

放射線損傷を受けたゲルマニウム単結晶の 回復に及ぼす不純物又は格子欠陥の影響

岡 真 弘

(昭和36年11月30日受理)

Masahiro OKA : Annealing of Radiation Defects in Germanium
with Different Donors and Dislocations.

I. 序 説

I. 1. 緒 言

固体の放射線損傷の研究は E.P. Wigner¹⁾ が 1943 年に予言し, F. Seitz²⁾ が先づ研究を始め
て以来多くの人によって研究されて来た³⁾ が未だに充分とは言えない状態である。放射線損傷
の主な問題点は次の様で

- (1) 入射粒子と格子点原子の衝突の基本過程
- (2) 入射粒子と格子点原子との衝突によってどのような格子欠陥が出来るか。
- (3) 格子欠陥を含む結晶の性質
- (4) 格子欠陥の焼鈍

に大別される⁴⁾。特に(4)の研究は(2)及び(3)の項目の研究の一つの支柱となるべきものであって、
格子欠陥の様子を決めるのに極めて有力な方法である。

n型ゲルマニウムの最純の試料は 10^{13}cm^{-3} の伝導電子濃度であり、原子1ケがはじき出され
ると伝導電子が1ケ又は2ケ減少するのであるから放射線に対して電気的性質が極めて敏感で
あること、及びその結晶製作の技術が極めてすぐれているので、格子欠陥、放射線損傷の研究
対象として半導体、特にゲルマニウムが選ばれ、Johnson 及び Lark-Horowitz⁵⁾ 等が1948年以
来強力に研究を推進してきている。即ち半導体の場合は現象が金属に比べて顕著であるが欠陥
のエネルギー準位の荷電状態がフェルミ準位の位置と関係していること及び欠陥相互間の作用
として弾性的なもの他にクーロン相互作用を考えなければならないので割合と複雑になる。

ゲルマニウムの放射線損傷の回復は種々の放射線、照射温度、焼鈍温度範囲、試料の型等につ
いての研究が行なわれて来た。然し未だ実験も不充分であり理論も確立されていない。

一般に、半導体に放射線が照射されると

- (1) 電子が励起され伝導電子や正孔の濃度は平衡状態より増加する。しかしながら、これ等
は放射線照射を止めると通常 10^{-3}sec 以内で再結合して永久的な変化は残らない⁶⁾。

(2) 入射粒子により衝撃を受けた原子が正規格子点よりはじき出される。そして一对の格子間原子と空格子点、即ち一对の Frenkel 欠陥が出来る⁷⁾。然し重い高エネルギー粒子を照射した時には、更に複雑な欠陥である Thermal spike を生ずると考えられている⁷⁾。

放射線損傷によって出来る一次的又は二次的な欠陥の型を分類すると⁸⁾,

- a) 格子間原子 (I)
- b) 空格子点 (V)
- c) 近接した格子間原子と空格子点との対
- d) 不純物原子と結びついている格子間原子 (又は空格子点)
- e) Divacancy
- f) Cluster
- g) Thermal spike

等が考えられる。

格子欠陥に伴って導入されるエネルギー準位のモデルとして James と Lark-Horovitz⁹⁾ は格子間原子は2つのドナー準位を、空格子点は2つのアクセプター準位をつくるという簡単な考え方で、Fan と Lark-Horovitz の重陽子照射の実験¹⁰⁾ を定性的に説明することが出来た。又 Cleland, Crawford 及び Pigg¹¹⁾ が室温で中性子をゲルマニウムに照射した実験も説明することが出来たが、低温でゲルマニウムに中性子を照射した実験では、この James と Lark-Horovitz のモデルを適用することが出来ない。又他のモデルも2, 3考えられている^{12), 13)}がこの James と Lark-Horovitz モデルでも、その他のモデルでもすべての実験結果を説明しきれない事情がある。

始めにも述べた如く、現在の所、回復の機構についてはあまりよくわかっていない。又、照射による一次的効果が単純な Frenkel 欠陥を作り出すものとしても、焼鈍をおこして、これを測定している可能性が強い。

放射線損傷及びその回復の振舞を解明して行くには、最も簡単で、基本的な格子間原子及び空格子点の挙動を他の複雑な欠陥の影響から浮き上がらせ、分離してやるのが大切だと考えられる。この目的の為に

(1) 先づ最も簡単な欠陥を作ると思われる γ 線あるいは電子線で照射をしてやればよい。Co 60 は 1.17 MeV と 1.33 MeV の等しい強度の γ 線を放出している。この γ 線が試料を透過する時に主として Compton 効果によって出来た電子が格子点にある原子をたゞき出すのである。そして 1 MeV 程度の電子線のゲルマニウムに対する作用は、一次入射粒子によって先づ正規格子点より原子をたゞき出すのであるが、たゞき出された原子が更に二次的に原子をたゞき出すことは無いとされている¹⁴⁾。

(2) 次に低温照射をして室温焼鈍をするときには、格子間原子と空格子点との再結合の他に、格子間原子又は空格子点のいずれか一方が結晶中を拡散し易いので消滅の割合が異なる現象、即ち撰択焼鈍が観察されている^{13), 15), 16)}。だから撰択焼鈍の実験を行えば、例えば格子間原子が拡散して行って転位につかまって消滅するとか、或は不純物原子と結合するとかの現象より格子間原子に関する知見が得られ、同様に空格子点が何かと結合するという事から空格子点に関

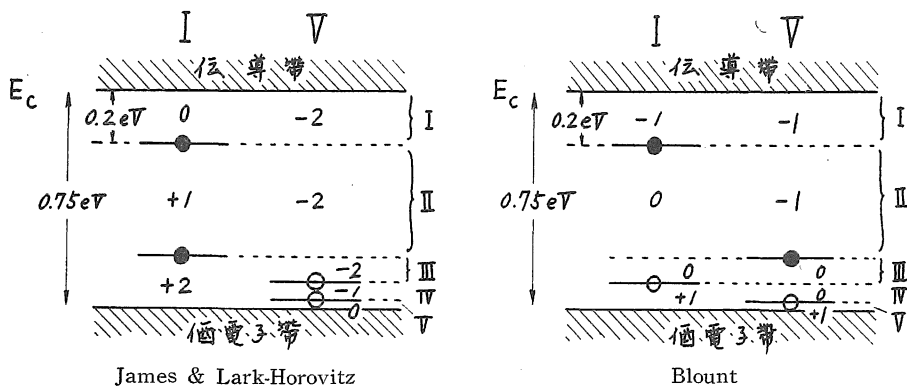
する実験的知見を得て理論を確立することが出来るものと思われる。

I. 2. 欠陥のエネルギー準位

放射線照射によって生成した半導体の欠陥の研究は、その電氣的性質に及ぼす影響を解析することにより進められて来た。この為には欠陥の荷電状態の詳細を知ることが必要である。なかんずく最も重要なのはキャリアの型に対するものと、キャリアの濃度に及ぼす効果である。結晶中に生じた欠陥によって導入されるエネルギー準位が大切になって来る。

ここで今までに提出されたエネルギー準位モデルの主要なものについて述べる。ゲルマニウム及びシリコンの放射線損傷に関するモデルは先きほど述べた James と Lark-Horovitz (以下 J. L. H. と略す) の提出したモデルと Blount¹²⁾ の提出したモデルである。

実験的に求められた種々の欠陥に附随するエネルギー準位を説明する為に最も困難な事は、欠陥の明細図、が実験的にも理論的にも不明確な事である。しかし点欠陥としては格子間原子と空格子点だけしか考えることが出来ない。だから考えられるモデルとしては格子間原子と空格子点に夫々エネルギー準位を与えたものが呈出されている。J. L. H. モデルは第1図に示す如く、格子間原子と空格子点は共に2価にイオン化し得るものと考えている。即ち空格子点は電子を深く捕えて(アクセプターと呼ばれる)、1ケの空格子点は2つの空の準位を禁制帯の中につくる。同様にして格子間原子は電子のドナーとして作用し、1ケの格子間原子は2つの満ちた準位をつくる。従って各々の格子間原子と空格子点の一对は4つのエネルギー準位と2ケの電子を生ずる



第 1 図

第 2 図

放射線照射により生成したエネルギー準位

- I : 格子間原子 ● : ドナー準位
 V : 空格子点 ○ : アクセプター準位

次に Blount は第2図の如くやはり格子間原子と空格子点の一对は4つの準位をつくるけれども、格子間原子も空格子点も夫々ドナーにもアクセプターにもなり得ると考えて Cleland らが実験的に求めた欠陥準位にあてはめた。その特徴としては、(1) 他の欠陥の存在の如何にかかわらずフェルミ準位の位置によりアクセプターとしてもドナーとしても働く事であり、次には(2) どんな場合でも2価に帯電することがない事である。

フェルミ準位の位置によって 空格子点と格子間原子の荷電状態が上記 2 つのモデルでどの様になるか、その様子を第 1 図及び第 2 図中に示す。図中右端の I, II, ..., V は夫々フェルミ準位がどの領域にあるかを示し、その領域に対応する土を附した数字が荷電の状態を示している。

I. 3. ゲルマニウムの室温焼鈍

電子線又は γ 線を照射したゲルマニウムの回復過程の研究は液体ヘリウム温度に近い低温で照射した試料を低温で焼鈍したものから、殆ど完全に回復する温度である 250°C 附近で焼鈍したものまでの種々の温度段階について行われている³⁾ が、常温焼鈍の研究は比較的に少ない。我々は 1956 年よりドライ・アイス温度で γ 線を照射したゲルマニウムについて、室温附近の温度 (0°C ~ 55°C) における焼鈍過程を研究して来た^{16) 17)}。この実験は、欠陥の変化量を指示する量としての電気伝導度を時間の関数として測定した。一般に、n 型ゲルマニウムに放射線を照射すると電気伝導度は照射の進むにつれて減少して行く。そして焼鈍をすると、その逆過程として電気伝導度は回復即ち増加して行くのである。上述の我々の実験は、焼鈍のごく初期に於ては、電気伝導度が時間と共に増加して行く。即ち「正常な回復、をするのであるが、それに続いて今度は焼鈍により電気伝導度が減少して行く過程、即ち “Reverse annealing” と呼ばれる見かけ上逆の過程を明確に認めた。又焼鈍曲線を一次反応と考え、3 つの指数関数曲線に分けることが出来た。この実験を説明する為に我々は Fletcher と Brown の焼鈍機構のモデル¹⁷⁾ を少々修正して採用した。

そうして焼鈍の最初の段階は格子間原子と空格子点が再結合するのであり、二番目の段階は格子間原子が拡散して、又三番目の段階は空格子点が拡散して夫々初めから存在していた欠陥に捕えられると考えて各段階の「活性化エネルギー」を求めた所、夫々 0.76 eV 、 0.74 eV 及び 1.25 eV を得た。この値の中の 1.25 eV に近い 1.2 eV は橋口等¹⁹⁾ もその後の実験で認めており、自己拡散及び焼入のデータ²⁰⁾ よりも 1.2 eV はやはり空格子点の拡散と考えられると報告されている。

この我々の実験の解釈は結局、撰択焼鈍をおこしていることを示している。撰択焼鈍の現象はすでに Cleland 等²¹⁾ が 1955 年に p 型ゲルマニウムに於て指摘して、格子間原子の方が移動し易い欠陥であることをほのめかしている。

次に撰択焼鈍の中の 1 つの現象である “Reverse annealing” については次の様な研究がある。

Cleland 等²²⁾ は速い中性子を室温で照射した n 型ゲルマニウムについて、 100°C 近傍で焼鈍すると伝導電子濃度が減少するが、これは “Reverse annealing” でありこの事はやはり格子間原子の撰択焼鈍であって、格子間原子の Clustering や転位えの移動により生じるものと考えている。

更に Brown 等¹⁸⁾ はやはり室温で n 型ゲルマニウムに 3 MeV の電子線を照射した。この場合にも中性子で照射した時に見られるように一対の欠陥の片方が撰択焼鈍をする結果生ずる “Reverse annealing” が期待される。それにもかかわらず実験的には認めることが出来なかった。

電子線照射と γ 線照射とは同じ効果が期待されるから Cleland と Crawford¹⁵⁾ が γ 線を用い

室温で照射した n 型ゲルマニウムを 100°C 近くで焼鈍した 研究を調べて見た所がこの場合は確かに “Reverse annealing” を認めている。そしてこの相違を説明する為に Crawford と Cleland¹³⁾ とは Brown の実験は多分電子線を照射中に試料が熱せられて “Reverse annealing” の過程の大部分は照射中に起ってしまっているだろうと考えた。

所が、後で詳細に述べるが、我々は Van de Graaff 加速器により、試料をドライアイス温度に保って 1.6 MeV の電子線を n 型ゲルマニウムに照射した²³⁾。この試料を室温附近で焼鈍した所 “Reverse annealing” を確認出来た。

室温以外の温度領域に於ける焼鈍を調べて見ると “Reverse annealing” はあらわれてはいない。

以上の事から室温附近の焼鈍は

(1) 撰択焼鈍の様相を示す。そして各々の欠陥の消滅の様子は、不純物の種類又は初めから存在する欠陥に依存するであろう。

(2) この温度領域での焼鈍には “Reverse annealing” が現われていて、他は正常な回復である。

等の特徴を有する事が考えられる。故に常温附近で n 型ゲルマニウムを焼鈍することは格子間原子とか空格子点の挙動を解明する為には、非常に有利な実験の範囲と云えるだろう。

II. 実験方法

II. 1. 試料

実験に使用したゲルマニウム試料は不純物として砒素 (As) 及びアンチモン (Sb) の種々の量を含み、又転位濃度が異なるもので、引上げ法により $\langle 111 \rangle$ 方向に引上げた単結晶である。これを $\langle 111 \rangle$ 方向に直角に厚さ約 1 mm 及び 0.5 mm に切断し、超音波カッターにて第 3 図の様に仕上げたものを、ソニー株式会社、の厚意によって頂いた。

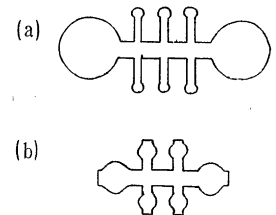
試料の転位濃度を測定する為に $\langle 111 \rangle$ 方向に直角に切った切り口をみがき、エッチして顕微鏡で観察した。エッチはまづ CP-4 にて 1 分間、その後 No. 2 にて数分間エッチをした。エッチ用液の組成を次に示す。

CP-4

HNO ₃ (69%)	50 cc
CH ₃ COOH (100%)	30 cc
HF (48%)	30 cc
Br ₂	0.6 cc

No. 2

HF (48%)	10 cc
H ₂ O ₂ (30%)	10 cc
H ₂ O	40 cc



縮尺 : 0 5 10 15 mm

第 3 図 試料の形状

試料に“Ohmic contact”を取るのに乳酸を融剤とし、錫を半田として用いると容易に満足する結果が得られる。

試料の諸元を第1表に示す。

第1表：試料諸元

No.	ρ	n	型	添加不純物	形状	t	n_i	照射線種
1	4.508	2.2×10^{14}	n	Sb	a	1.5	$\sim 10^4$	Co 60 γ
2	35.367	3.2×10^{13}	n	無し	a	1.16	$\sim 10^2$	Co 60 γ
20	0.723	2.6×10^{15}	n	As	b	0.4	3×10^4	1.5MeV e
22	0.80	2.3×10^{15}	n	Sb	b	0.4	3×10^4	1.5MeV e

ρ 水の三重点 (0.01°C) に於ける比抵抗 (Ωcm)

n 伝導電子濃度 (cm^{-3})

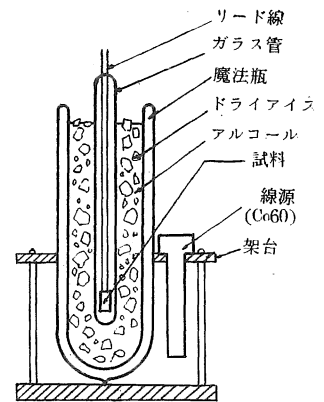
t 厚さ (mm)

n_i エッチ・ピット数 (cm^{-2}), (111) 面

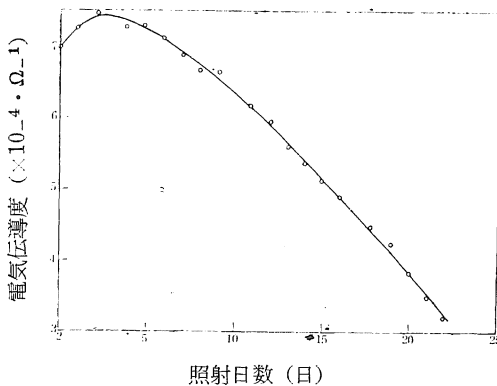
II. 2. 照射

(a) γ 線照射

大阪大学放射線実験所にあるホット・ケープ中に於いて Co 60 約 1000 Curie よりの γ 線を用いた。照射には第4図の如き装置を用いた。試料は碍子管中に封入して排気してある。照射中の温度はドライ・アイス温度に保つように魔法瓶に入れたドライ・アイスとアルコールとの混合物中に浸してある。照射線量は使用した線源量及び位置が一定しないので不明確であるが三週間の照射で総線量は約 10^8 Röntgen である。照射中は電気抵抗



第4図 γ 線照射装置



第5図 Co 60 γ 線照射中の電気伝導変化
試料温度：ドライアイス温度

の変化を測定して欠陥の生成の度合を調べた。測定は試料をホット・ケープの外へ取り出してドライ・アイスを補給してから半時間後に行った。第5図に測定結果の一例を示す。相当の変化があるが電気伝導度が減少のまゝであることはまだp型に変換していない事がわかる。

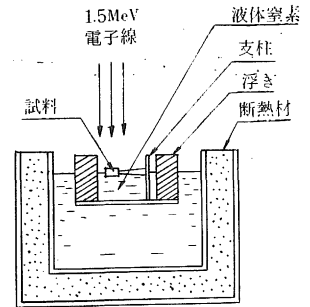
(b) 電子線照射

大阪府寝屋川市にある日本放射線高分子協会大阪研究所にある High Voltage Engineering Corporation 製の Van de Graaff 加速器よりの 1.5 MeV の電子線を照射した。電子線束は 1.15×10^{13} electrons/ cm^2sec であり、線量

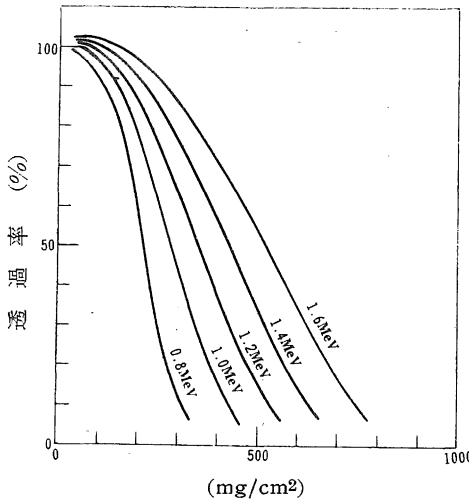
率にすれば 3×10^5 rad/sec である。

液体窒素温度にて照射するために第6図に示す如き装置を用いた。この場合試料は裸で支柱を介して浮きの上に乗っており照射により液体窒素液面が変わっても常に液体窒素温度に保たれる。

電子線の物質に対する透過率 (%) を第7図に示す。この図に於て透過率が 100 % よりも増加しているのは二次電子放射による為といわれている。



第6図 電子線照射装置



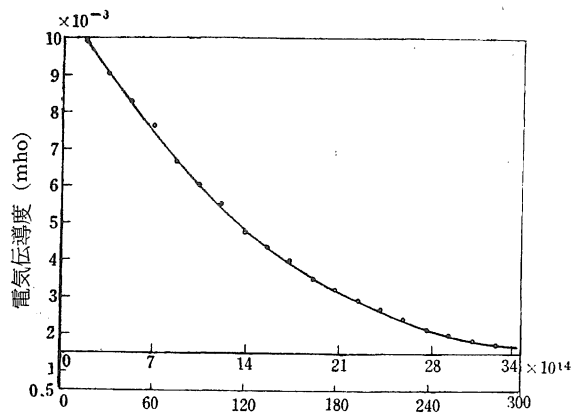
第7図 電子線の透過率
(中井洋太氏の測定による)

実験に用いた試料は厚さ 0.4 mm でありゲルマニウムの密度は 5.32 gr/cm^3 であるから 1.5 MeV の電子線を照射すれば略 100 % 透過する。だから試料の上面と下面の欠陥の一様性は極めてよいと考えられる。

従ってよく電子線照射の時に総照射量の半分の所で行う試料の反転は行っていない。単に変化を調べるだけの目的で照射中に電子線を切断することなく、線量に対する電気抵抗の変化を測定した。結果を第8図に示す。照射量と共に電気伝導度が相当減少しているがまだ p 型になっていない事がわかる。

II. 3. 焼 鈍

25°C に於て “Isothermal annealing” を行った。序説に述べた如く、我々の実験の目的とする撰択焼鈍及びその結果生ずる “Reverse annealing” が最も顕著に現われる温度が実験に都合がよい。現在までの研究⁶⁾により 30°C 以上では序説 I. 3 で述べた三番目の段階が速くて、二番目の段階が隠れてしまって観察に不便であり、且つ 20°C 以下では実験に時間がかかりすぎるので 25°C に於て実験を行うことが最も都合がよい。



横軸上：照射線量 (electrons/cm²)
横軸下：照射時間 (sec)
第8図 電子線照射中の電気伝導度の変化
No. 20 (As添加)
試料温度：液体窒素温度

焼鈍は恒温水槽中に於て行った。恒温槽は魔法瓶の中に水を入れて攪拌し、水銀とトルオールからなるローリ・スイッチで温度制御をした。温度は $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 以内で一定に保たれる。所謂“Dip method”を用い焼鈍温度と異なる温度定点で測定した。

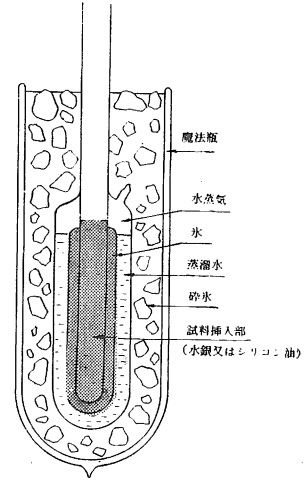
II. 4. 測定

測定温度は水の三重点、ドライ・アイス温度、液体窒素温度である。水の三重点温度は $0.0100^{\circ}\text{C}^{24)}$ でこの装置を第9図に示す。温度の安定性及び再現性は非常によい。簡単に実験に便利である。

測定はホール係数、試料の端から端までの電気抵抗及び第3図に示される形の試料に一定の電流を流して途中の“電位測定用プローブ、間の電位差を測定した。この電位差並にホール電圧の測定には横川電機製電位差計を使用した。

試料の両端間の抵抗測定には Wheatstone ブリッジを用いた。ブリッジの可動辺には横川電機の6ダイヤル標準可変抵抗器を使用し、比例辺は試料になるべく電流が流れず且つ6ダイヤル可変抵抗器のすべての桁が有効数字として測定出来るように選んだ。

ホール係数測定用に使用した磁場は約は1300 Oersted であり主電流は1 mA である。



第9図 水の三重点装置

III. 測定結果と討論

III. (a) r 線照射

実験に用いた試料は第1表に示した如きもので、いずれもn型である。No.2の試料は一応、転位の無い純粋なものを目指して製作されたものであるがn型になっている。従って試料中の不純物は不明である。No.1とNo.2の両者を比較すると比抵抗及び転位濃度が大巾に異なっている。照射による電気伝導度の変化量はドライ・アイス温度に於てNo.1が44.98%，No.2が124.62%であってまだp型に反転はしていない。

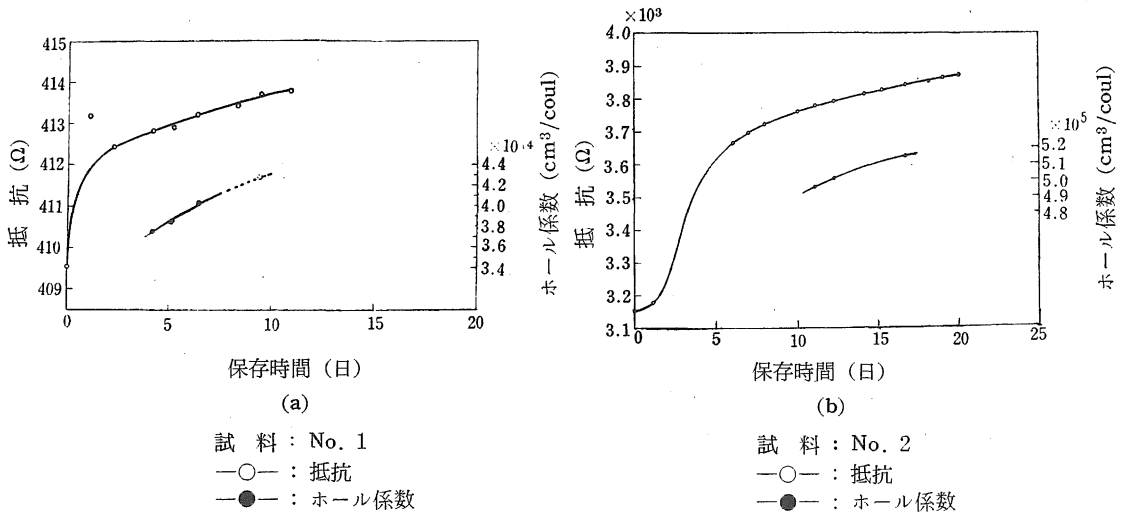
焼鈍によって欠陥の回復がどのようになるかを示す量として、照射によって出来た欠陥の内、まだ回復しない量がどれだけあるかを次の様な関係式で表わして Fraction not annealed : $f(t)$ と名付けられている

$$f(t) = \frac{\sigma_0 - \sigma(t)}{\sigma_0 - \sigma_{AB}} \quad (1)$$

但し

- σ_0 : 照射前電気伝導度
- σ_{AB} : 照射後(焼鈍前)電気伝導度
- $\sigma(t)$: 焼鈍時間 t 分後の電気伝導度

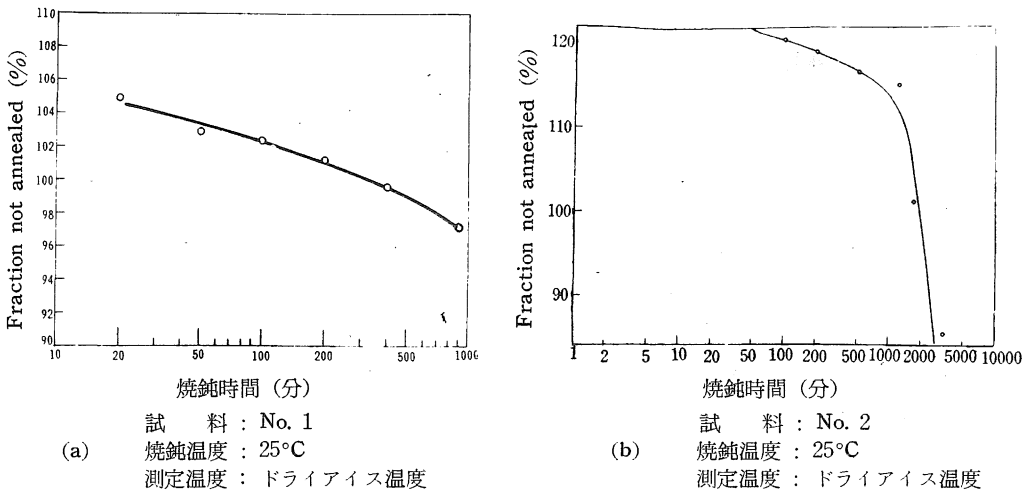
照射後ドライ・アイス温度に保ったまま、相当長期間保存した。その期間中、比抵抗及びホール係数を測定した。測定はドライ・アイス温度にて行った。その結果を第10図に示す。現在までn



第10図 ドライアイス温度に保存中の変化

型ゲルマニウムに於て、ドライ・アイス温度に於ても生成した欠陥は完全に安定なものではなくてやはり焼鈍を起し、然も“Reverse annealing”であることがわかる。

こうして No. 1 試料で 19 日間、No. 2 試料で 23 日間保存した後に 25°C で焼鈍した。測定はドライアイス温度に於て行った。之は No. 2 の試料が照射前の測定に於いて、すでに 0°C 附近に於て固有領域に入るので測定温度としては水の三重点を避け、しかも“Reverse annealing”を認め得るであろう温度²³⁾としてドライ・アイス温度を選んだ。測定結果を第11図に示す。この



第11図 γ 線照射試料の焼鈍曲線

図で $f(t)$ が 100% を越えているのは照射直後の値を σ_{AB} に取ってあり、その後保存中に“Reverse annealing”を起こしている為である。

この第11図は“Reverse annealing”を示していない。然るに、同じ No. 1 の結晶より切り出した試料を以前に実験^{17), 25)}した所によると第12図に示すように非常に明瞭に“Reverse

annealing”を認めることが出来る。この実験の条件は照射後直ちに25°Cで焼鈍を始めたことを除いて今回の実験と略同一である。第12図は縦軸に、伝導電子濃度に比例する電気抵抗の逆数の焼鈍量を取ってある。

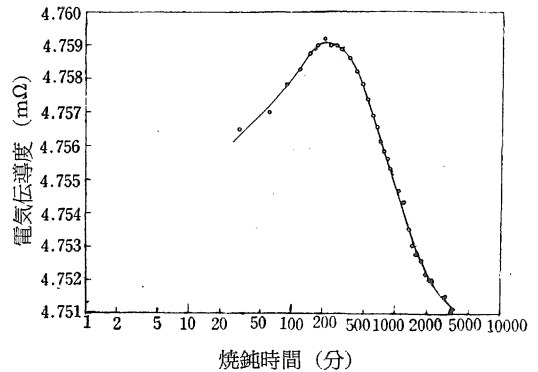
以上の事より長期間ドライアイス中に保存したものは25°Cで焼鈍しても“Reverse annealing”を認めることが出来ず、殆んど保存せず照射後直ちに焼鈍を行ったものについては“Reverse annealing”を認めることが出来る。故に長期間の保存中にドライ・アイス温度に於て“Reverse annealing”を終わってしまったものと考えることが出来る。

又研究室で以前に行った実験^{16),28)}に於て“Reverse annealing”の量が温度変化に対して規則性が充分でなく、例えば0°C, 20°Cの焼鈍温度に於てあまり予期した程大きくないのは、多分ドライ・アイスの保存期間が長かった為であろうと考えられる。

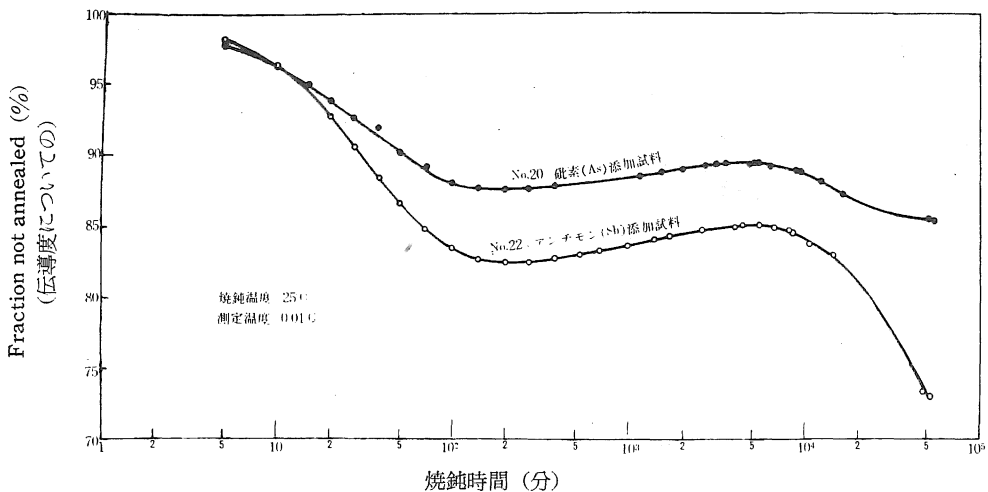
又ドライ・アイス温度に保存中の変化を、易動度が一定であると仮定して、始めの9日間の回復を伝導電子密度で比較すると、No. 1 (~10⁴ pits/cm²)で1.8×10¹² electrons/cm³, No. 2 (~10² pits/cm²)で6.7×10¹¹ electrons/cm³であって欠陥に依存する割合が少ないように思えるが之はエッチ・ピットの数が正しく欠陥を表現していないのかも知れない。

III. (b) 電子線照射

実験に用いた試料は既に示した如く、不純物として砒素(As)或はアンチモン(Sb)を添加



第12図 No. 1と同じ結晶より切り出した試料を照射後直ちに焼鈍した焼鈍曲線
r線照射 焼鈍温度：25°C



第13図 不純物の異なる試料による焼鈍曲線の比較

したもので、25°C に於ける比抵抗が夫々 0.9Ωcm 及び 0.98Ωcm で、エッチ・ピットの数がいづれも $3 \times 10^4/cm^2$ で、不純物の種類が異なる他は非常によく似た試料である。

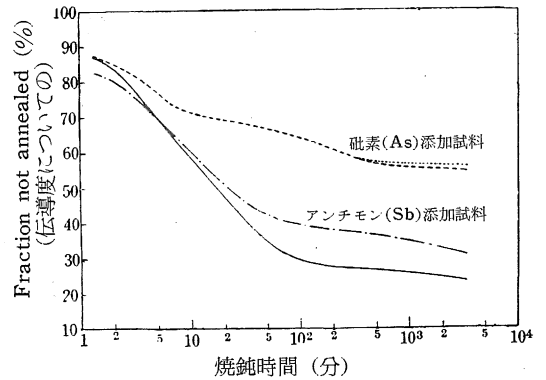
これ等は前述の如く 1.5MeV の電子線で、総線量 3.4×10^{15} electrons/cm² の照射により、水の三重点における抵抗が As 添加試料のもので約 130 倍、Sb 添加試料で約 15 倍増加している。しかしながら第 8 図で照射線量に対して抵抗が一樣に増加の一途をたどっていることは、之等の試料が未だ p 型に反転してはいない事を示している。

この試料夫々につき 25°C の恒温水槽で “Isothermal annealing” を行った結果を第 13 図に示す。測定は水の三重点温度に於いて行った。縦軸は “Fraction not annealed” としてある。不純物の異なる試料の間には焼鈍が進むにつれて “Fraction not annealed” に大きな差が現われてくる。同様の実験を Brown²⁶⁾ も行っており参考迄にその結果を第 14 図に示す。この実験は As 及び Sb を 2×10^{15} electrons/cm³ の濃度で含む n 型ゲルマニウムに 1 MeV の電子線を -194°C (79°K) で照射して、これを 56°C で焼鈍したものである。

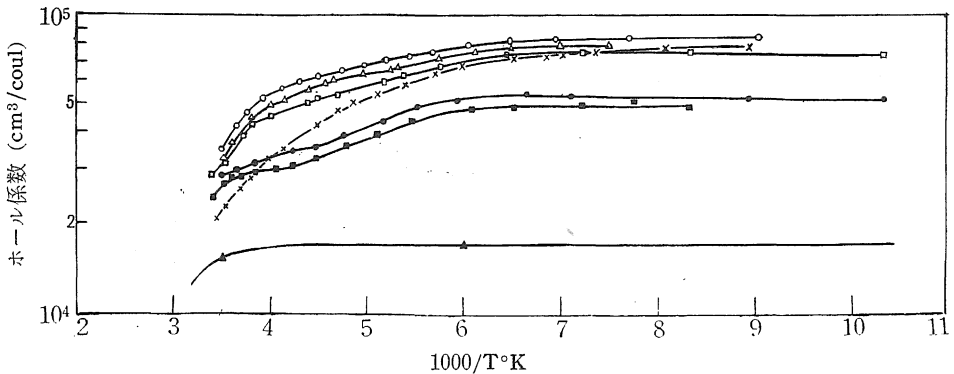
第 13 図と第 14 図を比較して明らかなのは As 添加の方が Sb 添加のものに比して焼鈍し難いこと及び “Reverse annealing” が我々の実験には現われているが Brown 等の実験には現われていないことである。尚伝導電子濃度についての焼鈍曲線も第 13 図と殆んど同様のものが得られた。

橋口等^{19),20)} もこの問題に興味をもって、

As 及び Sb を添加した試料に室温で γ 線を照射し、室温より 280°C までの焼鈍の実験を行っている。橋口等はまだその最終結果についての比較を行っていないが、Sb を添加した方の試料で



第 14 図 Brown 等の実験



第 15 図 焼鈍によるホール係数の温度依存性の変化

- ▲ 照射前
- 2.5時間後
- 18.5時間後
- 111.5時間後
- × 焼鈍開始前
- △ 12.5時間後
- 65.5時間後

は 50°C 附近の焼鈍により -183°C (90°K) での抵抗は増大するがホール係数は増大しない。

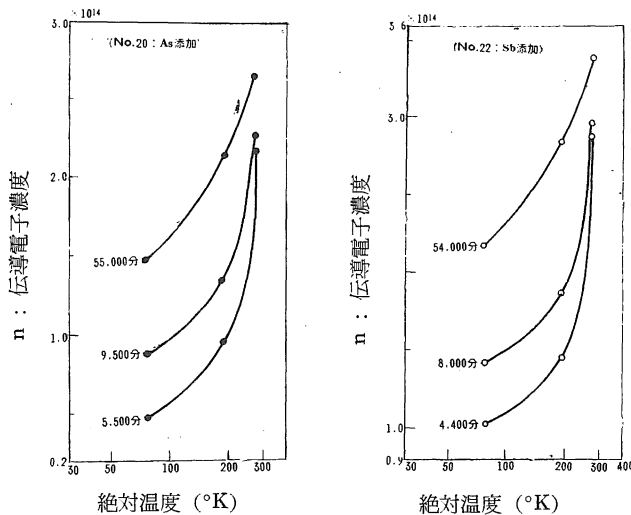
従って易動度が減少していると報告している。即ちこの実験からは“Reverse annealing”の現象は易動度の変化によるものとせねばならず、我々の“Reverse annealing”は伝導電子濃度の変化によるという考えと一見相反するよう見える。然し之は以下に述べるように考えれば矛盾しない。

即ち我々の測定では測定温度は水の三重点温度であるのに対し、Brown 等のは -194°C (79°K) であり、橋口等のは -183°C (90°K) である。

こゝで研究室での測定による処の Van de Graaff 加速器よりの電子線で照射したゲルマニウムの焼鈍によるホール係数の温度依存性の変化を第 15 図に掲げる。これは厚さ約 1 mm の n 型 $15\Omega\text{ cm}$ のゲルマニウム単結晶を 1.6 MeV の電子線で照射し、総線量が $2 \times 10^{15}\text{ electrons/cm}^2$ で抵抗値が数倍に増加した試料を 25°C で焼鈍を行い、焼鈍時間が夫々 2.5 時間後、12.5 時間後、18.5 時間後、65.5 時間後及び 111.5 時間後にホール係数の温度依存性を測定したものである。

この図によれば -163°C (110°K) 以下の温度では焼鈍の初期にはホール係数は殆んど変化が無く、ドライ・アイスの温度附近では焼鈍の初期に於て明らかにホール係数が増加し、後減少する傾向を持っている。即ち“Reverse annealing”が認められる。

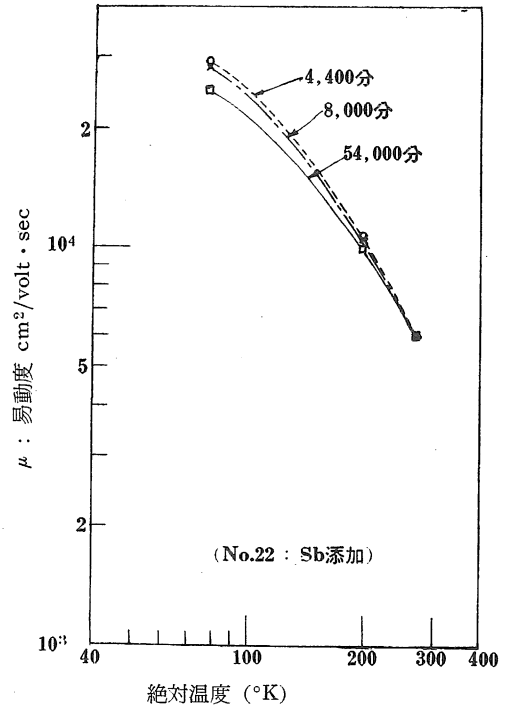
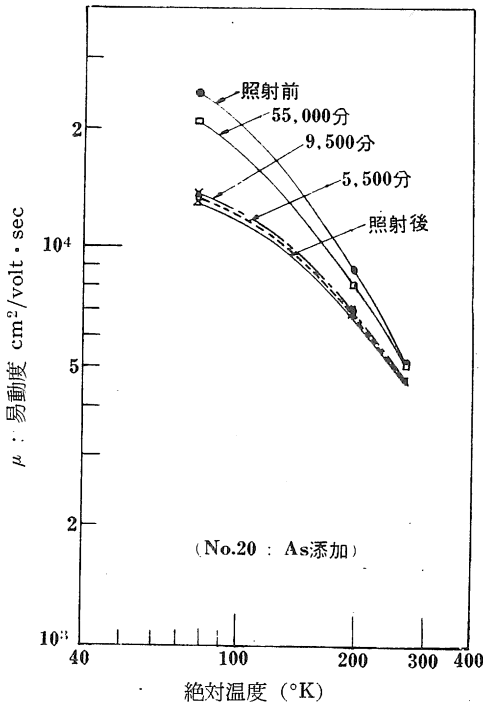
この図によれば橋口等が -183°C (90°K) に於ける測定を行って“Reverse annealing”を認められなかったことは当然である。この現象を欠陥に附随するエネルギー準位モデルから説明することを考えて見るとこの試料は低温でフェルミ準位は第 1 図、第 2 図の領域 I にあり、高温では II に存在する故、J. L. H. モデルを採用すれば、格子間原子が先に撰択焼鈍をするものとすれば説明出来るが、Blount モデルでは説明することが出来ない。



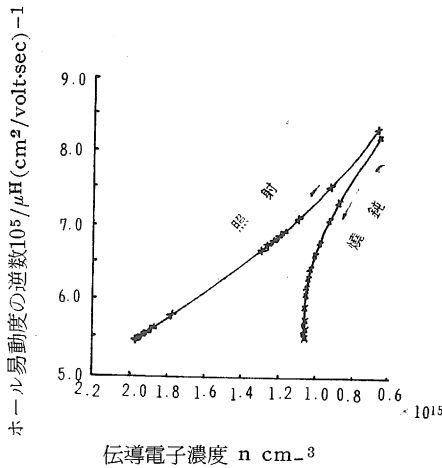
第 16 図 焼鈍による伝導電子濃度の温度依存性の変化

次に As 添加試料の方が Sb 添加の試料よりも焼鈍しにくい事に関連に於て、伝導電子濃度及び易動度の温度依存性に考察を進めよう。第 16 図及び第 17 図に測定結果を示す。先づ As 添加試料については 9500 分の焼鈍後に於いても尚易動度が殆んど回復せず減少したまゝである。又低温域に於いては著しいが 0°C 附近に於いても幾分減少したまゝの様子が見られる。之に反して Sb 添加試料に於いては照射前の測定が無いのは残念

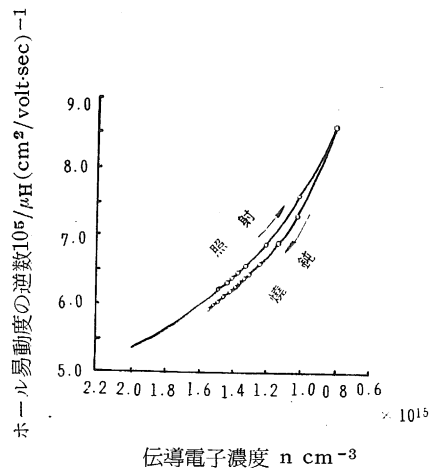
であるが、照射前に於ける水の三重点の値より推定して、4400 分ですでに低温に於ける易動度が大きく回復し、且つ照射前の値より増大していると思われる。ついで 55,000 分と非常に長



第 17 図 焼鈍による易動度の温度依存性の変化



第18図 砒素添加試料 (Brown等)



第19図 アンチモン添加試料 (Brown等)

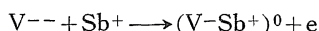
い時間焼鈍をすると As 添加試料でも回復が見られ、照射前の値に近づく。之に反して Sb 添加試料では減少しているがやはり照射前の値に近づくと考えられる。

Brown 等はやはり易動度を計算して第18図及び第19図の様な結果を得ている。即ち Sb 添加試料では照射と焼鈍とはほぼ逆過程であるのに対して、As 添加試料では易動度のみ回復して伝導電子濃度はある所で止まってしまう様に見える。之を説明するのに、彼等はアクセプターと

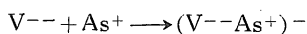
As 原子が結びついて散乱中心としての作用は減少するが、アクセプターが消滅するわけではなく、従って伝導電子数の変化は無いと考えた。

そして Sb 原子とは結びつかないと考えた。J. L. H. モデルによればアクセプターは空格子点であると考えているから、As 原子と空格子点が結びつくことになる。所が Sb 原子の方が As 原子よりも大きな原子である。比較の為にイオン半径をあげると (Covalent radii, single, As : 1.21Å, Ge : 1.22Å, Sb : 1.41Å)²⁷⁾ である。

この事は空格子点は As 原子と結びつくよりも、Sb 原子と結びつく方が安定であると考えられる。だから空格子点をアクセプターとする説は疑わしいと結論したので、J. L. H. モデルは重大な反論を受けるに至ったのである⁸⁾。然し乍ら我々の測定結果は次のように考えると説明することが出来る。やはり、正に荷電した不純物原子と負に荷電した欠陥との結合を考えるのであるが、J. L. H. モデルによれば、空格子点と不純物原子とがクーロン力により結合する。然るにその際、不純物原子の原子半径の相異により結合の状態に差が出来ると考えた。原子半径の大きい Sb 原子は空格子点と強固に結合して、Sb 原子も空格子点も共にその電子配位状態が変り



の如く電子を 1 ケ伝導帯に帰して空格子点は 1 ケの電子を捕えたまま Sb 原子と対を作り荷電が中和されて散乱に寄与しなくなり、散乱中心が減少して行く。所が As 原子は原子半径が小さいので、空格子点との結合がゆるく



の様に電子を 2 ケ捕えたままの空格子点と As 原子が結合して対を作り、負の 1 価の散乱中心として振舞う。

そして非常に長時間経過すると格子間原子も空格子点も消滅して数が少なくなって来て、結合していた不純物原子と空格子点とが解離して、空格子点が消滅して行く過程が発生して易動度が照射前の値に回復するであろうと考えて説明出来る。

即ち J. L. H. モデルで説明することが出来るが Blount モデルでは説明出来ない。

更に石野等²⁰⁾ は室温で γ 線を照射した試料を 200°C 以上で焼鈍すると易動度がやはり照射前の値以上に増加することを認めて、この段階では Sb 原子と空格子点とが結合する為であろうと説明している。この事は我々の実験の一つの裏打ちと考えられる。

IV. 結 論

以上の考察をまとめて見ると

(1) 液体窒素温度のように低い温度で測定すると散乱中心による影響はよく判るが、フェルミ準位が伝導帯に近づくために、格子間原子の荷電の状態が中性となって現象を見落したり、間違った結果に導くから注意しなければならない。測定は実験目的に適正な温度を選ぶことが必要である。

(2) 常温附近の焼鈍の実験はドナー不純物の種類によってその様子が異なる。従ってかかる焼鈍は格子欠陥の研究に於て一つの決め手となる点欠陥の振舞を解明するのに有力な手段である。

(3) “Reverse annealing” は伝導電子濃度の減少により起るもので、易動度の増大によるも

のでは無い。

(4) “Reverse annealing” の様子の研究は、特に格子間原子の振舞を解明することが出来る。

(5) 常温附近の焼鈍に見られる散乱中心の減少は空格子点と不純物原子との結合で、As 原子とよりはSb原子との方がより強固に結合する。

(6) n型ゲルマニウムについても、ドライ・アイス温度で焼鈍がおこり、然も “Reverse annealing” を含むものである。

(7) James と Lark-Horovitz のエネルギー準位モデルは Brown 等により反論を受けたのであるが、我々の研究は James と Lark-Horovitz モデルを益々強固に支持するものである。

以上の諸点が明らかになった。

V. 謝 辞

本実験研究に対し懇切な御指導及び御激励を頂いた大阪大学理学部(現在:産業科学研究所長)浅田常三郎教授並に絶えず有益な御指導、御支援を頂いた大阪大学理学部 斎藤晴男助教授に対して衷心より感謝の意を表わします。

大阪大学産業科学研究所放射線実験所の川西政治助教授を始めとする皆様方、大阪大学理学部浅田研究室の皆様方及び困難な実験に多大の労苦をいとわれなかった藤原慎司、青木厚二の両君に厚く感謝します。

試料を製作、調整して呈供して頂いたソニー株式会社 塚本哲男氏及び稲葉元志氏に、又 Van de Graaff により電子線を照射して頂いた日本放射線高分子協会大阪研究所 中井洋太氏に深甚な謝意を表します。

尚、研究費の一部は学術振興会流動研究員研究費及び文部省科学研究費によったことを明記して謝意を表する。

文 献

- 1) E.P. Wigner : J. Appl. Phys. **17**, 857 (1946).
- 2) F. Seitz: Disc. Faraday Soc. **5**, 271 (1949).
- 3) J. Appl. Phys. **30**, No. 8 (1959) (Gatlinburg Conference).
- 4) 橋口: 固体の放射線損傷; 日本物理学会新編物理学選集 **23**.
- 5) W.E. Johnson and K. Lark-Horovitz: Phys. Rev. **76**, 442 (1949).
- 6) G. Bemski and W.M. Augstyniak: Phys. Rev. **108**, 645 (1957).
- 7) G.H. Kinchin and R.S. Pease : Reports on Progress in Physics. **18**, pp. 1 - 51 (Physical Society, London, 1955).
- 8) 森田: 放射線損傷に関する物性研短期研究会資料 (昭和35年12月)
- 9) H.M. James and K. Lark-Horovitz: Z. Phys. Chem. **198**, 107 (1951)
- 10) H.Y. Fan and K. Lark-Horovitz : 1955 Report of the Bristol Conference on Defects in Crystalline Solids (London : Physical Society).
- 11) J.W. Cleland, J.H. Crawford, Jr., and J.C. Pigg: Phys. Rev. **98**, 1742 (1955) ; **99**, 1170

- (1953).
- 12) E.I. Blount : J. Appl. Phys. 30, 1218 (1959).
 - 13) J.H. Crawford, Jr., and J.W. Cleland: Progress in Semiconductors, vol. 2, pp. 69 - 107 (Heywood and Company, London, 1957).
 - 14) J.H. Crawford, Jr., and J.W. Cleland: J. Appl. Phys. **30**, 1204 (1959).
 - 15) J.W. Cleland, J.H. Crawford, Jr., and D.K. Holmes : Phys. Rev. **102**, 722 (1956).
 - 16) .T. Asada et al. : J. Phys. Soc. Japan, **15**, 93 (1960)
 - 17) M. Oka : Bull. Shimane Univ (Natural Sci.) : **10**, 10 (1961).
 - 18) R.C. Fletcher and W.L Brown : Phys. Rev. **92**, 585 (1953); W.L. Brown, R.C. Fletcher and K.A. Wright : Phys. Rev. **92**, 591 (1953).
 - 19) 橋口 et al. 物理学会15回年会 (1960) .
 - 20) 石野 : 放射線損傷に関する物性研短期研究会資料 (昭和35年12月) .
 - 21) J.W. Cleland J.H. Crawford, Jr., and J.C. Pigg : Phys. Rev. **99**, 1170 (1955).
 - 22) J.W. Cleland, J.H. Crawford, Jr., and J.C. Pigg : Phys. Rev. **98**, 1742 (1955).
 - 23) 浅田 et al. 日本物理学会物性関係分科会 (1959) .
 - 24) 大石二郎 : 温度及びその測定法 (改訂版) 産業図書.
 - 25) 浅田 et al. 日本物理学会第14回年会 (1959) .
 - 26) W.L. Brown, W.M. Augstyniak and T.R. Waite: J. Appl. Phys. **30**, 1258 (1959)
 - 27) L. Pauling : Natnre of the chemical bond, Cornell University Press, Ithaca, 1945.
 - 28) 大村 : ゲルマニウムの放射線損傷とその時効効果 (昭和34年2月)