

修士論文

ゲルマニウム結晶における

酸素誘起熱ドナー形成機構の解明

指導教員 米永一郎 教授

須藤彰三 教授

大野 裕 准教授

東北大学大学院理学研究科

物理学専攻

B1SM2009 井上 海平

平成 24 年

ゲルマニウム結晶における酸素誘起熱ドナーの形成機構の解明

東北大学理学研究科 物理学専攻 結晶欠陥物性学研究室

井上 海平

1. 背景・目的

ゲルマニウム結晶中に固溶する代表的な不純物である酸素(O_i)は図 1(a)に示すように原子の結合対の中間位置を占める。そして、格子間原子として $Ge-O_i-Ge$ 準分子を形成し、特有の局所振動 (吸収ピーク位置 : 855cm^{-1}) を示す。結晶育成時に最大 10^{18}cm^{-3} の濃度で取り込まれた固溶酸素はその後の熱処理によって酸素析出物 (核) を形成する。特に、 350°C の熱処理形成される電氣的に活性な初期状態の析出物は熱ドナーとして知られている。この熱ドナーはシリコン結晶では詳細な研究が行われ、図 1(b)に示すように、約 10 個の酸素原子が鎖状に 2 列に並行配置した構造が提案されている。そして、両端に近い酸素原子がそれぞれドナーとして作用するため、熱 (誘起) ダブルドナー (TDD) と呼ばれる [1]。しかし、ゲルマニウム結晶では高濃度に酸素を固溶する結晶の育成が容易ではないため、その構造や形成機構に関する知識は限定的である。

本研究ではゲルマニウム結晶中での O_i による TDD の形成機構を解明することを目的とする。そのために、育成した高濃度に酸素を含有する試料を種々の温度で熱処理し、固溶酸素濃度 ($[O_i]$) の減少挙動を形成される TDD の密度の変化と関連させて解析した。

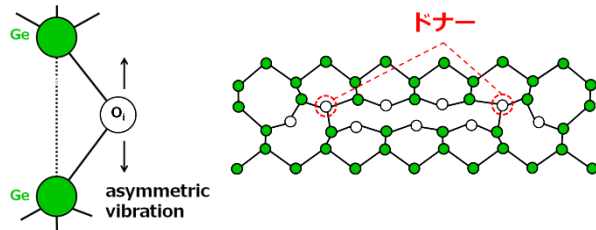


図 1. (a) 格子間酸素 (b) 熱 (誘起) ダブルドナー

2. 実験方法

酸素不純物を $5 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ の高濃度で固溶する結晶は液体封止 Czochralski 法により育成された。その結晶から $7 \times 7 \times 3\text{mm}^3$ の大きさの試料を切り出し、化学研磨により試料の表面を鏡面化した。その後、石英管内に試料をセットし、 N_2 気流中で $300\text{--}500^\circ\text{C}$ の種々の温度で熱処理した。各温度で、所定の時間毎に試料を取り出し、結晶中の $[O_i]$ を室温での FT-IR 赤外分光法により決定した。測定された酸素のピーク強度から酸素濃度への換算は $1.05 \times 10^{17}\text{cm}^{-2}$ を用いた [2]。また、熱処理後の試料中の電荷濃度をホール効果測定法により求めた。

3. 実験結果

図 2 は 350°C で種々の時間熱処理した試料の赤外吸収スペクトルを示す。 O_i は熱処理の進行につれて、その吸収ピークが縮小した。一方、TDD に起因するとされる 780cm^{-1} の吸収ピークが発達した。この結果は、熱処理によって結晶中の O_i が固溶状態から変化し、TDD が形成されたことを示唆する。また、TDD のピークの中心位置がその発達と共に高波数側に遷移した (図 2 挿入図)。これは TDD を構成する酸素原子数が増加したためであると考えられる。300、325、400、 450°C の熱処理においても同様の変化が観察された。一方、高温の 500°C では O_i と TDD に関連する吸収スペクトルの変化は見出されなかった。

350°C で種々の時間熱処理した試料の赤外吸収スペクトルを示す。図 2 は 350°C で種々の時間熱処理した試料の赤外吸収スペクトルを示す。 O_i は熱処理の進行につれて、その吸収ピークが縮小した。一方、TDD に起因するとされる 780cm^{-1} の吸収ピークが発達した。この結果は、熱処理によって結晶中の O_i が固溶状態から変化し、TDD が形成されたことを示唆する。また、TDD のピークの中心位置がその発達と共に高波数側に遷移した (図 2 挿入図)。これは TDD を構成する酸素原子数が増加したためであると考えられる。300、325、400、 450°C の熱処理においても同様の変化が観察された。一方、高温の 500°C では O_i と TDD に関連する吸収スペクトルの変化は見出されなかった。

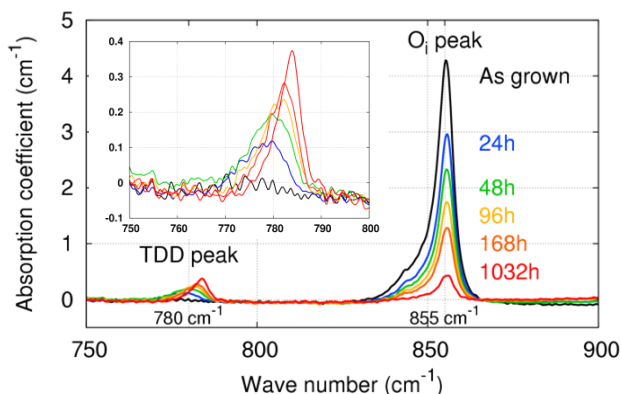


図 2. 350°C での熱処理による赤外吸収スペクトルの時間に対する変化。(挿入図は TDD ピークの拡大図)

図 3 は 855cm^{-1} 吸収ピークの強度から換算係数を用いて決定した $[O_i]$ の熱処理時間に対する変化を示す。 $[O_i]$ は $300\text{--}450^\circ\text{C}$ の熱処理によって減少すること、そしてその熱処理温度が高いほどその変化は促進されることが分かる。また、 $[O_i]$ は $350\text{--}450^\circ\text{C}$ の熱処理によって平衡濃度に達した。熱処理した試料中の電荷濃度をホール効果測定法によって求めた。その結果、形成された TDD の濃度 ($[TDD]$) は $2.6 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ であった。赤外吸収法で求められた $[O_i]$ の減少濃度と $[TDD]$ の形成量から、TDD を構成する酸素原子の数が 16-19 個であることが分かった。

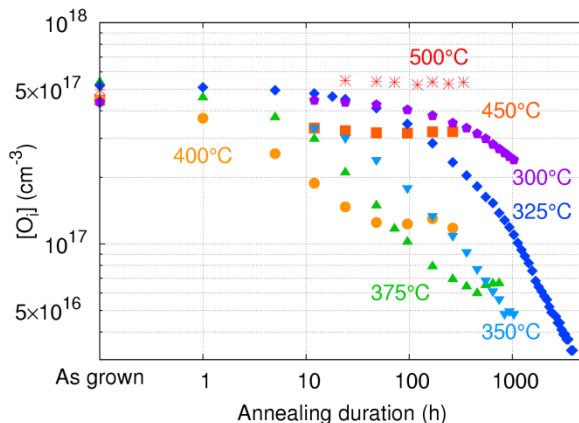


図 3. 種々の温度での熱処理による O_i 濃度変化。

4. 考察

熱処理による TDD の形成過程を初期段階と長時間段階に区分して考察する。

まず、熱処理の初期段階について、図 4 は各試料中の $[O_i]$ の逆数を熱処理時間に対してプロットしたものである。温度 300-350°C では $[O_i]^{-1}$ の変化が熱処理時間とほぼ線形関係にある。これは結晶中を拡散する O_i が $O_i + O_i \rightarrow O_{dimer}$ という酸素不純物同士の会合反応によって酸素ダイマー (O_{dimer}) を形成する過程を示唆する。形成される O_{dimer} はさらに O_i と反応して TDD へ発達することが考えられる。また、 O_{dimer} が分解して 2 個の O_i になる反応も考えられる。したがって、初期段階での $[O_i]$ の変化は

$$\frac{d}{dt}[O_i] = -2k_a[O_i]^2 - k_g[O_i][O_{dimer}] + 2k_d[O_{dimer}] \quad (1)$$

で記述される。ここで、 k_a , k_g , k_d はそれぞれ O_{dimer} の生成、分解、成長の反応定数である。図 4 中の実線は (1) 式に基づいてフィッティングした結果である。この結果から求められた k_a の温度依存性から、その活性化エネルギーが 1.7 eV であると得られた。ここで、反応定数 k_a は

$$k_a = 4\pi R_c(D_{O_i} + D_{O_i}) \quad (2)$$

であり [3]、 R_c は反応の臨界半径、 D_{O_i} は酸素原子の拡散係数である。後者は $D_{O_i} = 0.4 \exp(-2.0 \text{ eV}/k_B T)$ (cm^2/s) が報告されている [4]。本研究で得られた $[O_i]$ 変化の活性化エネルギー 1.7 eV は酸素原子の拡散の活性化エネルギー 2.0 eV とほぼ同じである。したがって、初期段階では酸素原子同士が反応して O_{dimer} を形成する過程が支配的に進行していると判断される。

次に、熱処理の長時間段階について、図 5 は試料中の $[O_i]$ の熱処理時間に対する変化を示す。ここで、 $[O_i]$ は各熱処理での平衡濃度を差し引いている。 $[O_i]$ の時間に対する指数関数的挙動から、この段階では一定量かつ運動しない TDD に O_i が拡散によって付着反応し、TDD が成長する $O_i + TDD_{(n)} \rightarrow TDD_{(n+1)}$ (n : 酸素原子数) という過程が進行することが推察される。TDD から O_i が分離する反応も考慮すると、 $[O_i]$ の変化は

$$\frac{d}{dt}[O_i] = -k'_a[O_i][TDD] - k'_d[TDD] \quad (3)$$

で記述される。ここで、 $[TDD]$ は TDD の濃度、 k'_a , k'_d はそれぞれ TDD の O_i の捕獲と放出に関する反応定数である。図 5 中の実線は (3) 式に基づいてフィッティングした結果である。この結果から得られた k'_a の活性化エネルギーは 2.0 eV となった。この値は酸素原子の拡散の活性化エネルギーに一致しており、長時間の段階では、拡散する酸素原子が TDD に捕獲されることが支配的に進行していると推察される。

5. 結論

本研究では、高濃度に酸素を含有するゲルマニウム結晶を 300-500°C の種々の温度で熱処理し、結晶中の格子間酸素 (O_i) 濃度の変化を定量評価して熱(誘起)ダブルドナー (TDD) の形成機構を解明した。

熱処理によって $2.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ の TDD が形成され、

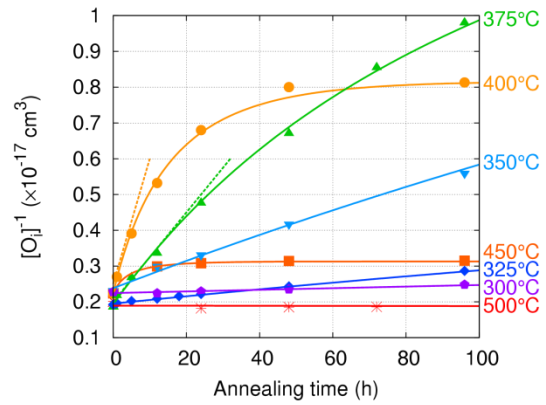


図 4. 熱処理初期段階での O_i 濃度変化。

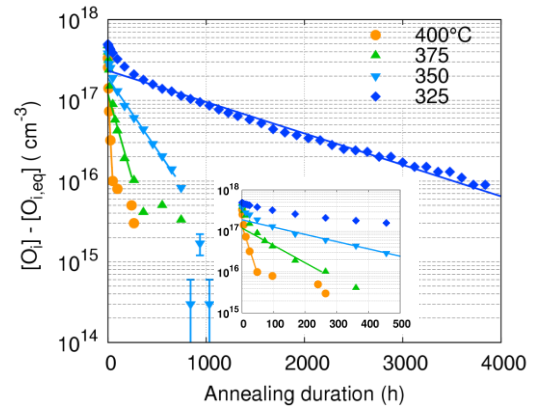


図 5. 長時間熱処理段階での O_i 濃度変化。
(挿入図は短時間領域の拡大図)

TDD 毎に含まれる酸素原子数は 16-19 個と見積もられた。TDD の形成過程は 2 つの段階に区分して考え、その形成過程の温度依存性の解析から、300-400°C の温度範囲において、初期段階では O_i 同士の会合反応による酸素ダイマーの形成が、長時間段階では O_i が TDD に捕獲される反応が支配的であることが見出された。

6. 今後の課題

シリコン結晶において、 O_i に関連する構造欠陥はデバイスの電気特性に影響すると同時に不純物ゲッターリングサイトとしても働く。ゲルマニウム結晶の O_i とその誘起欠陥形成に関する知見は限定的だが、ダイヤモンド構造に起因する類似性と、今回見出されたような TDD 中の酸素原子数といった相違点も存在する。したがって、その原因を解明し、ダイヤモンド構造結晶中における不純物クラスター化の学理を確立することが必要である。そのためには、今回実施することができなかった 780 cm^{-1} を中心とする TDD 関連ピークの発達挙動の低温での精密な解析や、EPR による構造対称性の解明が必要である。また、シリコン・ゲルマニウム全率固溶体での、原子スケールの構造環境や、各種不純物のドナー形成への影響を調べることも重要である。これに平行して、TDD が O_i を 1 個毎に取り込んで発達する過程での $[O_i]$ 変動を数値計算してみることも必要である。

参考文献

- [1] R. Jones et al., Physica B **308-310**, 8 (2001).
- [2] V. V. Litvinov et al., J. Appl. Phys. **100**, 033525 (2006).
- [3] S. A. MaQuaid et al., J. Appl. Phys. **77**, 1427 (1995).
- [4] J. W. Corbett et al., J. Phys. Chem. Sol. **25**, 873 (1964).

目次

第一章 序論

1.1	ゲルマニウム結晶	1
1.2	ゲルマニウム結晶中の酸素不純物(O_i)	2
1.2.1	O_i の振動モードと赤外吸収	2
1.2.2	O_i の拡散	6
1.3	サーマルダブルドナー(TDD)	7
1.4	酸素2量体	11
1.5	酸素析出物(GeO_x)	12
1.6	本研究の目的	13

第二章 実験方法

2.1	結晶育成	14
2.2	試料作製	17
2.3	熱処理	18
2.4	赤外吸収分光	19
2.5	FT-IR	21
2.6	Hall 効果測定	23

第三章 実験結果

3.1	赤外吸収スペクトルの変化	25
3.2	熱処理による O_i 濃度の変化	29
3.3	サーマルドナーの濃度	30

第四章 考察

4.1	初期熱処理段階	32
4.2	長時間熱処理段階	38

第五章	まとめ	42
------------	------------	-----------

第六章 今後の課題

6.1 IV 族元素半導体結晶中の O_i 挙動の解明	43
-------------------------------	----

6.1 IV 族元素半導体結晶中の O_i 挙動の解明	44
-------------------------------	----

補足 1 Smolchowski モデルの導出	45
-------------------------	----

参考文献	47
------	----

謝辞	49
----	----

第一章 序論

1.1 ゲルマニウム結晶

ゲルマニウムはシリコンと同じ IV 族元素であり、典型的な半導体材料である。初期の半導体トランジスターの開発においては、ゲルマニウムは 1947 年 Bell 研究所での点接触型トランジスター発明以来、電子デバイス材料の主流であった。しかし、半導体の始祖であるゲルマニウムは 1958 年にシリコンの無転位結晶が実用されると [1]、シリコン酸化膜の絶縁膜としての優秀性（ゲルマニウム酸化膜には水溶性がある）、高いデバイス動作温度という優位性や資源量などの経済的な理由により、シリコンに半導体デバイス材料としての主役の座を明け渡した。

現在においても半導体材料はシリコン主流であり、その半導体デバイスの性能は日進月歩に著しく向上した。これまでの性能向上は主にデバイスの微細化によるものであり、精密加工技術の向上によって達成されている。しかしながら、今日その微細化は数十 nm に到達しその物理的限界が指摘されているため、より高性能なデバイスを開発するためには材料も見直す必要がある。

ゲルマニウムはシリコンと比較して**電子の移動度が 2.5 倍、ホールの移動度が 4 倍高い**という特徴を有する(表 1) [2]。そのため、次世代型高速 MOSFET のチャンネル部への使用が期待されている。また、ゲルマニウムのバンドギャップは比較的狭い(表 1)ために、 γ 線の高感度検出器や積層型太陽電池の材料としても用いられている。さらに、赤外線領域で高い透明性と屈折率を持つので、赤外用光学素子の材料としても使用される。

材料	電子の移動度 ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)	ホールの移動度 ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)	バンドギャップ (eV)
シリコン	1500	450	1.12
ゲルマニウム	3900	1900	0.66

表 1. シリコンとゲルマニウムの半導体材料としての特性

ゲルマニウムのみならず IV 族半導体は、III 族元素の B, Ga や V 族元素の P, As を不純物として添加することで、その電氣的性質を大きく変えることがよく知られている。一方で、それらの電気特性を変化させることはないが、結晶の強度に影響を及ぼす**重要な不純物として格子間酸素不純物が存在する**。

1.2 ゲルマニウム中の酸素不純物(O_i)

ゲルマニウム結晶中に存在する酸素不純物は、結晶中に最大約 10^{18} cm^{-3} の高濃度に固溶することができる。酸素不純物は固着効果によって転位の運動を阻害することで、**結晶の機械的性能を向上させる** [3]。一方、ゲルマニウム中の酸素原子は**サーマルダブルドナー(TDD)**と呼ばれる小さなクラスターや酸素析出物(GeO_x)を形成する。TDD はシリコン結晶中では詳しく研究が行われたが、ゲルマニウム中の TDD の構造や形成機構に関する知識は限定的である。

1.2.1 O_iの振動モードと赤外吸収

一般的に、ゲルマニウム中の**孤立した酸素原子(O_i)**は Ge-Ge 結合の中間から外れたところを占有すると考えられている(図 1(a))。単純なモデルで考えると、O_i は非線形対称な Ge-O_i-Ge 準分子で、3 種類の振動モードを持つ(図 1(b)) [4]。結晶中の弾性場の影響や結晶方位に対する欠陥の対称性などから、結晶中の O_i の配置や振動モードはこのモデルから少し異なるとは考えられるが、基本的に同じだと仮定されている。

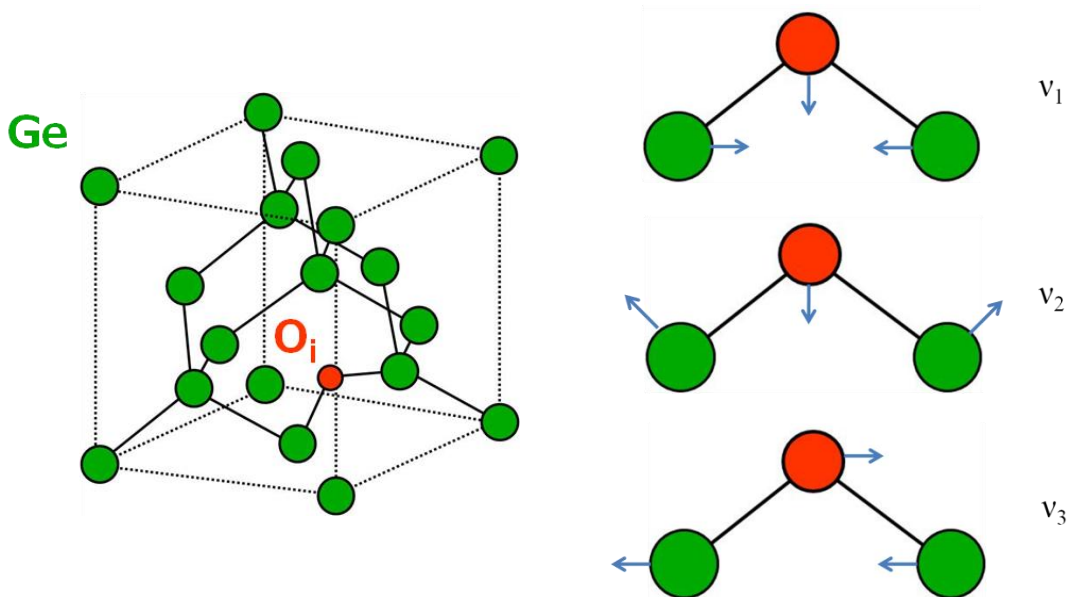


図 1.(a) ゲルマニウム結晶中の格子間酸素原子(O_i)

(b) Ge-O_i-Ge 準分子モデルとその振動モード

ゲルマニウム結晶内の O_i は上記の3種類の局所振動モードで振動している。その中で、 855 cm^{-1} (波長 $11.7\mu\text{m}$) に吸収ピークをもつ ν_3 の非対称伸縮振動モードに起因した赤外吸収ピークが最も顕著である。そのため、ゲルマニウム結晶中の格子間酸素濃度 $[O_i]$ を決定するために使用される。図2はゲルマニウム結晶中の O_i の ν_3 振動モードによる赤外吸収ピークを室温で測定したものを示す [5]。

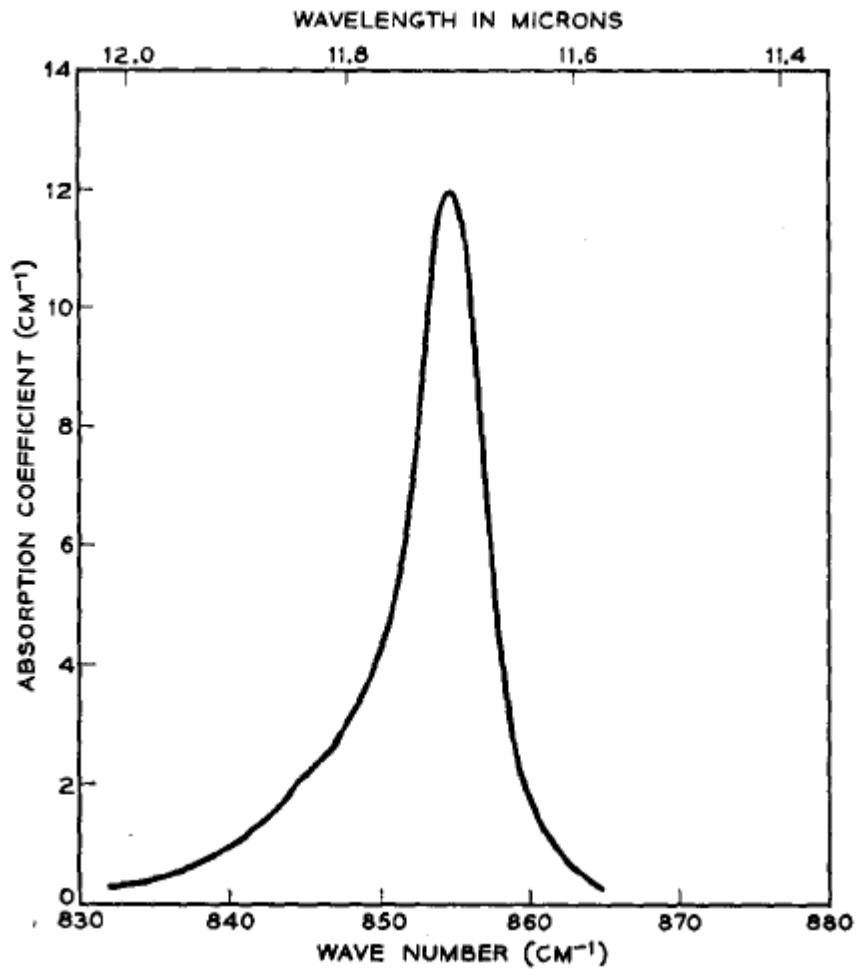


図 2. O_i の ν_3 振動モードによる赤外吸収ピーク

シリコン結晶中の O_i に起因するピークは Gauss 関数型になる。一方で、ゲルマニウム中の赤外吸収スペクトルは Gauss 関数形ではない。これは、 855 cm^{-1} の吸収ピークが複数のピークの重ね合わせによって形成されているためである。

E. Artacho らは、液体ヘリウム温度近くで ν_3 振動モードによる吸収ピークを測定すると、図 3 に示すようなスペクトルが得られることを報告した [6]。この極低温でのスペクトルから、室温で 855 cm^{-1} の位置に一つの大きなピークとして見えていたのは 25-28 個のピークの重ね合わせであったことが判明した。極低温では 855 cm^{-1} のピークが約 862 cm^{-1} にシフトする。これは結晶が冷却されて格子定数が小さくなったためである。

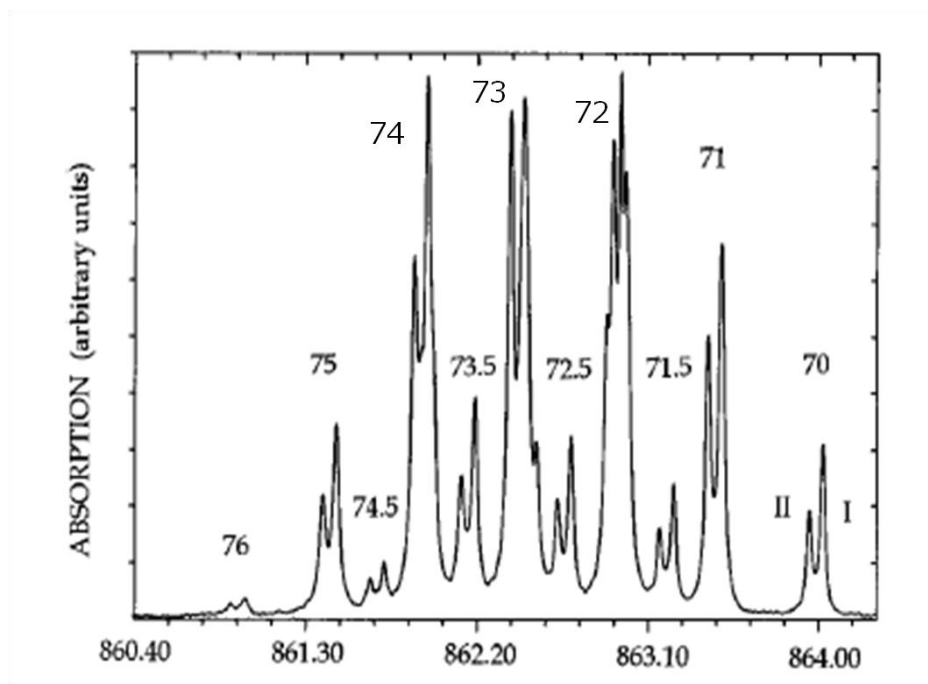


図 3. 1.6 K における ν_3 モードの赤外吸収ピーク (高分解能)

天然のゲルマニウムは、安定な同位体である Ge^{70} 、 Ge^{72} 、 Ge^{73} 、 Ge^{74} および Ge^{76} の混合物である。このため、質量数 i と j の組み合わせにより、 $\text{Ge}^i\text{-O-Ge}^j$ には 15 通りの組み合わせが存在する。この組み合わせは、図 3 で示されているように、11 種類の明確に区別できる吸収ピークの組み合わせを生み出す(図中で 70-76 の数値で示す)。

さらに、同位体の組み合わせによる吸収ピークもまた、二つのピーク(I と II)の重ね合わせである。この二つのピークは ν_3 モードと格子間酸素原子の自由回転との結合に起因する。この回転運動は Ge-Ge の軸周りにおける酸素原子の非局在化によって生じる(図 4) [6]。

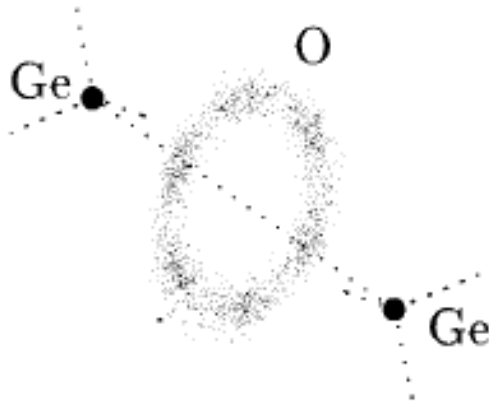


図 4. ゲルマニウム中の格子間酸素原子の量子的非局在化

図 4 に示すような非局在化は、以下のように説明される [6]。図 5 は格子間酸素原子が感じるポテンシャルの計算結果を示す。Ge-Ge 軸上には 235meV のポテンシャル障壁が存在し、酸素原子は軸から 0.058 nm 離れた位置がエネルギー的に最も安定である。そのため、Ge-O_i-Ge の結合は約 140°の角度となる。(図 5)。

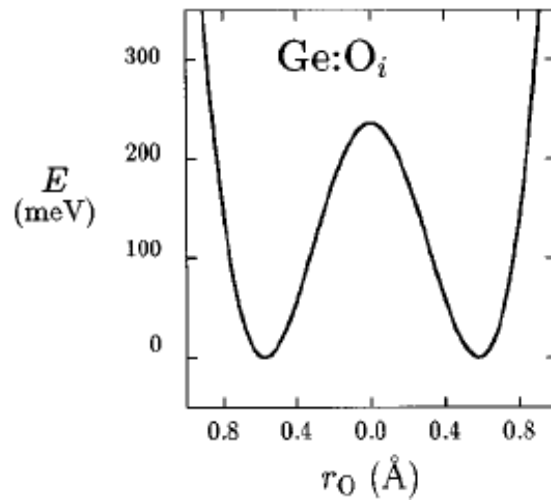


図 5. 酸素原子の受けるポテンシャルエネルギー。
 r_0 は Ge-Ge 軸からの距離。

1.2.2 O_i の拡散

結晶中の不純物は有限温度において結晶内部を拡散する。 O_i の拡散は $Ge-O_i-Ge$ の中の一つの $Ge-O$ 結合が壊れ、隣の格子間位置にジャンプして、再結合することの繰り返しによって生じると一般的に考えられている (図6)。 O_i の拡散係数は、内部摩擦による応力緩和時間測定により、温度域 280-770°Cで以下の式のように求められている [7]。

$$D_{O_i} = 0.4 \times \exp[-2.0 \text{ eV}/k_B T] \text{ (cm}^2/\text{s)}$$

また、J. Coutinho らは数値計算によって O_i が拡散するときの活性化エネルギーを 1.7 eV と求めた [8]。この計算結果は実験結果と近い値である。

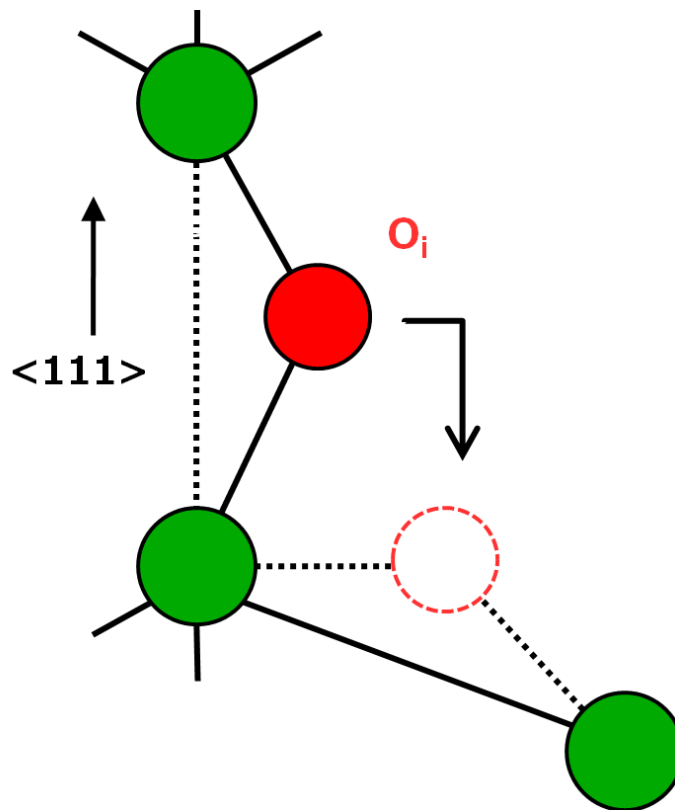


図 6. ゲルマニウム結晶中における O_i の拡散ジャンプ

1.3 サーマルダブルドナー (TDD)

結晶中に固溶状態として存在できる不純物濃度の最大値(固溶限と呼ばれる)は高温ほど高い。ゲルマニウム融液中の酸素は、結晶成長の固化過程で不純物(O_i)として結晶中に取り込まれる。 O_i は結晶育成後の温度の低下に伴って固溶限が低下し、過飽和状態になる。取り込まれた過飽和状態の O_i は集積して後に述べるクラスター化する。しかし、室温まで温度が低下すると O_i 原子はほとんど拡散することができないので、クラスター化しなかった O_i は過飽和状態のまま存在する。このような過飽和状態の O_i は結晶を熱処理すると O_i の拡散が促進されて、集積や析出によって過飽和分の O_i によるクラスターや析出物が形成する。

1960年代の研究によって、酸素を添加したゲルマニウム結晶を 300-500°C で熱処理すると **O_i 原子が減少してドナー(サーマルドナー)が形成される**ことが判明した [5] [9] [10]。また、その形成速度はシリコン結晶中で観測される反応速度よりも速い。これはゲルマニウム中の O_i がシリコン中の O_i よりも速く拡散するためである。

初期の研究では、サーマルドナーは P, As 等と同様にシングルドナーで、 $E_c-0.017\text{eV}$ のエネルギー準位を持つと考えられていた [10] [11]。しかし、P. Clauws らは DLTS を使用した研究によって、**サーマルドナーがダブルドナー(TDD)**であると明らかにした [12]。すなわち、電氣的に中性状態から+1 電荷状態へのイオン化($0/+$)と+1 から+2 電荷状態へのイオン化($+ / ++$)が存在するドナーである。P. Clauws らは、そのイオン化エネルギーが $0.017\text{ eV}(0/+)$ と $0.037\text{ eV}(+ / ++)$ であると DLTS の測定結果から報告した。しかし、彼らが遠赤外線を使用して TDD のエネルギーレベルを測定すると、TDD にはいくつかの種類があり、それぞれが僅かに異なるヘリウムに似た連続的なエネルギーレベルを持つことが判明した(図 7) [13]。

TDD の構造は初期の研究から様々な議論がなされてきた。初期の研究において、TDD は 4 つの酸素原子によって構成されていると考えられていた [10]。その後も、EPR 測定により C_{2v} 対称性($\langle 111 \rangle$ 軸対称)の電子配置を持つことは知られていたが [14]、具体的な構造はよく分かっていなかった。近年、TDD は酸素原子がゲルマニウム原子を挟んでつながっている **$\langle 110 \rangle$ 方向に伸びた鎖状のクラスター(O_N-2NN モデル)**によるダブルドナーであり、その両端は O_i と類似した構造であることが数値計算によって示された(図 8) [15]。このモデルが現在一般的に受け入れられている。この構造では、鎖の両端の内側に過配位の酸素原子が位置しており、電子を放出することでドナーになる。

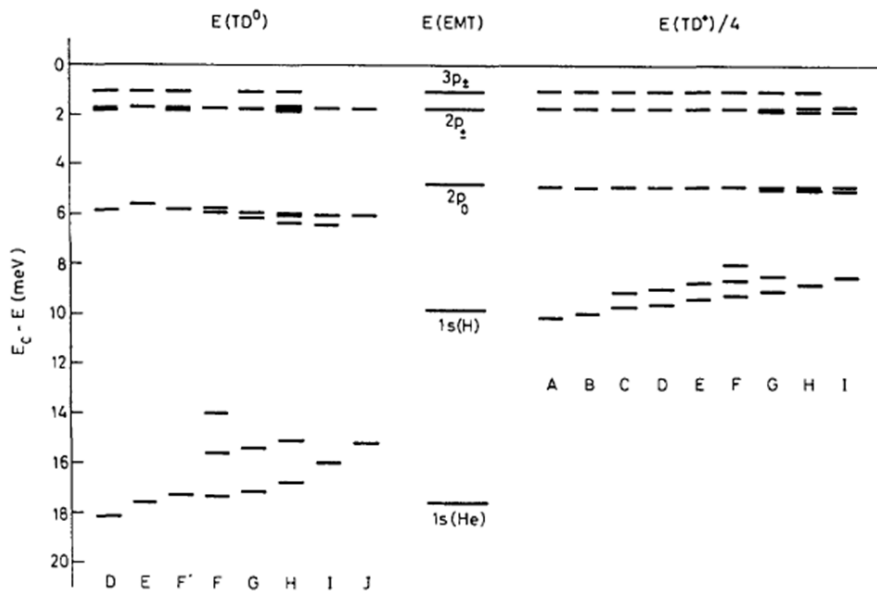


図 7. 遠赤外線測定によるサーマルドナーのエネルギー準位。

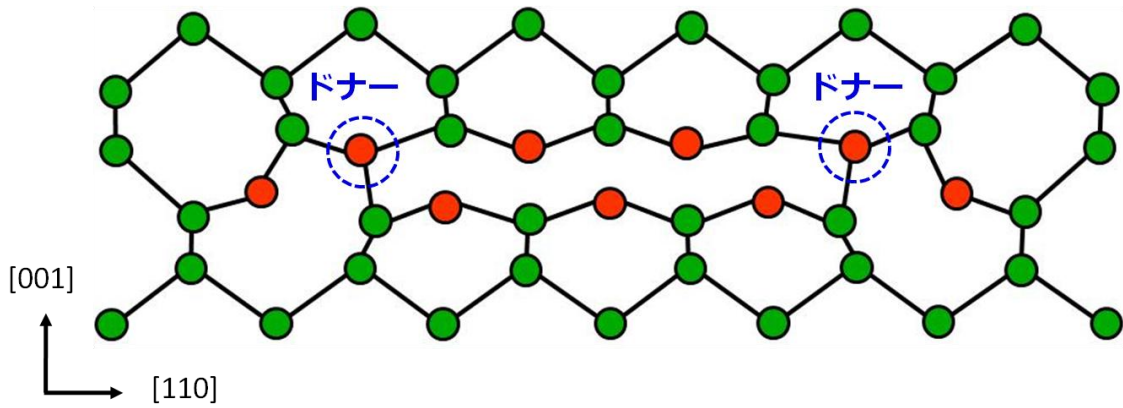


図 8. ゲルマニウム結晶中のサーマルドナーのモデル(O_N-2NN)。
(青い点線で囲まれた酸素原子が電子を放出することでドナーとして作用)

熱処理による TDD の形成と共に、 600 cm^{-1} と 780 cm^{-1} に赤外吸収ピークが成長することが以前から報告されていた(図 9) [16] [17]。この吸収ピークはどちらも、熱処理によって吸収強度が強くなるだけでなく、ピーク位置が僅かに高波数側にシフトする。実は、このピークは異なる TDD の局所振動モードに起因する連続的に異なるピークが重なりあったものであることが、低温での赤外吸収実験によって明らかになった(図 10) [17]。熱処理によって TDD のピークがシフトする原因は、高波数側のピークを持つ TDD の濃度が増加するためだと考えられている。

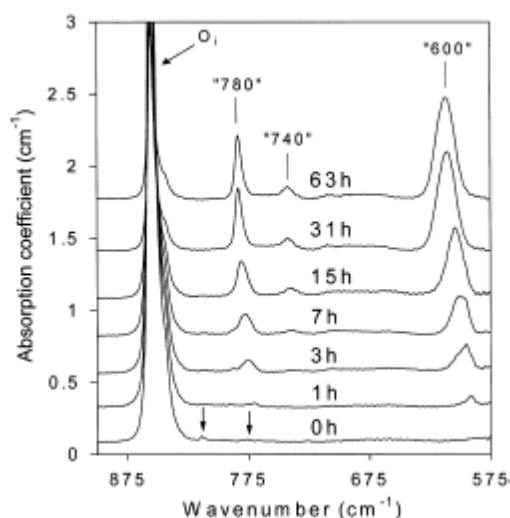


図 9 . サーマルドナーの赤外吸収スペクトル。
(350°C で熱処理した後、赤外吸収を室温で測定)

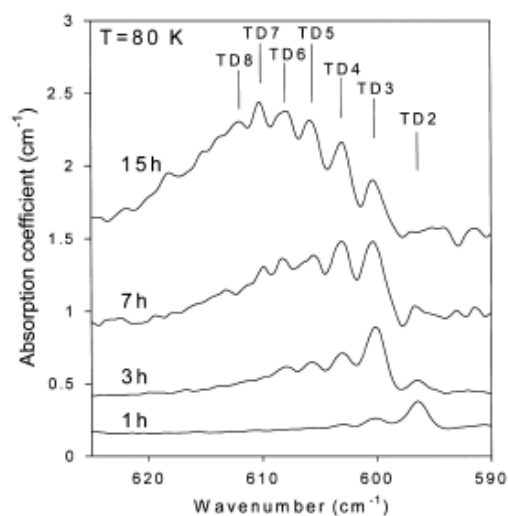


図 10. 低温測定によって分解された
サーマルドナーの赤外吸収スペクトル。

L. I. Murin らは、 O_N -2NN モデルに基づいて、TDD の局所振動モードを計算した [18]。その結果、約 600 cm^{-1} に位置する赤外吸収ピークは鎖内部の酸素原子による局所振動モード(図 11(a))であり、一方、約 780 cm^{-1} に位置する赤外吸収ピークは鎖の両端近傍に存在する酸素原子による局所振動モード(図 11(b))であることが明らかになった。さらに、TDD 中の酸素原子の数が増加して鎖が長くなると、吸収ピークが高波数側にシフトすることも数値計算から示された (表 2)。

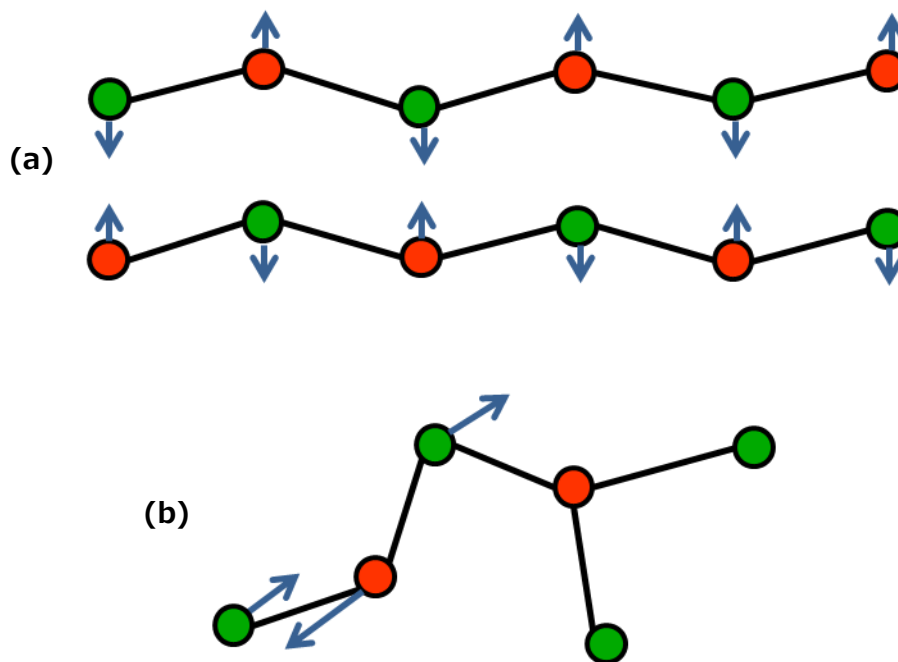


図 11.(a) 鎖内部の酸素原子による局所振動モード (600 cm^{-1})。
 (b) 端の酸素原子による局所振動モード (780 cm^{-1})。

酸素原子数	5	6	7	8
計算結果	7 2 3	7 3 2	7 4 0	7 4 7
低温測定	7 6 9	7 7 4	7 7 8	7 8 1

表 2. 780 cm^{-1} ピークの TDD を構成する酸素原子数依存性。 O_N -2NN モデルの計算結果と実験結果 (測定ピークの酸素原子数は仮定)。

1.4 酸素二量体

O_i が拡散によって反応するとき、酸素二量体(O_{dimer})が重要な働きをされると考えられている。それは O_{dimer} が O_i よりも速く拡散するためである。一般的に、 O_{dimer} は2つの O_i によって構成されていると考えられている。図 12(a)に示す構造は J. Coutinho らが数値計算によって求めた最も安定な O_{dimer} の配置であり、その結合エネルギーは 0.6 eV である [8]。 O_{dimer} はこの1つの Ge 原子を共有する2つの Ge-O_i-Ge 構造だと考えられている。

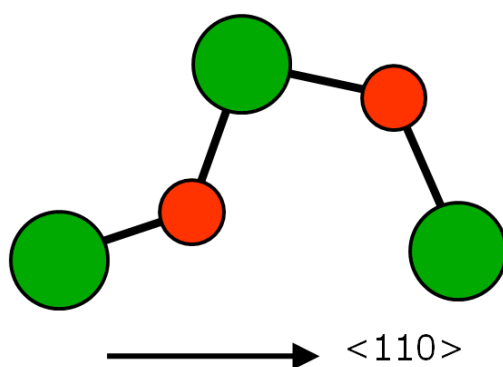


図 12.(a) ゲルマニウム中の酸素 2 量体。

O_{dimer} はこれ以外にも「skewed」(図 12(b))と呼ばれる構造や、「Y-lid」(図 12 (c))と呼ばれる構造も存在することが計算結果から示されているが、上記の構造と比較すると、エネルギー的に安定ではない [8]。 O_{dimer} はこれらの構造をとることで、自身の電荷状態を変化させて、結晶中を高速拡散すると考えられている。

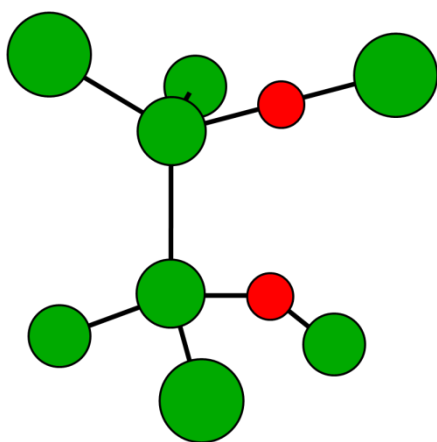


図 12.(b) 酸素 2 量体「skewed」

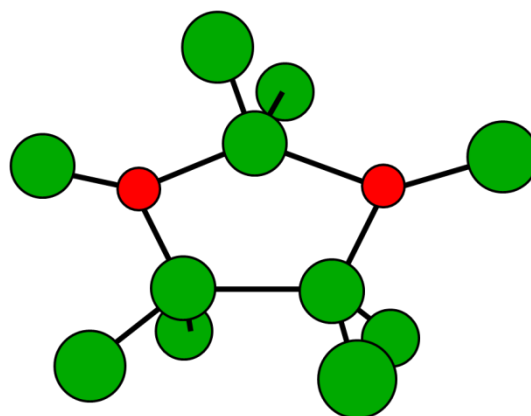


図 12.(c) 酸素 2 量体「Y-lid」

1.5 酸素析出物(GeO_x)

ゲルマニウム結晶中の酸素固溶限に関する初期の研究で、W. Kaiser らは酸素が添加されたゲルマニウムを 600°C 以上で熱処理すると、 $11.5\mu\text{m}$ 近傍に中心が存在する幅広い吸収バンドが観察されることを報告した [5]。彼らは、この吸収は結晶内部で析出した GeO_2 相によるものだと考えた。

その後、O. De Gryse らによってこの吸収バンドは詳しく調べられた [19]。図 13 は彼らが測定した、 560°C で長時間熱処理したゲルマニウムの赤外吸収スペクトルである。熱処理前(上のスペクトル)では O_i に起因する吸収ピークが 855 cm^{-1} と 1264 cm^{-1} 存在する。これ以外にも結晶育成中に混入したと思われる酸化シリコン析出物(SiO_x)による赤外吸収ピークが 1100 cm^{-1} の位置に存在することが分かる。 560°C で 240 h 熱処理を行うと (下のスペクトル)、 O_i のピークの吸収強度が減少し、 $800\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ の間に幅広い吸収バンドが出現した。彼らはこの吸収バンドの吸収強度は減少した O_i 濃度と線形な関係にあると報告した。

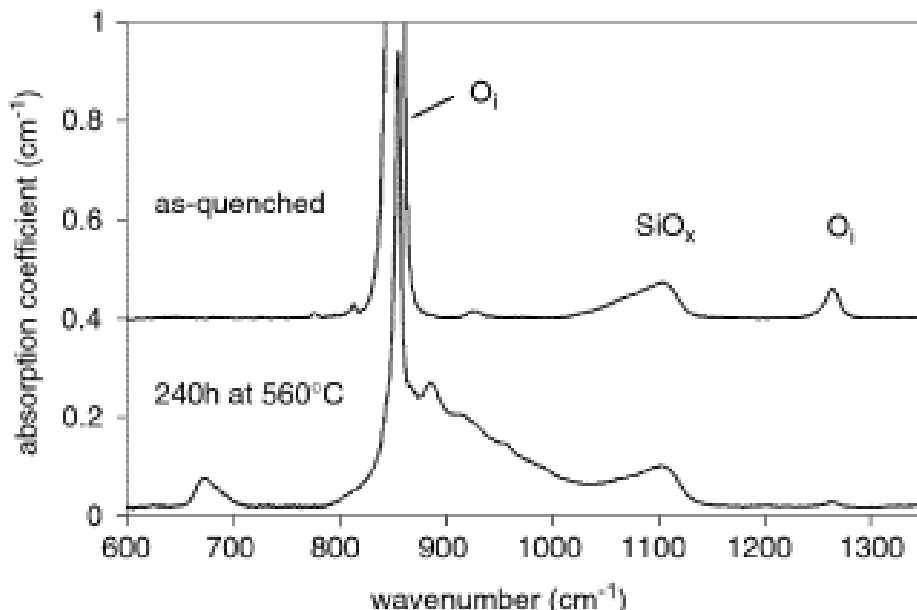


図 13. 酸素を添加したゲルマニウムの熱処理前(上)と 560°C 熱処理後(下)の赤外吸収スペクトル。

彼らはこの吸収バンドが球状と板状の GeO_2 の混合物に起因すると解析した。しかしながら、析出物の構造は熱処理条件によって変化するなど、正確には分かっていない。そのため、TEM などを使ったより詳しい研究が必要であるとした。

1.6 本研究の目的

IV 族半導体中の O_i は TDD に成長し、その構造は O_N -2NN モデルによって提唱されている鎖状に配列した酸素原子のクラスターだと考えられている。シリコン結晶では、多くの研究結果やモデル計算から酸素 2 量体(O_{dimer})が高速で拡散して大きな TDD を形成すると考えられている [20]。一方でゲルマニウム結晶の場合、TDD の研究はそのほとんどが **350°Cの熱処理だけの結果に基づいている**。この限られた結果にもかかわらず、P. Clauws と P. Vanmeerbeek は TDD が O_i を取り込んで成長する機構 [17]を、V. V. Litvinov は熱処理による O_i 減少過程から O_{dimer} の高速拡散の影響を議論している [21]。特に、後者は S. A. McQuaid らがシリコン中の TDD の形成から求めた近似で議論している [20]。

また、これらの研究では酸素含有雰囲気中で育成された酸素濃度の高いゲルマニウム結晶が実験に使用されている。この結晶は酸素不純物と同時に、**シリコン不純物も結晶中に含有している**。ゲルマニウム中のシリコン不純物は O_i と反応して、Si- O_i -Si の準分子を優先的に形成する [22]ため、 O_i の集積や析出に少なからず影響を及ぼすと考えられる。

ゲルマニウム結晶中の TDD の形成を正確に解明するためには、**シリコン不純物を含んでいない高酸素濃度ゲルマニウム結晶**が不可欠である。近年、本研究者の研究室では独自のチョクラルスキー法(CZ 法)による結晶育成を開発した。ゲルマニウム結晶育成時に酸化ホウ素(B_2O_3)による融液の被覆と酸化ゲルマニウム(GeO_2)添加を行うことで、高品質で無転位、かつ酸素濃度が $4-5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の高酸素濃度ゲルマニウム結晶が育成できる [23]。

本研究の目的は、高品質・高酸素濃度のゲルマニウム結晶を使用して O_i の集積による TDD の形成を解明することである。そのため、過飽和状態の O_i が集まって TDD を形成することによる O_i 濃度の時間変化を測定した。そして、 **O_i 濃度の時間変化を反応モデルに基づいて解析**して温度依存性を明らかにし、その結果をこれまでの報告値と比較する。

そのため、高品質のゲルマニウム結晶をさまざまな温度で熱処理して、 O_i の挙動を赤外吸収分光によって測定した。育成した結晶から試料を切り出し、それぞれを N_2 雰囲気において 300-500°Cの温度範囲で熱処理して TDD を試料中に形成させた。熱処理した試料の 400-1500 cm^{-1} の赤外吸収スペクトルを FT-IR で測定した。熱処理によって、TDD 形成に関係した吸収ピークの発達や O_i に関係したピークの縮小が観察され、 O_i のピークの変化から O_i 濃度の熱処理時間による変化を定量的に測定した。

第2章 実験方法

本章では、本研究で使用した結晶育成法、および熱処理と酸素濃度評価について、実験の概要と測定原理について述べる。

2.1 結晶育成

本実験で使用したゲルマニウム結晶は、本研究室で開発された独自のチョクラルスキー (Czochralski: CZ)法によって育成された。CZ法は結晶育成法の一つであり、単結晶を育成するために工業的に広く使用されている方法である。石英 (SiO_2) ルツボ内でゲルマニウム融液に種結晶 (seed) を接触させ、その後引き上げることで結晶を育成する(図 14(a))。本実験では、原料としてゲルマニウムの塊(4N、 $50 \Omega \text{ cm}$ 以上)を、酸素ドーピング源としての二酸化ゲルマニウム(GeO_2)と封止剤として融液の表面に酸化ホウ素(B_2O_3)とを共に充填した(図 14(b))。ゲルマニウム単結晶は Ar 雰囲気中(1 liter/min, 1 atm)において 10 mm/h の速度で引き上げた [23]。結晶育成中に酸化ゲルマニウムを添加した融液の表面を B_2O_3 によって覆うことで、高い酸素濃度($4\text{-}5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)と低い転位密度($5 \times 10^2 \text{ cm}^{-2}$)を持つ高品質な結晶を育成した [23]。

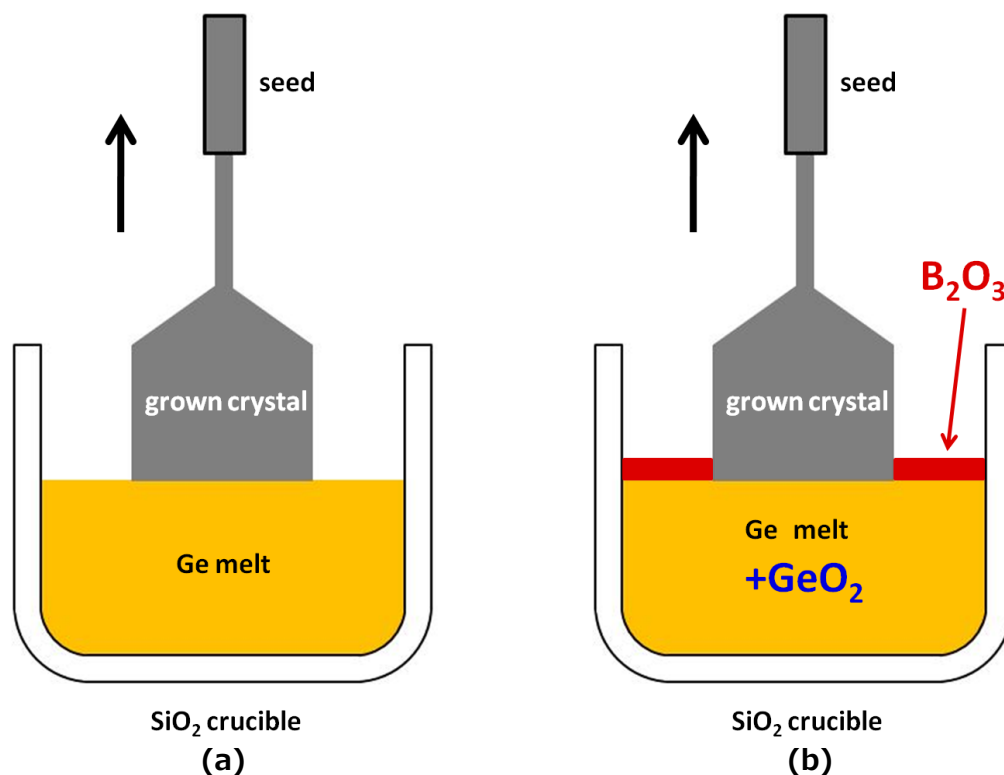


図 14. Cz-法による結晶成長。(a)従来の結晶成長、(b)独自の結晶成長。

CZ法によって育成した結晶中の不純物濃度は引き上げ距離（種結晶からの距離）に対して変化する。これは、ある温度の時の液相と固相とで平衡する不純物濃度が異なることに起因する(図 15)。融液中の不純物濃度を C_L とすると、結晶中の不純物濃度(C_S)は

$$C_S = k_0 C_L$$

とあらわされる。ここで、 k_0 は融液中と結晶中での不純物濃度の比率であり、平衡分配係数(または偏析係数)と呼ばれる。通常、 k_0 は 1 よりも小さい。

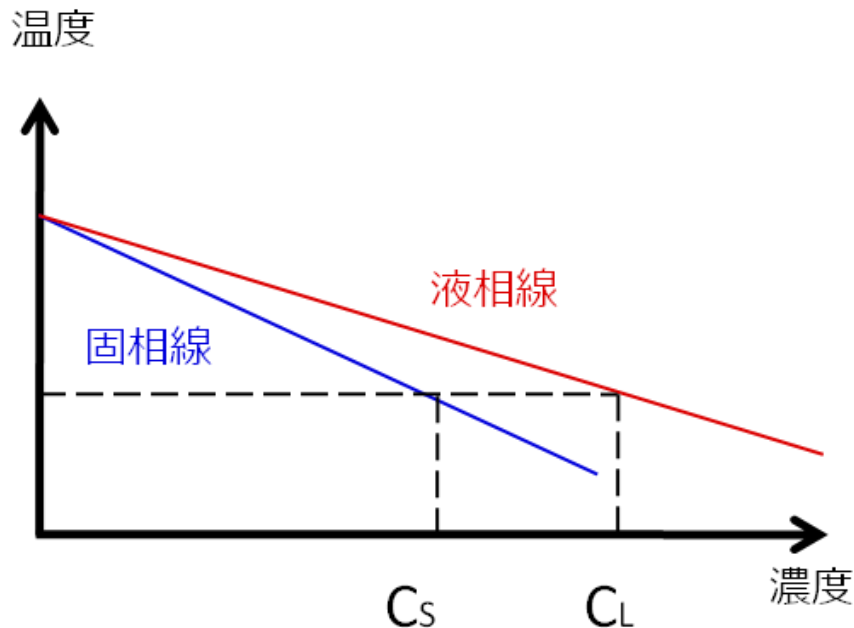


図 15. 希薄溶液中の相図。

結晶が固化すると、 k_0 が 1 でない限り、融液中と結晶中の不純物濃度は異なる。 k_0 が 1 よりも小さい場合、結晶中の不純物濃度の分布は以下のモデルで説明される。結晶中では不純物はまったく拡散しないが、融液中では不純物は完全に混合している（濃度均一）とする。結晶の固化率を g_s とする(結晶成長前 $g_s=0$ 、全ての融液が固化 $g_s=1$)。結晶成長界面が相図に従う平衡状態であると仮定すると、不純物の質量保存則より

$$(C_L - C_S) \Delta g_s = g_L \Delta C_L$$

となる(図 16 参照)。ここで ΔC_L は融液中の不純物濃度の結晶固化による変化である。また g_L は固化した融液の割合で、

$$g_L + g_s = 1$$

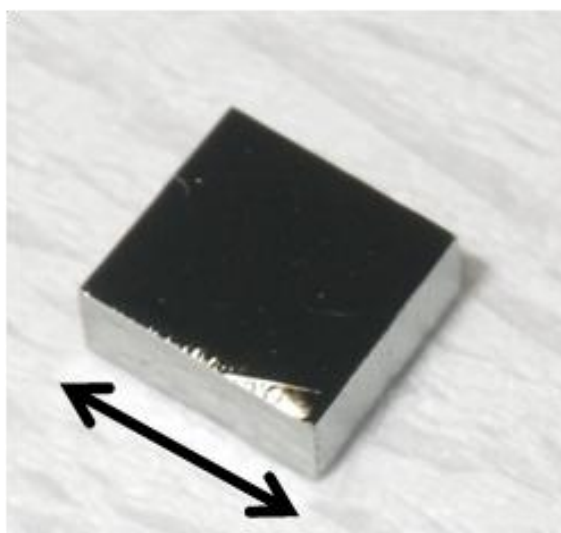
の関係にある(融液の質量保存則)。

2.2 試料作製

育成した結晶（図 17(a)）から、 $7 \times 7 \times 3 \text{ mm}^3$ の板状試料を切り出だした。試料の両面を SiC #3000 で研磨した後、 $\text{HF}:\text{HNO}_3=1:5$ の溶液中で化学研磨することで試料の表面を鏡面にした（図 17(b)）。化学研磨は 5 分間、湯煎状態で行った。



図 17. (a) CZ 法によって成長したゲルマニウム結晶。



7 mm

図 17. (b) 結晶から切り出して化学研磨した試料。

2.3 熱処理

この試料を石英ガラス管(図 18(a))内に入れ、セラミック電气管状炉 (アズワン TMF-500)を使用して、高純度(99.99995%以上)窒素ガス流雰囲気(18-36 liter/h)で様々な温度(300-500 °C)で種々の時間(300-3500 h)熱処理した(図 18(b))。試料温度は試料近接に設置した熱電対 (アルメルクロメル型 T.C.) によって測定した。

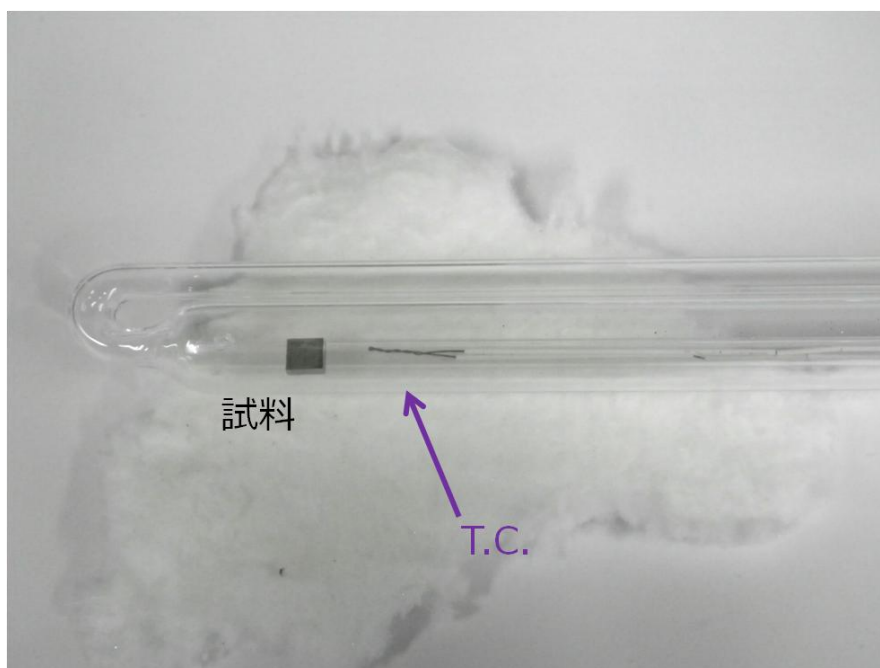


図 18. (a) 石英ガラス管と熱電対。

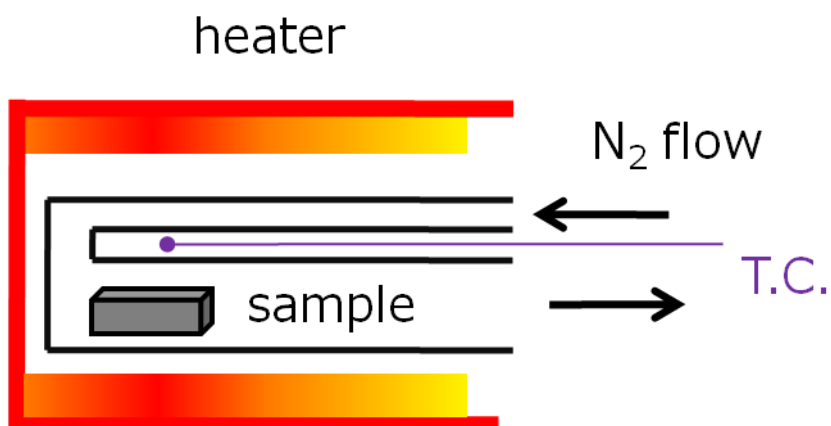


図 18. (b) 石英ガラス管内の熱処理模式図。

2.4 赤外吸収分光

1.2.1 で述べたように、結晶中で孤立している酸素原子はゲルマニウム原子の格子間に配置している。この格子間酸素 (O_i)は電氣的に不活性であるが、局所振動モード(LVM)を生じるため、赤外吸収法による定量分析が可能である。

測定試料の入射光束の強さを I_0 、透過光束の強さを I とすると、透過率 T は

$$T = \frac{I}{I_0}$$

で表される。ここで、反射・散乱の影響がないものとし、試料中の吸収体が均質の場合には、透過光の強度は試料の厚さ t に対して入射光との比は $I=I_0e^{-\alpha t}$ で指数関数的に減衰し、

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha t}$$

となる (ランベルト・ベールの法則)。試料中での多重反射を考慮した場合の透過率 T は

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha t}}{1-R^2 e^{-2\alpha t}}$$

となる。ここで R は結晶の反射率である。ゲルマニウムの赤外領域では $R=0.38$ となる [21]。 α が吸収係数と呼ばれる。

格子間酸素濃度 ($[O_i]$) はゲルマニウム中の O_i の非対称伸縮 ν_3 (図 19) に起因する 855 cm^{-1} ($\lambda = 11.5 \text{ }\mu\text{m}$) のピークの吸収係数 α_{855} に換算係数 $C_0=1.05 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ [21] を掛けた値として評価することができる。

$$[O_i] = \alpha_{855} \times 1.05 \times 10^{17} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$$

本研究では、一定熱処理時間毎に試料をフーリエ変換型赤外分光 (FT-IR) (JASCO 610) によって室温で赤外吸収スペクトルを測定した。分解能は 1.0 cm^{-1} で、一回のスペクトル出力につき 256 回の積算平均を行った。測定は大気中で行われ、リファレンス試料として、フロートゾーン法で処理した低酸素濃度のゲルマニウム単結晶を使用した。

図 20 は熱処理前の試料の赤外吸収スペクトル ($400\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$) を示す。今回測定した全ての試料で、 $\text{Si-O}_i\text{-Si}$ 準分子の ν_3 振動に起因する 1106 cm^{-1} のピークや SiO_x 析出物に起因する 1225 cm^{-1} のピークは観察されなかった。これは、使用した結晶中にシリコン不純物がほとんど存在しないことを意味する。

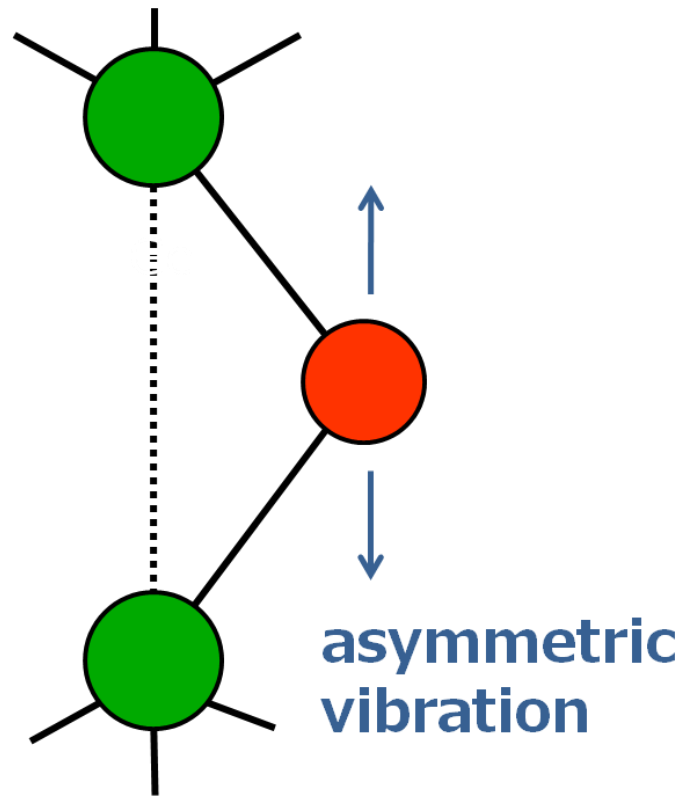


図 19. O_i の非対称伸縮。

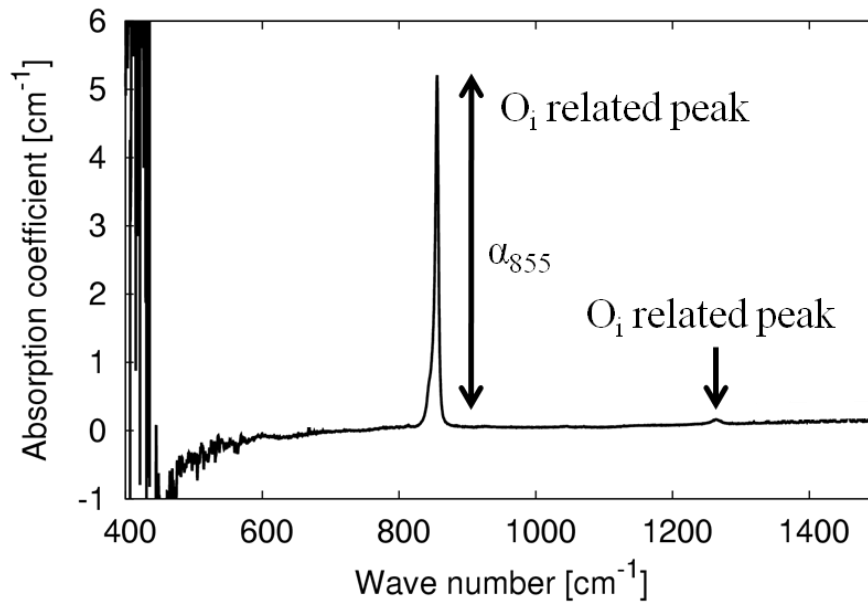


図 20. 熱処理前ゲルマニウム試料の赤外吸収スペクトル

2.5. FT-IR

フーリエ変換型赤外分光(FT-IR)は赤外吸収スペクトルを得るために広く使用されている方法である。図 21 は Michelson 干渉計を使用した FT-IR の光学系を模式的に示す。光源から出た光は Michelson 干渉計内で干渉現象を起こす。干渉した光がレンズによって絞られ、試料に入射する。試料を透過した光の強度を検出器によって信号強度として取り出す。

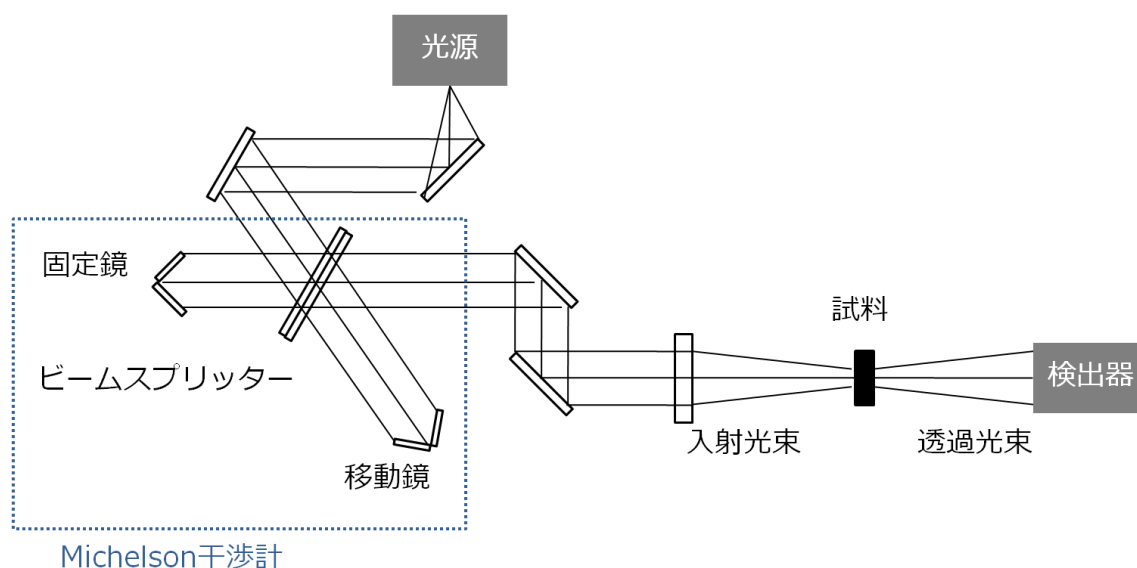


図 21. Michelson 干渉計を利用した FT-IR の光学系模式図。

Michelson 干渉計は一つのビームスプリッターと二つの鏡によって構成される (図 22)。鏡は固定された鏡と移動する鏡が存在し、移動鏡の動きによって特定の波長の光の強度を干渉によって強める。

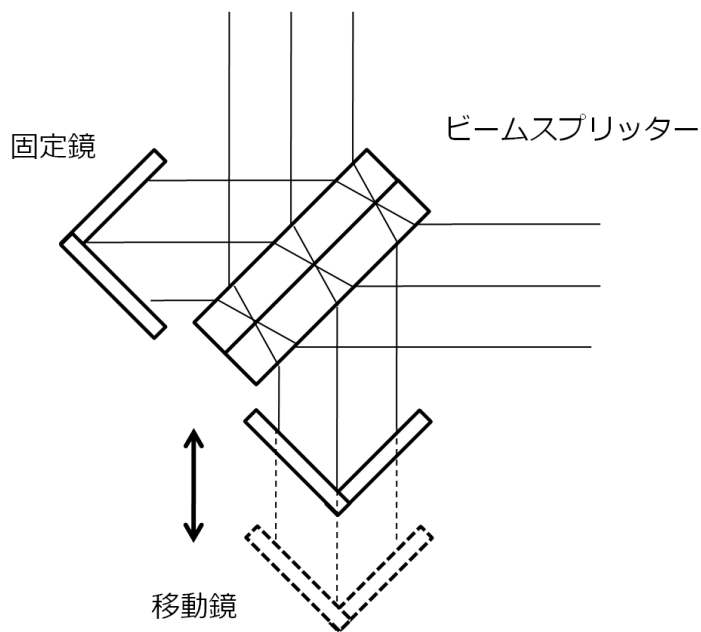


図 22. Michelson 干渉計。

光源から波長 λ の光が射出した場合を考える。固定鏡と移動鏡がビームスプリッターから等距離にあるとき、光路差は0なので光束は強め合う。また、移動鏡が動いて光路差が $\lambda/2$ になると、光束は弱め合う。さらに移動鏡が動いて光路差が λ になると、光束は強め合う。光路差と信号強度の干渉図形をフーリエ変換することで、波数に対する信号強度のスペクトルを得ることができる(図 23)。本研究で使用した装置はセラミック光源から放出された白色光をフーリエ変換するので、広い波数範囲を一度に測定することが可能である。

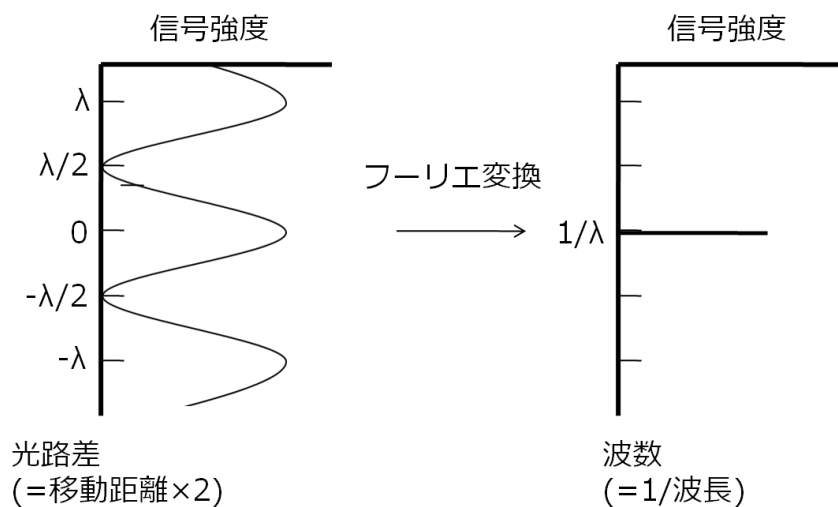


図 23. 光干渉図と光スペクトル。

2.6 Hall 効果測定

本研究では、長時間熱処理によって酸素濃度が平衡に達した試料のキャリア濃度を Hall 効果測定によって評価した。サーマルダブルドナーは2価のドナーなので、キャリア濃度の1/2がサーマルダブルドナー濃度になる。

Hall 効果測定の原理を以下に説明する。磁場 \mathbf{B} が試料面と垂直にかかっている板状試料に、電流 \mathbf{I} を流すと $\mathbf{I} \times \mathbf{B}$ の方向に電場が生じる(図 24)。この現象を Hall 効果と呼ぶ。発生する電場方向と磁場依存性から、試料の電気伝導を担うキャリアの種類(電子またはホール)と、そのキャリア濃度を求めることができる。以下に、n 型の場合について説明する。

電荷 $-q$ のキャリアをもつ試料に電圧を x 方向にかけると、

$$I_x = -qv_x$$

の電流が流れる。この試料を磁場 B_z の空間に配置すると、キャリアには

$$F = -qv_x B_z$$

のローレンツ力が働く。ローレンツ力によるキャリアの偏りは電場 E_y を生み、平衡状態では力のつり合いより

$$qE_y = qv_x B_z$$

となる。このとき、Hall 電圧は

$$V_H = E_y b = (R_H/t) \times I_x B_z \quad (R_H = 1/qn)$$

となる。ここで、 b は電極間の y 方向の距離、 t は試料の厚さ、 R_H はホール係数、 n はキャリアの密度である。ゲルマニウム結晶の場合、キャリアは電子かホールなので、試料の厚さから、キャリア濃度の絶対値を求めることができる。

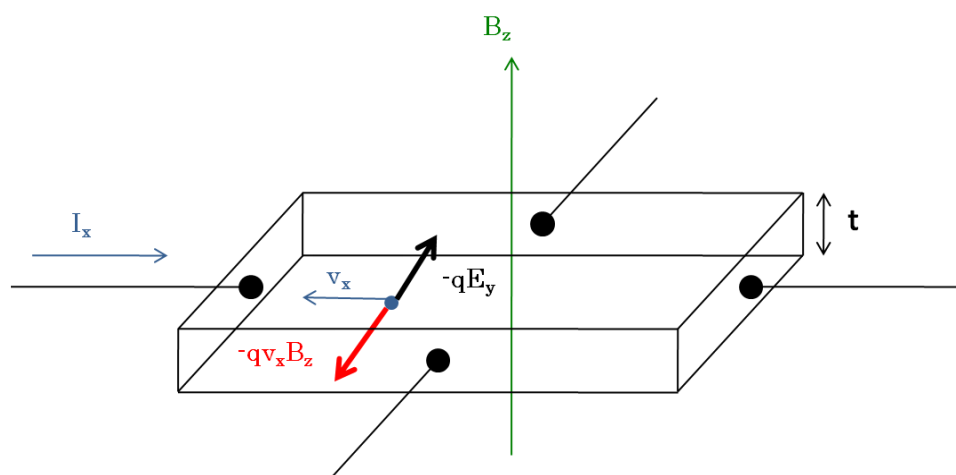


図 24. 電子による Hall 効果の模式図。

本研究では、板状試料の電気特性を調べるために、一般的に利用されている van-der-Pauw 法を使用した。この方法は、図 25 のように、試料の四隅に電極を形成することで電気伝導度を測定する手法であり、Hall 効果の測定にも応用できる。

端子 a-b 間に電流を流した時の端子 c-d 間電圧から求めた抵抗を $R_{ab,cd}$ 、端子 b-c 間に電流を流した時の端子 a-d 間電圧から求めた抵抗を $R_{bc,ad}$ 、とすると、試料の電気抵抗率は

$$\rho = \frac{\pi t}{\ln 2} \frac{R_{ab,cd} + R_{bc,ad}}{2} f\left(\frac{R_{ab,cd}}{R_{bc,ad}}\right)$$

として求められる。ここで、関数 $f(R_{ab,cd}/R_{bc,ad})$ は補正関数である。

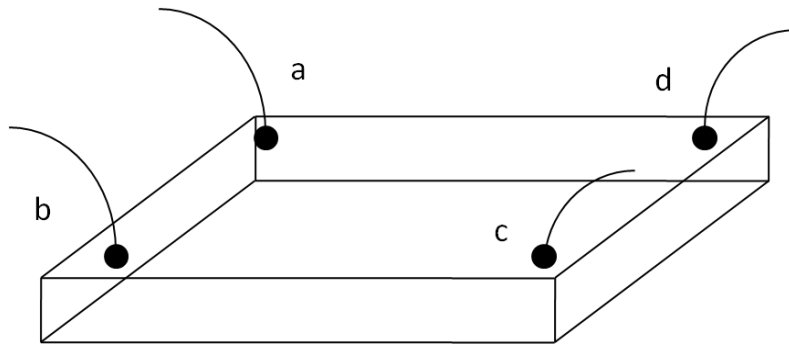


図 25. van der Pauw 法。

第3章 実験結果

本章では、ゲルマニウム結晶の O_i の ν_3 局所振動モードや TDD の両端に存在する酸素原子の局所振動モードに起因する赤外吸収ピークの熱処理による変化を示す。さらに、 O_i の ν_3 振動モードの吸収係数と換算係数から求めた $[O_i]$ の熱処理による時間変化を示す。また、Hall 効果測定から求めた、熱平衡状態における TDD 濃度と TDD 中に含まれる酸素原子の数を示す。

3.1 赤外吸収スペクトルの変化

図 26(a)-(f)は熱処理前と 450, 400, 375, 350, 325, 300°Cの温度で熱処理した試料の赤外吸収スペクトルである（図の数字は熱処理時間を示す）。855 cm^{-1} に O_i の非対称伸縮 (ν_3) に起因する吸収ピークが観察され、熱処理時間の増加とともにピークの吸収強度が減少した。一方で、780 cm^{-1} に TDD の両端の酸素原子の振動モードに起因するピークが観察され、熱処理時間の増加とともにピークの吸収強度が増加した。また、780 cm^{-1} のピークは熱処理時間の増加とともにピーク位置が高波数側にシフトした。

以上の結果は、 O_N -2NN モデル(図 8)に従って、**TDD が O_i を取り込むことによって成長**していくと定性的には解釈することができる。また、TDD の高波数側へのピークシフトは表 2 で示した L. I. Murin らのモデル計算と同様の傾向を示している [15] [18] [26]。一方、500°C以上の熱処理では上記のような変化は観察されなかった。本研究の測定では 800-1000 cm^{-1} に広い吸収バンドをもつ酸素析出物 (GeO_x) (図 13 参照) や Si 関連の吸収ピーク(1106 cm^{-1} や 1225 cm^{-1} に現れる)は調べたすべての温度範囲で熱処理した試料において観察されなかった [5] [19]。そのため**本研究で得られた $[O_i]$ 変化のデータは TDD の形成のみに起因すると考えられ、以降では TDD の形成に基づいた議論を進める。**

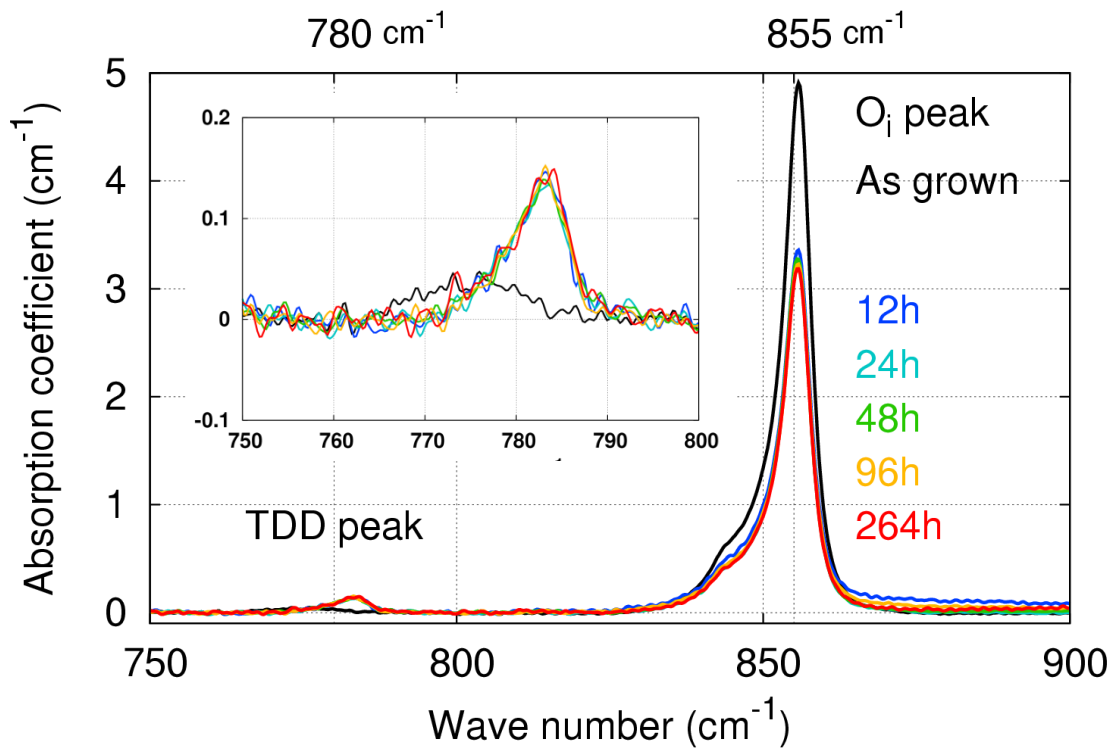


図 26.(a) 450°Cで熱処理した試料の赤外吸収スペクトルの時間に対する変化。
(挿入図は 780cm⁻¹ のピークを拡大したもの)

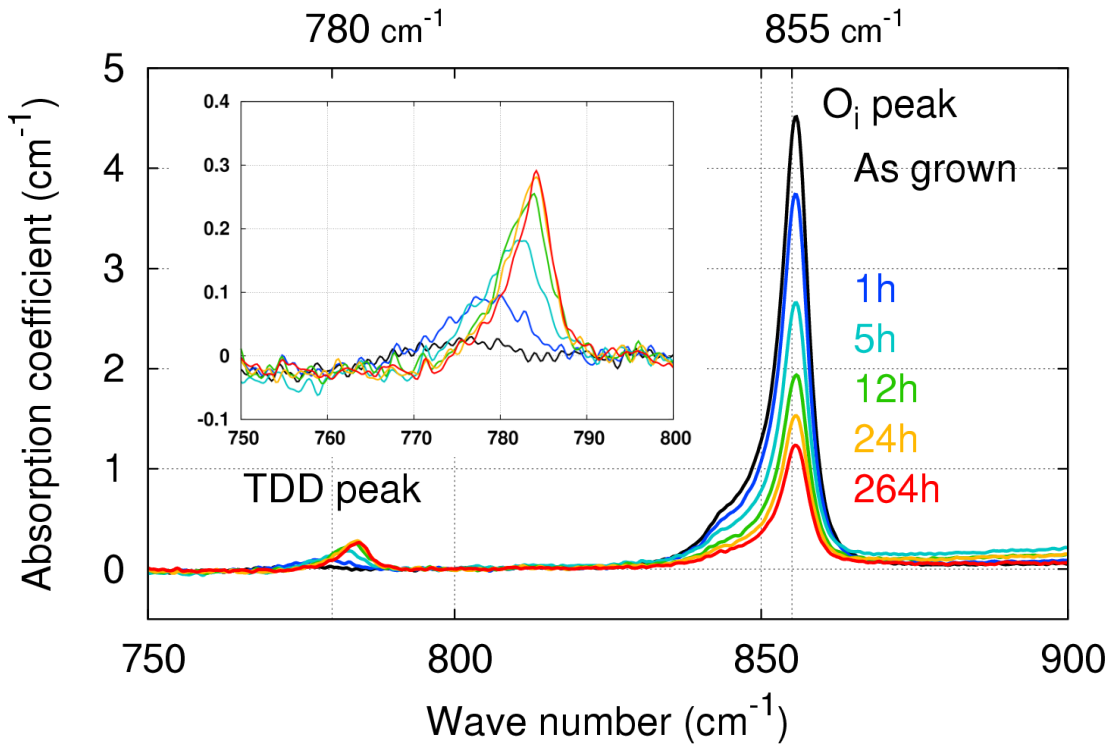


図 26.(b) 400°Cで熱処理した試料の赤外吸収スペクトルの時間に対する変化。
(挿入図は 780cm⁻¹ のピークを拡大したもの)

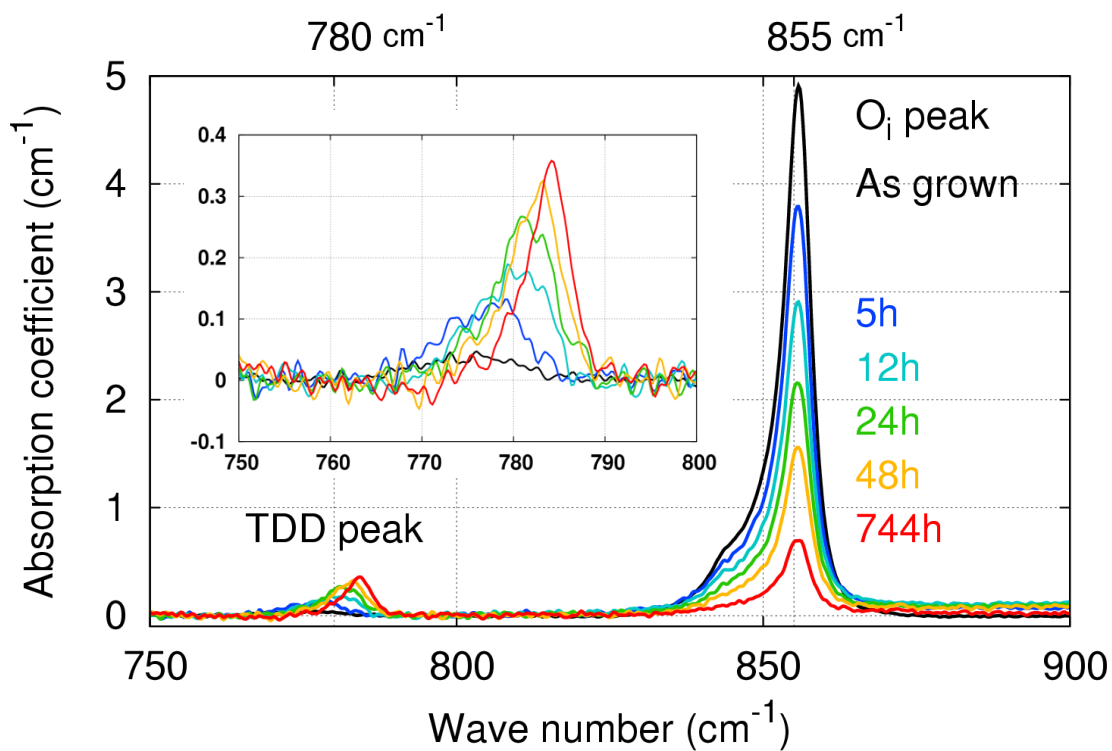


図 26.(c) 375°Cで熱処理した試料の赤外吸収スペクトルの時間に対する変化。
(挿入図は 780cm⁻¹ のピークを拡大したもの)

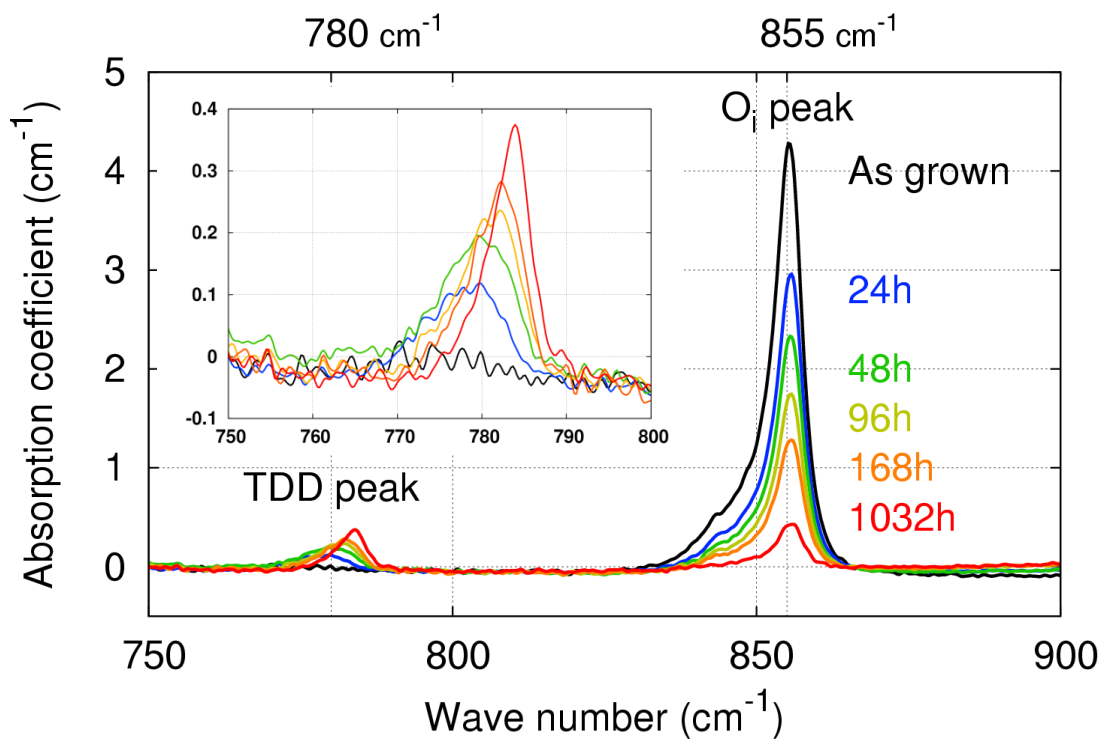


図 26.(d) 350°Cで熱処理した試料の赤外吸収スペクトルの時間に対する変化。
(挿入図は 780cm⁻¹ のピークを拡大したもの)

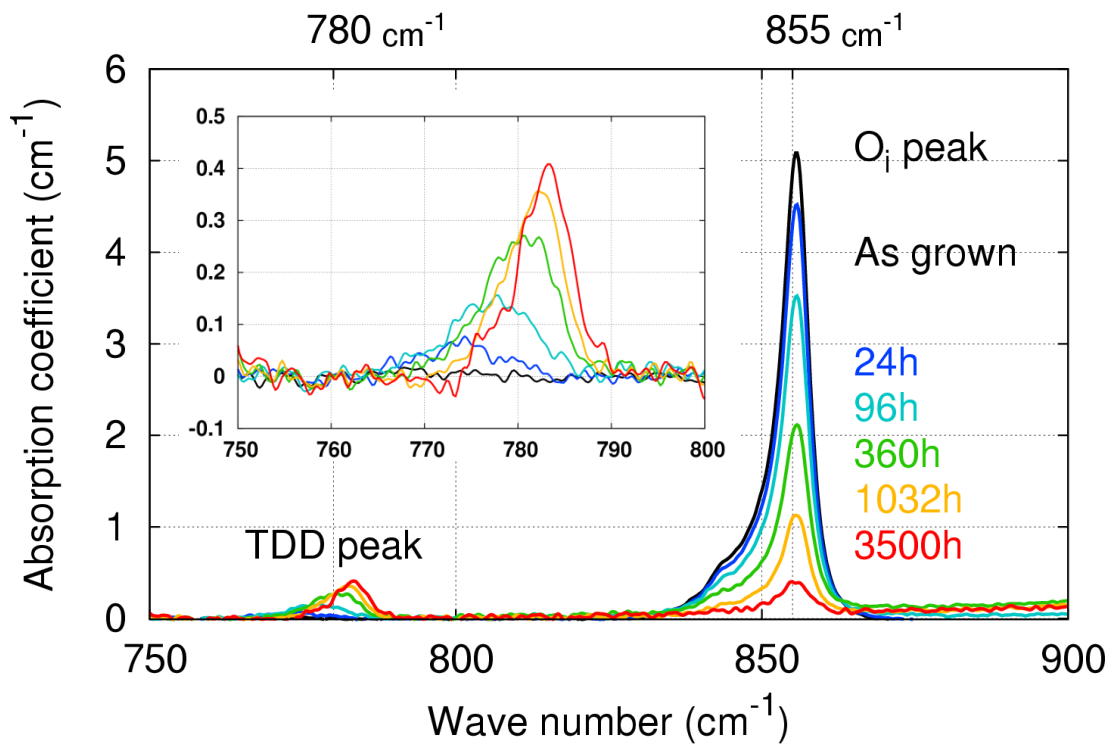


図 26.(e) 325°Cで熱処理した試料の赤外吸収スペクトルの時間に対する変化。
(挿入図は 780 cm^{-1} のピークを拡大したもの)

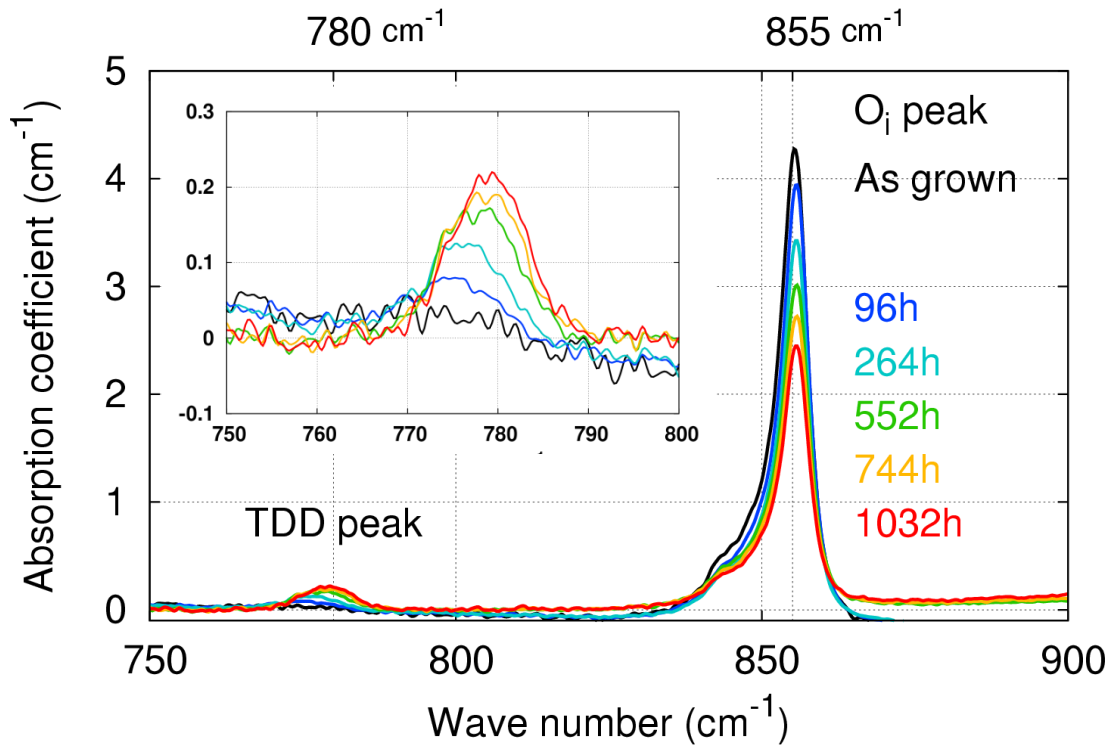


図 26.(f) 300°Cで熱処理した試料の赤外吸収スペクトルの時間に対する変化。
(挿入図は 780 cm^{-1} のピークを拡大したもの)

3.2 熱処理による O_i 濃度の変化

図 27 は 855 cm^{-1} ピークの吸収係数 α_{855} から求めた $[O_i]$ の熱処理時間に対する変化を示す。酸素濃度 $[O_i]$ が変化しない 500°C の熱処理を除いて、 $[O_i]$ は $300\text{-}450^\circ\text{C}$ の熱処理によって減少した。この温度範囲内では、温度が 450°C に近いほど $[O_i]$ は素早く減少する。また $350\text{-}450^\circ\text{C}$ の熱処理では、 $[O_i]$ は十分な熱処理によって平衡濃度に達した。一方、 325°C と 300°C の熱処理では本実験の最長の熱処理時間範囲 3500 時間でもまだ $[O_i]$ の減少が続いていると予想される。そのため、この2つの温度で $[O_i]$ が平衡状態に到達するためには、より長時間の熱処理が必要であると考えられる。

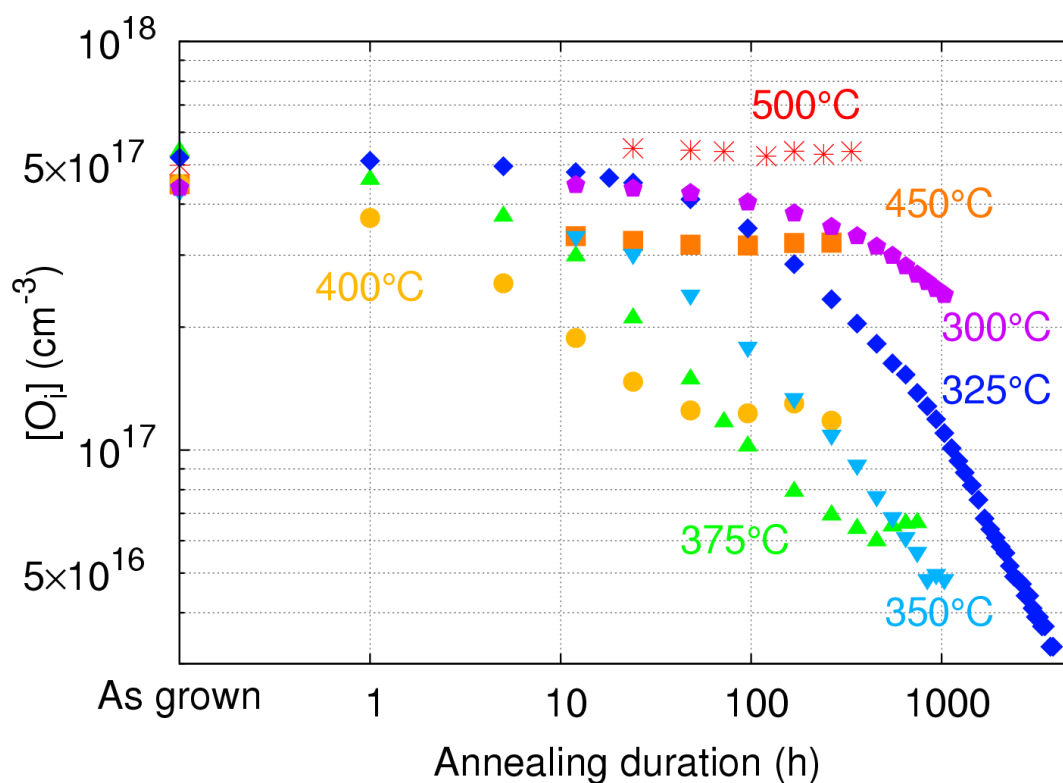


図 27. $300\text{-}500^\circ\text{C}$ の熱処理によるゲルマニウム結晶中の $[O_i]$ の変化。

3.3 サーマルダブルドナーの濃度

図 28 は 350°C の熱処理によって $[O_i]$ が平衡状態に到達するまでの試料中の $[O_i]$ と形成され $[TDD]$ 、および TDD を構成する平均酸素原子数の時間変化を示す。熱処理によって $[O_i]$ は初期濃度の 1/10 まで減少し、 $[TDD]$ は約 $2.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ まで増加した。熱平衡に到達した試料を 500°C で 1h 熱処理すると、TDD は消失し、 $[O_i]$ は熱処理前の値まで回復した。これは、TDD の形成反応が可逆反応であり、減少した格子間酸素はすべて TDD になったことを意味する。そのため、TDD を構成する平均酸素原子数 N は以下の式で決定できる。

$$N = \Delta[O_i] / [TDD]$$

ここで、 $\Delta[O_i]$ は減少した格子間酸素濃度である。長時間熱処理では、 $[TDD]$ と N は熱平衡状態に近く、ほぼ一定の値となる。

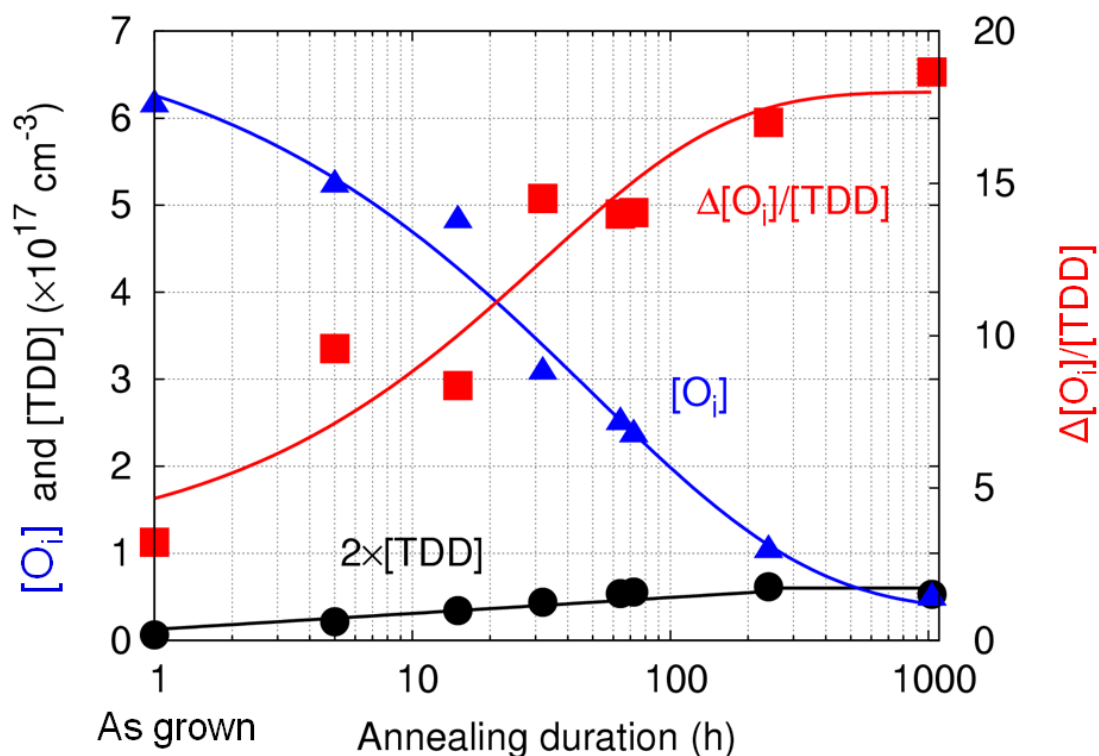


図 28. 350°C の熱処理による格子間酸素濃度、TDD 濃度、および平均構成酸素原子数の熱処理時間依存性。

長時間熱処理によって、[TDD]とNは一定の熱平衡状態に到達した。図 29 は 325-500℃の温度範囲での、熱平衡状態のサーマルドナー濃度([TDD]_{eq})と熱平衡状態の平均構成酸素原子数(N_{eq})の熱処理温度依存性を示す。325℃の熱処理は熱平衡状態ではないが、3500時間熱処理した状態の測定値である。325-400℃の熱処理では、[TDD]_{eq}とN_{eq}は熱処理温度に依存せずほぼ一定であり、その値はそれぞれ約 $2.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ と16-19個であった。この値はこれまでに報告されてきた値(350℃で約17個) [17] [27] [28]よりもわずかに大きい。これは、本研究がより長い時間熱処理したことによってTDDが成長した結果によるものだと考えられる。

450℃熱処理による熱平衡状態では、キャリア濃度は $1.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ であった。また、TDDを構成している酸素原子も平均として11個が得られた。この値は、325-400℃の熱平衡状態での値よりも小さい。これは、TDDが分解しているためであると考えられる。ゲルマニウム中のTDDは一般的に500℃の熱処理で急速に分解することが知られている。本研究の熱処理で形成したTDDも500℃熱処理によって急速に分解し、[O_i]は熱処理前まで回復した。450℃でのTDDの密度とその中に含まれる酸素原子数が小さいのは、熱処理温度が高いために、TDDの分解反応も同時に進行しているためであると考えられる。

500℃の熱処理では、[O_i]は減少せず、TDDも形成されなかった。

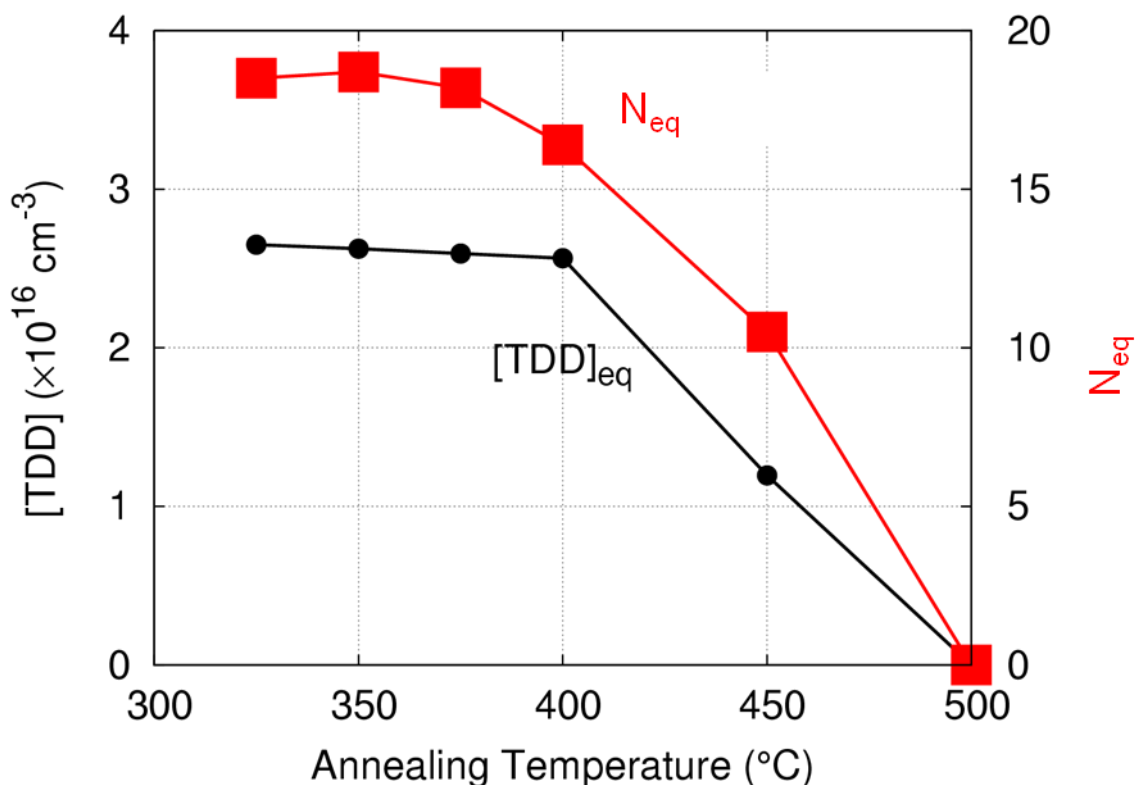
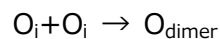


図 29. 325-500℃の熱平衡状態における TDD 内の酸素原子数。

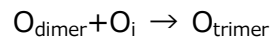
第4章 考察

本章では、実験結果をもとに TDD の形成過程を解析する。実験結果から、熱処理によって O_i が集まって TDD を形成することが示された。そして、TDD 形成による O_i の減少速度に温度依存性が観察された。本研究では、以下に示す O_i の集積による TDD の形成と、形成された TDD の成長を解析した。(図 30)。

TDD 形成の初期段階では、結晶中を拡散する O_i が



という O_i 同士が反応して酸素二量体(O_{dimer})を形成する。さらに、形成した O_{dimer} は O_i に捕獲されて



という反応により O_{trimer} を形成する。 O_{trimer} に O_i がさらに集積すると酸素クラスターの構造が変化して、TDD となる。形成した TDD は O_i を捕獲することで、



という反応が起こり、TDD 中に含有する酸素原子数が増大する。

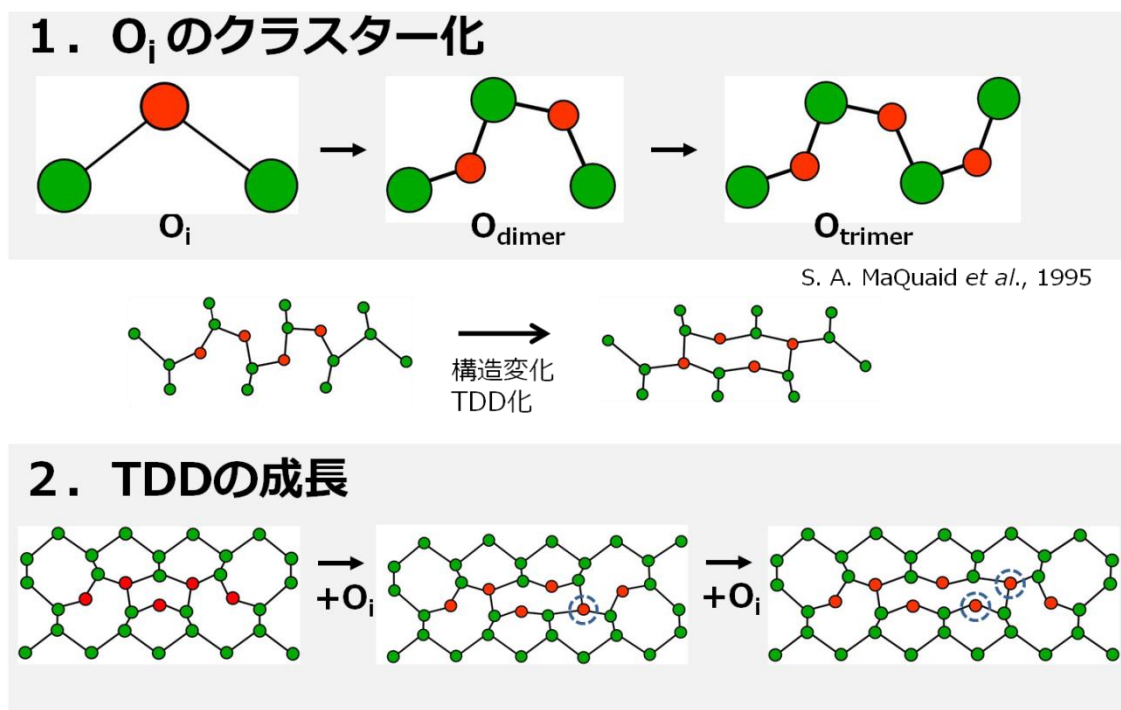


図 30. 熱処理による O_i 集積 (上) と、TDD 形成 (下)。

4.1 初期段階

図 31 は熱処理初期段階（約 100 h まで）における格子間酸素濃度の逆数($[O_i]^{-1}$)の経時変化を示す。熱処理初期段階では、特に 300-350°C で、 $[O_i]^{-1}$ が時間に対して線形に変化している。これは、 $[O_i]$ の変化が以下の式で表わされることを示唆する。

$$\frac{d[O_i]}{dt} \propto k_a [O_i]^2 \quad (1)$$

$[O_i]$ の時間変化が $[O_i]^2$ に比例することは一般的に Smolchowski モデルによって説明され、**2つの O_i が互いに反応して減少すること**を示唆する。そして、その反応速度定数 k_a は以下の関係式によって表わされる。

$$k_a = 4\pi R_c (D_{O_i} + D_{O_i}) \quad (2)$$

ここで、 R_c は捕獲半径、 D_{O_i} は O_i の拡散係数である。

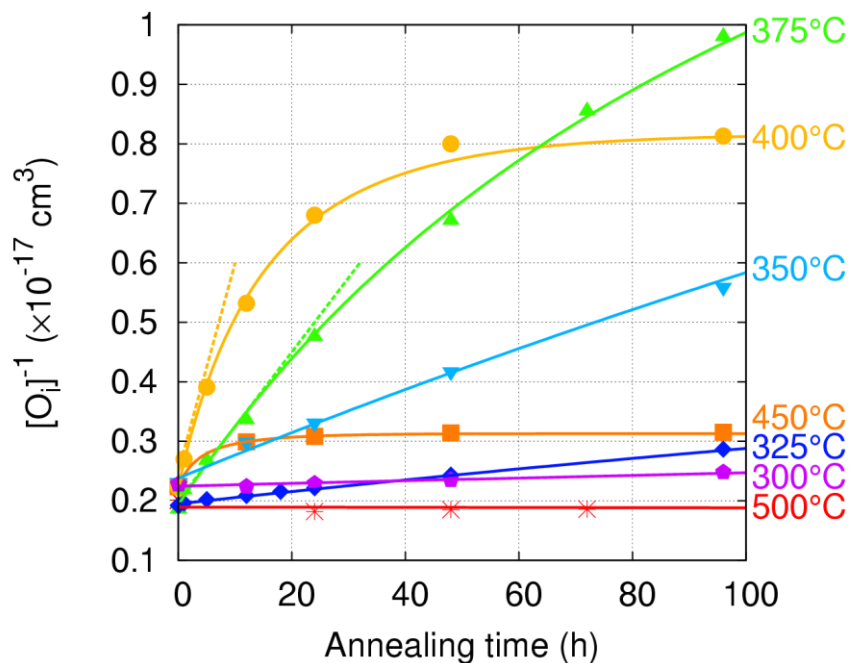


図 31. 300-450°C の熱処理による $[O_i]^{-1}$ の熱処理時間(100h まで) に対する変化。実線は式 (5) によるフィッティング結果。

加えて、本研究では以下のモデルを考える。ある O_i が別の O_i と反応して酸素 2 量体 (O_{dimer}) を形成する (Smolchowski モデル)。 O_{dimer} は、 O_i よりも簡単に拡散して [8] [18] [29]、別の O_i に捕獲され酸素 3 量体 (O_{trimer}) へと成長するか、そうでなければ 2 つの O_i に分解する (図 32)。 O_{trimer} は O_{dimer} や O_i ほど簡単に拡散しないが、 O_{dimer} ほど簡単に分解することもなく、 O_i と反応してより大きな TDD へと成長する。したがって、 O_{trimer} の増減は解析に入れない。



また、熱処理初期段階において、各温度における熱平衡酸素濃度 ($[O_i]_{eq}$) は $[O_i]$ と比べて十分小さいのでその影響は無視できるものとする。

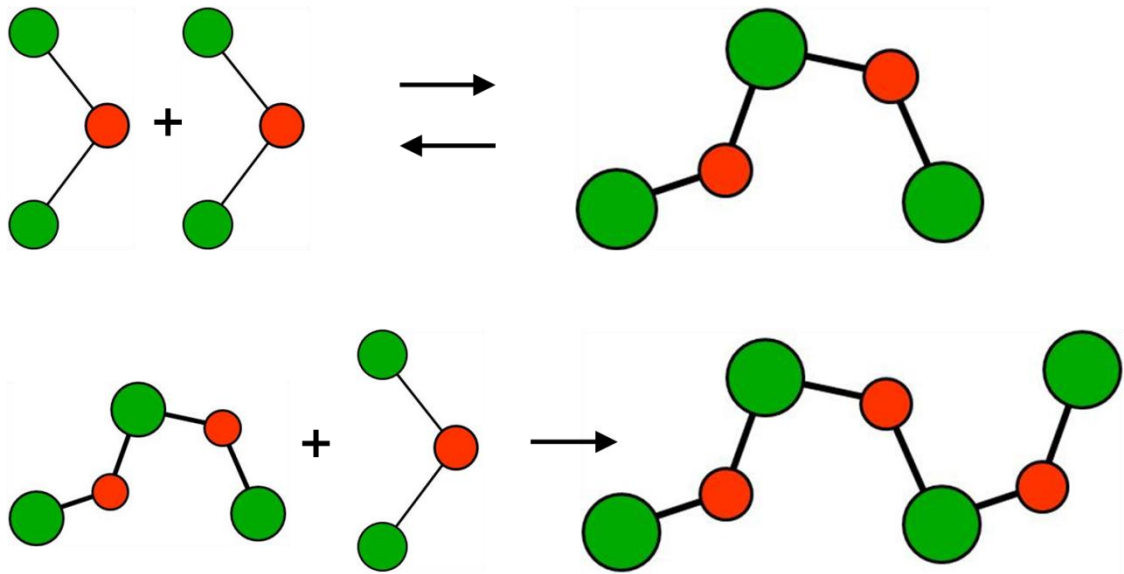


図 32. 初期段階の O_i 反応モデル。

このモデルの場合、 O_i と O_{dimer} の時間変化は以下の式で表わされる。

$$\frac{d[O_i]}{dt} = -2k_a[O_i]^2 - k_g[O_i][O_{dimer}] + 2k_d[O_{dimer}] \quad (5)$$

$$[O_{dimer}] = \frac{1}{2}([O_i]_{t=0} - [O_i]) \quad (6)$$

ここで、 $[O_{dimer}]$ は 2 つの O_i が反応して形成した酸素 2 量体の濃度である。 k_a は O_i の拡散による O_{dimer} 形成の反応速度定数、 k_g は O_{dimer} が O_i を捕獲して O_{trimer} を形成する反応速度定数、 k_d は O_{dimer} が 2 つの O_i に分解する反応速度定数である。(5)式によって $[O_i]^{-1}$ の時間変化をフィッティングした結果が図 31 の実線である。

図 33 は(5)式のフィッティング結果から求められた k_a の温度依存性を示す。 k_a はアレニウス型の温度依存性を持ち、その活性化エネルギーとして 1.7 ± 0.1 eV (300-400°C) が得られた。これは、 O_i が拡散するために必要な拡散の活性化エネルギー 2.0 eV (実験値) [7] および 1.7 eV (理論計算値) [8] とよく一致する。

以上の解析から、熱処理初期段階の $[O_i]$ の変化は **2 つの O_i が互いに反応して O_{dimer} を形成する反応が支配的に進行し、その反応は O_i の拡散律速反応である**ことが示された。

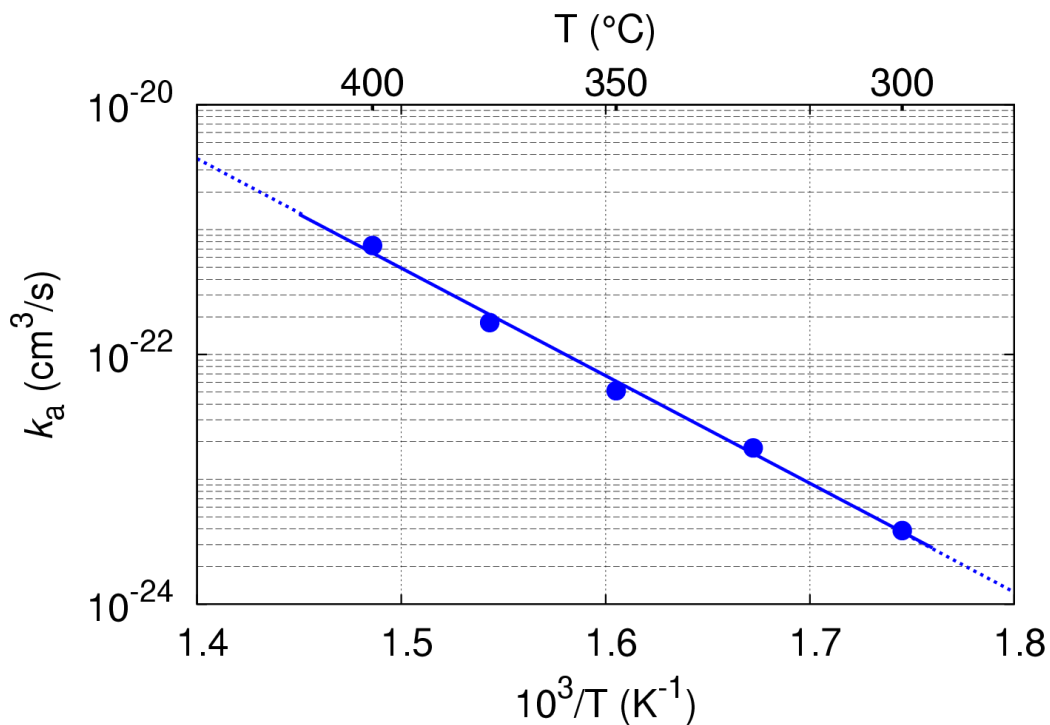


図 33. k_a の熱処理温度依存性。

図 34 はフィッティング結果から得られた k_g の温度依存性を示す。 k_g もアレニウス型の温度依存性を持ち、その活性化エネルギーが 1.6 ± 0.5 eV と得られた。 O_{dimer} が成長する反応の速度定数 k_g も、Smolchowski モデルから

$$k_g = 4\pi R_c(D_{O_i} + D_{O_{\text{dimer}}})$$

として与えられる。ここで、 $D_{O_{\text{dimer}}}$ は O_{dimer} の拡散係数である。一般的に O_{dimer} は O_i よりも高速で拡散すると考えられている。J. Coutinho らは数値計算によって O_{dimer} の拡散の活性化エネルギーを 1.4 eV であると報告した [8]。 $D_{O_{\text{dimer}}}$ が D_{O_i} よりも十分に大きいとすると、 k_g は

$$k_g \approx 4\pi R_c D_{O_{\text{dimer}}}$$

となる。本実験で得られた k_g の活性化エネルギーである 1.6 ± 0.5 eV は誤差の範囲で O_{dimer} の拡散の活性化エネルギーと一致する。これは、 **O_{dimer} が高速拡散によって O_i に捕獲され、 O_{trimer} に成長すること**を示唆する。

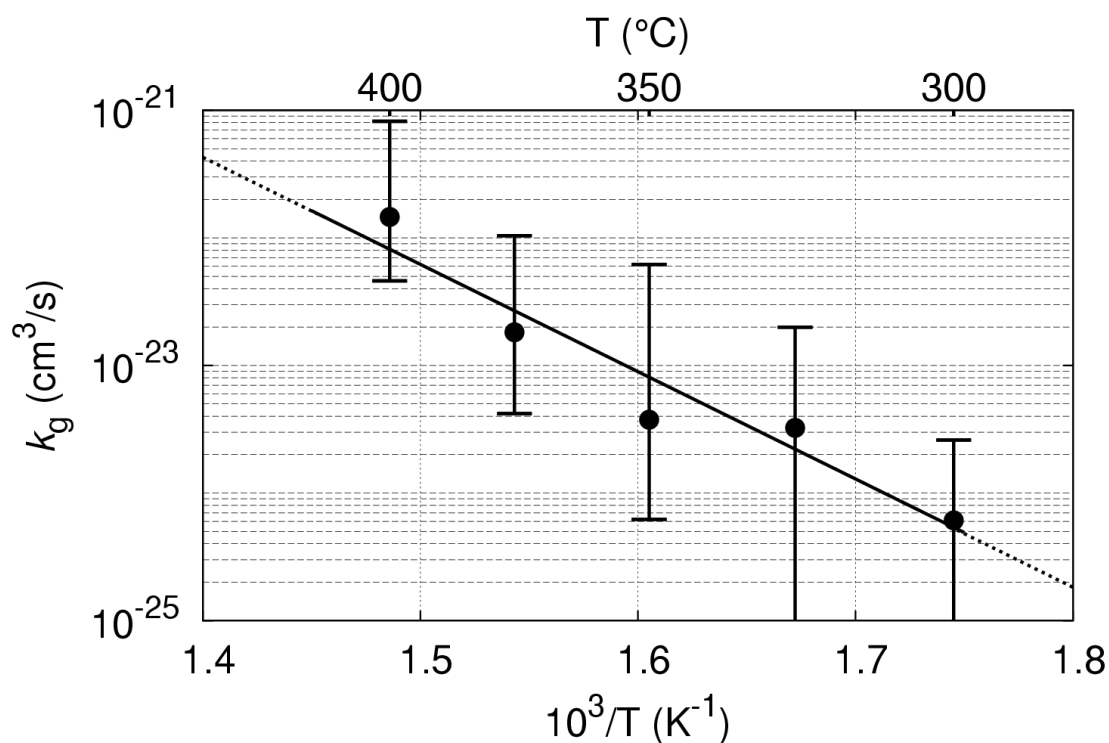


図 34. k_g の熱処理温度依存性。

375°C以上の高温熱処理において、 $[O_i]^{-1}$ の時間変化は線形関係から外れていく(図 31)。熱処理が進むにつれて、 $[O_i]^{-1}$ 増加速度が低下しており、熱処理温度が高いほどこの傾向は顕著である。これは O_i 同士の反応による **$[O_i]$ の減少が妨げられている**ことを示唆する。現在のモデル内で **$[O_i]$ 減少を妨げるのは、 O_{dimer} の分解による二つの O_i の放出**であり、(5)式において $+2k_d[O_{\text{dimer}}]$ として表現されている。

S. A. McQuaid らは、Si 中の TDD 形成を説明するために高温熱処理において O_{dimer} の形成と分解が釣り合うことで、その濃度が一定の値 ($[O_{\text{dimer}}]_{\text{eq}}$) になることを仮定した [20]。

$[O_{\text{dimer}}]$ の時間変化は次の式で表わされる (McQuaid らのモデルと同等)。

$$\frac{d[O_{\text{dimer}}]}{dt} = \frac{1}{2}k_a[O_i]^2 - k_g[O_i][O_{\text{dimer}}] - k_d[O_{\text{dimer}}]$$

そして、平衡状態 ($d[O_{\text{dimer}}]/dt=0$) では

$$[O_{\text{dimer}}]_{\text{eq}} = \frac{k_a}{2(k_d + k_g[O_i])} [O_i]^2$$

となるので、 $[O_i]$ の時間変化は (5) 式に $[O_{\text{dimer}}]_{\text{eq}}$ を代入して

$$\begin{aligned} \frac{d[O_i]}{dt} &= -k_a[O_i]^2 - k_g[O_i][O_{\text{dimer}}]_{\text{eq}} + 2k_d[O_{\text{dimer}}]_{\text{eq}} \\ &= -3\frac{k_a k_g}{2(k_d + k_g[O_i])} [O_i]^3 \end{aligned} \quad (5')$$

となる。これは、 O_{dimer} の分解が O_{trimer} 形成よりもはるかに速い時 ($k_g[O_i] \ll k_d$)、 $[O_i]^{-2}$ が熱処理時間に対して線形に変化することを示唆する。

図 35 は 375°C と 400°C の熱処理による $[O_i]^{-2}$ の熱処理時間依存性を示す。図 31 と比べると、特に 375°C の熱処理で、 $[O_i]^{-2}$ の熱処理による変化が直線的になる。これは、**高温熱処理では、 O_{dimer} の分解が $[O_i]$ の減少に影響するほど発生しており、 $[O_{\text{dimer}}]$ は形成と分解によって平衡濃度 $[O_{\text{dimer}}]_{\text{eq}}$ である**ことを示唆する。450°C の熱処理でも同様の現象が起きていると考えられるが、反応が速すぎて観測が困難であり、ここでは議論できない。

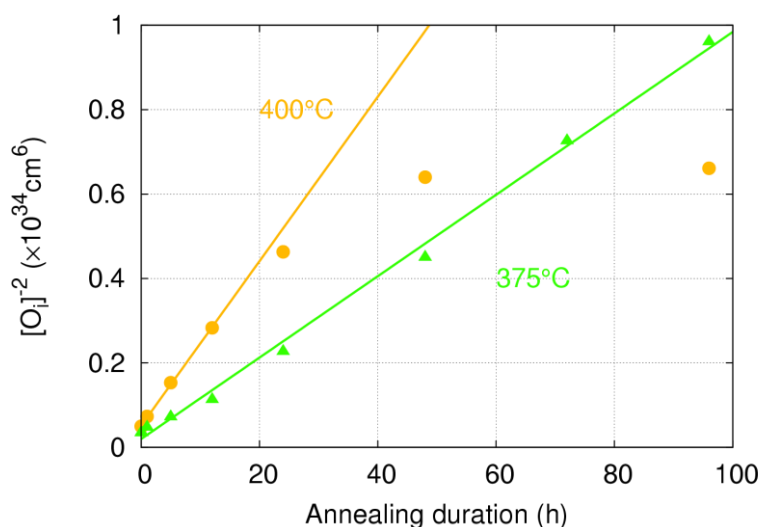


図 35. 375°C と 400°C の熱処理による $[O_i]^{-2}$ の熱処理時間に対する変化。

4.2 長時間熱処理段階

さらに長時間熱処理を行うと、初期段階で形成された O_{trimer} が O_i を捕獲することでより大きな TDD に成長すると考えられる。図 27 で示されるように、長時間熱処理によって $[O_i]$ は減少し、350-450°C の温度範囲では $[O_i]$ はその熱平衡濃度 $[O_i]_{\text{eq}}$ に到達した。この過程では平衡濃度が無視できないので $[O_i] - [O_i]_{\text{eq}}$ の時間変化の議論を進める。図 36 は 325-400°C の温度範囲で減少する過飽和な格子間酸素濃度 ($[O_i] - [O_i]_{\text{eq}}$) の熱処理時間に対する変化を示す。温度 325°C での熱処理では $[O_i]$ が $[O_i]_{\text{eq}}$ にまだ到達していないが、 $[O_i]_{\text{eq}}$ の温度依存性から、 $[O_i]_{\text{eq}} = 2.4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ を仮定する(図 37 参照)。

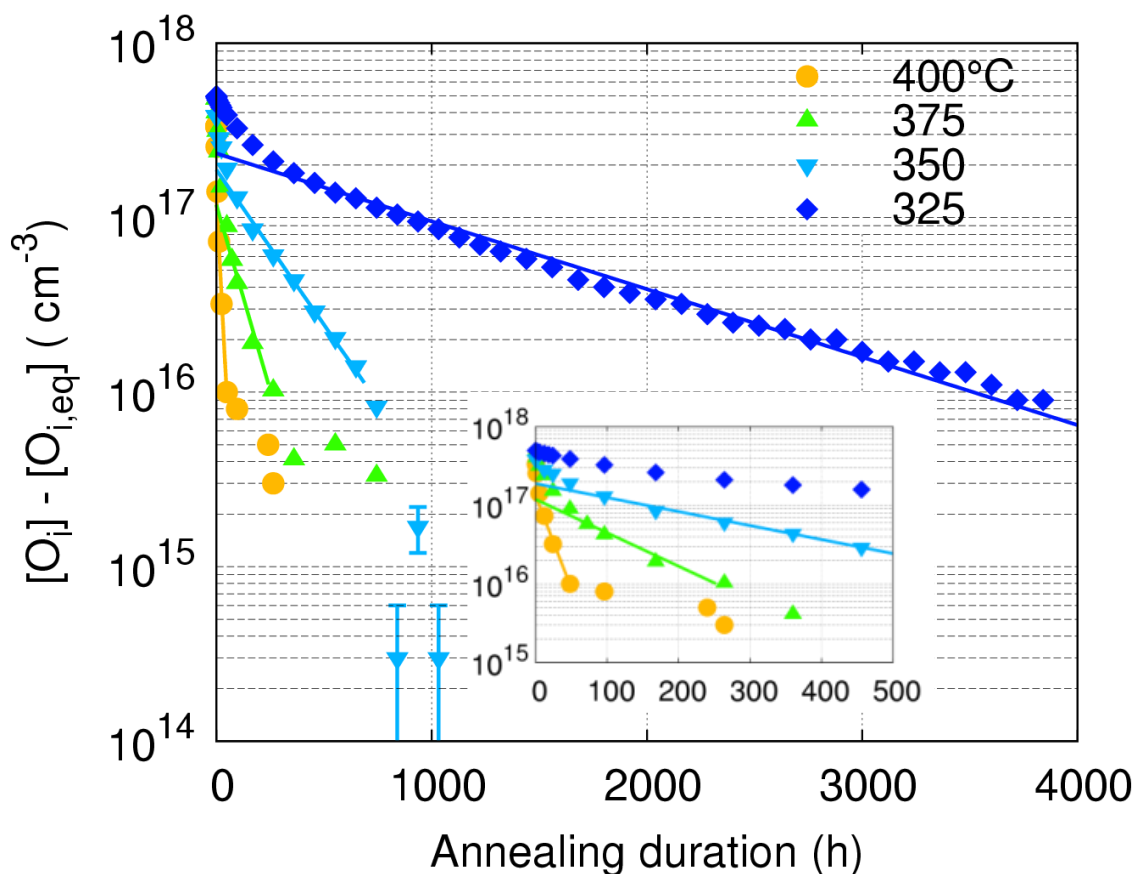


図 36. 325-400°C の長時間熱処理による $[O_i] - [O_i]_{\text{eq}}$ の時間変化。
 実線は(7)式によるフィッティング結果。
 (挿入図は、100-500h の範囲の拡大図)

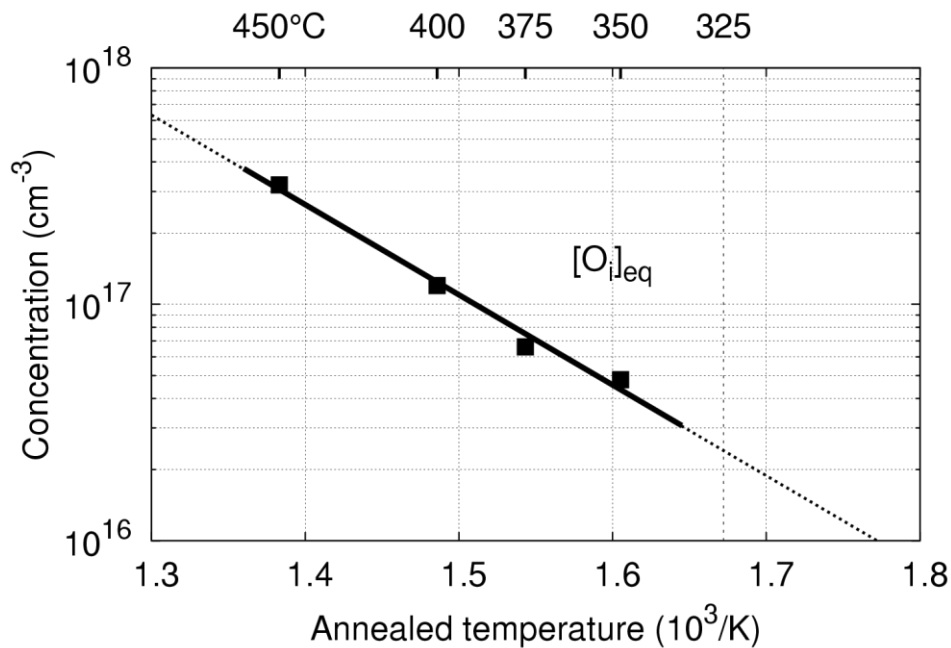
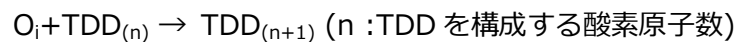


図 37. 熱平衡酸素濃度 $[O_i]_{eq}$ の熱処理温度依存性。

図 26(b)-(e)で示したように、TDD に起因する 780 cm^{-1} のピークが熱処理の進展とともに高波数側にシフトする。TDD 中の酸素原子数が増加するにつれてピーク波数は高くなる（表 2）ため、TDD が O_i を捕獲して成長する、つまり一つの TDD 内の酸素原子数が増加することを示唆する。

そのため長時間熱処理段階では、 $[O_i] - [O_i]_{eq}$ の指数関数的挙動からも、 O_i が TDD に捕獲される



の反応が $[O_i]$ 減少の主要な反応であると考えられる。そのため、 $[O_i]$ の変化は以下の式で表現することができる。

$$\frac{d([O_i] - [O_i]_{eq})}{dt} = -k_a'([O_i] - [O_i]_{eq})[\text{TDD}]$$

$$[O_i] - [O_i]_{eq} = ([O_i]_{th} - [O_i]_{eq}) \exp(-k_a'[\text{TDD}]t) \quad (7)$$

ここで、 k_a' は O_i が TDD に捕獲される反応速度定数、 $[\text{TDD}]$ はサーマルダブルドナーの濃度、 $[O_i]_{th}$ は $[O_i]$ の減少がこの式で記述されるようになるときの格子間酸素濃度である。TDD には基底エネルギー、含まれる酸素原子数および束縛エネルギーを異にするいくつかの種類が同時に存在する [17] [13] [30]。しかし、モデルを単純化するために、ここではそれらの違いを無視して、すべて同一種の TDD であると仮定する。さらに、実験結果から長時間熱処理段階での $[\text{TDD}]$ は一定であると仮定した(図 28)

図 38 は(7)式を用いたフィッティングによって求めた k_a' の温度依存性を示す。 k_a' も k_a と同様にアレニウス型の温度依存性を持ち、その活性化エネルギーは 2.0 ± 0.3 eV であることが判明した。平衡状態の TDD は 16-19 個の酸素原子を含んでいるので、 O_i の拡散と比べて、TDD 自身の拡散係数は無視できるほど小さいと仮定できる。そのため、 k_a' は Smolchowski モデルから次のようにあらわすことができる。

$$k_a' = 4\pi R_c' (D_{O_i} + D_{TDD}) \cong 4\pi R_c' D_{O_i} \quad (8)$$

実験から得られた k_a' の活性化エネルギーは、ゲルマニウム中の O_i の拡散の活性化エネルギーと同じである。この結果は、**長時間熱処理における TDD の成長もまた O_i の拡散律速反応であることを示唆する。**

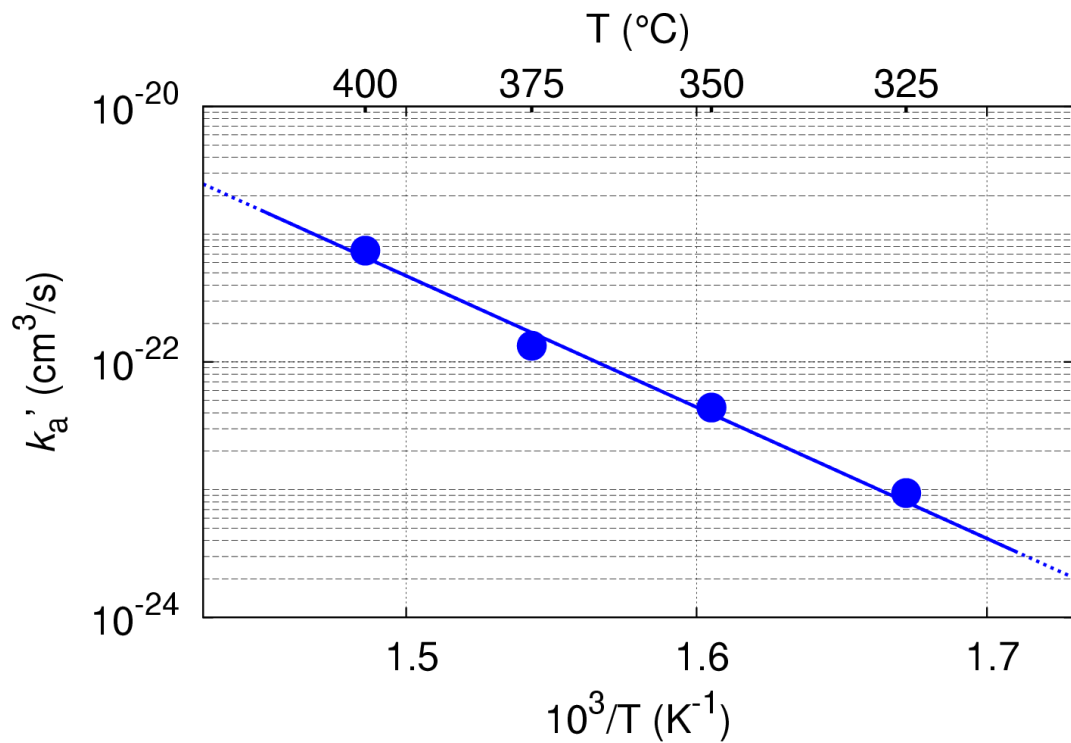


図 38. 325-400°Cの範囲における反応速度定数 k_a' の温度依存性。
実線はフィッティング結果で、 2.0 ± 0.3 eV の傾きをもつ。

TDD から O_i が分離することを考慮した場合

長時間熱処理では、 O_i が TDD に捕獲される反応が $[O_i]$ 減少の主要な反応であると考えられる。一方で TDD を構成する酸素原子数は一定の値に収束することから(図 28)、 O_i が TDD に結合する反応と同時に、 O_i が TDD から分離する反応も存在すると考えられる(図 39)。そして、各熱処理温度での $[O_i]_{eq}$ はこの結合と分離が釣り合うことで達成される。TDD から O_i が分離する反応を考えると、反応式は次のようになる。



この時、 $[O_i]$ の時間変化は次の式で表現することができる。

$$\frac{d[O_i]}{dt} = -k_a'[O_i][TDD] + k_d'[TDD]$$

$$[O_i] - [O_i]_{eq} = ([O_i]_{th} - [O_i]_{eq}) \exp(-k_a'[TDD]t) \quad \left([O_i]_{eq} = \frac{k_d'}{k_a'} \right) \quad (10)$$

これは(7)式と同様である。

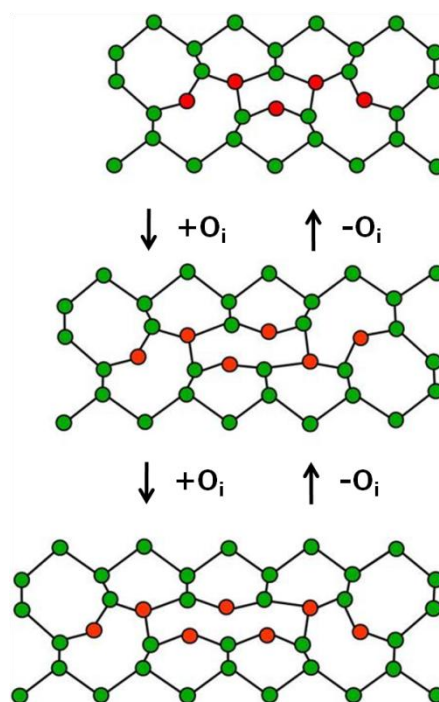


図 39. TDD の成長による O_i 減少モデル。

以上のように、TDD の形成は2つの段階に分けて考えることができる。熱処理初期段階では O_i 同士の反応によって O_{dimer} が形成される反応が支配的に進行する。長時間熱処理段階では TDD に O_i が捕獲される反応が支配的に進行する。どちらの反応も Smolchowski モデルで説明できる温度依存性を持ち、その反応は拡散律速反応であることが判明した。

第五章 まとめ

ゲルマニウム結晶中で孤立した格子間酸素(O_i)がサーマルドナー(TDD)を形成する機構を明らかにするため、格子間酸素濃度($[O_i]$)の熱処理による減少を解析した。試料を種々の温度で系統的に熱処理し、その $[O_i]$ の時間変化を赤外吸収分光によって測定した。

高純度のゲルマニウム結晶を得るため、独自のチョクラルスキー法によって結晶育成を行った。この結晶は酸素を高濃度($4-5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)に含んでおり、かつ、不純物シリコンが結晶中に存在しない。結晶から切り出した試料を 300-500°C の温度範囲で熱処理した。

室温での FT-IR 測定によって、 O_i と TDD に関係した 855 cm^{-1} と 780 cm^{-1} の吸収スペクトルが観察された。300-450°C の熱処理によって O_i のピークの吸収強度が減少する一方で、TDD のピークの吸収強度は増加した。350-450°C の温度範囲では、吸収ピークから測定した $[O_i]$ は各温度での平衡濃度に達した。TDD の形成は Hall 効果によって確認され、その濃度は十分に熱処理を行った熱平衡状態では約 $2.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ であった。そして、その熱平衡状態の TDD を構成する酸素原子の平均数は 16-19 個であると見積もられた。

以上の実験結果に基づき、ゲルマニウム中の $[O_i]$ の熱処理による減少挙動を初期段階と長時間熱処理段階の二つの段階に分けて解析することで、それぞれの段階で主な反応過程を明らかにした。熱処理初期段階では O_i が別の O_i を捕獲して酸素 2 量体(O_{dimer})を形成する反応が支配的に進行する。また、長時間熱処理では初期段階で形成した TDD に O_i が拡散して捕獲されることで TDD が成長する反応が支配的に進行する。熱処理による $[O_i]$ 減少の反応速度係数はアレニウス型の温度依存性を示し、活性化エネルギーはそれぞれの段階で 1.7 と 2.0 eV であった。この値は、ゲルマニウム中を O_i が拡散するための活性化エネルギーにほぼ等しい。この結果は上記の反応機構が Smolchowski モデルで記述される拡散律速反応であることを示唆する。

これまで、ゲルマニウム中の TDD の形成は限られた温度(ほとんどが 350°C 熱処理)でしか研究されていなかった。また、その研究に使用された結晶は酸素以外の不純物を含んでおり、その正確性には疑問がもたれていた。本研究によって 300-500°C の温度範囲における TDD の正確な形成過程を明らかにした。これは、ゲルマニウム結晶中の酸素濃度を正確に制御する上で、非常に重要な知見である。

第六章 今後の課題

6.1 IV 族元素半導体結晶中の O_i の挙動の解明

ゲルマニウムに限らず、IV 族元素半導体結晶にとって酸素(O_i)は高濃度に固溶することができる不純物であり、デバイスの特性に重大な影響を及ぼす。そのため **O_i の挙動を正確に解明することは非常に重要である**。通常の O_i は結晶中で格子間位置に存在し、結晶の機械的強度を左右する。しかし、高濃度の O_i は熱処理によってクラスター化することで、電氣的に活性なサーマルダブルドナー(TDD)を形成して、デバイスのノイズの原因となる。

シリコン結晶中の TDD の形成過程は、過去の多くの研究からよく知られている。一方で、ゲルマニウム結晶中の TDD の形成過程は今まで限られた研究しか行われなかったが、本研究の熱処理による $[O_i]$ 濃度変化の解析から、その形成機構について一定の説明が出来るようになった。ゲルマニウム中の O_i の挙動はダイヤモンド構造に起因する類似性も存在するが、今回見出されたような TDD 中の酸素原子数や反応活性化エネルギーの変化といった相違点も存在する。ゲルマニウム結晶中の TDD の形成過程をより明確にするためには、 $[O_i]$ の熱処理による時間変化だけでなく、TDD の濃度や TDD を構成する酸素原子数の時間変化も定量的に議論して、その温度依存性等を系統的に解析する必要がある。

TDD の形成過程を議論するためには、TDD の構造に対する十分な知見も必要である。TDD の構造は図 8 で示した、鎖状に酸素原子が配列した構造が提案されて、シリコンでもゲルマニウムでも一般的に受け入れられている。しかしながら、この構造はこれまでの DLTS や EPR 測定によって判明した TDD が二価のドナーであり、その電子構造が C_{2v} 対称性を持つ、という条件を基に数値計算によって示されたものである。そのため、酸素原子が 1 次元的に配列する理由などはいまだに明確ではない。TDD の実際の構造を明らかにするためには、STM 等による直接観察を試みる必要がある。また、ゲルマニウム中の TDD の局所振動モードの赤外吸収ピーク(780 cm^{-1} 付近で発達する)が TDD を構成する酸素原子数の増加と共に高波数側へシフトすることを、低温での精密な測定により数値計算が示す赤外吸収ピークのシフトと比較して議論する必要もある。

O_i が集積して形成する TDD は IV 族元素半導体デバイスにとって悪影響を及ぼす。一方 O_i が析出して形成する酸素析出物は、結晶中の金属不純物を電氣的に不活性にすることで、デバイスの効率を改善する。酸素析出物は TDD が形成される温度よりも高温で結晶を熱処理することで形成する。シリコン結晶の場合、多くの研究から熱処理温度によって形成する酸素析出物(SiO_x)の構造や大きさが変化することが判明している。しかし、その構造や発生機構は完全に解明されてはいない。ゲルマニウム結晶の場合、酸素析出物(GeO_x)が形成することは 1960 年代から知られているが、限られた研究しか存在せず、その構造や形成機構はほとんど解明されていない。GeO_x の構造や形成過程を解明するためには広い温度範囲での系統的な測定や、TEM 等による析出物の直接観察が必要である。

6.2 O_i 挙動に対する IV 族結晶組成の効果と IV 族不純物による制御

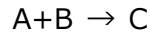
シリコン結晶での酸素関連欠陥(TDD や SiO_x)の形成機構や構造は、シリコン半導体産業の興隆とともに、膨大な数の研究がなされてきた。そのため、現在のダイヤモンド構造結晶中の O_i 挙動に関する知見のほとんどはシリコン結晶中の TDD から得られた知見を基にしている。一方で、シリコン以外の IV 族元素半導体結晶(Ge や C)での O_i 挙動の研究は限られている。そのため、これまでに得られた O_i 挙動に関する知見が IV 族元素半導体結晶で一般的に成り立つものであるのか不明である。つまり、シリコン結晶内に特有の O_i 挙動と IV 族半導体結晶中で一般的に成立する O_i 挙動が区別できない。IV 族半導体結晶中の O_i 挙動を統一的に理解するためには、シリコン結晶中に形成する酸素関連欠陥とゲルマニウム結晶中に形成する酸素関連欠陥を比較して議論することが必要である。それだけでなく、SiGe 固溶体での酸素関連欠陥の構造や形成機構を系統的に解析して、IV 族元素半導体結晶の組成が O_i 挙動に及ぼす影響も解明する必要がある。

O_i 挙動に対する IV 族元素半導体結晶の組成の影響が明らかになれば、IV 族元素不純物による酸素関連欠陥の制御が可能になると考えられる。IV 族元素半導体結晶はその電気的特性を大きく変化させる III 族元素(B や Ga)及び(P や As)を高濃度で固溶することは有名であるが、IV 族不純物(Si 結晶中の C や Ge 等)も高濃度に固溶することができる。IV 族不純物は電気的に中性であるが、原子の大きさが異なるため、結晶中に弾性場を形成し O_i の挙動に影響を与える。IV 族元素半導体結晶中の O_i の挙動の統一的理解から IV 族不純物による影響も明らかにすることで、IV 不純物による **O_i 挙動を制御**することができるようになれば、実用的にも意義あるものとなる。

補足 1 Smoluchowski モデル [33] [34]

Smoluchowski モデルは M. von Smolchowski がコロイド粒子の成長速度について考えた理論研究であった。しかし、今日このモデルは単純なモデルで化学反応速度を説明できるため、拡散律速反応の基礎的な理論として広く受け入れられている。

次のように粒子 A が粒子 B に吸収される反応を考える。



$$\frac{d[A]}{dt} = -k(t)[A][B]$$

A も B も実際には系の内部に無数に存在するが、数学的に単純にするため、多くの A の平均として原点に一つの A が存在し、その周囲に無数の B が運動しているとする。そして、この A に B が吸収される反応を考える。

反応速度を求めるには A による B の吸収速度を明らかにすればよい。A も B も球形でその半径の和が R として、AB 間距離が R になったときに反応する（反応の活性化エネルギーは十分小さい）とする(付図 1)。そして $r=R$ において、A に向かってやってくる B の流速は単位面積当たり $-J_r(r=R,t)$ なので、吸収速度は

$$-J_r(R,t) \times 4\pi R^2 = -4\pi R^2 J_r$$

となる。これは一つの A が B を吸収して C になる速さなので、多数の A の時間変化は

$$\frac{d[A]}{dt} = -4\pi R^2 J_r [A]$$

となる。そのため、 J_r を拡散方程式から導出すれば $k(t)$ が求まる。三次元の拡散方程式は

$$\frac{\partial n(\vec{r},t)}{\partial t} = D_{AB} \nabla^2 n(\vec{r},t)$$

だが、A の周囲の B の分布は球対称になるはずなので、極座標表示で表すと、

$$\frac{\partial n(\vec{r},t)}{\partial t} = D_{AB} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial n(\vec{r},t)}{\partial r} \right)$$

となる。 D_{AB} は A からみた B の拡散係数である。実際には A と B はそれぞれ拡散係数 D_A 、 D_B で拡散している。しかし、A と B は独立したブラウン粒子のように運動するとしているので、A から見た B の拡散係数(相対的拡散係数)は

$$D_{AB} = D_A + D_B$$

となる。

また、初期状態($t=0$)では、BはAの周りに一様に(濃度 $[B]_0$)存在しているはずなので

$$[B](r,t=0)=[B]_0$$

そして、 $t<0$ では反応は起こらず、 $t=0$ で反応が開始すると仮定する。反応開始後の $t>0$ ではAの近くのB程早くAに吸収される。しかし、 $r=\infty$ では濃度は変化しないので

$$[B]=[B]_0$$

とする。また、 $r=R$ では拡散してきたBが全てAに吸収されるので

$$[B](r=R,t)=0$$

とする。以上のような完全吸収型境界条件で拡散方程式を解くと

$$[B](r,t)=[B]_0\left\{1-\frac{R}{r}f\left(\frac{r-R}{\sqrt{4Dt}}\right)\right\}$$

$$f(x)=1-\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^x e^{-y^2} dy$$

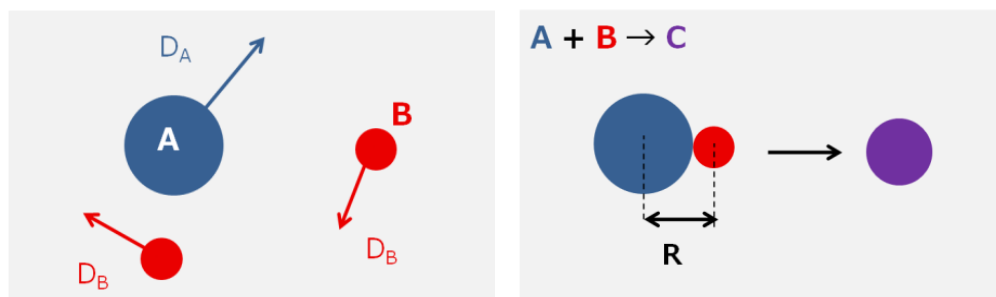
となる。そのため、反応係数 $k(t)$ は

$$\begin{aligned} k(t) &= \frac{1}{[B]} 4\pi R^2 J_r(r=R) = \frac{1}{[B]} 4\pi R^2 \frac{\partial n(r,t)}{\partial r} \Big|_{r=R} \\ &= 4\pi R D \left[1 + \frac{R}{\sqrt{\pi D_{AB} t}} \right] \end{aligned}$$

となる。一般的な反応では、 R は \sqrt{Dt} よりもはるかに小さいか、ごく初期段階のみ影響する(過渡現象)。そのため、通常 $k(t)$ は時間に依らず

$$k = 4\pi R D_{AB}$$

として考えることができる。



付図 1 ブラウン運動する粒子と反応の捕獲半径 R 。

引用文献

- [1] W. C. Dach, *J. Appl. Phys.* **29**, 736 (1958).
- [2] S. M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices," WILY-INTERSCIENCE PUBLICATION, (1981).
- [3] Y. Murao, T. Taishi, Y. Tokumoto, Y. Ohno, and I. Yonenaga, *J. Appl. Phys.* **109**, 113502 (2011).
- [4] G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular structure II. Infrared and Raman spectra of Polyatomic Molecules," Krieger, Malabar, FL, (1991).
- [5] W. Kaiser and C. D. Thurmond, *J. Appl. Phys.* **32**, 115 (1961).
- [6] E. Artacho *et al.*, *Phys. Rev. B* **56**, 3820, (1997).
- [7] J. W. Corbett, R. S. McDonald, and G. D. Watkins, *J. Phys. Chem. Solid* **25**, 873 (1964).
- [8] J. Coutinho, R. Jones, P. R. Briddon, and S. Öberg, *Phys. Rev. B* **62**, 10824 (2000).
- [9] C. S. Fuller, A. Ditzenberger, N. B. Hannay, and E. Buehler, *Phys. Rev* **86**, 833 (1954).
- [10] W. Kaiser, H. L. Frisch, and H. Reiss, *Phys. Rev.* **112**, 1546 (1958).
- [11] C. S. Fuller and F. H. Doleiden, *J. Phys. Chem. Solids* **19**, 251 (1961).
- [12] P. Clauws, J. Broeckx, E. Simoen, and J. Vennik, *Solid State Comm.* **44**, 1011 (1982).
- [13] P. Clauws, *Mater. Sci. Eng. B* **36**, 213 (1996).
- [14] F. Callens, P. Clauws, E. Matthys, J. Boesman, and J. Vennik, *Phys. Rev. B* **39**, 11175 (1989).
- [15] R. Jones, J. Coutinho, S. Öberg, and P. R. Briddon, *Physica B* **308-310**, 8 (2001).
- [16] W. Kaiser, *J. Phys. Chem. Solids* **23**, 115 (1962).
- [17] P. Clauws and P. Vanmeerbeek, *Physica B* **273-274**, 557 (1999).
- [18] L. I. Murin, J. L. Lindström, V. P. Markevich, T. Hallberg, V. V. Litvinov, J. Coutinho, R. Jones and P. R. Briddon, S. Öberg, *Physica B* **308-310**, 290 (2001).
- [19] O. De Gryse, J. Vanhellefont, and P. Clauws, *Mater. Sci. Simicond. Process.* **9**, 246 (2006).
- [20] S. A. McQuaid, J. Binns, C. A. Londos, J. H. Tucker, A. R. Brown and R. C. Newman, *J. Appl. Phys.* **77**, 1427 (1995).

- [21] V. V. Litvinov, B. G. Svensson, L. I. Murin, J. L. Lindström, V. P. Markevich and A. R. P. Peaker, *J. Appl. Phys.* **100**, 033525 (2006).
- [22] I. Yonenaga, M. Nonaka, and N. Fukata, *Physica B* **308-310**, 539 (2001).
- [23] T. Taishi, H. Ise, Y. Murao, T. Ohsawa, M. Suezawa, Y. Tokumoto, Y. Ohno and I. Yonenaga, *J. Cryst. Growth* **312**, 2783 (2010).
- [24] UCS 半導体基盤技術研究会, "シリコンの科学," REALIZE. INC, (1996).
- [25] J. A. Burton, R. C. Prim, and W. P. Slichter, *J. Chem. Phys.* **21**, 1987 (1953).
- [26] V. V. Litvinov, L. I. Murin, V. P. Markevich, A. R. Peaker, and J. L. Lindstrom, *Mater. Sci. Semicon. Process.* **9**, 619 (2006).
- [27] T. Taishi, H. Ise, Y. Murao, T. Ohsawa, Y. Tokumoto, Y. Ohno and I. Yonenaga, *J. Phys.: Conf. Ser.* **281**, 012011 (2011).
- [28] I. Yonenaga, T. Taishi, H. Ise, Y. Murao, K. Inoue, T. Ohsawa, Y. Tokumoto, Y. Ohno, Y. Hashimoto and I. Yonenaga, *Physica B* **407**, 2932 (2012).
- [29] L. I. Murin, T. Hallberg, V. P. Markevich, and J. L. Lindström, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 93 (1998).
- [30] V. P. Markevich, L. I. Murin, V. V. Litvinov, A. A. Kletchko, and J. L. Lindstrom, *Physica B* **273-274**, 570 (1999).
- [31] V. V. Litvinov, L. I. Murin, J. L. Lindström, V. P. Markevich, and A. A. Klechko, *Semiconductors* **35**, 846 (2001).
- [32] V. V. Litvinov, L. I. Murin, J. L. Lindström, V. P. Markevich, and A. A. Klechko, *Solid State Phen.* **82-84**, 105 (2002).
- [33] M. V. Smolchowski, *Z. Physik. Chem.* **92**, 192 (1917).
- [34] T. R. Waite, *Phys. Rev.* **107**, 463 (1957).
- [35] C. S. Fuller, W. Kaiser, and C. D. Thurmond, *J. Phys. Chem. Solids* **17**, 301 (1961).
- [36] O. DeGryse, P. Vanmeerbeek, P. Vanhellefont, and P. Clauws, *Physica B* **376-377**, 113 (2006).

謝辞

本研究を遂行するにあたり、研究室の皆様をはじめ多くの方々に温かいご指導、ご援助を頂きました。改めて厚く御礼申し上げます。

米永一郎教授には、ミーティングや日々の生活の中で、数々のご指摘や激励の言葉を承りましたこと、心より感謝申し上げます。

大野裕准教授には、論文に対する提案や実験手法などで適切な指導いただいたことを心より感謝申し上げます。

徳本有紀助教には、研究や論文に対する御助言など終始気にかけてください、私のいたらない質問などにも丁寧にお答えくださったこと、心から感謝申し上げます。

沓掛健太郎助教には、装置の使い方から測定手法、考え方の指針など様々な場面での的確なアドバイスを頂き、細かな点までお気遣いいただきました。心から感謝申し上げます。

末澤正志先生には、実験のサポートや不純物に関する議論など、疑問点に対して的確に指導していただき、とても勉強になりました。心から感謝申し上げます。

研究室の先輩方にも大変お世話になりました。実験に関する初歩的な疑問や、論文の書き方、文献の調べ方など、数々のサポートを承りましたこと、心から感謝申し上げます。

平成25年 2月

井上 海平