

熱処理した Si 単結晶の電気的性質

研究部物理研究課 木 村 初 男

同 上 入 江 泰 三

Electrical Properties of Heat Treated Silicon

Hatsuo Kimura & Taizo Irie
(Physical Researching Sect., Research Dep't.)

Synopsis

A review is given of recent experimental work on the electronic properties of heat treated silicon single crystals. The resistivities, Hall coefficients, Hall mobilities and minority carrier lifetimes of heat treated samples at the low and high temperatures are discussed.

I. ま え が き

熱処理ということが、Si 単結晶の電気的性質にどのようにして影響を与えるのかを考えてみると、およそ次の3種の場合があるだろう。すなわち、

- 1) 熱処理される高温度では一般に不純物の拡散速度が早くなるので、外部のふんい気とか結晶表面などにあった不純物が結晶内部に侵入する。
- 2) 熱エネルギーによって、結晶内部のさまざまな不純物が相互に反応し、結合したり分解したりする。あるいは結晶内部で格子欠陥や転位などが生成、消滅する。
- 3) 高温度での熱処理が終って冷却する場合、その冷却速度のいかんによって、結晶内のひずみが強められ、または弱められ、その結果結晶中の欠陥や転位が増減する。

このうち、1) は完全に結晶の外部的条件、すなわち熱処理前の結晶の扱い方や熱処理の装置、処理温度、処理時間等々によって決まるものであるが、2), 3) は、それと同時に、その結晶自体の特性に関係している。それで実際にはこれらの各要因が同時に働いて、いわゆる「熱処理の効果」を生みだしている。いずれにしてもこのようにして結晶中に生成するきわめて微少な不純物や欠陥の変化が、Si の電気的性質を大きく左右するものである。そこで、まず、熱処理によって生じた電気的性質の変化を、どういう手段を用いて検出・解析するかをII節で概説し、III節以下で具体的な熱処理の効果を述べることにする。

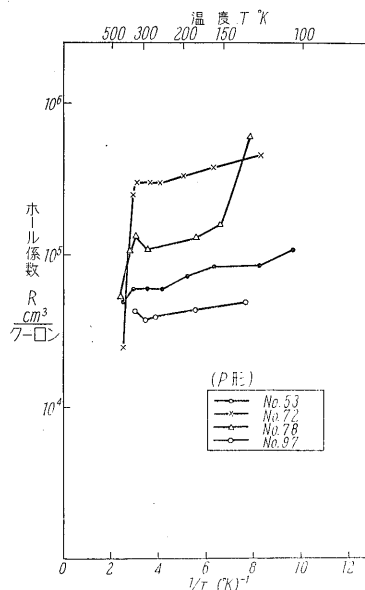
II. 測定とその解析

1. 電気抵抗

半導体の電気抵抗 ρ は、

$$\frac{1}{\rho} = ne\mu \dots \dots \dots (1)$$

で与えられる。ここで記号は慣習にしたがって、 n は電流キャリアの濃度、 e は電子の真電荷、 μ はキャリア易動度である。したがって、キャリアの易動度が既知であって、熱処理前後であまり変わらないとすれば、電気抵抗の変化の測定によって電流キャリア濃度 n の変化を知ることができる。



第1図 p形シリコンのホール係数 (当社引き上げ結晶)
Fig. 1. Hall coefficients of p-type Si prepared in our laboratory

2. ホール係数

半導体ではホール係数 R は次の式で与えられる。

$$|R| = \frac{3\pi}{8} \frac{1}{n} \dots \dots \dots (2)$$

したがってホール係数を測定することによってキャリア濃度を知りうるが、一方キャリア濃度 n は、半導体中に

含まれるドナーまたはアクセプタの濃度(それぞれ N_D , N_A とする) およびそれらのエネルギー・レベル(それぞれ E_D , E_A とする) に関係しており, 一般に, (n 形に例をとる)

$$\frac{n(N_A+n)}{N_D-N_A-n} = C_n(kT)^{\frac{3}{2}} \exp\left[-\frac{(E_D-E_C)}{kT}\right] \dots(3)$$

という式で与えられる. ここで C_n は定数, k は Boltzmann 定数, T は絶対温度, E_C は伝導帯の底のエネルギーをそれぞれあらわしている. この式は複雑な式であるが, 次の三つの場合には近似式がそれぞれ得られる.

1) 温度が高くて kT が, ドナーの活性化エネルギー $E_C - E_D$ に比べて大きい, 禁止帯の幅 $E_C - E_V$ より小さい場合,

$$n = N_D - N_A \dots(4)$$

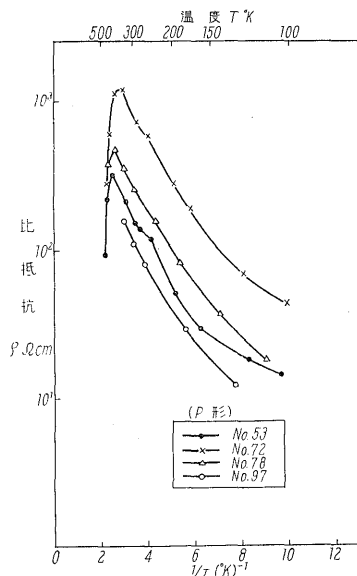
2) 温度がやや下って $n < N_D - N_A$ かつ $n > N_A$ であるような場合には,

$$n = (N_D - N_A)^{\frac{1}{2}} C_n^{\frac{1}{2}} (kT)^{\frac{3}{4}} \exp\left[-\frac{(E_D - E_C)}{2kT}\right] \dots(5)$$

3) さらに温度が低い場合には,

$$n = \frac{N_D - N_A}{N_A} C_n (kT)^{\frac{3}{2}} \exp\left[-\frac{(E_D - E_C)}{kT}\right] \dots(6)$$

すなわち, キャリヤ濃度は低温から高温へ移るにしたがって上の(6), (5), (4)の順で式に従うように変化する. ホール係数は(2)式のようにキャリヤ濃度に逆比例しているので, ホール係数の温度変化を測定することにより, その結晶の N_A , N_D , E_D , E_A などについての知識がえられるわけである. その実例として, 第1図に, 当社の



第2図 P形シリコンの比抵抗(当社引き上げ結晶)
Fig. 2. Resistivities of p-type Si prepared in our laboratory

研究室にて引き上げ法により作った P 形 Si 単結晶の測定結果を示す. 図の横軸は絶対温度の逆数を目盛っており, 縦軸にはホール係数を対数目盛で取っているが, これからわかるように, 300°K 付近の常温ではホール係数がほぼ水平になり, これは(4)式の成り立つキャリヤ濃度一定の領域である. 常温以下ではゆるやかな傾斜で上昇してゆくが, これは(4)式から(5)式の成り立つ範囲への移行部である.

3. キャリヤ易動度

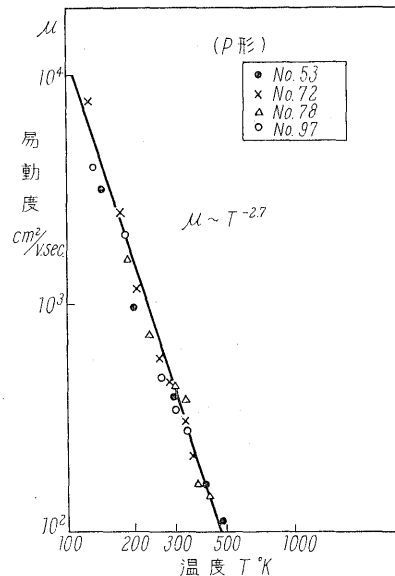
電気抵抗とホール係数から, キャリヤの易動度が

$$\mu = \frac{R}{\rho} \dots(7)$$

で与えられる. キャリヤ易動度は, キャリヤが格子振動および不純物イオンによって受ける散乱の強さに関係しているが, 格子振動による散乱は単結晶であれば各試料について共通であると思なうるので, 個々の試料の易動度は, その含有する不純物の多少によってきまる. もっとも, われわれの用いた程度の純度の結晶で, 常温以上では, 格子振動による散乱が圧倒的に強く, 不純物散乱の効果はほとんど問題にならず, どの結晶も大体同程度の易動度を持っている. 第2図および第3図に, 当社が熱処理の実験に用いた P 形試料の, 熱処理前の比抵抗, ホール易動度の温度変化を示しておいた. 第3図の易動度は, 温度の変化とともに大体

$$\mu \propto T^{-2.7} \dots(8)$$

のように変化している. ところで, もし結晶内に不純物イオンやその他の格子欠陥がふえてくれば, それらによ



第3図 P形シリコンの易動度(当社引き上げ結晶)
Fig. 3. Mobilities of p-type Si prepared in our laboratory

るキャリアの散乱が強くなり易動度は低下する。そこで熱処理の前後で易動度の測定を行なうことによって結晶に不純物や欠陥が増したかどうかを知ることができる。

4. 少数キャリアライフタイム

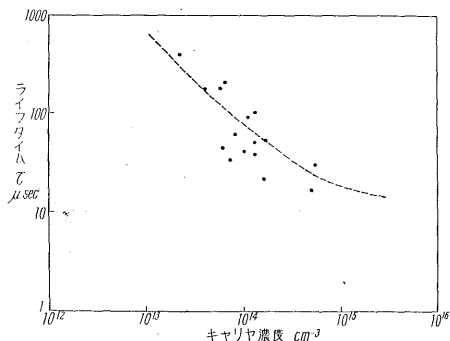
少数キャリアのライフタイム τ は、Shockley-Read の理論によると、一定の制限の下では、たとえば P 形では

$$\tau = \tau_{n0} \left(1 + \frac{p_1}{p} \right) \text{ または } \tau_{p0} + \tau_{p0} \frac{n_1}{p} \dots\dots\dots(9)$$

で与えられる。ここで τ_{n0} または τ_{p0} は、それぞれ再結合する相手方、すなわち多数キャリアの濃度 (P 形の場合にはホール濃度 p) が充分大きいときの、電子またはホールのライフタイムという意味を持つものであって、再結合中心の濃度 (N_R) および、再結合中心のキャリア捕獲断面積とによってきまる。

$$\tau_{n0} = \frac{1}{N_R \langle A_n v_n \rangle}, \quad \tau_{p0} = \frac{1}{N_R \langle A_p v_p \rangle} \dots\dots(10)$$

ここで v_n または v_p は電子またはホールの速度、 A_n または A_p は電子またはホールに対する捕獲断面積、 $\langle \rangle$ の記号は平均値を意味する。(9) の n_1 または p_1 は、再結合中心のエネルギー・レベルの値によってきまる量である。したがって、多数キャリアの濃度を比抵抗の測定から求め、それと少数キャリアのライフタイムとの関係から、(9)、(10)式によって、 τ_{n0} 、 τ_{p0} 、 p_1 、 n_1 などについての知識がえられ、ひいては再結合中心のエネルギー・レベル、濃度、キャリア捕獲断面積などについての知識がえられることになる。われわれの試料について、熱処理前に測定した結果を第 4 図に掲げておく。・印が測定値であり、書き添えてある曲線は、再結合中心が C_u で、その濃度は 10^{12} cm^{-3} であるとしたときの理論値である。



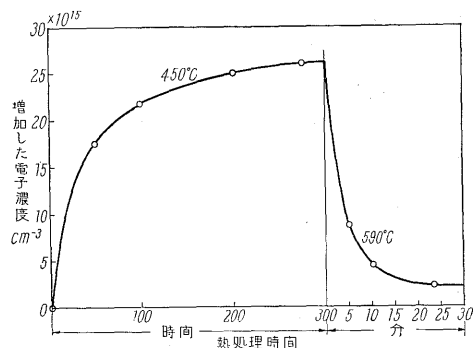
第 4 図 P 形シリコンの少数キャリア・ライフタイム (当社引き上げ結晶)

Fig. 4. Minority carrier lifetime of p-type Si prepared in our laboratory

III. 低温度での熱処理

便宜上、熱処理の温度を $1,000^\circ\text{C}$ 以上と以下に分

けて、 $1,000^\circ\text{C}$ 以下のものを低温度での熱処理と呼ぶことにするが、 450°C 付近での Si 単結晶の熱処理については、Bell 研究所の人たちを中心にして今日まで数多くの研究がなされている。このときの特長は、 500°C 以下で熱処理した場合に、結晶中の電子濃度が時間とともに増大し、さらにそれを 500°C 以上で熱すると今度は電子濃度が急激に減少するということである。この事実は Fuller たちが 1954 年に発見した。彼らの得た結果の一例を第 5 図に引用する。図の横軸は左側の部分に 450°C での処理時間を 100 時間単位で目盛って、電子濃度が時間とともにゆるやかに増大する様相を示し、右側ではそれに引き続く 590°C の加熱で急激に減少することを示している (この時の横軸目盛は 5 分単位である)。さらに、彼らは、この電子濃度の増加は熱処理中の試料のふんい気とか表面に付着している不純物、冷却速度などにはよらないが、結晶を引き上げるさいに回転数を多く与えたものほど増加が著しいことを見出した。彼らの用いた比抵抗 $10\Omega\text{cm}$ の n 形結晶について、その引き上げの際の回転数と、熱処理によるドナー増加の極大値との関係を見れば第 1 表にまとめたようになる。



第 5 図 シリコン結晶を 450°C で熱処理して次に 590°C で熱処理したときの電子濃度の時間変化

Fig. 5. Change of electron concentration with time for a typical Si crystal annealed at 450°C and subsequently at 590°C (after Fuller and Logan)

これと関連して Kaiser らは、Si 結晶中に不純物として分散している酸素原子を赤外吸収で定量し、引き上げ結晶では回転数の多いものほど酸素含有量が多いことを確かめた。これらの事実を出発点として種々な実験がなされた結果、現在では、この 450°C 付近の熱処理によって生ずる電子濃度の増加は Si 結晶中に含まれる酸素によるものとみなされている。Kaiser たちは、熱処理のさいに結晶内の酸素原子が 2 個、3 個、4 個と重合

第1表 引き上げの際の回転数と電子数の増加の関係

Table. 1 Electron concentration versus revolutions per minute

試料名	比抵抗 (Ωcm)	回転数 (rpm)	増加電子数の極大値 (cm ⁻³)
IV-1140	10	0	2.0×10 ¹³
IV-658	10	1.2	5.0×10 ¹⁵
V-385	10	96	8.0×10 ¹⁵
VI-1082	10	100	2.8×10 ¹⁶
VI-1132D	10	100	1.8×10 ¹⁶
VI-1140	10	100	1.5×10 ¹⁶
VI-1151	10	100	1.1×10 ¹⁶
VI-1460	10	100	1.5×10 ¹⁶

することによってドナーがつくられ、5個以上になるとドナーではなくなるというモデルを考え、この反応の方程式を立てていろいろの実験事実を説明しようとしている。この試みはかなり成功しているように見えるが、しかしなぜ酸素原子のそのような集合体がドナーとして作用しうるのかを物理的に明らかにすることはできていない。とにかく、第5図に見られるように500°C前後の比較的低い温度でのせまい温度範囲で電子が増加から減少に移るといふ急激な変化が生ずる事実から見て、これが結晶外部からの不純物の拡散などによって起るものとは考えられず、結晶内部での不純物の反応によるものと見なす方が妥当であろう。引き上げ製の結晶内で最も多量に含まれている不純物は、電気的には不活性であるが10¹⁸ cm⁻³程度の酸素原子であることを考えれば、この反応で酸素原子が重要な役割を果しているだろうことは十分に推測される。これの、より詳細な議論は将来の研究にまつとして、当社の測定結果の若干に触れておく。

当社の引き上げたP形100 Ωcm前後のものを、450°C

第2表 450°Cで20時間ないし60時間熱処理したP形Siの電気的性質

Table 2. Electrical properties of heat treated p-type Si at 450°C, 20~40 hours, in our laboratory

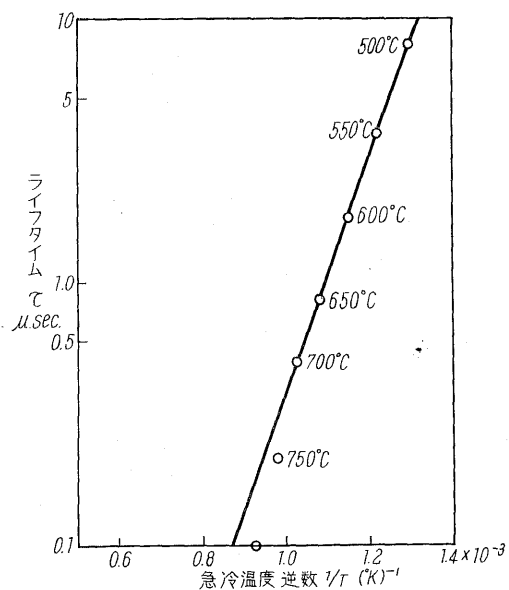
試料名	熱処理前			熱処理後			熱処理によるキャリア濃度の変化 (cm ⁻³)
	比抵抗 (Ωcm)	キャリア濃度 (cm ⁻³)	ライフタイム (μ.sec)	比抵抗 (Ωcm)	キャリア濃度 (cm ⁻³)	ライフタイム (μ.sec)	
92A	185	7.0×10 ¹³	38	416	3.1×10 ¹³	15	-3.9×10 ¹³
103B	82	1.6×10 ¹⁴	40	76	1.7×10 ¹⁴	25	+1.0×10 ¹³
117	45	2.9×10 ¹³	25	90	1.4×10 ¹⁴	6	-1.5×10 ¹⁴
95	206	6.3×10 ¹³	40	230	5.6×10 ¹³	50	-7.0×10 ¹²
90B	79	1.6×10 ¹⁴	6	100	1.3×10 ¹⁴	15	-3.0×10 ¹³
92B	206	4.2×10 ¹³	30	273	4.8×10 ¹³	30	-6.0×10 ¹²
62B	78	1.7×10 ¹⁴	6	129	1.0×10 ¹⁴	7	-7.0×10 ¹³
66B	78	1.7×10 ¹⁴	18	90	1.4×10 ¹⁴	35	-3.0×10 ¹³

で20~60時間熱処理したところ、8個の試料中7個までがホール濃度7×10¹²~14 cm⁻³程度減少した。これらの結晶は、引き上げの際の回転数が5rpmという比較的低いものである。このとき、電子のライフタイムにも若干の変化が見られた。この変化はしかしあまり規則的でなく、全体として見ればそう大きな変化でもない。Matsukura⁴⁾の測定によれば、450°Cで熱処理した試料(n形の場合であるが)ではライフタイムも低下する傾向が見られる。だが、ライフタイムはきわめて微量の再結合中心不純物の存在によって大きく変りうるものであり、この変化がどういう機構で生じたものかは明らかでない。当社の実験で得た結果の概要を第2表に示しておく。

IV. 高温からの急冷

Si単結晶を高温から急激に冷却した場合、キャリアライフタイムが低下することが知られている。当社はこの種の実験をまだ行っていないので、従来発表されているデータを以下に簡単にまとめておこう。

RossとMadiganによる、いろいろな温度から急冷した場合の、キャリアライフタイムの測定の結果の一例を第6図に示す。これはP形13 Ωcmの結晶についての測定であるが、最も典型的な結果である。横軸には、そこから急冷した温度Tの逆数をとってある。急冷する前の温度が高いほどライフタイムは低くなる。ライフタ



第6図 P形13 Ωcmのシリコン結晶を急冷したときの急冷温度逆数とライフタイムの関係

Fig. 6. Lifetime versus reciprocal quench temperature, p-type 13 Ω cm Si (after Ross & Madigan)

イム τ と、再結合中心濃度 N_R は、結晶の比抵抗が低い場合には互に逆比例するので、ライフタイム τ (対数目盛の) と、急冷前の温度 T の逆数とが直線関係になるというこの第 6 図の結果は、 N_R と T の間に

$$N_R \propto \exp\left(-\frac{4E}{kT}\right) \dots\dots\dots(11)$$

という関係があることを示している。この $4E$ は、再結合中心の生成エネルギーである。同じような測定がいくつかなされているが、共通していることは、(1)再結合中心の生成エネルギーは $0.6\sim 0.9\text{eV}$ の程度であること、(2)ホール係数の測定によって得たそのエネルギー・レベルは処理前とあまり変わっていないことなどであり、冷却の際に起るライフタイムの低下は、その試料の前歴とか、引き上げの条件、冷却前の温度にあった時間などと無関係であるらしい。Zerbst と Ziegler は、いろいろの表面処理をした試料で同様な実験をやり、表面を砂で研磨した試料で一番ライフタイムの低下が少ないことを見出している⁶⁾。そのほか、このライフタイムの低下した試料を再び温度をあげて今度はゆっくり冷却すると、かなりライフタイムの値が回復することも実測されている。こういう現象の起る機構については、あまりくわしくはわかっておらず結晶表面や結晶内部での不純物相互の複雑な拡散、反応によるものであろうと考えられている。

V. 高温での熱処理

Si の融点は $1,420^\circ\text{C}$ 付近であるが、これを $1,000^\circ\text{C}$ 以上に熱したときにはきわめて複雑な変化が予想される。このような高温では、まえがきに挙げたような要因が、いずれもきわめて活発に作用するようになるからである。たとえば Cu のような不純物は、 $1,200^\circ\text{C}$ では約 15 分で結晶中に飽和してしまう位拡散速度が早くなる⁷⁾、また Si 結晶では 900°C 以上で plastic flow が起りやすくなるという報告もある⁸⁾。したがってこの場合には熱処理の効果と一口にいってもその行なわれた条件をぬきにして一般的に論ずることはまだまだむずかしい状況にある。実際問題としても、 $1,000^\circ\text{C}$ 以上で熱処理の実験をやったという文献はいくつか発表されているがその際の実験条件が各研究者によっていくらかずつ違っており、また得られた結果もそれぞれ少しずつ違っている。しかし、共通している点は二つあって、

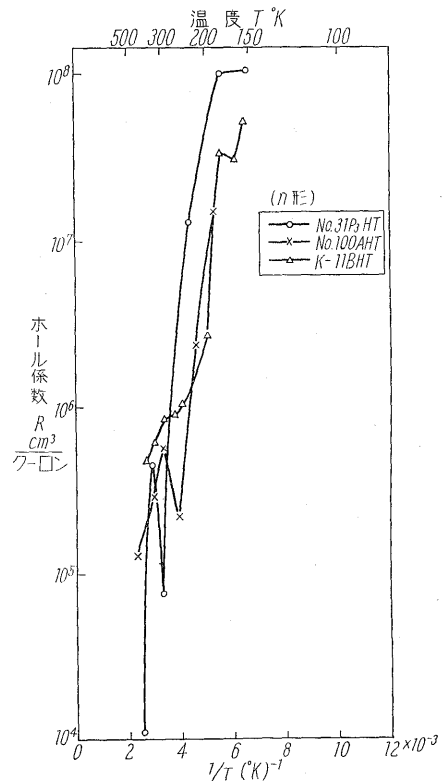
- 1) キャリヤ濃度が 10^{15}cm^{-3} 以下の変化をすること。
- 2) 少数キャリアのライフタイムが低下すること (すなわち、再結合中心が増加すること)。

である。以下では、当社の行なった実験を中心にしてこ

れら諸点を見てゆくことにする⁹⁾。

当社の用いた試料は 18 本の単結晶であり、そのうちの 13 本は、Dupont 社の ingot から当社の研究室で、He ガス中で毎分 1 mm, 5 回転で引き上げたものであり、残りの 5 本は Knapic 社製の単結晶である。これらから 36 個の薄片試料を切り出して、比抵抗、ホール係数の温度依存性を最も標準的な方法で測定し、また常温の比抵抗を直流四点法で、常温の少数キャリア・ライフタイムを、Morton-Haynes の方法でそれぞれ測定した。結晶のタイプとしては n 形、p 形ともにある。Knapic 社製の単結晶は比較のため加えたものであるが、熱処理の結果については当社の引き上げた結晶との間に差異は認められなかった。当社の引き上げ結晶の、熱処理前の電気的特性はすでにその一例を第 1 図から第 4 図までに出しておいた。このほか、赤外線吸収の測定を行なって、各試料の含有する不純物酸素の量を定量した。

これらの試料を、600# のカーボランダム粉で研磨してから、アセトンと脱イオン純水で念入りに洗い、 10^{-5}mmHg の真空装置中で高周波により $1,000^\circ\sim 1,200^\circ\text{C}$ に 1 時間加熱した。この加熱が終わってから、5 分間で約 200°C 温度が低下するのを見とどけ、それより以後は

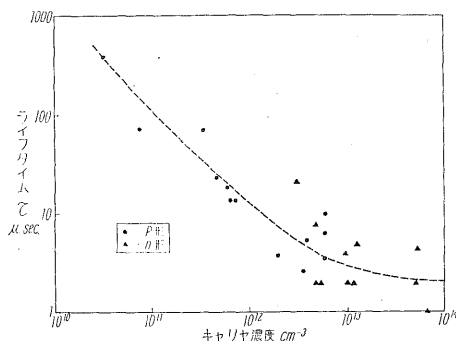


第 7 図 1,000°C 以上で熱処理したため p 形から n 形に変った試料のホール係数(当社試料につき測定)
Fig. 7. Hall coefficient of n-type Si converted from p-type during heat treatment above 1,000°C, measured in our laboratory

常温まで自然に冷えるよう放置した。

このような処理をした際に各試料にあらわれた主要な変化は次のようであった。

- 1) 熱処理によって、もとP形だった試料のうちあるものは非常に比抵抗が増大し、他のものはn形に変わった。もとn形であったものはすべて比抵抗が低下した。これは、熱処理の結果として結晶内の電子濃度が増加(あるいはホール濃度が減少)したものと考えられる。この抵抗変化をキャリア濃度の変化に換算してみると、 $10^{12} \text{ cm}^{-3} \sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ の程度にあたっている。
- 2) 熱処理によってP形からn形に変わった試料についてホール係数の温度変化を測定したものが第7図である。これを、タイプはちがうが熱処理前の値(第1図)と比較してみれば、温度変化が著しく急激になっていることが直ちに見られる。この傾斜が、熱処理の結果あらわれてきたドナー・レベルの活性化エネルギーを与えるわけで、それはおよそ0.3eVに相当することがわかる。このドナー・レベルがあらわれてきたことによって、1)のキャリア濃度の変化が起ったと解することができる。
- 3) 熱処理後で試料の少数キャリア・ライフタイムを測定した結果が第8図である。これは熱処理前のデータ(第4図)と比較すべきものである。この第7図と第4図は縦軸は全く同じ目盛であるが、横軸の目盛の数字は 10^2 だけずらして書いてある。これから見られることは、個々の試料については抵抗が非常に増したため見たところいくつかライフタイムそのものの値が増えたものもあるが、全体としていえば大幅に再結合中心の濃度が増加しているということである。図にかき込んである曲線は、このライフタイムの低下が、2)のホール係数の測定から見いだされた濃度 $10^{13} \text{ cm}^{-3} \sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ のドナーが再結合中心として働くために起るも



第8図 1,000°C以上で熱処理したSi結晶の少数キャリア・ライフタイム(当社試料につき測定)
Fig. 8. Minority carrier lifetime of heat treated Si above 1,000°C, measured in our laboratory

のと見なして引いた理論曲線である。この曲線から見れば、再結合中心のホール捕獲断面積は 10^{-15} cm^2 の程度であり、電子捕獲断面積はそれよりいくらか小さいように見積られる。

- 4) 常温でのホールの易動度を熱処理前後で比較したものが第3表である。比較のためMorin-Maitaが単結晶でPearson-Bardeenがかなり不純な多結晶で測定した値も記入してある。当社の試料は熱処理前ではMorin-Maitaの値よりいくらか大きい値を持っているのだが、処理後は相当の低下を示した。この低下を、1価の不純物イオンによるキャリア散乱が増加したためと考えると、少なくとも不純物が 10^{17} cm^{-3} 程度ふえたことになる。われわれの試料にもともと含まれている不純物の濃度はたかだか 10^{15} cm^{-3} の程度と考えられるので、この変化は注目すべきものである。この易動度の低下の原因が実際に不純物イオンであるか他のものであるか確かなことはいえないが、とにかく、予期した以上にキャリア散乱体がふえたということは確かである。

第3表 1,000°C以上の熱処理によるP形結晶のホール易動度の低下(当社試料につき測定)

Table 3. Hole mobility drop of p-type Si due to heat-treatment above 1,000°C, measured in our laboratory

試料	ホール易動度 ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$)	
	熱処理前	熱処理後
A	418	254
B	396	202
C	416	176
D	380	254
M-M	340	—
P-B	96	—

注) M-MはMorin-Maitaの測定値

P-BはPearson-Bardeenの測定値

以上に要約したのが当社の得た主な結果であるが、外の研究者たちによる同様な実験の結果を概観すると、TheuererたちおよびBemskiたちはそれぞれ1,000°C以上の熱処理の効果を、特に熱処理前の試料の表面処理との関連において調べている。後者は、普通に行なわれるいろいろな表面処理で、Siの表面が $10^{12} \sim 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 程度の濃度のAu原子で汚染されることを、中性子線照射によって生ずる放射能の検出から見だし、さらにそれらの試料を1,100°C以上に熱処理した際に生ずる電気的性質の変化を測定して、熱処理によって結晶

表面から Au 原子が内部に侵入したと考えればその変化が説明できるとしている。Matsukura は熱処理によるキャリア濃度の変化の大きさが、結晶の表面積と体積との比でどう変るかを調べ、結局表面積の大きいものほど変化が大きいことを見いだした。この結果から Matsukura は、電氣的性質の変化が表面から侵入した不純物のせいであろうと¹¹⁾いっている。

一方、Pellin は、 $1,100^{\circ}\text{C}$ でアルゴン中で熱処理した場合、Si 結晶の比抵抗が p 形では増し、n 形では減少すること、ライフタイムは低下することを確かめた。これは当社の観測と共通しているが、さらに彼はこの試料を 450°C で熱処理すると今度は抵抗もライフタイムも変化したぶんだけ大体回復して熱処理前に戻ることを見た。そして、 $1,100^{\circ}\text{C} \rightarrow 450^{\circ}\text{C} \rightarrow 1,100^{\circ}\text{C} \rightarrow 450^{\circ}\text{C}$ という熱処理のサイクルで上記比抵抗、ライフタイムの増減が可逆的に起ると¹²⁾いっている。これが本当だとすると、熱処理の効果は、Bemski や Matsukura などの推論のように結晶外からの不純物の侵入によるものとするよりは、純粹に結晶内部で生ずる変化だと見なす方が妥当だと思われる。Kaiser は、 $1,000^{\circ}\text{C}$ で熱処理した Si 単結晶の赤外線吸収から、この温度では結晶内の不純物酸素が凝集して相当大きな粒子ができるのではないかと推論しているが、彼の結果によれば確かに熱処理によって結晶内部の酸素に相当複雑な変化が起っていることが見られる。¹³⁾しかし、III 節で述べた低温度での熱処理のさいに演じたような役割を酸素原子が高温の電氣的性質に対しても果しているという証拠は今のところない。

つまり、同じ $1,000^{\circ}\text{C}$ 以上での熱処理を行なっても、それをやる条件の少しずつのちがいが、見たところ全く反対の解釈を許すような結果をさえ与えているわけである。このような状況から見て、 $1,000^{\circ}\text{C}$ 以上での熱処理

の効果というものはきわめて複雑であって、なかなか一筋なわけでは片づかないらしく、今後の一層精細に制御した条件のもとでの実験が特に必要であるように思われる。そしてその際、当社の見いだしたキャリア易動度の予想外の低下という事実は、熱処理の効果の研究に対して、従来ほかの研究者たちによっても注目されてきた比抵抗、ライフタイムの変化と同時に、キャリア易動度の変化の追及ということが一つの有力な解明の手段になるということを示しているようである。

VI. あ と が き

この研究は、佐藤課長はじめ物理研究課第一系の諸氏の絶えざる指導、協力、関心に大きく負っている。また化学研究第二課の諸氏には、試料の赤外線吸収の測定をお願いした。ここにそのことを付記し、心から感謝の意を表したい。

参考文献

- 1) Fuller & Logan; J. App. Phys. 28, 1427, (1957)
- 2) Wrostowski & Kaiser; Phys. Rev. 107, 966, (1957)
- 3) Kaiser, Frisch & Reiss; ibid, 112, 1546, (1958)
- 4) Matsukura; J. Phys. Soc. Japan, 14, 918, (1959)
- 5) Ross & Madigan; Phys. Rev. 108, 1428, (1957)
- 6) Zerbst & Ziegler; Z. Naturforschung, 14 a, 93, (1959)
- 7) Bemski & Bridgers; Amer. Electrochem. Soc. Meeting, (1956)
- 8) Mayburg; Phys. Rev. 95, 838, (1954)
- 9) この節の内容の概略は、木村、入江によって、日本物理学会第14回年会 (1959-10) で講演された。
- 10) Theuerer et al.; J. Electrochem. 104, 721, (1957)
Bemski & Struthers; ibid 105, 588, (1958)
- 11) 松倉, 日本物理学会第 14 回年会 (1959-10) 講演
- 12) Pellin; Meeting at Electrochem. Soc. Semiconductor Symposium (1956)
- 13) Kaiser; Phys. Rev. 105, 1751, (1957)



*本誌に記載されている会社名および製品名は、それぞれの会社が所有する
商標または登録商標である場合があります。