

プロトン照射GaNにおける誘起欠陥：弾性反跳分析・熱刺激電流法による評価

上岡，一馬 / 栗山，一男 / 西片，直樹 / 徐，虬 / 串田，一雅 / 中村，司

(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)

36

(開始ページ / Start Page)

12

(終了ページ / End Page)

15

(発行年 / Year)

2017-02-15

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00030305>

2. プロトン照射GaNにおける誘起欠陥 —弾性反跳分析・熱刺激電流法による評価—

西片 直樹*、中村 司*、上岡 一馬*
栗山 一男*、串田 一雅**、徐 虬***

1. はじめに

GaNは電氣的、光学的、熱的性質に優れていることから、オプトエレクトロニクスやハイパワーデバイスの素材として注目されている¹⁾。宇宙空間等の放射線環境下では、これらのデバイスが動作しなければならず、特にデバイスの動作は、深いエネルギー準位の欠陥によって影響される。深い準位過度分光(DLTS)^{2,5)}、等温容量過度分光(ICTS)⁴⁾、C-V⁴⁾、熱刺激電流(TSC)⁶⁾などによる測定は、欠陥の理論式的確認のために行われてきた。我々が行った研究において⁶⁾、中性子転換注入GaN単結晶薄膜における深いエネルギー準位は、TSC法によって明らかにされた。また中性子転換注入により、窒素とガリウム原子空孔の複合体が誘起される。Ga原子空孔から生じる二つのトラップ準位は赤外LED照明により消光が顕著に示された。過去の研究において、弾性反跳分析(ERDA)によりGaN試料表面付近の水素濃度を明らかにし、TSCとラザフォード後方散乱(RBS)測定によりイオン化エネルギーがプロトン照射によって誘起されることを明らかにした。水素濃度はERDA測定により導出し、プロトン照射におけるGaN内のGa変位濃度はRBS/チャネリング測定により評価した。TSC測定はショットキー電極またはp-n接合を必要としない利点を持つため、粒子誘起欠陥のイオン化エネルギーを推定した。

2. 実験

本研究では、サファイア基板上に有機金属化学気相成長法(MOVPE)により膜厚3.0 μm 成長させた、ウルツ鉱型GaN(面方位(0001))を出発材料とした。プロトン照射は法政大学イオンビーム工学研究所タ

ンデム加速器を用い、加速エネルギー500 keV、ドーズ量 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 、室温にてプロトン照射を行った。TRIMコードによってシミュレートしたプロトン濃度は最大深さ3600 nmである。照射前後のGaN薄膜単結晶の電氣的性質はVan der Pauw法によって評価した。GaN薄膜単結晶に内在する水素濃度は1.5 MeV⁴He⁺ビームを用いてERDA測定にて評価した。反跳水素イオンは15°に位置する固体検出器により測定した。TRIMコードによってプロトン濃度は最大深さ3600 nmであるが、1.5 MeV⁴He⁺イオンによるERDA測定ではGaN内の約300 nmまでである。このビームエネルギーは、プロトン照射ZnOバルク単結晶の水素評価に用いられている⁷⁾。

TSC測定は、試料表面のインジウム電極に20 Vのバイアス電圧を印加しながら77 KでLEDを20分間照明をした。紫外線LED(ピーク波長(λ) = 375 nm)は伝導帯まで励起させ、青色(λ = 475 nm)、緑色(λ = 525 nm)、赤色(λ = 645 nm)LEDはバンドギャップ近くあるいはそれ以下の状態まで励起される。LEDによって初期化した後、TS電流は試料温度を自然に上昇させながら100–200 Kの間で測定した。RBS/チャネリング測定は1.5 MeV⁴He⁺ビームを用い、後方散乱Heイオンは150°に位置した固体検出器によって測定した。

3. 実験結果および考察

未照射GaN薄膜単結晶の室温における抵抗値、電子移動度、キャリア濃度はそれぞれ $1.3 \times 10^{-1} \Omega\text{cm}$ 、 $8.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、 $6.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。照射後は $4.1 \times 10^{-1} \Omega\text{cm}$ 、 $48 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、 $3.2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ である。このとき、抵抗率(ρ)の増加はプロトン照射における誘起欠陥によるものである。さらにキャリア濃度がプロトン

*法政大学大学院工学研究科、**大阪教育大学、***京都大学原子炉実験所
この研究はNucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 371, 251-253 (2016).に掲載されている。

照射により 10^{15} cm^{-3} と約3桁下がりホール係数の増加を示している($R_{H1} \sim n^{-1}$)。移動度($=R_{H1}/\rho$)は約1桁増加した。

図1にERDAの測定結果を示す。水素濃度は式($N = Y \sin \theta / [Q (d\sigma/d\Omega) \Delta\Omega]$)⁸⁾から算出した。ここで、Yは反跳粒子の収量、Qは入射イオン数、($d\sigma/d\Omega$)は反跳微分散乱断面積(cm^2)、 $\Delta\Omega$ は検出器の立体角、 θ は入射角(15°)である。図1に示すように、照射前、照射後、 200°C アニールされた試料の表面付近の水素濃度は装置の測定限界以下であった。それゆえ、水素濃度は深さ約200 nm付近で算出した。深さ220 nmにおける水素濃度は照射前、照射後、 200°C アニールの順に 8.3×10^{13} 、 1.0×10^{14} 、 $5.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ であった。照射前後の試料はほとんど同じ結果であるが、一方 200°C アニールでは減少した。水素はGaN薄膜単結晶作製の過程で内在しているものと考えられる。この結果はプロトンビームがGaN薄膜単結晶を通り抜け、その結果、水素濃度の増加なしにプロトン照射によってGaN内に欠陥が誘起されたものと考えられる。したがって、キャリア濃度は水素濃度によって影響しない。

図2 (a) は様々なLEDによって照明をおこなったプロトン照射GaNのTSCスペクトルを示す。この広いピークは青色・紫外線LED照射を行いつつ100–200 Kまで昇温を行い得られた。TSCピークは赤・緑色LED照明ではスペクトルを得ることができなかった。これはバンドギャップ以下の小さい光照射エネルギーによって小さなキャリアトラップ効果しか発生しないことを示している。図2 (b)、(c)

では、青色・紫外線LED照射によって励起され得られたブロードピークをガウス曲線により3つのピーク P_1 ($T_m = 104 \text{ K}$)、 P_2 (141 K)、 P_3 (178 K) に分離した結果を示している (表1参照)。TS電流への P_1 、 P_2 、 P_3 の寄与は青色と紫外線照射によって異なるが、これは各トラップのキャリア捕獲断面積が照射光の波長によって異なるためである。ここで近似式 $E_i \approx kT_m \ln(T_m^4 \beta)$ ⁹⁾によりイオン化エネルギーを求める。ここで、 E_i はイオン化エネルギー、

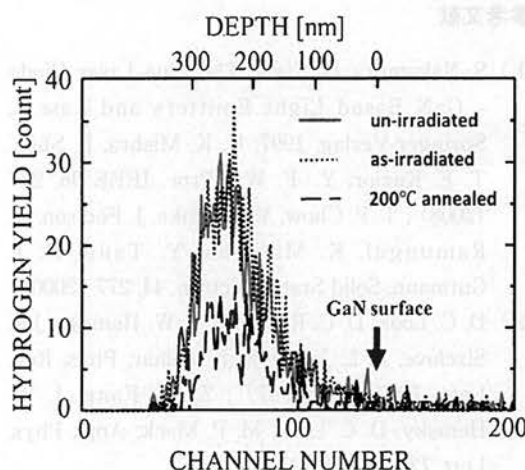


図1 未照射・プロトン照射・ 200°C アニールGaNのERDA測定

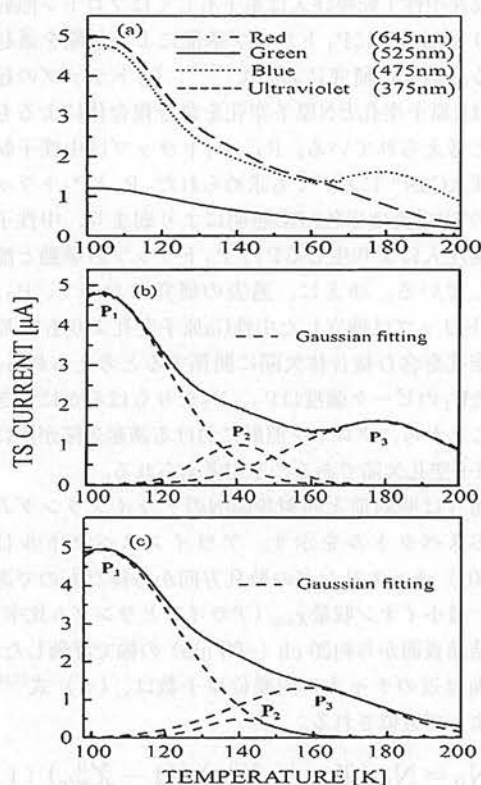


図2 TSCスペクトル (a) 赤・緑・青・紫外LED (b) 青色LED (c) 紫外線LED

表1 TSC測定によるイオン化エネルギー

LED	TSC peak	Peak temperature [K]	Heating rate [K/s]	Ionization energy [meV]
Blue (475nm)	P_1	104	0.46	173
	P_2	141		251
	P_3	178		330
Ultraviolet (375nm)	P_1	103	0.20	179
	P_2	139		257
	P_3	159		301

T_m はTSCピーク温度、 β は昇温率である。計算の結果、 $E_i(P_1) = 173$ meV、 $E_i(P_2) = 251$ meV、 $E_i(P_3) = 330$ meVとなった。本TSC実験では E_i の値は20 meVの不確かさが含まれる。ここで観測されたイオン化エネルギーに対するトラップの起源がこの研究において明確にはされていないが150 keVプロトン照射n型GaN薄膜単結晶において0.2と0.3 eVのエネルギーが報告されている¹⁰⁾。P₁トラップは中性子転換注入Ga⁶と電子線照射Ga¹¹⁾においても観測されている。ドーズ量 1.1×10^{19} cm⁻²の高速中性子転換注入は電子もしくはプロトン照射よりも効果的にP₁トラップ準位による欠陥を誘起する。過去の研究において^{6,11-16)}、P₁トラップの起源はN原子空孔とN原子空孔を含む複合体によるものと考えられている。P₂、P₃トラップは中性子転換注入Ga⁶においても求められた。P₂とP₃トラップのTS電流は赤色LED照明により弱まり、中性子転換注入により生じるP₂、P₃トラップの挙動と酷似している。ゆえに、過去の研究において、P₂、P₃トラップは独立した中性Ga原子空孔よりもGa原子空孔を含む複合体欠陥に関係すると考えられる。またP₁のピーク強度はP₂、P₃よりもはるかに大きいことから、プロトン照射における誘起欠陥が主にN原子空孔欠陥であることが考えられる。

図3は照射前と照射後GaNのアラインランダムRBSスペクトルを示す。アラインスペクトルは〈0001〉チャネリングの散乱方向から得たものである。最小イオン収量 χ_{min} (アラインとランダム比率)は結晶表面から約20 ch (~90 nm)の幅で評価した。表面付近のチャネル内変位原子数は、(1)式^{17,18)}によって近似される。

$$N_D = N_{Ga}(\chi_{min} - \chi_{min}^0)/(1 - \chi_{min}^0) \quad (1)$$

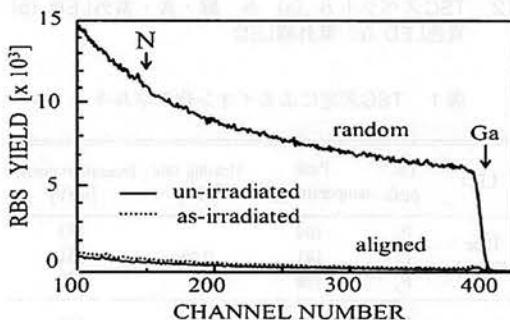


図3 1.5 MeV He⁺イオンを用いた未照射・プロトン照射GaNアラインランダムRBSスペクトル

ここで、 N_{Ga} は結晶内Ga密度 (4.38×10^{22} cm⁻³)、 χ_{min}^0 は未照射GaNの最小収量、 χ_{min} はプロトン照射GaNの最小収量である。 χ_{min} の値はHeイオンに対してN原子のkinematic factorが非常に小さいためGa原子のみで算出される。Ga原子における χ_{min} の値は $\chi_{min}^0 = 2.00\%$ 、 $= 2.04\%$ である。ここで χ_{min} の値から算出したGa変位濃度は 1.75×10^{19} cm⁻³であった。この値はGaN内のGa濃度の約1/1000である。わずかな変位濃度はTSC測定から得られたP₂、P₃トラップに起因する。GaN内のプロトン照射により誘起された欠陥が中性または電子エネルギー堆積に起因するが、支配的か電子エネルギー堆積によりアニールされた欠陥のような影響を含んでいるか現時点では明確にすることは不可能である。

4. 結論

プロトン照射によりキャリア濃度が 10^{15} cm⁻³と約3桁下がったことから、プロトン照射による誘起欠陥によるものと考えられる。また水素濃度はプロトン照射後ほとんど変化がなかったことから、キャリア濃度は水素によって影響されないことが考えられる。P₁ (イオン化エネルギー173 meV)、P₂ (251 meV)、P₃ (330 meV)の3つのトラップがTSC測定により算出された。P₁のピーク強度はP₂およびP₃よりも非常に大きいことから、プロトン照射により主にN原子空孔とわずかなGa原子空孔が生成されることが考えられる。GaN内のGaの1/1000のGa変位濃度がRBS/チャネリング測定により観測され、P₂、P₃に起因すると考えられる。

参考文献

- 1) S. Nakamura, G. Fasol, The Blue Laser Diode - GaN Based Light Emitters and Lasers, Springer-Verlag, 1997; U. K. Mishra, L. Shen, T. E. Kazior, Y. -F. Wu, Proc. IEEE 96, 287 (2008); T. P. Chow, V. Khemka, J. Fedison, N. Ramungul, K. Matocha, Y. Tang, R. J. Gutmann, Solid State Electron. 44, 277 (2000).
- 2) D. C. Look, D. C. Reynolds, J. W. Hemsky, J. R. Sizelove, R. L. Jones, R. J. Molnar, Phys. Rev. Lett. 79, 2273 (1997); Z. -Q. Fang, J. W. Hemsky, D. C. Look, M. P. Mack, Appl. Phys. Lett. 72, 448 (1998).
- 3) W. Gotz, N. Johnson, H. Amano, I. Akasaki, Appl. Phys. Lett. 65, 463 (1994).

- 4) P. Hacke, T. Detchprohm, K. Hiramatsu, N. Sawaki, K. Tadatomo, K. Miyake, J. Appl. Phys. **76**, 304 (1994).
- 5) D. C. Look, Z. -Q. Fang, W. Kim, O. Aktas, A. Botchkarev, A. Salvador, H. Morkoc, Appl. Phys. Lett. **68**, 3775 (1996) ; U. V. Desnica, M. Pavlovic, Z. -Q. Fang, W. Kim, D. C. Look, J. Appl. Phys. **92**, 4126 (2002).
- 6) K. Kuriyama, M. Ooi, A. Onoue, K. Kushida, Q. Xu, Appl. Phys. Lett. **88**, 132109 (2006).
- 7) T. Kaida, K. Kamioka, T. Ida, K. Kuriyama, K. Kushida, A. Kinomura, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B **332**, 15 (2014).
- 8) L. C. Feldman, J. W. Mayer, Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis, North-Holland, New York, chapter 3, (1986).
- 9) D. C. Look, Semicond. Semimetals **19**, 75 (1992).
- 10) A. Y. Polyakov, A. S. Usikov, B. Theys, N. B. Smirnov, A. V. Govorkov, F. Jomard, N. M. Shmidt, W. V. Lundin, Solid State Electron **44**, 1971 (2000).
- 11) Z. -Q. Fang, J. W. Hemsky, D. C. Look, M. P. Mack, Appl. Phys. Lett. **72**, 448 (1998) ; D. C. Look, D. C. Reynolds, J. W. Hemsky, J. R. Sizelove, R. L. Jones, R. J. Molnar, Phys. Rev. Lett. **79**, 2273 (1997).
- 12) L. Polenta, Z. -Q. Fang, D. C. Look, Appl. Phys. Lett. **76**, 2086 (2000).
- 13) A. Y. Polyakov, I. -H. Lee, N. B. Smirnov, A. V. Govorkov, E. A. Kozhukhova, N. G. Kolin, A. V. Korulin, V. M. Boiko, S. M. J., J. Appl. Phys. **109**, 123703 (2011).
- 14) U. Honda, Y. Yamada, Y. Tokuda, K. Shiojima, Jpn. J. Appl. Phys. **51**, 04DF04 (2012).
- 15) T. T. Duc, G. Pozina, E. Janzen, C. Hemmingsson, J. Appl. Phys. **114**, 153702 (2013).
- 16) T. T. Duc, G. Pozina, N. T. Son, E. Janzen, T. Ohshima, C. Hemmingsson, Appl. Phys. Lett. **105**, 102103 (2014).
- 17) W. K. Chu, J. W. Mayer, M. A. Nicolet, in: Backscattering Spectrometry, Academic, New York, chapter 8, (1978).
- 18) M. J. Hollis, Phys. Rev. B **8**, 931 (1973).