

点欠陥研究の現状とその課題

Current understanding of intrinsic point defects in semiconductor crystals

東北大金研 米永 一郎

Institute for Materials Research, Tohoku Univ. Ichiro Yonenaga

E-mail: yonenaga@imr.tohoku.ac.jp

半導体中の固有欠陥である点欠陥の形成と変成はデバイスの性能と劣化に直接関わるため、その制御のための基礎知識の確立が必要である。これまでに、個々の点欠陥の原子構造、電子準位、さらに熱的変性・消滅過程の研究、高温での拡散現象から、不純物の影響を含め、基礎的な解明が進められている。一方、結晶の凝固過程で、点欠陥がどのように形成されるか、その濃度はいくらかなど、点欠陥の発生に係る研究は、欠陥の高い移動度に起因する実験的困難性のために、基礎的な知識に限られた、また混乱等を伴うものにとどまっている。ここでは、シリコン結晶を中心に、空孔、格子間原子の点欠陥の形成、熱平衡濃度に関する現在の研究を紹介し、その課題を整理する。

半導体中の空孔の熱平衡濃度と拡散速度に関する研究は古くから続けられてきた。しかし、最も調べられているシリコンにおいてすら、未だ明確ではなく、例えば、実験から報告されている熱平衡濃度にはばらつきが多く、さらに年代とともに低濃度側に推移している。それらの値は多くの場合、自己拡散現象から評価されるが、自己拡散では同じ固有欠陥である自己格子間原子も同時に介在する現象であり、空孔に係る濃度と拡散係数を一義的に明らかにすることは容易ではなかろう。結晶成長分野でしばしば引用される研究 (Bracht et al. 1995, 2007, 2013) においても、約 850°C での空孔の平衡濃度は 10^{14} から 10^9 cm^{-3} へ下がっている [1-3]。これに対し、末澤らはその高い移動性の固有点欠陥に対し、水素・点欠陥複合体を利用した水素プローブ法を開発し、原子空孔、自己格子間原子の複合体を光吸収法で検出し、原子空孔の形成エネルギーが $3.85 \pm 0.15 \text{ eV}$ 、移動エネルギーが $0.45 \pm 0.04 \text{ eV}$ であると報告した [4]。同じく、格子間原子ではその形成エネルギーが $4.8 \pm 0.6 / -0.4 \text{ eV}$ 、移動エネルギーが $0.49 \pm 0.05 \text{ eV}$ と求めた。第一原理計算を使った研究が、ここ 10 年間で急速に進展し、そのモデルサイズを一定以上にすることで、空孔の形成エネルギー 3.5 ~ 3.6 と 4.1 eV、移動のエネルギー 0.3 ~ 0.6 eV に収斂してきている [5, 6]。シリコン中の空孔のエントロピーは大きく、上記の末澤らの形成エネルギーと推定される熱平衡濃度を 10^{15} cm^{-3} とすると、約 $8 \sim 9 k_B$ となる。最近の第一原理計算でも $9 \sim 12 k_B$ が報告されており [6, 7]、Seeger と Chik の拡張型点欠陥のモデル [8] については検討が必要であろう。

[1] Phys. Rev. B 52, 16542 (1995), [2] Phys. Rev. B 75, 035211 (2007), [3] Phys. Rev. B 88, 085206 (2013), [4] Jpn. J. Appl. Phys. 53, 091302 (2014), [5] Phys. Rev. B 88, 195204 (2013), [6] Jpn. J. Appl. Phys. 54, 041301 (2015), [7] Phys. Rev. B 68, 235205 (2003), [8] Phys. Stat. Sol. 29, 455 (1968).