水素イオン注入 ZnO バルク単結晶中の水素の挙動： 弾性反跳分析評価

Hydrogen behavior of H-ion implanted ZnO bulk single crystals:

Evaluation by elastic recoil detection analysis

法政大学¹, 大阪教育大学²

甲斐田 卓也¹, °西片 直樹¹, 上岡 一馬¹, 西村 智明¹, 栗山 一男¹, 串田 一雅²

Hosei Univ.¹, Osaka kyouiku Univ.²

Takuya Kaida¹, °Nishikata Naoki¹, Kazuma Kamioka¹, Kazuo Kuriyama¹,

Kazumasa Kushida²

E-mail: killer7_like_silvercase@yahoo.co.jp

我々は ZnO バルク単結晶中に水素イオン注入を行うと n 型伝導を示し、比抵抗が 3 桁低抵抗化するを明らかにした[1]。また、ラザフォード後方散乱(RBS)測定において Zn 原子の変位が生じないことを明らかにした。したがって、低抵抗化の原因は RBS の結果から格子間 Zn(浅いドナー(-30 meV[2]))に起因しない。ZnO 中の格子間に存在する水素は浅いドナーとしてふるまい、n 型伝導を示すことが報告されている[3]。注入直後のフォトルミネッセンス測定においても亜鉛原子の欠陥はほとんど存在せず、酸素に関する欠陥が生成されていることを明らかにした[1]。また電子スピン共鳴(ESR)法により、酸素原子空孔が存在していることを報告した。本研究では水素イオン ZnO バルク単結晶の水素の熱的挙動を弾性反跳分析(ERDA)によって評価を行った。また、熱処理後における低抵抗化と水素の関連について評価した。

TRIM(The Transport of Ions in Matter)シミュレーションに基づき注入エネルギーは 500 keV、ピーク濃度は $1.45 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、ピーク位置は表面から 3500 nm になるように水素イオン注入を行った。出発材料は水熱合成法で成長させたバルク単結晶を使用した。また、熱処理は窒素雰囲気中で 1 時間行った。Van der Pauw 法によるホール効果測定を行った結果、水素イオン注入後、200°C、400°C で熱処理を行った試料の比抵抗は注入前の $2.5 \times 10^3 \text{ } \Omega \text{ cm}$ から、6.5 $\Omega \text{ cm}$ 、0.23 $\Omega \text{ cm}$ および 0.32 $\Omega \text{ cm}$ に低抵抗化した。また、キャリア濃度の温度依存性測定から活性化エネルギーを算出すると 200°C では 28 meV、400°C では 23 meV であった。ERDA により水素の評価を行った。解析ビームは He イオンを用い、加速エネルギーは 2.0 MeV である。水素イオン注入後、200°C、400°C アニール後のすべての試料において水素が観測された。本実験における測定深さは表面から 300 nm の範囲である。水素イオン注入後の試料よりも熱処理後の試料の方が水素が多く検出された。低抵抗化の原因は熱処理により水素が前方拡散し、格子間水素が増加したことを示している。熱処理直後の試料のフォトルミネッセンス(PL)測定において、グリーン帯発光の減少が観測された。この発光は亜鉛原子空孔(V_{Zn} (アクセプター): 490 nm)、酸素原子空孔(V_{O} (ドナー): 520 nm)、格子間酸素(O_i (アクセプター): 580 nm)に起因している[4, 5]ので熱処理によって酸素に起因する欠陥が消失したと考えられる。

[1] T. Kaida, K. Kamioka, T. Ida, K. Kuriyama, K. Kushida, and A. Kinomura, Nucl. Instr. Meth. Phys Res. B 332, 15 (2014).

[2] D.C. Look, J.W. Hemsky, J.R. Sizelove, Phys. Rev. Lett. 82, 2552 (1999).

[3] C. H. Seager and S. M. Myers, J. Appl. Phys. 94, 2888 (2003).

[4] T. Oga, Y. Izawa, K. Kuriyama, K. Kushida, and A. Kinomura, J. Appl. Phys. 109, 123702 (2011).

[5] X. L. Wu, G. G. Siu, C. L. Fu, and H. C. Ong, Appl. Phys. Lett. 78, 2285 (2001).