高周波スパッタ法によるゲルマニウム-炭素系非晶質薄膜*

斎藤 順雄**・仲秋 勇***・山口十六夫****

吉岡 捷爾**・中村 茂明**

(受理1994年11月28日, 掲載決定1995年2月4日)

Amorphous Ge-C Thin Films Prepared by rf Sputtering*

Nobuo SAITO**, Isamu NAKAAKI***, Tomuo YAMAGUCHI****

Syoji YOSHIOKA** and Shigeaki NAKAMURA**

**(Takamatsu National College of Technology, Chokushi, Takamatsu 761)

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

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

(Received November 28, 1994, Accepted February 4, 1995)

1. はじめに

水素化アモルファスゲルマニウム ($a\text{-Ge:H}$; 光学的バンドギャップ $E_g \sim 0.7 \text{ eV}$) 薄膜の E_g を拡大可能な二元系水素化アモルファス半導体薄膜としては, $a\text{-SiGe:H}$ 薄膜と $a\text{-GeC:H}$ 薄膜がある。前者については, 太陽電池などへの応用の視点から既に多くの報告が見られるが, 後者については反応性蒸着法やスパッタ法などによる結果が最近報告され始めた状況である¹⁻⁴⁾。我々は, メタンを用いた反応性マグネトロンスパッタ法によってその作製を試み, 基礎的特性を既に報告したが, 限定的な作製条件に起因して, E_g の制御範囲は 0.2 eV 程度であった⁵⁾。そこで, E_g の可変範囲の拡大を主な目的としてメタン分圧を変化させることにより E_g の制御を試みたので, 電気的諸特性の結果と併せて報告する。

2. 実験方法

$a\text{-GeC:H}$ 薄膜作製に使用した装置は, 平板形二極

Table 1 Deposition Conditions.

Target	: Ge ($\phi 100 \times 5 \text{ t mm}$)
Gas	: Ne (50%) + CH ₄ (50%)
Magnetic flux density	: 300 Gauss
Base pressure	: $< 1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$
Sputtering pressure	: 1.33 Pa (10 mTorr)
Substrate temperature	: 300°C
RF power	: 100 W
Substrate	: fused quartz, Si wafer
Target-Substrate distance	: 45 mm

高周波マグネトロンスパッタ装置で, Ge ターゲットと Ne 及び CH₄ ガスを用いた。全ガス圧 $P_{\text{CH}_4+\text{Ne}}$ に対するメタン分圧 P_{CH_4} を変えていくつかの試料を作製した。作製条件を Table 1 に示す。薄膜の光学的, 電気的及び光電特性の, メタンの分圧比 $R = P_{\text{CH}_4}/P_{\text{CH}_4+\text{Ne}}$ への依存性を調べた。測定方法などは既報⁵⁾と同様である。

3. 結果と考察

Fig. 1 は, $a\text{-Ge}_{1-x}\text{C}_x\text{H}$ 薄膜中の炭素組成比 x のメタン分圧比 R 依存性である。 R の増加とともに x は単調に増加しているが, 最大の R においても 40% には達

* 平成 6 年 10 月 28 日第 35 回真空に関する連合講演会にて講演 (28Ap-4)

** 高松工専 (高松市勸使町 355)

*** 静岡県工業技術センタ (静岡市牧ヶ谷 2078)

**** 静岡大学電子工学研究所 (浜松市城北 3-5-1)

Fig. 1 Carbon concentration x in reactively magnetron sputtered $a\text{-Ge}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ films as a function of partial pressure of methane $R = P_{\text{CH}_4} / P_{\text{Ne}+\text{CH}_4}$.

Fig. 2 Variation in ir absorpton spectrum with R in the range of $400\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$.

していない。同一の装置による $a\text{-SiC:H}^{(6)}$ や既報の $a\text{-GeC:H}^{(5)}$ の作製において、スパッタ時の電力や圧力は、物理的スパッタ過程と反応ガスのプラズマ分解過程とで構成される反応機構に影響し、薄膜の組成比や結合構造を大きく変化させる。これに対して、反応ガス分圧の変化は、これらの反応機構間の変化に顕著な影響を及ぼさないことが示唆される。

Fig. 2 は、 $400\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ における赤外吸収スペクトルの R 依存性である。以下の波数範囲において、主要な吸収帯が観測される^{1,4)}：

- ① $470\text{--}620\text{ cm}^{-1}$: Ge-H_n 横揺れ及び Ge-C 伸縮モード
- ② $730\text{--}800\text{ cm}^{-1}$: Ge-CH_3 横揺れモード
- ③ $900\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$: CH_n 横揺れモード
- ④ $1200\text{--}1320\text{ cm}^{-1}$: Ge-CH_3 はさみモード

$R=10\%$ では、 550 cm^{-1} 付近を中心として①のうち

Fig. 3 Variation in optical absorption coefficient α with R .

の主に Ge-H_n 横揺れ、及び 1280 cm^{-1} 付近を中心として④が確認される。 $R=20\%$ 以上では、①のうちの Ge-C 伸縮モードの成分が重畳して顕著になるとともに、 750 cm^{-1} 付近を中心とする②が現れ、 $R=50\%$ 付近では、 1000 cm^{-1} 付近に③が現れる。 $R=70\%$ では、 670 cm^{-1} 付近に①のサブモードが弱く現れ、 550 cm^{-1} 付近のメインモードも顕著になり、 CH_4 の分解過程で取り込まれた水素による Ge 末結合手の終端が進んでいることが示唆される。

Ge-CH_3 横揺れモード②の吸収ピークの位置は、 R の増加とともに 30 cm^{-1} 程度高波数側へ移動している。 Ge-H_n 横揺れモード①の吸収ピークの位置についても同様なピークシフトがみられる。これらの現象は、 C 量の R 依存性の結果を考慮すると、 C 量の増加に伴う Ge の次近接原子の電気陰性度 ($\text{Ge}:1.35, \text{C}:2.5^{(7)}$) の増加によるものと考えられる⁸⁾。

Fig. 3 に吸収係数 α の R 依存性を示す。 α は、透過率、反射率及び膜厚から求めた。 E_0 は、Tauc の式： $\alpha h\nu = B(h\nu - E_0)^2$ により求められる。ここで、係数 B は伝導帯端における局在状態の裾の幅に関する情報を与え、移動度ギャップ中の局在状態密度の減少および伝導帯端における状態密度の増加によって増加する⁹⁾。 R の増加とともに、 α は高エネルギー側にシフトして傾きも急になっている。

光学的バンドギャップ E_0 の R 依存性を Fig. 4 に、また B 値の R 依存性を Fig. 5 に示す。 E_0 は R の増加に伴ってほぼ直線的に増加している。 B 値は $20\text{--}50\%$ 付近では顕著ではないものの、全体的には増加傾向を示している。これらは、 Ge-Ge 結合の一部が Ge-C 結合に置換するとともに、メタンから分解した水素が Ge の末

Fig. 4 Optical bandgap E_0 as a function of R.

Fig. 5 B value as a function of R.

結合手を低減して乱れや欠陥が少ない構造に移行していることを反映しているものと考えられる。

また、R の変化による E_0 の可変量は、0.35 eV 程度となり、前報の結果⁵⁾に比較して約 2 倍の E_0 の制御が可能であることが明らかになった。これは、低い R においては Ge-C 結合および Ge-H 結合の濃度は低いが、R の増加にともなってこれらが次第に増加することに主に起因していると考えられる。

Fig. 6 は、 10^{-3} Pa に排気した真空槽中において測定した 120～500 K の温度範囲における暗導電率 σ_d と光導電率 σ_p の温度依存性である。ここで、 σ_p は試料表面における光束密度 5.7×10^{15} (photons $\cdot$ cm $^{-2}$ $\cdot$ s $^{-1}$) の He-Ne レーザー光照射時と σ_d との差として測定した値である。R=10% の場合の σ_d は、ホッピング伝導が顕著に支配的であり、 σ_p も観察されない。R=20% では、ホッピング伝導成分が数倍以上急激に減少し、 σ_p も観察される。更に R を増加すると、高温において活性化型伝導が支配的になる。これからも、R の増加により、膜構造の乱れが比較的少ない良質な膜に移行する事が明らかである。

Fig. 6 Variation in the temperature dependence of dc dark conductivity with R.

Fig. 7 Activation energy of dark conductivity as a function of R.

暗導電率の活性化エネルギー E_d を Fig. 7 に示す。これらは、 σ_d の温度依存性における活性化型伝導領域から求めた。但し、ホッピング伝導成分が顕著な R=10% については、高温領域で活性化型伝導であるとみなして得た値である。

E_d は R の増加と共に増加しており、 E_0 の 1/2 よりも小さい。ところで、熱起電力の測定を試みたところ、その結果が n 形であったことを考慮すると、フェルミレベルはミッドギャップよりも伝導帯側に位置することが示唆される。但し、 E_d の増加率が E_0 よりも急激であるために、R の増加と共に次第に真性形に近くなっている。なお、熱起電力に関する詳細な測定結果については別途報告する予定である。

4. ま と め

CH $_4$ の分圧比 R の増加に伴い以下の結果が得られた。

- (1) Ge-C 及び Ge-H 結合が形成され、水素は Ge-C ネットワークにおける未結合手の終端に寄与する。
- (2) E_0 及び E_d は Ge-C 結合や Ge-H 結合の形成に起因して増加し、 E_0 の可変範囲は 0.35 eV 程度である。
- (3) B 値が増加し、構造の乱れが減少する。
- (4) 暗導電率におけるホッピング伝導成分が減少し、次第に光導電効果が観察される。

〔文 献〕

- 1) J. Shinar, H. S. Wu, R. Shinar and H. R. Shanks: J. Appl. Phys., 62 (1987) 808.
- 2) S. Kumer, S. C. Kashyap and K. L. Chopra: J. Non-Cryst. Solids, 101 (1988) 287.
- 3) M. Kumru: Thin Solid Films, 198 (1991) 75.
- 4) T. Drüsedau, A. Annen, B. Schröder and H. Freistedt: Philoso. Mag., 69 (1994) 1.
- 5) 斎藤順雄, 仲秋 勇: 真空, 30 (1993) 347.
- 6) 斎藤順雄, 真空, 30 (1987) 69.
- 7) J. C. Phillips: Bonds and Bonds in Semiconductors (Academic Press, New York and London, 1973), p54.
- 8) G. Lucovsky: Solid State Commun. 29 (1979) 571.
- 9) N. Mott and E. Davis: Electronic processes in Non-crystalline Materials (Clarendon Press, Oxford, 1979), p. 289.