



Title	ゲルマニウム空格子点の拡散に関する実験的研究
Author(s)	平木, 昭夫
Citation	大阪大学, 1963, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/28692
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名・(本籍)	平木昭夫
学位の種類	理学博士
学位記番号	第436号
学位授与の日付	昭和38年6月22日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	ゲルマニウム空格子点の拡散に関する実験的研究
(主査)	(副査)
論文審査委員	教授 渡辺得之助 教授 伊藤順吉 教授 沢田昌雄 教授 堀江忠雄

論文内容の要旨

ゲルマニウム(germanium)中の空格子点(vacancy)の拡散(diffusion)及びその生成についてのくわしい知識は未だ得られていない現状である。そこで筆者は色々な転位(dislocation)密度をもった真性(intrinsic)ゲルマニウム半導体の試料を不純物、とくに銅(copper)が表面より内部に侵入するのを防ぐため試料表面に酸化処理を施したのち高温($830^{\circ}\text{C} \sim 730^{\circ}\text{C}$)より急冷(quench)して、その数と急冷温度との関係が $Nv = 3.7 \times 10^{23} \exp(-1.9\text{eV}/kT)/\text{cm}^3$ の式で表される様な空格子点を導入した。この際の銅による試料の汚染度は上記表面処理の結果 $5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ の銅しか認められないという様な低いものであった。拡散の様子を知るために、上記の急冷された空格子点をやや低い温度($550^{\circ}\text{C} \sim 450^{\circ}\text{C}$)で焼鈍(anneal)した。焼鈍の結果、消失した空格子点の数は空格子点がアクセプター(acceptor)として働くため電気的な測定により得られた。この消失した空格子点の数と焼鈍時間(annealing Time)との関係を示す、いわゆる焼鈍曲線(annealing curve)は転位密度が大きい $5 \times 10^3 \sim 10^5$ 転位線/ cm^2 試料については指数函数的な減少(exponential decay)を示したので、容易に解析出来て、拡散の活性化エネルギー(activation energy for diffusion)は 1.2eV であり、拡散係数(diffusion coefficient)は $D_v(T) = 2 \times \exp(-1.2\text{eV}/kT)\text{cm}^2/\text{sec}$ であり、この際の焼鈍の機構は空格子点が転位に吸収されるためによる事がわかった。これに反して、転位密度が小さい(10^3 転位線/ cm^2 以下)試料での焼鈍曲線は複雑でその解析によると焼鈍の結果“空格子点の集り(vacancy-cluster)”が出来るものと推定された。急冷した空格子点(quenched-in vacancies)を焼鈍してしまってから、これらの試料に銅を高温にて拡散法によって導入し、やや低い温度でこれらの銅を転位に析出(precipitate)させると、この析出の様子から間接的に空格子の性質が知られた。この理由は、これらの銅は“置換型の銅(substitutinal copper)”として安定な格子点にいるが、これらが析出のために動く時には“格子間原子型の銅(interstitial copper)”に変り、その際“空格子点”を作るからである。この間接的な方法によって作られた空格子点の諸性質は急冷

により直接的に作られた空格子点の焼鈍実験より得られた性質と矛盾しないばかりか、更にくわしいものでもあった。空格子点の作るアクセプター準位 (acceptor level) の位置は価電子バンド (valence band) から $0.02\sim0.03\text{eV}$ 上方にある事が 20°K から室温迄の電気抵抗及びホール効果 (Hall effect) の測定よりわかった。

論文の審査結果の要旨

本研究はゲルマニウム中に熱的につくられた格子欠陥の型、溶解度、拡散等を明らかにし、半導体としての本質を解明する目的で行われたものである。

従来この目的で行われた研究は若干あるが、試料の処理中に混入する微量物に影響されて信頼し得る結果が得られていない。著者は水蒸気を含む酸素気流中の表面処理を行うことによってその影響を最小限に保つことに成功した。

先づ、真性ゲルマニウム半導体と考えられる試料を用い高温 ($830^\circ\sim730^\circ\text{C}$) より急冷によって空格子点をつくり、その濃度（溶解度） $Nv(T)$ が次式で与えられることを明らかにした。 $Nv(T)=3.7\times10^{23}\exp(-1.9\text{ev}/kT)/\text{cm}^3$ 、ここで 1.9 ev は空格子点の生成エネルギーである。

次に転位密度を異にする試料につき、上の本法でつくった空格子点が焼鈍によってどのように変化するかを観測した。その結果転位密度が $\geq10^4/\text{cm}^2$ 程度のものでは空格子点の濃度は焼鈍時間と共に指数関数的に減少することを認め拡散の活性化エネルギーとし 1.2 eV 、および拡散係数が $Dv(V)=2\times\exp(-1.2\text{ev}/kT)\text{cm}^2/\text{sec}$ で与えられることを明らかにした。一方転位密度の低い ($<10^3/\text{cm}^2$) 試料については焼鈍曲線は複雑な様相を示すが、解析の結果急冷の際および焼鈍過程において空格子点の cluster が生成されることを推論した。

以上は空格子点を直接に急冷によってつくった試料についての実験であるが、平木君は更に銅をゲルマニウムの表面より拡散させゲルマニウム原子を置換した銅原子が焼鈍する場合 Cu (置換型) $\rightleftharpoons \text{Cu}$ (格子間型) + 空格子点なる反応を起すが、このとき生ずる Cu (格子間型) は速に転位又は表面に捕えられて空格子点のみを残す現象を利用して、空格子点の挙動を低い温度範囲に涉って観測することができた。この実験の結果、空格子点の生成エネルギーとして、 1.9 eV 拡散の活性化エネルギーとして 1.2 eV を得たが、これは先に述べた直接法によって求めた値と一致し、これらの値は充分に信頼し得ることを確めた。

なお、以上の実験からゲルマニウムの熱的な格子欠陥は従来信ぜられていたような Frenkel 型ではなく Schottky 型であることを結論した。又空格子点のエネルギー準位は原子価帯より $\sim0.02\text{eV}$ の位置にあることも見出した。

以上述べたように本研究は真性ゲルマニウム半導体の性質を一貫して説明し得るもので理学博士の論文として十分価値あるものと認める。