

受理 60.12.21

学位請求論文

AlGaAs及びGaAsP中の  
深い準位に関する研究

指導教官 生駒俊明 教授

東京大学大学院工学系研究科電子工学専門課程

8575

野毛 宏

# 目 次

## 第 1 章 序論

1. 1	本研究の背景	1.
1. 2	本研究の目的	6.
1. 3	本論文の構成	8.
	1章の参考文献	9.

## 第 2 章 偏光容量法による深い準位の対称性の測定

2. 1	序	11.
2. 2	偏光による光学的遷移の解析	13.
2. 3	GaAs中の主要電子トラップEL2の偏光容量測定	
2.3.1	測定試料	22.
2.3.2	実験方法	23.
2.3.3	実験結果及び考察	25.
2. 4	結言	34.
	2章の参考文献	35.

## 第 3 章 高抵抗半導体中の深い準位の過渡光電流による測定法

3. 1	序	36.
3. 2	電気的中性条件下の過渡光電流	
3.2.1	Bube, Lookらによる過渡光電流の取扱い	38.
3.2.2	1つの深い準位が存在する場合	40.
3.2.3	2つの深い準位が存在する場合	45.
3.2.4	電気的中性条件下でPITS法を適用する場合の問題点	48.
3. 3	空乏条件下における過渡光電流	51.
3. 4	高抵抗AlGaAs中の深い準位のPITS測定	
3.4.1	測定試料	54.
3.4.2	測定方法	57.
3.4.3	実験結果及び考察	58.
3. 5	結言	62.

3章の参考文献	63.
<b>第4章</b>	<b>高抵抗AlGaAs中の深い準位</b>
4.1 序	64.
4.2 MOCVD成長AlGaAs中の深い準位	
4.2.1 測定試料	65.
4.2.2 実験結果	66.
4.3 MBE成長AlGaAs中の深い準位	
4.3.1 測定試料	72.
4.3.2 実験結果	73.
4.4 考察	76.
4.5 結言	79.
4章の参考文献	80.
<b>第5章</b>	<b>AlGaAs中のDXセンター</b>
5.1 序	81.
5.2 DXセンターの成長条件依存性	
5.2.1 MBE成長AlGaAsにおけるV/III比依存性	84.
5.2.2 MOCVD成長AlGaAsにおける成長温度依存性	92.
5.3 DXセンターの偏光容量測定	
5.3.1 測定試料及び測定方法	94.
5.3.2 実験結果	98.
5.4 考察	103.
5.5 結言	106.
5章の参考文献	107.
<b>第6章</b>	<b>GaAsP中の深い準位</b>
6.1 序	109.
6.2 測定試料	111.
6.3 組成依存性	113.

6.4	キャリアの遷移過程におけるアロイ・ブロードニング効果	
6.4.1	熱的放出過程	116.
6.4.2	捕獲過程	118.
6.4.3	光イオン化過程	120.
6.4.4	考察	123.
6.5	AlGaAs中のDXセンターとの比較	127.
6.6	結言	129.
	6章の参考文献	131.
<b>第7章</b>	<b>結論</b>	<b>132.</b>
<b>謝辞</b>		<b>135.</b>
<b>研究発表一覧</b>		<b>136.</b>
<b>付録</b>	<b>AlGaAs及びGaAsPの物性定数</b>	



## 第 1 章

### 序論

## 1.1 本研究の背景

我々の身のまわりのありとあらゆる機器の中に組み込まれ、今日では鉄に代わる“産業の鉄”とまで称されるようになったSi集積回路の、次の世代を担う新しい半導体素子として注目を集めているのが、GaAsをはじめとする化合物半導体デバイスであり、そして、AlGaAs, GaAsPを中心とする混晶半導体である。

化合物半導体材料のSiにない特徴として、i) GaAs等は直接遷移型のバンド構造をもち、高効率の発光が可能である、ii) キャリアの移動度が高い、iii) 半絶縁性基板が容易に得られるので、素子間分離に伴う寄生容量が小さく、素子の高速動作が期待できる。ことが挙げられる。さらに、化合物半導体の中でも3つの元素以上から成る混晶半導体では、iv) 組成の違いによってバンドギャップの大きさや格子定数の制御が可能である。ことにより、v) ヘテロ接合を形成することで、ドーピング濃度を変えたり、外部電圧を印加することなく、しかも急峻にポテンシャル分布を変化できる。ことや、vi) 超格子構造を作製して負性抵抗などの新たな物性を実現できる。利点をもつ。このような混晶半導体の有用性を生かす道は、最近になって、基板結晶成長法の改良や、新しいエピタキシャル成長法の出現により、良質の結晶が得られるようになって、大きく開かれてきた。とりわけ、液体封止引上げ(LEC)法によって、無転位のバルク結晶ができてきた。また、MBE (Molecular Beam Epitaxy)法やMOCVD (Metalorganic Chemical Vapor Deposition)法は、組成やドーピング、膜厚の制御性が良く均一な薄膜の成長を可能にしたのである。

混晶半導体デバイスのうち、 $GaAs_{1-x}P_x$ は以前から発光ダイオードとして広く用いられており、また、 $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$ のダブルヘテロ接合を応用した半導体レーザーもコンパクト・ディスプレイ・レーザーの光源などを用途に普及しつつあるが、このような光デバイス以外にも、前述のような状況を背景に、高速デバイスとしても、新たな原理に基づく素子構造が提案され、あるものは実用化の段

階を迎えようとしている。例えば、 $\text{AlGaAs}$ 層に変調ドープ構造を採用し、ヘテロ接合界面に存在する2次元電子ガスの高移動度性を生かしたHEMT (High Electron Mobility Transistor)<sup>1-1)</sup>は既に10ps前後のスイッチング速度を実現しているし、Kroemer<sup>1-2)</sup>によって提案されたヘテロバイポーラトランジスタも、その高い電流利得から各研究機関で熱心に研究されている。その他にも、バリスタックトランジスタ<sup>1-3)</sup>やVMT (Velocity Modulation Transistor)<sup>1-4)</sup>など、量子効果を利用した新しいデバイスのアイデアが枚挙にいとまがないほど次々に発表されつつある。また、光デバイスの方でも、量子サイズ効果によって生じる高い状態密度をもった量子準位間の電子遷移を利用する量子井戸 (Quantum Well) レーザ<sup>1-5)</sup>など、混晶半導体を使ったデバイスの革新がどんどん進んでいく情勢である。

このような混晶半導体デバイスも将来、実用化する際に必ず解決しなければならない重要な問題の1つに、深い準位の問題がある。混晶半導体は、本質的にアンチサイト欠陥やクラスター、ストイキオメトリーのずれなどの欠陥を形成する要因が大きく、それらの欠陥は電気的には深い準位として働くことが多い。デバイス中の深い準位は、動作の不安定性や発光効率の低下をもたらすから、除去することが望ましいが、逆に深い準位を高抵抗化のための補償準位として利用する場合は、それを制御性良く導入することが望まれる。いずれの場合にしても、深い準位の性質を理解し、その成因を解明することが課題であることは間違いない。この点で、混晶半導体中の深い準位に関する研究は、良質の結晶が得られるようになったのが、比較的最近になってからのこともあり、まだまだ不十分な点が多い。

現在、混晶半導体中の深い準位の中で最も注目を集めているのは、 $\text{AlGaAs}$ 中のDXセンターである。 $\text{AlGaAs}$ では、低温で光を照射したときに生じる高い導電性が、光を切った後も長時間持続する持続性光伝導 (persistent photoconductivity)<sup>1-6)</sup>

という性質がある。この現象を説明するために、ダブル・アアセプター  
 のトラップ<sup>1-7)</sup>、X帯又はL帯との間にのみ遷移が起こるトラップ<sup>1-8)</sup>  
 3つのトラップの間の相互作用<sup>1-9)</sup>といったモデルが発表されたが、19  
 77年、Langら<sup>1-10)</sup>がDXセンターという特異なトラップの性質に依  
 るものとする説を提案し、広く支持されるに至っている。DXセンター  
 の特徴として、捕獲断面積に強い温度依存性があり、低温で捕獲  
 割合が著しく低下するため、持続性光伝導が生じる。また、ホール  
 測定から求めた伝導帯からの0.1eVというエネルギー準位に比べて、光  
 学的スレショルド・エネルギーが約1.0eVと、極めて大きなバンドコン  
 シフトをもつ。このようなDXセンターの特徴は、電子-格子間の相  
 互作用が強く、大きな格子緩和をもつ配位座標モデル<sup>1-11)</sup>で統  
 一的に説明される。他にLangらは、 $Al_xGa_{1-x}As$ の組成が $x >$   
 $0.24$ を越えると、DXセンター濃度が急激に増大し、直接遷移から  
 間接遷移に移行する付近ではドナーの大部分がDXセンターとなること、  
 濃度はドナーのドーパ量に比例することなどを明らかにした。

DXセンターの存在は、光デバイスの劣化とは直接の関係をもって  
 いないが、<sup>1-12)</sup>  $AlGaAs$ 中のドナーの活性化エネルギーを増大させ、低温でのキャ  
 リア濃度を低下させる。<sup>1-13, 14)</sup> その結果、HEMTをその高移動性  
 を生かすため低温で動作させると、しきい値電圧の変動を招き<sup>1-15)</sup>  
 その集積化を困難とする。したがって、DXセンターの正体を突き止  
 め、取り除くことが、HEMT・IC実現のための急務となっている。DX  
 センターの成因について、Langらはドナー(D)とならかの固有欠陥(X)  
 の複合体であると考え、DXセンターと呼称したが、第5章の序で  
 も述べるように、その後疑問が出され、ドナーの第2隣接原子として  
 $Ga$ と $Al$ が混在していることにより準位が局在化するモデル<sup>1-16)</sup>等、  
 いくつかのモデルが提案されている。しかし、いずれにしても決定的な  
 決め手に欠けているのが実情である。

半導体中の深い準位に対する理解は、1970年代において接合容  
 量・電流法が開発されてから飛躍的に発展してきた。<sup>1-17)</sup> 深い準位の  
 エネルギー準位や濃度ばかりでなく、捕獲断面積のような動的パラメータ

も信頼性良く測定できるようになったからである。中でも、接合容量測定にサンプリングと繰り返し手法を導入し、温度掃引によって深い準位をスポットロスエポックに測定するDLTS (Deep Level Transient Spectroscopy) 法<sup>1-18)</sup>は、測定の簡便さから、深い準位の標準的な測定法として広く使われている。しかしながら、これらの測定でわかるのは深い準位の電氣的・光学的性質だけで、原子レベルの微視的構造については全く情報を与えない。深い準位の対称性を測定する方法として、おずかに、不対電子の周囲の原子に関する手がかりが得られるESR (Electron Spin Resonance) が挙げられるが、適用できる範囲が限られ、接合法で測定された深い準位との対応づけも困難である。そこで、従来、深い準位の成因を探るためには、不純物の添加や欠陥の導入といった間接的な手法がとられていた。だが、GaAs中のEL2や、AlGaAs中のDXセンターなどの準位の成因解明のためには、直接的に、深い準位の対称性や構造を明らかにする測定法の登場が望まれるところであろう。

AlGaAs中のDXセンターの成因に関連して興味をもたれるのは、GaAsP中の深い準位である。DXセンターの組成依存性は、その成因とバンド構造の関係を示唆するが、 $Al_xGa_{1-x}As$  と  $GaAs_{1-x}Px$  は、伝導帯の $\Gamma$ , X, L点のエネルギーの組成 $x$ に対する変化が非常に似通っている。また、GaAsPに持続性光伝導がみられることは、AlGaAs以前に発見されていた。<sup>1-7)</sup>そして、1979年、CravenとFinn<sup>1-19)</sup>は、ドープのGaAsP中に、濃度がドープ量に比例し、大きな格子緩和をもつDXセンターと類似の深い準位を検出したのである。Cravenらはこの深い準位が非輻射性中心として働くので、発光ダイオードの量子効率低下することも報告しており、応用上の点からも重要な準位である。しかし、その後、最近に至るまでGaAsP中の深い準位に関する研究は公表されておらず、続く系統的な測定が待たれていた。

他に、AlGaAs中の深い準位で興味深いのは、高抵抗AlGaAs中のものである。最近、DXセンターに由来するHEMTの欠点を改良したデバイスとして、ドナーをドープしない高抵抗のAlGaAs層を採用した

$n^+-GaAs/i-AlGaAs/GaAs$  構造の SIS-FET が提案されている。<sup>1-20, 21)</sup>

これは、 $AlGaAs$  が容易に高抵抗化することを利用したものだが、高抵抗化のメカニズムについては未だにわかっていない。それを明らかにするためには、高抵抗  $AlGaAs$  中にどのような深い準位が存在するのかを調べることが肝要であろう。

高抵抗半導体中の深い準位の測定法としては、試料に照射した光を切った後の過渡光電流に DLTS の手法を適用した PITS (Photo-Induced Current Transient Spectroscopy) 法<sup>1-22)</sup> が 1978 年に提案されたが、求められた深い準位のパラメータの値が妥当でないことが多く、一般化するに至らなかった。その理由は、測定条件が明確に規定されておらず、それに基づく解析方法も不適当であったことにある。そこで、十分信頼するに足るだけの、PITS 法の測定法としての確立が、半導体高抵抗化のメカニズムを探る上で不可欠であった。

## 1.2 本研究の目的

本研究の目的は、前節で述べたような状況を背景に、Ⅲ-Ⅴ族混晶半導体の中でも今日重要な位置を占める  $\text{AlGaAs}$  と  $\text{GaAsP}$  中の深い準位について、新しい評価法を開発し適用することも含め、その性質を明らかにするとともに、成因解明へと繋がる知見を得ることにある。具体的な項目を以下に掲げる。

- i) 深い準位の波動関数の対称性を調べる方法として、偏光を用いた新しい光容量法を開発する。それには、波動関数の対称性と測定されるパラメータとの間の関係を理論的に明らかにし、また、測定方法の上でも、散乱光や光強度の変動の影響を除くような工夫を加える。
- ii) 偏光容量法によって、 $\text{GaAs}$  中の EL2 及び  $\text{AlGaAs}$  中の DX センターについて測定し、得られた結果からそれぞれの微視的構造について考察する。
- iii)  $\text{AlGaAs}$  中の DX センターについて、Ⅴ/Ⅲ比や成長温度をパラメータとした成長条件依存性を調べ、その成因、特に複合体モデルの妥当性を検討する。
- iv)  $\text{GaAsP}$  中の深い準位について、その活性化エネルギー、捕獲断面積や濃度を組成、ドープメントの異なる試料に対して明らかにする。さらに、キャリアの放出過程や捕獲過程において過渡応答の non-exponentiality として観測されるアロイ・ブロードニング効果について、活性化エネルギーのゆらぎとして定量的に評価し、配位座標モデルとの対応を考察する。また、 $\text{AlGaAs}$  中の DX センターとの比較を行なう。
- v) 高抵抗半導体中の深い準位を評価する方法としての過渡光電流を用いた PITS 法について、電気的中性条件下での適用が困難であることを数値計算の結果から明らかにするとともに、正確な測定

に必要な条件を示し、それを実証する。

- vi) PITS法を用いて、高抵抗AlGaAs中の深い準位を測定し、エネルギー準位の組成依存性を明らかにするとともに、V/III比依存性などから、その成因についても考察する。



### 1.3 本論文の構成

本論文では、前半で深い準位の評価法を、後半で実際に、 $\text{AlGaAs}$  及び  $\text{GaAsP}$  中の深い準位を評価した結果を取り扱う。

第2章では、深い準位の波動関数の対称性を調べる手段としての偏光容量法の原理を示し、それによって  $\text{GaAs}$  中の  $\text{EL2}$  を測定した結果について述べる。

第3章では、高抵抗半導体中の深い準位の過渡光電流による評価法について、電気的中性条件下における測定の問題点を指摘するとともに、有効な測定のための条件を明らかにし、実際に高抵抗  $\text{AlGaAs}$  層中の深い準位を測定した結果について述べる。

第4章では、過渡光電流を用いた PITS 法により、MOCVD 及び MBE 成長の高抵抗  $\text{AlGaAs}$  層中の深い準位を組成依存性や V/III 比依存性から評価した結果について述べる。

第5章では、 $\text{AlGaAs}$  中の DX センターの成長条件依存性と、偏光容量測定の結果について述べ、その成因について考察する。

第6章では、 $\text{GaAsP}$  中の深い準位の性質を組成の異なる試料について測定し、アロイアロードニング効果を定量的に評価した結果について述べる。また、 $\text{AlGaAs}$  中の DX センターとの比較を行ない、成因について考察する。

第7章は、全体の結論である。

付録には、本論文中で用いた  $\text{AlGaAs}$  及び  $\text{GaAsP}$  の物性定数についてまとめておく。

1章の参考文献

- 1-1) T. Mimura, S. Hiyamizu, T. Fujii and K. Nambu: Jpn. J. Appl. Phys. 19 (1980) L225.
- 1-2) H. Kroemer: Proc. IRE 45 (1957) 1535.
- 1-3) M. S. Shur and L. F. Eastman: IEEE Electron Device Lett. EDL-1 (1980) 147.
- 1-4) H. Sakaki: Jpn. J. Appl. Phys. 21 (1982) L381.
- 1-5) J. P. van der Ziel, R. Dingle, R. C. Miller, W. Wiegmann and W. A. Nordland, Jr.: Appl. Phys. Lett. 26 (1975) 463.
- 1-6) R. J. Nelson: Appl. Phys. Lett. 31 (1977) 351.
- 1-7) M. G. Craford, G. E. Stillman, J. A. Rossi and N. Holonyak, Jr.: Phys. Rev. 168 (1968) 867.
- 1-8) A. K. Saxena: Solid State Commun. 10 (1972) 619.
- 1-9) H. C. Wright, R. J. Downey and J. R. Canning: J. Phys. D1 (1968) 1593.
- 1-10) D. V. Lang and R. A. Logan: Phys. Rev. Lett. 10 (1977) 635.
- 1-11) D. V. Lang, R. A. Logan and M. Jaros: Phys. Rev. B19 (1979) 1015.
- 1-12) 熊代成孝: 東京大学工学部 修士論文 (1983)
- 1-13) T. Ishibashi, S. Tarucha and H. Okamoto: Jpn. J. Appl. Phys. 21 (1982) L476.
- 1-14) T. Ishikawa, J. Saito, S. Sasa and S. Hiyamizu: Jpn. J. Appl. Phys. 21 (1982) L675.
- 1-15) A. J. Valois, G. Y. Robinson, K. Lee and M. S. Shur: J. Vac. Sci. Technol. B1 (1983) 190.
- 1-16) A. Oshiyama and S. Ohnishi: submitted to Phys. Rev. B
- 1-17) 生駒俊明, 奥村次徳: 信学誌 64 (1981) 59, 195, 279.
- 1-18) D. V. Lang: J. Appl. Phys. 45 (1974) 3023.
- 1-19) R. A. Craven and D. Finn: J. Appl. Phys. 50 (1979) 6334.

- 1-20) K. Matsumoto, M. Ogura, T. Wada, N. Hashizume, T. Yao and Y. Hayashi: *Electron. Lett.* 20 (1984) 462.
- 1-21) P. M. Solomon, C. M. Knodler and S. L. Wright: *IEEE Dev. Res. Conf.*, 1984 [*IEEE Electron Device Lett.* EDL-5 (1984) 379.]
- 1-22) Ch. Hurtes, M. Boulou, A. Mionneau and D. Bois: *Appl. Phys. Lett.* 32 (1978) 821.

## 第2章

### 偏光容量法による深い準位 の対称性の測定

## 2.1 序

今日までの半導体中の深い準位に関する研究は、DLTS法をはじめとする測定手段により、種々の半導体中の深い準位の活性化エネルギーや捕獲断面積といった性質について、かなりの部分まで明らかにしつつある。しかしながら、深い準位の電子構造を追究する物理学的見地や、深い準位の除去あるいは利用を図る応用上の見地からも大いに興味をもたれる深い準位の微視的構造を調べる方法については、未だに有効な手段が確立していない。波動関数の対称性等の知見を得ることが、深い準位の成因解明への有力な手がかりとして、待望されるところである。

深い準位の対称性を測定する手法の一つに、電子スピン共鳴(ESR)<sup>2-1)</sup>が挙げられる。しかし、残念ながら、ESRで得られた情報と、他の測定法から求められた深い準位の電気的性質とを一對一に対応させることは難しい。他に、指向性をもった測定手段として、磁界、電界、一軸性応力<sup>2-2)</sup>、偏光などが考えられ、一部実際に試みられている。中でも、偏光を用いた測定は、実験の簡便さからいっても、魅力的な方法であると思われる。ある方向の偏波面を有する偏光による深い準位からバンドへの光学的遷移の確率は、始状態である深い準位の波動関数の対称性を反映するからである。

偏光による深い準位のキャリア励起を用いた初期的な実験は、既にMillerら<sup>2-3)</sup>によって試みられている。彼らは、Si中のdivacancyとみられる深い準位に関して、一軸性応力をかけ、偏光を当ててDLTS測定を行ない、応力の方向と偏波面のなす角度でDLTS信号の大きさに違いがあることを報告している。また、BloodとGrassie<sup>2-4)</sup>は、MBE成長GaAs中の深い準位について、成長方位依存性を調べるために、偏光を用いた光容量(PHCAP)の測定を行なった。そして、容量変化の初期の時

定数が、偏光方位に対してあまり変化しないことから、成長方位の依存性はないと結論づけている。

本章で述べる、偏光を用いた深い準位の光容量法測定(以下、偏光容量 polarized-PCAP 法と称す)は、これらの研究とは全く独立に着想されたものである。偏光による光学的遷移の簡単な考察から、異方性を測るパラメータとして、トラップの電子占有関数の時間的変化が重要であることを見出した。また、実験方法においても、AlGaAs/GaAs や GaAs/Ge の試料構造を採用することにより、入射光の不必要な散乱を抑える等の工夫を加えた。

実験の対象とした深い準位は、GaAs中のEL2とAlGaAs中のDXセンターである。EL2は、GaAsの禁制帯のほぼ中央に位置する電子トラップで、アンドーアのLEC(Liquid Encapsulated Czochralski)法成長した半絶縁性GaAs結晶の補償中心として働いているとみられる重要な準位であるが、その成因は現在のところ、明確ではない。<sup>2-5)</sup> 研究の初期には、酸素であるとの説<sup>2-6)</sup>が出されたが、その後、ESR信号やスティキオメトリーとの関連から、Asのアンチサイト( $As_{Ga}$ )説<sup>2-7)</sup>が有力になってきた。しかし、最近では、ODMR(Optically Detected Magneto Resonance)法等の測定から単純な $As_{Ga}$ 説には否定的な見方<sup>2-8)</sup>がなされ、その多様な性質から、Ikomaら<sup>2-9)</sup>は、テモルフェス状の砒素の集合体であるとの提案をするに至っている。ここで、EL2に偏光容量法を適用することにより、その構造に関する新たな知見が得られることが期待されるわけである。

本章では、2.2節で偏光による深い準位から伝導帯への光学的遷移の簡単な解析を、2.3節でGaAs中の主要電子トラップEL2への偏光容量法の適用を述べる。2.4節は結言である。

なお、AlGaAs中のDXセンターについては、第5章で述べる。

## 2.2 偏光による光学的遷移の解析

図2.1に示すように、 $p$ 型接合や Schottky 接合において、空乏層中に深い準位が存在する場合、禁制帯幅よりエネルギーの小さな光を照射すると、接合容量は時間とともに変化する。この変化は深い準位から伝導帯への、又は価電子帯から深い準位への電子の光学的遷移により、準位の荷電状態が変化することから生じる。遷移が、深い準位と一方のバンドの間でのみ起きるとき、その遷移割合は フォトン束とトラップの光イオン化断面積の積で表わされる。光イオン化断面積は、遷移行列要素の2乗に比例し、Fermiの黄金則より、次式のように書ける。(2-10)

$$\sigma^0 \propto |\langle f | \mu | i \rangle|^2 \quad (2.1)$$

ここで、 $|i\rangle$  は始状態、 $|f\rangle$  は終状態の波動関数であり、 $\mu$  は光の双極子オペレータである。光イオン化断面積の大きさや、光容量の変化の割合は、偏光の方位に依存するので、それを利用すれば、逆に始状態や終状態の対称性に関する情報を得ることができることになる。

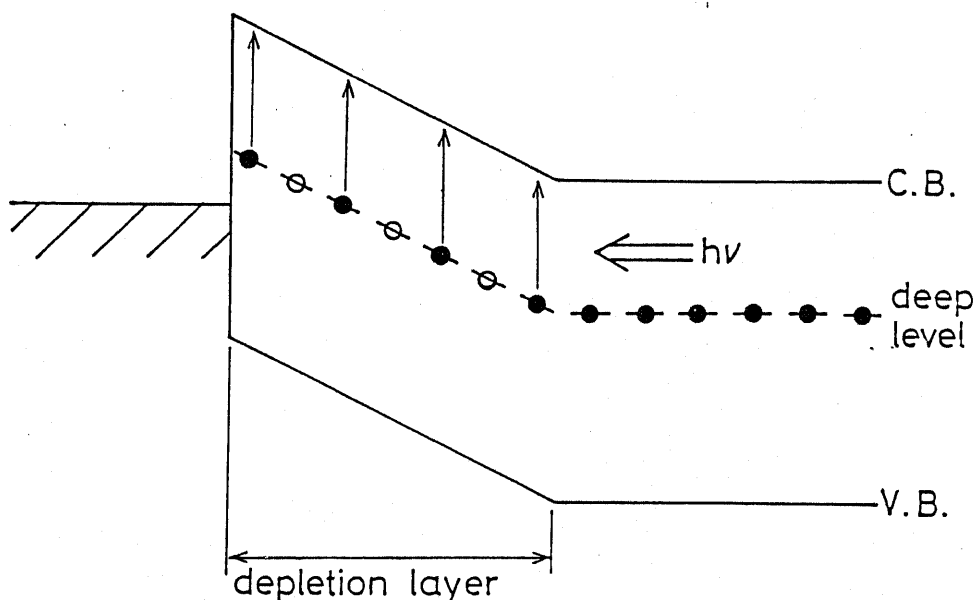


図2.1 光容量法の原理

深い準位から伝導帯への遷移において、始状態は深い局在した準位であり、終状態は広がった連続準位である。深い準位の正確な波動関数はほとんどわかっておらず、モデルを仮定した場合でも、現実的な波動関数による行列要素の計算は大変複雑なものになるざるをえない。そこで、ここでは、偏光の方位によって光学的遷移の割合がどのように変化するかを定性的に調べるため、最も簡単なモデルを想定して解析することにする。

始状態の波動関数は、全体としてある対称軸を中心とした方位に分布をもちていると考え、その代表例として、対称軸が極座標の $z$ 軸から $\alpha$ だけ傾いた $p$ 状態的な波動関数を仮定する。すなわち、

$$|i\rangle = R_i(r) \cos(\theta - \alpha) \psi_i(\varphi) \quad (2.2)$$

とする。ここで、 $R_i(r)$ は動径 $r$ のみの関数で、 $\psi_i(\varphi)$ は角度 $\varphi$ のみの関数である。また、バンドの波動関数は、一般に原子の波動関数の線型結合で与えられる。ここでは、 $\Gamma$ 帯が主に $s$ 状態の波動関数から形成される<sup>2-11)</sup>ことから、終状態として等方的な分布の $s$ 状態的な波動関数だけを仮定する。すなわち、

$$|f\rangle = R_f(r) \quad (2.3)$$

とする。ここで、 $R_f(r)$ は動径のみの関数である。始状態及び終状態の形状を模式的に図2.2に示す。

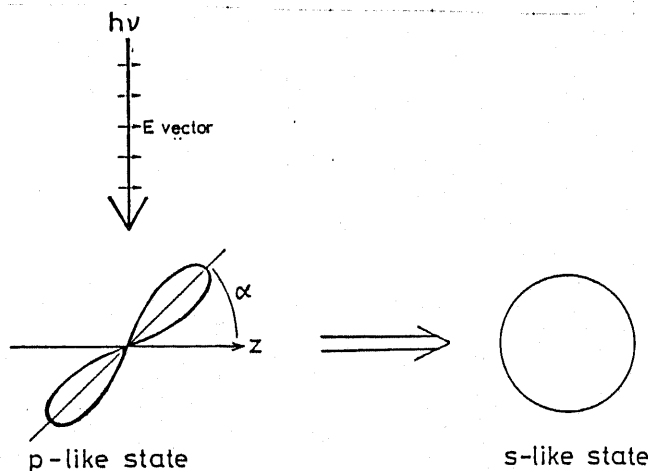


図2.2 始状態及び終状態の波動関数のモデル



偏光の電界ベクトルの向きを  $z$  軸の方向にとると、双極子オペレータは  $\partial/\partial z$  で与えられる。したがって、行列要素は、

$$\begin{aligned}
 \langle f | H | i \rangle &= \iiint R_f^*(r) \frac{\partial}{\partial z} [R_i(r) \cos(\theta - \alpha) \Phi_i(\varphi)] \\
 &\quad r^2 \sin \theta \, dr \, d\theta \, d\varphi \\
 &= \iiint R_f^*(r) \left[ \frac{\partial r}{\partial z} \cdot \frac{\partial R_i(r)}{\partial r} \cos(\theta - \alpha) + R_i(r) \cdot \right. \\
 &\quad \left. \frac{\partial \theta}{\partial z} \cdot \frac{\partial (\cos(\theta - \alpha))}{\partial \theta} \right] \Phi_i(\varphi) r^2 \sin \theta \, dr \, d\theta \, d\varphi \\
 &= \int_0^\infty R_f^*(r) \frac{\partial R_i(r)}{\partial r} r^2 \, dr \int_0^\pi (\sin \theta \cos^2 \theta \cos \alpha + \\
 &\quad \sin^2 \theta \cos \theta \sin \alpha) \, d\theta \int_0^{2\pi} \Phi_i(\varphi) \, d\varphi \\
 &\quad + \int_0^\infty R_f^*(r) R_i(r) r \, dr \int_0^\pi (\sin^3 \theta \cos \alpha - \\
 &\quad \sin^2 \theta \cos \theta \sin \alpha) \, d\theta \int_0^{2\pi} \Phi_i(\varphi) \, d\varphi \\
 &= \frac{4}{3} \int R_f^*(r) R_i(r) r \, dr \int \Phi_i(\varphi) \, d\varphi \cdot \cos \alpha \quad (2.4)
 \end{aligned}$$

となる。(2.1) 及び (2.4) 式から、偏波面と始状態の対称軸の方位がなす角を  $\alpha$  とし、光学的遷移割合は  $\cos^2 \alpha$  に比例することがわかる。 $\alpha = 0$  のとき、遷移割合は最大値をとるが、ここではその逆数を  $\tau_0$  と定義しておく。

深い準位の波動関数をもつ対称軸の方位として、 $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 111 \rangle$  の3つの低指数方位を考える。結晶構造の対称性を考慮すると、それぞれの場合について、いくつかの等価な対称軸があることがわかる。例えば、 $\langle 100 \rangle$  の場合、図 2.3 に示すように、 $[100]$ ,  $[010]$ ,  $[001]$  の3つの双極子軸が存在することになる。光の伝播方向が  $[001]$  だとすると、 $[100]$  方向の始状態からの遷移割合は、 $\cos^2(\alpha - 45^\circ)/\tau_0$  で与えられ<sup>\*</sup>、 $[010]$  方向の始状態については、 $\cos^2(\alpha + 45^\circ)/\tau_0$ 、 $[001]$  方向については、ゼロとなる。電子がそれぞれの対称軸に等しく分布していると仮定すると、トラップの電子占有関数の時間的変化は、それらの和として次式で与えられる。

\* 角度  $\alpha$  は、ここでは、偏波面と  $[1\bar{1}0]$  方向のなす角とする。

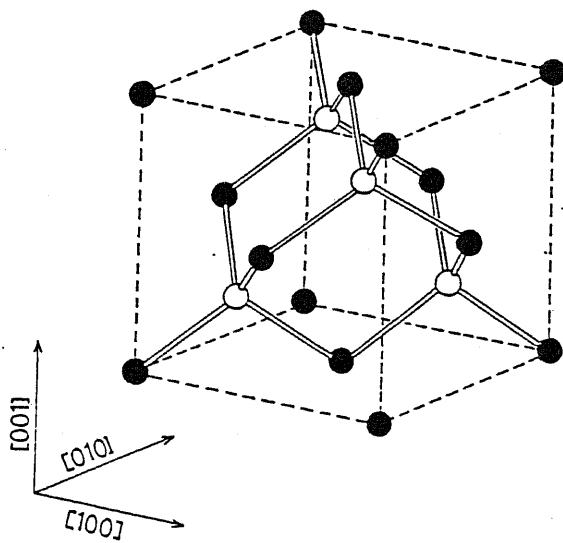


図 2.3 センプレ鉛鈹型結晶構造と対称軸の方位

$$f_T(t) = \frac{1}{3} \exp\left\{-\cos^2(\alpha-45^\circ) \cdot \frac{t}{t_0}\right\} + \frac{1}{3} \exp\left\{-\cos^2(\alpha+45^\circ) \cdot \frac{t}{t_0}\right\} + \frac{1}{3} \quad (2.5)$$

ここで、 $t$ は時間を表わし、 $t=0$ で $f_T=1$ とした。同様に、始状態が $\langle 110 \rangle$ 方位の場合、

$$f_T(t) = \frac{1}{6} \exp\left(-\cos^2 \alpha \cdot \frac{t}{t_0}\right) + \frac{1}{6} \exp\left(-\sin^2 \alpha \cdot \frac{t}{t_0}\right) + \frac{1}{3} \exp\left\{-\frac{\cos^2(\alpha-45^\circ)}{2} \cdot \frac{t}{t_0}\right\} + \frac{1}{3} \exp\left\{-\frac{\cos^2(\alpha+45^\circ)}{2} \cdot \frac{t}{t_0}\right\} \quad (2.6)$$

$\langle 111 \rangle$ 方位の場合、

$$f_T(t) = \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{2\cos^2 \alpha}{3} \cdot \frac{t}{t_0}\right) + \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{2\sin^2 \alpha}{3} \cdot \frac{t}{t_0}\right) \quad (2.7)$$

と書ける。

また、光の伝播方向が $[110]$ の場合、 $\alpha$ を偏波面と $[100]$ のなす角として、電子占有関数は、 $\langle 100 \rangle$ 方位の始状態に対して、

$$f_T(t) = \frac{1}{3} \exp\left(-\sin^2 \alpha \cdot \frac{t}{t_0}\right) + \frac{2}{3} \exp\left(-\frac{\cos^2 \alpha}{2} \cdot \frac{t}{t_0}\right) \quad (2.8)$$

<110> 方位に対して.

$$f_T(t) = \frac{1}{6} \exp\left(-\cos^2 \alpha \cdot \frac{t}{t_0}\right) + \frac{1}{3} \exp\left\{-\frac{\cos^2(\alpha-45^\circ)}{2} \cdot \frac{t}{t_0}\right\} \\ + \frac{1}{3} \exp\left\{-\frac{\cos^2(\alpha+45^\circ)}{2} \cdot \frac{t}{t_0}\right\} + \frac{1}{6} \quad (2.9)$$

<111> 方位に対して

$$f_T(t) = \frac{1}{4} \exp\left\{-\cos^2(\alpha-35.3^\circ) \cdot \frac{t}{t_0}\right\} + \frac{1}{4} \exp\left\{-\cos^2(\alpha+35.3^\circ) \cdot \frac{t}{t_0}\right\} \\ + \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{\sin^2 \alpha}{3} \cdot \frac{t}{t_0}\right) \quad (2.10)$$

となる。さらに、光の伝播方向が [111] の場合、 $\alpha$  を偏波面と [110] のなす角にとると、<100> 方位の始状態に対して、

$$f_T(t) = \frac{1}{3} \exp\left(-\frac{2\cos^2 \alpha}{3} \cdot \frac{t}{t_0}\right) + \frac{1}{3} \exp\left\{-\frac{\cos^2(\alpha-60^\circ)}{3} \cdot \frac{t}{t_0}\right\} \\ + \frac{1}{3} \exp\left\{-\frac{2\cos^2(\alpha+60^\circ)}{3} \cdot \frac{t}{t_0}\right\} \quad (2.11)$$

<110> 方位に対して

$$f_T(t) = \frac{1}{6} \exp\left(-\sin^2 \alpha \cdot \frac{t}{t_0}\right) + \frac{1}{6} \exp\left\{-\sin^2(\alpha-60^\circ) \cdot \frac{t}{t_0}\right\} \\ + \frac{1}{6} \exp\left\{-\sin^2(\alpha+60^\circ) \cdot \frac{t}{t_0}\right\} + \frac{1}{6} \exp\left(-\frac{\cos^2 \alpha}{3} \cdot \frac{t}{t_0}\right) \\ + \frac{1}{6} \exp\left\{-\frac{\cos^2(\alpha-60^\circ)}{3} \cdot \frac{t}{t_0}\right\} + \frac{1}{6} \exp\left\{-\frac{\cos^2(\alpha+60^\circ)}{3} \cdot \frac{t}{t_0}\right\} \quad (2.12)$$

<111> 方位に対して

$$f_T(t) = \frac{1}{4} \exp\left\{-\frac{8\cos^2 \alpha}{9} \cdot \frac{t}{t_0}\right\} + \frac{1}{4} \exp\left\{-\frac{8\cos^2(\alpha-60^\circ)}{9} \cdot \frac{t}{t_0}\right\} \\ + \frac{1}{4} \exp\left\{-\frac{8\cos^2(\alpha+60^\circ)}{9} \cdot \frac{t}{t_0}\right\} + \frac{1}{4} \quad (2.13)$$

を得る。

図2.4~2.6に、それぞれ、光の伝播方向が、 $[001]$ 、 $[110]$ 、 $[11\bar{1}]$ の場合について、トラップの電子占有関数の時間的変化の計算結果を、偏光角度の関数として示す。偏光角は、それぞれ、図2.4では $[1\bar{1}0]$ 方向に対して、図2.5では $[100]$ 方向に対して、図2.6では $[1\bar{1}0]$ 方向に対して、偏波面のなす角をとっている。

図より、遷移の初期においては、偏光角による違いは小さく、時間が経過するにつれて、異方性が顕著に現れることがわかる。したがって、単に過渡応答の始めの時定数を偏光角に対してプロットすることは、対称性を調べるためにはあまり適当ではなく、電子占有関数の偏光角依存性を時間を追って見ていく必要があるといえる。

また、図から、始状態の対称軸が $\langle 110 \rangle$ 方位の場合、他の方位の場合に比べて、偏光角度による違いが現われにくいことがわかる。

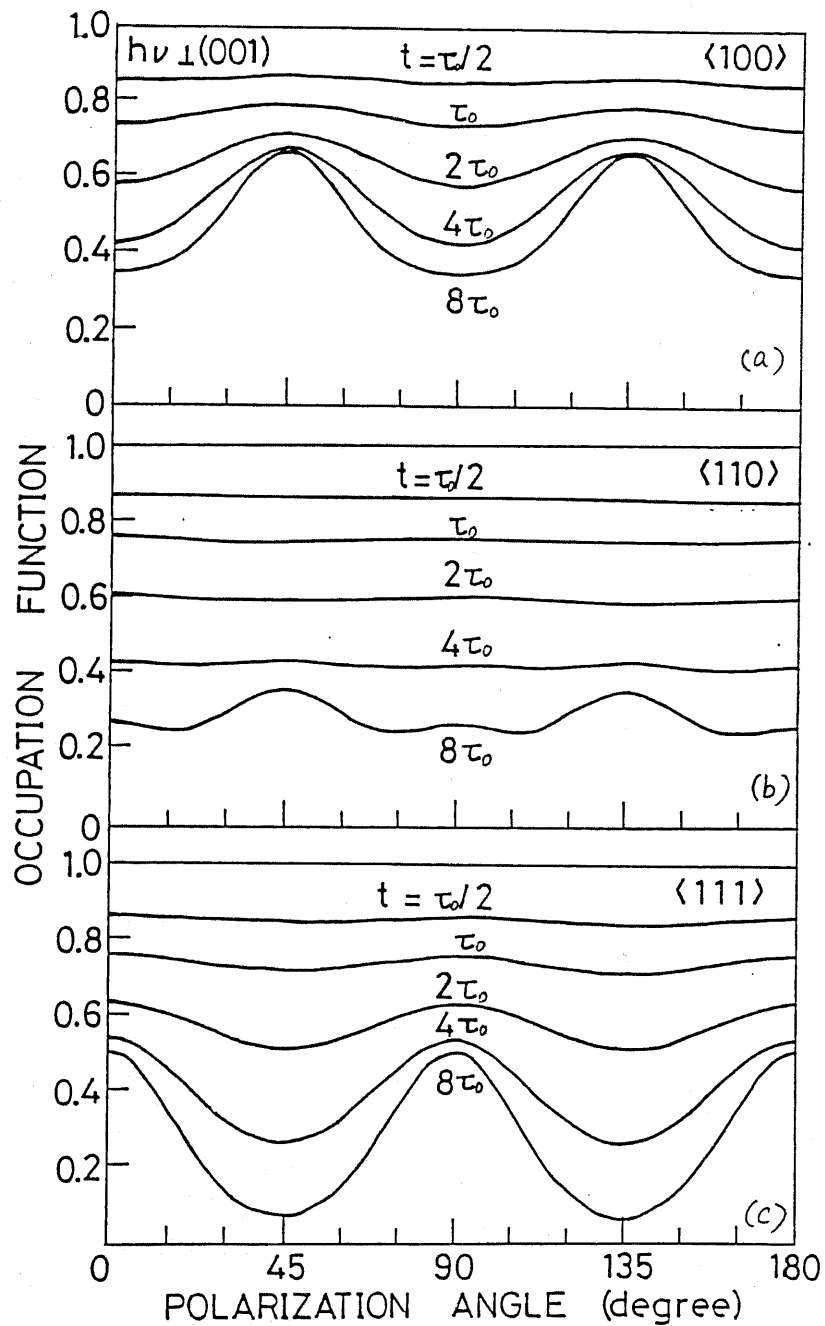


図 2.4 トラップの電子占有関数の偏光角に対する時間的変化の計算結果。光の伝播方向が(001)面に垂直な場合。深い準位の波動関数の対称軸の方位として、それぞれ、(a)  $\langle 100 \rangle$ , (b)  $\langle 110 \rangle$ , (c)  $\langle 111 \rangle$ を仮定。

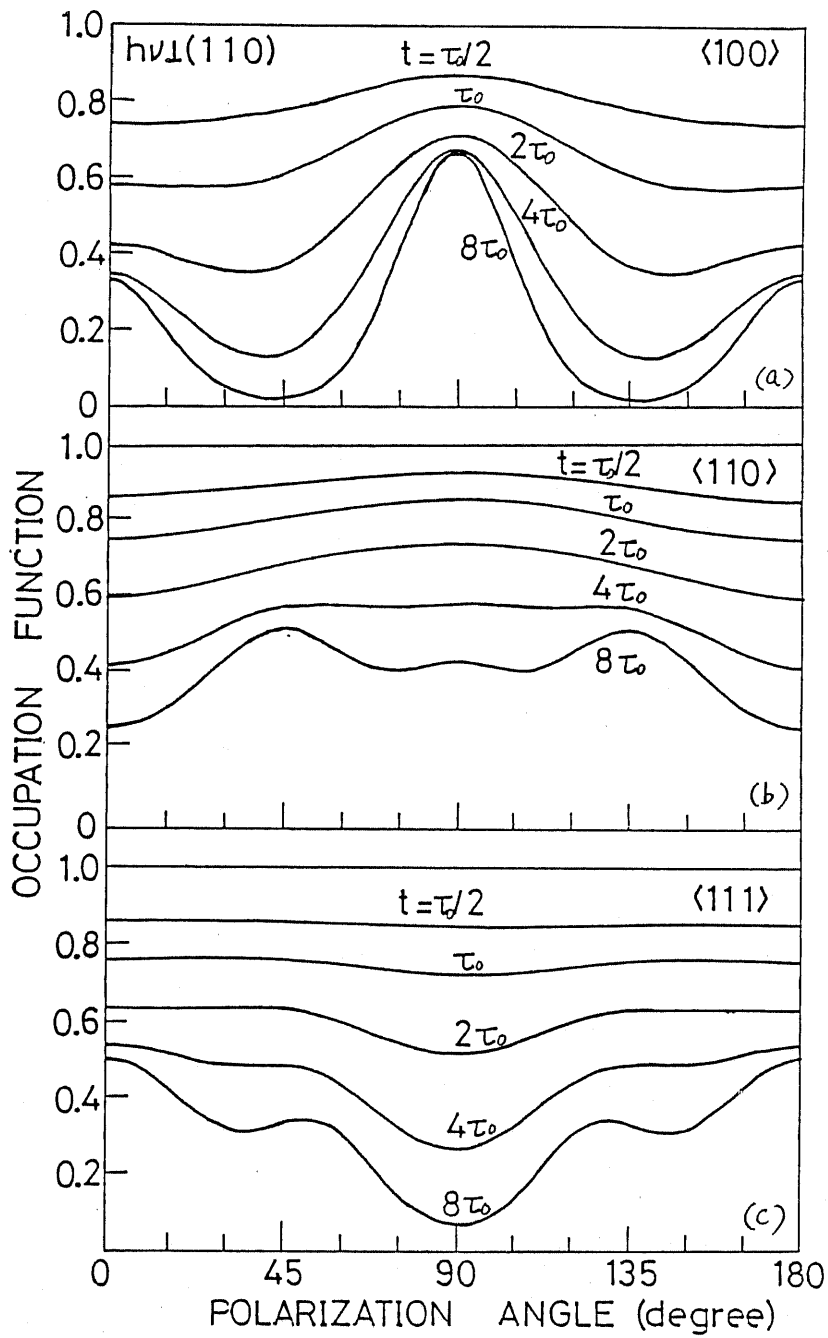


図 2.5 トラップの電子占有関数の偏光角に対する時間的変化の計算結果。光の伝播方向が、(110)面に垂直な場合。深い準位の波動関数の対称軸の方位として、それぞれ、(a)  $\langle 100 \rangle$ 、(b)  $\langle 110 \rangle$ 、(c)  $\langle 111 \rangle$  を仮定。

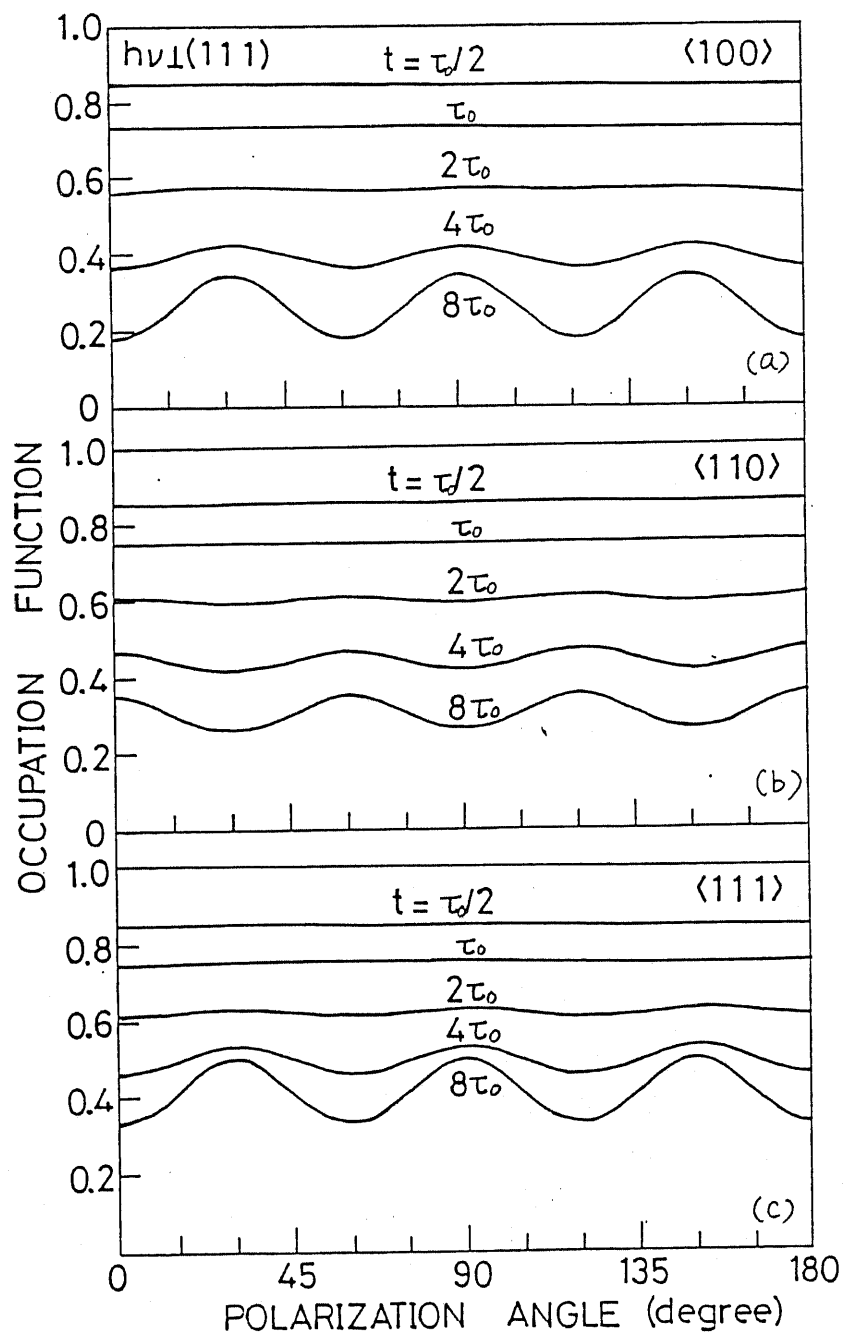


図2.6 トラップの電子占有関数の偏光角に対する時間的変化の計算結果。光の伝播方向が(111)面に垂直な場合。深い準位の波動関数の対称軸の方位として、それぞれ(a)  $\langle 100 \rangle$ , (b)  $\langle 110 \rangle$ , (c)  $\langle 111 \rangle$ を仮定。

## 2.3 GaAs 中の主要電子トラップ<sup>1</sup> EL2 の偏光容量測定

### 2.3.1 測定試料

測定に用いた試料は SiO<sub>2</sub> 層を用いて LEC 法で引上げた n 型 GaAs 結晶の tail の部分である。面方位は (100) 厚さは 200 μm で、両面とも鏡面研磨した。裏面に Ge を抵抗加熱で 3 μm ほど真空蒸着して、励起光の吸収体とし、かつ Ohmic 電極とした。表面には、厚さ 500 Å、直径 700 μm の Au ドットを蒸着し、Schottky 接合を形成した。

C-V 測定より、室温のキャリア濃度は  $2.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  であった。DLTS 測定の結果から、図 2.7 のスペクトルに示すように EL2 が支配的なトラップである。EL2 のパラメータは、活性化エネルギー  $\Delta E = 0.84 \text{ eV}$ 、捕獲断面積  $\sigma_m = 4.0 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$ 、濃度は λ 効果<sup>2-12)</sup> の補正をして  $N_T = 1.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  であった。もう一つのトラップは EL3 に相当し、 $\Delta E = 0.39 \text{ eV}$ 、 $\sigma_m = 3.1 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ 、 $N_T = 1.3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  であった。

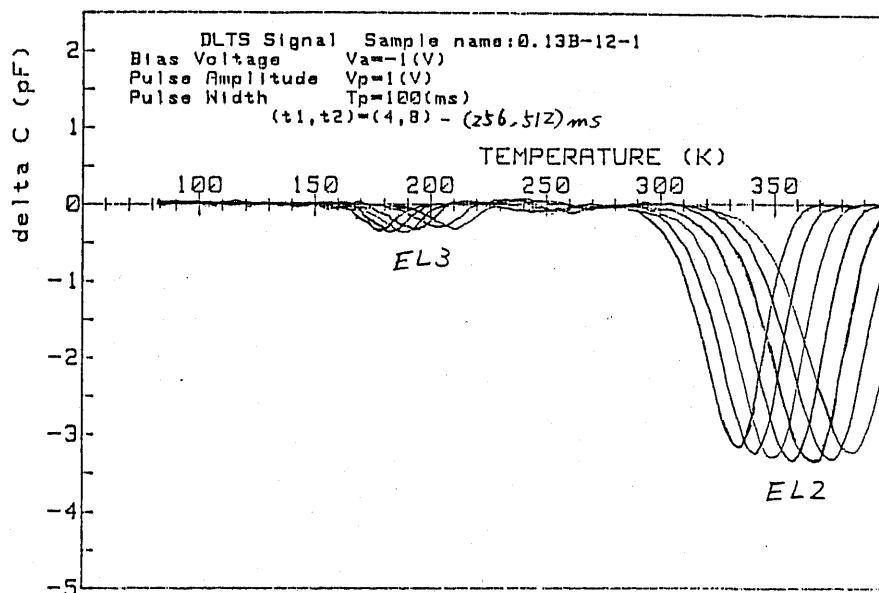


図 2.7 n 型 LEC-GaAs の DLTS スペクトル



## 2.3.2 実験方法

測定系の構成を図2.8に示す。Nd:YAGレーザー光をグラントムソン偏光板を通して直線偏光にし、クライオスタット中の試料に垂直に照射した。レーザー光の波長は  $1.06\mu\text{m}$  ( $1.17\text{eV}$ ) 及び  $1.32\mu\text{m}$  ( $0.939\text{eV}$ ) で、GaAsのバンドギャップ(室温で  $1.42\text{eV}$ ) よりもエネルギーが小さく、Geのバンドギャップ( $0.66\text{eV}$ ) よりもエネルギーが大きいため、GaAs層を透過した光はGe層で吸収される。

図2.8のクライオスタットの部分に もう一枚の偏光板とパワーメータを設置し、石英窓を通した場合と そうでない場合について、 $1.06\mu\text{m}$  のレーザー光の偏光特性を測定した結果を図2.9に示す。上方の偏光板を固定し、下方の偏光板を回転したところ、その回転角 $\theta^*$ に対して入射光のパワーはほぼ  $\sin^2\theta$  の理論値に ほぼ一致しており、窓によって偏光が乱されることもないことがわかる。もとのレーザー光は無偏光なので、偏光容量測定時には、偏光板を回すことで、偏光角度を変えた。光強度は、Schottkyダイオード

\* パワーが最大となる角度を  $\theta=0$  にとった。

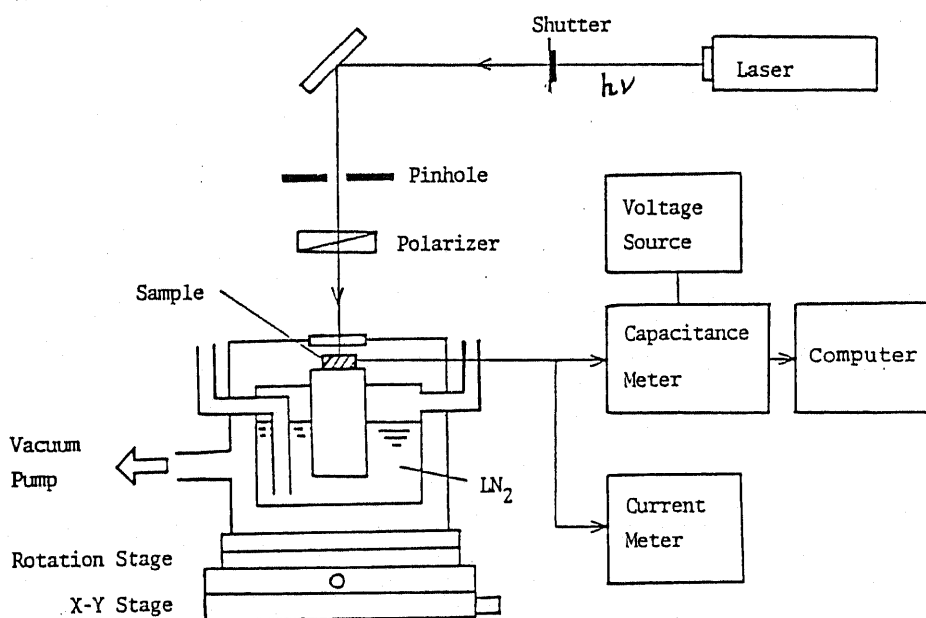


図2.8 偏光容量法の測定系

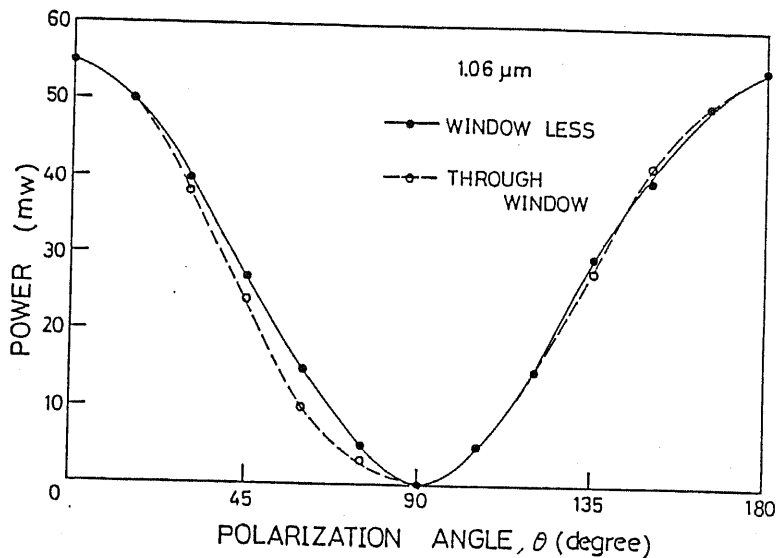


図 2.9 1.06  $\mu\text{m}$  光の偏光特性

中を流れる電流をモニタし、偏光角度に依らず一定であることを確かめた。

容量は Boonton 72B の容量計で測定し、GP-IB 付の電圧計を介して HP 9816 コンピュータにデータを転送・記憶した。測定データ点はメモリの節約のため、過渡応答の初期には密に、その後次第に粗くなるよう、初めの 10s までは 0.2s ごと、その後 10 のべき乗ごとに 50 点ずつ  $10^{\frac{n}{50}}$  ( $n=1, 2, \dots$ ) s の点でとった。コンピュータに記憶されたデータは、同一プログラム上で、フロッピディスクへの保存、log プロット、電子占有関数や時定数の時間的変化の算出等の処理ができるようにした。

偏光容量の測定は、キャリアの熱放出の影響を受けないうよう 110K 以下の低温において、以下の手順で行なった。

- ① 暗状態で順方向に +1V のバイアス電圧を 5 分以上加えてキャリアを注入し、トラップを完全に埋める。
- ② 逆方向に -1V の電圧をかける。
- ③ シャッターを開けて光を照射し、容量の変化を測定する。
- ④ 偏光板を回転して、偏光角度を変える。
- ⑤ ①~④ の繰り返し。

なお、偏光角度は、GaAs 試料の  $\lambda$  き開面 (110) と偏波面が平行になる角度をゼロにとった。

### 2.3.3 実験結果及び考察

図2.10は、 $1.32\mu\text{m}$ の光を照射したときの、容量の変化の一例である。暗状態での容量  $C_0$  から容量は次第に増加し、 $C_\infty$ の値に飽和する。 $C_\infty$ と  $C_0$ の差  $\Delta C$ は、トラップの光イオン化による荷電状態の変化量に相当するが、 $\Delta C$ の大きさは、図2.11に示すように、多少のバラツキはあるものの、偏光角度依存性がほとんどなかった。

次に  $C_\infty$ と 光照射後の時間  $t$ における容量  $C(t)$ の差を時間に対して対数プロットした結果を図2.12に示す。その変化は、明らかに non-exponential である。2.2節の解析を基に、各時間におけるトラップの電子占有関数

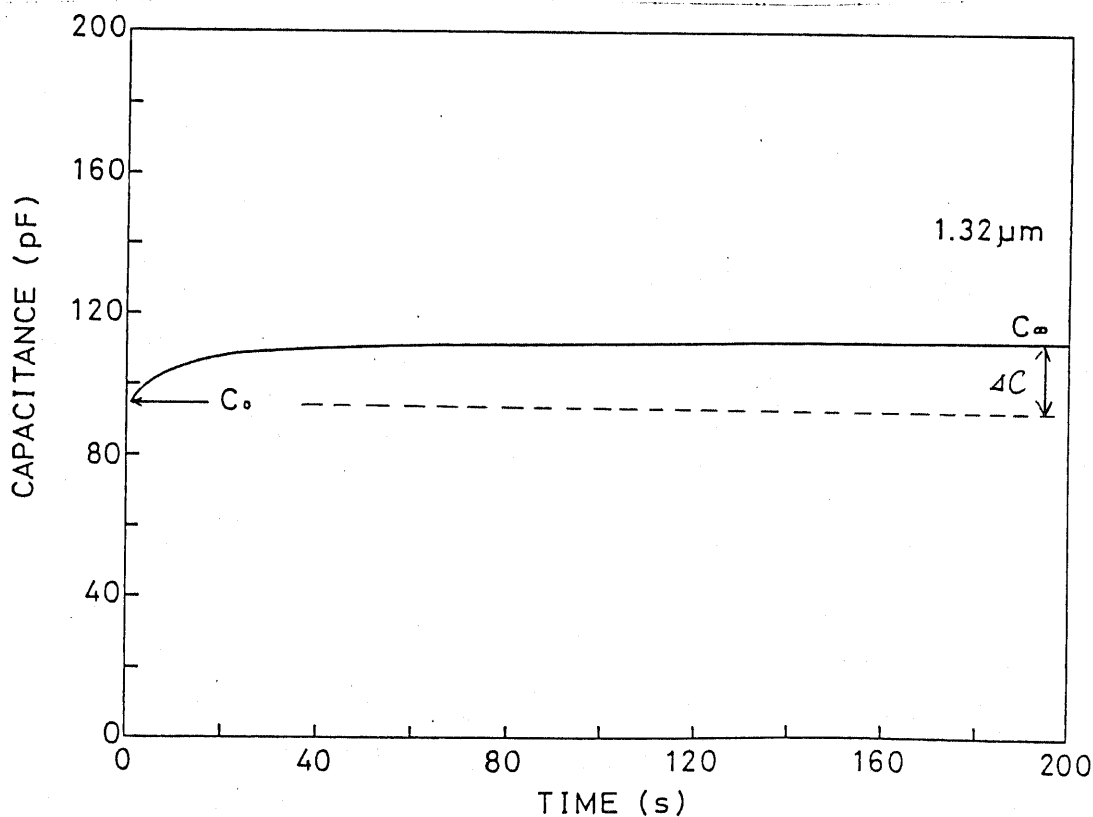


図2.10  $1.32\mu\text{m}$ の光を照射したときの、容量の変化 (偏光角度  $0^\circ$ )

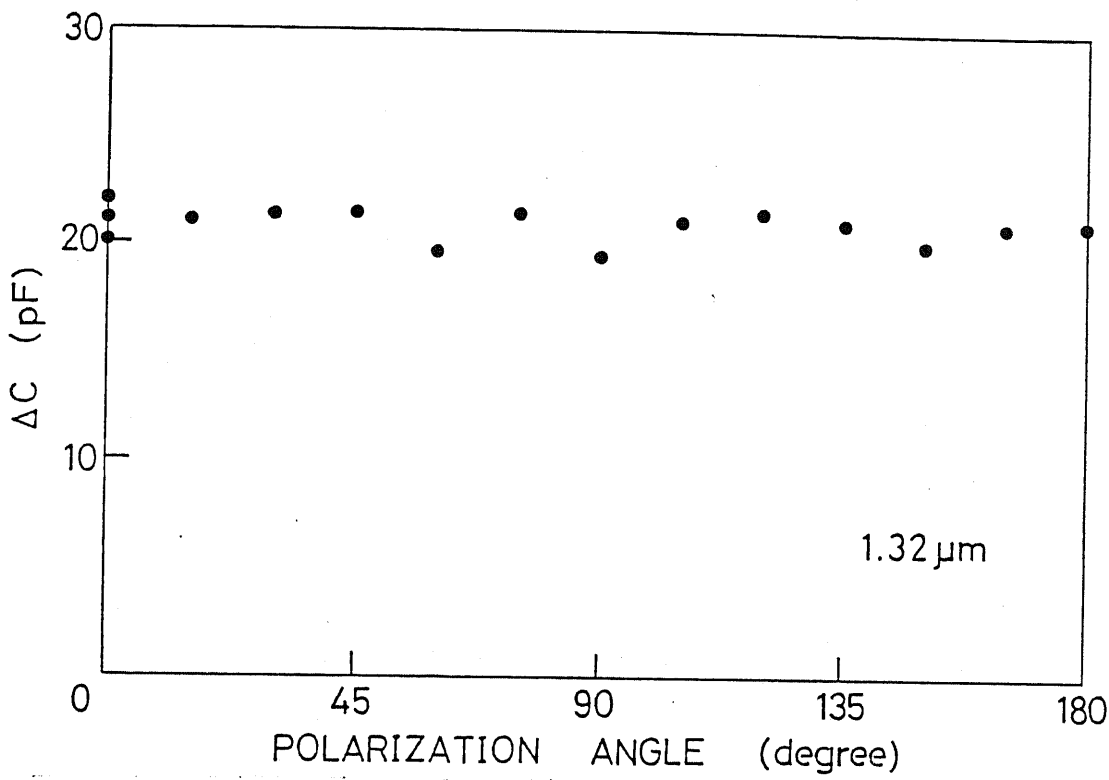


図 2.11  $\Delta C$  の大きさの偏光角度依存性 (波長  $1.32 \mu\text{m}$ )

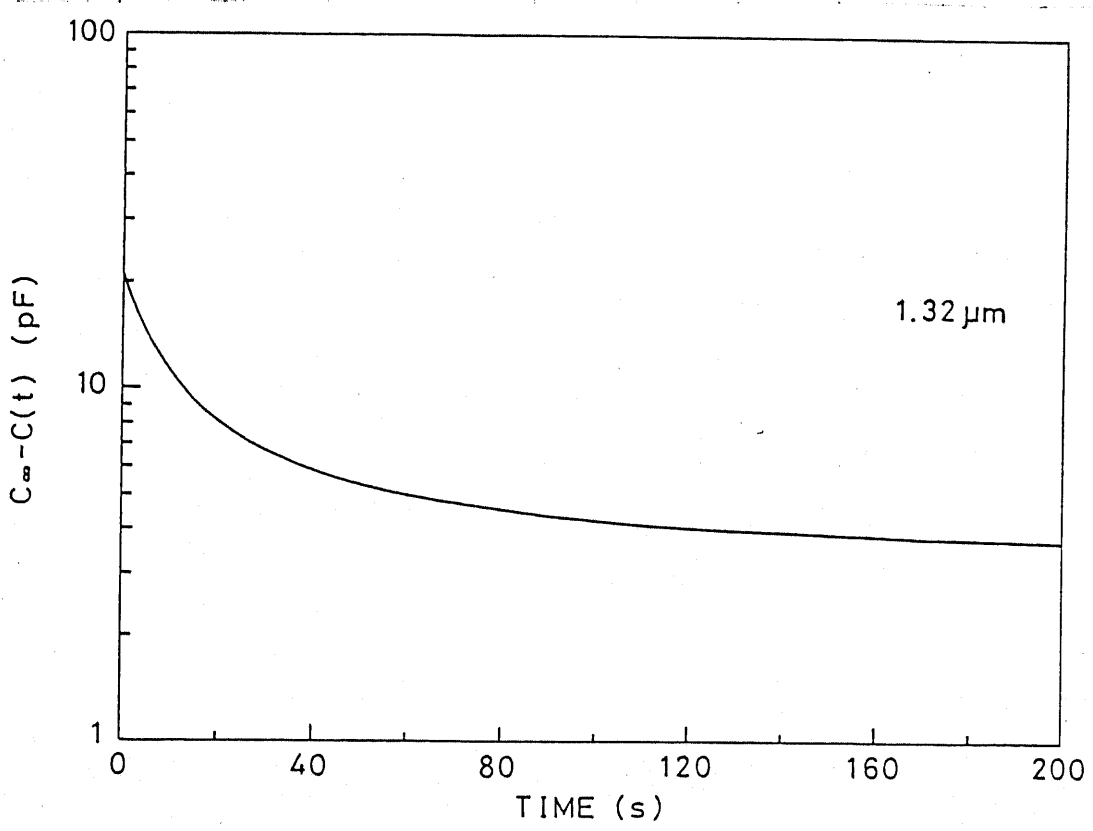


図 2.12  $1.32 \mu\text{m}$  の光に対する  $C_{\infty} - C(t)$  の時間的変化の片対数プロット (偏光角度  $0^{\circ}$ )

$f_T(t)$  を、

$$f_T(t) = \frac{C_\infty - C(t)}{\Delta C} \quad (2.14)$$

から求め、偏光角度に対してプロットした結果を図 2.13 に示す。

容量の変化分には、EL2 以外のトラップに起因するものも含まれ、図 2.12 にみられる過渡変化の non-exponentiality のいくらかはその影響を受けている可能性もあるが、濃度は EL2 の  $1/10$  以下であるから、基本的に光容量の変化は EL2 によるものとしてよい。また、光容量の変化の時定数は通常、電子、正孔に対する光イオン化断面積をそれぞれ、 $\sigma_n^0$ 、 $\sigma_p^0$  として  $(\sigma_n^0 + \sigma_p^0)$  重で書き表わされるが、この波長では  $\sigma_n^0 \gg \sigma_p^0$  であるから<sup>2-13)</sup>、容量の変化は、主として EL2 から伝導帯への光学的遷移によって生ずるものと考えてよい。そこで図 2.13 と、図 2.4 の (100) 面に垂直に光を照射した場合の電子占有関数の時間的变化の計算値を比較してみると、実験結果には、期待される  $90^\circ$  についての対称性が明確にはみられない。したがって、 $1.32\mu\text{m}$  の光に対しては、10% の誤差の範囲内で、EL2 には、対称性がみられないといえる。

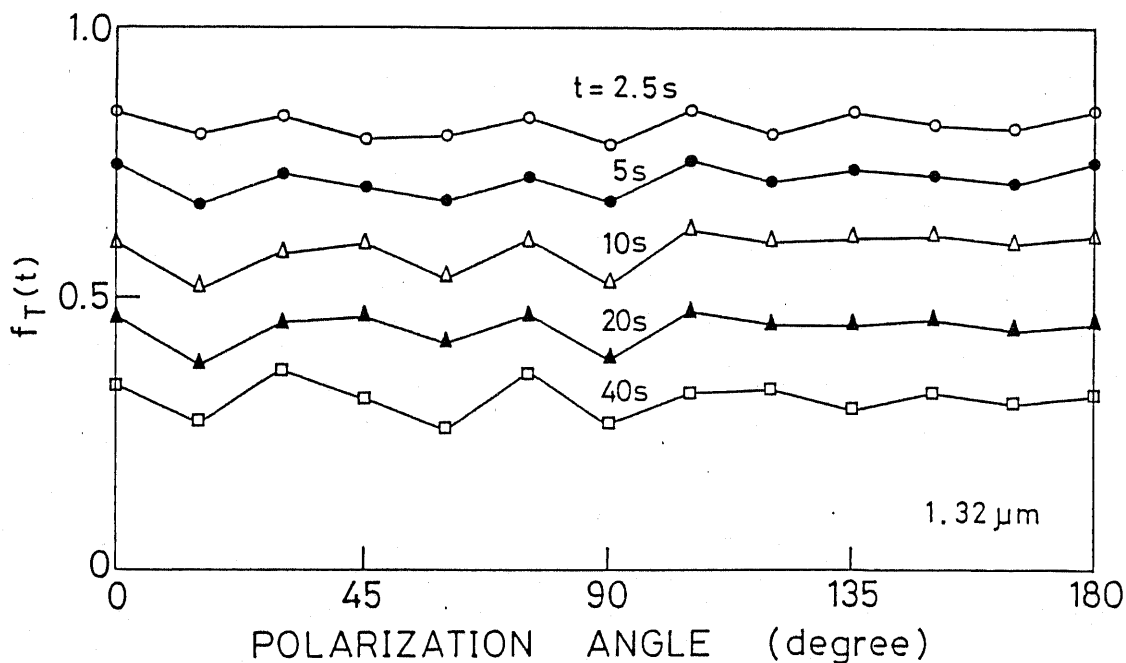


図 2.13 電子占有関数の時間的变化の偏光角度依存性  
(波長  $1.32\mu\text{m}$ )

波長  $1.06\mu\text{m}$  の光を照射した場合には、図 2.14 に示すように、一旦 EL2 からバンドへの遷移によって容量が増大した後、次第に減少し、飽和値  $C_s$  に落ち着く。この現象は EL2 のフォトエンチングと呼ばれ、EL2 の安定状態からより格子緩和の大きな準安定状態へ遷移するために生じると説明されている。<sup>2-14)</sup>

時間  $t$  における容量  $C(t)$  から  $C_s$  を引いた値を時間に対して片対数プロットした結果を図 2.15 に示す。エンチングの初期 ( $t = 50 \sim 150\text{s}$ ) の変化から直線的に  $t = 0$  での値を求め、それを  $(C_\infty - C_s)$  と定義した。この大きさは、ちょうど EL2 の濃度に相当し、また、 $C_\infty$  はエンチングが起こらないとした場合の光容量の飽和値に相当している。<sup>2-14)</sup>  $C_\infty - C_s (\equiv \Delta C)$  の大きさの偏光角度依存性を図 2.16 に示す。若干のバラツキはあるが、エンチングの量は偏光角度に依らず、ほぼ一定とみてよい。次に、安定状態の EL2 の

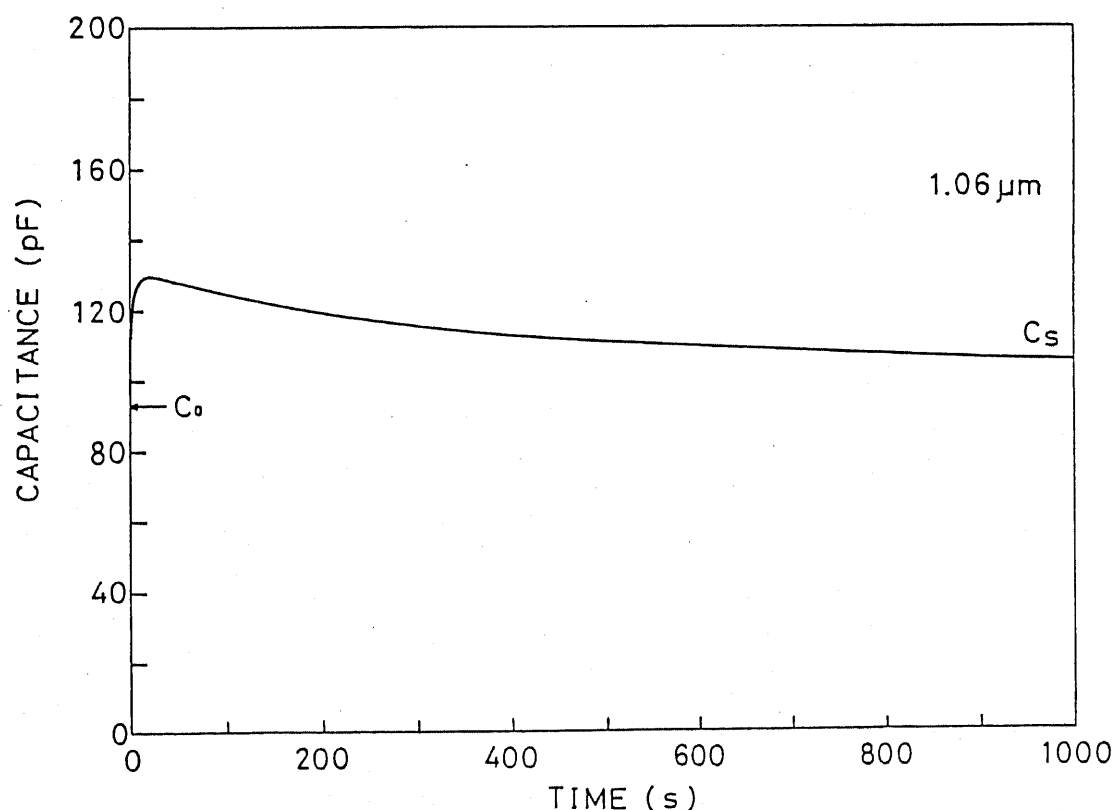


図 2.14  $1.06\mu\text{m}$  の光を照射した場合の容量の時間的变化  
(偏光角度  $90^\circ$ )

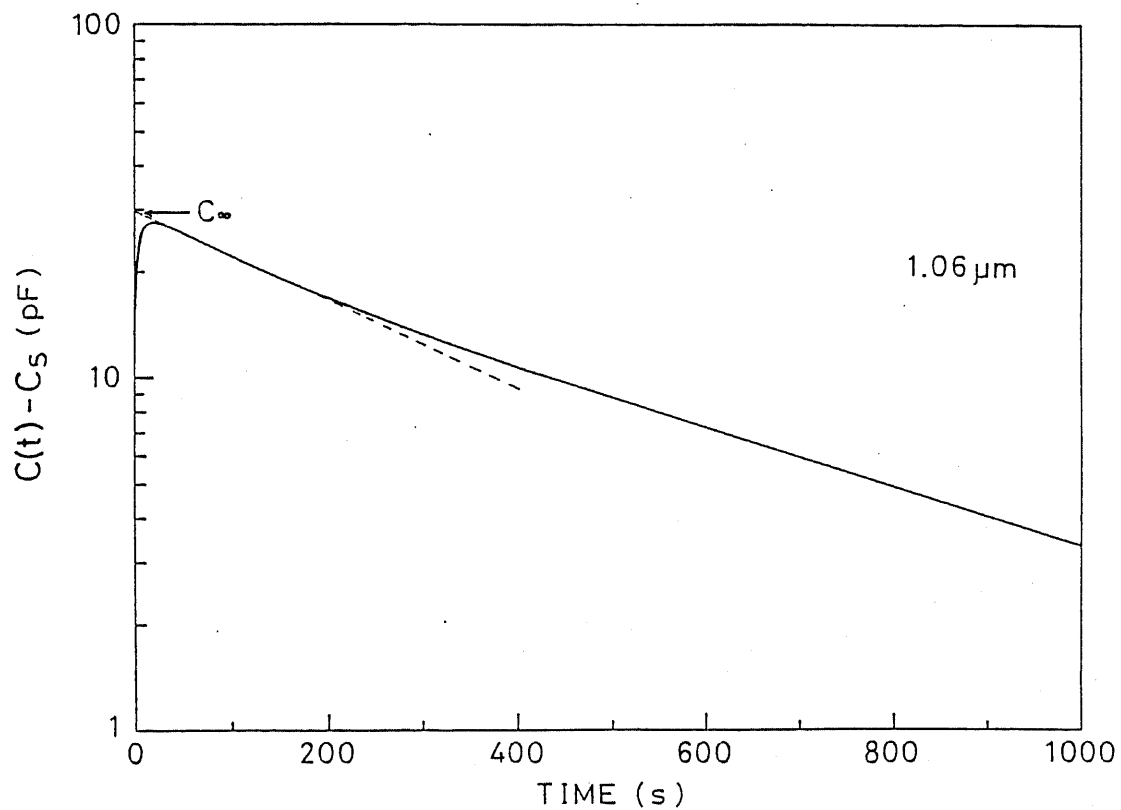


図 2.15  $1.06 \mu\text{m}$  光照射時の  $C(t) - C_s$  の時間的变化 (偏光角度  $90^\circ$ )

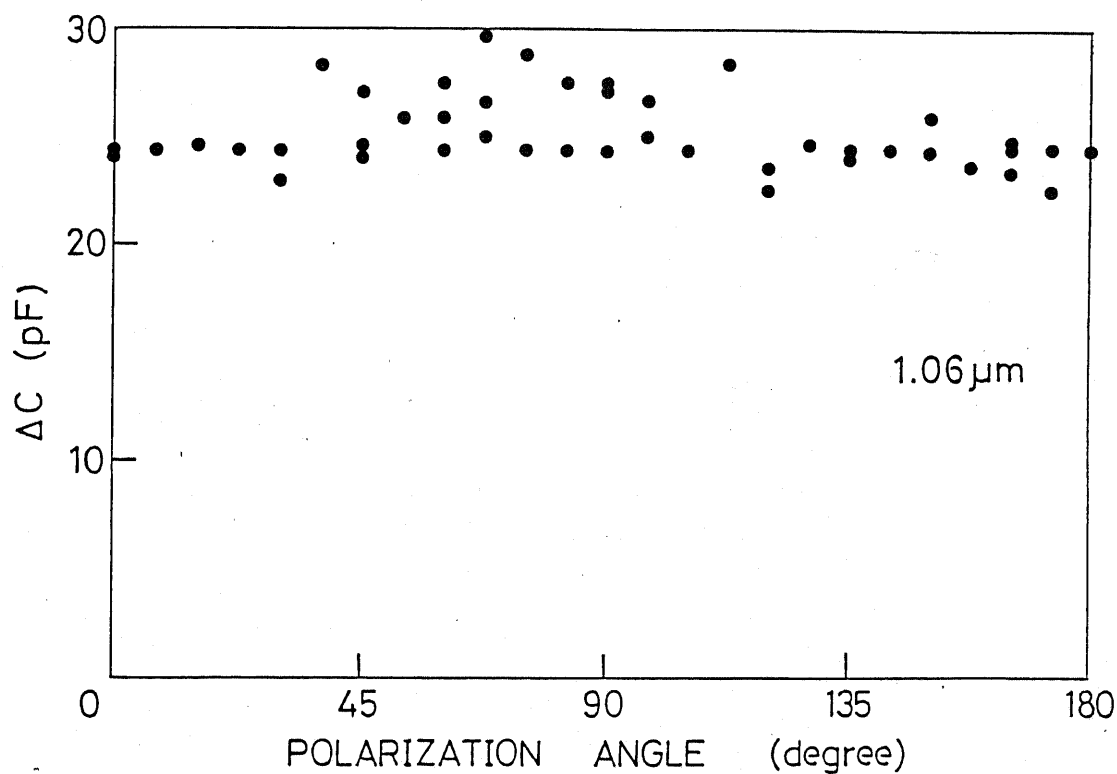


図 2.16  $\Delta C$  の偏光角度依存性 ( $C_\infty - C_s \equiv \Delta C$ )

電子占有関数を  $f_T(t)$  として、クエンチング時の各時間における変化を

$$1 - f_T(t) = \frac{C(t) - C_s}{C_\infty - C_s} \quad (2.15)$$

より求め、偏光角度に対してプロットした図を図2.17に示す。フォトクエンチングは完全にEL2におけるキャリアの光学的遷移に起因するものだが、この場合も、やはり図2.4の計算結果にみられるような明確な対称性は現われなかった。

さらに、トラップからバンドへの光学的遷移に対応する容量の立上り時の変化  $C_\infty - C(t)$  を時間に対して片対数プロットした結果を図2.18に示す。その変化は、 $1.32\mu\text{m}$  光の場合と同様、non-exponentialである。(2.14)式より立上り時のトラップの電子占有関数も求め、その時間的变化を偏光角度に対してプロットしたのが図2.19であるが、この場合も明確な対称性はみられない。

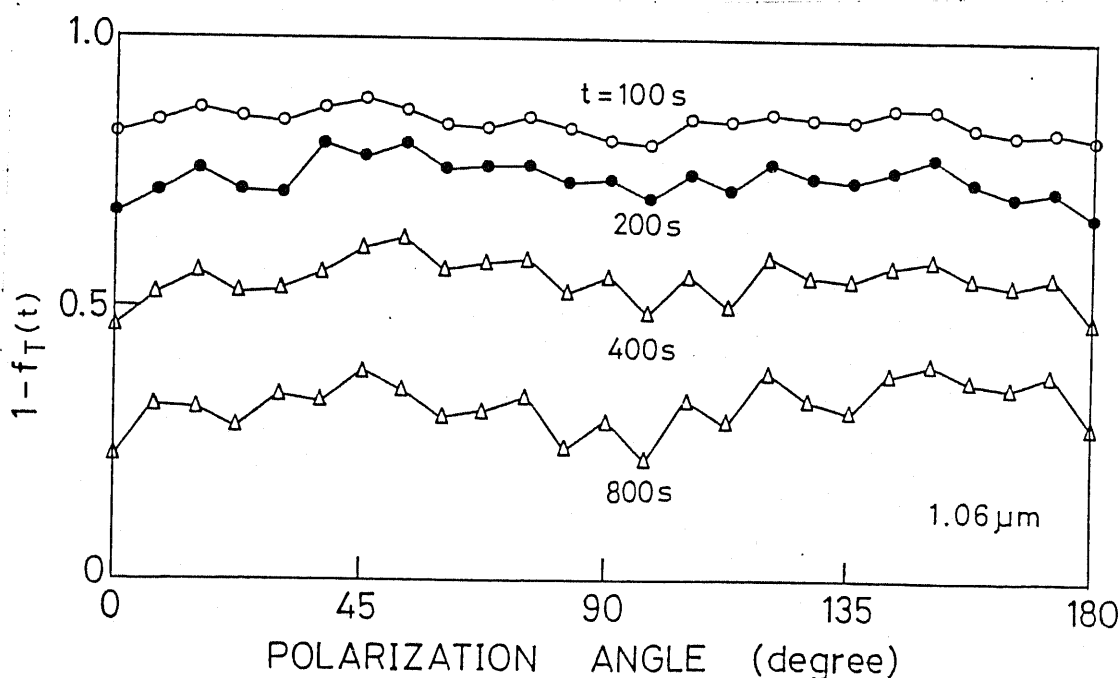


図2.17 フォトクエンチング時のEL2の電子占有関数の時間的变化の偏光角度依存性 (波長  $1.06\mu\text{m}$ )



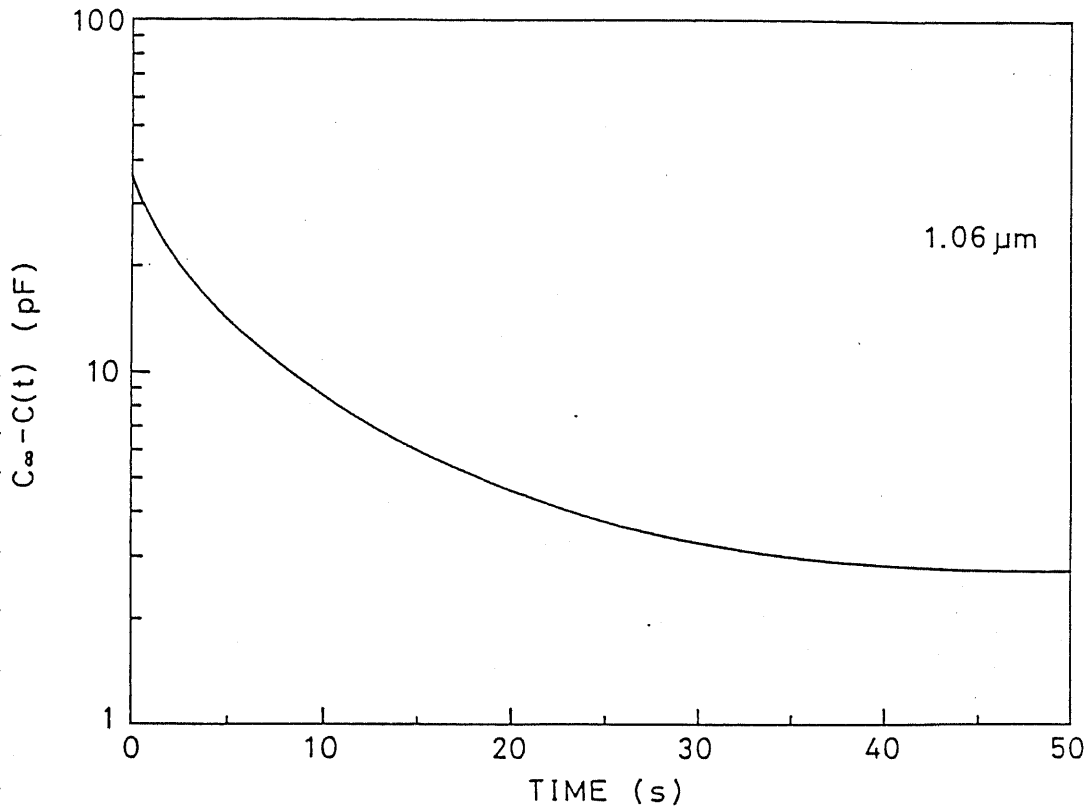


図 2.18 光容量の立上り時の時間的变化 (波長  $1.06 \mu\text{m}$ , 偏光角度  $90^\circ$ )

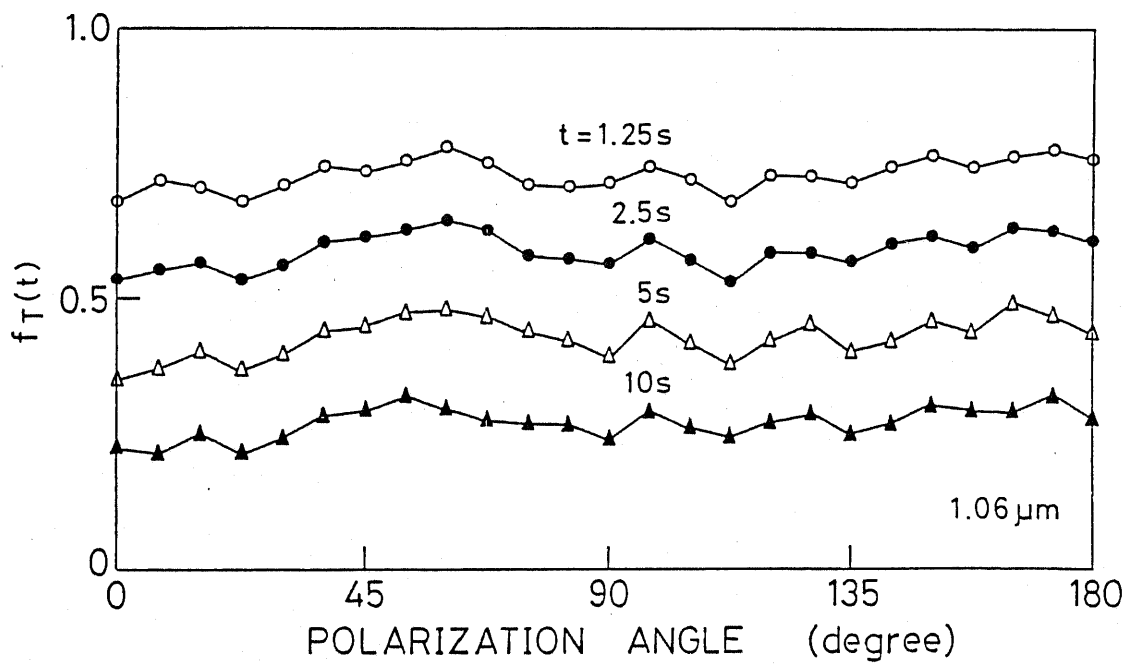


図 2.19 光容量の立上り時におけるトラップの電子占有関数  $f_T(t)$  の時間的变化の偏光角度依存性 (波長  $1.06 \mu\text{m}$ )

ここで、 $1.32\mu\text{m}$  及び  $1.06\mu\text{m}$  の光を照射したときの容量変化に偏光角度依存性が明瞭には現われなかった原因について考えてみる。

(001)面に垂直に光を照射した場合、図2.4からわかるように、深い準位の波動関数が  $\langle 110 \rangle$  方位を対称軸とするような異方性をもっている場合は、偏光角度依存性が小さい。そして、深い準位がさらに高指数の方位の対称軸をもっている場合には、結晶構造の対称性から、いろいろな方向の等価な軸があるので、増々偏光角度依存性が小さくなると考えられる。Ikoma  $\text{ら}^{(29)}$  の EL2 の過剰  $A_5$  集合体モデルでは、対称軸は無数の方位をとることになり、当然、偏光角度依存性はみられなくなる。

また、2.2節の解析では、1つの欠陥の波動関数は一方向にのみ分布をもつことを仮定したが、例えば置換型の欠陥は、 $sp^3$  の混成軌道を形成し、1つの欠陥で  $\langle 111 \rangle$  の4つの方向に波動関数の分布をもつことになる。このような場合、光学的遷移割合はそれぞれの方角に対する遷移割合の和で表わされるので、電子占有関数に関する微分方程式は、(001)面に垂直に光を当てた場合、

$$\begin{aligned} \frac{df_T}{dt} &= - \left( \frac{1}{2} \cdot \frac{2}{3} \cos^2 \alpha + \frac{1}{2} \cdot \frac{2}{3} \sin^2 \alpha \right) f_T / \tau_0 \\ &= - f_T / 3 \tau_0 \end{aligned} \quad (2.15)$$

(110)面に垂直に当てた場合、

$$\begin{aligned} \frac{df_T}{dt} &= - \left[ \frac{1}{4} \cos^2(\alpha - 35.3^\circ) + \frac{1}{4} \cos^2(\alpha + 35.3^\circ) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{3} \sin^2 \alpha \right] f_T / \tau_0 \\ &= - f_T / 3 \tau_0 \end{aligned} \quad (2.16)$$

(111)面に垂直に当てた場合、

$$\begin{aligned} \frac{df_T}{dt} &= - \left[ \frac{1}{4} \cdot \frac{8}{9} \cos^2 \alpha + \frac{1}{4} \cdot \frac{8}{9} \cos^2(\alpha - 60^\circ) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{4} \cdot \frac{8}{9} \cos^2(\alpha + 60^\circ) \right] f_T / \tau_0 \\ &= - f_T / 3 \tau_0 \end{aligned} \quad (2.17)$$

となり、いずれの場合にも、偏光角度依存性は現れない。したがって、Lagowski (2-7) の単純な  $AsGa$  モデルでも偏光角度依存性はみられない可能性があり、偏光容量法の実験からは、EL2 のモデルを特定することはできなかった。

## 2.4 結言

本章では、深い準位の波動関数の対称性を測定する方法として、偏光を用いた光容量法を提案した。そして、次のような結論を得た。

- i) 偏光を照射した時の深い準位から、伝導帯への遷移過程について、ある軸を中心として対称的に分布する p 軌道的な波動関数を始状態、等方的で s 軌道的な波動関数を終状態とした簡単なモデルを仮定して理論的な解析を行なった。その結果、偏光角度による依存性は、深い準位の電子占有関数の時間的变化に最も端的に現われることを明らかにした。さらに、始状態のもつ対称軸として 3 つの低指数方位  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 111 \rangle$  のグループを仮定し、照射光の進行方向が  $(001)$ ,  $(110)$ ,  $(111)$  の面方位に垂直な場合のそれぞれについて、偏光角度に対する対称性がどのように現われるかを図 2.4 ~ 2.6 に示した。
- ii) LEC-GaAs 中の主要電子トラップ EL2 について、 $1.32\mu\text{m}$  及び  $1.06\mu\text{m}$  の励起光を用いて偏光容量測定を行なった。その結果、いずれの場合も、電子占有関数の時間的变化には、10% の実験誤差の範囲内で、明確な対称性はみられなかった。その原因として、EL2 が単一の置換型の欠陥であるが、その波動関数のもつ対称軸が結晶内で多くの方向をとりうる ことが考えられる。

2章の参考文献

- 2-1) 例えば、R. J. Wagner, J. J. Krebs, G. H. Stauss and A. White: Solid State Commun. 36 (1980) 15.
- 2-2) G. D. Watkins and J. W. Corbet: Phys. Rev. 121 (1961) 1001.
- 2-3) G. L. Miller, D. V. Lang and L. C. Kimmerling: Ann. Rev. Mat. Sci. 7 (1977) 445.
- 2-4) M. Blood and A. D. C. Grassie: Phys. Rev. B27 (1983) 2548.
- 2-5) 例えば、谷口光弘, 生駒俊明: 応用物理 53 (1984) 619.
- 2-6) A. D. Jonath and R. H. Bube: J. Appl. Phys. 46 (1975) 1745.
- 2-7) J. Lagowski, H. C. Gatos, J. M. Parsey, K. Wada, M. Kaminska and W. Walukiewicz: Appl. Phys. Lett. 40 (1982) 342.
- 2-8) D. M. Hoffman, B. K. Meyer, F. Lohse and J. M. Spaeth:
- 2-9) T. Ikoma, M. Taniguchi and Y. Mochizuki: Inst. Phys. Conf. Ser. 74 (1985) 65.
- 2-10) 例えば、M. Jaros: "Deep Levels in Semiconductors" (Adam Hilger, Bristol, 1982) p.149.
- 2-11) W. A. Harrison: "Electronic Structure and the Properties of Solids" (W. H. Freeman, San Francisco, 1980) Chap. 3 and 6.
- 2-12) Y. Zhota and M. O. Watanabe: J. Appl. Phys. 53 (1982) 1809.
- 2-13) A. Chantre, D. Bois and G. Vincent: Phys. Rev. B23 (1981) 5335.
- 2-14) G. Vincent, D. Bois and A. Chantre: J. Appl. Phys. 53 (1982) 3649.

### 第3章

高抵抗半導体中の深い準位  
の過渡光電流による測定法

### 3.1 序

DLTS法をはじめとして、半導体のpn接合やSchottky接合を利用した深い準位の測定法の発達は、深い準位に関する数多くの知見をもたらした。しかし、これらの空乏層領域に存在する深い準位の荷電状態の変化を測定する接合法が適用できるのは、いわゆる導電性の半導体に限られていて、熱平衡状態でのキャリア濃度が少ない高抵抗の半導体では測定できない。一方、半絶縁性GaAs中のEL2を例として、半導体の高抵抗性をもたらすのは、浅い準位を補償する深い準位の存在であると考えられており、直接、高抵抗半導体中の深い準位を評価できる方法の登場が望まれていた。

1978年、Hurtesら<sup>3-1)</sup>は、光を照射して深い準位にキャリアを注入し、光遮断後の過渡電流の時定数も、DLTSの手法を用いて温度を掃引しながらスペクトロスコープに測定する、PITS (Photo-Induced Current Transient Spectroscopy) 法を提案した。図3.1にPITS法の原理を示す。

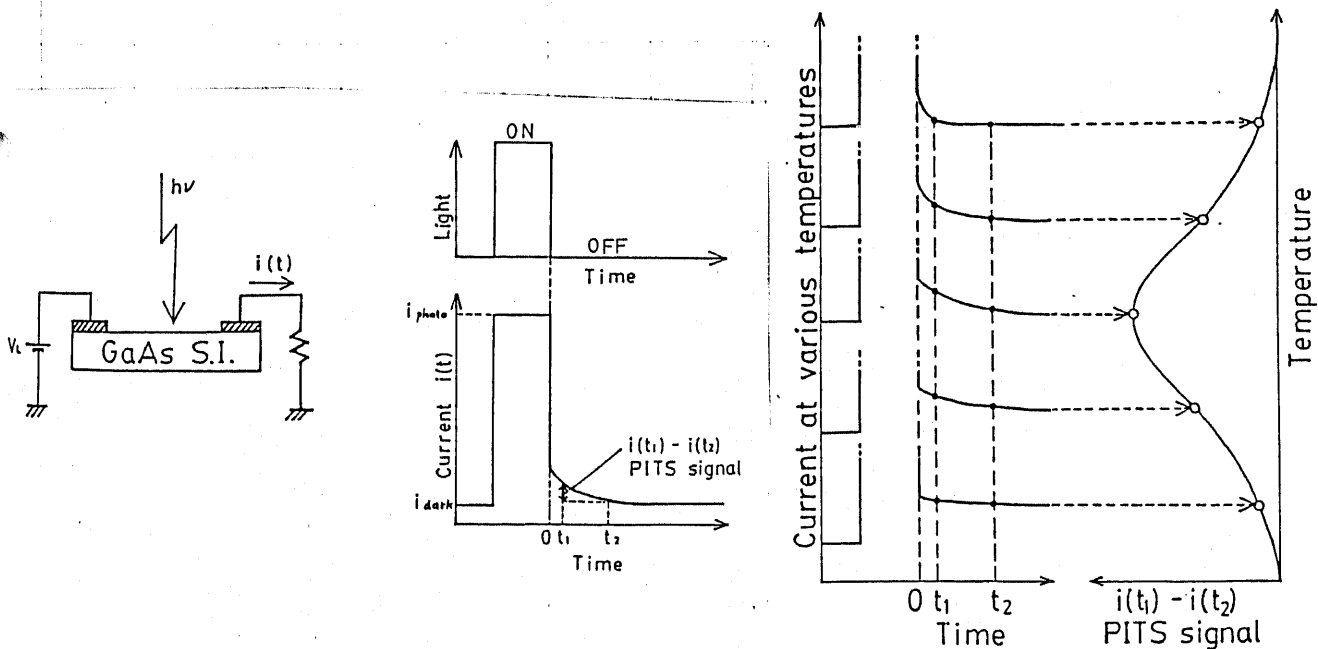


図3.1 PITS法の原理

その後、PITS法を用いて高抵抗半導体中の深い準位を測定した結果がいくつか報告されたが、導電性の半導体についてDLTS法により深い準位のパラメータを求めた結果と、必ずしも対応しないことが明らかになってきた。

その原因として、過渡光電流の解釈の問題がある。いずれの報告においても、過渡光電流は、トラップの荷電状態が熱平衡の状態に戻る際に放出されるキャリアによるものと考えているが、流れる電流の性質として、Deveaudら<sup>3-2)</sup>、Fairmanら<sup>3-3)</sup>、Look<sup>3-4)</sup>、Zielingerら<sup>3-5)</sup>は電気的中性条件を想定しているのに対し、Martinら<sup>3-6)</sup>は空乏層の存在を仮定している。また、それに関連して、測定試料や測定条件の問題があり、Hurtesらは図3.1に示すように、半絶縁性GaAsの表面上に平面的に2つのAuGeNiのオーミック電極を配したのに対し、Martinらは、試料の両面にサンドイッチ状に電極を形成した。さらに、Martinらは、電極がショットキー型かオーミック型かで得られるPITSスペクトルが異なることを報告している。

このように、過渡光電流を利用したPITS法は、高抵抗半導体中の深い準位の測定法として有効であるにもかかわらず、確立した方法とは言い難かった。そこで、本章では、PITS法が適用できる測定条件を明らかにし、実際に深い準位の評価方法として有用であることを示すことを目的とする。

3.2節では、電気的中性条件下における過渡光電流の性質について数値計算を用いて調べ、深い準位の測定法に応用する場合の問題点を示した。3.3節では、正確な深い準位の測定のためには、“空乏条件”の成立が重要であることを指摘した。3.4節では、PITS法を実際に高抵抗AlGaAs層に適用し、その有効性を実証した。3.5節は結言である。



## 3.2 電気的中性条件下における過渡光電流

### 3.2.1 Bube, Lookらによる過渡光電流の取扱い

電気的中性条件下において、物質が均一である場合、流れる電流は、中性条件で規定されるバンド中のキャリアがドリフトすることによって生じる。バンド中のキャリア濃度を正確に求めるためには、自由キャリアに関するレート方程式、トラップに関するレート方程式を電気的中性条件と連立させて解く必要があるが、それは多くの場合、数値計算によらなければならない。<sup>3-7)</sup> その結果は次節以下に述べることとして、ここでは、従来のPITS法の解釈に用いられてきた、Bube<sup>3-8)</sup> や Look の解析的な過渡光電流の取扱いについてまとめておく。

電子に関するレート方程式は、1つの電子トラップが存在する場合、キャリアの発生がないとして、次式で与えている。

$$\frac{dn}{dt} = e_n n_T - C_n (N_T - n_T) n - n / \tau_n \quad (3.1)$$

ここで、

$n$ : 自由電子濃度

$e_n$ : トラップの電子放出割合

$C_n$ : トラップの電子捕獲係数

$N_T$ : トラップ濃度

$n_T$ : 電子を捕獲しているトラップの濃度

$\tau_n$ : 電子のキャリア寿命

である。(3.1)式においては1つのトラップにのみ着目し、他のトラップについては、キャリアの捕獲のみを行なうものとしてキャリア寿命という形でまとめている。このような仮定はキャリア寿命を決定する深い準位の濃度が極めて大きく、非平衡時の電子占有関数のずれが無視できる場合にのみ成立する。電子トラップに関するレート方程式は、

$$\frac{dn_T}{dt} = C_n (N_T - n_T) n - e_n n_T \quad (3.2)$$

で与える。ここで、彼らの解析の出発点が (3.1), (3.2) 式のみで電気的中性条件は取り入れられていない点に注意する必要がある。この場合、正孔密度が全く変化しないことを仮定しないと、電気的中性条件が成り立たない。以下の解析は次の通りである。

光照射時に、トラップは電子で全て満たされ、時間  $t=0$  で遮断されたとする。そして、光遮断直後は、キャリア濃度が大きく、 $n / \tau_n \gg e_n n_T$ ,  $C_n (N_T - n_T) n$  が成り立つとして、(3.1) 式を

$$\frac{dn}{dt} \doteq -n / \tau_n \quad (3.3)$$

と近似し、光照射時の電子密度を  $\bar{n}$  とし、

$$n \doteq \bar{n} \exp(-t / \tau_n) \quad (3.4)$$

を得る。

その後、キャリアが減少して  $e_n n_T \gg C_n (N_T - n_T) n$  となると、(3.2) 式を

$$\frac{dn_T}{dt} \doteq -e_n n_T \quad (3.5)$$

と近似して、

$$n_T = N_T \exp(-e_n t) \quad (3.6)$$

を得る。(3.1) 式より

$$\frac{dn}{dt} + \frac{n}{\tau_n} \doteq e_n N_T \exp(-e_n t) \quad (3.7)$$

である。(3.7) 式の両辺に  $\exp(t / \tau_n)$  をかけ、積分すると、

$$n \exp(t / \tau_n) \doteq N_T \frac{e_n}{e_n - 1 / \tau_n} \exp\{- (e_n - 1 / \tau_n) t\} \quad (3.8)$$

となるから、結局、 $1 / \tau_n \gg e_n$  とし

$$n \doteq N_T \tau_n e_n \exp(-e_n n \tau) \quad (3.9)$$

を得ている。

(3.9)式が電子トラップからのキャリアの放出過程を表わしており、LookはPITS信号を解釈するための基本式としている。

しかしながら、始めに述べたように、彼らの解析において、キャリアがドリフトで流れるという電気的中性領域を念頭におきつつも、(3.9)式を導くために、電気的中性条件を仮定していないことは、厳密には自己矛盾である。例えば、バンドギャップよりもエネルギーの大きな光を照射した場合には、電子-正孔対が生成し、正孔を無視することができなくなる。そこで、(3.9)式も実際に適用する際には多くの制約条件が存在することが予想される。

次節以下では、具体的に電気的中性条件を仮定してキャリアの過渡応答の様子を明らかにした上で、上記の問題点について議論する。

### 3.2.2 1つの深い準位が存在する場合

高抵抗の GaAs を対象とし、伝導帯の下端から  $0.75\text{eV}$  の位置に 1 つの深い準位が存在する場合について、光遮断後の過剰キャリア密度の変化を Runge-Kutta 法による数値計算で求めた。

キャリアの遷移の様子を模式的に図 3.2 に示す。レート方程式は、

$$\frac{dn}{dt} = e_n n_T - c_n (N_T - n_T) n \quad (3.10)$$

$$\frac{dp}{dt} = e_p (N_T - n_T) - c_p n_T p \quad (3.11)$$

$p$ : 自由正孔密度

$e_p$ : トラップの正孔放出割合

$c_p$ : トラップの正孔捕獲断面積

で与えられ、これと電気的中性条件

$$(n - n_0) + (n_T - n_{T0}) = p - p_0 \quad (3.12)$$

から、キャリア密度が計算される。ただし、添字 0 は熱平衡状態でのそれぞれの密度を表わしている。

光照射時の電子・正孔対生成率を  $g = 10^{22} \text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$  とし、 $t=0$

\* 励起光としては、バンドギャップよりエネルギーの大きい光を考えている。

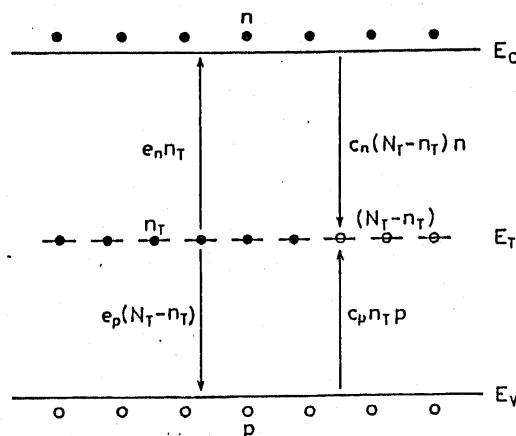


図 3.2 1 つの深い準位が存在する場合のキャリアの遷移過程

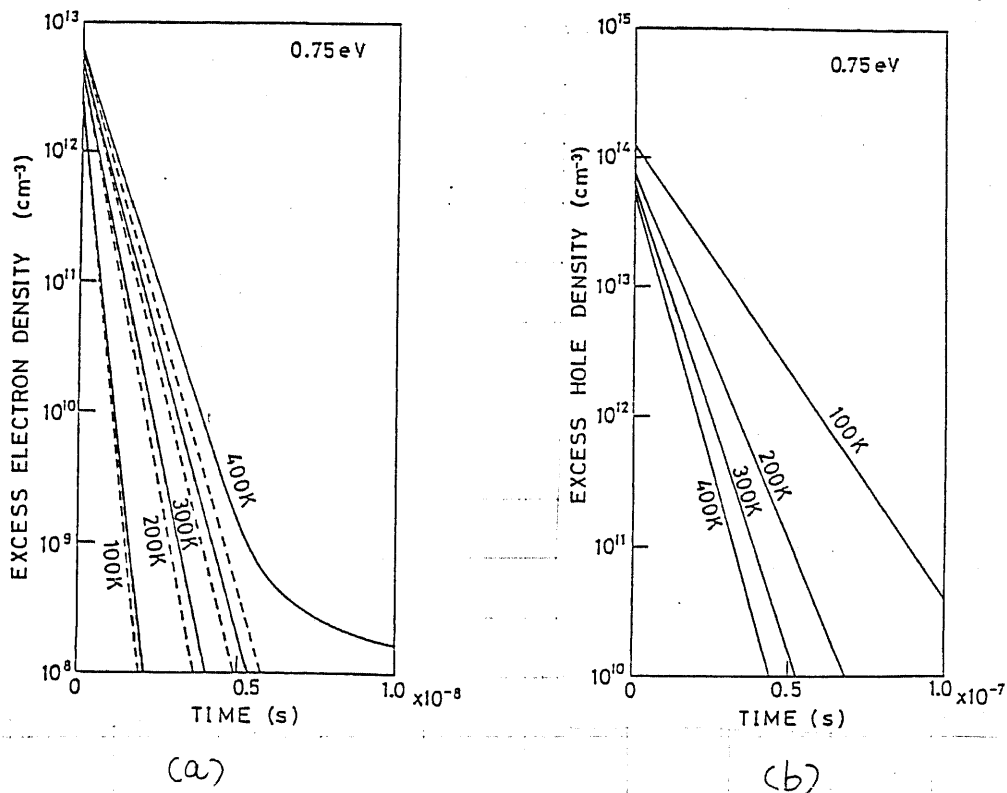


図 3.3 一つの深い準位が存在する場合の、過剰キャリア密度の時間変化の計算結果 (実線)。破線はトラップの捕獲割合を示す。(b)では実線と一致) (a) 電子密度 (b) 正孔密度。

で、光を遮断した後の過剰キャリア密度<sup>\*</sup>の時間的変化の計算結果を温度をパラメータとして図 3.3 に示す。ただし、トラップ密度を  $N_T = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、トラップの捕獲断面積を電子、正孔のそれぞれに対して、 $\sigma_n = 10^{-13} \text{ cm}^2$ 、 $\sigma_p = 10^{-15} \text{ cm}^2$  とした。

図より、過剰キャリア密度は電子、正孔とも、それぞれ、 $C_n(N_T - n_{T0})$ 、 $C_p n_{T0}$  で表わされる捕獲割合に近い割合で減少しており、それよりずっと遅い、トラップからの放出による時定数 (400K で最も速く、電子について  $7.7 \times 10^{-4} \text{ s}$ 、正孔について  $2.8 \times 10^{-4} \text{ s}$ ) は過渡変化に現われないことがわかる。

\* 非平衡時と熱平衡時のキャリア密度の差

一般に、光照射によって生じた深い準位の電子占有関数の熱平衡状態からのずれは、図3.2に示されたキャリアの捕獲又は放出の4つの過程のいずれかによって解消される。そこで、深い準位からの電子の放出過程が現われるための条件を考えてみる。

まず、光照射によって、深い準位の電子占有関数が増大する方向にずれる必要がある。光照射時には捕獲割合が放出割合に比べてずっと大きくなると考えてよいから、この条件は、電子の捕獲率が、正孔の捕獲率に比べて大きいことである。すなわち、

$$c_n (N_T - n_T) n > c_p n_T p \quad (3.13')$$

と表わさせる。バンドギャップよりもエネルギーの大きな光を照射した場合、 $n \approx p$  と近似できるから、 $f_T$  を電子占有関数として、次式

$$\begin{aligned} \frac{c_n (N_T - n_T) n}{c_p n_T p} &= \frac{c_n n}{c_p p} \cdot \frac{f_T}{1 - f_T} \\ &\approx \frac{c_n}{c_p (1/f_T - 1)} > 1 \end{aligned} \quad (3.13)$$

が光照射時に  $f_T$  が増大するための条件である。

次に、増大した電子占有関数は、電子の放出又は正孔の捕獲によって元に戻る。したがって電子の放出だけがみられる条件は、電子の放出率  $e_n n_T$  が正孔の捕獲率  $c_p n_T p$  に比べてずっと大きいこと、すなわち、

$$e_n \gg c_p p \quad (3.14)$$

で与えられる。

(3.13)式及び(3.14)式の組合せが、電子の放出過程が現われるための条件である。先の計算で仮定したような、両方のバンドとキャリアの遷移が生ずるような準位では、(3.14)式の条件を満たさず、捕獲過程のみが現われることになる。

そこで、 $C_p \neq 0$  の価電子帯とのキャリアの遷移が起こらない。電子トラップならば、(3.13)、(3.14)式を満足し、電子の放出過程が現われることが期待される。ところが、深い準位が電子トラップ1つだけの場合、光照射によって生じた正孔が、それを消滅させる過程がないために、価電子帯に長時間残るので、たとえ電子トラップからの放出があっても、全体の電流としては、正孔電流の中に隠れてしまうのである。

したがって、電子トラップからの放出過程が観測されるためには、正孔を捕獲するもう一つの深い準位の存在が必要になってくる。

### 3.2.3 2つの深い準位が存在する場合

そこで、2つの深い準位が存在する場合について計算した。図3.4に示すように、深い準位の一方は、伝導帯の下端から $0.3\text{eV}$ に位置し、伝導帯とのみキャリアのやりとりをする電子トラップ的な準位を仮定し、その濃度を $N_T = 10^{15}\text{cm}^{-3}$ 、捕獲断面積を $\sigma_{nT} = 10^{-16}\text{cm}^2$ とおいた。もう一方の深い準位は、真性状態のフェルミ準位と等しい位置（伝導帯の下端より $0.68\text{eV}$ ）に存在し、両方のバンドとキャリアの遷移が起こる発生・再結合中心的な準位を仮定した。その濃度は $N_R = 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 、捕獲断面積は、電子、正孔について等しく、 $\sigma_{nR} = \sigma_{pR} = 10^{-15}\text{cm}^2$ とおいた。

温度 $260\text{K}$ で、 $g = 10^{22}\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ の発生率の光を照射した後、 $t=0$ で遮断したときの、過剰キャリア密度の時間変化の計算結果を図3.5に示す。

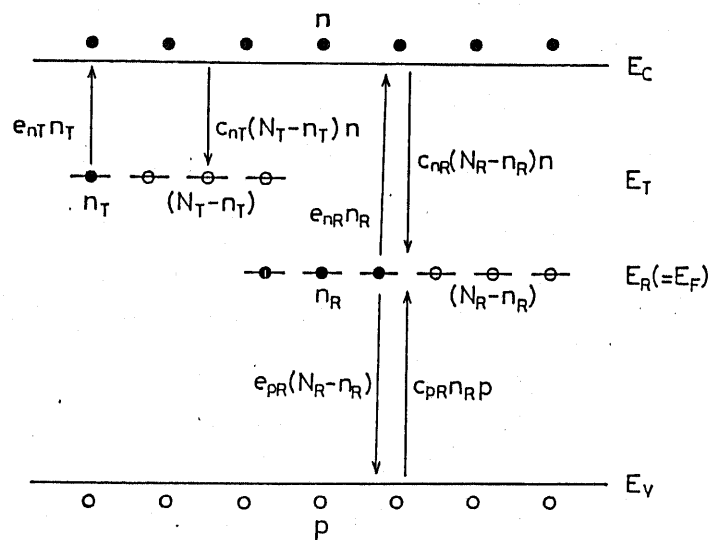
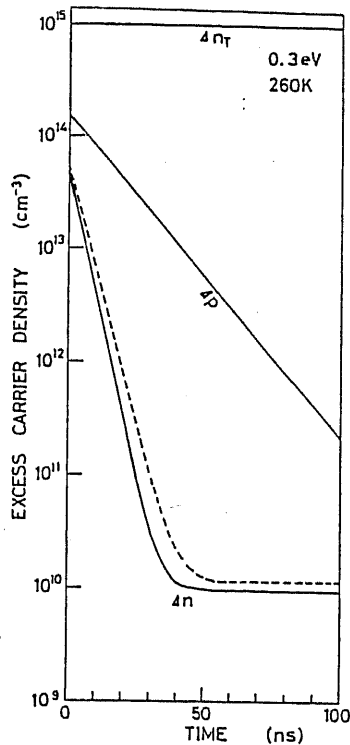
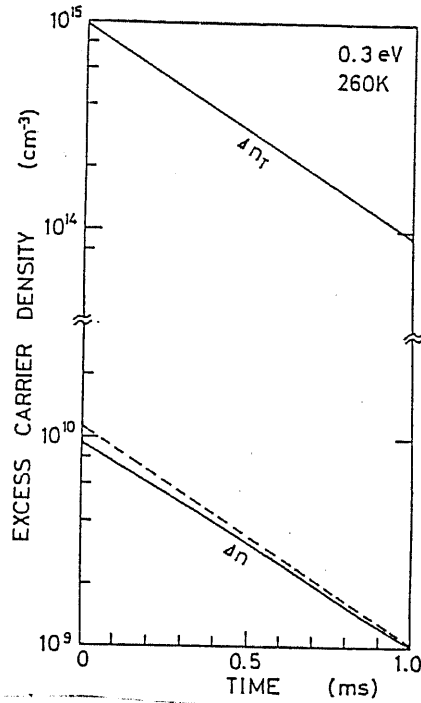


図3.4 2つの深い準位が存在している場合のモデル。  
(添字 T, R はそれぞれ、電子トラップ、再結合中心を表わす)





(a)



(b)

図3.5 2つの深い準位 (電子トラップと発生・再結合中心) が存在している場合の過剰キャリア密度の時間的変化の計算結果。(記号 $\Delta$ は過剰分を表わす)

(a)  $10^{-7}$ sの時間スケール、(b)  $10^{-3}$ sの時間スケール。

図中の破線は、 $[\tau_n = 1/C_{nR}(N_R - n_{R0}), e_n = e_{nT}]$  (3.4), (3.9)式による。

過剰キャリア密度の変化は、始めは発生・再結合中心の捕獲割合 (電子に対して  $C_{nR}(N_R - n_R)$ , 正孔に対して  $C_{pR}n_R$ ) で決定されているが、その後、図3.5(b)に示されるように、電子トラップからの電子の放出に相当する変化が現われている。この結果は、Lookらの解析の (3.4), (3.9)式において、 $\tau_n = 1/C_{nR}(N_R - n_{R0})$ ,  $e_n = e_{nT}$  において求められる図中の破線で示した値に近い。これは、発生・再結合中心の存在によって、光照射時に発生したキャリアの多くが消滅し、電子トラップに対して (3.14)式の条件が容易に成立するためである。

しかしながら、図3.5(b)の過剰電子密度の変化は、完全には破線で示された電子トラップの放出割合に一致していない。このズレは、電気的中性条件下では、空乏層と異なり常にバンドにキャリアが存在するので、トラップからのキャリアの放出と同時にキャリアの捕獲が起こり、見かけ上の過渡変化が、単に放出だけが起こった場合に比べて遅くなることに起因する。そして、キャリアの捕獲による影響は、キャリア濃度が高いほど大きくなる。図3.6は、光照射時の電子-正孔対生成率 $g$ をパラメータとして、過剰電子密度の時間的变化を計算した結果であるが、 $g$ が大きいほど、すなわち、キャリア濃度が大きいほど、変化の割合は図中の破線で示したトラップからの放出割合と異なってくるのがわかる。

一般に、キャリアの放出過程に比べて捕獲過程が無視できるための条件は、

$$e_n n_T \gg c_n (N_T - n_T) n \quad (3.15)$$

で与えられる。ここで、トラップの伝導帯下端からのエネルギー準位を $E_T$ と

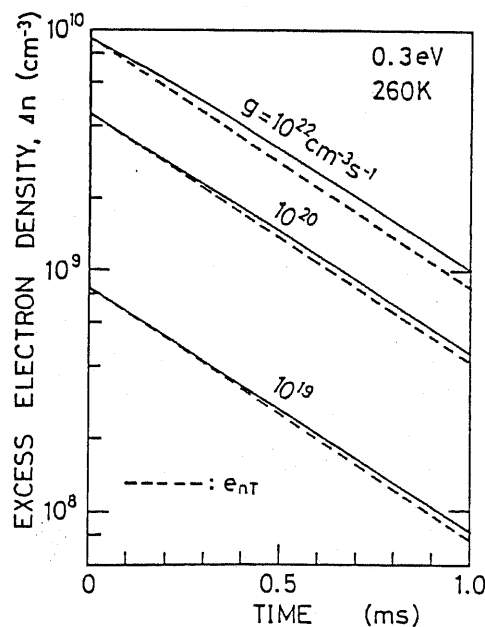


図3.6 電子・正孔対生成率 $g$ をパラメータとする過剰電子密度の時間的变化の計算結果。破線は電子トラップからの放出割合を示す。

すると、

$$e_n = c_n N_c \exp(-E_T/kT) \quad (3.16)$$

と書ける。ただし、 $N_c$ は伝導帯の有効状態密度である。また、電子の擬フェルミ準位を $\phi_F$ とすると、

$$n = N_c \exp(-\phi_F/kT) \quad (3.17)$$

である。したがって、(3.15)式の条件は、次式

$$\frac{e_n n_T}{c_n (N_T - n_T) n} = \frac{1}{1/f_T - 1} \exp\{- (E_T - \phi_F)/kT\} \gg 1 \quad (3.18)$$

で置き換えられる。上式より、トラップの電子占有関数が小さいほど、トラップのエネルギー準位が深いほど、また、自由電子濃度が高いほど捕獲過程の影響が大きくなるといえる。

(3.13), (3.14), (3.18)式の条件が全て満足され、自由電子濃度がトラップの放出割合に従って変化した場合でも、Lookによる(3.9)式も実際に適用するには、もう一つ問題がある。それは、キャリア寿命が温度によって変化することである。図3.7に(3.9)式中のキャリア寿命 $\tau_n$ に相当する、発生・再結合中心の電子捕獲割合の逆数 $1/c_n R (N_R - N_{R0})$ を温度の関数として計算した結果を示す。キャリア寿命の温度依存性も無視できない要素であることがわかる。

さらにキャリアの移動度にも温度依存性がある。したがってPITS法を用いる際には、過渡光電流におけるこれらのpre-exponential factorの変化も、Takikawaら<sup>3-12)</sup>が光DLTS法で行なったように、スペクトルに対して補正する必要がある。

### 3.2.4 電気的中性条件下でPITS法を適用する場合の問題点

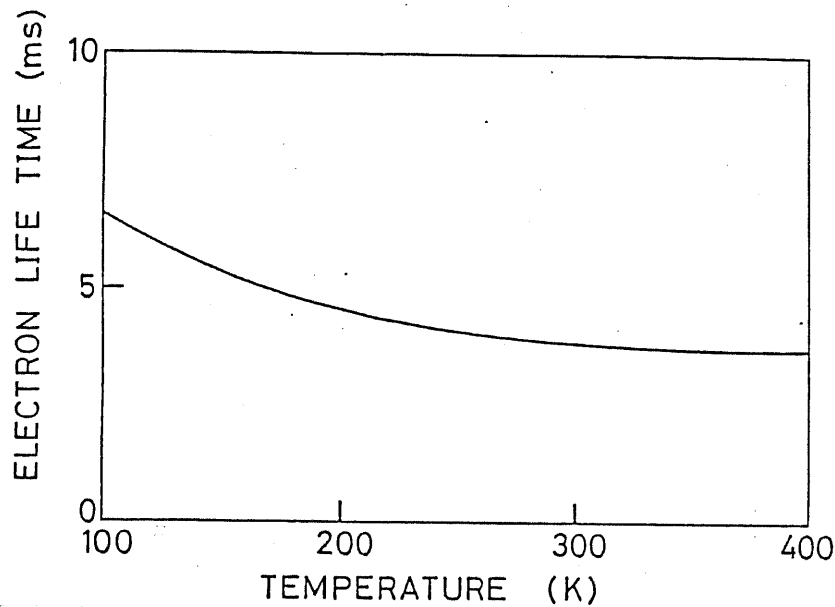


図3.7 電子のキャリア寿命の温度依存性

前節までの議論から、電気的中性条件下において、PITS法を適用しようとする場合、以下のような問題点があることがわかった。

- i) 両方のバンドとの間にキャリアの遷移が起こり、(3.14)式を満足しないような深い準位では、過渡光電流の変化はキャリアの捕獲過程で決まり、放出過程が反映されない。
- ii) 深い準位の電子占有関数が小さい場合やエネルギー準位が深い場合、そしてキャリア濃度が高い場合には(3.18)式が満たされず、捕獲過程の影響により、過渡変化が放出割合に比べて遅くなる。
- iii) キャリア寿命や移動度が温度によって変化するので、過渡光電流の初期値の大きさを、PITSスペクトルを補正する必要がある。

さらに、実際に電気的中性条件を実現しようとする場合、

- iv) 半絶縁性GaAsバルク結晶などで、均一で理想的な電気的中性を実現することは困難である。

ことも問題点として挙げられる。一例として、図3.8に、厚さ $430\mu\text{m}$ のアンダー半絶縁性GaAsの表面に、 $100\mu\text{m}$ 間隔のストライプ状のAuGeNi電極をつけ、室温で、直径 $100\mu\text{m}$ のスポット状のYAGレーザー光

(波長  $1.06\mu\text{m}$ ) を照射して電極に沿って走査することにより、光電流の分布を測定した結果を示す。バイアス電圧ゼロで、光電流が流れているという実験結果は、試料中の内蔵電界が微視的に分布していることを示唆し、必ずしも電気的中性条件が成り立っていないことを表わしている。また、Pistoulet ら<sup>3-9)</sup>も半絶縁性 GaAs において、ポテンシャル分布の変動があり、キャリア濃度などが電気的中性の場合と異なっていることを報告している。

以上の観点から、高抵抗半導体中の深い準位を測定する方法として、電気的中性条件を想定して PITS 法を用いることは、多くの制約条件が満たされる必要があり、得策ではないといえる。

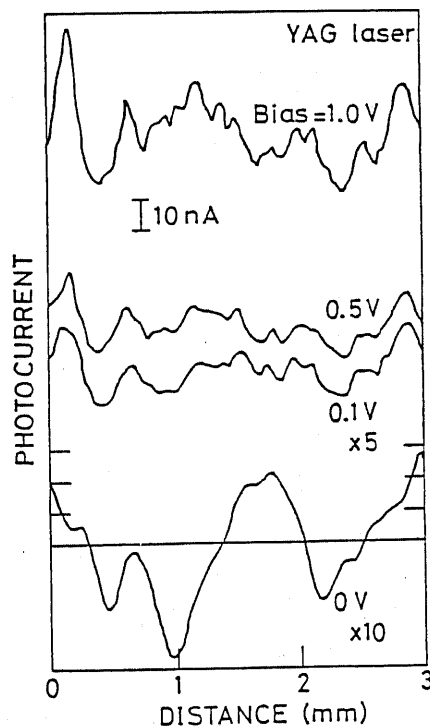


図 3.8 アンダー型半絶縁性 GaAs に YAG レーザを照射したときの光電流の分布。

### 3.3 空乏条件下における過渡光電流

電気的中性とは、全く異なる状態にあるのが、いわゆる"空乏化"した場合である。高抵抗半導体では、導電性の半導体におけるような理想的な空乏層を実現するのは難しいであろうが、空乏化の条件として、次の2点を挙げられる。

i) トラップから放出されたキャリアが、他のトラップに捕獲されることなく、全て電極に流れる。

(電極間のキャリアのドリフト速度が、キャリア寿命よりも速い)

ii) 光遮断時に外部からキャリアは注入されないが、多少暗電流が流れても、トラップの捕獲割合が、キャリアの放出割合に比べてずっと遅く問題にならない程度の大きさである。

i), ii) の条件が成立すると、トラップに関するレート方程式は、

$$\frac{dn_T}{dt} = -en n_T \quad (3.19)$$

で与えられる。初期状態では、トラップが全て電子で満たされているとすると、上式の解は、

$$n_T = N_T \exp(-ent) \quad (3.20)$$

となる。空乏層中のある点 $x$ でトラップから電子が一つ放出されたとき、電子の空乏層中の走行時間を $\tau_{tr}$ とすると空乏層端の電極には $q$ を単位電荷として、 $q/\tau_{tr}$ だけの電流が時間 $\tau_{tr}$ だけ流れる。したがって微小時間 $\Delta t$ 中に放出されるキャリアの数が $\Delta n_T$ であれば、その点で発生した電子による電流密度は、時間平均をとって、

$$J_n(x) = \Delta n_T \cdot \frac{q}{\tau} \cdot \frac{\tau}{\Delta t} = q \frac{\Delta n_T}{\Delta t} \quad (3.21)$$

で与えられる。トラップ密度が空乏層中で一様であるとする、全電流密度として、 $\Delta n_T/\Delta t \rightarrow dn_T/dt$ と置き換え、

$$J_n = \int_0^w q \frac{dn_T}{dt} dx = -q w e n n_T \quad (3.22)$$

を得る。したがって 光遮断後の電流は、 $A$  を電極の断面積として、次式で表わされる。

$$\begin{aligned} I(t) &= q A W e_n n_T \\ &= q A W e_n N_T \exp(-ent) \end{aligned} \quad (3.23)$$

PITS 信号は 電流を時間  $t_1$  及び  $t_2$  でサンプリングし、その差をとったもので、次式で与えられる。

$$\begin{aligned} S(t_1, t_2) &= I(t_1) - I(t_2) \\ &= q A W N_T \cdot \frac{1}{\tau} [\exp(-t_1/\tau) - \exp(-t_2/\tau)] \end{aligned} \quad (3.24)$$

ここで、 $e_n = 1/\tau$  とおいた。 $S(t_1, t_2)$  が最大値をとる  $t_1$  及び  $t_2$  と  $\tau$  の関係は

$$\frac{\partial}{\partial \tau} S(t_1, t_2) = 0 \quad (3.25)$$

とあって、求められる。

電子の放出割合  $e_n$  については、

$$e_n = g N_c \sigma_n v_{thn} \exp(-\Delta E/kT) \quad (3.26)$$

ただし、 $g$ : トラップの縮退度 (ドナーで 2, アセプターで 4 とする)

$N_c$ : 伝導帯の有効状態密度

$\sigma_n$ : トラップの電子捕獲断面積

$v_{thn}$ : 電子の熱速度

$\Delta E$ : トラップの活性化エネルギー

$k$ : ボルツマン定数

$T$ : 温度

であるから、PITS法で各温度における過渡光電流の時定数を測定し、アレニウスプロットすることにより、深い準位の活性化エネルギーと捕獲断面積を求めることができる。また、光照射時に、トラップが全て電子で満たされており、光遮断後は最終的にそれが全て放出されるとすると、(3.24)式より、電流の大きさから深い準位の密度も算出できる。

i), ii)の条件は、実際に、次のような方法で実現されると考えられる。

- ① 試料の両面を電極ではさむサンドイッチ構造とし、一方の電極をショットキー、もう一方の電極をオーミックとする。
- ② 試料の厚さは、できるだけ薄くする。
- ③ 外部から印加する電圧は、i)の条件を満たす程度に大きく、ii)の条件を満足させる程度に小さい範囲に設定する。



### 3.4 高抵抗 AlGaAs 中の深い準位の PITS 測定

#### 3.4.1 測定試料

アンド-7° AlGaAs が容易に高抵抗化しやすいのは序論でも述べた通りである。導電性基板上にエピタキシャル成長されたこのような高抵抗 AlGaAs 層は、膜厚も薄く、均一で正確な PITS 測定が可能な理想的な空乏状態が実現しやすいものと期待される。そこで、本節では、MOCVD 成長高抵抗 AlGaAs 層中の深い準位を PITS 法で測定することを試みた。

試料構造を図 3.9 に示す。n<sup>+</sup>-GaAs 基板上に、0.5 μm 厚の Se<sup>-</sup>7° n<sup>+</sup>-GaAs バッファ層 ( $n \sim 5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ) を成長し、さらにその上に 1 μm 厚のアンド-7° Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As 層を成長した。Al 組成は  $x = 0.085$  (試料番号 H-057) である。裏面に InSn でオーミック電極を形成し、表面の AlGaAs 層上には直径 700 μm で厚さ 500 Å の半透明な Au ドットをマスク蒸着し、Schottky 電極とした。

図 3.10 は、試料の室温における C-V 測定の結果である。

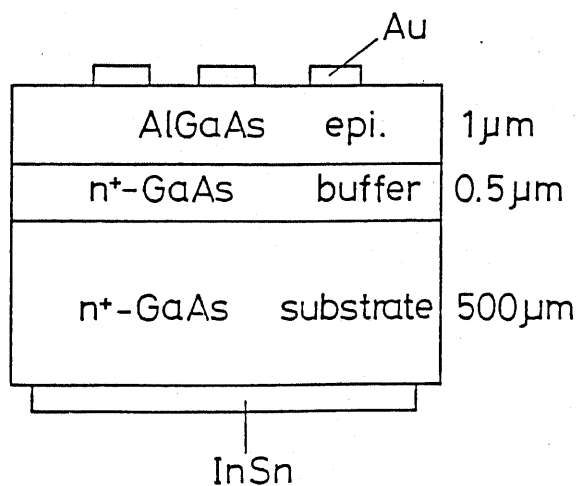


図 3.9 高抵抗 AlGaAs 試料の構造

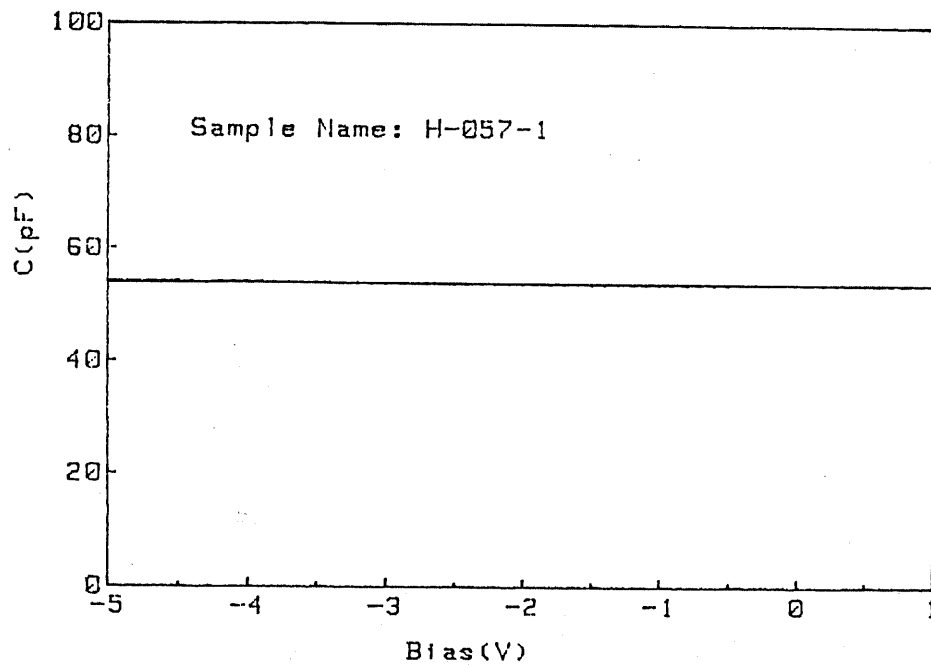
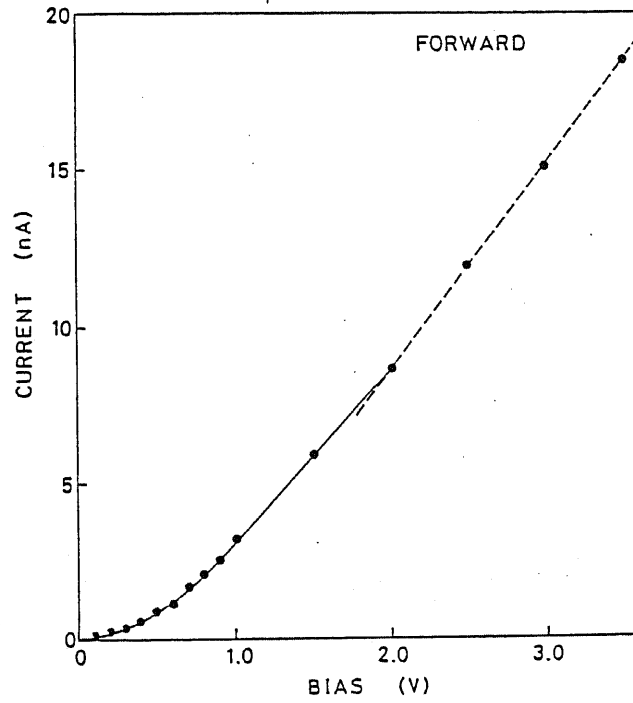


図 3.10 高抵抗 AlGaAs 試料の C-V 特性

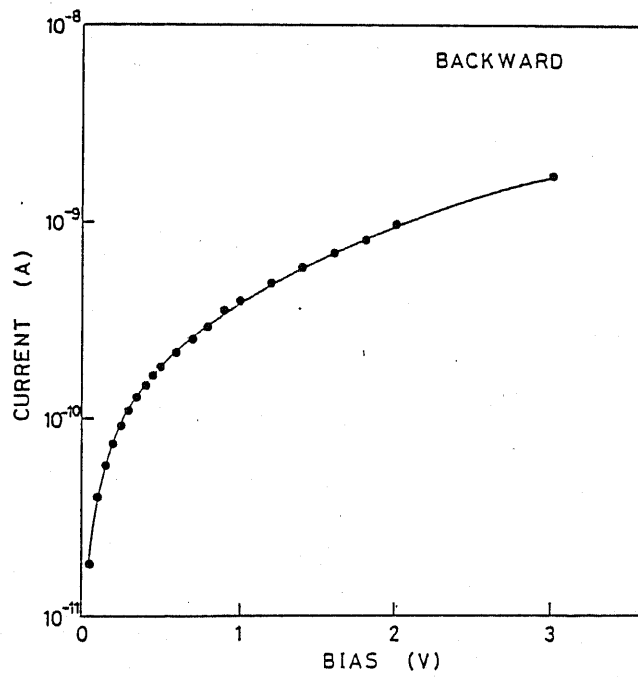
容量の大きさは、電圧によってほとんど変化せず、 $1\mu\text{m}$  の AlGaAs 層の厚さに対応する容量値を保っている。したがって、AlGaAs 層の部分は完全に空乏化し、下の  $n^+$ -GaAs 層までパンチスルーしているものと考えられる。

図 3.11 に、試料の室温における I-V 特性を示す。順方向電流は、逆方向電流に比べて 1 ケタ程度大きく、若干の整流性があることがわかる。順方向の I-V 特性の直線部分 (図 3.11 (a) の破線) から電子の移動度を  $4000\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  として\*キャリア濃度を計算すると、 $n \sim 3 \times 10^5\text{ cm}^{-3}$  であった。

\*文献 3-13) による、 $x \sim 0.3$  のときの値。



(a)



(b)

図 3.17 高抵抗 AlGaAs 試料の I-V 特性。  
(a) 順方向、(b) 逆方向。

## 3.4.2 測定方法

図 3.12 に測定系の構成を示す。光源には  $Al_{0.085}Ga_{0.915}As$  のバンドギャップ (77K で  $1.61\text{eV}$ ) よりもエネルギーの大きな波長  $5682\text{\AA}$  ( $2.18\text{eV}$ ) の Kr レーザを用いた。レーザ光はチョッパーで断続され、トライオスタット中の試料に Au ドットを通して照射された。また、その一部をハーフミラーによってフォトダイオードに導き、光遮断時のトリガ信号とした。電流は KEITHLEY 427 型電流アンプで電圧信号に変換し、HP 3437 A システムボルトメータを介して HP 9816 コンピュータに転送・記憶した。また、タケダ理研 TR2114 温度計からの温度情報もコンピュータに送った。試料は液体窒素で冷却した後ヒータで加熱し、約  $100\text{K}$  から  $400\text{K}$  までの温度掃引を行なった。

コンピュータでは、サンプリング時間  $t_1$  及び  $t_2$  における電流の差を 10 回分平均化して PITS 信号とした。 $t_1/t_2$  の組合せは、 $1/2, 2/4, 4/8, 8/16, 16/32, 32/64$  (ms) にとった。(3.25) 式より、 $t_1$  及び  $t_2$  で決まる時定数  $\tau$  は、 $t_2/t_1 = 2$  の場合、

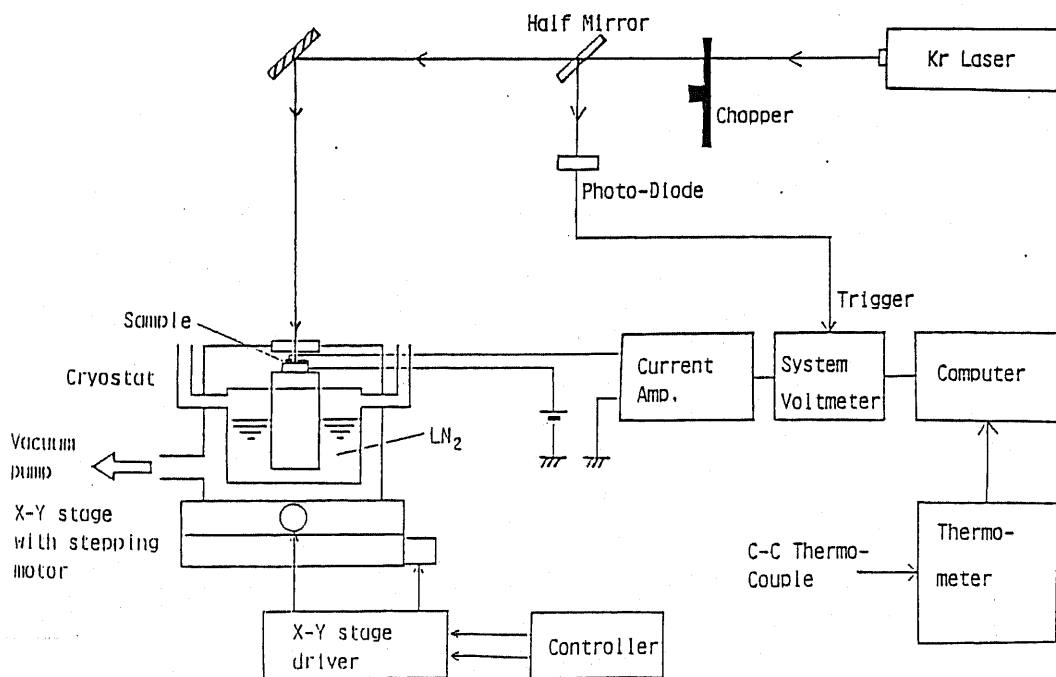


図 3.12 PITS 測定系の構成図

$$\tau = 0.6918 t_1 \quad (3.27)$$

となる。<sup>3-11)</sup> この時定数と PITS スペクトルのピーク温度をアレニウスプロットすれば、(3.26)式より、トラップのパラメータが求められる。

### 3.4.3 実験結果及び考察

図 3.13 に測定された PITS スペクトルを示す。T1, T2, T4 の3つのトラップが検出されたが、27K以上では T4 のピークを観測できなかった。図 3.14 に示すように、T1 のピーク大きさはほぼキャプティング時間で決まる時定数  $\tau$  に反比例しており、(3.24)式に従っていることがわかる。アレニウスプロットから求められたトラップのパラメータは、T1, T2 のそれぞれについて、次の通りであった。

$$T1 \begin{cases} \Delta E = 0.86 \text{ eV} \\ \sigma_n = 5 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \end{cases}$$

$$T2 \begin{cases} \Delta E = 0.48 \text{ eV} \\ \sigma_n = 1 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \end{cases}$$

ただし、トラップは電子トラップであるとした。

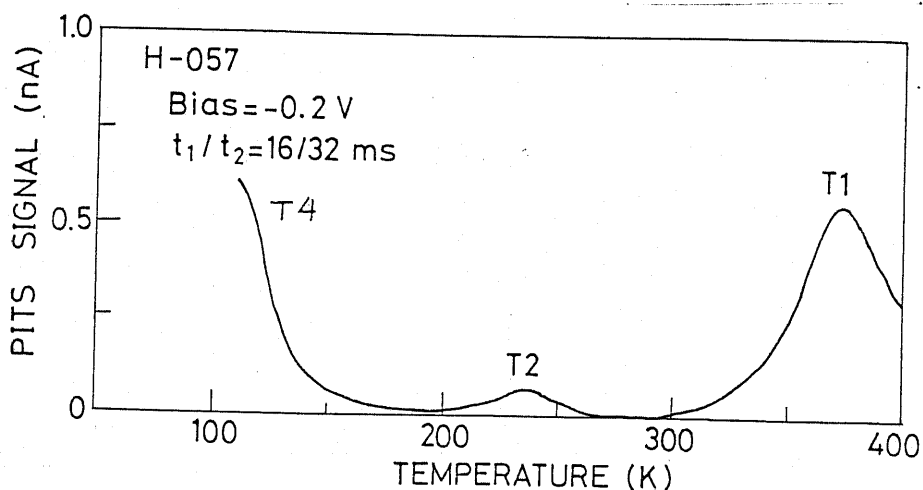


図 3.13 MOCVD 成長高抵抗  $Al_{0.025}Ga_{0.715}As$  試料の PITS スペクトル

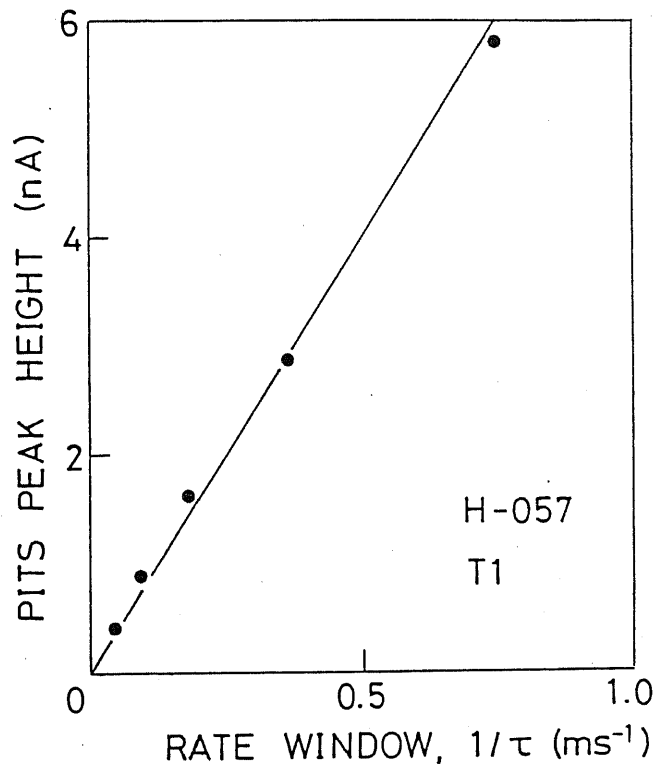


図 3.14 PITS 信号の大きさと、サンプリング時間で決まる時定数の逆数との関係

図 3.15 に Krレーザの励起光強度を変えた場合の、光照射時の光電流の大きさ及びトラップ T1 の PITS 信号のピークの高さの変化を測定した結果を示す。ただし、バイアス電圧は  $-0.5\text{V}$  とし、PITS 信号のサンプリング時間は  $4/8\text{ms}$  とした。

光電流の大きさは、キャリア濃度が高くバンド間の直接再結合が支配的になると、光強度の  $1/2$  乗に比例する。<sup>3-7)</sup> この関係を図 3.15 中に破線で示したが、実験値はほぼそれに従っていることがわかる。一方、PITS 信号の大きさは光照射のトラップの電子占有関数を反映しているが、これはトラップの捕獲割合  $C_n n (= \sigma_n v_{thn} n)$  と放出割合  $e_n$  の平衡で決まる。実験では、光強度  $30\text{mW}$  以上で PITS 信号が飽和した特性を示している。このときの光照射時の電流値  $5.2\mu\text{A}$  より、移動度を  $4000\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  とし、 $n \sim 8 \times 10^8\text{cm}^{-3}$  となるので、 $\sigma_n = 1.3 \times 10^{-13}\text{cm}^2$ ,  $v_{thn} \sim 3 \times 10^7\text{cm/s}$  から、 $C_n n \sim 3 \times 10^3(\text{s}^{-1})$  を得る。一方、 $t_1/t_2 = 4/8\text{ms}$  から、 $e_n \sim 3.6 \times 10^2(\text{s}^{-1})$  である。した

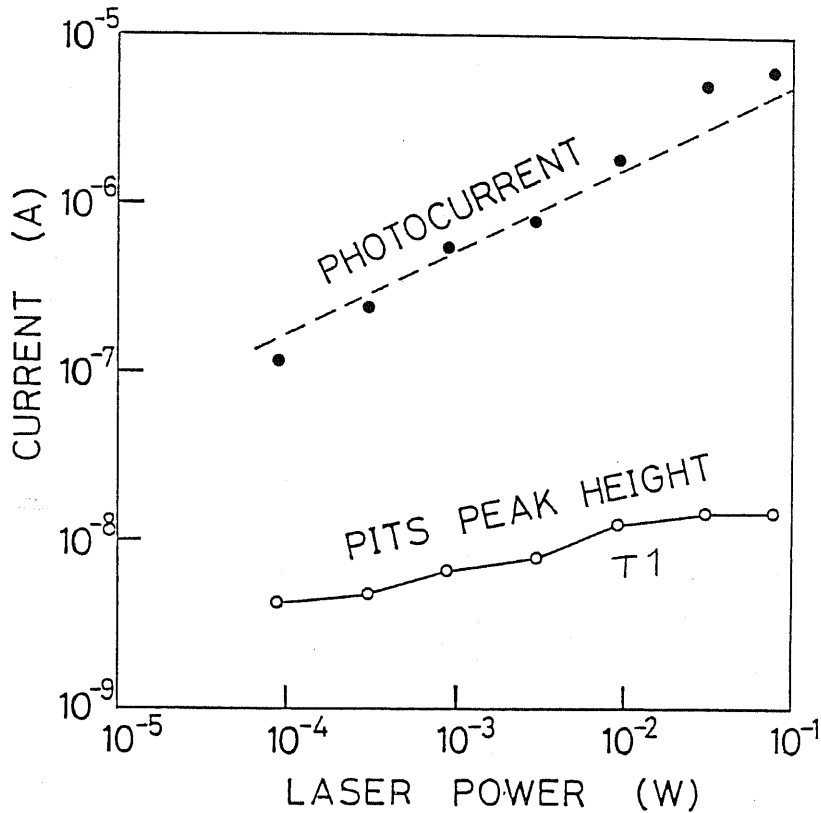


図3.15 光照射時の光電流の大きさ及びトラップT1のPITS信号のピークの高さの励起光強度依存性。バイアス電圧は $-0.5V$ で、PITS信号のサンプリング時間は $4/8ms$ である。

がって、この領域では  $Cn \gg e_n$  であり、トラップが完全に電子で満たされた状態になっていると考えられる。

次にバイアス電圧を変えてPITS測定を行ない、PITS信号のピークの高さの変化を調べた結果を図3.16に示す。ただし、励起光強度は $75mW$ とし、PITS信号のサンプリング時間は、 $4/8ms$ にとった。

T1のピークは、バイアス電圧が大きくなるにつれて、増大し、 $-1V$ で飽和する傾向を示している。(3.24)式によれば、PITS信号の大きさはバイアス電圧に依らないはずであるが、このような現象が起

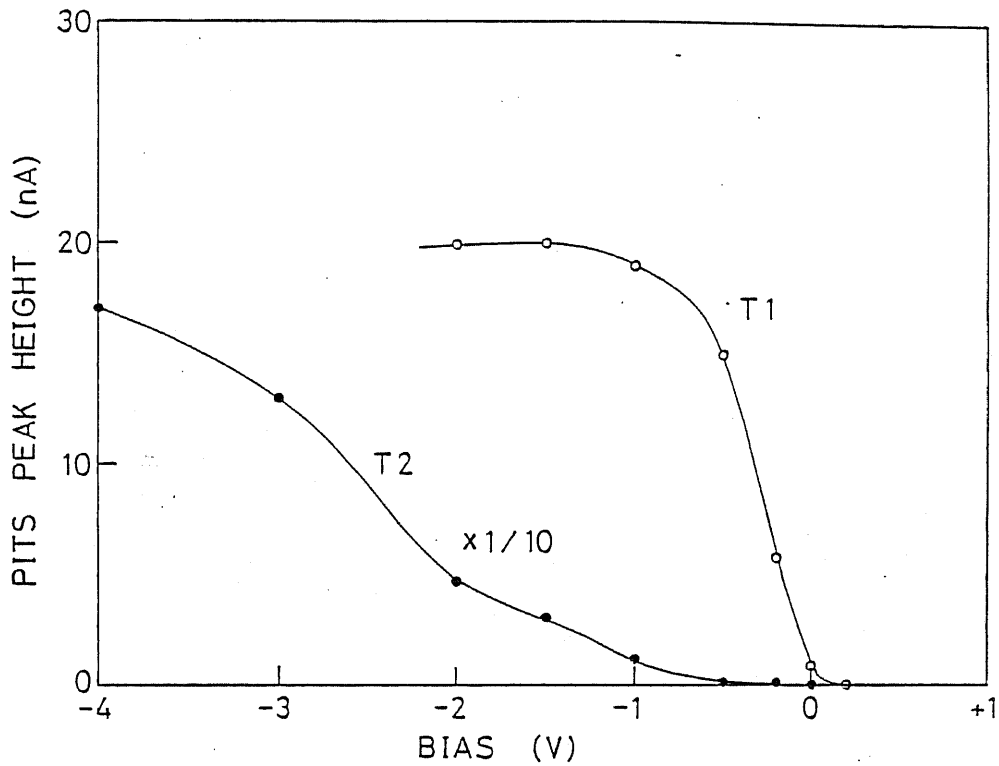


図3.16 PITS信号のピークの高さのバイアス電圧依存性.  
PITS信号のサンプリング時間は  $4/8\text{ms}$  にとった.

きているのは、電圧に依存している領域では、3.3節の1)のような条件が満たされず、電界の大きさに比例するような電流も流れているためだと思われる。そして電圧が $-1\text{V}$ より深い領域で初めて理想的な空乏状態が出現し、(3.23)式に従った電流が流れるのだと解釈できる。

一方、T2のピークは、バイアス電圧に対して飽和するような傾向がみられない。これは、トラップT2の存在する領域が  $\text{AlGaAs}$  の空乏層中ではなく、 $\text{AlGaAs}/\text{GaAs}$  の界面か、 $\text{GaAs}$  中であるとすれば理解できる。



### 3.5 結言

本章では、過渡光電流を用いた高抵抗半導体中の深い準位の測定法について検討し、以下の結論を得た。

i) 過渡光電流を用いた深い準位の測定法の1つであるPITS法を適用する際に、従来前提条件とされることが多かった電気的中性条件下では、

- ① 両方のバンドとキャリアの遷移が起こるトラップでは、(3.13)式を満足せず、過渡変化が捕獲過程のみで決まってしまう、検出されない場合が多い。
- ② トラップのエネルギー準位が深かたし、キャリア濃度が高くて(3.17)式が成立しない場合、捕獲過程の影響が現われ、放出割合が等価的に小さく測定される。
- ③ キャリア寿命や移動度に温度依存性があるので、過渡変化の初期値の大きさを、PITSスペクトルを正規化する必要がある。
- ④ 高抵抗半導体によっては、その不均一性から、理想的な電気的中性を実現するのが困難な場合がある。

といった問題点があり、深い準位のパラメータを正確に測定することが非常に難しい。

ii) これに対して、トラップから放出されたキャリアが再び捕獲されることなく電流として流れ、かつ外部からキャリアが注入されることがない空乏状態では、PITS法で、電流DLTS法と同様、簡単に深い準位のパラメータを測定することができる。

iii) 空乏状態が実現している高抵抗半導体として、厚さ $1\mu\text{m}$ のエピタキシャル高抵抗AlGaAs層を対象にPITS測定を行ない、活性化エネルギー $0.86\text{eV}$ のトラップを検出してその測定法としての有効性を確かめた。

3章の参考文献

- 3-1) Ch. Hurtes, M. Boulou, A. Mitonneau, and D. Bois: Appl. Phys. Lett. 32 (1978) 821.
- 3-2) B. Deveaud and B. Toulouse: Proc. Semi-Insulating III-V Materials, Nottingham, 1980, p.241.
- 3-3) R. D. Fairman, F. J. Morin and J. R. Oliver: Inst. Phys. Conf. Ser. 45 (1979) 134.
- 3-4) D. C. Look: "Semiconductors and Semimetals vol.19", ed. Willardson and Beer (Academic Press, New York, 1983) Chap.2.
- 3-5) J. P. Zielinger, B. Pohoryles, J. C. Balland, J. G. Gross and A. Coret: J. Appl. Phys. (1985) 293.
- 3-6) G. M. Martin and D. Bois: Proc. Spring Meeting Electrochem. Soc., Seattle, 1978, p.78.
- 3-7) 野毛 宏: 東京大学工学部 修士論文 (1983)
- 3-8) R. H. Bube: "Photoconductivity of Solids" (John Wiley and Sons, New York, 1960)
- 3-9) B. Pistoulet, P. Girard and G. Hamamdjian: J. Appl. Phys. 56 (1984) 2268.
- 3-10) C. T. Sah, L. Forbes, L. L. Rosier and A. F. Tasch, Jr.: Solid State Electron. 13 (1970) 759.
- 3-11) 伊東朋弘: 東京大学工学部 博士論文 (1981)
- 3-12) M. Takikawa and T. Ikoma: Jpn. J. Appl. Phys. 19 (1980) L436.
- 3-13) S. Adachi: J. Appl. Phys. 58 (1985) R1.

## 第4章

### 高抵抗AlGaAs中 の深い準位

## 4.1 序

Ⅲ-Ⅴ族混晶半導体の代表である  $AlGaAs$  は、MBE や MOCVD 法で成長した場合、Ⅴ/Ⅲ比等の成長条件によつて、容易に高抵抗化する。第1章でも述べたように、最近、このような高抵抗  $AlGaAs$  を絶縁層として用いた2次元電子ガストランジスタ SIS-FET が提案されている。<sup>4-1)</sup> また、将来 OEIC (Optoelectronic Integrated Circuit) が実用化されるようになるに、素子間分離のために高抵抗  $AlGaAs$  が使われる可能性もあり、高抵抗  $AlGaAs$  は、今後、素子材料としての重要性を増していくと思われる。

ところで、 $GaAs$  では早くから EL2 と呼ばれる禁制帯中央付近の深い準位が発見され<sup>4-2)</sup>、アンドーア LEC 結晶の半絶縁性をもたらす補償準位と目されているのに対し、高抵抗  $AlGaAs$  中に存在する深い準位や高抵抗化のメカニズムに関する研究は、全く行なわれていなかった。ただ、導電性の  $AlGaAs$  について、DLTS 法により、Wagner ら<sup>4-3)</sup>、Johnson ら<sup>4-4)</sup>、Matsumoto ら<sup>4-5)</sup> が MOCVD 結晶中に、Yamanaka ら<sup>4-6)</sup> が MBE 結晶中に、EL2 に近い活性化エネルギー約  $0.8eV$  の深い準位を見出している程度である。

そこで、本章では、第3章で開発した PITS 法を用いて、MOCVD 及び MBE 成長の高抵抗  $AlGaAs$  中の深い準位を初めて検出し、組成依存性やⅤ/Ⅲ比依存性を明らかにした。

4.2 節では MOCVD 結晶、4.3 節では MBE 結晶中の深い準位について述べる。4.4 節では、深い準位の成因等を考察する。4.5 節は本章の結言である。

## 4.2 MOCVD成長 AlGaAs中の深い準位

### 4.2.1 測定試料

試料構造は図3.9と同一で、 $n^+$ -GaAs基板上に、MOCVD法により、 $0.5\mu\text{m}$ 厚のSeドープ $n^+$ -GaAs ( $n \sim 5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ )、 $1\mu\text{m}$ 厚の $n$ -ドープ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 層を順次成長した。原料はトリメチルガリウム (TMG)、トリメチルアルミニウム (TMA) 及び  $\text{AsH}_3$  で、バッファ層のドーパントには  $\text{H}_2\text{Se}$  を用いた。成長温度は  $750^\circ\text{C}$  で、表4.1に示す組成と V/III モル流量比の試料を作製した。組成はラマン分光法で測定した。

AlGaAs層に直径  $0.7\text{mm}$ 、厚さ  $500\text{\AA}$  の Auドットを蒸着し、Schottky

sample	$x$	V/III	$E_g(\text{eV})$	$n(\text{cm}^{-3})$	$E_F(\text{eV})$	TRAP	$\Delta E(\text{eV})$	$\sigma_n(\text{cm}^2)$	$N_T(\text{cm}^{-3})$
H-057	0.085	40	1.530	$3 \times 10^5$	0.73	T1	0.86	$5 \times 10^{-13}$	$2.6 \times 10^{15}$
						T2	0.48	$1 \times 10^{-13}$	$3.6 \times 10^{14}$
H-058	0.163	40	1.627	$7 \times 10^6$	0.65	T1	0.88	$1 \times 10^{-12}$	$7.2 \times 10^{14}$
H-059	0.444	40	1.978	$5 \times 10^4$	0.87	T1	0.86	$1 \times 10^{-11}$	$4.2 \times 10^{14}$
H-060	0.260	40	1.748	$4 \times 10^6$	0.68	T1	0.92	$2 \times 10^{-11}$	$3.9 \times 10^{14}$
H-061	0.440	20	1.973	$5 \times 10^8$	0.63				
H-062	0.437	30	1.969	$2 \times 10^6$	0.74	T1	0.88	$1 \times 10^{-11}$	$2.7 \times 10^{15}$
						T3	0.59	$2 \times 10^{-15}$	$2.0 \times 10^{15}$
H-063	0.438	60	1.970	$4 \times 10^4$	0.88	T1	0.90	$6 \times 10^{-11}$	$4.0 \times 10^{14}$
H-064	0.707	40	2.060	$3 \times 10^5$	0.82	T1	0.97	$1 \times 10^{-11}$	$1.0 \times 10^{15}$

表4.1 MOCVD成長高抵抗 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 試料の一覧表。

$E_g$ : バンドギャップエネルギー (300K),  $n$ : キャリア濃度 (300K)  
 $E_F$ : 伝導帯の下端からのフェルミ準位 (300K),  $\Delta E$ : トラップの活性化エネルギー,  $\sigma_n$ : 捕獲断面積,  $N_T$ : トラップ濃度

ダイオードを形成した。C-V特性は、各試料とも、図3.10同様、電圧に依らず容量は一定で AlGaAs層がパンチスルーしていることを示していた。順方向のI-V特性から、移動度を $4000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ としてキャリア濃度 $n$ を求めた。また、次式よりフェルミ準位を計算した。

$$E_F = -kT \log(n/N_C) \quad (4.1)$$

各試料の $n$ ,  $E_F$ の値を表5.1中に示す。

#### 4.2.2 実験結果

各試料について、3.4.2節に述べた方法でPITS測定を行った。測定されたトラップのパラメータを表4.1にまとめておく。ただし、PITS測定からは、電子トラップであるか正孔トラップであるかは判別できないが、序で述べた導電性AlGaAs中の深い準位に関する報告との対応から、電子トラップであるとしてパラメータを計算した。トラップ濃度は、励起光強度 $75 \text{ mW}$ 、バイアス電圧 $-1 \text{ V}$ でほぼPITS信号の大きさが飽和することから、このときのピークの高さより、(3.24)式を使って求めた。試料H-061についてはピークが非常にブロードで、トラップのパラメータを求めることはできなかった。

H-061を除く、いずれの試料中にもT1と名付けた活性化エネルギー $0.86 \sim 0.97 \text{ eV}$ のトラップが検出された。また、H-057では、T2と名付けた $0.48 \text{ eV}$ のトラップ、H-062ではT3と名付けた $0.59 \text{ eV}$ のトラップも検出された。ただし、T2については4章で述べたようにAlGaAs/GaAs界面かGaAs中のトラップである可能性が強い。

V/IIIのモル流量比が40と一定で、組成が $0.085 \sim 0.707$ と異なる試料中で検出されたトラップT1のアレニウスプロットを図4.1にまとめた。図中には、参考のため、Zhuら<sup>(4-7)</sup>及びWatanabeら<sup>(4-8)</sup>によってMOCVD成長n-GaAs中に検出されたEL2のアレニウスプロットも示した。

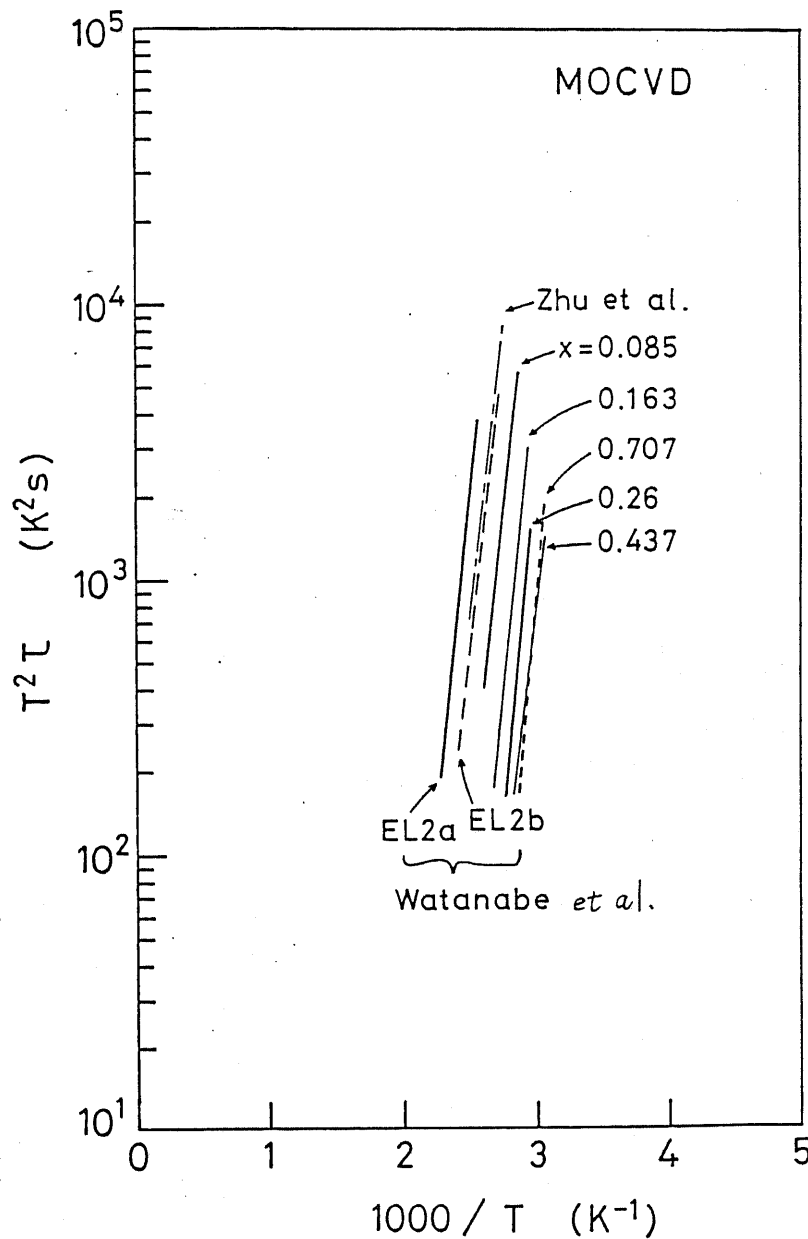


図4.1 MOCVD成長高抵抗 $Al_x Ga_{1-x} As$ 中に検出された、トラップT1のアレックス・プロット。  
 Zhu<sup>4-7)</sup>及びWatanabe<sup>4-8)</sup>によるMOCVD成長 $m-GaAs$ 中のEL2のアレックス・プロットも示した。

トラップT1の活性化エネルギーは、 $0.9 eV$ 前後で組成によってあまり変わらず、捕獲断面積だけが、 $Al$ 組成が大きくなるにつれて増大する傾向がみられる。図4.2には、組成に対するT1の活性化エネルギー

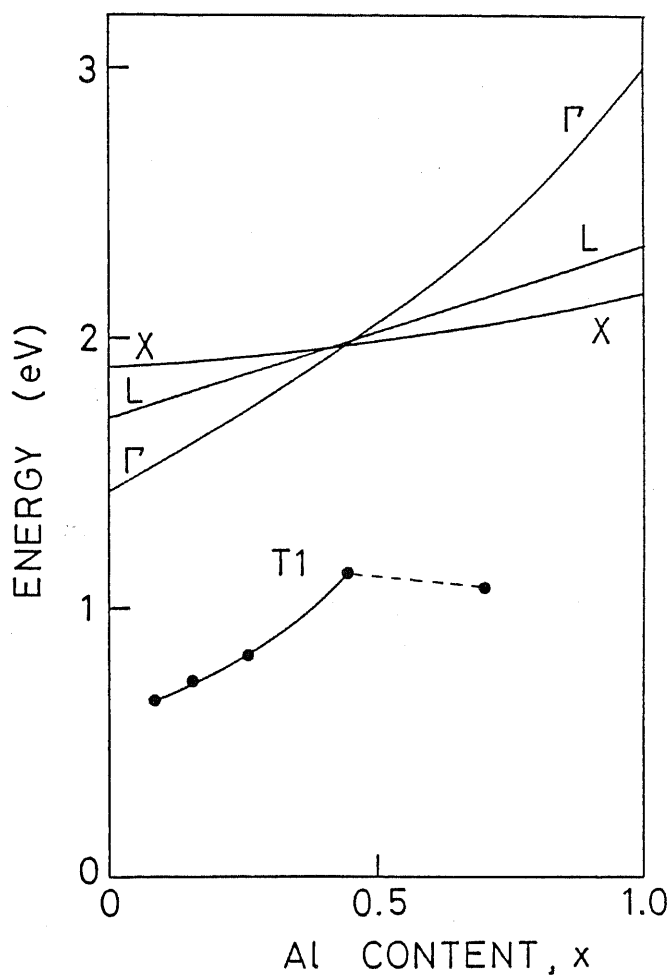


図4.2 トラップT1及び伝導帯( $\Gamma$ , X, L)のエネルギーのAl組成依存性.

エネルギーの変化を、 $\Gamma$ , X, Lの伝導帯のエネルギーとともに示した。T1は、 $x < 0.45$ の直接遷移型領域では $\Gamma$ 帯に付随しており、 $x > 0.45$ の間接遷移型領域ではX帯に付随しているように見える。

T1のトラップ濃度の組成依存性を図4.3に示す。トラップ濃度は $x < 0.45$ では $x$ が大きくなるとともに減少し、 $x > 0.45$ では再び増加する傾向を示している。



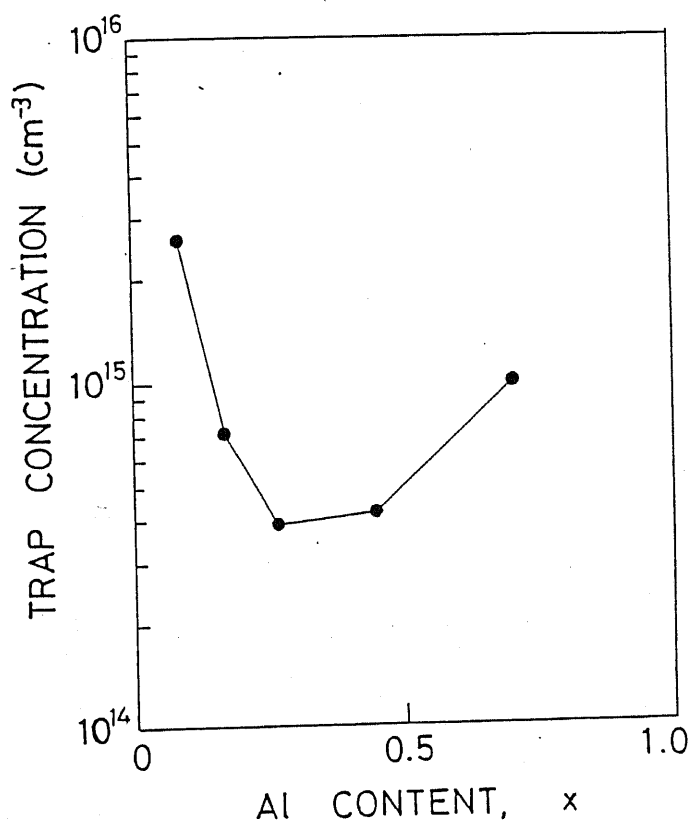


図4.3 トラップT1の濃度のAl組成依存性.

次に、組成が  $x \sim 0.44$  と一定で、成長時の V/III モル流量比が異なる試料 (H-059, H-062, H-063) について、トラップT1の濃度の V/III 比依存性をまとめた結果を図4.4に示す。V/III比 ( $AsH_3/TMG$ ) が大きくなると、トラップ濃度は減少する傾向を示している。

高抵抗 GaAs に、波長  $1.06 \mu m$  ( $1.17 eV$ ) の YAG レーザ光を 130K 以下の低温で照射すると、EL2 のフォトエンチング効果<sup>2-14)</sup>により、一度光電流が増大した後、再び時間とともに減少する現象を示す。<sup>3-7)</sup>

そこで EL2 に近い活性化エネルギーをもつトラップT1 が支配的な試料 H-059 ( $x=0.444$ ) に、110K で YAG レーザ光を照射し、光電流の時間的変化を測定した結果を、図4.5に示す。ただし、バイアス

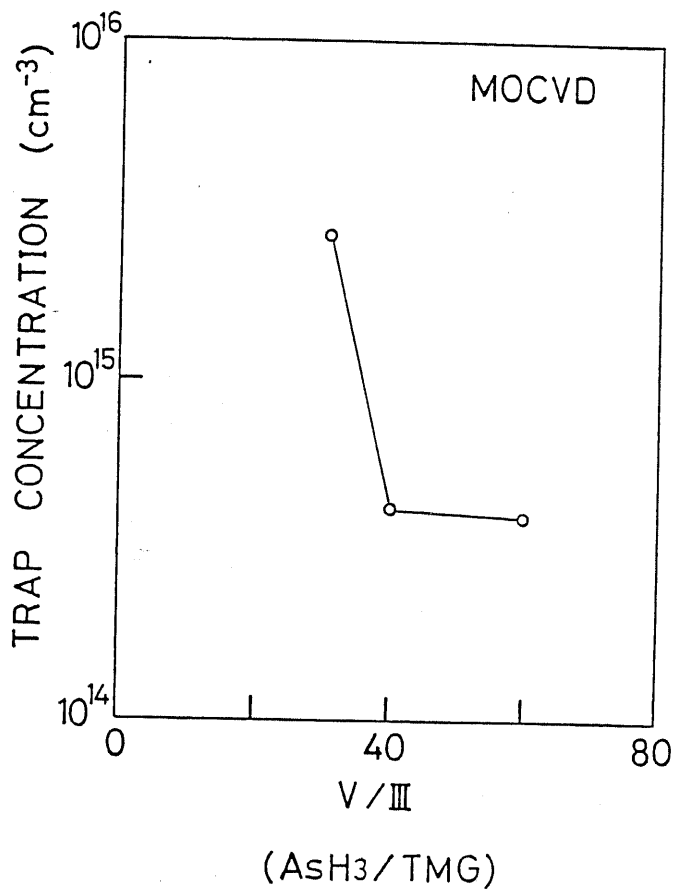


図4.4. MOCVD成長高抵抗 $Al_xGa_{1-x}As$  ( $x \sim 0.44$ )中のトラップ $T_1$ の濃度の $V/III$ 比依存性

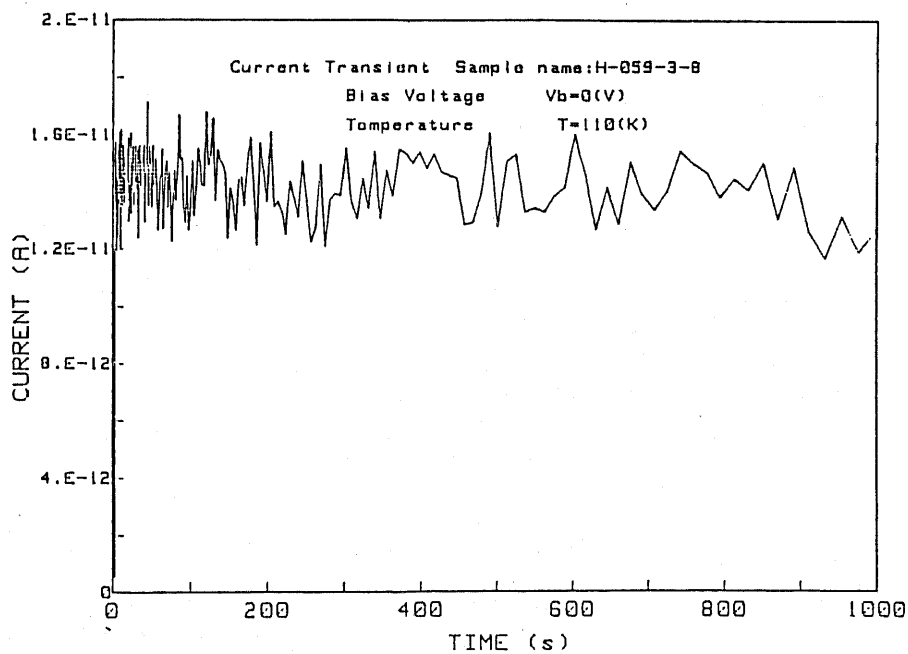


図4.5 高抵抗 $AlGaAs$ 試料(H-059)にYAGレーザーを照射したときの光電流の時間的変化

電圧は0Vで、電流は Schottky接合の内蔵電界によって流れている。  
また、電流値の微細な変動は YAGレーザー光強度の変動に起因し、変動の周期が変化しているのは、測定間隔を時間の経過とともに広くとっているからである。

図より明らかのように、H-059についてフォトクエンチング現象はみられなかった。また、試料 H-057 ( $x=0.085$ ) についても同様の結果を得た。

## 4.3 MBE成長 AlGaAs中の深い準位

### 4.3.1 測定試料

試料構造は 図3.9と同ーで、 $n^+$ -GaAs基板上にMBE法により、 $0.5\mu\text{m}$ 厚のSiドープ $n^+$ -GaAs ( $n \sim 1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ),  $1\mu\text{m}$ 厚のアンドープ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 層を順次成長した。成長時の基板温度は $620^\circ\text{C}$ , 成長速度は約 $1.5\mu\text{m}/\text{hour}$ であった。表5.2に示す組成とV/IIIフラックス比の試料を作製した。組成は77Kにおけるフォトルミネセンス測定から求めたが、詳細については5.2.1節を参照されたい。

AlGaAs層上に直径 $0.7\text{mm}$ のAuドットを蒸着し、Schottky電極を形成した。各試料のC-V特性は、MOCVD試料と同様でAlGaAs層の部分がパンチスルーしていた。順方向のI-V特性から求めた $n$ ,  $E_F$ の値を表4.2中に示した。

sample	$x$	V/III	$E_g(\text{eV})$	$n(\text{cm}^{-3})$	$E_F(\text{eV})$	TRAP	$\Delta E(\text{eV})$	$\sigma_m(\text{cm}^2)$	$N_T(\text{cm}^{-3})$
#481	0.24	0.77	1.723	$3 \times 10^4$	0.79	T1	0.88	$2 \times 10^{-12}$	$7.8 \times 10^{14}$
#482	0.24	3.6	1.723	$5 \times 10^4$	0.78	T1	0.88	$2 \times 10^{-12}$	$3.8 \times 10^{14}$
#483	0.24	19.3	1.723	$1 \times 10^5$	0.76	T1	0.88	$2 \times 10^{-12}$	$1.4 \times 10^{15}$
#484	0.34	7.5	1.848	$6 \times 10^5$	0.74	T1?			
#485	0.34	3.3	1.848	$2 \times 10^5$	0.77	T1?			

表4.2 MBE成長高抵抗 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 試料の一覧表

## 4.3.2 実験結果

PITS 測定の結果 検出されたトラップのパラメータ及び濃度を表4.2中に示す。

組成  $x=0.24$  の試料 (#481~483) では、活性化エネルギー  $0.88$  eV のトラップが検出された。それらのトラップのアレニウスプロットは 図4.6

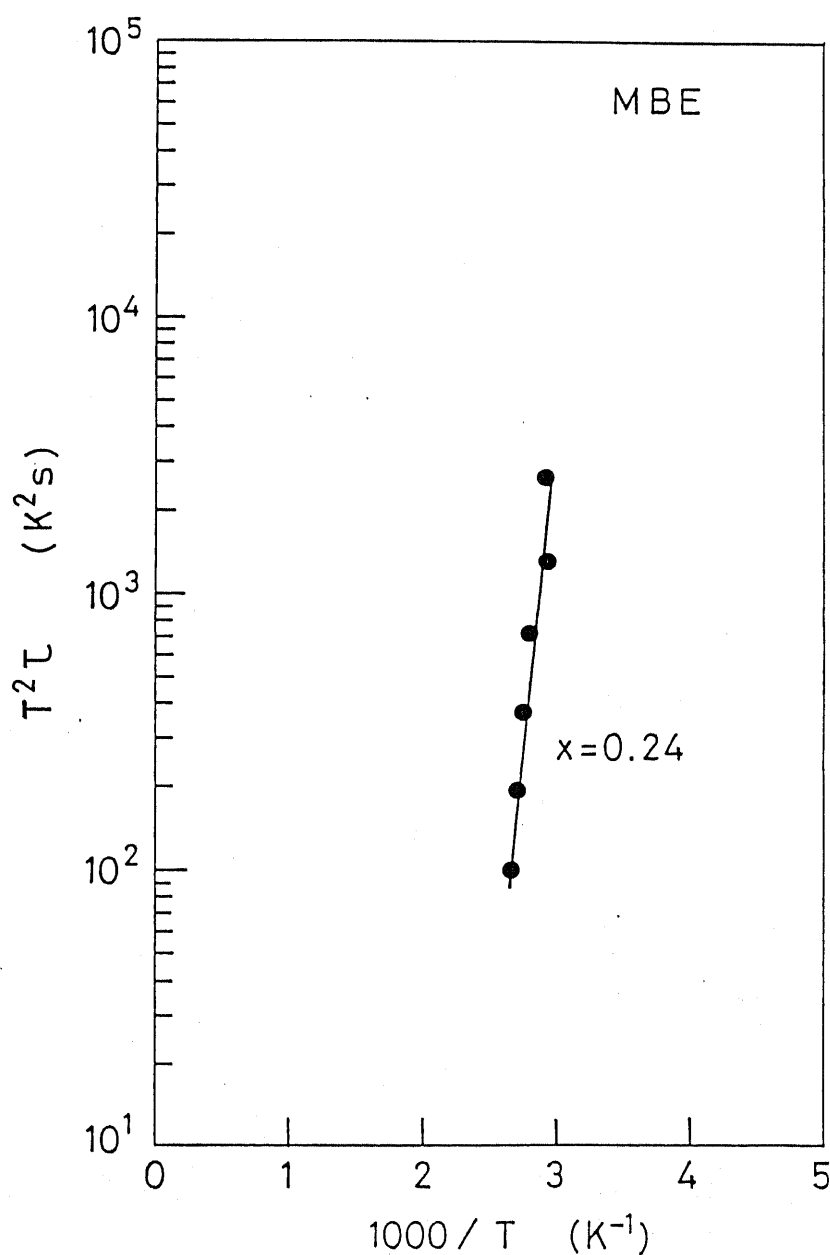


図4.6 MBE成長高抵抗  $Al_xGa_{1-x}As$  中のトラップのアレニウスプロット

に示すように同一直線上にのり、MOCVD成長AlGaAs中のトラップT1のアレニウスプロット(図4.1)において、ほぼ $x=0.24$ に対応する組成のところにプロットが位置するので、両者は同一のトラップだと考えられる。

$x=0.34$ の試料(#484,485)については、PITSスペクトルのT1に相当する温度でピークが検出されたが、サンプリング時間が4ms以上ではノイズが多く、パラメータを求めることはできなかった。

図4.7に $x=0.24$ の試料について、トラップ濃度のV/IIIフックス比依存性をまとめた結果を示す。トラップ濃度のV/III比に対する単調な変化はみられない。

#483の試料について、110Kで波長 $1.06\mu\text{m}$ のYAGレーザを照射しその時間的变化を測定したが、やはりフォトクエンチングはみられなかった。

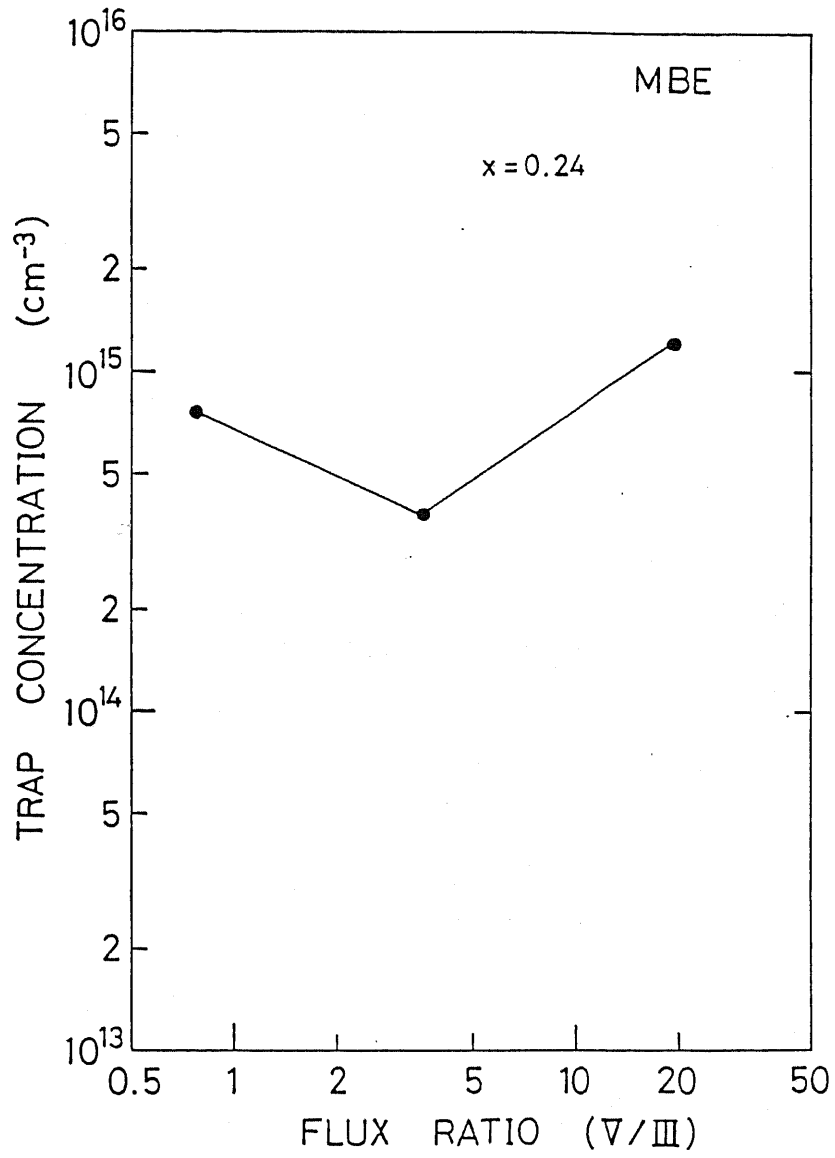


図 4.7 MBE 成長高抵抗  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  ( $x=0.24$ ) 中のトラップ濃度の V/III フラックス比依存性

## 4.4 考察

Matsumoto<sup>4-5)</sup>は、MOCVD成長  $m\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  中に、本研究で検出されたトラップ T1 と類似の活性化エネルギー  $0.82\text{eV}$  の電子トラップが存在し、やはり活性化エネルギーの大きさが組成に依存しないことを報告している。彼らはこのトラップについて、GaAs中のEL2と同様、木素中  $750^\circ\text{C}$  30分のアニールで消失すること、成長時の水や酸素の雰囲気の影響をあまり受けないこと、濃度がAl組成に依らず一定であることから、EL2と同じ成因をもつ深い準位だと推定している。しかしながら、本研究の実験結果をみると、

- i) フォトクエンチング効果がみられない。
- ii) MOCVD成長 GaAs中のEL2の濃度は、 $V/III$ 比が大きくなると増加するが<sup>4-8)</sup>、T1に関しては、図4.4及び図4.7に示すように、そのような傾向はみられない。
- iii) MBE成長 GaAs中にはEL2は存在しないが、T1トラップはMBE成長 AlGaAs中にも検出される。
- iv) 図4.3に示すように、T1の濃度は必ずしもAl組成に対して一様ではない。

ことが明らかで、このトラップがEL2であるとは考えられない。

さらに、Mircea<sup>4-9)</sup>の  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$  中のEL2に関する報告及び Omling<sup>4-10)</sup>の  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Px}$  のEL2に関する報告によれば、EL2のエネルギー準位はL帯に付随するように組成に対して変化しており、T1のエネルギーが伝導帯の下端 ( $x < 0.45$  でΓ帯,  $x > 0.45$  でX帯) に沿って変化しているのと異なっている。

次に、トラップ T1 が AlGaAs を高抵抗化する補償準位として働いているかどうかについて考察する。

T1 がドナーで、炭素のような浅いアフェクタ準位を補償しているとする。浅いアフェクタ準位の濃度を  $N_a$  とし、電気的中性条件は次式で



与えられる。

$$n_0 + Na = (N_T - n_{T0}) + p_0 \quad (4.2)$$

ここで、添字0は熱平衡状態を表わしている。高抵抗半導体では、 $Na, (N_T - n_{T0}) \gg n_0, p_0$  と考えられるので上式は、

$$\begin{aligned} Na &\approx N_T - n_{T0} \\ &= N_T / \left[ 1 + \exp\left(\frac{E_T - E_F}{kT}\right) \right] \end{aligned} \quad (4.3)$$

$$\therefore E_F \approx E_T - kT \log(N_T / Na - 1) \quad (4.4)$$

と近似できる。ここで、 $E_T$ は伝導帯下端からのトラップのエネルギー準位である。

(4.4)式で、 $Na = 1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ と おいて、フェルミ準位のトラップ濃度依存性を計算した結果を図4.8に示す。ただし、 $T = 300\text{K}$ 、 $E_T = 0.88\text{eV}$ とした。

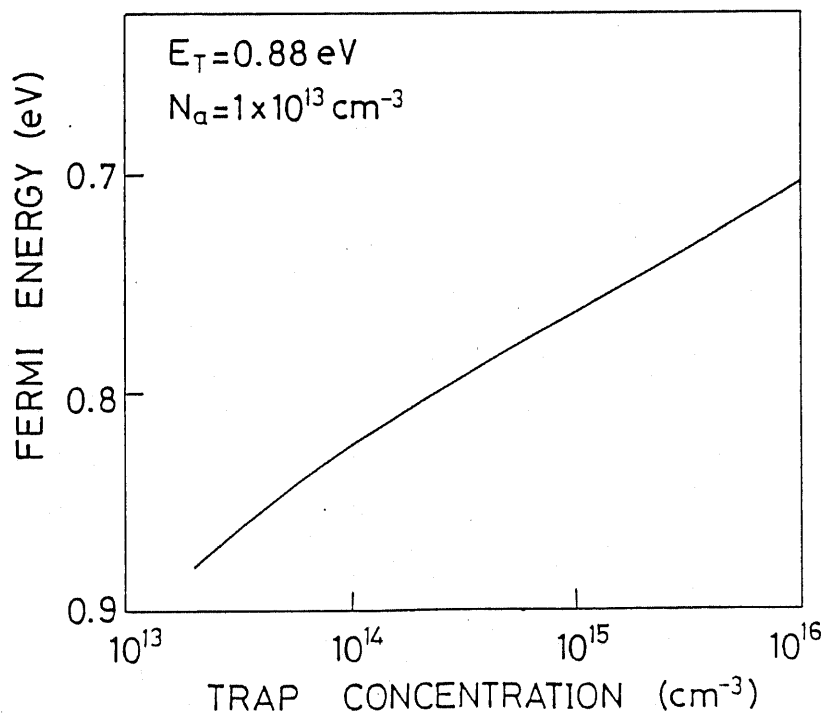


図4.8 フェルミ準位のトラップ濃度依存性。

図4.8と表4.1及び表4.2中のフェルミ準位の値とを比べると、実測値にはバラツキがみられるものの、全体としてはほぼ同一の範囲内に値がおさまっている。フェルミ準位はI-V特性から求めたもので、ホール測定などに比べると実験の精度はずっと落ちるが、誤差としてはせいぜい0.05eV程度である。また、PI-TS測定でT1以外のトラップがほとんど検出されなかったことを考えると、T1が主としてAlGaAsの高抵抗化のメカニズムに関与していると思われる。

## 4.5 結言

本章では、MOCVD成長及びMBE成長の高抵抗AlGaAs中の深い準位をPITS法を用いて測定し、以下の結論を得た。

- i) 全ての高抵抗AlGaAs中に活性化エネルギー  $0.86 \sim 0.97 \text{ eV}$  のトラップT1を検出した。
- ii) T1のエネルギー準位は、組成の変化に対して伝導帯の下端 ( $x < 0.45$  で $\Gamma$ 帯,  $x > 0.45$  でX帯) に付随して変化する。
- iii)  $1.06 \mu\text{m}$  のYAGレーザを照射したときに、フォト7エンチングは観測されず、T1の成因はGaAs中のELZと同一ではないと考えられる。
- iv) T1の濃度は、成長時のV/III比が大きくなると、MOCVDの場合は減少し、MBEの場合は単調な変化はみられない。
- v) T1を補償準位と仮定して計算したフェルミ準位の値と、実測値との比較から、T1が主としてAlGaAsの高抵抗化のメカニズムに関与していると考えられる。

4章の参考文献

- 4-1) K. Matsumoto, M. Ogura, T. Wada, N. Hashizume, T. Yao and Y. Hayashi: Electron. Lett. 20 (1984) 462.
- 4-2) K. Sakai and T. Ikoma: Appl. Phys. 5 (1974) 165.
- 4-3) E. E. Wagner, D. E. Mars, G. Hom and G. B. Stringfellow: J. Appl. Phys. 51 (1980) 5434.
- 4-4) N. M. Johnson, R. D. Burnham, D. Fekete and R. D. Yingling: "Defects in Semiconductors" (North-Holland, Amsterdam, 1981) p.481.
- 4-5) T. Matsumoto, P. K. Bhattacharya and M. J. Ludowise: Appl. Phys. Lett. 41 (1982) 662.  
P. K. Bhattacharya, T. Matsumoto and S. Subramanian: J. Cryst. Growth 68 (1984) 301.
- 4-6) K. Yamanaka, S. Naritsuka, M. Mannoh, T. Yuasa, Y. Nomura, M. Mihara and M. Ishii: J. Vac. Sci. Technol. B2 (1984) 229.
- 4-7) H. Z. Zhu, Y. Adachi and T. Ikoma: J. Cryst. Growth 55 (1981) 151.
- 4-8) M. O. Watanabe, A. Tanaka, A. Nakanishi and T. Zhota: Jpn. J. Appl. Phys. 20 (1981) L429.
- 4-9) A. Mircea, A. Mitonneau and J. Hallais: Phys. Rev. B16 (1977) 3665.
- 4-10) P. Omling, L. Samuelson and H. G. Grimmeiss: J. Appl. Phys. 54 (1983) 5117.

## 第5章

AlGaAs中のDXセンター

## 5.1 序

AlGaAs中に存在するDXセンターは、低温における自由キャリア濃度の低下や、持続性光伝導をもたらし、AlGaAsを材料とする素子特性の不安定性の原因となる。したがって、今後、HEMT・ICをはじめとする混晶系デバイスの実用化のためには、DXセンターの成因を解明し、除去することが不可欠である。

DXセンターの成因に、ドナー不純物が関与していることは、アンドープの試料では、DXセンターがみられないこと<sup>5-1)</sup>、DXセンターの濃度はドープしたドナー不純物の量に比例すること<sup>5-1,2)</sup>、IV族やV族などのドナー種の違いによってDXセンターのエネルギー準位が異なること<sup>5-1,3,4)</sup>から、明らかになっている。しかし、それがドナー単体であるのか、他の欠陥との複合体であるのかについては、現在のところ、明確にはなっていない。

Langら<sup>5-1)</sup>は、Jarosら<sup>5-5)</sup>のV族空孔のエネルギー準位の計算結果をもとに、砒素空孔(V<sub>As</sub>)とドナー原子(D)との複合体が大きな格子緩和を生じさせDXセンターになると考えた。Narayanamurtiら<sup>5-6)</sup>は、1.5Kの温度において、AlGaAs中の種々のモードのバリスティックフォノンの吸収を、光照射時と暗時で比較し、IV族のSnドープの試料についてはtrigonal <100>の、V族のTeドープの試料については、orthorhombic <110>の対称性がDXセンターにみられることを見出した。この結果は、Langらのモデルを支持するものである。また、Yamanakaら<sup>5-7)</sup>は、MBE成長AlGaAs中のDXセンター濃度が、成長温度が高いほど大きく、As/(Ga+Al)比が大きいほど少なくなることを、Langらのモデルに合うものとして、報告している。

ところが、Langらの研究対象としたのが、III族過剰の雰囲気中で成長する液相成長によるAlGaAs結晶であったのに対し、そ

の後、 $\Gamma$ 族過剰の雰囲気成長し、 $VA_s$ が少ないと思われる、MBE成長<sup>5-8)</sup>及びMOCVD成長<sup>5-9)</sup>のAlGaAs中にも高濃度のDXセンターが検出され、Langらのモデルは疑問視されるようになってきた。さらに、SiドープMBE成長AlGaAsにおいて、DXセンター濃度と、SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) によって検出されるSi原子濃度が等しいこと<sup>5-2)</sup> DXセンター濃度はAl組成によって変化するが、ドープ量が一定の場合、6meVの浅い準位の濃度とDXセンター濃度の和は組成に依らず一定であること<sup>5-10,11)</sup>等の実験結果が得られ、最近では、欠陥との複合体ではなく、ドナー原子単体が、ドナー原子の周囲にGaとAl原子が混在した状態がDXセンターの成因として提案されている。

GaAsP<sup>5-12)</sup>やGaSb<sup>5-13)</sup>など、伝導帯の $\Gamma$ 帯とL帯又はX帯が近接したバンド構造をもつ半導体にも、AlGaAsと同様の持続性光伝導が観測されることから、DXセンターとバンド構造の関連性は以前から指摘されていたが、Mizutaら<sup>5-14)</sup>はSiドープGaAsに静水圧を印加してバンド構造がAlGaAsの構造に近づくと、DXセンターが出現することも発見した。このことと、DXセンターの活性化エネルギーのバンド構造に対する依存性から、Mizutaらは、DXセンターはL帯に付随した有効質量型のドナー準位だと考えた。また、Chandら<sup>5-15)</sup>も、 $\Gamma$ 帯、L帯、X帯の多谷間散乱の効果も考慮した計算から、有効質量型のドナー準位が深くなる可能性を指摘している。

一方、Babaら<sup>5-16)</sup>は、AlGaAs混晶と同等のバンドギャップを有する短周期のAlAs/GaAs超格子を作製し、Siのドープ位置を選択的に変えたところ、AlAsとGaAsの界面にドープした場合に最も多くDXセンターが検出されたことから、DXセンターの出現には、バンド構造ばかりでなく、Siの第2近接位置にGaとAlが混在することが必要であるとした。Uchidaら<sup>5-2)</sup>もドナー原子の近接位置にGaとAl原子が混在すると、格子が歪んでDXセンターが現われると考え、混在が生じる確率からDX

センター濃度の Al 組成依存性を説明している。さらに、押山ら<sup>5-17)</sup>は Si の反結合状態が伝導帯内に 共鳴状態として存在し、第2近接原子として Ga と Al が混在した配置にあるとき、そのエネルギーが深くなって DX センターとして働くというモデルを提出し、実際にクラスターモデルに基づいた計算から、エネルギー準位を求めている。

他に Van Vechten<sup>5-18)</sup>は、熱力学的な考察から、DX センターのモデルとして、ドナーと  $V_{III} Al_{As}^{-2}$  の複合体を挙げている。

以上、述べたように、DX センターの成因として幾つかのモデルが提案されているが、今のところ、決め手となる証拠は見つかっていない。そこで、本章では、DX センターが複合体であるか否かを探るため、MBE 成長 AlGaAs 中の DX センターについて V/III 比依存性を、MOCVD 成長 AlGaAs について成長温度依存性を、それぞれ調べた。また、DX センターの微視的構造に関する情報を得るため、第2章で開発した偏光容量法による評価を試みた。

5.2 節で DX センターの成長条件依存性について述べ、5.3 節では偏光容量測定の結果について述べる。5.4 節では、これらの実験結果から、DX センターの成因に関して考察を加えた。5.5 節は本章の結言である。



## 5.2 DXセンターの成長条件依存性

### 5.2.1 MBE成長AlGaAsにおけるV/Ⅲ比依存性

試料の構造を図5.1に示す。Siドープの $n^+$ -GaAs基板の上に、 $0.5\mu\text{m}$ 厚のSiドープGaAsバッファ層と $1\mu\text{m}$ 厚のSiドープ $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 層、そして酸化防止のため、 $200\text{\AA}$ 厚のアンダードープGaAs層を順次高真空中で成長した。成長に使用した装置は日電アネルバ製の830S型で、基板温度は約 $750^\circ\text{C}$ 、成長速度はAlGaAs層でほぼ $0.4\mu\text{m}/\text{hour}$ とした。Al組成は $x\sim 0.32$ 、 $x\sim 0.5$ の2種類とし、V族元素とⅢ族元素の分子線フラックス比の異なる試料を作製した。試料の一覧表を表5.1に示す。

フラックス比は、 $\text{As}_4$ とGaの分圧を基板位置のイオンゲージで測定し、次式(5.19)を用いて算出した。

$$J \propto \frac{P}{\eta} \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (5.1)$$

ここで、 $J$ はフラックス、 $P$ は分子線圧力、 $\eta$ はイオンゲージの感度、 $T$ はセル温度(K)、 $M$ は分子量である。Al, Ga,  $\text{As}_4$ について、それぞれの $\eta$ の $\text{N}_2$ に対する比と、 $M$ の値を表5.2に示す。なおAlのフラックスについては、試料の組成から換算して求めた。V/Ⅲ=0.5でスト件オメットリフとなる。

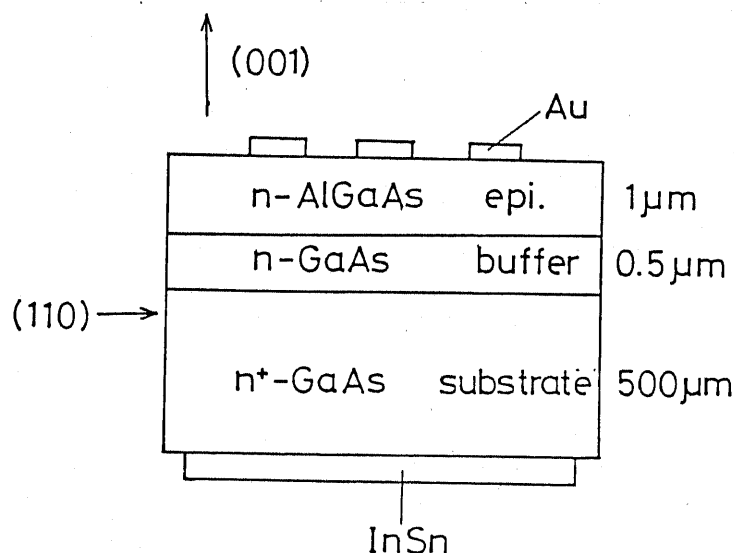


図5.1 SiドープAlGaAs試料の構造

試料番号	組成(x)	V/Ⅲ比(μ)	$n_{300K}(cm^{-3})$	$n_{77K}(cm^{-3})$
#552	0.334(0.310)	2.1	$1.2 \times 10^{17}$	$< 2 \times 10^{15}$
#553	0.336(0.338)	3.2	$2.1 \times 10^{17}$	$< 2 \times 10^{15}$
#554	0.328(0.335)	0.9	$2.0 \times 10^{17}$	$4.6 \times 10^{16}$
#555	0.322(0.320)	1.4	$1.8 \times 10^{17}$	$1.3 \times 10^{16}$
#637	0.49	1.3	$2.2 \times 10^{17}$	$< 2 \times 10^{15}$
#638	0.49	3.1	$2.0 \times 10^{17}$	$< 2 \times 10^{15}$
#639	0.48	5.9	$1.5 \times 10^{17}$	$< 2 \times 10^{15}$
#640	0.46	14.6	$1.2 \times 10^{17}$	$< 2 \times 10^{15}$

表5.1 MBE成長Siドープ $Al_xGa_{1-x}As$ 試料の一覧表  
組成は#552~555についてはPL及びX線回折〔〕内〕、  
#637~640については $AlAs$ 、 $GaAs$ の膜厚から求めた。

分子	$\eta / \eta_{N_2}$	分子量(M)
Al	0.96	27
Ga	1.73	70
As <sub>4</sub>	6.06	300

表5.2 各分子に対するイオンゲージの感度と分子量

各試料の裏面に $InSn$ を蒸着し、Ar中でアロイングしてオーミック電極を形成した。次に、表面の $\Gamma$ -ドープ $GaAs$ 層を $NH_4OH + H_2O_2 + H_2O$  (20:1:979)で室温で1分間、選択的にエッチングし、除去した。そして、直ちに $n-AlGaAs$ 層上に、 $0.7mm$ の直径のAuドットをマス7蒸着し、Schottkyダイオードを作成した。

$Al$ 組成の正確な測定は、特に $x \sim 0.3$ 付近でDXセンター濃度が組成に対して急峻に変化することから、重要である。 $x < 0.35$ の試料については、ファトルミネッセンス(PL)及びX線回折から組成を

求めた。PLは 温度77Kで、100mW, 4880ÅのArレーザをAuドット  
 の近傍に照射し、測定した。図5.2に、V/Ⅲフレッツス比の異なるAl<sub>x</sub>  
 Ga<sub>1-x</sub>As 試料のPLスペクトルを示す。右側の大きいピークがバンド端発  
 光に相当し、その波長から、バンドギャップエネルギー E<sub>g</sub> (eV) を求め、次式

$$E_g = 1.508 + 1.247x \quad \text{at 77K.} \quad (5.2)$$

より、組成に換算した。X線回折は、図5.4に示す CuのKα<sub>1</sub>線による  
 2結晶法で測定した。図5.3は、フレッツス比 (x) の異なる Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As

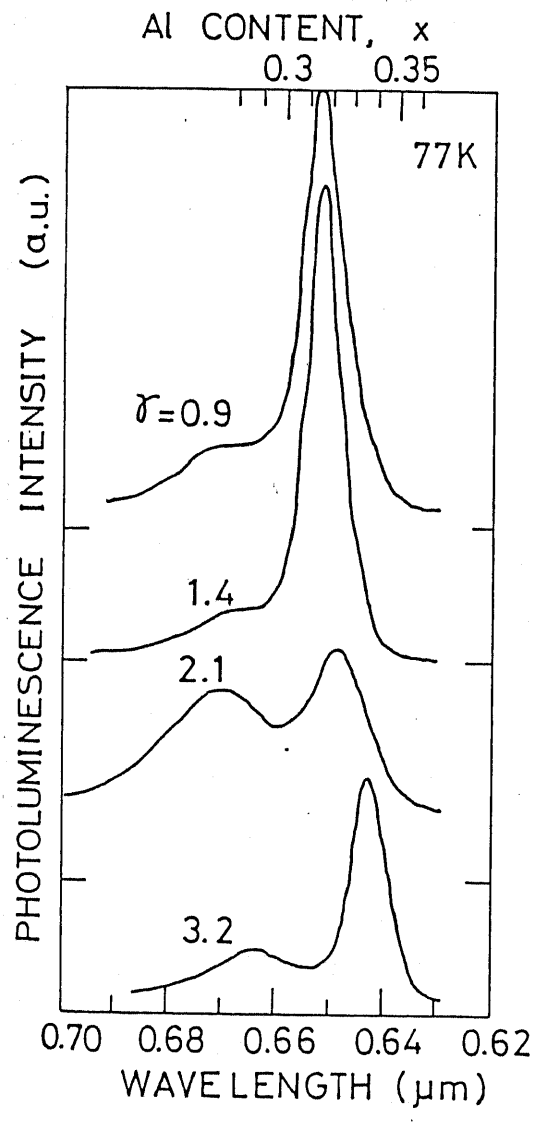


図5.2 V/Ⅲフレッツス比 (γ) の異なる Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As 試料のフォト  
 ルミネセンス・スペクトル

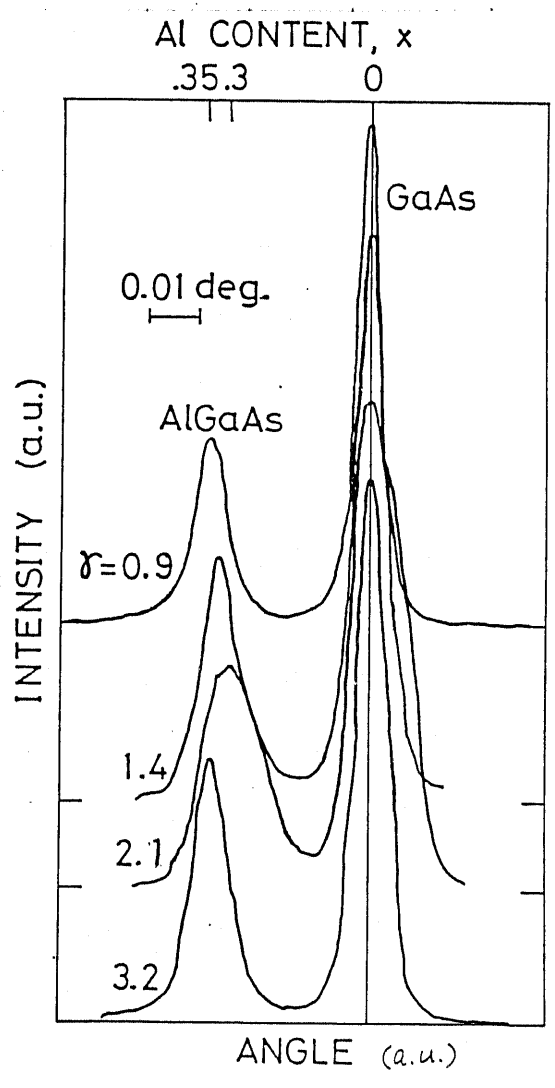


図5.3 V/Ⅲフレッツス比 (γ) の異なる Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As 試料のX  
 線ロックインギングカーブ

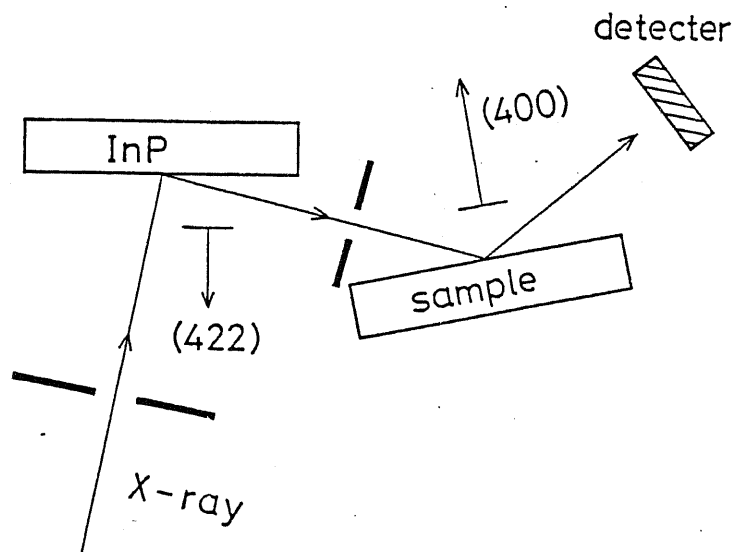


図 5.4 2結晶 X線回折法

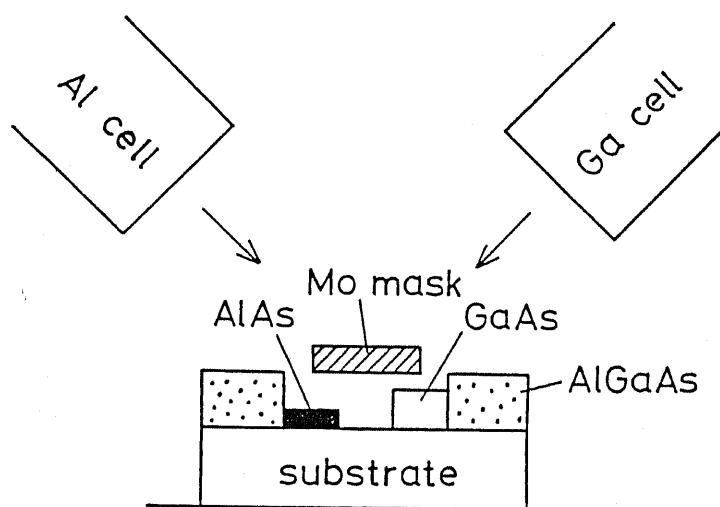


図 5.5 Moマスクによる AlAs と GaAs の分離成長

試料の X線ロックインカーブである。GaAs に対する AlGaAs の角度のずれ  $\Delta\theta$  より、(400)面の格子定数のずれの比  $(\Delta d/d)_{400}$  が次式

$$(\Delta d/d)_{400} = \frac{\sin \theta_0}{\sin(\theta_0 - \Delta\theta)} - 1 \quad (5.3)$$

$$\text{ただし、} \theta_0 = 33.025^\circ$$

より、計算され、AlAs に対する  $\Delta d/d = 2.755 \times 10^{-3}$  から、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  の場

合について直線的に補間することにより、組成 $x$ が求められる。 $x > 0.35$ の試料については、図5.5に示すように、MBE成長時において基板上にMoのマスクをセットすると、AlとGaのKセルの角度の違いから、AlAsとGaAsが分離して成長することを利用した。成長終了後、AlAs層とGaAs層のそれぞれの膜厚 $d_{AlAs}$ 、 $d_{GaAs}$ をTENCOR社のアルファ・ステップで測定し、次式

$$x = d_{AlAs} / (d_{AlAs} + d_{GaAs}) \quad (5.4)$$

より、組成を求めた。各試料の組成の測定値を表5.1にまとめた。

DLTS測定は、HP8116A7アンジョン・ジェネレータ、Boonton 72B容量計、HP3437Aシフトレジスタ、タケダ理研TR2114温度計、HP9816コンピュータの組合せで自動的に行なった。サンプリング時間 $t_1/t_2$ は、4/8, 8/16, 16/32, 32/64, 64/128, 128/256, 256/512 (ms)にとった。DXセンター濃度は浅い準位の濃度と比べて大きいので、高濃度トラップの補正<sup>5-20)</sup>を行なうため、時間 $t$ における容量 $C(t)$ および逆バイアス時の定常容量 $C_0$ から $[C(t)^2/C_0^2 - 1]$ を求め、プロットの単位とした。逆バイアス電圧の大きさは-1とし、+1V, 100msのパルスを加えて、キャリアを注入した。

図5.6に、フラックス比 $(x)$ の異なる $x \sim 0.32$ の $Al_x Ga_{1-x} As$ 試料のDLTSスペクトルを示す。DXセンターが支配的なトラップで、他のトラップは、 $N_T \sim 5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ の検出限界以下であった。DLTSのピークの大きさは、フラックス比が大きいかほど、高くなっていることがわかる。ただ、ピークは2つのトラップが重なったような形状をしており、単純にその高さだけでは濃度を比較することはできない。

図5.7は $x \sim 0.5$ の試料のDLTSスペクトルである。この場合もDXセンターだけが検出された。ピークの形と大きさは、フラックス比によって違わなかった。各サンプリング時間に対するピーク温度からアレニウス・プロットを行なったところ、活性化エネルギー $\Delta E = 0.37 \text{ eV}$ 、捕獲断面積 $\sigma_m = 5 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ の値を得た。図中の破線は、この値から逆にDLTSカーブを計算したものであるが、それよりも測定値のピーク幅はブロードである。

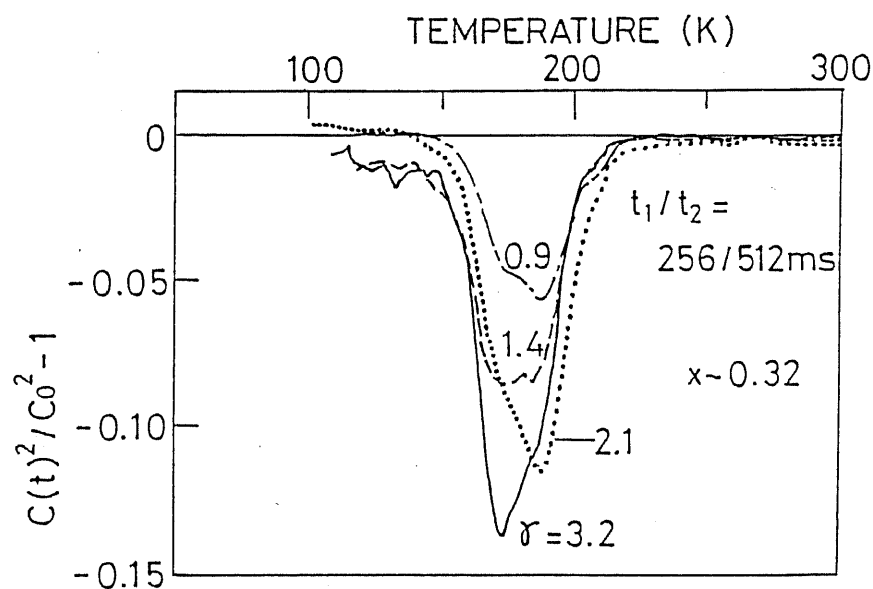


図 5.6  $\tau$  の異なる  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  試料 ( $x \sim 0.32$ ) の DLTS スペクトル

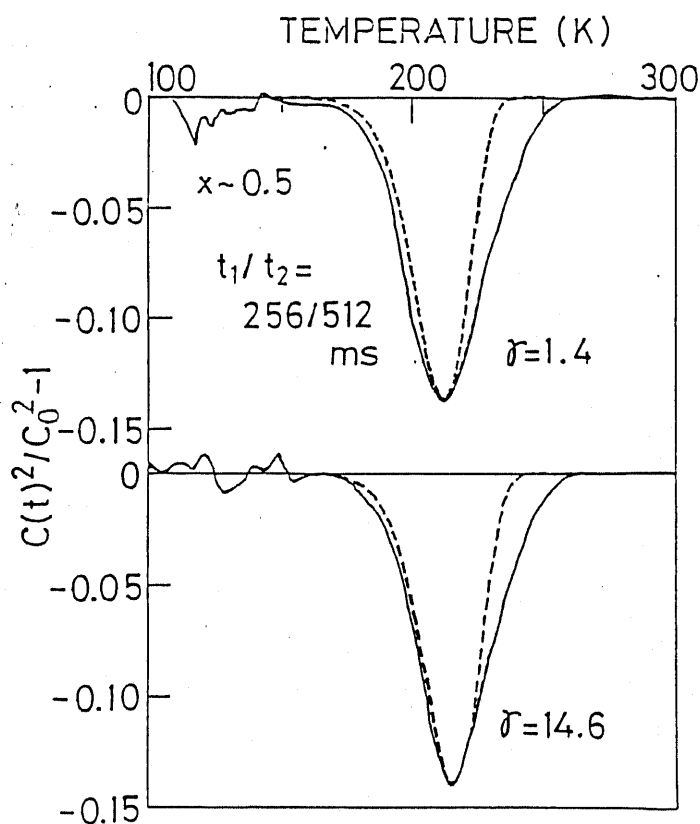


図 5.7  $x \sim 0.5$  の  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  試料の DLTS スペクトル (実線)  $\tau$  は 1.4 及び 14.6. 破線は、単一のレベルを仮定した計算値を示す。

DXセンター濃度は、DXセンターが室温(300K)では、完全にイオン化し、77Kでは中性になることから測定した。すなわち、室温でのC-V測定から、実効的ドナー濃度( $N_d - N_a$ )を求め、77KでのC-V測定から、浅いドナーの濃度を求めると、その差がDXセンター濃度 $N_{DX}$ となる。77KでのC-V測定は、DXセンターが完全に電子で満たされた状態で測定するように、順方向に+1Vの電圧をかけながら室温から77Kまで冷却し、徐々に逆方向に電圧を加えるようにして行なった。各試料の300K及び77Kにおけるキャリア濃度( $n$ )の測定値を表5.7に示す。試料によっては、77Kにおいて容量がAlGaAs層の厚さ $1\mu m$ に相当する値のまま、電圧を変えてもほとんど変化しないものがあった。この場合は、Schottky障壁の高さを1Vと仮定してAlGaAs層が完全に空乏化する時のドナー濃度 $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ よりも、キャリア濃度が少ないものとみなした。

DXセンターのV/IIIフラットス比依存性をみるためには、DXセンターの成因にドナーが関与していることから、指標として単にその濃度をみるのは適当ではなく、DXセンターの全ドナーに対する濃度比をみる必要がある。図5.8及び図5.9に、組成が $x \sim 0.32$ 及び $x \sim 0.5$ のそれぞれの場合について、DXセンターの実効的ドナーに対する濃度比 $N_{DX} / (N_d - N_a)$ のV/IIIフラットス比依存性を示す。これより、

- i)  $x \sim 0.32$ の場合、DXセンター濃度比は、V/III比が小さく、ストイキオメトリックな値( $x=0.5$ )に近づくと、減少する。
- ii)  $x \sim 0.5$ の場合、ドナーはほとんどDXセンターであり、V/III比に依存しない。

ことがわかる。

なお、 $x \sim 0.32$ の試料について、PL及びX線回折より求めた組成と、DXセンター濃度比の関係は、図5.10に示すとおりで、両者の間に相関関係はみられない。したがって、図5.8の結果には、DXセンターの組成依存性は影響していない。

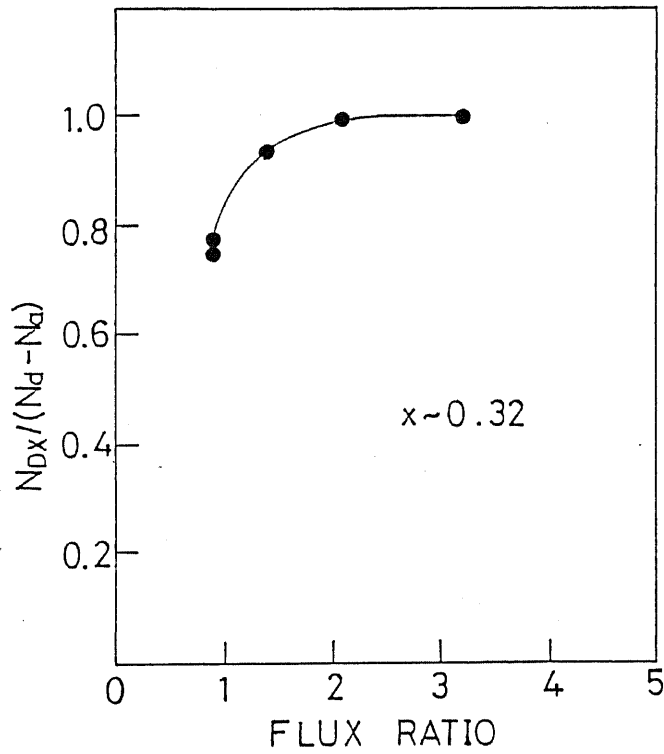


図 5.8 DXセンターの実効的ドナーに対する濃度比のフレッツス比依存性 ( $x \sim 0.32$ の場合)

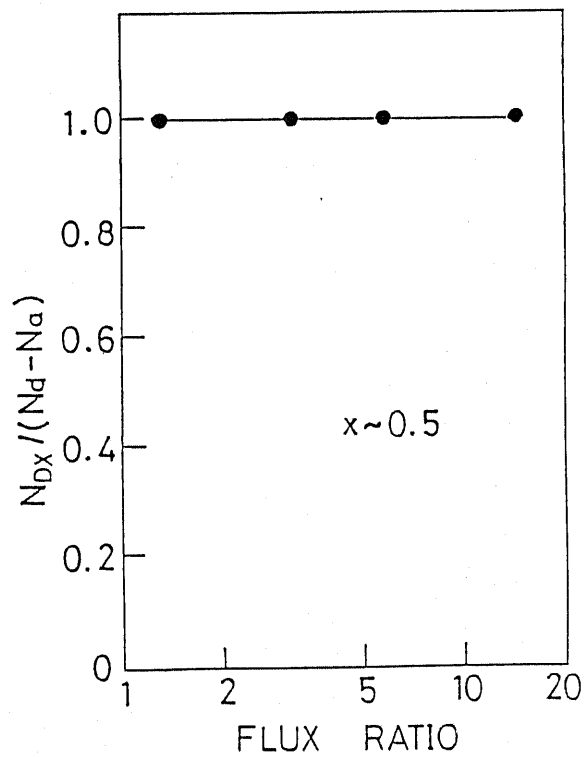


図 5.9 DXセンターの実効的ドナーに対する濃度比のフレッツス比依存性 ( $x \sim 0.5$ の場合)



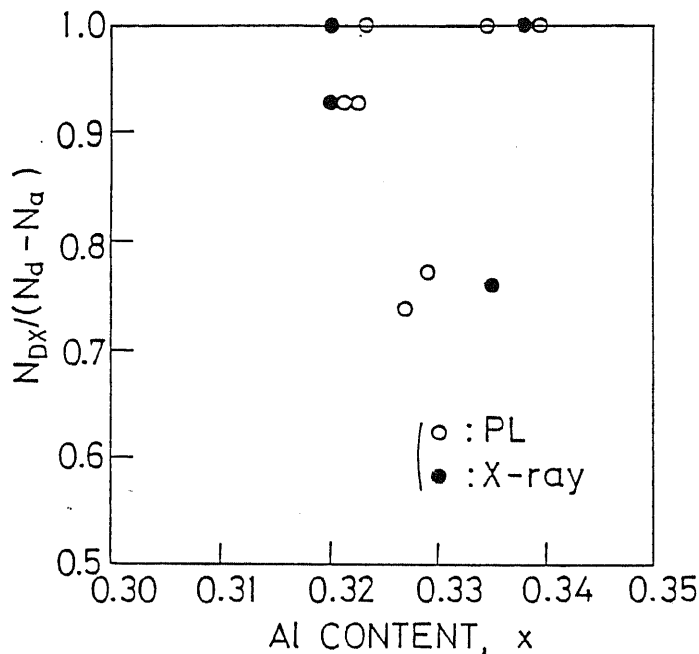


図 5.10 PL及びX線回折より求めた  $Al_x Ga_{1-x} As$  の組成とDXセンターの実効的ドナーに対する濃度比との関係

### 5.2.2 MOCVD成長 $AlGaAs$ における成長温度依存性

$AlGaAs$  試料の MOCVD 成長は縦型炉で、原料ガスにトリメチルガリウム (TMG) とトリメチルアルミニウム (TEA) 及び  $AsH_3$ 、ドーパントガスに  $SiH_4$  を用いて行なった。V/III のガスの流量比は 40 とし、Al 組成は約 0.3 で、成長温度を試料によって変えた。試料の一覧を表 5.3 に示す。組成はラマン分光の測定より求めた。試料の構造は図 5.1 と同一である。

試料番号	組成 (x)	成長温度 (°C)	$n_{300K} (cm^{-3})$	$n_{77K} (cm^{-3})$
H-899	0.327	700	$2 \times 10^{17}$	$< 2 \times 10^{15}$
H-901	0.327	750	$5 \times 10^{17}$	$< 2 \times 10^{15}$
H-919	0.30	810	$2 \times 10^{18}$	$< 2 \times 10^{15}$

表 5.3 MOCVD 成長 Siド-7°  $Al_x Ga_{1-x} As$  試料の一覧表

DLTS及びC-V測定は、前節と同様の方法で行なった。DLTS測定からはDXセンターだけが支配的なトラップとして検出された。300K及び77KにおけるC-V測定から求めた、DXセンターの実効的ドナーに対する濃度比  $N_{DX}/(N_d - N_a)$  を成長温度の関数として図5.11に示す。

これより、MOCVD成長Siド-7°Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As (x=0.3)において、ドナーはほとんどDXセンターであり、成長温度依存性は現われないことがわかる。

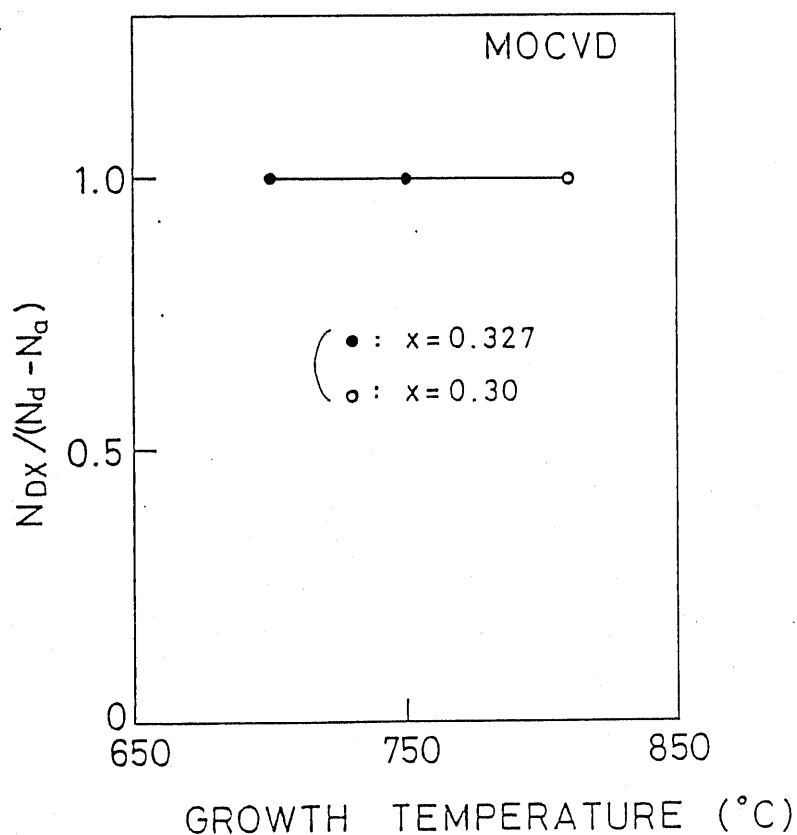


図5.11 MOCVD成長Siド-7°Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Asにおける、DXセンターの実効的ドナーに対する濃度比の成長温度依存性

## 5.3 DXセンターの偏光容量測定

### 5.3.1 測定試料及び測定方法

測定に用いた試料は MBE成長 Siド-7°  $Al_{0.5}Ga_{0.5}As$  で成長時のⅣ/Ⅲフラックス比が 1.4のもの (表5.1の #637) と 14.7のもの (#641) である。試料構造は 図5.1に示す通りで面方位は (001) である。Auドットの膜厚は約 500 Å である。

偏光容量の測定系は 図2.8とほとんど同一である。ただし、励起光としては、波長  $6471 \text{ \AA}$  ( $1.916 \text{ eV}$ ) のKrレーザーを用いた。この光のエネルギーは、 $GaAs$  のバンドギャップ ( $77\text{K}$  で  $1.508 \text{ eV}$ ) よりも大きく、 $Al_{0.5}Ga_{0.5}As$  のバンドギャップ ( $2.11 \text{ eV}$ ) よりも小さい。また、 $AlGaAs/GaAs$  界面での反射率も約 0.01 と小さいため、 $AlGaAs$  層を透過した光はほとんど反射されることなく、 $GaAs$  層に吸収される。したがって散乱光の影響は小さい。レーザー光はもともと直線偏光であるので、偏光角度は、試料が固定されているクライオスタットを回転することにより、偏波面が (001) 面上で回転するように変えた。図2.8のクライオスタットの位置に偏光板と光パーキネティックを設置し、偏光板を回転して入射光の偏光特性を測定した結果を 図5.12に示す。入射パーキネティックが最小になる角度を  $0^\circ$  とし、角度  $\theta$  における入射パーキネティックは  $\cos^2\theta$  の理論値にほぼ一致しており、きれいに偏光されていることがわかる。

入射光の強度は、 $GaAs$  層で発生する電子-正孔対により流れる光電流の大きさをモニターした。図5.13に示すように、光電流の大きさは、ほぼ入射光の強度に比例している。測定は、試料を回転したときに、なるべく光電流の大きさが一定になるよう、入射光の強度を可変NDフィルタを用いて調節した。入射光強度の若干の変動は、容量の変化  $\Delta C(t)$  が基本的に、 $\sigma_0$  を光イオン化断面積、 $\Phi_0$  を光子束として

$$\Delta C(t) \propto \exp(-\sigma_0 \Phi_0 t) \quad (5.5)$$

で表わされることから、補正した。すなわち、 $\Phi_0$  を基準の光子束とすると、

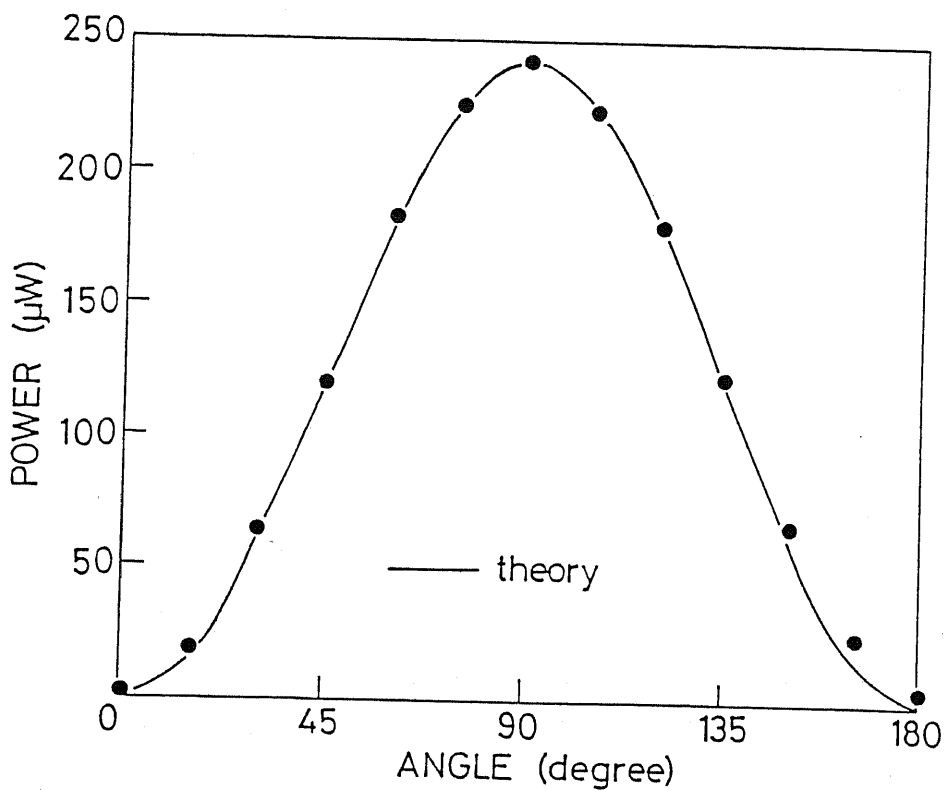


図 5.12 Kr レーザの偏光特性

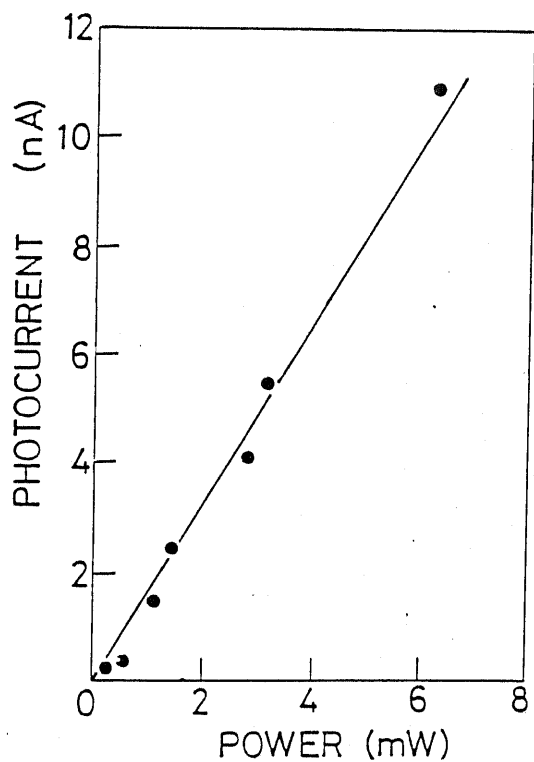


図 5.13 光電流の入射光強度依存性

実際の時間  $t$  に対して、正規化された時間  $t'$  を、次式

$$t' = \frac{I_1}{I_2} t \quad (5.6)$$

のようにとればよい。図 5.14 は、#641 の試料について容量の時間的変化を光強度を変えて測定した結果で、光電流の大きさは 1 の場合  $I_1 = 0.294 \mu\text{A}$ 、2 の場合  $I_2 = 0.251 \mu\text{A}$  であった。(5.6) 式に従い、時間を 1 の場合について  $I_1/I_2$  で正規化してプロットすると (3)、それはほぼ 2 の場合と一致しており、きちんと補正されることがわかる。

偏光容量の測定手順は次の通りである。

- ① 低温では、DX センターの捕獲割合が小さいので、赤外線ランプで 250 K 以上に試料を加熱し、順方向に +1 V の電圧を掛けて、キャリアを注入する。
- ② DX センターからのキャリアの熱的放出が無視できる約 90 K まで冷却する。

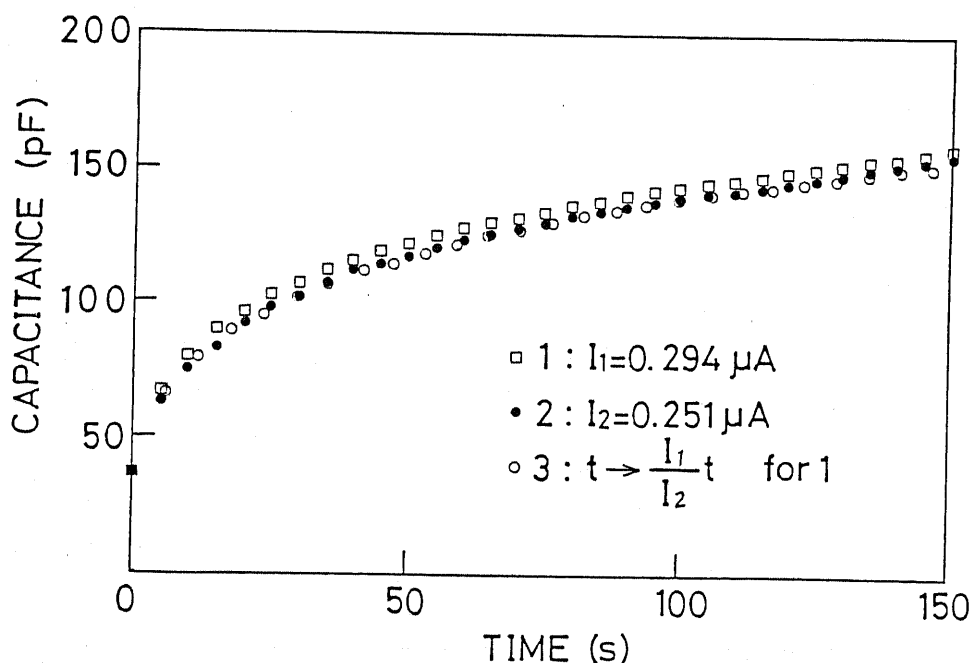


図 5.14 光強度が異なる場合の容量の時間的変化 (1 及び 2) と、光電流の大きさによる時間軸の補正 (3)

- ③ 逆方向にバイアス電圧を印加する。
- ④ 光を照射し、容量の変化を測定する。
- ⑤ 偏光角度を変える。
- ⑥ ①~⑤の繰返し。

図5.15は、#641の試料について、光照射後の容量の時間的変化を測定した一例である。DXセンターが支配的なトラップなので、容量の変化はDXセンターの荷電状態の変化によるものとみなせる。DXセンターが高濃度であることを考慮すると、その電子占有関数  $f_T(t)$  は、次式から求められる。

$$f_T(t) = 1 - \left[ 1 - \frac{C_\infty - C(t)}{C_\infty - C_0} \right]^2 \quad (5.7)$$

ただし、 $C_0$ 、 $C(t)$ 、 $C_\infty$  は、それぞれ、光照射後の時間  $0$ 、 $t$ 、 $\infty$  における容量である。上式において、DXセンターのエネルギー準位は比較的に浅いので（伝導帯から  $\sim 0.1$  eV）、 $\lambda$  効果<sup>5-21)</sup> は考えなかった。 $C_\infty$  の値は、#637、#641の試料について、偏光角度によらず、ほぼ一定であった。

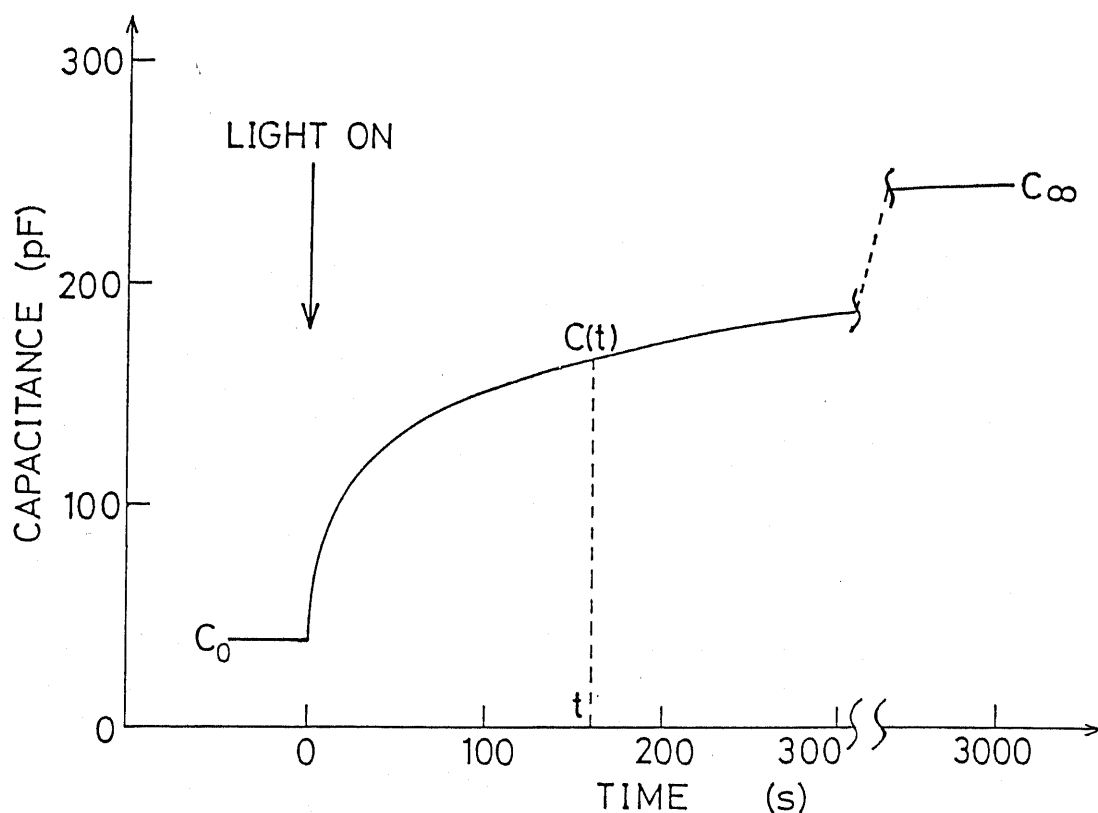


図5.15 光照射時の容量の時間的変化

励起光の入射方向としては、 $[001]$ 方向以外に、図5.16に示すような方向で試料を固定し、入き開面に垂直な $[110]$ 方向でも測定を行なった。ただし、この場合には  $\text{AlGaAs}$ の表面で入射光が反射され、偏光が乱されて、実験誤差が大きくなる可能性がある。

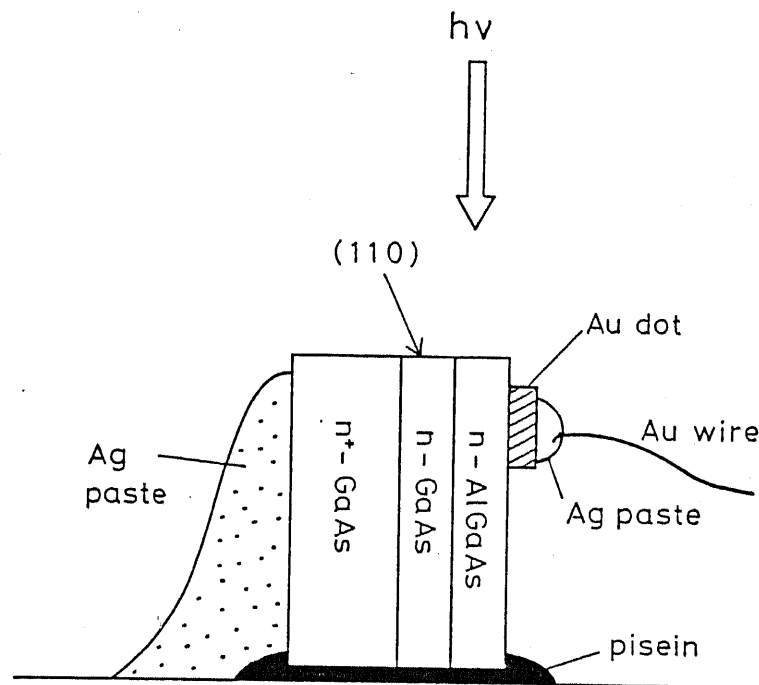


図5.16  $[110]$ 方向に光を照射する場合の試料の固定方法

### 5.3.2 実験結果

図5.17に、DXセンターの電子占有関数の時間的変化を偏光角度の関数として示す。試料は、 $\sigma/\pi$ 比14.6で成長した#641で、逆バイアス電圧は $-1\text{V}$ とした。励起光は $(001)$ 面に垂直に照射し、偏光角度は $[100]$ の入き開面の方向を基準にとった。照射光のスポット径は約 $1.5\text{mm}$ 中で、Auドットの直径 $700\mu\text{m}$ より大きくした。図より明らかなように、明確な偏光角度依存性はみられなかった。また、

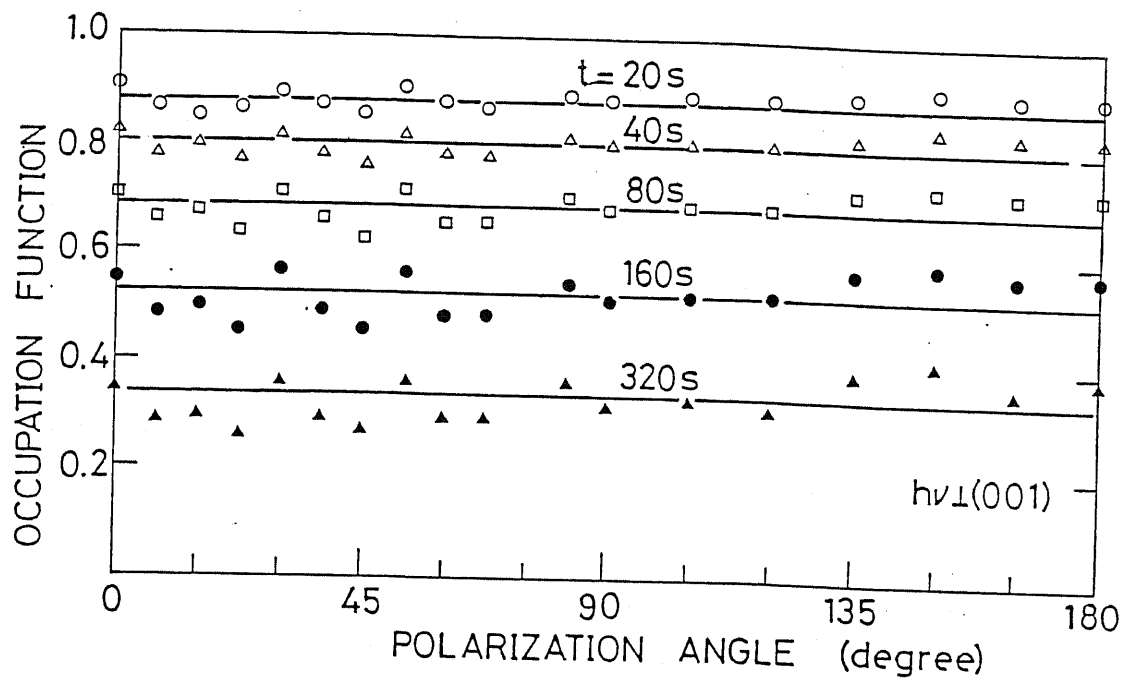


図5.17 DXセンターの電子占有関数の時間的変化の偏光角度依存性。  
直径1.5mm中の光を(001)面に垂直に照射した。バイアス電圧-1V.

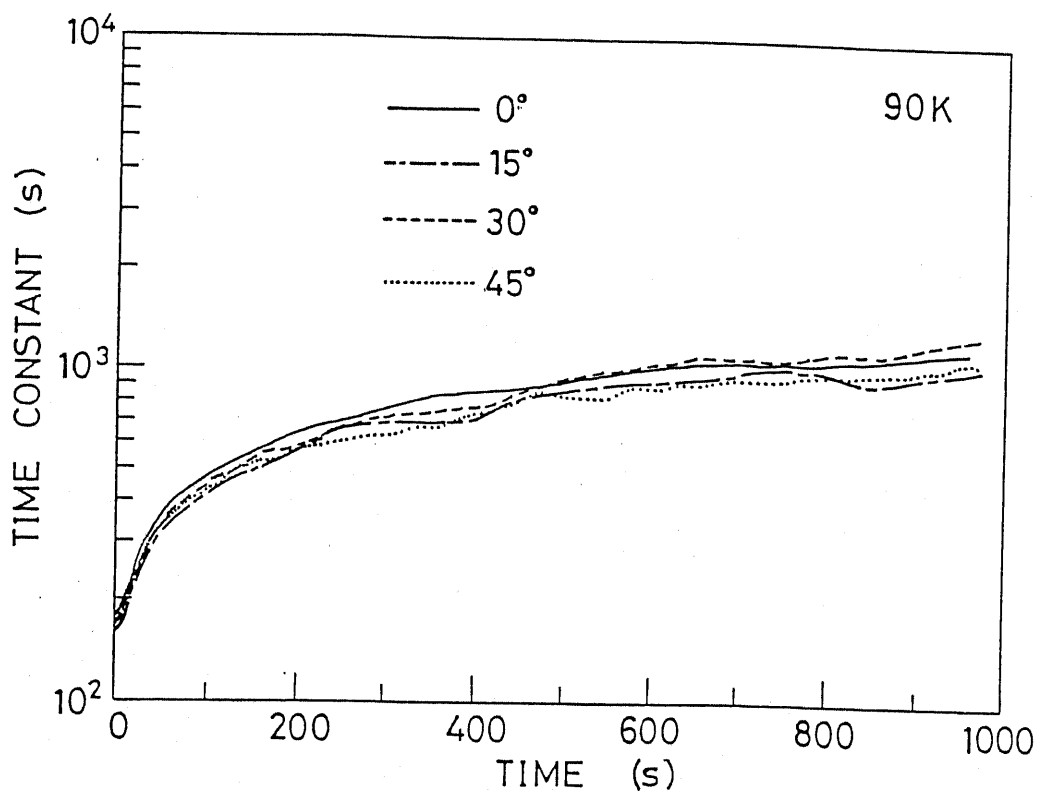


図5.18 DXセンターの電子占有関数変化の時定数の各偏光角度に対する時間依存性。  
直径1.5mm中の光を(001)面に垂直に照射した。バイアス電圧-1V.



$$\tau(t) = -f_T / \frac{df_T}{dt} \quad (5.8)$$

として、各時間における電子占有関数変化の時定数 $\tau(t)$ を計算し、いくつかの偏光角度についてプロットした図を図5.18に示す。時定数の変化はやはり偏光角度によらずほぼ一致していることがわかる。さらに、図5.19は、スポット径をAuドットよりも小さい $500\mu\text{m}$ 中に絞った場合、図5.20はバイアス電圧を $-2\text{V}$ として試料の深さ方向の測定範囲を変えた場合の電子占有関数の偏光角度依存性であるが、同様に明確な対称性は現われなかった。 $V/III$ 比1.4で成長した試料#637についても、(001)面に垂直に光を照射して行なった偏光容量測定の結果は、全く同様であった。

図5.21は、試料#641を図5.16に示すように固定し、(110)のへき開面に垂直に光を照射した場合の、DXセンターの電子占有関数の偏光角度依存性である。偏光角度は、[110]の方向を基準にとった。レーザーのスポット径は $500\mu\text{m}$ 、バイアス電圧は $-1\text{V}$ とした。この場合には、明らかな

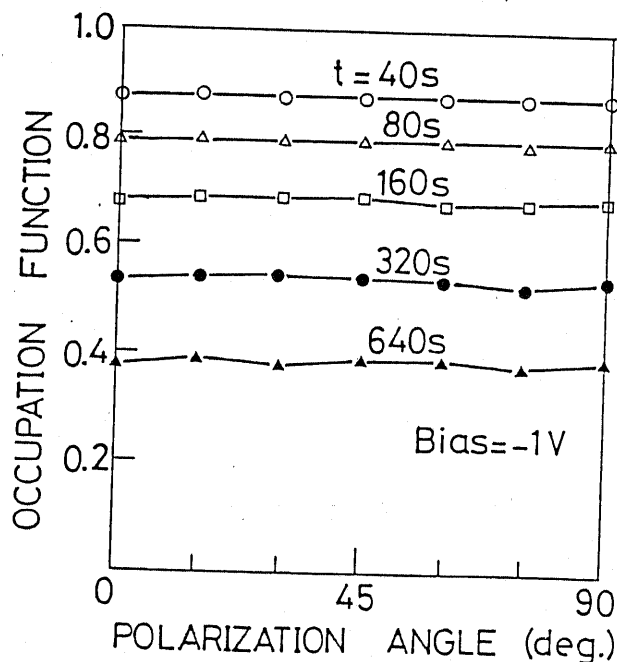


図5.19 DXセンターの電子占有関数の時間的変化の偏光角度依存性。直径 $0.5\text{mm}$ 中の光を(001)面に垂直に照射した。バイアス電圧 $-1\text{V}$ 。

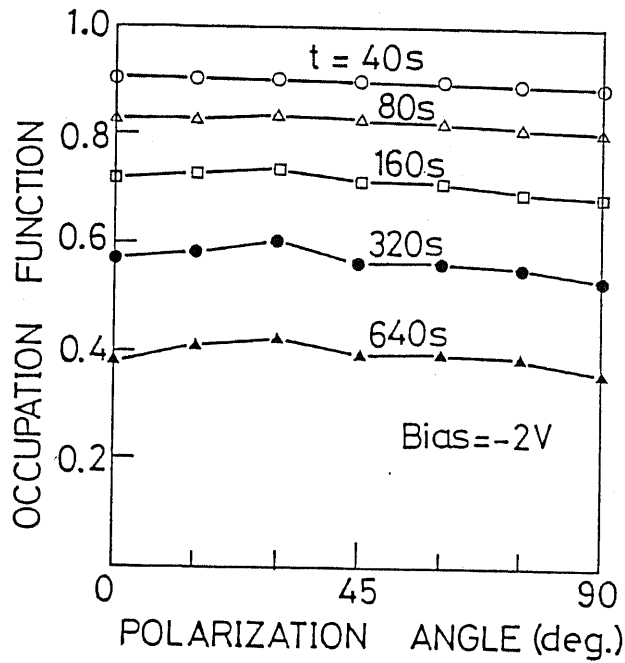


図5.20 DXセンターの電子占有関数の時間的変化の偏光角度依存性  
直径0.5mm中の光を(001)面に垂直に照射した。バイアス電圧-2V.

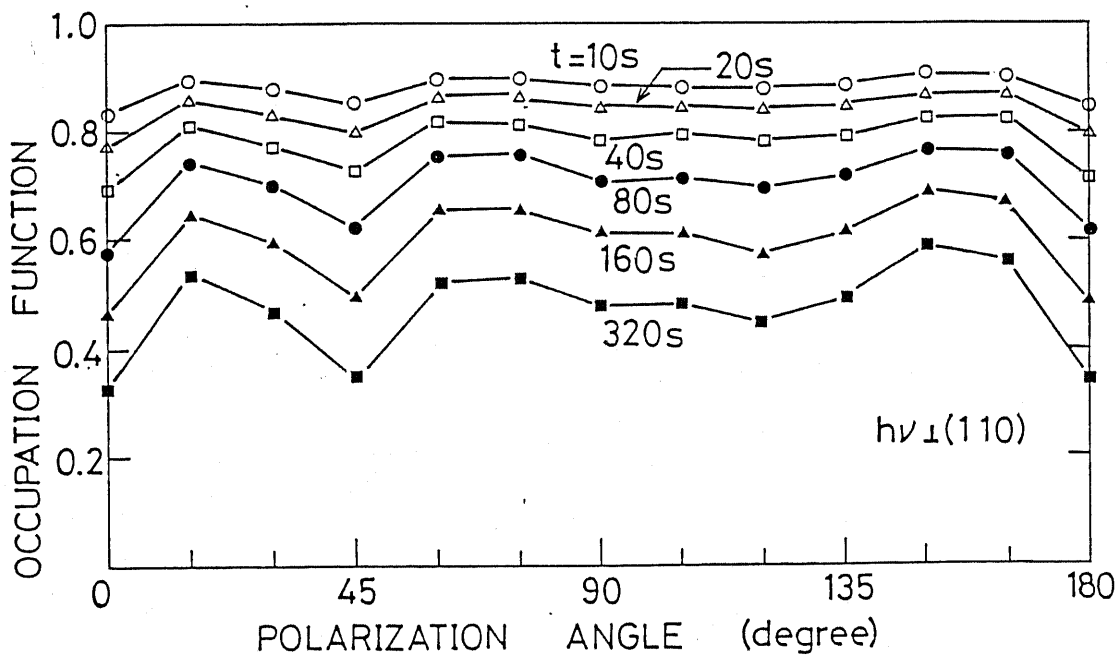


図5.21 DXセンターの電子占有関数の時間的変化の偏光角度依存性。  
直径0.5mm中の光を(110)へき開面に垂直に照射した。  
バイアス電圧は-1V.

偏光角度依存性がある。しかし、結晶構造の対称性から期待される図 2.5 に示すような  $90^\circ$  を中心とした対称性は完全にはみられなかった。このことは、散乱光が実験結果に影響していることを示すと思われる。

## 5.4 考察

成長条件依存性の実験から、 $V/III$ 比が小さくなった場合、DXセンターの全ドナーに対する濃度比は減少するか ( $x \sim 0.32$ の場合)、ほとんど変わらないか ( $x \sim 0.5$ の場合)である。この結果は、DXセンターをドナーと $V_{As}$ の複合体とする Langら<sup>5-1)</sup>のモデルに対しては、否定的なものである。また、Langらのモデルを支持するとして Yamanakaら<sup>5-9)</sup>の結果については、彼らが $V/III$ 比依存性の指標としてDXセンター濃度だけを取り上げ、全ドナー濃度の $V/III$ 比による変化を考慮に入れなかったために、くい違いが生じたのだと説明できる。

ところで最近本研究とは独立に、MBE成長Siドープ $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ 中のDXセンターの $V/III$ 比依存性に関する報告がなされ、DXセンターの全ドナーに対する濃度比について、Isikawaら<sup>5-22)</sup>は $V/III$ 比依存性はみられないとし、Ashizawaら<sup>5-23)</sup>も、みかけ上の $V/III$ 比依存性は組成の変化によるもので、その分を補正すると $V/III$ 比依存性はないとしている。しかしながら、本研究でみられた $V/III$ 比依存性が、組成の変化によるものでないことは、図5.10より明らかである。このような差異が生じた理由として、他の報告が約1.5以上の $V/III$ 比でその依存性を測定しているのに対し、本研究では $x \sim 0.32$ の試料について $V/III$ 比がよりストイキオメトリックな値に近い0.9まで実験を行っており、DXセンターの $V/III$ 比依存性は、それくらいの領域ではじめて出現するためだと考えられる。

このように、DXセンターに成長条件依存性が多少でもみられることから、その成因が Mizutaら<sup>5-14)</sup>のモデルのようにドナー単体であることは考えにくい。ただ、MOCVD成長 $AlGaAs$ で成長温度依存性が現われなかったように、その成長条件依存性はそれ程大きくないと思われる。これらを総合して考えると、可能性のある一つのモデルは、Oshiyamaら<sup>5-17)</sup>のドナーと第2隣接原子のGaとAlを含んだモデルである。このモデルでは、GaとAlの原子半径の違いによって応力場が生じ、それがドナー原子周囲のAsとの結合を歪ませる結果、ドナー準位が局在化すると考えている。このモデルに従うと、成長条件依存性はドナーの第2隣接のAlとGaの配置

が、その統計的な分布のバラツキの範囲を越えて偏った配置をとるために起こるものとして説明できる。AlとGa原子の比率は、 $x \sim 0.5$ では1対1であるが、 $x \sim 0.32$ では約1対2である。そこで、例えば、ドナー周囲の12個の第2隣接原子のうち、Alの数が、組成によって決まる平均値から1個異なった場合の影響は、 $x \sim 0.32$ の場合の方が $x \sim 0.5$ の場合に比べてずっと大きい。このことは、V/III比依存性が $x \sim 0.5$ の試料では現われなかったのに対し、 $x \sim 0.32$ の試料では現われたことに対応している。

ここで興味深いのは、DXセンターの全ドナーに対する濃度比の組成依存性が、MBE成長の試料ではきれいに1本の線上にのるのに対し、<sup>5-10, 11)</sup>液相(LPE)成長の試料ではバラツキが大きいことである。<sup>5-1, 24)</sup>MBE成長のAlGaAsは、成長条件によってAlAs GaAs AlAs...の超格子的な構造をとることが知られており<sup>5-25)</sup>、このような状況ではドナー原子の周囲のAlとGaの配置の仕方は一樣になる。そこで、Oshiyama'sのモデルに従えば、MBE成長AlGaAsではDXセンターの出現の仕方にバラツキが少ないことが理解できる。

成長条件依存性の実験からは、他のVan Vechten<sup>5-18)</sup>等の複合体モデルも完全に否定することはできないが、以上の考察及び序で述べた実験報告を総合すると、現時点ではOshiyama'sのモデルが最も妥当であると思われる。<sup>\*</sup>

次に偏光容量測定の結果について考察する。

まず、DXセンターの大きな格子緩和が偏光依存性に与える影響であるが、電子が格子と一緒に動くものとする断熱近似を行なえば、光学的遷移の行列要素は、電子の波動関数の遷移によるものと、格子の調和振動子の固有関数の遷移によるものとに分離できる。<sup>5-26)</sup>したがって格子緩和の存在は、偏光依存性には影響しないものとみなしてよい。

そこで、厳密にはより現実的な波動関数をもとに解析を行なう必要があろうが、とりあえず、2.2節で述べた簡単なモデルに基づく解析の結果と実験結果を比べてみる。深い準位の波動関数が $\langle 110 \rangle$ の方位に伸びている場合についてみると、光を(001)面に垂直に照射したときの図2.4(b)の計算結果は、実験結果と同様、偏光角度依存性の現われ方は小さいことを示している。また、光を(110)面に垂直に照射したときの図2.5(b)の計算結果は、図5.21の実験結果の $90^\circ$ から $180^\circ$ の部分の偏光角度依存性と傾向がよく似ている。もし、これが正しいとするなら、図5.21の $0^\circ$ から $45^\circ$ の部分の計算結果からのずれは、偏光の散乱によるものとして説明できる。ドナーの第2隣接原子の方位はドナーからみて $\langle 110 \rangle$ の方位であるから、これらの結果は、Oshiyamaらのモデルに従うものとも考えられる。

一方 Mizutaらの有効質量型ドナーモデルの場合には、波動関数の形は基本的には $sp^3$ 型となる。この場合、3.3節で述べた考察より、偏光角度依存性は、どの方位から光を照射しても現われないことになる。

今回の(110)面に垂直に光を照射した実験は、散乱光の影響を受けやすく十分に実験精度が高いとはいえないので、どのモデルが正しいかを特定することはできない。ただ、偏光容量測定の実験から、Oshiyamaらのモデルの有力性を否定するような結果は得られなかったと考えてよい。

\* Oshiyamaらのモデルで唯一問題があるのは、GaAsに静水圧をかけるとDXセンターが現れることをどう説明するかである。この点、Oshiyamaは、静水圧で現れるトラップは、AlGaAs中のDXセンターと完全に同一ではなく、同様の性質をもった深い準位は単に歪場があれば出現する可能性があるとして解釈している。他のモデルでは、有効質量モデルは大きな格子緩和などが説明しにくく、Van VechtenのモデルはドーパしたSiがほぼ全てDXセンターとなることを説明しにくいという欠点がある。

## 5.5 結言

本章では、Siドープ $\text{AlGaAs}$ 中のDXセンターの成因を調べるため、成長条件依存性及び偏光容量法の実験を行ない、以下の結論を得た。

- i) MBE成長 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ で、 $x \sim 0.32$ の試料については、 $V/\text{III}$ 比が1.4以下になると(ストークスパラメータは0.5)、DXセンターの全ドナーに対する濃度比は減少した。また、 $x \sim 0.5$ の試料については、DXセンターの $V/\text{III}$ フラックス比依存性はみられなかった。
- ii) MOCVD成長 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  ( $x \sim 0.3$ )について、DXセンターの成長温度依存性はみられなかった。
- iii) MBE成長 $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ 試料について、(001)面に垂直に光を照射した偏光容量測定の結果からは、明確な偏光角度依存性はみられなかった。
- iv) i)~iii)の実験結果から、DXセンターの成長条件依存性はあまり大きくはないが存在し、偏光容量測定の結果も合わせて考えると、DXセンターの成因として、現時点までに提案されたモデルの中では、Oshiyamaら<sup>5-17)</sup>のモデルが有力であると思われる。

5章の参考文献

- 5-1) D. V. Lang, R. A. Logan and M. Jaros: Phys. Rev. B19 (1979) 1015.
- 5-2) Y. Uchida, K. L. I. Kobayashi and H. Nakashima: Proc. 12th Int. Symp. on GaAs and Related Compounds, Karuizawa, 1985 [*Jpn. J. Appl. Phys.* 24 (1985) L928.]
- 5-3) O. Kumagai, H. Kawai, Y. Mori and K. Kaneko: Appl. Phys. Lett. 45 (1984) 1322.
- 5-4) M. Tachikawa, M. Mizuta and H. Kukimoto: Jpn. J. Appl. Phys. 23 (1984) 1594.
- 5-5) M. Jaros and S. Brand: Phys. Rev. B14 (1976) 4494.
- 5-6) V. Narayanamurti, R. A. Logan and M. A. Chin: Phys. Rev. Lett. 43 (1979) 1536.
- 5-7) K. Yamanaka, S. Naritsuka, M. Monnoh, T. Yuasa, Y. Nomura, M. Mihara and M. Ishii: J. Vac. Sci. Technol. B2 (1984) 229.
- 5-8) B. L. Zhou, K. Ploog, E. Gmelin, X. Q. Zheng and M. Schulz: Appl. Phys. A28 (1982) 223.
- 5-9) E. E. Wagner, D. E. Mars, G. Ham and G. B. Stringfellow: J. Appl. Phys. 51 (1980) 5434.
- 5-10) M. O. Watanabe, K. Morizuka, M. Mashita, Y. Ashizawa and Y. Zhota: Jpn. J. Appl. Phys. 23 (1984) L103.
- 5-11) E. F. Schubert and K. Ploog: Phys. Rev. B30 (1984) 7021.
- 5-12) M. G. Craford, G. E. Stillman, J. A. Rossi and N. Holonyak, Jr.: Phys. Rev. 168 (1968) 867.
- 5-13) A. Ya Vul', L. V. Golubev, L. V. Sharonova and Yu. V. Shmartsev: Sov. Phys. Semicond. 4 (1971) 2017.
- 5-14) M. Mizuta, M. Tachikawa, H. Kukimoto and S. Minomura: Jpn. J. Appl. Phys. 24 (1985) L143.



- M. Tachikawa, T. Fujisawa, H. Kukimoto, A. Shibata, G. Oomi and S. Minomura: Jpn. J. Appl. Phys. 24 (1985) L893.
- 5-15) N. Chand, T. Henderson, J. Klem, W. T. Masselink, R. Fisher, Y. C. Chang and H. Morkoc: Phys. Rev. B30 (1984) 4481.
- 5-16) T. Baba, T. Mizutani and M. Ogawa: Jpn. J. Appl. Phys. 22 (1983) L627. & J. Appl. Phys. 59 (1986) 526.  
小川正毅: 応用物理 54 (1985) 1176.
- 5-17) A. Oshiyama and S. Ohnishi: submitted to Phys. Rev. B
- 5-18) J. A. Van Vechten: Proc. Materials Research Society, San Francisco, 1985
- 5-19) M. Knudsen: Ann. Physik 48 (1915) 1113.
- 5-20) H. Ohkushi and Y. Tokumaru: Jpn. J. Appl. Phys. 20 (1981) L45.
- 5-21) Y. Zhota and M. O. Watanabe: J. Appl. Phys. 53 (1982) 1809.
- 5-22) T. Ishikawa, K. Kondo, S. Hiyamizu and A. Shibatomi: Jpn. J. Appl. Phys. 24 (1985) L408.
- 5-23) Y. Ashizawa and M. O. Watanabe: Jpn. J. Appl. Phys. 24 (1985) L883.
- 5-24) M. Tachikawa, M. Mizuta and H. Kukimoto: Jpn. J. Appl. Phys. 23 (1984) 1594.
- 5-25) T. S. Kuan, T. F. Kuech, W. I. Wang and E. L. Wilkie: Phys. Rev. Lett. 54 (1985) 201.
- 5-26) M. Jaros: "Deep Levels in Semiconductors" (Adam Hilger, Bristol, 1982) p.168.

## 第6章

G a A s P 中の深い準位

## 6.1 序

GaAsPは、Ⅲ-Ⅴ族混晶半導体の中でも、発光ダイオードや可視領域の受光素子として早くから用いられてきた、重要な材料である。Teドープ及びSドープのGaAsPに持続性光伝導がみられたこと<sup>6-1)</sup>そして、SドープGaAsP中に、捕獲断面積に大きな温度依存性があり、光イオン化エネルギーの大きなAlGaAs中のDXセンターと類似の深い準位が検出されていること<sup>6-2)</sup>は既に序論で述べた通りである。このGaAsP中の深い準位は、DXセンターの成因を解明する上でも、発光ダイオードの量子効率の向上を図るためにも非常に興味もたれるが、その性質に関するデータは現時点ではあまり集積しているとは言えない。

そこで、本章では、まず、組成の異なる $GaAs_{1-x}P_x$ 中の深い準位について、その活性化エネルギー、捕獲断面積を測定した。

ところで、AlGaAsやGaAsP中の深い準位では容量の過渡応答がnon-exponentialになり、DLTSのピークがながるアロイブロードニング効果がよくみられる。熊代ら<sup>6-3)</sup>はAlGaAs中のDXセンターのアロイブロードニングについて、i)活性化エネルギーのゆらぎ ii)捕獲断面積のゆらぎ、iii)X, L帯への遷移 iv)電子占有関数による放出割合の変化の各モデルを検討し、活性化エネルギーにガウス分布を仮定したモデルが最も妥当であると結論づけた。同様のモデルは、Omlingら<sup>6-4)</sup>がGaAsP中のEL2に、Yoshinoら<sup>6-5)</sup>がInGaAsP中のトラップにそれぞれ適用している。また、Takikawaら<sup>6-6)</sup>は、HEMT構造のAlGaAs層中のDXセンターについて、捕獲過程の電流DLTS測定を行ない、そのアロイブロードニングをやはり捕獲の活性化エネルギーにガウス分布を仮定して説明している。

本章では、先に測定したGaAsP中の深い準位において、キャリアの放出、捕獲、光イオン化の各遷移過程にみられる過渡応答のnon-exponentialityについて評価を試み、検討を加えた。

さらに、本章では、GaAsP中の深い準位の組成依存性やアロイブロードニング等の性質を AlGaAs中のDXセンターの場合と比較し、その成因等について考察した。

6.2節では測定試料について説明し、6.3節で GaAsP中の深い準位の組成依存性をはじめとする性質について述べる。そして6.4節ではキャリアの各遷移過程における non-exponentiality を取扱い、6.5節では AlGaAs中のDXセンターとの比較を行なう。6.6節は本章の結言である。

## 6.2 測定試料

測定試料の構造を図 6.1 に示す。クロライド系気相成長法 (VPE) により、 $n^+$  基板の上に  $60\mu\text{m}$  厚の  $n$  型バッファ層を積み、さらにその上に  $20\mu\text{m}$  厚の  $n\text{-GaAs}_{1-x}\text{P}_x$  層を成長した。P 組成  $x < 0.5$  の試料については、基板及びバッファ層を GaAs とし、ドープメントに Te を用いた。  $x > 0.5$  の試料については、基板及びバッファ層を GaP とし、ドープメントに S を用いた。試料の裏面にオーミック電極をつけ、表面に  $2.5 \times 2.5\text{mm}^2$  の半透明の Au を蒸着して Schottky ダイオードを作製した。

試料の一覧表を表 6.1 に示す。ドナー濃度  $N_d$  は室温における C-V 測定から求めた。組成  $x$  は、光電流のエネルギー依存性からバンドギャップの大きさを測定し、組成に換算した。測定は各組成の試料について 3 つずつ行なった。

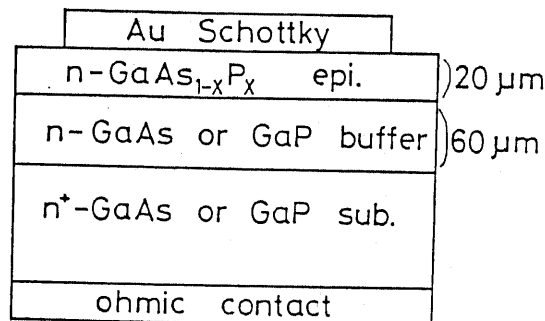


図 6.1 GaAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> 試料の構造

SAMPLE	x	DOPANT	TYPE OF TRANSITION	Nd (cm <sup>-3</sup> )	ΔE (eV)	σ <sub>n</sub> (cm <sup>2</sup> )	N <sub>T</sub> (cm <sup>-3</sup> )	S <sub>E</sub> (meV)
GaP-1	1.0	S	indirect	2.9×10 <sup>16</sup>	Traps can not be detected. (N <sub>T</sub> < 10 <sup>13</sup> cm <sup>-3</sup> )			
GaAsP-2	0.9	S	indirect	9.8×10 <sup>15</sup>				
GaAsP-3	0.78	S	indirect	1.4×10 <sup>16</sup>				
GaAsP-4	0.64	S	indirect	(1.6-1.7) × 10 <sup>16</sup>	0.44	3×10 <sup>-13</sup>	(3.8-4.6) × 10 <sup>15</sup>	37
GaAsP-5	0.4	Te	direct	(5.2-6.9) × 10 <sup>15</sup>	0.18	2×10 <sup>-15</sup>	(8.1-9.7) × 10 <sup>14</sup>	44
					0.42	2×10 <sup>-12</sup>	(0.76-2.1) × 10 <sup>15</sup>	42
GaAsP-6	0.2	Te	direct	(1.4-2.2) × 10 <sup>15</sup>	0.20	3×10 <sup>-15</sup>	(1.2-3.1) × 10 <sup>14</sup>	40
GaAsP-7	0.3	Te	direct	(1.3-1.4) × 10 <sup>17</sup>	Traps can not be detected.			
GaAsP-8	0.17	Te	direct	(1.1-1.4) × 10 <sup>17</sup>				

表6.1 n-GaAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> 試料の一覧表.

Nd: ドナー濃度, ΔE: トラップの放出の活性化エネルギー,  
 σ<sub>n</sub>: 捕獲断面積, N<sub>T</sub>: トラップ濃度, S<sub>E</sub>: 放出過程  
 における活性化エネルギー分布の標準偏差.

### 6.3 組成依存性

図6.2に示すように、 $x=0.64$ のSドープ及び $x=0.4, 0.2$ のTeドープGaAs $_{1-x}$ P $_x$ 試料について、1つ又は2つのDLTSのピークが測定された。図において、DLTS測定のバイアス電圧は $-1V$ で、 $+1V, 100ms$ のパルスを加えてキャリアを注入した。サンプリング時間 $t_1, t_2$ は $4ms$ および $8ms$ である。ピーク温度のアレックスプロットから求められたトラップの活性化エネルギー $\Delta E$ と捕獲断面積 $\sigma_n$ 、そしてDLTS信号の大きさから求めたトラップ濃度 $N_T$ をまとめて表6.1に示す。ただし、

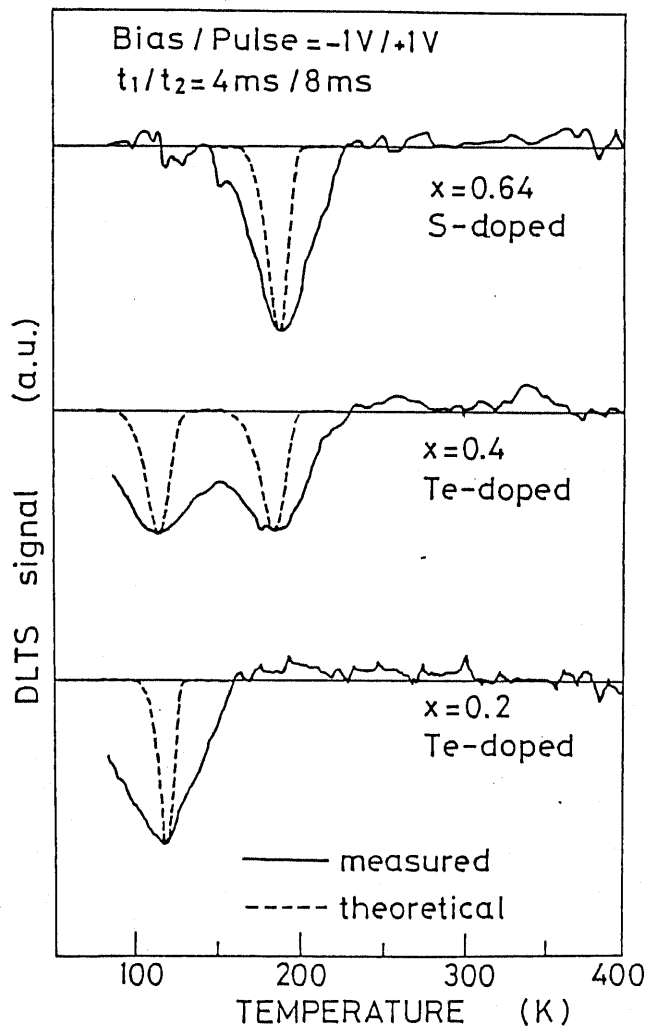


図6.2  $x=0.64$ のSドープ及び $x=0.4, 0.2$ のTeドープGaAs $_{1-x}$ P $_x$ 試料のDLTSスペクトル(実線)。破線は準レベルを仮定し、表6.1中の値を用いた計算値。

$\sigma_n$  は (3.14) 式において、 $x < 0.45$  では  $\Gamma$  帯の、 $x > 0.45$  では  $X$  帯の有効状態密度  $N_c$  によって計算した。図 6.2 の破線で示した理論値からのずれであるように、各ピークにはアロイブロードニングがみられる。

図 6.3 は、 $S$  ドープ、 $x = 0.64$  の試料について、DLTS 測定のパイアス電圧を変え、トラップ濃度の分布を測定した結果である。エピタキシャル層中でトラップは一様に分布していることがわかる。注入パルス幅を変えて DLTS 測定を行なった結果では、次節で述べるように、検出されたどのトラップも捕獲割合に強い温度依存性を示し、これらのトラップが  $AlGaAs$  中の  $DX$  センターと同様、大きな格子緩和をもつことがわかった。

$x > 0.78$  の  $S$  ドープ及び  $x = 0.17, 0.3$  の  $Te$  ドープ  $GaAs_{1-x}Px$  試料については、 $N_T \sim 5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  の DLTS の検出限界を越える濃度のトラップは測定されなかった。

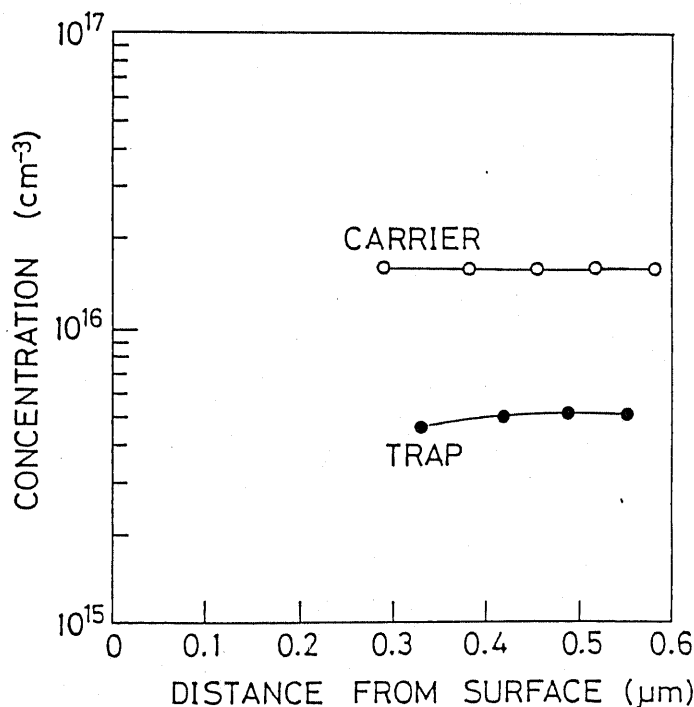


図 6.3  $S$  ドープ  $GaAs_{0.36}P_{0.64}$  試料のキャリア及びトラップの濃度分布



トラップの全ドナーに対する濃度比  $N_T/N_d$  を組成  $x$  の関数として、図 6.4 に示す。AlGaAs 中の DX センターに比べると、トラップ濃度は組成に対して一様な変化をみせておらず、同一組成の試料でも、濃度比のバラツキが大きい。このようなバラツキは、GaAsP 中の深い準位の形成要因が周囲の環境に左右されやすいことに起因すると考えられる。

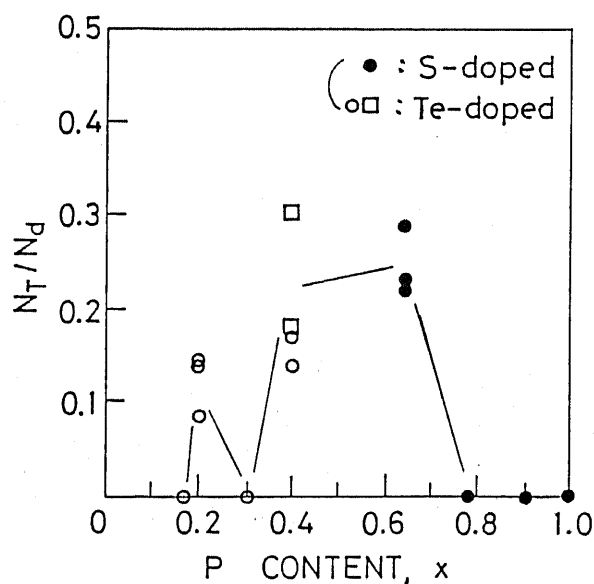


図 6.4 GaAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> 中の深い準位の濃度のドナー濃度に対する比  $N_T/N_d$  の組成  $x$  依存性。  $x=0.4$  の試料について、□は活性化エネルギー  $0.18\text{eV}$ 、○は  $0.42\text{eV}$  のトラップに対応している。

## 6.4 キャリアの遷移過程におけるアロイ・ブロードニング効果

### 6.4.1 熱的放出過程

キャリアの放出過程における容量の時間的変化の non-exponentiality は、DLTS のピークの広がりとして測定される。ここでは、熊代ら<sup>6-3)</sup>に従い、放出過程の活性化エネルギーにガウス分布を仮定して DLTS カーブのフィッティングを試みた。

活性化エネルギー  $\Delta E$  のガウス分布の中心値を  $\Delta E_0$ 、標準偏差を  $S_E$  とすると、その分布は次式で表わされる。

$$f(\Delta E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} S_E} \exp\left[-\frac{(\Delta E - \Delta E_0)^2}{2 S_E^2}\right] \quad (6.1)$$

従って、容量の時間  $t$  における変化分は、 $\Delta C_0$  とその初期値として、

$$\Delta C(t) = \Delta C_0 \int_0^{\infty} f(\Delta E) \exp[-e_n(\Delta E) \cdot t] d\Delta E \quad (6.2)$$

で与えられる。ここで、

$$e_n(\Delta E) = g N_c \sigma_n v_{th} \exp(-\Delta E/kT) \quad (6.3)$$

である。ただし、 $e_n$  は電子の放出割合、 $g$  はトラップの縮退度、 $v_{th}$  は電子の熱速度、 $k$  はボルツマン定数である。

(6.2) 式を用いて、 $x=0.64$ 、5ド-7° の  $GaAs_{1-x}P_x$  中のトラップの DLTS スペクトルをフィッティングした結果を図 6.5 に示す。 $S_E$  は 37 meV にとった。異なるサンプリング時間のスペクトルに対してもフィッティングしたカーブはよく一致しており、活性化エネルギーのゆらぎを仮定したモデルの妥当性を示している。他のトラップも含めたフィッティング・パラメータの値を表 6.2 にまとめておく。ガウス分布の標準偏差は 40 meV 前後で、あまり組成には依っていない。

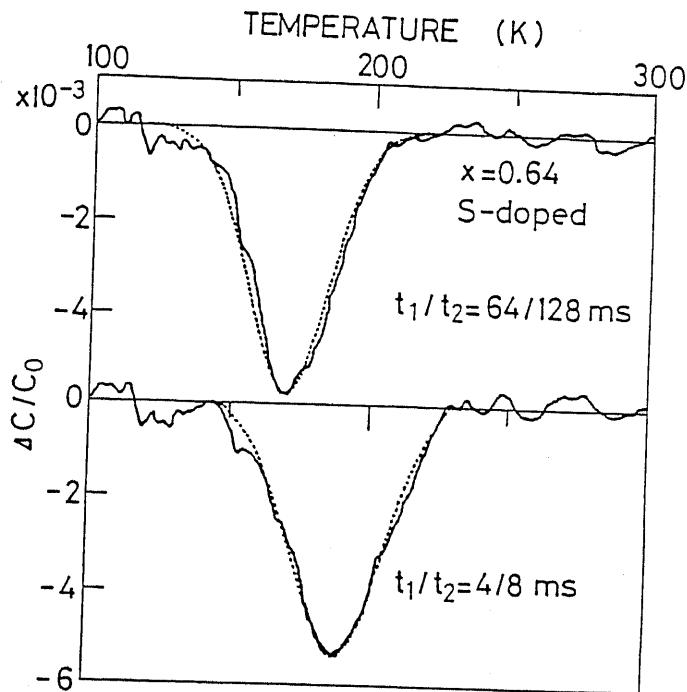


図 6.5 活性化エネルギーに標準偏差  $37\text{ meV}$  のガウス分布を仮定した DLTS のフィッティング曲線 (点線). 実線は測定値. 試料は  $S$  ドープ  $GaAs_{0.36}P_{0.64}$ .

$x$	dopant	emission			capture		
		$\Delta E_0(\text{eV})$	$\sigma_m(\text{cm}^2)$	$S_E(\text{meV})$	$\Delta W_0(\text{eV})$	$\sigma_\infty(\text{cm}^2)$	$S_W(\text{meV})$
0.64	S	0.44	$3 \times 10^{-13}$	37	0.35	$5 \times 10^{-12}$	22
0.4	Te	0.18	$2 \times 10^{-15}$	44			
		0.42	$2 \times 10^{-12}$	42	0.33	$3 \times 10^{-12}$	27
0.2	Te	0.20	$3 \times 10^{-15}$	40			

表 6.2  $GaAs_{1-x}P_x$  中の深い準位のパラメータ.

$\Delta E_0$ : 放出の活性化エネルギーの中心値,  $\sigma_m$ : 捕獲断面積,  $S_E$ : 放出の活性化エネルギー分布の標準偏差,  $\Delta W_0$ : 捕獲の活性化エネルギーの中心値,  $\sigma_\infty$ :  $T \rightarrow \infty$  での捕獲断面積,  $S_W$ : 捕獲の活性化エネルギー分布の標準偏差

### 6.4.2 捕獲過程

捕獲過程については、DLTS測定において注入パルス幅  $t_p$  を変えたときの各温度でのピークの高さ  $\Delta C(t_p)$  を求め、それと、 $t_p \rightarrow \infty$  における飽和値  $\Delta C_\infty$  との比からトラップの電子占有関数  $f_T(t_p)$  を

$$f_T(t_p) = \Delta C(t_p) / \Delta C_\infty \quad (6.4)$$

より計算し、注入パルス幅と  $(1-f_T)$  との関係プロットすることにより、その過渡特性を求めた。

図6.6に  $S$ ドープ  $\text{GaAs}_{0.36}\text{Po}_{0.64}$  中の深い準位に対し、注入パルス幅と電子占有関数の関係を測定した結果を示す。キャリアの捕獲過程の過渡特性もやはり、non-exponential であることがわかる。そこで、この non-

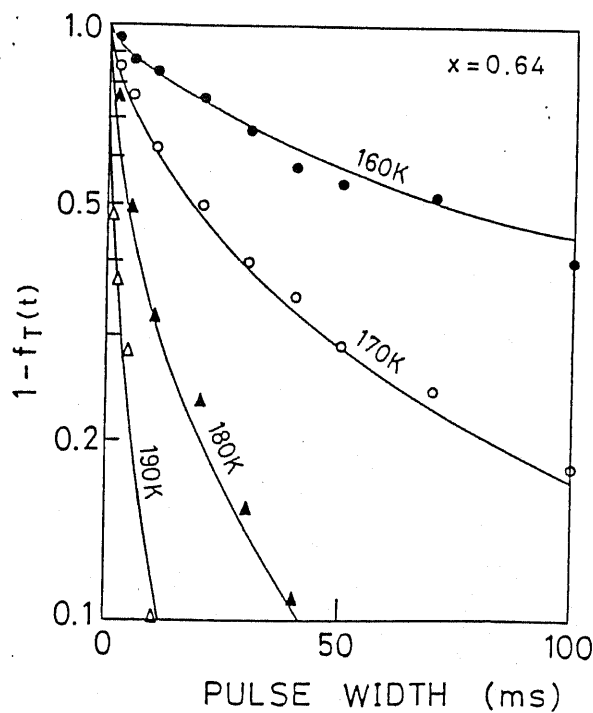


図6.6  $S$ ドープ  $\text{GaAs}_{0.36}\text{Po}_{0.64}$  中の深い準位についての、各温度における注入パルス幅と電子占有関数との関係、  
実線は、フィッティング曲線。

exponentiality を説明するため、配位座標モデルより、

$$\sigma_n = \sigma_\infty \exp(-\Delta W / kT) \quad (6.5)$$

で表わされる捕獲過程の活性化エネルギー  $\Delta W$  にガウス分布、

$$f(\Delta W) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} S_W} \exp\left[-\frac{(\Delta W - \Delta W_0)^2}{2 S_W^2}\right] \quad (6.6)$$

を仮定し、フィッティングを試みた。ただし、 $\Delta W_0$  は捕獲の活性化エネルギーの中心値、 $S_W$  はその標準偏差である。この場合、電子占有関数の変化は、次式

$$1 - f_T(t_p) = \int_0^\infty f(\Delta W) \exp[-\sigma_n(\Delta W) v_{th} \cdot n \cdot t] d\Delta W \quad (6.7)$$

で与えられる。

$\Delta W_0$ ,  $S_W$ ,  $\sigma_\infty$  をパラメータとし、図 6.6 の測定点について (6.6) 式を用い、最小二乗法標準プログラムシステム SALS<sup>6-7)</sup> の Marquardt 法によってフィッティングを行なった。その結果得られた  $\Delta W_0 = 0.35 \text{ eV}$ ,  $S_W = 22 \text{ meV}$ ,  $\sigma_\infty = 5.2 \times 10^{-12} \text{ cm}^2$  の値から、計算した曲線を図 6.6 に実線で示す。また、Te<sup>d-7</sup> GaAs<sub>0.6</sub> Po<sub>0.4</sub> 中の放出の活性化エネルギー  $0.42 \text{ eV}$  の深い準位の捕獲特性と、フィッティング曲線を図 6.7 に示す。フィッティングパラメータは表 6.2 中にまとめた。フィッティングにより捕獲過程から求めた  $T \rightarrow \infty$  における捕獲断面積の値は、それとは独立に放出過程から求めた値に近く、捕獲過程の活性化エネルギーにガウス分布を仮定したモデルが妥当であることを示している。

なお、他のトラップについては、捕獲割合が速く、 $1 \text{ ms}$  以下で、フィッティングに必要なだけの測定点を得られなかった。

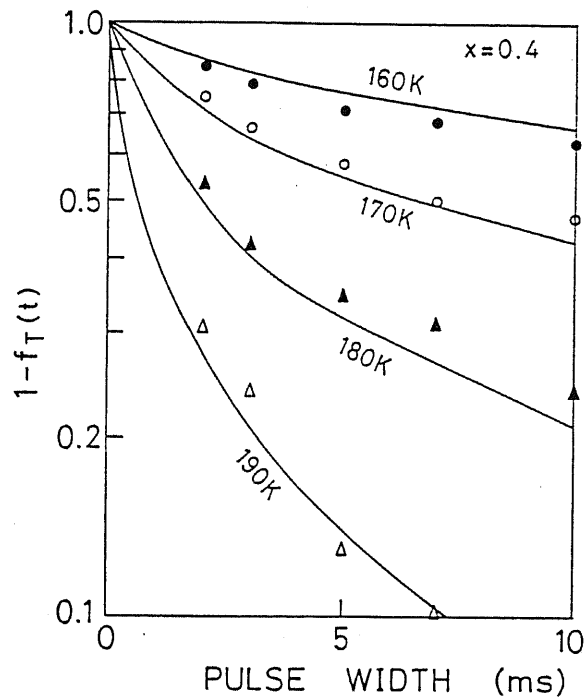


図6.7 Teドープ  $\text{GaAs}_{0.6}\text{Po}_{0.4}$  中の  $0.42\text{eV}$  の深い準位についての、各温度における注入パルス幅と電子占有関数との関係。実線はフィッティング曲線

### 6.4.3 光イオン化過程

光イオン化過程の測定は、光容量法により行なった。

Lang<sup>5-1)</sup> は、 $\text{AlGaAs}$  中の DX センターの光イオン化過程について、一定電圧をかけ容量の変化を測定する一定電圧法では DX センターが高濃度のために過渡応答が non-exponential となるが、容量の一定値となるようバイアス電圧を調節する一定容量法で測定すれば、応答は exponential であるとしている。そこで、我々は A/D コンバータを使った簡単な一定容量法測定装置を作製し、測定に用いた。

図6.8に一定容量法測定装置のブロック図を示す。動作原理は、容量の設定値と実際の容量値をコンパレータで比較し、その大小によってカウンタの加算又は減算を行ない、カウンタの積算値を A/D コンバ

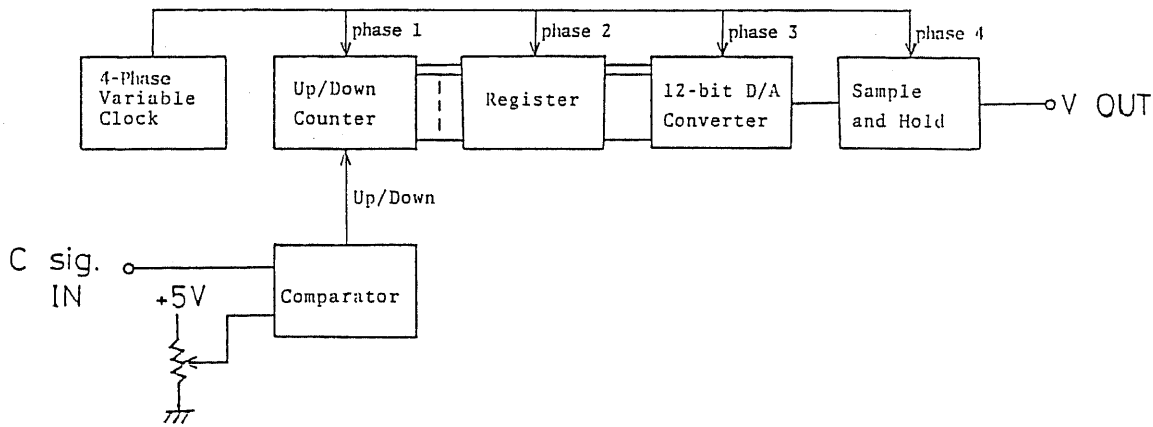


図 6.8 一定容量法測定装置のブロック図

ータで電圧に変換して試料にバイアスとして加えることにより、フィードバックループを構成している。この装置の特徴として、動作が安定であること、応答速度がクロック周波数によって変えられること、レジスタとサンプル・ホールド回路の採用によりスパイク状の雑音が発生しにくいことが挙げられる。

0.44 eV のトラップが支配的な  $Sb-doped GaAs_{0.36}Po_{0.64}$  試料に、Au 電極を通して 1.3 eV の光を照射し、一定電圧法及び一定容量法を用いて電子占有関数の時間的変化を測定した結果を図 6.9 に示す。測定温度は、77 K で光を当てる前に順方向に +1 V の電圧を加えて十分にキャリアを注入した後、逆方向に電圧をかけて測定を行なった。光源には、タングステンランプを用い、日本分光 SS-50 型分光器を通して単色光としたのを照射した。一定電圧法では、バイアス電圧を -1 V にとった。また、一定容量法においては、時間  $t$  における電圧の変化分  $\Delta V(t)$  とその飽和値  $\Delta V_{\infty}$  の比から、電子占有関数  $f_T(t)$  を、次式

$$f_T(t) = 1 - \frac{\Delta V(t)}{\Delta V_{\infty}} \quad (6.8)$$

より求め、一定電圧法においては、容量の変化分  $\Delta C(t)$  とその飽和値  $\Delta C_{\infty}$  から、次式

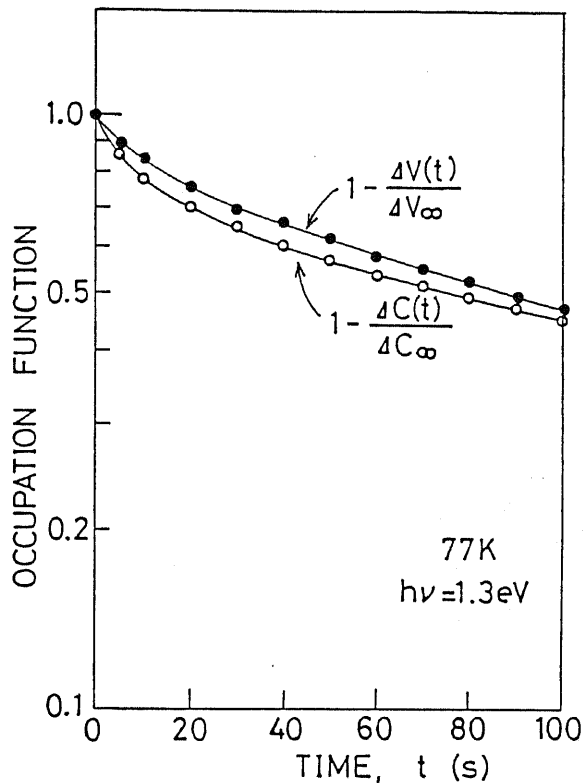


図 6.9 Sド-7° GaAs<sub>0.36</sub> Po<sub>0.64</sub> 中の深い準位の、光照射による電子占有関数の時間的变化。○は一定電圧法で●は一定容量法で測定した。

$$f_T(t) = 1 - \frac{\Delta C(t)}{\Delta C_\infty} \quad (6.9)$$

よって電子占有関数を求めた。

図 6.9 より、測定される光イオン化過程の過渡特性は、一定電圧法と一定容量法とで異なっているが、一定容量法によっても non-exponential であることがわかる。これは、その non-exponentiality がトラップ固有の、光イオン化エネルギーのゆらぎなどに起因していることを示している。



#### 6.4.4 考察

前節までの議論で、深い準位の放出及び捕獲過程にみられる過渡変化の non-exponentiality は、それぞれの活性化エネルギーのゆらぎを仮定することでうまく説明できることが明らかになった。このような活性化エネルギーのゆらぎ、さらに、光イオン化エネルギーのゆらぎは、配位座標モデルにおいては、伝導帯または、深い準位の電子エネルギーや弾性定数、そして格子緩和の大きさのゆらぎに起因するものと考えられる。

そこで、まず、混晶半導体中の構成原子の分布のゆらぎによって伝導帯のエネルギーがどの程度ゆらぐのかを検討した。

Schubert<sup>6-10)</sup>の議論に従って、初めに、構成原子が全くランダムに分布している場合を考える。GaAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>において、体積V中のアニオンの数は、アニオンの密度をKとすると、KVで表わされる。Kはa<sub>0</sub>を格子定数とすると、

$$K = 4a_0^{-3} \quad (6.10)$$

で与えられる。また、体積V中にPの原子n個を見出す確率は

$$P(n) = K V C n x^n (1-x)^{KV-n} \quad (6.11)$$

の二項分布で与えられる。この二項分布は  $KVx(1-x) \gg 10$  のとき、中心値  $xKV$ 、分散  $KVx(1-x)$  のガウス分布で近似できる。伝導帯の電子エネルギーのゆらぎは、電子の平均自由行程  $\lambda_e$  内に、アニオン原子のゆらぎがあった場合に生ずると考えられる。したがって、 $\lambda_e$  で決まる球の体積を  $V_e$  とすると、その体積内における  $x$  を中心値とした組成のゆらぎの標準偏差  $\sigma_x^r$  は、

$$\sigma_x^r = \left[ \frac{x(1-x)}{KV_e} \right]^{1/2} \quad (6.12)$$

となる。また、 $\lambda_e$  は  $v_{th}$  を電子の熱速度、 $\tau$  を電子の運動量緩和時間として、

$$\lambda_e = v_{th} \tau \quad (6.13)$$

で与えられる。τは、GaAsで  $10^{-13}$  sec のオーダーである。そこで、(6.12) 式を用い、温度は DLT のピークの出現する 200K とし、 $\sigma_x^c$  の値を計算すると、 $x=0.64$  の場合  $\sigma_x^c = 0.001$ 、 $x=0.4$  の場合、 $\sigma_x^c = 0.00026$  となる。

次に、構成原子のクラスタリングの影響を考える。クラスタリングパラメータ  $\beta$  は、混晶  $AB_{1-x}C_x$  において、B 原子の第 2 近接位置に B 原子がある確率

$$P_{BB_1} = 1 - x + \beta x \quad (6.14)$$

から定義される。B 原子の第 2 近接位置に C 原子がある確率は、

$$P_{BC_1} = 1 - P_{BB_1} = (1 - \beta)x \quad (6.15)$$

となる。ここで V 族原子間の距離を  $b_0$  とすると、半径  $b_0$  内の組成のずれの大きさ  $\sigma_x^c$  は、クラスタリングパラメータの定義から、

$$\sigma_x^c (r=b_0) = \beta x \quad (6.16)$$

で与えられると考えられる。ただし、

$$b_0 = \frac{\sqrt{3}}{2} a_0 \quad (6.17)$$

である。半径  $2b_0$  内の組成のずれの大きさは、B 原子の第 4 近接位置に B 原子がある確率  $P_{BB_2}$  が

$$\begin{aligned} P_{BB_2} &= P_{BB_1} \cdot P_{BB_1} + P_{BC_1} \cdot P_{CB_1} \\ &= 1 - x + \beta^2 x \end{aligned} \quad (6.18)$$

で与えられることから

$$\sigma_x^c (r=2b_0) = \beta^2 x \quad (6.19)$$

としてよい。同様にして、半径  $r = n b_0$  ( $n=1, 2, \dots$ ) 内の組成のずれは、

$$\sigma_x^c (r=n b_0) = \beta^n x \quad (6.20)$$

と書けると類推できる。したがって、体積  $V$  中の組成のずれは、体積  $V_0$  を

$$V_0 = \frac{4}{3} \pi b_0^3 = \frac{\sqrt{3}}{2} \pi a_0^3 \quad (6.21)$$

と定義すると、

$$\sigma_x^c = \beta \left(\frac{V}{V_0}\right)^{1/3} \cdot x \quad (6.22)$$

で与えられる。クラスタリングによる伝導帯の電子エネルギーのゆらぎは、やはり電子の平均自由行程でまわる体積  $V_e$  中に、組成のゆらぎがあった場合に生ずると考えられるので、(6.22)式において、 $V$  を  $V_e$  とおけばよい。GaAs P のクラスタリングパラメータは Yamazaki<sup>6-12)</sup> によると、0.08 であるから、クラスタリングに組成のゆらぎは、 $x=0.64$  の場合、 $\sigma_x^c = 5.6 \times 10^{-31}$ 、 $x=0.4$  の場合  $\sigma_x^c = 5.0 \times 10^{-32}$  となる。この値は、原子のランダムな分布による組成のゆらぎの大きさに比べてずっと小さく、クラスタリングの影響は無視してよい。

組成のゆらぎから期待されるバンドギャップエネルギーのゆらぎの大きさ  $\sigma_E$  は、次式

$$\sigma_E = \frac{dE_g}{dx} [\sigma_x^r^2 + \sigma_x^c^2]^{1/2} \quad (6.23)$$

で与えられる。ここで、 $dE_g/dx$  の大きさは、 $x < 0.45$  の場合、1.091、 $x > 0.45$  の場合 0.144 である。<sup>6-13)</sup> (6.23)式より、エネルギーのゆらぎの大きさは  $x=0.64$  で  $0.15 \text{ meV}$ 、 $x=0.4$  で  $0.30 \text{ meV}$  となる。この値は、実際に測定された活性化エネルギーのゆらぎの大きさ  $20 \sim 40 \text{ meV}$  に比べてずっと小さい。したがって、活性化エネルギーのゆらぎの原因として、伝導帯の影響は無視でき、主に深い準位のごく近傍における構成原子の違い<sup>6-5)</sup>に起因すると思われる。深い準位の電子エネルギーや弾性定数、格子緩和の大きさのゆらぎによって生ずると考えてよい。

図 6.10 に、深い準位の電子エネルギー、弾性定数、格子緩和の大きさのそれぞれがゆらいだ場合の配位座標モデルを示す。捕獲過程の活性化エネルギーのゆらぎは、3つの場合のいずれでも生じるが、放出過程の活性化エネルギーのゆらぎは、弾性定数又は格子緩和の大きさがゆらいだ場合、光イオン化エネルギーのゆらぎは、電子エネルギー

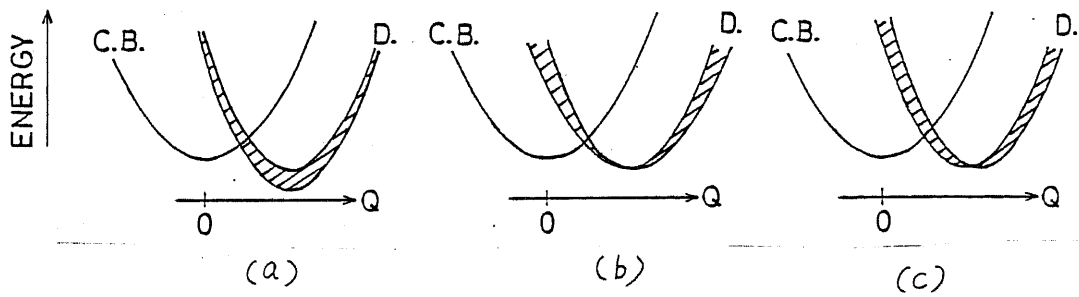


図 6.10 配位座標モデルにおける深い準位のゆらぎ。

C.B.は伝導帯, Dは深い準位,  $Q$ は格子緩和の大きさを表わす。(a) 電子エネルギーがゆらいだ場合, (b) 弾性定数がゆらいだ場合, (c) 格子緩和の大きさがゆらいだ場合。

又は、格子緩和の大きさがゆらいだ場合にのみ起こる。また、電子エネルギーのゆらぎ又は、格子緩和の大きさのゆらぎだけが生じた場合、放出および捕獲過程の活性化エネルギーのゆらぎの大きさは等しくなるが、実験結果では、両者の間に約  $15\text{meV}$  の大きさの違いがある。

したがって、測定された GaAsP 中の深い準位の活性化エネルギーのゆらぎは、配位座標モデルにおいて、深い準位の、電子エネルギーのゆらぎ、弾性定数のゆらぎ、格子緩和の大きさのゆらぎの3つのうち、2つ以上が同時に生じていることに起因するものとして、説明できる。ただし、定量的には、深い準位の周囲の原子配列を考慮した理論的解析を行ない、その妥当性を確かめる必要がある。

## 6.5 AlGaAs中のDXセンターとの比較

GaAsP中の深い準位が大きな格子緩和をもち、その濃度がドナー不純物のドーパ量に比例すること<sup>6-2)</sup>は、この準位の成因がAlGaAs中のDXセンターの成因と非常に類似したものであることを予想させる。実際、Mizutaらの<sup>6-15)</sup>L帯に付随した有効質量型ドナーのモデルは、図6.11に示したようにAlGaAsとGaAsPの伝導帯の構造が似通っていることから、GaAsPの場合にもそのまま当てはめることができる。<sup>6-16)</sup> また、Oshiyamaらの<sup>6-17)</sup>モデルの類推から、GaAsP中の深い準位の成因として、 $\pi$ 族ドナーの周囲に第2隣接のAsとPが混在したモデルも考えることができる。

このうち、図6.4に示された深い準位の濃度の組成依存性におけるバラツキは、有効質量型のモデルでは説明しにくい。これに対してOshiyamaタイプのモデルで考えると、5章での議論と同様に、この

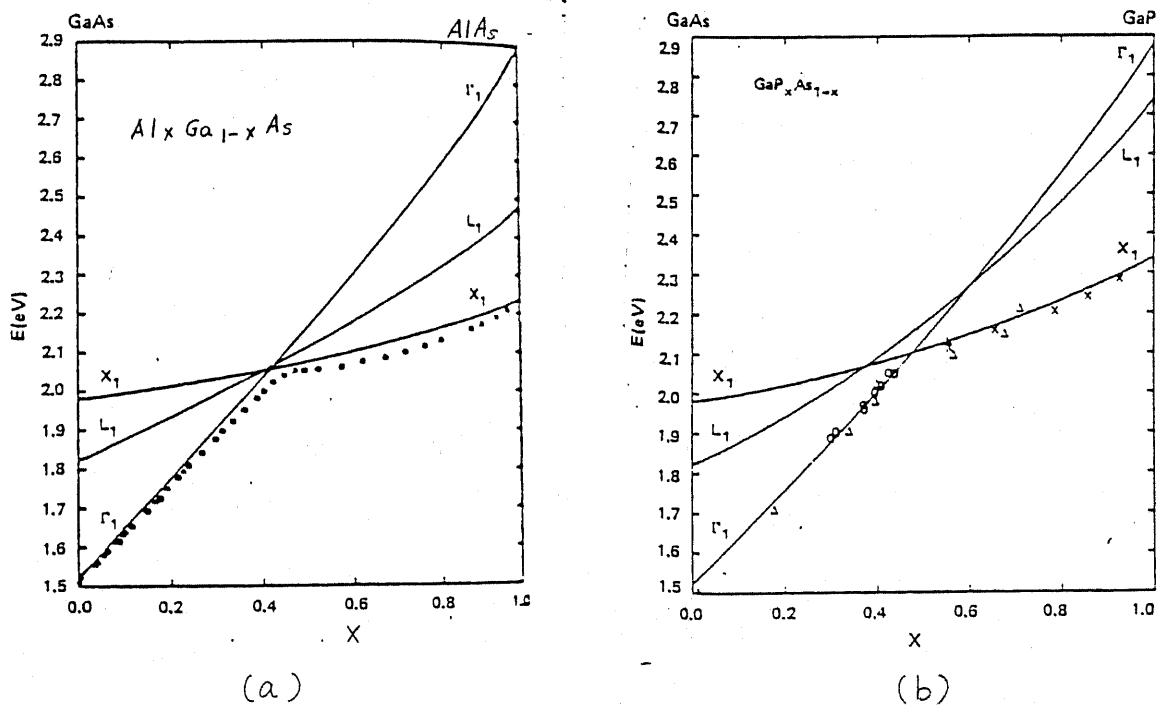


図6.11 AlGaAs及びGaAsPの伝導帯の組成依存性<sup>6-14)</sup>

(a)  $Al_xGa_{1-x}As$  (b)  $GaAs_{1-x}P_x$

ようなバラツキは、ドナー原子の第2隣接のAsとPの配置に偏りが生じたことによるとして理解できる。また、AlGaAs中のDXセンターに比べてバラツキの程度が大きいことは、GaAsPはAlGaAsよりもクラスターを形成しやすい\*ことからうまく説明できる。

AlGaAs中のDXセンターの、放出過程におけるアロトブロードニングの大きさは、図5.7の $x \sim 0.5$ の場合について30 meV、また熊代ら<sup>6-3)</sup>によると、やはり $x = 0.5$ の試料について25 meVの程度の大きさである。この値は、GaAsP中の深い準位の40 meV前後の値と比べて、小さい。この原因もOshiyamaタイプ<sup>6-10)</sup>のモデルに従って次のように説明できる。

AlGaAsでは、AlとGaの、GaAsPではAsとPの半径の違いが応力場を生じさせ、最終的にはドナー準位の局在化を引き起こすとする。そこで、半径の違いが大きいほど局在化の程度が大きく、エネルギー準位の変化も大きいと考えられる。Philips<sup>6-10)</sup>によれば、正四面体配位結合半径は、Alで1.230 Å, Gaで1.225 Å, Pで1.128 Å, Asで1.225 Åで、PとAsの方がAlとGaに比べて半径の差が大きい。したがって、深い準位の周囲の原子配置の相違に由来すると思われるアロトブロードニング効果の大きさも、GaAsPの方が大きいと考えられる。

GaAsP中で、ドナー原子の第2近接原子としてAsとPが混在することにより、ドナー準位が深くなることは、また理論的に確かめられてはいないが、以上の考察から、GaAsP中の格子緩和の大きな深い準位の成因についても、Oshiyamaタイプ<sup>6-10)</sup>のモデルが有効であると思われる。

---

\* クラスターリングパラメータはAlGaAsで0.0, GaAsPで0.08である<sup>6-12)</sup>

## 6.6 結言

本章では、 $\delta$ 又はTeドーアのVPE成長  $GaAs_{1-x}P_x$  中の、格子緩和の大きな深い準位の性質を測定し、以下の結論を得た。

- i) 深い準位のドナーに対する濃度比の組成依存性は、 $x \sim 0.5$  の近辺で大きくなる傾向を示すが、同一組成の試料でも濃度にはバラツキが大きい。
- ii) 深い準位の放出過程で観測されるアロイブロードニングは活性化エネルギーが標準偏差  $37 \sim 44 \text{ meV}$  のガウス分布をもつと仮定すると、うまく説明できる。この値は  $AlGaAs$  中のDXセンターの  $25 \sim 30 \text{ meV}$  に比べて大きい。
- iii) 深い準位の捕獲過程で観測されるアロイブロードニングは、活性化エネルギーが標準偏差  $22 \sim 27 \text{ meV}$  のガウス分布をもつと仮定するとうまく説明できる。
- iv) 深い準位の光イオン化過程においても、光イオン化エネルギーのゆらぎに起因すると思われる過渡変化の non-exponentiality がみられた。
- v) ii) ~ iv) の現象は、配位座標モデルにおいて、深い準位の電子エネルギーのゆらぎ、弾性定数のゆらぎ、格子緩和の大きさのゆらぎの3つのうち、2つ以上が同時に生じているとして、定性的に理解できる。
- vi)  $AlGaAs$  中のDXセンターからの類推で、 $GaAsP$  中の深い準位の成因として、VI族ドナー準位が、第2隣接のAsとPの混在によって局在化するという Oshiyama タイプ<sup>6-17)</sup>のモデルが考えられる。このモデルによれば、深い準位の濃度の組成依存性にバラツキが大きいことや、アロイブロードニングの大きさが  $AlGaAs$

中のDXセンターの場合より大きいことが、うまく説明できる。



6章の参考文献

- 6-1) M. G. Craford, G. E. Stillman, J. A. Rossi and N. Holonyak, Jr.: Phys. Rev. 168 (1968) 867.
- 6-2) R. A. Craven and D. Finn: J. Appl. Phys. 50 (1979) 6334.
- 6-3) 熊代成孝: 東京大学工学部 修士論文 (1983)
- 6-4) P. Omling, L. Samuelson and H. G. Grimmeiss: J. Appl. Phys. 54 (1983) 5117.
- 6-5) J. Yoshino, M. Tachikawa, N. Matsuda and H. Kukimoto: Jpn. J. Appl. Phys. 23 (1984) L29.
- 6-6) M. Takikawa and M. Ozeki: Jpn. J. Appl. Phys. 24 (1985) 303.
- 6-7) 中川徹, 小柳義夫: "最小二乗法による実験データ解析" (東京大学出版会, 1984)
- 6-8) D. V. Lang, R. A. Logan and M. Jaros: Phys. Rev. B19 (1979) 1015.
- 6-9) M. Jaros and S. Brand: Phys. Rev. B14 (1976) 4494.
- 6-10) E. F. Schubert, E. O. Gobel, Y. Horikoshi, K. Ploog and H. J. Queisser: Phys. Rev. B30 (1984) 813.
- 6-11) D. von der Linde and R. Lambrich: Phys. Rev. Lett. 42 (1979) 1090.
- 6-12) S. Yamazaki, M. Kishi and T. Katoda: Physica Status Solidi b113 (1982) 421.
- 6-13) 日本産業技術振興協会 新材料委員会編: "化合物半導体デバイス" (日本産業技術振興協会, 1973) p. 451.
- 6-14) A. B. Chen and A. Sher: Phys. Rev. B23 (1981) 5360.
- 6-15) M. Mizuta, M. Tachikawa, H. Kukimoto and S. Minomura: Jpn. J. Appl. Phys. 24 (1985) L143.
- 6-16) M. Tachikawa, M. Mizuta, H. Kukimoto and S. Minomura: Jpn. J. Appl. Phys. 24 (1985) L771.
- 6-17) A. Oshiyama and S. Ohnishi: submitted to Phys. Rev. B

## 第7章

### 結論

本論文では、AlGaAs及びGaAsP中の深い準位の中でも、デバイス実用化の点から重要な、AlGaAs中のDXセンター及びそれと類似の大きな格子緩和をもつGaAsP中の深い準位、そしてAlGaAsの高抵抗化を担う深い準位に焦点を絞リ、DLTS法をはじめとする諸手法によってそれらの性質を解明するとともに、他の諸報告も総合した上で、成因について検討した。特に深い準位の測定法については、偏光を用いた光容量法の開発及び過渡光電流を用いたPITS法の確立によって、従来にはない観点からの評価を試みた。以下に、本研究で得られた知見をまとめておく。

i) 第2章では、深い準位の波動関数の対称性を測定する方法として、偏光を用いた光容量法について検討した。一方位の対称軸をもつ深い準位の波動関数も仮定し、結晶構造の対称性を考慮に入れた簡単なモデル解析から、偏光依存性を測るパラメータとして、深い準位の電子占有関数の時間的变化が最も適当であることを明らかにした。そして、GaAs中のEL2及びAlGaAs中のDXセンター(5章)について偏光容量測定を行ない、両者とも明瞭な偏光角度依存性はみられないという結果を得た。偏光角度依存性が現われない原因としては、深い準位の波動関数の対称軸の方位が高次の指数方位となり、結晶内部でいろいろな方向を向くため全体として偏光角度依存性が相殺されてしまう場合と、 $sp^3$ 混成軌道のように多数の方向に分布した形状の波動関数とが考えられることを示した。

ii) 第3章では、高抵抗半導体中の深い準位を過渡光電流を用いて測定するPITS法について検討した。そして、過渡光電流のモデル計算などから、従来PITS測定的前提条件として想定されることが多かった電気的中性条件下では、両方のバンドとの遷移が起こる場合の影響、キャリアの捕獲過程の影響、キャリア寿命や振動度の温度依存性の影響を考慮せねばならず、深い準位のパラメータを正確に測定することが困難であることを

- 明らかにした。本論文では、それに代わるものとして、トラップから放出されたキャリアは再び捕獲されることなく、外部からのキャリアの注入が無視できる“空乏状態”でのPITS測定を提案し、 $1\mu\text{m}$ 厚の高抵抗エピタキシャル AlGaAs層に適用することによってその有効性を実証した。
- iii) 第4章では、3章の結果を受けて、PITS法により、MOCVD成長及びMBE成長によるアンド- $\pi$ 高抵抗AlGaAs中の深い準位の測定を初めて行なった。その結果、活性化エネルギーが $0.86\sim 0.97\text{eV}$ のトラップがどの試料中にも $4\times 10^{14}\sim 3\times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ の濃度で検出され、フェルミ準位との関係からAlGaAsの高抵抗化をもたらす主な補償中心として働いていることを明らかにした。また、濃度の $V/III$ 比依存性やフォトインゲンクがみられなかったことから、このトラップの成因はGaAs中のEL2とは異なっていることも示した。
- iv) 第5章では、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 中のDXセンターの成長条件依存性を調べ、 $x\sim 0.5$ の試料でMBE成長時の $V/III$ 比依存性、 $x\sim 0.3$ の試料でMOCVD成長時の成長温度依存性は現われなかったが、 $x\sim 0.32$ の試料でMBE成長時の $V/III$ 比を $0.9$ まで小さくすると、DXセンター濃度が減少する結果を得た。このような成長条件依存性は、Langらのドナー-As空孔複合体モデルやMizutaらのL帯に付随した有効質量型ドナーモデルでは合理的に説明できず、偏光容量測定の結果も合わせて、DXセンターのモデルとしては、OshiyamaらのIV族ドナーの第2隣接原子であるAlとGaの混在によるドナー準位の局在化モデルが有効であることを示した。
- v) 第5章ではGaAsP中の大きな格子緩和をもつ深い準位について、その性質を明らかにした。その濃度の組成依存性にみられるバラツキは、成因として、OshiyamaらのDXセンターモデルから類推されるIV族ドナーの第2隣接原子であるAsとPの混在を

考えたモデルでうまく説明できることを示した。また、アロイブロードニングについて、放出過程の活性化エネルギーに  $37 \sim 44 \text{ meV}$  の、捕獲過程の活性化エネルギーに  $22 \sim 27 \text{ meV}$  のゆらぎが観測され、これは配位座標モデルにおいて、深い準位の電子的エネルギーのゆらぎ、弾性定数のゆらぎ、格子緩和の大きさのゆらぎの3つのうち、2つ以上が同時に生じているとして、定性的に理解できることも明らかにした。

以上、全体を通じて、今後ますますその重要性を増していくと思われる  $\text{AlGaAs}$  及び  $\text{GaAsP}$  中の深い準位について、新たに開発した測定法を含めた手段によって、その性質を明らかにし、成因についても、解明への重大な手がかりを得たものとする。

## 謝 辞

本論文は、もとより、私ひとりの力のみならず、多くの方々の御協力の所産です。

指導教官である生駒俊明教授には、時に叱咤激励し、時に暖く見守りながら本研究を推進していただき、正に先生のカに負うところ大であります。

また、東京大学電気・電子工学科の諸先生方、芝浦工業大学の柳井久義教授、東京都立大学の奥村次徳助教授には、有益な討論と御指導をいただきました。

MBE試料の作製にあたっては、工業技術院電子総合技術研究所の小倉睦郎、八百隆文の両博士に多くの便宜をはかっただき、また、MOCVD試料については、日立中央研究所の茅根直樹、堀村俊、小野祐一の各氏、MBE試料については、富士通厚木研究研の冷水佐壽、滝川正彦、近藤和夫、石川知則の各氏、GaAsP試料については、浜松ホトニクス菅博文氏の御好意により、提供いただきました。

生駒研究室の栗原由紀子助手、谷口光弘助手(現日本鉱業)、斎藤敏夫助手、望月康則氏をはじめとする大学院生の方々には数々の御協力を仰ぎましたし、芝浦工業大学の卒論生、内田伸一、岡本有紀彦、大門義明、小松良悟の各氏には、種々の実験の手伝いをしていただきました。

さらに、修士課程存学中、安達考夫先生(現電気通信大学)をはじめ、研究生として来日されていた朱和中氏、市川勝男助手、伊東義曜技官(現古河電工)そして、和田敏美(現電総研)、堀尾和重(現芝浦工大)、仁田山晃寛(現東芝)、小沢章一(現古河電工)、森塚宏平(現東芝)の諸先輩から、幾多の御指導を受けたことも忘れられません。

以上の方々の御厚意に対し、深く感謝いたします。

## 研究発表一覧

### I. 博士課程

#### 1. 国際学会

- ① H. Noge and T. Ikoma: "Polarized-Photocapacitance Study of DX Center in AlGaAs", 12th Int. Symp. GaAs and Related Compounds, Karuizawa, 1985
- ② H. Noge and T. Ikoma: "Deep Levels in Semi-Insulating Epitaxial AlGaAs" submitted to 4th Conf. Semi-Insulating III-V Materials, Hakone, 1986

#### 2. 国内学会

- ① 野毛, 生駒: "半絶縁性 GaAs における過渡光電流の解釈", 第44回応用物理学関係連合講演会 26p-E-2 1982年9月
- ② 野毛, 生駒, 内田, 岡本: "光電流フォトリソグラフィ効果による半絶縁性 GaAs 中の 'EL2' の評価", 第31回応用物理学学会学術講演会, 1p-0-17, 1983年4月
- ③ 野毛, 生駒: "GaAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>中の強い電子-格子相互作用をもつ深い準位", 第45回応用物理学関係連合講演会, 14p-k-8 1984年10月
- ④ 野毛, 八百, 小倉, 生駒: "MBE成長 AlGaAs 中の DX センターの成長条件による変化 — フラックス比 (V/III) 依存性 —" 第32回応用物理学学会学術講演会, 1p-w-12, 1985年4月
- ⑤ 野毛, 生駒: "Siドープ AlGaAs 中の DX センターの偏光容量測定" 第46回応用物理学関係連合講演会, 2a-A-2, 1985年10月

- ⑥ 野毛, 生駒: "遷渡光電流による高抵抗半導体中の深い準位の測定", 昭和61年度電子通信学会総合全国大会, 1986年3月発表予定
- ⑦ 野毛, 生駒: "高抵抗エピタキシャル  $AlGaAs$  中の深い準位", 同上

### 3. 学会誌

- ① H. Noge and T. Ikoma: "Deep Levels in Semi-Insulating Epitaxial  $Al_xGa_{1-x}As$  Measured by Photo-Induced Current Transient Spectroscopy", 投稿予定 (1986年1月)
- ② H. Noge, T. Ikoma, T. Yao, and M. Ogura: "V/III Flux Ratio Dependence of DX Center in Si-Doped  $Al_xGa_{1-x}As$  Grown by Molecular Beam Epitaxy", 投稿予定 (同上)
- ③ H. Noge and T. Ikoma: "Large-Lattice-Relaxation Centers in S-, or Te-Doped  $GaAs_{1-x}Px$ ", 投稿予定 (同上)

### 4. その他

- ① T. Ikoma and H. Noge: "Deep Levels in  $AlGaAs$  and  $GaAsP$ ", 4th Record of III-V Alloy Semiconductor Physics and Electronics Seminar, Izu-Nagaoka, 1985



## II. 修士課程

### 1. 国際学会

- ① T. Ikoma, M. Taniguchi, and H. Noge: "Deep Level Characterization in LEC GaAs", Extended Abstracts of 15th Conf. on Solid State Devices and Materials, Tokyo, 1983, p.149.

### 2. 国内学会

- ① 野毛, 安達, 生駒: "半絶縁性 GaAs 基板の PITS 測定 — 励起光及び場所依存性 —", 第43回応用物理学会学術講演会, 29p-Y-1, 1981年9月
- ② 野毛, 安達, 生駒: "光電流による半絶縁性 GaAs 基板の評価 I. — intrinsic 光 —", 第30回応用物理学関係連合講演会, 6a-D-1, 1982年4月
- ③ 野毛, 安達, 生駒: "光電流による半絶縁性 GaAs 基板の評価 II. — extrinsic 光 —", 同上, 1982年4月

付録AlGaAs 及び GaAsP の物性定数Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As (x=1, 2, 3, 4)

バンドギャップ

$$E_g^\Gamma = 1.519 + 1.247x - \frac{5.405 \times 10^{-4} T^2}{T + 204} \quad [\text{eV}] \quad (0 \leq x \leq 0.45)$$

$$= 1.519 + 1.247x + 1.147(x - 0.45)^2 - \frac{5.405 \times 10^{-4} T^2}{T + 204} \quad [\text{eV}]$$

(0.45 &lt; x ≤ 1)

$$E_g^X = 1.981 + 0.125x + 0.143x^2 - \frac{4.60 \times 10^{-4} T^2}{T + 204} \quad [\text{eV}]$$

$$E_g^L = 1.815 + 0.642x - \frac{6.05 \times 10^{-4} T^2}{T + 204} \quad [\text{eV}]$$

状態密度有効質量

$$m_{n^\Gamma} / m_0 = 0.067 + 0.083x$$

$$m_{n^X} / m_0 = 0.85 - 0.14x$$

$$m_{n^L} / m_0 = 0.56 + 0.1x$$

$$m_{p^L} / m_0 = [(m_{nh}/m_0)^{3/2} + (m_{lh}/m_0)^{3/2}]^{2/3} = [(0.62 + 0.083x)^{3/2} + (0.087 + 0.063x)^{3/2}]^{2/3}$$

ただし、 $m_0 = 9.1095 \times 10^{-31} [\text{kg}]$

伝導帯の有効状態密度

$$N_c = 2.511 \times 10^{19} \left[ \left( \frac{m_{n^\Gamma}}{m_0} \right)^{3/2} + \left( \frac{m_{n^L}}{m_0} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\Delta E^{L-\Gamma}}{kT}\right) + \left( \frac{m_{n^X}}{m_0} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\Delta E^{X-\Gamma}}{kT}\right) \right] \left( \frac{T}{300} \right)^{3/2} \quad [\text{cm}^{-3}]$$

(0 ≤ x ≤ 0.45)

$$= 2.511 \times 10^{19} \left[ \left( \frac{m_{n^\Gamma}}{m_0} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\Delta E^{\Gamma-X}}{kT}\right) + \left( \frac{m_{n^L}}{m_0} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\Delta E^{L-X}}{kT}\right) \right] \left( \frac{T}{300} \right)^{3/2} \quad [\text{cm}^{-3}]$$

(0.45 &lt; x ≤ 1)

$$\begin{aligned}
 \text{ただし、} \quad \Delta E^{L-\Gamma} &\equiv E_g^L - E_g^\Gamma \\
 \Delta E^{X-\Gamma} &\equiv -\Delta E^{\Gamma-X} \equiv E_g^X - E_g^\Gamma \\
 \Delta E^{L-X} &\equiv E_g^L - E_g^X \\
 1 \text{ [eV]} &= 1.60218 \text{ [J]} \\
 k &= 1.38066 \times 10^{-23} \text{ [J/K]}
 \end{aligned}$$

価電子帯の有効状態密度

$$N_V = 2.511 \times 10^{19} \left(\frac{m_p}{m_0}\right)^{3/2} \left(\frac{T}{300}\right)^{3/2} \text{ [cm}^{-3}\text{]}$$

伝導度有効質量

$$m_{nc}^\Gamma / m_0 = 0.067 + 0.083x$$

$$m_{nc}^X / m_0 = 0.32 - 0.06x$$

$$m_{nc}^L / m_0 = 0.11 + 0.03x$$

電子の熱速度

$$v_{thn} = (3kT/m_{nc})^{1/2} \text{ [m/s]}$$

静的誘電率

$$\epsilon_s / \epsilon_0 = 13.18 - 3.12x$$

$$\text{ただし、} \epsilon_0 = 8.85418 \times 10^{-14} \text{ F/cm}$$

格子定数

$$a = 5.6533 + 0.0078x$$

GaAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> (付-4, 5)

バンドギャップ

$$\text{at } 6\text{K} \quad E_g^\Gamma = 1.519 + 1.155x + 0.210x^2 \quad [\text{eV}]$$

$$E_g^X = 2.022 + 0.070x + 0.267x^2 \quad [\text{eV}]$$

$$\text{at } 77\text{K} \quad E_g^\Gamma = 1.514 + 1.153x + 0.210x^2 \quad [\text{eV}]$$

$$E_g^X = 1.977 + 0.144x + 0.211x^2 \quad [\text{eV}]$$

$$\text{at } 300\text{K} \quad E_g^\Gamma = 1.441 + 1.091x + 0.210x^2 \quad [\text{eV}]$$

$$E_g^X = 1.907 + 0.144x + 0.211x^2 \quad [\text{eV}]$$

なお、L帯については、付-6) 参照のこと。

有効質量\*

$$m_n^\Gamma/m_0 = 0.067 + 0.053x$$

$$m_n^X/m_0 = 0.85 - 0.03x$$

$$m_p/m_0 = 0.64 - 0.04x$$

誘電率\*

$$\epsilon_s/\epsilon_0 = 13.2 - 2.1x$$

格子定数\*

$$a = 5.6533 - 0.2021x$$

\* GaAs 及び GaP の値から直線近似した。

付録の参考文献

- 付-1) S. Adachi: J. Appl. Phys. 58 (1985) R1.
- 付-2) J. S. Blakemore: J. Appl. Phys. 53 (1982) R123.
- 付-3) H. C. Casey, Jr. and M. B. Panish: "Heterostructure Lasers" (Academic Press, New York, 1978) Chap.4
- 付-4) S. M. Sze: "Physics of Semiconductor Devices" (John Wiley and Sons, New York, 1981) 2nd ed.
- 付-5) 日本産業技術振興協会 新材料技術委員会編: "化合物半導体デバイス" (日本産業技術振興協会, 1973) p.451.
- 付-6) A. B. Chen and A. Sher: Phys. Rev. B23 (1981) 5360.