

第3章 Si 結晶における光伝導の二段階劣化と
不純物添加による耐照射性向上

第3章 Si 結晶における光伝導の二段階劣化と 不純物添加による耐照射性向上

3. 1. 背景

結晶 Si の照射損傷は、イオン注入工程で導入される欠陥制御、放射線による電子回路の劣化などの応用的な重要性から注目を集めてきたが、未だ十分に明らかにされていない部分も多い。電子線照射については、生成される欠陥構造が比較的単純なため、欠陥構造、電子状態、熱的安定性等[1-7]が精力的に研究されており、理解はある程度のレベルまで達している。しかし、イオン照射の場合は欠陥構造が複雑なため、電子線照射ほどの理解のレベルには達していない。イオン照射に導入される欠陥構造の空間的な不均一さにより、電子照射とは異なる欠陥の電子状態や成長過程が発現する可能性が充分にあり得る。

光吸収や光伝導のような光学的な測定は、格子欠陥の電子状態に関する情報を与える。このような光学的手法を用いて、電子線[1-7]、中性子線[1, 3, 8-12]、 γ 線[7]照射した Si の照射損傷は数十年にわたり研究されてきた。しかし過去の研究の多くは、得られた信号を例えば divacancy[3, 5-12]、A 中心[2, 4, 8]などの欠陥種に特定することが中心的な課題であった。単一軸圧力下での二色性の測定[1-4, 8, 9, 12]による欠陥の対称性の議論や熱焼鈍実験による欠陥の熱安定性[1-8, 11, 12]が盛んに測定され、多くの光吸収や ESR 信号がどのような構造の欠陥に帰属するかという知見が蓄えられている。即ち、過去の多くの研究は欠陥種を同定するための研究であった。

過去の多くの実験は固定された線量に行われたものが多く、照射線量依存性についてあまり注意が払われていなかった。すなわち、照射線量の増加に伴う欠陥量の変化や欠陥間の反応といった動的視点はあまり主流ではなかった。しかしそれは当然のことで、そのような線量依存性を議論するためには、照射と測定を交互に行うその場測定が必要で、それ無しには意味のあるデータが得られないことが多い。我々は、欠陥の蓄積による結晶 Si の光学的電氣的性質の変遷を観測するため、サイクロトロン加速器の照射チャンバーに独自の装置を取り付け、遠隔操作により光伝導のその場測定を行うことができるようにした。本章ではその結果について議論する。

17 MeV 陽子線は試料やビームラインに当たり、二次的に γ 線や中性子線を発生させる。光電子増倍管や半導体検出器を測定に用いると、この二次放射線により容易に劣化してしまう。そこで光検出器を使わない光学的測定法である光伝導が選択された。

3. 2. 実験結果

(1) 暗伝導度の線量依存性

図 3-1 に未照射および 10^{-5} dpa 程度照射した試料の暗伝導度の温度変化を示す。照射前は温度変化の弱い高い伝導度を示すが、照射後では強い温度依存性が観測される。照射前の伝導度は浅い不純物準位からのキャリア供給によるもので、エネルギー的に浅いために測定温度域 70~300 K ではほぼキャリアが出払っている。照射後は、照射誘起欠陥により浅い不純物からのキャリアは全て捕獲されてしまい、伝導キャリアは深い欠陥準位からの熱的な励起による。これが強い温度依存性の原因である。照射後の温度変化から求めた活性化エネルギーは n 型で約 0.4 eV、p 型で約 0.3 eV であった。

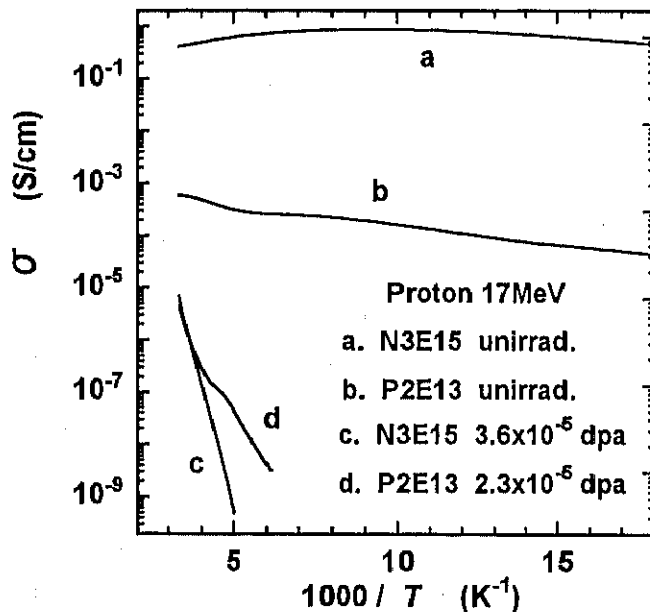


図 3-1. 17 MeV 陽子線照射前および照射後の Si の暗伝導度の温度変化。

- (a) 試料 N3E15 未照射、(b) P2E13 未照射、(c) N3E15 照射量 3.6×10^{-5} dpa、
(d) P2E13 照射量 2.3×10^{-5} dpa。

図 3-2 に、温度を 200 K に固定して測定した、陽子線照射による高伝導状態から低伝導状態への転移の挙動を示す。浅い不純物添加した試料 P1E15、N3E15、P2E16 の暗伝導度は、低線量ではあまり減少しないが、それぞれ 1.5 、 4.0 、 30×10^{-7} dpa 辺り

で急激に減少する。図の矢印は、後で議論する光伝導度に急減少の起こる線量で、臨界線量 ϕ_c と呼ばれる。臨界線量 ϕ_c の定義と意味は、3.3. (b) で議論する。意図的な添加をしてない試料 N2E12 では 5×10^{-9} dpa 以下の低線量照射で暗伝導度が4桁も減少した。N2E12 の臨界線量が 5×10^{-9} dpa 以下にあるとすれば、他の試料の線量依存性と同様の傾向となる。また添加量が少ない試料ほど、小さな臨界線量を持つという傾向とも矛盾しない。臨界線量 ϕ_c は試料(の不純物濃度)に依存するが、 ϕ_c より低線量では緩やかな減少を示し、高線量では急激な減少を示すという二段階的な挙動は共通に観測される。

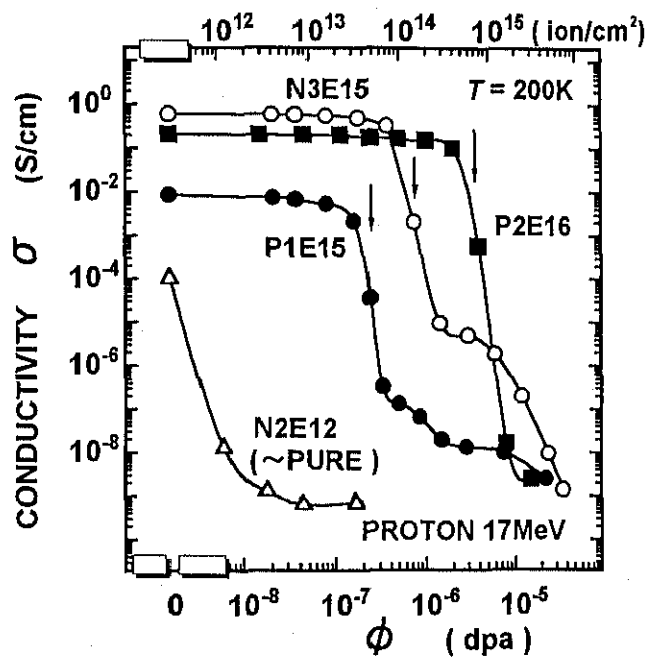


図 3-2. 不純物濃度の異なる 4 つの Si 試料の暗伝導度の照射線量依存性。矢印は光伝導の線量依存性から求めた臨界線量 ϕ_c 。

(2) バンド間励起光伝導度の線量依存性

いくつかの線量における試料 P1E15 の光伝導スペクトルを図 3-3 に示す。スペクトルは幅広いピークと長波長側の裾成分からなる。幅広いピークの長波長側の閾値は $1.15 \mu\text{m}$ にあり、これは結晶 Si のバンドギャップ E_g に相当する。このことから、閾値より短波長側は Si のバンド間遷移によると考えられる。 E_g より短波長側において、吸

吸収係数 α は単調増加するのに対して光伝導がピークを示すことはよく知られた事実である[13]。あまり吸収係数 α が大きくなると光キャリアが生成される領域が表面近傍に限られるようになり、光キャリアの寿命が減少し、信号が弱くなると説明されている。

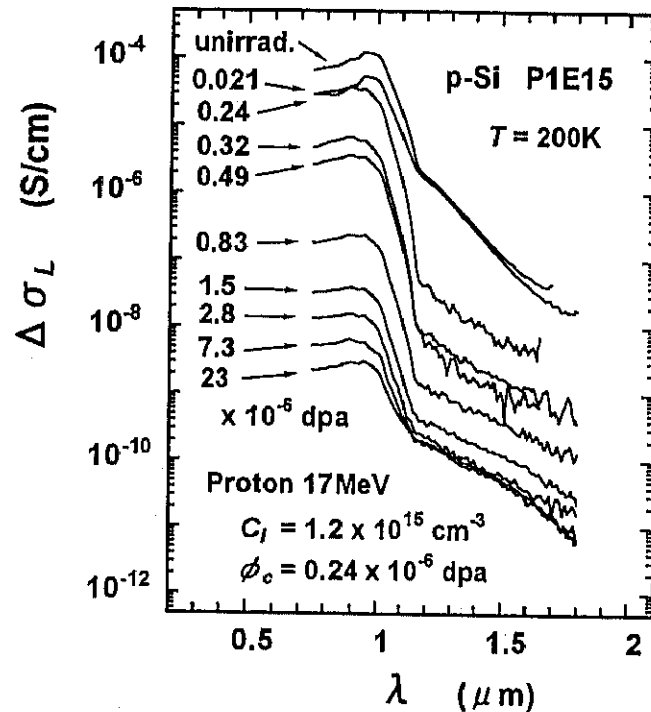


図 3-3. いくつかの照射線量における試料 P1E15 の光伝導スペクトル。

照射線量の増加により光伝導の強度は約 5 桁減少する。

照射量が増加するに従い、光伝導ピークの強度は 5 桁も減少するが、スペクトルの形状はあまり変化しない。この場合、照射で導入される点欠陥濃度は最大でも 10^{17} cm^{-3} 程度 (ppm オーダー) であり、結晶 Si のバンド構造を決定的に変化させることは考えにくい。即ち、光伝導ピークの減少は、照射による光吸収係数の変化ではなく、欠陥の導入による光キャリア再結合過程または伝導過程の変化によると考えられる。バルクの光吸収は 10^{17} cm^{-3} 程度の点欠陥では変わらないが、 E_g 以下の裾スペクトルは変化し得る。実際、図の裾スペクトルの変化はピークの依存性より多少複雑である[14]。

励起波長を $0.95 \mu\text{m}$ (バンド間励起) に固定した場合の光伝導度の線量依存性を図 3-4 に示す。試料 P1E15、N3E15、P2E16 の光伝導度はそれぞれ 2.4、7.4、 $39 \times 10^{-7} \text{ dpa}$ ま

ではあまり減少せず、それ以上で急激に 3-4 桁以上に亘り減少する。図の矢印は暗伝導度のところで示した臨界線量である。暗伝導度の急激な減少の起こる線量付近で、光伝導の急減少も起こる。意図的なドーピングをしていない試料 N2E12 は、 5×10^{-9} dpa 程度の極めて低い線量の照射で 2 桁も光伝導度が減少する。

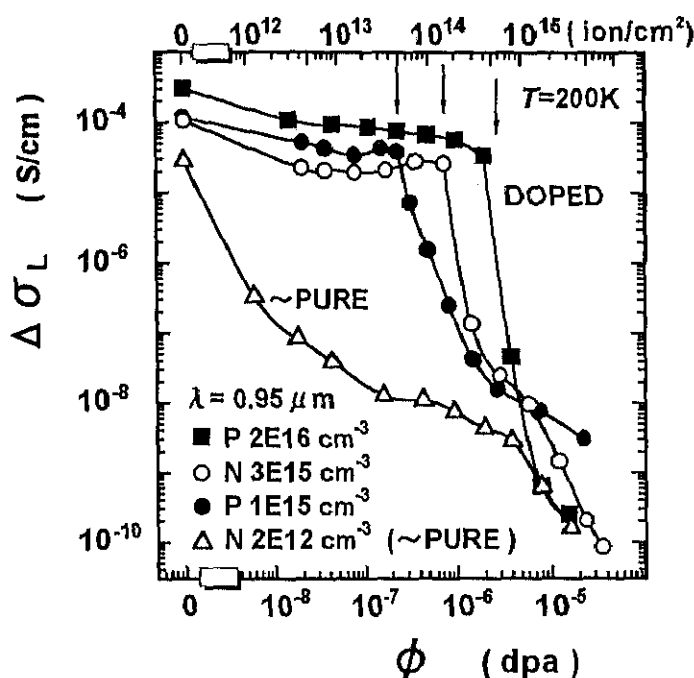


図 3-4. バンド間励起 (励起波長 $0.95 \mu\text{m}$) での光伝導度の陽子線照射線量依存性。

矢印は臨界線量 ϕ_c を示す。

試料 P1E15、N3E15、P2E16 において、暗伝導度の場合と同じように光伝導においても二段階的な減少が観測される。無添加材 N2E12 においては、最初の照射で急激な減少が引き起こされる。暗伝導の場合と同じ議論だが、N2E12 の臨界線量が 5×10^{-9} dpa 以下であるとすれば、他の試料の線量依存性と同様の傾向となる。また添加量が少ない試料ほど、小さな臨界線量を持つという傾向とも矛盾しない。臨界線量 ϕ_c は試料の不純物濃度に依存するが、 ϕ_c より低線量では緩やかな減少を示し、高線量では急激な減少を示すという二段階的な挙動が共通に観測される。

(3) パルス光励起による光キャリア寿命の線量依存性

光キャリア寿命の線量依存性を図 3-5 に示す。励起波長は $0.9\mu\text{m}$ であり、寿命は光電流の減衰曲線より求めた。減衰曲線は 1 桁以上の範囲において単指数関数的な減衰を示したのでその傾きから寿命を求めた。更に速い成分や遅い成分も存在したが、弱いため評価できなかった。P2E15 や P2E16 の光キャリア寿命はそれぞれ固有の線量まであまり減少しないが、それ以上で急激に減少する。この寿命の臨界線量を矢印で示すが、暗伝導度や光伝導から求められた臨界線量に一致する。無添加試料 P2E12 の光キャリア寿命は極めて弱い線量で減少するが、この挙動も暗伝導度や光伝導度と同様である。

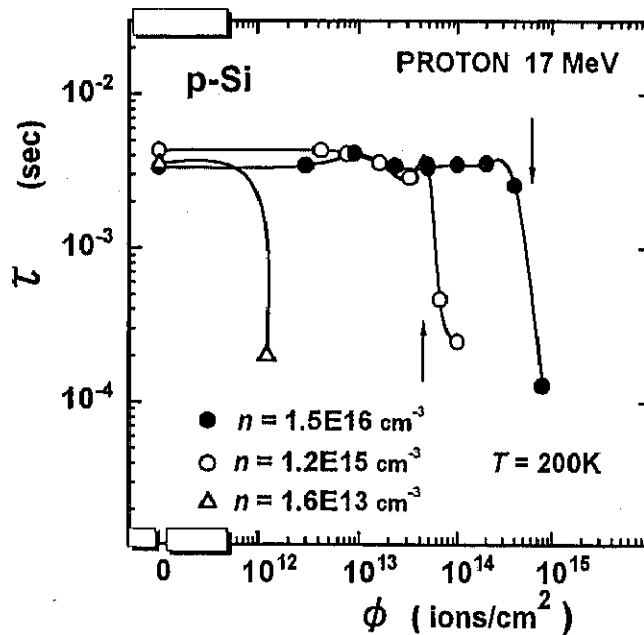


図 3-5. パルス光励起 ($\lambda = 0.9\mu\text{m}$) により決定された光キャリア寿命の線量依存性。

矢印は臨界線量を ϕ_c を示す。

3. 3. 考察

実験結果の節では、(a)暗伝導度、(b)バンド間励起光伝導度、(c)光キャリアの寿命、といった物理的特性が臨界線量を境に急減少することを示した。考察の節では、この機構について議論する。ここではp型のデータの方が豊富なので、p型の場合を中心に考える。

(1) 光伝導と暗伝導の主要な劣化原因の同定

p型Siの暗伝導度の線量 ϕ 依存性は

$$\sigma(\phi) = e n(\phi) \mu(\phi) \quad (3.1)$$

で与えられる。ただし、 e 、 $n(\phi)$ 、 $\mu_h(\phi)$ は電気素量、暗正孔密度、正孔移動度である。バンド間励起光伝導度 $\Delta\sigma(\phi)$ は、

$$\Delta\sigma(\lambda, \phi) = e \Delta n_h(\lambda, \phi) \mu_h + e \Delta n_e(\lambda, \phi) \mu_e \quad (3.2)$$

で与えられる。ただし、 $\Delta n_j(\lambda, \phi)$ ($j=e, h$)は光励起による電子または正孔の密度変化である。弱励起条件の定常状態で $\Delta n_j(\lambda, \phi)$ は、

$$\Delta n_j(\lambda, \phi) = G(\lambda, \phi) \tau(\lambda, \phi) \quad (3.3)$$

$$G(\lambda, \phi) = N \eta(\lambda) \{1 - R(\lambda)\} \quad (\alpha d \gg 1 \text{ の場合}) \quad (3.4)$$

で与えられる。第4章で示すが、本実験の光強度は弱励起に相当する。ただし、 $G(\lambda, \phi)$ は光キャリアの生成率、 N は励起光の流束、 $\eta(\lambda)$ は吸収された光子のキャリアへの変換率、 $R(\lambda)$ は反射率、 $\alpha(\lambda)$ は吸収係数、 d は試料の厚さである。

暗キャリア密度 $n(\phi)$ と正孔移動度 $\mu_h(\phi)$ は、実験的に求まる量より

$$n(\phi) = \frac{N \tau(\phi) \zeta \sigma(\phi)}{\Delta\sigma(\phi)} \quad (3.5)$$

$$\mu_h(\phi) = \frac{\Delta\sigma(\phi)}{eN\zeta\tau(\phi)} \quad (3.6)$$

と表される。ただし、

$$\zeta = \eta(\lambda)[1 - R(\lambda)] \quad (1 + b) \quad (3.7)$$

$$b = \mu_e / \mu_h \quad (3.8)$$

である。 $\eta(\lambda)$ や $R(\lambda)$ は 10^{-6} dpa 程度の希薄な欠陥の導入によって顕著な影響を受けるものではない。ここで $\eta(\lambda)$ は吸収された光子がキャリアに変換する効率であり、発光過程などの量子効率とは異なる。後者は少量の欠陥に対しても大きな影響を受ける。以上より、 ζ の線量依存性は無視できる。

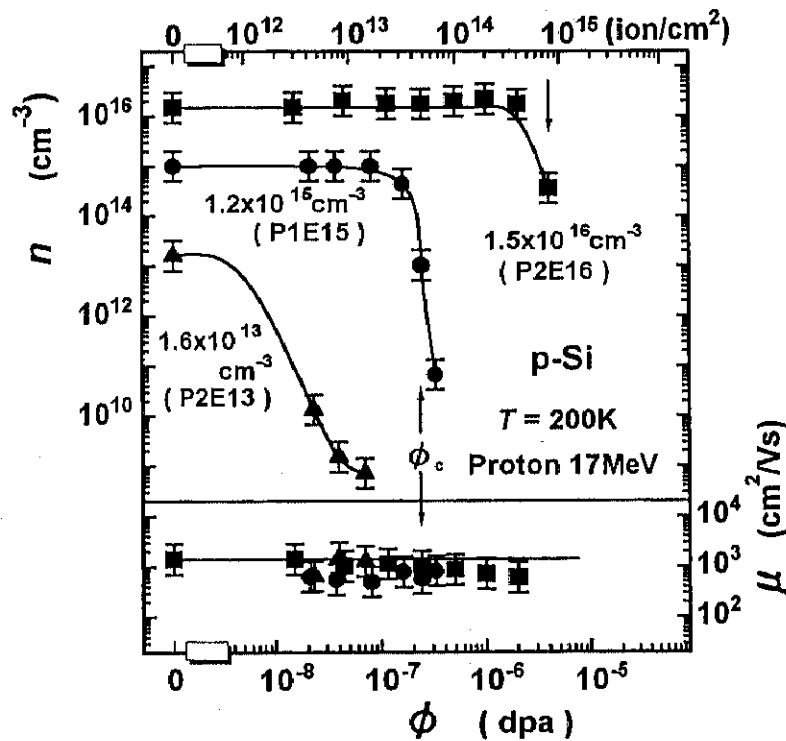


図3-6 暗伝導度、光伝導度、光キャリア寿命の実験データより、式(3.5)と(3.6)を用いて求められた暗キャリア密度 n と正孔移動度 μ_h の照射線量依存性。

未照射での $n(0)$ と $\mu_h(0)$ の値から ζ を決定し、式(3.5)と(3.6)から $n(\phi)$ と $\mu_h(\phi)$

の線量依存性が決定された。結果を図 3-6 に示す。図の矢印が試料 P2E15 と P2E16 の臨界線量である。臨界線量近傍において暗キャリア密度 n は 4 桁に及ぶ減少を示す。無添加材 P2E13 では臨界線量が測定範囲より低線量側にあるとすれば、結果がよく説明される。

対照的に、移動度 μ_h は臨界線量近傍でも大きな変化を示さない。移動度のデータはある程度ばらついてはいるが、観測された線量域ではほぼ一定であると結論される。つまり、暗伝導度 $\sigma = en\mu$ の臨界線量での急減少は、 n の急減少によると結論される。

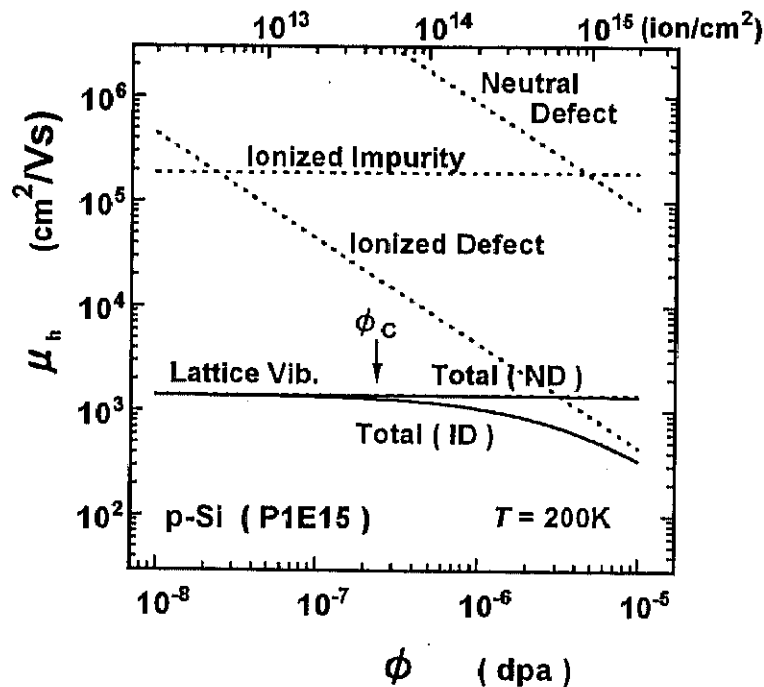


図 3-7. 試料 P1E15 のパラメータを用いて計算した正孔移動度の照射線量依存性。欠陥がイオン化、中性の両方の場合を示してある。格子振動、イオン化浅い不純物、欠陥のそれぞれの移動度への寄与を点線で示した。格子振動及び浅い不純物とイオン化または中性欠陥の寄与の和を実線で示した。いずれにしても、矢印で示した臨界線量 ϕ_c 。近傍ではほとんど移動度は減少していないことがわかる。欠陥濃度としては、TRIM コードから計算された一次生成欠陥濃度を用いた。

移動度がこの照射線量範囲であまり変わらないという実験結果は、以下の理論計算からも支持される。理論式から正孔移動度の照射線量依存性を計算した結果を図 3-7

に示す。散乱機構として、格子振動、イオン化した浅い不純物、そして照射欠陥を考えた。照射欠陥はイオン化する場合と中性の場合の2通りについて計算した。欠陥濃度としては TRIM コードから計算された一次生成欠陥濃度を用いた。一次生成欠陥濃度では照射中・後の原子空孔と格子間原子の再結合やシンクでの消滅を考慮されていないため、実際に試料中に存在している欠陥濃度より高い。我々の照射条件では、実際に試料中に残留している欠陥濃度は、一次生成欠陥濃度の 1/10 程度であった。図 3-7 で主張したい点は、実際に試料中に残留する欠陥濃度より高い一次生成欠陥濃度に対しても、臨界線量 ϕ_c 付近での移動度の減少は顕著ではないということである。

イオン化した浅い不純物による散乱は Conwell & Weisskopf[15]のイオン化不純物散乱移動度の式

$$\mu_i = \frac{2^{7/2} \epsilon^2 (kT)^{3/2}}{\pi^{3/2} e^3 m^{1/2} \ln \left[\left(\frac{3\epsilon kT}{e^2 N_i^{1/3}} \right)^2 + 1 \right]} \frac{1}{N_i} \quad (3.9)$$

で評価した。ただし、 N_i はイオン化散乱中心の濃度、 e はその電荷、 ϵ は誘電率、 k はボルツマン因子、 T は絶対温度、 m はキャリアの有効質量である。また、イオン化した欠陥による散乱も同じ式で評価した。

格子散乱については、音響変形ポテンシャル散乱による移動度の式[15]、

$$\mu_L = \frac{1}{3 \cdot 2^{5/2} \pi^{7/2}} \frac{e h^4 c_l}{m^{5/2} \epsilon_{ac} k^{3/2}} T^{-3/2} \quad (3.10)$$

が知られている。ただし、 h はプランク定数、 c_l は縦波の弾性定数、 ϵ_{ac} 変形ポテンシャル定数、 k はボルツマン因子である。しかし、この式からは温度に対して -1.5 乗の依存性が予想されるが、現実の Si での格子散乱移動度測定では -2.5 乗に近い依存性が観測されている。この違いは無極性光学フォノンも散乱に寄与しているためだと説明されている[16]。本計算では、Si における格子散乱移動度の経験則[17]

$$\mu_{lp} = 2.3 \times 10^9 T^{-2.7} \text{ (cm}^2/\text{Vs)} \quad (\text{正孔}) \quad (3.11)$$

$$\mu_{ln} = 2.1 \times 10^9 T^{-2.5} \text{ (cm}^2/\text{Vs)} \quad (\text{電子}) \quad (3.12)$$

を用いた。本実験での欠陥導入濃度は最大でも 10^{17}cm^{-3} には届かないので、欠陥は十分に希薄であり、欠陥導入による格子散乱の変化は無視できる。

キャリアの枯渇が起こることから、p型試料では主要な照射誘起欠陥はドナー的に働くと考えられる。臨界線量 ϕ_c 以下では補償作用により、ドナー型欠陥はイオン化する。エネルギー準位は深いと予想されるので、 ϕ_c 以上で欠陥は中性状態にあると考えられる。このドナー型中性不純物による正孔散乱を考える場合は、よく知られている Erginsoy の中性不純物散乱移動度の表式[15]

$$\mu_N = \frac{(2\pi e)^3 m}{20h^3 \epsilon} \frac{1}{N_N} \quad (3.13)$$

は正しくない。この式は、低温での非補償半導体で実現されるドナー型中性不純物に対する電子散乱といった状況に適する。むしろ Schwartz の表式[18, 19]

$$\mu_N = \frac{(2\pi e)^3 m}{3.5h^3 \epsilon} \frac{1}{N_N} \quad (3.14)$$

を使うべきである。この式は、補償半導体で実現されるドナー型中性不純物による正孔散乱に適する。ここで N_N は中性欠陥密度である。しかし(3.13)と(3.14)の両者の表式は因子 $20/3.5 \approx 6$ だけ異なり、さらに本論文の場合、格子散乱が依然として支配的なので、両者の中性不純物散乱の差は本論文の議論では重要でない。

以上の表式を用いて計算したのが図 3-7 である。臨界線量近傍およびそれ以下では移動度はほとんど劣化していない。これは実験が 200 K という高温で行われたため、照射誘起欠陥による散乱よりも格子散乱が圧倒的であったためである。さらに臨界線量以上においては、照射欠陥が主に中性状態にあることが予想されるので、移動度は 10^{16} ions/cm² 程度の照射でも劣化しないと考えられる。

以上のように実験及び理論の両方から、照射線量範囲内でキャリア移動度はほぼ一定であり、臨界線量での暗伝導度 σ の劣化は多数キャリア密度 n の減少、光伝導の劣化は光キャリア寿命 τ の減少によることが明らかとなった。

(2) 臨界線量とは何か？

前節より移動度 μ が照射線量 ϕ に依存しないことが明らかになったので、暗伝導度 σ の変化は暗キャリア密度 n の変化と見なせる。ここで $\{n(0) - n(\phi)\} / n(0)$ という量を考える。これは照射 ϕ により欠陥に捕獲されたキャリア数 $\{n(0) - n(\phi)\}$ を、最初のキャリア数 $n(0)$ で規格化したものである。即ち、最初あった自由キャリア数のうち、どれだけの割合が欠陥に捕獲されたかを示すもの [20] である。これが 1 になると全てのキャリアが欠陥に捕獲されたこととなる。この量の線量依存性を図 3-8 に示す。

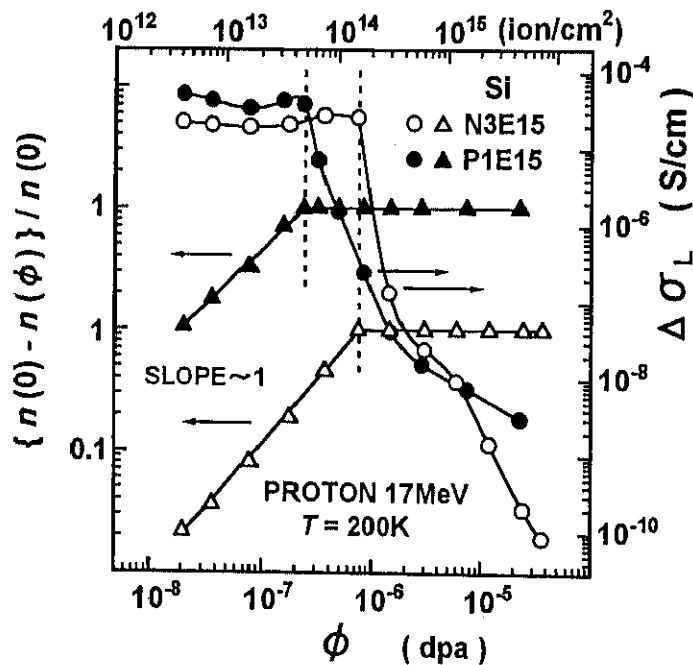


図 3-8. 照射により欠陥に捕獲されたキャリア密度の照射前の自由キャリア密度に対する比率 $\{n(0) - n(\phi)\} / n(0)$ の線量依存性。光伝導度 $\Delta \sigma_L$ の線量依存性も重ねて示した。

臨界線量を点線で示す。捕獲キャリア数は線量に比例して増加し、ついに臨界線量で 1 になる。つまり臨界線量とは“ほとんど”全ての暗キャリアが照射誘起欠陥により捕獲される線量である。ここで“ほとんど”と書いた理由は、臨界線量でキャリア数は数桁減少するが、厳密にはゼロにはならないためである。このキャリア供給は浅

い不純物からではなく、深い準位からの熱的な励起による。

臨界線量を境に光伝導度は急減少する。また図 3-8 から臨界線量以下ではキャリア数の線量依存性が

$$n(\phi) = n(0) - R\phi \quad (\text{ただし、}\phi < \phi_0.) \quad (3.15)$$

という線形則で表されることが分かる。ここで R は carrier removal rate である。この関係は、線量に比例して欠陥が導入され、欠陥数に比例してキャリアが捕獲されたためであると考えられる。

(3) 臨界線量と浅い不純物添加量の相関、および照射温度依存性

図 3-9 に浅い不純物ドーパ量 C_1 と臨界線量 ϕ_0 の関係をプロットした。無添加材 P2E13 については臨界線量が低過ぎて決定できなかったため、その上限値を示す。dpa 単位の臨界線量を欠陥濃度に換算したものを右縦軸に示す。この場合の欠陥濃度は TRIM コードから計算された一次生成欠陥量であり、実際に試料中に残る欠陥量（残留欠陥量）は、欠陥同士の再結合やシンクでの消滅により、この値より小さくなる。

まず注目すべき点は、不純物添加濃度と臨界線量、即ちキャリア枯渇を起こさせるために必要な欠陥濃度、の間に比例関係が存在することである。この比例関係は我々が既に節 3.3(2)で導入した「照射量に比例して欠陥が導入され、欠陥濃度に比例してキャリアの捕獲が起こり、キャリア濃度が減少する」という描像から予想される挙動である。

仮に各々の欠陥が平均として 1 個の電子を捕獲するとすれば、臨界線量における欠陥濃度は浅い不純物添加量と等しくなる。この 1 対 1 対応を図 3-9 に破線(a)で示す。実験結果はむしろ、10 対 1 対応を仮定した実線(b)でよく再現される。1 個のキャリアを捕獲するために、10 個の一次生成欠陥が必要になる。これは即ち、次のように解釈される。弾き出しにより生成された 10 個の欠陥のうち、1 V 再結合やシンクでの消滅等によって 9 個は失われ、残った 1 個の欠陥がキャリアを捕獲する。もちろん、1 個の点欠陥が 1 個以上のキャリアを捕獲する可能性は否定できないが、1 個の点欠陥が捕獲できるキャリア数は、電子間の静電的反発等により、たかだか、2、3 個である。

よって以上の描像の大幅な変更は必要ないと考えられる。電子線照射の場合でも実際に観測される欠陥密度は、運動学的に決まる弾き出し欠陥数の約 10%程度であることが知られている [21]。

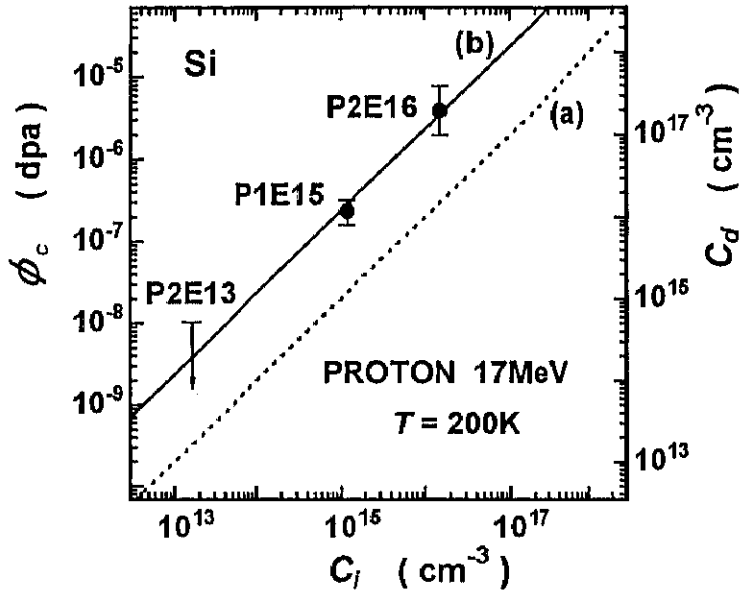


図 3-9. 浅い不純物のドーブ濃度 C_i と臨界線量 ϕ_c の関係。臨界線量 ϕ_c に対応する 1 次生成欠陥量 C_d は右縦軸に示す。直線 (a) および (b) はそれぞれ、 C_i と C_d に 1:1、1:10 の対応関係を仮定したもの。実験結果は 1:10 の対応関係でよく再現される。

次に浅い不純物濃度 C_i を $3.1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ に固定し、照射温度を変えて臨界線量 ϕ_c (7) を測定した結果 [22] を図 3-10 に示す。照射温度が上昇すると、 ϕ_c は高線量側に移動する。これは、生成された欠陥種の一部が高温では不安定になり、実質的な欠陥導入率が下がるためであると考えられる。図 3-10 には同じ温度域で回復する典型的な欠陥種の回復温度も示される。これらの回復温度により測定結果の傾向は定性的に理解できる。ただし 50 K 以下で ϕ_c が減少する傾向や 450 K で増加する傾向は、それぞれ低温での浅い不純物の活性化率の減少、高温での欠陥準位からのキャリアの熱励起による可能性も否定できない [23]。しかし少なくとも中程度の温度域の結果に関しては正しいと思われる。特に 200 K と 300 K の間での格子間-置換位置炭素対 C_i - C_s の回復が我々のその場 DLTS 測定 [24] により明らかにされている。

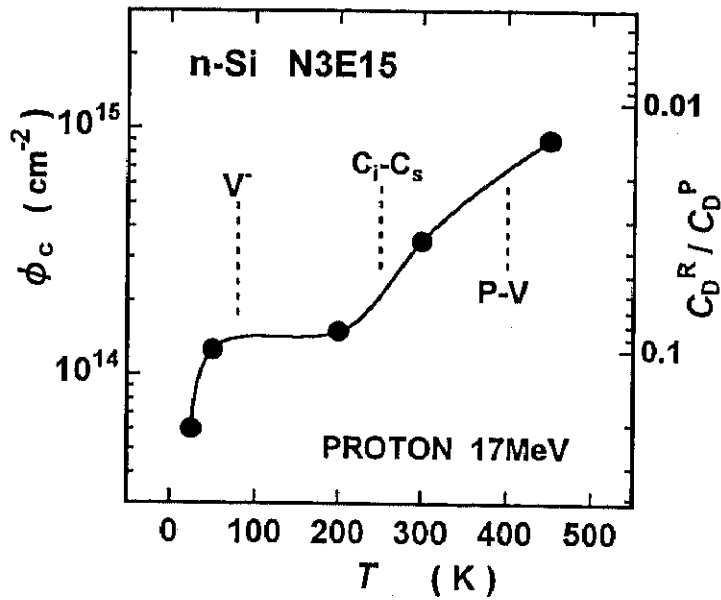


図 3-10. 臨界線量 ϕ_c の照射温度依存性。TRIM コードから計算される一次生成欠陥濃度 C_D^P に対する実際に残留する欠陥濃度 C_D^R の比率も右縦軸に示す。また同様な温度領域における主要な欠陥の回復温度も点線で示す。

(4) キャリヤ枯渇に伴う光キャリア寿命急減少の機構

図 3-8 に示したように、臨界線量 ϕ_c では暗キャリアの枯渇が起こり、それと一致して光伝導の急減少が起こる。また光伝導の急減少は移動度の減少ではなく、光キャリア寿命 τ の急減少に起因する。それではキャリアの枯渇がどのように τ の急減少をもたらすのであろうか？

まず、キャリア枯渇の光キャリア寿命への直接的な影響は、枯渇のために光キャリアの再結合相手である多数キャリアが減るため、むしろ寿命を延ばす方向に作用するようと思われる。そこで、キャリア枯渇が間接的に光キャリアの寿命急減少に結びつく過程を考える必要がある。いろいろな可能性が考えられるかもしれないが、半導体の電気伝導現象を考える上で重要であるフェルミ準位がキャリア枯渇に伴ってバンド中央にジャンプする影響とそれによって引き起こされる欠陥中心の荷電状態変化の影響は大きいと思われる。

再結合中心の荷電状態の変化を取り入れた配位座標モデルにより、現象論的には上

手い説明が得られるかもしれないが、未知のパラメータが多いので、実験結果との定量的比較は難しい。むしろ、格子緩和をあらわに考慮しない rigid バンドモデルの範疇で、さらに照射された Si において既に確立されているいくつかの知見や物性値を使うだけで、実験結果が半定量的に再現されるモデルを見つけたので以下に紹介する。以下の議論は他の可能性を否定するものではないが、仮定の少なさや実験結果をよく再現する点から考えて、このモデルが現時点での最良のものであると思われる。

以下、簡略された Shockley-Read (SR) 方程式

$$U = N_t \sigma v \frac{pn - p_o n_o}{n + p + 2n_t \cosh\left(\frac{E_t - E_i}{kT}\right)} \quad (3.16)$$

を用いて議論する。ただし、 N_t は再結合中心の数、 σ は再結合中心のキャリア捕獲断面積、 v はキャリアの平均速度、 E_t と E_i はそれぞれ捕獲準位、真性準位のエネルギー、 n_t は真性キャリア密度、 n_o と p_o は暗状態での電子と正孔の密度である。

ここで p 型試料を考える。第 4 章で議論されるが、我々の光伝導の実験条件は弱励起 ($\Delta p \ll p_o$) にあたる。p 型 ($p_o \gg n_o$)、弱励起 ($\Delta p \ll p_o$) 条件では、 $U = \Delta p / \tau$ の関係から少数キャリア寿命 τ が定義できて

$$\frac{1}{\tau} = N_t \sigma v \frac{p_o}{p_o + 2n_t \cosh\left(\frac{E_t - E_i}{kT}\right)} \quad (3.17)$$

となる。再結合中心濃度 N_t は照射とともに増加し、式 (1.2) から線量依存性は

$$N_t = N_{t,o} + A \phi \quad (3.18)$$

である。ここで、 $N_{t,o}$ は未照射での再結合中心の濃度であり、 A は再結合中心の導入率である。また暗キャリア濃度 p_o は線量とともに減少し、第 1 次近似として

$$p_o = p_o(0) - R \phi \quad (3.19)$$

という線量依存性が予想される。

照射量が増えると、 τ は N_t の ϕ 依存性を通して減少し、 p_0 の ϕ 依存性を通して増加する。 N_t の依存性は緩やかなため、このままでは観測された τ の急激な減少を再現することができない。よって以下の機構をモデルに加える。

複空孔 V_2 などではフェルミ準位 E_F の位置により複数の荷電状態をとり、それに応じて禁制帯内での欠陥準位のエネルギー位置を変化させる。例えば、 V_2 では E_F が伝導帯端付近に位置するとき、荷電状態は-2 で $E_c - 0.23$ eV に準位を持つが、 E_F が禁制帯中央に移動すると荷電状態が-1 に変わり、 $E_c - 0.42$ eV に準位が現われる。また更に E_F が下がり、価電子帯近傍まで下がると $E_v + 0.25$ eV に準位が現われる[25]。

禁制帯中央付近の準位 ($E_c \sim E_i$) では、式(3.17)から分かるように分母の \cosh の項が指数間数的に小さくなり、結果として大きな再結合率 $1/\tau$ が得られる。即ち、禁制帯中央付近の準位は有効な再結合中心であることが予想される[26]。

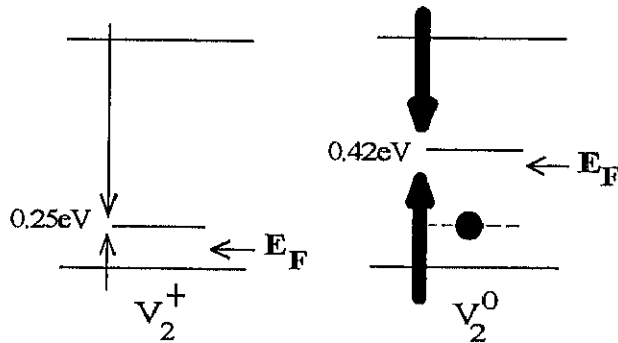


図 3-11. p 型 Si でのフェルミ準位 E_F の位置に依存する複空孔 V_2 のエネルギー準位の模式図。

左がキャリア枯渇前。右がキャリア枯渇後。矢印の太さは再結合の効率の良さを表す。

キャリアが枯渇すると、それまでバンド端の近傍に位置していたフェルミ準位 E_F が禁制帯中央付近にジャンプする。その結果、 V_2 の荷電状態が変わり、禁制帯中央付近に準位が現われる。この準位は有効な再結合中心として働くので、キャリア枯渇が起こると、光キャリア寿命 τ は急減少する。

このモデルに基づき、式 (3.17) を用いて計算した寿命の線量依存性を図 3.12 に示す。暗キャリア濃度 n_0 は式 (3.19) の代わりに実測値を用いた。これは式 (3.19) が ϕ でゼロになってしまうが、現実には有限の値が残るからである。式 (3.18) の係数 A は図 4.5 の実験結果から決定した。臨界線量で E_c がいきなり $E_v + 0.25$ eV から $E_c - 0.42$

eVに変わるとして計算した。 $N_t \cdot \sigma \nu$ の積は未照射の寿命の値を再現するように決められた。

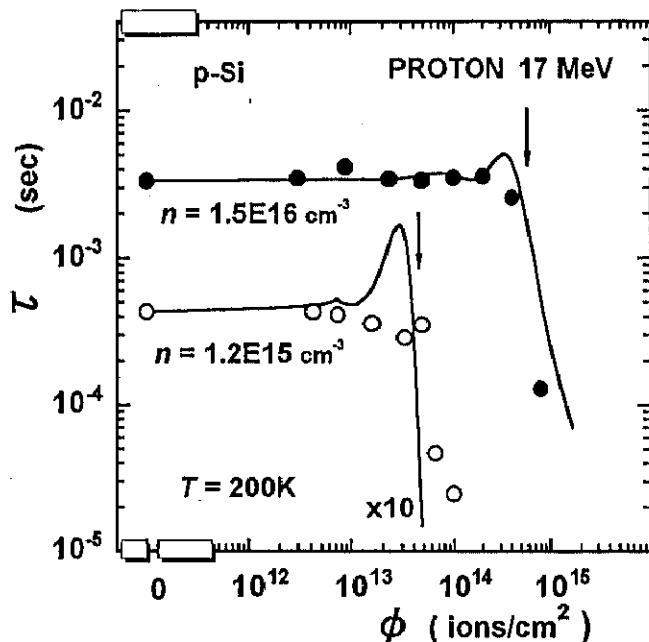


図 3-12. フェルミ準位依存再結合準位を仮定して SR 方程式から計算した少数キャリア寿命の線量依存性 (実線)。黒丸および白丸は実験結果。矢印は臨界線量を示す。

計算結果は実験結果をほぼ再現する。ただし臨界線量直前のピークは実験においては、計算のような顕著な形では現われない。このピークは多数キャリアの減少が起こったため、少数キャリアの再結合の相手が減り、再結合効率が落ちる過程に対応する。計算では弱励起 $\Delta p \ll p_0$ を仮定しているが、これは少数キャリア Δn は暗多数キャリア p_0 とのみ再結合することに対応する。すなわち式 (3.16) の分子

$$np - n_0 p_0 = (n_0 + \Delta n)(n_0 + \Delta n) - n_0 p_0 \sim p_0 \Delta n + \Delta n \Delta p$$

を展開し、最右辺の第一項 $p_0 \Delta n$ のみを考慮したことに対応する。この p_0 が減少した結果、再結合が阻害されてピークが現われる。しかし p_0 が減少した場合は、計算に取り入れていない Δn と Δp の再結合も寄与する可能性もあり、実験では結果としてピークが弱められたと考える。また計算にはその他いくつか粗い近似を導入していること

を考慮すると、計算と実験の一致は極めて良いと考える。

以上のフェルミ準位に依存した再結合中心モデルでは、再結合中心が V_2 ではなくて、荷電状態に依存して準位位置が変化する他の欠陥であってもよい。しかしキャリア枯渇する前は禁制帯中央から離れた位置に準位があり、枯渇後は禁制帯中央付近へ準位が移動する必要がある、その移動の程度はちょうど光キャリア寿命減少の実験結果を再現する程度でなければならない。その点を考慮すると、 V_2 は唯一無二の候補ではないものの、現時点での有力な第一候補であることは間違いない。

多くのキャリア捕獲中心が DLTS 法などで同定されているが、そのうちのどれが再結合中心として働いているかについてはあまり明らかにされていない。これは再結合中心を同定する手法として、接合を作り、電流-電圧特性から再結合中心のエネルギー深さを間接的に決定するという方法[27]が中心であったためである。この方法では、主要な再結合中心のエネルギー位置は決定できるものの、その他の準位も再結合に関与しているかは不明であった。従来の間接的な方法により、照射した p 型 Si については V_2 が主要な再結合中心であること[27]が報告されていたが、その他の準位の寄与も否定できないでいた。

最近、Markvart 達が光変調 DLTS 法により、再結合中心を直接的に決定する方法を開発した[28]。この手法の原理は DLTS 測定中に光照射し、再結合を頻繁に起こし、光照射しない場合のスペクトルと比較するものである。再結合に関与する準位からの信号のみが変化を起こす。この手法はどの準位とどの準位がどの位の比率で再結合に関与しているかを直接的に明らかにできる。彼らによると、電子線照射された p 型 Si の再結合中心は V_2 のみであり、その他の DLTS で観測される準位は再結合に関与しないことが明らかになった。この結果より、本モデルの前提が支持される。

3. 4. まとめ

17 MeV 陽子線照射下における暗伝導度・光伝導度の変遷を実時間で追跡した。暗伝導度・光伝導度ともに、ある線量（臨界線量 ϕ_c と名づけた。）を境に急激な減少に転じる。暗伝導度 σ の減少の原因は暗キャリア密度 n の減少、光伝導度の減少の原因は光キャリア寿命 τ の二段階的減少である。キャリア移動度 μ はこの線量域でほとんど

変化しない。臨界線量とは、ほぼ全ての自由キャリアを捕獲する欠陥を生じされるのに必要な線量であることが明らかとなった。

暗キャリア密度は照射線量 ϕ に対して、線形則

$$n(\phi) = n(0) - R\phi \quad (\text{ただし、}\phi < \phi_c)$$

で減少する。これは、照射量に比例して欠陥が導入され、欠陥濃度に比例してキャリアの捕獲が起こり、キャリア濃度が減少することによる。そして、臨界線量 ϕ_c で n はほぼゼロ、すなわち数桁減少する。

光キャリア寿命 τ は、臨界線量 ϕ_c までは従来知られている照射欠陥濃度に比例してキャリア再結合が促進される

$$1/\tau = 1/\tau_0 + K\phi$$

という形の緩やかな依存性を示す。しかし、臨界線量以上で極めて急激な減少を示す。

臨界線量以上で起こる光キャリア寿命 τ の急激な減少は、暗キャリアの枯渇により引き起こされる。暗キャリアの枯渇により、それまで価電子帯（伝導帯）近傍に位置していたフェルミ準位がバンド中央へジャンプする。その結果、キャリア再結合に関与していた欠陥 V_2 の荷電状態が変化する。キャリア枯渇の結果、 V_2 のエネルギー準位がほぼバンド中央に移動し、それまでに比べ3, 4桁再結合速度の大きな欠陥中心に変化する。このモデルによる数値計算は、実験結果をある程度再現した。

また、計算から求められた一次生成欠陥濃度と、臨界線量から実験的に決定される残留欠陥濃度の比較から、弾き出し過程で生成した欠陥のうち10%程度しか実際には試料に残留しないことが明らかにされた。

【参考文献】

- [1] H. Y. Fan and A. K. Ramdas, *J. Appl. Phys.* **30**, 1127 (1959).
- [2] J. W. Corbett, G. D. Watkins, R. M. Chrenko and R. S. McDonald, *Phys. Rev.* **121**, 1015 (1961).
- [3] L. J. Cheng, J. C. Corelli, J. W. Corbett and G. D. Watkins, *Phys. Rev.* **152**, 761 (1966).
- [4] R. E. Wham and F. L. Vook, *Phys. Rev.* **153**, 814 (1967).
- [5] A. H. Kalma and J. C. Corelli, *Phys. Rev.* **173**, 734 (1968).
- [6] M. Cherki and A. H. Kalma, *Proc. of 3rd int.conf.on Photoconductivity, Stanford, 1969*, edit. by E. M. Pell (Pergamon, Oxford, 1971), p.279.
- [7] R. C. Young and J. C. Corelli, *Phys. Rev.* **B5**, 1455 (1972).
- [8] L. J. Cheng and J. Lori, *Phys. Rev.* **171**, 856 (1968).
- [9] L. J. Cheng and P. Vajda, *Phys. Rev.* **186**, 816 (1969).
- [10] L. J. Cheng and M. L. Swanson, *Proc. of 3rd int.conf.on Photoconductivity, Stanford, 1969*, edit. by E. M. Pell (Pergamon, Oxford, 1971), p.271.
- [11] L. J. Cheng and M. L. Swanson, *J. Appl. Phys.* **41**, 2627 (1970).
- [12] C. S. Chen and J. C. Corelli, *Phys. Rev.* **B5**, 1505 (1972).
- [13] R. H. Bube, *Photoconductivity of Solids*, (John Wiley and Sons Inc., New York, 1960).
- [14] H. Amekura, N. Kishimoto and T. Saito, *J. Appl. Phys.* **77**, 4984 (1995).
- [15] K. Seeger, *Semiconductor Physics*, 4th ed. (Springer, New York, 1989), Chap.6.1.
- [16] 川村肇、半導体物理 (共立出版、1987年) p.84
- [17] H. F. Wolf, *Silicon Semiconductor Data* (Pergamon, New York, 1969) p.76.
- [18] C. Schwartz, *Phys. Rev.* **124**, 1468 (1961).
- [19] E. Otsuka, K. Murase and I. Iseki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **21**, 1104 (1966).
- [20] G. K. Wertheim, *Phys. Rev.* **105**, 1730 (1957).
- [21] G. S. Oehrlein, I. Krafcsik, J. L. Lindstroem, A. E. Jaworowski and J. W. Corbett, *J. Appl. Phys.* **54**, 179 (1983).
- [22] H. Amekura, N. Kishimoto, K. Kono and T. Saito, *Mater. Sci. Forum*, **196-201**, 1159 (1995).
- [23] 雨倉 宏、岸本直樹、河野健一郎、第 45 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集 (1998年3月) p. 799, 29p-II-7.

- [24] K. Kono, N. Kishimoto and H. Amekura, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **504**, 15 (1998).
- [25] 例えは、K. Gill, G. Hall and B. MacEvoy, *J. Appl. Phys.* **82**, 126 (1997).
- [26] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd ed. (J. Wiley & Sons Inc., New York, 1981) p.37.
- [27] 例えは、J.C. Bourgoin, M. Zazoui and M.A. Zaidi, *Mat. Sci. Forum* **258-263**, 629 (1997).
- [28] T. Markvart, D.P. Parton, J.W. Peters and A.F.W. Willoughby, *Mat. Sci. Forum* **143-147**, 1381 (1994).