放射線照射された半導体の光学的性質*

遠藤 民生**・中西 善重**・和田 隆夫**

(昭和55年1月22日 受理)

Optical Properties of Irradiated Semiconductors
Tamio ENDO, Yoshishige NAKANISHI and Takao WADA

(Faculty of Engineering, Mie University, Tsu-shi, Mie)

(Received January 22, 1981)

1. はじめに

半導体の放射線損傷と言っても、従来一般には、それほどなじみがなかったようだ。しかし国外では実用上の要請もあってその研究の歴史は古く、1950年代の終り頃からは特に活発に行われるようになった。実用上の要請とは、一時代前まではもちろん宇宙開発に伴う Si 太陽電池や原子炉に係わる半導体装備機器の放射線損傷の問題が主であった。ところが最近では、LSI や超 LSI の実現の鍵を握ると言われている電子ビームリソグラフィ（特に直接書き込み法）やイオンインプランテーションにおける照射損傷が大きくクローズアップされ始め、国内でも半導体の放射線損傷に関する研究は一段と身近な問題となってきた。

放射線損傷でなくとも、一般の電子デバイスの効率や劣化を左右する格子欠陥に関する問題も重要であることは言うまでもない。中でも光通信用光源として期待されているダイオードレーザの寿命を縮める欠陥劣化¹⁾は当面の深刻な問題である。これらの問題を解決するためにはデバイス中での欠陥の発生機構とともに、欠陥の電氣的・光学的性質を見きわめることが大切であろう。また、近年超高圧電子顕微鏡が開発されるに従い、その電子線照射効果が問題になりつつある。このような意味においても放射線照射による格子欠陥の基礎的な研究を位置づけることができよう。

本稿では放射線照射された半導体の基礎的な性質を光吸収・光伝導を中心に光学的な面から解説することにする。放射線としては電子線と中性子線に焦点を絞り、半

導体は Si, Ge および GaP に限ることとする。

2章ではライナック（線型加速器）による電子線照射実験について、3章では半導体の照射欠陥と光吸収・光伝導についてそれぞれ極く簡単に概説する。4章では照射された Si の光吸収・光伝導の結果について EPR の結果を混えながら述べる。5章では Ge について若干ふれるにとどめる。6章では最近の筆者達の仕事を中心に、照射欠陥が n 型 GaP のバンド端に及ぼす効果を吸収スペクトルの解析を通して考える。

半導体の放射線損傷の極く限られた側面だけであるが、研究史的な立場に立って稿を進めることにする。

2. 照射実験

高エネルギーの電子線照射には通常ライナックかファングラフ型の照射装置が用いられる。図1にライナックと試料を照射するための装置の模式図を示す。ライナックの内部は空気等のイオン化を避けるために高真空中にする必要があり、普通電子銃の付近で $\sim 10^{-7}$ Torr、加速管内では 10^{-6} Torr 程度で運転されている。電子線は出射口に張られた薄いアルミ窓を通して大気中に取り出される。

試料面を 一様に 照射するためには掃引ビーム開口 (scanning beam port) を使う。つまり図2(a)(b)に示すような分布をもつ電子線を x 方向に掃引して、図2(c)に示すように広い範囲にわたって一様な強度分布を得る。なお図2に示すビームプロファイルは大放研***にて測定されたもの²⁾であることをことわっておく。大放研では取り出せる最大電流は約60 μ A であり、電子線のエネルギーは約5~18MeV の範囲で選択でき、エネルギーの分解能は $\pm 2\%$ 程度である。試料はアルミパイプの

*11th International Conference on Defects and Radiation Effects in Semiconductors (Osaka, Japan 1980) および昭和55年4月2日第27回応用物理学関係連合講演会(山梨)において一部講演

**三重大学工学部電気工学科(津市上浜町)

***大阪府立放射線中央研究所(大阪府堺市新家町)

図1 ライナックと試料照射用装置の模式図

図2 ライナックの掃引ビーム開口窓から出射される電子線の強度分布
(a)と(b)は掃引しない場合のxおよびy方向の強度分布。(c)は掃引した場合のx方向の強度分布。(Okabe 達²⁾による)

中に納め、照射による温度上昇を避けるために流水によって冷却する。ちなみに、直線ビーム開口(straight beam port)は細い電子ビームを利用する場合に使用する。

中性子の照射には原子炉を利用する場合と高エネルギーの電子線を間接的に利用する場合とがある。後者の場合は電子線を原子番号の大きな鉛等に照射し、(γ, n)反応によって放出される中性子を照射する。

図3 欠陥レベルと光吸収・光伝導

3. 照射欠陥と光吸収

照射による欠陥の形成とこの欠陥に起因する光吸収について、後の理解を助けるために少しふれておく。

結晶固体に高エネルギーの放射線(ガンマ線、電子線、中性子線、その他の粒子線)を照射すると放射線のエネルギーや質量あるいは標的物質の種類に応じて多種多様の欠陥が形成される。これらを総称して照射欠陥あるいは照射損傷と呼ぶ。照射欠陥のうち最も単純なものはフレンケル対と呼ばれる。これは結晶を構成する1個の原子がその原子の変位のしきい値エネルギーよりも大きなエネルギーを入射粒子から与えられてはじき出され、1対の空孔(vacancy)と格子間原子(interstitial)を形成したものである。入射粒子によってはじき出された原子がさらに他の原子をはじき出すこともあり、このような場合には複合欠陥が形成され易い。複合欠陥としては、複空孔(divacancy)や多重空孔あるいは不純物と結びついた空孔—不純物対たとえばSiの場合に後述するAセンター(V-O対)等が形成されることがある。また入射粒子のエネルギーや質量が非常に大きい場合には多くの欠陥の集合体である高濃度欠陥領域(クラスターと呼ぶ)を形成する。クラスターの内部はもはや結晶の周期構造をもたない非晶質状態となりうる。さらにクラスターの周囲が他のクラスターの周囲と重なり合う程度になると領域全体が非晶質化する。以上のような照射欠陥の形成機構は実際にはかなり複雑であり、これを詳しく論じることにはこの稿の目的でもないので割愛したい。これに関しては他に優れた解説^{3~5)}があるので是非参照されたい。

さて、半導体中に形成された欠陥は一般に禁制帯中にエネルギーレベルをもたらす。これらのレベルはある場

合には電子で占有されており (n 型),あるいは正孔を捕えている (p 型). このような試料に光を照射すると欠陥レベルに捕えられた電子や正孔が特定の波長の光を吸収して伝導帯や価電子帯に遷移する場合がある. このような場合には欠陥のイオン化と呼ばれ, 伝導帯や価電子帯にこのようにして生成されたキャリアのために光伝導が現われる (図 3 a, b). また, 光を吸収するものの光伝導を誘起しないような欠陥も存在する. このような場合には欠陥の基底状態に捕えられた電子等が光の吸収によってその励起状態に励起されるだけであり, 欠陥の励起吸収,あるいは局在励起吸収と呼ばれている (図 3 c). さらに特別な欠陥配置をもった原子振動が光を吸収する場合もある. このような場合は振動励起吸収と呼ばれている. いずれの場合も吸収スペクトルには欠陥固有の吸収バンドが現われ, また光伝導スペクトルには欠陥レベルに応じた光電流応答が現われるので, これらを測定することによって欠陥のエネルギーレベルやレベルの数,あるいは欠陥濃度を知ることができる.

一方, 結晶中に形成された欠陥は格子の周期性を乱すことになるし, 欠陥のまわりには格子歪みを生じることもある. これらの効果は周期性に基づく半導体のバンド端に擾動を及ぼし, その結果明確なバンド端に“拡がり”が生じる可能性がある. バンド端の“拡がり”は結晶半導体に特有の鋭い光学吸収端を隠してしまい, アモルファス半導体のように⁶⁾吸収端の“拡がり”となって現われるだろう.

以上のような性質を, 実際の実験結果を基にして次章以下に述べる.

4. 照射された Si の光吸収と光伝導

4.1 吸収バンド

照射された Si の赤外 (IR) 吸収スペクトルは, 1959 年に Klein⁷⁾ と Fan and Ramdas⁸⁾ によって同時に報告されている. Klein は中性子照射した Si において, 1.8, 3.3, 3.9, 5.5, 6.0 および 20.5 μ の吸収バンドを見いだした. Fan 達も中性子照射した Si でこれらと同じバンドを見だし, さらに 1.8, 3.3 および 5.5 μ バンドは電子線照射した場合にも現われることを報告している. これらの吸収バンドのうち最も興味深い複空孔に対応する吸収をまず取り上げよう.

Fan 達の実験によると 3.9 μ の吸収バンドに対応する光伝導は現われるが, 1.8 と 3.3 μ の吸収バンドに対しては光伝導が現われない. よって彼等は 1.8 と 3.3 μ バンドは欠陥レベルの局在励起遷移によるものであるとした. またこれら 2 つのバンドは同時には現われず, フェルミレベル E_F の位置に依存してどちらか一方のバンドが現われるので同一の欠陥によるものと考えた. 3.9 μ バンドは p 型 Si のみに現われ, 彼等はこれを正孔の価電子帯から $E_V + 0.25$ eV の空孔レベルへの遷移と予想したが, これは後に訂正された. しかし, 欠陥の荷電状態が E_F の位置に左右され, このことが吸収スペクトルに影響を及ぼすという彼等の結論は, 大変重要な報告であった.

その後 1966 年には, Cheng 達⁹⁾ が, 一軸性応力を照射試料に加えることにより, これらの吸収の原因となる欠陥がある対称性をもつことを発見した. 45MeV の電子

図 4 照射された n および p 型 Si の欠陥に起因する吸収バンドの模式図. (Cheng 達⁹⁾ による)

図5 室温における 1.8μ バンドの凍結された dichroism. 160°C 程度で 15 分間応力をかけた後、 $\parallel$ と $\perp$ の記号は偏光の電界ベクトルが応力方向に平行な場合と垂直な場合をそれぞれ表わし、B. A. は background 吸収を表わす (Cheng 達⁹⁾ による)

線と速中性子を照射した Si には図 4 に模式的に示すようにやはり 1.8 , 3.3 および 3.9μ の吸収バンドが観測される。図 5 に示すように、試料に一軸性応力を加えて欠陥を配向させ、応力方向に垂直な偏光と平行な偏光に対する吸収係数の違い (stress-induced dichroism と呼ぶ) を測定すると、これら 3 つのバンドは dichroism の応力方向依存性やアニール特性がすべて同様であった。この結果によって 3 つのバンドが同一の欠陥に基づいていることが明らかにされた。さらにこの欠陥は $\langle 111 \rangle$ 方向に原子対称性を示し、遷移双極子モーメントが $\{110\}$ 面内にあるので複空孔であろうと彼等は結論した。この結論を支持する明らかな根拠が実は 1 年前 (1965 年) に EPR 実験と吸収バンドとの比較によって Corbett and Watkins¹⁰⁾ により与えられていた。つまり 3 つの吸収バンドの stress-induced dichroism のアニール特性が EPR 実験によって決められた複空孔のアニール特性と一致し、さらに欠陥の回復にともなう吸収バンドの消滅も EPR による複空孔の結果ときれいに一致したのである。

Kalma and Corelli¹¹⁾ (1968) はこの stress-induced dichroism の手法を電子線 (1.5MeV) 照射した Si の光伝導実験に対しても適用し、複空孔のエネルギーレベルを決定した。彼等は図 6 に示すような光伝導スペクトル

図6 光伝導における凍結された dichroism による $E_c - 0.54\text{eV}$ と $E_c - 0.39\text{eV}$ (ともに divacancy) のエネルギーレベルの決定。
 160°C で 15 分間の応力をかけた後、 78K で測定。
BKg は background 成分を表わし、 $\parallel$ や $\perp$ は図 5 の場合と同様。0 は偏光を用いない場合を表わす。(Kalma 達¹¹⁾ による)

の dichroism を得、このふるまいが吸収バンドの dichroism (図 5) と同様であることから、 $E_c - 0.39\text{eV}$ と $E_c - 0.54\text{eV}$ のレベルがともに複空孔によるものであることを確認した。複空孔が 2 価に荷電しているときは $E_c - 0.39\text{eV}$ のレベルが観測され、1 価に荷電しているときは $E_c - 0.54\text{eV}$ のレベルが観測される。この荷電状態の変化は E_F が $E_c - 0.22\text{eV}$ の位置を横切るときに起こる。ただし、 E_F がほぼ $E_c - 0.22\text{eV}$ にある場合のみ図 6 に示すように両方のレベルが観測されることがわかった。p 型 Si では複空孔による光伝導バンドが $h\nu = 0.32\text{eV}$ (3.9μ) に現われ、このバンドのしきい値エネルギーや E_F の位置からレベルは $E_c + 0.25\text{eV}$ にあると評価された。この報告によって複空孔に基づく光学的な性質については一応の決着を見たようだ。

前述した Si の A センター (V-O 対) は照射欠陥の中でも最も早く明らかにされたものである。Watkins 達¹²⁾ や Corbett 達¹³⁾ は図 4 に示した 12μ バンドが 1.5MeV の電子線を酸素を過剰にドーブした Si に照射した場合に強く現われることを示した。そしてこの 12μ バンド吸収と A センターに基づく EPR とのアニールに対するふるま

図7 極めて純粋な Si の 100 K における光伝導スペクトル。(a) 未照射, (b) 1 MeV の電子線を 80 K で $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 照射。(Vavilov¹⁷⁾ による)

いが同様であることを見出したのである。彼等はこの仕事においても stress-induced dichroism を適用しており、 12μ バンドの dichroism の平衡状態への緩和時間と A センターに基づく EPR のそれとが等しいことも報告している。これらの実験結果により彼等は 12μ バンドを欠陥に組み込まれた酸素の原子配置によって決まる A センターと結論し、さらに次のような説明を加えた。Si の A センターは空孔に付随する 4 つの切れた bond (結合手) のうちの 2 つを橋渡しする酸素原子によって構成された格子空孔である。残りの 2 つの bond は 1 つの電子を捕えることができ、その結果この電子が EPR を生じる。この bond が電子を捕えるときは E_F が十分に高い位置にある場合で、その状態のエネルギーレベルは $E_c - 0.17 \text{ eV}$ である。

1967 年には Whan and Vook¹⁴⁾ のアニール実験によって新しいいくつかの吸収バンドが報告された。これは図 4 に見られるように 9μ バンド (格子間酸素) と 12μ バンドとの間に散在し、照射時の温度に依存して形成されるいわゆる ITD (Irradiation Temperature Dependent) 欠陥に基づくものである。恐らく空孔と格子間原子との対欠陥であろうと説明された。

同じ年、Watkins¹⁵⁾ はこれまでに見つかっていなかった孤立した格子間原子に着目し、EPR と IR 吸収との結果を組み合わせ大変興味ある結論を導いた。Al をドーブした Si を 10 K で電子線照射すると、生成した格子間 Si はこのような低温でも動き易く、置換位置の Al

を追い出して互いに位置を交換し、結果的には格子間 Al が形成される。したがって生成した Si の空孔と格子間 Al の数が等しい。この説明によって格子間 Si の観測が困難である理由が明らかとなったのである。

4.2 “near-edge” 吸収

照射された Si には吸収端近傍に連続的な吸収の増大 (“near-edge” 吸収と呼ぶ) を生じることが Fan 達⁹⁾ によって指摘された。彼等はこの現象を欠陥に起因するバンド端の変形によるものと考えた。一方、光伝導実験に目を転じると、当時多くのソビエトの研究者達がこの実験に取り組んでいた。1965 年には Vavilov 達^{16, 17)} は極めて純粋な Si に 1 MeV の電子線を 80 K で照射した結果、図 7 に示すような光伝導スペクトルを得た。照射後低温に保った場合のスペクトルは曲線 b で示すようにまったく構造がなく連続的かつ単調である。この結果に彼等は注目して次のように解釈した。

① 欠陥が禁制帯中に接近した不連続なレベルをもたらす。あるいは、② 欠陥レベルが禁制帯中に連続して分布している。

彼等はこの欠陥を相間距離の異なるフレンケル対であると考え、このような欠陥に対する状態密度モデルを提案した (図 8 参照)。この報告を機に、吸収端近傍の連続的な吸収スペクトルや光伝導スペクトルに特に注意が払われるようになったようだ。

先にも述べた Kalma and Corelli (1968)¹¹⁾ は 45~50 MeV の電子線を照射したときの連続的な光伝導スペクトルを “エネルギーバンド” と呼び、その原因を disorder (非周期性) 領域の形成によるものと考えた。すなわち、明確なバンド端は格子の周期性によるもので、この周期性の崩壊はバンド端から禁制帯中に広がる連続的な状態をもたらす。1.5 MeV の電子線照射による単純な欠陥でも同様に disorder を形成するが、45 MeV の電子線の場合に比べるとその程度は小さいと考え、Vavilov¹⁸⁾ の提案に基づき図 8 に示すような状態密度の模式図を照射 Si に対して与えた。

翌年には Fischer¹⁹⁾ がこの問題に新しい解釈を与えた。45 MeV の電子線照射による Si の “near-edge” 吸収の増大⁹⁾ に対しては次の 3 つの説明が考えられる。つまり、前述した、(1) disorder 領域のまわりの “歪み場” によって生じるバンド端の変形 (Fan 達⁹⁾ や Kalma 達¹¹⁾), (2) バンド構造をもたない局所的なアモルファス領域の形成に伴う浅い連続的なレベルの分布 (Vavilov^{16, 17)} や Kalma 達¹¹⁾), の他に彼は、(3) 荷電した欠陥に起因する内部電界効果—内部 Franz-Keldysh 効果^{19, 20)}—が及ぼす基礎吸収端の変化、を新しく提唱したのである。

Franz-Keldysh (FK) 効果とは、電界により半導体の

バンド端から離れた禁制帯中に電子の波動関数がしみ出し、実効的にバンド端が禁制帯中に拡がってくることである。内部 FK 効果はイオン化した不純物のつくる内部電界により吸収端に指数関数的な裾 (Urbach tail と呼ばれている) が生じる合理的な説明として Redfield²¹⁾により1963年に与えられていた。Fischer はこのふるまいと照射された Si の “near-edge” 吸収のふるまいとの類似性を強調したのである。

彼は “near-edge” 吸収の原因に対してもう1つの可能性すなわち光の弾性散乱を考えたが、Kalma¹¹⁾の光伝導度の増大つまり実質キャリアの増加を理由にこれを否定した。

Barnes²²⁾ (1970) は低温で中性子照射された Si の “near-edge” 吸収と複空孔に基づく 1.7μ (1.8μ) バンド吸収とに着目し、空孔の移動による複空孔の形成機構を次のように説明した。照射試料のアニール温度の上昇に伴い、“near-edge” 吸収が減少すると同時に 1.7μ バンド吸収が増大する。したがって、“near-edge” 吸収の原因は空孔がたくさん集まってできた欠陥クラスターであり、温度上昇 (あるいは光励起) によってこのクラスターから空孔が遊離し、2個結合して複空孔を形成する。複空孔の形成過程は2次反応であり、その形成速度は遊離した空孔の濃度の2乗に比例する。結果的には、空孔の供給源であるクラスターに基づく “near-edge” 吸収のアニール速度に比例することが示されたのである。

Barnes の2年後、Massarani and Blelot²³⁾は3 MeV の電子線を低温で照射した Si の “near-edge” 吸収と複空孔に起因する 1.7μ バンド吸収の相関性を調べた。このアニール実験の結果、“near-edge” 吸収に対して複空孔は確かに大きな役割を果たすがそれだけが寄与しているわけではなく、むしろ<すべての欠陥>がこれに影響を及ぼしていると彼等は説明した。そして Barnes の実験結果をも参考にして次のように結論した。“near-edge” 吸収の原因としては特に欠陥クラスターや多重空孔が重要であり、吸収の機構は欠陥のまわりの局所歪みによって生じた禁制帯中に拡がる状態密度の裾 (density-of-states tails) の間の遷移である。

ここで “near-edge” 吸収をアモルファス Si の吸収端と比較して少し考えてみる。たとえば蒸着法で作成されたアモルファス Si (EV a-Si) の吸収端付近は非常に拡がっており、その光学吸収端 E_0 は結晶 Si に比べて相当低エネルギー側に位置する²⁴⁾。つまり照射された Si と類似しているわけである。ところが、グロー放電法で作成されたアモルファス Si (GD a-Si)^{25,26)}は逆に吸収端が鋭く、 E_0 は結晶 Si に比べて高エネルギー側 ($1.5 \sim 2.0$ eV) に位置する⁹⁾。これら2つの a-Si の構造上の大

図8 Vavilov¹⁶⁾の提案による45と1.5 MeVの電子線照射されたSiの模式的な状態密度図。(Kalma¹¹⁾達による)

きな違いは、EV a-Si が大きな void (空孔の集合体) およびその内表面に付随する dangling bond (切れた結合) を含むのに対して GD a-Si ではその中に含まれる水素がこの dangling bond と結合することによってそれをつぶしてしまっていることである。また、EV a-Si をアニールすると構造の組み換えによって void 等や dangling bond が消えて行くのにつれて E_0 が高エネルギー側に移動する。そして最終的に dangling bond がなく、結合がすべて満たされた理想的な a-Si では E_0 が結晶 Si よりも高エネルギー側に位置することが Brodsky 達²⁴⁾によって予想されている。このような事実から考えられることは、吸収端のふるまいを支配的に決める要因は長距離秩序性よりも短距離秩序性ではないだろうか。つまり、ある原子の最近接位置にその原子の bond を “ある程度正常” な型ですべて満たすべき原子が存在するかどうかの問題であろう。すなわち複空孔、多重空孔あるいは void のような短距離秩序性を乱す “欠陥” が重要であり、当然それに付随する dangling bond が大きな役割を演ずることが予想される²⁷⁾。このような立脚点から照射された Si の “near-edge” 吸収の原因を考えると、Barnes と Massarani 達の主張するクラスターや多重空孔説が納得できそうである。ちなみに、アモルファス半導体の吸収

図9 酸素をドーブした Ge の IR スペクトル。
各スペクトルは垂直方向に移動されている。すべてのスペクトルは 80 K で測定され、A は未照射、B は 2 MeV の電子線照射した場合をそれぞれ表わす。C~G は図に示された温度で 20 分間アニールされた場合を表わす。

端のふるまいは Connell によって文献27に詳しくまとめられており、“near-edge” 吸収を検討する上で一読に値する。

5. 照射された Ge の光吸収

Ge の照射損傷はまだ Si のようには明らかにされていない。その理由の1つは、Si において極めて有力な実験手段であった EPR が Ge ではかなり困難であるということである。ここでは1963年に Whan²⁸⁾によって報告された酸素をドーブした Ge の照射損傷に関する有名な IR 吸収実験についてふれておくにとどめたい。

図9は酸素をドーブした Ge を 80 K で 2 MeV の電子線照射した場合の IR 吸収スペクトルとそのアニールによる変化を示している。照射 ($\phi = 6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) 後 80 K に保った状態における IR スペクトルには 719 と 736 cm^{-1} に吸収バンドが観測される。ところが 25 K で照射した場合にはこのような吸収バンドは見られず、この試料を 73 K でアニールすると同じ吸収バンドが現われる。さらに温度を上げ 100 K を越すと今度はこれらのバンドが消え始め、その代わり新しいバンドが 620 cm^{-1} に現われる。このバンドも 248 K 以上では減衰し始め、373 K では完全

に消えてしまい、また他の新しい吸収バンドがいくつか現われる。酸素の同位体を用いて吸収バンドを調べた結果、719 か 736 cm^{-1} のバンドの一方は酸素を含む複合欠陥であることがわかった。約 65 K 以上では空孔が動き始めるので、620 cm^{-1} バンドは空孔と O とが結合した Ge の A センターであることが推測され、このことは EPR 実験によって確認された Ge の A センターのアニール温度²⁹⁾と吸収バンドのアニール温度とが一致することによって結論された。しかも、Si の A センターから予想される Ge の A センターに対する吸収の波数が 630 cm^{-1} であることと実験結果とがほぼ一致している。

さて、この実験結果は以下のようなことを示唆している。ある種の照射欠陥はアニール温度の上昇につれて他の欠陥あるいは不純物原子と反応し、次々に新しい別の欠陥を形成する。もしこれらの欠陥の荷電状態が変わらなければ抵抗等のマクロな電気的実験によってこのような情報を得ることは難しい*。ところが、欠陥の構造が変化するならその変化に対応して吸収バンドは必ず影響を受けるはずであり、吸収スペクトル法の有効性がこのような点によく示されている。

6. 照射欠陥が GaP のバンド端に及ぼす効果

4章で述べたように、照射された Si の“near-edge” 吸収の原因として現在 3 つの主な説明が与えられている。ただし、dangling bond に基づく状態が直接吸収に関係している場合を考え、これを他の 3 つの説明とも区別するならば 4 つの説となる。これらのうちでどれが正しい説明であるかを一概に言うことはできず、すべての現象が同時に起っているとも考えられる。あるいは、どの材料に対してさらにその吸収スペクトルのどの部分に対していずれの現象が支配的に効いているかという議論の方が的を得ているかも知れない。この章では筆者達の仕事³¹⁾を中心に、電子線照射された n 型 GaP の光学的性質について概説し、照射欠陥がバンド端に及ぼす効果についてもう 1 つ別な面から探りを入れてみる。

n-GaP の吸収スペクトルには図10の曲線1で示されるように、基礎吸収端とバンド内遷移による低エネルギー側の自由キャリア吸収の他に、約 0.4 eV ($\sim 3 \mu$) にピークを持つ特有の吸収バンドが観測される。この吸収バンドは図11(a)に示される伝導帯間の X_1 点から X_3 点への電子の遷移に基づいており“3 μ m-band”と呼ばれている。このようなスペクトルをもった n-GaP に 10 MeV の電子線を照射すると、図12に示すように“near-edge”吸

* 最近では DLTS のような非常に感度の良いスペクトル性をもった電気的測定技術が Lang³⁰⁾によって開発されている。

図10 未照射と 10 MeV の電子線を照射された n-GaP の吸収係数スペクトル。

収が顕著に増大し、逆に図13に示すように、キャリアが欠陥に捕えられることによって“3 μm-band”吸収が減少する。

図12の吸収端付近の吸収スペクトルはフォトンエネルギー ($h\nu$) 依存性にしたがって3つの領域に分けられる。すなわち、A領域では吸収係数 α は

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_0)^2 \quad (1)$$

のように表わされ、この型は間接遷移型の吸収係数を記述する最も簡単な表式である。B領域では α は指数関数的にふるまい、

$$\alpha \propto \exp(h\nu/E_e) \quad (2)$$

のように表わされる。 E_e は Pankove³²⁾ によって提案された指数関数的状態密度の裾の分布を記述するパラメータである。C領域でも α は指数的にふるまい、これをB領域と区別して“吸収テイル”と呼ぶことにする。式(1)/(2)

図12 照射された n-GaP の“near-edge”吸収の変化。

を解析した結果、照射量 ϕ の増加につれて式(1)における光学吸収端 E_0 は低エネルギー側にシフトし、式(2)におけるパラメータ E_e は増大する(図14)。これらの実験事実はバンド端から禁制帯中へ状態密度の裾(バンドテイルと呼ぶ)が広がっていくことを示唆している³³⁾。そのようすが図11(b)に模式的に表わされている。C領域の“吸収テイル”も ϕ につれて増大するが、今回はこのふるまいに関しては省略したい。

一方、図13に示すように、“3 μm-band”吸収は ϕ の増加につれて減少すると共にバンドのピーク位置は高エネルギー側にシフトし、かつ高エネルギー側で広がってくる。ピーク位置のシフトの様子は図中に破線で示されている。

もし欠陥に起因する格子歪み等のために伝導帯の一部が禁制帯中に落ち込む(膨張歪みの場合)と考えると、深い欠陥レベルにトラップされないで伝導帯に残ってい

図11 照射された n-GaP の光学的性質を説明するためのモデル図。(a)しきい値エネルギー δ (結晶場分離)の増大を示す E-k 図。(b) バンドテイルを示す状態密度図のスケッチ。

図13 照射された n-GaP の “3 μm-band” 吸収の変化プロットは実験結果を示し、実線は理論曲線を示す。

る電子はこのエネルギーの低いバンドテイル部分に存在する割合が多いはずである。したがって “3 μm-band” の高エネルギー側へのシフトは X_1 バンドのバンドテイルに落ち込んだ電子が上の X_3 バンドへ遷移するために引き起こされる現象として説明することができる。ただしこの説明では、伝導帯の最下点 (X_1) は欠陥によって大きな影響を受けるが、エネルギーの高い方のバンド (X_3) はそれほど影響を受けないという仮定をしている。伝導帯の下に非常に浅い欠陥レベルにトラップされた電子の X_3 バンドへの遷移も “3 μm-band” の高エネルギー側へのシフトに対する説明を与えそうだが、この可能性は小さいように思われる。なぜなら、300 K では $E_c - 0.07$ eV のドナー (Te) レベルはほとんど熱的に活性化されているので、もしそれよりも浅い欠陥レベルがあったとしてもこの温度でそのようなレベルに電子が捕えられている可能性は少ないからである。もっとも温度を低くすればこのような現象が起こり始めるので、温度実験³⁴⁾を加えればさらに詳しい情報が得られる可能性がある。

ところで、“3 μm-band” 吸収を記述する理論式^{35,36)}は簡単に次のように表わされる。ここで N はキャリア濃度、 δ_0

$$\alpha_x = AN \frac{(h\nu - \delta_0)^{3/2}}{h\nu (kT)^{3/2}} \exp \left[\frac{h\nu - \delta_0}{kT} \frac{m_2^*}{m_1^* - m_2^*} \right] \quad (3)$$

は $X_1 - X_3$ 間のしきい値エネルギー、そして m_1^* と m_2^* は X_1 点および X_3 点における電子の有効質量をそれぞれ表わしている。今、 X_1 、 X_3 バンドの放物型等の厳密な議論を無視して、照射試料の残留伝導帯電子についてもこの理論式を適用することにする。式中の δ_0 と m_1^*/m_2^* の値を適当に選ぶことによって図13に示すように理論曲線を実験プロットに一致させると、実効的なしきい値エネルギー δ を求めることができる。その結果、 ϕ の増加につれてバンドが高エネルギー側にシフトするのに伴って、図14に示すように δ も高エネルギー側にシフトすることがわかった。このことから、図11(a)に示したように照射欠陥の増大にしたがって X_1 点と X_3 点とのエネルギー差が広がってくるものと考えられる。なお δ の広がり荷電した欠陥に起因する内部電界効果によっても説明できる可能性がある^{37,38)}。つまり内部電界の強く働く場所では結晶場分離 δ_0 が変調されて増大すると考えるわけである。もしこの効界によって X_3 点と X_1 点がエネルギー的に上下に広がるならば X_3 点は少なくとも X_1 点のように低下することはないはずである。

X_3 点がそれほど動かないという仮定のもとでは、実効的なしきい値エネルギーの増分 $\Delta\delta = \delta - \delta_0$ は伝導帯の端 (X_1) が禁制帯中へ広がる目安を与える (図11a)。他方、吸収端 E_g のシフトからも同様の広がり ΔE を、 $\Delta E = (E_g - E_0)/2$ のように評価することができる。ここで E_g は未照射試料のエネルギーギャップである。なお

図14 n-GaPにおける光学パラメータの照射量依存性

このとき伝導帯と価電子帯の拡がりを同程度と見積っている。このように定義した $\Delta\delta$ および ΔE は図14に示すように ϕ の増加につれて共に増大し、しかも $\phi < 6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ の範囲では両者の値はほぼ等しい。たとえば $\phi = 4.77 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ では $\Delta\delta$ も ΔE も約20 meVである。

E_g のシフトに関与するテイル状態と δ のシフトに関与するテイル状態が全く同一のものであるかどうかは確認する必要がある。しかしいづれにしてもこの実験結果は、吸収端のシフトのみならず“3 μm -band”のシフトによっても照射欠陥によるバンドテイルの形成を確認することができ、さらにその定量的な解析ができることを物語っている。

詳しい解析をするためにはもう一歩進んだ実験によって X_α バンドに関する情報を得ることが不可欠であろう。またバンドテイルに局在する電子の局在性を明らかにすることも大変興味ある問題である。

7. ま と め

照射された Si の IR 吸収バンドと“near-edge”吸収をまとめると以下のようである。

1.8 μ バンド ($E_c - 0.54 \text{ eV}$) および 3.3 μ バンド ($E_c - 0.39 \text{ eV}$) はいづれも複空孔に基づいており、それぞれ1価および2価に帯電した場合に観測される。

3.9 μ バンド ($E_v + 0.25 \text{ eV}$) は p-Si における複空孔に基づいている。

12 μ バンド ($E_c - 0.17 \text{ eV}$) は A センター (V-O 対) に基づく振動励起吸収である。

“near-edge”吸収の原因に対しては主に次の4つの説明が考えられる。

(1) 欠陥のまわり、あるいは disorder 領域 (クラスター) のまわりの“歪み場”によって生じるバンド端の変形。

(2) 局所的なアモルファス領域の形成に伴う浅い連続

的なレベルの分布。

(3) 荷電した欠陥に起因する内部電界 (F-K) 効果が及ぼす基礎吸収端の変化。

(4) dangling bond に基づく状態が関係する遷移。

電子線照射した n-GaP の“3 μm -band”吸収の高エネルギー側へのシフトによって照射欠陥に起因するバンドテイルの形成が確認できる。さらに E_g , ΔE あるいは $\Delta\delta$ 等の光学パラメータによりバンドテイルの定量的な評価ができる。

8. お わ り に

放射線照射された Si に関してはほぼ歴史的な過程を追って過去に報告された重要と思われる研究結果の一部を簡単に紹介した。本文に引用した文献はすべて末尾にまとめてあるので深く興味を持たれた読者はこれを参照していただきたい。まだ解決のついていない議論も提案としてそのまま述べることにした。今後の幅広い研究成果を期待するところである。

従来、重照射による高濃度損傷に関する研究はそれほど重要視されていなかった。ところが今日ではイオンインプランテーション法や粒子ビームを利用した集積回路のアイソレーション法等^{39,40)}の出現のためにむしろこの分野の研究が多く注目を浴び始めている。またアモルファス半導体の実用化^{41,42)}をきっかけに、disorder に基づく基礎的な物性研究も重要となっている。このような状況のもとで半導体の照射損傷の研究は現在一層重要性を増している。今後はその物理学としての発展と共に、そろそろ応用面でも何か新しいものを生み出す時期ではないだろうか。

稿を結ぶにあたって、日頃大変親切に電子線照射の実験に助力いただいている大放研ライナック室の方々にこの機会を利用して深謝の意を表したい。また、筆者達の実験の一部に協力していただいた三重大学工学部学生の

山口伊知郎氏（現在，東洋電具K. K.）および出沢茂氏に感謝したい。この稿をまとめる機会を与えられたことにも感謝したい。

〔文 献〕

- 1) 岸野正剛：応用物理 **45** (1976) 1074
- 2) S. Okabe, T. Tabata and K. Tsumori: Japan. J. Appl. Phys. **5** (1966) 68.
- 3) J. W. Corbett: *Electron Radiation Damage in Semiconductors and Metals Solid State Physics*, ed. F. Seitz and D. Turnbull, **Suppl. 7** (Academic Press, New York 1966)
- 4) 平木昭夫：固体物理 **4** (1969) 387.
- 5) 橋口隆吉，近角聰信：結晶格子欠陥(朝倉書店 1969) p. 213.
- 6) 遠藤民生，仁田昌二，嶋川晃一，伊藤進：真空 **22** (1979) 263.
- 7) C. A. Klein: J. Appl. Phys. **30** (1959) 1222.
- 8) H. Y. Fan and A. K. Ramdas: J. Appl. Phys. **30** (1959) 1127.
- 9) L. J. Cheng, J. C. Corelli, J. W. Corbett and G. D. Watkins: Phys. Rev. **152** (1966) 761.
- 10) J. W. Corbett and G. D. Watkins: Phys. Rev. **138** (1965) A555.
- 11) A. H. Kalma and J. C. Corelli: Phys. Rev. **173** (1968) 734.
- 12) G. D. Watkins and J. W. Corbett: Phys. Rev. **121** (1961) 1001.
- 13) J. W. Corbett, G. D. Watkins, R. M. Chrenko and R. S. McDonald: Phys. Rev. **121** (1961) 1015.
- 14) R. E. Whan and F. L. Vook: Phys. Rev. **153** (1967) 814.
- 15) G. D. Watkins: Phys. Rev. **155** (1967) 802.
- 16) V. S. Vavilov: *Radiation Damage in Semiconductors* (Dunod Cie., Paris, 1965) p. 115.
- 17) V. S. Vavilov, S. I. Vintovkin, A. S. Lyutovich, A. F. Plotnikov and A. A. Sokolova: Soviet Phys. Solid State **7** (1965) 399.
- 18) J. E. Fischer: Phys. Rev. **181** (1969) 1368.
- 19) W. Franz: Z. Naturforsch. **13a** (1958) 484.
- 20) L. V. Keldysh: Soviet Phys.-JETP **7** (1958) 788.
- 21) D. Redfield: Phys. Rev. **130** (1963) 914.
- 22) C. E. Barnes: *Radiation Effects in Semiconductors* (Albany, USA 1970) p. 203.
- 23) B. Massarani and A. Blot: *Radiation Damage and Defects in Semiconductors* (Reading, USA 1972) p. 269.
- 24) M. H. Brodsky, D. Kaplan and J. F. Ziegler: *Proc. 11th Int. Conf. Semicond.* (Warsaw 1972) (PWN-Polish Scientific Publishers)
- 25) S. Nitta, K. Shimakawa, Y. Tsutsumi, T. Endo and K. Morigaki: *Proc. 14th Int. Conf. on the Physics of Semiconductors* (Edinburgh 1978) ed. B. L. H. Wilson, p. 1151.
- 26) 仁田昌二，嶋川晃一，遠藤民生，堤保雄，森垣和夫：応用物理 **47** (1978) 1080.
- 27) G. A. N. Connell: *Amorphous Semiconductors (Topics in Applied Physics 36)* ed. Brodsky (Springer-Verlag, New York 1979) p. 73.
- 28) R. E. Whan: Phys. Rev. **104** (1965) A690.
- 29) J. A. Baldwin: J. Appl. Phys. **36** (1965) 793.
- 30) D. V. Lang: J. Appl. Phys. **45** (1974) 3023.
- 31) T. Endo, Y. Nakanishi and T. Wada: *Proc. 11th Int. Conf. on Defects and Radiation Effects in Semiconductors* (Osaka, Japan 1980) (Inst. Phys. Conf. Ser. **59** to be published)
- 32) J. I. Pankove: Phys. Rev. **140** (1965) A2059.
- 33) N. P. Kekelidze and G. P. Kekelidze: *Radiation Effects in Semiconductors* (Dubrovnik, Yugoslavia 1976) p. 387.
- 34) T. Endo, Y. Nakanishi and T. Wada: (to be published)
- 35) A. N. Pikhtin and D. A. Yaskov: phys. stat. sol. **34** (1969) 815.
- 36) A. H. Kahn: Phys. Rev. **97** (1955) 1647.
- 37) M. L. Cohen and T. K. Bergstresser: Phys. Rev. **141** (1966) 789.
- 38) J. W. Allen and J. W. Hodby: Proc. Phys. Soc. **82** (1963) 315.
- 39) T. Wada and S. Uemura: *Tech. Digest of Int. Elec. Devices Meet.* (Washington DC 1977) p. 486.
- 40) J. C. Dymant, J. C. North and L. A. D'Asaro: J. Appl. Phys. **44** (1973) 207.
- 41) W. E. Spear and P. G. LeComber: Solid State Commun. **17** (1975) 1193.
- 42) D. E. Carlson and C. R. Wronski: Appl. Phys. Lett. **28** (1976) 671.