

氏 名 小 林 一
 学位(専攻分野) 博 士 (理 学)
 学 位 記 番 号 論 理 博 第 1376 号
 学位授与の日付 平 成 12 年 3 月 23 日
 学位授与の要件 学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当
 学位論文題目 Lattice location of impurities in ZnSe and GaN as studied by ion beam analysis
 (イオンビームアナリシスによる ZnSe、GaN 中の不純物の格子位置解析)

論文調査委員 (主 査)
 教 授 今 井 憲 一 教 授 野 田 章 教 授 笹 尾 登

論 文 内 容 の 要 旨

ZnSe 半導体結晶へドーピングした N, GaN 半導体結晶へドーピングした Si と Ca の不純物格子位置をイオンチャネリング, RBS (ラザフォード後方散乱法), PIXE (粒子線励起 X 線分光法), NRA (核反応法) を用いて解析した。その結果, N ドーピング ZnSe のキャリア補償メカニズム, 及び Si や Ca をイオン注入した GaN が熱的アニールで電気的に活性化するメカニズムを明らかにした。

N をドーピングした p 型 ZnSe はキャリア濃度が約 $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ で飽和してしまい, N をドーピングした p 型 ZnSe はキャリア濃度が約 $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ で飽和してしまう。不純物が電気的に活性化するメカニズムには, 半導体結晶中での不純物の格子位置が重要な役割を果たすが, これまではこのような低濃度の N の検出が困難であったために, この濃度領域の N の格子位置を直接調べた例はない。本研究では, 原子核反応 $^{15}\text{N}(p, \alpha)^{12}\text{C}$ を利用した N の高感度検出法を開発して, N の検出限界を従来法の $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ から $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ へ向上させて, この濃度領域での ZnSe 中の N の格子位置解析を可能にした。MBE 法 (分子ビームエピタキシー) で ZnSe を成長させながら, ^{15}N を $2 - 6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ でドーピングした試料について, イオンチャネリング-核反応法を用いて調べた。その結果, 多くの N が空間的にランダムに分布していることや, 一部の N がテトラヘドラル格子間位置に存在していることが明らかとなった。ランダムに分布している N とテトラヘドラル格子間位置にある N は, Se の置換位置にある N と N_2 型複合欠陥を形成して, 置換 N のアクセプタとしての働きを補償していると考えられる。

Si をイオン注入した GaN は 1100°C の熱的アニールによって n 型に, Ca を Si をイオン注入した GaN は 1100°C の熱的アニールによって n 型に, Ca をイオン注入した GaN は同様に 1100°C で p 型になることが知られているが, その電気的活性化のメカニズムの詳細はわかっていない。そこで, これらの不純物の結晶内格子位置を熱的アニールの前後で比較した。まず, GaN 中の Si, 及び Ca を PIXE で高感度に検出する方法を開発した。特に, GaN 中の Ga の L-X 線や, サファイア基板中の Al の K-X 線のバックグラウンドを低減することで検出限界を向上させ, これらの微量不純物の格子位置解析を可能にした。まず, MOCVD 法 (有機金属化学気相成長法) で成膜した GaN に ^{28}Si を $7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ イオン注入した試料を熱的アニールした試料についてイオンチャネリング-PIXE で調べた。その結果, Si は 1050°C 以下ではランダムに分布しているが, 1100°C の熱的アニールによってほぼ 100% が Ga サイトに入ることがわかった。この温度は, Si イオン注入 GaN の電気的活性化の温度と一致するため, 電気的活性化は Si の Ga サイトへの置換に直接起因していると考えられる。

さらに, ^{40}Ca を $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ イオン注入して熱的アニールを行った試料についてもイオンチャネリング-PIXE で解析した。その結果, 80% 以上の Ca が熱的アニール前に既に Ga サイトの近くに存在しているが, 約 $0.2 \text{ \AA}$ 変位していることがわかった。しかし, 1100°C の熱的アニールによって, この Ca は正確に Ga サイトに入ることがわかった。これらの結果から, アニール前の Ca はイオン注入に起因したドナー的な点欠陥 (N 原子空孔や格子間 Ga 等) と複合欠陥を形成しているために電気的に中性化しているが, 1100°C の熱的アニールによってこの複合欠陥の結合が切れて点欠陥は拡散し, Ca が単独

で Ga サイトに入るためにアクセプタとして電氣的に活性化すると考えられる。

論文審査の結果の要旨

本申請論文は、青色レーザーの device として最近注目を浴びている ZnSe と GaN について、これらの結晶中の不純物の格子位置を、イオンビームによる RBS (ラザフォード後方散乱法), PIXE (粒子線励起 X 線分光法), NRA (核反応法) を用いて解析し、N ドープ ZnSe のキャリア補償メカニズム、Si や Ca をイオン注入した GaN が熱的アニールで電氣的に活性化するメカニズムなどを論じたものである。

p-type の ZnSe では、N の濃度をあげていくとあるところでキャリア濃度が飽和することが問題となっていた。この研究ではそのメカニズムを明らかにするべく結晶内の N の配置を NRA, RBS, PIXE の 3 つの手法とイオンチャネリングをつかって調べた。特にこれまで知られていた $^{15}\text{N}(p, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$ 反応のかわりに $^{15}\text{N}(p, \alpha)^{12}\text{C}$ 反応をうまくつかうことに初めて成功し、N の検出限界を $1 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ まで改良したことは N の微量検出法の確立という点で大きな業績であり、上記の問題をあきらかにする上で重要なステップであった。その結果得られた NRA, RBS, PIXE のイオンチャネリングのデータはいずれも S/N の良い質の高いものであるといえる。論文では ^{15}N を implant した ZnSe サンプルについて as-implant と annealing した後、および Molecular Beam Epitaxy (MBE) で制作した高 N 濃度のサンプルについて N の結晶内格子位置を詳しく調べている。その結果 as-implant では 65% の N が random に分布し、annealing 後でも random に分布する N が減らないことや、また MBE のサンプルでも random に分布する N が多く、 $N_{\text{Se}}-N_{\text{Zn}}$ の格子欠陥となっていることなど多くのことを明らかにした。この研究は、キャリア濃度の飽和など、これまでの半導体の電氣的性質の計測のみではその理由が全くわからなかったことを、N の結晶内配置を具体的に測定することで明確にしたことに大きな意味がある。特にこの研究で飽和の問題の原因が明確となったことは、その後の ZnSe 半導体の開発研究に大きく貢献したものと評価できる。

本申請論文では同様の NRA, RBS, PIXE のイオンチャネリングの手法を用いて、GaN 結晶内の Si と Ca の配置について as-implant および annealing 後について調べている。Si と Ca は PIXE を用いて微量検出しているが、Ga やサファイヤ基盤の Al からの X 線の膨大なバックグラウンドを落とすために、通常使う陽子でなく α ビームを用い、さらに適切な厚みのアルミナイズドマイラーフォイルを Si (Li) 検出器の前に置く、などの新しい工夫をして、最終的に非常に S/N の良いデータを得ることに成功している。その結果 Si については as-implant では random に分布しているが 1100°C で急に Si が 100% Ga サイトに入ること、また Ca については as-implant ですでに 80% が Ga サイト近くにおり 1100°C で完全に Ga サイトに入ることがあきらかになった。これらは電氣的計測で報告されていた、 1100°C の annealing で Si-dope の GaN が n 型に Ca-dope が p 型半導体になるという事実を、不純物原子の結晶位置の変化を初めて具体的に測定することでその内容を明らかにしたものである。この一連の研究は、不純物の dope による電氣的活性化という物理現象に結晶構造上での詳しい知見をあたえたものとして評価できる。

なおこの申請論文の主な内容は、Applied Physics Letters, Nuclear Instruments and Methods 各誌に掲載されている。よって、本申請論文は博士 (理学) の学位論文に値するものと認める。

また主論文および参考論文に報告されている研究業績を中心として、これに関連した研究分野について口頭試問した結果、合格と認めた。