法政大学学術機関リポジトリ

HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

PDF issue: 2025-07-01

水素及び酸素イオン注入KNb0_3バルク単結晶 中の永続光伝導

西村, 智朗 / 田沼, 千秋 / 鶴岡, 遼太郎 / 串田, 一雅 / 栗山, 一男 / 新川, 輝

(出版者 / Publisher)法政大学イオンビーム工学研究所

(雑誌名 / Journal or Publication Title)
法政大学イオンビーム工学研究所報告 / Report of Research Center of Ion
Beam Technology, Hosei University
(巻 / Volume)
37
(開始ページ / Start Page)
14
(終了ページ / End Page)
18
(発行年 / Year)
2018-02-20
(URL)
https://doi.org/10.15002/00030296

3. 水素及び酸素イオン注入KNbO₃バルク単結晶中の永続光伝導[†]

1. はじめに

電子線照射したZnOバルク単結晶における永続光 伝導(PPC)は、バンドギャップ以下の様々な波長 を有する発光ダイオード(LED)を用いて研究さ れている^{1,2)}。酸素空孔(V_0)が電子線照射により ZnO中に生成され、 V_0 はドナーとして働く。半導 体中の不純物や欠陥は、伝導帯と共鳴する伝導帯よ り上に欠陥局在化状態(DLS)(β 型挙動)が生ず る³⁾。DLS中の電子は伝導帯に降下し、摂動ホスト 状態を占有し、伝導性非局在化状態に至り、その結 果PPCが生じる³⁾。Lany-Zungerモデル³⁾によれば、 ZnO中の V_0^{2+} は、この $\lceil \beta$ 型]DLSとして挙動する³⁾。 これらの報告は、 V_0 がPPCにおいて重要な役割を 果たすことを示している。

層状ペロブスカイトNd₂Ti₃O₉⁴⁾ やニオブ酸ナノ シート⁵⁾ 等の強誘電体材料のPPC現象については、 大気中でPPC現象が消失することより、表面の酸素 空孔に関係していると報告されている。

ニオブ酸カリウム (KNbO₃) は、有害な鉛が含 まれているチタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) の代替材 料として期待されている。KNbO₃のペロブスカイ ト構造は、菱面体晶 (T <-10°C)、斜方晶 (-10°C < T <225°C)、正方晶系 (225°C < T <435°C)、立 方晶 (T> 435°C)の4つの結晶相を示し、急激な 加熱と冷却によりその単結晶性が低下することを示 唆している⁶⁾。室温下でのKNbO₃は、格子定数がa = 5.695Å、b = 5.721Å、c =3.974Åである斜方晶を 示す⁶⁾。

本研究では、大気中、室温下で観測されるKNbO3 中のPPCを、バンドギャップ以下の様々な波長を有 する発光ダイオード(LED)を用いて報告する。 鶴岡 遼太郎*、新川 輝*、 西村 智朗、 田沼 千秋*、栗山 一男*、串田 一雅**

酸素空孔は、KNbO₃バルク単結晶への水素及び酸 素イオン注入によって結晶中の酸素が反跳し生じる。

2. 実験

(001) 配向のKNbO₃バルク単結晶は、ドイツの Surface Net社から購入した。光吸収測定から推定 されるKNbO₃のエネルギーバンドギャップは3.16eV である⁷⁾。水素及び酸素イオン注入は、法政大学イ オンビーム工学研究所のタンデム加速器を用いて 行った。図1、2に示すように注入エネルギー及び ドーズ量は、TRIM (Transport of ions in Matter) シミュレーション⁸⁾を用いて、イオンが注入され る範囲が均一な深さになるように選択した。水素イ オン注入は、エネルギー500 keV、ドーズ量5× 10¹⁵ cm⁻²を用いて行った。酸素イオン注入は、エネ ルギー(ドーズ量)を200 keV(1×10¹⁴ cm⁻²)、



図1 水素イオン注入KNbO3のTRIMシミュレーション

•法政大学大学院工学研究科、**大阪教育大学

[†]この研究はSolid State Communications 248, pp.120-122 (2016) 及びProceedings of ICPS(半導体物理学国 際会議:北京)2016(Journal of Physics, IOP(UK))に掲載されている。



図2 酸素イオン注入KNbO3のTRIMシミュレーション

400 keV (1×10¹⁴cm⁻²)、600 keV (1×10¹⁴cm⁻²) を用いて多段注入を行った。熱処理はN雰囲気中、 100°C及び150°C、1時間で行った。電気伝導特性の 評価は、Van der Pauw法を用いた。イオン注入や 熱処理による水素濃度の変化を評価するため弾性反 跳検出分析 (ERDA) 測定を行った。PPC測定では、 大気中室温下で紫外 (波長 λ = 400nm)、青色 (λ = 465nm)、緑色 (520nm)、赤色 (625nm)及び赤 外 (940nm) 発光ダイオードを使用した。

3. 実験結果および考察

Van der Pauw法を用いたシート抵抗測定用の電 極はTi/Auを用いた。シート抵抗は、未注入の試料 の場合10⁸Ω/□以上の抵抗を示したのに対し、水素 イオン注入の試料では2.3×10⁵Ω/□となり、酸素イ オン注入の試料では1.9×10⁷Ω/□と変化した。抵抗 低下の原因は、格子間水素や酸素原子空孔のような イオン注入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。ま た、水素イオン注入試料を150℃で熱処理を行った 場合、抵抗は4.3×10⁵Ω/□と増加した。これは、熱 処理により水素イオンが外方拡散したと考えられ る。

水素の挙動を観測するため、弾性反跳分析 (ERDA)を行った。使用機器は、法政大学イオン ビーム工学研究所のバンデグラフ加速器を用いて 1.5MeV⁴He⁺ビームで行った。未注入、水素イオン 注入後、150℃アニールKNbO₃のERDAスペクトル を図3に示す。未注入、水素イオン注入後、150℃ アニールKNbO₃すべての試料において水素が観測



図3 水素イオン注入KNbO3のERDAスペクトル

表 1 60 nm付近における水素イオン注入KNbO₃の水素 濃度

19,726,5462	Hydrogen concentration [cm ⁻²]	
un-implanted	5.1×1014	
as-implanted	5.6×1014	
150℃-annealed	3.4×10 ¹⁴	

された。未注入KNbO3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。水素イオン注入後のKNbO3では、未注入 のKNbO3よりわずかに水素観測量が増加した。ま た熟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1.5MeVの加速エネルギー で観測された範囲は約100 nmである。表面付近に おける水素濃度の計算式⁷⁾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)

- $(d\sigma/d\Omega)$:反跳微分散乱断面積 [9]
- ΔΩ: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 を使用したときの水素ピーク 濃度は表1のように算出された。上述で水素イオン 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、熱処理を行うことにより僅かに抵抗が高 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、未注入の試料と水素イオン 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KNbO3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。

PPC測定は、急速加熱及び冷却によって引き起こ されるKNbO₃の結晶構造変化に伴う単結晶性の劣 化を防ぐために、試料を大気中、室温下で測定を行っ た。エネルギーバンドギャップ以上の励起には、紫 外発光ダイオード(波長 λ = 400nm)を用いた。ま た、青色(λ = 465nm)、緑色(520nm)、赤色(625nm) 及び赤外(940nm)発光ダイオードを使用して、バ ンドギャップ以下の励起の測定も行った。

図4、図5 (a)-(c) は、水素イオン注入KNbO3 及び酸素イオン注入KNbO3の大気中、室温下で行っ た様々なLEDを用いたPPC特性を示す。紫外LED を用いたエネルギーバンドギャップを超える励起の 光電流は、バンドギャップ以下の励起によって得ら れる光電流よりも大きく、価電子帯または深い欠陥 準位から伝導帯までの電子の十分な励起を示唆して いる。さらに、バンドギャップ以下の励起では、青 色LEDの光電流が他のLEDの光電流よりも大きく、 価電子帯から約2.6eVに位置する光応答性欠陥レベ ルの存在を示唆している。ここで観測されたPPCの 減衰速度の計算式⁹⁾を式(2)に示す。

 $I_{PPC}(t) = I_{PPC}(0) \exp[-(t/\tau)^{\beta}]$ (2)

I_{PPC}(t):光の励起を停止させた瞬間の光電流

τ : 減衰時間

β:減衰係数



図4 水素イオン注入KNbO3のPPCスペクトル

(2)式より減衰時間と減衰係数は表2、3のように 算出された。

 $KNbO_3$ で観測されたPPC現象を解釈するために、 上述のLany-Zungerモデルを適用する。このモデル は、n型ZnO中のPPCを説明することができる。 $KNbO_3$ の結晶構造と電子構造はZnOとは全く異な るが、Lany-Zungerは、酸素原子空孔の中性状態 (V_0^0) から2+状態に遷移する際に格子歪みの大き





	τ [sec]	β
Ultraviolet(365nm)	1.0 × 10 ⁶	0.28
Blue(470nm)	1.2×10 ⁸	0.247
Green(520nm)	4.8×10 ⁷	0.279
Infrared(950nm)	1.7×10 ⁵	0.48

表2 水素イオン注入KNbO3におけるPPCの減衰時間と減衰係数

表3 酸素イオン注入KNbO3におけるPPCの減衰時間と減衰係数

	τ [sec]	β
Ultraviolet(365nm)	50	0.23
Blue(470nm)	70	0.21

さが増大し、全エネルギーと格子緩和に大きい変化 が生じる状態(Vo2+)を B 型挙動と定義した。ペロ ブスカイトの場合でもSrTiO3におけるVoの B型挙 動を仮定すれば説明することができる。したがって、 KNbO₃におけるPPCの起源は、V₀の「B型」モデ ルを適用できることを示している。ZnO($Zn^2 + O^{2-}$) におけるPPCのLany-Zungerモデル(図6)は以下 の通りである。Voºは、2つの電子を有するバンド ギャップの深い欠陥局在化状態(DLS)を形成する。 Vo⁰のDLSにおける2つの電子がVo²⁺に光学的に励 起されると、Zn近傍は外側に格子弛緩し、4.0Åの Zn-Zn距離を有する構成になる。その結果、DLSは 伝導帯の内側にシフトし、Vo²⁺のDLSは空になる。 さらにDLSは、伝導帯下端(CBM)より上の伝導 帯に広がり、共鳴する。伝導帯を有するDLSの共鳴 は、CBM付近の準安定伝導状態(MCS)としての 摂動ホスト状態 (PHS) を形成する。 その結果、 PHSは浅いドナー状態として振舞う。これにより、 PHS中の電子を伝導帯に容易に励起させることがで き、PPCが生じる。すなわち、DLS内の電子は伝導 帯に降下し、摂動されたホスト状態を占有し、伝導 性非局在化状態に至り、その結果PPCが生じる。 $ZnO中のV_0^{2+}$ は、この「 β 型」DLSとして挙動する。 VOが荷電状態の違いはPPCにおいて重要な役割を 果たしている。

 $V_0 \sigma [\beta 型挙動] モデルにより KNbO₃中に観察$ されたPPCの説明は以下の通りである。KNbO₃に



図6 Lany-Zungerモデルに基づく模式図 (a)Vo⁰のDLSにおける2つの電子が光学的にVo²⁺まで励起 (b)DLSの共鳴がCBM付近にPHSを誘起

おいて、Vo⁰のDLSにおける2つの電子がVo²⁺に光 学的に励起されるとき、KまたはNb近傍は格子緩 和し、DLSは伝導帯の内側にシフトし、Vo²⁺のDLS は空になる。その結果、電子はCBM付近のPHSを 占有し、PHSに閉じ込められた電子の励起によって PPCが生じる。したがって、室温のようなより高い 温度では、PHS中の電子に対するCBMへの熱励起 は、より低い温度よりも大きくなり、ここで観察さ れるようにPPCの急速な低下を引き起こす。

4. 結論

水素及び酸素イオン注入されたKNbO₃バルク単 結晶における大気中、室温下の永続光伝導を研究し た。シート抵抗は、未注入試料の場合 $10^{8}\Omega/\Box$ 以上 だったのに対し、水素イオン注入された試料の場合 $2.3 \times 10^{5}\Omega/\Box$ となり、酸素イオン注入された試料の 場合 $1.9 \times 10^{7}\Omega/\Box$ まで変化し、格子間水素および酸 素空孔からなる浅いドナーの存在が示唆された。未 注入試料及び水素イオン注入された試料中の残留水 素は、弾性反跳検出分析から 5×10^{14} cm⁻²及び5.6 $\times 10^{14}$ cm⁻²であると算出された。PPCは、緑色、赤 色及び赤外LEDではほとんど観測されず、紫外お よび青色LEDで明瞭に観測された。PPCは、Lany-ZungerのV₀モデルによって説明することができ、 酸素欠損の電荷状態に関する伝導帯より下の準安定 伝導状態からの電子の放出を示唆している。

参考文献

- K. Kuriyama, K. Matsumoto, Y. Suzuki, K. Kushida, Q. Xu, Solid State Commun. 149, 1347 (2009).
- T. Oga, Y. Izawa, K. Kuriyama, K. Kushida, Q. Xu, Solid State Commun. 151, 1700 (2011).
- S. Lany, A. Zunger, Phys. Rev. B 72, 035215 (2005).
- G. Shirane, R. Newnham, R. Pepinsky, Phys. Rev. 96, 581 (1954).
- B. Dulieu, J. Bullot, J. Wery, Phys. Rev. B 53, 10641 (1996).
- K. Okamoto, H. Sato, K. Saruwatrari, K. Tamura, J. Kameda, T. Kogure, Y. Umemura, A. Yamagishi, J. Phys. Chem. C 111, 12827 (2007).
- A. Shinkawa, Y. Shibasaki, T. Nishimura, C. Tanuma, K. Kuriyama, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 371, 283 (2016).
- J.F. Ziegler, M.D. Ziegler, J.P. Biersack, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 268, 1818 (2010).
- H.X. Jiang, J.Y. Lin, Phys. Rev. Lett. 64, 2547 (1990).
- J.P. Buban, H. Iddir, S. Ogut, Phys. Rev. B 69, 180102 (2004).