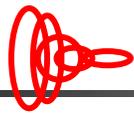


ホール効果測定によるMBE法で成長させた InGaSb及びAlGaSb中の不純物密度と準位の評価

Determination of Impurity Levels in InGaSb and AlGaSb
Grown By MBE Using Hall-Effect Measurements

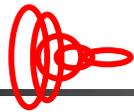
西川和弘、 福永展也、 松浦秀治、 瀬川昌治、 須崎 涉

大阪電気通信大学 工学研究科 総合電子工学専攻



発表内容

- ・はじめに
- ・実験方法
- ・不純物密度と準位の評価方法
- ・FCCS法によるTe doped AlGaSbのドナー準位と密度の評価
- ・まとめ



はじめに

近年環境問題になっている気体 (CO_2 、 CO 、 NO_x 、 SO_x 、 CH_4) は波長2 ~ 5 μm の近中赤外光の吸収波長帯にある



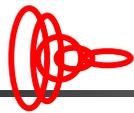
GaSb基板を用いると、1.6 ~ 5 μm の発振波長のレーザが作製できる可能性がある



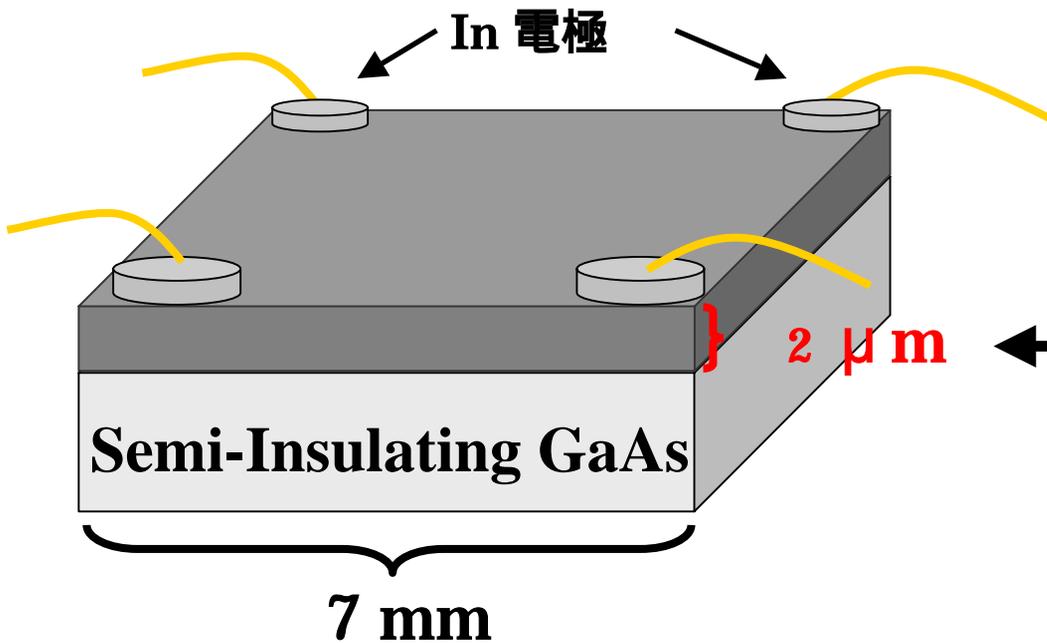
GaSb基板を用いた半導体レーザ構造の障壁層・クラッド層にAlGaSbが用いられ、pn制御する必要がある

水冷式MBE 法にてTe doped AlGaSb層(n type)を成膜

Teがドナーとして働く不純物密度と
Te分子線を供給するTeの蒸発温度
との関係を調べる



実験方法



Te ドープ AlGaSb



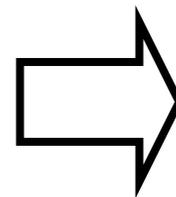
・Teの蒸発温度
330



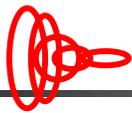
・Teの蒸発温度
330 , 410

van der Pauw法によりHall効果測定

| | |
|------|-------------|
| 磁束密度 | 1.4 T |
| 測定温度 | 150 ~ 420 K |



電子密度の温度依存性
 $n(T)$



不純物密度と準位の評価方法

Hall効果測定

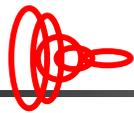
多数キャリア密度の
温度依存性

$$p(T) \quad n(T)$$

不純物及び欠陥の密度
とエネルギー準位の
情報が含まれている

FCCS (Free Carrier Concentration Spectroscopy) 法

Te doped AlGaSb (n type) において、
ドナー準位の個数を仮定や微分法を用いなくて、
ドナー密度とドナー準位を決定する方法



FCCS (Free Carrier Concentration Spectroscopy) 法

各ドナー準位に対応する温度でピークをもつ関数を定義する

$$H(T, E_{\text{ref}}) \equiv \frac{n(T)^2}{(kT)^{2.5}} \exp\left(\frac{E_{\text{ref}}}{kT}\right)$$

- ・電気的中性条件からn型半導体の電子密度

$$n(T) = \sum_{i=1}^n N_{Di} [1 - f_D(\Delta E_{Di})] - N_A$$

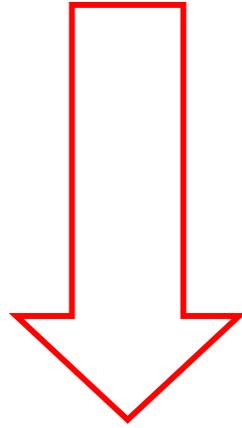
- ・伝導帯の有効状態密度からn型半導体の電子密度

$$n(T) = \left[2 \left(\frac{2\pi m_e}{h} \right)^{1.5} \right] (kT)^{1.5} \exp\left(-\frac{\Delta E_F}{kT}\right) = N_{C0} (kT)^{1.5} \exp\left(-\frac{\Delta E_F}{kT}\right)$$



Expansion

$$H(T, E_{\text{ref}}) = \sum_{i=1}^n \frac{N_{\text{Di}}}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{Di}} - E_{\text{ref}}}{kT}\right) I_{\text{D}}(\Delta E_{\text{Di}}) - \frac{(N_{\text{A}} - N_{\text{Di}})N_{\text{C0}}}{kT} \exp\left(\frac{E_{\text{ref}} - \Delta E_{\text{F}}}{kT}\right)$$

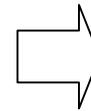


$$I_{\text{D}}(\Delta E_{\text{Di}}) = N_{\text{C0}} \exp\left(\frac{\Delta E_{\text{Di}} - \Delta E_{\text{F}}}{kT}\right) f_{\text{D}}(\Delta E_{\text{Di}})$$

Fermi-Dirac Distribution Function

$$f_{\text{D}}(\Delta E_{\text{Di}}) = \frac{1}{1 + \frac{1}{2} \exp\left(\frac{\Delta E_{\text{Di}} - \Delta E_{\text{F}}}{kT}\right)}$$

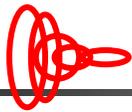
Peak Temp. $T_{\text{peak}} = \frac{\Delta E_{\text{Di}} - E_{\text{ref}}}{k}$



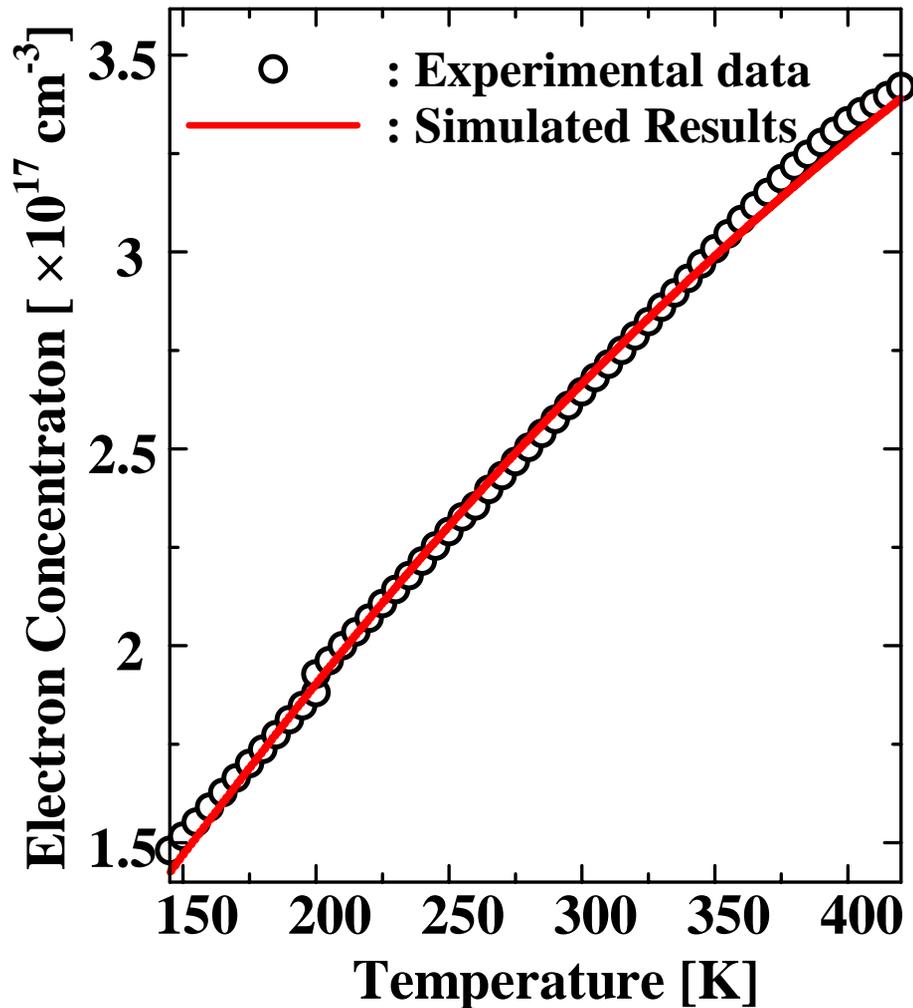
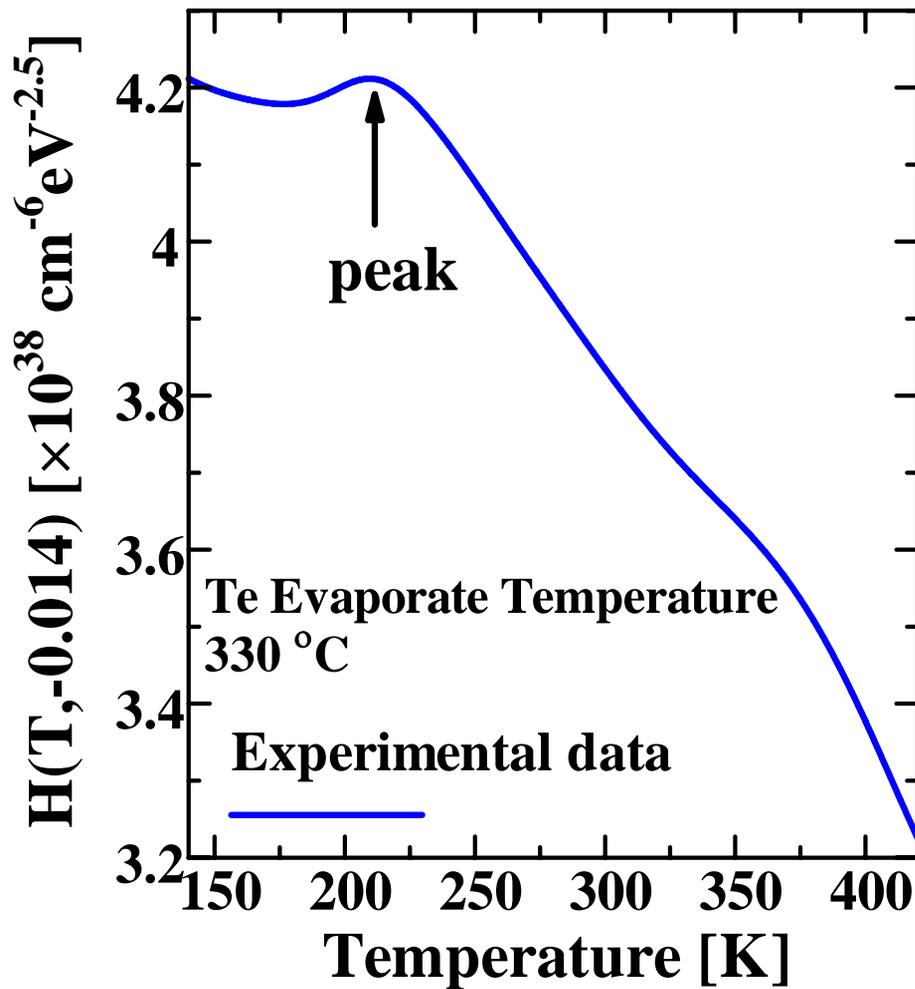
Donor Levels ΔE_{Di}

Peak Value $H_{\text{peak}} = \frac{N_{\text{Di}}}{kT_{\text{peak}}} \exp(-1)$

Donor Density N_{Di}



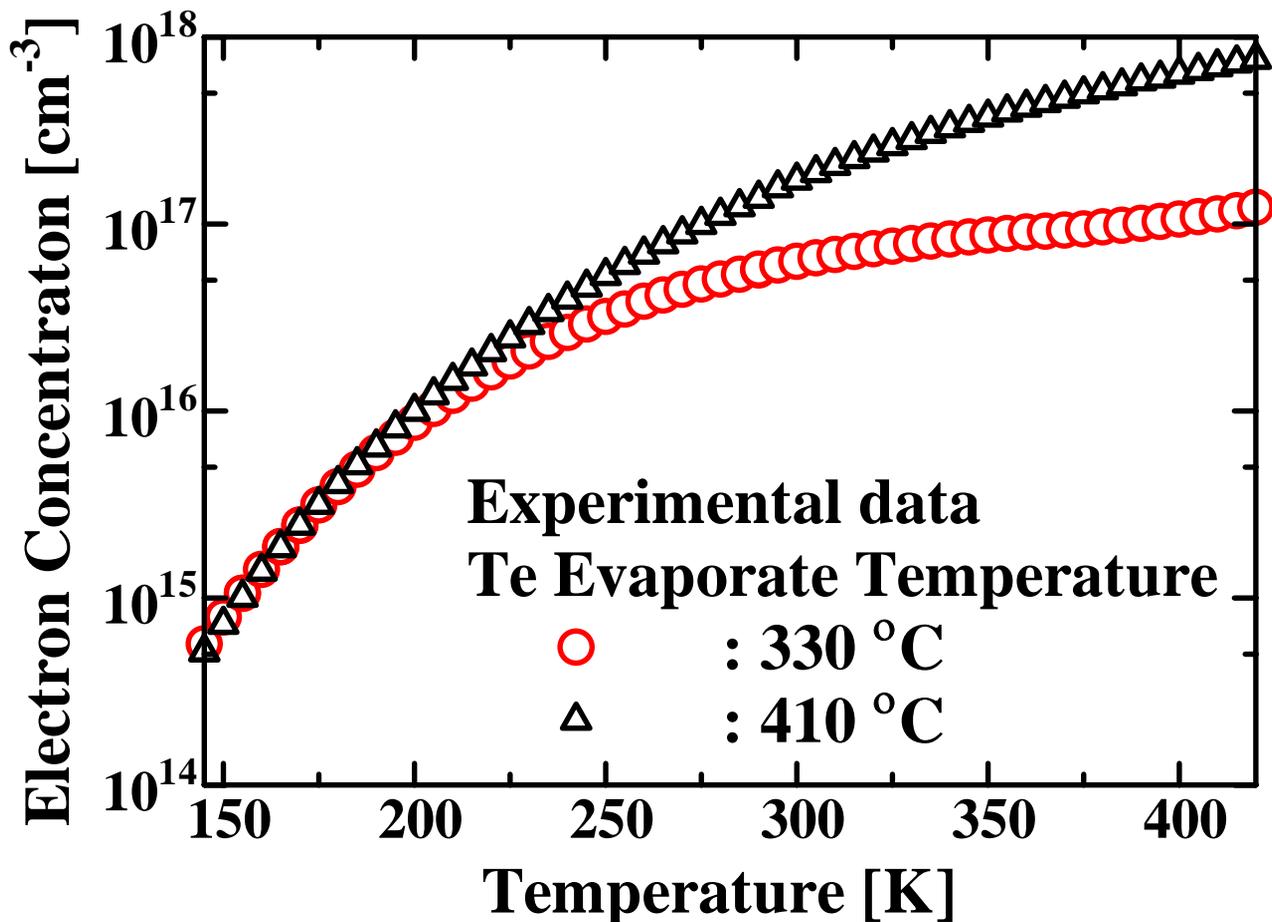
Te doped $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Sb}$ のドナー密度及び準位の評価



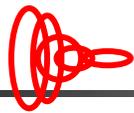
$$\Delta E_D = 21 \text{ meV} \quad N_D = 6.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} \quad \Delta N_D = 7.9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$$



Te doped $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{Sb}$ における電子密度温度依存性



Teの蒸発温度が高いほど、電子密度の増加が見られる



Zhu¹⁾らによると

Te doped Al_{0.6}Ga_{0.4}Sbでは、
TeはDX-center-like trapsであるとされている



Teは深いドナー準位を形成するため、
励起状態を考慮した分布関数を用いる必要

・ **提案している励起状態を考慮した分布関数²⁾ (n型半導体)**

$$f(\Delta E_D) = \frac{1}{1 + \frac{1}{2 \exp\left(-\frac{E_{\text{ex}}}{kT}\right) \cdot \left[g_1 \exp\left(\frac{\Delta E_D - \Delta E_F}{kT}\right) + \sum_{r=2} g_r \exp\left(\frac{\Delta E_r - \Delta E_F}{kT}\right) \right]}}$$

g_1 : 基底状態の縮退度

g_r : 縮退度

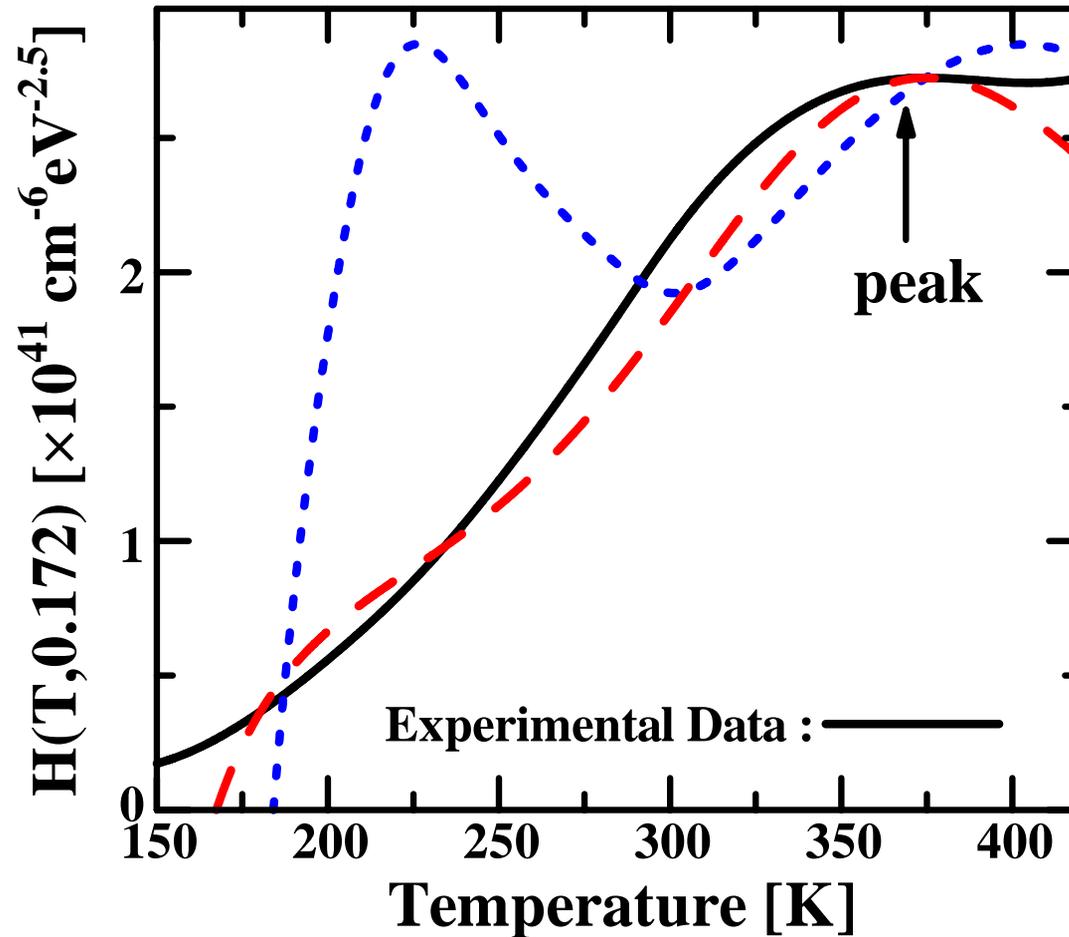
ΔE_r : 第 $(r - 1)$ 番目の励起準位

E_{ex} : 基底状態と励起状態の熱的平均エネルギー

1) Yu Zhu, Yoshikazu Tekeda, and Akio Sasaki: J.Appl. Phys. 64 (1988) 1897.

2) H.Matsuura New Journal of Physics 4 (2002) 12.1 (<http://www.njp.org/>)

Teの蒸発温度410 における $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{Sb}$ のFCCS信号

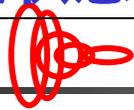


Simulated Results

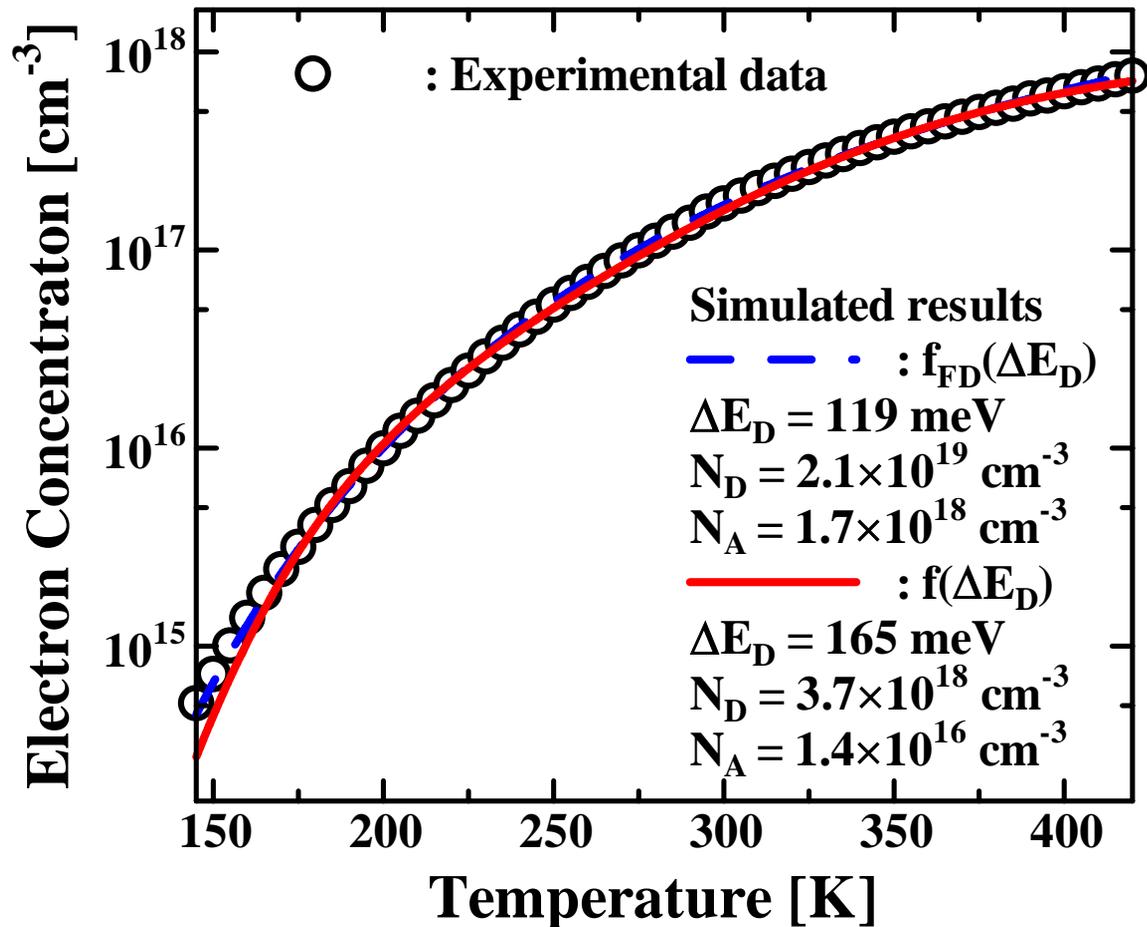
— — — : Proposed Function $f(\Delta E_D)$

· · · · · : Fermi-Dirac Function $f_{FD}(\Delta E_D)$

励起状態を考慮した分布関数を用いたほうが良い一致を示す



Teの蒸発温度410、 $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{Sb}$ における 電子密度の実験値とシミュレーション値



Fermi-Dirac、励起状態を考慮した分布関数の場合、共に良く一致



カーブフィッティング法を用いた場合、分布関数による区別がつかない

Teの蒸発温度410 におけるFCCS法で求めたドナー密度及び準位

| | ΔE_D | N_D | N_A |
|-----------------------------------|--------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Fermi-Dirac $f_{FD}(\Delta E_D)$ | 119 meV | $2.1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ | $1.7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ |
| Proposed Function $f(\Delta E_D)$ | 165 meV | $3.7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ | $1.4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ |

Undoped $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{Sb}$ では、
p型となり、アクセプタ密度は $10^{14} \sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$



励起状態を考慮した分布関数を用いて求めた
アクセプタ密度は妥当であると考えられる



**Te doped $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{Sb}$ におけるドナーは
励起状態を考慮した分布関数を用いる必要がある**



励起状態を考慮した分布関数を用いたFCCS法で求めた
Te doped $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{Sb}$ におけるドナー密度及び準位

| Te evaporative Temperature | | 330 | 410 |
|----------------------------|-----------------------------|----------------------|----------------------|
| Donor | Density[cm^{-3}] | 1.4×10^{17} | 3.7×10^{18} |
| | Energy Level[meV] | 134 | 165 |
| N_A | Density[cm^{-3}] | 3.8×10^{14} | 1.4×10^{16} |

・Teの蒸発温度が上昇するほど、ドナー密度の増加が見られる

・Teの蒸発温度330、 $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Sb}$ では、
ドナー密度は、 $6.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$



約150 meVの準位はTeのドナー準位である



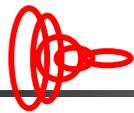
まとめ

Te doped Al_{0.2}Ga_{0.8}Sb

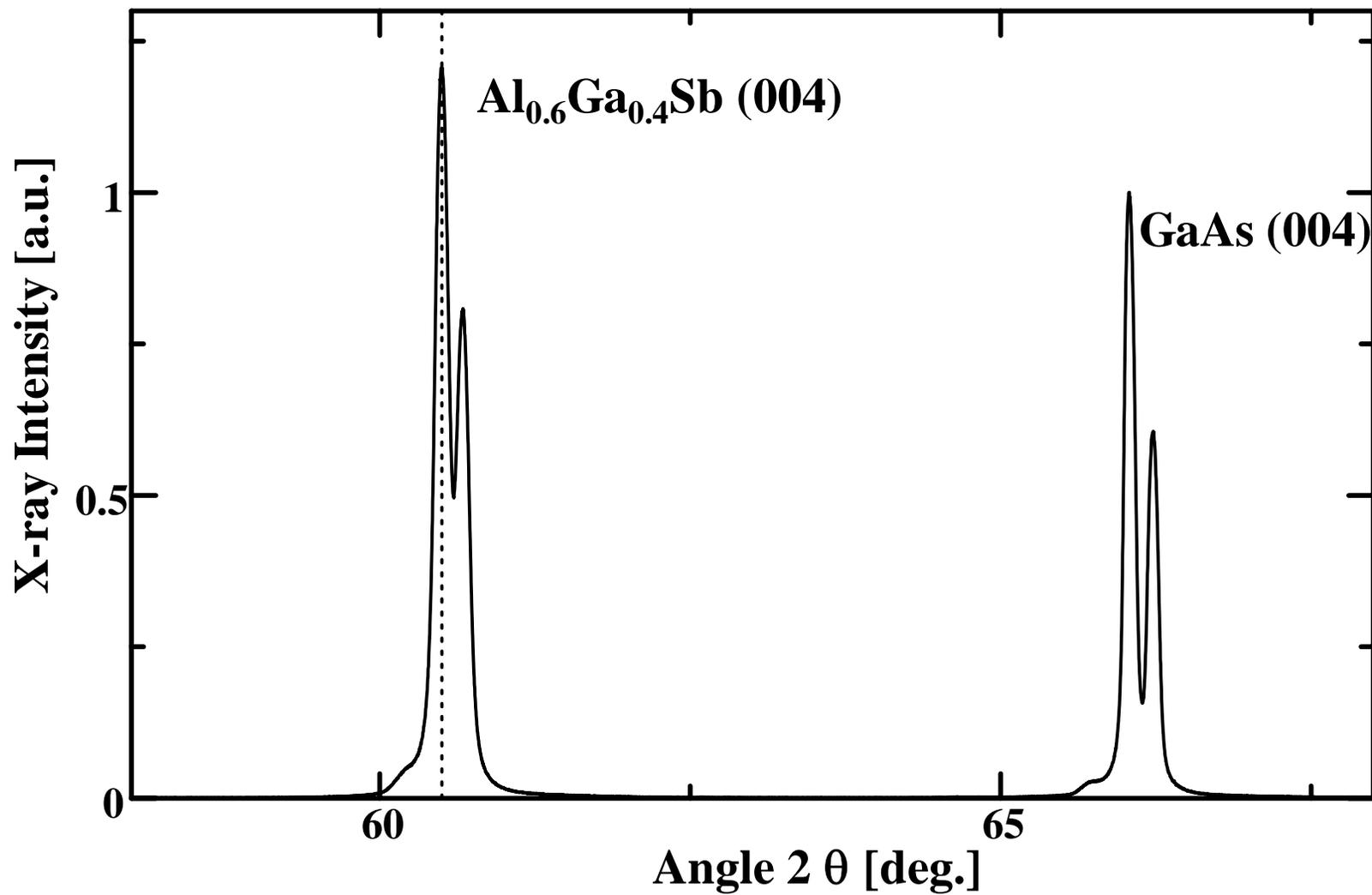
- ・ Al_{0.2}Ga_{0.4}Sbにおける21 meVの準位はTeのドナー準位である

Te doped Al_{0.6}Ga_{0.4}Sb

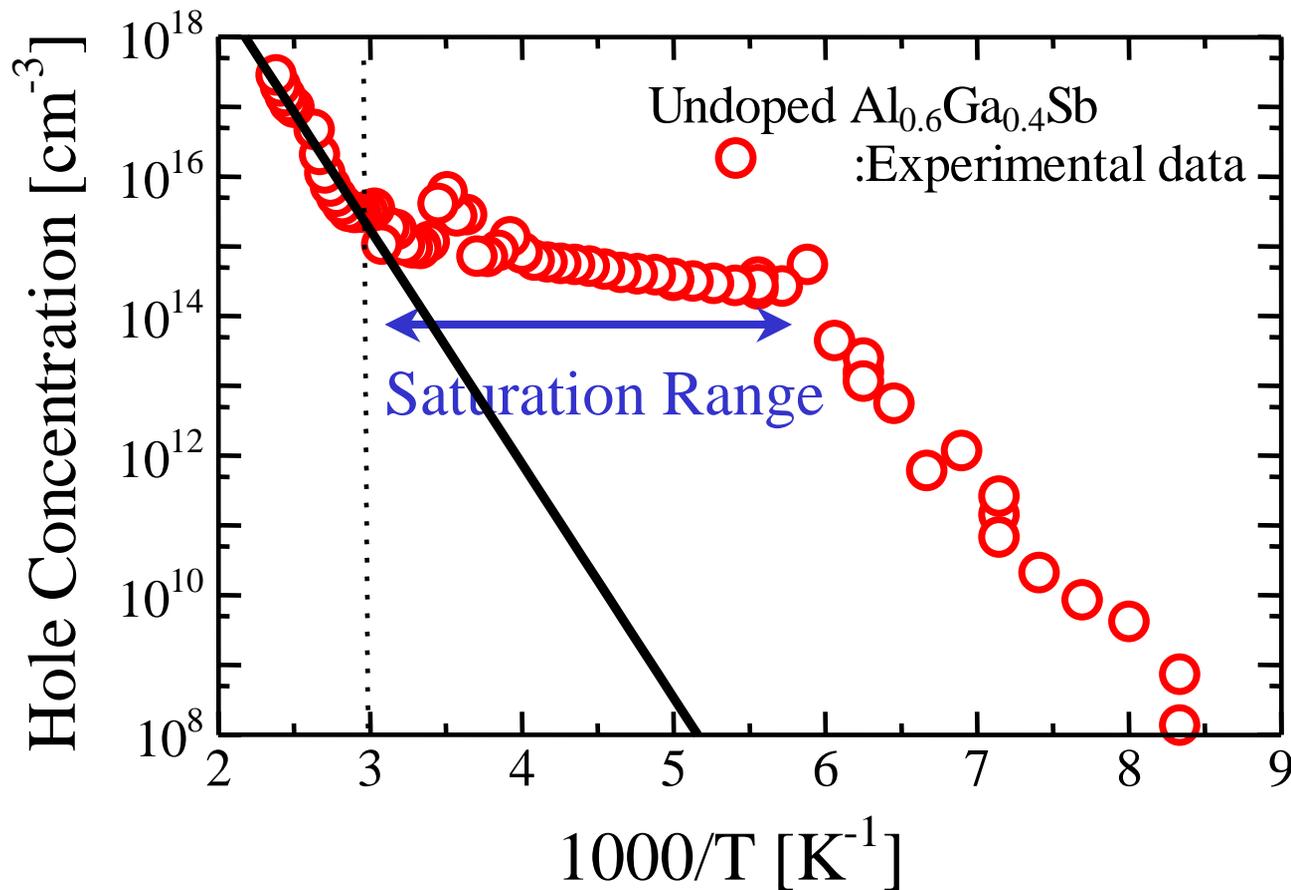
- ・ Al_{0.6}Ga_{0.4}Sbにおいて深いドナー準位の場合、励起状態を考慮した分布関数を用いる必要がある
- ・ Teの蒸発温度が上がるとドナー密度が増すことから、Al_{0.6}Ga_{0.4}Sbにおける約150 meVの準位はTeのドナー準位である



AlGaSbのXRD測定結果

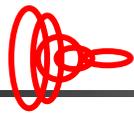


Undoped $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{Sb}$ における正孔密度温度依存性



・ バンドギャップ $E_g = 1.33 \text{ eV}$

・ アクセプタ密度 $10^{14} \sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$



・ Fermi-Dirac分布関数

(励起状態を考慮しない分布関数)

$$f_{\text{FD}}(\Delta E_{\text{D}}) = \frac{1}{1 + \frac{1}{2} \exp\left(\frac{\Delta E_{\text{D}} - \Delta E_{\text{F}}}{kT}\right)}$$

・ 提案している励起状態を考慮した分布関数¹⁾

$$f(\Delta E_{\text{D}}) = \frac{1}{1 + \frac{1}{2 \exp\left(-\frac{\overline{E}_{\text{ex}}}{kT}\right)} \cdot \left[g_1 \exp\left(\frac{\Delta E_{\text{D}} - \Delta E_{\text{F}}}{kT}\right) + \sum_{r=2} g_r \exp\left(\frac{\Delta E_r - \Delta E_{\text{F}}}{kT}\right) \right]}$$

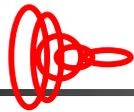
g_1 : 基底状態の縮退度

g_r : 縮退度

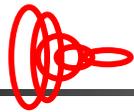
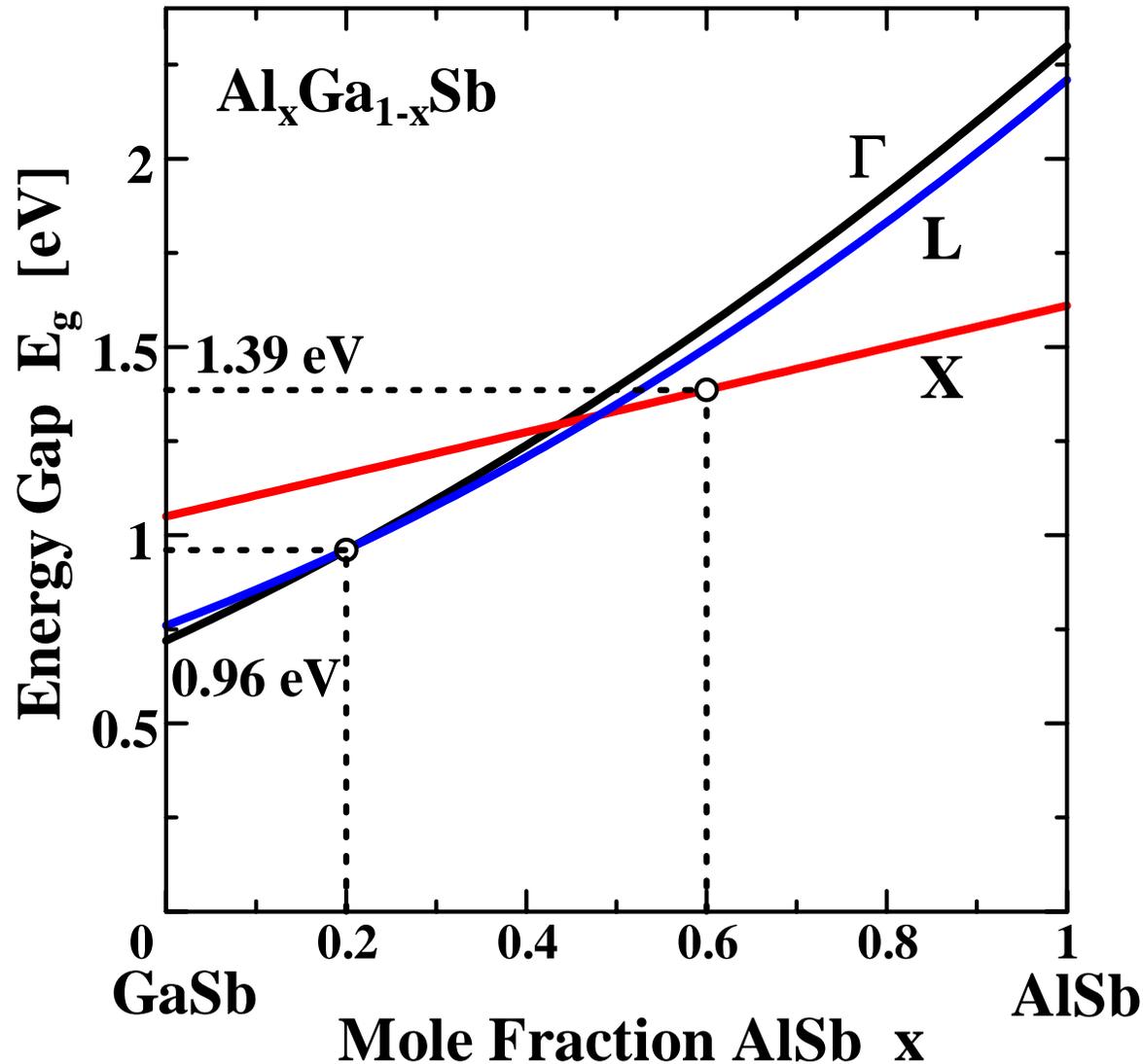
ΔE_r : 第 $(r-1)$ 番目の励起準位

\overline{E}_{ex} : 基底状態と励起状態の熱的平均エネルギー

1) H.Matsuura New Journal of Physics 4 (2002) 12.1 (<http://www.njp.org/>)



Al_xGa_{1-x}Sbのバンドギャップ



The (r-1)th excited state levels

$$E_r = 13.6 \frac{m^*}{m_0 \epsilon_s^2} \frac{1}{r^2} \quad (r \geq 2)$$

The conventional occupation probability function

$$f_{\text{CONV}}(\Delta E_D) = \frac{1}{1 + \frac{1}{2 \left[g_1 \exp\left(\frac{\Delta E_D - \Delta E_F}{kT}\right) + \sum_{r=2} g_r \exp\left(\frac{\Delta E_r - \Delta E_F}{kT}\right) \right]}}$$

Ensemble average Ground and Excited State levels of donar

$$\overline{E}_{\text{ex}} = \frac{\sum_{r=2} (\Delta E_D - \Delta E_r) g_r \exp\left(-\frac{\Delta E_D - \Delta E_r}{kT}\right)}{g_1 + \sum_{r=2} g_r \exp\left(-\frac{\Delta E_D - \Delta E_r}{kT}\right)}, \quad g_r = r^2$$

AlSb

Dielectric constant $\epsilon_s = 12.0$

Effective mass $m_e = 0.18$

The number of equivalent minima
in the conduction band $M_C = 3$

GaSb

Dielectric constant $\epsilon_s = 15.69$

Effective mass $m_e = 0.042$

The number of equivalent minima
in the conduction band $M_C = 1$

Al_{0.2}Ga_{0.8}Sb

Dielectric constant $\epsilon_s = 15.0$

Effective mass $m_e = 0.07$

The number of equivalent minima
in the conduction band $M_C = 1$

Al_{0.6}Ga_{0.4}Sb

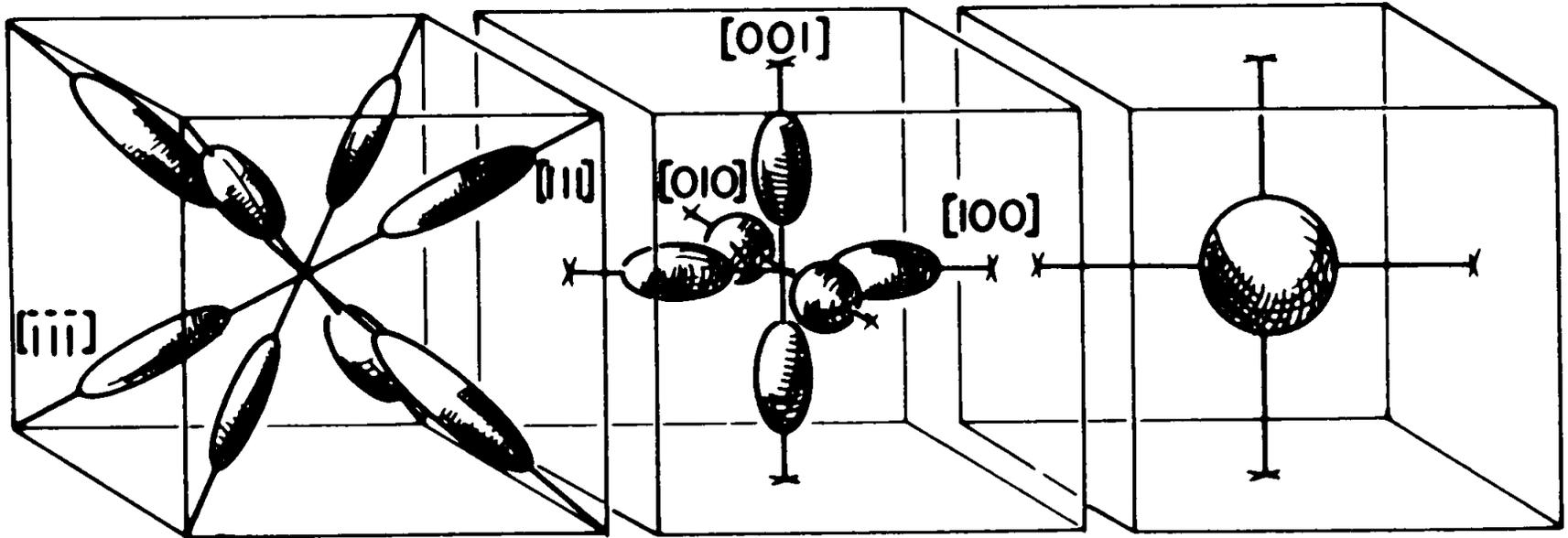
Dielectric constant $\epsilon_s = 13.5$

Effective mass $m_e = 0.125$

The number of equivalent minima
in the conduction band $M_C = 3$

The number of equivalent minima in the conduction band M_C

The shapes of the constant-energy surfaces



L (Ge)

X (Si)

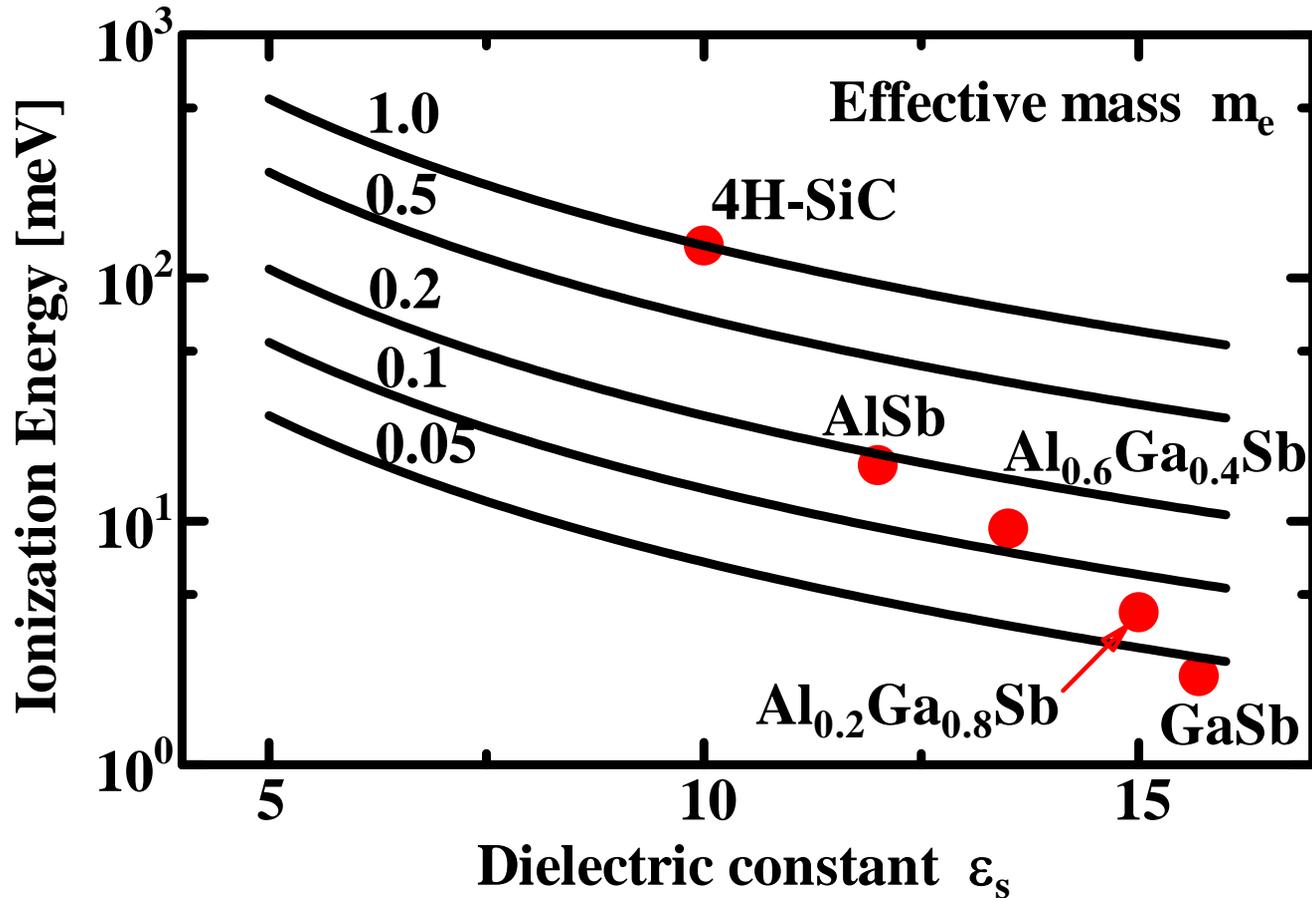
(GaAs)

$M_C=8$

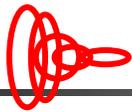
$M_C=6$

$M_C=1$

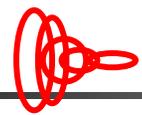
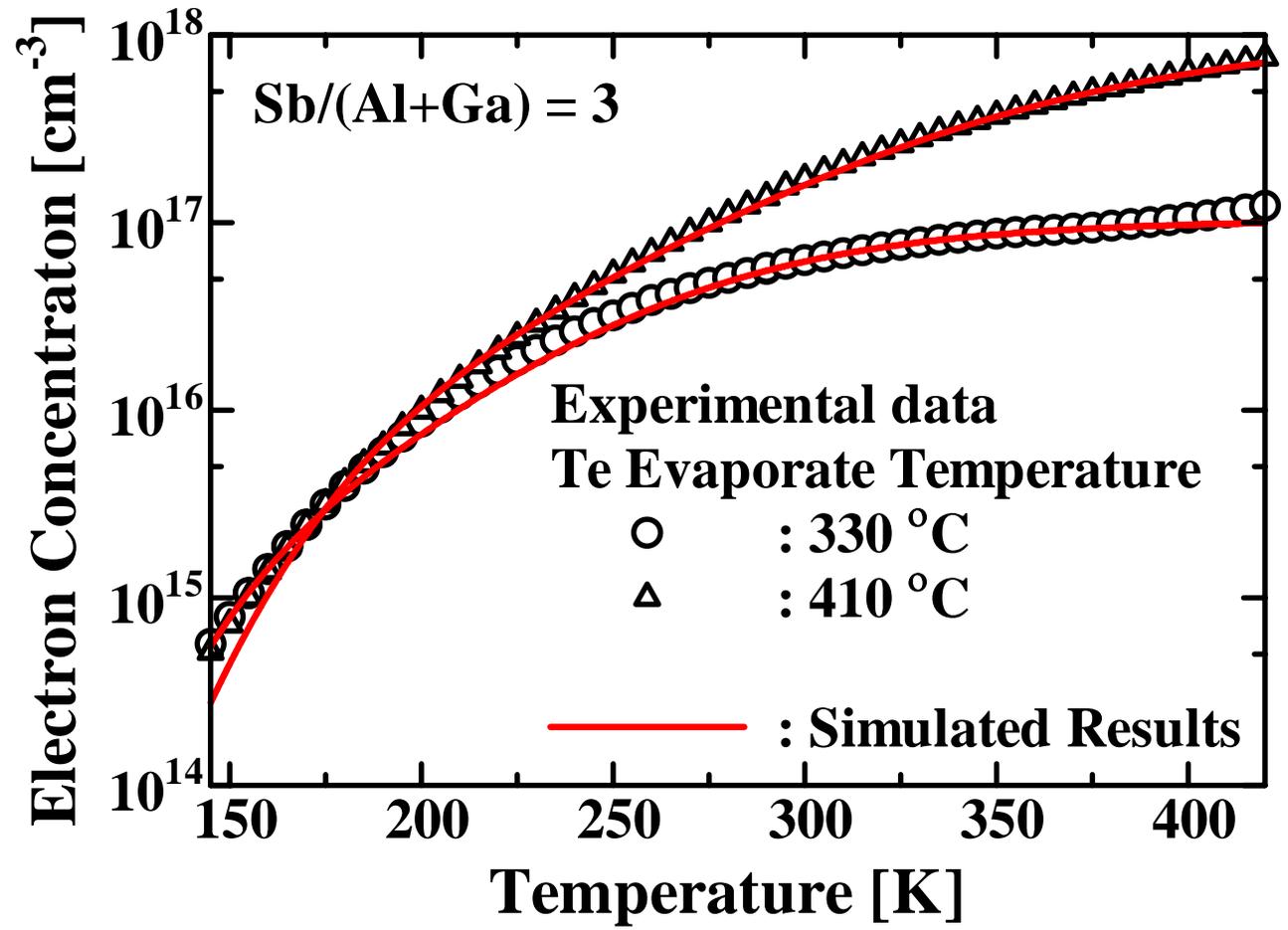
Impurity ionization Energy

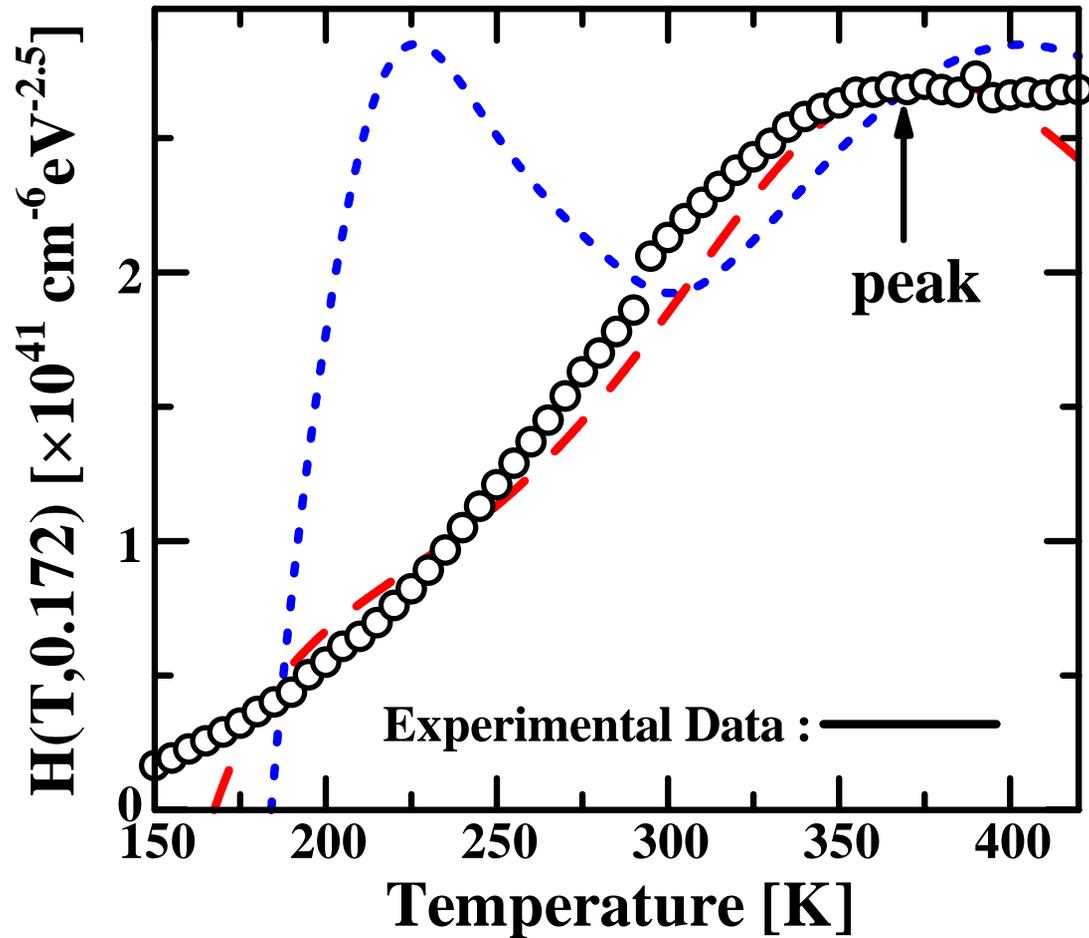


$$E = 13.6 \frac{m^*}{m_0 \epsilon_s^2} \quad [\text{eV}]$$



Te doped $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{Sb}$ における実験値とシミュレーション値の比較

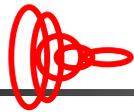




Simulated Results

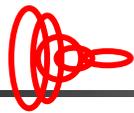
— · — : Proposed Function $f(\Delta E_D)$

· · · : Fermi-Dirac Function $f_{FD}(\Delta E_D)$

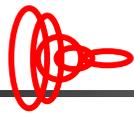
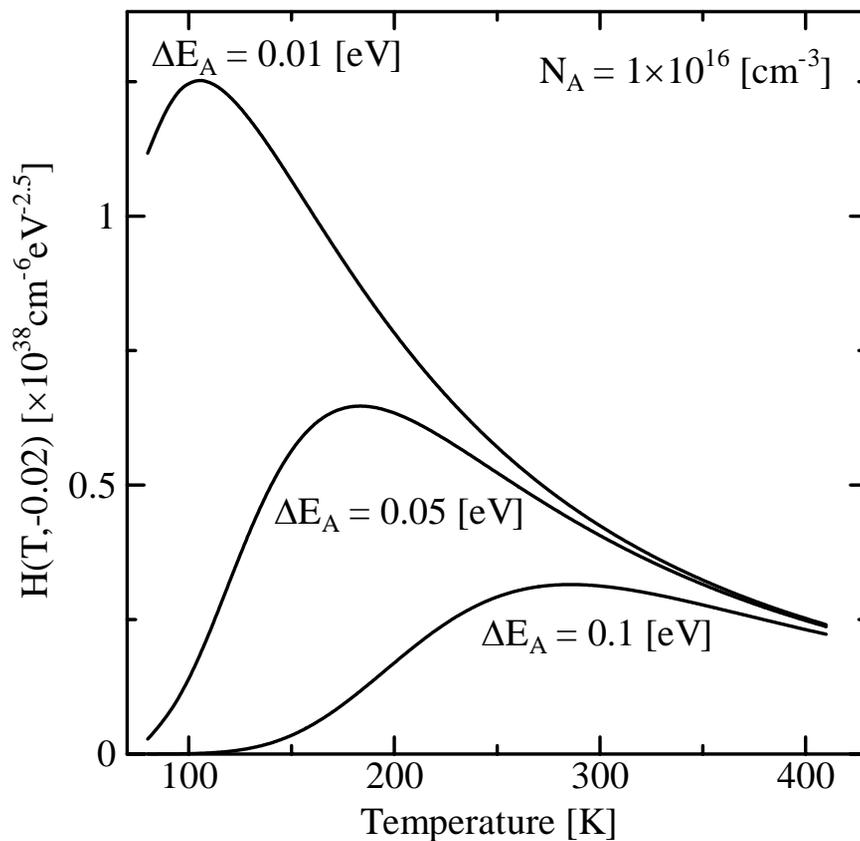
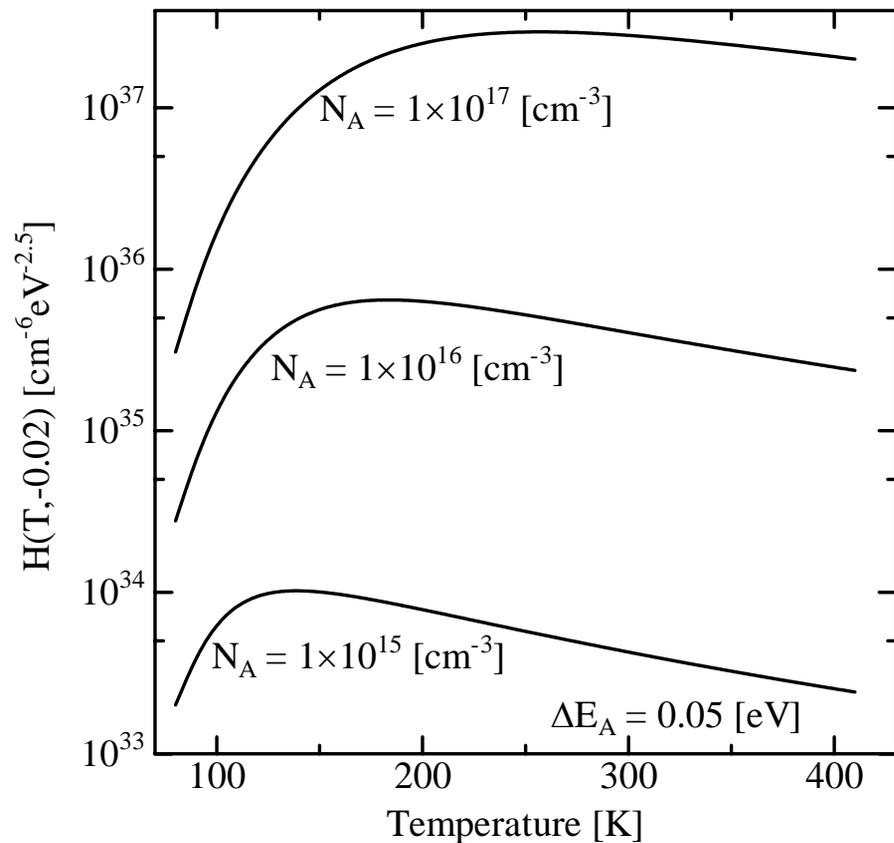


FCCS法で求めたundoped GaSbにおけるアクセプタ密度・準位

| Sb/Ga BEP ratio | | 6 | 8 | 10 | Bulk |
|-----------------|----------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| N_A | Density[cm ⁻³] | 1.2×10^{16} | 4.9×10^{15} | 8.6×10^{15} | 9.7×10^{14} |
| Acceptor1 | Energy Level[meV] | 40 | ----- | 21 | 19 |
| | Density[cm ⁻³] | 1.3×10^{16} | ----- | 4.6×10^{15} | 4.6×10^{17} |
| Acceptor2 | Energy Level[meV] | 94 | 74 | 66 | 91 |
| | Density[cm ⁻³] | 1.8×10^{16} | 1.6×10^{16} | 1.4×10^{16} | 2.0×10^{16} |
| Acceptor3 | Energy Level[meV] | ----- | 143 | 162 | ----- |
| | Density[cm ⁻³] | ----- | 1.9×10^{16} | 3.6×10^{16} | ----- |
| Acceptor4 | Energy Level[meV] | 278 | ----- | ----- | ----- |
| | Density[cm ⁻³] | 2.5×10^{17} | ----- | ----- | ----- |



$H(T, E_{\text{ref}})$ 関数の性質



| 気体 | 波長 (μm) | 検出限界 (μg/m ³) |
|------------------|---------|---------------------------|
| H ₂ O | 1.393 | 0.29 |
| | 1.847 | 0.16 |
| | 5.935 | 0.02 |
| CH ₄ | 3.260 | 0.026 |
| | 1.651 | 2.6 |
| CO ₂ | 4.405 | 0.31 |
| | 1.537 | 506 |
| | 1.957 | 210 |
| | 2.004 | 6.1 |
| | 2.779 | 0.22 |
| CO | 4.610 | 0.014 |
| | 1.567 | 218 |
| | 2.334 | 1.3 |

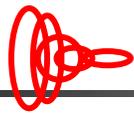
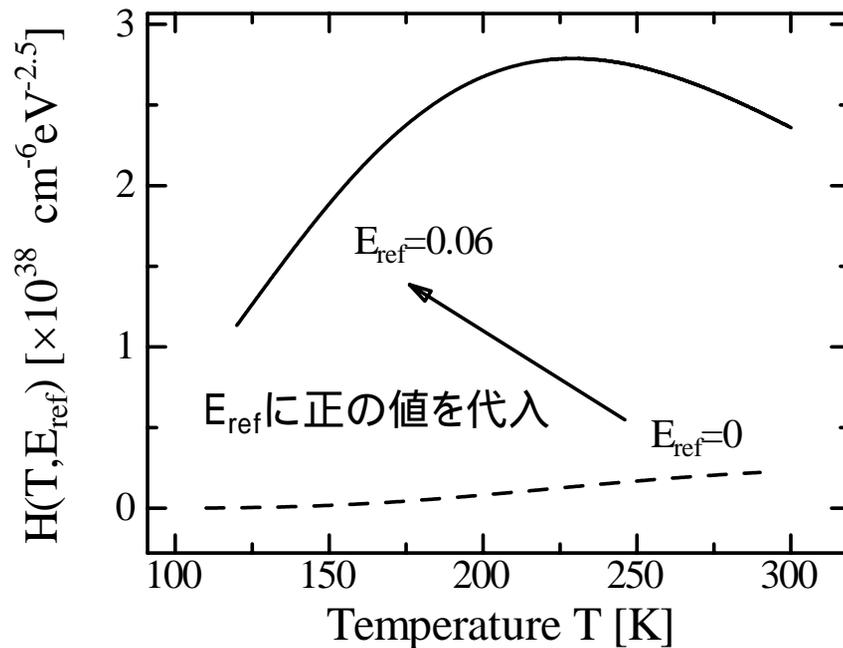
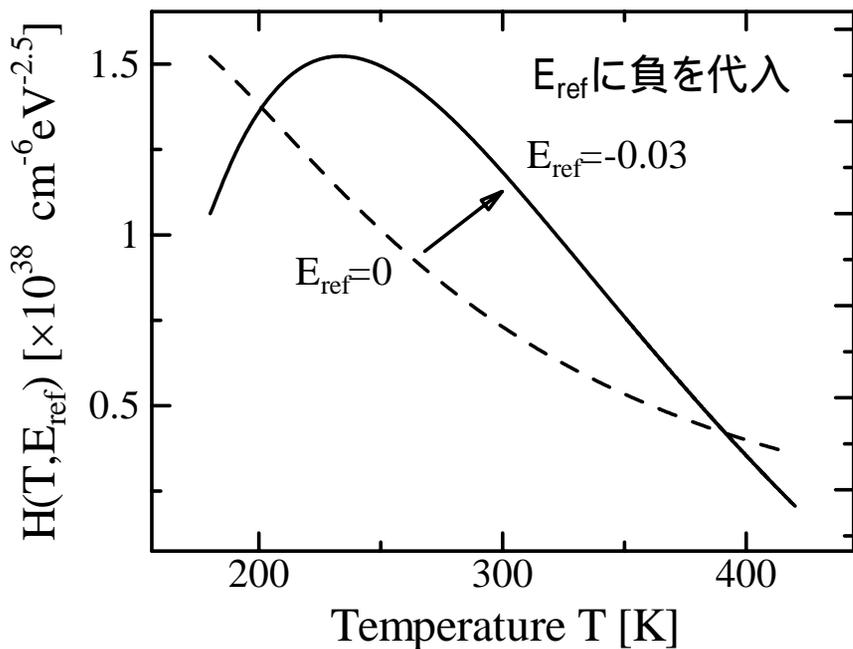
| 気体 | 波長 (μm) | 検出限界 (μg/m ³) |
|-----------------|---------|---------------------------|
| NO | 5.331 | 0.19 |
| | 2.671 | 4.4 |
| NO ₂ | 6.248 | 0.042 |
| | 0.800 | 215 |
| SO ₂ | 7.290 | 0.38 |
| O ₃ | 9.498 | 0.22 |
| O ₂ | 1.269 | 92 |
| | 0.761 | 963 |
| NH ₃ | 10.744 | 0.007 |
| | 1.544 | 9.2 |

< パラメータ E_{ref} について >

負の値 \Rightarrow ピークが高温側に移動
正の値 \Rightarrow ピークが低温側に移動



測定温度範囲内に
ピークがあらわれる

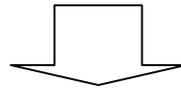


カーブ・フィッティング法による評価

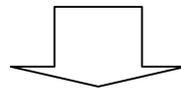
$$n(T) = N_C(T) \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{kT}\right)$$

電気的中性条件 $n(T) = \sum_{i=1}^n N_{Di} [1 - f_D(\Delta E_{Di})] - N_A$

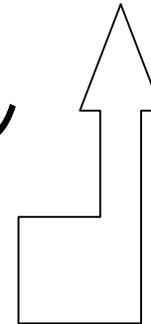
n 種類のドナー $(N_{Di}, \Delta E_{Di})$ と N_A を仮定する



仮定した値を用いてシミュレーション



測定データとフィッティングをおこなう



< 問題点 >

- ・カーブ・フィッティングする際、ドナーの数を決定
- ・ $2n + 1$ 個のパラメータを同時に決定する必要