

論 文

多数キャリヤ密度の温度依存性を用いた半導体中の不純物評価法

松浦 秀治 † 園井 量英 †

A Method for Evaluating Densities and Energy Levels of Impurities in Semiconductor from Temperature Dependence of Majority-Carrier Concentration

Hideharu MATSUURA† and Kazuhide SONOI†

あらまし 半導体中に含まれる不純物は、半導体の電気的特性に大きく影響する。このため、不純物密度とエネルギー準位を正確に評価することが必要である。本論文では、複数のドナーとアクセプタが混在する半導体の多数キャリヤ密度の温度依存性 $n(T)$ から、グラフ的手法を用いて、高精度で簡単に不純物を評価する方法を提案した。評価するための関数を $n(T)n(T)\exp(E_{\text{ref}}/kT)/kT/N_C(T)$ と定義した。ここで、 k はボルツマン定数、 T は測定温度、 $N_C(T)$ は有効状態密度、 E_{ref} はパラメータである。この関数は各不純物準位に対応した温度でピークを示すため、各ピーク値とそのときの温度を用いて、各々の不純物密度とエネルギー準位を評価できることを明らかにした。

キーワード 不純物評価、グラフ的手法、ドナー密度、ドナー準位、アクセプタ密度、アクセプタ準位、多数キャリヤ密度の温度依存性

1. まえがき

半導体中には複数の不純物が含まれる場合が多く、それらが半導体の電気的特性に大きな影響を及ぼす。例えば、6H-SiC と 4H-SiC では窒素が二種類のエネルギー準位を持つドナーとなり [1]、Al と B がアクセプタとなる [1], [2]。報告によると、成長膜中にこれらのドナーとアクセプタが混在する場合がある [3], [4]。近赤外光を得るために、通常のドナーまたはアクセプタの他に、希土類元素をドープする場合がある [5]。ここでは、グラフ的手法を用いて、多数キャリヤ密度に影響する複数の不純物（ドナーとアクセプタ）密度とエネルギー準位を高精度で評価できる方法を提案する。

一般的には、多数キャリヤ密度 $n(T)$ の温度依存性を $\ln n(T) - 1/T$ のグラフで表し、傾きから不純物のエネルギー準位を、そして飽和値から不純物密度を見積もる [6]。しかし、二種類以上の不純物が含まれる場合、この方法の適用が困難であることが明らかにされた [7]。

そこで、Hoffmann は多数キャリヤを生成する複数

の不純物を評価するために、多数キャリヤ密度の温度依存性をフェルミ準位で微分する解析方法を提案し [7]、その解析結果を報告している [5], [7], [8]。複数の不純物準位が存在する場合、それぞれの不純物のエネルギー準位に対応するピークがグラフ上に現れ、ピーク値から不純物密度及びピークを与えるフェルミ準位から不純物のエネルギー準位が同時に評価できる。しかし、各温度で測定した多数キャリヤ密度をフェルミ準位に関して微分するため、測定誤差が増大し、ピークを見いだせない可能性がある。また、精度良く評価できる不純物間の最小エネルギー準位差は、約 0.03 eV である。この方法では、少数キャリヤに関与する不純物が評価できない。

これまで、微分を行わず多数キャリヤ密度の温度依存性から、各々の不純物密度とエネルギー準位を評価する方法を検討してきた [9]。しかし、ドナーまたはアクセプタだけが複数存在する場合にしか適用できなかつた。また、精度良く評価できる不純物間の最小エネルギー準位差は約 0.05 eV であった。

本論文では、Hoffmann の方法 [7] と我々の提案した方法 [9] で評価できなかつた、少数キャリヤに関与する不純物の評価を可能にする。さらに、精度良く評価できる多数キャリヤに関与する不純物間の最小エネル

† 大阪電気通信大学工学部電子工学科、寝屋川市
Osaka Electro-Communication University, Neyagawa-shi,
572 Japan

ギー準位差を約 0.005 eV まで改善する。これらの改善を議論するため、ドナーとアクセプタが混在する半導体について考察する。

本論文では、以下のような手法を用いる。変数を T とし、パラメーターを ΔE_{Di} , N_{Di} , E_{ref} , k とするとき、関数

$$\frac{N_{Di}}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta E_{Di} - E_{ref}}{kT}\right) \quad (1)$$

は、変数 T が $(\Delta E_{Di} - E_{ref})/k$ のとき、最大値 $N_{Di} \exp(-1)/(\Delta E_{Di} - E_{ref})$ となる。多数キャリヤ密度 $n(T)$ を用いて、上記に似た関数を得ることによって、ピーク値とピークになる温度から不純物密度とエネルギー準位を求める。さらに、精度良く評価できる不純物間の最小エネルギー準位差を小さくするために、パラメーター E_{ref} を用いて、ピークになる温度を低温側に移動させる。

2. 評価方法

以下では、議論を簡単にするため、n 形半導体の場合について考えるが、p 形半導体の場合も同様に成り立つ。式(1)に似た関数を得るために、Hall 測定等で得られた電子密度の温度依存性 $n(T)$ を用いて、関数 $F(T, E_{ref})$ を

$$F(T, E_{ref}) \equiv \frac{1}{N_C(T)} \cdot \frac{1}{kT} n(T) n(T) \exp\left(\frac{E_{ref}}{kT}\right) \quad (2)$$

と定義する。ここで、 $N_C(T)$ は電子の有効状態密度、 k はボルツマン定数である。

定義式(2)から式(1)に似た関数が得られることを、理論的に検討する。電気的中性条件から求められる電子密度 $n(T)$ は

$$n(T) = \sum_i N_{Di} \cdot \frac{\exp\left(-\frac{E_F - E_{Di}}{kT}\right)}{g_{Di} + \exp\left(-\frac{E_F - E_{Di}}{kT}\right)} - N_A \quad (3)$$

と与えられる[6]。ここで、 N_{Di} と E_{Di} は第 i 番目のドナー密度とエネルギー準位であり、 g_{Di} は第 i 番目の縮退因子、 N_A はアクセプタ密度、 E_F はフェルミ準位である。

また、 $N_C(T)$ とフェルミ準位から求められる電子密度 $n(T)$ は

$$n(T) = N_C(T) \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{kT}\right) \quad (4)$$

であり、 E_C は伝導帯の底におけるエネルギー位置である[6]。

定義式(2)の一方の $n(T)$ に式(3)を、他方の $n(T)$ に式(4)を代入すると、

$$F(T, E_{ref}) = \sum_i F_i(T, E_{ref}) - \frac{N_A}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta E_F - E_{ref}}{kT}\right) \quad (5)$$

となる。ここで、

$$F_i(T, E_{ref}) = \frac{1}{g_{Di} + \exp\left(-\frac{\Delta E_{Di} - \Delta E_F}{kT}\right)} \times \frac{N_{Di}}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta E_{Di} - E_{ref}}{kT}\right), \quad (6)$$

$$\Delta E_{Di} = E_C - E_{Di}, \quad (7)$$

$$\Delta E_F = E_C - E_F, \quad (8)$$

$$\Delta E_{Di+1} > \Delta E_{Di} \quad (9)$$

である。定義した関数 $F(T, E_{ref})$ 中に式(1)で表される関数が得られた。さらに、定義式(2)において多数キャリヤ密度を二乗することによって、以前に報告した場合より[9]、 $F_i(T, E_{ref})$ 中の式(1)以外の関数の温度依存を小さくした。ただし、式(6)中の式(1)以外の関数の温度依存により、各 $F_i(T, E_{ref})$ がピークになる温度は、 $(\Delta E_{Di} - E_{ref})/k$ より少し低温側に移動する。以上からわかるように、各ドナーに対する $F_i(T, E_{ref})$ は各々異なった温度でピークを持つ。このことを利用して、各々の不純物密度とエネルギー準位が評価できる。

3. 考察

本論文では、浅いドナー ($\Delta E_{D1} = 0.06$ eV, $N_{D1} = 7.5 \times 10^{15}$ cm $^{-3}$) と深いドナー ($\Delta E_{D2} = 0.156$ eV, $N_{D2} = 9.4 \times 10^{15}$ cm $^{-3}$) 及びアクセプタ ($N_A = 1.6 \times 10^{14}$ cm $^{-3}$) とが混在する n 形 4H-SiC (バンドギャップ $E_g = 3.26$ eV) を仮定し、式(3)と式(4)を用いて、 $n(T)$ を計算した。ただし、 g_{Di} は 2 とし、4H-SiC の $N_C(T)$ [cm $^{-3}$] は

$$N_C(T) = 2.71 \times 10^{15} T^{\frac{3}{2}} \quad (10)$$

図 1 電子密度の温度依存性。

Fig. 1 Temperature dependence of free electron concentration.

である[4]. その結果(図1)を用いて、本方法の有用性を検討する。

以下で用いる $\exp(\Delta E_F/kT)$ は

$$\exp\left(\frac{\Delta E_F}{kT}\right) = \frac{N_C(T)}{n(T)} \quad (11)$$

から求められる。上記の $n(T)$ は図1の $n(T)$ を用い、 $N_C(T)$ は式(10)を用いる。

3.1 浅いドナーとアクセプタの評価

図2の $F(T, E_{\text{ref}})$ のうち、破線($E_{\text{ref}} = 0$ eV)で示すグラフから測定温度内に2つのピークが観測されるので、少なくとも二種類のドナーが存在すると判断できる。 $E_{\text{ref}} = 0.05$ eVを用いて、第1番目のピークを与える温度を低温側に移動したグラフを実線で示す。 $F(T, 0.05)$ のグラフでは、ピークを与える温度($T_{\text{peak}1}$)は84 Kであり、ピーク値は $9.40 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$ である。 $T_{\text{peak}1}$ を低温側に移動することで、深いドナーと比べて、 $T_{\text{peak}1}$ における浅いドナーとアクセプタとの $n(T)$ への影響を大きくする。

$F(T, 0.05)$ へのアクセプタ密度の影響を調べる。 $N_A = 0 \text{ cm}^{-3}$ (破線)、 $N_A = 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ (実線)と $N_A = 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (一点鎖線)の場合の式(3)と式(4)から計算された $n(T)$ を用いて、定義式(2)から求められる $F(T, 0.05)$ を図3に示す。 $T_{\text{peak}1}$ は、

図2 $n(T)$ [図1] から求めた $F(T, E_{\text{ref}})$ 。

Fig. 2 $F(T, E_{\text{ref}})$ calculated from $n(T)$ in Fig. 1.

$N_A = 0 \text{ cm}^{-3}$ の場合 75 K、 $N_A = 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ の場合 82 K、 $N_A = 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ の場合 98 Kである。このように、アクセプタ密度の違いで $T_{\text{peak}1}$ が変化することを用いて、アクセプタ密度を求める。

低温では、深いドナーはイオン化しにくいため、浅

最大になる ΔE_{D1} と N_A/N_{D1} との関係を図 4 の実線で示す。さらに、 $E_{ref} = 0.04$ eV における定義式(2)の $F(T, 0.04)$ は 98 K でピークになる。この温度で式(14)の $f_1(T, 0.04)$ が最大になる ΔE_{D1} と N_A/N_{D1} との関係を図 4 の破線で示す。解は両方の E_{ref} で成り立つ ΔE_{D1} と N_A/N_{D1} であるから、交点から求められる。したがって、 $\Delta E_{D1} = 0.0599$ eV 及び $N_A/N_{D1} = 0.0203$ となる。ここでは、 $E_{ref} = 0.04$ eV と $E_{ref} = 0.05$ eV で交点を求めたが、異なる E_{ref} で求められる $\Delta E_{D1} - N_A/N_{D1}$ 曲線は必ずこの交点を通過する。

式(13)から明らかなように、 N_{D1} は次式から求められる。

$$N_{D1} = \frac{F(T_{peak1}, E_{ref})}{f_1(T_{peak1}, E_{ref})} \quad (15)$$

図 4 各 E_{ref} での $f_1(T, E_{ref})$ が T_{peak1} でピークになる ΔE_{D1} と N_A/N_{D1} との関係。

Fig. 4 Relationship between ΔE_{D1} and N_A/N_{D1} when $f_1(T, E_{ref})$ has a maximum at T_{peak1} .

いドナーとアクセプタが $F(T, E_{ref})$ に大きな影響を及ぼす。したがって、式(5)は良い近似で、

$$F(T, E_{ref}) \simeq F_1(T, E_{ref}) - \frac{N_A}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta E_F - E_{ref}}{kT}\right) \quad (12)$$

と表せる。求める値を ΔE_{D1} と比 (N_A/N_{D1}) の 2 つに減らすために、次の関数を考える。

$$\begin{aligned} f_1(T, E_{ref}) &\equiv \frac{F(T, E_{ref})}{N_{D1}} \quad (13) \\ &\simeq \frac{F_1(T, E_{ref})}{N_{D1}} \\ &\quad - \frac{1}{kT} \cdot \frac{N_A}{N_{D1}} \exp\left(-\frac{\Delta E_F - E_{ref}}{kT}\right) \\ &= \frac{1}{g_{D1} + \exp\left(-\frac{\Delta E_{D1} - \Delta E_F}{kT}\right)} \\ &\quad \times \frac{1}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta E_{D1} - E_{ref}}{kT}\right) \\ &\quad - \frac{1}{kT} \cdot \frac{N_A}{N_{D1}} \exp\left(-\frac{\Delta E_F - E_{ref}}{kT}\right) \end{aligned} \quad (14)$$

図 2 の $E_{ref} = 0.05$ eV のグラフ（実線）の T_{peak1} は 84 K である。式(14)の $f_1(T, 0.05)$ が 84 K で

先に求めた解 ($\Delta E_{D1} = 0.0599$ eV, $N_A/N_{D1} = 0.0203$) と、 $E_{ref} = 0.05$ eV での $F(T, 0.05)$ のピーク値 $9.40 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$ を式(15)に代入すると、 $N_{D1} = 7.59 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ となる。したがって、 $N_A = 1.54 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ となる。 $F(T, 0.04)$ を用いても同様の結果が得られる。

以上のように、浅いドナー密度とエネルギー準位及びアクセプタ密度が精度良く求められる。

3.2 深いドナーの評価

深いドナーを評価するために、浅いドナーとアクセプタの影響を取り除いた関数

$$\begin{aligned} FF(T, E_{ref}) &\equiv F(T, E_{ref}) \\ &- \frac{1}{g_{D1} + \exp\left(-\frac{\Delta E_{D1} - \Delta E_F}{kT}\right)} \\ &\quad \times \frac{N_{D1}}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta E_{D1} - E_{ref}}{kT}\right) \\ &\quad + \frac{N_A}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta E_F - E_{ref}}{kT}\right) \end{aligned} \quad (16)$$

を考える。図 1 の $n(T)$ 、定義式(2)の $F(T, E_{ref})$ 、前節で求めた ΔE_{D1} 、 N_{D1} 及び N_A を用い、上記の $FF(T, E_{ref})$ を計算した結果を図 5 に示す。 $E_{ref} = 0$ eV の場合（破線）、ピークが 300 K 以上で現れると考えられる。そのため、 $E_{ref} = 0.1$ eV（実線）を用い、 $FF(T, 0.1)$ のピークを測定温度内 ($T_{peak2} = 240$ K) にする。このときのピーク値は $1.18 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$ である。

$T_{\text{peak}2} = 240 \text{ K}$ 及び $E_{\text{ref}} = 0.1 \text{ eV}$ を代入すると求められる。これらを式(19)に代入すると、 N_{D2} は $1.04 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ となる。

以上のように、本論文で提案した方法は、複数のドナーとアクセプタが混在する半導体でも、多数キャリヤ密度の温度依存性から各不純物密度とエネルギー準位が求められる。

3.3 比較・検討

本論文の方法では、アクセプタ密度と最も浅いドナー密度との比が $N_A/N_{D1} \geq 10^{-5}$ の範囲では、 N_A が精度良く求められることがわかった。また、 $N_{D1} = N_{D2}$ の条件で、精度良く評価できるドナー間の最小エネルギー準位差は、約 0.005 eV であることが判明した。

$\ln n(T) - 1/T$ のグラフから求める方法では、飽和領域の $n(T)$ が N_{Di} であり、それより低温側の傾きから ΔE_{Di} が求められる[6]。しかし、図1から明らかなように、飽和領域がはっきりせず、直線的な傾きも現れていない。したがって、ドナー密度やエネルギー準位が評価できない。

一方、図1の $n(T)$ を Hoffmann の方法[7]で評価すると、浅いドナー ($\Delta E_{D1} = 0.0629 \text{ eV}$, $N_{D1} = 4.29 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) と深いドナー ($\Delta E_{D2} = 0.164 \text{ eV}$, $N_{D2} = 8.93 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) となる。この方法では、アクセプタ密度が求められないだけでなく、浅いドナーと深いドナーの評価も、精度良く行えないことが判明した。さらに、 $N_{D1} = N_{D2}$ の条件で、ドナー間のエネルギー準位差が約 0.03 eV 以下である場合、ピークが一つだけになる。したがって、一種類のドナーしか存在しないと、間違った判断をする可能性が生じる。さらに、この場合、ドナー密度が正しい値の2倍となり、ドナー準位は両者の間となる。このように、シミュレーション上でも正確に不純物を評価できないことが明らかになった。

以上のように、本方法を用いた場合の利点と限界を明らかにした。他の方法と比べて、本論文で提案した方法が優れていることが明らかになった。

4. むすび

Hall 測定等で得られた多数キャリヤ密度の温度依存性を利用して、関数 $n(T)n(T) \exp(E_{\text{ref}}/kT)/N_C/kT$ の各ピーク値とピークを与える温度から、複数の不純物密度とエネルギー準位を評価する方法を提案した。各ドナー準位に対応する温度で、上記の関数はピークとなる。このことを利用して、複数のドナーを評価で

図5 各 E_{ref} に対応する $FF(T, E_{\text{ref}})$ 。
Fig. 5 $FF(T, E_{\text{ref}})$ corresponding to two kinds of E_{ref} .

$FF(T, E_{\text{ref}})$ は浅いドナーやアクセプタの影響を除去しているため、式(6)の $F_2(T, E_{\text{ref}})$ と見なせる。 ΔE_{D2} を評価するために、関数

$$f_2(T, E_{\text{ref}}) \equiv \frac{FF(T, E_{\text{ref}})}{N_{D2}} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} &\simeq \frac{F_2(T, E_{\text{ref}})}{N_{D2}} \\ &= \frac{1}{g_{D2} + \exp\left(-\frac{\Delta E_{D2} - \Delta E_F}{kT}\right)} \\ &\times \frac{1}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta E_{D2} - E_{\text{ref}}}{kT}\right) \end{aligned} \quad (18)$$

を考える。 $E_{\text{ref}} = 0.1 \text{ eV}$ に対して、 $T_{\text{peak}2} = 240 \text{ K}$ で式(18)の $f_2(T, E_{\text{ref}})$ がピークになる ΔE_{D2} を求めると、 0.156 eV となる。 $FF(T, E_{\text{ref}})$ のピークが測定温度内（300 K 以下）になる E_{ref} に対して同様の結果が得られる。

式(17)から、 N_{D2} は以下の式で求められる。

$$N_{D2} = \frac{FF(T_{\text{peak}2}, 0.1)}{f_2(T_{\text{peak}2}, 0.1)} \quad (19)$$

$FF(T_{\text{peak}2}, 0.1)$ は図5から $1.18 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$ であり、 $f_2(T_{\text{peak}2}, 0.1)$ は式(18)に $\Delta E_{D2} = 0.1 \text{ eV}$,

きた。さらに、アクセプタ密度も評価できることがわかった。本論文ではn形半導体について考察したが、p形半導体でも同様に考えられる。深い不純物準位が存在する場合、高温領域での多数キャリヤ密度の温度依存性が必要となるが、本論文の方法では、温度範囲が限定された場合でも、深い不純物を評価できることが判明した。

文 献

- [1] M. Ikeda, H. Matsunami and T. Tanaka, "Site Effect on the Impurity Levels in 4H, 6H, and 15R SiC", Phys. Rev., vol.22, no.6, pp.2842-2854, Sep. 1980.
- [2] W. Sutrop, G. Pensl and P. Lanig, "Boron-Related Deep Centers in 6H-SiC", Appl. Phys., vol.A51, no.3, pp.231-237, Sep. 1990.
- [3] T. Kimoto, "Step-Controlled Epitaxial Growth of α -SiC and Device Application", Dr. Thesis, Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto, 1995.
- [4] A. Ito, "Control of Electrical Properties of 4H-SiC Grown by Vapor Phase Epitaxy", Dr. Thesis, Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto, 1995.
- [5] H. Nakayama, A. Matsuura, M. Kohno and T. Nishino, "Differential Hall-Effect Spectroscopy of Rare-Earth Impurities (Ce, Er) in Silicon", Materials Science Forum vol.117-118, pp.279-284, 1993.
- [6] S. M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices" 2nd edition, Wiley, New York, 1981.
- [7] H. J. Hoffmann, "Defect-Level Analysis of Semiconductors by a New Differential Evaluation of $n(1/T)$ -Characteristics", Appl. Phys., vol.19, no.3, pp.307-312, July. 1979.
- [8] H. J. Hoffmann, H. Nakayama, T. Nishino and Y. Hamakawa, "Differential Evaluation of the Hall Effect in Silicon with Oxygen-Related Donors", Appl. Phys., vol.A33, no.1, pp.47-50, Jan. 1984.
- [9] H. Matsuura and K. Sonoi, "A Simple Graphic Method for Evaluating Densities and Energy Levels of Impurities in Semiconductor from Temperature Dependence of Majority-Carrier Concentration", Jpn. J. Appl. Phys. vol.35, no.5A, pp.L555-L557, May 1996.

(平成8年5月30日受付)

導体、光CVD法によるシリコン窒化膜、誘電体のトラップに関する研究に従事。応用物理学会。

園井 量英

平8大阪電通大・工・電子卒。在学中は多数キャリヤ密度の温度依存性から不純物密度及びエネルギー準位の評価に関する研究に従事。現在、(株)KDLに勤務。

松浦 秀治 (正員)

昭和55京大・工・電子卒。昭和57同大学院修士課程了。同年通商産業省工業技術院電子技術総合研究所入所。平成6工博。平成7大阪電気通信大学講師。現在に至る。MIS太陽電池、アモルファスシリコン半

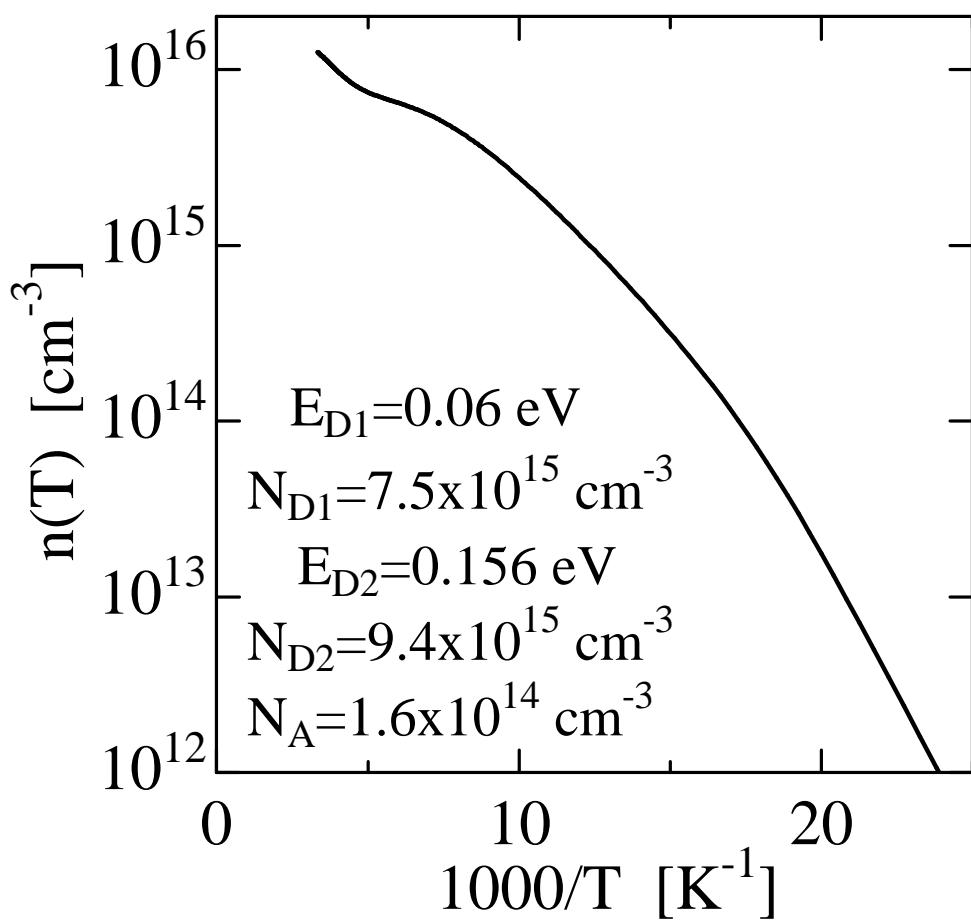


図 1 電子密度の温度依存性 .

Fig.1 Temperature dependence of
free electron concentration.

松浦秀治、園井量英

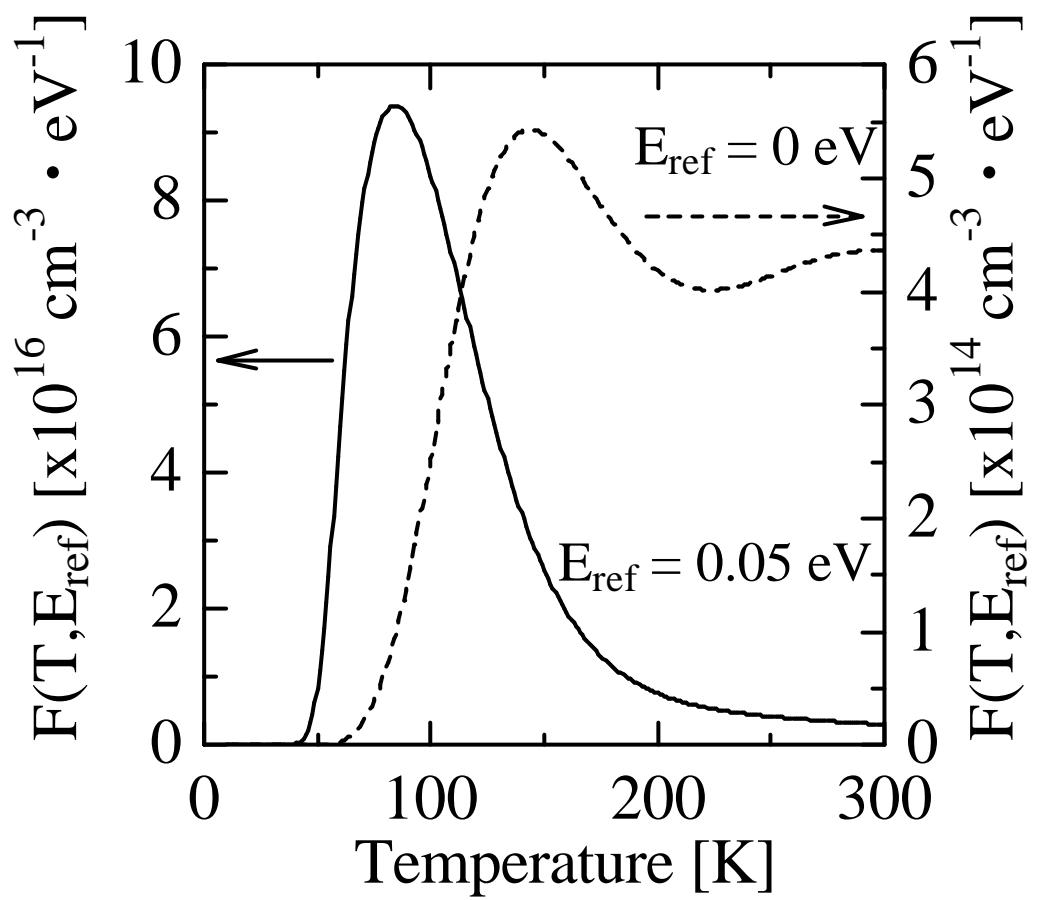


図2 $n(T)$ [図1] から求めた $F(T, E_{\text{ref}})$.

Fig.2 $F(T, E_{\text{ref}})$ calculated from $n(T)$ in Fig. 1.

松浦秀治、園井量英

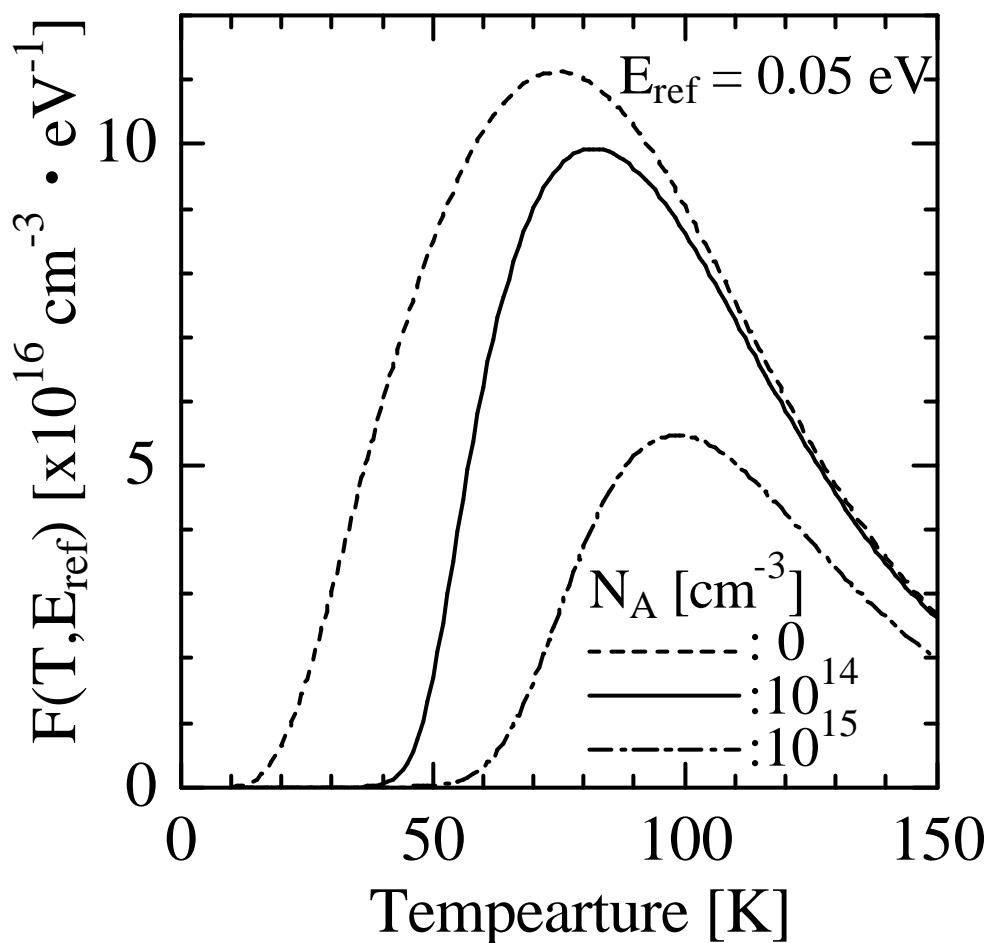


図 3 各 N_A に対応する $F(T, E_{\text{ref}})$.

Fig.3 $F(T, E_{\text{ref}})$ corresponding to various N_A .

松浦秀治、園井量英

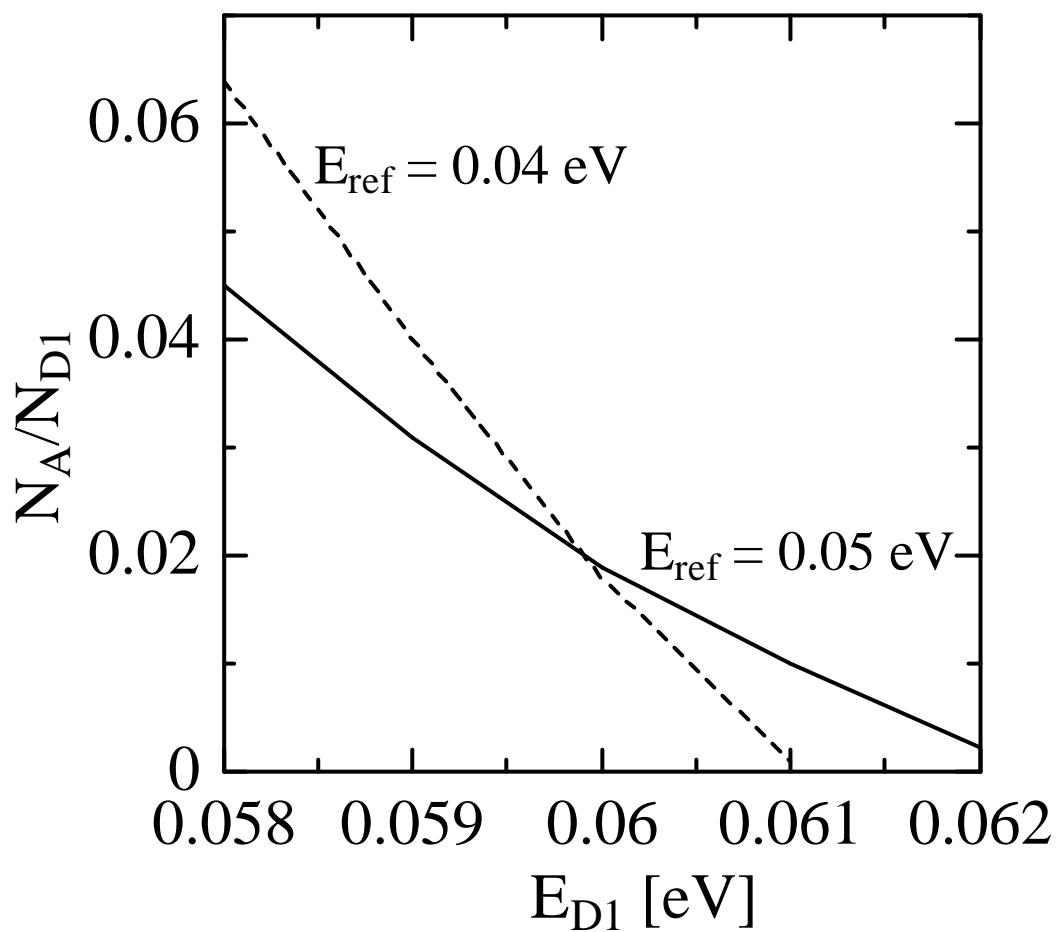


図 4 各 E_{ref} での $f_1(T, E_{ref})$ が T_{peak1} でピーグになる E_{D1} と N_A/N_{D1} との関係 .

Fig.4 Relationship between E_{D1} and N_A/N_{D1} when $f_1(T, E_{ref})$ has a maximum at T_{peak1} .

松浦秀治、園井量英

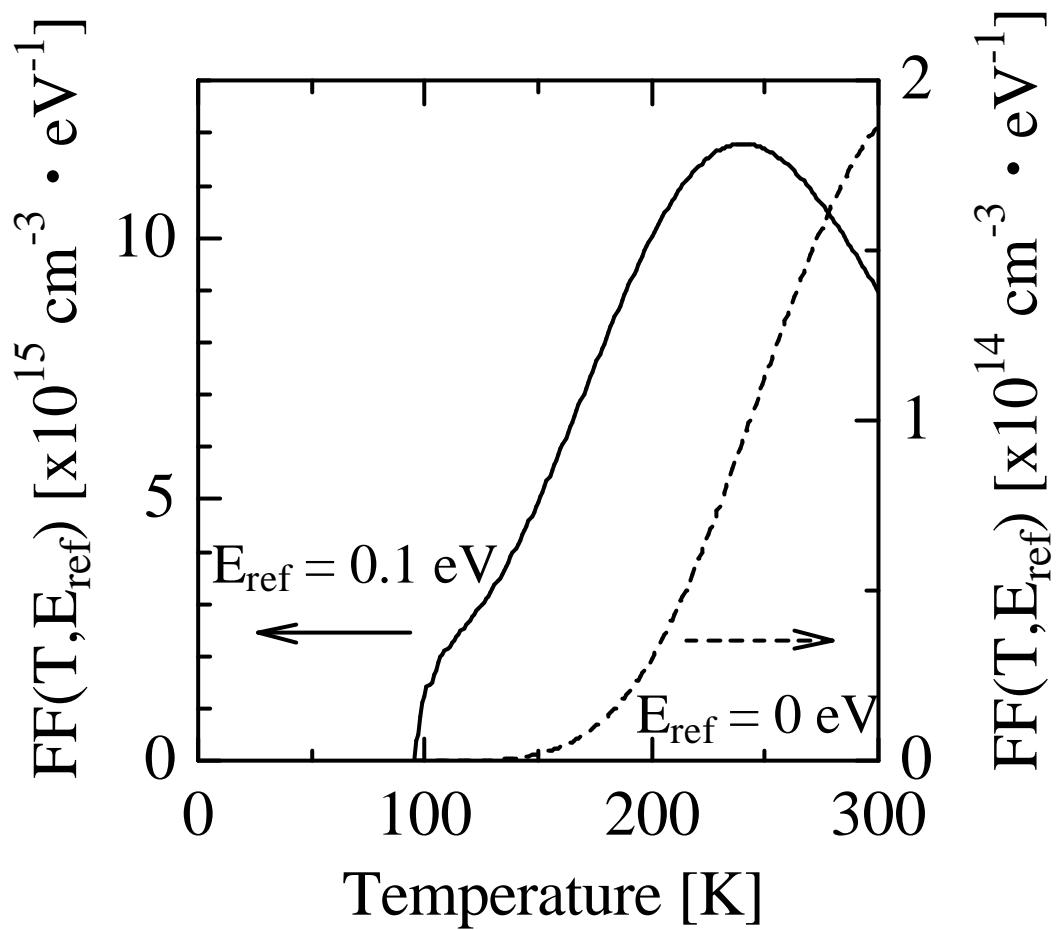


図 5 各 E_{ref} に対応する $FF(T, E_{ref})$.

Fig.5 $FF(T, E_{ref})$ corresponding to two kinds of E_{ref} .

松浦秀治、園井量英