

第5章 カーボン薄膜の欠陥と電気的特性の評価

5.1 はじめに

この章ではカーボン薄膜の構造評価として電子スピン共鳴による欠陥密度の測定及び、電気的特性の評価として、導電率の温度依存性を測定した。

5.2 電子スピン共鳴(ESR:Electron Spin Resonance)

「アモルファス」とは結晶構造を持たない固体のことであり、構造的には結晶のように原子配列が規則的(周期構造を持つ)ではなく、長距離秩序はもたない固体のことである。しかし、アモルファスといえども原子がランダムに存在しているのではなく、大部分の原子は 8-N 則に従って結合しており、短距離秩序を有している[24]。したがって、このような 8-N 則をみたす短距離秩序が破れているものが欠陥とよばれる。最もありふれた単純な欠陥は結合手が一つ余っている状態、すなわち 8-N 則で決まる配位数より一つ配位数の少ない状態で、このような未結合手をダングリングボンド(DB)とよぶ。これらは多くの場合、エネルギーギャップ中に局在した深い準位を形成すると考えられ、キャリアのトラップや再結合中心として働き電気的特性を悪くする。このような DB は、中性状態では不対電子があるために電子スピン共鳴にかかる。

5.1.1 ESR の原理 [25]

不対電子を持つ物質を静磁場中に置くとゼーマン分裂と呼ばれる電子スピンによるエネルギー準位の分裂がおこる。そこに外部から周波数 ν のマイクロ波を印加すると、そのエネルギーが両準位の差に等しくなるとき下の準位の電子はエネルギーを吸収し、上の準位に飛び移る。図 5.1 に磁界 H に対する磁気エネルギーの関係を示す。この図からわかるように、マイクロ波のエネルギー $h\nu$ を加えると、低いエネルギー準位 $E_1(S=-1/2)$ にある電子は、このマイクロ波のエネルギーを吸収して、高いエネルギー準位 $E_2(S=+1/2)$ に遷移する。すなわち、このときの共鳴条件は、

$$h\nu = E_2 - E_1 = g\beta H_0 \quad (5.1)$$

となり共鳴が生ずる。ここで、 β はボーア磁子、 g は電子の g 値と呼ばれ、周囲の影響を受けない自由電子の場合は、 $g_e=2.0023$ という値を持つ。しかし、欠陥や不純物原子に付随する不対電子の場合は、その近傍に存在する他の不対電子や原子核の影響を受けるため、 g 値は g_e よりずれる。この g 値の測定は、不対電子の置かれている物理的状況を知ることができるため、欠陥構造を知るうえで重要となる。

他の分光学的データと同様、ESR 吸収線も必ず吸収の広がりを示す。この広がりの程度を表す因子が線幅であり、二つの定義の仕方がある。一つは図 5.2 に示したように、半分の強度を示す二つの位置の間隔($\Delta H_{1/2}$)を半値幅(half-amplitude linewidth)とよぶ。もう一つは微分型曲線

において最大値と最小値を示す位置の間隔(ΔH_{pp})(peak-to-peak linewidth)で、線幅を定義している。これら相互間の関係は線形が解析的に表現できるときには、次のような関係式によって結ばれる。今、線形がローレンツ型(Lorentzian)であるとする、ESR 吸収強度 I を磁場の関数として示すと、

$$I(H) = \frac{I_m}{1 + [(H_0 - H)/(\Delta H_{1/2}/2)]^2} \quad (5.2)$$

ここで H_0 は共鳴中心、 I_m は共鳴中心 H_0 における強度を表す。また、式(5.2)から、 $\Delta H_{1/2}$ と ΔH_{pp} の間には次のような関係が成立する。

$$\Delta H_{1/2} = \sqrt{3} \Delta H_{pp} \quad (5.3)$$

また実際に測定される測 ESR 信号は微分型曲線であり、式(5.2)を微分し、式(5.3)を用いて $\Delta H_{1/2}$ を ΔH_{pp} に置き換えると、次式が得られる。

$$I'(H) = \frac{16I'_m [(H - H_0)/(\Delta H_{pp}/2)]}{[3 + \{(H - H_0)/(\Delta H_{pp}/2)\}^2]^2} \quad (5.4)$$

ここで、 I'_m は微分強度と呼ばれる ESR 信号の高さである。 I'_m 、 I_m との間には、

$$I_m = \frac{4}{3} (\Delta H_{pp}) I'_m \quad (5.5)$$

の関係がある。図 5.2(b)は $I'(H)$ の曲線を示している。ここで式(5.4)を用いて $I(H)$ の面積である積分強度 S_1 を求めるには 2 回の積分が必要となる。よって、

$$S_1 = \int_0^\infty I(H) dH = \int_0^\infty dH \int_0^\infty I'(H) dH = \frac{2\pi}{\sqrt{3}} I'_m (\Delta H_{pp})^2 \quad (5.6)$$

となり、我々が通常観測する微分曲線から積分強度を求めるには 2 回積分を必要とするが、ローレンツ型の線形を持ち微分曲線が式(5.4)の様に定義できるときは、式(5.6)の様に ΔH_{pp} の 2 乗と高さ I'_m の積によって、積分強度は簡単に得られる。

5.1.2 測定方法

・スピン密度の測定

測定された ESR 信号の積分強度 S_1 とスピン密度 N_0 との関係は次式で示される。

$$S_1 = \frac{\pi g^2 \beta^2}{8} \cdot \frac{N_0 \omega_0^2 (H_1)^2}{kT} \quad (5.7)$$

ここで、 ω_0 はマイクロ波の周波数、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度であり、 $(H_1)^2$ はマイクロ波の吸収量である。この式によりマイクロ波の吸収量 $(H_1)^2$ と積分強度 S_1 が測定できれば、理論的にはスピン密度が求まることになる。しかし $(H_1)^2$ には試料の物性や形状に関する因子が含まれるため、この方法では測定が非常に難しくなる。そこで一般に使われる標準試料との比較を用いた相対定量法で未知試料のスピン数を求める。

未知試料のスピン密度 N_x は、ESR スペクトルと測定条件とで表現すると次式のように表すこ

とができる。

$$N_x = \frac{H_{ms} \sqrt{P_s G_s S_x}}{H_{mx} \sqrt{P_x G_x S_s}} N_s \quad (5.8)$$

ここで N はスピン密度、 P は測定時のマイクロ波出力、 G は測定時の増幅器による増幅率、 H_m は測定時の変調幅、 S は ESR スペクトルの積分強度であり、添字 s, x はそれぞれ標準試料、未知試料を表している。実験において標準試料および未知試料の測定条件が同じ $P_s=P_x$ 、 $G_s=G_x$ 、 $H_{ms}=H_{mx}$ になれば、式(5.8)は次のように簡単になる。

$$N_x = \frac{S_x}{S_s} N_s \quad (5.9)$$

すなわち、未知試料のスピン密度 N_x は、すでにわかっているスピン密度 N_s の標準試料が用意できれば、それぞれ測定された ESR スペクトルの積分強度を計算することによって求めることができる。

・ g 値の測定

g 値を求める方法としては、共鳴周波数と磁場の強さから求める方法と、 g 値の既知の標準試料を用いる内部標準法がある。本研究では後者の方法で g 値を求める。測定試料のスペクトルと Mn^{2+} の 3 本目のスペクトル間の間隔 ΔH は(図 5.3 参照)、比例計算から直ちに求められる。 ΔH を求めることによって測定試料の g 値は次のようにして求められる。

$$h\nu = g \beta (H_{M0} + \Delta H) \quad (5.10)$$

標準試料 Mn^{2+} の 3 本目の g 値を g_M とし、共鳴条件の式が当てはまるので、

$$\therefore g = \frac{h\nu}{\beta(H_{M0} + \Delta H)} = \frac{g_M \cdot H_{M0}}{(H_{M0} + \Delta H)} \quad (5.11)$$

したがって、3 本目の Mn^{2+} の磁場 H_{M0} 及び ΔH が求まることによって、測定試料の g 値が求められる。

5.1.3 測定および結果と考察

実験においてマイクロ波パワーは図 5.3 において飽和しない領域、0.01[mW]で、その周波数帯は X 帯、変調周波数は 100[kHz]、変調幅 4[G]で測定を行った。図 5.4 にその得られた ESR スペクトルの例を示す。中心のピーク試料によるピークであり、その両側にあるのが標準試料の Mn^{2+} による 3 本目と 4 本目のピークである。本実験ではカーボン薄膜試料と、標準試料の Mn^{2+} を同時に測定することから式(5.9)により、ピークの面積強度計算から、膜のスピン密度を計算した。

- ・ RF 電力による変化

図 5.5 に RF 電力を変化させた時のスピン密度の変化を示す。RF 電力が高くなるにつれてスピン密度が大きくなるが、RF 電力が低いとき 10[W]~50[W]ではほぼスピン密度は変わらず、約 10^{17} の良好なスピン密度が得られた。しかし、これは RF 電力が不足していることによりメタンが十分に解離せず、 CH_3 の結合が多くカーボン同士の結合が少ないことも考えられる。また前述の光学バンドギャップの測定で、その幅が広いこと、後述の電気的特性ではこれらの膜の抵抗の測定は困難であったことなどから、膜の制御、ドーピングなどによる制御も必要になると考えられる。

- ・ ガス流量比(CH_4/H_2)による変化

図 5.6 にガス流量比を変化させた時のスピン密度の変化を示す。過去の研究[26]において 150[w]で水素流量を変えたものがあるが、水素流量の増加と共にそのスピン密度は増加した。つまり本研究でのガス流量比(CH_4/H_2)が 1/0~1/2 の部分では同じ傾向として、膜の水素が抜けることによって膜のスピン数があがっているように思われる。1/3~1/5 では逆にスピン密度が減少している。これは水素流量が増えるに伴い、メタンの解離が進み、水素基が減り、それによってできたダングリングボンドも含め、炭素同士の結合とくに sp^2 結合が増えたことによると思われる。

5.2 導電率の温度依存性

本研究でRFプラズマCVDによって作製した膜は、絶縁性のあるものが多く、過去に作製した膜ではアニール処理した試料にのみ、導電性が認められた。今回水素流量の割合を多くした試料において導電性が得られたことから、その導電率の温度依存性について測定した。

5.2.1 ホッピング伝導とバンド伝導^[7]

原子配列に長距離の規則性を持たないアモルファス半導体は、一般にその配列の乱れを反映してあらゆる物性定数が結晶のように再現性のある一定値とならず、ある幅を持ったばけが存在する。このばけは電気的性質においても同じで、そのエネルギー状態密度も結晶のような明確なバンド端がなく、図5.7(a)、(b)に示すように禁止帯中になだらかなすそを引く局在電子状態ができる。さらに、格子欠陥やダングリングボンドなどがあり、図5.7(c)、(d)に示すように、禁止帯の中央部に深い局在電子状態を持っている。これら二種類の局在状態はそれぞれのエネルギー分布の形から、前者をバンドテール(band tail states)、後者をギャップステーツ(gap states)と呼んでいる。特にこのギャップステーツの密度をできるだけ減少させることが、アモルファス半導体の実用化の課題となっている。

このような中で、ダングリングボンドなどの欠陥の多いアモルファス半導体では、欠陥の間をキャリアが次々とホップすることによって移動する伝導機構が支配的となる。特に温度の低い場合には、ホッピングのバリアが高い近くのホッピング中心より、遠くてもホッピングのバリアの低いホッピング中心へキャリアが移動しやすい。このように温度によってホッピングの距離が変化する機構を広範囲ホッピング(variable range hopping)といい、欠陥の多いテトラヘドラル系薄膜で観測される。広範囲ホッピングによる電気伝導度 σ は、Mott[27]によれば、

$$\sigma = \sigma_0 \exp[(-T_0/T)^{1/4}] \quad (5.12)$$

で与えられる。ただし、 $T_0 = 16 \alpha^3 / \{kN(E_F)\}$ であり、 $N(E_F)$ 、 k 、 T 、 α はそれぞれフェルミ準位における状態密度、ボルツマン定数、測定温度、局在状態の波動関数の広がりの逆数を示す。

$\ln \sigma$ の温度変化を $T^{-1/4}$ に対してプロットすると直線に載ることから、 $T^{-1/4}$ 則と呼ばれている。

またアモルファス半導体における電気伝導度 σ は、一般に室温付近では、

$$\sigma = \sigma_0 \exp[-E_a/kT] \quad (5.13)$$

で表される活性化型の温度変化を示す。 E_a は電気伝導の活性化エネルギーである。このように高温側のバンド伝導領域では真性半導体と同様な特性を示す。しかし電気伝導度の活性化エネルギー E_a は温度0に外挿した場合のフェルミ準位位置を与えるように見えるが例えばフェルミ準位位置が複雑な温度依存性を持つ場合など、必ずしも正しくはない。

5.2.2 測定及び結果と考察

RF プラズマ CVD によって石英基板上に堆積したカーボン薄膜の上に、マスクアライナーを使用し、幅 $200[\mu\text{m}]$ のストライプ幅のパターンを付け、真空蒸着により金電極を付け、ストライプ状の電極を形成した。その中で常温において導電性が得られたガス流量比(CH_4/H_2)が $1/4$ 、 $1/3$ 、 $1/2$ の試料において、温度を $80[\text{K}] \sim 400[\text{K}]$ まで変化させて、カーボン薄膜の I-V 特性を測定し、導電率を計算した。

図 5.8 及び図 5.9 にガス流量比(CH_4/H_2)を変化させたサンプルにおける導電率の温度依存性、それぞれ $1/T$ と $T^{1/4}$ を軸としたものを示す。まず水素流量の増加に伴い、その導電率は上昇している。FT-IR や XPS の結果からも分かるように、 sp^2 成分増加による影響と思われる。図の低温側での直線的な変化はホッピング伝導によるものであり、また高温側でも直線的な関係にあり、式(5.12)を用いて活性化エネルギー E_a を求めた。その変化と比較のための光学バンドギャップの変化を図 5.10 にしめす。活性化エネルギーおよび光学バンドギャップ共に水素流量の増加と共に減少の傾向にあるが、活性化エネルギーの値は低く、これは ESR 測定からの結果からも分かるように、欠陥が多いことからフェルミ準位と局在準位間の伝導によるものと思われる。

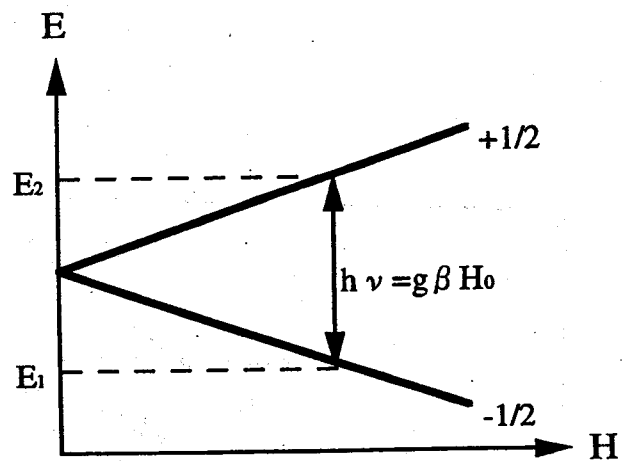


図5.1 エネルギー準位のゼーマン分裂

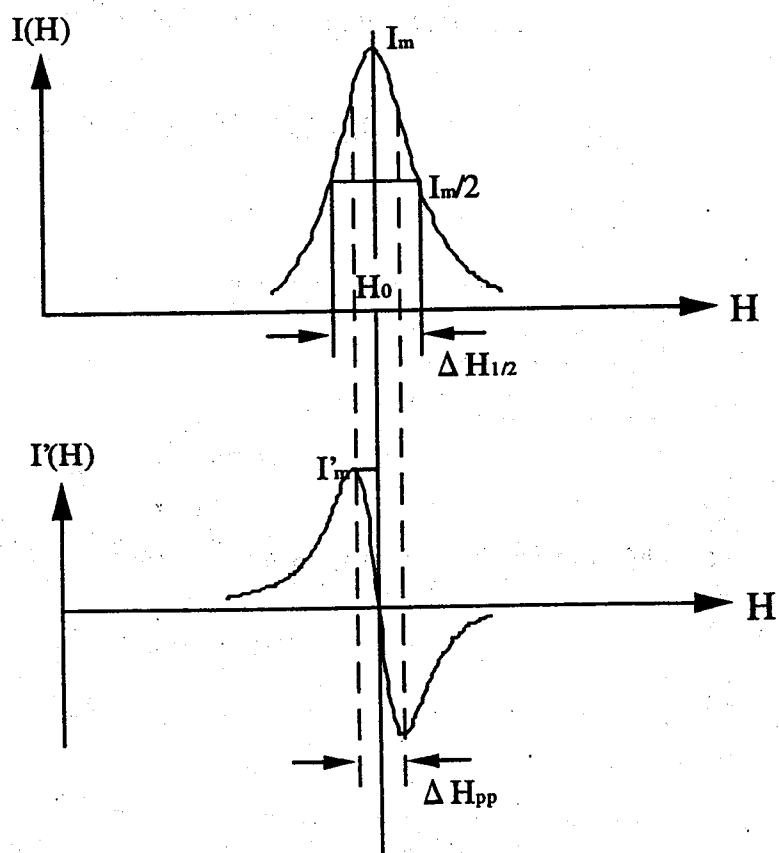


図5.2 ローレンツ型曲線とその微分曲線

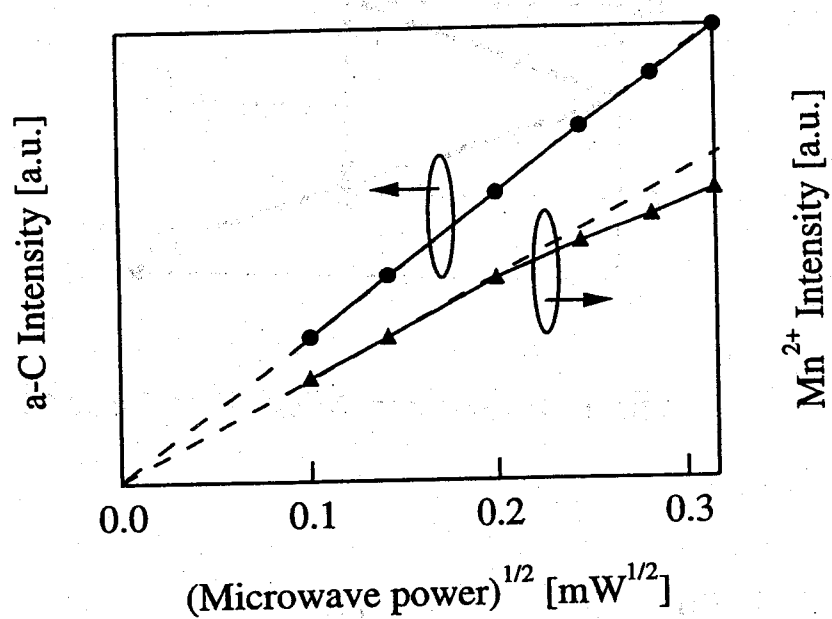


図5.3 マイクロ波による試料の飽和特性

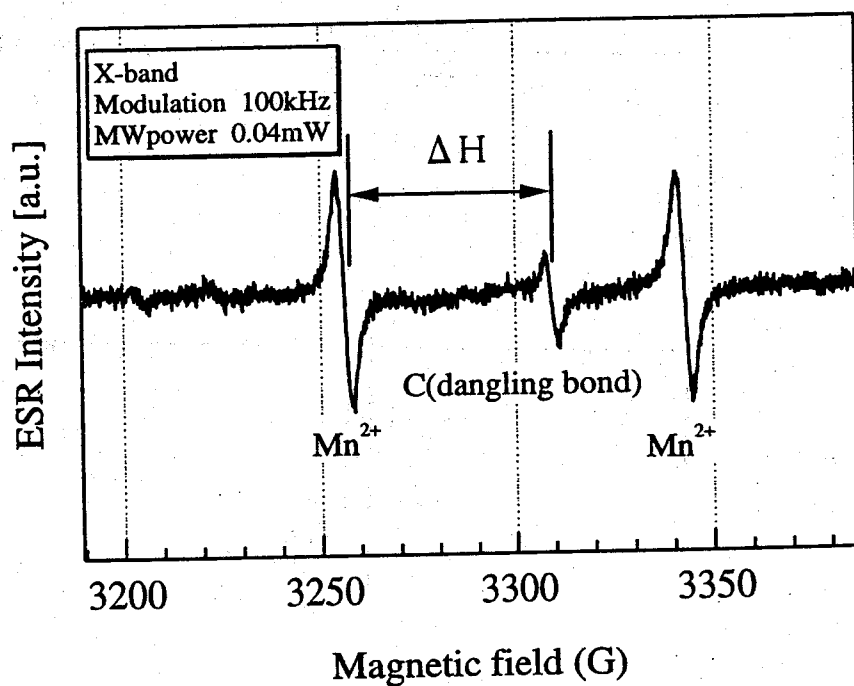


図5.4 a-C(dangling bond)のESRシグナル

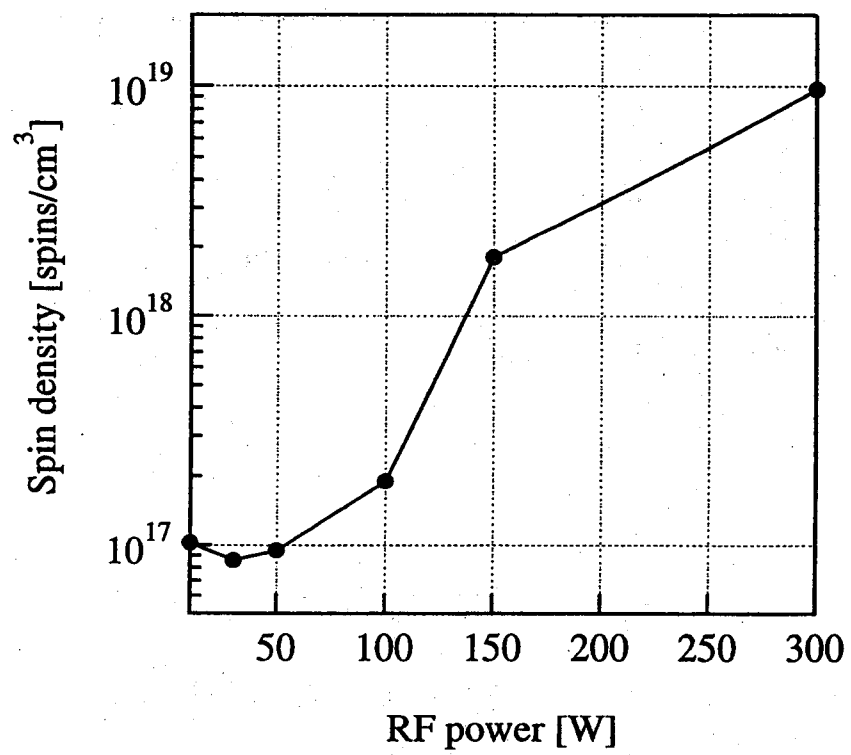


図5.5 RF電力を変化させたときのスピン密度の変化

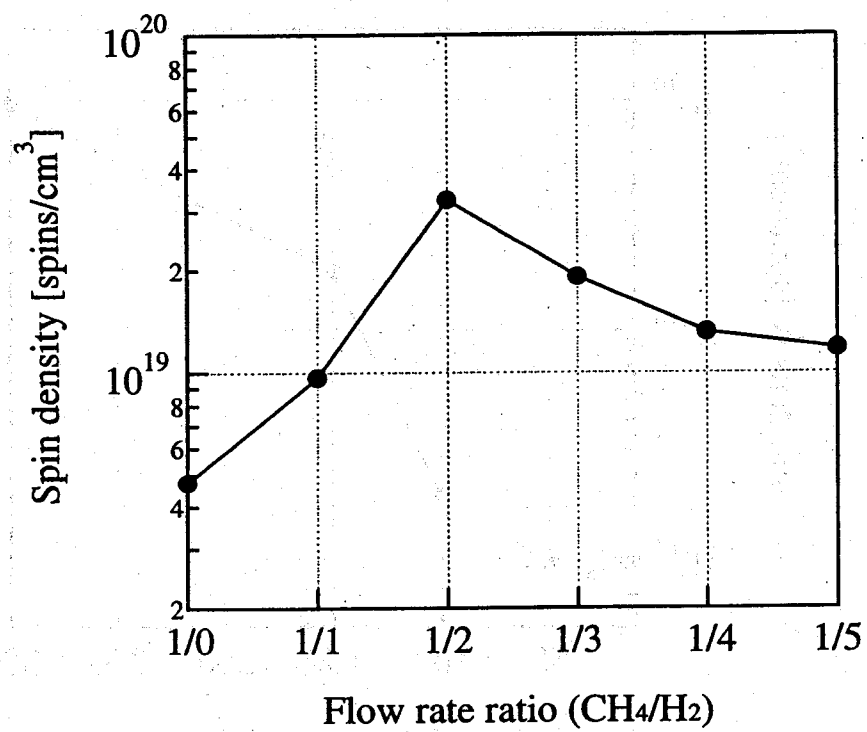


図5.6 ガス流量比(CH₄/H₂)を変化させた時の
スピン密度の変化

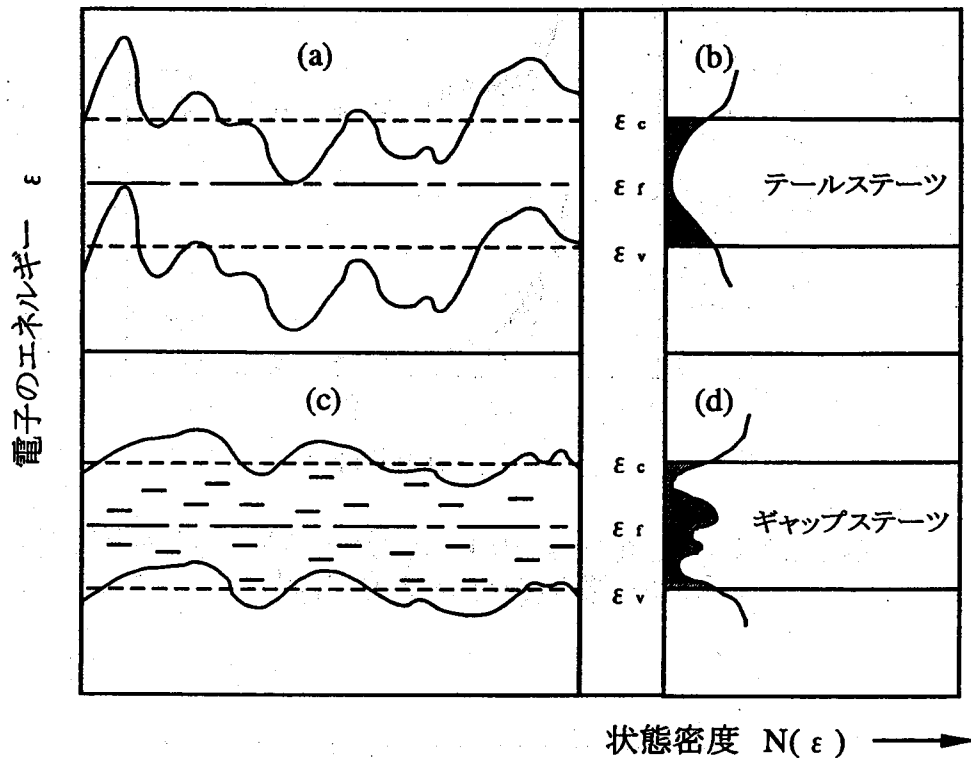


図5.7(a) アモルファス半導体中の局在準位長距離秩序の乱れによるバンド端のぼけ

(b) (a)を起因とするテールステーツ

(c) 転位や空格子点のダングリングボンドの電子的活性を反映した局在準位

(d) (c)で構成されたギャップステーツ

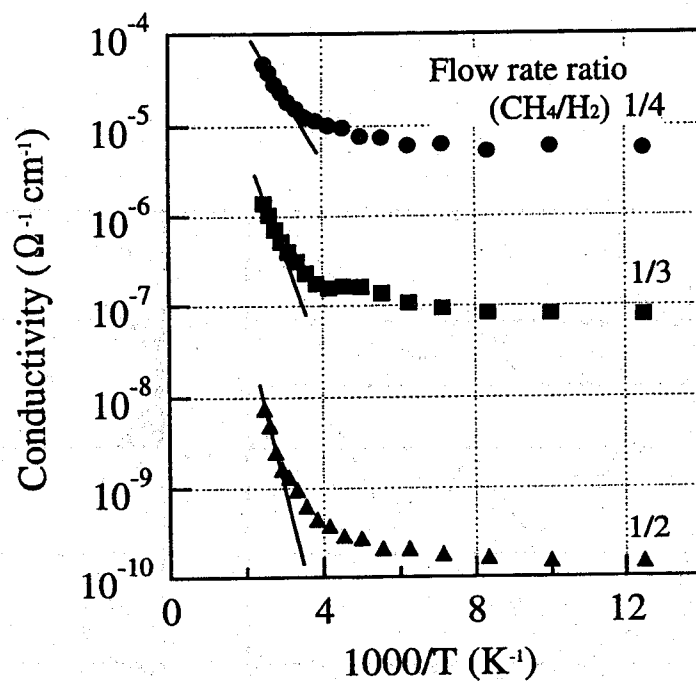


図5.8 ガス流量比(CH_4/H_2)を変化させた試料における導電率の温度($1/T$)との依存性

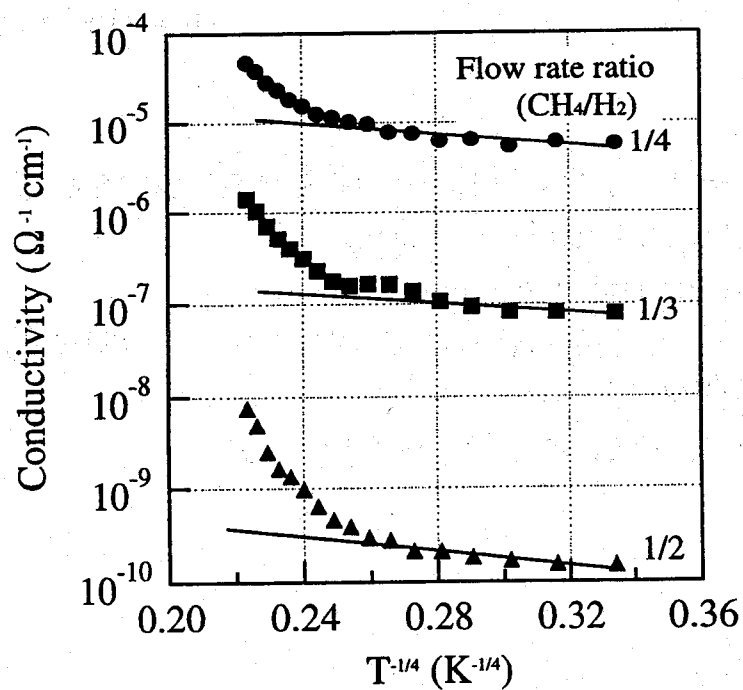


図5.9 ガス流量比(CH_4/H_2)を変化させた試料における導電率の温度($T^{-1/4}$)との依存性

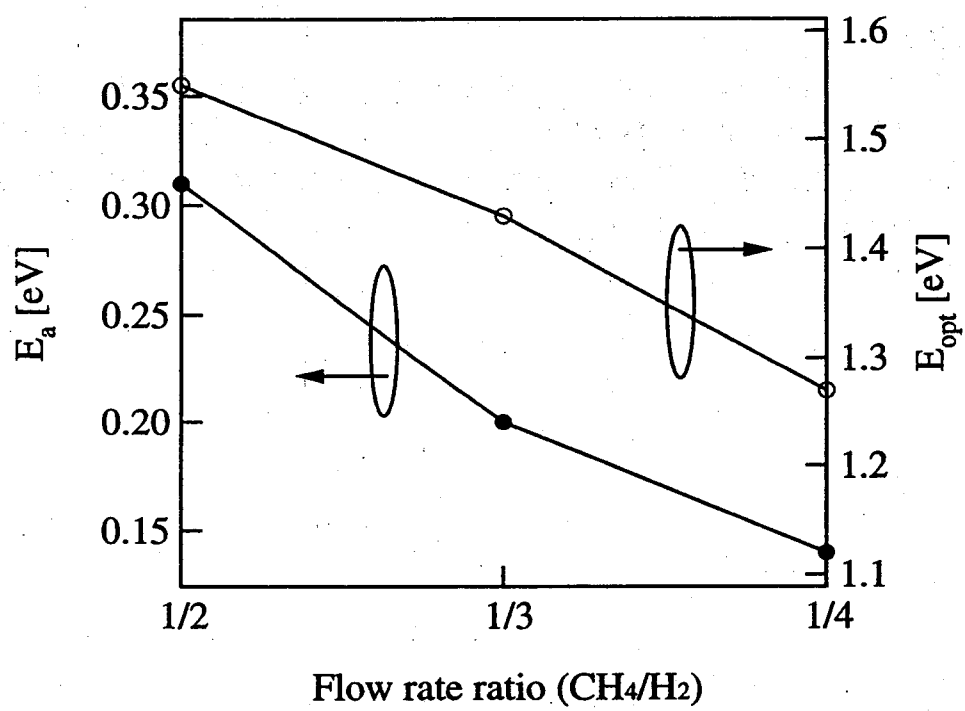


図5.10 ガス流量比(CH_4/H_2)を変化させた時の
活性化エネルギー E_a と光学バンドギャップ E_{opt} の変化

5.3 まとめ

本章では、評価として膜の構造欠陥とそれに起因する導電率の温度特性について調べた。以下にその結果のまとめを記す。

- ・ ESR による測定

RF 電力が低い試料において約 10^{17} のスピン密度が得られた。またガス流量比を変化させた試料において、その比が $\text{CH}_4/\text{H}_2=1/2$ 付近でスピン密度の変化の向きが変わる。これは FT-IR のスペクトルを見てもその変化が顕著であるので、膜の構造の変化が大きく変化していると考えられる。

- ・ 導電率の温度依存性

ガス流量比が $1/2 \sim 1/4$ の試料において、水素流量の増加と共にその導電率が増加した。またその温度依存性から、活性化型の特性が得られ、その特性から活性化エネルギーを求めたところ、光学ギャップと比較し、その値がかなり低いこと、ESR によって欠陥密度が大きかったことから、局在準位を介した伝導が起こっていると考えられる。

第6章 総括

本研究ではRFプラズマCVD装置を用いて、カーボン薄膜を太陽電池材料として適した物性を持った膜にすることを目的として研究を行った。膜がアモルファス状態であることからその物性の未解明な部分が多く、その評価は不安定な要素が多く含まれる。しかしアモルファスシリコンが水素化による膜の欠陥の低減に成功したように、膜の構造を解明すればその制御は可能になると考えられる。以下に本研究で得られた成果と今後の方針と展望を記す。

・成果

光学バンドギャップの測定において、RF電力の増加に伴い光学バンドギャップは減少し、その変化は直線的に得られた。ガス流量比の変化では、水素流量の割合が増えると、光学バンドギャップは減少し、その値は1~2[eV]と太陽電池に適した値が得られた。また吸収係数が短波長側500[nm]以下(2.5[eV]以上)において $10^4[\text{cm}^{-1}] \sim 10^5[\text{cm}^{-1}]$ で得られたことから、太陽電池として用いた場合、短波長側での吸収に向いているものと思われる。また、その厚さは薄くても十分に吸収できる。

FT-IRによる測定ではRF電力の変化では、その増加と共に水素基の減少があり、また、それにより膜 sp^2 成分が増えていると考えられる。水素流量の増加による変化では sp^2 成分の変化が顕著に現れており、水素流量の増加と共に sp^2 成分が増えていくことがわかった。

ラマン分光法による測定ではブロードなスペクトルが得られ、膜がアモルファス状態であることがわかった。また水素流量の増加と共にG-peakが鋭くなり、膜のグラファイト化が進んでいることがわかった。XPSによる測定ではFT-IRの結果同様、XPSでも水素流量増加に伴う sp^2 成分の増加が見られ、またそのおおよその値が5[%]~15[%]であることがわかった。

ESRによる測定ではRF電力が低い試料において約 10^{17} のスピン密度が得られた。またガス流量比を変化させた試料において、その比が $\text{CH}_4/\text{H}_2=1/2$ 付近でスピン密度の変化の向きが変わることがわかった。

導電率の温度依存性によれば、ガス流量比が1/2~1/4の試料において、水素流量の増加と共にその導電率が増加した。またその温度依存性から、活性化型の特性が得られ、その特性から活性化エネルギーを求めたところ、光学ギャップと比較し、その値がかなり低いこと、ESRによって欠陥密度が大きかったことから、局在準位によるホッピング伝導が起こっていると考えられる。

・今後の方針と展望

以上の結果から、RFプラズマCVD装置で作製したカーボン薄膜が太陽電池として適したものとして、バンドギャップの制御の自由度がある。短波長側で高い吸収係数を示す。など良い点もあるが、反面、膜の欠陥が多いこと、低スピン密度であれば高バンドギャップ、高抵抗となってしまう、膜の制御が困難となることなど、様々な問題点がある。特に低スピン密度の

ものは、水素基が多く炭素の密度が少ないのではないと思われる。アモルファスカーボン膜は水素を含まず sp^3 のみで構成されるのが理想である。

さらに、作製法のプラズマ CVD 装置では、ラジカル反応、電離反応、解離反応など多種多様な反応が生じており、きわめて複雑になっている。また、得られる物質も安定した状態のものは少なく、構造も不明な点が多い。それでも、Si を中心とするプラズマ CVD では、プラズマ反応機構、膜の形成や膜の構造、物性などが比較的良好に理解されてきていると思われる。今後は、これら a-C 膜作製におけるプラズマ CVD プロセスにおいて、原料ガスがプラズマプロセスを経て膜ができるまでを、原子、分子のレベルで理解できるようになれば、目的とする物性を持った膜を作製することができるのではないと思われる。

参考文献

- [1] 財団法人 新エネルギー財団 <http://www.nef.or.jp/>
- [2] 炭素新時代 ―超電導から宇宙基地までの新素材― 大谷 杉郎 著 ダイヤモンド社
- [3] 炭素・自問自答 大谷 杉郎 著 裳華房
- [4] アモルファス半導体の基礎 田中 一宣 編著 オーム社
- [5] アモルファス半導体 清水 立生 編著 培風館
- [6] E.Ohta, Y.Kimura, H.Kondo, M.takahashi, K.Kameyama, K.Yamada and I.Fujimura Solid State Devices and Materials (1990) p.589
- [7] Sharif Md.Mominuzzaman, Kalaga Murali Krishna, Tetsuo Soga, Takashi Jimbo and Masayoshi Umeno : Jpn.J.Appl.Phys.Vol.38 (1999) p.658-663
- [8] 上木 智善 名古屋工業大学都市循環システム工学専攻修士論文 (1999)
- [9] 伊藤 慎太郎 名古屋工業大学都市循環システム工学専攻修士論文 (1999)
- [10] 低温プラズマ材料化学 長田 義仁 編著 産業図書
- [11] CVD ハンドブック 化学工学会編集 朝倉書店
- [12] 太陽光発電 高橋 清 浜川 圭弘 後川 昭雄 編著 森北出版
- [13] アモルファス材料 (材料テクノロジー:20) 井野 博満 著 東京大学出版会
- [14] 半導体評価技術 河東田 隆 編著 産業図書
- [15] FT-IR の基礎と実際 第2版 田隅三生編著 東京化学同人
- [16] J.Zou, K.Schmidt, K.Reichelt and B.Dischler : J.Appl.Phys.67,487 (1990)
- [17] B.Dischler, A.Bubenzer and P.Koidl : Solid State Commun. 48,105 (1983)

- [18] P.Couderc and Y.Catherine, Thin Solid Films 146,93 (1983)
- [19] 片桐 元 炭素のラマンスペクトル 炭素 TANSO 1998 [No.183] 168-172
- [20] J.Shiao,R.W.Hoffman : Thin Solid Films 283 (1996) 145-150
- [21] 電子の分光 相原 惇一 共立出版
- [22] S.T.Jackson, R.G.Nuzzo Appl.Surface.Science 90 (1995) 195-203
- [23] ダイヤモンド薄膜 大塚 直夫 共立出版
- [24] W.E.Spear : Solid State Commun 17 (1975) 1193
- [25] 電子スピン共鳴 伊達 宗行 培風館
- [26] 稲田 正義 名古屋工業大学電気情報工学専攻修士論文 (1999)
- [27] E.A.Davis and N.F.Mott : Philos.Mag.22 (1970) 903