TR-AC-0005 006 化合物半導体中の準位の研究 平野 洋子(岡山理科大) 大西

1997. 4.28

ATR環境適応通信研究所

化合物半導体中の準位の研究

エイ・ティー・アール環境適応通信研究所

所属	第四研究室		
担当者	大西 一		
実習生	岡山理科大学	平野洋子	

目次

1.	序論…				
		÷			
2.	実験…	•••			
	2.1.	サンプル			
	2.2.	2.2. AlGaAs:Se 中の深い準位測定			
		2.2.1.	等温過渡容量分光法(ICTS法)		
		2.2.2.	圧力測定		
		2.2.3.	低温測定		
3.	結果と	考察			
	3.1.	3.1. 電子注入印加パルス時間幅依存性			
	3.2.	温度依存性			
	3.3.	圧力依存性			
	3.4.	面方位依存性	i e e e e e e e e e e e e e e e e e e e		
4.	まとめ				
5.	謝辞…				
6.	参考文	献			

1.序論

伝導度制御は半導体材料の実用化にもっとも重要なテクノロジーのひとつである。化合物半導体 AlGaAs は光通信時代の高速情報処理材料として精力的にその物性研究が推進され、高移動度トランジスター(High Electron Mobility Transistor; HEMT)¹⁾などの実用デバイスが出現した。ところが、n型ドナーを添加した化合物半導体 AlGaAs は、Al 組成比がある値を越えるとドナーが熱活性を失い伝導度制御が困難になることが知られている。そのような AlGaAs において、低温下で光を照射した後、光を遮断しても暗闇で光伝導の高い状態が続く永続光伝導(Persistent Photo-conductivity; PPC)²⁾の出現や、ドナー電子の光イオン化エネルギーが熱活性化エネルギーに比べて非常に大きいことなどの特徴的な性質が見出された。³⁾

1979 年に Lang らはドナー不純物(Donor)が格子欠陥(X:unknown)(当時は As 欠 陥であると考えられていた)との複合体を形成するというモデルをたて、「DX センタ ー」と名付け⁴⁰、これらの現象を説明した。しかし分子線エピタキシー(Molecular Beam Epitaxy; MBE)などの新しい結晶成長技術が開発されることによって As 空孔の少ない、 質の高い結晶が得られるようになっても DX センターが確認されたことなどから複合体 モデルに疑問がもたれるようになった。さらに Si をドープした GaAs に静水圧を印加 しても、DX センターが出現することから、DX センターは単純置換型ドナーによるも のであると考えられるに至った。⁵⁾

1989年に Chadi らはドナー原子と母体原子の結合の 1 つが切れて、そこに 2 個の電子 が捕獲され負に帯電した DX センターが形成されるというネガティブ U モデルを提唱し た(図 1.1.)^{6,7)}。このモデルは大きな格子緩和を伴う「大きな格子緩和」モデルのひとつと して知られている。IV族ドナーはそれ自身が緩和し、VI族ドナーでは II 族原子が緩和する など興味深いモデルではあるが、現実の物質との比較はごく定性的な段階であり、詳しい 比較検討が求められる。

我々はこれまで静水圧を印加した AlGaAs:Si[®]中の DX センターの熱活性化エネルギー には圧力効果がなく(図 1.2.)、AlGaAs:Te[®]には圧力効果が見られること(図 1.3.)など、DX センターの化学種依存性を明らかにしてきた。Se ドーパントは GaAs 中で補償効果が小 さく、高濃度ドーピングが可能なドーパントとして最近注目されているが、Se に関する 深い不純物準位は十分明らかになっていない。本研究では Se が誘起する深い不純物準位 の局所環境効果や結晶の面方位依存性、圧力効果などを明らかにし、DX センターのモデ ル研究と伝導度制御の基礎を提供する。

 $\mathbf{2}$



図 1.1. ネガティブ U モデル (by Chadi and Chang in 1989)



図 1.2. AlGaAs:Siの ICTS スペクトルの圧力効果



図 1.3. AlGaAs:Teの ICTS スペクトルの圧力効果

2.実験

2.1. サンプル

本研究に用いたサンプルは MBE 法によって成長させた。(100), (111)A 面 GaAs 基板上 ¹⁰に Al_xGa_{1.x}As:Se(x=0.3, 0.33)を作成した。ただし、(111)A とはせん亜鉛構造である GaAs (あるいは AlGaAs) 結晶において Ga (あるいは Ga または Al)の面のことをいう(図 2.1.)。 x=0.3 のサンプルは半絶縁性の GaAs 基板上に undoped GaAs 350Å, undoped AlGaAs 0.3µm, AlGaAs:Se 1µm を成長させた。また x=0.33 のサンプルは n 型 GaAs 基 板上に GaAs:Se バッファ層 500Å, Al_xGa_{1.x}As:Se1µm を成長させた。またどちらのサンプ ルとも酸化防止のために表面に GaAs キャップ層 100Å を作製した。なお Se のドーピン グ濃度は 5×10¹⁷(cm⁻³)である。

これらのサンプルに直径 0.2, 0.5mm の Ti/Au を蒸着した Schottky ダイオードを作製 し、空乏層中の深い準位について等温過渡容量分光(Isothermal Capacitance Transient Spectroscopy : ICTS)法により詳細に検討を行なった。なお Ohmic 電極は AuGe/Ni/Au を 400℃で 2 分間、窒素雰囲気中にて合金化させた。

2.2. AlGaAs:Se 中の深い準位測定

2.2.1. 等温過渡容量分光(Isothermal Capacitance Transient Spectroscopy; ICTS)法¹¹⁾ ICTS 法は 1980 年に大串らによって開発された接合容量法の一種である¹²⁾。それまで 温度を掃引することによって、多数の深いエネルギー準位を区別していた DLTS 法¹³⁾に 対して ICTS 法は一定温度下で空乏層に電子注入パルスを印加することにより、イオン化 された深い不純物準位に電子を捕獲させ、電子放出の緩和過程を容量の時間変化から観察 する手法である。ICTS スペクトル S(t)は空乏層の過渡容量の変化ΔC を用いて次の式で定 義される。

$$S(t) \equiv t \frac{d\Delta C(t)^2}{dt}$$
(1)

ICTS の基本原理(図 2.2.)

①逆バイアス V_bをかけて空乏層を広げた状態を定常バイアス状態とする。この時、空 乏層中の深い準位は、イオン化されている。

②順方向に時間 W。の印加電圧を加える。空乏層はせばまりイオン化された深い準位に

伝導帯から電子が捕獲され、空乏層中の電気容量は増加する。

③印加パルスを切断後空乏層の幅は①の状態に戻るが、捕獲された電子は空乏層中の深 い準位に捕獲されたままである。

④空乏層中の深い準位に捕獲された電子放出の過程を、空乏層中の電気容量の変化とし て観察する。

深い準位を形成する複数のトラップが存在するとすると、この式は電子の素電荷を q、 比誘電率 ϵ_r 、真空中の誘電率 ϵ_0 、接合面積 A、拡散電位 V_d 、逆バイアス V_b 、電子を捕獲し たトラップセンターの数 N_t^i 、熱放出速度 e_n^i (緩和時間 $\tau_n^i = e_n^{i^{-1}}$)を用いて

$$S(t) = \frac{q\varepsilon_r \varepsilon_0 A^2}{2(V_d - V_b)} \sum_{i=1}^{i=n} N_t^i (-e_n^i t) \exp(-e_n^i t)$$
(2)

であらわすことができる。ここでiはi番目のトラップセンターを示す。ICTS スペクト ルS(t)はt=e^{i⁻¹}でピークを示す。従って、ICTS スペクトルのピークより深い準位からの 電子放出の緩和時間、また高さから電子を捕獲したトラップセンターの数 Nⁱがわかる。

2.2.2. 圧力測定 14)

圧力効果実験はφ=6mmのピストンシリンダー高圧装置を用いた(図 2.3)。ピストンと シリンダーはともにタングステンカーバイト(WC)でできている。特に高さ 30mmのシリ ンダーは外径 80mm、内径 30mmのステンレスのリングに焼ばめで補強されている。ピ ストンシリンダー型高圧装置の大きな特徴は、ピストンに加わった荷重をその断面積から 直接に圧力を求めることができるという点である。発生圧力が低いという重大な欠点もあ るが、試料体積を大きく取れることやあまり大きくない圧力(数千気圧)でかなり精度よ く圧力を印加できることなどの利点がある。

2.2.3. 低温測定

温度変化は常圧実験では液体窒素デュワー中の、圧力実験では低温槽中にためた液体窒 素が槽中に作る温度分布を利用して、液体窒素液面からの高さで温度調節を行なった。



図 2.1. GaAs 結晶における(111)A 面と(111)B 面



図 2.2. ICTS の基本原理図





図 2.3. ピストンシリンダー

3.結果と考察

3.1.電子注入印加パルス時間幅依存性

図 3.1.は Al_{0.3}Ga_{0.7}As:Se の 110K における ICTS スペクトルの電子注入印加パルス時間 幅(W_p)依存性を示したものである。異なる緩和時間を持った 2 つの深い準位が確認できた。 短い電子注入パルス時間(W_p=1µs)のときに緩和時間 τ =5(s)を持った深い準位を D⁰ スペク トル、長い電子注入パルス時間(W_p=100s)のときに緩和時間 τ =1(s)を持った深い準位を DX_A スペクトルと定義する。D⁰ スペクトルと名づけたのはこのセンターが捕獲障壁がなく、 有効質量近似で理解されるよりも深い準位であるためにこれまで報告されてきた深い準位 とは異なる新しい電子状態であると考えられるためである。一方、DX_A スペクトルは従来 報告されてきた格子緩和を伴う深い準位であると考えられることから DX_A と名づけた。 電子捕獲速度の速いセンターと遅いセンターがあるとすると、短い電子注入パルス時間で は捕獲速度の速いセンターのみに電子が捕獲される。すなわち図 3.1.の D⁰ センターがそ れである。また、長くすると遅いセンターも電子を捕獲しはじめ、ICTS スペクトルが観 測される。それが DX_A センターである。このことは捕獲速度が次の式で表されることよ り明らかである。

$$c_n = n v_{th} \sigma_n$$
 (1)

ここで c_n は捕獲速度、n は伝導帯の電子密度、v_{th} は熱速度、σ_n は捕獲断面積である。このことより捕獲速度(従って捕獲断面積)の異なるセンターが試料中に存在していることがわかる。

電子を捕獲したトラップセンターの数 $N_t^i(W_p)$ は、 N_T^i を空乏層中にイオン化されたトラ ップセンターの数、 c_n^i は i 番目の深い準位の電子捕獲速度、 e_n^i は i 番目の深い準位の電 子放出速度、 W_p を電子注入パルス時間幅とすると

$$\frac{N_{t}^{i}(W_{p})}{N_{T}^{i}} = \frac{c_{n}^{i}}{e_{n}^{i} + c_{n}^{i}} \left\{ 1 - \exp\left[-\left(e_{n}^{i} + c_{n}^{i}\right)W_{p} \right] \right\}$$
(2)

で表すことができる。この式から ICTS スペクトルの高さ、すなわち空乏層中の深い準位

に捕獲された電子の数はそのセンターの電子捕獲速度と電子放出速度の関係で支配されて いることが分かる。

3.2.温度依存性

次に x=0.33 の試料で、捕獲速度の違いを利用し、W_pを選ぶことにより、各々のセンタ ーだけの ICTS スペクトルの温度依存性を調べた(図 3.2., 図 3.3.)。W_pが 1µs のときには D⁰ スペクトルは温度が上がるにつれて消滅し、新しく DX_B スペクトルが生じる。その結 果 Al_{0.33}Ga_{0.67}As:Se 半導体中には 2 つの DX センター (DX_A, DX_B) と DX センターではな いと考えられる D⁰ センターの 3 つの深い準位からの電子放出過程を確認した。電子の緩 和時間 τ の逆数を放出速度 e_n とすると深い準位から捕獲された電子の緩和時間から、T を 温度、A を定数、k をボルツマン定数とすると各準位の熱活性化エネルギーΔE $te_n = \frac{1}{\tau}$ より e_n = AT²e^{-ΔE/kT} からアレニウスプロットの傾きとして求められる。各準位の熱活性 化エネルギーはΔE(DX_A)=238meV, ΔE(DX_B)=266meV, ΔE(D⁰)=118meV と求まった(図 3.4., 図 3.5.)。Oh らは DLTS 実験から、Se に関する準位に 290meV を報告しているが¹⁵⁾ 本実験では確認されなかった。D⁰準位のエネルギーの深さは有効質量近似より期待され

るエネルギーの深さ(数 meV)よりも大きく、また、これまでに類似の報告は見られない。

3.3. 圧力依存性

図 3.6.は 110K において静水圧を印加した時の Al_{0.3}Ga_{0.7}As:Se/GaAs(111)A の D⁰ セ ンターの ICTS スペクトルの様子を示したものである。圧力を印加することによって緩 和時間は長くなり D⁰ センターの熱活性化エネルギーは深くなっていることがわかる。 また、ICTS スペクトルの高さが増しているのは準位が深くなったために、フェルミエ ネルギーと準位のエネルギー差が拡大し電子占有率が増加したためである。 $\frac{d\Delta E}{dp} = \frac{d \ln e_n^{-1}}{dp}$ を用いて圧力係数を計算すると 26.1meV/GPa と求まり、伝導帯の Г 端の圧力係数と異なることから局在した準位であることがわかった。¹⁶⁾

3.4. 面方位依存性

さらに面方位依存性を調べたところ、(100)面基板でも DXA センター、DXB センターと

D⁰ センターが確認された(図 3.7.)。(111)A 面基板試料に比べて(100)基板試料では DX_B センターの DX_A センターに対するそれよりも相対的に ICTS スペクトルの高さは大きい ことがわかった。このことは(100)面基板では Al 配位数の多い DX_B センターが形成されや すいことを示している(図 3.8.)。



図 3.1. ICTS スペクトルの電子注入印加パルス時間幅依存性(1)





 $Al_{0.33}Ga_{0.67}As:Se/GaAs(111)A$ $N_{Se}=5 \times 10^{17}(cm^{-3})$ $W_{p}=1\mu s$





 $\begin{array}{c} Al_{0.33} Ga_{0.67} As: Se/GaAs(111) A \\ N_{Se} = 5 \times 10^{17} (cm^{-3}) \\ W_{\rm p} = 100 s \end{array}$



図 3.4. アレニウスプロット(1)



Ĭ

図 3.5. アレニウスプロット(2)



図 3.6. D^oセンターの ICTS スペクトルの圧力効果



図 3.7. ICTS スペクトルの電子注入印加パルス時間幅依存性(2)



図 3.8. ICTS スペクトルの面方位依存性

4.まとめ

AlGaAs 中の Se ドナーがつくる種々の深い不純物準位について ICTS 法により調べた。その結果、電子捕獲速度(すなわち捕獲断面積)の違いを利用することにより 3 つの準位に分けることができた。Al 配位数の異なる 2 つの DX センター (DX_A , DX_B)と捕獲障壁のない D⁰センターである。各々の電子放出の熱活性化エネルギーは

 $\Delta E(DX_A)=238 meV$

 $\Delta E(DX_B)=266 meV$

$\Delta E(D^{\circ})=118 \text{meV}$

となることがわかった。D⁰ センターはこれまで報告されてきた深い不純物よりも浅く、 有効質量近似で得られた浅い準位よりも深いことからこれまで報告されなかった新しいセ ンターであると考えられる。D⁰ センターの ICTS スペクトルの圧力依存性を調べたところ、 緩和時間は長くなり D⁰ センターの熱活性化エネルギーの圧力係数は 26.1meV/GPa とな り局在した準位であることがわかった。

図 4.1.は $Al_{0.38}Ga_{0.67}As$:Se 中の深い不準物準位を理解するために、今回求められた熱活 性化エネルギーをもとに配位座標を描いたものである。配位座標の縦軸は電子エネルギー と弾性エネルギーの和であり、横軸は Se まわりの格子歪みを表している。Al-Se ボンド は Ga-Se ボンドよりも強い結合エネルギーを持つと考えられる。従って DX_B センターの 方が DX_A センターに比べて熱活性化エネルギーが大きいのは Se のまわりの Al の配位数 が多いためであると推察される。

また、配位座標より熱活性化エネルギーの深い DX_B センターは DX_A センターよりも捕 獲障壁が小さいことがわかる。従って DX_B センターは DX_A センターよりも電子捕獲断面 積が大きく、 DX_A センターに比べ短い注入パルス時間で電子捕獲したことがよく説明でき る。さらに D^0 センターの熱活性化エネルギーは DX_A 、 DX_B センターと比べて 120meV 以 上も小さく、Al 配位数の変化(~30meV/Al 1 個)では説明できない。また捕獲速度が断然 異なることから DX センターとは考えにくく、捕獲障壁を持たない格子緩和のない深い不 純物センターであると考えられる。

実験結果は大きな格子緩和モデルに、局所環境効果(Al 配位数)を考慮することにより説 明できることを示した。



Configuration coordinate of Se

図 4.1. Al_{0.33}Ga_{0.67}As:Se の配位座標

5.謝辞

本研究を行うにあたって、財部健一教授に多大なる御指導を受けたことに感謝の意をま ず表したい。財部教授の厳しい御指導のもとにひっぱられ(引きずられて)ここまできた が「修論」というひとつの形ができあがり、ようやく自分がなにをしてきたかがわかりか けてきたように思える。

若村国夫教授、箕村茂教授にはセミナーなどで大変お世話になった。財部教授とは違っ た角度からの質問は私にとって大変貴重なものであった。また森嘉久助手には実験装置周 辺そしてコンピューター関連について常に相談にのって頂いた。両先生方にもお礼を述べ たい。

さらにサンプルの提供、そして結晶成長に関して多くの情報を教えてくださった ATR 環境適応通信研究所の大西一氏に心から感謝したい。結晶作製について基本から丁寧に説 明して頂き、本の中だけの知識を身近な知識へと変えることができた。これらの経験が今 後大きく役立つことになるだろうと思う。また ATR 実習中、常に声をかけて頂いた藤田 和久氏、江上典文氏、渡辺敏英氏をはじめとして、ATR 環境適応研究所の皆様にも大変 お世話になった。この場をお借りしてお礼を述べたい。

そのほかにも部品加工のたびにお世話になった工作センターの方々、そして液体窒素搬 入でも低温センターの方々に毎回朝早くから御迷惑をおかけした。本研究を陰で支えて下 さった皆様にも感謝したい。

実験装置の扱いを教えて下さった匠正治先輩(14 期)、白瀬直樹先輩(15 期)、そして 周辺装置の整備・立上げに努力してくれた川口浩史君(18 期)、小国倫弘君(19 期)、西 部雅丈君(19 期)にも大変感謝している。また同期17 期生を初めとして物性物理ゼミの メンバーとは毎日楽しい時間を過ごすことが出来た。特に同期水嶋敏正君には入院中のデ ータ整理を初めとしていつも助けてもらっていたことを白状したい。修論を仕上げること が出来たのは皆さんのおかげである。

最後になったが「何してるかさっぱりわからない」といいつつ、いつも気にかけて応援 してくれている両親と妹そして祖母をはじめ、研究所に行くたびに泊めてもらった京都の 祖父母にもお礼を言いたいと思う。

7.参考文献

1)T.Mimura, S.Hiyamizu, T.Fujii, and K.Nanbu, Jpn J. Appl. Phys. vol.19, (1980) L225.
2)R.J.Nelson, Appl. Phys. Lett.31, (1977) 351.

- 3)D.V.Lang, and R.A.Lorgan, and M.Jaros, Phys. Rev. Lett., (1977)635.
- 4)D.V.Lang, and R.A.Lorgan, and M.Jaros, Phys. Rev. B, (1979)1015.
- 5)M.Mizuta, M.Tachikawa, H.Kukimoto, and S.Minomura, Jpn J. Appl. Phys. vol.24, (1985) L143.
- 6)D.J.Chadi and K.J.Chang Phys. Rev. Lett., (1988)873.
- 7)D.J.Chadi and K.J.Chang Phys. Rev. B, (1989) 10063.
- 8)K.Takarabe, H.Ashizawa, S.Minomura, H.Kato, Y.Watanabe, and K.Matsuda, *High Pressure Research on Solids*, (1995) 57.
- 9) 白瀬直樹 岡山理科大学大学院 修士論文(1995)
- 10) H.Ohnishi, M.Hirai, T.Yamamoto, K.Fujita, and T.Watanabe, *Journal of Crystal Growth150*(1995)231.
- 11)河東田隆編 評価技術半導体 産業図書
- 12)H.Okushi and Y.Tokumaru, Jpn.J.Appl.Phys. vol19, (1980)L335
- 13)D.V.Lang, J.Appl.Phys. vol45(1974)3023.
- 14)箕村茂編 超高圧 共立出版
- 15)E.G.Oh, M.C.Hanna, Z.H.Lu, D.M.Szmyd, and A.Majerfeld, *J.Appl.Phys.*74(2) (1993)1057.
- 16)K.Takarabe, Y.Hirano. S.Minomura, K.Matsuda, H.Ohnishi, K.Fujita, and T.Watanabe *Phys. Stat. Sol.(b)198*(1996)187.