

氏名	ふくやま あつひこ 福山 敦彦
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成12年3月23日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科,専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程)電子工学専攻
学位論文題目	化合物半導体中の深い電子準位の非輻射検出
指導教官	東北大学教授 舛岡 富士雄
論文審査委員	主査 東北大学教授 舛岡 富士雄 東北大学教授 水野 皓司 東北大学教授 室田 淳一 東北大学助教授 末光 眞希

論文内容要旨

第一章 序論

液体封止引き上げ成長・半絶縁性(LEC成長SI) GaAs結晶はGaAs系デバイスの基板材料として広く用いられている。GaAs系デバイス性能の一層の向上には、このLEC成長SI-GaAs結晶中に存在する深い準位EL2およびEL6の制御が不可欠で、そのため両準位に対する高感度評価法の確立と、両準位の微視的構造の解明が求められている。本研究では深い準位の光学電子遷移に伴う格子緩和が放出するフォノンを検出するPZTトランスジューサ光音響分光(PPAS)法を開発し、LEC成長SI-GaAs結晶中のEL2およびEL6の格子緩和によるフォノン放出を初めて直接検出した。その結果、同法が高感度なインラインプロセス評価法として高い可能性を持つことを実証した。またこうして得られた格子緩和に関する知見に基づき、EL2およびEL6の微視的構造に含まれる点欠陥を明らかにした。

第二章 実験方法

本研究では、室温から液体窒素温度に至る広い温度範囲において感度良い測定が可能で、かつ非破壊測定が可能な光音響分光法としてPPAS法を採用した。

試料は炭素アクセプタ(C_{As})密度の異なる4種類のLEC成長SI-GaAsウエハ(厚さ0.5 mm)から切り出した。 C_{As} 密度は $0.13 \sim 1.3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ と一桁変化しているが、一方EL2密度は全ての試料で $1.2 \sim 1.4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ とほぼ一定となっている。

第三章 PPAS法によるEL2の検出

PPAS法による半導体材料中の深い準位の評価報告がこれまでなかったことから、最初に深い準位評価法としてのPPAS法の有効性を検証した。評価対象としてこれまで多くの研究報告がなされてきたEL2を選択し、EL2検出法としてのPPAS法の有効性とその高感度性を確認した。

EL2検出法としての有効性は二通りの方法によって確認した。第一はEL2フォトクエンチ効果を用いたものである。EL2フォトクエンチ効果とは温度100 K以下でEL2に波長 $\sim 1 \mu\text{m}$ 光(クエンチ光)を照射すると、その電氣的・光学的特性が消失する現象である。本研究では1.12 eV光をクエンチ光として照射しながらPPAS測定を行った結果、PPAS信号の振る舞いが、これまでNIR法を初めとする多くの評

価法によって報告された EL2 フォトクエンチ効果の諸特性と定量的に一致することが分かった。

EL2検出法としてのPPAS法の有効性を検証する第二の方法として、結晶中の C_{As} 密度変化によるPPASスペクトル変化を観察した。LEC成長SI-GaAs結晶ではEL2と C_{As} の電荷補償により、イオン化EL2($EL2^+$)と C_{As} の密度がほぼ等しい。中性EL2($EL2^0$)の電子放出、および $EL2^+$ のホール放出の光断面積は互いに異なる波長依存性を持つので、 C_{As} 密度によってEL2の電子占有率が変わればEL2のPPASスペクトルも変化するはずである。 C_{As} 密度によるPPASスペクトル変化を見た結果、EL2のほとんどが $EL2^+$ 状態である高 C_{As} 密度試料において、光容量分光法による $EL2^+$ のホール放出断面積スペクトルとよく一致するPPASピークが観測された。さらに、 $EL2^0$ の電子放出による光子エネルギー1.1 eV以上のPPASスペクトルは、 C_{As} 密度増加による $EL2^0$ 密度の減少に伴って減少した。これらのことから、EL2からの電子およびホール放出がPPAS法を用いて測定可能であることが明らかとなった。

PPAS法が従来法にない高感度な深い準位評価法であることは、通常ウエハ（厚さ0.5 mm）試料を用いた今回のPPAS測定により、約5 mm厚試料を用いたNIR法と同等の結果が得られたこと、また、これまでNIR法で検出できなかった $EL2^+$ がPPAS法で観察できたことによって明らかである。

第四章 PPAS法によるEL2フォトクエンチ効果の研究

EL2の密度制御にはEL2の微視的構造の解明が必要であるが、その詳細はこれまで不明であった。EL2フォトクエンチ効果はEL2の微視的構造が準安定な構造に変化することで引き起こされるから、同効果の詳細に調べることでEL2の微視的構造に関する情報が得られる可能性がある。そこで第三章で深い準位評価法としての有効性が確認されたPPAS法を用い、EL2フォトクエンチ効果の C_{As} 密度依存性、およびクエンチ光照射時間依存性を調べた。

クエンチ光3分間照射前後での1.12 eV-PPAS信号強度減少割合（クエンチ効率： Q ）の C_{As} 密度依存性を調べた結果、 C_{As} 密度と Q の間に正の相関関係があることが分かった。この正相関はNIR法以外の評価法としてはPPAS法が今回初めて確認したものであり、価電子帯上70-80 meVに位置する深いアクセプタ準位（アクチュエータ準位：AL）の電荷状態変化がEL2フォトクエンチ効果を制御するとしてALモデルで説明できる。このALの微視的構造としてはAsサイトをGa原子が置換したGaアンチサイト（ Ga_{As} ）が考えられる。

従来から報告のあった、フォトクエンチ中の光伝導電流(PC)信号時間発展における局所的な信号減少および増大の原因を調べる目的で、クエンチ光照射時間変化によるPPASスペクトル変化を測定した（図1）。光子エネルギー1.1 eV以上でのPPASスペクトルの単調減少に加えて、照射時間1分あたりで約1.1 eVに一つのピーク（Aピーク）が新たに現れ、その後の照射時間の増加に伴い高エネルギー側へ移動す

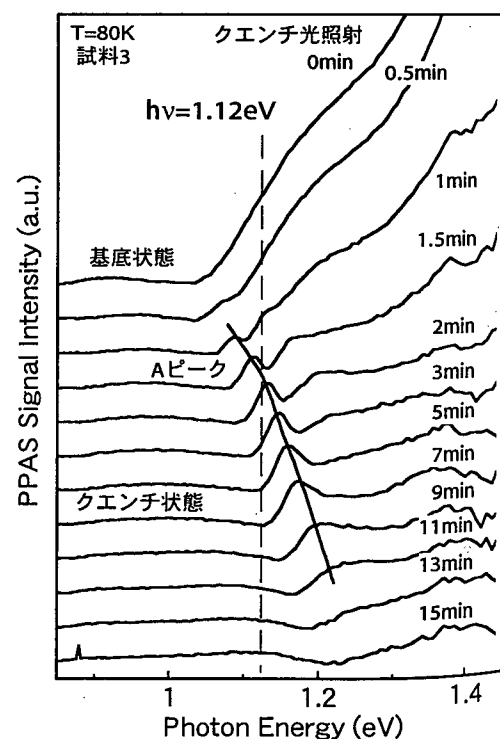


図1 クエンチ光照射時間変化によるPPASスペクトル変化

ることが分かる。各照射時間毎のPPASスペクトルから1.12 eV-PPAS信号強度を取り出し、これらをクエンチ光照射時間の関数としてプロットしたところ、PC信号時間発展と同じ、局所的な信号減少および増大が観測された。すなわち、フォトクエンチ時に見られるPC信号時間発展の局所的な減少および増大の原因は、Aピークの出現ならびにそのエネルギーシフトであることが今回初めて明らかになった。Aピークの起源となる欠陥は、1.1 eVの光を吸収するアクセプタ型の深い準位を形成し、かつEL2フォトクエンチ効果を引き起こす微視的構造変化の一端を担う可能性が高い。このことからAピークの起源としてはAs空格子 (V_{As}) が最も有力である。

以上の、EL2フォトクエンチ効果の C_{As} 密度依存性、およびクエンチ光照射時間依存性から得た知見を基に、EL2微視的構造モデルとして $As_{Ga}-V_{As}-Ga_{As}$ 複合欠陥を提案した。同モデルは本研究で得られた実験結果をすべて統一的に説明することができる。

第五章 PPAS法によるエンハンス効果の解明とEL6の微視的構造

EL6の密度制御にはEL6の微視的構造の解明が必要であるが、その詳細はこれまで不明であった。EL6の微視的構造解明の有力な手がかりを与える現象にエンハンス効果がある。同効果はEL2フォトクエンチ後にクエンチ光照射を継続するとPC信号が再増加する現象で、これにEL6の準安定状態遷移が関与するとの提案が従来からなされている。本章ではPPAS法を用いてエンハンス効果を測定し、同効果におけるEL6の役割を解明した。

図2にクエンチ光照射による1.12 eV-PPAS信号強度時間変化を示す。PPAS信号はEL2フォトクエンチ効果による減少を示した後、クエンチ光照射時間が3分以上になると再び増加し、さらに時間が増大して15分以上になると基底状態時の約1.4倍の信号強度で飽和した。この時間発展はPC法に見られるエンハンス効果と一致する。PC法以外の評価法で同効果を観測したのは本PPAS法が初めてである。

エンハンス効果の原因を調べるために、PPAS信号が飽和した状態（エンハンス状態）でのPPASスペクトルを測定した（図3）。エンハンス状態のPPASスペクトルは0.9 eVを中心とした、0.6~1.4 eVの広範囲に渡る幅広いバンドを示し、これはEL2基底状態のPPASスペクトル形状とまったく異なっている。

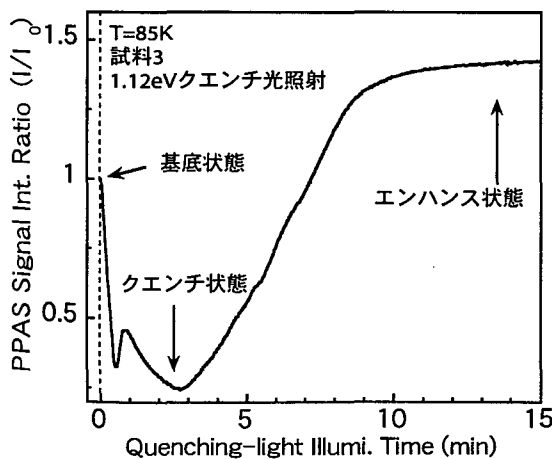


図2 クエンチ光照射による1.12 eV-PPAS信号強度時間変化

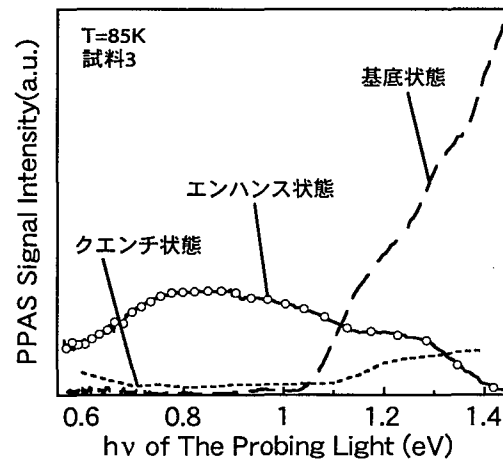


図3 エンハンス状態のPPASスペクトル

このエンハンス状態は 120 K 程度の試料アニールで EL2 フォトクエンチ状態に回復した。これらのことから、エンハンス状態には EL2 以外の複数の深い準位 (D 準位群) の準安定状態遷移が関与していると考えられる。

D 準位群の中で最も高密度な準位 (D1 準位) の候補として EL6 を考えることが出来る。EL6 はその大きな格子緩和のためにイオン化 EL6 (EL6⁺) が光学電子遷移を持たないという性質を持っている。この性質は、D 準位群が基底状態にある時には PPAS 信号が観測されないという D 準位群の特徴を満たす。また EL6 は、より高密度で存在する C_{As} を電荷補償することでほぼ完全にイオン化しているから、EL6⁺ 密度は C_{As} 密度に依らないと考えられる。従って、もしこの EL6⁺ が D1 準位の準安定状態のソースであれば、エンハンス状態における 0.9 eV-PPAS 信号強度は C_{As} 密度依存性を示さないはずである。実験結果はまさにこの考えが正しいことを証明した。

以上の知見を基に、クエンチ光照射により EL6⁺ が価電子帯にホールを放出可能な準安定状態 EL6^m に遷移する EL6 準安定状態遷移モデルを構築した。また EL6 準安定状態遷移モデルを説明する EL6 微視的構造として As_{Ga}-V_{As}-V_{Ga} 複合欠陥を提案した。これは従来提案の V_{As}-V_{Ga} ペアに、EL6 微視的構造に準安定な構造変化を引き起こす構成要素としての As_{Ga} を加えたものである。

第六章 結論

本研究で得られた結果について総括した。

論文審査結果の要旨

液体封止引き上げ成長・半絶縁性GaAs結晶はGaAs系デバイスの基板材料として広く用いられている。GaAs系デバイス性能の一層の向上には、この半絶縁性GaAs結晶中の深い準位EL2およびEL6の制御が不可欠で、そのため両準位に対する高感度評価法の確立と、両準位の微視的構造の解明が求められている。著者はEL2、EL6の光学励起・緩和に際して放出されるフォノンを検出するチタン酸ジルコン酸鉛トランスジューサ光音響分光（PPAS）法を開発し、同法が従来法にない高感度な評価法であることを実証するとともに、同法を用いてこれら準位の微視的構造に含まれる点欠陥を明らかにした。本論文はこの研究成果をまとめたもので、全文6章よりなる。

第1章は序論であり、本研究の背景をおよび目的を述べている。

第2章では、本研究で開発したPPAS測定装置、および実験手順を記述している。

第3章では、PPAS法をEL2の評価に適用し、同準位の光学電子遷移が格子緩和を伴うことを初めてフォノンの直接検出によって明らかにしている。さらに従来の近赤外線領域光吸収法では5mmの試料厚が必要だった密度 10^{16}cm^{-3} のEL2の検出が、PPAS法を用いることで0.5mmの通常ウェハ厚の試料で可能になることを示し、同法が従来法にない高感度の評価法であることを明らかにしている。この結果はGaAs基板評価法としてのPPAS法の高い可能性を示すもので、きわめて有用な知見である。

第4章では、EL2の「フォトクエンチ効果」（液体窒素温度での $\sim 1.1\mu\text{m}$ 光照射による準安定構造遷移）に付随する光伝導電流の一時的減少および増大が、価電子帯上約1.1eVに位置するアクセプタのエネルギー準位変化に起因することをPPAS法を用いて初めて明らかにし、このアクセプタ準位の候補としてAs空孔が最有力であることを述べている。

第5章では、EL2フォトクエンチ後に光照射を継続すると光伝導電流信号が再増加する「エンハンス効果」がEL6の準安定状態遷移に起因することをPPAS法によって初めて明らかにし、EL6の微視的構造には、準安定構造変化を示す構成要素としてGa置換As原子が含まれる可能性が高いことを指摘している。これは第4章の結果と併せ、EL2およびEL6の微視的構造に関するきわめて重要な知見である。

第6章は結論である。

以上要するに本論文は、半絶縁性GaAs結晶中の深い準位EL2およびEL6の微視的構造に含まれる点欠陥を、新たに開発したPPAS法を用いて明らかにしたもので、半導体電子工学の発展に寄与するところが少なくない。