二重ショットキー障壁の電圧依存性と界面準位の影響 (第1報)

——理論的解析——

向江和郎・津田孝一

(株)富士電機総合研究所, 240-01 横須賀市長坂 2-2-1

Effects of Interface States on Applied Voltage Dependence of Double Schottky Barrier (Part 1)

——Theoretical Calculation——

Kazuo MUKAE and Koichi TSUDA

Fuji Electric Corporate Research and Development Ltd., 2-2-1, Nagasaka, Yokosuka-shi 240-01

[Received March 22, 1993; Accepted July 13, 1993]

Effects of the interface states on the applied voltage dependence of the double schottky barrier (DSB) are theoretically discussed. On the basis of the simplified models of rectangular density distributions for the interface states, effects of the energy level, density of states, and the distribution width of the interface states on the applied voltage dependence of the DSB were quantitatively calculated. The I - V characteristics of DSB's were also calculated and the nonlinear I - V relations were discussed. The nonlinear exponent was found to be determined mainly by the barrier height and the total charge of the interface states.

Key-words : Double schottky barrier, Grain boundary, Interface states, Numerical calculation, I - V characteristics

1. 緒 言

セラミックス半導体は各種センサ、バリスタ、サーミスタ、コンデンサなど広い分野で実用化されており機能性セラミックスの中で重要な位置を占めている。これらのセラミックス半導体の多くは粒界の特異な特性を利用したものが多く、単結晶半導体のバルク特性では得られないものが多い。このため近年ではセラミックス半導体の粒界の研究が数多くなされるようになり、次第にその構造及び性質が明らかになってきている^{1)~5)}。これらの研究によると、多くのセラミックス半導体の電氣的挙動は、粒界に形成された二重ショットキー障壁が大きくかかわっていることが明らかにされている。したがってこれらのセラミックスの特性改善や開発のためには、二重ショットキー障壁の電氣的特性の詳細な解明が必要である。

二重ショットキー障壁の理論的解析は Taylor ら⁶⁾により Ge 中の粒界抵抗について報告され、その基礎的な考え方が確立された。更に Heywang は PTC サーミスタについて二重ショットキー障壁構造を用い、PTC 特性について基本的な説明を行った⁷⁾。現在のところ Heywang 理論は定性的な面では正しいとされているが、定量的な面では説明不能な部分も多いと指摘されている^{8),9)}。

一方、二重ショットキー障壁の評価については電流の温度変化¹⁰⁾や C - V 法¹¹⁾などで解析されてきたが、近年では C - t 法¹²⁾、DLTS 法^{13)~16)}や ICTS 法^{17)~20)}などにより二重ショットキー障壁の形成に大きくかかわる界面準位に関しても報告がなされ、その電子論的な構造が次第に明らかになってきた。しかしながらこれまでは、二重ショットキー障壁の電氣的な特性について、界面準位を定量的に考慮した報告は少なく、各種の素子に対する定性的な説明に終わってしまう場合が多かった。前述の Heywang 理論では界面準位は考慮されているが、その位置や分布状態が問われておらず常に一定電荷が蓄積されていると仮定されているが、実際には界面電荷は一定ではなく、変化していることが報告されている^{21),22)}。最近になって Greuter と Blatter は界面準位やトラップを考慮した二重ショットキー障壁の解析を詳細に行い ZnO バリスタの I - V 特性などの電氣的特性について新しい解釈を行った²³⁾。しかしながら障壁の計算について、細部の記述がなく、障壁の電圧依存性や界面準位の影響が不明確であった。

本報告では二重ショットキー障壁の印加電圧による変化について界面準位分布を厳密に考慮した形で定量的に解析する。界面準位分布が一般的な場合解析が不能なのでこれを単純なモデルにより数値解を求めた。

2. 二重ショットキー障壁

2.1 二重ショットキー障壁の数式的表現

半導体中の粒界には界面準位が存在しており、界面準位に捕獲された電子の電荷により、粒界には図1のような電氣的な障壁が形成されている。界面の電荷を $-Q_0$ 、ドナー密度を N_d 、空乏層の幅を l_0 、電子の電荷を $-q$ とすると、

$$Q_0 = 2qN_d l_0 \quad (1)$$

となり、電子に対するポテンシャルは次式で表せる。

$$\phi = \frac{q^2 N_d}{2\epsilon_s} (|x| - l_0)^2 \quad (2)$$

ただし、 $|x| \leq l_0$ である。(2)式で表される粒界障壁を二重ショットキー障壁と呼び、障壁の高さ、 ϕ_0 は次式で表す

Fig. 1. Band structure of double Schottky barrier (DSB) at grain boundary.

ことができる。

$$\phi_0 = \frac{q^2 N_d}{2\epsilon_s} l_0^2 = \frac{Q_0^2}{8\epsilon_s N_d} \quad (3)$$

界面電荷 Q_0 は次式で表すことができる。

$$Q_0 = q \int_{E_{FGB}}^{E_{FGB}} D(E) f(E) dE \quad (4)$$

ここで、 $D(E)$ は界面準位の状態密度関数、 $f(E)$ はフェルミディラックの分布関数である。 E_{FGB} は界面準位のフェルミ準位で E_{FGB} は界面準位が中性時のフェルミ準位である。

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\{(E - E_F)/kT\}} \quad (5)$$

以上の(2)式、(3)式、(4)式に N_d , ϵ_s , $D(E)$ を与えることにより二重ショットキー障壁は具体的に定まる。

上記の取り扱いにおいては結晶粒中のバルクトラップについては存在しないものと仮定した。バルクトラップは経時の変化を問題にする場合には重要となるが、本論文のような平衡状態を論ずる場合は、基本的には問題ないと考えられる。以降の解析にもこの仮定を設定した。

2.2 二重ショットキー障壁の電圧変化²⁴⁾

二重ショットキー障壁の左側を負極、右側を正極として電圧を印加すると左側の障壁は減少し右側の障壁は増大する。また界面準位に電子が流入するため空乏層は拡大される。この変化は界面電荷とこれを補償する空乏層幅及び障壁を超えて流れる電流の平衡関係によって求めることができる。

2.2.1 界面準位のフェルミ準位

障壁を形成する界面電荷は空乏層中のイオン化したドナーの正電荷によって補償されている。したがって、図2のように負側及び正側の障壁高さ、空乏層幅をそれぞれ ϕ_1 , ϕ_2 , l_1 , l_2 , 界面電荷を $-Q_v$ とすると、

$$qN_d(l_1 + l_2) = Q_v \quad (6)$$

したがって、界面電荷は空乏層幅を左右合計したものと同比例関係にある。更に、(3)式と同様に次式が得られる。

$$l_1 = \sqrt{\frac{2\epsilon_s \phi_1}{q^2 N_d}} \quad (7)$$

$$l_2 = \sqrt{\frac{2\epsilon_s \phi_2}{q^2 N_d}} \quad (8)$$

Fig. 2. Band structure of DSB with an applied voltage.

また、界面電荷の増加率を S とすると(6)~(8)式より、

$$S = Q_v / Q_0 = \frac{\sqrt{\phi_1} + \sqrt{\phi_2}}{2\sqrt{\phi_0}} \quad (9)$$

$$V = V_1 + V_2 \quad (10)$$

$$\phi_1 = \phi_0 - qV_1 \quad (11)$$

$$\phi_2 = \phi_0 + qV_2 \quad (12)$$

ここで qV_1 及び qV_2 は図2に示したように負側及び正側の障壁の減少及び増加の値で、各々フェルミ準位の増加及び減少値とも考えることができる。

一方、粒界に出入りする電流の平衡を考慮すると次の関係が得られる。

$$I_0 \left\{ \exp \left(-\frac{\phi_0 - qV_1 + \xi}{kT} \right) + \exp \left(-\frac{\phi_0 + qV_2 + \xi}{kT} \right) \right\} = 2KQ_v \exp \left(-\frac{\phi_0 - qV_1 + \xi + qV_s}{kT} \right) \quad (13)$$

上式において、 I_0 , K は定数で、左辺は障壁の両側から界面準位に流入する電流、右辺は界面準位から両側の結晶粒に放出される電流である。ここで qV_s は界面準位のフェルミ準位と負側の結晶粒子のフェルミ準位の差、すなわち

$$qV_s = E_F - E_{FGB} \quad (14)$$

である。(13)式、(14)式より次式が求まり、 V_s は微小で無視できることが分かる。

$$V_s = \frac{kT}{q} \ln \left\{ \frac{2S}{1 + \exp(-qV/kT)} \right\} \doteq \frac{kT}{q} \doteq 0$$

したがって、

$$E_F \doteq E_{FGB} \quad (15)$$

となり、負側の粒子のフェルミ準位と界面準位のフェルミ準位はほぼ等しく、この位置まで界面準位に電子が占有される。

3. 障壁高さの電圧依存性

電圧印加により界面に電荷が蓄積されると同時に、 ϕ_1 は減少すると考えられる。この ϕ_1 の電圧依存性は(9)~(12)式を ϕ_1 について解くことにより求めることができる。

その結果は次式のようなになる²⁵⁾。

$$\phi_1 = S^2 \left(1 - \frac{qV}{4S^2\phi_0} \right)^2 \phi_0 \quad (16)$$

$$\phi_2 = \phi_1 + qV = S^2 \left(1 + \frac{qV}{4S^2\phi_0} \right)^2 \phi_0 \quad (17)$$

(16)式, (17)式中の S は(4)式と次式により定まる電圧依存性を持っており, これにより決定された S を用いて(16)式に代入する必要がある。 E_{F0} を無電圧時のフェルミ準位とすると,

$$S = Q_v / Q_0 \\ = \frac{\int_{E_{FGB0}}^{E_F} D(E)f(E) dE}{\int_{E_{FGB0}}^{E_{F0}} D(E)f(E) dE} \quad (18)$$

S は $D(E)$ が与えられれば(18)式の積分により求まる。 $D(E)$ は通常, 実測により求めることができるが, 一般的には未だ不明な部分が多い。以下には $D(E)$ を単純な形にモデル化し解析を進める。また数値の計算の際には $\phi_0 = 0.8 \text{ eV}$ 及び $Q_0 = 6 \times 10^{12} \text{ q/cm}^2$ と仮定した。この仮定はほぼ ZnO パリスタにおける値に相当する^{11), 19)}。

3.1 $D(E) = 0 (E \geq E_{F0})$ のとき

界面準位の分布が零電圧のときに既に充満状態で空位が存在しない場合, すなわち, 零電圧時のフェルミ準位より上には界面準位が存在しない場合, 電圧を印加しても界面電荷は Q_0 で不変となる。したがって, $S=1$ となり, (16)式, (17)式は次のように簡単な形となる。

$$\phi_1 = \left(1 - \frac{qV}{4\phi_0} \right)^2 \phi_0 \quad (19)$$

$$\phi_2 = \left(1 + \frac{qV}{4\phi_0} \right)^2 \phi_0 \quad (20)$$

上式による ϕ_1, ϕ_2 の計算結果を図示したものが図3である。(19)式より, ϕ_1 は放物線を描き, $qV=4\phi_0$ にて0となり消滅する。またこの場合は界面電荷が一定であるので(6)式より

$$l_1 + l_2 = Q_0 / qN_d = 2l_0$$

で, 空乏層幅の合計も一定である。すなわち, l_1 の減少を補償して l_2 が増大する。

3.2 $D(E)$ が矩形分布の場合

界面準位の分布が図4に示したように $E_{F0}+E_0$ を中心として一定密度, D_0 で分布し, その幅が $2\Delta E$ であるような矩形に分布している場合, すなわち,

$$\textcircled{1} E < E_{F0} + E_0 - \Delta E \text{ 又は } E > E_{F0} + E_0 + \Delta E \text{ のとき} \\ D(E) = 0 \quad (21)$$

$$\textcircled{2} E_{F0} + E_0 - \Delta E < E < E_{F0} + E_0 + \Delta E \text{ のとき} \\ D(E) = D_0 \quad (22)$$

のような密度分布をしているとき, 界面電荷の増大はフェルミ準位の大きさにより次のようなケースに分類して考えることができ, 図5に示すような電圧依存性を持つ。

(1) $E_F < E_{F0} + E_0 - \Delta E$ のとき ($qV_1 < E_0 - \Delta E$ のとき)

この領域では界面準位がフェルミ準位の下には存在しないので界面電荷は増加せず一定となる。したがってこの領域では3.1節の場合と同様であり, (19)式が成立する。

$E_F = E_{F0} + E_0 - \Delta E$ (又は $qV_1 = E_0 - \Delta E$)に達するときの印加電圧を V_0 とすると, V_0 は(9)式を用いて求めることができる。すなわち,

$$1 = \frac{\sqrt{\{\phi_0 - (E_0 - \Delta E)\}} + \sqrt{\{\phi_0 - (E_0 - \Delta E) + qV_0\}}}{2\sqrt{\phi_0}} \quad (23)$$

これを V_0 について解くと,

$$qV_0 = 4[\phi_0 - \sqrt{\phi_0\{\phi_0 - (E_0 - \Delta E)\}}] \quad (24)$$

となる。 $E_F < E_{F0} + E_0 - \Delta E$ の領域を印加電圧で示すと $V < V_0$ となり, このとき ϕ_1 は図5に示すように, $E_0 - \Delta E$ によって定まる V_0 までは(19)式により表される放物線上にある。

(2) $E_{F0} + E_0 - \Delta E \leq E_F \leq E_{F0} + E_0 + \Delta E$ のとき ($E_0 - \Delta E \leq qV_1 \leq E_0 + \Delta E$ のとき)

この領域では, フェルミ準位が界面準位の上端と下端の間に存在するので, 界面準位の一部分が占有される。このと

Fig. 3

Fig. 4

Fig. 5

Fig. 3. Dependence of barrier heights on applied voltage (Heywang model).

Fig. 4. Distribution of rectangular density of interface states.

Fig. 5. Decrease in barrier height change by filling of electrons into interface states.

V_0 : Voltage at which electron charge starts.

V_F : Voltage at which interface states are perfectly filled.

き, 界面電荷は,

$$Q_v = Q_0 + qD_0\{qV_1 - (E_0 - \Delta E)\}$$

したがって, S は次式のようになる.

$$S = 1 + \frac{qD_0}{Q_0}\{qV_1 - (E_0 - \Delta E)\} \quad (25)$$

(9)式と(25)式より

$$S = 1 + \frac{qD_0}{Q_0}\{qV_1 - (E_0 - \Delta E)\} \\ = \frac{\sqrt{(\phi_0 - qV_1)} + \sqrt{(\phi_0 - qV_1 + qV)}}{2\sqrt{\phi_0}}$$

上式を V について解いて

$$qV = 4\phi_0 \left[1 + \{qV_1 - (E_0 - \Delta E)\} \cdot \frac{qD_0}{Q_0} \right]^2 \\ - 4\sqrt{\phi_0} \sqrt{(\phi_0 - qV_1)} \left[1 + \{qV_1 - (E_0 - \Delta E)\} \cdot \frac{qD_0}{Q_0} \right] \quad (26)$$

(26)式を V_1 について解析的に解くことは困難であるが, 数値的に $V_1 - V$ の関係を求めることができる. このとき ϕ_1 は(16)式が適用できその電圧依存性を求めることができる. また $E_F = E_{F0} + E_0 + \Delta E$ に到達するときの印加電圧を V_F とすると, このとき, $qV_1 = E_0 + \Delta E$ であるから, (26)式より,

$$qV_F = 4\phi_0 \left(1 + 2\Delta E \cdot \frac{qD_0}{Q_0} \right)^2 \\ - 4\sqrt{\phi_0} \sqrt{(\phi_0 - (E_0 + \Delta E))} \left(1 + 2\Delta E \cdot \frac{qD_0}{Q_0} \right) \quad (27)$$

したがって, $V_0 \leq V \leq V_F$ のときは, E_F は $D(E)$ の存在領域中にあり V の増大につれ界面電荷も増大する. この

ため ϕ_1 の減少は, 図5に示すように, D_0 の大きさに応じて(19)式の放物線より緩和される.

(3) $E_F > E_{F0} + E_0 + \Delta E$ のとき ($qV_1 > E_0 + \Delta E$ のとき)

この領域では再び界面準位は存在せず, 界面電荷は一定となる. したがって ϕ_1 は次式のようになり(19)式とは異なる放物線を描く.

$$\phi_1 = S_F^2 \left(1 - \frac{qV}{4S_F^2 \phi_0} \right)^2 \phi_0 \quad (28)$$

ただし, S_F は界面準位が満たされたとき ($V = V_F$) の S であり次式で示される.

$$S_F = 1 + \frac{2qD_0\Delta E}{Q_0} \quad (29)$$

図6は上記(1), (2), (3)の計算結果を示したもので, 挿入図で示したように, 界面状態の総量 ($Ngb = 2D_0 \cdot \Delta E = 1.2 \times 10^{12}/\text{cm}^2$) は不変とし, $D_0, \Delta E$ が変化したときの ϕ_1 の変化を示した. D_0 が $2 \times 10^{12}/\text{eV cm}^2$ では緩和効果は少ないが, $3 \times 10^{12}/\text{eV cm}^2$ では緩和効果が著しく, 障壁の変化は少なくなる. 更に, D_0 が非常に大きくなると ϕ_1 は $\phi_0 - (E_0 - \Delta E)$ で不変となる. この現象を障壁のピン止めと呼び, これについては次節で詳述する. 図7は挿入図のように, D_0 を一定とし, ΔE を変化したときの ϕ_1 の電圧依存性である. V_F は ΔE が大なほど, 同じ曲線上で大きくなる.

3.3 $D(E)$ が単一準位のとき

界面準位の分布幅が図8の挿入図に示したように非常に狭く単一準位を形成している場合は,

$$D(E) = D_0 \delta\{E - (E_{F0} + E_0)\} \quad (30)$$

と表すことができる. ここで $\delta(E)$ はディラックのデルタ関数である. この場合も前節と同様に分類して取り扱うことができる.

Fig. 6

Fig. 7

Fig. 8

Fig. 6. Effect of rectangular interface states on applied voltage dependence of barrier height. The total charge of the interface states is kept constant as $1.2 \times 10^{12}/\text{cm}^2$.

$\phi_0 = 0.8 \text{ eV}$, $Q_0 = 6 \times 10^{12} \text{ q/cm}^2$.

(a) $D_0 = 3 \times 10^{13}/\text{eV cm}^2$, $\Delta E = 0.02 \text{ eV}$, (b) $D_0 = 6 \times 10^{12}/\text{eV cm}^2$, $\Delta E = 0.1 \text{ eV}$, (c) $D_0 = 2 \times 10^{12}/\text{eV cm}^2$, $\Delta E = 0.3 \text{ eV}$, (d) $D_0 = 0$ (Heywang model).

Fig. 7. Effect of rectangular interface states on applied voltage dependence of barrier height. The density of states is kept constant as $6 \times 10^{12}/\text{eV cm}^2$.

$\phi_0 = 0.8 \text{ eV}$, $Q_0 = 6 \times 10^{12} \text{ q/cm}^2$.

(a) $\Delta E = 0.3 \text{ eV}$, (b) $\Delta E = 0.1 \text{ eV}$, (c) $\Delta E = 0.05 \text{ eV}$, (d) $D_0 = 0$ (Heywang model).

Fig. 8. Effect of monoenergetic interface states on applied voltage dependence of barrier height.

$\phi_0 = 0.8 \text{ eV}$, $Q_0 = 6 \times 10^{12} \text{ q/cm}^2$.

(a) $D_0 = 6.0 \times 10^{12}/\text{eV cm}^2$, (b) $D_0 = 3.0 \times 10^{12}/\text{eV cm}^2$, (c) $D_0 = 1.2 \times 10^{12}/\text{eV cm}^2$, (d) $D_0 = 0$ (Heywang model).

Table 1. Calculated V_0 and V_F .

N_{gb} ($10^{12}/\text{cm}^2$)	S_F	D_0 ($10^{12}/\text{eV cm}^2$)	ΔE (eV)	V_0 (V)	V_F (V)
1.2	1.2	2.0	0.3	0.207	3.28
1.2	1.2	6.0	0.1	0.207	1.57
1.2	1.2	30	0.02	0.207	1.12
0.6	1.1	6.0	0.05	0.207	0.824
1.2	1.2	6.0	0.1	0.207	1.572
3.6	1.6	6.0	0.3	0.207	6.382
1.2	1.2	1.2	0	0.207	1.016
3.0	1.5	3.0	0	0.207	2.710
6.0	2.0	6.0	0	0.207	6.813

$$Q_0 = 6 \times 10^{12} \text{ q/cm}^2 \quad \phi_0 = 0.8 \text{ eV}$$

(1) $V < V_0$ ($E_F < E_0 + E_{F0}$) のとき

この領域は前節(1)において $\Delta E = 0$ とした場合と同じで, ϕ_1 の変化は(19)式の放物線上にある. またこの場合は $qV_0 = 4\{\phi_0 - \sqrt{\phi_0(\phi_0 - E_0)}\}$ である.

(2) $V_0 \leq V \leq V_F$ ($E_F = E_0 + E_{F0}$) のとき

この領域も前節(2)と同様であるが, 障壁はピン止めされるので

$$\phi_1 = \phi_0 - E_0$$

で一定となる. 更に界面準位が充満に達するときの $S = S_F$, $V = V_F$ は(9)式より,

$$S_F = 1 + \frac{qD_0}{Q_0} = \frac{\sqrt{(\phi_0 - E_0)} + \sqrt{(\phi_0 - E_0 + qV_F)}}{2\sqrt{\phi_0}} \quad (31)$$

$$qV_F = 4\phi_0 S_F^2 - 4S_F \sqrt{\phi_0(\phi_0 - E_0)} \quad (32)$$

表される.

(3) $V > V_F$ ($E_F > E_0 + E_{F0}$) のとき

この領域は界面準位が充満状態なので界面電荷は一定となる. ϕ_1 の変化は前節同様で(28)式が適用できる. 界面準位が単一準位であるときの ϕ_1 の電圧依存性を図8にまとめて図示した. この図より, 印加電圧が低く, フェルミ準位が界面準位に到達するまでは, 界面電荷が一定のため ϕ_1 は(19)式の放物線を描き, 界面準位に到達すると障壁はピン止めされ一定値を保つ, その後, 界面準位が充満状態になった後は再び界面電荷は一定となるので(28)式の放物線を描く.

本章で得られた V_0 及び V_F の計算結果を表1にまとめた. この表で V_0 が一定なのは界面準位の最低準位がすべて E_{F0} の上0.1 eV に存在すると仮定したためである.

4. I - V 特性の計算及び実測との比較

前章にて界面準位の分布を単純化して障壁の電圧依存性を検討してきたが, 本章では前章で得られた障壁の電圧変化より, I - V 特性の計算曲線を求め, 実際の特性と比較を行う.

二重ショットキー障壁を流れる電流は次式で表すことができる.

$$I = AT^2 \left\{ \exp\left(-\frac{\phi_1}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{\phi_2}{kT}\right) \right\} \\ = AT^2 \exp\left(-\frac{\phi_1}{kT}\right) \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{qV}{kT}\right) \right\} \quad (33)$$

ここで, $A = 120 \text{ A/cm}^2/\text{K}^2$ は Richardson 定数, T は絶対温度である. 通常の印加電圧は $qV \gg kT \sim 0.026 \text{ eV}$ なので $\exp(-qV/kT) \sim 0$ となり無視できるので, (33)式は次のように簡略化できる.

$$I = AT^2 \exp\left(-\frac{\phi_1}{kT}\right) \quad (34)$$

(34)式は非直線 I - V 特性を持ち, その非直線指数は(16)式を用いて以下のように表せる.

$$\alpha = \frac{d \ln I}{d \ln V} = \frac{V d \ln I}{dV} = \frac{qV}{2kT} \left(1 - \frac{qV}{4\phi_0 S_F^2} \right)$$

したがって, α の最大値 $\alpha_{\max}$ を得る.

$$\alpha_{\max} = \frac{\phi_0 S_F^2}{2kT} \quad (35)$$

上式より α は ϕ_0 , S_F が大なほど大きくなる.

(33)式を用いて I - V 特性の計算曲線を示すと, 図9のようになる. ただし, この図では $T = 300 \text{ K}$ とし, 縦軸に I/AT^2 を取った. (a) 界面準位が存在しない場合 (Heywang モデル), (b) ΔE が 0.1 eV で, D_0 が $6 \times 10^{12}/\text{eV cm}^2$ の場合, (c) 単一準位の場合の計算値を示した. また実際の例として ZnO バリスタの測定値 (d) をも示した. この図より Heywang モデルの場合は緩やかな非直線性を持ち, 非直線指数の最大は15程度である. (b) の場合は障壁減少の緩和により電流の増大はやや緩和されるが, 界面準位が満たされると電流は急上昇する. このときの非直線指数は22程度である. (c) の単一準位の場合は E_F が界面準位に達するまでは(a), (b)と同様であるが, その後は界面準位に E_F がピン止めされ障壁が固定される. したがって, 電流の増加は停止する. しかしながら, 準位が充満すると, (b)と同じ曲線に乗って電流は急上昇する. このときの, 非直線指数はやはり22程度である. (d) の ZnO バリスタの場合, 低電圧における電流が低いことから界面準位は E_{F0} 近辺に存在し, 無電圧時に既にピン止め状態にあると思われる. また2 V 付近の大きな非直線性は, 単一準位の場合の曲線と似た特性を示すが, 非直線指数が80以上であり単一準位の場合よりはるかに大きい. (34)

Fig. 9. Calculated I - V characteristics of DSB.

$\phi_0 = 0.8 \text{ eV}$, $Q_0 = 6 \times 10^{12} \text{ q/cm}^2$.

(a) $D_0 = 0$ (Heywang model), (b) Rectangular interface states. $D_0 = 6 \times 10^{12}/\text{eV cm}^2$, $\Delta E = 0.1 \text{ eV}$, (c) Monoenergetic interface states. $D_0 = 1.2 \times 10^{12}/\text{eV cm}^2$, (d) Observed I - V characteristic of ZnO varistor.

式より ϕ_0 を 0.8 eV とすると $S_F \geq 2.3$ にならないと 80 以上にはならない. $C-V$ 特性より通常 $S < 1.5$ 程度なので¹¹⁾ ZnO バリスタの非直線性は単一界面準位の充満によるものでは説明できない. この点については Greuter と Blatter も同様の報告をしている²³⁾. この点については $C-V$ 特性などの結果をも考慮した詳細な検討が必要であるが, これについては次報にて検討する.

5. 総 括

粒界に形成された二重ショットキー障壁の電圧印加時の変化と界面準位の影響について, 界面準位が存在しない場合, 矩形分布の場合, 及び単一準位の場合に分けて理論的な検討を行った. その結果以下のことが明らかになった.

(1) 界面準位の存在は, 障壁の印加電圧による低減を緩和する. 更に準位密度が高い場合や単一準位の場合にはピン止めにより障壁高さを固定する.

(2) $I-V$ 特性の理論計算では, 界面準位はそのエネルギー位置ばかりでなく, 準位密度, 分布幅が大きく影響を与える.

(3) 界面準位の充満により, 電流は急上昇するが, その非直線指数は 22 程度で, ZnO バリスタの非直線性を説明することはできない.

文 献

- 1) "Advances in Ceramics, Vol. 1", Ed., L. M. Levinson, Am. Ceram. Soc. (1981) pp. 1-511.
- 2) Mater. Res. Soc. Symposia. Proc., Vol. 5, Ed. by H. J. Leamy, G. E. Pike and C. H. Seager, North-Holland (1982) pp. 85-410.
- 3) "Advances in Ceramics, Vol. 7", Ed. by M. F. Yan and A. H. Heuer, Am. Ceram. Soc. (1983) pp. 1-308.
- 4) "Solid-State Sciences, Vol. 57", Ed. by G. Harbeke, Springer-Verlag (1985) pp. 2-244.
- 5) "Ceramic Trans. Vol. 3" Ed. by L. M. Levinson, Am. Ceram. Soc. (1989) pp. 57-203.
- 6) W. E. Taylor, N. H. Odell and H. Y. Fan, *Phys. Rev.*, **88**, 867-75 (1952).
- 7) W. Heywang, *J. Am. Ceram. Soc.*, **47**, 484-90 (1964).
- 8) M. Kuwabara, *Solid-State Electron.*, **27**, 929-35 (1984).
- 9) B. M. Kulwicki, Mater. Res. Soc. Symposia. Proc., Vol. 5, North-Holland (1982) pp. 138-66.
- 10) G. E. Pike and C. H. Seager, *J. Appl. Phys.*, **50**, 3414-22 (1979).
- 11) K. Mukae, K. Tsuda and I. Nagasawa, *J. Appl. Phys.*, **50**, 4475-76 (1979).
- 12) 向江和郎, 津田孝一, *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**, 1048-52 (1992).
- 13) D. V. Lang, *J. Appl. Phys.*, **45**, 3023-32 (1974).
- 14) N. Shohata, T. Matsunuma and T. Ohno, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19**, 1973-74 (1980).
- 15) A. Nitayama, H. Sakai and T. Ikoma, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19**, L743-46 (1980).
- 16) 津田孝一, 向江和郎, セラミックス論文誌, **97**, 1211-18 (1989).
- 17) H. Okushi and Y. Tokumaru, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19**, L335-38 (1980).
- 18) 前田孝雄, 高田雅介, セラミックス論文誌, **97**, 1219-24 (1989).
- 19) 津田孝一, 向江和郎, *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**, 1239-44 (1992).
- 20) J. Tanaka, S. Hishita and H. Okushi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 1425-28 (1990).
- 21) P. Gerthsen and B. Hoffmann, *Solid-State Electron.*, **16**, 617-22 (1973).
- 22) 荒川純一, 田代新二郎, 五十嵐秀二, 第11回電子材料研究討論会予稿集 (1991) pp. 49-50.
- 23) F. Greuter and G. Blatter, *Phys. Rev. B*, **33**, 3952-66 (1986).
- 24) R. Mueller, *J. Appl. Phys.*, **32**, 636-39 (1961).
- 25) G. D. Mahan, L. M. Levinson and H. R. Philipp, *J. Appl. Phys.*, **50**, 2799-812 (1979).