法政大学学術機関リポジトリ

HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

PDF issue: 2025-05-23

水素イオン注入KNb0_3バルク単結晶の低抵抗 化と永続光伝導

新川, 輝 / SHINKAWA, Akira

(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 / 法政大学大学院紀要.理工学・工 学研究科編

(巻 / Volume)
57
(開始ページ / Start Page)
1
(終了ページ / End Page)
4
(発行年 / Year)
2016-03-24
(URL)
https://doi.org/10.15002/00013035

水素イオン注入 KNb0₃ バルク単結晶の

低抵抗化と永続光伝導

HYDROGEN-ION IMPLANTATION INDUCED LOW RESISTIVE LAYER IN POTASSIUM NIOBATE BULK SINGLE CRYSTAL AND PERSISTENT PHOTOCONDUCTIVITY

新川輝

Akira SHINKAWA

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

Origins of low resistivity in H-ion implanted KNbO₃ bulk single crystals are studied by elastic recoil detection analysis and Van der Pauw methods. After the H-ion implantation, the sheet resistance decreased by three orders of magnitude to $2.3 \times 10^5 \Omega/\Box$. The hydrogen concentration near the surface estimated is 5.1×10^{14} cm⁻² for un-implanted, 5.6×10^{14} cm⁻² for as-implanted, 3.4×10^{14} cm⁻² for 150 °C annealed samples, respectively, indicating that a part of hydrogen is diffused out by annealing. The low resistive layer induced in H-ion implanted KNbO₃ suggests the existence of a shallow energy level related to the complex defect consisting of hydrogen interstitial and the proton induced defect such as oxygen vacancy. Persistent photoconductivity was observed in H-ion implanted KNbO₃ bulk single crystals by excitation using LEDs with various wavelengths.

Key Words : Potassium Niobate, hydrogen, elastic recoil detection analysis, persistent photoconductivity

1. 序論

強誘電体材料の開発では、優れた特性を有しているチタン酸 ジルコン酸鉛 (PZT) 等の鉛系強誘電体材料が主に使用されてい るが、有害な鉛が含まれているため、環境への影響が懸念されて いる。最近、この問題に対処するために、PZT の代替材料として 用いることができる高性能な無鉛材料の研究開発が期待されて いる。その中でニオブ酸カリウム(KNbO₃)は鉛フリー強誘電体材 料の一つとして研究が行われている。強誘電体材料の用途の一 つとして強誘電体メモリー(FeRAM)がある。FeRAM は、不揮発性 メモリーの一つで高集積、高速駆動、高耐久性、低消費電力の点 において優れていることから研究が盛んに行われている。FeRAM の中でも強誘電体ゲート電界効果トランジスタを用いるタイプ は、強誘電体の表面伝導を使用する[1,2]。

栗山研究室では、未注入の Zn0 の抵抗率 2.5×10³ Ω cm から水 素イオン注入を行い 6.5 Ω cm に低下したことを報告した[3]。 同様に KNb0₃ も Zn0 と同じ酸化化合物であることから、KNb0₃ に 水素イオン注入を行うことで欠陥を誘起することが期待される。

本研究ではKNbO₃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、光吸収測定や永続光伝導(PPC) による光学的特性、弾性反跳分析(ERDA)による水素分布の評価 を行った。

2. ዘイオン注入

(1) 出発材料

出発材料は KNb0₃ バルク単結晶(ドイツ Surface.net 製)を用 いた。サイズは 10 mm×10 mm×0.5 mm である。結晶方位は(100) である。KNb0₃ はペロブスカイト構造を有し、-10 °Cにおいて 菱面晶から斜方晶、225 °Cにおいて斜方晶から正方晶、435 °C において正方晶から立方晶へ結晶構造が相転移する材料である [4]。本研究においては室温で安定な斜方晶の温度範囲(-10°C ~225°C)で実験を行った。格子定数は室温において、a=5.695, b=5.721, c=3.974 Å である[5]。結晶構造図を図 1 に示す。



(2) Hイオン注入

Transport of Ions in Matter (TRIM)シミュレーションに基 づき、KNb0₃への水素イオン注入を行った[6]。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 5.0×10^{15} cm⁻²、注入エネルギーは 500 keV である。水素イオン注入の TRIM シミュレーション結果 を図 2 に示す。



図2 Hイオン注入 KNb03の TRIM シミュレーション

図3に未注入のKNb0₃とHイオン注入後のKNb0₃の比較画像を 示す。Hイオン注入後のKNb0₃の方が少し黒ずんで見えるのがわ かる。これはHイオン注入によりKNb0₃バルク単結晶に格子欠陥 が誘起されたためだと考えられる。



3. 光吸収測定

未注入の KNb0₃とHイオン注入 KNb0₃の室温における光吸収測 定の結果を図4に示す。392 nm 付近に吸収端が観測された。し たがって、KNb0₃のバンドギャップは約3.16 eV であると考えら れる。Hイオン注入によるバンドギャップの大きな変化は得られ なかった。これは H イオンの多くが試料の厚さに対してかなり 浅い範囲(注入ピーク:3650 nm)にまでしか注入されていないた め、吸光度に変化をもたらす程の格子欠陥を H イオン注入によ り与えることができなかったと考えられる。



図4 KNbO3の光吸収スペクトル

4. 電気伝導特性

未注入、Hイオン注入試料、100℃及び150℃で熱処理を行った 試料の電気伝導特性を Van der Pauw 法[7]によるシート抵抗測 定を行った。電極の蒸着はイオンビーム工学研究所の電子ビー ム蒸着機を用いて Ti/Au を蒸着し、厚さそれぞれ 20 nm/200 nm である。測定温度は室温で行い、表1に測定結果を示す。

未注入の KNb0。のシート抵抗は試料が強誘電体のため抵抗が 高く測定できなかったため、10⁸ Ω/\Box 以上であると考えられる。 それに対し、Hイオン注入によって 2.3×10⁵ Ω/\Box となり、3桁 以上低下したことから、Hイオン注入による誘起欠陥の存在が考 えられる。また、熱処理を行うと100[°]Cのときは 2.3×10⁵ Ω/\Box と変化は生じなかった。しかし、150[°]Cのときは 4.3×10⁵ Ω/\Box と増加した。これは熱処理により H イオンが外方拡散したと考 えられる。

表1 KNbO₃のシート抵抗

sheet resistance [Ω/□]
-
2.3×10 ⁵
2.3×10 ⁵
4.3×10 ⁵

5. 永続光伝導(PPC)測定

Hイオン注入 KNb0₃の PPC 測定を大気中室温下で行った。測定 条件は2 Vを印加し1分後、各種 LED(紫外: 365 nm, 3.40 eV、 青: 470 nm, 2.64 eV、緑: 520 nm, 2.38 eV、赤: 625 nm, 1.98 eV、赤外: 950 nm, 1.31 eV)で照射を電流が飽和するまで行い、 LED を 0FF にし電流値が下がり一定になるまで測定し、これを3 周期行った。LED 未照射時(0 sec)のときの電流値を0 A とし、 Hイオン注入 KNb0₃における PPC 測定結果を図5 に示す。

電流値が飽和し各種 LED を OFF にした直後に電流値が継続す る永続光伝導(PPC: Persistent Photoconductivity)現象が観測 された。各色 LED における PPC 現象の度合いを比較するために、 すべてのスペクトルは LED 未照射時(0 sec)の電流値を0とし、 1 周期目の飽和電流値を1として規格化を行った。飽和電流値に 対する LED を OFF にしてから 600 sec 後の電流値の割合を表 2 に示す。表 2 から波長が短い LED ほど LED を OFF にしてから電 流値の持続率が高いことがわかる。一番波長の長い赤外 LED で も飽和電流値の 14.4 %持続しており、PPC 現象が生じていると 言える。以上のことから PPC の起源は波長の短い(エネルギーの 大きい)光を照射するほど影響されやすいと考えられる。



図5 Hイオン注入 KNbO₃の PPC 測定結果

衣2 胞相電流に対する 600 sec 俊の電流値の語	衙后	ĩ
-----------------------------	----	---

	600 sec後の規格化電流 [%]
Ultraviolet(365nm)	63.7
Blue(470nm)	56.3
Green(520nm)	41.4
Red(625nm)	39.4
Infrared(950nm)	14.4

6. 弾性反跳分析評価(ERDA)

加速エネルギー1.5 MeV の水素イオン注入後、150℃アニール、 未注入 KNb0₃の ERDA スペクトルを図6に示す。ERDA 測定におい て表面で反跳した水素のエネルギーとある一定の深さで反跳し た水素エネルギーとでは表面での水素エネルギーの方が高い。 110 チャネル付近で観測された立ち上がりは表面での水素の反 跳エネルギーであると考えられる。未注入 KNb0₃、Hイオン注入 KNb0₃、150℃アニールHイオン注入 KNb0₃すべての試料において 水素が観測された。Hイオン未注入 KNb0₃において水素が観測さ れたのは、結晶作成の段階で存在していた可能性が考えられる。 Hイオン注入後の KNb0₃では、未注入の KNb0₃よりわずかに水素 観測量が増加した。また熱処理を行った試料の水素観測量が減 少している。これは水素イオンの熱処理による外方拡散効果に よると考えられる。また 1.5 MeV の加速エネルギーで観測され た範囲は約100 nm である。図6において40 チャネル付近でス ペクトルが大きく減少している。これは検出器の限界が存在す るためこのような結果になったと考えられる。



表面付近における水素濃度の計算式[8]を式(1)に示す。

$$Y = [NQ (d\sigma / d\Omega) \Delta\Omega] / \sin \theta / 2$$
(1)

Y:表面付近での1 チャネル当たりの反跳粒子収量 N:水素濃度(個/ cm⁻²) Q:入射イオン数 (9.4 × 10¹²) (d σ / d Ω):反跳微分散乱断面積[9] $\Delta \Omega$:検出器の立体角 (9.8 mrad) θ :反跳角(30°)

(1)式より試料表面から深さ~60 nm における加速エネルギー 1.5 MeV のときの水素ピーク濃度は表3のように算出された。

第4章において電気特性がHイオン注入後の試料は未注入の 試料よりも低抵抗化したことを示し、熱処理を行うことで僅か に抵抗が高くなり水素が外方拡散していることを示した。しか し、ERDA 測定より、未注入の試料とHイオン注入後の試料では 表面付近の水素濃度はほとんど同じである。したがって、水素イ オン注入 KNb0³中の低抵抗層は、格子間水素や酸素原子空孔のよ うなプロトンによる誘起欠陥に起因する複合欠陥が浅いエネル ギー準位を形成することが示唆される。

表3 60 nm 付近における KNb03の水素濃度

	Hydrogen concentration [cm ⁻²]
un-implanted	5.1×10 ¹⁴
as-implanted	5.6×10 ¹⁴
150°C-annealed	3.4×10 ¹⁴

7. 結論

Hイオン注入により試料の色は僅かに黒く変色したが、光吸収 測定の結果、Hイオン注入によるバンドギャップの変化は観られ なかった。これは H イオンが試料の厚さに対してかなり浅い範 囲にまでしか注入されていないため、吸光度に変化をもたらす 程のダメージを H イオン注入により与えることができなかった と考えられる。シート抵抗測定の結果より、未注入の KNb0₃に H イオン注入することによって 2.3×10⁵ Ω/□となり、3 桁以上低 下したことから、Hイオン注入による誘起欠陥の存在が考えられ る。また、熱処理を加えると 150℃のときは 4.3×10⁵ Ω/□と増 加した。これはアニールを行ったことにより H イオンが外方拡 散したと考えられる。

永続光伝導の結果より LED を照射し電流値が飽和した後 LED を OFF にした 直後に 電流 値が継続 する PPC (Persistent Photoconductivity) 現象が各種 LED (紫外、青、緑、赤、赤外)に おいて観測された。また、紫外 LED など波長が短い LED を EE射 したときほど LED を OFF にしてからの電流値の持続率が高いこ とがわかった。このことから PPC の起源は波長の短い(エネルギーギャップの大きい)光を照射するほど影響されやすいと考え られる。

弾性反跳分析より、未注入の試料とHイオン注入後の試料で は表面付近の水素濃度はほとんど同じである。しかし、Hイオン 注入後の試料は未注入の試料よりも3桁以上低抵抗化したこと を示した。したがって、水素イオン注入 KNb0³中の低抵抗層は、 格子間水素や酸素原子空孔のようなプロトンによる誘起欠陥に 起因する複合欠陥が浅いエネルギー準位を形成することが示唆 される。 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。また、本研究に助言してくださった本学 大学院理工学研究科客員教授の田沼千秋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、水素イオン注入や弾 性反跳分析(ERDA)において多くの質問に受け答えしてくださっ た西村智朗教授に感謝いたします。最後に、研究生活を共に過ご 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

- G. Hirooka, M. Noda and M. Okuyama, Jpn. J. Appl. Phys. 43, 2190 (2004).
- B. Y. Lee, T. Minami, T. Kanashima and M. Okuyama, Jpn. J. Appl. Phys. 45, 8608 (2006).
- T. Kaida, K. Kushida, T. Ida, K. Kuriyama, K. Kushida and A. Kinomura, Nucl. Instr. Meth. Phys Res. B 332, 15 (2014).
- G. Shirane, R. Newnham, and R. Pepinsky, Phys. Rev. 96, 581 (1954).
- 5) JCPS 32-0822.
- J. F. Ziegler, M. D. Ziegler, J. P. Biersack, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 268, 1818 (2010).
- 7) L. J. van der Pauw, Philips Research Reports, 13, 1 (1958).
- 8) 尾崎 憲治郎、Radiosotopes, 44, 5 (1995).
- 500 mb for 1.5 MeV-⁴He⁺ beam from Ion Beam Analysis Nuclear Data Library.