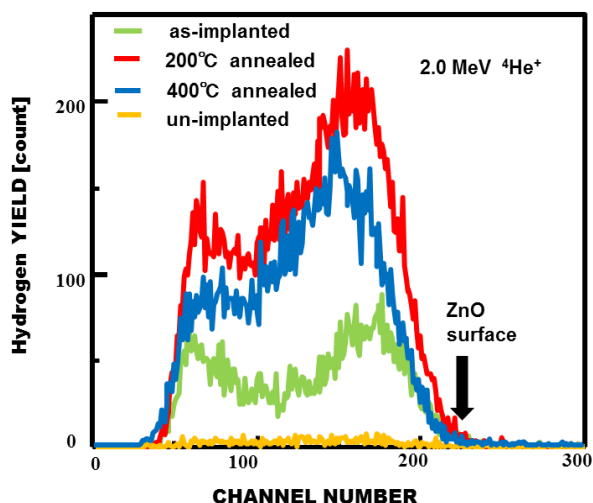


図7 ERDA スペクトル (2.0 MeV $^4\text{He}^+$)

9. 結論

電気伝導特性の結果より、Hイオン注入直後において4桁の低抵抗化が観測された。キャリア濃度の温度依存性測定から低抵抗化は格子間水素に起因すると考えられる。また200℃、400℃で熱処理した試料ではさらに一桁の低抵抗化が観測された。RBS測定の結果から、Zn原子変位の存在は認められない。したがって低抵抗化の原因は格子間亜鉛による浅いドナー(～30 meV)に起因しない。またPL測定の結果より、550 nm付近にグリーン帯発光が観測された。亜鉛原子空孔のピークがほとんど観測されなかったことから亜鉛原子は変位していないと考えられる。また熱処理を行った試料では酸素に起因する欠陥が回復した。

核反応分析、電子スピン共鳴法により水素イオン注入

後の試料で酸素に起因する欠陥が観測された。格子間に存在する酸素と水素が複合体を形成したために低抵抗化したと考えられる。酸素原子空孔はドナーとして働くが深い準位に存在するため低抵抗化には寄与しないと考えられる。熱処理を行った試料では酸素原子空孔は観測されなかった。これは熱処理による酸素欠陥の回復を示している。

弾性反跳分析より水素イオン注入後、熱処理後の試料で観測された。また熱処理を行った試料の方が水素量は多く観測された。これは熱処理により表面方向に水素が拡散したためである。格子間水素はドナーとして働くため、表面付近における水素増加により、格子間水素が増加し、一桁の低抵抗化が起きたと考えられる。

謝辞：本研究を進めるにあたり、ご指導を頂いた栗山一男教授に深く感謝いたします。京都大学原子炉実験所との共同利用プロジェクトにおいて実験研究のサポートをして下さった大阪教育大学 教育学部 串田一雅准教授に感謝いたします。本学イオンビーム工学研究所においては、弾性反跳分析(ERDA)、ラザフォード後方散乱(RBS)において多くの質問に受け答えして下さった西村智朗准教授に感謝いたします。NRA測定にご協力して下さい下さった、産総技術総合研究所の木野村惇博士に感謝いたします。最後に、研究生生活を共に過ごした電気工学専攻および電気電子工学専攻の諸氏に心から感謝いたします。

参考文献

- 1) T. Oga, Y. Izawa, K. Kuriyama, K. Kushida, and Q. Xu, The American Institute of Physics Conference Proceedings 1399, Physics of Semiconductors, 30th International Conference on the Physics of Semiconductor, **67** (2011).
- 2) A. Janotti and C. G. Van de Walle, Nature Mater. **6**, 44 (2007).
- 3) C. Kilic and Z. Zunger, Appl. Phys. Lett. **81** 73 (2002).
- 4) C. G. Van de Walle, Phys. Rev. Lett. **81**, 73 (2002).
- 5) C. H. Seager and S. M. Myers, J. Appl. Phys. **94**, 2888 (2003).
- 6) D. M. Hofmann, D. Pfisterer, J. Sann, B. K. Mayer, R. Tena-Zaera, V. M. Sanjose, T. Frank, and G. Pems, Appl. Phys. A **88**, 147 (2007).
- 7) T. M. Borseth, B. G. Svensson, A. Yu. Kuznetsov, P. Llasen, Q. X. Zhao, and M. Willander, Appl. Phys. Lett. **89**, 262112 (2006).
- 8) Y. Yang, H. Yan, Z. Fu, B. Yang, L. Xia, Y. Xu, J. Zuo, and F. Li, Solid State Commun. **138**, 521 (2006).
- 9) D. C. Look, G. C. Farlow, P. Reunchan, S. Limpijumnong,

- S. B. Zhang, and K. Nordlund, Phys. Rev. Lett. **95**, 225502 (2005).
- 10) K. Kuriyama, Y. Mizuki, H. Sano, A. Onoue, M. Hasegawa, and I. Sakamoto, Solid State Commun. **135**, 99 (2005).
 - 11) K. Kuriyama, Y. Mizuki, H. Sano, A. Onoue, K. Kushida, M. Okada, M. Hasegawa, I. Sakamoto, and A. Kinomura, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **249**, 132 (2006).
 - 12) A. Janotti and C. G. Van de Walle, Phys. Rev. B **76**, 165202 (2007).
 - 13) K. Kuriyama, K. Matumoto, Y. Suzuki, K. Kushida, and Q. Xu, Solid State Communications, **149**, 1347 (2009).
 - 14) L. S. Vlasenko and G. D. Watkins, Phys. Rev. B **71**, 125210 (2005).
 - 15) C. G. Van de Walle, Physica B **308**, 899