半導体中の転位の電子状態

末 澤 正 志*

1. はじめに

「半導体中の転位」を研究対象とする時、大きく分けて2つの異なった目的がある。第1は、半導体結晶の塑性変形挙動を明らかにすることである。この場合には、転位運動の律速過程、転位の増殖過程、転位同士及び転位と他の欠陥の相互作用等を解明することが必要である。

第2は、転位に付随した電子状態を解明することである。半導体中の転位は電子と正孔の再結合中心、伝導電子等の散乱中心として働き、半導体の電気的特性を大きく変化させる。それは転位芯に存在する不對電子(図1⁽¹⁾)が、禁制帯内にエネルギー準位を持つためであると考えられている。

再結合エネルギーを放出する。それが転位の運動を助けるために上述のような現象が起ると考えられている。

一方、転位の電子状態を研究する場合には、通常塑性変形をして転位を高密度に含む結晶を試料とするから、結晶の変形組織に関する知識が不可欠である。例えば、この分野の研究者は長い間、「塑性変形した半導体結晶中に存在する欠陥は転位のみである」と暗黙のうちに仮定していた。これは金属の研究者から見ると理解しがたい仮定であろう：金属結晶においては、塑性変形は点欠陥導入のための手段の1つであるとみなされている。実は塑性変形したシリコン(Si)中には、金属結晶の場合と同じように多数の点欠陥が存在することが最近見出された。それ故、上のような仮定のもとに決定された「転位の」エネルギー準位やそれに関するモデルは再検討する

図1 ダイヤモンド型結晶中の60°完全転位が、30°(左側)および90°部分転位(右側)に分解した時の転位芯付近の模式図。太線が不對電子を表わす(佐藤, 平賀および角野⁽¹⁾による)。

以上の2つの目的は関連がないように見えるかも知れない。しかし、両方の研究成果を知らなければ、我々は夫々の目的を達成することは出来ない。例えば、試料に電子を注入したり⁽²⁾⁽³⁾(ガリウム・ヒ素やインジウム・燐)、光をあてる⁽⁴⁾と(シリコン)転位速度が大きくなる。転位のエネルギー準位を介して電子と正孔が再結合し、

必要がある。これは、標題の研究が1950年代から行われているにも拘わらず、最近再び活発になっている理由の1つである。

以下では、1970年以後に行われたSi中の転位の電子状態に関する研究結果を幾つか紹介する。それ以前に行われた研究に関しては角野による解説⁽⁵⁾を参照されたい。Siを選んだ理由は、多種類の測定手段を用いて種々の側面からの研究が行われていることにある。

2. 欠陥の同定法

§1. 塑性変形した半導体結晶中には、転位と点欠陥

* 東北大学助手；金属材料研究所
The Electronic States Associated with Dislocations in Semiconductors; Masashi Suezawa (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku Univ. Sendai)
Keywords: electronic states, dislocations, semiconductors, silicon
1984年2月8日受理

が形成されている、と述べた。それでは、結晶を塑性変形したことにより引き起されるある物性の変化(例えば新たなエネルギー準位の出現)が、転位あるいは点欠陥のいずれによるのかを知るためにはどうすれば良いであろうか。決定的な方法はないが、転位と点欠陥の(1)対称性や分布の違い、(2)熱的安定性の違い、等を利用する方法がとられている。(2)は「一見」分り易い。(1)の意味する内容は §4. 以降で明らかになる。

次に、ある物性の変化の原因が転位であることが分かったとしよう。その場合、それがパイエルス・ポテンシャルの谷に長く横たわっているまっすぐな転位によるのか、それともキンクによるのかは区別出来るであろうか。Si を 1023 K (750°C) 以上位の高温で塑性変形すると転位線はなめらかに波うっている。これはキンクが高密度に存在するためである。ところがその結晶に低温 (723 K (450°C) 程度) で短時間高応力を負荷すると、長い転位線がまっすぐに $\langle 110 \rangle$ のパイエルス・ポテンシャルの谷に横たわる⁽⁶⁾。これはキンクが移動してその密度を減少することにより引き起された変化である。以下簡単のためにこの処理を、転位の直線化、と呼ぶ。両方の結晶のある物性を測定して差があれば、それにはキンクが関与していると考えてよい。例を 1 つ示す。図 2⁽⁷⁾ は変形した Si のフォトルミネッセンス・スペクトルである(詳しくは §6)。実線は 1073 K (800°C) で変形した試料の、点線はそのあと転位の直線化を行なった試料のスペクトルである。後者では D1、

図2 塑性変形したn型シリコンのフォトルミネッセンスのスペクトル。実線は 1073 K (800°C) で変形した試料のスペクトル、点線は同じ変形後、転位の直線化を行なった試料のものである⁽⁷⁾。

図3 Si 中の転位に付随したエネルギー準位の模式図。点線は禁制帯の中央、 E_c は伝導帯の下端、 E_v は価電子帯の上端を示す。斜線部は、真性半導体中で 0 K において電子により占められている部分に対応する。(c) での各エネルギー値は次のようである： $E_1 - E_v = 0.42$ eV†, $E_c - E_2 = 0.52$ eV, $E_2 - E_1 = 0.20$ eV (=U)。

D2 発光線の強度が著しく弱くなっている。すなわち、それらの原因はキンクであろう。

以下、まず §3 において、Si 中の転位のエネルギー準位に関するモデルを紹介する。それに続いて、塑性変形した Si の、電子スピン共鳴 (§4)、電気的測定手段 (§5)、光学的測定手段 (§6) による測定結果、および転位のエネルギー準位に関する理論計算の結果 (§7) を紹介する。

3. Si 中の転位のエネルギー準位

図 1 に示すように、転位芯には不対電子が転位線方向に密に存在する。その点で、転位と点欠陥とは質的に異なっている。現在提唱されている Si 中の転位のエネルギー準位を、図 3 (a) ~ (d) に模式的に示す。

モデル 1 (図 3 (a)) は、Read⁽⁸⁾ により提案された。このモデルにおいては、転位芯に存在する不対電子はアクセプター準位のみを持つ。

モデル 2 (図 3 (b)) は、Schröter および Labusch⁽⁹⁾ により提案された。転位芯に存在する隣り合う不対電子の波動関数が重なり合って、1次元転位バンドを形成する。そして、転位が電気的に中性の時、その半分までが電子で満たされている。モデル 1 および 2 は、塑性変形した半導体結晶のホール効果測定結果を説明するモデルとして提唱された。Read がモデル 1 を提案する時準拠した実験結果は、n 型ゲルマニウム (Ge) を塑性変形すると自由電子数が減少するが p 型 Ge の場合自由正孔数が増加しない。すなわち塑性変形によりアクセプターが形成さ

† 1 eV $\approx$ 1.6 $\times$ 10⁻¹⁹ J

れる, というものであった. しかし, その後の詳しい研究の結果, p 型 Ge の場合は, ある温度 T_0 以下ではドナー, T_0 以上ではアクセプターの役割をする欠陥が形成されることが見出された. そしてモデル 1 が否定されモデル 2 が提案された. 更に最近の小野ら⁽¹⁰⁾の研究によると塑性変形した p 型 Si ではモデル 2 も成立しない. モデル 1 および 2 においては, 「塑性変形によりまっすぐな転位のみが形成される」と暗黙のうちに仮定されている. 実際には, キンクやジョグ, 点欠陥等も形成されているから, これらのモデルでは「塑性変形」した Si や Ge のホール効果測定結果を定量的には説明出来ない.

転位のみが存在する時にこれらのモデルが成立するか否かをホール効果測定法で検討した結果はない. モデル 1 および 2 の詳細は, 角野による解説⁽⁶⁾を参照されたい.

モデル 3 (図 3 (c)) は, Osipyan ら⁽¹¹⁾により提案された. このモデルにおいては, 転位芯に存在する不対電子は Mott-Hubbard モデル⁽¹²⁾で記述される. すなわち, 不対電子の波動関数が重なり合って, 狭い $\uparrow 1$ 次元転位バンドを形成している. それが図の E_1 であり, ドナーの作用を持つバンドである. バンド E_1 に属する電子は各原子に 1 個だけ存在している不対電子であり, スピンの向きが乱雑な高温では, すべてが電子スピン共鳴に寄与する. 低温においては, それらは秩序化する. 転位芯の原子当り 2 個目の電子のエネルギー・バンドは, E_1 より U だけ上にある E_2 に対応する. これはアクセプターの作用を持つ. E_1 直上の空のバンドは, E_1 より下に存在する ϵ_1, ϵ_2 (これらは転位線の交差点とかジョグによるドナーおよびアクセプターバンドである) に電子を与えた空の部分であり, E_1 から分裂して出来る. 転位芯に存在する不対電子のエネルギーバンドを計算した結果によると⁽¹⁴⁾, 1 次元転位バンド幅は 1 eV より大きくなり, Mott-Hubbard モデルの前提条件 (バンド幅 $< U$) が成立しない.

モデル 4 (図 3 (d)) は, 再構成バンド (reconstructed bond) モデルとも呼ばれる. 図 1 のように空間的に密に不対電子が存在する時, それらが互いに結合して新しいバンド——再構成バンド——を作る可能性がある. 実際 Si 中の原子空孔の所に存在する不対電子が対を作ることとはよく知られている⁽¹⁵⁾. また, 最近の理論計算によると, 転位芯でも再構成バンドが形成されている可能性が強い (§ 7). このモデルにおいては, 1 つのエネルギー・

バンドは価電子帯内にある (再構成バンドの結合軌道に対応する). もう 1 つは, 禁制帯内, 伝導帯直下にあり, アクセプター型である (再構成バンドの反結合軌道に対応する). 前者は実験的に求めることは出来ない. このモデルでは, 塑性変形した Si で見出されている禁制帯内, 下半分に存在するエネルギー単位はすべて, 孤立した, または転位と相互作用している点欠陥に付随したものである. また, このモデルによれば, 真性半導体中の転位は電子スピン共鳴に寄与しない. 何故なら, 再構成バンドはスピンの逆向きの電子対から成り立っているからである.

モデル 3 と 4 の違いは, § 4 以下で示すように, エネルギー単位の熱的安定性の解釈の違いからくる. 塑性変形した Si を適当な温度で焼鈍すると, 転位密度は変化しないが禁制帯内のエネルギー単位のうち消滅するものがある. モデル 3 では, 焼鈍中に再構成バンドが熱活性的に形成されるために上記の現象が起る, と説明される⁽¹⁶⁾. 換言すると, 上記の焼鈍により転位の電気的特性だけが変化する. 一方, モデル 4 では, 上記の現象はエネルギー単位の原因となっている点欠陥が消滅したことによる, として説明される. そして, 再構成バンドは塑性変形時, または塑性変形後室温まで冷却する間に既に作られている, と仮定する. いずれの考え方が正しいかを実験的に判定するためには, 2 種類の異なった性質の熱的安定性を調べる必要がある. すなわち, 1 つはエネルギー単位, もう 1 つは試料の長さや格子定数のような電子状態には敏感ではないが, 点欠陥の密度には敏感な量である.

4. 電子スピン共鳴法による研究

電子スピン共鳴法⁽¹⁷⁾ (Electron Spin Resonance, 以下 ESR と略記) により, 我々は不対電子まわりの対称性やその波動関数等に関する知見を得ることが出来る.

塑性変形した Si の ESR は, 最初 Alexander ら⁽¹⁸⁾により測定された. それ以来 3 つのグループ⁽¹⁹⁾⁻⁽³¹⁾から測定結果が発表されている.

塑性変形した Si 中には, 通常 6 種類の ESR 活性センターが存在する $\uparrow\uparrow$ (表 1). このうち, Si-K3, -K4, -K5 センターは, 夫々転位と相互作用していない点欠陥に対応する. その理由は, 単一変形の場合にも結晶学的に等価な配向を持ったものがほぼ同密度存在するからであ

† 1 つの原子の所に 2 個の電子が来る時のみクーロン反発エネルギー U が存在すると仮定する. 「狭いバンド」とは, そのバンド幅が U より小さいことを意味する. Grazulis ら⁽¹³⁾は, マイクロ波光伝導度測定により, バンド幅 ≤ 0.06 eV と見積っている.

†† Osipyan らは, 変形した Si で見出されている ESR 活性センターを Si-D センターと名付け, すべて転位が原因であるとしている. しかし, 夫々の吸収線の線幅, g-テンソル, 温度依存性等が異なっていることから, 多種類の ESR 活性センターが存在する, と見るのが妥当である. ただし, 後で述べるように, バックグラウンド成分 (Si-Y センター⁽³¹⁾) がスピン密度の大半を占めているので, Osipyan らが測定した結果はこの成分に関するものと解釈して良い.

表1 塑性変形した Si の ESR 活性センターの性質。 T_D は、これ以下の変形温度の試料では、夫々のセンターの ESR が観測されることを示す。 S はスピンの大きさ、 ΔH は吸収線の線幅(スピン間の相互作用が強いと線幅は広い)を示す。また、夫々の ESR は測定温度 T_M で観測される。

センター名	観測される吸収線数	T_D , (K)	S	ΔH (10^{-4} T)	T_M (K)
Si-K1	働いた迂り系の数に比例	≤ 1073	1/2	~ 1	≤ 60
-K2		≤ 1073	≥ 1	~ 10	≤ 60
-D または-Y	?	≤ 1223	1/2	~ 10	≤ 420
Si-K3	12	≤ 983	1/2	~ 1	80-250
-K4	12	≤ 983	1/2	~ 1	80-300
-K5	4	≤ 1073	1/2	~ 1	80-320

る。一方、Si-K1, -K2 センターは、活動した迂り系の数に比例する数の配向を持ったものが観測される。Si-K1 の線幅の方位(静磁場と 60° 転位線の相対方位)依存性は、1 次元スピン系で期待されるものと一致する⁽³¹⁾。Si-K2 は、 S (スピンの大きさ) ≥ 1 のセンターであるが、その感じる結晶電場の対称軸はパーガース・ベクトルに平行である⁽²³⁾。これらのことから、Si-K1, -K2 センターは転位に直接関係した欠陥である。Si-Y センター⁽³¹⁾は、変形した Si 中では最もスピン密度が大きく、かつ熱的安定度も高い。しかしながら、異なった配向のセンターからの寄与が重なり合っており詳しい解析が困難である。

表1に示されているように、Si を高温で塑性変形した場合には、転位が存在しているにも拘わらず、いずれのセンターの ESR も観測されない⁽¹⁹⁾。また、低温で塑性変形した結晶を焼鈍すると、973 K (700°C) 近辺ですべてのセンターは ESR 不活性になる⁽²⁷⁾(転位密度は不変)。更に、転位が直接関係している Si-K1, -K2 センターの密度は、結晶の転位密度および図1の転位芯の幾何学的模式図から期待される不對電子密度よりはるかに低い⁽²⁴⁾⁽³¹⁾。ただし、Si-Y センターの密度は、転位芯の不對電子密度と同程度である。

以上の結果は、モデル3および4では次のように解釈される。両者の違いは、ESR 活性センターの熱的安定性に関する解釈の違いにある。上で述べたように、ESR 活性センターは比較的低温における焼鈍により ESR 不活性になる。モデル4では、ESR 活性センターは熱的安定性の低い点欠陥である、として上記の現象が説明される。すなわち、塑性変形した Si₂中の ESR 活性センターは、孤立した(Si-K3, -K4, -K5 センター)または転位と

相互作用している(Si-K1, -K2, -Y センター)点欠陥である。一方、モデル3では、上述の現象は熱活性的に再構成ボンドが形成される、として説明される。また、Si-Y センターは、転位芯に存在する不對電子である。

いずれのモデルが妥当であるかを ESR 法で明らかにする研究は現在進行中である。

5. 電氣的測定法による研究

ここでは、最近開発された DLTS⁽³²⁾⁽³³⁾ (Deep Level Transient Spectroscopy) 法による研究結果を紹介する。p-n 接合、ショットキー接合等の接合部付近には自由キャリアがほとんど存在せず(空乏層)コンデンサーが形成された、とみなせる。その容量等を測定して欠陥の電氣的性質を調べる方法は一般にキャパシタンス法と呼ばれ、そのうちの1つが DLTS 法である。この方法により欠陥量、エネルギー準位値、キャリアの捕獲断面積等を求めることが出来る。

この方法を塑性変形した Si のエネルギー準位の研究に初めて用いたのは、Kimerling ら⁽³⁴⁾である。それ以来幾つかの研究結果が発表されている。表2は、各研究者により示されたエネルギー準位値を示す。沢山のエネルギー準位が存在することが分かる。ここで $E(X)$ は電子捕獲準位が伝導帯の下端より下 X eV の所、また $H(X)$ は正孔捕獲準位が価電子帯上端より上 X eV の所(いずれも禁制帯内)、に夫々存在することを示す。

夫々のエネルギー準位はどういう欠陥に起因するのであろうか。焼鈍実験は次の結果を示す。まず第1に、p 型結晶で見出されているエネルギー準位すべてが、1173

表2 DLTS 法で決定された、塑性変形した Si 中のエネルギー準位。

著者	n 型 Si	X eV ($E(X)$)
Patel ら ⁽³⁵⁾⁻⁽³⁶⁾	0.18 0.28	0.41 0.48 0.63
Szkielko ら ⁽³⁷⁾	0.18 0.28 0.36	0.49 0.55 0.62
Kveder ら ⁽¹⁶⁾	0.27 0.37	0.51 0.60
Weber ら ⁽²⁶⁾	0.19 0.29	0.4 0.54
著者	p 型 Si	X eV ($H(X)$)
Patel ら ⁽³⁴⁾⁻⁽³⁶⁾	0.09 0.23 0.26 0.29 0.35 0.36	0.40 0.63
Kveder ら ⁽¹⁶⁾	0.25	0.39 0.40 0.47 0.67
Ono ら ⁽³⁸⁾	0.24	0.33 0.56

K (900°C) 以下での焼鈍 (転位密度は焼鈍前と同じ) によりほぼ完全に消滅する⁽¹⁶⁾⁽³⁸⁾ (ただし, Kimerling ら⁽³⁴⁾ だけは, $H(0.35)$ が 1273 K (1000°C) 焼鈍後も残留すると主張している). 第 2 に, n 型結晶では $E(0.38)$ が高温焼鈍後も残留する (Kimerling ら⁽³⁴⁾: 1273 K (1000°C), Kveder ら⁽¹⁶⁾: 1053 K (780°C) 焼鈍). Kimerling ら⁽³⁴⁾ は「転位の直線化」を行なった試料の DLTS も測定した. そして転位線の形状が DLTS の測定結果に影響を与えないことを見出した. すなわち, キンクのエネルギー準位は, DLTS 法では検出されていない (ただし, Kimerling ら⁽³⁴⁾ は $E(0.38)$ を, また小野ら⁽³⁸⁾ は $H(0.33)$ をキンクによるものとしている). Kveder ら⁽¹⁶⁾ は, 幾つかの準位†は多数のキャリアを捕獲しうることを見出した. そして, それらは転位芯自身かあるいは転位芯近くに存在する点欠陥に起因する, と彼らは主張している.

DLTS 法で見出されたエネルギー準位のうち転位によるのは $E(0.38)$ だけではなくだろうか. これ以外のエネルギー準位は, 転位密度が変わらないという条件下での焼鈍により消滅するからである. この解釈はモデル 4 に導びく. 一方, 高温で熱活性的に再構成ボンドが形成されるとすれば, $E(0.38)$ 以外にも転位によるものが存在するかも知れない††. この解釈はモデル 3 に導びく.

6. 光学的測定法による研究

ここでは, フォトルミネッセンス (以下 PL と略記) 法による研究結果のみを示す. PL 法は, バンドギャップ以上のエネルギーを持つ光を試料に照射して電子, 正孔を作り, それらが欠陥に捕獲された後再結合する際に出す光の波長, 偏光特性等を調べて, 欠陥のエネルギー準位, その対称性等を決定する実験法である.

塑性変形した Si の PL は, 最初 Drozdov ら⁽³⁹⁾ により測定された. それ以来幾つかのグループから研究結果が発表されている^{(7)(25)(40)~(45)}. 発光スペクトルは, 図 2 に示されているように, D1~D4 発光線と幅の広いバックグラウンド成分から成り立っている. 不純物の添加量があまり多くない時, n 型, p 型いずれの結晶でも同じ発光スペクトルが得られる.

これらの発光は, どういう欠陥に起因するのであろうか. 以下 PL の偏光特性からそれを調べてみよう⁽⁴¹⁾. 図 4 は, 塑性変形用試料の模式図である. $[\bar{1}23]$ 方向に引き張りまたは圧縮変形をすると, 変形量が小さい時単一ひり変形 (ひり面が $(1\bar{1}1)$ 面, バーガス・ベクトル $\mathbf{b} // [10\bar{1}]$) をする. 側面の (111) 表面および主ひり面に平行

図 4 単一ひり変形用試料の模式図⁽⁴¹⁾. $\mathbf{b}$ はバーガス・ベクトルの方向, $\mathbf{s}$ はらせん転位 60° は 60° 転位線を示す.

に切り出した $(1\bar{1}1)$ 表面からの PL の偏光特性を調べることにする. その理由は以下のようなものである. 点欠陥は, ESR の項で示したように単一ひり変形の条件下でも, 結晶学的に等価な配向を持つものがほぼ等量形成される. それ故, もし PL が点欠陥に起因するものであると, 結晶学的に等価な上記の 2 つの $\{111\}$ 表面からの PL の偏光特性は同じであろう. 一方, 上記の 2 つの $\{111\}$ 面は, 活動したひり系に関しては等価でない. それ故, もし PL が転位に直接関係している欠陥に起因するのであれば, それらの面からの PL の偏光特性は互いに異なっているであろう. そして, それらは転位を特徴づけるパラメーター, 例えばバーガス・ベクトルとか転位線方向で記述出来るであろう. 図 5 は, 夫々の $\{111\}$ 表面からの PL の偏光特性を示す. この図から以下のことが明らかになった. 第 1 に, (a), (b) が等価でないことから, PL が孤立した点欠陥によるのではなく, 転位に直接関係している欠陥に起因することである. 第 2 に, バーガス・ベクトルは偏光特性を記述する良いパラメーターではないことである ((a) では, バーガス・ベクトルに平行な発光成分が最大, (b) ではそれが最小になっている). 第 3 に, これらの振舞いは転位線方向に偏った発光が強い, として説明出来ることである. なお, ダイヤモンド中の個々の転位によるカソード・ルミネッセンスの研究によると, ルミネッセンスは転位線方向に 90% 程度の強さで偏っていることが知られている⁽⁴⁶⁾.

今まで, PL が転位に「直接関係している」欠陥に起因する, という冗漫な表現をした. それは, ESR の項で述べたように転位と点欠陥, 不純物等が相互作用している場所で PL が起っている可能性があるからである. それを明らかにするには, 添加不純物の種類や濃度, 点欠陥の有無等が PL に与える影響を調べる必要がある. 浅

† $E(0.28)$, $E(0.37)$, $E(0.51)$, $H(0.25)$, $H(0.39)$, $H(0.40)$ および $H(0.67)$

†† その場合, 焼鈍により $E(0.38)$ の密度が大きくなるとか, 新しいエネルギー準位が出現する筈ではなかろうか.

図5 PLの偏光特性⁽⁴¹⁾。(a)および(b)は、夫々側面の(111)表面および主面を切り出した(111)表面からのPLの偏光のふるまいを示す。 θ はパーガース・ベクトルと偏光方向のなす角度である。縦軸は夫々最大値で規格化してある。点線は理論曲線をあてはめたものである。

い不純物[†]の代表としてのリン、深い不純物[†]の金、電気的に中性な不純物としての酸素を夫々添加した結晶を塑性変形した。それらのPL強度は、不純物を添加しない時より弱められこすれ強められることはなかった⁽⁷⁾。また、点欠陥が残留しない高温で塑性変形した試料のPL強度は、点欠陥も形成される低温で塑性変形した試料のものとほぼ同じであった⁽⁷⁾。これらの結果は、PLが転位と点欠陥、不純物等との相互作用の結果ひき起されているのではないことを示唆している。

転位によってPLが生じているとしても、それは図1の転位芯に存在する不対電子によるのであるか、それとも§3で示唆した再構成バンドによるのであるか、が次の問題となる。変形温度が高い場合には塑性変形によりESR活性中心が形成されないことを§4で示した。そういう結晶のPL強度は、そうでない試料のものと大差ない。このことから、PLの原因は不対電子ではないことが分かる。恐らく再構成バンドに付随してPLが起るのであろう⁽⁷⁾。転位の形がPLに与える影響は既に§2で述べた。

4.2 Kで、試料に1軸性応力を負荷すると軸方位に依存してD1~D4発光線が2本の線に分裂する⁽⁴⁴⁾。これは応力負荷により電子状態の縮退がとけたことを意味する。これらの結果より、転位に付随した電子状態の波動関数の性格に関する知見を得ることが出来るが詳しい解析はまだなされていない。

[†] 大雑把には、浅い不純物はそのイオン化エネルギーがバンドキャップの1/10以下位に小さいもの、深い不純物はそれが大きいもの、である。

図6 PL法で求めた転位のエネルギー準位⁽⁴⁵⁾。Bはバックグラウンド成分のものである。伝導帯近くに電子捕獲準位、価電子帯直上に正孔捕獲準位がある。前者は再結合バンドによるエネルギー準位、後者は転位の歪場による変形ポテンシャルに対応すると思われる。

発光過程には、電子捕獲準位と正孔捕獲準位が関与している。それらのエネルギー準位を、PLスペクトルおよびその温度依存性から決定した。図6⁽⁴⁵⁾がその結果である。これはモデル4に従って描かれている。

7. 理論的研究

近年大型計算機の性能が向上し、転位を含む対称性の低い結晶の電子状態の数値計算が可能になった。Si中の、30°、90°および60°部分転位に付随する電子状態の計算結果は以下のようなものである。不対電子が図1のように存在すると仮定した時には、いずれの部分転位⁽⁴⁷⁾⁻⁽⁴⁹⁾も禁制帯内に深いエネルギー準位(転位線方向に並進対称性が存在するから、幅の広いバンドになる)を形成する。次に再構成バンド形成の可能性を検討した結果によると、30°⁽⁵⁰⁾、60°⁽⁴⁹⁾部分転位は再構成バンドを作り、90°部分転位⁽⁵⁰⁾は不対電子を持つことが知られた。そして、30°、60°部分転位の再構成バンドのエネルギー準位(バンド)の1つは価電子帯内に入り、もう1つ空の準位が伝導帯直下に形成される。これは§4のモデル4の考え方と合致する。しかし、他の計算結果⁽⁵¹⁾によると、30°部分転位は禁制帯内には準位を持たない。

再構成バンド形成によるエネルギー利得は小さい。30°、60°、90°部分転位いずれに関しても、現実的なポテンシャルを仮定し、大きな寸法の結晶を用いた計算の遂行が望まれる。

8. おわりに

以上、塑性変形したSiの電子状態に関する研究結果の幾つかを紹介した。現段階では、モデル3と4のいずれが正しいかを決定することは出来ない。ただし、「高温で熱活性的に再構成バンドが形成される」というモデル3の仮定は、筆者には無理があるように思われる。計

算結果によると再構成バンド形成によるエネルギー利得は小さい。それが正しいとすると高温では対電子のままで存在する確率が大きいからである。

孤立した不純物，点欠陥と異なって，1 次元欠陥である転位の場合にはエネルギー準位というよりエネルギーバンドを形成しているであろう。それが問題の解決を困難にしているし，また興味ある点でもある。今後は幾つかの測定手段を組み合わせて情報を精選する必要がある。特に電子状態の異方性(対称性)を検出出来る測定法が，転位の電子状態を解明する上で重要な役割を果たすと思われる。

紙数の関係で多くの興味ある測定結果を割愛した。この分野の最近の動向に関しては，文献(52)，(53)，(54)を参照されたい。

本稿を執筆するに当たり，東北大学金研 角野浩二教授，石岡俊哉助教授，渡辺洋右助手および小野春彦博士に多大のご指導，ご協力をいただきました。深く感謝致します。また，初稿を閲読され書き直すべき点を懇切にご教示下さった東北大学金研 小岩昌宏教授に感謝致します。

文 献

- (1) M.Sato, K.Hiraga and K.Sumino : Jap.J. Appl. Phys., **19**(1980), L155.
- (2) K.Maeda and S.Takeuchi : Jap.J. Appl. Phys., **20**(1981), L165.
- (3) K.Maeda and S.Takeuchi : Appl. Phys. Lett., **42**(1983), 664.
- (4) K.H.Küstters and H.Alexander : Physica, **116B**(1983), 594.
- (5) 角野浩二 : 固体物理, **5**(1970), 439.
- (6) K.Wessel and H.Alexander : Phil. Mag., **35**(1977), 1523.
- (7) M.Suezawa and K.Sumino : Phys. Status Solidi, (a) **78**(1983), 639.
- (8) W.T.Read : Phil. Mag., **45**(1954), 775, 1119.
- (9) W.Schröter and R.Labusch : Phys. Status Solidi, **36**(1969), 539.
- (10) H.Ono and K.Sumino : J. Appl. Phys., **54**(1983), 4426.
- (11) Yu.A.Osipyan : Crystal Research and Tech., **16**(1981), 239.
- (12) 例えば，鹿児島誠一 編著：一次元電気伝導体，物性科学選書，掌華房，(1982)。
- (13) V. A. Grazhulis, V. V. Kveder and V. Yu. Mukhina : Phys. Status Solidi, **44**(1977), 107.
- (14) M.Heggie and R.Jones : Phil. Mag., **B48**(1983), 365.
- (15) 例えば，石野 葉：結晶格子欠陥，材料科学講座 2，橋口隆吉，近角聴信 編集，朝倉書店，(1969)，第 5 章。
- (16) V. V. Kveder, Yu. A. Osipyan, W. Schröter and G. Zoth : Phys. Status Solidi, (a) **72**(1982), 701.
- (17) 例えば，伊達宗行：電子スピン共鳴，新物理学シリーズ 20，山内恭彦監修，培風館，(1978)。
- (18) H.Alexander, R.Labusch and W.Sander : Solid State Comm., **3**(1965), 357.
- (19) F.D.Wöhler, H.Alexander and W.Sander : J. Phys. Chem. Sol., **31**(1970), 1381.
- (20) U.Schmidt, E.Weber, H.Alexander and W.Sander : Solid State Comm., **14**(1974), 735.
- (21) H.Alexander, M.Kenn, B.Nordhofen and E.Weber : Inst. Phys. Conf. Ser., No. 23 (1975), 433.
- (22) E.Weber and H.Alexander : Inst. Phys. Conf. Ser., No. 31 (1977), 266.
- (23) L.Bartelsen : Phys. Status Solidi, (b) **81**(1977), 471.
- (24) E.Weber and H.Alexander : J. de Phys., **40**(1979), C6-101.
- (25) H.Alexander, C.Kisielowski-Kemmerich and E.R.Weber : Physica, **116B**(1983), 583.
- (26) E.R.Weber and H.Alexander : J. de Phys., **44**(1983), C4-319.
- (27) V. A. Grazhulis and Yu. A. Osipyan : Sov. Phys. JETP, **31**(1970), 677.
- (28) V. A. Grazhulis and Yu. A. Osipyan : Sov. Phys. JETP, **33**(1971), 623.
- (29) S. V. Broude, V. A. Grazhulis, V. V. Kveder and Yu. A. Osipyan : Sov. Phys. JETP, **39**(1974), 721.
- (30) V. A. Grazhulis : J. de Phys., **40**(1979), C6-59.
- (31) M.Suezawa, K.Sumino and M.Iwaizumi : Inst. Phys. Conf. Ser., No. 59 (1981), 407.
- (32) 邦文の解説として，生駒俊明，奥村次徳：電子通信学会誌，**64**(1981)，59, 195, 279.
- (33) 国府田隆夫，松元 宏：光物性測定技術，物理学工学実験 13，東京大学出版会，(1983)，第 7 章
- (34) L.C.Kimerling and J.R.Patel : Appl. Phys. Lett., **34**(1979), 73.
- (35) J.R.Patel and L.C.Kimerling : J. de Phys., **40**(1979), C6-67.
- (36) J. R. Patel and L. C. Kimerling : Crystal Research and Tech., **16**(1981), 187.
- (37) W.Szkielko, O.Breitenstein and R.Pickenhein : Crystal Research and Tech., **16**(1981), 197.
- (38) H.Ono and K.Sumino : J. Appl. Phys., 印刷中.
- (39) N. A. Drozdov, A. A. Patrin and V. D. Tkachev : Sov. Phys. JETP Lett., **23**(1976), 597.
- (40) N. A. Drozdov, A. A. Patrin and V. D. Tkachev : Phys. Status Solidi, (b) **83**(1977), K137.
- (41) M.Suezawa, Y.Sasaki, Y.Nishina and K.Sumino : Jap.J. Appl. Phys., **20**(1981), L537.
- (42) N. A. Drozdov, A. A. Patrin and V. D. Tkachev : Phys. Status Solidi, (a) **64**(1981), K63.
- (43) D.Gwinner and R.Labusch : Phys. Status Solidi, (a) **65**(1981), K99.
- (44) M.Suezawa, K.Sumino and Y.Nishina : Jap. J. Appl. Phys., **21**(1982), L518.
- (45) M.Suezawa, Y.Sasaki and K.Sumino : Phys. Status Solidi, (a) **79**(1983), 173.
- (46) I.Kiflawi and A.R.Lang : Phil. Mag., **30**(1974), 219.
- (47) S.Marklund : Phys. Status Solidi, (b) **92**(1979), 83.
- (48) J.E.Northrup, M.L.Cohen, J.R.Chelikowsky, J.Spence and A.Olsen : Phys. Rev., **B24**(1981), 4623.
- (49) R.Jones and S.Marklund : Phys. Status Solidi, (b) **101**(1980), 585.
- (50) S.Marklund : Phys. Status Solidi, (b) **100**(1980), 77.
- (51) J.R.Chelikowsky : Phys. Rev. Lett., **49**(1982), 1569.
- (52) J. de Phys., **40**(1979), C6.
- (53) Crystal Research and Tech., **16**(1981), 131~269.
- (54) J. de Phys., **44**(1983), C4.