

令和 2 年 6 月 10 日現在

機関番号：54101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05046

研究課題名(和文) 新材料Siドーピングp型GaAsSbのアクセプタ準位と熱的安定性評価

研究課題名(英文) Study on acceptor level and thermal stability of Si-doped p-type GaAsSb

研究代表者

横山 春喜 (Yokoyama, Haruki)

鈴鹿工業高等専門学校・その他部局等・教授

研究者番号：20583701

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：p型GaAsSbはIII-V族化合物半導体デバイスの性能を向上させることができる材料として期待されている。この研究では、Siドーピングp型GaAsSbの移動度とキャリア濃度の温度依存性について調査した。移動度の温度変化の実験値と理論計算の比較から、p型GaAsSbの移動度が合金散乱の影響を強く受けることが分かった。また、キャリア濃度の温度依存性の評価から、p型GaAsSbのSiアクセプタ準位が約0.027eVであることが分かった。さらに、SiドーピングGaAsSbの熱的安定性の評価を行い、結晶中のSiは500℃まで安定であることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

デバイスを設計するためには、ドーパントがどのようなエネルギー準位を結晶中で形成し、導電性に寄与しているかについて解明することが重要である。本研究では、GaAsSbにドーピングしたSiがどのようなアクセプタ準位を形成するかについて明らかにした。また、ドーピング技術において、設計通りのドーピングを実現すること、つまり、p型のキャリア濃度がプロセス時の熱等で変動せず、デバイス層を形成した時に拡散のない急峻なドーピングプロファイルを形成できることが要求される。そこで、熱処理を行った時のSiの挙動について調べ、SiドーピングGaAsSbの熱的安定性を評価した。

研究成果の概要(英文)：P-type GaAsSb is a very attractive material because it enables us to improve the performance of III-V compound semiconductor devices. In this study, the temperature dependence of mobility and carrier concentration in Si doped p-type GaAsSb layer were examined. Mobility and carrier concentration were measured in the temperature range from 21K to 292K by the Van der Pauw method. In the calculation of mobility, polarized optical phonon scattering, acoustic phonon deformation potential scattering, ionized impurity scattering, and alloy scattering were taken into consideration. From the calculation, it was found that the mobility of p-type GaAsSb is heavily affected by alloy scattering. By analyzing the temperature dependence of carrier concentration, it was clarified that acceptor level of Si in a p-type GaAsSb is 0.027eV. Furthermore, the thermal stability of Si-doped p-type GaAsSb was investigated and it was found that the Si is stable in GaAsSb up to 500 °C.

研究分野：結晶工学

キーワード：GaAsSb ドーピング Si p型 アクセプタ準位 移動度 拡散

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

InP に格子整合する GaAsSb は InP や InGaAs に対してタイプ II のヘテロ接合を形成する。この特徴を活かして、III-V 族化合物半導体デバイスの特性を改善する材料として、特に p 型に電気的特性を制御した GaAsSb が近年注目されている。例えば、p 型 GaAsSb をヘテロバイポーラトランジスタ (HBT: Hetero bipolar transistor) のベース層に用い、オン電圧の低減した報告がある⁽¹⁾。また、トンネルトランジスタ (TFET: Tunneling Field Effect Transistor) のトンネル特性の改善に p 型 GaAsSb が用いられた例もある⁽²⁾。

一般的に p 型ドーパントには Zn、Be、Mg が用いられるが、これらのドーパントの拡散定数は非常に大きく、急峻なドーピングプロファイルを形成することが困難である^{(3)~(5)}。この問題を解決するために拡散定数の小さい C がドーパントに用いられるが⁽⁶⁾、C の原料ガスである四臭化炭素 (CBr₄) にはエッチングの効果があるために GaAsSb のような三元混晶の場合には、組成の制御が難しくなるという問題があった。一方、Si は GaAsSb の構成成分である二元混晶の GaAs では n 型、GaSb では p 型のドーパントになることが報告されている。つまり、これらを合わせた三元混晶の GaAsSb では、Si が、p 型のドーパントになる可能性がある。そこで我々は有機金属気相成長法で、ドーピングガスにジシラン (Si₂H₆) を用いた GaAsSb の結晶成長を行い、初めて、GaAsSb の場合には、成長条件により n 型、p 型のドーピング制御が可能であることを示した⁽⁷⁾。

2. 研究の目的

Si は一般的に n 型のドーパントとして用いられ、Si ドープした GaAsSb でもその電気的特性は n 型になることがこれまでに報告されている⁽⁸⁾。このように、Si ドープ p 型 GaAsSb は我々の研究機関以外には存在しないサンプルであり、Si をドーピングした p 型 GaAsSb を評価した報告例もこれまでに無い。デバイスを設計するためには、ドーパントがどのようなエネルギー準位を結晶中で形成し、導電性に寄与するかについて解明することが重要になる。本研究では、ドーピングした Si がどのようなアクセプタ準位を形成するかについて明らかにする。また、ドーピング技術において、設計通りのドーピングを実現すること、つまり、p 型のキャリア濃度がプロセス時の熱等で変動せず、デバイス層を形成した時に拡散のない急峻なドーピングプロファイルを維持することが要求される。前述したように GaAsSb は InP や InGaAs とヘテロ接合を形成してデバイスに応用される。そこで、本研究では、熱的安定性評価として、熱処理を行った時のキャリア濃度の変動と GaAsSb/InP 界面における Si の拡散現象について調査する。

3. 研究の方法

ホール効果測定により求めたキャリア濃度の温度変化を解析するという電気的手法を用いて Si ドープ p 型 GaAsSb のアクセプタ準位を特定した。当初は PL 測定の発光スペクトルを解析するという光学的手法との併用を考えたが、電気的手法のみでアクセプタ準位の特定が可能であったため、移動度を決定する散乱機構の解明と Si ドープ n 型 GaAsSb のドナー準位の評価を新たに計画し、実施した。さらに、熱処理装置を立上げ、サンプルの熱処理ができるようにした。この装置を用いて、熱処理温度とキャリア濃度の関係を調査し、キャリア濃度の変動開始温度を明確にした。また、GaAsSb/InP ヘテロ界面における Si のプロファイルの温度変化についても SIMS 分析を用いて評価した。

表 1 各年度に実施した研究の内容

研究項目	H29	H30	H31
(1) エネルギー準位評価	・Si ドープ p 型 GaAsSb キャリア濃度と移動度の温度依存性評価	・アクセプタ準位の特定 ・正孔移動度を決定する散乱の特定 ・Si ドープ n 型 GaAsSb キャリア濃度と移動度の温度依存性評価	・ドナー準位の特定 ・電子移動度を決定する散乱の特定
(2) 熱的安定性評価	・装置設計 ・装置改造	・熱処理 ・キャリア濃度の変動評価 ・SIMS 分析	・キャリア濃度の変動開始温度の明確化、変動原因の解明

4. 研究成果

(1) エネルギー準位評価

SIMS 分析により測定した p 型、n 型 GaAsSb の Si 濃度と Si₂H₆ (水素で 1000ppm に希釈した Si₂H₆) 流量の関係を表 2、表 3 にまとめた。Si 濃度はアンドープの GaAsSb にイオン注入で Si を注入した標準試料を用いて校正した。SIMS 分析の Si のプロファイルから GaAsSb 中にほぼ均一に Si がドーピングできていることが確認できた。図 1、図 2 に p 型と n 型 GaAsSb の Si 濃度を変化させた時のキャリア濃度の温度依存性を示す。

表 2 p 型 GaAsSb

Si ₂ H ₆ 流量 [sccm]	Si 濃度 [cm ⁻³]
1	3.4E+16
5	5.0E+17
25	3.0E+18

表 3 n 型 GaAsSb

Si ₂ H ₆ 流量 [sccm]	Si 濃度 [cm ⁻³]
2.37	3.0E+17
11.85	1.5E+18

図 1 の p 型 GaAsSb のキャリア濃度の温度依存性では、Si 濃度が $3.4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ のサンプルの場合、測定温度の増加に伴い正孔濃度が増加し、その後飽和する傾向がみられる。しかしながら、Si 濃度が増加するに従い、測定温度の増加に伴う正孔濃度の増加傾向は小さくなり、Si 濃度が $3.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ のサンプルでは温度依存性がほぼ無くなってしまった。また、Si 濃度が $3.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ のサンプルの正孔濃度は約 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、 $5.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ のサンプルの正孔濃度は約 $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、 $3.4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ のサンプルの正孔濃度は約 $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ であり、Si 濃度が減少すると活性化率が增加する傾向があることが分かった。

n 型 GaAsSb のキャリア濃度の温度依存性では、Si 濃度が $3.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の電子濃度は測定温度の増加に伴い、一旦減少し、その後増加した (図 2 参照)。一方、Si 濃度が $1.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ のサンプルの電子濃度は、ほぼ一定で温度依存性を観測することができなかった。また、両サンプルともに Si 濃度と比較して電子濃度が低い値になっており、Si の活性化率が低いことが分かった。図 1、2 共に、Si 濃度が高いサンプルの方が低温になっても、キャリア濃度が減少しないという同じ傾向が観測される。これは極低温で顕著になる不純物伝導の影響と思われる。

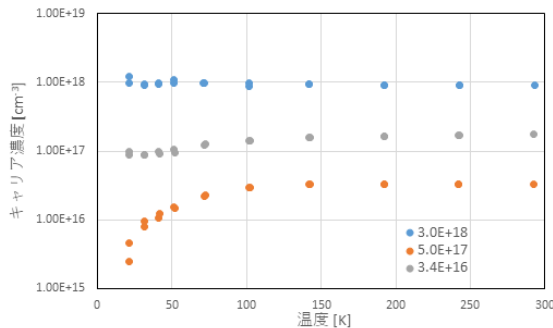


図 1 p 型 GaAsSb

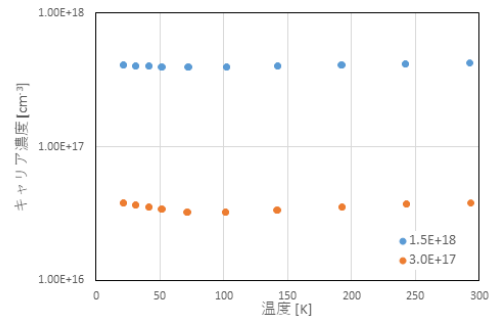


図 2 n 型 GaAsSb

図 3 に p 型 GaAsSb の正孔移動度の温度依存性の計算値と測定値を示す。図から、正孔移動度は合金散乱の影響を強く受けることが分かる。また、広い温度範囲で計算値と測定値がよく一致した。しかしながら、100K 以下の低温側では計算値と測定値に差が見られ、計算値と比較して測定値が小さくなった。図 1 の Si 濃度が高いサンプルでは、低温側で不純物伝導が原因と考えられる正孔濃度の増加が観測された。移動度評価に用いたのは比較的の不純物伝導の影響が少ないと思われる Si 濃度が $3.4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ のサンプルであるが、後述するように不純物伝導の影響を受けている。このため、不純物伝導の影響によって、低温側の移動度が、計算値と比較して低下したと考えている。

図 4 に n 型 GaAsSb の電子移動度の温度依存性の計算値と測定値の比較を示す。図から、n 型 GaAsSb の電子移動度はイオン化不純物散乱の影響を強く受けることが分かる。また、全温度範囲で測定値と計算値に若干の差が見られるが、曲線の概形はほぼ一致した。図 2 では低温側で不純物伝導が原因と思われる電子濃度の上昇が観測されているので、低温側の移動度にもその影響があるはずである。しかしながら、大きな計算値との差は現れていない。これは、イオン化不純物散乱の影響が低温ほど大きくなり、不純物伝導の影響を減少させているためと考えている。

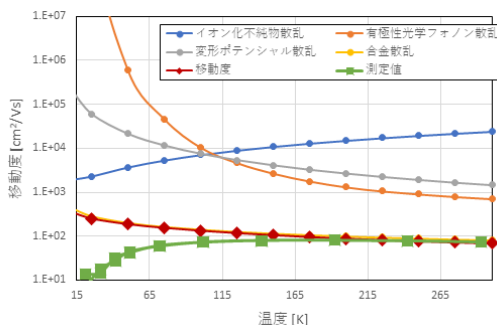


図 3 p 型 GaAsSb (Si 濃度: $3.4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$)

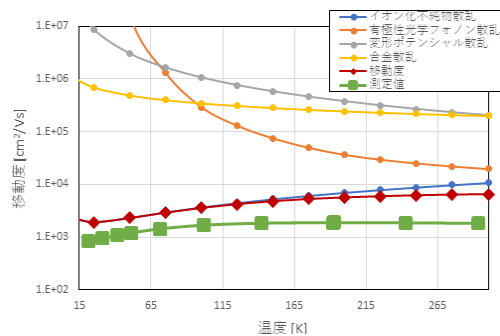


図 4 n 型 GaAsSb (Si 濃度: $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)

図5にSi濃度が $3.4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ のp型GaAsSbのキャリア濃度の温度依存性を示す。図中には計算値で測定値をフィッティングした結果も示している。フィッティングに用いたパラメータを表4にまとめた。図から極低温で不純物伝導が原因と見られる誤差が生じているが、広い温度範囲で良くフィッティングできていることが分かる。この結果、Siドープp型GaAsSb層のアクセプタ準位は E_V より 0.027 eV 上に存在することが分かった。この値はGaAsのイオン化エネルギー(0.035 eV)⁽⁹⁾とGaSbのイオン化エネルギー(0.009 eV)⁽¹⁰⁾の間に位置するため信憑性がある。

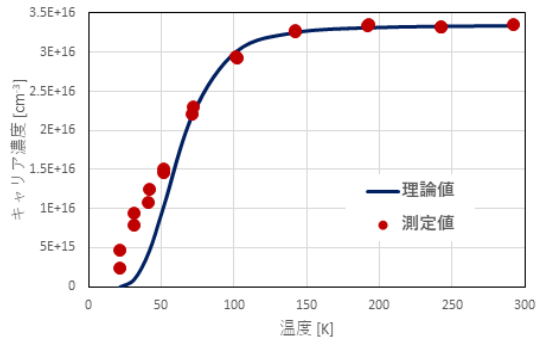


図5 p型GaAsSbのキャリア濃度の温度変化

表4 フィッティングのパラメータ

Si濃度[cm^{-3}]	N_D [cm^{-3}]	N_A [cm^{-3}]	$E_A - E_V$ [eV]
$3.4 \text{ E}+16$	$2.61 \text{ E}+14$	$3.37 \text{ E}+16$	0.027

図6にSi濃度が $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ のn型GaAsSbのキャリア濃度の温度依存性を示す。p型と同様に、図中には計算値で測定値をフィッティングした結果を示している。前述したようにn型の実験値は低温側での不純物伝導の影響が大きく、キャリア濃度が増加している。このため、正確なフィッティングを行うことが困難であったが、 $E_C - E_D$ は 0.001 eV 以下であると推測できた。

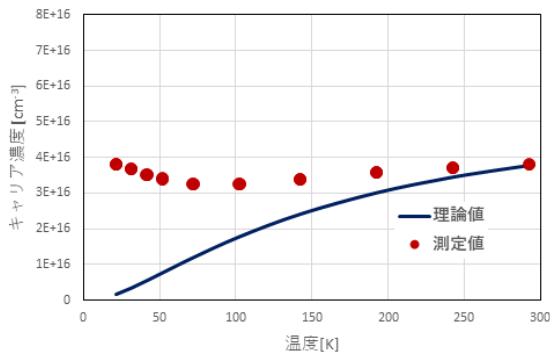


図6 n型GaAsSbのキャリア濃度の温度変化

表5 フィッティングのパラメータ

Si濃度[cm^{-3}]	N_D [cm^{-3}]	N_A [cm^{-3}]	$E_C - E_D$ [eV]
$3 \text{ E}+17$	$1.77 \text{ E}+17$	$1.23 \text{ E}+17$	0.001

(2) 熱的安定性評価

熱的安定性を評価するためキャリア濃度が $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ のp型GaAsSbの熱処理を行った。熱処理は、アルゴン雰囲気下の減圧下(1.5 Torr)で行い、熱処理温度を400、500、600°Cで変化させて、それぞれ1時間の熱処理を行った。また、熱処理時には、V族元素の蒸発を防ぐため、GaAsの単結晶基板をface-to-faceでサンプルに重ねて熱処理を行った。

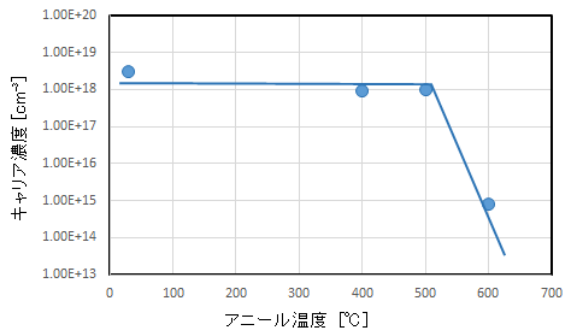


図7 キャリア濃度の熱処理による変化

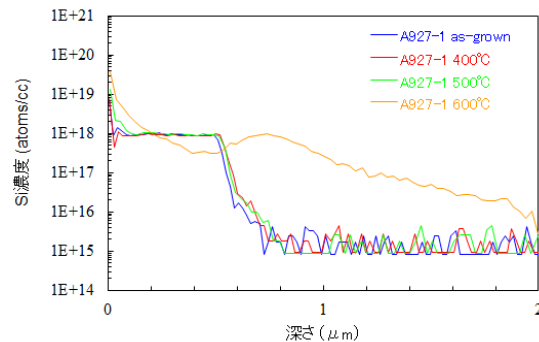


図8 Siプロファイルの熱処理による変化

図7に熱処理温度とキャリア濃度の関係を示す。室温で約 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であったキャリア濃度は、熱処理温度500°Cまではほぼ一定であったが、600°Cで急激に減少することが分かった。さ

らに、このキャリア濃度低下の原因を明らかにするために SIMS 分析を行った。図 8 に Si プロファイルの熱処理による変化を示す。図中の深さ $0 \mu\text{m}$ がサンプル表面を示しており、深さ $0.6 \mu\text{m}$ 付近の Si 濃度が急激に減少する部分が GaAsSb と InP 基板の界面を示している。熱処理無し (as-grown) と比較して、熱処理温度 400°C 、 500°C ではほとんど変化がない。一方、熱処理温度 600°C では Si プロファイルが大きく変化し、Si が InP 基板側に拡散することが分かった。この拡散によって熱処理温度 600°C のキャリア濃度が低下したものと考えられる。

以上の結果から Si ドープ p 型 GaAsSb の Si は 500°C 付近までは安定であることが確認できた。一般的な III-V 族半導体のデバイスプロセスは 500°C 以下の温度で行われるため、Si ドープ p 型 GaAsSb をデバイス応用することは可能と考えられる。

<引用文献>

- (1) “Non-blocking collector InP/GaAs_{0.51}Sb_{0.49}/InP double heterojunction bipolar transistors with a staggered lineup base-collector junction”, C. R. Bolognesi et al., IEEE Electron Device Lett. **20**, 155 (1999).
- (2) “Barrier-engineered arsenide-antimonide heterojunction tunnel FETs with enhanced drive current”, D. Mohata et al., IEEE Electron Device Lett. **33**, 1568 (2012)
- (3) “Enhanced Zn diffusion in GaAs *pnpn* structures: Growth versus annealing”, C. Y. Chen et al., Appl. Phys. Lett., **67**, 1402(1995)
- (4) “Beryllium δ doping of GaAs grown by molecular beam epitaxy”, E. F. Schubert et al., J. Appl. Phys., **67**, 1969(1990)
- (5) “Diffusion of Zn and Mg in AlGaAs/GaAs structures grown by metalorganic vapor - phase epitaxy”, N. Nordell, et al., J. Appl. Phys., **67**, 778(1990)
- (6) “Carbon Diffusion Behavior in a GaAs Tunnel Junction with a Heavily Carbon Doped p⁺-Layer by Metalorganic Molecular Beam Epitaxy”, Je-Hwan Oh et al., Jpn. J. Appl. Phys., **36**, 6300(1997)
- (7) “P-type conductivity control of Si-doped GaAsSb layers grown by metalorganic chemical vapor deposition”, H. Yokoyama et al., Jpn. J. Appl. Phys., **54**, 015506(2014)
- (8) “Si doping of MBE grown bulk GaAsSb on InP”, H. Detz et al., J. Crystal Growth, **323**, 42(2011)
- (9) Vikram Kumar and P. K. Basu, Physics of Semiconductor Devices, Vol.2, 958(2001)
- (10) “Origin of the photoluminescence line at 0.8 eV in undoped and Si-doped GaSb grown by MOVPE”, Carsten Agert et al., Semicond. Sci. and Technol., **17**, 39(2002)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 森 友希、横山 春喜	4. 巻 41
2. 論文標題 Siドープ型GaAsSbの正孔散乱機構解析	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 教育工学論文集	6. 最初と最後の頁 42-44
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 杉田 有哉、田中 滉士、和泉 志男、横山 春喜
2. 発表標題 GaAsSb結晶中のSiアクセプタ準位評価
3. 学会等名 平成31年電気学会全国大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 和泉志男、横山春喜、杉田有哉
2. 発表標題 Si ドープ p 型GaAsSb 層のホール効果測定
3. 学会等名 平成30年電気・電子・情報関係学会 東海支部連合大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 森 友希、横山 春喜
2. 発表標題 Siドープ p 型GaAsSbの正孔散乱機構解析
3. 学会等名 第163回教育工学研究会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----