

| | |
|---------|--------------------------------------|
| 氏名・(本籍) | おの 野 春彦 |
| 学位の種類 | 理 学 博 士 |
| 学位記番号 | 理博第802号 |
| 学位授与年月日 | 昭和58年3月25日 |
| 学位授与の要件 | 学位規則第5条第1項該当 |
| 研究科専攻 | 東北大学大学院理学研究科 (博士課程) 物理学専攻 |
| 学位論文題目 | シリコン結晶中の転位のエネルギー準位 |
| 論文審査委員 | (主査) 教授 角野浩二 教授 渡辺伝次郎 助教授 石岡俊也 |

論 文 目 次

- 第1章 序 論
- 第2章 実験方法
- 第3章 ホール易動度
- 第4章 磁気抵抗効果
- 第5章 ホール効果I. 測定結果
- 第6章 ホール効果II. 測定結果の解析
- 第7章 DLTS法による研究
- 第8章 総括と結論

論文内容要旨

第1章 序論

塑性変形によって転位を導入したシリコン結晶中には、アクセプタやドナの機能を持つ深い準位が存在する。従来、これらは転位芯に沿って密に並んでいる不対電子の列に起因するエネルギー準位であると考えられてきた。Schröter と Labusch は、転位芯上の隣接する不対電子の波動関数が重なることによって一次元的なエネルギーバンドが形成されるという考えの上に立って、温度変化に伴って転位がアクセプタからドナへとその働きを連続的に変化させるとする理論を発表した。その後、ホール効果を測定し、その結果を Schröter-Labusch 理論を用いて解析して、理論の妥当性を評価しようという研究が数多くなされた。しかし、依然として、転位に付随する深い準位に関し、すべての研究者を満足させるような描像が得られていないのが現状である。

従来、ホール効果に関する測定結果を解析するにあたって、変形した半導体結晶の中では、上述のような転位線上に密に並んだ不対電子のみが電氣的に活性であると仮定するモデルがほとんど無批判に使われてきた。しかし、ホール効果の測定以外の手段による実験からは、ESR に活性なセンターの密度が上に述べた転位芯の不対電子の密度に比べてかなり低いこと、またバンドギャップ中に数種類の準位が同時に存在することが示されている。これらの事実は従来採用されてきたモデルの妥当性に対して疑問をいだかせる。本研究の目的は、第一に、変形を与えたシリコン結晶中の輸送現象について信頼できる詳しい測定を行なうことである。従来の研究では、輸送現象の測定が主にゲルマニウム結晶について行なわれてきたのに対して、最近では、ESR 等の有力な実験手段によってシリコン結晶中の転位の電子状態に関する重要な知見が得られている。したがって、これら他の実験手段によって得られる結果と比較するためには、変形したシリコン結晶の輸送現象についての信頼あるデータを得る必要がある。第二の目的は、ホール効果と他の実験で得られた結果に対して、同一のモデルに基づく互いに矛盾のない解析を行なうことである。このようなモデルとして、本研究では discrete defect model を採用した。また、ホール効果の測定から得られる結果と比較するために、深い準位の位置の直接的な決定が可能な DLTS の測定も併せて行なった。

第2章 実験方法

本研究で用いた試料は、帯溶融法によって育成した n 型及び p 型のシリコン単結晶から作製した。これらに、750°C で真空中においてひずみ速度一定の条件下で $[1\ 2\ 3]$ 方位に引張り変形を与えることにより、種々の密度の転位を導入した。そのような試料について、電気伝導度、ホール効果及び磁気抵抗効果の測定を一般的な手法に従って行なった。また、ショットキー接合を用いた DLTS 法により、バンドギャップ中に存在する複数個のエネルギー準位を分離して測定した。

第3章 ホール易動度

易動度は、キャリアの散乱機構を反映する物理量である。そこで、変形で導入される欠陥が電気伝導に及ぼす影響を調べるために、ホール易動度の測定を行なった。その結果、帯電した欠陥が変形によって導入されていることが知られた。キャリアがそれらの欠陥により散乱されるためその易動度は減少するが、散乱の程度は導入される欠陥の密度ではなく、欠陥の帯電率に主に支配されることが明らかになった。

第4章 磁気抵抗効果

磁気抵抗効果は、結晶のバンド構造やキャリアの散乱機構を非常に敏感に反映することが知られている。そこで、変形によって導入される欠陥がバンド構造や散乱機構に及ぼす影響を調べるため、磁気抵抗効果の測定を行なった。その結果、未変形試料においては実験結果が立方対称をもつ結晶に対する理論によってよく記述されることが知られた。一方、変形した試料においては立方対称からのずれが観測された。以上の測定結果から、変形によって導入される欠陥には、その分布または散乱機構に異方性があることが示唆される。

第5章 ホール効果 I. 測定結果

本研究で対象としている温度領域においては、ドナ及びアクセプタ不純物はほぼ完全にイオン化している。したがって、未変形試料のキャリア濃度は温度に依らず一定である。n型試料のキャリア濃度は、変形によって全測定温度領域にわたってほぼ一様に減少するが、これは変形によって結晶中にアクセプタが導入されることによってしている。変形量の大きいn型試料では、伝導型がp型へ反転する。伝導型が反転した試料におけるキャリア濃度の対数の、温度の逆数に対する関係、すなわち $\ln p-1/T$ 関係は、欠陥準位のエネルギーに対応する傾斜を持つ。

一方、p型試料においては、 $\ln p-1/T$ 関係の傾斜は変形量が比較的小さい場合にはゆるやかであるが、変形量が増すにつれて急になる。また、変形した試料のキャリア濃度が未変形試料のそれと一致する温度 T_0 は、変形量と共に高温側へ移動することが確認された。

第6章 ホール効果 II. 測定結果の解析

本章では、ホール効果に関する測定結果の詳しい解析を行なった。本研究で得られた実験結果は従来提唱されたモデルによっては記述できない。その本質的な理由は次の2点にある。第一に、変形によって導入される欠陥準位の密度は、転位線上の不对電子の密度に比べてかなり低い。このことは、隣接する不对電子の波動関数が重なるとする従来のモデルに対して疑問をいだかせる。第二に、光伝導や DLTS の測定によれば、変形した試料中には種々の準位が存在する。このことと、変形によって転位の他に点欠陥の集合体などが導入される事実を考えあわせると、そのような転位以外の欠陥と関連する準位の及ぼす影響を考慮する必要があると思われる。

本研究では、測定結果の解析にあたって、discrete defect modelを採用した。すなわち、変形によっていくつかの種類のアクセプタとドナが導入されるとする。それに対して、結晶の電気的中性条件からフェルミ準位 E_F に関する非線型方程式が導びかれるので、これを数値的に解き、得られた E_F からキャリア濃度を温度の関数として算出する。このようにして得られる結果とデータとのフィッティングから次のことが明らかになった。

- 1) 変形によって導入される主要なアクセプタ及びドナの濃度は、転位密度に比例する。
- 2) それらは共に転位線上の対電子の密度よりかなり低い。
- 3) ドナ濃度はアクセプタ濃度の約15%である。
- 4) これら主要な欠陥のエネルギー準位は、価電子帯の上0.3~0.4eV のほぼ同一の位置にある。
- 5) 変形量による T_0 の移動から、転位密度に比例しない第二種の欠陥準位の存在が示唆される。

以上の結果から、変形によって導入される欠陥準位は従来考えられてきたような転位芯に沿って密に並んだ対電子の列に起因するものではなく、変形によって導入される離散的に分布している数種類の欠陥に付随したものであると結論される。

第7章 DLTS 法による研究

本章においては、ホール効果に関する測定とその解析から得られた結果を補足、確認する目的で、ショットキー接合を使った DLTS 法により、変形によって p 型シリコン中に導入される欠陥に付随する準位の分離測定を行なった。比較のため、電子線照射により欠陥を導入した試料についても測定を行なった。得られた結果は次のようである。

- 1) 変形した試料で検出される主な準位は、価電子帯の上0.24, 0.33及び0.56 eV の位置にある。
- 2) 0.33eV の位置に準位を持つトラップは、その濃度が転位密度にほぼ比例し、エネルギー準位の位置はホール測定から求められるものとよく一致する。したがって、このトラップが変形した試料中のキャリアの挙動を主に支配していると考えられる。
- 3) 0.24eV と0.56eV の位置にある欠陥準位は、いずれもアクセプタの働きを持つ。そして、それらの濃度はいずれも転位密度にゆるやかに依存する。このうち0.56 eV の準位は、変形した試料のホール効果に影響を与えないのに対して、0.24 eV の準位は、第5章で述べた T_0 の移動をひきおこす原因となる。
- 4) ホール効果の測定から得られたキャリア濃度の温度依存性の特徴は、DLTS で測定される各準位を用いて discrete defect model によって矛盾なく記述することができる。
- 5) 変形した試料中の各欠陥準位は、700~800°Cにおける焼鈍によって消失する。しかし、このとき転位エッチピットの配列及び密度には変化が検出されない。
- 6) 変形によって導入される欠陥は、電子線照射によって導入される比較的単純な構造を持

つ欠陥とは異なる。

第 8 章 総括と結論

ホール易動度，磁気抵抗効果及びホール効果の輸送現象に関する測定結果と，DLTS 及びそれに対する焼鈍の効果の測定結果とから，次のことが結論される。変形によってシリコン結晶中に導入される電氣的に活性化欠陥の準位は，従来受け入れられてきたような転位線上の密に並んだ不対電子の列に起因するものではない。それは，転位線上のキンクやジョグ，あるいは，変形途中で形成されるいわゆるデブリーと呼ばれる欠陥と関係したものであると考えるのが妥当である。

論文審査の結果の要旨

本論文は典型的な単体半導体であるシリコン結晶中の転位に付随する電子エネルギー準位の位置とその起源を決定することを目的としたものである。塑性変形によって半導体中にアクセプタおよびドナとして機能する深いエネルギー準位が導入されることが知られているが、従来、これらは変形によって作り出された転位の芯に存在する不対電子列に起因すると考えられていた。

本論文では、まず、塑性変形によって転位を導入したシリコン結晶についてホール易動度と磁気抵抗効果の測定を行い、その結果から変形によって導入される電氣的に活性な欠陥の分布とキャリア散乱機構に異方性のあることを示した。ついで、ホール効果の測定から、変形を与えた各種シリコン結晶に対するキャリアの濃度の温度依存性を求め、その結果が従来の常識的な考えにもとづくモデルによっては説明できないことを示し、新しい離散的欠陥のモデルによってよく記述されることを見出した。そして、変形によって導入される主要なアクセプタとドナのエネルギー準位は価電子帯の上0.3~0.4 eV のほぼ同一の位置にあり、それらの密度がいずれも転位密度に比例するが、転位芯上で期待される不対電子の密度よりも1~2桁低いことを示した。また、これら以外のエネルギー準位も存在する可能性のあることを示唆した。最後に、DLTS 測定から、変形を与えたシリコン結晶中には、価電子帯の上0.24, 0.33および0.56 eV の位置に電子エネルギー準位が存在することを見いだした。この中、0.33 eV の位置にある準位は、ホール効果の測定によって求められるキャリア濃度の温度依存性において支配的な役割を果すもので、その密度は転位密度に比例する。DLTS による測定結果を基盤に、キャリア濃度の温度依存性を理論的に導いたところ、その結果がホール効果の測定から求められるものとよく一致することが示された。

これらの研究結果から、変形によってシリコン結晶中に導入される電氣的に活性な中心は、従来常識となっていたような転位芯にそって密に配列している不対電子列ではなく、それらの起源が転位線上の特異点であるジョグやキンク、あるいはデブリであることを結論した。

以上のように、本論文では塑性変形によってシリコン結晶中に導入される電氣的に活性な欠陥に関する重要な知見がえられており、提出者が自立して研究活動を行うのに必要な高度の研究能力と学識を有していることを示している。よって、小野春彦提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。