Au/ $\text{Si}_{12}\text{Te}_{48}\text{As}_{30}\text{Ge}_{10}$ / Al_2O_3 /Al 構造の 電流 - 電圧特性

正員 竹田 敏雄 (東海大)

正員 野上 暁一 (九州工大)

1. ま え が き

金属/非晶質カルコゲナイド/金属構造の直流電流電圧特性(以下、 I - V 特性と記す)についてはいろいろと調べられているが⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾, 電極と非晶質カルコゲナイドの間の界面に酸化膜が存在する場合の I - V 特性については, あまり詳細な研究はなされていないようである⁽⁴⁾。

一方, Al/ Al_2O_3 /非晶質 Ge 構造において, Al_2O_3 膜を通して Al から非晶質 Ge の中へ電子をトンネル注入することによって, 非晶質 Ge のエネルギー帯の尾部分や表面電位などに関する物理的情報が得られるという指摘⁽⁵⁾がなされて以来, この電子トンネル注入法は非晶質材料の帯構造を調べる有力な手段として研究がなされている⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾。しかし, 情報を得ようとして対象にされてきた非晶質材料は, 主に非晶質 Ge や Si_1 などのテトラヘドラル配位をもつものが多く, カルコゲナイド系非晶質半導体を扱った報告は数少ない⁽⁹⁾。また, 前者の I - V 特性が極性反転に対して対象であるのに対して, 後者の例($\text{TeSeAs}_2\text{Te}_3$)では I - V 特性は著しく非対称となると報告されている⁽⁹⁾。後者についての詳細な解析はまだなされていないようであるが, I - V 特性が著しい非対称性を示す理由の一つとして, Osmun 氏⁽⁹⁾は非晶質カルコゲナイド内のポラロン状態の存在を挙げている。

そこで本論文では, Au/非晶質 $\text{Si}_{12}\text{Te}_{48}\text{As}_{30}\text{Ge}_{10}$ (以下, α -STAG と記す)/ Al_2O_3 /Al 構造の I - V 特性を測定し, その温度依存性を調べて簡単な電気伝導機構モ

デルを提案し, かつそれによって α -STAG に関するどのような物理的情報が得られるかについて検討を行なう。

2. 実験方法

本実験に用いた試料は他の文献⁽²⁾を参考にして次のようにして作成した。 $\text{Si}_{12}\text{Te}_{48}\text{As}_{30}\text{Ge}_{10}$ (原子比%) の成分比を持つ粉末混合材料を 10^{-8} Torr で透明石英管内に封じ込めて, $1, 100^\circ\text{C}$ で 15 時間かくはんしながら熱処理した後, 水中でクエンチする。これを再び粉末にして Ta ボートから 20 cm の距離にあるガラス基板上へ約 $150 \text{ \AA/s}$ の速さで蒸着して薄膜を得る。蒸着時の真空度は 10^{-8} Torr である。測定にかけるとき最終的な試料の形状は, ガラス基板上で α -STAG 薄膜をはさんで蒸着電極が交差するサンドイッチ形構造である。底部電極は α -STAG 薄膜を蒸着する前に一度空気に触れさせるので, 記号 $\langle \rangle$ を用いて上部電極と区別する。例えば, 上部電極が Al で Au が底部電極の場合の試料は Al- $\langle$ Au $\rangle$ と表現する。底部電極を意図的に空気にさらした時間は約 10 分間であるが, 10^{-8} Torr の真空度に達するまでには更に 40 分経過している。また, 測定の際に電極破壊が起こらないようにいずれの電極も厚く作ってある。 I - V 特性は直流測定で得たものである。 I - V 特性の温度依存性は試料を入れて内部を真空にした容器を温度制御そうの中に沈めて測定を行なった。試料の経時変化によるデータの不一致を防ぐために, 試料作成直後(3時間以内)における測定結果についてのみ議論する。

3. 実験結果と議論

初めに, Al- $\langle$ Au $\rangle$ および Au- $\langle$ Al $\rangle$ 構造の室温における I - V 特性を両対数グラフにプロットしたものを図 1 に示す。Al- $\langle$ Au $\rangle$ 構造の I - V 特性〔曲線(a)〕

Current-Voltage Characteristics of Au/ $\text{Si}_{12}\text{Te}_{48}\text{As}_{30}\text{Ge}_{10}$ / Al_2O_3 /Al Structure. By Toshio Takeda, Member (Department of Electronics in Fukuoka Campus, Tokai University) & Gyoichi Nogami, Member (Department of Electrical Engineering, Kyushyu Institute of Technology).

竹田敏雄: 正員, 東海大学福岡教養部

野上暁一: 正員, 九州工業大学電気工学科

図1 Al-⟨Au⟩ および Au-⟨Al⟩
構造の I - V 特性

Fig. 1. I - V characteristics of Al-⟨Au⟩ and Au-⟨Al⟩ structure.

は極性反転に対して対称であり、低バイアスにおける電流はオーム則に従い、高バイアスでは電流は電圧の2乗に比例して増加する。ところで、金属電極近傍における非晶質半導体のバンドの曲がりについては、Au側では上方に、Al側では大きく下方に曲がっているという光起電力測定による結果が報告されているが⁽²⁾、我々も同様に開放起電力を測定してこれと同様の結果を得ている。しかしながら、この電位障壁に起因するものとして報告されている Al-Au 構造における著しい整流特性⁽²⁾と同様の I - V 特性を、Al-⟨Au⟩ 構造において得ることはできなかった。電位障壁が存在してもなおかつ前述のような特徴を持つ我々の試料の I - V 特性は、Wallace氏⁽⁴⁾によって得られた I - V 特性と一致する。従って、本論文の Al-⟨Au⟩ 構造においてはWallace氏⁽⁴⁾が指摘しているように、電極近傍における生成/再結合過程による接触抵抗の低下が起こってバルクの性質が強く現われてくるものと考えられる。高バイアスにおける $I \propto V^2$ 特性はバルク内の空間電荷制限電流によるものと著者らは考えているが、これについては深く議論しない。

一方、Alを一度空気に触れさせて作った Au-⟨Al⟩ 構造の I - V 特性は、図1曲線(b)で示すように Al-⟨Au⟩ の I - V 特性と全く異なった様相を呈する。極性反転に対してわずかに非対称となるが、この

点を除けば Wallace氏⁽⁴⁾のデータとほぼ一致する。この曲線(b)が曲線(a)と異なる点は、低バイアスにおける抵抗の増大である。Alは酸化されやすい金属であり、室温の空気に短時間触れただけで 20 Å 近い Al_2O_3 層ができる⁽¹²⁾とされていることから考えて、Au-⟨Al⟩ の試料の α -STAG/⟨Al⟩ 界面には高抵抗の Al_2O_3 層ができたものと判断する。

さて、図1曲線(b)に(1)、(2)、(3)と番号を添えて示したように、この特性には大きく分けて三つの領域がある。低バイアスの領域(1)は、界面における Al_2O_3 層の生成に起因する高抵抗領域である。 I - V 関係は線形に近い。もし、この領域の電流が Al_2O_3 内の熱平衡キャリアによるものとすれば、コンダクタンスの温度依存性から Al_2O_3 に相当する大きな活性化エネルギーが得られるはずであるが、我々の経験上室温付近の温度依存性は非常に弱いので、この領域の電流は薄い Al_2O_3 膜を通してのトンネル電流⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾によるものであろうと推測している。高バイアスの領域(3)の I - V 特性は Al_2O_3 膜の介在しない試料の特性〔曲線(a)〕に近づき、電流は電圧の2乗に比例して増加しているので、曲線(a)と同様にバルク内の空間電荷制限電流によるものと考えられる。領域(2)では、 I - V 特性は極性反転に対して小さな非対称性を示す。これは整流特性と呼べるほどのものではないが、便宜上同一電圧に対する電流値が大きくなる $\text{Au}^\ominus$ -⟨Al⟩ $^\oplus$ バイアス方向を順方向と呼ぶことにする。この領域の I - V 特性は、片対数グラフにプロットすると図2に示すように、順逆いずれのバイアス方向でも直線となる部分が存在する。すなわち、領域(2)における I - V 特性は

$$I = I_0 \exp(qV/nkT) \dots\dots\dots (1)$$

の形で表わされる。これは MIS ダイオード⁽¹³⁾の I - V 関係と全く同じであり、本構造がバルクが非晶質半導体となっただけの MIS 構造であることから予想され得る特性である。従って、電気伝導機構の解明には MIS ダイオードの場合⁽¹³⁾と類似の議論が可能であろう。事実、後述するように Al_2O_3 膜(方形形トンネル障壁)を考慮して変形した熱電子放出機構の電流電圧の関係式は、(1)式の形の指数関数となる。

さて、前述のように金属と非晶質半導体の界面に空乏層が存在することは確からしいが、金属/結晶半導体の界面とは異なった界面特性を持つと思われる。後者の空乏層が 10^{-6} m 程度であるのに対して、前者の場合はこれより2けた程度小さく 10 nm 程度であるとされている⁽⁴⁾。また、種々の金属の組合せからなる金属/非晶質半導体/金属のサンドイッチ構造の I - V

図 2 Au-⟨Al⟩ 構造の I - V 特性の温度依存性Fig. 2. Temperature dependence of I - V characteristics of Au-⟨Al⟩ structure.

特性が線形であることから、非ブロッキングコンタクトを形成していることは確からしい。これらのことから、Wallace 氏が結論しているように⁽⁴⁾、界面近傍における支配的な電流輸送機構は生成/再結合機構であると考えられる。

また、前述のような Al 電極近傍のバンドの大きな曲がり方を考慮すると、図 3 に示すような Au-⟨Al⟩ 構造に対するエネルギー帯図が描ける。ただし、 E_c 、 E_i 、 E_v で示したのはモビリティギャップの両端である。 Al_2O_3 膜の STAG 側の表面には酸素による準位が形成されており、これに ⟨Al⟩ 電極側から移動してきた電子がトラップされて ⟨Al⟩ 側が正となるような内部電界が発生する⁽¹²⁾ とされているので qV_i でそれを表現した。Al の仕事関数 ϕ_m と STAG の電子親和力 χ_s との差は

$$\phi_0 = \phi_m - \chi_s \dots\dots\dots (2)$$

Al 側から見た熱電子放出の障壁の高さ ϕ_{00} は

$$\phi_{00} = \phi_0 + qV_i \dots\dots\dots (3)$$

で表わされる。

図 3 (b), (c) は、それぞれ順バイアスと逆バイアスの場合のキャリアの動きを示すための簡略化されたバンド図である。しかし、実際には印加電圧は各部分に分配されているはずだから、定量的扱いをするため

図 3

Fig. 3.

に図 4 (順方向) のように書き直す。コンタクトの近傍を誇張して描いたので寸法は不正確である。領域 (2) では電流は極めて小さいので、バルク部分の電圧降下は極めて小さいと考えられる。すなわち、電流の律速段階が Al_2O_3 膜およびその近傍での電子移動にあると考えている。 W は空乏層の幅、 L_D はキャリアの拡散距離である。STAG/ Al_2O_3 界面からの距離 L_D 以内に発生したキャリアは界面に到達することができるが、 Al_2O_3 層でブロックされ、キャリアの蓄積が生ずる。これによる擬フェルミ準位 E_{fn} を破線で

図4 順バイアスにおけるバンド図

Fig. 4. Energy band diagram in the forward bias.

示し、界面における上昇分を $\beta'qV$ で表現した。また、ドリフトの効果もあると考えられるので、上述の L_D はキャリアが界面に到達し得る最低限の距離を意味する。擬フェルミ準位 E_{fn} もキャリア集積へのドリフトの効果を含めて考えたものである。 α は Al_2O_3 層へかかる電圧の割合である。 Al_2O_3 がなければ $\langle \text{Al} \rangle$ 電極側からの熱電子放出は

$$\exp(-\phi_{b0}/kT)$$

に比例するが、 Al_2O_3 があってこれに αqV だけ電圧が分配されると障壁の高さが αqV だけ高くなるので、この項は

$$\exp\{-(\phi_{b0} + \alpha qV)/kT\}$$

と書き直される。また、この熱電子放出は界面に存在する Al_2O_3 (方形形障壁) を通して行なわれなければならない。 $\langle \text{Al} \rangle$ 側から見た方形形トンネル障壁の高さを図3(a)のように γ_m とし、このトンネル障壁の厚さを $\delta(\text{\AA})$ とすると、障壁をトンネルする確率⁽¹³⁾は

$$\exp(-K\gamma_m^{1/2}\delta)$$

ただし、 $K=1.01 \approx 1$

に比例するから、結局、方形形トンネル障壁を通して $\langle \text{Al} \rangle$ 側から STAG 側へ熱電子放出する量は

$$\exp\{-(\phi_{b0} + \alpha qV)/kT\} \exp(-\gamma_m^{1/2}\delta)$$

に比例する。次に、STAG 側から $\langle \text{Al} \rangle$ 側へ移るべき電子の量は界面におけるフェルミ準位の上昇分だけ増加するので、

$$\exp\{-(\phi_{b0} - \beta'qV)/kT\} \exp(-K\gamma_s^{1/2}\delta)$$

に比例する。ここで、 γ_s は STAG 側から見た方形形トンネル障壁の高さである。また、 K は前述と同様にして $K \approx 1$ と置くことができる。

以上のようにしてキャリアの相互移動を考えると、結局、順方向電流 I_f は

$$\begin{aligned} I_f &\approx SAT^2 \left\{ \exp\left(-\frac{\phi_{b0} - \beta'qV}{kT}\right) \right. \\ &\quad \times \exp(-\gamma_s^{1/2}\delta) - \exp\left(-\frac{\phi_{b0} + \alpha qV}{kT}\right) \\ &\quad \times \exp(-\gamma_m^{1/2}\delta) \left. \right\} \\ &= SAT^2 \exp\left(-\frac{\phi_{b0}}{kT}\right) \exp(-\gamma_s^{1/2}\delta) \\ &\quad \times \exp(\beta'qV/kT) \\ &\quad \times \left[1 - \exp\left\{-\frac{(\alpha + \beta')qV}{kT}\right\} \right. \\ &\quad \times \exp\{(\gamma_s^{1/2} - \gamma_m^{1/2})\delta\} \left. \right] \dots\dots\dots (4) \end{aligned}$$

ここで、 S : 試料の面積、 A : リチャードソン・ダッシュマンの定数で $A=4\pi m^*qk^2/h^3$ 、 m^* : 電子の有効質量、 k : ボルツマン係数、 h : プランクの定数、 T : 絶対温度となる。

図1、図2からわかるように、 $\text{Au}-\langle \text{Al} \rangle$ 構造の I - V 特性は順方向と逆方向の差が小さい。これは γ_s と γ_m の差異が小さいことを示唆している。そこで、(4) 式の最後の項で $\gamma_s \approx \gamma_m$ と近似する。またこの低電流領域では、前述のようにバルクの電圧降下は無視できるので $(\alpha + \beta')$ は1に近い。従って、 $kT \approx 0.025 \text{ eV}$ のとき領域(2)の電圧値に対して指数関数項

$$\exp\{-(\alpha + \beta')qV/kT\}$$

は十分に小さい。

以上の近似を用いて(4)式を書き直すと、次のようになる。

$$I_f = I_{f0} \exp(qV/n_f kT) \dots\dots\dots (5)$$

$$I_{f0} = C_f \exp(-\phi_{b0}/kT) \dots\dots\dots (6)$$

$$C_f = SAT^2 \exp(-\gamma_s^{1/2}\delta) \dots\dots\dots (7)$$

$$n_f = 1/\beta' \dots\dots\dots (8)$$

一方、逆バイアスにおいて Al_2O_3 膜にかかる割合を α' とする。また STAG/ Al_2O_3 膜界面でブロックされた正孔は再結合を促進し、その結果、電子に対する擬フェルミ準位を低下させる。界面におけるこの低下分を $\eta'qV$ とすると、(4)式と同様にして逆方向電流 I_r は次のようになる。

$$\begin{aligned} I_r &= SAT^2 \left\{ \exp\left(-\frac{\phi_{b0} - \alpha'qV}{kT}\right) \right. \\ &\quad \times \exp(-\gamma_m^{1/2}\delta) - \exp\left(-\frac{\phi_{b0} + \eta'qV}{kT}\right) \\ &\quad \times \exp(-\gamma_s^{1/2}\delta) \left. \right\} \end{aligned}$$

$$= S A T^2 \exp\left(-\frac{\phi_{b0}}{kT}\right) \exp(-\gamma_m^{1/2} \delta) \\ \times \exp\left(\frac{\alpha' q V}{kT}\right) \left[1 - \exp\left\{-\frac{(\alpha' + \eta') q V}{kT}\right\}\right] \\ \times \exp\{(\gamma_m^{1/2} - \gamma_s^{1/2}) \delta\}$$

前述と同様に、最後の二つの指数項を無視して式を書き換えると、

$$I_r = I_{r0} \exp(qV/n_r kT) \dots\dots\dots (9)$$

$$I_{r0} = C_r \exp(-\phi_{b0}/kT) \dots\dots\dots (10)$$

$$C_r = S A T^2 \exp(-\gamma_m^{1/2} \delta) \dots\dots\dots (11)$$

$$n_r = 1/\alpha' \dots\dots\dots (12)$$

となむ。さて、以上の式からどのような物理的情報が得られるかを考えてみる。まず、図2(b)において逆方向 I - V 特性の $V \rightarrow 0$ に対する外そう値 I_{r0} を読み取って、 $1/T$ に対して $\ln(I_{r0}/T^2)$ のグラフを描くと図5のようになる。(10)、(11)式からわかるように、図5のグラフの傾きは ϕ_{b0} を与える。一般に金属側から見た障壁の高さは(2)、(3)式の形で与えられ温度に依存しない。一方、拡散電位 V_d は ϕ_{b0} と $(E_c - E_f)$ の差で与えられるが、通常の半導体では $(E_c - E_f)$ が温度依存性をもつため拡散電位も温度に依存する。しかるに、非晶質半導体では E_f が温度によらずバンドの中央に位置しているために、拡散電位も温度に依存しないと予想される。こうして ϕ_{b0} が決まると拡散電位は

$$qV_d = \frac{1}{2} E_g - \phi_{b0} \dots\dots\dots (13)$$

で求められる。次に、図5において $(1/T) \rightarrow 0$ に対する外そう値を読み取ると、この値は(10)、(11)式からわかるように、 $SA \exp(-\gamma_m^{1/2} \delta)$ の値である。 S , A , γ_m は既知であるから、読み取った外そう値にこれらを代入して Al_2O_3 膜の厚さ δ を推算することができる。順方向 I - V 特性についても同様の作業を行なう。すなわち、図2(a)から $V \rightarrow 0$ に対する外そう値 I_{f0} を読み取り、 $(1/T)$ に対して $\ln(I_{f0}/T^2)$ をプロットして図5を得る。このグラフの傾きもまた逆方向の場合と同様に ϕ_{b0} の値を与えるものであり、双方の値は一致するべきは必ずのものである。図5の $(1/T) \rightarrow 0$ に対する外そう値は $SA \exp(-\gamma_s^{1/2} \delta)$ である。この中で未知の量は γ_s と δ であるが、逆方向特性から δ が推算されているので、これを用いれば未知の値 γ_s を推算することができる。 γ_s が決まれば図3(a)を参照して α -STAG の電子親和力を推算することができる。すなわち

図5 $1/T$ に対する I_0/T^2 の片対数プロット
Fig. 5. (I_0/T^2) is plotted semi-logarithmically against $(1/T)$.

表1 諸物理量の推算値

Table 1. Estimated values of the physical quantities.

	ϕ_{b0} (eV)		qV_d (eV)		δ (Å)	γ_s (eV)	χ_s (eV)
	F	R	F	R			
UL7-2C	0.18	0.18	0.32	0.32	13.9	2.97	4.12
UL7-3C	0.18	0.18	0.32	0.32	14.1	2.95	4.10
UL11-2A	0.16	0.15	0.34	0.35	14.9	2.86	4.01

$$\chi_s = \gamma_s + \chi_0 \dots\dots\dots (14)$$

ここで、 χ_0 は Al_2O_3 膜の電子親和力であって、既知の値である。

以上のようにして推算された未知の物理量をまとめたものが表1である。図6には諸量の間の関係を示してある。既知の量はそれぞれ次の値を用いた⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾。 $\phi_m = 4.1 \text{ eV}$, $\gamma_m = 2.95 \text{ eV}$, $\chi_0 = 1.15 \text{ eV}$, $E_g = E_c - E_v = 1.0 \text{ eV}$ (測定値)。また電子の有効質量 m^* は通常の電子の値 m_0 を用いた。表1からわかるように、 ϕ_{b0} の値——従って V_d は順逆両方の特性から得られた値は良く一致しており、 $V_d \approx 0.32 \text{ V}$ 程度であった。この値はまた線形目盛で描いた I - V 曲線の接線を外そうするという従来の方法でも確認したが、約 0.3 V 程度となり良い一致を示した。 Al_2O_3 膜の厚さ δ は 14 Å 程度と推算されたが、これは仮定されたモデルに従って計算した結果得られた数値であって、必ずしも2けたの精度があるとは言えない。しかし、室温、空気

図 6 諸物理量間の関係図

Fig. 6. Mutual relations among the physical quantities.

中で成長する Al_2O_3 膜は $20 \text{ \AA}$ 近くにもなるという Mott 氏のデータ⁽¹²⁾ に近く、妥当な値ではないかと考える。 α -STAG の電子親和力 χ_s についてはこれまで報告がなかったが、本論文のモデルによれば 4.1 eV 程度と推算される。

4. 結 論

電極と α -STAG の界面に Al_2O_3 膜が存在する $\text{Au}/\alpha\text{-STAG}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 構造の I - V 特性の温度依存性を調べ、この構造における電気伝導機構のモデルとして方形トンネル障壁を考慮した熱電子放出モデル

を提案した。このモデルを定量的に扱うことにより、 Al_2O_3 膜の厚さ $\delta \approx 14 \text{ \AA}$ 、 α -STAG の Al_2O_3 側の拡散電位 $V_d \approx 0.32 \text{ V}$ 、および α -STAG の電子親和力 $\chi_s \approx 4.1 \text{ eV}$ など未知の物理量を推算した。

(昭和 56 年 5 月 6 日受付, 同 56 年 10 月 14 日再受付)

文 献

- (1) S.A. Altunyan & V.I. Stafeyev: *Soviet Phys.-Semiconductors*, **4**, 431 (1970)
- (2) 白石・黒須・飯田: 応用物理, **45**, 640 (昭 51)
- (3) 白石・黒須・飯田: 応用物理, **47**, 210 (昭 53)
- (4) A.M. Wallace, A.E. Owen & J.M. Robertson: *Phil. Mag.*, **38**, 57 (1978)
- (5) A. Nwachuku & M. Kuhn: *Appl. Phys. Letters*, **12**, 163 (1968)
- (6) J.W. Osmun & H. Fritzsche: *ibid.*, **16**, 87 (1970)
- (7) C.W. Smith & A.H. Clark: *Thin Solid Films*, **9**, 207 (1972)
- (8) J.J. Hauser: *Phys. Rev. (B)*, **9**, 2544 (1974)
- (9) J.W. Osmun: *Solid State Commn.*, **13**, 1035 (1973)
- (10) P.V. Gray: *Phys. Rev.*, **140**, 179 (1965)
- (11) J. Shewchun, A. Waxman & G. Warfield: *Solid State Electronics*, **10**, 1165 (1967)
- (12) N.F. Mott: *Trans. Faraday Soc.*, **43**, 429 (1947)
- (13) H.C. Card & E.H. Rhoderick: *J. Phys. (D)*, **4**, 1589 (1971)
- (14) S.M. Sze: *Physics of Semiconductor Device*, p. 468 (1969) Wiley- Interscience, New York
- (15) J. Kolk & E.L. Heasell: *Solid State Electronics*, **23**, 223 (1980)