

JAERI-M  
84-091

DLTS法によるゲルマニウム単結晶中の  
酸素原子を含む照射欠陥の研究

1984年5月

福岡 登<sup>\*</sup>・神戸 祥之<sup>\*</sup>・齊藤 晴男<sup>\*</sup>・松田 光司

日本原子力研究所  
Japan Atomic Energy Research Institute

JAERI-M レポートは、日本原子力研究所が不定期に公開している研究報告書です。

入手の問合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11 茨城県那珂郡東海村）  
あて、お申しこしください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城  
県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Section, Division  
of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun,  
Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1984

---

編集兼発行 日本原子力研究所  
印 刷 山 田 軽 印 刷 所

DLTS法によるゲルマニウム単結晶中の酸素原子を含む  
照射欠陥の研究

日本原子力研究所高崎研究所大阪支所

福岡 登\*・神戸 祥之\*・齊藤 晴男\*・松田 光司

(1984年4月19日受理)

酸素又はV族元素をドープしたゲルマニウム単結晶に電子線照射を行ない、生じた欠陥の性質をDLTS法により調べた。また、670 K附近の熱処理により生じる thermal donor の性質についても調べた。

酸素を含む複合欠陥によって  $E_c - 0.13 \text{ eV}$ ,  $E_c - 0.25 \text{ eV}$  及び  $E_c - 0.29 \text{ eV}$  に電子捕獲準位が作られることがわかった。これらの欠陥の焼純実験、670 K附近で熱処理された試料におけるこれらの準位の挙動、Whan の赤外線吸収の結果との対応から、 $E_c - 0.25 \text{ eV}$  に準位を作る欠陥は2種類あり、その1つはA-中心（格子間酸素-空格子点対）であることがわかった。

670 K附近の熱処理より生ずるいわゆる "thermal donor" が  $E_c - 0.23 \text{ eV}$ ,  $E_c - 0.1 \text{ eV}$  に準位をもつことがわかった。この他にも2つの thermal donor によるピークがDLTSスペクトル中に認められた。これらの準位の焼純の様子から thermal donor を作る欠陥は2種類以上あることがわかった。

---

\* 大阪大学

"Irradiation Induced Defects Containing Oxygen  
Atoms in Germanium Crystal as Studied  
by Deep Level Transient Spectroscopy"

Noboru FUKUOKA\*, Yoshiyuki KAMBE\*, Haruo SAITO\*  
and Koji MATSUDA

Osaka Laboratory for Radiation Chemistry, JAERI

(Received April 19, 1984)

Deep level transient spectroscopy was applied to the electron trapping levels which are associated with the irradiation induced lattice defects in germanium crystals. The germanium crystals used in the study were doped with oxygen, antimony or arsenic and the defects were formed by electron irradiation of 1.5MeV or 10MeV. The nature of so called "thermal defect" formed by heat treatment at about 670K was also studied.

The trapping levels at  $E_c$ -0.13eV,  $E_c$ -0.25eV and  $E_c$ -0.29eV were found to be associated with defects containing oxygen atoms. From the experimental results the  $E_c$ -0.25eV level was attributed to the germanium A-center (interstitial oxygen atom-vacancy pair). Another defect associated with the  $715\text{cm}^{-1}$  infrared absorption band was found to have a trapping level at the same position at  $E_c$ -0.25eV.

The  $E_c$ -0.23eV and  $E_c$ -0.1eV levels were revealed to be associated with thermal donors formed by heat treatment at about 670K. Additional two peaks (levels) were observed in the DLTS spectrum. The annealing behavior of the levels suggests that the thermal donors originate from not a single type but several types of defects.

Keywords: Germanium, Radiation Damage, Defect, A-center, DLTS, Electron Irradiation, Thermal Donor, Electron Trapping Level, Annealing, Heat Treatment, Oxygen

---

\* Osaka University

## 目 次

1. 序 .....	1
2. 実験方法 .....	1
2.1 酸素をドープした結晶 .....	1
2.2 V族元素をドープした結晶 .....	2
3. 実験結果 .....	2
3.1 酸素をドープした結晶についての結果 .....	2
(i) 電子線照射による欠陥の性質 .....	2
(ii) Thermal Donor の性質 .....	3
3.2 V族元素をドープした結晶についての結果 .....	3
4. 考 察 .....	4
4.1 照射欠陥 .....	4
4.2 Thermal Donor .....	5
5. 結 論 .....	6
謝 辞 .....	6
参考文献 .....	7
図 .....	8

## Contents

1. Introduction.....	1
2. Experimental Procedure.....	1
2.1 Oxygen-doped Crystals .....	1
2.2 Antimony- or Arsenic-doped Crystals .....	2
3. Experimental Results .....	2
3.1 Results on Oxygen-doped Crystals .....	2
(i) Nature of Defects Produced by Electron Irradiation.....	2
(ii) Nature of Thermal Donors .....	3
3.2 Results on Antimony- or Arsenic-doped Crystals .....	3
4. Discussion .....	4
4.1 Radiation Defects .....	4
4.2 Thermal Donors .....	5
5. Summary .....	6
Acknowledgements .....	6
References .....	7
Figures.....	8

## 1. 序

ゲルマニウム中に放射線照射によって導入される格子欠陥については、欠陥の構造、その消滅過程、電気的性質等が研究されてきた。<sup>1~3)</sup>

Deep Level Transient Spectroscopy (DLTS) 法<sup>4,5)</sup>は、半導体中の不純物や欠陥の性質を調べるには良い方法で近年、いろいろと利用されている。少数担体の寿命測定や担体濃度の温度依存性、光伝導度の測定に比べ、精度・感度がよく、また不純物や欠陥によって禁止帯中に作られる電子又は正孔の捕獲準位について広い範囲にわたって調べることが出来、準位毎の情報が得られる利点がある。その他準位の捕獲断面積、濃度等を求めることも出来る。

DLTS法は、ionization-enhanced motion, Bourgoin-Corbett mechanism, recombination enhanced reaction の研究にも有効に利用できる測定法である。

本論文では DLTS 法を用いて、酸素又はV族元素をドープしたn-型ゲルマニウム中に電子線照射によって導入された電子捕獲準位の位置の決定、準位とドープした不純物原子の種類、濃度との関係及び焼鈍実験を行なった。これらの結果を比較検討し、酸素を含む欠陥についての考察を行なった。また酸素をドープした結晶については400°C附近の熱処理によって生じる thermal donor の性質及び照射効果についても調べた。

## 2. 実験方法

### 2.1 酸素をドープした結晶

酸素を  $3.0 \times 10^{17}$  atom/cm<sup>3</sup> ドープした結晶を基板として Schottky diode を作り試料とした。また試料作製前に 670 K (400°C) 附近で熱処理を行ない、thermal donor の性質、その照射に及ぼす影響について調べた。

照射はバンデ・グラフを用い、1.5 MeV の電子線で行なった。照射は液体窒素の蒸発ガスを試料に吹きつけて冷却して行なった。照射量は  $6.0 \times 10^{14}$  e/cm<sup>2</sup> 又は  $4.0 \times 10^{14}$  e/cm<sup>2</sup> である。

測定は Capacitance Meter (Boonton 72B) 及び dual-channel boxcar averager (Princeton Applied Research 162 + 164 × 2) からなる DLTS 測定装置を用いて行なった。

400 K 以上での焼鈍では、焼鈍前に、Schottky diode を作るために蒸着したアルミニウムと contact をとるために用いたインジュームを取り除き、焼鈍後に Schottky diode を作りなおして測定した。

## 1. 序

ゲルマニウム中に放射線照射によって導入される格子欠陥については、欠陥の構造、その消滅過程、電気的性質等が研究されてきた。<sup>1~3)</sup>

Deep Level Transient Spectroscopy (DLTS) 法<sup>4,5)</sup>は、半導体中の不純物や欠陥の性質を調べるには良い方法で近年、いろいろと利用されている。少數担体の寿命測定や担体濃度の温度依存性、光伝導度の測定に比べ、精度・感度がよく、また不純物や欠陥によって禁止帶中に作られる電子又は正孔の捕獲準位について広い範囲にわたって調べることが出来、準位毎の情報が得られる利点がある。その他準位の捕獲断面積、濃度等を求めるこども出来る。

DLTS 法は、ionization-enhanced motion, Bourgoin-Corbett mechanism, recombination enhanced reaction の研究にも有効に利用できる測定法である。

本論文では DLTS 法を用いて、酸素又はV族元素をドープしたn-型ゲルマニウム中に電子線照射によって導入された電子捕獲準位の位置の決定、準位とドープした不純物原子の種類、濃度との関係及び焼鈍実験を行なった。これらの結果を比較検討し、酸素を含む欠陥についての考察を行なった。また酸素をドープした結晶については 400°C 附近の熱処理によって生じる thermal donor の性質及び照射効果についても調べた。

## 2. 実験方法

### 2.1 酸素をドープした結晶

酸素を  $3.0 \times 10^{17}$  atom/cm<sup>3</sup> ドープした結晶を基板として Schottky diode を作り試料とした。また試料作製前に 670 K (400°C) 附近で熱処理を行ない、thermal donor の性質、その照射に及ぼす影響について調べた。

照射はバンデ・グラフを用い、1.5 MeV の電子線で行なった。照射は液体窒素の蒸発ガスを試料に吹きつけて冷却して行なった。照射量は  $6.0 \times 10^{14}$  e/cm<sup>2</sup> 又は  $4.0 \times 10^{14}$  e/cm<sup>2</sup> である。

測定は Capacitance Meter (Boonton 72B) 及び dual-channel boxcar averager (Princeton Applied Research 162 + 164 × 2) からなる DLTS 測定装置を用いて行なった。

400 K 以上での焼鈍では、焼鈍前に、Schottky diode を作るために蒸着したアルミニウムと contact をとるために用いたインジュームを取り除き、焼鈍後に Schottky diode を作りなおして測定した。

## 2.2 V族元素をドープした結晶

アンチモン又は砒素をドープしたゲルマニウム単結晶 ( $Sb - 1 \cdot n_0 = 2.5 \times 10^{15} / \text{cm}^3$ ,  $Sb - 10 \cdot n_0 = 1.5 \times 10^{14} / \text{cm}^3$ ,  $As - 1 \cdot n_0 = 1.9 \times 10^{15} / \text{cm}^3$ ,  $As - 10 \cdot n_0 = 1.5 \times 10^{14} / \text{cm}^3$ ) を基板として、インジウームを用いて合金法で  $p^+ n$  接合を作り試料とした。<sup>6)</sup> 試料の厚さは 0.3 mm で、照射はインジウームによって電子線が乱されないよう裏面より行なった。照射及び測定方法は 2.1 と同じである。また Linac よりの 10 MeV 電子線照射も行なった。

## 3. 実験結果

### 3.1 酸素をドープした結晶についての結果

#### (i) 電子線照射による欠陥の性質

図 1 に照射前及び照射後（液体窒素の蒸発ガスにより冷却して照射）の DLTS の測定結果が示されている。測定条件は  $\tau_m = 3.64 \text{ ms}$ , 逆バイアス  $V_R = 3 \text{ V}$  である。ここで  $\tau_m$  は DLTS thermal scan で観測される捕獲準位によるピークの最大に対する emission rate の time constant で

$$\tau_m = \frac{t_1 - t_2}{\ell \ln(t_1/t_2)} \quad (1)$$

であらわされる。<sup>5)</sup>  $t_1$ ,  $t_2$  はパルスを与えたのち、容量の transient amplitude を測定する時間である。照射前の試料においても 190 K 附近にピークがみられ、電子捕獲準位のあることがわかる。照射後には新たに 155 K 附近にピークが生じ、照射によって作られた欠陥によって新しい準位が作られたことがわかる。

図 2 には 20 K 間隔、20 分の等時焼鈍を行ない、340 K, 430 K, 450 K まで焼鈍が進んだのちに測定した DLTS スペクトルが示されている。焼鈍により準位の消滅、生成が起っていることがわかる。これらの準位の位置を  $t_1$ ,  $t_2$  をかえたときに生じる DLTS スペクトルのピークの温度のズレを利用して求めた。伝導帯の下端 ( $E_c$ ) よりの準位の位置 ( $E$ ) とスペクトルのピークを示す温度 ( $T$ ) 及び  $\tau_m$  の間には

$$\tau_m T^2 = C \cdot \exp\left(\frac{E}{kT}\right) \quad (2)$$

なる関係がある。但し、 $C$  は定数、 $k$  はボルツマン定数である。これを用いて図 1, 2 に示されたピークを作る準位の位置を求めた結果が図 3 に示されている。これより照射前からあり 190 K 附近にピークを作る準位は伝導帯から 0.29 eV 下にある ( $E_c - 0.29 \text{ eV}$ ) ことがわかった。また 155 K 附近に照射によって生じる準位は  $E_c - 0.25 \text{ eV}$  に、焼鈍により生じる準位は  $E_c - 0.13 \text{ eV}$  にあることがわかった。<sup>7)</sup>

## 2.2 V族元素をドープした結晶

アンチモン又は砒素をドープしたゲルマニウム単結晶 ( $Sb - 1 \cdot n_0 = 2.5 \times 10^{15} / \text{cm}^3$ ,  $Sb - 10 \cdot n_0 = 1.5 \times 10^{14} / \text{cm}^3$ ,  $As - 1 \cdot n_0 = 1.9 \times 10^{15} / \text{cm}^3$ ,  $As - 10 \cdot n_0 = 1.5 \times 10^{14} / \text{cm}^3$ ) を基板として、インジウームを用いて合金法で  $p^+ n$  接合を作り試料とした。<sup>6)</sup> 試料の厚さは 0.3 mm で、照射はインジウームによって電子線が乱されないよう裏面より行なった。照射及び測定方法は 2.1 と同じである。また Linac よりの 10 MeV 電子線照射も行なった。

## 3. 実験結果

### 3.1 酸素をドープした結晶についての結果

#### (i) 電子線照射による欠陥の性質

図 1 に照射前及び照射後（液体窒素の蒸発ガスにより冷却して照射）の DLTS の測定結果が示されている。測定条件は  $\tau_m = 3.64 \text{ ms}$ , 逆バイアス  $V_R = 3 \text{ V}$  である。ここで  $\tau_m$  は DLTS thermal scan で観測される捕獲準位によるピークの最大に対する emission rate の time constant で

$$\tau_m = \frac{t_1 - t_2}{\ell \ln(t_1/t_2)} \quad (1)$$

であらわされる。<sup>5)</sup>  $t_1$ ,  $t_2$  はパルスを与えたのち、容量の transient amplitude を測定する時間である。照射前の試料においても 190 K 附近にピークがみられ、電子捕獲準位のあることがわかる。照射後には新たに 155 K 附近にピークが生じ、照射によって作られた欠陥によって新しい準位が作られたことがわかる。

図 2 には 20 K 間隔、20 分の等時焼鈍を行ない、340 K, 430 K, 450 K まで焼鈍が進んだのちに測定した DLTS スペクトルが示されている。焼鈍により準位の消滅、生成が起っていることがわかる。これらの準位の位置を  $t_1$ ,  $t_2$  をかえたときに生じる DLTS スペクトルのピークの温度のズレを利用して求めた。伝導帯の下端 ( $E_c$ ) よりの準位の位置 (E) とスペクトルのピークを示す温度 (T) 及び  $\tau_m$  の間には

$$\tau_m T^2 = C \cdot \exp\left(\frac{E}{kT}\right) \quad (2)$$

なる関係がある。但し、C は定数、k はボルツマン定数である。これを用いて図 1, 2 に示されたピークを作る準位の位置を求めた結果が図 3 に示されている。これより照射前からあり 190 K 附近にピークを作る準位は伝導帯から 0.29 eV 下にある ( $E_c - 0.29 \text{ eV}$ ) ことがわかった。また 155 K 附近に照射によって生じる準位は  $E_c - 0.25 \text{ eV}$  に、焼鈍により生じる準位は  $E_c - 0.13 \text{ eV}$  にあることがわかった。<sup>7)</sup>

これらの準位について 20 分の等時焼鈍を行なった結果が図 4 に示されている。 $E_c - 0.13 \text{ eV}$  及び  $E_c - 0.29 \text{ eV}$  に準位を作る欠陥は焼鈍により増加するので最大生成量を 100 % にとって示してある。 $E_c - 0.25 \text{ eV}$  は 300 K での焼鈍後の量を 100 % にとってある。この結果より  $E_c - 0.25 \text{ eV}$  準位は 2 段階で焼鈍することがわかった。すなわち、この準位を作る欠陥は 2 種類あることを示している。

$E_c - 0.29 \text{ eV}$  準位を作る欠陥は照射前から存在し、照射後焼鈍とともに増加し、510 K の焼鈍で最大となる。 $E_c - 0.13 \text{ eV}$  準位は 390 K の焼鈍により生じ、430 K の焼鈍で最大となる。

図 5 に液体窒素温度で照射した試料について、 $E_c - 0.25 \text{ eV}$  準位の等時焼鈍曲線が 150 K により示されている。この図は 220 K での焼鈍で  $E_c - 0.25 \text{ eV}$  準位の密度が最大となるため、その値を 100 % として示してある。この結果より  $E_c - 0.25 \text{ eV}$  準位を作る欠陥は 220 K まで増加し、340 K にかけて減少し、380 K まで再び増加し、440 K で完全に消滅することがわかる。

#### (ii) Thermal Donor の性質

酸素をドープした試料において、670 K ( $\sim 400^\circ\text{C}$ ) 附近で熱処理をすると、thermal donor が生成されることは Fuller et al.<sup>8)</sup>, Kaiser<sup>9)</sup> によって報告されている。

本実験では 510 K ( $\sim 240^\circ\text{C}$ ), 590 K ( $\sim 320^\circ\text{C}$ ), 630 K ( $\sim 360^\circ\text{C}$ ), 670 K ( $\sim 400^\circ\text{C}$ ) で各 30 分の熱処理を行ない、thermal donor の生成過程、その準位の位置を DLTS 法で測定した。その結果が図 6, 7 に示されている。図 1 に示した as-grown の試料で存在する  $E_c - 0.29 \text{ eV}$  準位を作る欠陥は 590 K の熱処理で消滅しているが、これは図 4 の結果とも一致している。また熱処理によって新しい準位が 4 つ生成・消滅していくことがわかる。これらの準位のうち 2 つについては図 3 で示したのと同様の方法でその位置は  $E_c - 0.23 \text{ eV}$ ,  $E_c - 0.1 \text{ eV}$  と求められた。しかし 33 K 及び 38 K 附近のピークについてはピークがブロードなため精度の関係で求められなかった。これらの準位は図 6, 7 の一番上に示されているアンチモン・ドープの試料では認められず、酸素と関連した欠陥によって導入されたことがわかる。

図 8 に 673 K ( $400^\circ\text{C}$ ) で 10 時間熱処理した試料に電子線を照射した試料の DLTS スペクトルが示されている。熱処理によって生じた  $E_c - 0.23 \text{ eV}$  準位は観測されるが、熱処理をせずに照射した試料で生じる  $E_c - 0.25 \text{ eV}$  準位は全く認められなかった。

### 3.2 V 族元素をドープした結晶についての結果

図 9 に Sb-1, Sb-10 について 1.5 MeV 電子線の照射後（液体窒素の蒸発ガスで冷却して照射）の DLTS スペクトルが示されている。Sb-1 のアンチモン濃度は  $2.5 \times 10^{15} \text{ atom/cm}^3$  であり、Sb-10 は  $1.5 \times 10^{14} \text{ atom/cm}^3$  である。 $E_c - 0.27 \text{ eV}$  準位は Sb-10 でしか観測されず、アンチモンの濃度により電子線照射によって導入される欠陥が影響をうけることがわかる。また 340 K で焼鈍すると Sb-1, Sb-10 とも  $E_c - 0.23 \text{ eV}$  に新しい準位の生じることがわかつた。<sup>6)</sup>

また砒素をドープした試料の 1.5 MeV 電子線照射後の結果が図 10 に示されている。図 9 に

みられる  $E_c - 0.40 \text{ eV}$  準位は認められない。またアンチモン・ドープでみられた 340 K での焼鈍による  $E_c - 0.23 \text{ eV}$  準位の生成(図 11)は認められなかった。

図 11, 12 に 10 MeV 電子線照射の結果が示されている。アンチモン・ドープ, 硅素ドープ共に 1.5 MeV 電子線照射と生じる準位に差のないことがわかった。

$E_c - 0.27 \text{ eV}$  準位の 20 分ずつの等時焼鈍曲線が図 13 に示されている。この準位は 370 K から 410 K にかけて消滅することがわかった。

これまで述べてきた酸素ドープ及び V 族元素ドープの試料について求められた準位に関する結果をまとめたものが図 14 に示されている。不純物原子の種類, 濃度の影響, 熱処理による効果等が観測された。

## 4. 考察

### 4.1 照射欠陥

酸素をドープした結晶では図 1, 2, 3, 4 に示されているように 1.5 MeV 電子線照射及び 150 ~ 550 K における焼鈍において,  $E_c - 0.13 \text{ eV}$ ,  $E_c - 0.25 \text{ eV}$ ,  $E_c - 0.29 \text{ eV}$  の 3 つの電子捕獲準位が生成, 消滅していくことがわかった。これらの準位を図 9, 10, 11, 12 に示した V 族元素をドープした結晶についての結果と比較してみる。酸素ドープの試料で観測された準位に近い位置にあるものとしては測定精度を考えると  $E_c - 0.23 \text{ eV}$  及び  $E_c - 0.27 \text{ eV}$  の準位がある。しかし,  $E_c - 0.23 \text{ eV}$  準位は図 14, 11 に示されているようにアンチモンでしか認められず, また照射後 340 K 附近の焼鈍により生成されるものである。 $E_c - 0.27 \text{ eV}$  準位は図 13 に示されているように 370 K 附近より焼鈍し 410 K 20 分間の焼鈍で消滅した。このような焼鈍結果は図 4 のいずれの準位の焼鈍結果とも一致しない。このことは, これら 3 つの準位を作る欠陥は酸素ドープの結晶でしか生成されないものであり, 酸素を含んだ複合欠陥によるものであると考えられる。

Whan<sup>10, 11)</sup> は  $^{16}\text{O}$  をドープした結晶と  $^{18}\text{O}$  を 65 %まで濃縮してドープした結晶に 2 MeV の電子線を照射し, 酸素原子の質量差による, 赤外線吸収のおこる波長のシフトを利用して, ゲルマニウム中にも A-中心(格子間酸素-空格子点対)の生じることを示した。その他にもいくつかの酸素を含む複合欠陥による吸収を観測した。彼女が観測した酸素を含む複合欠陥による吸収のうち, 我々の観測した準位に対応すると考えられるものは, 等時焼鈍曲線から考えて次の 4 つのものである。それは  $620 \text{ cm}^{-1}$ ,  $715 \text{ cm}^{-1}$ ,  $731 \text{ cm}^{-1}$ ,  $819 \text{ cm}^{-1}$  に赤外線吸収を示す欠陥である。 $620 \text{ cm}^{-1}$  の吸収は A-中心による事が示されたが, この吸収は 150 K の焼鈍で最大となり 370 K の焼鈍で消滅する。 $715 \text{ cm}^{-1}$  の吸収は室温附近から生じ, 400 K で最大となり 470 K で消滅する。 $731 \text{ cm}^{-1}$  の吸収は 370 ~ 470 K で増加し, 600 K で消滅する。また  $819 \text{ cm}^{-1}$  の吸収は照射前からわずかに存在し, 370 K 附近より増加し 470 K で最大となり 600 K で消滅する。この  $819 \text{ cm}^{-1}$  の吸収は, defect-di oxygen complex 又は oxygen-different impurity complex とされている。

みられる  $E_c - 0.40 \text{ eV}$  準位は認められない。またアンチモン・ドープでみられた 340 K での焼鈍による  $E_c - 0.23 \text{ eV}$  準位の生成（図 11）は認められなかった。

図 11, 12 に 10 MeV 電子線照射の結果が示されている。アンチモン・ドープ、砒素ドープ共に 1.5 MeV 電子線照射と生じる準位に差のないことがわかった。

$E_c - 0.27 \text{ eV}$  準位の 20 分ずつの等時焼鈍曲線が図 13 に示されている。この準位は 370 K から 410 K にかけて消滅することがわかった。

これまでに述べてきた酸素ドープ及び V 族元素ドープの試料について求められた準位に関する結果をまとめたものが図 14 に示されている。不純物原子の種類、濃度の影響、熱処理による効果等が観測された。

## 4. 考察

### 4.1 照射欠陥

酸素をドープした結晶では図 1, 2, 3, 4 に示されているように 1.5 MeV 電子線照射及び 150 ~ 550 K における焼鈍において、 $E_c - 0.13 \text{ eV}$ ,  $E_c - 0.25 \text{ eV}$ ,  $E_c - 0.29 \text{ eV}$  の 3 つの電子捕獲準位が生成、消滅していくことがわかった。これらの準位を図 9, 10, 11, 12 に示した V 族元素をドープした結晶についての結果と比較してみる。酸素ドープの試料で観測された準位に近い位置にあるものとしては測定精度を考えると  $E_c - 0.23 \text{ eV}$  及び  $E_c - 0.27 \text{ eV}$  の準位がある。しかし、 $E_c - 0.23 \text{ eV}$  準位は図 14, 11 に示されているようにアンチモンでしか認められず、また照射後 340 K 附近の焼鈍により生成されるものである。 $E_c - 0.27 \text{ eV}$  準位は図 13 に示されているように 370 K 附近より焼鈍し 410 K 20 分間の焼鈍で消滅した。このような焼鈍結果は図 4 のいずれの準位の焼鈍結果とも一致しない。このことは、これら 3 つの準位を作る欠陥は酸素ドープの結晶でしか生成されないものであり、酸素を含んだ複合欠陥によるものであると考えられる。

Whan<sup>10, 11)</sup> は  $^{16}\text{O}$  をドープした結晶と  $^{18}\text{O}$  を 65 %まで濃縮してドープした結晶に 2 MeV の電子線を照射し、酸素原子の質量差による、赤外線吸収のおこる波長のシフトを利用して、ゲルマニウム中にも A-中心（格子間酸素-空格子点対）の生じることを示した。その他にもいくつかの酸素を含む複合欠陥による吸収を観測した。彼女が観測した酸素を含む複合欠陥による吸収のうち、我々の観測した準位に対応すると考えられるものは、等時焼鈍曲線から考えて次の 4 つものである。それは  $620 \text{ cm}^{-1}$ ,  $715 \text{ cm}^{-1}$ ,  $731 \text{ cm}^{-1}$ ,  $819 \text{ cm}^{-1}$  に赤外線吸収を示す欠陥である。 $620 \text{ cm}^{-1}$  の吸収は A-中心による事が示されたが、この吸収は 150 K の焼鈍で最大となり 370 K の焼鈍で消滅する。 $715 \text{ cm}^{-1}$  の吸収は室温附近から生じ、400 K で最大となり 470 K で消滅する。 $731 \text{ cm}^{-1}$  の吸収は 370 ~ 470 K で増加し、600 K で消滅する。また  $819 \text{ cm}^{-1}$  の吸収は照射前からわずかに存在し、370 K 附近より増加し 470 K で最大となり 600 K で消滅する。この  $819 \text{ cm}^{-1}$  の吸収は、defect-di oxygen complex 又は oxygen-different impurity complex とされている。

上記のWhanの結果を我々の結果と比べてみる。 $E_c - 0.25\text{ eV}$ 準位は2種類の欠陥によって作られることを述べたが、これにWhan<sup>11)</sup>の $620\text{ cm}^{-1}$ に吸収を作るA-中心と、 $715\text{ cm}^{-1}$ に吸収を作る欠陥を対応させてみる。 $620\text{ cm}^{-1}$ の吸収を作る欠陥と $715\text{ cm}^{-1}$ に吸収を作る欠陥を加えてあわせ、その焼鈍曲線を作ったものが図5に示されている。この曲線と $E_c - 0.25\text{ eV}$ 準位の焼鈍曲線を比べると、定性的には良い一致がみられる。尚、Whanの結果より作った曲線のピークは $220\text{ K}$ でも $380\text{ K}$ 附近でも $E_c - 0.25\text{ eV}$ 準位のピークよりわずかに高温側によっているが、Whanの等時焼鈍実験が $25\text{ K}$ 間隔、20分ずつであり、我々のは $20\text{ K}$ 間隔20分ずつであることを考えると、我々の実験条件の方が焼鈍の起こる割合が大きいため、Whanの結果が高温側に少しよることは当然と考えられる。これより $E_c - 0.25\text{ eV}$ 準位を作る欠陥の一つはA-中心であり、他の一つは $715\text{ cm}^{-1}$ に赤外線吸収を作る欠陥であると考えられる。また、この $E_c - 0.25\text{ eV}$ 準位は図8に示されているように $673\text{ K}$ ( $400^\circ\text{C}$ )で10時間熱処理したのちに電子線を照射した試料では認めることは出来なかった。Kaiser<sup>9)</sup>の赤外線吸収による格子間酸素の熱処理による変化の結果と考え合わせると、格子間酸素は $673\text{ K}$ 10時間の熱処理で thermal donor を作るために、ほぼ完全になくなつたと考えられる。そのため電子線を照射しても格子間酸素-空格子点対、すなわちA-中心は生成されなかつたと考えられ、 $E_c - 0.25\text{ eV}$ 準位がA-中心によって作られると考えると矛盾なく説明される。なお、照射直後は $715\text{ cm}^{-1}$ に赤外線吸収を作る欠陥は、Whanの結果より、殆ど生じていないことがわかり、この欠陥による $E_c - 0.25\text{ eV}$ 準位も当然観測されない。

$715\text{ cm}^{-1}$ に赤外線吸収を作る欠陥の消滅の活性化エネルギーは $E_c - 0.25\text{ eV}$ 準位について $400\text{ K} \sim 420\text{ K}$ における等温焼鈍を行なつた結果 $1.3\text{ eV}$ であることがわかつた。また、焼鈍のKineticsは1次反応であった。

$E_c - 0.29\text{ eV}$ 準位は照射前から存在することや、図4に示されている焼鈍曲線の変化より $819\text{ cm}^{-1}$ に吸収を作る欠陥すなわち defect-di oxygen complex 又は oxygen-different impurity complex と考えられる。

$E_c - 0.13\text{ eV}$ 準位は $390\text{ K}$ より生じ $430\text{ K}$ で最大となることより、 $731\text{ cm}^{-1}$ に赤外線吸収を作る欠陥と同じものによると考えられる。

#### 4.2 Thermal Donor

thermal donorについてみると図6、7に示されているように $670\text{ K}$ ( $400^\circ\text{C}$ )附近の熱処理において $E_c - 0.1\text{ eV}$ 、 $E_c - 0.23\text{ eV}$ 他2つの準位の生じることがわかつた。

Fuller and Doleiden<sup>8)</sup>は thermal donorによる準位として、 $E_c - 0.2\text{ eV}$ 、 $E_c - 0.017\text{ eV}$ 、 $E_c - 0.04\text{ eV}$ を報告している。Goncharov et al.<sup>12)</sup>、Emtsev et al.<sup>13)</sup>も $673\text{ K}$ ( $400^\circ\text{C}$ )2時間の熱処理によって $E_c - 0.22\text{ eV}$ 、 $E_c - 0.037\text{ eV}$ 、 $E_c - 0.015\text{ eV}$ にドナー準位の生じることを報告している。我々の測定した $E_c - 0.23\text{ eV}$ 準位はGoncharov等の報告している $E_c - 0.22\text{ eV}$ 準位に対応するものと考えられる。また、 $E_c - 0.037\text{ eV}$ 、 $E_c - 0.015\text{ eV}$ の準位は我々の実験では位置を決めることが出来なかつた $38\text{ K}$ 及び $33\text{ K}$ 附近にあるピークを示す準位に対応するものと考えられる。

図 8 の結果より 673 K 10 時間の熱処理でドープされた格子間酸素の大部分は thermal donor となることがわかった。これは同じダイヤモンド型構造をもつ半導体であるシリコン中の格子間酸素の場合とは大きな違いである。シリコンの場合は、長時間熱処理しても格子間酸素の数 % しか thermal donor を作るために使われない。<sup>14)</sup>

また、図 7 に示されているように熱処理温度によって DLTS スペクトルが大きく変化し、thermal donor として働く欠陥は 1 種類でないことがわかった。

## 5. 結 論

酸素を含む複合欠陥について調べるために酸素又は V 族元素をドープしたゲルマニウムに電子線照射を行ない、照射により生じる欠陥の作る電子捕獲準位の位置の決定、それらの欠陥の焼鈍実験を行った。また、670 K 附近での熱処理実験も行なった。

その結果、酸素を含む複合欠陥によって  $E_c - 0.13 \text{ eV}$ ,  $E_c - 0.25 \text{ eV}$ ,  $E_c - 0.29 \text{ eV}$  に電子捕獲準位の生じることがわかった。またこれらの準位のうち  $E_c - 0.25 \text{ eV}$  準位は、A - 中心（格子間酸素 - 空格子点対）と  $715 \text{ cm}^{-1}$  に赤外線吸収を示す欠陥の 2 種類の欠陥によって作られることがわかった。

酸素をドープした試料を 670 K 附近で熱処理した結果、thermal donor により  $E_c - 0.23 \text{ eV}$  と  $E_c - 0.1 \text{ eV}$  に準位の作られることがわかった。この他に 2 つの thermal donor による DLTS スペクトルのピークが認められたが位置の決定は出来なかった。またゲルマニウムでは thermal donor の生成に大部分のドープされた格子間酸素が使われることが確認された。また thermal donor として働く欠陥は 2 種類以上あることがわかった。

## 謝 辞

Linac による 10 MeV 電子線照射をさせて頂いた、大阪府立放射線中央研究所の皆様に厚く御礼申し上げます。

図 8 の結果より 673 K 10 時間の熱処理でドープされた格子間酸素の大部分は thermal donor となることがわかった。これは同じダイヤモンド型構造をもつ半導体であるシリコン中の格子間酸素の場合とは大きな違いである。シリコンの場合は、長時間熱処理しても格子間酸素の数 % しか thermal donor を作るために使われない。<sup>14)</sup>

また、図 7 に示されているように熱処理温度によって DLTS スペクトルが大きく変化し、thermal donor として働く欠陥は 1 種類でないことがわかった。

## 5. 結 論

酸素を含む複合欠陥について調べるために酸素又は V 族元素をドープしたゲルマニウムに電子線照射を行ない、照射により生じる欠陥の作る電子捕獲準位の位置の決定、それらの欠陥の焼鈍実験を行った。また、670 K 附近での熱処理実験も行なった。

その結果、酸素を含む複合欠陥によって  $E_c - 0.13 \text{ eV}$ ,  $E_c - 0.25 \text{ eV}$ ,  $E_c - 0.29 \text{ eV}$  に電子捕獲準位の生じることがわかった。またこれらの準位のうち  $E_c - 0.25 \text{ eV}$  準位は、A - 中心（格子間酸素 - 空格子点対）と  $715 \text{ cm}^{-1}$  に赤外線吸収を示す欠陥の 2 種類の欠陥によって作られることがわかった。

酸素をドープした試料を 670 K 附近で熱処理した結果、thermal donor により  $E_c - 0.23 \text{ eV}$  と  $E_c - 0.1 \text{ eV}$  に準位の作られることがわかった。この他に 2 つの thermal donor による DLTS スペクトルのピークが認められたが位置の決定は出来なかった。またゲルマニウムでは thermal donor の生成に大部分のドープされた格子間酸素が使われることが確認された。また thermal donor として働く欠陥は 2 種類以上あることがわかった。

## 謝 辞

Linac による 10 MeV 電子線照射をさせて頂いた、大阪府立放射線中央研究所の皆様に厚く御礼申し上げます。

図 8 の結果より 673 K 10 時間の熱処理でドープされた格子間酸素の大部分は thermal donor となることがわかった。これは同じダイヤモンド型構造をもつ半導体であるシリコン中の格子間酸素の場合とは大きな違いである。シリコンの場合は、長時間熱処理しても格子間酸素の数 % しか thermal donor を作るために使われない。<sup>14)</sup>

また、図 7 に示されているように熱処理温度によって DLTS スペクトルが大きく変化し、thermal donor として働く欠陥は 1 種類でないことがわかった。

## 5. 結 論

酸素を含む複合欠陥について調べるために酸素又は V 族元素をドープしたゲルマニウムに電子線照射を行ない、照射により生じる欠陥の作る電子捕獲準位の位置の決定、それらの欠陥の焼鈍実験を行った。また、670 K 附近での熱処理実験も行なった。

その結果、酸素を含む複合欠陥によって  $E_c - 0.13 \text{ eV}$ ,  $E_c - 0.25 \text{ eV}$ ,  $E_c - 0.29 \text{ eV}$  に電子捕獲準位の生じることがわかった。またこれらの準位のうち  $E_c - 0.25 \text{ eV}$  準位は、A - 中心（格子間酸素 - 空格子点対）と  $715 \text{ cm}^{-1}$  に赤外線吸収を示す欠陥の 2 種類の欠陥によって作られることがわかった。

酸素をドープした試料を 670 K 附近で熱処理した結果、thermal donor により  $E_c - 0.23 \text{ eV}$  と  $E_c - 0.1 \text{ eV}$  に準位の作られることがわかった。この他に 2 つの thermal donor による DLTS スペクトルのピークが認められたが位置の決定は出来なかった。またゲルマニウムでは thermal donor の生成に大部分のドープされた格子間酸素が使われることが確認された。また thermal donor として働く欠陥は 2 種類以上あることがわかった。

## 謝 辞

Linac による 10 MeV 電子線照射をさせて頂いた、大阪府立放射線中央研究所の皆様に厚く御礼申し上げます。

## 参 考 文 献

- 1) J. C. Pigg and J. H. Crawford, Jr., Phys. Rev. 135, A1141 (1964).
- 2) F. Nakazawa, S. Ishino, I. Higashinakagawa and R. R. Hasiguti, J. Phys. & Chem. Solids 26, 1895 (1965).
- 3) N. Fukuoka and H. Saito, Jpn. J. Appl. Phys. 13, 1524 (1974).
- 4) D. V. Lang, J. Appl. Phys. 45, 3014 (1974).
- 5) D. V. Lang, J. Appl. Phys. 45, 3023 (1974).
- 6) N. Fukuoka and H. Saito, Jpn. J. Appl. Phys. 21, 930 (1982).
- 7) N. Fukuoka, H. Saito and Y. Kambe, Jpn. J. Appl. Phys. 22, L353 (1983).
- 8) C. S. Fuller and F. H. Doleiden, J. Phys. Chem. Solids 19, 251 (1961).
- 9) W. Kaiser, J. Phys. Chem. Solids 23, 255 (1962).
- 10) R. E. Whan, Phys. Rev. 140, A690 (1965).
- 11) R. E. Whan, J. Appl. Phys. 37, 2435 (1966).
- 12) L. A. Goncharov, P. A. Leonov and A. M. Khorvat, Sov. Phys. Semicond. 10, 580 (1976).
- 13) V. V. Emtsev, L. A. Goncharov and N. D. Dostkhodzhaev, Sov. Phys. Solid State 20, 78 (1978).
- 14) J. W. Cleland and N. Fukuoka, "Neutron-Transmutation-Doped Silicon", ed. J. Guldberg (Plenum Press, New York, 1981) p.55

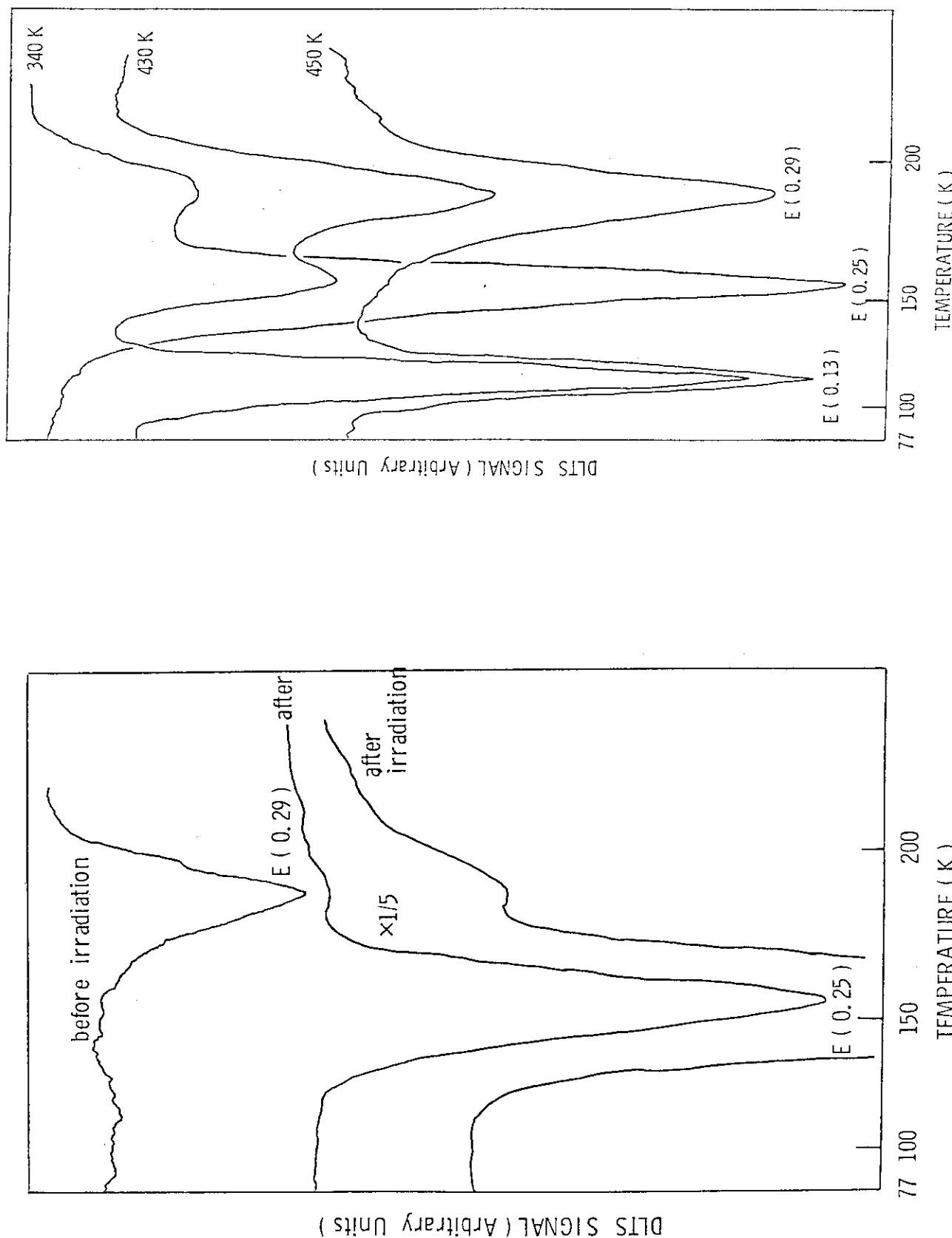


図 1 酸素をドープした結晶の、照射前及び1.5 MeV電子線照射後  
( $6.0 \times 10^{14} \text{ e}/\text{cm}^2$ 、液体窒素の蒸発ガスで冷却しながら照射)  
のDLTS スペクトル ( $\tau_m = 3.64 \text{ ms}$ ,  $V_R = 3 \text{ V}$ )

図 2 20 K 間隔 20 分の等時焼鈍を行ない、340 K, 430 K,  
450 Kまで焼鈍したあと のDLTS スペクトル

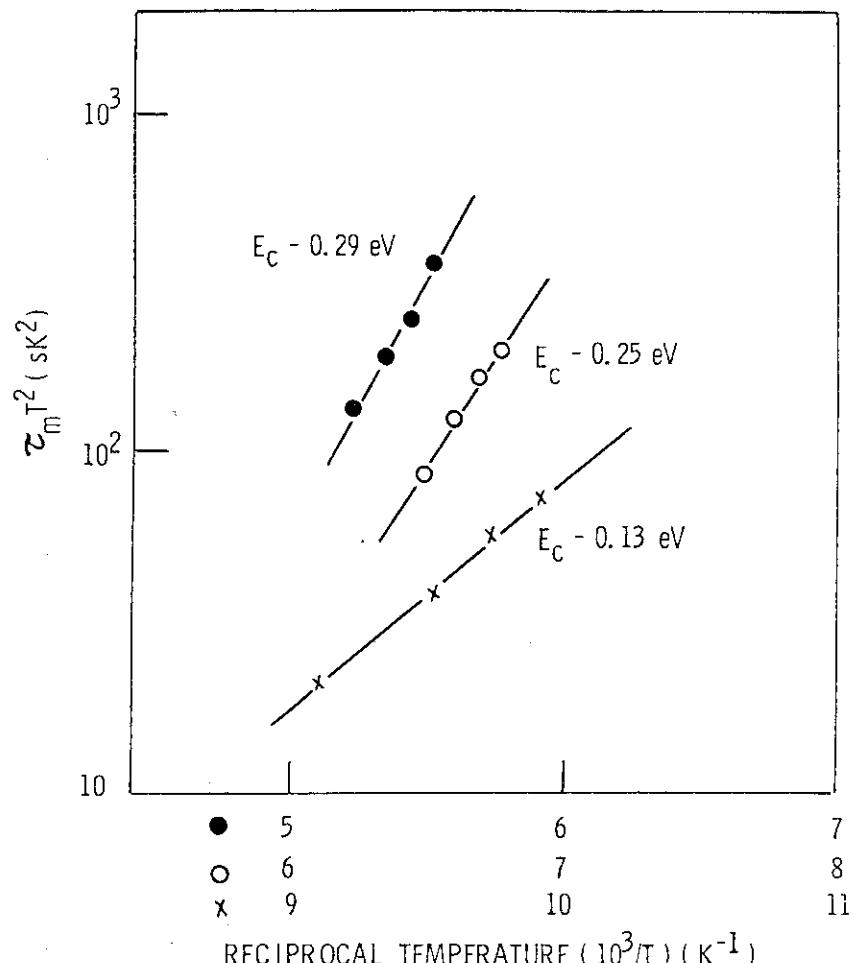
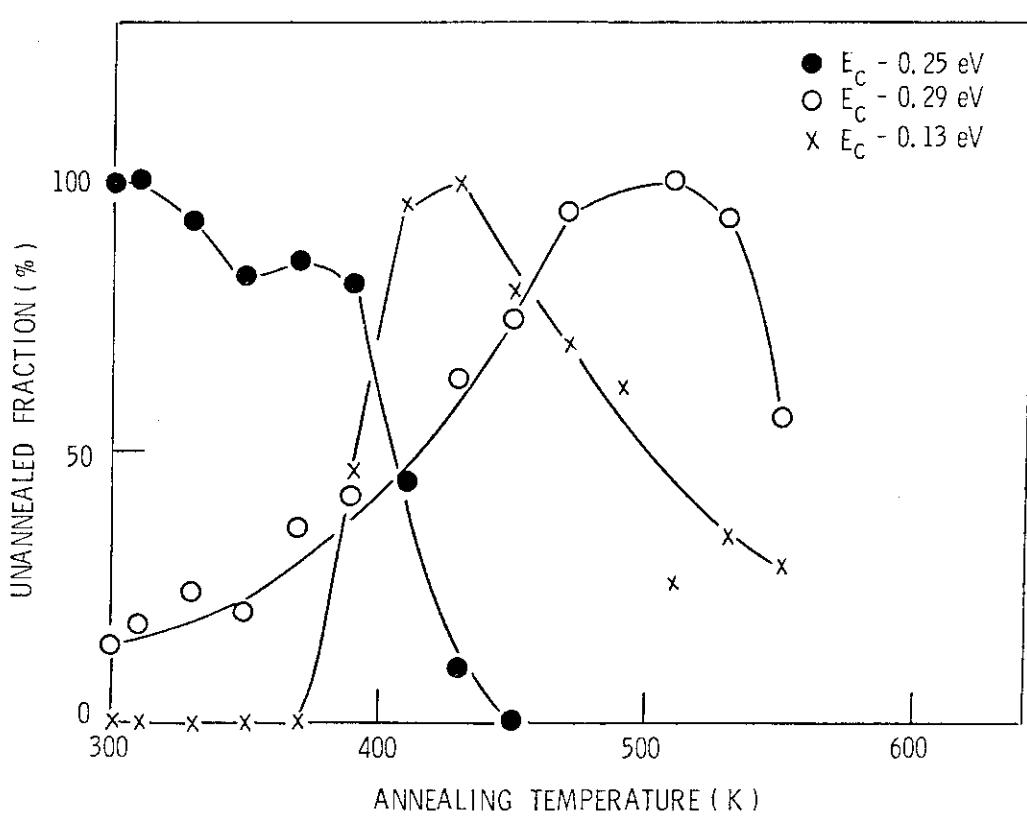


図3 図1, 2のピークに対応する準位の位置

図4  $E_c = 0.13 \text{ eV}$ ,  $E_c = 0.25 \text{ eV}$ ,  $E_c = 0.29 \text{ eV}$  準位を作る欠陥の 20 分等時焼鈍曲線

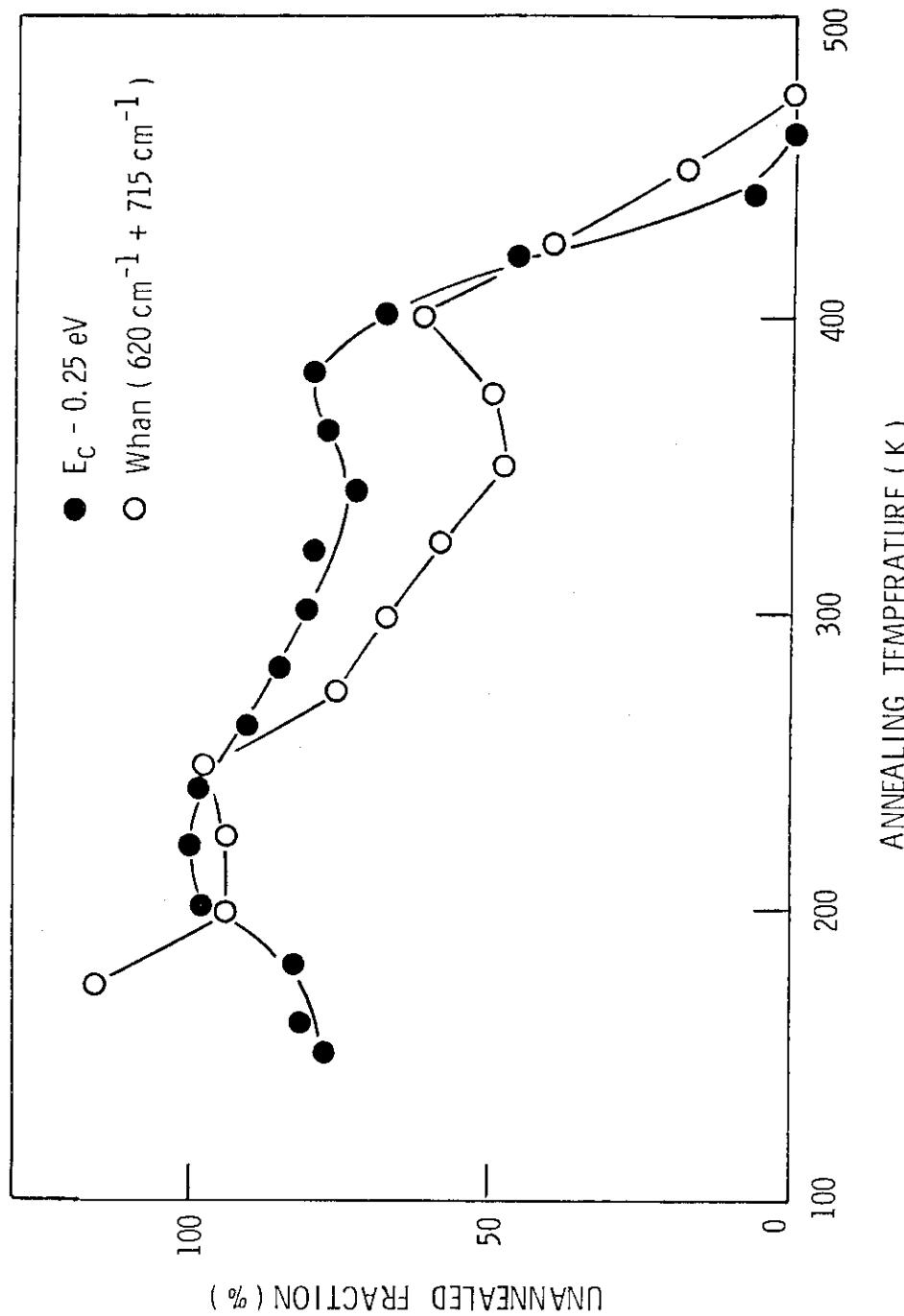


図 5 液体窒素温度で  $1.5 \text{ MeV}$  電子線を照射された結晶の  $E_c = 0.25 \text{ eV}$  準位及び Whan<sup>11)</sup> の  $620 \text{ cm}^{-1}$  と  $715 \text{ cm}^{-1}$  に赤外線吸収を作る欠陥を加えたものの 20 分等時焼純曲線

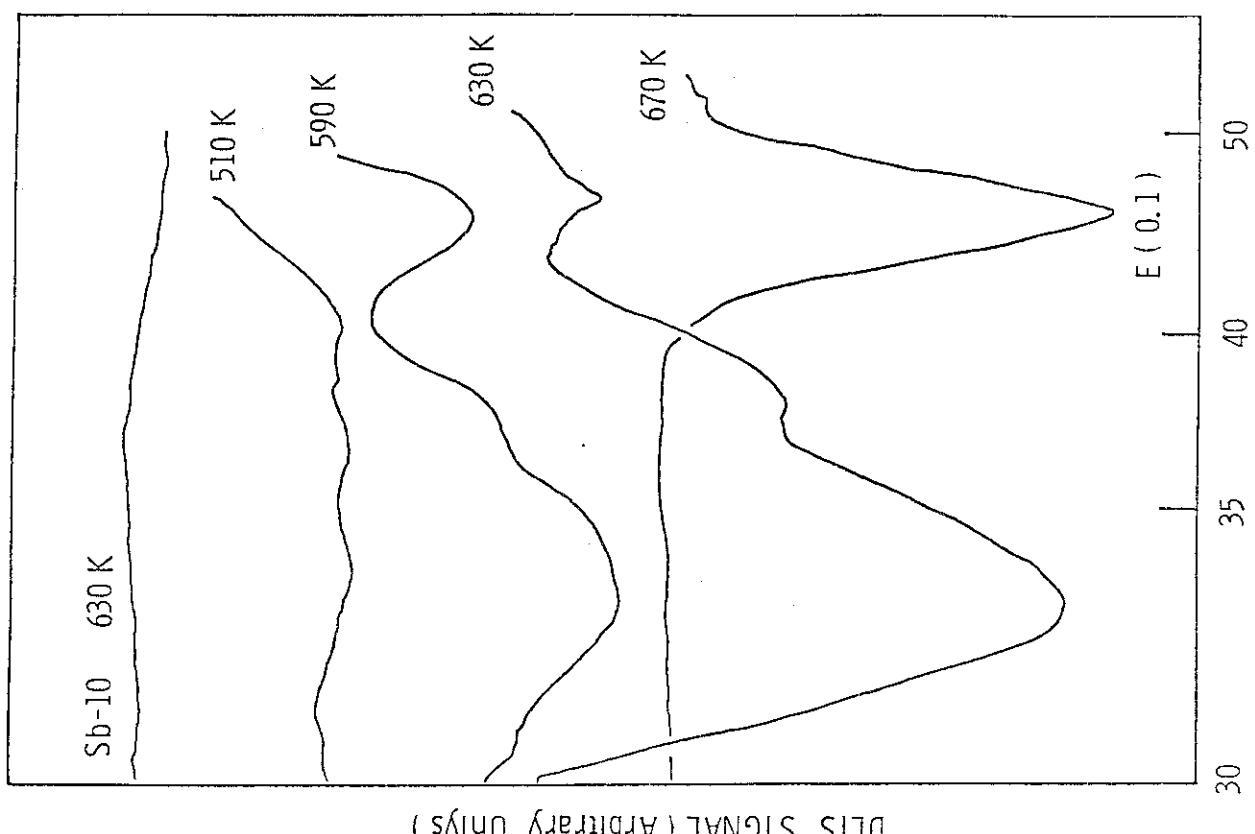
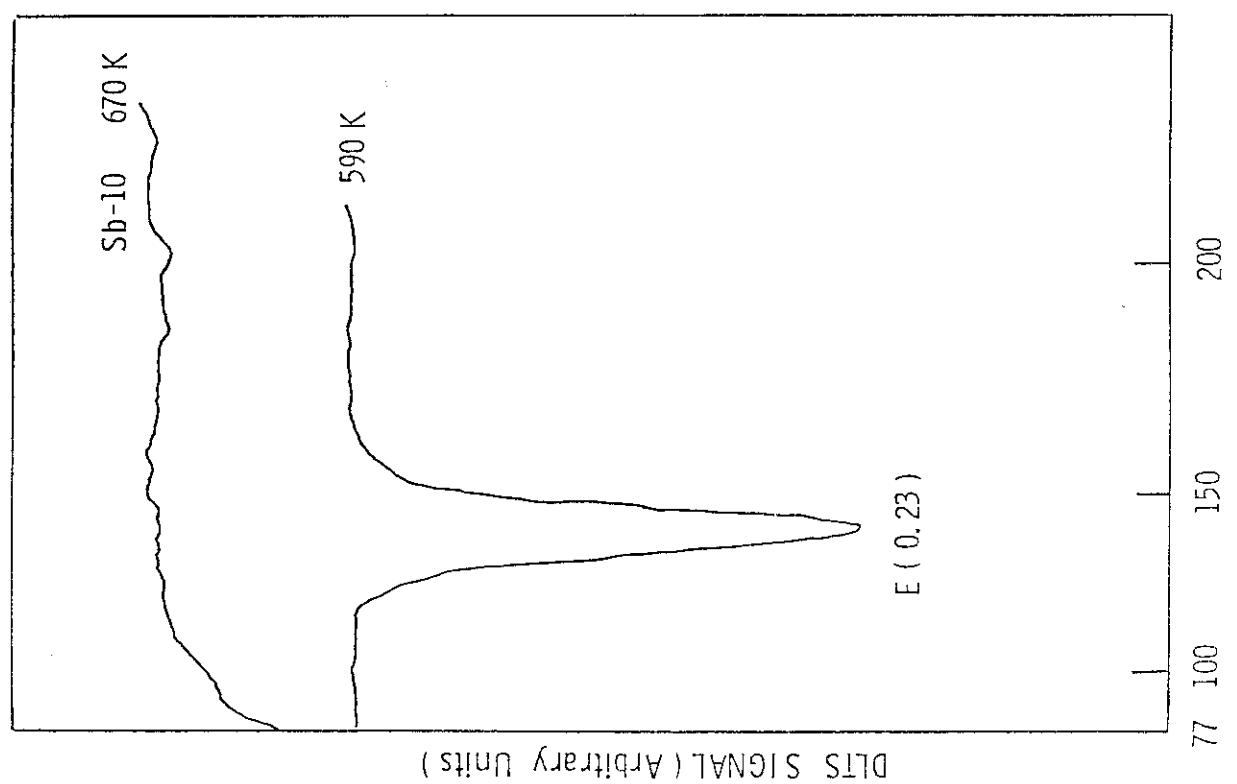


図 7 各温度で 30 分熱処理を行なったのちの DLTS スペクトル

図 6 各温度で 30 分熱処理を行なったのちの DLTS スペクトル



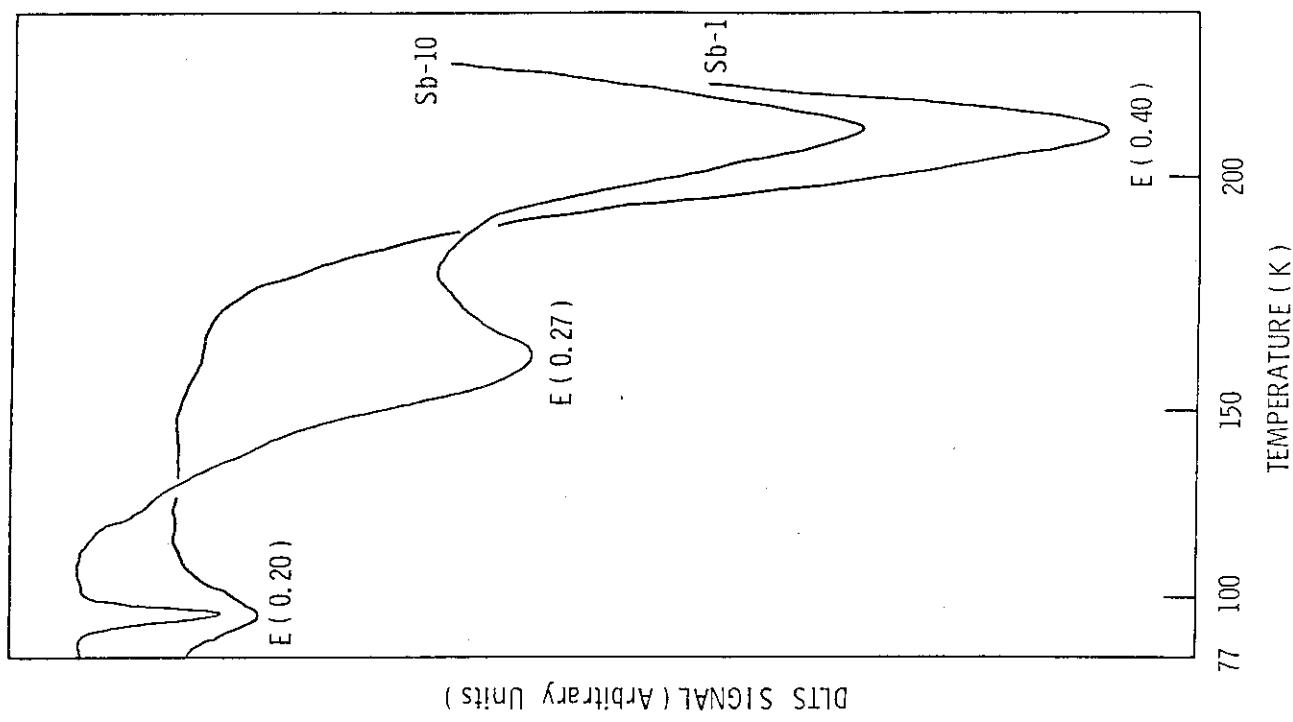


図 9 Sb-1 (照射量  $5.0 \times 10^{15} \text{ e/cm}^2$ ), Sb-10 (照射量  $4.0 \times 10^{14} \text{ e/cm}^2$ )  
の 1.5 MeV 電子線照射後の DLTS スペクトル  
( $\tau_m = 3.64 \text{ ms}$ ,  
 $V_R = 5 \text{ V}$ )

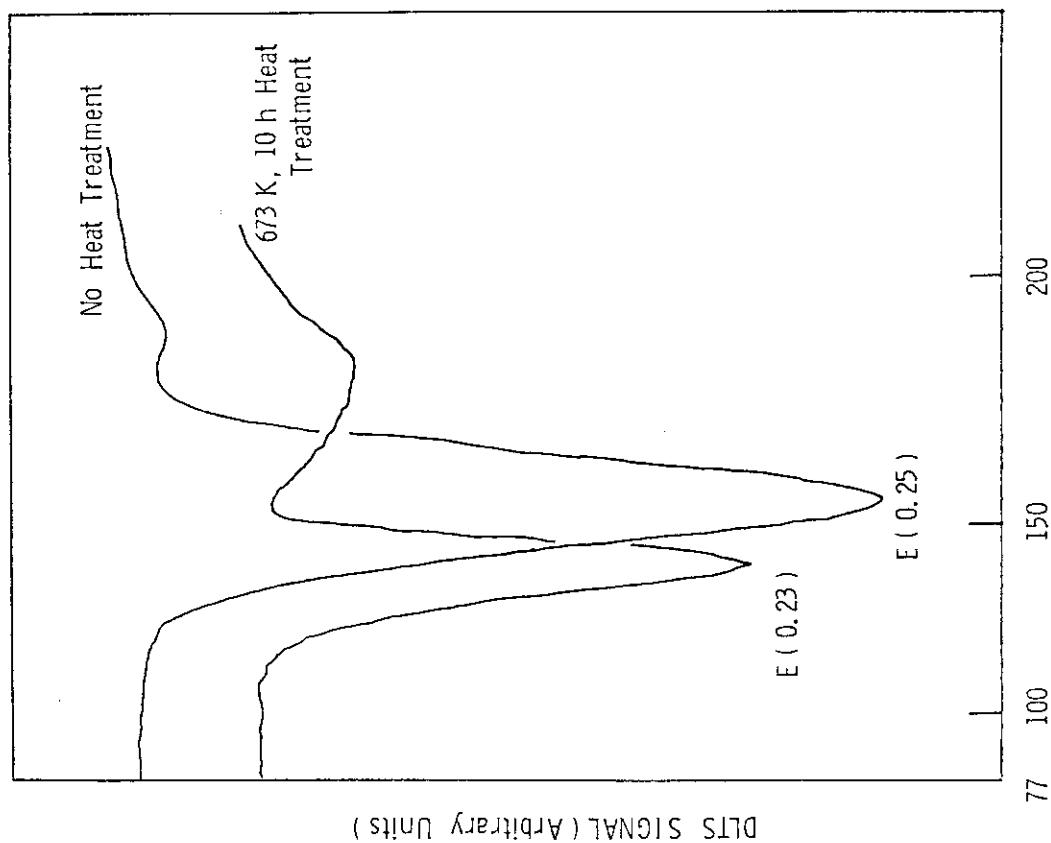


図 8 673 K で 10 時間熱処理した試料と熱処理していない試料に  
1.5 MeV 電子線照射を行なった後の DLTS スペクトル

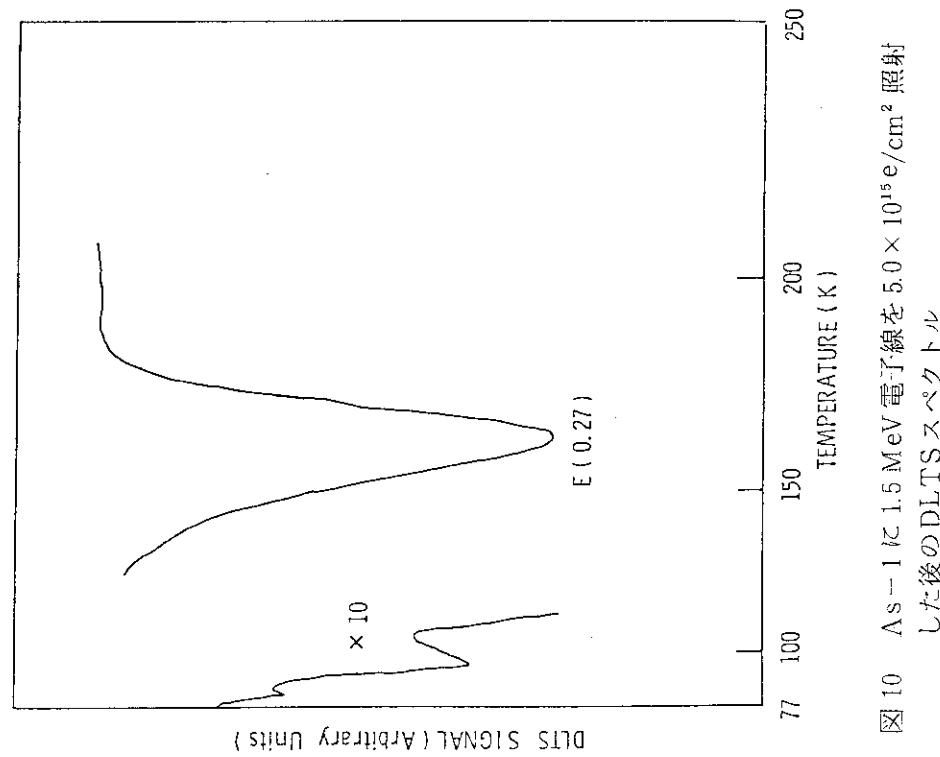
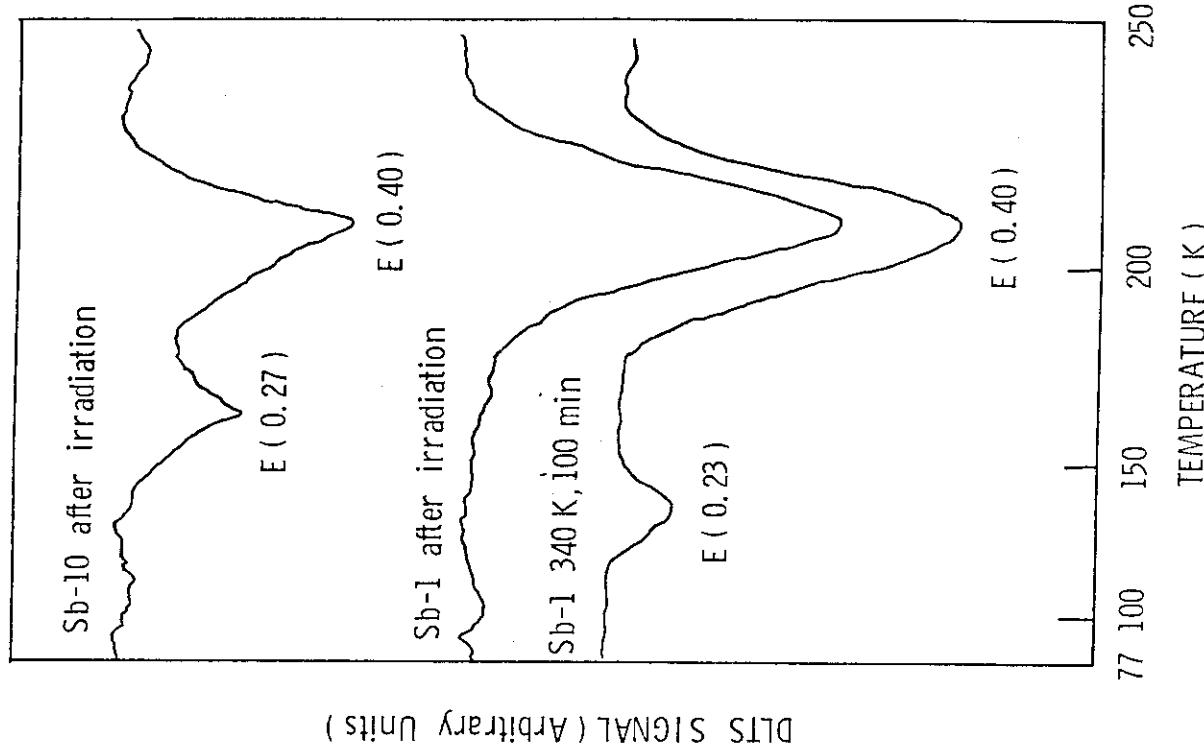


図 10 As-1  $\hbar$  1.5 MeV 電子線を  $5.0 \times 10^{15} \text{ e/cm}^2$  照射した後の DLTs スペクトル  
した後 340 K 100 分の焼純を行なった後の DLTs スペクトル

図 11 Sb-1 (照射量  $2.0 \times 10^{14} \text{ e/cm}^2$ ), Sb-10 (照射量  $1.0 \times 10^{13} \text{ e/cm}^2$ ) に 10 MeV 電子線照射した後、及び  
340 K 100 分の焼純を行なった後の DLTs スペクトル

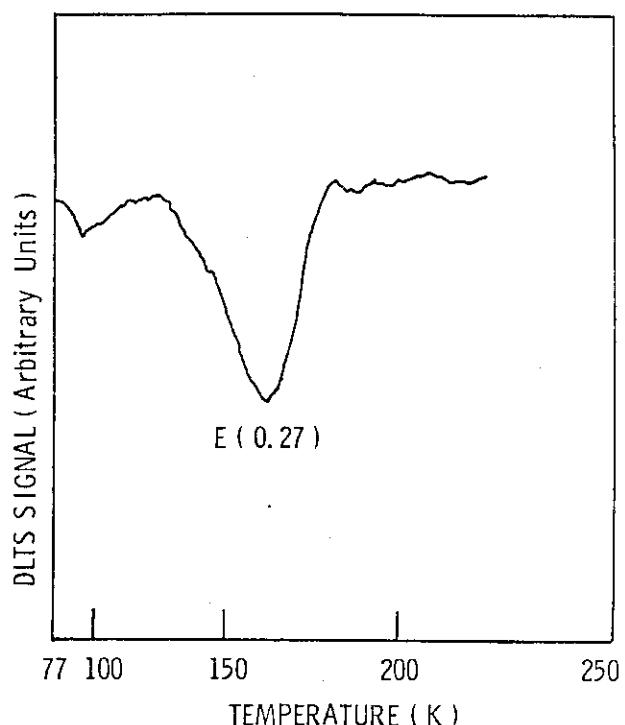


図 12 As - 10 に  $10 \text{ MeV}$  電子線を  $1.0 \times 10^{13} \text{ e/cm}^2$  照射  
後の DLTS スペクトル

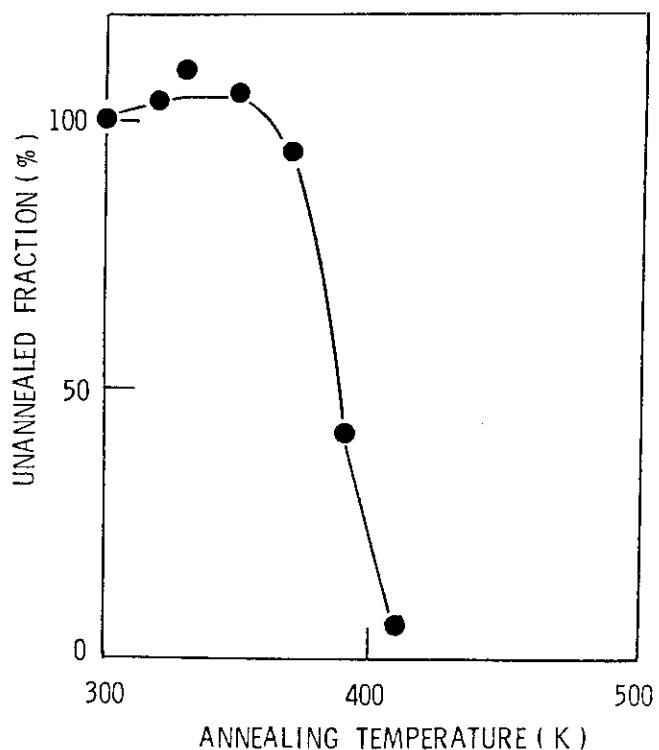
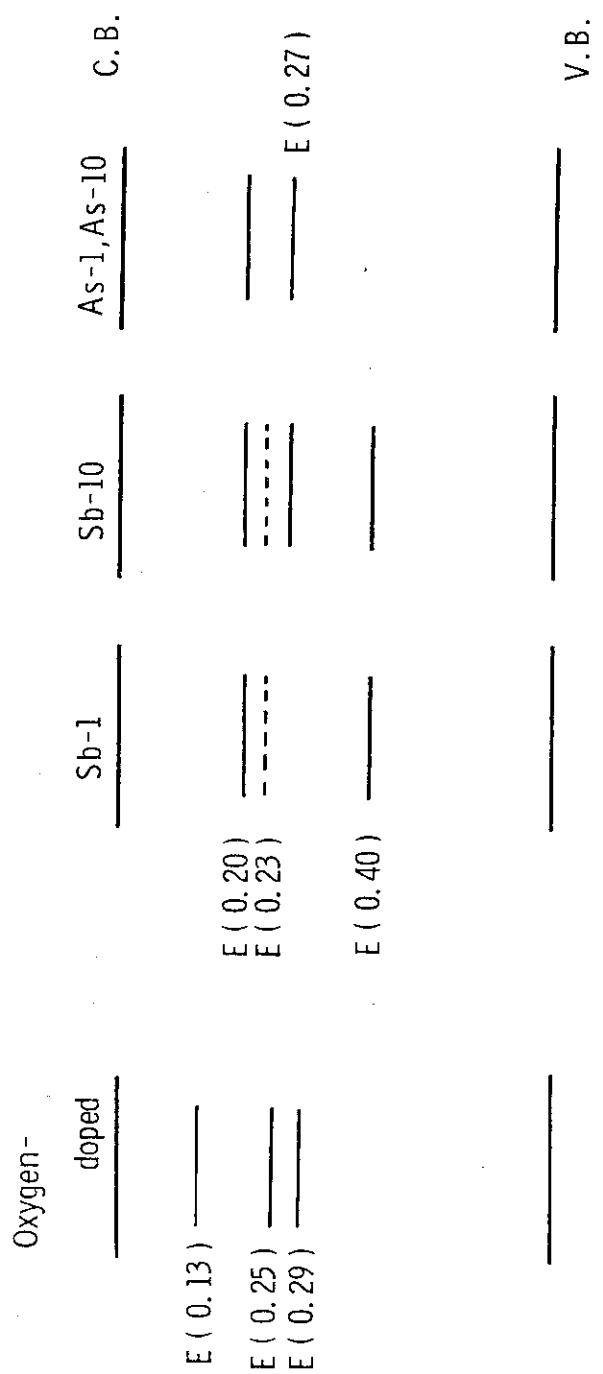


図 13  $E_c = 0.27 \text{ eV}$  準位を作る欠陥の 20 分等時焼鈍  
曲線



Energy Levels in Irradiated n-Type Germanium

図 14 ドープされた元素と電子線照射によって生じる準位の関係