

## フォトルミネッセンス法による高濃度 Si ドープ GaAs の バンドギャップとフェルミエネルギーの決定

安田 慎太郎<sup>1)</sup>・大村 拓泰<sup>1)</sup>・黒川 英太郎<sup>1)</sup>・  
・尾関 雅志<sup>2)</sup>・碓 哲雄<sup>3)</sup>・前田 幸治<sup>4)</sup>

### Determination of band gap and Fermi energy in heavily Si doped GaAs by photoluminescence

Shintaro YASUDA, Hiroyasu OMURA, Eitaro KUROKAWA,  
Masashi OZEKI, Tetsuo IKARI, Kouji MAEDA

#### Abstract

Photoluminescence(PL) spectra were measured on Si-doped GaAs grown by molecular beam epitaxy at 77K and room temperature. The electron concentration of the samples are ranged from  $4.1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$  to  $4.7 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ . Band-gap, tailing of the conduction band and Fermi energy were calculated from the line-shape analysis of PL spectra using the model of Kane. We observed Burstein Moss shift and determined band-gap narrowing as a function of the electron concentration. These results are agreed with previous results. The methods are useful to analyze heavy doped GaAs for other kind of impurities.

Key ward: Photoluminescence, GaAs, molecular beam epitaxy, conduction band tailing, Fermi energy, line-shape analysis

#### 1. はじめに

GaAs はⅢ族 Ga とⅤ族 As の化合物から成る化合物半導体であり、直接遷移型であるため再結合発光の効率が低いことや、電子移動度が速いことから高速・高周波の電子デバイスとして応用されている。

半導体デバイス作製のプロセス技術において、アクセプタ、ドナー準位を形成する不純物原子のドーピングは最も基本的な技術の一つであり、目的によって低濃度から高濃度まで不純物のドーピングが行われている。

ドーピングによる半導体のバンド構造の変化を解析することは、基礎物性を知るという観点から非常に重要である。Si や Ge のような単元素半導体とは異なり、GaAs をはじめとするⅢ-Ⅴ族化合物半導体では、不純物原子が結晶格子内で占有する位置により不純物準位の性質が決定される。Si は熱的安定性に優れており、表面蓄積等の問題がないため GaAs における優れたドナー不純物として考えられている。GaAs に Si を低濃度ドーピングすると Ga と置換し、浅いドナー準位を形成する<sup>1)</sup>。

高濃度のドナーのドーピングは半導体のバンド構造においていくつかの変化を起こすことが知られている。変化の一つとしては、伝導帯端部におけるテイリングの形成によるバンドギャップの減少があり<sup>2)</sup>、不均一な不純物の分布が原因といわれている。また、高濃度ドーピングによりフェルミエネルギーがバンド内に侵入し、

1)電気電子工学専攻大学院生

2)電気電子工学科教授

3)宮崎大学理事

4) 電気電子工学科助教

いわゆる縮退が生じる。それによって、光吸収測定やフォトルミネッセンス測定においてバースタイン-モスシフトと呼ばれる吸収端のブルーシフトが起こることが知られている<sup>3)4)</sup>。今回我々はフォトルミネッセンス (PL) 法を用いて、Si を高濃度ドーブした GaAs のバンドギャップおよびフェルミエネルギーの変化を解析した。今後 GaAs に他の不純物を高濃度ドーブした時のキャリア濃度の決定などに応用することを考えている。

## 2. 実験

### 2.1 測定試料

測定試料は宮崎大学工学部電気電子工学科機能物性研究室が分子線エピタキシー (MBE) 法により作製したものをを用いた。GaAs 基板の上に Si ドープ GaAs 層を 0.97~2.0 $\mu\text{m}$  の膜厚で成長させてある。キャリア濃度は van der pauw 法により求め、 $n = 4.1 \times 10^{16} \sim 4.7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  であった。

### 2.2 フォトルミネッセンス (PL) 測定

PL 測定は試料を室温、および液体窒素温度 (77K) に冷却して行った。励起光は Ar<sup>+</sup>レーザー (波長 488nm) を用い、PL 光はシングルモノクロメータで分光し、検出器として InGaAs-pin ダイオード検出器、およびフォトマルチプライヤーを用いた。

## 3. 実験結果

図 1 に 77K での、図 2 に室温でのフォトルミネッセンス測定結果を示す。キャリア濃度が高くなるにつれてスペクトルはブロードになり、ピーク位置は高エネルギー側にシフトしていることがわかる。高濃度に不純物をドーブした場合は不純物による準位が伝導帯とオーバーラップすることにより、バンドテイルが生じる。キャリア濃度が高くなるにつれてスペクトルの低エネルギー側がブロードになるのはこのためである。また、室温と 77K の PL スペクトルを比較すると、室温の PL スペクトルは 77K と比べてピークの半値幅が広がっており、ピークのエネルギーも低くなっている。さらに、室温では観測されたスペクトルはピークが 1 つであることに対し、77K ではキャリア濃度が  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  以上の試料においていくつかのサブピークが見られた。

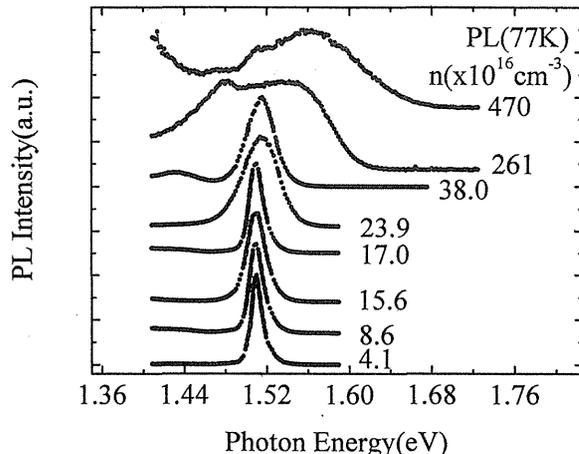


図 1 77K における PL 実験スペクトル

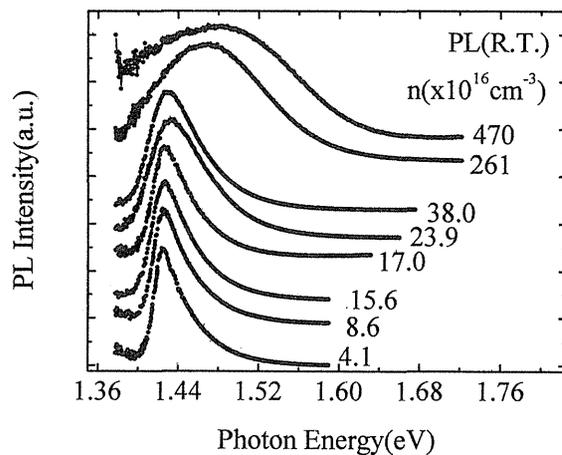


図 2 室温における PL 実験スペクトル

スペクトル形状がブロードなため正確な同定は困難であるが、Si がアクセプタとして働いた準位からの信号と思われる。

## 4. 考察

### 4.1 Kane モデルによる PL スペクトル<sup>5)6)</sup>

77K や室温での PL 測定ではバンド間遷移またはドナー-バンド間遷移が支配的である。Kane のモデルによると、PL 発光強度  $I(E)$  は以下のように表される。

$$I(E) \sim E^2 \rho_C(E) f_C(E) \tag{1}$$

$$f_C(E) = \frac{1}{1 + \exp[ (E - E_f) / kT ]} \tag{2}$$

$$\rho_C(E) \sim \int_{-\infty}^{(E-E_C)/\eta_C} \left( \frac{E - E_C}{\eta_C} - z \right)^{1/2} \exp(-z^2) dz \tag{3}$$

$E$  : 光子エネルギー

$E_c$  : 放物線的状態密度の伝導帯端

$\eta_c$  : 伝導帯端のテイリングパラメータ

$z$  : 無次元パラメータ

$f_c(E)$  はフェルミ・ディラック分布関数,  $\rho_c(E)$  は Thomas-Fermi 近似を用いた伝導帯の状態密度である。 $E_c$  は放物線状態密度と仮定したときの伝導帯端であり, ティリングによる伝導帯の形状変化は含まれない。式(1)を用いることにより得られた PL スペクトルモデルに対してフィッティングを行い, 放物線状態密度の伝導帯端およびフェルミエネルギー, ティリングパラメータの3つを求めた。図3にPL測定値とKaneモデル計算値のフィッティング結果の一例を示す。キャリア濃度が  $4.0 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$  以下ではこのように良いフィッティングができた。しかし, キャリア濃度が  $4.0 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$  以上になると, 低エネルギー側の発光や, Siアクセプタと思われる発光が現れ, 77K では特にフィッティングとの一致が悪くなった。

#### 4.2 バンドギャップおよびフェルミエネルギーの変化

Kaneモデルを用いたフィッティングにより求めた  $E_c$ ,  $E_f$  および PL 実験スペクトルのピーク位置を図4 (77K), 図5 (室温) に示す。

まず,  $E_f$  についてはどちらの温度でもキャリア濃度が  $10^{16} \text{cm}^{-3}$  から  $10^{17} \text{cm}^{-3}$  の間にかけてゆっくりと増加し,  $10^{18} \text{cm}^{-3}$  を超えたあたりから大きく増加した。 $E_f$  の増加の原因として, 不純物イオンの軌道の重なり合いにより電子が伝導帯端より上を占有する伝導帯フィリング効果が考えられる<sup>7)</sup>。キャリア濃度の増加に対するフェルミエネルギーの変化  $\Delta E_f$  はキャリア濃度  $n$  の関数で表されることが知られており, 放物線的な伝導帯を考えた場合は  $\Delta E_f(n) \sim n^{2/3}$  で表される<sup>8)</sup>。また, バンドのテイリング部分を考慮した場合, キャリア濃度の増加に対するフェルミエネルギーの変化は  $\Delta E_f(n) \sim n^{1/3}$  で表すことができる<sup>6,9)</sup>。我々の結果では  $\Delta E_f(n) \sim n^{1/3}$  とすると, 求めた  $E_f$  と大きな違いが出たため,  $\Delta E_f \sim n^{2/3}$  の関数形を用いて曲線を引いた (図4, 5の実線)。このことから, 伝導帯端のテイリング部分における電子の占有は, 放物線的なバンドの部分に比べて十分小さいと考えられる。具体的には, キャリア濃度  $n$  の増加に伴う  $E_f$  の変化は 77K の時,

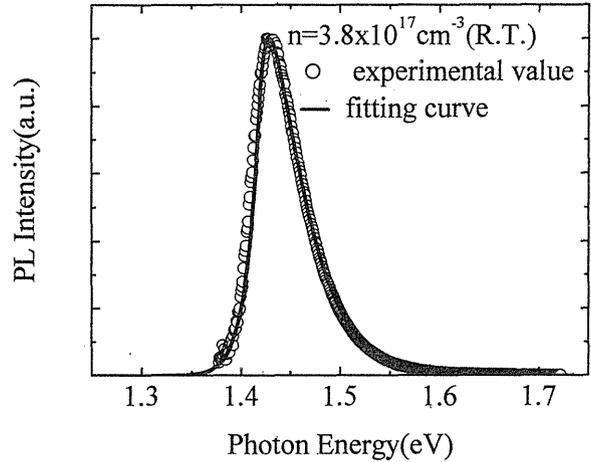


図3 実験値と Kane モデルによる理論スペクトル

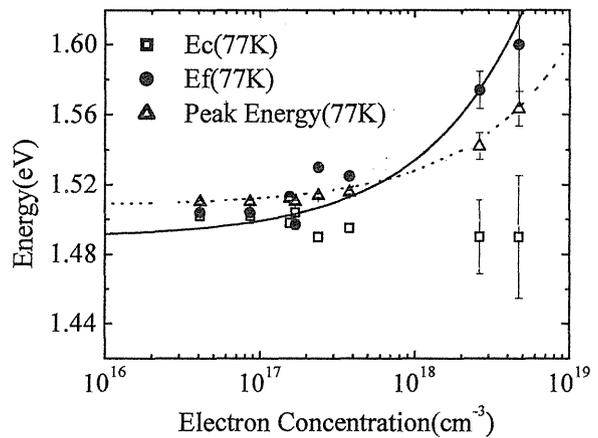


図4 77Kにおける  $E_c$ ,  $E_f$  および PL ピークエネルギーの変化

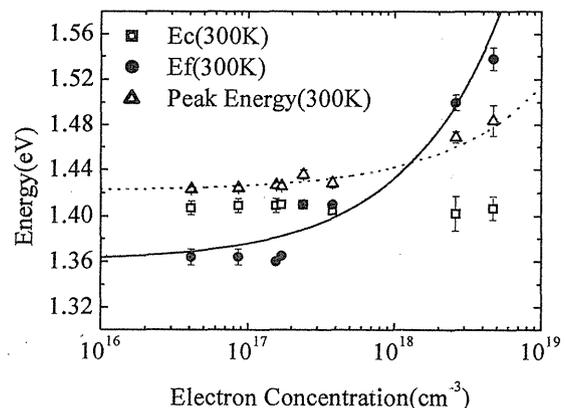


図5 室温における  $E_c$ ,  $E_f$  およびピーク位置の変化

$$\Delta E_f(n) = 4.5 \times 10^{-14} n^{2/3} \quad (4)$$

300K の時,

$$\Delta E_f(n) = 3.7 \times 10^{-14} n^{2/3} \quad (5)$$

となった。

また、不純物を多く添加すると縮退によりスペクトルにはバーンスタイン-モスシフト効果が発現することが良く知られており、今回の PL スペクトルのピーク位置の変化はこの効果を強く反映していると考えられる。PL スペクトルのピーク位置  $E^{Peak}$  の変化はキャリア濃度  $n$  の関数で表すことができ、77K、および 300K の時、

$$E^{Peak}(n) = E_0^{Peak} + 2.0 \times 10^{-14} n^{2/3} \quad (6)$$

となった。 $E_0^{Peak}$  はノンドープ GaAs における PL スペクトルのピーク位置であり、77K で  $E_0 = 1.508\text{eV}$ 、300K で  $E_0 = 1.422\text{eV}$  である。この関係を図 4、図 5 に点線で示した。Lee らの結果 (300K) は、

$$E^{Peak}(n) = E_0^{Peak} + 2.4 \times 10^{-14} n^{2/3} \quad (7)$$

となっており、ほぼ一致した。

$E_c$  はテイリングの効果の寄与を含まないので、キャリア濃度には依存しないはずである。我々の結果では、それぞれの結果を平均すると 77K の時  $E_c = 1.496\text{eV}$ 、300K の時  $E_c = 1.409\text{eV}$  となり、ノンドープにおける GaAs バンドギャップ (77K の時  $E_g = 1.508\text{eV}$ 、300K の時  $E_g = 1.422\text{eV}$ ) と比べると約 0.01eV 小さい値となった。この理由は、キャリア濃度が小さい時は、Kane のモデルによるフィッティングでは  $\eta_c$  が非常に小さくならなければならないはずだが、測定された PL スペクトルでは低エネルギー側に裾をひいたため、 $\eta_c$  の決定で差が生じたと思われる。

次に図 6 にキャリア濃度の増加にともなうテイリングパラメータ  $\eta_c$  の変化を示す。高濃度にドナーをドープした場合 Si がアクセプタとして働く。その準位が価電子帯のテイリングを引き起こすと考えると、PL で測定されるテイリングパラメータ  $\eta_c$  は  $n^{5/12}$  に比例すると推定されている<sup>10)11)</sup>。しかし、我々の結果では近似曲線は 77K の時、

$$\eta_c(n) = 2.4 \times 10^{-8} n^{1/3} \quad (8)$$

300K の時、

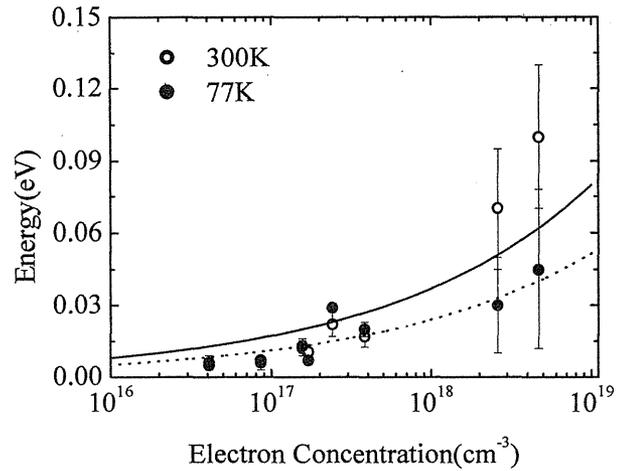


図 6 77K、および室温における  $\eta_c$  の変化

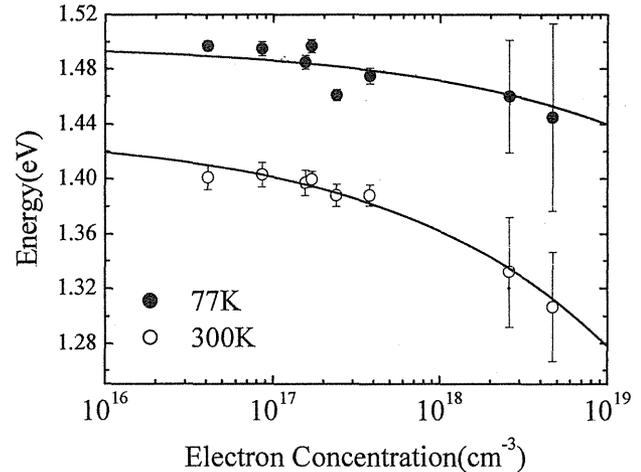


図 7 キャリア濃度の変化にともなうバンドギャップエネルギーの変化

$$\eta_c(n) = 3.7 \times 10^{-8} n^{1/3} \quad (9)$$

となった。Lee らが経験的に求めた  $\eta_c(n) = 2.0 \times 10^{-8} n^{1/3}$  に近い結果が得られた。 $\eta_c(n)$  は温度に依存しないはずだが、我々が求めた  $\eta_c(n)$  において 77K と 300K の間に違いが生じたのは、77K の場合に特に他の不純物準位などの影響で、低エネルギー側のフィッティングがよくなかった事が原因であり、そのため Lee らの結果より大きい値となったと思われる。

次に、バンドギャップのキャリア濃度依存性について考察する。キャリア濃度が高い場合のバンドギャップは、バンドテイリングの影響を考慮しなければなら

ないので、放物線の状態密度の伝導帯端  $E_c$  からテイリングパラメータ  $\eta_c$  を引いた値とした。図7にキャリア濃度の変化にともなうバンドギャップエネルギーの変化を示す。キャリア濃度の増加にともないバンドギャップが徐々に減少していることがわかる。これは、高キャリア濃度により自由キャリアが多く存在するため、電子間反発力などが弱まり、不純物準位から不純物帯と呼べるようなエネルギー幅の広がりを持ち、それが伝導帯と一体となって、バンドギャップの減少が起こったと考えられる<sup>12)</sup>。高濃度に不純物をドープした半導体のバンドギャップは

$$E_g(n) = E_0 - \Delta E_{BGN}(n) \quad (10)$$

で表される。 $E_0$  はノンドープにおけるバンドギャップであり、バンドギャップの減少 (Band Gap Narrowing) を表す  $\Delta E_{BGN}(n)$  は、キャリア濃度  $n$  の関数で表すことができる。Band Gap Narrowing については Jain らが詳しい解析を行っており、

$$\Delta E_{BGN}(n) = an^{1/3} + bn^{1/4} + cn^{1/2} \quad (11)$$

としている。 $n$  型 GaAs では  $a=16.5 \times 10^{-9}$ ,  $b=2.39 \times 10^{-7}$ ,  $c=91.4 \times 10^{-12}$  である<sup>13)</sup>。しかし、式(11)を用いて我々の結果を表そうとすると大きな差が生じた。我々の  $E_g(n)$  の変化の実験式は、77K の時、

$$\Delta E_{BGN}(n) = 2.8 \times 10^{-8} n^{1/3} \quad (12)$$

300K の時、

$$\Delta E_{BGN}(n) = 7.3 \times 10^{-8} n^{1/3} \quad (13)$$

となった。77K と 300K の間に違いが生じたのは、本来温度依存性の無いと思われる  $\eta_c(n)$  が測定では温度によって異なったためである。式(12)及び(13)は Hudait ら<sup>14)</sup>、Borghths ら<sup>9)</sup> および Bennett ら<sup>15)</sup> が経験的に求めたものと一致した。これまでの結果もこの程度の係数のばらつきはある。GaAs にドナー不純物を添加した場合、ドナーレベルは添加元素にそれほど依存しないため、PL 測定を行い、 $E_f$  または  $E_g$  を決定することにより、逆にキャリア濃度を求めることができると考えられる。

## 5. まとめ

Si ドープした GaAs のフォトルミネッセンスを測定し、

77K および室温での測定スペクトルに Kane モデルの理論スペクトルをフィッティングさせることができた。また、伝導帯フィリングによるフェルミエネルギーの増加やバーンスタイン-モスシフト効果、およびテイリング形成によるバンドギャップの減少を確認することができた。それらの値はこれまでに報告されている値とほぼ一致したことから、我々の PL 測定や解析が正確であることがいえる。今回の解析は今後 GaAs に他の不純物をドープした時のキャリア濃度の決定などに応用できると考えられる。

## 参考文献

- 1) 赤崎 勇：III-V 族化合物半導体 (培風館：1994)
- 2) 御子柴 宣夫：半導体の物理 (培風館：1991)
- 3) E. Burstein : Phys.Rev. **83**, 632 (1954)
- 4) T.S.Moss : Proc.Phys.Soc.London. **B67**, 775 (1954)
- 5) E.O.Kane : Phys.Rev. **131**, 79 (1963)
- 6) N.Y.Lee, K.J.Lee, C.Lee, J.E. Kim, H. Y. Park, D.H. Kwak, H.C. Lee, H.Lim : J.Appl.Phys. **78**, 3367 (1995)
- 7) J.I.Pankove : Optical Processes In Semiconductors (Dover Pub.Inc. : 1974)
- 8) H.Kim, C.M.Gilmore, A.Piqué, J.S.Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z. H. Kafafi, D. B. Chrisey : J.Appl.Phys. **86**, 6451 (1999)
- 9) G.Borghths, K.Bhattacharyya, K.Deneffe P. V. Miegheem, R. Mertens : J.Appl.Phys. **66**, 4381 (1989)
- 10) J.D.Sheng, Y.Makita, K.Ploog, H. J. Queisser : J.Appl.Phys. **53**, 999 (1982)
- 11) B.G. Arnaudor, V.A. Vilkotskii, D.S. Domanerskii : Sov. Phys. Semicond. **11**, 1054 (1977)
- 12) T. Vazifeshenas : Physica E **15**, 53 (2002)
- 13) S.C.Jain, J.M.McGregor, D.J.Roulston : J.Appl.Phys. **68**, 3747 (1990)
- 14) M.K.Hudait, P.Modak, S.B.Krupanidhi : Mater.Sci.Eng. **B56**, 1 (1999)
- 15) H.S.Bennett, J.R.Lowney : J.Appl.Phys. **62**, 521 (1987)
- 16) E.W.Williams : Phys.Rev. **168**, 922 (1968)