反応性マグネトロンスパッタ法で作製した a-GeC: H 薄膜の特性*

斎藤 順雄**・仲秋 勇***

(受付1992年12月2日, 掲載決定1993年1月9日)

Properties of Reactively Magnetron Sputtered Amorphous GeC: H Films

Nobuo SAITO** and Isamu NAKAAKI***

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

*** (Shizuoka Prefectural Industrial Research Institute, Makigaya, Shizuoka 421-12)

(Received December 2, 1992, Accepted January 9, 1993)

1. はじめに

狭いバンドギャップ (<1.5 eV) のテトラヘドラル系アモルファス半導体の形成は、水素化アモルファスシリコン (a-Si: H) のバンドギャップ ($E_g \sim 1.7$ eV) を縮小することによって、または a-Ge: H の E_g (~ 0.8 eV) を拡大することのいずれかによって可能である。このような材料に対する研究は、基礎物性のみならず、a-Si: H を基盤とする積層太陽電池などへの応用の観点からも重要である。a-Ge: H の E_g を広くする場合、Si との合金化による作成法については、既に多くの研究報告があるが、C との合金化については若干の報告がみられるのみである^{1,2)}。そこで、Ge ターゲットとメタンガスを用いた反応性マグネトロンスパッタ法により a-GeC: H 薄膜を作成し、その構造的、光学的、電気的特性を調べたので報告する。

2. 実 験

スパッタ用ターゲットとして Ge disk を、反応ガスとして Ar と CH₄ の混合ガスを用いた。なお、諸特性の比較のために a-Ge: H を作成したが³⁾、この場合は、Ar と H₂ の混合ガスを用いた。

基板温度とスパッタ圧は、すべての試料で一定とし、それぞれ、300°C、10 mTorr としたが、高周波電力を 25~200 W の範囲で変えてパラメータとして一連の試料を作成した。基板は、熔融石英ガラスとシリコンウェハーを用いた。

薄膜の厚さと組織は、表面輪郭計 (Sloan: Dektak) 及び EPMA (Shimadzu EMX SM7) により測定した。

可視~近赤外領域の光学吸収係数 α は、0.35~2.5 μm の範囲で、二光束の分光光度計 (Jasco: UVIDEK 505, 590) から得られた反射率と透過率から求めた。赤外透過スペクトルは、400~4000 cm^{-1} の範囲で、二光束の分光光度計 (Jasco: A202) を用いて測定した。

導電率の測定のための電極は、薄膜上に Al を櫛形に蒸着して形成した。暗導電率、光導電率の温度依存性の測定は、250°C 以下の温度範囲で 10^{-5} Torr の真空中で行い、光導電率の測定は、試料表面における光強度 1.8 mW/cm^2 の He-Ne レーザーを用いた。その他の電気的及び光学的特性の測定方法は、既に報告した a-SiC: H 薄膜の場合³⁻⁵⁾と同様である。

3. 結果と考察

Fig. 1 は、a-GeC: H 薄膜中の C 量 x の高周波電力 P 依存性である。 P の増加とともに x は次第に減少する。これは Si ターゲットを用いて作成した a-SiC: H の結果⁴⁾と同様の傾向であり、 P の増加により Ge の物理的

* 平成4年10月30日第33回真空に関する連合講演会にて講演(30Ba-7)

** 静岡大学電子工学研究所 (浜松市城北3-5-1)

*** 静岡県静岡工業技術センター (静岡市牧ヶ谷2078)

Fig. 1 Carbon concentration x in reactively magnetron sputtered $a\text{-Ge}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ films as a function of RF powder.

Fig. 2 Variation in ir absorption spectrum in the range of $500\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ with RF power.

スパッタプロセスが CH_4 のプラズマ分解プロセスに対して相対的に顕著になるためと考えられる。

$500\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ の赤外吸収スペクトルを Fig. 2 に示す。Ge-C 伸縮 (615 cm^{-1}) および Ge-H_2 はさみ (曲がり) モード (765 cm^{-1}) による吸収が顕著に観察される。これは、 CH_4 のプラズマ分解プロセスで薄膜中に取り込まれた水素が Ge-C ネットワーク中の Ge の未結合手を終端することを示している。25 W で作成した薄膜では、 $900\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ に C-H_2 縦揺れモードによる吸収も観察される。

Ge-C 伸縮モードの吸収ピークの強度は、P の増加とともに次第に減少し、ピーク位置は、低波数側へ移動している。これは C 量の P 依存性の結果を考察すると、C 量の減少及びこれに伴う Ge の次近接原子の電気陰性度 (Ge: 1.35, C: 2.5⁶⁾) の減少によるものと考えられる⁷⁾。

Ge-H_2 はさみ (曲がり) バンドの吸収ピークの強度も P の増加とともに次第に減少し、水素による未結合手の終端が不十分になることが示唆される。この傾向は、 $a\text{-Ge:H}$ 薄膜においても同様であった。

Fig. 3 Optical bandgap E_0 as a function of RF power.

Fig. 4 B value defined by: $\alpha h\nu = B \cdot (h\nu - E_0)^2$ as a function of RF power.

可視～近赤外領域の α のスペクトルに、アモルファス半導体薄膜における光吸収スペクトルの関係式: $\alpha h\nu = B \cdot (h\nu - E_0)^2$ ⁸⁾ を適用して求めた光学ギャップ E_0 と係数 B (以下、B 値) の P 依存性の結果を、それぞれ Fig. 3 及び Fig. 4 に $a\text{-Ge:H}$ の薄膜の結果とともに示す。

E_0 は、 $a\text{-GeC:H}$ 薄膜、 $a\text{-Ge:H}$ 薄膜ともに P の増加とともに次第に減少している。これは、 $a\text{-GeC:H}$ 薄膜では C 量の減少に、また $a\text{-Ge:H}$ 薄膜では P の増加に伴って Ge-H 結合が減少していることに起因していると考えられる。

ところで、 $a\text{-GeC:H}$ 薄膜の E_0 は、P の大小に拘わらず、 $a\text{-Ge:H}$ 薄膜の場合に対して、約 0.2 eV 拡大可能であることがわかる。これは、Ge-Ge 結合より結合エネルギーの大きい Ge-C 結合の形成によると考えられる。(結合エネルギー; Ge-Ge: 65 Kcal/mol; Ge-C: 105 Kcal/mol²⁾)

B 値は、 $a\text{-Ge:H}$ 薄膜に比べて、 $a\text{-GeC:H}$ 薄膜の方が高く、とりわけ、100～200 W では顕著に増加している。一般に B 値は、ネットワーク構造の乱れや欠陥の減少によって増加するので⁸⁾、 $a\text{-Ge:H}$ 薄膜に比べて、 $a\text{-GeC:H}$ 薄膜の方が光電的にも良質の薄膜であること

Fig. 5 Temperature dependence of dark (closed symbols) and photo (open symbols) conductivity of a-Ge: H films.

Fig. 6 Temperature dependence of dark and photo conductivity of a-GeC: H films.

が期待される。

暗導電率 σ_d および光導電率 σ_p の温度依存性を Fig. 5 及び Fig. 6 に示す。

σ_d は、a-Ge: H 薄膜の場合は、室温以上の高温領域でも、活性化型伝導は明瞭ではなく、P の増加とともに、ホッピング伝導が支配的になっている。a-GeC: H 薄膜については、室温以上の高温領域では、活性化型伝導が支配的であるが、高い P の場合は比較的ホッピング伝導成分が多くなっている。これは、Ge-H₂ 結合水素量の減少に伴う未結合手の増加や、P の増加に伴うプラズマ損傷による膜構造の乱れを反映していると考えられる。また、 σ_d の値は、主に Ge-C 結合の形成によって、a-Ge: H 薄膜に比べて、全温度領域で 2~4 桁低下している。

σ_p は、a-Ge: H 薄膜の場合は、室温以下の低温領域では、暗導電率より低い値の弱い光導電効果が観測されるものの、室温以上の高温領域では観測不可能になる。また、P=200 W で作製した薄膜では、全温度領域で観測不可能であった。一方、a-GeC: H 薄膜においては、200 W の場合を除き、低温領域では暗導電率より高い値となっており、室温付近でも、観測可能である。光導電率は、励起キャリアの移動度と寿命時間の積に比例するので⁹⁾、a-GeC: H 薄膜では、ネットワーク構造の乱れが比較的に少ないことに起因していると考えられる。

ま と め

Ge ターゲットとメタンを用いた反応性マグネトロンスパッタ法で作製した a-GeC: H 薄膜の特性を、a-Ge: H 薄膜と比較して検討した結果、以下のことが明らかになった。

1. Ge-C 結合、Ge-H₂ 結合が形成され、水素は Ge-

C ネットワークの未結合手の終端に寄与している。炭素含有量は、高周波電力の増加とともに減少する。

2. 光学ギャップは、Ge-C 結合の形成により、a-Ge: H 薄膜に比べて、約 0.2 eV 拡大し、高周波電力の増加とともに、炭素含有量の減少に対応して、減少する。また B 値も a-Ge: H 薄膜に比べて大きく、ネットワーク構造の乱れや欠陥が少ないことを示唆している。
3. 暗導電率の温度依存性では、a-Ge: H 薄膜の場合、ホッピング伝導成分が支配的であるのに対し、a-GeC: H 薄膜では、その成分が少ない。光導電効果は、a-GeC: H 薄膜では、室温以上の高温領域では観測不可能になるが、a-GeC: H 薄膜については、観測可能であった。

【文 献】

- 1) J. Shinar, H. S. Wu, R. Shinar and H. R. Shanks: J. Appl. Phys., 62 (1987) 808.
- 2) S. Kumar and H. J. Trodahl: Thin Solid Films, 193/194 (1990) 72.
- 3) N. Saito, T. Yamada, T. Yamaguchi, I. Nakaaki and N. Tanaka: Philos. Mag. B, 52 (1985) 987.
- 4) 斎藤順雄: 真空, 30 (1987) 69.
- 5) 富岡雄吾, 斎藤順雄, 山口十六夫, 河村和彦: 真空, 33 (1990), 733.
- 6) J. C. Phillips: Bonds and Bonds in Semiconductors (Academic Press, New York and London, 1973), p54.
- 7) G. Lucovsky: Solid State Commun. 29 (1979) 571.
- 8) N. F. Mott and E. A. Davis: Electronic Processes in Non-Crystalline Materials (Clarendon Press, Oxford, 1979), p. 289.
- 9) P. Zanzucchi, G. Wronski and D. Carlson: J. Appl. Phys. 48, (1977) 5227.