

多数キャリア密度の温度依存性を用いた新しい評価方法による SiC 中のドナー評価

松浦秀治、木本恒暢¹⁾、松波弘之¹⁾

大阪電気通信大学工学部電子工学科
〒572-8530 寝屋川市初町 18 - 8
E-mail: matsuura@isc.osakac.ac.jp
<http://www.osakac.ac.jp/labs/matsuura/>

1) 京都大学大学院工学研究科電子物性工学専攻
〒606-8501 京都市左京区吉田本町

あらまし

半導体中の多数キャリア密度の温度依存性 $n(T)$ から、複数のドーパントおよびトラップの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し、検討した。次に、ホール効果測定から窒素をドーブした n 型 4H SiC の $n(T)$ を測定し、本方法を用いてドナーを評価した。4H SiC に窒素をドーブすることにより二種類のドナー準位が形成されることが確認でき、さらに信頼できる二種類のドナー準位とドナー密度を評価することができた。

キーワード ドーパント、トラップ、評価方法、多数キャリア密度の温度依存性、4H SiC、ホール効果測定

Determination of Donor Densities and Energy Levels in SiC by a New Graphical Method Based on the Temperature Dependence of Majority-Carrier Concentration

Hideharu Matsuura, Tunenobu Kimoto,¹⁾ Hiroyuki Matsunami¹⁾

Department of Electronics, Osaka Electro-Communication University
18-8 Hatsu-cho, Neyagawa, Osaka 572-8530, Japan
E-mail: matsuura@isc.osakac.ac.jp
<http://www.osakac.ac.jp/labs/matsuura/>

1) Department of Electronic Science and Engineering, Kyoto University
Yoshida Honn-machi, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501, Japan

Abstract

We propose and discuss a new method for determining the densities and energy levels of dopants and traps in a semiconductor by the temperature dependence $n(T)$ of majority-carrier concentration. Using $n(T)$ in N-doped n-type 4H SiC measured by means of Hall-effect measurement, we determine the densities and energy levels of donors by the method proposed here. Two types of donors due to N atoms were confirmed, and the obtained values of the densities and energy levels were found to be reliable.

Key words dopant, trap, evaluation method, temperature dependence of majority-carrier concentration, 4H SiC, Hall-effect measurement

1 . はじめに

シリコン(Si)にない物性を有する半導体を電子デバイスに応用する研究が盛んに行われている。例えば、発光デバイスを目指した α -SiC 半導体、高温動作用や高電力用電子デバイスを目指したシリコンカーバイド(SiC)やダイヤモンドの研究である。新しい半導体を電子デバイスに応用するには pn 制御が必要である。このため、最適なドーパント(ドナーとアクセプタ)を探さなければならない。また、予期しない不純物が混入し、多数キャリア密度に影響を及ぼしている場合がある。

これらの密度とエネルギー準位を評価するために、一般的にはホール効果測定を行い、多数キャリア密度の温度依存性 $n(T)$ を測定する。そして、 $\ln n(T) - 1/T$ のグラフを用いて、飽和値から密度を、傾きからエネルギー準位を見積もる。しかし、二種類以上のエネルギー準位が半導体中に存在する場合、この方法が適用できないことが明らかにされた¹⁾。

そこで、Hoffmann は $n(T)$ をフェルミ準位で微分する方法を提案し、その実験結果を報告している¹⁾。しかし、各温度で測定した値 $n(T)$ を微分(差分)しているため、測定誤差が増大し、精度が悪くなる。

これまで、微分を用いず、 $n(T)$ から各々の密度とエネルギー準位を高精度で決定できる方法を提案してきた²⁻⁵⁾。この方法では、関数 $S(T, E_{\text{ref}})$ を

$$S(T, E_{\text{ref}}) \equiv \frac{n(T)}{kT} \exp\left(\frac{E_{\text{ref}}}{kT}\right) \quad (1)$$

と定義する(E_{ref} はパラメータである)。密度とエネルギー準位を N_i と ΔE_i とすると、この $S(T, E_{\text{ref}})$ には、関数

$$\frac{N_i}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta E_i - E_{\text{ref}}}{kT}\right) \quad (2)$$

が含まれ、温度(T_{peak})が $(\Delta E_i - E_{\text{ref}})/k$ のとき、ピーク値は $N_i \exp(-1)/kT_{\text{peak}}$ となる。ただし、 k は Boltzmann 定数である。したがって、 $S(T, E_{\text{ref}})$ が各 ΔE_i に対応する温度でピークを持つことから、各々の密度とエネルギー準位を精度良く決定できる。今回は、この方法をはじめて実験的に実証する。

また、本方法を応用することで、多数キャリア密度に影響を及ぼすほど高密度のトラップの密度とエネルギー準位を評価できることを理論的および実験的に明らかにした⁶⁾。そこで、次節では複数のドーパント(不純物も含む)とトラップが存在する場合の評価方法に関する理論的な考察を総合的に行う。そして、提案している方法の実験的な実証を行う。4H SiC 中の窒素は、立方晶サイトと六方晶サイトに入ることによって、二種類のエネルギー準位を持つドナーになるため、本方法の実用性の実証には最適な半導体であると考えられる。そこで、窒素添加の 4H SiC のホール効果測定を行い、二種類のドナー密度とエネルギー準位の決定を試みる。

2 . 評価方法

以下では、議論を簡単にするため、n 型半導体の場合について考えるが、p 型半導体の場合も同様に成り立つ。

n 種類のドナー(密度 N_{D_i} とエネルギー準位 ΔE_{D_i})、 m 種類の電子トラップ(密度 N_{TE_i} とエネルギー準位 ΔE_{TE_i})、 k 種類のアクセプタ(密度 N_{A_i} とエネルギー準位 ΔE_{A_i}) および l 種類の正孔トラップ(密度 N_{TH_i} とエネルギー準位 ΔE_{TH_i}) を考える。ただし、全てのエネルギー準位 ΔE は伝導帯から測定したエネルギーである。ドナーは電子を放出して正に帯電し、アクセプタは正孔を放出して負に帯電する。電子トラップは電子を捕獲して負に帯電し、正孔トラップは正孔を捕獲して正に帯電する。したがって、電気的中性条件から、多数キャリアである電子密度 $n(T)$ は、

$$\begin{aligned} n(T) = & \sum_{i=1}^n N_{D_i} [1 - f_D(\Delta E_{D_i})] \\ & - \sum_{i=1}^m N_{TE_i} f_D(\Delta E_{TE_i}) \\ & - \sum_{i=1}^k N_{A_i} f_A(\Delta E_{A_i}) \\ & + \sum_{i=1}^l N_{TH_i} [1 - f_A(\Delta E_{TH_i})] \\ & + p(T) \end{aligned} \quad (3)$$

と表される。ここで、 $p(T)$ は正孔密度、 $f_D(\Delta E)$ はドナーおよび電子トラップに対するフェルミ分布関数

$$f_D(\Delta E) = \frac{1}{1 + \frac{1}{g_D} \exp\left(\frac{\Delta E_F - \Delta E}{kT}\right)} \quad (4)$$

および $f_A(\Delta E)$ はアクセプタおよび正孔トラップに対するフェルミ分布関数

$$f_A(\Delta E) = \frac{1}{1 + g_A \exp\left(\frac{\Delta E_F - \Delta E}{kT}\right)} \quad (5)$$

である⁷⁾。ただし、 ΔE_F はフェルミ準位、 g_D と g_A はそれぞれの縮退度である。

評価するために利用する関数 $S(T, E_{\text{ref}})$ を

$$S(T, E_{\text{ref}}) \equiv \frac{n(T)}{kT} \exp\left(\frac{E_{\text{ref}}}{kT}\right) \quad (6)$$

と定義する。この定義式に、(3)式を代入すると、

$$\begin{aligned} S(T, E_{\text{ref}}) = & \sum_{i=1}^n \frac{N_{Di}}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta E_{Di} - E_{\text{ref}}}{kT}\right) F_D(\Delta E_{Di}) \\ & + \sum_{i=1}^m \frac{N_{TEi}}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta E_{TEi} - E_{\text{ref}}}{kT}\right) F_D(\Delta E_{TEi}) \\ & + \sum_{i=1}^k \frac{N_{Ai}}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta E_{Ai} - E_{\text{ref}}}{kT}\right) F_A(\Delta E_{Ai}) \\ & + \sum_{i=1}^l \frac{N_{THi}}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta E_{THi} - E_{\text{ref}}}{kT}\right) F_A(\Delta E_{THi}) \\ & - \left(\sum_{i=1}^m N_{TEi} + \sum_{i=1}^k N_{Ai}\right) \frac{1}{kT} \exp\left(\frac{E_{\text{ref}}}{kT}\right) \\ & + \frac{p(T)}{kT} \exp\left(\frac{E_{\text{ref}}}{kT}\right) \end{aligned} \quad (7)$$

となる。ただし、

$$F_D(\Delta E) = \frac{\exp\left(\frac{\Delta E_F}{kT}\right)}{g_D + \exp\left(\frac{\Delta E_F - \Delta E}{kT}\right)} \quad (8)$$

および

$$F_A(\Delta E) = \frac{g_A \exp\left(\frac{\Delta E_F}{kT}\right)}{1 + g_A \exp\left(\frac{\Delta E_F - \Delta E}{kT}\right)} \quad (9)$$

である。

ここでは n 型半導体を考えているので、

$p(T)$ は無視できる。(7)式のうち、同様の温度特性を示す項をまとめると、

$$\begin{aligned} S(T, E_{\text{ref}}) = & \sum_{i=1}^j \frac{N_i}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta E_i - E_{\text{ref}}}{kT}\right) F(\Delta E_i) \\ & - \frac{A}{kT} \exp\left(\frac{E_{\text{ref}}}{kT}\right) \end{aligned} \quad (10)$$

となる。ここで、 $j = k + l + m + n$ 、 $F(\Delta E_i)$ は(8)式または(9)式、 A は(7)式の右辺 5 項目の括弧内で示される定数である。

(10)式の右辺第一項に含まれる関数

$$\frac{N_i}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta E_i - E_{\text{ref}}}{kT}\right) \quad (11)$$

は、 $T_{\text{peak}i} = (\Delta E_i - E_{\text{ref}})/k$ のとき、ピーク値 $N_i \exp(-1)/kT_{\text{peak}i}$ となる。したがって、 $S(T, E_{\text{ref}})$ は j 個のピークを持つ。ただし、関数 $F(\Delta E_i)$ の温度依存性のため、ピーク温度は上記の $T_{\text{peak}i}$ と少し異なるが、パソコンを用いて各ピーク温度とピーク値から ΔE_i と N_i とを精度良く決定できる。

3. 実験方法

水素で希釈された 1% SiH_4 ガスと 1% C_3H_8 ガスを用いて 4H SiC を 760 Torr、1560 でエピタキシャル成長させた⁸⁻¹⁰⁾。昇華法で作製した 4H SiC 基板を {0001} 面から <1120> 方向に 5° 傾けた面上に、2 μm の厚さの p 型 4H SiC をエピタキシャル成長させた。その後、窒素ガスを導入し、測定する n 型 4H SiC をエピタキシャル成長させた。n 型を成長させた時の各ガスの流量は、 SiH_4 を 0.30 sccm、 C_3H_8 を 0.20 sccm、 N_2 を 0.025 sccm、 H_2 を 3.0 slm である。液体窒素温度 (77 K) から 373 K までのホール効果測定を行った。

4. 実験結果と検討

4H SiC の電子密度の温度依存性 $n(T)$ を図 1 の丸印で示す。測定データを解析するために、spline 関数で測定データを補間した結果を実線で示す。また、 $n(T)$ から、

$$\Delta E_F = kT \ln \left[\frac{N_C(T)}{n(T)} \right] \quad (12)$$

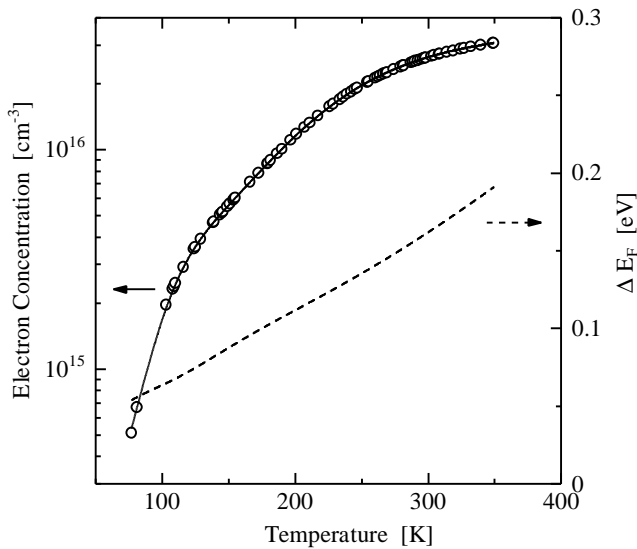


図1 電子密度の温度依存性（丸印：測定データ、実線：spline関数で補間した結果、破線：フェルミ準位

を用いて計算した ΔE_F を破線で示す。ただし、4H SiC の伝導帯の有効状態密度 $N_C(T)$ は、

$$N_C(T) = 2.71 \times 10^{15} T^{3/2} \text{ cm}^{-3} \quad (13)$$

で与えられる⁹⁾。

(6)式から求めた $S(T,0)$ を図2の実線で示す。高温領域にピークが一つ現われ、低温領域にショルダーが一つ現われている。このことから、少なくとも二種類のエネルギー準位（浅いドナー準位と深いドナー準位）が存在することがわかる。

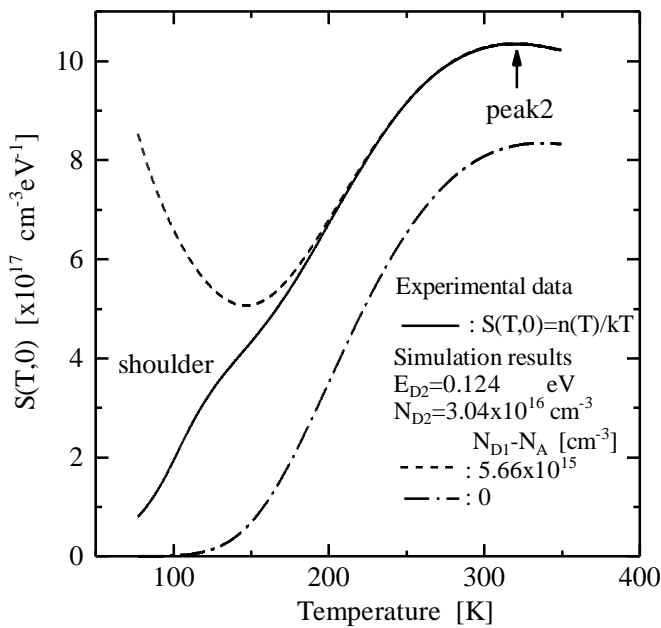


図2 $S(T,0)$ 特性

最初に、ピークを示している深いドナーの密度とエネルギー準位を決定する。図2から、ピーク温度 $T_{\text{peak}2}$ とピーク値 $S(T_{\text{peak}2},0)$ は、それぞれ 319 K および $1.04 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ である。2以外の i に対して $\Delta E_{D_i} - \Delta E_{D_2}$ が大きい場合、319 K 付近では $f_D(\Delta E_{D_1}) \cong 0$ かつ $i \geq 3$ に対して $f_D(\Delta E_{D_i}) \cong 1$ である。さらに、 $f_A(\Delta E) \cong 1$ である。したがって、電子密度を表している(3)式は、

$$n(T) \cong (N_{D_1} - N_A) + N_{D_2} [1 - f_D(\Delta E_{D_2})] \quad (14)$$

と近似的に表される。ただし、トラップは存在しないと仮定し、全アクセプタ密度を N_A としている。このことより、 $S(T,0)$ は近似的に

$$S(T,0) \cong \frac{N_{D_2}}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta E_{D_2}}{kT}\right) F_D(\Delta E_{D_2}) + (N_{D_1} - N_A) \frac{1}{kT} \exp\left(\frac{E_{\text{ref}}}{kT}\right) \quad (15)$$

となる。

求める値を3種類 (ΔE_{D_2} 、 N_{D_2} 、 $N_{D_1} - N_A$) から2種類 [ΔE_{D_2} 、 $(N_{D_1} - N_A)/N_{D_2}$] に減少させるために、関数 $Y1(T,0)$ を

$$Y1(T,0) \equiv \frac{S(T,0)}{N_{D_2}} \quad (16)$$

$$\cong \frac{1}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta E_{D_2}}{kT}\right) F_D(\Delta E_{D_2}) + \frac{N_{D_1} - N_A}{N_{D_2}} \cdot \frac{1}{kT} \exp\left(\frac{E_{\text{ref}}}{kT}\right) \quad (17)$$

と定義する。次に、比 $Y1(T,0)/Y1(T_{\text{peak}2},0)$ が0と1の間の値 R になる温度を T_{R2} と定義する。ただし、

$$\frac{Y1(T,0)}{Y1(T_{\text{peak}2},0)} = \frac{S(T,0)}{S(T_{\text{peak}2},0)} \quad (18)$$

である。

二つの温度 ($T_{\text{peak}2}$ 、 T_{R2}) から、 ΔE_{D_2} と $(N_{D_1} - N_A)/N_{D_2}$ を求める。ショルダーが現われる温度では浅いドナーの影響があるので、それ以上の温度範囲で T_{R2} を定める。 $T_{R2} = 250 \text{ K}$ のとき、 $R = 0.886$ である。パソコンを用いて、319 K で $Y1(T,0)$ が最大になり、250 K で最大値の 88.6 % になる ΔE_{D_2} と $(N_{D_1} - N_A)/N_{D_2}$ を求めた。 ΔE_{D_2} は 0.124 eV となり、 $(N_{D_1} - N_A)/N_{D_2}$ は 0.186 となった。これらの値を用いて、(17)

式から $Y1(319,0)$ を計算する。そして、図 2 から得られた $S(319,0)$ を用いて、(16)式から N_{D2} を求めると、 $3.04 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ となった。したがって、 $N_{D1} - N_A$ は $5.66 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ となる。

以上の決定方法で、 T_{R2} の選び方に任意性が残る。 T_{R2} を 200 K とした場合、 ΔE_{D2} は 0.123 eV、 N_{D2} は $3.07 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ となった。2 種類の T_{R2} に対して、 ΔE_{D2} の違いは 0.001 eV であり、 N_{D2} の差は $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ だけであった。したがって、浅いドナーの影響が考えられない T_{R2} を用いる限り、信頼できる値が求められることがわかる。

求められた値を用いて、(15)式から計算した $S(T,0)$ を図 2 の破線で示す。破線では、浅いドナーからの電子密度が温度に依存せず、一定値 N_{D1} であると仮定して計算しているため、低温側での破線の値が実験から求めた実線と大きく異なっている。

深いドナーだけによる $S(T,0)$ を図 2 の一点鎖線で示している。実線と一点鎖線との差は、浅いドナーとアクセプタによるものである。そこで、深いドナーの影響を取り除いた関数を

$$S2(T, E_{\text{ref}}) \equiv S(T, E_{\text{ref}}) - \frac{N_{D2}}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta E_{D2} - E_{\text{ref}}}{kT}\right) F_D(\Delta E_{D2}) \quad (19)$$

と定義すると、低温付近では

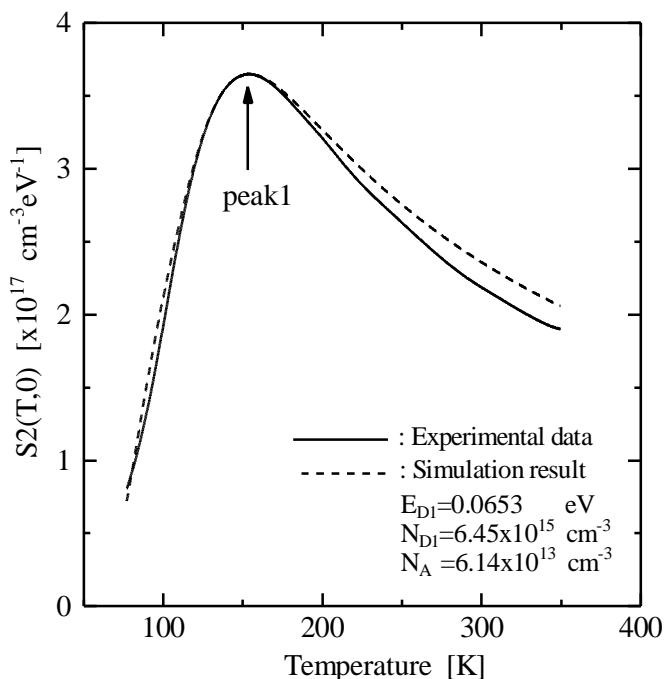


図 3 $S2(T,0)$ 特性

$$S2(T, E_{\text{ref}}) \equiv \frac{N_{D1}}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta E_{D1} - E_{\text{ref}}}{kT}\right) F_D(\Delta E_{D1}) \quad (20)$$

となる。図 3 の実線が (19) 式から求められた $S2(T,0)$ である。実線は $T_{\text{peak1}} = 154 \text{ K}$ で最大値 $3.65 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$ となる。 T_{R1} を 80.1 K とすると、 ΔE_{D1} は 0.0653 eV、 N_{D1} / N_A は 9.52×10^{-3} となった。このことから、 N_{D1} は $6.45 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 、 N_A は $6.13 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ となる。

求められた値を用いて、(20)式から計算した $S2(T,0)$ を図 3 の破線で示す。実線と破線が良く一致していることから、他にドナーが存在しないことがわかる。

5 . Hoffmann 法との比較

Hoffmann により提案されている $n(T)$ の微分法では¹⁾、小さな温度差 $T_{j+1} - T_j$ に対して、縦軸である $-kT(dn/d\Delta E_F)$ を

$$\frac{T_{j+1} + T_j}{2} \cdot \frac{n(T_{j+1}) - n(T_j)}{T_{j+1} \ln\left[\frac{N_C(T_{j+1})}{n(T_{j+1})}\right] - T_j \ln\left[\frac{N_C(T_j)}{n(T_j)}\right]} \quad (21)$$

で計算し、横軸である ΔE_F を

$$\frac{k}{2} \left\{ T_{j+1} \ln\left[\frac{N_C(T_{j+1})}{n(T_{j+1})}\right] + T_j \ln\left[\frac{N_C(T_j)}{n(T_j)}\right] \right\} \quad (22)$$

で計算して²⁾、グラフに表す。ピーク温度 T_{mi} を用いて、近似的に $\Delta E_F = \Delta E_{Di} + kT_{mi} \ln 2$ のとき、ピーク値は $N_{Di} / 4$ となる。

図 4 に Hoffmann の方法から計算された結果を示す。丸印は実験データをそのまま利用した場合であり、実線は実験データを spline 関数で補間した値を利用した場合である。実線から、二つのピークがあると考えられ、 ΔE_{D1} と N_{D1} は 0.0614 eV と $6.90 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、 ΔE_{D2} と N_{D2} は 0.115 eV と $2.83 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ となる。しかし、Hoffmann の方法から、 N_A は評価できない。

6 . 評価結果の妥当性

赤外分光法やフォトルミネッセンス等から、4H SiC 中の窒素は浅いドナー準位が 45 ~ 66 meV で、深いドナー準位が 92 ~ 124 meV と報告されているので^{11,12)}、今回の結果は妥当である。

次に、今回評価した値(ドナー密度、ドナー準

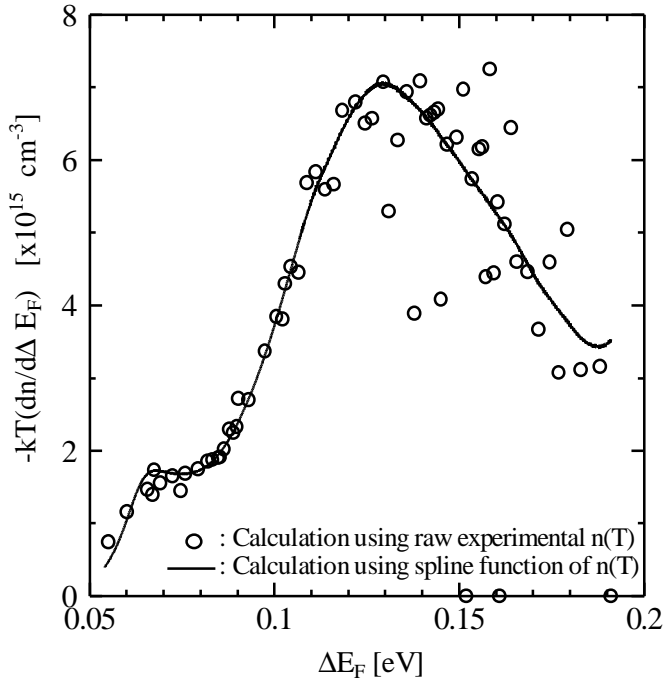


図4 Hoffmannの方法

位、アクセプタ密度)を用いて、電子密度の温度依存性を計算する。まず、

$$n(T) = N_{D1}[1 - f_D(\Delta E_{D1})] + N_{D2}[1 - f_D(\Delta E_{D2})] - N_A \quad (23)$$

と

$$n(T) = N_C(T) \exp\left(-\frac{\Delta E_F}{kT}\right) \quad (24)$$

から、各温度での ΔE_F を計算する。次に、(24)式から $n(T)$ を計算する。図5に計算結果を示す。丸印は実験結果であり、実線は今回評価した値から計算した結果であり、破線は Hoffmannの方法から求められた値を用いた計算結果である。本方法で評価した値から再現した $n(T)$ は、実験結果と良く一致をしている。このことから、本方法の妥当性を実証できたと考えられる。

7. まとめ

多数キャリア密度を温度で割った関数を用いて、ドーパントの密度とエネルギー準位を高精度で評価できる新しい方法の実験的な実証を、窒素添加された n 型 4H SiC を用いて行った。窒素は 4H SiC の二つのサイトに入り、二種類のドナー準位が形成されるため、今回の実験には最適な半導体である。二種類のドナーが存在することと、それぞれの密度とエネルギー準位

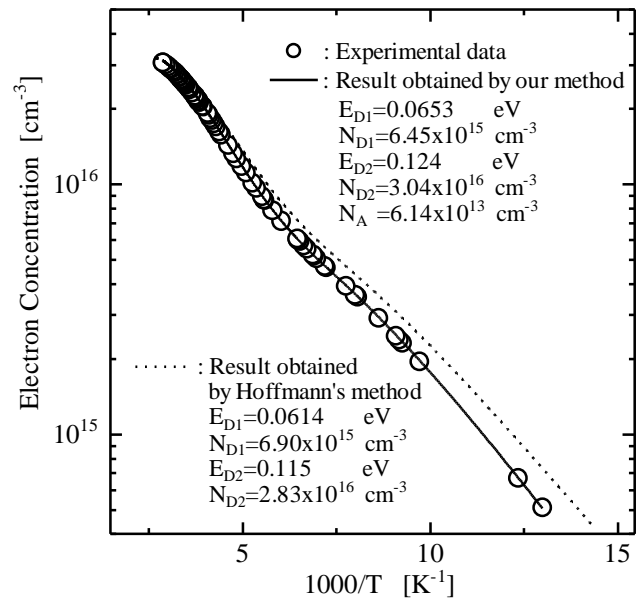


図5 電子密度の温度依存性

を高精度で評価できることを実験から明らかにした。

また、本方法は多数キャリア密度に影響を及ぼすほど高密度のトラップの評価にも応用できることを理論的に示した。したがって、基本的な測定であるホール効果測定から半導体の電気的特性に影響を及ぼす物性を簡単に評価できる。新しい半導体を電子デバイスに应用するとき、本方法を用いると、最も必要な物性が簡単に評価できることから、今後新しい半導体の電子デバイスへの応用が迅速になると考えられる。

参考文献

- 1) H. J. Hoffmann: Appl. Phys. **19** (1979) 307.
- 2) H. Matsuura and K. Sono: Jpn. J. Appl. Phys. **35** (1996) L555.
- 3) H. Matsuura: Jpn. J. Appl. Phys. **35** (1996) 5297.
- 4) H. Matsuura: Jpn. J. Appl. Phys. **35** (1996) 5680.
- 5) H. Matsuura: Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) 3541.
- 6) H. Matsuura, Y. Uchida, T. Hisamatsu and S. Matsuda: Jpn. J. Appl. Phys. **37** (1998) to be published in November.
- 7) S. M. Sze: Physics of Semiconductor Devices (Wiley, New York, 1980) 2nd ed., p.22.
- 8) A. Itoh, H. Akita, T. Kimoto and H. Matsunami: Appl. Phys. Lett. **65** (1994) 1400.
- 9) A. Itoh: Dr. Thesis, Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto, 1995.
- 10) T. Kimoto, A. Itoh, H. Matsunami, S. Sridhara, L. L. Clemen, R. P. Devaty, W. J. Choyke, C. Peppermuller and G. Pensl: Appl. Phys. Lett. **67** (1995) 2833.
- 11) M. Ikeda, H. Matsunami and T. Tanaka: Phys. Rev. **B22** (1980) 2840.
- 12) W. Gotz, A. Schoner, G. Pensl, W. Suttrop, W. J. Choyke, R. Stein and S. Leibenzeder: J. Appl. Phys. **73** (1993) 3332.