

無定形セレン薄膜を通しての電子伝導*

北 川 啓

(昭和 43 年 9 月 28 日 受理)

Electron Conduction in the Thin film of Amorphous Selenium

by Hiraku KITAGAWA

J-V Characteristics of a thin-layer system of Al-Se-Bi depending on thickness of films measuring temperature, and standing time were determined and discussed.

The experimental results give support to the theory of Shottky current in electronic conduction of thin-film.

1. 緒 言

薄膜能動素子の基礎研究として、絶縁物薄膜を通しての電子伝導現象が研究されている^{1-4,6,7)}。

最近絶縁物薄膜を通して流れる電流の電圧依存性および温度依存性を知ることにより、電子伝導の機構を推考しようと試みられているが、代表的な Al-Al₂O₃-Al の組み合わせでも、実験結果のバラツキから次の4つの相異なる学説、(1) トンネル電流説、(2) ショットキー電流説、(3) ピンホール電流説、(4) 不純物伝導説などが提案されている²⁾。

その後、Ta-Ta₂O₅-Al の組み合わせ²⁾、Cr-SiO₂-Al、Ni-Al₂O₃-Au⁴⁾、などの組み合わせについても報告されているが、一般に薄膜絶縁物が純粋であり、ピンホールなどがなく蒸着が理想的に行なわれるならば膜厚数 10 Å 程度の薄い薄膜の場合はトンネル電流が主であり、膜厚数 100 Å 程度の厚い薄膜の場合はショットキー電流が主であると考えられている^{1,2)}。

これらの実験に使用した薄膜絶縁物において、表面金属を酸化させて作ったものは一般に膜厚測定が困難であり、又絶縁層そのものの構造が、はっきりしないので理論と実験結果との定量的な一致を得るまでに至っていない²⁾。

本報告は、これらの点を改善するためと、提案されている4つの相異なる電子伝導説から、ピンホール電流説、不純物伝導説をとりのぞくため、絶縁物である無定形セレンの高純度(99.999%)のものを別個に蒸着して2つの金属の間にはさみ、膜厚を厚めにして製作した Al-

* 電気四学会北海道支部大会において口答発表、札幌、昭 43. 10. 1.

絶縁物薄膜を通しての電子伝導現象に関する研究、第 1 報とする。

Se-Bi の組み合わせについて実験をおこない、電流—電圧特性 (J-V 特性) の、(1) 温度依存性、(2) 膜厚依存性、(3) 経時依存性などを測定して薄膜絶縁物を通しての電子伝導現象について検討を試みた。

2. 試料の作成

新しく調製したクロム酸混液で十分洗浄した顕微鏡用スライドガラスを基板として、まずアルミニウムを、ついで無定形セレン (純度 99.999%) を、最後にビスマスを、Fig. 1 に示してあるように蒸着した。

とくにセレン膜はピンホールができないように配慮し、膜厚を厚めに 2600 Å ~ 7500 Å の範囲に蒸着した、なおアルミニウム、セレン、ビスマスを蒸着したときの基板の温度は、それぞれ、42°C, 21°C, 24°C 程度であった。

セレンは化学的に 6 種類の同素体があるが Table 1 に示した 3 種類が一般的である⁸⁾。

そのうちセレン整流器に使用されているセレン^{8~10)} は導電性をもつ 6 方晶系のもので固有抵抗 $10^5 \Omega \text{ cm}$ 位である。

本実験に使用したセレンは非晶質のガラス状セレン (cf. Table 1) で、これは固有抵抗 $10^{12} \Omega \text{ cm}$ ほどで絶縁物であり^{8~10)}、製作した Al-Se-Bi 素子はアルミニウムとビスマスの間に無定形セレンの絶縁薄膜をはさんだものである (Fig. 1)。

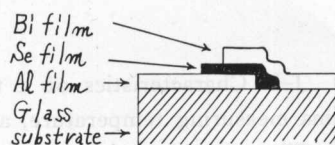
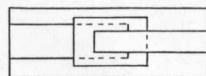


Fig. 1. The system of Al-Se-Bi

Table 1. The general characteristics of Seleniums.

性 質	非 晶 質		結 晶 質	
	粉 末	ガラス質	単斜晶系	六方晶系
色	赤	黒 (薄膜は赤)	深 紅	灰 ~ 黒
比 重 (25°C)	4.26	4.28	4.46	4.79
溶 融 点 (°C)	40~50でガラス状に変化		170~180	217
沸 点 (°C)	688	688	688	688
溶 解 性	conc. H ₂ SO ₄	溶	溶	溶
	CS ₂	"	"	不 溶
	HNO ₃	"	"	溶
	C ₂ H ₅ OH	不 溶	不 溶	不 溶
水	"	"	"	"

また一般に半導体部品群は製造直後に多くの欠陥を有するものが含まれているので⁵⁾、本実験では同一膜厚のものを 3 けずつ作って測定度数を多くした。

3. 実験とその結果 (電子伝導に関する特性の測定)

一般に絶縁物薄膜が化学的に純粋であり、蒸着膜にピンホールなどがなく理想的な蒸着が

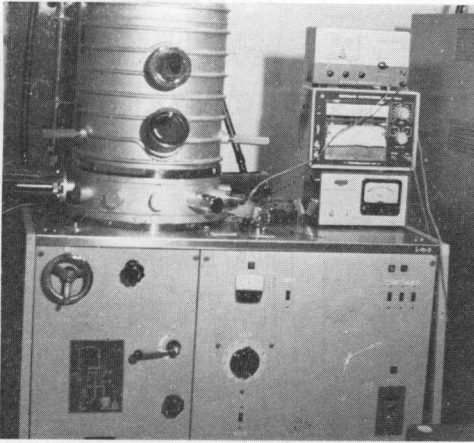


Fig. 2. The vacuum evaporator.

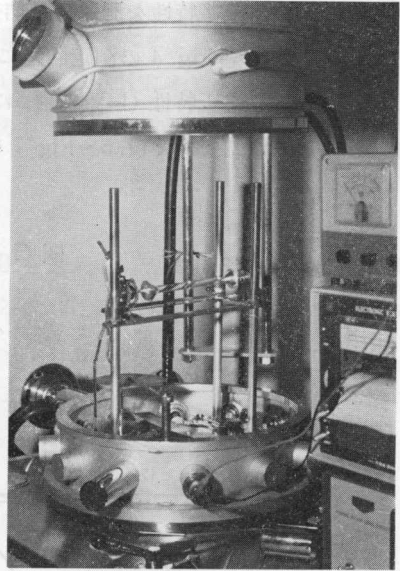


Fig. 3. The internal part of the vacuum evaporator.

行なわれるならば、常温において膜厚数 10 \AA 程度の薄い薄膜の場合はトンネル電流が主であり膜厚数 100 \AA 程度の厚い薄膜の場合はショットキー電流が主であると考えられており、本実験に使用した試料の絶縁物薄膜は 2 でのべたようにピンホールが生じないように考慮して製作し、また純度の高いものを使用したので、J-V 特性はトンネル電流か、ショットキー電流かのいずれかと考えられる。

薄い絶縁層を通して流れるショットキー電流およびトンネル電流はそれぞれ (1), (2) 式であらわされる²⁾。

$$J_s = 120 T^2 s \times \exp \left\{ \left(3.8 \times 10^{-4} \sqrt{\frac{V}{\epsilon d}} - \phi \right) \right\} 8.69 \times 10^{-5} T \quad (1)$$

$$J_t = s \frac{1.54 \times 10^{-6}}{\phi} F^2 \exp \left\{ -6.83 \times 10^7 \frac{\phi^{3/2}}{F} v(y) \right\} \quad (2)$$

ここでは T は絶対温度、 s は電極の面積 (cm^2)、 V は印加電圧 (Volt)、 ϵ は誘電率、 d は絶縁層の厚さ (cm)、 ϕ は金属-絶縁層間の障壁の高さ (eV) であり、 $F = V/d$ 、 $v(y)$ は $y = 3.79 \times 10^{-4} \cdot F^{1/2} / \phi$ の関数である。(2) 式は $T=0$ のときの式であるが T の影響を考慮にいれるとしても J_t に対する温度効果は非常に小さい。

(1), (2) 式より J-V 特性はそれぞれ膜厚のえいきょうを受けるが、(1) 式は温度のえいきょうを特に強くうけるので絶縁物薄膜を通して流れる電流の電圧依存性および温度、膜厚依存性などを調べることにより電子伝導の機構をある程度推察することができる。

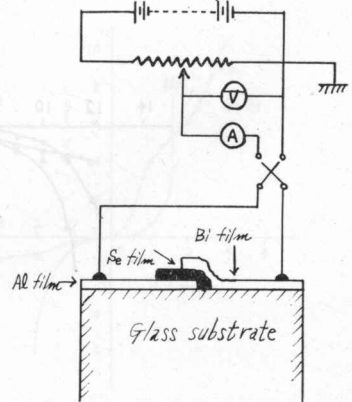


Fig. 4. The circuit diagram of experimental set-up.

以下にこれらの諸特性を測定した結果をのべる。

Fig. 1 の素子を Fig. 4 の測定回路に接続し、アルミニウム、ビスマス間に電圧を加える。このときの電流—電圧特性 (J-V 特性) におよぼす、(1) 温度変化、(2) 膜厚変化、(3) 経時変化の影響を測定した結果を Fig. 5~Fig. 7 に示した。

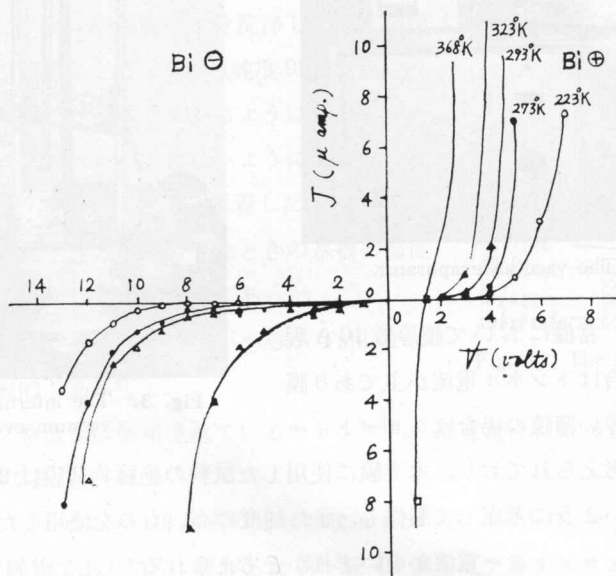


Fig. 5. J-V characteristics at various temperature. (measured after standing the film in 6 hrs., film ; 7100 Å in thickness).

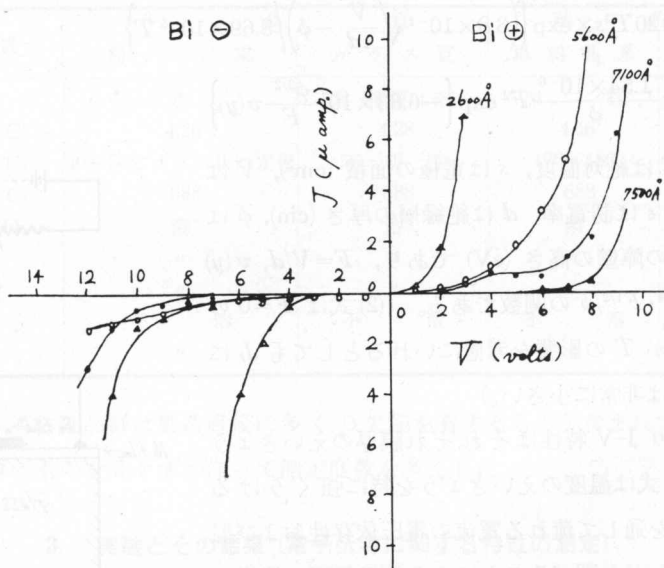


Fig. 6 J-V Characteristics of the films at various thickness of the Selenium. (measured after standing the films in 6hrs. at room temperature).

(1) J-V 特性の温度依存性

ビスマスに正電圧を加えたときは、ビスマスに負電圧を加えたときよりも電流が流れやすい、また温度の上昇にともない電流が次第に増加していく。360°Kにおいては電圧 0 V 付近で電流が反対に流れるが、すでにセレンが黒色化しており他の同素体に変質していることが考えられる。

(2) J-V 特性の膜厚依存性

ビスマスに正電圧を加えたときはビスマスに負電圧を加えたときよりも電流が流れやすい、またビスマスに正電圧を加えたときは膜厚大になるにしたがい電流が流れにくくなるが、

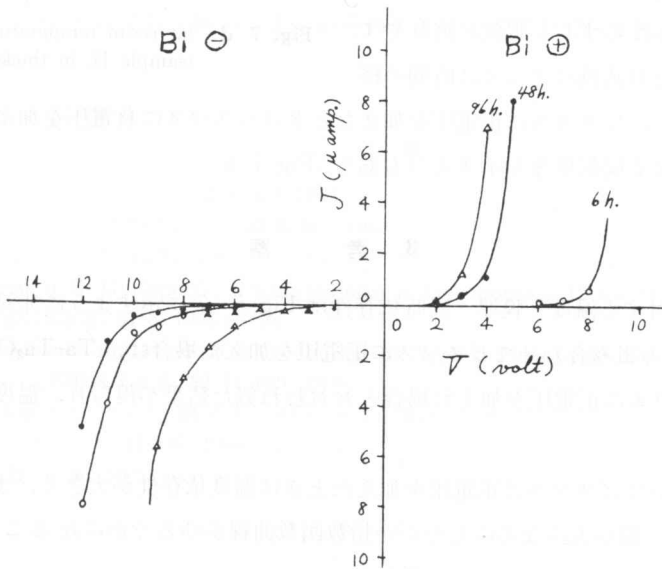


Fig. 7 (a) J-V Characteristics of the film at the various standing times. (measured at room temperature, film; 7100 Å in thickness).

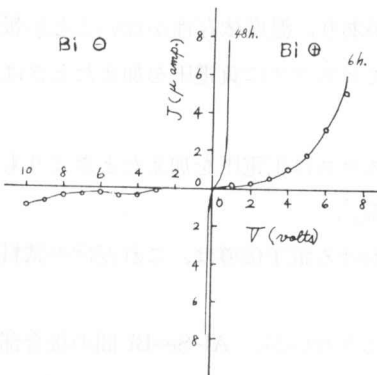


Fig. 7 (b) (at room temperature, film; 5600 Å in thickness).

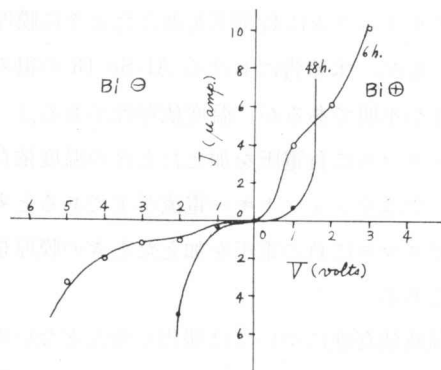


Fig. 7 (c) (at room temperature, film; 2600 Å (sample I) in thickness).

負電圧を加えたときは膜厚大になるにしたがい、かならずしも電流が流れにくくはならない。

(3) J-V 特性の経時依存性

ビスマスに正電圧を加えたときは、ビスマスに負電圧を加えたときよりも電流が流れやすく、またビスマスに正電圧を加えたときは時間が経過するにしたがって電流が流れやすくなるが、負電圧を加えたときは時間の経過とともにない、かならずしも電流が流れやすくなるはならない。なお試料によっては時間の経過するにしたがい、ビスマスに正電圧を加えたときはビスマスに負電圧を加えたときよりも電流が流れにくくなる反転現象を示すものもある (Fig. 7 (b))。

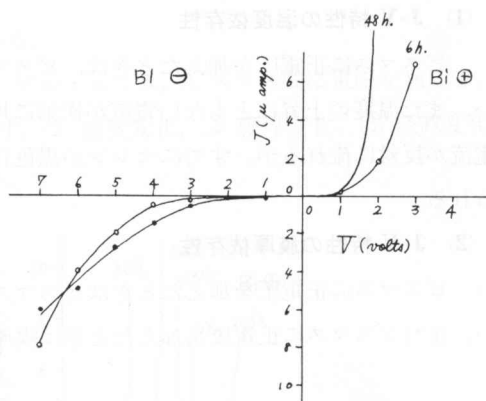


Fig. 7 (d) (at room temperature, film; 2600 Å (sample II) in thickness).

3. 考 察

J-V 特性に対する温度・膜厚・経時依存性は Fig. 5~7 に示すように非対称、非直線性を示している。この組み合わせでビスマスに正電圧を加えた場合は、Ta-Ta₂O₅-Al の組み合わせ²⁾でアルミニウムに正電圧を加えた場合とおおむね似た結果が得られ、温度依存性と膜厚依存性が大きい。

本実験においてビスマスに正電圧を加えたときは温度依存性が大きく、また膜厚依存性についても大きい、膜厚大になるにしたがい指数函数曲線がゆるやかになることは、ショットキー電流が主であることを示すものとする。

ビスマスに負電圧を加えたときの膜厚・温度依存性は、Ta-Ta₂O₅-Al の組み合わせ²⁾でアルミニウムに負の電圧を加えたときと異なる結果を示した。(Ta-Ta₂O₅-Al の組み合わせ²⁾では、アルミニウムに負電圧を加えたときに膜厚依存性があり、温度依存性がないことが報告されているが、本報告における Al-Se-Bi の組み合わせでビスマスに負電圧を加えたときは膜厚依存性が不明であるが、温度依存性がある。

ビスマスに負電圧を加えたときの温度依存性はビスマスに正電圧を加えたときよりも小さいが、やはりショットキー電流が主であると考えられる。

ビスマスに負の電圧を加えたときの膜厚依存性における電子伝導は、これだけの試料では不明である。

経時依存性については報告が殆んどないので比較できないが、Al-Se-Bi 間の接合部における物理化学的变化が考えられ、その1つの仮定として、アルミニウム、セレン、ビスマス間の浸透性などがあげられるとすれば、実質上セレンの膜厚が減少したものと考えられ、膜厚依

存性と等価的に考えて差支えないと思う。

Fig. 7 (a), 7 (b), 7 (d) などの経時依存性は、ビスマスに正電圧を加えた場合および、ビスマスに負電圧を加えた場合ともに Fig. 6 の膜厚依存性の特性に類似している。

本実験結果より膜厚 $2600 \text{ \AA} \sim 7500 \text{ \AA}$ の厚い薄膜でもショットキー電流が流れると考えられる。また一般にビスマスに正電圧を加えた場合はビスマスに負電圧を加えた場合よりも電流が流れやすいのに対して、Fig. 7 (b) の場合、48 時間経過後における特性は反転しているが、その理由および、膜厚依存性におけるビスマスに負電圧を加えた場合の特性に関しては、今後数多くの試料について実験し統計的に処理することにまたなければならないと考える。

おわりにこの研究に関し実験の一部に御協力下さった本学工業化学科の阿部和夫助手に感謝の意を表します。

文 献

- 1) 中井・宮崎： 応用物理学会誌, **32-8**, 558 (1963).
- 2) 難波・中嶋・石田： 応用物理学会誌, **32-8**, 562 (1963).
- 3) 薄膜工学ハンドブック, II-53 (1964), オーム社.
- 4) В. Ф. Корзо, и П. С. Киреев: Радиотехника и электроника, **12-12**, 2273 (1967).
- 5) 小島・電子通信学会誌, **51-8**, 1008 (1968).
- 6) C. A. Neugebauer and M. B. Webb: Journal of Applied Physics, **33-1**, p. 74 (1962).
- 7) 中尾・金原： 応用物理学会誌, **32-11**, 869 (1963).
- 8) 川口： 新金属ハンドブック, **11-8**, 65 (1967), 化学工業社.
- 9) 薄膜工学ハンドブック, II-187 (1964), オーム社.
- 10) 電気材料便覧, p. 86 (1961), オーム社.