

半導体中の浅い不純物は室温ですべてイオン化しているのか？

橘 凜人^A、中田博保^{A,B}、藤元章^C、原田義之^C、平井豪^D、櫻木史郎^E、
兼松泰男^A

大阪大学大学院理学研究科附属フォアフロント研究センター^A

大阪教育大学教育学部^B

大阪工業大学ナノ材料マイクロデバイス研究センター^C

立命館大学理工学部^D

ユニオンマテリアル株式会社^E

Are All the Shallow Impurities in Semiconductors Ionized at Room Temperature?

Rinto Tachibana^A, Hiroyasu Nakata^{A,B}, Akira Fujimoto^C, Yoshiyuki Harada^C,
Takeshi Hirai^D, Shiro Sakuragi^E, and Yasuo Kanematsu^A

For-Front Research Center, Faculty of Science, Osaka University^A

College of Education, Osaka Kyoiku University^B

Nanomaterials Microdevices Research Center, Osaka Institute of Technology^C

College of Science and Engineering, Ritsumeikan University^D

Union Materials Inc.^E

Ionization of shallow impurities is suppressed by heavy doping into semiconductors. The residual neutral impurity density is proportional to the square of impurity concentrations. The density of neutral shallow donors with the ionization energy of 10 meV is about 10^{15} cm^{-3} for the impurity concentrations of 10^{18} cm^{-3} at room temperature. We propose that the residual neutral impurity is responsible for room temperature photoluminescence in CdTe.

1. はじめに

半導体中の浅い不純物は室温ですべてイオン化していると思われる。例えば、井上と蔵本は「n型半導体もp型半導体もキャリアの数はドーピングした不純物元素の数と同じになります。」と記述している[1]。また、Szeは「Siに 10^{16} cm^{-3} のAsをドーピングした試料で室温におけるキャリア濃度とフェルミ準位を求めよ。」という問題で、300Kで不純物原子は完全にイオン化して

いるという仮定を課している[2]。

我々は、不純物濃度が高ければ、ある程度の浅い不純物は室温でも中性の可能性があると主張する。そのためまず、伝導電子濃度を議論し、次に、ドナー電子の分布関数がフェルミディラックの分布関数と異なることを紹介する。ドナー電子と伝導電子の化学ポテンシャルが等しいことと電荷保存則から、伝導電子濃度に対する2次方程式を導いた。その方程式の解を求める

ことにより、中性ドナー濃度が不純物濃度の2乗に比例して増大することを見出した。

このことを実験的に明らかにするために、CdTeの室温フォトルミネッセンスの起源が伝導電子とアクセプターに束縛された正孔の再結合によるものとし、説明を試みた。

2. 伝導電子濃度

浅いドナーのイオン化について考察するには、伝導電子とドナー電子それぞれの分布と状態密度を考える必要がある。まず、伝導電子から考える。分布関数 $f_e \ll 1$ のとき、フェルミディラックの分布関数は、

$$f_e(\varepsilon) \approx \exp[(\mu - \varepsilon)/k_B T] \quad (1)$$

で与えられる[3]。ここで、 μ は化学ポテンシャル、 k_B はボルツマン定数である。

一方、直接遷移型で等エネルギー面が球のとき、状態密度は、

$$D_e(\varepsilon) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} (\varepsilon - E_c)^{1/2} \quad (2)$$

で表わされる。ここで、 E_c は伝導帯下端のエネルギー、 m_e は電子の有効質量である。これらより伝導帯の電子濃度は、

$$\begin{aligned} n &= \int_{E_c}^{\infty} D_e(\varepsilon) f_e(\varepsilon) d\varepsilon \\ &= 2 \left(\frac{m_e k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \exp[(\mu - E_c)/k_B T] \quad (3) \end{aligned}$$

となる。さらに、有効状態密度である

$$N_c = 2 \left(\frac{m_e k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (4)$$

を用いると、伝導電子濃度は、

$$n = N_c \exp \left[\frac{(\mu - E_c)}{k_B T} \right] \quad (5)$$

となる。

3. ドナー電子の分布関数

次に、ドナー電子の分布関数について考

えてみる。ドナー電子の分布関数はフェルミディラックの分布関数とは異なっている[4,5]。このことは、これまで認識されていないことも多く、久保はその著書でドナー電子の分布関数としてフェルミディラックの分布関数を用いている[6]。

ドナー電子の分布関数を理解するには、グランドカノニカルアンサンブルを考える必要がある、まず、それについて説明する。熱力学の第一法則は粒子数が保存するとき

$$TdS = dE + pdV \quad (6)$$

と表すことができ、エントロピーが最大、内部エネルギーが最小の条件からボルツマン因子 $e^{-E/k_B T}$ が出てくる。一方、粒子数が変化するグランドカノニカルアンサンブルでは、

$$TdS + \mu dN = dE + pdV \quad (7)$$

となる。粒子数の増加 dN に伴い、エネルギーの増加があり、その係数として化学ポテンシャル μ が導入される。この式を、

$$TdS = d(E - \mu N) + pdV \quad (8)$$

と書き直し、カノニカルアンサンブルの E を $E - \mu N$ と置き換えることでグランドカノニカルアンサンブルとなる。その結果、ボルツマン因子 $e^{-E/k_B T}$ は $e^{-(E - \mu N)/k_B T}$ となる。

まず、フェルミディラックの分布関数を導出してみる。電子が 0 の状態の確率は $E=0, N=0$ であるので 1 となり、電子が 1 つ存在するときの確率は $e^{-(E - \mu)/k_B T}$ となる。これよりフェルミディラックの分布関数は、

$$f_{FD} = \frac{e^{-(E - \mu)/k_B T}}{1 + e^{-(E - \mu)/k_B T}} = \frac{1}{e^{(E - \mu)/k_B T} + 1} \quad (9)$$

となる。ドナー電子の場合はスピンを考慮する必要があり、しかも、電子が 2 つのドナーを占有する場合は、クーロン反発の影響でエネルギーが上がり D^- 状態となる。

この状態は電子の束縛エネルギーがドナーの $1/20$ 程度であり、通常考慮しない。そのため電子がない状態、アップスピンの状態、ダウンスピンの状態の3種の状態があり、電子の占有確率はそれぞれ 1 、 $e^{-(E-\mu)/k_B T}$ 、 $e^{-(E-\mu)/k_B T}$ である。そのため電子がドナーを占有する確率、すなわち、分布関数は、

$$f_d = \frac{2e^{-(E-\mu)/k_B T}}{1+2e^{-(E-\mu)/k_B T}} = \frac{1}{1+\frac{1}{2}e^{(E-\mu)/k_B T}} \quad (10)$$

で与えられ、分母の式の中でフェルミディラックの分布関数と係数 $1/2$ だけ異なる。

4. 中性ドナー濃度

ドナー不純物の濃度を n_d とし、ドナー準位のエネルギーを E_I^d とすれば、中性ドナーの濃度 n_d^0 は、

$$n_d^0 = n_d f_d = \frac{n_d}{1+\frac{1}{2}e^{(E_I^d-\mu)/k_B T}} \quad (11)$$

で与えられる。熱平衡状態では、伝導電子の化学ポテンシャルとドナー電子の化学ポテンシャルは等しくなるので、式(5)と(11)の μ の値は等しい。(11)式から伝導電子の濃度を求めることができ、それはイオン化ドナーの濃度と同じである。

$$n = n_d - n_d^0 = n_d - \frac{n_d}{1+\frac{1}{2}e^{\frac{E_I^d-\mu}{k_B T}}} \\ = \frac{n_d}{1+2e^{(\mu-E_I^d)/k_B T}} \quad (12)$$

ドナー準位のエネルギー E_I^d は、ドナーのイオン化エネルギー E_d を用いると、

$$E_I^d = E_c - E_d \quad (13)$$

となり、これにより、伝導電子濃度は、

$$n = \frac{n_d}{1+2e^{(\mu-E_c+E_d)/k_B T}} \quad (14)$$

と求められる。さらに、式(14)と(5)から次式が得られる。

$$\frac{n^2}{n_d - n} = \frac{N_c}{2} e^{-E_d/k_B T} \quad (15)$$

この式は、川村や Balkanski と Wallis により紹介されている。ここで、

$$N_c^{eff} = \frac{N_c}{2} e^{-E_d/k_B T} \quad (16)$$

とおくと、以下のように、

$$\frac{n^2}{n_d - n} = N_c^{eff} \quad (17)$$

$$n^2 + N_c^{eff} n - N_c^{eff} n_d = 0 \quad (18)$$

と書き改め、 n についての2次方程式が得られる。この方程式(18)の解は、

$$n = \frac{1}{2}(-N_c^{eff} + \sqrt{(N_c^{eff})^2 + 4N_c^{eff} n_d}) \quad (19)$$

となる。ここで、平方根の中の第2項が十分に小さいとして展開すると、

$$n \cong n_d - \frac{n_d^2}{N_c^{eff}} \quad (20)$$

が得られ、中性ドナー濃度は、

$$n_d^0 = n_d - n \cong \frac{n_d^2}{N_c^{eff}} \quad (21)$$

と求められる。式(21)から、中性ドナー濃度はドナー不純物濃度の2乗に比例して増大することがわかる。ただし、ドナー不純物濃度が低い場合はほぼゼロとなる。式(16)を用いると、以下のようになる。

$$n_d^0 \cong \frac{2n_d^2}{N_c} e^{E_d/k_B T} \quad (22)$$

具体的にどの程度のドナーが室温で中性であるかを考えてみよう。電子の有効質量を $0.1m_0$ としたとき、300K の有効状態密度は $N_c = 8.08 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 、ドナーのイオン化エネルギーが $E_d = 10 \text{meV}$ なら $N_c^{eff} = 2.74 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ であり、ここで、 $n_d = 10^{17} \text{cm}^{-3}$ とすれば $n_d^0 = 3.6 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ と

なる。この値は小さいが、観測可能な量であり、ほとんどの場合、問題とならないが、精密な測定では影響が出てくる。図1に、 10^{17} cm^{-3} から 10^{18} cm^{-3} の範囲の中性ドナー濃度に対するドナー濃度依存性を示す。

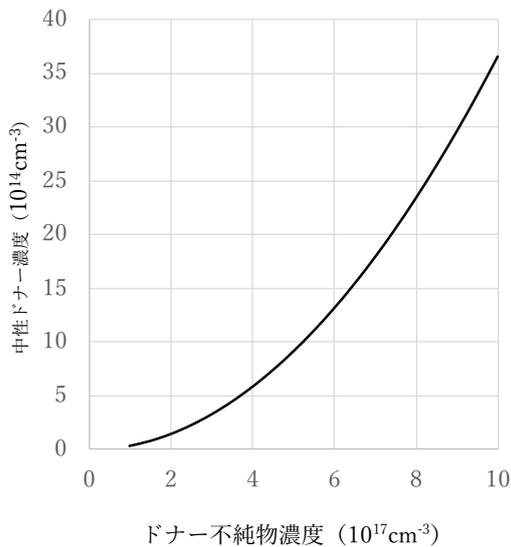


図1 中性ドナー濃度のドナー濃度依存性.

$$T = 300\text{K}, E_d = 10 \text{ meV}, m_e = 0.1m_e^0$$

5. 実験

我々は不純物濃度が高いとき、室温でもある程度の不純物が中性のままであることを示したが、実験では CdTe のフォトルミネッセンスを室温で観測することにより、このことを実証しようとしている。

CdTe の室温フォトルミネッセンスは、1990年代から報告例があり、Jaesun Lee らは、浅い不純物は室温でイオン化しているため、フォトルミネッセンスの起源とはなり得ないと考えた。結局、これは励起子や自由キャリアの再結合に起因する発光と結論づけられた[7]。

我々は、この発光がアクセプターに束縛された正孔と伝導電子の再結合(e, A^0) 発光であるとして解析した。アクセプターの

イオン化エネルギーが 26meV と小さく、これまでの常識ではイオン化して発光に寄与しないものと考えられた。ここで紹介したように、高濃度のアクセプターがある程度、室温でイオン化せず中性のままなら、CdTe の室温フォトルミネッセンスが(e, A^0) 発光によるものとする説明が成り立つ [8]。

6. まとめ

半導体中の浅い不純物が室温ですべてイオン化しているという常識に疑問をもち、高濃度に不純物がドーピングされているときはある程度不純物が中性のままであることを計算で示した。また、実験では、CdTe の室温フォトルミネッセンスの測定から、浅いアクセプターが室温である程度中性である可能性について紹介した。

参考文献

- [1] 井上伸雄、蔵本貴文、「半導体」のことが一冊丸ごとわかる、ベレ出版、2021、p.45.
- [2] S. M. Sze, Semiconductor Devices Physics and Technology 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., 2001, p.41.
- [3] C. Kittel, キッテル固体物理学入門上第8版、丸善、宇野良清他訳、2005、 p.217.
- [4] 川村肇、半導体の物理、槇書店、1971 p.37.
- [5] M. Balkanski and R. F. Wallis Semiconductor Physics and Applications Oxford University Press, 2000, p.110.
- [6] 久保亮五、統計力学、共立全書、1951、 p198.
- [7] Jaesun Lee *et al.*, Phys. Rev. **B49**, 1994, 1668.
- [8] 中田博保他、第33回光物性研究会論文集、芦田昌明編集、2022、 p.19-22.