



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	MOCVD成長によるアンドープGaAs中の電子トラップ
Author(s)	橋詰, 保; 池田, 英治; 赤津, 祐史 他
Citation	北海道大学工学部研究報告, 121, 23-31
Issue Date	1984-05-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41875
Type	departmental bulletin paper
File Information	121_23-32.pdf



MOCVD 成長によるアンドープ GaAs 中の電子トラップ

橋 詰 保* 池 田 英 治** 赤 津 祐 史**
大 野 英 男** 長谷川 英 機**

(昭和58年12月27日受理)

Deep Electron Traps in Undoped GaAs Grown by MOCVD

Tamotsu HASHIZUME, Eiji IKEDA, Yuji AKATSU
Hideo OHNO, Hideki HASEGAWA
(Received December 27, 1983)

Abstract

Deep electron traps in undoped GaAs grown by metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD) are investigated. The relationship between the growth parameter and the origin of the traps are discussed. Deep level transient spectroscopy (DLTS) has been used to determine the thermal activation energy, the capture cross section and the density of deep traps.

Seven electron traps are detected. The dominant electron trap in MOCVD GaAs layers is EHI with an activation energy $= 0.80 \pm 0.02$ eV, which is most probably the same level as EL2 in conventional vapor phase epitaxial GaAs layers.

Two traps (EH2, EH3) are related to the epitaxial layer substrate interface and the remaining four traps (EH4-7) are determined to be due to impurities in trimethylgallium (TMG) used in MOCVD growth.

1. 緒 言

有機金属気相成長 (MOCVD) 法は、組成・ドーピングの制御性に優れた成長法であり、また多数の大面积基板への同時成長が可能になると予想され、更に高品質の結晶が得られるため GaAs を中心とした新デバイス用の量産法として工業的に有望視され、活発に研究が進められている。このため成長層の評価も様々な方法で行われているが、その中でも結晶性の評価基準の1つとして定着しつつある深い準位 (deep level) の測定は、深い準位がデバイス特性に直接影響を与える場合が多いため、極めて重要である。加えて、深い準位は結晶成長機構と密接な関係を有すると考えられるため、その機構を考察する手がかりともなり、この観点からも深い準位の測定は重要である。

MOCVD 法による GaAs の深い準位に関しては数件の報告^{(1)~(4)}があり、特に EL 2 と呼ばれている 0.80eV 前後の活性化エネルギーを有する電子トラップについては、かなり詳しく研究され

* 釧路工業高等専門学校電子工学科, 昭和58年5月2日より昭和59年2月29日まで文部省内
地研究員として電気工学科電気物性工学講座に滞在

** 電気工学科 電気物性工学講座

ているが、一致した見解が示されるに至っていない。

本報告では、Deep Level Transient Spectroscopy (DLTS)法⁽⁵⁾によりアンドープ GaAs 層の電子トラップを検出し、その成因と成長条件・基板・出発原料との関連性について評価を行った。

2. 試料および測定方法

2.1 エピタキシャル成長

GaAsのエピタキシャル成長は縦型反応管を有するシステムにより行い、GaおよびAsのソースとしてエレクトロニックグレードのトリメチルガリウム(TMG)、水素ベース10%アルシン(AsH₃)を用いた⁽⁶⁾。アンドープ GaAs 層で現在までに得られた最高移動度は、室温で7,900cm²/V・sec ($n \sim 2.4 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$)、77k では74,700cm²/V・sec ($n \sim 4.2 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$)である。成長用基板は、面方位(100)のアンドープ半絶縁性 GaAs 基板と Si ドープ $n^+ - \text{GaAs}$ 基板である。

測定用試料としては、成長層に Au を真空蒸着して形成したショットキ・ダイオードを用いた。なおオーミック電極の位置は、半絶縁性基板を用いた場合は成長層表面に、 n^+ 基板の場合は基板裏面に電極を設けた。深い準位の測定には、良好な電流－電圧特性を有するダイオードのみを使用した。成長層のキャリア濃度 (n)、移動度はホール効果測定により求め、不純物濃度 (N_D) は容量－電圧 ($C-V$) 測定により評価した。表 1 に試料の主な成長条件と電気的特性をまとめた。表 1 において、試料 MO 5 の成長に限り、他の試料の場合と供給者の異なる TMG を使用している。

表 1 試料の主な成長条件と電気的特性

Sample No	[AsH ₃] [TMG]	Growth Temp. (°C)	Thickness (μm)	n_{300} (cm ⁻³)	μ_{300} (cm ² /V sec)	N_D (cm ⁻³)	TMG Supplier
MO 1	38	675	6.0	1.3E16	5,600	2.0E16	A
MO 3	58	670	5.0	4.0E16	4,700	5.1E16	A
MO 5	39	670	3.5	5.2E15	5,100	8.5E15	B
MO 8	35	670	6.0	6.0E16	4,500	7.1E16	A
MO13	64	670	1.5	6.5E14	7,240	1.0E15	A
MO14	36	760	2.8	1.5E16	4,510	1.8E16	A
MO15	31	760	2.2	1.1E16	5,030	1.2E16	A
MO20	29	760	2.5	1.6E16	4,300	1.7E16	A

2.2 深い準位の測定方法

成長層の深い単位はDLTS法⁽⁵⁾を用いて測定した。測定試料は n 形であり、ショットキ接合を用いて測定しているので電子トラップのみが検出される。ショットキ接合の空乏層容量は、準位のキャリアの捕獲および放出によって時定数 τ で過渡的に変化し、その変化は次式で表わされる。

$$C(t) = C(t=0) + \Delta C \{1 - \exp(-t/\tau)\} \quad (1)$$

ここで ΔC は $t = \infty$ と $t = 0$ での容量差である。高温では τ が小さく低温では大きくなるため、時刻 t_1 と t_2 での容量差 $C(t_2) - C(t_1)$ はある温度 T_m で最大値をとる (図 1)。この時の時定数 τ_m は

$$\tau_m = \frac{t_2 - t_1}{\ln(t_2/t_1)} \quad (2)$$

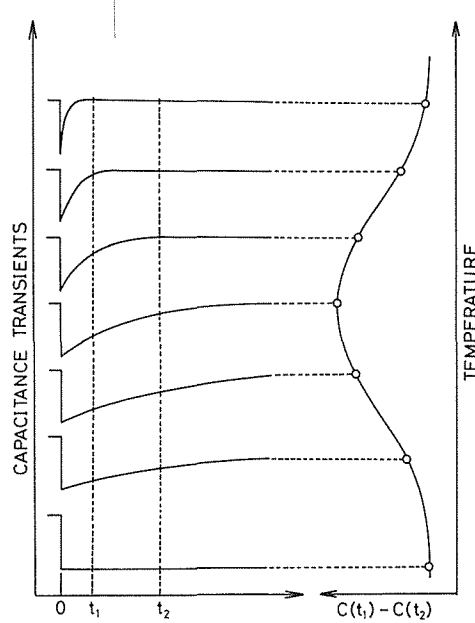


図1 空乏層容量の過渡応答の温度依存性と DLTS 信号

で与えられる。 τ_m は準位の放出割合の逆数となり、Shockley-Read-Hall 統計 (SRH 統計⁽⁷⁾) より

$$\frac{1}{\tau_m} = \sigma V_{th} N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_t}{kT_m}\right) \quad (3)$$

となる。ここで σ , E_t は準位の捕獲断面積・エネルギー準位, E_c , N_c はそれぞれ伝導帯下端のエネルギー, 伝導帯の実効状態密度, V_{th} はキャリアの熱速度, k はボルツマン定数である。 N_c , V_{th} の温度依存性を考慮すると(3)式は次式となる。

$$\tau_m = \frac{1}{\sigma V_{th0} N_{c0} T_m^2} \exp\left(\frac{E_c - E_t}{kT_m}\right) \quad (4)$$

V_{th0} , N_{c0} は物質中のキャリアの有効質量で決まる定数である。

(2)式より, t_1 と t_2 を変化させると図1のピーク位置は温度軸上をシフトすることになる。異なる t_1 , t_2 の組を用い, それぞれの τ_m についてピーク位置 T_m を求め, $\ln(T_m^2 \tau_m)$ 対 $1/T_m$ をプロットすると(4)式により直線が得られる。その直線の傾きより熱的活性化エネルギー ($E_c - E_t$) と, $T_m \rightarrow \infty$ に外挿した点から捕獲断面積を知ることができる。また準位の濃度 N_t は $C(t=0) \gg \Delta C$ の場合次式で求めることができる。

$$N_t = 2 \frac{\Delta C}{C(t=0)} N_D \quad (5)$$

ここで N_D は浅い不純物濃度である。 $C(t=0) \lesssim \Delta C$ の場合は, トラップレベルとフェルミ準位の交差する点から空乏層端までの距離によって(5)式を補正することにより求められる^{(8),(9)}。ピークの高さ S_m と ΔC との関係は(1), (2)式より

$$|S_m| = |\Delta C \left\{ \exp\left(\frac{t_2}{t_1 - t_2} \ln \frac{t_2}{t_1}\right) - \exp\left(\frac{t_1}{t_1 - t_2} \ln \frac{t_2}{t_1}\right) \right\}| \quad (6)$$

となるため, ピークの高さから準位の濃度を決定できる。

2.3 測定系

DLTS 測定システムは、キャパシタンスメータとディジタルボックスカー積分器を基本に構成しており、キャパシタンスメータの出力波形を数10～数100倍に増幅することによって、検出感度 $1 \times 10^{-4} N_D \sim 5 \times 10^{-5} N_D$ を得ている。また温度を固定して、容量の過渡応答波形を直接レコーダに描かせる方法も試みたが、その結果は DLTS 法によるデータと良く一致した。この結果、DLTS 測定における温度誤差は $\pm 1^\circ\text{C}$ となり、温度測定が非常に正確であることが示された。なお温度掃引は He ガスを使用した冷却器とヒータを用いており、掃引範囲は 10～450K である。

3. 測定結果および考察

3.1 0.8eV 近傍の準位

図2に代表的な DLTS 信号を示す。図中のピーク EH1 は、測定した全試料について検出され、気相成長(VPE)GaAs 層の支配的電子トラップである EL 2⁽¹⁰⁾ と同一と考えられる。そのアレニウスプロットと、MOCVD 層で報告されている EL 2 のデータを図3に示す。図中 () 内の数

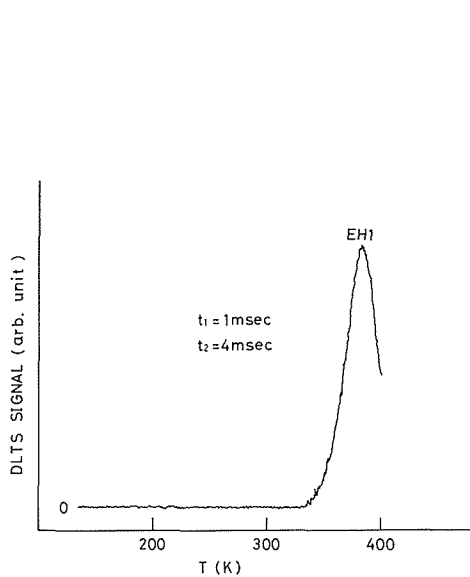


図2 アンドープGaAs層の代表的DLTS信号

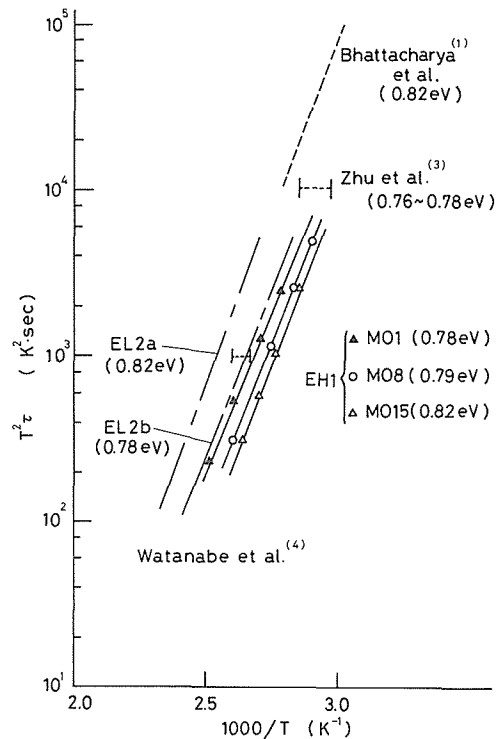


図3 電子トラップEH1およびEL2のアレニウスプロット

字は活性化エネルギーを表わしている。活性化エネルギー0.78～0.82 eV、捕獲断面積 $2.5 \times 10^{-13} \sim 1.3 \times 10^{-12} \text{cm}^2$ と試料によって多少のばらつきはあるが、他の報告とほぼ一致している。

EL 2 諸パラメータの成長条件依存性についてはいくつかの報告がある。最近成長温度が高い場合の EL 2 のピーク位置が低い場合より高温側にシフトし、活性化エネルギーも大きくなるという結果が示された⁽⁴⁾。図3の EL 2a が成長温度720, 740℃のアレニウスプロットであり、EL 2b が630, 660℃のものである。成長温度と実際の基板温度との間にはかなりの誤差が見込まれ、単

純な比較は困難であるが、本測定では670℃と760℃の試料について明確なピークの移動、活性化エネルギーの変化は認められなかった。

EL 2の濃度はAsH₃とTMGのモル比の増加につれて増加するという報告^{(1),(4)}と相関がないという報告⁽³⁾があり、見解は一致していない。我々の測定においては、[AsH₃]/[TMG]の上昇にしたがいトラップ濃度は増加する傾向にあるが、他の成長条件を一定にした試料の数が少いため、これまでの測定からそのモル比依存性は判定し難い。

3.2 界面近傍の準位

界面近傍のトラップはFETの安定動作等に影響を及ぼすとともに、成長開始時の非定常状態、基板からの拡散などの情報を含んでいると考えられる。そこで、基板界面近傍のトラップの検出

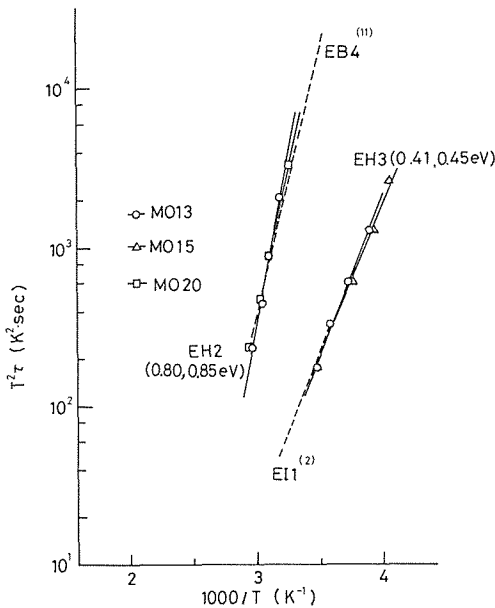


図4 基板界面近傍で検出された電子トラップのアレニウスプロット

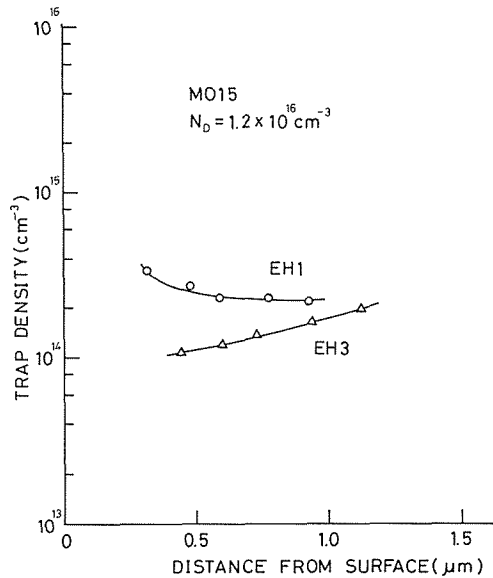


図5 電子トラップEH 1, EH 3の濃度プロファイル

を試みるために、比較的膜厚の薄い試料 MO13, MO15 (半絶縁性基板)と膜厚を1.5μm程度に鏡面エッチングした試料 MO20 (半絶縁性基板およびn⁺基板)について測定を行った。

図4は、半絶縁性基板と成長層との界面近傍に存在すると思われる電子トラップのアレニウスプロットである。()内の数字はそれぞれの準位の活性化エネルギーである。EH2はLangら⁽¹¹⁾が電子線照射GaAsで検出したトラップEB4と、EH3はLefevreら⁽¹²⁾のデータEI3と近いプロットである。

図5に試料MO15におけるEH1とEH3の濃度プロファイルを示す。プロファイルは、注入パルス幅を2Vに固定し逆バイアスを順次深くして求めたものである。表面からの深さはC-V測定データのバイアス電圧を対比して決定し、濃度計算はトラップレベルとフェルミレベルが交差する点から空乏層端までの距離により補正した⁽⁹⁾。図5からEH3の濃度はエピタキシャル層から基板界面に向かって増加しており、これはLefevreらの報告と一致する。図6はMO13について、注入パルスを0.5Vに固定し逆バイアス(V_r)を1~3.5Vまで変化させた場合のDLTS

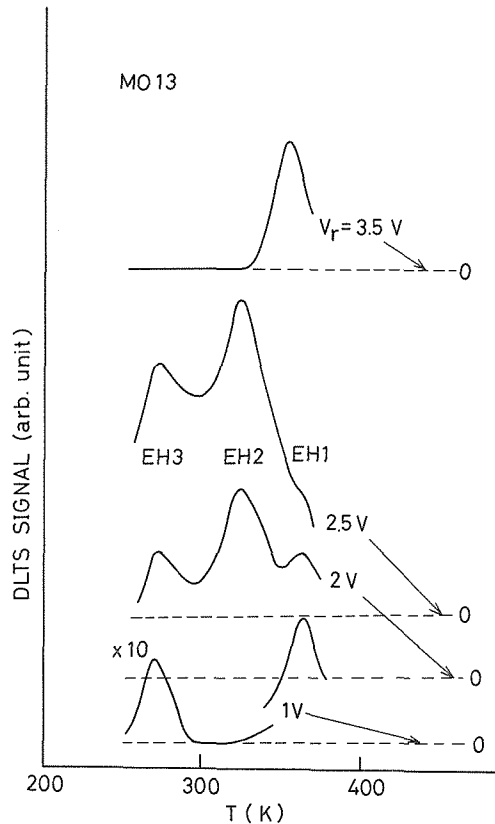


図6 基板界面近傍における DLTS 信号のバイアス依存性

信号である。図中波線は、それぞれの逆バイアスでの DLTS 信号の 0 レベルを示している。バイアス 1V の場合は EH 1, EH 3 のピークだけが検出されたが、 V_r を深くするに従って EH 2, EH 3 のピークが高くなり、 $V_r=2.5V$ では EH 1 が EH 2 のピークに隠されてしまう。しかし $V_r=3.5V$ では EH 2, EH 3 とともに検出限界以下となり再び EH 1 が観測されるが、EH 1 のピーク位置は少し低温側にシフトする。活性化エネルギーの値などは異なるが、基板界面での同様の測定結果が Zhu ら⁽³⁾によって報告されている。 $V_r=3.5V$ 以上では、EH 2, EH 3 のトラップレベルがフェルミレベルと交差しなくなるため、見かけ上検出不可能となっていることも考えられる。なお MO20 の試料については、 n^+ 基板と成長層の界面に対して同様の測定を行ったが、EH 1 以外の電子トラップは検出限界以下であった。

以上の結果より、電子トラップ EH 2, EH 3 は基板とエピタキシャル層との界面近傍に存在すると推定される。成因としては、基板からの不純物拡散が挙げられるが、一方半絶縁性界面での測定のため直列抵抗の寄与が大きくなり活性化エネルギー・捕獲断面積の値には大きな誤差が含まれていると考えられるので、それらの値を用いて直接他の準位と比較を行うことには注意を要する。また EH 2 については、Ikoma⁽¹³⁾らが伝導性のアンドープ LEC 結晶で検出した ETX-2 の挙動と類似しており、この準位との関連性も考えられるが、より詳細な検討が必要である。

3.3 TMG ソースに関与した単位

他の一連の試料とは供給者の異なる TMG を用いて成長した試料 MO 5 の DLTS 信号を図 7 に示す。EH 1 の他に EH 4 ~ EH 7 の電子トラップが検出された。各トラップのアレニウスプ

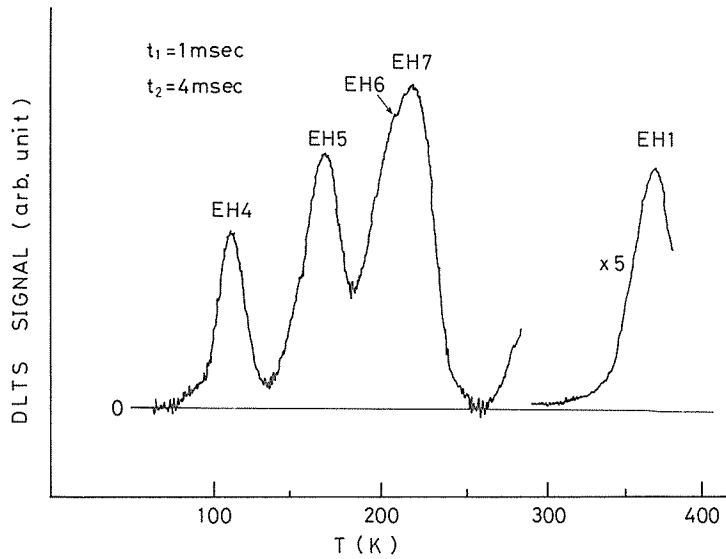


図7 特定のTMGを用いた成長層のDLTS信号

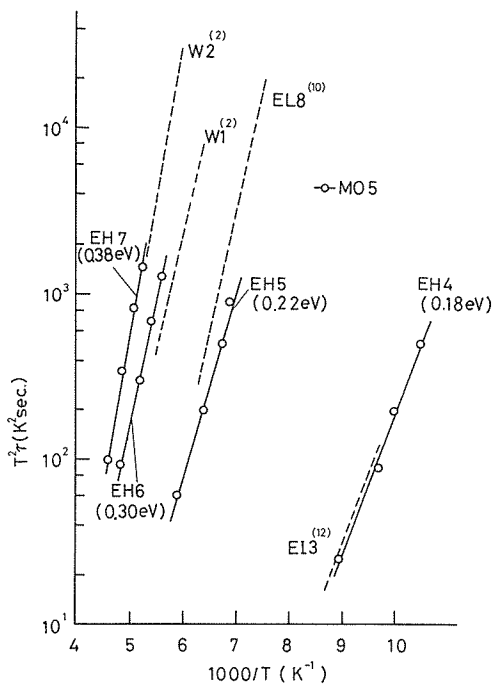


図8 電子トラップEH4～EH7のアレニウスプロット

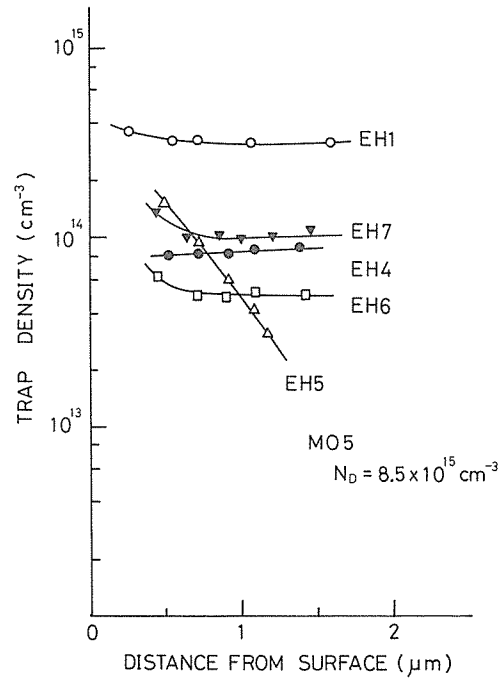


図9 特定のTMGによる成長層に存在する電子トラップの濃度プロファイル

ロットを図8に、注入パルス幅を2 Vに固定して測定した濃度プロファイルを図9に示す。ここでEH 6とEH 7については、DLTS信号を計算機を用いてフィッティングすることで分離し、ピーク位置の決定・濃度計算を行った。

電子トラップEH 6, EH 7はWagner⁽²⁾らがGaAs, GaAlAs層で検出したトラップ (W_1 と W_2) に、DLTS 信号・アレニウスプロットともに良く一致している。この2つのトラップはMO 5以外の試料では検出限界以下 ($N_t < 10^{12} \text{cm}^{-3}$) であったことから、TMG ソースより導入された不純物準位と推測される。Wagner らの報告では、 W_1 , W_2 の濃度はAlの組成の増加にしたがい増加しており、Alのソースであるトリメチルアルミニウム (TMA) あるいは成長システム内に残留しているAlから導入された不純物による準位と考えられている。

EH 4についてはLefevre ら⁽¹²⁾がVPE層で検出したトラップEI 3とアレニウスプロットがほぼ一致し、その濃度プロファイルも基板方向に向かって増加するという同様の傾向を呈している。Lefevre らはこのトラップの成因が、エピタキシャル成長中の温度変動に関連するとしている。しかし本測定の結果では、EH 4は特定のTMG ソースを用いたときにのみ検出されるため、TMGに含まれる不純物に関連しているトラップとするのが妥当と思われ、成長中の温度変動によるものではないと考えられる。EH 5はMartin ら⁽¹⁰⁾のデータEL 8と近いプロットである。他のトラップの濃度プロファイルが一定またはゆるやかな上昇を示しているのに対し、EH 5は基板方向に向かって急激に減少しているのが特徴的である。この準位もTMG ソースを換えることにより検出されなくなるため、ソースに関して導入された不純物によるものと考えられる。

表2に本測定で検出した電子トラップを試料別にまとめた。DLTS 測定より求めた、活性化エネルギー・捕獲断面積・濃度を各トラップのパラメータとした。表中試料MO 5のトラップEH 5については、成長層の深さ方向で濃度分布が一定でなかったため、空欄とした。また試料MO13では、浅い不純物濃度のプロファイルが急激な変化を示したため、各トラップの正確な濃度は決定できなかった。

表2 MOCVD GaAs層の電子トラップ

Sample No	Activation Energy (eV)	Cross Section (cm^2)	Density (cm^{-3})	Trap No
MO 1	0.79	2.9E-13	3.7E15	EH1
MO 3	0.82	1.1E-12	2.5E15	EH1
MO 5	0.79	2.5E-13	3.4E15	EH1
	0.38	1.2E-14	1.3E14	EH7
	0.30	9.7E-16	1.2E14	EH6
	0.22	2.9E-16		EH5
	0.18	3.3E-14	8.0E13	EH4
MO 8	0.79	3.8E-13	3.0E14	EH1
MO13	0.79	1.2E-12		EH1
	0.85	1.2E-10		EH2
	0.45	2.3E-15		EH3
MO14	0.82	1.1E-12	9.0E14	EH1
MO15	0.82	1.3E-12	2.2E14	EH1
	0.41	4.6E-16	1.0E14	EH3
MO20	0.8	7.5E-11	1.1E14	EH2
	0.82	9.0E-13	5.3E14	EH1

4. 結 言

MOCVD 成長によるアンドープ GaAs エピタキシャル層について、DLTS 測定を行い電子トラップを検出し、その成長条件依存性・成因などについて考察を加えた。

7 種の電子トラップが成長層および基板界面で検出されたが、主たる電子トラップは EH 1 であった。EH 1 は成長中にエピタキシャル層内に生じたものと思われ、VPE 層の支配的電子トラップ EL 2 と同一の準位と考えられる。これに対して EH 1 以外のトラップは、TMG ソースの不純物あるいは成長用基板と密接に関係しており、MOCVD 層本来のものではないことが判明した。

参 考 文 献

- (1) P.K.Bhattacharya, J.W.Ku and S.J.T.Owen: Appl Phys. Lett., 36(1980), p.304
- (2) E.E.Wagner, D.E.Mars, G.Hom and G.B.Stringfellow: J.Appl. Phys., 51(1980), p.5434
- (3) H.Z.Zhu, Y.Adachi and T.Ikoma: J.Cryst. Growth., 55(1981), p.154
- (4) M.O.Watanebe, A.Tanaka, T.Udagawa, T.Nakanisi and Y.Zohta: Jpn.J.Appl. Phys., 22(1983), p.923
- (5) D.V.Lang: J.Appl. Phys, 45(1974), p.3023
- (6) 池田英治, 赤津祐史, 大野英男, 長谷川英機: 北海道大学工学部研究報告, No.114(1983), p.25
- (7) A.G.Milnes: *Deep Impurities in Semiconductors*, John Wiley & Sons, 1973, chapter 6
- (8) 山本知生, 岩田直高, 長谷川文夫, 南日康夫: 第44回応用物理学会学術講演会予稿集(1983), 26p-H-5
- (9) M.O.Watanabe, A.Tanaka, T.Nakanisi and Y.Zohta: Jpn.J.Appl.Phys., 20(1981), p.L429
- (10) G.M.Martin, A.Mitonneau and A.Mircea: Electron. Lett., 13(1977), p.191
- (11) D.V.Lang, A.Y.Cho, A.C.Gossard, M.Ilegems and W.Wiegman: J.Appl.Phys., 47(1976), p.2558
- (12) H.Lefevre and M.Schulz: Appl.Phys., 12(1977), p.45
- (13) T.Ikoma, M.Taniguchi and H.Noge: Extended Abstracts of the 15th Conference on Solid State Devices and Materials, Tokyo, 1983, p.149