

Point defects in nitride-based semiconductors studied by positron annihilation spectroscopy

Division of Applied Physics, Faculty of Pure and Applied Science,
University of Tsukuba, Tsukuba, Ibaraki 305-8573, Japan

Akira Uedono

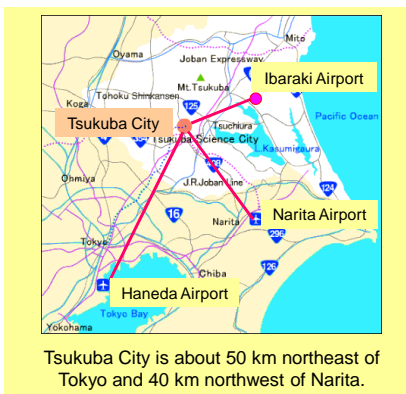
Contents

- University of Tsukuba
- Basics of positron annihilation
 - Detection of vacancies in ion-implanted GaN
- Introduction mechanism of vacancies in InGaN and AlGaN alloys
- Recent results for GaN wafers (bulk GaN & GaN/Si)
- Summary

Tsukuba City



Area: 28,000 ha (112 square miles)
Population: 215,660 (1st July, 2011)



From Akihabara Station (Tokyo)
Train: Tsukuba Express
Time: 45 min



Facilities

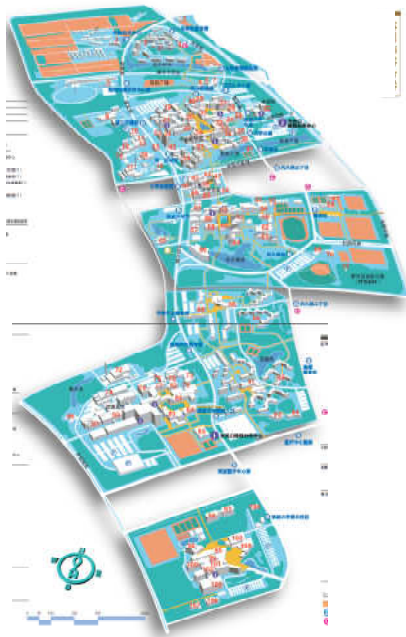
- National research facilities: 32 (1/3 in Japan)
- Private research facilities: 120
- National University: 1 (University of Tsukuba)

Researchers

- 20,000 researchers (10% of city population)
- 8,000 doctoral researchers
- 5,000 oversea researchers



University of Tsukuba (Map)



大学概况

筑波大学的前身是东京教育大学，1973年10月以更名为契机，在秉承传统与特色的同时，作为一所独具特色的综合性大学而发展起来。主校区位于东京的东北方向60公里处，占地25.8平方公里，校园内绿树成荫，风景秀丽。现在，筑波大学为成为筑波研究学园城市中担负起核心作用的教育研究基地而努力着。

诺贝尔奖



朝永振一郎 (TOMONAGA Sin-itiro)
(东京教育大学) 名誉教授, 东京教育大学前校长
1985年因在量子电动力学方面取得对粒子物理学产生深远影响的研究成果获得诺贝尔物理学奖。
[美国驻美者]
Dr. J. Schwinger (Harvard University, USA) and
Dr. R.P. Feynman (California Institute of Technology, USA)



江崎玲於奈 (ESAKI Leo)
名誉教授, 筑波大学前校长
1973年因发现半导体超导体中的隧道现象获得诺贝尔物理学奖。
[美国驻美者]
Dr. L. Eslinger (General Electric Company, USA) and
Dr. B.D. Josephson (University of Cambridge, United Kingdom)



白川英树 (SHIRAKAWA Hideki)
名誉教授
2000年因发现导电聚合物(导电塑料)获得诺贝尔化学奖。
[美国驻美者]
Dr. Alan J. Heeger (University of California, Santa Barbara, USA) and
Dr. Alan G. MacDiarmid (University of Pennsylvania, USA)
白川教授已于1996年退休。
白川教授2000年11月还荣获了日本政府颁发的文化勋章。



University of Tsukuba / Peking University

Regular staff members	
President	1
Trustee	6
Organizer	2
Professor	606
Assoc. Prof.	520
Lecturer	403
Asst. Prof.	128
Others	606
Admin. staff	1900
Total	4182

Undergraduate:	10,190
Graduate:	6,556
Total:	16,746

International Students	
From China:	656
From Asia:	1,235
Total:	1,527

北京大学



教授、副教授	2,100人
在校职教师	3,400人

在校生	45,760人
本科生	29,249人
硕士研究生	10,453人
博士研究生	6,058人
其中:	
港澳台侨学生	406人
外国留学生	879人



筑波大学/北京大学



- 学群・学类(本科生)**
- 人文・文化学群**
人文学类、比较文化学类、日本語・日本文化学类、日本語、
 - 社会・国际学群**
社会学类、国际综合学类
 - 人类学群**
教育学类、心理学类、障碍科学类
 - 生命环境学群**
生物学类、生物资源学类、地球学类
 - 理工学群**
数学类、物理学类、化学类、**应用理工学类**、工学系统学类、社会工学类、
 - 信息学群**
信息科学类、信息媒体开发学类、知识信息・图书馆学类
 - 医学群**
医学类医学、护理学类、医疗科学类医
 - 体育专门学群**
 - 艺术专门学群**艺术学



- 院系设置**
- 人文学部**
中国语言文学系、历史学系、考古文博学院、哲学系、外国语学院、艺术学院、对外汉语教育学院
 - 社会科学学部**
国际关系学院、信息管理系、经济学院、法学院、光华管理学院、社会学系、政府管理学院、马克思主义学院、教育学院、新闻与传播学院、人口研究所、国家发展研究院
 - 理学部**
数学科学学院、物理学院、化学与分子工程学院、生命科学学院、地球与空间科学学院、城市与环境学院、心理学系、建筑与景观设计学院
 - 信息与科学学部**
信息科学技术学院、计算机科学技术研究所、软件与微电子学院、环境科学与工程学院、工学院
 - 医学部**
基础医学院、药学院、公共卫生学院、护理学院、公共教育学部、医学人文研究院、医学网络教育学院、北京大学第一医院、人民医院、北京大学第三医院、北京大学口腔医院、北京大学第六医院、北京肿瘤医院、北京大学深圳医院、北京大学首钢医院
 - 跨学科类**
元培学院、先进技术研究院、前沿交叉学科研究院、中国社会科学院调查中心、分子医学研究所
 - 深圳研究生院**
汇丰商学院、国际法学院、人文社会科学学院、化学生物学与生物技术学院、环境与能源学院、信息工程学院、城市规划与设计学院



筑波大学 共同教育研究设施

名称	目的
计算科学研究中心	进行超高速计算及大规模数据分析的研究和相关技术开发
下田临海实验中心	沿岸海域实习教育与研究
遗传因子实验中心	遗传因子工学及应用领域研究
等离子研究中心	等离子物理学及相关应用、相关机器设备开发
生命学术领域研究中心	在生命科学领域，促进尖端领域研究
外语中心	外语教育与研究
体育中心	体育教育
农林技术中心	农林学相关各领域的实验及实习教育
陆域环境研究中心	陆域环境教育与研究
生命科学动物资源	中心实验用生物资源开发、保管与供应
普平高原实验	中心高地野外实习教育与研究
留学生中心	留学生日语教育、学习生活咨询、海外留学咨询
大学研究中心	大学功能研究
质子线医学利用研究中心	质子线医学教育与研究
入学中心	实施入学考试并进行相关研究
产学结合共同研究中心	促进产学结合及技术转换，为与大学相关的风险企业提供支援
教育开发国际合作研究中心	教育开发及国际教育合作相关研究，支援发展中国的教育开发
知识型社会基础研究中心	进行有关知识型社会基础要素及其应用的综合研究
学际物质科学研究中心	进行未来型功能性物质群创造及学际物质科学新概念构筑等基础研究
特别支援教育研究中心	智障·残障教育研究
北非研究中心	北非综合研究
学术信息媒体中心	信息系统管理及研究
研究基础综合中心	各类仪器·机器的管理及运用
同位素综合研究中心	放射性同位素研究、开发、教育及相关物质处理
新一代医疗研究开发及教育统合中心	医疗新技术开发、普及及研究
保健管理中心	师生保健管理及相关咨询
理科教员培养设施	理疗理论及实践研究
身心障碍商谈室（筑波地区）	着重筑波地区身心障碍有关的咨询和研究
心理·发育教育商谈室（东京地区）	着重东京地区身心障碍有关的咨询和研究

筑波大学中国事務所



中国事務所
北京市海淀区中关村北四环西路33号
中国科学院文献情报中心（中国科学院
国家科学图书馆）621室
日本學術振興會北京事務所内



中国事務所
筑波大学上海教育研究センター
上海市中山北路3663号
華東師範大学国際教育楼301室



国际交流

筑波大学在各领域开展广泛的国际交流，以提高学术研究水准，培养具有国际视野的人材。这些国际交流包括接纳外国研究员以及与海外大学签订交流协议从而开展交换留学。另外，筑波大学还积极地接纳外国留学生。

中国科学院研究生院
浙江大学
南开大学
西安交通大学
吉林大学
北京航空航天大学
厦门大学
中山大学
中国科学技术大学
东北师范大学
华南师范大学
湖南大学
上海交通大学
中国海洋大学
北京大学信息管理系
北京师范大学
上海图书馆
北京大学环境科学与工程学院
复旦大学
中国农业大学
西北农林科技大学

清华大学建筑学院
清华大学核能与新能源技术研究院
清华大学环境科学与工程系
西南交通大学
中国原子能科学研究院
沈阳农业大学
吉林农业大学
中国科学院地理科学与资源研究所
中国地质大学(北京)
郑州大学
河南科技大学
大连大学
云南大学
南京大学环境学院
中国美术学院
南京大学电子科学与工程学院
大连民族学院
南京理工大学
华东师范大学
黑龙江大学
澳门大学

江南大学
中国科学院
国立中山大学
国立清华大学
国立台湾大学
国立台湾艺术大学
国立政治大学
国立台湾科技大学
国立台北大学
国立交通大学
国立台湾师范大学



Student exchange in Tsukuba and Wuhan University



Material characterization using positron annihilation

A positron annihilates with an electron and emits two γ -rays.



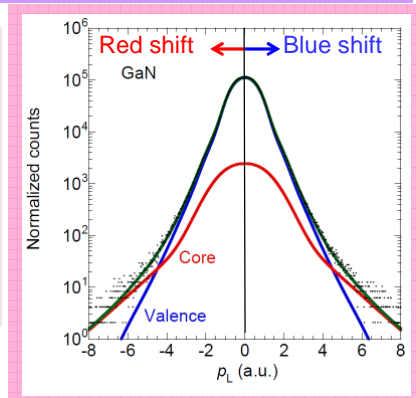
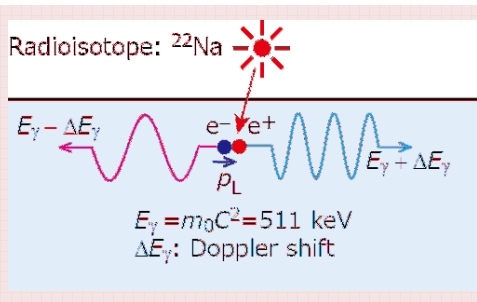
From measurements of the energy distribution of γ -rays and the positron lifetime, we can detect vacancy-type defects.

- ✓ Detectable defect: monovacancy - open pore ($<100 \text{ nm}^3$)
- ✓ High-sensitivity ($>10^{15} \text{ cm}^{-3}$) + non-destructive
- ✓ No restriction of sample temperature or conductivity
- ✓ Detection of defects in subsurface region ($0\sim 1 \mu\text{m}$)

Application: semiconductor, metal, insulator, polymer, etc.



Doppler broadening of the annihilation γ -rays



Because of the energy and momentum conservations, the energy of γ rays is broadened due to the electron momentum, p_L (parallel to the direction of the γ rays).

$$E_\gamma = m_0 c^2 \pm \Delta E_\gamma = m_0 c^2 \pm c p_L / 2$$

(1 a.u. = 7.297 mrad = 1.86 keV)

Doppler shift

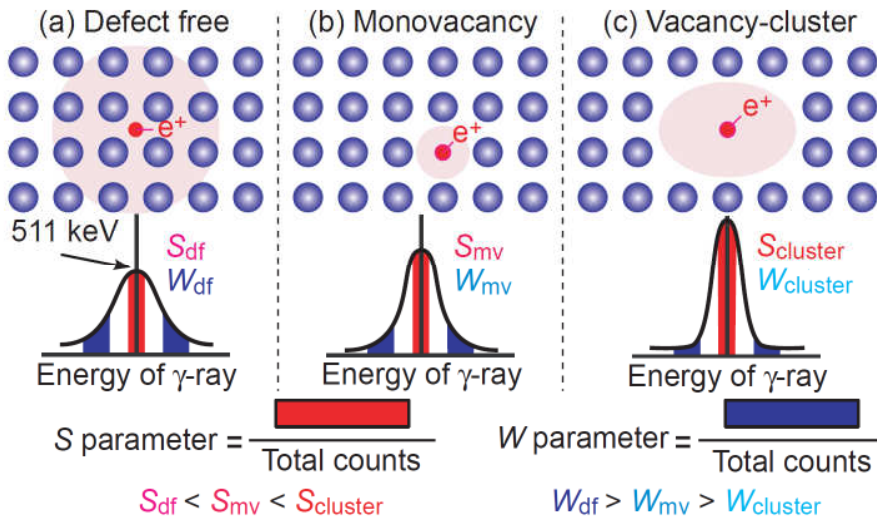
Electron momentum

Energy of γ -rays

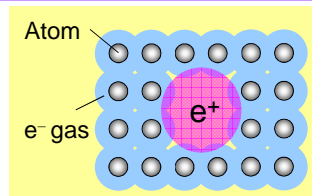


Trapping of positrons by vacancy-type defects

A freely diffusing e^+ may be localized in an open space because of the Coulomb repulsion from ion cores.



Trapping of positrons by vacancy-type defects



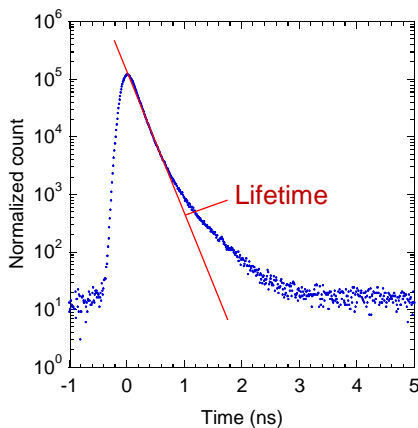
Electron density in vacancies is lower than that in interstitial site.



Increase in the e^+ lifetime

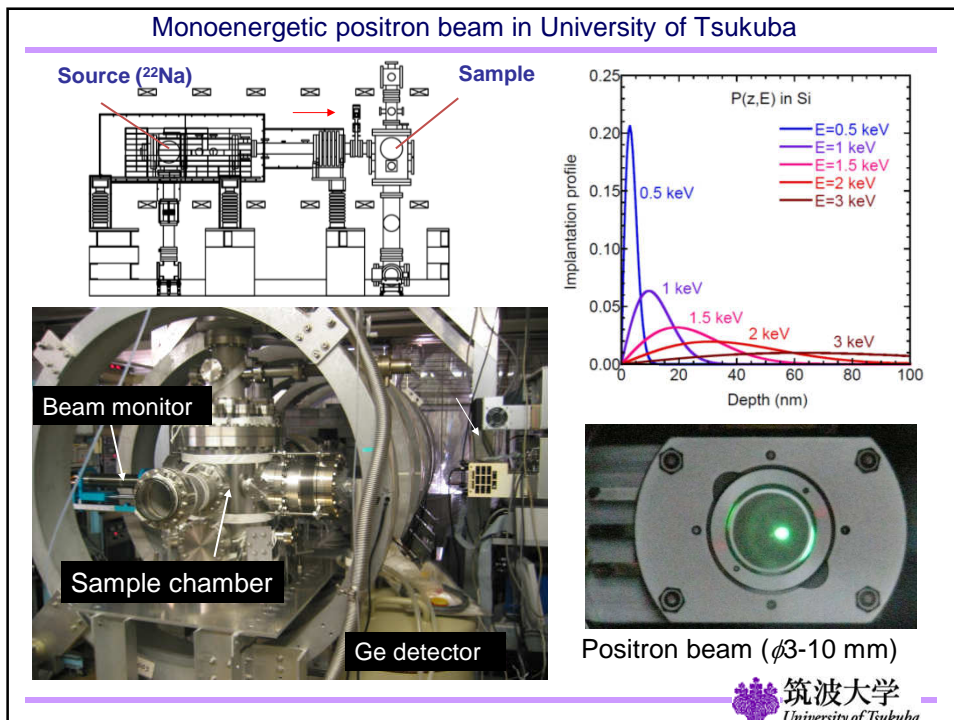
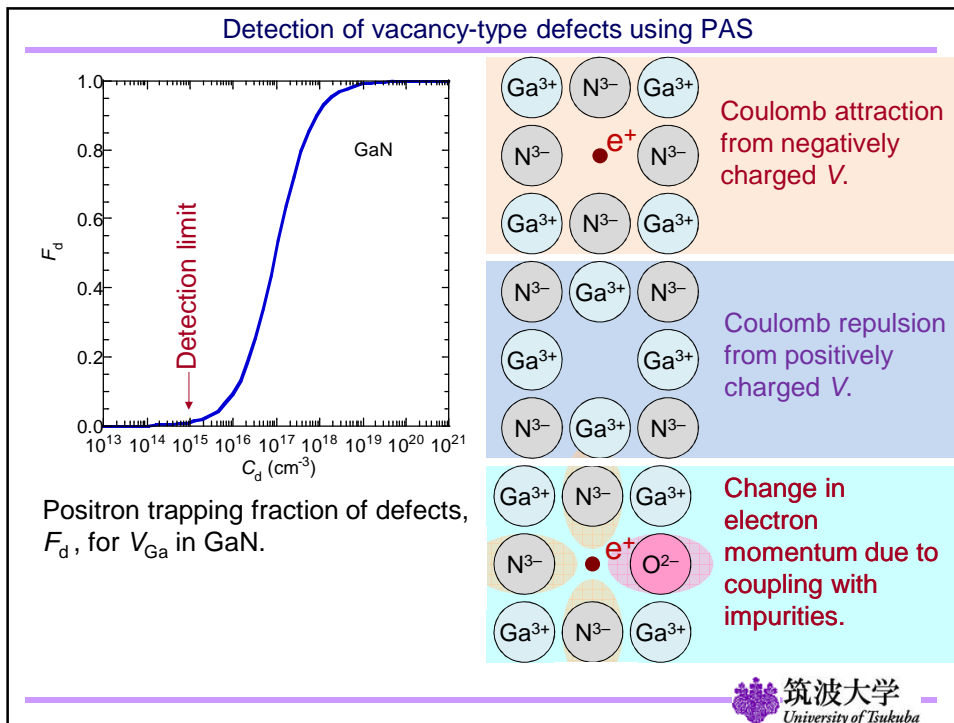
$$\lambda = (1/\tau) \propto \int \rho_+(r) \rho_-(r) dr$$

$$S_{LT}(t) = \sum_{i=1}^n I_i \lambda_i \exp(-\lambda_i t)$$

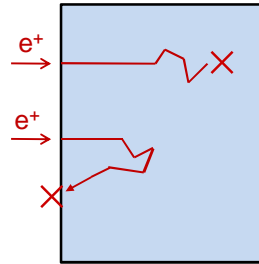
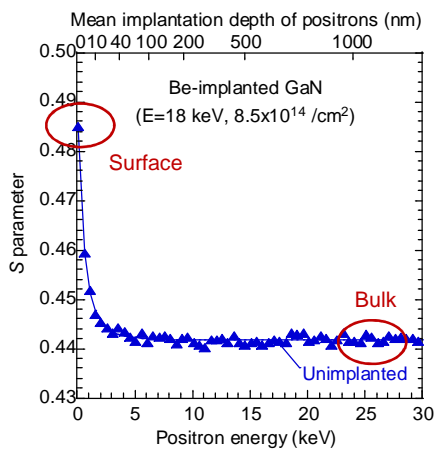


Typical lifetime of e^+ in Si

Defect free:	216 ps
Monovacancy:	260 ps
Divacancy:	310 ps



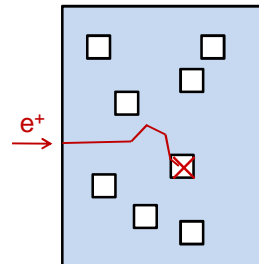
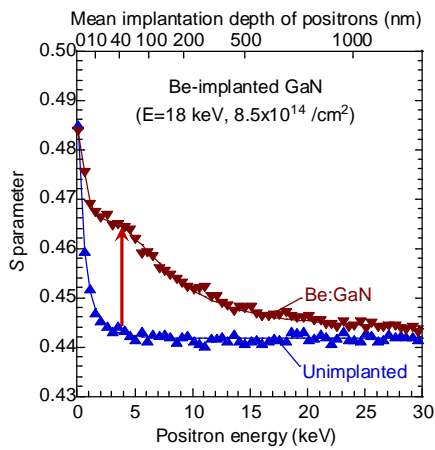
S-E curve for unimplanted GaN (MOVPE)



$$S_{\text{surface}} > S_{\text{bulk}}$$

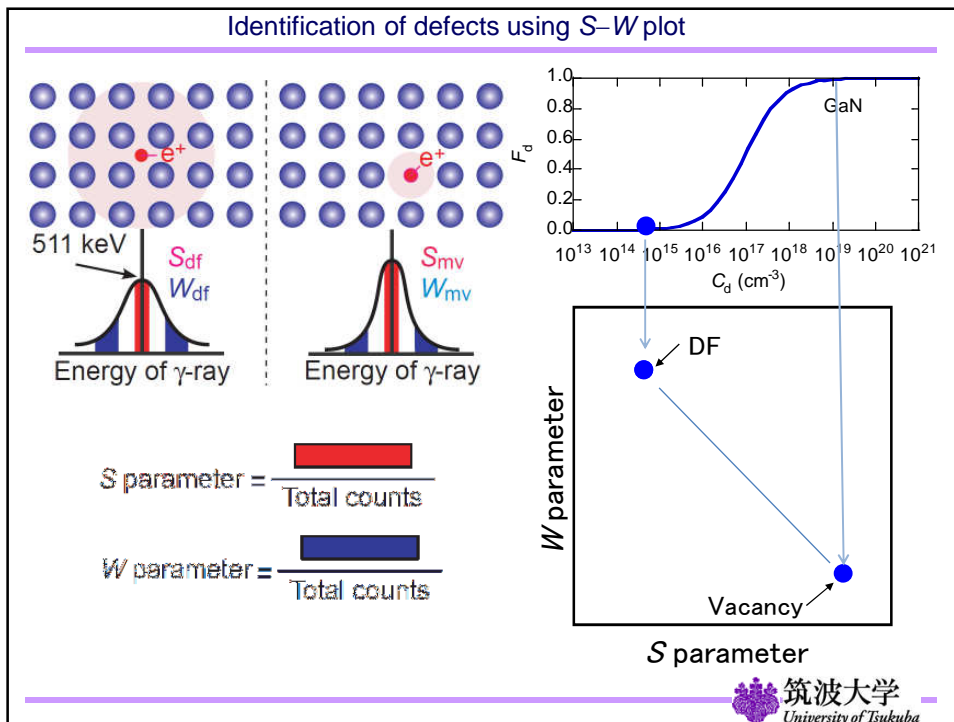
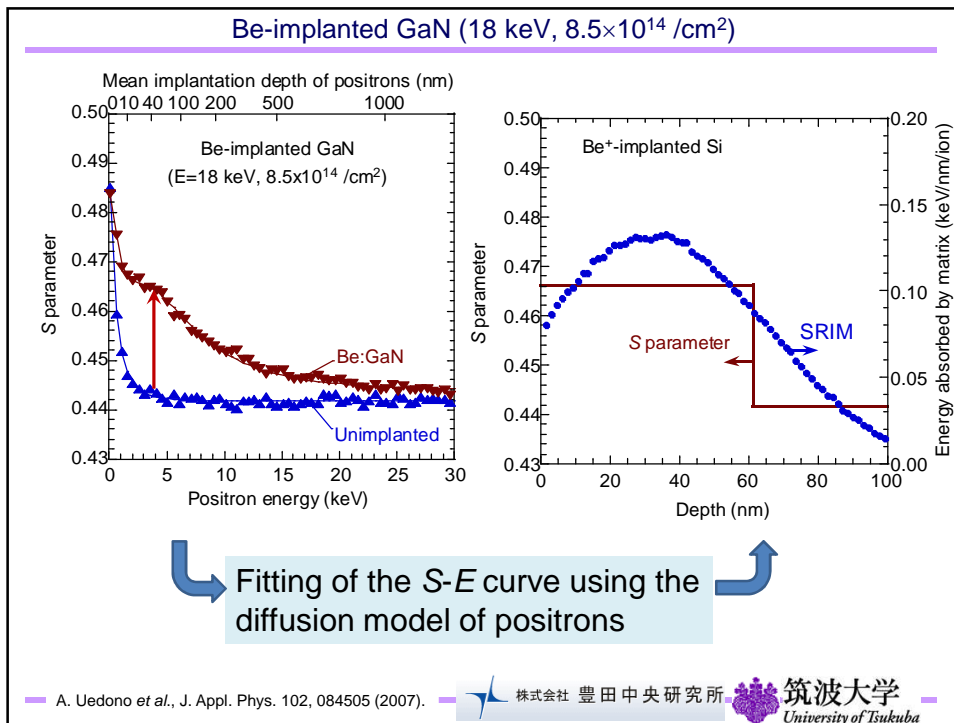
A. Uedono *et al.*, J. Appl. Phys. 102, 084505 (2007).

Be-implanted GaN (18 keV, $8.5 \times 10^{14} / \text{cm}^2$) (Nakano/ ex. Toyota Central Lab.)

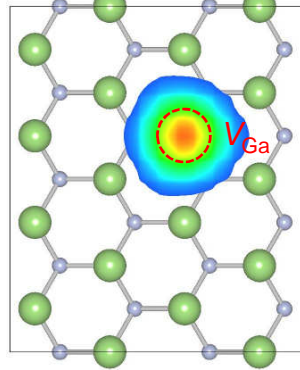
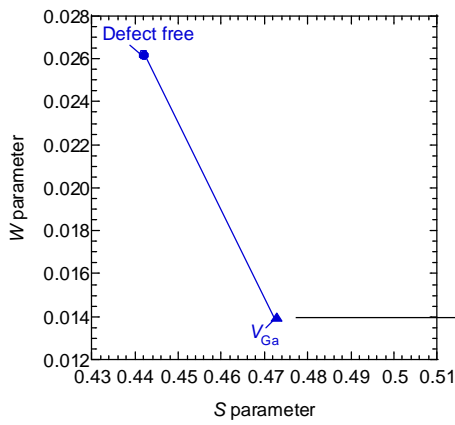


$$S_{\text{vacancy}} > S_{\text{bulk}}$$

A. Uedono *et al.*, J. Appl. Phys. 102, 084505 (2007).



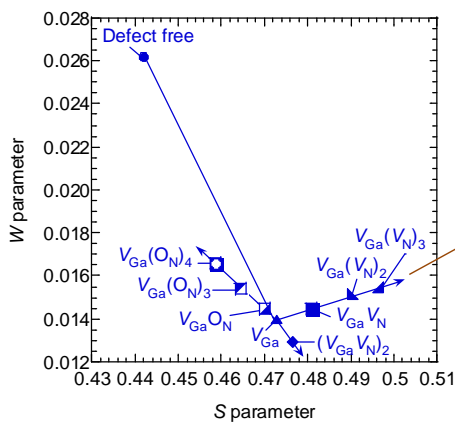
S-W plot for defects in GaN (Projector Augmented-Wave method)



Localized positrons in V_{Ga}

The blue symbols were obtained by the first principle calculations.

S-W values for vacancy clusters in GaN

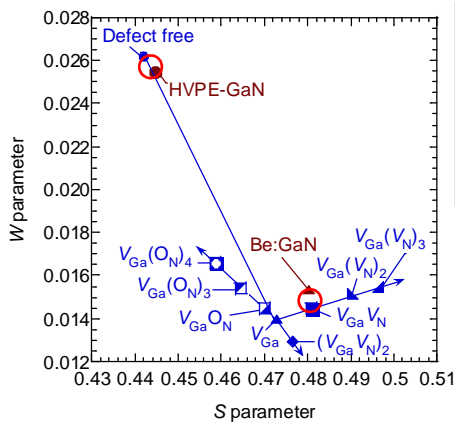


V_{Ga} with multiple V_N s

Increase in the number of V_N coupled with V_{Ga} causes right-hand side shift.

The blue symbols were obtained by the first principle calculations.

S-W plot for Be-implanted GaN



Positron lifetime:
 • HVPE-GaN : 141 ± 1 ps
 • Si-imp. GaN: 248 ± 5 ps
 (Calculation: $V_{Ga} = 235$ ps [1])

[1] Phys. Rev. B **64**, 233201

Be-implanted GaN

Major defect species: $V_{Ga} V_N$

The blue symbols were obtained by the first principle calculations.

The brown symbols were obtained by the experiments.

A. Uedono *et al.*, J. Appl. Phys. 102, 084505 (2007).



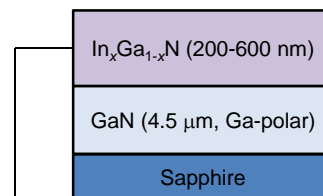
Experiment (Wang/Peking University)

Ga-polar GaN(4.5 μm)/sapphire templates were prepared using MOVPE.

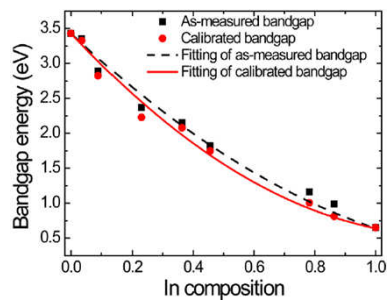
During the growth of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, the substrate temperature was controlled to modulate the In composition (500 ~ 650°C) [1]

Characterization

- XRD reciprocal space mapping
- Hall effect measurement
- PL measurements



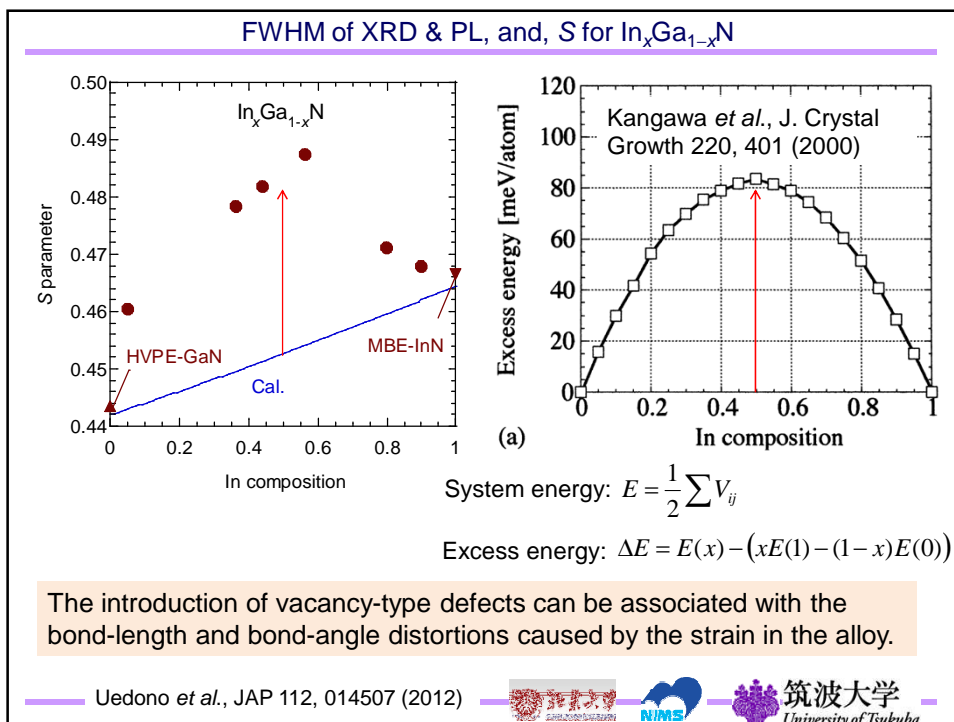
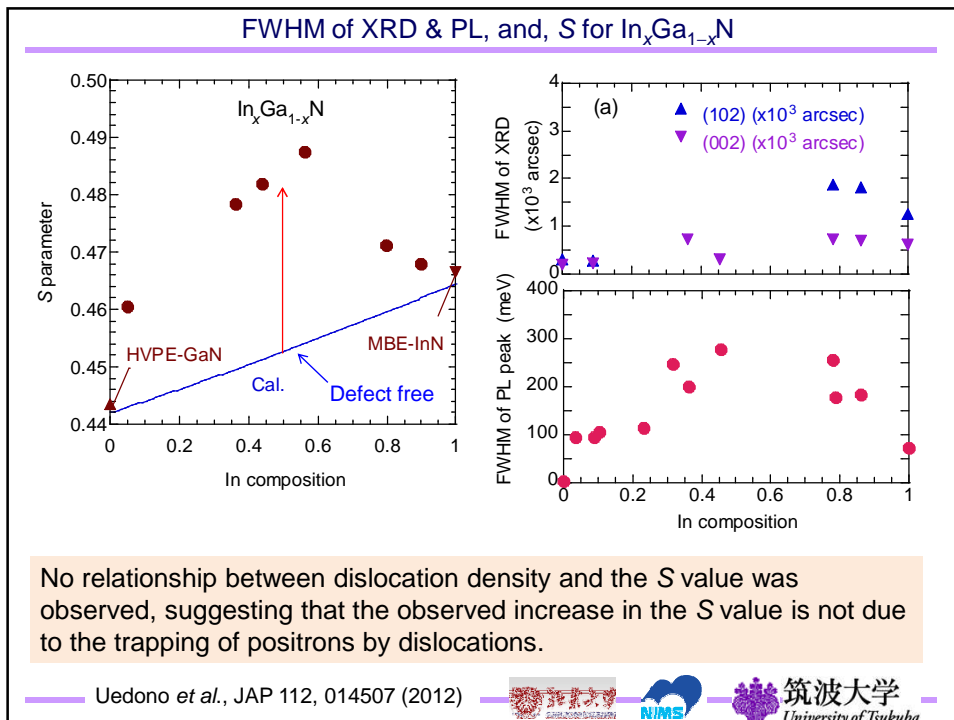
$x = 0.05$: $n_e = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
 $x > 0.44$: $n_e = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$



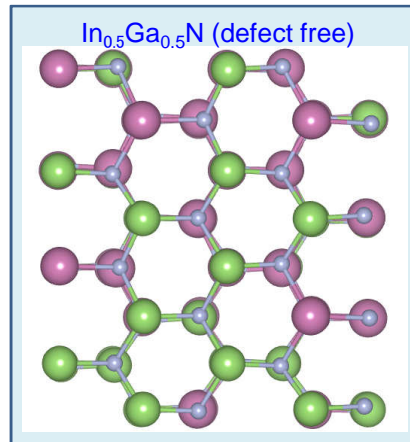
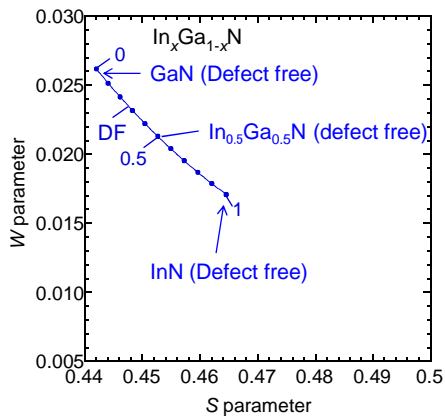
[1] S. T. Liu *et al.* J. Appl. Phys. 110, 113514 (2011)

Uedono *et al.*, JAP 112, 014507 (2012)





Identification of defects by S-W plot for $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

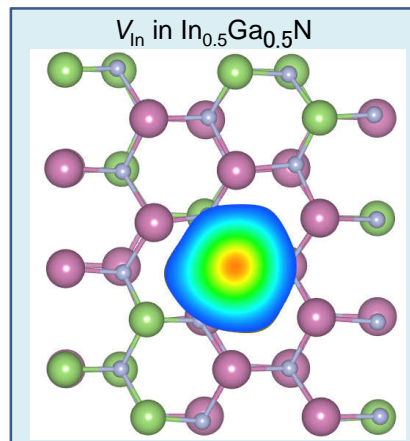
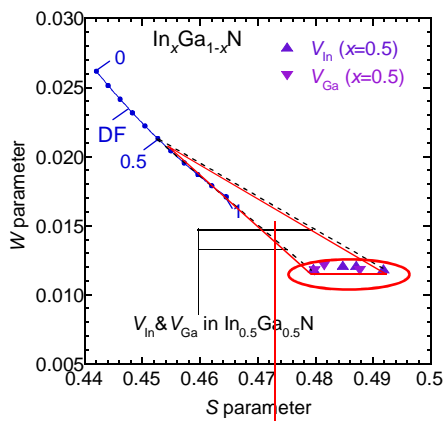


Special Quasirandom Structure
A. Zunger *et al.*, Phys. Rev. Lett. 65, 353 (1990).

Uedono *et al.*, JAP 112, 014507 (2012)



S-W plot for $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (calculated by PAW)

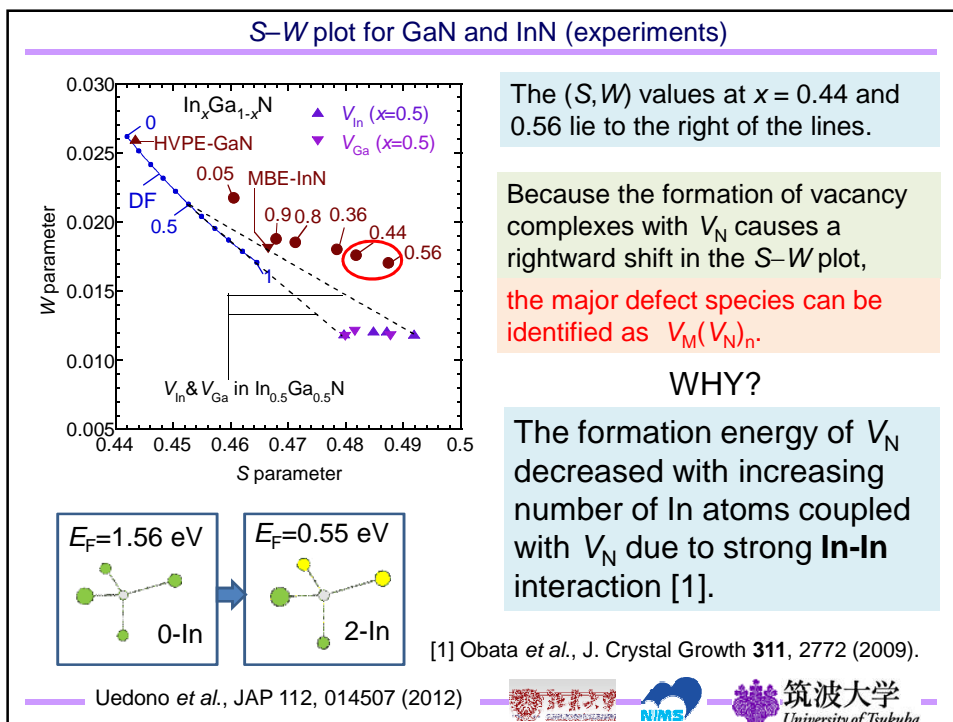
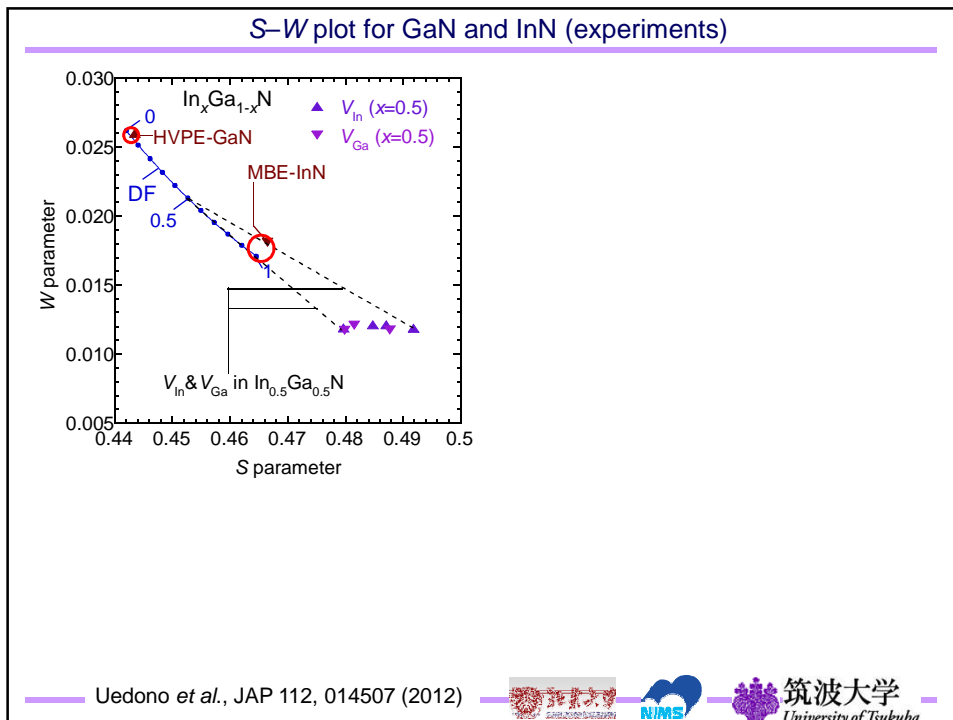


If positrons are trapped by cation vacancies, the (S, W) value locates inside the triangle.

Special Quasirandom Structure
A. Zunger *et al.*, Phys. Rev. Lett. 65, 353 (1990).

Uedono *et al.*, JAP 112, 014507 (2012)





Conclusion

- (i) The bond-length/angle distortions
- (ii) the decrease in E_F of V_N (due to strong In-In interaction) introduce vacancy clusters at mid In content.

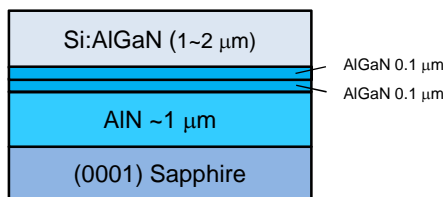


For fabrication of high-quality InGaN, it seems that we cannot escape from the **intrinsic** defect introduction mechanism.

If In is the matter, how about AlGaN?

Experiments (Hiramatsu Miyake / Mie university)

Sample structure



Growth condition

Substrate temp. (°C)	1100-1200
TMG flow rate (sccm)	15~25
TMA flow rate (sccm)	15
NH ₃ flow rate (slm)	1.4
CH ₃ SiH ₃ (sccm)	1~5
V/III ratio	970~1480

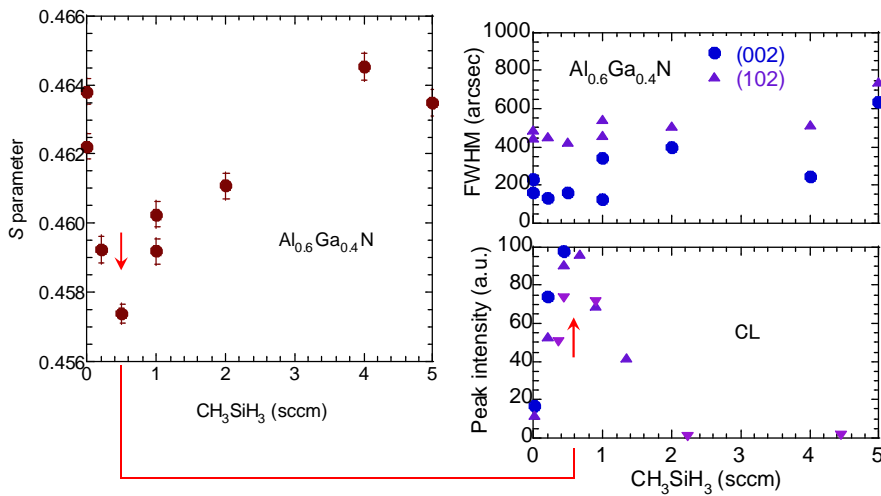
Characterization

- Stress measurements, XRD, STM, PL, CL, SIMS, Hall measurements
- Monoenergetic positron beam line & PPMA
- First-principles calculation

Sample fabrication: Shimahara *et al.*, JJAP **50**, 095502 (2011).

Optical properties: Chichibu *et al.* PR6-2 (next talk!!)

Impact of CH₃SiH₃ (methylsilane) flow rate on defects in Al_{0.6}Ga_{0.4}N

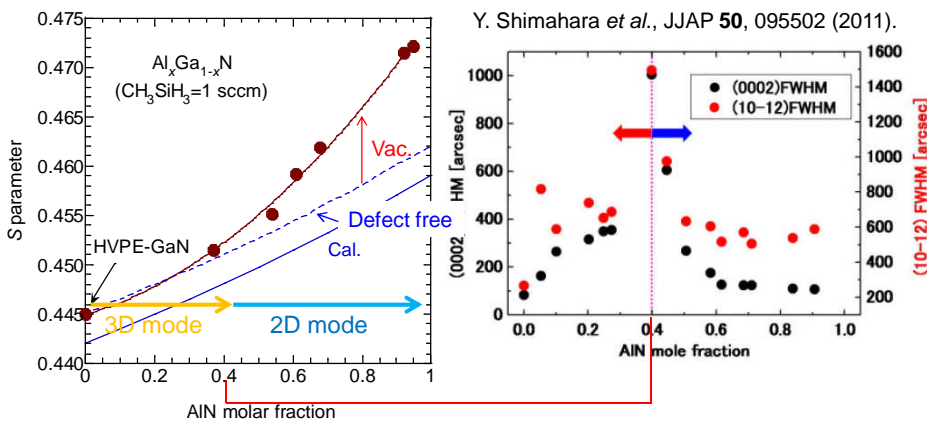


An origin of the degradation in optical properties was point defects, and the cation vacancies act as nonradiative centers in AlGaN.

Uedono *et al.*, J. Appl. Phys. **111**, 013512 (2012).



Si-doped AlGaN (1 sccm, $n=4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)

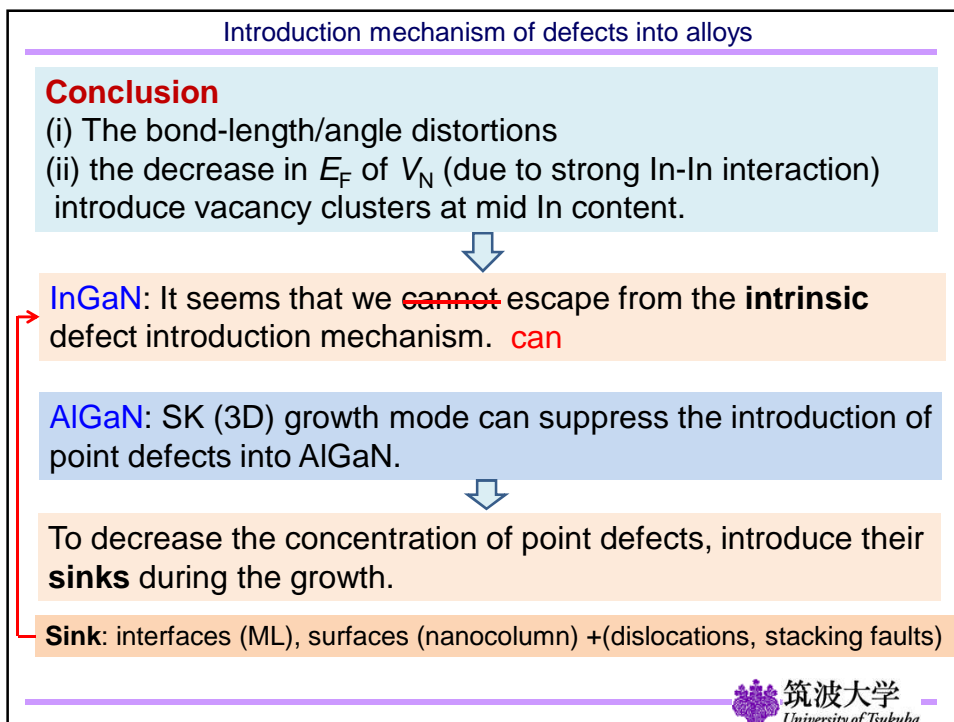
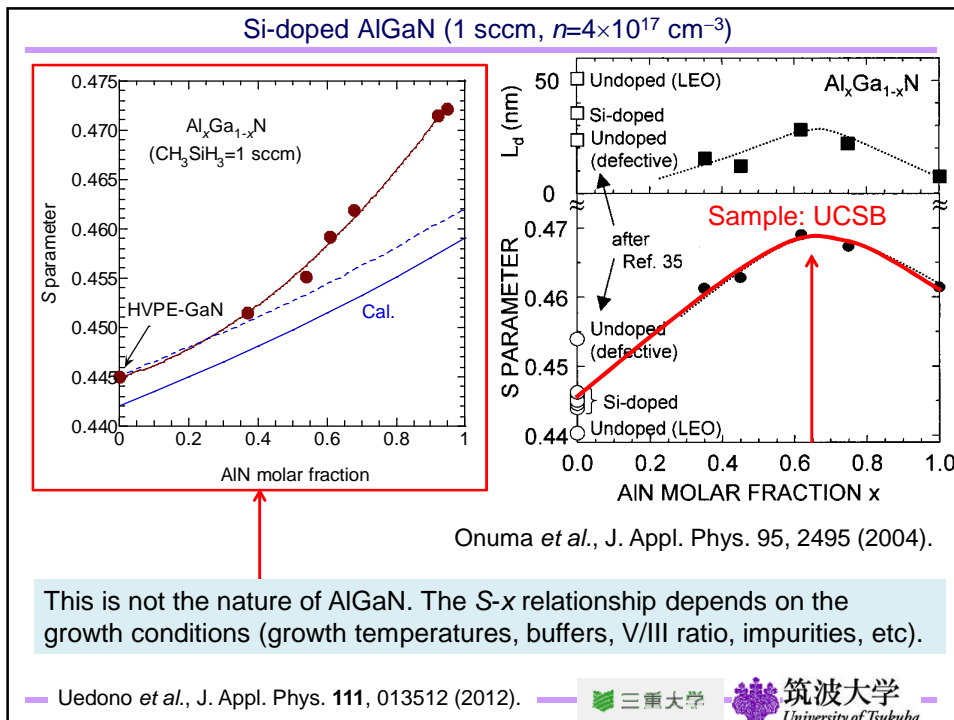


With decreasing lattice mismatch, the Frank-van der Merwe (FM) mechanism (layer-by-layer: 2D) replaces the Stranski-Krastanov (SK) mechanism (layer-plus-island: 3D) [1].

[1] Fujita *et al.*, J. Cryst. Growth **99**, 315 (1990).

Uedono *et al.*, J. Appl. Phys. **111**, 013512 (2012).



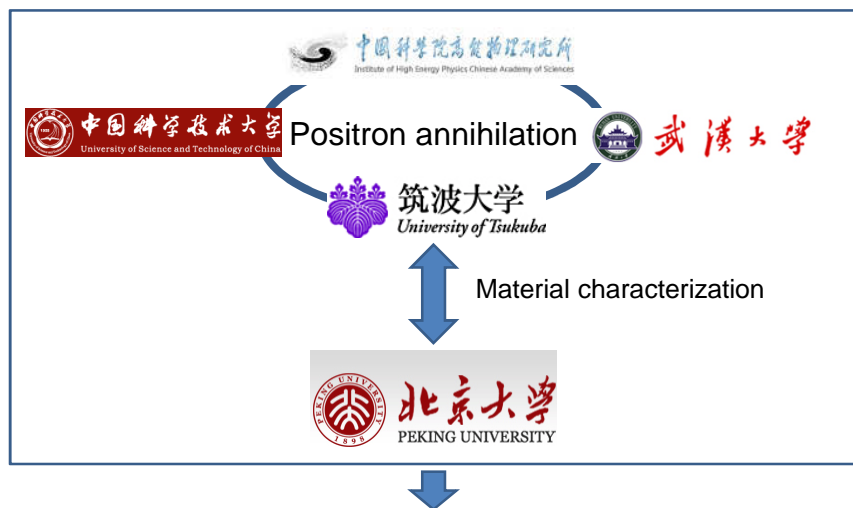


Summary

Positron annihilation spectroscopy (PAS) can be used to study vacancies in nitride-based semiconductors.

- **I/I-GaN**: the defect species was $V_{\text{Ga}} V_{\text{N}}$, where their depth distributions were well predicted by the SRIM code.
- **InGaN**: the vacancy concentration reached the maximum at mid In content. The major defect species was identified as cation vacancies coupled with multiple nitrogen vacancies.
- **AlGaN**: the vacancy clusters started to be introduced above mid Al content. This could be attributed to the growth mode transition to FM(2D) from SK(3D), suggesting that SK(3D) growth mode suppress the introduction of point defects.

Summary



For better understanding of condensed matter
and material science