

半導体中の深いエネルギー準位の不純物の測定

Determination of Electronic Properties of Deep Level Impurities in Semiconductor

堺 和夫*・生駒 俊明*

Kazuo SAKAI and Toshiaki IKOMA

半導体デバイスの特性・信頼性の改良,あるいは新たな半導体材料の開発という意味においても,半導体中に含まれる深いエネルギー準位の不純物の検出は極めて重要な問題である。プロセス技術の改良という要求から,この問題に対し多くの研究が行われてきた。低濃度の深いエネルギー準位の不純物を簡単に感度良く検知する事は現在の課題であり,多くの測定法の中でも接合を用いた方法はこの要求を満たすものとして第一にあげられる。本解説では,この接合を用いた不純物測定法を述べ,今までに報告されている,不純物準位に関する数値をまとめた。

1. ま え が き

Bardeen 等によるトランジスタの発明(1948)以後,丁度四半世紀が過ぎ,その間多くの半導体デバイスが開発され実用化されてきた。電子計算機における IC や LSI,マイクロ波で使われる Gunn ダイオードや IMPATT ダイオード,あるいはレーザ・ダイオードや発光ダイオードなど,多くの分野で半導体デバイスが従来の回路素子にとってかわりつつある。一方材料の方面では,Ge, Si から GaAs, GaP その他の化合物半導体と用途により色々材料が使われられるようになってきた。また結晶作成技術も発展しエピタキシャル成長法のように融点よりも低い温度で結晶が作られるために,残留不純物濃度の極めて少ない単結晶も得られるようになった。こうした中で未だに多くの未解決の問題を残しているのは,深いエネルギー準位の不純物(deep level impurity)の存在である。半導体中における deep level impurity と言ってもその定義は明確ではなく,大まかに言えば禁止帯の両端から数 kT (室温での kT は 25meV) 以上中央に寄ったところにエネルギー準位をつくる不純物と考えて差支えない。deep level がつくられる原因としては母体の構成元素とは異なる元素の混入,空格子などの物理的な格子欠陥,これらの複合体などがあげられるが,特に化合物半導体においては構成元素が複数になる事もあって一層問題は複雑になり,その電気的,物理化学的振舞についても調べられていないものが多い。また理論の面でも,deep level は有効質量近似が成立せず,エネルギー準位計算の満足すべき理論は無いに等しい。

こうした deep level impurity は実用面では,半導体デバイスの特性,信頼性に大きな影響を及ぼす。例えば,生成・再結合中心により雑音が発生したり,Gunn ダイオードにおいて field-enhanced trapping の為に動作の不安定が生じたり,発光ダイオードにおける非発光中心

による量子効率の低下,あるいは半導体の熱処理に伴うキャリア寿命や比抵抗の変化などのように好ましくない例が多い。一方 Si における Au のようにキャリア寿命を短かくする事により,デバイスの高周波化に寄与したり,GaP 赤色発光ダイオードの Zn-O 複合体のように発光に積極的に利用した例もあり,deep level impurity に関する情報を得る事はデバイスの信頼性の向上あるいは新たな半導体材料やデバイスの開発という点でも意義が大きい。

deep level impurity に関する情報としては,濃度,エネルギー準位,電子・正孔に対する捕獲断面積,光学的な捕獲断面積,荷電状態などがあり,これらの測定については多くの方法が提案されてきた。たとえば①光吸収,photoluminescence,②光伝導効果,③熱刺激電流,④光-ホール効果,⑤ ESR,⑥ p-n 接合あるいは Schottky 接合の容量,電流,雑音などを測定する方法である。中でも⑥の接合を用いる方法は,実際の半導体デバイスの構造に近い形で deep level の情報を得られるという利点がある。

以下に⑥の接合を用いた測定法について述べよう。Sah と Reddi¹⁾は Si に Au を拡散した場合, p-n 接合の空乏層容量に周波数依存性があることを実測した。彼らはこれを deep level を電子が充放電するモデルで説明した。Williams²⁾は GaAs Schottky ダイオードの高周波容量の時間依存性から deep level の情報が得られる事を見出した。この容量の時間変化は Senechal 等³⁾により理論的に解析され,deep level と空乏層容量との関係が明らかになった。さらに Sah 等⁴⁾は接合容量,逆方向電流の時間依存性,光応答などについて理論をまとめ,deep level 測定法として接合を用いる方法が有効である事を示した。

高純度の半導体作られるようになった現在,キャリア濃度に比べて十分小さい濃度の deep level impurity

* 東京大学生産技術研究所 第3部

を如何に簡単に精度よく測定するか、また複数の未知の不純物準位が存在する時の弁別をどうするかという事が最近重要になってきている。こうした問題についても、この接合を用いる測定法は有効である。Kukimoto 等⁵⁾による photo-capacitance の測定結果、あるいは著者等⁶⁾の熱刺激電流 (TSC), 熱刺激容量 (TSCAP) の計算によれば、低濃度の deep level impurity を spectroscopic に検出できる事が示されており、接合法は一般的な deep level 測定法になりつつあると言って良いだろう。

本研究解説は、主に接合を用いた deep level の測定について述べたものであり、2. では空乏層における deep level の電子状態を、3. では接合法、特に空乏層容量を用いた、いくつかの異なった方法を述べる。4. には、Ge, Si, GaAs, GaP について今までに報告されている不純物準位に関する測定値をまとめた。

2. 空乏層における deep level の電子状態

接合の一例として、図1に示すような p⁺-n 接合を考

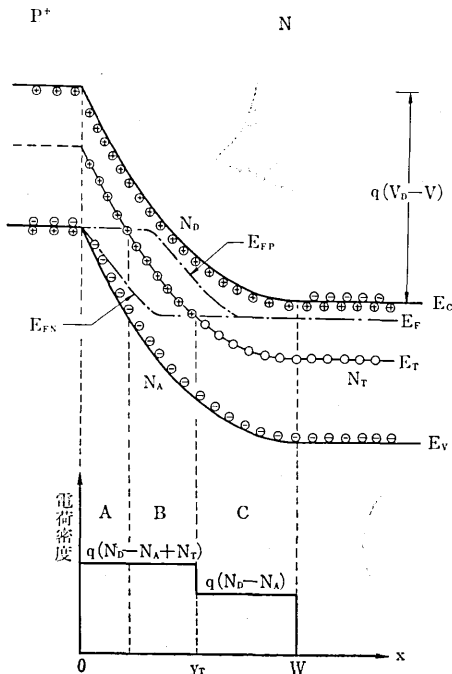


図1 p⁺-n 接合のエネルギーダイアグラムと空間電荷分布

えよう。(n⁺-p 接合あるいは Schottky 接合についても同様な考察ができる。)図1は逆方向にバイアス電圧が印加されている時の、定常状態におけるバンド構造を示したものである。n 側では shallow donor, shallow acceptor および deep donor の三つの準位を仮定しており、濃度は一様でそれぞれ N_D, N_A, N_T とする。shallow level の不純物は全てイオン化しているので、空間電荷を考える時には $N_D - N_A$ の shallow donor と N_T の

deep donor の二つの準位がある場合とも考えられる。

Shockley-Read⁷⁾理論によれば単一の deep level を持つ不純物の場合、定常状態での電子占有関数 f_T は、

$$f_T = \frac{c_n n + e_p}{c_n n + e_n + c_p p + e_n} \quad (1)$$

で与えられる。n, p はそれぞれ伝導帯の電子濃度、価電子帯の正孔濃度をあらわす。また e_n, e_p は電子、正孔の放出確率を、 c_n, c_p は電子、正孔の捕獲確率を示す。ところで放出確率、捕獲確率には次のような関係がある。

$$\left. \begin{aligned} e_n &= S_n v_n N_c \exp\{-(E_c - E_T)/kT\} \\ e_p &= S_p v_p N_v \exp\{-(E_T - E_v)/kT\} \\ c_n &= S_n v_n \\ c_p &= S_p v_p \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

ここで、S は捕獲断面積、v は熱速度で添字 n, p はそれぞれ電子、正孔を意味する。Nc, Nv は伝導帯、価電子帯の実効状態密度である。従って電子占有関数 f_T は次式のように書換える事ができる⁸⁾。

$$f_T = \frac{\exp(u_{Fn} - u^*) + 1}{\exp(u_{Fn} - u^*) + \exp(u_T - u_{Fp}) + \exp(u_T - u^*) + 1} \quad (3)$$

u は kT で正規化したエネルギーであり、

$$\left. \begin{aligned} u_{Fn} &\equiv \frac{E_{Fn} - E_i}{kT}, \quad u_{Fp} \equiv \frac{E_{Fp} - E_i}{kT} \\ u_T &\equiv \frac{E_T - E_i}{kT} = \frac{1}{2} \ln \frac{e_n c_p}{e_p c_n} \\ u^* &\equiv \frac{E^* - E_i}{kT} = \frac{1}{2} \ln \frac{e_p c_p}{e_n c_n} \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

で定義される。E_i は真性フェルミ準位、E_{Fn}, E_{Fp} はそれぞれ電子、正孔に対する凝フェルミ準位である。従って図1の A, B, C 各領域においては、 f_T は近似的に次式を用いてもよい。

$$\left. \begin{aligned} A: f_T &= \frac{1}{1 + \exp(u_T - u^*) + \exp(u_T - u_{Fp})} \\ B: f_T &= \frac{1}{1 + \exp(u_T - u^*)} \\ C: f_T &= \frac{1}{1 + \{\exp(u^* - u_T) + \exp(u_{Fn} - u_T)\}^{-1}} \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

今 $u_T \gg u^*$ 即ち $e_n \gg e_p$ の場合を考えると、領域 A, B では $f_T \approx 0$, 領域 C では $f_T \approx 1$ が得られる。即ち、定常状態では、凝フェルミ準位より上にある electron trap の電子は全て放出され、下にある trap の電子は全て捕獲されているわけで、図1の下側に示した電荷分布となる。

以上は定常状態における電子の占有状態であるが、逆バイアス電圧を増加したり、あるいは一度順方向に電流を流して trap をキャリアで埋めてから再び逆バイアス電圧を加えると、定常状態に戻るのに時間がかかる。室

温で数十秒かかる事もある。この過渡状態を電流、高周波容量の変化として観測するのが、接合を用いた deep level の測定法の大部分を占める。

3. での解析には、図1に示した、 p^+n 接合にドナ型の electron trap が存在する場合を主として取扱う。

3. 接合法による deep level 測定

deep level を接合法で測定するのに、大きく分けて二つの方法がある。一つは図1のA, B領域でのキャリアの捕獲・放出を非定常状態の容量、電流から検出する方法であり、他の一つは定常状態における容量、コンダクタンスの周波数依存性から解析する方法である。後者は deep level の濃度が小さい時には検知しにくい方法であり、deep level 測定法としては前者の方が有利である。以下にこれらの方法について具体的に述べよう。

(1) 時間変化法

接合に0バイアス状態から急に逆バイアス電圧を加えると、Poisson 方程式にしたがって空乏層は広がるが、deep level からのキャリア放出確率が小さいと、空乏層の厚さが定常状態に達するまでには時間がかかる。Williams²⁾はこの間の過渡現象を接合容量の変化として検出し、また Furukawa 等³⁾も独自にこの現象を見出した。Senechal 等³⁾は容量変化を、2. で述べたバンド・モデルを用いて説明した。すなわち測定信号の周波数が十分高く、deep level の電子が信号に追従し得ない場合には、Poisson 方程式を解く事によって、接合容量 C と印加電圧 V との間に次のような関係が導ける。

$$-\frac{dV}{dC^{-2}} = \frac{\epsilon q A^2}{2} [N_D - N_A + N_T (1 - \exp(-t/\tau))] C / \epsilon A - (W - y_T) N_T (1 - \exp(-t/\tau)) C / \epsilon A \quad (6)$$

ここで ϵ は誘電率、 q は電子電荷、 A は電極面積、 τ は $(e_n + e_p)^{-1}$ である。上の式は t を一定とした時、 dV/dC^{-2} と C は直線関係になり、 $C=0$ の切片が $N_D - N_A + N_T (1 - \exp(-t/\tau))$ に比例する事を示している。図2は Au をドープした Si の場合の例である。縦軸との交点から $N_T \exp(-t/\tau)$ が求まり、 N_T, τ が分離して得られる。図3は $C=0$ における $[\Delta V/\Delta C^{-2}]_t - [\Delta V/\Delta C^{-2}]_\infty$ と t との関係を示したもので、この図から (6) 式が正しい事が確かめられる。 $e_n \gg e_p$ が成立つならば、 τ の温度依存性から (2) 式を用いて、エネルギー単位 $E_c - E_T$ 、電子の捕獲断面積 S_n が求められる。Senechal 等は、図3より Si 中の Au の濃度 $N_T = 1.10 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ を、また τ の温度依存性 (図4) より $E_c - E_T = 0.54 \text{ eV}$ 、および 295°K における電子捕獲断面積 $2.1 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ を得ている。

ところで、時間変化法を (6) 式から直感的に理解するのは難しいが、簡単に図で説明すれば次のようになる。図5のように、ステップ状に逆バイアス電圧を増加した

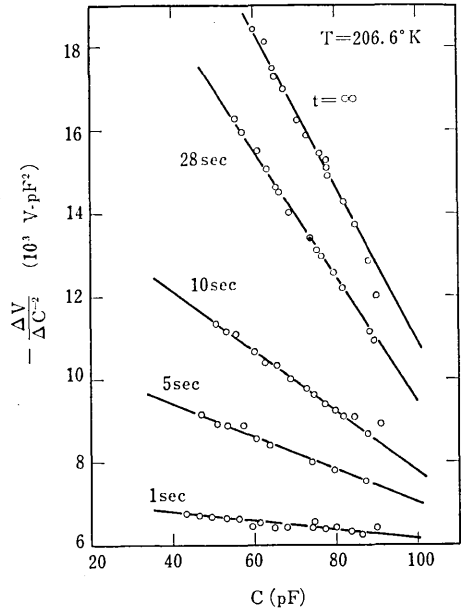


図2 Au ドープ Si の p^+n 接合の $\Delta V/\Delta C^{-2}$ と C の関係 文献 (3)

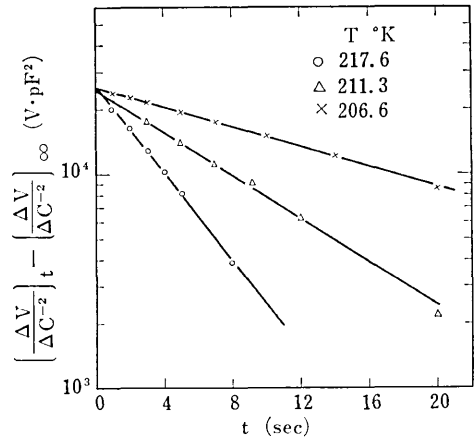


図3 $[\Delta V/\Delta C^{-2}]_t - [\Delta V/\Delta C^{-2}]_\infty$ と t の関係 文献 (3) 時、容量は $C(t)$ のように変化する。 $C_\infty - C(t)$ は、 $\Delta C = C_\infty - C_0 \ll C_\infty$ および $\Delta C \cdot C_\infty / (C_0 t^2 - C_\infty^2) \ll 1$ であれば、 $e^{-t/\tau}$ に比例する事が (6) 式より導かれるから¹⁰⁾、 $C_\infty - C(t)$ を半対数紙にプロットすれば、簡単に τ を求められる。記号の意味は図5に示した。

以上は接合容量の過渡現象を直接測定する方法であるが、試料を低温で測定すれば (2) 式に示されるように e_n, e_p が非常に小さくなるので τ が大きくなり、濃度の測定が容易になる。図6に示すように、逆バイアス電圧 $-V_R$ を印加して定常状態に達してからそのまま冷却した時の容量 C_∞ と、低温で一度順方向に電流を流して deep level を電子で埋めてから再び逆バイアス電圧を印加した時の容量 C_0 は、それぞれ

$$C_\infty = A \left\{ \frac{\epsilon q (N_D - N_A + N_T y_T^2 / W^2)}{2(V_D + V_R)} \right\}^{1/2} \quad (7)$$

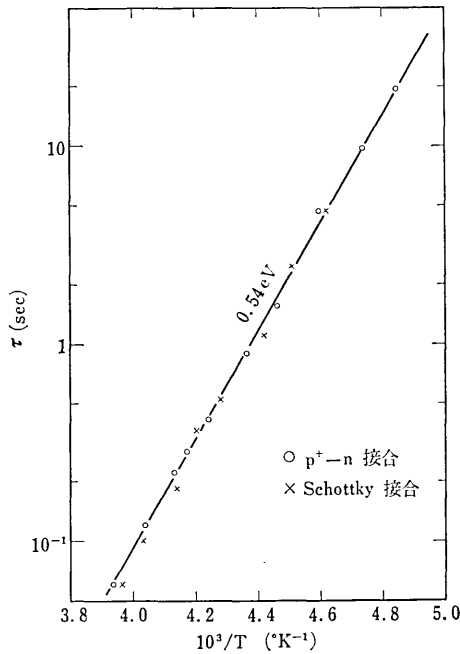


図4 時定数 τ の温度変化 文献 (3)

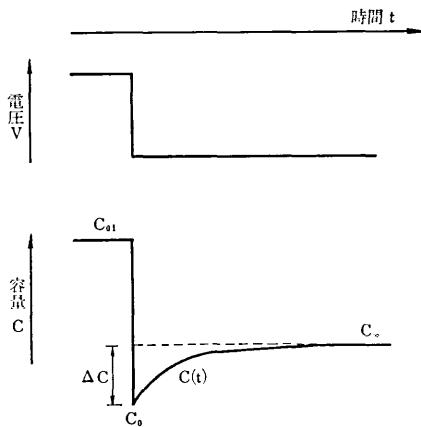


図5 deep level がある時の容量の過渡応答

$$C_0 = A \left\{ \frac{\epsilon q (N_D - N_A)}{2(V_D + V_R)} \right\}^{1/2} \quad (8)$$

で与えられる。したがって濃度 N_T は、

$$N_T = (N_D - N_A) \frac{C_\infty^2 - C_0^2}{C_0^2} \cdot \left(\frac{y_T}{W} \right) \\ \cong (N_D - N_A) \frac{2\Delta C}{C_0} \quad (\Delta C \equiv C_\infty - C_0 \ll C_0, y_T \cong W) \quad (9)$$

により計算できるが¹¹⁾、この方法だけではエネルギー準位や捕獲断面積を求める事はできない。

エネルギー準位を求める方法としては、 τ の温度依存性から求める方法のほか、

$$\frac{E_F - E_T}{q} = \frac{q(N_D - N_A)}{2\epsilon} \cdot (W - y_T)^2 \quad (10)$$

なる関係より計算する方法もあり⁹⁾、また著者等⁸⁾の導

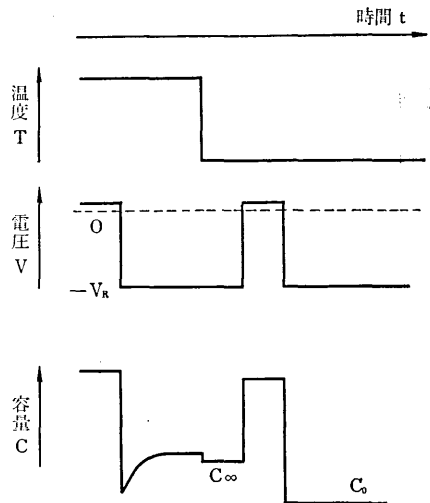


図6 低温での deep level の濃度測定方法

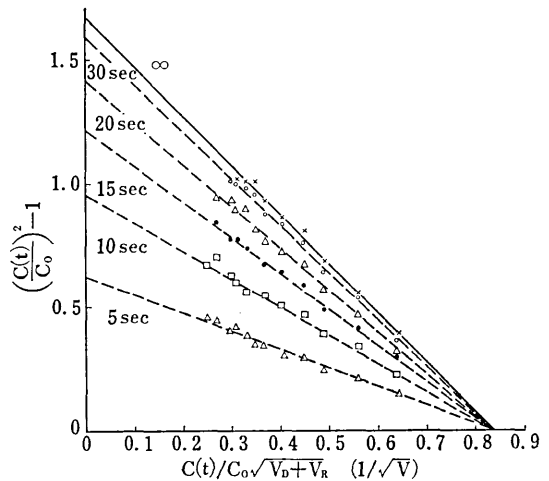


図7 boat grown GaAs の $(C(t)/C_0)^2 - 1$ と $C(t)/C_0 \sqrt{V_D + V_R}$ の関係 文献 (8)

出した関係式

$$\left(\frac{C(t)}{C_0} \right)^2 - 1 \cong \frac{N_T}{N_D - N_A} \left(1 - 2 \frac{C(t)}{C_0} \sqrt{\frac{E_F - E_T}{q(V_D + V_R)}} \right) \quad (11)$$

を用いれば、濃度とエネルギー準位が同時に得られる。ここで $C(t)$ は順方向にバイアスした後、逆バイアスを加えた時の容量であり、 $C_0 = C(t=0)$ である。なお、 $E_F - E_T \ll q(V_D + V_R)$ を用いている。図7は GaAs (boat grown) の実験値で、 t をパラメータとした時の $(C(t)/C_0)^2 - 1$ と $C(t)/C_0 \sqrt{V_D + V_R}$ の関係を示してあり⁸⁾、横軸との交点から $E_F - E_T = 0.37 \text{ eV}$ 、縦軸との交点から $N_T / (N_D - N_A) = 1.7$ が得られる。

次に少数キャリアの trap が存在する場合、すなわち図1で n 側に hole trap が存在する場合について考える⁸⁾。順方向バイアス電圧 V_F を変えつつ、 $-V_R$ を一定にして、 $\Delta C \equiv C_\infty - C_0$ を測定して行くと、図8のよう

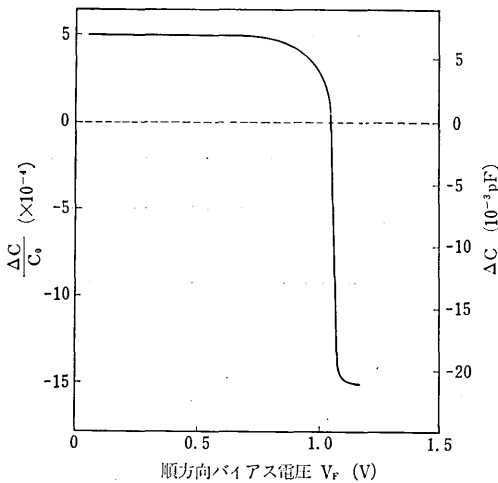


図8 順方向バイアス電圧 V_F と容量変化 ΔC の関係。
試料は GaAs (boat grown). 文献 (8)

にある点で ΔC は負になる。これは注入された少数キャリアが捕獲される為であり、この閾値電圧 V_C と容量変化 ΔC_P より

$$E_F - E_{T_p} = qV_C \quad (12)$$

$$N_{T_p} \doteq (N_D - N_A) \frac{2\Delta C_P}{C_0} \quad (13)$$

を用いて、エネルギー準位 E_{T_p} 、濃度 N_{T_p} が求められる。図8の例では $E_F - E_{T_p} = 1.05 \text{ eV}$ 、 $N_{T_p}/(N_D - N_A) = 4.0 \times 10^{-3}$ が得られる。

接合容量を測定する方法は、現在の容量ブリッジが4桁まで測定できるので、 $N_T/(N_D - N_A)$ が 10^{-3} 程度の測定は比較的容易である。一方逆方向の過渡電流の測定は、電流値が N_T そのものに依存するので、 N_T が低濃度の時は難しい。trapを全て電子で満してから逆バイアス電圧を印加すると、この電子の放出による電流密度 J は

$$J = qy_T N_T \cdot e^{-t/\tau}, \quad \tau = 1/e_n \quad (14)$$

で与えられる⁴⁾。例えば、 $N_T = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 、 $y_T = 10 \mu$ の場合には、 $J(t=0) = 1.6 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ となり、直径 1 mm の円形電極をつけると $1.3 \times 10^{-10} \text{ A}$ となる。したがって低濃度の不純物を検出するためには、電極面積を大きくしたり、漏れ電流による影響を避けるための十分な注意を払わねばならない。

電流、容量の時間変化から deep level を測定する方法は、単一の deep level が支配的である場合には便利な手法であるが、複数の deep level が存在する場合には取扱いに注意せねばならない。各々の放出確率の値が全く違っている場合には、測定温度領域を変える事により分離できるが¹²⁾、エネルギー準位が近い deep level が複数存在する場合には、各々の準位に対応する放出確率あるいは濃度を分離して求める事は難しい。

時間変化法は簡単で便利な測定法であり、deep level

の濃度が shallow level の濃度に比べて大きい場合¹³⁾とか、不均一な濃度分布の場合¹⁰⁾¹⁴⁾への適用なども行なわれている。

(2) photo-capacitance と photo-current

試料に光を照射して、その光エネルギーで deep level からキャリアを放出させ、電流、容量の光応答を読み取る事によって deep level に関する情報が得られる。接合容量が光応答を示す事は、Williams²⁾も見出ししていたが、光の波長は $4,700 \text{ \AA}$ で、試料の GaAs に対しては intrinsic な光であった。Furukawa¹⁵⁾は 77°K において、GaAs に赤外光を照射し、容量の変化から、伝導帯の下 0.7 eV と 0.95 eV の二つの deep level を検出している。また Sah 等⁴⁾¹⁶⁾は Si において、伝導帯の下 0.30 eV と 0.55 eV の二つの準位を検出しており、さらに Fabre¹⁷⁾は GaAs において、伝導帯の下 0.92 、 1.20 および 1.48 eV の三つの準位を測定するなど、色々な材料での測定⁵⁾¹⁸⁾¹⁹⁾が行われている。

基本的な考え方は、(1)の時間変化法の場合と同じである。deep level からのキャリアの熱的放出が無視できる程度の低温において、電流を順方向に流して deep level をキャリアで埋めてから、逆方向にバイアス電圧を加える。このままではキャリアの放出が無いので、容量は変化しない。ここで光を照射すると、deep level に捕えられた電子の濃度 n_T は、光学的放出確率を e° であらわすと、

$$\begin{aligned} \frac{dn_T}{dt} &= -(e_n + e_n^\circ)n_T + (e_p + e_p^\circ)(N_T - n_T) \\ &\doteq -e_n^\circ n_T + e_p^\circ(N_T - n_T) \end{aligned} \quad (15)$$

なる方程式に従って変化する。図1のような p^+n 接合の場合を考えると、禁止帯の中央より上側にある electron trap や、下側にある hole trap の場合には、光エネルギーがエネルギー・ギャップの半分以下で、キャリアの放出が起る。すなわち、trap level と伝導帯のみ、あるいは価電子帯のみとのキャリアのやりとりを考えればよい。たとえば p^+n 接合に光をあてて長波長から短波長まで掃引した時図9のような、容量の変化が観測されれば、deep level は electron trap で、その濃度は $(N_D - N_A) \cdot 2\Delta C/C_0$ 、エネルギー準位 $E_C - E_T = h\nu_T$ とわかる。hole trap では $\Delta C < 0$ となり、また $h\nu_T = E_T - E_V$ なるエネルギー準位をもつ。

ところが、禁止帯の中央より下側にある electron trap などの場合には、伝導帯への電子放出(放出確率 e_n°)とともに、価電子帯への正孔放出(放出確率 e_p°)を考慮せねばならない。electron trap を空にしてから、十分強い光をあてて、その波長を長波長から短波長へ掃引させると、 n_T の変化の様子はおおむね図10のようになる。したがって容量 C を観測していれば、その変化から濃度、エネルギー準位が求まる。禁止帯上半部にある

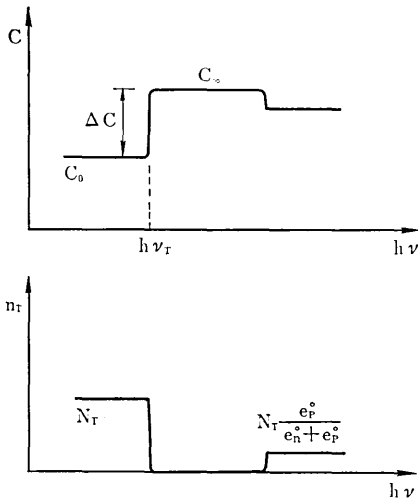


図9 trap が禁止帯の中央より上側にある時の photo-capacitance と空乏層の trap に捕えられた電子濃度 n_r の光波長依存性 (初期条件 $n_r = N_r$)

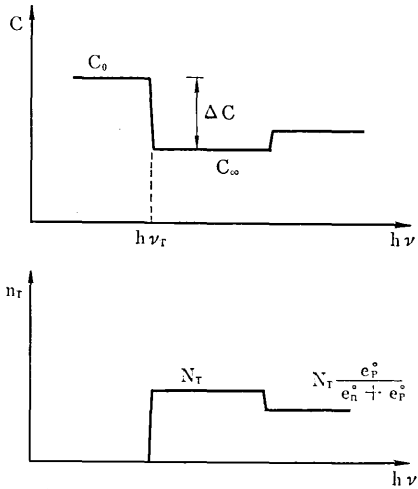


図10 trap が禁止帯の中央より下側にある時の photo-capacitance と空乏層の trap に捕えられた電子濃度 n_r の光波長依存性 (初期条件 $n_r = 0$)

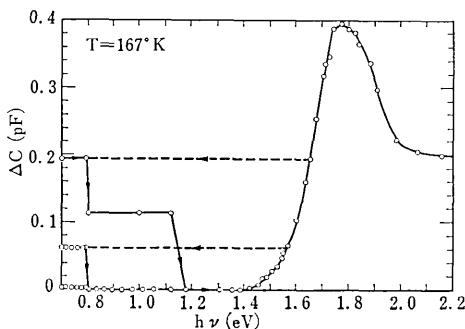


図11 Oドープ GaP の p-n 接合の光容量変化 ΔC の光波長依存性 文献(5)

electron trap と違う点は、光を照射する前の deep level の電子状態と、容量の変化の仕方である。

最近 Kukimoto 等⁵⁾は、GaP における O donor が

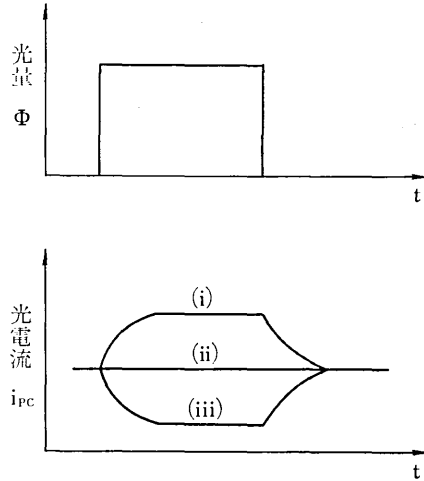


図12 断続光に対する光電流波形 (i) $e_n^*/e_n > e_p^*/e_p$, (ii) $e_n^*/e_n = e_p^*/e_p$, (iii) $e_n^*/e_n < e_p^*/e_p$, 文献(20)

二つの単位をつくる事を、photo-capacitance 法を用いて見出した。図11は GaP p-n 接合に逆バイアス下で光を照射した時に誘起される、容量の変化のスペクトルである。彼らは、光学的な捕獲断面積の測定結果を考慮して、O donor が伝導帯の下 0.9 eV および 0.45 eV に単位をつくる事、また格子緩和の結果、それらの光学的イオン化エネルギーが増加する事を報告している。さらに photo-capacitance を用いて deep level の分布を求める方法も導き、空乏層の p, n 両側での O donor の分布を測定している。

一方 Sah 等²⁰⁾は、図12に示すように断続光に対する光電流の波形から、 e_n^*/e_n と e_p^*/e_p の大きさを比較できる事を示した。また、photo-current の場合でも、照射する単色光の波長を変えた時のスペクトルからエネルギー単位が、流れた総電荷量から deep level の濃度が求められる¹⁹⁾²¹⁾²²⁾。

(3) 熱刺激容量と熱刺激電流

熱刺激電流 (Thermally Stimulated Current, TSC) から deep level を測定する事は、バルクの試料で以前から行われていた²³⁾。Weisberg 等²⁴⁾はこれを p⁺-n 接合に応用し、GaAs_{0.5}P_{0.5}において二つの deep level を検出した。彼等は光励起も取り入れる事によって、deep level が donor か acceptor かの区別が出来る事を示した。一方、Carballes 等²⁵⁾は接合容量でも同様の測定が出来る事を、実験的に示したが、この熱刺激容量 (Thermally Stimulated CAPacitance, TSCAP) の手法は、その後 Buehler²⁶⁾、Sah 等²⁷⁾によって解析が進められた。最近著者等⁶⁾は、deep level が複数個存在する時の TSC および TSCAP について理論式を導き、それらの分解能、さらには deep level が生成・再結合中心として働く時の変化についても検討を加えた。

TSC, TSCAP の考え方は、次のようなものである。

低温で deep level をキャリアで満してから、一定割合 β で温度を上昇させる。deep level からの放出確率は、温度上昇とともに指数関数的に増大する ((2)式参照) ので、deep level のキャリアは、ある温度以上では急激に放出される。この臨界温度は温度上昇率 β の関数であって、 β を変えた時の臨界温度のずれから、deep level に関する情報が得られる。

再び図1の p⁺-n 接合の例に戻って、TSC, TSCAP を考えよう。ここでは deep level を複数と仮定し、各々は添字 $i(=1, 2, \dots)$ で示す事にする。TSC, TSCAP はそれぞれ次式であらわされる⁶⁾。

$$J(T) = q \sum_i \left\{ N_{Ti} \gamma_{Ti} e_{ni} \exp \left(- \int_{T_0}^T e_{ni} \frac{dT'}{\beta} \right) \right\} \quad (16)$$

$$C(T) = C_{\infty} \exp \left\{ \sum_i - \frac{N_{Ti}}{2N_D} \left(\frac{\gamma_{Ti}}{W} \right)^2 \cdot \exp \left(- \int_{T_0}^T e_{ni} \frac{dT'}{\beta} \right) \right\} \quad (17)$$

なお TSC は電流密度で表わした。C_∞ は deep level に捕えられていたキャリアが全て放出された時の容量である。

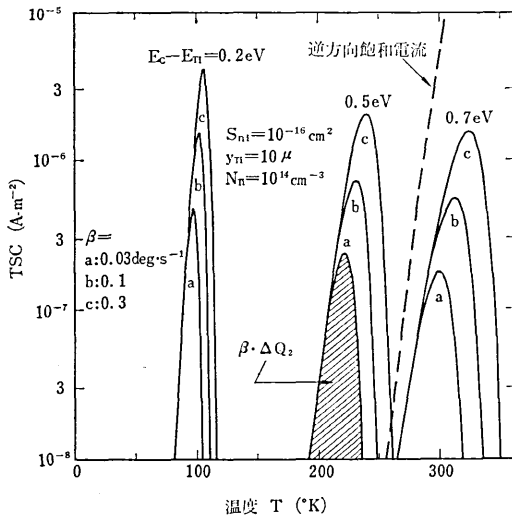


図 13 GaAs における熱刺激電流 (TSC) の計算値 文献(6)

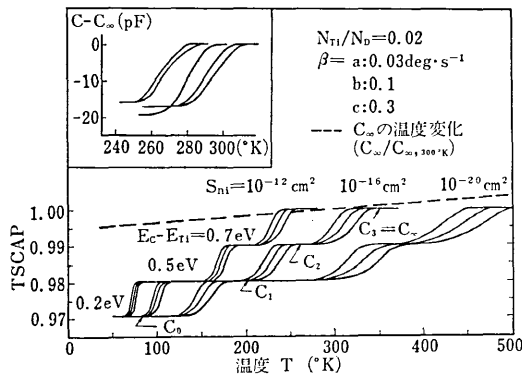


図 14 GaAs における熱刺激容量 (TSCAP) の計算値。挿入図は GaAs (boat grown) の実験結果 文献(6)

図 13, 14 には TSC, TSCAP の計算値を示した。例として GaAs をとり、 $N_D = 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, $N_{Ti} = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $S_{ni} = 10^{-16} \text{ cm}^2$, $\gamma_{Ti} = W = 10 \mu$, $E_C - E_{T1} = 0.2 \text{ eV}$, $E_C - E_{T2} = 0.5 \text{ eV}$, $E_C - E_{T3} = 0.7 \text{ eV}$ と仮定して、 $\beta = 0.3, 0.1, 0.03 \text{ deg/s}$ の三つの場合について計算した。図 14 には $S_{ni} = 10^{-12} \text{ cm}^2, 10^{-20} \text{ cm}^2$ の場合の計算値も同時に示した。

TSC, TSCAP の測定結果から、次のようにして濃度、エネルギー単位、捕獲断面積が求められる。濃度は、TSC から

$$N_{Ti} = \frac{\Delta Q_i \cdot C_i}{q \epsilon A} \quad (18)$$

TSCAP から

$$N_{Ti} = (N_D - N_A) \frac{C_i^2 - C_{i-1}^2}{C_i^2} \quad (19)$$

によって、独立に求められる。エネルギー単位は TSC から

$$\frac{E_C - E_{Ti}}{k} \cdot \frac{1}{T_{mi}} = \ln \frac{T_{mi}^4}{\beta} + \ln \frac{a_i k}{E_C - E_{Ti} + 2k T_{mi}} \quad (20)$$

TSCAP から

$$\frac{E_C - E_{Ti}}{k} \cdot \frac{1}{T_{1/2i}} = \ln \frac{T_{1/2i}^4}{\beta} + \ln \frac{a_i k}{(E_C - E_{Ti}) \ln^2} \quad (21)$$

の関係式を用いて計算され、捕獲断面積 S_{ni} は

$$e_{ni} = S_{ni} v_n N_c \exp \{ - (E_C - E_{Ti}) / kT \} \\ \equiv a_i T^2 \exp \{ - (E_C - E_{Ti}) / kT \} \quad (22)$$

を用いて、(20)式あるいは(21)式から求められる。 ΔQ_i は流れた電荷の総量、 C_i は deep level からキャリアが放出された時の容量で、図 13, 14 に示してある。また T_{mi} は TSC が最大値を取る温度、 $T_{1/2i}$ は TSCAP の変化分が 1/2 になる温度である。

さらに $T = T_{1/2i}$ における dC/dT の値より、直接次式を用いて e_{ni} を計算する事もできる。

$$\left(\frac{dC}{dT} \right)_{T_{1/2i}} = \frac{C_i}{4} \cdot \frac{e_{ni}}{\beta} \cdot \frac{N_{Ti}}{N_D - N_A} \quad (23)$$

TSC, TSCAP を用いて複数の deep level が存在する半導体を測定した場合、その分解能は図 15 のようになる。図 15 は、GaAs において捕獲断面積 S_n を 10^{-16} cm^2 、温度上昇率 β を 0.03 deg/s とした時の例である

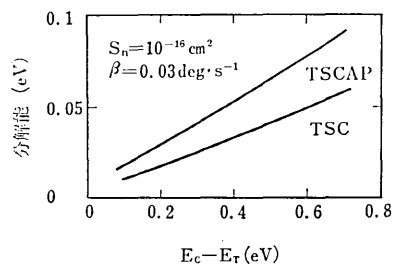


図 15 GaAs における熱刺激電流 (TSC) ・容量 (TSCAP) の不純物準位分解能 文献(6)

が、 S_n が大きい程、また β が小さい程分解能は良くなる事が示される。

この測定では温度を広範囲にわたって変化させる為、キャリアの放出率以外の温度依存項をも考慮せねばならない。すなわち TSC では逆方向飽和電流の温度依存性を、また TSCAP ではフェルミ準位の変化による容量の温度依存性が無視できない。図 13 には例として Schottky 接合の逆方向飽和電流を、また図 14 には 300°K を基準とした容量の温度特性 ($C_w/C_w, 300^\circ\text{K}$) を、破線で表わしてある。deep level の情報を得るためには、これらの電流、容量変化を差し引かねばならない。

ところで、deep level が禁帯の中央付近にある場合には、 $e_n \approx e_p$ となる為、今までのような簡単な式では表わす事はできない。この場合、TSC, TSCAP は次のように変形される。

$$J(T) = q \sum_i N_{Ti} \gamma_{Ti} \{ e_{ni} f_i + e_{pi} (1 - f_i) \} \quad (24)$$

$$C(T) = C_0 \exp \left\{ \sum_i \frac{N_{Ti}}{2N_D} \left(\frac{\gamma_{Ti}}{W} \right)^2 \cdot \int_{T_0}^T [e_{ni} f_i - e_{pi} (1 - f_i)] \frac{dT'}{\beta} \right\} \quad (25)$$

$$f_i = \exp \left(- \int_{T_0}^T (e_{ni} + e_{pi}) \frac{dT'}{\beta} \right) \cdot \left\{ 1 + \int_{T_0}^T e_{pi} \cdot \exp \left(\int_{T_0}^{T''} (e_{ni} + e_{pi}) \frac{dT''}{\beta} \right) \frac{dT'}{\beta} \right\} \quad (26)$$

(24), (25) 式からわかるように、TSC では放出される電子、正孔の和が、TSCAP ではその差が変化分として観測されるわけである。

(4) 接合容量の周波数分散

Sah 等²⁷⁾は、deep level が存在する時の接合容量の測定周波数依存性を、deep level におけるキャリアの充放電により説明し、高周波と低周波での容量、 C_{AC} , C_{DC} から

$$\left(\frac{C_{AC}}{C_{DC} - C_{AC}} \right)^2 = \frac{N_D}{N_T} \cdot \left(\frac{N_D}{N_T} - 1 \right) \cdot \left\{ \frac{q(V_D - V)}{E_F - E_T} - \frac{N_T}{N_D} \right\} \quad (27)$$

を用いて、濃度 N_T を求めた。

その後、Perel 等²⁸⁾, Schibli 等²⁹⁾によって、容量、コンダクタンスの周波数および温度依存性まで検討された。また Roberts と Crowell³⁰⁾は、容量の周波数特性から、複数の deep level に関する情報を得られる事を理論的に示し、Au あるいは Cu をドーピングした Si で測定を行った。図 16 は四つのドナー単位がある時の、 $1/C^2$ と V との関係であり、 ω_1 から ω_4 へと周波数が低くなるに従って、より深い不純物準位も、信号にตอบสนองするようになる。

Hesse 等³¹⁾は、 $\Delta V/\Delta C^{-2}$ と C との関係をグラフにプロットした時、 $C=0$ での $\Delta V/\Delta C^{-2}$ の外挿点は、測定周波数に依らず一点に集まる事を見出し、この点から

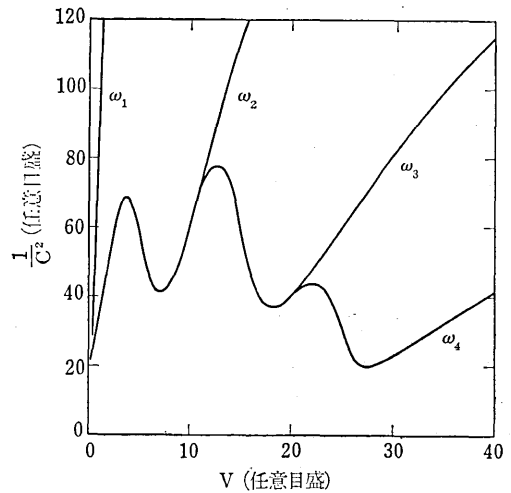


図 16 フェルミ準位より下に3つのドナー単位がある時の $1/C^2$ と V の関係 $\omega_1 > \omega_2 > \omega_3 > \omega_4$, 文献 (30)

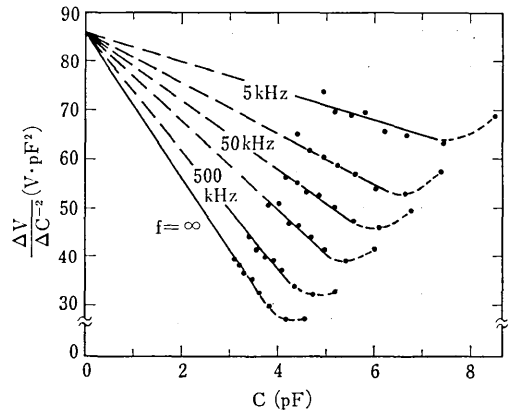


図 17 GaAs における $\Delta V/\Delta C^{-2}$ と C の関係. パラメータは測定周波数 文献 (31)

濃度が、また周波数が無限大の時の $\Delta V/\Delta C^{-2} = 0$ での外挿点からエネルギー準位が計算される事を示した。図 17 は、GaAs Schottky 接合での実験値であり、トラップ濃度 $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, $E_F - E_T = 0.3 \text{ eV}$ を得ている。

しかし、こうした周波数分散から deep level の測定を行う方法は、shallow impurity に比べて十分に低い濃度の deep level を検知する場合には感度が悪く、実際に測定するのは困難と思われる。実験例を見ても、 N_T/N_D が 0.1 以下のものは見当らず、 $N_T/N_D \approx 10^{-3}$ 程度の deep level を検出するのは不可能と思われる。ただエネルギー準位が浅く、低温でも放出確率が大きいため、時間変化法や photo-capacitance, TSCAP などが使えないような場合には、周波数依存性や雑音の測定から求める方法も有効であろう。

(5) その他

Zohta³²⁾は Copeland³³⁾法と $\Delta V/\Delta C^{-2}$ 法によるキャリア濃度分布の違いから deep level を検出する方法を考え、陽子をイオン打ち込みした Si 中の、打ち込み

よる欠陥の分布を測定している。

また Schibli は低周波での二次高調波の測定から、deep level の分布を求めている³⁴⁾。

その他に、接合部での生成・再結合中心による雑音を測定する方法³⁵⁾も提案されているが、紙面の都合上、詳細は割愛する。

4. Ge, Si, GaAs および GaP における不純物準位

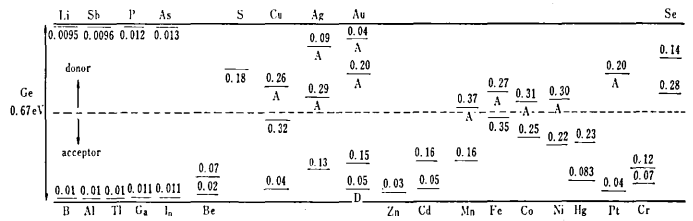
今までに述べた、接合を用いた deep level 測定法のほかに、まえがきにも触れたような photoluminescence, ホール効果その他の測定によって、deep level に関する測定が行われてきた。Ge, Si, GaAs における不純物準位については、Sze 等³⁶⁾がそれまでの結果をまとめており、Blanc 等³⁷⁾は GaAs 中の格子欠陥のエネルギー準位を測定している。図18(a), (b), (c)はそれぞれ Ge, Si, GaAs 中の不純物のエネルギー準位図で、これらをまとめたものである。禁止帯の中央より上の準位は伝導帯の底から、中央より下の準位は価電子帯の上端から測った数値を示してある。図中 A は中央より上でのアクセプタ準位を、D は中央より下でのドナー準位を意味する。図18(c)でPと示した二つの準位は、対をなしたドナー・アクセプタから成る、格子欠陥のエネルギー準位であり、また PH は光ホール効果から測定した数値を、OQ は光電流のクエンチングを引起す準位を示している。図18(d)は GaP における不純物準位を同様にして、あらわしたものである^{5)38)~44)}。

GaAs については、この他に Williams 等⁴⁵⁾による photoluminescence の実験報告があり、空格子点とドナーの複合体が、0.29~0.35eV, Co と Fe の複合体が 0.22 eV の光学的活性化エネルギーを持つ事などを報告している。

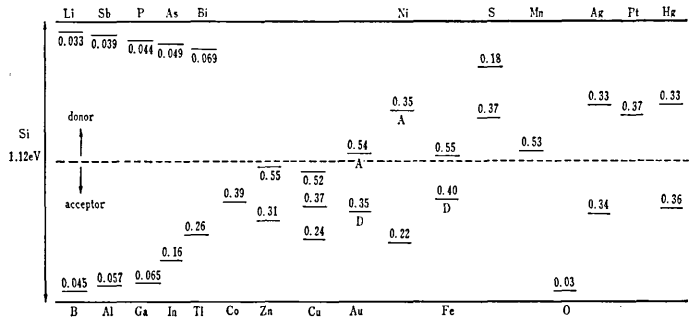
放出確率あるいは、捕獲断面積については、まとまった報告は無く、またよく調べられている Si 中の Au にしても数値がまちまちであり⁴⁶⁾、今後さらに詳しく検討する必要がある。

5. む す び

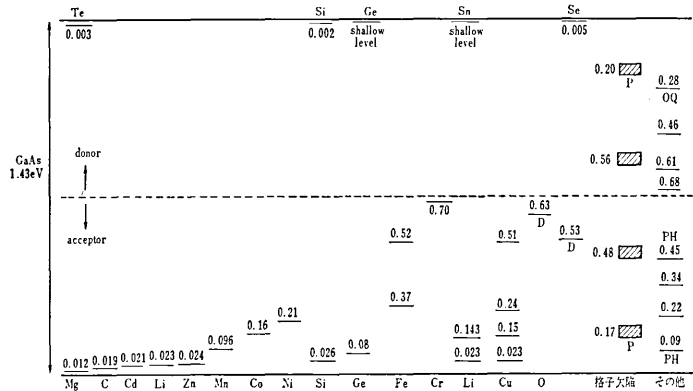
半導体中の深い不純物準位の測定について



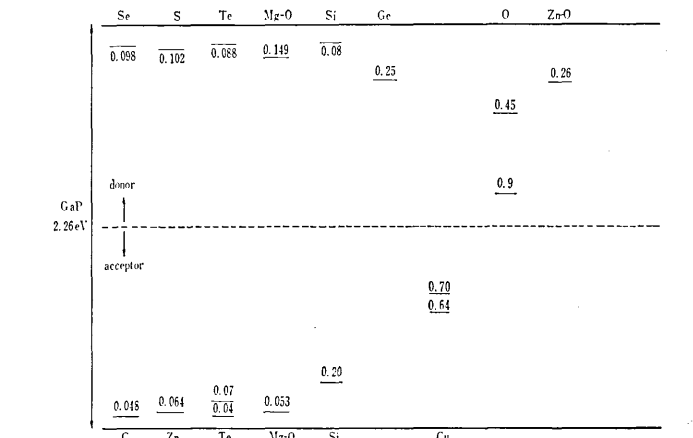
(a)



(b)



(c)



(d)

図18 不純物エネルギー準位図 (a) Ge, (b) Si, (c) GaAs, (d) GaP P: 対をなす準位, PH: 光-Hall 効果より検出, OQ: 光電流のクエンチングを起す準位, 文献(5), (36)~(44)

て、接合を用いた測定法を中心に述べた。特に、光励起、熱刺激による測定は spectroscopic な測定ができるから未知の不純物単位の検出に有効である。また Ge, Si, GaAs, GaP について今までに報告されている不純物準位をまとめて示した。

接合を用いた測定法は、高電界下での測定であり、低電界の場合とは異なった値の放出確率あるいは、捕獲断面積が得られる可能性のある事を考慮せねばならない。

しかしながら、半導体デバイスを実際に使われる構造のまま測定でき、しかも感度良く多数の deep level を検出できることから、今後最も有力な deep level 測定法になるものと思われる。(1973年5月7日受理)

参 考 文 献

- 1) C. T. Sah and V. G. K. Reddi, IEEE Trans. ED-11 (1964) 345.
- 2) R. Williams, J. Appl. Phys. 37 (1966) 3411.
- 3) R. R. Senechal and J. Basinski, J. Appl. Phys. 39 (1968) 3723; 39 (1968) 4581.
- 4) C. T. Sah, L. Forbes, L. L. Rosier and A. F. Tasch, Solid-State Electron. 13 (1970) 759.
- 5) H. Kukimoto, C. H. Henry and G. L. Miller, Appl. Phys. Lett. 21 (1972) 251; H. Kukimoto et al., Phys. Rev. in press.
- 6) K. Sakai, Y. Adachi and T. Ikoma, to be published.
- 7) W. Shockley and W. T. Read, Phys. Rev. 87 (1952) 835.
- 8) T. Ikoma and B. Jeppson, 4th Symp. on GaAs and Related Compounds (1972); Japan J. Appl. Phys. in press.
- 9) Y. Furukawa and Y. Ishibashi, Japan. J. Appl. Phys. 5 (1966) 837; 6 (1967) 13; 6 (1967) 503.
- 10) H. Okamoto, S. Sakata and K. Sakai, J. Appl. Phys. 44 (1973) 1316.
- 11) C. T. Sah, L. L. Rosier and L. Forbes, Appl. Phys. Lett. 15 (1969) 161.
- 12) Yu. A. Gol'dberg and B. V. Tsarenkov, Sov. Phys.-Semicond. 5 (1972) 1553.
- 13) M. Bleicher and E. Lange, Solid-State Electron. 16 (1973) 375.
- 14) G. H. Glover, IEEE Trans. ED-19 (1972) 138.
- 15) Y. Furukawa, Japan J. Appl. Phys. 6 (1967) 675.
- 16) C. T. Sah, L. L. Rosier and L. Forbes, Appl. Phys. Lett. 15 (1969) 316.
- 17) E. Fabre, Compt. Rend. 270 (1970) 848.
- 18) I. M. Konita, N. E. Mazurik, S. R. Novikov and A. Kh. Khusainov, Sov. Phys.-Semicond. 3 (1969) 319.
- 19) H. G. Grimmeiss and G. Olofsen, J. Appl. Phys. 40 (1969) 2526.
- 20) C. T. Sah and A. F. Tasch, Phys. Rev. Lett. 19 (1967) 69; C. T. Sah, A. F. Tasch and D. K. Schroder, Phys. Rev. Lett. 19 (1967) 71.
- 21) A. Kasami, M. Naito, M. Toyama and K. Maeda, Japan J. Appl. Phys. 8 (1969) 1469.
- 22) 水田, 柁元, 第 20 回応物連合講演会 (1973 春) 30a-G-5.
- 23) R. H. Bube, "Photoconductivity of Solids" John Wiley and Sons (1960).
- 24) L. R. Weisberg and H. Schada, J. Appl. Phys. 39 (1968) 5149.
- 25) J. C. Carballes and J. Lebailly, Solid-State Commun. 6 (1968) 167; J. C. Carballes and J. Varon, Solid-State Commun. 9 (1971) 1627.
- 26) M. G. Buehler, Solid-State Electron. 15 (1972) 69.
- 27) C. T. Sah, W. W. Chan, H. S. Fu. and J. W. Walker, Appl. Phys. Lett. 20 (1972) 193.
- 28) V. I. Perel and A. L. Efros, Sov. Phys.-Semicond. 1 (1968) 1403.
- 29) E. Schibli and A. G. Milnes, Solid-State Electron. 11 (1968) 323.
- 30) G. I. Roberts and C. R. Crowell, J. Appl. Phys. 41 (1970) 1767; Solid-State Electron. 16 (1973) 29; C. R. Crowell and K. Nakano, Solid-State Electron. 15 (1972) 605.
- 31) K. Hesse and H. Strack, Solid-State Electron. 15 (1972) 767.
- 32) Y. Zohta, Appl. Phys. Lett. 17 (1970) 284; Y. Zohta and Y. Ohmura, Appl. Phys. Lett. 21 (1972) 117.
- 33) J. A. Copeland, IEEE Trans. ED-16 (1969) 445.
- 34) E. G. Schibli, Solid-State Electron. 15 (1972) 137.
- 35) J. A. Copeland, IEEE Trans. ED-18 (1971) 50.
- 36) S. M. Sze and J. C. Irvin, Solid-State Electron. 11 (1968) 599.
- 37) J. Blanc, R. H. Bube and L. R. Weisberg, J. Phys. Chem. Solids 25 (1964) 225.
- 38) P. J. Dean, C. H. Henry and C. J. Frosh, Phys. Rev. 168 (1968) 812; P. J. Dean, C. J. Frosh and C. H. Henry, J. Appl. Phys. 39 (1968) 5631.
- 39) A. Kasami, J. Phys. Soc. Japan 24 (1968) 551.
- 40) H. G. Grimmeiss and H. Scholz, Philips Res. Rep. 20 (1965) 107.
- 41) R. Olsson, Phys. Stat. Sol. B-46 (1971) 299.
- 42) R. N. Bhargava, C. Michel, W. L. Lupatkin, R. L. Bronnes and S. K. Kurtz, Appl. Phys. Lett. 20 (1972) 227.
- 43) J. M. Dishman, D. F. Daly and W. P. Knox, J. Appl. Phys. 43 (1972) 4693.
- 44) 青木, 田島, 第 20 回応物連合講演会 (1973 春) 30a-G-6.
- 45) E. W. Williams and D. M. Blacknall, Trans. Met. Soc. AIME 239 (1967) 387.
- 46) C. T. Sah, L. Forbes, L. L. Rosier, A. F. Tasch and A. B. Tole, Appl. Phys. Lett. 15 (1969) 145.
- 47) 半導体振興研究会編, 半導体研究-8 (1972).