

深い不純物準位をもつ半導体電極の評価法

(昭和56年10月30日 原稿受付)

電気工学科 野 上 暁 一

Characterization of Semiconductor Electrodes
with a Deep Impurity Level

by Gyoichi NOGAMI

The relaxation effects of a deep impurity level on the $C^{-2}-V$ relationship have been discussed. Capacitance C was derived as an explicit function of a bias V , which gives the characterization method for the semiconductor electrodes such as Fe_2O_3 . Interpretation for the conventional Mott-Schottky plots must be renewed. If a deep level lies just below the bulk Fermi level, the $C^{-2}-V$ plot is approximated by two inflecting straight lines, but the inflection potential gives no information about the energy level of a deep level conventionally accepted. If a level is deep, its relaxation time is so high that the measuring frequency usually used, even when 1 Hz, becomes high frequency limit. The slope of the $C^{-2}-V$ plot obtained under a high frequency limit gives quite an erroneous doping concentration. It is pointed out that extremely low frequency must be used to determine the energy level and the doping concentration of a deep level. The presence of a deep level also causes the slope of the Mott-Schottky plot to be frequency-dependent.

1. はじめに

太陽エネルギーの有効利用という観点から、半導体電極が注目され活発な研究が行われているが、基本となる電極の評価法はまだ確立されていない。電極の評価法としては、電流-電圧特性¹⁾、容量-電圧特性²⁻⁴⁾が最も基本的であり、種々の方法が提案されているが、残念ながら安定性の点で最も優れている酸化物半導体である TiO_2 や Fe_2O_3 については完全な解析はなされていない。 Fe_2O_3 では深い不純物準位があるため、ある電位を境に $C^{-2}-V$ プロットが折れまがった2本の直線で近似できるとの報告⁵⁻⁷⁾ がなされているが、この場合の評価法が確立されていないため完全な実験報告はみられず、ドナー準位の位置およびその濃度等最も基本となる物理量は明らかにされていない。筆者は先に TiO_2 と Fe_2O_3 の評価法の基礎として $C-V$ 関係を導いたが^{2,3)} 周波数依存性を考慮していないため完全とはいえない。

本報文では、 Fe_2O_3 のように深い不純物準位をもつ半導体電極の評価法として、周波数をパラメータとする $C-V$ 測定が有用であることを示す。本報文での結論と

先の提案³⁾ を組み合わせると TiO_2 電極の評価も可能であり、それについては次の報告で明らかにする。

深い不純物準位の容量への影響については、すでに固体物理の分野では Crowell⁸⁾ らによって詳細に議論されているが、理論が精密なため数値計算に終始し、容量をバイアスの explicit な関数としては与えられていない。電気化学では電解液が存在するため、固体物理より実験系としては複雑であり、かえって簡単なモデルによる概括的な議論が必要とされる。本報文では空乏層には自由電荷はないとするいわゆる空乏層モデルを採用する。またフェルミ統計に関しては、フェルミ準位以下の準位の電子占有率を1とする金属モデルを採用する。

これまで、 $C^{-2}-V$ プロットの傾きが測定周波数に依存するのは、誘電率の周波数依存性が表面準位の周波数依存性に由来すると考えられていたが、新たに深い準位も影響することを示した。また深い準位のバンドギャップ中での位置を $C^{-2}-V$ プロットの折れまがり電位から推定するには極めて低い周波数での容量測定を必要とすることを指摘した。

2. 理論

伝導帯の底から E_D [eV] の位置に深い不純物単位が密度 N^D [cm^{-3}] で分布していると仮定する。フラットバンド状態から V [V] だけアノードにバイアスした場合のバンド図は Fig. 1 である。バルクにおける伝導帯の底 E_c とフェルミ単位 E_F の差を δ [eV], 室温付近で n 形の導電性を与えている浅いドナー不純物の密度を N^S [cm^{-3}], 半導体の誘電率を ϵ とする。 N^D , N^S とともに試料に均一に分布していると仮定する。 $qV = E_D - \delta \equiv qV_0$ より大きなアノードバイアスになると深い不純物単位がイオン化をはじめる。 $C-V$ 測定において, 微小振幅交流信号にこの準位が応答できれば, V_0 を境に容量が変化する。

(i) $V < V_0$.

この場合の空乏層の幅 W と電位 V , および C と V の関係はそれぞれ次式で与えられる。

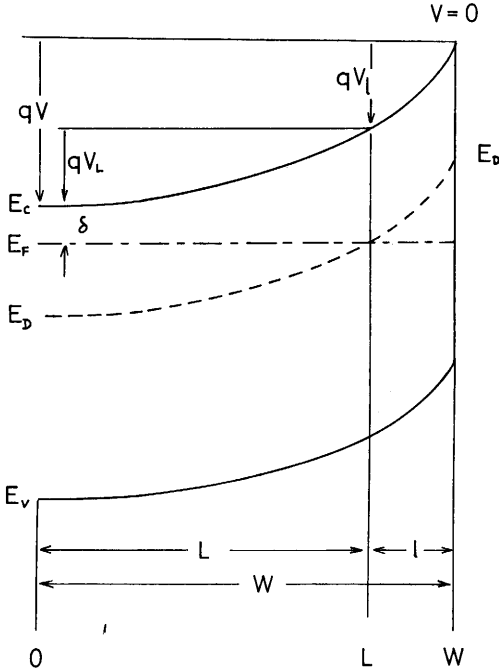


Fig. 1 Energy band diagram when an electrode is anodically biased by V from its flatband condition. V_i denotes the potential drop across a part of the depletion region where both the shallow and deep levels are ionized while in V_L , only the shallow level is ionized.

$$V = \frac{qN^S}{2\epsilon} W^2 \quad (1)$$

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{qN^S\epsilon} V \quad (2)$$

$V = V_0$ での W を L_D , C を C_{LD} とすると

$$V_0 = \frac{qN^S}{2\epsilon} L_D^2, \quad \frac{1}{C_{LD}^2} = \frac{2}{qN^S\epsilon} V_0 \quad (3 \cdot a)$$

$$qV_0 = E_D - \delta \quad (3 \cdot b)$$

となる。

(ii) $V > V_0$

Fig. 1 に示すようにイオン化した深い不純物単位の表面からの深さを l とする。以後この層を DL 層と称す。また浅い準位のみからなる空乏層領域を L 層と称す。計算の都合上半導体バルクの中性領域の端を $x=0$ とした。また半導体表面での電位を 0 [V] とする。フラットバンド状態から V だけアノードにバイアスされた場合, L 層と DL 層で分配される電圧 V_L , V_i はそれぞれ³⁾

$$V_L = \frac{qN^S}{2\epsilon} L^2 \quad (4)$$

$$V_i = \frac{qN^S}{2\epsilon} (l^2 + 2lL) + \frac{qN^D}{2\epsilon} l^2 \quad (5)$$

となる。従って, V は次式で与えられる。

$$V = \frac{qN^S}{2\epsilon} (L+l)^2 + \frac{qN^D}{2\epsilon} l^2 \quad (6)$$

小信号解析によって系のアドミッタンス Y_A を求めるために, 以下のように各物理量を直流成分 (添字 D) と微小振幅交流成分 (添字 A) に分ける⁴⁾

$$\left. \begin{aligned} V &= V_D + V_A e^{j\omega t} \\ L &= L_D + L_A e^{j\omega t} \\ l &= l_D + l_A e^{j\omega t} \\ Q &= Q_D^B + Q_A^D e^{j\omega t} \\ Q &= Q_D^S + Q_A^S e^{j\omega t} \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

ここで Q^D , Q^S は深い不純物単位と浅い不純物単位の単位面積当りの電荷で次式で与えられる。

$$\left. \begin{aligned} Q^D &= qN^D l \\ Q^S &= qN^S (L+l) \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

深い不純物の電荷は緩和現象を示す。緩和時間を τ とすると⁴⁾

$$Q_A^D = \frac{Q_0^D}{1+j\omega\tau} \quad (9)$$

となる。(7)(8)式より

$$Q_A^D = qN^D l_A \quad (10)$$

となるので DL 層の幅 l_A も周波数に依存することが示唆される。(9)式において Q_0^D は深い準位の電荷が信号周波数に完全に応答できる場合の値を示す。この時の l_A を l_{A0} で表わすと、

$$Q_0^D = qN^D l_{A0} \quad (11)$$

従って(9), (10), (11)式より

$$l_A = \frac{l_{A0}}{1+j\omega\tau} \quad (12)$$

が得られる。Fig. 1より明らかなように

$$qV_L = E_D - \delta = \text{const} \quad (13)$$

が常に成立する。従って static ($\omega\tau \sim 0$) なバイアス変動は DL 層のみに加わる²⁾ 即ち直流バイアス、および低周波極限下では L 層の電圧変動は 0 である。(4), (5), (7)式より、 V_L と V_i の交流成分 V_{LA} と V_{iA} は

$$V_{LA} = \frac{qN^S}{\epsilon} L_D l_A \quad (14)$$

$$V_{iA} = \frac{qN^S}{\epsilon} (l_D l_A + l_D L_A + L_D l_A) + \frac{qN^D}{\epsilon} l_D l_A \quad (15)$$

で与えられる。従って低周波極限下では $V_{LA} = 0$ 即ち $L_A = 0$ となる。一方周波数が高くなると l_A が準静的な値 l_{A0} より小さくなり、DL 層の電位降下の交流成分 V_{iA} も減少する。その分は L 層にかかり、 V_{LA} が増加する。 l_A の緩和現象に由来する V_{iA} の減少分 ΔV_{iA} は

$$\begin{aligned} \Delta V_{iA} &= V_{iA0} - V_{iA} \\ &= \frac{qN^S}{\epsilon} \left\{ (l_D + L_D)(l_{A0} - l_A) - l_D L_A \right\} \\ &\quad + \frac{qN^D}{\epsilon} l_D (l_{A0} - l_A) \end{aligned}$$

V_{LA} の増加分 ΔV_{LA} は $L_{A0} = 0$ であることを考慮すると

$$\Delta V_{LA} = V_{LA} - V_{LA0} = \frac{qN^S}{\epsilon} L_D L_A \quad (17)$$

定電圧励起下では、 $\Delta V_{LA} = \Delta V_{iA}$ となり、(12)式と用いて

$$L_A = \frac{L_D + (1+\alpha)l_D}{l_D + L_D} \frac{j\omega\tau}{1+j\omega\tau} l_{A0} \quad (18)$$

なる関係が得られる。但し

$$\alpha = N^D / N^S \quad (19)$$

である。一方低周波極限での値 l_{A0} は、(6)式に(7)式と代入し、 $L_{A0} = 0$ の条件より得られる。

$$l_{A0} = \frac{1}{(1+\alpha)l_D + L_D} \frac{\epsilon}{qN^S} V_A \quad (20)$$

系のアドミッタンス Y_A は

$$\begin{aligned} I_A &= Y_A V_A = \frac{d}{dt}(Q^D + Q^S) \\ &= j\omega qN^S \left\{ L_A + (1+\alpha)l_A \right\} \\ &= \frac{j\omega}{1+j\omega\tau} (C_0 + j\omega\tau C_\infty) V_A \end{aligned} \quad (21)$$

但し

$$C_0 = \frac{(1+\alpha)\epsilon}{L_D + (1+\alpha)l_D} \equiv \frac{1+\alpha}{1/C_L + (1+\alpha)/C_i} \quad (22)$$

$$C_\infty = \frac{\epsilon}{L_D + l_D} \equiv \frac{1}{1/C_L + 1/C_i} \quad (23)$$

従って系の容量 C とコンダクタンス G は

$$C = \frac{C_0 + C_\infty \omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (24 \cdot a)$$

$$G = \frac{\omega^2 \tau (C_0 - C_\infty)}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (24 \cdot b)$$

となる。 C_0 と C_∞ はそれぞれ低周波極限、高周波極限での系の容量である。 $\alpha = 0$ 即ち深い不純物準位がなければ $C_0 = C_\infty = \epsilon / (l_D + L_D)$ となり通常の関係が得られる。この系の Cole-Cole プロットは(24)式より

$$\left(C - \frac{C_0 + C_\infty}{2} \right)^2 + \left(\frac{G}{\omega} \right)^2 = \left(\frac{C_0 - C_\infty}{2} \right)^2 \quad (25)$$

であることが確かめられる。緩和過程の特徴が明らかである。 G/ω が最大となる点が $\omega\tau = 1$ であり、これより深い準位の緩和時間 τ が推定できる。

$C-V$ 関係より電極を評価するには、直流バイアス V_0 の関数として C を求める必要がある。(6)式に(7)式を代入して

$$(1+\alpha)l_D^2 + 2l_D L_D - \frac{2\epsilon}{qN^S} (V_D - V_0) = 0 \quad (26)$$

なる関係が得られる。ここで直流バイアス下では L 層の幅は変動せず、 $V > V_0$ では (3 a) の関係が成立する事実を用いた。即ち

$$L_D^2 = \frac{2\epsilon}{qN^s} V_0 = \frac{2\epsilon}{qN^s} (E_D - \delta) \quad (27)$$

である。以上の関係式を用いると

$$\frac{1}{C_0^2} = \frac{2}{qN^s\epsilon(1+a)} \left(V_D - \frac{\alpha}{1+a} V_0 \right) \quad (28)$$

$$\frac{1}{C_\omega} = \frac{\alpha}{1+\alpha} \sqrt{\frac{2}{qN^s\epsilon}} V_0 + \sqrt{\frac{2}{qN^s\epsilon(1+a)} \left(V_D - \frac{\alpha}{1+a} V_0 \right)} \quad (29)$$

となる。低周波極限での $C^{-2}-V$ プロットの傾きは $2/qN^s\epsilon(1+a)$ となり $\alpha=1$ 即ち浅い準位と深い準位が同じ原子や欠陥に由来するときは $V > V_0$ での傾きは、 $V < V_0$ での傾きの1/2となる。また高周波極限でかつ $\alpha=1$ の場合は

$$\left(\frac{1}{C_\omega} \right)^2 = \frac{1}{qN^s\epsilon} \left\{ V_D + \sqrt{2V_0 \left(V_D - \frac{1}{2} V_0 \right)} \right\} \quad (30)$$

となり前報²⁾の結果と全く同じになる。

しかしながら次節で示すように、低周波極限では $V > V_0$ になると深い準位の電荷が応答するので、容量は V_0 を境に急変し、従来の $C^{-2}-V$ プロットに対する解釈法とは多少異なる。これまで報告されている、例えば Fe_2O_3 に対する実験結果⁵⁻⁷⁾ では、 $V = V_0$ でも $C^{-2}-V$ プロットは連続で、ここでの高周波極限に相当しており、(30)式の関係で表わされるものである。即ち厳密には $C^{-2}-V$ プロットは直線ではなく、その傾きから推定される深い準位の不純物量は正確ではない。

ところで $C-V$ 関係の周波数依存性を決めるのは深い準位の緩和時間である。この値 τ は一般に

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_D}{kT}\right) \quad (31)$$

で与えられる。⁸⁾ 但し $\tau_0 = 1/v_{th}\sigma_n N_c$ で v_{th} は電子の熱速度、 σ_n は捕獲断面積、 N_c は伝導帯の有効状態密度である。従って E_D の大きな半導体電極では、通常行なわれる 1 kHz 程度の測定周波数でも十分高周波限界となり得る。 $C^{-2}-V$ プロットの折れまがり点 V_0 の大きな物質では、(3)式より E_D も大きいことが示唆され、(30)式で表わされるような $C^{-2}-V$ プロットが得られよう。

ここで注意すべきことは、緩和時間では(31)式で表わされるようなエネルギー依存性をもつとしても、Fig. 1 から明らかなように、DL 層境界でのフェルミ準位と E_D の位置は常に一致するのでバイアス変化とは無関係に τ は

一定となる。

電極表面に表面準位が存在すれば

$$\Delta C = \frac{C_s(0)}{1 + \omega^2 \tau_s^2}, \quad \Delta G = \frac{\omega^2 \tau_s C_s(0)}{1 + \omega^2 \tau_s^2} \quad (32)$$

が(24)式に加算されねばならない。⁹⁾ ここで $C_s(0)$ は低周波極限での表面準位容量である。また τ_s は表面準位の緩和時間で(31)式と同様

$$\tau_s = \tau_{s0} \exp(E_s/kT) \quad (33)$$

で表わされると予想される。従って表面準位が伝導帯の底より十分深い位置に分布していれば、その影響は少なくなる。

表面準位を含めた系の等価回路は Fig. 2 のようになる。

3. 計算機シミュレーション

深い不純物準位をもつ半導体電極がどのような $C-V$ 関係を示すかを概観するため、計算機シミュレーションを行った。

(i) 深い不純物準位がバルクのフェルミ準位よりわずかに下に位置している場合。

この場合はフラットバンド電位近傍からこの不純物準位の電荷が容量に寄与する。Fig. 3 は $E_D = 0.3$ [ev], $\delta = 0.2$ [ev], $N^s = 1 \times 10^{15}$ [cm⁻³], $N^D = 3 \times 10^{15}$ [cm⁻³], $\alpha = 3$, $\epsilon = 10\epsilon_0$ の場合の $C^{-2}-V$ プロットである。○や●印は計算値である。このような実験データが得られた場合、従来のモットショットキープロットに対する解釈に基づけば、同図実線で示すように折れまがった2本の直線で近似することもあり得よう。Fredlein と Bard⁶⁾ による Fe_2O_3 に関する $C^{-2}-V$ プロットはほぼ Fig. 3 と同じである。前述のようにこのような $C^{-2}-V$ プロットが得られた場合には、その解釈には十分注意が必要である。

即ち、折れまがり点はドナー準位の位置についての知見を与えるのではなく、単に直線のひき方のみ由来する。周波数の高い領域での $C^{-2}-V$ プロットの傾きからは不純物量に関する知見は何ら得られない。表面準位が存在しなければ低周波極限での $C^{-2}-V$ プロットの直線部分の傾きから、深い不純物準位の濃度が推定できるが、表面準位が存在すれば低周波では表面準位の寄与が無視できなくなる。ただ表面準位の緩和時間が(33)式で表わされる場合は、十分大きなアノードバイアス下では表

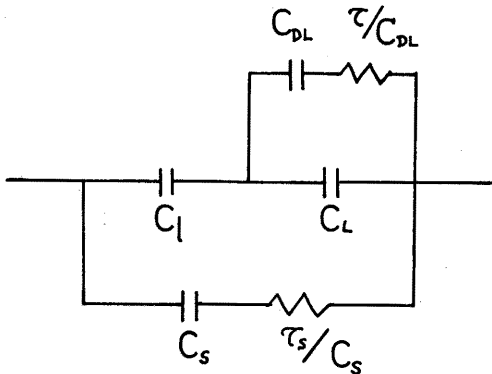


Fig. 2 An equivalent circuit for this system. $C_L = \epsilon/L_D$, $C_1 = \epsilon/l_D$ and C_{DL} is the equivalent capacitance for a deep level. C_S is the surface state capacitance.

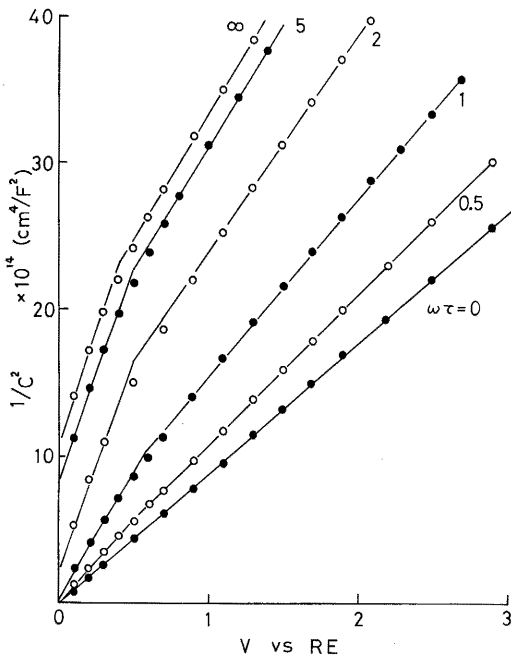


Fig. 3 Mott-Schottky plots for an electrode with a deep level, lying just below the bulk Fermi level: $E_D = 0.3$ eV, $\delta = 0.2$ eV, $N^S = 1 \times 10^{15}$ cm $^{-3}$, $N^D = 3 \times 10^{15}$ cm $^{-3}$, $\epsilon = 10\epsilon_0$. Symbols denote the calculated values. If such data are obtained experimentally, one may approximate them by two inflecting straight lines as shown in a figure by solid lines. The inflection potential, however, gives no information about the energy level of a deep level.

面準位の寄与は無視できる。ここで特徴的なことは、フェルミ準位よりわずかに下に位置する準位があれば、高アノードバイアス下での $C^{-2}-V$ プロットが直線となる領域が存在するが、その傾きは周波数に依存することである。 $C^{-2}-V$ プロットの傾きが周波数に依存するのは、誘電率の周波数依存性や表面準位の周波数依存性のみからではない。

(ii)深い不純物準位がバルクのフェルミ準位より十分下に位置している場合

Fig. 4 は $E_D = 0.8$ [eV], $\delta = 0.2$ [eV], $N^S = 1 \times 10^{18}$ [cm $^{-3}$], $N^D = 1 \times 10^{18}$ [cm $^{-3}$], $\alpha = 1$, $\epsilon = 100\epsilon_0$ の場合の $C^{-2}-V$ プロットである。 $\alpha = 1$ を仮定しているので、浅い準位と深い準位が同一の原子や欠陥に由来している場合がこれに相当する。周波数が低くなると、

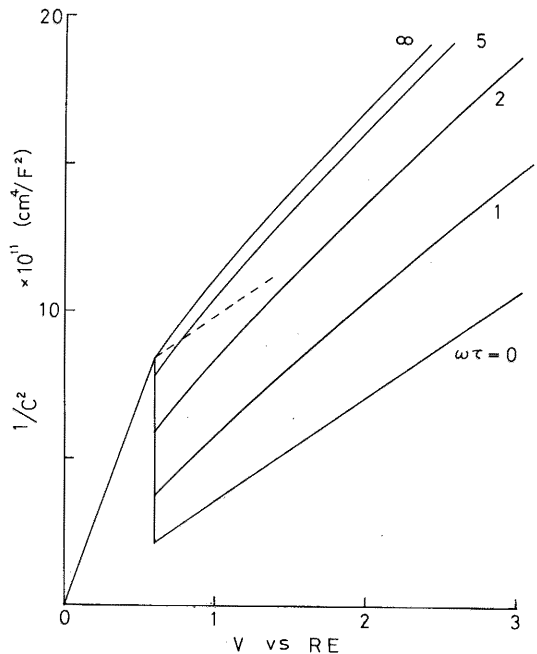


Fig. 4 $C^{-2}-V$ plots for $N^S = N^D$: $E_D = 0.8$ eV, $\delta = 0.2$ eV, $N^S = N^D = 1 \times 10^{18}$ cm $^{-3}$, $\epsilon = 100\epsilon_0$. The level is so deep that the measuring frequency usually used becomes a high frequency limit. The slope of the dotted line reflects the exact doping concentration $2/qN^S\epsilon(1+\alpha) = 1/qN^S\epsilon$. It is apparent that the slope of the $C^{-2}-V$ plot at a high frequency limit gives quite an erroneous doping concentration. The energy level of a deep level can be estimated from the peak of the $C^{-2}-V$ plot at a low frequency.

$V > V_0$ では深い準位からの寄与が始まるため容量が急増し C^{-2} は低下する。本モデルでは、空乏層には自由電荷はなく(空乏層近似)、フェルミ準位以下の準位の電子占有率は1(金属モデル)と仮定しているので、 $V = V_0$ で急変するが、実際はもう少しゆるやかな変化が予想される。 $V > V_0$ でのプロットを直線で近似すれば、ここでもその傾きは周波数に依存することが示唆される。 E_D が十分大きいので、(31)式で予想される τ は十分大きく、通常の測定周波数は高周波極限に相当する。 $V > V_0$ では $C^{-2}-V$ プロットは厳密には直線ではない。これを直線と仮定してその傾きから不純物濃度を推定しても、実際の不純物濃度 (Fig. 4 の点線) よりも50%近く誤差が出る。深い準位の不純物量を推定するには、十分低い周波数を用いる必要があるが、 τ が大きすぎて時には精度の良い測定が不可能な場合も生じよう。このような場合は、Cole-Cole plot の G/ω が最大となる点の周波数から緩和時間 τ を推定して、 $\omega\tau \sim 0$ の近似が成立する周波数を明らかにする必要がある。

Fig. 5 は、 $E_D = 0.8$ [eV], $\delta = 0.2$ [eV], $N^s = 1 \times 10^{15}$ [cm^{-3}], $N_D = 3 \times 10^{15}$ [cm^{-3}], $\alpha = 3$, $\epsilon = 10\epsilon_0$ の場合の $C^{-2}-V$ プロットである。 α が大きくなると高周波極限でのプロットは $V > V_0$ でも直線に近くなるが、やはりその解釈には注意が必要である。

(i)(ii)両方の場合とも、 $C^{-2}-V$ プロットに折れまがり点が存在するが、この電位が真にドナー準位の存在に由来していれば、(ii)の場合のように低周波極限で C^{-2} の落ち込みが観測されるはずであるので、この両者は完全に識別できる。従って、折れまがり点の電位から、深い不純物準位の存在を明言するには、極めて低い周波数での容量測定が必要である。

4. 結 論

半導体電極の評価法の一つである $C^{-2}-V$ プロットに対する深い不純物準位の影響について論じた。深い不純物準位を考慮すると、これまでの $C^{-2}-V$ プロットについての解決法の一部は修正されねばならない。

準位が浅い場合は、即ち deep level ではあるがバルクのフェルミ準位よりわずかに下に位置している場合は、 $C^{-2}-V$ プロットを無理に2本の直線で近似すれば、折れまがり電位が存在するが、これからは不純物準位のバンドギャップ中での位置に関する知見は何ら得られな

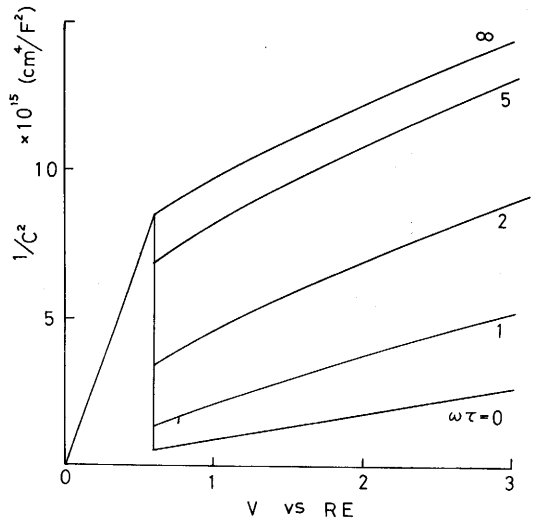


Fig. 5 $C^{-2}-V$ plots for $N^D > N^S$: $E_D = 0.8$ eV, $\delta = 0.2$ eV, $N^s = 1 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$, $N^D = 3 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$, $\epsilon = 10\epsilon_0$. When α is large, the $C^{-2}-V$ plot can be approximated by the two straight lines at almost all frequency.

い。

準位が深くなれば、通常の測定周波数(たとえ数 Hz でも)は高周波極限に相当するため、 $C^{-2}-V$ プロットを直線で近似して求めた不純物濃度は大きな誤差を含む。 $C^{-2}-V$ プロットの折れまがり電位が本当に深い準位のバンドギャップ中でのエネルギー位置を反映しているかどうかは、極めて低い周波数での容量測定から検証しなければならない。また $C^{-2}-V$ プロットの傾きが周波数依存性を示す場合は、深い準位の影響の可能性も考慮しなければならない。English translation has been accepted for publication in J. Electrochem Soc.

References

1. M. A. Butler, *J. Appl. Phys.* **48**, 1914 (1977).
2. G. Nogami, *Denki Kagaku* **48**, 401 (1980).
3. G. Nogami, *Denki Kagaku* **48**, 628 (1980), **49**, 56 (1981).
4. G. Nogami, *Denki Kagaku* **49**, 235, 297 (1981).
5. J. H. Kennedy and K. W. Frese, Jr. *J. Electrochem. Soc.* **125**, 723 (1978).
6. R. A. Fredlein and A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.* **126**, 1892 (1979).
7. S. M. Wilhelm, K. S. Yun, L. W. Ballenger and N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.* **126**, 419 (1979).
8. M. Beguwalla and C. R. Crowell, *Solid State Electronics* **17**, 203 (1974).
9. A. S. Grove, "Physics and Technology of Semiconductor Devices" 1967, John Wiley and Sons, New York.