



急冷ゲルマニウムの遠赤外光物性

服部 武志*

1. はじめに

半導体中の電子的欠陥は半導体の性質そのものを左右する大きな要因のひとつである。この電子的欠陥は不純物原子の混入によるものだけでなく、結晶作成時や種々の熱処理中に生ずる格子欠陥によるものもある。高温より急冷した Ge 中にアクセプター型の欠陥が導入されることは古くから知られており、1970年頃まで華やかに研究がなされていた¹⁾。しかし、現在に至るまでその殆どは、基本的には、その素性が不明のままである。これは Si において多くの欠陥が確立されているのに対比され、ESR の実験が困難な Ge の宿命と考えられるだろう。近年、放射線検知器等への応用から高純度の Ge が要求され、結晶中の残留不純物や格子欠陥が問題となってきている。このような研究から、最近、融点近くの高純度より急冷した高純度 Ge 中に今までにない浅いアクセプターが導入されることが見つかった²⁾。このアクセプターを調べて行く内に色々特徴が捕めてきたので、それを足掛りにひとつ光学的実験手段でその素性を解明できるのではないかと考え研究を始めた。即ち、その素性解明が目的のひとつである。半導体の電子的欠陥は、また、その電子準位が固体中の水素原子のそれに備えるので基礎的、物理的興味もあり理論的研究も進んでいる。今回調べている急冷アクセプターのひとつもそのイオン化エネルギーが有効質量理論からの計算値に近い値を示しており、そのエネルギー準位を調べることも目的としている。更にイオン化エネルギーが小さいことより遠赤外域での光伝導が期待でき、将来、遠赤外光検知器への応用も考えている。現在、この研究は最終目的まで到達しておらず中間報告的なものになって

しまうことをお許し願いたい³⁾⁻⁵⁾。

2. 実験

使用した試料はドナーを $1 \times 10^{12} \text{cm}^{-3}$ 含む n 型 Ge を 910°C に加熱した後、室温へ急冷したものである。熱処理後は種々の新しいアクセプターが導入され P 型になっている。この試料を用いて遠赤外域での光吸収と光伝導スペクトルの温度や磁場依存性および一軸性応力効果等を調べている。また新しいアクセプターへ種々の不純物原子がおよぼす影響を調べる目的で、 910°C に加熱中に種々の金属を拡散させた試料を作り、上述の測定を行っている。遠赤外域での測定は回折格子分光器とライトパイプ系を持ったクライオスタットを組合わせて液体ヘリウム温度で行った。光吸収の測定に際しては Ge ボロメーター検知器を用いた。またデータの解析に当っては Ge や Si 中の III 族アクセプターにおける実験結果や理論的解析を適用した^{4),6)}。

3. 結果および議論

図 1 は熱処理された Ge の液体 He 温度における遠赤外透過スペクトルである。いずれの試料も 910°C から急冷したもので、PA-1 は急冷

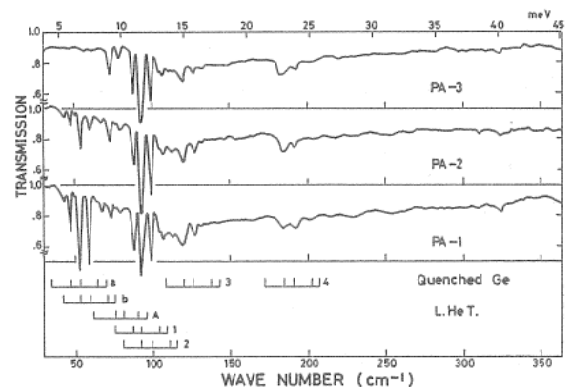


図 1 熱処理後の三つの試料の遠赤外透過スペクトル²⁾。縦軸の値は熱処理前の結晶の透過率と比較したものである。

*服部武志 (Takeshi HATTORI), 大阪大学, 工学部, 応用物理学科, 助手, 理学博士, 光物性

したままのもの、PA-2 と PA-3 は急冷後、それぞれ350°Cと400°Cで10分間アニールしたものである。急冷によって数多くの吸収バンドが見られるが、それらは急冷後のアニールによってその強度が減るもの、変らないもの、増すもの等に組分けすることができる。各組はそれぞれ数本のバンドから成立っている。一般に、Ge 中のⅢ族アクセプターによる吸収スペクトルは数本の組からなり各バンドはそれぞれ G, D, C, A 等の名前が付けられている。これらは各アクセプターの基底準位から励起準位への遷移に対応するもので、実験値は有効質量理論による計算値と良い一致を見ている。実験の場合の特徴のひとつはDとCの二つのバンドの吸収強度が他のバンドに比べて強い事である。他の特徴はアクセプター原子の種類が変わるとその基底準位のイオン化エネルギーは変る（化学シフトと呼ばれている）が、励起準位のエネルギーは変らないことである。即ち、G, D, C 等の各バンド間のエネルギー差は変らないため、数種類のアクセプターを含む試料ではイオン化エネルギーの違いだけずれた幾つかの吸収シリーズが見られる。いわゆる水素シリーズの定規で測ったような吸収シリーズが見られる。この定規を図1の一番下の欄に画いてある。図1の各吸収バンドの位置はそれぞれの定規によく当嵌まっている。このことより熱処理によってa, b, A, 1, 2, 3, 4の吸収シリーズに相当する新しいアクセプターが導入されたことが分った。新しいアクセプターのイオン化エネルギーはDバンドの吸収エネルギーにDバンドに対する励起準位の結合エネルギーの理論値2.88 meV を加えて表Iのように求まった。これら

表1 急冷で導入された種々のアクセプターのイオン化エネルギー (E_i)

アクセプター	E_i (meV)
$SA_1 < \begin{matrix} a \\ b \end{matrix}$	8.72
A	11.89
$SA_2 < \begin{matrix} 1 \\ 2 \end{matrix}$	13.86
3	14.43
4	17.84
	25.75

の吸収シリーズの素性を知るために吸収や光伝導スペクトルの温度や磁場依存性、一軸性応力効果、各スペクトルに対する付加的不純物の影響等を調べている。特に a, b と 1, 2 のそれぞれはイオン化エネルギーの値がそれぞれ非常に接近したシリーズなので、これらのシリーズに関して研究を進めている。以下、それらの詳細を書きたいが、紙面の都合上、主な結果と結論を略記する。

(1) 温度依存性²⁾: 50cm⁻¹と100cm⁻¹近傍のスペクトルを2~20Kにわたって種々の温度で測定した。特に2~4.2Kの低温域のスペクトルの変化はドラマチックである。2Kのような低温ではaや1の吸収シリーズが消えbや2のシリーズのみが見られる。少しずつ4.2Kに温度を上げて行くとaや1のシリーズが成長する。温度に対してDやCバンドの吸収強度を定量的に解析すると、a, b と 1, 2 の吸収シリーズはそれぞれひとつの中心による吸収シリーズであることが分る。即ち、それぞれひとつのアクセプターの基底準位が何らかの原因で分裂したものであると結論できる。a, b の吸収シリーズの見られるものを SA₁ アクセプター、1, 2 のものを SA₂ アクセプターと名付けた。

(2) 磁場効果³⁾: SA₁ と SA₂ アクセプターのCとD吸収バンドの磁場による分裂の様子を超伝導マグネットを用いて0~2.5Tの範囲で調べた。主な結果を以下に示す。a) SA₁ と SA₂ アクセプターとも外場が無いとき既にその基底準位が量子数 $\pm\frac{1}{2}$ と $\pm\frac{3}{2}$ の状態に分裂している。b) DとCバンドに対する励起準位はそれぞれ Γ_8^- と Γ_7^- の対称性を持っている。c) 基底準位のゼーマン分裂は励起準位のそれに比べて無視できるほど小さい。なお、b) と c) の結論は SA₁ や SA₂ アクセプターのような熱アクセプターに限らずⅢ族アクセプターの基本的性質にも情報を与えるものである。

(3) 一軸性応力効果: 急冷 Ge 結晶の〈001〉, 〈110〉, 〈111〉の三方向から応力を加え SA₂ アクセプターによる吸収スペクトルの変化を調べた。解析に際して、基底準位はもともと2準位に分裂していて応力によってはこれ以上分裂しない事、および、励起準位の分裂はⅢ族アクセ

プターのそれに従う事とした。更に、基底準位の分裂が欠陥の対称性の低下によるものと考え、この欠陥の対称軸がそれぞれ $\langle 001 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ の三方向を向いていると仮定して応力によるスペクトルの変化の様子を予測した。例えば、 $\langle 111 \rangle$ 方向を向いた欠陥であれば $\langle 001 \rangle$ 方向の応力に対してはどの SA_2 アクセプターも同じ応力を受けるので各バンドの分裂は励起準位のそれで決まり一番少ないが、それ以外の場合には数多くの分裂が予想される。実験結果とこの予測の比較により SA_2 アクセプターは $\langle 111 \rangle$ 方向に対称軸を持った欠陥であることが分った。

(4) 付加的不純物の効果⁹⁾：ホール効果の実験より急冷アクセプターは Ga や Al 等の III 族原子や O や H 等の不純物を含んだ欠陥によるものではない事が分っている。急冷アクセプターが熱処理中に混入した不純物を含む欠陥の可能性もあり、Fe, Ni, Cu, Ag, Au 等の不純物を含む Ge を急冷した試料で上述の(1)や(2)の効果調べている。結果はこれら金属不純物は各アクセプターに大きな影響を与えるが、金属不純物自身がアクセプターの原因となる欠陥には含まれていない事を示した。

上記(1)~(4)の研究の外、 SA_1 アクセプターを含む Ge が良好な遠赤外光伝導型検知器になり得ることも調べている。

4. おわりに

ここでは急冷 Ge の遠赤外光物性について現在までに分った事柄について述べた。今後、 SA_1 アクセプターへの一軸性応力効果よりその対称性を決めるとともに、このアクセプター

が、オリンピックのメダルのようなのですが、金、銀、銅不純物の存在でそのイオン化エネルギーを少しずつ変えるので、この辺を手掛りとして最終目的のひとつである素性解明まで到達したいと考えている。更に IC を含む種々の半導体素子の作成過程では多くの熱処理が行われていて、これらの過程で生ずる欠陥が問題となっている。これらの欠陥の解明に、本報告では述べなかったが、欠陥の電子準位の検出に最も感度の優れている光伝導の一種である熱イオン化スペクトルの測定を含めて、本研究の手法を応用して行きたいと考えている。

本研究を行うにあたり研究全般を御指導いただいている三石明善教授に感謝いたします。更に、ここまで共に研究して来ている岡山大学工学部上浦洋一氏や本学卒業生、坂地良夫、蔵田哲之、藤井英治、田中毅の諸君に謝意を表わしたい。また本研究の一部分は文部省科学研究費補助金の交付によるものであることを記す。

文 献

- 1) 橋本文雄, 上浦洋一, 日本金属学会会報, **20**, 767 (1981).
- 2) T. Hattori, E. Fujii, T. Kurata, Y. Sakaji, A. Mitsuishi, Y. Kamiura, Jpn. J. Appl. Phys., **24**, 682 (1985).
- 3) T. Hattori, T. Kurata, E. Fujii, A. Mitsuishi, Y. Kamiura, Jpn. J. Appl. Phys., **24**, 689 (1985).
- 4) T. Hattori, A. Mitsuishi, Y. Kamiura, **Infrared and Millimeter Waves**, vol. 16, (Academic Press) ch. 6, 印刷中
- 5) T. Hattori, T. Tanaka, A. Mitsuishi, Y. Kamiura, Jpn. J. Appl. Phys., **25**, 358 (1986).
- 6) 例えば, A. K. Ramdas, S. Rodriguez, Rep. Prog. Phys., **44**, 1297 (1981).