

化合物半導体中の深い準位

Deep Levels in III-V Compound Semiconductors

生駒 俊明*・栗原 由紀子*

Toshiaki IKOMA and Yukiko KURIHARA

化合物半導体, 特にGaAs中の点欠陥のつくる深い準位の電氣的, 光学的性質について解説を加え, 現在問題となっていて今後解明すべきいくつかの事柄について述べた. 内容は主として当研究室でこれまで行ってきた一連の研究の成果を中心としてまとめたものである. この分野の研究が今後益々重要となってくることを指摘した.

1. はじめに

近年レーザ・ダイオードや発光ダイオードの実用化に伴い, GaAs, GaP, GaAlAs, InGaAsP等のIII-V族化合物半導体およびその混晶が発光材料として重要となってきた. これら発光材料中の深い準位は, 発光中心として各発光色を制御したり, 効率の向上に利用されている (GaP中のZn-O中心, GaP, GaAsP中のN中心). 一方, 非発光中心は, 励起されたキャリアの寿命を短くし, 発光効率を低下させる. 発光効率は, 少数キャリアの注入効率 η_{inj} と内部量子効率 η_i の積に比例する. 注入効率 η_{inj} は,

$$\eta_{inj} = J_D / (J_D + J_{gr}), \quad J_D: \text{拡散電流}$$

J_{gr} : 生成・再結合($g-r$)電流

で与えられるように, $g-r$ センタ増大による J_{gr} の増大は, 効率の低下をもたらす. また, 内部量子効率 η_i は,

$$\eta_i = \tau_{NR} / (\tau_{NR} + \tau_R), \quad \tau_R: \text{発光遷移の寿命}$$

τ_{NR} : 非発光遷移の寿命

で与えられるように, τ_{NR} が大きくなると $\eta_i \rightarrow 1$ に近づく. 直接遷移形の半導体 (たとえばGaAs) では τ_R が短いため, τ_{NR} の影響が比較的小さいが, Gapのようなiso-electronic trapを通して発光遷移が起こる場合は, τ_R はその遷移に特有の値をとるため, τ_{NR} を可能な限り長くする必要がある. 現状のGaP中の拡散距離の測定から少数キャリアの寿命を求めると, 10 nsのオーダーとなる. これは, たとえばSiでみると, lifetime killerとして最も有効なAuが 10^{16} cm^{-3} も入っている場合と, ほぼ同じ値である. GaPは間接半導体であるから, intrinsicな少数キャリア寿命は長いと考えられるにも拘らず, 実際の結晶でこのように短い寿命を持っていることから, 再結合中心が, かなり多量に混入していると考えられるが, その同定は行われていない. もし, このような再結合中心の濃度が一桁減れば, 効率は格段に向上する筈である.

光デバイスの劣化に関しても, 深い準位は重要な役割を

演じている. 効率の劣化が格子間原子の拡散によるとするモデル⁽¹⁾や, Frenkel型欠陥の発生によるとするモデル⁽²⁾が発表され, 現実に劣化に伴う深い準位の増加が, 実験的に観測されている.^{(3),(4)} またレーザ・ダイオードや高輝度発光ダイオードのような, フォトン密度が大きく, かつヘテロ接合のデバイスでは, 転位網の増殖が極めて速く起こり (いわゆるDark Line Defects), 急速な劣化をひき起こす.⁽⁵⁾ このようなDLDは, 結晶成長時に導入された転位が源となっているが, フォトンが存在する場合には, 増殖が急激に起こる. 発光材料 (たとえばGaPの単結晶) に応力に加え, レーザ光を照射することによって, このようなDLD, あるいはDark Spotsが生ずることも知られている.⁽⁵⁾

DLDの発生が抑制された良好な光デバイスでは, デバイスの寿命が極めて長く, 常温で 10^6 h と推定されているが, その寿命と温度 ($1/T$) の関係を求めると, どの光デバイスでもほぼ同じ直線上に乗り, 一つの活性化エネルギーを持ち, かつその寿命 (ライフ) は同じ材料 (GaAs) で作られたフォトンの存在しないデバイス (たとえばIMPATT, FET) の $10^{-2} \sim 10^{-3}$ である.* その理由は現在明確にされていないが, キャリアの再結合がある場合には, ない場合に比べて欠陥の回復が速くなる (活性化エネルギーが小さくなる) という, 極めて興味ある実験結果が報告されている (recombination enhanced defect motion⁽⁶⁾). またこのような光デバイスの劣化後には, 小さな転位ループが多数観測されている. 転位の増殖は, 点欠陥と深く関り合っており, その相互作用を明らかにして行くことが重要となる. 転位は電氣的には, 禁制帯中の局在準位として働くと考えられており, 表面準位と同じように有効な再結合中心となり, 発光しない領域 (DLD, DS) を作ると一般に考えられている. しかし, 転位の作るエネルギー準位や, そこでのキャリアとの相互作用については, あまり研究されていない.

*) 脚注 日電 林蔵雄氏の話による (1978, 12, 14 総合研究「半導体の現状と将来」於化学会講堂).

* 東京大学生産技術研究所 第3部

深い準位の性質を実験的に求めるには、いくつかの方法が考えられる。その電気的・光学的性質を決定するには、次の諸パラメータを求めることに帰着される：すなわち、禁制帯中のエネルギー位置 E_T 、電子と正孔の捕獲断面積 σ_n, σ_p 、光イオン化断面積 σ_n^0, σ_p^0 および光イオン化エネルギー E_p^0 である。禁制帯中のエネルギー位置 E_T は、実験的には伝導帯または価電子帯との相互作用を観測して得られるので、電子または正孔のイオン化エネルギー ΔE_c または ΔE_v を規定した方がよい。格子緩和の影響を考えると、 $\Delta E_c + \Delta E_v$ は禁制帯幅に等しくならない。深い準位の成因を調べることは重要であるが、そのためには、欠陥の atomic structure を知る必要がある。しかし現在のところ、それを直接知る有効な実験的手法がない。ESR やフォトルミネセンス等は、深い準位のもつ電子状態を知る上では有効であるが、III-V 族化合物半導体では、データは少ない。

近年、III-V 族化合物中の深い準位の研究は極めて盛んであり、接合法を用いて求められた深い準位の性質(諸パラメータ)のデータが蓄積されつつある。これと同時に理論的な研究も活発になっている。深い不純物や点欠陥の作るエネルギー準位を理論的に求めようとするものや、⁽⁷⁾ 遷移に関して格子との結合を考えた理論が提案されている。⁽⁸⁾ 1972年には、ソ連で All Union Conf. on

Deep Centersが開かれたと聞く⁽⁹⁾し、1977年には、Lund Conf. on Deep Impurity in Semiconductor が開かれ、また Point and Line Defects in Semiconductors に関する Gordon Res. Conf. が同じく1977年に開催された。後二者は、今年(1979年)も引き続き開かれる。

本論文では、III-V 族化合物半導体中の深い準位に関して、最近興味の対象となっている事柄について述べる。ここでは、完全なレビューを目指すのではなく、我々の研究室で得られた研究結果を主にして、二、三のトピックスを追ってみたい。

2. GaAs 単結晶中の残留深い準位(D.L.)
— 成長条件、プロセスによる違い

種々のGaAs(n形)単結晶中のD.L.を測定した結果を表1に示す、⁽¹⁰⁾これらの結晶は、特にD.L.不純物をドーブしたものでなく、残留D.L.である。同表で、E は電子トラップ、H は正孔トラップを表し、 E_{th} は熱的活性化エネルギー、 E_{opt} は光イオン化のしきい値エネルギーで、電子トラップ(E)に対しては伝導帯への遷移、正孔トラップ(H)に対しては価電子帯への遷移を表す。 σ_∞ および W は、捕獲断面積 $\sigma(T)$ を

$$\sigma(T) = \sigma_\infty \exp\left(-\frac{W}{kT}\right)$$

表1. 各種GaAs 結晶中の残留深い準位

Growth method	Sample	Trap. No	E_{th} (eV)	σ_∞ (cm ²)	E_{opt} (eV)	Concentration (cm ⁻³)	Profile	Emission rate vs temperature	$\sigma_n(T)$ (cm ²)	W.(eV) (K)	σ_{opt} (cm ²)	Identification						
Boat grown	MBU96	E 1	0.82	2.2×10^{-13}	0.82	3.1×10^{15}	}	図7, 8参照			2.1×10^{-18}	E ₁						
		E 2	0.585	1.3×10^{-12}	0.64	4.8×10^{15}						E ₂						
		E 3			0.52	5.5×10^{14}						E ₃						
		E 4	0.49	7.7×10^{-11}				図7, 8参照			very small	E ₄						
		E 5	0.30	2.5×10^{-15}		8.1×10^{15}						E ₅						
		H 6			0.45	$> 2 \times 10^{15}$						H ₆						
Czochralsky	CUN6	E 7	0.82	3.0×10^{-13}	0.75	1.2×10^{15}	}	図7, 8参照	}	}	0.08 (140 K ~ 160 K) 0.066 (160 K ~ 200 K)	E ₁						
		E 8			0.65	1.4×10^{15}						E ₂						
		H 9			0.45	$> 5 \times 10^{13}$						H ₃						
V. P. E.	1V384	E 10	0.82	2.0×10^{-13}	0.82	5.0×10^{14}	}	}	}	}	}	}	E ₁					
		E 11	0.82	2.0×10^{-13}	0.75	9×10^{13}							}	}	}	}	}	E ₁
		E 12	0.49	7.7×10^{-11}		5×10^{14}												E ₄
		H 13	0.385	5.4×10^{-15}	0.45	$\geq 1.2 \times 10^{14}$												}
		H 14	0.52	2.2×10^{-17}	0.52	$> 5.5 \times 10^{13}$							H ₅					
		V. P. E.	DVE 629	E 15	0.85	7.0×10^{-13}							0.75	2.4×10^{13}	}	}	}	}
H 16	0.44			1.4×10^{-14}	0.45	$> 1.5 \times 10^{13}$	H ₃											
L. P. E.	LUNY4	H 17	0.37	2.2×10^{-16}	0.45	$> 4.0 \times 10^{13}$		図7, 8参照				H ₂						
L. P. E.	FTZ 4	H 18			0.39	$> 4.5 \times 10^{13}$	}	}	}	}	}	}	H ₁					
		H 19			0.45	$> 4.8 \times 10^{13}$							H ₂					
		H 20			0.64	$> 8.8 \times 10^{13}$							H ₄					
L. P. E.	FTZ 1024	H 21			0.45	$> 5.0 \times 10^{13}$	}	}	}	}	}	}	H ₂					
		H 22			0.64	$> 8.0 \times 10^{13}$							H ₄					

と表したときのパラメータである。また、V.P.E. は気相エピタキシャル、L.P.E. は液相エピタキシャルを表す。これから次の特徴が抽出される。

①高温で成長したバルク結晶 (BG, CZ 共) の残留 D.L. の濃度は、 10^{15}cm^{-3} 台と大きく、LPE では 10^{13}cm^{-3} と少ない。(正孔トラップの濃度は photocapacitance による測定であるため、正確に求められない。そのため、不等号が付してあるが、ほぼオーダを表すと考えてよい)。

②LPE では電子トラップがない (すなわち、禁制帯中の上半分に D.L. が検出されない)。

③一般に、 E_{th} と E_{opt} は異なっている。

BG, CZ および VPE では電子トラップが存在し、LPE では存在しないこと、また LPE 中の D.L. の濃度が小さいことは、残留 D.L. が結晶の non-stoichiometry と関係していることを示す。

BG 結晶 (MBU 96) を熱処理 (800°C , H_2 中) すると、D.L. 濃度は極端に減少する。その模様を DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy) で測定した例を図 1 に示す。⁽¹¹⁾ 表 1 の E 1 (0.82eV), E 2 (0.58eV), E 5 (0.30eV) とともに、表面近くで 2 桁以上減少している。その分布を示したのが、図 2~4 である。E 1, E 5 は明らかに表面からの拡散による変化のようであるが、E 2 は拡散

にしてはバルク中深くまで減少している。このことはやはり vacancy または interstitial のような、non-stoichiometry に基づく欠陥が、D.L. の形成に関与していることを示している。

さらに、LPE 結晶に、成長時に O_2 あるいは Fe をドープする実験を行い、興味ある結果が得られている。⁽¹²⁾ この LPE 装置で non-dope の結晶を作ると、キャリア密度 $1 \sim 2 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ のものが得られ、残留ドナーは酸素である。non-dope の試料では、電子トラップは検出されず、結晶の内部では、図 5 に示すように、価電子帯から 0.5 と 0.65 eV のところに二つの正孔トラップが検出され、成長温度が高くなると濃度が増加する。このとり込まれ方の活性化エネルギーは 0.7 eV で、 V_{As} の値⁽¹³⁾ に近い。このような LPE 装置で、Fe, O_2 をメルト中に添加して成長を行ったところ、成長温度が 840°C 以下では、D.L. の濃度は non-dope のものと殆ど変わりが無い。 O_2 ドープでも、従来酸素であると言われている 0.82 eV のレベルも、検出限界以下である。Fe ドープのものでは、浅いアクセプタ濃度が増加しても D.L. は増加しない。Fe ドープで、成長温度が 840°C になると明らかに D.L. の増加が見られる。このように、遷移金属や酸素をドープしても、成長温度が低い場合には D.L. が増加しないことは、D.L. が vacancy と何らかの複合体を作っているの

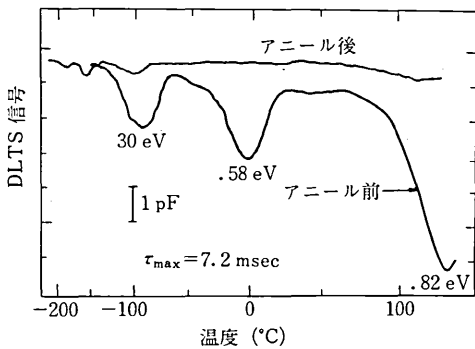


図1 アニールにより消滅するGaAs中のD.L. (DLTS スペクトル)

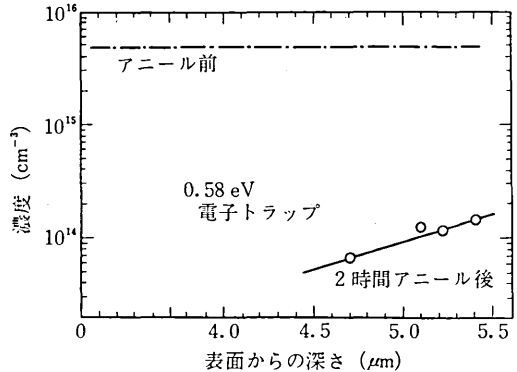


図3 D.L. (E 2, 0.58 eV) のプロファイル (アニール効果)

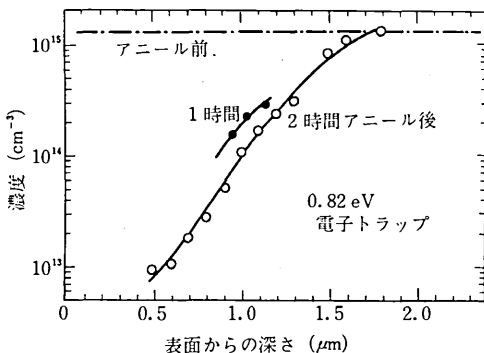


図2 D.L. (E 1, 0.82 eV) のプロファイル (アニール効果)

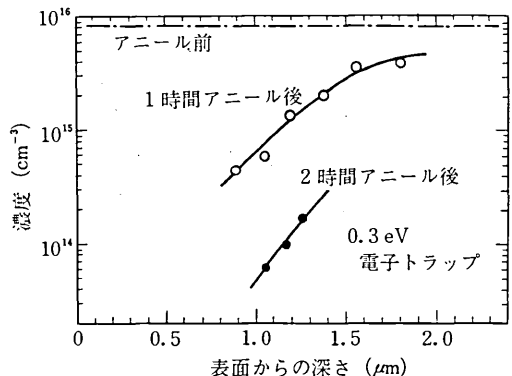


図4 D.L. (E 5, 0.30 eV) のプロファイル (アニール効果)

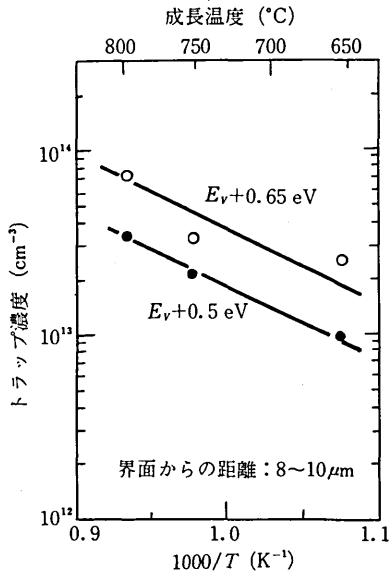


図5 LPE 結晶中の残留正孔トラップの成長温度依存性

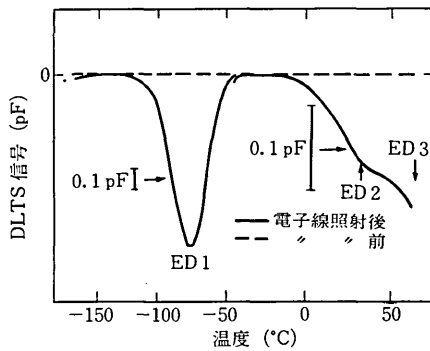


図6 LPE 結晶 (non-dope) の電子線照射で現れる電子トラップ

ではないかということを示している。

さらに、non-dope の L. P. E. に電子線照射をすると、電子トラップが現れる (図 6)。

以上の事から、かなり大胆な仮説を立てると、禁制帯中の上半分に現れる電子トラップは、 V_{Ga} が関与しているセンターであり、下半分に現れる正孔トラップも、何らかの non-stoichiometry が関与している。

3. 深い準位の諸パラメータ

3.1. キャリアの放出割合 (emission rate)

表 1 に示したように、GaAs 結晶中には種々の同定されていない D. L. が存在する。さらに、今までに報告されている多数の D. L. のデータを集めてみても、互いに微妙に異なっていて、相互関係が不明である。直接測定できるのは、通常、放出割合の温度依存性である。したがって、D. L. のデータを相互比較するには、エネルギー・レベルでなく、放出割合 (e 又はその逆数の時定数) の温度依存性をプロットするのがよい。これ迄に発表されているデータと、表 1 に示した我々の測定したデータを併せて示すと、図 7, 8 のようになる。図から分かるように、多数のトラップが検出されているが、データが完全に一致するのは E_1 と称した 0.82eV のレベルのみである。これは昔から有名なレベルで、殆どの試料 (LPE を除く) 見いだされ、酸素であると言われてきたものである。しかし上述の実験から、 V_{Ga} に強く結びついたレベルと考える方がよいと思われる。

その他のレベルのデータが少しずつ異っている理由は、必ずしも明らかでない。実際に異なった点欠陥 (不純物を含めた広い意味での) を見ているのか、測定者による相違か、測定方法、条件による相違か、試料による相違かという問題を明らかにする必要がある。測定者の相違について確かめるため、筆者は HB 結晶 (MBU96) を Dr.

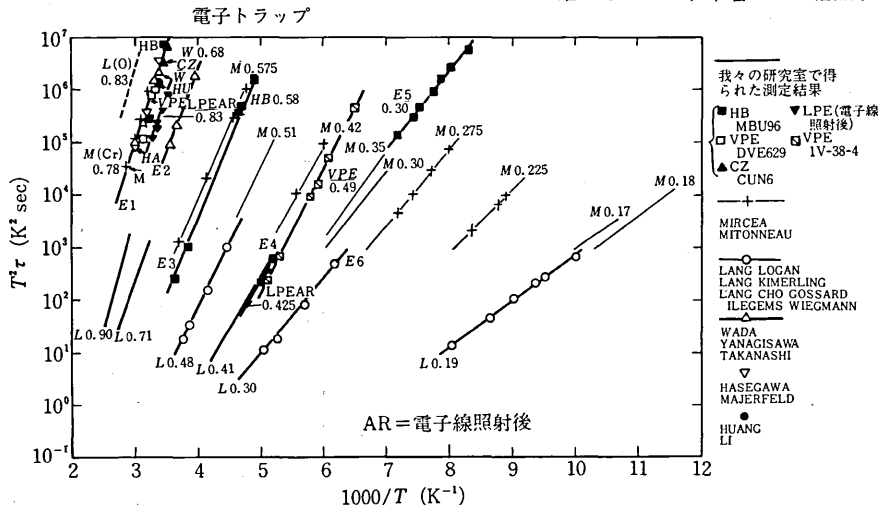


図7 これまでに発表された GaAs 中の D. L. (電子トラップ); 放出時定数 (τ) と温度 ($1/T$) の関係

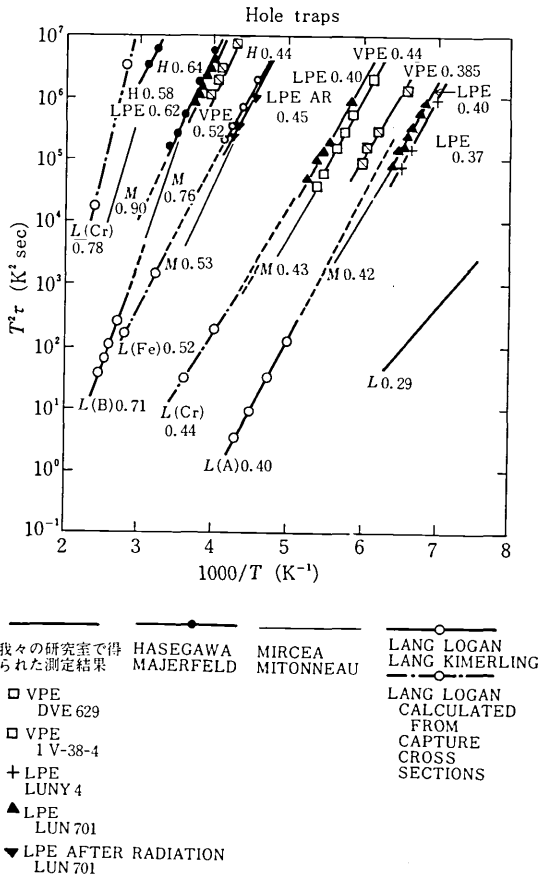


図8 これまでに発表されたGaAs中のD.L.(正孔トラップ); 放出時定数(τ)と温度($1/T$)の関係

Mircea (フランスLEP) に送り、接合容量法によってD.L.を測定して貰い、結果を比較した。濃度の小さいD.L.に関しては若干の食い違いがあったが、図7のE1のレベルおよびM-0.575, M-0.35の3つがMirceaによって検出された。それに対して、我々もE1は全く一致し、その他HB-0.58, E5-0.30を検出し同図にみるように互いにより一致をみている。またSiのAuの光イオン化断面積の温度依存性に関して、Henryのグループ(Bell)とGrimmeissのグループ(Lund工大)とでは異なる結果を発表しているが、試料を交換して測定したところ、お互いの結果が正しいことを確かめたという。^{*)}このように、今では測定手法が正しい限り、測定者による違いは無いと考えられる。測定条件についてみれば、エネルギーレベルが温度によって変わることが分かっている⁽¹⁰⁾ので、同じ温度での測定結果を比較する必要がある。また、emission rateは、電界の関数であると考えられるので、測定条件をそろえることが重要となろう。

試料による差は前述のようにかなり重要である。これは同じ点欠陥でも、周囲の結晶の状態によってかなり異

*) 脚注 Pandelides よりの私信

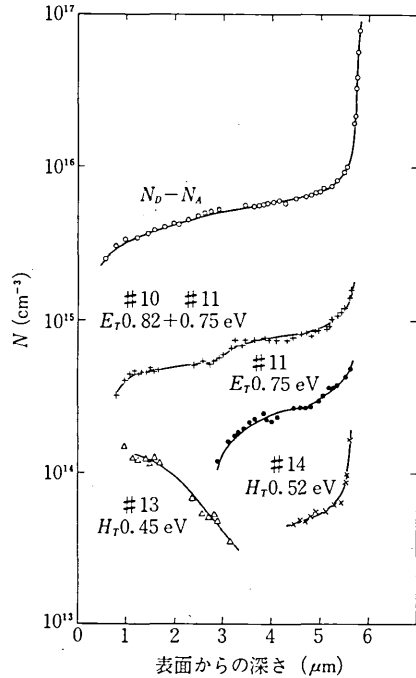


図9 V. P. E. GaAs 結晶中のD. L. のプロファイルの1例

なった振舞いをすると思されるからである。したがって結晶の履歴がD.L.の性質に及ぼす影響は大きいと思われる。また一つのウェーハ中に不均一に存在することもD.L.の大きな特徴で、ウェーハ中の面内に分布をもつと同時に、深さ方向にも極めて不均一に存在する。たとえばMBU-96中の0.30eVの電子トラップは、最初Mirceaによって検出されなかった⁽¹¹⁾が、後に同じウェーハ中の異なった部分を測定して発見された。また、VPE中の深さ方向分布の1例を、図9に示す。

D.L.を相互比較しidentifyしようとする際に注意すべきもう一つの事は、emission rateが同じでも明らかに異なったレベルが存在することで(たとえば表1のE₁とE₁')電氣的性質と同時に光學的性質も測定する必要がある。

3.2 捕獲断面積の温度依存性

表1に示したD.L.のうち、E, 7, 8, 10, 12について捕獲断面積の温度依存性を測定した例を図10に示す。⁽¹⁰⁾ また同様に、GaAs, GaP中のD.L.について測定したHenry and Langの結果も示す(図11)。⁽⁶⁾ σ_n は温度上昇と共に急激に大きくなっており、 σ_p は殆ど温度に依存しないことが特徴である(ただしGaP中のO-state 1の σ_p を除く)。Henryらの結果は、 $\sigma_{\infty} \rightarrow 10^{-14} \sim 10^{-15} \text{cm}^2$ で一定となっているのに対して、我々のデータは $\sigma_{\infty} \rightarrow 10^{-11} \sim 10^{-17} \text{cm}^2$ とレベルによって異なっている。このような σ_n の強い温度依存性は、Laxのcascadeモデルでは説明がつかず、格子と強く結合しているセンターであることを

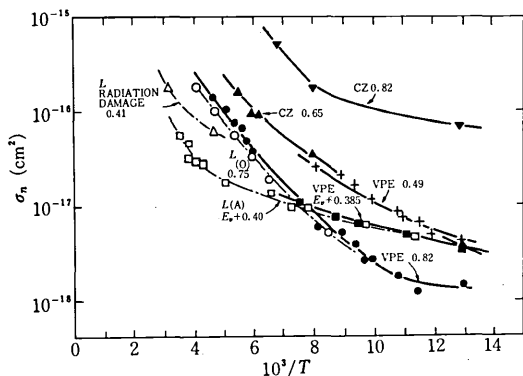


図10 σ_n の温度依存性

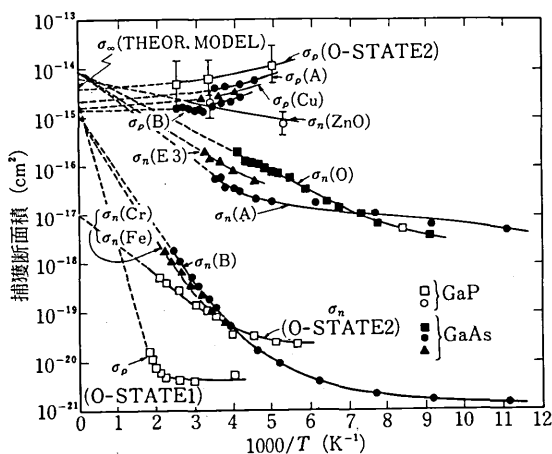


図11 σ_n の温度依存性 (after Hehry & Lang⁽⁸¹⁾)

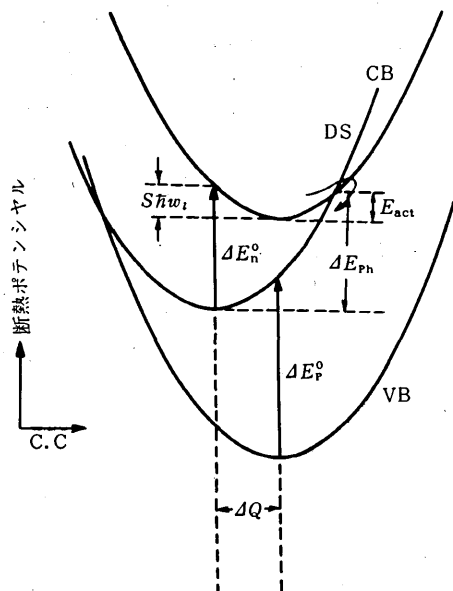


図12 格子と結合したD. L. のCCモデル

示唆して、多フォノン放出過程 (MPE) の起こっていることを示している。⁽⁸¹⁾ MPEプロセスでは、図12に示したような Configuration Coordinate Model で遷移が説明される。すなわち、図で捕獲プロセスに対しても E_{act} に相当する活性化エネルギーが存在するため、高温ほど σ_n が大きくなるとするものである (古典論)。

このモデルは、アルカリ・ハライド中のカラー中心や II-VI 族中のセンターについてはよく知られているが、III-V 族半導体でも深い準位については CC モデルが良いことを表している。しかしこの CC モデルによる σ_n の温度依存性の説明には、反対意見もある。⁽¹⁵⁾ すなわち、E1 (0.82 eV) のセンターの、伝導帯の底 (Γ 点) からの位置を、別の方法 (活性化エネルギーからではなく) で測定すると、0.53 eV となり、活性化エネルギー 0.82 eV との差 0.29 eV は Γ 点と L 点との差に等しいことから、L 点への遷移が起こっていると考えられるものである。この考えは、局在した準位では必ずしも Γ 点に最大の存在確率をもたないことからみて、一見興味あるものである。また従来から、Field Enhanced Trapping と呼ばれていた、電界が強くなると捕獲が起こり易くなるという考えと一対をなすものである。しかしこれだけで MPE 過程を否定するものではなく、また E1 のセンターが低電界、低温でもかなり大きな捕獲断面積をもつ事実から考えてみても L 点のみと相互作用があると考えるのは無理である。しかし、いずれにしても、higher bands まで考慮した場合、D. L. がどのバンドと最も相互作用し易いかという問題は、興味深い。

3.3 光イオン化断面積

光イオン化断面積 σ^0 のスペクトルは、ルミネセンス、光吸収スペクトルと並んで、不純物の波動関数の局在化の程度や格子との結合の強さを知る上で、重要な量である。これは上述の熱的遷移の相互作用ハミルトニアンがよく分かっていないのに対して、光学遷移が、コンドン近似の範囲内ではすでによく知られている形で表されること、また遷移確率が、複雑な形をした級数あるいは積分を含むけれども、始 (または終) 状態の深い準位の波動関数と終 (または始) 状態のバンド構造に依存し、また終状態の状態密度に依存しているため、逆に σ^0 のスペクトルから、これらの量を求められるためである。

光イオン化断面積のスペクトルを、表1のD.L. のいくつかについて測定した結果を図13に示す。これらのデータから、不純物の波動関数や遷移に関する詳しい情報は得られていないが、図中 H_T と記した正孔トラップ (n 形中) の正孔のイオン化断面積 (価電子帯からの電子のトラップへの遷移) σ_n は、 E_T と記した電子トラップの電子のイオン化断面積 σ_p^0 に比べて1桁大きいこと、また σ_p^0 はどのレベルでもほぼ 10^{-16} cm^2 であるのに対して σ_n^0 は 10^{-17} cm^2 であり、どのレベルに対しても似た値を示す

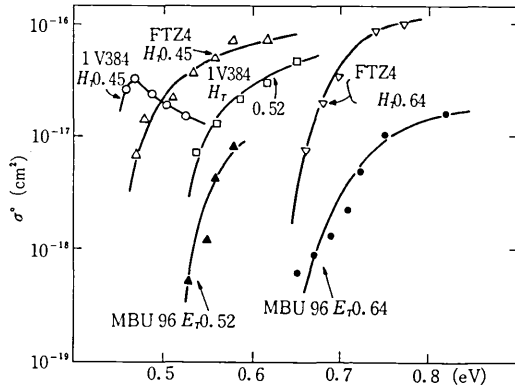


図13 表1に示したGaAs中のD.L.の光イオン化断面積スペクトル

ことが分かる。一方,VPE (1V384) 中の0.49eVの電子トラップの σ_n^0 は極めて小さく、光イオン化が起こらないことも分かっている。⁽¹⁰⁾

光イオン化断面積から不純物の電子状態を知るには、さらに詳細なデータ、特に σ_n^0 、 σ_p^0 の温度依存性を測定することが重要である。⁽¹⁶⁾ σ^0 のデータは、photocapacitanceの測定や⁽¹⁷⁾ photocurrentを一定に保つようにしたp-n接合の photocurrent 測定⁽¹⁸⁾ から得られている。最も良く調べられ、かつ理論との対応がとれているレベルは、GaP中のOである⁽¹⁶⁾ GaP中のOはdouble charged stateをとる。 $\sigma_{n,1}^0, \sigma_{p,1}^0$ の実測値と理論値の比較を図14に示す。⁽¹⁶⁾ 温度依存性があることは、格子と結合していることを表している。2価の電子をつかまえている状態への遷移の $\sigma_{n,2}^0$ と $\sigma_{p,2}^0$ を図15に示す。温度依存性が強いと同時に、しきい値エネルギーの和がバンドギャップ($\sim 2.3\text{eV}$)より遙かに大きく、格子緩和が起こっていることを示している。

光イオン化断面積の理論には、不純物準位に電子系のみを考えたものと、結合した電子-格子系を出発点とするものがある。前者の最も簡単なものは、不純物に δ ポテンシャルを仮定し、遷移先に平面波を仮定したもので(ルコフスキ形)、 σ^0 はしきい値エネルギーの2倍で最大値をとる。⁽¹⁹⁾ 波動関数が δ ポテンシャル形より広がるにつれて、このピークエネルギーはしきい値エネルギーに近づく(Quantum Defect Model⁽²⁰⁾)。ルコフスキ形はSi中のMnのような“中程度”の深い準位については実測値と合う。格子との結合を考慮して σ^0 を求めるのは極めて困難である。その様な場合の不純物の波動関数が不明なこと、および σ^0 を表す表式に格子系および電子系に関する複雑で実行不可能な積分が入ってくるためである。Jaros⁽¹⁶⁾は、近似の下に σ^0 を数値計算して図14, 15を得ている。このような場合は図12に示したCCを出発点とし、GaP:O¹について $dF_c \equiv \hbar\omega = 0.08\text{eV}$ 、低温での結合エネルギー0.896eVを仮定している。GaP:O²について

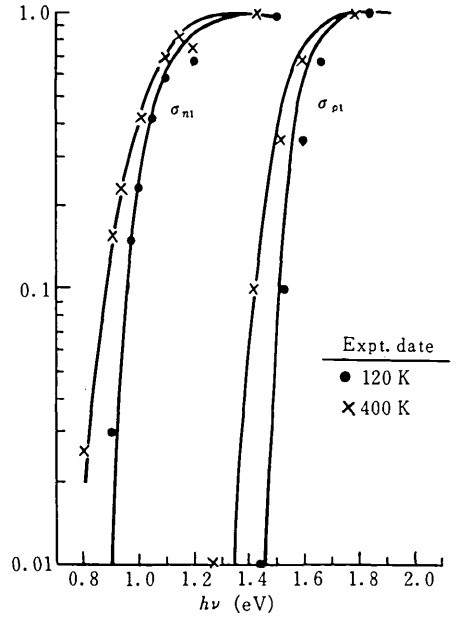


図14 GaAs中のOの光イオン化断面積 ($\sigma_{n1}^0, \sigma_{p1}^0$)

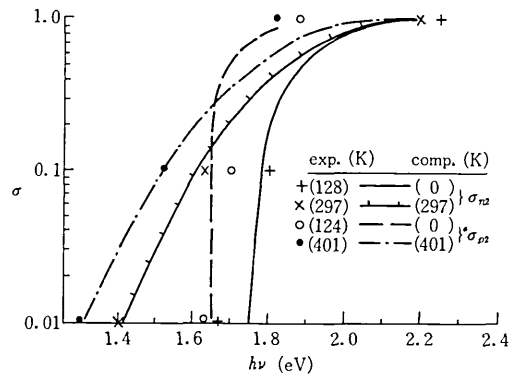


図15 GaP中のOの光イオン化断面積 ($\sigma_{n2}^0, \sigma_{p2}^0$) (Jaros⁽¹⁶⁾による)

は、 $dF_c = 0.4\text{eV}$ を仮定している。格子との結合を考えた系では、 σ^0 のスペクトルは電子の波動関数の局在化のみを反映しない。レベルの深さ(E_i)、格子との結合の強さ(dF_c)、バンド・ギャップ(E_g)、光学的ギャップ(E_p)等の関数となる。⁽¹⁶⁾

光イオン化断面積から、不純物の波動関数、格子との結合を定量的に得ることは上述の如く大変に難しい。そのためには各温度におけるスペクトルを、高フォトンエネルギーまで(少なくとも E_i の2倍程度まで)調べる必要があり、この場合にはバンド構造における状態密度の違いも反映してくる。

4. 深い準位における格子との結合

深い準位では、電子と格子との結合が強く、電子の捕

獲に伴い格子の平衡位置がずれる格子緩和の現象は、アルカリハライドやII-VI族半導体でよく知られている。III-V族半導体でも格子緩和があるか否かは、大変興味ある事である。格子緩和は、電子がセンターに捕獲されることにより、深い準位のセンターでの分極が変わり、分極を伴う格子振動（すなわちイオン結晶におけるoptical mode）と強く結合するために起こる。したがってイオン性のあるIII-V族半導体で格子緩和が起こることは、期待されることである。アルカリハライドのFセンター等のモデルのように、センターの周りの数個のイオンのみが結合に与かる。Localized Mode Approximation⁽²¹⁾をとり、かつセンターの中心に向かって動く“Breathing Mode”を考えると、いわゆるsingle configuration coordinateのモデル（図12）が得られる。電子-格子系の結合が格子の座標(CC)の一次関数で表される（一次結合）場合、上の分岐（アルカリハライドのFセンターではセンターの励起状態であるが、上述のモデルでは、伝導帯の電子またはこれと共鳴している励起状態）の曲率と下の分岐（基底状態）の曲率は等しく、Localized Modeのエネルギー $\hbar\omega_l$ で与えられる。

このようなモデルを考えると、次のような実験事実が観測される筈である。①電子と正孔の熱的活性化エネルギー（通常の方法で測定されているのは、 $T=0^\circ K$ への外挿値である）の和がバンドギャップより大きくなる。②電子と正孔の光イオン化のしきい値の和が、バンドギャップより大きくなる。③光イオン化のしきい値と熱的活性化エネルギーが異なる。④フォトルミネセンス、光吸収スペクトルが、Gaussian形を示す。⑤光イオン化断面積のスペクトルの“裾”が、Gaussian形となり、かつ温度依存性がある。⑥non-radiative captureがMulti-Phonon Emission Processで起こる。（捕獲断面積に強い温度依存性がある）。

光イオン化断面積のスペクトルから求めたしきい値エネルギー ΔE_n^0 、 ΔE_p^0 を表2に示す⁽¹⁸⁾。実際、電子-格子結合がある場合に、光イオン化断面積からしきい値を正確に求めることは難しいが、GaP:O⁺、GaAs:O中の二つの同定されていないレベルにおいて、ほぼ $\Delta E_n^0 + \Delta E_p^0 = \Delta E_g$ が成り立つことは、注目し値する。また、GaNでは明らかに格子緩和があるし、またZnSe:Mnでは非常に小さい。一方、GaAs中の多くのレベルでは、 ΔE_n^0 と ΔE_n^T （熱的励起）が異なるし、⁽¹⁹⁾また殆どのレベルで σ_n に強い温度依存性がある。フォトルミネセンスや光吸収のデータからもCCモデルが有効であることが報告されている。^{(22)~(25)}たとえば、GaAs中の V_{Ga} -donor複合体では、ルミネセンスのデータから、断熱ポテンシャルの励起状態のフォノンエネルギー $\hbar\omega_l = 22$ meV、基底状態 $\hbar\omega_l = 40$ meV、熱的捕獲の障壁 $\Delta E = 0.18$ eV、と報告されている。同様に、 V_{As} -acceptor複合体、⁽²⁹⁾Crに関連するセンタ

表2. ΔE_n^0 と ΔE_p^0 の実測値⁽¹⁸⁾

Impurity	T (K)	E_g (eV)	ΔE_n^0 (eV)	ΔE_p^0 (eV)	$\sum = \Delta E_n^0 + \Delta E_p^0$	$E_g - \sum$ (eV)
Si: Au	90	1.166	0.555	0.610	1.165	0.001
	90	1.166	0.75-0.83	0.345	1.095-1.175	-0.009-+0.07
Si: S	223	1.144	0.612	0.536	1.148	-0.004
	100	1.165	0.36	0.81	1.17	-0.005
Si: Pt	80	1.167	0.250	0.908	1.158	0.009
	80	1.167	0.82	0.355	1.175	-0.008
Si: Co	295	1.126	0.535	0.600	1.135	-0.009
	100	1.165	0.781	0.384	1.165	0.000
GaP: O ⁺	295	2.267	0.870	1.400	2.270	-0.003
GaAs: O	100	1.508	0.46	1.04	1.50	0.008
	100	1.508	1.03	0.48	1.51	-0.002
GaN: Zn	78	3.50	3.17	0.48	3.65	-0.150
GaN: Li	78	3.50	2.86	0.75	3.61	-0.110
ZnSe: Mn	293	2.71	2.065	0.68	2.745	-0.035

一等で、CCモデルが描かれている。

MPE プロセスでは、図12の断熱ポテンシャルの、上の分岐と下の分岐の交点で遷移が起こる。電子遷移が起こった後は格子が緩和して、 $Q = \Delta Q$ の位置に落ち着くわけで、格子は ΔE_{ph} のエネルギーを放出する。我々は、MPE プロセスをnon-Condon scheme でかつ相互作用にモデル・ポテンシャルを持ち込んで計算し、GaAs中のいくつかのレベルについて、実験と理論の対応をとった⁽²⁶⁾。その一つを図16に示す。表1のE10のレベルについて、best fittingを行った結果、 $dF_c = (S\hbar\omega_l) = 0.22$ eV ($S = 14.7$, $\hbar\omega_l = 15$ meV)、格子緩和の大きさが、 0.14 \AA 、格子の歪みにより伝導電子のエネルギーの変調率 3.2×10^8 eV/cmの値を得た。この計算は、 σ_n の温度依存性ばかりでなく、絶対値までを実験と合わせた結果である。モデルの妥当性には、今後さらに検討する余地があるものの、GaAs中の多くのレベルの σ_n の温度依存性

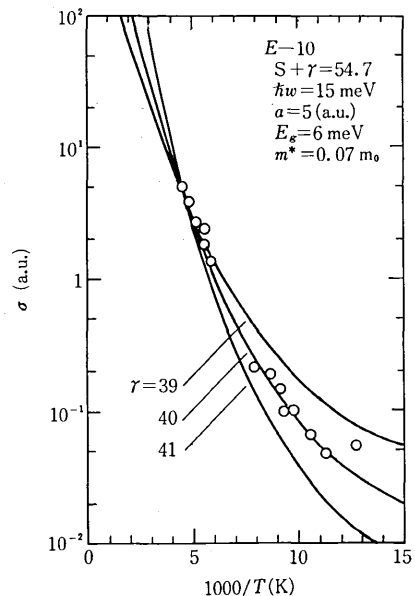


図16 MPEによる捕獲断面積の理論値と実測値の比較⁽²⁶⁾

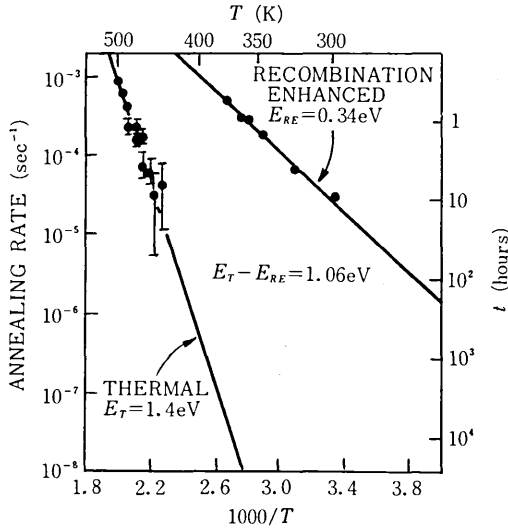


図17 再結合による欠陥のアニール効果⁽⁶⁾

と絶対値をよく説明し、かつ得られたCCモデルはフォトルミネセンスから求めた値から見て、妥当である。したがって、図10に示した σ_n は、確かにMPEプロセスで説明が付き、格子との結合が強いことを示している。

MPEプロセスが起こると、伝導帯(または励起状態)から基底状態までのエネルギー差は、局在フォノンを放出し、結晶の局在した部分に大きなエネルギーを与える。このことは、欠陥のアニールが過剰キャリアの存在下では極めて速やかに起こるという実験事実を説明する根拠となっている(図17)⁽⁶⁾

格子との結合が強い準位に対して、基底状態のエネルギーを求める場合でも、当然格子歪みの影響を考慮する必要がある。これまで深い不純物準位のエネルギーを求める理論がいくつか発表されているが、格子の歪みまでとり入れた理論は少ない。今後は、実験から、深い準位の電子状態、格子との結合の強さ、原子の構造を明らかにすると同時に、それに合った理論の展開が要望される。

5. おわりに

以上で、III-V族化合物半導体(主としてGaAs)中で見いだされた深い準位の性質と、いくつかのトピックスについて述べた。深い準位の研究は、実験・理論共に未だ浅く、不明な点が多い。

最後に筆者の興味のある、いくつかの問題点を指摘しておく。

- ① あるセンターがradiativeかnon-radiativeかを予測するにはどうすればよいか。それを決める理論は?
- ② 光イオン化断面積の大きいセンターとは、どういうものか。
- ③ 捕獲断面積の大きさを決める要素は何か。
- ④ 深い準位とhigher bandsとの相互作用は、どう考

えればよいか。

謝 辞

本研究は一部、昭和53年度文部省科学研究補助金(一般研究B)の援助による。(1979年3月27日受理)

参 考 文 献

- 1) R. L. Longini; Solid State Electron., 5, 127 (1962).
- 2) R. D. Gold & L. R. Weissberg; Solid State Electron., 7, 811 (1964).
- 3) T. Okumura & T. Ikoma; IEEE Trans. ED-24, 965 (1977).
- 4) C. H. Henry & P. D. Dapkus; J. Appl. Phys., 28, 4067 (1976).
- 5) 南日康夫; 応用物理 46, 558 (1977).
- 6) L. Kimerling et al; Appl. phys. letters, 28, 297, (1976).
- 7) A. B. Roistin; Sov. Phys. Semicond., 8, 1 (1974)
- 8) C. H. Henry & D. V. Lang; Phys. Rev., B 15, 988 (1977).
- 9) V. F. Masterov & B. E. Samorukov; Sov. Phys. Semicond., 12, 363 (1978).
- 10) 滝川正彦; 東京大学修士論文 (1977, 3)及び, Annual Res. Rep. (Solid-State Elec. Lab., Inst. Industrial Science, Univ. Tokyo) 4, 32 (1977).
- 11) 奥村次徳; 東京大学博士論文 (1978, 3)及びAnnual Res. Rep. (ibid) 4, 36 (1977).
- 12) T. Okumura & T. Ikoma; J. Crystal Growth, 45, 459 (1978).
- 13) C. Chiang and G. L. Pearson; J. Appl. Phys., 46, 1986 (1975).
- 14) K. Sakai & T. Ikoma; Appl. Phys., 5, 165 (1974), A. Mircea and A. Mitonneau; Appl. Phys., 8, 15, (1975).
- 15) A. Majerfeld et al; Appl. Phys. Letters, 33, 259 (1978).
- 16) M. Jaros; Phys. Rev. B 16, 3694 (1977).
- 17) H. Kukimoto et al.; Phys., Rev., B7, 2486 (1973).
- 18) H. Grimmeiss; Ann. Rev. Mater. Sci., 7, 341 (1977) Ann. Rev. Inc. .
- 19) G. Lincovsky; Solid State Comm., 3, 299 (1965).
- 20) H. B. Bebb; Phys. Rev., 185, 1116 (1969).
- 21) J. Scjulan & W. D. Compton; Color; Centers in Solids, Pergamon Press, Oxford (1963).
- 22) E. W. Williams & A. M. White; Solid State Comm. 9, 2799 (1971).
- 23) E. W. Williams & C. T. Elliot; British J. Appl. Phys., 2, 1657 (1969).
- 24) E. W. Williams; British J. Appl. Phys., 18, 253 (1967).
- 25) D. Bois & P. Pinard; Phys. Rev., B 9, 4171 (1974).
- 26) 後藤浩成; 東京大学博士論文 (1979.3).