

氏名(本籍)	木 村 光 照 (秋田県)
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 4 3 2 号
学位授与年月日	昭和 4 9 年 3 月 2 6 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研究科専門課程	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	半導体のトンネルスペクトルに関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 西沢 潤一 教授 和田 正信 教授 吉田 重知

## 論 文 内 容 要 旨

### 第一章 緒 論

トンネル効果そのものは、量子力学の成立とほぼ同時に知られていたが、トンネル効果が、固体物性研究の一方法として用いられ始めたのは、最近のことで、江崎が1957年ゲルマニウムのp-n接合でトンネル効果を見つけたことが、その発端となっている。その後、Giaeverにより、常伝導状態の金属と超伝導状態の金属との間のトンネル電流を測定することから、超伝導状態では、フェルミ面附近で、電子の分布にギャップが存在することが直接的に確かめられ、トンネル効果に関する研究が一層盛んになった。

江崎らは、トンネル接合に印加電圧を連続的に変えてトンネル電流を測定し、それを解析することによりフェルミエネルギーに対して相対的に、半導体や半金属のバンド端の位置を知ったり、

フォノンの寄与，不純物準位，表面準位などに対する情報を得ようとする方法をトンネリングスペクトロスコピー ( Tunneling spectroscopy ) と名づけた。

半導体中の深い準位に関する理論はまだ確立されておらず，実験的に検出することもなかなか困難であり，縮退した半導体においては一層困難である。縮退した半導体のバンド構造，特に不純物バンドの存在及びその形状については，数多くの理論的且実験的報告がなされたが，より直接的に確かめられるトンネルスペクトロスコピーを用いた報告は少なく，しかもこれらは，いづれも，多く問題点を含んでいた。

## 第二章 p-n 及びMIS トンネル接合におけるフォトンネルコンダクタンス効果

半導体中の深いトラッピングセンターを検出する方法として，光とトンネル効果とを組み合わせた新しい方法を提案した。この方法は西沢らが，やはり，深い準位の検出方法として提案したフォトキャパシトメトリ ( Photocapacitometry ) と同様の精神に基づいて，光照射によって半導体空乏層領域の電荷状態を変え，そのときの空乏層幅の変化をキャパシタンスとトンネルコンダクタンスの変化で検出しようとするものである。

縮退した n 形 GaAs を基板とした p-n 接合トンネルダイオードと GaAs 表面に金属を近接させた MIS 接合トンネルダイオードの接合面に，光照射することにより，比較的大きな時定数で同時に変化するコンダクタンス  $G$  及びキャパシタンス  $C$  が観測された。光照射による  $G$  及び  $C$  の変化は，伝導帯端下約  $0.85\text{ eV}$  にあるトラップレベル  $L_2$  の帯電量が変化するため，空乏層幅  $d$  が変化し， $C$  が変化する。また同時に電子のトンネリング距離が変化するためトンネルコンダクタンスが変化する，いわゆるフォトンネルコンダクタンス効果と解釈される。フォトンネルコンダクタンスの変化率  $\Delta G/G_{d0}$  は，キャパシタンスの変化率  $\Delta C/C_{d0}$  より 10 倍以上大きく，理論的近似計算結果とはほぼ一致する。また，特に MIS トンネル接合では  $\Delta G/G_d - V$  特性の実験結果と妥当な数値を代入した理論曲線とは良い一致が得られた。

p-n トンネル接合では，二つのレベル  $L_1$  と  $L_2$  が存在し，これを考慮すると  $G$  及び  $C$  が  $h\nu \approx 0.85\text{ eV}$  で立ち上る現象や  $h\nu \approx 0.47\text{ eV}$  から始まるクエンチング光の存在及びバンドギャップ近くでのピークがうまく説明される。第一図には，キャリア密度  $2.5 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$  の基板を用いた p-n トンネルダイオードの  $77^\circ\text{K}$  での照射光エネルギー  $h\nu$  と  $G$  及び  $C$  の変化率  $\Delta G/G_d, \Delta C/C_d$  との典型的な関係を示す。ここで  $\Delta G = G_\ell - G_d$ ， $\Delta C = C_\ell - C_d$  であり， $G_d, C_d$  は，それぞれ暗時の  $G, C$  である。又  $G_\ell$  と  $C_\ell$  は単色光を照射したときの 5 分後の  $G$  と  $C$  で，ほぼ飽和値となっている。第 2 図には，このときの p-n トンネルダイオードのエネルギーバンドダイアグラムを示す。又 MIS トンネルダイオードでは，絶縁層の存在を考慮するとクエンチング光が観測

されなかった理由がわかる。逆バイアスでは、 $h\nu \approx 1.2 \text{ eV}$ での幅広い山が見えにくいことから深いトラップレベルは、比較的表面近傍に存在すると推定される。尚、この種のダイオードではバンドの裾やFrang-Keldysh効果により、多少、実効的なバンドギャップが小さくなっていると考えられる。

このフォトンネルコンダクタンスの変化を利用すれば、縮退した半導体でも感度よくトラップレベルを検出できるが、バンド端に近いレベルの場合は、バンドとレベルとの間のトンネリング割合が大きいため、光照射による全体のイオン化トラップ密度 $N_{ti}$ が小さくなり、感度が低下する。従って、バンドギャップの大きい半導体で、かつ、バンドギャップ中央に近いレベルの検出には、有効であろう。GとCの同時測定により、情報量が増える。

### 第三章 ショットキー障壁トンネリングによる縮退したn形ゲルマニウム及びシリコンのバンド構造

この章では、これまで報告されたトンネルスペクトロスコピーから求められたP形シリコンとP形砒化ガリウムのバンドの形状に対しての問題点を指摘し、フォノンとの相互作用効果の少なく、且、霧バイアス異常性も非常に小さい不純物密度領域の縮退したn形ゲルマニウム及びn形シリコンのショットキートンネル接合について、1バンドモデルを使用し、近似を良くしたポテンシャル障壁を使って、トンネリング状態を求め、また、n形ゲルマニウムについては、(000)谷とフェルミレベルとの差 $E_2$ 、フェルミ縮退エネルギー $E_1$ 及び(000)谷と(111)谷との最小値の差 $\Delta E_g$ の不純物密度依存性を調べ考慮した。

Grayは、P形Siを用いたMOSトンネル接合でバンド構造を調べているが、比較的低不純物密度のP形Siを用いているため、印加電圧は、酸化膜と半導体とに分割され、エネルギーと電圧との対応が難かしく、また、界面状態へのトンネル効果が大きく、且、周波数依存性を持つので、バンド構造を調べるには、必ずしも適当でなかったように思われる。その後Conleyらは、ショットキートンネル接合で、セルフコンシステントに状態密度を求める方法を提示し、且、この方法で、簡単な近似を使って、P形GaAsについてのバンドの裾を観測している。しかし、バンドの裾に対応する領域にLOフォノンと正孔との相互作用による効果やIII-V化合物半導体のトンネル接合で多く見られる霧バイアス異常性の効果を含んでおり、状態密度の形をまぎらわしている。

本研究では、状態密度の導出の仕方は、Conleyらの方法とほぼ同様だが、障壁の形に更に良い近似を用い、1バンドモデルを使用して計算した。トンネリング状態密度 $\rho$ は、ショットキートンネル電流 $I$ を解析することにより求められる。例えば、 $0 \leq eV \leq E_1$ の領域では、トンネリング状態密度は、

$$\rho(E_1 - eV) = \frac{1}{\beta} \left\{ \frac{dI}{dV} - r_1 \sqrt{\frac{V_B - eV}{V_B - eV + (3E_1/5)}} \cdot I \right\} \exp(-r_1 S_1 - r_2 S_2) \quad \dots (1)$$

ここで、 $E_1$ は、フェルミ縮退エネルギー、 $e$ は電子の電荷、 $V$ は印加電圧、 $\beta$ は一定値、 $V_B$ は障壁の高さであり、

$$S_1 = \sqrt{\frac{3E_1 eV}{S}} - \sqrt{V_B(V_B - eV + \frac{3E_1}{5})} + (\frac{3E_1}{5} - eV) \ln \left| \frac{\sqrt{V_B + \frac{3E_1}{5}} - eV + \sqrt{V_B}}{\sqrt{\frac{3E_1}{5}} + \sqrt{eV}} \right| \quad \dots (2)$$

$$S_2 = -\sqrt{eV} + \sqrt{E_1 - eV} \tan^{-1} \sqrt{\frac{eV}{E_1 - eV}} \quad \dots (3)$$

$$r_1 = \frac{2}{\hbar} \sqrt{\frac{m^* \epsilon_0}{4\pi e^2}} \quad \dots (4)$$

$$r_2 = r_1 \sqrt{\frac{4E_1}{3}} \quad \dots (5)$$

として現わされる。このように、トンネリング状態密度 $\rho$ は、すべて実験結果だけから求めることができる。

As添加Ge( $N_D = 1.3 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ )についてトンネリング状態密度 $\rho(E_1 - E)$ を求めた結果を第3図に示す。As添加Geでは、 $4 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ という高いAs密度の場合を除いて状態密度が放物形からずれている。Sb添加Geでは、放物形に近い。又、As添加Si( $5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ )では、放物形に近く、P添加Si( $1.1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ )では、放物形からのずれが大きかった。ここで、測定した不純物密度領域( $2.5 \times 10^{18} \sim 5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ )においては、はっきりした不純物バンドの形成というものは観測されず、バンドの裾が伸び、元のバンドを少し乱す形となっていることがわかった。又、Geにおいて(000)バンド端と(111)バンド端との差 $\Delta E_g$ は $N_D$ が $2.5 \times 10^{18} \sim 4 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 範囲内で160~170 meVでほぼ一定値を示した。この事は、不純物密度変化に対して、(000)バンドギャップと(111)バンドギャップの縮小が同一の割合で起ることを意味する。

#### 第四章 MIS トンネルスペクトロスコピーによる雰バイアス異常性

主にIII-V族化合物半導体のトンネル接合で観測されていた凹形コンダクタンス雰バイアス異常性がn形シリコン及びn形ゲルマニウムのMISトンネル接合でも観測されることを示し、特に、不純物密度の高い場合は、絶縁層をつける事により凹形異常性が現われることを観測した。この種の異常性に対する説明として最も有力なDukeらの説では、本研究の結果は説明し難く、

新しい考え方が必要であることを指摘した。

霧バイアス異常性には大別して凸形コンダクタンスと凹形コンダクタンスの二種類がある。凸形については、常磁性体中心の散乱によって説明される Appelbaum - Anderson モデルがあり、Ge や Si の p-n や MS 接合及び MIM 接合で多く観測されている。ところで凹形異常性については III-V 化合物半導体による p-n 及び MS 接合や MIM 接合で多く報告され、多くの議論がなされているが Si や Ge では少なく、詳細な議論は全くなされていない。n 形 Si において、不純物密度  $N_D$  が小さい (例えば、 $6 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ , As doped) ときは、ショットキー障壁トンネルダイオード (MS トンネルダイオード) は凹形コンダクタンス異常性を示し、シリコン窒化膜を数原子層成長させると、この異常性は大きくなる。 $N_D$  が大きい試料では、MS トンネルダイオード又は、窒化膜厚  $d$  が小さい MIS トンネルダイオードでは、凸形異常性であっても、 $d$  を増すと、霧バイアスコンダクタンス  $G_0$  が小さくなるので、異常性が判別し難くなるが、異常性を示さなくなる傾向にある。このときの様子を霧バイアスコンダクタンス  $G_0$  で規格化し、第 4 図に示す。ここでは、As 添加 Si で、キャリア密度  $n$  が (a)  $n = 6.0 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ , (b)  $n = 1.6 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ , (c)  $n = 4.2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  の場合である。図中曲線  $G_1, G_2, \dots$  で、 $G_1$  は窒化膜厚  $d$  が最も小さく、 $G_2, G_3, \dots$  になるに従い  $d$  が増加している。この種の霧バイアス異常性は、温度に対して、比較的緩慢で、 $28^\circ\text{K}$  以上では、異常性がほとんど認められなくなり、磁場依存性は、 $2 \text{KGauss}$  まで認められなかった。

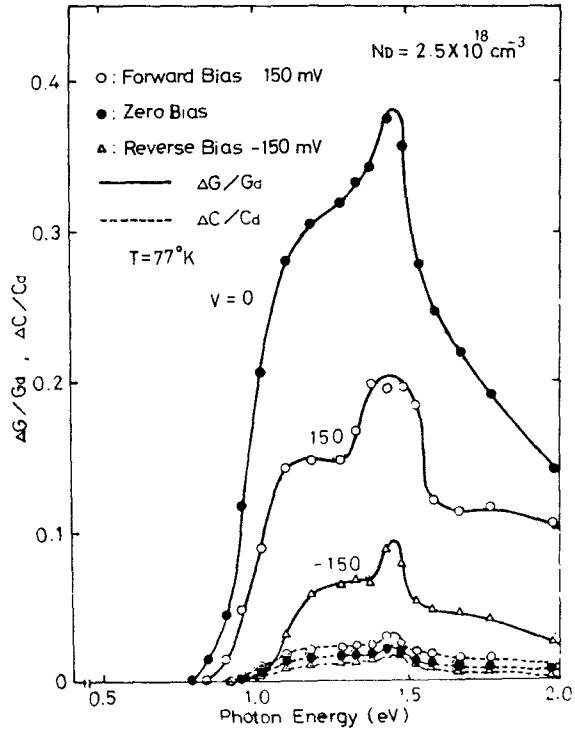
本研究で得られた結果は、これまで最有力説である Duke らの提案しているバルクの TA フォノン放出に伴うトンネル効果では説明し難い。その主なる理由は、次のとおりである。

- (1) Si の TA フォノンエネルギーが  $19 \text{meV}$  であるのに、異常性コンダクタンスの立ち上り電圧は、約  $2.5 \text{mV}$  である。
- (2) 高不純物密度の試料の MS 接合で凸形であった異常性が MIS 接合では、凹形に変わる。
- (3) 絶縁層の厚み依存性がある。
- (4) 非常に薄い絶縁層を有する MIS 接合では、TA フォノンによる  $d^2L/dV^2 - V$  特性上のピークが見えるのに、絶縁層膜厚を大にすると、TA フォノンや TO フォノンによるピークは、消えるが異常性は残る。

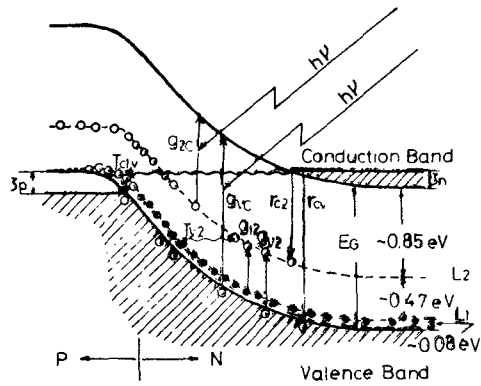
この種の異常性の原因は明らかでないが、例えば、上記の実験結果を考慮すると、低不純物密度の MS 接合における空乏層幅は、高不純物密度のそれより大きい。高不純物密度の基板では、絶縁層を附加する事により、トンネル障壁幅が広がる。このように、障壁の高さも考慮されたある一定以上の障壁幅になると凹形異常性が出現するという可能性もある。

## 第五章 結 論

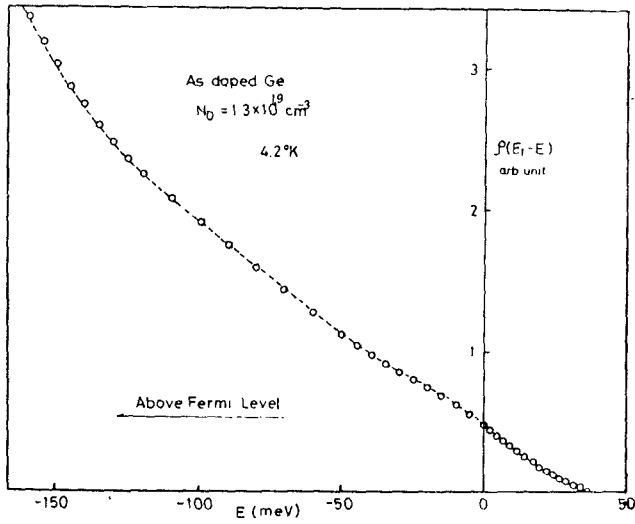
この章では、本論文の研究結果を総括した。



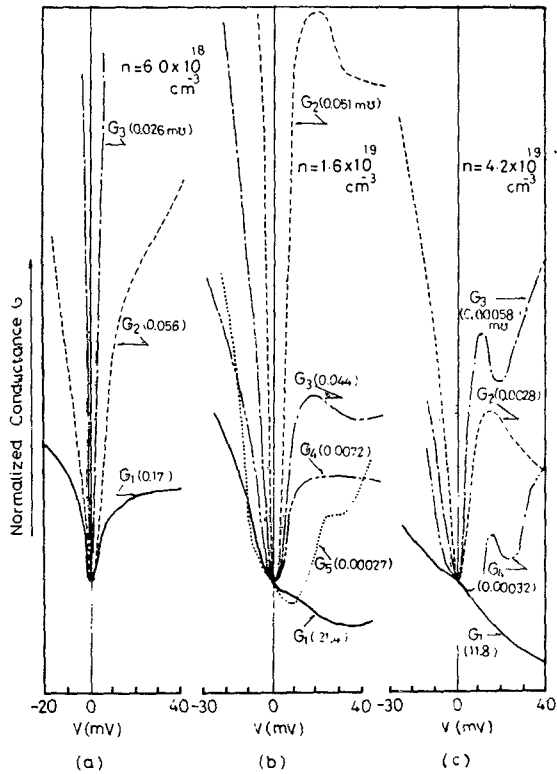
第1図 GaAsのp-nトンネル接合におけるG及びCの変化率,  $\Delta G/G_d$ ,  $\Delta C/C_d$ , の照射光エネルギー  $h\nu$  依存性



第2図 p-nトンネル接合のエネルギーバンドダイアグラム (光照射時)



第3図 As添加Ge ( $N_D = 1.3 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ )の伝導帯のトンネリング状態密度



第4図 凹形コンダクタンス露バイアス異常性のシリコン窒化膜依存性,  $G_1$ は膜厚最小,  $G_2, G_3, \dots$ で膜厚大となる。

## 審査結果の要旨

接合におけるトンネル電流を電圧の関数として測定することは、トンネルスペクトラム法とよばれ、物性研究の新しい有力な手段と考えられてきた。本論文は不純物を多量に添加した半導体表面に絶縁物薄膜を介して金属を接合させたMIS接合の場合と、比較的理解の容易なpn接合の場合のトンネルスペクトラムによる不純物帯の研究に関するものであり、5章よりなる。

第1章は緒論であって、本論文に至る歴史と背景について述べたものである。第2章はpn接合及びMIS接合の製作法と測定法及び得られた結果についてのべたものである。特に光を照射するとトンネル電流が増加するとともに分布容量も増加することを見出し、砒化ガリウムにおいては伝導帯の底から0.85 eVの位置にある深い準位から電子が励起されるためのトンネル効果の増加によることを明らかにするとともに、0.47 eV以上のエネルギーをもった光量子を照射することによって逆に空乏層中の正電荷が減少してトンネル効果が消滅する現象をも見出し、フォトンネルコンダクタンス効果と名付けた。これらは従来単純にとり扱われてきたトンネルスペクトラム法に反省を与えるとともに光照射による深い準位の検知を静電容量をあわせて測定することによって可能ならしめている。これらは重要な貢献である。

第3章は不純物帯に関する測定結果についてのべたもので、ゲルマニウム中の砒素、シリコン中の燐などは理論的に予想されてきたような不純物帯の形成が観測されるが、ゲルマニウム中のアンチモンではほとんど不純物帯の形成が認められず伝導帯の状態密度とエネルギーの関係は放物線形のままであることを示した。また、砒化ガリウムでは(000)方向極小点エネルギーと(111)方向極小点エネルギーの差は不純物添加量によってほとんど変化せず、両方にほぼ同様の不純物帯が形成されると考えられることを示したのは新しい知見である。

第4章はMIS接合のバイアス電圧を加えない附近の電圧で現われる異常トンネル効果についての実験結果をまとめたものである。絶縁物薄膜のかわりに空隙をおき、その巾を変化させることにより、この異常トンネル効果が空隙巾や絶縁物薄膜の厚みによってほとんど支配されていることを示したのは重要な知見である。

以上要するに、本論文は物性解析の手段としてトンネルスペクトラム法における深い準位の影響を明白にするるとともに、異常電流の原因を見出し、不純物帯の構造に新しい知見を加えるなど、物性工学に資するところ少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。