

氏 名	長 江 茂 一 郎 なが え も いち ろう
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	論 理 博 第 127 号
学位授与の日付	昭 和 41 年 3 月 23 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	Theory of Recombination Processes in Semiconductors through Multielectron Centers with Many Excited States (半導体における再結合過程の理論) (主 査)
論文調査委員	教 授 富 田 和 久 教 授 内 田 洋 一 教 授 松 原 武 生

論 文 内 容 の 要 旨

半導体において電子と正孔が再結合する速さは、光励起につづいて拡散距離をはかる等の方法で実験的に測定されているが、その理論的説明は、初期に提出された予想程簡単でないことが近年明らかにされつつある。

再結合過程の一番簡単な描像は、半導体内にある不純物の準位が伝導帯と原子価帯との中間に介在し、伝導帯中の過剰 carrier がこの不純物中心に捕獲され、つづいて原子価帯に落ちこむ過程とみることである。しかし、このような再結合中心は、一般に、単なる捕獲中心 (trap) よりは深い位置に存在し、原子核としては一種類でも、その荷電状態は必ずしも一通りとは限らない。例えば、Ge 中に不純物として存在する Cu の状態は、 Cu^+ , Cu^0 , Cu^- の三種まで可能であることが知られている。また、荷電状態の多様性を考えに入れても、一つの型のイオンについて、唯一の束縛状態を仮定する限り、理論的に求めた再結合の断面積は、実験的に求めた値を説明するには足りない。すなわち、実験からは少なくとも $10^{-11}cm^2$ の断面積がえられるのに対し、多重フォノン過程では $10^{-18} \sim 10^{-22}cm^2$ 、輻射過程では $10^{-21}cm^2$ 、Auger 的過程でも $10^{-18}cm^2$ (いずれも室温としての値) を与えるにすぎない。これは、伝導帯と不純物中心の基底状態のエネルギー差が大きく、波動関数の重なり小さいことが主なる原因である。

この困難をとくために、M. Lax は、クーロム引力をおよぼす再結合中心の励起状態が重要な役割を演ずることを提唱した。こう考えることによって、前述のエネルギー差は縮まり、波動関数は広がるから、捕獲過程に関する限り、その確率は増大する理であるが、問題は励起状態に捕えられた carrier が、いかなる速さで基底状態におちるかにかかっている。この点に関し、Lax は 1 個の carrier の経過する過程を追跡し、励起状態に捕えられた carrier が基底状態まで落ちこむ確率は、励起状態に捕獲される確率よりも遙かに大なることを認め、後者を瞬間的な stick probability でおきかえて、測定された寿命を直接捕獲の速さと関係づけようと試みた。

申請者は、1 個の carrier を追跡する Lax の論法と実験で測られる寿命とが、実際に対応するか否か

を問題とし、これを吟味するために、carrier でなく不純物中心に着目し、電気回路の類推を用いて、多準位中心を通じての carrier 流れの系統的な解析を行なった。すなわち、不純物中心全体としての見掛けの捕獲断面積を、種々の励起状態に関する素過程の確率で表わした結果、励起状態に carrier 1 個を捕える確率と比較すべき量は、Lax が考えたように、S 電子イオンの j 状態から k 状態への内部的遷移確率 $t(s_j \rightarrow s_k)$ ではなく、

$$t(s_j \rightarrow s_k)/P_{s+1,j}$$

なる量であることが導かれた。ここに、 $P_{s+1,j}$ は、不純物イオンの基底状態に Fermi 面が一致した場合、伝導帯に見出される carrier の数（あるいは、それに相当する正孔の数）であり、この因子が入ることによって、励起状態と基底状態間の流れの速度は、伝導帯と励起状態間の流れの速度と、一般には同程度になりうることを示した。すなわち、不純物中心が常にそれ自体内部平衡にあると考えて扱う Lax の推論は必ずしも成り立たないことを指摘したのである。これが、主論文の主張する第一の点である。実験の面からも、励起状態→基底状態の過程が全体としての流れの速度を決定すると考えるべき場合が見出されている (Ascarelli-Rodriguez)。

次に、申請者は、前述の現象論において前提した多重励起状態、多重荷電状態の可能性を、微視的に具体的な模型について追求した。採用した具体例は Ge 中における Cu イオンであるが、詳細な考察の結果、従来は考慮されていなかった反撓型の中心の場合にも励起状態が存在することが示され、この事実をとり入れて計算した再結合の確率は吸引型の中心に較べて必ずしも小さいものでなく、実験事実を説明する助けとなることを示したのである。これが、本論文における第二の主張点である。

以上は、本論文の寄与として特に重要と思われる点のみを挙げたものであるが、本論文の研究が、再結合過程に関する、長期にわたる系統的追求の結果であることは、参考論文によくあらわれている。

参考論文

その 1：主論文の前駆をなす和文報告であり、1 電子中心、1 励起状態の簡単な場合について、申請者の考えを述べ、励起状態への付着確率に比較すべき下降速度は、その起こる確率を、励起準位に Fermi 面が一致した場合関係するバンドに存在する carrier の数で割ったものにひとしいことを始めて述べたものである。翌年 Rzahnov が全く同じ結果を発表した。

その 2：主論文の英文速報である。

その 3：一般に Debye エネルギー $k\theta$ より深い準位をもつ捕獲中心に、フォノンを放出する機構で carrier が捕えられる場合には、同時に多くのフォノン放出せねばならない（多重フォノン過程）。この論文は、多重フォノン過程による carrier の捕獲過程を Kubo-Toyozawa の方法で計算したものである。Ge の場合、深い中心についての断面積は高々 10^{-18}cm^2 程度であることを示したものである。主論文の背景をなした仕事である。

その 4：不純物に捕えられた carrier の放出するエネルギーが、フォノンにも光子にも移らず、クローム相互作用を通じて他種の carrier を加速する場合を Auger 効果とよぶ。この論文は、Auger 効果による再結合の断面積を具体例について検討、評価したものである。n-型 Ge 中のドナー型中心について、300°K での断面積は、 $2.17 \times 10^{-20}\text{cm}^2$ ($n_0 = 10^{14}\text{cm}^{-3}$) と算出され、実測値よりは数桁小さいことが

示された。主論文の背景をなす仕事である。

その5：Siにおいて、深い中心に捕えられる少数 carrier は、僅かに多数 carrier と再結合するが、少数 carrier の捕獲確率は、多数 carrier の密度 n_0 の平方に比例する。この特性はこの現象が Auger 効果によることを示唆するという解釈にもとづき、この論文では、中心の模型を設定して、Auger 効果による捕獲確率の絶対値を計算し、300°K, $n_0 = 10^{14}\text{cm}^{-3}$ の Si について、寿命 τ として $\tau^{-1} = 0.00052\text{sec}^{-1}$ をえた。これは実測値 $\tau^{-1} = 0.0002\text{sec}^{-1}$ とその大きさの程度がよく一致する。

その6：不純物中心に carrier が捕えられる際に、エネルギーが輻射の形で放出される場合には、フォノンの影響は2次的であるが、無視することは出来ない。この論文では、平衡状態の格子系に接触している carrier が、光の輻射に伴って、中心に捕えられる確率を求め、フォノンの平衡点のずれに関係する因子をパラメーターとして、高温における温度依存性を正確に求めたものである。室温のn型 Ge 中の Cu の場合、断面積の絶対値は、 10^{-21}cm^2 の程度であり、測定値を説明するには足りないことが示された。

その7：半導体に磁界をかけた際に生ずる伝導帯と価電子帯の Landau 準位間の遷移による光の吸収曲線に関する理論である。吸収曲線の表式は、励起子の吸収曲線の場合に用いられた母関数法 (Toyozaawa) によって求め、これに基づいて、フォノンとの相互作用による Landau carrier の散乱確率と自己エネルギーを計算した。強磁場と弱磁場の極限における近似計算の結果は、光吸収の第一ピークに関しては、いずれも実測値より一桁小さくなったが、不純物や格子欠陥による他の機構が存在することを考慮すれば、この結果は実験と矛盾しない。

論文審査の結果の要旨

半導体における電子正孔再結合の現象は、応用的見地よりみて極めて重要なものであるが、その過程にあずかる機構は必ずしも単一でなく、理論的説明は必ずしも容易でないことが認められていた。

この様な事態において、申請者は極めて根気強くこの問題の理論的説明と取り組み、系統的に問題を追求した。すなわち、carrier が不純物中心に捕えられる過程に関与すると考えられる機構として、(1)多重フォノン過程 (参考論文その3)、(2) Auger 効果 (参考論文その4, その5)、(3) 輻射過程 (参考論文その6) の寄与を、夫々具体的な模型について綿密に評価した結果、それらのいずれも、再結合の実験的断面積を説明するには小に過ぎることを確認した。

次に、上記の知見を基として、再結合過程の全貌を検討し、主論文において、大要次の如き重要な寄与を行なった。

まず、再結合過程の現象論的記述を拡張し、

(1) 従来、Lax 等によって提出されていた統計的取り扱いには、論理的な不備があることを始めて指摘した。

(2) 多電子捕獲中心の状態間の内部的遷移を考慮した速度方程式をたて、定常条件の下において、等価回路の対応を用いてこれを解いた。

(3) 過剰 carrier の寿命の算法を示し、見掛けの捕獲断面積に対する表式を与えた。

さらに、不純物中心の微視的な取り扱いにすすみ、

(4) 吸引型の中心の場合、低温では励起状態に捕獲される過程が再結合速度を決定し、高温では、励起状態から基底状態に達する過程が再結合速度を決定すべきことを示した。

(5) 反撓型の中心は、従来再結合に対する寄与が小さいと考えられていたが、申請者はこのような中心についても、内部的励起状態が存在し、捕獲に対して有力な過程が存在することを示し、Ge 中の Cu^- を具体例として、数値的評価を示した。

以上のうち、(1)に関しては、Rzahnov が独立に同様の指摘を行なったが、申請者の指摘は、Rzahnov よりも実際には早く、また、その取り扱いは Rzahnov よりも一般的である。また、(5)も、申請者がはじめて指摘した点であり、その後の文献にも引用されている。

以上を要するに、申請者の主論文は、半導体における電子正孔再結合の機構に関し、系統的、かつ徹底的な理論的追求を行なったものであり、上記2点の主要な寄与にとどまらず、今後における再結合に関する理解に対し、信頼すべき足場を供給した研究であると考えられる。参考論文は、いずれも半導体物理に関する申請者の造詣と研究能力を示している。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。