

Amorphous Ge Thin Film の光学的及び電気的特性

野田三喜男・佐治 学

電気工学教室
(1969年9月11日受理)

Optical and Electrical Properties of Amorphous Germanium Thin Films.

Mikio NODA and Manabu SAJI

Department of Electrical Engineering
(Received September, 1969)

Characteristics of optical absorption as a function of photon energy, temperature dependence of resistivity, and electron diffraction have been measured for amorphous Ge thin films evaporated on glass substrates at room temperature in ultra high vacuum (10^{-9} Torr.). Furthermore variations of these characteristics with thermal annealing have been measured.

The degree of disorder of Ge atomic structure decreased with annealing.

The absorption coefficient was exponential between 0.6 eV and 0.9 eV with a slope of log absorption coefficient v.s. photon energy line was 0.14 eV when evaporated. The slope and the amount of absorption changed with annealing. The refractive index decreased and resistivity increased with annealing.

The activation energy increased with the rise of temperature. With annealing, the activation energy did not change at low temperature region but it increased at high temperature region.

We can interpret electrical conduction mechanism from these experimental results that the electrical conduction is controlled by hopping mechanism at low temperature region and the transition of band to band becomes dominant with increasing temperature. The annealing effect can be regarded as variation of band edge and increase of energy of hopping.

I ま え が き

固体が単結晶状態から非晶質状態になると光学的及び電気的に特異な性質を示すようになるが、この非晶質状態の物性についてはまだ未知な点が多い。

最近 amorphous 半導体として半導体のような性質を示す薄膜の電子現象が注目され始め、積極的にその特異な電子現象を利用しようとする動きがあり¹⁾、非晶質状態での物性を調べ、電気伝導機構、バンド構造等をはっきりさせることが必要になってきている。しかし複雑な系(酸化物、chalcogenides等)ではその解析が困難であるので単純な系である非晶質 Ge についてまず調べることとした。Ge の結晶状態については非常によく調べられており結晶状態と非晶質状態との比較に容易であるとともに、理論的に考えられている disorder system に近いものであると考えられるからである。現在までに行われている仕事の大略は例えば Mott²⁾ によってまとめられているものを参照されたい。

ここでは超高真空中 (10^{-9} Torr.) でガラス基板上に

常温で蒸着した Amorphous Ge Thin Film の光学的及び電気的特性を測定し、更に熱処理によるこれらの特性の変化に注目し、原子構造、バンド構造、電気伝導機構について考えてみた。

II. 試料の製作

試料はI型の Ge 多結晶(純度 99.999%)をガラス基板上に常温で蒸着することにより製作した。蒸着装置は日本真空製 EBD-40 M型に水冷蛇管、クライオポンプ等を追加したもので、蒸着時にクライオポンプを働かせることにより超高真空中(10^{-9} Torr.)で蒸着することができた。したがって、蒸着時の残留ガスによる汚れは非常に少ないと考えられる。加熱は通常の抵抗加熱とし、タングステン又はアルミナコートタングステンボートを使用した。基板は Micro Slide Glass を用い、中性洗剤(ティーポール)でよく指洗いし、純水で洗い、温度を上げたアルコール中でよく洗った後、さらにアルコール蒸気浴をした。基板の大きさは約 15mm 角とし、膜

はその上に直径約 10mm の円形にマスクを用いて蒸着した。蒸着速度は約 $100\text{\AA}/\text{min}$ の程度で、膜厚は $0.1\sim 2\mu$ の程度である。膜厚の測定は Olympus TO 式顕微干涉計を使用し、必要に応じて写真をとるとともに光源に赤色フィルターを使用した。熱処理は電気炉により、窒素ガス雰囲気中で行った。

I 型の Ge から作られた蒸着膜は熱処理したものもしないものもすべて P 型になっていた。(ホットプローブ法による。)

$$T = e^{-\alpha d} \frac{(1+R^4) - 2R^2 \cos 2\gamma}{1+R^4 e^{-2\alpha d} - 2R^2 e^{-\alpha d} \cos\left(\frac{4\pi nd}{\lambda} + 2\gamma\right)} = \frac{\sinh^2(-\ln R) + \sin^2 \gamma}{\sinh^2\left(\frac{\alpha}{2}d - \ln R\right) + \sin^2\left(\frac{2\pi nd}{\lambda} + \gamma\right)} \quad (1)$$

$$\tan \gamma = \frac{2\kappa}{(n^2-1) + \kappa^2} \quad (2) \quad R = \sqrt{\frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2}} \quad (3)$$

ここで T は垂直入射のときの強度透過率, α は吸収係数, d は膜厚, R は強度反射率, n は屈折率, κ は消衰係数, λ は波長である。

$\sin^2 \gamma \ll \sinh^2(-\ln R)$, $2\pi nd/\lambda \gg \gamma$, $\kappa \ll n$ とすれば

$$T = \frac{\sinh^2(-\ln R)}{\sinh^2\left(\frac{\alpha}{2}d - \ln R\right) + \sin^2\left(\frac{2\pi nd}{\lambda}\right)} \quad (4)$$

$$R = \frac{n-1}{n+1} \quad (5)$$

(4)式を変形して

$$\alpha = \frac{2}{d} \left[\sinh^{-1} \sqrt{\frac{\sinh^2(-\ln R)}{T} - \sin^2\left(\frac{2\pi nd}{\lambda}\right)} + \ln R \right] \quad (6)$$

従って干渉のピークの波長より n を求め (5) (6) 式より吸収係数 α を求めることができる。

Fig. 1 に photon energy $h\omega$ に対する屈折率 n の変化を蒸着時のもの及び 300°C で 5 時間熱処理したものについて、単結晶の場合⁴⁾と比較して示す。

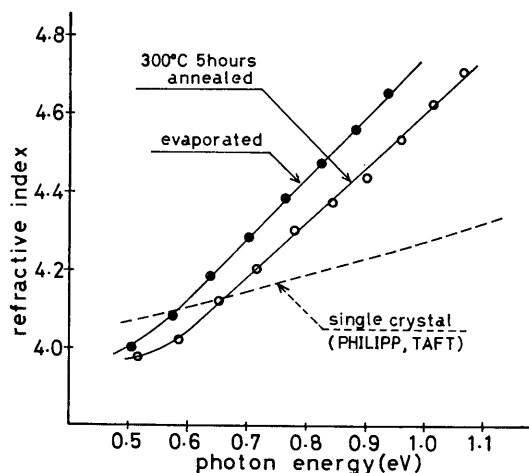


Fig. 1 Refractive index of amorphous Germanium -- as evaporated and 300°C 5 hours annealed in nitrogen gas. Refractive index of single crystal (after ref. 4) is also plotted for comparison.

III. 実 験

(1) 光吸収特性

光吸収の測定は EPS-3 型 日立自記分光光度計により室温で測定した。Transmission curve を記録し、その Interference fringe pattern により、次に示す方法で吸収係数を算出した。

干渉を考えた Transmission の式³⁾ は

熱処理により n の値は減少した。また単結晶の値に比して短波長側で大きくなっている。Fig. 2 に photon energy $h\omega$ に対する吸収係数 α の変化を、蒸着時のもの、 300°C で 5 時間熱処理したものについて、真空度 $1\sim 2 \times 10^{-6}$ Torr. で作られた Clark⁵⁾ の測定値及び単結晶⁶⁾での測定値と共に示す。熱処理前のは Clark の値とよく一致しているが、 0.9 eV 付近より直線からはずれてくる。また 0.6 eV 付近より小さいところでも直線からはずれてきている。熱処理したものは短波長側で吸収係数が小さくなっている。吟味の項で述べるように α が $\exp(h\omega/\Delta)$ に比例しているとした場合、 Δ の値は蒸着時 0.14 eV , 熱処理したものは、長波長側で 0.31 eV , 短波長側で 0.10 eV の程度である。これらはいずれにしても単結晶の場合とはかなり異なった吸収特性になっている。

(2) 抵抗の温度特性

約 $80^\circ\text{K}\sim 600^\circ\text{K}$ の範囲で温度による抵抗率の変化を測定した。電極としては膜の上に約 80μ の空隙を残して Au を蒸着した。電流計は東亜電波 PM-18 型を、電圧計はタケダ理研 TR-84M 型を使用し熱電対の電圧と共に理化電機 B-34X 型 レコーダーで記録した。常温においては約 $10^4(\text{V}/\text{cm})$ の程度の電界までオーミックであった。約 $0.2\sim 0.6\mu$ 程度の膜厚のものについて

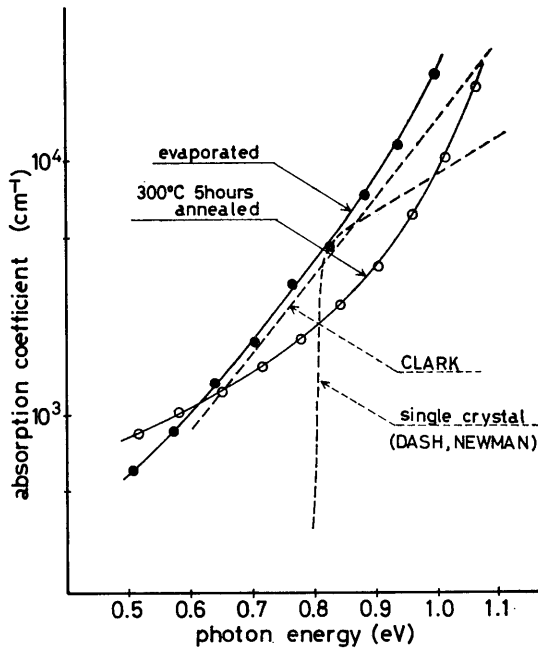


Fig. 2 Optical absorption coefficient of amorphous Ge -- as evaporated and 300°C 5 hours annealed. As evaporated the slope $\Delta=0.14$ eV from 0.6 eV to 0.9 eV. As annealed the slope $\Delta=0.31$ eV at 0.6 eV and $\Delta=0.10$ eV at 1.0 eV. The data of Clark (after ref. 5) and single crystal (after ref. 6) are also plotted for comparison.

測定したが膜厚による系統的な変化は認められなかった。温度を常温より上げる場合は Ge 薄膜の酸化、再蒸発を防ぐため窒素ガス雰囲気中で、下げる場合は真空中で試料を heat sink にはりつけて測定した。Fig. 3 に常温より温度を上げた場合の特性について示す。高温になると熱処理効果により抵抗値が上昇するので、温度の上昇と下降を連続して2回行った。2回目になると熱処理効果が非常に少なくなっていることがわかる。温度を上昇した後常温までもどすのに要した時間は約40分程度である。Fig. 4 に常温より温度を下げた場合の抵抗値の変化を、蒸着時のものと、300°C で5時間熱処理したものについて示す。低温にした場合は熱処理効果はみられなかった。抵抗率 ρ が $\exp(E_a/kT)$ に比例するとした場合の activation energy E_a は温度に対して大きく変化するので、その値を抵抗率と共に Fig. 5 に示した。

(3) 電子線回折

ガラス基板につけたままの状態では反射法による電子線回折像をとった。試料は約 2.5mm 角のガラス基板に Ge を蒸着し、電子線による電荷を逃がすためにその周

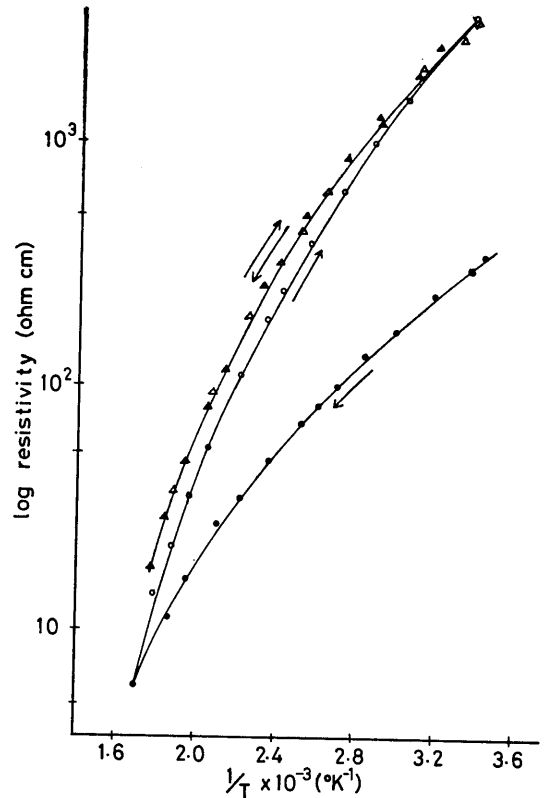


Fig. 3 Temperature dependence of resistivity of amorphous Ge when temperature was raised from room temperature.

The annealing effect showed to be repeated the temperature up and down. In second repetition, only little annealing effect observed in this temperature region.

囲及び側面に Au を蒸着することにより製作した。同時に蒸着した2つの試料により、蒸着時のものと、300°C で5時間熱処理したものを作り、同じ条件で両方の電子線回折像をとった。この回折像を microphotometer で、trace した結果を Fig. 6 に示す。比較のため ASTM カードによる Ge 単結晶の回折像を併記した。図からわかるように蒸着膜は単結晶の場合に対応して弱いピークが出るような amorphous 状態になっている。熱処理すると、ピークが鋭くなるとともに $S=0.83$ のところにもピークが出るようになる。この回折像の結果は short range order の規則性は保たれている disorder system と考えることもできるし、微少な grain の集まりであると考えられることもできる。disorder system として考えた場合、回折線間の位相差は $2\pi s\Delta x$ (x : 原子間距離) であるので、 $2\pi s \Delta x=2\pi$ になるとピークが出なくなるとして、disorder の程度 $\Delta x=1/s$ を略算すると、 Δx は蒸着時 1.2Å、熱処理したとき 0.9Å の程度で

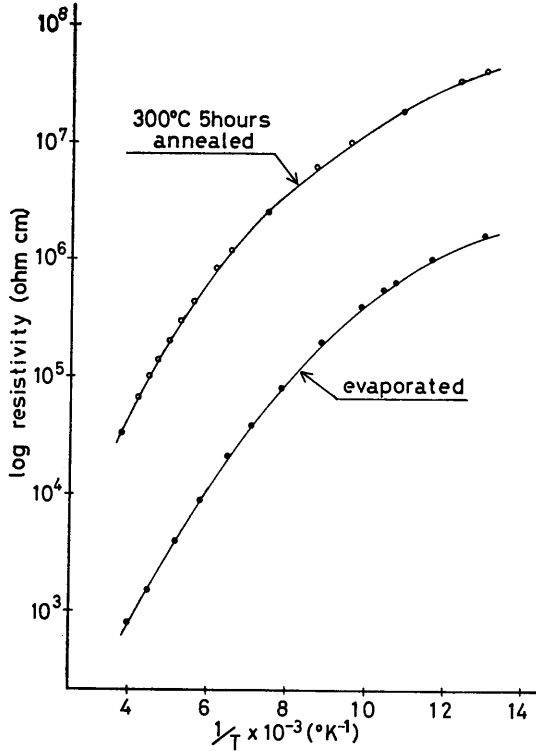


Fig. 4 Temperature dependence of resistivity of amorphous Ge when temperature was downed from room temperature -- as evaporated and 300°C 5 hours annealed.

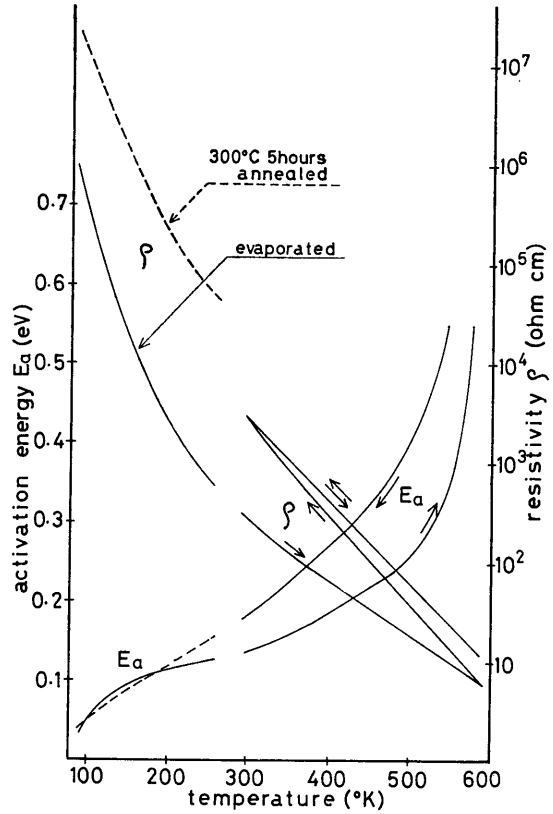


Fig. 5 Variations of activation energy and resistivity with temperature of amorphous Ge. These are plotted from Fig.3 and Fig.4.

ある。

微少な grain の集まりであると考えた場合は Scherrer の式

$$D_{hkl} = \frac{0.9\lambda}{\beta_{\frac{1}{2}} \cos\theta} \dots\dots\dots(7)$$

により、使用した電子線の波長 [Å] と半値巾 $\beta_{\frac{1}{2}}$ [rad] から grain の大きさ D を略算すると、蒸着時 20Å, 熱処理したとき 30Å の程度である。

最初のピークが $d=3.64\text{Å}$ のところに現れれ単結晶の $d_{111}=3.27\text{Å}$ に比し約11%大きく、Hermann, Dyke⁸⁾ が提案している蒸着膜では格子間隔が単結晶に比し約11%大きくなっていると model を裏付けている。

IV. 吟 味

(1) 原子構造

電子線回折の実験結果より、平均原子間距離が単結晶より約11%大きく、不規則な原子配列を持った原子構造を考えることができる。Grigorovici と Manaila⁹⁾ は基板からはがして重ね合わせた蒸着膜の X線回折により pentagonal dodeca heda なる amorphon の model

で考え、この amorphonic 構造が混っている coherent な構造を提案している。Light¹⁰⁾ は X-ray absorption fine structure technique で Ge 蒸着膜の密度を測定し、±5% の範囲内で単結晶の密度に等しく、Clark⁵⁾ の測定は蒸着膜が沢山の microcracks を持っているために過少評価されたのだとしている。さらに radial distribution function の計算結果が単結晶のものに近いとし、micropoly-crystalline 構造を提案している。これらの結果を考えると大きく分けて2つの model が考えられる。その一つは coherent な構造であるとし、平均原子間距離が単結晶より大きく、かつ不規則であり、vacancyや dangling bond による localized states が沢山存在するような model であり、今後これを disorder system model と呼ぶことにする。もう一つは 20Å 程度の微少な grain の集まりであるとし、grain 内部は単結晶とはほぼ同じ構造を持ち、光学的及び電気的特性が単結晶の場合と異なるのは主に grain boundary の状態に原因があるとする model で、これを micropoly-crystalline model と呼ぶことにする。

電子線回折, X線回折の結果からは、どちらの model

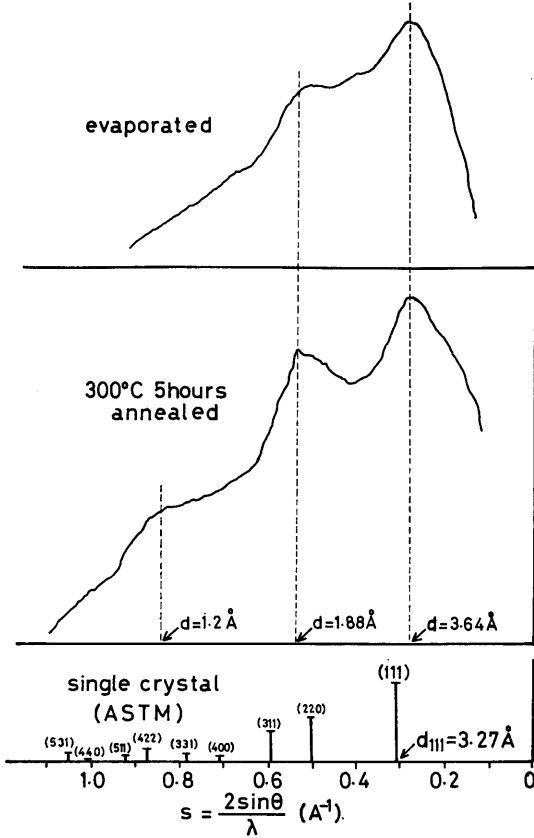


Fig. 6 Electron diffraction pattern traced by microphotometer of amorphous Ge -- as evaporated and 300°C 5 hours annealed. Ge single crystal pattern of ASTM Card was also shown for comparison. Degree of disorder was decreased from 1.2 Å to 0.9 Å with annealing. The d_{111} of amorphous Ge is about 11% larger than that of Ge single crystal, which considered to be dilated Ge crystal model.

がより正しいかはっきりしないが、いずれにしても Ge Thin Film の band structure を考えるとき、energy band edge に沢山の localized states が分布することになり、単結晶の場合と大きく異なった光学的及び電気的特性を示すようになる。しかし Fig. 2 に示す光吸収特性の結果から考えるならば、光吸収係数 α の熱処理による変化は photon energy $\hbar\omega$ に対して一様ではないので、micropoly-crystalline model で考えるよりも disorder system model で考え、熱処理により localized states の分布が変化したと考えた方が良く思われる。又高温領域の電気伝導の温度依存性もこの model を支持している。従って今後主に disorder system model で考えてゆくことにする。

(2) 光吸収特性及びバンド構造

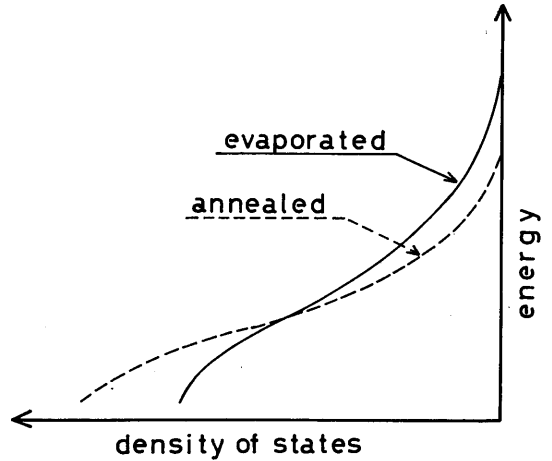


Fig. 7 The variation of localized states distribution in forbidden band with annealing.

disorder system model で考え、伝導型は P 型とする。carrier の ionization energy が原子間距離の関数になっているとすれば、この原子間距離の disorder の程度に応じて種々の ionization energy を持った carrier が存在することになり、あるエネルギー E により生成される carrier の数 N は、この disorder がガウス分布しているとして

$$N(E) \propto \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(E-E_0)^2}{2\sigma^2}} \dots\dots\dots(8)$$

E_0 は平均の原子間距離に対する carrier の ionization energy であり、 σ^2 は分数である。これを exponential 分布で近似し、エネルギーの小さい部分を考えれば Lanyon¹¹⁾ が Vitreous Selenium の説明に用いている model になる。熱処理によって disorder の程度が小さくなり、熱処理後の σ^2 が小さくなっていることより、大体のバンド構造は Fig. 7 のようになると考えられる。吸収係数 $\alpha(\omega)$ は

$$\alpha(\omega) \propto \int N(E) dE \propto \exp \frac{\hbar\omega}{2\sigma^2} \dots\dots\dots(9)$$

となり、熱処理する前の光吸収特性に於て $\log \alpha$ が $\hbar\omega$ に対して直線的に変化することを説明できる。しかし熱処理したものは直線にはならず、分布が単純ではないことを示している。短波長側では α が減少すること、抵抗率及び activation energy が大きくなる現象は同じ傾向を示しているが、長波長側では α の変化が少なく、低温度での電気伝導はこれでは説明できず hopping による伝導が考えられる。光吸収特性において短波長側で $\log \alpha$ が直線よりずれてくるのは、grain boundary の影響¹²⁾ が出ているものとも考えられるが、Tauc¹³⁾ 達

が示しているような Intrinsic なバンドが存在するためであると考えている。

(3) 電気伝導機構

電気抵抗は温度に対してかなり大きく変化し activation energy もかなり変化している。Grigorovici¹⁴⁾ 達はこれを mobility の小さい localized state の伝導と mobility の大きい non-localized state の伝導に分けて説明している。この考え方からみると、抵抗率、activation energy の温度に対する変化及び光吸収係数の $\hbar\omega$ に対する変化を2つの領域に分けて考えることができる。また光吸収特性の 0.7~1.1 [eV] の領域と高温領域の電気抵抗の activation energy とは対応させて考えることができる。従って高温領域での電気抵抗の変化はバンド間の遷移だけで説明できる。しかし、中、低温領域においては実験結果をこの mechanism で説明できない。そこで比較的低い温度での伝導は hopping によるもので、高温になるに従いバンド間の遷移の影響が出てくるものとする。単位時間に電子がある localized state から他の localized state へ hopping する確率は²⁾

$$\nu P(R) \exp \left\{ - \left(\Delta W + \frac{1}{2} W_p \right) / kT \right\} \dots\dots\dots(10)$$

ここで ν は phonon frequency, $P(R)$ は tunnel factor ΔW は2つの level 間のエネルギー差, W_p は polalization energy である。従って

$$\log \rho \propto \frac{\Delta W + \frac{1}{2} W_p}{kT} \dots\dots\dots(11)$$

と考えられ、低温では小さな ΔW の hopping しか生じないことより、抵抗率の activation energy の変化を説明することができる。高温になってきて activation energy が急激に大きくなっていく領域は hopping による伝導よりもバンド間遷移による伝導の影響が強くなったため、このとき $\log \rho$ は $\hbar\omega$ に対して直線になり、熱処理されたものは band gap が広がっていて、この直線になる点が短波長側へずれたと考えることができる。このとき(9)式における $2\sigma^2$ は蒸着時 0.14 eV, 熱処理後 0.10 eV である。そして熱処理をすると disorder の程度が減少することにより localized state の数が減少するとともに、band gap は effective に広がる。従って低温度では低いエネルギーで hopping できる level が減少し、電気抵抗が熱処理により高くなり、また高温度ではバンド間の遷移による carrier が減少し、やはり電気抵抗は熱処理により高くなると考えることができる。

V. 結 論

Amorphous Ge Thin Film は原子間距離が単結晶より平均して大きくかつ不規則になっている原子構造を持ち、vacancy like defectによる dangling bond 又は微少な grain の集まりと考えたときは grain boundary による、多くの localized state が energy band edge に存在し、指数関数的に分布している。熱処理することによりこの分布は変化し、 $N(E) \propto \exp(\hbar\omega/\Delta)$ としたときの Δ の値は蒸着時 0.14 eV, 熱処理後 0.10 eV になっていると考えられる。低温領域での電気伝導は hopping によるものとし、高温領域になるに従ってこのバンド間の遷移が支配的になってくるものすれば、温度に対する電気抵抗及び activation energy の変化を説明することができる。熱処理による抵抗値の増加は、低温領域では低いエネルギーで hopping する level の減少により、高温領域では Band gap が広がることにより説明できる。

終りに、研究の便宜をはかっていただきました宇野茂道教授に深く感謝します。また分光器使用の便宜を与えて下さいました電子工学科服部教授に深く感謝します。実験の一部を手助けしていただいた宇野研究室卒研究生、吉野雅博君、山田一二君に心より感謝します。

References

- 1) S.R. Ovshinsky : Phys. Rev. Letters vol. **21** 14 50 (1968).
並河洋 セラミックス vol.4 195 (1969).
- 2) N.F. Mott : Advan. Phys. vol. **16** 49 (1967).
- 3) M. Yasumi : Bulletin J. Chem. Soc. vol. **24** 53 (1950).
- 4) H.R. Philipp and E.A. Taft : Phys. Rev vol. **113** 1002 (1959).
- 5) A.H. Clark : Phys. Rev. vol. **154** 750(1967).
- 6) W.C. Dash and R. Newmann : Phys. Rev. vol. **99** 1151 (1955).
- 7) R. Grigorovici : Proceedings of the 7th International conference Paris (1964) 423.
- 8) F. Herman and J.P. Van Dyke : Phys. Rev. Letters vol. **21** 1575 (1968).
- 9) R. Grigorovici and R. Manaila : Thin Solid Films vol. **1** 343 (1967/1968).
- 10) T.B. Light : Phys. Rev. Letters vol. **22** 999 (1969).
- 11) H.P.D. Lanyon : Phys. Rev. vol. **130** 134(1963).
- 12) J.L. McNatt and P. Handler : Phys. Rev. vol. **178** 1328 (1968).
- 13) J. Tauc, R. Grigorovici and A. Vancu : Phys. Stat. Sol. vol. **15** 627 (1966).
- 14) R. Grigorovici et. al. : Rev. Roum. Phys. vol. **10** 649 (1965).