和文タイトル：材料学会WordテンプレートVer 1.0†

材料　一郎＊・材料　二郎＊＊・材料　三郎＊＊
・材料　四郎＊＊・材料　五郎＊＊＊

英文タイトル：Template Ver1.0

by

Ichiro ZAIRYO\*, Jiro ZAIRYO\*\*, Saburo ZAIRYO\*\*,

Shiro ZAIRYO\*\* and Goro ZAIRYO\*\*\*

Wide-bandgap semiconductor ZnO potentially exhibits high radiation hardness since large displacement threshold energy of constituent atoms can be expected due to the small lattice constant and large bandgap energy. To study the radiation hardness, the effect of proton irradiation on single-crystalline n-type ZnO films was examined. These films were grown by molecular beam epitaxy, and irradiated by 8 MeV protons with fluences of 1.4×1015, 2.8×1015, 5.6×1015 and 1.4×1016 p/cm2. A rapid increase of electrical resistance by a decrease of carrier density was observed with a threshold fluence of about 1×1015 p/cm2. This change in electrical properties was associated with a steep deterioration of the near-bandedge emission intensity in cathodoluminescence. These radiation damages were found to recover after a thermal annealing over 600°C. Such high radiation hardness of ZnO exceeds that of GaN, indicating promising application of this material to space- and nuclear-electronics.

Key words:
ZnO, 8 MeV protons, Radiation damage, Radiation hardness, Thermal annealing, xxxxxxxxxxx, xxxxxxxx, xxx, xxxxxxxxxxx

1　緒 　　　　言

人工衛星や宇宙ステーションを運用するうえで，エネルギーの確保や情報収集ならびに通信に各種の半導体デバイスが不可欠である．しかし，宇宙に数多く存在する高エネルギー粒子（放射線の一種で，85%がプロトン粒子，14%がα粒子，残りが重粒子と電子）1) が半導体デバイスに衝突すると，シングルイベント効果（一時的あるいは永久的な損傷を与える単発現象）やトータルドーズ効果（性能の劣化が進行する長期的現象）を引き起こす．1), 2) この効果の影響は船外に露出して使用するセンサーや太陽電池パネルで特に大きく，長期間の運用にあたってはトータルドーズ効果による特性劣化が少ない半導体材料の使用が重要である．

† 原稿受理　令和　　年　　月　　日　Received ©2019 The Society of Materials Science, Japan

\* 正 会 員　大阪工業大学 ナノ材料マイクロデバイス研究センター 〒535-8585 大阪市旭区大宮

\* Nanomaterials Microdevices Res. Center, Osaka Inst. of Tech., Asahi-ku, Osaka 535-8585.

\*\* 大阪工業大学 ナノ材料マイクロデバイス研究センター 〒535-8585 大阪市旭区大宮

\*\* Nanomaterials Microdevices Res. Center, Osaka Inst. of Tech., Asahi-ku, Osaka 535-8585.

\*\*\* 若狭湾エネルギー研究センター　〒914-0192　敦賀市長谷

\*\*\* The Wakasa Wan Energy Res. Center, Tsuruga-shi Nagatani, Fukui 914-0192.

一般に，原子を変位させるエネルギーが大きい材料は，放射線入射による変位損傷を生じにくい．ここで，変位損傷が始まるしきい値エネルギー*E*dは近似的にCorbettの経験式*E*d = 0.895 (10/*a*0)4.363で与えられ，格子定数*a*0の小さいワイドキャップ半導体は高い放射線耐性を持つと期待できる．3) これまでに，シリコン（Si）は勿論，砒化ガリウム（GaAs）や，燐化インジウム（InP）とGaAsの混晶半導体であるInGaAsP，近年では，ワイドギャップ半導体の代表である炭化シリコン（SiC）や窒化ガリウム（GaN）にMeV級の高エネルギー粒子を照射する実験がなされ，2), 4) ~ 7) GaNやSiCが高い放射線耐性を有することが確認されている．

一方，GaNとほぼ同じ格子定数とバンドギャップを有する，酸化亜鉛（ZnO）を対象とした報告例はごく僅かである．しかし，最近，ZnOは紫外線領域の受光素子8)や発光素子，9) 高電子移動度トランジスター10)といったキーデバイスが試作され，高効率な薄膜太陽電池にも応用されている．11) かかる観点から，ZnOは宇宙空間で使用するデバイスの材料として有力な候補であると考え，若狭湾エネルギー研究センターのタンデム加速器で8 MeVのプロトンビームを照射して単結晶ZnO薄膜の放射線耐性を調べた．本論文では，その結果を報告する．

2　ABC照射試料の準備

分子線エピタキシー（MBE）装置を用いてFig. 1に示すノンドープの単結晶ZnO薄膜を作製した．まず，A面サファイア基板上に15 nmのZn0.85Mg0.15O薄膜を300℃で成膜した．真空中で800°C・30分間の熱処理を経て，300 nmのZn0.85Mg0.15O薄膜を350℃で成膜し，再び，真空中で900℃・30分間の熱処理を行った後，900 nmのZnO薄膜を700°Cで成膜した．このように2段階の熱処理を施すことで，バッファ層の結晶性が改善され，その

□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□



Fig.1 Schematic diagram of a sample structure.

Table 1 Electrical properties of a single-crystalline ZnO film.





Fig. 2 Schematic diagram of an experimental setup of 8 MeV proton beam irradiation.



Fig. 3 Change of the electrical resistance during 8 MeV proton irradiation.

4　放射線照射による損傷メカニズム

以上の結果を踏まえて，放射線損傷のメカニズムを考察した．まず，ZnO薄膜に8 MeVのプロトンビームを照射したときのプロトンの飛跡を調べるため，SRIMソフトウェア14) を用いてシミュレーションを行った．その結果，照射したプロトンビームはZnO薄膜を貫通して，厚さ500 μmのサファイア基板の内部（表面から約280 μm）に達することがわかった．

プロトンビームが貫通したZnO薄膜中には，原子が正常な位置から外れた欠陥が形成される．すなわち，ノックオンされた原子は格子間原子となり，その原子が存在した場所には原子空孔が形成される．格子間原子と原子空孔の両者が形成されるので，どちらか一方が優先的に形成される結晶成長中の欠陥と差異がある．

8 MeVのプロトンビーム照射では，結晶を構成する原子との衝突に核力の影響が生じ始めているが，主たる相互作用はクーロン力によるラザフォード散乱と考えられる．そこで，単純化のためにラザフォード散乱のモデルを用いて結晶中での欠陥形成メカニズムを考えた．

ターゲット原子に対して十分に質量の小さい粒子が入射したときの微分散乱断面積を下式に示す．ここで，*Z*1と*Z*2は入射粒子とターゲット原子の原子番号，*M*1 は入射粒子の質量，*v*は粒子の入射速度，*θ*は散乱角，*ε*0は真空中の誘電率である．

$$\begin{array}{c}\frac{dσ}{dΩ}=\left(\frac{Z\_{1} Z\_{1} e^{2}}{8 π ε\_{0 }M\_{1} ν^{2}}\right)^{2}cosec^{4}\frac{θ}{2} \#\left(1\right)\end{array}$$

同一の粒子ビームに対して微分散乱断面積はターゲット原子の原子番号の2乗に比例するので，原子番号が大きいZn原子の散乱断面積はO原子のそれよりも約14倍大きい．従って，ノックオンは主としてZn原子で発生し，Znの原子空孔（VZn）と格子間原子（Zni）がカスケード的に形成されたクラスター状の複合欠陥が多数生成される．JanottiやKohanらは，第一原理計算により，ZnO結晶中に発生する点欠陥の中でVZnの生成エンタルピーが最も低く，それが2価の深いアクセプター準位を形成することや，VZnが深いアクセプター準位を形成することを報告している．15), 16) このことから，今回の照射でキャリア密度が減少したのは，結晶中に形成された2価のVZnが伝導電子を捕獲したためと考えられる．

そこで，今回の照射によってZnO薄膜中に形成されるVZnの密度を，文献に報告された値から見積もった．Tuomistoらは，ZnOバルク結晶に対して2 MeVの電子ビームを6×1017 e/cm2照射すると，VZn2+の欠陥が2×1016 cm−3の密度で形成され，結果として電子密度が減少することを報告している．17) ここで，一般に放射線照射による損傷度合いは，原子変位を生じさせる粒子当たりの全エネルギーすなわち非イオン化エネルギー損失（NIEL）に比例することが知られている．18)

Fig. 8はシリコンに対する電子とプロトンのNIEL19)であるが，その他の半導体材料のNIELも同程度であることがわかっている． 20) この図から，8 MeVのプロトンビームは2 MeVの電子ビームよりも約150倍大きい損傷を与えると見積もられる．前述のTuomistoらの結果にこの見積もりを適用すると，8 MeVのプロトンビームを1.4×1016 p/cm2照射した試料#1では，約7×1016 cm-3のVZn2+が形成されたと推定される．VZn2+が2価のアクセプターであることを考慮すると，伝導電子の密度が1.4×1017 cm-3減少することになり，実験結果とオーダーが一致する．



Fig. 8　Non-ionizing energy loss (NIEL) as a function of particle energy for Si. 19)

6　結 言

MBE成長した単結晶N型ZnO薄膜に対して8 MeVプロトンビームを照射し，電気特性と発光特性により放射線損傷を調べた．その結果，損傷が始まる照射量は約1×1015 p/cm2と非常に大きく，ZnOが放射線耐性に優れた材料であることがわかった．また，照射によって主としてZn原子が変位すること，それによって生成されたZn空孔が2価のアクセプター準位を形成する非発光センターとして働いている可能性を述べた．さらに，損傷を受けた試料に対して熱処理を施し，600°C程度の熱処理でほぼ回復することを明らかにした．このように高い放射線耐性をもつZnOは，宇宙・航空用途のみならず，原子炉等の放射線環境下で使用する半導体デバイスの材料として有望である．

参　考　文　献

1) K. Ohnishi and S. Matsuda, “Radiation effects on semiconductor devices: Recent trends of research works”, Journal of the Institute of Electronics and Communication Engineers of Japan, Vol.85, No.9, pp.662-669 (2002).

2) S. Gonda, H. Tsutsumi, Y. Ito, T. Mukai and S. Nagahama, “*Proton radiation effects in nitride lasers and light emitting diodes*”, Physica Status Solidi (a), Vol.204, Issue 1, pp.231-235 (2006).

3) J. W. Corbett and J. C. Bourgoin, in “Point defects in solids”, Eds. J. H. Crawford and L. M. Slifkin, p.136 (1975) Plenum Press.

4) J. H. Warner, R. J. Walters, S. R. Messenger, G. P. Summers, S. M. Khanna, D. Estan, L. S. Erhardt and A. Houdayer, “High-energy proton irradiation effects in GaAs devices”, IEEE Transaction on Nuclear Science, Vol.51, No.5, pp.2887-2895 (2004).

5) S. Gonda, “Radiation hardness of InGaAsP semiconductor lasers”, International conference on InP and Related Materials (IPRM), WeP29, Versailles France, 2008 May.

6) A. Hallén, M. Nawaz, C. Zaring, M. Usman, M. Domeij and M. Östling, “Low-temperature annealing of radiation-induced degradation 4H-SiC bipolar junction transistors”, IEEE Electron Device Letters, Vol.31, No.7, pp.707-709 (2010).

7) S. M. Khanna, D. Estan, L. S. Erhardt, A. Houdayer, C. Carlone, A. I. Nedelcescu, S. R. Messenger, R. J. Walters, G. P. Summers, J. H. Warner and I. Jun, “Proton energy dependence of the light output in gallium nitride light-emitting diodes”, IEEE Transaction on Nuclear Science, Vol.51, No.5, pp.2729-2735 (2004).

8) M. Nakano, T. Makino, A. Tsukazaki, K. Ueno, A. Ohtomo, T. Fukumura, H. Yuji, Y. Nishimoto, S. Akasaka, D. Takamizu, K. Nakahara, T. Tanabe, A. Kamisawa and M. Kawasaki, “MgxZn1-xO-based schottky photodiode for highly color-selective ultraviolet light detection”, Applied Physics Express, Vol.1, No.12, pp.121201-1-121201-3 (2008).

9) K. Nakahara, S. Akasaka, H. Yuji, K. Tamura, T. Fujii, Y. Nishimoto, D. Takamizu, A. Sasaki, T. Tanabe, H. Takasu, H. Amaike, T. Onuma, S. F. Chichibu, A. Tsukazaki, A. Ohtomo and M. Kawasaki, “Nitrogen doped MgxZn1-xO/ZnO single heterostructure ultraviolet light-emitting diodes on ZnO substrates”, Applied Physics Letters, Vol.97, No.1, pp.013501-1-013501-3 (2010).

10) S. Sasa, T, Hayafuji, M. Kawasaki, K. Koike, M. Yano and M. Inoue, “Improved stability of high-performance ZnO/ZnMgO hetero-MISFETs”, IEEE Electron Device Letters, Vol.28, No.7, pp.543-545 (2007).

11) E.g., “Recent development of thin film compound semiconductor photovoltaic cells”, Ed. T. Wada (2007) CMC Press.

12) S. O. Kucheyev, P. N. K. Deenapanray, C. Jagadish, J. S. Williams, M. Yano, K. Koike, S. Sasa and M. Inoue, “Electrical isolation of ZnO by ion bombardment”, Applied Physics Letters, Vol.81, No.18, pp.3350-3352 (2002).

13) S. M. Khanna, J. Webb, H. Tang, A. J. Houdayer and C. Carlone, “2 MeV proton radiation damage studies of gallium nitride films through low temperature photoluminescence spectroscopy measurement”, IEEE Transaction on Nuclear Science, Vol.47, No.6, pp.2322-2328 (2000).

14) SRIM simulation, http://www.srim.org/

15) A. Janotti and C. G. Van de Walle, “Native point defects in ZnO”, Physical Review B, Vol.76, Issue 16, pp.165202-1-165202-21 (2007).

16) A. F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, C. G. Van de Walle, “First-principles study of native point defects in ZnO”, Physical Review B, Vol.61, Issue 22, pp.15019-15027 (2000).

17) F. Tuomisto, V. Ranki and K. Saarinen, ”Evidence of the Zn vacancy acting as the dominant acceptor in n-type ZnO”, Physical Review Letters, Vol.91, No.20, pp.205502-1-205502-4 (2003).

18) G. P. Summers, E. A. Burke, P. Shapiro, S. R. Messenger and R. J. Walters, ”Damage correlations in semiconductors exposed to gamma, electron and proton radiations”, IEEE Transaction on Nuclear Science, Vol.40, No.6, pp.1372-1378 (1993).

19) G. R. Hopkinson, “Displacement damage in photonic devices and ICs”, Proceedings of the 7th International Workshop on Radiation Effects on Semiconductor Devices for Space Application, Oct.16-18, 2006.

20) I. Jun, M. A. Xapsos, S. R. Messenger, E. A. Burke, R. J. Walters, G. P. Summers and T. Jordan, “Proton nonionizing energy loss (NIEL) for device applications”, IEEE Transactions on Nuclear Science, Vol.50, No.6 pp.1924-1928 (2003).

21) S. F. Chichibu, T. Onuma, M. Kubota, A. Uedono, T. Sota, A. Tsukazaki, A. Ohtomo and M. Kawasaki, “Improvement in quantum efficiency of excitonic emissions in ZnO epilayers by the elimination of point defects”, Journal of Applied Physics, Vol.99, Issue 9, pp.093505-1-093505-6 (2006).

22) S. O. Kucheyev, H. Boudinov, J. S. Williams, C. Jagadish and G. Li, “Effect of irradiation temperature and ion flux on electrical isolation of GaN”, Journal of Applied Physics, Vol.91, No.7, pp.4117-4120 (2002).

23) F. Tuomisto, D. C. Look and G. C. Farlow, ”Defect studies in electron-irradiated ZnO and GaN”, Physica B, Vol.401-402, pp.604-608 (2007).

24) J. C. Phillips and G. Lucovsky, “Bonds and bands in semiconductors”, Chap. 2 & 3 (2009) Momentum Press.

100) J. C. Phillips and G. Lucovsky, “Bonds and bands in semiconductors”, Chap. 2 & 3 (2009) Momentum Press.