

Question,

Hall 係数や抵抗率の温度変化から、どれくらい正確に不純物の活性化エネルギーや、バンドギャップが求まるであろうか。

--議論や計算などのミスがあればご指摘下さい。修正します。^o^

Answer,

通常の半導体材料の教科書では、キャリア濃度の温度依存性が以下のように三つの領域に分けて考慮されている。例として、御子柴宣夫：半導体の物理（倍風館）p.111-112 を参考にしてみよう。縦軸にキャリア濃度の対数、横軸に温度の逆数をプロットすると、高温(真性)領域、中温(出払い)領域、低温(不純物)領域に分けて考えることができる。更に、それぞれの領域において実験データの直線性がよい場合には、その傾きより、 $E_g/2$ (真性領域)と、 E_D 或いは $E_D/2$ (不純物領域) が計算できる。しかしながら、低温の実験データから得られる直線の傾きは一つである事が多く、 E_D であるのか $E_D/2$ であるのか判断に迷うことが多い。そこで、この計算によって求められるこれらの活性化エネルギーが、どれくらい信頼性で得られるのか考えてみよう。

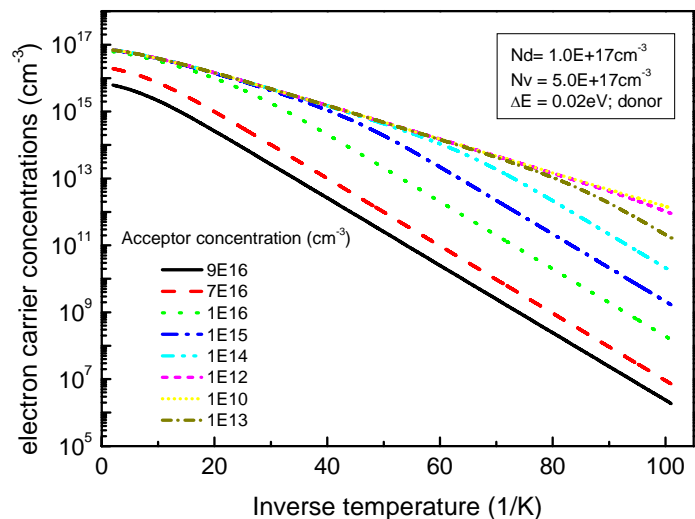
まず低温の出払い領域と不純物領域について考えてみる。ホール係数の測定からまず、キャリア濃度が得られ ($R_H = -1/(ne)$)、このような温度領域では、キャリアは一種類であると考えられる。そこで、いま n-型半導体を考える。しかしながら極めて高純度であると考えられる化合物半導体 GaAs でさえも、n-型といえどもドナー不純物と同時にアクセプター不純物も存在し補償しあっている。この様な場合、上記教科書の計算では、n-型半導体に対し、電子濃度 n 、ドナー濃度 N_D 、アクセプター濃度 N_A の間の関係が次の式で表されるとしている。この式は、多くの教科書に記載されており、簡単に導出することができる。

$$\frac{n(n + N_A)}{N_D - N_A - n} = \frac{1}{2} N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_d}{kT}\right) \equiv \phi \quad (4.133)$$

そこで、適当なパラメーターを仮定して実際の電子濃度の温度依存性を求めてみよう。上式は n に関する二次方程式となり、次のように一般解を求めることができる。

$$\begin{aligned} n^2 + N_A n &= \phi(N_D - N_A) - n \\ n^2 + (N_A + \phi)n - \phi(N_D - N_A) &= 0 \\ n &= \left[-(N_A + \phi) + \sqrt{(N_A + \phi)^2 + 4\phi(N_D - N_A)} \right] / 2 \end{aligned}$$

今、ドナー濃度を $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、ドナーの活性化エネルギーを 20meV として、アクセプター濃度を変化した場合の温度依存性を描かせてみる。そのほかのパラメーターは GaAs の値を用いた。図 1 にその結果を示す。直線領域が得られるがその傾きが、アクセプター濃度の大きさによって異なっているのがわかる。これか、アクセプター濃度がドナー濃度に近い場合には E_D が与えられ、アクセプター濃度が遙かに小さい場合は $E_D/2$ 、そして更に低温では E_D が与えられる。従って $N_A = 10^{14} \sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ の曲線のように二つの傾きが明確な場合にはドナーの活性化エネルギーが決定できる。しかし、実験結果が一つの直線でしか表せない様な場合には、二倍の因子で不正確な値を求めることになる。つまり、その傾きが E_D であるのか、 $E_D/2$ であるのか判別が難しい(特に深い準位に関しては)。更に、低温になるほど抵抗率が大きくなり測定が難しくなるため、広い範囲にわたっての温度依存性を得ること



ができない事になる。従ってこの点について、原理を十分に理解した上で活性化エネルギーの議論を進めて行く必要がある。

図 1 ではドナー濃度が伝導帯の状態密度と同程度であったため、出払い領域が明確になっていない。そこで次に、ドナー濃度を $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ とした場合の計算結果を見てみよう (図 2)。この場合には出払い領域が明確に出ており、教科書に見られる様な図になっている。純度が高く不純物濃度が小さい場合にはこのような温度依存性が現れるが、不純物の多い場合には出払い領域が観測されないことも多い。傾きから求めた活性化エネルギー値の正確さについては、図 1 の場合と同じである。

以上がキャリア濃度の温度依存性からドナー不純物準位の活性化エネルギーを求める方法である。通常、このような場合キャリアは一種類 (電子) のみであるため、Hall 係数も $R_H = -1/(ne)$ で与えられると考えて良い。厳密には後に述べる散乱因子 (Hall 係数の式に含まれている $3\pi/8$ など) の違いも考慮すべきであるが、温度変化の大きさに比べて余り大きくないため、これは無視できるであろう。但し、活性化エネルギーが小さい場合にはこの効果が無視できなくなるから注意が必要である。もう一つ重要な因子として、状態密度 N_c に含まれる温

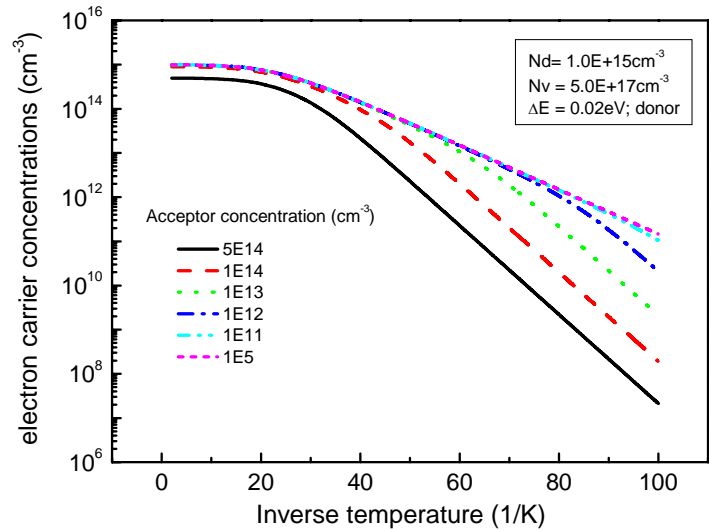


図 2

度依存性 $T^{3/2}$ ある。この状況は出払い領域についても同じ事で、厳密には温度依存性が温度に依らず一定とはならないが、不純物濃度も 3 桁以上の精度で求めることは、普通は無い (精度として無理であろう) 事から一定として大きな問題はないように考える。

次に、ホール係数の測定が難しく、抵抗率の温度変化のみが観測された場合について考えよう。結論から言えば、抵抗率 (伝導率) の温度依存性から不純物の活性化エネルギーを求めることは極めて難しいと考えている。さて、これまでにキャリア濃度の計算をしてきたので、伝導率の議論に進むには、電子移動度 (Hall 移動度) の温度依存性が不可欠となる。実際は Hall 係数と導電率の温度依存性が測定できれば移動度も求まるが、ここでは文献にある GaAs の実験データを使ってみる。これについては、以下のホームページから抽出したデータを利用する。

<http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/GaAs/electric.html#Hall>
<http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/GaAs/Figs/435.gif>

Wiley, J. D., *Semiconductor and Semimetals*, R. K. Willardson and A. C. Beer, eds., Academic Press, N.Y., vol. 10, 1975, p. 91

図 3 はこの文献から読み込んだデータを白四角のマークで示してある。曲線はこれらのデータを旨く結びつけるような近似式を求め、描いたものである。高温側で $T^{-2.2}$ 、低温側で T^{+1} の温度依存性を持つ移動度を仮定した。前者は格子振動による散乱であるが、後者については実験データにフィットするようにならただけ、特に散乱機構を言及したわけではない。この辺りの詳しい議論はまた別の機会に譲るとして、話を進める。

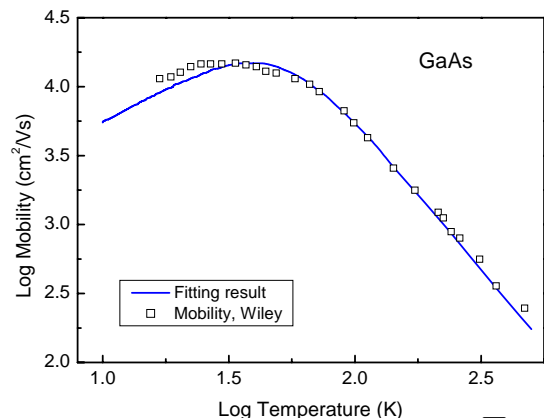


図 3

図 3 の移動度の温度依存性を使って計算した導電率の温度依存性が図 4 に示してある。低温領域の直線性

の部分から活性化エネルギーが求まることは、キャリア濃度の場合と同じである。ただし、図から活性化エネルギーを求めると、移動度（散乱機構）の温度依存性に起因する違いがあり、この場合でも 11-14%の誤差が生じる（付録の図に示してある）。活性化エネルギーを二桁の精度で決めることが難しい理由である。更に、図 4 の様な導電率の温度依存性から活性化エネルギーを求める場合には、キャリア濃度から求める場合と同様に、傾きが E_D であるのか $E_D/2$ であるのかという問題が残る事は言うまでもない。

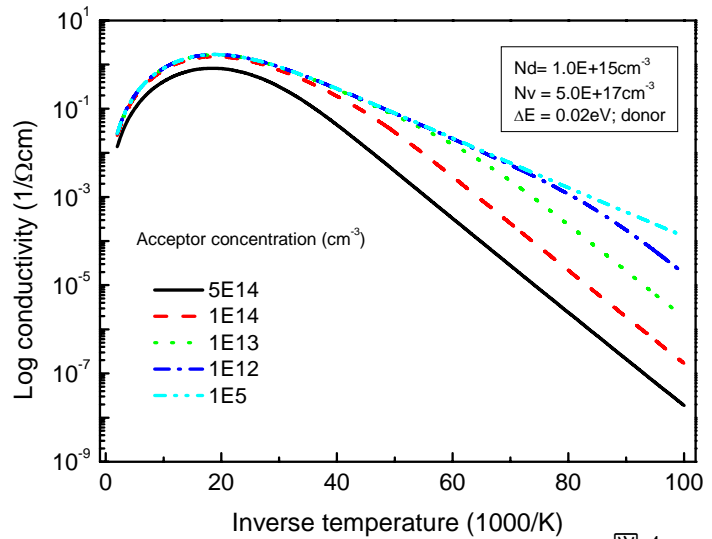


図 4

更に、図 4 では、高温領域に温度の増加と共に導電率が下がる部分が見えてくる。これは温度と共に移動度が大きく減少する事によるものである。導電率の温度依存性を線型スケールに書き直したものが図 5 であり、50K くらいの温度でピークが観測される。しかし、この場合はかなり広い温度範囲にわたっての測定が必要であり、狭い温度範囲の測定ではこれが見えない。

図には示されていないが、更に高温の真性領域では、活性化エネルギー $E_g/2$ に関わる急峻な増加が見られる（教科書図 4.12）。これについて少し詳しく述べる。

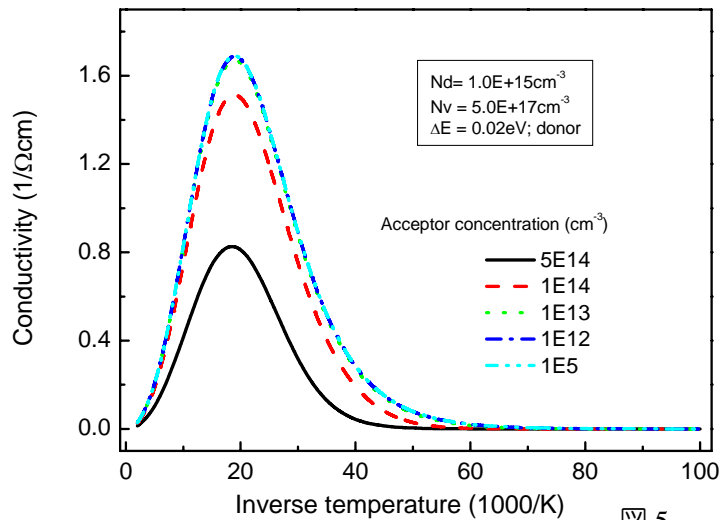


図 5

真性領域では、電子と正孔の双方を考慮することになる。原理的には、伝導帯の電子、荷電子帯の正孔、ドナー。アクセプターの全てを考慮した方程式（電気的中性条件）をたて、Fermi エネルギーを求めれば、必然的にキャリア濃度を求めることができる。ただし、この方程式は解析的に解くことは簡単ではないので、通常はグラフを用いて解を求める手順を取る。この場合、各温度について同様な手続きを踏む必要があり、面倒な処理が必要である。従って、真性領域を $p = n$ とし、不純物は無視して考える。この場合は通常の教科書にあるように以下の式が成立する。

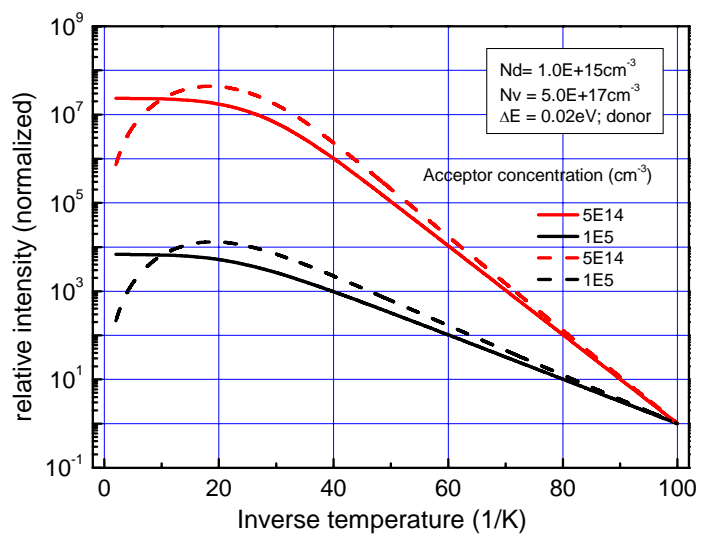
$$p = n = n_i = (N_c N_v)^{1/2} \exp(-E_g / 2kT)$$

電子と正孔の二種類のキャリアが存在する場合、ホール係数や伝導率は、

$$\sigma = e(n\mu_e + p\mu_h) = en_i(\mu_e + \mu_h), \quad R_H = \frac{p\mu_h^2 - n\mu_e^2}{e(n\mu_e + p\mu_h)^2} = \frac{1}{ne} \frac{\mu_h^2 - \mu_e^2}{(\mu_e + \mu_h)^2}$$

となり、それぞれの移動度が影響してくる様になる。しかし今、電子と正孔の移動度の温度依存性が大きく異なる場合は、傾きから活性化エネルギーを算出することに大きな問題はない。しかしながら、真性領域まで温度を上げて実験することは現実的には余り簡単でないため、抵抗率からバンドギャップを算出する事はほとんどないように考える。

付録



付録図 1：導電率とキャリア濃度の温度依存性の違い。11-14%の誤差が生じる。