

# 非晶質 Ge 膜の電気的特質

伊 東 謙 太 郎\*

(昭和42年11月8日受理)

## 1. 序 言

低温の基板に Ge を真空蒸着すると結晶格子の長距離秩序を失なった非晶質 Ge 膜がえられる<sup>1)</sup>. 非晶質 Ge は結晶質 Ge と同じく半導体的な電気伝導を示す<sup>2)</sup>. しかしながらその伝導機構はいまだ解明されていない. その理由として実験的には非晶質固体の電気伝導におよぼす不純物の影響または熱処理による効果が明らかでないこと, 理論的には<sup>3)</sup>原子格子の周期性がいちじるしく乱れているので非晶質物質のエネルギー・スペクトルを取り扱う場合に数学的な困難を伴うことおよび伝導担体の易動度が小さいので通常の輸送理論を適用できないことが考えられる.

最近, 非晶質 Ge 膜の光学的性質<sup>4)</sup>および結晶化過程<sup>5)</sup>に関する研究が発表されている. 本研究では特に非晶質 Ge 膜の電気伝導について膜厚効果, 不純物の影響および温度依存性を実験的に研究しよく知られた結晶質 Ge における電気伝導との相違を明らかにせんとするものである. 従来蒸着膜の生成は比較的低真空中で行なわれたので残留気体の影響を無視することができなかった<sup>2)</sup>. 本研究ではその影響がきわめて小さいと考えられる超高真空中で実験を行なっている. さらに低真空中での実験を行ない, 非晶質 Ge 膜の電気伝導におよぼす残留気体の影響を調べた.

## 2. 実 験 装 置

蒸着装置として文献<sup>5)</sup>に述べたと同じ金属性ベルジャーの超高真空装置および通常の油拡散ポンプで排気されるガラス・ベルジャーの真空装置を使用した. 基板材としてパイレックス・ガラス, スライド・ガラスおよび透明石英ガラスを用いた. これらの基板は蒸溜水およびアルコールで注意深く洗浄された. Ge 膜の両端に銀の蒸着膜電極を接触させて膜の電気抵抗 $R(\Omega)$ を測定し, その固有抵抗を次式から求める.

$$\rho = Rtd/l \quad (\Omega\text{-cm})$$

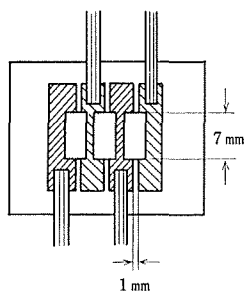
ここで,  $d$  (cm) は膜の幅,  $t$  (cm) は厚さ,  $l$  (cm) は電極間隔である. なお銀電極と非晶質 Ge 蒸着膜との間の接触抵抗は Ge 膜自身の抵抗に比べて無視できることを予め確めた. 蒸着膜の膜厚は $2000\text{\AA}$ 以下の薄い膜については多重反射干渉計で, 厚い膜に対しては通常の干渉顕微鏡で測定した. この場合膜厚の測定精度はそれぞれ $50\text{\AA}$  および  $300\text{\AA}$  である.

---

\* 通信工学教室, 講師

### 3. 非晶質 Ge 膜の電気伝導におよぼす 膜厚および残留気体の影響

タンダステンのコニカル・バスケットから 20cm 上方にある常温のパイレックス基板に N 型 30 $\Omega$ -cm の単結晶 Ge を真空蒸着する。このとき Ge の蒸着速度は 1 $\text{\AA}$ /sec の桁である。生成されつつある Ge 膜の光透過度を真空装置の外から監視しながら基板直下にある遮蔽板



□: Ge 膜    ▨: 銀膜電極    ▩: 金属箔

第1図 パイレックス基板上の非晶質 Ge 膜と電極

を移動させ厚さの異なる 3 つの Ge 膜試料を次々に製作する。膜を大気にさらすと膜の電気抵抗はその影響を受けるので<sup>5)</sup>測定はすべて真空中で行なわれた。第1図にパイレックス基板上にあらかじめ蒸着して取り付けられた銀電極および Ge 蒸着膜の形状を示す。蒸着後30分経過したときの膜の固有抵抗を一括して第1表に掲げる。

まずはじめに残留気体による影響が十分小さいと考えられる超高真空中で生成された非晶質 Ge 膜の固有抵抗と膜厚の関係について述べる。金属性ベルジャーの真空装置を4時間 300°C でベークしイオン・ポンプおよびサブプライメーション・ポンプで排気すると装置の真空度は 10<sup>-9</sup>Torr に達する。Ge の蒸発中における真空度を 5 × 10<sup>-9</sup> Torr またはそれ以下に保ってえられた Ge 膜の固有抵抗は膜厚によらず一定で、140 $\Omega$ -cm である (試料492)。このことは 2 × 10<sup>-7</sup>Torr の真空中で蒸着された試料についてもほぼ同様である (試料

第1表 種々の真空中で蒸着された非晶質 Ge 膜の常温における固有抵抗

試料名	492			214			103			512		534		
Ge 膜の番号	1	2	3	1	2	3	1	2	3	2	3	1	2	3
Ge 膜の膜厚 ( $\text{\AA}$ )	200	590	820	420	750	1350	570	1080	1190	1410	2500	420	940	1410
Ge 膜の固有抵抗 ( $\Omega$ -cm) × 10 <sup>-2</sup>	1.4	1.4	1.4	1.5	1.4	1.4	3.5	3.0	3.2	2.0	2.5	5.4	5.0	5.7
蒸発時の真空度 (Torr)	5 × 10 <sup>-9</sup>			2 × 10 <sup>-7</sup>			1 × 10 <sup>-4</sup>			3 × 10 <sup>-5</sup>		1 × 10 <sup>-4</sup>		
用いた蒸着装置	金属性ベルジャーの蒸着装置									ガラスベルジャー				

214)。このように非晶質 Ge 膜の固有抵抗が膜厚にほとんど依存しないことは結晶質 Ge 膜の固有抵抗が同じ膜厚範囲で膜厚に強く依存していること<sup>6)</sup>と著しい対照をなしている。従って次のように結論される。もし非晶質 Ge 膜の電気伝導に関して電導キャリアの平均自由行路なるものが考えられるならばそれは結晶質 Ge 膜における平均自由行路より 1 桁以上小さく、100 $\text{\AA}$  以下である。

次に低真空中で生成された Ge 膜について電気伝導におよぼす残留気体の影響を調べる。イオン・ポンプとサブプライメーション・ポンプの動作を停止させ、液体窒素で冷却されたモレ

キュラー・シーブ・トラップと油回転ポンプで装置を排気し真空度を  $1 \times 10^{-4}$  Torr に保つ。この低真空中で蒸着された非晶質 Ge 膜 (試料103) の固有抵抗は高真空中で蒸着された場合に比べて約 2 倍に増大している。残留気体中の水蒸気は蒸着膜を酸化し膜の固有抵抗を高くするものと考えられる。油拡散ポンプで排気される真空装置を用いた場合にもより低い真空中で蒸着された Ge 膜 (試料534) の固有抵抗はより高い。試料 103 と試料 534 を比較すると真空の質の違いによっても膜の固有抵抗に相異があらわれることがわかる。いずれにせよ残留気体の圧力が  $10^{-4}$ Torr のときその影響が顕著に現われる。

#### 4. 不純物元素の添加と Ge 膜の電気伝導

周知のように結晶質 Ge においてⅢ族およびⅤ族元素の不純物はそれぞれアクセプタおよびドナとして作用する。非晶質 Ge 膜へこれら不純物金属を添加し、それが Ge 膜の電気伝導にどのような影響をおよぼすかを調べた。真空装置として通常の油拡散ポンプを用い蒸発時の真空度は  $10^{-4}$ Torr である。基板としてスライド・ガラスを用いた。Al, In, Sb を各々含む Ge をタングステンのコニカル・バスケットに装填し高温で一旦溶解合金化したのち直ちにシャッターを開き 10~30 秒の間にすべてを蒸発させ膜厚 3,000~4,000Å の Ge 合金膜を蒸着する。このようにしてえられた蒸着膜について空气中常温における固有抵抗を測定しホール効果の測定を試みた。結果を第 2 表に示す。ここで不純物添加量とは最初に蒸発ヒーターに装填した不純物金属の Ge に対する原子%である。これら金属の蒸気圧は Ge の蒸気圧より数桁大きいので薄膜に含まれる不純物金属の含有割合は最初の不純物の割合とはかなり異なるかもしれない。半導体的伝導を示す固有抵抗の高い試料についてはキャリアの易動度が小さいのでホール信号を検出することができなかったが易動度は  $0.05\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$  より小さい。なお Al を極めて高濃度に含み金属的伝導を示す 2 試料についてそのキャリア濃度は最初の不純物量の約 4 分の 1 であることがわかる。Al を 1%以上添加した場合、合金膜の電気伝導度は添加量のほぼ 5 乗に比例して急激に増大している。In または Sb 不純物につ

第 2 表 不純物元素の添加と Ge 膜の固有抵抗

不 純 物	はじめの不純物の割合 (原子%)	常温における固有抵抗 ( $\Omega\text{-cm}$ )	ホ ー ル 係 数 $\text{cm}^3/\text{Coul}$
な し	0	$6.7 \times 10^2$	—
Al	1.4	$1.54 \times 10^2$	—
Al	3.2	$7.7 \times 10^1$	—
Al	5.9	$4.5 \times 10^{-1}$	—
Al	13	$5.9 \times 10^{-3}$	$5.4 \times 10^{-3}$
Al	23	$3.1 \times 10^{-3}$	$2.9 \times 10^{-3}$
In	6	$5.9 \times 10^{-3}$	—
Sb	10	$1.0 \times 10^{-1}$	—

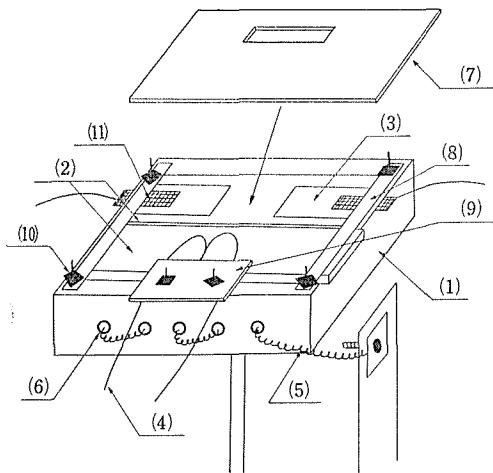
いてもその添加による効果は添加量が数原子%以上のときにはじめて顕著にあらわれる。このような不純物鈍感性は非晶質半導体一般が示す特質の一つであると思われる<sup>3)</sup>。

## 5. 非晶質 Ge 膜における固有抵抗の温度変化

非晶質 Ge 膜における固有抵抗の温度依存性を常温から非晶質—結晶質転移温度<sup>5)</sup>まで測定しそれが結晶質 Ge の場合とどのように異なるかを調べた。膜の表面および不純物の影響をさけるために厚い非晶質 Ge 膜 (膜厚 $1,000\text{\AA}\sim 10,000\text{\AA}$ ) について超高真空中 ( $10^{-9}\sim 10^{-8}$  Torr) で生成ならびに測定を行なった。基板として石英ガラスを用いているので高温部においても基板材の漏洩伝導は膜自体の電気伝導に比べて無視することができる。試料を載せるための加熱台としてとくにステンレス鋼で製作したものを用いベルジャー内でこれを $500^{\circ}\text{C}$ まで加熱しても装置内の真空度が $10^{-8}$  Torr 以下に保たれるように設計した。この加熱台を第2図に示す。熱電対をなるべく広い面積にわたって石英ガラスに密着させこれを薄い雲母片を隔てて金属板で押え基板温度を測定した。温度の測定精度は $5^{\circ}\text{C}$ である。

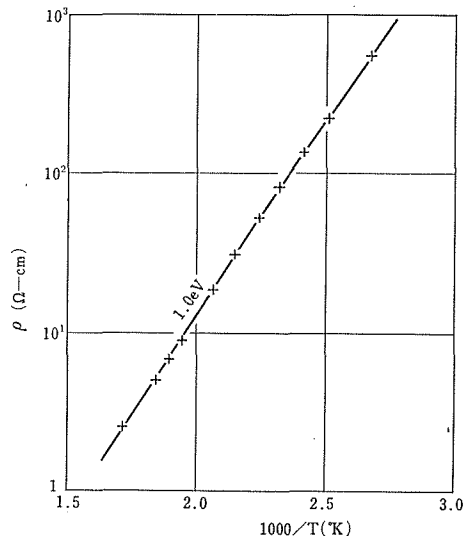
常温の基板に蒸着されたままの Ge 膜を加熱し次いで冷却するとその前後において固有抵抗は非可逆的に増大する<sup>5)</sup>。これは格子空孔などの格子欠陥が消滅または再構成するためと考えられる。しかし十分な加熱処理を施した場合膜の固有抵抗は第3図に示されるような温度依存性を示す。この固有抵抗—温度曲線のほぼ直線部分から電気伝導に対する活性化エネルギー  $\Delta E$  を求めるとその値として  $1.0\text{ eV}$  がえられる。 $\Delta E$  は次式から計算された。

$$\Delta E = 2k\Delta(\ln\rho)/\Delta(1/T)$$

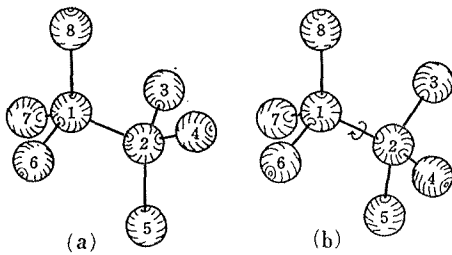


第2図 加熱台

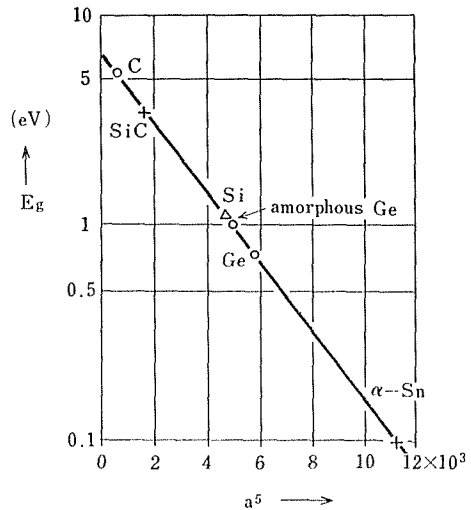
- (1) ステンレス製基板台 (2) 石英基板  
 (3) 銀膜電極 (4) Cu—コンスタンタン熱電対  
 (5) Wヒーター (6) アルミナ管 (7) マイカ  
 マスク (8) ステンレス板 (9) マイカ (10) ス  
 テンレス製ネジ (11) Mo板にNi線を接続した電極



第3図 熱処理された非晶質 Ge 膜における固有抵抗の温度依存性



第4図 正四面体結合  
(a) 結晶質 Ge (b) 非晶質 Ge  
(Richter らによる)



第5図 IV族半導体の禁止帯幅と lattice constant との関係

ここで、 $k$  はボルツマン定数、 $\rho$  は固有抵抗、 $T$  は絶対温度である。

この値は真性単結晶 Ge の活性化エネルギー  $0.72 \text{ eV}$  よりかなり大きい。次にこの実験事実を簡単に考察してみよう。非晶質 Ge における真性電気伝導を仮定しそのキャリアの易動度に対する活性化エネルギーを無視すれば上にえられた活性化エネルギーは非晶質 Ge の禁止帯幅に相当するであろう。Richter 等<sup>1)</sup> の X 線回折的研究によれば非晶質 Ge では原子配列の長距離秩序が失なわれているが短距離秩序は存在している。そして各 Ge 原子から  $2.36 \text{ \AA}$  はなれて 4 個の最近接 Ge 原子があり非晶質 Ge の基本構成単位として第 4 図(b) の様な結合を考えた。一方 IV 族半導体においてその格子定数とエネルギー禁止帯幅との間によく知られた関係—Moss の関係<sup>2)</sup>—がある。これを第 5 図に示した。さて上述の Richter 等の結果を Moss の関係に適用すると非晶質 Ge 膜のエネルギー禁止帯幅に相当する値として  $1.02 \text{ eV}$  がえられる。この値は前述の実験値  $1.0 \text{ eV}$  とよく一致する。Tauc 等は最近、光学的測定から熱処理されていない非晶質 Ge に対してエネルギー禁止帯幅に相当する値として  $0.88 \text{ eV}$ 、熱処理された試料に対して同じく  $0.92 \text{ eV}$  なる値を実験的に求めている<sup>4)</sup>。この場合にもやはり非晶質 Ge のエネルギー禁止帯幅は結晶質 Ge のそれよりも大きい。しかし著者の得た値よりもなお  $0.1 \text{ eV}$  ほど小さい。その理由として非晶質 Ge におけるキャリアの易動度が活性化エネルギーをもつことが考えられるがその他に彼等の試料の熱処理は十分でないことが指摘されるであろう。かくして非晶質 Ge では結晶質 Ge に比べてエネルギー禁止帯が拡大していることが考えられる。

## 6. 結 言

常温のガラス基板に真空蒸着された非晶質 Ge 膜の電気伝導について膜厚効果、不純物効

果および温度依存性を調べ次のような結果を得た。

i)  $10^{-9}\sim 10^{-7}$ Torr の真空中で生成された非晶質 Ge の常温における固有抵抗は膜厚 (100  $\sim$  1,000Å) にほとんど依存せず一定である。しかし  $10^{-4}$  Torr の真空中で生成された場合残留気体による効果があらわれ膜の固有抵抗は増大する。

ii) 非晶質 Ge 膜の電気伝導は III 族 (Al, In) および V 族 (Sb) の不純物元素添加に対して「鈍感」であることを確めた。

iii) 十分に熱処理された厚い非晶質 Ge の固有抵抗の温度依存性は結晶質 Ge におけるよりも大きく、電気伝導のための活性化エネルギーは 1.0 eV に達する。これは非晶質 Ge 半導体におけるエネルギー禁止帯の拡大に基づくものと考えられた。

本研究は著者が東京工業大学電子工学科に在学中に行なわれたものであり終始有益な御指導御助言をいただいた同科酒井善雄教授ならびに高橋清助教授に深く感謝する。著者はまた本報発表の機会を与えられた本学土屋英俊教授に謝意を表わす。

## 文 献

- 1) H. Richter, R. Schneider, Z. f. angew. Physik, 11 (1959) 277
- 2) L. Reimer, Z. Naturforschg, 13a (1958) 536
- 3) A. F. Ioffe, A. R. Regel, Progress in semiconductors, Vol. 4, 237, Heywood & Co., Ltd, London, 1960
- 4) J. Tauc, et al., J. phys. Soc. Japan, 21 suppl. (1966) 123
- 5) 伊東, 酒井, 材料科学, 3 (1966) 192
- 6) J. E. Davey, et al., Solid-State Electronics, 6 (1963) 205
- 7) T. S. Moss, Photoconductivity in the elements, Butterworth Scientific Publications, London, 1952

## Summary

### Electrical Properties of Amorphous Ge Films

Kentaro Iro

(Department of Electrical Communication, Faculty of Engineering)

Amorphous Ge film, vacuum-evaporated on glass substrates, is known as a sort of semi-conductor. The present thesis is intended to investigate the influences of film thickness and impurities on its electrical resistivity as well as the temperature dependence of the resistivity, and following conclusions are drawn;

It (i. e., resistivity of amorphous Ge film) is independent of the thickness of the film within the range of 200-1000Å.

It is also independent of the vacuum ambients when film is produced in the vacuum of  $10^{-9}$ - $10^{-7}$  Torr, though it grows higher when produced in  $10^{-4}$  Torr owing to the incorporation of residual gases.

It is rather insensitive to the addition of impurities such as Al, In and Sb below 1 atomic per cent.

The temperature dependence of resistivity of pure, well-annealed amorphous Ge film was measured (below amorphous-crystalline transition temperature). And it is found that the activation energy for the electrical conduction amounts to 1.0 eV. This is to be interpreted in terms of the energy band gap broader than in the case of crystalline Ge.