UDC 537.58:537.222.24:537.226.82
537.525.92

論文

52-A 69

イオン空間電荷分極による熱刺激電流

正員 山下 建 (東工大)

正員 日野 太郎 (東工大)

1. ま え が き

熱刺激電流 (TSC) は絶縁体中の荷電粒子の挙動についての研究に幅広く活用されるようになってきた。また, TSC は絶縁体中に形成される空間電荷の性質に関する諸量の測定にも有効な手段であると考えられ, すでに外部から注入された電荷が形成する空間電荷については, その総電荷量, 平均位置, 空間電荷電界などの測定が試みられている⁽¹⁾。しかし, イオンなど絶縁体内部の電荷が電界印加によってドリフトし, 偏りを生じたとき形成される空間電荷の TSC による測定については, イオン結晶などで報告があるが⁽²⁾, 一般の絶縁体についての組織的な検討はほとんど行われていない。TSC によってこれらの測定を行なうためには, まず他の荷電粒子, すなわち双極子あるいはトラップ電荷などによる TSC との性質の相違をそれぞれ検討しておく必要がある。双極子による TSC とトラップ電荷による TSC の性質の相違についてはすでに報告したが⁽³⁾, 残るドリフトイオンによる TSC の特徴について調べるのが本論文の目的の一つである。特にトラップ電荷との識別は, 絶縁体の電気伝導を担う粒子が電子であるかイオンであるかという, しばしば議論される問題とも関連して重要であると思われる。本論文ではすでに多くの研究が行なわれている, Na^+ イオンを含む SiO_2 膜を試料として用い, ドリフトイオンによる TSC の特徴について調べ, 更にいくつかの物理量の測定について述べる。

2. 実験方法

実験に用いた試料は熱酸化 SiO_2 膜で抵抗率 $5 \sim 10 \Omega \cdot \text{cm}$ のシリコン (111) 面を水蒸気を含む酸素中で酸化したものである。酸化温度は $1,050^\circ\text{C}$ であり, SiO_2 膜の厚さは約 $1,500 \text{ \AA}$ のものが用いられた。この膜の表面に Al または Au を電極として蒸着した。電極の形状は直径約 1.4 mm の円形で面積は約 1.5 mm^2 である。Si 基板の裏面にも Al を蒸着した。

試料は第1図のように液体窒素を通すパイプと加熱用のヒータを取付けた銅板上に固定される。測定は常に 10^{-5} Torr 程度の真空中で行なわれた。TSC の測定手順は次のとおりである。まず高温 T_0 ($100 \sim 250^\circ\text{C}$ 程度) で温度を一定に保ち, バイアス電圧 V_b (極性は以後すべて金属電極に対するものとする) を一定時間 t_b だけ印加し, その後, 電圧印加のまま室温まで急冷する。次に試料を短絡した状態で温度を一定速度 (約 0.2 K/s) で上昇させながら, 電流 (TSC)

第1図 測定装置と回路の略図

Fig. 1. Schematic diagram of measuring apparatus and circuit.

Thermally Stimulated Current due to Ionic Space Charge Polarization. By Ken Yamashita, Member & Taro Hino, Member (Department of Electrical and Electronic Engineering, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology).

山下 建: 正員, 東京工業大学工学部電気電子工学科
日野太郎: 正員, 東京工業大学工学部電気電子工学科

を測定し、記録する。温度の上昇は装置の都合上およそ 350°C 以下にとどめた。また、必要に応じて T_b における充電電流（吸収電流）も記録した。

SiO_2 膜試料は通常、 Na^+ イオンをある程度含むと考えられるが、更にこの量を増して測定を容易にするため、次のような簡単な処理を一部の試料に行なった。すなわち、 NaCl の約 10% の水溶液に電極を蒸着する前の試料を室温で 5 分間浸し、そのまま乾燥させた後電極を蒸着した。このように処理した試料の TSC は処理しないものより大きくなるが、TSC の活性化エネルギーには変化がみられず、後に述べる諸特性にも明確な差異は認められなかった。以下ではこの処理を行なった試料（試料 1 とする）について得られた結果を主として述べ、処理を行っていない試料（試料 2）についての結果も一部に示す。但し、試料 1, 2 は同一シリコン基板から切取ったものである。また、電極金属は Al, Au についてそれぞれ測定を行なったが、以下で検討する結果に関しては特に差異はなかった。なお、試料は測定に入る前に測定温度範囲内で昇降温を短絡のまま行ない、更に TSC を適当な条件で数回測定して再現性のあることを確かめてから測定を行なった。

3. 実験結果

〈3.1〉 試料 TSC の一般的特徴 熱酸化 SiO_2 膜試料の TSC の実測例を第 2 図に示す。三つの TSC の山のうち A, C は試料 1 に現われるもので、B は本研究で取扱っていない他の試料の参考例である。本論文で検討するのは高温に現われる C である。A は Si- SiO_2 界面の準位からの電子の放出によるものと思われる^{(4)~(6)}。また、B は SiO_2 膜中の電子性トラップから解放された電荷によるものと思われるが⁽³⁾、その

第 2 図 Al- SiO_2 -Si MIS 試料の TSC

Fig. 2. TSC in the sample of Al- SiO_2 -Si MIS structure.

原因など詳しいことはわかっていない。C の山が Na^+ イオンのドリフトによるものと思われ、この山の性質について以下に述べる。C の性質を調べるためには、A, B など他の山と分離して測定する必要がある。A は測定条件を変えても室温以下にしか現われないので、室温以上での C の測定とは容易に分離される。一方、B と C は近い温度域に現われるので分離が必要である。しかし、B の山の大きさは試料によってかなり違いがあり、ここで用いた試料では B は C に比べて無視できるほど小さく、特に分離の操作は行っていない。また C よりも高温に TSC の山が観測されるが、これについては高温のため詳しい測定が行なえなかった。但し、バイアス電圧を印加する温度 T_b が 500 K 以下であれば、この山はほとんど現われず、以下で述べる条件での測定には影響はない。なお最近、測定方法はここで述べるものとはかなり異なるが、 SiO_2 膜中の Na^+ イオンによる TSC が報告されている⁽⁷⁾⁽⁸⁾。その TSC の山は測定条件によってかなり現われる温度が変化するが、大体 400~500 K 程度に現われ第 2 図の C と同様な温度である。

第 3 図は電圧、温度などを一定の条件 ($V_b=2$ V, $T_b=486$ K) とし、バイアス電圧印加時間 t_b を変化したときの TSC によって流れた電荷（以下 TSC 電荷と呼ぶ）と温度 T_b でバイアス電圧 V_b を印加したとき、測定された充電電荷量の変化を示したものである。TSC 電荷と充電電荷は大体一致しており、分極現象の特徴が観測される。いま第 4 図のように短絡時の平衡状態におけるイオンの電荷分布を $\rho_0(x)$ とする。MIS 構造 SiO_2 膜の場合、 Na^+ イオンの挙動について従来は容量-電圧 (C-V) 特性を用いた多くの研究がなされているが⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾、これらの結果や放射化した Na のラジオトレーサによる分布測定⁽¹¹⁾によれば、短

第 3 図 充電電荷および TSC 電荷のバイアス電圧印加時間 t_b による変化

Fig. 3. Charge obtained from charging current and TSC vs. biasing time t_b characteristic.

第4図 絶縁膜中のイオンの分布

Fig. 4. Ion distribution in the insulating film.

絡時でも第4図に示すように $\rho_0(x)$ は金属側に偏って存在すると考えられている。また、通常の絶縁体中で一種類のイオンの移動だけを考慮する場合には、電荷の中性を保つために等量の移動しない逆の電荷を考慮することが多いが、この試料の場合には $C-V$ 測定の結果などからイオンによる正電荷のみが存在すると考えられている⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。ここでも、これらの結果に従って絶縁膜中に第4図に示すように、単位面積あたり正の電荷 Q_i が $\rho_0(x)$ のように分布しているものとする。但し、以下に述べる議論の範囲では $\rho_0(x)$ はどのような形であってもよく、また電荷が負のみ、あるいは正負等量の場合でも基本的な取扱いは同様である。さて、 $\rho_0(x)$ が電圧印加によって $\rho_1(x)$ のように変化したとする。このとき外部回路に流れた電荷量 Q_c は、イオンの全電荷量 Q_i が保存されていれば $(\int_0^d \rho_0(x) dx = \int_0^d \rho_1(x) dx)$ 、金属電極または半導体（以下、特に断わらない限り両者を含めて単に電極という）に誘起される電荷 Q_m または Q_s の変化分に相当し、

$$Q_c = -\int_0^d \frac{x}{d} \{\rho_1(x) - \rho_0(x)\} dx \dots\dots\dots (1)$$

と表わされる。但し、電荷量はすべて単位面積あたりとし、 d は絶縁膜の厚さである。この電荷 Q_c が充電電荷量である。更に TSC を測定した後の電荷分布を $\rho_2(x)$ とすると、この場合にもイオンの全電荷量は保存されているので、TSC 電荷 Q_{TSC} は (1) 式と同様の式で示される。

$$Q_{TSC} = -\int_0^d \frac{x}{d} \{\rho_2(x) - \rho_1(x)\} dx \dots\dots\dots (2)$$

第3図は Q_c, Q_{TSC} の絶対値がほぼ等しいことを示しているから、放電後の分布 ρ_2 はおおそ最初の分布 ρ_0 になっていると考えられる。また、この TSC は常に充電電流と逆方向、すなわち脱分極電流の方向に流れ、トラップ電荷の場合のように、充電電荷が短絡回路における放電電荷より大きいという現象⁽¹²⁾は見られなかった。以上の性質は絶縁体内部の電荷が電

界印加によって偏りを生じ、電界が取去られるともとの状態へもどる現象、つまり分極現象の特徴を示しているものと思われる。なお、先に述べた $C-V$ 特性からも Q_c, Q_{TSC} が求められるが、これについても測定を行ない、TSC 電荷とほぼ対応していることが確かめられている⁽¹³⁾。

第3図で t_b に対する電荷 Q の変化を見ると、 Q は t_b が 20 分を超えると飽和している。この飽和はイオンが電極（この場合 Si 側）に $V_b (=2V)$ によって可能な限界までドリフトしたことを示すと考えられる。この t_b が長く Q が飽和している状態と、 t_b が短く Q が飽和に達する前の状態とでは TSC の性質に相違が見られ、両者の性質について更に以下で述べる。

〈3.2〉 バイアス電圧印加時間が短い場合の TSC

t_b が短い場合はイオンの移動量が少ないので、拡散による逆方向への移動は無視できると考えられる。第3図を参照して、 $t_b = 30$ s とし、バイアス電圧 V_b を印加する温度 T_b は第3図の場合より低い 388 K とし、 V_b を種々変えて測定を行なった。但し、本測定に限り、試料の冷却中に流れる電荷による誤差を除去するために、 V_b は T_b でのみ印加し、冷却中は短絡状態にする方法をとった。このときの TSC の例を第5図に示す。 V_b の増加と共に電流は大きくなるが、山の位置、形には大きな変化が見られず、立上り部分（およそ 430 K 以下）の $\ln I \sim 1/T$ プロットがほぼ直線となる範囲から求めた活性化エネルギーも V_b によらず約 0.7 eV で一定である（第9図参照）。この TSC 電荷 Q_{TSC} を山の面積より計算して V_b との関係を示すと第6図 (a), (b) のようになる。(a)図は試料 1, (b)図は試料 2 による結果である。いまバイアス電界 $E_b (=V_b/d)$ を温度 T_b で t_b 時間印加したと

第5図 バイアス電圧印加時間が短い場合 ($t_b = 30$ s) の TSC

Fig. 5. TSC peaks by applying various bias voltage V_b for a short biasing time ($t_b = 30$ s).

第6図 $t_b=30$ s の場合の TSC 電荷とバイアス電圧 V_b の関係

Fig. 6. Charge calculated from TSC peak area vs. bias voltage V_b characteristic in the case of $t_b=30$ s.

き、流れる電流 J は、 E_b 印加前のイオンの電荷分布 $\rho_0(x)$ が印加後も短時間ではあまり変化しないとして、

$$J = \rho_0(x) v [E_0(x) + E_b] - D(\partial \rho_0(x) / \partial x) \quad (3)$$

と表わせる。但し、 v はイオンのドリフト速度、 $E_0(x)$ は空間電荷電界、 D は拡散係数とする。 E_b 印加後の短い時間範囲では電流 J は一定とみなせ、 x によらないと考えられる。 $E_0=0$ である $x=x^*$ で J を考えると、

$$J = q N v (E_b) \quad (4)$$

但し、 $E_b=0$ ではドリフトと拡散が釣り合い、 $J=0$ であることを用い、 $\rho_0(x^*) \approx q N$ (N はイオン濃度) とおいた。 J が時間 t_b だけ流れたとき、分極 P_b は、

$$P_b = q N \cdot v(E_b) \cdot t_b \quad (5)$$

となる。このイオンの移動が第7図のような電位の障壁を越えていくものと考えれば、

$$v(E_b) = 2a v \cdot \exp(-H_0/kT_b) \times \sinh(qaE_b/2kT_b) \quad (6)$$

ここで a, H_0 は第7図に示すようにそれぞれイオンの跳躍距離、障壁の高さであり、 v は周波数因子、 k はボルツマン定数である。(5)式は(6)式を用いて、

$$P_b = P_0 \sinh(qaE_b/2kT_b) \cdot t_b \quad (7)$$

第7図 イオンに対する電位障壁

Fig. 7. Potential barriers for mobile ions.

但し、 $P_0 = 2qNa v \exp(-H_0/kT_b)$ とおいた。この分極 P_b の脱分極電流が TSC と考えられるから、単位面積あたりの TSC 電荷 Q_{TSC} は、

$$Q_{TSC} = P_b \quad (8)$$

となる。これは第6図(a)に示したように、充電電荷と TSC 電荷がほぼ等しいことから妥当であると思われる。(7)式で P_0 は a, E_b によらない定数であり、 a は $P_b \sim E_b$ 曲線の形にだけ関係するから、第6図の実験値によく合うように P_0 と a を決定することができる。第6図の実線が(7)、(8)式より計算した曲線であり、ほぼ実験値を説明できることがわかる。試料1では $a=20$ Å, 試料2では 14 Å の値が得られた。この二つの値が Na^+ イオンの濃度の違いに関係しているかどうかは今のところ明らかでない。第6図で V_b が大きくなると実験値は計算値とずれてくるが、これは V_b が大きくなってイオンの移動する量が多くなり、逆方向への拡散の影響が現われ始めたものと思われる。

〈3.3〉 バイアス電圧印加時間が長い場合の TSC

第3図より TSC 電荷は $t_b \geq 20$ min でほぼ飽和している。この飽和している領域での性質を調べるため、 T_b を 486 K にとり、 t_b を 20 min としてバイアス電圧 V_b を変化させる測定を行なった。このときの TSC の例を第8図に示す。第5図の $t_b=30$ s の場合に比べて TSC の山の形の変化が著しい。この TSC の立上り部分から求まる活性化エネルギーも、第9図のように V_b によって大きく変化していることがわかる。すでに述べたが、同図に示すように $t_b=30$ s の場合には活性化エネルギーの V_b による変化はほとんど見られない。一方、第8図の TSC の電荷は第10図に示すように、正負のバイアス電圧に対して飽和している。第3図の時間 t_b による飽和はそのときのバイアス電界 E_b によるドリフトと、電極近傍に集まったイオンが逆方向へ拡散する電流とが平衡したときに起ると基本的には考えられる⁽¹⁰⁾。従って、 E_b が大きく

第 8 図 バイアス電圧印加時間が長い場合 ($t_b = 20$ min) の TSC

Fig. 8. TSC peaks by applying various bias voltage V_b for a long biasing time ($t_b = 20$ min).

第 9 図 TSC の立上りから得られる活性化エネルギー H とバイアス電圧 V_b の関係

Fig. 9. Activation energy H obtained from initial rising of TSC vs. bias voltage V_b characteristics.

なると、よりイオンは電極近傍まで偏り、この結果として TSC 電荷は大きくなる。しかし有限の厚さの試料ではこの偏りには限度があり、ある程度 E_b が大きくなると TSC 電荷は飽和すると考えられる。このような状態のとき、すべてのイオンが電極と絶縁膜の界面に集中したと近似的に考えれば、TSC 電荷の飽和値は(2)式より次のように考えられる。金属電極に正のバイアス電圧を印加した場合、(2)式で $\rho_1(x)$ は $x=d$ 、すなわち Si-SiO₂ 界面にイオンの全電荷 Q_i が存在するような分布で、 $\rho_2(x)$ は平衡状態の分布 $\rho_0(x)$ とする。このときの TSC 電荷 Q_T は正のバイアス電圧の場合の飽和値で、この値は $\rho_1(x)$ によって電極に誘起される電荷と $\rho_0(x)$ により、電極に誘起される電荷との差に相当する。

$$Q_+ = -\int_0^d \frac{x}{d} \{\rho_0(x) - \rho_1(x)\} dx$$

第 10 図 $t_b = 20$ min の場合の TSC 電荷とバイアス電圧の関係

Fig. 10. Charge calculated from TSC peak area for $t_b = 20$ min vs. bias voltage V_b characteristic.

$$= -\int_0^d \frac{x}{d} \rho_0(x) dx + Q_i \dots \dots \dots (9)$$

また、負のバイアス電圧の場合は $\rho_1(x)$ は $x=0$ 、すなわち金属電極と SiO₂ の界面に全電荷 Q_i が存在するような分布となり、負のバイアスのときの TSC 電荷の飽和値 Q_- は、

$$\begin{aligned} Q_- &= -\int_0^d \frac{x}{d} \{\rho_0(x) - \rho_1(x)\} dx \\ &= -\int_0^d \frac{x}{d} \rho_0(x) dx \dots \dots \dots (10) \end{aligned}$$

と表わされる。(7)、(8) 式より明らかなように、

$$Q_i \simeq Q_+ - Q_- \dots \dots \dots (11)$$

となる。従って、第 10 図より Q_i のおおよその値を求めることができる。 $|Q_+|$ と $|Q_-|$ が異なるのは MIS 構造の非対称性に基づく内蔵電界の存在によるものと思われる⁽¹⁰⁾。対称な構造の試料の場合には両者は等しく、 $Q_i/2$ となる。すなわち、(9) 式右辺の $\rho_0(x)$ が対称性を持ち、この積分が $Q_i/2$ に等しくなる。また、このようにイオンがほとんど電極界面にすべて存在する場合、電極界面電界 E_s は、

$$E_s = Q_i/\epsilon \dots \dots \dots (12)$$

で表わされる。但し、これは V_b が取除かれた後の空間電荷だけによる電界で、 ϵ は SiO₂ 膜の誘電率である。(11)、(12) 式を使って求められた値を試料 1, 2 について第 1 表に示す。但し、 N_i はイオン濃度 Q_i/q であり、 ϵ_0 は真空の誘電率である。これらの値は一例であって、同じ処理をした同一基板から作られた

第1表 イオン濃度 Q_i , N_i と界面電界 E_s の測定値の例。ただし, Q_+ , Q_- は正負の V_b に対する TSC の飽和から得られた電荷である。

Table 1. Examples of measured values of ion concentration Q_i , N_i , interface space charge field E_s , where Q_+ and Q_- are charges obtained from saturated TSC for positive and negative V_b .

試料	$Q_+(C/cm^2)$	$Q_-(C/cm^2)$	$Q_i(C/cm^2)$	$N_i(cm^{-2})$	$E_s(V/cm)$
1	1.20×10^{-5}	-4.0×10^{-5}	1.60×10^{-5}	1.00×10^{14}	4.64×10^7
2	1.0×10^{-5}	-5.0×10^{-7}	1.5×10^{-5}	9.4×10^{12}	4.0×10^6

$\epsilon = 3.9 \epsilon_0$

試料でも 10% 程度の違いが見られた。

4. 検 討

〈4・1〉 イオンの跳躍距離 〈3・2〉 節で第6図よりイオンの跳躍距離 a が得られることを述べたが, SiO_2 膜におけるこの a の値について検討する。まず予想される a の値について考える。簡単なモデルとして二次元で考えた石英の場合のように $Si-O-Si$ を一辺とする正六角形の網目を考え, この中心の位置に Na^+ イオンが存在するとする。 $Si-O$ 間の距離はケイ酸ガラスなどについて X 線回折法によって測定されており, 約 $1.6 \text{ \AA}$ であるから⁽¹⁴⁾, 六角形の一辺の長さを $3 \text{ \AA}$ として隣接の網目の中心間の距離は約 $5 \text{ \AA}$ となる。 Na^+ イオンがこの間を跳躍するとすれば $a \approx 5 \text{ \AA}$ となるが, 実験より得られた値は $14 \sim 20 \text{ \AA}$ となっている。Maurer 氏は Soda lime ガラスのイオン電導を測定し, Na^+ イオンの跳躍距離 a を温度にかなり依存するが, $20 \text{ \AA}$ 程度と本測定に近い値を求めている⁽¹⁵⁾。イオンは隣接の位置に跳躍するとは限らず, また, かなり大きな空間電荷電界や MIS 構造の非対称性による内蔵電界が存在するので, 測定される a の値には誤差が含まれる可能性がある。これらの点については更に検討する必要があるが, 得られた a の値はおおむね妥当であると思われる。

〈4・2〉 イオンドリフトによる TSC の式 短絡状態で測定されるイオンの移動による TSC は主として拡散によっていると考えられるが, 次節で述べるように空間電荷効果も無視できず, TSC の一般的な式を求めることは困難である。しかし特別な場合, すなわち〈3・2〉節の実験のようにイオンの分布が電界印加によってわずかに変化し, 空間電荷電界の影響を無視できる場合には, これがもとの平衡分布へもどる過程を TSC の式として表わすことができる。イオンの移動による分極 P は,

$$P(t) = -\int_0^x \frac{x}{d} \{ \rho_1(x, t) - \rho_0(x) \} dx \quad \dots (13)$$

で与えられるが, 個々のイオンの平衡位置からの平均移動距離を $\Delta x(t)$ とすると, (5)式同様に,

$$P(t) = q N \Delta x(t) \quad \dots (14)$$

となる。この $P(t)$ の時間変化は Δx が小さい場合には, Δx や時間 t によらない緩和時間 τ に従っていると考える⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾。すなわち,

$$dP/dt = -P/\tau \quad \dots (15)$$

但し,

$$\tau = \tau_0 \exp(H/kT) \quad \dots (16)$$

と書けるものとする。 $t=0$ で $P=P_0$ [(7)式参照] として(15), (16)式より電流, すなわち TSC, $I(T)$ の式が得られる。

$$I(T) = S \cdot \frac{P_0}{\tau_0} \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) \times \exp\left\{-\frac{1}{\beta \tau_0} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{H}{kT'}\right) dT'\right\} \quad (17)$$

但し, 温度と時間の関係 $T = T_0 + \beta t$ を用いた。ここで T_0 は初期の温度, β は昇温速度, S は電極面積である。(17)式は双極子の TSC の式⁽¹⁸⁾と全く同様な形をしているが, P_0 の電界依存性は(7)式のように双極子とは異なる。 $dI/dT=0$ とおけば TSC の最大 ($I=I_m$) となる温度 T_m は次式で与えられる。

$$\frac{\beta H}{k T_m^2} = \frac{1}{\tau_0} \exp\left(-\frac{H}{k T_m}\right) \quad \dots (18)$$

ここで第5図の TSC の実測値と(17)式を比較してみよう。 $T_m=505 \text{ K}$, $H=0.70 \text{ eV}$, $\beta=0.20 \text{ K/s}$ とすると(18)式より $\tau_0=1.62 \times 10^{-5} \text{ s}$ となる。これらの値を用いれば(17)式を計算することができる。実験値とこの計算結果とが一致するかどうか調べるために, 第5図の TSC のうちいくつかの山をとり, これを電流の最大値 I_m で規格化していくつかの点で第11図に示した。すでに述べたように V_b によらずほぼ同様な形をしていることが確かめられる。実線は(17)式を計算し, 最大電流で規格化したもので実験値とかなり良く合っていることがわかる。更に P_0 の値を含めて TSC そのものを計算することもでき, この結果も第5図の実験値とかなり良く合う。このように t_b が短い場合の TSC は, 双極子の場合と似た(17)式で大体示されることがわかる。

〈4・3〉 空間電荷の効果 第8図～第10図で示したように, V_b, t_b によって電荷が飽和するにつれて TSC は高温側にずれ, 立上りから求めた活性化エネルギーも V_b と共に大きくなる。この現象を考えるために部分加熱 (Partial heating)⁽¹⁹⁾による TSC を測定し

第 11 図 (17)式による TSC の計算値と規格化した第 5 図の実験値との比較

Fig. 11. Comparison of theoretical TSC curve calculated by using Eq. (17) and normalized experimental TSC illustrated in Fig. 5.

(a) $V_b = 2 \text{ V}$

(b) $V_b = 10 \text{ V}$

1, 2, ..., 6 は部分加熱の順序を示す

第 12 図 部分加熱による TSC

Fig. 12. Partial heating of TSC.

た。第 8 図の場合と同様の $T_0 = 486 \text{ K}$, $t_0 = 20 \text{ min}$ の条件で測定したが、第 12 図 (a) は Q_{TSC} が飽和していない $V_b = 2 \text{ V}$ の場合で、(b) 図は Q_{TSC} が飽和している $V_b = 10 \text{ V}$ の場合である。両者の間には顕著な違いが見られる。すなわち、(a) 図の $V_b = 2 \text{ V}$ の場合は部分加熱の繰返し (1, 2, 3, 4, 5) に対して活性化エネルギーはほぼ一定か、やや増加する程度で、電流は $1 \rightarrow 2 \rightarrow \dots \rightarrow 5$ と順に高温に現われる通常の変化を示す。これに対して (b) 図の $V_b = 10 \text{ V}$ の場合は特異な変化を示す。1 回目から 2, 3 回目の部分加熱で電流の立上りは通常とは逆に低温側に移り、活性化エネルギーも

大幅に減少する。3 回目以後は $V_b = 2 \text{ V}$ の場合、同様の通常の変化を示すようになる。このような現象はイオンが Si-SiO₂ 界面近くに大きく偏り、このイオンが作る空間電荷電界によって活性化エネルギーが増加すると考えれば説明できる。すなわち、界面付近に多く存在するイオンは、空間電荷電界と逆方向に拡散によって脱分極していき、このとき第 7 図のような電位障壁を越えてイオンが動くとするれば、この山の高さが空間電荷電界によって増加し、従って TSC で観測される活性化エネルギーが増加すると考えられる。第 12 図 (a) の $V_b = 2 \text{ V}$ の場合はイオンの偏りがそれほど大きくなく、空間電荷の効果は少ないと考えられる。同図 (b) の $V_b = 10 \text{ V}$ の場合のようにイオンが大きく偏ったときは、はじめは空間電荷の効果で大きな活性化エネルギーが観測されるが、部分加熱が繰返され、イオンの偏りが次第に少なくなると空間電荷電界は小さくなり、やがて $V_b = 2 \text{ V}$ の場合、同様の現象を示すようになると考えられる。この空間電荷の効果を考えるために、イオンがバイアス電圧によって半導体側の界面 (金属電極界面の場合も同様) に完全に偏った状態を仮定し、イオンに作用する空間電荷電界を界面電界 E_s とみると、 E_s は半導体に誘起される電荷 Q_s を用いて Q_s/ϵ で表わされるから、第 7 図で E_b を E_s とおきかえれば活性化エネルギー H の増加は、

$$H = H_0 + q \cdot \frac{a}{2} \cdot \frac{Q_s}{\epsilon} \dots\dots\dots (19)$$

と書け、第 9 図のようにバイアス電圧 V_b の増加と共に Q_s が増して活性化エネルギー H の増大することが説明される。なお、 Q_s の昇温による減少を考慮して TSC の初期立上りを検討してみる。(19) 式の Q_s を書き直して、

$$H = H_0 + q \cdot \frac{a}{2} \cdot \frac{Q_i - Q_{\text{TSC}}(T)}{\epsilon} \dots\dots\dots (20)$$

ここで、 $Q_{\text{TSC}}(T)$ は温度 T までに流れた TSC 電荷である。TSC の立上りが単位面積あたり

$$J = J_0 \exp(-H/kT) \dots\dots\dots (21)$$

で表わせるとすれば、(20) 式を用いて

$$J = J_0 \exp \left\{ - \frac{H_0 + \frac{qa}{2\epsilon} \left[Q_i - \frac{1}{\beta} \int_{T_0}^T J(T') dT' \right]}{kT} \right\} \dots\dots\dots (22)$$

となる。これを T で微分すると、

$$\frac{dJ}{dT} = \left(\frac{qa}{2k\epsilon\beta} J^2 - J \ln J + J \ln J_0 \right) / T \quad (23)$$

なる微分方程式が得られる。これは初期値を与えれば数値計算によって J の T による変化を計算できる。

第 13 図 TSC の初期立上りに関する (23) 式の解と第 8 図の実験値の比較

Fig. 13. Comparison of numerical solutions of Eq. (23) and experimental curves in initial rising of TSC illustrated in Fig. 8.

第 13 図に第 8 図の立上り部分について計算した結果を示す。実測した TSC で、電流の小さい 1×10^{-8} A/cm² の点から (22) 式によって J_0 をあらかじめ計算しておく。上記の電流 1×10^{-8} A/cm² を異なった値にとっても J_0 の値はあまり変化しない。先に求めた $a = 14 \text{ \AA}$ として、(23) 式を満たす $J \sim T$ の関係を求める。この計算結果を第 13 図の実線で示すが、 $V_b = 10 \text{ V}$ の場合には良く一致しているのがわかる。しかし $V_b = 7, 8 \text{ V}$ の場合は計算値は実験値より急激に上昇している。これは TSC の電荷が飽和していてもイオンは V_b が低いためそれほど電極面に偏っておらず、界面電界の変化のみで考える上記の仮定では不十分であるためと考えられる。

以上のように活性化エネルギーの増加や部分加熱の異常な現象は、空間電荷の効果によって基本的には説明できることがわかる。

5. む す び

SiO₂ 膜中の Na⁺ イオンのドリフトによる TSC を測定し、次のような結果を得た。まず、この膜の充電電荷と TSC で測定される放電電荷とはほぼ等しく、また TSC 測定の結果とも併せて考察し、イオンドリフトによって形成された空間電荷分極が確認された。また、この分極はイオン電導の理論で説明され、イオンの跳躍距離が求められた。更にイオン濃度、イオンドリフトの活性化エネルギーが得られ、これらをもと

にしてイオン空間電荷分極による TSC の表示式が導かれ、この式が実験結果と良く一致することがわかった。このような空間電荷分極は試料内に電界を形成すると考えられるが、測定されたこの電界によって TSC の初期立上りから求められる活性化エネルギーが、分極量の増大と共に異常に大きくなる現象をよく説明することができた。以上のように、本研究によってイオン空間電荷分極の TSC の特性がかなり明らかにされたと考えられる。

本研究で明らかにされたイオン空間電荷分極の TSC の特性は、双極子やトラップ電荷による TSC の特性とは異なっており、TSC によって絶縁体中のイオン、双極子、トラップ電荷などの識別が可能であろう。しかし、本研究で試料としたような不純物イオンの場合と、物質を構成している原子自身がイオン化して移動する場合とでは TSC の性質もやや異なると思われるし、電極におけるイオン電荷の消滅が無視できない場合は分極現象の考え方だけで TSC を取扱うことは不十分となるであろう。更にイオンの作る空間電荷による電極界面電界の増加は絶縁破壊にも影響すると考えられ、今後更に詳細な研究が必要と思われる。

最後に本研究を行なうにあたり実験に協力していた本学大学院生 中村孝太郎氏（現在、日本専売公社勤務）に感謝します。また、この研究は昭和 50 年度文部省科学研究費の補助を受けて行なわれたことを付記して謝意を表します。

(昭和 51 年 7 月 19 日受付, 同 52 年 4 月 27 日再受付)

文 献

- (1) 日野・山下: 電学論 A, **95**, 79 (昭 50-2)
- (2) 例えば C. Bucci & S.C. Riva: J. Phys. Chem. Solids **26**, 363 (1965)
- (3) 日野: 電学論 A, **93**, 465 (昭 48-11)
- (4) H.A. Mar & J.G. Simmons: Solid State Electronics **17**, 131 (1974)
- (5) T. Katsube, et al.: *ibid.* **19**, 11 (1976)
- (6) 山下・日野: 昭 50 電気学会全大 297
- (7) T.W. Hickmott: Appl. Phys. Letters **22**, 267 (1973)
- (8) T.W. Hickmott: J. Appl. Phys. **46**, 2583 (1975)
- (9) E.H. Snow, et al.: *ibid.* **36**, 1664 (1965)
- (10) Y. Tarui, et al.: Japan. J. Appl. Phys. **6**, 191 (1967)
- (11) S.R. Horstein: IEEE Trans. Electron Devices **ED-14**, 749 (1967)
- (12) J. Lindmayer: J. Appl. Phys. **36**, 196 (1965)
- (13) 山下・中村・日野: 昭 51 電気学会全大 211
- (14) B.E. Warren: J. Am. Ceram. Soc. **24**, 256 (1941)
- (15) R.J. Maurer: J. Chem. Phys. **9**, 579 (1941)
- (16) 岡・中田: 固体誘電体論 121 (昭 35) 岩波書店
- (17) P.J. Burkhardt: IEEE Trans. Electron Devices **ED-13**, 263 (1966)
- (18) C. Bucci, et al.: Phys. Rev. **148**, 816 (1966)
- (19) R.A. Creswell & M.M. Perlman: J. Appl. Phys. **41**, 2365 (1970)