

半導体中の遷移金属と Deep Level

東京農工大工学部 佐藤勝昭

§1. Introduction

1.1 いま何故半導体中の遷移金属か?

単結晶シリコン太陽電池の効率はいま、たった1ppbのTiやVが入っただけでも数%も低下します。一方Cuはその1000倍以上入っていても殆んど効率の低下をもたらしません。¹⁾ II-VI族半導体中でCuやMnは蛍光の活性剤になりますが、Fe, Co, Niは蛍光のキラートとして働くことは古くから知られています。²⁾ このように同じ遷移金属といってもその性質は多岐にわたっております。

化合物半導体中の遷移金属原子(以下TA=transition atomと略す)に対する関心が最近急速に高まっています。それはなんといってもオプトエレクトロニクス素子、高速論理IC、マイクロ波FETなどの基板材料としての半絶縁性(SI) III-V族半導体への要求が高まったことによります。SI-GaAsは最近でこそ無添加のものが得られるようになりましたが、入手しやすく安価なものは今でもCr添加されています。またSI-InPにはFeやCoが添加されているのがふつうです。Cr, Fe等のTAは半導体のバンドギャップ中に深い不純物準位(Deep Level)を作って浅いドナー準位にある電子を補償すると考えられています。³⁾ しかしCrやFeを添加すると半導体中に欠陥をもち込みデバイスの劣化を招くこともあると言われています。

以上述べたように半導体中のTAの作るDeep Levelはデバイスの特性を左右する重要な鍵を握っていますが、その電子構造の解明は必ずしも十分とは言えないのです。

1.2 3d電子のエネルギー準位の研究——古くて新しい問題

鉄族のTAを特徴づけているのはもちろん3d電子系です。原子番号Zが増加するに従ってScの $3d^1 4s^2$ からCuの $3d^{10} 4s^1$ まで3d内殻の電子数が増えていきます。3d電子の性質については§2で詳しくふれます。シリコン中のTAの3d電子系の研究の歴史は古く、1950年代後半にさかのぼります。⁴⁾ 特にLudwigとWoodburyによる一連の精力的なEPR(Electron Paramagnetic Resonance)による研究はSolid State Physics 13巻にまとめられており、⁵⁾ 今日でもこの方面のBibleとして多くの論文に引用されております。一方II-VI族中のTAについては、1960年代にEPR⁶⁾、光吸収、PL⁷⁾などによって盛んに研究されました。II-VI族の光学的な研究は以来絶え間なく欧州の研究者により続けられており、最近でもSchulzによるreviewが発表されております。⁸⁾

さて、1950~1960年代の研究では3dの多電子系の作る多重項を理解することが議論の中心でした。そしてこれらは配位子場理論(§2に述べる)の枠組の中で説明できることが示されました。⁹⁾ もちろんd電子系の基底状態が半導体のバンド端に対してどの位置にくるのかという問題にも関心がよせられていました。当時はDLTSなどという技法がなかったので主に光EPR法によってバンド端と3d準位との相対位

の計算が行われましたが、¹¹⁾ 信頼性が十分あるかどうかわかりませんでした。やはり20年早かったと言うべきでしょうか。

1.3 半導体中の遷移金属研究のあけほ

最近のコンピュータの発達は、20年前には不可能だった3d電子を含む系の非経験的なしかもセルフコンシステントなエネルギー準位の計算を可能にしました。この数年の間に DeLeo²⁰⁾, Hemstreet²¹⁾, Zunger¹⁹⁾らが行なった異なる手法による計算結果は細かい点ではばらつきがあるものの大筋では一致し、ほぼコンセンサスができてきました。¹²⁾

一方、実験のほうでもバルクの半導体で発達してきた Deep Level に関する手法がTAを含む半導体にも適用されるようになってきました。半導体中へのTAのとりこまれ方は処理法に大きく依存するためデータは実験毎にばらついていきます。けれども1981年に発表されたデータは処理法に細心の注意が払われており、理論との比較に耐えうるものとの評価を得ています。^{17), 18)}

こうしてみると、半導体中のTAについての30年にわたる欧米を中心とする地道な研究は、ニーズと理論・実験両面での進歩に支えられて、今ようやく新しいステップに踏み入れたと言えるでしょう。

以下、この小文では、半導体中のTAの作る Deep Level について、どのような問題点があり、現在どこまで理解が進んできたかについて概説したいと思います。

82. 遷移金属の電子構造入門

2.1 遷移金属のどこがむずかしいのか？

半導体の研究者にとってTAの話がむずかしいのは、スピンの関係するということもさることながら、もっと基本的には1電子近似が成り立たず多電子のエネルギー状態を考えねばならないということがあるからです。

皆様は固体物理の習い始めのところで、固体中の電子状態を扱うのに、自由電子からの近似と孤立原子からの近似の2種類があったのを記憶のことと存じます。^{*} 半導体のバンド理論は自由電子からの近似が出发点になっていますが、TAの3d電子は内殻の付近に局在しているので孤立原子からの近似がよい近似となります。従って半導体中にTAをもち込んだときのむずかしさは、この両極端の近似をどこでどう調和させるかという問題と関わっているのです。ZnS のようにイオン性の強い結晶中ではTAは孤立原子状態に近いのですが、GaAs, Si と共有性の強い環境に置かれると電子によるクーロン力のしゃへいが進み、孤立原子から遠くなくなってきます。といってもTAの3d電子は局在性が強く、浅い準位の場合のような水素的なとりあつかいはできません。多電子の効果をいつも念頭においていなければなりません。固体物理の一番苦手な両近似の中間領域にあるのが、半導体中のTAなのです。

^{*} 自由電子からの近似は Hartree-Fock 近似につながり1電子の描像を与えます。一方孤立原子近似は Heitler-London Scheme と呼ばれ多電子の描像を与えます。

2.2 フントの規則 — スピンをそろえて軌道を占める

孤立原子または自由イオン中の3d電子は軌道角運動量の量子数 $l=2$ で表されます。磁気量子数 m_l は、 $l, l-1, l-2, \dots, -l+1, -l$ の全部で $2l+1$ 個の状態をとり得ますから3d電子は5個の m_l 状態を持ち、スピン s を含めると10個の席があります。この時3d電子系の最低のエネルギー準位がどのような全軌道角運動量 $L = \sum l_i$ および全スピン $S = \sum s_i$ を持つかに答えるのがフントの規則です。なるべくスピンをそろえようとするとともに、その条件のもとでなるべく全角運動量が大きくなるように L, S が決まります。¹³⁾ 例えば $\text{Cr}^{3+}(3d^3)$ というイオンを考えますと、3個の3d電子はスピンをそろえて $m_l = 2, 1, 0$ という軌道に入ります。その結果 $S = 3/2, L = 3$ となります。一方 $\text{Co}^{2+}(3d^7)$ では7個の3d電子のうち5個が、上向きスピンをもつ $m_l = 2, 1, 0, -1, -2$ の5つの軌道に入り、残りの2個が下向きスピンの $m_l = 2, 1$ に入って、結局 $S = 3/2, L = 3$ という状態が実現します。フントの規則はパウリの排他律と、電子間のクーロン相互作用からもたらされます。(図1)

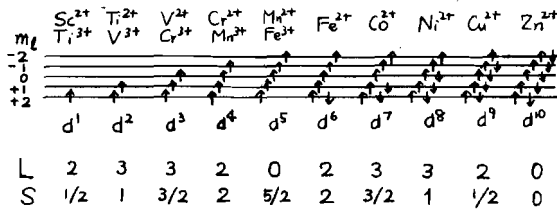
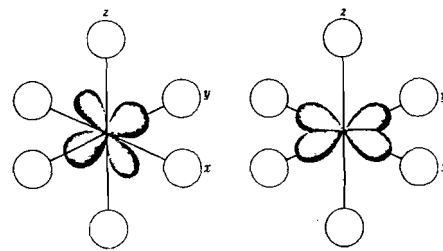


図1 自由イオンの d^n 電子配置とフント則



(a) t_{2g} 軌道 (xy, yz, zx)
(b) e_g 軌道 (x^2-y^2, z^2)
図2 立方対称場のd軌道 (図では八面体配位の場合を示す)

2.3 結晶中のd軌道 — 配位子場分裂

結晶中にTAをもち込むとそれまで同じエネルギーを持っていた5個のd軌道はまわりの原子との相互作用を受けて変化します。その結果d電子のエネルギー準位に分裂が生じます。立方対称の環境で囲まれた場合には、3重縮退の t_{2g} 軌道と2重縮退の e_g 軌道とがd電子を表すよい固有状態になると共に両軌道のエネルギーに分裂が起きます。この分裂は当初TAのまわりの原子の持つ点電荷の作る電場(結晶場)によるシュタルク効果によって生じると考えられていたのが結晶場分裂と呼ばれます。現在ではこの分裂は点電荷から生じるのではなく、TAのまわりの原子(配位子)との共有結合性から生じると信じられるようになり、配位子場という言葉が使われるようになりました。図2には t_{2g} 軌道と e_g 軌道がどのような波動関数を持つかを示しています。 e_g は (x^2-y^2) あるいは $2z^2-(x^2+y^2)$ というような式で表わされる軸方向に沿って伸びる軌道、 t_{2g} は xy, yz, zx で表わされるように2軸の間にひろがりをもつ軌道です。

Si, GaAs 等では図3のように原子の位置は他の原子の四面体で囲まれています。このとき軸方向に伸びる e_g 軌道は周りの原子の軌道とあまり強い相互作用をし

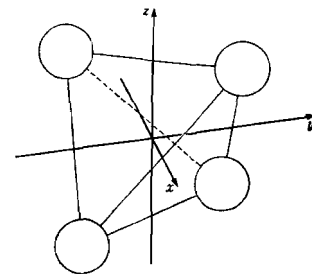


図3 四面体配位

ませんが、2軸の間にひろがりをもつ t_{2g} 軌道は大きな相互作用をすることがご理解い

ただけだと思います。こうして t_2 軌道はまわりの原子の p 軌道と混成してエネルギーの低い結合性の軌道とエネルギーの高い反結合性の軌道に分裂します。 e 軌道の準位と t_2 の反結合性軌道準位とのエネルギー差が配位子場分裂 Δ_{CF} を与えます。⁽⁴⁾

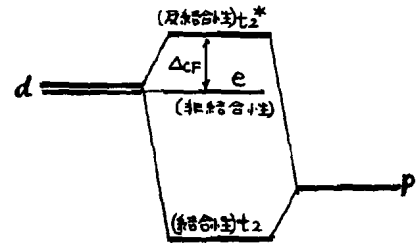


図4 分子軌道による配位子場分裂

錯塩、イオン結晶等の中の八面体配位中のTAの3d電子多重項のエネルギー準位は田辺、菅野(暁)らによって計算され、有名なTanabe Sugano Diagramとしてまとめられています。⁽⁵⁾これらの物質ばかりでなく、II-VI族半導体中のTAの光スペクトルも殆んどこの理論で説明されています。図5および表1にZnS中のTAのもたらす光スペクトルと配位子場理論によるアサインメントを示しておきます。⁽⁶⁾

遷移金属イオン(3d ⁿ)	スペクトル位置(cm ⁻¹)	観測手段	指定(基底)→(励起)	f(振動子強度)	備考
V ³⁺ (3d ²)	5320	発光	³ A ₁ → ³ T ₂		
	9100	励起	³ T ₁		
	14100	-	³ T ₁		
Cr ³⁺ (3d ³)	5800	吸収	³ T ₂ → ³ E	6×10 ⁻⁴ (40)	ZPL=5224cm ⁻¹
	10000	励起	³ T ₁		
	11000	-	³ T ₂		
	12550	-	³ A ₁		
	14100	-	³ T ₁		
Mn ²⁺ (3d ⁵)	17100	発光	⁶ A ₁ → ⁶ T ₁	10 ⁻⁴	
	18850	吸収	-		
	20100	-	→ ⁶ T ₂		
	21500	-	→ ⁶ A ₁ , ⁶ E		
	23300	-	→ ⁶ T ₁		
	25374	-	→ ⁶ E, ⁶ T ₂		
Fe ²⁺ (3d ⁶)	3500	吸収	⁵ E→ ⁵ T ₂	6.7×10 ⁻⁴	ZPL=2850cm ⁻¹
	3300	発光	⁶ A ₁ → ⁶ T ₂		
Co ²⁺ (3d ⁷)	6640	吸収	⁴ T ₁ (F)	2.9×10 ⁻³	
	13732	-	-		
	14930	-	⁴ T ₁ (P)	1.3×10 ⁻²	
Ni ²⁺ (3d ⁸)	4940	吸収	³ T ₁ → ³ T ₂	1.6×10 ⁻³	
	8550	-	³ T ₁	} 2.1×10 ⁻³	
	9390	-	³ T ₂		
	12500	-	³ T ₁	} 1.9×10 ⁻³	
13080	-	³ T ₂			
Cu ²⁺ (3d ⁹)	6927	吸収	² T ₂ → ² E	2×10 ⁻⁴	

表1 ZnS:TAの光スペクトルのアサインメント⁽⁶⁾

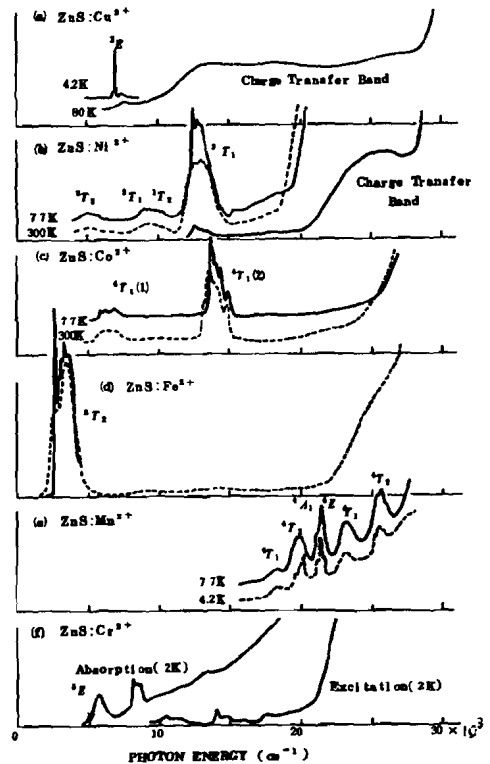


図5 ZnS中のTAのもたらす光スペクトル⁽⁶⁾

2.4 高スピン vs. 低スピン

結晶中の3d準位は t_2 と e とに分裂すること2.3節で述べましたが、こうしてできた d 準位に電子をつめていくときに図6(a)のようにつめるのと(b)のようにつめるのではエネルギーが異なります。もしも配位子場分裂のエネルギー Δ_{CF} より電子間クーロンエネルギーの得が大きければ(a)のような高スピン状態(フントの規則に従う)が出現します。一方 Δ_{CF} が十分大きければ、(b)のような低スピン状態が生じます。

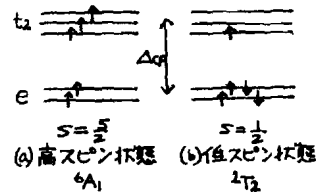


図6 高スピン vs. 低スピン

§3. シリコン中の遷移金属原子の実験データ

3.1 EPRのデータ

表2には Ludwig, Woodburyの review⁵⁾にまとめられているSi中のTAのEPRのデータを示してあります。殆どどのTAがSi中では格子間(I=interstitial)位置にはいることがわかります。Cr, Mnのみは置換(S= substitutional)位置にもはいることがわかっています。I-位置のTAはさまざまな価数をとることができます。CrはCr⁰およびCr⁺を, MnについてはMn²⁺, Mn⁺, Mn⁰およびMn⁻の4つの状態が観測されています。*

表2 Si中の遷移金属原子のEPRパラメータ⁵⁾

Config-uration	Ion	S	J	g	Units of 10 ⁻⁴ cm ⁻¹			
					a	A	T	T _⊥
Interstitial								
3d ⁶	(V ³⁺) ²⁺	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1.9802	—	-42.10	2.3	2.3
3d ⁶	(Cr ³⁺) ⁺	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1.9978	+30.16	+10.07	2.2	1.4
	(Mn ³⁺) ²⁺	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	2.0066	+19.88	-63.47		
3d ⁵	(Cr ²⁺) ⁺	2	1	2.97	—	15.9		
	(Cr ²⁺) ⁰	2	2	1.72	—			
	(Mn ²⁺) ⁺	2	1	3.01	—	73.8		
	(Mn ²⁺) ⁰	2	2	1.68	—	46.1		
	(Mn ²⁺) ⁻	2	3	1.34	—			
3d ⁷	(Mn ³⁺) ⁰	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	3.362	—	92.5		
	(Mn ³⁺) ⁺	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1.46	—			
	(Fe ³⁺) ⁺	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	3.524	—	2.99		
3d ⁶	(Mn ³⁺) ⁻	1	1	2.0104	—	-71.28	(~1)	(~1)
	(Fe ³⁺) ⁰	1	1	2.0690	—	6.98	3	2
3d ⁸	(Ni ³⁺) ⁺	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	2.026	—	3.6	~6	~6
Substitutional								
3d ⁶	(Cr ³⁺) ⁰	1	1	1.9962	—	12.54	17.4	11.5
	(Mn ³⁺) ⁺	1	1	2.0260	—	-63.09	9.5	9.5
3d ⁶	(Mn ³⁺) ⁻	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	2.0058	+26.1	-40.5	4.8	4.8

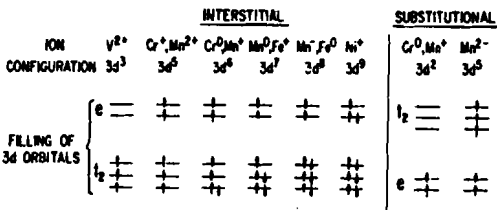


図7 Si中のTAの電子構造(EPRから推定した⁵⁾)。図7にはI-位置およびS位置を占めた場合のTAの3d電子配置が示されています。I-位置もS-位置も四面体配位ですから前節の議論に従えばe準位がt₂準位より下に来るはずなのに左図でI-位置はt₂が下になっています。これはI-位置のオ2隣接位置まで考えると八面体の配位子場になっているのが原因だということです。また図7を見ると両位置とも高スピン状態になっていることがわかります。(高スピン・低スピンについては2.4節参照)

3.2 DLTSによるDeep Levelのデータ

EPRは基底状態の電子配置の情報しか手えません。半導体の伝導に効いてくるのは伝導帯(CB)の底あるいは価電子帯(VB)の頂との相対的な位置です。DLTSはこのような情報を与えてくれます。最近 Kimmerling, Benton, Rubin¹⁷⁾および Graff, Pieper¹⁸⁾が相ついでDLTSのデータを発表しました。両データはかなり異なっているのですが、Zungerが両者をうまくまとめて示しています。図8(次頁)にはZungerのまとめた図を示しておきます。

* 半導体中のTAの価数の表記については若干の混乱が見られます。ルビー(Al₂O₃:Cr)等イオン結合性の母体中のTAの場合には、TAが置換する母体原子の価数のイオンになることが安定なわけですからCr³⁺(3d³)となります。一方Siでは各原子が共有結合のために4個ずつ電子を提供しますからSiを置換したCrは4個の電子を結合のために供出した3d²という状態が最も安定なわけです。これがSi中での中性の不純物状態ですからSi:Cr⁰と書きます。I-位置では、共有結合に電子を提供する必要がありませんから電子を6個もった(3d⁶)という状態が中性Cr⁰ということになります。II-VI族やIII-V族でも同様の扱いをする場合もありますが、むしろイオン結晶とみなしてZnS:Cr²⁺(3d⁴), GaAs:Cr³⁺(3d³)のように書く方が多いようです。

図を見るとTAのギャップ中の準位は、hole trapについても electron trapについても Z の減少とともにエネルギーが上昇していく傾向が見られます。

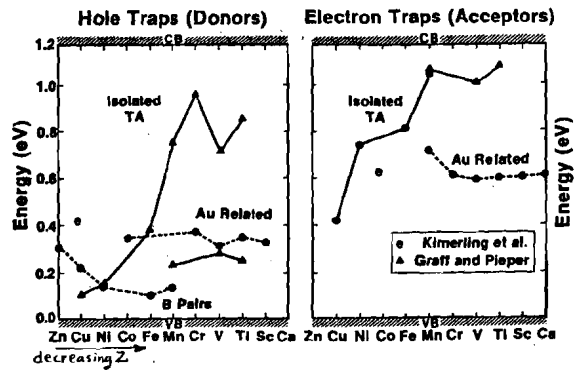


図8 DLTSで得られたSi中のTAの作るDeepLevel¹⁹⁾

§4 シリコン中のTAのエネルギー準位——理論計算はこゝまで来た!

Watkinsは、TAのもたらすDeep Levelの物理的な由来について非常に明解なイメージを描いてくれました。¹²⁾ こゝでは彼に従って説明していきたいと思ひます。

図9には孤立した中性原子の各準位が Z とともにどう変化するかを示したものです。典型的な半導体のバンドギャップの位置があわせて示されています。これを見ると Z を変えていくに従ってバンドギャップ中に準位をもたらし得よう原子が非常に多いことがわかります。TAの3d電子はspに比べバンドギャップ中にとまると可能性が大きいことも示されています。

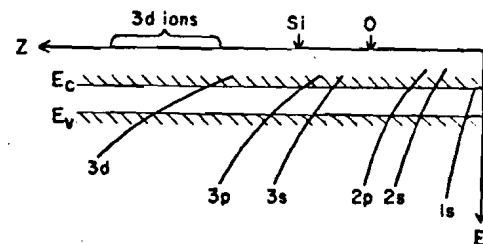


図9 孤立中性原子の各準位を Z に対して並べた図。典型的な半導体のギャップの位置をあわせて示してある。¹²⁾

I-位置のTAは前にも触れたようにホスト原子との相互作用が小さいので孤立原子に近い状況が起きています。そこでI-位置のTAから先に述べ、後でS-位置のTAについて解説します。

4.1 I-位置のTA——ギャップ中に多くの準位を閉じ込める

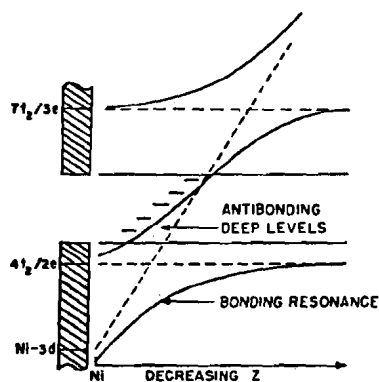


図10 I(格子間)原子の3d準位とホストのバンド端付近の分子軌道との相互作用¹²⁾

図10はI-位置のTAの3d電子とホストのバンド端の状態との相互作用を定性的にスケッチしたものです。Niの3d準位はSiのVBの底付近にあります。もし相互作用がなければ点線のように3d準位は Z の減少とともに上昇していきVBの頂を越えギャップ内にはいり、ギャップを通り抜けてCBに入りこみさらに上昇するはずですが。

一方図の左はしにあるホストのVBを構成する $4t_{2g}/2e$ およびCBを構成する $4e_g/3e$ は、ホストの $3s, 3p$ 電子からなる分子軌道のうちd電子と同じ対称性を示す軌道状態を表しています。対称性

が同じ軌道どうしの間にはクーロン相互作用が働きますから図の実線で示されるように反発がおきます。この結果Ni3dに始った軌道はZの減少とともに上昇するけれども決してVBの頂を越えることなく、しかも局在した状態のままVBの連続体の中に埋まり共鳴状態にあります。一方VBの4t₂/2eに由来する準位はTAの3dとの反結合軌道となってギャップ中に現われ、Zを大きく変えてもギャップ中にどまりDeep Levelの原因となります。即ちd軌道とVB端の軌道が混成することにより、多くの準位がギャップ内に閉じ込められるのです。

DeLeo, Watkins, Fowlerによって計算されたTAを含むSiクラスターのエネルギー準位を図11に示します。²⁰⁾ ギャップ中のt₂準位はEPRの解析において推定されたようにも準位より下に来ていますが、配位子場分裂は殆んどありません。DeLeoらはさらに多電子の効果を評価し、EPRから推定される基底状態になることを確かめました。

ギャップ中のt₂およびe準位がZの減少とともに上昇していく様子はDLTSから得られたDeep Levelの位置の傾向(図8)とよく対応しています。またEPRから多くの価数のイオン状態がギャップ内に存在することが示されましたが、このことも電子相関エネルギーUの減少によって説明されています。電子相関というのは、多電子系に逆向きスピンの電子を1個つけ加えるときに要する余分のエネルギーをいいます。自由イオンではUの値は20eVもあります。ところが上述の計算によると0.3eVくらいにreduceされています。Uが小さいと価数が変わってもあまり大きなエネルギー変化がおきません。ギャップ内のt₂, e準位はホストのs, p軌道によるものでしたから、かなり波動関数が拡がっていてそのためクーロン力のしゃへいがおきUが小さくなっているものと考えられます。

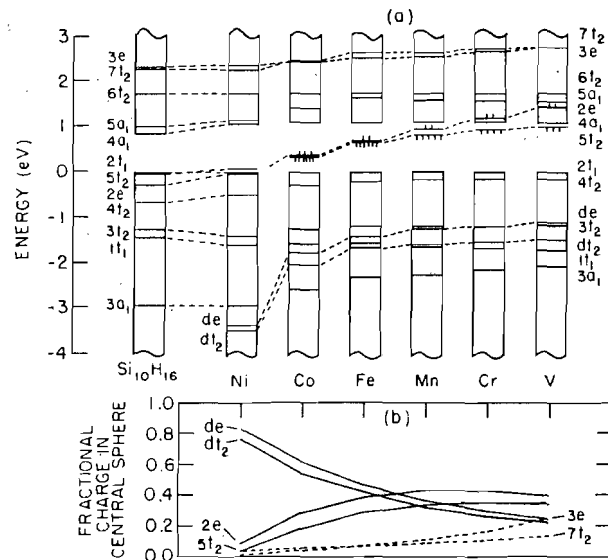


図11. SiのI-位置にはいったTAに対するXα法による電子構造(a)および特定の状態のTA球内の電荷(b)

4.2 S-位置のTA—Vacancy-likeなふるまい

S-位置にTAを置いたときは、I-位置の場合よりも話がめんどうになります。TAがSi原子を置換しますからSiの結合が切れてダングリングボンド(DB)による準位が生じます。TAの3d電子はI-位置の場合と違ってDB軌道と混成することになります。図12にはZungerがQBCF (quasi band crystal-field) 法でGreen関数を使って計算したエネルギー準位を示してあります。¹⁹⁾ DeLeoも、クラスターに対して計算しています。全体のプロファイルはほぼ同じですが、配位子場の大きさがZungerよりも小さくこのためe準位がもう少し上にきています。図中t₂ DANGLING HYBRID および

t_2 CF-RESONANCEと記されていますが、DBの t_2 軌道性をもつ軌道と、TAの t_2 軌道が混成してできた準位のうち反結合性のものを t_2 Dangling Hybridと呼び、結合性のものを t_2 CF-Resonanceと呼んでいるようです。 t_2 DHは広った波動関数を持ち、ギャップの中心部に来るとき最大の(50%くらい)局在性を示しますがVBやCB端に近いと殆んど局在性を示しません。e軌道は本質的に非結合性であり、Mnより軽い

TAにおいてはギャップ中にかなり(90%程度)局在したd軌道の強いレベルとして現われます。

このことがMnよりZnの小さなTAが電気伝導性に大きな影響を及ぼすということの説明になっています。

S-位置の t_2 とeの順序は、予想どおりeが低くなっており、EPRの結果を支持します。また常に高スピンになることも計算により導かれます。II-VI族やIII-V族ではTAはS位置にはいるとされていますが、このような場合TAは効率の高い再結合中心になりやすいことが知られています。この事実は、S位置に入ったTAがDBと混成したvacancy-likeな欠陥準位を作ることと関連しています。Vacancyは格子との結合が強く、マルチフォノン過程による緩和が起きやすいからです。

§5. 化合物半導体中のTAの作る Deep Level

5.1 III-V族

GaAs中のGa位置を置換したTAの作るDeep Levelについては、Stauss, Krebsら²¹⁾ Schneider, Kaufmanns²²⁾ およびSchwab, GoltzeneらのEPRによる研究が報告されています。またGaAs:Crを中心に光学的な研究もかなり進んでいます。実験から得られている結果をまとめておきますと、Crは $Cr^{1+}(3d^3)$, $Cr^{2+}(3d^4)$, $Cr^{3+}(3d^3)$ のいずれの価数もとります。このうち最もよくわかっているのは Cr^{2+} で、 $5T_2 \rightarrow 5E$ という配位子場遷移にアサインされる吸収がくわしく解析されています。²⁴⁾ またhole trapおよびelectron trapのphotoionization cross sectionのスペクトルも得られ、Deep LevelのCB(またはVB)の端からのエネルギーも求められています。²⁵⁾ その他のTAについては、 $Co^{2+}(3d^7)$ において配位子場遷移 $4A_2 \rightarrow 4T_1(F)$ と $4A_2 \rightarrow 4T_1(P)$ が見つけられるほか²⁶⁾ EPRからVは3価($3d^2$)、Fも3価($3d^5$)になることが知られています。²⁷⁾ しかし配位子場遷移をくわしく述べる余裕がありませんし、Deep Levelとしての主題から離れてしまいますので適当な文献に譲りたいと思います。

Deep Levelのエネルギー準位の計算はHemstreetによって 散乱波X α -クラスタ

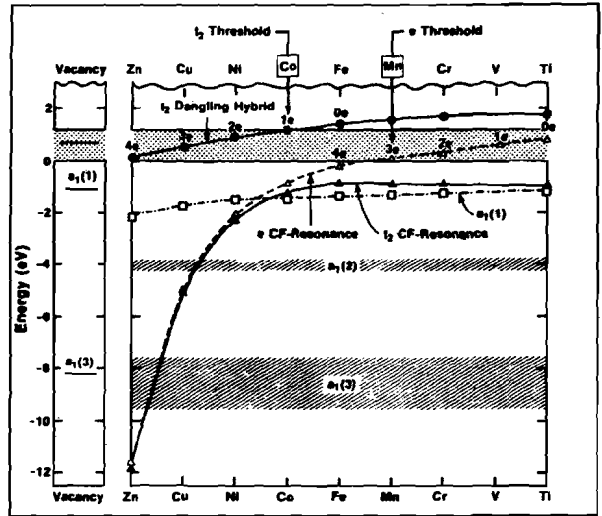


図12 QBCF法で計算されたSi中のS-位置のTAのエネルギー準位。1e, 2eなどは中生不純物の基底状態におけるVBの項上の状態を占める電子の数を示す。¹⁷⁾

法で計算されました。²⁸⁾ その結果を図13に示します。(この図では原子の並べ方が今までの図と左右逆になっていますのでその点注意して下さい。)全体の傾向は図12のSi:TA(置換型)とほぼ同じで低い $2t_2$ が図12の $t_2^{CF-Resonance}$ に対応し、ギャップ中の $2t_2$ または dt_2^* が t_2^{DH} に相当します。 de は $e^{CF-Resonance}$ に対応しています。表3に準位の計算値と実験値が比較してありますがその一致は、Crを除けばあまりよくありません。Hemstreetはこれについて多電子の効果を正確に取り込んでいないためだと説明しています。

Fazzioは、Hemstreetよりも大きなクラスターをとりスピン偏極もとりにれた計算をしています。²⁹⁾ Hemstreetとは対応する結果を得ています。彼の場合も実験との一致はあまりよくありません。

5.2 II-VI族

CdS, CdSe, CdTe中のCdを置換したTAのDeep Levelが最近Voglらによって半経験的なtight-binding法を用いて計算されました。³⁰⁾ 彼らはスピン偏極や並進対称も考慮に入れセルフコンシステントに計算しております。結果を図14に示します。●▲は実験で求められた準位の位置で、その一致は驚くほどよいものです。この場合もギャップ内に現れているのはVacancy-likeなDBに由来するものです。また彼らは中性TAの多電子状態の最低の励起状態をも計算し、CdTe内で配位場遷移として観測される光学遷移を説明できたと述べております。

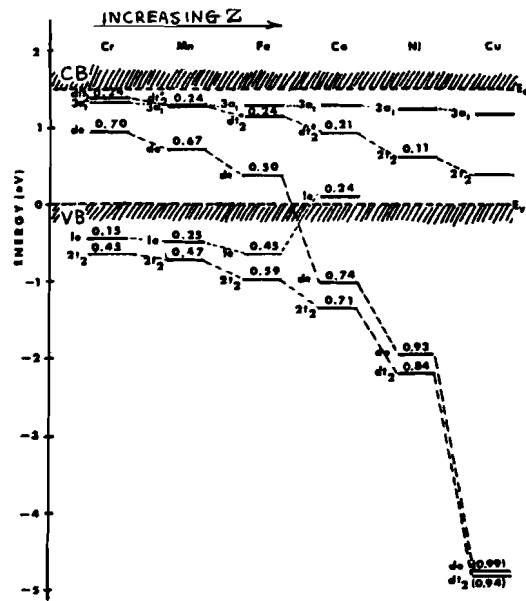


図13 散乱波Xα-クラスター法によるGaAs中の置換型TAのエネルギー準位²⁸⁾

TA	状態	計算値(eV)	実験値(eV)
Cr	de	0.95	0.80, 0.90
	dt ₂ [*]	1.29	0.09, 0.11
Fe	de	0.37	0.52
	dt ₂ [*]	1.14	
Co	dt ₂ [*]	0.94	0.16, 0.56
Ni	2t ₂	0.68	0.21, 0.43, 0.53
Cu	2t ₂	0.38	0.15, 0.44

表3 GaAs中の置換型TA準位のDeep Levelの計算値と実験値²⁸⁾

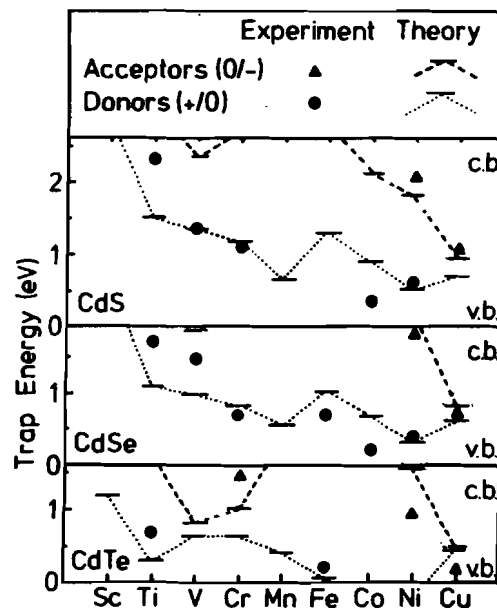


図14 tight-binding法により計算されたCdX中のTAのエネルギー準位³⁰⁾

置
の
リ

1
的
教
細
ま

か
こ
と
較

研
フ

点

82

も
振

か
半
は
て
調
中
と

は
理
*

5.3 I-III-V₂ カルコパイライト

カルコパイライト型半導体 CuAlS_2 , CuGaS_2 中にTAはカチオン位置を置換して入ります。今までに Ni, Co, Fe, Mn がはいることが知られています。Feは特にこれらの結晶を黒くする原因となる強い吸収を作ります。³¹⁾ 神原によって行われた計算ではギャップの中心部に t_2 および e の Deep Level を作ります。³²⁾ VBからこの準位への光学遷移は大きな振動子強度をもち強い光吸収をもたらします。これらの準位は、周りのSの3p軌道と混成した軌道に相当し、 $\text{CuGaS}_2:\text{Fe}$ にみられる $\text{Fe}^{3+}(3d^5)$ の多重項間遷移 ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ は³³⁾ 上述の Deep Level に見られた p-d混成を考慮してはじめて説明できることが示されています。³⁴⁾

§6-おわりに

半導体中にはいたTAのもたらすエネルギー準位について今までに明らかになったことをざっと大づかみに示しておきました。まとめると、

- (1) TAがI位置に入るとホストの軌道とTAの3d軌道の混成によりギャップ内に Deep Level を閉じ込める働きをする。
- (2) TAがS位置に入るとホストの原子がめけたことによるDBとTAの3d軌道の混成がおき、ギャップ内の Deep Level を排除するような働きをする。

ということですが、Si中に入ったTAはI位置を占めやすいことが知られており、その主な働きが電子構造から理解されました。II-VI族やIII-V族についてもエネルギー準位の理解がすすんできました。実験的には、DLTSの結果はまだ実験者ごとにばらつきが大きく、必ずしも信頼性があるとはいえないので、試料作成処理を含めた検討が必要と考えられます。

この小文が半導体中のTAの作る Deep Level の理解に多少なりとも寄与できれば幸いです。

参考文献

- 1) R.H. Hopkins, R.G. Seidensticker, J.R. Davis, P. Rai-Choudhury, and P.D. Blais: Crystal Growth Considerations in the Use of Solar Grade Silicon, J. Cryst. Growth 42(1977)493-498.
- 2) 前田敬二: ルミネッセンス (横書店刊, 1963) p82
- 3) G.R. Cronin and R.W. Haisty: The Preparation of Semi-Insulating Gallium Arsenide by Chromium Doping, J. Electrochem. Soc. 111(1964)874.
- 4) C.B. Collins and R.O. Carlson: Properties of Silicon Doped with Iron and Copper, Phys. Rev. 108(1957)1409.
- 5) G.W. Ludwig and H.H. Woodbury: Electron Spin Resonance in Semiconductors, in Solid State Physics, edited by F. Seitz, H. Ehrenreich, and D. Turnbull (Academic, New York, 1962) vol. 13, pp263.
- 6) R.S. Title: in Physics and Chemistry of II-VI Compounds, edited by Aven. and Prener (North Holland, 1967) Chap. 6. "Paramagnetic Resonance Studies", pp267-315.

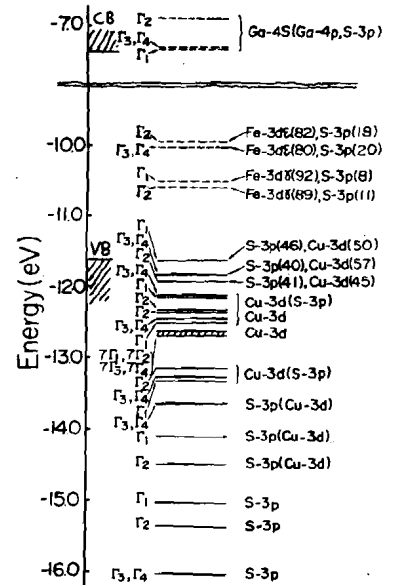


図15 $\text{CuGaS}_2:\text{Fe}$ の7x7x7の電子準位³²⁾

- 7) D. Curie and J.S. Prener: in Physics and Chemistry of II-VI Compounds, edited by Aven, Prener(North Holland,1967)Chap. 9, "Deep Centre Luminescence",pp471.
- 8) H.J. Schulz: Optical Properties of 3d Transition Metals in II-VI Compounds, J.Cryst.Growth 59(1982)65-80.
- 9) 例えは H. Wiekliem: Optical Spectra of Ni²⁺,Co²⁺,and Cu²⁺ in Tetrahedral Sites in Crystals, J.Chem.Phys.36(1962)2117-2140.
- 10) K. Morigaki and T. Hoshina: Photosensitive Spin Resonance of Fe³⁺ in CdS, J.Phys.Soc.Jpn. 21(1966)842.
- 11) J.W. Allen: Theory of Energy Levels of Transition Metal Impurities in Semiconductors, Proc. 7th Intern.Conf. on Phys.Semicon., Paris 1964(Dunod, Paris) 781-786.
- 12) G.D. Watkins: Deep Levels in Semiconductors, Proc. 16th Intern.Conf.on Phys. Semicon., Montpellier 1982, Physica 117B & 118B(1983)9-15.
- 13) 例えは 中村 伝:磁性(槇書店刊,1965) p23.
- 14) 例えは C.J. Ballhausen: Introduction to Ligand Field Theory (McGraw Hill, 1962), 邦訳 田中, 尼子訳:配位子場理論入門(丸善).
- 15) 田辺, 菅野, 上村:配位子場理論とその応用(裳華房,1979).
- 16) 佐藤勝昭:磁性半導体の電子的光学的研究, 学位論文(京都大学,1977)(unpublished) ref.6 ほかいくつかの文献からまとめたもの.
- 17) L.C. Kimerling, J.L. Bento, and J.J. Rubin: Transition-Metal Impurities in Silicon, Defects and Radiation Effects in Semiconductors,Oslo 1980; Proc. 11th Conf. on Defects and Radiation Effects in Semiconductors, edited by R.Hastig: Inst.Phys.Conf.Ser.No.59,Chap.4,pp217-222.
- 18) K. Graff, and H. Pieper: The Behavior of Transition and Noble Metals in Silicon,Semiconductor Silicon,1981; Proc. Electrochem.Soc, edited by H.R. Huff, R.J. Krieger and Y. Takeishi (The Electrochem.Soc.,Pennington,1981) vol. 31-5 pp331-343.
- 19) A. Zunger and U. Lindelfelt: Electronic Structure of Transition-Atom Impurities in semiconductors: Substitutional 3d Impurities in Silicon, Phys.Rev.B27 (1983)1191-1227.
- 20) G.G. De Leo, G.D. Watkins, and W.B. Fowler: Many-Electron Effects for Interstitial Transition-Metal Impurities in Silicon, Phys.Rev. B25(1982)4962-4971; also G.G. DeLeo, G.D. Watkins, and W.B. Fowler: Level Positions of Interstitial Transition-Metal Impurities in Silicon, Phys.Rev. B25(1982)4972-4980.
- 21) 例えは J.J.Krebs, and G.H. Stauss: EPR of Cr(3d³) in GaAs---Evidence for Strong Jahn-Teller Effects, Phys.Rev.B15(1977)17-22; also J.J. Krebs and G.H. Stauss: Effects of Uniaxial Stress and Temperature Variation on the Cr²⁺ Center in GaAs; Phys.Rev.B20(1979)795-800.
- 22) 例えは U. Kaufmann and J. Schneider: Deep Traps in Semi-insulating GaAs:Cr Revealed by Photo-Sensitive ESR, Solid State Commun.20(1976)143-146; also U. Kaufmann, and J. Schneider: ESR Assessment of 3d⁷ Transition-Metal Impurity States in GaP,GaAs and InP, Solid State Commun.25(1978)1113-1116.
- 23) A. Goltzene, G. Poibland, and C. Schwab: EPR Investigation of the Defect Chemistry of Semi-Insulating GaAs:Cr, J.Appl.Phys.50(1979)5425-5430.
- 24) B. Clerjaud, A.M. Hennel and G. Martinez: Cr (3d) Absorption in GaAs, Solid State Commun.33(1980)983-986.
- 25) P. Leyral, F. Litty, S. Loualiche, A. Nouaihat, and G. Guillot: Optical Characterization of the Deep Cr Level in GaAs, Solid State Commun. 38(1981)333-336.

- 26) A.M. Hennel and S.M. Uba: Piezoabsorption Measurements of GaAs:Co²⁺. Tunnel Splitting and Jahn-Teller Effect in the ⁴T₁(P) State. J.Phys. C: Solid State Phys. 11(1978)4565-4581.
- 27) Landoldt-Bernstein Neue Serie III/17 a.p526.
- 28) L.A. Hemstreet: Trends in the Electronic Properties of Substitutional 3d-Transition-Metal Impurities in GaAs. Phys.Rev.B22(1980)4590-4599.
- 29) A. Fazio, and V.R. Leite: Electronic Structure of Cu, Ni, Co, and Fe Substitutional Impurities in Gallium Arsenide, Phys. Rev. B21(1980)4710-4720.
- 30) P. Vogl: Theory of 3d-Transition-Metal Impurity Properties in Cadmium II-VI Compounds, to be published in Proc. 17th Intern. Conf. on Phys. Semicon., San Francisco, 1984.
- 31) T. Teranishi, K. Sato, and K. Kondo: Optical Properties of a Magnetic Semiconductor: Chalcopyrite CuFeS₂. I. Absorption Spectra of CuFeS₂ and Fe Doped CuAlS₂. J.Phys.Soc.Jpn. 36(1974)1618-1624.
- 32) T. Kambara: Optical Properties of a Magnetic Semiconductor: Chalcopyrite CuFeS₂. II. Calculated Electronic Structures of CuGaS₂:Fe and CuFeS₂. J.Phys.Soc.Jpn. 36(1974)1625-1635.
- 33) K. Sato, and T. Teranishi: Infrared Luminescence of Fe³⁺ in CuGaS₂ and CuAlS₂ J.Phys.Soc.Jpn. 37(1974)415-422.
- 34) T. Kambara, K. Suzuki, and K.I. Gondaira: Electronic Structures of Fe in I-III-VI₂ Compounds. J.Phys.Soc.Jpn. 39(1975)764-771.