

電子科学研究科

GD

K

0002512218

R

3

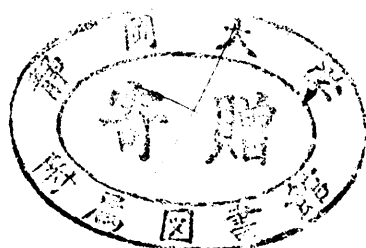
静岡大学附属図書館

# アモルファス半導体の電子的性質

静岡大学図書

1979年6月

齋藤順雄



# 目 次

## 第1部 アモルファス半導体スイッチング素子の動作機構と劣化

1.	まえがき	1
1.1	歴史的背景並びに本研究の意義	1
1.2	スイッチング特性の概要	2
1.3	スイッチング作用に関するモデル	3
2	試料の製作と測定方法	7
3	実験結果と考察(1) スwitching特性	10
3.1	G-A-Au構造の素子の特性	10
3.2	結晶半導体を基板としたスイッチング素子の特性	11
3.2.1	縮退した半導体を基板とした素子の特性	14
3.2.2	縮退していない半導体を基板とした素子の特性	16
3.3	遅延時間特性	19
4	実験結果と考察(2) スwitching特性における劣化現象	21
4.1	メモリースwitching	21
4.2	劣化現象	22
4.2.1	劣化A	22
4.2.2	劣化B	26
4.2.3	劣化C	29
5	おそひ	30
5.1	スイッチング素子の動作機構	30
5.2	スイッチング特性の劣化現象	31
	参考文献	32

## 第2部 アモルファスGeにおける不純物添加効果

1.	まえがき	34
1.1	歴史的背景並びに本研究の意義	34
1.2	テトラヒドラル系アモルファス半導体の性質	36
2	試料の製作と測定方法	39
2.1	アモルファス状態の作成	39
2.2	試料の種類と構造	41
2.2.1	直流導電率測定用試料	41
2.2.2	熱電能測定用試料	42
2.2.3	トンネル分光分析測定用試料	43
2.2.4	不純物の添加	43
2.3	測定方法	45
2.3.1	測定上の問題点(水蒸気の影響)	45
2.3.2	直流導電率	45
2.3.3	熱電能	46
2.3.4	トンネル分光分析	47
3	実験結果と考察(I) 直流導電率	48
3.1	直流導電率の温度依存性	48
3.2	$\alpha$ -Ge薄膜における導電率	51
3.2.1	$\alpha$ -Ge薄膜における酸素の効果	51
3.2.2	本研究における $\alpha$ -Ge薄膜の性質	52
3.3	不純物が添加された $\alpha$ -Geの導電率	57
3.3.1	不純物の添加に関する研究状況	57
3.3.2	GaあるいはSbが添加された $\alpha$ -Geの導電率	59

4.	実験結果と考察 (II) 熱電能	64
4.1	熱電能の温度依存性	64
4.2	$\alpha$ -Ge 薄膜における熱電能	67
4.3	不純物が添加された $\alpha$ -Ge の熱電能	70
5.	実験結果と考察 (III) トンネル分光分析	74
5.1	トンネル分光分析の歴史的経緯とその特質	74
5.2	MIS 構造におけるトンネル電流の表式	76
5.3	アモルファス半導体におけるトンネル分光分析	80
5.4	$\alpha$ -Ge におけるトンネル分光分析	83
5.5	不純物が添加された $\alpha$ -Ge におけるトンネル分光分析	86
6.	おわりに	90
	参考文献	92
	謝辞	96
	本研究に関する発表論文	98



# 第 1 部

アモルファス半導体スイッチング素子の  
動作機構と劣化

# 1. ま え か き

## 1.1 歴史的背景 並びに本研究の意義

1968年に Ovshinsky は Si, Te, As 及び Ge から成る 4 元系 (以下 STAG と略記する) カルコゲナイドアモルファス半導体薄膜においてスイッチング現象及びメモリー現象が観測されることを発表した。<sup>1)</sup> 当時この発表はトランジスタの発明以来の画期的な出来事であるとして大変脚光をあび、アモルファス半導体に関する研究が活発に行なわれるきっかけとなった。その後スイッチング素子及びメモリー素子は Ovshinsky によって実用化され、<sup>2)</sup> 特にメモリー素子は電子計算機の記憶装置に組み込まれている。<sup>3)~5)</sup>

スイッチング現象及びメモリー現象は、上記の STAG の他に Te, As 及び Ge から成る 3 元系 (以下 TAG と略記する) あるいは Te-As-Si 系 等のアモルファス半導体においても観測されるが、これらの場合は STAG に比しスイッチングの継続時間等の安定性において劣るため実用化はされていながら、スイッチングの機構を研究する対象として捉えられている。

ところで、このようなスイッチング現象乃至メモリー現象の機構については、Ovshinsky の発表以来幾多の基礎研究が行なわれてきたにも拘らず、現在までのところ完全には明らかにされていないのみならず今後これが解明されるまでには長い時間を要すると考えられている。<sup>6)</sup>

本研究は、このような現状において一つの試金石となるほどではないにせよ、いくらかの照明を混沌とした対象に当てることを

期待して進められた。以下では、TAGを使用して通常のスイッチング素子（2つの金属電極にアモルファス半導体をはさまれた構造をもつ）の他にいくつかの結晶半導体を基板としたスイッチング素子を作成してその特性を調べ、それらの結果を有効に説明し得る機構とモデルを提出する。更にスイッチングの劣化現象にも言及する。

## 1.2 スwitching 特性の概要

アモルファス半導体におけるスイッチング現象に関連した電流-電圧特性を分類すると図1のようになる。<sup>7)</sup> (a)は負性抵抗特性であり適当な値の負荷抵抗により負性抵抗の値を決定することが出来る。(b)はしきい値スイッチングであり、印加電圧がしきい値を越えると低抵抗状態（以下ON状態という）にスイッチし、ON状態が維持されなくなると高抵抗状態（以下OFF状態という）に復帰する。(c)は負性抵抗特性とON状態の特性とのいずれも可能な場合であり、電圧印加時間の経過により前者から後者へ移行するか、短時間の大きな電流パルスの印加によって前者へ復帰させることが出来る。(d)はメモリー効果をも有するしきい値スイッチング（以下メモリースwitchingという）であり、ON状態（メモリー状態）からOFF状態（switching前の状態）への復帰

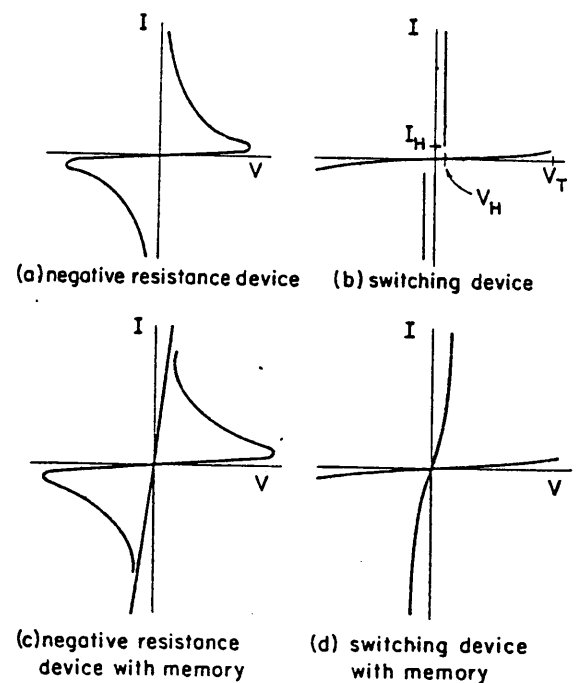


図1 アモルファス半導体におけるスイッチング現象に関連した電流-電圧特性<sup>7)</sup>

(a) 負性抵抗 (b) しきい値スイッチング (c) メモリー作用を伴った負性抵抗 (d) メモリースwitching

に関しては (c) の場合と同様である。

このような電流-電圧特性のうち, 本研究において TAG 系 ( $\text{Te}_{70}\text{As}_{20}\text{Ge}_{10}$ ) を用いて観測した特性は, Ovshinsky による STAG 系 ( $\text{Si}_{12}\text{Te}_{48}\text{As}_{30}\text{Ge}_{10}$ ) と同様, (b) のしきい値スイッチング特性である。但し, 前述したように TAG 系におけるスイッチングの安定性は STAG 系のそれと比べると劣り, スwitching 時間の経過とともに ON 状態に保持されてしまう場合も観測した。以下ではこれをスイッチング特性の劣化, 又は単に劣化と呼ぶことにする。

### 1.3 スwitching 作用に関するモデル

現在までに提案されたスイッチングの機構に関するモデルについて簡単に触れることにする。

スイッチングの機構は大別すると熱的機構と電子的機構とに分かれる。Kolomiets らは, 膜厚が  $5\mu\text{m}$  より薄い場合にはしきい電界は厚さに関係せず温度にわずかに依存し, 膜厚が  $50\mu\text{m}$  以上ではしきい電界は膜厚の増加とともに低下して温度に強く依存することを示した。<sup>8)</sup> 彼等は STAG 系を用いてこれを確認したが, TAG 系の場合にも厚い膜においては熱的機構によってスイッチング作用が起こることが明確になっている。<sup>9), 10)</sup> 本研究における TAG の膜厚は  $1\mu\text{m}$  である。以下ではこの程度の膜厚に適用される電子的機構に関して既に提出されているモデルに言及する。

アモルファス半導体における電子的及び光学的性質を説明するために, いくつかのバンドモデル (エネルギー-状態密度モデル) が提案されている。アモルファス半導体においては結晶半導体

とは異なり、長距離秩序の欠如（空間的及び成分的無秩序）による原子配列の不規則性や、dangling bond（化学結合の手が切れたもの）の存在等によって、結晶半導体の禁止帯に対応する部分に局在状態が現れる。結晶半導体の許容帯に対応する部分は非局在状態と呼ばれ、局在状態に比し移動度が約3桁増加する。局在状態と非局在状態との境界を移動度端という。また、結晶半導体のバンドギャップに対応する部分を移動度ギャップという。

エネルギー状態密度のモデルのうち、初期の代表的なものにCFOモデルがある。<sup>11)</sup> このモデルを図2に示す。価電子帯と伝導帯から禁止帯中に状態密度の裾が延び中央付近で重なっている。熱平衡状態ではフェルミ準位は価電子帯寄りに位置し、価電子帯の裾の局在状態にある電子は伝導帯の裾の局在状態に一部分が移り、図(a)に示すようにイオン化している。正及び負の部分は、それぞれ電子及び正孔の捕獲中心として考えられる。

局在状態における正負の荷電中心に言及した最近のモデルとしては Street-Mott モデル<sup>12)</sup>、Kastner らのモデル (VAPモデル)<sup>13)</sup> 等がある。これらはいずれも主にカルコゲサイトアモルファス半導体の性質に関連して提案されたモデルである。

まず Street-Mott モデルでは dangling bond と孤立電子対との相互作用に関して考察されている。

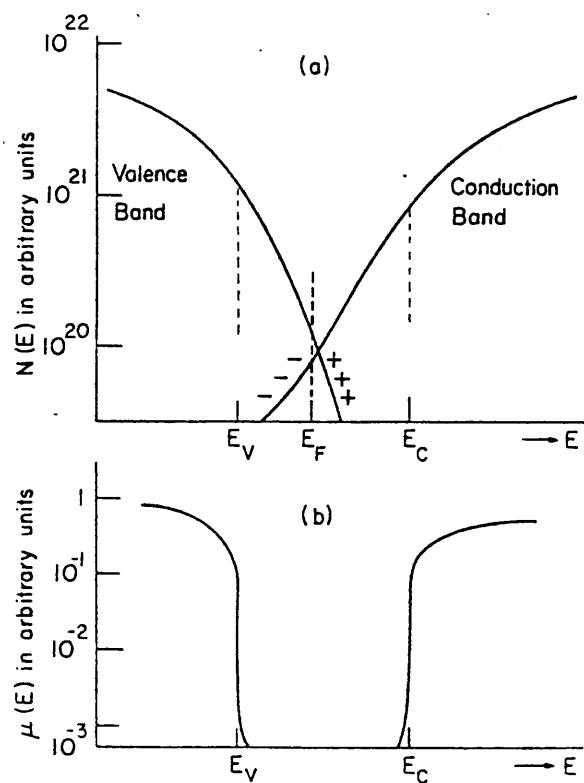


図2 CFOモデル<sup>11)</sup>

電子を1個もつ中性 ( $D^0$ と表記される) 状態の dangling bond は少なく, 多くの dangling bond 間で電子が移行して正に帯電したもの ( $D^+$ ) と負に帯電したもの ( $D^-$ ) とになった方がエネルギーが下がると考えられている。  $D^+$  の dangling bond とカルコゲン元素の孤立電子対が近づいて結合状態が形成されるが,  $D^-$  の dangling bond における2つの電子の間の反接エネルギーに勝つために実効的な電子相関エネルギーは負になることが示されている。

次に Kastner らはカルコゲン元素の配位数に注目してモデルを提案した。通常の dangling bond は, 2配位で結合しているカルコゲン元素間の結合が切れて1配位となったものであるが, 3配位になる方がエネルギー損失が小さくなり, カルコゲン元素間では電氣的に中性な3配位 ( $C_3^0$ と表記される) の状態よりも, 正に帯電した3配位 ( $C_3^+$ ) と負に帯電した1配位 ( $C_1^-$ ) との対になった方がエネルギーが低くなることが示された。このような対は, 配位数が2である正常な結合に比し,  $\pm 1$  ずれた配位になっているので, valence alternation pair (VAP) と呼ばれている。

これらのモデルにおいて提案された  $D^+$  ( $C_3^+$ ) 及び  $D^-$  ( $C_1^-$ ) はそれぞれ電子及び正孔に対するトラップ<sup>o</sup>として作用し得る。このように, 孤立電子対をもったカルコゲナイドアモルファス半導体において正負に帯電したセンターが存在することは, 前述した CFO モデルと同様, スイッチング機構を説明するモデルの立脚点になるものである。尚, これらのモデルによると, ESR, ルミネッセンス 及び 光吸収等の実験結果を矛盾なく説明できるため, 多くのモデルの中では有力なものであると考えられている。

次にスイッチング機構を説明するモデルの一例として HFO モデルを図3に示す。<sup>14)</sup> 正及び負にバイアスされた電極からはそれぞれ正孔及び電子が注入される。これらのキャリアは移動度ギャップ中のトラップに捕獲されるので、陽極及び陰極近傍ではそれぞれ正及び負の空間電荷が蓄積される。(図(b)) 更にキャリアの注入が進行すると膜の中央で正負のトラップが満たされて中性となり、従って図(c)のようにこの部分では高伝導領域が形成される。

この領域が急激に成長することによりスイッチングが生じて ON 状態になる。(図(d)) これに要する時間は通常「スイッチング時間」と呼ばれている。又、空間電荷が蓄積されるのに必要な時間はこれに比しかなり長くなるので、「遅延時間」と呼ばれている。

この他に、FO モデル<sup>15)</sup>、電荷蓄積モデル<sup>16)~18)</sup>等があり、いずれも二重注入によって ON 状態が生じるとしているが細部に多少の相違がある。これらのモデルのうち HFO モデルにつ

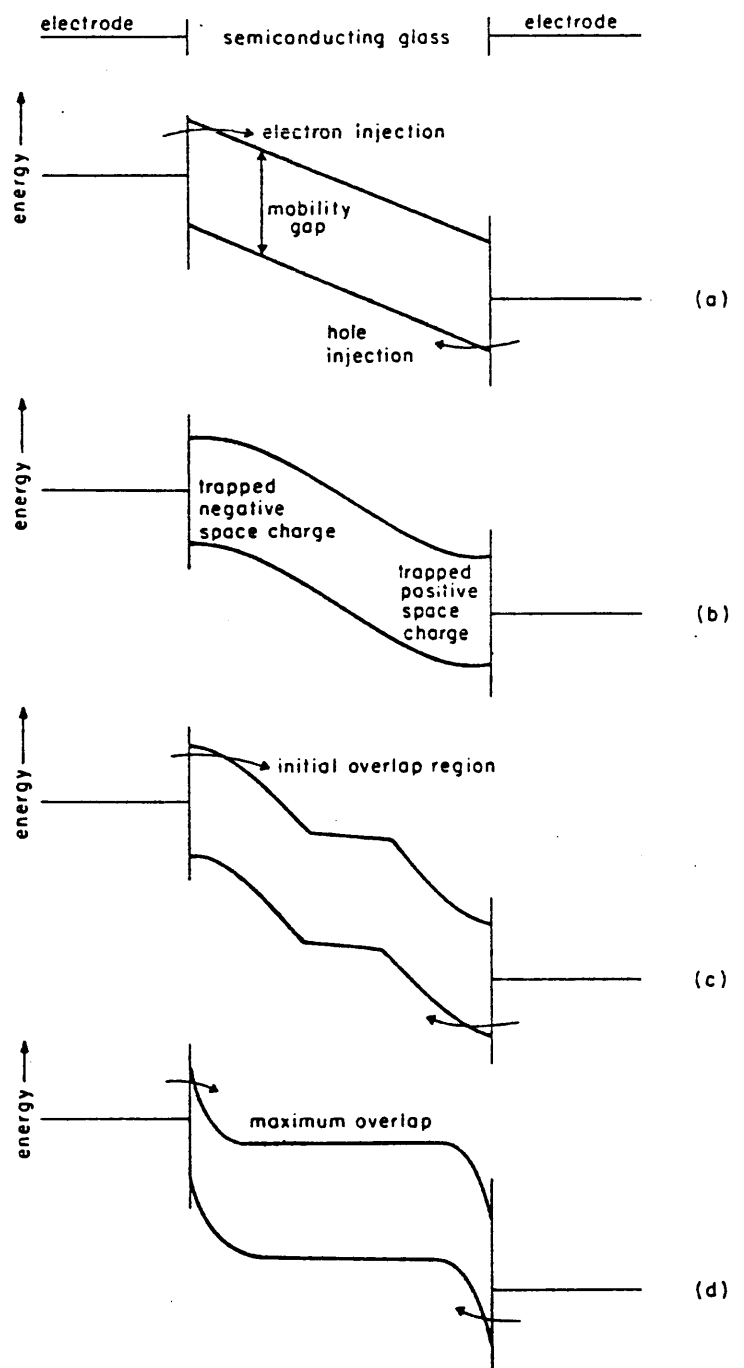


図3 HFOモデル<sup>14)</sup>

いては多くのデータによってその妥当性が検討された。19) ~ 23)

以下の議論におけるスイッチングのモデルは、このモデルを援用することにする。

## 2. 試料の製作と測定方法

Te, As 及び Ge を成分元素とする 3 元系 (TAG 系) の物質におけるアモルファス状態の作成は、組成を適当に選ぶことによって可能となる。結晶状態とアモルファス状態との区分は図 4 に示されるようになることが明らかにされている。<sup>24)</sup> アモルファス状態は、液体状態からの過冷却によってバルクとして得られる場合の他に、薄膜の場合には気体状態からの急冷によって得られるために広い範囲の組成で可能となる。

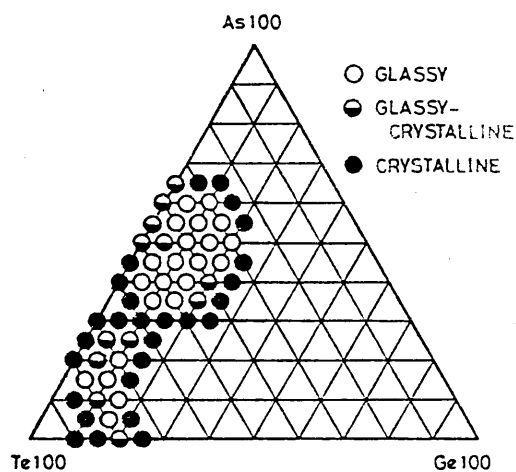


図4 TAG系のアモルファス状態範囲を示すギブスの三角形<sup>24)</sup>

本研究において使用した材料は  $\text{Te}_{70}\text{As}_{20}\text{Ge}_{10}$  である。各々の成分元素を 0.1 mg 以上の正確さで秤量した後、充分に洗條された石英管中に  $10^{-5}$  Torr の圧力下で封入した。この石英管を電気炉中で  $1000^\circ\text{C}$  約 24 時間加熱した。その際、成分の空間的不均一性をできるだけ排除するために一定時間 (約 30 分) 毎に石英管を振動攪拌した。加熱終了後、直ちに石英管を室温の水中にて急冷し、アモルファス状態のインゴットを得た。このインゴットを細かく砕いてタングステンボートによって蒸着してアモルファス薄膜を得た。蒸着前後の材料の組成に関しては、EPMA 分析によって変化していない。



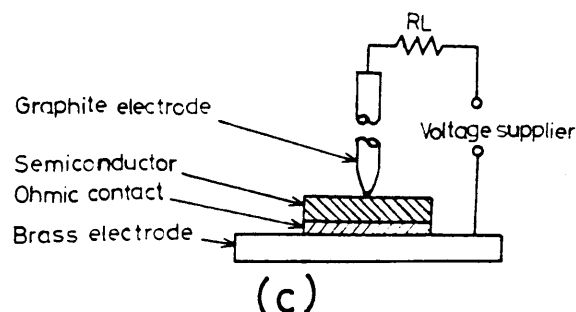
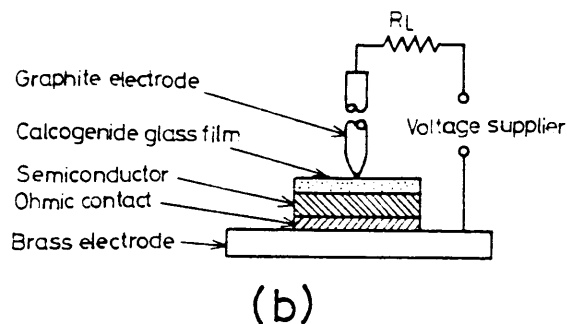
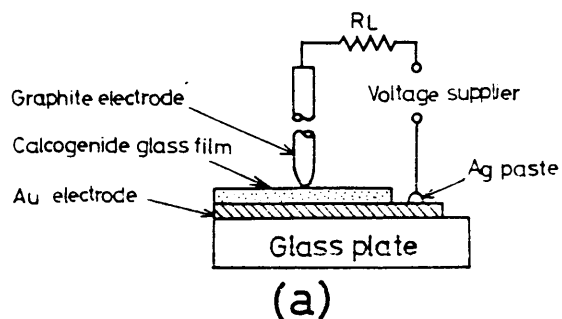


図5 試料の模型図 (a) 通常のスイッチング素子 (G-A-Au 構造) (b) 結晶半導体を基板としたスイッチング素子 (c) 結晶半導体を用いた点接触ダイオード

試料番号	構造	試料番号	構造	抵抗率 ( $\Omega\text{cm}$ )	$V_B$ [V]
1	G-A-Au				
2	G-A-nGe	12	G-nGe	7.0	4
3	G-A-pGe	13	G-pGe	0.12	0.1
4	G-A-nSi	14	G-nSi	27	40
5	G-A-pSi	15	G-pSi	6.4	30
6	G-A-n <sup>+</sup> Si	16	G-n <sup>+</sup> Si	$4.6 \cdot 10^{-3}$	3
7	G-A-p <sup>+</sup> Si	17	G-p <sup>+</sup> Si	$5.5 \cdot 10^{-3}$	2
8	G-A-nGaAs	18	G-nGaAs	1.1	17

注) G: グラファイト電極 A: 非晶質  $\text{As}_{20}\text{Te}_{70}\text{Ge}_{10}$   
 $V_B$ : 試料番号12~同18の点接触ダイオードの障伏電圧

表1 試料の構造と基板半導体の抵抗率及び点接触ダイオードの障伏電圧

ことを確認した。蒸着条件は次のとおりである。即ち、(1) 残留ガス圧;  $3 \times 10^{-5}$  Torr (2) 蒸着速度; 約  $300 \text{ \AA}/\text{sec}$  (3) 蒸発源と基板との距離; 約  $17 \text{ cm}$  (4) 基板温度; 室温 (5) 膜厚; 約  $1 \mu\text{m}$  である。

次に、製作した試料の種類は図5に示したように3種類である。まず、図の(a)は金属電極にはさまれた「通常のスイッチング素子」である。十分に洗條されたスライドガラス上にAuを下部電極として蒸着し、続いてTAGを上記の諸条件の下で蒸着し、最後に上部電極としてグラファイト棒（先端の直径; 約  $100 \mu\text{m}$ ）を点接触して素子を構成した。この試料の構造を

簡単のために  $G-A-A_u$  と記し、試料番号 1 とする

2種類めの試料は、単結晶半導体を基板としたスイッチング素子であり、その模型図を図5(b)に示す。最初に半導体下面にオーミック接触を形成し、続いて上面にTAGを蒸着し、最後にグラファイト電極を点接触せしめて素子を構成した。基板半導体としては  $Ge$ ,  $Si$  及び  $GaAs$  を用いた。各々の素子の試料番号と構造及び基板半導体の抵抗率を表1に示した。

上記の各試料において基板として使用された半導体とグラファイト電極とで構成される点接触ダイオードが3種類目の試料であり、その模型図を図5(c)に示した。試料番号と構造及び逆バイアス時の降伏電圧の測定値  $V_B$  を表1に示した。

以上の試料に対する電流-電圧特性の測定に関しては、すべて商用周波数 (60 Hz) のカーブトレーサーを用いて行った。図6は典型的なス

スイッチング特性を表わした模型図である。点接触ダイオードの整流特性も含めたすべての素子の電流-電圧特性の観測に関しては、グラファイト電極を正にバイアスした場合に第1象限で、負にバイアスした場合に第3象限で行った。図6にはスイッチングのしきい値 (電圧  $V_{th}$  及び電流  $I_{th}$ ) 及び維持値 (電圧  $V_h$  及び電流  $I_h$ ) が定義されている。いずれも第1象限においては + , 第3象限においては - で表わすことにする。負荷抵抗の値はスイッチング特性における負荷線を決定するが、本研究においては通常これを  $10\text{ K}\Omega$  とした。

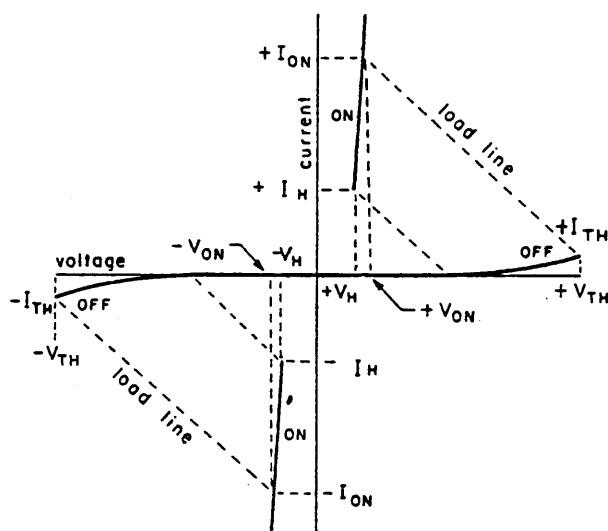


図6 スwitching特性におけるしきい値  $V_{th}$  及び維持値  $V_h$  の定義

### 3. 実験結果と考察(1) スイッチング特性

#### 3.1 G-A-Au構造の素子の特性

図7は、G-A-Au構造(試料番号1)の素子の典型的なスイッチング特性である。バイアス電圧の極性に関して双方向に対称状の特性が観測され、しきい電圧  $V_{th\pm}$  の値は約20Vである。この値は他のスイッチング素子のしきい電圧に対する基準になるものである。

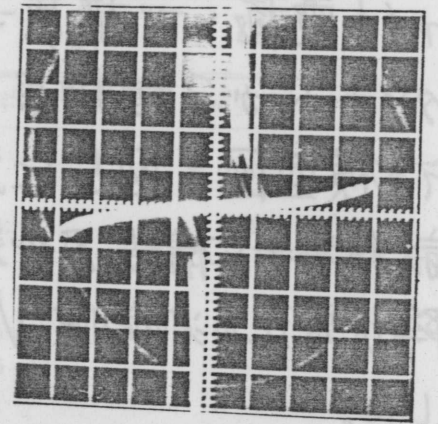


図7 G-A-Au構造の素子のスイッチング特性  
H: 5 V/div., V: 0.2 mA/div.

前述したHFO二重注入モデルによって、TAGにおけるスイッチング作用を説明することかできると仮定すれば、特性の対称性は両電極からの正孔及び電子の注入効率が等しいことを示唆している。電極金属の種類を変えることは、特性の対称性に影響を与えないことが既に明らかにされているので<sup>25),26)</sup> 注入効率は等しいと判断することかできる。表2に、G-A-Au構造の素子を含むすべての試料におけるしきい値及び維持値の平均的な測定値をまとめて示した。

試料番号	$V_{th+}$ [V]	$I_{th+}$ [mA]	$V_{h+}$ [V]	$I_{h+}$ [mA]	$V_{th-}$ [V]	$I_{th-}$ [mA]	$V_{h-}$ [V]	$I_{h-}$ [mA]
1	20	0.15	3	0.25	20	0.15	3	0.25
2	21	0.05	4	0.20	26	0.05	5	0.20
3	22	0.20	3	0.25	23	0.20	3	0.25
4	21	0.40	9	0.20	—	—	—	—
5	—	—	—	—	24	0.10	11	0.20
6	21	0.15	3	0.25	22	0.15	3	0.25
7	23	0.15	3	0.25	22	0.15	3	0.25
8	22	0.15	5	0.20	35	0.10	7	0.20

表2 各試料のしきい値及び維持値

### 3.2 結晶半導体を基板としたスイッチング素子の特性

実験結果に言及する前に，この構造の素子に関する報告を整理して問題点を明らかにする。

表3は，基板となる結晶半導体の抵抗率及びこれを用いて構成されたショットキー（又は点接触）ダイオードの降伏電圧，並びにスイッチング素子のしきい値及び維持値をまとめて示したものである。

Author	Structure	d ( $\mu\text{m}$ )	$\rho_s$ ( $\Omega\text{-cm}$ )	$V_b$ (V)	$V_{th+}$ (V)	$V_{h+}$ (V)	$V_{th-}$ (V)	$V_{h-}$ (V)	Ref.
Henisch et al.	G-Al-nGe	0.2	40	$\sim 6$	6.6	3.5	11.5	9.5	[21]
	(W)								
	(Mo)								
	G-Al-pGe	0.2	11	?	?	?	?	?	[22]
					(reverse properties of nGe)				[23]
Adler et al.	Mo-A2-pSi	1	15	$\sim 100$	230	180	15	13	[27]
	Mo-A2-pSi	1 $\sim$ 2	?	?	22	10	17	5	[28]
	Mo-A2-nSi	1 $\sim$ 2	?	?	13	3	13	3	[29]
Stiegler et al.	G-A3-nGe	?	?	?	1.5	1.0	—	—	
	G-A3-pGe	?	?	?	—	—	1.5	1.0	
	pGe-A3-nGe	?	?	?	1.5	1.0	—	—	
	pGe-A3-pGe	?	?	?	—	—	—	—	[18]
	n <sup>+</sup> Ge-A3-pGe-n <sup>+</sup> Ge	?	?	?	—	—	—	—	
	p <sup>+</sup> Ge-A3-pGe-n <sup>+</sup> Ge	?	?	?	1.5	1.0	—	—	
Iida et al.									
	p <sup>+</sup> Ge-A4-n <sup>+</sup> Ge	0.2	?	?	3.5	1.6	—	—	
	n <sup>+</sup> Ge-A4-n <sup>+</sup> Ge	0.2	?	?	$\sim 6$	3 $\sim$ 4	$\sim 6$	3 $\sim$ 4	[30]

d ; thickness of amorphous semiconductor  
 $\rho_s$  ; resistivity of substrate semiconductor  
 $V_b$  ; breakdown voltage of substrate semiconductor  
An ; chalcogenide amorphous semiconductor  
A1 ;  $\text{Si}_{18}\text{Te}_{40}\text{As}_{35}\text{Ge}_7$       A2 ;  $\text{Si}_{15}\text{Te}_{40}\text{As}_{35}\text{Ge}_7\text{P}_3$   
A2' ;  $\text{Si}_{17}\text{Te}_{39}\text{As}_{36}\text{Ge}_7\text{P}_1$       A3 ;  $\text{Si}_9\text{Te}_{70}\text{As}_{16}\text{Ge}_5$  (wt%)  
A4 ;  $\text{Si}_{12}\text{Te}_{48}\text{As}_{30}\text{Ge}_{10}$   
G ; graphite electrode  
 $V_{th\pm}$  ; threshold voltage  
 $V_{h\pm}$  ; holding voltage  
— ; no switching  
? ; value is unknown (unwritten)

表3 結晶半導体を基板としたスイッチング素子に関する報告

Henisch らは、グラファイト-STAG-nGe (pGe) 構造の素子において、双方向に非対称状のスイッチング特性を観測した。<sup>21)~23)</sup> 又、基板半導体の伝導の型がp形の場合とn形の場合とでは、非対称性が原点に関して反転することを見出した。彼等は、維持電圧の値が通常のスイッチング素子と半導体基板の素子とではかなり異なることに注目し、通常のスイッチング素子の特性と基板半導体を用いた金属-半導体接触の整流特性との関係を考察した。その結果、両特性の直列的な組合せだけでは特性を説明することはできないうが、両特性の間に何らかの相互作用が生じているとすればこれが可能であるとした。この相互作用については、それぞれの電極の注入効率が異なっていることが関与していると推定しているが、明確なモデルを提出してはいない。スイッチング作用は、基本的には二重注入によって生じると考えられているが、バンドモデルは明らかにされてはいない。

Adler らは、Mo-STAGP-pSi (nSi) 構造の素子において、双方向に非対称状のスイッチング特性を観測した。<sup>27)~29)</sup> 又、抵抗率の異なる基板半導体を用いていくつかの素子を作成してその特性を調べた。その結果、基板半導体の伝導の型がn形の場合とp形の場合とでは非対称性に相違がみられることを確認した。更に光伝導の測定から STAGP-pSi (nSi) 接合部分の障壁の型を推定してバンドモデルを導入し、これを用いてスイッチング特性を説明した。それによると、pSi を基板とした場合とnSi を基板とした場合とではスイッチング作用及びスイッチング後のON状態の維持に必要なキャリアの種類は異なるとされている。即ち電子あるいは正孔のいずれか一方によって注入が行なわれ、二重注入ではないと考えられている。

Stiegler らは、グラファイト-STAG-nGe (pGe) 及び Ge(n,p)-

STAG-Ge( $n, p$ ) 構造の素子をいくつか製作し、一方向のみにスイッチング作用が現れる場合とスイッチング作用が全く観測されない場合とがあることを見出した。<sup>18)</sup> 彼等は、通常の二重注入ではなく電子による電流 path と正孔によるそれが出会った時にスイッチングが生じ、ON 状態の維持は再結合電流によると考えた。基本的には、キャリアの注入は電荷蓄積モデル<sup>16), 17)</sup>による二重注入であり、熱的機構は関与していないとしている。

Iida らは、 $p^+Ge$ -STAG- $n^+Ge$  構造において一方向のみに、又  $n^+Ge$ -STAG- $n^+Ge$  構造において双方向に対称状のスイッチング作用を観測した。<sup>30)</sup> 彼等は、通常のスイッチング素子では、注入されたキャリアが局在準位に捕獲されることによって移動度端付近のキャリアの移動度が急激に増加することによってスイッチングが生じるというモデルを提案した。<sup>31)</sup> 特性の非対称性に関しては、界面部分の障壁がその原因になっており、キャリアの注入が強められるようなバイアス条件においてのみスイッチング作用が観測されると考えた。

以上のように、結晶半導体を基板としたスイッチング素子の特性は、基板半導体の種類あるいは素子の構造によって大きく異なり、統一的な解釈は困難である。

本研究においては、このような状況を念頭において、基板半導体の種類（材料、伝導の型及び抵抗率）及び基板半導体-金属接触構造のダイオードにおける降伏電圧の値をさまざまに変えて素子を構成した。以下では、これらのスイッチング素子及び点接触ダイオードの特性を調べて、結晶半導体を基板としたスイッチング素子の特性を統一的に説明することが可能であるモデルを提出する。



### 3.2.1 縮退した半導体を基板とした素子の特性

図8の(a)及び(b)は、それぞれG-n<sup>+</sup>Si及びG-p<sup>+</sup>Si構造の点接触ダイオードの静特性である。降伏電圧の値は2~3Vであって、通常のスイッチング素子のしきり電圧の値(20V)に比し、極めて低い。降伏電圧としきり電圧との関係は、後述するように結晶半導体を基板としたスイッチング素子においては非常に重要である。図9(a)及び(b)は、それぞれG-A-n<sup>+</sup>Si及びG-A-p<sup>+</sup>Si構造におけるスイッチング特性である。両者ともに対称な双方向性の特性であり、両者間にはほとんど相違が認められな。しきり電圧の値は、G-A-Au構造のそれに比し、若干大きくなっている。(表2参照)

このように、縮退した半導体を基板とした場合には、金属を基板とした場合と大差ない良好なスイッチング特性が観測されるが、

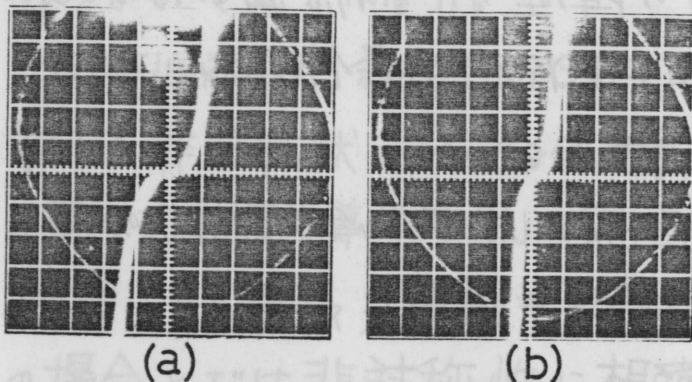


図8 縮退した半導体を用いた点接触ダイオードの静特性 (a) G-n<sup>+</sup>Si (b) G-p<sup>+</sup>Si  
H; 2V/div., V; 0.2mA/div.

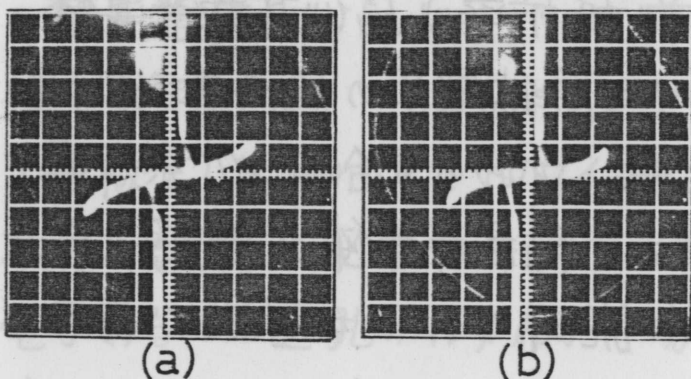


図9 縮退した半導体を基板としたスイッチング素子の特性  
(a) G-A-n<sup>+</sup>Si (b) G-A-p<sup>+</sup>Si  
H; 10V/div., V; 0.2mA/div.

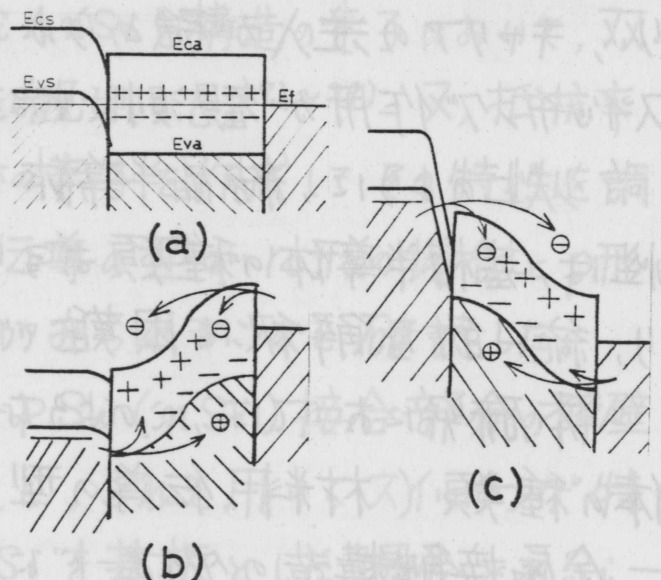


図10 縮退した半導体を基板としたスイッチング素子におけるスイッチング作用を説明するエネルギーバンドモデル  
(p<sup>+</sup>形半導体を基板とした場合)  
(a) 熱平衡状態, E<sub>f</sub>:フェルミレベル  
(b) グラファイト電極を負にバイアス  
(c) 同じく正にバイアスした場合  
E<sub>cs</sub>, E<sub>vs</sub>:結晶半導体のバンド端  
E<sub>ca</sub>, E<sub>va</sub>:アモルファス半導体の移動度端

これを次のようなモデルによって説明することが出来る。図10は、 $p^+$ 形半導体を基板とした素子のスイッチング特性を説明するバンドモデルである。(a)は熱平衡状態、(b)はグラファイト電極を負にバイアスした場合、(c)は同じく正にバイアスした場合を示している。正及び負にイオン化されたTAGの局在準位に関しては、簡単のためにフェルミレベルをはさんでそれぞれ単一レベルの電子トラップ及び正孔トラップとして表わしてある。(b)の場合のキャリアの注入は、通常のスイッチング素子(G-A-Au構造)の場合と同様に、半導体電極からの正孔と金属電極からの電子とによる二重注入となる。(c)の場合には、半導体電極からは電子が、又金属電極からは正孔が注入されてスイッチング作用が現れる。電子に関しては、基板半導体において少数キャリアであるために正孔に比しスムーズな注入は生じないと考えられる。しかしながら、印加したバイアス電圧が基板半導体とTAGとの界面部分に集中してこの部分が空乏化し、図のように界面部分の障壁が薄くなると、トンネル効果によって注入が生じると仮定することによって対称な双方向性スイッチング特性を説明することが出来る。

この場合、基板半導体は縮退しているので、界面部分が空乏化してトンネル効果が生じるに必要な電圧はTAG部分におけるしきい電圧に比し充分に低い値であると考えられる。TAG部分において二重注入作用が生じるのに必要な電圧は、G-A-Au構造において二重注入作用が生じる場合のしきい電圧に等しくなければならぬので、G-A- $p^+$ Si構造の素子におけるしきい電圧とG-A-Au構造におけるしきい電圧との差が、界面部分においてトンネル効果を生じるに必要な降伏電圧に等しくなると考えることが出来る。測定結果におけるこれらの関係は、表1及び表2からほぼ成立していることが明らかである(注)



次に、 $n^+$ 形半導体を基板とした素子についても、同様なモデルによって対称な双方向性スイッチング特性を説明することができる。

### 3.2.2 縮退していない半導体を基板とした素子の特性

図11は、縮退していない半導体を基板とした点接触ダイオードの静特性である。それぞれの素子における降伏電圧の値を表1にまとめた。この表において特に注意すべき点は、 $G-nSi$  及び  $G-pSi$  構造の素子においては  $G-A-Au$  構造のしきい電圧の値 (20V) に比し、かなり高い降伏値が得られることである。これに関しては後述する。

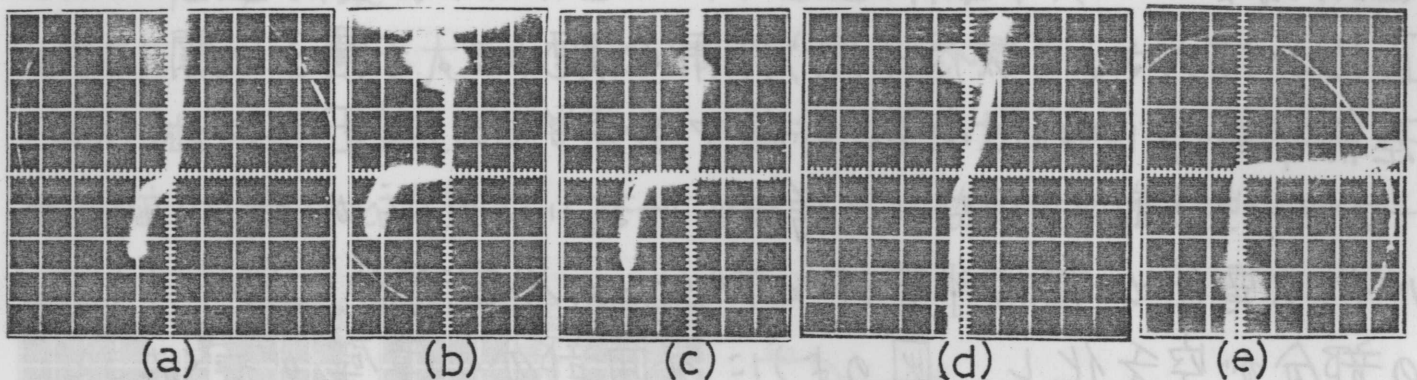


図11 縮退していない半導体を用いた点接触ダイオードの静特性  
(a)  $G-nGe$  H; 5 V/div, V; 0.2 mA/div. (b)  $G-nSi$  H; 20 V/div, V; 0.2 mA/div.  
(c)  $G-nGaAs$  H; 10 V/div, V; 0.1 mA/div. (d)  $G-pGe$  H; 0.2 V/div, V; 0.5 mA/div. (e)  $G-pSi$  H; 5 V/div, V; 0.2 mA/div.

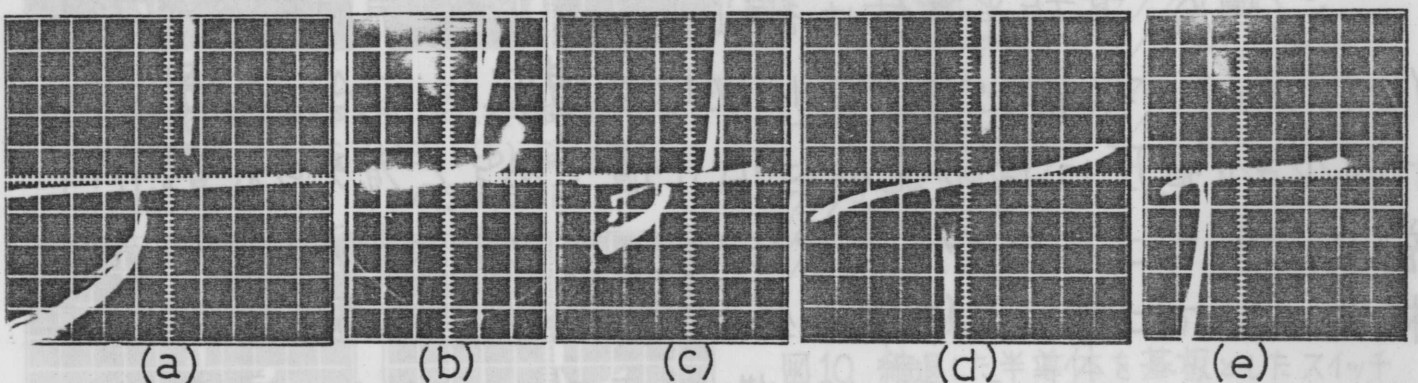


図12 縮退していない半導体を基板としたスイッチング素子の特性  
(a)  $G-A-nGe$  H; 5 V/div, V; 0.2 mA/div. (b)  $G-A-nSi$  H; 10 V/div, V; 0.2 mA/div.  
(c)  $G-A-nGaAs$  H; 10 V/div, V; 0.5 mA/div. (d)  $G-A-pGe$  H; 5 V/div, V; 0.2 mA/div. (e)  $G-A-pSi$  H; 10 V/div, V; 0.2 mA/div.

注)  $G-A-p^+Si$  構造の素子の場合、グラファイト電極を正にバイアスしたときのしきい電圧は、表2によると  $V_{th+} = 23$  V である。これと  $G-A-Au$  構造の素子における  $V_{th+} = 20$  V との差は 3 V である。この値は表1における  $G-p^+Si$  構造の点接触ダイオードの降伏電圧の値  $V_B = 2$  V にほぼ等しい。

図12は、縮退していない半導体を基板としたスイッチング素子の特性である。重要な点は、 $G-A-nSi$  及び  $G-A-pSi$  構造の素子においては、一方向にのみスイッチング現象が現れることである。即ち、前者の場合にはグラファイト電極を正にバイアスした場合だけに、又後者の場合には負にバイアスした場合だけにスイッチング現象が観測される。印加したバイアス電圧の値を更に増加した場合、それぞれの特性は図13に示したようにスイッチングが観測される方向でON状態に、観測されない方向でOFF状態に保持されてしまう。

$G-A-nSi$  構造の素子の特性は、 $G-nSi$  構造の素子の静特性に、又  $G-A-pSi$  構造の素子の特性は  $G-pSi$  構造の素子の静特性に、それぞれ類似していることは、高電圧の印加によってTAG部分が絶縁破壊してグラファイト電極が基板半導体に接触した可能性を示唆している。

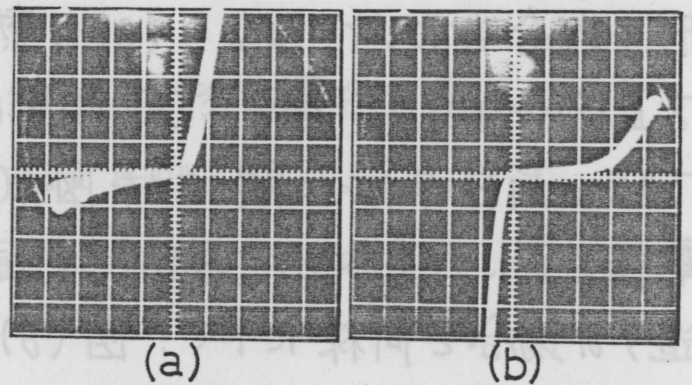


図13 過大電圧印加後のスイッチング素子の特性  
H; 10 V/div., V; 0.2 mA/div.  
(a)  $G-A-nSi$  (b)  $G-A-pSi$

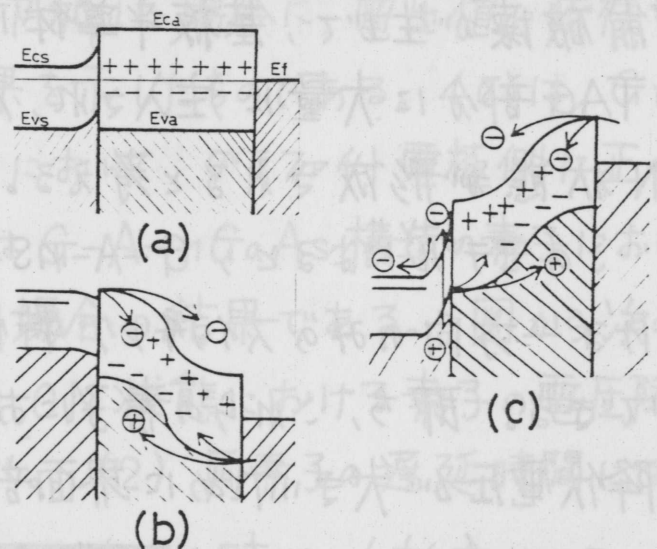


図14 縮退していない半導体を基板としたスイッチング素子におけるスイッチング作用を説明するエネルギーバンドモデル  
(n形半導体を基板とした場合)  
(a) 熱平衡状態  
(b) グラファイト電極を正にバイアス  
(c) 同じく負にバイアスした場合  
図中の記号は図10に同じ

次に、 $G-A-nGe$  及び  $G-A-nGaAs$  構造の素子では、又双方向に非対称状のスイッチング現象を観測した。いずれの場合もグラファイト電極を負にバイアスした場合に、時間的に不安定なON状態を観測した。ON状態における微分抵抗の値は、 $G-A-Au$  構造におけるそれに比し極めて高くなっている。

$G-A-pGe$  構造の素子では、

ほぼ対称状の双方向性スイッチング特性を観測した。しきい値及び維持値は、 $G-A-Au$ 構造のそれにほぼ等しい。このような特性は、前述したように、縮退した半導体を基板としたスイッチング素子において観測した特性と同一である。基板として使用された  $pGe$  の抵抗率の値はかなり低く、 $G-pGe$  構造における降伏電圧の値も低い。従って前述したモデルによってスイッチング作用を説明することができる。

縮退していない半導体を基板としたスイッチング素子の特性を説明することができるモデルを図14に示す。図には基板半導体がい形の場合を示している。(a)は熱平衡状態 (b)はグラファイト電極を正にバイアスした場合、(c)は同じく負にバイアスした場合である。TAGの局在準位に関しては図10と同様である。まず、グラファイト電極を正にバイアスした場合には通常のスイッチング素子( $G-A-Au$ 構造)の場合と同様にして、図(b)に示したようにキャリアが二重注入されてON状態になると考えられる。次にグラファイト電極を負にバイアスした場合には、基板半導体とTAGとの界面部分において雪崩破壊が生じて、基板半導体において少数キャリアであった正孔がTAG部分に大量に注入され、金属電極からは電子が注入されてON状態が形成されると考える。

このモデルによると、 $G-A-nSi$  及び  $G-A-pSi$  構造の素子における一方のみのスイッチング特性は、次のようにして理解することができる。即ち、これらの素子においては対応する点接触ダイオードの降伏電圧が大きいために界面部分において雪崩破壊が生いないので二重注入が起こらず、ON状態が形成されないと考えられる。界面部分で降伏が生じる程度の高電圧を印加した場合には、TAG部分における電界が強められてこの部分が絶縁破壊し、グラファイト電極が基板半導体に接触して図13のような特性になると考えられる。



次に、 $G-A-nGe$  及び  $G-A-nGaAs$  構造の素子における時間的に不安定な ON 状態に対しては次のように考えると理解することができる。即ち、半導体の障壁部分で生じる雪崩現象は、トンネル効果に比し極めて強い電圧依存性を有するため、結晶半導体から TAG への正孔の注入効率が金属電極から TAG への電子のそれに勝り、従って TAG における電離した局在準位が中和される際の不完全さが存在して不安定になると共に、ON 状態においてもキャリアの注入効率の相違から微分抵抗が高くなると考えることができる。

以上のモデルでは、基板半導体が  $n$  形の場合を考えたが、 $p$  形に対しても同様に説明することができる。

### 3.3 遅延時間特性

図 15 は、巾  $40\mu\text{sec}$ 、周波数  $1\text{kHz}$  のパルス電圧を、 $10\text{k}\Omega$  の負荷抵抗を通してスイッチング素子に印加した場合に、電圧値に依存する遅延時間の典型的な測定結果を示したものである。(a) は、 $G-A-Au$  構造の通常のスイッチング素子において、グラファイト電極側に正のパルス電圧を印加した場合、(b) は  $G-A-nGaAs$  構造の素子において同じく負のパルス電圧を印加した場合の結果である。図から次のことが明らかである。即ち、(1) ON 状態における素子の電圧降下は (b) が (a) に比し極めて大きい。(2) 両素子の遅延時間には

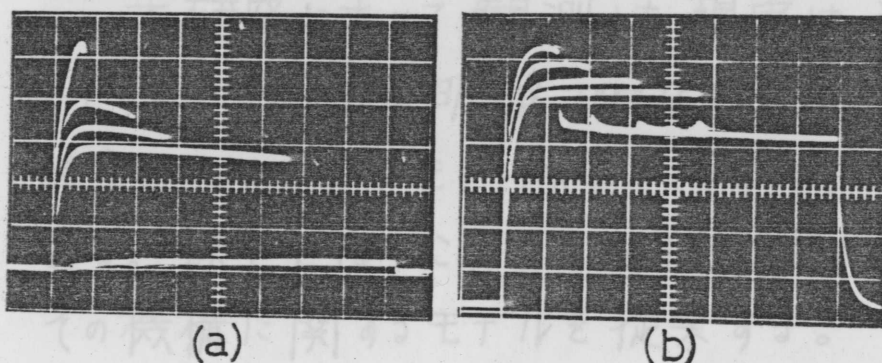


図 15  $1\text{kHz}$ 、 $40\mu\text{sec}$  のパルス電圧印加時のスイッチング遅延時間と電圧との関係  
H;  $5\mu\text{sec}/\text{div}$ , V;  $10\text{V}/\text{div}$ .  
(a) (+)  $G-A-Au$  (-)  
(b) (-)  $G-A-nGaAs$  (+)

ほとんど差がみられない。(3)同一の遅延時間を与えるパルス電圧の値(しきい値)は(b)の方が大きい。

図15の測定結果におけるパルス電圧の値に対して、スイッチングの遅延時間をプロットすると図16のようになる。曲線(a)はG-A-Au構造、(b)はG-A-nGaAs構造の素子における結果である。

(b)の特性を電圧軸方向に約

20 V 平行移動させると (a) の特性に一致する。この値は、G-nGaAs 構造における降伏電圧にほぼ等しく、図14に示したモデルにおける雪崩破壊に必要な値であると考えることが出来る。遅延時間に関しては、曲線(a)(b)共にほぼ同様の値である。このことは、二重注入機構におけるそれぞれのキャリアの注入時間に大きな差が存在しないことを示唆している。

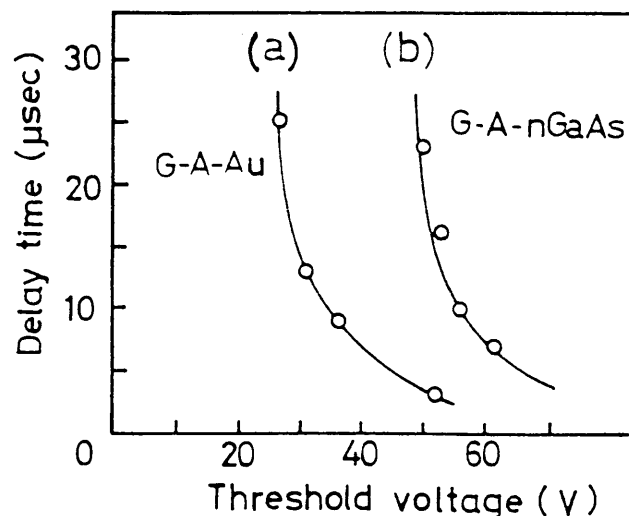


図16 パルス電圧-遅延時間特性  
(a) (+) G-A-Au (-)  
(b) (-) G-A-nGaAs (+)

## 4. 実験結果と考察 (2)

### スイッチング特性における劣化現象

#### 4.1 メモリースwitching

メモリースwitchingの機構は、しきい値switchingのそれに比しかなり明らかにされている。TAG系のバルク試料において、ON状態は2つの金属電極間に形成されるチャンネル状の電流路によって維持されていることが明らかになっている。<sup>32), 33)</sup> それによると、このようなチャンネルにおいては相の分離と結晶化が生じている。例えば、 $\text{Te}_{50}\text{As}_{40}\text{Ge}_{10}$  あるいは  $\text{Te}_{35}\text{As}_{55}\text{Ge}_{10}$  では、Geを数%ドーピングした結晶性  $\text{As}_2\text{Te}_3$  に近い組成であることが確認されている。結晶化した高導電性チャンネルは、急峻なパルス電流によって動作前のアモルファス状態の組成に戻るが、これは結晶状態における化学結合の切断とともに、分離した原子をアモルファス状態に拡散させるに十分なエネルギーが与えられた後、急冷されるためと考えられている。高導電性チャンネルの生成には極性があり、陽極から陰極に向かって延びて行くことが明らかになっている。

薄膜試料においては、バルク試料のような極性は観察されていないが、チャンネルの存在及びその組成に関してはバルク試料と同様な観測結果が報告されている。<sup>34), 35)</sup>

本研究において観測した現象は、通常のメモリースwitchingとして捉えられる程明確ではなく、むしろしきい値switchingの経時変化としてのメモリー状態への移行として把握し得る現象である。以下では、これをスイッチング特性の劣化と呼ぶことにし、その機構に関するモデルを提案する。

## 4.2 劣化現象

本研究において観測した劣化現象を大別すると3種類になり、以下ではこれをそれぞれ劣化A、劣化B及び劣化Cと呼ぶことにする。

### 4.2.1 劣化A

図5(a)に示した通常のスイッチング素子(G-A-Au構造)においては、グラフアイト電極をTAG薄膜に点接触させる箇所(以下測定ポイントという)を任意に決めた場合、通常は図7に示したように良好なスイッチング特性を観測した。商用周波数(60 Hz)におけるスイッチング動作の持続時間は平均約1分であった。OvshinskyらによるSTAG系における持続時間は、数ヶ月程度であるので<sup>1)</sup>、本研究で使用したTAGは劣化機構の究明には好都合な材料であると考えられる。いくつかの測定ポイントのうち、動作時間がかかなり短い(数秒程度)ポイントで劣化特性測定用のポイントとして選んだ。典型的な劣化現象を図17に示す。スイッチング動作の継続とともに(a)~(c)のようにしきり電圧が減少してゆき、最終的にはON状態に固定してしまう。このような現象を劣化Aと呼ぶ。

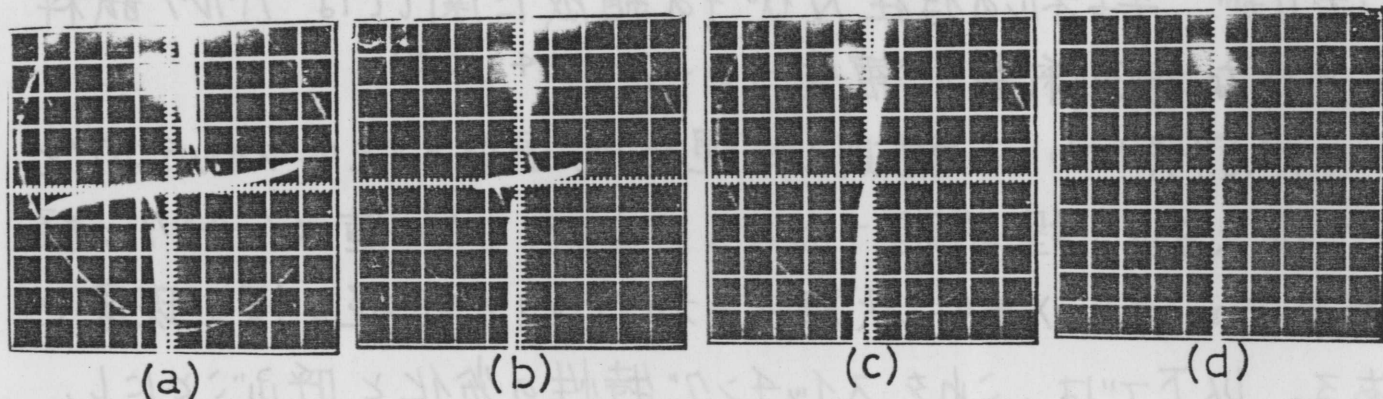


図17 劣化現象A. スwitchング動作の継続とともに(a)→(d)に移行する。移行に要する時間は平均約1分である。H; 5 V/div, V; 0.2 mA/div.

ON 状態に固定した後の素子に適当なパルス電圧 (30 V, 0.5~1 kHz 程度) を印加すると, 素子は再び OFF 状態に復帰する。(以下スイッチング動作の回復又は単に回復という。)

図18は, G-A-Au 構造の素子における ON 状態の直流コンダクタンスの温度依存性を測定した結果である。(図中の白丸) 測定値の温度依存性はほとんどみられないので"活性化エネルギー"を計算することはできないが, 室温付近では極めて小さい値 (0.05 eV 以下) であると推測

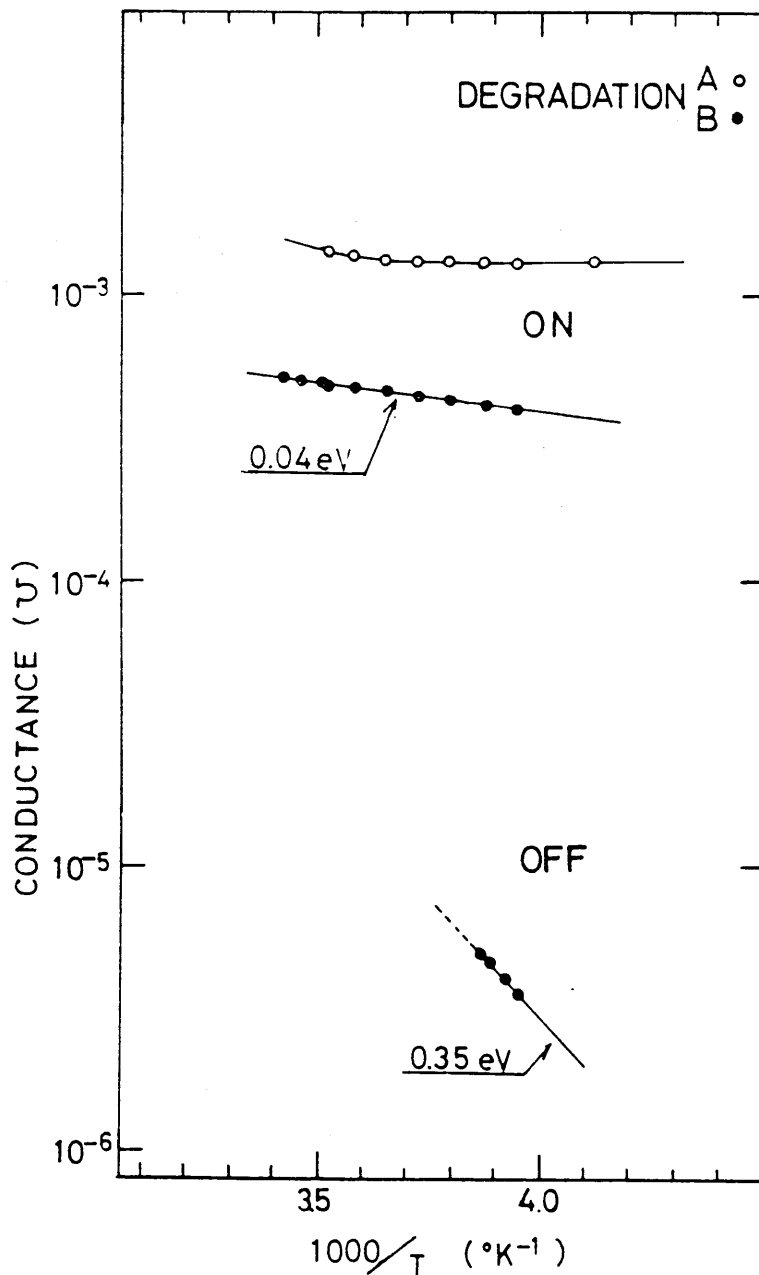


図18 G-A-Au 構造の素子の OFF 状態及び ON 状態における直流コンダクタンスの温度依存性。劣化 A ● 劣化 B ○

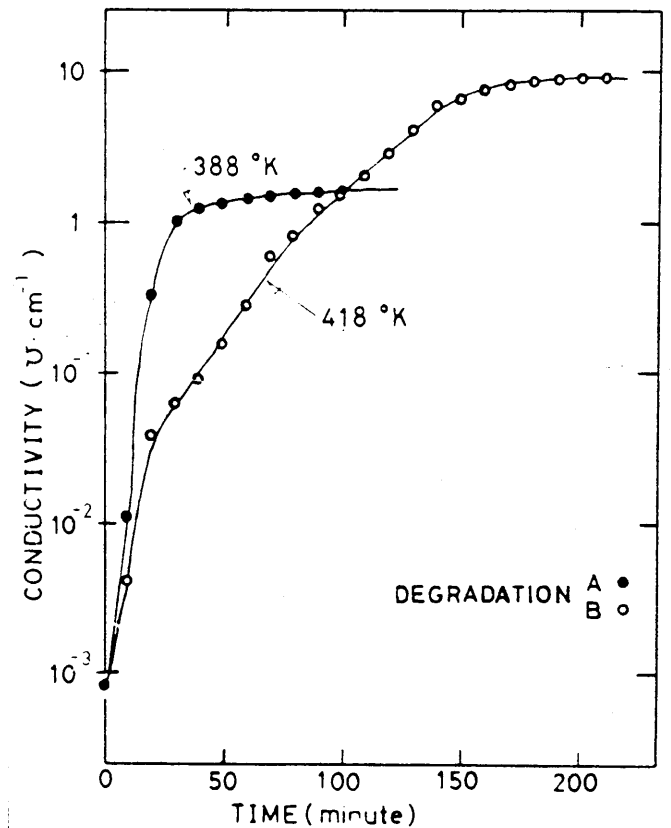


図19 TAG 薄膜のアニーリングにおける加熱時間と室温の直流導電率との関係 ● 劣化 A ○ 劣化 B

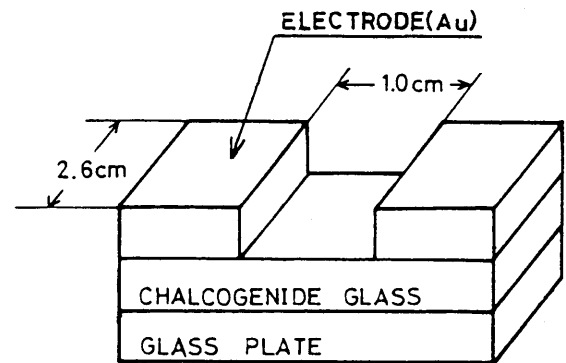


図20 アニーリング効果測定用試料の模型図



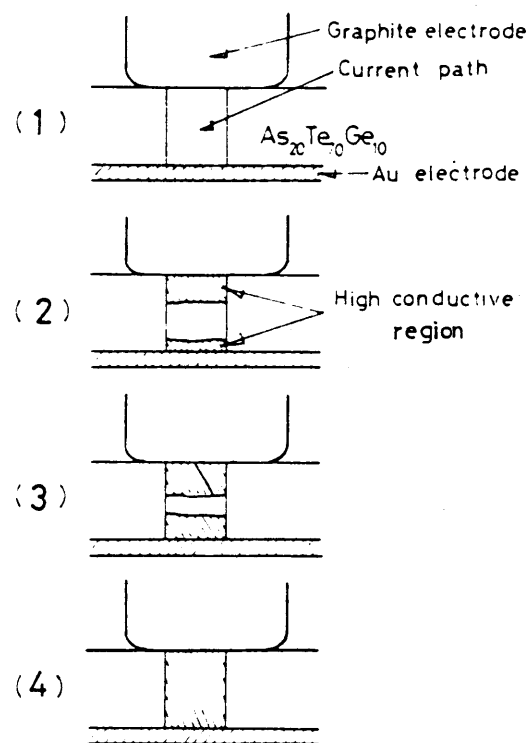
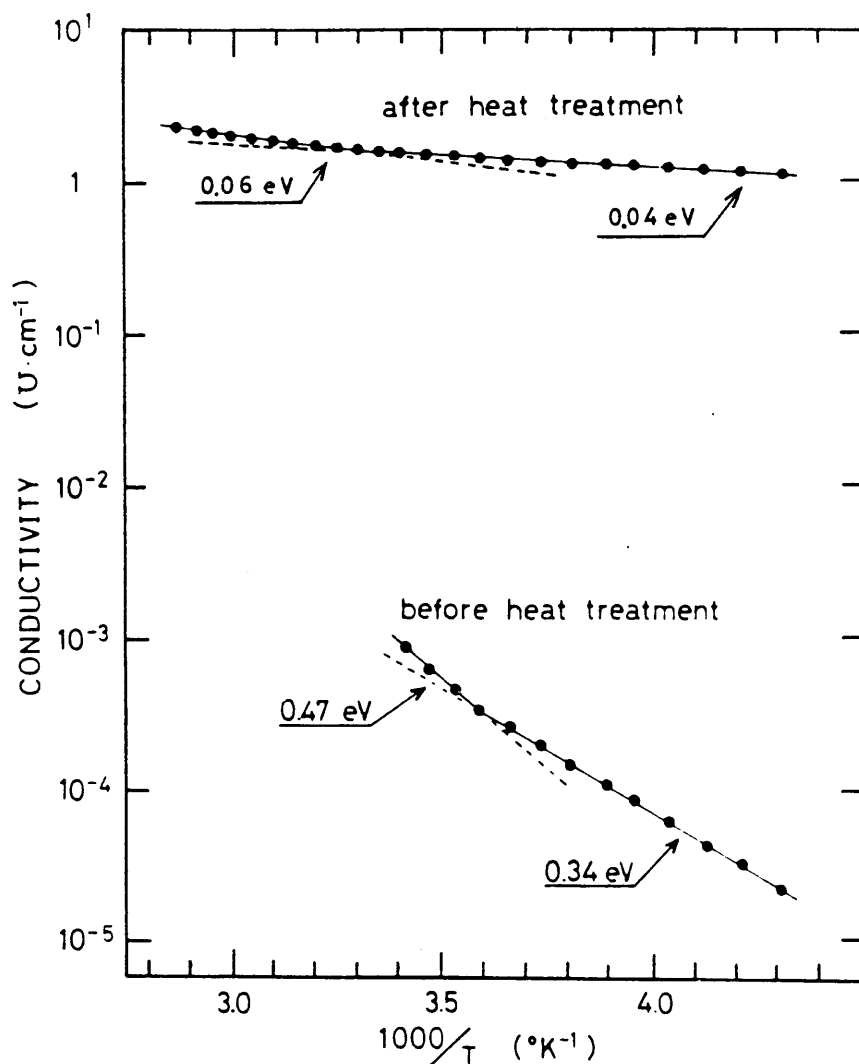


図22 劣化Aの機構を説明するモデル(模型図)  
スイッチング動作の継続とともに(1)→(4)のように移行して低抵抗の領域が形成され、ON状態に固定する。

図21 劣化Aが観測されるTAG薄膜におけるアニーリング前後の直流導電率の温度依存性

することができると。

図19は、TAG薄膜をアニーリングした時の加熱時間と室温の直流導電率との関係を示した測定結果である。この測定において使用した試料(アニーリング効果測定用試料)の構造を図20に示す。アニーリングに関しては、388 K、 $5 \times 10^{-5}$  Torrの真空中にて10分単位で加熱処理し、1回の加熱処理の都度室温において直流導電率を測定した。388 K以下の加熱温度においては、導電率の値に変化を認めることはできなかったため、この温度がガラス転移点に相当すると考えられる。なお、Iizimaらによると、この程度の温度がガラス転移点である組成は $\text{Te}_{80}\text{As}_{10}\text{Ge}_{10}$  (390 K)、 $\text{Te}_{70}\text{As}_{25}\text{Ge}_{5}$  (386 K)等である。又、 $\text{Te}_{70}\text{As}_{20}\text{Ge}_{10}$  では402 Kである。<sup>24)</sup>

約 60 分の加熱によって直流導電率の値は飽和に近づき、アニーリング前に比し約 3 桁増加した。アニーリング前後における導電率の温度依存性を図 21 に示した。アニーリング前後の活性化エネルギーは、室温付近においてそれぞれ約  $0.47 \text{ eV}$  及び約  $0.06 \text{ eV}$  となった。ところで、TAG 系アモルファス半導体における活性化エネルギーの値は、その組成比によって大きく変化し、Te rich になる程エネルギーの値は小さく、As rich になる程大きくなることが明らかにされている。<sup>36)</sup> 従って、アニーリング後の TAG の組成は Te rich になっていると考えることができる。しかしながら、図 21 における温度依存性が顕著ではないことから、求められた活性化エネルギーが移動度ギャップ° (あるいはバンドギャップ°) の中を表わすと断定することはできないので、アニーリング後の TAG 薄膜が多結晶状態にあるか否かについては判断することができない。温度依存性が顕著ではないという傾向は、図 18 に示された結果における傾向によく一致している。このことは、アニーリング後の TAG の組成が ON 状態の素子における TAG の組成に対応していることを示唆している。

以上の諸結果から、素子が ON 状態に固定される際の機構はスイッチング動作をくり返すことによって発生するジュール熱の蓄積に起因する相の分離によって説明される。その機構を示すモデルを図 22 に示す。スイッチング動作の継続とともに、上下の電極から TAG 薄膜内部に向かってチャンネルが伸びていく。チャンネル内部では ON 状態の電流に伴うジュール熱によってチャンネル外部に対して相の分離 (混晶比の相違) が進んでいると考えられる。TAG 薄膜の中心部分 (相分離が生じていない部分) の厚さが次第に小さくなり、しきい電圧の値もこれに対応して減少する。両電極から伸びたチャンネルが中心部分で出会った時点で素子は ON

状態に固定されると考える。バルク試料においては、チャンネルの生成に極性があることは既に明らかである<sup>37)</sup>。薄膜試料においては、本研究の結果も含めて極性効果は観測されている。図22に示したモデルにおいて、チャンネルが両電極から伸びていくという仮定は、交流による測定を考慮したためである。

#### 4.2.2 劣化B

劣化Aが観測されるTAG薄膜と同一の組成で別の機会に製作されたTAGバルクを使用して製作した素子においては、スイッチング特性のみならず劣化現象もこれまでに説明した結果とは異なっている。この場合のスイッチング特性及び劣化現象を図23に示した。スイッチングのしきい電圧の値は、図から明らかなように4V程度であって、図7の特性（劣化Aの場合のスイッチング特性）に比べ約1/5になっている。又、しきい電流の値は約4倍になっている。劣化現象は、図において(a)→(b)→(a)→(c)→(a)→(d)……の如き時間的变化として観測される。(a)を除くそれぞれの段階における平均持続時間は約30秒である。電圧印加直後においては(b)の特性で動作しているが、(a)の状態に復帰する。この状態において、素子への印加電圧をわずかにだけ増加すると、素子は(c)の特性で動作するが、しばらくすると再び(a)の状態に復帰する。以下：このような動

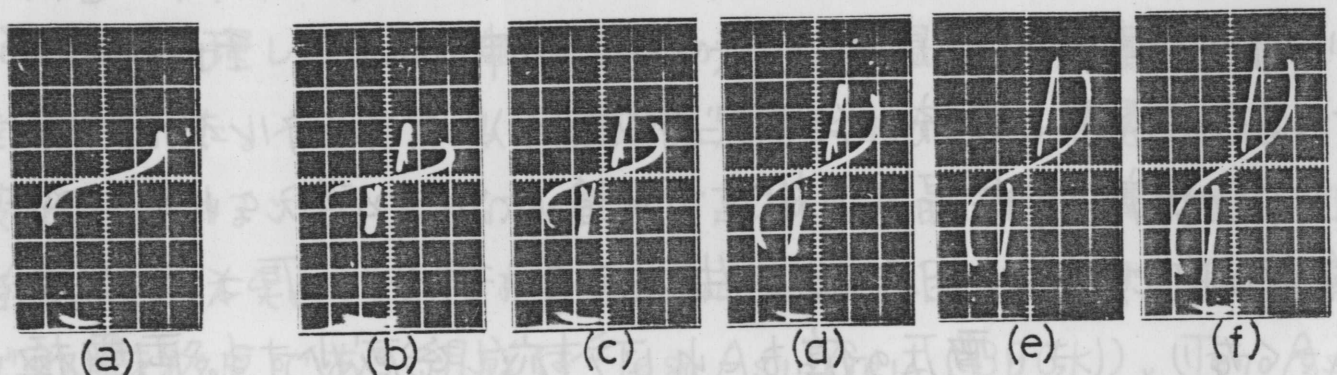


図23 劣化現象B スwitchング動作の継続とともに(a)→(b)→(a)→(c)→(a)……のような時間的变化が観測される。H; 2V/div., V; 1mA/div.

作のくり返しを経て最終的にはON状態に固定される。ON状態に固定された後の素子に適当なパルス電圧を印加すると、素子は再びスイッチング動作を回復するが、劣化Aの場合とは異なり、最初のスイッチング特性に回復するのではなくて(c)乃至(d)の如き特性に回復する。このような劣化現象を劣化Bと呼ぶことにする。劣化Bにおいては、しきり電圧の値は常に一定であるが、しきり電流の値が次第に増加する。

素子のOFF状態及びON状態における直流コンダクタンスの温度依存性は、図18に示されている。(図中の黒丸) 温度依存性は劣化Aの場合に比し顕著であって、各々の状態における活性化エネルギーの値は  $0.35\text{ eV}$  及び  $0.04\text{ eV}$  となった。

劣化Bを示す薄膜に対するアニーリングにおける直流コンダクタンスの時間的变化は図19に示されている。この場合の加熱温度は  $418\text{ K}$  であって、この温度以下では導電率の値に変化はみられない。この程度のカラス転移点を示す組成としては、 $\text{Te}_{75}\text{As}_{10}\text{Ge}_{15}$  ( $414\text{ K}$ ) がある。<sup>24)</sup>

アニーリング効果における加熱前後の直流導電率の温度依存性を図24に示す。室温付近における加熱前後の活性

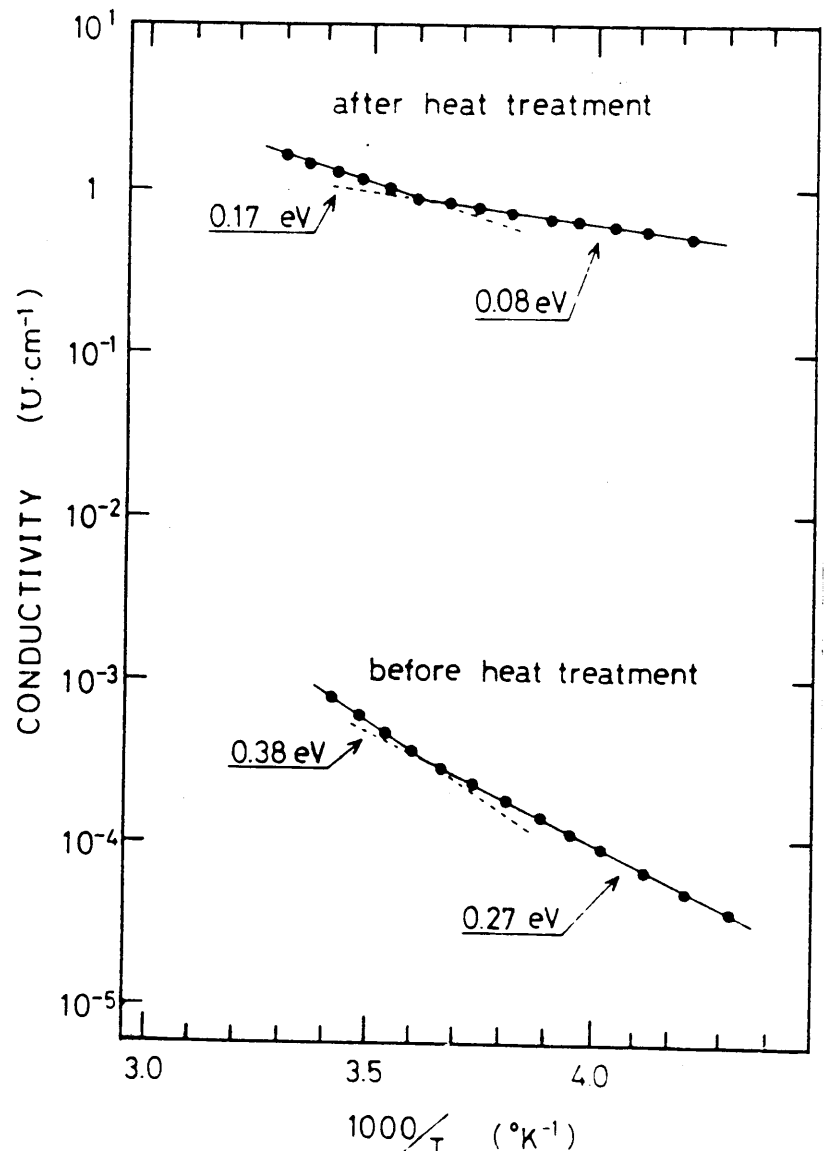


図24 劣化Bが観測されるTAG薄膜におけるアニーリング前後の直流導電率の温度依存性

化エネルギーは、それぞれ  $0.38\text{ eV}$  及び  $0.17\text{ eV}$  である。この場合のアニーリング後の温度依存性は、劣化Aの場合(図21)に比し顕著である。このことは、アニーリング後のTAG薄膜においてはTeを主体とした多結晶状態が生じていることを示唆している。ところで、図18に示されたOFF状態及びON状態における活性化エネルギーの値は、室温における値ではないので正確な比較はできないが、OFF状態及びON状態における活性化エネルギーがそれぞれアニーリング前及びアニーリング後の活性化エネルギーにほぼ対応していると考えることができる。このことに関しては、メモリースwitchング素子として実用化された  $\text{Te}_{81}\text{X}_{19}\text{Ge}_{15}$  (XはV族又はVI族元素) におけるOFF状態及びON状態の活性化エネルギーはそれぞれ約  $0.5\text{ eV}$  及び  $0.05\text{ eV}$  であり、ON状態においてはTeを主体とした多結晶状態が形成されるという報告<sup>34), 35), 38), 39)</sup> が一つの根拠になり得るものである。

図25は、劣化Bを説明するモデルである。最初のスイッチング動作が継続する期間にTeを主体とした多結晶状態の極めて細いチャンネルが形成される(2)。このチャンネルの直径がON状態を維持することができない程度でないと考えると、素子は一旦OFF状態に復帰する。この状態で印加電圧をわずかに増加すると、再びスイッチング動作を生じる。この場合の電流は、先に形成されたチャンネルがそのまま残っているために増加する。以下同様にして最終的には上下電極間にTeを主体とした多結晶

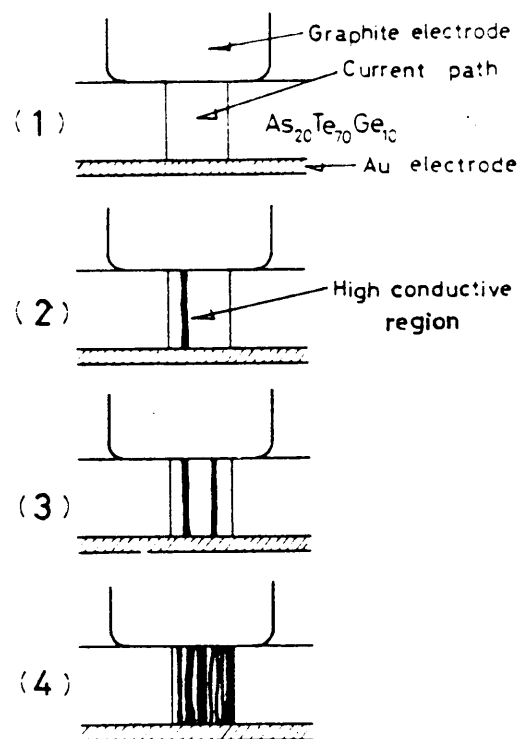


図25 劣化Bの機構を説明するモデル(模型図)  
スイッチング動作の継続とともに(1)→(4)のように低抵抗のチャンネルの本数が増加して、最終的にON状態に固定する。

状態の低抵抗領域が形成される結果、素子は ON 状態に固定されると考える。なお、この状態におけるチャネルの直径は、図 18 における OFF 状態及び ON 状態と図 24 における アーリング前及びアーリング後の状態が同じ組成であると仮定して計算した結果、数  $\mu\text{m}$  となった。<sup>注)</sup> この値は、前述したいくつかの報告における結果とよく一致する。<sup>35), 37)</sup>

劣化 A と劣化 B との相違が何に起因するかという問題に対しては明確な判断を下すことはできないが、可能性として考えられることは、TAG バルクの製作条件のうち、溶融加熱後の急冷時における偏析等を原因とする成分比の微妙な相違である。そこでこれを明らかにするために蒸着前のバルク及び蒸着後の薄膜に対して EPMMA 分析を行なったが、定量分析における精度が低いため組成比を明らかにすることはできなかった。しかしながら、アーリング効果における加熱温度の相違(図 19) 及びアーリング前の活性化エネルギーの相違(図 21, 24) から、劣化 B が観測される TAG は、劣化 A のそれに比し Ge rich の状態になっていると推測することはできる。<sup>24)</sup>

### 4.2.3 劣化 C

これまで説明した劣化現象においては、スイッチング動作の回復が可能であるが、これが不可能になる測定ポイントも希にはあるが存在した。このような場合の劣化現象を劣化 C と呼ぶことにする。劣化 C が観測された測定ポイントにおける上下電極間(TAG 部分)の抵抗値の測定結果を図 26 に示した。

注) チャネルを円筒状と仮定してその半径を  $r$ 、長さを  $l$  とする。又素子のコンダクタンスを  $C$  とし、TAG 薄膜の導電率を  $\kappa$  とするとき  $r = [C \cdot l / (\pi \cdot \kappa)]^{1/2}$  なる関係が成立するとして半径  $r$  を求めた。例えば、 $l = 1 \times 10^{-4} \text{ cm}$  (TAG の膜厚)、 $C = 5.9 \times 10^{-4} \text{ } \Omega^{-1}$  (図 18 における室温の値)、 $\kappa = 1.5$  (図 24 における室温の値) のとき  $r \sim 1.1 \times 10^{-4} \text{ cm}$  が得られる。

抵抗温度係数が正となるので、TAG部分が金属的性質を有する物質に変化していると考えることが出来る。この結果は、ジュール熱の蓄積によって下部電極のAuとTAGとが共晶相を形成したことに起因すると考えられるが、詳細については明らかにすることができなかった。

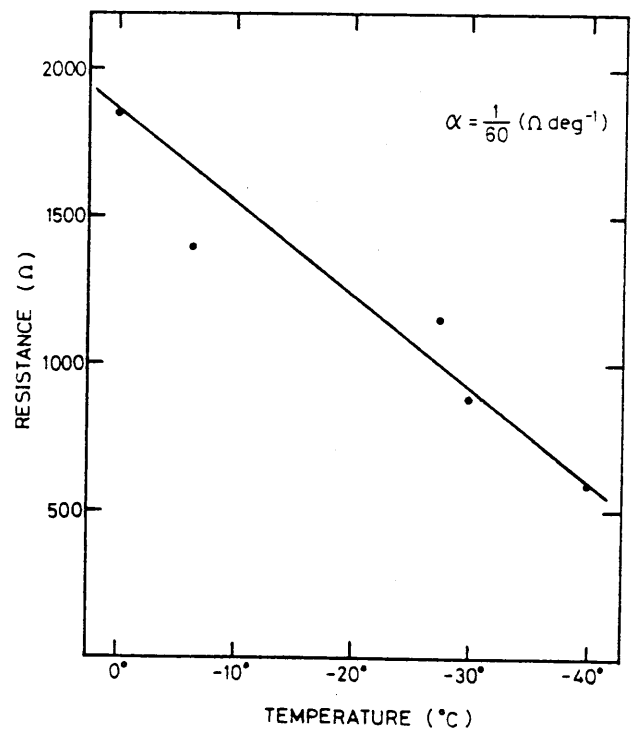


図26 劣化Cにおける抵抗温度特性

## 5. むすび

### 5.1 スイッチング素子の動作機構

厚さ1  $\mu\text{m}$  程度のTAG薄膜におけるスイッチング作用は、薄膜をはさんだ2つの電極からの電子と正孔による二重注入機構によって生じることが明らかになった。

二重注入機構を確認する方法として、結晶半導体を基板としたスイッチング素子並びにこれを用いた点接触ダイオードを製作してそれぞれの特性を比較検討した。その結果、基板半導体の伝導の型及び縮退度に大きく依存することが明らかになった。これらの諸特性はTAG薄膜と結晶半導体との界面において雪崩破壊あるいはトンネル効果を仮定した二重注入モデルを導入することによって相互に矛盾なく説明された。又、スイッチングの遅延時間特性に関しても、提案したモデルを有効に説明可能な測定結果を得た。

## 5.2 スイッチング特性の劣化現象

$\text{Te}_{70}\text{As}_{20}\text{Ge}_{10}$  薄膜を用いた G-A-Au 構造のスイッチング素子においては、スイッチング動作の継続とともに劣化現象が現れ、これには 3 種類あることが明らかになった。いずれの現象においてもジュール熱の蓄積が原因であると考えられる。これらの劣化現象は、スイッチング素子の信頼性に著しく悪影響を与えるものであるが、蓄積されたジュール熱の放散効率が高くなるような素子構造にすることによって低減させることができると考えられる。スイッチング動作の継続に伴うジュール熱の蓄積は、TAG 内部に相分離、Te を主体とした多結晶状態あるいは電極金属との共晶相を生ぜしめ、これによって素子が ON 状態に固定されるとしてそれぞれの劣化現象に対するモデルを提案した。提案したモデルの有効性に関しては、ジュール熱の蓄積によって形成されたと考えられる低抵抗領域に対して EPMA 分析を行なうことにより明らかにすることができると考えられるが、この領域が極めて微細であるため現時点では技術的に困難であり、今後の究明が待たれる。



# 参考文献

- 1) S.R.Ovshinsky, Phys.Rev.Lett.,21,1450,(1968)
- 2) S.R.Ovshinsky and H.Fritzsche, IEEE Trans.ED-20,91,(1973)
- 3) K.E.Van Landingham, IEEE Trans.ED-20,178,(1973)
- 4) R.J.Zingg,R.E.Zimmerman and A.V.Poam, IEEE Trans.ED-20,188,(1973)
- 5) R.G.Neale and J.A.Aseltine, IEEE Trans.ED-20,195,(1973)
- 6) N.F.Mott Rev.Mod.Phys.50,203,(1978)
- 7) H.Fritzsche and S.R.Ovshinsky, J.Non-Cryst.Solids,2,393,(1970)
- 8) B.T.Kolomiets,E.A.Lebedev and I.A.Taksami, Soviet Phys.Semi.,3,267(1969)
- 9) M.Sugi,Y.Okada,S.Iizima,M.Kikuchi and K.Tanaka,Solid State Comm.,8,829,(1970)
- 10) K.Tanaka,S.Iizima,M.Sugi,Y.Okada and M.Kikuchi, Solid State Comm.,8,387,(1970)
- 11) M.H.Cohen,H.Fritzsche and S.R.Ovshinsky, Phys.Rev.Lett.,32,1065,(1969)
- 12) R.A.Street and N.F.Mott,Phys.Rev.Lett.,35,1923,(1975)
- 13) M.Kastner,D.Adler and H.Fritzsche,Phys.Rev.Lett.,37,1504,(1976)
- 14) H.K.Henisch,E.A.Fagen and S.R.Ovshinsky, J.Non-Cryst.Solids,4,538,(1970)
- 15) H.Fritzsche and S.R.Ovshinsky, J.Non-Cryst.Solids,2,393,(1970)
- 16) W.Heywang and D-R.Haberland, Solid-state Elec.,13,1077,(1970)
- 17) D.R.Haberland and H.Stiegler, J.Non-Cryst.Solids,8-10,408,(1972)
- 18) H.Stigler and D.R.Haberland, J.Non-Cryst.Solids,11,147,(1972)
- 19) H.K.Henisch and R.W.Pryor, Solid State Elec.,14,765,(1971)
- 20) S.H.Lee and H.K.Henisch, J.Non-Cryst.Solids,11,192,(1972)
- 21) H.K.Henisch and G.J.Vendura, Appl.Phys.Lett.,19,363,(1971)
- 22) G.J.Vendura,Jr and H.K.Henisch,J.Non-Cryst.Solids,11,105,(1972)
- 23) H.K.Henisch,R.W.Pryor and G.J.Vendura, J.Non-Cryst.Solids,8-10 415,(1972)
- 24) S.Iizima,M.Sugi,M.Kikuchi and K.Tanaka, Solid State Comm.,8,153,(1970)
- 25) S.A.Altunyan and V.I.Stafeev,Soviet Phys.-Semi.,4,431,(1970)
- 26) G.A.Petrillo and K.C.Kao, J.Non-Cryst.Solids,16,247,(1974)
- 27) D.K.Reinhard,F.O.Arntz and D.Adler, Appl.Phys.Lett.,23,186,(1973)
- 28) K.E.Petersen and D.Adler, Appl.Phys.Lett.,25,211,(1974)
- 29) K.E.Petersen and D.Adler, J.Appl.Phys.,47,256,(1976)
- 30) Y.Akiba,T.Miyazono and M.Iida, Japan.J.Appl.Phys.,13,915,(1974)
- 31) T.Miyazono,Y.Akiba and M.Iida,Japan.J.Appl.Phys.,14,969,(1975)

- 32) K.Tanaka,S.Iizima,M.Sugi and M.Kikuchi, Solid State Comm.,8,75,(1970)
- 33) R.Uttecht,H.Stevenson,C.H.Sie,J.D.Griener and K.S.Raghavan,  
J.Non-Cryst.Solids,2,358,(1970)
- 34) E.J.Evans,J.H.Helbers and S.R.Ovshinsky, J.Non-Cryst.Solids,2,334,(1970)
- 35) C.H.Sie,M.P.Dugan and S.C.Moss, J.Non-Cryst.Solids,8-10,877,(1972)
- 36) A.Hamada,M.Saito and M.Kikuchi, Japan.J.Appl.Phys.,10,530,(1971)
- 37) T.Tanaka,Y.Okada,M.Sugi,S.Iizima and M.Kikuchi J.Non-Cryst.Solids,  
12,100,(1973)
- 38) S.D.Senturia,C.R.Hewes and D.Adler, J.Appl.Phys.,41,430,(1970)
- 39) D.Adler,J.M.Franz,C.R.Hews,B.P.Kramer,D.J.Sellmyer and S.D.Senturia,  
J.Non-Cryst.Solids,4,330,(1970)

## 第 2 部

アモルファス Ge における

不純物添加効果

# 1. まえかき

## 1.1 歴史的背景並びに本研究の意義

真空蒸着法, スパッタ法 及び グロー放電分解法 等によって作成される アモルファス Ge (以下 a-Ge と略記する) 薄膜の物性に関する研究は, 1960年代中頃から活発に行なわれてきている。このうち, 真空蒸着法 あるいは スパッタ法 によって得られる a-Ge の電氣的 及び 光學的 性質の研究については, 1960年代後半から 1970年代前半 にかけて, Taucら<sup>1)</sup>, Clark<sup>2)</sup>, Walley<sup>3)</sup>, Croitoruら<sup>4)</sup>, Hauser<sup>5)</sup>, Grigoroviciら<sup>6)</sup>, Spearら<sup>7)</sup>, 及び Chopraら<sup>8)</sup> によって報告され始めた。これらの研究で得られた多くのデータの間には, 結晶半導体でみられるような共通性は少なく, 作成条件等によって膜の性質が大きく異なることが明らかにされた。従って, これらの報告において提案されたエネルギー状態密度のモデル間では, 互いに矛盾する性質が多くみられる。また, ケツルマン ( $\text{GeH}_4$ ) のグロー放電分解によって得られる a-Ge の研究は, Chittick<sup>9)</sup> によって始められ, その後 Jonesら<sup>10)</sup> によって 蒸着膜 とは異なる性質に注目して詳細な研究が進められてきている。

このように, a-Ge の物性についての統一的な解釈は, 一般に容易ではないと考えられるが, 1970年代の中頃からは, 作成条件に依存する内部構造の詳細な検討結果が数多く報告されるようになった。<sup>11)</sup> これと併行して不純物の添加効果 あるいは 二元系 ( $\text{Ge} + \text{X}$ ) の性質が数多くの元素 ( $\text{X}$ ) に対して, その混合比を変えて調べられ始めた。<sup>12)</sup>

アモルファス物質研究の初期段階においては、一般に $\text{Ge}$ や $\text{Si}$ のような正四面体配位の共有結合構造をもつアモルファス半導体は、不純物原子が母体原子の構成する連続ランダムネットワーク (CRN) モデル<sup>13)</sup>中で価電子に過不足なく組み込まれるために、不純物添加に對に構造的に敏感な性質を示さないと考えられた。<sup>14), 15)</sup> しかしながら、結晶半導体におけるような極めて微量の不純物による劇的な性質の変化ほどではないにせよ、数%以下の不純物の添加は、このようなテトラヘドラル系アモルファス半導体の電子的性質をかなりの程度変え得ることが次第に明らかになってきた。

特に近年シラン ( $\text{SiH}_4$ ) のグロー放電分解法によって作成されるアモルファス $\text{Si}$  (以下 $\alpha\text{-Si}$ と略記する) においては、置換型のドーピングが可能であることがわかり<sup>16)</sup>、太陽電池等への応用研究が活発に進められている。<sup>17)</sup> ここで、蒸着法やスパッタ法による $\alpha\text{-Ge}$ への不純物添加効果についてもいくつかの報告はみられるが<sup>18)~24)</sup>  $\alpha\text{-Si}$ に比し応用的性質が顕著ではないために、あまり活発には研究されていない。しかしながら、その基本的性質の解明がアモルファス半導体の研究進展の一翼を担うものであることは二言を要さない。以下では、Ⅲ族及びⅤ族元素の一例として $\text{Ga}$ 及び $\text{Sb}$ を選び、 $\alpha\text{-Ge}$ への添加効果のうち、主にエネルギー状態密度の変化について、直流導電率、熱電能あるいはトンネル分光分析の測定結果に言及して考察を行なう。

## 1.2 テトラハドラル系アモルファス半導体の性質

広義の非晶質物質（液体金属，不規則合金，アモルファス物質等）のうち，アモルファス半導体として取扱われる材料を大きく分類すると，（1）Ge, Si あるいは C のような正四面体配位構造をもつテトラハドラル系（2）Se, Te, S のようなカルコゲン元素を含むカルコゲナイド系になる。アモルファス半導体の全般的な性質については，いくつかの解説書によって詳細に知ることができると<sup>25)~29)</sup>，ここでは主にテトラハドラル系の性質について若干触れておくに留める。テトラハドラル系アモルファス半導体の特徴的な性質は，まず ESR（電子スピン共鳴）信号が観測されることである。この理由としては，真空蒸着法，スパッタ法により薄膜として作成される試料が多くのボイド（void；原子が何個か抜けた空所）を含み，その表面にダングリングボンド（dangling-bond；化学結合の手が切れたもの）が存在するためと考えられる。<sup>30), 31)</sup> Donovan らは a-Ge のボイドを電子顕微鏡で観測することに成功し，蒸着基板の温度が高い場合にはボイドが減少することを見出した。<sup>32)</sup> ボイドに起因するダングリングボンドの数を減少せしめることは，云わば欠陥の少ない「良質」なアモルファス半導体を作成することであり，これによって応用面への可能性が開かれることは前述したグロー放電法によって作成された薄膜の性質から明らかである。このことは本研究においても極めて重要な意味をもつものである。次に，テトラハドラル系アモルファス半導体の結合構造は，基本的には CRN モデル<sup>13)</sup>によって表わされる

と考えられる。このモデルにおける長距離秩序の欠如による原子配列の不規則性の他に、前述した「ダングリング」ボンドの存在等によって、対応する結晶半導体の禁止帯中に多くの局在準位が形成され、この局在準位中の電子によるホッピング伝導が観測される。

このような性質は、普通カルコゲナイド系アモルファス半導体ではみられないが、この理由を説明するためにカルコゲン元素における孤立電子対の存在に注目したモデルが、第1章で既に説明したように最近提案されてきている。(p4参照)

以上のようなアモルファス半導体における種々の実験結果を説明するために、いくつかのバンドモデル(エネルギー状態密度モデル)が提案されてきている。いずれのモデルにおいても局在状態(localized state)と非局在状態(extended state)との境界付近で移動度が急激に変化することを仮定しており、この境界を移動度端(mobility edge)という。また、単結晶半導体のバンドギャップに対応する局在状態の領域を移動度ギャップ(mobility gap)という。

初期のモデルとしては CFOモデル<sup>33)</sup>, Mottモデル<sup>34)</sup>, Marshall-Owenモデル<sup>35)</sup>, heterogeneousモデル<sup>36)</sup>, Davis-Mottモデル<sup>37)</sup>等がある。一例として Davis-Mottモデルを

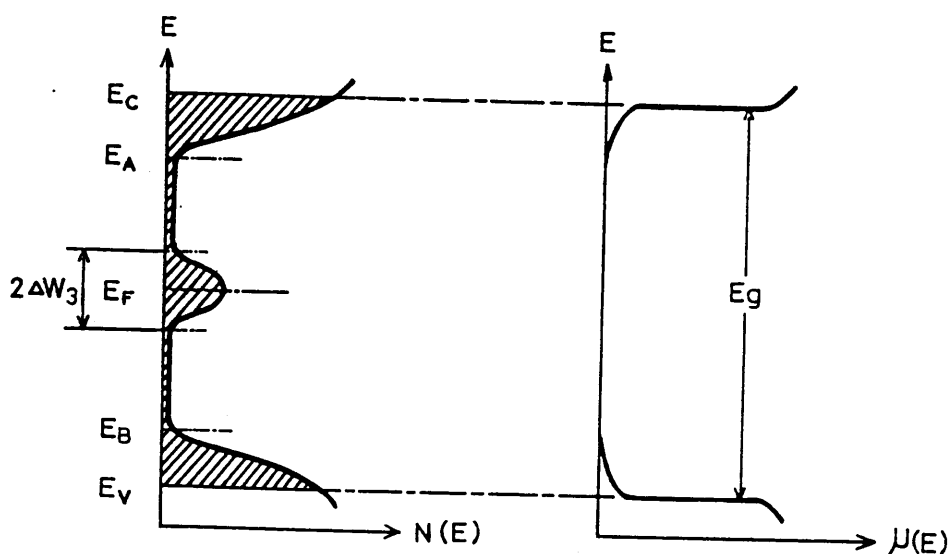


図1 Davis-Mottモデル<sup>37)</sup>  $E_C, E_V$ は移動度端  $E_g$ は移動度ギャップ  $E_F$ はフェルミレベルである。

図1に示す。このモデルでは、非局在状態が移動度端を越えて局在状態となって移動度ギャップ中に分布する部分の状態の裾は小さいが、ギャップの中央付近ではダングリングボンド等に起因する比較的高密度の局在状態が仮定されており、フェルミレベルはこの付近に留まるものと考えられている。この部分の局在準位におけるホッピング伝導に関しては定量的な取扱いが可能である。<sup>38)</sup>

比較的新しいモデルとしては、第1部で既に説明したのでここでは簡単に触れるが、主にカルコゲナイドアモルファス半導体におけるダングリングボンドと孤立電子対との相互作用に関して提案された Street-Mott モデル<sup>39)</sup> 及び化学結合論の視点から配位数の変化を考慮して価電子交換対 (valence alternating pair, VAP) を提案した Kastner らのモデル<sup>40)</sup> がある。尚、Street-Mott モデルはテトラヘドラル系アモルファス半導体に対しても適用可能であると考えられるため、アモルファス半導体全般の性質を説明し得る有力なモデルであると思われる。



## 2. 試料の製作と測定方法

### 2.1 アモルファス状態の作成

薄膜作成の初期過程については特にエピタキシャル成長の視点から多くの研究がなされている。<sup>41)</sup> ところで、一般に正四面体配位構造をもつ元素を室温においてアモルファス基板（例えばガラス板又は溶融石英板・尚格子間隔が異なる結晶基板でもよい）上に堆積するとアモルファス状態が得られる。又、結晶状態は堆積条件のうち基板温度を高くすることによって得られることがわかっている。これに対し金属元素に関しては、通常液体キッ素温度においても結晶状態となり、アモルファス状態を作成するには更に基板を低温にする必要がある。<sup>42)</sup> アモルファス状態の薄膜形成の初期過程における核生成についての理論的取扱いは、エピタキシャル成長の場合とは異なり、通常容易ではない。 $\alpha$ -Ge 薄膜形成の初期過程（厚さ約 100 Å まで）に関しては、電子顕微鏡による観測<sup>32)</sup>の他、最近では核生成後の単層成長における計算機実験も行なわれている。<sup>43)</sup>

次に、アモルファス状態から結晶状態に転換する堆積条件はいくつかあるがそのうち特に基板温度あるいは堆積速度との相関は重要であるために、いくつかの報告がみられる。<sup>44)~46)</sup> 例えば、真空度  $10^{-6}$  Torr, 蒸着速度 15 Å/sec の条件で作成された  $\alpha$ -Ge 薄膜については、基板温度 500K 以上で結晶状態が得られることが導電率の測定から明らかにされた。<sup>44)</sup> 即ち、この温度以下で堆積された膜の

室温における導電率が  $4 \times 10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  程度であるのに比し 500 K 以上で作成された膜のそれは  $10^2 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  程度になることが明らかにされた。

本研究の場合，室温基板上に堆積させた a-Ge の室温における直流導電率は，後述するように  $3 \times 10^{-5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  となり，アモルファス状態の Ge における典型的な値であると考えて差支えない。なお，この値は上述した文献の値よりは若干低くなっているが，これは後述するようにホ"イト"の数の減少に起因すると考えられる。

不純物が添加された a-Ge に対しては，後述するように室温における導電率が無添加の a-Ge に比し最大4桁程度増加するため，上述の方法によってアモルファス状態を確認することはできない。このような試料に対しては，図2に示すようにディフラクトメータ法によるX線回折によって試料内部の状態を探った。図中の挿入部分は，結晶状態における Ge, Sb 及び Ga の  $20^\circ < 2\theta < 70^\circ$  の範囲内でのX線回折の位置及び強度である。得られた回折パターンは典型

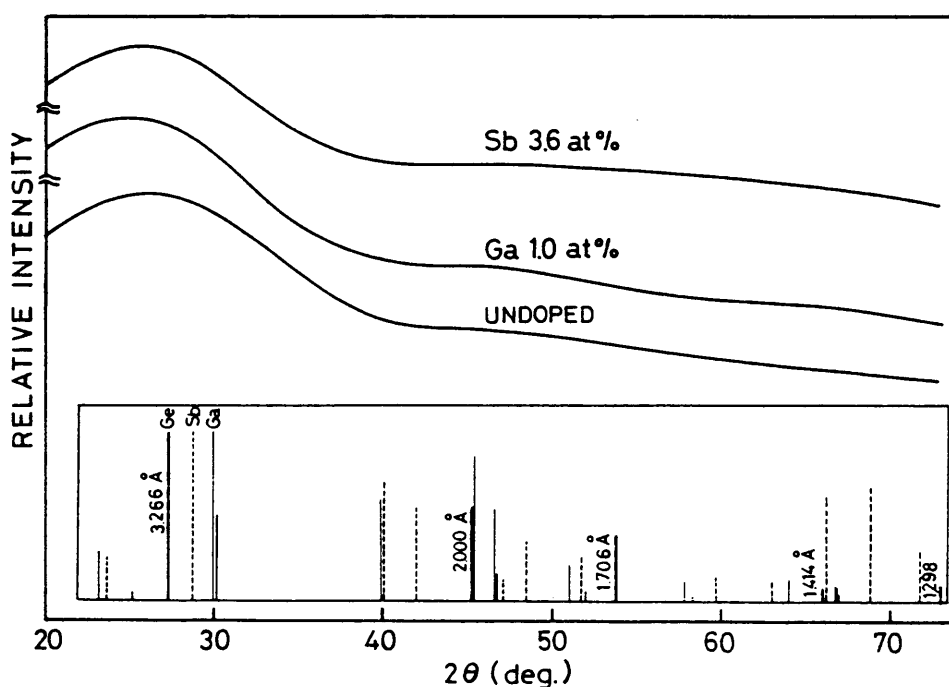


図2 a-Ge のX線回折パターン(ディフラクトメータ法) 測定条件; ADG 102型(東芝製) X線管ターゲット; Cu 管電圧; 30 kV, 管電流; 15 mA, 時定数; 2秒, 走査速度;  $2^\circ/\text{min}$ , チャート送り速度;  $2\text{ cm}/\text{min}$ , 発散スリット発散角;  $1^\circ$ , 受光スリット幅  $0.3\text{ mm}$

的なアモルファス状態を示し<sup>47)</sup>、最大量の不純物添加によっても回折パターンに変化は生いていないので、作成されたすべての試料はアモルファス状態にあると考えられる。

## 2.2 試料の種類と構造

### 2.2.1 直流導電率測定用試料

基板としては  $26 \times 38 \times 1$  mm のガラス板あるいは溶融石英板を使用した。後者に関しては、低温において高抵抗になる場合（不純物を添加しない試料もしくは添加量の少ない試料）に用いた。基板を十分に洗滌した後、粒状の多結晶 Ge (99.99%) を、アルミナが塗布されたタンクステンルツボより次の条件で基板上に蒸着した。即ち、

- (1) 真空度 ; 約  $3 \times 10^{-5}$  Torr
- (2) 蒸着速度 ;  $3 \sim 5$  Å/sec
- (3) 基板温度 ;  $50^{\circ}\text{C}$  以下
- (4) 蒸着角度 ; 鉛直方向から  $20^{\circ}$  以内
- (5) 蒸発源と基板との距離 ; 約 11 cm

である。ここで蒸着速度は、繰返し反射干渉計によって測定した膜厚を蒸着時間で除した値とした。膜厚は  $0.4 \sim 0.6 \mu\text{m}$  である。

a-Ge 堆積後、別の蒸着装置を用いて Sn あるいは Au を電極として蒸着した。電極形状はフォトセル感光面に用いられる波状とし、電極間隔  $0.3 \text{ mm}$ 、長さ  $9 \text{ cm}$  とした。

以上は a-Ge の表面を含む横方向における導電率測定用試料であるが、膜の異方性あるいは電極との界面部分における整流性が存在しないことを確認するために、サンド

イチ状の試料も作成した。即ち、基板上に Sn あるいは Au を巾 0.8 mm のストリップ状に蒸着し、続いて a-Ge を堆積し、最後に上側電極として Sn あるいは Au を下側電極に直交させてストライプ状に蒸着して形成した。このようなサンドイチ構造の試料と、上述した横方向状の試料を同一の過程で作成して導電率の測定を行なったところ、 $10^{-4}$  Torr 以下の真空中においてはより一致を得た。空气中においては横方向状の試料の方が数倍程度高い値になった。これは後述するように a-Ge 表面に付着した水分によるものである。電極の種類による整流性に関しては、若干の報告がみられるが(48), (49), アモルファス物質の表面状態に関する情報は現在までのところ不明確であり、完全なオーム性接触を形成する金属は確認されていないが、今回使用した Sn あるいは Au に関しては、a-Ge に対して非常に良好なオーミック性をもつことを確認した。(具体的な確認方法については、2.3 参照)

### 2.2.2 熱電能測定用試料

基板は 2.2.1 と同様であり、a-Ge の堆積も同様である。電極間隔は 10 mm 長さ 24 mm とし、電極金属と a-Ge との重なる部分の巾を 2 mm とした。(図 3 参照)

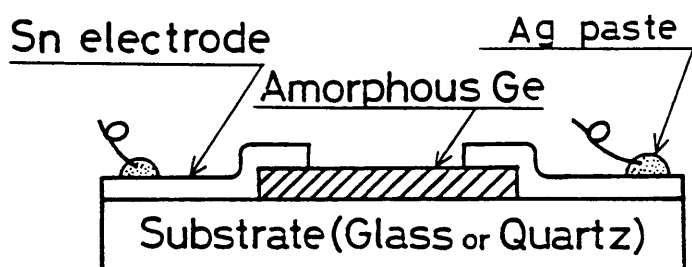


図3 熱電能測定用試料の模型図

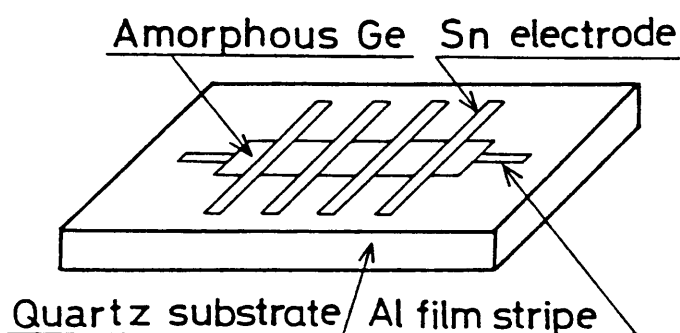


図4 トンネル分光分析測定用試料の模型図

### 2.2.3 トンネル分光分析測定用試料

基板上に Al を巾 0.3 mm のストリップ<sup>°</sup>状に蒸着した。厚さは約 1000 Å である。これをデシケータ中にて約 24 時間放置して表面を酸化し、厚さ 30 ~ 50 Å の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  層を形成した。次に, a-Ge を前述した方法で堆積し、最後にオミック電極として Sn あるいは Au を下部電極 (Al) に直交するように巾 0.8 mm のストライプ<sup>°</sup>状に蒸着した。(図4参照)

### 2.2.4 不純物の添加

不純物 (Ga あるいは Sb) の添加に関しては、次のような過程で行なった。Ga (99.99%) あるいは Sb (99.99%) を下記の量で Ge と混合し、 $10^{-5}$  Torr にて石英管 (充分に洗滌し乾燥させたもの) に封じて  $1100^\circ\text{C}$ 、24 時間の溶融混合を行った後、水中にて急冷した。得られたインゴット (ingot) を細かく砕いて、上述した無添加の Ge の場合と同様の条件にて蒸着した。不純物の混合料は Ge 100 at% に対し、Ga を 0.2, 0.6, 1.0 at% , Sb を 0.4, 1.8, 3.6 at% とした。蒸着前後で不純物の添加量が相違することや、蒸着膜中の不純物の分布が不均一になることも考えられるが、これらはそれぞれ図5及び図6に示した EPMA 分析の結果によって考慮する必要がないことが明らかになった。即ち、図5においてはバルク中の Sb の添加量が蒸着膜においても保存されること特性 X 線の強度比によって明らかである。又、図6は、バルクにおいて 3.6 at% 添加された Sb が蒸着膜中で均一に分布していることを示している。他の添加量 (0.4 及び 1.8 at%) の試料に関しても同様な結果を得た。なお、

Gaが添加された試料のEPMA分析は、添加量が少ないことから検出限界を越えたために行なうことができなかったが、Sbの場合と同様に均一に分布していることは、以下の各測定における多くの試料に対して添加量に関し再現性のある結果が得られたことから判断することができ。

尚、結晶Geに対するGa及びSbの溶解度はそれぞれ $600^{\circ}\text{C}$ において $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 及び $6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ である。<sup>50)</sup>

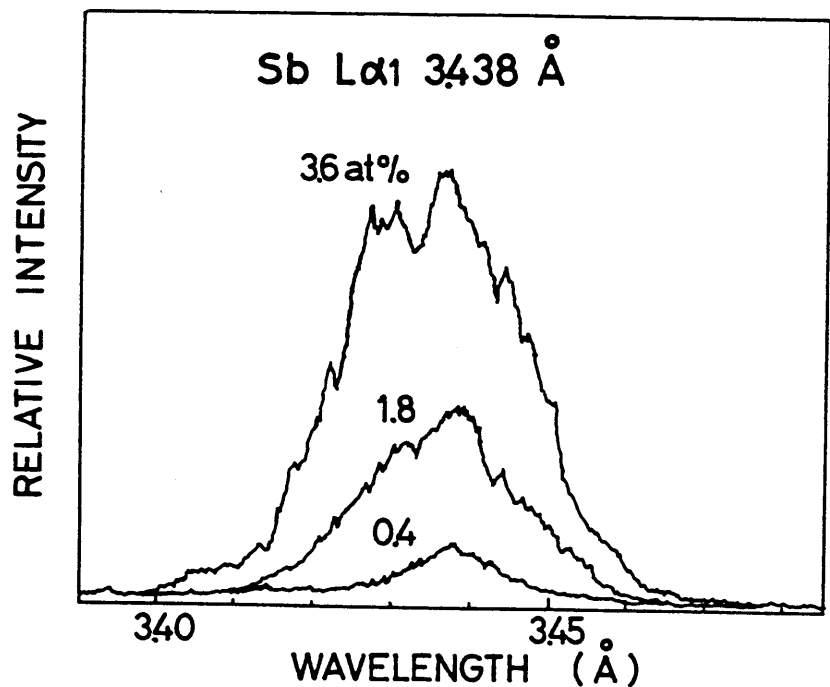


図5. Sbが添加された $\alpha$ -Ge薄膜におけるEPMA分析 (Sb  $L\alpha_1$  特性X線強度の変化; 添加量をパラメータとしている) 加速電圧; 25 kV 試料電流;  $0.01 \mu\text{A}$  電子ビームの直径;  $1.2 \mu\text{m}$

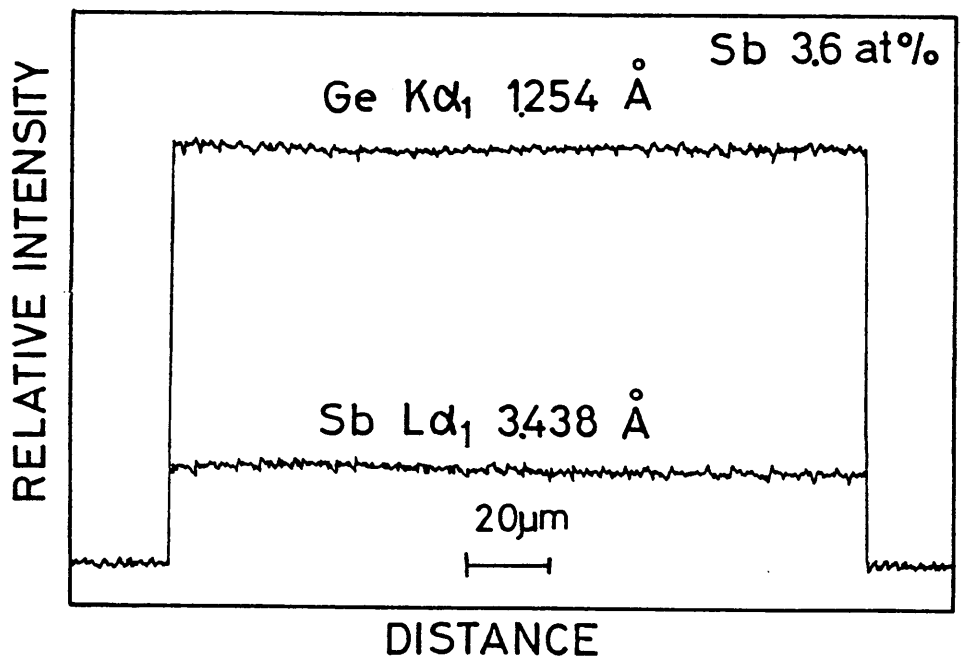


図6. Sbが3.6 at%添加された $\alpha$ -Ge薄膜におけるEPMA線分析 (Ge  $K\alpha_1$  及びSb  $L\alpha_1$  特性X線の強度分布) 添加量 0.4, 1.8 at%の試料に対しても同様な結果を得た。測定条件は図5と同一。

## 2.3 測定方法

### 2.3.1 測定上の問題点 (水蒸気の影響)

測定上、非常に問題になる点は横方向状試料 (直流導電率測定用及び熱電能測定用) における表面の水蒸気によるリーク電流である。図7は、不純物が添加されていない  $\alpha$ -Ge

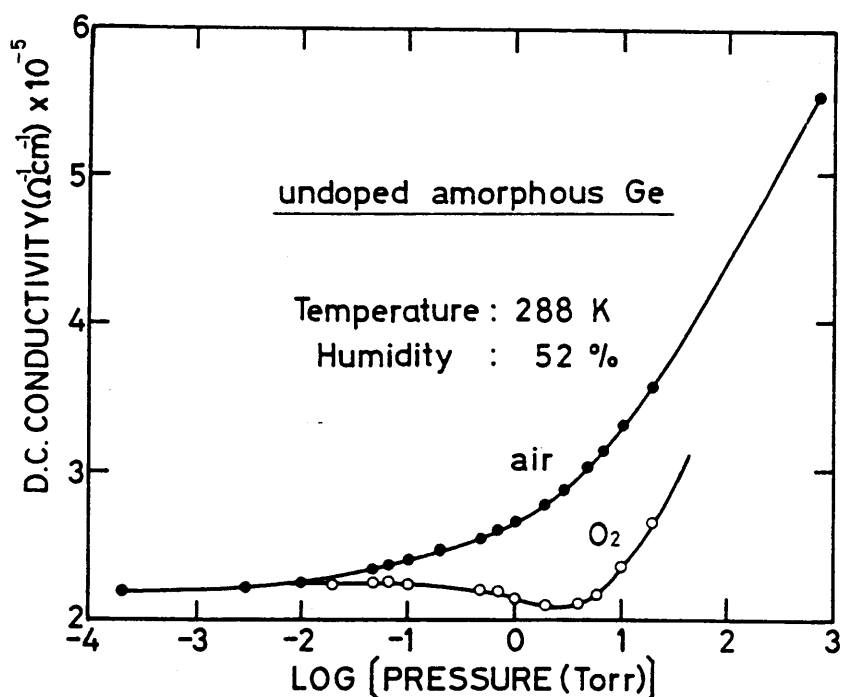


図7 残留ガス圧による直流導電率の変化  
air; 288 K, 相対湿度 52% の大気圧より排気  
O<sub>2</sub>; 上記測定後, 乾燥した酸素ガスを導入して排気

の室温における導電率を  $760 \sim 10^{-4}$  Torr の圧力範囲で測定した結果である。図中に "air" で示した曲線は、相対湿度 52% の大気圧から排気した場合, "O<sub>2</sub>" で示した曲線は、一旦  $10^{-6}$  Torr まで排気した後、乾燥した酸素を  $10^2$  Torr 程度まで導入して排気した場合で

ある。図から、大気中の水蒸気によって導電率の値が大きく増加して検出されることが明らかである。尚、H<sub>2</sub>O 乃至 O<sub>2</sub> 分子の  $\alpha$ -Ge 薄膜中への侵入については、いくつかの報告がみられる。<sup>51), 52)</sup>

### 2.3.2 直流導電率

直流導電率の測定に関しては、通常の電流-電圧計法を用いて、真空度  $10^{-5}$  Torr のクライオスタット中にて行った。測定中



は、終始 電流-電圧特性がオーミックであることを確認した。電圧測定に関しては、試料の抵抗が高い場合は振動片形電位計を使用した。

### 2.3.3 熱電能

図8は熱電能の測定回路図である。a-Geと電極金属

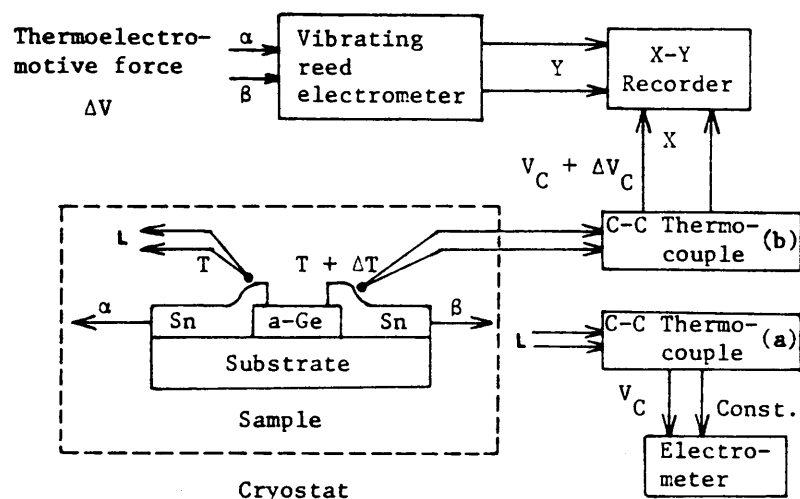


図8 熱電能の測定回路図

(Sn)との2箇所の重なり部分の温度を  $T$  及び  $T + \Delta T$  としたときに、両電極間に現れる熱起電力 (Thermoelectromotive force)  $\Delta V$  を測定し、温度  $T$  における熱電能  $S = \Delta V / \Delta T$  を得た。なお、 $S$  の符号は、 $\Delta V$  が  $T + \Delta T$  側に

正極性として現れる場合が負である。 $\Delta V$  の測定に関しては、試料の抵抗がかなり高い場合が多いので、振動片形電位計を用いて行った。温度  $T$  及び  $T + \Delta T$  の測定に関しては、銅-コンスタンタン熱電対及びその冷接点 ( $0^\circ\text{C}$ ) を用いた。 $\Delta T$  を  $0 \sim 10\text{ K}$  程度変化させて  $T + \Delta T$  側の熱電対の起電力  $V_c + \Delta V_c$  を  $X-Y$  レコーダの  $X$  軸に、振動片形電位計の出力  $\Delta V$  を  $Y$  軸に入力し、 $S = \Delta V / \Delta V_c \times \Delta V_c / \Delta T$  より試料温度  $T$  における  $S$  を計算した。ここで、 $\Delta V_c / \Delta T$  は、銅-コンスタンタン基準熱起電力表を用いて計算した値である。なお、測定したすべての試料において  $\Delta V / \Delta V_c$  は完全な直線になった。又、電極と a-Ge との間のオーミック接触に関しては、両電極間に温度差を与えないで電流-電圧特性を測定することにより確認した。

熱電能の測定においては、試料表面の水蒸気の影響が極めて大きく、空気中における測定の場合、Sの符号が反転するほどであったので、導電率の場合と同様、真空度  $10^{-5}$  Torr のクライオスタット中にて行なった。

## 2.3.4 トンネル分光分析

トンネル分光分析の測定に関しては、試料の上下電極間に最大 2V 程度の直流電圧を印加した場合の印加電圧と試料電流とを X-Y レコーダによって直接記録した。この場合は、試料がサンドイッチ構造であるために、 $\alpha$ -Ge 表面におけるリーク電流が無視され得ることを確認した。また、印加したバイアス電圧のうち、 $\alpha$ -Ge 部分に加わる値は、直流導電率の測定結果を用いて計算したところ、絶縁層 ( $Al_2O_3$ ) に加わる値に比し極めて小さくなった。従って、測定した電流-電圧特性は、そのまゝトンネル電流-バイアス電圧特性を表わしていると判断することが出来る。なお、上部電極 (Sn) と  $\alpha$ -Ge との間のオーミック接触に関しては、 $Sn-\alpha-Ge-Sn$  サンドイッチ構造の試料を同時に作成して、その電流-電圧特性を測定することによって確認した。

### 3 実験結果と考察 (I)

#### 直流導電率

##### 3.1 直流導電率の温度依存性

図9は、直流導電率 $\sigma$ の温度依存性を示した模式図である。図に示した各温度領域に対する $\sigma$ の表式は Mott によって 次のように示された。(37) (図1参照)

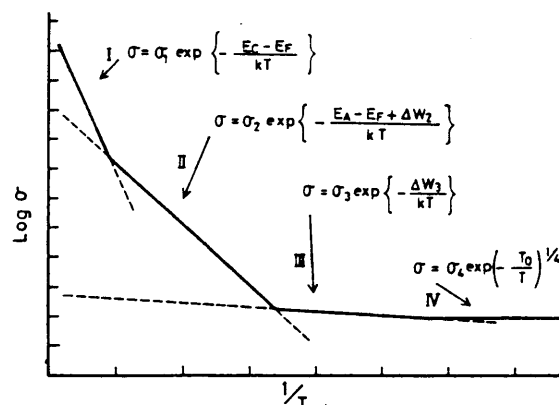


図9 直流導電率の温度依存性

##### (1) 高温における活性化型伝導 (図9の領域 I)

$E > E_c$  なる非局在状態 (結晶半導体の伝導帯に対応) に励起された電子あるいは  $E < E_v$  なる非局在状態 (同じ価電子帯に対応) に励起された正孔によるバンド伝導であって、それぞれ次式で表わされる。

$$\sigma = \sigma_1 \exp \left\{ - \frac{E_c - E_F}{kT} \right\} \quad (1)$$

$$\sigma = \sigma_1 \exp \left\{ - \frac{E_F - E_v}{kT} \right\} \quad (2)$$

ここで係数 $\sigma_1$ は、多くのアモルファス半導体で $10^3 \sim 10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ という値になる。

##### (2) 中程度の温度領域におけるホッピングを伴う活性化型伝導 (図9の領域 II)

移動度端付近の局在準位  $E_A$  あるいは  $E_B$  に、それぞれ電子

あるいは正孔が励起され、この付近で“ホッピング”伝導を生じる。この場合の“ホッピング”は、エネルギーの異なった最近接位置に非弾性トンネル効果で行なわれる。即ち、フォノンが関与する“ホッピング”であり、このエネルギーは次式において  $\Delta W_2$  で表わされている。キャリアが電子あるいは正孔のそれぞれの場合に対し、 $\sigma$  はそれぞれ次式で表わされる。

$$\sigma = \sigma_2 \exp \left\{ - \frac{E_A - E_F + \Delta W_2}{kT} \right\} \quad (3)$$

$$\sigma = \sigma_2 \exp \left\{ - \frac{E_F - E_B + \Delta W_2}{kT} \right\} \quad (4)$$

係数  $\sigma_2$  は、 $\sigma_1$  に比しはるかに低い値になる。

### (3) 低温における“ホッピング”伝導

温度が低くなると、活性化型伝導は生じなくなり、フェルミレベル近傍の局在状態における“ホッピング”伝導に限定されるようになる。この“ホッピング”伝導は、温度領域Ⅲ及びⅣで異なり、まず領域Ⅲでは、フォノンが関与する“ホッピング”伝導となり

$$\sigma = \sigma_3 \exp \left\{ - \frac{\Delta W_3}{kT} \right\} \quad (5)$$

で表わされる。ここで  $\sigma_3 \ll \sigma_2$  であり、又  $\Delta W_3$  は図1においては、フェルミレベル付近の局在状態の中を表わすことになる。

次に領域Ⅳにおいては低温のためにフォノンが関与できなくなる。即ち、エネルギーはほぼ同一であるが必ずしも最近接位置ではない位置へのトンネル効果により“ホッピング”伝導が起こる。これは通常 variable range “ホッピング” (以下 V.R. “ホッピング” と略記する) と呼ばれており、 $\sigma$  は

次式で表わされる。<sup>38)</sup>

$$\sigma = \sigma_4 \exp -\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}} \quad (6)$$

ここで  $T_0$  は, Ambegaokar らによつて,

$$T_0 = \frac{16 \alpha^3}{k \cdot N(E_F)} \quad (7)$$

となることが示された。<sup>53)</sup> ここで  $\alpha$  は, 局在準位における波動関数の指数関数的減衰の傾きを表わしている。式(6)及び式(7)から, フェルミレベル近傍の局在状態密度  $N(E_F)$  の値を求めることができる。なお, 式(6)は, 試料の厚さが比較的大きい次元構造の場合に適用されるが, 薄い試料では,  $\sigma$  は  $T^{-1}$  に比例することが Knotek らによつて示され, 500 Å 以下の  $\alpha$ -Ge 薄膜で確かめられている。<sup>54)</sup> 本研究における  $\alpha$ -Ge の膜厚は 0.4~0.6  $\mu\text{m}$  であるため, 式(6)に従うことが期待される。

V.R. ホッピング伝導に関しては, Mott の提案以降多くの賛否両論があり,<sup>55)~60)</sup> 詳細な実験データによる裏付けが必要とされているのが現状であるが, 本研究においては, 従来数多く行なわれているように式(6)及び式(7)を用いて  $N(E_F)$  の値を求めることにする。

なお, 1.2 においても若干触れたが, ホッピング伝導は高密度のタンクリングボンド等に起因すると考えられるので, 直流導電率の温度依存性が広い範囲においてホッピング伝導型であれば, 比較的欠陥の多い  $\alpha$ -Ge であることになる。

## 3.2 $\alpha$ -Ge 薄膜における導電率

### 3.2.1 $\alpha$ -Ge 薄膜における酸素の効果

$\alpha$ -Ge 薄膜の導電率に関しては既にいくつかの報告があり、<sup>2), 5), 8), 61), 62)</sup> 更にそれらの結果は Hirose らによってまとめて報告されている。<sup>63)</sup> これらの報告における室温の導電率の値は、 $10^{-4} \sim 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  という広い範囲に分散している。この理由として考えられることとしては、試料の作成条件のうち特に (1) 作成方法 (蒸着, スパッタリング, グロ-放電法等), (2) 蒸着角度, (3) 残留ガス圧, (4) 基板温度及び (5) 堆積速度 等が膜の電気的性質に大きく影響することである。

Beyer らは、これらの諸条件の関係を明らかにするために基板温度、真空度あるいは蒸着速度をさまざまに変化させて作成した多くの  $\alpha$ -Ge 及び  $\alpha$ -Si 薄膜試料における導電率及び熱電能 (これについては後述する) に関していくつかの顕著な傾向を見出した。<sup>64)</sup> 即ち、(1) 蒸着速度と導電率との間には相関があり、蒸着速度が小さいほど導電率の値は小さくなる。同時にこの関係は基板温度を低くした場合にも同様に変化する。(2) アニール温度による導電率の変化は顕著であり、又蒸着速度が大きいものほどアニール効果が弱い。(3) 残留ガス圧が高いものほど導電率は小さい。等の知見を得た。

また、Pandya らは、残留ガス圧のうち特に酸素の影響を検討した。<sup>65)</sup> その結果、 $10^{-5}$  Torr 付近を境にして膜の物理的性質に顕著な変化を確認した。このうち導電率に関しては、酸素圧が大きい場合にその値が小さく

なることを見出した。

一方, Donovan らによると, 高真空 ( $2 \times 10^{-8}$  Torr) において結晶化温度 (500 K) からそれほど低くはない温度で作成された膜は, 欠陥の数が極端に少なく, また実質的にボイドを含まないことが明らかになっている。<sup>32)</sup>

このように,  $\alpha$ -Ge 薄膜の性質は 蒸着条件のうち特に残留ガス (酸素) 圧と蒸着速度によって大きく変化するが, この理由はこれらいずれの論文においても  $\alpha$ -Ge の結合構造に対する酸素の関与, 即ち, ボイドの濃度を減少させること<sup>61), 65)</sup> や, それに伴うダングリングボンド数を減少させること<sup>57), 58)</sup> に起因するものであると考えられている。なお, Ge と酸素との結合に関しては, 結合力あるいは結合形態に関する現象論的研究がいくつか報告されている。<sup>66), 67)</sup>

### 3.2.2 本研究における $\alpha$ -Ge 薄膜の性質

前節で述べた酸素の効果を積極的に利用するために, 本研究においては 2.2.1 (p41) で述べたような蒸着条件を選んだ。即ち, 残留ガス圧を  $3 \times 10^{-5}$  Torr としたのは, 酸素量の増加によってダングリングボンド数を減少せしめるためであり, 又,  $3 \sim 5$  Å/sec という極めて遅い蒸着速度を選んだ理由は, ボイドの数を減少させることを企図したためである。以下では, このような条件によって「良質」な  $\alpha$ -Ge を蒸着法によって作成可能であることを示す。

図10の曲線 EP は, 本研究において作成した  $\alpha$ -Ge 薄膜における直流導電率の温度依存性である。同図には Beyer ら<sup>64)</sup> による蒸着膜 (図中に記号 E1, E2 で示した。以下同様), Jones ら<sup>10)</sup> によるグロー放電分解法による膜 (GD)



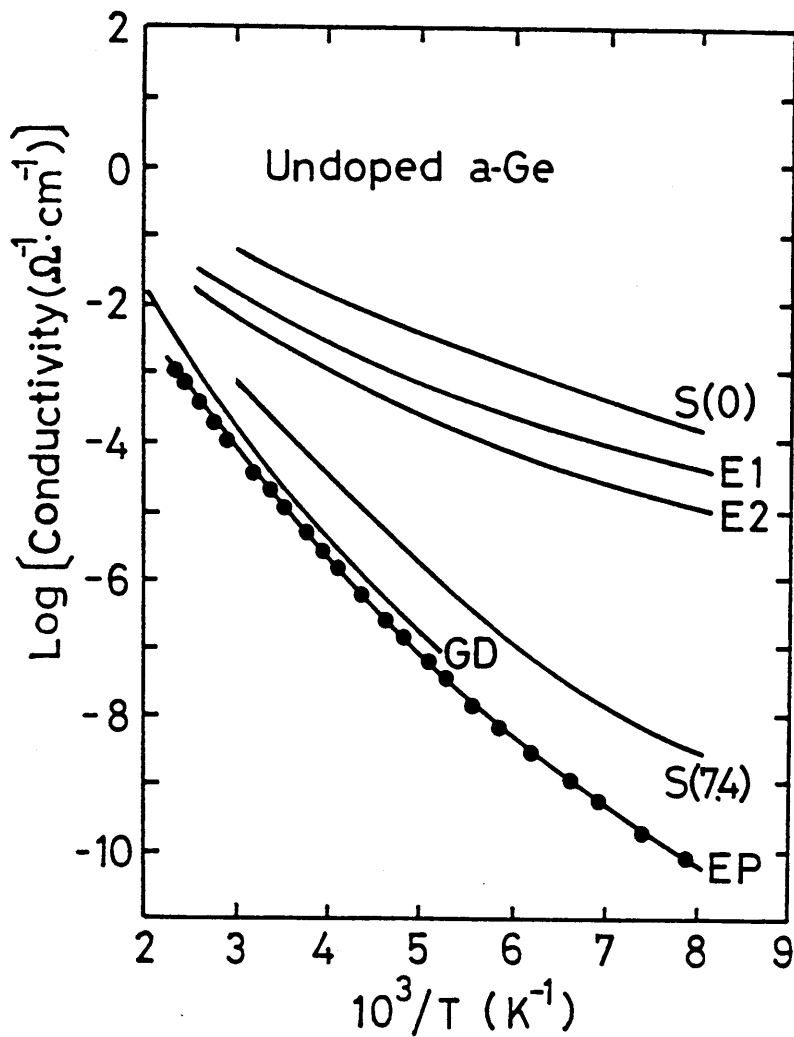


図10 a-Geにおける直流導電率の作成法による相違  
 EP; 本研究における蒸着膜  
 E1, E2; Beyerらによる蒸着膜<sup>64)</sup>  
 GD; グロー放電分解法による膜<sup>10)</sup>  
 S(0), S(7.4); スパッタ法による膜  
 (数字は水素の添加量を示す)<sup>57), 68), 69)</sup>

及び Harvard 大学クルー  
 ー<sup>57), 68), 69)</sup>による  
 スパッタ法による膜 (  
 S(0), S(7.4)) におけ  
 る結果も併せて示した。  
 各方法における作成  
 条件を表1にまとめた。  
 ここで, Jones らによるグ  
 ロー放電分解法におい  
 てはゲルマン (GeH<sub>4</sub>)  
 ガスが使用されている。

最近, グロー放電分  
 解法によって作成される  
 膜には水素が10~30  
 % も含まれており, これ  
 が膜の性質に関与し  
 ていることが明らかにされて  
 いる。<sup>70)</sup>

Author	Method of deposition	Residual gas pressure ( torr )	Deposition rate ( Å/sec )	Substrate temperature ( K )	Film thick-ness ( μm )	Remarks & [Ref.]
Beyer et al.	electron beam	$6 \times 10^{-8}$	100	300	0.1 ~ 1	E1
		$2 \times 10^{-6}$	50	240		E2 [64]
Jones et al.	glow-discharge	—	1	300	0.5 ~ 1	GD [10]
Moustakas et al.	sputtering in H <sub>2</sub>	$5 \times 10^{-3}$ Ar $5 \times 10^{-5}$ H <sub>2</sub>	3	300	1	S (H <sub>2</sub> at%) [68]
Present work	evaporation	$3 \times 10^{-5}$	3	300	0.4 ~ 0.6	EP [24]

表1. 蒸着法, スパッタ法 及び グロー放電分解法における作成条件  
 EP; 本研究における蒸着法 (他の記号は 図10 の説明を参照)

特に  $\alpha$ -Si に関しては, 1.1 で 既述 したように豊かな応用性を秘めているために精力的に研究が進められている。他方,  $\alpha$ -Ge に関しては, 素子としての応用の可能性に乏しいことから,  $\alpha$ -Si ほどには注目されてはいないが, 図10の特性(GD)においても明らかなように, 低温部分の導電率の値がかなり低く又活性化型の特性であることから,  $\alpha$ -Si の場合と同様水素によって「ダングリングボンド」が飽和させられた「良質」な  $\alpha$ -Ge であると考えられる。

水素が  $\alpha$ -Ge 中の「ダングリングボンド」に結合して電子的活性度を低下せしめることは, Harvard 大学のクルーゾーによって水素雰囲気中でスパッタで作成された膜の研究によっても明らかにされた。例えば, 図10の曲線  $S(0)$  及び  $S(7.4)$  における数字は, 水素の含有量(at%)であるが, 含有量が多くなる程, 低温領域の特性が「クーラー放電分解法」による膜のそれに類似することがこのことに一つの根拠を与えるものである。他の多くの実験結果から, スパッタ法によっても, 「ダングリングボンド」の数が減少するために低い局在状態密度をもった「良質」な  $\alpha$ -Ge を作成可

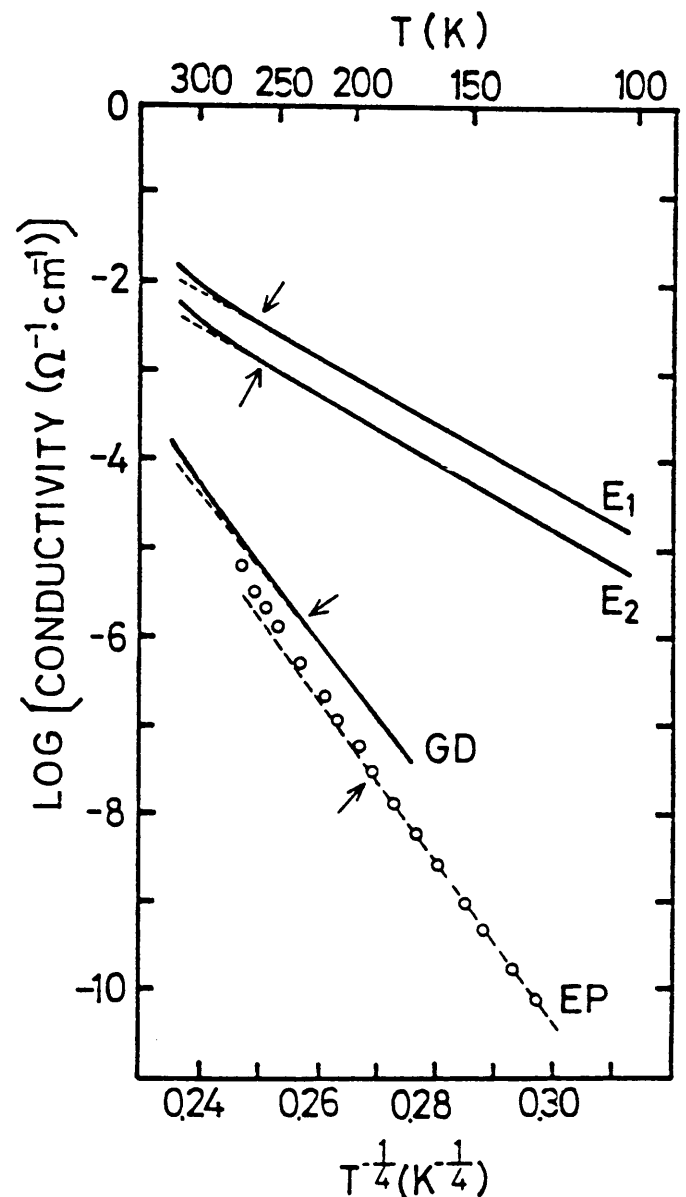


図11 図10の横軸を  $T^{-1/2}$  で再プロットした場合の直流導電率  $\sigma$ 。矢印は  $\sigma$  が  $T^{-1/2}$  に比例する範囲を示す。

能であることが明らかにされている。

次に, Beyer らによる蒸着膜 (E1, E2) では, 水素を添加しないスパッタ膜 (S(0)) と同様, 導電率の温度依存性は低く, 高温部分の活性化型伝導を示す領域の中も狭い。このことは, 図10の横軸を  $T^{-1}$  で再プロットした図11によって更に明らかになる。図11の矢印は, 直流導電率が  $T^{-1}$  に比例する部分の限界を示す。Beyer らの蒸着膜に関しては, 低温から室温付近までの広い温度範囲において, V.R. ホッピング伝導が生じていることが明らかである。このことは, 既に3.1で説明したようにこの場合の  $\alpha$ -Ge の結合構造には多くの欠陥が存在することを意味している。更に, このことは, 前節における議論によつて表2に示した蒸着条件 (例えば 真空度  $6 \times 10^{-8}$  Torr, 蒸着速度  $100 \text{ \AA/sec}$ ) から理解することができる。

これに対し, Jones らによるグロー放電分解膜 (GD) の場合には, この伝導の範囲は狭く, 前述したように活性化型伝導の範囲が広いことがわかる。このことは, この方法によって作成された膜が欠陥の比較的少ない良質なものであることを意味している。

本研究における蒸着膜の温度依存性は, グロー放電分解法あるいは水素化されたスパッタ法による膜の特性に類似している。図10及び図11から明らかなように, かなり広い温度範囲 ( $2 < 1000/K < 5$ ) において活性化型の伝導が支配的である。また, 200K 以下の低温部分では V.R. ホッピング伝導が支配的であり, 式(6)及び式(7)を用いてフェルミレベル近傍の局在状態密度  $N(E_F)$  の値を求めることができる。  $\alpha$  の値を  $10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$  と仮定すると,  $N(E_F) =$

$3.75 \times 10^{18} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$  という蒸着膜としてはかなり低い値を得た。

以上のような温度依存性と, 3.2.1 で説明した酸素の効果に関する議論とから, 比較的高い残留ガス圧 ( $3 \times 10^{-5}$  Torr) 及び十分に遅い蒸着速度 ( $3 \sim 5 \text{ Å/sec}$ ) 等の条件下で作成した膜では, ホイド及びダングリングボンドの数が少なく, 従って移動度ギャップ中の局在状態密度も低いことが明らかになった。

Author	Ref.	Method of deposition	Residual gas pressure (Torr)	Deposition rate (Å/sec)	Substrate temperature (K)	Impurity Material (concentration) (at%)	Method of measurement *
Vass et al.	[18] [19]	co-evaporation	$5 \times 10^{-6}$	10~15	77	Bi(0.9~12)	$\Sigma$ OA
Hauser	[71] [72]	sputtering	—	2~8	77	Ni(2~40), Sn(5~30), Al(5~40), Gd, U, In, Tl, Pb, Bi, Pt, B, Si, Be, Ga, As, Sb	$\Sigma$ TS
Araki et al.	[20]	co-evaporation	$4 \times 10^{-6}$	30~50	300	In(1~10)	$\Sigma$ TEP
Chopra et al.	[21] [22] [23]	evaporation	$\sim 10^{-6}$	5~10	300	Cu(1~30), Fe(2~20), Al(0.05~30), Sb(0.5, 1)	$\Sigma$ TEP OA
Dong et al.	[73]	sputtering	$3 \times 10^{-3}$ (Ar+H <sub>2</sub> )	—	473	Sb( $5 \times 10^{-3}$ ppv), In( $5 \times 10^{-3}$ ppv)	$\Sigma$ TEP
Shimizu et al.	[74]	sputtering	$1.5 \times 10^{-1}$ (Ar)	—	—	Mn(0.03~1.0)	$\Sigma$ OA
Present work	[24]	evaporation	$3 \times 10^{-5}$	3~5	300	Sb(0.4~3.6), Ga(0.2~1.0)	$\Sigma$ TEP TS

\*  $\Sigma$ ; Conductivity, TEP; Thermoelectric power, TS; Tunneling spectroscopy  
OA; Optical absorption

表2 現在までに発表された  $\alpha$ -Ge への不純物添加効果に関する報告のまとめ. 作成条件, 不純物の種類と濃度 及び測定方法

### 3.3 不純物が添加された $\alpha$ -Ge の導電率

#### 3.3.1 不純物の添加に関する研究状況

蒸着法によって作成された  $\alpha$ -Ge における不純物添加効果に関しては, Vass ら<sup>18), 19)</sup>, Araki ら<sup>20)</sup>, Chopra ら<sup>21)~23)</sup> 及び著者ら<sup>24)</sup> によって報告されているだけである。スパッタ法で作成された  $\alpha$ -Ge に関しては, Hauser<sup>71), 72)</sup>, Dong ら<sup>73)</sup> 及び Shimizu ら<sup>74)</sup> による報告がある。表2に, これらの報告における作成条件, 不純物の種類とその濃度及び添加効果の測定方法をまとめて示した。

最初に Hauser は, Ni, Al の如き代表的な不純物の他にいくつかの不純物の効果を調べた。<sup>71), 72)</sup> その結果, 結晶 Ge において浅い不純物準位を形成する Al のような不純物は,  $\alpha$ -Ge において局在状態を形成せず, Ni のように深い準位を形成する不純物は添加量が約 6 at % 以上で局在準位を形成するかフェルミレベルを移動させることはないという結論を報告している。尚, 作成方法はスパッタ法である。

次に, Vass らは, 同時蒸着法によって Bi の添加効果を調べた。<sup>18), 19)</sup> その結果, 添加量の増加とともに導電率はすべての温度範囲において増加し, これに伴う活性化エネルギーが減少することを見出した。又, 光学ギャップも同様に減少することを見出し, これらの結果を, 縮退した結晶半導体を考慮したバントモデルを用いて説明した。即ち, 結晶 Ge における Bi の不純物準位に相当する位置に不純物バントが形成されるという仮説を提案した。

Araki らは, In の添加効果に関して調べた。<sup>20)</sup> In の添加は, Ge との同時蒸着によって行なわれた。1~10 at% の範囲で添加量を系統的に変えて調べた結果, 3 at% 以下では添加効果はほとんどみられず 3~4 at% の範囲では局在状態密度に変化はなくフェルミレベルが移動し, 4 at% 以上では状態密度が上昇するとともに移動度ギャップの値が無添加の場合の  $\frac{1}{2}$  以下に減少すると報告している。

また, Chopra らは蒸着法において Al, Cu, Sb, Fe 等の効果を調べた。結晶 Ge におけるこれらの不純物の溶解度を考慮して添加効果を論じているが, その結果 Al では添加量の増加とともに移動度ギャップは広がり, 局在状態密度は減少するというバンドモデルを提案し, Cu あるいは Fe の場合にはギャップ巾は不変で約 5 at% 以上の添加によって不純物バンドが形成されて局在状態密度が増加するというモデルを提案した。しかしながら, 導電率の測定結果と熱電能のそれとの間に関連性(後述する)がみられないために自己無撞着なモデルではないし, 又, 定量的な取扱いも行なわれていない。

次に, Dong らは Sb 及び In が添加された膜の性質を調べた。作成方法は 10% 水素雰囲気中でのスパッタ法である。この方法ではドーピングが可能であることは, 既に 1.1 及び 3.2 において説明したが, この報告においてもこれが確認されている。

Shimizu らは, スパッタ法において Mn の添加効果を調べた。その結果, 導電率には顕著な変化が生じるが, 広い温度範囲で V.R. ホッピング伝導となっており, これらはダング

リングボンド及び Mn 原子を通じて行なわれるものであると考えている。

以上の諸結果によると，不純物の種類によって，添加効果にある程度の傾向があることは推測されるが，作成方法や不純物の種類によって観測される性質が大きく異なっており，統一的なバンドモデルが提案される段階は程遠いと考えられているのが現状である。以下では，Ⅲ族及びⅤ族の不純物の一例として Ga 及び Sb の添加効果を調べる。

### 3.3.2 Ga あるいは Sb が添加された a-Ge の導電率

図12及び図13は，それぞれ Sb 及び Ga が添加された（無添加の場合も含む）a-Ge 薄膜における直流導電率の温度依存性である。添加量の増加とともに，導電率の値はすべての温度範囲で増加している。200 K 以上の高温部分における伝導はいずれの試料においても活性化型である。従って式(1)（又は(2)）及び式(3)（又は(4)）によって，図9に示された領域Ⅰ及び領域Ⅱに

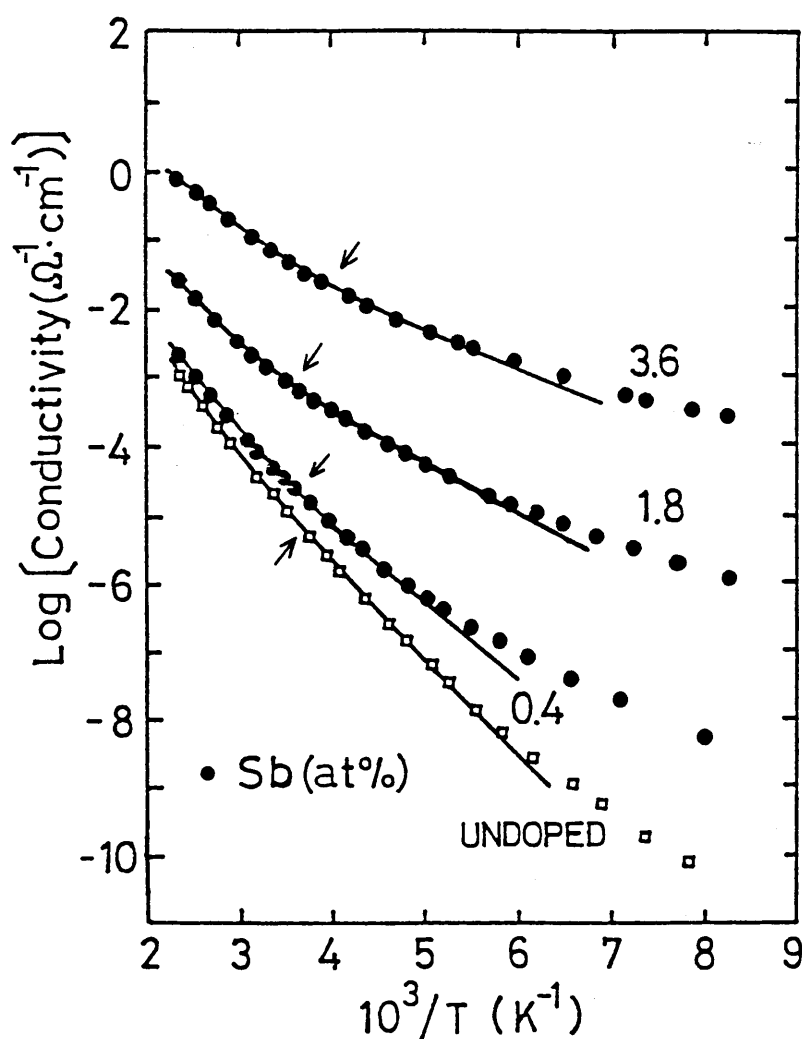


図12 Sbが添加されたa-Geにおける直流導電率の温度依存性 ◇ 無添加の場合 ● 添加した場合（添加量は図中に示す）矢印は図9における領域ⅠとⅡの境界に対応している。



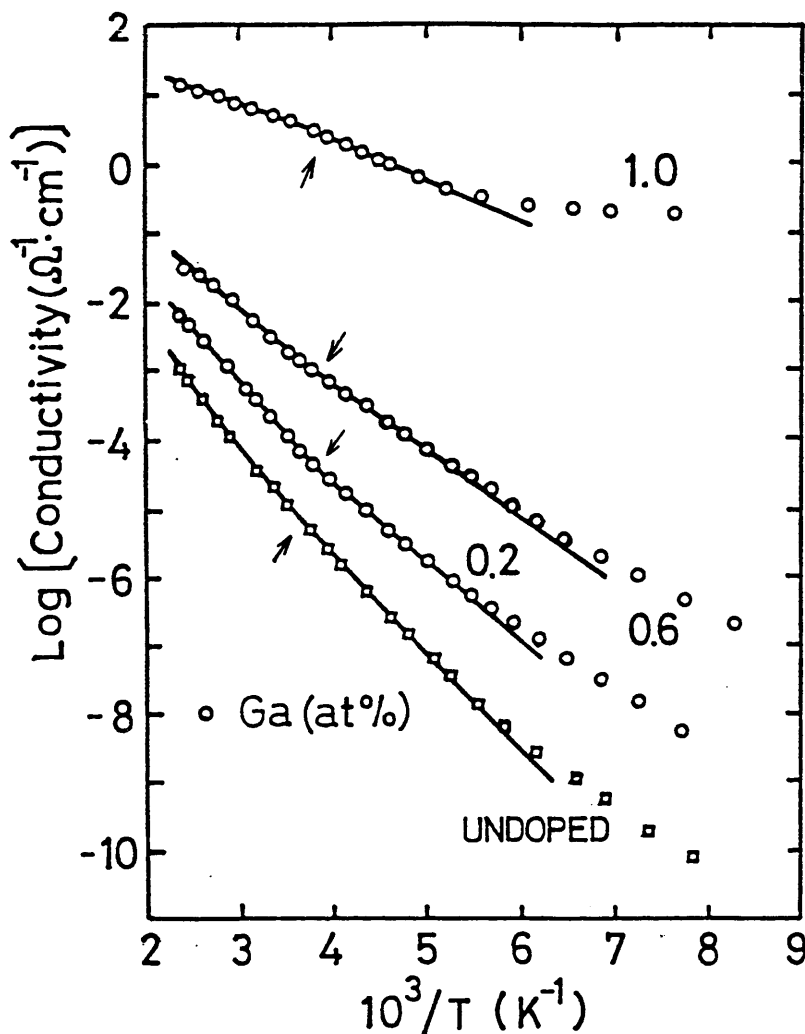


図13 Gaが添加された $\alpha$ -Geにおける直流導電率の温度依存性の無添加の場合  
○ 添加した場合 (添加量は図中に示す)  
矢印は図9における領域IとIIの境界に対応している。

対応する領域 (I, II の境界を矢印で示した。) における活性化エネルギーの値を求めることができる。その結果を表3及び図14に示した。但し、簡単のために  $E_1 = E_c - E_F$  (又は  $E_F - E_v$ ) ,  $E_2 = E_A - E_F + \Delta W_2$  (又は  $E_F - E_B + \Delta W_2$ ) と表わしてある。添加量の増加とともに活性化エネルギーの値は減少し、最大添加量では無添加の場合の1/2程度の値になっている。

TYPE	Conductivity (1000/T)		Conductivity ( $T^{-1/4}$ )		Thermopower
	$E_1$ (eV)	$E_2$ (eV)	$N(E_F)$ ( $\text{eV}^{-1} \text{cm}^{-3}$ )	$T_0$ (K)	$E_c - E_F$ (eV)
UNDOPED	0.37	0.28	$3.75 \times 10^{18}$	$7.50 \times 10^6$	0.38
Sb 0.4 %	0.32	0.23	$4.10 \times 10^{19}$	$6.86 \times 10^5$	0.31
Sb 1.8 %	0.27	0.17	$1.46 \times 10^{20}$	$1.92 \times 10^5$	0.25
Sb 3.6 %	0.21	0.14	$4.54 \times 10^{20}$	$6.18 \times 10^4$	0.21
Ga 0.2 %	0.30	0.21	$1.68 \times 10^{19}$	$1.68 \times 10^5$	— (b=2.2)
Ga 0.6 %	0.25	0.18	$4.10 \times 10^{19}$	$6.86 \times 10^5$	— (b=0.8)
Ga 1.0 %	0.09	0.12	—	—	—

表3 直流導電率の温度依存性 (図12及び図13) から求められる活性化エネルギー  $E_1 = E_c - E_F$  (又は  $E_F - E_v$ ) ,  $E_2 = E_A - E_F + \Delta W_2$  (又は  $E_F - E_B + \Delta W_2$ ) 及びフェルミレベル近傍の局在状態密度  $N(E_F)$  (図15及び図16と式(6),(7)参照) 熱電能の温度依存性 (図20及び図21) から求められる  $E_c - E_F$

図14

直流導電率の温度依存性(図12及び図13)から求められた活性化エネルギー

$$E_1 = E_C - E_F$$

(又は  $E_F - E_V$ )

$$E_2 = E_A - E_F + \Delta W_2$$

(又は  $E_F - E_B + \Delta W_2$ )

及び熱電能の温度依存性(図20)から求められた  $E_C - E_F$  の値の不純物濃度依存性 ○  $E_1$  又は  $E_2$  ◇  $E_C - E_F$

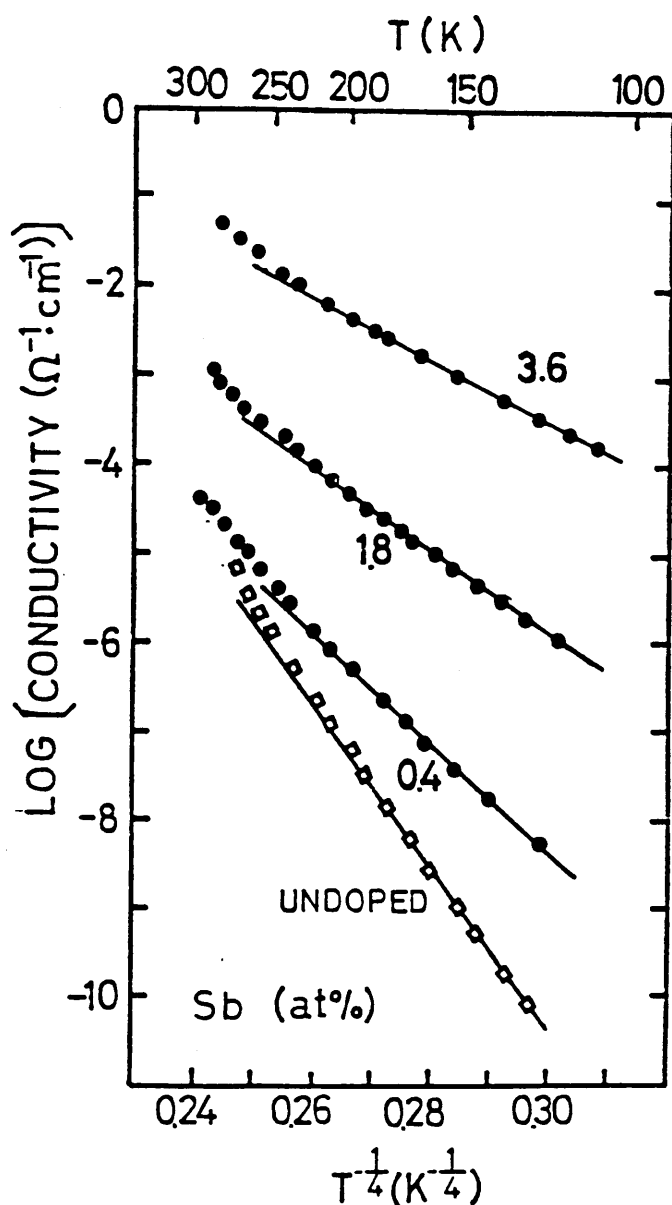
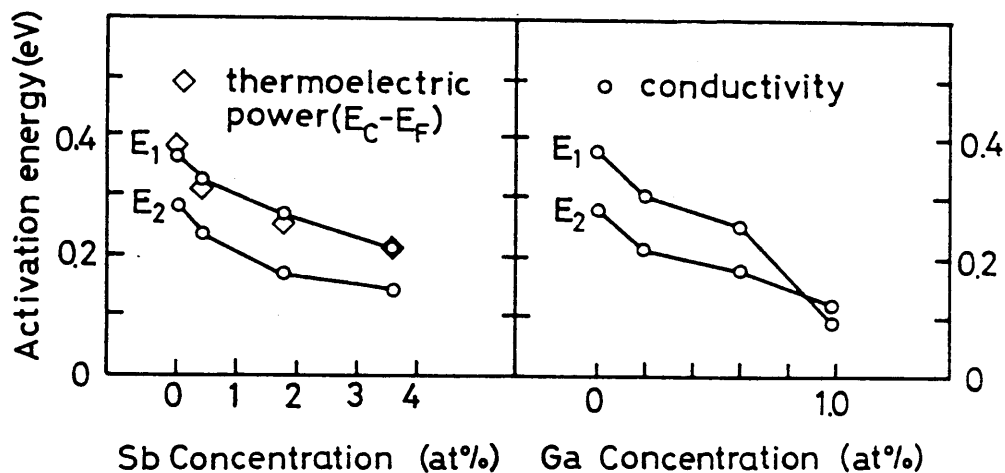


図15 Sbが添加された $\alpha$ -Geにおける直流導電率の温度依存性(図12の再プロット)

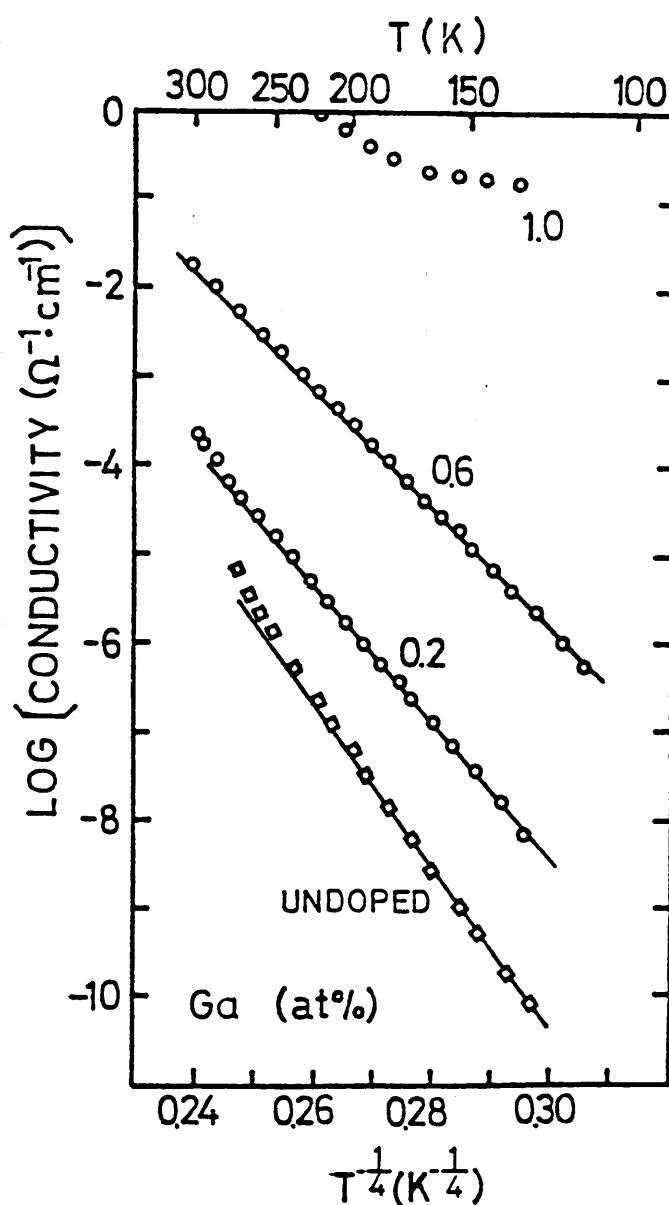


図16 Gaが添加された $\alpha$ -Geにおける直流導電率の温度依存性(図13の再プロット)

この結果は、移動度端あるいはフェルミレベルの位置の移動を意味しているか、いずれが動いているか（あるいは両者ともに動いているか）ということは判断され得ない。この問題に関しては、後の章において述べる熱電能反トンネル分光分析の結果から明らかにする。

Gaが添加された試料においては、 $T > 400\text{ K}$ 以上の温度において温度上昇に対する導電率の値の上昇に飽和がみられた。特に添加量  $1.0\text{ at}\%$  の試料では、この現象のために  $E_1 < E_2$  という異常な傾向がみられた。この原因は明らかではないが、Gaの融点 ( $30^\circ\text{C}$ ) に関連した構造変化（相分離）が生じている可能性も考えられる。

次に、図15及び図16はそれぞれ図12及び図13の横軸を  $T^{-1}$  で再プロットした温度特性である。 $T < 200\text{ K}$  以下の低温部分で、いずれの試料も式(6)に従うことがわかる。即ち、この温度範囲では V.R. ホッピング伝導が支配的である。従って式(7)によってフェルミレベル近傍の局在状態の密度  $N(E_F)$  の値を求めることができる。この結果を表3に示した。ここで定数  $\alpha$  を  $10^{-1}\text{ \AA}^{-1}$  と仮定した。 $N(E_F)$  の値は不純物の添加量とともに増加し、最大添加量では  $10^{20}\text{ eV}^{-1}\text{ cm}^{-3}$  程度の値になっている。この様子を図17に示した。Gaが  $1.0\text{ at}\%$  添加された試料では、 $N(E_F)$  の値は  $10^{24}\text{ eV}^{-1}\text{ cm}^{-3}$  にも達したので、ここでは除外した。この試料では低温における導電率の温度依存性が他の試料の場合に比べると極端に小さく、また導電率の値も無添加の試料の値に比し9桁程度も高くなっている。このことは、GaがSbに比し高い添加効果をもつことを示しているとともに、 $1.0\text{ at}\%$  の添加においては既に金属的性質が顕著に

なってきた alloying 効果  
(不純物の添加によって  
母材が変化して移動度  
ギャップの中が減少する  
効果) が現われてきて  
いることを示唆している。  
また, Sb が 3.6 at %  
添加された試料にお  
いてもこの傾向が観測  
される。このことは、以下で  
述べる熱電能及びトンネル分光分析の結果  
においても同様である。

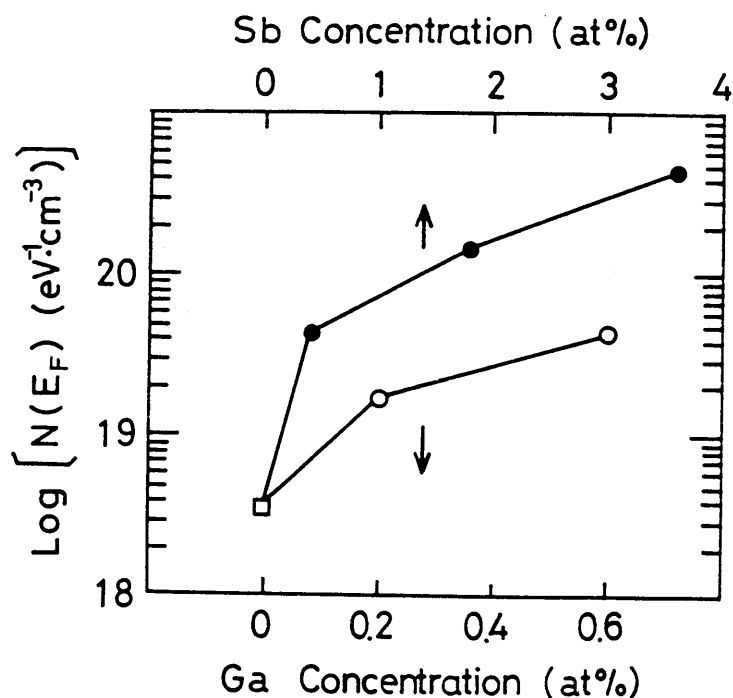


図17 フェルミレベル近傍の局在状態密度  $N(E_F)$  と不純物の添加量との関係  
□ 無添加 ○ Ga 添加 ● Sb 添加

なお、直流導電率の温度依存性より得られた情報は  
以下で説明する熱電能及びトンネル分光分析によって得  
られた結果と互いに矛盾する点はなく、従ってこれらの  
結果を綜合することによって不純物の添加効果を  
明確にすることができ。

## 4 実験結果と考察 (II)

### 熱電能

#### 4.1 熱電能の温度依存性

熱電能はゼーベック係数とも呼ばれ、2種類の物質を接続してその接点間に温度差  $\Delta T$  を与えたとき  $\Delta V$  なる熱起電力が現れた場合に  $S = \Delta V / \Delta T$  として定義される。例えば、 $n$  形半導体と金属との接合の場合では、高温側に正、低温側に負の電位差  $\Delta V$  が現れ、この場合  $S < 0$  として定義される。 $p$  形半導体ではこの符号は逆になる。

結晶半導体のみならずアモルファス半導体にも適用可能な熱電能の表式については、Fritzsche が一般化して表わした。<sup>76)</sup> 熱電能の温度依存性に関する表式は、Barthwal ら<sup>77)</sup>、Jones ら<sup>10)</sup> 及び Van der Plas ら<sup>78)</sup> により実験結果を考慮して更に検討された。熱電能の温度依存性は、導電率の温度依存性に対応させて考えることができる。導電率の温度依存性における領域 I 及び II (図9参照) における熱電能の特性 ( $n$  形の場合) を図18に示した。

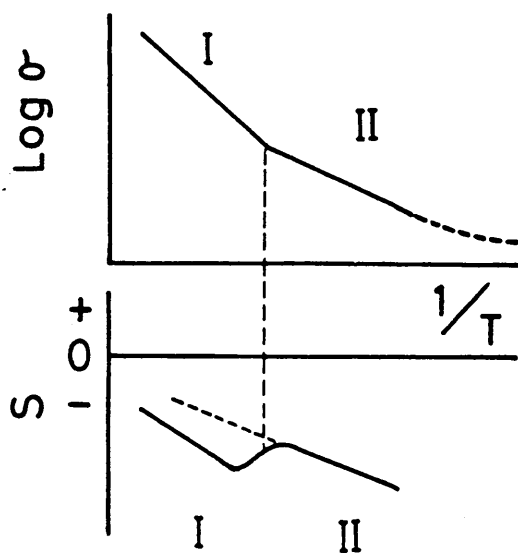


図18 熱電能  $S$  ( $n$  形の場合) と直流導電率  $\sigma$  の関係を示す模式図

における領域 I 及び II (図9参照) における熱電能の特性 ( $n$  形の場合) を図18に示した。

##### (1) 高温領域

導電率の温度依存性が活性化型になる温度領域 (図9の領域 I) における熱電能は、キャリアが主に電子による場合 (あるいは導

電率  $\sigma$  が伝導帯側の非局在状態における電子の導電率  $\sigma_c$  によって決定される場合)と, 主に正孔による場合(あるいは同様に正孔の導電率  $\sigma_v$  によって決定される場合)とでは異なる形式で表わされる。換言すれば, 前者は n 形半導体に, 又後者は p 形半導体に適用され, それぞれ次式によって表わされる。<sup>76)</sup>

$$S_c = -\frac{k}{e} \left( \frac{E_c - E_F}{kT} + A_c \right) \quad \sigma_c \gg \sigma_v \quad (8)$$

$$S_v = \frac{k}{e} \left( \frac{E_F - E_v}{kT} + A_v \right) \quad \sigma_v \gg \sigma_c \quad (9)$$

ここで  $A_c$  あるいは  $A_v$  は, 非局在状態に分布したキャリアによる項を示す定数であり, 1~3 程度の値になる。

伝導が電子と正孔との双方によって行なわれる両バンド伝導の場合, 即ち  $\sigma = \sigma_c + \sigma_v$  となる場合の熱電能は,

$$S_{cv} = \frac{k}{e} \left( \frac{1-b}{1+b} \frac{E_c - E_v}{2kT} + \frac{E_F - E_M}{kT} + \frac{A_v}{1+b} - \frac{bA_c}{1+b} \right) \quad (10)$$

となる。ここで  $b = \sigma_c / \sigma_v$ ,  $E_M = \frac{1}{2}(E_c + E_v)$  である。

## (2) 中程度の温度領域

導電率の特性のうち, 最近接位置へのホッピング伝導を伴う活性化型伝導領域(図9の領域II)においては, 熱電能は n 形半導体及び p 形半導体の場合にそれぞれ次式で表わされる。<sup>78)</sup>

$$S_c' = -\frac{k}{e} \left( \frac{E_A - E_F}{kT} + A_c' \right) \quad (11)$$

$$S_{V'} = \frac{k}{e} \left( \frac{E_F - E_B}{kT} + A_{V'} \right) \quad (12)$$

この場合の  $A_{C'}$  あるいは  $A_{V'}$  は, (1) の場合の  $A_C$  あるいは  $A_V$  に比べると小さい値となり, ほとんど"零"に近くなる。また, 導電率の表式に現れる ホッポング 伝導の項  $\Delta W_2$  は含まれない。

領域 I と領域 II との境界付近における熱電能は, それぞれの領域における導電率及び熱電能を添字 I 及び II で それぞれ表わすと, 次式で与えられる。<sup>(78)</sup>

$$S = \frac{\sigma_I S_I + \sigma_{II} S_{II}}{\sigma_I + \sigma_{II}} \quad (13)$$

### (3) 低温領域

キャリアの伝導がフェルミレベル近傍の局在状態における V.R. ホッポング" によって行なわれる 低温領域 (図9の領域 IV) における熱電能は,

$$S = \frac{\pi^2 k^2 T}{3e} \left( \frac{1}{\sigma} \frac{d\sigma}{dE} \right)_{E=E_F} \quad (14)$$

で表わされる。<sup>(78)</sup> この場合の  $S$  の符号は  $E_F$  を中心とした伝導の分布状態の非対称性によって決定される。また, 熱電能の値は (1) 及び (2) の場合に比し通常低くなる。

## 4.2 a-Ge 薄膜における熱電能

図 19 は、表 1 に示された種々の a-Ge 薄膜における熱電能の温度依存性の測定結果をまとめたものである。

Jones らによって クロ-放電分解法を用いて作成された a-Ge 薄膜の場合 (曲線 GD) には、広い温度範囲において負の高い値の熱電能が観測されている。<sup>10)</sup> 温度依存性は、図 18 に示した特性によく一致している。即ち、活性化型の伝導に基づく熱電能が支配的である。

これに対し、Beyer らによって作成された蒸着膜の場合 (曲線 E1, E2) には、温度依存性がほとんど観測されていない。<sup>64)</sup> 特に低温領域では、これが全くみられな。この部分では式 (14) で示される所謂 metallic 伝導によって熱電能が表わされるものと考えられる。

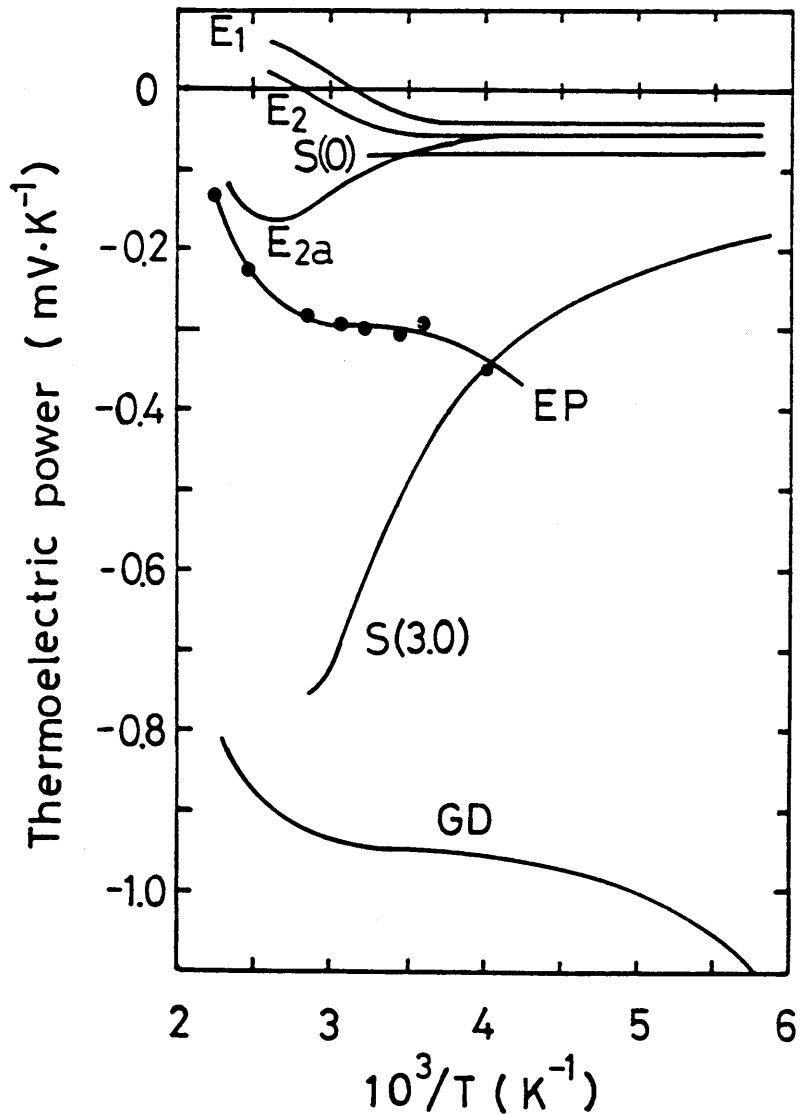


図 19 a-Ge における熱電能の作成法による相違  
 EP) 本研究における蒸着膜  
 E1, E2) Beyer らによる蒸着膜 <sup>64)</sup>  
 GD) クロ-放電分解法による膜 <sup>10)</sup>  
 S(0), S(3.0) ) スパッタ法による膜 <sup>57), 65), 64)</sup>  
 (数字は元素の添加量を示す)



低温における温度依存性の欠如並びに極めて小さい値は, Harvard 大学のグループによって作成されたスパッタ膜のうち, 水素が導入されない場合 (曲線  $S(0)$ ) にも観測されている。(57), (68), (69))

このような非活性化型の特性は, 多量のポイドに起因するタンク"リンク"ポイド<sup>注</sup>によって移動度ギャップ中の局在状態密度が高くなっているために V.R. ホッピング<sup>注</sup>伝導が支配的であることによるものと考えられる。

図19に E2a で示された特性は, E2 で示された蒸着膜を 440 K でアニーリングした時の特性である。この場合は, アニーリングによってポイドの数が減少して, metallic 伝導による温度領域が狭くなったものと考えられる。

水素化されたスパッタ膜 (曲線  $S(3.0)$ ) では, 水素によってタンク"リンク"ポイド<sup>注</sup>の数が減少して同様の結果が得られるものと考えられる。

本研究における蒸着膜 (EP) の熱電能は, 広い温度範囲において蒸着膜としてはかなり大きい負の値となった。また, 温度依存性は図18に示した特性に一致している。従って高温部分に対し式 (8) を適用して  $E_c - E_f$  の値を求めることができる。次に, 図18の領域 II に相当する部分に関しては, 特性の変曲部分の温度 ( $T \sim 300$  K) が, 図12に示した導電率の特性における領域 I 及び II の境界 (無添加の場合の矢印) の温度にほぼ一致していることから,  $T < 300$  K の温度範囲が領域 II であることは明らかであるが, 測定点が少ない<sup>注</sup>ために定量的取扱いができない。

注) 低温になると, 試料の抵抗が極めて高くなるために測定不可能になる場合が多い。

このように、比較的低温まで ( $T \leq 250\text{K}$ ) 活性化型の温度特性が観測されることは、導電率の温度依存性の結果と同様、本研究における蒸着膜が比較的「良質」であることを意味している。

図19に示された種々の膜における熱電能は、いずれも大部分の温度領域で  $n$  形として観測されているが、 $\alpha\text{-Ge}$  研究の初期に発表された報告の中には  $p$  形となるものもみられる<sup>79)</sup>。これは、蒸着条件が粗い (特に蒸着速度がかなり大) ために多数のボイドが生じ、これによってアクセプタ的局在状態が高密度に形成されるためと考えられる。蒸着速度を遅くして作成した膜においては、ボイドの数が減少し、又残留ガス圧を高くして作成した膜においては酸素によってタンクリングボンドが電気的に中性化してその数が減少することは既に3.2で説明した。従って  $p$  形になる場合と  $n$  形になる場合とを比較して現象論的に解釈すると、ボイド及びタンクリングボンドの数の低下はアクセプタ的局在状態の密度を減少せしめ、相対的にフェルミレベルを伝導帯側に移動せしめることを意味することになる。このように、不純物が添加されない  $\alpha\text{-Ge}$  における熱電能の伝導の型が  $n$  形になるということは、Ⅲ族元素の添加によって  $p$  形の  $\alpha\text{-Ge}$  を作成することが容易ではないことを示唆している。

### 4.3 不純物が添加された $\alpha$ -Ge の熱電能

$\alpha$ -Ge への不純物添加効果に関しては、3.3で説明したように既にいくつかの報告があるが、それらのうち熱電能の測定結果が示されているものを以下で説明する。

まず、Vassらは室温において相対的な熱電能を測定し、Bi添加量の指数関数的増加に対して熱電能が負の値から零へと一次関数的に減少することを報告している。<sup>16)</sup>

次に、Arakiらは、室温における熱電能を測定した。<sup>18)</sup> 彼等は、不純物が添加されない試料においては負の値を観測し、Inの添加によって正の値に転換することを見出した。2 at %の添加量において最大の値 (0.15 mV/K) となり、それ以上の添加量では減少している。彼等は導電率の測定結果を考慮して 3 at % 以下では移動度ギャップ中の局在状態は変化しないでフェルミレベルが移動すると考えている。

Chopraらは、Al, Cu あるいは Fe が添加された  $\alpha$ -Ge の熱電能について、その温度依存性を調べた。<sup>20), 80)</sup> このうち Al については、添加量の変化によってかなり顕著な熱電能の変化がみられるが、他の不純物に関してはあまり観測されていない。また導電率の温度依存性との関連性が乏しく、定量的な取扱いが行なわれていない。

Dongらは、水素化されたスパッタ膜における Sb 及び In の添加効果について調べた。<sup>73)</sup> Sb 添加の場合には、 $n$ 形が保存され、In 添加によって  $p$ 形になることが明らかにされた。それぞれの場合において、式(8)又は式(9)を用い

て定量的取扱いが行なわれている。

図20及び図21は、それぞれ Sb 及び Ga が添加された（無添加の場合も含む） $\alpha$ -Ge 薄膜における熱電能の温度依存性である。まず Sb が添加された場合には、伝導の型は n 形に保存される。添加量の増加とともに熱電能の値は零に近づいている。室温以上においては活性化型の特性になっており、式(8)によって  $E_c - E_f$  の値を求めることができる。この結果は表3 (p60) 及び図14 (p61) に示されている。室温以下の領域は、4.2 で説明したように、図18に示された領域 II に対応すると考えられる。添加量

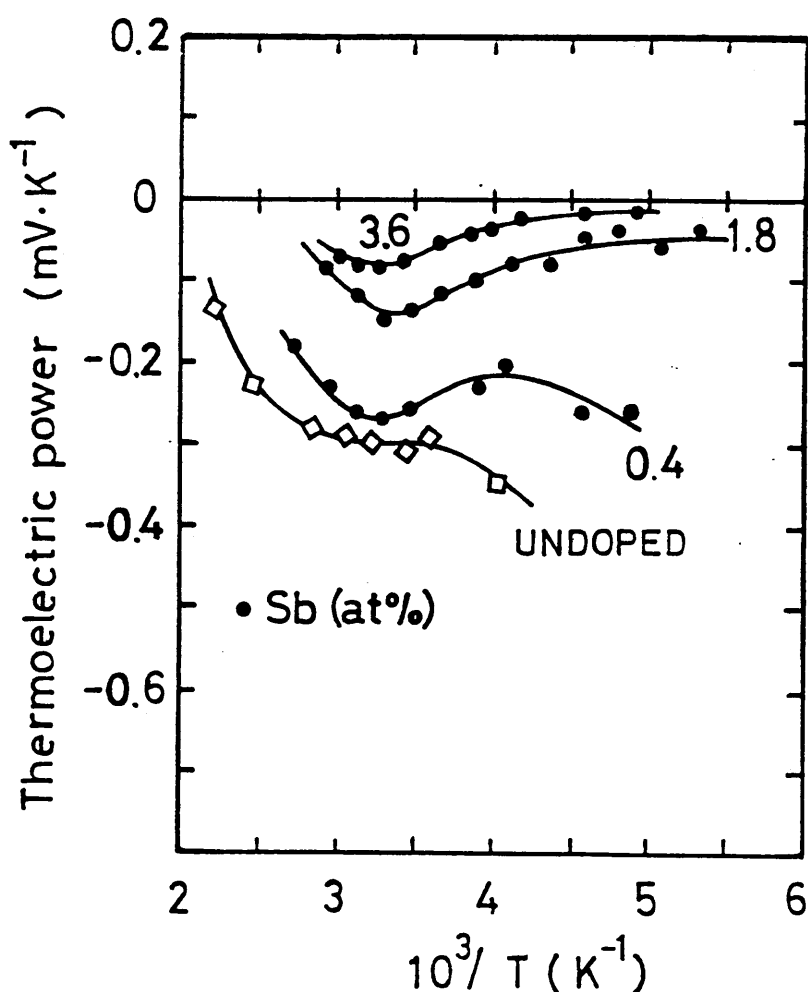


図20 Sb が添加された  $\alpha$ -Ge における熱電能の温度依存性  $\diamond$  無添加  $\bullet$  Sb 添加  
添加量(at %)は 図中に数字で示されている。

が 0.4 at% の試料では、図18と同様な特性になっているので領域 II であると判断できる。これに対し、添加量が 1.8 及び 3.6 at% の試料においては、式(14)で示される所謂 metallic 伝導による特性に類似した特性がみられる。このことは、これらの試料では移動度ギャップ中の局在状態密度が高くなっていることを意味している。この結果は、導

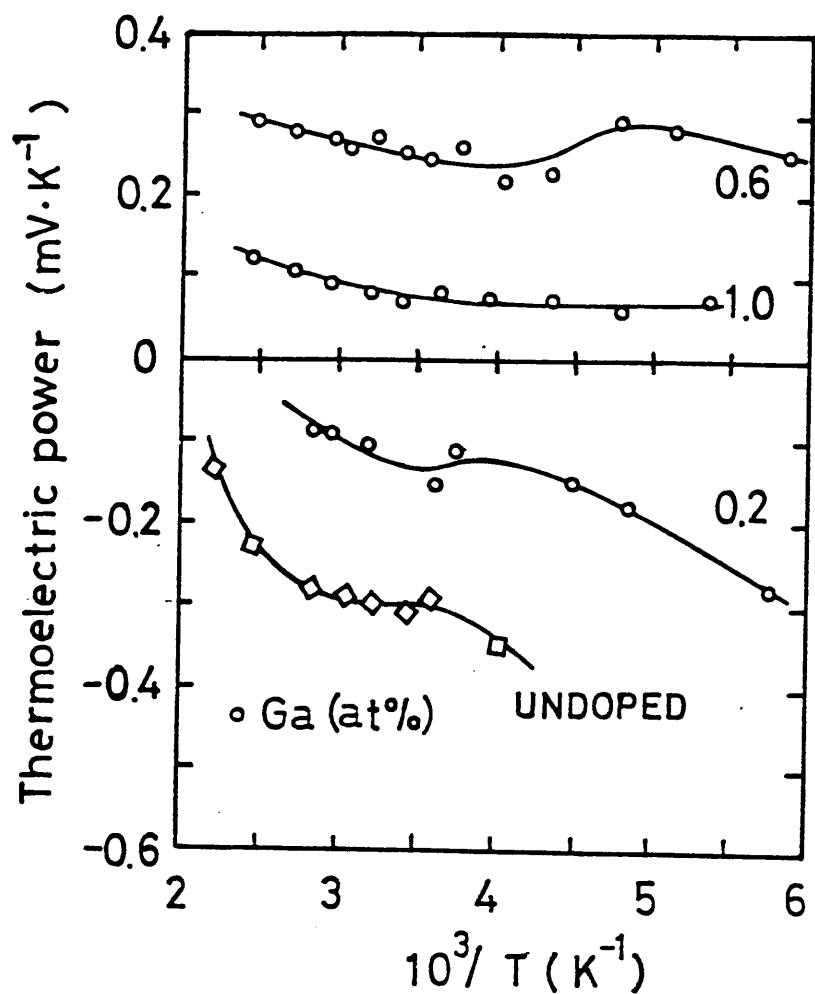


図21 Gaが添加された $\alpha$ -Geにおける熱電能の温度依存性。 $\diamond$ 無添加  $\circ$  Ga添加  
添加量(at%)は、図中に数字で示されている。

電率の温度依存性から求められた  $N(E_F)$  の値が、添加量の増加とともに2桁程度増加する傾向(図17)に一致している。

次に, Gaが添加された場合には, 添加量の増加とともに伝導の型が  $n$  形から  $p$  形に転換することが明らかになった。添加量が 0.2 at% の試料においては, 熱電能は  $n$  形として観測されるが, その値は

無添加の場合のそれに比し小さくなっている。添加量が 0.6 at% の試料においては  $p$  形として観測される。又, 1.0 at% の試料においても同様に  $p$  形となるが, この場合の値は小さく, Sb が 3.6 at% 添加された試料と同様に所謂 metallic 伝導が顕著であると考えることが出来る。このような傾向は, 導電率の温度依存性から求められた局在状態密度における傾向に一致している。そこで室温以上の領域における温度依存性については 0.2 at% 及び 0.6 at% の試料に限定して考察することにする。0.6 at% の試料の場合, 熱電能の温度依存性は  $p$  形の一般的特性(図18に示された  $S=0$  の軸に関して曲線  $S$  に対して線対称となる曲線)

には従っている。それ故、この場合の伝導は両バンド伝導になっていると判断することができ、式(10)において  $b(=\frac{\sigma_c}{\sigma_v}) < 1$  となることが期待される。0.2 at % の試料における熱電能の温度依存性は、図18に示されたn形の特性に類似しているが、Gaの添加によってアクセプタ的局在状態が形成されると仮定するならば、両バンド伝導として取扱うことになる。この場合  $b > 1$  となることが期待される。ここで式(10)における  $E_c - E_v$  の値を知る必要があるが、これは後述するようにトンネル分光分析の結果から与えられ、0.2 at % 及び 0.6 at % のそれぞれの場合に対して 0.41 eV 及び 0.34 eV である。(表4参照) 図21の室温以上におけるSの傾きとこれらの値を式(10)に代入してbの値を計算すると、0.6 at % の場合に  $b = 0.8$  , 0.2 at % の場合に  $b = 2.2$  となった。この結果は、Gaの添加量が増加するとともにキャリアの伝導が電子伝導から正孔伝導に移行することを意味しており、Gaの添加によってアクセプタ的局在状態が形成されて無添加の試料におけるドナー的局在状態を補償する効果があると思なうことができる。従って、Gaの添加によってフェルミレベルが価電子帯側の非局在状態の方向に引き下げられていると考えることができる。

## 5 実験結果と考察 (Ⅲ)

### トンネル分光分析

#### 5.1 トンネル分光分析の歴史的経緯とその特質

江崎氏が1957年に縮退した結晶Geのp-n接合においてトンネル効果による電流(トンネル電流)を初めて観測して以来,<sup>81)</sup> この効果を応用した素子は数多く開発されてきている。<sup>82)</sup> ここで、物性の基礎研究の視点からこの効果をとらえると、MIS (Metal-Insulator-Semiconductor) 構造等の半導体接合におけるトンネル電流を測定して解析する方法は、固体中の電子帯構造等を知るための手段として注目されてきた。この方法は、一般に「トンネル分光分析」(Tunneling spectroscopy)と呼ばれており<sup>83)</sup>、既に固体物理学の一分野として確立されてきている。

トンネル分光分析の最初の報告は、Giaeverによって超電導体に適用して行なわれ、Pb, In 及び Al のバンドギャップの値が明らかにされた<sup>84)</sup>

いま、図22のようなMIS構造を考える。中間の絶縁膜部分の厚さは数10 Å 又はそれ以下である。このようなトンネル接合にバイアス電圧が印加された時には、絶縁層の部分のポテンシャル障壁を電子がトンネル効果によって遷移する。この場合の電流あるいは微

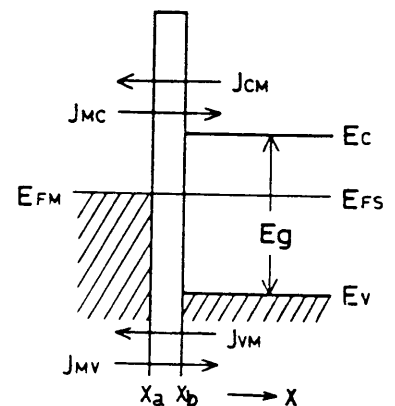


図22 理想的なMIS構造における熱平衡状態のエネルギーバンド図とトンネル電子電流の成分

分コンダクタンスをバイアス電圧の関数として測定し、その結果を解析すると次のような情報を得ることができる。即ち (1) 半導体の電子帯構造に関する情報 (2) 電子格子相互作用に関する情報 (3) 表面準位に関する情報等である。このような MIS 構造におけるトンネル電流に関する理論面からの取扱いは数多く行なわれてきており、既にいくつかの表式が確立されている。以下ではその概略に触れることにする。



## 5.2 MIS 構造におけるトンネル電流の表式

図 22 において,  $d = x_b - x_a$  なる巾をもつポテンシャル障壁を流れる電流  $J$  は次式で与えられる。<sup>85), 86)</sup>

$$J = \frac{4\pi e}{h} \sum_{k_t} \int_{-\infty}^{\infty} |M_{ab}|^2 \rho_a \rho_b (f_a - f_b) dE \quad (15)$$

ここで  $\rho_a$  及び  $\rho_b$  は, それぞれ準位  $a$  及び準位  $b$  における状態密度,  $f_a$  及び  $f_b$  は, それぞれ準位  $a$  及び準位  $b$  を電子が占有する確率,  $M_{ab}$  はトンネル効果による遷移の行列要素,  $k_t$  は接合に垂直な方向の波数ベクトルである。行列要素  $M_{ab}$  を求めるにはいくつかの方法がある。これらのうち WKB 法を用いる方法が Gray<sup>87)</sup> 及び Esaki<sup>88)</sup> によって行なわれた。その結果, トンネル電流  $J$  は低いバイアス電圧に対して,

$$J \propto (V - V_b)^2 \quad (16)$$

と表わされた。ここで  $V_b$  は, 半導体のフェルミレベルから価電子帯の上端あるいは伝導帯の下端までのエネルギー差に相当するバイアス電圧である。

ところで, 一般に WKB 近似が有効であるためには, ポテンシャル障壁の中に入射する電子波の波長の少なくとも数倍程度の範囲にあり, また障壁の上端が充分ゆるやかに変化することが要求される。単結晶半導体のバンド端付近の電子の波数ベクトルの値は通常零に近くなっているため, 波長は極めて大きな値となる。従ってバンド端付近では WKB 近似を適用できなくなる。この場合の解析は,

BenDanielら<sup>89)</sup> 及び Schewchenら<sup>90)</sup> によって半導体界面の空間電荷層あるいは接合部分のバンドの湾曲をも考慮して行なわれた。その結果, トンネル電流  $J$  がバイアス電圧  $V$  に対して次のような関係式で表わされることが明らかにされた。

$$J \propto \sum_{m=1}^{\infty} (V - V_b)^{\frac{2m+3}{2}} \quad (17)$$

ここで  $m$  は, 金属のフェルミレベル  $E_{FM}$  の位置が絶縁層をはさんで半導体の許容帯の内部のどの程度のエネルギーレベルに相当しているかを表わしている。バンド端の位置にある場合は  $m=1$  である。

式(16)及び式(17)を図示すると図23のようになる。ここでは,  $J \propto (V - V_b)^n$  と一般化し,  $n=2$  は式(16)を, また  $n=2.5$  は式(17)において  $m=1$  の場合を表わしている。

いずれの特性においてもバイアス電圧の増加に対してトンネル電流  $J$  が急激に増加し始める電圧  $V_b$  を測定することによって, バンド端の位置 ( $eV_b$ ) が明らかになる。 $n$  の値については, ふう式(17)が一般的であるので,  $V_b$  付近においては 2.5 になると考えられる。

図24は, 図22の MIS 構造に対してバイアス電圧を印加した時

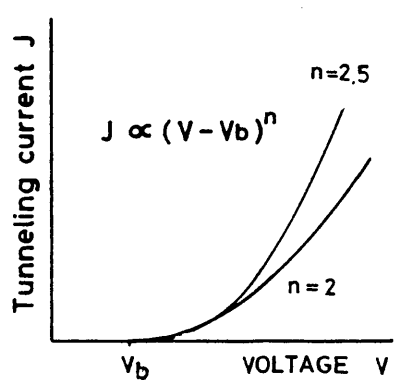


図23 バイアス電圧とトンネル電流  $J$  との関係  $V_b$  ; 半導体のバンド端を表す電圧  $L=2$  ; WKB法による場合<sup>87), 88)</sup>  $L=2.5$  ; WKB法による場合<sup>89), 90)</sup>

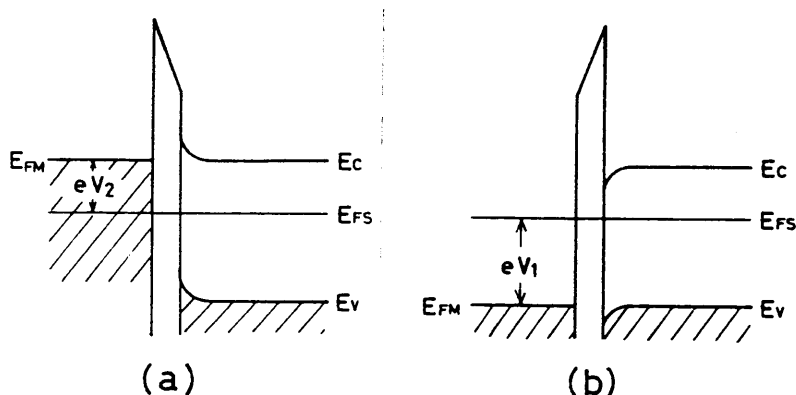
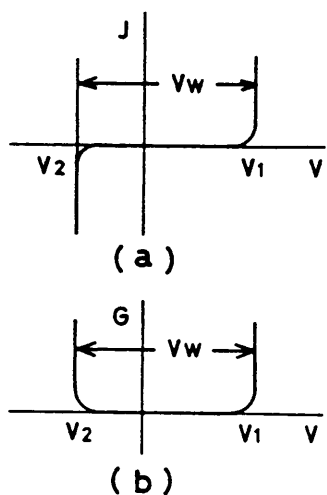


図24 理想的な MIS 構造 (図22) において金属側を負にバイアスした場合 (a) 及び正にバイアスした場合 (b) のエネルギー・バンド図

のエネルギー・バンド図であり、(a)は金属側を負に、また(b)は正にバイアスした場合である。それぞれの場合の電流成分としては次のものが考えられる(図22参照)即ち、金属側が負にバイアスされたときには  $J_{CM}$  及び  $J_{MC}$ 、また正にバイアスされたときには  $J_{MV}$  及び  $J_{VM}$  が考えられる。以上の成分のうち、金属側を負にバイアスしたときの主成分は  $J_{MC}$  であり、正にバイアスした場合は  $J_{VM}$  が主成分となる。それぞれの場合の他の電流成分  $J_{CM}$  あるいは  $J_{MV}$  は、界面準位の電子濃度、あるいは表面ポテンシャル分布即ちバイアス電圧が零の場合の半導体界面のバンドの湾曲等に依存する。<sup>90)</sup>

以上で説明したことから、理想的な場合の電流-電圧(J-V)特性及びコンダクタンス-電圧(G-V)特性を図示すると図25のようになる。ここで印加電圧  $V$  の極性は、金属側に対して



表わされている。  $V_w$  で示した井戸状の特性部分は通常 Conductance well 乃至 Current well と呼ばれる。

これまで説明した理想的なMIS構造の場合には、 $eV_w$ は半導体のバンドギャップ  $E_g$  に相当するが、界面におけるバンドの湾曲や表面準位等を考慮した一般的な場合には  $E_g$  よりも大きく観測される。 $eV_w$ の値はキャリア濃度あるいは界面準位の密度の増加とともに減少する。<sup>注)</sup> キャリア濃度に関しては  $10^{18} \text{ 1/cm}^3$  以上、界面準位密度に関しては  $10^{14} \text{ 1/cm}^3$  以上になると  $E_g$  に近い値になることが示された。<sup>90)</sup>

図25 理想的なMIS構造における(a)トンネル電流(b)微分コンダクタンス。  $V_w$  は Current well (又は Conductance well) の巾を表わす。  $V_1, V_2$  は半導体のバンド端に、又  $V=0$  はフェルミレベルに対応している。

従って、以下で述べるようにアモルファス半導体の場合には  $eV_w$  が直ちに移動度ギャップを与えると考えることができる。このような場合には、図25に示された  $V_1$  及び  $V_2$  はそれぞれ図24(a)及び(b)に示されたように  $E_c - E_f$  及び  $E_f - E_v$  に対応することになる。従って図25における  $V=0$  の直線の位置がフェルミレベルの位置を表わしていることになる。それ故、電流-電圧特性（又はコンダクタンス-電圧特性）において  $V=0$  に関する対称性を検討することにより、半導体の伝導の型が明らかになる。例えば、図25の特性からこの半導体はn形であることが直ちにわかる。

なお、以下の議論における電流-電圧特性において電流は絶対値で表わすことにする。従って特性は図25(b)のような形状となる。この理由は Current well を一見して明らかにするためである。

注) 半導体表面におけるバンドの湾曲を  $\psi_s$  で表わす（熱平衡状態で  $\psi_{s0}$ 、金属側を負にバイアスしたとき  $\psi_{s2}$ 、正にバイアスしたとき  $\psi_{s1}$  とする）これは表面準位や絶縁層内の電荷及び金属と半導体の仕事関数の差によるものであると考える。

いま、金属側を負にバイアスしてゆき、印加電圧が  $V_2'$  になったときに金属のフェルミレベル  $E_{FM}$  が半導体表面のエネルギー  $E_{cs2} = E_c + e\psi_{s2}$  に一致したとすると、

$$eV_2' = E_c - E_{fs} + e\psi_{s2} \quad (i)$$

となる。金属側を正にバイアスしたときにも同様にして、

$$eV_1' = E_{fs} - E_v + e\psi_{s1} \quad (ii)$$

となる。Current well の中を  $V_w$  とすると、(i) 及び (ii) より

$$V_w = V_1' + V_2' = \frac{1}{e}(E_c - E_v) + (\psi_{s1} + \psi_{s2}) \quad (iii)$$

(iii) は、観測される Current well の中  $V_w$  が直ちにバンドギャップ  $E_g (= E_c - E_v)$  を与えるものではないことを意味している。又文献(90)によると、供給されたバイアス電圧はその全てが絶縁層には印加されず、 $\psi_s$  に依存することも示されている。

更に、半導体表面の空乏層の中は  $\psi_s$  及びドープ濃度の関数として与えられ、後者が大きくなると空乏層の中は狭くなって微分容量が低下し、絶縁層にかかる電圧が増大して Current well の中  $V_w$  がバンドギャップの値と大差なくなるとも示されている。

### 5.3 アモルファス半導体におけるトンネル分光分析

図26は、アモルファス半導体を用いたMIS構造のバンド図である。このような構造に正負のバイアス電圧を印加した時に流れる電流成分としては、8種類のものが考えられる。これらのうち、非局在状態が関係した4種類の成分に関しては、既に5.2で説明したので、ここでは移動度ギャップ中の局在状態に関する4種類の成分を考える。金属側を負にバイアスしたときの主成分は $J_{MLC}$ であり、正にバイアスした場合には $J_{LVM}$ が主成分となる。これらの電流成分の存在によって、 $J-V$ 特性におけるCurrent wellは理想的な場合のそれとは異なり不明瞭になることが予想される。また、これらの電流成分は図においては単一の成分として表わされているが、実際は移動度ギャップ中において局在状態密度に依存して分布していると考えられる。従って、 $J-V$ 特性あるいは $G-V$ 特性を測定することによって局在状態密度の定性的な分布状態を知ることが出来る。但し、この場合の局在状態密度はアモルファス半導体表面のそれであり、必ずしも薄膜内部のそれを表わすものではないことに注意すべきである。

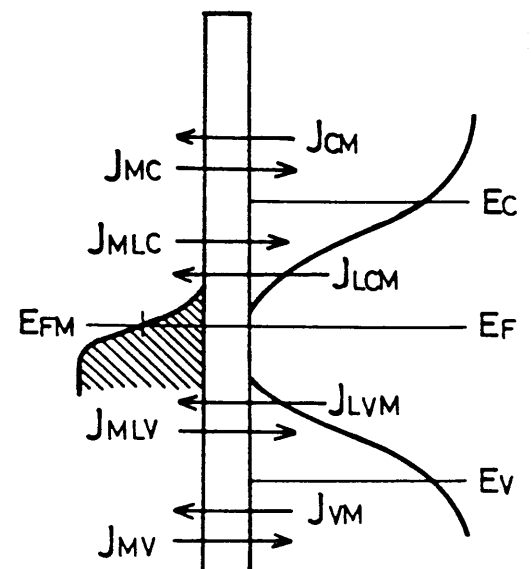


図26 アモルファス半導体を用いたMIS構造における熱平衡状態のエネルギーバンド図及びトンネル電子電流の成分

次に、非局在状態と局在状態との分離に関しては、それぞれの状

態中における電流成分の大きさが移動度端において急激に変化するとは考えられないが、少なくとも非局在状態における電流成分に関しては、バイアス電圧に対して式(17)に従うことが期待されるので、 $J \propto (V - V_b)^n$ なる関係式で $n=2.5$ となるバイアス電圧の値が移動度端に対応すると考えることができる。又、結晶半導体の場合と同様に、 $V=0$ の軸はフェルミレベルに相当すると考えられるので、 $J-V$ 特性の対称性あるいは非対称性から伝導の型を判定することが可能である。更に、アモルファス半導体においては、移動度ギャップ中の局在状態密度が十分に高いために、5.2で説明したように観測される Current well の中が明瞭であるとするれば、これがそのまま移動度ギャップの中に対応していると考えられる。

アモルファス半導体にトンネル分光分析を最初に適用し、局在状態に関して議論している報告は Nwachuku らによるものである。<sup>91)</sup> 彼等は、 $Al-Al_2O_3-\alpha-Ge$  トンネル接合を製作してその  $G-V$  特性を調べた。それによると、通常の単結晶半導体における  $G-V$  特性と同様に明瞭な Conductance well がみられ、後述するいくつかのアモルファス半導体におけるトンネル分光分析の結果とはあまりにも相違しているため疑問点があり、信頼性に欠けるものとする。その後、 $Ge$ <sup>92),93)</sup>,  $Si$ <sup>93),94)</sup>,  $InSb$ <sup>93),95)</sup>,  $GaSb$ <sup>95)</sup>,  $GeTe$ <sup>96)</sup> 及び  $Tl_2SeAs_2Te_3$ <sup>97)</sup> 等について報告されているが、いずれの結果においても結晶半導体におけるように明瞭な Conductance well はみられない。また、前述したような  $V=0$  の軸に関する対称

性については、これらの報告では  $Tl_2SeAs_2Te_3$  の場合を除いていずれもほぼ対称（若干の非対称性はみられる）であるとされている。このことはフェルミレベルが移動度ギャップのほぼ中央に位置することを意味している。本研究において作成した MIS 構造においては、これらの報告とは若干異なり、無添加の  $\alpha$ -Ge においては若干の非対称性が、又不純物が添加された  $\alpha$ -Ge の場合にはかなり顕著な非対称性が観測された。以下ではその詳細を説明する。

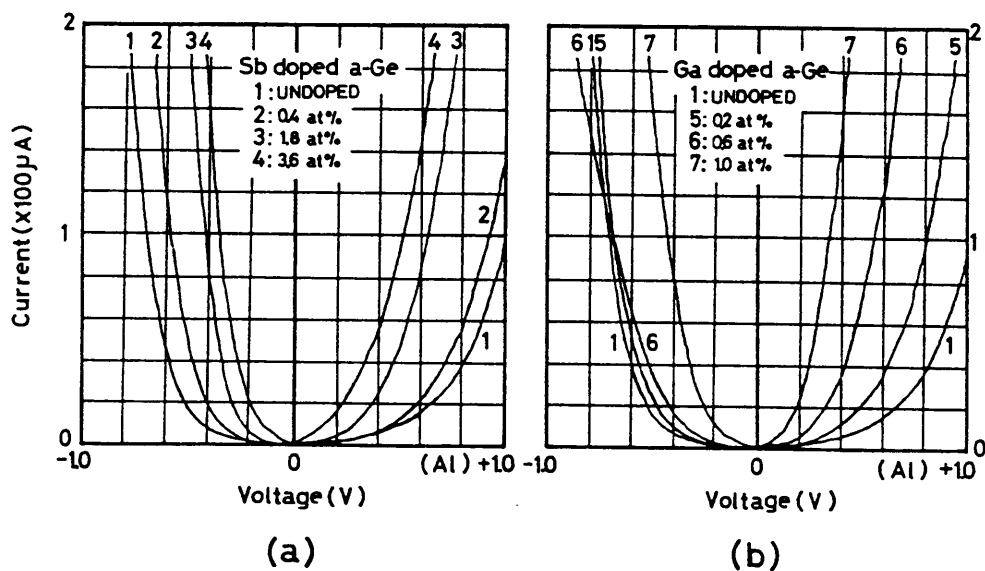


図 27  $Al-Al_2O_3-\alpha-Ge-Sn$  MIS 構造 (図 4) における電流-電圧特性。バイアス方向を (Al) で表わし、負にバイアスしたときの電流は絶対値にしている。曲線 1; 不純物が添加されない場合。曲線 2~4; Sb が添加された場合。曲線 5~7; Ga が添加された場合。添加量は図に示されている。

## 5.4 a-Ge におけるトンネル分光分析

図27は、本研究において作成した  $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{a-Ge}$  MIS 構造における電流-電圧特性である。本節においては不純物が添加されない a-Ge の場合（曲線1で示した）を考察し、不純物が添加された a-Ge に関しては次節で説明する。曲線1で示される特性は、 $V=0$  の軸に関して非対称である。即ち、Al電極側を正にバイアスした場合に比べ負にバイアスした場合の方が図23における  $V_b$  に相当する電圧が低くなっている。フェルミレベルの位置は  $V=0$  の軸に対応しているので、この試料の伝導の型は  $n$  形であることが明らかである。これは熱電能の測定結果に一致する。Current well の中に関しては、一見して明らかであるとは判断することができないので、以下にこれを決定することが可能な方法を示す。

結晶半導体を用いた MIS 構造の電流-電圧特性は、5.2 で説明したように一般に  $J \propto (V-V_b)^n$  と表わされるので、 $V \sim 0$  の場合には  $n = \ln J / \ln(V-V_b) = 0$  となる。又、 $V \gtrsim V_b$  では  $n = 2.5$  となることは既に説明した。従って、結晶半導体の場合、 $\ln J - \ln V$  特性を2つの直線、即ち  $V \sim 0$  における傾き  $n_1 = 0$  なる直線と  $V \gtrsim V_b$  における傾き  $n_2 = 2.5$  なる直線、によって近似させることができ、その交点が  $V_b$  であると考えることができる。これをアモルファス半導体に適用して移動度端 ( $eV_b$  に対応) を決定する方法を図28に示す。図28は、図27の測定結果を両対数プロットしたものである。



Al電極側を正にバイアスした時の特性は図の(c)に示されている。バイアス電圧  $V = 0.1$  V 付近における特性の傾斜  $n_1$  の値は 1.22 となりこれは局在状態における電流成分に起因すると思われる。また、 $V = 0.5 \sim 1.0$  V における傾斜  $n_2$  の値は 3.36 になっている。<sup>注)</sup> そこで、アモルファス半導体の場合にも結晶半導体における考え方がそのまま適用できると仮定すると、傾き  $n_1$  及び  $n_2$  なる2直線の交点から  $V_b$  の値を決定することが出来る。このようにして決定された  $V_b$  付近での特性の傾きはほぼ 2.5 に等しくなっている。(図中の直角三角形の斜辺の傾斜は 2.5 である) このことは、以上の方法が概ね妥当な方法であることを意味している。この方法によって求められた  $V_b$  の値は 0.43 V である。この値は、図 24(b) から明らかなように、 $E_F - E_v$  に対応

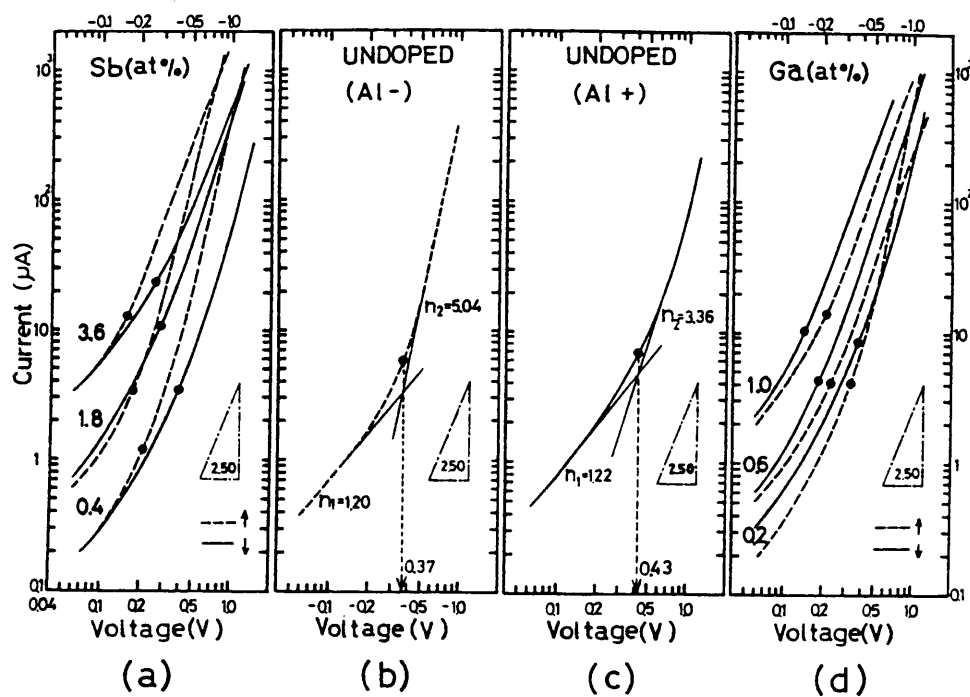


図 28 図 27 の特性の両対数プロット。低いバイアス電圧における漸近線(傾斜  $n_1$ )と高いバイアス電圧における漸近線(傾斜  $n_2$ )の交点から図 23 における  $V_b$  すなわち移動度端を与えると考える。

注) この値は 2.5 に比しかなり大きくなっているからこのことを式(17)で考えると  $m \approx 2$  に相当していると判断することが出来る。即ち、金属のフェルミレベル  $E_F$  の位置が(絶縁層をはさんで)  $\alpha$ -Ge の価電子帯側の移動度端を越えて非局在状態の内部に対応する位置であることを意味している。

するものである。

次に, Al 電極を負にバイアスした場合についても, 全く同様にして  $V_b$  の値を決定することができる。(図 28(b))  
この場合は,  $V_b = 0.37 \text{ V}$  となり, これは  $E_c - E_F$  に対応するものである。

以上によって, 不純物が添加されない  $\alpha\text{-Ge}$  における Current well の中は  $0.81 \text{ V}$  となり, 従って移動度ギャップの中は  $0.81 \text{ eV}$  となる。(Current well の中は,  $E_c - E_F$  と  $E_F - E_v$  の値の和として与えられる。尚これらの値を表 4 に示した。)

TYPE	Tunneling spectroscopy					
	$n_1$	$n_2$	$E_c - E_F \text{ (eV)}$	$n_1$	$n_2$	$E_F - E_v \text{ (eV)}$
UNDOPED	1.20	5.04	0.37	1.22	3.36	0.43
Sb 0.4 %	1.50	3.96	0.21	1.31	4.04	0.40
Sb 1.8 %	1.34	3.94	0.18	1.44	3.36	0.29
Sb 3.6 %	1.14	2.67	0.14	0.95	2.64	0.25
Ga 0.2 %	1.32	5.16	0.32	1.40	3.80	0.34
Ga 0.6 %	1.33	3.09	0.23	1.46	3.06	0.18
Ga 1.0 %	1.43	2.87	0.21	1.42	2.64	0.13

表 4. 図 28 に示した方法によって移動度端を決定する場合の傾き  $n_1$  及び  $n_2$  の値と決定された移動度端  $E_c - E_F$  及び  $E_F - E_v$  の値

## 5.5 不純物が添加された $\alpha$ -Geにおける トンネル分光分析

$\alpha$ -Ge における不純物添加効果を調べる方法としてトンネル分光分析を用いた報告は, Hauser<sup>(71),(72)</sup> 及び著者ら<sup>(24)</sup> によるものだけである。Hauser は, Pt あるいは Ni が 7~10 at % も添加された  $\alpha$ -Ge の性質を調べたが, バイアス電圧の増加とともに急激にトンネル電流が増加していくという「金属的」ふるまい ("metallic" behavior)<sup>(72)</sup> を観測しただけであり, フェルミレベルの移動は起こらないと考えた。

本研究においては, 不純物を高濃度に添加した場合 (Sb; 3.6 at %, Ga; 1.0 at %) に金属的ふるまいに近い特性がみられるが, 低濃度に添加した場合においては明確なフェルミレベルの移動を確認した。この結果は, アモルファス半導体における不純物添加効果をトンネル分光分析によって確認することができた最初のものであることを強調したい。

Sb が添加された  $\alpha$ -Ge における J-V 特性は図 27(a) における曲線 2, 3 及び 4 (それぞれ 0.4, 1.8 及び 3.6 at %) で示されている。添加量の増加とともに Current well の巾が減少していく様子が明らかである。いずれの曲線も  $V=0$  の軸に関して非対称であり, 伝導の型は n 形であることがわかる。これは, 熱電能の測定結果 (4.3 節) によく一致している。最大添加量 3.6 at % の場合, トンネル電流

は バイアス電圧の増加とともに かなり急激に増加し、Hauser が観測したような 金属的特性に近づいているが、特性の非対称性は保存されている。  $V_b$  の値を決定することによって Current well の巾を求める方法は、前節における無添加の試料の場合と全く同様であり、図 28(a) に示されている。このようにして得られた値は、Al 電極を正及び負にバイアスした時にそれぞれ  $E_F - E_v$  及び  $E_c - E_F$  を与えるものであるが、これを表 4 にまとめて示した。表 4 には、同時に  $\ln J - \ln V$  特性における傾き  $n_1$  及び  $n_2$  の値も示した。又、移動度ギャップの巾は、 $E_F - E_v$  及び  $E_c - E_F$  の和として与えられる。

次に、Ga が添加された a-Ge における J-V 特性は図 27(b) において曲線 5, 6 及び 7 (それぞれ 0.2, 0.6 及び 1.0 at %) で示されている。添加量の増加とともに、Current well の巾が減少する傾向は Sb の場合と同様であるが、Al 電極側を正にバイアスした場合の特性が添加量の増加とともに  $V=0$  の軸に接近していくことが大きく異なっている点である。従って、特性の非対称性は曲線 5 (0.2 at %) と曲線 6 (0.6 at %) とでは逆転することになる。即ち、Ga の添加量を増加させることによって伝導の型が n 形から p 形に転換することが明らかである。これは熱電能の測定結果 (4.3 節) によく一致している。このことは、Ga が添加されることによって a-Ge の移動度ギャップ中にアクセプタ的局在状態が形成され、フェルミレベルが価電子帯側に移動することを示唆している。この場合の  $E_c - E_F$  及び  $E_F - E_v$  の値に関しても図 28(d) に示された方法で求めることができ、その

結果を表4に示した。最大添加量 (1.0 at %) の場合の金属的特性は, Sb の場合よりも顕著であり, このことは直流導電率の温度依存性における傾向 (図13参照) に一致している。

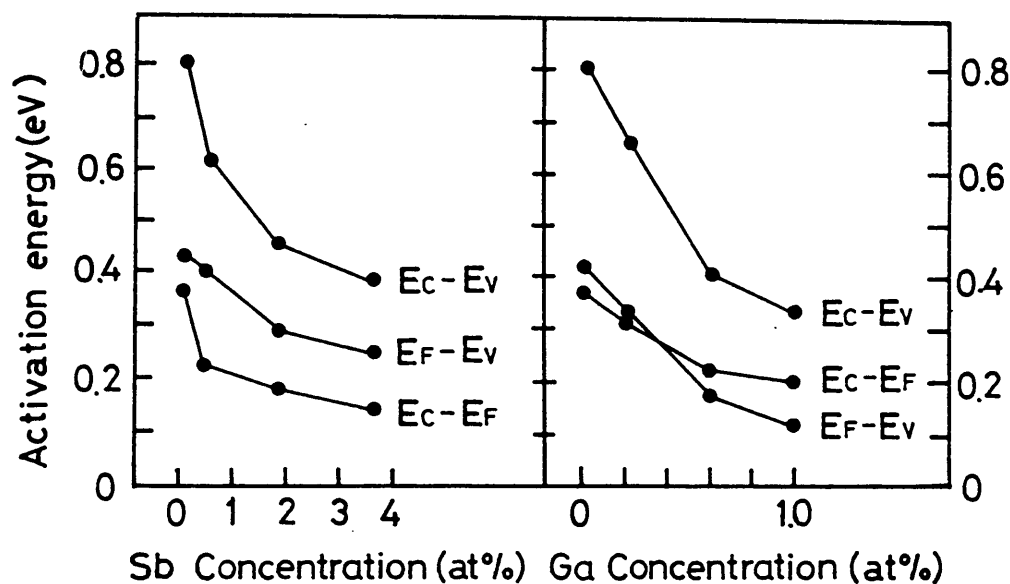


図29

図28に示した方法によって決定された  $E_c - E_f$ ,  $E_f - E_v$  及び  $E_c - E_v$  の値を不純物濃度に対して7°ロットした。Ga の場合 0.4 at % 付近で  $E_c - E_f$  と  $E_f - E_v$  の大小関係が逆になっている。

図29は, 表4に示された  $E_c - E_f$  及び  $E_f - E_v$  の値を, 添加された不純物の濃度に対して7°ロットしたものである。この図から次のことが明らかである。

(1) Sb の場合には いずれの値も 添加量の増加とともに急激に減少し, 最大添加量 (3.6 at %) においては, 無添加の場合の約  $\frac{1}{2}$  になっている。この傾向は, 直流導電率の温度依存性の結果 (図14) に一致している。 $E_f - E_v$  と  $E_c - E_f$  の値の和を  $E_c - E_v$  として示した。これは移動度ギャップ  $\Gamma$  の中に相当する値である。この値も添加量の増加とともに減少し, 最大添加量においては, 無添加の場合の約  $\frac{1}{2}$  になっている。

(2) Ga の場合にも, 添加量の増加とともに  $E_c - E_f$  及び  $E_f - E_v$  の値が減少する傾向は Sb の場合と同様

であり、これは直流導電率の温度依存性の結果(図14)に一致している。Gaを添加した場合の大きな特徴は、 $E_C - E_F$ と $E_F - E_V$ の値の大小関係が0.4 at%付近で逆転していることである。このことは、この添加量を境にして伝導の型がn形からp形へ転換することを意味している。移動度ギャップの中に関しては、Sbの場合と同様最大添加量においては無添加の場合の $1/2$ 程度に減少している。

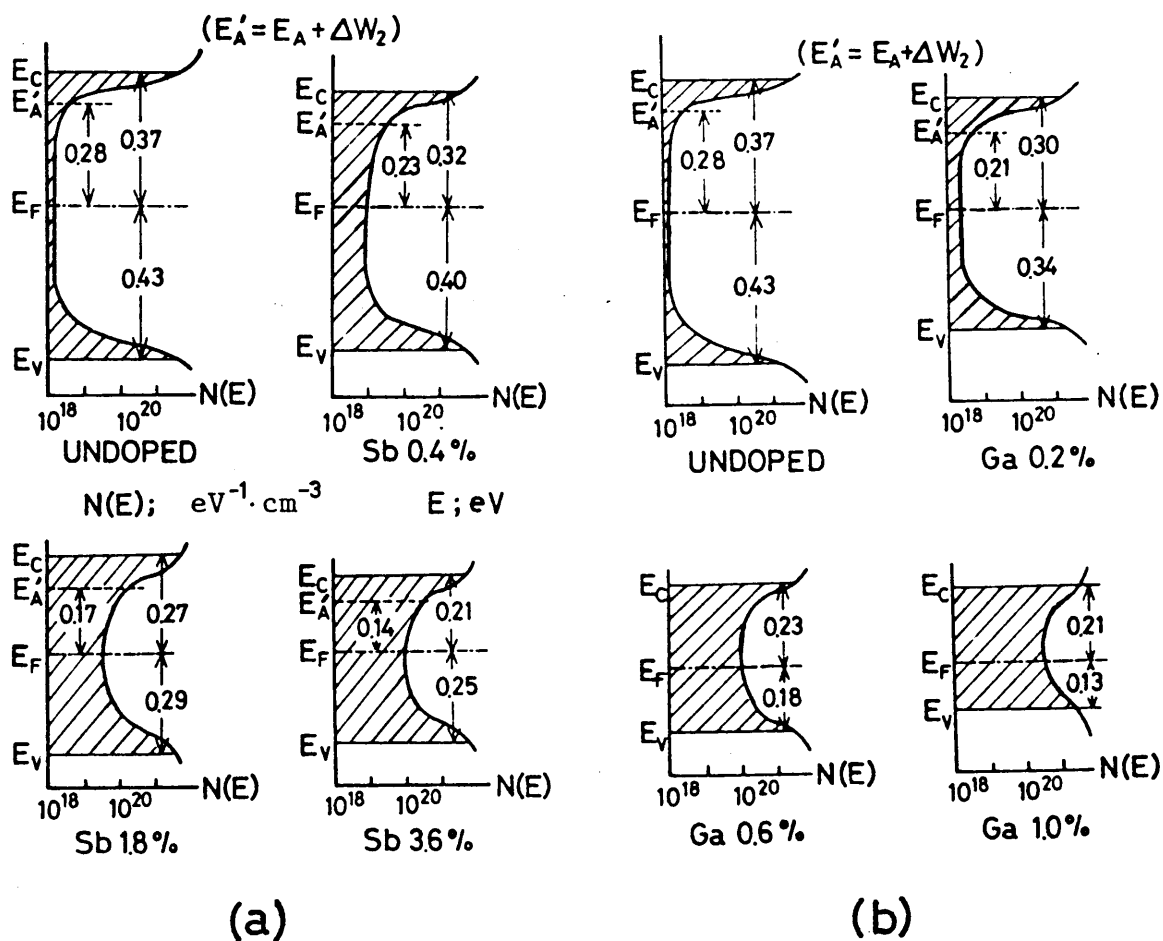


図30 不純物が添加された $\alpha$ -Geのエネルギー状態密度のモデル (a) Sbが添加された場合 (b) Gaが添加された場合 エネルギーの値は、直流導電率の温度依存性による結果(表3)とトンネル分光分析による結果(表4)から、また状態密度の値は直流導電率の温度依存性による結果(表3)から定められた。

## 6. むすび

比較的高い残留ガス圧 ( $3 \times 10^{-5}$  Torr) 及び十分に遅い蒸着速度 ( $3 \sim 5 \text{ \AA/sec}$ ) 等の条件で作成された a-Ge 薄膜は, ボイド及びタンクリングボイドの数の少ない良質なものであり, その電気的性質はグロー放電分解法乃至水素化されたスパッタ法によって作成される a-Ge と大差ないことが明らかになった。これは残留ガス中の酸素がタンクリングボイドに結合することに起因すると考えられる。

このように良質な a-Ge に対する III 族元素 (Ga) 及び V 族元素 (Sb) の不純物添加効果を, 直流導電率, 熱電能及びトンネル分光分析によって調べた。その結果, 微量な添加量 (Sb の場合 3.6 at % 以下, Ga の場合 1.0 at % 以下) に対する構造敏感性を観測した。特に Ga を添加した場合の伝導の型は, 無添加の場合が n 形であるのに対して p 形に転換することが明らかになった。

いずれの不純物に対しても, 添加量の増加とともに移動度ギャップは減少し, フェルミレベル近傍のエネルギー状態密度は増加することが明らかになった。

不純物の添加量によって, 状態密度が変化する様子を 図 30 にモデルで示す。図中のエネルギー値に関しては, 直流導電率の温度依存性から得られる値を主体にして定められている。また, 移動度ギャップ中の局在状態密度に関しては, その値を確定することはできなから, 直流導電率の温度依存性における結果 (表 3) 及びトンネル分光分析におけるトンネル電流の絶対値 (図 28) を参考にして表わされている。

図から、添加量の変化に対するフェルミレベルの相対的移動及び移動度ギャップの中の変化を明確に理解することが出来る。添加量が少ない場合には alloying 効果及びドープング効果が共存していると考えられるが、最大添加量付近においてはフェルミレベルの相対的移動のみがみられることから alloying 効果のみが存在すると考えられる。

応用的視点からは、タンクリングホントの飽和を更に増加せしめて移動度ギャップ中の局在状態密度を低下させることによって、実効的な移動度ギャップ中の減少を防ぐことが必要であると考えられる。



## 参 考 文 献

- 1) J.Tauc, R.Grigorovici and A.Vancu, Phys.Stat.Sol., 15, 627, (1966)
- 2) A.H.Clark, Phys.Rev., 154, 750, (1967)
- 3) P.A.Walley, Thin Solid Films, 2, 327, (1968)
- 4) N.Croitoru and L.Vescan, Thin Solid Films, 3, 269, (1969)
- 5) J.J.Hauser, Phys.Rev.Lett., 29, 476, (1972)
- 6) R.Grigorovici, N.Croitoru and A.Devenyi, Phys.Stat.Sol., 23, 627, (1967)
- 7) W.E.Spicer and T.M.Donovan, J.Non-Cryst.Solids, 2, 66, (1970)
- 8) K.L.Chopra and S.K.Bahl, Phys.Rev.B1, 2545, (1970)
- 9) R.C.Chittick, J.Non-Cryst.Solids, 3, 255, (1970)
- 10) D.I.Jones, W.E.Spear and P.G.Le Comber J.Non-Cryst.Solids, 20, 259, (1976)
- 11) K.L.Chopra, P.Nath and A.C.Rastogi, Phys.Stat.Sol.(a), 27, 645, (1975)
- 12) K.L.Chopra and P.Nath, Phys.Stat.Sol.(a), 33, 333, (1976)
- 13) D.E.Polk, J.Non-Cryst.Solids, 5, 365, (1971)
- 14) M.H.Cohen, H.Fritzsche and S.R.Ovshinsky, Phys.Rev.Lett., 22, 1065, (1969)
- 15) N.F.Mott, Adv.Phys., 16, 49, (1967)
- 16) W.E.Spear and P.G.Le Comber, Solid State Comm., 17, 1193, (1975)
- 17) J.I.B.Wilson, J.McGill and D.Weaire, Adv.Phys., 27, 365, (1978)
- 18) R.W.Vass, M.A.Meininger and R.M.Anderson, J.Appl.Phys., 45, 843, (1974)
- 19) R.W.Vass and R.M.Anderson, J.Appl.Phys., 45, 855, (1974)
- 20) M.Araki and H.Ozaki, Solid State Comm., 18, 1603, (1976)
- 21) P.Nath, S.K.Barthwal and K.L.Chopra, Solid State Comm., 16, 301, (1975)
- 22) K.L.Chopra and P.Nath, Phys.Stat.Sol.(a) 33, 333, (1976)
- 23) P.Nath, D.K.Pandya and K.L.Chopra, Phys.Stat.Sol.(a) 34, 405, (1976)
- 24) N.Saito, H.Frjiyasu and S.Yamada, Phys.Stat.Sol.(a), 51, 235, (1979)
- 25) N.F.Mott and E.A.Davis, "Electronic processes in non-crystalline materials", Oxford Univ.Press, (1971) (2nd ed., 1978)
- 26) D.Adler, "Amorphous semiconductors", CRC Press, London, (1972)
- 27) P.G.Le Comber, J.Mort, "Electronic and structural properties of amorphous semiconductors", Academic Press, New York, (1973)
- 28) J.Tauc, "Amorphous and liquid semiconductors", Plenum Press, London & New York, (1974)
- 29) S.S.Mitra (ed.), "Physics of Structurally disordered solids", Plenum Press, New York, (1976)
- 30) S.C.Moss and J.F.Graczyk, Phys.Rev.Lett., 23, 1167, (1967)
- 31) M.H.Brodsky and R.S.Title, Phys.Rev.Lett., 23, 581, (1969)

- 32) T.M.Donovan and K.Heinemann, Phys.Rev.Lett.,27,1794,(1971)
- 33) M.H.Cohen, H.Fritzsche and S.R.Ovshinsky, Phys.Rev.Lett.,32,1065,(1969)
- 34) N.F.Mott, J.Non-Cryst.Solids,8-10,1,(1972)
- 35) J.M.Marshall and A.E.Owen, Phil.Mag.,24,1281,(1971)
- 36) H.Fritzsche, J.Non-Cryst.Solids,6,49,(1971)
- 37) E.A.Davis and N.F.Mott, Phil.Mag.,22,903,(1970)
- 38) N.F.Mott, Phil.Mag.,19,835,(1969)
- 39) R.A.Street and N.F.Mott, Phys.Rev.Lett.,35,1293,(1975)
- 40) M.Kastner, D.Adler and H.Fritzsche, Phys.Rev.Lett.,37,1504,(1976)
- 41) J.A.Venables and G.J.Price, 'Nucleation of thin films' in "Epitxial Growth" (ed.J.W.Mattheus),Academic Press, (1975),p381
- 42) L.Eckertova, "Physics of thin films", Plenum Press, (1977),p102
- 43) A.Barna, P.B.Barna, G.Radnocze, H.Sugawara and P.Thomas, Thin Solid Films, 48,163,(1978)
- 44) J.S.Jonhannessen, Phys.Stat.Sol.(a),26,571,(1974)
- 45) P.Germain, S.Squelard, J.Bourgoin and A.Gheorghiu, J.Appl.Phys., 48,1909,(1977)
- 46) P.Germain, S.Squelard, J.C.Bourgoin and A.Gheorghiu, J.Non-Cryst.Solids, 23,93,(1977)
- 47) B.D.Cullity, "Elements of X-ray diffraction", Addison-Welsey,(1956)
- 48) I.Kuberik and A.Triska, Phys.Stat.Sol.(a),31,k107,(1975)
- 49) K.L.Narasimhan and S.Guha, Thin Solid Films,43,L35,(1977)
- 50) F.A.Trumbore, Bell Syst.Tech.J.,39,205,(1960)
- 51) F.W.Lytle, D.E.Sayers and A.K.Eikum, J.Non-Cryst.Solids,13,69,(1973/74)
- 52) J.C.C.Fan and V.E.Henrich, Appl.Phys Lett.,25,401,(1974)
- 53) V.Ambegaokar, B.I.Harperin and J.S.Lamger, Phys.Rev.,B4,2612,(1971)
- 54) M.L.Knotek, M.Pollak, T.M.Donovan and H.Kurtzman, Phys.Rev.Lett., 30,853,(1973)
- 55) D.K.Paul and S.S.Mitra, Phys.Rev.Lett.,31,1000,(1973)
- 56) V.Capek, S.Koc and J.Zemek, J.Non-Cryst.Solids,18,95,(1975)
- 57) A.J.Lewis, Phys.Rev.B,13,2565,(1976)
- 58) R.M.Hill, Phys.Stat.Sol.(a) 35,K29,(1976)
- 59) S.Guha and K.L.Narasimhan, Thin Solid Films,50,151,(1978)
- 60) N.F.Mott, J.Non-Cryst.Solids,28,147,(1978)
- 61) T.M.Donovan and W.E.Spicer and J.M.Bnnett, Phys.Rev.Lett.,22,1058,(1969)

- 62) A.H.Clark and T.J.Burke, Phys.Rev.Lett.,28,678,(1972)
- 63) M.Hirose, T.Suzuki, S.Yoshifuji and Y.Osaka, Japan.J.Appl.Phys.,  
13,40,(1974)
- 64) W.Beyer and J.Stuke, Phys.Stat.Sol,(a) 30,511,(1975)
- 65) D.K.Pandya,S.K.Barthwal and K.L.Chopra, Phys.Stat.Sol(a) 32,489,(1975)
- 66) N.G.Nakhodkin, A.I.Shaldervan and A.F.Bardamid and S.P.Chenakin,  
Thin Solid Films,34,21,(1976)
- 67) K.P.Chik and S.H.Fung,J.Non-Cryst.Solids,24,431,(1977)
- 68) T.D.Moustakas and W.Paul, Phys.Rev.B,16,1564,(1977)
- 69) A.J.Lewis, Phys.Rev.B,14,658,(1976)
- 70) H.Fritzsche, Solid State Elec.Jan.,55,(1978)
- 71) J.J.Hauser, Solid State Comm.,13,1451, (1973)
- 72) J.J.Hauser, Phys.Rev.,B9,2544,(1974)
- 73) N.V.Dong and T.Q.Hai, Phys,Stat.Sol,(b),88,555,(1978)
- 74) T.Shimizu,M.Kumeda,I.Watanabe and K.Kamono, Solid State Comm.,26,445,(1978)
- 75) S.M.Sze and J.C.Irvin, Solid State Electron.,11,599,(1968)
- 76) H.Fritzsche, Solid State Comm.,9,1813,(1971)
- 77) S.K.Barthwal, P.Nath and K.L.Chopra, Solid State Comm.16,723,(1975)
- 78) H.A.Vander Plas and R.H.Bube, J.Non-Cryst.Solids,24,377,(1977)
- 79) R.Grigorovici,N.Croitoru and A.Devenyi, Phys.Stat.Sol.,16,K143,(1966)
- 80) S.K.Barthwal,P.Nath and K.L.Chopra, Solid State Comm.16,723,(1975)
- 81) L.Esaki, Phys.Rev.,109,603,(1958)
- 82) L.Esaki, Rev.Mod.Phys.,46,237,(1974)
- 83) E.Burstein and S.Lundqvist (ed.), "Tunneling Phenomena in Solids"  
Plenum Press,New York, (1969)
- 84) I.Giaever, Phys.Rev.Lett.,5,464,(1960)
- 85) J.Bardeen, Phys.Rev.Lett.,6,57,(1961)
- 86) W.A.Harrison, Phys.Rev.,123,85,(1961)
- 87) P.V.Gray, Phys.Rev.,140,A179,(1975)
- 88) L.Esaki and P.J.Stiles, Phys.Rev.Lett.,16,1108,(1966)
- 89) D.J.BenDaniel and C.B.Duke, Phys.Rev.,152,683,(1966)
- 90) J.Shewchun,A.Waxman and G.Warfield, Solid-State Electronics,10,  
1165,(1967)
- 91) A.Nwachuku and M.Kuhn, Appl.Phys.Lett.,12,163,(1968)
- 92) J.W.Osmun and H.Fritzsche, Appl.Phys.Lett.16,87,(1970)

- 93) J.W.Osmun, Phys.Rev., B11,5008,(1975)
- 94) J.A.Sauvage and C.J.Mogab, J.Non-Cryst.Solids,8-10,607,(1972)
- 95) C.Konak and J.Stube, Phys.Stat.Sol.,(a),333,(1972)
- 96) K.Yamashita,H.Fujiyasu,I.Kobayashi and S.Itoh, Japan.J.Appl.Phys.,  
13,290,(1974)
- 97) J.W.Osmun, Solid State Comm.13,1035,(1973)

## 謝 辞

本研究は、1976年6月から1979年3月まで静岡大学大学院電子科学研究科博士課程（電子応用工学専攻）において行なわれたものである。

本論文の作成に当り、下記の査読委員の諸先生には有意義で適切な御指示を載いた。ここに深く感謝する。（50音順）：安藤隆男氏（画像電子デバイス講座助教授）、萩野実氏（界面電子工学講座教授）、林敏也氏（電子機能デバイス講座教授）、藤安洋氏（固体電子物性講座助教授）、三橋広二氏（固体電子物性講座教授）、山田祥二氏（固体材料科学講座教授）、山本達夫氏（電子機能デバイス講座教授）

本研究における実験並びにその検討及び本論文作成に関し、下記の諸氏にお世話になった。ここにお礼申し上げる。（50音順）：石川知則氏（固体材料科学講座院生）、石野健英氏（工学部技官）、喜多尾道火児氏（固体材料科学講座助手）、栗田典明氏（固体電子物性講座院生）、桑原弘氏（工業短期大学部助教授）、篠崎啓助氏（光電計測講座院生）、高崎宏氏（光電計測講座教授）、高橋秀年氏（電子工学研究所技官）、中村彰男氏（固体材料科学講座院生）、中村康夫氏（電子工学研究所技官）、永島達也氏（工学部技術補佐員）、野村俊己氏（元工学部学生）、原野文孝氏（元工学研究科院生）、森田安彦氏（元工学部学生）、山口十六夫氏（光電計測講座助教授）、若林茂隆氏（元工学部学生）また、実験設備の使用等に関して工学部小村浩夫助教授、深谷充技官及び江間義則助手には便宜を計りて載いた。ここに記してお礼申し上げる。

研究中、下記の諸先生から御激励載いた。ここにお礼申し上げる（50音順）：宇野正美氏（工学部教授）、西田亮三氏（前電子科学研究科長）、長谷部堅陸氏（電子科学研究科長）、本郷広平氏（工学部助教授）、山田恭氏（制御システム講座教授）

電子科学研究科大学院係及び院生諸氏，電子工学研究所電子物理部門，工学部電子応用講座，同電気物理講座の職員及び学生諸氏には公私に亘りお世話になった。ここに感謝する。また筆者が現在所属する電子工学研究所電子計測部門の諸氏には本論文作成に関し配慮して載いた。記して感謝する。

本論文を擧筆するに当り，研究中有意義な御助言と御指導を載いた林敏也，藤安洋，三橋広二及び山田祥二の諸先生に謹んで感謝の意を表する。

## 本研究に関する発表論文

- (1) 斎藤 順雄, 原野文孝, 林敏也 「半導体基板を用いた非晶質スイッチ素子の特性と動作機構」 電子通信学会半導体トランジスタ研究会資料 SSD 76-87 (1977年2月22日)
- (2) 斎藤 順雄, 原野文孝, 林敏也 「半導体基板を用いた非晶質スイッチ素子の特性と動作機構」 第24回応用物理学関係連合講演会予稿集 28 p-k-4 (1977年3月28日)
- (3) 斎藤 順雄 「非晶質 Ge への Sb 及び Ga の添加効果」 第25回応用物理学関係連合講演会予稿集 28a-E-7 (1978年3月28日)
- (4) 斎藤 順雄 「Sb 及び Ga をドープした非晶質 Ge のトンネル分光」 昭和53年度電気系学会東海支部連合大会講演論文集 96 (1978年10月2日)
- (5) N. Saito, H. Fujiyasu and S. Yamada, "Doping effects of Sb and Ga on evaporated amorphous Ge", phys. stat. sol. (a), 51, 235 (1979)
- (6) 斎藤 順雄, 原野文孝, 林敏也 「単結晶半導体を基板とした非晶質  $As_{20}Te_{70}Ge_{10}$  スイッチング素子の特性と動作機構」 静岡大学工学部研究報告, 29, 1, (1978)