

## 第2章 実験方法とその特徴

## 第2章 実験方法とその特徴

### 2. 1. 試料

#### (1) 結晶Si 試料

結晶性Si 試料は、市販のCZ-Si ウェハより切り出した大きさ $3 \times 4 \times (0.2 - 0.5)$  mm<sup>3</sup>のものを用いた。照射前のキャリア濃度の範囲は $2 \times 10^{12} - 2 \times 10^{16}$  cm<sup>-3</sup>の範囲、ドーパントは磷 (n型) およびボロン (p型) である。オーミック電極はAu:Sb (n型用) またはAu:Ga (p型用) を真空蒸着した後、500 °C $\times$ 10 分の熱拡散をすることにより形成した。電極はプレーナー型で間隔は1 mmとした。光および陽子線照射される試料面はフッ酸・硝酸・酢酸混液 (1:5:1) で処理した。

試料はその伝導型とキャリア濃度から N3E15 などのコードで呼ばれる。N3E15 は、n型の濃度 $3 \times 10^{15}$  cm<sup>-3</sup>の試料を表す。

#### (2) 水素化非晶質Si (a-Si:H) 試料

試料は、水素希釈のSiH<sub>4</sub>ガス glow-discharge 法により作成されたものである。基板としてシリカを用い、基板温度 500 K で堆積させた。オーミック電極としては事前に真空蒸着しておいたAlを用いた。電極間距離は2 mm、a-Si:Hの膜厚は $\sim 1$   $\mu$ mである。ESRにより評価されたスピン密度は $3 \times 10^{16}$  cm<sup>-3</sup>であり、比較的良質な膜であった。

a-Si:H 試料は光照射などでダングリングボンド (DB) が生成され、電気的特性などが劣化することが知られている。DBを減らし、同時によく制御された条件で実験を開始するために、照射チャンバー内において試料を450 Kで熱焼鈍を行い、その後で照射および測定を行った。

### 2. 2. 実験方法

本研究のひとつの特長は、粒子線照射による永続的な効果である欠陥生成だけでなく、瞬時的な効果である粒子線誘起伝導 (RIC) や同時照射効果をも調べた点にある。基本的に RIC は照射中のみ起こる現象であり、その場測定が不可欠となる。また、光伝導と RIC は果たして類似の現象であるかどうかという興味もある。同一試料における両者の比較は、その類似点と相違点を明確にし、現象の解明につながる。よって、光伝導の陽子線照射直後または照射下での測定、即ちその場測定が必要となる。

我々は当研究所のサイクロトン加速器の試料照射チャンバーに光源と分光器を取り付け、光伝導のその場測定を遠隔操作で行えるようにした。ここで遠隔操作が不可欠な理由は、高エネルギー陽子線照射により誘起される強い二次放射線のため、照射中はおろか照射後十数時間も試料チャンバーに近づけないためである。

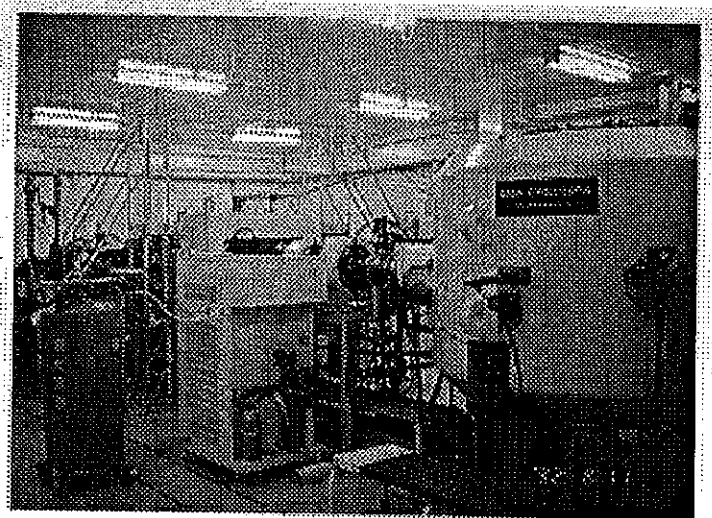


写真 2-1. サイクロトン加速器本体（右）で 17 MeV まで加速された陽子はスイッチング磁石（中央）により特定のビームライン（左）へ導かれ、試料照射チャンバーへ至る。

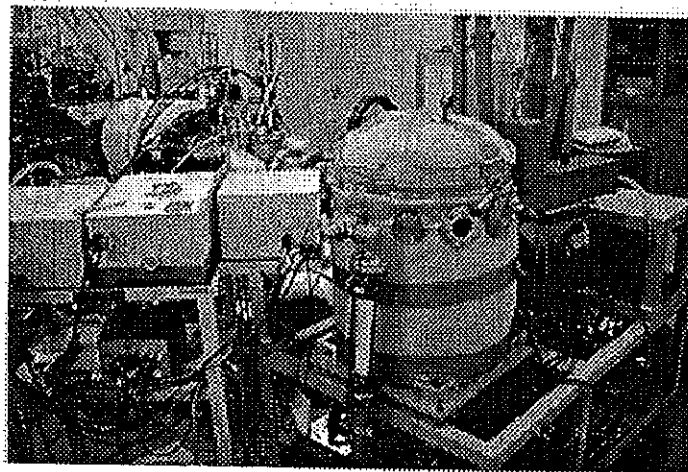


写真 2-2. 試料照射チャンバー（中央）と光伝導用光源及び分光器（左）。ビームライン（左上）から陽子線が導入される。強放射線環境のため、測定は全て遠隔操作により行われる。

このような光伝導のその場測定装置は極めてユニークで、我々の知る限りでは他に例を見ない。RIC との比較を離れても、同一試料に対して照射と測定を繰り返して、光伝導度や暗伝導度の線量依存性が測定できる点は強力である。従来、多くの線量依

存性の測定は、異なる試料に異なる線量を照射して行われてきた。しかし特性が完全に同じ試料を多数用意することの困難さなどから、この方法で得られたデータの誤差は大きい。特に 1960 年代-1970 年代は加速器の安定度も悪かったためか、欠陥種の同定にのみ注目が集まり、あまり線量依存性は議論されていない。

実験に使用したサイクロトロン加速器は材料研究専用機として 1980 年代中頃から後半に開発されたもので、材料研究に必要なビームの高い空間的・時間的安定度を備えたものである。この高い安定性により、精密な議論に耐え得る RIC などの測定結果が得られた。

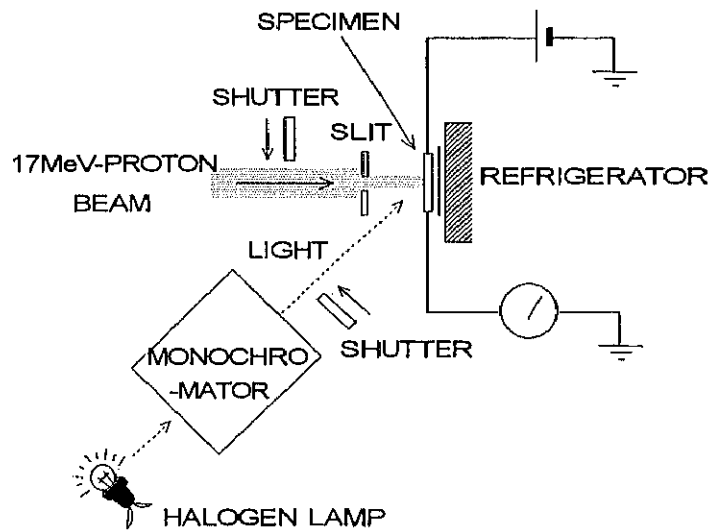


図 2-1. 粒子線誘起電気伝導および光伝導の測定配置の概略図

陽子線のビーム電流（ビーム束）は  $100 \text{ nA/cm}^2$  以下としたが、エネルギーが 17 MeV と極めて大きいため、試料および試料ホルダーに対するビーム加熱は  $17 \text{ MeV} \times 100 \text{ nA/cm}^2 = 1.7 \text{ W/cm}^2$  と大きい。強力な冷凍機と高速応答の温度調整器を用いて、陽子線照射の有無に関わらず、試料ホルダーの温度を  $0.1 \text{ K}$  以内で安定させることに成功した。この高い温度安定度により、熱効果を含まない純粋な RIC 成分の抽出に成功した。

### (1) 試料の温度制御

測定系の簡略した模式図[1]を図 2-1 に示す。試料は、熱の良導体かつ電気絶縁体である BN シートを通して銅ブロックに取り付けられる。He ガス循環型冷凍機と温度調整器を用いて、試料の温度は一定に保たれる。試料の温度は 20–450 K の範囲で設定できる。

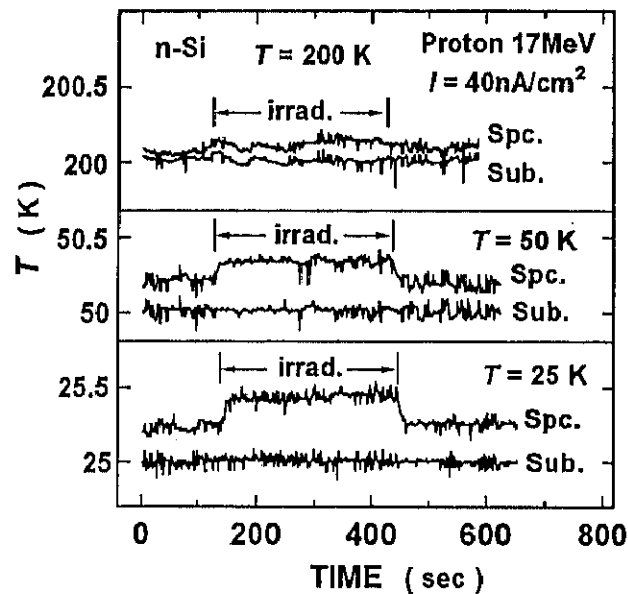


図 2-2. 照射による試料(Spc)と試料ホルダー(Sub)の温度変化。温度調整器は試料ホルダーの温度を一定にするように設定してある。照射中でも試料の温度は 0.3 K 以下で安定している。200 K では照射による試料温度上昇(Spc)は測定誤差以下である。

陽子線照射した場合の試料(Spc)および試料ホルダー(Sub)の温度変化[2]を図 2-2 に示す。温度制御は試料ホルダー(Sub)の温度を一定にするように設定した。照射前の温度が 25 K と低温であると、(試料+試料ホルダー)の比熱も小さく、試料温度(Spc)に 0.3 K 程度の明確な変化は現れる。ただし、試料ホルダーの温度(Sub)はそれでも 0.1 K 以内で安定している。設定温度が高くなるにつれ、比熱が大きくなり、温度上昇が小さくなる。実際、50 K での試料温度(Spc)上昇は 0.2 K 程度と、25 K の場合よりも小さくなる。さらに 200 K になると試料温度(Spc)上昇は、ほぼ無視できる。本実験の多くは 200 K または 300 K で測定されており、ビーム加熱の影響は無視できる。

## (2) 光伝導の測定系

光伝導測定的光源として 100 W のハロゲンランプを用いた。励起光は機械式チョッパーにより 10.4 Hz で変調された後、分光器（回折格子 300 lines/mm）を經由し、試料に集光される。励起光強度は波長に依存するが、波長 900 nm で  $5 \times 10^{14}$  photons/cm<sup>2</sup> 程度である。励起光のバンド幅は 0.08–0.16 eV 程度である。

光電流は位相検波増幅により検出される。この方法は良い S/N 比で信号が得られ、かつベース信号のドリフトに強い反面、チョッピング周波数より遅い成分を検出できない欠点がある。そのため時折、微小電流計を用いて、チョッピングをしない DC の光伝導も測定・比較し、遅い成分の存在の有無にも注意を払った。

光キャリアの寿命は、パルス光励起による光電流の減衰曲線から評価した。パルス光源として Xe フラッシュランプを用い、上記の分光器を通して試料に照射した。パルス光幅は 1  $\mu$  秒、繰り返しは 11 Hz である。光電流の減衰曲線はデジタルストレージ・オシロスコープにより積算され評価された。

光電流の電場依存性および光強度依存性を非照射および照射した試料について評価し、測定に用いた電場・光強度が適切であることを確認している。例えば、意図しない電極界面などによる光起電力発生がほぼ無いことも確認している。また照射を行う毎に、暗電流の電流-電圧特性を測定し、高い線量でも特性が概ねオーミックであることも確認している。

強い放射線のため照射中および照射後の十数時間は試料チャンバーに近づくことさえできない。そのため、分光器や光源等は遠隔操作により制御される。試料からの信号は電氣的に 30 m 余り離れた制御室まで送られ、そこで解析される。

## (3) 17 MeV 陽子線の照射条件とその特長

宇宙放射線の主成分は陽子であり、そのエネルギーは幅広い分布を持つ。しかし、宇宙放射線による太陽電池等の劣化を地上の加速器照射で模擬する場合は、10 MeV 陽子線を用いることにより良く再現され、また 10 MeV の陽子線を用いて評価することが国際的標準とされている。我々の照射実験は、金材技研小型サイクロトロン加速器からの 17 MeV 陽子線を用いて行った。17 MeV 照射で得られた結果が 10 MeV 照射の結果に充分換算可能なことを第 6 章で示す。また 17 MeV 陽子線は、核融合で発生する 14 MeV 中性子線のシュミレーション照射という観点もある。

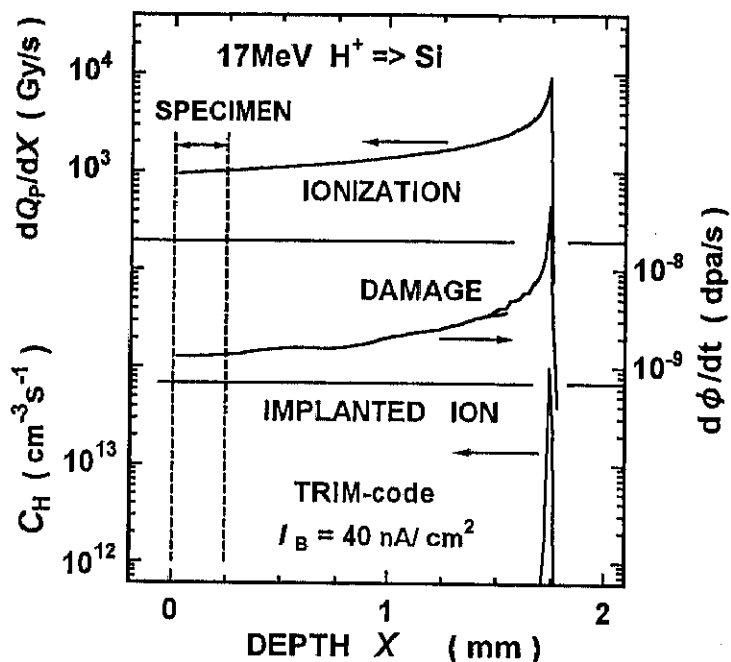


図 2-3. TRIM コード[3]により計算された 17 MeV 陽子線の Si 中でのイオン化(電子励起)、欠陥濃度および注入される陽子の深さ分布。計算されたビーム加熱の深さ分布もイオン化の深さ分布とほぼ同じ形状を示す。

ビーム電流は 5~50 nA/cm<sup>2</sup> 程度の範囲で主に使用した。図 2-3 は、照射損傷やイオン注入の分野で一般的な計算機コードである TRIM[3]を用いて、Si に 17 MeV 陽子線を照射した場合の注入水素量、生成欠陥量、イオン化の深さ分布を計算したものである[2]。弾き出しエネルギーの値として 15.8 eV [4]を用いた。

計算された飛程は 1.7 mm で実際の試料の厚さ 0.2-0.5 mm より極めて長い。即ち、ほとんど全ての陽子(水素イオン)は試料を通過し、試料中に残る量は無視できる。Si 中の水素は複雑な挙動を示すことが知られており、現在なお多くの研究が進行中である。本照射条件では、照射された水素イオンの試料への残留が無視できるため、結果の解釈が容易になる。

また、欠陥生成やイオン化は試料の厚さの範囲では、深さ方向に一樣に起こることが分かる。図には示していないが、計算されたビーム加熱も試料厚さの範囲では深さ方向に一樣である。以上から照射された試料を、欠陥が深さ方向に均一に生成されたバ

ルクと見なせるため、測定結果の解釈が容易になる。またイオン化が深さ方向に均一に起こるため、粒子線誘起伝導の結果の解釈も容易になる。

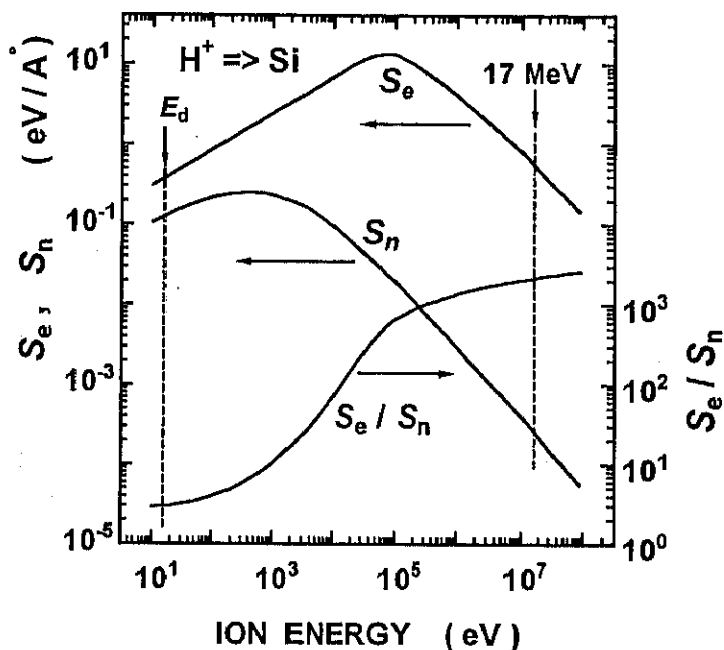


図2-4 Si中での陽子の電子的および核的阻止能  $S_e$ 、 $S_n$  とその比  $S_e/S_n$  の陽子エネルギー依存性。計算値。

一般にイオンのエネルギーが数 MeV/amu を超えると、エネルギーのほとんど全てを、欠陥生成ではなく電子的損失で失う[5]。計算[3]より得られた Si 中での陽子の電子的および核的阻止能  $S_e$ 、 $S_n$  を図 2-4 に示す。陽子線照射の際立った特徴は、大きな電子的損失、すなわち全てのエネルギー域で  $S_e$  が  $S_n$  より大きいことである。より重いイオン、例えば B とか P の照射の場合、低エネルギー域で  $S_e$  が  $S_n$  より小さくなる。TRIM 計算によれば、17 MeV 陽子線の場合 99.96 % のエネルギーが電子励起で失われ、欠陥生成で失われる割合は反跳原子によるものも含めても 0.01 % 以下である。

しかしながら 17 MeV 陽子線の大きな電子的損失は、弾き出しによる欠陥生成が無視できるということを意味しない。電子的励起は多くの場合、長くとも  $\mu$  秒か m 秒で緩和するのに対して、核的損失は永続的な欠陥を作るからである。すなわち欠陥の堆積効果は無視できない。



#### (4)カスケード欠陥量の見積り

照射による原子の弾き出しは、入射イオン（本実験では陽子）によるものと、入射イオンにより弾き出された反跳原子（本実験ではSi）によるものの2つに分けられる。反跳原子であるSiは陽子より10倍以上重く、またそのため陽子からSiへの運動エネルギー伝達効率も低いため、Siは弾き出されてからあまり距離を移動せずに次の弾き出しを起こす場合が多く、カスケード欠陥を生成し易い。

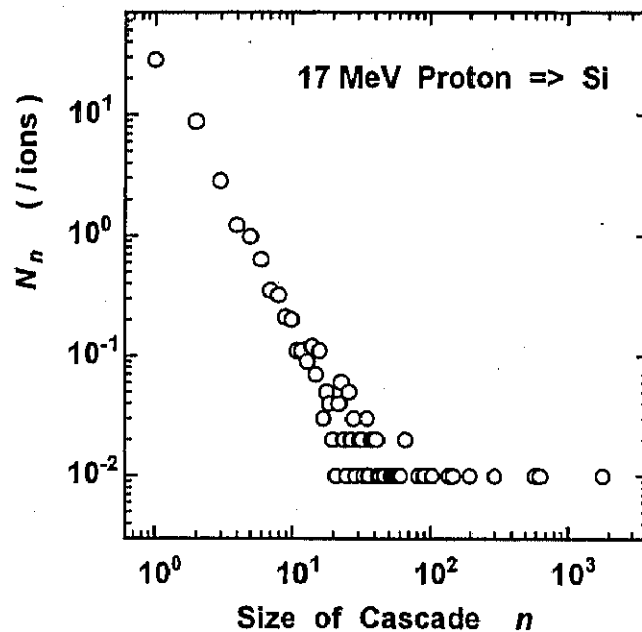


図 2-5. TRIM'98 コードで計算した 17 MeV 陽子により Si 中に形成されるカスケード欠陥の大きさ  $n$  と数  $N_n$  を示す。欠陥の大きさ  $n$  は、関与する原子空孔  $V$  の数を単位にしており、欠陥数  $N_n$  は陽子 1 個当たり生成される欠陥数に換算してある。弾き出しエネルギー 15.8 eV [4] を用いた。

図 2-5 は、TRIM コードを用いて計算した 17 MeV 陽子線により生成されるカスケード欠陥の大きさの分布を示す。陽子 1 個あたり平均で  $\sim 43$  個の弾き出しを直接起こす。陽子によって弾き出された Si 原子 (PKA: Primary Knock-on Atom) は十分なエネルギーをもらった場合、別の Si 原子を弾き出す。このようにして、 $\sim 43$  個の PKA は全てで  $\sim 80$  個の欠陥を生成する。図 2-5 は PKA がどの位の割合で何個の弾き出しを起こすかを計算したものである。もし PKA がひとつの弾き出しをしなかった場合は、陽子に

よる PKA の弾き出しに相当する単原子空孔 V が 1 個できるだけなので、カスケードのサイズ  $n=1$  とする。もし PKA が 1, 2, 3 個の弾き出しをすれば、 $n=2, 3, 4$  になる。もちろん、これらの空孔が隣接している保証はないが、近接していることは確認してあるので、カスケードと見なす。

孤立した単原子空孔 V (と I) が主な生成物であり、それに複空孔  $V_2$  と  $V_3$  を足すと生成欠陥数の大半を占める。しかし、ある確率で 100 個以上の単空孔が集まった大きなカスケードも生成される。これらの大きなカスケードは数という意味では極めて少ないが、構成している V の数の全体に対する割合は決して少数派ではない。最大のカスケード  $n \sim 1000$  で  $N_n \sim 10^{-2}$  とすると、その積、すなわちカスケードを構成する空孔数の期待値、は 10 個/陽子にも及ぶ。これは、生成量の一番大きい単空孔 V の生成数の期待値 28 個/陽子とあまり変わらない。

1 MeV 程度の電子線照射では、生成欠陥のほとんどが孤立した単原子空孔 V と I である。極まれに複空孔  $V_2$  も直接生成されるが、 $V_2$  よりの大きな欠陥が直接できる可能性は極めて小さい。電子線照射と 17 MeV 陽子線照射により生成される欠陥種はある程度似ているが、カスケード欠陥の存在の有無が違いである。

しかし、この計算結果と我々の実験結果を比較する際、注意が必要である。それは、実験が行われた温度が 100 K 以上であり、単空孔 V の移動が可能な点である。結果として V のほとんどは、高次の複空孔 ( $V_2$  や  $V_3$  など) や不純物と欠陥複合体 (酸素-空孔対 VO、燐-空孔対 PV など) を形成するか、シンクへ流れて消滅しまう点である。

#### (5) 照射線量 ions/cm<sup>2</sup> と弾き出し欠陥濃度 dpa の関係

弾き出し欠陥濃度を表す単位 dpa は displacement per atom の略で、“ターゲット原子あたりの弾き出し数”である。照射損傷の分野で良く使われる単位であるが、他の分野ではあまり一般的ではないので以下で簡単に説明する。この単位は比濃度で、不純物の量を % や ppm で表すのと同じ感覚の量である。即ち、100 % = 1 dpa に当たる。仮に母体材料の数密度が  $5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  だとすると、 $10^{-6}$  dpa は、 $5 \times 10^{22} \times 10^{-6} = 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  の欠陥量に相当する。

単位 dpa を用いることにより、物理的に直感的な理解を得やすく、かつ加速エネルギーの異なる照射間の比較が容易になる。しかし、dpa の値は TRIM コードなどの理論

計算のより評価しているので、一次生成欠陥量である。すなわち、生成された欠陥間の再結合やシンクによる消滅は考慮されていない。本研究では、Si への 17 MeV 陽子線照射の換算係数として、積算ビーム電流値  $1 \mu\text{Asec/cm}^2 = 6.24 \times 10^{12} \text{ ions/cm}^2 = 3.1 \times 10^{-8} \text{ dpa}$  を用いた。

#### (6) 陽子線照射により結晶 Si へ導入される欠陥種の同定

本研究で用いられた陽子線の照射量は、 $1 \times 10^{12} \sim 1 \times 10^{16} \text{ ions/cm}^2$  の範囲である。上記の換算係数より、導入される一次生成欠陥濃度  $2 \times 10^{14} \sim 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  ある。実際には欠陥間の再結合やシンクでの消滅が存在し、実際に存在し得る欠陥濃度は  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  代である。即ち、陽子線により導入される欠陥は、比較的希薄な点欠陥と見なせる。

結晶 Si への低エネルギー重イオン照射により、よく Si が非晶質化することが知られているが、このような非晶質化が起こるためには濃度  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  以上の欠陥が導入される必要があり、明らかに本研究の照射条件とは大きく異なる。

17 MeV 陽子線照射した Si にどのような点欠陥種が導入されるかを DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy) 法[6]で評価した。測定結果を図 2-6 に示す。試料は 200 K で照射された後、室温を経由することなく 50 K まで冷却され、その後昇温しながら DLTS スペクトルが測定された。欠陥種としては、酸素-空孔対 VO、複空孔  $V_2$ 、燐-空孔対 PV、置換-格子間炭素対  $C_i-C_s$  中心などの信号が観測された。

しかし後の章で示す照射による多数キャリア密度減少から推定された欠陥導入量は、DLTS 法で見積もられたこれらの欠陥濃度の合計よりも大きい[7]。つまり、DLTS 測定で検出されていない欠陥種が DLTS で観測されている欠陥種と同程度、またはそれ以上に導入されていると思われる。

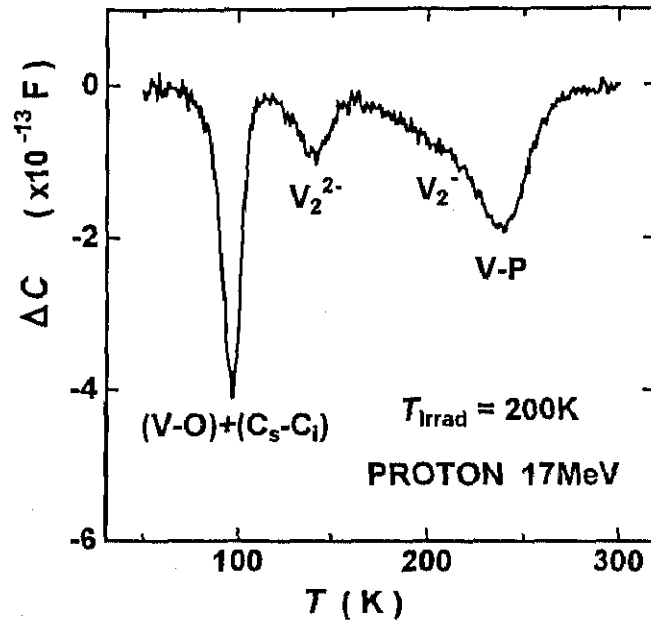


図 2-6. 17 MeV 陽子線照射した n 型結晶 Si の DLTS スペクトル。照射温度は 200 K。

100 K 近くのピークは V-O 中心と  $C_i-C_s$  中心の信号が重なっていると思われる。

複空孔  $V_2$  は異なる 2 つの荷電状態 -1 価と -2 価からの信号が観測されている。

### 2. 3. まとめ

サイクロトロン加速器のビームラインの材料照射チャンバーに光伝導測定用の光源・分光器を取り付け、約 30 m 離れた場所から遠隔操作により操作するシステムを構築した。このシステムを用いて間欠的な照射を行い、同一試料に照射線量を変化させながら、照射直後・照射直下の光伝導や粒子線誘起伝導を評価することができる。

試料温度は 20 - 450 K の間で設定可能であり、陽子線照射による温度上昇も結晶 Si 試料で 0.3 K 以内、非晶質 Si 試料で 1 K 程度で安定させることができる。TRIM コードによる計算から、17 MeV 陽子線の飛程は試料の厚さより充分長く、陽子は全て貫通し、また試料の厚さ方向にほぼ一様な電子励起と欠陥生成を生じさせる。この照射下での温度安定性と厚さ方向の電子励起と欠陥生成の一様性、そして試料への陽子注入が無視できる点は、伝導度の測定結果の解釈を容易し、信頼性を向上させる。

また 17 MeV 陽子線照射とそれにより生成される欠陥の特徴について、TRIM コード

を用いた計算と DLTS 法による測定結果から言及した。

【参考文献】

- [1] H. Amekura, N. Kishimoto, K. Kono and T. Saito, *Mater. Sci. Forum*, **196-201**, 1159 (1995).
- [2] H. Amekura, N. Kishimoto and K. Kono, *J. Appl. Phys.* **84**, 4834 (1998)
- [3] J. F. Ziegler, J. P. Biersack and U. Littmark, *The stopping and range of ions in solids*, (Pergamon Press, New York, 1985), Chap.8.
- [4] J. A. Van Vechten, *Radiation effects in semiconductors, 1976*, Conf. Ser. No.31, ed. N. B. Urli and J. W. Corbett (Inst. Phys., London and Bristol, 1977), p.441.
- [5] 石野栗, イオンビーム工学 --イオン・固体相互作用編--, 藤本文範・小牧研一郎共編 (内田老鶴圃、1995), 第8章.
- [6] D. V. Lang, *J. Appl. Phys.* **45**, 3023 (1974).
- [7] H. Amekura, N. Kishimoto and K. Kono, *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **45**, 1508 (1998).