プレーナマグネトロンスパッタ法によって作製した アモルファス $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ の特性

斎藤順雄**・青木孝治**・三宮 仁**・山口十六夫**

(昭和58年10月3日 受理)

Properties of Amorphous $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ Alloys Prepared by
Planar Magnetron Sputtering

Nobuo SAITO, Koji AOKI, Hitoshi SANNOMIYA
and Tomuo YAMAGUCHI

(Research Institute of Electronics, Shizuoka University, Johoku, Hamamatsu 432)

(Received October 3, 1983)

Amorphous $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ alloys have been prepared by r.f. planar magnetron sputtering method using composite target of Si and Ge in an atmosphere of hydrogen diluted by argon. Optical absorption coefficient, d.c. conductivity and ir spectra were measured, and the dependence of these properties on Ge content x was investigated.

For the films of x being about 0.1, it is found that the ratio of photo-conductivity to dark conductivity (photo sensitivity) increases and dark conductivity decreases about one order of magnitude compared with a-Si:H. This phenomenon seems to be caused by a relaxation of the disorder of tetrahedrally bonded structure.

Photo-sensitivity decreases in the range of x above 0.3. This is considered to be due to the alloying effect between Si and Ge. For the films of x above 0.6, it is considered that density of localized states increases due to the decrease of bonded hydrogen, caused by the difference of sputtering rate and bonding energy with hydrogen between Si and Ge.

1. はじめに

アモルファス半導体の物性と応用に関する研究動向の一つとして SiC, SiGe, SiSn などのIV族元素間の合金を作製して光学的禁制帯幅を制御することにより応用面での機能を拡大することが最近注目されている。しかしながらこのような複合系材料に関しては基礎的物性に関してまだ不明な点が多く、作製条件等の相違に起因すると考えられるデータ間の不一致等がみられる。二元系合金材料のなかで特に a- $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 膜は、その光学的禁制帯幅を a-Si:H 膜の一般的な値である 1.8 eV より小さくすることが可能であり、7000Å 以上の長波長域における光電変換を有効に行うことが可能な材料である。

作製方法としては SiH_4 及び GeH_4 の混合ガスをグロー放電分解 (GD) して薄膜を得る方法が比較的一般的であると考えられるが、この方法の欠点はガスの毒性及び引火性等の危険が伴うこと、膜の堆積速度が遅いこと及び膜中に含まれる水素量の制御が容易ではないこと等である。これに対し Si 及び Ge で構成された複合ターゲットを用い、水素及び希ガス中で高周波スパッタリング (SP) 法によって作製する場合はこれらの欠点を軽減することができる。ところで一般に SP a-Si:H 膜は GDa-Si:H 膜に比べて室温における暗導電率が 1~2 桁低いために、高抵抗を要求される電子写真感光材料あるいは撮像管のターゲット材料等への応用に有利であると考えられるが¹⁾、光導電率は数桁低いという欠点がある²⁾。

SP 膜における光導電率を GD 膜に近づけるために

* 昭和58年9月28日 第44回応用物理学会学術講演会において講演

** 静岡大学電子工学研究所 (浜松市城北3-5-1)

は、ターゲットをマグネトロン化する方法や³⁾、直流バイアスを重畳してプラズマ中の空間電荷を制御することが重要であると考えられる⁴⁾。前者では基板への電子衝撃が減少することに伴って膜の損傷を低減させることが可能であり、併せてスパッタ速度を増加させることができるため実用上も興味深い。マグネトロンスパッタ法によって作製される aSi:H 膜における特徴が aSi_{1-x}Ge_x:H 膜にどの程度反映されるかということも興味深い。著者らの知る限りでは現在までのところこれに関する報告はみられない。マグネトロン化しない通常の SP 法によって作製した膜の光電的性質に関してはいくつかの報告がみられるが⁵⁻⁷⁾、いずれにおいても Ge 組成比 x の可変範囲は大きいもののその刻み幅も大きく、応用上重要であると考えられる $x < 0.3$ におけるデータが少ないために不明な点が多い。本研究においてはプレーナマグネトロンスパッタ法によってこの組成範囲の膜を重点的に作製してその光電的性質を調べたところ、 $x=0.1$ 程度の膜において特徴的な結果を得たので報告する。

2. 試料の作製

通常の高周波二極スパッタ装置（日電アネルパ製 F P 21）のターゲット電極部分にドーナツ形の永久磁石を装着してマグネトロン化した。ターゲット直上における磁束密度は最大約 300 gauss であった。ターゲットとしては 99.999% Si disc (100 mm ϕ × 4 t) 上に 99.999% Ge 板 (7 × 10 × 1 mm) を適当な間隔で配置したものを使用し、Ge 板の枚数を変えることによって膜の組成比を変化させた。Ge 板の配置法に関しては、基板に対する Ge の焼付け (patterning) を生じないように配慮する必要があるが⁸⁾、マグネトロンスパッタ法の場合ターゲットの浸食が一様ではなく、磁界に直交する箇所が著しくなるために Ge 板の枚数と膜中の Ge 組成比 x との関係は比例しないことに留意して配置及び枚数を決定した。

次に試料の作製方法を述べる。真空槽内を 1.3×10^{-4} Pa (1×10^{-6} Torr) 程度に排気し、水素及びアルゴンをそれぞれ所定の圧力に設定して導入する。SP 法においては水素の全スパッタガスに対する分圧比は膜の光電的性質を支配する重要な要素であり、本実験においてはこれを 10% に設定した。基板への膜堆積に先だってターゲットのクリーニングのために数十分間プレスパッタを行った。基板としては合成石英及び高抵抗 Si ウェハ（抵抗率 1 k Ω cm 以上）を用いた。後者は赤外透過率の測定に用い、他の測定にはすべて前者を用いた。スパッタ圧は 9.3×10^{-1} Pa (7.0×10^{-3} Torr) とした。高周波電力及び基板温度はそれぞれ 200W 及び 300℃ とした。ターゲット-基板間の距離は 45 mm とした。

膜中の Si 及び Ge の組成比は EPMA（島津製 EMX SM7 型）によって定量分析及びその補正を行って求めた。導電率測定試料の電極は、膜作製後に Al を楕形に蒸着して形成した。電極間隔及び幅はそれぞれ 300 μ m 及び 90 mm とした。膜と電極とは測定電界 (30~1000 V/cm) の範囲でオーミックに接触していることを確認した。膜の結晶性に関しては、ディクラフトメータ法（理学電機製 RAD 型）によって X 線回折を行った結果、作製したすべての試料は巨視的にはアモルファス状態であり、微結晶化はしていないことを確認した。膜厚及び堆積速度に関しては後述する。

3. 実験結果

膜の堆積速度 r の Ge 組成比 x 依存性を Fig. 1 に示す。堆積速度は膜厚とスパッタ時間の比として求めた。膜厚は触針式あらさ計（Sloan 社製 DEKTAK）を用いて測定した。ターゲットのマグネトロン化による堆積速度の増加は、マグネットを装着しない場合の約 3 倍であった。但し後者に関してはスパッタ圧を前者と同一にすることができないため、ほぼ同一の作製条件（スパッタ圧 6.6×10^{-1} Pa, 高周波電力 2 W/cm², 基板温度 250℃）の報告と比較すると、 $x=0$ の場合 $r=1$ Å/s⁹⁾、また $x=1$ の場合 $r=3$ Å/s¹⁰⁾ であり、約 5 倍の堆積速度である。このようにマグネトロンスパッタの特徴である高速作製は実用面において利点となるが、Ge rich の膜の場合、後述するように、膜中への水素の添加効果を低減させることなどの欠点を伴う。

Fig. 2 は光吸収係数 α の光子エネルギー $h\nu$ 依存性である。図示した組成比以外の試料に対する測定結果は図が繁雑になるので省略した。吸収係数は次のようにして

Fig. 1 Deposition rate of film as a function of Ge content x .

求めた。即ち透過及び反射スペクトルを二光束型の自記分光光度計（日本分光製 UVIDEK 505, 590型）を用いて 200~2500 nm の波長域で室温において測定し、薄膜内部における多重反射を考慮した透過率の式 $T = (1 - R^2) \exp(-\alpha d) / \{1 - R^2 \exp(-2\alpha d)\}$ を適用して α を算出した。ここで d は膜厚であり、また T は干渉効果を無視できる10%以下の値を用いた。 α の値を比較的広い範囲で得るために試料作製時に膜厚の異なるいくつかの試料を同時に作製し、それぞれの試料に対して上記の計算処理を行った。吸収スペクトルは x の増加とともに低エネルギー側にほぼ平行移動しているが、0.6以上では傾きが次第に減少している。 x の全変化量に対するスペクトルの変化は、 $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$ において約 0.9 eV である。

$(\alpha h\nu)^{1/2}$ の $h\nu$ 依存性を Fig. 3 に示す。アモルファス半導体においては結晶半導体における波数ベクトル選択則は緩和されるとともにバンド間遷移確率におけるエネルギー依存性は無視されるため、一般に吸収係数は $\alpha = B(h\nu - E_{\text{opt}})^2 / h\nu$ で表わされる。ここで E_{opt} は光学的禁制帯幅（光学ギャップ）であり、 B はバンド端近傍における状態密度分布の裾の立ち上がりの程度を意味する定数である¹¹⁾。 E_{opt} は Fig. 3 のスペクトルの直線部分を $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$ に外挿した時の $h\nu$ の値として求めることができる。スペクトルの x に対する変化の様子は傾きの変化において顕著であるため、その2乗即ち B 値を x に対してプロットした結果を Fig. 4 に示す。 $x=0.1$ までは若干増加し、0.15付近で急激に減少している。更に x が増加すると0.7までほぼ単調に減少するがそれ以上では減少の程度が大きくなっている。このことは後述するように Ge の添加によってバンド端近傍の局在状態密度の

Fig. 2 Absorption coefficient as a function of photon energy. The results for films of other content x are omitted for simplicity.

分布に変化が生じていることを意味している。次に光学ギャップ E_{opt} の x 依存性を Fig. 5 に示す。 x の増加とともに E_{opt} は単調に減少しているが直線的ではない。 x の全変化量に対する E_{opt} の変化量は約 1.0 eV に達する。

Fig. 6 は直流導電率の温度依存性の測定結果である。図示した組成以外の膜に対する測定結果は図では省略した。測定は 10^{-8} Pa 程度に排気したクライオスタット中に行った。 $x=1$ の試料は作製していないのでほぼ同一の作製条件における結果を参考にすることにして水素濃度0%の場合を図に破線で示した¹⁰⁾。また水素濃度4.1%の場合の彼等の結果は、我々の $x=0.92$ の場合の特性に重なるため図には示していない。一般に、Si に対して Ge を添加した場合導電率は単調に増加することが期待されるが、図においては $x \leq 0.3$ 以下の組成の膜に対しては導電率が減少するという逆転現象が観測された。これは現在までに著者らの知る限り報告されていない特徴的な現象であると思われる。即ち $x=0.1$ 程度の Ge 添

Fig. 3 Plot of $(\alpha h\nu)^{1/2}$ against photon energy.

Fig. 4 The coefficient B in the formula of absorption coefficient as a function of x .

加によって導電率は均一に減少し、 x の増加とともに再び増加して x が 0.3 程度になると無添加の場合の特性に類似した特性になる。但し室温以下においては次第に活性化型からホッピング型伝導に移行している。 x が 0.3 以上では導電率は単調に増加している。

温度を $T^{-1/4}$ でプロットした場合の結果を Fig. 7 に示す。低温において広範囲ホッピング伝導が支配的な場合、導電率は $T^{-1/4}$ に比例するが、バンド端近傍の局在

Fig. 5 Optical gap energy E_{opt} as a function of x .

Fig. 6 The d.c. conductivity in the dark as a function of reciprocal temperature. Results for other x are omitted. The dashed curve is the results of $x=1$ after Ref. 10.

状態の裾における最近接ホッピング伝導が支配的な場合は $\exp \Delta W/KT$ に比例する。ここで ΔW は裾からフェルミレベルまでの活性化エネルギーとホッピングに要するエネルギーとを含むエネルギーである¹²⁾。図の結果においてはいずれの x の場合も最近接ホッピング伝導が支配的であることがわかる。

Fig. 8 は室温 (285K) における直流導電率 $\sigma_{R.T.}$ の x 依存性である。 $x=0.1$ 付近における導電率の減少効果を明瞭に確認することができる。 x が 0.3 以上に増加すると $\sigma_{R.T.}$ は単調に増加し、最大の変化量は約 8 桁である。 $x=1$ の場合の文献 10 の結果を併せて図示した。(カッコ内の数字は水素濃度である。)

室温以上の温度領域に対して活性化型伝導の式 $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$ を適用して求めた活性化エネルギー E_a の x 依存性を Fig. 9 に示す。ここで E_a はフェルミレベルから伝導帯端または価電子帯端までのエネルギーであり、 σ_0 は定数である¹²⁾。 E_a は x の増加とともに単調に減少し、全変化量に対する E_a の変化量は 0.5 eV であり、Fig. 5 における E_{opt} の場合の約 $1/2$ になっている。

$X=0$ 及び 0.14 の試料における光電導効果を Fig. 10 に示す。実線は He-Ne レーザー光 (5.7×10^{15} photons/cm²) 照射時の光導電率 σ_{photo} の温度依存性であり、破線は暗導電率 σ_{dark} の温度依存性である。なお $x > 0.3$ の試料においては光電導効果は観測不可能になるほど減少する。 $\Delta \sigma = \log(\sigma_{photo}/\sigma_{dark})$ (photo sensitivity) の x 依存性を Fig. 11 に示す。図から明らかなように、 $x=0.1$ 程度で $\Delta \sigma$ が約一桁増加するという非常に興味深い結果が

Fig. 7 Plot of dark conductivity against $T^{-1/4}$.

Fig. 8 Dark conductivity at room temperature (285K) as a function of x . Closed circles at $x=1.0$ are the results of Ref. 10. The number in the parenthesis is the atomic percent of hydrogen.

Fig. 9 Activation energy of dark conductivity as a function of x .

得られた。室温付近における σ_{photo} の温度依存性から得られる活性化エネルギーの x 依存性を Fig. 12 に示す。 $x=0.1$ 程度で減少してその後次第に増加しているが 0.3 以上では光導電効果が観測できないために不明である。

Fig. 13 に $\Delta\sigma$ と $\sigma_{\text{R.T.}}$ の関係を示す。約 3 桁の $\Delta\sigma$ が観測される試料の $\sigma_{\text{R.T.}}$ は約 $10^{-11} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ である。この値は GDa-Si:H 膜の一般的な値である $10^{-8} \sim 10^{-9} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ に比べて約 2 桁程度低い。但し GD 膜においても基板温度が 100°C 程度で作製された膜では同様な値になるが¹³⁾、光学ギャップは 1.9 eV 程度に増加する¹⁴⁾。Fig. 14 は $\Delta\sigma$ の E_{opt} 依存性である。最大の $\Delta\sigma$ が得られる試料の光学ギャップは約 1.65 eV である。これらのことは比較的狭い光学ギャップの高抵抗材料への応用において興味深い。

Fig. 15 及び Fig. 16 はそれぞれ $1000 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ 及び

Fig. 10 Photoconductive effects for films of $x=0$ and 0.14. Solid curves express photoconductivity under the illumination of 1.96 eV and 5.7×10^{18} photons/cm²s. Dashed curves are dark conductivities.

Fig. 11 Ratio of photo to dark conductivity (photo sensitivity) as a function of x .

Fig. 12 Activation energy of photoconductivity as a function of x .

Fig. 13 Photo sensitivity against dark conductivity at room temperature (285K).

Fig. 15 Variation of ir transmission spectrum in the range of 1000 to 500 cm^{-1} with x .

2300~1800 cm^{-1} における赤外透過スペクトルの x 依存性である。透過率は二光束型の赤外分々の度計（日本分光 A202型）を用いて測定し基板による干渉縞はデータプロセッサ（同 DP-A330U 型）でスムージング処理して除去した。図から明らかなように Ge rich の試料においては膜中の水素に関係した吸収強度が弱いために結合水素量の算出は行っていない。Fig. 15 においては 630 cm^{-1} 付近の吸収帯が顕著であり、 x の増加とともにその強度は低下し、またピークは低波数側に移動している。950 cm^{-1} 付近の弱い吸収帯は次第に消滅している。Fig. 16 においては、 x の増加とともに 2100 cm^{-1} の吸収帯が同様の傾向を示し、また 2000 cm^{-1} を中心とする

Fig. 14 Photo sensitivity against optical gap.

Fig. 16 Variation of ir spectrum with x , in the wavenumber range of 2200 to 1800 cm^{-1} .

吸収帯の強度は次第に減少している。ところで、一般に高い Ar 圧 (1×10^{-1} Torr 程度) で作製した a-Si:H 膜においては 850 cm^{-1} 及び 1050 cm^{-1} 付近に Si-O-Si 結合に起因する吸収帯が観測されるが、 3×10^{-2} Torr 以下で作製された膜ではこれが見られなくなると報告されている¹⁰⁾。従って 850 cm^{-1} 付近の弱い吸収帯は酸素の関与するものではないと考えられる。

4. 考 察

マグネトロンスパッタリングにおいてスパッタされた粒子は、真空槽内のガス分子とほとんど衝突することなく基板上に到達するためのスパッタ時の高いエネルギーを保存しており、膜に欠陥を生じる可能性がある¹⁶⁾。又これに伴って膜中への水素の添加量が減少することも考えられる。これらのことを抑制するためには放電エネルギーを低くすることが考えられるが、高い放電エネルギー(3.5 W/cm²)で作製した場合、赤外透過スペクトルにおいて観測される2100 cm⁻¹をピークとするSiH₂伸縮振動による吸収強度が低下するという報告¹⁷⁾がみられることとともにマグネトロンスパッタリングの長所である高速作製も考慮して2.55 W/cm²という比較的高い値に設定したが、上述の報告にみられるような効果は観測されなかった。膜の堆積機構に関しては多くの議論があるが²⁾、Fig. 1における組織比依存性が直線的ではない理由としてはプラズマ中におけるGe及びSiに対する水素の反応過程の相違に起因している可能性が考えられる。即ち単にスパッタ率の相違のみだけでなく、水素に対する結合エネルギーあるいは水素イオン化率の変化が関与した反応機構の相違により堆積速度が変化することがある¹⁸⁾。

赤外透過スペクトル¹⁹⁻²²⁾においてSiH、SiH₂及び(SiH₂)_nのbending及びwagging modeに起因する吸収帯は630 cm⁻¹を中心として観測されるが、 $x > 0.3$ ではそのピークは次第に低波数側に移動している。これは560 cm⁻¹をピークとするGeH、GeH₂及び(GeH₂)_nのbending及びwagging modeによる吸収帯が次第に顕著になり両者が重なるためであると考えられる。900 cm⁻¹付近の弱い吸収はSiH₂及び(SiH₂)_nのbend scissors及びSiH₃のdegenerate deformationによるものであると考えられるが、 x の増加とともに消失している。これはSiの組成比減少によるものであると考えられる。 $x \sim 0.3$ でみられる850 cm⁻¹及び820 cm⁻¹付近の(GeH₂)_nのwagging及びscissors modeに起因すると思われる弱い吸収帯に関しても同様な傾向がみられるがこの場合はGeとの結合水素量が減少するためであると考えられる。Fig. 16においては x の増加とともに2000 cm⁻¹をピークとする吸収帯が次第に顕著になる。これはGeH₂のstretching modeによる1980 cm⁻¹を中心とする吸収帯の強度が増大し、SiHのstretching modeによる2000 cm⁻¹を中心とする吸収帯に重なっているためであると考えられる。このことは1870 cm⁻¹を中心とするGeHのstretching modeによる吸収帯が x の増加とともに観測されていることから判断できる。 x が1に近づくと2000

cm⁻¹付近の吸収帯の強度は次第に低下し結合水素量が減少していることがわかる。一般に2100 cm⁻¹を中心とする吸収帯の存在は良好な光導電効果と相反的であり、できるだけその強度を低下させることが望ましい。前述したように本実験における作製条件ではこの効果を得ることができないと考えられるが、これがマグネトロニ化によるものであるか否かは判断できない。

光吸収スペクトルにおける B 値は $N(E)/\Delta E$ に比例する¹¹⁾。ここで $N(E)$ はバンド端における状態密度、 ΔE はバンド端近傍における局在状態の裾の幅である。即ちバンド端近傍における状態密度分布の立上りの程度を表わしている。Fig. 4において $x=0.15$ 付近で急激な減少がみられるが、これは局在状態密度の増加及び裾の幅の拡大を示唆している。このようなギャップ中の状態密度分布の変化に関しては、直流3極スパッタリング法によって作製した膜について同様な結果が報告されている⁶⁾。この場合は、光導電率の温度依存性及び光子エネルギー強度依存性の測定結果から $x > 0.25$ でバンド端近傍の裾及びギャップ中央における局在状態密度が増加し、裾の幅が拡大することが指摘されている。 x の臨界値は本報告における値に比べ若干大きい。これは彼等のデータ数が少ないことと製膜条件の相違によるものと考えられる。 $x=0.1$ までは B 値はわずかに増加しているがほぼ一定である。この組成に関する考察は後述する。一般に正四面体配位構造を有するアモルファス半導体においては水素化の増大によって B 値は増加する^{23,24)}。従って $x > 0.6$ での B 値の減少は、赤外透過スペクトルの結果を併せて考えると膜中の結合水素量の減少に伴うギャップ中の局在状態密度の増加を示唆している。このことは更にFig. 5においても考えられる。即ち図において $x=1$ の値を外挿すると約0.8 eVとなるが、これはa-Ge膜の値に比べると約0.1 eV大きく⁶⁾、GDa-Ge:H膜の値に比べると約0.2 eV小さい^{25,26)}。一般に結合水素量が減少すると E_{opt} は減少することから^{23,27)}、 x の増加に伴って結合水素量が減少していることが判断できる。

Ge richの組成における膜中の結合水素量の減少は、導電率の温度依存性の結果からある程度定量的に考察することができる。Fig. 6において $x=1$ の特性を推定し、文献10の結果を考慮すると結合水素量は約2 at%であると見做すことができる。同様に $x=0$ の場合は約10 at%であると考えられることから²⁷⁾、Ge richの膜作製時における実質的な水素分圧はSi richの場合に比べ約1/5に減少していると考えられる。このような傾向はGD膜において $x > 0.4$ で結合水素量の減少によりGeのダンダリングバンドが急激に増加するという報告²⁸⁾と定性的

に一致している。

$x=0.1$ 程度の組成比の膜において観測される特徴的な現象については以下のように考えることができる。一般に正四面体配位構造を有するアモルファス半導体においてはダングリングボンド等による膜中の欠陥密度が減少すると導電率は減少して活性化型伝導となる^{9,10)}。Fig. 8において $\sigma_{R.T.}$ が $x=0.1$ 付近で極小点を示すことは、正四面体配位構造における結合状態に再配置が生じて膜構造の不規則性が緩和していることを示唆していると考えられる。Fig. 11において $x=0.1$ 付近に $\Delta\sigma$ のピークが観測されることもこのことに関連していると考えられる。このようなピークが存在するという報告は現在までに著者らの知る限りなされていない。なお1で述べたように現在までに発表されているSPa-Si_{1-x}Ge_x:H膜に関するいずれの報告においても $x=0.1$ 付近の詳細なデータはみられない。光導電率の温度依存性において、 $\Delta\sigma \gg 1$ となる温度領域ではキャリアが電子のみでしかもバンド間励起によって光伝導が生じると仮定すると光導電率は $(\exp-\Delta E/KT)$ に比例する。ここで ΔE は伝導帯端における局在状態の裾の幅である²⁰⁾。Fig. 12の結果をFig. 4の結果と比較して考えると、 x が0.1以下の組成においては ΔE が減少するだけではなく局在状態密度も減少していると考えられる。このことから膜構造の不規則性の緩和が示唆される。

x が0.3以上に増加すると光導電効果は観測されないがこれは文献5における結果とほぼ一致している。それによるとこの現象は合金化による局在状態分布の変化とともに高濃度のGe添加による新たな局在状態の形成に起因すると説明されているが、Ge richの膜における結合水素量の減少効果については言及されていない。本研究における結果についてこのことを考えると、0.3から0.6程度の x の範囲においては合金化による局在状態密度の増加とバンド端の裾の幅の拡大が顕著であり、0.6程度以上のGe richな範囲では次第に結合水素量の減少効果が支配的になるものと考えられる。

5. ま と め

プレーナマグネトロンスパッタ法によって作製したa-Si_{1-x}Ge_x:H膜の光電的性質に関して次のことが明らかになった。即ち、 x が0.3程度以下の膜においては光導電効果が観測され、特に0.1程度ではa-Si:H膜に比べphoto sensitivityは約一桁増加する。これはGeの添加によって膜構造の不規則性が緩和してバンド端近傍における局在状態密度の分布が変化することに起因していると考えられる。 x が0.3から0.6程度の範囲の膜においては合金化による新たな局在状態が形成されて光電的性質

は悪くなる。 x が0.6程度以上になるとGe及びSiに対する堆積速度及び水素の結合エネルギーの相違に起因すると考えられる製膜時の実質的な水素分圧の低下に関連して膜中の結合水素量が減少する。

謝 辞

本研究を行うに際して膜厚測定に関してご配慮頂いた本学古根村賢之輔技官、島岡五朗教授に感謝する。また日頃ご鞭撻頂いている本学喜多尾道火児博士、山田祥二教授及び藤安洋教授に感謝する。

〔文 献〕

- 1) 平井忠明：最新アモルファス Si ハンドブック (サイエンスフォーラム, 1983) p. 362.
- 2) 鈴木正國：ibid., p. 187.
- 3) 臼井正明, 鯨井 武, 長友隆男, 大本修：真空 25 (1982) 56.
- 4) D. P. Turner, I. P. Thomas, J. Allison, M. J. Thompson, A. J. Rhodes, I. G. Austin and T. M. Searle: AIP Conf. Proc. (USA), no. 73 (1981) 47.
- 5) N. V. Dong, T. H. Danh and J. Y. Leny: J. Appl. Phys. 52 (1981) 338.
- 6) G. Lucovsky, S. S. Chao, J. E. Tyler and G. DeMaggio: J. Vac. Sci. Technol., 21 (1982) 838.
- 7) T. Shimizu, M. Kumeda and Y. Kiriya: Solid. State. Comm. 37 (1981) 699.
- 8) 直江正彦, 山中俊一：応用物理, 48 (1979) 557.
- 9) D. A. Anderson and W. Paul: Phil. Mag. (B) 44 (1981) 187.
- 10) T. D. Moustakas and W. Paul: Phys. Rev. 16 (1977) 1564.
- 11) N. F. Mott and E. A. Davis: *Electronic Processes in Non-crystalline Materials* (Clarendon Press, Oxford, 1979) 2nd ed., p. 289.
- 12) ibid, p. 220.
- 13) Y. Kuwano, M. Ohnishi, S. Tsuda, Y. Nakashima and N. Nakamura: Japan. J. Appl. Phys. 21 (1982) 413.
- 14) K. Tanaka, K. Nakagawa, A. Matsuda, M. Matsumura, H. Yamamoto, S. Yamasaki, H. Okushi and S. Iizima: Japan. J. Appl. Phys. 20, Suppl. 20-1, (1981) 267.
- 15) R. C. Ross and R. Messier: J. Appl. Phys. 52 (1981) 5329.
- 16) 和佐清孝, 早川茂：応用物理 48 (1979) 760.
- 17) F. R. Jeffrey, H. R. Shanks and G. C. Danielson: J. Non-Cryst. Solids, 35/36 (1980) 261.
- 18) J. B. Webb: J. Appl. Phys. 53 (1982) 9043.
- 19) G. Lucovsky: Proc. of the Kyoto Summer Institute, Kyoto, Japan, September 8-11, 1980. (F. Yonezawa (ed.), *Fundamental Physics of Amorphous Semiconductors*. (Springer, Berlin, 1981)

- p. 87.
- 20) W. Paul: Solid State Comm. **34** (1980) 283.
 - 21) H. Shanks, C. J. Fang, L. Ley, M. Cardona, E. J. Demond and S. Kalbitzer: Phys. Stat. Sol. (b) **100** (1980) 43.
 - 22) G. Lucovsky, R. J. Nemanich and J. C. Knights: Phys. Rev. **19** (1979) 2064.
 - 23) G. A. N. Connell and J. R. Pawlik: Phys. Rev. **13** (1976) 787.
 - 24) J. P. deNeufville, T. D. Moustakas, A. F. Ruppert and W. A. Lanford: J. Non-Cryst. Solids **35/36** (1980) 481.
 - 25) B. von Roedern, D. K. Paul, J. Blake, R. W. Collins, G. Moddel and W. Paul: Phys. Rev. **25** (1982) 7678.
 - 26) J. Chevallier, H. Wieder, A. Onton and R. Guarnier: Solid State Comm. **24** (1977) 867.
 - 27) E. C. Freeman and W. Paul: Phys. Rev. **20** (1979) 716.
 - 28) A. Morimoto, T. Miura, M. Kumeda and T. Shimizu: Japan. J. Appl. Phys. **20** (1981) L833.
 - 29) W. E. Spear, R. J. Loveland and A. Al-Sharbaty: J. Non-Cryst. Solids **15** (1974) 410.